

フッ化物溶融塩中における中性子反応生成水素  
同位体の挙動

熊谷 公紀

博士（工学）

総合研究大学院大学  
物理科学研究科  
核融合科学専攻

平成30（2018）年度

フッ化物溶融塩中における  
中性子反応生成水素同位体の挙動

熊谷 公紀  
博士（工学）

総合研究大学院大学  
物理科学研究科  
核融合科学専攻

平成 30 (2018) 年度

# 目次

第 1 章	序論	4
1.1	核融合炉研究	4
1.2	発電ブランケットシステム	9
1.3	トリチウム燃料増殖材	12
1.4	フッ化物溶融塩の特性	18
1.5	溶融塩中のトリチウム挙動	20
1.6	本研究の目的	25
第 2 章	実験および解析方法	27
2.1	溶融塩の合成	27
2.1.1	FLiNaK (LiF–NaF–KF)	27
2.1.2	FLiNaBe (LiF–NaF–BeF <sub>2</sub> )	31
2.2	中性子照射実験	36
2.2.1	Am–Be 線源を用いた照射実験手法の開発	36
2.2.2	実験体系	37
2.2.3	トリチウム生成率の予測	40
2.2.4	トリチウム放出量の測定	48
2.3	トリチウム挙動の解析方法	52
2.3.1	トリチウム挙動のモデル化	52
2.3.2	二重境膜モデル	54
第 3 章	トリチウム放出挙動の評価	56
3.1	トリチウムの放出量評価	56
3.2	総括物質移動係数の評価	58
3.3	溶融塩成分が放出に及ぼす影響	62
3.4	溶融塩温度が放出に及ぼす影響	67
第 4 章	トリチウム化学種の評価	70
4.1	化学種の同定手法の開発	70
4.2	化学種の同定結果	76
4.3	化学種形成の熱力学的考察	80
第 5 章	雰囲気ガス成分によるトリチウム化学種の制御	84

5.1	水素混合ガスによる放出トリチウム化学種の変化 .....	84
5.2	反応速度定数の評価 .....	87
第 6 章	核融合炉におけるトリチウム回収への適用性評価 .....	92
6.1	総括物質移動係数の要求値の検討 .....	92
6.2	水素混合ガスを用いたトリチウム回収 .....	95
第 7 章	総括 .....	99
7.1	本論文における考察と結論 .....	99
7.2	将来の展望 .....	101
謝辞	.....	104
参考文献	.....	105

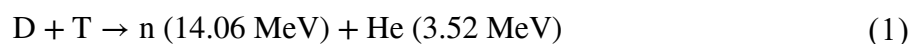


# 第 1 章 序論

## 1.1 核融合炉研究

核融合炉の実現により、世界のエネルギー供給における燃料資源、大気汚染、二酸化炭素排出による地球温暖化、高レベル放射性廃棄物処理の問題を、同時に解決できる可能性がある。現在、世界のエネルギー消費は、主に石油および天然ガス、石炭といった化石燃料に依存している [1]。化石燃料の利用によって、温室効果ガスである二酸化炭素の大気中の濃度が増加しており、地球温暖化が問題視されている。また化石燃料は、たとえば中東諸国に埋蔵される石油のように、世界に偏在している [2]。日本は化石資源が乏しく、エネルギー供給のほとんどを、海外からの輸入に依存している。地熱、風力、太陽光などの再生可能エネルギーは、化石燃料を使用せず、発電時に二酸化炭素を発生しない。一方で、このような再生可能エネルギーは、比較的低いエネルギー密度、高い発電コスト、自然環境に発電量が左右される、などの理由から、ほとんどの主要国の基幹エネルギーになりえていない [3]。また、ウランなどの核分裂反応を利用した原子力発電は、発電時に二酸化炭素を発生しない。しかしこの場合、高レベル放射性廃棄物の処理が問題になる。核融合反応を利用した発電の場合は、発電時に二酸化炭素を発生せず、また高レベル放射性廃棄物を排出しない [4]。

核融合炉では、比較的低い温度で核融合反応を生じやすい、重水素 D とトリチウム T を用いた、下式の核反応を利用する [5]。



核融合炉の燃料のひとつである重水素は、海水中の水素同位体として 0.015% 程度含まれており、地球上の資源量としてはほぼ無尽蔵である [6]。もうひとつの燃料であるトリチウムは、天然にはほとんど存在しないが、リチウム Li

と中性子  $n$  との核反応により生成できる。

核融合発電炉では、上述の重水素とトリチウムを高温、高密度な状態で持続する必要がある。現在、核融合炉の方式は、磁力線を用いて重水素イオンおよびトリチウムイオンを閉じ込める「磁場閉じ込め方式」と、レーザを用いて短時間だけ高密度領域を作る「慣性閉じ込め方式」に分けられる [5]。磁場閉じ込め方式として、現在トカマク方式とヘリカル方式を用いる研究がもっとも進められている。トカマク方式は、閉じ込め磁場を、トロイダル磁場コイルを流れる電流と、プラズマ中を流れるトロイダル電流の重畳によって形成する。この方式は、核融合炉の定常運転は難しいものの、高温のプラズマを生成しやすい。図 1 に示す、フランスで建設が進められている国際熱核融合実験炉 (ITER) においては、トカマク方式が採用されている [7, 8]。ヘリカル方式は、プラズマを閉じ込めるために必要な磁場を、一対のらせん状の外部コイルのみで形成する。この方式は、核融合炉の定常運転能力が優れており、急なプラズマの崩壊 (ディスラプション) が発生しない。一方で、トカマク炉よりも構造が複雑であり、建設コストが高くなる。この方式の実験装置として、図 2 に示す、大型ヘリカル装置 (LHD) が 1998 年に、核融合科学研究所に建設された [9]。

前述のとおり、自然界に存在しないトリチウム燃料は、核融合炉内においてリチウムを用いて生成することが求められる。リチウムは自然界に  ${}^6\text{Li}$  および  ${}^7\text{Li}$  として存在し、それぞれの同位体存在度は 7.59%、92.41%である [10]。式 (2) および式 (3) に、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$  と中性子との核反応による、トリチウムの生成を示す。



上式の核反応は、それぞれ  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  および  ${}^7\text{Li}(n,n'\alpha)\text{T}$  と表される。図 3 に示すとおり、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  反応が生じる確率、すなわち反応断面積は、中性子のエネルギーが小さいほど大きい [11]。また  ${}^7\text{Li}(n,n'\alpha)\text{T}$  反応は、中性子のエネルギーが 2.9 MeV 以上でのみ生じる閾値反応である。図 4 に、 ${}^7\text{Li}(n,n'\alpha)\text{T}$  の反

応断面積を示す [12]。

DT 核融合反応で生成した中性子の構造材などによる減速を考えると、 ${}^6\text{Li}(\text{n},\alpha)\text{T}$ 反応の方が  ${}^7\text{Li}(\text{n},\text{n}'\alpha)\text{T}$ 反応に比べて、トリチウム生成への寄与が大きくなると予想される。核融合炉におけるトリチウム燃料の生成に必要なリチウムは、海水からの回収により必要な消費量を供給できる見通しである [6]。

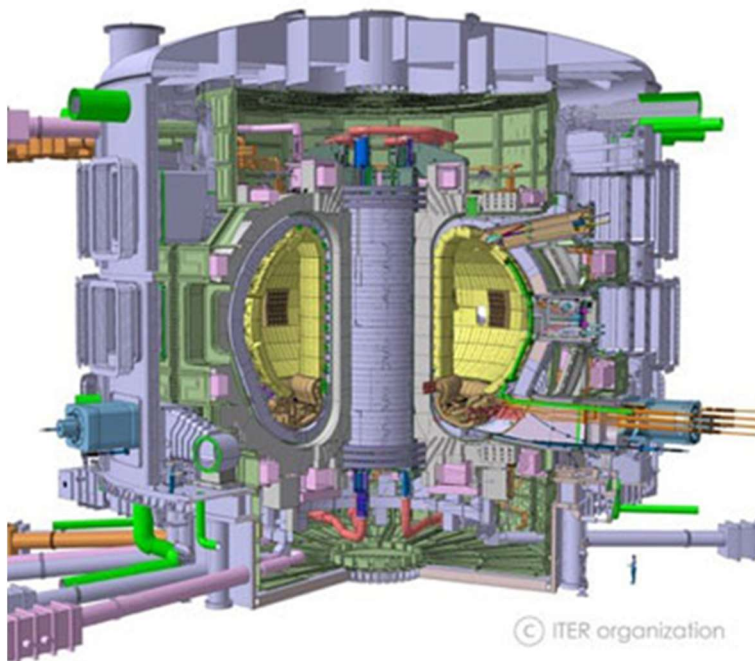


図 1 国際熱核融合実験炉 ITER [8]

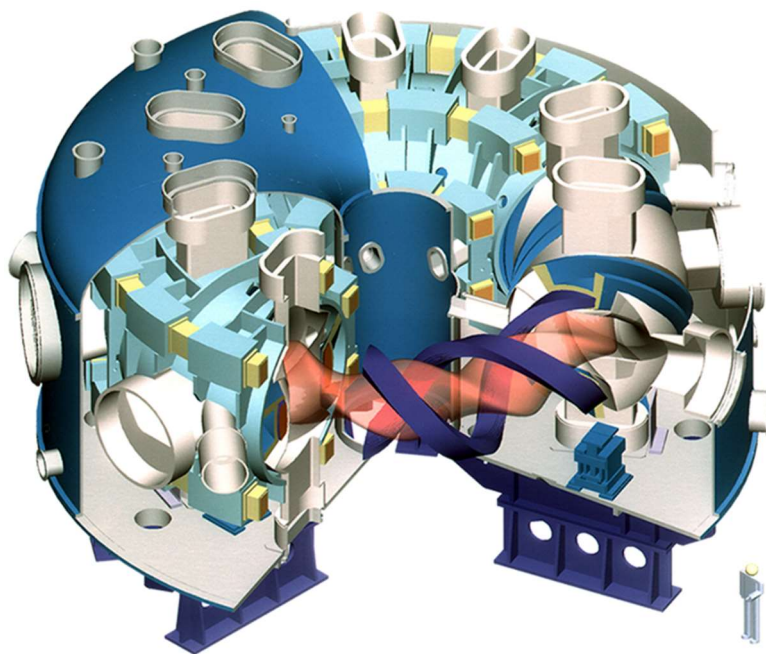


図 2 大型ヘリカル装置 LHD [9]

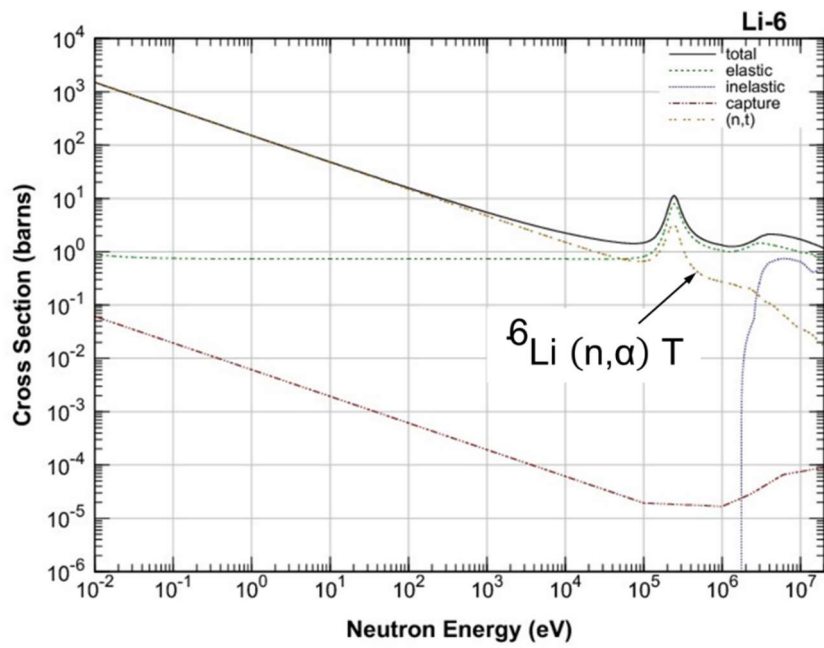


図3  ${}^6\text{Li}$  と中性子の核反応断面積 [11]

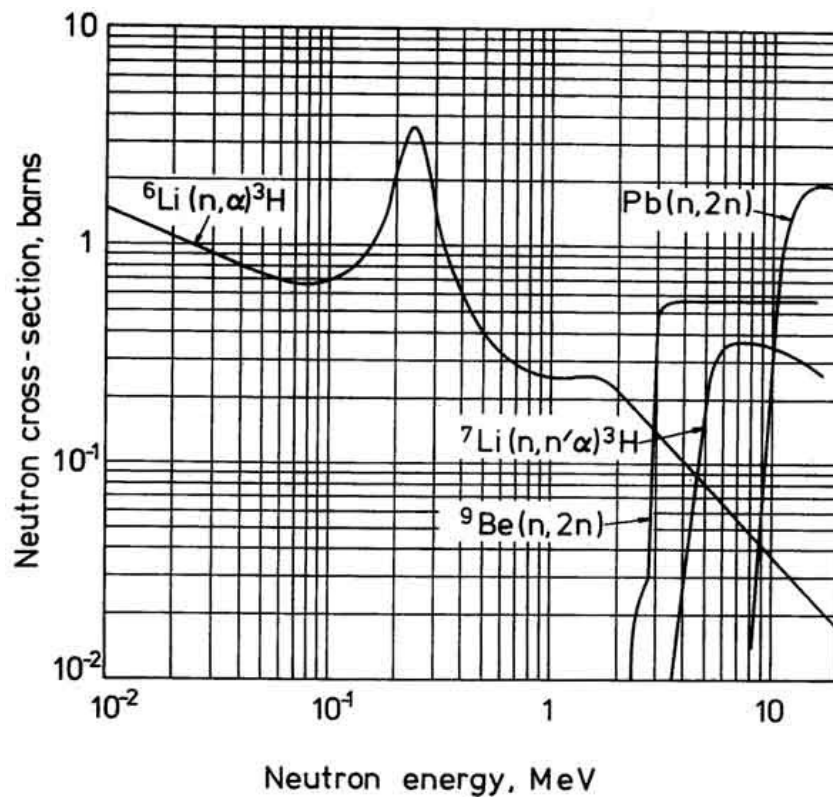


図4  ${}^7\text{Li}$  と中性子の核反応断面積 [12]

## 1.2 発電ブランケットシステム

式 (1) に示すとおり、DT 核融合反応で生じるエネルギーのほとんどは、核反応で生じた中性子に与えられる。核融合炉で発電を行うためには、この中性子の運動エネルギーを、熱エネルギーに変換して回収する必要がある。そのため、炉心プラズマの周りにブランケットを配置する。核融合炉における発電ブランケットシステムの役割は、以下に大別される。

- (1) 核融合エネルギーの熱への変換
- (2) トリチウム燃料の生産
- (3) 中性子およびガンマ線の遮蔽

図 5 に、磁場閉じ込め核融合炉における発電ブランケットシステムの例を示す [13, 14]。トリチウム燃料は、式 (2) および式 (3) に示すように、DT 核融合反応で生じた中性子とリチウムとの核反応により生成できる。核融合炉において燃料の自給を図るためには、DT 核融合反応で消費した分のトリチウムを生成する必要がある。実際には、トリチウムの構造材料表面への吸着・溶解、放射性崩壊分の補充、貯蔵用トリチウムの確保、後続炉へのトリチウムの確保の観点から、核融合反応での消費量以上に、トリチウムを増殖する必要がある。ブランケットで生成するトリチウム量と、核融合反応で消費されるトリチウム量の比を、トリチウム増殖比 (Tritium Breeding Ratio : TBR) と呼ぶ。上述の観点から、TBR ~ 1.1 以上が必要とされている [5]。

トリチウムを増殖するための材料 (トリチウム増殖材) は、固体増殖材と液体増殖材に大別される。トリチウム増殖材として固体増殖材、液体増殖材を用いるブランケットをそれぞれ、固体ブランケット、液体ブランケットと呼ぶ。

固体増殖材として、チタン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) やジルコン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) といった、リチウム含有セラミックスが挙げられる [15]。現在、日本の核融合原型炉ブランケットの主要案は、冷却材に水 (軽水) を用いた、固体増殖水冷却方式である [16]。したがって、フランスで建設が進められている国際熱核融合実験炉 ITER における、日本のテストブランケットモジュール (TBM) では、固体増殖水冷却方式を用いた実験が行われる計画である。固体

増殖水冷却方式では、軽水炉などで蓄積された既存技術の多くを適用できる [17]。固体増殖材をブランケットに用いる課題として、中性子照射によるセラミックスの損傷、トリチウム増殖に伴う Li の損失が挙げられる。このため、定期的に核融合炉の運転を停止して、固体増殖材を交換する必要があると考えられる。

液体増殖材として、液体リチウム (Li)、液体リチウム鉛 (Li-Pb) などの液体金属、およびフッ化物溶融塩 (FLiBe (LiF-BeF<sub>2</sub>) など) が挙げられる。液体ブランケットは、図 5 に示すとおり、液体増殖材が冷却材としての役割も併せもつこと (自己冷却方式と呼ぶ) が可能であるため、固体ブランケットに比べて構造を単純化できることが期待される。また液体増殖材は、核融合炉の運転中に成分調整が可能であり、中性子照射による損傷の影響が固体増殖材に比べて小さくすむ。液体増殖材をブランケットに用いる課題として、構造材料との共存性や、トリチウムの回収、透過漏洩対策が挙げられている [18]。

液体ブランケットシステムは、エネルギー変換および燃料増殖、放射線の遮蔽を単純構造で達成しうる、先進的なシステムである [18, 19]。原型炉開発総合戦略タスクフォースのアクションプランでは、2035 年ごろまでに、液体増殖材を用いた先進ブランケットに関する基礎・標準データの拡充、小型モックアップによる総合機能実証を計画している [20]。

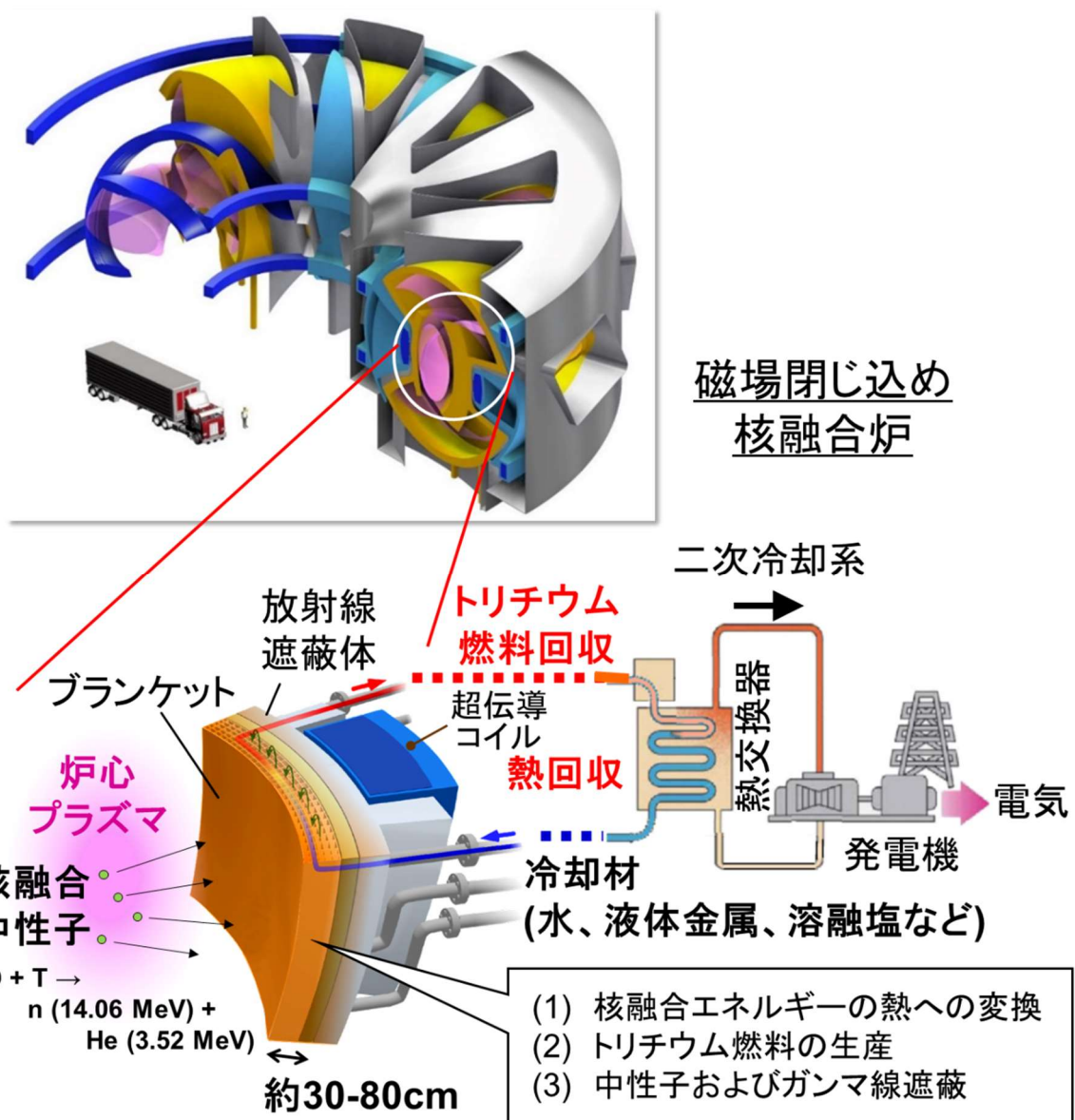


図 5 磁場閉じ込め核融合炉における発電ブランケットシステム [13, 14]



### 1.3 トリチウム燃料増殖材

表 1 に、代表的な固体増殖材と液体増殖材について特徴を比べている。また表 2 に、代表的な液体増殖材候補である、液体 Li および液体  $\text{Li}_{17}\text{-Pb}_{83}$ 、熔融塩 FLiBe について、主な特性を示す。比較のため表 2 には、常圧の水に関する特性も記載している。

液体増殖材について、表 2 に示す融点は、核融合炉での発電について、その熱効率を左右する重要な物性である。図 5 に示すようなタービンを用いた発電の場合、熱効率の上限値は、液体増殖材のブランケット入口温度と出口温度の差により求まる [21]。核融合原型炉における構造材料の候補材に挙げられる、低放射化フェライト鋼（主な構成元素：Fe、Cr、W）は、その使用上限温度を  $550^{\circ}\text{C}$  としている [5, 22]。このとき、低い融点の液体増殖材を冷却材に用いることで、液体増殖材の温度差を大きくとれるため、大きな熱効率が期待できる。

質量密度と粘度は、ブランケットの伝熱性能に関係する物性である。液体増殖材の流れを考えると、層流よりも乱流の方が輸送される熱量が大きく、除熱性能は高まる [23]。層流および乱流、その間の遷移領域を表す指標として、下記のレイノルズ数 (Re 数) が用いられる。

$$\text{Re} = \frac{\rho u L}{\mu} \quad (4)$$

ここで、 $\rho$  は流体の質量密度、 $u$  は流体の平均速度、 $L$  は特性長さ（配管径など）、 $\mu$  は流体の粘度である。一般に、 $\text{Re} > 4000$  のとき、その流体は乱流として扱われる [21]。したがって、大きな Re 数を得るためには、粘度は小さい方が望ましい。また、配管中の流体には、下記の式で表される圧力損失が生じる [21]。

$$\Delta p = \frac{f \rho L u^2}{2D} \quad (5)$$

ここで、 $f$ は管摩擦係数、 $D$ は配管径である。したがって、圧力損失の観点では、流体の質量密度は小さい方が望ましい。

流体中に働く、面積  $A$  あたりの粘性力  $F$  は、以下の式で表される [21]。

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{du}{dy} \quad (6)$$

ここで  $y$  は、粘性力の働く方向に、垂直な方向の座標である。配管壁面で、流体の速度はゼロになると考えられるため、壁面から離れた位置では流体内に速度勾配 ( $du/dy$ ) が生じる。したがって、粘度の大きな流体のほうが、同じ流速を得る場合でも、必要な力は大きくなる。そのため粘度の大きい流体の方が、循環ポンプの負荷は大きくなる。これは配管の内圧の増加にもつながり、構造材の強度の要求値に影響する可能性がある。

表 2 に、液体増殖材の熱伝導率を示している。液体増殖材の熱伝導率が大きい場合、核融合炉の第一壁について、熱伝導による除熱が期待できる [24]。

また表 2 に示す液体増殖材の電気伝導度について、核融合炉の強磁場下で電気伝導度の大きな流体を循環させると、流れを止める方向に電磁力が生じる、MHD 圧力損失が問題になる [25]。大きな MHD 圧力損失は、大きな循環ポンプへの負荷、および配管の内圧増加につながる。

表 2 に示す液体増殖材中の水素溶解特性は、トリチウム回収、および液体増殖材からのトリチウム漏洩量を評価するうえで重要となる [26]。液体増殖材中のトリチウム溶解度が小さい場合、液体増殖材から放出されるトリチウム量が多くなると考えられる。これは、トリチウム燃料回収の点では有利であるが、配管からのトリチウム透過および漏洩量が大きくなり、放射線安全について危険性は高くなる。

液体増殖材に液体リチウムを用いた場合、ブランケットの厚さが 50 cm 程度あれば、トリチウムを生成しやすい  ${}^6\text{Li}$  を濃縮しなくても、 $\text{TBR} > 1.0$  が成立する見通しが示されている [18, 27]。表 2 に示すとおり、液体リチウムは他の液体増殖材と比べて融点が低く、また粘度が小さく、熱伝導率が大きいいため、熱特性が優れている。しかし化学的に活性であり、水と激しく反応するため危険性は高い。また、液体リチウムは電気伝導度が高いため、MHD 圧力

損失が大きい。加えて、液体リチウムの水素溶解度は大きく、トリチウムを放出しにくいと考えられるため、トリチウム回収が困難な可能性がある [28]。材料共存性の観点では、Li 中に溶存する窒素や酸素不純物が、鋼材の構成元素と反応して不安定な化合物を形成し、腐食を促進する [18, 29, 30]。

液体リチウム鉛は、磁場閉じ込め核融合炉では、 ${}^6\text{Li}$  を 90mol% に濃縮して、ブランケットの厚さをおよそ 60 cm とする設計がなされている [27]。またリチウム鉛は、リチウムよりも化学的に不活性で、安全性が高い [18]。一方、液体リチウムと同様に、高い電気伝導度による MHD 圧力損失問題に加え、質量密度が大きいことから、循環ポンプへの負荷、および配管の内圧が大きくなると考えられる。さらに、液体リチウムに比べて水素の平衡溶解度が小さく、トリチウム放出量が大きくなるため、トリチウム漏洩が問題になる可能性がある [28, 31, 32]。材料共存性に関して、リチウム鉛中の鉛成分は、鋼材構成元素の鉄やクロムに対して一定の溶解度を有し、鋼材成分溶出型の腐食を促す [18, 33]。また、リチウム鉛中のリチウム成分は、液体リチウムの場合と同様に、非金属不純物加速型の腐食を引き起こすことが最近の研究から明らかになった [18]。

液体増殖材にフッ化物溶融塩 (FLiBe など) を用いる場合について、単純トーラスのブランケット配置での、モンテカルロ中性子輸送コードを用いた TBR の計算が行われている [14]。ブランケット厚さを 60 cm とし、 ${}^6\text{Li}$  を 60% 以上に濃縮した場合、中性子増倍材にベリリウムもしくは鉛を用いて、 $\text{TBR} > 1.1$  が得られている。フッ化物溶融塩は化学的に安定であり、安全性は高い。また液体金属に比べて電気伝導度が小さいため、MHD 圧力損失の影響をほとんど受けない。一方、粘性が大きいため、循環ポンプへの負荷、および配管の内圧が大きくなると考えられる。また、他の液体増殖材に比べて融点が高い。そのため、より高温特性に優れたバナジウム合金 (V-4Cr-4Ti、使用上限温度  $\approx 700^\circ\text{C}$ ) をブランケット構造材に用いる検討が行われている [14, 34]。またフッ化物溶融塩は、液体リチウム鉛と同様に、液体リチウムに比べて水素の平衡溶解度が小さく、トリチウム漏洩が問題になる可能性がある [35, 36]。材料共存性について、フッ化物溶融塩中にトリチウムが生成され、フッ化トリチウム (TF) を形成する場合、材料にとって反応性の高い非金属不純物となる可能性がある。図 6 に、フッ化物のギブス標準自由生成エネルギー

ギーを示す [37]。本図より、TF の形成により、構造材中の Cr がフッ化され、腐食する可能性があることがわかる。

表 2 に示す、どの液体増殖材を液体ブランケットに使用する場合でも、トリチウム増殖材・冷却材として考慮すべき特性に課題がある。液体増殖材の内、特に安全性の観点から、核融合科学研究所ではフッ化物溶融塩を用いた、ヘリカル型磁場閉じ込め核融合発電炉 FFHR シリーズの設計研究が推進されている [38]。本研究では、フッ化物溶融塩の化学的安定性を重視し、その液体ブランケットへの適用に向けた研究を行う。

表 1 固体増殖材と液体増殖材の特徴

		長所	課題
固体 増殖材	リチウム含有 セラミックス ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ など)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高い化学的安定性</li> <li>・ 豊富なデータベース</li> <li>・ 優れた材料との共存性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 放射線損傷</li> <li>・ 増殖材の定期的な交換の必要性</li> <li>・ 低いトリチウム増殖比</li> </ul>
	液体 Li	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高いトリチウム増殖比</li> <li>・ 低いトリチウム透過量</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 化学的に活性</li> <li>・ 大きな MHD 圧力損失</li> <li>・ トリチウム回収が困難</li> </ul>
液体 増殖材	液体 Li-Pb	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高い化学的安定性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 大きな MHD 圧力損失</li> <li>・ トリチウム漏洩</li> </ul>
	溶融塩 FLiBe ( $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高い化学的安定性</li> <li>・ 低い MHD 圧力損失</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ トリチウム漏洩</li> <li>・ 高い融点</li> </ul>

