

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12226

研究課題名(和文)放射製氷プロセスを応用したトリチウム水分離技術の検討

研究課題名(英文)A trial of tritium water concentration by freezing and thawing processes

研究代表者

上村 靖司(Kamimura, Seiji)

長岡技術科学大学・Nagaoka・教授

研究者番号：70224673

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射能汚染水における三重水素水T20を、純水H2Oとの融点の違いを使って分離/濃縮する技術の開発に取り組んだ。精密温度制御によってT20を模擬するD20溶液からD20を除去/濃縮するために、低温循環水槽(範囲-20～80℃、0.01℃分解能)内に放射冷却ユニットおよび製氷水槽と温度安定用水槽を入れ、上部を断熱蓋で覆う装置を製作した。凍結濃縮と融解濃縮に取り組んだ結果、前者では恒温水槽温度が高くなるにつれて固相へのHDO濃縮度が高まる傾向があることがわかり、水槽温度1.5℃の場合に最大濃縮度40%となった。後者では1.4℃において固相への最大濃縮度13%という結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to develop a technique to separate / enrich tritium water, T20, contained in radioactively contaminated water, using the difference in melting point from pure water H2O. In order to separate / concentrate D20 from the D20 solution simulating T20, an experimental apparatus was assembled, which is composed of a radiation cooling unit, an water freezing inner tank and a temperature stabilizing outer tank, and placed in a constant temperature water tank (range of -20 to 80 C, 0.01 C resolution), covered with a thermal insulating lid. Two approaches was made as follow: a freeze concentration method and a melting concentration method. As a result, it was found that the HDO enrichment to the solid phase tended to increase as the temperature of the water tank in the former case, and the maximum enrichment degree was 40% when the water tank temperature was 1.5 C. . In the latter method, the maximum enrichment to solid phase was 13% at 1.4 C.

研究分野：Snow and Ice Engineering

キーワード：Tritium water Radiation freezing Radioactive water

1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日に発生した東日本大震災の影響で爆発事故を起こした福島第1原発では増え続ける汚染水の対策が急務であった。放射性セシウム等の大半の放射性物質を除去する技術は確立されていたが、三重水素(トリチウム)の効率的除去技術は確立されておらず、トリチウム水(T_2O)を含む汚染水の最終処分方法が無いまま貯蔵量が増え続けている、という問題が深刻化していた。確立されているトリチウムの分離・除去技術として、蒸留法(水蒸留, 水素蒸留), 同位体交換法, 電気分解法などがあるが、いずれも装置が大掛かりになる, コストが著しく高くなるなど, 決め手となる技術は未だない。

一方申請者らは不純物の蓄積しやすい結晶粒界が著しく少ない氷が製造できる新しい原理の製氷技術を既に開発していた。それは、製氷のための熱移動に放射による熱伝達を使ったもので(特許 5135576), 条件によって極めて透明度が高く気泡のない氷の製氷が可能であり(上村・星野, 2008), 安定的に 50mm を超える単結晶氷塊の製造に成功していた。放射製氷の場合には, 伝導製氷と比較して氷が厚くなっても氷の成長速度が低下しないという特長も持つ(いわゆるステファン問題に反する現象)ため, 厚さのある大型氷塊の製造に向いているものであった。

2. 研究の目的

本研究の目的は, トリチウム水(T_2O)の融点が 4.45 と, 純水(H_2O)の融点 0 と大きく異なることを利用して, 効率的に T_2O を分離・濃縮する技術を開発することである。基礎となる技術として, 申請者が開発した「放射冷却による製氷」を用い, かつ取扱いに注意を要する T_2O に代えて重水(D_2O)を使い, 精密な温度制御によって低濃度 D_2O 溶液から選択的に D_2O のみもしくは濃縮/希釈された氷として取り出す原理の探求に取り組む。

3. 研究の方法

本研究の基礎をなす「放射冷却による製氷」は, 雰囲気温度を +2 前後の温度に維持しながら初晶の発生を放射冷却の中心付近のみに集中させ, その後も側方からわずかな熱流入をさせながら一方向に凝固させるものである。そのため 0 をわずかに超える温度条件を維持しながら, トリチウム水(T_2O , 融点 4.45), 重水(D_2O , 融点 3.8), あるいは HTO (融点 2.23) のみで形成された氷, あるいは濃縮/希釈された氷を成長させて取り出すことによって, 選択的に上記の同位体水を取り出すことが可能であると考えた。水の密度が 3.98 で最大値 0.999972 g/cm³ になること, 重水, トリチウムの密度がそれよりも 1 割以上大きいという性質を活

かして, 自然対流を効果的に促進させながら, 連続循環流を形成しながら, 重水結晶を成長させる技術の開発を行った。

研究初年度(2015年度)に, まず「凍結濃縮」に取り組んだ。-20~80 の範囲で 0.01 の分解能で温度設定できる低温循環水槽の恒温水槽内に, 製作した放射冷却ユニットおよび製氷水槽(内槽)および温度安定用水槽(外槽)の2層の水槽を入れ, 上部を断熱蓋で覆った装置を製作した(図1)。

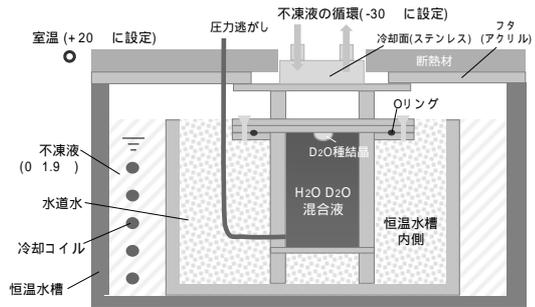


図1 凍結濃縮法の実験装置

初晶形成を円滑に導くため, 水槽上部蓋に D_2O 種結晶を事前に形成させたのち冷却を開始し, 上部から下方に氷を成長させる。所定量成長したところで, 形成された氷と, 残った混合液の両方を取り出し, それぞれの融点を 0.001℃ の精度で測定した(図2, 図3)。

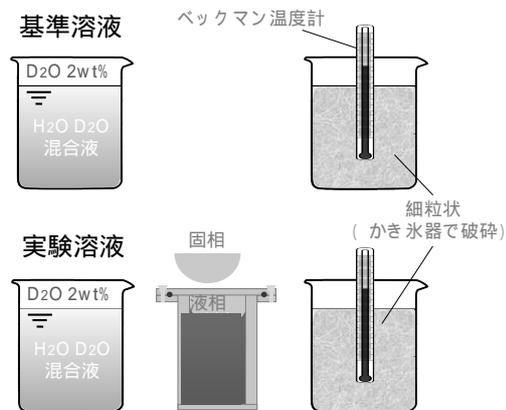


図2 基準溶液と実験溶液の融点測定方法

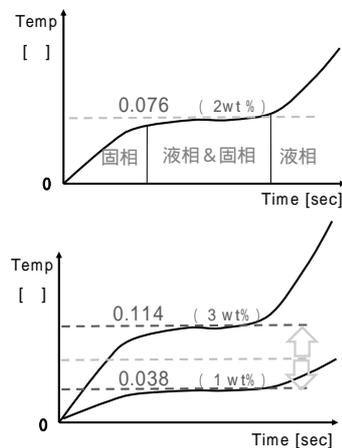


図3 基準溶液と実験溶液の融点測定の例

基準溶液と実験溶液の融点差から濃縮度（実験前後の濃度比として定義）を検討した研究第2年度（2016年度）には、「融解濃縮」についても実施した。上でのべた凍結濃縮では、凍結プロセスにおいてD₂O分離に取り組むのに対して、これはまずH₂O/D₂O混合液を凍結させ、それをかき氷器で破碎したのちに融解過程で分離させるものである。実験では、2wt%のH₂O/D₂O混合液を凍結・破碎し、これアクリル容器内に密閉したものを恒温水槽内に沈めた。HDOの融解を抑制しつつH₂Oの融解を促すために、环境温度を1.9以下かつ0以上に設定し、半分程度を融解させた後に固相と液相に分離し、融解時の保持温度（恒温水槽温度）と濃縮度の関係を実験的に検討した。

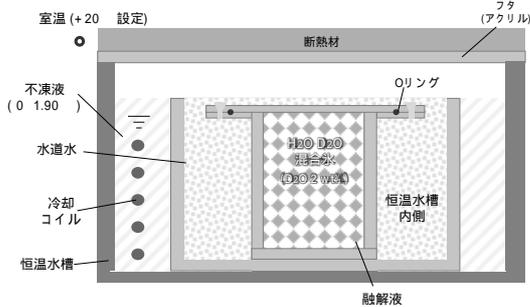


図4 融解濃縮法の実験装置

4. 研究成果

予備実験として、恒温水槽を+0.5に設定し、放射冷却ユニットに-25.5の不凍液を循環し、製氷水槽内で製氷が進むことを確認した後、2wt%の重水溶液を使い、約24時間の製氷を行い、凍結分と非凍結分を分離してそれぞれの融点を測定したところ、両者の間に0.02の融点の差が生じ、2wt%の重水溶液が1.5wt%に希釈される（氷側への濃縮）ことを確認した。

恒温水槽内の温度を0.4から1.9までかえながら、固相と液相のそれぞれの融点を測定して行った。凍結濃縮法での固相と液相の融点差の全ての測定結果を図5に示す。

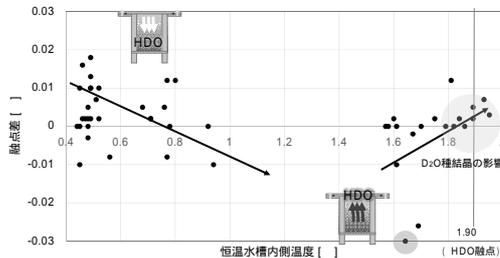


図5 凍結濃縮法での融点差の測定結果

融点差がプラスの場合はHDOが液相側に濃縮されたことを示し、マイナスの場合には固相側に濃縮されたことを意味する。0に近い範囲では、液相側に濃縮される傾向が読み取れ、水槽温度が高くなるにつれ、固相への濃縮度が大きくなる傾向を示した。HDO

が融点の1.9に近づくと再び液相側に濃縮される影響が見られた。設定温度1.5のとき、固相へのHDO濃縮度が最も高くなる結果となり、この時の固相への濃縮度は最大値40%となった。不純物の影響を考慮し、純水を用いて恒温水槽設定温度1.5において同様の実験を行ったところ、同じく固相へのHDO濃縮が確認できた。

表1 凍結濃縮法の実験結果 (1.5 近傍のみ抜粋)

試料 No.	室温 [°C]	時間 [h]	冷却面温 [°C]	試料厚 [mm]	成長速度 [mm/h]	恒温槽内側 [°C]	基準融点 [°C]	融点 [°C]	温度差 [°C]
1	17.7	24	-27.6	18	0.75	1.60	0.598	0.600	0.002
10	19.3	24	-27.6	16	0.67	1.75	0.598	0.600	0.002
2	19.0	24	-27.9	16	0.67	1.57	0.588	0.588	0
3	19.5	24	-27.6	16	0.67	1.70	0.580	0.580	0
7	19.0	24	-26.1	15	0.63	1.61	0.600	0.600	0
8	18.9	24	-26.1	16	0.67	1.58	0.600	0.600	0
4	19.2	24	-27.3	15	0.63	1.67	0.612	0.610	-0.002
6	18.9	24	-26.7	16	0.67	1.61	0.610	0.600	-0.010
5	19.8	48	-27.5	20	0.42	1.69	0.628	0.602	-0.026
9	19.6	24	-27.4	16	0.67	1.64	0.630	0.600	-0.030

一般に、結晶粒界に不純物が溜まりやすいことから、製氷後の固相に対し交差偏光板による薄片結晶観察を行い、結晶粒径の大きさ・結晶数と濃縮度の関係を調べた。粒径・数と濃縮度に明確な関係は見られなかったが、純水と水道水の比較では純水の方が結晶の大きさが小さく、数が多いことが確認された。これは、純水に含まれる溶存酸素量が比較的多いため気泡が出現しやすく、気泡が氷結晶の核となりやすい性質、結晶の粗大化を防ぐ性質の2つから説明された。

次に、「融解濃縮法」についても実験的に検討した結果、恒温水槽設定温度1.4において固相に残るHDO量が最大値となり、固相への濃縮度が最大で13%という結果を得た（表2）。

表2 融解濃縮法の実験結果

試料 No.	室温 [°C]	時間 [hour]	採取量		恒温槽内側 (設定温度) [°C]	融点		温度差 [°C]
			残留氷 [g]	融解液 [g]		残留氷 [°C]	融解液 [°C]	
12	18.7	50	188.7	233.6	0.989 (0.8)	0.652	0.698	0.046
3	19.0	25	-	-	1.57 (1.4)	0.650	0.660	0.010
8	19.7	32	-	-	1.42 (1.4)	0.650	0.660	0.010
1	18.4	24	-	-	- (1.5)	0.650	0.650	0
2	19.3	25	-	-	1.60 (1.4)	0.650	0.650	0
9	18.3	48	188.1	222.0	0.970 (0.8)	0.650	0.650	0
10	19.2	49	184.8	223.6	0.942 (0.8)	0.650	0.650	0
11	19.2	48	194.0	203.7	0.908 (0.8)	0.682	0.680	-0.002
5	19.2	28	-	-	- (1.4)	0.660	0.655	-0.005
4	17.8	24	-	-	1.59 (1.4)	0.658	0.645	-0.013
6	18.3	28	-	-	- (1.4)	0.660	0.640	-0.020
7	19.5	26	-	-	1.57 (1.4)	0.670	0.650	-0.020

最後に、H₂OとD₂Oの間に密度差があることに着目し、60×高さ600mmの縦方向に長い容器を用い上方または下方から凍結させ、凍らせた氷を上部・底部に分けて重水濃度を計測した。その結果、底部の重水濃度が上部と比較して最大で0.48wt%高く、密度差によって容器内で重水が底部に溜まりやすいことが示唆された。

以上より、凍結-融解プロセスを応用した濃縮によって、D₂O (HDO) の濃縮が確認できた。しかし、福島第一原発における汚染水

に適用するには固相へ 99%以上の濃縮ができないと実用的でないことから、さらなる分離性能の向上が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

西間木悠輔, 上村靖司, 千葉健介, 赤外分光法による単結晶氷 c 軸方向の吸収スペクトル測定, 雪氷研究大会 (2016・名古屋) 講演要旨集, 2016 年 9 月.

藤岡泰斗, 上村靖司, 放射凍結を応用したトリチウム分離の試行, 雪氷研究大会 (2016・名古屋) 講演要旨集, 2016 年 9 月.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上村靖司 (KAMIMURA, Seiji)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号: 7 0 2 2 4 6 7 3

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし