

重水の工業的製造設備, とくに水素ガス 液化精溜設備について

松本政吉* 平山省一**

The Processes of Heavy Water Production in the Industrial Scale, and Rectification of Liquid Hydrogen

By Masakichi Matsumoto and Shōichi Hirayama
Hitachi Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The nuclear properties of heavy water are found especially suitable as a moderator for thermal reactors. Even the smallest thermal reactor requires several tons of heavy water, and the demand on of high purity heavy water is ever increasing. At present, the heavy water is produced only through extremely intricate, expensive process due to the fact that this water is very scarcely contained (only about 0.015%) in normal water from which it is extracted, and that between H_2O and D_2O exists a slight difference in physical properties, and the high production expense and troubles are only justified by such vital importance carried by the heavy water.

In the present paper, three methods used for the large scale production of heavy water are described. They are the rectification of liquid hydrogen, combination of electrolysis and water-hydrogen exchange method, and fractional distillation of normal water. Particularly, the rectification of liquid hydrogen is explained in detail in view of its promising future.

〔I〕 緒 言

千谷利三博士のお話によれば, 重水は, 原子炉の緩速体 (moderator) として用いられる以外には, トレーサとして研究者に利便を与えているぐらいのものではなからうかということである。検出きわめて容易な放射性同位元素 (radio-isotope) が, トレーサとして重用されている現在, 重水が非常に大きくとりあげられようとしている所以は原子炉用緩速体として, とくにすぐれた性質をもっているからである。

緩速体の性能を評価する特性値として, 普通, 減速能力 (slowing down power) と緩速比 (moderating ratio) とが採用されている⁽¹⁾。中性子が緩速体原子核と一回衝突して失うエネルギーの平均対数減衰率を ξ とし, またこのときの巨視的散乱断面積 (macroscopic cross section for scattering) を Σ_s とすれば, 減速能力は $\xi\Sigma_s$ で表わされる。中性子に対する緩速体の巨視的吸収断面積 (macroscopic cross section for absorption)

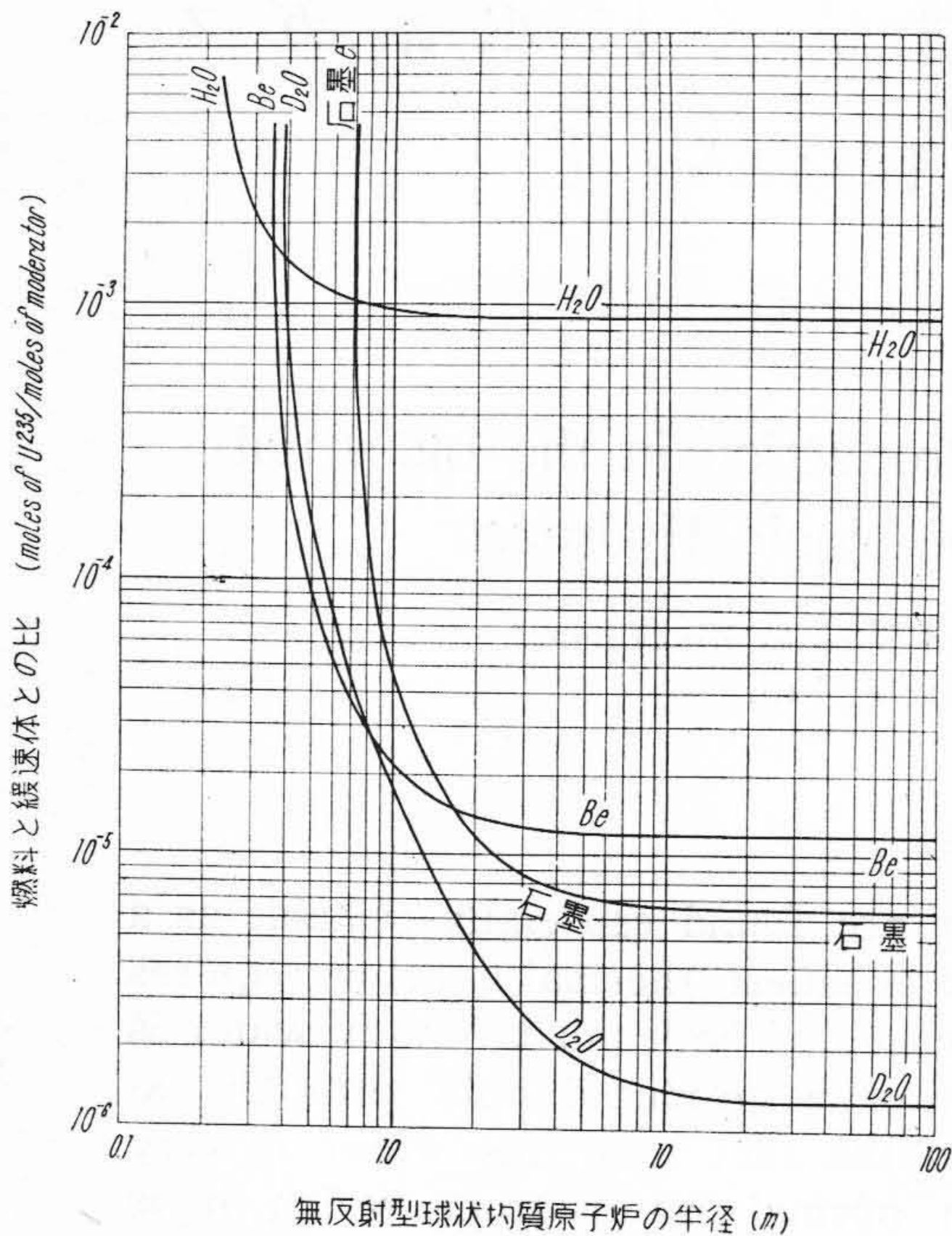
を Σ_a とすれば, 緩速比は $\xi\Sigma_s/\Sigma_a$ で表わされる。減速能力も緩速比も, とともに大きいものほど, すぐれた緩速体ということができる。第1表に, 緩速体として現在考えられている軽水, 重水, ベリリウム, 石墨について, 減速能力と緩速比の値を示した。重水は他の3者にくらべ, 緩速比がきわだつて大きく, その特異的性格を一見して想像することができる。

以上のことをさらに具体的に表わすため, つぎのような理想的原子炉の計算をおこない, その結果を示してみる。燃料として U^{235} を用い, 緩速体として, 軽水, 重水, ベリリウム, 石墨の4種をそれぞれ使用した4箇の

第1表 各種緩速体の特性
Table 1. Slowing Down Properties of Moderator

緩速体	減速能力	緩速比
軽水	1.53 cm ⁻¹	72
重水	0.370 cm ⁻¹	12,000
ベリリウム	0.176 cm ⁻¹	159
石墨	0.064 cm ⁻¹	170

* ** 日立製作所日立工場



第1図 無反射型球状原子炉の燃料緩速体比
Fig.1. Atomic Ratio of Fuel and Moderator in the Bare Homogeneous Spherical Thermal Reactors

無反射型球状均質原子炉があるとす。この原子炉の運転を可能にするために必要な U^{235} の緩速体に対する濃度の理論的最小値を求めると、第1図のごとくなる。もちろんこの図に示す U^{235} の濃度は、理論的に可能な最小値であつて、原子炉の運転をある時間継続可能とするためには、理論値よりやゝ高い値に選定する必要がある。いずれにしても、重水が他の3種よりも緩速体として、特にすぐれた性質をもっていることを一見して知ることができる。

