

[様式2]

提案書	
技術分野	② 汚染水処理（トリチウム処理等）
提案件名	クラスレート・ハイドレートに生じる同位体効果を用いた重水及びトリチウム水の濃縮・分離法
提案者	一般財団法人電力中央研究所・鹿島建設株式会社の共同提案
<p>1. 技術等の概要</p> <p>【現状認識】</p> <p>将来の核融合炉の燃料としてトリチウム（三重水素, T）は研究され、燃料サイクルや設備内にトリチウムを封じるための研究が進められている。高濃度トリチウムの濃縮・分離法は、いくつか提案され、技術の組合せで実用化されている。一方、燃料サイクルの前濃縮に相当する低濃度のトリチウムの濃縮技術は研究中である。</p> <p>【特徴】</p> <p>重水（D₂O）、半重水（DHO）、トリチウム水（THO）の水素結合は軽水（H₂O）より強いため、沸点が1.数℃高くなる同位体効果が、水蒸留法で利用される。ここでは重水/二酸化炭素（CO₂）ハイドレートの分解温度が、軽水/CO₂ハイドレートより約3.5℃高温側で分解する新たな同位体効果を室内実験で確認したので、濃縮・分離に利用する。</p> <p>ここにクラスレート・ハイドレート（以下、ハイドレートと呼ぶ）は、ホストの水分子が水素結合で12面体などの籠状格子を構成し、ゲスト分子が包蔵された構造の包摂水和物（clathrate hydrate）で、氷状の固体である。ゲスト分子はメタン（CH₄）、エタン（C₂H₆）、CO₂などがあり、メタンハイドレートがよく知られる。この提案で利用するゲスト分子は、水との混合・分離を繰り返し、再利用できる不活性ガスのCO₂である。可燃性ガスではなく、不活性ガスを利用することで法規制が軽減され、処理装置がシンプルで小型化できる。</p> <p>重水及びトリチウム水の濃縮・分離は、軽水/CO₂ハイドレートが相平衡になる温度・圧力付近の環境で、重水/CO₂ハイドレートを核にして、重水及びトリチウム水の濃度が高いCO₂ハイドレートを成長させることで行う。さらに、限られた現地の用地で処理を可能にするため、高密度の反応を可能にする2つの技術を利用する。(1)CO₂ハイドレートの分子式CO₂・5.75H₂Oのモル比に、汚染水とCO₂を微細で均質に混合して反応を加速すること、(2)汚染水の塩化物イオン濃度によって異なる濃縮・分離の性能が最適となる温度・圧力に調整することである。利用する温度・圧力は、CO₂ハイドレートの四重点を代表として用いると10℃以下、4.5MPa以上である。</p> <p>(1)の高圧環境で、汚染水とCO₂を均質に連続的に混合する技術は保有・利用中である。(2)CO₂ハイドレートの相図が塩化物イオン濃度により、低温側に最大1℃程度シフトするため、詳細な相図の取得と、処理する最適な温度・圧力条件の検証が必要である。</p>	

【性能】

- 主な投入エネルギーは、汚染水を高圧に維持する動力、10℃程度に温度調整する動力、CO₂を再利用するために汚染水とCO₂を混合・分離する動力などで、水蒸留法に比べて投入エネルギーの低減が期待できる。
- 反応は温度・圧力に強く影響されるため、0.1℃以下の温度制御と100kPa以下の圧力制御が必要であるが、最新の既存機器が利用可能である。
- 濃縮・分離の対象である分子量20のトリチウム水は、分子量19の半重水より水素結合が大きい。このため通常の水に含まれる150ppmほどの半重水の濃縮・分離が確認された最適条件は、そのまま汚染水にも適用可能と考えられる。したがって、通常の水を利用した最適条件の検証が可能で、被爆を考慮することなく迅速化が可能である。
- ハイドレートは10%程度の塩水中でも生成し、塩化物イオンを含む汚染水の処理は可能である。ただし、塩化物イオン濃度をパラメーターとする詳細な相図の取得が必要である。
- 処理設備の運転には電力とCO₂が必要である。CO₂は処理後の水に溶解して効率的に回収できないため、定期的にタンクローリーなどでCO₂の補充が必要である。
- 法令に基づく定期点検を考慮し、連続的な400ton/day以上の処理には、内径500mmの縦置き圧力容器が200台弱必要になると計算される。また、温度と圧力の調整設備、CO₂の循環設備などを含めると、設備の設置面積は25m×25m程と試算される。

【技術保有者】

一般財団法人 電力中央研究所

2. 備考

- 開発・実用化の状況（国内外の現場や他産業での実績例、実用化見込み時期を含む）

【関連技術の状況】

提案技術はハイドレートに関する技術である。石油工学では天然ガスなどの輸送パイプラインの閉塞物質としてハイドレートが1930年代から検討され、データの蓄積が豊富である。近年では国産天然ガスとして期待されるメタンハイドレートが、経済産業省の事業で開発研究が進められている。人工的にメタンハイドレートを製造する技術が、天然ガスの新しい輸送・貯蔵技術として三井造船が実証試験等を実施している。また、ハイドレートを利用した蓄熱技術を利用してJFEエンジニアリングは応用技術を検討中である。さらに、宇宙の小惑星内に存在するとされる超高压下のハイドレートの研究も進んでいる。電力中央研究所はCO₂ハイドレートに特化し、2005年度から研究を開始している。

【実用化への工程案】

提案技術の検討には既存の温度制御や圧力制御の製品が利用可能である。まず、CO₂ ハイドレートの相図の詳細化(Phase I)、最適処理条件の検証(Phase II)で得た設計値に基づき、処理能力 3~4ton/day 程度のプロトタイプの運転性能の検証(Phase III)を 2015 年度末までに計画する。Phase I と Phase II は主に電力中央研究所が担当、Phase III は主に鹿島建設が担当する。各 Phase では、実用性の視点から第三者による評価を受けることを想定します。

・開発・実用化に向けた課題・留意点

汚染水中の塩化物イオン濃度を考慮した物理特性（相図）の取得が必要であるが、物性を取得する技術は保有・利用中。物性取得と濃縮・分離を行う温度・圧力などの最適条件の検証には、試験手順に基づく特化した新規の設備導入が必要である。

まず、1つの塩化物イオン濃度の汚染水を目標とし、詳細な相図の取得と最適な処理条件を検証し、このデータに基づきプロトタイプ的设计・製作・検証を行う。このプロトタイプの検証と並行して、他の塩化物イオン濃度の詳細な相図の取得と最適な処理条件の検証を順次行い、取得した条件をプロトタイプに適用していくことで、工程を短縮する。

共同提案者の鹿島建設は、対象の発電施設の建設から廃炉に関わっており、また、メタンハイドレート生産手法の研究開発を 2003 年から開始し、生産時の障害対策技術を検討中である。2社の共同により最も効率的で円滑な推進が可能と考えている。

・その他（特許等を保有している場合の参照情報等）

高質量数同位体を含む分子の濃縮回収方法及び除去方法，特願 2013-072734

(備考) 技術提案募集の内容（6分野）

- ① 汚染水貯蔵（タンク等）
- ② 汚染水処理（トリチウム処理等）
- ③ 港湾内の海水の浄化（海水中の放射性物質の除去等）
- ④ 建屋内の汚染水管理（建屋内止水、地盤改良等）
- ⑤ 地下水流入抑制の敷地管理（遮水壁、フェーシング等）
- ⑥ 地下水等の挙動把握（地下水に係るデータ収集の手法、水質の分析技術等）