表 2 代表的な液体増殖材の特性

	Li	Li <sub>17</sub> -Pb <sub>83</sub>	FLiBe (2LiF-BeF <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O (常圧、 比較用)
融点 [°C] [13]	低 180	中 235	高 ≈ 450	0
質量密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	小 0.46 (727°C) [13]	大 9.2 (500°C) [13]	中 2.0 (527°C) [39]	1.0 (27°C) [23]
粘度 [Pa·s]	低 $3.6 \times 10^{-4}$ (727°C) [13]	中 $2.0 \times 10^{-3}$ (527°C) [13]	高 $1.5 \times 10^{-2}$ (527°C) [13]	$8.5 \times 10^{-4}$ (27°C) [23]
熱伝導率 [W / (m·K)]	高 60 (727°C) [13]	中 16 [13]	低 1.0 (527°C) [13]	0.61 (27°C) [23]
電気伝導度 [S/m]	高 $2.5 \times 10^6$ (727°C) [13]	高 $\approx 5 \times 10^5$ (527°C) [13]	低 $1.7 \times 10^2$ (527°C) [13]	$5.5 \times 10^{-6}$ (25°C、 高純度水) [40]
水素圧力 101.3 kPa に対する 水素溶解度 [mol-H/mol [ppm]]	高 $\sim 1 \times 10^6$ (727°C) [28]	低 $\sim 10 - 100$ (527°C) [31, 32]	低 $\sim 1 - 100$ (527°C) [35, 36]	$\sim 10$ (27°C) [40]
大気との反応度 [13]	高	低	低	低

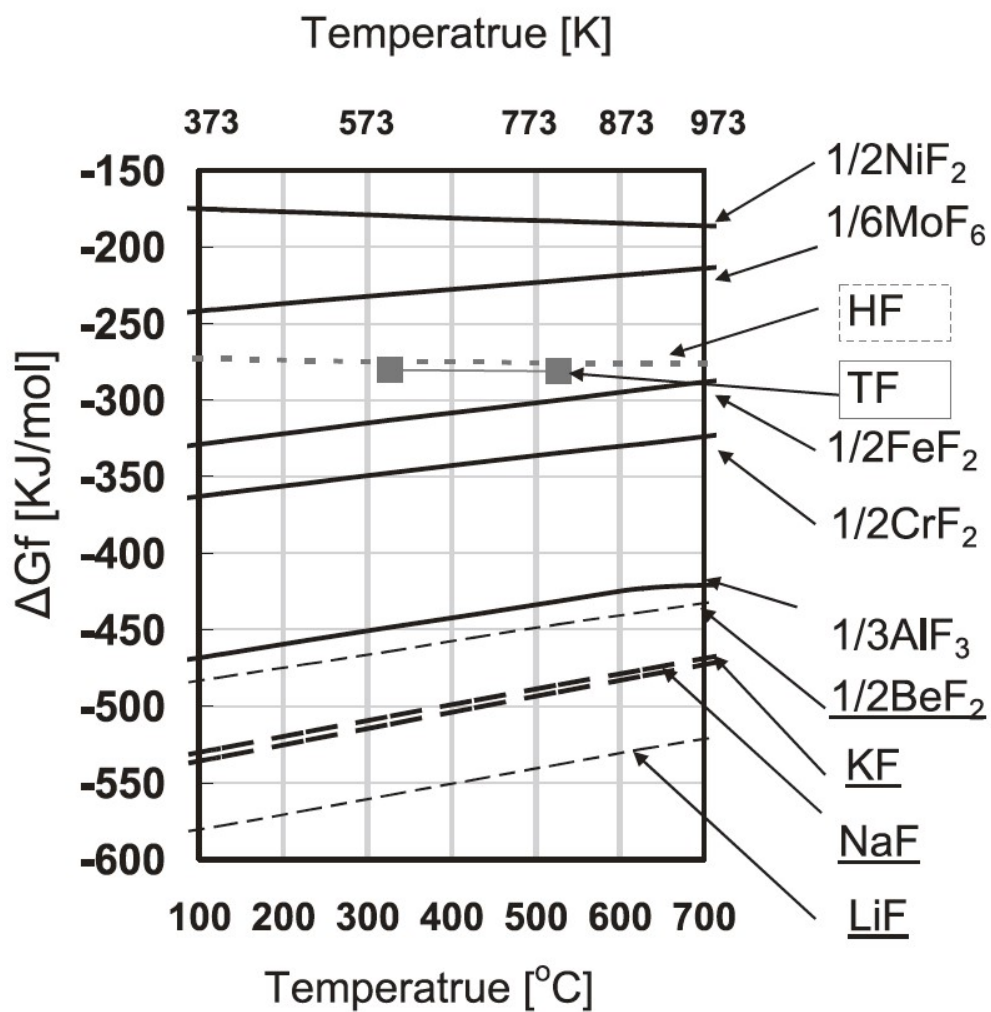


図 6 フッ化物のギブス標準自由生成エネルギー [37]

## 1.4 フッ化物溶融塩の特性

表 2 では、代表的なフッ化物溶融塩として FLiBe ( $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ ) の特性を示した。FLiBe では、LiF と  $\text{BeF}_2$  の成分比により物性は異なり、 $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$  の融点 ( $\approx 450^\circ\text{C}$ ) は、 $50\text{LiF}-50\text{BeF}_2$  の融点 ( $380^\circ\text{C}$ ) に比べて高い [41]。また、FLiBe 中の LiF の割合が多いほど、粘度は小さい [41]。これは、FLiBe 中に存在する、 $\text{BeF}_4^{2-}$ 、 $\text{Be}_2\text{F}_7^{3-}$ といったクラスターあたりの  $\text{Be}^{2+}$ イオンの数 (重合度と呼ぶ) が大きいほど、粘性が大きくなるためである [42, 43]。純粋な溶融  $\text{BeF}_2$  は粘性が非常に大きく、それに LiF を追加すると、 $\text{BeF}_4^{2-}$ などのクラスターを形成して、粘度が下がる。よく使用される FLiBe の成分比 ( $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ ) は、融点と粘度のバランスを考慮して決められている。

また、フッ化物溶融塩を構成する成分でも、その物性、特徴は異なる。表 3 に、フッ化物溶融塩として、FLiBe ( $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ )、および FLiNaK ( $46.5\text{LiF}-11.5\text{NaF}-42\text{KF}$ )、FLiNaBe ( $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{BeF}_2$ ) の物性を示す。1.3 節に、溶融塩 FLiBe を液体ブランケットに使用する場合の課題の一つとして、融点が比較的高いことを述べた。核融合発電炉として高い熱効率を得るためには、融点は低い方が有利である。表 3 に示すとおり、FLiNaBe の融点 ( $305^\circ\text{C}$ ) は、FLiBe および FLiNaK の値 ( $\approx 450^\circ\text{C}$ ) よりも小さいため、核融合炉として高い熱効率を期待できる。粘度について、 $500^\circ\text{C}$ の FLiNaK の値は、FLiBe および FLiNaBe の値のおよそ半分である。

表 3 フッ化物溶融塩の物性

	FLiBe (2LiF–BeF <sub>2</sub> )	FLiNaK (46.5LiF– 11.5NaF–42KF)	FLiNaBe (LiF–NaF–BeF <sub>2</sub> )
融点 [°C]	≈ 450 [39]	454 [39]	305 [44]
質量密度 (500°C) [g/cm <sup>3</sup> ] [39]	2.0	2.1	2.1
粘度 (500°C) [Pa·s] [39]	$1.5 \times 10^{-2}$	$8.2 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$



## 1.5 熔融塩中のトリチウム挙動

熔融塩中のトリチウム挙動は、主に熔融塩中のトリチウムの溶解度（ヘンリー一定数）と、トリチウムの拡散係数が関係すると考えられる [45]。表 4 に、先行研究で報告されている、FLiBe、および FLiNaK、FLiNaBe における、熔融塩温度 500°C での水素同位体のヘンリー一定数と拡散係数を示す。水素同位体のヘンリー一定数と拡散係数のどちらの値も、熔融塩 FLiBe について多く報告されている。

熔融塩 FLiBe 中の、水素同位体のヘンリー一定数の値は、それぞれの報告、実験方法によって三桁も異なる。比較的最近行われた、三重管を用いて H<sub>2</sub> ガスを熔融塩中に透過させた研究 [36] では、FLiBe 中の H<sub>2</sub> のヘンリー一定数は、FLiNaBe に比べておよそ一桁小さい。H<sub>2</sub> ガスを用いた実験では、熔融塩 FLiNaK と FLiNaBe のヘンリー一定数に顕著な差はない。しかし、固体 LiF に中性子を照射してトリチウムを生成し、FLiNaK に溶解させた実験では、H<sub>2</sub> ガスを導入した場合よりも、そのヘンリー一定数はおよそ一桁大きい。また、熔融塩 FLiBe に H<sub>2</sub>、HF ガスを導入した実験のヘンリー一定数を比べると、HF ガスを導入した場合の方が、H<sub>2</sub> ガスの場合に比べて大きい。

三重管を用いて H<sub>2</sub> ガスを熔融塩中に透過させた研究 [36] では、熔融塩 FLiBe 中と FLiNaBe 中の H<sub>2</sub> の拡散係数はほとんど同じである。一方で、熔融塩 FLiNaK に H<sub>2</sub> ガスを導入した場合の拡散係数は、FLiBe、FLiNaBe 中の拡散係数に比べて、一桁以上大きい。

本研究では、熔融塩ブランケットにおけるトリチウム輸送・回収の観点から、熔融塩中のトリチウム挙動について調べる。液体増殖材のうち、液体リチウム鉛については、ガス滞留方式 [46]、金属壁透過回収方式 [47]、落下液滴方式 [48] を用いたトリチウム回収システムが研究されている。これらの方式を用いた液体リチウム鉛での実験では、トリチウムの模擬物質として、水素ガス (H<sub>2</sub>) もしくは重水素ガス (D<sub>2</sub>) が用いられている。フッ化物熔融塩からのトリチウム回収も、上述のリチウム鉛と同様の方法を用いて、トリチウム回収を行うことが考えられる。一方で、フッ化物熔融塩中に中性子照射によってトリチウムを生成した場合、フッ化トリチウム (TF) を形成する可能性がある。腐食性の高い TF を形成すると、配管などの腐食が問題になると考えられる。したがって熔融塩中の TF を、固体 Be や H<sub>2</sub> ガスを用いて、HT に

転換して回収する方法が検討された [49, 50]。

2001–2006 年に実施された日米科学技術協力事業 JUPITER-II プロジェクトでは、図 7 に示すとおり、熔融塩 FLiBe 中に HF をバブリングして、トリチウムの生成を模擬した実験が行われた。熔融塩 FLiBe 中に Be ロッドを一定時間浸漬して、HF を  $H_2$  に転換する実験が行われた [49, 51, 52]。ベリリウムロッドの浸漬により、出口ガス中の HF 濃度の低減が観測された。同プロジェクトで得られた結果を用いて、気液向流充填塔を用いたトリチウム回収システムが検討された [53]。

熔融塩からのトリチウム回収に関するその他の先行研究として、図 8、図 9 に示す、東京大学高速中性子線源炉「弥生」(以下、東大弥生炉) を用いた実験が挙げられる [50, 54]。この先行研究では、水素ガスの導入でトリチウム生成を模擬するのではなく、熔融塩 FLiBe に中性子を照射して、原子状のトリチウムを生成する実験が行われた。水素混合ガスを熔融塩 FLiBe が格納されたるつぼ中に流し、中性子照射により熔融塩 FLiBe 中に生成されたトリチウムを回収している。図 8、図 9 に示すとおり、様々なスウィープガス中の  $H_2$  濃度条件で熔融塩からトリチウムを放出させ、その放出速度を評価している。

東大弥生炉での実験では、実際の核融合炉の放射線環境における、熔融塩中の原子状のトリチウム生成を模擬している。また、熔融塩 FLiBe からのトリチウム放出について、スウィープガス中の  $H_2$  濃度の、放出速度への影響を評価している。しかし、純粋な He スウィープガスを用いた場合について、熔融塩 FLiBe からのトリチウム放出率は観測されていない。この理由として論文 [54] では、熔融塩 FLiBe からの TF 放出に関する、物質移動係数が小さいことを挙げている。

表 4 フッ化物溶融塩中における水素同位体の溶解度と拡散係数

	FLiBe (2LiF–BeF <sub>2</sub> )	FLiNaK (46.5LiF– 11.5NaF–42KF)	FLiNaBe (LiF–NaF–BeF <sub>2</sub> )
水素同位体の 溶解度 (ヘンリー定数) (500°C) [mol/(m <sup>3</sup> ·Pa)]	$6 \times 10^{-5}$ (H <sub>2</sub> ) [36] $2 \times 10^{-7}$ (H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> ) [35] $3 \times 10^{-4}$ (T <sub>2</sub> ) [55] $2 \times 10^{-4}$ (HF) [45]	$6 \times 10^{-4}$ (H <sub>2</sub> ) [56] $5 \times 10^{-3}$ (T*) [57]	$5 \times 10^{-4}$ (H <sub>2</sub> ) [36]
水素同位体の 拡散係数 (500°C) [m <sup>2</sup> /h]	$2 \times 10^{-6}$ (H <sub>2</sub> ) [36] $5 \times 10^{-6}$ (T <sub>2</sub> ) [55] $8 \times 10^{-6}$ (T**) [58, 52]	$5 \times 10^{-5}$ (H <sub>2</sub> ) [56]	$2 \times 10^{-6}$ (H <sub>2</sub> ) [36]

(\*) 固体 LiF に中性子を照射してトリチウムを生成。その後、未照射の溶融塩 FLiNaK に、照射した LiF (トリチウム含有) を溶解。

(\*\*) 固体 FLiBe に中性子を照射してトリチウムを生成。その後、未照射の溶融塩 FLiBe に、照射した FLiBe (トリチウム含有) を溶解。

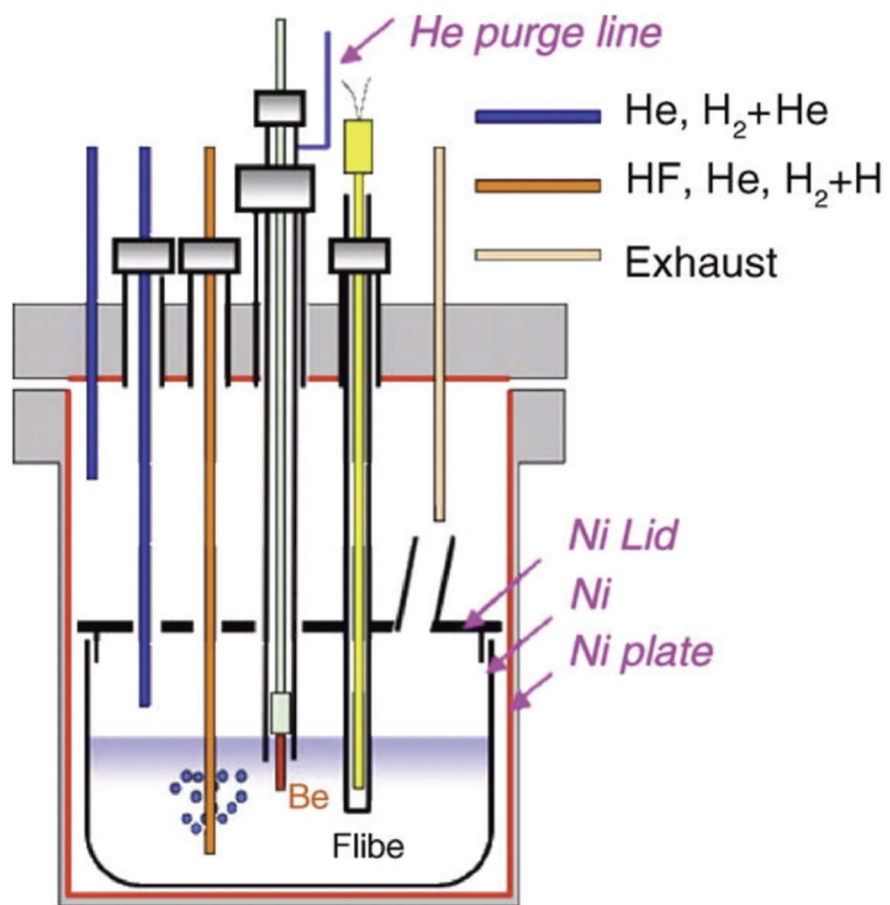


図 7 Be ロッド浸漬による溶融塩 FLiBe 中の HF の還元 [49, 51, 52]

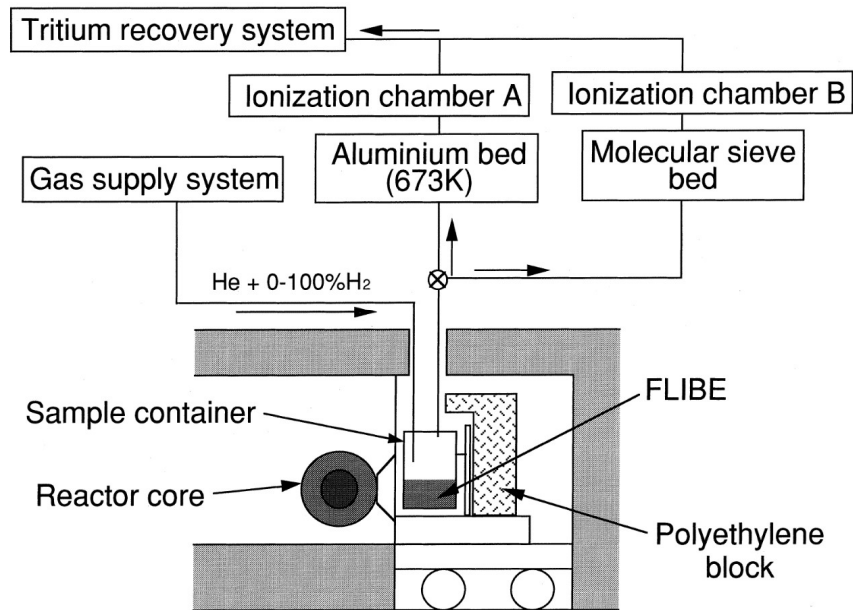


図 8 東大弥生炉における溶融塩 FLiBe への中性子照射実験 [54]

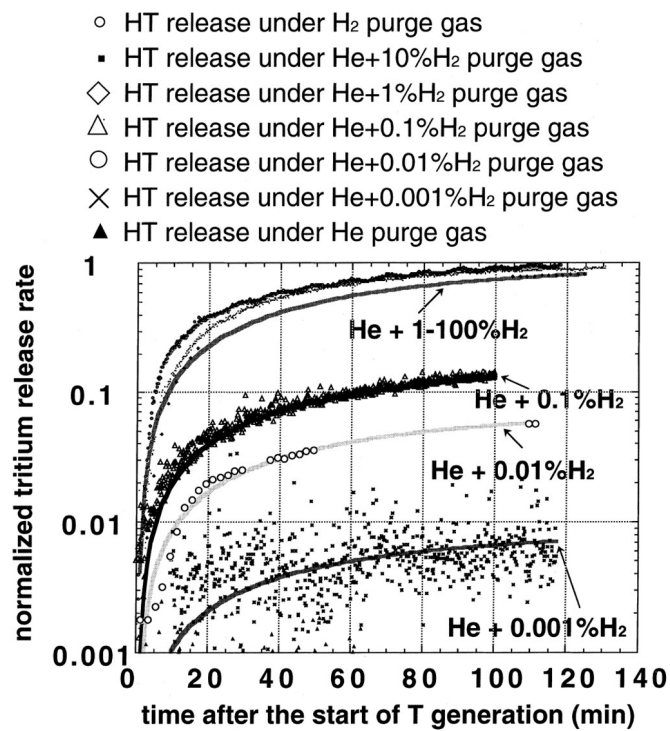


図 9 H<sub>2</sub> ガスを用いた溶融塩 FLiBe からのトリチウム回収  
(トリチウム放出率と He スウィープガス中の H<sub>2</sub> 濃度の関係) [54]

## 1.6 本研究の目的

フッ化物熔融塩中のトリチウム挙動に関するこれまでの研究のほとんどは、水素同位体を含む分子状のガス ( $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$ 、 $\text{HF}$  など) を用いて、熔融塩中のトリチウム生成を模擬している。これら分子状のガス導入が、核融合炉における原子状のトリチウム生成を、正確に模擬しているか不明である。中性子照射により核融合炉環境下での熔融塩中の原子状のトリチウム生成を模擬し、その挙動を調べた研究は極めて限られている。したがって本研究では、熔融塩  $\text{FLiNaK}$ 、 $\text{FLiNaBe}$  に中性子を照射して、核変換トリチウムを生成させ、スウィープガスにより放出トリチウムを回収して、その挙動を観測した (図 10)。特に  $\text{Am-Be}$  中性子線源を用いることで、これまでの熔融塩への中性子照射実験で測定されていない、大きな時定数を持つトリチウム放出挙動について、放出率が定常状態に至るまで測定を行い、放出特性を支配する係数の評価と比較を行った。

また、熔融塩から放出されるトリチウムの化学種の評価をより詳しく行うために、新しい化学種の同定技術を開発して、トリチウムの化学的な挙動の解明を目指した。さらに、雰囲気ガス成分の調整による、トリチウム化学種制御の確認を行った。

以上の照射実験により得られる熔融塩自由液面からのトリチウム放出特性データを用いて、核融合炉におけるトリチウム回収 (図 11) への適用性を検討している。

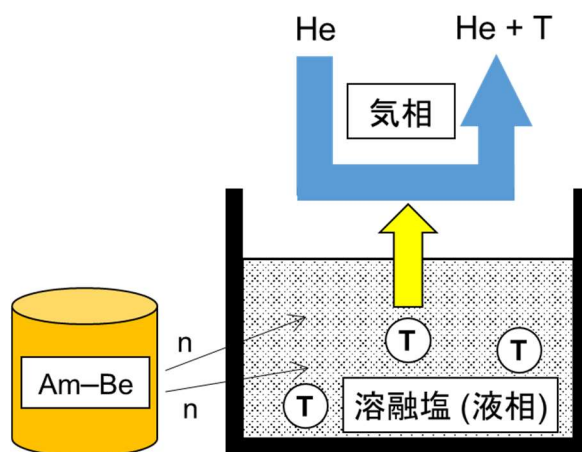


図 10 Am-Be 中性子線源によるトリチウム生成と  
スウィープガスによる回収

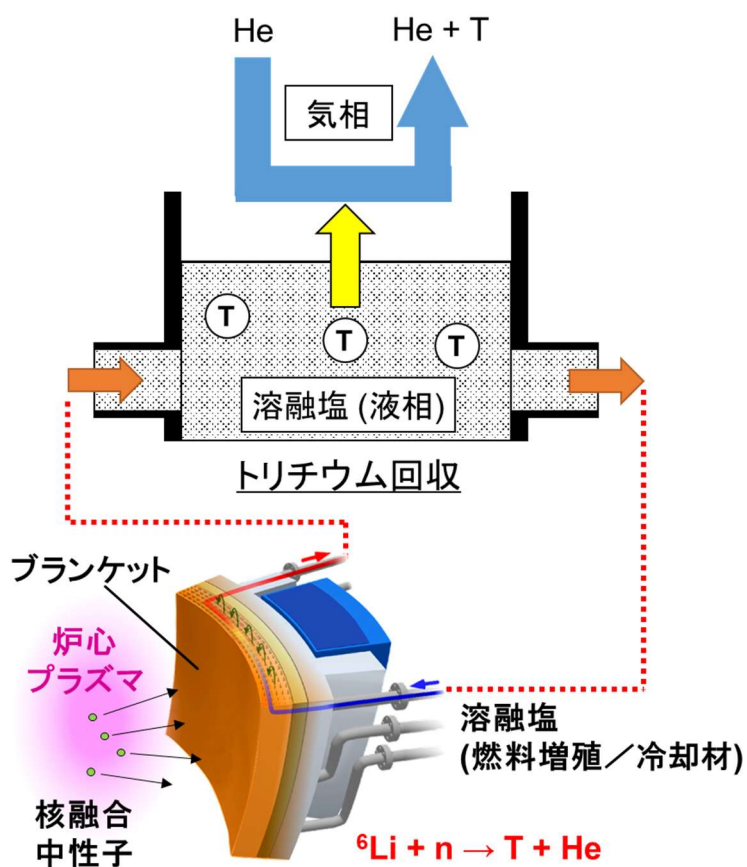


図 11 本研究で想定した、核融合炉における溶融塩ブランケットの  
トリチウム回収装置の概念図

## 第 2 章 実験および解析方法

### 2.1 溶融塩の合成

#### 2.1.1 FLiNaK (LiF–NaF–KF)

本研究では溶融塩 FLiNaK を用いた中性子照射実験を立ち上げ、トリチウム挙動の評価を行った。溶融塩 FLiNaK は、中性子増倍材に Be の代わりに鉛 (Pb) を用いた、FLiNaK + Pb ブランケットの可能性がある [27]。また、Be を含まないため、FLiNaBe、FLiBe の模擬物質としてよく使用されている [59]。ベリリウムおよびその化合物は、その粉じんやヒュームを吸入すると、呼吸器の障害による人体への影響が生じる [60]。

実験に用いた溶融塩 FLiNaK (300 cm<sup>3</sup>) は、LiF 粉末 (純度 : 98.0%)、NaF 粉末 (純度 : 99.0%)、KF 粉末 (純度 : 99.0%) を、モル比 0.465LiF–0.115NaF–0.42KF に調整して合成した。

溶融塩 FLiNaK を容器に置いて合成する前に、それぞれの材料粉末を 100°C 以上に加熱し、6 時間以上乾燥させた。材料粉末の乾燥および FLiNaK の合成は、Ar (純度 4N : 99.99%) 環境下のグローブボックス内で行った。グローブボックス内の水分および酸素濃度はそれぞれ、19 ppm、173 ppm 以下であった。

図 12、図 13 にそれぞれ、溶融塩容器の概略図と、溶融塩 FLiNaK 容器の外観を示す。溶融塩容器は、Inconel 600 るつぼ、および Inconel 600 シース K 型熱電対 (以下、シース熱電対)、コイルヒータ、伝熱セメント、保温材 (主に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>) から構成される。溶融塩と直接接触するるつぼの材料 (Inconel 600) は、過度の腐食を避けるため、および高温での強度を考慮して選択した。その他の溶融塩容器の材料は主に SUS304、配管材料は SUS316 を用いた。図 14 に、容器内で合成された FLNaK (固体) の外観を示す。

溶融塩温度は、図 12 に示すとおり、シース熱電対を溶融塩に浸漬して測定した。熱電対の測定位置は、半径方向にはるつぼの中心と、中心から 38 mm



の位置で測定した。それぞれの熱電対で、高さ方向に、るつぼ底から 7 mm、23 mm、40 mm の 3 か所で温度を測定した。図 15 に、500°C の熔融塩 FLiNaK に対する高さ方向の温度分布を示す。るつぼ底から 7 mm、23 mm の高さ位置で、熔融塩温度はおよそ 500°C に保たれている。るつぼ底から 40 mm の高さ位置（熔融塩表面から 3 mm の位置）では、熔融塩温度はおよそ 460°C と、500°C より低い値になっている。これは熔融塩と気相（He、室温）の界面付近で、熔融塩の温度勾配が大きいことを示していると考えられる。

