

機関番号：82110

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560716

研究課題名 (和文) マルチ放射線プローブによるオンライン溶液組成計測法の研究

研究課題名 (英文) A study of in situ multi-radiation probe method for composition determination of solution

研究代表者

久保 真治 (KUBO SHINJI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力水素・熱利用研究センター・研究副主幹

研究者番号：20355019

研究成果の概要 (和文)：複数の放射線 (ガンマ線、中性子線) をプローブとする組成計測方法を熱化学水素製造法 IS プロセスの主要流体へ適用し、検出器出力から組成情報を得る方法を構築するとともに、模擬溶液を用いた測定実験により組成計測が可能であることを示した。モンテカルロ法を用い、実験系 (線源、容器、溶液、検出器) を対象としたシミュレーションを実施し、本組成計測方法の検出器出力が予測可能であることを示した。

研究成果の概要 (英文)：Multi-radiation probes methods using gamma rays and a neutron ray were applied to major solutions of thermochemical iodine-sulfur hydrogen production process. Concrete procedures for the composition determination were developed measurements and its practicability was demonstrated through lab-scale test employing simulated solutions. Monte Carlo simulations also demonstrated predictions of the detector outputs using these methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009 年度	300,000	90,000	390,000
2010 年度	300,000	90,000	390,000
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：反応工学・プロセスシステム

キーワード：熱化学水素製造法、IS プロセス、放射線、モンテカルロ法、プラント制御、ヨウ化水素、ヨウ素、硫酸

## 1. 研究開始当初の背景

熱化学法とは、複数の化学反応を組み合わせることによって、直接熱分解温度 (数千度) より低い温度 (約 1000℃) の熱エネルギーを用いて、水を分解し、水素を得ようとする化学プロセスである。IS プロセスは、1970 年代に General Atomics 社 が提案した熱化学法で、ヨウ素 (I) と硫黄 (S) の化合物を用いる。当初、熱化学法 IS プロセスは、水素エネルギー社会実現に不可欠な、環境安全性・経済性に優れた、大規模水素製造技術の

有力候補として、研究代表者らを含め世界各国 (米、仏、伊、韓など) で活発な研究開発が進められていた。

プラントの起動・停止、通常時の外乱等を原因とし、時々刻々と変化するプロセスの状態を完全に制御できるように、計測システムを通じてプロセス変数 (主に、組成、温度、圧力、流量、液位) を把握できることは、化学プロセスの安全性、操作性を確保する上での必須技術である。どのような制御を行うにせよ、プロセスの状態を観測 (=計測) できな

ければ制御は始まらない。温度、圧力など組成以外の計測法は、様々な化学プロセスの共通技術として豊富な選択肢を有する。これらとは異なり、溶液組成計測法には、光学的方法や電気化学的方法さもなくば連続滴定法しか無く、従来法の中には IS プロセスに適した方法は存在しない。よって、計測方法、それも組成の計測方法確立が最重要課題であった。

IS プロセスの主要流体であるポリヨウ化水素酸の組成計測を例に取り、その難しさを挙げると、まず、その性状は、黒色不透明の、HI、I<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O で構成される多成分溶液であり、可視・紫外光に対し不透明で、溶液からの反射・透過光を得るのは難しい。さらに、室温で固化し、容易にチューブが閉塞するので、サンプリングの自動化が困難である。また、HI を分離する蒸留塔塔底のポリヨウ化水素酸は、温度およそ 300℃に達する。この高腐食性環境に耐えるのは、タンタル、ガラス、セラミクス以外に無く、使用可能なセンサーの接液部材料はほとんど無い。

IS プロセスに適した組成計測方法を確立するため、上述の難しさを全て解決し得る、「マルチ放射線プローブ法」に着目した。図 1 にその概要を示す。これは、対象溶液に対し、ガンマ線 (1~2 色) 透過率計測及び、高速中性子が減速されて生じる熱中性子量計測を行い、これら 2 つ (あるいは 3 つ) の計

