

## トリチウム水蒸留分離へのヒートポンプ利用と吸着材を用いた分離の高効率化に関する研究

三保, 慶明

<https://doi.org/10.15017/2534476>

---

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

トリチウム水蒸留分離へのヒートポンプ利用と  
吸着材を用いた分離の高効率化に関する研究

令和元年 7 月

三保 慶明



## 目次

第1章 序論	1
1-1 福島原子力発電所の現状	1
1-2 トリチウムとは	1
1-3 保管トリチウム水の処理方法	2
1-4 水素同位体の分離技術	3
1-5 蒸留法における問題点の解決策	4
1-6 研究の目的	4
1-7 論文の構成	5
第2章 模擬液を利用した前処理の検討	9
2-1 はじめに	9
2-2 試験方法	9
2-3 試験結果	11
2-4 まとめ	17
第3章 重水による吸着材を利用した分離特性の検討	19
3-1 はじめに	19
3-2 ガラスカラムによる重水分離試験	19
3-3 スケールアップした蒸留塔での重水分離試験	23
3-4 まとめ	27
第4章 トリチウムによる吸着材を利用した分離特性の検討	29
4-1 はじめに	29
4-2 試験装置	29
4-3 充填物	30
4-4 試験液	31
4-5 試験条件	31
4-6 試験結果および考察	31
4-7 まとめ	34
第5章 実機への適用検討	35
5-1 はじめに	35
5-2 吸着材の評価	35
5-3 吸着材による分離促進効果のメカニズムと試設計方法	38

5-4	試設計条件の設定	48
5-5	試設計結果	56
5-6	実機試設計の仕様	61
5-7	実機コスト評価	67
5-8	廃棄物の発生量	68
第6章 高濃度トリチウム水の処理方法の検討		73
6-1	はじめに	73
6-2	ドラム缶保管方式	73
6-3	地下ピット保管方式	74
第7章 まとめ		79
7-1	総括	79
7-2	今後の展望	79
参考文献		81
謝辞		83

## 第1章 序論

### 1-1 福島原子力発電所の現状

2011年に起こった東日本大震災に伴って発生した福島第一原子力発電所の事故において、原子炉内の燃料が溶融し、溶け落ちる事態となった。原子炉内部に残ったこの燃料デブリは水をかけることにより冷却しているが、水が核燃料に触れることで高い濃度のセシウムやストロンチウムなどの放射線を含んだ汚染水が発生している。また、福島第一原子力発電所の敷地内には大量の地下水が流入しており、この地下水が水素爆発などで損傷した原子炉建屋に流れ込むことや破損した建屋の屋根から雨水が流れ込むことにより建屋内の高濃度汚染水と混ざってさらに汚染水が増加するという状況を引き起こしている。汚染水の発生メカニズムを図1-1に示す。

この汚染水は事故直後約400m<sup>3</sup>/日も発生していたが、その後の遮水壁や凍土壁などにより現在では100~200m<sup>3</sup>/日程度まで減少はしたものの、いまだに汚染水の発生は収まってはいない。これらの汚染水は油分やセシウムなどを除去後、逆浸透膜式海水淡水化装置で処理され、原子炉の冷却水として循環再利用されている。一方、その濃縮液には放射性物質が含まれているため、多核種除去装置(ALPS)で放射性物質の吸着処理がされている。その処理フローを図1-2に示す。ALPSでは62種の放射性核種を除去できるが、水の形態で存在する希薄濃度のトリチウムについては分離除去できずタンクに貯留するしかない状態が続いている。そのタンクはすでに900基に達し、その量は2018年3月時点で約105万トンにもものぼっており大きな問題となっている。

### 1-2 トリチウムとは

トリチウムは「三重水素」と呼ばれる水素の同位体である。水素には、原子核の陽子一つの周りを電子が回っている「軽水素」、原子核が陽子一つと中性子一つで構成される「重水素」、そして原子核が陽子一つと中性子二つで構成される「三重水素」のトリチウムがある(図1-3)。

トリチウムは原子力発電所を運転することで発生するが、自然界でも大気中の窒素や酸素と宇宙線が反応することで生成されている。水分子を構成する水素として存在するものが多いことから、トリチウムは大気中の水蒸気、雨水、海水だけでなく、水道水にも含まれる。軽水素や重水素は安定な同位体で放射線は出さないが、トリチウムは12.3年の半減期でβ線を出してヘリウム-3に変わる放射性同位体である。

トリチウムは放射線の一種であるβ線を出す。このβ線はとてエネルギーの低い電子であるため紙一枚で遮ることができ、外部から被ばくしても人体への影響はほとんどないと言われている。また、水として飲んだ場合でも、特定の臓器に蓄積することはなく、他の放射性物質と比べて速やかに体外に排出される。そのため、内部からの被ばくの影響も、取り込んだ放射能あたりで見れば他の放射性物質よりも小さい。これまでも水道水な

どを通じてトリチウムは日常的に体内に取り込まれているが、通常の生活を送ることで取り込んだトリチウムによる健康影響は確認されていない。

トリチウムが出す放射線が非常に弱く、人体や環境への影響が小さいとはいえ、トリチウムを含む処理水を海洋や大気に放出することは、福島県産の農林水産物への影響や風評被害発生の懸念も指摘されている。

### 1-3 保管トリチウム水の処理

政府はタンクに保管しているトリチウム水について処分方法を検討している。2016年に経済産業省の作業部会が水電解方式など水からトリチウムを分離する技術について評価を実施したが、処理の目標期限までに実用化されるのは難しいと判断している。これを受けて、この作業部会では分離技術とは別に「地下への埋設」「地層への注入」、「水蒸気にして放出」、「水素ガスにして放出」「海洋への放出」の5つの方法についても総量80万トンを1日400m<sup>3</sup>処理する条件で評価を行っている。この結果は水で薄めて海に放出する方法が最もコストが低く、処分期間も短いとしている。

トリチウム水の海洋への放出は原子力発電所ではすでに行われている。原子力発電所のメンテナンスで発生するドレン水などの液体廃棄物について、放射性核種を除くため浄化処理をした後、海洋に放出しているのである。経済産業省の資料によると、国内での海洋放出量はH22年度においてPWR（加圧水型炉）では年間 $1.8 \times 10^{13} \sim 8.7 \times 10^{13}$ Bq、BWR（沸騰水型炉）では $2.2 \times 10^{10} \sim 2.2 \times 10^{12}$ Bqとなっている。また、海外の原子力発電所・再処理施設においてもトリチウムは海洋や大気中に排出されている（図1-4）。

実際、東京電力は地元の漁業者らの了解を得て、建屋地下に流入する地下水を減らす目的で建屋周辺の井戸から地下水をくみ上げ、放射性物質を取り除いたうえで1,500Bq/L以下の濃度に抑えて海に放流している。国内で稼働中の原子力発電施設の排水に含まれるトリチウムは60,000Bq/L以下と定められており、その1/40以下に抑えてはいる。

これらのことから希釈しての海洋放出は処分方法の有力な候補になる可能性はあるが、風評被害を懸念する漁業関係者の同意を得るのは困難と思われる。実際に2018年8月30日に経済産業省は処分方法についての公聴会を福島で開催しているが、漁業関係者や県内に住む住民らからの意見として大半は反対であった。

これらのことからトリチウム水を実用化規模で処理できる技術は望まれてくるものと考えられる。ただし、トリチウムは、処理水中で水分子の一部となって存在しているため、水の中にイオンの形で溶けているセシウムやストロンチウムといった他の放射性物質とは異なり、物理/化学的な方法により分離し、除去することは容易ではない。

福島第一原子力発電所で発生した処理水に含まれるトリチウム濃度は最大でも1Lあたり数百万Bqである。これは1Lの処理水に含まれるトリチウムがわずかに100ng程度であることを示している。このようなわずかな量のトリチウムを大量の処理水から取り出すには、膨大なエネルギーとコストが必要になる。

#### 1-4 水素同位体の分離技術

重水やトリチウムのような水素同位体は重水炉や核融合炉で取り扱われるために、その分離方法について開発が行われている[1]。主な方法としては 1)同位体交換法、2)電解法、3)蒸留法が挙げられる。

##### 1) 同位体交換法

同位体交換の方法は、古くから研究され、硫化水素、アンモニア、水素ガスと水との同位体交換反応が利用されている。



同位体交換法は対象とする分離種中のD原子の濃度と水分子中のD原子の濃度間の違いを利用するものであり、過去にいくつかの気体分子の同位体効果が見いだされている。例えば、硫化水素やアンモニアでは水中のHDO濃度に比べて、Dが濃縮され天然水を原料にし、微量に含まれるHDOを同位体交換により純粋な重水まで濃度を高めるプロセスが、カナダで開発された。目的は重水素を減速材に利用し、天然ウランを燃料に使うことにある。H<sub>2</sub>Sの同位体交換プロセスは、水への溶解速度が大きく、同位体効果も大きいので触媒が必要でなく、プロセスを優位に進めることができる。欠点は、硫化水素やアンモニアが漏洩すると人体に悪影響を及ぼすため、気体を閉鎖系で使用する必要がある。原料の水は大量にあるため供給水には困らないが、硫化水素あるいはアンモニアを閉鎖空間で循環させる束縛条件を課すと同位体分離は一度に困難になる。また、供給水は天然水であるので、重水素の濃縮のためには大量の水を低温透過部から放流する必要があり、トリチウム分離に適用することができない。

##### 2) 電解法

軽水、重水、トリチウム水間の電解電圧の差より水の電気分解時の分解速度が軽水>重水>トリチウム水の順で大きいことを利用するもので、トリチウム水は軽水に比べ電解されにくく液側に残り濃縮される。電解法は単段の分離係数は大きいですが、電気分解によるエネルギー消費量が大きく多段カスケードとする大量処理には不向きである。

##### 3) 蒸留法

蒸気圧の違いにより物質を分離する方法で、連続的に揮発性の物質を分離するのに有用な方法である[2]。この蒸留法は石油化学工業において原油や炭化水素混合物の分離に広く利用されている[3-5]。低温蒸留によるO-18の分離は太陽日酸により成功し、実施されている[6]。

トリチウム分離を考えた場合、H<sub>2</sub>O、HTO、T<sub>2</sub>Oの蒸気圧が異なることから分離が可能となる。しかし、トリチウム水と軽水の比揮発度はほとんど同じであるため分離性能は小さく、実用規模であれば非常に大規模な設備になってしまう。また、エネルギー消費も大き



いことから実用性が低いとされている。

水素同位体分離プロセス分離装置を分離係数の大きさから評価し、1kg の濃縮物を得るのに必要なエネルギーとして比較したものを図 1-5 に示す。同位体分離プロセスを適応しようとしたときの装置の規模を評価するのに利用される分離係数の値と 1kg の同位体を分離するのに必要なエネルギーを見積もったものである。この図を見ても明らかなように、現在のところ、経済性や装置規模に見合う実用化可能な分離方法は見出されてはいない。

### 1-5 蒸留法における問題点の解決策

蒸留法によるトリチウム分離を考えた場合、上述したとおり  $H_2O$ -HTO の分離係数が小さい(100°Cにおいて 1.03)ことが、実用化への障壁となっている。

この解決策として吸着材を蒸留プロセスの充填物として使用するという考え方が、Fukada らによって提案されている[7,8]。この吸着材の利用は通常の吸着分離操作を目的としたものではなく、蒸留塔内での蒸気と凝縮液間の同位体交換プロセスへの吸脱着プロセスによる分離促進作用により、実質的に同位体分離を促進する事が証明されており、通常の吸脱着プロセスに必要な吸着材の再生を必要としない。しかし、過去の検討は小規模の実験装置に限られ、汚染水の処理に対応できる規模の分離の実証は行われていない。

### 1-6 研究の目的

本研究では従来の蒸留法を改良することにより大量かつ希薄なトリチウム水の処理を可能とする技術の開発を目的とする。技術開発のポイントは以下の 4 点である。

#### 1) 吸着材を充填物に採用することによる分離係数の向上

九州大学 深田智教授が論文発表しているシリカゲルやゼオライトのような吸着材を利用した充填物を採用し、トリチウムの分離性能向上を目指す。

#### 2) 低温での真空蒸発による分離係数の向上

トリチウム水の蒸発による分離係数は 100°C では 1.03 であるが、60°C では 1.058、40°C では 1.077 まで改善される。この物性を利用し、低温での蒸留システムの構築を図る。

#### 3) ヒートポンプを利用した蒸発器を採用することによる省エネルギー化

圧縮動力のみで運転可能なヒートポンプを採用することにより、大量の熱を循環利用することで省エネルギー化を目指す。

#### 4) 不純物除去を目的とした前処理工程を導入した蒸留システムの構築

ALPS にて処理された液中には塩分や多少のスケール成分などが含まれており、これらの不純物は蒸留塔内部へのスケールや腐食の問題、沸点上昇分の必要温度差の懸念材料となる。よって、前処理として蒸発濃縮装置を用いて不純物をさらに除去し、トリチウムのみを含む水として蒸留処理をするシステムを構築するものとする。

以上のこれまでの蒸留法に無かった吸着作用を含めた同位体分離とヒートポンプ導入によるエネルギー効率改善の効果、さらに真空蒸留法の効果を考慮した場合の蒸留同位体分

離について検討する。

#### 1-7 論文の構成

本論文は7章から構成されている。

本章では福島第一原発での現状について述べ、汚染水を処理した後に排出されるトリチウム水を貯蔵せざるを得ない現状を記載した。また、その問題に対応する形で本研究の目的について示した。

第2章では蒸留法での処理を行う際に問題となる成分を前処理として除去するために濃縮装置を使用することとし、運転可能な濃縮倍率や安定して運転可能であるか検討した。

第3章ではトリチウム水蒸留プロセスにおいて充填物に吸着材を用いることにより分離効率が向上できるかを検討した。重水を用いた試験を行い、得られた分離係数より評価した。

第4章では第3章と同様に吸着材の効果を確認するため、トリチウムを用いて試験を行い評価した。また、吸着材を用いた長時間運転の問題点も明らかにした。

第5章では第4章で得られた試験結果をもとに、吸着剤の効果についてそのメカニズムについて仮説を立て、実機の試設計を行った。実機にはヒートポンプを使用した場合の消費エネルギーの評価を行った。また、充填物として吸着材を利用した効果についても評価した。

第6章では蒸留処理により発生する高濃度トリチウム水の処理方法について検討した。

第7章では本研究で示した結果の総括を行った。

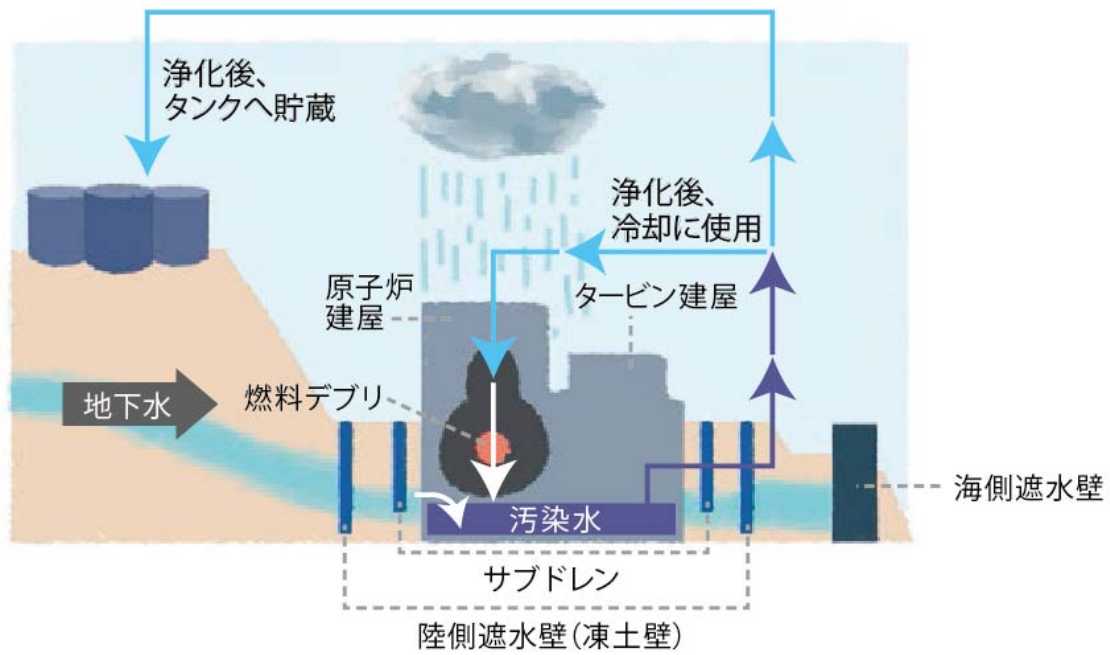
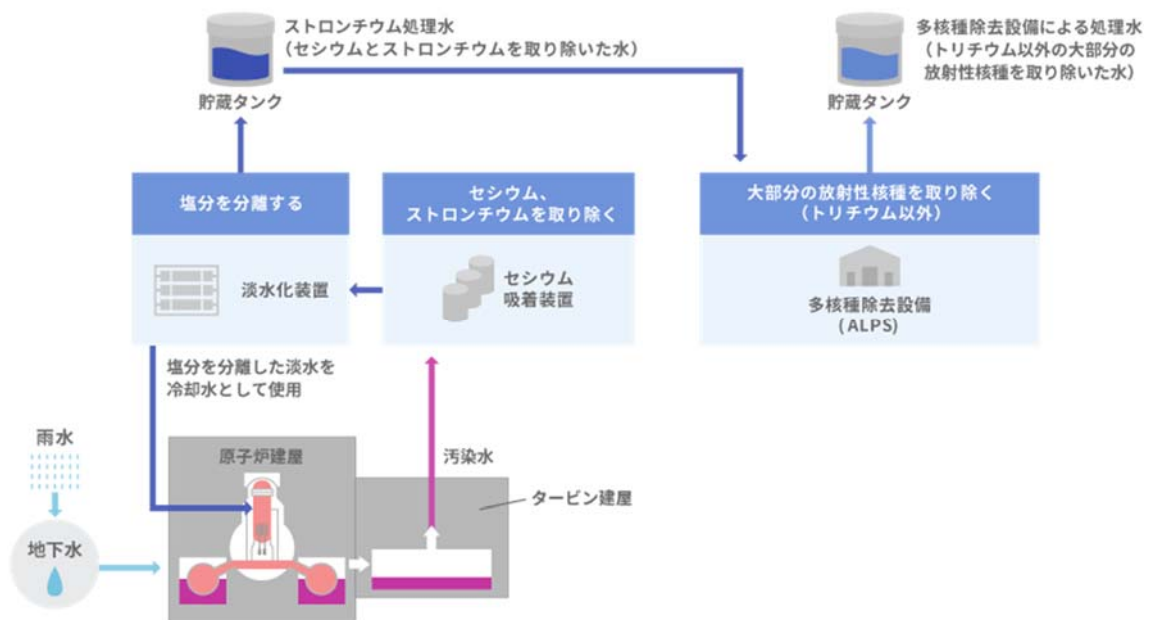


図 1-1 汚染水の発生メカニズム



出典：東京電力ホームページ

図 1-2 汚染水の処理フロー

模式図			
原子核	陽子1つ	陽子1つ、中性子1つ	陽子1つ、中性子2つ
日本語名	軽水素 ※一般的な水素	重水素	三重水素
英語名	hydrogen ハイドロジェン	deuterium デュテリウム	tritium トリチウム
表記	$^1\text{H}$ または $\text{H}$	$^2\text{H}$ または $\text{D}$	$^3\text{H}$ または $\text{T}$

出典：三菱総合研究所

図 1-3 水素同位体

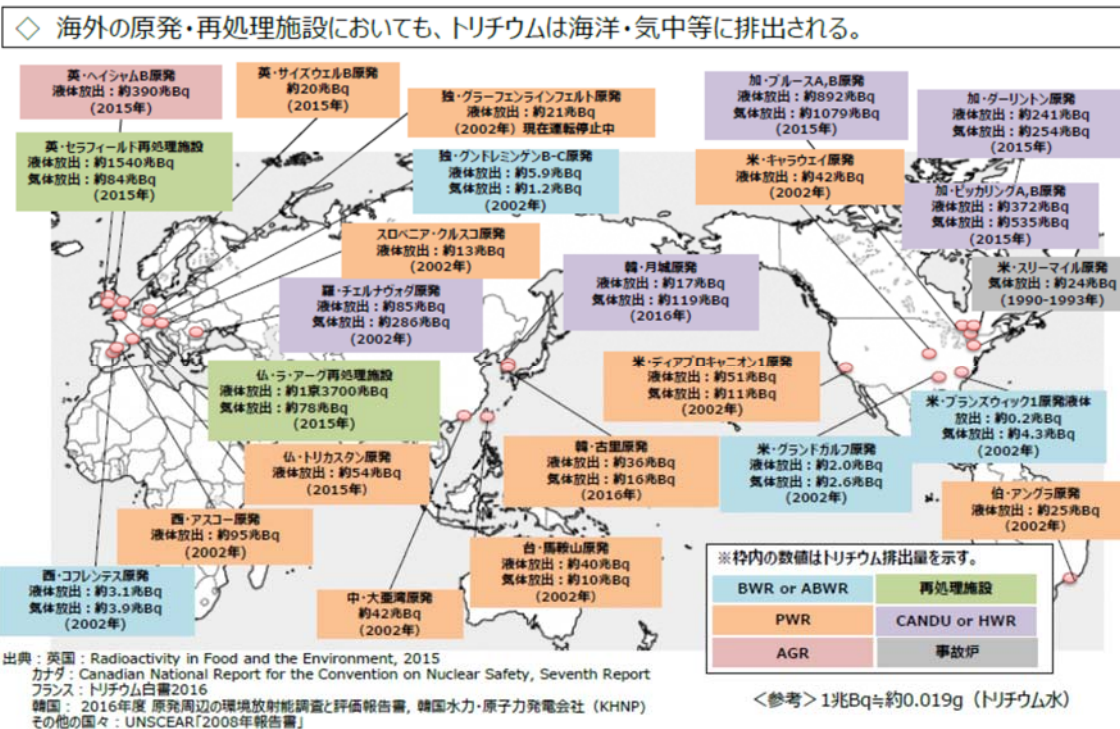


図 1-4 世界の原子力発電所等からのトリチウム年間排出量

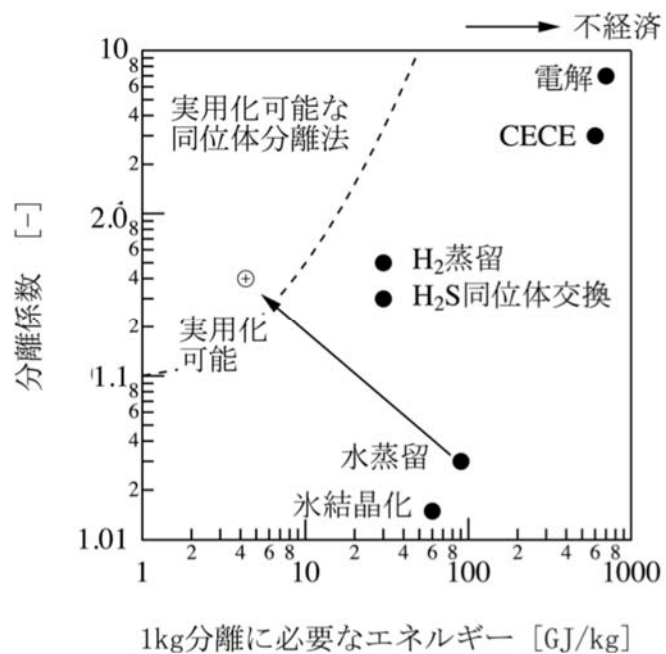


図 1-5 水素同位体分離操作における分離係数

## 第2章 模擬液を利用した前処理の検討

### 2-1 はじめに

ALPS から排出され貯留されているトリチウム含有排水のトリチウム以外の液組成を表 2-1 に示す。液性はタンクごとにばらつきがあるため、各成分が薄い液の場合と濃い液の場合の2種類を記載している。蒸留によりトリチウムを処理する場合、分離操作となるために濃縮液と希薄水に分かれる。この蒸留工程においては当然、トリチウム以外の他成分も濃縮することから、表 2-1 の液性のまま蒸留処理をすると蒸留塔内で Ca や Mg などがスケールとなり、処理能力の低下を招いてしまいかねない。そこであらかじめ前処理を行い、スケール成分を除去することとした。前処理方法としては、濃縮装置によりスケール成分をスラリーとして除去することとし、その最適な運転方法を検討した。

表 2-1 貯蔵タンク内の液組成

性状	薄い液	濃い液
	mg/L	mg/L
pH	7.5	6~8
SS	<1	<1
Na <sup>+</sup>	400	4,000
Mg <sup>2+</sup>	2	400
Ca <sup>2+</sup>	1	300
Cl <sup>-</sup>	645	5,500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	300	1,300
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	1.5
蒸発残留物	1,732	12,970
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10	250
Fe <sup>2+</sup>	0.3	0.3
K <sup>+</sup>	10	130
SiO <sub>2</sub>	8	40

### 2-2 試験方法

模擬液として表 2-1 に示した薄い液、濃い液の液性の異なる2種類を試薬にて調製し使用した。試験に使用した濃縮装置を図 2-1 および図 2-2 に示す。図 2-1 の水平管型濃縮装置は海水淡水化ならびに工業用途の各種液蒸発濃縮装置として最も省エネルギーに優れる蒸発濃縮装置として多数の実績がある。蒸発の主要部は水平伝熱管から構成されており、管内を蒸気が通過して凝縮すると同時に管外表面にはブラインが薄膜で流下して沸騰蒸発す

るため工業装置の中では最も小さい温度差で蒸発させることができる。蒸気は蒸気圧縮機を用いて僅かに加圧し、伝熱管内で凝縮させる。また、図 2-2 のフラッシュ型濃縮装置は水平伝熱管上で沸騰蒸発させる代わりに、ブラインを熱交換器に導いて加熱された液をフラッシュ蒸発させて蒸発濃縮を行う。蒸発させるのに必要とする温度差は水平管型よりも大きくなるため省エネルギー性は水平管型と比較して悪くなるが、ブライン中のスケールや汚れに対して影響を受けにくいという特長がある。本装置もフラッシュ蒸発した蒸気を蒸気圧縮機で加圧して熱交換器の加熱に利用している。

運転方法として、まず水平管型蒸発濃縮装置にて伝熱管にスケールが付着する直前まで濃縮した後、さらにフラッシュ型蒸発濃縮装置で高濃縮させた。これにより各濃縮装置において運転可能な濃縮倍率の把握と把握した濃縮倍率での安定運転を確認することとした。各試験で回収した凝縮水は第 3 章および第 4 章に記載する蒸留塔試験に使用した。

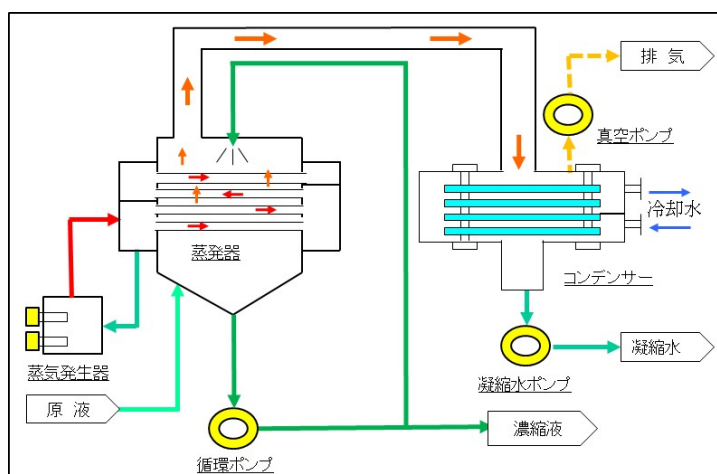


図 2-1 水平管型蒸発濃縮装置

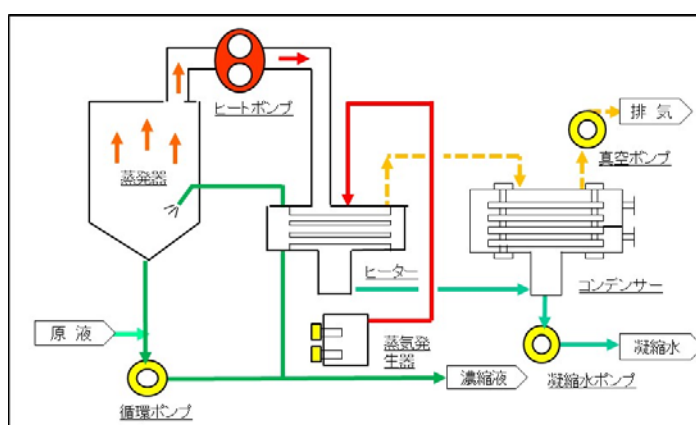


図 2-2 フラッシュ型蒸発濃縮装置

## 2-3 試験結果

### 2-3-1 水平管型蒸発濃縮装置による運転条件の検討

#### 1)スケール析出倍率の確認試験

表 2-1 に示した薄い液および濃い液の異なる 2 種類をその組成に合わせて試薬にて調製し、これを模擬液として試験を実施した。作成した模擬液の組成を分析した結果を表 2-2 に示す。

表 2-2 スケール析出倍率試験用模擬液組成

性状	薄い液	濃い液
	分析値(mg/L)	分析値(mg/L)
pH	6.4	8.3
SS	<1	<1
Na <sup>+</sup>	390	2,700
Mg <sup>2+</sup>	2	390
Ca <sup>2+</sup>	1	160
Cl <sup>-</sup>	640	4,300
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35	2,300
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.7	8.5
蒸発残留物	1,000	11,000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8	250
Fe <sup>2+</sup>	<0.1	0.1
K <sup>+</sup>	2	150
SiO <sub>2</sub>	6	26

試験は原液を装置に一定量投入し、30kPa abs.の圧力にて行った。運転は伝熱管にスケールが付着するまでバッチ運転にて濃縮倍率を上げていき、スケールが発生する倍率を確認することとした。

運転の結果、薄い液では濃縮倍率 30.5～37.5 倍で伝熱管へのスケールの付着を目視にて確認した。その際の伝熱管の写真を図 2-3 に示す。

水平管型蒸発濃縮装置ではスケールが発生する直前までの濃縮を計画しているため、連続運転の濃縮倍率は 30.5 倍とした。





図 2-3 伝熱管写真－薄い液(テスト後)

また、濃い液での運転においては濃縮倍率8.7倍で伝熱管へのスケールの付着を確認した。その際の伝熱管の写真を図 2-4 に示す。よって、連続運転の濃縮倍率は少し下げて、7 倍とした。



図 2-4 伝熱管写真－濃い液(テスト後)

## 2)連続運転による安定性確認試験

薄い液にて 1) の運転で決定した濃縮倍率 30.5 倍での 5 日間の連続運転を実施した。その際の運転時の凝縮水量および伝熱温度差の変化を図 2-5 に示す。図中の伝熱温度差は加熱蒸気温度から循環液温度を引いた値であり、伝熱管にスケール等が付着するとこの温度差が上昇し、それに伴い凝縮水量が減少する関係にある。図 2-5 を見ても明らかなように安定した連続運転ができ、伝熱管へのスケール付着も確認されなかった。

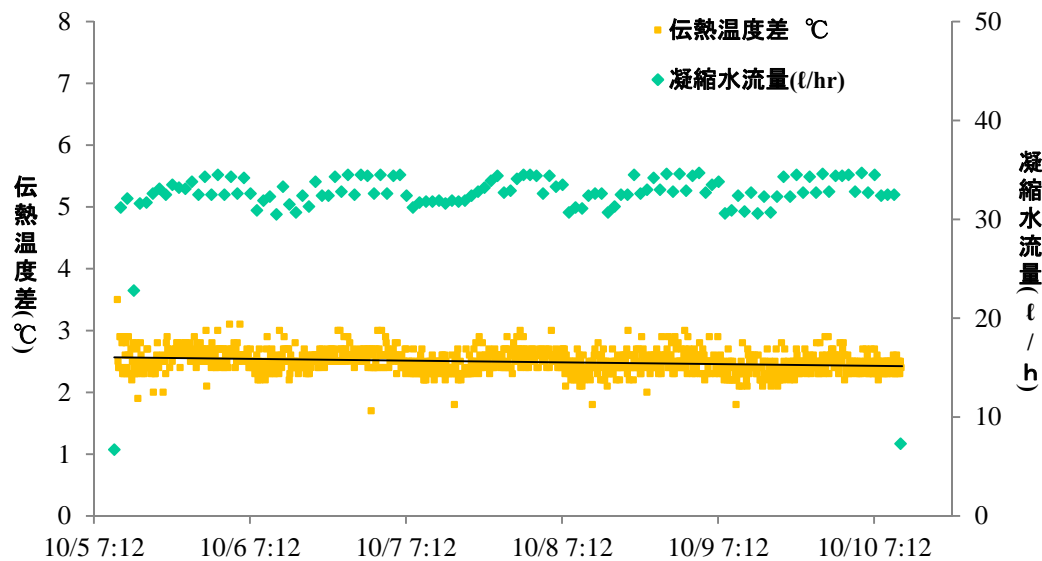


図 2-5 伝熱温度差(加熱蒸気温度－循環液温度)と凝縮水流量の経時変化

また、濃い液での運転を薄い液と同様、1)の運転で決めた濃縮倍率 7 倍で連続運転を実施したところ、運転開始後、約 25 時間で蒸発器内および壁面にスケールが発生し、約 40 時間で伝熱管へのスケールの付着も確認した。よって、濃縮倍率を 7 倍から 6 倍に変更し、運転を継続することとした。その結果、これ以降の運転においてはスケールの成長は確認されず、図 2-5 で示したように伝熱温度差や凝縮水量も安定していた。水平管型蒸発濃縮装置では伝熱管へのスケール付着がない濃縮倍率での運転を計画しているため、濃い液の場合には濃縮倍率 6 倍以下での運転が必要であることが示唆された。

### 2-3-2 フラッシュ型蒸発濃縮装置による運転条件の検討

#### 1) スラリー濃縮倍率の確認試験

フラッシュ型濃縮装置は水平管型濃縮装置から排出される濃縮液をさらに濃縮する目的で使用する。本試験では 2-3-1 で決定した濃縮倍率で水平管型濃縮装置から排出される濃縮液を想定し、2 種類の模擬液(薄い液・濃い液)液を試薬にて調製し原液として使用した。表 2-4 に調製した模擬液組成を分析した結果を示す。

表 2-4 フラッシュ型蒸発濃縮装置試験用模擬液組成

性状	薄い液	濃い液
	mg/L	mg/L
pH	9	7.6
SS	250	250
Na <sup>+</sup>	12,000	23,000
Mg <sup>2+</sup>	100	2,300
Ca <sup>2+</sup>	33	1,200
Cl <sup>-</sup>	20,000	34,000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,500	10,000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99	14
蒸発残留物	34,000	87,000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	300	1,500
Fe <sup>2+</sup>	5.9	1.3
K <sup>+</sup>	380	870
SiO <sub>2</sub>	280	260

試験は原液を装置に一定量投入し、2-3-1と同様に 30kPa abs.にて行った。フラッシュ型では濃縮倍率を上げていくことにより、スケール成分がスラリーとして発生し、その濃度が一定となる点を確認し、濃縮倍率を確認することとした。

薄い液にてバッチ運転にて濃縮倍率を変化させた結果、倍率 11~11.5 倍で濃縮液サンプリング中のスラリー濃度(vol.%)が安定した。この結果より連続運転倍率を 11 倍と決定した。また、濃い液での運転では倍率 3~3.5 倍で濃縮液サンプリング中のスラリー濃度(vol.%)が安定した。この結果より連続運転倍率を 3.5 倍と決定した。

## 2)連続運転による安定性確認試験

1) の濃縮倍率確認試験で調製した模擬液を原液として運転を開始した。濃縮倍率は薄い液においては 11 倍、原液(濃い液)については 3.5 倍とし連続運転を実施。その運転状況を確認した。表 2-5 に連続運転サンプル分析結果を示す。

表 2-5 連続運転サンプル分析結果

性状	薄い液			濃い液		
	原液	11 倍濃縮液	実倍率	原液	3.5 倍濃縮液	実倍率
	分析値 (mg/L)	分析値 (mg/L)		分析値 (mg/L)	分析値 (mg/L)	
pH	9	6.4	-	7.6	4.8	-
SS	250	1,800	-	250	870	-
Na <sup>+</sup>	12,000	120,000	10.0	23,000	85,000	3.7
Mg <sup>2+</sup>	100	1,100	11.0	2,300	8,400	3.7
Ca <sup>2+</sup>	33	410	12.4	1,200	4,800	4.0
Cl <sup>-</sup>	20,000	200,000	10.0	34,000	160,000	4.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,500	21,000	14.0	10,000	50,000	5.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99	1.6	-	14	<0.1	-
蒸発残留物	34,000	350,000	10.3	87,000	360,000	4.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	300	2,800	9.3	1,500	5,400	3.6
Fe <sup>2+</sup>	5.9	3.9	0.7	1.3	3.3	2.5
K <sup>+</sup>	380	4,700	12.4	870	3,200	3.7
SiO <sub>2</sub>	280	1,500	5.4	260	790	3.0

薄い液では運転開始後、約 40 時間で一回あたりの濃縮液排出量が徐々に減少し始めた。これは濃縮液ラインにおいてスラリーが閉塞したためと考えられる。実機では濃縮液ラインのスラリー閉塞対策を検討する必要があることが判明した。

また、装置停止後、ヒーター内部に若干スケールの付着が見られた。そのスケールを分析した結果を図 2-6 に示す。図よりスケールの主成分は SiO<sub>2</sub> と考えられる。

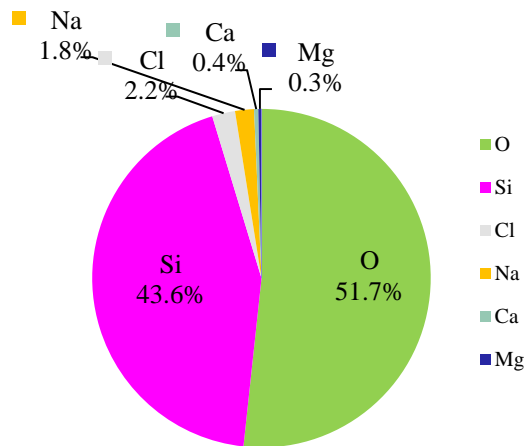


図 2-6 薄い液スケール組成

続いて、濃い液を使用し濃縮倍率 3.5 倍で 5 日間の運転を実施した。この運転では蒸発器レベルスイッチのフロートへのスケール付着により、蒸発器内のレベル制御が不能となり、装置停止となった。

装置停止後、ヒーター内部にスケール付着が見られた。スケールの分析結果を図 2-7 に示す。これよりスケールは主成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  であることが分かった。運転データから凝縮水流量（蒸発量）の減少が見られたが、ヒーター内部にスケールが付着したことが要因と考えられる。

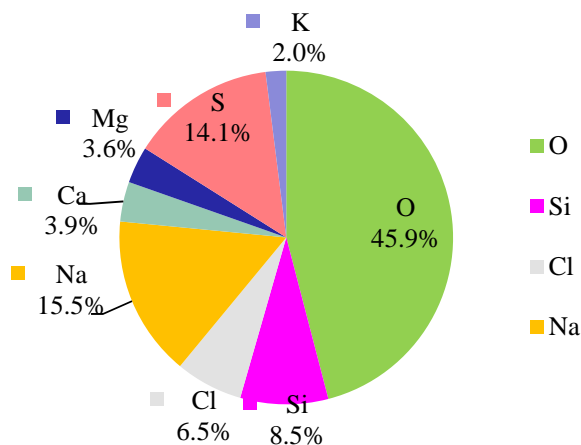


図 2-7 濃い液スケール組成

濃い液での連続運転後、発生したスケール対策として装置内の薬品洗浄を実施した。スケールの主分は上述したように  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  であったため、苛性ソーダ 10% 溶液で洗浄後さらにスルファミン酸 10% 溶液洗浄を行った。薬品洗浄時の写真を図 2-8 に示す。

図に示すように薬品洗浄をすることで付着していたスケールを完全に除去することができた。これにより、濃い液でも定期的に洗浄をすることで安定して運転が可能と考えられる。

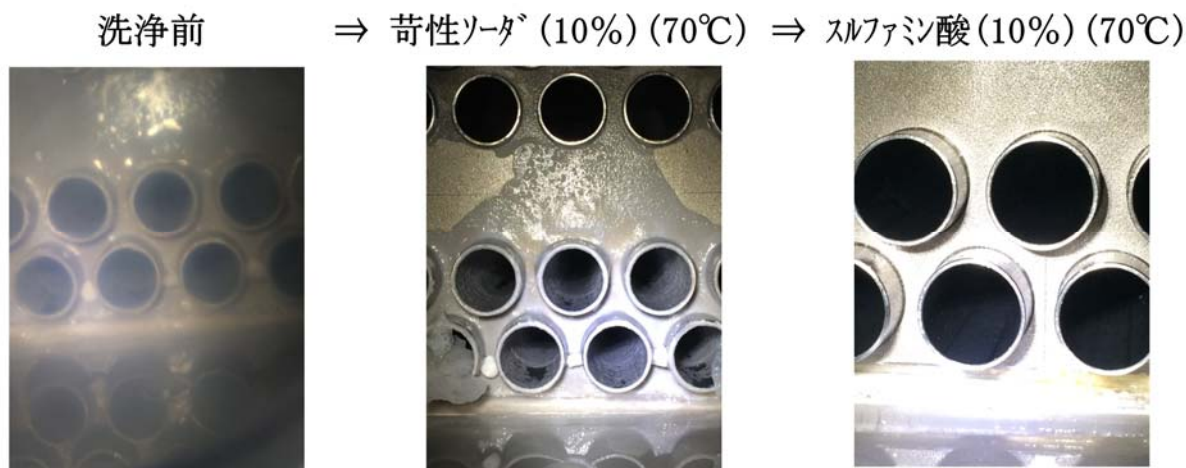


図 2-8 薬品洗浄前後 伝熱管写真

## 2-4 まとめ

### 1) 濃縮装置による前処理運転

表 2-1 に示した組成の ALPS から排出され貯蔵されているトリチウム含有排水を水平管型蒸発濃縮装置にて前処理する際には以下の濃縮倍率での運転が可能であると示唆された。

薄い液組成 ⇒ TOTAL 330 倍 (水平管型 : 30.5 倍、フラッシュ型 : 11 倍)

濃い液組成 ⇒ TOTAL 21 倍 (水平管型 : 6 倍、フラッシュ型 : 3.5 倍)

また、フラッシュ型蒸発濃縮装置に用いた液の  $\text{SiO}_2$  濃度は次のようになっていた。

薄い液 : 調製液 280mg/L → 11 倍濃縮液 1,500mg/L (分析値では 5.4 倍)

濃い液 : 調製液 260mg/L → 3.5 倍濃縮液 790mg/L (分析値では 3.0 倍)

$\text{SiO}_2$  の飽和濃度 (pH4~6) は 230mg/L 50°C<sup>(1)</sup> である [3] から、かなり過飽和になっていることが判る。

水平管型蒸発濃縮装置での低濃縮では、液中  $\text{SiO}_2$  は飽和濃度に達しているものの、スケール付着は見られなかった。これはおそらく種晶効果により、伝熱管へのスケールが起らなかったと考えられる。一方、フラッシュ型蒸発濃縮装置での高濃縮では、スラリーおよびスケールとして装置内に析出したと考えられる。ただし、析出したスケールは薬品にて洗浄可能であったため、定期的な洗浄をすることで安定した運転が可能であることが分かった。

### 2) 凝縮水水質について

前処理として行った濃縮装置での運転によりスケール成分を除去した凝縮水が得られた。

この凝縮水に含まれるトリチウムを蒸留工程で処理することになるため、その成分を分析した。その結果を表 2-6 に示す。スケール成分となる Ca や Mg はほぼ除去できていることが分かる。その他の成分についても濃い液・薄い液でほぼ同じような水質が得られているが、炭酸根とアンモニアは凝縮水側で高くなっており、その影響で pH も高くなっている。

表 2-6 凝縮水水質

性状	薄い液		濃い液	
	原液	凝縮水	原液	凝縮水
pH	6.4	6.7	8.3	9.2
SS	<1	<1	<1	<1
Na <sup>+</sup>	390	<1	2,700	<1
Mg <sup>2+</sup>	2	<1	390	<1
Ca <sup>2+</sup>	1	<1	160	<1
Cl <sup>-</sup>	640	<1	4,300	<1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35	<1	2,300	<1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.7	3.4	8.5	50
蒸発残留物	1,000	6	11,000	9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8	1	250	30
Fe <sup>2+</sup>	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
K <sup>+</sup>	2	<1	150	<1
SiO <sub>2</sub>	6	<1	26	<1

### 第3章 重水による吸着材を利用した分離特性の検討

#### 3-1 はじめに

第1章に記載したが、吸着材をトリチウム水蒸留プロセスの充填物として使用するという考え方は、Fukada らによって提案されている。

本章では、このトリチウム水蒸留分離における吸着材の効果をトリチウムと同じ水素同位体である重水を用いてガラスカラムでの実験室レベルおよび実機に近いスケールアップした蒸留塔にて確認することとする。

#### 3-2 ガラスカラムによる重水分離試験

##### 3-2-1 試験装置

図3-1にガラスカラム試験装置を示す。

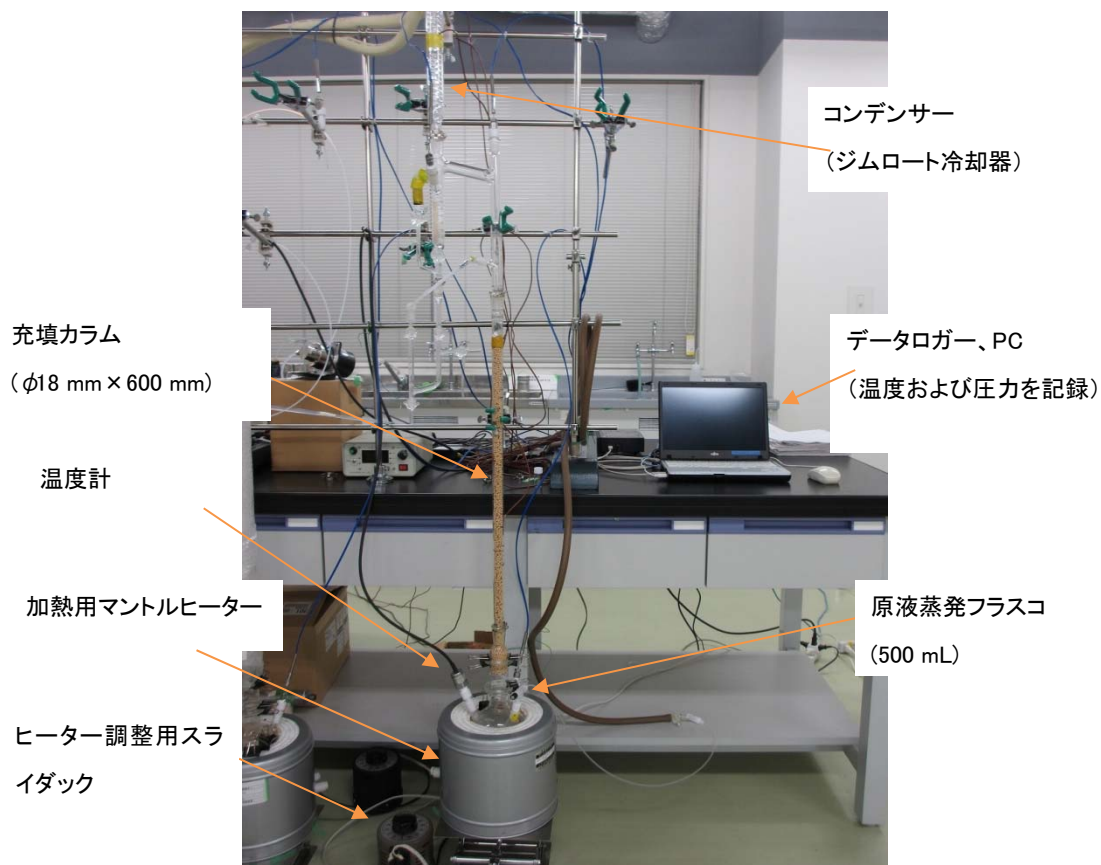


図 3-1 ガラスカラム試験装置

本ガラスカラム試験装置は、原液蒸発フラスコ、ガラスビーズやシリカゲルなどの充填物を投入するガラスカラム、コンデンサーから成っている。大気圧試験時は、加熱用のマントルヒーターで加熱し、スライダックにて蒸発量のコントロールを行った。真空試験時



