

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：63902

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561032

研究課題名(和文) マイクロ波アシストによる八ニカムゼオライト吸湿材の迅速・効率的な再生処理

研究課題名(英文) Microwave-assisted effective and rapid regeneration of honeycomb type synthetic zeolite

研究代表者

田中 将裕 (TANAKA, MASAHIRO)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：00435520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：トリチウム回収で使用される合成ゼオライトの迅速、効率的な再生手法として、マイクロ波による直接加熱法を提案した。マイクロ波の電場成分と磁場成分を分けて加熱評価を実施した。電場加熱では、合成ゼオライトに含まれる水分を直接加熱し、短時間で再生処理が可能であった。合成ゼオライトの誘電特性を評価したところ、合成ゼオライト内の水分量増加とともに、2.45 GHzのマイクロ波のエネルギー吸収特性が大きくなること、一方で、乾燥状態でもエネルギー吸収が存在することがわかった。すなわち、マイクロ波加熱では、水分と合成ゼオライトにエネルギーが吸収され、相乗効果により再生処理を迅速、効率化されることがわかった。

研究成果の概要(英文)：A synthetic honeycomb type A zeolite adsorbent was regenerated through microwave irradiation in a single-mode cavity microwave at 2.46 GHz. The regeneration mechanism was investigated by comparing the heating properties, thermogravimetric properties, and dielectric properties of the synthetic zeolite samples. The hydrated zeolite sample was easily heated to over 200 °C by dielectric heating method. The adsorbed water in the hydrated zeolite initially acted as a heating agent by absorbing microwave energy, because the dielectric loss factor of water is higher than that of synthetic zeolite around 2.5 GHz. On the other hands, in the case of the inductive heating, the zeolite sample was only heated to a temperature of 71 °C and the regeneration process of zeolite was not complete. A comparison of dielectric heating by an electric field with inductive heating by a magnetic field showed that the regeneration process by microwave irradiation was particularly beneficial in dielectric heating.

研究分野：核融合理工学

キーワード：トリチウム安全取扱い マイクロ波加熱 シングルモード共振器 電場加熱 磁場加熱 八ニカム型合成ゼオライト 誘電特性

1. 研究開始当初の背景

放射性物質であるトリチウム(^3H)の安全取り扱いでは、環境放出を抑えるため、事故時に建屋内へ漏れいしたトリチウムの迅速な回収/除去が要求される。取扱施設のトリチウム除去は、その化学的特性/化学形態を鑑みて、触媒で水に酸化し、吸湿回収する手法が一般的である。一方、重水炉(CANDU 炉)や、将来の核融合炉など、大規模トリチウム取り扱い施設では、緊急時に大流量処理が要求され、吸湿剤の大型化、圧力損失による機器の過負荷が課題である。そこで、林らは、前段処理に膜分離による減容濃縮法を適用し、吸湿剤の小型化を提案した⁽¹⁾。また、宇田らは、基材をハニカム状に整形し、圧力損失低減を提案した⁽²⁾。しかし、いずれの手法も、最終的な吸湿剤の使用は避けられない。水分を吸着した吸湿剤は、長時間の加熱再生処理が必要である。研究代表者の評価では、例えば、合成ゼオライトで、250 以上の再生温度を数時間保つ必要があった⁽³⁾。しかし、長時間の高温処理は、吸湿剤の寿命を縮める。また、昇温/降温過程を含む再生処理の長時間化は、吸湿剤容量を増大させ、消費電力、プラント建設コストにも影響する。このため、比較的低温で、短時間に再生処理可能な新規のシステムが必要となる。

2. 研究の目的

吸湿剤の加熱手法を、伝熱法に替えて、電磁波(マイクロ波)による直接加熱法を適用すると、選択的かつ効率/迅速的な加熱が可能となる。Singh は、マルチモード型マイクロ波加熱装置により、合成ゼオライトと、シリカゲルの再生処理を試みた⁽⁴⁾。しかし、試料の不均一加熱が要因となり、十分な再生効率が得られなかった。不均一加熱の要因の一つは、マルチモード加熱と考えられる。マルチモード加熱の場合、多重反射により波の重ね合わせが起こるため、強度分布に不均一が生じる。攪拌装置を付けるか、炉内サイズを波長に比べて十分に大きくすることで均一に加熱できる。しかし、実用の観点から、巨大な反射炉や攪拌装置では、大きな建屋を必要とし、攪拌動力システムと共に建設コストの増加となる。そこで、マルチモード加熱に替えて、シングルモード共振加熱によるハニカム型合成ゼオライト吸湿剤の再生処理を試みる。