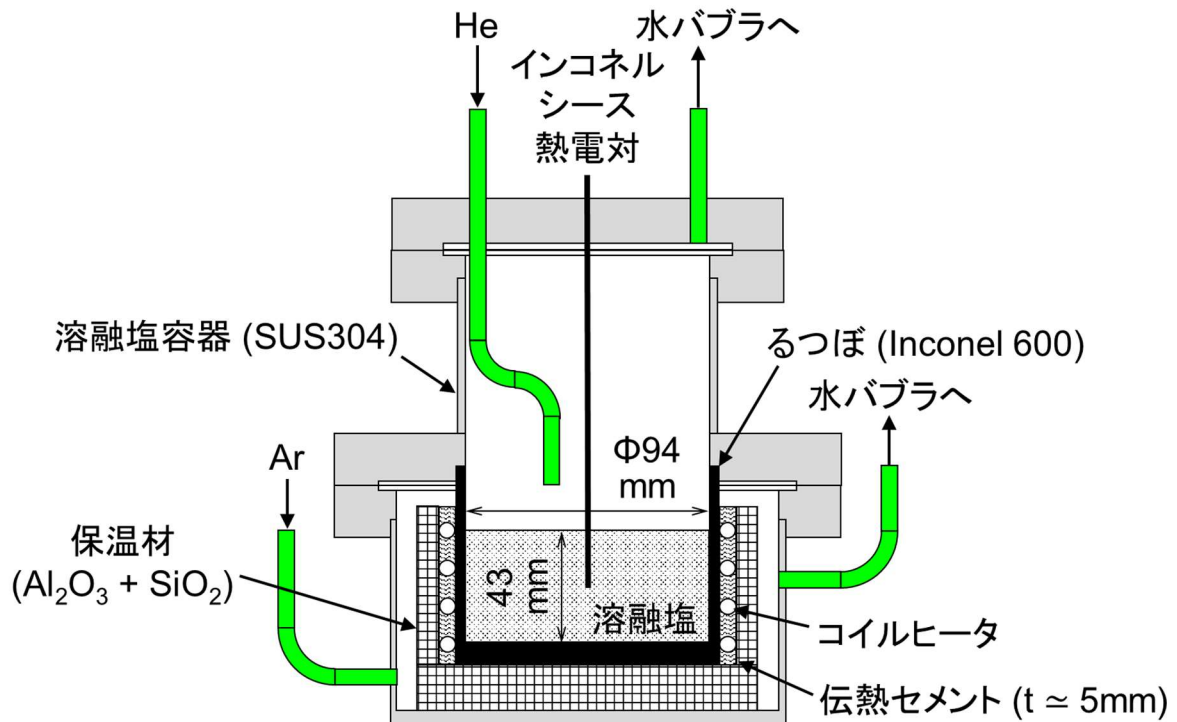


図 12 熔融塩容器の概略図

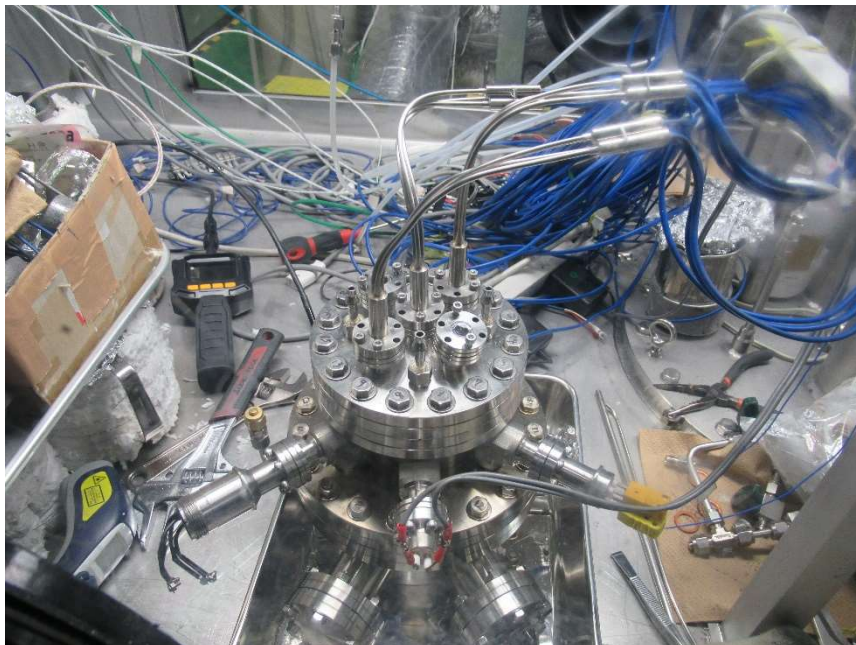


図 13 溶融塩容器 (FLiNaK 用) の外観

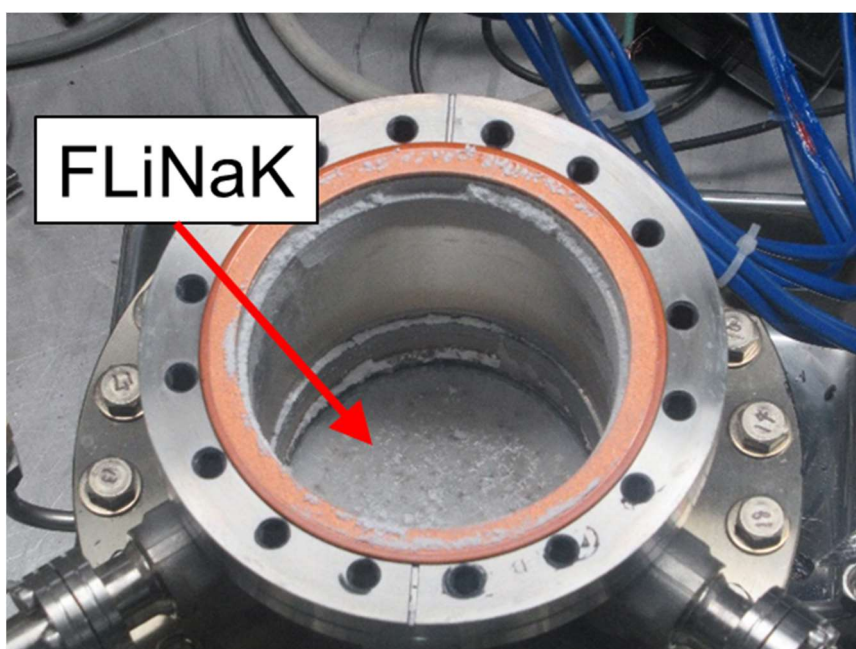


図 14 合成された FLiNaK (固体) の外観

(溶融塩表面)

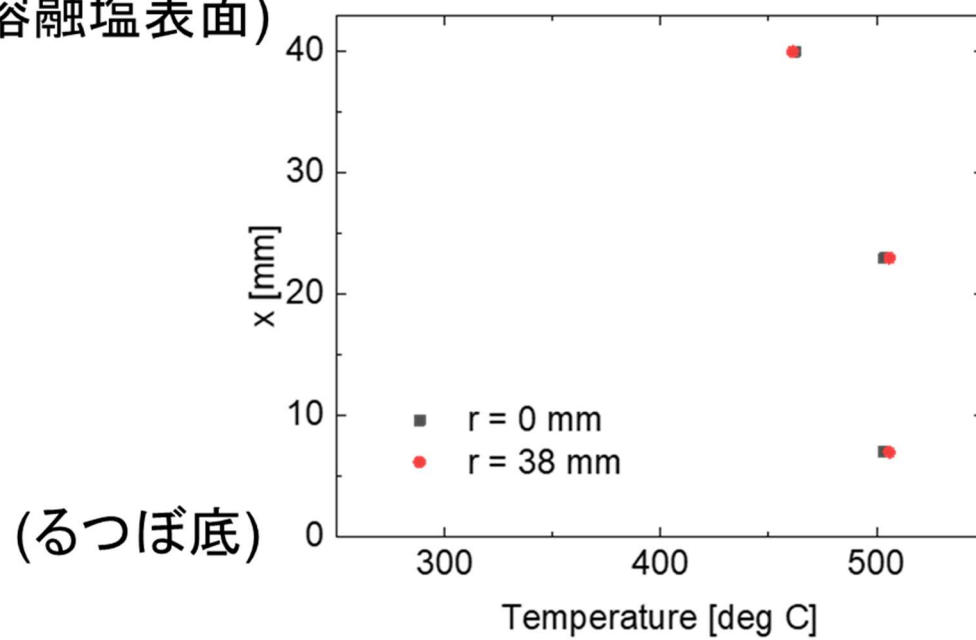


図 15 溶融塩 FLiNaK (500°C) の高さ方向温度分布

## 2.1.2 FLiNaBe (LiF–NaF–BeF<sub>2</sub>)

熔融塩 FLiNaK につづいて、熔融塩 FLiNaBe を用いた実験を行い、熔融塩の物性および成分の違いが、トリチウム放出挙動に与える影響を評価した。熔融塩 FLiNaBe は、その融点が比較的低いことから、ヘリカル型磁場閉じ込め核融合炉 FFHR-d1 設計において、トリチウム増殖材、兼、冷却材の第一候補である [14]。

熔融塩 FLiNaBe の組成比 (LiF–NaF–BeF<sub>2</sub>) は、先行研究 [36]を参考にして、1:1:1とした。熔融塩 FLiNaBe の合成は、九州大学において、Ar (純度 5N : 99.999%) 環境下のグローブボックス内で行った。図 16 に、熔融塩 FLiNaBe の合成に用いた、固体 BeF<sub>2</sub> 材料を示す。また図 17 に、容器内で合成された FLiNaBe (固体) を示す。熔融塩 FLiNaBe 容器の構成は、熔融塩 FLiNaK 容器と同様である。

図 18 に、500°Cの熔融塩 FLiNaBe に対する高さ方向の温度分布を示す。るつぼ底から 7 mm、23 mm の高さ位置で、熔融塩温度は約500°Cに保たれている。るつぼ底から 40 mm の高さ位置 (熔融塩表面から 3 mm の位置) では、熔融塩温度はおよそ410–430°Cと低い値になっている。これは FLiNaK の場合と同様に、熔融塩と気相 (He、室温) の界面付近で、熔融塩の温度勾配が大きいことを示していると考えられる。

グローブボックス内で合成された FLiNaBe は、不純物である BeO を含むことが考えられた。不純物 BeO は、材料である BeF<sub>2</sub>に含まれていることが考えられるほか、グローブボックス内での熔融時に形成された可能性があった。そこで、下記の反応により熔融塩 FLiNaBe 中の不純物 BeO を BeF<sub>2</sub>に転換するため、熔融塩 FLiNaBe 中に HF をバブリングさせた。



図 19 に、熔融塩 FLiNaBe への HF バブリングの概略図を示す。この HF バブリングの間、熔融塩 FLiNaBe 温度を500°Cに保持した。図 19 に示すとおり、Inconel 600 製のチューブ (外径 3.2 mm×厚み 0.7 mm) を熔融塩 FLiNaBe 中に

挿入して、HF バブリングを行った。フッ化水素 HF は、He-3vol.%H<sub>2</sub> ガスと NiF<sub>2</sub> 粉末 (25 g) を用いて、下記の反応により生成した。



図 19 に示すとおり、Monel 400 製の U 字管に NiF<sub>2</sub> 粉末を充填し、He-H<sub>2</sub> ガスを 30 Ncm<sup>3</sup>/min 流して、HF を生成した。フッ化水素生成のため、Monel 400 製の U 字管を 550°C に加熱した。予備実験における滴定試験により、この U 字管を用いたときの HF 生成率は  $3.9 \times 10^{-5}$  mol/(H<sub>2</sub>%・min)、また式 (8) における H<sub>2</sub> から HF への転換率は約 80% と評価された。

熔融塩容器から排気された残存 HF ガスは、水バブラで回収した。すべての不純物 BeO が式 (7) にしたがって BeF<sub>2</sub> に転換された場合、残存 HF ガスが水バブラで回収されると考えた。熔融塩 FLiNaBe に  $7 \times 10^{-3}$  mol の HF を導入した後、pH 試験紙 (ADVANTEC 社、TEST PAPER pH 0-14) を用いて、水バブラの pH を測定した。図に示すとおり、HF ガス導入後の水バブラの pH 値は 3 であり、導入前の pH 6 よりも小さい値であった。式 (7) における BeO から BeF<sub>2</sub> への転換率を 100% と仮定すると、残存 HF ガスが水バブラで回収されたため、FLiNaBe 中の不純物 BeO は BeF<sub>2</sub> に転換したと考えられた。



図 16 固体フッ化ベリリウム ( $\text{BeF}_2$ ) 材料

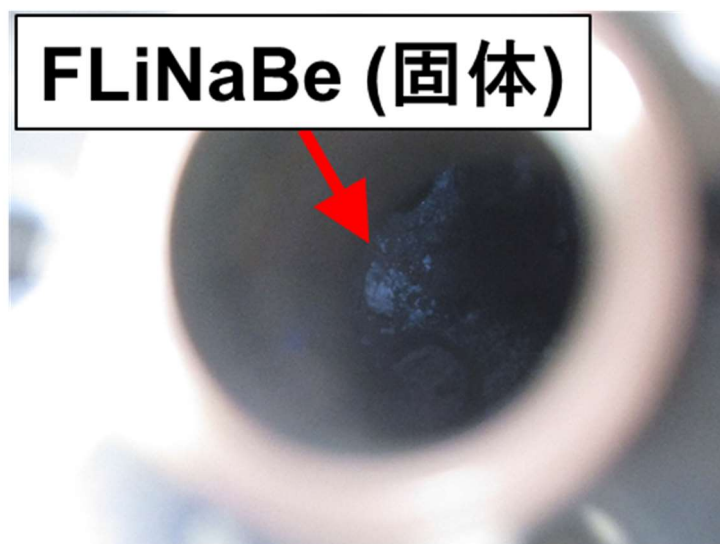


図 17 合成された FLiNaBe (固体)

(溶融塩表面)

(るつぼ底)

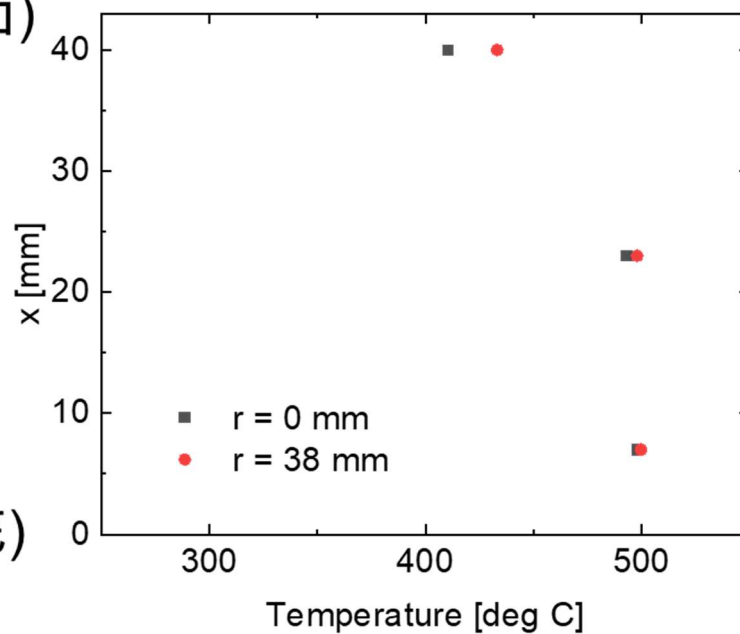


図 18 溶融塩 FLiNaBe (500°C) の高さ方向温度分布

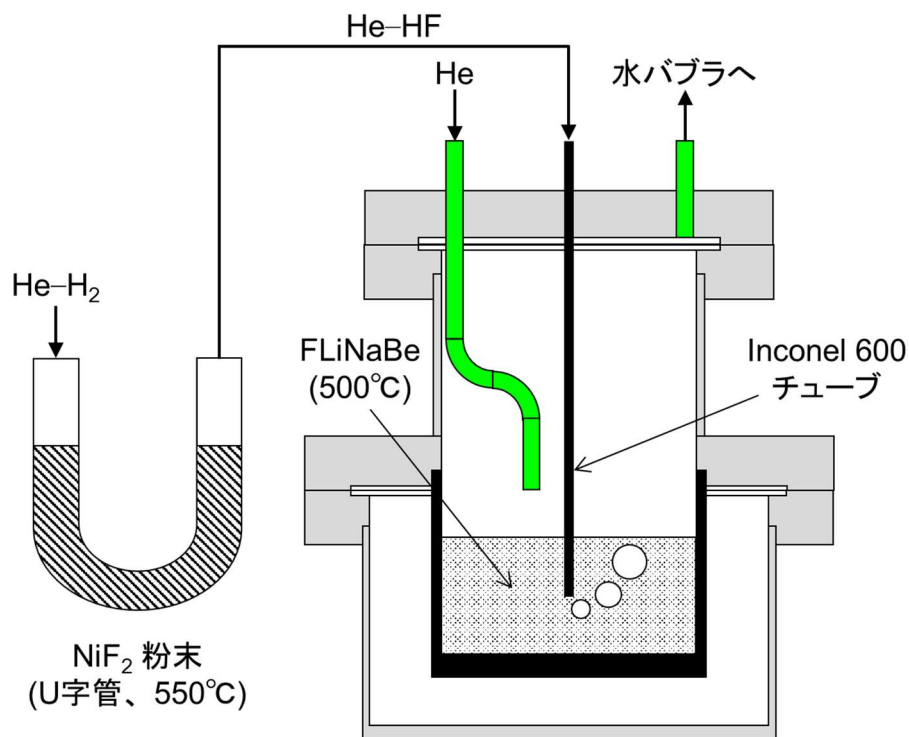


図 19 溶融塩 FLiNaBe への HF バブリングの概略図





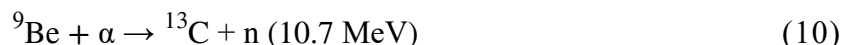
図 20 熔融塩  $\text{FLiNaBe}$  への  $\text{HF}$  バブリング後の水バブラの pH 測定



## 2.2 中性子照射実験

### 2.2.1 Am-Be 線源を用いた照射実験手法の開発

本研究では、熔融塩に中性子を照射するため、Am-Be 中性子線源（以下、Am-Be 線源）を用いた。原子炉や加速器ではなく、放射性同位体 ( $\alpha, n$ ) 線源を用いた核融合炉トリチウム増殖材への中性子照射によるトリチウム挙動評価実験は、過去に例がない手法である。Am-Be 線源は、下式に示すように  $^{241}\text{Am}$  のアルファ壊変により生成したアルファ粒子を、 $^9\text{Be}$  と核反応させて中性子を生成する。



半減期 433 年の  $^{241}\text{Am}$  を利用した、長時間の安定した照射を可能とする Am-Be 線源を用いた熔融塩への照射実験（以下、Am-Be 照射実験）により、長い時定数のトリチウム放出挙動でも、その定常状態が測定できると考えた。また原子炉などに比べて、その照射条件の変更やトリチウム回収装置の改造が容易であり、トリチウム挙動の評価と制御に関する、新しい技術の開発に柔軟に対応できる利点を有する。

## 2.2.2 実験体系

熔融塩への Am-Be 照射実験、およびトリチウム回収実験は、大阪大学のオクタビアン施設内で実施された [61]。図 21 に、熔融塩への中性子照射、およびトリチウム回収実験体系の概略図を示す。本実験体系は、主に中性子照射部とトリチウム回収・測定部に分けられる。中性子照射部は、図 22 に示すとおり、外観は中性子反射体（黒鉛、ポリエチレン）で囲まれている。次項に示すトリチウム生成率の計算結果にもとづいて、Am-Be 線源、熔融塩容器、中性子反射体を配置した。中性子の核反応により熔融塩内に生成したトリチウムを、スウィープガスを流して放出させ、水バブラを用いて回収した。照射実験中、熔融塩温度は、温度調節器を用いて、典型的には 500°C に保持した。先行研究として、東大弥生炉では熔融塩 FLiBe への中性子照射実験が行われており、スウィープガスで放出されるトリチウムを回収して、電離箱による放出率の測定を行っている [50, 54, 62]。

図 21 に示すとおり、熔融塩容器内に He スウィープガス（純度 6N : 99.9999%）を流し、熔融塩の自由液面からトリチウムを放出させて回収した。ガス精製管を用いて、熔融塩容器に流入する He ガス中の水分、および酸素不純物濃度を 1 ppm 以下にした。熔融塩の自由液面から回収されるトリチウムを、以下では「表面放出トリチウム」と呼ぶ。

また、図 21 に示すとおり、熔融塩容器は二重構造となっている。熔融塩より Inconel 600 るつぼ壁面を透過したトリチウムを、Ar スウィープガス（純度 6N : 99.9999%）を流して回収した。Inconel 600 るつぼを透過して回収されるトリチウムを、以下では「透過トリチウム」と呼ぶ。He および Ar スウィープガスの流量は、マスフローコントローラを用いて、25 Ncm<sup>3</sup>/min に制御した。

トリチウム回収・測定部において、He および Ar スウィープガス中に含まれるトリチウムを、水バブラを用いて回収した。典型的には積算照射時間 1 週間毎に、水バブラを新しいものに交換した。水バブラ中に溶解されたトリチウムの積算回収量を、液体シンチレーションカウンタを用いて測定した。

熔融塩から放出されるトリチウムの化学種として、主に TF、HTO および HT が考えられた。図 21 に示す水バブラの内、番号 1-番号 4 の水バブラでは、水溶性トリチウム (TF、HTO) が回収される。非水溶性の HT は、酸化銅により HTO に酸化され、番号 5-番号 8 の水バブラで回収される。酸化銅の温度



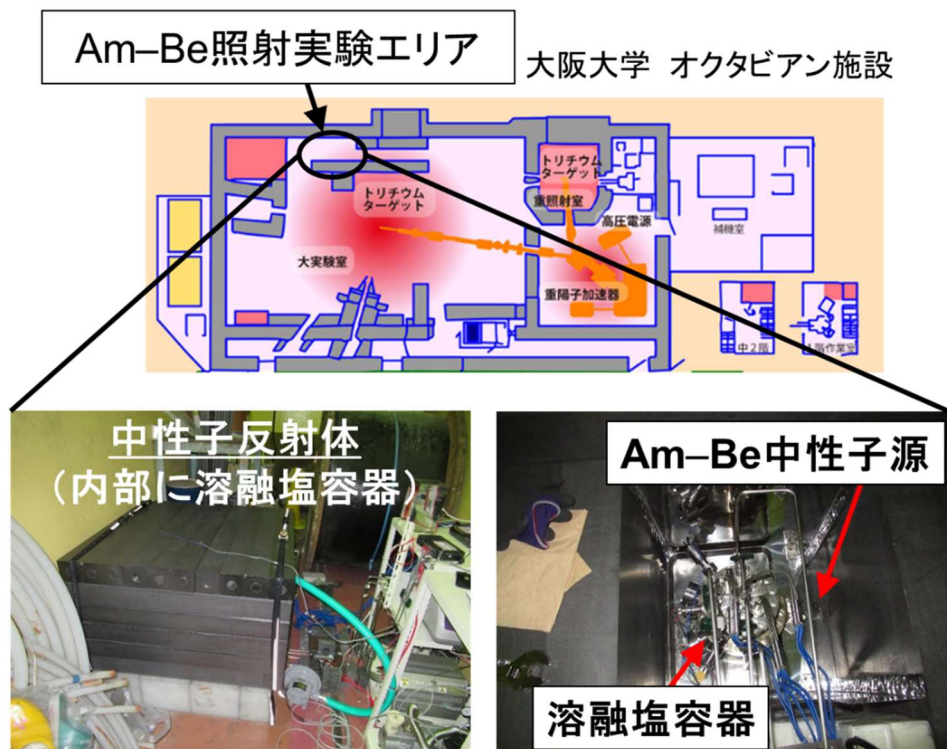


図 22 大阪大学オクタビアン施設における照射実験装置 (中性子照射部)

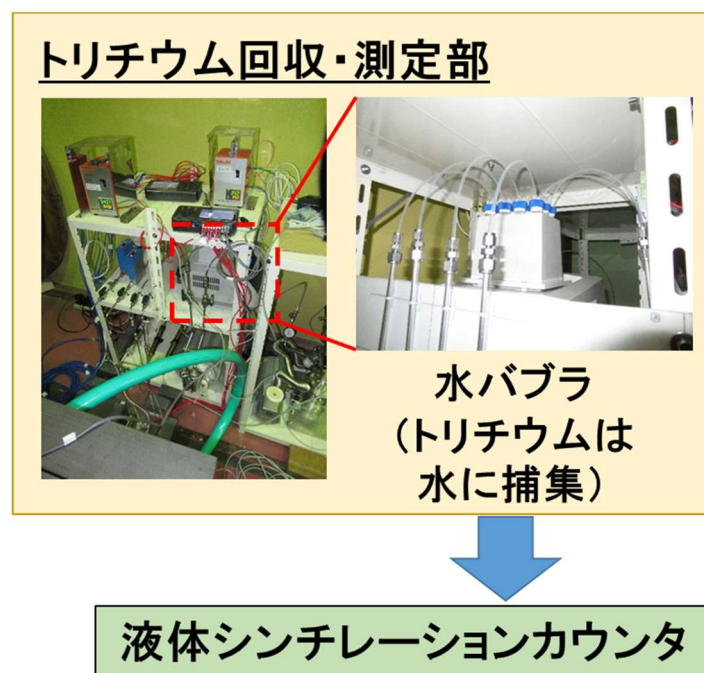


図 23 大阪大学オクタビアン施設における照射実験装置  
(トリチウム回収・測定部)

### 2.2.3 トリチウム生成率の予測

Am-Be 線源を用いた照射実験の立ち上げにあたり、モンテカルロ中性子輸送コード (MCNP6 [63]) を用いた、トリチウム生成率の計算を行った。MCNP コード (Monte Carlo Neutral Particle calculation code) は、中性子の輸送方程式を確率論的に計算する手法であり、米国ロスアラモス研究所 (LANL) で開発された。MCNP は、中性子と材料との衝突に関する断面積のベンチマーク実験などに広く利用されている。MCNP による計算結果は、これまで多くの実験結果と比較され、ITER でも中性子遮蔽計算に採用されている。今回の MCNP6 を用いた計算では、核データライブラリに ENDF/B-VII.1 を用いた。

図 24 に、MCNP 計算における Am-Be 線源、熔融塩、中性子反射体の配置を示す。Am-Be 線源は、直径 3 cm × 6 cm の円筒形である。MCNP 計算により、本研究での照射実験体系における、トリチウム生成率を計算した。中性子の体系外への漏洩を小さくするため、中性子反射体として黒鉛、およびポリエチレンのブロックを用いた。図 25、図 26 に、黒鉛およびポリエチレンブロックの外観を示す。黒鉛およびポリエチレンブロックの典型的な大きさは、それぞれ 10 cm × 10 cm × 100 cm、および 5 cm × 10 cm × 20 cm であった。高温の熔融塩を扱うため、熔融塩容器とポリエチレン (融点  $\approx 100^{\circ}\text{C}$ ) が接近しないように配置した。

MCNP 計算に用いた Am-Be 線源の中性子強度は、文献 [64] で報告されている実測値より、 $2 \times 10^6$  n/s とした。図 27 に、MCNP 計算に用いた Am-Be 線源のエネルギースペクトルを示す。このエネルギースペクトルは、文献 [65] に記載のある、“The neutron energy spectra from all such alpha/Be source are similar,”より、同文献中の  $^{239}\text{Pu}$ -Be 線源の中性子エネルギースペクトル図を参照した。このエネルギースペクトルが、文献 [66] で報告されている、様々な方法で測定された Am-Be 線源の中性子エネルギースペクトルによく一致することを確認した。

表 5 に、MCNP6 で計算された、FLiNaK および FLiNaBe の、トリチウム生成率に関する計算結果を示す。トリチウムの生成率の計算値は、FLiNaK および FLiNaBe について、およそ 1.5 Bq/day であった。表 5 に示すとおり、FLiNaK のトリチウム生成率は、FLiNaBe に比べておよそ 10% 大きい結果を得た。これは、表 5 に参考用として記載したとおり、熔融塩中の Li の原子個数密度が、

FLiNaK の方が大きいことが理由として挙げられる。また図 24 に示す照射体系において、核反応  ${}^6\text{Li}(\text{n},\alpha)\text{T}$  および  ${}^7\text{Li}(\text{n},\text{n}'\alpha)\text{T}$  によるトリチウムの生成において、前者の  ${}^6\text{Li}$  によるトリチウム生成がほとんどであった。これは、主に低エネルギーの中性子が、熔融塩中のトリチウム生成に寄与しているためと考えられる。

図 28 に、MCNP 計算により得られた、中性子束の 2 次元分布を示す。同図は、すべての中性子エネルギーに対する中性子束を示している。図では FLiNaK に関する計算結果を示しているが、FLiNaBe の場合でも計算結果は同様であった。FLiNaK および FLiNaBe について、熔融塩領域での中性子束の平均値は、 $\approx 2 \times 10^3 \text{ n}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$  であった。

図 29 に、MCNP 計算により得られた、熔融塩領域における中性子の体積平均エネルギースペクトルを示す。図では FLiNaK に関する計算結果を示しているが、FLiNaBe の場合でも計算結果は同様であった。中性子反射体を配置することにより、0.01–0.1 eV 付近にスペクトルのピークが生じることがわかった。これが、トリチウム生成に対する大きな  ${}^6\text{Li}$  寄与率に貢献していると考えられる。

本研究では、水バブラを用いたトリチウム回収を行い、液体シンチレーションカウンタによりトリチウム量を測定した。液体シンチレーションカウンタで検出可能なトリチウム量を評価するため、1 Bq のトリチウム測定を想定した。一般的な液体シンチレーションカウンタの検出効率とバックグラウンドの計数をそれぞれ、26% および 13 CPM と仮定した [67]。液体シンチレーションカウンタの測定時間を 1 時間とすると、1 Bq のトリチウムで測定される計数  $N_T$  は、936 カウント ( $1 \times 0.26 \times 3600$ ) である。このときバックグラウンドの計数  $N_B$  は、780 カウント ( $13 \times 60$ ) である。トリチウムの有無を判定するために必要な正味の計数の最小値  $N_D$  は、以下のキューリーの式で与えられる [65]。

$$N_D = 4.65\sqrt{N_B} + 2.71 \quad (11)$$

上式より  $N_D = 133$  カウントが得られる。正味の計数  $N_s (=N_T -$

$N_B = 936 - 780 = 156$ ) は、計算により得られた  $N_D$  の値よりも大きい。したがってトリチウム放出の定常状態では、およそ 1 日以上トリチウムの積算回収により、検出可能な量のトリチウムが得られると予測された。

先行研究において、熔融塩 FLiBe (600°C) に HF ガスを導入してトリチウムの生成を模擬し、熔融塩から放出される HF について、総括物質移動係数 ( $2.3 \times 10^{-3}$  m/h) が報告されている [50]。総括物質移動係数については 2.3 節で詳細を述べる。この先行研究で得られた HF に関する総括物質移動係数と、MCNP 計算で得られた FLiNaK に対するトリチウム生成率を用いて、トリチウム放出率の時間変化を予測した。図 30 に、トリチウム回収量の時間変化の予測を示す。本図より、熔融塩からのトリチウム放出は、およそ 7 日で定常状態に至ると考えられた。

