

令和元年6月25日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06949

研究課題名（和文）核融合施設火災時のトリチウム除去システムの性能確保に関する研究

研究課題名（英文）Research on securing performance of detritiation system in an event of fire at fusion facility

研究代表者

岩井 保則（Iwai, Yasunori）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・六ヶ所核融合研究所 ブランケット研究開発部・グループリーダー（定常）

研究者番号：70354610

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：大量の放射性物質トリチウムを燃料として取り扱う核融合炉施設では放射性物質の環境への漏洩を防ぐトリチウム除去システムの性能維持が重要です。施設火災時においてもトリチウム除去システムの除去性能の確実な維持が求められます。トリチウム除去システムを構成するトリチウムの触媒酸化塔や酸化後に生じるトリチウム水蒸気の除去装置について、施設火災時に発生が想定される過剰な水蒸気や炭化水素等の被毒性ガスによりトリチウム除去システムの除去性能が低下・喪失することを防ぐ要素技術を開発し、施設火災時においても受動的に性能を維持できるトリチウム除去システムの実証を行いました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的には既に確立されているように見えるトリチウム処理システムであるが、核融合原型炉で本格化する炉内におけるトリチウムの自己生産に伴う大量トリチウム取扱の常態化に対して、火災等の施設異常時にトリチウム除去性能を維持できるシステムの確立に向けて技術的課題を解決しておくことは、核融合炉の安全性向上に伴う社会的受容性の確保に不可欠である。ITERだけではなく核融合原型炉にむけた研究開発が本格化している現在においても、火災等の異常時のトリチウム除去性能の確保に向けた研究は未実施であり、世界に先駆けて火災時におけるトリチウム除去システムの健全性確保の鍵となる技術の確立は意義が大きいと考える。

研究成果の概要（英文）：In a fusion reactor facility where a large amount of radioactive tritium is used as a fuel, it is mandatory to maintain the performance of detritiation system to control the release of tritium into the environment. Even during an event of fire in the facility, the detritiation efficiency of detritiation system shall keep above the required value. The detritiation system consists of catalyst reactors for tritium oxidation and tritium collection devices such as water adsorption tower for removal of tritiated vapor generated by oxidation of tritium. The elemental technology for catalyst and vapor absorber to mitigate the impact of impurity gas produced in a fire event on detritiation efficiency has been successfully developed. By application of the developed technology, the achievement of overall detritiation efficiency above the required value under fire simulated condition was successfully demonstrated using the integrated detritiation system.

研究分野：トリチウム理工学

キーワード：核融合 化学工学 触媒・化学プロセス トリチウム 火災 ハロゲン モレキュラーシーブ 炭化水素

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素の同位体であり、弱い線を放出する放射性物質トリチウム(三重水素)は重水炉、核燃料再処理施設等で副生成物として取り扱われているなど原子力によるエネルギー生産に密接に関わる物質である。核融合炉では重水素とともに燃料として用いられるなど、将来において取扱量や取り扱い濃度は飛躍的に高まっていく。対して、トリチウムは他の放射性物質と比して、透過しやすい、空間内の拡散速度が速い、様々の化学形に変化し得るなど、閉じ込めに注意を要する核種である。トリチウム安全上の技術的要点は従事者のトリチウム被ばく及び周辺環境へのトリチウム放出の抑制技術の確立・実証することである。核融合炉では、トリチウムを燃料として、一般の原子炉施設の十万倍から百万倍もの大きな量を使用し、かつ多様な化学形にて広範囲の機器・施設にトリチウムが分布するという特徴がある。以上のことから核融合炉は専用のトリチウム除去・分離システムを用いて回収し、施設外に漏洩のないように取り扱わなければならない。

