

## 課題目標・目的及び研究成果

<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>革新的原子力システムには、より一層の安全性向上が望まれている。黒鉛減速ヘリウム冷却 炉型高温ガス炉では、ウラン燃料の三体核分裂、及び不純物による中性子吸収反応により一定量のトリチウムが生成される。トリチウムは高温で金属壁を容易に透過するため、安全性の観点から各化学形トリチウムを対象とした回収システムの構築が望まれる。また、冷却材中の炭化水素は、ターボ機器の損傷や粉塵爆発を招く炭素微粒子の発生源となり得るためその回収除去が望まれる。本事業では、ヘリウム冷却高温ガス炉の安全性向上のため、ヘリウム冷却材からのトリチウム化炭化水素の分解回収を目的とした炭素・水素分解回収システムの開発を行う。具体的には、下記の研究開発項目を実施し、高周波プラズマと水素透過膜とを組み合わせた新しい回収システムの成立性を明らかにする。</p> <p>(1) プラズマ中での水素・炭化水素挙動の定量的把握 様々なプラズマ条件下での炭化水素分解速度など注目成分挙動の定量的把握を通じて、プラズマの炭化水素分解性能を評価することを目標とする。</p> <p>(2) 水素透過における炭化水素の阻害作用の検討 水素の透過速度に与える炭化水素の阻害作用を実験的に評価することを目標とする。</p> <p>(3) シミュレーションコードの作成とシステム設計 プラズマ部と水素透過部を備えたシステムの設計が行えるよう、(1)、(2)で得られる反応工学的パラメータを用いて、水素及び炭化水素挙動に関する数値シミュレーションコードを構築することを目標とする。</p> <p>(4) トリチウム化メタンによる性能評価実験 九州大学RI実験室に試験装置を作製し、トリチウム化メタン等での実証試験を行う。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p><b>【事業項目1】</b> プラズマ中での水素・炭化水素挙動の定量的把握 ヘリウムプラズマによる炭化水素分解性能を評価するため、円筒形容量結合型高周波プラズマ装置を設計・製作し、様々なプラズマ条件下にて注目成分挙動を観測した。事業前半においては、プラズマの炭化水素分解能力を評価するための基礎実験を行った。ヘリウムプラズマは優れた炭化水素分解性能を有することが確認され、プラズマを用いたトリチウム回収システムが成立する見通しを得た。事業後半においては、化学工</p>

学的手法によるメタン分解速度の定式化を目指した基礎実験を行った。最終的にはガス圧力、ガス流量、高周波電力、電子密度及び導入メタン濃度の関数としてメタン分解速度を定式化した。これにより、様々なプラズマ条件下での水素・炭化水素挙動の予測が可能となった。なお、析出炭素の除去法についても検討し、酸素を含むヘリウムガス放電により、効果的に炭素を除去できることがわかった。その他、析出炭素中の水素濃度や分解過程で副次的に生じる炭化水素濃度等の基礎データを取得した。

析出炭素がガスの流れに逆らってプラズマ入口付近に集積する現象が観測された。これは、プラズマ中での炭素微粒子の挙動を解明するための有益な成果と考える。

粉塵爆発の危険性を有する炭素微粒子の挙動の把握は、黒鉛を構造材とする原子炉システムの安全性の観点から重要であり、冷却材中での炭素微粒子に関わる研究に応用できる可能性がある。また、プラズマを使った人工ダイヤモンド製造過程での不純物微粒子の挙動に関する研究への応用も期待できる。

#### 【事業項目2】水素透過における炭化水素の阻害作用の検討

炭化水素の水素透過阻害作用を評価するため、Pd-Ag管を水素透過膜とする二重管型水素透過装置を設計・製作した。これを用いた実験により、Pd-Agが優れた透過性能を発揮する300℃・400℃加熱下において、メタンは水素透過を阻害しないものの、メタン分解により生じるエチレン・アセチレン等は水素透過速度を著しく低下させることを明らかにした。なおこれらの現象は、炭素と水素の熱力学的平衡反応により説明できた。

透過実験開始当初は、Pd-Agの優れた水素透過性能が観測できなかった。原因を調査した結果、Pd-Ag管とステンレス管との溶接に使われた銀ロウから、加熱時にカドミウムが揮発し、Pd-Ag表面に付着したためであると判明した。解析の結果、カドミウム付着層は多孔質体で、水素溶解度はPd-Agより小さく、水素拡散係数はPd-Agに比べて2桁小さいことがわかった。

水素エネルギー分野では、古くからPd-Agの水素透過性能が注目されているが、共存する不純物の効果についての理解は十分ではなく、本事業で得られた成果は、水素取扱技術開発においても有益である。炭化水素に加えて、炭酸ガスや水蒸気による水素透過阻害作用の定量的把握を進めることで、天然ガスからの水素抽出などの水素製造技術や核融合炉のトリチウム燃料サイクル技術への展開が期待される。

#### 【事業項目3】シミュレーションコードの作成とシステム設計

事業項目1の成果に基づき、流れ方向一次元のプラズマ分解反応シミュレーションコードを作成した。並行して、事業項目2の成果を基に二重管型透過装置に適応した2成分系の水素透過シミュレーションコードを作成した。最終的には、これら2つの計算コードを統合し、トリチウム化メタンを対象としたプラズマ分解回収シミュレーションコードを開発した。事業項目4でのトリチウム化メタンを使った実験結果と開発したシミュレーションコードによる計算結果を比較したところ、定常状態でのトリチウム濃度は比較的よい一致を示し、シミュレーションコードの妥当性が示された。プラズマ分解過程と水素透過過程を合わせた全体でのトリチウム化メタン分解回収システムの性能評価を行い、実用化を念頭においた設計条件・運転条件を検討するとともに問題点を抽出した。最後に、システムのプロトタイプ例を示した。

事業項目4でのトリチウム化メタンを使った実験結果と計算結果との定量的な比較を想定していたが、トリチウム濃度がトレーサーレベルであることから、配管表面へのトリチウムの付着や、測定系でのシステム効果など計算コードに組み込まれていない移動現象の影響が避けられず、定量的比較には至らなかった。

原子炉システムや燃料再処理システムにおいて、トリチウムの透過予測は重要な課題である。本事業を通じて作成した水素透過シミュレーションコードに、不純物や酸化被膜の影響などを付加し、発展させることで汎用的なトリチウム透過漏洩予測計算コードへと発展させることができる。

#### 【事業項目4】トリチウム化メタンによる性能評価実験

高周波プラズマとPd-Ag水素透過膜から成るプラズマ分解回収装置を設計・製作した。実験に先立ちHT0、HT、CH3Tの化学系別にトリチウムを測定するシステムも設計・製作した。触媒反応を利用してトリチウム化メタンを生成し、これをプラズマ分解回収装置に導入した。トリチウム化メタンがプラズマを通過することにより生じたトリチウムをPd-Agによって回収できることが実証された。

本実験は、T2ガスとして購入したトリチウムガスを用いたが、化学形を弁別して測定したところ、約80%が水蒸気状となっていることが判明した。購入から7年余経過しており、その間にステンレス容器表面でT2が酸化されたと考えられる。これは、トリチウム貯蔵・管理の分野で有益な知見と言える。

金属材料表面でのトリチウムの酸化還元反応については、定量的には理解されておらず、T2ガスが水蒸気状に酸化されていたという現象の解明を進めることで、水素貯蔵技術或いは核融合炉燃料取扱い分野への展開

も期待できる。

水素プラズマと各種材料間での物質移動現象については、解明されていない点が多い。本事業で作製した実験装置は、プラズマ-材料間での水素同位体の移行挙動の解明を目的とした基礎研究に応用できる。これは、多量の水素含有プラズマを利用する太陽電池用シリコン薄膜やダイヤモンド薄膜製造分野、核融合分野へ有益な研究である。

#### 【事業全体】

これまでのトリチウム化炭化水素の処理方法は、触媒酸化法、或いは低温吸着法であった。いずれも貯め込み式であり、大量のトリチウム水、吸着材の保管管理が必要となる。本事業で開発研究を進めたプラズマ分解回収法は、トリチウムをHTの化学形で回収できるため、回収されたトリチウムは、基礎研究用に再利用できる。物理学的観点からのプラズマ中での反応速度定数の報告は多いが、運転パラメータ（流量、全圧、高周波電力）の関数として実用的な式を提案したことは、これまでにない工学的観点からの新しい成果と考える。最終的には、導入メタン濃度依存性も組み込むことができ、分解対象とするメタン濃度の高低にかかわらず汎用的に使える式にできた。

#### 【得られた成果の外部発表】

- (1) 片山一成、ヘリウムプラズマによるメタン分解に関する研究、日本原子力学会 秋の大会 2007
- (2) 片山一成、深田 智、西川正史、プラズマによるメタン分解に伴う水素・炭素移行挙動、日本原子力学会 秋の大会 2008
- (3) Kazunari Katayama, Satoshi Fukada, Masabumi Nishikawa, “Direct decomposition of methane using helium RF plasma,” The 9th Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT9) 2009