さらに重水が緩速体としてとくに重要視されているのは、つぎの理由によるとも考えられる。すなわち天然ウランウムのなかに、わずか0.7%程しか含まれていない U^{235} を分離捕集することはきわめて難事であるから、天然ウランをそのまま燃料とする原子炉をつくるのが望ましい。天然ウランを燃料とし、緩速体として軽水を利用した原子炉の可能性については、盛んに研究されているので、近くその実現をみるかもしれないが⁽²⁾、現状の段階では、重水のなかに天然ウランよりなる燃料棒を格子状に配列した不均質炉を最良とするものゝようである。重水を工業的規模においてつくることは以下のべるごとく、これもまた難事であるが、上記の理由などは、これをおぎなつてあまりあるものといふことができる。

重水の値段はアメリカでは1lb \$82 (1t ¥65,000,000)とも報じられており、非常に小さな原子炉でも、数噸を必要とするので、その難事業であることは想像に難くない。

われわれは電解法、交換法、水蒸溜法、特に水素液化蒸溜法について検討を行った。

〔II〕 重水の濃縮法について

重水は天然の水の中に約0.015%しか含まれていない。常温では大部分が D_2O でなく HDO の形で存在している(附録1参照)。しかもその化学的性質は、ほとんど普通の水と変わらないから、物理化学的および物理的性質の僅かの差を利用するほかない。

濃縮法を原理的に大別すると、精溜法と電解法との2つとなる。

(1) 精溜法

精溜法は、重水素の化合物(または重水素)と同じ軽水素の化合物(または軽水素)とでは、その蒸気圧がわずかに異なることを利用して、普通の蒸溜操作により濃縮する方法である。

軽水と重水の蒸気圧を第2表に⁽³⁾、液体軽水素と液体重水素の蒸気圧を第3表に示す⁽⁴⁾⁽⁵⁾。これから平衡関係を計算すると第2図となる。(附録2参照)

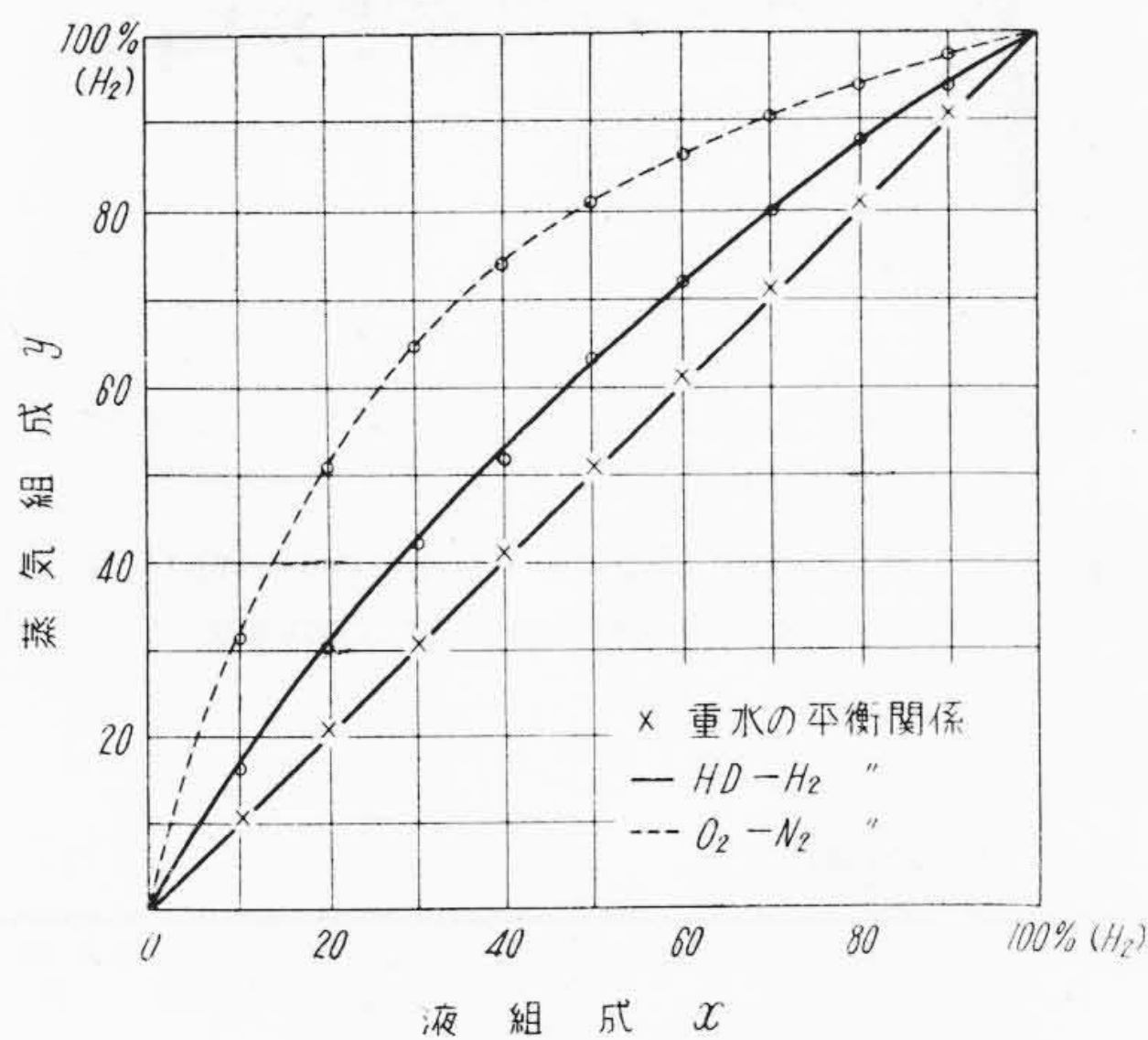
アメリカでは第2次大戦中、水を精溜して月産2,500lbの重水を生産した⁽⁶⁾。しかし第2図からもわかるように、重水と軽水の平衡関係はほとんど平で、蒸気と液との平衡組成の差が少く、精溜がむづかしい。全還流で重水を0.015%から90%まで濃縮するとして、最小理論段数を、Fenskeの公式で計算すると第4表のようになる。精溜を楽にするため、精溜塔を減圧した場合も計算してみたが、それでも普通の精溜操作の常識とは桁外れの大きな理論段数になつている。

液体重水素と液体軽水素の混合物では、平衡関係はかなりふくらみ、精溜はやゝ容易になる。最小理論段数もはるかに小さい(第4表)。水素ガスを液化することは、空気分離装置などで確立されている技術を適用し、それ程の困難もなく達成できる。液化に要する寒冷はほとんど完全に回収されるから、運転動力もすくなくてすむ。アメリカでは重水の最も経済的な濃縮方法として、34 t/yearの装置を計算している由報ぜられている⁽⁶⁾。

上記のほかに重アンモニア ND_3 と軽アンモニア NH_3 の精溜なども考えられるが、大量に液体アンモニアを処理しなければならないので、実際に計画された例を知らない。

第2表 軽水と重水との蒸気圧
Table 2. Vapor Pressure of Ordinary Water and Heavy Water

温度 (°C)	重水の蒸気圧		重水と軽水との蒸気圧比 (PH ₂ O/PD ₂ O)	重水とHDOとの蒸気圧比 (PH ₂ O/PHDO)
	(mmHg)	(atm)		
0	—	—	1.25 ₅	—
3.82	5.05	0.00664	—	—
10	7.79	0.01025	1.18 ₂	1.08 ₇
20	15.2	0.0200	1.15 ₄	1.07 ₄
30	28.0	0.0368	1.13 ₇	1.06 ₆
40	49.3	0.0647	1.12 ₂	1.05 ₉
50	83.6	0.1100	1.10 ₇	1.05 ₂
60	136.6	0.1797	1.09 ₄	1.04 ₆
70	216.1	0.2843	1.08 ₁	1.04 ₀
80	331.6	0.4363	1.07 ₁	1.03 ₅
90	495.5	0.6520	1.06 ₁	1.03 ₀
100	722.2	0.9503	1.05 ₂	1.02 ₆
101.431	760.0	1.000	—	—
110	1,028	1.353	1.04 ₅	1.02 ₂
120	1,434.5	1.888	1.03 ₈	1.01 ₉
130	1,963.5	2.584	1.03 ₂	1.01 ₆
140	2,640	3.474	1.02 ₇	1.01 ₃ ₅
150	3,493	4.596	1.02 ₂	1.01 ₁
160	4,554.5	5.993	1.01 ₈	1.00 ₉
170	5,857	7.707	1.01 ₄	1.00 ₇
180	7,438.5	9.788	1.01 ₁	1.00 ₅
190	9,337.5	12.29	1.00 ₈	1.00 ₄
200	11,597	15.26	1.00 ₅	1.00 ₂ ₅



