



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) 燃料システムに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。

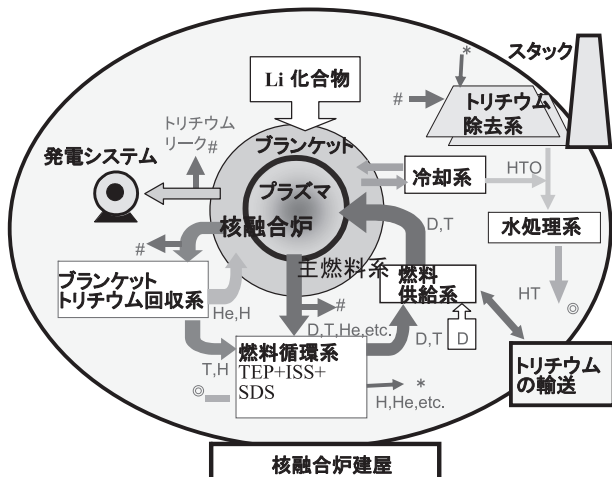
3.1.1 核融合炉 T 燃料システム

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

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。

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



TEP: 排気ガス不純物除去系
ISS: 水素同位体分離系
SDS: 燃料貯蔵分配系

図 1 核融合炉におけるトリチウムの流れ (トリチウム燃料システム)。

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^{-10} 乗の桁以下でなくてはならず、 10^{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20K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20K, T₂は約25K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5-10cm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。)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、 $2DT = D_2 + T_2$ 等の同位体平衡反応を生じさせる。)を利用して、不要な

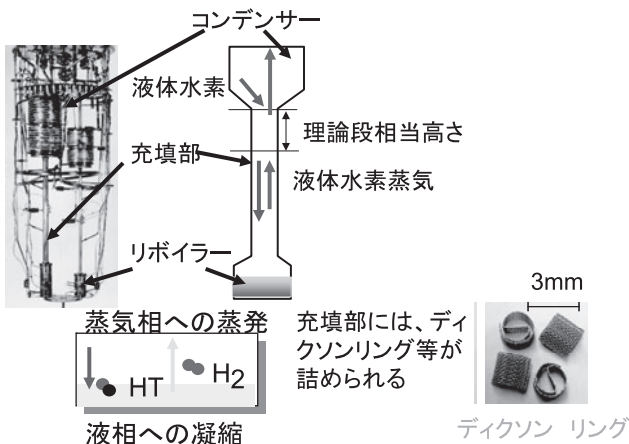


図2 深冷蒸留塔の概念構造。

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。

一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。

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

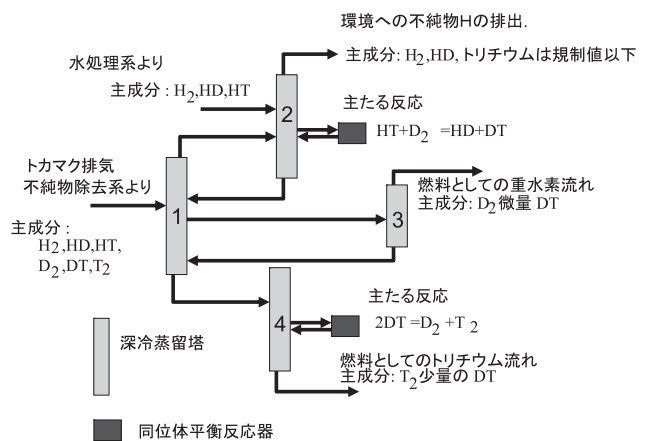


図3 ITERにおける水素同位体分離系の深冷蒸留塔カスケード。

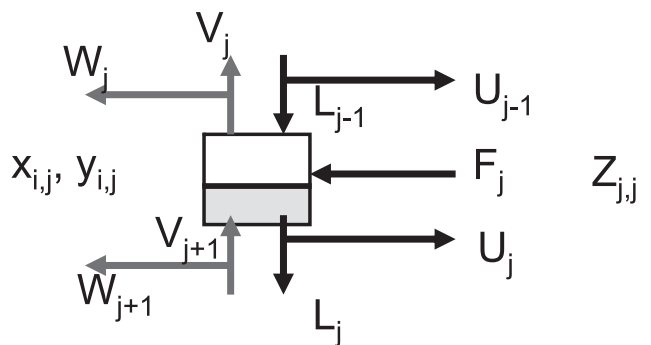


図4 シミュレーションのためのj段における成分iの物質収支。

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

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

$$y_{ij} = K_{ij}x_{ij}, \tag{3}$$

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、各成分におけ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]。

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

$$\begin{aligned} S_1(T_1 \dots T_N) &= 0 \\ S_j(T_1 \dots T_N) &= 0 \\ S_N(T_1 \dots T_N) &= 0, \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial S_1}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial S_1}{\partial T_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial S_N}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial S_N}{\partial T_N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta T_1 \\ \vdots \\ \Delta T_N \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} S_1 \\ \vdots \\ S_N \end{bmatrix}$$

$$T_j = T_j + \Delta T_j, \tag{6}$$

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、その初期値の補正值を(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濃度を下げのために）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、シミュレ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

