

トリチウム分離に係る工業技術

平成26年1月15日

日本原子力研究開発機構

山西敏彦

山本徳洋

目次

1. 主な水素同位体の分離技術と特徴

1-1 蒸留法

1-1-1 水蒸留

1-1-2 水素蒸留(深冷分離)

1-2 同位体交換法

1-3 電気分解法

1-4 その他

2. 重水精製・トリチウム分離に係る主なプラント実績

2-1 加: Darlington Tritium Removal Facility

2-2 韓: Wolsong Tritium Removal Facility

2-3 日: ふげん重水精製装置(I)、(II)

2-4 EU: ITERトリチウム水処理装置(設計段階)

3. 重水精製・トリチウム分離に係るプラント実績の纏め

1. 水素同位体の分離技術と特徴

1-1 蒸留法

1-1-1 水蒸留

原理:

- ・水の平衡蒸気圧 = 軽水 > 重水 > トリチウム水
- ・蒸発・凝縮の繰り返し(蒸留)により、沸点の高いトリチウム水を液相に濃縮。
塔底にボイラーを置いて蒸気発生、塔頂に凝縮器を置いて、蒸気を水に戻すことで、還流を作り、繰り返しを起こさせる。

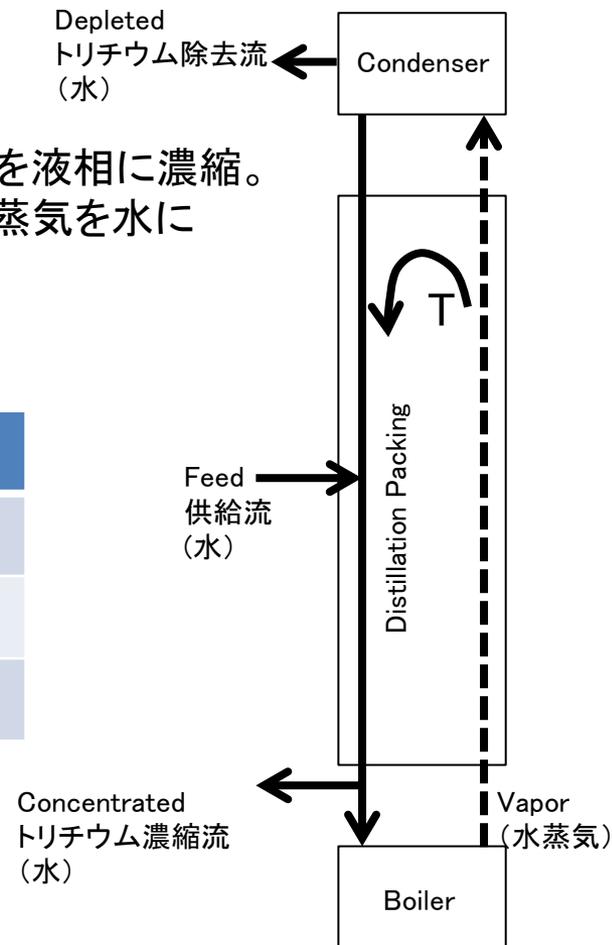
水の平衡蒸気圧 (torr)

T(°C)	25	60	80	100
P(H ₂ O)	23.756	149.38	355.1	760
P(HTO)	21.7	141.5	341.3	738.8
P(H ₂ O)/P(HTO)	1.095	1.056	1.040	1.029

長所: 蒸留法として、石油プラント等で多くの工業実績有。

短所: 分離係数(≒P(H₂O)/P(HTO))が非常に小さい。

- 蒸発・凝縮の繰り返し回数が多く、塔が高くなる。
分離係数を大きくするために、減圧で運転。



蒸留法の概念

1. 水素同位体の分離技術と特徴

1-1-2 水素蒸留

原理:

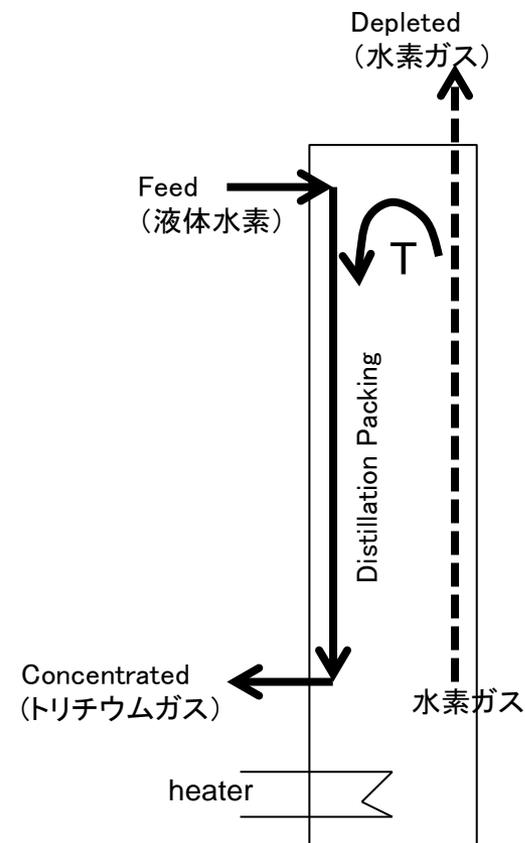
- 液体水素の平衡蒸気圧 = 軽水素 > 重水素 > トリチウム
- 液体水素の蒸留により、沸点の高いトリチウムを液相中に濃縮。

液体水素の平衡蒸気圧 (torr)

T(K)	20	25
P(H ₂)	677.4	2374.7
P(HT)	288.8	1332.6
P(T ₂)		750.3
P(H ₂)/P(HT)	2.346	1.782

長所: 大きな分離係数 ($\cong P(\text{H}_2)/P(\text{HT})$)。

短所: 液体水素温度 (約20K) での運転 → コスト高
水素ガスの気化に対する安全対策、水素防爆。



液体水素蒸留法の概念

1. 水素同位体の分離技術と特徴

1-2 同位体交換法—水/水素同位体交換(1)

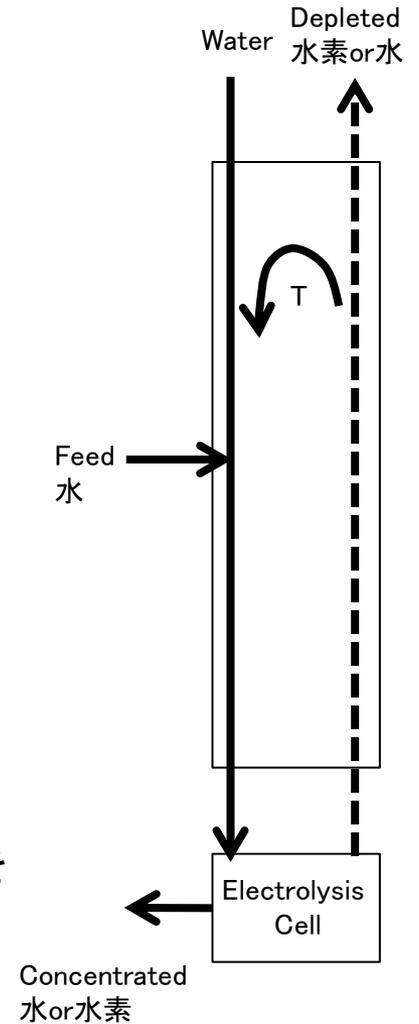
原理:

- ・水 \leftrightarrow 水蒸気 \leftrightarrow 水素間の同位体反応
重水素及びトリチウムの濃度＝水中 $>$ 水蒸気中 $>$ 水素
- ・水、水蒸気、水素ガスを、向流で接触。
水素ガス中の重水素やトリチウムを水蒸気を経由して水相中に濃縮。

開発経緯

- ・同位体反応に、触媒が必要、水に濡れると活性を失う。
蒸気相と水素相のみのVPCE (Vapor Phase Catalytic Exchange) がまず開発。共にガスなので並流接触。凝縮器と+蒸発器で多段に(カナダ、後述)。
- ・疎水性触媒が開発。
上記、液相を含む、向流の方法を開発LPCE (Liquid Phase Catalytic Exchange)
- ・塔底に電解セルを設置して水から水素を発生、塔内に還流を作ること考案(蒸留と同じ構造にする)。CECE (Combined Electrolysis Catalytic Exchange)。日、韓国、後述。

同位体交換の分離係数 蒸気-液間分離係数 $\alpha_V: H_2O(L) \leftrightarrow H_2O(V)$ と蒸気-水素間の分離係数 $\alpha_G: H_2O(V) \leftrightarrow H_2(G)$ よりなるが、 α_G が支配的



T(°C)	16	20	25	56	80	111	158	217	303
$\alpha_G(T)$	6.73	6.47	6.25	5.05	4.37	3.76	3.10	2.64	2.17

1. 水素同位体の分離技術と特徴

1-2 同位体交換法—水/水素同位体交換(1)

長所:

日本(ふげん)、カナダ、韓国において、重水精製、トリチウム水濃縮に用いられた実績有。

短所:

同位体反応に触媒が必要、水に濡れると活性を失うので、高性能疎水性触媒が必要。
最も効率の良いCECE法では、電解セルのエネルギー消費が大きい、大容量化が困難。

備考:

重水製造の場合、重水の回収効率は要求されない。

電解セルを使わない、コスト的に有利な水—硫化水素(触媒不要)、水素—アンモニア(分離係数大)、
同位体交換反応も用いられている。

トリチウムがある場合、適用は困難。

トリチウムを含む硫化水素、アンモニア等劇物が発生。

トリチウム除去系の触媒被毒の問題。

1-3 電気分解法

1-4 その他

<電気分解>

- ・水の電気分解速度＝軽水＞重水＞トリチウム水
液相にトリチウム、重水素が濃縮。

長所：1段の分離係数は高い

短所：繰り返し操作の為に、分解した水素ガスと酸素ガスを再結合し、再度電気分解を行う必要→エネルギー消費量大。
最近は単独での利用はほとんどない。

<その他>

- ・熱拡散法、ガスクロマトグラフ法、レーザー法等があるが、実用規模での処理に不向き。

2. 重水精製・トリチウム分離に係る主なプラント実績

2-1 加: Darlington Tritium Removal Facility

1. プラント目的

20基のCANDU炉を対象に、重水中のトリチウムを除去・回収する(24MCi/y=8.9E+17Bq/y)。
 炉作業員の被曝低減が目的で重水中のトリチウム濃度はある程度下げれば良い。再度炉に戻すため。

2. 採用技術:

同位体交換(VPCE) + 水素蒸留

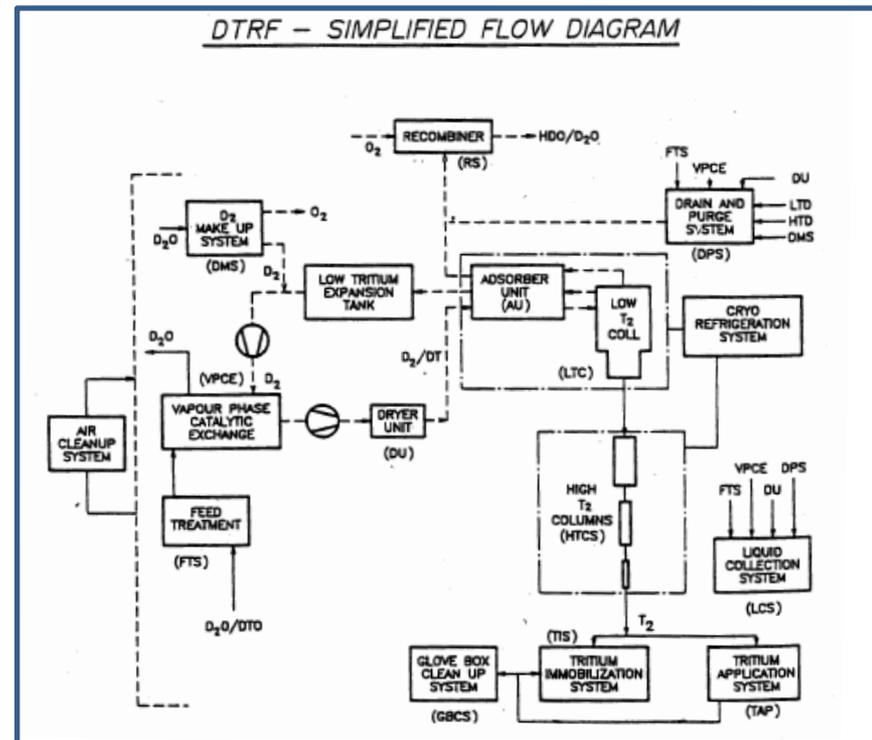
3. 処理能力: 約8.6 m³/day (360 kg/hr)

4. トリチウム濃度の取扱領域

- ・ Feed : 0.4E+9 ~ 1.3E+9 Bq/ml
- ・ concentrated : 99% - T₂ gas
- ・ depleted : 1E+7 ~ 3.5E+7 Bq/ml

5. 装置概要等

- ・ 建屋 (35mL × 24mW × 12mH (蒸留部は38mH))
- ・ 同位体交換で重水中のトリチウムをD₂ガス中に移行させ、水素蒸留で濃縮。回収した99%-T₂ガスは金属Tiに吸収させ貯蔵。
- ・ トリチウムのリーク対策として、グローブボックスや空気浄化系等の付帯設備を設置



6. 建設経緯等

- ・ 1981.8: 設計契約
- ・ 1983夏: 建設開始
- ・ 1987.2: 竣工
- ・ 1988.10: 操業開始

出典: S.K. SOOD, J. QUELCH and R.B. DAVIDSON Ontario Hydro, Toronto, Canada, "FUSION TECHNOLOGY EXPERIENCE AT ONTARIO HYDRO'S DARLINGTON TRITIUM REMOVAL FACILITY AND HEAVY WATER UPGRADERS", (1989)

2. 重水精製・トリチウム分離に係る主なプラント実績

2-2 韓: Wolsong Tritium Removal Facility

1. プラント目的

- ・4基のCANDU炉を対象に重水中のトリチウムを除去・回収 ($7\text{M Ci}/\text{y}=2.6\text{E}+17/\text{y}$) する。

カナダの技術を導入。

2. 採用技術: 同位体交換(LPCE)+水素蒸留

3. 処理能力: 約 $2.1 \text{ m}^3/\text{day}$ ($100 \text{ kg}/\text{hr}$)

4. トリチウム濃度の取扱領域

- ・ Feed : $0.04\text{E}+9 \sim 2\text{E}+9 \text{ Bq}/\text{ml}$
- ・ concentrated : 99%- T_2 gas
- ・ depleted : 1/35 of feed
($0.1\text{E}+7 \sim 7\text{E}+7$) Bq/ml

5. 装置概要等

- ・ 同位体交換(電解セル付き)で重水中のトリチウムを前濃縮し、水素蒸留で更に濃縮。回収した T_2 ガスはチタンに吸わせて貯蔵。



6. 建設経緯等

- ・2000.11: 設計契約
- ・2003.01: 建設開始
- ・2005.06: 竣工
- ・2006.10: 性能試験
- ・2007.07: 操業開始

出典: K.M. Song, S.H. Sohn, D.W. Kang, S.W. Paek, D.H. Ahn, "Installation of liquid phase catalytic exchange columns for the Wolsong tritium removal facility", (2007)
C.Jung, B.Smith, G.Tosello, J.de Grosbois (AECL), J.Ahn(KHNP), "Computer-Based Plant Display and Control System (PDCS) of Wolsong Tritium Removal Facility (WTRF)", (2012)

Kye-Kwang JEE, "Competitiveness of Korean Nuclear Power Plants" (March 30, 2009)