第2図 軽水および重水の気液平衡の関係図
Fig. 2. Vapor-Liquid Equilibrium for H₂-HD, H₂O-D₂O and O₂-N₂ Mixture

(2) 電解法

電解法は水を電気分解するとき、重水素の方が電解されにくく、電解液中に重水素が濃縮されることを利用する方法である。

電解液中の重水素濃度を水素の原子百分率で x 、電解

第3表 液体水素の蒸気圧, 沸点および三重点
Table 3. Vapor Pressure, Boiling Point and Triple Point of Hydrogen

温度 (°K)	<i>n</i> -H ₂ * (mmHg)	HD (mmHg)	<i>n</i> -D ₂ * (mmHg)
Solid			
10	1.73	0.28	0.25
11	5.09	0.99	0.20
12	12.7	2.94	0.73
13	—	7.46	2.14
14	—	16.8	5.44
15	—	34.4	12.3
16	—	65.2	25.4
17	—	—	48.6
18	—	—	87.2
Liquid			
14	55.4	—	—
15	95.0	—	—
16	153.3	—	—
17	235.2	112.4	—
18	345.9	176.2	—
19	490.8	264.2	145.1
20	675.7	382.0	219.9
21	906.4	534.9	322.2
22	1,189.0	728.5	458.5
23	1,529.6	969.0	636.2
3 重点	13.95 ₇ °K	16.60 ₄ °K	18.72 ₃ °K
沸 点	20.39 ₀ °K	22.13 ₃ °K	23.57 ₃ °K

(注) * 水素にはオルソとパラの2種があり, その平衡割合は温度によって変化するが *n*-H₂, *n*-D₂ というのは, 常温における平衡割合の水素のことである。
低温における平衡割合の水素は *e*-H₂, *e*-D₂ で示され蒸気圧は若干高い。

第4表 各精溜法における最小理論段数

Table 4. Minimum Numbers of Theoretical Plates in Water and Hydrogen Rectification

方法	蒸溜圧力 (atm)	比揮発度	最小理論段数	
			0.015~90%	0.001~90%
水精溜	1.00	1.02 ₆	430	536
	0.44	1.03 ₅	320	399
	0.11	1.05 ₂	217	270
液体水素精溜	1.00	1.68	21.2	26.4

水素中の重水素の原子百分率を y とすると

$$\frac{x}{100-x} = \alpha \frac{y}{100-y} \dots\dots\dots (1)$$

の関係がある。 α は分離係数と呼ばれ, あまり正確な実測値は知られておらず, 3ないし5, あるいは7ともいわれている。(1) 式の関係は, 精溜などで, ラウールの法則として知られている気液の平衡関係を表わした式と

同じで、精溜の場合と同様の計算を行うことができる。

電解法は、恒容電解と減容電解の2つの方法に分けられる。

(A) 恒容電解

原料電解液のうち、単位時間に $(1-l)$ が電解され、 l だけがドレンとして取出されるとしよう。定常状態に達したときには、つぎの関係がなりたつ。

$$x_F = lx + (1-l)y \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{x}{100-x} = \alpha \frac{y}{100-y} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 x_F は原料液中の重水素の原子百分率、 x, y は電解液と電解水素中の重水素の原子百分率である。 x, y が非常に小さいときには(数%以下) (3)式は

$$x = \alpha y \dots\dots\dots (4)$$

で近似されるから、濃縮率 x/x_F は

$$\frac{x}{x_F} = \frac{\alpha}{(1-l) + \alpha l} \dots\dots\dots (5)$$

収率(原料液中の重水素のうち回収される割合)は

$$\frac{lx}{x_F} = \frac{\alpha l}{(1-l) + \alpha l} \dots\dots\dots (6)$$

で与えられる。(5), (6)式を α および l のいろいろな値について計算した結果を第3図に示す。 l は普通 0.1 以下の値であり、 $l=0.1, \alpha=5$ とすると

$$\frac{x}{x_F} = 3.57, \quad \frac{lx}{x_F} = 0.357$$

である。したがって1段の恒容電解では濃縮率が低く、高度に濃縮しようとするれば、1段の電解槽のドレンを、2段目の電解槽に供給して電解を行うというように、多段電解を行う必要がある。この場合の収率および濃縮率は各段の値の積となるから、濃縮率は高められても収率がきわめて低い値となる。たとえば天然水の0.015%から1.0%まで濃縮するには、4段以上を必要とし、収率も7%以下になる。我国の水電解能力は第5表に示す通りで、全部の電解槽を集めても僅か2t/year以下の生産能力となり、到底その需要を満すことはできない。

(B) 減容電解

減容電解の場合は、最初の電解液量 M_0 、その重水素の原子百分率を x_0 とし、 $(M_0 - M)$ だけが電解されたときの残存電解液中の重水素の原子百分率を x とすると

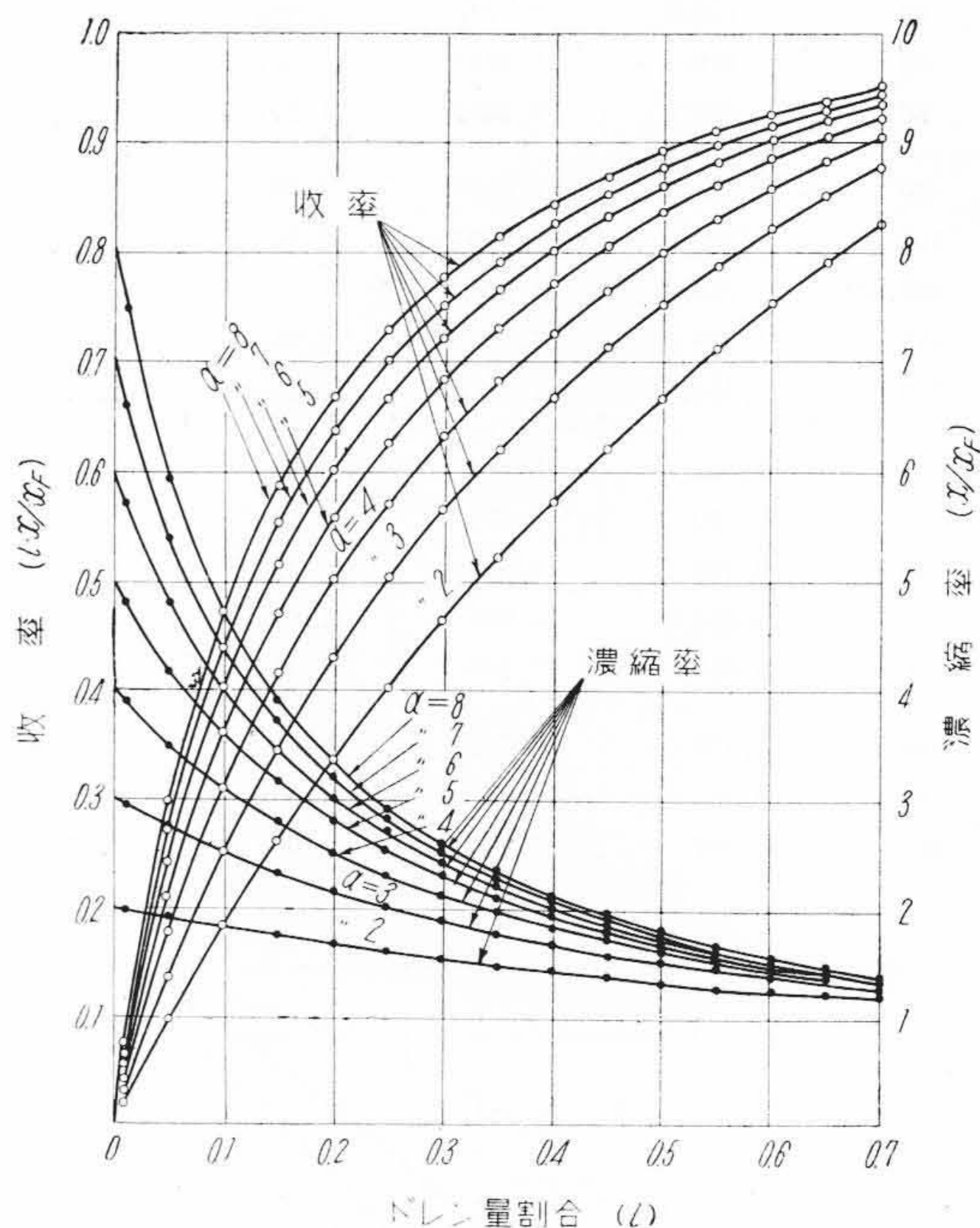
$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{x_0}{x}\right)^{\alpha-1} \left(\frac{100-x}{100-x_0}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \dots\dots\dots (7)$$

の関係がある(附録3参照)。収率は

$$\frac{Mx}{M_0x_0} = \left(\frac{x_0}{x} \frac{100-x}{100-x_0}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \dots\dots\dots (8)$$

で与えられる。

いま $\alpha=5$ として (7), (8)式を計算すると第4図およ



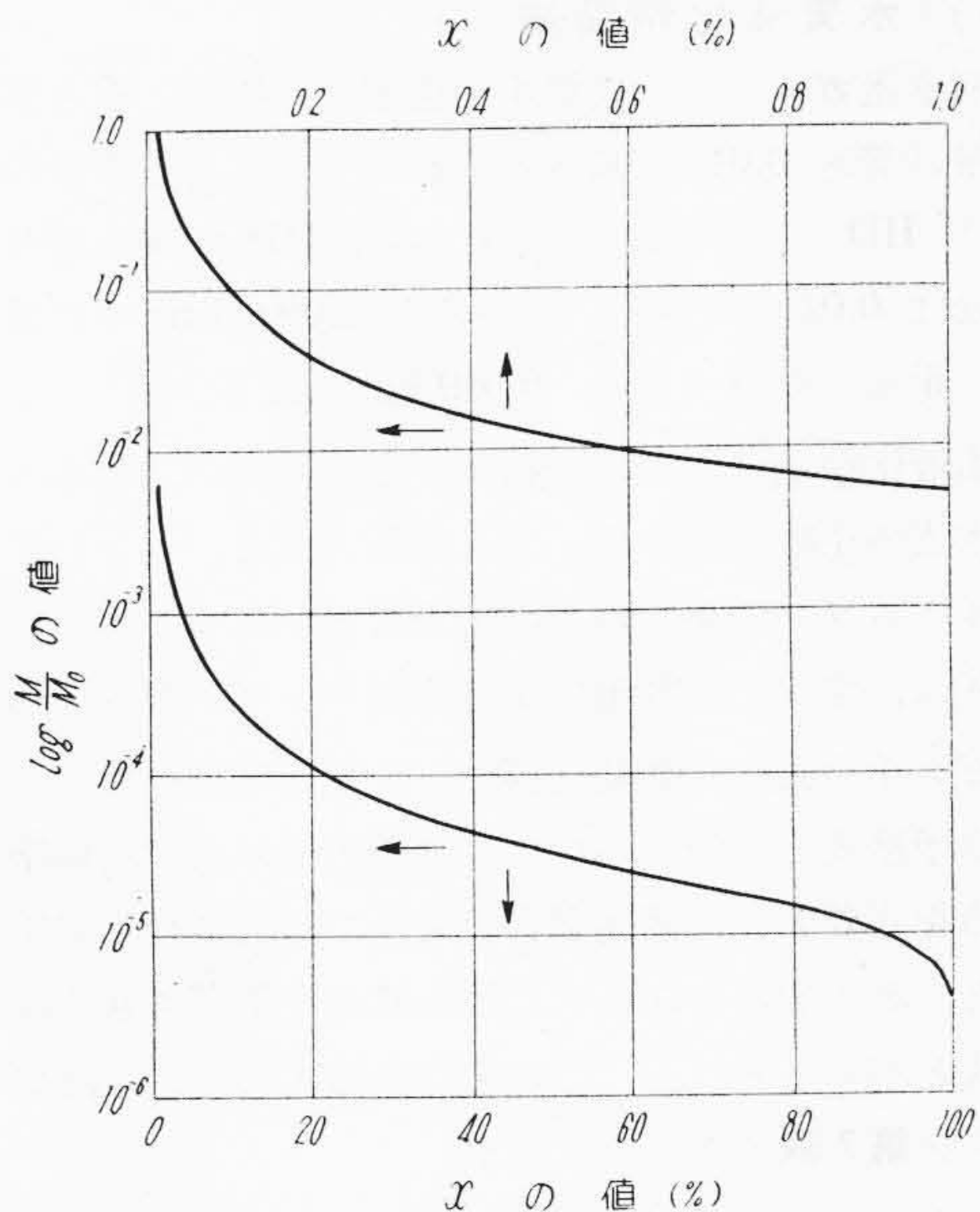
第3図 恒容電解におけるドレン量割合と、収率と濃縮率との関係

Fig. 3. Yield and Ratio of Concentration in Constant Volume Electrolysis

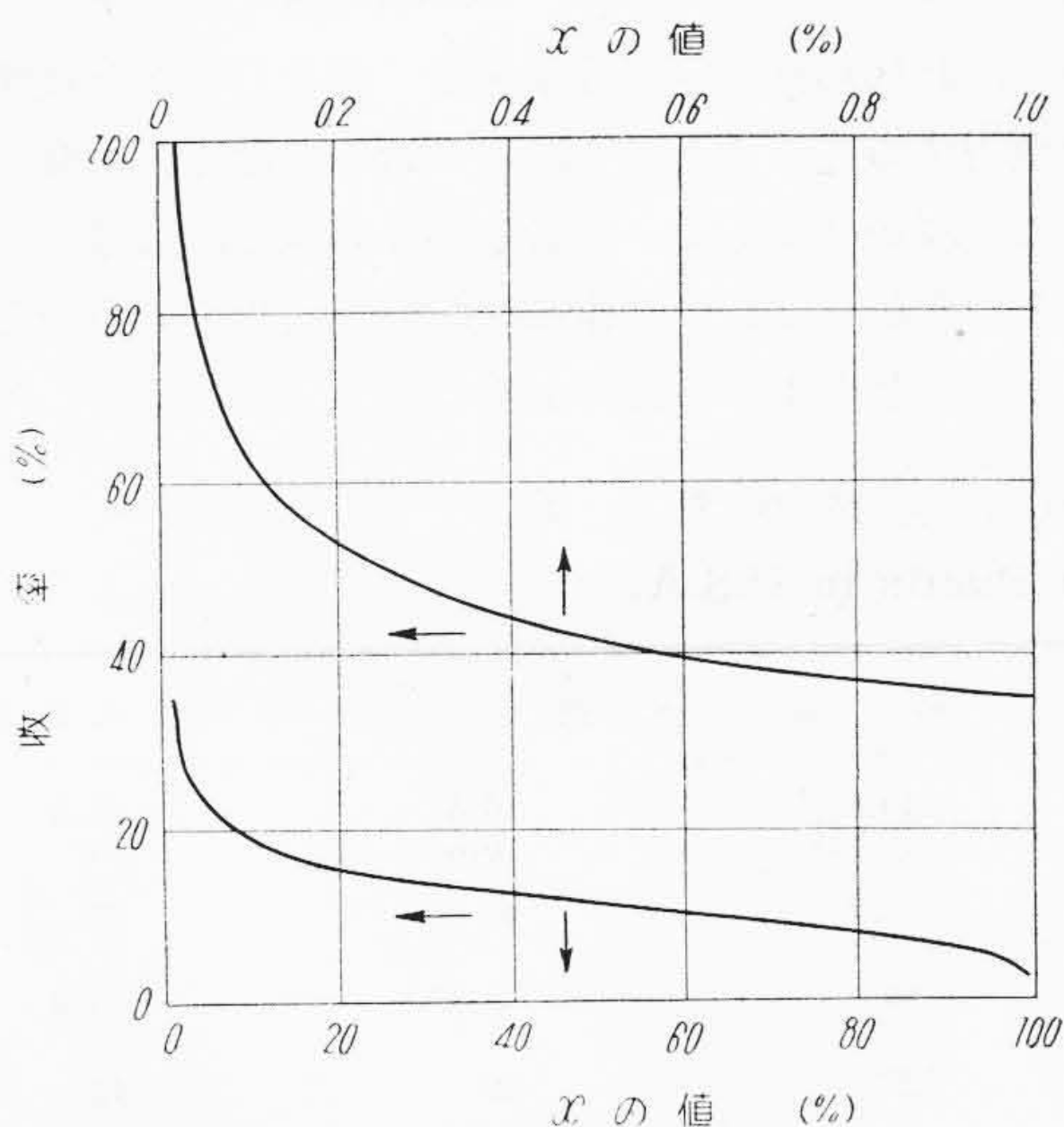
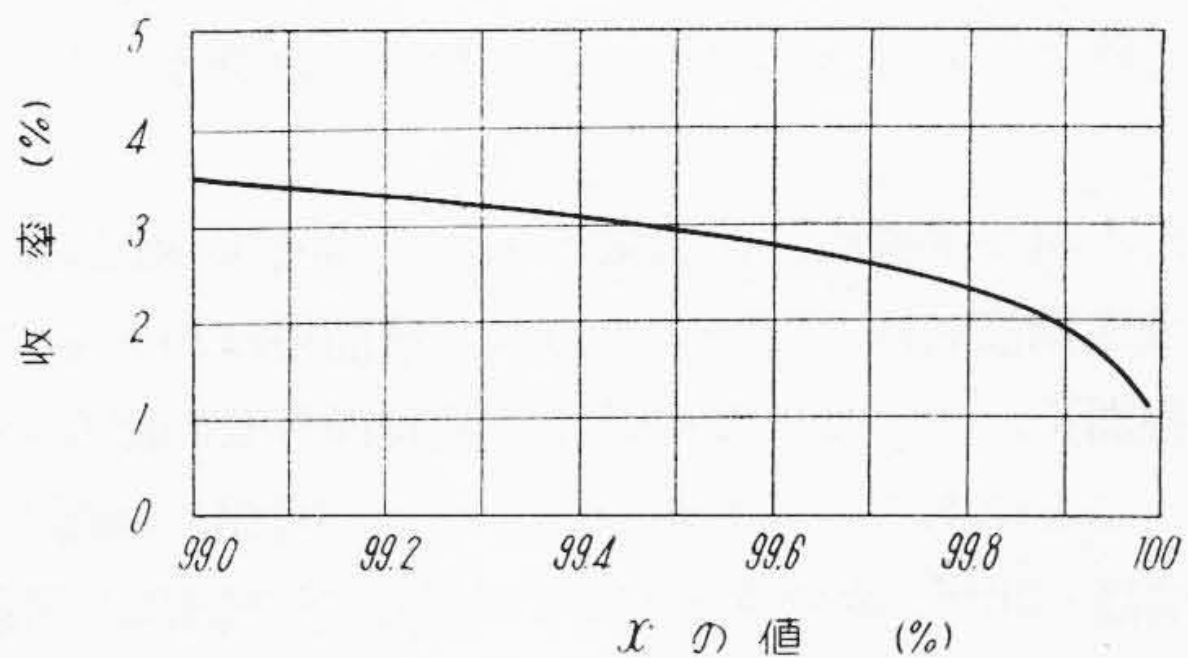
第5表 日本における水素ガス生産高

Table 5. Yield of Hydrogen Gas in Japan

工場名	公称設備能力 (Nm ³ /h)	電解槽数 (基)	昭和27年度総生産量 (1,000 Nm ³)	昭和27年度総電解水量 (t)	総電解水中の重水 (100%) (t)
日東化学 (八戸)	3,000	1,000	2,054	2,259	0.372
東北肥料 (秋田)	1,004	300	2,815	3,096	0.511
昭和電工 (川崎)	20,290	4,792	52,094	57,303	9.45
日産化学 (富山)	6,203	2,282	21,309	23,440	3.87
東亜合成 (名古屋)	4,492	1,080	12,307	13,538	2.23
東海硫酸 (四日市)	1,530	744	11,719	12,891	2.12
住友化学 (新居浜)	2,112	—	2,177	2,395	0.395
新日窒 (水俣)	5,095	1,632	30,773	33,850	5.59
旭化成 (延岡)	3,915	1,188	12,346	13,581	2.24
計	47,641	—	147,594	162,353	26.78



第4図 減容電解における濃縮率
Fig.4. Ratio of Concentration in Reducing Volume Electrolysis



第5図 減容電解における収率
Fig.5. Yield in Reducing Volume Electrolysis

び第5図のごとき結果となり, 0.015% から 1% まで濃縮したときの収率は 35% で, 恒容電解に比しその収率はすぐれている。しかし, 99.9% までこの方法で濃縮すると, その収率は僅か 2.0% となり, これまた大量の重水を濃縮することはできない。とくに操作が回分操作であることは, 大量の重水処理には不適當である。

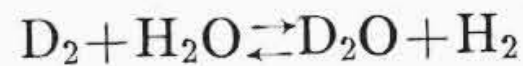
電解法は, 恒容電解も減容電解も, 濃縮率は比較的高いが, 収率の悪いのが欠点である。これは電解水素中に多くの重水素が逃げてゆくためで, この重水素を回収すれば, その収率を向上することができる。このためにつぎにのべる回収電解法, 交換反応法が採用される。

(C) 回収電解法

回収電解法は, 電解された水素を酸素と化合させて水とし, 再び電解槽に供給して電解する方法である。この方法は, 同じ水素を何回も電解するから, これに要する電解電力が莫大となり, かつ非常に危険な水素と酸素との混合物の燃焼を伴うから, 大規模にこれを実施することはできない。しかし比較的確実に収率を高めることができるので, 大部分の軽水を取り除いた少量の高純度の重水から, 100% の重水に濃縮するのに用いられる。アメリカでは大戦中, 水の精溜で 90% に濃縮した重水と, つぎに述べる交換反応法で 2.37% まで濃縮した重水とを, 回収電解法で 100% まで濃縮している⁽⁶⁾。

(D) 交換反応法

交換反応法は



なる反応を利用し, 電解槽を出てゆく電解水素と電解槽に供給される水とを, 交換塔の中で接触させ, 触媒の作用のもとに上記の反応を右に進行させ, 電解水素中の重水素を供給水中に回収する方法である。これは, 恒容電解と組み合わせ, 連続的に収率よく重水を濃縮することができ, 多量の重水を製造するのに適用されている。