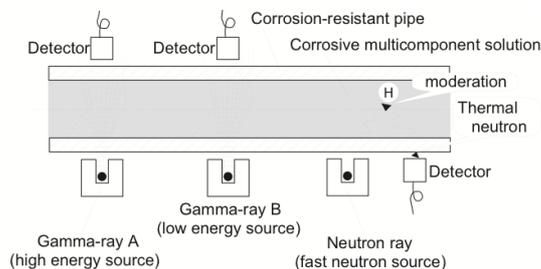


図 1 マルチ放射線プローブ法による組成計測システム

測値から溶液組成を再構成するという方法である。

## 2. 研究の目的

化学プロセスの運転制御に用いるための、  
 ・多成分溶液が連続計測でき、  
 ・高温高腐食境に耐え得るようセンサーが非接触で、  
 ・簡便に実施でき、さらに、  
 ・多様なプロセスに適用可能なオンライン組成計測方法を確立するため、マルチ放射線プローブ法を用いて研究を進めた。本方法を IS プロセス主要流体のポリヨウ化水素酸 (HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 溶液) と硫酸相液 (HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液) に適用し、その原理・適用性を検証することを目的

とする。また、本方法の汎用化、設計・運用の簡素化・効率化を狙いとした「シミュレーションによる計測システム的设计手法」を構築するため、本計測システムに対するモンテカルロ法の適用性を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

模擬溶液を計測対象とし、ピーカースケール実験にて、熱中性子量データを取得、ガンマ線透過率データを評価し、本計測法の原理・適用性を検証した。また、モンテカルロ法により、実験系を対象とした全系 (線源、容器、溶液、検出器) シミュレーションを実施し、モンテカルロシミュレーションの適用性を検証した。

### (1) マルチ放射線プローブ法によるポリヨウ化水素酸溶液の組成計測

ポリヨウ化水素酸溶液は、H<sub>2</sub>O、I<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O から成る 3 成分系の溶液である。本溶液の組成計測に選定した放射線プローブを図 2 に示す。

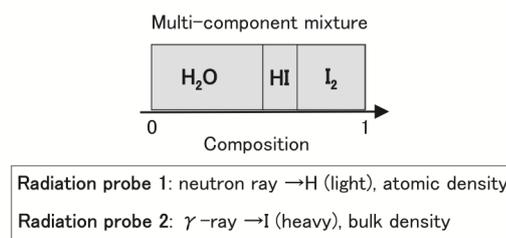


図 2 マルチ放射線プローブ法のポリヨウ化水素酸溶液への適用

ポリヨウ化水素酸溶液に対し、2 種類の放射線 (比較的強いガンマ線、中性子線) をプローブとして用いた。ガンマ線プローブにて、溶液内の重い密度成分 (HI と I<sub>2</sub>、ヨウ素比重は約 4 と大きい) と軽い密度成分 (H<sub>2</sub>O) の割合を計測し、また、中性子線プローブにて、水素原子を含む成分 (H<sub>2</sub>O と HI) と、含まない成分 (I<sub>2</sub>) の割合を計測することにより、ポリヨウ化水素酸の組成 (溶液中の HI、I<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O の割合) を再構成すること狙いとした。

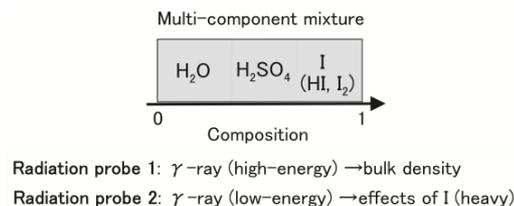


図 3 マルチ放射線プローブ法の硫酸相溶液への適用

(2) マルチ放射線プローブ法による硫酸相溶液の組成計測

硫酸相溶液は、 $H_2SO_4$  と  $H_2O$  を主成分とし、これに微量の  $HI$  および  $I_2$  が混合した 4 成分の溶液である。本溶液の組成計測に選定した放射線プローブを図 3 に示す。硫酸相溶液には、2 種類の放射線（比較的強いガンマ線、比較的弱いガンマ線）をプローブとして用いた。強いガンマ線で、溶液のバルク密度が計測できる。また、比較的弱いガンマ線により溶液中の最も重いヨウ素原子（ $I$ ）を区別することができる。これら 2 つのプローブを用いて、硫酸相溶液の組成情報を得ることを狙いとした。

(3) ビーカースケール実験

① 中性子線プローブ

図 4 に中性子線プローブを用いた実験装置を示す。樹脂製容器（内径 約 220mm）に供試溶液（室温）を注入し、容器底部に設置した中性子水分計（神鋼 EN&M、NMA-2001 型）によって、高速中性子（カリフォルニウム線源 2.5 MeV）照射、熱中性子カウント値を取得した。容器への供試溶液の注入および脱液は、チューブポンプを用いることにより、水分計

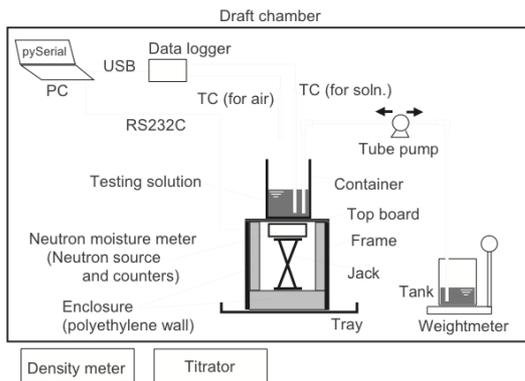


図 4 中性子プローブを用いた実験装置

と樹脂容器の位置関係が変化しないように、また、溶液注入量を重量で読みとれるように工夫した。

② ガンマ線プローブ

図 5 にガンマ線プローブを用いた実験装置を示す。本装置では、ガラス製メスシリンダー（内径 約 41 mm）内の供試溶液（室温）に対し、2 種類のガンマ線密度計（アースニクス製 GD-4000AV 型および GD-4040AV 型、セシウム線源 0.6 MeV、バリウム線源 0.3 MeV）を用いてその密度測定を行なうことができる。本研究では、この試験装置にて取得したデータを評価した。

(3) モンテカルロシミュレーション

汎用連続エネルギーモンテカルロコード

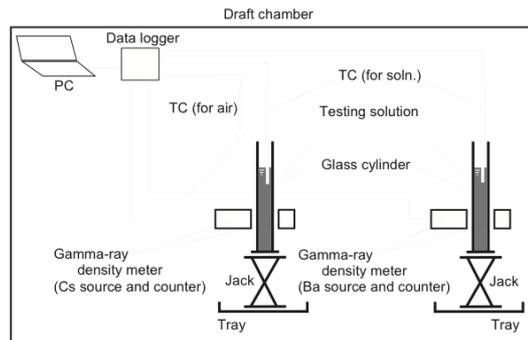


図 5 ガンマ線プローブを用いた実験装置

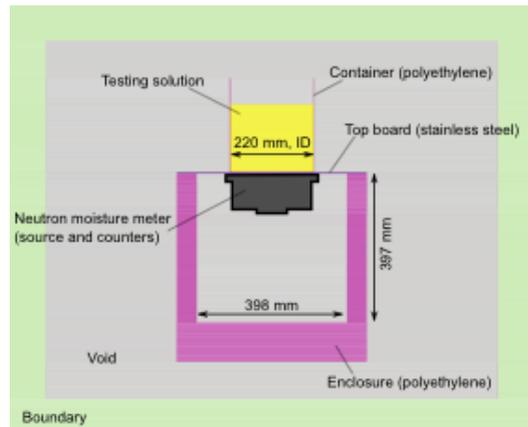


図 6 モンテカルロシミュレーションに用いた実験装置の機器配置と概略寸法（中性子線プローブ）

MVP を使い、実験系（線源、容器、溶液、検出器）をモデル化し、中性子及び光子の輸送計算を行った。本コードは、評価済み核データに定義された物理モデルを基に輸送計算を行い、実験系の詳細な幾何形状表現が可能である。線源から放射され、溶液や容器と相互作用（散乱、吸収、減速）しながら飛行する、個々の光子・中性子を追跡、統計処理し、検出器への入射量から、その応答を予測し、予測結果と実験データを比較した。

図 6 に中性子線プローブを用いたビーカースケール実験のモンテカルロシミュレーションに用いた計算体系を、図 7 にガンマ線プローブを用いたそれを示す。ここでは、実験系の配置・形状寸法（中性子線プローブ：ポリエチレン遮蔽体、円柱形状対象溶液、円柱形状中性子検出器、ガンマ線プローブ：円柱形状溶液、点光源位置、平板状検出器）を正確に模擬した。

