



# 展 TENBO 望

## 核融合炉におけるトリチウムの 効率回収に向けた疎水性白金触媒の開発



岩井 保則

*Iwai Yasunori*

(日本原子力研究開発機構)



久保 仁志

*Kubo Hitoshi*

(田中貴金属工業(株))



大嶋 優輔

*Ohshima Yusuke*

### 1 はじめに

夢のエネルギー実現に向けた核融合実験炉 ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor: イーター) の建設が日本・欧州連合 (EU)・ロシア・米国・韓国・中国・インドの七極により、南仏の地で進んでいる<sup>1)</sup>。このことは磁場閉じ込め型核融合の研究が長い科学的実証の段階を終え、核融合反応の長時間持続と核融合炉工学技術の実証段階に移行したことを意味する。核融合炉の安全性と環境適合性を示すことは ITER 計画に課された最も重要なミッションの1つといえる。核融合炉では放射性物質を取り扱うので放射線安全上の対策が必要である。原子力発電では、放射性物質を周辺に出さないことが安全確保の大原則となる。何段階もの対策を実施する多重防護の考え方の下、万が一、異常が発生したときも炉を“止める”、“冷やす”、“放射性物質を閉じ込める”という3要件により安全を確保する。核融合炉ではその3要件のうち、“止める”については核融合

反応を維持できる運転領域を外れると炉が自然に止まってしまう固有の反応終息性を有する。“冷やす”については炉内機器やプラズマの熱エネルギー、中性子照射により放射化した炉内材料が崩壊時に出す崩壊熱が炉壁温度を上昇させる要因となるが、核融合反応が止まった後は真空容器が持つ大きな熱容量により炉壁温度は過度に上昇することはなく、真空容器が熱により壊れる心配がない。また、核融合反応停止後の崩壊熱の影響も小さく、安全上の問題とはならない。よって、核融合炉の安全確保では放射性物質を“閉じ込める”という要件が最も重要となり、放射性物質中でも燃料として大量に使用し、潜在的に飛散性の高いトリチウムの閉じ込めに注意を払う必要がある<sup>2)</sup>。

核融合炉で重水素とともに燃料として使用するトリチウムは半減期 12.3 年で崩壊時に微弱な  $\beta$  線を放出する放射性同位元素である。核融合炉内に燃料として供給されるトリチウムは、その大半が未燃焼のまま排出されるため、核融合炉プラントには未燃焼のガス中に含まれる不

純物を除去し、燃料を重水素とトリチウムに水素同位体分離し、次の使用まで水素吸蔵合金内吸蔵保管する図1に示す燃料循環システムを設ける<sup>3)</sup>。また、燃料として供給されたトリチウムの一部は炉の真空容器内に吸蔵された状態に含まれる。このことは核融合炉プラント内でトリチウムは広範囲に分散して存在することを意味している。核融合炉プラント内で取り扱われるトリチウムの総量はITERでは重量としてkg台となる。核融合炉プラント内でどこが壊れても遮断弁の活用により波及を防止するとともに、核融合炉プラント内の建屋等の閉じ込め区画の気圧を外部より減圧させることで外部環境へのトリチウムの漏洩を最小化させる。万が一、建屋等の閉じ込め区画にトリチウムが漏洩した場合、トリチウム除去システムを用いて空気ガスが含んだトリチウムを選択的に回収する<sup>4)</sup>。また、トリチウムは貴重な燃料成分のため、再び燃料純度にまで高める処理を行い燃料として再利用する。このように核融合炉プラントはプラント内部にトリチウムのリサイクルシステムを設け、外部環境へのトリチウムの排出を最小化させる仕組みを設ける。

雰囲気空気ガスに含まれるトリチウムを選択的に回収する方法としてはトリチウムが水素の同位体であることを利用して、まずは水素燃焼用白金触媒を充填した触媒塔にガスを通し、触媒の効果でトリチウムをトリチウム水蒸気に変換する。そして後段のトリチウム水蒸気回収システムにてトリチウム水蒸気を回収する。世界にある大量トリチウム取扱い施設のトリチウム除去設備ではトリチウム水蒸気回収システムに水分吸着材を充填した水分吸着塔を採用しており、触媒酸化-水分吸着方式と呼ばれ、多くの使用実績に基づく長期信頼性を有する。多くの事故シナリオにて確実に機能することが求められるITERのトリチウム除去設備では触媒塔において加熱が必要であった従来の親水性白金触媒に替えて疎水性白金触媒を使用することによる室温でのトリチウムの効率的酸化技術の適用と、吸着したトリチウム水を取り出す際に加熱を要する水分吸着塔に替えて室温でのトリチウム水蒸気除去が可能となる向流水型水-水蒸気交換塔(スクラバ塔)技術の適用によりプラント内の異常発生時のトリチウム除去システムの信頼性がより向上することが見込まれている<sup>5)</sup>。

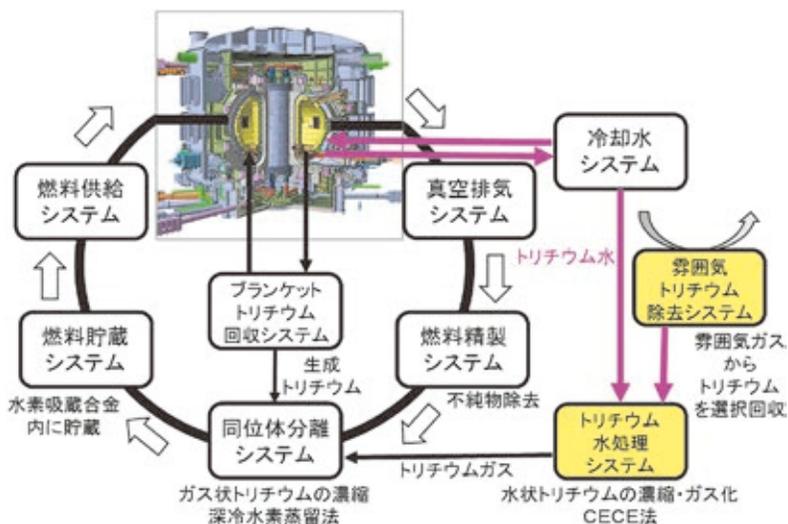


図1 核融合炉における燃料循環ループ (黄色のシステムで疎水性触媒を使用)

## 2 水素同位体の分離技術

トリチウム水蒸気回収システムにより回収されたトリチウム水は前段のトリチウム水処理システムで水素同位体の交換反応により、a) トリチウム水を濃縮し、b) トリチウムを水から水素側に移行させる。その後、高濃度のトリチウムを含む水素ガスを後段の水素同位体分離システムにて、c) 水素ガスを同位体別に濃縮することで燃料純度のトリチウムを得る。水素同位体分離に使用できる方法は次の通りである<sup>6)</sup>。水蒸留法はa) を目的に水の平衡蒸気圧が、軽水 > 重水 > トリチウム水の順に若干高くなっている性質を利用して塔内で水の蒸発・凝縮を繰り返し行うことで液中に重水素やトリチウムを濃縮するものであるが、分離係数が小さいため必要な濃縮度を得るために必要となる塔高が高くなる傾向がある<sup>7)</sup>。深冷水素蒸留法は水素ガスを極低温で液化させてc) を目的に液体水素の平衡蒸気圧が、軽水素 > 重水素 > トリチウムの順に若干高くなっている性質を利用して濃縮を行うものである<sup>8)</sup>。水素同位体分離としては一般的にガス形の方が水形に比べて水素同位体の質量差が大きく、同位体効果が大きくなる。また低温ほど同位体効果が高まるため深冷水素蒸留法の分離係数は水蒸留に比べ比較的大きい。水電解法はa) を目的に軽水、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て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電気分解によるエネルギー消費量が大きく、大量処理には不向きである。電気分解により水を水素ガス化させるという電解法の特徴はb) の目的にも使用できる。気相化学交換法はb) を目的に水蒸気と水素間の触媒を用いた水素同位体の交換反応を利用し約200°Cの高温にてトリチウムを移行させる方法であるが、水蒸気の影響を受けずに比較的低温で機能

する疎水性触媒が1970年代に登場した以降は液相化学交換法が発達した。液相化学交換法はa) を目的に水素と水蒸気間の触媒を用いた水素同位体の交換反応と水蒸気と水間の同位体平衡を連続的に組み合わせることで水素から水蒸気を介して水にトリチウムを移行させる。濃縮された水を電解法で電気分解すると濃縮トリチウムガスが得られるため、液相化学交換法+電解法は組み合わせて使用されCECE (Combined Electrolysis Catalytic Exchange) 法と呼ばれ、高い分離性能を誇る。このように数種類ある方法の中で必要となる処理量と濃縮度により最適な方法を選択する。ITERでは処理が必要となるトリチウム水の処理量が重量で毎時数十キログラムと少なく、トリチウムを最終的に燃料純度にまで濃縮する必要性から高い分離性能を要するためにトリチウム水処理システムにはCECE法が、水素同位体分離システムには深冷水素蒸留法が採用される。近年、福島第一原子力発電所の事故により発生した汚染水の処理が注目されている。その中で現在使用されている多核種除去設備 (ALPS) やストロンチウムのみを取り除くモバイル・ストロンチウム除去装置のいずれでも除去できない放射性物質としてトリチウムが指摘されている。汚染水中のトリチウム水処理は比較的低濃度のトリチウムを含む大量の水の処理が求められているが、核融合に求められる高トリチウム濃度・低水量の処理とは真逆の要求となる。原理的には水中からのトリチウムの回収は同位体差を利用したプロセスで可能であるが、大きな付帯設備を要しないコンパクトな設備規模で大量の汚染水の処理要求に適合する技術が見当たらないのが現状である。

## 3 核融合炉への適用に向けた CECE 技術の課題

図2にCECE法の原理図を示す<sup>9)</sup>。液相化学交換塔内は水  $\leftrightarrow$  水蒸気  $\leftrightarrow$  水素間の同位体平衡において、トリチウムの濃度が、水中 > 水

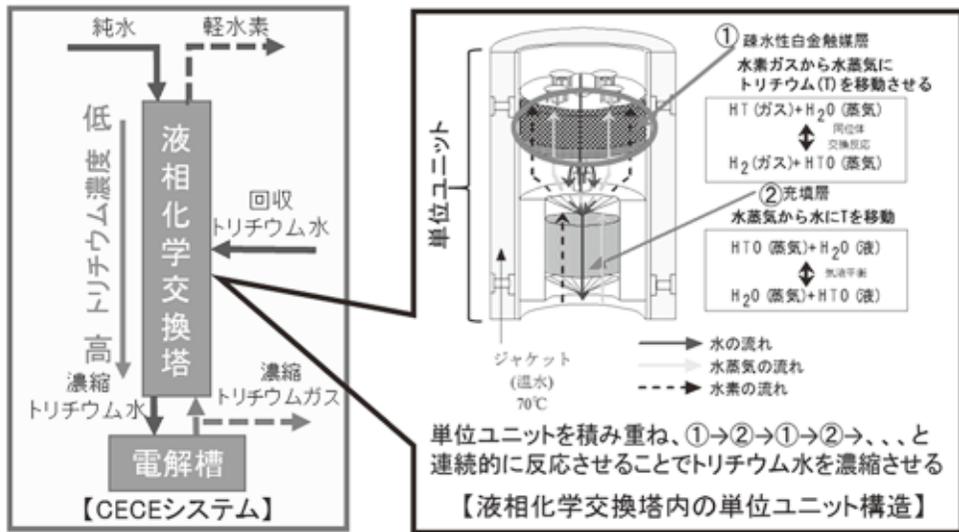


図2 CECE システムの概略図

蒸気中 > 水素中の順に高くなる性質を利用し、トリチウムを水素から水蒸気を介して水に移動させることでトリチウム水は塔の下部に進むに従い濃縮させる。水素ガス (HT) から水 (HTO) に直接トリチウムを移動させることができないので、水蒸気を仲介させ、水蒸気雰囲気下で触媒活性が維持できる疎水性触媒を充填した触媒層内で水素から水蒸気にトリチウムを移動させ、規則充填物を充填した充填部にて平衡反応により水蒸気から水へトリチウムを移動させる。これら触媒による水素同位体の交換反応と平衡反応を交互に繰り返すことでトリチウム水は濃縮することができる。濃縮したトリチウム水は最下部に設置する電解槽で電気分解し、濃縮トリチウム水を濃縮トリチウムガスに変換する。濃縮トリチウムガスの一部は拔出し、更に深冷水素蒸留塔で燃料純度にまで濃縮された後、燃料として再利用する。残りのトリチウムガスは液相化学交換塔の塔底に戻す。液相化学交換塔の反応は水蒸気を仲介させるため、水蒸気量を確保する観点では温度が高い方がよく、トリチウムを移動させる反応は逆に温度が低い方が有利である。よって温度には最適

値が存在し、分離性能が最善となる温度は70℃である。70℃飽和水蒸気雰囲気下において触媒層内で触媒性能を維持するには高度な疎水性触媒技術が必要となる。通常の親水性の触媒では水蒸気存在下で使用した場合、触媒表面が水の膜でおおわれてしまい、活性点である白金表面への水素の拡散を阻害してしまうためである。CECE法は新型転換炉ふげんの重水精製で使用され、液相化学交換塔の触媒には疎水性高分子に白金を担持した疎水性白金触媒が開発された。しかし、疎水性高分子に白金を担持した疎水性白金触媒をより濃度の高いトリチウム水を取り扱う核融合のトリチウム水処理システムに適用する場合、高分子の低耐放射線性による触媒の短寿命が懸念されるとともに、高分子が持つ低耐熱性・可燃性は大量のトリチウムを取り扱う設備に求められる高い安全性・信頼性を損なう。よって核融合のトリチウム水処理システムの液相化学交換塔には耐放射線性・耐熱性に優れた新たな疎水性白金触媒の開発が不可欠であり、その技術的難易度ゆえに疎水性触媒の開発が核融合のトリチウム水処理システム実現の大きな技術的ハードルとなっていた。

## 4 新たな疎水性白金触媒の新規作製法の確立

原子力機構は田中貴金属工業(株)と共同で核融合のトリチウム水処理システムに新たな疎水性白金触媒の新規作製法を確立した<sup>10)</sup>。無機物であるSiO<sub>2</sub>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である。本触媒は青緑色を呈することから“翡翠”の英語名よりTKK-JADEと命名した。一般的に放射線に対して弱い高分子から作製されていた新型転換炉ふげん<sup>\*1</sup>の重水精製<sup>\*2</sup>に使用した実績を持つ従来品と比較して、本触媒は2年の期間、水1kg当たり9兆Bqのトリチウムを含む水を連続処理した場合の線量に相当する530kGyの放射線の照射に対しても性能への影響がない。本触媒は通常使用温度の70℃を大きく上回る500℃超の耐熱性を有する。このようにトリチウム安全を担うシステムへの適用に向けて懸念されていた諸問題をTKK-JADEは解決できている。また、トリチウムと水蒸気間で水素の同位体を交換する効率が、触媒体積あたり従来品の約1.3倍となる。これは同様の性能を得るのに触媒量が従来品の3/4で済むことを意味している。本触媒を液相化学交換プロセスに適用させることでトリチウム水中のトリチウム濃度を高めることができ、効率的なトリチウム水からのトリチウム回収が可能となる。また、本触媒により触媒使用量を低減できるほかに、無機材料からできているため製造コストも低減でき、大量の触媒を必要とするトリチウム水からのトリチウム回収に対してコスト的にも有利となる。トリチウム水

からのトリチウム回収システムは、本触媒の開発により、実証に向けた大きな技術的ハードルを越える見通しを得た。本触媒は新規の手法で作製されているため、実用化に向けては同一の条件で長期間繰り返した際に性能の低下が見られないことを確認する長期性能安定性などの着実な確認試験の進展が、現在の課題と捉えている。また、この疎水性触媒技術を援用して良好な水分散性が確認できている規則充填物を疎水性触媒化することで液相化学交換塔の処理量を増やす取り組みも順次進めている。触媒の開発と並行して、トリチウム水処理システムに使用する高分子材料については耐放射線性を確認する試験を実施するとともに、特にトリチウム水電解槽において電解を司るイオン電解質膜については商用ナフィオン<sup>®</sup>膜の放射線劣化挙動につきγ線・電子線による照射試験、高濃度トリチウム水への長期浸漬試験を通じて確証している<sup>11)</sup>。また、イオン電解質膜の放射線劣化は触媒の放射線耐久性が向上した現状では、取り扱うことのできるトリチウム水の濃度上限を決める主因となるため、原子力機構が有する高分子グラフト技術を援用したイオン電解質膜による膜の耐放射線の更なる向上に向けた研究開発を加速させている<sup>12)</sup>。

## 5 疎水性触媒技術の波及効果

本触媒に適用している疎水性白金触媒の製作技術は幅広い応用が期待できる。トリチウム除去システムの水素酸化触媒として本品を適用した場合には、商用白金触媒は触媒を200℃程度に加熱しなければ効率的な水素酸化が望めないが、疎水性触媒を適用すると室温でも幅広い濃度で水素の効率的酸化が可能であることを実証している<sup>5)</sup>。福島第一原子力発電所の事故で発生したような電力喪失時において水素爆発を防止する再結合器用途に有望と考えている。(現在、原子力用途に向けて耐ヨウ素特性を付加した疎水性触媒の開発も行っている)。このよう

\*1 新型転換炉ふげん：熱中性子炉として世界で最大のMOX（混合酸化物）燃料集合体の利用を通じて、日本のプルトニウムリサイクル技術を確立。現在は廃止措置中。

\*2 重水精製：軽水が混入し濃度が低下した劣化重水を、原子炉の減速材として使用できる濃度の原子炉級重水に再濃縮すること。

に、疎水性触媒技術は核融合炉全体の安全性を大きく高めることが期待できるとともに、この性能は大量の水素を取り扱う水素社会の到来を迎える今、原子力分野以外の一般水素取扱プラントの安全性向上にも寄与できると考えている。

#### 【謝辞】

本研究はJSPS 科研費 25420894 の助成を受けたものです。共同研究者の佐藤克美氏、浅原浩雄氏、星州一氏、伊藤純氏、井ノ宮大氏、枝尾祐希氏（日本原子力研究開発機構）、谷内淳一氏、野口宏史氏（田中貴金属工業(株)）の方々に心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) ITER 機構ホームページ, <http://www.iter.org/>
- 2) 井上信幸, 芳野隆治, トコトンやさしい核融合エネルギーの本, 日刊工業新聞社, p.136 (2005)
- 3) 関昌弘 (編), 核融合炉工学概論 未来エネルギーへの挑戦, 日刊工業新聞社, p.199 (2001)
- 4) 関昌弘 (編), 核融合炉工学概論 未来エネルギーへの挑戦, 日刊工業新聞社, p.227 (2001)
- 5) Iwai, Y., *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**, 1184–1192 (2011)
- 6) 穂積正浩, 浅原政治, 住友重機械技報, **30**(90), 11–20 (1982)
- 7) Iwai, Y., *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**, 981–992 (1996)
- 8) Yamanishi, T., *et al.*, *Fusion Technol.*, **14**, 495–500 (1988)
- 9) Iwai, Y., *et al.*, *Fusion Sci. Technol.*, **41**, 1126–1130 (2002)
- 10) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・TANAKA ホールディングス株式会社共同プレスリリース, <http://www.jaea.go.jp/02/press2014/p15010801/>
- 11) Iwai, Y., *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **88**, 2319–2322 (2013)
- 12) Sawada, S., *et al.*, Proceedings of 12th International Conference on Radiation Curing in Asia (RadTech Asia 2011) (Internet), pp.242–243 (2011)