



解説

核融合炉トリチウム水処理システムの研究開発動向

山西敏彦, 岩井保則, 磯部兼嗣, 杉山貴彦¹⁾

日本原子力研究開発機構, ¹⁾名古屋大学

(原稿受付: 2007年2月25日)

核融合炉施設は核融合を起こす燃料として, 放射性物質であるトリチウムガスおよび副次的に生じる高濃度トリチウム水を大量に取り扱う施設であり, 施設内に設ける燃料循環システムにて処理を行い, 燃料サイクルを施設内に閉じてしまうことが必要となる. したがって, 核融合炉の安全確保と燃料サイクルの確立を目指す上で, トリチウム水の処理は鍵となる技術である. 本報では, ITERにおけるトリチウム水処理システムの開発経緯, 第一壁冷却水やブランケット冷却水の処理までを見通した核融合原型炉に向けた水処理総合システムの研究開発状況を紹介する.

Keywords:

tritium, water detritiation system, ITER

1. はじめに

国際熱核融合実験炉 (ITER) は, 1992年より工学設計活動が開始され, 建設地が仏カダラッシュに決定し, さらに昨年ようやく ITER 機構が発足して, 本格的な建設時期を迎えたところである. 2007年2月の時点で, 仏カダラッシュでは, ITER 建設地の木々の伐採, 整地がいよいよ開始された.

一般によく紹介されているように, 核融合炉は, 1)連鎖反応がなく燃料を止めれば炉が停止する. 2)燃料過多状態になっても, プラズマが膨張して炉内構造物と接触し, そこからの不純物により炉が停止する. 3)反応停止後の放射化生成物の密度が低い, 等優れた固有の安全性を持つ. 一方, 水素の同位体で放射性物質であるトリチウムを数kg保有するという, 今までにないトリチウムを大量使用するホット施設である. しかも, 非密封で, 漏洩しやすい水素ガスあるいは水の形でほとんどのトリチウムを取り扱っている. つまり核融合炉では, トリチウムの閉じ込めが最大の安全の鍵であるといつて過言ではない. カナダのトリチウム設備では重水炉から回収した数 kg のトリチウムを保有しているが, そのほとんどを安定な金属水素化物 (チタン等金属に, トリチウムを吸蔵させる) で貯蔵しているのであり, 水素ガスあるいは水の形で取り扱っているのは極わずかである.

トリチウムの閉じ込めは, まずトリチウムを直接取り扱う機器を気密な構造とし (containment), その機器が設置された空間を若干の負圧に制御し, 常に外から空間内へ雰囲気の流れがある状態に保つことで, トリチウムが機器から漏洩したとしてもその空間から外へは出て行かない構造 (confinement) とすることで実現する. 上記空間を負圧に保つためには, 空間内の雰囲気気を常に一定量環境へ排気し

続けなければならない. この空間内にトリチウムが存在した場合, トリチウム除去設備でトリチウムを除いた後, 環境へ排気することになる. トリチウム除去設備は, トリチウムを酸化して水にする触媒と, その水を吸着除去するモレキュラーシーブ吸着塔から構成される. モレキュラーシーブがトリチウム水を容量いっぱいまで吸着すれば, 温度を上げて水を排出させることで再生する. 通常の場合トリチウムは空間に存在することはなく, トリチウム除去設備で, 上記操作によりトリチウム水が製造・貯留されていくことはない. ところが核融合炉では, トリチウムで汚染された機器 (特に核融合炉心内の機器) の保守を行うためにホットセルが必要であり, そこでは, 定常的にホットセル内にトリチウムが放出される. よって, ホットセル雰囲気用トリチウム除去設備が必要となり, トリチウム水が上記操作で連続に製造・貯留されてしまう. このトリチウム水は, 法令に定められる排出上限濃度を大きく上回ることがほとんどであり, 環境に放出できるレベルまでトリチウム濃度を低減するとともに, 一方でトリチウムを濃縮・回収して, 燃料として利用できるように処理する必要がある. つまり, トリチウム水の濃度低減, 濃縮, 水素相への相変換を行うトリチウム水処理システムが必要となる.

発電を行う核融合炉では, ブランケットと呼ばれるトリチウム増殖材を充填した装置を炉心内に設置し, そこで, 中性子を受けてトリチウムを増殖するとともに, 冷却水をブランケットに流して熱を取りだし, 発電を行うこととなる. このブランケット内で増殖したトリチウムが, 冷却水配管の金属を透過して水に移行してしまうという困った現象を引き起こす. 冷却水中のトリチウムは, 従事者被曝の低減の観点から, トリチウム水濃度が上昇しないように処理が必要であり, またその移行量が大きい場合は, 増殖ト

Developments of Water Detritiation Systems in a Fusion Reactor

YAMANISHI Toshihiko, IWAI Yasunori, ISOBE Kanetsugu and SUGIYAMA Takahiko corresponding author's e-mail: yamanishi.toshihiko@jaea.go.jp

リチウムの回収という観点からもトリチウム水処理システムが必要となる。

水の形のトリチウムは、水素の形と比較すれば、漏洩しづらい性質を持つ。ところが、困った性質も合わせ持っている。1)水の形のトリチウムは、水素の形のトリチウムと比較して、生物学的危険性が10000倍以上大きく、法令による取り扱い制限も当然厳しい。2)核融合炉には大量の冷却水配管がはりめぐらされており、配管金属壁をトリチウムが透過しうるため、移行により思わぬところにまでトリチウムが広がってしまう可能性がある。しかも、気密に設計されている水素形のトリチウムを扱う機器に対して、トリチウム水が侵入してくることを想定していない箇所の冷却水配管の気密度は劣り、設計上あるいは運転上のミスによるトリチウム水の漏洩等思わぬ事態が生じることも否定できない。すなわち、核融合炉でのトリチウム水の処理は将来にわたって重要な課題である。加えて、現在確立しているトリチウム水処理法は、対応できる処理量、必要分離係数等の観点から、原型炉までを見通した場合不十分であり、今なお開発途上にある課題でもあることが、トリチウムに関する研究者の共通認識である。

本解説は、トリチウム水処理システムの開発の現状と課題を紹介するものである。第2章では、ITERにおけるトリチウム水処理システム開発について紹介する。ここで、主な水処理法の原理とそれぞれの特徴、核融合炉での水処理の特異性、ITER水処理システムの概要と残された研究開発課題を紹介する。第3章では、ITERで採用された水処理システムの中核となる液相化学交換塔の最適化に向けた最新の研究開発状況を紹介します。第4章では、3章までとは対象を変え、広い意味でのトリチウム水処理システムという観点から、特に核融合炉心内で発生が予想される超高濃度トリチウム水処理に有望な固体セラミックス電解質セルの研究開発状況と今後の課題を紹介する。第5章では、原型炉を見通した先進的水処理法の開発の現状を、ITERとの要求事項の相違点を明確にしつつ紹介する。

最後に、本解説により、核融合炉での水処理システム開発の重要性と困難性を、核融合の他分野の方にも広く理解いただき、この分野の研究開発に挑戦する若手研究者が現れることを期待しております。

2. ITERにおけるトリチウム水処理システム開発

2.1 トリチウム水処理の原理とシステム選択

核融合炉で発生したトリチウム水のうち濃度制限以下まで希釈して処理することのできない高濃度のトリチウム水がトリチウム水処理システムの処理対象となる。高濃度トリチウム水処理では、

- (1) 高濃度トリチウム水を濃縮システムにてさらに濃縮、
- (2) 濃縮トリチウムを相変換システムにて水形からガス形に変換、
- (3) ガス形のトリチウムを水素同位体分離システムにて燃料純度まで濃縮

という三段階を経てトリチウムを燃料に再利用する。このうち三段階目の水素同位体分離システムには核融合炉燃料

循環システムの深冷蒸留水素同位体分離システムを共用するので、トリチウム水処理システムとは残りの濃縮システムと相変換システムの組み合わせを指す。

トリチウム水処理システムの構成を考える場合、濃縮システムには水蒸留法や液相化学交換法など、相変換システムには気相化学交換法や電解法などの既存技術を適用することができる。これらシステムにはトリチウム濃度や処理流量によって各々に適した性能を発揮する範囲があるので、トリチウム水処理システムではこれらシステムを適切に組み合わせることが重要となる。

システムの組み合わせ方としては高濃度トリチウム取り扱い実績から次の二通りが考えられる。まずは保守的な考えで今までトリチウム取扱施設にて蓄積されてきた高濃度トリチウム水取扱実績を踏まえて現状の技術レベルにて十分に実プラントに適用できるシステムを限定し、その中から最適なシステムの組み合わせを選択する方法である。一方、現時点での高濃度トリチウム水取り扱い実績が十分ではないものの分離濃縮性能的に魅力的な長所を持つシステムも選択肢に含め、ITER等にて高濃度トリチウム取扱実績を蓄積していくことを前提にしてシステム構成を選択する方法もある。

システム構成の選択に際して、濃縮システムや相変換システムの選択候補となるシステムの特徴を整理する。現時点において軽水炉や核燃料再処理施設から発生する廃液中からトリチウムを除去・回収するための分離装置として実用化されているものは存在しない。水形における水素同位体分離は重水製造プラントの進展とともに発展してきた歴史がある。重水製造プラントは当初は軍事目的だったが、その後重水炉の減速材を生産する目的で建設された。これらの重水製造プラントを目的に発展してきた各システムを核融合炉トリチウム水処理システムに適用するには、欠けている視点である高濃度トリチウム取り扱いを加味した評価が不可欠となる。トリチウム取り扱いにて注意しなければならない評価項目として以下をあげることができる。

- (a) トリチウムインベントリーは多くないか？トリチウム安全性の観点から要求される。
- (b) 向流操作により多段効果をあげることができるか？閉じこめ区画内にシステムを収納するためにシステムの小型化は必須である。
- (c) 分離濃縮のために添加物質を加える必要のないシステムか？トリチウム化アルカリや酸等の取り扱い困難な物質を発生させないため。
- (d) 可動部が少ないシステムか？高濃度トリチウムを扱う機器のメンテナンスは困難であるため。
- (e) 減損流中のトリチウム濃度は放出基準濃度以下に低減できるか？厳しいトリチウム濃度制限のクリアは必須条件であるため。