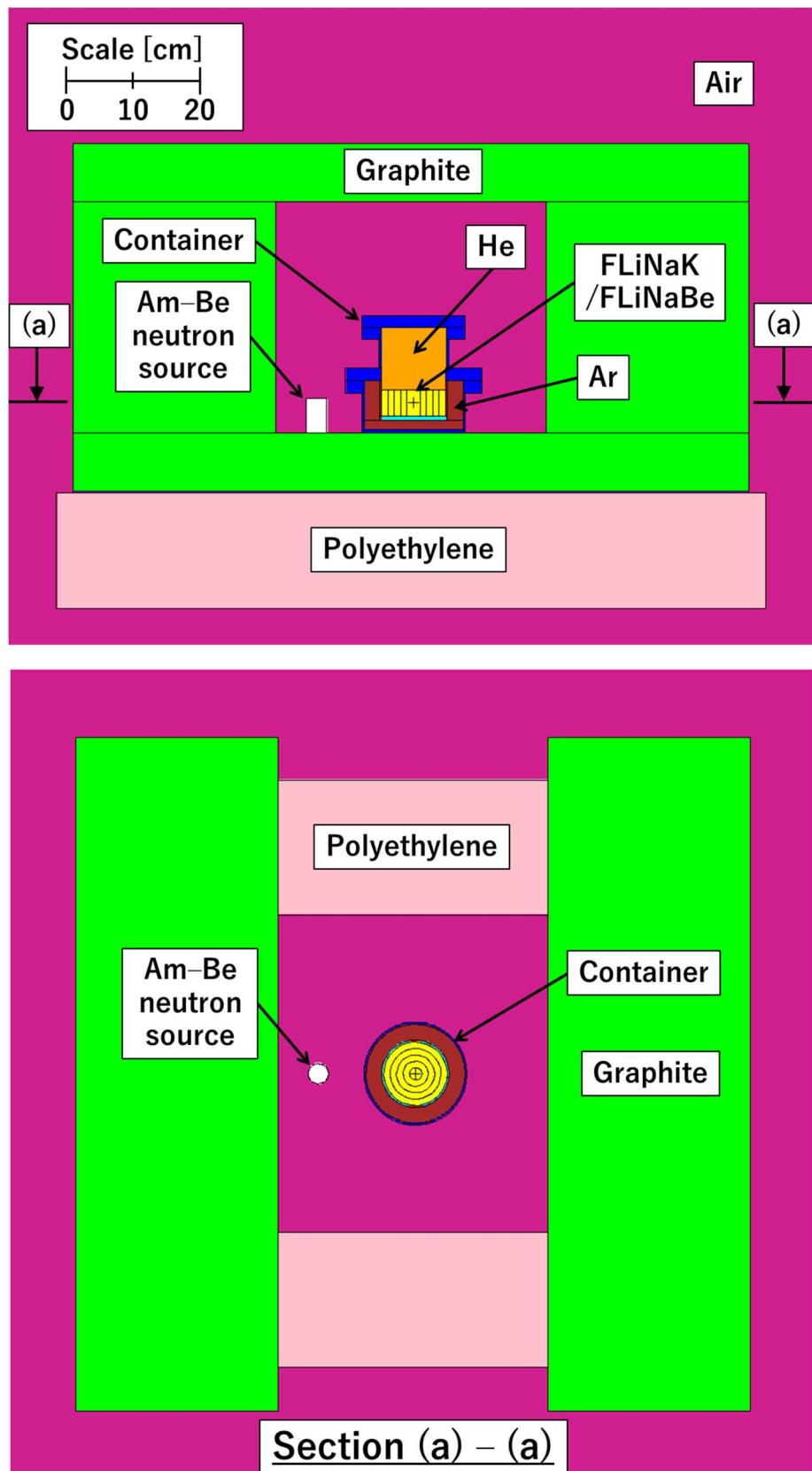


図 24 MCNP 計算における Am-Be 線源、溶融塩、中性子反射体の配置





図 25 中性子照射体系の外観 (中性子反射体)



図 26 中性子照射体系の外観 (天井のカーボンブロック撤去後)

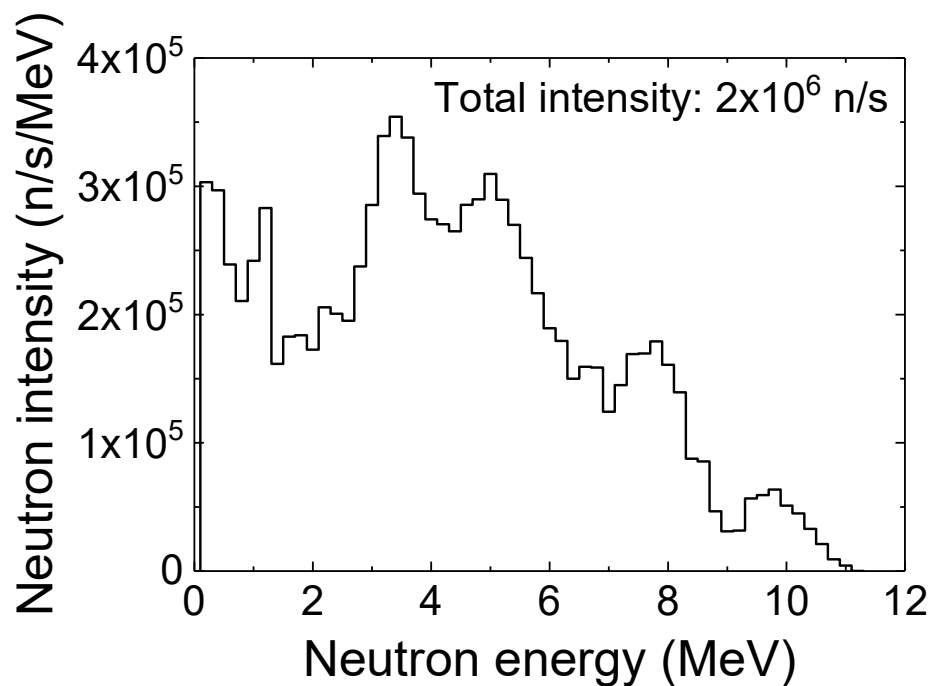


図 27 Am-Be 線源のエネルギースペクトル

表 5 MCNP によるトリチウム生成率の計算結果

	FLiNaK (46.5LiF-11.5NaF-42KF)	FLiNaBe (LiF-NaF-BeF <sub>2</sub> )
トリチウム生成率 [mBq/h] (Bq/d)	63.1 ± 0.1 (1.5)	58.0 ± 0.1 (1.4)
トリチウム生成の <sup>6</sup> Li 寄与率 [%]	96	97
(熔融塩中の Li の 原子個数密度 [×10 <sup>-24</sup> atom/cm <sup>3</sup> ])	(1.5 × 10 <sup>-2</sup> )	(1.1 × 10 <sup>-2</sup> )

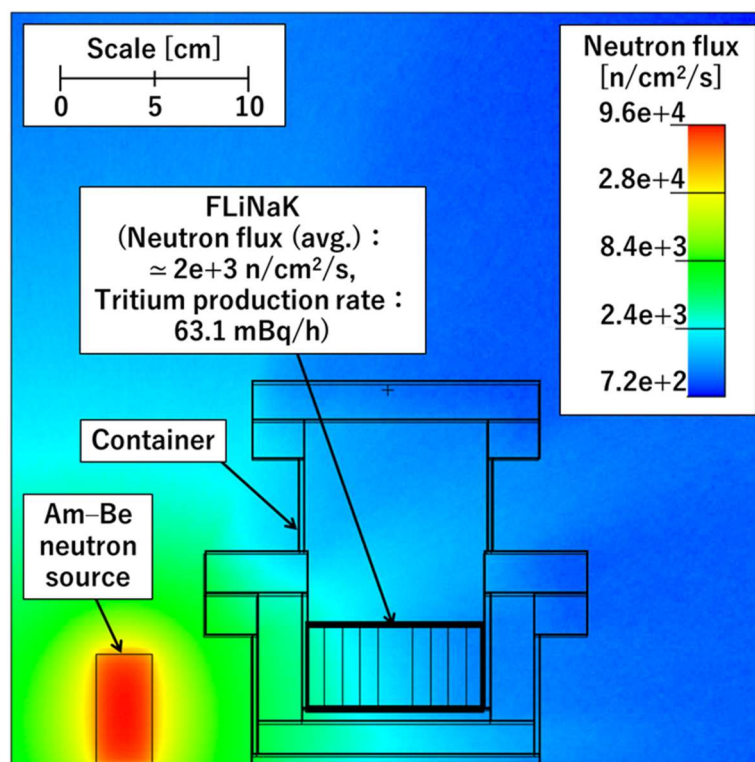


図 28 中性子束 (全エネルギー) の 2 次元分布

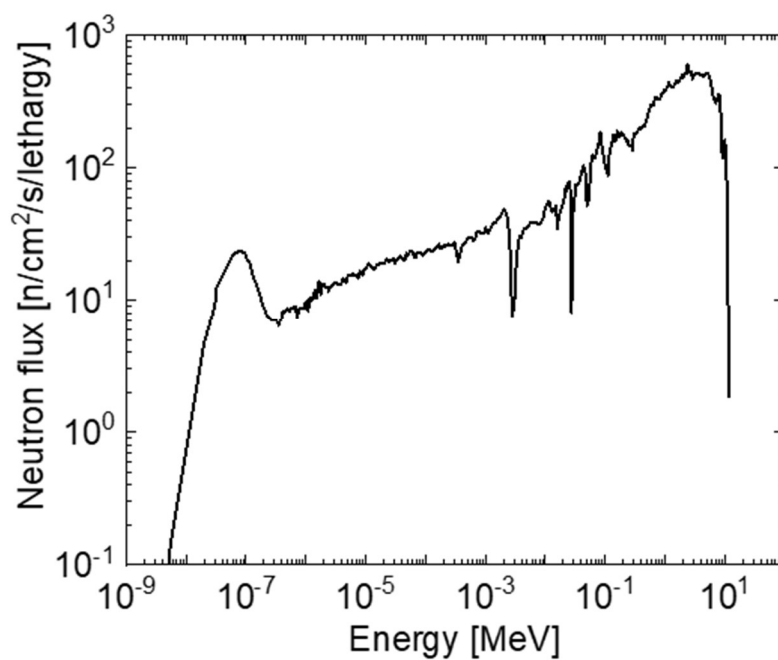


図 29 溶融塩領域の中性子の体積平均エネルギースペクトル

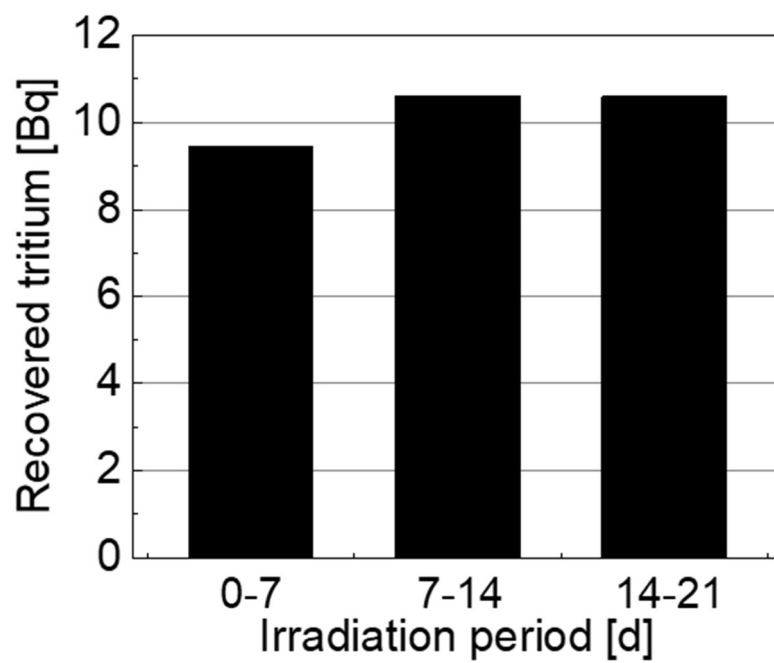


図 30 トリチウム回収量の時間変化の予測

## 2.2.4 トリチウム放出量の測定

本研究では、中性子照射で生成したトリチウムをスウィープガスで放出させ、水バブラを用いて回収した。水バブラ用に、ポリプロピレン製の遠沈管 (15 mL、アズワン社) を用いた。水バブラのキャップに 3.2 mm の穴を開け、フッ素ポリマーチューブ (外径 3.18 mm、ジュンフロン FEP チューブ、潤工社) を挿入して、水バブラを製作した。キャップとチューブのすき間は、液体ガスケット (型番：1211、スリーボンド社) を塗布してシールした。

遠沈管に印字された目盛りを用いて、水バブラにスポイトで高純度精製水 (古川薬品工業社) を 10 mL 入れた。中性子照射実験において、トリチウムを回収するたびに、新しい水バブラに交換した。遠沈管のキャップ部分にシールテープを巻いて、スウィープガスの漏れがないようにした。

水バブラで回収したトリチウムを、液体シンチレーションカウンタ (以下、液シン、アロカ株式会社、LSC-5100) で測定した。液シンは、今回の照射実験を開始する前に、液シン装置メーカーに依頼して、標準線源を用いて校正を行った。この校正作業により、液シン装置が  $\pm 5\%$  以内の精度で、トリチウム量の測定が可能であることを確認した。

液シン用のカクテルの調製において、ポリエチレン製バイアル (20 mL、WHEATON 社) に、水バブラ中の水 4 mL をはじめに入れた。水バブラからバイアルに水を移すとき、それぞれの水バブラについて新しいポリエチレン製の使い捨てスポイト (ディスポスポイト、4 mL) を用いた。バイアル中の水量の公差は、電子天秤を用いて  $\pm 0.01$  g とした。

つづいて、バイアルに液体シンチレータ (National Diagnostics 社、エコシンチウルトラ) を、16 mL 入れてよく振り、カクテルを調製した。液体シンチレータは、ガラス製のピペット (25 mL) と安全ピペッタを用いて、バイアルに入れた。バイアル中の液体シンチレータ量の公差は、電子天秤を用いて  $\pm 0.1$  g の公差とした。

液シンの測定を行う前に、調整済みのカクテルについて、紫外線の吸光による影響を低減するため、暗室で 24 時間以上保管した。液シンの測定は、典型的に測定時間を 1 時間、測定回数を 3 回とした。今回使用した液シン装置の、トリチウム測定時の典型的な設定は、下記のとおりである。

- (1) 測定時間：60 分
- (2) 測定回数：3 回
- (3) モード：DPM
- (4) クエンチングの補正方法：ESCR
- (5) 核種：H (トリチウム)
- (6) 補正曲線：AUTO
- (7) グループ毎の測定回数：1 回
- (8) バックグラウンドの減算：OFF
- (9) 測定条件の印字：YES
- (10) データディスクへのファイル：OFF
- (11) 外部標準線源の照射時間：0.4 分 (デフォルト値)
- (12) 統計誤差による自動停止：NO
- (13) 1 分の計数値が設定値を超えない場合の自動停止：NO
- (14) 最初のサンプルのみ計数効率測定：NO
- (15) スペクトルの印字：YES

実験により得られたトリチウム回収量測定の標準偏差は、下記の誤差伝播式を用いて評価した [65]。

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2 + \dots} \quad (12)$$

ここで、 $u = u(x, y, z, \dots)$  は導かれた量 (今回の測定では、トリチウム量)、および  $x, y, z, \dots$  は直接測定された計数値に関する変数、 $\sigma_{u, x, y, z, \dots}$  は  $u, x, y, z, \dots$  に対する標準偏差である。本研究におけるトリチウム量の測定では、水バブラ中のトリチウム量  $m_b$  [Bq] を上式の  $u$  とした。水バブラ中の水の体積を  $V_b$  [cm<sup>3</sup>] とする。所定の量の水 (体積  $V_s$  [cm<sup>3</sup>]) が、液シンでの測定用に、水バブラから採取される。

採取されたサンプル中のトリチウム量を  $m_s$  [Bq] とすると、水バブラ中のトリチウム量  $m_b$  [Bq] との関係は下記で表される。

$$m_b = \frac{V_b}{V_s} m_s \quad (13)$$

式 (12) を用いた計算に必要な、それぞれの変数の微分は、下記の式で計算される。

$$\frac{\partial m_b}{\partial V_b} = \frac{m_s}{V_s}, \quad \frac{\partial m_b}{\partial V_s} = -\frac{V_b \cdot m_s}{V_s^2}, \quad \frac{\partial m_b}{\partial m_s} = \frac{V_b}{V_s} \quad (14)$$

したがって、水バブラ中のトリチウム量の標準偏差 $\sigma_{m_b}$ は、下記で計算される。

$$\sigma_{m_b} = \sqrt{\left(\frac{m_s}{V_s}\right)^2 \sigma_{V_b}^2 + \left(-\frac{V_b \cdot m_s}{V_s^2}\right)^2 \sigma_{V_s}^2 + \left(\frac{V_b}{V_s}\right)^2 \sigma_{m_s}^2} \quad (15)$$

ここで、水バブラ中の水の体積の標準偏差 $\sigma_{V_b}$ は、水バブラの目盛りの読み取り誤差から  $0.025 \text{ cm}^3$  とした。サンプルの体積の標準偏差 $\sigma_{V_s}$ は、その測定に用いた電子天秤の精度、およびサンプルの質量測定の公差、水の密度の  $1 \text{ g/cm}^3$  からの差異を考慮し、 $0.1 \text{ cm}^3$  とした。

サンプル中のトリチウム量の標準偏差 $\sigma_{m_s}$ は、以下の様に計算した。液シンでの測定は、同じサンプルについて 3 回行った。測定された計数の平均値を  $N_{\text{avg}}$  [カウント] とすると、その標準偏差 $\sigma_{\text{mes}}$ は下式で計算される。

$$\sigma_{\text{mes}} = \sqrt{\frac{N_{\text{avg}}}{3}} \quad (16)$$

正味の計数値は、測定値とバックグラウンドの計数との差により得られる。バックグラウンドの計数の標準偏差を $\sigma_{\text{bac}}$ とすると、正味の計数値の標準偏差は $\sigma_{\text{net}}$ は下式で計算される。

$$\sigma_{\text{net}} = \sqrt{\sigma_{\text{mes}}^2 + \sigma_{\text{bac}}^2} \quad (17)$$

サンプル中のトリチウム量  $m_s$  は、測定によって得られた計数  $r$  [cps] ( $=N_{\text{net}}/3600$  s) を、液シンのトリチウム測定に対する検出効率の平均値  $\eta_{\text{avg}}$  で割ることで得られる。液シンの検出効率は、外部標準線源チャンネル比法を用いて得た [67]。したがってサンプル中のトリチウム量の標準偏差  $\sigma_{m_s}$  を、誤差伝播式を用いて下記のように計算した。

$$\sigma_{m_s}^2 = \left( \frac{1}{\eta_{\text{avg}}} \right)^2 \sigma_r^2 + \left( -\frac{r}{\eta_{\text{avg}}^2} \right)^2 \sigma_\eta^2 \quad (18)$$

ここで、1 秒あたりの正味の計数の標準偏差  $\sigma_r$  を  $\sigma_r = \sigma_{\text{net}}/3600$  s 、検出効率の標準偏差  $\sigma_\eta$  を下式で計算した。

$$\sigma_\eta = \sqrt{\frac{\eta_{\text{avg}}}{3}} \quad (19)$$



## 2.3 トリチウム挙動の解析方法

### 2.3.1 トリチウム挙動のモデル化

図 31 に示すように、中性子との核反応で熔融塩中に生成されたトリチウムの、スウィープガス (He ガス) による回収をモデル化する。以下では、液相 (熔融塩) と気相の界面を通しての、トリチウムの放出について考える。

図 31 において、熔融塩と気相の界面から離れた流れの本体は、熔融塩側も気相側も乱流であるとする。ここで、熔融塩と気相の界面は静止していると仮定する。熔融塩中のトリチウム濃度を考えるとき、乱流部では対流によってトリチウムの濃度勾配はほとんどなく、トリチウムの移動に関する抵抗は主に界面付近の層流部分に存在すると考える。この層流部分を、図 31 に示すとおり層流境界層と呼ぶ [68]。

層流境界層の厚さ  $z_1$ 、および界面と位置  $z_1$  でのトリチウム濃度をそれぞれ  $C_{\text{int}}$ 、 $C_{z1}$  とすると、下記のフィックの第 1 法則より、拡散係数  $D$  を用いて、平衡状態でのトリチウムの放出フラックス  $j_T$  は下式で表される [68]。

$$j_T = D \frac{(C_{z1} - C_{\text{int}})}{z_1} \quad (20)$$

しかし、層流境界層の厚さは不確定であり、界面や  $z_1$  点でのトリチウム濃度も予測が難しい。したがって、層流境界層、遷移層、乱流本体を含んだ流れ全体の平均トリチウム濃度を考えて、界面付近に仮想的な境膜 (有効境膜) を仮定し、この境膜の中にのみ濃度勾配があるものとする。上記では熔融塩中のトリチウム濃度について述べたが、気相側にも同様な境膜を想定する。このように、異相間の物質移動抵抗を二つの境膜 (図 31 における液境膜、ガス境膜) 内の抵抗で表したものを二重境膜モデルと呼ぶ [68, 69]。本研究では、この二重境膜モデルを用いて、トリチウムの放出挙動の解析を行う。

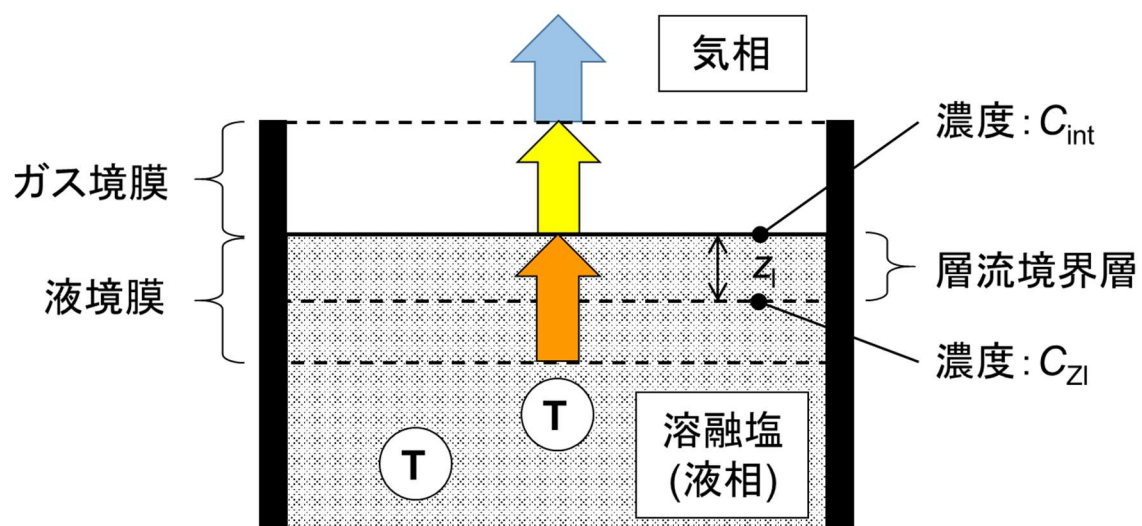


図 31 熔融塩からのトリチウム放出モデル  
(二重境膜モデル)

### 2.3.2 二重境膜モデル

熔融塩からのトリチウム放出挙動の解析において、図 31 に示すように、熔融塩と気相の界面に、それぞれ液境膜とガス境膜を想定する。このような仮想的な液境膜とガス境膜を導入する二重境膜モデルは、以下の仮定にもとづいている [68, 69]。

- (i) 流れに直角な方向の拡散抵抗は有効境膜を仮定し、この中の分子拡散のみによっておこり、流体本体には全く濃度勾配は存在しない。
- (ii) 二つの流体の界面は静止しており、ここでは両流体の濃度は平衡関係にある。
- (iii) 界面でトリチウムの移動に対する抵抗はない。

熔融塩中の流れ全体のトリチウム濃度と、気相中の流れ全体のトリチウム分圧をそれぞれ、 $C_F$  および、 $P_G$  とする（添字は、フッ化物熔融塩 (Fluoride salt)、気相 (Gas phase) を表す)。また両流体の界面でのトリチウム濃度と、トリチウム分圧をそれぞれ、 $C_{int}$  および、 $P_{int}$  とする。このとき、熔融塩中および気相中の物質移動係数  $k_F$ 、 $k_G$  を用いて、熔融塩中および気相中のトリチウム放出率  $Q$  について、下記の式が成り立つ [69]。

$$\frac{Q}{A} = k_F(C_F - C_{int}) = k_G(P_{int} - P_G) \quad (21)$$

ここで、 $A$  は熔融塩と気相の接触面積である。

熔融塩中のトリチウムの溶解が、下記のヘンリーの法則に従うとする [45]。

$$C_F = H P_G \quad (22)$$

ここで、 $H$  はヘンリー定数である。このとき、式 (21) および式 (22) を用いて、総括物質移動係数  $K$  を定義して、下式が得られる。

$$\frac{Q}{A} = K(C_F - C_G) \quad (23)$$

ここで、 $C_G$ は気相でのトリチウム濃度である。総括物質移動係数  $K$  は、物質移動係数とヘンリー定数を用いて、下記の式で定義される。

$$K = \frac{k_F k_G}{H k_F + k_G} \quad (24)$$

物質移動係数は、トリチウムの拡散係数  $D$  と境膜厚さ  $z$  の比で表される ( $\sim D/z$ ) [70]。式 (24) より、熔融塩中のトリチウムの拡散係数が高い、境膜厚さが小さい、熔融塩中のヘンリー定数が小さいほど、総括物質移動係数は大きくなると考えられる。

本研究では、熔融塩への中性子照射実験を行い、トリチウムの回収を行う。実験により得られる、トリチウム回収量の時間変化より、式 (24) に示す、総括物質移動係数が得られる。物性の異なる、熔融塩 FLiNaK と熔融塩 FLiNaBe に対する総括物質移動係数を評価し、それらの比較により、各熔融塩のヘンリー定数と拡散係数の関係式を得る。また、熔融塩 FLiNaBe について、異なる熔融塩温度で総括物質移動係数を評価し、各温度でのヘンリー定数と物質移動係数の関係式を得る。

## 第 3 章 トリチウム放出挙動の評価

### 3.1 トリチウムの放出量評価

熔融塩 FLiNaK (500°C) への Am-Be 線源を用いた中性子照射実験を行い、表 6 に示すとおり、定常状態でのトリチウム回収量を得た。本結果は、中性子照射を開始して 828 時間の積算照射が経過した後、165 時間のトリチウム回収により得られたデータを用いた。定常状態のトリチウム回収量は  $72.4 \pm 1.7$  mBq/h と、表 5 に示す、MCNP 計算で得られたトリチウム生成率  $63.1 \pm 0.1$  mBq/h に近い値が得られた。

トリチウム回収量のおよそ 96%が、表面放出トリチウムであった。また、トリチウム回収量のおよそ 97%が、水溶性トリチウム (TF、HTO) であった。回収された水溶性トリチウムの 99%以上が一つ目のバブラ (図 21 のバブラ番号 1) で回収された。回収されたトリチウムのほとんどが水溶性という結果は、東大弥生炉における熔融塩 FLiBe に関する先行研究での、スウィープガス中の H<sub>2</sub> 分圧が小さい場合の結果と同様である [54]。

熔融塩 FLiNaK の場合と同様に、熔融塩 FLiNaBe (500°C) について、Am-Be 線源を用いた中性子照射実験を行った。表 7 に示すとおり、定常状態でのトリチウム回収量を得た。本結果は、中性子照射を開始して 284 時間の積算照射が経過した後、192 時間のトリチウム回収により得られたデータを用いた。定常状態のトリチウム回収量は  $55.5 \pm 1.4$  mBq/h と、表 5 に示す、MCNP 計算で得られたトリチウム生成率  $58.0 \pm 0.1$  mBq/h に近い値が得られた。熔融塩 FLiNaBe から回収されたトリチウムのほとんどは、表面放出トリチウムであり、また水溶性 (TF、HTO) であった。回収された水溶性トリチウムの 99%以上が一つ目のバブラ (図 21 のバブラ番号 1) で回収された。この結果は、熔融塩 FLiNaK に対する結果と同様であった。

一方で、FLiNaBe 中のベリリウム (Be) の強い還元性による、 $\text{BeF}_4^{2-}$ 、 $\text{Be}_2\text{F}_7^{3-}$  といったクラスタの形成により、熔融塩 FLiNaBe 中の遊離フッ素イオン ( $\text{F}^-$ ) の量は、熔融塩 FLiNaK よりも少ないため [43, 71]、より多くの非水溶性トリ

チウム HT が回収される可能性も考えられたが、熔融塩 FLiNaBe から回収されたトリチウムもほとんどが水溶性 (TF、HTO) であった。

熔融塩から回収された水溶性トリチウムの、TF と HTO の分離回収が可能になれば、熔融塩中のトリチウムの化学種、不純物の影響について、より詳細な議論ができる。本研究では第 4 章に述べるとおり、トリチウム化学種の同定手法を開発し、トリチウム回収実験に適用した。

表 6 定常状態におけるトリチウム回収量 (FLiNaK)

	TF, HTO [mBq/h]	HT [mBq/h]
表面放出	$68.8 \pm 1.7$	$0.5 \pm 0.3$
透過	$1.3 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.3$
合計	$70.1 \pm 1.7$	$2.3 \pm 0.4$

表 7 定常状態におけるトリチウム回収量 (FLiNaBe)

	TF, HTO [mBq/h]	HT [mBq/h]
表面放出	$51.3 \pm 1.3$	$1.7 \pm 0.3$
透過	$1.9 \pm 0.3$	$0.6 \pm 0.3$
合計	$53.2 \pm 1.3$	$2.3 \pm 0.4$

### 3.2 総括物質移動係数の評価

熔融塩からのトリチウム放出について、液境膜とガス境膜を想定する二重境膜モデルを用いて、総括物質移動係数  $K$  を評価する。図 32 に、二重境膜モデルを用いた、熔融塩からのトリチウム放出の概念図を示す。熔融塩中のトリチウム濃度  $C_F(t)$  の時間変化は、下記の式で表される [69]。

$$V_F \frac{dC_F(t)}{dt} = S - Q_1(t) - Q_2(t) \quad (25)$$

$$K_i = \frac{Q_i(t)}{A_i [C_F(t) - C_{Gi}(t)]} \simeq \frac{Q_i(t)}{A_i C_F(t)} \quad (i = 1, 2) \quad (26)$$

ここで、 $V_F$  は熔融塩の体積 ( $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ )、 $S$  はトリチウム生成率、 $Q_i$  はトリチウム放出率、 $K_i$  は総括物質移動係数、 $A_i$  は熔融塩と気相の接触面積、 $C_{Gi}$  は気相のトリチウム濃度である。添字  $i$  は、表面放出トリチウム ( $i = 1$ )、および透過トリチウム ( $i = 2$ ) を表す。熔融塩容器には順次トリチウムを含まないスウィープガスが供給されるため、上式において、 $C_F \gg C_{Gi}$  を仮定した。

熔融塩中のトリチウム濃度  $C_F(t)$  は、式 (25) を、式 (26) を用いて解くことで得られる。また得られた  $C_F(t)$  の解析解により、式 (26) を用いて、トリチウム放出率  $Q_i$  が表される。照射実験で得られる測定値は、水バブラ中に含まれるトリチウムの積算回収量  $m_i$  であり、これはトリチウム放出率  $Q_i$  の時間積分値である。したがって、トリチウムの積算回収量  $m_i$  は、トリチウム濃度  $C_F(t)$  の解析解を用いて、以下の式により求められる。

$$\begin{aligned} m_i &= \int_0^t Q_i dt = \frac{K_i A_i}{K_1 A_1 + K_2 A_2} \\ &\times \left\{ St - V_F \left( C_F(0) - \frac{S}{K_1 A_1 + K_2 A_2} \right) \right. \\ &\times \left. \left[ \exp \left( -\frac{K_1 A_1 + K_2 A_2}{V_F} t \right) - 1 \right] \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

熔融塩からのトリチウム放出に関する総括物質移動係数  $K_i$  は、実験値  $m_i$  と

式 (27) を用いたカーブフィットにより計算される。Am-Be 線源を設置してトリチウムの積算回収量  $m_i$  の時間変化を測定する前に、He ガスを 329.5 時間、および He-0.1vol.%H<sub>2</sub> ガスを 254 時間、その後また He ガスを 188 時間流して、熔融塩 FLiNaK 中に残存したトリチウムを除去した。したがって、熔融塩中のトリチウム濃度の初期条件として、 $C_F(0)=0$  を仮定した。

表 6 で得られた、熔融塩 FLiNaK に対する定常状態のトリチウム回収量を、式 (27) に示すトリチウム生成率  $S$  に用いて、総括物質移動係数を評価した。図 33 に、Am-Be 線源を設置した後の、熔融塩 FLiNaK (500°C) から放出されたトリチウムの、積算回収量の時間変化を示す。図中のプロットは、中性子照射を始めてから 24 時間、48 時間、284 時間後までに回収されたトリチウムの積算量である。同図には、式 (27) を微分して得られる、トリチウム放出率  $Q_i$  も示した。トリチウム放出率は、照射を開始しておよそ 1 週間 (168 時間) で飽和し、定常状態に至った。

カーブフィットにより得られた、熔融塩 FLiNaK (500°C) に対する、表面放出トリチウムおよび透過トリチウムの総括物質移動係数は、それぞれ  $K_1 = (1.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$  m/h、 $K_2 = (6.8 \pm 4.3) \times 10^{-5}$  m/h であった。表面放出トリチウムの総括物質移動係数  $K_1$  は、熔融塩 FLiBe (600°C) にガス導入で溶解させた HF の総括物質移動係数 ( $2.3 \times 10^{-3}$  m/h [50]) に近い値であった。

また、透過トリチウムの総括物質移動係数  $K_2$  について、得られた値の妥当性を評価した。Inconel 600 るつぼ (500°C) 中のトリチウムの拡散を考慮して、総括物質移動係数を計算した。単位時間あたりに Inconel 600 るつぼ中を拡散するトリチウム量  $Q_{\text{Inc}}$  は、拡散係数  $D_{\text{Inc}}$  の文献値 [72, 73] を用いて、下式で計算される。

$$Q_{\text{Inc}} = D_{\text{Inc}} A \frac{C_F}{X} \quad (28)$$

ここで、 $A$  はるつぼ外側の気相との接触面積、 $X$  は Inconel 600 るつぼ壁面の厚さである。上式より、Inconel 600 るつぼ中を拡散するトリチウムに対する総括物質移動係数  $K_{\text{Inc}}$  が得られる。表面放出トリチウムの総括物質移動係数  $K_1$  を用いて、透過トリチウムの総括物質移動係数の見積値  $K_{2,\text{est}}$  は、下式で計



算される。

$$\frac{1}{K_{2,\text{est}}} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_{\text{Inc}}} \quad (29)$$

上式より、透過トリチウムの総括物質移動係数の推定値  $K_{2,\text{est}} = 3 \times 10^{-4}$  m/h を得た。この値は、測定で得られた値  $K_2 = 6.8 \times 10^{-5}$  m/h のおよそ 5 倍であり、それぞれの値のオーダーは一致した。透過トリチウムの総括物質移動係数のより正確な評価には、るつぼ表面での移動障壁（吸着・脱離）の考慮が必要となる可能性がある。

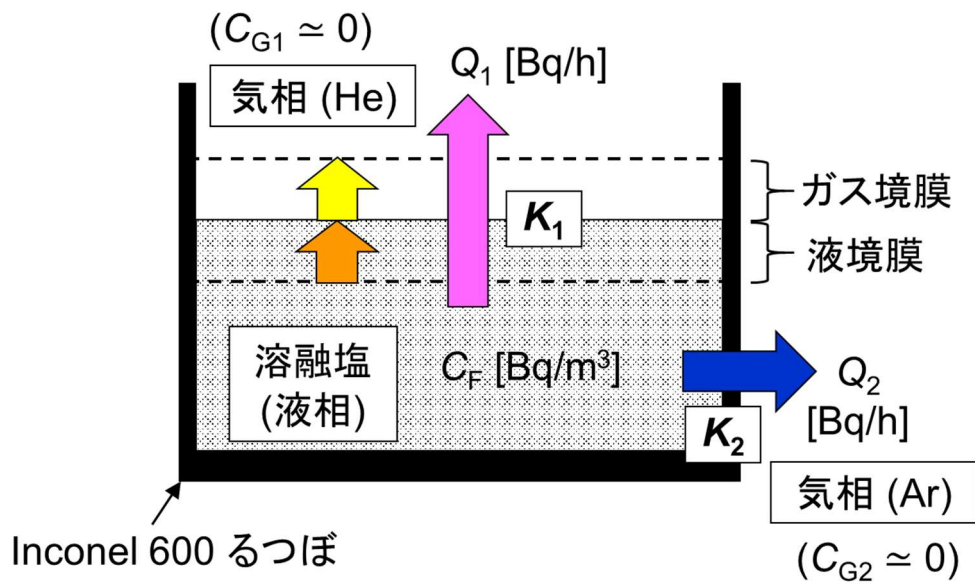


図 32 二重境界膜モデルを用いた、溶融塩からのトリチウム放出の概念図

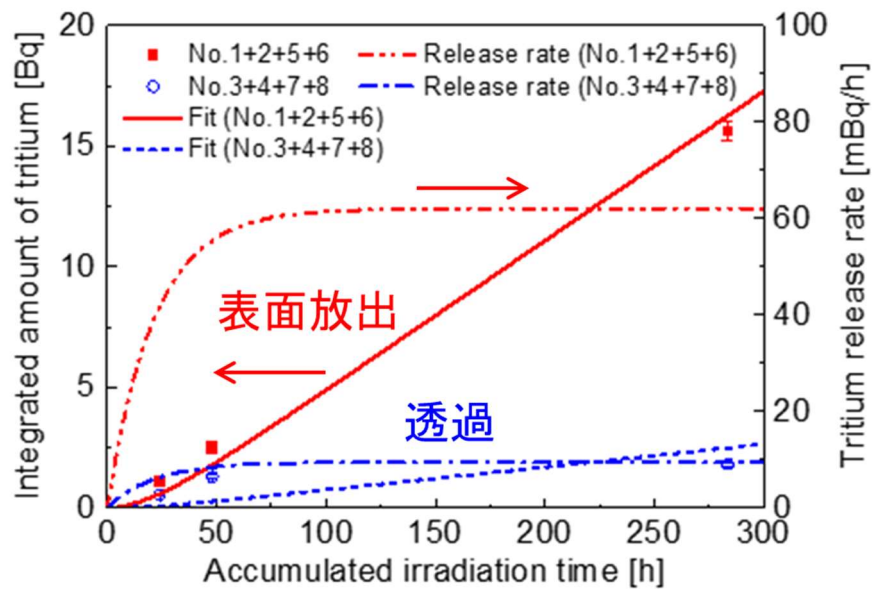


図 33 溶融塩 FLiNaK (500°C) からのトリチウム回収量の時間変化

### 3.3 熔融塩成分が放出に及ぼす影響

熔融塩からのトリチウム放出に対する総括物質移動係数は、熔融塩および気相中のトリチウムの拡散係数、トリチウムのヘンリー一定数が関係していると考えられる。表 4 に示す熔融塩中の水素同位体に対する特性より、熔融塩 FLiNaBe (500°C) 中に生成されたトリチウムの拡散係数およびヘンリー一定数は、熔融塩 FLiNaK (500°C) 中のそれらと異なる可能性がある。熔融塩 FLiNaBe (500°C) の総括物質移動係数を評価し、熔融塩 FLiNaK (500°C) の結果と比較して、熔融塩成分がトリチウム放出に及ぼす影響を調べる。

熔融塩 FLiNaK の場合と同様に、熔融塩 FLiNaBe (500°C) についてトリチウム回収を行い、総括物質移動係数の評価を行った。図 34 に、Am-Be 線源を設置した後の、熔融塩 FLiNaBe (500°C) から放出されたトリチウムの、積算回収量の時間変化を示す。図中のプロットは、中性子照射を始めてから 48 時間、118 時間、284 時間、476 時間後までに回収されたトリチウムの積算量である。透過トリチウムについて、中性子照射を始めてから 48 時間後の測定結果は、今回の解析から除外した。その理由は、熔融塩 FLiNaBe の実験前に実施された熔融塩 FLiNaK の実験における、配管表面に付着したトリチウムの影響を受けたためである。図 34 には、式 (27) を微分して得られる、トリチウム放出率  $Q_i$  も示した。トリチウム放出率は、熔融塩 FLiNaK (500°C) の場合と同様に、照射を開始しておよそ 1 週間 (168 時間) で飽和し、定常状態に至った。

表 8 に、熔融塩 FLiNaBe (500°C) に対する、表面放出トリチウムと透過トリチウムの総括物質移動係数  $K_1$ 、 $K_2$  示す。同表には、熔融塩 FLiNaK (500°C) に対する総括物質移動係数も比較のために示す。熔融塩 FLiNaBe および熔融塩 FLiNaK それぞれの総括物質移動係数の値に、顕著な差はなかった。

表 3、表 4 に示すとおり、熔融塩 FLiNaBe、FLiNaK それぞれの物性、および熔融塩中の水素同位体のヘンリー一定数、拡散係数は異なる。それらは、熔融塩からのトリチウム放出に影響を及ぼすと考えられる一方、照射実験により得られた熔融塩 FLiNaBe、FLiNaK の総括物質移動係数はほとんど同じであった。熔融塩自由液面からのトリチウム放出に関する総括物質移動係数  $K_1$  は、液境膜の物質移動係数 ( $k_F = D_F/z_F$ ) とガス境膜の物質移動係数 ( $k_G = D_G/(RTz_G)$ )、熔融塩中のトリチウムのヘンリー一定数  $H$  により、下式で定義される [68]。

$$K_1 = \frac{k_F k_G}{H k_F + k_G} \quad (30)$$

ここで、 $D_F$  と  $D_G$  は液境膜とガス境膜中のトリチウムの拡散係数、 $z_F$  と  $z_G$  は液境膜とガス境膜の厚さ、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。図 35 に、表面放出トリチウムにおける物質移動係数の説明図を示す。

液境膜の厚さ  $z_F$  は、熔融塩中における自然対流の速度に関係していると考えられる。熔融塩について、図 35 に示す  $x$  方向の 1 方向流れ、かつ定常流における運動方程式を考える。熔融塩中の圧力差を無視すると、自然対流の駆動力である浮力と、粘性力のつり合いの式は以下に表される。

$$\Delta \rho g = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (31)$$

ここで、 $\Delta \rho$ 、 $\mu$ 、 $u$  は、それぞれ熔融塩の密度差、粘度、 $x$  方向の熔融塩の流速である。式 (31) を境界条件、 $y = \pm L$  で  $u = 0$ 、で解いて、流速  $u$  と、 $\Delta \rho$  および  $\mu$  の関係  $u \sim \Delta \rho / \mu$  が得られる。ここで  $L$  は、Inconel 600 の管の内半径を示す。

液境膜厚さ  $z_F$  は、流速  $u$  の平方根に反比例すると考えられる [70]。このとき、関係式  $u \sim \Delta \rho / \mu$  より、熔融塩 FLiNaBe と熔融塩 FLiNaK の液境膜厚さの比は、下式で表される。

$$\frac{z_{F, \text{FLiNaBe}}}{z_{F, \text{FLiNaK}}} = \sqrt{\frac{u_{\text{FLiNaK}}}{u_{\text{FLiNaBe}}}} = \sqrt{\frac{\Delta \rho_{\text{FLiNaK}} \cdot \mu_{\text{FLiNaBe}}}{\Delta \rho_{\text{FLiNaBe}} \cdot \mu_{\text{FLiNaK}}}} \quad (32)$$

浮力は、熔融塩中の最大および最低温度での熔融塩密度  $\rho_H$ 、 $\rho_L$  を用いて、 $\Delta \rho g = (\rho_H - \rho_L) g$  と見積もられる。熔融塩の最大温度としてヒータ温度  $630^\circ\text{C}$  を、最低温度として FLiNaK の融点  $454^\circ\text{C}$  をそれぞれ用いる。このとき、各熔融塩における密度差  $\Delta \rho_{\text{FLiNaBe}}$  および  $\Delta \rho_{\text{FLiNaK}}$  は、それぞれ  $79.2 \text{ kg/m}^3$  および  $110 \text{ kg/m}^3$

と計算された [39]。また、各熔融塩 (500°C) の粘度 $\mu_{\text{FLiNaBe}}$ および $\mu_{\text{FLiNaK}}$ は、 $15.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ および $8.15 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である [39]。この値を式 (32) に代入して、以下のとおり、熔融塩 FLiNaBe と熔融塩 FLiNaK の液境膜厚さの比を得る。

$$\frac{z_{\text{F,FLiNaBe}}}{z_{\text{F,FLiNaK}}} = \sqrt{\frac{110 \cdot 15.5 \times 10^{-3}}{79.2 \cdot 8.15 \times 10^{-3}}} = 1.6 \quad (33)$$

したがって、両熔融塩の液境膜厚さに大きな差はない。

上式の結果より、熔融塩 FLiNaBe と熔融塩 FLiNaK における、液境膜内でのトリチウムの物質移動係数 $k_{\text{F}}$ の比は、下式で表される。

$$\frac{k_{\text{F,FLiNaBe}}}{k_{\text{F,FLiNaK}}} = \frac{D_{\text{F,FLiNaBe}} \cdot z_{\text{F,FLiNaK}}}{D_{\text{F,FLiNaK}} \cdot z_{\text{F,FLiNaBe}}} = \frac{D_{\text{F,FLiNaBe}}}{1.6 D_{\text{F,FLiNaK}}} \quad (34)$$

また、熔融塩 FLiNaBe と熔融塩 FLiNaK の総括物質移動係数の値はほとんど同じであったことから ( $K_{1,\text{FLiNaBe}}/K_{1,\text{FLiNaK}} \approx 1$ )、下記の関係式が得られる。

$$H_{\text{FLiNaBe}} = H_{\text{FLiNaK}} - \frac{\left(1 - \frac{D_{\text{F,FLiNaBe}}}{1.6 D_{\text{F,FLiNaK}}}\right) k_{\text{G}}}{k_{\text{F,FLiNaBe}}} \quad (35)$$

ここで、ガス境膜でのトリチウムの物質移動係数 $k_{\text{G}}$ は、熔融塩 FLiNaBe と熔融塩 FLiNaK について等しいと仮定した ( $k_{\text{G,FLiNaBe}} = k_{\text{G,FLiNaK}} = k_{\text{G}}$ )。

先行研究において得られている、水素 ( $\text{H}_2$ ) ガスを用いて評価された、熔融塩 FLiNaBe (500°C) と熔融塩 FLiNaK (500°C) の水素の拡散係数は、それぞれ  $2.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$  および  $4.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$  である [36, 56]。水素ガスの場合のように、熔融塩 FLiNaBe 中のトリチウムの拡散係数が、熔融塩 FLiNaK 中の値よりも小さい場合 ( $D_{\text{F,FLiNaBe}} < D_{\text{F,FLiNaK}}$ ) を仮定する。このとき、式 (34)、式 (35) より、熔融塩 FLiNaBe の物質移動係数  $k_{\text{F,FLiNaBe}}$  とヘンリー定数  $H_{\text{FLiNaBe}}$  は、熔融塩 FLiNaK に対する値よりも小さくなる。したがって、熔融塩 FLiNaBe は熔融塩 FLiNaK に比べて液境膜でのトリチウムの移動抵抗が大きい一方、溶

解度が小さくトリチウムを放出しやすいため、両熔融塩（500℃）の総括物質移動係数がほとんど同じになった可能性が考えられる。

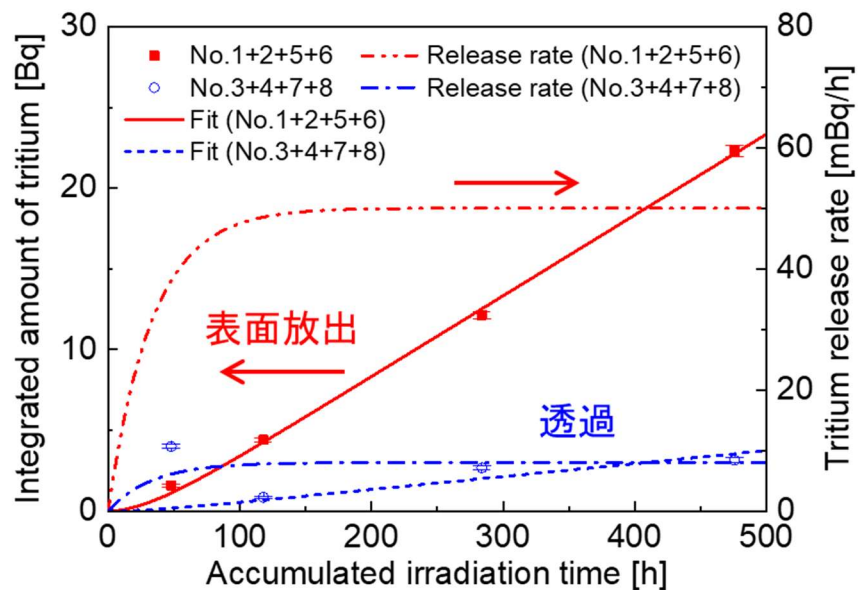


図 34 熔融塩 FLiNaBe (500℃) からのトリチウム回収量の時間変化

表 8 熔融塩 FLiNaBe および熔融塩 FLiNaK (500℃) の総括物質移動係数

	$K_1$ [m/h]	$K_2$ [m/h]
FLiNaBe	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(4.5 \pm 1.5) \times 10^{-5}$
FLiNaK	$(1.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(6.8 \pm 4.3) \times 10^{-5}$

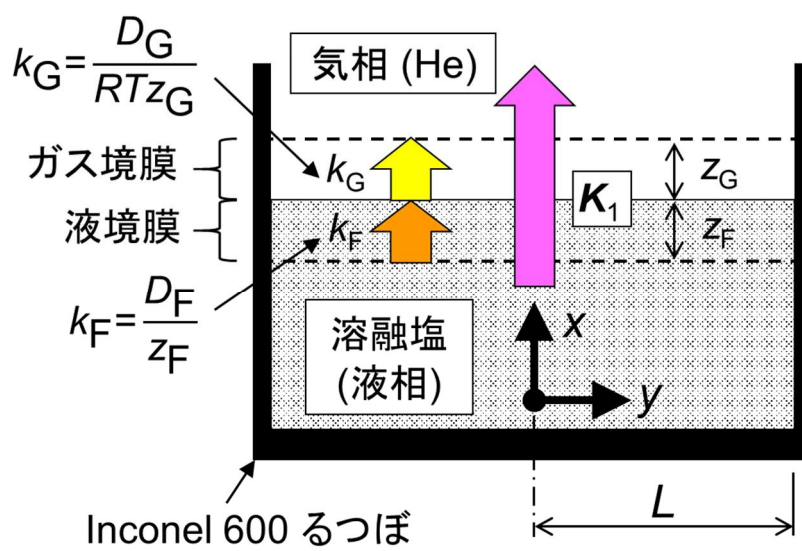


図 35 溶融塩からの表面放出トリチウムに対する物質移動係数

### 3.4 熔融塩温度が放出に及ぼす影響

熔融塩 FLiNaBe について、熔融塩温度 400°C と 500°C の総括物質移動係数を比較し、各熔融塩温度でのヘンリー一定数と物質移動係数の関係进行评估する。図 36 に、熔融塩 FLiNaBe (400°C) について、Am-Be 線源を設置した後に放出されたトリチウムの、積算回収量の時間変化を示す。図中のプロットは、中性子照射を始めてから 72 時間、および 171 時間、238 時間後までに回収されたトリチウムの積算量である。

表 9 に、熔融塩 FLiNaBe 温度 400°C に対する、表面放出トリチウムと透過トリチウムの総括物質移動係数  $K_1$ 、 $K_2$  を示す。同表には、3.3 節で評価した、熔融塩 FLiNaBe 温度 500°C に対する総括物質移動係数を比較のために示す。熔融塩温度 400°C に対する総括物質移動係数の値は、500°C の場合と比べて、およそ 1/5 であった。

式 (32) と同様の方法で、熔融塩温度 400°C と 500°C での、液境膜厚さの比を下記に計算する。

$$\frac{z_{F,400^\circ\text{C}}}{z_{F,500^\circ\text{C}}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho_{500^\circ\text{C}} \cdot \mu_{400^\circ\text{C}}}{\Delta\rho_{400^\circ\text{C}} \cdot \mu_{500^\circ\text{C}}}} = 1.9 \quad (36)$$

ここで、 $\Delta\rho_{400^\circ\text{C}}$  と  $\Delta\rho_{500^\circ\text{C}}$  の計算において、熔融塩の最高温度として、各ヒータ温度 520°C と 630°C を用いた。同計算において、最低温度として熔融塩 FLiNaBe の融点 (305°C) を用いた。密度差  $\Delta\rho_{400^\circ\text{C}}$  と  $\Delta\rho_{500^\circ\text{C}}$  の値はそれぞれ、96.8 kg/m<sup>3</sup> および 146 kg/m<sup>3</sup> であった [39]。また、粘度  $\mu_{400^\circ\text{C}}$  と  $\mu_{500^\circ\text{C}}$  の値はそれぞれ、38.6 × 10<sup>-3</sup> Pa·s および 15.5 × 10<sup>-3</sup> Pa·s である [39]。

熔融塩 FLiNaBe 中のトリチウムの拡散係数  $D_F$  の温度依存性は、Stokes-Einstein の関係、 $D_F = k_B T / (6\pi\eta r)$ 、に従うと仮定する [74]。先行研究において、熔融塩 FLiBe 中のトリチウムの拡散係数の温度依存性が、Stokes-Einstein の関係に対応することが示されている [75]。この関係を用いて、熔融塩温度 400°C (673 K) と 500°C (773 K) の、熔融塩 FLiNaBe 中のトリチウムの拡散係数の比は、下式で計算される。



$$\frac{D_{F,400^{\circ}\text{C}}}{D_{F,500^{\circ}\text{C}}} = \frac{673\mu_{500^{\circ}\text{C}}}{773\mu_{400^{\circ}\text{C}}} = \frac{673 \cdot 15.5 \times 10^{-3}}{773 \cdot 38.6 \times 10^{-3}} = 0.35 \quad (37)$$

したがって、熔融塩温度400°Cと500°Cの、熔融塩 FLiNaBe 中のトリチウムの物質移動係数  $k_F$  の比は、下記のように計算される。

$$\frac{k_{F,400^{\circ}\text{C}}}{k_{F,500^{\circ}\text{C}}} = \frac{D_{F,400^{\circ}\text{C}} \cdot z_{F,500^{\circ}\text{C}}}{D_{F,500^{\circ}\text{C}} \cdot z_{F,400^{\circ}\text{C}}} = \frac{0.35}{1.9} = 0.18 \simeq \frac{1}{5} \quad (38)$$

熔融塩温度400°Cと500°Cの、熔融塩 FLiNaBe の総括物質移動係数の結果 ( $K_{1,400^{\circ}\text{C}}/K_{1,500^{\circ}\text{C}} \simeq 1/5$ ) より、式 (30) を用いて以下の式が得られる。

$$\frac{K_{1,400^{\circ}\text{C}}}{K_{1,500^{\circ}\text{C}}} = \frac{k_{F,400^{\circ}\text{C}}}{k_{F,500^{\circ}\text{C}}} \cdot \frac{H_{500^{\circ}\text{C}} \cdot k_{F,500^{\circ}\text{C}} + k_G}{H_{400^{\circ}\text{C}} \cdot k_{F,400^{\circ}\text{C}} + k_G} \simeq \frac{1}{5} \quad (39)$$

ここで、ガス境膜でのトリチウムの物質移動係数  $k_G$  は、熔融塩温度400°Cと500°Cで等しいと仮定した ( $k_{G,400^{\circ}\text{C}} = k_{G,500^{\circ}\text{C}} = k_G$ )。したがって、式 (38) と式 (39) より下記の関係式が得られる。

$$\frac{H_{500^{\circ}\text{C}} \cdot k_{F,500^{\circ}\text{C}} + k_G}{H_{400^{\circ}\text{C}} \cdot k_{F,400^{\circ}\text{C}} + k_G} \simeq 1 \quad (40)$$

先行研究において、熔融塩 FLiNaBe 中の水素 ( $\text{H}_2$ ) ガスのヘンリー定数は、熔融塩温度の増加とともに大きくなることが報告されている [36]。これは、熔融塩 FLiNaBe 中の水素分子 ( $\text{H}_2$ ) の溶解が、吸熱反応であることを示している。熔融塩 FLiNaBe 中のトリチウムの溶解が吸熱反応のとき ( $H_{400^{\circ}\text{C}} < H_{500^{\circ}\text{C}}$ )、式 (38) と式 (40) より、 $k_G \gg H_{400^{\circ}\text{C}} \cdot k_{F,400^{\circ}\text{C}}$  および  $k_G \gg H_{500^{\circ}\text{C}} \cdot k_{F,500^{\circ}\text{C}}$  が得られる。このとき、総括物質移動係数の定義より、以下の式が得られる。

$$K_1 \simeq \frac{k_F k_G}{k_G} = k_F \quad (41)$$

したがって上式が成立する場合、熔融塩 FLiNaBe のトリチウムの放出は、ガス境膜による移動抵抗を無視できる。またこのとき、トリチウム溶解度は小さく、放出に関係しない。式 (41) と、表 9 に示す総括物質移動係数の結果より、熔融塩 FLiNaBe に対する液境膜内のトリチウムの物質移動係数  $k_{F,400^\circ\text{C}} \simeq 2 \times 10^{-4} \text{ m/h}$  および  $k_{F,500^\circ\text{C}} \simeq 1 \times 10^{-3} \text{ m/h}$  が得られる。

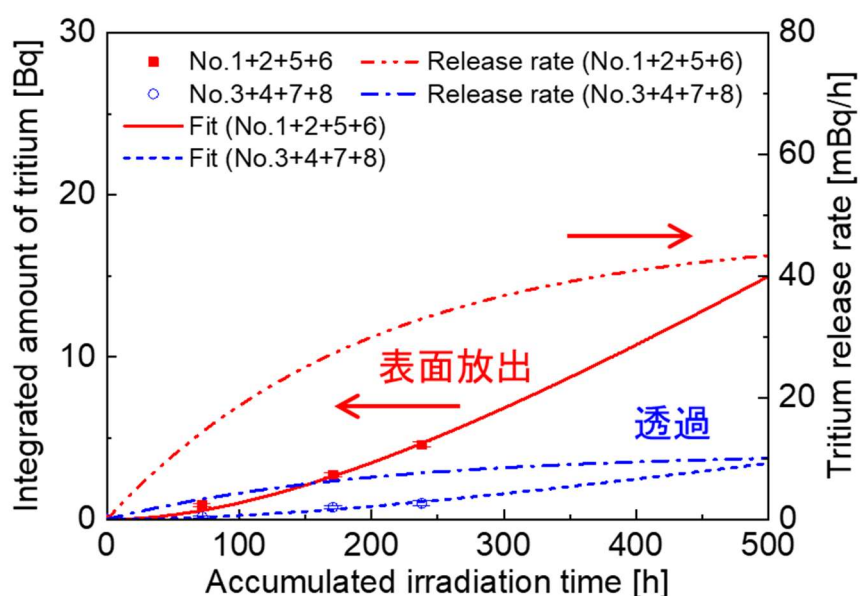


図 36 熔融塩 FLiNaBe (400°C) からのトリチウム回収量の時間変化

表 9 熔融塩 FLiNaBe 温度 400°C および 500°C での総括物質移動係数

	$K_1$ [m/h]	$K_2$ [m/h]
400°C	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
500°C	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(4.5 \pm 1.5) \times 10^{-5}$

## 第 4 章 トリチウム化学種の評価

### 4.1 化学種の同定手法の開発

本研究でこれまで実施した照射実験により、熔融塩 FLiNaK および熔融塩 FLiNaBe から回収されたトリチウムのほとんどは、水溶性トリチウム (TF、HTO) であった。しかし 3.1 節でも述べたとおり、熔融塩 FLiNaK 中の遊離フッ素イオン( $F^-$ ) の量は熔融塩 FLiNaBe よりも多いと考えられ (図 37)、したがって熔融塩 FLiNaK の方が TF を形成しやすい可能性も考えられた。また、熔融塩中のトリチウムの化学種は、るつぼ表面や熔融塩中の不純物に影響を受けることも考えられた。

熔融塩中のトリチウムの化学種について、より詳細な議論を行うため、回収された水溶性トリチウムの、化学種の同定が必要である。したがって本研究では、熔融塩から放出されたトリチウムの、TF と HTO の分離回収を行い、化学種を同定した。フッ化物熔融塩から放出されたトリチウムの、TF と HTO の分離回収は、過去に例がない試みである。

フッ化トリチウム (TF) およびトリチウム水 (HTO) を分離する手法を開発するにあたり、TF と HTO の模擬材として、フッ化水素 (HF) および水蒸気 ( $H_2O$ ) を用いた予備実験を行った。フッ化水素と反応しやすく、かつ水と反応しにくい材料として、フッ化ナトリウム (NaF) が挙げられる。NaF 粉末はこれまでウラン濃縮プロセスにおいて、排気ガス中の六フッ化ウラン ( $UF_6$ ) の除去に用いられている [76]。図 38 および図 39 に、NaF (固体) と、HF (気体) および  $H_2O$  (気体) との化学反応について、ギブス標準自由エネルギーの変化  $\Delta G_r$  の温度依存性を示す [77, 78, 79]。図 38 および図 39 に示す化学式について、 $\Delta G_r$  の値が負のとき、反応が左辺から右辺に進みやすい。これらの図より NaF は室温付近では HF と反応しやすく、 $H_2O$  と反応しにくいことがわかる。また NaF は、HF との反応による  $H_2O$  の形成、および  $H_2O$  との反応による HF 形成がない。この特性は、TF と HTO の分離回収に必要である。

