

1. はじめに 1. Introduction

山本一良 YAMAMOTO Ichiro 名古屋学芸大学¹⁾,名古屋大学²⁾ (原稿受付:2015年10月19日)

最も実現性の高い核融合炉の燃料は、水素同位体の重水 素 D と三重水素(トリチウム) T であるから、核融合利用 における、これら水素同位体に関わる分離・濃縮、精製、 製造の重要性については論ずるまでもない.したがって、 本誌においても度々この分野の特集が組まれてきた[1-5]. しかし、参考文献の発行年度を見ればわかるように、これ らの解説、小特集はかなり昔のものである.

1980年代から、科研費・特別研究等で、トリチウム理工 学とトリチウム生物影響のグループが一体となって理論 的・実験的研究を進めてきた. 解説,小特集には,この頃 の熱気が現れている.しかし、21世紀初頭に国際熱核融合 実験炉 ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)の国内誘致がうまくいかなかった頃から、少なか らず元気がなくなってきた. それにはいくつかの理由が思 い当たる.まず,始めの約20年間に,当時として可能な研 究を相当程度まで実行できており,種々の装置の概念設計 プラスアルファ程度の設計まではできる実績が積み上げら れた. ところが、実際のプラント建設の時期が、かなりの 将来に遠のいたことから、詳細設計に取り掛かると出てく る諸問題が見えにくいことなどもあって、それ以上の研究 を推進する動機が減少してしまった. さらに, ITER に要 する経費が膨大で,核融合工学基礎研究になかなか予算が 廻らなくなって,基礎的な研究開発に携わる研究者,技術 者のグループを維持できなくなった. さらに、特別研究時 代最も若かったグループ(筆者も含む)が歳をとり、実験 現場から離れてきたことも大きい.

このような状況にあっても,信念を持って地道に研究開発を進めてきた個人,グループが存在する.ITERプロジェクトに直接関わるグループをはじめとして,21世紀初頭においてはまだ不十分な段階であったか,新しい技術の適用が可能になってきた分野を研究対象とする研究者たちである.本小特集では,これらの分野の最新の知見がまとめられている.

また、この小特集が企画された別の動機は、東京電力福

Nagoya University of Arts and Sciences, Nisshin, AICHI 470-0196, Japan
 Nagoya University, Nagoya, AICHI 464-8601, Japan

島第一原子力発電所事故で生じ、いまだ生じ続けている汚染水の処理に関わる問題である.汚染水中の大部分の放射 性核種は、多核種除去設備 ALPS (Advanced Liquid Processing System)等の設備で除去できるが、水分子となった トリチウムだけは残ってしまう.除去のためには水素の同 位体分離が必要になるが、今まで核融合等のために研究開 発されてきた同位体分離技術が役に立つのではないか、と の観点からである.

しかし,ことはそれほど単純ではない.今まで核融合炉 プラントシステムのために研究開発されてきたトリチウム と,東京電力福島第一原子力発電所のトリチウム含有汚染 水とでは,その量,トリチウム濃度が,かけ離れて異なる のである.量は何桁も大きいし,濃度は何桁も小さい.工 学においては,桁がひとつでも違えば別の問題として扱わ れる.量も質も桁が異なるのであるから,今まで研究開発 されてきた技術は当然のことながらそのままの形では適用 できない.

したがって、本小特集の各章については、トリチウムの 量と濃度を意識しつつ読んでくださると、ありがたく思う.

参考文献

- [1] 河村和孝:プラズマ・核融合学会誌 解説「トリチウムの取扱技術」 51,149 (1984).
- [2]山本一良他:プラズマ・核融合学会誌 解説「水素同 位体分離研究の現状」 71,202 (1995).
- [3] 棚瀬正和:プラズマ・核融合学会誌 解説「核融合のためのトリチウム確保」 73,666 (1997).
- [4] 深田 智:プラズマ・核融合学会誌 小特集「核融合炉 内外におけるトリチウムのメンテナンスと廃棄物処理 4.気体,液体からのトリチウム回収と除去」76,1036 (2000).
- [5] 松山政夫:プラズマ・核融合学会誌小特集「核融合炉 内外におけるトリチウムの回収技術 3.水素同位体科 学研究センターにおける最近のトリチウム研究」78, 1301 (2002).

author's e-mail: ichiyama@nuas.ac.jp

●●● 小特集 トリチウム分離・濃縮技術

2. 気相吸着を用いた水素同位体分離

2. Hydrogen Isotope Separation by Gas Adsorption Processes

古藤健司 KOTOH Kenji 九州大学大学院工学研究院 (原稿受付:2015年8月17日)

合成ゼオライトは液体窒素温度などの低温において H₂<HD<HT<D₂<DT<T₂の同位体効果をもって水素に 対して有為な物理吸着力を示す.従って物理吸着法による同位体分離が可能であるが,吸着法は脱着操作が必要 であり,従来の温度スイング吸着法では実用的な効率は期待できない.しかしながら,既に中小規模の空気分離 に用いられるようになった圧力スイング吸着法を応用すれば格段の効率の向上が図れることを紹介する.

Keywords:

hydrogen isotope separation, cryogenic adsorption, synthetic zeolite, absorption isotherm, pressure swing adsorption

2.1 はじめに

ゼオライトは結晶性多孔質のアルミノケイ酸塩鉱物の総称であり,脱水されることによって結晶格子構造内に規則 的な細孔と分子窓が形成される.窓径より小さい分子は結 晶内に浸透して細孔内に吸着されるが,大きい分子は結晶 内に進入できないので吸着されない.つまり,分子篩作用 を呈する.水分子の結晶内配位空間を主たる吸着場とする ゼオライトは強い極性吸着力を持っており,除湿・脱水剤 として古くから工業的に用いられている.モルデナイト (斜方晶系)などの天然ゼオライトに加えて,ユニオンカー バイド社が開発した立方晶系のA型,X型,Y型などの合 成ゼオライトが汎用されている[1,2].合成ゼオライトが "モレキュラシーブ"と通称されるのは,同社の"Molecular sieves 3A,4A,5A,13X"などの商品名に由来してい る.合成ゼオライト研究は更に進展し,疎水性などの各種 の機能性を持った製品が開発され商品化されている.

DT 核融合炉開発に関連した技術[3]の中で,合成ゼオラ イトなどを用いた気相吸着には,水蒸気を取り扱うものと ガスを処理するものとがある.前者としては,トリチウム 取扱施設のトリチウム安全閉込システム(室内漏洩トリチ ウム回収装置,グローボックス雰囲気浄化装置など)が代 表的であり,雰囲気中の漏洩トリチウムを触媒酸化・吸着 除去回収する方式が一般的である[4,5].吸着操作は回分 操作であるので,操作を継続するには吸着剤の脱着再生が 必要である.最近,水蒸気透過中空糸膜を用いたプロセス を採用して除湿操作の連続化を図ったトリチウム除去シス テムが開発されているが,バックアップとして合成ゼオラ イト吸着剤充填塔が依然として装備されている[5,6].

後者としては、プラズマ排ガス浄化システム(未燃焼 DT 燃料ガスの浄化回収(1 段目:冷温でのメタンなどの Faculty of Engineering, Kyushu University, FUKUOKA 819-0395, Japan 吸着除去,2段目:深冷温(液体窒素温度)での吸着回 収・ヘリウム(⁴He,³He)除去))が考えられるが,パラジ ウム水素透過膜を用いた連続操作プロセスが効率的であり 専ら採用されている.また,炉心プラズマ高真空排気クラ イオソープションポンプは極低温(液体ヘリウム温度)吸 着装置であり,温度スイング吸脱着操作によって大容量真 空排気を実現し,核融合炉開発の当初から燃焼プラズマ排 気ポンプとして採用されてきた[5].微量ヘリウムを含む DT 未燃焼ガスのクライオソープションポンプの操作にお いて同位体効果が昇温脱気過程で顕著に現れる.温度上昇 に伴って軽成分が優先的に脱着脱気してくる.この効果を 同位体分離に利用することもできるが,分離仕事は水素同 位体分離システムに任せ,本務を優先し,速やかな昇温脱 気再生操作よる排気性能の維持・向上に努めるのが工学的 に得策である.

液体窒素温度(77.4 K)で合成ゼオライトは水素同位体 ガスを有効に物理吸着する.この吸着系の吸脱着操作は DT 燃料処理系プロセスラインの回分式移送ポンプに利用 できる.多成分吸着挙動としては軽成分より重成分が選択 的に吸着される.例えば,H₂-D₂系では常圧気相に対して 2.0前後の吸着平衡同位体分離係数が得られている.このこ とは,合成ゼオライトは比較的安価な冷媒温度77.4 Kにお いて水素同位体ガスを吸着すると同時に,工学的に有為な 同位体分離仕事を成し得ることを示している.しかしなが ら,吸着法は回分操作であり,処理を継続するには吸着剤 の脱着再生を行う必要がある.

吸着剤の再生法としては、高い活性化率が得られる"昇 温脱着・冷却再生"が古くからの常套的な手段である(温 度スイング吸着法(Temperature Swing Adsorption (TSA) process または Thermal Swing Adsorption process)).しか

author's e-mail: kotoh@nucl.kyushu-u.ac.jp& kotoh@har.bbiq.jp

しながら,本法はこの脱着再生操作に時間を要し,その昇 温工程と冷却工程の所要時間が本法の処理効率向上の限界 を律している.したがって,TSA法は微少・少量の吸着分 離には簡便であり適しているが,工業的処理に用いる場合 は深冷蒸留などの他の分離法に対して優位性を持ち難い.

一方,脱着活性化の高率化は犠牲にして"減圧脱着再生" あるいは"減圧脱着・昇圧再生"によって脱着再生工程の 時間短縮を図り,処理効率の格段の向上を目論む方法が "圧力スイング吸着法 (Pressure Swing Adsorption (PSA) process)"である.種々のガス吸着系について,本法ガス 分離プロセスが開発され,各種 PSA システムが工業化に 至っている.特に,合成ゼオライトを用いた空気分離 PSA は有効であり,既に中小規模の酸素製造装置として随所に 普及している[7-10].しかしながら,本法は水蒸気/合成 ゼオライトなどの強吸着系では有効な脱着率が得られない ので不向きである.

DT 核融合炉燃料サイクルでは,回収・精製された未燃 焼排ガス中に混在する同位体不純元素:H 成分を除去する ための水素同位体分離システムは必需要素である.また, トリチウム増殖ブランケットからのT回収ガスのH浄化の ための同位体分離システムも必要である.これらDT 燃料 サイクルの水素同位体分離システムには,既に技術的完成 度の高い深冷蒸留法が最有力と考えられている[3,5].

一方,著者らは,水素同位体 (H₂, D₂, HD) / 合成ゼオ ライト低温吸着挙動を実験観察し解析検討を行ってきた. その結果,本吸着系の77.4 K 深冷 PSA 操作は有為の水素同 位体分離仕事を成し得ることがわかった.よって,合成ゼ オライト(5A あるいは 13X)充填塔を用いた PSA 水素同 位体分離実験装置を製作し、D2-H2 混合ガス試料からのH2 単離回収/試料中のD2濃縮の実験検証を行った.一連の PSA 実験解析研究の成果を踏まえ,実用化への設計操作問 題を検討した.吸着分離 - 減圧脱着 - 昇圧再生の回分操作 を複数塔の輪番組合せによって擬連続化した多塔式深冷 PSA 水素同位体分離プロセスを提案した.本式システムに ついて、核融合科学研究所 (NIFS) で概念設計が進められ ているヘリカル型核融合原型炉(FFHR)の燃料サイクル に求められる未燃焼ガス同位体分離処理量を基準にスケー ルアップしたところ、工業的成立性が十分見込まれる設備 規模になると予想される.

簡素な設備構造で廉価な冷媒を利用する深冷 PSA 水素 同位体分離システムは,深冷蒸留システムに比較して,設 備・運転・維持費を格段に軽減でき,更に,ガス処理プロ セスなので DT 燃料のプロセスインベントリーを低減でき る.このことは,放射性可燃物取扱事故リスクを抑制する と共にトリチウム初期装荷必要量を削減できることを示唆 する.このように,DT 核融合炉燃料サイクルの同位体分 離操作に気相吸着法も有望であり,ここに紹介する.

2.2 吸着平衡特性

合成ゼオライトなどを用いた気相吸着法による水素同位 体分離プロセスを考える場合,先ず,同位体単成分の吸着 平衡特性(吸着等温線)を知る必要があり,そして少なく とも2成分以上の吸着平衡挙動を実験および解析的に把握 する必要がある.吸着塔を用いた分離操作を行う場合は吸 着剤充填床内の物質移動とその特性,つまり,物質移動係 数などの特性因子とその依存性を把握しておく必要がある.

2.2.1 水蒸気吸着

蒸気の物理吸着現象は気液平衡関係の化学熱力学を拡張 することで説明できる.したがって、水素同位体水6成分 の吸着力の強さは比揮発度(各成分の平衡蒸気圧比)の逆 数に順じて H₂O<HDO<HTO<D₂O<DTO<T₂Oの関係 にあり、その比率(吸着平衡分離係数に相当)は吸着ポテ ンシャルエネルギー差に起因する効果が加わって比揮発度 の逆数より若干高目になる.しかしながら、水素同位体水 は 次式: $H_2O + D_2O \neq 2$ HDO, $D_2O + T_2O \neq 2$ DTO, H₂O+T₂O **2** HTO の可逆反応は迅速でありほぼ平衡状態 で存在するので,水素同位体分(H, D, T)の分離係数は 複雑になる.更に,吸着平衡における多成分挙動を推算す るには単成分の吸着等温線を知る必要があるが、HDO, DTO, HTOの実測は不可能である.加えて, 天然の酸素に は¹⁷Oが0.037%,¹⁸Oが0.204%含まれており,例えばD¹⁶O や HT¹⁶O と質量効果の近接した H¹⁸O も存在している. よって,水分吸着系における水素同位体分離挙動の詳細な 把握は極めて困難である.

トリチウム安全閉込システムでの T 汚染水蒸気 (極微量 HTO 含有) 除去回収では, H₂O に対する HTO の吸着分離 係数が 1.1 程度であるので, 汚染水分からの H₂O 単離開放 /汚染水分の濃縮減容回収の分離操作は非効率的である. したがって, トリチウム除染は専らバルク水分を吸着除去 する (同位体分離をしない)処理法が得策で一般的である. 2.2.2 ガス吸着

・吸着等温線

77.4 K における合成ゼオライト (Synthetic Zeolite) 4A, 5A, 13X は水素同位体分子を有為に物理吸着して Langmuir 型等温線の平衡特性を示す.同位体効果として,吸着 力の強さは次の関係: $H_2 < HD < HT < D_2 < DT < T_2$ にある [11].吸着等温線は吸着処理プロセスを検討する上で最も 重要な物性情報であり,プロセスの設計操作の工学では吸 着等温式で整理された数値情報が求められる[12-15].

吸着平衡についての理論的研究は古くからなされてい る.表面吸着説に基づくLangmuir式やPolanyiの吸着ポテ ンシャル論に拠ったDubinin-Astakhov半経験式,経験的 相関式のFreudlich式など,近年には,統計熱力学に基づく Ruthven式など,多くの吸着式が提案されている.しかし, 吸着剤内吸着場は活性的に不均一であり,吸着モデルを更 に理論付けるには不均一エネルギー分布関数を考慮した記 述が求められる.しかしながら,多くの相関因子からなる 詳細な理論モデル式も,例えば,Clausius-Clapeyronの式 から求められる吸着熱の吸着量依存性などの化学熱力学的 な傍証がなければ,単なる複雑な経験式に過ぎないという ことになってしまい,理論モデルの意味を失う[16].

・多成分吸着挙動

同位体分離に応用するには多成分吸着平衡挙動を把握し ておかなければならない.多成分挙動を記述するには各成 分の吸着等温線が既知でなければならない.最も簡単な吸 着式として Langmuir モデルを拡張した Markham-Benton 式が挙げられる.その他,いくつかの経験的数学モデル式 が提案されている.理論的な推算法としては,吸着相を理 想溶液と仮定し,熱力学に基づいてラウール則(Raoult's law)を適用した Myers-Prausnitz の理想溶液理論(Ideal Adsorbed Solution Theory)が代表的である[14-17].

2.2.3 水素同位体吸着特性

・H₂ および D₂ の吸着等温線

水素同位体ガスは可逆反応: H_2+D_2 =2HD, D₂+T₂=2DT, H₂+T₂=2HTの下に存在する.反応は遅鈍 であるが、白金やパラジウムなどの触媒の存在下では迅速 である.従って, H₂, D₂, T₂の吸着等温線は実測できるが、 HD, HT, DTの単離は極めて困難であり吸着等温線は実 測不可能である.液体窒素などの冷媒温度でのH₂および D₂の各種ゼオライトへの吸着実験データは比較的古くか ら報告されている.特に液体窒素冷却下のT₂吸着平衡デー タ[18]は、本格的トリチウム取扱施設でしか取得できない 貴重な学術情報である.しかしながら、T₂の測定系では崩 壊熱の影響を除しきれないので、参考にはなるが77.4 K でのH₂およびD₂の吸着等温線とは温度条件が厳密には異 なる.

著者らは[19,20],図1に示す定容式吸着平衡測定装置 を用いて,液体窒素および液体アルゴン温度における合成 ゼオライト4A,5A,13X (SZ-4A,SZ-5A,SZ-13X)への H₂およびD₂の吸着平衡を気圧10⁻²~10⁵ Paの広範囲で測 定した.例として,図2にSZ-5Aへの吸着等温線を示 す.図中プロットは実測値であるが,平衡圧力は熱遷効果 (Thermal Transpiration Effect)[21]を考慮して校正されて いる.実線は著者らが提案した"吸着ポテンシャル場空孔 気液充填モデル"による吸着式:

$$\frac{Q}{Q_{\rm S}} = \exp\left[\frac{\mu_a - \overline{\mu}}{RT} \left\{ 1 - \int_{-\infty}^{\mu_a} G(\mu) \,\mathrm{d}\mu \right\} - \frac{\sigma^2}{RT} G(\mu_a) \right\} (1)$$

による近似曲線である.ここで,QとQ_sは平衡吸着量と飽 和量を表す.本吸着モデルでは,平衡圧Pにおける気相自



由エネルギーを $\mu = RT \ln P$ と定義し、対応する吸着ポテ ンシャルの分布を関数 $G(\mu)$ で特徴付けられると仮定して いる.そして、 $\mu = \mu_a$ で吸着平衡にある吸着場空間内の吸 着相は、 $\mu \le \mu_a$ の空間域では拘束された凝縮相的状態、 $\mu > \mu_a$ の空間域では拘束までには至らない気相的状態の 混相を想定している.本解析では吸着ポテンシャル分布に 正規分布:

$$G(\mu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\mu - \overline{\mu})^2}{2\sigma^2}\right\}$$
(2)

を仮定した.したがって、本吸着式は吸着ポテンシャル分布の平均値 μ と標準偏差 σ の2つのエネルギー因子と絶対容量 Q_s の3つの特性因子で吸着等温線を表現している.