は真空ポンプで蒸発温度に応じた真空圧を保持し、加熱は大気圧試験と同じくマントルヒーターで行った。蒸発量の調整は大気圧と同じくスライダックにて行ったが、蒸発温度は圧力調整にて行った。試験中は温度および圧力測定を行い、それらのデータをデータロガー、およびPCにロギングした。

### 3-2-2 重水の分析方法

重水の分析はガスクロマトグラフにて測定を行った。ガスクロマトグラフ(GC)の外観と構成図を図 3-2 と図 3-3 に示す。分析時には水素ガス、カラムエージング時には窒素ガスが使用される。液体の重水試料はシリンジで注入した。また、分析結果の出力はクロマトパック（分析データ処理装置）により行った。



図 3-2 GC の外観

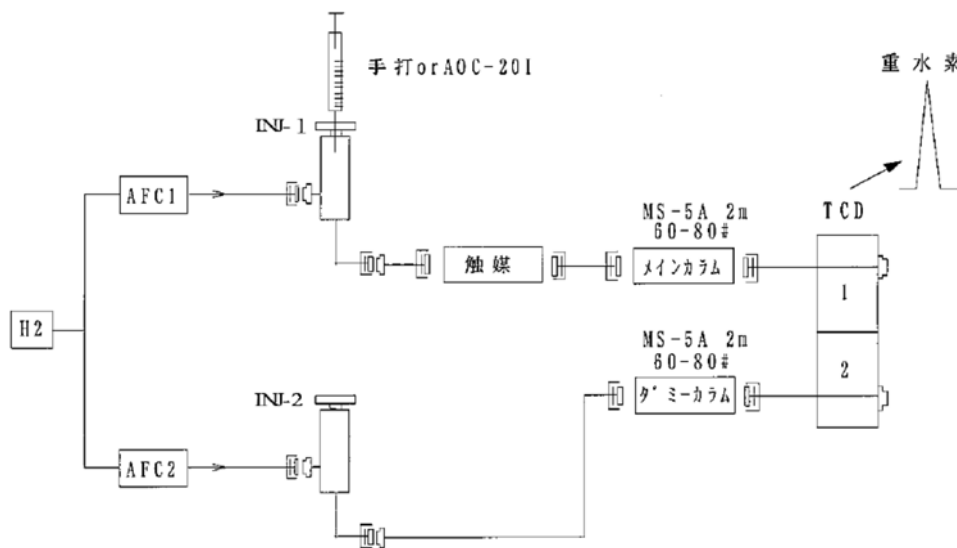


図 3-3 GC 構成図

0.2%~2%の希薄濃度の重水を分析対象とした場合、この希薄濃度の重水では  $D_2O$  の存在は無視することができ、殆ど 100%DHO となっている。水素ガスをキャリアガスとし、 $100^{\circ}C$  に維持された触媒カラムに試料が注入されると気化し、その重水蒸気 DHO(V)はある一定の割合で水素ガスと同位体交換を行うため、キャリアガス中の成分は  $H_2O$ 、DHO、DH となる。図 3-4 に用いた触媒を示す。無機物である  $SiO_2$  担体の表面を、疎水性官能基で化学的に修飾し、触媒金属として白金ナノ粒子を担持した触媒（田中貴金属工業株式会社製）である。

触媒を通したガスを、ゼオライト（MS-5A）を充填したカラムに導入すると、各物質の吸着力の差から  $H_2O$ 、DHO、DH を異なる出現時間として分離することができ、キャリアガス中の DH を検出することができる。

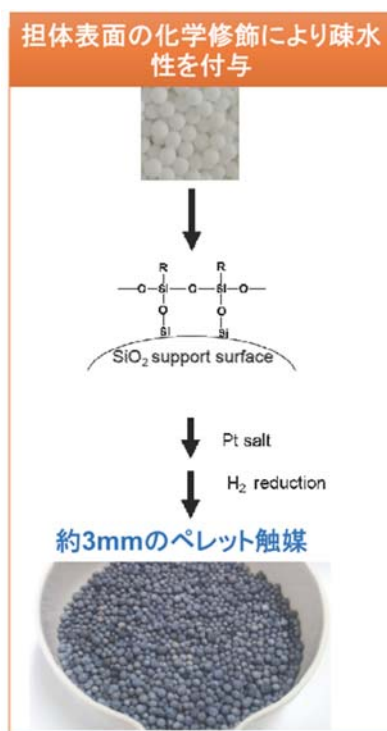
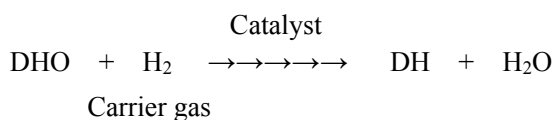


図 3-4 GC に用いた触媒

### 3-2-3 試験方法および充填物

運転温度は大気圧下のほか、真空ポンプ（ULVAC DTC-22）で 50℃付近までの運転条件を選定した。従って、リボイラー内の温度は大気圧下では約 100℃、真空下では真空度を調整することによって 50℃付近までのいくつかの温度領域になるように調整した。

凝縮水は一旦コンデンサー下部に溜め、マイクロポンプ(山善 MSP-101)でガラスカラムの充填層上面の中央に全量滴下するようにした。

蒸留速度はマントルヒーター（大科電器 C-AF-5）への電力を電圧調整器で調整し、その蒸留速度はコンデンサー下部に設けられた目盛りにより測定した。

サンプルはコンデンサーの下部から分岐したノズルより採取した。真空の場合は別途真空にした試料瓶に接続して採取した。

試験はリボイラーに 300mL の蒸留水と重水 (ALDRICH Deuterium oxide. 99.9atom%) 2mL を投入し、マントルヒーターの加熱を開始、コンデンセートが溜まり始めたところでマイクロポンプを起動して還流を行った。

サンプルは熱的安定性が得られてから 2 時間おきに、リボイラーとコンデンセートをそれぞれ 7mL ずつ採取し、4 回採取した。

充填物は、表 3-1 に示すようにガラスビーズ、シリカビーズ、ゼオライトビーズを用いた。ガラスビーズは吸着能力がない充填物であり、シリカビーズやゼオライトビーズの吸着能力があるものと比較をするために試験を行った。

表 3-1 充填物

充填物名称	商品名(メーカー)	サイズ
ガラスビーズ	-	3mm~4mm
シリカゲルビーズ	CARiACT Q-3(富士シリシア)	1.7mm~4.0mm
ゼオライトビーズ	MS-13X ビーズ(ユニオン昭和)	2mm~4mm

### 3-2-4 試験結果および考察

図 3-5 にそれぞれの充填物での温度に対する分離係数をプロットした結果を示す。分離係数はリボイラー濃度÷凝縮水濃度により算出した。

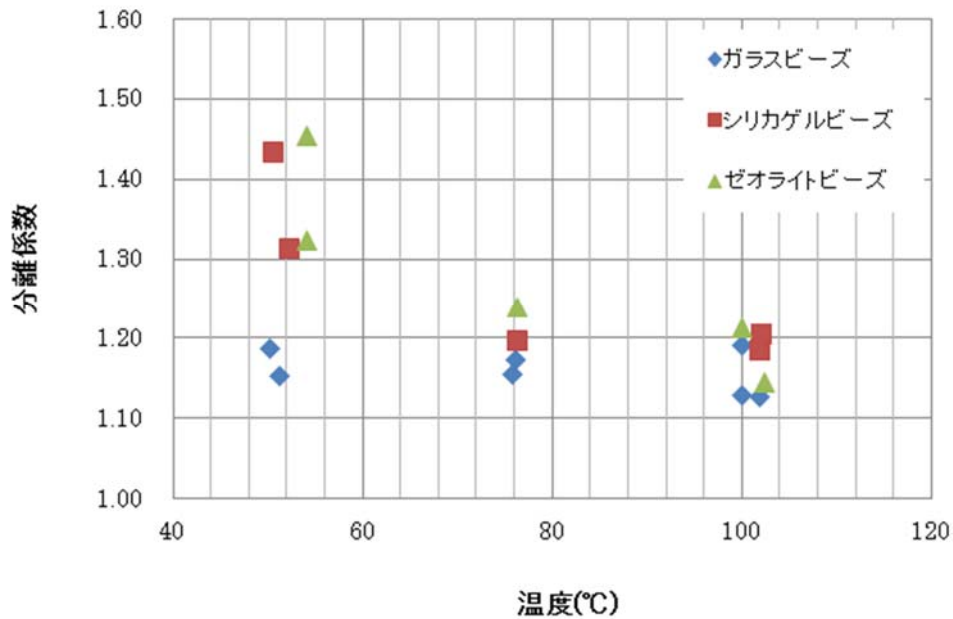


図 3-5 各充填物の分離係数比較

吸着効果のないガラスビーズと比較して、吸着効果のあるシリカゲルおよびゼオライトでは分離係数において、100°C付近では約6%、50°C付近では約15%の差が確認された。また、シリカゲルビーズとゼオライトビーズでは僅かにゼオライトビーズのほうがよい分離性能を示した。

### 3-3 スケールアップした蒸留塔での重水分離試験

ガラスカラムによる実験室レベルでの試験にて吸着材の効果を確認できたことから、スケールアップした場合、その効果が同様に確認できるのか試験を実施することとした。

#### 3-3-1 試験装置

スケールアップした蒸留試験装置の写真を図 3-6、概略図を図 3-7 に示す。この装置は大きく分けて蒸発器、充填塔、凝縮器、真空ポンプの4つで構成されている。充填塔の寸法は内径が400mm、充填高さが4mである。

蒸発器には50kW電気ヒーターが4個設置されており、これにより内部に溜められた作動液を加熱した。なお、加熱量は各電気ヒーターの出力制御によって調整した。装置内圧は真空ライン出口に設置した真空ポンプと大気開放バルブにて制御した。



図 3-6 スケールアップした蒸留試験装置

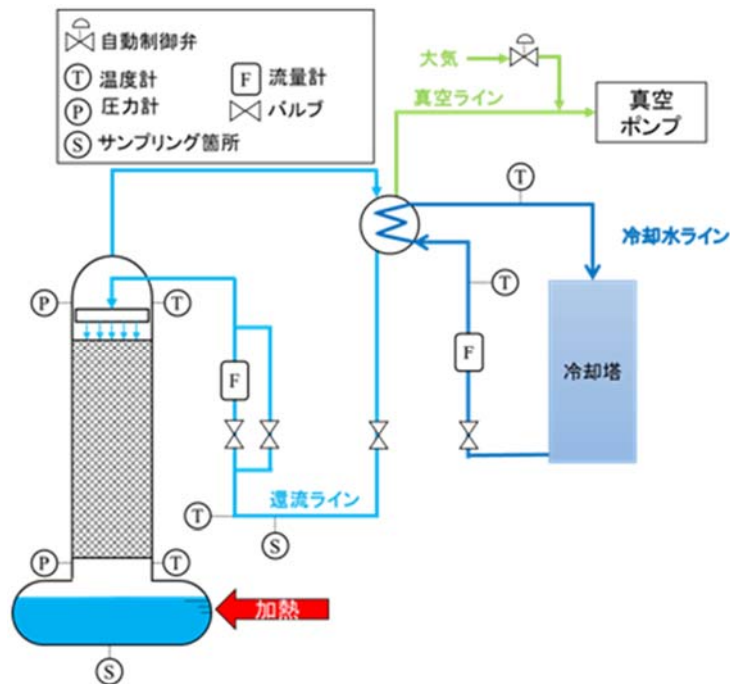


図 3-7 概略図

### 3-3-2 充填物

図 3-8 に本試験で用いた充填物を示す。今回使用した充填物は吸着材のビーズ材料を内部に保持することができる波形のワイヤーゲージシートとコルゲートシートがサンドイッチ構造となっている規則充填物(Katapak, Sulzer 社製)である。選択したビーズ材料はシリカゲル (CARiACT Q-3, 富士シリシア化学社製) およびゼオライト(MS-13X, ユニオン昭和社製) とし、比較対照として吸着効果のない同径のガラスビーズでも試験を実施した。また、大きさは高さ 200mm、直径 398mm となっており、この充填物を充填塔に 20 個積み重ねて設置した。

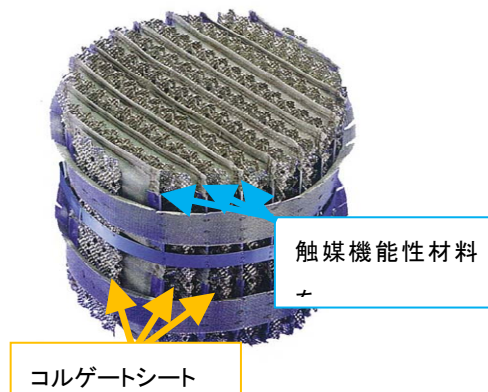


図 3-8 充填物

### 3-3-3 試験液

試験液として第 2 章で前処理試験を実施した際に採取した凝縮水(表 2-薄い液)に一定量の重水を添加して使用した。重水は Sigma-Aldrich 製重水素 99.9 atom%を使用し、濃度が 14,000~19,000 mg/L となるように調整した。

### 3-3-4 試験条件

表 3-3 に蒸留試験条件を示す。蒸留温度は 50°C、65°C、90°C、装置内圧力はそれぞれ 12.3、25.0、70.1kPa abs.とし、いずれも減圧下で試験を実施した。減圧下でおこなうことにより H<sub>2</sub>O-HDO 間の蒸気圧比は増加し、同位体分離性能は促進する事が予想される。しかし全圧が減少するので蒸気流量は増加し、例えば、充填層内で溢沓現象が現れ、安定な運転がおこなえなくなる場合がある。実験では、あらかじめ、各蒸留温度、凝縮液の還流流量で充填層内の圧力損失を測定し、溢沓あるいは余分な液ホールドアップが生じていない条件で実験を行った。

表 3-3 試験条件

塔頂温度	°C	50	65	90
投入熱量	kW	200		
流量	kg/m <sup>2</sup> /h	2400		
原液		前処理試験で得られた凝縮水+重水		
重水濃度	mg/l	14,000~19,000		
還流条件		全還流		

サンプルは、1~2 時間ごとにリボイラーおよび還流ラインの 2 つのサンプリング点から温度が安定した後、一定量を採取した。

### 3-3-5 試験結果および考察

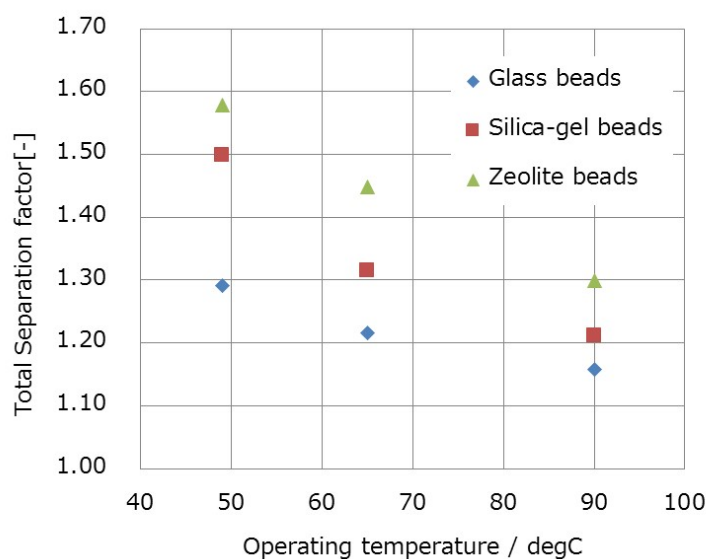


図 3-9 重水の分離係数

図 3-9 は、試験液として重水を使用した際の異なる温度における種々の充填物の分離係数の比較を示している。重水分析は 3-2-2 に記述したように GC にて行い、分離係数はリボイラーの重水濃度を還流液の重水濃度で割って算出した。

HDO 分離に不活性なガラスビーズを使用した結果に比べ、HDO 吸着作用をもつシリカゲルやゼオライトビーズを使用した方が、全段分離係数が明らかに高くなる傾向を示した。また、シリカゲルビーズよりゼオライトビーズの方がより大きな値を示した。これらの結果は 3-2 に記載したガラスカラムでの試験やと同様の傾向を示しており、実用規模の Sulzer 充填材を使った分離操作においても同様の分離性能を示したと考えられる。

ただし、65°C 付近のゼオライトビーズにおける分離係数 1.45 は、蒸気圧比と全還流条件の Fenske の式から求めた HETP (理論段数相当高さ) に換算すると 0.59m となる。重水の相対揮発度は 65°C で 1.049 であり、通常の重水の蒸留プロセス用充填物での HETP 0.566m [4] より高い結果となっている。これは今回の試験で使用したビーズ材料を保持する充填物構造では、蒸留塔内での蒸気と液体との接触面積が不十分であったために吸着材効果によって分離性能が上がった効果が結果に表れてこなかったものと考えられる。

### 3-4 まとめ

トリチウム水蒸留分離における吸着材の効果を確認するために、ガラスカラムを用いてトリチウムと同じ水素同位体である重水の蒸留分離試験を実施した。その結果、吸着能力のあるゼオライトやシリカゲルにおいて分離係数が向上することを確認することができた。



この分離係数の向上は実機に近いスケールアップした蒸留塔でも同様の傾向を示すことが分かった。

## 第4章 吸着材を用いたトリチウム蒸留分離特性

### 4-1 はじめに

第3章ではトリチウムと同じ水素同位体である重水を用いて吸着材効果について試験を行ったが、実際の対象であるトリチウムを使用する試験は必須である。トリチウムは放射性物質であることから、取り扱いが可能な場所は限定されている。

よって、本章での試験は九州大学アイソトープ総合センター内放射線管理区域で実施することとし、トリチウムにおける吸着材効果を確認することにした。また、長時間運転によって吸着材の耐久性も確認する。

### 4-2 試験装置

本試験で使用する蒸留試験装置の概要を図4-1に、また、主な機器の仕様を表4-1に示す。放射線管理区域内にある九州大学アイソトープ総合センター実験室内で試験を行うために、重水試験で製作した装置より小さな蒸留塔を設計/製作した。装置は大きく分けて蒸発器、蒸留塔、凝縮器、還流タンクの4つで構成されている。蒸発器には10kWのオンオフ制御電気ヒーターと、0.01kW刻みで出力を制御出来る10kWのヒーターが1台ずつ設置されており、これにより内部に溜められた液を加熱する。真空ライン出口に設置した真空ポンプにて装置内を真空蒸発による全還流運転を行い、圧力調整弁にて器内圧力を自動調節する。

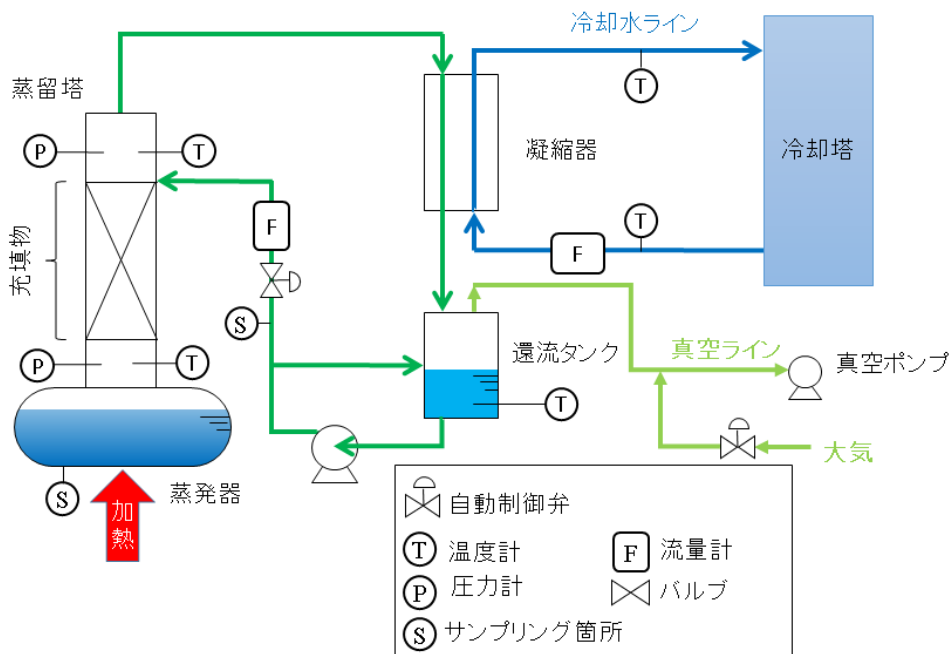


図4-1 蒸留試験装置概要

表 4-1 蒸留試験装置仕様

名称	材質	仕様
蒸留塔	SUS304	型式 自立充填塔 100A×1000H 塔底タンク 容量 55L 電気ヒーター 10kW×2ヶ
還流タンク	SUS304	型式 縦型円筒両鏡 φ250×400H 容量 25L
凝縮器	SUS316	型式 プレート式熱交換器 伝熱面積 1.71m <sup>2</sup> 交換熱量 21kW
真空ポンプ	SCS13	型式 水封式(封液循環型) 排気量 0.125m <sup>3</sup> /min(吸込圧:25kPaA) 200V×50Hz×2P×0.56kW

#### 4-3 充填物

試験用充填物としてステンレス鋼構造の規則充填物(Sulzer-750Y:図 4-2(a))および不規則性充填物であるセラミックラシヒリングを使用した。それらの充填物は、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水ガラスを  $H_2O/Na_2O=50$ 、 $Na_2O/SiO_2=1.4$ 、 $SiO_2/Al_2O_3=3.6$  の割合となるよう混合後、95°Cにおいて24h浸漬することでフォージャサイトタイプのゼオライトで表面を被覆した[5]。ゼオライトで被覆した充填物の写真を図 4-2(b)に示す。



図 4-2 (a) 規則充填物(Sulzer-750Y) (b) ゼオライトで被覆したラシヒリング(φ13)

#### 4-4 試験液

試験液として第 2 章で前処理試験を実施した際に採取した凝縮水(表 2 濃い液)に一定量のトリチウムを添加して使用した。トリチウムは PerkinElmer 製 Water [ $^3\text{H}$ ] 1.0mCi / g を使用し、トリチウム濃度が 600,000~800,000 Bq/L となるように調整した。

#### 4-5 試験条件

表 4-2 に蒸留試験条件を示す。蒸留温度は 65℃、装置内圧力は 25.0kPa abs.とし、いずれも減圧下とした。また、流量は 600~3,500kg/m<sup>2</sup>/h とし、全還流にて試験を実施した。本条件においては溢汪あるいは余分な液ホールドアップを生じていないことを確認している。

表 4-2 試験条件

No.	充填物	流量 kg/m <sup>2</sup> /h	充填物高さ m	温度 ℃
Run-1	Sulzer-750Y	2,586	0.936	65
Run-2	Sulzer-750Y	635	0.936	65
Run-3	Sulzer-750Y zeolite coated	3,354	0.936	65
Run-4	Sulzer-750Y zeolite coated	2,512	0.936	65
Run-5	Sulzer-750Y zeolite coated	992	0.936	65
Run-6	Raschig ring zeolite coated	2,000	0.774	65
Run-7	Raschig ring zeolite coated	2,000	0.474	65

サンプルは、1~2 時間ごとに蒸発器および還流タンクの 2 つのサンプリング点から温度が安定した後、一定量を採取した。トリチウム水濃度はシンチレーションカクテルと混合した後、液体シンチレーションカウンター AccuFLEX LSC-8000 にて測定した。

#### 4-6 試験結果および考察

##### 4-6-1 吸着材の効果

トリチウム水での試験で使用する充填物は重水での試験で使用した規則充填材内にビーズを充填するような形状のものでなく、蒸留塔内での蒸気と還流水との接触面積を確保するために通常の規則充填物の表面をゼオライトで被覆したもの(図 4-2 (a))を使用した。

図 4-3 に表 4-2 Run1~5 で実施した規則充填物とその表面をフォージャサイト型ゼオラ

イトで被覆した充填物での分離係数を示す。通常の規則充填物では全段分離係数は 1.26 であったものが、ゼオライトで被覆した充填物では 1.32 まで上がっており、その効果が確認できた。