図 40 に、NaF 粉末 (純度 : 99.0%、11.5 g) を用いた、HF ガスとの反応性確認試験の概略図を示す。アルゴンガスに水素を混入した Ar-1vol.%H<sub>2</sub> ガスを NiF<sub>2</sub> 粉末 (550°C) に導入して、HF ガスを生成した。生成した HF ガスを、NaF 粉末に導入して、未反応の残存 HF ガスを水バブラで回収した。フッ化ニッケル (NiF<sub>2</sub>) 粉末および NaF 粉末のどちらも、Monel 400 製の U 字管に充填した。フッ化ナトリウム粉末の吸湿を抑制するため、NaF 粉末を入れた U 字管にコイルヒータを巻いて、150°C に加熱して実験を行った。水バブラ中の水に対して NaOH (0.1 M) を用いた中和滴定を行い、残存 HF 量を測定した。

フッ化水素 (HF) ガスを  $7.6 \times 10^{-4}$  mol (18 cm<sup>3</sup>)、フッ化ナトリウム NaF 粉末に導入して、 $1.7 \times 10^{-5}$  mol (0.41 cm<sup>3</sup>) の残存 HF が回収された。したがって、97% 以上の HF ガスが NaF 粉末と反応した。したがって NaF 粉末は、HF ガスとよく反応することが示された。

図 41 に、NaF と水蒸気との反応性確認試験の概略図を示す。室温の水バブラにより Ar ガス中に水蒸気を含ませ、それを NaF 粉末に導入した。フッ化ナトリウム粉末は、SUS316 製の U 字管に充填した。アルゴンガス中には、室温の飽和水蒸気量まで、水蒸気が含まれると想定した。フッ化ナトリウム粉末への導入前後の、Ar ガス中の水蒸気量の時間変化を、四重極型質量分析計 (QMS) を用いて観測した。

図 42 に、QMS により測定された、NaF 粉末 (室温) への水蒸気導入前後の、水蒸気に対するイオン電流の時間変化を示す。水蒸気のイオン電流値は、同時に測定された Ar のイオン電流値で規格化した。はじめに、Ar ガスの水バブラのみへの導入 (NaF 粉末への導入なし) による、Ar ガス中の水蒸気量の増加が確認できた。つづいて、バルブの操作によって、水蒸気を含む Ar ガスが NaF 粉末に導入された。ガス中の水蒸気量は、NaF 粉末の導入前後でほとんど変化しなかった。したがって NaF 粉末は、水蒸気とほとんど反応しないことが示された。その後、バルブの操作によって、Ar ガスの水バブラ導入をバイパスして NaF 粉末に導入すると、Ar ガス中の水蒸気量は時間とともに低下した。フッ化ナトリウム (NaF) 粉末を 150°C に加熱した同様の実験でも、NaF 粉末と水蒸気との顕著な反応は確認されなかった。

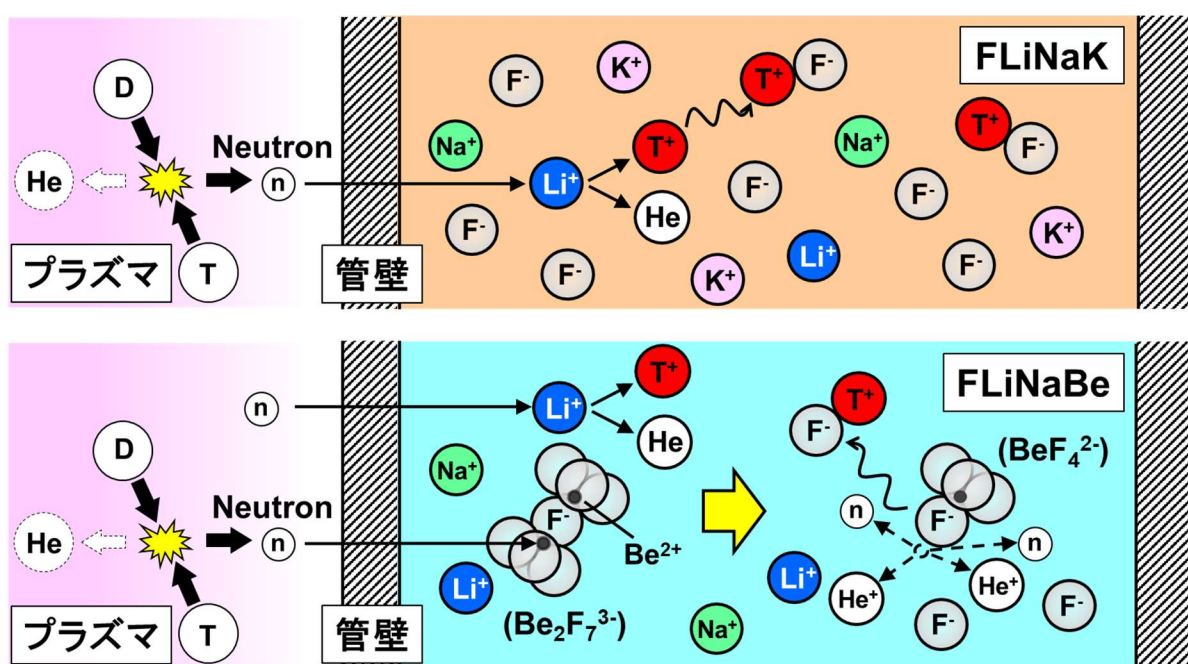


図 37 溶融塩 FLiNaK、FLiNaBe 中の原子構造・分布の概念図

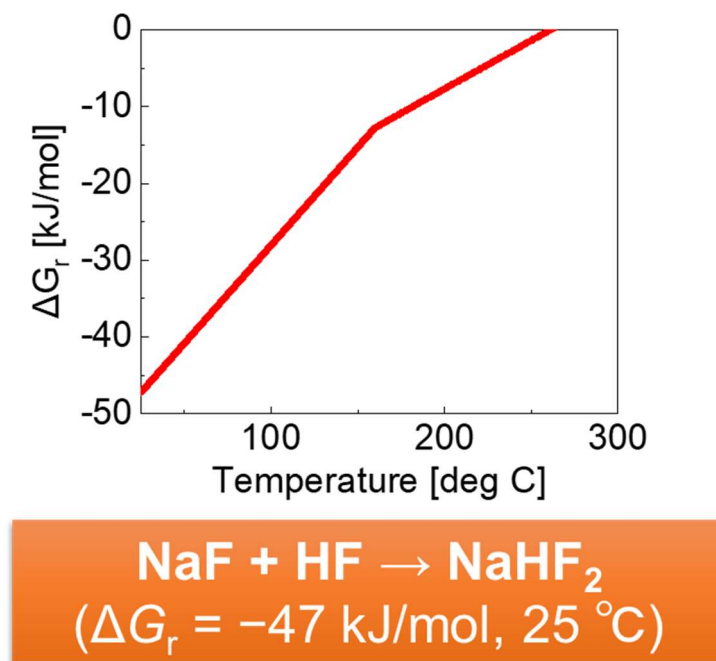


図 38 フッ化ナトリウム (NaF) とフッ化水素 (HF) との反応に関する  
ギブス標準自由エネルギーの変化の温度依存性

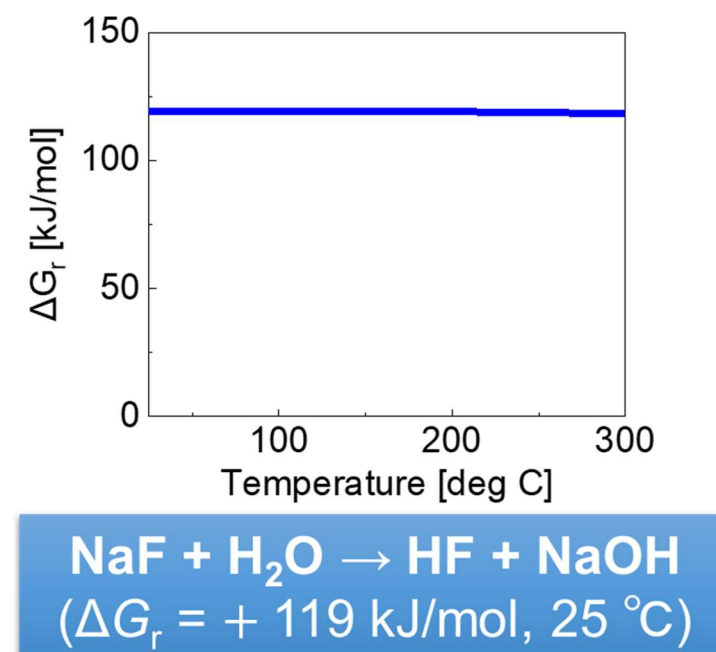


図 39 フッ化ナトリウム (NaF) と水 (H<sub>2</sub>O) との反応に関する  
ギブス標準自由エネルギーの変化の温度依存性

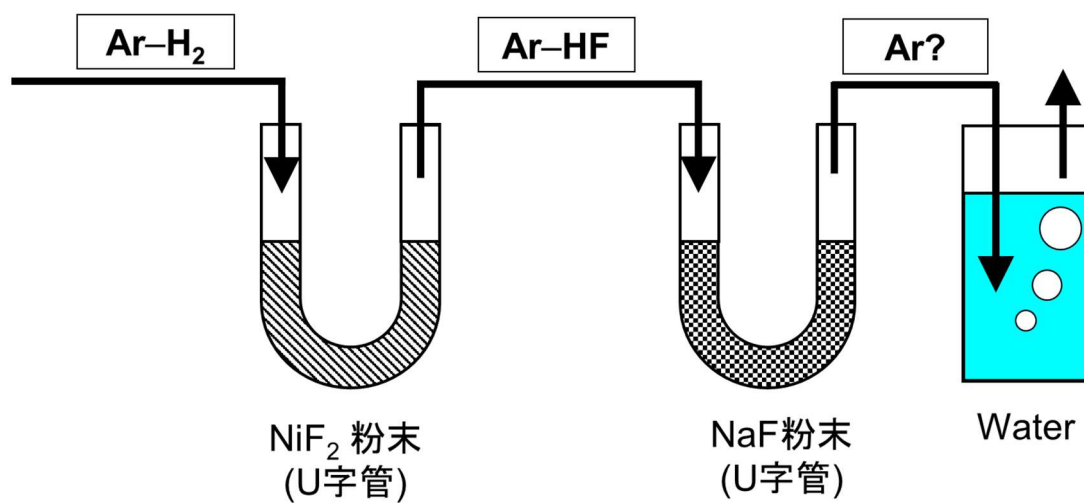


図 40 フッ化ナトリウム (NaF) 粉末とフッ化水素 (HF) ガスとの反応性確認試験の概略図

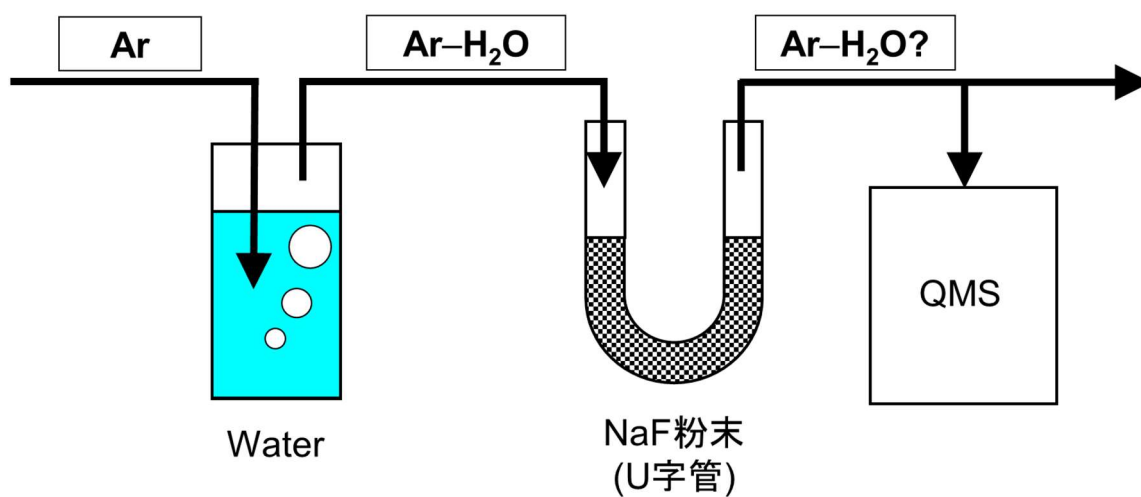


図 41 フッ化ナトリウム (NaF) 粉末と水蒸気との反応性確認試験の概略図

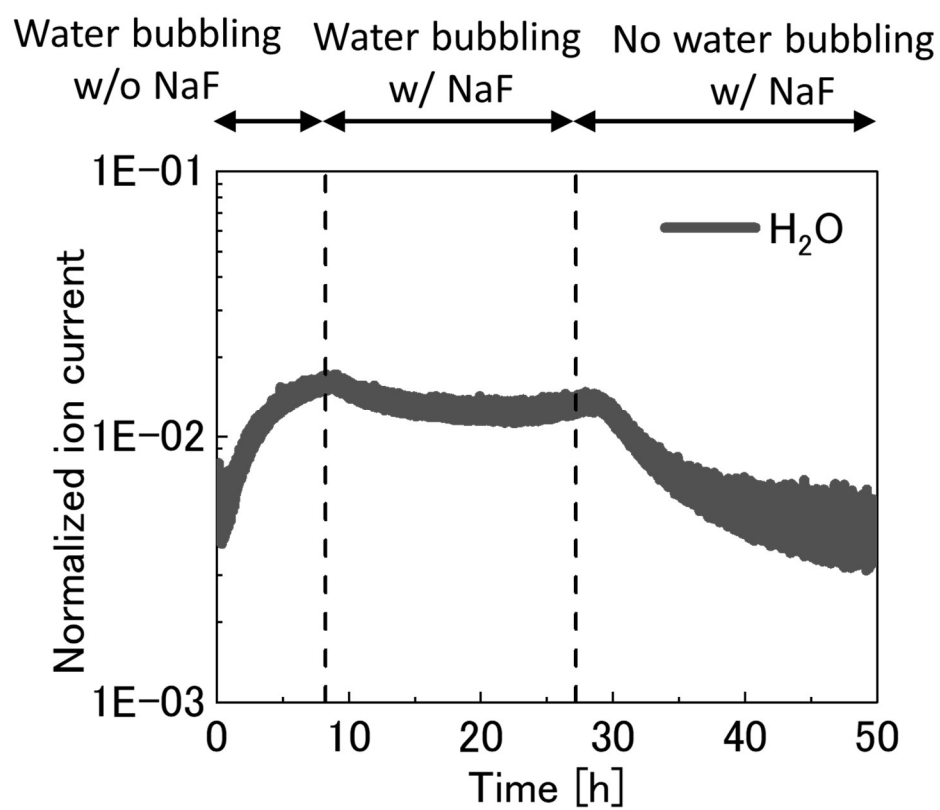


図 42 四重極型質量分析計のイオン電流の時間変化



## 4.2 化学種の同定結果

熔融塩 FLiNaK (500°C) を用いた Am-Be 線源による照射実験において、図 43 に示すように、トリチウム回収部に NaF 粉末を充填した Monel 400 製の U 字管を追加した。熔融塩 FLiNaK から放出される水溶性のトリチウム (TF、HTO) より、NaF 粉末を通過させて TF のみを除去し、HTO を下流の水バブラで回収した。フッ化ナトリウム粉末の吸湿を抑制するため、NaF 粉末を入れた U 字管にコイルヒータを巻いて、150°C に加熱して実験を行った。熔融塩容器から U 字管までの配管の材料として、主にステンレス鋼 SUS316 を用いて実験を行った。

表 10 に、水溶性トリチウム回収量の、NaF 粉末有無での比較を示す。フッ化ナトリウム (NaF) 粉末なしの結果は、表 6 の値を記載している。本結果は、中性子照射を開始して 480 時間の積算照射が経過した後、120 時間 (5 日間) のトリチウム回収により得られたデータを用いた。フッ化ナトリウム粉末有無のそれぞれの場合で、水溶性トリチウム回収量に顕著な差はなかった。

したがって上記の結果より、熔融塩 FLiNaK よりトリチウム回収部へは、主に HTO の化学形で輸送されていることが明らかになった。今回の結果の要因の一つとして、熔融塩 FLiNaK 内で形成され放出された TF が、熔融塩容器から U 字管までの配管 (SUS316) 表面と反応して、HTO に変化した可能性があった。そこで、熔融塩容器から U 字管までの配管との化学反応を低減するため、図 44 に示すとおり、配管材料を SUS316 より、フッ素樹脂 (PTFE) およびニッケル基合金 Monel 400 に変更した。図 45 に、フッ化ナトリウム (NaF) 粉末を充填した U 字管の外観を示す。

表 11 に、配管材料を変更した後の、水溶性トリチウム回収量の、NaF 粉末有無での比較を示す。本結果は、中性子照射を開始して 521 時間の積算照射が経過した後、312 時間 (13 日間) のトリチウム回収により得られたデータを用いた。フッ化ナトリウム (NaF) 粉末ありの回収量は、NaF 粉末なしの場合よりも 20-30% 小さな値であった。

上述の結果より、熔融塩 FLiNaK から放出されるトリチウムの化学形の一部は、TF である可能性が示された。この結果から、熔融塩中における腐食性 TF の低減が必要になる可能性がある。配管材料を変更した後でも、表面放出トリチウムの過半数は、HTO の化学形で回収されることがわかった。この理

由として、熔融塩 FLiNaK 中に生成されたトリチウムと、熔融塩容器 (Inconel 600、SUS304) 表面の酸化物、もしくは熔融塩中の水、酸素不純物が反応し、HTO を形成した可能性がある。

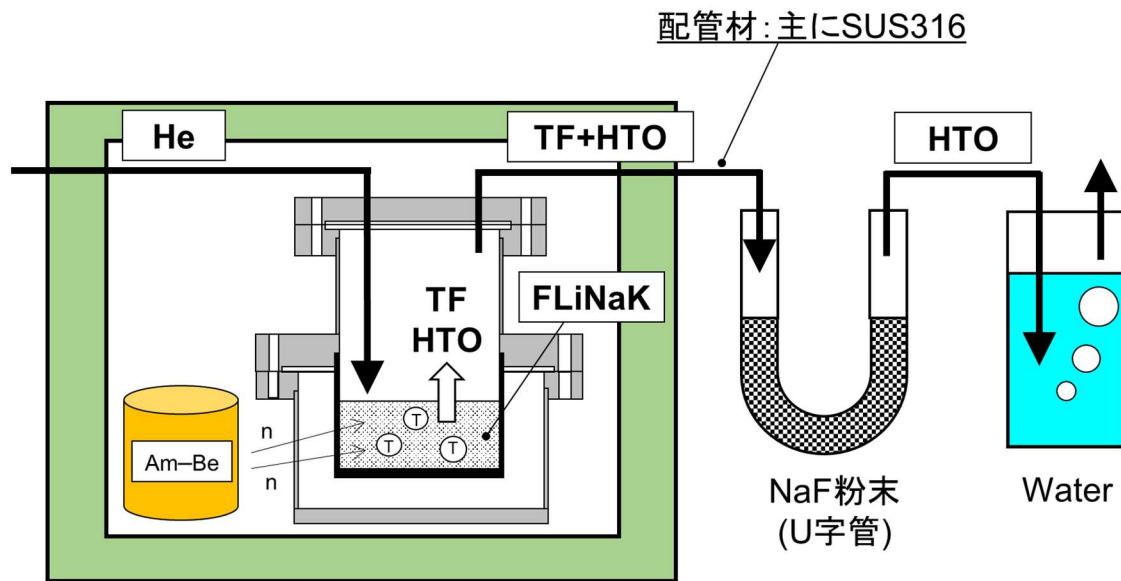


図 43 フッ化ナトリウム (NaF) 粉末を用いた、  
熔融塩 FLiNaK から放出された TF の選択除去の概略図

表 10 水溶性トリチウム回収量の、NaF 粉末有無での比較  
(FLiNaK、配管材：主に SUS316)

	TF, HTO [mBq/h]
NaF 粉末なし	68.8 ± 1.7
NaF 粉末あり	64.5 ± 1.4

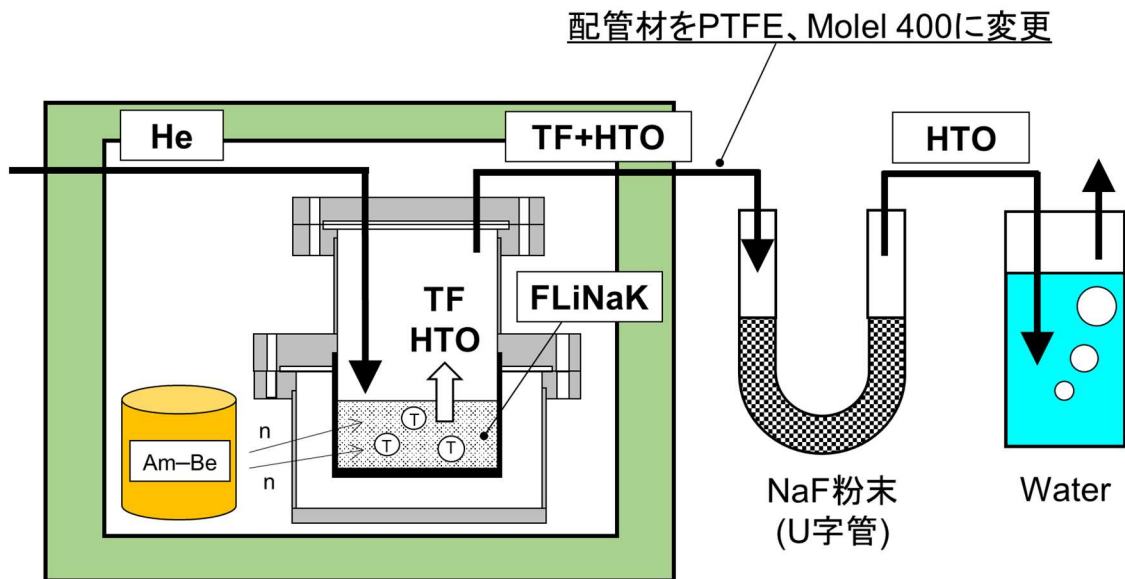


図 44 フッ化ナトリウム (NaF) 粉末を用いた、熔融塩 FLiNaK から放出された TF の選択除去 (配管材を PTFE、Monel 400 に変更)

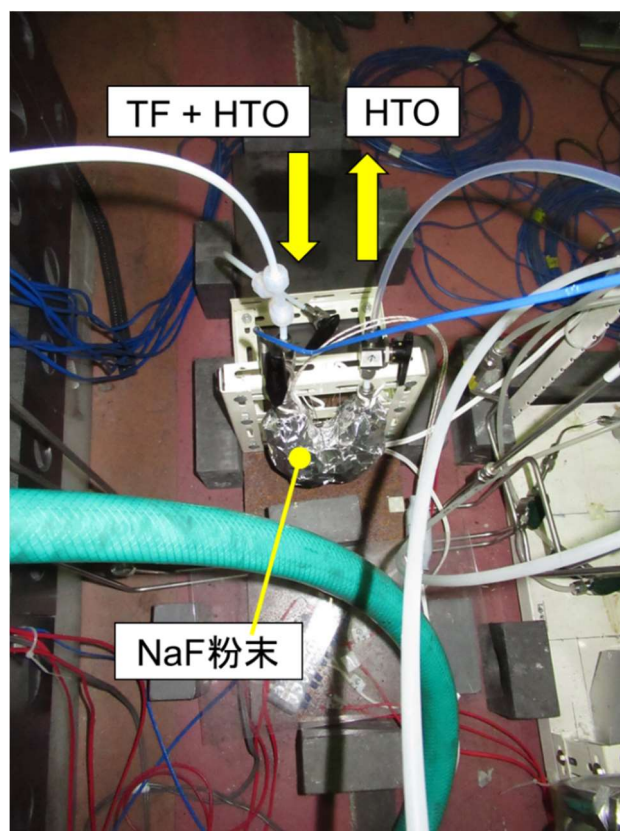


図 45 フッ化ナトリウム (NaF) 粉末を充填した U 字管の外観

表 11 水溶性トリチウム回収量の、NaF 粉末有無での比較  
(FLiNaK、配管材：PTFE、Monel 400 に変更)

	TF, HTO [mBq/h]
NaF 粉末なし	$68.8 \pm 1.7$
NaF 粉末あり	$50.8 \pm 1.2$

### 4.3 化学種形成の熱力学的考察

熔融塩中で生成されるトリチウムイオン ( $T^+$ ) について、その化学挙動の熱力学的な考察を行う。不純物を含まない熔融塩について考えるとき、原料の一つであるフッ化リチウム ( $LiF$ ) 中の  $Li^+$  イオンから  $T^+$  イオンが生成され、余剰のフッ素イオン ( $F^-$ ) と結合して、フッ化トリチウム ( $TF$ ) を形成することが考えられる (図 46)。フッ化トリチウム ( $TF$ ) の形成および放出は、熔融塩 (液相) と気相の界面で生じると考えられる。表 12 に、 $T^+$  イオンと  $F^-$  イオンが反応して  $TF$  を形成する場合のギブス標準自由エネルギーの変化  $\Delta G_r$  を示す [79]。ここでは、トリチウム ( $T$ ) のギブス標準自由エネルギーの代わりに、軽水素 ( $H$ ) に対するデータを使用している。この反応の  $\Delta G_r$  の値は負であり、 $TF$  は形成されやすい。

4.2 節で述べた結果では、トリチウム回収部へは主に  $HTO$  の化学種が輸送されていた。ここで酸素や水不純物は、熔融塩合成時の雰囲気、およびスウィープガス中に混入した可能性がある。酸素不純物の混入により、熔融塩容器および配管 (Inconel 600、SUS304、SUS316) の壁面に、酸化被膜 (酸化クロム :  $Cr_2O_3$ ) を形成した可能性がある [80]。図 47 にこの反応に対する概略図を示す。また表 12 に、 $Cr_2O_3$  と  $TF$  とが反応し、フッ化クロム ( $CrF_3$ ) とトリチウム水 ( $T_2O$ ) を形成する反応に対してギブス標準自由エネルギーの変化  $\Delta G_r$  を示す [79, 81]。室温 ( $25^\circ C$ ) および  $500^\circ C$  での  $\Delta G_r$  の値は負であり、トリチウム水 ( $T_2O$ ) が形成されやすい。この  $T_2O$  が熔融塩や気相中、壁面の水素不純物 ( $H$ ) と反応して、 $HTO$  を形成した可能性もある。

酸素不純物に加えて、熔融塩中の水不純物 ( $H_2O$ ) が、トリチウム水 ( $HTO$ ) の形成に寄与した可能性が考えられる。水不純物は、熔融塩と気相の界面で解離して、水酸化物イオン ( $OH^-$ ) を生成すると考える。生成された  $T^+$  イオンと  $OH^-$  イオンが気液界面で結合して、トリチウム水 ( $HTO$ ) を形成することが考えられる。図 48 に、この  $HTO$  形成に対する概略図を示す。表 13 に、 $T^+$  イオンと  $OH^-$  イオンが反応して  $HTO$  を形成する場合のギブス標準自由エネルギーの変化  $\Delta G_r$  を示す [79]。この反応の  $\Delta G_r$  の値は負であり、 $HTO$  は形成されやすい。水酸化物イオンとの反応に加えて、水不純物中の水素  $H$  とトリチウム  $T$  との交換反応により、 $HTO$  を形成する可能性も考えられる (図 49)。

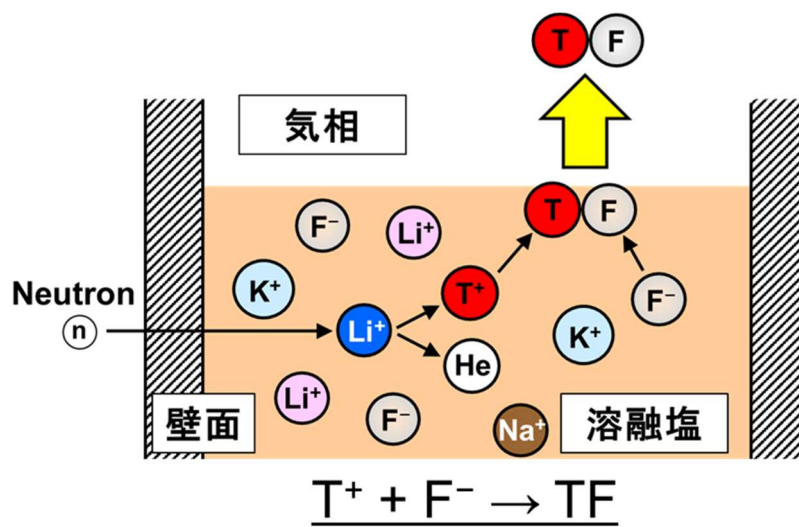


図 46 フッ化トリチウム (TF) 形成の概略図

表 12 トリチウムイオンとフッ素イオン、および酸素不純物との反応に関するギブス標準自由エネルギーの変化

	$\Delta G_r$ [kJ/mol]
$T^+ + F^- \rightarrow TF$	-1488 (500°C)
$Cr_2O_3 + 6TF \rightarrow$	-192 (25°C)
$2CrF_3 + 3T_2O$	-14 (500°C)

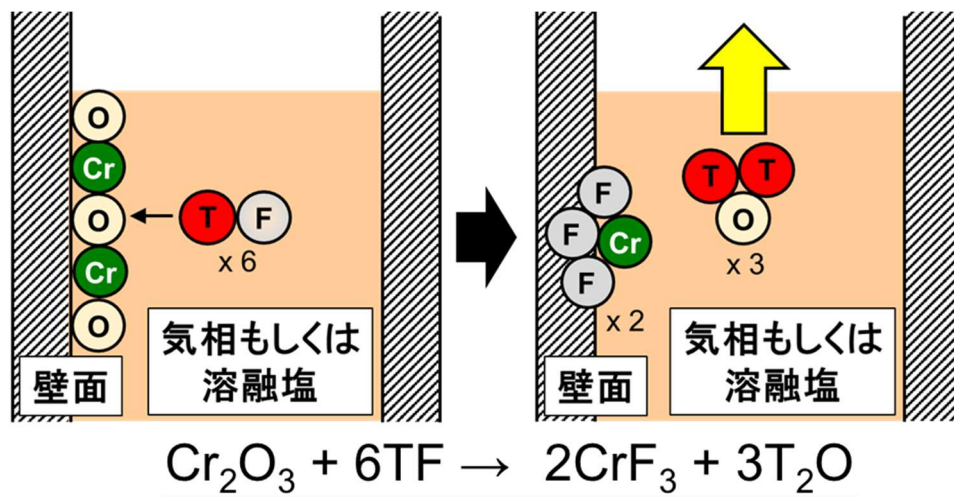


図 47 フッ化トリチウム (TF) と酸素不純物との反応の概略図

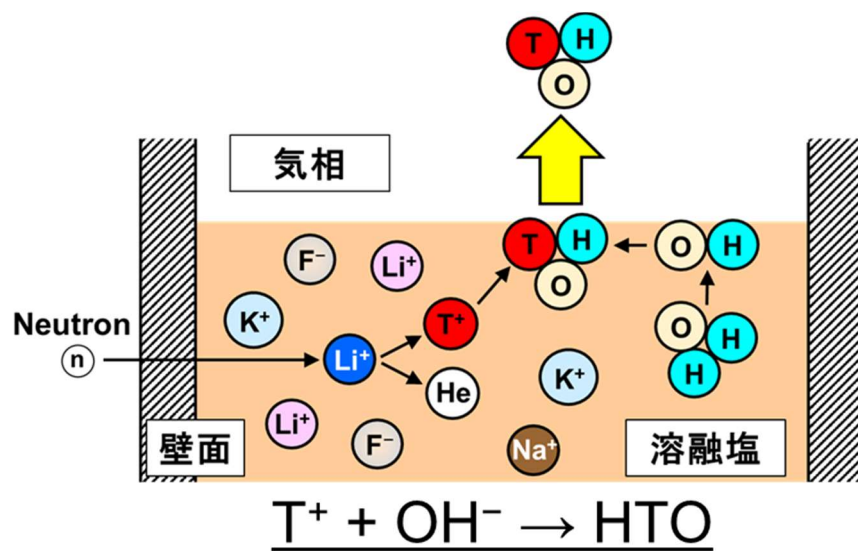


図 48 フッ化トリチウム (TF) と水不純物との反応の概略図

表 13 トリチウムイオンと水不純物との反応に関する  
ギブス標準自由エネルギーの変化

	$\Delta G_r$ [kJ/mol]
$\text{T}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HTO}$	-1559 (500°C)

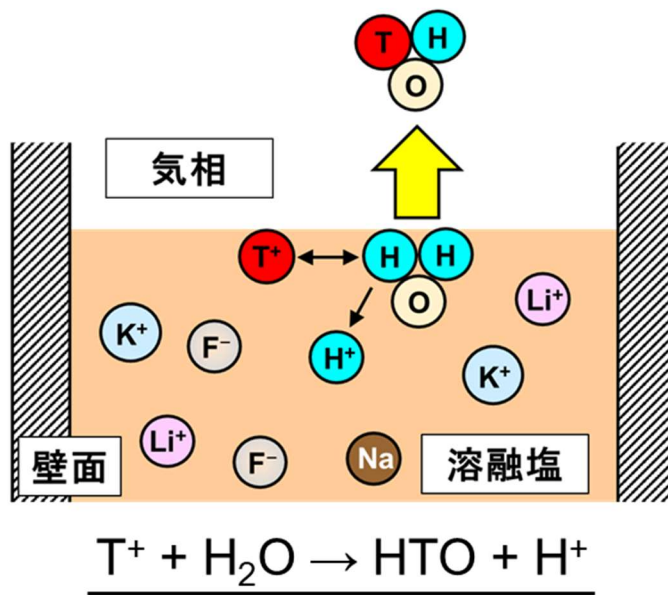
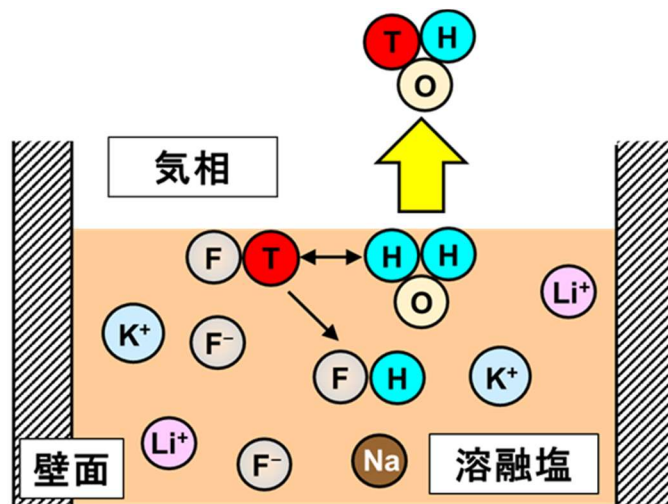


図 49 軽水素 H とトリチウム T との交換反応の概略図



## 第 5 章 雰囲気ガス成分によるトリチウム化学種の制御

### 5.1 水素混合ガスによる放出トリチウム化学種の変化

これまで実施した Am-Be 照射実験により、熔融塩 FLiNaK および熔融塩 FLiNaBe から回収されたトリチウムのほとんどは、水溶性トリチウム (TF、HTO) であることがわかった。東大弥生炉での先行研究において、He スウィープガスに H<sub>2</sub> ガスを混ぜて、熔融塩 FLiBe 中の水溶性トリチウムと反応させ、HT として回収する実験が行われた [50, 54]。この先行研究において、1.5 節の図 9 に示すとおり、スウィープガス中の H<sub>2</sub> ガス濃度 1%以上で、回収されるトリチウム中のほとんどすべてが HT の化学種に転換されている。本研究では放出トリチウムの化学形の制御のため、熔融塩 FLiNaK に対して、He スウィープガスに H<sub>2</sub> ガスを混合して、トリチウムを回収する実験を行った。

図 50 に示すように、熔融塩 FLiNaK (500°C) への Am-Be 照射実験について、He-0.1vol.%H<sub>2</sub> スウィープガスを用いて、水溶性トリチウムを HT に転換して回収する実験を行った。He スウィープガスによる Am-Be 照射実験で定常状態に至った後、スウィープガスを He-0.1vol.%H<sub>2</sub> ガスに変更した。表 14 に、水素混合ガス導入を開始して 188 時間経過した後、168 時間 (1 週間) のトリチウム回収を行った結果を示す。本結果より、熔融塩 FLiNaK から放出されたトリチウムの内、およそ 55%が非水溶性の HT として回収された。熔融塩 FLiNaK の純 He スウィープガスを用いた実験では、HT の回収量はおよそ 3%であった。したがって、およそ半分の水溶性トリチウムが、He-0.1vol.%H<sub>2</sub> スウィープガスにより、HT に転換した。

図 51 に、He-0.1vol.%H<sub>2</sub> スウィープガス導入を開始した後の、HT 回収量の時間変化を示す。図中のプロットは、He-0.1vol.%H<sub>2</sub> スウィープガス導入を始めてから 92 時間、188 時間、356 時間後までに回収された HT 量である。同図には、式 (27) を微分して得られる、HT 放出率  $Q_{HT}$  も示した。式 (27) に

よるカーブフィットで得られる、He-0.1vol.%H<sub>2</sub> スweepガスを用いた場合の、HT 放出に関する総括物質移動係数は、 $K_{HT} = (4.0 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ m/h}$  であった。この値は、熔融塩 FLiNaK の He スweepガスで得られた値、 $K_1 = (1.8 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ m/h}$  の、およそ 2 倍である。トリチウムの溶解度は、表 4 より、TF よりも HT の化学形の方が小さいと考えられる。式 (30) により、HT として放出されるトリチウムの割合が増加して、総括物質移動係数が大きくなった可能性がある。熔融塩 FLiNaK におけるトリチウム回収において、スweepガスに H<sub>2</sub> を混ぜることにより、トリチウムの総括物質移動係数を大きくできる可能性を示した。

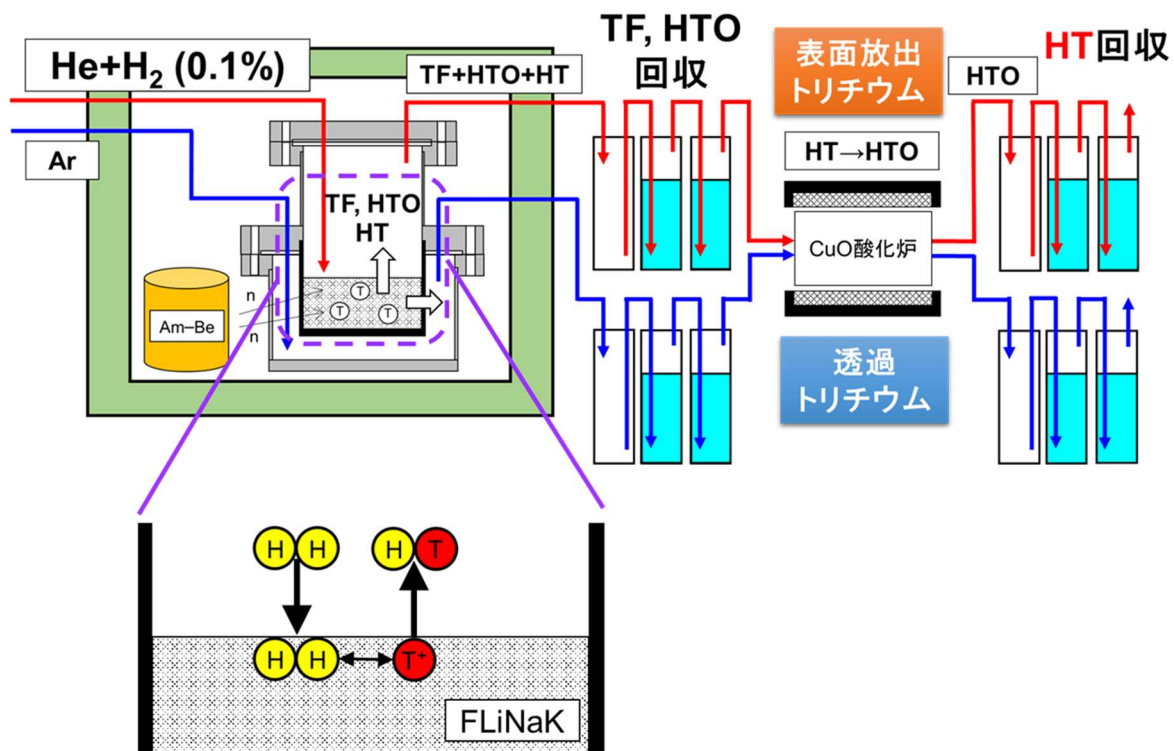


図 50 水素混合ガスを用いた HT の回収

表 14 水素混合ガス (He-0.1vol.%H<sub>2</sub> ガス) を用いた  
溶融塩 FLiNaK からのトリチウム回収量

	TF, HTO [mBq/h]	HT [mBq/h]
表面放出	32.7 ± 0.9	39.3 ± 2.7
透過	1.0 ± 0.2	1.4 ± 0.2
合計	33.7 ± 0.9	40.7 ± 2.7

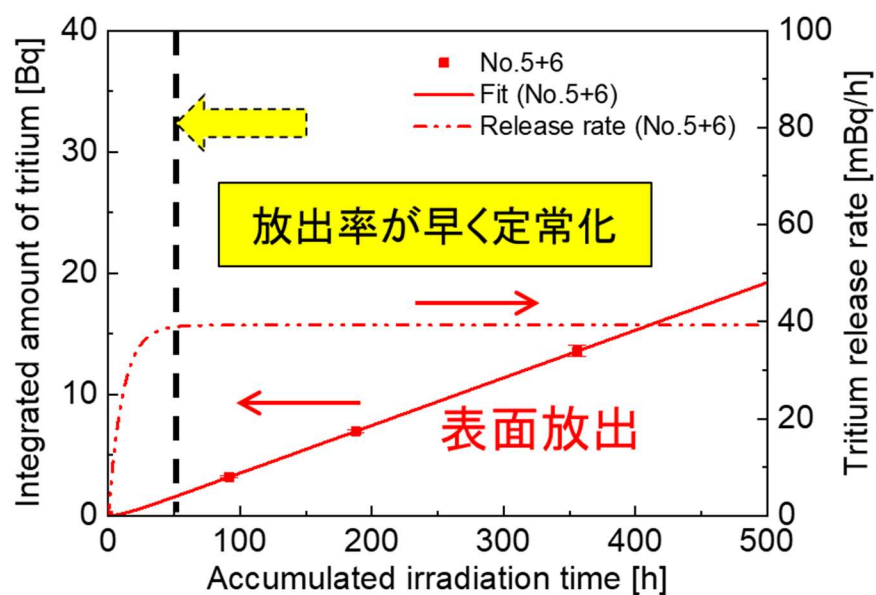


図 51 溶融塩 FLiNaK (500°C) からの HT 回収量の時間変化

## 5.2 反応速度定数の評価

熔融塩中に生成されたトリチウムと、スウィープガス中の  $H_2$  の反応に関する速度定数を評価するため、表面放出トリチウムについて、1次元拡散方程式を用いた解析を行う。図 52 に、この 1次元拡散方程式の計算モデルを示す。熔融塩自由液面より水溶性トリチウム (TF、HTO) がそのまま放出される場合と、それらが自由液面でスウィープガス中の  $H_2$  と反応して、HT として放出される場合を考える。図 52 に示すとおり、熔融塩の自由液面 ( $x = h$ ) での水溶性トリチウムおよび HT の放出率を、それぞれ  $Q_{\text{sol}}$  および  $Q_{\text{HT}}$  とする。

熔融塩中のトリチウム濃度  $C_F(x,t)$  に対する 1次元拡散方程式は、中性子照射による熔融塩中のトリチウム生成を考慮して、下式で表される。

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_F}{\partial x^2} + \frac{S}{V_F} \quad (42)$$

ここで、 $D$  は熔融塩中のトリチウムの拡散係数、 $S$  はトリチウム生成率、 $V_F$  は熔融塩の体積 ( $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ) である。また、熔融塩の高さ  $h$  は、熔融塩るつぼの内径と比べて小さいとし、るつぼ径方向のトリチウムの拡散と自然対流の影響を無視できると仮定した [55]。

トリチウム回収実験を開始する前に、He ガスおよび He-0.1vol.% $H_2$  ガスを流して、熔融塩中に残存したトリチウムを十分に除去した。したがって、熔融塩中のトリチウム濃度の初期条件として、 $C_F(x,0) = 0$  を仮定する。また、熔融塩るつぼの底面 ( $x = 0$ ) で物質の行き来がない、反射壁条件を仮定する。さらに、水溶性トリチウムの放出率  $Q_{\text{sol}}$  が、トリチウム濃度  $C_F(x,t)$  の 1次式で表されると仮定する。加えて、HT の放出率  $Q_{\text{HT}}$  が、スウィープガス中の  $H_2$  の vol.%濃度  $p_{H_2}$  と、トリチウム濃度  $C_F(x,t)$  の 1次式で表されると仮定する [82]。上記の 1次元拡散方程式の初期条件、境界条件をまとめて下記に示す。

$$C_F(x, 0) = 0 \quad (43)$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = 0 \quad (44)$$

$$j_{\text{Sol}} = -D \frac{\partial C_F}{\partial x} = k_{\text{Sol}} C_F \quad \text{at } x = h \quad (45)$$

$$j_{\text{HT}} = -D \frac{\partial C_F}{\partial x} = k_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} C_F \quad \text{at } x = h \quad (46)$$

ここで、 $j_{\text{Sol}}$  および  $j_{\text{HT}}$  は、水溶性トリチウムおよび HT のフラックス ( $= Q/A$ )、 $k_{\text{Sol}}$  は水溶性トリチウムの放出に対する速度定数、 $k_{\text{H}_2}$  はトリチウムと  $\text{H}_2$  ガスの反応に対する速度定数である。

速度定数  $k_{\text{H}_2}$  の値は、式 (45) と式 (46) の比から、下式で求められる。

$$k_{\text{H}_2} = \frac{j_{\text{HT}}}{j_{\text{Sol}}} \times \frac{k_{\text{Sol}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (47)$$

5.1 節において、 $\text{He-0.1vol.\%H}_2$  ガスを用いたトリチウム回収実験の結果を述べた。表 14 より得られる水溶性トリチウムおよび HT の放出率の比と、速度定数  $k_{\text{Sol}}$  から、式 (47) により速度定数  $k_{\text{H}_2}$  が得られる。

熔融塩  $\text{FLiNaK}$  に対する純  $\text{He}$  スウィープガスを用いた実験結果では、回収されたトリチウムのほとんどが、水溶性であった。この実験結果を用いて、水溶性トリチウムの熔融塩からの放出に対する速度定数  $k_{\text{Sol}}$  を評価する。熔融塩中のトリチウム濃度  $C_F(x, t)$  の解析解は、式 (42) を上述の初期条件、境界条件で解くことにより得られる。また、得られた  $C_F(x, t)$  の解析解により、式 (45) を用いて、水溶性トリチウムの放出率  $Q_{\text{Sol}} = j_{\text{Sol}} A$  が表される。実験により得られるトリチウムの積算回収量  $m_{\text{Sol}}$  は、トリチウム濃度  $C_F(x, t)$  の解析解を用いて次式で表される。

$$m_{\text{Sol}} = \int_0^t Q_{\text{Sol}} dt = \frac{SAh}{V_F} \left\{ t - \frac{2hk_{\text{Sol}}^2}{D^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h^2 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{q_n^2 D}{h^2} t \right) \right]}{q_n^4 D \left[ h \left( \frac{q_n^2}{h^2} + \frac{k_{\text{Sol}}^2}{D^2} \right) + \frac{k_{\text{Sol}}}{D} \right]} \right\} \quad (48)$$

ここで、 $q_n$ は下式により得られる。

$$\tan q_n = \frac{k_{\text{Sol}} h}{q_n D} \quad (49)$$

本計算では、式 (49) において、 $n=1-3$  を用いた。実験値  $m_{\text{Sol}}$  に対して式 (48) を用いたカーブフィットを行い、速度定数  $k_{\text{Sol}}$  を評価した。カーブフィットには、水溶性トリチウムに関する実験結果のみを用いた。拡散係数  $D$  については、熔融塩 FLiNaK 中の中性子反応生成トリチウムに関するデータは報告されていない。熔融塩 FLiNaK (500°C) 中のトリチウムの拡散係数として、先行研究 [56, 72] により評価された、 $\text{T}_2$  分子に関する拡散係数 ( $2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$ ) を仮定した。図 53 に、熔融塩 FLiNaK (500°C) の自由液面から放出された水溶性トリチウムの、積算回収量の時間変化を示す。カーブフィットにより、水溶性トリチウムの放出に対する速度定数として、 $k_{\text{Sol}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ m/h}$  が得られた。

上記の速度定数  $k_{\text{Sol}}$  の値より、式 (47) を用いて、下式のとおり  $\text{H}_2$  の反応に対する速度定数  $k_{\text{H}_2}$  が得られる。

$$k_{\text{H}_2} = \frac{j_{\text{HT}}}{j_{\text{Sol}}} \times \frac{k_{\text{Sol}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{39.3}{32.7} \times \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} \simeq 2 \times 10^{-2} \text{ m}/(\text{h} \cdot \text{vol.H}_2\%) \quad (50)$$

この速度定数  $k_{\text{H}_2}$  を用いて、式 (46) より、以下のように HT 放出率が評価できる。

$$Q_{\text{HT}} = k_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} AC_F = K_{1,\text{HT}} AC_F \quad (51)$$

ここで、HT 放出に対する総括物質移動係数  $K_{1,HT}$  を用いて、 $K_{1,HT} = k_{H_2} p_{H_2}$  とした。スウィープガス中の  $H_2$  ガス濃度を大きくし、総括物質移動係数  $K_{1,HT}$  の値を大きくできる可能性がある。

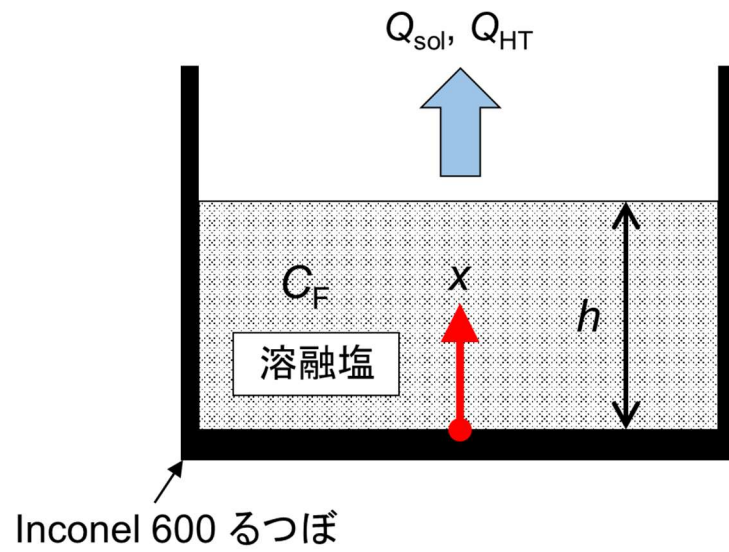


図 52 表面放出トリチウムに対する 1 次元拡散方程式を用いた  
計算モデル

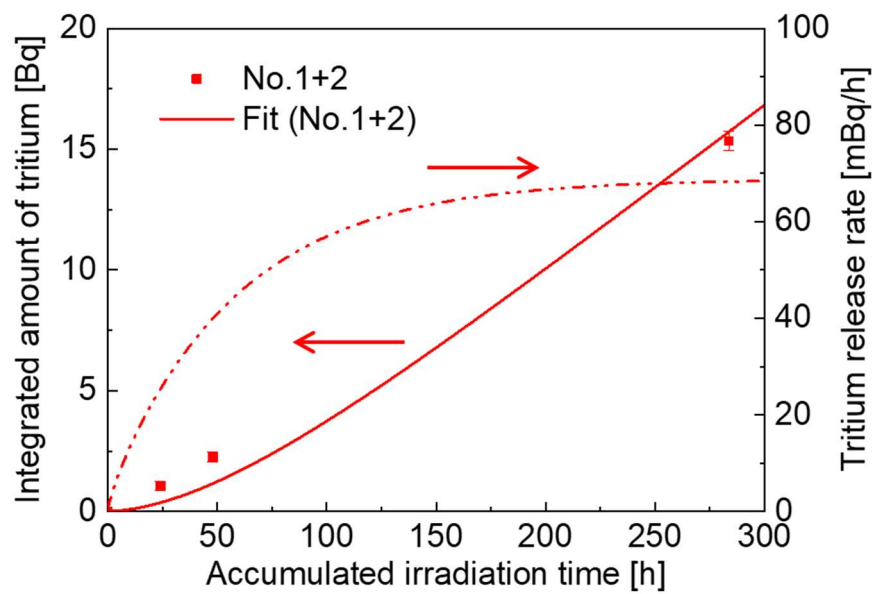


図 53 熔融塩 FLiNaK (500°C) 自由液面からの、水溶性トリチウム回収量の  
時間変化



## 第 6 章 核融合炉におけるトリチウム回収への適用性評価

### 6.1 総括物質移動係数の要求値の検討

核融合炉において、図 54 に示すようなスウィープガスを用いたトリチウム放出挙動制御による溶融塩ブランケットシステムからのトリチウム回収を考える。トリチウムの定常回収が成立するためには、トリチウム放出率  $Q$  は、放出の総括物質移動係数  $K$  を用いて、下式を満たすことが求められる。

$$Q = KA(C_F - C_G) \simeq KAC_F \quad (52)$$

ここで、 $A$  は溶融塩と気相の接触面積、 $C_F$ 、 $C_G$  はそれぞれフッ化溶融塩、気相のトリチウム濃度である（添字は、フッ化物溶融塩 (Fluoride salt)、気相 (Gas phase) を表す)。トリチウム回収部には順次、トリチウムを含まないスウィープガスが供給されるとして、 $C_G \simeq 0$  を仮定した。

図 54 に示すトリチウム回収について、溶融塩から放出されるトリチウムが全て回収され、DT 核融合反応に再利用されると仮定すると、必要なトリチウム放出率  $Q_{\text{req}}$  は、DT 核融合反応によるトリチウムの消費率と、トリチウム増殖比 TBR より見積もることができる。核融合出力を  $P_f$ 、トリチウム 1 個あたりの放射能を  $1.79 \times 10^{-9}$  [Bq/個] とすると、以下のように  $Q_{\text{req}}$  が計算される [83]。

$$Q_{\text{req}} \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{h}} \right] = \frac{P_f [\text{MW}] \times \text{TBR} \times 3600 \times 1.79 \times 10^{-9}}{17.6 [\text{MeV}] \times e} \quad (53)$$

ここで 17.6 MeV は式 (1) の右辺に示す核融合反応生成物のエネルギー、 $e$  は

電気素量 ( $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) である。

核融合炉の仕様として、核融合出力  $P_f = 3 \text{ GW}$  ( $3 \times 10^3 \text{ MW}$ )、トリチウム増殖比  $\text{TBR} = 1.2$  を想定すると、必要なトリチウム放出率  $Q_{\text{req}} = 8.2 \times 10^{15} \text{ Bq/h}$  が得られる。総括物質移動係数の要求値は、 $K_{\text{req}} = Q_{\text{req}} / (AC_F)$  より計算される。溶融塩と気相の接触面積  $A$  は、気液接触装置の設計仕様により決定されるパラメータとするが、ここでは  $10 \text{ m}^2$  を仮定する。溶融塩中のトリチウム濃度  $C_F$  は、トリチウムインベントリなどから設定されるパラメータとするが、ここでは  $1 \text{ ppm}$  ( $7.6 \times 10^{14} \text{ Bq/m}^3$ ) を仮定する。このとき、総括物質移動係数の要求値は、 $K_{\text{req}} \approx 1 \text{ m/h}$  と計算される。この要求値  $K_{\text{req}}$  は、表 8 に示す、溶融塩  $\text{FLiNaK}$  および溶融塩  $\text{FLiNaBe}$  を用いて得られた、 $\text{He}$  スウィープガスによる表面放出トリチウムの総括物質移動係数  $K_1$  の値よりも、およそ 3 桁大きい。

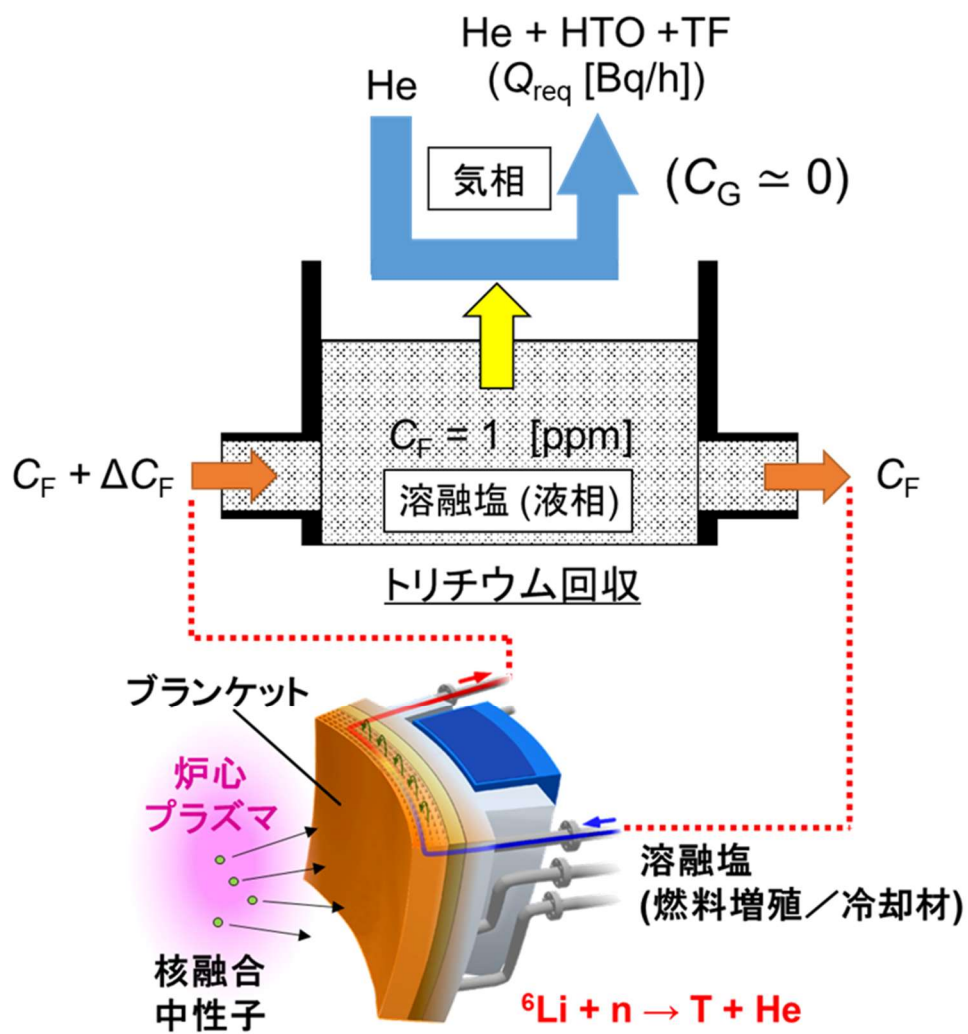


図 54 本研究で想定した、核融合炉における溶融塩ブランケットのトリチウム回収

## 6.2 水素混合ガスを用いたトリチウム回収

核融合炉における溶融塩ブランケットで要求される総括物質移動係数を得るため、純 He スウィープガスを用いる場合よりもその値を大きくする必要がある。5.2 節において、溶融塩 FLiNaK に対する Am-Be 照射実験により、He スウィープガスに H<sub>2</sub> ガスを混ぜることによって、総括物質移動係数を大きくできる可能性を示した。したがって、水素混合ガスを用いた溶融塩ブランケットからのトリチウム回収を検討する。

