

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 8 月 22 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14281

研究課題名（和文）活性気液吸着交換材を充填した蒸留塔におけるトリチウム水濃縮分離の高効率化の研究

研究課題名（英文）Enhancement of tritium isotope separation by using packings packed with materials coated with adsorption

研究代表者

深田 智（Fukada, Satoshi）

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：50117230

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：放射性同位元素トリチウムを含む水の除染処理のため、活性気液吸着交換材を充填した蒸留塔による同位体分離操作を実験的かつ解析的に検討した。従来トリチウム水分離方法として、水蒸留法は触媒を使わず大量トリチウム分離に適しているが、同位体分離係数が小さく大規模分離に適用するには大量のエネルギーが必要であるとの認識が高かった。本研究では、メソ孔水分吸着時の同位体効果の高いゼオライトを蒸留塔金属充填材表面に被覆した全く新たな同位体分離方法を提案し、ヒートポンプ方式で放射性トリチウム分離を実施し、多数の査読つき英語論文とともに国際特許に出願し、核融合炉および福島1Fのトリチウム水濃縮分離に繋がる成果を得た。

研究成果の概要（英文）：We performed isotope separation using water distillation towers packed with materials coated with adsorptive zeolite under reduced pressure to detritiate radioactive tritium water. The method had defects of lower isotope separation factor although distillation is preferable for detritiation of a large amount of water because of no use of catalytic materials, Therefore, it needs a large amount of energy to detritiate it for applications to tritium processing. In the present study, we propose a new isotope separation method for deuterium or tritium using water distillation towers packed with materials coated with zeolite showing higher separation factor in meso-porous part. We have performed isotope separation experiment using radioactive tritium or deuterium, and results are presented in English journals after severe reviewing and also in several international patents. Our results will be helpful for detritiation processes in the future fusion reactor also in Fukushima 1F wastewater.

研究分野：核融合学トリチウム理工学

キーワード：トリチウム 蒸留 吸着 同位体分離係数 同位体交換 ヒートポンプ

1. 研究開始当初の背景

核融合炉において、低濃度のトリチウムを含む排水が多量に排出される可能性がある。60Bq/cm³の排出基準を遵守するために、低濃度のトリチウム水を分離し、多量の希釈濃度(排出濃度基準60Bq/cm³以下)と、極少量のトリチウム処理水に分離し、少量のものを再利用するか、貯留する必要がある。何れにしてもトリチウム分離方法の有効な手段はないのが現状である。研究初年度、放射性トリチウムを含む水の蒸留装置を組み立て、今年度新たに整備された学内放射性同位元素取扱実験室にてトリチウム濃縮実験を行なった。本研究の特徴である触媒機能を有した充填材、粒子径2.8mmが同じで比表面積の異なるシリカゲル5種類とNaA型とNaX型ゼオライト粒子、比較のため吸着不活性のガラスビーズを用意し、充填高さ59cm塔形1.6cmに統一し蒸留操作を行ない、再沸器と凝縮器のトリチウム濃度を液体シンチレーションカウンターで一定時間おきに測定し、全段同位体分離係数を求め比較した。蒸留条件は全還流100°Cで1気圧であり、Fenske式と比較し、ガラスビーズで平衡分離係数が1.028、NTUは加熱率に少し依存し4.2-5.6と上昇する事を見いだした。吸着性あるシリカゲルでは比表面積が大きくなるにつれ、またゼオライトではNaA型よりNaX型で最大の分離係数が得られた。このように吸着性がある吸着剤を充填すると、蒸留塔内でガラスビーズと同じHTUが維持され、塔内の平衡分離係数が、吸着同位体効果により増加できる事が分かり、蒸留塔の塔高さや還流量を減らせる事が分かり、汚染水のトリチウム除染に利用できる事が分かった。このことは、本研究者が最初に見いだした事であり、極めて大きな成果と考える。現在対策が急がれている福島第1原子力発電所トリチウム汚染水処理に利用する事が有効であると考え。研究初年度であるにも拘らず、原子力学会で秋と春に2回発表し、中国や韓国、ロシアを含めたアジア全体及び米国のトリチウム関連の研究者が集まったAPSOT-1国際学会で口頭発表した。また関連研究成果を国際特許として申請した。萌芽研

究の趣旨である、これまで世界で誰も試みなかった同位体分離法を新たに提案実証する事ができ、その成果を国内及び国際学会等で発表し、さらに特許申請にまで進める事ができ、今後の更なる研究成果が期待できる。