次にこれらの視点を含みつつ各システムを概観する。

濃縮システムの候補である水蒸留法[1-4]は水素同位体分離技術の中では古くから実用化されている方法の一つであり、第二次大戦中には米国のマンハッタン計画にて既に重水製造に用いられていた。水の化学形を持つ水素同位体

には、次の六つの組み合わせがある。

H_2O , HDO , HTO , D_2O , DTO , T_2O (H; 軽水素, D; 重水素, T; トリチウム)

通常 H_2O を軽水, D_2O を重水と呼び、核融合炉でいうトリチウム水とは通常 HTO を指す。これらの6つの化合物の蒸気圧は、左から右に行く程少しずつ小さくなる。一般に蒸気圧の異なる物質は、蒸留により分離・精製することが可能である。水蒸留法の分離の原理は蒸気圧の異なる2種類以上の混合液を蒸発させた場合、液側の組成に比べて蒸気側には蒸気圧の高い成分がより多く含まれることを利用し各成分の分離を行うものである。多成分を分離するにはカスケードを構築する必要がある。蒸留装置は加熱部(再沸器)、冷却部(凝縮器)と多段向流接触部(充填塔)から構成される。装置の運転においては低温では同位体間の量子効果の差が大きくなるため、同位体間の蒸気圧比が大きくなる低温・低圧の蒸留条件が好ましい傾向がある。一方、処理能力の観点では分離能力を大きくするために可能な限り高い圧力で蒸留を行うことが好ましいといえる。両者を勘案して蒸留条件が決定される。水蒸留塔は装置・運転条件ともシンプルであるが、比揮発度がほぼ1に近いため単位段数あたりの分離性能は小さく[5]、蒸留装置の規模は必然的に大きくなり、エネルギー消費量も大きくなる傾向がある。水蒸留塔は技術的には高度な部分はなく既に完成しているといえる。蒸留法であるので大流量処理が可能であるが、トリチウムインベントリーの観点では特に充填部の液ホールドアップに留意する必要がある。水蒸留法単独にてトリチウム水の高濃縮を行えばトリチウムインベントリーが必然的に大きくなる。単段あたりの分離性能が低いこと、高濃縮を行えばトリチウムインベントリーが大きくなることから、水蒸留法は中濃度程度までの濃縮目的に適したシステムであると評価される。トリチウム水を高濃縮する必要がある場合はまず水蒸留塔によりトリチウム水の中濃度程度まで濃縮し、後段にトリチウム水の高濃縮に適したシステムを設けて目的濃度までトリチウム水を濃縮するのが好ましい。

化学交換法は現在最も盛んに研究が行われている濃縮システムである。化学反応は化学結合・親和性にかかわるエネルギー転換過程であるとみなすことができ、そのため物理過程と比べて大きな同位体効果を期待することができる。今日まで幾多の化学交換法が提案されてきたが、その中で現実的に有望なものは以下の数種類にすぎない。

- (a) GS法 (Girdler-Sulfide法) : $H_2O + HTS = HTO + H_2S$
- (b) 水-水素交換法 : $H_2O + HT = HTO + H_2$ (高性能触媒が必要)
- (c) アンモニア法 : $NH_3 + HT = NH_2T + H_2$ (KNH_2 触媒の添加が必要)
- (d) アミン法 : $CH_3NH_2 + HT = CH_3NHT + H_2$ (CH_3NHK 触媒の添加が必要)

これらの有望な化学交換法の中でトリチウム取り扱いを考えた際、核融合炉におけるトリチウム水処理システムに適切な方法は分離のために添加物質を加えないので取り扱い困難な物質が発生しない(b)の水-水素交換法のみであると

いえる。水-水素交換法による同位体の化学交換システムは高温で運転する気相法(水蒸気-水素)と低温で運転する液相法(水-水素)に大別される。一般に気相法を適用した化学交換システムをVPCE (Vapor Phase Catalytic Exchange) システム[6-7]、液相法を適用した化学交換システムをLPCE (Liquid Phase Catalytic Exchange) システム[8-12]と呼ぶ。

高温で運転するVPCEシステムは水蒸気から水素にトリチウムが移行するので相変換システムとして利用できる。VPCEシステムは、ガス-ガス反応であるため自ずと並流操作となり多段効果を得ることはできない。多段効果を得るためにはVPCE塔を複数並べる必要がある。VPCEシステムは技術的に既に完成しており、トリチウム除去、濃縮装置として使用されているため十分な高濃度トリチウム水取り扱い実績を有していると評価できる。VPCEシステムの採用例としてはカナダ、ダーリントン原子力発電所のトリチウム除去装置 (TRF)[13]やフランス、ラウエ・ランジュバン研究所の高中性子束炉の減速材からのトリチウム除去・濃縮装置[14]をあげることができる。

対して、LPCEシステムは水素から水蒸気を介して水にトリチウムが移行するので濃縮システムとして利用できる。ガス-液反応であるため向流操作が可能であり多段効果による分離性能の向上が期待できる。また液相法は分離器の体積あたりの性能においてもVPCEシステムより有利である。LPCEシステムは物理過程を利用した水蒸留と比べて大きな同位体分離効果が期待できるが、塔内に液をうまく均一に分散させることが鍵となる。塔内に液を均一に分散させるための構造にバリエーションがある。バリエーションの一つで発電用重水炉「ふげん」の「重水精製装置II」[15]のLPCEシステムで用いられている気液分離方式は良好な性能が得られているが、塔内に液を均一に分散させるための内部構造が複雑なため、処理流量に上限がある。LPCEシステムの例としては他にカナダのCRNL (チョークリバー原子力研究所)におけるトリチウム回収装置のパイロットスケール装置[16]をあげることができる。また水-水素交換法による化学交換システムには濃縮システムであるLPCE塔に相変換システムの電解法を組み合わせたCECE (Combined Electrolysis Catalytic Exchange) システム[17]や、高温塔と低温塔を組み合わせ、高温状態と低温状態の同位体化学平衡シフトを利用した二重温度交換法[17]がある。我が国で最初の発電用重水炉「ふげん」が有するパイロットスケール装置である「重水精製装置II」はCECEシステムの代表例である。二重温度交換法はCECEシステムと比較して大流量処理に適用できる可能性があるが、インベントリーの増加、流量制御、操作性に難点を持つ。二重温度交換法は重水製造を目的に設計検討された例はあるが、トリチウムプラントに適用する場合は減損水中のトリチウム濃度を低減させなければならないなどさらに制約条件が多くなり、システムとしての成立性自体を十分に検討する必要がある。

電解法[18]は、電解により陰極(カソード)で水素ガスが発生し、陽極(アノード)にて酸素ガスが発生する際、カ

ソードに発生する水素ガスには、電解液中の同位体比に比べ重成分が少なくなり、重成分が電解液に濃縮されることを利用して濃縮システムとして利用できる。しかし電解法はエネルギー消費量が大きく、多段カスケードを構築するとその消費量は甚大となる。したがって電解システム単独にて同位体を濃縮することはコスト面から不利であるといえる。電解法は濃縮システムの役割より相変換システムとしての役割が魅力的となる。従来の重水製造における電解法としては電解助剤を加えるが大容量の電解が可能であるアルカリ電解法が採用されてきた。しかし近年では電解助剤を加えず水を直接電解できる固体高分子電解法が新たな候補として実用レベルに達してきている。電解法は高濃度トリチウム水取扱経験が十分ではないが、大量の水素が必要であるVPCEシステムと比較して深冷蒸留水素同位体分離システムへの負荷を大幅に減らせる観点からも核融合プラントには魅力的なシステムといえる。

上記のシステム概観を踏まえトリチウム水処理システムの構成を検討する。高濃度トリチウム水取扱実績に加えて現状の技術レベルが完成の域に達している選択肢としては水蒸留(WD: Water Distillation)塔を濃縮システムにVPCE塔を相変換システムとして組み合わせたWD+VPCEシステムがあげられる。また高濃度トリチウム水取り扱い実績が十分ではないが高い分離濃縮性能が魅力的な組み合わせとして濃縮システムにLPCEシステムを用い、また相変換システムに電解システムを適用するCECEシステムがあげられる。なおLPCEシステムの流量上限を超える場合は水蒸留システムをLPCEシステムの前段に付加することになる。ITERの水処理システムの設計では当初ITER中央設計チームはWD+VPCEシステムを主案としていたが100 m超の水蒸留塔が必要となり蒸留塔自身の設備規模が大きくなることに加えて、その蒸留塔を閉じこめるための建屋やトリチウム除去システムを設けなければならないなど大き

な欠点を有することが明らかとなった[19]。対して日本チームはITERにおけるトリチウム水処理では要求処理流量が小さいためWD不要のCECEシステムが適用できることを提案し、LPCEは単位規模あたりの分離濃縮性能が高いため装置規模は15 m程度の塔を2本と小さくすむことを明らかとした[20]。この提案をITER中央設計チームは実現性が高いと認め、ITER水処理システムの設計タスクを日本が請け負った経緯がある。

2.2 ITERトリチウム水処理システムの概要

ITERトリチウム水処理システムではトリチウム濃度 3.7×10^{11} Bq/kgのトリチウム水を20 kg/hの処理流量にて処理できるよう設計されている[21]。この量は主にホットセルを触媒酸化吸着除去方式のトリチウム除去システムで除染する結果生じる再生水に由来する。対して透過によりプラズマ第一壁冷却水に混入するトリチウム量に関しては、ベリリウム第一壁を透過し冷却水に混入するトリチウムの量の解析評価が進展した結果、ITER運転開始後10年目においても $\sim 10^{-4}$ g/day程度と評価され、定常的にトリチウム水処理システムにて冷却水を処理する必要はないと評価されている。

図1にITER向けトリチウム水処理システムの構成を機能別に区分した図を示す。ITER向けトリチウム水処理システムはトリチウム成分を水素ガスから水へ移行する機能を担うLPCE塔とトリチウム水をトリチウムガスへ変換させる電解槽を中核に構成される。LPCE塔では触媒を用いた化学交換反応を行うので、トリチウム分離性能に悪影響を及ぼす物質の濃度を事前に低減する前処理システムが必要となる。LPCE塔にて濃縮されたトリチウム水は電解槽における電気分解にて水素ガスに変換される。発生した水素の一部はトリチウム水素精製システムに送られ水素同位体ガス以外の不純物成分を除いた後に極低温にて運転され

