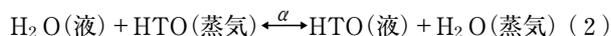


水処理システムは、水蒸留法、水-水素化学交換法、電解法等の既存の技術を組み合わせることで考えられているが、現在確立している技術は、必要となる処理量や分離係数の観点から、原型炉までを見通した場合に不十分であり、さらなる研究開発が必要である。本稿では、水-水素化学交換法について基本的な解説を行い、研究開発の状況と今後の課題について述べる。

5.2 水-水素化学交換反応とその平衡定数

文献をたどると、1933年10月のNature誌で、Oliphantが、液体の水と重水素ガスの間で同位体交換を認めたと報告している[1]。続く同年11月の同誌では、HoriutiとPolanyiが、同反応に及ぼす白金黒の触媒効果を報告している[2]。Horiutiらの論文は、図表が無く、タイトルを含めてわずか45行の短いものであるが、白金黒の有無による対照実験を含めて結論が簡潔明瞭に述べられている。

水-水素化学交換反応は、典型的な触媒反応で、触媒活性サイトへの水素分子の乖離吸着および水分子の吸着、触媒活性サイト上での乖離水素と水分子間の水素原子の交換、触媒活性サイトからの脱離の素過程からなる可逆平衡反応と考えられている[3]。白金は液体水で覆われるとその活性を失うため、触媒上での実際の水-水素化学交換反応は水蒸気と水素ガスの間で生じると考えられる。したがって、巨視的には、次に示す2段階の反応として表される。ここでは、軽水素とトリチウムを例にとって示す。



式(1)は、気体分子間の同位体交換反応であり、触媒上で生じる。式(2)は、蒸発と凝縮による気液交換であり、あらゆる気液界面を通して生じる。式(2)はまた、水蒸留法による水素同位体分離を表す式である。式(1)のみの反応を利用する方法をVapor Phase Chemical Exchange (VPCE)法、式(1)と式(2)の反応を組み合わせる方法をLiquid Phase Chemical Exchange (LPCE)法と呼ぶ。

式(1)の平衡定数 K は、BlackとTaylorにより実測され、次の様に報告されている[4]。

$$K = \frac{p_{\text{HTO}}/p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HT}}/p_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

$$\log_{10} K = -1.055 + \frac{336.5}{T} + 0.292 \log_{10} T \quad (4)$$

$$(289 \text{ K} \leq T \leq 576 \text{ K})$$

ここで、 p および T はそれぞれ分圧と温度である。式(2)の平衡定数は、比揮発度 α とも呼ばれ、完全気体と理想溶液の仮定により、次の様に分圧の比として表される。

$$\alpha = \frac{x_{\text{HTO}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{HTO}}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{HTO}}/x_{\text{HTO}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HTO}}} \quad (5)$$

ここで、 x と y はそれぞれ液相中と気相中のモル分率である。式(5)の分圧比は、Van Hookにより計算され、次の様に報告されている[5]。

$$\log_e \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HTO}}} = \frac{37813.2}{T^2} - \frac{136.751}{T} + 0.124096 \quad (6)$$

$$(273 \text{ K} \leq T \leq 403 \text{ K})$$

これら平衡係数と比揮発度の計算例を図2に示す。どちらも温度が低いほど大きい値となり分離に有利だが、温度が低いと反応速度が小さくなるため、工学的に適切な温度が選択される。典型的に選ばれる温度の一つは343 Kであり、このとき K と α の値はそれぞれ4.64と1.048である。

同位体組成の異なる分子(Isotopologue)間、例えば、 H_2O 、 HTO 、 T_2O の間には、次に示す不均化反応が生じる。



この反応の平衡定数 K_D の値は、分子間での水素同位体原子の分配が完全にランダムであれば4.0で、統計力学的計算では温度にもよるが約3.8である[6]。水-水素化学交換法や水蒸留法による水素同位体分離では、ほとんどの場合、 T_2O の存在割合は無視小で、不均化反応を考慮する必要はない。例えば、濃度が1 GBq/kgのトリチウム水に含まれる全ての水素原子に対するトリチウム原子の割合は約 10^{-8} であり、この場合、式(7)から計算される T_2O のモル分率は 3×10^{-16} となり無視小である。トリチウム原子の割合が10%と膨大であっても、 T_2O のモル分率はせいぜい1%に過ぎない。

参考までに、軽水素-重水素系についても平衡定数と比揮発度の式を示す[7]。

$$\log_e K = -0.2735 + \frac{449.2}{T} + \frac{2380}{T^2} \quad (8)$$

$$\log_e \alpha = 0.0592 - \frac{80.3}{T} + \frac{25490}{T^2} \quad (9)$$

$$(273 \text{ K} \leq T \leq 473 \text{ K})$$

5.3 触媒

前節に述べた白金黒の触媒作用が発見されてから、重水製造の需要により多大な研究が行われたが、触媒が水に濡れて被覆され活性が急激に低下するという問題を、しばらくの間克服することはできなかった。もう少し言葉を補えば、触媒金属が水膜で覆われると、水膜が、反応ガス種に

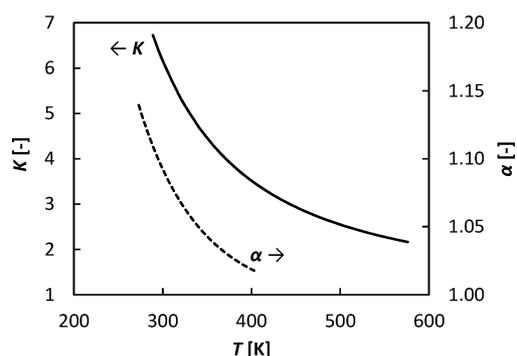
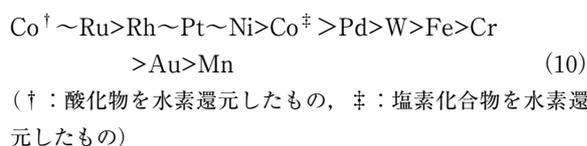


図2 H-T系水-水素化学交換反応の平衡定数と比揮発度。

対して拡散透過抵抗となり、総括的に反応速度が著しく低下するため、あたかも反応が生じていないかの状況になるという問題である。そのため、初期には、水蒸気を過熱して凝縮水を生じない条件で VPCE 法が用いられた[6]。触媒金属としては白金やニッケルが選定され、酸化クロム上にニッケルを添加したものや、木炭上に白金を添着したものが用いられた[8]。これらの VPCE プロセスは、濃縮段毎に水蒸気の過熱装置が必要なことから生産コストが高く、触媒が不要な水-硫化水素二重温度交換法 (Girdler-Sulfide: GS 法) に取って代わられた[6]。

1970年代に入ると、カナダの Stevens により、水-水素化学交換反応用の画期的な触媒が発表された[8,9]。それは、白金を担持させたアルミナペレットの表面を薄い高分子シリコンで被膜した触媒である。疎水性の被膜により、液体水ははじかれるが、水蒸気と水素ガスは透過し、白金が濡れないことで、プロセス中に液体水が存在しても活性が持続した。これにより、GS 法に比べて分離係数が大きく、腐食性や毒性のガスを用いない水-水素化学交換法の利用が再検討されるようになった。そして、疎水性の触媒の開発が研究の中心を占めることとなり、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン (SDB)、カーボンモノフルオロライド等の多孔性かつ疎水性の担体を用いた触媒が開発された。我が国でも、1980年代にかけて、理化学研究所、北海道工業開発試験所、光興業、住友電気工業などにより、活発に研究開発が行われた[10]。

触媒金属としては、白金以外にも探索されている[10]。室温における、 D_2 の HD への転化率の大小関係は次の様である。



また、室温での反応速度定数の大小関係は次の様である。



式(11)の反応速度の相対値は、 Pt^\dagger が1600に対して Pt^\ddagger が230で、Ru等ほぼ0であったとのことで、結局、触媒金属は、実用上は塩化白金酸に限られる。担体を疎水化することで、白金粒子が濡れなくなることは、水素化学吸着法や水素滴定法による分析から次の様な機構によると考えられている[10]。すなわち、白金ナノ粒子は疎水性表面上に分散しているため、水が白金上にだけ凝縮しようとする、白金粒子を包み込んだ液滴とならざるを得ない。その様な微小液滴の蒸気圧を次の式で見積もる。

$$\log_e(P/P_0) = 2\gamma V_L / rRT \quad (12)$$

ここで、 P は圧力、 P_0 は温度 T での飽和蒸気圧、 γ は表面張力、 V_L は分子容、 r は液滴の半径、 R は気体定数である。半径が5 nmの水滴では、圧力比 P/P_0 が273 Kで1.3、295 K

で1.2となり、安定に存在できず、蒸発してしまう。したがって、疎水性表面上に分散した白金ナノ粒子は水膜で覆われることはなく、活性が持続する。

我が国でこれまでに開発された触媒の中でも、球状のSDB樹脂担体に0.8-1.0 wt%の白金を担持させたものは、実用的に触媒活性が高く、有用であった。光興業が製造した触媒は、「光」と「ゲル状」の言葉から、Kogel触媒と呼称された。概観を図3に示す。詳細は文献[10,11]を参照されたい。Kogel触媒は、新型転換炉「ふげん」の重水精製装置の触媒として採用され、15年以上にもわたって安定に性能を発揮した実績がある[12]。販売元が、光興業、昭和エンジニアリング、ガンツ化成、SIサイエンスと変遷して、1リットルあたり約100万円で市販されてきたが、数年前に供給が途絶えてしまった。

ITERの建設が始まり、トリチウムシステムについても、詳細な設計の進捗に伴って、使用する触媒に関して新たな課題も生じている。例えば、建屋換気系からのトリチウム除去システムでは、予熱が不要で酸化性能のより高い触媒が必要となり、また、水-水素化学交換法による水処理装置では、放射線耐久性が高く、耐熱性の高い触媒が求められることとなり、新規の疎水性白金触媒の開発機運が再び高まった[13]。放射線耐久性と耐熱性が高い担体として、多孔質シリカ剤を選択し、疎水化処理を施し、粒径を制御した白金触媒を担持させることが主流の考え方の一つとなっている。日本原子力研究開発機構と田中貴金属工業は、トリチウム酸化用疎水性白金触媒の開発を数年来継続しており、球状のTKK-H1Pが発表され、続いて規則成形成造のTKK-KNOITSが発表された。これらの触媒は、500°Cの加熱や500 kGyの放射線照射によっても性能が劣化しないことが確かめられている。さらに、これらの開発により得られた技術と知識を援用して、水-水素化学交換反応用の疎水性触媒TKK-JADEや、原子力・再結合器用のヨウ素耐性を有する疎水性触媒が開発された[13]。

疎水化に用いられるシランカップリング剤は、化学構造に含まれる直鎖アルキル基の炭素数が大きいほど疎水度合が高くなる。極度に高い耐熱性が要求されない場合、疎水度合が高い疎水化剤を用いれば、触媒の活性を高められると考えられる。多孔質シリカビーズ(富士シリシア化学、CARiACT Q-50)を、直鎖アルキル基の炭素数が異なる複数の疎水化剤で疎水化して調製した触媒について、濃度が約4 kBq/cm³のトリチウム水を用いて、水-水素化学交換実験を行った例を図4に示す。反応速度定数 k は疎水化剤の炭素数の数とともに増大し、最も炭素数の大きいヘキサデシルトリメトキシシランの場合、反応速度定数は $84 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ となり、Kogel触媒の倍程度の性能となった。

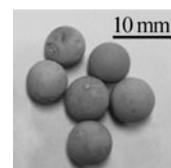


図3 Kogel触媒の概観。

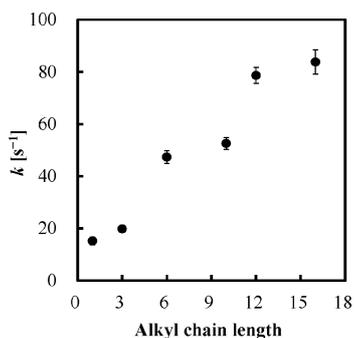


図4 直鎖アルキル基の炭素数と反応速度定数との関係。

今後は、活性が高いだけでなく、実用性と安全性を高めるために物理的、化学的に頑強な触媒の開発が必要とされ、新規に開発された触媒については、実際にトリチウム水を用いて使用実績を重ねることが求められる。また、主要技術のLPCE法では、後述の様に、式(2)の反応を促進する親水性の充填物が欠かせないため、分離性能向上の観点から、反応塔に充填するにあたり親水性充填物と共存性の良い形状の触媒を開発することも指針となろう。

5.4 反応塔の様式とシステム構成

式(1)および式(2)に示した同位体効果を、工学的に同位体分離に利用する場合、反応塔内で式(1)や式(2)の反応を何度も繰り返して行い、同位体効果を累乗することで、実用的に十分大きな分離係数を得る。

水-水素化学交換法による典型的な水素同位体分離プロセスとして、LPCEと電気分解法を組み合わせたCombined Electrolysis and Catalytic Exchange (CECE)法が挙げられる[6]。これを図5(a)に示す。電気分解槽と加湿器が液体水を水素ガスと水蒸気にそれぞれ相変換し、再結合器と冷却器が水素ガスと水蒸気を液体水に戻すことで、塔頂と塔底で還流が生み出され、水素ガスと水蒸気および液体水が、LPCE塔内を循環する。この様に、反応塔内が気液向流接触となっているため、式(1)と式(2)の反応が何度も繰り返されて同位体効果が累乗される。重い同位体、例えばトリチウムは、水素ガスから水蒸気、水蒸気から液体水へと濃縮され、したがって、塔底にトリチウムが濃縮される。装置全体では、鉛直軸方向に同位体成分の濃度分布が形成され、要求濃度に合致する軸方向位置において、原料の供給と濃縮流および減損流の抜き出しが行われる。

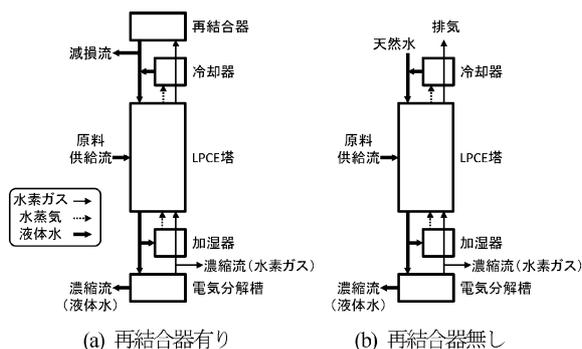


図5 CECE装置の構成。

水素と酸素の再結合は、直接燃焼か触媒反応によって行われるが、いずれも水素爆発を防止するために再結合器が巨大で複雑となり、実用性を低下させる。塔頂のトリチウム濃度を、放射線安全上問題が無い程度まで小さくできる場合には、図5(b)に示す様に、再結合器を廃し、水素ガスを直接放出できる[6,8]。水蒸気状トリチウムは、放射線安全上、排気基準が厳しいので、冷却して還流される。これに天然組成の水を加え、必要量の還流液を得る。

LPCE塔内部の充填構造として典型的な形式を図6に示す。式(2)の気液交換反応は、触媒表面の液滴や塔の内壁等の濡れ面でも生じる。しかし、それらだけでは式(2)による物質移動量を十分に確保できないため、塔内に親水性の充填物を充填し、気液界面積を増大させる。図6(a)の気液分離型[10,14,15]は、理研の磯村らによって考案されたもので、水素ガスと水蒸気からなる混合ガスの流れと液体水の流れとを途中で分離する内部構造をもつ。触媒層を液体水が流れないため、触媒が濡れにくいことと、高沸点の不純物により触媒が被毒しないことが利点である。また、触媒層と親水性充填物の層(吸収層)がそれぞれ理論段になるように設計すれば、性能評価が容易である。欠点は、複雑な内部構造のために、塔高がやや高くなることと、製造コストが高いことである。気液分離型の反応塔は、新型転換炉「ふげん」の重水精製装置に適用された実績がある[12]。図6(b)の層状充填型は、触媒層と吸収層を交互に積み重ねた単純な構造である。吸収層に、ランダム充填物ではなく規則充填物を採用し、液分散を改善する取り組みもある。触媒層は気液向流となるため、触媒は疎水性が高くなければならない。また、疎水性の触媒層は、流下液を通しにくく、フラッディングの要因となるので、触媒はある程度粒度を大きくするなどの注意が必要である。図6(c)のランダム充填型は、触媒と親水性充填物を所定の割合で混合し、各々が塔内で均一に分布するように充填したものである。この型式は、式(1)と式(2)の反応が各所で細かく繰り返されるので、効率が良い。触媒と親水性充填物の充填量と充填割合が同じ場合、層状充填に比べてランダム充填の分離係数は約2倍との報告がある[16]。また、親水性充填物は触媒に比べて一般的に空隙率が大きく、流下液の通り道となるので、層状充填のようなフラッディングが起こりにくく、圧力損失も小さい利点がある。層状充

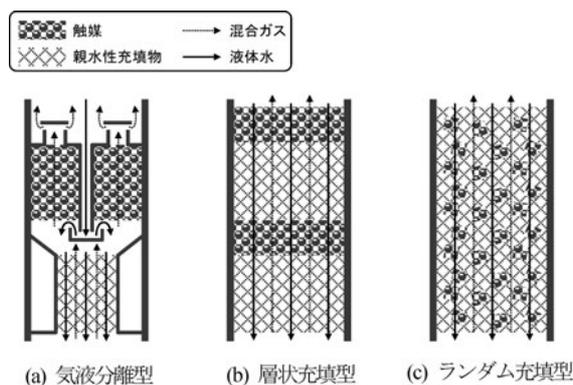


図6 LPCE塔の充填構造。

填やランダム充填は、トリクルベッドとも呼ばれる。トリクルベッドは、経験上、塔径が5 cm 程度を超えると、流下液が流下するにつれ集まって偏流（チャンネルング）し、濡れ面積が減ることで気液交換性能が低下してしまう。したがって、適度な距離毎に、流下液を一度集約して再び径方向に均一に強制的に散布する構造（再分散器）を設置しなければならない。

CECE 装置の電気分解槽には、濃縮したトリチウム水が蓄積されるため、①トリチウムインベントリが小さいこと、②放射線耐久性が高いこと、③メンテナンスが容易であること等が要求される[17]。従来のアルカリ電解槽は、十分に実績があるものの、メンテナンスに際し、トリチウムを含むアルカリ性電解助剤の処置に困難が伴うことから敬遠される。そのため、固体高分子電解質（Solid Polymer Electrolyte: SPE）電解槽が用いられる。SPE 電解槽は、電流密度が1 A/cm²と高く、アルカリ電解槽に比べてインベントリを1/10程度に低減でき、水素発生装置として商業実績が増している。一方、これをトリチウムシステムに適用する場合、電解膜等の高分子材料の放射線耐久性がトリチウムの濃縮度合いを制限しており、課題となっている[18, 19]。