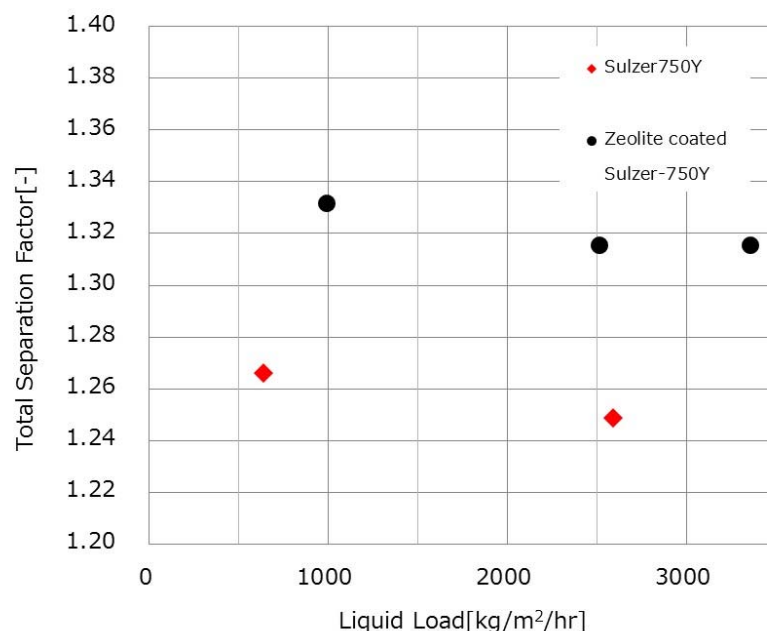


図 4-3 ゼオライトで被覆あり/なし規則充填物 (Sulzer750Y) での分離係数

#### 4-6-2 長時間運転

充填物表面への吸着材の被覆安定性を確認するため、トリチウム分離試験の長時間運転を実施した。充填物はフォーサイト型ゼオライトで表面を被覆したセラミックラシヒリングを用いた。充填高さは、0.774m で実施した(表 4-2 Run 6)。図 4-4 に約 1 ヶ月間運転を実施した際の実験結果を示すこの分離係数は充填高さ 0.774m での値を充填高さ 1m に補正した値としている。

分離係数は、3/24 までの 28 日間の連続運転にわたって、わずかずつではあるが低下傾向を示した。この試験では最初に装置内に導入した試験液を循環して使用していたが、リボイラーに設けたのぞき窓から観察すると発泡現象を起こしており、このことが分離係数の低下に影響を与えていることが考えられた。さらに、充填塔に充填したラシヒリングの上部部分の表面が黒くなっていることも判明した。これは、充填物の活性表面が異物によって覆われ、吸着材の効果を阻害していることを示唆した。このため、発泡現象を抑えるために 1ppm となるようにシリコーン消泡剤を蒸留液に投与し、また黒く変色した充填物を除去した後、さらに 4/2 および 4/3 の 2 日間、運転を実施した(表 4-2 Run 7)。この結果、当初の分離係数に改善した。

黒く変色したゼオライト被覆ラシヒリングの表面を蛍光 X 線で分析した結果、図 4-5 に示すように銅であることが判明した。これは、凝縮器として使用した熱交換器の一部に銅のろう付け箇所があり、この銅が溶出したことが原因であると考えられる。試験液として使用した溶液中には表 2-6 濃い液—凝縮水に示すようにアンモニア成分が若干含まれており、銅の溶出を促した要因の一つと考えられる。材質選定で銅を使用していないものを選定し、溶出がなければ同位体分離性能は少なくとも 1 ヶ月間は持続することが示唆された。実際の運転では、更に長期間の実施を伴うので、長期間の連続運転確認は再度必要と思われる。

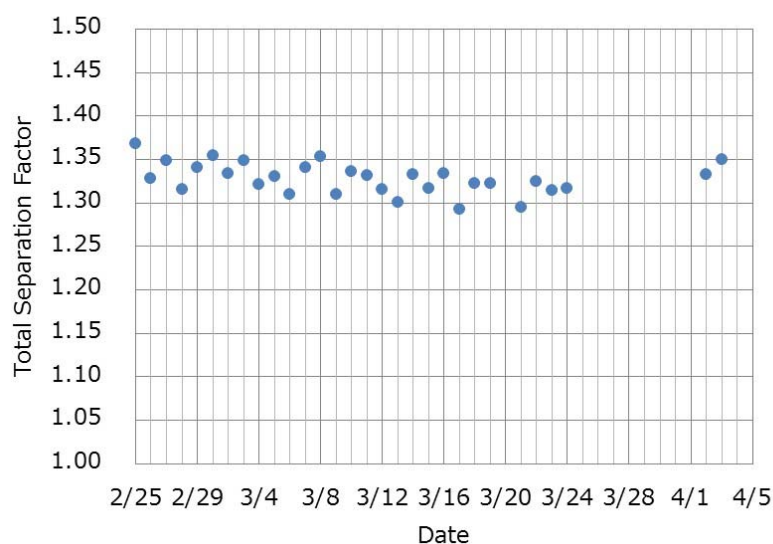


図 4-4 長時間運転での分離係数推移

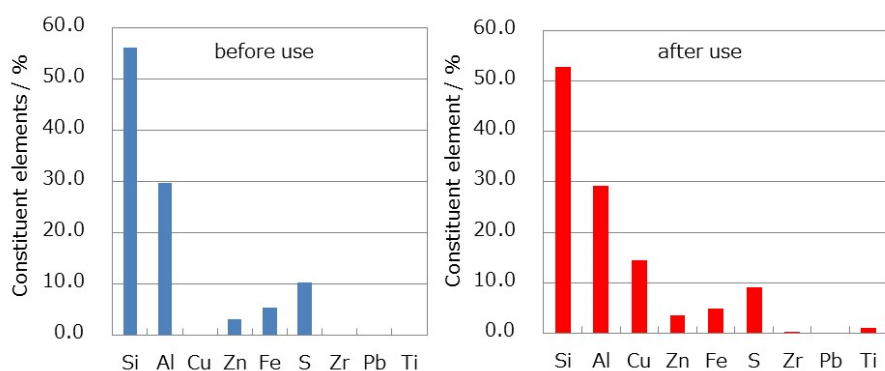


図 4-5 ラシヒリング表面の X 線分析結果

#### 4-7 まとめ

トリチウム水蒸留分離における吸着材の効果を確認するために、トリチウムを使用して蒸留分離試験を実施した。その結果、重水での試験と同様に吸着能力のあるゼオライトを規則充填物表面に被覆することにより分離係数が向上することを確認することができた。

また、1 ヶ月の連続運転時、銅沈着により吸着材効果が低下した。これより泡や異物などの活性表面の接触を妨げないように注意する必要があることが判明した。

## 第5章 実機への適応検討

### 5-1 はじめに

第4章でのトリチウムを使用した試験により得られたデータをもとに実機への適応を検討する。本研究で使用する吸着材の効果について、そのメカニズムについて仮説を立て実機の試設計を実施した。なお、吸着材の種類としてはゼオライトを採用することとした。

### 5-2 吸着材の評価

#### 5-2-1 吸着サイト数と吸着熱

吸着材を利用するには吸着の特性となる吸着サイト数及び吸着熱の情報を見出す必要がある。吸着サイト数は吸着材の吸着能力に関係し、吸着熱は一旦吸着された分子の移動度、即ち、表面拡散係数と関連性があると考えられる。

吸着試験はある温度に維持された吸着材を含む密閉空間に微量の吸着物質（この場合は水）を投入し、平衡となった時の吸着物質の蒸気圧を測定することにより、吸着材 1kg 当りの吸着量とそれに平衡となる蒸気圧の関係を見出すことになる。

吸着サイト数は吸着が Langmuir 式に従う場合は次の式によって見出すことが出来る。

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{K_{ads} \times S_0} \frac{1}{p} + \frac{1}{S_0} \quad (5-1)$$

$S$  ; 蒸気圧が  $p$  の時に平衡となった時の吸着材 1kg 当りの水の吸着量、mol/kg-ads

$S_0$  ; 吸着材 1kg 当りの吸着サイト数、mol/kg-ads

$K_{ads}$  ; 定数

$p$  ; 水の蒸気圧

即ち、吸着量の逆数を蒸気圧の逆数に対してプロットすると直線が得られ、切片から吸着サイト数を求めることができる。

また、この試験を温度を変えて行うことにより Clausius-Clapeyron 式を使用して吸着熱を見出すことが出来る。

図 5-1 はゼオライト (MS-13X-Na) の 60°C における吸着等温線から Langmuir' Plot を作成したものである。

このグラフの切片から  $s_0 = \frac{1}{0.1105} = 9.05 \text{ mol/kg-ads}$  とすることが出来る。



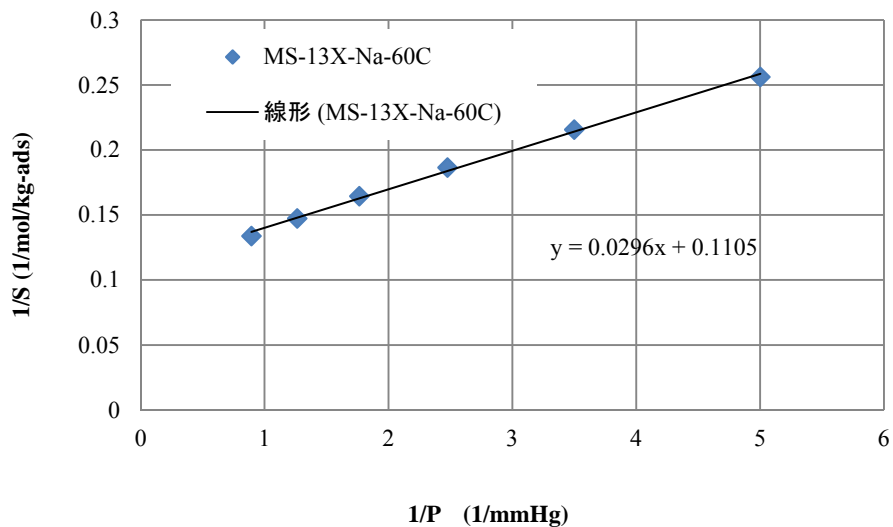


図 5-1 Langmuir' Plot of Zeolite(MS-13X-Na)

同様のデータを 25°C、35°Cにおいて採取し、次の Clausius-Clapeyron の関係式を使用した。

$$\ln P = -\frac{Q_{ads}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (5-2)$$

$Q_{ads}$  ; J/mol

$R$  ; ガス定数 J/mol・K, 8.314

$T$  ; 絶対温度、K

これよりそれぞれの温度においてある同じ吸着量の時の蒸気圧を絶対温度の逆数に対してプロットすると直線が得られた。これを図 5-2 に示す。

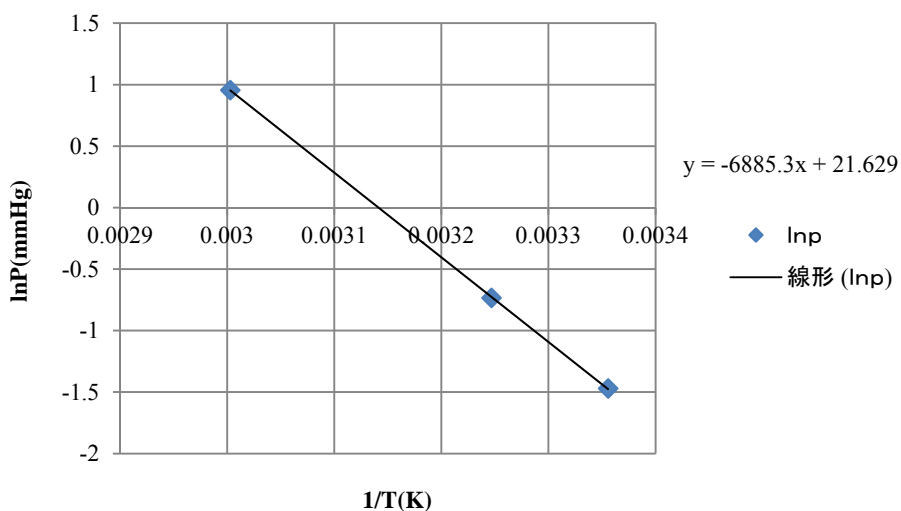


図 5-2 Clausius-Clapeyron's Plot

一般に、吸着熱は吸着量（カバリッジ率＝吸着量÷吸着サイト数）によって異なる。吸着材を蒸留塔の充填物として利用する場合、吸着材は完全に水中で作用するので、カバリッジ率は1と考えられ、このグラフは吸着量がその近辺である時の蒸気圧を採用して得られたものである。

この傾きから吸着熱を計算し、 $Q_{ads} = 57,200\text{J/mol}$  を得た。この吸着熱には蒸発潜熱が含まれている。液中で水分子が吸着したときの吸着熱は、蒸発潜熱は関わらないと考えられるのでこれより蒸発潜熱（ $42,000\text{J/mol}$ ）を差し引いて液中における吸着熱を  $15,200\text{J/mol}$  とした。

### 5-2-2 表面拡散係数

吸着材に吸着された物質が吸着材の内部を拡散で移動してゆくときの移動度は表面拡散係数で表すことが出来る。このとき、表面拡散係数と吸着材の吸着熱との関係式として宮部らは次の式を発表している[6]。

$$\ln\left(\frac{D_s}{D_m}\right) = \lambda \frac{(-Q_{st})}{RT} + \delta \quad (5-3)$$

$D_s$  ; 表面拡散係数、 $\text{m}^2/\text{h}$

$D_m$  ; 分子拡散係数、 $\text{m}^2/\text{h}$

$Q_{st}$  ; 吸着熱、 $\text{J/mol}$

$\lambda$  ; 定数  $\left(\ln\left(\frac{D_s}{D_m}\right)\right)$  と  $\frac{(-Q_{st})}{RT}$  の傾き)

$\delta$  ; 定数 (吸着熱がゼロの時の  $\ln\left(\frac{D_s}{D_m}\right)$ )

ここでは $\lambda$ を0.3、 $\delta$ を0.69と仮定して計算を進める。

この式に吸着熱のデータを代入して表面拡散係数を求めた。なお、温度によって異なるが、 $65^\circ\text{C}$ とした場合ゼオライトにおける表面拡散係数は  $1.75 \times 10^{-6}\text{m}^2/\text{h}$  となった。

### 5-3 吸着材による分離促進効果のメカニズムと試設計方法

#### 5-3-1 吸着材充填塔における物質移動の仮説

壁面が吸着材の表面とし、その時に起こるトリチウム(HTO)の脱着行程の模式図を図 5-3 に示す。

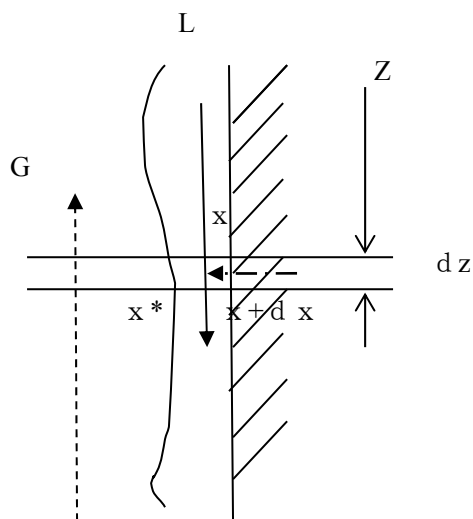


図 5-3 脱着行程

吸着材充填塔を流下する液の HTO の濃度が吸着効果のない場合に比べて高くなってゆくの、通常の気液界面からの HTO の物質移動に加えて吸着面からの HTO の物質移動が起こっている、と考えられる。吸着面からの移動が一方向的に起こることは考えられないから、吸着と脱着が交互に起こっている、と考える。

そこで、流下する液は充填物の表面を常にある液膜厚さで流下するのではなく、あるときは液が切れて表面が水蒸気と直接接触し、水蒸気の HTO 濃度は液中の濃度よりも高いからこの時に吸着が起こる。次の瞬間に再び液が吸着材のこの表面を流下して液中に吸着成分が供給される。その模式図を図 5-4 に示す。

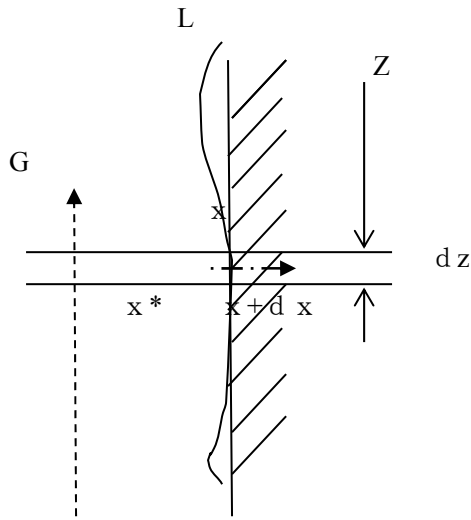


図 5-4 吸着行程

液は  $L \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$  で流下し、塔頂から  $Z \text{ m}$  の箇所に微小塔高さ  $dz \text{ m}$  を考え、液中の着目濃度が  $x$  から  $x + dx$  まで高くなった、とする。  $x$  はモル分率である。

以下に、液相に着目した脱着行程の HTO 移動式を考える。

気液の界面での着目成分の濃度を  $x_{il}^*$ 、吸着相の内部のある点における吸着平衡を想定した着目成分の濃度を  $x_s^*$  としたとき、充填塔の物質移動の基礎式は以下のように書ける。

$$L \times dx = k_L \times ae \times (x_{il}^* - x) \times dz + K_{(de),L} \times ae \times \xi \times (x_s^* - x) \times \gamma \times \phi \times dz \quad (5-4)$$

但し、

$L$  ; 流下液速度、 $\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$

$k_L$  ; 液相物質移動係数、 $\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$

$K_{(de),L}$  ; 脱着行程における吸着材からの総括物質移動係数、 $\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$

$ae$  ; 充填層  $1 \text{ m}^3$  当たりの有効物質移動面積、 $\text{m}^2/\text{m}^3$

$x_{il}^*$  ; 気液界面における水蒸気中の HTO と平衡になった液中の HTO のモル分率

$x_s^*$  ; 吸着材内部に想定される定常吸着量に平衡となる液相の HTO のモル分率

$\xi$  ; 吸着材効果を示す定数

$\gamma$  ; 吸着材の表面積のうち、吸着と脱着が交互に起こる面積の割合

$\phi$  ; 1 時間のうち、脱着行程が起こる時間の割合

### 5-3-2 各諸元の決定方法

#### 1) 気液界面濃度の推算

気液界面の濃度分布を考えると次のようになっている。その模式図を図 5-5 に示す。

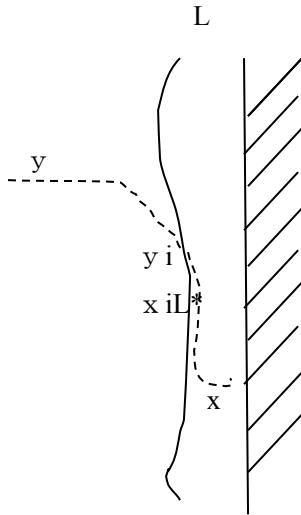


図 5-5 気液界面の濃度分布

成分 A の単位面積当たりのガス側の移動量は

$$N_A = k_G \times a \times (y - y_i) \quad (5-5)$$

成分 A の単位面積当たりの液側の移動量は

$$N_A = k_L \times a \times (x_{iL}^* - x) \quad (5-6)$$

両者は等しいから

$$\frac{k_G}{k_L} = \frac{x_{iL}^* - x}{y - y_i} \quad (5-7)$$

$y_i$  と  $x_{iL}^*$  は気液平衡関係にあるとするから

$$y_i = \frac{\alpha_{H_2O}^{HTO} \times x_{iL}^*}{1 + x_{iL}^* \times (\alpha_{H_2O}^{HTO} - 1)} \quad (5-8)$$

である。成分 A の濃度が非常に希薄である場合には

$$y_i = \frac{\alpha_{H_2O}^{HTO} \times x_{iL}^*}{1} \quad (5-9)$$

としてよいから

$$\frac{k_G}{k_L} = \frac{x_{iL}^* - x}{y - \alpha_{H_2O}^{HTO} \times x_{iL}^*} \quad (5-10)$$

$\frac{k_G}{k_L} = N$  と置いて界面の液濃度  $x_{iL}^* =$  の式に整理すると

$$x_{iL}^* = \frac{N \times y + x}{1 + \alpha_{H_2O}^{HTO} \times N} \quad (5-11)$$

N は例えば化学工学便覧などに掲載されている化学工学式から見出せるので、この式から気液界面における液側濃度を決定することができる。

化学工学便覧 第五版 吸収の章 (p.524) には次の式が掲載されている。

$$\frac{k_G \times P_{BM}}{G_M} \left( \frac{\mu_G}{\rho_G \times D_G} \right)^{\frac{2}{3}} = 1.02 \left[ \frac{D_{pe} \times G}{\mu_G \times (1 - \varepsilon)} \right]^{-0.35} \quad (5-12)$$

$$\frac{k_L \times D_p}{D_L} = c \times \left( \frac{4L}{\mu_L \times a} \right)^{0.45} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \times D_L} \right)^{0.5} \left( \frac{\rho_L^2 \times g \times D_p^3}{\mu_L^2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (5-13)$$

これらを用いて試算すると図 5-6 のようになった。

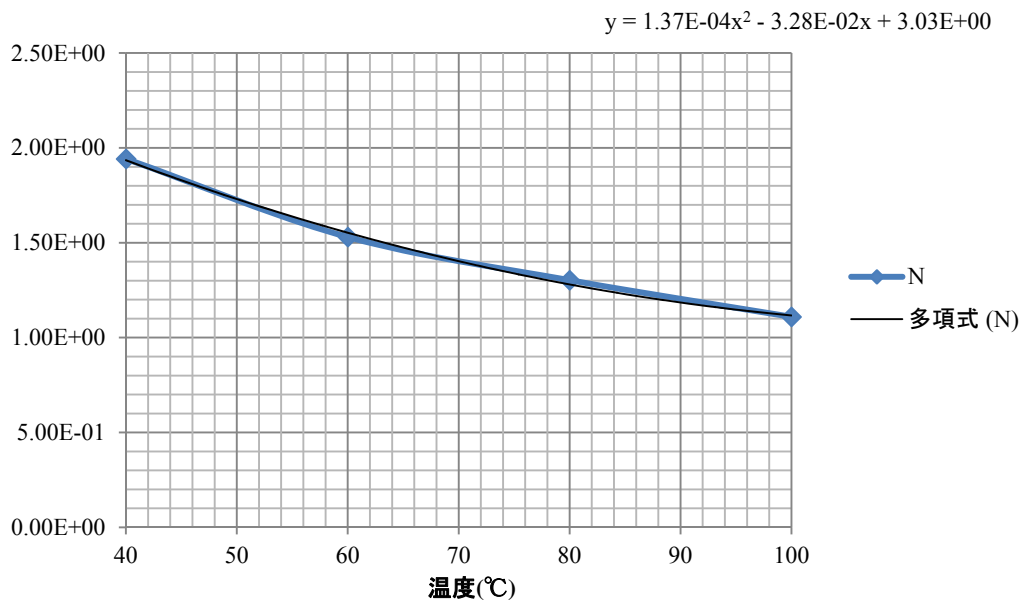


図 5-6 N=kG/kL の温度依存性

こうしてNを決定しておけば気液界面における液側の蒸気と平衡になる濃度を推定することが出来る。

## 2) 液側物質移動係数 ; $k_L$ と有効物質移動面積 ; $ae$

規則充填物における液側物質移動係数は Billet-Schultes (BS) モデル[7]を適用した。本モデルは必ずしも精度よく、この実験値や実機計算法に合致するとは限らないためモデル

式から見出された物質移動特性を今回の実験値に一致するようそれぞれモデル修正係数を見出すこととした。物質移動の計算にはもうひとつ有効物質移動面積が関与する。ここでは、モデル修正係数は有効物質移動面積に乗じる方法を採用した。

BS モデルでは次の式が提案されている。

$$k_L = C_L \times 12^{\frac{1}{6}} \times \sqrt{\frac{D_L \times u_L \times at}{4 \times \varepsilon \times h_L}} \quad (5-14)$$

$$h_L = \left( 12 \times \frac{u_{Ls} \times at^2 \times \mu_L}{\rho_L \times g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5-15)$$

$$aw = \frac{1.5 \times at}{\sqrt{dh \times at}} \times \left( \frac{u_L \times dh \times \rho_L}{\mu_L} \right)^{-0.2} \times \left( \frac{u_L^2 \times \rho_L \times dh}{\sigma} \right)^{0.75} \times \left( \frac{u_L^2}{dh \times g} \right)^{-0.45} \quad (5-16)$$

$$dh = \frac{4\varepsilon}{at} \quad (5-17)$$

但し、

$aw$  ; 充填物の濡れ面積、または有効物質移動面積  $\text{m}^2/\text{m}^3$

$at$  ; 充填物の総面積  $\text{m}^2/\text{m}^3$

$D_L$  ; 液の拡散係数  $\text{m}^2/\text{s}$

$k_L$  ; 液側物質移動係数  $\text{m}/\text{s}$

$u_L$  ; 液流速  $\text{m}/\text{s}$

$g$  ; 重力加速度  $\text{m}/\text{s}^2$

$\rho_L$  ; 液密度  $\text{kg}/\text{m}^3$

$\mu_L$  ; 液粘度  $\text{Pa} \cdot \text{s} = \text{kg}/\text{ms}$

$\sigma$  ; 液の表面張力  $\text{N}/\text{m}$

### 3) 脱着行程における吸着材からの総括物質移動係数 $K_{(de),L}$ の決定

脱着行程は吸着材に吸着されていた HTO が固体内部を表面方向に拡散して移動するとともに、固液界面では固体表面に接する液膜中にできる濃度の高い HTO が流下液の内部に移動してゆく過程と考えることができる。

充填層  $1\text{m}^3$  当たりの液相における HTO の脱着移動速度式は次のように書ける。

$$J_{(de),L} = k_{(de),L} \times ae \times \xi \times (x_{i,s} - x) \times \phi \times \gamma \quad (5-18)$$

但し、

$J_{(de),L}$  ; 充填層  $1\text{m}^3$  の間で起こる HTO の吸着材の吸着相から流下液へ移動する量、  
 $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$

$k_{(de),L}$  ; 固液界面における液相の物質移動係数、 $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

$x_{i,S}$  ; 固液界面における液相中の HTO のモル分率

$x$  ; 流下液中の中心部の HTO のモル分率

一方、充填層  $1\text{m}^3$  に存在する吸着材の吸着相内部から表面に拡散してくる HTO の移動速度式は次のように書ける。

$$J_{(de),S} = k_s \times ae \times \xi \times \left( \frac{S_{HTO}^*}{S_0} - \frac{S_{i,HTO}}{S_0} \right) \times \phi \times \gamma \quad (5-19)$$

但し、

$J_{(de),S}$  ; 充填層  $1\text{m}^3$  の間にある吸着材の結晶（吸着相）内部から表面に拡散する HTO の移動量、 $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$

$k_s$  ; 結晶面  $1\text{m}^2$  当たりの HTO の結晶内物質移動係数、 $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

$S_0$  ; 吸着材  $1\text{kg}$  当たりの吸着サイト数、 $\text{mol}/\text{kg-ads}$

$S_{i,HTO}$  ; 固液界面における吸着材  $1\text{kg}$  当たりの HTO 吸着量、 $\text{mol}/\text{kg- ads}$

$S_{HTO}^*$  ; 固液界面から拡散方向に沿って少し奥に位置する部分における吸着材  $1\text{kg}$  当たりの HTO 吸着量、 $\text{mol}/\text{kg- ads}$

ここで、 $S_{i,HTO}$  はその濃度が  $x_{i,S}$  の液と接しているから次の式で表すことができる。結晶内部へは分子状で侵入すると考えられるからその気相中の濃度、 $y_{i,S}$  は

$$y_{i,S} = x_{i,S} \times \alpha_{H_2O}^{HTO} \quad (5-20)$$

そして、Langmuir の吸着式から  $\beta_{H_2O}^{HTO}$  を水に対する HTO の比吸着平衡定数、 $K_{HTO}$  を HTO の吸着平衡定数として

$$\frac{S_{i,HTO}}{S_0} = \frac{y_{i,S}}{\frac{1}{\beta_{H_2O}^{HTO}} + \frac{1}{K_{HTO}} + y_{i,S}} \quad (5-21)$$

であり、 $K_{HTO}$  を 1 に較べて十分大きく無視できると仮定し、また  $y_{i,S}$  も明らかに 1 よりはるかに小さいから (5-21) 式は以下のようなになる。

$$\frac{S_{i,HTO}}{S_0} = \beta_{H_2O}^{HTO} \times y_{i,S}$$

ここに (5-20) 式を代入すると

$$\frac{S_{i,HTO}}{S_0} = \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO} \times x_{i,S} \quad (5-22)$$

となる。同様にして



$$\frac{S^*_{HTO}}{S_o} = \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO} \times x^*_s \quad (5-23)$$

を定義することができる。

(5-22) 式、(5-23) 式を (5-19) 式に代入すると

$$J_{(de),S} = k_s \times ae \times \xi \times \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO} \times (x^*_s - x_{i,S}) \times \phi \times \gamma \quad (5-24)$$

を得る。(5-18) 式を変形すると

$$\frac{J_{(de),L}}{k_{(de),L} \times ae \times \xi \times \phi \times \gamma} = (x_{i,S} - x) \quad (5-25)$$

となり、(5-24) 式を変形すると

$$\frac{J_{(de),S}}{k_s \times ae \times \xi \times \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO} \times \phi \times \gamma} = (x^*_s - x_{i,S}) \quad (5-26)$$

となる。

固相から拡散してきた HTO の同量が液相を移動するから  $J_{(de),L}$  と  $J_{(de),S}$  は等しいとにおいて新たに  $J_{(de)}$  と置き、(5-25) 式と (5-26) 式を足し算すると

$$\frac{J_{(de)}}{k_{(de),L} \times ae \times \xi \times \phi \times \gamma} + \frac{J_{(de)}}{k_s \times ae \times \xi \times \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO} \times \phi \times \gamma} = (x^*_s - x) \quad (5-27)$$

即ち、

$$\frac{J_{(de)}}{ae \times \xi \times \phi \times \gamma} \times \left( \frac{1}{k_{(de),L}} + \frac{1}{k_s \times \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO}} \right) = (x^*_s - x) \quad (5-28)$$

となる。これから

$$J_{(de)} = K_{(de),L} \times ae \times \xi \times \phi \times (x^*_s - x) \times \gamma \quad (5-29)$$

を得る。

但し、

$$\frac{1}{K_{(de),L}} = \frac{1}{k_{(de),L}} + \frac{1}{k_s \times \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO}} \quad (5-30)$$

が得られる。

(5-30) 式の右辺の項を実験、または拡散係数などから決定することができたら (5-4) 式を用いて吸着材を充填した蒸留塔を計算することができる。

なお、 $k_{(de),L}$  は固体表面からの液相物質移動係数であるのでここでは便宜的に気液界面からの液相物質移動係数  $k_L$  に等しいものとした。

4) 吸着行程における吸着材への総括物質移動係数  $K_{(ad),L}$  の決定

吸着行程も液相における物質移動係数と結晶内物質移動係数を用いて脱着行程と同じように次のように書ける。

$$J_{(ad),L} = K_{(ad),L} \times ae \times \xi \times (1 - \phi) \times (x_{i,L}^* - x_s^*) \times \gamma \quad (5-31)$$

$$\frac{1}{K_{(ad),L}} = \frac{1}{k_{(ad),L}} + \frac{1}{k_s \times \alpha_{H_2O}^{HTO} \times \beta_{H_2O}^{HTO}} \quad (5-32)$$

但し、吸着行程は吸着材と蒸気が接触する、と仮定しているから濃度差は気液界面における濃度－吸着相内部に想定される定常吸着量に平衡となる濃度となる点が異なる。

また、吸着行程における液相物質移動係数  $k_{(ad),L}$  は、流れのない状態での薄い液体膜を通じて物質移動が起こる、としたから液体の分子拡散係数を用いて以下のように書ける。

$$k_{(ad),L} = \frac{D_{(ad),L}}{\Delta L} \times \frac{\rho \times 1,000}{18} \quad (5-33)$$

$J_{(ad),L}$  ; 充填層  $1\text{m}^3$  の間で起こる HTO の吸着相へ移動する量、 $\text{mol/m}^3 \cdot \text{h}$

$D_{(ad),L}$  ; 水の拡散係数、 $\text{m}^2/\text{h}$

$\Delta L$  ; 吸着材の表面を覆う水の膜厚、 $\text{m}$

従って、 $\Delta L$  を適切な値に仮定すれば、液体の分子拡散係数から計算することが出来る。

5) 結晶面  $1\text{m}^2$  当たりの HTO の結晶内物質移動係数 ;  $k_s$  の決定

結晶内を拡散する成分の物質移動量は表面拡散係数を用いて次のように書き表すことが出来る。

$$J_s = D_s \times \frac{\Delta S_{HTO}}{\Delta L_s} \times \rho_s \quad (5-34)$$

$J_s$  ; 拡散方向に垂直な面の  $1\text{m}^2$  当たりの拡散量、 $\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$

$D_s$  ; 吸着材内部の表面拡散係数、 $\text{m}^2/\text{h}$

$\Delta S_{HTO}$  ; 吸着材  $1\text{kg}$  当たりの HTO 吸着量の  $\Delta L_s$  間の差、 $\text{mol/kg-ads}$

$\Delta L_s$  ; 吸着材の表面から吸脱着に寄与している拡散方向の深さ、 $\text{m}$

$\rho_s$  ; 吸着材の見かけ密度、 $\text{kg/m}^3$

(5-34) 式を (5-19) 式と対比すると次の関係式が得られる。

$$k_s = D_s \times \frac{S_0}{\Delta L_s} \times \rho_s \quad (5-35)$$

$D_s$  と  $S_0$  は 5-2 に記載の吸着試験から見出されるので、 $\Delta L_s$  を適宜仮定すれば  $k_s$  を決定することが出来る。

- 6) 吸着材内部に想定される定常吸着量に平衡となる液相の HTO のモル分率； $x_s^*$  の決定  
定常状態に至ると吸着材に吸着される量と脱着する量は等しくなるはずである。従って、  
(5-29) 式 = (5-31) 式とおくことによって次の式を得る。

$$x_s^* = \frac{K_{(ad),L} \times (1-\phi) \times x_{i,L}^* + K_{(de),L} \times \phi \times x}{K_{(de),L} \times \phi + K_{(ad),L} \times (1-\phi)} \quad (5-36)$$

7) 規則充填物の BS モデル修正係数  $\eta_{BS}$  の決定

最初に (5-4) 式における  $k_L$  と  $ae$  (モデル式における  $aw$  と等しいものとする) を実験データから決定する。このとき、実機のスケールアップ計算を行うことができるように物質移動のモデル式を利用して、モデル式と試験結果が一致するようにモデル修正係数を求める方法を採用した。この場合、吸着材を被覆しておらず、吸着効果は無いので (5-4) 式は次のようになる。

$$L \times dx = k_L \times \eta_{BS} \times aw \times (x_{iL}^* - x) \times dx \quad (5-37)$$

第 4 章に記載したトリチウム蒸留試験で実施した金属規則充填物 (Sulzer-750Y) を充填したときの試験結果は表 5-1 の通りであった。

表 5-1 金属規則充填物－被覆なし(Sulzer-750Y)試験結果

充填物名	単位	規則充填物	Sulzer 750Y
材質	-	ステンレス	
表面積	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	750	カタログ値
充填高さ	m	0.936	
運転温度	°C	65	
液流速	kg/m <sup>2</sup> ·h	2,500	
分離係数	-	1.236	

このデータを BS モデルに代入して次のようにモデル修正係数を見出した。その結果を表 5-2 に示す。

表 5-2 金属規則充填物ー被覆なし(Sulzer-750Y)計算結果(BS モデル)

$aw$	$m^2/m^3$	濡れ面積、または有効物質移動面積	32.9
$at$	$m^2/m^3$	充填物の表面積	750
$k_L$	m/s	液相物質移動係数	$1.85 \times 10^{-4}$
	$mol/m^2 \cdot h$		$3.6 \times 10^4$
$D_L$	$m^2/s$	液の拡散係数	$4.8 \times 10^{-9}$
$u_L$	m/s	液流速	0.00071
$g$	$m/s^2$	重力加速度	9.8
$\rho_L$	$kg/m^3$	液密度	982
$\mu_L$	$kg/m \cdot h$	液粘度	0.00042
$\sigma$	N/m	液の表面張力	0.0653
$\varepsilon$	-	空隙率	0.98
$d_h = \frac{4\varepsilon}{at}$	m	水力直径	$5.2 \times 10^{-3}$
$\left\{ \left( \frac{u_L \times \rho_L}{at \times \mu_L} \right) \right\}$	無次元	レイノルズ数	2.2
$\left\{ \left( \frac{u_L^2}{d_h \times g} \right) \right\}$	無次元	フロイド数	$1.0 \times 10^{-5}$
$\left\{ \left( \frac{u_L^2 \times \rho_L \times d_h}{\sigma} \right) \right\}$	無次元	ウエバー数	$3.8 \times 10^{-5}$
$x_{iL}^*$	モル分率	気液界面におけるトリチウム濃度	$6.3 \times 10^{-11} \sim 7.4 \times 10^{-11}$
$x$	モル分率	バルク液中のトリチウム濃度	$6.1 \times 10^{-11} \sim 7.1 \times 10^{-11}$
$\eta_{BS}$	-	BS モデル修正係数	0.663

8) 金属規則充填物ーゼオライト被覆(Sulzer-750Y)の試験結果から吸着材効果(定数  $\xi$ )を決定

第4章に記載したトリチウム蒸留試験で実施した金属規則充填物ーゼオライト被覆(sulzer 750Y)を用いて蒸留試験を行った結果を表5-3に示す。なお、ゼオライトの種類はMS-13Xビーズと同じ種類であるFaujasite X型を選んでいる。その他の条件は表5-1と同じである。

表 5-3 金属規則充填物ーゼオライト担持(sulzer 750Y)試験結果

分離係数	単位[-]	1.297
------	-------	-------

この場合、(5-4) 式は以下のようにした。

$$L \times dx = k_L \times \eta_{BS} \times aw \times (x_{iL}^* - x) \times dz + K_{(de),L} \times \eta_{BS} \times aw \times \xi \times (x_S^* - x) \times \gamma \times \phi \times dz \quad (5-38)$$

算出結果を表 5-4 に示す。

表 5-4 金属規則充填物—ゼオライト被覆(sulzer 750Y) 計算結果(BS モデル)

$x_{iL}^*$	モル分率	気液界面におけるトリチウム濃度	$6.0 \times 10^{-11} \sim 7.4 \times 10^{-11}$
$x$	モル分率	バルク液中のトリチウム濃度	$5.8 \times 10^{-11} \sim 7.1 \times 10^{-11}$
$x_S^*$	モル分率	吸着相内の吸着量に平衡となるトリチウム濃度	$5.9 \times 10^{-11} \sim 7.2 \times 10^{-11}$
$\eta_{BS}$	-	BS モデル修正係数	0.663
$S_O$	mol/kg-ads	吸着サイト数	9
$\beta_{H_2O}^{HTO}$	-	トリチウムの選択吸着係数	1.15(仮定)
$D_S$	m <sup>2</sup> /h	表面拡散係数	$1.75 \times 10^{-6}$
$\gamma$	-	吸着-脱着作用面積割合	0.6(仮定)
$\phi$	-	脱着時間割合	0.5(仮定)
$\Delta L_S$	m	吸着材の表面から吸脱着に寄与している拡散方向の深さ	$1.0 \times 10^{-5}$ (仮定)
$\Delta L$	m	吸着時の吸着材表面を覆う水の膜厚	$1.0 \times 10^{-5}$ (仮定)

その他のパラメーターは表 3.2-6 と同じである。この時、上の式を満足するように  $\xi$  を決定すると  $\xi=37.4$  となった。

#### 5-4 試設計条件の設定

##### 5-4-1 最適還流比の設定

理論段数計算を行って最適値を設定した。分離係数(Decontamination Factor: DF)=10 とし、比揮発度を入力して還流比毎に理論段数を計算すると図 5-7 のようになった。

トリチウム分離係数(DF)は

DF=投入した ALPS 処理水中の初期トリチウム濃度(Bq/L) / 分離処理後の減損側水中のトリチウム濃度(Bq/L) と定義した。

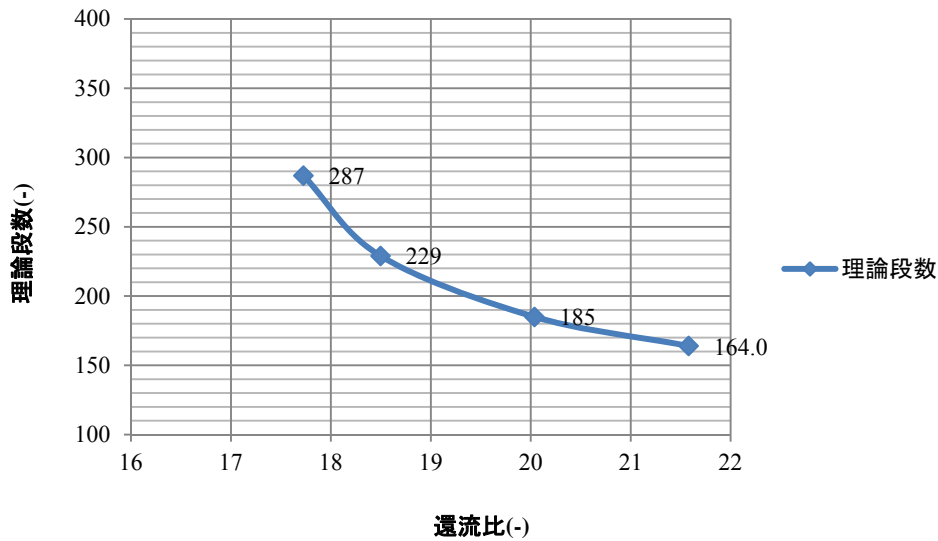


図 5-7 理論段数

このグラフから最適還流比は 20～22 付近にあると考えられる。コストパフォーマンスの最適値はさらに詳細な実施設計が必要であるが、本試算では還流比=20 と設定した。

#### 5-4-2 最適運転温度の設定

低温にするほど比揮発度が小さくなって分離しやすくなり、充填層高さは低くなる。しかし、ヒートポンプで蒸気を再圧縮する場合の動力は吸込みと吐出の圧力比に依存するので蒸気圧縮の動力は増加する。

また、低温になるほど蒸気の比容積が増大するので塔口径を大きくしなければならない。塔の口径には製作や運搬上の制限があるから、これをある値に設定すると 1 塔当りの処理能力は低下する。

次の表はある条件を設定して理論段数計算を行い、充填層高さと蒸気圧縮動力を試算した結果を表 5-5 に示す。

但し、計算条件は以下の通りである。

- 還流比は最小還流比×1.3 とする。
- HETP は 0.2m とする。
- 段効率は 0.8 とする。
- 塔底出口で必要となる蒸発装置に必要な温度差は 2.5℃ とする。
- 圧力損失は 100Pa/m とする。
- 塔口径は 3.3m とする。

表 5-5 各塔頂温度における試算

塔頂の温度	°C	50	60	70	80
比揮発度[8]	-	0.937	0.945	0.953	0.959
還流比	-	17.28	20.04	23.35	27.40
理論段数	段	161	181	206	238.00
充填層高さ	m	40.3	45.3	51.5	59.5
$\Delta P$	Pa	4,025	4,525	5,150	5,950
塔頂の飽和圧力 Ps	ata	0.1258	0.2030	0.3178	0.48
塔底の飽和圧力	ata	0.1669	0.2492	0.3703	0.5437
塔底の飽和温度	°C	55.82	64.48	73.58	82.95
塔頂と塔底の温度差	°C	5.82	4.48	3.58	2.95
蒸発器温度差 2.5°Cプラス	°C	58.32	66.98	76.08	85.45
その飽和圧力 Pd	ata	0.1879	0.2785	0.4112	0.5991
原水 1ton 当りの圧縮動力	kw/t	469	435	419	421
1 塔当りの処理液量	t/d	18.4	20	21.4	22.4

原水 1 ton 当りの圧縮動力と充填層高さをグラフにしたものを図 5-8、図 5-9 に示す。

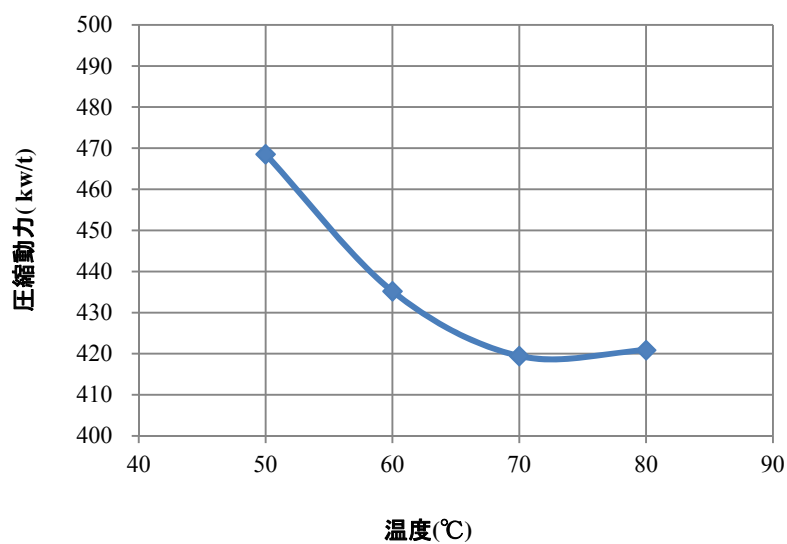


図 5-8 原水 1ton 当りの圧縮動力 kw/ton

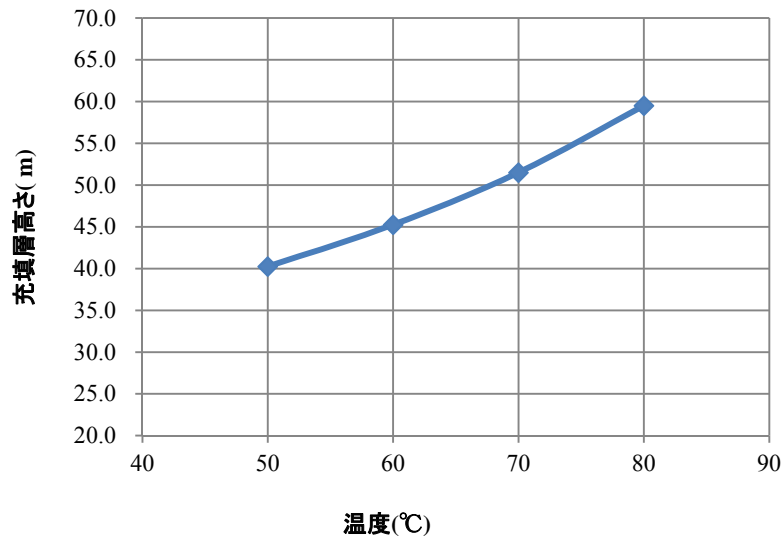


図 5-9 充填層高さ

50°Cの場合は充填層高さが最も低くなるが、蒸気圧縮動力は逆に最大となり、最適温度は60°C～70°C付近にあると推定される。本試算では60°C(塔頂における温度)を選定した。

#### 5-4-3 充填物の選定

充填物の選定は表面積ができるだけ大きく、且つ、圧力損失が小さいものが好ましい点では通常の蒸留塔と変わるところが無い。充填物の表面積を大きくすると圧力損失は大きくなるから表面積は大きい方がよいとは一概に言えない。

最適な選定は詳細な検討が必要であるがここでは以下の通りとした。

充填物	: ゼオライト被覆ステンレス製規則充填物
表面積	: 500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
パッキングファクター	: 34 1/ft

#### 5-4-4 トリチウムの分離係数の濃度依存性について

第4期トリチウム模擬液を用いた分離特性試験の実施におけるトリチウム濃度は概ね600,000～800,000Bq/Lであったが、この試験によって得られた成果は実機において対象となる4,200,000～42,000Bq/Lの間において濃度依存性無く適用できるものとしている。

この点について以下の検討を行った。

蒸留塔内のある位置での蒸気相中のHとTのモル分率を $y_H, y_T$ 、凝縮液相中のHとTのモル分率を $x_H, x_T$ とする。このときの凝縮に関する平衡分離係数 $\alpha_{HT,con}$ を以下の様に定義する。



$$\alpha_{HT,con} \equiv y_H x_T / y_T x_H \quad (5-39)$$

分離係数への濃度依存性について考察する上でいくつかの影響があると考えられるので、それぞれの効果を分けて考える。

#### 1) トリチウム濃度比

対象とする排液中のトリチウムの放射能は、4,200,000Bq/L 程度である。このときの T/H 原子比を計算すると、

$$\frac{T}{H} = \frac{4200}{2} x \frac{18}{6.0 \times 10^{23}} x \frac{12.3 \times 365 \times 24 \times 3600}{\ln(2)} = 3 \times 10^{-11}$$

従って、凝縮の分離係数は、二成分系で考えると下記の様に近似できる。

$$\alpha_{HT,con} = \frac{(1 - y_T) x_T}{y_T (1 - x_T)} \cong \frac{x_T}{y_T} \quad (5-40)$$

原子比から計算される凝縮の同位体分離係数の濃度依存性は蒸気相と凝縮液相間のトリチウム分配係数比と同じと見る事ができる。

#### 2) 蒸気圧比の効果

同位体の様に化学的性質が似たあるいは同じ成分混合物が蒸発と凝縮を繰り返しているときの蒸気相と凝縮相間には理想溶液としてのラウールの法則が成り立つと考えられる。成分蒸気圧  $p_H, p_T$  と凝縮相中成分モル分率  $x_H, x_T$  を使うと、次式が成立する。

$$p_T (= p_t y_T) = p_{T,sat} x_T \quad (5-41)$$

$$p_H (= p_t y_H) = p_{H,sat} x_H \quad (5-42)$$

$p_{H,sat}, p_{T,sat}$  は各成分飽和蒸気圧、 $p_t$  は全圧である。軽水—トリチウム水系では  $H_2O$ 、 $HTO$ 、 $T_2O$  の3つの分子形が存在する。従って各成分の飽和蒸気圧とモル分率の関係を使い、次の様に関係づける事ができる。

$$p_{T,sat} x_T = p_{T_2O,sat} x_{T_2O} + p_{HTO,sat} x_{HTO} \quad (5-43)$$

$$p_{H,sat} x_H = p_{H_2O,sat} x_{H_2O} + p_{HTO,sat} x_{HTO} \quad (5-44)$$

さらに成分モル分率間で、次の関係が成立する。

$$x_T = x_{T_2O} + 0.5x_{HTO} \quad (5-45)$$

$$x_H = x_{H_2O} + 0.5x_{HTO} \quad (5-46)$$

$$K_{HT,eq} = \frac{x_{HTO}^2}{x_{H_2O}x_{T_2O}} \quad (5-47)$$

過去の多くの実験で、この同位体混合物では同位体平衡が成立し、 $H_2O+T_2O=2HTO$  の同位体平衡定数  $K_{HT,eq}$  はほぼ 4 で、理想溶液としての取扱が可能である。この事を考えて、 $x_H$  と  $x_T$  の比を取ると、

$$\frac{x_T}{x_H} = \frac{x_{T_2O} + 0.5\sqrt{K_{HT,eq}x_{H_2O}x_{T_2O}}}{x_{H_2O} + 0.5\sqrt{K_{HT,eq}x_{H_2O}x_{T_2O}}} = \frac{\sqrt{x_{T_2O}}}{\sqrt{x_{H_2O}}} \quad (5-48)$$

従って、現在の T/H 比から考えて、 $x_{T_2O}$  は 0 と見なせ、従って、次の様にできる。

$$p_{T,sat}x_T = p_{HTO,sat}x_{HTO} \quad (5-49)$$

$$p_{H,sat}x_H = p_{H_2O,sat}x_{H_2O} \quad (5-50)$$

各成分飽和蒸気圧は、温度のみの関数である。この関係を使うと、凝縮の同位体分離係数は、次の関係に表せる。

$$\alpha_{HT,con} = \frac{p_{H,sat}}{p_{T,sat}} = f_{con}(T) \quad (5-51)$$

蒸留塔内は温度一定で操作されるので、凝縮の同位体分離係数は塔内で一定と考えられる。過去のトリチウム水および、重水の飽和蒸気圧の測定値から判断すると、 $\alpha_{HT,con}$  は常に 1 以上で、60°C で、 $\alpha_{HT,con} = 1.055$ 、100°C で  $\alpha_{HT,con} = 1.028$  の値が得られている[9,10]。

### 3)重水素の影響

天然水中に重水素が  $1.5 \times 10^{-4}$  のモル分率存在する。H-T 間の分離係数より、H-D 間の分離係数の方が小さいが、同程度の分離が同じ蒸留塔の中で進むと仮定して影響を考える。例えば、塔底と塔頂でトリチウムに関して 100 倍の濃縮が得られたとすると、重水素も 100 倍して、 $1.5 \times 10^{-2}$  のモル分率が最大予想できる。しかしまだ H のモル分率に比べて小さいので、100 倍の濃縮では D の効果はほぼ考慮する必要が無い。

#### 4)吸着量の効果

吸着性を持つ充填物を蒸留塔内に挿入すると、蒸留塔内は飽和蒸気圧状態にあるので、直ちに吸着材は水蒸気を表面に吸着する。通常の接触時間経過後には、ある成分の吸着量と蒸気分圧とは、平衡関係が成立する。この関係は、低蒸気分圧では Henry 法則が成立し、高蒸気分圧になると、Henry 則からずれ、最終的に飽和吸着量で蒸気圧に依存しない一定値となる。代表的なものに Langmuir 型吸着等温線がある。シリカゲル吸着材やゼオライト吸着材ともほぼ次の Langmuir 型で表す事ができる。二成分系で記載すると、平衡線は次式で表せる。

$$q_T = \left\{ \frac{K_T p_T}{1 + K_H p_H + K_T p_T} \right\} q_{T,\infty} \quad (5-52)$$

$$q_H = \left\{ \frac{K_H p_H}{1 + K_H p_H + K_T p_T} \right\} q_{H,\infty} \quad (5-53)$$

$q_H, q_T$  は各成分の吸着量、 $q_{H,\infty}, q_{T,\infty}$  は各成分の飽和吸着量、 $K_H, K_T$  は各成分の吸着係数であり、温度のみに依存した定数である。吸着相における H と T のモル分率を  $z_H, z_T$  とすると、次の関係に変形できる。

$$z_T \equiv \frac{q_T}{(q_H + q_T)} = \frac{K_T p_T q_{T,\infty}}{(K_H p_H q_{H,\infty} + K_T p_T q_{T,\infty})} \quad (5-54)$$

$$z_H \equiv \frac{q_H}{(q_H + q_T)} = \frac{K_H p_H q_{H,\infty}}{(K_H p_H q_{H,\infty} + K_T p_T q_{T,\infty})} \quad (5-55)$$

以上の関係を使うと、蒸気相と吸着相間に次の吸着の分離係数が定義できる。

$$\alpha_{HT,ad} \equiv \frac{y_H z_T}{y_T z_H} = \frac{K_T q_{T,\infty}}{K_H q_{H,\infty}} = f_{ad}(T) \quad (5-56)$$

従って、蒸留塔の様に、温度一定で操作する場合、吸着係数と飽和吸着量は塔全体で一定と見なせる。

式中で  $q_H, q_T$  を使ったが、本体系でも H と T は分子状で吸着し、 $q_H, q_T$  も  $H_2O+T_2O=2HTO$  の同位体平衡が吸着相でも成立し、 $p_H, p_T$  で示したのと同じ関係に戻す事ができる。この吸着の分離係数も温度のみの関数である。過去に、いくつかの吸着材の同位体分離係数が測定されている。その数値を表 5-6 に示す。

表 5-6 吸着材の分離係数

	Amount of water adsorbed ( $V_{ads.}$ ) [wt%]	Separation factor ( $\alpha$ )
MCM-41	40.6	$1.26 \pm 0.08$
MOR(L)	45.5	$1.12 \pm 0.06$
MOR(H)	51.1	$1.03 \pm 0.11$
LTA(4A)	41.8	$1.12 \pm 0.04$
LTA(5A)	31.6	$1.16 \pm 0.08$

特にメソポーラスシリカ構造の部分に比較的大きな同位体分離係数が田口らあるいは岩井らによって得られている[11,12]。この同位体分離係数は、凝縮のものより大きい事が特徴と考える。

右辺は温度のみの関数なので、吸着の同位体分離係数も温度のみの関数となる。飽和吸着量と温度の関係であるが、今回実験に用いた X 型ゼオライト担持ラシヒリングを熱重量示差熱 (TG-DTA) 分析を行なった結果を図 3.3-4 に示す。約 100°C 付近で飽和吸着量が減少し、200°C 付近ではほぼすべて脱離する。400°C 以上に温度を上げると、内部でゼオライトの相構造変化が現れ始めるが、今回着目する 60°C 付近ではほぼ飽和吸着量前後で維持される。

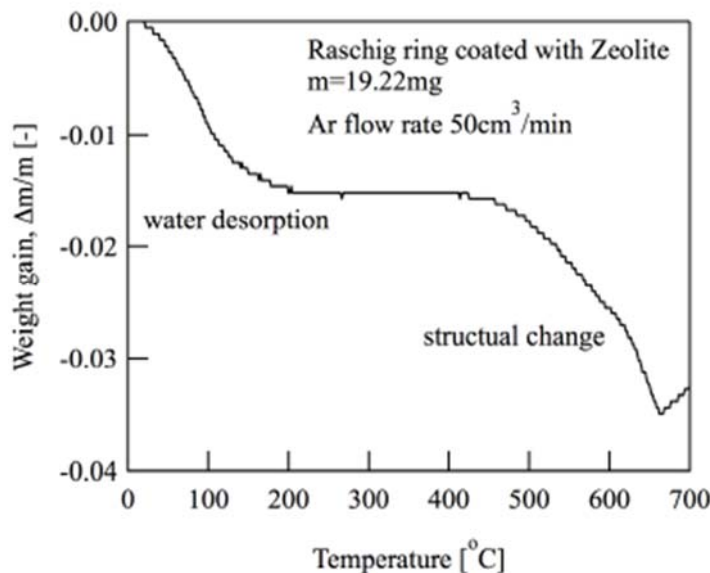


図 5-10 X 型ゼオライト熱重量示差熱(TG-DTA)分析結果

## 5) 蒸留塔内で凝縮と吸着の効果

蒸留塔内では、再沸器から蒸発した蒸気が蒸留塔内で上昇し、塔上部まで達した蒸気は塔頂で凝縮器で凝縮され全還流ではすべてが還流として塔上部に戻される。充填塔内で上昇する蒸気流と下降する凝縮液流が接触するとともに、一部は吸着材表面に蒸気から凝縮し、下降する凝縮液との同位体交換が進む。いま蒸気相と吸着相間でトリチウムが選択的に吸着相に吸着されると同時に凝縮相に蒸気が凝縮する。この二つの同位体効果が異なるので、トリチウムは蒸気相から吸着相に移動するとともに、吸着相から凝縮相に逆に移動し、塔内で定常の同位体濃度分布が生じると考えられる。つまり、蒸留塔内のある位置での上昇する蒸気相と下降する凝縮相が吸着相を介在にして同位体分配が生じる。全体としての蒸気相と凝縮相の分離係数は接触確率  $p$  を使って次の様に表せると考える。

$$\alpha_{HT} = (1 - p)\alpha_{HT,con} + p\alpha_{HT,ad} \quad (5-57)$$

$p$  は 0 から 1 までの間で変化し、蒸留塔内の充填材の配置、蒸気流量、凝縮液流量等の物理的な状態に依存すると考えられるが、一度蒸留塔を設置すると、濃度によらず変わらないと考えられる。充填材が吸着に不活性の場合は、 $p=0$  で、塔内の分離係数は凝縮の分離係数となる。吸着の効果が入ると、 $\alpha_{HT,ad} > \alpha_{HT,con}$  の場合、塔内の分離係数は増加する。塔内では吸着と脱離がミクロ的に異なった場所、異なった時間で、同様に進行する必要があり、また凝縮相内の拡散抵抗も加わるので、 $p=1$  が達成する事は難しい様に思われる。

何れにしても各成分の凝縮と吸着の同位体分離係数は、すでに示した様に温度のみの関数である。従って、 $\alpha_{HT}$  も濃度によらず一定と考えられる。

### 5-5 試設計結果

#### 5-5-1 DF=100 を達成するスキーム

蒸留システムは低濃度蒸留工程と高濃度蒸留工程から構成される。各処理工程は、蒸留塔の高さを低く抑えることを考慮して DF=10 を達成する第一蒸留塔と、第一蒸留塔の蒸留水を原水とする第二蒸留塔とからなる構成によって DF=100 を達成する。第二蒸留塔から取り出される濃縮液は第一蒸留塔の原水に混合して処理する。

また、第一蒸留塔から取り出される濃縮液は、同じく同様に構成される高濃度蒸留工程に送られ、蒸留操作を経て、最終濃縮液の容積は 1/100 となる。高濃度蒸留工程における第二蒸留塔から取り出される蒸留水は低濃度蒸留工程の第二蒸留塔の原水に混合される。

蒸留塔の製作、搬送、取扱上の観点から 400m<sup>3</sup>/日の汚染水を処理するスキームを以下のように定めた。

低濃度蒸留工程=1系列の汚染水処理能力；20m<sup>3</sup>/日、系列数；20  
 高濃度蒸留工程=1系列の汚染水処理能力；20m<sup>3</sup>/日、系列数；2  
 1系列は図 5-11 のように第一蒸留塔と第二蒸留塔から構成される。

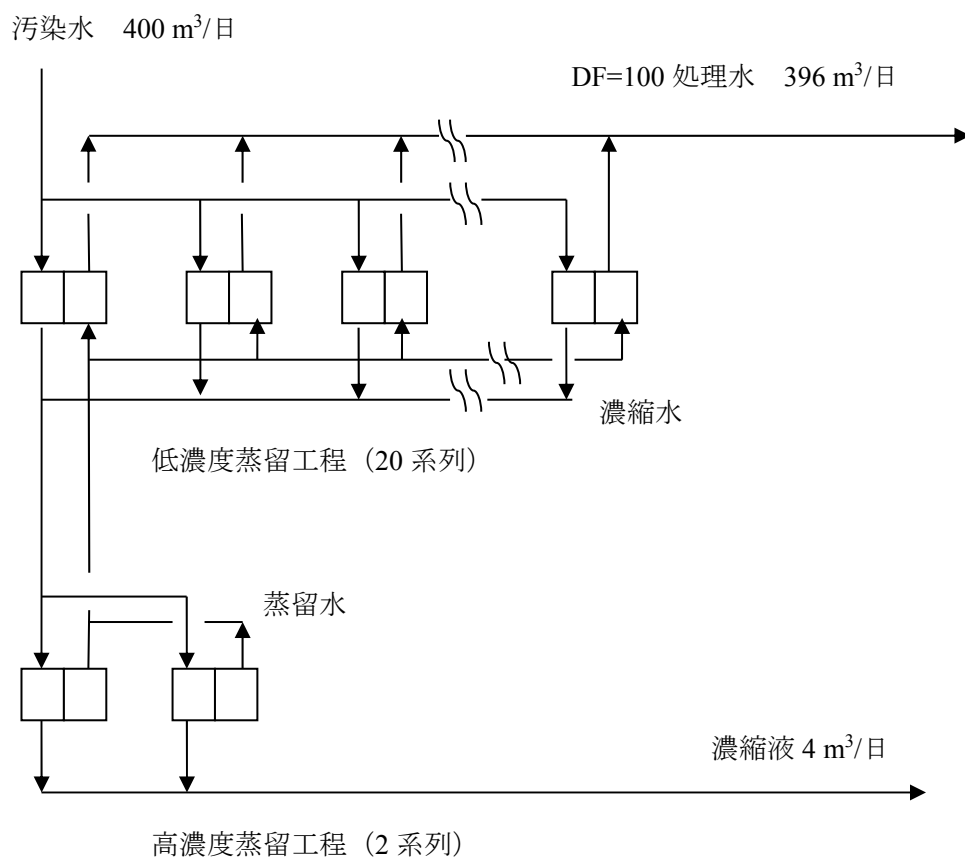
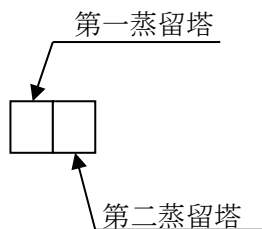


図 5-11 汚染水処理スキーム

### 5-5-2 計算手順

計算は以下のような手順で行った。

- ①液流速  $L$ 、と充填層微小高さ  $d_z$  を適宜設定する。
- ② $N$  値（蒸気相と液相の物質移動係数の比）から気液界面の濃度を計算する。
- ③  $d_z$  の間に上昇する  $d_x$  を設定する。
- ④BS モデルを採用し、そのモデル修正係数（0.663）を採用して（1）式の第一項を計算する。
- ⑤吸着材効果（ $\xi=37.4$ ）と有効物質移動面積にモデル修正係数（0.663）を用いて(1)式の第二項を計算する。
- ⑥（1）式の左辺と右辺が一致するよう  $d_z$  を決定する。
- ⑦最初の  $d_z$  における圧力損失を充填物に特有のパッキングファクターを用いて計算し、比揮発度を見直す。
- ⑧以上の計算を繰り返し行い、液濃度が原水濃度に達するまで行って濃縮部の充填高さとする。
- ⑨回収部の計算も同様に行い、塔底の濃度に達した点を計算終了点とする。

### 5-5-3 計算結果

1 系列当りの処理量を  $20 \text{ m}^3/\text{日}$  として、各蒸留塔の計算結果を表 5-7 に示す。

表 5-7 各蒸留塔の計算結果

記号	名称	単位	低濃度蒸留工程		高濃度蒸留工程	
			第一蒸留塔	第二蒸留塔	第一蒸留塔	第二蒸留塔
F	給水量	kmol/h	50.9	50.4	50.7	46.1
D	蒸留水量	kmol/h	46.3	45.8	46.1	41.9
W	濃縮水量	kmol/h	4.65	4.61	4.63	4.19
L	液流量	kmol/h	926	916	922	838
V	蒸気流量	kmol/h	973	962	968	880
$x_D$	蒸留水トリチウム濃度	Bq/L	$4.16 \times 10^5$	$4.16 \times 10^4$	$4.14 \times 10^6$	$4.14 \times 10^5$
$x_F$	給水トリチウム濃度	Bq/L	$4.16 \times 10^6$	$4.12 \times 10^5$	$4.14 \times 10^7$	$4.14 \times 10^6$
$x_B$	濃縮水トリチウム濃度	Bq/L	$4.14 \times 10^7$	$3.76 \times 10^6$	$4.12 \times 10^8$	$3.67 \times 10^7$
	濃縮部充填高さ	m	26	26	26	26
	回収部充填高さ	m	16	16	16	16
	塔頂部温度	°C	60	60	60	60
	塔底部温度	°C	65.7	65.7	65.7	65.7
	塔胴径	m	3.3	3.3	3.3	3.3

#### 5-5-4 ヒートポンプを用いる場合の消費エネルギーの評価

ヒートポンプを用いる蒸留塔と従来の加熱蒸気を使用する蒸留塔の比較を表 5-8 に示す。数値は蒸留塔のリボイラーに投入すべきエネルギーのみを示し、その他の補助設備の消費エネルギーは含まない。

表 5-8 蒸留塔消費エネルギー比較

	給水 1t 当りの消費エネルギー kWh
ヒートポンプを用いる蒸留塔	517
加熱蒸気を使用する蒸留塔	12,760

以下にその根拠となる数値を説明する。

蒸留塔のエネルギーはそのほとんどが塔底における蒸気発生に必要となるものである。通常、蒸留塔は、塔頂から流出する蒸気を冷却器で凝縮させるとともに、塔底にリボイラーを設け、外部から加熱蒸気を導入して塔底の液を蒸発させる。この方法は比較的塔内の圧力損失を気にしないで蒸留塔を設計することができるが、エネルギーの消費は膨大なものとなり現実的とはいえない。

本試設計では、以上のような方法に代えて、極めて省エネルギーの方法であるヒートポンプを利用するものである。即ち、塔頂で流出する蒸気を機械的に圧縮して圧力を僅かに高め、この蒸気を用いて塔底にある液を蒸発させる。この場合のヒートバランスを考えると、塔頂で流出する蒸気を持つエネルギーと塔底に加える蒸気のエネルギーはほぼ等しいから、必要なエネルギーはこの蒸気の圧縮エネルギーのみとなる。

塔内では圧力損失があるから、塔頂の蒸気の圧力は塔底の圧力より低い。また、塔底では蒸発装置を必要とするから蒸発させるための温度差と蒸気を輸送する配管の若干の圧力損失をカバーするだけの圧縮動力が必要となる。即ち、必要エネルギーは、蒸留塔内圧力損失+蒸発装置と配管の圧力損失、とすることが出来る。

蒸留塔内圧力損失は、蒸留塔の塔径、充填物、充填層高さに依存し、例えば、塔口径を大きくすればするほど圧力損失は小さくできるが、蒸留塔は大型となり装置コストが嵩む。蒸発装置はできるだけ小さな温度差で必要な蒸気を発生することができるものが望まれる。蒸発式海水淡水化装置は過去省エネルギー化の歴史であったが、現在では、水平管式管内凝縮管外蒸発式が最も優れている。本試設計もこれを採用し、蒸発装置および配管圧力損失分として 2.5℃を見込むのが適切である。

低濃度処理段-第一蒸留塔を例にとると以下のようなになる。

蒸留塔内圧力損失相当温度差 =  $65.7^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C} = 5.7^{\circ}\text{C}$

蒸発装置及び配管 =  $2.5^{\circ}\text{C}$

合計、 $8.2^{\circ}\text{C}$



圧縮すべき蒸気量は  $V$  ; 973kmol/h=4.86kg/s

吸込み側圧力 ; 60°Cの飽和圧力 ; 19,900 Pa

吐出側圧力 ; 68.2°Cの飽和圧力 ; 28,700Pa

気体の圧縮動力は次の式で計算される。

$$Had = \frac{\kappa}{\kappa-1} \times R \times T \times \left\{ \left( \frac{P_d}{P_s} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right\} \quad (5-58)$$

$Had$  ; 断熱圧縮ヘッド ; Joule/mol

$\kappa$  ; 蒸気の比熱比 ; 1.33

$R$  ; 気体定数 ; 8.314Joule/mol/K

$T$  ; 吸込み蒸気の絶対温度 ; 60°C+273°C=333

$P_d$  ; 吐出圧力 ; 28,700Pa

$P_s$  ; 吸込み圧力 ; 19,900Pa

これらを代入すると

$$Had = \frac{1.33}{1.33-1} \times 8.314 \times 333 \times \left\{ \left( \frac{28,700}{19,900} \right)^{\frac{1.33-1}{1.33}} - 1 \right\} = 1,060$$

よって、このヒートポンプの機械効率を 0.7、モーター効率を 0.95 とすると

$$1,060 \times 973 \div 3,600 \div 0.7 \div 0.95 = 431 \text{ kW}$$

となる。これを給水 1 t 当りに換算すると 517kWh/t となる。

一方、これを従来のように加熱蒸気で実現しようとする、この蒸気のエントルピーを仮に 47,200kJ/kmol とすると、そのエネルギーは

$$47,200 \times 973 \div 3,600 = 12,760 \text{ kW}$$

となり同じ量のエネルギーを外部から例えば加熱蒸気などの形で投入しなければならない。

以上のようにヒートポンプ利用の蒸留塔は桁違いにエネルギー消費を抑制することが出来る。

#### 5-5-5 触媒機能充填物の効果

触媒効果の評価は上の試設計手順において  $\xi = 0$  とおくことによって求められた結果と比較することによって示すことが出来る。

計算結果を次の表 5-9 に示す。

表 5-9 触媒機能充填物の効果

	触媒効果を有する充填物	通常の充填物	低減率
充填層高さ	42m	58m	72%
蒸気圧縮動力	517kW	615kW	84%

以上のように充填物に吸着効果を有する充填物を用いることにより、蒸留塔の充填層高さは約 72%にでき、また、蒸留塔の用いるヒートポンプの動力は約 84%にすることが出来る。

## 5-6 実機試設計の仕様

### 5-6-1 処理の仕様（1日 400m<sup>3</sup>処理、トリチウム濃度を 1/100）

- ①入力側のトリチウム水量および濃度 : 400m<sup>3</sup>/日、4.2×10<sup>6</sup>Bq/L
- ②減損側のトリチウム水量および濃度 : 392m<sup>3</sup>/日、4.2×10<sup>4</sup>Bq/L
- ③濃縮側のトリチウム水量および濃度 : 4m<sup>3</sup>/日、4.2×10<sup>8</sup>Bq/L
- ④前処理濃縮液のトリチウム水量および濃度 : 4m<sup>3</sup>/日、4.2×10<sup>6</sup>Bq/L