金属管(導波管)内を伝搬する電磁波は、シングルモードや進行波モードで存在し、管内を伝搬する。比較的単純なシングルモードでは、導体表面の境界条件により、導波管に対し電界が断面方向しかない TE(横電場)モード、磁界が断面方向しかない TM(横磁場)モードがある。電場(誘電)加熱と、磁場(誘導)加熱では、対象となる材料との相互作用が異なる。本研究では、周波数 2.45GHz によるシングルモード加熱を、電場加熱(TE モード)と、磁場加熱(TM モード)に分けて、水分を含む被加熱体との相互作用、再生処理における加熱効率

の違いを明らかにする。

3. 研究の方法

電場加熱、磁場加熱を分けて評価するために、図 1 に示すシングルモードマイクロ波加熱評価装置を製作した。評価装置は、マグネトロン式マイクロ波発信機(発振周波数: 2.46 GHz、最大出力: 1 kW)、入射電力と反射電力を測定する方向性結合器、スリースタブ整合器、マイクロ波の入射と反射を制御するアイリス、マイクロ波照射試験用共振部、ショートプランジャーより構成される。方向性結合器で測定される入出力電力値は、カロリーメトリ法により校正した。共振部における試料とマイクロ波とのインピーダンス整合は、ベクトルネットワークアナライザ(アンリツ、MS2026A)を用いて測定し、スリースタブ整合器とショートプランジャーを調整することで最適化した。試料の温度および重量変化を測定するため、赤外放射温度計(キーエンス、FT-H20)とロードセル(共和電業、LTS-200GA)を設置した。図 2 に示すように、赤外放射温度計は、試料の下部、上部、頂上部を測定できるように設置した。評価試料はガラスファイバーを使用してロードセルに吊るした。脱湿した水分を装置外部へ排出するため、再生処理評価時は、装置下部から乾燥窒素ガスを 0.5 L/min で通気した。各測定値は、データロガーに取り込み連続的に測定した。試料設置位置とスペーサによる装置長の調整により、電場加熱と磁場加熱の共振点を分けて評価した。

評価には、ハニカム形状(長嶺製作所、外形: 20 mm, 長さ: 50mm, セル密度; 200 CPSI)に整形した 5A 型合成ゼオライト試料を用いた。試料はバインダと合成ゼオライトを 1:1 の比率で混合し、ハニカム形状に整形された。評価試料の乾燥状態における重量は約 10 g、吸着水分量は約 1 g である。評価試料は温度 30 °C、湿度 80%のインキュベーターの中で一晩放置して、吸着水分量を飽和させた。

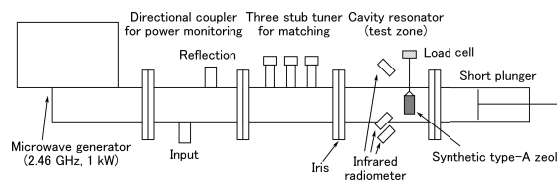


図 1 シングルモードマイクロ波加熱評価装置の概略図

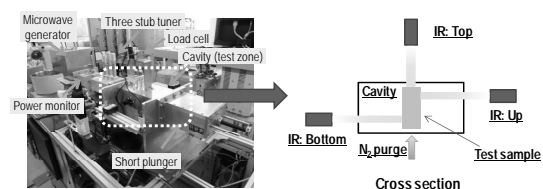


図 2 装置外観写真と赤外放射温度計の設置場所断面図

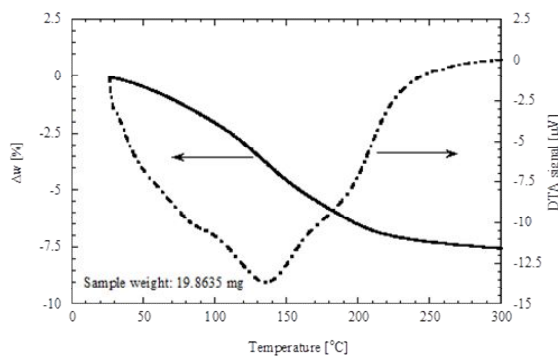


図 3 合成ゼオライト試料の熱重量測定と示差熱分析結果

合成ゼオライトの熱分析は、熱重量分析装置(Seiko Instruments TG/DTA6300)により行った。マイクロ波の反射電力測定は、円形導波管、ネットワークアナライザ (Agilent Technologies、8510C)、真空加熱炉から構成される高温マイクロ波吸収測定装置を用いた。合成ゼオライトの誘電特性は、誘電体プローブ(Agilent Technologies 85070D)とネットワークアナライザを用いて測定した。