4. 研究成果

(1) ポリヨウ化水素酸溶液の組成計測

① 比較的強いガンマ線プローブ

図 8 に、Cs 線源を用いたガンマ線密度計の読み値、および振動式密度計（京都電子製

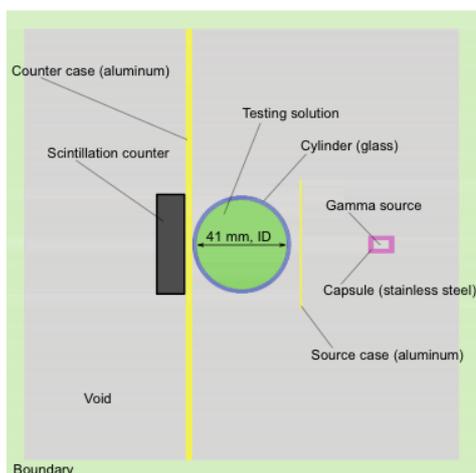


図 7 モンテカルロシミュレーションに用いた実験装置の機器配置と概略寸法 (ガンマ線プローブ)

DA500 型) によるポリヨウ化水素酸溶液 ( $\text{H}_2\text{O}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$  系) の測定結果を示す。溶液密度は、溶液中ヨウ素原子モル分率をパラメータに整理することができ (上)、回帰式  $f$  (式 1)

$$\rho = f \left( \frac{x_{\text{HI}} + 2x_{\text{I}_2}}{x_{\text{HI}} + 2x_{\text{I}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1)$$

を作成することができた。ここで  $\rho$  は密度、 $x$  はモル分率である。また、ガンマ線密度計 (Cs 線源) の読み値により溶液密度 (すなわち振動式密度計による測定値) を間接測定可能である (下)。これら 2 つ知見から、ガンマ線密度計 (Cs 線源) を用いて溶液中のヨウ素原子モル分率が測定可能であることを明らかにした。

### ② 溶液密度と水素原子数密度を用いたポリヨウ化水素酸の組成測定

溶液密度および組成が既知ならば、溶液を構成する水素原子の数密度  $n_{\text{H}}$  が算出 (式 2) できる。ここで、 $\rho$  は密度、 $N_{\text{A}}$  はアボガドロ数、 $x$  は各成分のモル分率、 $M$  は各成分の分

$$n_{\text{H}} = \frac{\rho N_{\text{A}} (x_{\text{HI}} + 2x_{\text{H}_2\text{O}})}{x_{\text{I}_2} M_{\text{I}_2} + x_{\text{HI}} M_{\text{HI}} + x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

子量である。図 9 に、式 (1) および式 (2) から算出した密度と水素原子数密度の関係を示す。このように 3 成分系溶液においては組

$$x_{\text{HI}} + x_{\text{I}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (3)$$

成が異なっても、密度値が一致することがある。密度が一致する場合でも、水素原子数密

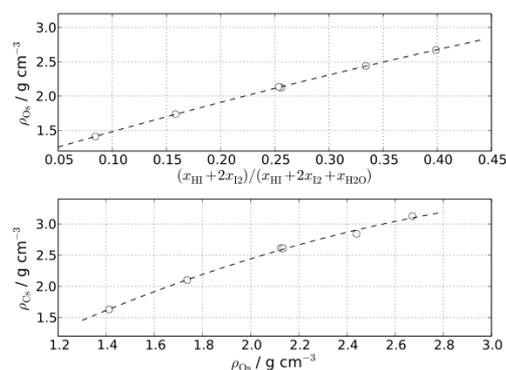


図 8 ポリヨウ化水素酸溶液 ( $\text{H}_2\text{O}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$  系) に対するガンマ線密度計 (Cs 線源) の読み値  $\rho_{\text{Cs}}$  および振動式密度計による測定密度  $\rho_{\text{Os}}$  ( $x$  は成分毎のモル分率、溶液温度 20–30°C)

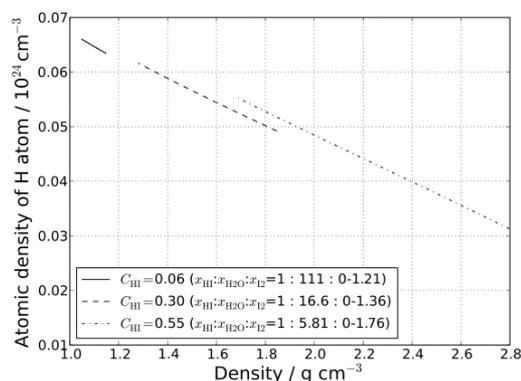


図 9 ポリヨウ化水素酸溶液の密度と水素原子数密度 ( $C_{\text{HI}}$  は  $\text{HI}-\text{H}_2\text{O}$  系に換算した重量分率)

度は異なるので、両者を区別でき得る。すなわち、各成分のモル分率の和は 1 なので、密度  $\rho$ 、数密度  $n_{\text{H}}$  を放射線プローブ (高エネルギーガンマ線と中性子線) を用いて計測し、それら値のもと、式 (1) (2) (3) を連立させて解くとポリヨウ化水素酸の組成が算出できる。

### ③ 中性子線プローブ

図 10 に中性子水分計による測定値およびモンテカルロシミュレーションの結果を示す。各データの測定時間は 5 分間とした。供試溶液は水 (water)、ヨウ化水素酸 (HI solution、ヨウ素なし) およびポリヨウ化水素酸 (HIx solution) 2 種類で、温度、密度、組成は、HI solution: 23.5°C、 $\rho = 1.691 \text{ g/cm}^3$ 、 $x_{\text{HI}}:x_{\text{I}_2}:x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.154:0:0.846$ 、HIx solution A: 22.5 °C、 $\rho = 1.861 \text{ g/cm}^3$ 、 $x_{\text{HI}}:x_{\text{I}_2}:x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.146:0.026:0.828$ 、HIx solution B: 21.5 °C、 $\rho = 1.881 \text{ g/cm}^3$ 、 $x_{\text{HI}}:x_{\text{I}_2}:x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.090:0.057:0.853$  であった。組成は滴定分析で定量し、密度は振動式密度計

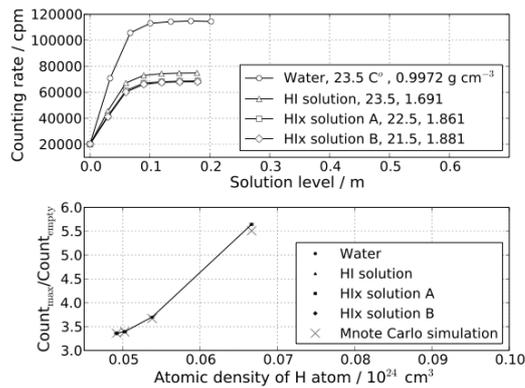


図 10 中性子線プローブによる測定値（上：溶液液位と熱中性子カウント値、下：空容器のカウント値に対する高液位カウント値の比）およびモンテカルロシミュレーションの結果（下）

で定量した。溶液の液位を増加させると、計数率が増加していくが、液位が 0.15 m を越えたと変化しなくなった（上）。これら最大計数と容器が空の計数の比を評価した（下）。計数比とその統計誤差（ $1\sigma$ ）は、water:  $5.644 \pm 0.0192$ 、HI solution:  $3.701 \pm 0.0131$ 、Hlx solution A:  $3.394 \pm 0.0121$ 、Hlx solution B:  $3.360 \pm 0.0120$  であった。組成が異なるが密度値がほぼ等しい Hlx solution A と Hlx solution B を比較すると、両者の計数比に有意差は認められたものの、その差は小さく、従って組成変化に対する感度は鈍い。組成計測の精度向上のためには、水素原子数密度の測定精度向上が課題であり、高放射能の線源利用や計測の長時間化といった計数を増加させること、溶液以外の周辺部（今回はポリエチレン製遮蔽物）からの熱中性子量の低減が有効であると考えられる。このように、中性子線プローブによりポリヨウ化水素酸溶液の水素原子数密度を間接測定可能であること、精度向上のための課題を明らかにした。

図 10 に示されるように、モンテカルロシミュレーションによる中性子水分計の  $^3\text{He}$  比例計数管の応答と実験値はよく一致した。この際、計測対象以外の周辺部機器の幾何形状の模擬と線源の非等方性の考慮が重要であった。これら結果により、本組成計測システムの検出器出力をモンテカルロシミュレーションにより予測できることを示した。

## (2) 硫酸相溶液の組成計測

### ① 溶液に対するガンマ線の透過

図 11 に様々なガンマ線のエネルギーにおける原子の質量減衰係数を示す。エネルギーに応じ、原子毎に質量減衰係数（散乱・吸収で失われる割合 ÷（密度 × 透過長））が決まるが、比較的強いガンマ線の質量減衰係数は、原子番号に依存せずほぼ一定値をとる。比較

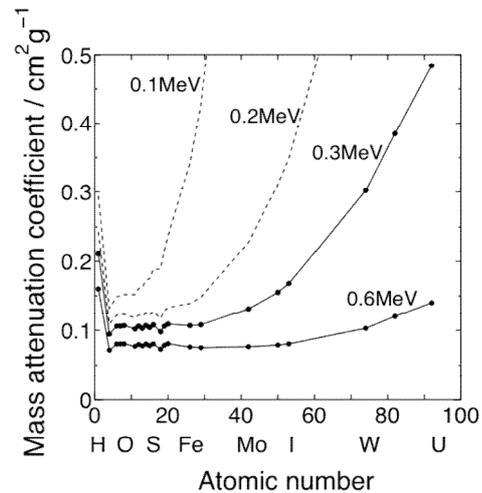


図 11 ガンマ線に対する原子毎の質量減衰係数

的弱いガンマ線の質量減衰係数は、重い原子番号で急峻に増加する。これを用いれば、溶液中の最も重い原子を区別することができる。

本研究では硫酸相溶液の主成分である  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の比率を測定することを狙いとした。式 (4) および (5) は硫酸相溶液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-HI-I}_2$  系) 中のガンマ線透過強度を表わしたものである。

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Hi}} = -\rho t(\mu_{\text{m,H}}C_{\text{H}} + \mu_{\text{m,O}}C_{\text{O}} + \mu_{\text{m,S}}C_{\text{S}} + \mu_{\text{m,I}}C_{\text{I}})_{\text{Hi}} \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Lo}} = -\rho t(\mu_{\text{m,H}}C_{\text{H}} + \mu_{\text{m,O}}C_{\text{O}} + \mu_{\text{m,S}}C_{\text{S}} + \mu_{\text{m,I}}C_{\text{I}})_{\text{Lo}} \quad (5)$$

ここで、 $I_0$  は試料に入射する光子の強度、 $I$  は試料を透過した光子の強度、 $t$  は試料厚さ、 $C$  は質量分率、H、O、S、I、はそれぞれ、水素、酸素、硫黄、ヨウ素を示し、Hi は高エネルギーのガンマ線に関する量、Lo は低エネルギーのガンマ線のそれである。成分の質量減衰係数を  $\mu_{\text{m,H,Lo}} \approx \mu_{\text{m,H,Hi}}$ 、 $\mu_{\text{m,O,Lo}} \approx \mu_{\text{m,O,Hi}}$ 、 $\mu_{\text{m,S,Lo}} \approx \mu_{\text{m,S,Hi}}$ 、 $\mu_{\text{m,I,Lo}} \approx a\mu_{\text{m,I,Hi}}$  ( $a$  は定数) と仮定すると

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Lo}} - a\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Hi}} = (a-1)\rho t(\mu_{\text{m,H,Hi}}C_{\text{H}} + \mu_{\text{m,O,Hi}}C_{\text{O}} + \mu_{\text{m,S,Hi}}C_{\text{S}}) \quad (6)$$

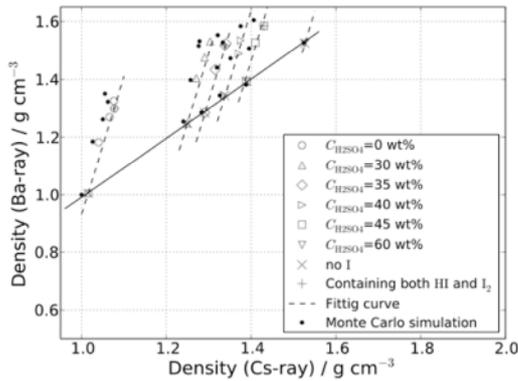


図 12 ガンマ線プローブによる測定値およびモンテカルロシミュレーション結果 (溶液温度 5–16°C)

となる。ここで右辺を  $H_2SO_4$  と  $H_2O$  の関数  $g$  で表わすことができると仮定すると、式 (6) は次のように近似できる。

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{Lo} = a\left(\frac{I}{I_0}\right)_{Hi} + g(C_{H_2SO_4}) \quad (7)$$

ここで、 $C_{H_2SO_4}$  は硫酸-水系 (HI と  $I_2$  を除いた) の硫酸質量分率である。よって、本式の定数  $a$ 、関数  $g$  をあらかじめ決定しておけば、本来区別することができないバルク密度に対するヨウ素混入と硫酸濃度の影響を区別し、2 つのガンマ線密度計の計測値から主成分である  $H_2SO_4$  と  $H_2O$  の比率を得ることができる。

## ②ガンマ線プローブ

図 12 に Cs ガンマ線プローブおよび Ba ガンマ線プローブの測定実験結果およびモンテカルロシミュレーションの結果を示す。供試溶液中の HI と  $I_2$  を加えたモル分率は 1 mol% 以下である。実験結果のプロットは式 (8) を用いて回帰することができた。

$$\rho_{Ba} = a\rho_{Cs} + bC_{H_2SO_4}^2 + cC_{H_2SO_4} + d \quad (8)$$

ここで、 $\rho_{Ba}$  は Ba ガンマ線プローブによる密度計読み値、 $\rho_{Cs}$  は Cs ガンマ線プローブのそれ、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  はフィッティングパラメーターである。この式は、 $I$  の混入効果を直線で、硫酸重量濃度の効果を非線形で取り込んだものである。従来、重い元素のヨウ素が混入した硫酸溶液密度は混入無しの溶液に比して高い密度値を示すが、ヨウ素混入と硫酸濃度の影響を区別することはできない。一方、式 (8) よって、2 つのガンマ線密度計の応答値から  $H_2SO_4$ - $H_2O$  系の濃度情報を得られることを示した。

モンテカルロシミュレーションを用いることで、ガンマ線密度計の計測において必要な 2 点校正 (既知密度の 2 種類の流体を使用した) も含めてシミュレーションすることができた。硫酸相溶液の計測において、2 つのガンマ線密度計の出力と実験値はよい一致を示した。この際、低エネルギーガンマ線を用いた計測器出力予測が重要であった。これは、低エネルギーガンマ線のヨウ素に対する感度は高く、一方、測定対象溶液以外の実験系物質ともよく相互作用するからである。良好な一致のためには、線源カプセル (ステンレス製) の厚みや Ba 線源のスペクトルの考慮が肝要であった。これら結果により、本組成計測システムの検出器出力をモンテカルロシミュレーションにより予測できることを示した。

## 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)

[学会発表] (計 3 件)

① Shinji Kubo, Yasunobu Nagaya, Application of radiation probes to in situ composition measurements of Bunsen reaction solution, 2009 AIChE annual meeting, Nov. 12, 2009, Nashville, USA.

② Shinji Kubo, Yasunobu Nagaya, In situ composition measurements of Bunsen reaction solution by radiation probes, 18th World Hydrogen Energy Conference, May. 18, 2010, Essen, Germany.

③ 久保真治, 放射線プローブによるブンゼン反応溶液の組成計測方法, 水素エネルギー協会第 132 回定例発表会, 平成 22 年 9 月 10 日, 東京.

[図書] (計 1 件)

① 久保真治, 長家康展, 化学分野におけるプロセスシステムの計測・モニタリング技術 (仮), 第 2 章 7 項 放射線によるオンライン組成計測, シーエムシー出版 (7 月出版予定)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久保 真治 (KUBO SHINJI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・原子力水素・熱利用研究センター・研究副主幹

研究者番号: 20355019

### (2) 研究分担者

長家 康展 (NAGAYA YASUNOBU)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹

研究者番号: 20391310