### 5-6-2 基礎となる設計思想

- ①大型機器、特に蒸留塔は陸送するものとする。このため最大の塔径を 3.3m とする。海上輸送を中心に製作、輸送が可能となる場合は塔径をもっと大きくすることが可能であると考えられ、また、その基数も少なくすることが出来る。
- ②機器の高さを 40m 程度とする。蒸留塔が最も高いので、一塔の長さを 2 分割しているが、さらに 3 分割とすることによって高さを 30m 程度にすることも可能である。
- ③機器は屋外設置とする。
- ④トリチウムのリーク量は年間 1×10<sup>12</sup>Bq を越えない範囲とする。（高濃度トリチウム水の長期保管箇所からのリークは含まれない。）

### 5-6-3 全体のフロー

図 5-12 に全体フローシートを示す。処理すべき汚染水は前処理工程と蒸留工程からなる。

#### 1) 前処理工程

前処理工程は 2 基の HTO 前処理装置(VVCC-200)によって、一日 400 m<sup>3</sup>の原水は蒸留水と濃縮液に分離される。濃縮液はさらに構造の異なる 1 基の前処理装置(RVCC-20F)に送られ、さらに高濃度の濃縮液と蒸留水に分離される。ここで得られた蒸留水は蒸留工程に送られ、高濃度の濃縮液は前処理工程濃縮液として長期保管される。

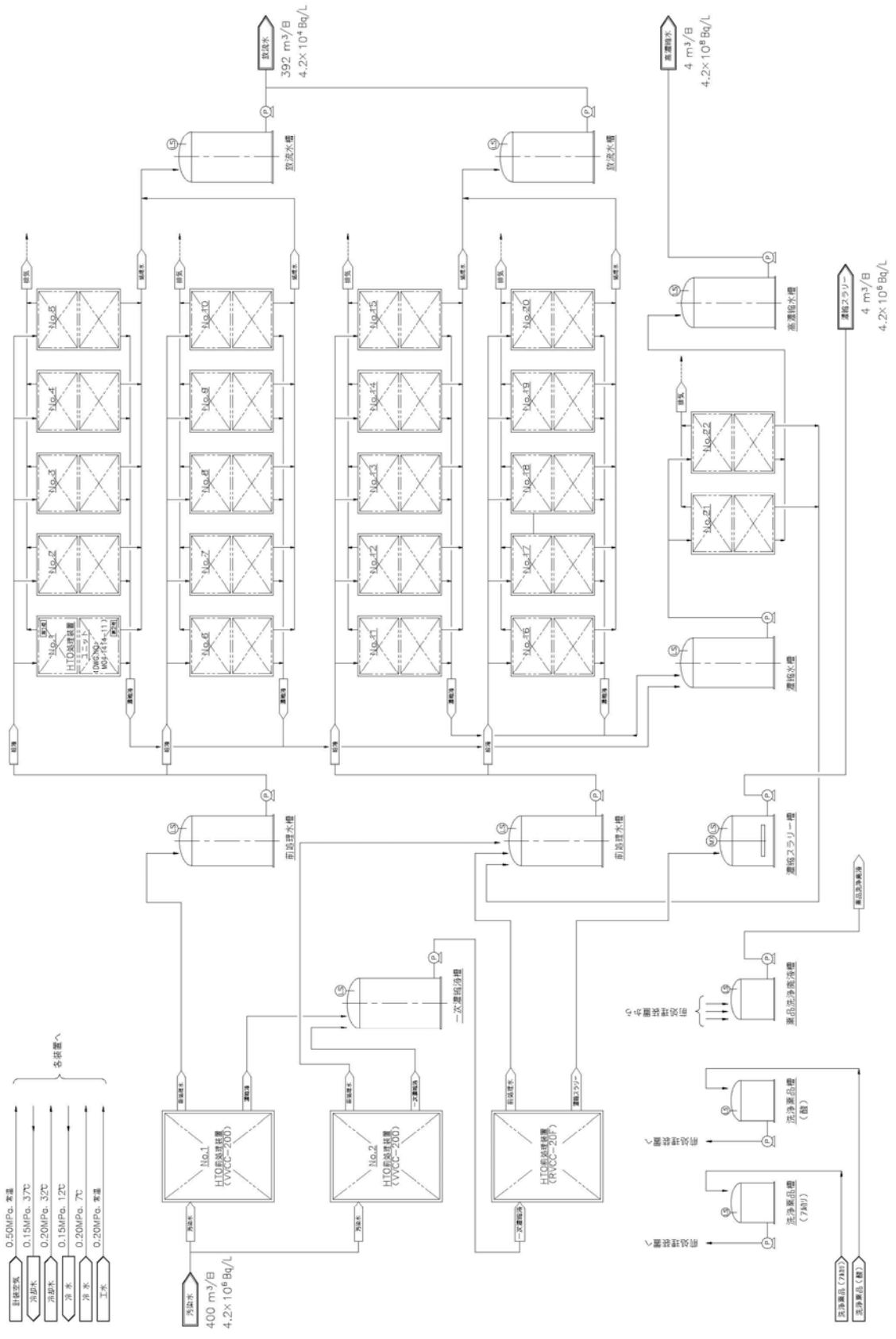


図 5-12 全体フローシート

## 2) 蒸留工程

蒸留工程はさらに低濃度蒸留工程と高濃度蒸留工程からなる。

低濃度蒸留工程は一日 20m<sup>3</sup> を処理する蒸留系列 20 基から構成され、DF = 100 となる留出水と容積が 1/10 となる濃縮液に分けられる。この濃縮液は 20 基から集められ高濃度蒸留工程に送られる。

高濃度蒸留工程は蒸留系列 2 基からなり、20 基から送られる濃縮液の容積を 1/10 にまで低減する。

各蒸留系列は第一蒸留塔と第二蒸留塔から構成され、第一蒸留塔で供給液に対する DF = 10 が達成され、この留出液を第二蒸留塔で処理し DF = 100 が達成される。そのフローを図 5-13 に示す。

低濃度蒸留工程における第二蒸留塔で発生する留出水は環境排出可能液として排出される。

高濃度蒸留工程における第一蒸留塔の濃縮液は長期保管される。

## 5-6-4 主要機器の特徴

### 1) HTO 前処理装置－水平管型蒸発濃縮装置 VVCC-200

この機器は海水淡水化ならびに工業用途の各種液蒸発濃縮装置として最も省エネルギーに優れる蒸発濃縮装置として多数の実績がある。蒸発の主要部は水平伝熱管から構成されており、管内を蒸気が通過して凝縮すると同時に管外表面にはブラインが薄膜で流下して沸騰蒸発するため工業装置の中では最も小さい温度差で蒸発させることができる。また、蒸発した蒸気はヒートポンプを用いて僅かに加圧し、伝熱管内で凝縮させる。

### 2) HTO 前処理装置－フラッシュ型蒸発濃縮装置 RVCC-20F

この機器は水平伝熱管上で沸騰蒸発させる代わりに、ブラインを熱交換器に導いて加熱された液をフラッシュ蒸発させて蒸発濃縮を行う。蒸発させるのに必要とする温度差は VVCC-型よりも大きくなるから省エネルギー性は VVCC-型の次になるが、ブライン中のスケールや汚れに対して影響を受けにくいという特長がある。この場合もフラッシュ蒸発した蒸気をヒートポンプで加圧して熱交換器の加熱に利用している。

### 3) 蒸留塔

蒸留塔は触媒機能性材料充填式蒸留塔とし、また、塔頂における蒸気を通常、冷却水で冷却する代わりに、ヒートポンプを用いて加圧し、VVCC-型と同じ原理の蒸発装置に導いて、塔底におけるブラインの蒸発に利用される。こうして外部から加熱蒸気を導入すること無しに蒸留をおこなうことが出来る。

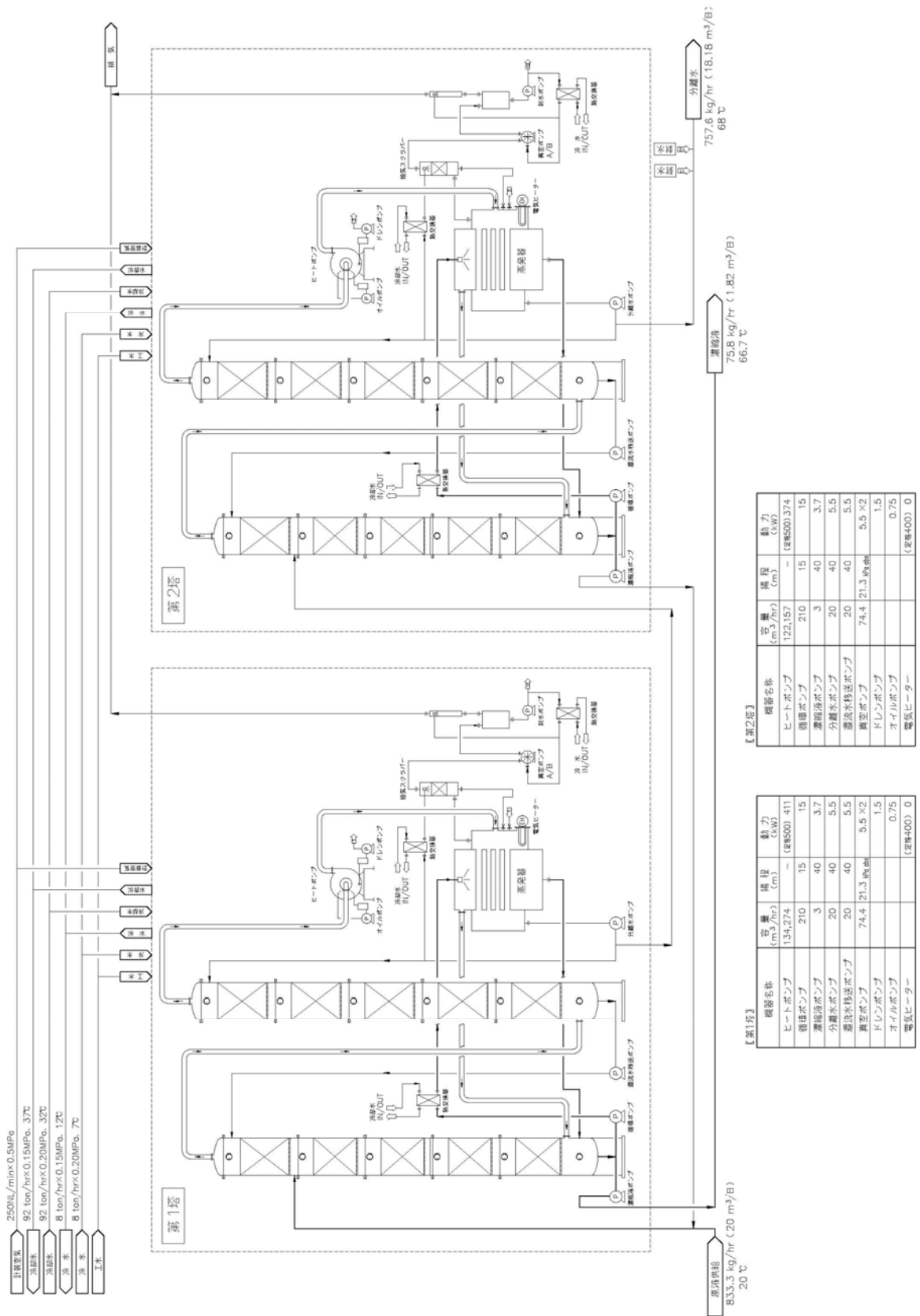


図 5-13 蒸留工程フローシート



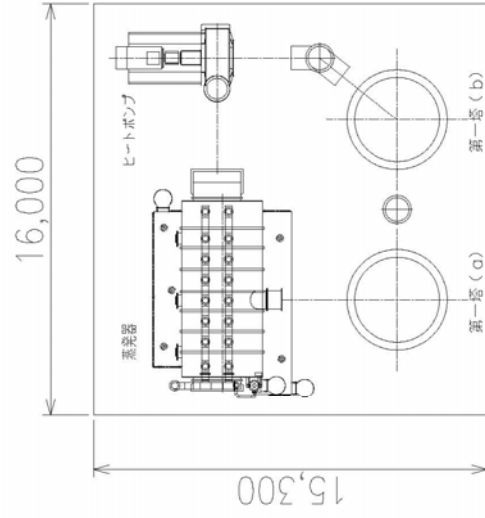
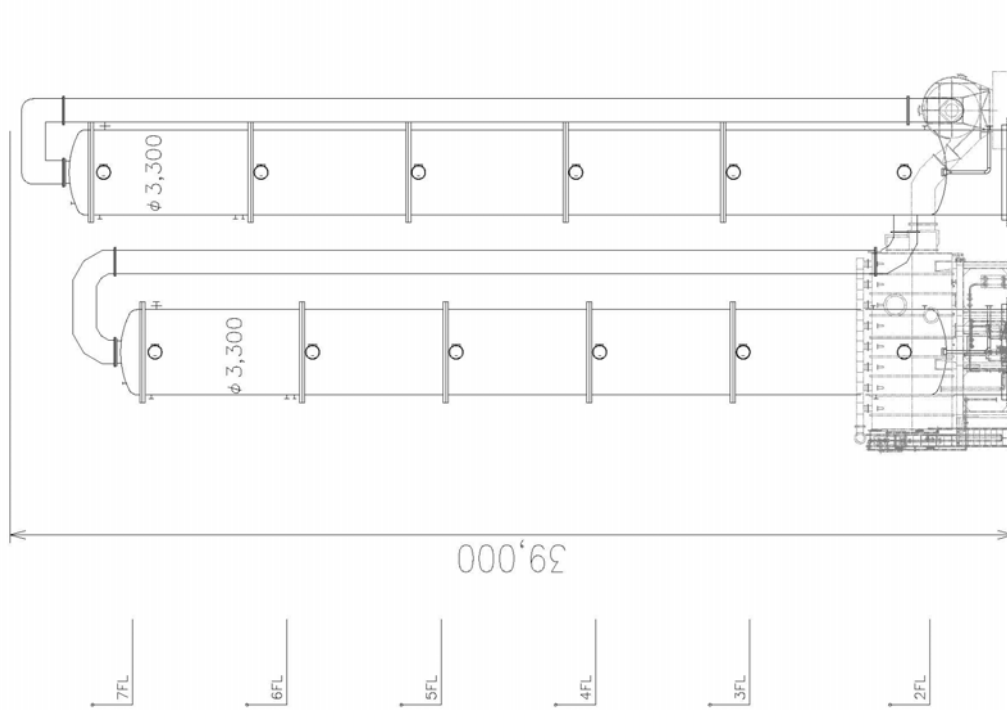


図 5-15 蒸留塔高さ

実機施設エリア	: 100m×150m=15,000m <sup>2</sup>
蒸留塔の高さ	: 39m

## 5-7 実機コスト評価

実機の概算見積金額を以下に示す。

### 5-7-1 実機建設コスト

実機建設コスト（総額）	: 371 億円
（内訳）	
①装置・資材の調達費	: 322 億円
②工事費（人件費除く）	: 23 億円
③人件費（単価 5,000 円/時間で試算）	: 26 億円

### 5-7-2 実機運転コスト

実機運転コストについて以下に示す。

<u>1 日 400m<sup>3</sup> 処理する場合</u>	: 10,591 千円
（内訳）	
①消耗品（前処理装置の薬品等）	: 10 千円
②人件費（単価 5,000 円/時間で試算）	: 2,400 千円
* 5 人×4 シフト×24 時間=480 時間	
③電気代（単価 17 円/kWh で試算）	: 8,109 千円
* 1 日 477,000 kWh	
④冷却水量（単価 100 円/m <sup>3</sup> ）	
* 1 日 720m <sup>3</sup> 使用	: 72 千円

<u>80 万 m<sup>3</sup> 処理する場合</u>	: 212 億円
（内訳）	
①消耗品（前処理装置の薬品等）	: 20,000 千円
②人件費（単価 5,000 円/時間で試算）	: 4,800,000 千円
* 5 人×4 シフト×24 時間×2,000=960,000 時間	
③電気代（単価 17 円/kWh で試算）	: 16,218,000 千円
* 477,000 kWh/日×2,000=954,000MWh	
④冷却水量（単価 100 円/m <sup>3</sup> ）	
* 720m <sup>3</sup> /日×2,000=1,440,000m <sup>3</sup>	: 144,000 千円



### 5-7-3 メンテナンス費用

メンテナンス費用（ヒートポンプや真空ポンプ等） : 22,000 千円/年間

\*1 年間 1 系列 100 万円×22 系列

\*メンテナンス期間は年間 15 日を想定

### 5-7-4 実機建設期間

実機建設期間 : 32 ヶ月間

\*最初の 1～5 系列で 20 ヶ月、次の 5 系列で 4 ヶ月、  
さらに次の 6 系列で 4 ヶ月、最後の 6 系列で 4 ヶ月

### 5-7-5 コミッショニング期間

コミッショニング期間 : 5 ヶ月間

### 5-8 廃棄物の発生量

本試設計では前処理工程における濃縮液とトリチウム水の蒸留分離におけるトリチウム濃縮液が廃棄物として発生する。

#### 1) 前処理工程－濃縮液

当初の計画は原水を蒸発処理してトリチウム以外の核種を含まない蒸留水を得る際、濃縮側の液量を 100 分の一とし、原水を 400m<sup>3</sup>/日としたとき得られる蒸留水は 396m<sup>3</sup>/日、濃縮液は 4m<sup>3</sup>/日、とした。前処理試験の結果は原水に濃度範囲があり、二種類の濃度に調製した模擬液で濃縮可能限界を探ったが結論としては低濃度模擬液では 330 分の一、高濃度模擬液では 21 分の一である。

この工程における濃縮液の廃棄物は低濃度液と高濃度の液の存在割合による。これを図 5-16 に示す。

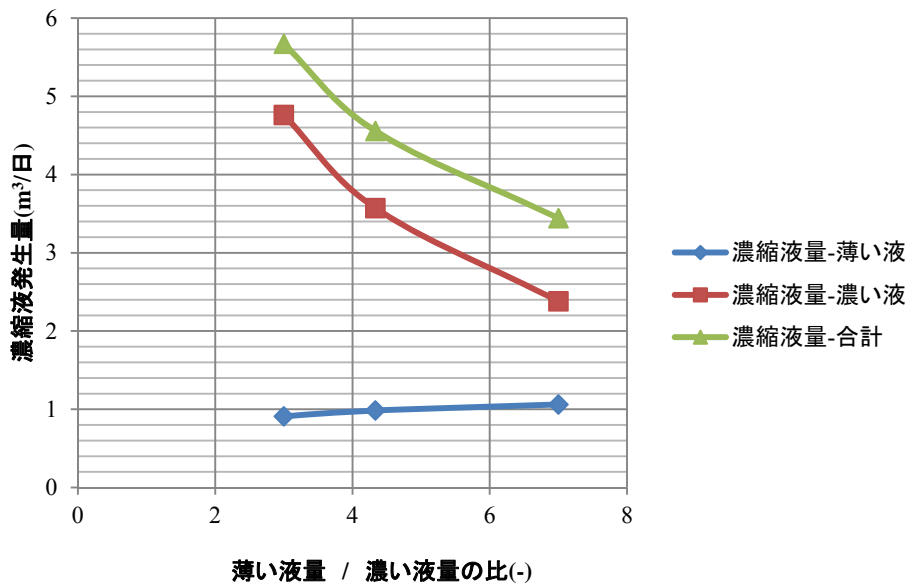


図 5-16 前処理工程で発生する濃縮液量 m³/日

仮に、薄い液／濃い液の比が 6 と仮定すると、1 日に約 4m³ の濃縮液が発生する。この液中はすでに原水に含まれている塩分がスラリーとなっているほか、原水と同じレベルのトリチウムを含む。これを環境放出基準の  $6 \times 10^4 \text{Bq/L}$  の濃度まで半減期を 12.3 年として環境排出基準濃度まで低下するのに必要な年月を計算すると 75.4 年となる。

この廃棄物の量をさらに減容する方法を提案する。この液は静置するとスラリーと上澄み液に分離する。TDS は前処理試験でも実証されているが  $350,000 \text{mg/L} \sim 360,000 \text{mg/L}$  であり、スラリーの部分はほぼ 10% になっている。即ち、原水を  $800,000 \text{m}^3$  とするとき、その 1/100 の  $8,000 \text{m}^3$  のスラリーを含む液が生じる。この液は濃縮液タンクに静置すると上澄み液とスラリーに沈降分離する。

そこで、この液をさらに減容積化する方法として、上澄み液濃縮専用のフラッシュ型蒸発濃縮装置を別途準備し、飽和溶解している塩類を析出させながら上澄み液をさらに蒸発させることを提案する。

こうして、沈降分離、上澄み液の蒸発濃縮を繰り返すと結局 TDS 成分としては

$$8,000 \text{m}^3 \times 350,000 \text{mg/L} = 2,800 \text{t}$$

となり、スラリーとしての体積を考慮すると体積は  $2,500 \text{m}^3$  程度にまで減容積化することができる。このときともトリチウムの濃度は変わらない。

## 2) 高濃縮蒸留工程－濃縮液

この液は  $DF=100$  として取り出される。その容積は原水の 100 分の一となるよう設計されている。従って、原水の総量が  $800,000 \text{m}^3$  であるとする  $8,000 \text{m}^3$  となる。この液に含

まれるトリチウムの濃度は  $4.12 \times 10^8 \text{Bq/L}$  である。

この廃棄物の量をさらに減容化する方法を提案する。この液にはトリチウムのほか重水も約 1.5%程度に濃縮されている。しかし、試設計における蒸留塔を用いてさらに同様の操作を繰り返すことにより約  $800\text{m}^3$  にすることが可能である。この液の保管方法については第 6 章で述べる。

### 3) 装置ベント

蒸発装置は真空低温蒸発を行うが、装置を真空に維持するための真空ポンプが設けられており、その排気は大気に排出（ベント）される。真空ポンプは通常水封式が利用され、この試設計では排出蒸気を出来るだけ少なくするため、チラーを設けて封水の温度を  $10^\circ\text{C}$  から  $15^\circ\text{C}$  に維持されている。

このベント中に含まれるトリチウムの量は以下のように計算される。

前処理工程－水平管蒸発装置の場合

真空ポンプの能力；  $2\text{m}^3/\text{min} - 34.5\text{kPa}$

非凝縮性ガスの設計上の値； 0.25

よって、大気圧における非凝縮性ガスの排出量、 $V_{\text{vent}} \text{ m}^3/\text{min}$  は

$$V_{\text{vent}} = \frac{2 \times 0.25 \times 34,700}{8.314 \times (72 + 275)} \frac{8.314 \times (15 + 273)}{1.01 \times 10^5} = 0.143$$

$15^\circ\text{C}$ における水の蒸気圧は  $0.0128\text{ata}$  であるから水蒸気量は  $1.83 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{min}$ 、これは水蒸気  $1\text{kg}$  の大気圧における体積が  $1.3\text{m}^3$  であるから  $1.41 \times 10^{-3} \text{kg}/\text{min}$ 、とすることが出来る。この液にはほぼ原水と同じレベル( $4.2 \times 10^6 \text{Bq/L}$ )のトリチウムが含まれる。トリチウムの  $15^\circ\text{C}$ における比揮発度は 0.9 であるから水蒸気中のトリチウム濃度は約  $3.78 \times 10^6 \text{Bq/kg}$  となる。よって、トリチウムの排出量は  $5.33 \times 10^3 \text{Bq}/\text{min}$ 、 $7.7 \times 10^6 \text{Bq}/\text{日}$  となる。同様の計算を行ったものを表 5-10 に示す。

表 5-10 トリチウム排出量算出

蒸発装置名	単位	前処理工程-水 平管	前処理 工程-フ ラッシュ 式	低濃度 蒸留工 程-第一 蒸留塔 用水平 管	低濃度 蒸留工 程-第二 蒸留塔 用水平 管	高濃度 蒸留工 程-第一 蒸留塔 用水平 管	高濃度 蒸留工 程-第二 蒸留塔 用水平 管
台数		2	1	20	20	2	2
真空ポンプ容量	m <sup>3</sup> /min	2	0.61	2	2	2	2
大気圧における非凝 縮性ガス量	m <sup>3</sup> /min	0.143	0.0436	0.143	0.143	0.143	0.143
水蒸気排出量	kg/min	1.41E-03	4.30E-04	1.41E-03	1.41E-03	1.41E-03	1.41E-03
真空ポンプ内のトリチ ウム濃度	Bq/L	4.20E+06	4.20E+06	4.20E+05	4.20E+04	4.20E+06	4.20E+05
15°Cにおけるトリチウ ムの比揮発度	-	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
真空ポンプ内の蒸気 中のトリチウム濃度	-	3.78E+06	3.78E+06	3.78E+05	3.78E+04	3.78E+06	3.78E+05
真空ポンプから排出さ れるトリチウム量	Bq/min	5.33E+03	1.63E+03	5.33E+02	5.33E+01	5.33E+03	5.33E+02
真空ポンプから排出さ れるトリチウム総量	Bq/min	1.07E+04	1.63E+03	1.07E+04	1.07E+03	1.07E+04	1.07E+03
年間トリチウム排出量	Bq/年	5.60E+09	8.54E+08	5.60E+09	5.60E+08	5.60E+09	5.60E+08