式(1)は、図中の H₂ および D₂ の広範囲の実験値分布を 全域に亘って忠実に近似している。各成分の等温線に対す る特性値を**表1**に示す。これらは Marquardt 法による Curve-fitting 解析によって決定した。ただし、① H₂ と D₂ に対する Q_S は共通で、②吸着ポテンシャル分布は相似で ある:

$$\frac{\overline{\mu}_{H2} - \mu_0}{\sigma_{H2}} = \frac{\overline{\mu}_{D2} - \mu_0}{\sigma_{D2}}$$
(3)



図 2 77.4 K および 87.3 K における SZ-5A への H₂ と D₂ の吸着等 温線.

表1 77.4 K における SZ-5A への水素同位体吸着特性因子.

	E^{0}	$\overline{\mu}$	σ	μ_0	Q_S	
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[mol/kg]	
H_2	25.96	4.291	3.071			
HD	22.53	3.926	3.215		6.495	
HT	21.26	3.790	3.268	12.00		
D_2	18.44	3.490	3.387	12.09		
DT	16.85	3.321	3.453			
T_2	15.10	3.135	3.527			

を解析条件とした.ここで,吸着凝縮相の相圧を P_0 として 基準ポテンシャル $\mu_0 = RT \ln P_0$ を定義した.両対数表示で の相関性と片対数表示での相関性の両者を満足するように 重みを付け適宜調整して最適値を決定した.

・HD, HT, DT および T₂ の吸着等温線

物理吸着力における差異は分子の零点エネルギー E^0 に 依存することから[11],水素同位体i成分とj成分の吸着 ポテンシャル分布平均値の差は零点エネルギー差 ΔE_{j-i}^0 に比例する:

$$\overline{\mu}_i - \overline{\mu}_j = \overline{\kappa}_a \varDelta E^0_{i-i} \tag{4}$$

と仮定した.相関係数 π_a は同位体間の共通因子であり,H₂ と D₂の実験解析値の関係から決定できる.したがって,既 知の $\overline{\mu}_{H2}$ あるいは $\overline{\mu}_{D2}$ を基準に式(3)から $\overline{\mu}_{HD}$, $\overline{\mu}_{HT}$, $\overline{\mu}_{DT}$, $\overline{\mu}_{T2}$ が求まり,式(4)で σ_{HD} , σ_{HT} , σ_{T2} が決まる. 77.4 K での結果を**表**1 に示す.推算される HD,HT,DT, T₂の吸着等温線の妥当性はH₂-HD-D₂系吸着平衡実験で得られる同位体分離係数:

$$S_{F,HD/H2} = (x_{HD}/x_{H2})/(y_{HD}/y_{H2})$$
 (5 a)

または

$$S_{F,D2/HD} = (x_{D2}/x_{HD}) / (y_{D2}/y_{HD})$$
 (5 b)

の挙動とIAS理論に基づく多成分吸着解析結果との整合性 によって裏付けられる.ここで, $x_i \ge y_i$ はi成分の吸着相 組成と気相組成を表す.

2.2.4 多成分吸着における水素同位体分離

図1の吸着装置を用いてH₂-D₂およびH₂-HD-D₂混合ガス 吸着平衡実験を行った.3成分実験では,定容槽に仕込ま れたH₂-D₂混合ガスを付設の放電管でH₂+D₂→2HDの反応 を右へ起こさせてH₂-HD-D₂系試料を作成した.混合試料 の初期組成と吸着平衡達成後の気相組成を質量分析計で測 定し,吸着系の総括物質収支から吸着相組成を決定した. 例として,77.4 KでのSZ-5Aへの水素同位体2,3成分混合 ガス吸着平衡における分離係数を図3に示す.気相組成は 任意であるが全圧 1~10⁵ Paの広い吸着域で観察した値を プロットしている.一方,IAS 理論に則り,H₂,D₂,HD の吸着等温線を用いて計算したトレーサー混合系の分離係 数の推算値を実線または破線で示している.ここでは, $S_{F,D2/H2}$, $S_{F,D2/HD}$ の推算値曲線が実験値のプロッ トを良く近似している.特に, $S_{F,HD/H2} \ge S_{F,D2/HD}$ について の実験値と解析値の良い近似は,HD 吸着等温線の推算の



図 3 77.4 K における SZ-5A への H₂-D₂ 系 2 成分および H₂-HD-D₂ 系 3 成分吸着平衡における同位体分離係数.

妥当性を立証しており、相関係数 κ_a の信頼度を裏書している.

・多成分吸着理論と解析

IAS 理論では,吸着相を理想溶液とみなし,Gibbs-Duhem 式に類似の次式をもって熱力学的状態を仮定する:

$$\Pi = \frac{RT}{V_{\rm S}} \int_0^{P_a} Q \,\mathrm{d} \ln P \tag{6}$$

ここで,吸着場圧 Π を定義する. ゼオライトなどの空孔充 填吸着系であれば $V_{\rm S}$ は空孔容積,表面吸着系であれば吸着 飽和面積であり Π は 2 次元圧(広がり圧力: Spreading Pressure)となる. そして,平衡での混合吸着相における 各成分の関係として

$$\Pi_1 = \Pi_2 = \dots = \Pi_n \tag{7}$$

が成立しており、この条件での各成分の平衡圧を P* とすると

$$P_{t}y_{1} = P_{1}^{*}x_{1}, \quad P_{t}y_{2} = P_{2}^{*}x_{2}, \cdots P_{t}y_{n} = P_{n}^{*}x_{n}$$
(8)

のラウール則が適用できる. P_t は平衡全圧であり,吸着平衡全量 Q_t は各成分の吸着等温式による $Q_i(P_i^*)$ と次の関係にある:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{x_1}{Q_1(P_1^*)} + \frac{x_2}{Q_2(P_2^*)} + \dots + \frac{x_n}{Q_n(P_n^*)}$$
(9)

しかしながら,式(7),(8),(9)の関係を満足する解を 得るために Newton-Raphson 法などによる収束計算を必要 とする.

これまでのところ,77.4 K における SZ-4A, SZ-5A, SZ-13X,加えて 87.3 K における SZ-4A, SZ-5A による H₂, HD, HT, D₂, DT, T₂ の吸着等温線が把握できており 6 成 分吸着平衡挙動を予測できる[19,20].その他として,河村 らのゼオライトへの水素同位体 6 成分の深冷吸着等温線の 報告[22]は貴重であるが,残念ながら同位体効果の相関な どに理論性が乏しい.

2.3 圧力スイング吸着法水素同位体分離

PSA 法水素同位体分離システム開発研究の当初の目的 は、NIFS での LHD-HH 実験への天然水素からの高純度 H₂ の分離生産・供給であったが(HD を 0.03% 含む天然水素 ガスの吸着操作による純 H₂ の単離回収の連続・高速 化)、燃焼プラズマ排気 DT 燃料からの不純物 H成分除去シ ステムへの応用性に着眼し、図4に示す PSA プロセスの実 証研究を行った.実験では 1%D₂+H₂ 混合ガスを用いて 行った.

2.3.1 PSA 水素同位体分離プロセス操作手順

図4のPSAプロセスは、①純H2が吸着充填されている 深冷吸着塔への原料水素ガスの供給で始まる。②77.4K での合成ゼオライトのD₂/H2吸着平衡分離係数が2程度と すると吸着相には気相に対して約2倍D₂が濃縮されるの で、(吸着搭内ステップ状濃度分布を仮定した場合)吸着 塔からD₂が破過するまでに純H2塔吸着容量の約2倍の原 料を搭に供給できる。その間、初期充填H2に加えて、吸着 容量と等量の純H2が塔より単離流出する。③吸着搭を真空 脱着再生する(15%程度が未脱着).④純H2で搭内を昇圧 する(未脱着D2を塔入口方向へフラッシュバック).⑤再 生吸着塔へ原料を供給する(2サイクル目からは再生率が 85%程度の吸着塔で吸脱着操作が継続される).

2.3.2 深冷 PSA 法水素同位体分離塔破過特性実験解析

著者らは、合成ゼオライト SZ-4A、SZ-5A および SZ-13X について、単塔式 PSA 実験装置(NIFS および九大)を用 いて水素同位体吸着破過実験研究を行ってきた.その成果 として、DT 核融合炉燃料サイクルへの応用を考慮した水 素同位体多成分分離 PSA システムの設計操作問題に供す る有用な工学データならびに学術情報を蓄積してきた [21-34].

2.3.3 多塔式 PSA 法水素同位体分離装置

これまでの経験と得られた知見を基に「多塔式PSA水素 同位体分離実験装置」を設計・製作し,平成25年度に完成 させた.核融合研究所に設置されている.図5にスナップ 写真を示す.

2.4 おわりに

NIFS 共同研究として長年に亘って深冷 PSA 法水素同位





図4 PSA 水素同位体分離プロセスのサイクル操作手順.

体分離プロセス開発研究を行ってきた.これまでの知見から,DT核融合炉燃料サイクル水素同位体分離システムへのPSA プロセスの応用性が見えてきた.NIFS に新規設置された多塔式 PSA 水素同位体分離実験装置を使った連続 運転実験など,開発研究の格段の進展に期待したい.

参 考 文 献

- [1] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use (John Wiley & Sons Inc., 1974).
- [2] 冨永博夫: ゼオライトの科学と応用 (講談社, 1993).
- [3] 松田慎三郎他:プラズマ・核融合学会誌 87,128 (2011).
- [4] K. Kotoh and K. Kudo, J. Nucl. Sci. Technol. 34, 1099 (1997).
- [5] 関昌弘編:核融合炉工学概論(日刊工業新聞社, 2001) p.197, 205, 225, 229.
- [6] K. Munakata et al., J. Plasma Fusion Res. 10, 36 (2013).
- [7] 川井利長: 圧力スイング吸着技術集成(工業技術会, 1986).
- [8] D.M. Ruthven, Pressure Swing Adsorption (VCH, 1994).
- [9] 広瀬勉: 化学工学 61, 579 (1997).
- [10] 竹内雍監:最新吸着技術便覧 (NTS Inc., 1999).
- [11] P.C. Souers, *Hydrogen Properties for Fusion Energy* (Univ. of California Press, Ltd., London, 1986) p.17, 158.
- [12] 北川浩,鈴木謙一郎:吸着の基礎と設計(槙書店, 1977).
- [13] 化学工学会編:化学工学便覧改訂七版(丸善, 2011).
- [14] D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes (John Wiley & Sons Inc., 1984).
- [15] R.T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes* (Butterworths, Boston, 1987).
- [16] A.L. Myers 他: 化学工学 50, 151 (1986).
- [17] A.L. Myers and J.M. Prausnitz, AIChE J. 11, 121 (1965).
- [18] Y. Kawamura et al., Fusion Sci. Technol. 37, 54 (2000).
- [19] K. Kotoh and K. Kudo, Fusion Sci. Technol. 48, 148 (2005).
- [20] K. Kotoh et al., Fusion Eng. Des. 85, 1928 (2010).
- [21] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 56, 179 (2009).
- [22] K. Kawamura et al., Fusion Sci. Technol. 56, 168 (2009).
- [23] T. Sugiyama et al., Fusion Sci. Technol. 48, 163 (2005).
- [24] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 54, 163 (2008).
- [25] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 54, 415 (2008).
- [26] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 56, 173 (2009).



図5 多塔式 PSA 水素同位体分離実験装置.

- [27] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 56, 184 (2009).
- [28] K. Kotoh et al., Fusion Eng. Des. 85, 1992 (2010).
- [29] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 60, 771 (2011).
- [30] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 60, 1355 (2011).
- [31] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 60, 1436 (2011).
- [32] K. Kotoh et al., Fusion Eng. Des. 86, 2799 (2011).
- [33] K. Kotoh et al., Fusion Eng. Des. 88, 2799 (2013).
- [34] K. Kotoh et al., Fusion Sci. Technol. 67, 439 (2015).

• • 小特集 トリチウム分離・濃縮技術

3. 深冷蒸留を用いた水素同位体分離

3. Hydrogen Isotope Separation by Cryogenic Distillation

山西敏彦

YAMANISHI Toshihiko 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門 ブランケット研究開発部 (原稿受付:2015年7月10日)

核融合炉トリチウム燃料システムでは、燃料としての重水素及びトリチウムの精製と、不純物としての軽水 素の除去、炉で生じたトリチウム水からのトリチウムの最終的回収のために、水素同位体分離系が必要である. この水素同位体分離系では、比較的大流量の処理量を確保すると共に、軽水素中のトリチウムを低濃度にまで (環境放出レベル)下げるために高い分離係数が必要である.よって、大流量、高分離係数、両者を満たすことが 可能な深冷蒸留塔が採用されている.また、深冷蒸留法は、カナダ及び韓国の重水炉において、重水からのトリ チウム回収の最終プロセスとしても採用されている.ここでは、深冷蒸留塔の分離原理、これまでの研究開発状 況、今後の課題について記述する.

Keywords:

cryogenic distillation, hydrogen isotope, tritium recovery, fusion fuel cycle, isotope separation, tritium water detritiation

3.1 核融合における水素同位体分離

深冷蒸留法は,核融合炉のトリチウム(T)燃料システム で必要な水素同位体分離系として研究開発が行われてき た.ここでは,核融合炉T燃料システムの概要を紹介 し,深冷蒸留法の特徴を記述する.

3.1.1 核融合炉 T 燃料システム

図1に,核融合炉T燃料システムを示す[1,2].燃料循環 系は,排気ガス不純物除去系,水素精製同位体分離系,燃



ガス中の不純物(燃焼灰のHe,炉壁との相互作用等で生じ た不純物:メタン,水蒸気等)を除去すると共に、メタン、 水蒸気に含まれる T を回収し,水素同位体成分のみを,水 素同位体分離系に送る機能を持つ.水素同位体分離系は, 送られてきた水素同位体成分から、不純物としての軽水素 (H)を取り除いて排出し、高純度D及びTを精製する機能 を持つ.燃料貯蔵分配系は、燃料である D 及び T の貯蔵、 供給(燃料供給系を介して、燃料として再注入)を受け持 つ. 核融合炉内には、Li化合物を内蔵するブランケットが 配置されており,核融合反応で発生した中性子を受けて, Tを製造する.このTは、ブランケットT回収系により回 収されて燃料循環系に送られ、燃焼分のTを補給すること となる.運転開始時に必要なTは、輸送により供給される. 核融合建屋内に,異常事象等で漏洩した Tは, T 除去系に おいて,水の化学形で回収される[1,2].また,核融合炉の 冷却水には、透過等によりTが移行することが予想され る.この、冷却水中のT及びT除去系で回収された水の化 学形のTは、水処理系で最終的に回収されて、燃料として 再使用することになる.

料貯蔵分配系からなる.炉で燃焼する重水素(D)及びT (T)は数%と予想されており,核融合炉から排出されるガ

ス中の未燃焼のD及びTを回収して燃料として再注入する

のが、燃料循環系である. 排気ガス不純物除去系は、排気

3.1.2 核融合炉の水素同位体分離系の特徴

核融合炉で100万kWの電気出力を得るためには,発熱量 と電気のエネルギー変換効率を1/3とすると1日400gの Tの核融合反応による燃焼が必要である.プラズマにおけ

Japan Atomic Energy Agency, Sector of Fusion Research and Development, AOMORI 039-3212, Japan

author's e-mail: yamanishi.toshihiko@jaea.go.jp

る燃焼率を4%とするとプラズマへは1日あたり10kgの 供給流量が必要である.

第二の特徴は、要求される分離係数が極めて大きいこと にある。例えば、ITERでは、燃料として戻されるT純度 は90%以上が要求されるが、不純物として環境に放出され るH流れ中のTモル分率は-10乗の桁以下でなくてはなら ず、10桁の分離係数が要求される。

3.1.3 ITER における水素同位体分離系

核融合炉T燃料システムで要求される上記大流量処理と 大きな分離係数を満たす方法は、現在のところ深冷蒸留法 のみであり, ITER でも採用されている[1]. 深冷蒸留法 は、水素同位体を冷媒 He ガスにより約 20 K まで冷却し液 化させ、同位体間の揮発度の差(蒸気圧の差:大気圧にお ける H₂の沸点は約 20 K, T₂ は約 25 K である.)を利用し て蒸留によって分離を行うものである(図2参照). 核融 合炉で必要とされる蒸留塔は,大流量が必要とはいえ,石 油化学プラントと比較するとパイロットプラントスケール の小さいものであり、塔高さは5m近くに達するもの の, 塔径は5-10 cm 程度となり, 充填塔形式が用いられる (ディクソンリング等,図2参照).深冷蒸留塔は、液体水 素が貯留しているリボイラー,充填塔,冷媒Heで冷却され る凝縮器からなり、リボイラーで発生し(電気ヒーターに よる) 塔内を上昇する液体水素の蒸気と、コンデンサーで 液化して下降する液体水素の向流接触及び塔内全体での還 流操作により、低沸点成分は凝縮器に、高沸点成分はリボ イラーに濃縮される(図2参照).

分離原理そのものは、石油化学プラント等で確立した蒸 留技術であるが、核融合炉 T 燃料システムでは以下の 2 つ の大きな特徴を有する.第一は、水素同位体 6 分子種 (H₂, HD, HT, D₂, DT, T₂)から、燃料の D (DT 含有は許さ れない.)及び T (若干の DT 含有は許される, HT 含有は 許されない.),不純物の H (H₂-HD, HT 含有は許されな い.) 3 つの流れに分離する.蒸留操作は分子種による分 離方法であるため、図 3 に示すように複数の深冷蒸留塔に よるカスケードを組み、また同位体平衡器(白金を担持し たアルミナ等触媒を充填した反応器であり、2DT=D₂+T₂ 等の同位体平衡反応を生じさせる.) を利用して、不要な



分子種, HT 及びDT を消滅させることで, この要求を満た すことに成功した. 図3に示すカスケードは現在 ITER で 採用されているものである[1,2].

第二の特徴は、上記のように、要求される分離係数が極 めて大きいことにある.深冷蒸留塔の性能解析には、石油 化学プラントの蒸留塔と同様の段モデルが用いられるが、 その分離係数の大きさから安定して解を得るため、また厳 しい純度要求を満たす運転制御手法開発のために、解析研 究が重要となる.

3.2 シミュレーション手法

深冷蒸留塔のシミュレーションに関する研究開発の必要 性は、上記のように、分離係数の大きさから安定して解を 得るため、またその分離係数を保つための運転制御手法開 発のために必要である.加えて、放射性物質であるT を、液体水素状態で大量に扱うことから、実験データ蓄積 が難しく、計算機実験に頼る部分が大きいことも挙げられ る.