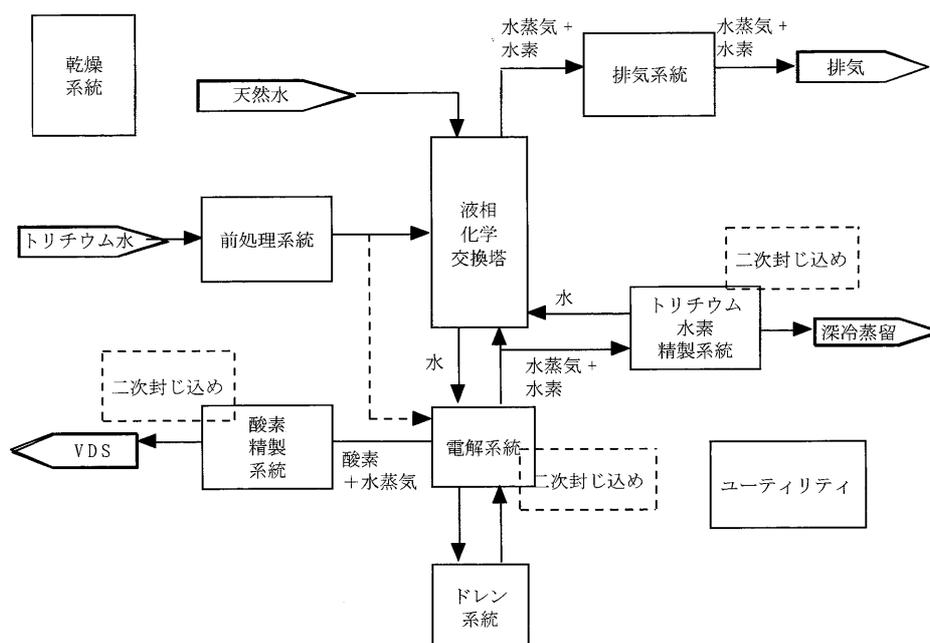


図1 ITER-WDSのシステム構成。

る深冷蒸留水素同位体分離システムに送られ燃料純度にまで濃縮される。電解槽にて発生した水素ガスのうちトリチウム水素精製システムに送られる以外の水素は再びLPCE塔に戻す。LPCE塔内にてトリチウム成分をガスから水に移行させることで、トリチウム成分が十分に少なくなった水素ガスがLPCE塔上部から得られる。このガスは排気システムにて希釈し環境に放出する。ITERトリチウム水処理システムはLPCE塔上部に通常設けられる再結合システムを廃して、代わりに天然水をLPCE塔に供給することで設備規模をさらに小さくする工夫が採用されている。電解槽にて発生した酸素は酸素精製システムにてトリチウム成分を除き排気システムに送られる。設計結果は実現性が高く、完成度の高い設計として国際協力の下進められたITER設計活動においてトリチウム水処理システムの標準設計に採用された。次に各システムの詳細を紹介する。

(a) 前処理システム

前処理システムはLPCE塔においてトリチウム分離性能に悪影響を及ぼす物質を事前に除去する役割を担う。具体的にはトリチウム水に含まれる陰イオン、金属イオン、有機物を樹脂槽、活性炭槽、フィルターの順に通すことで除去する。前処理システムではLPCE塔で1週間にて処理をするトリチウム水量を7時間で前処理することができる設計とする。樹脂槽ではイオン除去効率が 10^4 となる設計とし、樹脂槽は3年ごとの交換を前提にその樹脂容量を決定した。樹脂槽は樹脂の交換が容易なカートリッジ方式を採用した。活性炭槽はトリチウム水に含まれる有機物の除去を目的とし、TOC(Total Organic Carbon)が2 mg/kg以下となるように設計した。有機物の活性炭への吸着平衡式に関してはFreundlich式を採用し、有機物の中で活性炭にて除去しにくい酢酸の定数を用いて活性炭槽の設計を行った。活性炭槽は毎年の交換を前提にその活性炭容量を決定した。活性炭槽も交換が容易なカートリッジ方式を採用した。フィルターはトリチウム水に含まれる懸濁浮遊成分の除去を目的とし、Depth Typeフィルターと1 μm のScreen Typeフィルターの積層とした。積層フィルターは3年ごとの交換を前提とし交換が容易なカートリッジ方式を採用した。前処理が完了したトリチウム水はLPCE塔に供給する際にトリチウム濃度に変動が生じないように、十分な容量を持つ貯槽に貯蓄される。貯槽に貯蓄された前処理済みのトリチウム水はポンプにて順次LPCE塔に供給される。

(b) 交換塔システム

LPCE塔は「ふげん」の「重水精製装置II」にて十分な実績を有する気液分離型[12, 15]を採用する。気液分離型の概念図を図2に示す。ITER-WDSに用いる気液分離型LPCE塔の単位トレイ高さは「ふげん」の「重水精製装置II」と同様の0.3 m(疎水性白金触媒層とデイクソンリング充填層の層高はそれぞれ0.056 mおよび0.16 m)である。内径は「ふげん」より大きい489 mmとなる。LPCE塔は建家高さを考慮して2塔に分割した。LPCE塔の運転温度は70°Cとした。運転温度に関しては、第一に同位体交換反応の平衡定数は温度が低いほど大きくなり、同位体分離の観点からは運転温度は低い方が有利となる。第二に気液分離型では

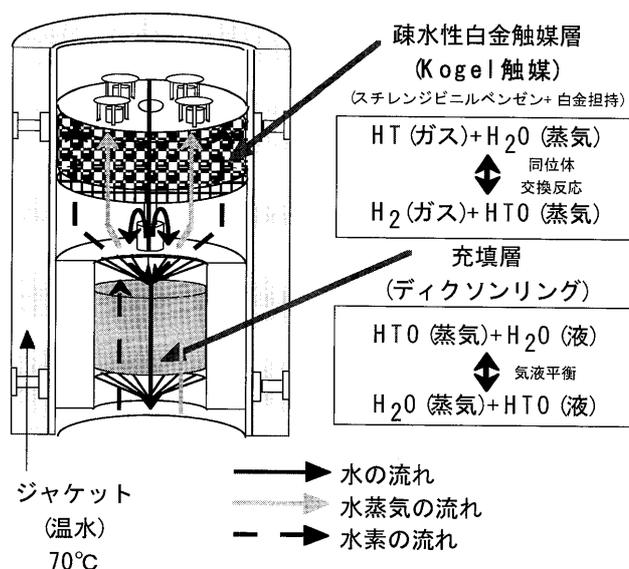


図2 気液分離カラムの内部構造 (単位ユニット)。

水蒸気を介して2段階反応でトリチウム水の濃縮を行うが、水蒸気は反応に重要な同位体キャリアの役割をしており、塔内の水蒸気量は多いことが望ましい。水蒸気量は飽和水蒸気量で制限されるため、水蒸気量を多くするには運転温度は高いことが望ましい。両者の兼ね合いで運転温度が決定された。交換塔には温水ジャケットを設けて、運転温度が一定に保たれるようにする。LPCE塔にて使用する触媒の寿命はLPCE塔の運転計画に大きな影響を与える。ITERのLPCE塔で用いるスチレンジビニルベンゼン共重合体に白金を担持させたKogel触媒は「ふげん」のLPCE塔にて使用されたものと同じものである。「ふげん」では運転開始以来、触媒を交換することなくその活性を維持し続けている実績がある。このことからKogel触媒は失活時に取り替えが可能のように設計上の配慮をするが、実際には高濃度のトリチウム水に常に曝されて放射線による高分子劣化を起す一部分を除いてLPCEの運転計画に影響を与える頻度にてKogel触媒の性能が交換を必要とするまで低下することはないと評価している。LPCE塔頂には凝縮器を配し、水蒸気を凝縮させることで環境中に排出する水素ガスに伴う水蒸気量を低減させる。また凝縮器にて凝縮した水蒸気は70°Cまで再加温しLPCE塔に戻す。

(c) 排気システム

CECEシステムではLPCE塔上部に再結合器(リコンビナー)を配し、電解槽にて発生する酸素とLPCE塔にて処理したトリチウム減損水素ガスを反応させて水にし、その水を再度LPCE塔上部から供給することが一般的である。しかし再結合器は水素爆発防止の観点から水素を爆発下限界を十分に下回る100倍程度に希釈した後に水素と酸素を再結合させる必要がある。ITERのように大型CECEシステムとなると、水素ガス量が多くなるために膨大な希釈ガスが合わせて必要となることから再結合器の規模は極めて大型化する。また再結合器は大量の水素を取り扱うため、爆発の潜在的危険性がある。大量のトリチウムを取り

扱う施設において爆発の潜在的危険性がある大型再結合器を配するのは施設の安全性、特にトリチウム閉じ込めの観点から避けるべきであると判断される。よって ITER トリチウム水処理システムでは再結合器を排除し、代わりに LPCE 塔においてトリチウム濃度を十分に低減させた水素ガスおよび水蒸気は希釈排気し、LPCE 塔上部には再結合水に代わり天然水を供給する案が採用された。希釈排気ラインには防爆を考慮し原理の異なる 2 種類のフレームアレスター [22] を直列に備える。Crimp Metal 型フレームアレスターは消炎機能を有し LPCE 塔に炎が伝播することを防ぐ役割を担う。Seal Pot 型フレームアレスターは水封機能により水素ガスラインに空気が混入することを防ぐ役割を担う。環境に排出する水素ガスは爆発下限界である 4% を十分に下回る 1% となるまで希釈された後に環境へ放出される。

(d) 電解システム

電解槽では LPCE 塔にて濃縮したトリチウム水を電気分解して水素ガスにする。高濃度のトリチウム水を処理する電解槽は以下の条件を満たすことが求められる。

- 1) 水の電解について十分な実績を有し、単位装置規模あたりの電解性能がすでに実用的なレベルに達していること
- 2) トリチウムインベントリーが小さいこと
- 3) システム構成がシンプルであること
- 4) メンテナンス時のトリチウム除染が容易であること
- 5) 高濃度トリチウム水使用環境に対し、耐久性があること

現時点においてこれらの条件をすべて満たす電解槽はなく、条件をできるだけ満たす電解槽を選択する必要がある。ITER の WDS の設計上の良きお手本となった「ふげん」の「重水精製設備 II」は、当時における実績からフィルタープレス型アルカリ電解槽 [15, 23] が使用され、アルカリ電解槽は十分な実績を積んできたといえる。しかしアルカリ性電解助剤 (KOH, 15 wt%) を使用するこの方式は、アルカリを取り除く工程を必要としシステム構成は複雑となる。アルカリ電解槽を ITER に適用する場合は、開放検査における除染時にアルカリの使用に起因する困難が伴うことが想定される。

対してアルカリ性電解助剤を用いずまたアルカリ電解と比較し少ないトリチウムインベントリーにて電解を行える電解槽に固体高分子電解質 (SPE: Solid Polymer Electrolyte) を使用する SPE 電解槽がある。SPE 電解槽は電流密度 1 A/cm^2 、連続通電時間 30000 h と電解性能上、十分な実績を有し、商業的に水素・酸素発生装置として販売されている実績がある [24, 25]。SPE 電解槽の構造を図 3 に示す。アノードとカソードの間にイオン交換膜を挟み込んだ構造であり、水素イオンがアノードからイオン交換膜を介しカソードへ移動する。SPE 電解膜の製膜工程の進展により小さい液インベントリーにて電解が実現していることはトリチウムインベントリー低減の観点から非常に魅力的な特徴といえる。インベントリーは同様の電解性能を有するアルカリ電解槽の 1/10 程度にまで低減できる。SPE 電解槽の

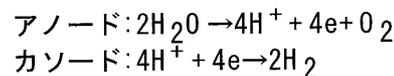
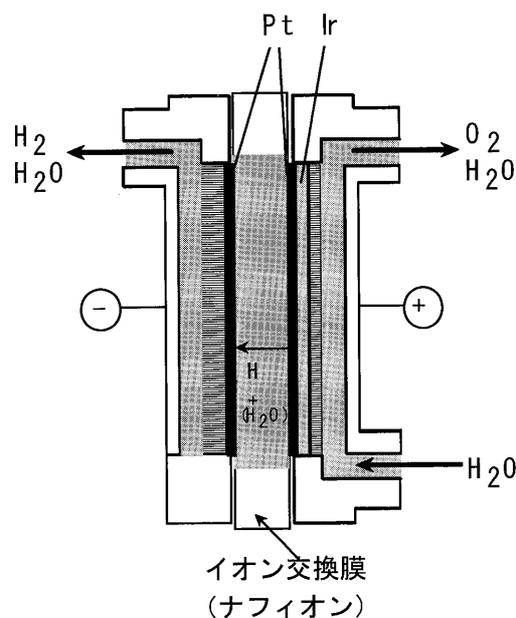


図3 固体高分子電解槽の概念図。

ITER への採用を想定した場合も処理流量の増加要求に対しては膜を積層させることにより装置規模を大きくすることなく柔軟に対応することが可能となる。電解液中のイオン濃度に関しては十分な管理が必要であり、イオン交換樹脂にて金属イオンの除去を行うとともに配管からの金属イオンの溶解抑制のためチタン配管を用いる等の特別の配慮が必要となる。しかしアルカリを用いない方式であるため除染はアルカリ電解槽と比して容易に行える。SPE 電解槽の ITER への適用には高濃度トリチウム水使用環境に対する高分子材の耐久性評価が最も重要な R&D 項目となった。高濃度トリチウム水使用環境に対する高分子材の耐久性はトリチウム水の濃度に依存する。設計においても電解槽は少なくともメンテナンス期間から次のメンテナンス期間までの 2 年の期間中は健全に運転できることが不可欠であり、R&D の結果から電解槽で取り扱うことができるトリチウム水濃度 $1.85 \times 10^{13} \text{ Bq/kg}$ が導かれた。SPE 電解槽におけるトリチウム水濃度が決まることでマスバランスから深冷蒸留水素同位体分離システムへ送られる水素ガス流量が 280 mol/h と決定される。この水素ガス流量は深冷蒸留水素同位体分離システムが処理するトラス排ガスの最大 320 mol/h と同等の大きな流量である。現時点における技術では LPCE におけるトリチウム水の濃縮限界を SPE 電解槽に使用している電解膜等の高分子材料のトリチウム水耐久性が決めており、深冷蒸留水素同位体分離システムに大きな流量負荷をかけている点は今後の改善課題として留意する必要がある。

電解システムは SPE 電解槽本体の他に水素セパレータ、酸素セパレータ、循環液貯槽、循環ポンプ、循環液冷却器、循環液樹脂槽、循環液フィルタ、塔底液貯槽、塔底液ポンプ、塔底液冷却器、塔底液樹脂槽により構成される。

SPE 電解槽はLPCE塔にて濃縮されたトリチウム水を電気分解するが、高濃度のトリチウム排水が生じた場合はLPCE塔を通さず直接電解槽に供給し電気分解する。断面積750 cm²のセルを100セル積層したSPE電解槽(30 Nm³-H₂/h)を2基、予備機1基の計3基を並列に配し、最大60 Nm³/hの水素を発生させる。高分子シール等の使用により完全な気密構造を取り得ない電解槽は気密格納容器に収納することとなる。電解槽を透過または漏洩するトリチウムは気密格納容器を窒素パージすることで除去する。格納容器内のトリチウムは常時モニターを行う。

(e) トリチウム水素精製システム

電解槽で生産された濃縮トリチウムガスの一部はトリチウム水素精製システムに送られ水素同位体ガス以外の不純物成分を除いた後に極低温にて運転される深冷蒸留水素同位体分離システムに送られ燃料純度にまで濃縮される。しかし電解槽で生産された濃縮トリチウムガスは70℃の温度における飽和水蒸気を同伴し、また電解膜を介した透過により微小酸素を含む。対して水素同位体分離システムは水素ガスを20 Kまで冷やして液化させ蒸留により同位体を連続分離する深冷蒸留法を採用しており、極低温での水素ガスの取り扱いを要する。トリチウム水素精製システムは水素ガス成分以外の成分を完全に除去し、水素同位体のみをISSへ供給する役割を担う。トリチウム水素精製システムは水素冷却器、水素シールポット、パラジウム合金膜分離装置、精製水素冷却器、精製水素ブローア、ブリードガス冷却器、水素昇圧ブローアから構成される。電解槽で生産された濃縮トリチウムガスは水素冷却器、水素シールポットにて水蒸気濃度を低減させた後、パラジウム合金膜分離装置に供給する。パラジウム合金膜分離装置では水素同位体ガスのみがパラジウム合金膜を透過することにより、水素が高純度に精製される。パラジウム合金膜における未透過ガスはLPCE塔へ戻す。パラジウム合金膜分離装置は350℃で運転されるため、高温金属を介したトリチウム透過が予想される。対策としてパラジウム合金膜分離装置は気密格納容器に収納する。パラジウム合金膜を透過するトリチウムは気密格納容器を窒素パージすることで除去する。格納容器内のトリチウムは常時モニターを行う。

(f) 酸素精製システム

電解槽で生産された酸素ガスは、トリチウム成分を含む70℃の温度における飽和水蒸気を同伴し、また電解膜を介した透過によりトリチウムガスを含む。電解膜を介した透過に起因するトリチウムガスは濃度が極めて低くトリチウム濃度の低減化措置を行う必要はない。対して酸素ガス中の水蒸気形トリチウム成分は有意な量であるため、酸素をITERトリチウムプラントの排ガス処理システムに送る前に水蒸気形トリチウム成分を除去する酸素精製システムが必要となる。酸素精製システムは酸素冷却器、酸素脱湿器、酸素再生ブローア、酸素シールポットにより構成される。酸素ガスに含まれる水蒸気は酸素冷却器内での2℃の冷媒との接触により大部分が凝縮により除去される。次に酸素ガスをモレキュラーシープが充填された酸素脱湿器に供給し、水分を十分露点の低い状態にまで低減し、ITERトリ

チウムプラントの排ガス処理系に送る。酸素脱湿器は2基で構成し定期的に切り替える。酸素ガスの脱湿を行っていない酸素脱湿器はもうひとつの酸素の脱湿を実施している酸素脱湿器を出た水分の十分に低減されたガスを加熱状態で流すことにより再生する。回収されたトリチウムを含む水は酸素シールポットを通して、LPCE塔底の濃縮トリチウム水を貯留した塔底液貯槽へ送られる。

(g) その他のシステム

その他のシステムとしてはLPCE塔に供給する70℃温水を製造、および冷却器に供給する冷媒を製造するユーティリティーシステム、設備の開放点検を行う際にLPCE塔、電解システム、酸素精製システムなどから内部のトリチウムを含む水を抜き出して貯蔵するドレンシステム、設備の開放点検を行う際に通気乾燥および真空乾燥により開放する機器のトリチウムを低減させる乾燥システムがある。

2.3 固体高分子電解槽に使用する高分子材の放射線耐久性

SPE電解槽のITERへの適用には高濃度トリチウム水使用環境に対する高分子材の耐久性評価が最も重要なR&D項目となった。高分子材のSPE電解槽に使用される高分子材は電解膜、Oリングゴム、電気絶縁シート[24, 25]である。トリチウムの放射線はβ線で、その最大エネルギーはわずか18 keV、平均エネルギーは5.7 keVと放射線としては弱い部類といえる。また水中での最大飛程が0.0005 cm(空気中: 0.65 cm)であることから物質中にトリチウムが含まれるとβ線のエネルギーは、すべてその物質に吸収されてしまうものと考えられる。よってβ線による劣化・損傷に材料の含水特性が大きな影響を与えると予想された。電解槽の心臓部であるナフィオン電解膜は放射線に対する耐久性が低いことで知られるホリテトラフルオロエチレン(PTFE)を骨格に持ち、また含水率が高く水分子は殆ど均一に膜内に分散しているとして考える必要があり、放射線による劣化・損傷が最も懸念された。高分子材が電解槽内におけるトリチウム水濃度 9.25×10^{12} Bq/kgに2年間曝された場合、その吸収線量は530 kGyとなる。

図4にナフィオン電解膜の強度の線量による変化を示す。強度はナフィオン主鎖の劣化度合いを示す指標となる。ナフィオン電解膜はPTFE同様の数百kGyで完全に劣化してしまうと当初は予想されていた。確かに空気雰囲気下で照射をした場合はPTFE同様の結果となったが浸漬下で照射をした場合は1600 kGy超の耐久性があることを見いだした。これは劣化反応が主に酸素の存在下で促進され、溶存している酸素量が少ない水を一樣に含水した浸漬状態では劣化反応が抑えられているためである。また放射線による高分子材料の破壊に関しては、放射線が直接的に高分子主鎖を切断することで強度低下を起すのに加え、高分子が水に浸かっている場合は放射線と水との作用により生成する活性な中間体、例えばOHラジカル等の反応で強度の低下がさらに促進される懸念があった。しかし水に浸漬させた試料と脱気させた試料をγ線照射して強度を比較した場合、含水による強度低下はあるが浸漬時に活性な中間体が劣化を促進させることがないことを明らかとし