4. 研究成果

(1) 熱分析

合成ゼオライトの吸湿特性を評価するため、熱重量測定(TG)と示差熱分析(DTA)を行った。試料重量は 19.8635 mg、加熱速度は 10 /分とした。測定結果を図 3 に示す。300 における重量変化量は約 8%であった。試料重量は、200 以下では、温度上昇とともに重量が減少した。これは吸着水が、一段階反応で脱湿していることを示している。示差熱分析では、300 以下で指示値がマイナスとなり、脱湿が吸熱反応であることを示している。

(2) 電場(TE モード)加熱による合成ゼオライトの再生処理

図 5 に、電場加熱による試料温度、試料重量変化と重量変化の微分値および方向性結合器から計算されたマイクロ波吸収電力の時間変化性を示す。データサンプリングは 1 秒とした。ロードセルの信号は 1 g の重量が 0.057 V に相当する。電場加熱による試料重量の変化量は、600 秒経過後で約 1g であり、マイクロ波照射により短時間で合成ゼオライトが再生されたことを示している。マイクロ波のエネルギーは効率よく吸湿剤に含まれる水分に吸収された。試料頂上部の赤外放射温度計の指示値は、上部、下部よりも高く、マイクロ波エネルギーは試料中心部吸収されたと考えられる。この実験条件では、マイクロ波吸収電力は 60 と 140 に極値をもち、最大で 190 W であった。同様に、ロードセル信号の変化量(微分値)は、70、120、160 に極値が観測された。これは、電場加熱による再生処理が、温度上昇による単純な脱湿挙

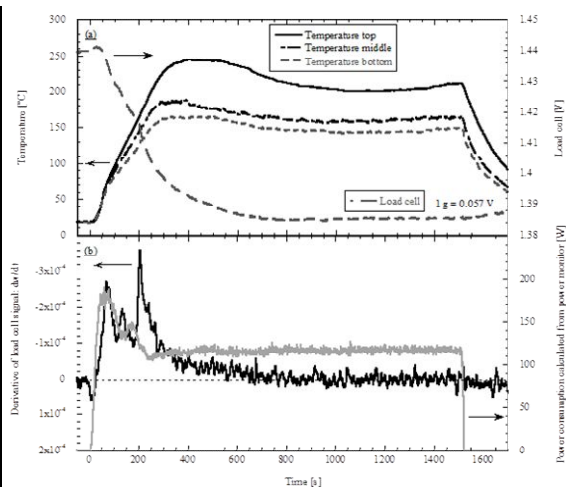


図 4 電場加熱による試料温度(頂上部、上部、下部)、試料重量変化と重量変化の微分値およびマイクロ波吸収電力の時間変化

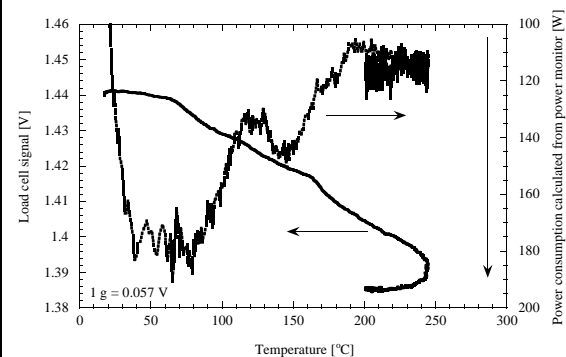


図 5 電場加熱による試料重量変化とマイクロ波吸収電力の温度依存性

動でないことを示している。

図 5 に電場加熱による試料重量変化とマイクロ波吸収電力の温度依存性を示す。試料温度は、試料頂上部の値を用いた。マイクロ波照射中の試料重量変化は、図 3 の熱重量測定結果と同様に、温度上昇とともに減少する傾向を示した。しかし、試料温度が 244 に達すると、ロードセルの信号はほぼ一定値となった。一方、マイクロ波吸収電力は、温度上昇とともに減少し、最終的には一定値(約 115 W)となった。吸収電力は一定となったが、試料温度は 200 まで低下した。これは、マイクロ波エネルギーが、吸着水分の脱湿操作だけでなく合成ゼオライト自体を加熱するためにも消費されたことを示している。それ故に、マイクロ波照射による水分脱湿の機構は、マイクロ波による水分の直接加熱とともに、試料加熱による温度上昇の相乗効果を含んでいると考えられる。