世界的に大量トリチウム取扱い施設のトリチウム除去システムは多くの実績に基づく長期信頼性から触媒酸化-水蒸気除去方式を採用している。本方式では200℃にて作動する親水性貴金属触媒(Pt担持アルミナ触媒など)反応器にてトリチウムを酸化させ水形にした後、水分吸着塔に充填された合成ゼオライト(モレキュラーシーブ)水分吸着剤に吸着させて除去することで高いトリチウム除染係数(処理前トリチウム濃度/処理後トリチウム濃度 $>10,000$ )が実証されている。このように一見、技術的に確立しているように映るトリチウム除去システムであるが、国際熱核融合実験炉(ITER)以降の大規模な施設にて極めて大量のトリチウムを常時使用する時代においては、定常運転時だけを考慮するのではなく、火災時においても除去システムの除去性能の維持が求められ、施設火災時のトリチウム除去システムの性能確保については以下の課題が顕在化していた。

(1) 触媒酸化プロセスにおいて、世界中を見渡してもいままでも実現していない火災時に発生する水蒸気によるトリチウム酸化性能の低下に対する対策が重要である。疎水性を有する触媒による水蒸気による性能低下回避技術と炭化水素等のガスに対する被毒防止技術が両立する触媒を開発し、火災時の触媒酸化プロセスのトリチウム性能の維持技術が必要であった。

(2) 技術的困難さから過去に論文等で報告されたことはないトリチウムと炭化水素の反応によるトリチウム炭化水素の生成がトリチウム除去性能に与える影響を精査する必要があった。特に高温でしか燃焼しないトリチウム化メタンの生成速度の評価と化学的アプローチによる生成抑制を検討し、除去性能を維持する方策の確立が必要であった。

(3) 火災時を想定した場合の水分吸着材の水蒸気除去性能の変化は世界中を見渡してもいままでも精査された例はない。トリチウム化水蒸気の除去プロセスでは未燃焼にて触媒塔を通過した有機ガス等の有害ガス成分が水分吸着剤と接触することによる水分吸着剤の水蒸気除去性能の変化を精査し、有害ガス成分による水蒸気除去性能低下を抑制する技術を新たに検討する必要があった。

### 2. 研究の目的

本研究では核融合トリチウム除去システムの施設火災時における除去性能の確保の方策を技術的に確立するため、1) 研究代表者が開発した疎水性触媒作成技術をベースに炭化水素等のガスに対する被毒防止技術を付加させることにより、火災時においても触媒酸化プロセスのトリチウム性能を維持できる触媒の開発を目指す。2) トリチウムと炭化水素の触媒表面における反応によりトリチウム炭化水素が生成する反応を精査し、トリチウム除去性能に与える影響を定量的に示す。また、特に高い温度でしか燃焼できないトリチウム化メタンの生成は抑制が必要であり、反応速度評価と化学的アプローチによるトリチウム化メタンの生成抑制につき検討し、トリチウム除去性能を維持する方策を示す。3) トリチウム化水蒸気の除去プロセスにおいて未燃焼にて触媒塔を通過した有機ガス成分が水分吸着材と接触することで水蒸気除去に与える性能を精査し、有機ガス成分による水蒸気除去性能を抑制する技術を開発することになった。

### 3. 研究の方法

有機ガス成分の存在による水蒸気吸着材の水蒸気除去性能の抑制に関する研究、および疎水性触媒技術に被毒防止技術を付加させ、火災時にもトリチウム性能を維持できる触媒の開発を実施し、白金・パラジウム存在比に分布を持つ触媒による被毒影響低減の効果を明らかとした。

火災で発生する炭化水素ガス共存下におけるトリチウムの触媒酸化で競合反応となるトリチウム炭化水素の生成反応とトリチウム酸化反応を精査し、トリチウム炭化水素生成反応によるトリチウム除去効率の低下を抑制する因子を明らかとした。特に燃焼温度が高いトリチウム化メタンの生成については生成を抑制させる技術的方策を明らかとした。

トリチウム除去システムはモジュールとして所定の性能が得られることを示すことが技術検証の必須事項である。前年度までの所定の成果を踏まえた、実際に開発した触媒を充填した触媒塔とゼオライトを充填した吸着塔を備えた図1に示す小規模トリチウム除去系モジュールを作成して、火災を模擬した場合のトリチウム除去性能維持の検証試験を実施した。

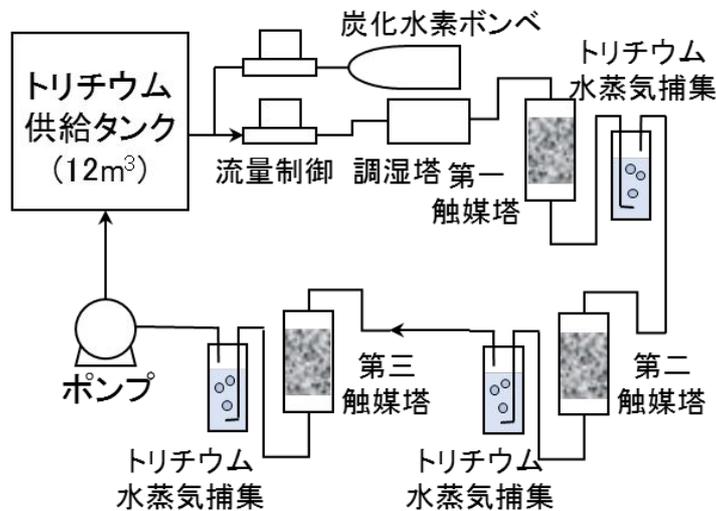


図1 トリチウム化炭化水素生成反応評価試験装置

#### 4. 研究成果

有機ガス成分の存在による水蒸気吸着材の水蒸気除去性能の抑制に関する研究および疎水性触媒技術に被毒防止技術を付加させて火災時にもトリチウム性能を維持できる触媒の開発を実施し、白金・パラジウム存在比に分布を持つ触媒による被毒影響低減の効果を検討した。有機ガス成分の存在による水蒸気吸着材の水蒸気除去性能の抑制に関する研究では、湿潤空気ガスのみを水蒸気吸着剤に導入した際の水蒸気吸着剤の水蒸気吸着性能（破過曲線 1）を求めた。次に水蒸気脱離試験を実施した後、所定濃度の炭化水素を導入した湿潤空気ガスを水蒸気吸着剤に導入した際の水蒸気吸着剤の水蒸気吸着性能（破過曲線 2）を求めた。破過曲線 1 と破過曲線 2 の比較から有機ガス成分の存在による水蒸気吸着材の水蒸気除去性能の変化を精査した。試験の結果、当初の目的の通り、表面改質制御等を行うことでモレキュラーシーブ吸着剤による水蒸気吸着において炭化水素影響を受けにくくすることが可能であることを見出した。しかし、ハロゲンガスを含有した水蒸気を吸着させた場合、吸着したハロゲン酸を含む吸着剤を水分脱着のために加熱した際に細孔構造が部分的に壊れ、水分吸着能力が減ってしまうことを見出し、技術的な対応が必要であることを確認した。炭化水素等の火災時に発生する有害ガスによる触媒被毒を抑制させる手法として、水素酸化活性の高い白金と、有機ガス燃焼活性が高く被毒抑制効果の高いパラジウムを合金化させた疎水性触媒を開発した。本研究での工夫として、白金とパラジウムの合金化に対しては、従来技術で得られる単一な合金比率ではなく、意図的に白金のパラジウムの合金化比率に分布を持たせる工夫を施すことで、図2に示すとおり、白金とパラジウムがもつそれぞれの長所を損なうことなく、各種有害ガスに高い被毒耐性を有する触媒が実現可能であることを示した。

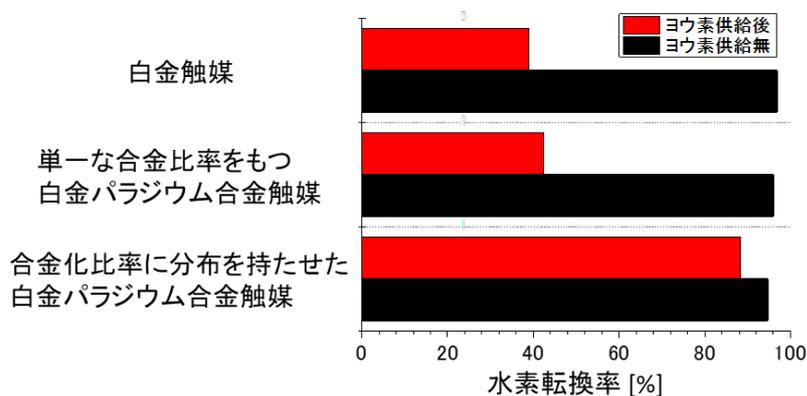


図2 25 の飽和ヨウ素水 200mL に含まれるヨウ素を 20cc の触媒に供給した前後の水素添加率の変化の一例。高湿度かつハロゲンの中で最も影響度が高い分子状ヨウ素に対して、白金のパラジウムの合金化比率に分布を持たせる工夫を施した触媒は水素酸化性能の低下が大幅に抑制できることを示している。

火災で生じる炭化水素ガス共存下におけるトリチウムの触媒酸化で競合反応となるトリチウ

ム化炭化水素の生成反応とその影響を精査した。精査にはシリカ多孔性母材に疎水化シラン化処理を施し白金を担持した疎水化白金触媒を用い、触媒温度は室温近傍から 300 を対象とした。炭化水素ガスは核融合施設で使用される低ハロゲンケーブルが燃焼した際に発生するメタン、エチレン、プロピレン、ベンゼンを対象とした。炭化水素のトリチウム化には水素化反応が大きく寄与していることを明らかとした。炭素の二重結合、三重結合を有するエチレン、プロピレン等は触媒上で水素化によるトリチウム化が生じ、主反応であるトリチウムの触媒酸化反応率を低下させることを見出した。水素化によるトリチウム化反応が主反応のトリチウムの触媒酸化を抑制する効果は触媒温度が低いほど顕著となった。逆に炭素の二重結合、三重結合を有しないメタンでは同位体交換によるトリチウム化のみが生じるが、同位体交換によるトリチウム化は速度論的には微小であることを示した。ベンゼンについても水素化は生じず、トリチウム化は有意に生じなかった。トリチウムの触媒のため 200 で一般的に運転する触媒塔ではメタンを除く炭化水素はトリチウム化が生じる前に炭化水素自体が燃焼するため、トリチウム化炭化水素の影響は生じない。対してメタンは燃焼温度が高く、200 で運転する触媒塔を含むトリチウム除去設備を用いてメタンを含んだトリチウム含有ガスを循環処理した場合、トリチウム化メタンが時間とともに増加するため、メタン燃焼処理を目的とした高温触媒塔を設ける必要がある。メタン燃焼を目的とした場合は白金触媒よりパラジウム触媒が適しているが、ハロゲン含有ケーブルの燃焼により生じるハロゲン化水素ガスによる触媒被毒が進行する。被毒影響の緩和には白金触媒が適しており、白金触媒の平均白金粒子径、細孔径により炭化水素の燃焼率を最適化できることを見出した。

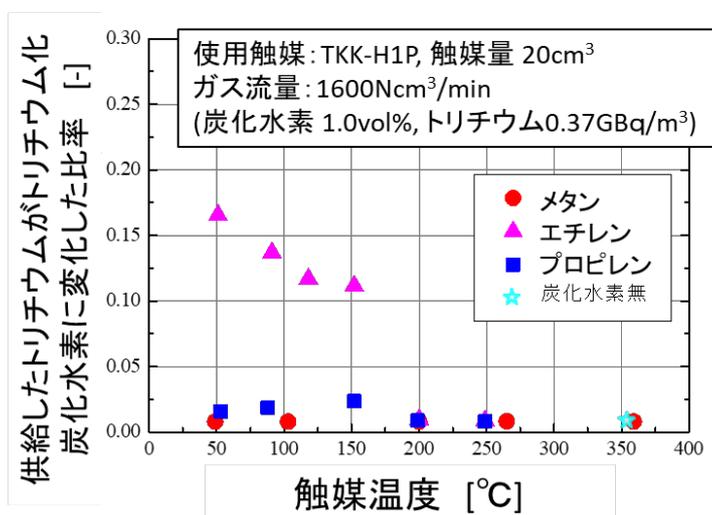


図3 火災時に発生する炭化水素ガスとトリチウムの触媒塔内での副反応で生じるトリチウム化炭化水素の割合。炭素の二重結合、三重結合を有するエチレン、プロピレン等は触媒上で水素化反応によりトリチウム化が炭化水素を生成する。

開発した触媒を充填した触媒塔とゼオライトを充填した吸着塔を備えた小規模トリチウム除去系モジュールを作成して、火災を模擬した不純物ガスを導入したトリチウム除去性能維持の確証試験を行った。核融合炉施設火災で発生する可能性がある不純物ガスに対する対策としては、水蒸気は疎水性触媒の適用が酸化効率の低下抑制に有効であり、アンモニア存在下のトリチウム酸化では触媒上の水酸基への吸着を抑制させることが重要であり、ハロゲン化水素には被毒を大幅に抑制できる白金触媒の適用が有効である。よって多孔性触媒母材表面をシラン化処理し、表面水酸基数の低減とアルキル疎水基を付加した疎水性白金触媒の適用が最も有効であった。触媒塔設計に重要なスケール影響については総括反応速度定数の触媒塔スケール影響はないことを実証した。懸念されたメタンとトリチウムの触媒上の副反応により生じるトリチウム化メタンの生成速度は極めて小さいことを実証した。この結果からトリチウム除去率 90%以上の確保においてはメタンを燃焼させる目的の高温触媒塔はトリチウム除去システムに必須ではないことを確認した。触媒反応の副反応である多重結合を分子内にもつ炭化水素の反応熱による触媒温度の急激な上昇リスクに対しては多重結合を分子内にもつエチレン等の炭化水素を疎水性触媒により室温近傍の温度で触媒燃焼させることが反応熱による温度上昇抑制に有効であることを示した。反応熱による触媒塔温度の過度な上昇を防止できることで、触媒塔表面からのトリチウムの過剰な透過が生じないことを合わせて示した。結論として、今回の小規模トリチウム除去系モジュール試験の知見を基に核融合トリチウム除去システムの施設火災時における除去性能の確保の方策を技術的に確立した。

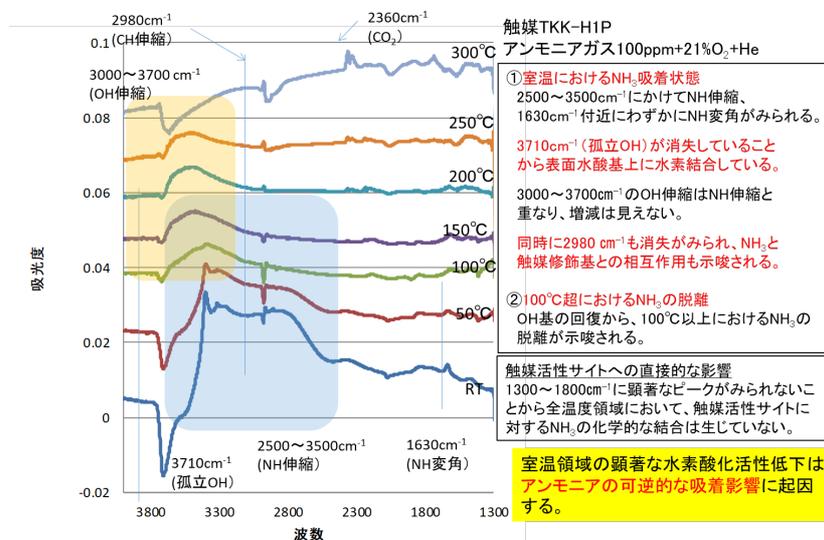


図4 トリチウム触媒触媒のアンモニア被毒に関する表面吸光度測定結果  
触媒上の水酸基へのアンモニアの吸着が白金表面への水素の移動を阻害する。表面水  
酸基をシラン化した疎水性触媒はアンモニア被毒影響を緩和させるのに有効である。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計8件)

Yasunori IWAI, Yuki EDAO, Rie KURATA, Takumi SUZUKI, Kanetsugu ISOBE, Importance of Simultaneous Combustion of Hydrocarbons by Detritiation System in an Event of Fire at Nuclear Fusion Facility, Fusion Science and Technology, 査読有、2019、印刷中  
DOI: 10.1080/15361055.2019.1600932

Yasunori IWAI, Yuki EDAO, Rie KURATA, Takumi SUZUKI, Kanetsugu ISOBE, Technical background on design of DS recombiner for fusion facility, Fusion Engineering and Design, 査読有、2019、印刷中  
DOI: 10.1016/j.fusengdes.2019.02.032

Yuki EDAO, Katsumi SATO, Hiroo Asahara, Hiroshi INOMIYA, Yasunori IWAI, Tritium oxidation test by platinum-alumina catalyst under moisture and hydrocarbons atmosphere, Fusion Engineering and Design, 査読有、Vol.136、2018、pp.319-323  
DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.02.017

Yasunori IWAI, Yuki EDAO, Katsumi SATO, Akiko KONDO, Hiroo Asahara, Hiroshi INOMIYA, Experimental Evaluation of Tritium Oxidation Efficiency in the Room Temperature Recombiner, Fusion Engineering and Design, 査読有、Vol.136、2018、pp.120-124  
DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.01.021

Yuki EDAO, Yasunori IWAI, Katsumi SATO, Takumi HAYASHI, Performance of tritium analysis system using inorganic-based hydrophobic platinum catalyst, Fusion Engineering and Design, 査読有、Vol.124、2017、pp.818-821  
DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.03.116

Yasunori IWAI, Yuki EDAO, Katsumi SATO, Demonstration of Passive Tritium Oxidation Using a Hydrophobic Catalytic Recombiner for Detritiation System, Fusion Science and Technology, 査読有、Vol.72、2017、pp.516-522  
DOI: 10.1080/15361055.2017.1330624

Yasunori IWAI, Yuki EDAO, Akiko KONDO, Katsumi SATO, Effect of halogenated gas on detritiation efficiency of detritiation system, Fusion Engineering and Design, 査読有、Vol.124、2017、pp.740-743  
DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.04.100

岩井 保則, 枝尾 祐希, 久保 仁志, 大嶋 優輔, 疎水性触媒が未来エネルギー「核融合炉」の安全性向上に果たす役割、触媒、査読無、59巻、2017、2-8  
<https://www.shokubai.org/jnl/>

### [学会発表](計22件)

Yasunori IWAI, Yuki EDAO, Rie KURATA, Takumi SUZUKI, Kanetsugu ISOBE, Importance of Simultaneous Combustion of Hydrocarbons by Detritiation System in an Event of Fire at Nuclear Fusion Facility, The 23rd Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, 2018

Yuki EDAO, Akiko KONDO, Katsumi SATO, Hiroo Asahara, Hiroshi INOMIYA, Yasunori IWAI,

- Generation of tritiated methane by reaction between tritium and methane on catalyst, 30th Symposium on Fusion Technology, 2018
- Yasunori Iwai, Yuki EDAO, Rie KURATA, Takumi SUZUKI, Kanetsugu ISOBE, Technical background on design of DS recombiner for fusion facility, 30th Symposium on Fusion Technology, 2018
- 枝尾 祐希, 浅原 浩雄, 佐藤 克美, 岩井 保則, トリチウム除去系の触媒塔におけるトリチウム化メタン生成評価、日本原子力学会 2018 年秋の大会、2018
- 岩井 保則, 枝尾 祐希, 核融合施設火災時のトリチウム除去システムの性能確保に関する研究、日本原子力学会 2018 年秋の大会、2018
- 枝尾 祐希, 倉田 理江, 鈴木 卓美, 岩井 保則, 磯部 兼嗣, 山田 正行, 山西 敏彦, 林 巧, トリチウム除去系触媒酸化塔における炭化水素の燃焼挙動の実験的評価、第 12 回核融合エネルギー連合講演会、2018
- 岩井 保則, 枝尾 祐希, 倉田 理江, 鈴木 卓美, 磯部 兼嗣, 山田 正行, 山西 敏彦, 林 巧, パイロット規模向流水-水蒸気交換塔によるトリチウム水蒸気の回収性能、第 12 回核融合エネルギー連合講演会、2018
- 岩井 保則, 枝尾 祐希, 鈴木 卓美, 磯部 兼嗣, 核融合トリチウム除去システムにおけるトリチウム酸化触媒塔の設計検討、日本原子力学会 2018 年春の年会、2018
- 枝尾 祐希, 岩井 保則, 磯部 兼嗣, 鈴木 卓美, 山西 敏彦, 施設異常発生時のトリチウム除去系触媒酸化塔の性能維持に関する実験検証、Plasma Conference 2017、2017
- 岩井 保則, 枝尾 祐希, 磯部 兼嗣, 鈴木 卓美, 山西 敏彦, 向流水-水蒸気交換塔によるトリチウム水蒸気の捕集・回収に関する実験検証、Plasma Conference 2017、2017
- Yuki EDAO, Katsumi SATO, Hiroo Asahara, Hiroshi INOMIYA, Yasunori Iwai, Tritium oxidation test by platinum-alumina catalyst under moisture and hydrocarbons atmosphere, 13th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT13)、2017
- Yasunori Iwai, Yuki EDAO, Katsumi SATO, Akiko KONDO, Hiroo Asahara, Hiroshi INOMIYA, Experimental Evaluation of Tritium Oxidation Efficiency in the Room Temperature Recombiner, 13th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT13)、2017
- 枝尾 祐希, 佐藤 克美, 井ノ宮 大, 浅原 浩雄, 近藤 亜貴子, 岩井 保則, 火災時発生ガスを伴う低温触媒塔のトリチウム酸化性能評価、日本原子力学会 2017 年秋の大会、2017
- 岩井 保則, 枝尾 祐希, 近藤 亜貴子, 佐藤 克美, 浅原 浩雄, 井ノ宮 大, 核融合施設内トリチウム漏洩事象時のトリチウム室温酸化処理に関する実験検証、日本原子力学会 2017 年秋の大会、2017
- 枝尾 祐希, 佐藤 克美, 近藤 亜貴子, 井ノ宮 大, 浅原 浩雄, 岩井 保則, 林 巧, トリチウム触媒酸化塔における水蒸気及び炭化水素の影響、日本原子力学会 2017 年春の年会、2017
- 岩井 保則, 枝尾 祐希, 近藤 亜貴子, 佐藤 克美, トリチウム除去系触媒酸化反応器のアンモニア被毒影響に関する研究、日本原子力学会 2017 年春の年会、2017
- Yuki EDAO, Yasunori Iwai, Katsumi SATO, Takumi HAYASHI, Improvement of Quantitative Analysis Method of Tritium Using Hydrophobic Catalyst, 29th Symposium on fusion technology, 2016
- Yasunori Iwai, Yuki EDAO, Akiko KONDO, Katsumi SATO, Effect of halogenated gas on detritiation efficiency of detritiation system, 29th Symposium on fusion technology, 2016
- Yasunori Iwai, Yuki EDAO, Katsumi SATO, Demonstration of Passive Tritium Oxidation Using a Hydrophobic Catalytic Recombiner for Detritiation System, The 22nd ANS Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, 2016
- 岩井 保則, 枝尾 祐希, ITER におけるトリチウム除去システムの設計進捗と技術的課題、NIFS 一般共同研究研究会「生物・環境影響の観点からみた核融合システムのトリチウム安全性」、2016
- 21 枝尾 祐希, 岩井 保則, 佐藤 克美, 近藤 亜貴子, 林 巧, 施設火災時を考慮した ITER トリチウム除去系の設計に関する実験的検討、第 11 回核融合エネルギー連合講演会、2016
- 22 岩井 保則, 枝尾 祐希, 佐藤 克美, 近藤 亜貴子, 久保 仁志, 大嶋 優輔, トリチウムを除去・回収する疎水性触媒の開発、第 11 回核融合エネルギー連合講演会、2016

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。