2. 重水精製・トリチウム分離に係る主なプラント実績

2-3 日：ふげん重水精製装置(I)ー

1. プラント目的

- ・約80～90%重水を99.8%重水に精製

2. 採用技術：電解法

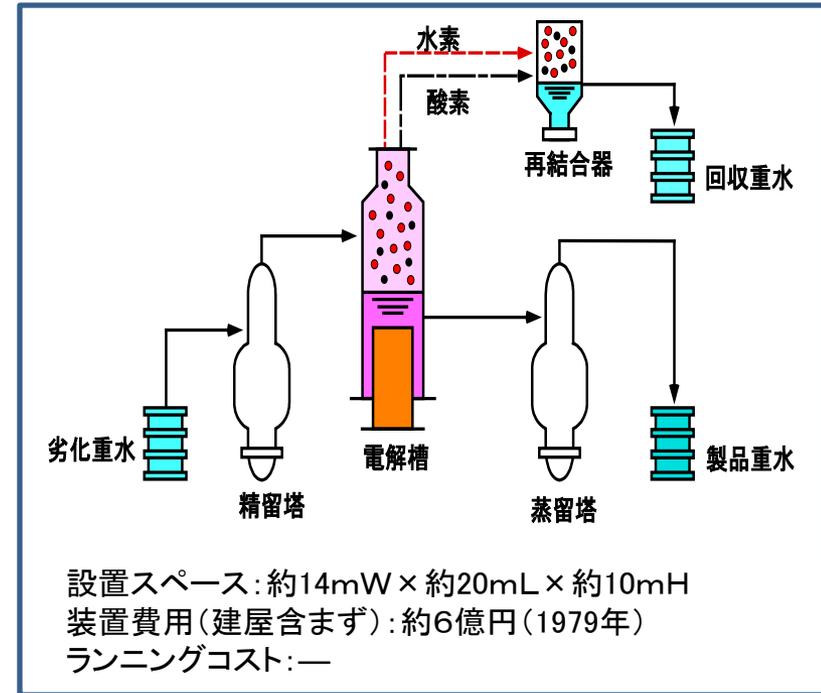
- 3. 処理能力：0.015m³/day（約131tの劣化重水から、約54tの99.8%重水を得た）

4. トリチウム濃度の取扱領域

- ・ Feed : 約4E+8 Bq/ml
- ・ concentrated : 約4E+8 Bq/ml（製品重水）
- ・ depleted : 約1E+8 Bq/ml（回収重水）

5. 装置概要等

- ・電解液が所定重水濃度になるまでバッチ運転
- ・電解ガスは水に酸化して回収。再度電解処理(回収重水中の重水濃度が60～80%になるまで繰返し処理)
- ・電解助剤を使用(K₂CO₃/KOH)
- ・運転開始後約1年で分離係数が徐々に低下（Cr溶出が原因→電解槽の電気防食）



6. 建設経緯等

- ・運転期間：1979～1999

2. 重水精製・トリチウム分離に係る主なプラント実績

2-3 日:ふげん重水精製装置(II)

1.プラント目的

- ・約10~95%重水を99.8%重水に精製(我が国最大のトリチウム水取扱施設)

2.採用技術:CECE

3.処理能力:0.03 m³/day

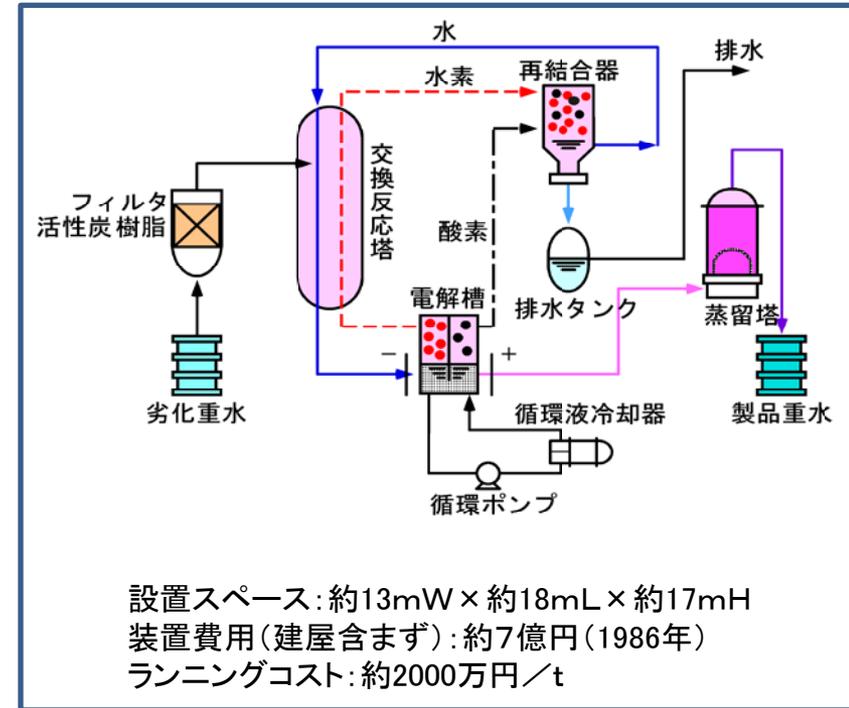
(約87tの劣化重水から約52tの99.8%重水を得た)

4.トリチウム濃度の取扱領域

- ・ Feed : 約1E+8 Bq/ml
- ・ concentrated : 約1E+8 Bq/ml
- ・ depleted : 約4E+3 Bq/ml (排水には更に100倍希釈)

5.装置概要等

- ・連続運転
- ・電解ガスの水素を交換反応塔に通し、重水素(トリチウム含む)除去後、電解ガスの酸素と再結合。
- ・再結合水の一部は交換反応塔に還流、残りは希釈排水。
- ・電解助剤を使用(KOH)
- ・電解により水素ガス製造,疎水性白金触媒利用(90段)



6.建設経緯等

- ・1984~1985 装置設計
- ・1985~1986 装置据付
- ・1986~1987 試運転、調整運転
- ・1987~2003 運転

出典:JAEAホームページ,“重水装置の開発”, http://www.jaea.go.jp/04/fugen/jdbase/juusui_1.html

松蔭 羽田 孝博 林 省一 清田 史功(敦賀本部ふげん発電所)“重水取扱技術及び重水サイクル技術の確立と実証”,サイクル機構技法No20別冊(2003.9)

松蔭 聡 北端 琢也 川越 慎司 北村 高一(敦賀本部ふげん発電所)“ふげんにおけるトリチウム管理”,サイクル機構技法No11(2001.6)

清田 史功 中村由夫 北端 琢也 羽田 孝博(ふげん発電所)“新型転換炉「ふげん」における重水精製”,動燃技法No70(1989.6)

2. 重水精製・トリチウム分離に係る主なプラント実績

2-4 EU:ITERトリチウム水処理装置(設計段階)

1.プラント目的

- ・ ITERは、世界7極(EU、日、米、露、韓、中、印)で仏に建設を進める核融合実験炉(トリチウムを燃料として使用)。

気密ホットセル(炉内機器の補修)の雰囲気トリチウムを、水に変えて除去。このトリチウム水を処理し、トリチウムをガスとして回収・再利用。トリチウム水の処理は同位体交換(電解セル付き)。燃料トリチウム中の軽水素を除く水素蒸留装置に送り、燃料として最終的に回収。同位体交換部分について以下に整理。

2.処理能力:0.48 m³/day

3.トリチウム濃度の取扱領域

- ・ Feed : 約4E+8 Bq/ml
- ・ concentrated : 約1E+10 Bq/ml
- ・ depleted : 約4E+3 Bq/ml (水素ガスの防爆のため、100倍希釈排出)

4特徴

- ・固体高分子電解膜の使用(アルカリ等電解助剤は不要)、疎水性触媒の開発

5.建設予定等

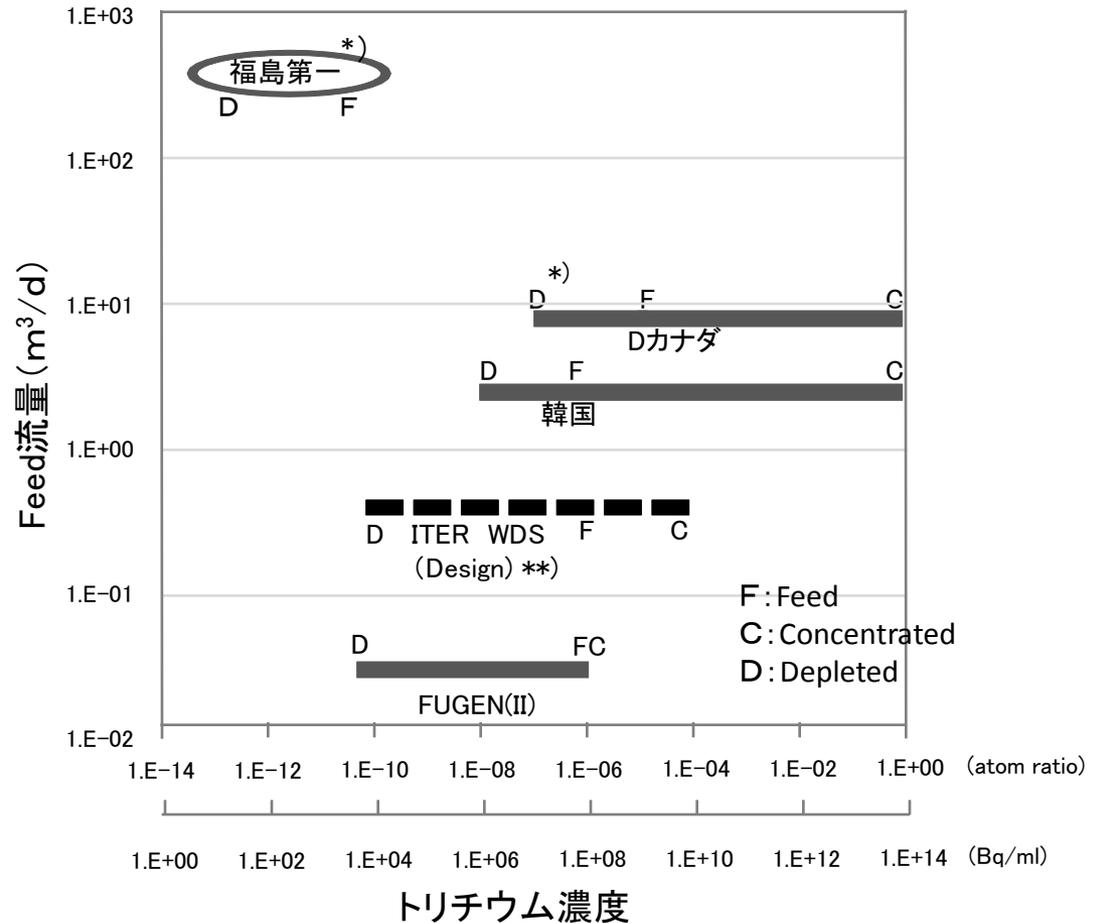
- ・2027～ 段階的処理運転

文献:M. Glugla et al., Fusion Eng. Des., 82, 472-487 (2007).

Y. Iwai et al., Fusion Sci. Technol., 41, 1126-1130 (2002).

3. 重水精製・トリチウム分離に係るプラント実績の纏め

- カナダ、韓国の装置は、重水からのトリチウム除去・回収プラント
- FUGEN(II)は重水精製が目的、結果としてトリチウム分離が行われる。
- 重水精製・トリチウム分離に係る既存プラントとの比較において、福島第一の領域は、大きく離れて、低濃度・大処理容量に位置、チャレンジングな領域。
- カナダ、韓国のプラントは、設計開始から操業開始までに約7年を要している。
- 福島第一のトリチウム分離プラントを検討するに当たっては、以下の項目を事前に検討しておく事が重要。
 - ・プラントの処理能力
 - ・どこまでトリチウムを除去するか
 - ・濃縮されたトリチウムの扱い
 - ・分離後の薄まったトリチウム水の扱い
 - ・プラントを稼働させるまでの許容期間
 - ・キャピタル&ランニングコストの制約等



*) 福島第一の楕円は以下に対応

- ・処理能力 : 500m³/day
- ・Feed : 5E+3 Bq/ml
- ・Depleted : 6E+1 Bq/ml

・Concentrated: 考慮せず。例えば、供給流を1/10に減容すれば、供給トリチウム濃度の10倍になる。

**) 建設中のITERのトリチウム水処理設備の設計