(3) 磁場(TM モード)加熱による合成ゼオライトの再生処理

図 6 に、磁場加熱による試料温度、試料重量変化とマグネトロン発振電力指示値およびマイクロ波吸収電力の時間変化を示す。評

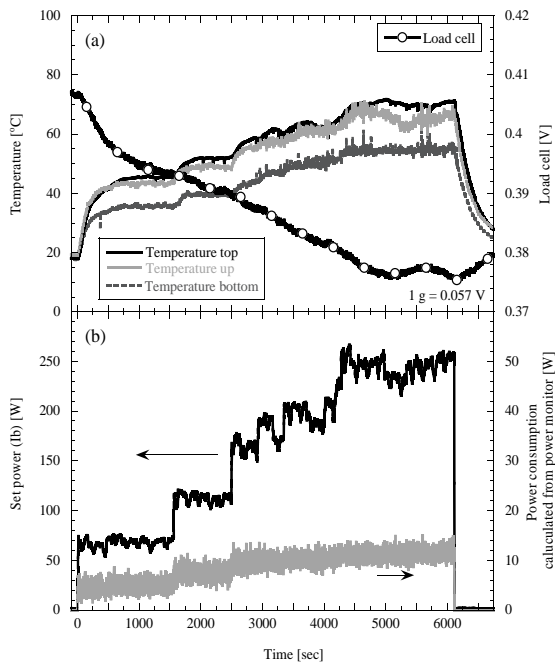


図6 磁場加熱による試料温度(頂上部、中央部、下部)、試料重量変化とマグネトロン発振電力指示値およびマイクロ波吸収電力の時間変化

価では、アノード電流として示されるマグネトロンの発振電力指示値: I_b を、250W まで徐々に増加させた。 I_b から見積もられる発振電力はおおよその値であり、参考値として示している。試料に吸収された電力は、方向性結合器より計算によって見積もった。磁場加熱では、吸収されたエネルギーが最大でも 15W であった。試料温度は、発振電力設定値の増加とともに上昇した。試料中心部の温度を示している頂上部の温度は、試料上部の温度とほぼ同じであった。試料頂上部の温度は、最大で 71 に達した。ロードセルの信号値は、試料温度の上昇とともに減少した。マイクロ波照射実験前後のロードセル信号値の変化量はおおよそ 0.03 V であった。これは、0.5 g

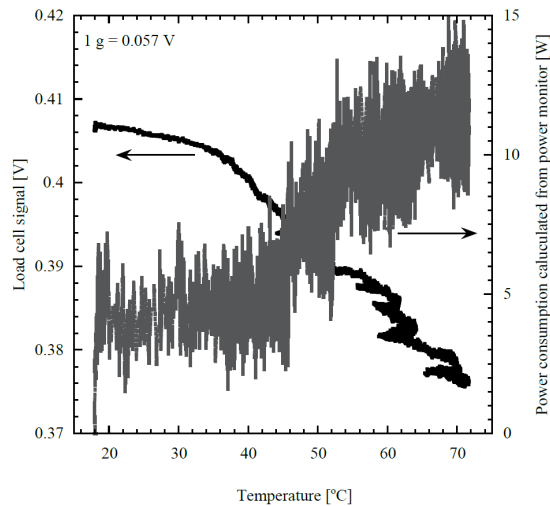


図7 磁場加熱による試料重量変化とマイクロ波入力電力の温度依存性

の重量変化に相当する。評価試料の吸着水分重量はおおよそ 1 g であるので、磁場加熱処理だけでは再生処理が終了していないことを示している。

図7に、磁場加熱による試料重量変化とマイクロ波吸収電力の温度依存性を示す。図5と同様に、試料温度は、試料頂上部の値を用いた。マイクロ波エネルギーは、合成ゼオライト試料自体を加熱するために消費され、試料温度が上昇し、吸湿している水分の一部が脱湿された。その結果として、試料重量が温度上昇とともに減少したと考えられる。磁場加熱中の試料重量変化は、図3の熱重量測定結果と同様の傾向を示しており、温度上昇による一段階反応で脱湿していることを示している。