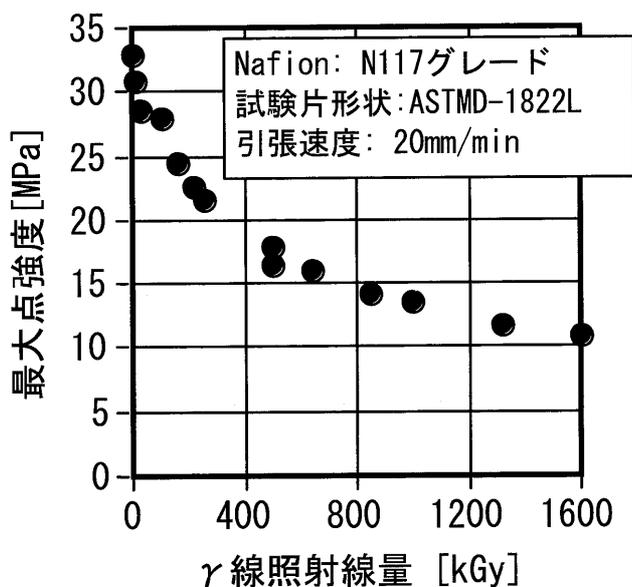


図4 浸漬 Nafion 電解膜強度の照射線量による変化.

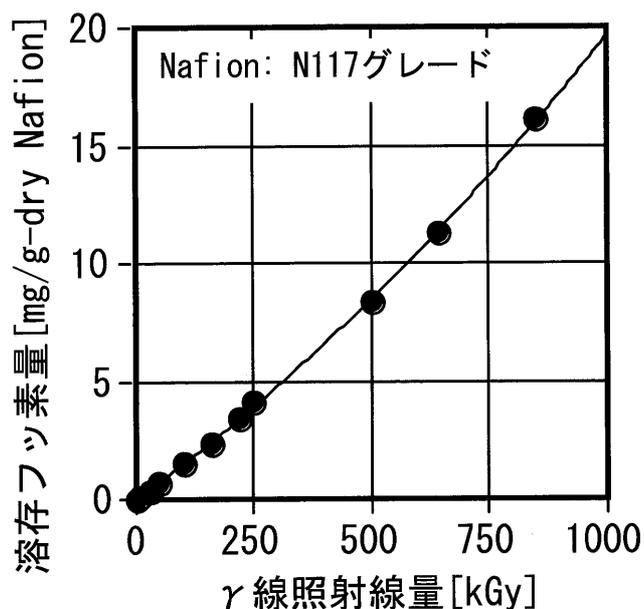


図6 浸漬 Nafion 溶存フッ素量の照射線量による変化.

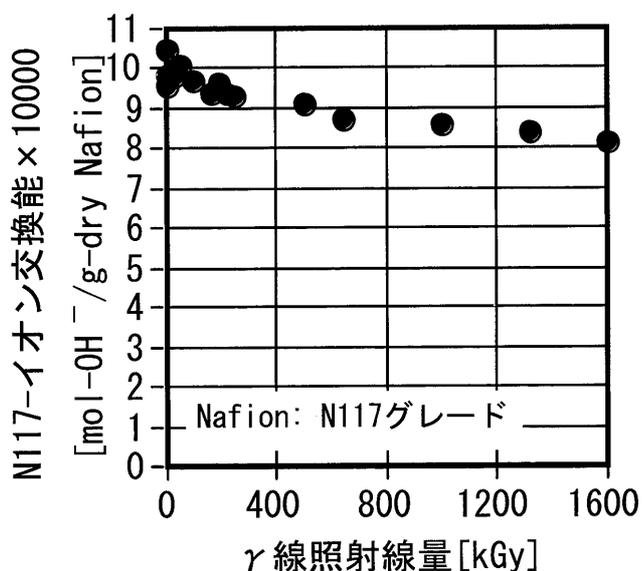


図5 浸漬 Nafion イオン交換能の照射線量による変化.

た. これはナフィオンがOHラジカルに対して反応性が極めて低いフッ素材料であることによる[26].

図5にナフィオン電解膜のイオン交換能の線量による変化を示す. 強度はナフィオン側鎖の劣化度合いを示す指標となる. イオン交換能の変化から側鎖スルホン基の脱落は500 kGy強から緩やかに始まることを明らかとした. 側鎖の劣化は主鎖の劣化より遅れて顕在化するといえる. 設計では1600 kGyにおいて2割のイオン交換能低下を見込んでおけばよいことを明らかとした.

図6にナフィオン電解膜から溶出するフッ素量の線量による変化を示す. 電解槽の構成材料の劣化, 特に重要な構成要素である電解膜の強度低下およびイオン交換能低下を運転中に非破壊にて判断することができる指標を確立させることが重要である. 実験から容易に測定できる溶出フッ素量は主鎖の劣化を示す強度および側鎖の劣化を示すイオ

ン交換能とそれぞれ確かな再現性を有する相関関係を有することを明らかとした. このことを利用して溶出フッ素量から電解膜の劣化を判定する手法は有効に作用すると考えている[27].

劣化において線種の違いが与える影響についてはγ線と電子線の結果の比較から線種の違いによる劣化挙動の変化がないことを確認している. また劣化において線量率の違いが与える影響についても0.5~10 kGy/hの範囲で違いは殆ど見られなかった. このことからγ線や電子線で得られたデータからナフィオン電解膜の高濃度トリチウム水浸漬に対する放射線耐久性を評価できると考えている.

SPE電解槽を構成するOリングゴムでは放射線に対する劣化が少ないうえに, 水素透過性が低く, 劣化による有機物の溶出がないことが求められる. 様々なゴムを精査した結果, バイトンゴムが最適であることを見いだした. また電気絶縁シートには放射線耐久性があるポリイミドを採用することで目標としていた電解槽の530 kGyまでの放射性に対する耐久性確保の見通しを得た. 現在は研究計画の最終段階であるトリチウム水を用いた長期耐久性確認試験に移行している.

3. 液相化学交換塔の塔内構造の最適化にむけて

3.1 液相化学交換塔の内部構造

液相化学交換塔を用いた水-水素化学交換反応法とは, 反応流体を水素ガス, 水蒸気, 水(液体)の3種類とし, 白金触媒の作用による水素ガス-水蒸気間の同位体交換反応と, 親水性充填物によって促進される水蒸気-水間の気液交換反応とによって, 水素ガス中の重い水素同位体を, 水蒸気を経て水へと濃縮する同位体分離法である. 通常, 垂直に設置した管の中に白金触媒と親水性充填物を詰めた反応塔に, 水素ガスと水蒸気を上向きに, 水を下向きに流して向流接触させ, 上述の2種の交換反応を繰り返し行うことにより濃縮度を高める.

液相化学交換塔の内部構造に関する既往の研究成果として画期的なものは、世界的にみてもほとんど唯一であって、それは理研の磯村らによって考案された気液反応分離型交換塔である[28]。白金触媒の表面が水に覆われると徐々に活性を失うことが古くから知られている。気液反応分離型交換塔は、水が触媒に接触せずに流れるように内部構造を工夫したもので、原理的に優れている。15年を超える実績があり[29]、液相化学交換塔の内部構造として一つの最適解であるといえる。あえて難点をあげれば、複雑な内部構造のためコストが高いことである。

一方、疎水性の担体に白金を担持させた水に濡れにくい触媒が開発されている[28, 30]。それらの疎水性触媒を用いれば、円管に触媒と充填物を詰めただけの簡単な構造(トリクルベッド型)の反応塔を適用できる。このあたりの背景は限られた紙面では舌足らずなところもあり、詳細は文献[28, 30]に委ねたい。ここでは、内部構造が簡単で低コストであるトリクルベッド型液相化学交換塔の充填構造の最適化にむけて、名古屋大学で行っている基礎的な研究について紹介する。

3.2 層状充填塔と均一混合充填塔

本研究では、疎水性白金触媒として Kogel 触媒(昭光通商製、粒径 4.5~5.5 mm, 白金担持量 1.0 wt-%)、親水性充填物として Dixon gauze ring(東京特殊金網製、直径 6 mm, 高さ 6 mm)を用いた。これらを図 7 に示す。疎水性白金触媒と親水性充填物を、それぞれ交互に層状に充填した液相化学交換塔をここでは層状充填塔と呼ぶ。通常、それぞれの層の高さは、触媒反応と気液交換反応のそれぞれの反応が十分平衡に達するのに必要な長さとする。ところで、そのように決めた充填層の高さは最適だろうか。

図 8 に示すように、触媒と充填物の総量を変えずに、

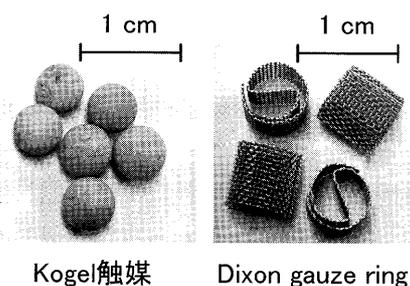


図 7 液相化学交換塔の充填物。

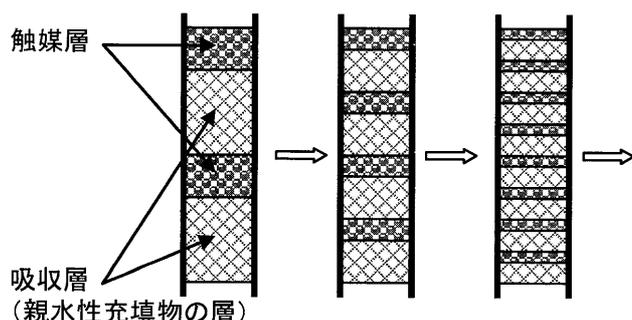
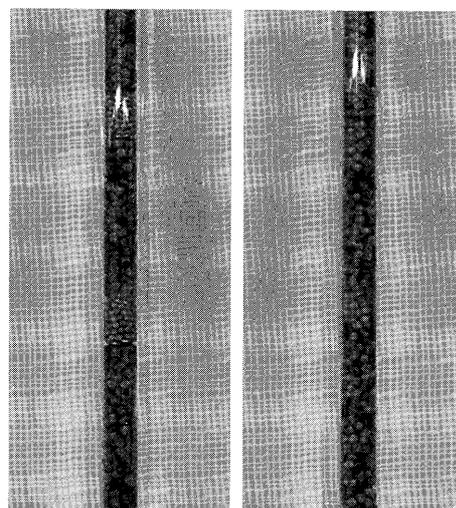


図 8 層状充填塔における層の重ね方。

各々層高さを半分にして交互に積み重ね、繰り返しを倍にしたらどうなるか。結論を先にいえば、濃縮性能が向上するのである。

これは次のように説明できる。カギは触媒層にある。水素ガスと水蒸気は共に塔内を上向きに流れており、触媒反応は並流反応である。物質移動の推進力はこれら 2 流体の濃度差なので、並流反応では流れが進むほど 2 流体間の濃度差は小さくなり推進力も減少する。つまり触媒層の下方で濃度変化が大きく、上方は濃度変化が小さい。そこで、触媒反応が平衡に達する前に気液交換反応を差し込み、水蒸気中の重成分を水中に移すことで、水素ガスと水蒸気間の濃度差が再び大きくなり推進力が回復する。以上の説明から、同量の充填物を用いても、それらの層をできるだけ細かく繰り返すように充填することで濃縮性能が向上すると考えられる。では、際限なく細かくしたらどうなるか。



層状充填塔 均一混合充填塔

図 9 ガラス製充填塔内の充填の様子。

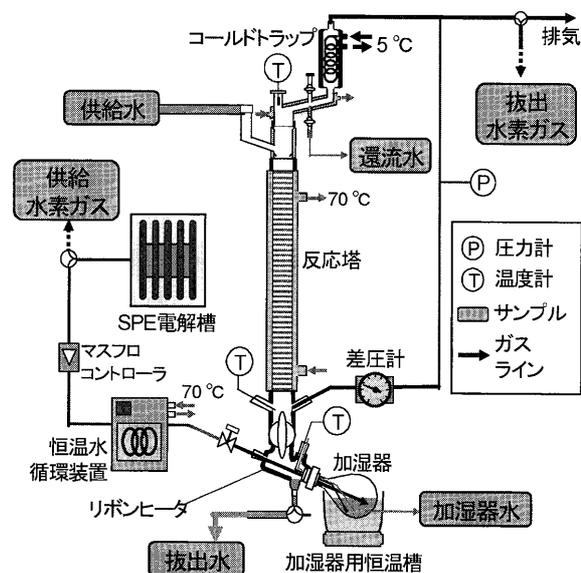


図 10 液相化学交換塔と電解槽を組み合わせた水素同位体分離実験装置の概要。

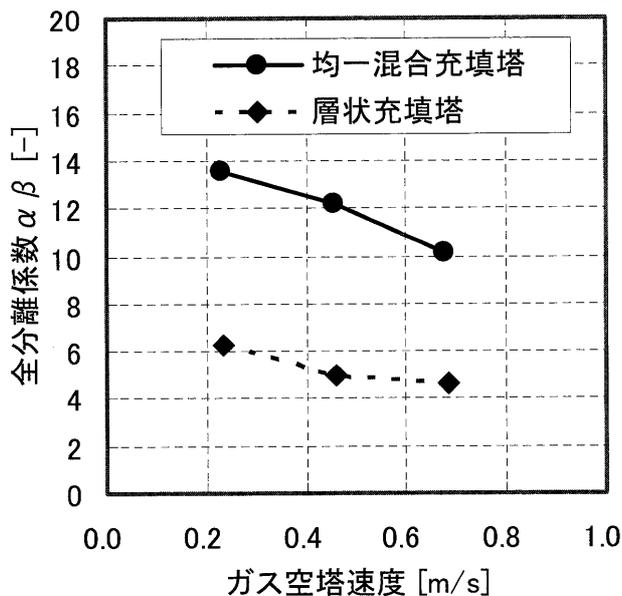


図11 異なる充填形式の反応塔の全分離係数の比較。

白金触媒と親水性充填物を混合し、各々塔内に均一に分布するように充填した液相化学交換塔をここでは均一混合充填塔と呼ぶ。層状充填塔よりも均一混合充填塔の方が濃縮性能は高いと予想し、それらの性能を実験により比較した[31]。本研究で用いたそれらの充填塔を図9に示す。

実験は軽水素-重水素系で行った。実験装置の概略を図10に示す。反応塔は内径2.5 cm、有効塔長60 cmで、操作圧力、温度は101 kPa、70°Cである。SPE電解槽で発生させた重水素を富化した水素ガスと加湿器で発生させた水蒸気とを飽和させ、塔下部より供給した。塔頂からは蒸留水を供給した。図10にサンプルと示した各部の重水素濃度を測定し、濃縮性能を得た。濃縮性能の指標として、全分離係数 $\alpha\beta$ ($\equiv x/z$)を用いた。 x, z はそれぞれ排水水、排水水素ガスの重水素モル分率である。 $\alpha\beta$ の値が大きいほど濃縮性能が高い。図11に全分離係数の比較を示す。本実験の範囲では、均一混合充填塔の全分離係数が層状充填塔のそれに比して2倍程も大きく、予想が正しいことが実証された。同じ充填物を同量用いても、充填方法を変えただけで性能が大きく変わることは興味深い。

3.3 触媒の充填割合

白金触媒と親水性充填物のどちらも2種の反応を行うためにそれぞれ必要で、かつ限られた塔内空間に充填するのだから、それらの充填割合には最適値が存在するはずである。Kogel触媒の充填割合を次式で定義する。

$$\text{Kogel 触媒充填割合} = \frac{\text{Kogel 触媒の粒子体積}}{\text{全充填物の粒子体積}}$$

ここで粒子体積とは、Kogel触媒を球に、Dixon gauze ringを円柱に見立てたときの体積である。

均一混合充填塔の場合について、触媒の充填割合を変えて実験を行い、充填割合が濃縮性能に及ぼす影響を調べた。実験装置は前節で用いたものと同じである。図12に結

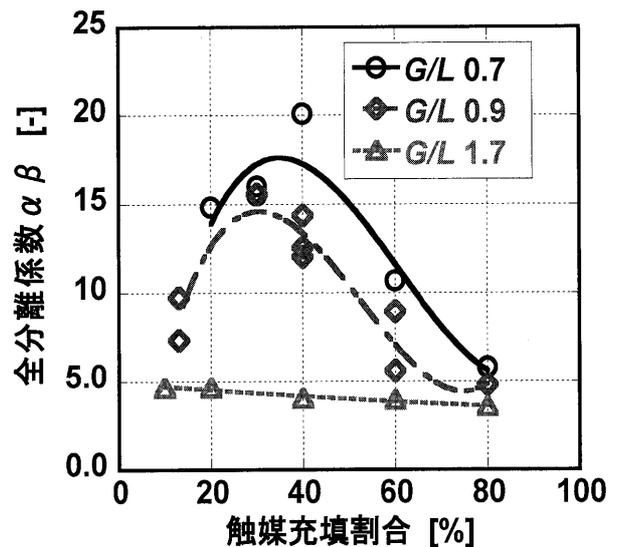


図12 触媒充填割合と気液流量比が全分離係数に及ぼす影響。

果を示す。図中の G/L は水素ガスの水に対するモル流量の比である。 G/L が1.7の場合、 $\alpha\beta$ 値は他の条件に比して小さく、触媒充填割合に最適値は確認できなかった。一方、 G/L が0.9および0.7の場合、最適充填割合が存在することは明白である。気液流量比と最適充填割合は密接に関係しているはずで、今後の研究で明らかにしたい。

3.4 まとめ

トリクルベッド型液相化学交換塔の充填構造の最適化を目的とした基礎的な研究について紹介した。軽水素-重水素系において、たかだか60 cmの塔で全分離係数20を達成したことは有用な成果と考える。単に平衡係数のみを置き換えて軽水素-三重水素(トリチウム)系の場合を計算すると、全分離係数は約75となる。

一般の化学工学の分野において、多相多成分反応性流体の反応塔に関しては多くの研究がなされているが、充填物が複数でかつ個々の反応と密接に関連している事例はあまり見かけない。その点でも興味の尽きない系である。

4. 固体電解質電解セルによる超高濃度トリチウム水処理

4.1 固体電解質電解セルによる水処理の原理と課題

核融合炉で発生するトリチウム水は、建家換気で発生する自然界レベル($1 \times 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)から、ブランケット中、また燃料排ガスとして発生する超高濃度($D:T = 1:1$ とした場合、 $3.0 \times 10^{18} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)まで幅広い濃度となることが想定されている。この超高濃度トリチウム水の発生量自体は少ないものの、比放射能が高く、トリチウム除去系の再生水、あるいは冷却水を対象としているITERの水処理設備では処理することができない。よって、超高濃度のままトリチウム水を処理することが要求され、処理後のトリチウム濃度を極力低くでき(高いトリチウム除染係数を持ち)、使用する材料に放射線劣化がなく、かつ真空系のような気密性を確保できる方法が必要となっている。この要求

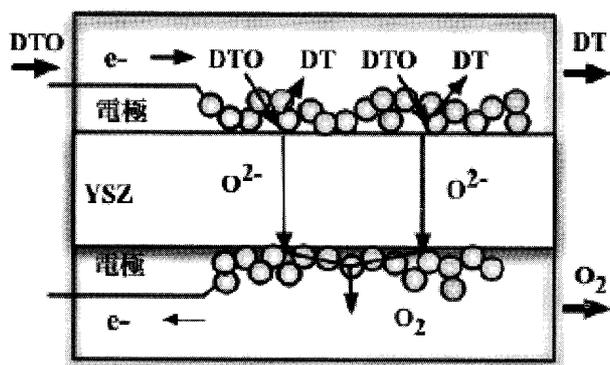


図13 気相電気化学法による水処理の原理.

に應えることのできる方法の一つが、酸素イオン導電性セラミックスであるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いた気相電気化学法である。YSZを用いた気相電気化学法の代表例としては、固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)が有名であるが、水処理の場合は燃料電池とは逆に、電気を使って水を水素ガスと酸素に電気分解させる反応を利用する。図13にこの方法を用いた水処理の原理図を示す。この方法では、超高濃度トリチウム水をパージガスとともにYSZの配置された電解反応器へ送り込む。電解反応器は、YSZのイオン導電性が生じる温度(600~800℃)まで加熱されており、YSZ表面に施工した電極表面において、電極間に加えた電圧により水(水蒸気)の電気分解を生じさせ水素分子の形とし、分解で発生した酸素はYSZに取り込まれ処理ガスから抽出される。その後水素透過膜等にて水素成分のみを抽出する。この手法の特徴として、セラミックスと金属により処理系が構成できるので放射線劣化の心配がなく、また気密性の確保が容易であることがあげられる。さらに、ITER排ガス処理系の研究開発において、気相電気化学法と水素透過膜を組み合わせた方法で高い除染係数が得られることが実証されていることから[32-34]、超高濃度トリチウム水処理法として非常に有望な方法である。しかし、セラミックス固体電解質における水の分解効率、高分子固体電解質などに比べ2桁も低く、どうしても規模が大きくなってしまふ欠点がある。そのため、より効率良く分解反応を生じさせる反応器の開発が本手法の実用化に向けた大きな課題であった。

4.2 分解効率向上に向けた研究開発

SOFCの分野では、このような気相電気化学反応の効率化に関する研究が数多く報告されている。特に電極材については、様々な特性や最適化の図られた混合材が開発されている。図14に電極上で生じる水の電気分解の模式図を示す。電極は一般的に白金(Pt)ペースト等を塗布し焼結したものであり、図14のように電極材の微粒子により構成されている。気相電気化学法における反応は、イオン導電体である固体電解質(本例ではYSZ)と電子伝導体である電極材および気相との三相界面で生じる。図14(a)で示す破線で囲んだ部分が三相界面に相当する。気相中の水が三相界面に達すると電極材から電子を受け取り電気分解し、水素

ガスは再び気相へと移動し酸素イオンはYSZに取り込まれる。この電極材として、例えば電子伝導と酸素イオン伝導を併せ持つ電極材を使用した場合の模式図を図14(b)に示す。電極材自体がイオン導電性を持つため、従来の三相界面に加え、電極材表面でも三相界面が成立するため、三相界面の密度向上に非常に効果的であることがわかる。このようなイオン導電性と電子伝導性を併せ持つ材料としてセリウム酸化物(セリア)があり、SOFCの分野で高い電極性能を示すことが報告されている[35,36]。そこで、このセリアを利用した電極を作製し、その水分解効率を調べた。

従来は電極材料として白金(Pt)とYSZの混合物(Pt-YSZ)を使用してきた。それに対し、試験電極は2つの施工法でセリアを電極材として利用している。一つはYSZ表面にセリアをコーティングし、その上に従来のPt-YSZ電極材を塗布した電極(セリア二重電極)である。もう一つは単純にPt-YSZとセリアを混合させた電極(セリア混合電極)である。これら電極に1.5Vの電圧を印加した場合の水分解実験の結果を図15に示す。気相電気化学法における水の分解効率は、図15の縦軸のように電流密度として表される。横軸は供給した水蒸気濃度である。供給する水蒸気濃度が増加するとともに水の電気分解が増加するため、どの電極材でも電流密度が増加する。水分濃度が1000ppmとなるとPt-YSZならびにセリア混合電極の電流密度の上昇は止まり、Pt-YSZ電極は $14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、セリア混合電極はPt-YSZ電極の約3倍となる $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度に達した。一方、セリア二重電極の電流密度の上昇は10000ppmに至ってもつづき、電流密度はPt-YSZ電極の約4倍

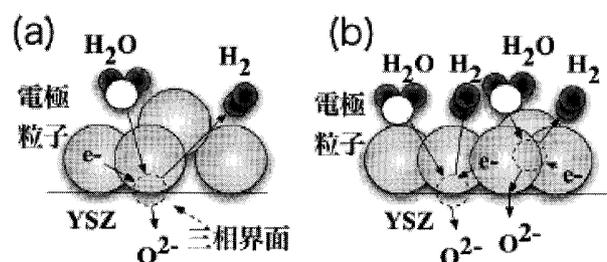


図14 電極上で起こる水分解反応の模式図。(a)電極が電子伝導性のみを持つ場合、(b)電極が電子伝導性と酸素イオン導電性を併せ持つ場合。

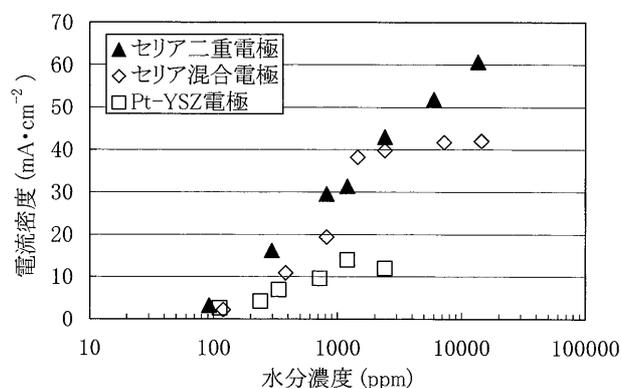


図15 水分濃度による各電極の電流密度変化(印加電圧1.5V, 温度800℃)。

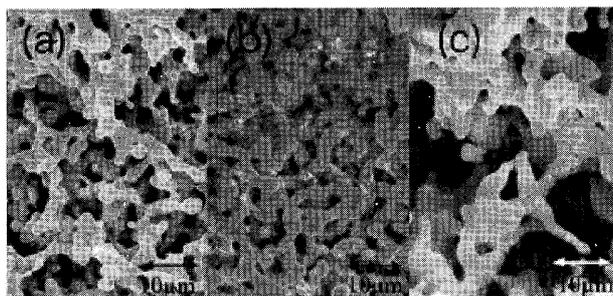


図16 各電極表面のSEM観察結果。(a)セリア二重電極、(b)セリア混合電極、(c)Pt-YSZ電極。

($60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)に達した。このように、セリアを電極材料に利用することで、水の分解効率が著しく向上することが明らかとなっただけでなく、その性能向上はセリアの施工法によっても大きく変化することがわかった。

このセリアを利用した電極の微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した結果を図16に示す。図16(a)がセリア二重電極、図16(b)がセリア混合電極、図16(c)がPt-YSZ電極の観察結果である。セリアを使用した電極は、その施工法によらず $3\sim 4 \mu\text{m}$ の微粒子が繋がった微細構造となっていることがわかった。その一方でPt-YSZ電極は、セリアを利用した電極と同じように $3\sim 4 \mu\text{m}$ の微粒子から構成されているものの、それぞれが固まってしまう、より大きな粒子が粗く繋がったような構造となっている。このように、セリアを使用することで、電極の構造にも違いが現れ、効率向上に適した微細構造となっていることが明らかとなった。セリア二重電極は、セリアコーティング後、Pt-YSZを塗布しているの、図16(a)は従来のPt-YSZ電極材と同じものである。それにもかかわらず、Pt-YSZ単独の電極と構造が異なるのは、Pt-YSZを塗布後に実施した焼結中にPt-YSZ中へセリアが拡散し、セリア混合電極となっているためではないかと考えられる。

4.3 まとめ

気相電気化学法による超高濃度トリチウム水処理の課題であった分解効率は、電極材料およびその施工法により大幅に向上することが明らかとなり、今後の開発指針が得られるに至った。しかし、実用化に向けては、熱サイクルによる電極の剥離、長期使用による電極の変化、より効果的な施工法の開発などの課題も多く残されており、引き続き研究開発を進めていく必要がある。

5. 核融合原型炉にむけたトリチウム水処理の課題

トリチウム水処理システムの役割においてITERと核融合原型炉で異なる点は、核融合原型炉にて水冷却方式の増殖ブランケットが採用された場合にブランケット冷却水の処理が新たに加わることがあげられる。原型炉以降の核融合炉ではブランケットにおけるトリチウム増殖が定期的に行われることになるが、水冷却方式のブランケットは高温で運転されるので増殖したトリチウムの一部は透過によりブランケット内を流れる冷却水に混入することになる。

よってブランケット冷却水中のトリチウム濃度を制御するために、大量の冷却水を定期的にトリチウム水処理システムにて処理することが必要となる。核融合原型炉に必要なトリチウム水処理システムの設計条件をITER-WDSと比較した場合、まずブランケット冷却水処理が加わることで処理すべき流量がITER条件から桁違いに大きくなることが予想される。また冷却水へ移行するトリチウムの流束を低く抑えるための透過防止膜等の透過バリアの研究が進んでいるが、透過バリアを有していても処理すべきトリチウム水の濃度も桁違いに高くなってしまいう可能性がある。

処理すべき流量が桁違いに大きくなった場合、ITER-WDSからどのようにシステムを修正すればいいのか?高濃度のトリチウムを取り扱うのでシステムは実績を重視すべきである。よってITERにて実績を積むITER-WDSをそのままスケールアップして利用したいのであるが残念ながらうまくいかない。ITER-WDSにてトリチウム濃縮に採用されている液相化学交換塔は塔内に液を均一に分散させるために構造が複雑であり、これ以上の流量に対応させることが困難である。また液相化学交換塔の後段に控える電解槽は設備コストが高く、流量が桁違いに大きくなった場合に単純に電解槽の数を増やせばいいというわけにはいかない。よって現状のITER-WDSの前段にトリチウム水を減容・濃縮する前処理システムを新たに設け、前処理システムの後ろはITERにて実績を積むITER-WDSをそのまま利用するのが最善の方法であると筆者は考えている。

前処理システムに適用可能な従来技術には水蒸留法がある。しかし水蒸留塔では単位塔高あたりの濃縮効率が低いため、設備規模があまりに巨大となるという大きな欠点がある。よって前処理システムでは水蒸留法に代わる新たなシステムの開発が必要である。日本原子力研究開発機構ではその目的に合う有望な方法として気相吸着法に着目し、研究開発を進めている。気相吸着法は既存のトリチウム取扱施設で雰囲気トリチウムの除去システムの一部として長年使用され実績がある水分吸着塔に着目した技術である。水分吸着塔にトリチウムを含む水を通した際に、同位体差でトリチウムが吸着剤に優先して吸着することを利用してトリチウム水を濃縮し、吸着剤内に吸着した濃縮トリチウム水の脱着は従来の温度を上げる方法ではなく圧力スイングにて迅速に脱着させることを目指している。研究開発では濃縮性能を維持しつつ水蒸気脱着を迅速化させるゼオライト吸着剤の開発が重要な課題となっていた。現在ではゼオライト吸着剤のシリカ/アルミナ比を主に制御することで課題であった水蒸気脱着の迅速化に見通しがついた段階まできている。今後は吸着材開発をさらに進めつつ次の段階であるシステム実証を進めていく。

次に処理すべきトリチウム水の濃度が桁違いに高くなった場合はITER-WDSからシステムをどのように修正すればいいのか?濃度が高くなった場合にまず問題となるのはシステムに使用している高分子材料の放射線耐久性となる。ITER-WDSに向けた放射線耐久性を有する固体高分子電解槽の研究開発で得られている知見として、ITER-WDS

から濃度が桁違いに高くなった場合は高分子材料の各機能が大幅に低下する。よって新たな高分子材料の研究開発を進めること、また平行して電解方式を固体高分子電解法から固体電解質電解法に変更することも視野に入れておく必要がある。固体電解質電解法は高分子を用いないため高濃度トリチウムに対する耐久性は期待できるが固体高分子電解法に比べ電解効率が大きく見劣りするのが現状である。よって前項に記した電解効率の向上に向けた研究をはじめ、設備コストや設備規模を適正に抑えるための研究開発を日本原子力研究開発機構にて今後も進めていく。その他に液相化学交換塔にて使用されている白金担持高分子触媒や水質管理に使用しているイオン交換樹脂等 ITER-WDS では問題とならなかった高分子材についても放射線耐久性の確認を進めていくことが必要となっている。

本稿が核融合炉トリチウム水処理システムの研究開発動向を核融合コミュニティに広く知っていただくきっかけとなれば幸いである。

参考文献

- [1] G. Vasaru, *Tritium Isotope Separation* (CRC Press, 1993) Chapter 4 and 5.
- [2] S. Villani, *Isotope Separation* (American Nuclear Society, 1976) Chapter 9.
- [3] R.F. Gould, *Separation of Hydrogen Isotopes* (American Nuclear Society, 1978) Chapter 9.
- [4] 中根良平, 磯村昌平, 清水正己: 重水素およびトリチウムの分離 (学会出版センター, 1982) Chapter I-3.
- [5] 「トリチウムの化学」研究専門委員会: トリチウムの化学 - 基礎から応用まで - (日本原子力学会, 1982) p.216.
- [6] G. Vasaru, *Tritium Isotope Separation* (CRC Press, 1993) Chapter 5-V.
- [7] R.B. Devidson, P. Von Hatten and M. Schabb, *Fusion Technol.*, **14**, 472 (1988).
- [8] G. Vasaru, *Tritium Isotope Separation* (CRC Press, 1993) Chapter 5-VI.
- [9] M. Shimizu, A. Kitamoto and Y. Takashima, *J. Nucl. Sci. Technol.* **20**, 36 (1983).
- [10] Y. Asakura and S. Uchida, *J. Nucl. Sci. Technol.* **21**, 381 (1984).
- [11] S. Isomura, K. Suzuki and M. Shibuya, *Fusion Technol.* **14**, 518 (1988).
- [12] 磯村昌平 他: 理化学研究所報告 **63** [1], 1 (1987).
- [13] S.K. Sood *et al.*, *Fusion Technol.* **8**, 2478 (1985).
- [14] M. Damiani, R. Winkler and M. Huber, *Sulzer Tech. Rev., Nuclex* **75**, 1 (1975).
- [15] 清田史巧 他: 動燃技報 **70**, 19 (1989).
- [16] W.J. Holtslander *et al.*, *Fusion Technol.* **8**, 2473 (1985).
- [17] H.K. Rae, *Separation of Isotopes*, ACS Symposium Series 68 (American Nuclear Society, 1978).
- [18] G. Vasaru, *Tritium Isotope Separation* (CRC Press, 1993) Chapter 5-VIII.
- [19] Y. Iwai *et al.*, *J. Nucl. Sci. Tech.* **33**, 981 (1996).
- [20] Y. Iwai *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **41**, 1126 (2002).
- [21] プラズマ・核融合学会誌, 「ITER 工学設計」**78** Supplement, 109 (2002).
- [22] 林 年宏: フレーム・アレスタ及び爆圧放散孔, 安全資料 No.26 (産業安全技術協会, 1982).
- [23] T. Kitabata, *Fusion Sci. Technol.* **41**, 356 (2002).
- [24] 稲住 近: 工業材料 **48** [8], 31 (2000).
- [25] 尾白仁志他: 日立造船技報 **59** [3], 68 (1998).
- [26] Y. Iwai *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **81**, 815 (2006).
- [27] Y. Iwai *et al.*, *J. Nucl. Sci. Tech.* **42**, 636 (2005).
- [28] 中根良平, 磯村昌平, 清水正己: 重水素およびトリチウムの分離 (学会出版センター, 1982) Chapter I-1.
- [29] S. Kiyota *et al.*, *Proceedings of the International Conference on Global Environment and Advanced Nuclear Power Plants*, Kyoto, Japan, Sep. 15-19 (2003) p.1152.
- [30] 北海道工業開発試験所報告 **34** (工業技術院, 1984).
- [31] T. Sugiyama *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **81**, 833 (2006).
- [32] S. Konishi *et al.*, *Fusion Technol.* **8**, 2042 (1985).
- [33] S. Konishi *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **39-40**, 1033 (1998).
- [34] K. Isobe *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **41**, 988 (2002).
- [35] M. Watanabe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1677 (1994).
- [36] M. Watanabe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1739 (1997).



用語解説

核融合燃料循環システム

核融合炉では、燃料（重水素・トリチウム）が一度に燃える割合は数%である。未燃焼燃料を回収し、燃焼等で生成したヘリウムおよび不純物を除去した後、プラズマに再注入するシステムが必要となる。ITERにおいても、燃料の供給・排出・精製・同位体分離・不純物からの燃料回収等のプロセスが一体となった核融合燃料循環システムが設けられる。

深冷蒸留水素同位体分離システム

プラズマから排出される未燃焼のガスには最大6種類の水素同位体分子(H_2 , HD, D_2 , DT, HT, T_2)が含まれる。ITERで採用されている深冷蒸留法は水素同位体の沸点の差(H_2 で19 K, T_2 では25 K)を利用して水素を液化、蒸留する同位体分離法である。塔底に蒸気を発生する再沸器、塔頂に凝縮器、その間に精留部を持ち、全体を20 K前後の極低温に冷却して沸点の低い成分を塔頂、高い成分を塔底に凝縮する。

トリチウム除去設備

トリチウムは多重閉じこめの概念に基づいて、安全に取り扱われる。その閉じ込め系内にトリチウムが透過・漏洩した場合には、速やかに検出し、閉じ込め系を隔離し、トリチウム汚染区域のガスを閉ループで循環処理（格納系は負圧維持）し、トリチウムを除去する。このような設備をトリチウム除去設備という。一般的に多くのトリチウム取扱施設で使用されているのは、貴金属(Pt, Rh等)触媒によりトリチウムを酸化、トリチウム水を吸着剤（モレキュラーシーブ）で捕集するものである。

親水性充填物

金属製または表面を酸化処理するなどして水に濡れやすくした充填物のこと。蒸発・凝縮のように気液界面を介した反応を行う場合、気液界面積が多い方が有利である。親水性充填物を反応器に充填し、気液界面積を増大させることで目的の反応を促進させる。

トリクルベッド

トリクル(trickle)とは、「したたる」、「ちよろちよろ流れる」の意で、充填層(塔)の中を液体が流れる様を表している。液体がそのように流れている形式の充填層(塔)をトリクルベッドと呼ぶ。

全分離係数

分離装置には、原料の供給口と注目成分が濃縮された濃縮流取り出し口、反対に減損された減損流取り出し口がある。全分離係数は、濃縮流取り出し口と減損流取り出し口における注目成分の存在比の比として定義される。

固体高分子電解槽

アルカリ等の電解質を用いないで、代わりに高分子膜を電解質として用いる電解槽である。高分子膜の厚さは数十 μm で、最も有名なものはデュポン社のナフィオン膜である。トリチウム水を直接電気分解することができ、放射性アルカリ廃液を生じないことから、原子力利用においては特に有用である。

イットリア安定化ジルコニア

酸素イオン導電性を持つジルコニアの高温相(立方晶)を、イットリウム酸化物を固溶させることで安定化させた酸化物固体電解質。電解質中を酸素イオンが移動することで導電性を示す。イットリアを固溶させることで欠陥濃度も増加し、高い酸素イオン導電性を持つ。酸素センサー、燃料電池として利用される。

固体酸化物型燃料電池

酸素イオン導電性セラミックスを介して水素や炭化水素等を酸化させることで、ギブスの自由エネルギーの変化から直接電力を得る電池。固体高分子型燃料電池と同様、エネルギーの変換効率が高い。



やまにし とし ひこ
山西 敏彦

日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門、トリチウム工学研究グループリーダー、研究主幹、工学博士、香川県出身。昭和57年3月京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了、昭和57年4月日本原子力研究所入所後、水素同位体分離等核融合炉トリチウム燃料循環システムの研究に携わり現在に至る。



いそべ かね つぐ
磯部 兼嗣

平成10年九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)。平成10年日本原子力研究所(現:日本原子力研究開発機構)入所。研究員、核融合炉におけるトリチウム工学の研究に従事。最近注目を集めている宮崎県出身。



いわい やす のり
岩井 保則

日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門トリチウム工学研究グループ研究副主幹、博士(工学)、大阪府出身。平成7年3月京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了、平成7年4月日本原子力研究所入所後、現在に至る。専門は水素同位体分離。



すぎ やま たか ひこ
杉山 貴彦

平成12年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了、同博士(工学)の学位を取得。平成12年4月核燃料サイクル開発機構、平成14年2月核融合科学研究所助手、平成17年11月名古屋大学大学院工学研究科助教授、現在に至る。核分裂炉および核融合炉燃料サイクルにかかわる分離化学工学、特に同位体分離を主な研究分野としている。愛犬はキャバ嬢で名前は「おうげん」。(注:キャバリア・キング・チャールズ・スパニエルの雌)