アメリカでは, この方法を用い 2.37% まで濃縮し, さらに回収電解法で 100% の重水を収率 43% で製造することに成功している。

[III] 重水の濃縮装置について

At の天然水を濃縮して, 重水の濃度 x% の水 Mt を回収したとしよう。原料水中に含まれる重水の η% だけが回収されたとすると, Mt 中に含まれる重水の量は $M \times \frac{20x}{2x+1,800}$ である。原料 At 中に含まれる重水の量は $A \times \frac{20 \times 0.015}{1,800.03}$ である。収率が η% であるから

$$A = \frac{1,800.03M}{0.015} \times \frac{x}{2x+1,800} \times \frac{100}{\eta}$$

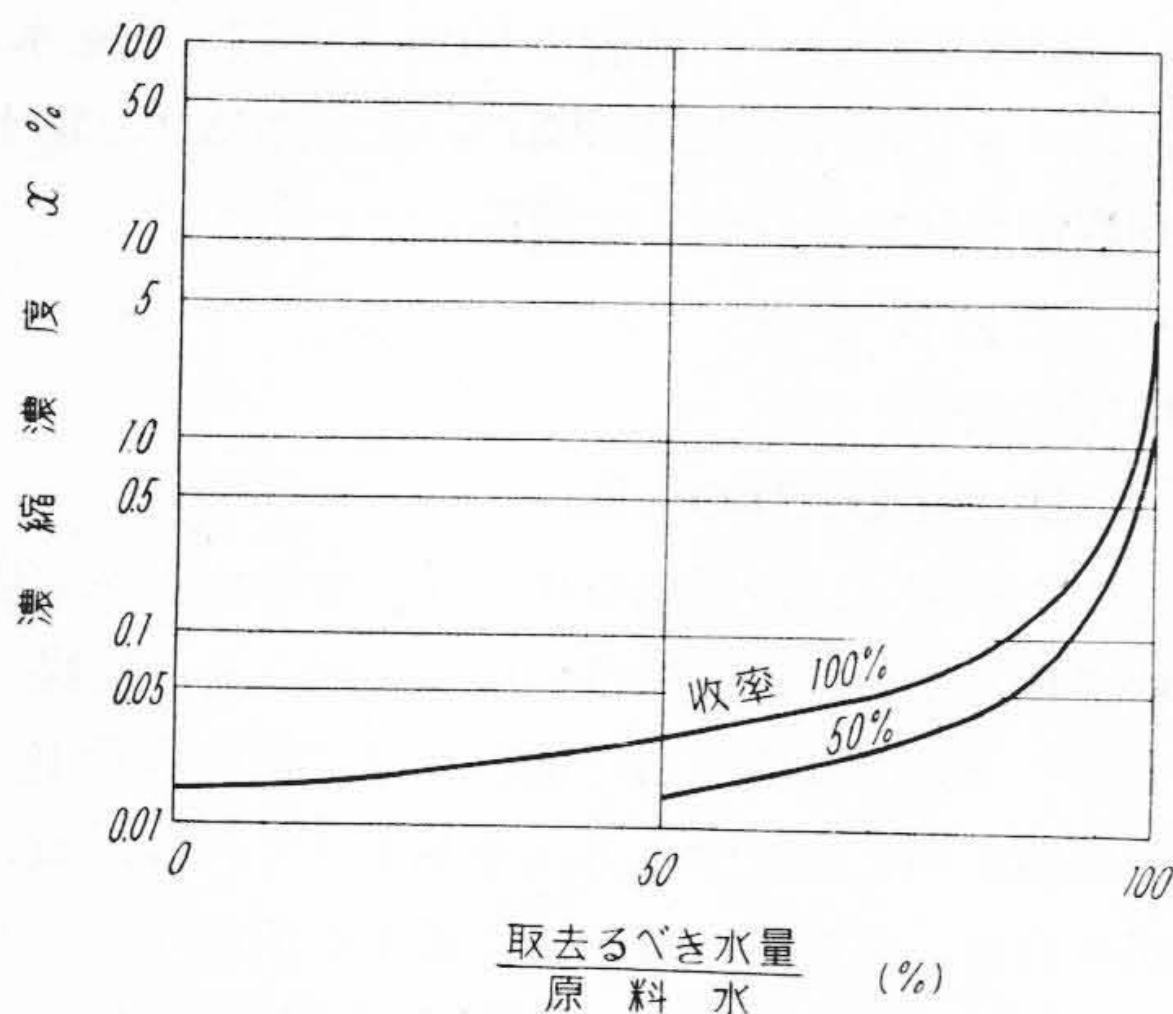
100% の重水 1t を取るとすると必要な水量は, 収率

100%として6,000t, 50%として12,000tとなる。6,000tないし12,000tの水からその大部分を除去しなければならぬ。x%まで濃縮したときの残存水の割合を求めると第6図のごとくなる。たつた数%まで濃縮するのに大部分の水を除去してしまわねばならぬことがわかる。数%から100%まで濃縮するのに除かなければならぬ水は、これに較べればほんの僅かである。したがって重水濃縮装置は、大部分の水を除去する粗製段階と、さらに100%まで濃縮する精製段階とにわけて考える必要がある。

粗製段階は取扱う水量も多く、装置も大規模となり、建設費および所要動力の大部分を占めるから、経済的な検討は主としてこの部分に対して行わなければならない。

精製段階は、所要動力も建設費も、粗製段階に較べれば問題にならないから、粗製段階で回収した重水をなるべく多く採取することに努力が払われる。これには回収電解法が最も適している。

参考までに米国で建設された重水製造設備に関する諸数値を第6表に掲げた。



第6図 重水の濃縮濃度と除去すべき水量との関係
Fig. 6. Relation between Concentration of Heavy Water and Amount of Removed Water

第6表 アメリカにおける重水製造設備の例
Table 6. Heavy Water Production Plants in U.S.A.

方 法	水 精 溜	水 精 溜	水 精 溜	交 換 反 能	水 素 液 化 精 溜*
容 量 (kg/day / Short ton/year)	7.8 (3.12)	9.0 (3.58)	19.1 (7.60)	16.6 (6.6)	85.5 (34)
收 率 (%)	3.7	3.4	3.7	43	95
最 終 濃 度 (%)	90	90	88	2.37	99.9
運 転 費 (k円/kg)	111	199	123	48	12
建 設 費 (k円)	126,000†	125,000	270,000	86,400	335,000
t/year 当りの建設費 (k円)	40,400	35,000	35,600	13,100	9,850

(注) * 水素液化精溜を除き実績値 † 回収電解設備を含む

(1) 水素液化精溜法

原料水素ガスとして電解水素を用いる場合、重水素の含有量は普通0.01%前後といわれている。重水素の大部分はHDの形になっているから、HDのモル百分率に直せば0.02%である。電解水素1,000 Nm³中の重水素を、重水に換算すると、0.089 kgになる。

水素液化精溜法には、膨脹タービンを用い、なるべく原料水素の圧縮圧力を低くする低圧方式と、主としてジュールトムソン効果に頼る高圧方式とがある。さらに低圧方式は、すべての寒冷発生を膨脹タービンのみに頼るタービン予冷式と、補助冷媒として液体窒素を用いる液体窒素予冷式とに分けられる。高圧方式は必ず液体窒素の予冷を必要とし、液体窒素を常圧で蒸発させる常圧予冷式と、液体窒素をなるべく低圧低温で蒸発させる減圧予冷式とが考えられる。この4つの方式について計算した結果を第7表にまとめてある。

原料水素ガス約1,000 Nm³/h以上の装置では、低圧方式が有利となる。低圧方式のうち5,000 Nm³/h未満では、液窒予冷式が、それ以上ではタービン予冷式が所要動力が少い。水素液化精溜法は容量の大きい程その所要動力が少く経済的である。したがって、小容量の装置を多く作るよりは大容量の装置を数少く建設すべきである。