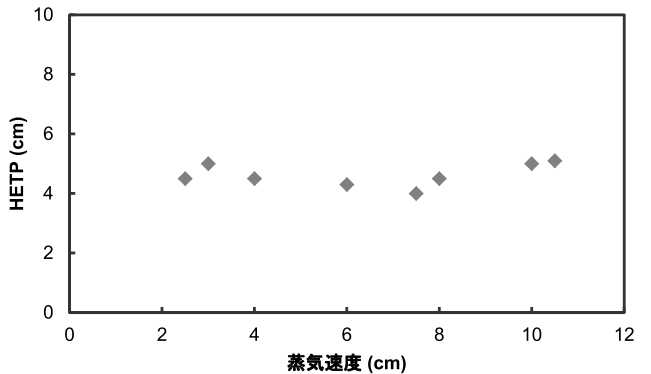


図5 HETP に対する塔内蒸気速度の影響。

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 ヘリバック
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132cm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 深冷蒸留塔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、小規模塔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塔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塔について、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、深冷蒸留塔の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塔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

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(H_2 , HD , D_2 , DT , T_2)、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、実規模深冷蒸留塔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、深冷蒸留塔の重要な設計パラメータに対して、推算方法が確立した。

深冷蒸留塔は、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、直接深冷蒸留塔に連結する設備(図1参照)であるが、液体窒素温度で冷却した低温吸着塔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塔で、回収するものである。吸着塔であるから、複数の吸着塔を並列配置し、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、吸着塔と深冷蒸留塔の連結試験が行われ[13]、深冷蒸留塔が、吸着塔の吸着、脱着のバッチ的操作と問題なく運転可能であること、吸着塔の挙動含めて、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を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塔

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、作業員被爆の観点から、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、深冷蒸留塔が採用されている。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塔について、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、蒸気相化学交換塔(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、その後の深冷蒸留塔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、蒸気相化学交換塔ではな

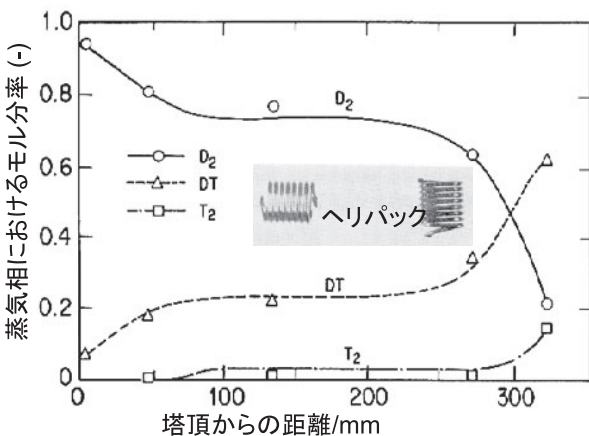


図6 ロスアラモス研究所における実規模深冷蒸留塔内の組成分布。

く、より新しく開発された液相化学交換塔が採用されている。この設備について、簡単にふれておきたい[14]。液相化学交換塔は、重水水蒸気と重水素を触媒塔で反応させ、重水水蒸気中のTを重水素に移動させることは変わらないが、重水を塔頂から供給して、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。化学交換塔については、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。液相化学交換塔は2塔直列方式であり、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。深冷蒸留塔は、4塔直列方式である。基本D-T分離のため、1本の深冷蒸留塔で分離可能であるが、1) 建屋内に納めるために1本の塔の高さに制限があること、2) 塔を分離することで、下流の塔の処理流量を小さくして塔径を小さくでき(T濃度が上がり、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。

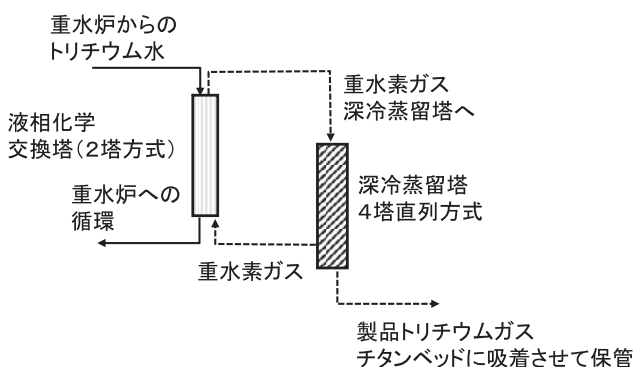


図7 韓国 Wolsong のトリチウム回収設備。

3.6 まとめ

核融合炉における深冷蒸留塔の研究開発は、ITER あるいは原型炉規模の深冷蒸留塔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、深冷蒸留塔は、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塔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).