

JAERI-M

8612

トリチウム除去システムにおける触媒  
酸化反応器の設計法に関する検討

1979年12月

木下 正弘・松田 祐二・成瀬 雄二

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

トリチウム除去システムにおける触媒酸化反応器の設計法に関する検討

日本原子力研究所東海研究所核融合研究部

木下正弘・松田祐二・成瀬雄二

(1979年11月24日受理)

トリチウム除去システムの重要な1ユニットである固定層触媒酸化反応器について、すでに報告されている実測データとの比較を含めた設計モデルの検討、ケーススタディなどを行い、設計に対する1つの考え方を示した。また、器壁からのトリチウム透過量を評価し、処理ガス中にトリチウムで汚染されたポンプ油の蒸気が存在するために約600℃で操作される反応器に対しては、安全対策が不可欠であることを示した。さらに、トリチウム除去システムにおける固定層触媒酸化反応器の設計に関するいくつかの問題点を指摘し、今後必要な研究開発項目を確認した。

Preliminary Design Study of Catalytic Oxidation Reactor in  
Tritium Removal System

Masahiro KINOSHITA, Yuji MATSUDA and Yuji NARUSE

Division of Thermonuclear Fusion Research, Tokai Research  
Establishment, JAERI

(Received November 24, 1979 )

A preliminary design study was carried out for establishing the design method of the catalytic oxidation reactor in tritium removal system.

Some design models were described, and the conventional methods were examined by comparison of the calculated values with the experimental ones. Case studies were made to determine size and operational conditions of the reactor. The criteria for designing the reactor were thus proposed.

The tritium permeation through reactor walls was estimated; it was pointed out as one of the most important problems in design of the reactor operated at high temperature ( $\gtrsim 300^{\circ}\text{C}$ ).

Keywords : Tritium, Tritium Containment, Tritium Handling, Tritium Removal System, Catalytic Oxidation Reactor, Plug Flow Model, Mixing Diffusion Model, Tritium Permeation

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 固定層触媒酸化反応器のモデル化及び設計法 .....	3
2.1 固定層触媒酸化反応器について .....	3
2.2 3次元解法による設計法 .....	3
2.3 混合拡散モデルによる設計法 .....	5
2.4 発熱を考慮したプラグフローモデルによる設計法 .....	7
3. 設計法の検討 .....	11
3.1 Engelhard 触媒を用いた水素酸化反応に関するデータ .....	11
3.2 設計モデルの検討 .....	11
3.3 温度及び流量変動の反応率に及ぼす影響 .....	15
3.4 設計法のまとめ .....	17
4. 反応器壁を通してのトリチウム透過 .....	21
4.1 トリチウム透過量の試算 .....	21
4.2 トリチウム透過に対する考慮 .....	25
5. おわりに .....	29
謝 辞 .....	30
参考文献 .....	

## List of Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Modeling and Design Method of Fixed Bed Catalytic Oxidation Reactor .....	3
2.1	General Description of Fixed Bed Catalytic Oxidation Reactor ....	3
2.2	Three-dimensional Analysis .....	3
2.3	Mixing Diffusion Model .....	5
2.4	Plug Flow Model Taking into Account Heat Generation .....	7
3.	Examination of Design Method .....	11
3.1	Data of Oxidation Reaction with Engelhard Catalyst .....	11
3.2	Examination of Design Models .....	11
3.3	Influence of Temperature and Gas Flow Rate on Conversion Factor .....	15
3.4	Summary of Design Method .....	17
4.	Tritium Permeation through Reactor Wall .....	21
4.1	Estimation of Tritium Permeation Rate .....	21
4.2	Consideration for Tritium Permeation .....	25
5.	Conclusion .....	29
	Acknowledgment .....	30
	References	

## 1. はじめに

トリチウムの取扱い施設には、トリチウム格納システムならびにトリチウム除去システムを基本とする安全設備が不可欠である。<sup>1), 2), 3)</sup> トリチウムの格納は、通常「多重格納の原理」に基づいて行われる。すなわち、実験装置（第1次格納容器）はグローブボックス（第2次格納容器）内に設置され、グローブボックスはさらに気密室（第3次格納容器）内に収容される。グローブボックス雰囲気ガス（空気またはヘリウムなどの不活性ガス）中への実験装置からのトリチウム漏洩は避けられないので、気密室（作業エリア）へのトリチウムの漏洩（主にトリチウムまたはトリチウム水がグローブ材を透過することによって起こる）量を制御して気密室内のトリチウム濃度を基準値以下に抑さえるためには、グローブボックス雰囲気ガスから連続的にトリチウムを除去するシステムが必要となる。グローブボックス中のヘリウムガスを循環方式で浄化（トリチウム、酸素などの不純物を除去）するGPS（Gas Purification System）はこの例である。また、グローブボックス内の負圧維持のときに排出されるガス、実験装置からの排出ガスなどをスタックから放出する前に除染し、環境へのトリチウム放出を極力抑える目的で、ERS（Effluent Removal System）が設けられる。さらに、気密室内のトリチウム濃度が異常上昇した場合、あるいは実験装置及びグローブの破損などの事故時にも対処できるようECS（Emergency Containment System）が待機状態にある。

以上のようなトリチウム除去システムにおけるトリチウム除去の基本的なフローシートを図1.1に示す。トリチウムを含む（多くの場合、トリチウムはHT, HTO, C(H, T)<sub>4</sub>の化学形で存在している）ガスをまず予熱器で所定温度にまで加熱し、触媒酸化反応器で水の化学形に変え、その後、冷却器でもとの温度にまで下げる。次いで、モレキュラーシーブを充填した乾燥塔で水分を吸着除去する。

図示したトリチウム除去システムにおいて最も重要なユニットは、触媒酸化反応器（Catalytic Oxidation Reactor）と水分吸着塔（Molecular Sieve Packed Dryer）である。ここではこの2つのユニットのうち、触媒酸化反応器の設計方針を固めるため、設計モデル及び計算式の検討、ケーススタディ、反応器壁からのトリチウム透過量の評価などを行ったので報告する。

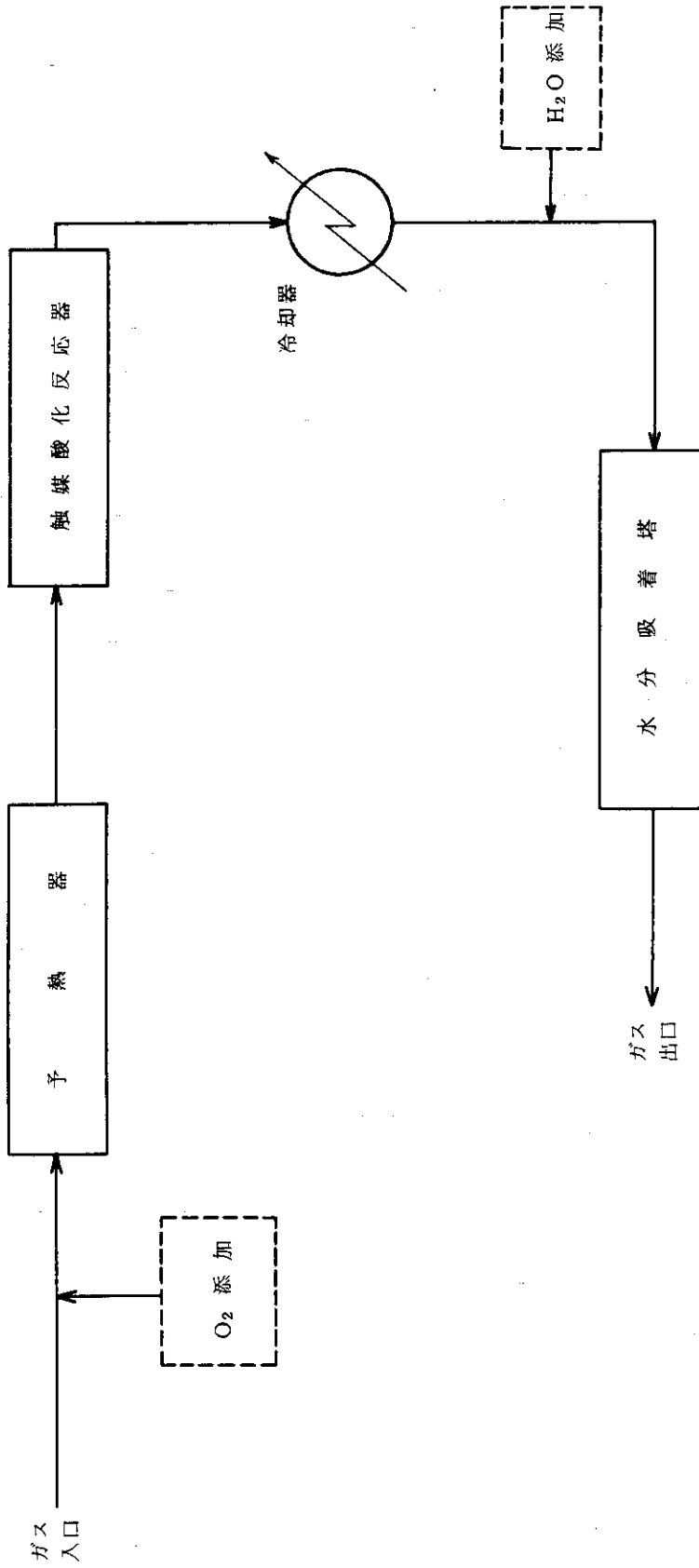


図1.1 トリチウム除去の概念フローシート



## 2. 固定層触媒酸化反応器のモデル化及び設計法

### 2.1 固定層触媒酸化反応器のモデル化及び設計法

漏洩トリチウムをトリチウム水の化学形に転換して除去回収するトリチウム除去システムにおける触媒酸化反応器には、一般に次の2つの性能を有することが要請される。

- (1) 処理ガス中にトリチウム化合物（主としてHT, C (H, T)<sub>4</sub>などの化学形が考えられる）が低濃度で含まれている場合でも、高い反応率が得られること。
- (2) 比較的大流量のガスを連続的に処理できること。

これらのことから、トリチウム除去システムにおける触媒酸化反応器としては、反応物質の流れ方向の混合が少ない反応器型式が有利であり、触媒粒子を充填した固定層触媒酸化反応器が採用されている。また、酸化触媒としては、多孔性セミラックスからなる担体に白金やパラジウムなどの貴金属類をコーティングしたものが広く採用されており、その形状は一般に円柱形のペレットである。

図2.1は、1例として、Sandia研究所のTRL (Tritium Research Laboratory) に採用された固定層触媒酸化反応器を示したものである<sup>4)</sup>。高反応率を得るためには、反応器内の半径方向の流速分布が平滑でチャネリング（偏流）が起こらないように留意する必要がある。触媒充填部の前部に整流器が設けられている。触媒粒子は充填ノズルから格納スクリーン内に充填され、触媒交換時には抜き出しノズルから取出される。処理ガスは予め予熱器で所定温度にまで加熱されているが、反応器の外壁には補助加熱用ヒータ群が設置されている。

なお、以後の設計法及び計算で、「触媒酸化反応器」と呼ぶ場合は、図2.1の触媒充填部のみを指すものとする。

### 2.2 3次元解法による設計法

この設計モデルは、軸方向の濃度分布及び温度分布のみを考慮する1次元解法（これについては、2.3及び2.4で考える）と異なり、半径方向の分布をも考慮しているのが特色である。触媒充填部内に図2.2に示すようなシェルを考え、触媒粒子-流体（ガス）間の温度差及び濃度差、軸方向の熱伝導及び物質拡散を無視し、物質収支式と熱収支式を導く。

先ず、物質収支をとると、

$$\begin{aligned}
 & (2\pi r c u \Delta r) \Big|_l - (2\pi r c u \Delta r) \Big|_{l+\Delta l} \\
 & + \left(-D_r \frac{\partial c}{\partial r}\right) \Big|_r - 2\pi r \Delta l - \left(-D_r \frac{\partial c}{\partial r}\right) \Big|_{r+\Delta r} 2\pi (r+\Delta r) \Delta l \\
 & + 2\pi r \Delta r \Delta l r_R = 0 \quad \dots\dots\dots (2.1)
 \end{aligned}$$

ここに、 $u$  はガス空塔速度、 $c$  は反応物質の濃度 ( $r, \ell$  の関数)、 $D_r$  は有効拡散係数 (定数として取扱う)、 $r_R$  は単位容積当りの反応速度である。上式を  $\Delta r \Delta \ell$  で除して  $\Delta r \rightarrow 0$ 、 $\Delta \ell \rightarrow 0$  にすると、次の偏微分方程式が得られる。

$$-\frac{\partial c}{\partial \ell} + \frac{D_r}{u} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{r_R}{u} = 0 \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

次に、熱収支をとると、

$$\begin{aligned} & (TC_{pm} \rho u 2 \pi r \Delta r) |_{\ell} - (TC_{pm} \rho u 2 \pi r \Delta r) |_{\ell + \Delta \ell} \\ & + (-\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r}) |_{r} 2 \pi r \Delta \ell - (-\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r}) |_{r + \Delta r} 2 \pi (r + \Delta r) \Delta \ell \\ & + (-\Delta H_R)(-\pi_R) 2 \pi r \Delta r \Delta \ell = 0 \quad \dots\dots\dots (2.3) \end{aligned}$$

ここに、 $T$  は絶対温度 ( $r, \ell$  の関数)、 $C_{pm}$  はガスの平均比熱、 $\rho u$  はガスの空塔質量速度、 $\lambda_r$  は有効熱伝導度 (定数として取扱う)、 $(-\Delta H_R)$  は反応熱である。上式を  $\Delta r \Delta \ell$  で除して、 $\Delta r \rightarrow 0$ 、 $\Delta \ell \rightarrow 0$  にすると、次の偏微分方程式が得られる。

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial T}{\partial \ell} + \frac{\lambda_r}{\rho u C_{pm}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_R)(-\pi_R)}{\rho u C_{pm}} = 0 \quad \dots\dots\dots (2.4) \end{aligned}$$

1次反応では、反応速度  $r_R$  は、

$$\left. \begin{aligned} r_R &= -kc \\ k &= k_0 \exp(-E/RT) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.5)$$

で表わされる。ここに、 $k_0$  は頻度因子、 $E$  は活性化エネルギー、 $R$  はガス定数である。  
反応器の断面は半径  $R$  の円であるから、次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} r = 0 \text{ のとき, } \quad \frac{\partial c}{\partial r} &= 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.6)$$

また、反応器入口のガスに対する条件は、次の通りである。

$$\left. \begin{array}{l} \ell = 0 \text{ のとき, } c = c_0 \\ T = T_0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (2.7)$$

さらに、器壁においては、次式が成立する。

$$\left. \begin{array}{l} r = R \text{ のとき, } -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} = h_w (T - T_w) \\ \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (2.8)$$

ここに、 $h_w$  は壁面における境膜伝熱係数である。(2.2)、(2.4) ~ (2.8) 式を差分化することにより、連立の偏微分方程式を解けば、 $c(r, \ell)$  ( $0 \leq r \leq R$ ,  $0 \leq \ell \leq L$ ) を求めることができる。

### 2.3 混合拡散モデルによる設計法

混合拡散モデルは、流系装置内で起こる流体混合を拡散によって代表させ、プラグフローからのずれを考慮しようとしたモデルである。後で述べる混合拡散係数  $D_\ell$  をゼロにとればこのモデルはプラグフローモデルに帰着し、逆に無限大にとれば完全混合モデルに帰着する。よって混合拡散モデルは、プラグフローモデル、完全混合モデルをも包括していると考えられる。ここでは、反応による発熱を考慮しない場合について述べる。

反応器の微少区間  $\Delta \ell$  において物質収支をとると、次式が得られる。

$$(uc) |_\ell - (uc) |_{\ell + \Delta \ell} + J_\ell - J_{\ell + \Delta \ell} + r_R \Delta \ell = 0 \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

この場合、 $c$  は  $\ell$  のみの関数となる(1次元的解法の特徴である)。 $J_\ell$  は軸方向の混合拡散による物質流速であり、次式で与えられる。

$$J_\ell = -D_\ell \frac{\partial c}{\partial \ell} |_\ell \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

ここに、 $D_\ell$  は混合拡散係数で、分子拡散係数よりもはるかに大きい。混合拡散はプラグフローからのずれを考慮するために導入されたもので、したがって、2.2で言及した「軸方向の物質拡散」とは別のものである。

(2.9) 式で両辺を  $\Delta \ell$  で除し、 $\Delta \ell \rightarrow 0$  にすると、次式が得られる。

$$-u \frac{\partial c}{\partial \ell} + D_\ell \frac{\partial^2 c}{\partial \ell^2} - kc = 0 \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

ただし、 $r_R = -kc$  とした。

ここで、 $x = \ell/L$ 、 $y = c/c_0$  なる無次元パラメータを導入し、(2.11) 式を無次元化すると次のようになる。

$$\frac{d^2y}{dx^2} - \frac{uL}{D\ell} \frac{dy}{dx} - \frac{kL^2}{D\ell} y = 0 \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

境界条件は、次の Dankwerts<sup>5)</sup> のものを用いる。

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\ell \rightarrow 0+} \left( -D\ell \frac{\partial c}{\partial \ell} \right) &= u(c_0 - \ell \rightarrow 0+ c) \\ \lim_{\ell \rightarrow L-} \left( -D\ell \frac{\partial c}{\partial \ell} \right) &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.13)$$

上式を無次元化すると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0+} \frac{dy}{dx} &= \frac{uL}{D\ell} (y|_{x=0+} - 1) \\ \lim_{x \rightarrow 1-} \frac{dy}{dx} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.14)$$

混合拡散が無視できる場合には、 $D\ell = 0$  であるから、(2.12) 式の代わりに次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= -\frac{kL}{u} y \\ x = 0 \text{ のとき, } y &= 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.15)$$

よって、反応器出口における反応物質濃度  $c_{out}$  は、

$$\frac{c_{out}}{c_0} = \exp\left(-\frac{kL}{u}\right) = \exp\left(-\frac{kV}{Q}\right) \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

から求まることになり、プラグフローモデルによる結果と一致する。ただし、 $V$  は反応器の容積、 $Q$  はガス流量である。次に、混合拡散を考慮した場合について考える。

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{uL}{D\ell} \\ \beta &= \frac{kL^2}{D\ell} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.17)$$

とおくと、(2.12)式の特微方程式は次式となる。

$$t^2 - \alpha t - \beta = 0 \quad \dots\dots\dots (2.18)$$

上式の2根を $r$ 、 $\delta$ とおく。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\beta}}{2} \\ \delta &= \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 + 4\beta}}{2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.19)$$

このとき、(2.14)式より次の解を得る。

$$\begin{aligned} y &= \frac{\alpha \delta \exp(\delta)}{r(\delta - \alpha) \exp(r) + \delta(\alpha - r) \exp(\delta)} \exp(rx) \\ &\quad - \frac{\alpha r \exp(r)}{r(\delta - \alpha) \exp(r) + \delta(\alpha - r) \exp(\delta)} \exp(\delta x) \end{aligned} \dots\dots\dots (2.20)$$

上式に $x=1$ を代入すると、次式から $c_{out}$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} \frac{c_{out}}{c_0} &= \frac{\alpha(r - \delta)}{r(\alpha - \delta) \exp(-\delta) + \delta(r - \alpha) \exp(-r)} \\ &= \frac{\alpha(r - \delta)}{r^2 \exp(-\delta) - \delta^2 \exp(-r)} \end{aligned} \dots\dots\dots (2.21)$$

2.4 発熱を考慮したプラグフローモデルによる設計法

ここでは、プラグフローモデルではあるが反応による発熱を考慮した場合について考える。この場合、温度は軸方向で変化し、ガス空塔速度 $u$ も $l$ の関数となる。

(2.15)式に(2.5)式を代入し、

$$\left. \begin{aligned} T^+ &= T/T_0 \\ a &= E/RT_0 \\ b &= k_0 L/u_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.22)$$

なる無次元パラメーターを導入すると次式が得られる。

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{b}{T^+} \exp(-a/T^+) y \quad \dots\dots\dots (2.23)$$

ただし、 $T_0$ 、 $u_0$  は各々入口における温度、ガス空塔速度である。

次に、微少区間  $\Delta \ell$  で熱収支をとると、次式となる。

$$\begin{aligned} &(\rho u C_{pm} T)|_{\ell} - (\rho u C_{pm} T)|_{\ell+\Delta \ell} \\ &+ (-\Delta H_R)(-r_R)\Delta \ell = 0 \quad \dots\dots\dots (2.24) \end{aligned}$$

$\rho u$  は空塔質量速度であり、軸方向で変化しない。上式を  $\Delta \ell$  で除して  $\Delta \ell \rightarrow 0$  にすると次式が得られる。

$$\rho u C_{pm} \frac{\partial T}{\partial \ell} = (-\Delta H_R) k c \quad \dots\dots\dots (2.25)$$

ただし、 $C_{pm}$  は平均比熱で、反応熱  $(-\Delta H_R)$  と共に近似的に一定として取扱う。

ここで、

$$\nu = \frac{(-\Delta H_R) c_0 k_0 L}{\rho u T_0 C_{pm}} \quad \dots\dots\dots (2.26)$$

なる無次元パラメーターを導入すると、(2.25)式は次のように変形される。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT^+}{dx} &= \nu y \exp(-a/T^+) \\ x=0 \text{ のとき, } T^+ &= 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.27)$$

(2.23)、(2.27)式より、次式が得られる。

$$\frac{dT^+}{dy} = - \frac{\nu}{b} T^+ \quad \dots\dots\dots (2.28)$$

よって、 $T^+$  は  $y$  の関数として、

$$T^+ = \exp\left(r \frac{1-y}{b}\right) \quad \dots\dots\dots (2.29)$$

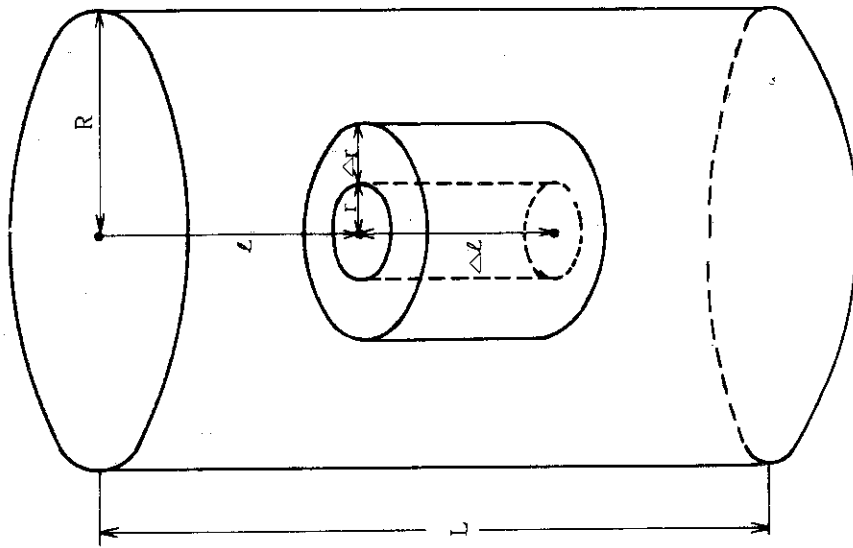
で表わされる。(2.29)式を(2.23)式に代入すると、 $y_{out} (= c_{out}/c_0)$  を求める式として最終的に次式が得られる。

$$\int_1^{y_{out}} y^{-1} \exp\left(\nu \frac{1-y}{b}\right) \exp\left\{a \exp\left(\nu \frac{1-y}{b}\right)\right\} dy = -b \quad \dots\dots\dots (2.30)$$

上式を満たす  $y_{out}$  を求めるには,

$$f = \left[ b + \int_1^{y_{out}} y^{-1} \exp\left(\nu \frac{1-y}{b}\right) \exp\left\{a \exp\left(\nu \frac{1-y}{b}\right)\right\} dy \right]^2 \quad \dots\dots\dots (2.31)$$

とおき,  $f$  を最小 ( $\cong 0$ ) にするような  $y_{out}$  を  $0 < y_{out} < 1$  の範囲で求めるという1変数最適化問題に還元し, シンプソンの公式と黄金分割法を併用してこの問題を解けば良い。



$$D = 2R$$

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L$$

図 2.2 物質収支式及び熱収支式を導出するために触媒酸化反応器内に考えるシエール

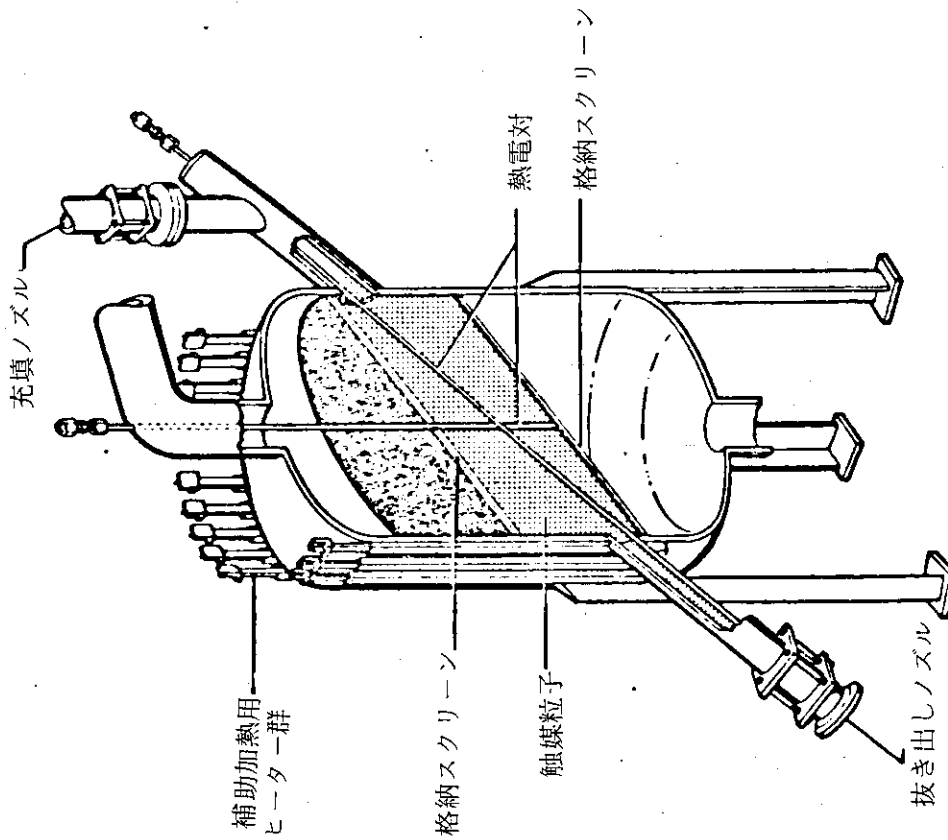


図 2.1 Sandia 研究所で使用されている触媒酸化反応器<sup>4)</sup>



### 3. 設計法の検討

#### 3.1 Engelhard 触媒を用いた水素酸化反応に関するデータ

Engelhard 触媒を用いた水素 (HT) の酸化反応に関するデータについては、現在のところ、Mound 研究所における実験結果が報告されているのみである<sup>6)</sup>。以下に、Mound 研究所における実験結果を要約する。

微分反応管を用いて反応速度を求めると、 $(-r_R)$  は水素濃度の 1.1 乗に比例するが、次式に示すような 1 次反応でも充分近似できるとしている。

$$-r_R = kc \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

上式で与えられる  $(-r_R)$  は見掛けの反応速度 (総括反応速度) であり、触媒内の細孔拡散や触媒外表面のガス境膜拡散の影響をも含んでいる。しかしながら、Engelhard 触媒は、アルミナ担体に白金やパラジウムなどの活性に富んだ貴金属をコーティングしたものであり、その大部分はアルミの外表面をおおっていて細孔内面をおおう割合は小さい。よって、細孔内拡散抵抗は無視できるとしてある。

次に、ガス境膜拡散については、ガス流速が小さくなるにしたがって総括反応速度定数 ( (3.1) 式中の  $k$  ) の値は減少する。よって、流速が小さいほどガス境膜拡散抵抗の影響がみられる。しかし、高流速域ではその影響は無視できると結論している。

水素の酸化反応では、次の実験式を与えている。

$$k = 2.27 \times 10^5 \exp(-7100/RT) \quad \ell/\text{sec } \ell\text{-cat.} \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

$$R = 1.987 \text{ cal/g-mol K}$$

細孔内拡散やガス境膜拡散の抵抗の影響についてはまだ不確定な点が多いが、表面反応律速であるというモデルで考え、(3.2) 式を用いることにする。なお、Mound 研究所では油の蒸気 (炭化水素) に対しても実験を行っており、水素と同様の結果を得ている。この場合の実験式としては、

$$k = 1.28 \times 10^7 \exp(-21000/RT) \quad \ell/\text{sec } \ell\text{-cat.} \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

を与えている。

#### 3.2 設計モデルの検討

2. で述べた 3 つの設計法のうち、3 次元的解法が最も厳密であるが、有効拡散係数  $D_r$  や有効熱伝導度  $\lambda_r$  の値を決めるのに十分な情報あるいは実験値が見当たらない。また、水素酸化はかな

りの発熱反応ではあるが、安全設備における反応器入口の水素濃度がきわめて低いため、近似的に無視してよいであろう。反応熱を無視できない場合でも、塔出口に向かうにしたがって温度上昇が起こり、反応速度は増加するので、発熱を無視して設計すれば安全側となる。また、触媒ガス（空気またはヘリウム）中には  $H_2O$  が含まれているから、HT と  $H_2O$  が、



なる同位体交換反応を起こし、しかも、パラジウムや白金などの存在下では反応は促進される。この反応の速度がHTの酸化反応の速度に比べて無視できないならば、見かけ上HTの酸化反応率が向上することになる。しかし、(3.4) が起こらないものとして設計しても明らかに安全側となるので、ここでは考慮しないことにする。

以上より、2.3で述べたモデル（プラグフローモデルあるいは混合拡散モデル）と、Mound研究所で得られたデータを用いるものとする。

Sandia 研究所では、Engelhard 触媒を充填した固定層触媒反応器を用い、水素を含むガス及びメタンを含むガスに対して、 $0^\circ C$ 、 $1 \text{ atm}$  における流量  $Q_0$  を固定し、反応器温度を変えて  $c_0/c_{out}$  を実測している<sup>4)</sup>（しかし、反応器容積あるいは触媒の容積が不明である）。Sandia 研究所のデータでは、水素に対し、 $T = 350 \text{ K}$ 、 $Q_0 = 340 \text{ m}^3/\text{hr}$  において  $c_0/c_{out} \approx 200$  となっているため、この一点で一致するように触媒の容積  $V_C$  をプラグフローモデルで求めると次の値を得た。

$$V_C = 76.8 \quad \ell\text{-cat.}$$

そこで、この値を用い、 $Q_0$  を固定して  $T$  を適当に変え、 $c_0/c_{out}$  を (2.16) 式から算出した。ただし、水素については (3.2) 式を、メタンについてはデータがないために (3.3) 式（油蒸気に対する実験式）を用いた。計算値と Sandia 研究所での実測値との比較を図 3.1 に示す。水素に対しては温度の広い範囲で計算値と実測値とはきわめて良く一致している。メタンに対しては両者の一致はあまり良くないが、これは、前にも述べたように、活性化エネルギーと頻度因子の値にメタンのものを用いていないためと考えられる。すなわち、油蒸気の方がメタンよりも燃焼しにくいので、図 3.1 のように下方にずれたものと推定される。

以上より、設計にあたっては、プラグフローモデルを用いることができると結論して良い。

しかし、一般に、高い反応率が要求される場合、あるいはなるべく内径を大きく、長さを短くする場合（実操作では、圧力損失を小さくするためにしばしばこのような形が採用される）には、混合拡散の影響が重要となることが知られている。

そこで、プラグフローモデルと混合拡散モデルについて、同一条件で所要反応器容積を求めたとき、両結果にどの程度の違いがみられるかを検討した。

設定条件（処理ガス中のトリチウムがすべて水素ガスの化学形で存在する場合を想定）

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ガス流量 ; } 200 \text{ m}^3/\text{hr} \text{ ( } 0^\circ \text{C, } 1 \text{ atm )} \\ \text{媒体ガス ; } \text{ヘリウム} \\ \text{反応温度 ; } 100^\circ \text{C} \\ \text{反応率 } \sigma \text{ ( } = 1 - c_{out}/c_0 \text{ ) ; } 0.999 \text{ 及び } 0.999999 \end{array} \right.$$

計算方法

(1) プラグフローモデルの場合

(2.16) 式を変形すると次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} V &= \frac{Q}{k} \ln \frac{1}{1-\sigma} \\ Q &= \frac{T}{273} Q_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3.5)$$

ここに、 $Q_0$  は処理ガスの 0℃, 1 atm における流量,  $Q$  は温度  $T$  に換算した時の流量である。

ただし、圧力損失は小さいものとし、ガスの平均圧力 = 1 atm と考える。

(3.5) 式から所要反応器容積  $V$  を算出する。

(2) 混合拡散モデルの場合

(2.21) 式で表わされる非線型 1 元方程式を解いて所要反応器容積  $V$  を算出する。その方法は以下に述べる通りである。

① まず、反応器の内径  $D$  を適当に決め、 $u = 4Q / \pi D^2$  からガス流速  $u$  を求める。ただし、 $Q$  の求め方はプラグフローモデルの場合と同様である。

② 次の近似式を用いて混合拡散係数  $D_L$  を求める。<sup>3)</sup>

$$D_L = \frac{1}{2} u d_p' \dots\dots\dots (3.6)$$

ここに、 $d_p'$  は代表径 [球形でない触媒粒子と、(表面積) / (体積) の値が等しいような球の直径] である。

③ (2.21) 式から、

$$J = - \left\{ \sigma + \frac{\alpha (r - \delta)}{r^2 \exp(-\delta) - \delta^2 \exp(-r)} - 1 \right\}^2 \dots\dots\dots (3.7)$$

で表わされる評価関数  $J$  を定義し、 $J \rightarrow$  最大とするような  $L$  を黄金分割法によって求める。ただし、 $L$  は反応器の長さである。

④  $V = \pi D^2 L / 4$  から所要反応器容積  $V$  を算出する。混合拡散モデルでは、 $D$  の値によって  $V$  の値も変化する。

なお、 $k$  の値の算出には反応器内の空隙率を 0.32 (触媒の充填率 = 0.68) とし、

$$k = 0.68 \times 2.27 \times 10^5 \exp(-7100 / RT) \quad 1 / \text{sec}$$

を用いている。

また、触媒粒子は、断面が直径  $d_p$  の円で高さ  $d_p$  の円柱形 (1/8 インチペレット<sup>7)</sup>) とした。このとき、 $d_p' = d_p$  となる。

両モデルによる結果の比較を表 3.1 及び表 3.2 に示す。表には、次の Carman の式を用いて推算した圧力損失の値をも付記してある。

$$\left. \begin{aligned} \Delta P &= \bar{f} \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} S_v \frac{u^2}{g_C} \rho L \\ \bar{f} &= 5/\bar{Re} + 0.4 \bar{Re}^{-0.1} \\ \bar{Re} &= \frac{u \rho}{S_v \mu (1-\epsilon)} \\ S_v &= 6/d_p' \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3.8)$$

ここに、 $\epsilon$  は反応器内空隙率、 $g_C$  は重力換算係数、 $\rho$  はガス密度、 $\mu$  はガス粘度である。

表 3.1 及び表 3.2 の結果について考察すると以下のようなになる。

- (1) 両表の比較から明らかなように、反応率が高い場合ほど、混合拡散の影響は大きくなる。
- (2) 反応器の内径を大きくとるほど、混合拡散の影響は大きくなる。
- (3) 反応器の内径を大きくとるほど、圧力損失は小さくなる。しかし、あまり大きくとるとガス流速が小さくなり、ガス境膜拡散抵抗の影響で総括反応速度が減少するものと考えられる。
- (4) 反応器の長さが短いほど、チャネリング（偏流）による反応率の低下が起りやすくなる。ことが知られている。チャネリングを設計時に考慮することは困難であるが、一般には、 $L > 100 d_p$  に設定すればチャネリングは回避できるものとされている。
- (5) 反応器の内径は、前後の配管の内径に比べて充分大きくなければならない。配管の内径を小さくとればとるほど、圧力損失が大きくなってグローブボックス内の負圧維持がむずかしくなり、逆に、配管の内径を大きくとるとシステム全体が大きくなってスペースをとる。いま、ガス流速が  $5 \text{ m/sec}$  となるように配管の内径  $d$  を決めるものとする、 $d \approx 0.14 \text{ m}$  となる。
- (6)  $D/L$  の値をいかに設定するかが問題となる。1/8 インチペレットの場合、 $100 d_p = 0.3175 \text{ m}$  となるから、 $D > 0.14 \text{ m}$ 、 $L > 0.3175 \text{ m}$  であることが必要である。
- (7) 以上の考察より、 $\sigma = 0.999$  の場合は  $D = L = 0.4 \text{ m}$ 、 $\sigma = 0.999999$  の場合は  $D = 0.5 \text{ m}$ 、 $L = 0.52 \text{ m}$  に設定するのが妥当であろう。このとき、プラグフローモデルで求められた所要反応器容積を  $V_p$ 、混合拡散モデルで求められたそれを  $V_M$  とおくと、

$\sigma = 0.999$  のとき

$$\frac{V_M - V_P}{V_M} \times 100 = 2.8 \%$$

$\sigma = 0.999999$  のとき

$$\frac{V_M - V_P}{V_M} \times 100 = 4.0 \%$$

となる。

以上(1)~(7)の考察より、トリチウム除去システムの触媒酸化反応器の設計には、安全側となるよう、混合拡散モデルを用いるものとし、 $D/L = 1$ に選定することにする。

次に、高い反応率が要求される場合には、混合拡散モデルで設計することが重要となることを別の観点から検討する。

#### 設定条件①

$$Q_0 = 150 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$T = 353 \text{ K} \quad (=80^\circ\text{C})$$

$$V = 50.3 \ell$$

$$D = L = 0.4 \text{ m}$$

混合拡散モデル及びプラグフローモデル

#### 設定条件②

$$T = 393 \text{ K} \quad (=120^\circ\text{C})$$

他は設定条件①に同じ

上記2つの設定条件で、 $c_0/c_{out}$ の値を計算した。プラグフローモデルを用いた場合の計算値を $(c_0/c_{out})_p$ 、混合拡散モデルを用いた場合のそれを $(c_0/c_{out})_M$ とおくと、次のような結果を得た。

$$\text{設定条件①} \quad \begin{cases} (c_0/c_{out})_p = 3.34 \times 10^2 \\ (c_0/c_{out})_p / (c_0/c_{out})_M = 1.14 \end{cases}$$

$$\text{設定条件②} \quad \begin{cases} (c_0/c_{out})_p = 2.05 \times 10^6 \\ (c_0/c_{out})_p / (c_0/c_{out})_M = 2.13 \end{cases}$$

よって、反応率が大きい場合ほど、 $(c_0/c_{out})_p / (c_0/c_{out})_M$ の値は1から大きくはなれることがわかり、このことから、混合拡散モデルを用いた方が安全側となると結論できる。

### 3.3 温度及び流量変動の反応率に及ぼす影響

反応器温度及び処理ガス流量の変動が、反応率にどの程度の影響を及ぼすかについて調べるために、

$$V = 50.3 \ell, \quad D = L = 0.4 \text{ m} \quad (D/L = 1)$$

のように反応器容積及び $D/L$ の値を固定し、反応器温度 $T$ 及び処理ガス流量 $Q_0$  ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ )の値を変えて $c_0/c_{out}$ の値を混合拡散モデルで計算した。図3.2はその結果を示したものである。これより、 $c_0/c_{out}$ の値は $T$ 及び $Q_0$ の値に大きく影響されることがわかる。特に、 $T$ の影響は著しく、操作中に反応器の温度が下がらないようにコントロールすることはきわめて重要である。しかしながら、操作中には、処理ガス流量や反応器温度などの操作変数の多少の変動は避けられない。そのため、それらの操作変数の変動の可能性、さらには、頻度因子や

活性化エネルギーなどの実験定数の不確実性を設計時に考慮しなければならない。通常は、設計計算で求めた反応容積に、1より大きい安全係数Sを乗じる。次にSの値を概算する。ここでは、簡単のためにプラグフローモデルで考え、(2.16)式を変形した次式から出発する。

$$c_{out}/c_0 = \exp \left\{ - \frac{V k_0 \exp \{ -E/R (t+273) \}}{Q_0 (t+273) / 273} \right\} \dots\dots\dots (3.9)$$

上式から明らかなように、 $c_{out}/c_0$  は、パラメータE, t に対して最も感度が高い。いま、 $k_0, E, Q_0, t$  が同時に10%危険側の値をとると仮定した場合にも、(3.9)式から求まる  $c_{out}/c_0$  と同一の値を得るためには、反応器の容積を  $V' (>V)$  に設定しなければならない。すなわち、設計余裕をみておかねばならない。このとき、 $V'$  は次式を満たす必要がある。

$$c_{out}/c_0 = \exp \left\{ - \frac{V' 0.9 k_0 \exp \{ -1.1E/R (0.9t+273) \}}{1.1 Q_0 (0.9t+273) / 273} \right\} \dots\dots\dots (3.10)$$

(3.9), (3.10)式より、Sの値は次式から求まることになる。

$$S = \frac{V'}{V} = \frac{1.1}{0.9} \frac{0.9t+273}{t+273} \exp \left\{ \frac{E}{R} \cdot \frac{0.2t+27.3}{(0.9t+273)(t+273)} \right\} \dots\dots\dots (3.11)$$

今、水素の酸化反応を想定して、 $t = 100^\circ\text{C}$ ,  $E = 7100 \text{ cal/g-mol}$ ,  $R = 1.987 \text{ cal/g-mol K}$  を上式に代入してSの値を求めると次のようになる。

$$S \approx 4$$

しかし、一般的に考えるとこの値はやや大き過ぎる。反応器の断面積をあまり大きくとると、ガス境膜拡散抵抗の影響で総括反応速度が減少し、安全係数を乗じて反応器容積を大きく設定しても、期待したほどのバックアップの効果はあがらないという恐れがある。一方、反応器の長さを大きくとると、圧力損失が増大してグローブボックス内の負圧維持がむずかしくなる。そのため、設計で求めた反応器の容積をそのまま4倍に設定し直すのは好ましくない。

前述した条件の不確実性に対するバックアップを行う方策として他に考えられることは、実操作においては反応器温度を設計に用いた値tよりも高い値t'に保つということであろう。しかしながら、温度が高いほど、器壁を通してのトリチウム透過量が大きくなるため、適当な温度を選定する必要がある。

ここでは、上記2つのバックアップの方策を併用する。反応器の容積には安全係数  $S = 2$  を乗じるだけで、 $k_0, E, Q_0, t'$  の値が同時に 100 a % 危険側の値をとると仮定した場合においても、なお希望反応率を得るためには、 $t'$  は次式を満たす値以上でなければならない。

$$\frac{E}{273 R} \left[ \frac{(1+a)x + (a-1)x' + a}{(x+1)\{(1-a)x' + 1\}} \right] = \ln \frac{2(1-a)(x+1)}{(1+a)\{(1-a)x' + 1\}}$$

$$x = t / 273$$

$$x' = t' / 273$$

..... (3.12)

$t = 100$  °C,  $E = 7100$  cal/g-mol,  $R = 1.987$  cal/g-mol K を上式に代入して検討すると,  $t' = 150$  °C に設定すれば,  $a = 0.1$  のときでも, 十分に希望反応率は期待できることがわかる。現在の温度制御技術から判断すると, 温度が 10% 以上低下することは考え難いかもしれない。しかし, ガス流量が増加した場合には必然的に反応器入口あるいは内部でのガス温度は減少することになるものと考えられ, よって, 上のようにガス流量と反応器温度が同時に危険側に変動した場合に対する対策を設計時に考慮する必要がある。ただし, 事故時については, ECS が設置されているから考慮する必要はない。

炭化水素の酸化を行う場合は,  $t = 500$  °C,  $E = 21000$  cal/g-mol,  $R = 1.987$  cal/g-mol K を (3.12) 式に代入して検討すると,  $t' = 620$  °C に設定すれば,  $a = 0.1$  のときでも, 十分に希望反応率は期待できるものと考えられる。

### 3.4 設計法のまとめ

以上の考察より, トリチウム除去システムにおける固定層触媒酸化反応器の設計に対して, 1 つの考え方を以下にまとめておく。

- (1) 設計にあたっては, 反応による発熱, HT と H<sub>2</sub>O の同位体交換反応は考慮しない (安全側)。
- (2) 処理ガス中に含まれるトリチウムの化学形が水素ガスの場合には 100 °C, 炭化水素の場合には 500 °C を設定温度とする。
- (3) 希望反応率が得られるような所要反応器容積  $V$  を混合拡散モデルで求める。ただし,  $D/L = 1$  とする。
- (4) (3) で求めた  $V$  の値に安全係数 2 を乗じる ( $D$  及び  $L$  の値を各々 1.26 倍する)。
- (5) 実操作では, 触媒酸化反応器の温度を 150 °C (トリチウムの化学形が水素ガスの場合), あるいは 620 °C (トリチウムの化学形が炭化水素の場合) に保つようにコントロールする。
- (6) 真空ポンプからの排ガスを含んだガスを除染する場合, 処理ガス中には炭化水素の化学形のトリチウムが含まれているが, 大部分のトリチウムはやはり水素ガスの化学形で存在する。しかし, その場合でも, 安全性を重視してすべてが炭化水素の化学形であるものと仮定して設計を行う。
- (7) 反応器温度を 620 °C に保つ場合, 器壁からのトリチウム透過が問題となるため, これに対する対策を設計時に考慮しておかねばならない。これについては, 4. で考察する。

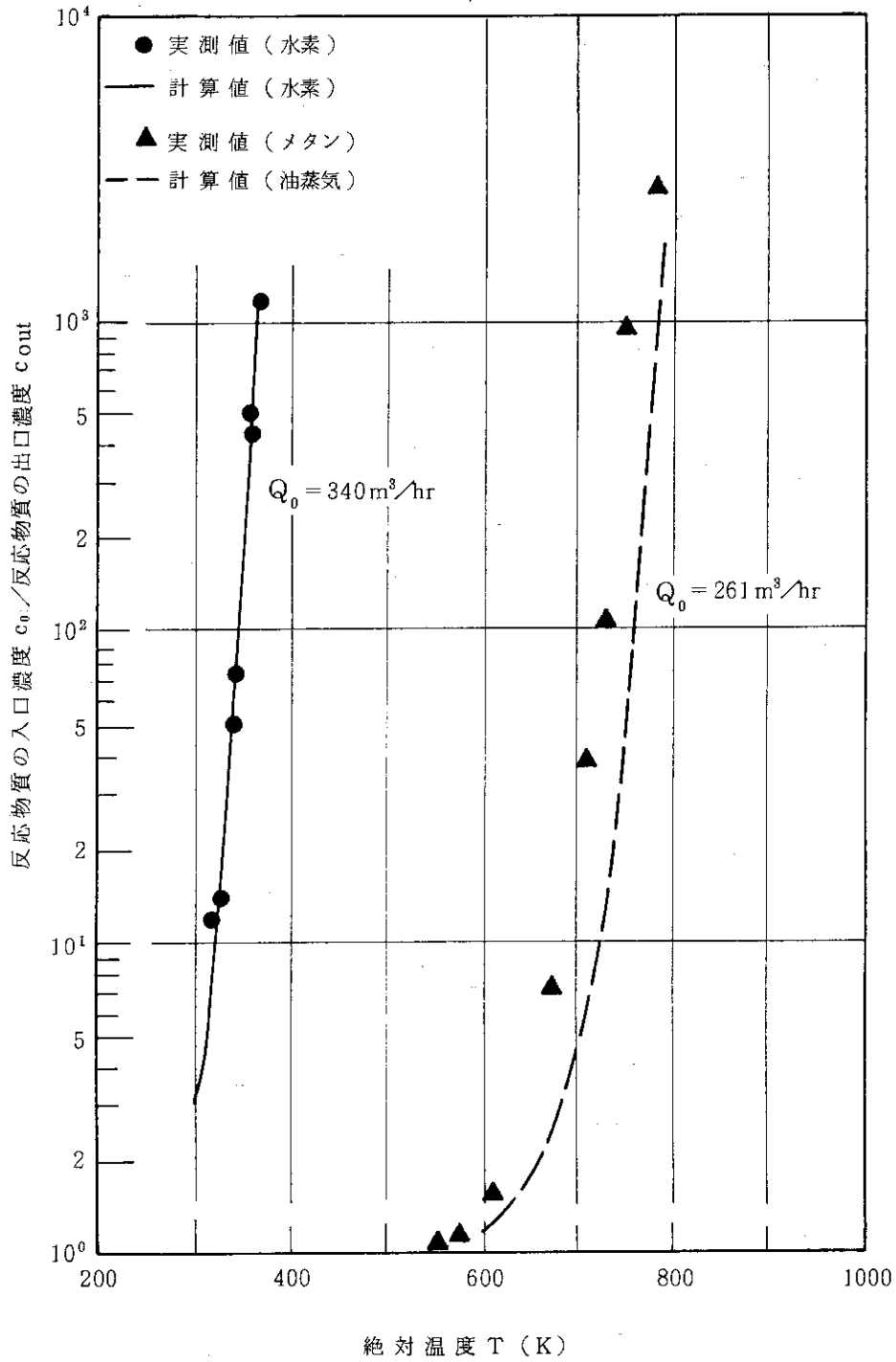


図3.1 計算値と Sandia 研究所での実測値<sup>4)</sup>との比較



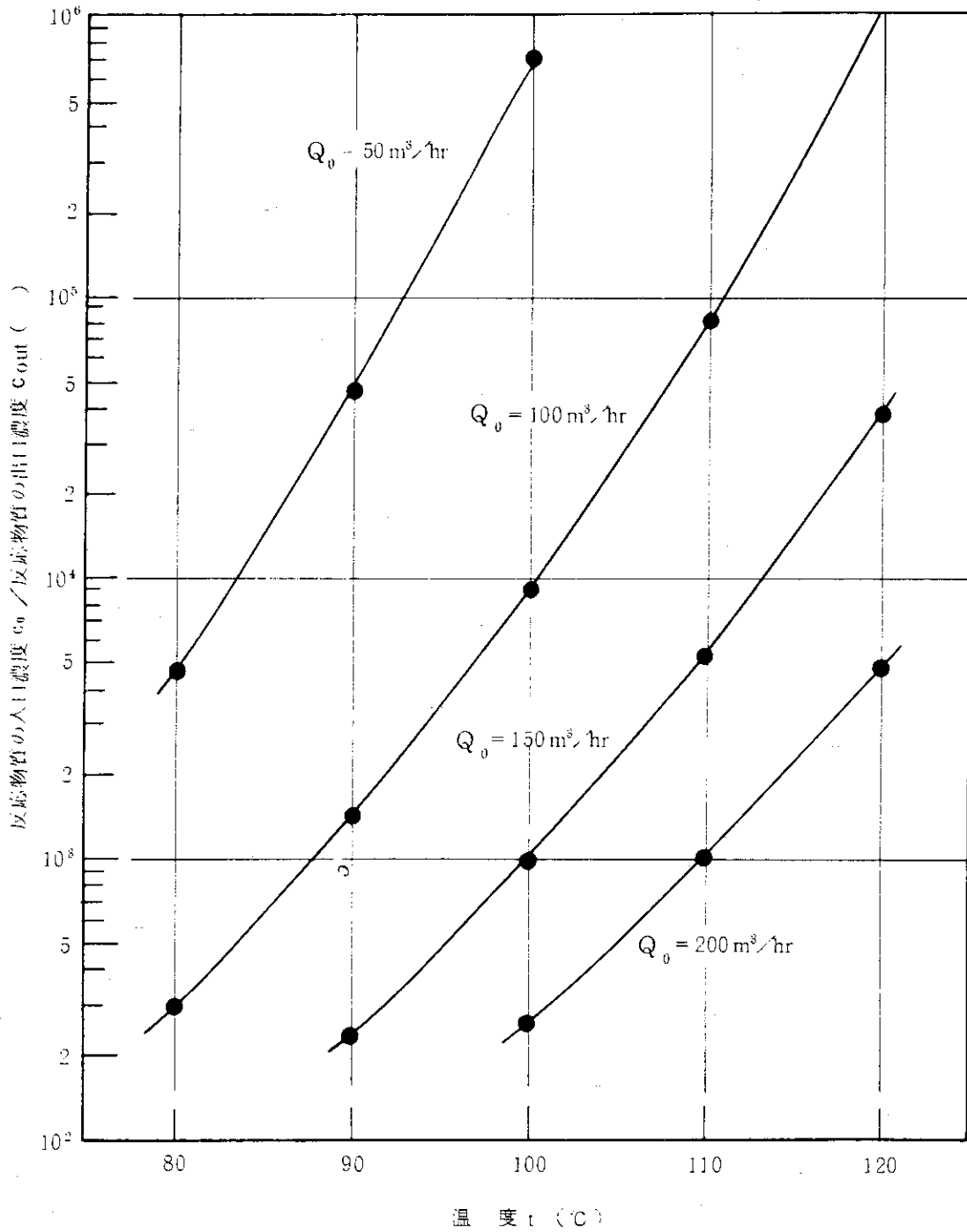


図 3.2 温度及び流量変動の反応率  $\sigma$  ( $= 1 - c_{out}/c_0$ ) に及ぼす影響

反応器内径  $D = 0.4\text{m}$   
 反応器長さ  $L = 0.4\text{m}$

表 3.1 プラグフローモデルによる結果と混合拡散モデルによる結果との比較  
(反応率  $\sigma = 0.999$  の場合)

モデル	D (m)	L (m)	V (ℓ)	$\Delta P$ (kg/cm <sup>2</sup> )
プラグフローモデル	—	—	48.9	—
混合拡散 モデル	0.2	1.57	49.3	$3.15 \times 10^{-1}$
	0.3	0.703	49.7	$4.75 \times 10^{-2}$
	0.4	0.400	50.3	$1.34 \times 10^{-2}$
	0.5	0.260	51.0	$5.19 \times 10^{-3}$
	0.6	0.183	51.9	$2.44 \times 10^{-3}$
	0.7	0.137	52.8	$1.31 \times 10^{-3}$
	0.8	0.107	53.9	$7.68 \times 10^{-4}$

使用記号

- D : 反応器の内径 (m)
- L : 反応器の長さ (m)
- V : 反応器の容積 (m)
- $\Delta P$  : 圧力損失 (kg/cm<sup>2</sup>)

表 3.2 プラグフローモデルによる結果と混合拡散モデルによる結果との比較  
(反応率  $\sigma = 0.999999$  の場合)

モデル	D (m)	L (m)	V (ℓ)	$\Delta P$ (kg/cm <sup>2</sup> )
プラグフローモデル	—	—	97.9	—
混合拡散 モデル	0.3	1.41	99.4	$9.51 \times 10^{-2}$
	0.4	0.800	101	$2.68 \times 10^{-2}$
	0.5	0.520	102	$1.04 \times 10^{-2}$
	0.6	0.367	104	$4.89 \times 10^{-3}$
	0.7	0.275	106	$2.62 \times 10^{-3}$
	0.8	0.215	108	$1.54 \times 10^{-3}$
	0.9	0.173	110	$9.68 \times 10^{-4}$

使用記号

- D : 反応器の内径 (m)
- L : 反応器の長さ (m)
- V : 反応器の容積 (m)
- $\Delta P$  : 圧力損失 (kg/cm<sup>2</sup>)

## 4. 反応器壁を通してのトリチウム透過

### 4.1 トリチウム透過量の試算

予熱器及び触媒酸化反応器，さらには両ユニットを接続する配管はかなりの高温に保たれているため，トリチウム透過量について評価しておく必要がある。

2.1で述べたように，触媒酸化反応器は図4.1に示すような形式となる。

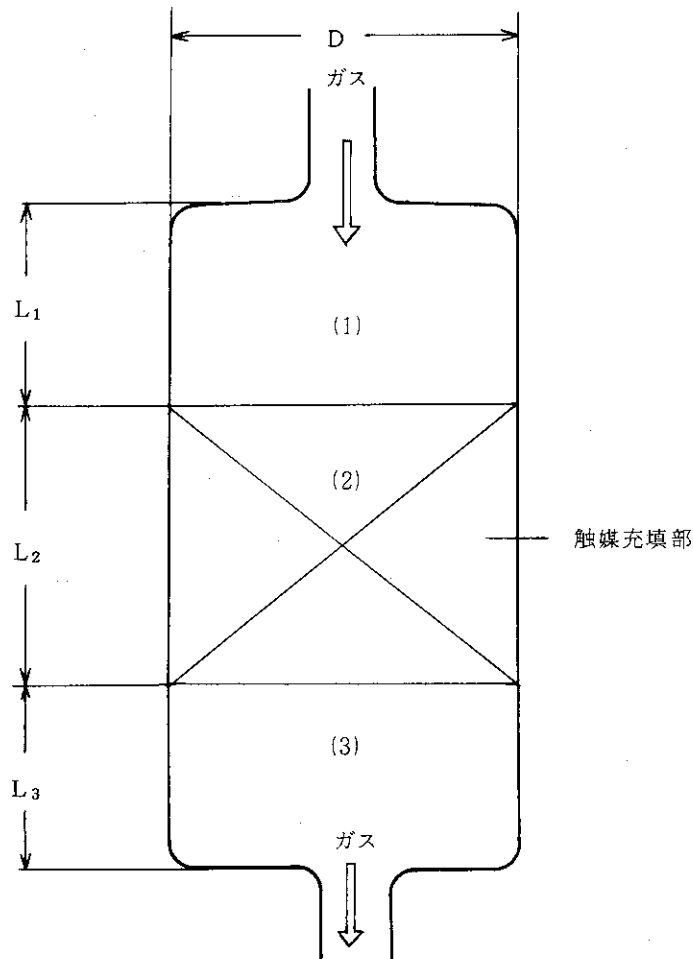


図4.1 触媒酸化反応器の形式

$$\begin{cases} D/L_2 = \eta \\ L_1/L_2 = \xi \\ L_3/L_2 = \zeta \end{cases}$$

図において、(2)が触媒を充填した反応器部分である。いま、

$$\left. \begin{aligned} D/L_2 &= \eta \\ L_1/L_2 &= \xi \\ L_3/L_2 &= \zeta \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.1)$$

とおき、(1)、(2)、(3) 各部の器壁から透過する全トリチウム量 X を求める式を導く。

まず、(1)の部分におけるトリチウム透過量  $X_{(1)}$  について考える。微少区間  $d\ell$  について、トリチウムに対する物質収支をとると、次式が得られる。

$$Qc - Q(c + dc) - \phi \frac{\pi D d\ell}{\delta} \sqrt{cRT} = 0 \dots\dots\dots (4.2)$$

ここに、Q は処理ガス流量、c はトリチウム濃度、 $\phi$  はトリチウム透過係数、 $\delta$  は壁の厚さである。

(4.2) 式より、次の微分方程式を得る。

$$\frac{dc}{d\ell} = - \frac{\sqrt{cRT}}{Q\delta} \pi D \phi \dots\dots\dots (4.3)$$

よって、(1)の入口における c の値を  $c_0$ 、(1)の出口 (2)の入口) における c の値を  $c^*$  とおくと、 $c^*$  は次式で与えられる。

$$\sqrt{c^*} = \sqrt{c_0} - \frac{\sqrt{RT}}{2Q} \frac{\pi D L_1}{\delta} \phi \dots\dots\dots (4.4)$$

しかしながら、通常は、

$$c_0 \gg \frac{\sqrt{RT}}{2Q} \frac{\pi D L_1}{\delta} \phi \dots\dots\dots (4.5)$$

であるから、 $c^* \approx c_0$  と近似でき、 $X_{(1)}$  は次式で表わされることになる。

$$X_{(1)} = \frac{\pi D L_1}{\delta} \phi \sqrt{c_0 R T} \dots\dots\dots (4.6)$$

(4.5) 式については、後に数値的にその妥当性について示す。

次に、(2)の部分におけるトリチウム透過量  $X_{(2)}$  について考える。近似的にプラグフローモデルで考え、トリチウム濃度 c は、軸方向に次式に従って変化するものとする。

$$\left. \begin{aligned} c &= c_0 \exp\left(-\frac{k\ell}{u}\right) \\ u &= 4Q / \pi D^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.7)$$

$c_0 \approx c^*$  が成立するなら，上の仮定も妥当である。

(2)の部分における微少区間  $d\ell$  でのトリチウム透過量  $dX_{(2)}$  は次式で与えられる。

$$dX_{(2)} = \pi D d\ell \frac{\phi}{\delta} \sqrt{c_0 RT} \dots\dots\dots (4.8)$$

よって，(4.7) 及び (4.8) 式より， $X_{(2)}$  は次式から求まることになる。

$$\begin{aligned} X_{(2)} &= \frac{\pi D \phi}{\delta} \sqrt{c_0 RT} \int_0^{L_2} \sqrt{\exp\left(-\frac{k\ell}{u}\right)} d\ell \\ &= \frac{8Q\phi}{k\delta D} \sqrt{c_0 RT} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{kV}{2Q}\right) \right\} \dots\dots\dots (4.9) \end{aligned}$$

ただし，

$$V = \frac{1}{4} \pi D^2 L_2 \dots\dots\dots (4.10)$$

また，(3)の部分におけるトリチウム透過量  $X_{(3)}$  は，明らかに次式で表わされる。

$$X_{(3)} = \frac{\pi D L_3}{\delta} \phi \sqrt{(1-\sigma) c_0 RT} \dots\dots\dots (4.11)$$

ここに， $\sigma$  は反応率であり，次式で表わされる。

$$\sigma = 1 - \exp\left(-\frac{kV}{Q}\right) \dots\dots\dots (4.12)$$

結局，(4.1)，(4.6)，(4.9)，(4.10)，(4.11)，(4.12) の各式より，全トリチウム透過量  $X$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} X &= X_{(1)} + X_{(2)} + X_{(3)} \\ &= \frac{\phi \sqrt{c_0 RT}}{\delta} \left[ \pi D L_1 + \frac{8Q}{kD} \left( 1 - \exp\left(-\frac{kV}{2Q}\right) \right) + \pi D L_3 \sqrt{1-\sigma} \right] \\ &= \frac{\phi \sqrt{c_0 RT}}{\delta} D^2 \left\{ \frac{\xi}{\eta} \pi + \frac{8Q}{kD^3} + \left( \frac{\zeta}{\eta} \pi - \frac{8Q}{kD^3} \right) \exp\left(-\frac{k\pi D^3}{8Q\eta}\right) \right\} \dots\dots\dots (4.13) \end{aligned}$$

上式から， $X$  は  $\delta$  に反比例し， $c_0$  の平方根に比例する。また， $X$  は  $Q$  及び  $T$  の複雑な関数となる。ここでは，(4.13) 式を変形した次式

$$X = \frac{\phi_0 \exp(-E'/RT)}{\delta} D^2 \sqrt{273 c_i R} \left\{ \frac{\xi}{\eta} \pi + \frac{8 T Q_0}{273 k_0 D^3} \exp(E/RT) \right. \\ \left. + \left\{ \frac{\zeta}{\eta} \pi - \frac{8 T Q_0}{273 k_0 D^3} \exp(E/RT) \right\} \cdot \right. \\ \left. \exp \left\{ - \frac{273 \pi D^3 k_0}{8 T Q_0 \eta} \exp(-E/RT) \right\} \right\} \dots\dots\dots (4.14)$$

を用いて、温度及び流量変動の影響を調べる。ただし、 $c_i = \frac{T}{273} c_0$  である。また、

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \phi_0 \exp(-E'/RT) \\ k &= k_0 \exp(-E/RT) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.15)$$

を用いた。設定条件は次の通りである。

設定条件

- 壁：厚さ 5 mm のステンレス製 (SUS 316)
- $D = 0.4 \text{ m}$ ,  $\eta = \zeta = \xi = 1$ ,  $\epsilon = 0.32$
- $c_i = 0.05 C_i / \text{m}^3$  (トリチウムはすべて水素ガスの化学形であるものと仮定)

トリチウム透過係数には、次のデータを用いる。

$$\left. \begin{aligned} \phi &= 7.79 \times 10^2 \exp(-15900/RT) \\ \phi &: \text{cc (STP) mm/cm}^2 \text{ hr atm}^{1/2} \\ &(\text{SUS 316, Maroni (1977)}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.16)$$

トリチウムの化学形は  $T_2$  とし、トリチウム  $1 \text{ g} = 10^4 C_i$  とすると、

$$\left. \begin{aligned} \phi &= 2.085 \times 10^7 \exp(-15900/RT) \\ \phi &: C_i \text{ mm/m}^2 \text{ hr atm}^{1/2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.17)$$

と変形される。なお、 $k_0, E$  の値は、(3.2) 式を用いて計算する。上記の設定条件のもとに、 $T$  及び  $Q_0$  の値を変えて  $X$  の値を計算した。図 4.2 のグラフはその結果を示したものである。

図 4.2 から明らかのように、 $X$  は  $Q_0$  の減少関数ではあるが、 $Q_0$  の値が変化しても  $X$  の値はほとんど変化しない。これに反し、 $X$  は  $T$  の著しい増加関数である。 $X$  の値に大きく影響するようと思われる処理ガス中のトリチウム濃度  $c_i$  が 100 倍になっても、トリチウム透過量  $X$  は 10 倍になるにとどまることを考えると、温度  $T$  の値がトリチウム透過量  $X$  の決定因子であるということが出来る。たとえば、 $c_i = 5 C_i / \text{m}^3$ ,  $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  のときの透過量よりも、 $c_i = 5 \times 10^4 C_i / \text{m}^3$ ,  $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  のときの透過量の方が多い。

以上のことより、処理ガス中に炭化水素の化学形のトリチウムが存在していて触媒酸化反応器の温度を約  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  に保つ場合には、器壁からのトリチウム透過が大きな問題となることが予想される。これについては 4.2 で検討することにし、ここでは、(4.5) 式の妥当性について検討し

ておく。図 4.2 において最も透過量の多い場合 ( $Q_0 = 50 \text{ m}^3/\text{hr}$ ,  $t = 650^\circ\text{C}$ ) でも,

$$\sqrt{c_0} = 0.411 \text{ Ci}^{1/2} / \text{m}^{3/2}, \quad \frac{\sqrt{RT}}{2Q} \frac{\pi D L_1}{\delta} \phi = 0.002 \text{ Ci}^{1/2} / \text{m}^{3/2}$$

であるから、かなり良い近似で (4.5) 式が成立する。

#### 4.2 トリチウム透過に対する考慮

処理ガス中にトリチウムが水素ガスの化学形でのみ存在する場合、ならびに炭化水素の化学形でも存在する場合について、触媒酸化反応器のステンレス壁からのトリチウム透過量を (4.14) 式を用いて評価する。

(1) 存在するトリチウムの化学形が水素ガスのみの場合

設定条件

$$\begin{cases} c_i = 0.04 \text{ Ci}/\text{m}^3 \\ Q_0 = 150 \text{ m}^3/\text{hr} \\ \text{希望反応率} = 0.999 \end{cases}$$

このとき、3.4 で示した考え方に従って反応器の大きさを決める。まず、所要反応器容積  $V$  は、 $100^\circ\text{C}$  における  $k$  の値を用いて計算される。すなわち、

$$k = 10.7 \quad 1/\text{sec} \quad (\epsilon = 0.32)$$

を用い、安全係数 = 2 とおくと、

$$V = 2 \cdot \frac{373 Q_0}{273 k} \ln \frac{1}{1 - 0.999} = 0.0735 \text{ m}^3$$

となる。  $D/L_2 = 1$  に選定すると、 $D$  の値は次のようになる。

$$D = 0.454 \text{ m}$$

実際には混合拡散モデルを用いるため、 $D$  の値は上記の値よりもやや大きくなる。そこで、

$$\begin{cases} D = 0.46 \text{ m}, \quad \delta = 5 \text{ mm} \\ \eta = \zeta = \xi = 1 \end{cases}$$

としてトリチウム透過量を求める。上記の大きさ、形状の触媒反応器を設置し、 $150^\circ\text{C}$  で操作することになるため、(4.14) 式より、

$$\underline{X = 0.002 \text{ mCi}/\text{hr}}$$

となる。

(2) トリチウムが炭化水素の化学形でも存在する場合

設定条件

$$\begin{cases} c_i = 0.2 \text{ Ci/m}^3 \\ Q_0 = 20 \text{ m}^3/\text{hr} \\ \text{希望反応率} = 0.999 \end{cases}$$

トリチウムで汚染されたポンプ油の蒸気が処理ガス中に混入している場合がこれに当たる。この場合にも、大部分のトリチウムはやはり水素ガスの化学形で存在しているが、反応器の大きさを求めるときは、すべてが炭化水素の化学形であると仮定される。(3.3)式を用いて、 $k$ の500℃における値を求めると、

$$k = 10.1 \quad 1/\text{sec} \quad (\epsilon = 0.32)$$

となる。よって、所要反応器容積 $V$ は、安全係数=2とおくと次の値となる。

$$V = 2 \cdot \frac{773 Q_0}{273 k} \ln \frac{1}{1 - 0.999} = 0.0215 \text{ m}^3$$

$D/L_2 = 1$  に選定し、(1)の場合と同じように実際には混合拡散モデルを用いることを考慮し、

$$\begin{cases} D = 0.31 \text{ m}, \delta = 5 \text{ mm} \\ \eta = \zeta = \xi = 1 \end{cases}$$

としてトリチウム透過量を求める。トリチウム透過量を求める場合には、トリチウムはすべてが水素ガスの化学形であるものとして取扱う。操作温度は620℃であるから、(4.14)式は近似的に次式となる。

$$X = \frac{\phi_0 \exp(-E'/RT)}{\delta \eta} D^2 \xi \pi \sqrt{273 c_i R}$$

よって、上式より、

$$\underline{X = 44.2 \text{ m Ci/hr}}$$

以上より、各々の場合における触媒酸化反応器のステンレス壁からのトリチウム透過量が求まった。触媒酸化反応器を1ユニットとして含むトリチウム除去システムは、気密室内に収容されているため、各々の触媒酸化反応器からは0.002 mCi/hr, 44.2 mCi/hrのトリチウムが気密室内に漏洩することになる。いま、気密室に対して次のような条件設定を行う。

$$\begin{cases} \text{気密室容積} & 800 \text{ m}^3 \\ \text{換気回数} & 4 \text{ 回/hr} \end{cases}$$

気密室は作業エリアであるから、作業者の安全を確保するため、気密室内のトリチウム濃度を $2 \times 10^{-7} \mu\text{Ci/cc}$ 以下に抑えなければならないとする。このとき、気密室内への許容トリチウム漏洩量を計算すると、0.64 mCi/hrとなる。処理ガス中に含まれるトリチウムの化学形



が水素のみの場合、触媒酸化反応器からのトリチウム漏洩量は  $0.002 \text{ mCi/hr}$  と計算されている。これは許容量の約  $1/300$  であるから十分に安全であり、特に対策を考える必要はない。これに対し、処理ガス中に炭化水素の化学形のトリチウムも含まれている場合には、触媒酸化反応器はかなりの高温で操作されるため、トリチウム漏洩量は許容量を大幅に越えている（約100倍）。従って特別の対策が必要である。考えられる安全対策としては、次のようなものがある。

- (1) ステンレス壁の肉厚をできる限り大きくとり、壁面にトリチウムを透過しにくい物質、例えばセラミックスなどをコーティングする。これによってトリチウム透過量は約  $1/100$  に減少するものと考えられる。
- (2) 予熱器及び反応器にジャケットまたはフードを設け、 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$  程度のガスをスイープさせ、スイープガスをトリチウム除去システム（例えば ERS など）で処理する。

トリチウム除去システムの設計にあたっては、その仕様に応じて、トリチウム漏洩に対処できるさらに詳細な検討を行う必要がある。

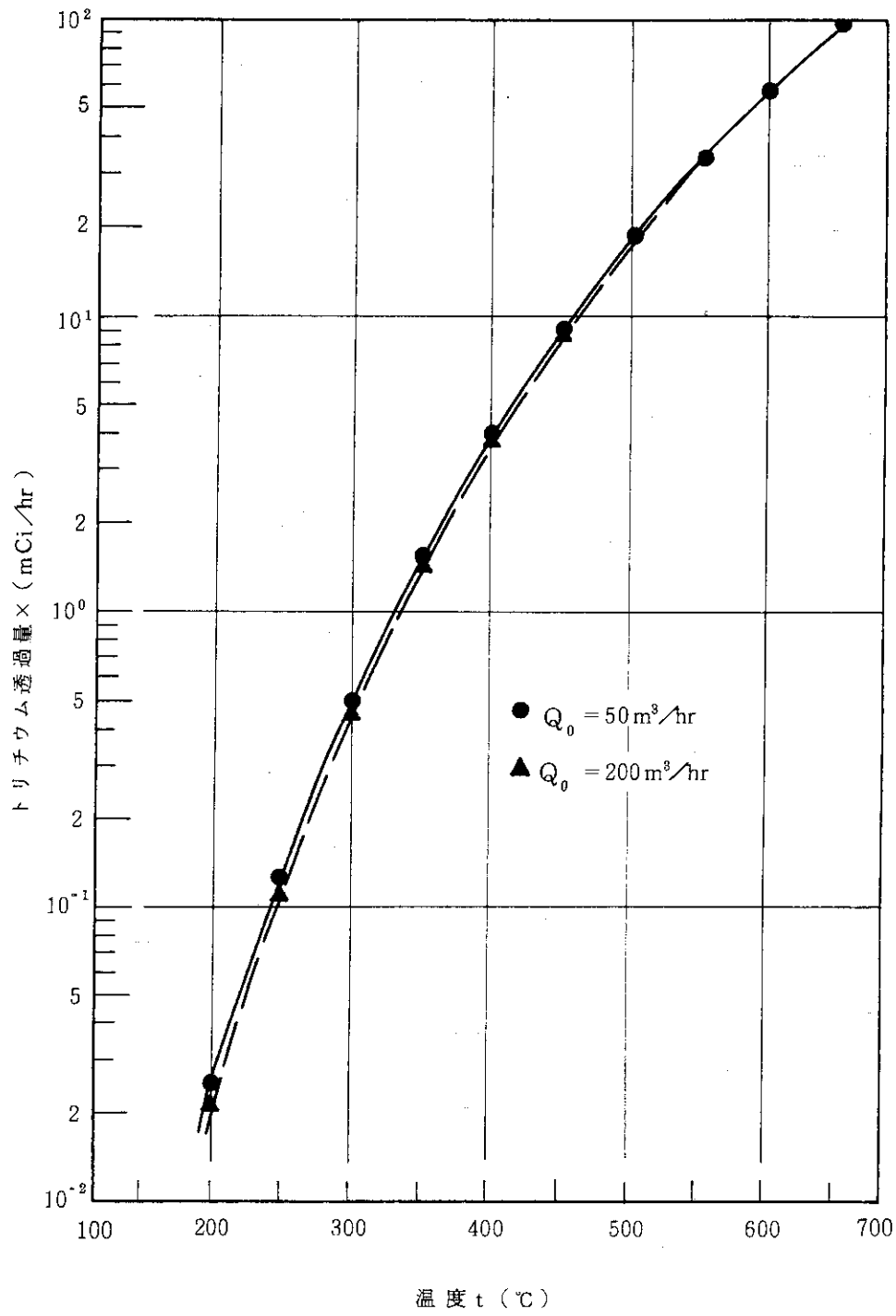


図 4.2 触媒反応器壁からのトリチウム透過量

$$\begin{cases} c_i = 0.05 \text{ Ci}/\text{m}^3 \\ D = 0.4 \text{ m} \\ \eta = \zeta = \xi = 1 \end{cases}$$

## 5. お わ り に

トリチウム除去システムの重要な1ユニットである固定層触媒酸化反応器の設計に必要な知見を得るため、基礎データを調査すると共に、設計モデルの検討、ケーススタディ、実験定数の不確定性及び操作変数の変動可能性に対するバックアップの方法についての検討などを行い、固定層触媒酸化反応器の設計に対する1つの考え方を示した。また、反応器壁からのトリチウム透過量を評価し、処理ガス中に炭化水素の化学形のトリチウムが含まれているためにかなりの高温で操作される反応器の場合は、透過量が大きな問題となることを明らかにした上、考えられる安全対策について若干の考察を行った。

今後、実験と理論解析とを並行させたR & Dが必要であるが、残された問題としては、次のようなことがあげられる。

- (1) 触媒反応は、一般に次の過程から成るものと考えられている。
  - ① 反応物質の触媒外表面ガス境膜内における拡散
  - ② 反応物質の触媒細孔内における拡散
  - ③ 反応物質の触媒表面への化学吸着
  - ④ 化学反応（表面反応）
  - ⑤ 反応生成物の触媒表面からの脱着
  - ⑥ 反応生成物の触媒細孔内における拡散
  - ⑦ 反応生成物の触媒外表面ガス境膜内における拡散

本報告では、④が律速段階であるものと仮定しているが、これについてはさらに検討しなければならない。特に、触媒細孔内における拡散抵抗及びガス境膜内拡散抵抗の影響について調べる必要がある。

- (2) 触媒反応が、(1)の①～⑦に示した素過程から成る以上、当然同位体効果がみられるものと考えられる。すなわち、 $H_2$ と $T_2$ の総括反応速度は互いに異なるであろう。また、処理ガス中に $H_2$ 及び少量のHTが含まれているような場合、HTの反応率が $H_2$ の分圧の影響を受けるといっても考えられる。これらのことについても検討することが必要である。
- (3) 触媒の充填率の値が不確定であるため、これについて実測することが必要である。もちろん、この値は触媒の大きさ、形状、充填方法によって異なる。
- (4) 流系装置内で起こる流体混合を考慮し、プラグフローモデルとの相異を明らかにするために導入された混合拡散係数の推算式(3.6)式に対し、その妥当性について検討する必要がある。

なお、本報告に示した設計法では、上述したモデルの不確定性を十分にバックアップできるように考慮されており、安全性は高いものと考えられる。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたっては、小幡行雄氏（核融合研究部長兼トリチウム技術研究室長）、田中吉左右氏（核融合研究部）、立川克浩氏（トリチウム技術研究室）の御指導をいただいた。また、吉田浩氏（トリチウム技術研究室）からは多くの有益な御助言をいただいた。

本報告書を作成するにあたり、これらの諸氏に深い謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 三石信雄, 他: 日本原子力学会誌, 20, No.2 (1978)
- 2) 吉田芳和, 成瀬雄二: RADIOISOTOPES, 27, No.3 (1978)
- 3) 吉田芳和, 成瀬雄二, 飯嶋敏哲: 日本原子力学会誌, 21, No.4 (1979)
- 4) P. D. Gildea, H. G. Birnbaum and W. R. Wall: "MODIFICATION AND TESTING OF THE SANDIA LABORATORIES LIVERMORE TRITIUM DECONTAMINATION SYSTEMS", 15th DOE NUCLEAR AIR CLEANING CONFERENCE, Sandia Laboratory
- 5) P. V. Dankwerts: Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953)
- 6) John C. Bixel and C. J. Kershner: "A STUDY OF CATALYTIC OXIDATION AND OXIDE ADSORPTION FOR THE REMOVAL OF TRITIUM FROM AIR", Monsanto Research Corporation, Mound Laboratory, WASH-1332 (1974)
- 7) A. E. Sherwood: "Tritium Removal from Air Streams by Catalytic Oxidation and Water Adsorption", UCRL-78173 (1976)