液化水素の沸騰点は、大気圧下で-251°C程を示し、水素液化精溜装置の唯一の欠点は、精溜塔ほか大部分の主要機器を、このような極低温で運転操作せねばならぬということにある。したがって、保冷の問題、防爆の問題、精溜の問題、膨脹タービンの問題、運転制御の問題、低温材料とその加工の問題、等の諸困難が予想される。しかし、われわれが空気分離装置で確立してきた技術などを適用することによつて、さうおそれなくとも解決できることばかりである。割合小型な装置で、大量の水素ガスを処理しうること、運転費が割合に少くてすむということに、なによりの魅力がある。

第7表 各型式水素液化精溜設備の比較

Table 7. Comparison of Design Features of Hydrogen Rectification Plants

容 量	項 目	単 位	低 圧 方 式		高 圧 方 式	
			タービン予冷	常圧液窒予冷	常圧液窒予冷	減圧液窒予冷
原料ガス 250 Nm ³ /h 重水生産量 0.46 kg/day (0.138 t/year)	原料ガス圧縮機動力	Nm ³ /h	250	250	250	250
	原料ガス圧縮機動力	kg/cm ²	2	2	50	2
	還流用循環ガス	Nm ³ /h	750	750	750	750
	タービン用循環ガス	Nm ³ /h	4,000	4,000	—	—
	再圧縮機動力	Nm ³ /h	4,750	4,750	750	750
	再圧縮機動力	kg/cm ²	14	5	50	45
	タービン膨脹風量比	Nm ³ /h	4,000	4,000	—	—
	タービン膨脹風量比	kg/cm ²	14→0.5	5→0.5	—	—
	原料ガス圧縮機動力	kW	13	13	46	13
	再圧縮機動力	kW	602	400	138	134
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	255	130	106	
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	—	—	8	
総重水1g当り動力	kW	615	688	314	261	
総重水1g当り動力	kWh/g	32.0	34.8	16.4	13.6	
原料ガス 500 Nm ³ /h 重水生産量 0.92 kg/day (0.276 t/year)	原料ガス圧縮機動力	Nm ³ /h	500	500	500	500
	原料ガス圧縮機動力	kg/cm ²	2	2	45	2
	還流用循環ガス	Nm ³ /h	1,500	1,500	1,500	1,500
	タービン用循環ガス	Nm ³ /h	5,000	4,000	—	—
	再圧縮機動力	Nm ³ /h	6,500	5,500	1,500	1,500
	再圧縮機動力	kg/cm ²	14	6	45	45
	タービン膨脹風量比	Nm ³ /h	5,000	4,000	—	—
	タービン膨脹風量比	kg/cm ²	14→0.5	6→0.5	—	—
	原料ガス圧縮機動力	kW	26	26	90	26
	再圧縮機動力	kW	824	503	270	270
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	255	246	207	
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	—	—	15	
総重水1g当り動力	kW	850	784	606	518	
総重水1g当り動力	kWh/g	22.2	20.4 ₅	15.8	13.5	
原料ガス 1,000 Nm ³ /h 重水生産量 1.84 kg/day (0.552 t/year)	原料ガス圧縮機動力	Nm ³ /h	1,000	1,000	1,000	1,000
	原料ガス圧縮機動力	kg/cm ²	2	2	40	2
	還流用循環ガス	Nm ³ /h	2,000	2,000	2,000	2,000
	タービン用循環ガス	Nm ³ /h	6,000	4,000	—	—
	再圧縮機動力	Nm ³ /h	8,000	6,000	2,000	2,000
	再圧縮機動力	kg/cm ²	14	7	40	50
	タービン膨脹風量比	Nm ³ /h	6,000	4,000	—	—
	タービン膨脹風量比	kg/cm ²	14→0.2	6→0.5	—	—
	原料ガス圧縮機動力	kW	52	52	173	52
	再圧縮機動力	kW	1,000	550	346	368
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	276	344	290	
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	—	—	21	
総重水1g当り動力	kW	1,052	878	863	731	
総重水1g当り動力	kWh/g	17.6	14.6 ₅	14.4	12.2	
原料ガス 2,500 Nm ³ /h 重水生産量 4.60 kg/day (1.38 t/year)	原料ガス圧縮機動力	Nm ³ /h	2,500	2,500	2,500	2,500
	原料ガス圧縮機動力	kg/cm ²	2	2	40	2
	還流用循環ガス	Nm ³ /h	5,000	5,000	5,000	5,000
	タービン用循環ガス	Nm ³ /h	6,000	4,500	—	—
	再圧縮機動力	Nm ³ /h	11,000	9,500	5,000	5,000
	再圧縮機動力	kg/cm ²	14	7	40	45
	Iタービン膨脹風量比	Nm ³ /h	5,000	5,000	—	—
	Iタービン膨脹風量比	kg/cm ²	14→3	7→3	—	—
	IIタービン膨脹風量比	Nm ³ /h	6,000	4,500	—	—
	IIタービン膨脹風量比	kg/cm ²	14→0.5	7→0.5	—	—
原料ガス圧縮機動力	kW	129	129	417	129	
再圧縮機動力	kW	1,392	930	833	895	
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	450	760	650	
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	—	—	48	
総重水1g当り動力	kW	1,521	1,509	2,010	1,722	
総重水1g当り動力	kWh/g	7.95	7.85	10.5	9.0	
原料ガス 5,000 Nm ³ /h 重水生産量 9.20 kg/day (2.76 t/year)	原料ガス圧縮機動力	Nm ³ /h	5,000	5,000	5,000	5,000
	原料ガス圧縮機動力	kg/cm ²	7	7	35	2
	還流用循環ガス	Nm ³ /h	10,000	10,000	10,000	10,000
	タービン用循環ガス	Nm ³ /h	—	—	—	—
	再圧縮機動力	Nm ³ /h	10,000	10,000	10,000	10,000
	再圧縮機動力	kg/cm ²	14	7	35	45
	Iタービン膨脹風量比	Nm ³ /h	5,000	5,000	—	—
	Iタービン膨脹風量比	kg/cm ²	7→0.5	7→0.5	—	—
	IIタービン膨脹風量比	Nm ³ /h	10,000	10,000	—	—
	IIタービン膨脹風量比	kg/cm ²	14→3	7→3	—	—
原料ガス圧縮機動力	kW	491	490	835	258	
再圧縮機動力	kW	1,268	980	1,665	1,790	
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	414	1,520	1,300	
N ₂ 真空ポンプ動力	kW	—	—	—	96	
総重水1g当り動力	kW	1,759	1,884	4,020	3,444	
総重水1g当り動力	kWh/g	4.6	4.9	10.5	9.0	

(注) 原料水素ガス中の HD 濃度 200 p.p.m. とす。

(2) 水の精溜法

水の精溜法は第6表の例をみると、もつとも損な方法のようである。殊に重水の取得量に比し巨大な設備を要し、経済能力の貧弱な日本では実行困難である。水の精溜は第7図の計算結果からわかるように、最小理論段数が大きく、巨大な精溜塔を必要とするというのがなによりの欠点である。収率の低いのは、原料水を精溜塔頂部に供給しているからであつて、供給段より上部に回収段階を設置し、廃水蒸気にもち去られる重水を回収すれば、改善することができる。アメリカで実施された報告によれば、収率が3.4~3.7%となつてはいるが、なぜ精溜塔に回収部を設置し、収率の向上をはからなかつたのか不可解である。いま収率をたかめるために、精溜塔の原料供給段より上部に精溜塔を設置し、廃水蒸気をさらに精溜し、このなかの重水を回収し、廃水蒸気中の重水の濃度を0.001%までひくめることができたとする、その収率は93%にも増大する。このために増加する精溜塔の理論段数は第4表に示すごとく予想外に少い。このことには、たとえば、1tの重水をつくるのに、収率3.5%では170,000tの水を処理せねばならないが、収率93%では6,500tですむというごとき重大な長所が含まれているのである。いずれにしても、設備そのものは、巨大になることはまぬかれない。