年間トリチウム排出総 量	Bq/年	1.88E+10
-----------------	------	----------

この排出量は大気拡散による処理方法が採用可能な程度と考えられる。

#### 4) 廃棄物発生量のまとめ

以上をまとめ、原水の量を 800,000m<sup>3</sup> とした時の廃棄物の量を一覧表にすると表 5-11 のようになる。

表 5-11 廃棄物量一覧

項目	単位	本試設計	新提案	処理方法
前処理工程濃縮液	m <sup>3</sup>	8,000	2,500	長期保管
	Bq/L	4.2×10 <sup>6</sup>	4.2×10 <sup>6</sup>	
蒸留工程濃縮液	m <sup>3</sup>	8,000	800	長期保管
	Bq/L	4.2×10 <sup>8</sup>	4.2×10 <sup>9</sup>	
装置ベント	Bq/年	1.88×10 <sup>10</sup>		大気排出

## 第6章 高濃度トリチウム水の処理方法の検討

### 6-1 はじめに

第5章で述べたように、蒸留処理をした処理水は排出基準以下となり放流可能となるが、必ずトリチウムが濃縮された液も発生する。この濃縮されたトリチウム水の処理方法について検討した。

### 6-2 ドラム缶保管方式

#### 6-2-1 さらに減容積化

試設計のベースは原水の容積を 1/100 にするものであるが、これをさらに 10 倍に濃縮することは実現可能と考えられる。このとき、供給される重水の濃度が約 1.5%、塔底では 15%付近にまで上昇することとなるのでトリチウムの分離効率は低下することが推定される。

重水とトリチウムに対して Raoult の法則が成り立つものとするとして 3 成分系におけるトリチウムの気液平衡の式は以下ようになる。

$$y_{HTO} = \frac{\alpha_{H_2O}^{HTO} \times x_{HTO}}{(\alpha_{H_2O}^{HTO} - 1) \times x_{HTO} + (\alpha_{H_2O}^{HDO} - 1) \times x_{HDO} + 1} \quad (6-1)$$

$y_{HTO}$  ; 蒸気中のトリチウムのモル分率

$x_{HTO}$  ; 液中のトリチウムのモル分率

$x_{HDO}$  ; 液中の重水のモル分率

$\alpha_{H_2O}^{HTO}$  ; トリチウムの軽水に対する比揮発度

$\alpha_{H_2O}^{HDO}$  ; 重水の軽水に対する比揮発度

重水が 1.5%となるとそのモル分率は 0.0135 となるから、重水の軽水に対する比揮発度を 0.95 とすると分母は 0.9993 となり、トリチウムの比揮発度はこれだけ高くなる。また、15%の時は分母は 0.993 である。

このため、さらに減容積化する目的でこの蒸留塔を利用するとトリチウムの分離効率は若干低下することが予測されるが大きな障害とはならないと考えられる。

仮に、容積が 1/10 となり、トリチウムの濃度も 10 倍になったとすると濃縮液の体積は 800m<sup>3</sup>まで容積を減ずることが出来る。そのトリチウム濃度は 4.2×10<sup>9</sup>Bq/L である。塔頂から流出するトリチウム水は高濃度蒸留工程の給水とほぼ同じ濃度となるから、別途、試設計の蒸留塔を利用して同様な条件で処理することが出来る。

#### 6-2-2 保管期間の設定

保管期間とは高濃度トリチウム水の濃度が、半減期 12.3 年から計算してその濃度が排出

基準として設定されている 6 万 Bq/L 以下になるまでの期間と定義する。この場合、最初の濃度が高ければ高いほど長年月の保管期間となるがこの関係は以下の式で表すことが出来る。

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-\lambda \times t) \quad (6-2)$$

$\lambda$  はトリチウムの壊変定数 ;  $1.7866 \times 10^{-9}$  (sec<sup>-1</sup>) である。

$C=6.0 \times 10^4$  Bq/L、 $C_0=4.2 \times 10^9$  Bq/L とすると、その年月は 198 年となる。保管期間は短いほうがよいがその体積の減少量を考慮すると検討の価値があると考えられる。

### 6-2-3 固化と保管方法

長年月の保管を考えると、高濃度トリチウム水はコンクリート固化し、流動性のない状態にしておくことがより望ましい。

コンクリート固化する場合は水/コンクリートブロック中の体積比を 0.6 とするとこの体積は  $800\text{m}^3 \times 1.6 = 1,300\text{m}^3$  となる。

コンクリート固化されたトリチウム水は環境中の水と入れ替わりやすいことが知られている。従って、コンクリートの表面を適切な材料で覆ってカプセル化する方法が考えられている。

1980 年代には、これをエポキシ樹脂で覆うことにより保管期間を 150 年とした際のリーク量を 0.00014%/day 以下にすることができる、とする報告書も出されている[13]が、カプセル化材料が樹脂の場合はその経年劣化も考慮に入れる必要があり、メンテナンスの必要性も考えるとステンレス容器などのほうが扱いやすいと考えられる。

仮に、200L のステンレスドラムを考えた場合はその数は 6,500 個となる。

また、保管環境はステンレス缶は腐食の懸念の無い様に環境制御した屋内とすることが望まれる。

### 6-2-4 予想される課題

ステンレス材料といえども 6-1-2 で設定したほぼ 200 年間に亘ってシールが完全に維持されるかはさらに検討が必要である。

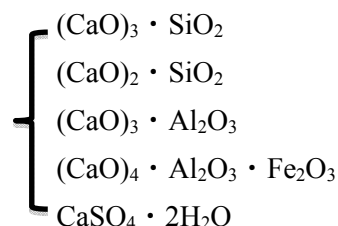
また、万一、リークが発生した場合の検知システム、復旧方法、安全対策など、スペース確保、コストの課題とともに検討課題である。

## 6-3 地下ピット保管方式

### 6-3-1 コンクリートブロック化

この提案は地下ピットに巨大なコンクリート固化したブロックを保管する方法である。ブロックは拡散速度をできるだけ緩やかにするために大きなものとし、例えば 10m 立方とする。

過去の実績に従い、水：セメント比(W/C)を 60、すなわち 0.6:1 の重量比で製作することを想定する。方法としては、地上で水とセメントを上記割合で混合し、地表面に深さ 10m、縦横各 10m のピットを掘り、枠組みを作り、そこに水セメント混合物を流し込みモルタルに固める。ピット表面（側面、底面）には、予め表面からのトリチウム漏洩を避けるため、エポキシ系の塗料で表面を塗布しておく。上面も固形後ふたを綴じ、表面付近の空気を換気する。セメントは普通ポルトランドセメントを想定しその成分は、次のものが想定される。



空気中にリークするトリチウムは基準濃度以下になるように空気を送り込む。また、浸出水に関しても底面を拡散抑制のためのシートで浸透防止を図り、浸出水が予想されるのでその濃度が基準値を超えないような水を供給する。

同様にコンクリートブロックの体積は水の 1.6 倍になると仮定すると高濃度トリチウム水の発生量を 8,000m<sup>3</sup> としてブロックの容積は 13,000m<sup>3</sup> となる。一ピット当りのモルタル容積は 10<sup>3</sup>m<sup>3</sup> であり、合計 13 個のモルタルブロックが形成される。この計算例では固形化した容積が大きいのでモルタルには ALPS で回収された放射性崩壊反応物、各種吸着材、フィルター類、蒸留塔の前処理で発生した固形物も同時に固めることが出来る。

なお、この時、さらに高濃度トリチウム液を蒸留して容積を 1/10 にすればその体積は 1,300m<sup>3</sup> となる。

### 6-3-2 トリチウムの拡散量の評価

コンクリートからのトリチウム漏れを評価する。始めに一定濃度に固化されたトリチウムを含むモルタルブロックから拡散律速で漏洩する場合のトリチウム濃度  $c_T$  を次式で評価できる。

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} - \lambda c_T \quad (6-3)$$

崩壊定数を  $\lambda$  とし、放射性崩壊を考慮している。初期条件及び境界条件を次の様に設定する。

$$t = 0: c_T = c_{T,0}$$

$$x = 0: c_T = 0$$

$$x = \infty: c_T = c_{T,0} e^{-\lambda t}$$

この解は次の様に求められる。



$$c_T = c_{T,0} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_L t}} \right) e^{-\lambda t} \quad (6-4)$$

表面からのトリチウム漏洩率は、次式から計算される。

$$j_T S = D_L \left. \frac{\partial c_A}{\partial x} \right|_{x=0} S = c_{T,0} S \sqrt{D_L / \pi t} e^{-\lambda t} \quad (6-5)$$

ある時間  $t$  までの積算漏洩量  $J_T$  は、上の式を  $0$  から  $t$  まで積分し、次式となる。

$$J_T = c_{T,0} S \sqrt{D_L / \lambda} \operatorname{erf}(\sqrt{\lambda t}) \quad (6-6)$$

各諸量について、計算例 A では次の値を用いる。

$$c_{T,0} : 4.16 \times 10^{11} \text{Bq/m}^3$$

$$D_L : 1.2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$$

$$V : 1.3 \times 10^4 \text{m}^3$$

$$S : 7.8 \times 10^3 \text{m}^2 \text{ (1 個あたり表面積 ; } 6 \times 10^2 \text{m}^2 \text{、全体で 13 個製作される。)}$$

モルタルブロックは、まわりを固形物で固めて製作し、またそのまわりを難水蒸気透過性のエポキシ樹脂で透過抑制を図る。過去の実験で、エポキシ樹脂塗料の塗布によって、コンクリート表面からのトリチウム透過率が  $1/10$  から  $1/100$  減衰できる事が分かっている [14,15]。従って計算では、透過漏洩率を大きめに  $1/10$  と見積もって計算した。これを計算例 A として図 6-1 に示す。

また、トリチウム水をさらに 10 倍にした場合を計算例 B として図 6-2 に示す。

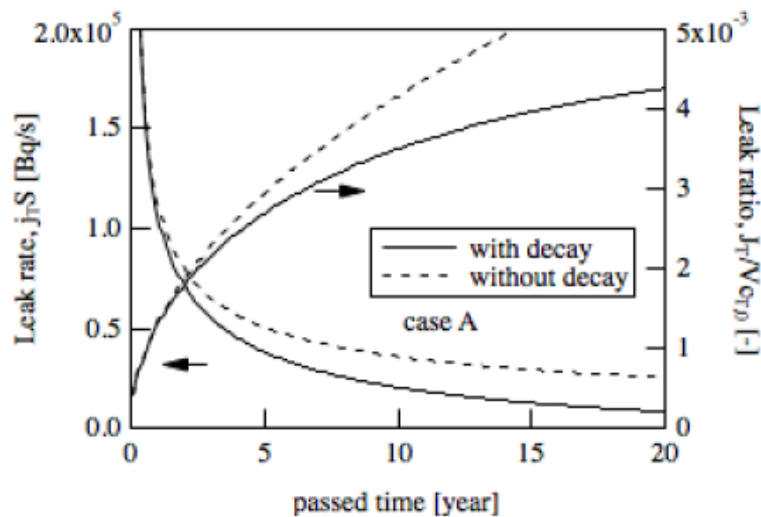


図 6-1 計算例 A

計算例 B

$c_{T,0} : 3.79 \times 10^{12} \text{Bq/m}^3$

$D_L : 1.2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$

$V : 1.3 \times 10^3 \text{m}^3$

$S : 7.8 \times 10^2 \text{m}^2$  (11m×11m×11m のモルタルブロック 1 個製作)

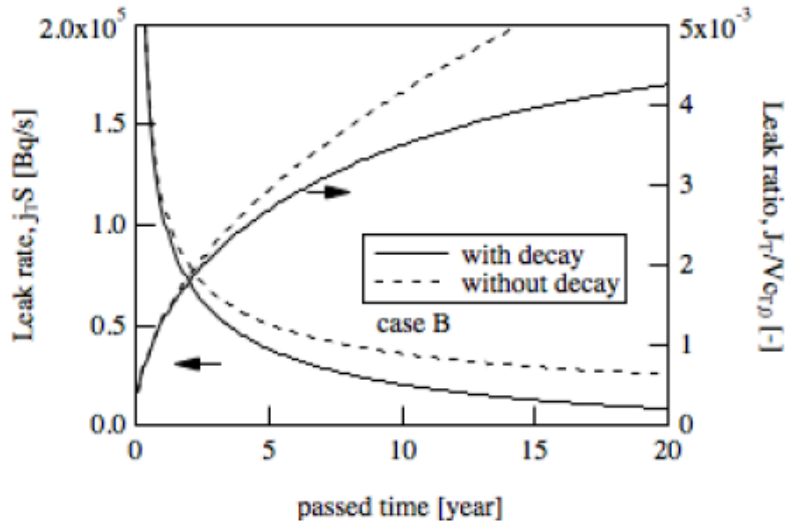


図 6-2 計算例 B

評価結果を CaseA と CaseB に分けて示す。漏洩率と全漏洩量は図の様に变化するが CaseA と CaseB でトリチウム漏洩率および漏洩量ともほぼ同じ経過を示している。これは CaseB で濃度が高くなっても容積が小さくなり、漏洩面積が小さくなるからで、再濃縮するかどうかは、そのコストで決定されるであろう。計算では、比較のためトリチウム半減期 (12.3 年) の効果を入れないものも破線で示している。

図 6-1 及び図 6-2 は、単位時間あたりの漏洩率で、双方とも最初の 3 ヶ月は、 $1 \times 10^5 \text{Bq/s}$  程度のトリチウム漏洩が現れる。予め固形物表面を流量が  $6 \text{m}^3/\text{h}$  程度の水で洗い、これを集めると法令濃度限度  $6 \times 10^7 \text{Bq/m}^3$  以下に維持できる。あるいは、固形物表面を空気ですげし、僅かに漏洩するトリチウム水蒸気をすげする方法が考えられる。この場合の排気中のトリチウム水蒸気を含む空気の濃度限度は  $5 \times 10^3 \text{Bq/m}^3$  であるので、Case A、B それぞれの場合にこの濃度限度以下にするための空気流量を評価する。

図 6-3 の縦軸は、モルタル表面から漏洩する可能性のあるトリチウム水蒸気を空気ですげし、空気中の濃度限度以下にするのに必要な空気流量を計算したものである。最初 1 年半程度は、 $20 \text{m}^3/\text{s}$  以上の空気ですげが必要だが、以後急激に必要な流量は減少し、表面からの漏洩率が減少する。固形化処理後の初期の時期は、水ですげか、空気ですげを併用する方法も考えられる。何れにしてもトリチウム水をセメントで固形化し、表面をエポキシ樹脂で固めて透過漏洩を防ぐ方法は有効と考えられる。

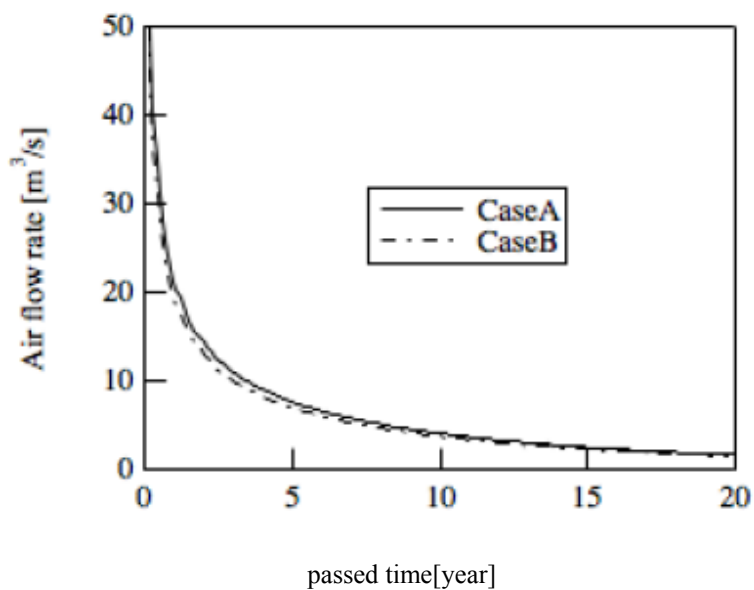


図 6-3 評価結果

また、図 6-1 及び図 6-2 の右軸は初期の全トリチウム保持量に対するその時間までの全漏洩量の割合を示し、約 10 年経過後でも全体の 0.3%のトリチウムしか外部に漏洩しておらず、残りすべてがモルタルブロックに保持されていると見積る事ができる。トリチウム半減期は 12.3 年なので、これ以後は、トリチウム減衰効果が現れ、コンクリート内部のトリチウム自体が減少する。最終的に 0.4%以上のトリチウムはモルタル外に放出されないと考えられる。

## 第7章 まとめ

### 7-1 総括

現在も福島で増え続けているトリチウム含有汚染水の問題を解決するために、その処理方法を検討することは非常に重要となる。これまでに経済産業省がその処理方法について有識者を集めて検討を行ってきたが、実用化に至った技術は今のところ見つかっておらず、省エネルギーで処理が可能な技術が望まれている。

本研究では蒸留プロセスに分離をより高効率化させるために吸着材を充填物として利用することを提案し、その評価を行った。また、ヒートポンプを利用することで従来の蒸留法より省エネルギー化となる検討も行った。

本論文の第1章では研究の背景とトリチウム水蒸留分離への高効率化研究の方針について記載し、本研究の目的を示した。

第2章ではトリチウム水に含まれるスケール成分を除去する濃縮装置の運転を実施し、その運転可能な濃縮倍率を見出した。また、その条件にて連続運転を実施。スケールは発生するものの、定期的に薬品にて洗浄することで安定して運転可能であることを明らかにした。

第3章ではトリチウムと同じ水素同位体である重水を用いて、蒸留プロセスにおいて充填物に吸着材を用いることで分離効率が向上できるか評価した。吸着材を用いることにより明らかに分離が促進され、その促進効果は実用化レベルでの蒸留塔においた試験でも確認された。

第4章では処理対象物質であるトリチウムを用いて、吸着材の効果を確認するため試験を行い評価した。トリチウムでも第3章で述べた重水と同様に分離効率が向上することを確認した。また、長時間運転を実施することにより吸着材を用いた際の運転上の注意点として発泡や異物などによる吸着材表面の活性表面問題点も明らかにした。

第5章では第4章で得られた試験結果をもとに、吸着材の効果についてそのメカニズムについて仮説を立て、トリチウム濃度を1/100とする実機の試設計を行った。充填物高さについては吸着材を被覆することではない場合の72%に低減できることを明らかにした。また、ヒートポンプを利用することで蒸気加熱での必要なエネルギーと比較して1/20以下に低減できることを示した。

第6章では蒸留分離により発生する高濃度トリチウム水の処理方法について検討し、ドラム缶方式と地下ピット方式を提示した。高濃度トリチウムの発生量を800m<sup>3</sup>とした場合、コンクリート固化したドラム缶の保管量は6500個なることを示した。また、コンクリート固化した時のトリチウム漏れを解析的に評価し、その漏れ量は0.4%以下となることを明らかにした。

### 7-2 今後の展望

発生し続けているトリチウム水の処理方法は現状、棚上げ状態になっている。しかし、

保管をしておくタンクの増設は用地の確保が困難になる 2020 年末までが限界と経産省は判断している。処理の準備等を考慮すれば、処理方法の決定までにはそれほど時間は残されていない。希釈しての海洋放出が最有力とはなると考えられるが、本研究で得られた知見が今後の処理方法の一翼を担うことができれば幸いである。

## 参考文献

- [1] Geniesse, D.J. and Stegen, G.E. (2009) Evaluation of Tritium Removal and Mitigation Technologies for Wastewater Treatment. DOE/RL-2009-18.
- [2] Stichlmair, J.G. and Fair, J.R. (1998) Distillation: Principles and Practice. Wiley-VCH, Weinheim.
- [3] Edited by Albright LF. Albright's chemical engineering handbook. CRC press 2009. ISBN 978-0-8247-5362-7.
- [4] Rae HK. Separation of hydrogen isotopes. ACS Symposium Series. 1978. ISBN139780841204201.
- [5] McGreavy, C. (2014) Dynamics and Control of Chemical Reactors and Distillation Columns. Elsevier Science, Amsterdam.
- [6] Kihara, H., Kanbe, T., Hayashida, S. and Kawakami, H. (2004) Development of Oxygen-18 Separation Process by Oxygen Distillation. Taiyo Nissan Giho, 23, 14-19.
- [7] S.Fukada; "Tritium isotope separation by water distillation column packed with silica-gel beads," J. Nucl. Sci. Tech., 41, 619-623 (2004).
- [8] S.Fukada; "Tritium isotope separation using adsorption-distillation column," Fusion Science and Technology, 48, 140-143 (2005).
- [9] 化学便覧 7.10.2 無機化合物の溶解度.
- [10] K.R.Kim, H.S. Chung, K.W. Sung and Y.E. Kim; "Analysis of steady and unsteady state behavior in heavy water distillation process," J. Korea Nucl. Soc., 18, 107-116 (1986).
- [11] H.Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura and K. Okamoto; "Preparation of faujasite membranes and their permeation properties," Separation and Purification Technology, 25, 261-268 (2001).
- [12] K. Miyabe, G. Guiochon "Correlation between Surface Diffusion and Molecular Diffusion in Reversed-Phase Liquid Chromatography" J. Phys. Chem. B 2001,105, 9202-209.
- [13] R. Billet, M. Schultes, Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings, Trans IChemE, Vol 77, Part A, September 1999.
- [14] M. Shimizu, K. Takeshita, Comparison between Water Distillation Process and Hydrogen Isotope Exchange Process for Depletion and Enrichment of Tritium in Light Water, STUDIA UNIVERSITATIS BABES-BOLYAI, SPECIAL ISSUE, 2001.

- [15] W. M. Jones, "Vapor pressures of tritium oxide, deuterium oxide, interpretation of the isotope effects", *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 207-214.
- [16] M. Kakiuchi, "Distribution of isotopic water molecules, H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O in vapor and liquid phases in pure water and aquatic solution systems", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (2000) 1485-1492.
- [17] A. Taguchi, R. Akai, M. Saito, Y. Torikai, M. Matsuyama, M. Ogura, S. Uchida, "Tritium removal from tritiated water using mesoporous silica", *Fus. Sci. Technol.*, 60 (2011) 1395-1398.
- [18] Y. Iwai, T. Yamanishi, "Influence of framework silica-to-alumina ratio on the tritiated water adsorption and desorption characteristics of NaX and NaY zeolites", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 45 (2008) 532-540.
- [19] S.H. Hawthorne, "Conditioning of Tritiated Wastes", Ontario hydro research division, 1984.
- [20] S. Fukada, K. Katayama, T. Takeishi, Y. Edao, Y. Kawamura, T. Yamanishi, "Correlation of rates of tritium migration through porous concrete", *Fusion Science and Technology*, 67 (2015) 339-342.
- [21] Y. Edao, Y. Kawamura, R. Kurata, S. Fukada, T. Takeishi, T. Hayashi and T. Yamanishi, "Measurement of tritium penetration through concrete material covered by various paints coating", *Fusion Science and Technology*, 67 (2015) 320-323.

## 謝辞

本研究は、国の補正予算「汚染水処理対策技術検証事業 トリチウム分離技術検証試験事業」によって行ったものである。

本研究の遂行に際し、終始多大なるご指導、ご鞭撻を頂き、かつ本論文をまとめるにあたり適切な助言ならびに激励を戴きました九州大学総合理工学研究院の深田智教授に感謝の意を表します。

本試験で使用した吸着特性を有するラシヒリングを提供していただき、ゼオライトで被覆された構造充填物を製作する際に助言を頂いた山口大学の喜多教授および研究グループの方々に感謝致します。

最後に資源エネルギー庁をはじめとする公的機関、廃炉・汚染水対策事業審査・評価委員会、ならびに廃炉・汚染水対策事業事務局にご指導・ご鞭撻を賜りましたことに対し深く感謝致します。