(4) 合成ゼオライトの電気特性評価と再生処理挙動の考察

電場加熱、磁場加熱による再生処理では、明確な違いが確認された。また、電場加熱では、特徴的な振る舞いが観測された。そこで、特に電場加熱における再生挙動を考察するため、合成ゼオライトの電気特性[マイクロ波吸収特性、複素誘電率]を評価した。図8に合成ゼオライトに対するマイクロ波吸収スペクトルの温度依存性を示す。50 から 200 の範囲で、合成ゼオライトはマイクロ波エネルギーを吸収した。吸収スペクトルは、60、130 にピークを持つことがわかる。これらの吸収ピークは図4で示したマイクロ波の吸収ピーク温度とほぼ一致しており、マイクロ波エネルギーの吸収を矛盾なく説明できる。

合成ゼオライトは絶縁物であり、磁場加熱による誘導電流は生じない。しかし、試料は水分を含むため誘電率をもち、電場加熱では誘電加熱となる。そこで、試料の誘電率をもとにした加熱機構を考察する。誘電加熱によるマイクロ波吸収エネルギーは次の式で記述される

$$P = 2\pi f \cdot E^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \tan \delta \quad (1)$$

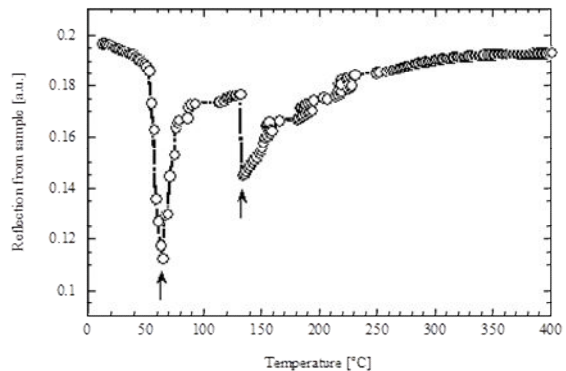


図8 合成ゼオライトに対するマイクロ波吸収スペクトルの温度依存性

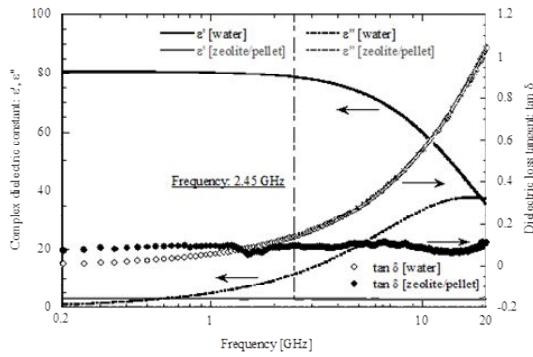


図9 1GHzから20GHzの範囲で評価した合成ゼオライトと水の誘電率

ここで、 f はマイクロ波の周波数、 E は電界強度、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 $\delta(=\epsilon''/\epsilon')$ は誘電正接、 ϵ' は比誘電率、 ϵ'' は誘電損率を示す。図9に、合成ゼオライトと水の誘電率の周波数依存性を示す。測定周波数は1 GHzから20 GHzとした。合成ゼオライトは周波数に依存せず、低い誘電率を有することがわかる。一方で、水は極性を有するため、2.45 GHz近辺で、合成ゼオライトと比較して高い誘電率と誘電損率を有する。そのため、合成ゼオライトに含まれる水分は、マイクロ波照射の初期段階で、マイクロ波エネルギーを吸収し、加熱された水蒸気によって試料の温度が上昇する。次に、水分が脱湿されると、合成ゼオライトがマイクロ波を吸収し、基材の温度が上昇する。このような脱湿挙動、温度変化を考察するために、合成ゼオライトに含まれる水分量の影響を評価した。図10に、合成ゼオライトの2.5 GHz近傍における複素誘電率の水分量依存性を示す。誘電損失は、水分量とともに増加するので、合成ゼオライトに含まれる水分は、式(1)より誘電損失の増加に比例してマイクロ波エネルギーを吸収し、加熱されたと考えられる。水分量が少なくなると、誘電損失も低下するため、マイクロ波吸収も減少し、温度が低下する。しかし、水分を含まない乾燥条件では、一転して誘電損失が増加した。合成ゼオライトが水分を含まなくとも、マイクロ波エネルギーの一部を吸収することを示している。一般的に、マイクロ波加