ー般の蒸留塔の場合と同様, 深冷蒸留塔でもシミュレー ションにステージモデルが用いられる.図4に示すステー ジモデルに従えば, *j*段における*i*成分の物質収支から,以 下の1群の物質収支式が導かれる.

$$\begin{bmatrix} B_{i,1} & C_{i,1} & \cdots & \cdots \\ A_{i,1} & B_{i,2} & C_{i,2} & \ddots & \vdots \\ & \cdots & & \cdots & A_{i,N-1} & B_{i,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ \vdots \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{i,1} \\ \vdots \\ D_{i,N} \end{bmatrix}, (1)$$







図4 シミュレーションのための j段における成分 iの物質収支.

$$A_{ij} = L_{j-1}, \quad B_{ij} = -(V_j + W_j) K_{ij} - (U_j + L_j),$$

$$C = V_{ij} K_{ij} - (U_j + L_j), \quad (2)$$

$$C_{ij} = V_{j+1}K_{ij+1}, \quad D_{ij} = -F_j z_{ij}, \quad (2)$$

$$y_{ij} = K_{ij} x_{ij}, \quad (3)$$

$$y_{ij} = \mathbf{A}_{ij} \mathbf{x}_{ij}, \qquad ($$

ここで, L_j = 液流量, V_j = 蒸気流量, F_j = フィード流量, U_j = サイドカット液流量, W_j = サイドカット蒸気流量, z_{ij} = フィード組成, x_{ij} = 液組成, y_{ij} = 蒸気組成, K_{ij} = 気液平衡比となる. (2)式は,よく知られた3項方程式 であり,解を得る手法は確立している[3].厳密には,各 成分におるエンタルピーの差を考慮して,塔内の液及び蒸 気流量の補正をすべきであるが,その影響は小さく,無視 して差し支えない.一方,深冷蒸留塔では,分離係数の大 きさから,しばしば3項方程式の解法では解が得ることが 難しい.その場合,以下の新たな関数を導入し,ニュート ン-ラフソン法で解くことに帰着させている[4].

$$S_j = \sum_{i=1}^m K_{ij} x_{ij} - 1, \qquad (4)$$

$$S_{1}(T_{1} \dots T_{N}) = 0$$

$$S_{j}(T_{1} \dots T_{N}) = 0$$

$$S_{N}(T_{1} \dots T_{N}) = 0,$$
 (5)

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial S_1}{\partial T_1} & \cdots & \frac{\partial S_1}{\partial T_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial S_N}{\partial T_1} & \cdots & \frac{\partial S_N}{\partial T_N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta T_1 \\ \vdots \\ \Delta T_N \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} S_1 \\ \vdots \\ S_N \end{bmatrix}$$
$$T_j = T_j + \Delta T_j, \tag{6}$$

ここで, $T_j = j$ 段における温度, m = 成分数, N = 総理論段数である.

このシミュレーション手法では、温度の初期値を仮定し て,(2)式を解き、その初期値の補正値を(7)式で求め、 (5)式が成立するまで繰り返し計算を行うことになるが、 初期値の設定方法が、シミュレーションの収束に大きな影 響を与える、塔頂及び塔底の温度は、その深冷蒸留塔に要 求される製品(塔頂及び塔底から抜き出されるべき流れ) の組成から、その沸点を計算して仮定することができる. 塔内の温度分布は、両者から、直線近似すればよい. とこ ろが, 例えば, 塔頂から H を抜き出す塔では, 塔の上部で は微量成分である T 濃度のみが変化している (環境放出す る T 濃度を下げるために) 状況にあり, 温度はほとんど変 化しない. その場合は、塔頂と塔中央部の温度を同一とす る等の対処が必要となる[4]. ステージモデルを用いたこ れらシミュレーション手法に対して, ステージモデルを用 いないシミュレーション手法も報告されているので、文献 を参照されたい[5,6].

以上は, 深冷蒸留塔の定常状態(塔内の組成が変化して おらず,物質収支式が成立する条件)におけるシミュレー ション手法であるが, 深冷蒸留塔の制御系設計等に重要な 塔動特性のシミュレーションには(1)-(3)式で示される 物質収支を,液ホールドアップと組成の時間の微分として 導けばよく,容易に解くことができる[4].シミュレー ションの結果として深冷蒸留塔の伝達関数を求め,制御系 (フィードバック比例成分制御系,フィードフォワード制 御系等)と合わせて1巡伝達関数を求めれば,制御系の設 計をすることができる[7].

3.3 深冷蒸留塔の実験データと設計法

深冷蒸留塔の設計は、シミューションと合わせて以下で 進める.

- ・フィー流量と組成,製品(塔頂及び塔底から抜き出される流れ)組成を決め、それを満たす深冷蒸留塔の設計パラメータ(圧力、塔内の蒸気流量、塔頂及び塔底からの流量、総理論段数)をシミュレーションにより決定する.
- ・蒸気流量及び圧力から、塔内の蒸気速度が、フラディング速度(塔内の圧力損失が急上昇し、塔内を液体が落下できなくなる蒸気速度)の1/2程度になるように塔径を決める。
- ・総理論段数に HETP(1理論段相当高さ)を掛けて,塔 の高さを決める.

つまり, 深冷蒸留塔を設計するためには, フラッディン グ速度及び HETP を実験的に測定する必要がある. フラッ ディング速度については, 明確な実験データが報告されて いないが, 20 cm/s までフラッディングは観測されないと の報告があり[8-10], 参考値とすることができる.

HETP については、多くの報告がなされている[8-10]. 図5に一例を示す[10].実験条件は、表1に示されて いる.HETP の測定値に変動は認められるものの、4-5 cm の範囲にあり、塔内蒸気速度に対する依存性は認められな い.図5は、塔高さが50 cm の小規模塔による実験結果で あるが、ロスアラモス国立研究所における、実規模蒸留塔



図5 HETP に対する塔内蒸気速度の影響.

表1 深冷蒸留実験条件.

	図 5	図 6
塔内径	2 cm	2.5 cm
充填高さ	50 cm	3.2 m
充填物	3 mm ディクソンリング	4.4 mm ヘリパック
圧力	40 – 200 kPa	84.6 kPa
組成	H-D-T (50:50:1)	D-T (50:50)
塔頂流量		3.1 mol/h
塔底流量		1.8 mol/h
蒸気速度		2.2 cm/s
HETP		4 cm

の実験が日米協力によって行われ,HETPの測定値が報告 されている[11,12].図6にその一例を示す.実験条件は, 表1に示されている.塔高さ3.2mの場合の実験値である が(塔径,充填物は同等,HETPは4cm),塔高さ50cm での実験値とHETPでは差はなく,この範囲での塔高さの スケールアップは,塔径,充填物が同等であれば,HETP に影響しないと考えられる.核融合炉での深冷蒸留塔は, 高さ4-5mで設計されているので,小規模塔でのHETP の実験値がほぼそのまま適用できると考えてよいであろう.

図5に示されるもう一つの特徴は、ステージモデルによる計算値と実験値がよく一致することにある.実験で搭から抜き出されたサンプルガスの組成に対し、ステージモデルで搭内組成分布を計算し、HETPは搭内で均一であるとして求めた値(つまり、搭頂から132 cmの位置から抜き出したサンプルは、搭頂から33段めの組成にあたる)とよく一致する.これは、ステージモデルによるシミュレーション手法が十分な精度でもって妥当であることを示すと共に、HETPが搭内で均一とみなしてよいことも示されている.

3.4 深冷蒸留搭に関する研究開発の現状

これまで記述してきたように、シミュレーション手法の 開発、小規模搭の製作と実験データの取得、ロスアラモス 研究所に代表される実規模搭の製作と実験データの取得が 完了した.その後、Tを液体水素として取り扱うことによ る大きなインベントリーの推算方法、燃料Tシステム内で の運転特性等について、研究開発が行われた.

ロスアラモス国立研究所における実規模蒸留搭につい て、HETPの実験による測定が行われたのは、先に記述し たとおりである.加えて、深冷蒸留搭のTインベントリー を決定づける、搭内の液ホールドアップについても、詳細 なデータが報告されている.以下の手法で深冷蒸留搭の液 ホールドアップを推算する方法が報告されている[12].

・Hのみによる液ホールドアップデータ、Dのみによる液ホールドアップデータ、多様な組成による液ホールド



図 6 ロスアラモス研究所における実規模深冷蒸留塔内の組成分 布.

アップデータから, 6成分それぞれによる液ホールド アップデータを (H₂, HD, D₂, DT, T₂), 搭内蒸気速度 に対して求められる相関式を導入する.

 ・この相関式を元に、シミュレーションから得られる搭内 組成分布に対して、線形結合で液ホールドアップを推算 する.

本手法により,実規模深冷蒸留搭での液ホールドアップ の実験値は,精度良く推算することができ,深冷蒸留搭の 重要な設計パラメータに対して,推算方法が確立した.

深冷蒸留搭は,連続運転が基本である.一方,燃料T システムにはバッチ運転される設備も多い.特に,ブラン ケットT回収系は,直接深冷蒸留搭に連結する設備(図1 参照)であるが,液体窒素温度で冷却した低温吸着搭が有 望視されている.ブランケットで製造されたTを,Hを添 加したヘリウムガスで回収し,そのHe中のH及びTのみ を,液体窒素温度の吸着搭で,回収するものである.吸着 搭であるから,複数の吸着搭を並列配置し,吸着と脱着の 操作をバッチ的に繰り返すことになる.実験室規模ではあ るが,吸着搭と深冷蒸留搭の連結試験が行われ[13],深冷 蒸留搭が,吸着搭の吸着,脱着のバッチ的操作と問題なく 運転可能であること,吸着搭の挙動含めて,シミュレー ション結果とよく一致することが実証された.ITERでの 実規模レベルでのT燃料システムの実証試験に先立ち,シ ステムとしての成立性の見通しを得たことになる.

3.5 T水処理システムにおける深冷蒸留搭

福島第一原子力発電所事故では汚染水中にTが混入して おり, T 水の処理をどう行うか, 議論が続いているところ である.カナダ, 韓国においては, 作業者被爆の観点から, 重水炉の重水中の T 濃度上昇を防ぐために, T 回収システ ムが建設, 運転されており, T 回収の最終段階で, 深冷蒸 留搭が採用されている.上記重水からの T 回収は, 以下の 点で,福島第一原子力発電所の T 汚染水問題と異なる が,重水からの T 回収システムにおける深冷蒸留搭につい て,概要を記述しておきたい.

- ・重水炉における重水からの T 回収においては、重水中の T 濃度上昇を防ぐのが目的であり、少量の重水を炉から 抜き出して処理し、炉に循環すればよい.つまり、福島 第一原子力発電所での T 汚染水と異なり、大流量処理は 必要なく(福島第一原子力発電所で必要とされている処 理流量よりも2桁程度小さい)、かつ環境放出しないた め、水中の T 濃度を大きく減少させる必要はない.
- ・重水からの T 回収, つまり D-T 系であり(福島第一原子 力発電所ではH-T系), かつ, T 濃度が高い(福島第一原 子力発電所よりも4 桁程度高い).

カナダの重水炉における重水からの T 回収は, 蒸気相化 学交換搭(重水水蒸気と重水素を触媒で反応させ,重水水 蒸気中の T を重水素に移動させる.)により重水中の T を重水素に移動させ,その後の深冷蒸留搭により高濃度に まで T を濃縮し,チタンベッドにより保管するものであ る.韓国の重水からの T 回収設備は,カナダのこの技術を 導入して建設されたものであり,蒸気相化学交換搭ではな く、より新しく開発された液相化学交換搭が採用されてい る.この設備について、簡単にふれておきたい[14].液相 化学交換搭は、重水水蒸気と重水素を触媒搭で反応させ、 重水水蒸気中のTを重水素に移動させることは変わりない が、重水を搭頂から供給して、液相から蒸気相に、気液平 衡でTが移動する過程を加え、重水素と重水が結果的に向 流で接触することになり、分離効率を増大するものであ る.化学交換搭については、後述の章で詳細が記述される ので、参照されたい.

図7に、韓国の設備の概念フローシートを示す.重水処 理流量は100 kg/h(370 GBq/kg),精製されるT純度は 99%である.液相化学交換搭は2搭直列方式であり,2重 管方式で、内側に気液平衡のためのスルザーパッキング, 外側に触媒が充填されている.深冷蒸留搭は、4搭直列方 式である.基本 D-T 分離のため、1本の深冷蒸留搭で分離 可能であるが、1)建屋内に納めるために1本の搭の高さ に制限があること、2)搭を分離することで、下流の搭の 処理流量を小さくして搭径を小さくでき(T濃度があが り、処理量も小さくなる),Tインベントリーを減少させ ることができることによる.

原理的には,福島第一原子力発電所のT水処理にも適用 できるが,2桁の処理量増大にどう対応するか等,適用を 考えた場合課題が多い.



図7 韓国 Wolsong のトリチウム回収設備.

3.6 まとめ

核融合炉における深冷蒸留搭の研究開発は,ITERある いは原型炉規模の深冷蒸留搭の設計が可能なレベルに達し ている.残された課題は、プラズマの運転と連動して、T 燃料システムの一部として、安定して運転できることを (適切な制御系も組み込んで)実証することにある.ITER でのT燃料システムの実証試験は、まさにこの目的のため に行われるものである.一方、深冷蒸留搭は、Tを液体水 素として取り扱うため、T燃料システムの中で、群を抜い て大きなTインベントリーを持っている.核融合炉の安全 性の観点から、Tインベントリーを削減することは重要な 課題であり、特にTインベントリーに大きな影響を持つと 考えられる搭内充填物の改良に関しては、今後も基礎研究 を続けるべきであることを提言して、この章をしめくくり たい.

参 考 文 献

- [1] M. Glugla et al., Fusion Eng. Des. 82, 472 (2007).
- [2] Engineering Design of ITER, J. Plasma Fus. Res. **78** sup. (2002).
- [3] W. Thile and R.L. Geddes, Ind. Eng. Chem. 25, 28 (1983).
- [4] M. Kinoshita, PhD Dissertation, Kyoto University (1983).
- [5] T. Yamanishi et al., J. Chem. Eng. Japan 26, 1 (1992).
- [6] T. Yamanishi et al., J. Nucl. Sci. Technol. 31, 562 (1994).
- [7] T. Yamanishi and K. Okuno, J. Nucl. Sci. Technol. 34, 375 (1997).
- [8] J. R. Bartlit et al., Cryogenics 19, 275 (1979).
- [9] E. R.Wilkes, MLM-2502 (1978).
- [10] T. Yamanishi et al., Fusion Eng. Des. 10, 319 (1989).
- [11] T. Yamanishi et al., Fusion Technol. 14, 489 (1988).
- [12] Y. Iwai et al., Fusion Eng. Des. 61, 553 (2003).
- [13] T. Yamanishi et al., Fusion Sci. Technol. 48, 63 (2005).
- [14] R-H. Jang *et al.*, "Introduction of Wolsong Tritium Removal Facility", Japan-Korea ITER Tritium Joint Workshop, May 28-29, Rokkasho, Aomori (2013).



4. 環境分析のためのトリチウム電解濃縮

4. Electrolytic Enrichment Technique of Tritium in Water for Environmental Analysis

柿内秀樹

KAKIUCHI Hideki 公益財団法人環境科学技術研究所環境影響研究部 (原稿受付:2015年8月7日)

トリチウムは低エネルギーのβ線を放出する水素の放射性同位体であり,液体シンチレーションカウンター で測定を行う.しかし降水や海水等の水試料は、トリチウム濃度が低く、そのままでは測定できないため、水を 電気分解してトリチウムの濃縮を行う.環境試料中トリチウムの電解濃縮の手法について解説する.

Keywords:

environmental tritium, liquid scintillation counting (LSC), electrolytic enrichment

4.1 はじめに

環境中のトリチウムには天然に生成するトリチウムと人 工的に生成したトリチウムが存在する. 天然に生成するト リチウムは大気上層において、宇宙線起源の陽子や中性子 と大気中の窒素原子や酸素原子との核反応により、常に生 成されている[1]. そのうち99%は水として空気中の水蒸 気,雨水,海水中に存在して自然界を循環している.この ように環境中のトリチウム濃度は放射壊変による減衰と, 大気上層からの供給がつりあって定常状態となっていた. しかし1950-60年代に行われた大気圏核実験により降水中 トリチウム濃度が増加し、1963~1964年のピーク時には定 常レベルの100倍を越える値が観測された[2]. 1963年の核 実験禁止条約以降、降水中トリチウム濃度は年々減少し た. 核実験由来のトリチウムは、水循環に伴い多くは海に 移行するが、海には大量の水が存在するので、核実験由来 のトリチウムが海に移行しても濃度の増加はわずかであ る. またトリチウムの壊変による減衰と海の希釈効果のた め現在の日本における降水中トリチウム濃度はほぼ定常状 態となり年平均で約 0.4 Bq L⁻¹まで下がっている[2]. -方, 地下水に涵養されたトリチウムはその滞留時間がトリ チウムの半減期よりきわめて長い場合、放射壊変によりト リチウムはなくなってしまう. 大気中核実験が開始される 以前の天然レベルの降水のトリチウム濃度,例えば日本に おける環境トリチウム濃度は、1953年に神戸の降水試料に おいて 0.77 Bq L⁻¹ との報告値がある[3]. この当時の降水 が地下水として涵養された場合、その濃度はトリチウムの 半減期にしたがって減衰し、2015年には約0.02 Bg L⁻¹と見 積もられる.この核実験開始以前の降水が涵養された地下 水のトリチウム濃度を定量するにはこの値程度まで測定で

きる必要がある.

4.2 トリチウム測定

トリチウムは低エネルギーのβ線を放出する核種である ため、液体シンチレーションカウンターで測定を行う.液 体シンチレーションカウンターは、蛍光試薬と界面活性剤 を溶かした有機溶媒(液体シンチレータ)に試料水を混合 し、放射線の作用で発生した蛍光を光電子増倍管で計測す るものである.

トリチウム濃度を測定する対象として河川水,湖水,雨水,海水等があり,これらの水試料に溶存している不純物 を蒸留して除き,液体シンチレータと混合後測定を行う.

環境試料を測定するには低バックグラウンドタイプの液 体シンチレーションカウンターを用いるが、代表的な機種 に、Quantulus 1220 (PerkinElmer)や LSC-LB7 (Hitachi-Aloka)等が挙げられる.Quantulus 1220では容量として 20 mLの測定容器まで使用でき、LSC-LB7では最大145 mL 容量の容器 (Polyvial 145 SLD, Zinsser Analytic)を用いた 測定が可能である.