東大弥生炉における先行研究において、1.5 節の図 9 に示すとおり、スウィープガス中の H<sub>2</sub> ガス濃度を増加することで、るつぼ中の溶融塩からのトリチウム放出率はより早く定常に至っている [50, 54]。これは H<sub>2</sub> ガス濃度の増加により、総括物質移動係数が増加したためと考えられる。しかしこの総括物質移動係数の増加は、およそ H<sub>2</sub> ガス濃度 1%以上で飽和している。

この理由について図 55 に示すように、るつぼを用いた場合での水素混合ガス雰囲気下における HT 放出を考える。図 56 に示すとおり、5.2 節の一次元拡散方程式 (式 (42)) を用いて、スウィープガス中の水素ガス濃度  $p_{H_2}$  を変化させたときの、定常状態 ( $t=1000$  時間) における溶融塩中のトリチウム濃度  $C_F$  の  $x$  方向の分布を計算した。ここで溶融塩中のトリチウムと H<sub>2</sub> ガスの反応に対する速度定数  $k_{H_2}$  として、5.2 節で得られた  $k_{H_2} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ m}/(\text{h} \cdot \text{vol.H}_2\%)$  を用いた。本計算では Am-Be 照射実験の条件を考え、溶融塩高さ  $h=43 \text{ mm}$ 、トリチウム生成率  $S=72 \text{ mBq/h}$  として計算した。図 56 に示すとおり、水素ガス濃度  $p_{H_2}=1\%$  で溶融塩表面のトリチウムがほとんど枯渇した。また水素ガス濃度  $p_{H_2}=0.01\%$  と  $p_{H_2}=1\%$  の計算結果を比べると、水素ガス濃度の増加に伴い溶融塩中のトリチウム濃度が減少した。したがって、るつぼを用いた溶融塩への照射実験では、水素ガス濃度増加に伴う溶融塩表面でのトリチウムの枯渇、および溶融塩中のトリチウムの減少により、水素ガス濃度増加による総括物質移動係数の増加が飽和したと考えられる。

図 57 に示す本研究で想定した溶融塩ブランケットについて、トリチウム回収前後での濃度変化  $\Delta C_F$  を考える。6.1 節で想定した核融合炉に必要なトリチウム放出率  $Q_{\text{req}} = 8.2 \times 10^{15} \text{ Bq/h}$  と、ブランケット全体の溶融塩流量  $G [\text{m}^3/\text{h}]$  を用いて、 $Q_{\text{req}}/G$  よりトリチウム回収装置出入口でのトリチウム濃度の変化  $\Delta C_F [\text{Bq}/\text{m}^3]$  を得る。溶融塩流量  $G [\text{m}^3/\text{h}]$  は、溶融塩の密度  $\rho \approx 2000 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、

比熱  $c_p \approx 2000 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ 、冷却材出入り口の温度差  $\Delta T = 200^\circ\text{C}$  とすると、核融合出力  $P_f = 3 \times 10^9 \text{ W}$  を用いて下式より得られる [23]。

$$G = \frac{P_f}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta T} = \frac{3 \times 10^9 \times 3600}{2000 \cdot 2000 \cdot 200} = 1.4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h} \quad (54)$$

したがって、トリチウム回収前後での濃度変化  $\Delta C_F$  を下式により得る。

$$\Delta C_F = \frac{Q_{\text{req}}}{G} = \frac{8.2 \times 10^{15}}{1.4 \times 10^4} \approx 6 \times 10^{11} \text{ Bq/m}^3 (\approx 0.001 \text{ ppm}) \quad (55)$$

このトリチウム回収前後での濃度変化  $\Delta C_F \approx 0.001 \text{ ppm}$  は熔融塩ブランケット中のトリチウム濃度  $C_F = 1 \text{ ppm}$  と比較して小さく、図 57 に示すとおりトリチウム回収前後で熔融塩中のトリチウム濃度はほとんど変わらない ( $\approx 1 \text{ ppm}$ )。

この場合、水素ガス濃度増加に伴うトリチウムの枯渇は生じず濃度はほとんど一定に保持される。そのため水素ガス濃度を 1% 以上に増加しても、総括物質移動係数の増加は飽和しないと考えられる。5.2 節の式 (51) を用いて総括物質移動係数の要求値  $K_{\text{req}} \approx 1 \text{ m/h}$  を満足するために必要なスウィープガス中の  $\text{H}_2$  ガス濃度  $p_{\text{H}_2}$  を評価すると、 $p_{\text{H}_2} \approx 50 \text{ vol.H}_2\%$  で核融合炉におけるトリチウムの定常回収が成立する可能性が示される。

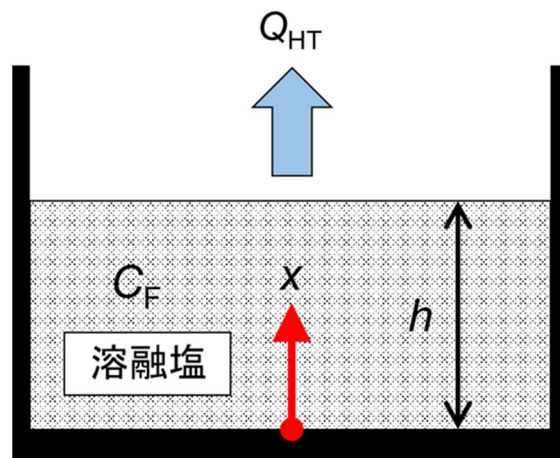


図 55 1次元拡散方程式を用いた計算モデル  
(るつぼを用いた水素混合ガス雰囲気下でのトリチウム HT 回収)

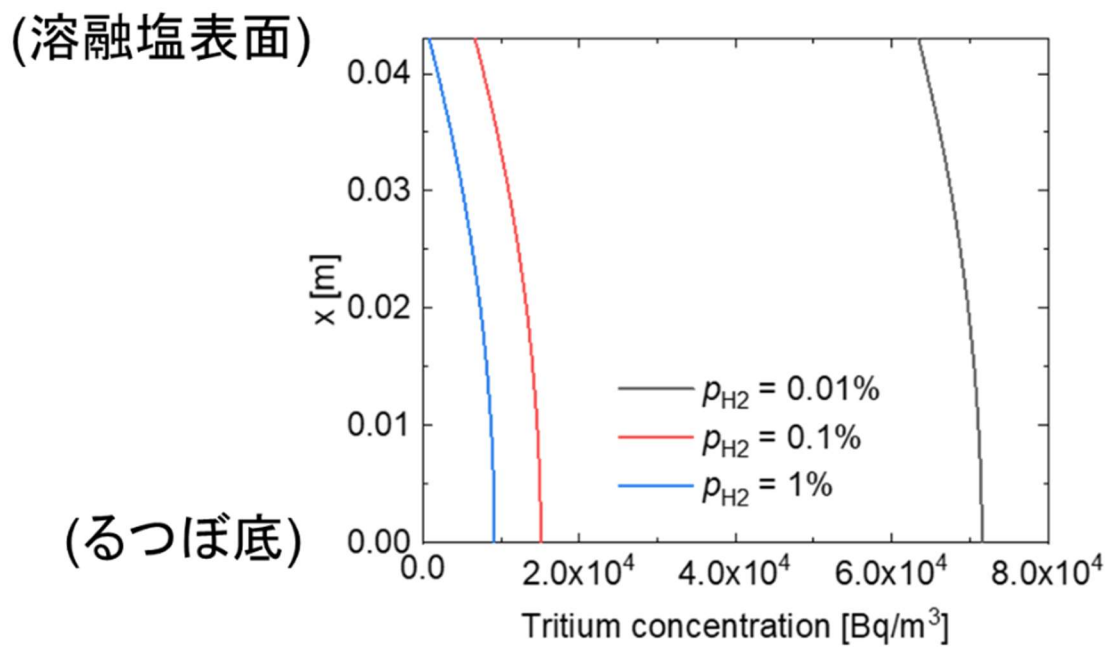


図 56 スウィープガス中の水素ガス濃度に対する溶融塩中の  
トリチウム濃度分布の変化

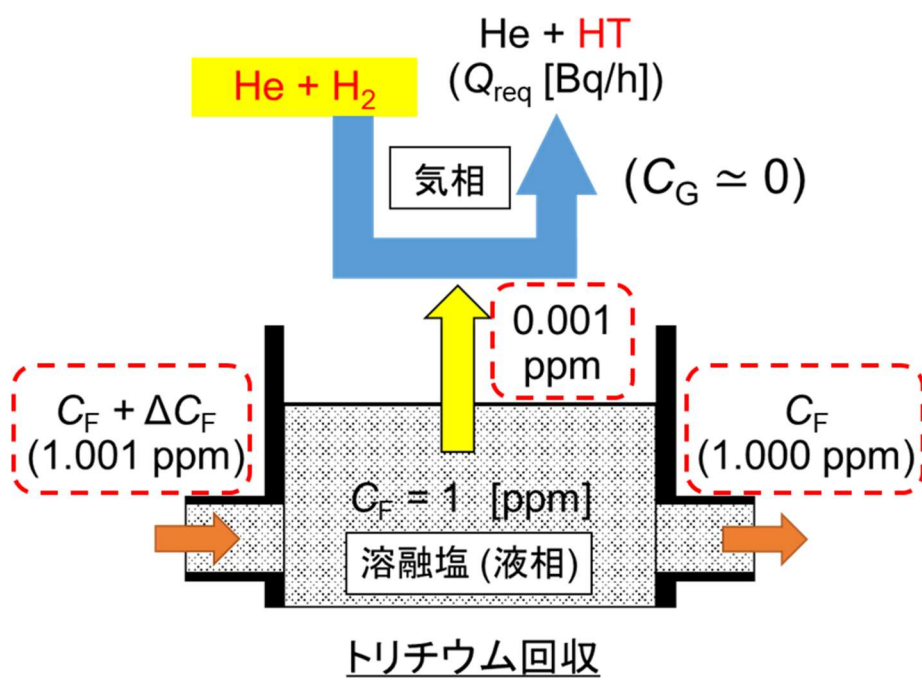


図 57 本研究で想定した、トリチウム回収前後の濃度変化

## 第 7 章 総括

### 7.1 本論文における考察と結論

本論文では、中性子照射によりフッ化物溶融塩中に生成されたトリチウムの挙動および化学種について述べた。Am-Be 中性子線源を用いた照射実験により、長い時定数をもつトリチウム放出挙動を定常状態まで測定することに成功し、FLiNaK および FLiNaBe からの、中性子反応生成トリチウムの放出に対する総括物質移動係数を初めて評価した。

FLiNaK および FLiNaBe について Am-Be 照射実験を行い、それぞれの溶融塩から主に水溶性トリチウム (TF、HTO) が回収された。溶融塩温度 500°C の FLiNaK、FLiNaBe の総括物質移動係数を評価し、それぞれの値はほとんど同じであることを明らかにした。この結果より、境膜モデルの各係数の比較考察を行うことで、各溶融塩におけるトリチウムの溶解度が放出に及ぼす影響を明らかにした。また、溶融塩 FLiNaBe の総括物質移動係数について、溶融塩温度 400°C での値は、500°C の値のおよそ 1/5 であった。この結果より、溶融塩 FLiNaBe のトリチウムの放出はガス境膜による移動抵抗を無視できると考えられること、およびトリチウム溶解度は小さく放出に関係しないと考えられることを明らかにした。

フッ化物溶融塩から放出されるトリチウムの化学種について、既存手法による水溶性 (TF、HTO)、非水溶性 (HT) の分離回収に加え、TF と HTO の分離として、TF のみに反応するフッ化ナトリウム (NaF) を用いる手法を開発した。フッ化水素 (HF)、水蒸気を用いた予備試験でその有効性を確認した後、本手法を溶融塩 FLiNaK に対する照射実験に適用した。溶融塩 FLiNaK からトリチウム回収部へは、主に HTO の化学形で輸送されていることを明らかにした。この原因として、トリチウム生成率の小さい本実験条件では、酸素や水不純物の影響を大きく受けたためと考えられた。

放出トリチウムの化学種制御のため、溶融塩 FLiNaK を対象に、He スウィープガスに H<sub>2</sub> ガスを混ぜて、水溶性トリチウムを HT に転換して回収する試



験を行った。その結果、HT として放出されるトリチウムの割合が増加し、総括物質移動係数も大きくなることを確認した。

以上の実験により得られた、熔融塩自由液面からの放出特性データを用いて、核融合炉におけるトリチウム回収への適用性を検討した。トリチウム挙動のモデル化と実験結果から評価された放出速度係数、及び、反応速度定数を用いて、水素混合スウィープガスを用いることにより、トリチウムの定常回収が成立する可能性を明らかにした。

## 7.2 将来の展望

本研究で実施した Am-Be 線源を用いた熔融塩への照射実験について、熔融塩領域での中性子束は  $\sim 10^3 \text{ n}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$  であった。表 15 に、東大弥生炉での照射実験、核融合炉および強力中性子源 (A-FNS) で想定される中性子束を示す [54, 84]。核融合炉で想定される中性子束は Am-Be 照射実験に比べて大きく、熔融塩中のトリチウム生成率も大きい。したがって将来の核融合炉に熔融塩ブランケットを適用するにあたり、より核融合炉の放射線環境に近い、高い中性子束下でのトリチウム挙動解明が不可欠となる。一方で、本実験で得た水溶性トリチウムと  $\text{H}_2$  ガスとの反応速度定数は変わらず、したがって高い中性子束下でも、水素混合ガスを用いたトリチウムの定常回収は成立すると考えられる。

Am-Be 照射実験で得られた、定常状態での熔融塩中のトリチウム濃度は  $\sim 10^6 \text{ atom}/\text{cm}^3$  であった。表 15 に示す東大弥生炉でのトリチウム濃度  $\sim 10^{11} - 10^{12} \text{ atom}/\text{cm}^3$  は、Am-Be 照射実験の中性子束より外挿して評価した。また核融合炉でのトリチウム濃度は 1 ppm ( $\sim 10^{17} \text{ atom}/\text{cm}^3$ ) とした。熔融塩イオン ( $\text{F}^-$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  など) の濃度は質量密度より  $\sim 10^{22} \text{ ion}/\text{cm}^3$ 、熔融塩中の酸素や水不純物の濃度として 1 ppm を想定すると  $10^{16} - 10^{17} \text{ molecule}/\text{cm}^3$  を得る [85]。

Am-Be 照射実験における放出トリチウムの化学形の評価について、回収部へは主に HTO の化学形で輸送されていることがわかった。これは本実験のように比較的小さなトリチウム生成率の場合、酸素や水不純物の影響が大きくなるためと考えられた。図 58 に示すように高い中性子束の照射下では、大きなトリチウム生成率で不純物と結合し、短時間で不純物が枯渇する可能性が考えられる。したがって、トリチウム挙動が不純物の影響を受けにくくなることが期待される。

FLiNaBe のような Be を含む熔融塩中には、その強い還元性から  $\text{BeF}_4^{2-}$  のような分子状構造 (クラスタ) を形成すると考えられる [43, 71]。高中性子環境下では図 59 に示すように、 ${}^9\text{Be}(n, 2n)$  反応による Be の消滅に伴うクラスタの分解が顕著になり、熔融塩の物性 (粘度など) が変化してトリチウム挙動に影響を及ぼす可能性がある。また、クラスタが分解されて遊離  $\text{F}^-$  イオン濃度が増加して、TF を形成しやすくなる可能性も考えられる。今後より高い中性子

束下での長時間の照射実験により、溶融塩中の不純物濃度や分子状構造の変化がトリチウム挙動に及ぼす影響の解明が期待される。

表 15 様々な中性子源、および核融合炉における溶融塩中の  
トリチウム濃度の比較

	中性子束 [ $n/(cm^2 \cdot s)$ ]	トリチウム濃度 [atom/cm <sup>3</sup> ]
Am-Be 線源	$\sim 10^3$	$\sim 10^6$
東大弥生炉	$\sim 10^8$ – $10^9$ [54]	$\sim 10^{11}$ – $10^{12}$
核融合炉、 強力中性子源 (A-FNS)	$\sim 10^{14}$ [84]	$\sim 10^{17}$ (1 ppm)

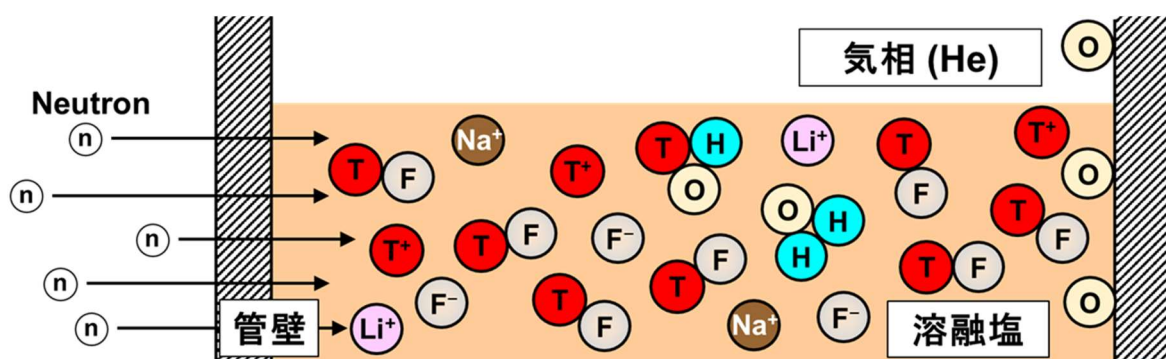


図 58 高い中性子束照射下における酸素、水不純物枯渇の概念図

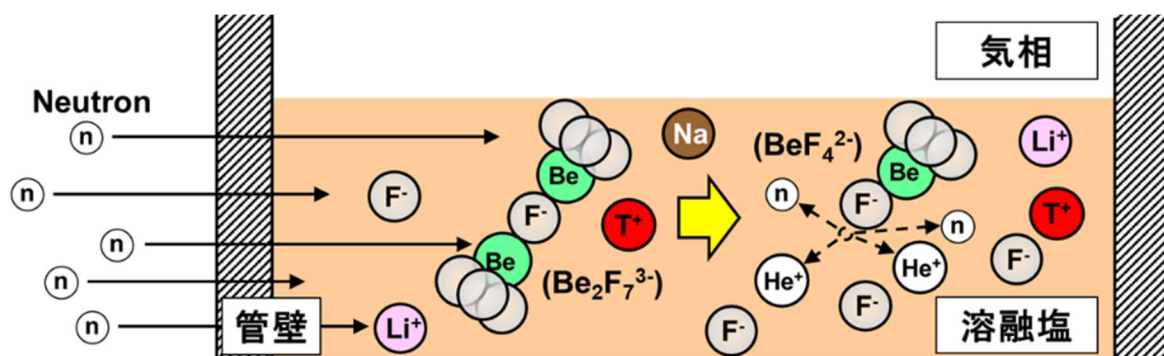


図 59 高い中性子束照射下における、Be 含有溶融塩中の  
分子状構造 (クラスター) 分解の概念図

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、核融合科学研究所の方々には様々なご協力を賜りました。深く感謝いたします。

総合研究大学院大学の室賀健夫 教授、磯部光孝 教授、東京大学の寺井隆幸 教授、近畿大学の大塚哲平 准教授には本論文の審査を引き受けていただき、貴重なご意見をいただきましたこと、厚くお礼申し上げます。

総合研究大学院大学の指導教員の田中照也 准教授には、実験の進め方や論文の執筆方法など、研究全般にわたり広くご指導賜りました。副指導教員の長坂琢也 准教授、相良明男 名誉教授には、実験やゼミを通して、研究の基本を中心にご指導いただきました。深く感謝いたします。

京都大学の八木重郎 講師、大阪大学の村田勲 教授、佐藤文信 准教授、玉置真悟 特任助教、伊達道淳様、杉本久司様、日下祐江様、九州大学の深田智教授、片山一成 准教授、東北大学の宍戸博紀 助教には、実験を行うにあたり、多大なご協力を賜りました。心より感謝申し上げます。

総合研究大学院大学の同研究室の山崎樂さんには、研究や実験だけではなく、公私ともに大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] 資源エネルギー庁, 「日本のエネルギー」, (2017).
- [2] 関西電力, 「世界のエネルギー事情」, [https://www.kepco.co.jp/energy\\_supply/energy/nowenergy/world\\_energy.html](https://www.kepco.co.jp/energy_supply/energy/nowenergy/world_energy.html).
- [3] 資源エネルギー庁, 「原発のコストを考える」, (2017).
- [4] Y. Someya and M. Utoh, J. Plasma Fus. Res. 94, 555 (2018).
- [5] 関 昌弘, 「核融合炉工学概論」, (日刊工業新聞社, 2001).
- [6] K. Yoshizuka and M. Kondo, J. Plasma. Fus. Res. 87, 795 (2011).
- [7] D. J. Campbell, “The ITER Research Plan,” Town Meeting IAEA Fusion Energy Conference (2012).
- [8] 量子科学技術研究開発機構 核融合エネルギー研究開発部門, 「ITER とは?」, [http://www.fusion.qst.go.jp/ITER/iter/page1\\_1.html](http://www.fusion.qst.go.jp/ITER/iter/page1_1.html).
- [9] 核融合科学研究所, 「大型ヘリカル装置計画」, [https://www-lhd.nifs.ac.jp/pub/LHD\\_Project.html](https://www-lhd.nifs.ac.jp/pub/LHD_Project.html).
- [10] J. R. De Laeter et al., Pure Appl. Chem. 75, 683 (2003).
- [11] K. Shibata et. al, J. Nucl. Sci. Technol. 48(1), 1 (2011).
- [12] "Table of Physical & Chemical Constants (16th edition 1995)", 4.7.4 Nuclear fusion, Kaye & Laby Online, Version 1.0 (2005), [www.kayelaby.npl.co.uk](http://www.kayelaby.npl.co.uk).
- [13] T. Tanaka and T. Norimatsu, J. Plasma Fus. Res. 92, 112 (2016).
- [14] A. Sagara et al., Fusion Eng. Des. 89, 2114 (2014).
- [15] T. Hoshino, J. At. Energy Soc. Jpn. 60, 45 (2018).
- [16] Y. Kawamura and Y. Someya, J. Plasma Fus. Res. 94, 545 (2018).
- [17] T. Hirose and H. Tanigawa, J. Plasma Fus. Res. 86, 398 (2010).
- [18] M. Kondo and T. Tanaka, J. At. Energy Soc. Jpn. 60, 11 (2018).
- [19] 「核融合原型炉開発のための技術基盤の中核的役割を担うチーム（略称 合同コアチーム）報告」, (2015), <http://www.jspf.or.jp/news/file/150119.pdf>.
- [20] 核融合科学技術委員会, 「原型炉開発総合戦略タスクフォース（第14回）配布資料, 資料3 アクションプラン構成表及び項目別解説（案）」, (2017).
- [21] M. R. Lindeburg, "Mechanical Engineering Reference Manual for the PE exam," 12th ed., (Professional Publication, Inc., Belmont, 2006).
- [22] K. Shiba et al., J. Plasma Fus. Res. 87, 187 (2011).
- [23] 日本機械学会, 「伝熱工学資料」, 第4版, (丸善, 1986).

- [24] A. Sagata and H. Hashizume, *J. Plasma Fus. Res.* 85, 561 (2009).
- [25] H. Hashizume, *Fusion Eng. Des.* 81, 1431 (2006).
- [26] K. Katayama and F. Okino, *J. Plasma Fus. Res.* 92, 136 (2016).
- [27] A. Sagara et al., *Fusion Eng. Des.* 87, 594 (2012).
- [28] E. M. Larsen et al., "Comments on the hydrogen solubility data for liquid lead lithium and lithium–lead alloys and review of a tritium solubility model for lithium–lead alloys," UWFDM-415 (Fusion Engineering Program, University of Wisconsin, 1981).
- [29] K. Hiya et al., *Fusion Eng. Des.* 109–111, 1340 (2016).
- [30] M. Kondo et al., *J. Plasma Fus. Res.* 86, 408 (2010).
- [31] F. Reiter, *Fusion Eng. Des.* 14, 207 (1991).
- [32] H. Katsuta et al., *J. Nucl. Mater.* 133&134, 167 (1985).
- [33] M. Takahashi and M. Kondo, *J. Plasma Fus. Res.* 86, 413 (2010).
- [34] T. Muroga et al., *J. Nucl. Mater.* 367–370, 780 (2007).
- [35] A. P. Malinauskas and D. M. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 13, 242 (1974).
- [36] R. Nishiumi et al., *Fusion Eng. Des.* 109–111, 1663 (2016).
- [37] M. Kondo et al., *J. Plasma Fus. Res.* 86, 402 (2010).
- [38] A. Sagara et al., *Fusion Eng. Des.* 29, 51 (1995).
- [39] R. Serrano-López et al., *Chem. Eng. Process.* 73, 87 (2013).
- [40] W. M. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 97th ed., (CRC Press, Boca Raton, 2016–2017).
- [41] H. Moriyama et al., *Fusion Eng. Des.* 39–40, 627 (1998).
- [42] L. M. Toth et al., *J. Phys. Chem.* 77, 216 (1973).
- [43] H. Shishido et al., *Fusion Sci. Technol.* 68, 669 (2015).
- [44] R. Nygren, *Fusion Sci. Technol.* 47, 549 (2005).
- [45] P. E. Field and J. H. Shaffer, *J. Phys. Chem.* 71, 3218 (1967).
- [46] N. Alpy et al., *Fusion Eng. Des.* 39–40, 787 (1998).
- [47] P. Martínez et al., *Fusion Eng. Des.* 87, 1466 (2012).
- [48] F. Okino et al., *Fusion Sci. Technol.* 64, 543 (2013).
- [49] T. Terai et al., *J. Plasma Fus. Res.* 85, 251 (2009).
- [50] T. Terai et al., *Fusion Technol.* 39, 768 (2001).
- [51] K. Abe et al., "Summary Report of Japan–US Joint Project (JUPITER-II) (FuY 2001–2006)," NIFS-PROC-71 (2008).

- [52] D. A. Petti et al., "A Program Plan for Molten Salt Experiments Being Performed as Part of the 2nd Japan/US Program on Irradiation Tests for Fusion Energy Research (JUPITER-II) Collaboration," INEEL/EXT-01-00796 (2001).
- [53] A. Sagara et al., J. Plasma Fus. Res. 85, 276 (2009).
- [54] A. Suzuki et al., J. Nucl. Mater. 258–263, 519 (1998).
- [55] P. Colderoni et al., Fusion Eng. Des. 83, 1331 (2008).
- [56] H. Katsuta and K. Furukawa, Rev. Chim. Min. 15, 49 (1978).
- [57] T. Terai et al., Proc. Int. Symp. Fusion Reactor and Fuel Cycle Technology, Tokyo (J), October 27-29, p. 98 (1986).
- [58] J. Oishi et al., Fusion Eng. Des. 8, 317 (1989).
- [59] A. Sagara et al., Fusion Sci. Technol. 68, 303 (2015).
- [60] T. Shibayama et al., J. Plasma Fus. Res. 87, 259 (2011).
- [61] K. Sumita, J. At. Energy Soc. Jpn. 20, 612 (1978).
- [62] A. Suzuki et al., Fusion Eng. Des. 51–52, 863 (2000).
- [63] T. Goorley et al., Nucl. Technol. 180, 298 (2012).
- [64] 津田 家仁, 大阪大学 工学部 電子情報工学科 先進電磁エネルギーコース 特別研究報告, 「黒鉛カラムを用いた Am-Be 線源の中性子・ $\gamma$  線の絶対強度測定」, (2011).
- [65] G. F. Knoll, "Radiation Detection and Measurement," 4th ed., (Wiley, New York, 2010).
- [66] A. D. Vijaya and A. Kumar, Nucl. Instr. and Meth. 111, 435 (1973).
- [67] M. J. Kessler, "Liquid Scintillation Analysis, Science and Technology," (PerkinElmer, Inc., 2015).
- [68] 亀井 三郎, 「基礎化学工学」, (明文書房, 第 17 版, 1987).
- [69] W. K. Lewis and W. G. Whitman, Ind. Eng. Chem. 16, 1215 (1924).
- [70] H. D. Baehr and K. Stephan, "Heat and Mass Transfer," 3rd ed., (Springer-Verlag, Berlin, 2011).
- [71] J. H. Burns and E. K. Gordon, Acta Cryst. 20, 135 (1966).
- [72] F. Reiter et al., "A Compilation of Tritium - Material Interaction Parameters in Fusion Reactor Materials," EUR 15217 EN (1993).
- [73] N. Kishimoto et al., J. Nucl. Mater. 127, 1 (1985).
- [74] A. Einstein, Ann. der Physik. 17, 549–560 (1905).
- [75] D. A. Petti et al., Fusion Eng. Des. 81, 1439 (2006).



- [76] L. E. McNeese, "An experimental study of sorption of uranium hexafluoride by sodium fluoride pellets and a mathematical analysis of diffusion with simultaneous reaction," ORNL-3494 (1963).
- [77] J. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 6363 (1957).
- [78] J. H. Shimons, "Fluorine Chemistry," Volume V, (Academic Press, New York and London, 1964).
- [79] M. W. Chase, Jr., "NIST-JANAF Thermochemical Tables (Journal of Physical and Reference Data, Monograph No. 9)," 4th ed., (the American Chemical Society, and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998).
- [80] T. Terai et al., *J. Nucl. Mater.* 258–263, 513 (1998).
- [81] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," 3rd ed., (VCH, New York, 1995).
- [82] Y. Edao et al., *Fusion Sci. Technol.* 55, 140 (2009).
- [83] University of Michigan, "Radioisotope Safety Data Sheets (Hydrogen – 3)," <https://ehs.umich.edu/wp-content/uploads/2016/04/Hydrogen-3.pdf>.
- [84] K. Ochiai et al., *J. Plasma Fus. Res.* 92, 274 (2016).
- [85] M. Kondo et al., *Fusion Eng. Des.* 85, 1430 (2010).
- [86] K. Isobe and Y. Iwai, *J. At. Energy Soc. Jpn.* 61, 58 (2019).