VPCE 塔は、触媒のみが充填され、これに水素ガスと過熱された水蒸気を流す。VPCE 法は、並流操作であり、単独では同位体効果を累乗することができないため、他の方法と組み合わせて用いる。また、水素ガスと水蒸気間で同位体成分を移行させる平衡器として用いられる[6, 8]。

ここまで紹介した方法は、基本的に単一の温度条件で操作されるため単温度交換法とも呼ぶ。一方、高温塔と低温塔を組み合わせ、異なる温度間の同位体化学平衡シフトを利用した方法があり、これを二重温度交換法と呼ぶ[6]。二重温度交換法は、装置や操作が複雑でインベントリが大きくなる欠点があるが、電気分解槽を用いないため、電力消費が少なく、電気分解槽に起因する流量や放射線量の制限を回避できる利点があり、大流量処理に適用できる可能性がある[20]。二重温度交換法を水 - 水素化学交換法に用いた場合を図7に示す。文献[6]によれば、重水素の回収に適用した場合、回収率が30%の設計例では、圧力が

69 atm、低温塔が50℃、高温塔が170℃とされており、前述のGS法に比べて、腐食性のガスを用いず、流量や所要段数が少なく、熱や動力の消費量も少ない利点があり、性能の良い触媒が多量に経済的に準備できれば魅力ある方法と評価されている。この重水回収の例の様に、二重温度交換法の最適運転圧力は高く、トリチウムを用いる場合には、安全上問題となる。そこで、低温塔と高温塔とで運転圧力も変えることで、具体的には低温低圧塔と高温高圧塔を組み合わせることで、全体的に運転圧力を低く抑えるとともに、分離性能も向上させようとする試みもある[20]。

5.5 分離性能評価

水 - 水素化学交換法による水素同位体分離システムの分離性能評価や設計、動特性解析には、3章の深冷蒸留塔と同じく、段モデルが広く用いられている[6, 21]。図6(a)と(b)に示すLPCE塔に対しては、段モデルは相性が良く、式(1)と式(2)の反応に関する物質収支式と平衡関係式を各段についてたてて連立させると係数行列を得るので、これを解く従来の方法が適用できる。この段は、理論段と呼ばれる計算のための仮想的な段なので、実際の塔高を求めるためには、理論段1段に相当する高さ（Height Equivalent to a Theoretical Stage: HETP）を知る必要がある。HETP値は一般的に、モックアップ装置を用いて、実験により直接測定される。

図6(c)のランダム充填塔に対しては、微分接触操作と考えて、次に示す様な微分方程式を解く方法がとられる[3, 22]。

$$-\sigma_l \frac{dx}{dh} = k_{v1}(ay-x) \quad (13)$$

$$-\sigma_v \frac{dy}{dh} = k_{v1}(ay-x) - k_c(Kz-y) \quad (14)$$

$$-\sigma_g \frac{dz}{dh} = k_c(Kz-y) \quad (15)$$

ここで、 x , y , z はそれぞれ液体水、水蒸気、水素ガス中の着目成分のモル分率、 σ_l , σ_v , σ_g はそれぞれ液体水、水蒸気、水素ガスのモル流束、 h は塔の高さ方向の位置、 k_c と k_{v1} は式(1)と式(2)の右向き容量係数（物質移動係数）である。

HETP 値や容量係数は、塔の分離係数の実測値とモデルによる計算値とを比較して得られる総合的な値であるため、HETP 値や容量係数の値が、充填物のサイズや充填方法、触媒の性能、流体の流量や流れ方、塔の運転条件等のパラメータと、どのような関係にあるかを知ることは難しい。したがって、設計の際には、スケール効果を考慮して同等の条件でモックアップ実験を重ねながら徐々にスケールアップしていくか、設計裕度を十分に大きくとる必要がある、必ずしも効率的とは言えない。

効率的な設計の一助とすべく、充填塔内の物質移動過程の特徴をモデル化することで、様々な条件を直接モデルに取り込んで、HETP 値を計算で予測する方法が提案されている[23, 24]。例えば、充填塔内では、チャンネルングに代

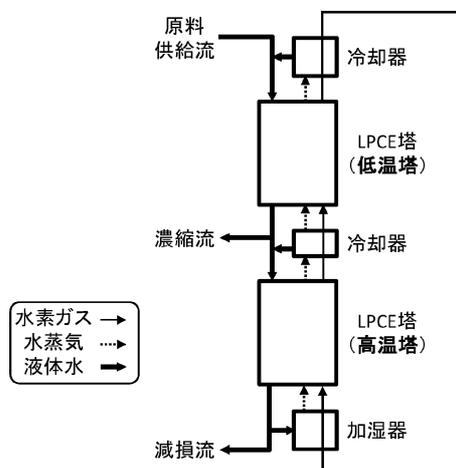


図7 二重温度交換法。

表される流体の偏流によって、塔の軸方向に混合が生じ、分離性能が低下する現象が避けられない。図8に、充填塔内を流下する水の軸方向混合の度合いを評価した例を示す。充填塔内に気液向流状態を形成した後、水流中に塔頂からトレーサ物質をパルス状に投入する。塔下部から流出する水流中のトレーサ物質の濃度の時間変化を測定すれば、インパルス応答波形が得られる。図8の右上に示す段モデルは、上段から流れてきた水の内、段上液と混合せず濃度変化無しに通り抜けてしまう流れ（チャンネルリング）を表現しており、「通り抜け段モデル」と名付けられている。

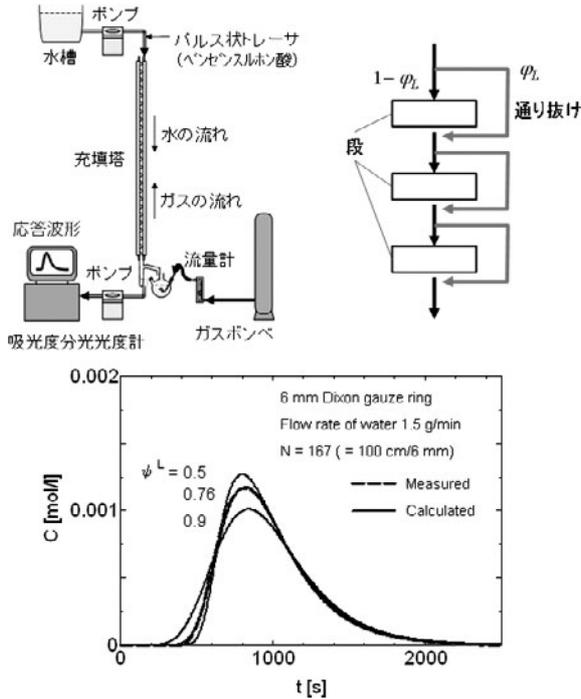


図8 充填塔の軸方向混合の評価。

る。通り抜けてしまう流れの流量割合を記号 φ_L で表し、「通り抜け係数」と呼ぶ。充填塔を N 段に区切った場合、インパルス応答波形 $x_N(t)$ およびその波形の分散 σ^2 を表す式は、通り抜け段モデルの場合、次の様に求められている [23]。

$$x_N(t) = \bar{x}(\varphi_L)^N \delta(t) + \bar{x} \sum_{k=1}^N C_k(\varphi_L)^{N-k} \{(1-\varphi_L)^2 N\}^k \left(\frac{t}{\bar{t}}\right)^{k-1} \frac{e^{-(1-\varphi_L)Nt/\bar{t}}}{(k-1)!} \quad (16)$$

$$\sigma^2 = \frac{1+\varphi_L}{1-\varphi_L} \cdot \frac{1}{N} \quad (17)$$

図8下グラフの様に、インパルス応答の測定波形と解析解を比較することによって、 φ_L の値が得られる。例えば 1 m の充填塔を100段とした場合、 φ_L の値は充填層の 1 cm あたりの軸方向混合の指標であり、物理的なパラメータである。式(17)を利用すると、同一の分散を与える φ_L と N の組み合わせがある程度任意に選択できるので、段の高さを変更した場合に対応する φ_L の値を計算することができる。一般に、気体と液体では軸方向混合の程度が異なる。このモデルでは、気体と液体でそれぞれ異なる φ の値を用いることで、気液向流場の軸方向混合を同じ段数で表現できる。従来の完全混合槽列モデルでは、 $\sigma^2 = 1/N$ の関係にあり、段数が軸方向混合の程度を決めてしまうので、気体と液体では段数が異なってしまい、気液向流場を同じ段数の段モデルで同時に取り扱うことは困難である。

図6(c)のランダム充填塔について、軸方向混合の影響を取り入れた段モデルの流れの様子を図9に示す[24]。ここで、 L, V, G はそれぞれ液体水、水蒸気、水素ガスのモ

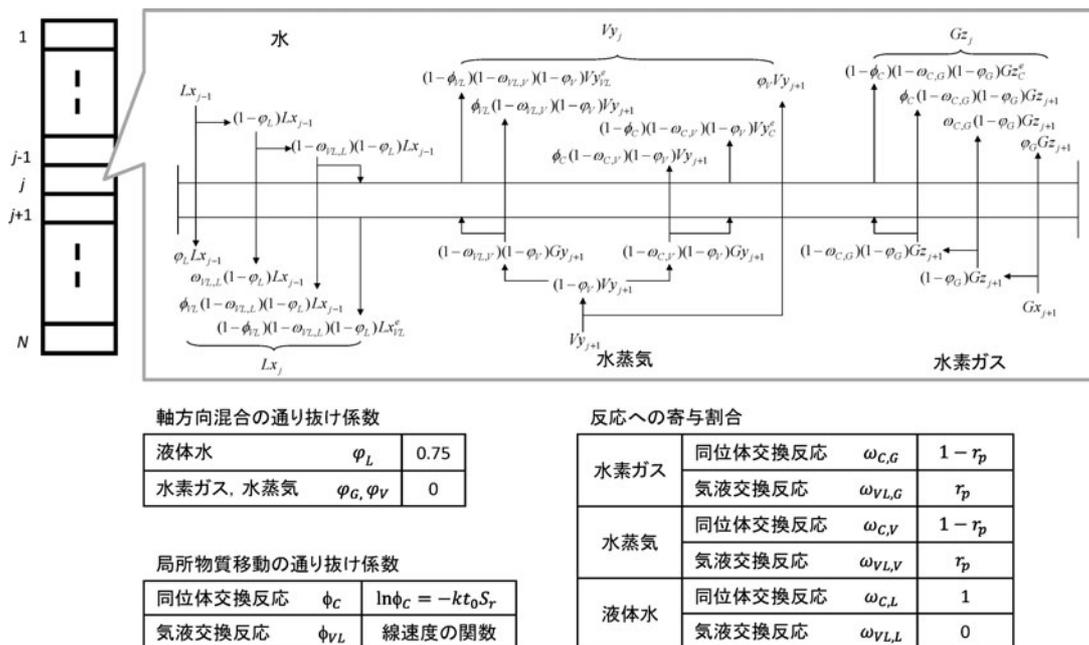


図9 軸方向混合を考慮したランダム充填塔用の段モデル。

ル流量である。また、軸方向混合を表す通り抜け係数 ϕ の他に、局所的な物質移動の効率を表す通り抜け係数 ϕ と、触媒の充填割合に関係した通り抜け係数 ω が導入されている。気体の拡散と混合は速く、化学工学的知見からペクレ数の大きさは概ね2であり、これは、充填物のサイズと同程度の高さの段が完全混合槽となることを意味し、 ϕ の値が0となることに等しい。局所物質移動の通り抜け係数は、ハウゼンの段効率と同様の形で定義され、軸方向混合の影響が十分に無視できるように工夫した実験により測定するか、濡れ壁塔や球周りの物質移動モデルの解析解から評価することができる。通り抜け係数 ω は、段に流入した流体が、同位体交換反応と気液交換反応のそれぞれに関わる割合を示しており、単純に幾何学的な観察から値を決めている。ここで、 r_p は触媒の充填割合である。図中、液体水、水蒸気、水素ガスそれぞれの流れを整理して記述すると次のようになる。

$$Lx_j = \Phi_1 Lx_{j-1} + (1 - \Phi_1) Lx_{VL}^e \quad (18)$$

$$Vy_j = (\Phi_2 + \Phi_3 - 1) Vy_{j+1} + (1 - \Phi_2) Vy_{VL}^e + (1 - \Phi_3) Vy_C^e \quad (19)$$

$$Gz_j = (1 - \Phi_4) Gz_C^e + \Phi_4 Gz_{j+1} \quad (20)$$

ここで、 Φ は総括通り抜け係数であり、次で表される。

$$1 - \Phi_1 = (1 - \phi_{VL})(1 - \omega_{VLL})(1 - \phi_L) \quad (21)$$

$$1 - \Phi_2 = (1 - \phi_{VL})(1 - \omega_{VLV})(1 - \phi_V) \quad (22)$$

$$1 - \Phi_3 = (1 - \phi_C)(1 - \omega_{CV})(1 - \phi_V) \quad (23)$$

$$1 - \Phi_4 = (1 - \phi_C)(1 - \omega_{CG})(1 - \phi_G) \quad (24)$$

式(18)-(20)と、式(1)および式(2)の反応に関する平衡関係式とを全ての段について連立させて解けば、塔軸方向の濃度分布が得られる。

通り抜け段モデルにより触媒充填割合がCECE塔の全分離係数に及ぼす影響を、軽水素と重水素の分離について評価した例を図10に示す[25]。計算においては、図9中の通り抜け係数のうち、 ω の値のみを触媒充填割合に合わせて変えて計算した。計算結果は実測値の変化の様子を十分良く再現している。次に、水素ガス流量が全分離係数に及ぼす影響を、軽水素とトリチウムの分離について評価した例[24]を図11に示す。通り抜け係数の値は、流体の同位体組成によらないので、軽水素-重水素系で評価した図10で用いたのと同じ通り抜け係数を図11の計算に使用している。平衡計算における平衡定数のみを軽水素-重水素系から軽水素-トリチウム系に変更している。図11の例でも、計算結果は実験結果をよく再現している。ここで紹介したランダム充填塔用の通り抜け段モデルは、軸方向混合の影響と局所物質移動の効率、触媒充填割合だけに着目し、いささか荒っぽく感じられるが、様々な条件の実験結果を良く再現しており、実験系の特徴をうまく捉えたモデルと言える。通り抜け係数は、幾何条件や運転条件から具体的に評価できるので、モックアップ実験を行わずとも、新たな実験条件におけるHETP値の予測にも役立てられる。

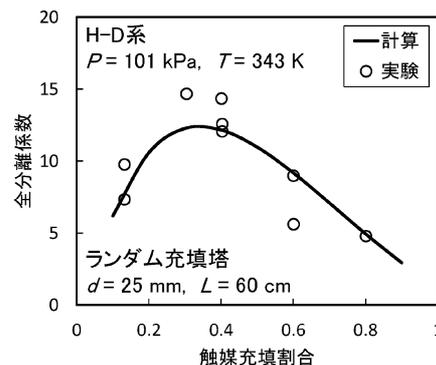


図10 触媒充填割合が全分離係数に及ぼす影響。

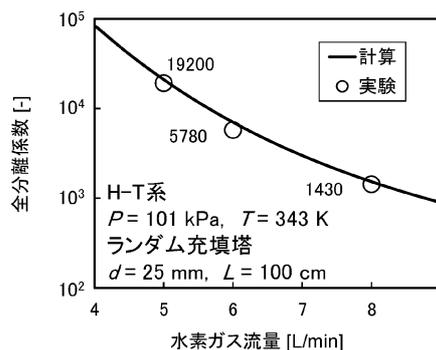


図11 水素ガス流量が全分離係数に及ぼす影響。

5.6 おわりに

原型炉以降に要求される大流量の水処理システムに対応するため、水-水素化学交換法の技術開発が続けられている。疎水性白金触媒については、新たな課題のもと、近年の技術と材料を用いて複数の触媒が開発され、実用化の目途がたってきた。一方、充填塔の型式やシステム構成を検討する上で、HETP値や物質移動係数の実験データの拡充と、パラメータの評価や最適化に適用できる解析手法の開発が期待される。水処理システムの性能向上は、核融合炉システム全体の安全性向上に直接的に資するので、今後も基礎研究を継続すべきと考えられる。

参考文献

- [1] M.L. Olyphant, Nature **132**, 675 (1933).
- [2] J. Horiuti and M. Polanyi, Nature **132**, 819 (1933).
- [3] T. Yamanishi *et al.*, JAERI-Res. 95-058 (1995).
- [4] J.F. Black and H.S. Taylor, J. Chem. Phys. **11**, 395 (1943).
- [5] W.A. Van Hook, J. Phys. Chem. **72**, 1234 (1968).
- [6] M. Benedict and T.H. Pigford, *Nuclear Chemical Engineering* (McGraw-Hill, 1957).
- [7] J.H. Rolston *et al.*, J. Phys. Chem. **80**, 1064 (1976).
- [8] H.K. Rae, Separation of Hydrogen Isotope, ACS Symposium Ser. 68 (1978).
- [9] W.H. Stevens, Can. Pat. No. 119,402; No. 907,292; No. 941,134; US Pat. No. 3,888,974; No. 4,025,560.
- [10] 中根良平他：重水素およびトリチウムの分離（学会出版センター，1982）。
- [11] 北海道工業開発試験所報告 34 (1984).
- [12] 清田史功他：動燃技報 **70**, 19 (1989).
- [13] 岩井保則他：化学 **70**, 35 (2015).

- [14] 磯村昌平他：理研報告 55, 127 (1979).
- [15] S. Isomura *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **17**, 308 (1980).
- [16] T. Sugiyama *et al.*, Fusion Eng. Des. **81**, 833 (2006).
- [17] T. Yamanishi *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **83**, 545 (2007).
- [18] T. Yamanishi *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **85**, 716 (2009).
- [19] T. Yamanishi *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **88**, 508 (2012).
- [20] T. Sugiyama *et al.*, Fusion Eng. Des. **98-99**, 1876 (2015).
- [21] E.J. Henley and J.D. Seader, *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering* (Wiley, New York, 1981).
- [22] M. Shimizu *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **20**, 36 (1983).
- [23] T. Sugiyama *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **37**, 273 (2000).
- [24] T. Sugiyama *et al.*, Fusion Sci. Technol. **60**, 1323 (2011).
- [25] T. Sugiyama *et al.*, Fusion Eng. Des. **83**, 1447 (2008).