Quantulus 1220の検出下限値は水試料10 mLを1:1の 割合で液体シンチレータと混合して,1000分計測した場合 0.6 Bq L⁻¹であり,同様にLSC-LB7では供試料50 mL,計 測時間1000分に対し0.3 Bq L⁻¹と報告がある[2].これらの 濃度レベルは原子力施設稼働に伴う環境影響を把握するに は十分な感度であるが,地下水,沿岸海水,及び夏季の降 水試料等の低トリチウム濃度を示す試料では検出下限を下 回る[4,5].そのような低トリチウム濃度を定量するため には,トリチウムの濃縮操作が必要であり,そのために行 う電解濃縮について以下に紹介する.

Department of Radioecology, Institute for Environmental Science, AOMORI 039-3212, Japan

author's e-mail: ckhsd@ies.or.jp

4.3 トリチウムを含む水の電気分解

4.3.1 原理

図1に電極上での水素発生のメカニズムを示す[6].電 極表面に付いた水素イオン(オキソニウムイオン:H₃O⁺) が電子を受けて吸着水素原子 H_{ad} になる (Volmer 反応).

 $H_3O^++e^-\rightarrow H_{ad}+H_2O$ (1)

この Had が結合して水素分子になる. その経路は次の2 つが考えられている.ひとつは別のH3O+が一電子還元を 受けると同時に,先に吸着していたH_{ad}と結合する経路(b) である (Heyrovsky 反応). もうひとつは 2 個の H_{ad} が電極 表面で結合する経路(b')である(Tafel 反応). それぞれ Volmer-Hevrovsky 反応 (V-H 反応), Volmer-Tafel 反応 (V-T 反応)と呼ばれる. Tafel 反応は近接する二原子水素 化物間の反応である同位体効果が小さく,経路(a)→(b')の V-T 反応では Tafel 反応が支配的となる[7]. これに対し Heyrovsky 反応では同位体効果があり,経路(a)→(b)の V-H 反応ではそれぞれの効果が相乗されると考えられる [7]. どちらの経路になるかは電極素材と水素の結合の強 さで変わると考えられている.

水を電気分解すると以上のような反応を通して水素ガス と酸素ガスが生成されるが、水素ガスになる際の反応速度 はH⁽¹H)>D⁽²H)>T⁽³H)の順に,軽い水素ほど早く電気 分解が進み、試料水に残存する試料中に含まれるトリチウ ムの量は多くなっていく. すなわち水を電気分解すると, トリチウム水は分解されにくいので水中に濃縮される.こ の現象を利用したものが電気濃縮法である.

水を電気分解したときの軽水素 Hの反応速度定数 kHと 重水素Dの反応速度定数kDの比kH/kD,およびトリチウム Tの反応速度定数 k_Tとの比 k_H/k_Tをその同位体の分離係数 αおよびβと呼び、この値を用いて電解前のトリチウム濃 度を求めることができる[8].



図 1 水素発生の反応経路(a)→(b)または(a)→(b')が起こる [6].

$$(V_{f}/V_{i}) = (D_{f}V_{f}/D_{i}V_{i})^{\alpha}$$
 (2)
 V_{i} :濃縮前の試料水の体積
 D_{i} :濃縮前の試料水のD濃度
 D_{f} :濃縮後の試料水のD濃度
 α :Dの分離係数
D濃縮率 $Z_{D} = D_{f}/D_{i}$ (3)
 $= (V_{i}/V_{f})^{(1-1/\alpha)}$ (4)
 $(V_{f}/V_{i}) = (T_{f}V_{f}/T_{i}V_{i})^{\beta}$ (5)
 T_{i} :濃縮前の試料水のT濃度
 T_{f} :濃縮後の試料水のT濃度

$$\beta$$
:T の分離係数
T 濃縮率 $Z_{\rm T} = T_{\rm f}/T_{\rm i}$ (6)

$$= (V_i/V_f)^{(1-1/\beta)}$$
(7)

Γ残留率
$$R = T_f V_f / T_i V_i$$
 (8)

電解時の試料水中重水素とトリチウムの濃縮率には相関 があり, 各濃縮率の対数比r は一定となる[7,8].

$$r = \ln(T_{\rm f}/T_{\rm i}) / \ln(D_{\rm f}/D_{\rm i})$$

$$r : 定数$$
(9)

したがって、安定同位体比質量分析計で電解前後のD を測定し、この関係から電解前のT(³H)濃度を求めること ができる.

4.3.2 アルカリ電解濃縮

ß

アルカリ溶液の電気分解システムを図2に示す.環境試 料は蒸留して不純物除去後,過酸化ナトリウム (Na₂O₂)を 加えて水酸化ナトリウム溶液とする.この溶液をガラス製 の電解セルに入れて電気分解を行う.この時-極に高い分 離係数を与える素材を使用することで、より効率的にトリ チウム濃縮を行うことができる.この時電極には陰極 (-極)に鉄やニッケル,陽極(+極)にはニッケルが使用 される「7-10」、また電気分解の温度が低いほど高い分離係



図2 アルカリ電解濃縮システムの模式図.

数を示すので、恒温槽で0~3℃に冷却して電気分解が行われる[7-10].またこの冷却により蒸発の防止も行われる.

電解セルの構造は研究者により様々であるが,初期試料 投入量を通常200 mLから1Lとしているものが多い[7-14].アルカリ電解は,電解セルを直列に接続し,10~20本 のセルを同時に操作する.一般に収率をモニターするため 2本のセルに既知濃度のトリチウムをスパイクし,別の2 本はコントロールとしてトリチウムの含まれていない水を 電解する.この時得られる濃縮率で試料中トリチウム濃度 の算出を行う.

電解が進むに連れて溶液体積が減少し、トリチウムとと もに水酸化ナトリウムの濃縮も進む.体積の減少に反比例 して電解質である水酸化ナトリウム濃度が増加するため、 電解濃縮前後の試料体積比で10~20倍が濃縮の限界とな る.液体シンチレーションカウンターで測定するには溶液 を中和して蒸留精製する必要がある.この中和蒸留には二 酸化炭素を通気して行う方法[15,16]と、塩化鉛を加えて 蒸留する方法がある[4,12].この電解濃縮により液体シン チレーションカウンターを単独で用いた場合に対しての検 出下限値を10-30倍下げることができる.

アルカリ電解では電気分解によって水素ガスと酸素ガス が同時に発生するため、爆発の危険性が伴う.そのため、 このシステムを運用するには水素、酸素ガスの排気システ ムや水素ガス探知機等の安全装置を備えなければならな い.また電極に鉄やニッケルを使用するため、電解操作後 に洗浄の必要がある.電極の洗浄にはリン酸溶液や希塩酸 を使用して、電解中に生じた水酸化物や酸化物を取り除 き、洗浄後速やかに乾燥させる必要がある.

4.3.3 SPE 電解濃縮

水を電気分解するには,通常硫酸や水酸化ナトリウムな どの酸. アルカリを電解質として加える必要があっ た. 1970年代初期に GE 社 (General Electric) が開発した SPE電解により、純水の電解ができるようになった [17]. SPE とは, Solid Polymer Electrolyte (固体高分子電 解質)のことでイオン交換膜の一種である. SPE 電解は固 体高分子電解質であるイオン交換膜を電解質として水を電 解する方法である.図3にSPE 電解システムを示す.この 電解には膜を通って拡散する水素および酸素の量を抑制す るため膜厚 0.1~0.3 mm の膜が使用される. この SPE 膜と してフッ素樹脂系のスルフォン酸(-SO₃H)型の強酸性陽 イオン交換膜,製品としてはデュポン社(Du Pont)のナ フィオン (Nafion) がよく知られている. 通常この Nafion 膜の両面に繊維状の電極が直接接合されている. これらの 電極のうち、-極にはステンレス、ニッケル及び白金等が 使用され、+極にはチタンに酸化イリジウムを担持させた 不溶性電極などが用いられる.

純水は不良導体であるが、両極間に電圧をかけると、ま ず膜中のスルフォン酸基(-SO₃H)のH⁺が陰極に移動し、 それを補うようにして陽極で発生したH⁺が次々と流れ電 流が流れる.陰極に移動したH⁺は電荷を失い(10)式のよ うに水素を発生する.+極では(11)式のように水が電解さ



図3 SPE 電解濃縮システムの模式図 (*SPE:固体高分子電解質膜).

れて酸素を発生し、生じたH⁺は膜中を移動して-極に移 動し、結果として(12)式のように水素と酸素が発生する.

- $-\overline{\mathbf{w}}: 2\mathbf{H}^{+} + 2\mathbf{e}^{-} \rightarrow \mathbf{H}_{2} \uparrow$ (10)
- $+ \overline{\mathbb{M}} : \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow 1 / 2 \mathrm{O}_2 \uparrow + 2 \mathrm{H}^+ + 2 \mathrm{e}^-$ (11)
- 全反応:H₂O→1 / 2 O₂ ↑ + H₂ ↑ (12)

純水に浸して電圧をかけると電解が進み,ガスが金属繊 維のすき間から発生する. - 極では水素ガスが発生し, + 極では酸素ガスが発生する. この時,それぞれのガスは SPE 膜を隔てて発生するので,ガスが混合して爆発する危 険性が少ない. 従来のトリチウム電解濃縮法であるアルカ リ溶液による電解ではトリチウム濃縮とともに電解質溶液 も高濃度となり,濃縮倍率を上げることが困難であった. SPE 電解はこれらの課題を解決したものである.

電解装置が同一ならば分離係数 β は一定値を取るので初 期試料体積 V_i ,最終試料体積 V_f を一定にすれば T_i の値に寄 らず, Z_T は一定値になる.したがってあらかじめ濃度既知 の試料水を調製し, $Z_T = T_i/T_i$ が一定になることを確認し, この濃縮倍率 Z_T を装置定数として用いることができる.こ のシステムはペルメレック電極株式会社からトリピュアと して製品化されている.このトリピュアは出てくるガス中 の水蒸気を冷却して蒸発による損失を防ぎ,水位面セン サーを取り付けて一定水位で電解を停止することで,一定 体積の濃縮試料水が得られる仕様になっており,その結 果,再現性よく V_f を一定にできる[18].

4.3.4 それぞれの電解濃縮の特徴

表1にアルカリ電解濃縮とSPE電解濃縮の分離係数β を示し[8-10,19-23],**表2**に検出下限値を示す.アルカリ 電解では-極素材に鉄やニッケルが用いられ,鉄を用いた 方がβの値が大きく,トリチウムの濃縮操作に有利であ る.しかしニッケルと比較して鉄は錆びやすく,取り扱い が煩雑である.SPE電解に用いる膜はスルフォ基を有して いるため,電解時+極上で強い酸化力を示し,チタンに酸 化イリジウムを担持させた不溶性電極などを使用する必要 がある.またいずれの電解濃縮でも低温で操作するほどβ

電解方式	- 極	+極	温度(℃)	β	
アルカリ	軟鉄	ニッケル	0.5	32	Roy (1960)
			22.5	25	
			40	20	
			60	15	
	ニッケル	ニッケル	0	8-11	Inoue (1987)
	軟鉄	ニッケル		25-46	
	ニッケル	ニッケル	2	14	Satake (1991)
	軟鉄	ニッケル	2	26	
SPE	ニッケル	ニッケル	5	15	上松(1996)
	白金	白金		6	
	白金	白金	2	12	Muranaka (2005)
	sus316	DSA*	20	11	Ogata (2005)
	ニッケル	DSA		12	
	sus316	DSA	_**	4	Sugihara (2008)
	白金	IrO2/Ti	_**	46	Soreefan (2009)

表1 電解濃縮の分離係数 β [8-10, 19-23].

*不溶性電極 **未測定

表2 種々の電解条件における検出下限値.

	Quantulus 1220						LSC	LB7	
供試料量 (mL)	10	200	200	200	500	50	800	800	1500
電解濃縮	なし	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり
濃縮後試料量 (mL)		14	14	14	14		56	56	56
体積濃縮率		14.3	14.3	14.3	35.7		14.3	14.3	26.8
分離係数 β		10	20	40	20		4	20	4
濃縮率 Z _T		10.9	12.5	13.4	29.9		7.3	12.5	11.8
T 残留率		0.77	0.88	0.94	0.84		0.51	0.88	0.44
測定時間 (分)		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
検出下限値 (Bq L ⁻¹)	0.6	0.05	0.05	0.04	0.02	0.3	0.04	0.02	0.03

値が大きいため、効率よくトリチウムを濃縮するためには 冷却して行うことが望ましいが、ペルメレック電極のトリ ピュア等によるSPE電解では空冷により電極部分を冷却す るため低温での操作に限界がある.それぞれの特徴を以下 に示す.

アルカリ電解

長所

- 一度に多試料の処理ができる
- ・トリチウムの濃縮率が高く,少ない試料量でも精度 よく分析できる

短所

- ・爆発の危険性がある
- ・電流密度は小さく電解に時間を要する
- ・試料水に過酸化ナトリウムを加えるため、中和して 蒸留が必要
- ・電解質を加えるため濃縮倍率に制限がある
- ・電解終了後の電極の洗浄が必要

SPE 電解

長所

・爆発の危険性がない

- ・操作が楽である
- ・試料水に電解質等の試薬を加えずに済む
- ・濃縮倍率に制限がない
- ・電流密度が大きく電解に時間がかからない
- ・電解終了後の電極の洗浄が不要

短所

- ・一度に1試料ずつしか処理できない
- ・トリチウムの濃縮率があまり高くない
- ・温度コントロールが困難

4.4 水試料以外への適用

環境中に存在する水は光合成を通じて有機物へ変換される.この有機物として存在するトリチウムは有機結合型ト リチウム (Organically Bounded Tritium; OBT)と称する.

この OBT を人が摂取した場合,水に比べて体内の臓器 等に取り込まれやすく、一度取り込まれると体内から出に くい性質があることが知られ、OBTの線量換算係数はトリ チウム水の約2.3倍と見積もられている[24]. このOBT を定量するには、まず組織自由水トリチウム (Free Water Tritium: FWT)を真空乾燥等により取り除く. そして得ら れた乾燥試料を燃焼して水にする必要がある.一般的に は、石英管中に試料を入れて酸素を流しながら燃焼させる [25,26]. この燃焼法の難しさは、完全に試料を燃焼させ、 さらに生成した水 (燃焼水)をすべて回収しなければ,正 確に OBT 濃度を求められないことである. また燃焼水に 有機物が含まれるために過マンガン酸カリウム、過酸化ナ トリウムを加えて、蒸留し、その中に含まれる有機物を分 解除去して精製する必要がある.分解除去が不十分だと不 純物によるケミカルルミネッセンスや不純物中の炭素-14 (¹⁴C) による計数値の増加が起こる. この OBT 濃度は環境 に存在する水のトリチウム濃度レベルを反映するので、定 量的な議論をするためには燃焼水について電解濃縮をする 必要がある. 有機物を燃焼して得られる燃焼水の収率は, 有機物の種類によっても異なるが、有機物の乾燥重量に対 して50~60%である.そのため比較的少ない試料量で濃縮 できるのはアルカリ電解であり、それでも供試料量として 水 200 mL が必要である[25, 27]. これは乾燥試料として約 400g相当であり、燃焼するには複数回の燃焼処理が必要 である.

OBT 分析をするために, 燃焼水を得て液体シンチレー ションカウンターで測定する代わりに, トリチウムの壊変 で生成した³He を質量分析法により測定, 定量する方法が ある[25,28]. 質量分析法による OBT 濃度の定量は感度が 高く, 乾燥試料 5gを2ヶ月間貯蔵して³He を測定した場 合, 乾燥試料 400gを燃焼してアルカリ電解濃縮をした時 の検出下限値と同程度である[25]. 前述の通り, 電解によ るトリチウム濃縮をしようとすれば, より多くの燃焼水が 必要となるため, 燃焼水を電解濃縮してトリチウム濃度を

29

測定することは現在行われていない.

4.5 おわりに

従来トリチウムの電解濃縮はアルカリ電解によるもので あった.近年 SPE 電解によるトリチウムの濃縮法の普及に より,操作が簡便になった.しかし従来のアルカリ電解と 比較して,温度コントロールが難しく,かつ電極素材とし て使えるものが限定的であるため濃縮率に限界があり,精 度よくトリチウムを測定するには供試料量を多くする必要 がある.今後 SPE 電解法については装置の構造を改善して 試料水の温度コントロールをすることで,トリチウムの濃 縮率を向上させることが可能だと考えられる.

参考文献

- [1] UNSCEAR, *Sources and Effects of Ionizing Radiation*, Part 1 vol. 1 (United Nations Publications, 2000).
- [2] 柿内秀樹,赤田尚史:プラズマ・核融合学会誌 89,645 (2013).
- [3] H.v. Buttlar and W.F. Libby, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 75 (1955).
- [4] H. Kakiuchi et al., J. Radioanal. Nucl. Ch. 239, 523 (1999).
- [5] P.P. Povinec *et al.*, Biogeosciences Discuss. 10, 5481 (2013).
- [6]渡辺正,中林誠一郎:電子移動の化学(朝倉書店, 1996).
- [7] C.B. Taylor, Appl. Radiat. Isot. 45, 683 (1994).
- [8] L.P. Roy, Canadian J. Chemistry 40, 1452 (1962).
- [9] Y. Inoue and K. Tanaka-Miyamoto, Int. J. Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot. 38, 1013 (1987).

- [10] H. Satake and S. Takeuchi, Geochemical J. 25, 429 (1991).
- [11] K. Kitaoka, Radioisotopes 30, 247 (1981).
- [12] T. Kaji and Y. Takashima, Radioisotopes 39, 106 (1990).
- [13] M. Gröning and K. Rozanski, Accred. Qual. Assur. 8, 359 (2003).
- [14] K. Rozanski and M. Gröning, "Tritium assay in water samples using electrolytic enrichment and liquid scintillation spectrometry", IAEA-TECDOC-1401, 195 (2004).
- [15] M. Gröning et al., Isot. Environ. Healt. S. 45, 118 (2009).
- [16] U. Morgenstern and C. B. Taylor, Isot. Environ. Healt. S. 45, 96 (2009).
- [17] J.H. Russell *et al.*, American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints 18, 24 (1973).
- [18] M. Saito, J. Radioanal. Nucl. Ch. 275, 407 (2008).
- [19] 上松和義 他: Radioisotopes 45, 375 (1996).
- [20] T. Muranaka et al., Fusion Sci. Technol. 48, 516 (2005).
- [21] Y. Ogata et al., Fusion Sci. Technol. 8, 136 (2005).
- [22] S. Sugihara et al., Fusion Sci. Technol. 54, 289 (2008).
- [23] A.M. Soreefan and T. A. DeVol, J. Radioanal. Nucl. Ch. 282, 511 (2009).
- [24] ICRP, "Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides": Part 5, Compilation of Ingestion and Inhalation Dose Coefficients (Pergamon Press, Oxford 1995).
- [25] H. Kakiuchi et al., Fusion Sci. Technol. 60, 1256 (2011).
- [26] T. Tamari et al., Fusion Sci. Technol. 60, 1252 (2011).
- [27] M.P. Neary, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* (Karlsruhe, 2002).
- [28] P. Jean-Baptiste *et al.*, J. Environ. Radioactiv. 101, 185 (2010).

小特集 トリチウム分離・濃縮技術 5.水-水素化学交換法による水素同位体分離

5. Hydrogen Isotope Separation by Water-Hydrogen Chemical Exchange

杉山貴彦

SUGIYAMA Takahiko 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻量子エネルギー工学分野 (原稿受付:2015年10月21日)

水素は、高温金属表面等で容易に酸化され水の化学形となる.したがって、トリチウムを燃料とする核融合 炉燃料サイクルでは、量の多少、濃度の濃い薄いを問わず、あらゆる場所でトリチウム水の発生が想定され、こ れらに対応する同位体分離技術が必要である.水 - 水素化学交換法は、同位体分離係数が大きく、トリチウム水 の処理に有望な同位体分離技術の一つである.本章では、水 - 水素化学交換反応の原理や平衡定数、同法に必要 となる疎水性の触媒、工学装置としてのシステム構成等の基本的な説明を行う.また、関連した最近の研究動向 を紹介する.

Keywords:

isotope separation, water hydrogen chemical exchange, tritium, water detritiation, catalyst

5.1 はじめに

核融合炉施設は,燃料としてトリチウムを数 kg 保有し, そのトリチウムを非密封の水素ガスや水の化学形で取り扱 うため,トリチウムの閉じ込め,つまり排出する気体や液 体からのトリチウム除去技術の確立が安全の要である.

図1に、原型炉以降の燃料サイクルの概要を示す.炉心 で燃焼する重水素とトリチウムは数%と予想され、燃料の 大部分を、損失を最低限に抑えて循環せねばならない.主 燃料サイクル中の同位体分離システムは、重水素とトリチ ウムを分離するだけでなく、不純物である軽水素を除去す ることが重要な役割である.除去された軽水素はHTの化 学形でトリチウムを含むため、トリチウム経済の観点か ら、水処理システムにおいてトリチウムを回収する.気体 処理システムは、建屋雰囲気中のトリチウムを触媒により 酸化して水とし、その水を吸着除去して排気を行う.除去 されたトリチウム含有排水は、水処理システムに送られ る.また、原型炉以降は発電システムを備えるため、ブラ ンケット冷却配管を透過したトリチウムが冷却水中に移行 する.冷却水中のトリチウムは、作業従事者の被曝低減の ため除去する必要があり、水処理システムにおいて、この 多量の冷却水を処理せねばならない.発電を続けるために は、原子炉と同様に様々なメンテナンスが必要であり、平 常運転時のメンテナンスはもとより、例えば、固体ブラン ケットの交換等、定期的に生じる大規模なメンテナンスで は、トリチウム濃度の濃い廃水が決して少なくない量発生 することが容易に考えられる.この様に、核融合炉施設の トリチウム閉じ込めにおける水処理システムの役割は重大 である.



Nagoya University, Nagoya, AICHI 464-8603, Japan

author's e-mail: t-sugiyama@nucl.nagoya-u.ac.jp

水処理システムは,水蒸留法,水-水素化学交換法,電 解法等の既存の技術を組み合わせて構成することが考えら れているが,現在確立している技術は,必要となる処理量 や分離係数の観点から,原型炉までを見通した場合に不十 分であり,さらなる研究開発が必要である.本稿では,水 -水素化学交換法について基本的な解説を行い,研究開発 の状況と今後の課題について述べる.

5.2 水-水素化学交換反応とその平衡定数

文献をたどると、1933年10月の Nature 誌で、Oliphant が、液体の水と重水素ガスの間で同位体交換を認めたと報 告している[1].続く同年11月の同誌では、Horiuti と Polanyiが、同反応に及ぼす白金黒の触媒効果を報告している [2].Horiuti らの論文は、図表が無く、タイトルを含めて わずか45行の短いものであるが、白金黒の有無による対照 実験を含めて結論が簡潔明瞭に述べられている.

水 - 水素化学交換反応は,典型的な触媒反応で,触媒活 性サイトへの水素分子の乖離吸着および水分子の吸着,触 媒活性サイト上での乖離水素と水分子間の水素原子の交 換,触媒活性サイトからの脱離の素過程からなる可逆平衡 反応と考えられている[3].白金は液体水で覆われるとそ の活性を失うため,触媒上での実際の水 - 水素化学交換反 応は水蒸気と水素ガスの間で生じると考えられる.した がって,巨視的には,次に示す2段階の反応として表され る.ここでは,軽水素とトリチウムを例にとって示す.

$$H_2 O(\overline{\mathbb{X}}) + HT HT (\overline{\mathbb{X}}) + H_2$$
(1)
$$H_2 O(\overline{\mathbb{X}}) + HTO(\overline{\mathbb{X}}) + H_2 O(\overline{\mathbb{X}}) (2)$$

式(1)は、気体分子間の同位体交換反応であり、触媒上で 生じる.式(2)は、蒸発と凝縮による気液交換であり、あ らゆる気液界面を通して生じる.式(2)はまた、水蒸留法 による水素同位体分離を表す式である.式(1)のみの反応 を利用する方法をVapor Phase Chemical Exchange (VPCE)法、式(1)と式(2)の反応を組み合わせて利用す る方法をLiquid Phase Chemical Exchange (LPCE)法と呼 ぶ.

式(1)の平衡定数Kは、BlackとTaylorにより実測され、 次の様に報告されている[4].

$$K = \frac{p_{\rm HTO}/p_{\rm H_2O}}{p_{\rm urr}/p_{\rm u}} \tag{3}$$

$$\log_{10} K = -1.055 + \frac{336.5}{T} + 0.292 \log_{10} T \tag{4}$$

$$(289 \text{ K} \le T \le 576 \text{ K})$$

ここで, *p* および*T* はそれぞれ分圧と温度である.式(2) の平衡定数は,比揮発度 *a* とも呼ばれ,完全気体と理想溶 液の仮定により,次の様に分圧の比として表される.

$$\alpha = \frac{x_{\text{HTO}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{HTO}}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{HTO}}/x_{\text{HTO}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HTO}}}$$
(5)

ここで, *x* と *y* はそれぞれ液相中と気相中のモル分率である.式(5)の分圧比は, Van Hook により計算され, 次の様 に報告されている[5].

$$\log_e \frac{p_{\rm H_2O}}{p_{\rm HTO}} = \frac{37813.2}{T^2} - \frac{136.751}{T} + 0.124096$$
(6)
(273 K≤ T ≤ 403 K)

これら平衡係数と比揮発度の計算例を図2に示す. どちら も温度が低いほど大きい値となり分離に有利だが,温度が 低いと反応速度が小さくなるため,工学的に適切な温度が 選択される.典型的に選ばれる温度の一つは343 K であり, このとき K とαの値はそれぞれ 4.64 と 1.048 である.

同位体組成の異なる分子(Isotopologue)間,例えば, H₂O, HTO, T₂O の間には,次に示す不均化反応が生じる.

$$H_2O+T_2 O \stackrel{K_D}{\longleftrightarrow} 2HTO$$
(7)

この反応の平衡定数 K_D の値は,分子間での水素同位体原 子の分配が完全にランダムであれば 4.0 で,統計力学的計 算では温度にもよるが約 3.8 である [6].水-水素化学交換 法や水蒸留法による水素同位体分離では,ほとんどの場 合,T₂O の存在割合は無視小で,不均化反応を考慮する必 要はない.例えば,濃度が1 GBq/kgのトリチウム水に含ま れる全ての水素原子に対するトリチウム原子の割合は約 10^{-8} であり,この場合,式(7)から計算される T₂O のモ ル分率は 3×10^{-16} となり無視小である.トリチウム原子の 割合が10%と膨大であっても,T₂O のモル分率はせいぜい 1%に過ぎない.

参考までに,軽水素 - 重水素系についても平衡定数と比 揮発度の式を示す[7].

$$\log_{e} K = -0.2735 + \frac{449.2}{T} + \frac{2380}{T^{2}}$$
(8)

$$\log_{e} \alpha = 0.0592 - \frac{80.3}{T} + \frac{25490}{T^{2}}$$
(9)
(273 K≤ T ≤ 473 K)

前節に述べた白金黒の触媒作用が発見されてから,重水 製造の需要により多大な研究が行われたが,触媒が水に濡 れて被覆され活性が急激に低下するという問題を,しばら くの間克服することはできなかった.もう少し言葉を補え ば,触媒金属が水膜で覆われると,水膜が,反応ガス種に



図2 H-T系水-水素化学交換反応の平衡定数と比揮発度.

Special Topic Article

対して拡散透過抵抗となり,総括的に反応速度が著しく低下するため,あたかも反応が生じていないかの状況になるという問題である.そのため,初期には,水蒸気を過熱して凝縮水を生じない条件で VPCE 法が用いられた[6].触媒金属としては白金やニッケルが選定され,酸化クロム上にニッケルを添加したものや,木炭上に白金を添着したものが用いられた[8].これらの VPCE プロセスは,濃縮段毎に水蒸気の過熱装置が必要なことから生産コストが高く,触媒が不要な水-硫化水素二重温度交換法 (Girdler-Sulfide: GS 法)に取って代わられた[6].

1970年代に入ると、カナダの Stevens により、水 - 水素 化学交換反応用の画期的な触媒が発表された[8,9]. それ は、白金を担持させたアルミナペレットの表面を薄い高分 子シリコンで被膜した触媒である.疎水性の被膜により, 液体水ははじかれるが、水蒸気と水素ガスは透過し、白金 が濡れないことで、プロセス中に液体水が存在しても活性 が持続した.これにより、GS法に比べて分離係数が大き く,腐食性や毒性のガスを用いない水-水素化学交換法の 利用が再検討されるようになった.そして,疎水性の触媒 の開発が研究の中心を占めることとなり、ポリテトラフル オロエチレン,ポリエチレン,ポリスチレン,スチレン・ ジビニルベンゼン (SDB), カーボンモノフルオロライド 等の多孔性かつ疎水性の担体を用いた触媒が開発された. 我が国でも、1980年代にかけて、理化学研究所、北海道工 業開発試験所、光興業、住友電気工業などにより、活発に 研究開発が行われた[10].

触媒金属としては,白金以外も探索されている[10].室 温における,D₂のHDへの転化率の大小関係は次の様である.

Co[†]~Ru>Rh~Pt~Ni>Co[‡]>Pd>W>Fe>Cr >Au>Mn (10) (†:酸化物を水素還元したもの, ‡:塩素化合物を水素還 元したもの)

また,室温での反応速度定数の大小関係は次の様である.

Pt [†] >Pt [‡] >Ru,	Rh, Pd	(11)
(†:塩化白金酸,	‡:第一塩化白金)	

式(11)の反応速度の相対値は、Pt[†]が1600に対してPt[‡]が 230で,Ru等はほぼ0であったとのことで,結局,触媒金 属は,実用上は塩化白金酸に限られる.担体を疎水化する ことで,白金粒子が濡れなくなることは,水素化学吸着法 や水素滴定法による分析から次の様な機構によると考えら れている[10].すなわち,白金ナノ粒子は疎水性表面上に 分散しているため,水が白金上にだけ凝縮しようとする と,白金粒子を包み込んだ液滴とならざるを得ない.その 様な微小液滴の蒸気圧を次の式で見積もる.

$$\log_{e}(P/P_{0}) = 2\gamma V_{L}/rRT \tag{12}$$

ここで, *P* は圧力, *P*₀ は温度*T* での飽和蒸気圧, γ は表面 張力, *V*_L は分子容, *r* は液滴の半径, *R* は気体定数である. 半径が5 nmの水滴では, 圧力比*P*/*P*₀ が 273 K で 1.3, 295 K で1.2となり,安定に存在できず,蒸発してしまう.した がって,疎水性表面上に分散した白金ナノ粒子は水膜で覆 われることはなく,活性が持続する.

我が国でこれまでに開発された触媒の中でも、球状の SDB 樹脂担体に0.8-1.0 wt%の白金を担持させたもの は、実用的に触媒活性が高く、有用であった.光興業が製 造した触媒は、「光」と「ゲル状」の言葉から、Kogel 触媒 と呼称された.概観を図3に示す.詳細は文献[10,11]を参 照されたい.Kogel 触媒は、新型転換炉「ふげん」の重水精 製装置の触媒として採用され、15年以上にもわたって安定 に性能を発揮した実績がある[12].販売元が、光興業、昭 和エンジニアリング、ガンツ化成、SIサイエンスと変遷し て、1リットルあたり約100万円で市販されてきたが、数年 前に供給が途絶えてしまった.

ITER の建設が始まり、トリチウムシステムについても、 詳細な設計の進捗に伴って、使用する触媒に関して新たな 課題も生じている. 例えば, 建屋換気系からのトリチウム 除去システムでは、予熱が不要で酸化性能のより高い触媒 が必要となり、また、水-水素化学交換法による水処理装置 では, 放射線耐久性が高く, 耐熱性の高い触媒が求められ ることとなり、新規の疎水性白金触媒の開発機運が再び高 まった[13]. 放射線耐久性と耐熱性が高い担体として、多 孔質シリカ剤を選択し, 疎水化処理を施し, 粒径を制御し た白金触媒を担持させることが主流の考え方の一つとなっ ている.日本原子力研究開発機構と田中貴金属工業は、ト リチウム酸化用疎水性白金触媒の開発を数年来継続してお り、球状の TKK-H1P が発表され、続いて規則成形構造の TKK-KNOITS が発表された. これらの触媒は, 500℃の加 熱や 500 kGy の放射線照射によっても性能が劣化しないこ とが確かめられている. さらに、これらの開発により得ら れた技術と知識を援用して,水-水素化学交換反応用の疎 水性触媒 TKK-JADE や, 原子力・再結合器用のヨウ素耐 性を有する疎水性触媒が開発された[13].

疎水化に用いられるシランカップリング剤は、化学構造 に含まれる直鎖アルキル基の炭素数が大きいほど疎水度合 が高くなる.極度に高い耐熱性が要求されない場合、疎水 度合が高い疎水化剤を用いれば、触媒の活性を高められる と考えられる.多孔質シリカビーズ(富士シリシア化学、 CARiACT Q-50)を、直鎖アルキル基の炭素数が異なる複 数の疎水化剤で疎水化して調製した触媒について、濃度が 約4 kBq/cm³のトリチウム水を用いて、水-水素化学交換 実験を行った例を図4に示す.反応速度定数k は疎水化剤 の炭素数の数とともに増大し、最も炭素数の大きいへキサ デシルトリメトキシシランの場合、反応速度定数 は 84±5 s⁻¹となり、Kogel 触媒の倍程度の性能となった.



図3 Kogel 触媒の概観.



図4 直鎖アルキル基の炭素数と反応速度定数との関係.

今後は、活性が高いだけではなく、実用性と安全性を高 めるために物理的、化学的に頑強な触媒の開発が必要とさ れ、新規に開発された触媒については、実際にトリチウム 水を用いて使用実績を重ねることが求められる.また、主 要技術のLPCE法では、後述の様に、式(2)の反応を促進 する親水性の充填物が欠かせないため、分離性能向上の観 点から、反応塔に充填するにあたり親水性充填物と共存性 の良い形状の触媒を開発することも指針となろう.

5.4 反応塔の様式とシステム構成

式(1)および式(2)に示した同位体効果を,工学的に同 位体分離に利用する場合,反応塔内で式(1)や式(2)の反 応を何度も繰り返して行い,同位体効果を累乗すること で,実用的に十分大きな分離係数を得る.

水-水素化学交換法による典型的な水素同位体分離プロ セスとして、LPCEと電気分解法を組み合わせた Combined Electrolysis and Catalytic Exchange (CECE)法が挙 げられる[6].これを図5(a)に示す.電気分解槽と加湿器 が液体水を水素ガスと水蒸気にそれぞれ相変換し、再結合 器と冷却器が水素ガスと水蒸気を液体水に戻すことで、塔 頂と塔底で還流が生み出され、水素ガスと水蒸気および液 体水が、LPCE塔内を循環する.この様に、反応塔内が気液 向流接触となっているため、式(1)と式(2)の反応が何度 も繰り返されて同位体効果が累乗される.重い同位体、例 えばトリチウムは、水素ガスから水蒸気、水蒸気から液体 水へと濃縮され、したがって、塔底にトリチウムが濃縮さ れる.装置全体では、鉛直軸方向に同位体成分の濃度分布 が形成され、要求濃度に合致する軸方向位置において、原 料の供給と濃縮流および減損流の抜き出しが行われる.



水素と酸素の再結合は,直接燃焼か触媒反応によって行われるが,いずれも水素爆発を防止するために再結合器が 巨大で複雑となり,実用性を低下させる.塔頂のトリチウム濃度を,放射線安全上問題が無い程度まで小さくできる 場合には,図5(b)に示す様に,再結合器を廃し,水素ガス を直接放出できる[6,8].水蒸気状トリチウムは,放射線安 全上,排気基準が厳しいので,冷却して還流される.これ に天然組成の水を加え,必要量の還流液を得る.

LPCE 塔内部の充填構造として典型的な形式を図6に示 す.式(2)の気液交換反応は、触媒表面の液滴や塔の内壁 等の濡れ面でも生じる.しかし,それらだけでは式(2)に よる物質移動量を十分に確保できないため、塔内に親水性 の充填物を充填し、気液界面積を増大させる.図6(a)の気 液分離型[10,14,15]は、理研の磯村らによって考案された もので、水素ガスと水蒸気からなる混合ガスの流れと液体 水の流れとを途中で分離する内部構造をもつ. 触媒層を液 体水が流れないため、触媒が濡れにくいことと、高沸点の 不純物により触媒が被毒しないことが利点である.また, 触媒層と親水性充填物の層(吸収層)がそれぞれ理論段に なるように設計すれば、性能評価が容易である. 欠点は、 複雑な内部構造のために、塔高がやや高くなることと、製 造コストが高いことである.気液分離型の反応塔は,新型 転換炉「ふげん」の重水精製装置に適用された実績がある [12]. 図6(b)の層状充填型は、触媒層と吸収層を交互に 積み重ねた単純な構造である.吸収層に, ランダム充填物 ではなく規則充填物を採用し、液分散を改善する取り組み もある. 触媒層は気液向流となるため, 触媒は疎水性が高 くなければならない. また, 疎水性の触媒層は, 流下液を 通しにくく, フラッディングの要因となるので, 触媒はあ る程度粒度を大きくするなどの注意が必要である.図6 (c)のランダム充填型は、触媒と親水性充填物を所定の割 合で混合し、各々が塔内で均一に分布するように充填した ものである.この型式は、式(1)と式(2)の反応が各所で 細かく繰り返されるので,効率が良い. 触媒と親水性充填 物の充填量と充填割合が同じ場合、層状充填に比べてラン ダム充填の分離係数は約2倍との報告がある[16].また, 親水性充填物は触媒に比べて一般的に空隙率が大きく、流 下液の通り道となるので、層状充填のようなフラッディン グが起こりにくく, 圧力損失も小さい利点がある. 層状充



填やランダム充填は、トリクルベッドとも呼ばれる.トリ クルベッドは、経験上、塔径が5cm程度を超えると、流下 液が流下するにつれ集まって偏流(チャンネリング)し、 濡れ面積が減ることで気液交換性能が低下してしまう.し たがって、適度な距離毎に、流下液を一度集約して再び径 方向に均一に強制的に散布する構造(再分散器)を設置し なければならない.

CECE 装置の電気分解槽には,濃縮したトリチウム水が 蓄積されるため,①トリチウムインベントリが小さいこ と,②放射線耐久性が高いこと,③メンテナンスが容易で あること等が要求される[17].従来のアルカリ電解槽は, 十分に実績があるものの,メンテナンスに際し,トリチウ ムを含むアルカリ性電解助剤の処置に困難が伴うことから 敬遠される.そのため,固体高分子電解質(Solid Polymer Electrolyte: SPE)電解槽が用いられる.SPE 電解槽は,電 流密度が1A/cm²と高く,アルカリ電解槽に比べてインベ ントリを1/10程度に低減でき,水素発生装置として商業実 績が増している.一方,これをトリチウムシステムに適用 する場合,電解膜等の高分子材料の放射線耐久性がトリチ ウムの濃縮度合いを制限しており,課題となっている [18,19].

VPCE 塔は, 触媒のみが充填され, これに水素ガスと過 熱された水蒸気を流す. VPCE 法は, 並流操作であり, 単 独では同位体効果を累乗することができないため, 他の方 法と組み合わせて用いる. また, 水素ガスと水蒸気間で同 位体成分を移行させる平衡器として用いられる[6,8].

ここまで紹介した方法は,基本的に単一の温度条件で操 作されるため単温度交換法とも呼ぶ.一方,高温塔と低温 塔を組み合わせ,異なる温度間の同位体化学平衡シフトを 利用した方法があり,これを二重温度交換法と呼ぶ[6].二 重温度交換法は,装置や操作が複雑でインベントリが大き くなる欠点があるが,電気分解槽を用いないため,電力消 費が少なく,電気分解槽に起因する流量や放射線量の制限 を回避できる利点があり,大流量処理に適用できる可能性 がある[20].二重温度交換法を水-水素化学交換法に用い た場合を図7に示す.文献[6]によれば,重水素の回収に適 用した場合,回収率が30%の設計例では,圧力が



69 atm,低温塔が50℃,高温塔が170℃とされており,前述 のGS法に比べて,腐食性のガスを用いず,流量や所要段数 が少なく,熱や動力の消費量も少ない利点があり,性能の 良い触媒が多量に経済的に準備できれば魅力ある方法と評 価されている.この重水回収の例の様に,二重温度交換法 の最適運転圧力は高く,トリチウムを用いる場合には,安 全上問題となる.そこで,低温塔と高温塔とで運転圧力も 変えることで,具体的には低温低圧塔と高温高圧塔を組み 合わせることで,全体的に運転圧力を低く抑えるととも に,分離性能も向上させようとする試みもある[20].

5.5 分離性能評価

水 - 水素化学交換法による水素同位体分離システムの分 離性能評価や設計,動特性解析には、3章の深冷蒸留塔と 同じく,段モデルが広く用いられている[6,21].図6(a)と (b)に示すLPCE塔に対しては,段モデルは相性が良く,式 (1)と式(2)の反応に関する物質収支式と平衡関係式を各 段についてたてて連立させると係数行列を得るので,これ を解く従来の方法が適用できる.この段は,理論段と呼ば れる計算のための仮想的な段なので,実際の塔高を求める ためには,理論段1段に相当する高さ(Height Equivalent to a Theoretical Stage: HETP)を知る必要がある.HETP 値は一般的に,モックアップ装置を用いて,実験により直 接測定される.

図6(c)のランダム充填塔に対しては、微分接触操作と 考えて、次に示す様な微分方程式を解く方法がとられる [3,22].

$$-\sigma_l \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}h} = k_{\mathrm{vl}} \left(\alpha y - x \right) \tag{13}$$

$$-\sigma_v \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}h} = k_{\mathrm{vl}} (\alpha y - x) - k_{\mathrm{c}} (Kz - y) \tag{14}$$

$$-\sigma_g \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}h} = k_c \left(Kz - y \right) \tag{15}$$

ここで, x, y, z はそれぞれ液体水, 水蒸気, 水素ガス中の 着目成分のモル分率, σ_l , σ_v , σ_g はそれぞれ液体水, 水蒸 気, 水素ガスのモル流束, h は塔の高さ方向の位置, k_c と k_{vl} は式(1)と式(2)の右向きの容量係数(物質移動係 数) である.

HETP 値や容量係数は,塔の分離係数の実測値とモデル による計算値とを比較して得られる総括的な値であるた め,HETP 値や容量係数の値が,充填物のサイズや充填方 法,触媒の性能,流体の流量や流れ方,塔の運転条件等の パラメータと,どの様な関係にあるかを知ることは難し い.したがって,設計の際には,スケール効果を考慮して 同等の条件でモックアップ実験を重ねながら徐々にスケー ルアップしていくか,設計裕度を十分に大きくとる必要が あり,必ずしも効率的とは言えない.

効率的な設計の一助とすべく,充填塔内の物質移動過程 の特徴をモデル化することで,様々な条件を直接モデルに 取り込んで,HETP 値を計算で予測する方法が提案されて いる[23,24].例えば,充填塔内では,チャンネリングに代 表される流体の偏流によって、塔の軸方向に混合が生じ、 分離性能が低下する現象が避けられない. 図8に, 充填塔 内を流下する水の軸方向混合の度合いを評価した例を示 す. 充填塔内に気液向流状態を形成した後, 水流中に塔頂 からトレーサ物質をパルス状に投入する. 塔下部から流出 する水流中のトレーサ物質の濃度の時間変化を測定すれ ば、インパルス応答波形が得られる.図8の右上に示す段 モデルは、上段から流れてきた水の内、段上液と混合せず 濃度変化無しに通り抜けてしまう流れ (チャンネリング) を表現しており、「通り抜け段モデル」と名付けられてい



充填塔の軸方向混合の評価。 図 8

る.通り抜けてしまう流れの流量割合を記号φ₁で表し、 「通り抜け係数」と呼ぶ. 充填塔をN段に区切った場合, イ ンパルス応答波形 $x_N(t)$ およびその波形の分散 σ^2 を表す式 は,通り抜け段モデルの場合,次の様に求められている [23].

$$\begin{aligned} x_N(t) &= \overline{x}\overline{t}(\varphi_L)^N \,\delta(t) \\ &+ \overline{x} \sum_{k=1}^N C_k \,(\varphi_L)^{N-k} \left\{ (1-\varphi_L)^2 N \right\}^k \\ &\left(\frac{t}{\overline{t}}\right)^{k-1} \frac{e^{-(1-\varphi_L)N^{t\overline{t}}}}{(k-1)!} \quad (16) \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = \frac{1 + \varphi_L}{1 - \varphi_L} \cdot \frac{1}{N} \tag{17}$$

図8下グラフの様に、インパルス応答の測定波形と解析解 を比較することによって、*φ*_Lの値が得られる.例えば1m の充填塔を100段とした場合、 φ_L の値は充填層の1 cm あた りの軸方向混合の指標であり、物理的なパラメータであ る.式(17)を利用すると、同一の分散を与える *φL* と *N* の組み合わせがある程度任意に選択できるので、段の高さ を変更した場合に対応する *φ*_Lの値を計算することができ る.一般に、気体と液体では軸方向混合の程度が異なる. このモデルでは、気体と液体でそれぞれ異なる φの値を用 いることで、気液向流場の軸方向混合を同じ段数で表現で きる. 従来の完全混合槽列モデルでは, $\sigma^2 = 1/N$ の関係に あり,段数が軸方向混合の程度を決めてしまうので,気体 と液体では段数が異なってしまい、気液向流場を同じ段数 の段モデルで同時に取り扱うことは困難である.

図6(c)のランダム充填塔について、軸方向混合の影響 を取り入れた段モデルの流れの様子を図9に示す[24].こ こで、L, V, G はそれぞれ液体水、水蒸気、水素ガスのモ



軸万回混合の通り抜け係数	I
--------------	---

日記物質投動の通り出け反数

液体水	φ_L	0.75	
水素ガス,水蒸気	φ_{G}, φ_{V}	0	

间所的更多到仍是	191011	ITT 3X
同位体交換反応	ф <i>с</i>	$\ln\phi_C = -kt_0S_r$
気液交換反応	ϕ_{VL}	線速度の関数

しまじっ	同位体交換反応	$\omega_{C,G}$	$1 - r_p$
水素カス	気液交換反応	ω _{VL,G}	rp
水蒸気	同位体交換反応	ω _{C,V}	$1 - r_p$
	気液交換反応	$\omega_{VL,V}$	rp
**	同位体交換反応	ω _{C,L}	1
液1本水	気液交換反応	$\omega_{VL,L}$	0

軸方向混合を考慮したランダム充填塔用の段モデル. 図 9

ル流量である.また、軸方向混合を表す通り抜け係数φ と, 触媒の充填割合に関係した通り抜け係数ωが導入され ている.気体の拡散と混合は速く,化学工学的知見からペ クレ数の大きさは概ね2であり、これは、充填物のサイズ と同程度の高さの段が完全混合槽となることを意味し, φ の値が0となることに等しい.局所物質移動の通り抜け係 数は、ハウゼンの段効率と同様の形で定義され、軸方向混 合の影響が十分に無視できるように工夫した実験により測 定するか、濡れ壁塔や球周りの物質移動モデルの解析解か ら評価することができる.通り抜け係数ωは、段に流入し た流体が、同位体交換反応と気液交換反応のそれぞれに関 わる割合を示しており、単純に幾何学的な観察から値を決 めている.ここで, r_b は触媒の充填割合である.図中,液 体水、水蒸気、水素ガスそれぞれの流れを整理して記述す ると次の様になる.

$$Lx_{j} = \phi_{1}Lx_{j-1} + (1 - \phi_{1})Lx_{VL}^{e}$$

$$V_{V} = (\phi_{0} + \phi_{0} - 1)V_{V} + (1 - \phi_{0})V_{V}^{e}$$
(18)

$$+(1-\Phi_3) V y_C^e (19)$$

$$Gz_{j} = (1 - \Phi_{4}) Gz_{C}^{e} + \Phi_{4}Gz_{j+1}$$
(20)

ここで, Φ は総括通り抜け係数であり, 次で表される.

$$1 - \Phi_1 = (1 - \phi_{VL})(1 - \omega_{VL,L})(1 - \varphi_L)$$
(21)

$$1 - \Phi_2 = (1 - \phi_{VL})(1 - \omega_{VL,V})(1 - \varphi_V)$$
(22)

$$1 - \phi_3 = (1 - \phi_C)(1 - \omega_{CV})(1 - \varphi_V)$$
(23)

 $1 - \Phi_4 = (1 - \phi_C)(1 - \omega_{C,G})(1 - \varphi_G)$ (24)

式(18)-(20)と,式(1)および式(2)の反応に関する平衡 関係式とを全ての段について連立させて解けば,塔軸方向 の濃度分布が得られる.

通り抜け段モデルにより触媒充填割合がCECE塔の全分 離係数に及ぼす影響を、軽水素と重水素の分離について評 価した例を図10に示す[25].計算においては、図9中の通 り抜け係数のうち, ωの値のみを触媒充填割合に合わせて 変えて計算した.計算結果は実測値の変化の様子を十分良 く再現している.次に、水素ガス流量が全分離係数に及ぼ す影響を、軽水素とトリチウムの分離について評価した例 [24] を図11に示す. 通り抜け係数の値は, 流体の同位体組 成によらないので、軽水素 - 重水素系で評価した図10で用 いたのと同じ通り抜け係数を図11の計算に使用している. 平衡計算における平衡定数のみを軽水素 - 重水素系から軽 水素 - トリチウム系に変更している. 図11の例でも, 計算 結果は実験結果をよく再現している. ここで紹介したラン ダム充填塔用の通り抜け段モデルは、軸方向混合の影響と 局所物質移動の効率, 触媒充填割合だけに着目し, いささ か荒っぽく感じられるが、様々な条件の実験結果を良く再 現しており、実験系の特徴をうまく捉えたモデルと言え る. 通り抜け係数は、幾何条件や運転条件から具体的に評 価できるので、モックアップ実験を行わずとも、新たな実 験条件における HETP 値の予測にも役立てられる.





図11 水素ガス流量が全分離係数に及ぼす影響.

5.6 おわりに

原型炉以降に要求される大流量の水処理システムに対応 するため,水-水素化学交換法の技術開発が続けられてい る.疎水性白金触媒については,新たな課題のもと,近年 の技術と材料を用いて複数の触媒が開発され,実用化の目 途がたってきた.一方,充填塔の型式やシステム構成を検 討する上で,HETP 値や物質移動係数の実験データの拡充 と,パラメータの評価や最適化に適用できる解析手法の開 発が期待される.水処理システムの性能向上は,核融合炉 システム全体の安全性向上に直接的に資するので,今後も 基礎研究を継続すべきと考えられる.

参 考 文 献

- [1] M.L. Olyphant, Nature 132, 675 (1933).
- [2] J. Horiuti and M. Polanyi, Nature 132, 819 (1933).
- [3] T. Yamanishi et al., JAERI-Res. 95-058 (1995).
- [4] J.F. Black and H.S. Taylor, J. Chem. Phys. 11, 395 (1943).
- [5] W.A. Van Hook, J. Phys. Chem. 72, 1234 (1968).
- [6] M. Benedict and T.H. Pigford, Nuclear Chemical Engineering (McGraw-Hill, 1957).
- [7] J.H. Rolston *et al.*, J. Phys. Chem. **80**, 1064 (1976).
- [8] H.K. Rae, Separation of Hydrogen Isotope, ACS Symposium Ser. 68 (1978).
- [9] W.H. Stevens, Can. Pat. No. 119,402; No. 907,292; No. 941,134; US Pat. No. 3,888,974; No. 4,025,560.
- [10] 中根良平他:重水素およびトリチウムの分離(学会出版センター,1982).
- [11] 北海道工業開発試験所報告 34 (1984).
- [12] 清田史功他: 動燃技報 70, 19 (1989).
- [13] 岩井保則他:化学 70, 35 (2015).

- [14] 磯村昌平他: 理研報告 55, 127 (1979).
- [15] S. Isomura et al., J. Nucl. Sci. Technol. 17, 308 (1980).
- [16] T. Sugiyama et al., Fusion Eng. Des. 81, 833 (2006).
- [17] T. Yamanishi et al., J. Plasma Fusion Res. 83, 545 (2007).
- [18] T. Yamanishi et al., J. Plasma Fusion Res. 85, 716 (2009).
- [19] T. Yamanishi et al., J. Plasma Fusion Res. 88, 508 (2012).
- [20] T. Sugiyama et al., Fusion Eng. Des. 98-99, 1876 (2015).
- [21] E.J. Henley and J.D. Seader, *Equilibrium-Stage Separation* Operations in Chemical Engineering (Wiley, New York, 1981).
- [22] M. Shimizu et al., J. Nucl. Sci. Technol. 20, 36 (1983).
- [23] T. Sugiyama et al., J. Nucl. Sci. Technol. 37, 273 (2000).
- [24] T. Sugiyama et al., Fusion Sci. Technol. 60, 1323 (2011).
- [25] T. Sugiyama et al., Fusion Eng. Des. 83, 1447 (2008).



6. 電解 - 水/水素同位体交換法を用いた 汚染水からのトリチウム除去

6. Recovery of Tritium from Contaminated Water by H₂/H₂O Exchange Process with Electrolyzer

竹下健二,高橋秀治,稲葉優介 TAKESHITA Kenji, TAKAHASHI Hideharu and INABA Yusuke 東京工業大学原子炉工学研究所 (原稿受付: 2015年8月7日)

福島第一原子力発電所事故による1~3号機の燃料のメルトダウンにより発生した燃料デブリからの崩壊 熱を除去するために現在1日約320 m³の冷却水が循環され、そこにほぼ同量の地下水が混入して大量の汚染水が 発生している.これまでにCs吸着装置やALPS(多核種除去設備)の開発により62の放射性核種を回収できるよ うになった.しかし処理水にはトリチウム(T)が含まれ、海洋放出ができない状況にある.70万 m³に及ぶ汚染 水からのT回収法として水・水素同位体交換反応プロセスを取り上げ、必要なプラントの規模を検討した.多段 型交換反応塔と電解槽を組み合わせたプロセスを用いて7年で汚染水からのT回収を行うこととし、プロセスに 供給する汚染水のT濃度を1000 Bq/cm³、廃棄流中のT濃度を60 Bq/cm³以下に減損させると仮定すると、塔径 6.3 m、高さ9 m の多段型交換反応塔が必要とされ、電解に要するエネルギーは117 MW と評価される.T回収に はエネルギー多消費型の大型プラントが必要になる.

Keywords:

Fukushima dai-chi NPP accident, contaminated water, tritium, tritiated water, H₂/H₂O isotope exchange process, platinum catalyst, electrolyzer, water distillation

6.1 はじめに

2011年3月11日宮城県牡鹿半島の東南東沖130 km, 仙台 市の東方沖70 kmの太平洋の海底を震源とする東北地方太 平洋沖地震により岩手, 宮城, 福島, 茨城などの太平洋沿 岸地域が大津波に襲われた. 震源に比較的近い原子力発電 所には東北電力の女川,東京電力の福島第一・第二,日本 原電の東海第二があり,全ての原発は地震によりシャット ダウンし,安全に停止したが,福島第一だけが地震による すべての外部電源損失のみならず,津波による全交流電源 損失(6号機以外すべて),冷却用海水ポンプの冠水等に より炉の冷却機能が失われ,崩壊熱の除去ができずに過酷 事故に至ってしまった.3月15日までに1~3号機の燃料 がメルトダウンし,1,3,4号機の建屋が水素爆発し,2 号機は格納容器内での異常音が発生した[1].

燃料のメルトダウンと建屋の爆発,水蒸気の放出などに よって¹³¹I(半減期:約8日)や¹³⁴Cs(約2年),¹³⁷Cs(約 30年)などの揮発性放射性物質が大気中に放出され,これ らの放射性降下物によって福島県を中心に東日本一円が放 射能汚染された.放射性物質の放出量は,当時の原子力安 全保安院が東京電力からのプラントデータに基づき解析し た結果,¹³¹I,¹³⁴Csと¹³⁷Csがそれぞれ160 PBq, 18 PBq, 15 PBq(P:peta, 1P=10¹⁵)と評価された[2].現在では, 半減期の短い¹³¹I は全て崩壊して存在せず,Cs が汚染源と なっている.Cs の除染は,住居,道路,農地,森林(生活 圏)など住民生活に関係する地域を中心に計画的に進めら れているが,浪江町,双葉町,大熊町などの帰還困難地域 は依然として放射線量が高いレベルである.今後は,除染 廃棄物を仮置き場から福島第一原発の敷地周囲に計画され ている中間貯蔵施設に貯蔵することが必要になるが,大量 の廃棄物をどのように安全に輸送するのか,最終処分を見 越してどのように減容するかなどの課題を解決していかな ければならない.

一方,事故炉についてはメルトダウンにより燃料が溶け て圧力容器から格納容器に流下し,燃料は被覆管材料(ジ ルカロイ)・原子炉構造材・制御棒材料等と混合・溶融・ 固化した状態(デブリと呼ばれる)で存在していると思わ れる.こうした状況にあってもデブリからの崩壊熱を除去 する必要があり,冷却水を1日あたり約320 m³供給してい る.この冷却水はデブリに接触するために,核分裂生成物 (FP)が冷却水に一部溶けだし,高濃度の放射性の汚染水 となる.汚染水は後述する汚染水処理システムにより主要 な放射性核種が除去され,冷却水として再利用されている [3].従来は,冷却水供給量は400 m³/dであり,更にそこ に地下水が同量程度(約400 m³/d)流入しており,1日に

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, TOKYO 152-8550, Japan

coresponding author's e-mail: takeshita@nr.titech.ac.jp

800 m³ 近くの汚染水が発生していた.最近では流入前の地 下水の汲み上げや凍土壁で原発周囲を覆うことが計画され ており,地下水流入による汚染水発生を減らす努力が続い ている.その結果,2015年7月現在では,地下水流入量は 300 m³/dまで抑制され,汚染水の発生量は620 m³/dと推定 される.汚染水中の放射性核種は¹³⁴Cs,¹³⁷Cs,⁹⁰Sr などの FP 核種が中心で⁶⁰Co など腐食生成物(CP 核種)など多数 の核種が含まれている.汚染水処理にはKurion社や東芝の Cs 吸着システム及び多核種除去設備(ALPS:Advanced Liquid Processing System,東芝が米 Energy Solutions 社の 技術を基に開発)などによって62核種の放射性元素が分離 回収されている.廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議では中 長期ロードマップが示されており,廃止措置終了を30~40 年後としている[4].廃止措置完了まで汚染水処理は今後 も重要な課題である.

以上のように福島第一原発の施設内外において放射性物 質の放出抑制に対する努力が続けられている.一つ大きな 問題として指摘されているのは汚染水に含まれるトリチウ ム(T,半減期:約12年)である.現行の汚染水処理技術に よって大部分の放射性核種は除去されるものの,処理水に はTが残される[5].Tは水分子中にHTOとして存在する ために,他の放射性核種のように吸着剤などで回収するこ とができない.T回収には水素同位体分離技術が必要であ る.水素同位体分離法は重水素の商業生産のために開発さ れているが,汚染水からのT回収に適した技術となる と,水蒸留法と水・水素同位体交換法が挙げられる.

本章では、次節で現行の汚染水処理技術について紹介 し、最終節で水素同位体分離法として水・水素同位体交換 法を対象にした場合の分離設備の規模、エネルギー消費 量、運転期間、二次廃棄物発生量について検討する.同位 体分離過程のモデル化とそれで得られる物質収支式を数値 解析により解くことによって、上記の検討項目を評価す る.

6.2 福島第一原子力発電所の汚染水処理

図1には現行の汚染水処理プロセスを示す[3]. 原子炉 の冷却及び地下水流入によって発生した汚染水は放射線量 を下げるためにセシウム除去プロセスに送られる. 事故当 初は、米 Kurion 社製のCs 吸着装置と仏 Areva 社製の除染 装置が併用されてきた. 前者の初期構成としては、主に、 油分・Tcを除去するために表面改質したゼオライト (SMZ)の吸着塔、セシウム除去用チャバサイト(H)の吸 着塔、ヨウ素除去用に銀を添加したハーシュライト (AGH) の吸着塔からなり、4系統の吸着システムで15~ 50 m³/h で汚染水を処理できる.現在では, Sr も除去でき るように改良されている[3].一方,後者は、油分等除去 のための加圧浮上分離装置、2段の凝集沈殿装置、懸濁物 流出防止のためのディスクフィルターから構成されてい る.凝集沈殿工程ではフェロシアン化ニッケルに高選択的 にCsを吸着させ、それを凝集剤(ポリマー+マイクロサン ド)で沈殿させて固液分離によりCsを汚染水から除去して いる.凝集沈殿法は汚濁水の処理に一般的に使用される技



図1 汚染水処理システム概要図[3].

術であるが、大量のCs含有スラッジ(約597 m³)を発生し、 現在、スラッジは放射線分解による水素発生など問題を抱 えながらサイト内のスラッジ貯蔵施設に移送・保管されて いる.現在,この装置は使用されていない[6].その後,東 芝, 米国 Shaw 社, IHI が開発した SARRY (Simplified Active Water Retrieve and Recovery System: 単純型汚染水 処理システム)がCs回収の主力となっている.SARRY の構成としては2種類のフィルターと吸着塔よりなる.汚 染水はまずろ過フィルターで油分が分離され、その後5つ の吸着塔(チャバサイト(IE-96),結晶性ケイチタン酸塩 (IE-911)) で Cs が吸着除去され,最後にメディアフィル ターで吸着剤の流出防止がなされている.2系統の吸着シ ステムで 25~50 m³/h の処理が可能である.現在では、こ のシステムも Sr が除去できるように改良されている[3]. 後述する多核種除去設備を含むこれらのプロセスによって Csは汚染水より回収されるが、現在までに使用済み吸着塔 は約2700本 (ベッセル、カラム等も含む) であり、原発敷 地内に乾式貯蔵されている[7]. Cs 除去後の汚染水は逆浸 透膜プロセスに送られ, Sr を含む金属塩が回収され, 蒸発 器で更に高濃縮されて高塩廃水として貯蔵されている.金 属塩を除去した水は再度原子炉の冷却に使われる.こうし た再循環プロセスで炉の冷却や汚染水処理をしているが, 現状では地下水の流入があり汚染水は 300 m³/d の割合で 増え続けている.地下水の流入を妨げるために、上流に設 置した多数の井戸からの地下水組み上げが行われており, さらに炉の周囲の土を冷凍して凍土壁を形成させ、地下水 流入を止める計画が進行している.

また、逆浸透膜プロセスで回収された高塩廃水は更に多 核種除去設備(ALPS)で処理される.図2には既設の ALPSのシステムの構成を示す[8].ALPSは前処理設備 (鉄共沈処理設備,炭酸塩沈殿処理設備)と7種類の吸着剤 を使った多核種除去設備(コロイド除去用活性炭,Sr除去 用チタン酸塩,Cs除去用フェロシアン化合物,I除去用Ag 添着活性炭,Sb除去用酸化チタン,Co除去用キレート樹 脂,Ru及び負電荷コロイド除去用樹脂系吸着剤)からな る.廃液処理速度は1系統あたり250m³/dで3系統を有し ている.このALPSシステムによって62核種の放射性物質



図2 多核種除去システム (ALPS)[8].

(金属種としては Rb, Sr, Y, Nb, Tc, Ru, Rh, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Pu, Am, Cm, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)を除去できる.ト リチウムを除き大部分の放射性物質の汚染水からの除去が 可能となる.前処理設備で発生するスラッジや使用済み吸 着剤はポリエチレン製の高性能容器(HIC:High Integrity Container) に入れて保管される.

現状では多核種除去設備は、既設以外に増設・高性 能型の3種類がある.汚染水処理の累積量は、既設で 2.54×10^5 m³, 増設で 1.67×10^5 m³, 高性能型で 7.36×10^4 m³ である(2015年7月23日時点).増設設備は既設設備の知 見とラボ試験等の結果を反映し、特徴としては、前処理設 備のうち鉄共沈処理が省略されている.また、吸着塔の塔 数を16塔から18塔に増加させた.定格処理量は250 m³/d×3 系統(A, B, C系統)=750 m³/dである.高性能設備(東 京電力・東芝・日立 GE ニュークリア・エナジーの共同開 発)は前処理の凝集沈殿処理(鉄共沈処理・炭酸塩沈殿処 理)を取りやめ、フィルタ方式(主にSS 除去目的)に変更 し、高性能吸着剤により廃棄物の発生量の削減を目指して いる.定格処理量は500 m³/d×1系統=500 m³/日となって いる[9].

6.3 汚染水からのトリチウム回収

6.3.1 トリチウム分離技術とプロセス評価法

以上のようなシステムを用いて汚染水から放射性物質を ほぼ完全に除去できるが、最後に残った問題はトリチウム (T)である[5].Tは水に含まれ、HTOとして存在する.現 在のところ、Tを回収するか否かの国の方針はまだ決めら れていないが、本章では分離回収を行う場合を想定してT 分離法について検討する.分離技術の選定にはこれまでカ ナダや欧州で開発が進められてきた重水生産技術が参考に なるが、新たな化学物質を加えることなく汚染水を直接処 理できる分離法として水・水素化学交換法が挙げられる.

図3には水・水素交換法の分離プロセスの構成を示す. 水・水素化学交換法は2つの水素同位体交換反応,すなわ ち水素・水蒸気間の同位体交換反応



図3 電解槽 - 水・水素同位体交換法による T 分離.

$$HT(g) + H_2O(v) \leftrightarrow H_2(g) + HTO(v)$$
(1)

及び水蒸気・水間の同位体交換反応

$$HTO(v) + H_2O(l) \leftrightarrow H_2O(v) + HTO(l)$$
(2)

によってTを水中に濃縮する分離技術である[10].分離 に用いる交換反応塔では、水素・水蒸気間の反応(1)を白 金触媒上で、水蒸気・水間の反応(2)を精密蒸留用の充填 層(例えばSULZER Packing)でそれぞれ進行させる.図 のように白金触媒層と充填層を交互に並べた交換反応塔と 塔底に水の電気分解槽を配置すれば水素、水蒸気の上昇流 と水の下降流を作ることができ、Tを塔底の水中に濃縮す ることができる.塔頂より放出される水素には軽水素が濃 縮され、酸化処理すればTの少ない減損水が得られる.

実際の装置構成は図4のようにPt 触媒層(反応部)と充 填層(吸収部)が交互に配置され,流下する水で触媒層が 濡れて触媒が失活しないように交換反応塔の構造が工夫さ れている.

本分離プロセスによる汚染水からのT回収性能について 検討する.触媒層における水素・水蒸気間の同位体交換は 水素と水蒸気が並流で層内を流れている.第*i*段の触媒層 に流入する水素中のHTモル分率を x_{i-1}^{H} ,触媒層を流出す る水素中HTモル分率を x_{i}^{H} ,水素・水蒸気間の同位体交換 反応(式(1))の平衡時(無限層高)におけるHTモル分 率を $(x_{i}^{H})_{e}$ とすると,反応転化率(平衡到達度) η_{c} を

$$\eta_{\rm c} = \frac{x_{i-1}^H - x_i^H}{x_{i-1}^H - (x_i^H)_e} \tag{3}$$

で定義すると, 触媒層における水素と水蒸気のTに関する 定常状態での物質収支式を解くと, ηc は



図4 水/水素同位体交換反応塔.

$$\eta_{\rm c} = 1 - \exp\left\{-\frac{k_{\rm g}}{\sigma_{\rm H}} \left(\alpha_{\rm g} + \gamma_{\rm g}\right) Z_{\rm c}\right\} \tag{4}$$

で与えられる[10].ここで, kg, αg, σ_H, γg および Z_c は, それぞれ水素・水蒸気間の同位体交換過程(式(1))の総 括物質移動係数,平衡分離係数,水素流束,水素と水蒸気 の流量比,触媒層高を表す.式(4)より触媒層の高さと反 応添加率の関係を求めることができる.なお,H/T 間の平 衡分離係数の温度依存性はよく知られており

$$\alpha_{\rm g} = \exp\left\{0.292\ln T + \frac{336.5}{T} - 1.055\right\} (\text{T} : \text{温度[K]}) (5)$$

で与えられる[11]. 例えば70℃では *a*g = 5.1 と大きく,効率的な T 分離が可能である.

次いで精密蒸留用パッキング充填層における水蒸気と水 素間の同位体交換過程について検討する.水蒸気と水は向 流接触し,Tは水に濃縮される.水蒸気と水に対するT に関する物質収支式を解くことで充填層内を流れる水蒸気 と水のなかのHTOモル分率 $x^{W}(y^{W}), z^{W}$ を求めることが できる.第*i*段目の充填層に流入する水蒸気中のHTOモル 分率を x_{i}^{W} ,流出する水蒸気中のHTOモル分率を y_{i}^{W} ,流 入する水中のHTOと平衡な水蒸気のHTOモル分率を $(y_{i}^{W})_{e}$ とすると,充填層の反応転化率 η_{b} を

$$\eta_{\rm b} = \frac{x_i^W - y_i^W}{x_i^W - (y_i^W)_{\rm e}} \tag{6}$$

で定義すると、 η_b は、 $\alpha_1 \ge \gamma_1$ のとき

$$\eta_{\rm b} = \frac{1 - \exp\left\{\frac{k_{\rm l}}{\sigma_{\rm v}}(\alpha_{\rm l} - \gamma_{\rm l})Z_{\rm l}\right\}}{\frac{\gamma_{\rm l}}{\alpha_{\rm l}} - \exp\left\{\frac{k_{\rm l}}{\sigma_{\rm v}}(\alpha_{\rm l} - \gamma_{\rm l})Z_{\rm l}\right\}}$$
(7)

 $\alpha_1 < \gamma_1 \mathcal{O} \geq \mathfrak{F}$

$$\eta_{\rm b} = \frac{\gamma_{\rm l}}{\alpha_{\rm l}} \frac{1 - \exp\left\{\frac{k_{\rm l}}{\sigma_{\rm v}}(\alpha_{\rm l} - \gamma_{\rm l})Z_{\rm l}\right\}}{\frac{\gamma_{\rm l}}{\alpha_{\rm l}} - \exp\left\{\frac{k_{\rm l}}{\sigma_{\rm v}}(\alpha_{\rm l} - \gamma_{\rm l})Z_{\rm l}\right\}}$$
(8)

となる. ここで α₁, σ_v, σ_w, γ₁, k₁, Z₁ は式(2)の H/T 平衡分離係数, 水蒸気流量, 水流量, 水蒸気/水流量比, 式 (2)の過程の総括物質移動係数, 充填層高をそれぞれ表 す. α₁の温度依存性はよく知られており, 次式で与えられ る.

$$\alpha_1 = \exp\left\{-0.00791 - \frac{47.89}{T} + \frac{23122}{T^2}\right\}$$
(9)

図3のように触媒層と充填層が交互に配置されている装置に対して回収部第i段目の触媒層と充填層の物質収支は

$$\begin{aligned} x_i^H &= A x_{i-1}^H + B y_{i-1}^w \quad (10), \quad x_i^w &= C x_{i-1}^H + D y_{i-1}^w \quad (11) \\ y_i^w &= E z_i^w + F x_{i-1}^w \quad (12), \quad z_{i+1}^w = G z_i^w + H x_i^w \quad (13) \end{aligned}$$

で表される. ここで A~Hの係数は

$$A = 1 - \frac{\alpha_{g}\eta_{c}}{\alpha_{g} + \gamma_{g}}, \quad B = \frac{\eta_{c}}{\alpha_{g} + \gamma_{g}}, \quad C = \frac{\alpha_{g}\gamma_{g}\eta_{c}}{\alpha_{g} + \gamma_{g}},$$
$$D = 1 - \frac{\gamma_{g}\eta_{c}}{\alpha_{g} + \gamma_{g}}, \quad E = \frac{\eta_{b}}{\alpha_{1} - \gamma_{1}\eta_{b}}, \quad F = (1 - \eta_{b}) - \frac{\gamma_{1}\eta_{b}^{2}}{\alpha_{1} - \gamma_{1}\eta_{b}},$$
$$G = \frac{\alpha_{1}}{\alpha_{1} - \gamma_{1}\eta_{b}}, \quad H = -\frac{\alpha_{1}\gamma_{1}\eta_{b}}{\alpha_{1} - \gamma_{1}\eta_{b}}$$

で与えられる[12].濃縮部についても同様の物質収支式を たてて、分離装置の特徴を表す6つの境界条件(全T物質 収支,電解槽内のT物質収支,回収部と濃縮部間の水素ガ ス流と水蒸気流の連続性、汚染水供給位置におけるT物質 収支,塔頂部における水のT物質収支)を用いて物質収支 式を解く.その結果、回収部と濃縮部を構成する触媒層と 充填層の数(段数)と各層の反応転化率 nc, nb を与えるこ とによって、水素、水蒸気、水中のT濃度分布が計算でき る.更に、その時に必要な触媒層高 Z_C、充填層高 Z_Lを求 めることで分離塔に必要な高さを求めることができる.

6.3.2 トリチウム分離プロセス評価

水・水素同位体交換法のプロセス成立性を考える上で最 も重要なことは高活性の白金触媒の存在である.新型転換 炉「ふげん」を開発していた1970~1980年代にカランドリ アタンクの劣化重水からのトリチウム分離のために水・水 素同位体交換法が集中的に研究されてきた.トリチウム分 離用には疎水性高分子担体(多孔質スチレン・ジビニルベ ンゼン共重合体)に白金を分散,添着させたものが用いら れた.当時の触媒合成法の記述を基に当時の技術者の協力 を得て白金触媒を合成した.合成した白金触媒の物性を 表1にまとめた.ふげん用に開発された白金触媒の物性 は,過去の文献によれば触媒粒径4mm,比表面積400~ 650 m²/g,平均細孔径20~75 nm,細孔容量2~3 mL/g であり,合成した白金触媒は物性的に当時のものと遜色が ない.

この触媒の活性は水素と水蒸気を並流で触媒層に流して

表1 疎水性白金触媒の物性.