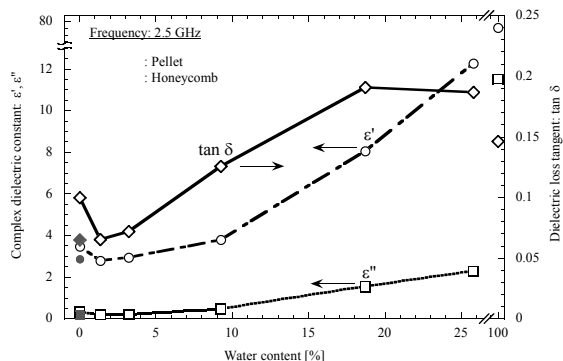


図10 合成ゼオライトの2.5 GHz近傍における複素誘電率の水分量依存性

熱のエネルギー収支は次のようになる。

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{accu}} + Q_{\text{con}} + Q_{\text{rad}} \quad (2)$$

ここで、 Q_{abs} はマイクロ波吸収エネルギー、 Q_{accu} は蓄積エネルギー、 Q_{con} と Q_{rad} は対流と輻射による損失エネルギーを示す。脱湿が終了すると、マイクロ波エネルギーは合成ゼオライトに吸収されるとともに、対流と輻射によって放出される。その結果として、エネルギー収支がバランスし、電場加熱による再生処理後には温度が一定になると考えられる。

(5) 電場加熱、磁場加熱による合成ゼオライト再生処理のまとめ

電場加熱および磁場加熱による再生処理の最高温度、最大吸収エネルギー、再生時間を表1に示す。これまでの議論で示したように、電場加熱では合成ゼオライトの電気特性により効率よくマイクロ波エネルギーを吸収し、水分の加熱とともに合成ゼオライト自体を加熱することで、短時間で再生処理が可能であった。一方で、磁場加熱では、合成ゼオライトが絶縁物であるため、マイクロ波エネルギーの吸収が抑えられ、合成ゼオライトを再生することができなかった。この結果から、合成ゼオライトの迅速・効率的な再生処理には、電場成分が有効であることがわかった。

表1 電場加熱および磁場加熱による再生処理の比較

Microwave heating	Maximum temperature at sample top	Maximum absorbed energy	Regeneration time	Remarks
Electric field	244 °C	190 W	<600 s	Complete regeneration
Magnetic field	71 °C	15 W	>6000 s	Not complete

< 引用文献 >

- 1). T. Hayashi, et al., Fusion Eng. Des., 39-40, (1995), 901.
- 2). T. Uda, et al., Fusion Sci. Technol., 48, (2005), 480.
- 3). M. Tanaka, Plasma Fusion Res., 6 (2011), 2405038.
- 4). V.P. Singh, CFFTP-F84023, (1984).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

M. Tanaka, S. Takayama and S. Sano, "Microwave-assisted regeneration of synthetic zeolite used in tritium removal systems," Fusion Science and Technology, Vol. 67, 2015, pp. 604 – 607, 査読有, dx.doi.org/10.13182/FST14-T90.

M. Tanaka, S. Takayama and S. Sano, "Interaction of microwaves with synthetic

type-A zeolite containing water,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 2013, 11NJ11, 査 読 有 , doi:10.7567/JJAP.52.11NJ11.

[学会発表](計4件)

佐野三郎、赤田尚史、田中将裕、高山定次、「5.8 GHz マイクロ波加熱による含水物質からの水分回収」第8回電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、2B-07、高知会館、高知県高知市、2014年11月18日。

M. Tanaka, S. Takayama and S. Sano, “Microwave-assisted regeneration of synthetic zeolite used in tritium removal systems,” 10th International Conference on Tritium Science and Technology, 3-51, Nice Acropolis congress centre, Nice, France, Oct., 21st, 2013.

M. Tanaka, S. Takayama and S. Sano, “Interaction of microwave with synthetic type-A zeolite containing water,” 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials, P4030C, Nagoya University, Nagoya, Japan, Feb. 1st, 2013.

S. Takayama, S. Sano and M. Sato, “The behaviour of crystal structure in material under microwave irradiation,” 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials, P4106C, Nagoya University, Nagoya, Japan, Feb.1st, 2013.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

田中 将裕 (TANAKA MASAHIRO)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授
研究者番号：00435520

(2)連携研究者

高山 定次 (TAKAYAMA SADATSUGU)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授
研究者番号：40435516