2. 研究の目的

研究二年度として、引き続きトリチウム蒸留分離の実験をおこなった。初年度に比べて装置を大型化し、より対象とする汚染水処理の実状況に近い条件で吸着蒸留実験を行なった。前年度の広範囲な実験から対象を絞り、おもに二種類の充填材(1)Sulzer製の規則充填材に袋状に詰めたゼオライト吸着剤を充填したものと、(2)不規則充填材としてRaschig Ringにゼオライト被覆したものを充填し、トリチウム同位体分離性能について比較検討した。その結果、いずれの充填状態においても、不活性状態のガラスビーズに比べて吸着性のある充填材を入れた方が、理想段分離係数が高くなる効果を再確認した。この効果をDanckwertsの表面更新説に従って解析し、蒸留充填槽内で上向きに上昇する蒸気と吸着剤間、下向きに流れる凝縮液間のトリチウム吸着/脱離の同位体効果が異なる事から、微視的時間的に変化する吸着脱離状態を表面更新時間と関連させて、蒸留塔内でH₂O-H₂O間の本来の揮発度比に等しい凝縮同位体分離係数に吸着脱離の効果が増強される効果を定性的に表す事ができた。実験結果と解析結果を米国原子力学会発行のFusion Science and Technologyや速報誌であるJournal of Power and Energy Engineering等の欧文誌に発表する事ができた。また初年度に発表した国際特許の内容も更新した。今後は、同位体分離係数の増強効果をさらに広く充填槽内の気液向流状態と関連させて定量的に理解する事に実験的解析的に研究を進め、最終年度において、研究成果を広く論文として発表したい。

3. 研究の方法

3年計画の3年目(最終年度)のトリチウム水蒸留濃縮分離実験研究を実施した。同位体分離実験では、Sulzer規則充填物とラシヒリング不規則充填物の二つのタイプについて蒸留塔のトリチウム同位体分離係数を測定し、表面にゼオライト被覆を施した場合と施さない場合について、同位体分離係数の違い、HETPの違いについて検討した。その結果、表面をゼオライト被覆する事によって、蒸留塔内の蒸気上昇流と凝縮液下降流の同位体交換が速やかにすすみ、同位体分離が促進される事が定量的に明らかになった。この効果は、見かけ上同位体分離係数の増加として整理でき、規則充填物及び不規則充填物のいずれにおいてもトリチウム同位体分離効果が促進される事が初めて明らかになった。蒸留塔全体(塔頂部と塔底部)のトリチウム濃度比で約100の同位体分離、トリチウム減衰を達成させるための蒸留塔設計をおこない、必要な同位体分離装置の規模を見積もる事ができた。結果は、例えば、トリチウム汚染排水の処理に使用可能である事が実験的に明らかになった。特に充填物の塔半径が大きくなると、軸方向の分散効果が重要となり、同位体分離装置として機能するための効果を最大限に発揮させるための分散効果を可視化してみるため、ガラス製の気液分散装置を製作し、分散効果を別に定量化させる事ができた。結果は、学部学生の卒業研究論文に詳細に記載されている。3年間の研究成果として、査読つき英語論文を毎年発表する事ができ、また最終年度もAsian-Pacific-Symposium on Tritiumの国際会議で成果を発表し、英語論文を同時に投稿し、現在査読中である。また日本国内の化学工学学会誌および、核融合連合講演会に研究成果をまとめて発表準備中である。

4. 研究成果

代表的英語論文の要約

(1) Tritium separation performance of adsorption/exchange distillation tower packed with structured packing, Fusion Engineering and Design 133 (2018) 64-69.

Separation of tritium from tritiated water is analyzed based on the theoretical plate model comparatively for the three cases among a water distillation tower, the Girdler-Spevack (G-S) bithermal exchange process and the combined electrolysis chemical exchange (CECE) process. The McCabe-Thiele diagrams to design large-scale detritiation systems are drawn for each, and tritium concentration profiles in each system are compared. It is clarified how detritiation behavior in the distillation tower is enhanced by an increase in the separation factor. The number of theoretical stages and internal flow rates to achieve detritiation of the bottom-to-top concentration ratio of $x_B/x_D=100$ in cases of the G-S and CECE processes, are estimated based on the equilibrium stage separation factor reported in the past. A water distillation tower of 108 mm in diameter and 1,000 mm in height packed with structured packing coated with Zeolite 13X are experimentally tested for detritiation of a large amount of wastewater to be exhausted from nuclear reactors. Separation performance between HTO and H₂O under reduced pressure is experimentally verified in the water distillation tower. Enhancement of the x_B/x_D ratio is experimentally proved under the total reflux condition as a function of evaporation rate. Activation on surfaces of adsorbent coated on the structured packings enhances the stage separation factor. The enhancement ratio is affected by liquid-gas dispersion in the column and flow instability in the packed tower.

(2) Tritium water distillation assisted with adsorption and isotopic exchange, Fusion Science and Technology, vol. 71 (2017) page 326-332.

Water distillation packed with materials having adsorption ability is proposed for wastewater detritiation, and behavior of HTO depletion or enrichment is experimentally investigated. It is proved that the apparent volatility ratio of H₂O-to-HTO is

increased by an isotopic effect on adsorption under a steady-state operation. Danckwerts' surface renewal model is applied to explain the T enrichment process in a lab-scale water distillation column. The effect is estimated in terms of an adsorption enhancement factor included in the T separation factor, $\epsilon_{HT,ad}$, which depends on the kinds of adsorbents and liquid-vapor flow conditions. The value of the enhancement factor is also confirmed $\epsilon_{HT,ad} = 1.02$ in a comparatively large-scale distillation operation packed with Sulzer packing or Raschig ring coated with zeolite adsorbent. A large-scale distillation tower can be designed to detritiate radioactive wastewater generated in Fukushima's Daiichi NPS based on the present experimental results.

(3) Transient behavior in water distillation tower for tritium separation and its long-time operation test results, Journal of Power and Energy Engineering, vol. 5 (2017) page 1-17.

Transient separation behavior in tritiated water distillation tower packed with materials having ability to adsorb water is investigated analytically and experimentally for nuclear reactor safety. Analytical equations based on the stage model are set up for simulation of the transient behavior of tritium (T) separation from wastewater. It is found that a dimensionless time defined in terms of the inside vapor flow rate and the liquid holdups in tower, reboiler and condenser can correlate variations over time to achieve a steady-state T concentration. However, when mixing with different T concentrations at a feed point occurs, the transition time period becomes longer than expected. Effects of the reflux ratio, the stage separation factor and the total stage number on the transient and steady-state T concentrations are numerically calculated. Variations over time to achieve each steady-state value are compared with experimental data using a small-scale tower. Long time distillation experiment for one month has been completed, and it is confirmed that a distillation column packed with ceramic Raschig rings coated with zeolite 13X adsorbent is hardly affected by water corrosion.

(4) Performance of hydrogen isotope separation in water distillation tower filled with regular structured packing, to be published in Fusion Science and Technology (2018).

Separation performance of heavy water is experimentally investigated using a semi-large scale distillation tower under conditions where the Sulzer regular structured packing with catalytic adsorbent in enclosures is inserted. This study is aimed at realizing tritium separation from wastewater or cooling water of nuclear fission reactors. Any of inert glass beads, water-adsorptive silica-gel or zeolite 13X ones is included in the catalyst enclosures between corrugated sheets. Experimental data of steady-state pressure drop through the distillation tower are obtained and are correlated into an equation in terms of the single F factor regardless of different kinds of liquids and different temperatures. Local liquid dispersion inside the distillation tower is determined under several arrangements of the inside corrugated sheets, and the dispersions are maintained within a fixed value by alternative arrangement of the directions of neighboring sheets. Isotope separation between H_2O -HDO mixtures by water distillation under reduced pressure is investigated, and the enhancement of the stage separation factor due to water adsorption-desorption property is made sure. It is found that the factor enhanced from the original volatility ratio by zeolite 13X particles is larger than that by silica-gel ones.

5 . 主な発表論文等

(雑誌論文) (計8件)

(学会発表) (計6件)

(図書) (計0件)

出願特許 (計2件)

(1)

名称：充填材、該充填材を用いた蒸留分離方法及び蒸留分離装置

発明者：深田智他

種類：国際特許出願

出願年月日 2016年4月25日

識別番号：62929.

(2)

名称：トリチウム水蒸留装置及びトリチウム水蒸留方法

発明者：深田智他

種類：国際特許出願

出願年：2016年6月8日

出願番号：67016.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

名前：深田智 (Satoshi Fukada)

所属・部局：九州大学・総合理工学研究院

職名：教授

研究者番号：50117230

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし