

機関番号：13901

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20246132

研究課題名 (和文) 均一混合充填方式を採用した水 - 水素化学交換反応塔の開発

研究課題名 (英文) Development of water-hydrogen chemical exchange column packed with catalyst and hydrophilic packing in a random manner

研究代表者

山本 一良 (YAMAMOTO ICHIRO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50023320

研究成果の概要 (和文)：核融合炉燃料サイクルから排出されるトリチウム含有排水処理への適用を目的として、均一混合充填方式の水 - 水素化学交換反応塔を開発した。この塔に用いる白金触媒の充填割合の最適値が約 30%であることを明らかにした。分離性能解析手法として、「通り抜け段モデル」を開発した。0.21 MBq/cc のトリチウム水を用いて分離係数を実測したところ、モデルによる予測値と非常に良く一致した。有効充填長 1 m の反応塔で、水素ガス流量が 5 L/min の場合に、分離係数として 19200 を得た。

研究成果の概要 (英文)：A water-hydrogen chemical exchange column, packed with catalyst and hydrophilic packing in a random manner, was developed for a water detritiation system of a fusion reactor. The optimal value of the catalyst packing ratio was found to be about 30%. A mass balance model, named “Channeling stage model” was developed for separative analysis of the chemical exchange column. Very large separation factor between hydrogen and tritium was obtained experimentally with a random-packed trickle bed chemical exchange column of 1 m length. The maximum value was 19200 when the flow rate of hydrogen gas was 5 L/min. The absolute value and flow rate dependence of the separative performance were well predicted by the Channeling stage model.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2009 年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2010 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：トリチウム, 化学交換法, 同位体分離

1. 研究開始当初の背景

(1) 水 - 水素化学交換反応法

水-水素化学交換反応法は、触媒を用いて水と水素ガスとの間で水素原子交換反応を生じさせ、水素の同位体分離を行う方法である。本反応は平衡定数（分離度合いの指標）が大きいことが特徴で、重水製造や重水精製、原子力施設排水からのトリチウム除去、核融合炉燃料サイクルにおけるトリチウム回収等の主要技術として世界各国で研究開発が進

められている。

例えば、核融合実験炉 ITER の水処理システムに化学交換法を適用するため、カナダ、EU、アメリカ等世界中で研究開発が進められている。ヨーロッパでは核融合実験炉 JET の廃炉にも水処理システムが必要である。また、カナダや日本、韓国は重水炉を有し、重水精製やトリチウム処理において同法が必要である。このように本法の需要は多い。

(2) 均一混合充填法 (塔)

水-水素化学交換反応は、水素ガスと水蒸気間および水蒸気と水間の二段階の反応に分けて考えられる。前者の反応は触媒の下で生じ、後者の反応は親水性充填物によって促進される。触媒には通常白金を用いるが、白金が水に覆われるとその活性が失われるため、疎水性の担体に添着させ、かつ反応塔に充填する際、親水性充填物とは別々の領域に分けて充填するのが従来の考え方であった。ところが、研究代表者らはこれまでの研究で、この常識に反して触媒と親水性充填物を混ぜ、触媒が空間的に均一に分布するように反応塔に充填（均一混合充填）することで水-水素化学交換反応の同位体分離性能が向上することを基礎実験により見出した。この際、触媒と親水性充填物をどのような割合で混合すべきか未だ考察された例は存在しないが、水-水素化学交換反応は、水、水蒸気、水素の3種の流体が接触してはじめて成立するものであり、それら3種の流体の存在割合によって、混合すべき充填物の割合が異なり、分離を最大とする最適値があると考えられる。

(3) 通り抜け段モデル

このモデルは、研究代表者のグループが、水蒸留塔の分離性能評価のために開発したものである。実験値とモデルによる計算値とを比較して総括係数のような工学的パラメータを求める従来の方法とは異なり、通り抜け段モデルは、物性値や幾何条件、圧力温度等の運転条件はもとより、触媒や充填物表面の局所的物質移動や塔内充填構造によって生じる軸方向混合拡散等の物質移動素過程を組み合わせ積み上げて、反応塔の分離性能を評価できることに特徴がある。通り抜け段モデルを拡張発展させ、水-水素化学交換反応塔の分離性能解析に適用することによって、触媒と親水性充填物の混合比と分離性能の関係を明らかにし、分離を最大とする最適な条件を予測することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、次の5項目の達成によって、均一混合充填方式の水-水素化学交換反応塔を開発することである。

(1) 軽水素-重水素系での原理実証実験

触媒と親水性充填物の混合比の違いが分離性能に及ぼす影響と、分離性能を最大とする混合比が存在することを実験により確かめる。利便性の観点からH-D系にて行う。

(2) 通り抜け段モデルによる分離性能評価手法の開発

1種類の充填物と水・水蒸気の2相系の水蒸留塔に対する「通り抜け段モデル」を、化学交換塔の水素ガス・水蒸気・水の3相、2種類の充填物からなる系に拡張する。特に、疎水性と親水性の充填物が混在している場

合の軸方向混合拡散については従来調べられておらず、これを評価する。

(3) 均一混合充填塔の軸方向混合拡散の評価
インパルス応答実験により均一混合充填塔の軸方向混合拡散を測定する。これは、カラムの片端からトレーサ物質をパルス状に投入し、もう一端から流出するトレーサ濃度の時間変化を調べ、ペクレ数に代表される軸方向混合拡散の情報を得る方法である。

(4) トリチウムを用いた分離実験

一連のH-D系研究に続き、低濃度トリチウム水を用いた分離実験を行う。実験条件の選定や分離性能の予測は、開発した計算コードにトリチウムの物性値等を代入することにより可能である。

(5) トリチウム水処理システムの基礎設計

最後に、ITER等の排水処理システムの具体例について、均一混合充填式化学交換反応塔によるトリチウム水処理システムの基礎設計を行い、成果を公表する。

3. 研究の方法

(1) 軽水素-重水素系での原理実証実験

実験装置の基本部分はこれまでの研究で使用したものを活用できる。実験装置は塔本体、電解槽、加湿器、コールドトラップ、各種恒温槽から成る。塔本体は内径2.5 cm、長さ60 cmのパイレックスガラス製で二重管式のウォータージャケットを備えている。これにKogel触媒（ガンツ化成製、粒径4.0~6.7 mm、白金担持量1.0 w-%）とDixon gauze ring（東京特殊金網製、直径6 mm、高さ6 mm）を充填して用いる。電解槽の定格最大出力は1 m³/hで、電極に固体電解質を用いており電解質無しに水を直接電解可能である。電解槽で発生した水素は塔内を上向きに流れ塔頂より排出されるが、この一部を酸化し水に変えて塔頂に戻す必要がある。この相変換器として燃料電池（大同メタル製、HFC-1275、12V-75W）を新規購入し、実用性試験を行う。重水素濃度は安定同位体比質量分析計（Finnigan MAT252）により測定する。本装置は自動水還元前処理装置を備えており、水形の試料に対しても同位体比を变じることなく水素ガスに転換して同位体比を測定することができる。

本実験は、準備から重水素濃度測定まで一連の作業を行うのに約3日間を要する。温度・圧力・各流体の流量を固定とし、触媒の充填割合を質量比で15、30、40、60、80%と変えて分離性能を測定する。平成19年度の実験では、触媒と親水性充填物の混合比の違いが分離性能に及ぼす影響と、分離性能を最大とする混合比が存在することを確かめる。

(2) 通り抜け段モデルによる分離性能評価手法の開発

このモデルでは分離性能を決定付ける因子として「通り抜け係数」を入力する。通り抜け係数は、実験で評価するマクロ工学パラメータではなく、流体の密度や粘性等の物性値、塔内構造や充填物形状等の幾何条件、圧力や温度、流体の流量等の運転条件をもとに数理的に評価するものである。つまり、通り抜け段モデルは、通り抜け係数を介して、それら諸条件と塔全体の分離性能とを関連付けるためのツールである。従来法では、塔全体の分離性能に個々の諸因子がどのような影響を及ぼしているのか判定することは難しいが、通り抜け段モデルでは、諸因子と塔全体の分離性能が直接関連付けられるため、与えられた条件に対する分離性能の予測評価だけでなく、諸条件の最適値を評価することも容易である。その意味で、数値シミュレーションに類すると言える。

水-水素化学交換反応法への通り抜け段モデルの適用においては、水蒸留法についての研究成果を活用し、まず2つの主要な因子を評価する。1つは水と水蒸気界面および水蒸気と水素ガス界面近傍における局所物質移動速度の評価であり、もう1つは複雑な充填構造内を流体が流れるときに生じる流れ軸方向の混合拡散の評価である。

局所物質移動速度は、充填物のサイズ程度の大きさの代表的な流路幾何条件を設定しそこでの拡散移流方程式を数値的に解くことで評価する。流体の密度や粘性等の物性値、充填物のサイズや形状等の幾何条件、温度、圧力、流体の流量を反映して計算した濃度分布と物質移動速度は「局所物質移動の通り抜け係数」に集約される。局所物質移動の通り抜け係数は、充填物サイズの代表流路に流れ込んだ流体が、全く濃度変化無しにその場を去る場合を0、濃度変化が平衡に達して出て行く場合を1となるように規格化され定義される。

軸方向混合拡散は次項(3)で説明するように実験的に評価する。

評価した2種類の通り抜け係数を通り抜け段モデルに入力し、塔全体の物質収支式を解くことで、塔内濃度分布を得ることができる。モデルの妥当性は前述の実験により得られた塔各部の濃度の測定値と計算値を比較することにより判定する。モデルによる計算結果が実験結果を再現しない場合、通り抜け係数の評価を修正したり、新たに因子を追加して新たな通り抜け係数を評価したりしてモデルを改善してゆく。モデルの質向上と実験とは相補的で、モデルによる分離性能評価精度が必要程度に達するまで続けられる。

(3) 均一混合充填塔の軸方向混合拡散の評価

塔槽類の軸方向混合拡散については従来の化学工学の膨大な経験によりペクレ数等

の形で整理され活用できるデータベースが整っていることから、化学工学的な実験（インパルス応答実験）による手法を選択する。本研究で使用する充填物のうち、Dixon gauze ring については水蒸留に関する実験を通してデータを有している。一方、疎水性の触媒と親水性の Dixon gauze ring との均一混合層については新たに実験を行う必要がある。軸方向混合の通り抜け係数は、軸方向一次元槽列モデルを模して、槽内で流体の完全混合が生じ濃度が均一となる場合を1、全く混合せず濃度変化が無い場合を0となるように規格化し定義する。ペクレ数とこの通り抜け係数との換算式は、水蒸留に関する研究を通して確立しているため、インパルス応答実験からこの通り抜け係数を評価することができる。

(4) トリチウムを用いた分離実験

実験装置および実験手法の基本部分はH-D系の実験と同様である。トリチウム使用に伴い、新たにガスフロー式の電離箱を導入する。電離箱容積は200 cm³、ガードリング付コバルト集電極、アルミナ絶縁の仕様とする。ガスフロー式の電離箱は現在市販品が無いのでアロカに試作を依頼する。供給水素ガスおよび抜き出し水素ガスのトリチウム濃度をリアルタイムに測定することにより、化学交換反応塔のスタートアップおよびシャットダウン時の挙動や陽動に対する応答特性等、時間変化を伴う現象の解明に役立つ。また、その場で放射線強度を確認できることにより、早期に異常を発見できる等、放射線安全上も効果がある。水形のトリチウム濃度測定は既設の液体シンチレーションカウンタ（アロカ製、LSC-5100）を用いて行う。使用予定の試料のトリチウム濃度は、水形で200～4000 Bq/cm³、水素形で30 Bq/cm³である。

質量分析計による重水濃度の測定に比べ、放射線計測によるトリチウム濃度の測定は迅速かつ簡便で実験時間の短縮が図れる。しかしながら放射線安全に配慮し慎重に行う必要があり、実験回数はやはり年間30回程度が限度となる。平成19年度に開発する分離性能評価手法を活用して実験データの補間を行い、実験回数をできるだけ少なくできるよう配慮する。

分離性能評価手法については、計算コードの多成分系への拡張を計画している。トリチウムを注目成分とした場合、軽水素が主成分であることに変わりは無いが、重水素の含有量および濃縮が塔内トリチウム濃度分布に与える影響は無視できないと考えられる。これら水素同位体の組成変化が水力学的挙動に影響を与えることは考えられないが、局所的な物質移動には決定的に影響し、その評価が必要である。

(5) トリチウム水処理システムの基礎設計

例えば ITER の排水処理システムでは、現行技術により計算すると化学交換反応塔の必要全長は 30 m と見積もられており、長大である。またこの反応塔は特殊な構造をした長さ 30 cm のユニットを積み上げて構成され、1 ユニット 300 万円（触媒を除く）と建設コストも高い。均一混合充填方式の採用と触媒充填割合の最適化により化学交換反応塔の必要全長がどれほど短くできるか、簡便な充填構造によりどれほどコストダウンできるか具体例を示すことで、本研究成果の実用可能性を示すことができる。

4. 研究成果

(1) 均一混合充填方式を採用した水-水素化学交換反応塔の同位体分離性能に、反応塔に充填される白金触媒の充填割合が及ぼす影響を、重水素を用いた実験により評価した。実験装置の概要を図 1 に示す。反応塔は内径 2.5 cm、有効充填長 60 cm である。充填物は白金触媒である Kogel 触媒と Dixon gauze ring であり、全充填体積に占める触媒の体積を触媒充填割合とした。これら充填物および充填状況を図 2 に示す。水素ガスと水の流量比と触媒充填割合を変えて実験を行ったところ、いずれの流量比の条件についても触媒充填割合が 30 % の場合に分離性能が最大となり、触媒充填割合に最適値が存在することがわ

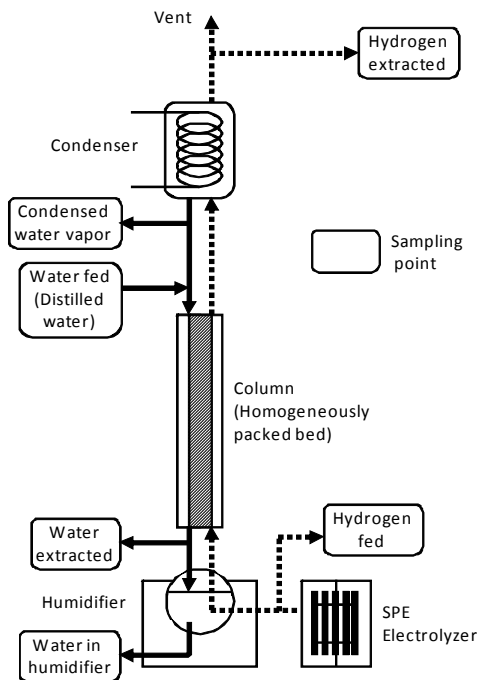


図 1 CECE 実験装置

かった。また、水蒸留塔の分離性能解析のために独自に開発した「通り抜け段モデル」を水-水素化学交換反応塔に適用できるよう拡張・改

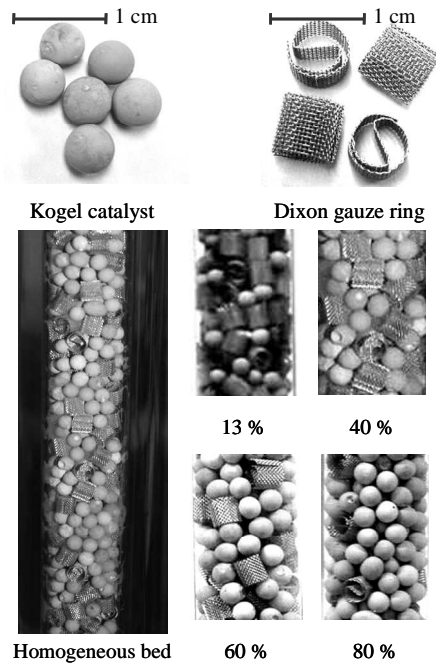


図 2 充填物と充填状況

良し、分離性能評価手法を開発した。上述の軽水素-重水素系の水素同位体分離性能を、本モデルにより計算した結果を、実測値と合わせて図 3 に示す。計算値は測定データと良く一致し、開発したモデルおよび分離性能解析手法が妥当であることがわかった。

さらに、通り抜け段モデルの入力として必要となる通り抜け係数の内、触媒反応の効率を表す通り抜け係数の評価を目的として、約 4000 Bq/cm^3 のトリチウム水を用いて Kogel 触媒の反応効率を測定した。測定結果を図 4 に示す。この反応効率は、充填層単位体積当たりの触媒表面積と平均滞留時間の積と関係付けられ、総括物質移動係数の値として 12.8 cm/s を得た。

以上の研究成果により、平成 21 年度以降に実施予定であるトリチウム水を用いた同位体分離実証試験の準備が整った。

(2) 均一混合充填方式を採用した水-水素化学交換反応塔による水素同位体分離について、軽水素-重水素系の試料を用いた実証試験を完了し、また、独自に開発した「通り抜け段モデル」による反応塔の分離性能評価手法が妥当であることを確認した。これらの成果をもって、軽水素-トリチウム系の試料を用いた実験に着手した。

反応塔は内径 2.5 cm、有効充填長 60 cm または 100 cm である。充填物は白金触媒である Kogel 触媒と親水性充填物の Dixon gauze ring であり、白金触媒の充填割合を 30 % とした。この割合は、軽水素-重水素系の実験で最大の分離性能を発揮した最適値である。水素は、最大発生量が $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の SPE 電解槽を用いてトリチウム水を電解して発生させ、流

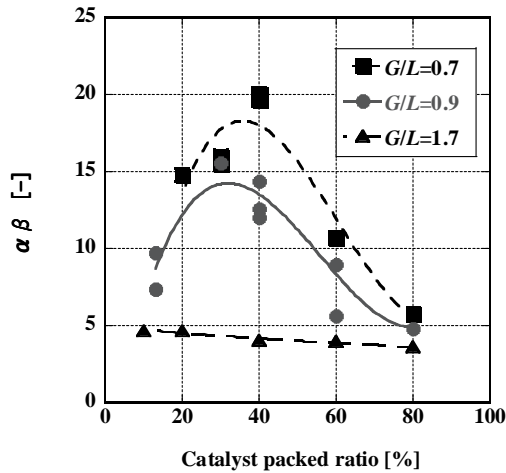


図3 塔全分離係数に触媒充填割合が与える影響

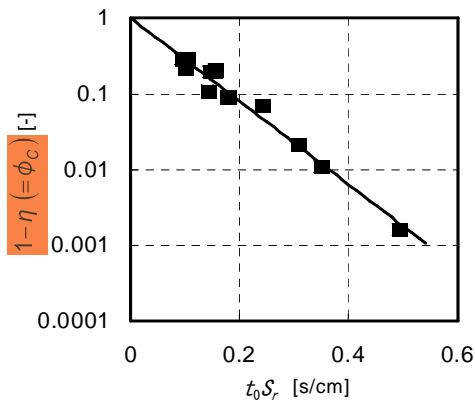


図4 Kogel 触媒充填層の総括物質移動係数

量は 5, 6, 8 L/min とした。水素ガス、水蒸気、液体水のモル流量比は、いずれの場合も 1.0:0.44:1.4 となるように調整した。使用したトリチウム水の濃度は、最大で 0.21 MBq/cc であった。定常到達時の濃度を、あらかじめ「通り抜け段階モデル」によって予測し、試料の初期値として用いることで、定常到達時間を短縮した。化学交換塔の全分離係数の実測値と通り抜け段階モデルによる予測値を合わせて図 5 に示す。有効充填長 100 cm の反応塔で、水素ガス流量が 5 L/min の場合に、当実験室で使用可能なトリチウムの最大量を用いて、分離係数として 19200 を得た。「通り抜け段階モデル」による分離係数の予測値は 19400 で、軽水-トリチウム系の試料を用いた場合でも、十分精度良く分離性能を予測できることがわかった。

(3) 研究のまとめとして、これまでに得た実験データと構築した分離性能解析コードを活用し、実用的な水処理システムの設計検討を行った。

カナダ重水炉の実績値より、ITER 規模の

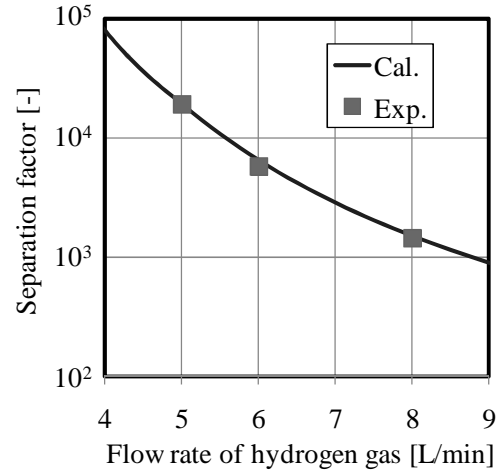


図5 H-T 系の全分離係数

核融合炉の冷却水中トリチウム濃度を 370 GBq/kg とした。また、冷却水中へのトリチウム透過量は実証炉規模で 130 g/day と予想されていること、現在開発が進み透過防止策により透過量が 1/100 に低減できる見通しがあることから、設計する水処理システムの処理流量を 60 kg/h と設定した。

CECE (Combined Electrolysis and Chemical Exchange) 装置の電解槽処理量を 1/10 とするため、低温低圧および高温高压の化学交換塔を組み合わせた前処理システムを提案し、CECE 装置と前処理装置に含まれる 3 つの化学交換塔には本研究で開発した「均一混合充填方式」を採用した水 - 水素化学交換反応塔を適用し、装置規模が実現可能な範囲で合理的に小さくなるよう検討した。この水処理システムの概要を図 6 に示す。また計算結果を表 1 に示す。

低温低圧塔は 20°C, 0.1 気圧, 高温高压塔は 140°C, 10 気圧という比較的穏やかな条件において、必要な塔高はそれぞれ 6 m, 塔内径は 2 m および 30 cm と見積もられ、この前処

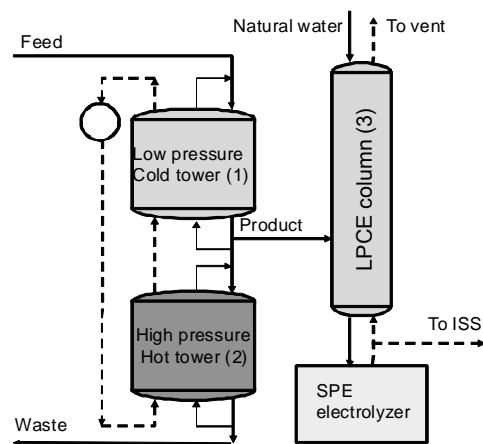


図6 二重温度二重圧力化学交換塔と CECE 塔からなる水処理システム

理装置により被処理水の体積を 1/13 とできることがわかった。これに、塔高 10 m, 塔内径 10 cm の化学交換塔および電解処理量 9 m³/h の電解槽からなる CECE 装置を組み合わせ、目的の水処理が可能であることを示した。

	塔(1)	塔(2)	塔(3)
圧力 [kPa]	10.13	1013	101.3
温度 [°C]	20	140	70
ユニット数	30	30	50
塔高 [m]	6	6	10
塔内径 [m]	2.07	0.27	0.1
電解処理量 [mol/h]	392 (7.1 kg/h, 8.8 m ³ STP/h)		

表 1 水処理システム的设计例

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 4 件)

- ① T. Sugiyama, M. Tanaka, I. Cristescu, L. Doerr, S. Welte, R. Michling, Y. Asakura, T. Uda, I. Yamamoto, Performance Tests of Tritium Separation by LPCE Column at TLK Facility, Fusion Science and Technology, 査読有, 56[2], 2009, pp. 861-866
- ② T. Sugiyama, A. Ushida, I. Yamamoto, Effects of the gas-liquid ratio on the optimum catalyst quantity for the CECE process with a homogeneously packed LPCE column, Fusion Engineering and Design, 査読有, 83, 2008, pp. 1447-1450
- ③ T. Sugiyama, M. Tanaka, K. Munakata, Y. Asakura, T. Uda, I. Yamamoto, I. Cristescu, L. Doerr, Development of an improved LPCE column for the TLK facility with the help of the channeling stage model, Fusion Engineering and Design, 査読有, 83, 2008, pp. 1442-1446

[学会発表] (計 18 件)

- ① T. Sugiyama, E. Suzuki, M. Tanaka, I. Yamamoto, Hydrogen-tritium isotope separation by CECE process with a randomly packed LPCE column, 9th International Conference on Tritium Science and Technology, 28 October 2010, Nara, Japan
- ② 杉山貴彦, 山本一良, 通り抜け段モデルによる化学交換塔の分離性能解析, 日本原子力学会「2010 秋の大会」, 2010 年 9

- 月 15 日, 北海道大学, 北海道
- ③ 杉山貴彦, 鈴木英治, 山本一良, 水-水素化学交換塔による軽水素とトリチウムの同位体分離, 第 8 回同位体科学研究会, 2010 年 3 月 5 日, 産業総合技術研究所 臨界副都心センター
- ④ 鈴木英治, 杉山貴彦, 山本一良, 田中将裕, 均一混合充填型水-水素化学交換塔による軽水素とトリチウムの同位体分離, 日本原子力学会「2009 年秋の大会」, 2009 年 9 月 18 日, 東北大学
- ⑤ 鈴木英治, 横地弘章, 宮田章弘, 杉山貴彦, 山本一良, 水-水素化学交換用白金触媒の H-T 同位体交換性能評価, 日本原子力学会「2008 年秋の大会」, 2008 年 9 月 6 日, 高知工科大学
- ⑥ T. Sugiyama, I. Yamamoto, Hydrogen isotope separation by combined electrolysis and random-packed chemical exchange column, 2nd Japan-China workshop on blanket and tritium technology, May 9-10, 2008, Sendai, Miyagi, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 一良 (YAMAMOTO ICHIRO)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50023320

(2) 研究分担者

杉山 貴彦 (SUGIYAMA TAKAHIKO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 90353440

(3) 連携研究者 なし