白金含有量	0.8 wt%
触媒直径	4.0 mm
比表面積	$500 \text{ m}^2/\text{g}$
平均細孔径	50 nm
細孔容量	2.5 mL/g

H/D 交換反応 H₂(g) + HDO(v) ↔ HD(g) + H₂O(v)の反応 転化率を測定し、式(4)より物質移動容量係数kgを評価し た. HDO 分率が 9.2 mol%になるように水蒸気を発生させ, 水素とともに一定の流量で触媒層を通して触媒上でDを水 蒸気から水素に移動させた.図5には70℃における試験時 間と反応転化率ncの関係を示す.水素ガス流束 4.81 mol/m²·s, 水素/水蒸気モル比γ=10.4, 水素/水蒸 気間のH/D平衡分離係数 $a_g = 2.87$,触媒層高 0.004 m の条 件で測定を行った. η は約 0.76 で試験時間に対してほぼー 定で触媒活性が維持されていることがわかる.この実験条 件における k_g は式(4)より 459 kmol/m³·h と評価される. この値はふげん用触媒から得られたkgと同等以上で,新規 に合成された白金触媒が十分実用プラントに供しうること を意味している. また,汚染水には事故当初用いた海水由 来の成分が含まれることが考えられ、それらの成分による 触媒活性への影響が懸念される. そこで東京湾台場で採取 された海水に浸漬、乾燥した触媒を用いて活性測定を行っ た. 同図にその試験結果を示す. 触媒活性は変化せず, 海 水成分の付着による触媒活性への影響はほぼないものと思 われる.

次に触媒層温度及び水素ガス供給量を変化させて触媒活 性を測定した.表2に試験条件と η_c , k_g の関係をまとめた. 触媒層の温度を上昇するとagが低下するが、kgは上昇する ため、70℃程度が最適な操作温度であると思われる.H₂ と水蒸気を合わせたガス流量u(g+v)を増加すると拡散抵 抗の減少に従ってkgが増加するが、0.25 m/s以上では 475 kmol/m³·h 程度で一定の値になる. また, 充填部には 精密蒸留用の SULZER Packing を用い,水蒸留試験の結果 を参考にして $k_1 = 675 \text{ kmol/m}^3 \cdot h$ と評価した.

汚染水の現況データを参考に汚染水中のT濃度を



図5 合成した Pt 触媒の活性試験.

表2 水素ガス流量, 触媒層温度の k_g への影響.

触媒層温度[℃]	60	70	80	70	70
水素流速[mol/m ² ·s]	4.81	4.81	4.81	2.4	7.21
水素/水蒸気比[-]	18	10.4	7.48	14.7	9.97
ガス流速 u(g+v)[m/s]	0.139	0.148	0.159	0.073	0.225
D/H平衡分離計数ag[-]	2.99	2.87	2.77	2.87	2.87
反応転化率 nc[-]	0.762	0.756	0.694	0.881	0.582
$k_{\rm g}$ [kmol/m ³ ·h]	295	459	500	283	472

1000 Bg/cm³と仮定し、年間の汚染水処理量を10⁵トン (7年処理), T濃縮度を10⁴, 減損水のT濃度を環境基準の 60 Bq/cm³の条件で水・水素化学交換法によるプロセス規 模の評価を行った.前節に示した電解槽を伴う交換反応塔 システムの物質収支を解いてプロセス規模を計算した [12].表3に計算条件,表4にプロセス規模の評価結果を 示す.水・水素化学交換プロセスの交換反応塔は塔径 6.3 m, 塔長9mと評価され, 大型ではあるが同位体分離プ ロセスとしてはリーゾナブルな規模でT回収が可能であ る.しかし、この方法を実現するには大型の水電解槽を 必要とし、かつ大量の白金触媒を安定的に供給できる体 制が必要である.更に厳しい問題はT濃縮水70m³ (10.000.000 Bg/cm³)を安定して貯蔵する必要があり、固 定化技術などの開発も必要である. トリチウムの生物学影 響はあまり大きくないと言われており,更に濃縮水の貯蔵 や装置開発などの難しさを考えるならば, T 分離を行わ ず、環境基準まで希釈して海水中に放流・希釈することで 処分することも一つの現実的な選択肢であると思われる.

参 考 文 献

- [1] 東京電力株式会社:福島原子力事故調査報告書 (2012.6.20)
- [2] 原子力安全·保安院:東京電力株式会社福島第一原子 力発電所の事故に係る1号機,2号機及び3号機の炉 心の状態に関する評価について(2011.6.6)
- [3] 増田尚宏:「福島第一原子力発電所における廃止措置 の現状と課題」, IRID シンポジウム 2015 in 福島 ~廃 炉への道を切り拓く「溶融燃料デブリに迫る」~講演資 料 (2015.7.23, 福島県福島市)

[4] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議:東京電力(株) 福島

表3 水・水素同位体交換法の運転条件(計算条件).

温度[℃]	70
全圧[kPa]	101
汚染水供給流量[kmol/h]	694
製品水流量[kmol/h]	6.94×10^{-2}
塔頂供給水[kmol/h]	347
水素流量[kmol/h]	1041
水蒸気流量[kmol/h]	463
水流量(濃縮部)[kmol/h]	1504
汚染水 T 濃度分率[-]	8.43×10^{-12}
製品中 T 濃度分率[-]	8.43×10^{-8}

表4 T回収プロセスの規模の評価.

回収部分離ユニット数	12
濃縮部分離ユニット数	18
全分離ユニット数	30
1ユニットの触媒層高[m]	0.05
1ユニットの洗浄層高[m]	0.17
1ユニットの高さ[m]	0.3
全ユニット高さ[m]	9.0
分離塔径[m]	6.3
必要触媒体積[m ³]	41.2
消費エネルギー「kw]	1.17×10^{5}

第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロード マップ(案)(2015.6.12)

- [5]東京電力株式会社:「福島第一原子力発電所における トリチウム量及び多核種除去設備処理水化学的水質に ついて」,経済産業省トリチウム水タスクフォース(第 8回)資料1(2014.4.24,東京都千代田区)
- [6] Thierry Prevost *et al.*, Areva's ActifloTM-Rad Water Treatment System for the Fukushima Nuclear Power Plant, Internationale Zeitschrift für Kernenergie, 308 (2012).
- [7] 東京電力株式会社:「放射性廃棄物処理・処分 スケ

ジュール」, 廃炉・汚染水対策チーム会合 第20回事務 局会議資料3-4 (2015.7.30, 東京都千代田区)

- [8] 東京電力株式会社:「福島第一原子力発電所多核種除去 設備(ALPS)の概要等」(2013.3.29).
- [9]東京電力株式会社: 増設多核種除去設備/高性能多核 種除去設備の設置について(2014.2.27)
- [10] M. Benedict *et al., Nuclear Chemical Engineering,* Chapter 13 (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [11] J.F. Black : J. Chem. Phys. 11, 395 (1943).
- [12] M. Shimizu et al., J. Nucl. Sci. Technol. 17, 448 (1980).



7. まとめ

7. Concluding Remarks

山本一良 YAMAMOTO Ichiro 名古屋学芸大学¹⁾,名古屋大学²⁾ (原稿受付:2015年10月19日)

本小特集「トリチウム分離・濃縮技術」の各論文を読ん でいただければわかるように、対象とするトリチウムの濃 度と量は極めて広範囲にわたっている. 核融合炉の主燃料 サイクルでは、100パーセントのトリチウムを数十キログ ラムのオーダーで扱う必要があり、逆に環境分析の対象と なるトリチウム濃度は、0.1 Bq/リットル、すなわち 10⁻⁴ Bq/cm³のオーダーで、測定可能な濃度にまで濃縮す る量は、1 試料に対して通常1キログラム以下である.

一般的に言えば、大量処理が必要な場合には作動物質を 液体とする.水素の場合には液体水素の深冷蒸留、常温付 近では水蒸留が採用される.大量処理が可能であること は、逆に言えば装置の内部のトリチウムインベントリーも 大きくなることを意味する.特に核融合炉システムを考え る場合、その安全性の面からインベントリーを小さくする 努力が重要になる.水-水素化学交換法も大量処理が可能 であるが、同時に気体も扱うし、電気分解も伴うので、電 解装置の大きさで制約がかかることから、中規模に適して いる.処理量がそれほど大きくない時には、作動物質は気 体でもかまわない.気相吸着法、(深冷壁)熱拡散法など がこれにあたる.処理量が少ないことはインベントリーが 小さいという利点に繋がる.

本誌1995年3月号の解説「水素同位体分離研究の現状」 には、水素深冷蒸留、深冷壁熱拡散塔、低音吸着法、電解 法、金属ゲッターが取り上げられていたが、それから20年 が経過した.

水素深冷蒸留の担当は今回と同じ山西氏である.当時で も解析手法の確立,基礎実験データの蓄積,実規模塔での 実証試験が相当程度進んでおり,検討すべき課題として供 給される同位体の流量,組成の変化等さまざまな外乱に対 して製品純度を一定に保つ制御技術,運転実証が挙げられ ていた.現在,ITERの建設が進められているが,そこでの トリチウム燃料システムの実証試験は,まさにこの課題を 解決するためである,さらにトリチウムインベントリーに 大きな影響を及ぼす塔内充填物の改良が今後の重要な課題 として提示されている.

深冷壁熱拡散塔の担当は筆者である. 当時, 深冷壁熱拡

1) Nagoya University of Arts and Sciences, Nisshin, AICHI 470-0196, Japan 2) Nagoya University, Nagoya, AICHI 464-8601, Japan 散の実験が開始されてしばらくの時であり,熱線表面上で の同位体平衡反応を考慮した解析,水素同位体分子6成分 を扱うことのできる解析手法の確立などが課題であった が,これは1990年代のうちにほぼ完成された.研究はその 時点からは進展しておらず,今回の小特集でも取り上げら れていない.

気相吸着の担当は、故西川正史教授である.今回は共同 研究者の古藤氏であり、その後20年の地道な研究成果がま とめられている.基礎的な実験データ収集から始め、圧力 スイング吸着法を採用することで、核融合炉システムへの 応用も期待できるレベルに近づいてきた.

電解法は同じく故西川氏の担当で,廃棄トリチウム水の 減容に主眼が置かれていたが,今回は柿内氏の担当で,全 く対象が異なる環境水中のトリチウム濃縮である.極微 量,極低濃度のトリチウムを濃縮して測定にかけるための 濃縮手法がまとめられている.濃縮倍率を完全に把握しな いと目的が達成されないが,そのためには電解装置の温度 管理が重要であり,今後も特に SPE 電解法について性能の 改善が必要であるとの指摘がなされている.

1995年に取り上げられていなかったにもかかわらず、今 回の重要部分を占めるのが水 - 水素同位体交換反応法であ る. 竹下氏の論文にもあるように,福島第一原子力発電所 の汚染水からトリチウムを取り除くためのプラントの概念 設計でもこの方法が採用されており、この20年間で最も進 歩した水素同位体分離法である.同位体交換反応用の触媒 確保が鍵であり、この点がネックとなっていたが、複数の 新しい触媒の開発が進められ、実用化の目途が立ってきた ことは良いニュースである. 担当の杉山氏は、従来の物質 移動係数を用いた解析には、HETP や物質移動係数の膨大 な実験データを得る必要があることを踏まえ,蒸留塔解析 で確立した通り抜け段モデルを化学交換法にも適用するな どして,塔の運転条件,幾何条件を解析で取り扱うことが できるよう新しい試みを展開している.また,充填物方法 も工夫するなど水―水素交換反応法の更なる性能向上をは かっており、今後の発展が期待される.

最後に福島第一原子力発電所事故に起因するトリチウム

author's e-mail: ichiyama@nuas.ac.jp

含有汚染水について述べる.

汚染水処理を考えるに当たって、まず数量的な把握を試 みよう.敷地内にある「トリチウムだけが残った汚染水の 総量が70万m³」と聞いて、莫大な量だと感じても、ピンと こない.身近な例を探してみると、皇居のお堀(外苑濠)の 貯水量が48万3600m³だそうである.お堀の水全部の 1.45倍の汚染水が存在することになる.

この中に、トリチウムがどれだけあるか.竹下氏の論文 の仮定では、1000 Bq/cm³の濃度であるから、汚染水中の トリチウム総量は、7×10¹⁴ Bq である.地球上で毎年宇宙線 により生成されるトリチウムの総量は72 PBq(7.2×10¹⁶ Bq) と推算されているから、その約100分の1、地球全体の天然 でのトリチウム保持量は1~1.3×10¹⁸ Bq と推測されてい るから、その1万分の6 程度となる.

10の14乗は100兆であるからトリチウム総量は700兆 Bq である.莫大な数字であり、これが国民の不安の原因のひ とつになっている.しかし、重量に換算すると2グラム弱 で、重量分率は1兆分の2でしかない.HTOの形では13グ ラム程度、体積で考えれば15 cm³弱であり、お猪口1杯分 (大匙1杯分)にも達しない.これだけ少量のトリチウムが お堀の水全部の1.45 倍の中に薄められて存在するのであ る.このトリチウムを回収するためには、トリチウム同位 体分離プラントが必要であるが、これだけ多量の水を処理 するとなると、水蒸留か本小特集で取り上げた電気分解と 水-水素化学交換法を組み合わせた方法しかない.

竹下氏の論文では、トリチウム濃縮水を1万分の1に減容し、希釈されたトリチウム濃度は法令告示濃度限度の 60 Bq/cm³と設定している.トリチウム濃度を16.7分の1 まで減損させていることになる.この場合、トリチウムの 約94パーセントが1万分の1の濃縮流量の中に回収される.濃縮流中のトリチウム濃度は10⁷ Bq/cm³(27 mCi/cm³) であるが,重量分率にすれば1億分の2である.この程度で は薄すぎるし,たとえ全量回収できても元々2グラム弱で少 なすぎるので,核融合等,有効な材料には使えない.そこで, この70 m³の濃縮汚染水は、何らかの形で保管廃棄するし かない.

法令告示濃度限度は、人体を含めた環境への影響が無視 できるほど小さくなるように桁違いに安全側に決められて おり、その点から考えると、設計の前提として希釈水での トリチウム濃度を法令告示濃度限度として設定することは 全く問題がない.しかし、汚染水ではない地下水を井戸で くみ上げて海に放出する地下水バイパスにおいてさえ,よ うやく法令告示濃度限度の40分の1である1.5 Bq/cm³を運 用目標として地元漁協の承諾が得られたところであり,必 ずしも 60 Bq/cm³が許されるとは限らない.もし法令告示 濃度限度の10分の1で運用するならば,トリチウム濃度は 167分の1に減損され,トリチウム回収率は99.4パーセン ト,プラント規模は概略1.8倍,地下水バイパスの運用目標 と同じ1.5 Bq/cm³とするならば,トリチウム濃度は667分 の1に減損され,トリチウム回収率は99.85パーセント,プ ラント規模は概略2.3倍に増加する.当然,建設費も消費エ ネルギーはこの比率に応じて増大する.これらの場合, リーズナブルな規模と考えてよいものか疑わしい.

さらにこの方法を採る限り,お堀の水の1.45倍のスケー ルで水を電気分解することが要求されるし,仮に水蒸留法 を採用したとしても,このスケールで水を蒸発させなけれ ばいけない.濃縮流の価値はほとんどゼロであるばかりか 処置に困り,法令告示濃度限度以下にした減損流もそのま ま排出できるかどうか怪しいとなれば,建設に莫大な費用 がかかり運転に要するエネルギーも莫大であるプラントを 作ることに対しては,工学的センスからすれば極めて消極 的にならざるをえない.もっと有効なお金の使い方がある のではないかと思う.

そうであるならばどのような方策がありうるか.現在, 国の汚染水対策委員会の下のトリチウムタスクフォースに おいて,相当無理筋な方法まで含めて種々の方策を洗い出 し,それらの利害得失を検討しているところである.その 中には竹下氏の論文にも言及されているように,トリチウ ム濃度が法令告示濃度限度,あるいはそれ以下に希釈され るようにして,海水中に放流する方法も含まれている.し かし,タスクフォースでは,どのような方策を採るかを決 定しない.タスクフォースの役割は,政策担当者達が判断 する材料を提供することである.

福島事故から4年半が経過して、未だに帰宅できない被 災者がいらっしゃることに関して、原子力に携わってきた 身として慙愧に耐えない.また、長年トリチウムを含む水 素の同位体分離研究を続けてきたにもかかわらず、現実的 に有効なトリチウム同位体分離法を提示できないもどかし さもある.しかし、この研究の経験があるからこそ、 70万 m³の汚染水から2グラム弱のトリチウムを取り出す ことに対して率直な印象を語ることができることも確かで あり、これに免じてお許し願えれば幸いである.

☞──☞── 小特集執筆者紹介



やま もと いち ろう山本一良

1948年富山県生まれ.2015年3月に42年間勤務した名古屋大学を理事・副総長を最後に退職し,現在,参与・名誉教授.同年4月から名古屋学芸大学教授(学長補佐,教養教育機構

長).専門は核融合を含む原子力の燃料サイクル,特に同位体 分離.趣味はピアノ(の入った)音楽の演奏,鑑賞や,山,鳥, 昆虫,植物などの写真撮影.



ことう けん じ

2015年3月で九州大学を定年退職.旧所属は 九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工 学部門(准教授).1975年4月からトリチウム 安全取扱技術の開発研究,特に,吸着法による

水素同位体分離に関する研究,のちに,原子炉システム工 学,燃料サイクル工学に関する研究も行った.現在,憧れの年 金生活者.時々会社の技術顧問と(腰と肩を痛めています が)テニス三昧.



やま にし とし ひこ

日本原子力研究開発機構核融合研究開発部 門,ブランケット研究開発部長,研究主席.工 学博士.経歴:京都大学大学院化学工学専攻 修了,昭和57年4月日本原子力研究所入所

後,水素同位体分離等核融合炉トリチウム燃料循環システム 及びトリチウム取扱いの研究に携わり現在に至る.最近,福島 関連の委員会にも関わってます.



がま うち ひで き柿内秀樹

 \sim

公益財団法人環境科学技術研究所環境影響研 究部研究員.博士(理学).専門分野:環境放 射能.最近の関心が極低濃度のトリチウムを 測定することから,迅速かつ簡便な測定法の つつあります

開発ヘシフトしつつあります.

 \sim



杉山貴彦

平成12年3月名古屋大学大学院工学研究科博 士課程後期課程修了,博士(工学)の学位を取 得.平成12年4月核燃料サイクル開発機構,平 成14年2月核融合科学研究所助手,平成17年

11月名古屋大学大学院工学研究科助教授,現在に至る.核分裂 炉および核融合炉燃料サイクルにかかわる分離工学と化学工 学,特に軽元素の同位体分離を研究している.兼業主夫.皿洗 い,洗濯(たたみ),寝かしつけ,高所作業を専門としている.



たけしたけんじ

環境研究ではリサイクリング技術を,原子力 研究では高レベル廃棄物からの高毒性核種や 有価金属の分離・回収及び廃棄物のガラス固 化をメインテーマとしています.福島第一原

子力発電所事故以降は環境を汚染している放射性核種の回収 技術の開発に注力しています.趣味は,原子力・環境問題とは 全く無縁な「古典音楽以前の古楽演奏法」という古いものの研 究をしています.