(3) 交換反応法

水を電解するのに要する電力は、水1l当り約5kWhである。原料水を唯一回電解したとだけ、しかも収率100%で重水がとれるという理想的な場合を考え、このときの重水1g当りの所要電力を計算してみよう。1tの重水に対し6,000tの水を電解しなければならないから、

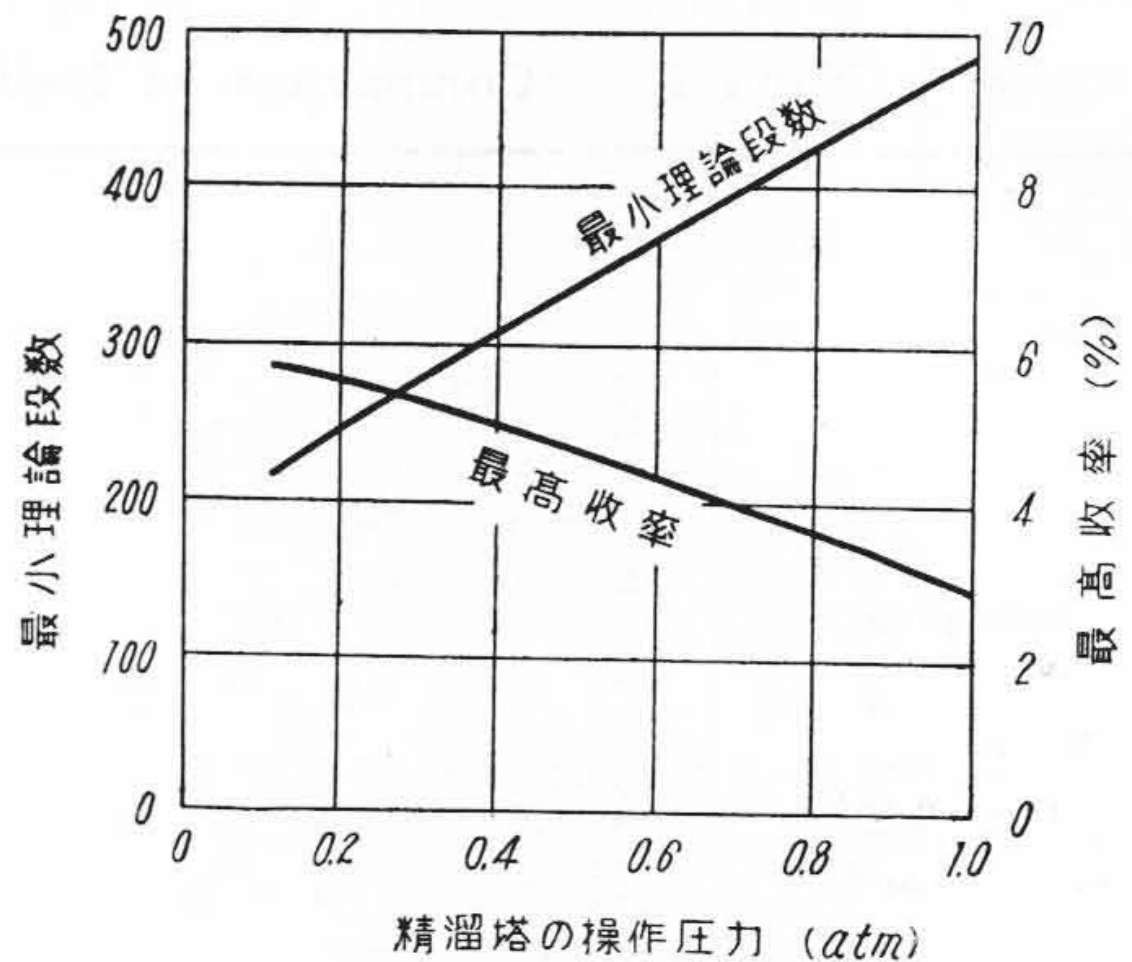
$$\frac{(6,000)(1,000)(5)}{(1,000)(1,000)} = 30 \text{ kWh/g}$$

である。実際にはこれの数倍の電力を必要としよう(文献(6)によれば120~150 kWh/g)。電解法は本質的に多くの電力を必要とするが、既設の水電解工場を利用するとすれば、この電解電力は、とくに重水を作るために消費されるわけでないから、重水濃縮用電力と考えなくてよい。

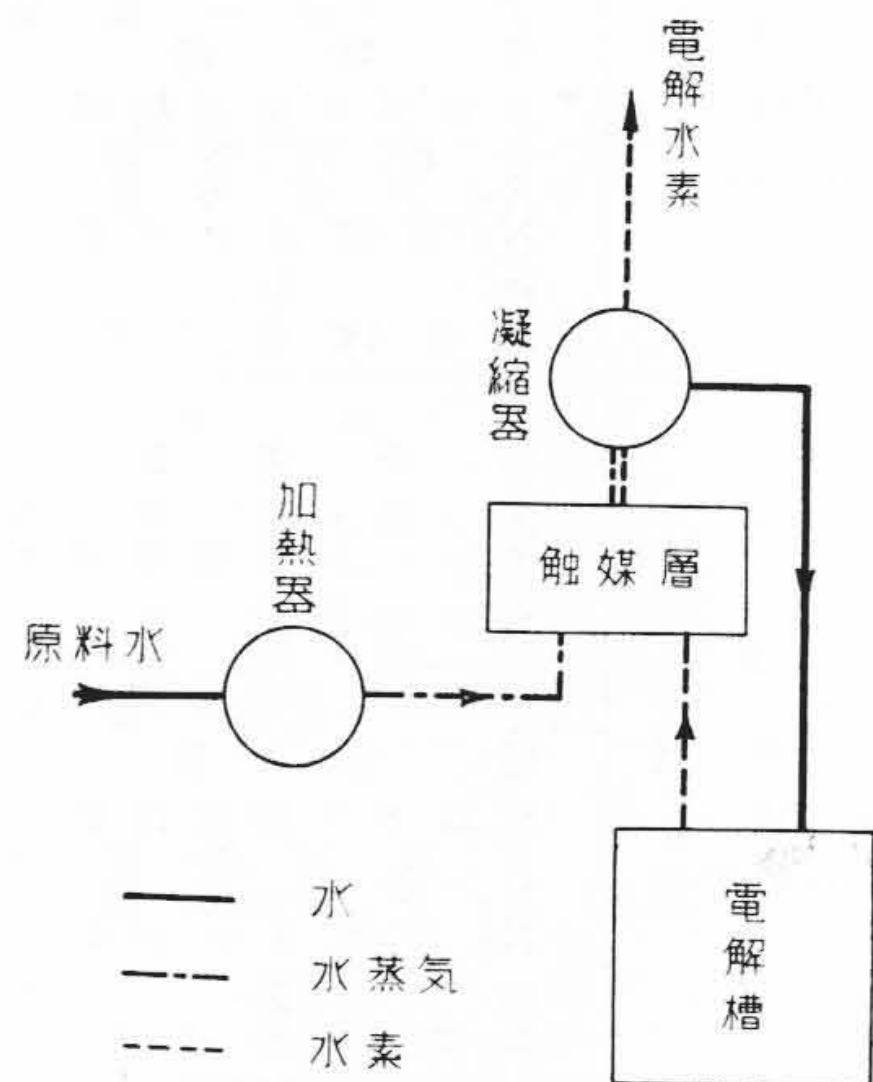
いま交換反応法で、電解工場の電解槽を利用し、1%まで重水を濃縮し、これ以後の精製を回収電解で濃縮したとすれば、重水製造のための所要電解電力は、回収電解電力のみである。1%の重水から100%の重水1tを作るためには少くも90.1tの水を電解しなければならない。これを1回電解するに要する電力は

$$\frac{(90.1)(1,000)(5)}{(1,000)(1,000)} = 0.45 \text{ kWh/g}$$

であるから、回収電解を10回繰返したとしても所要電



第7図 水精溜塔の収率と最小理論段数
Fig. 7. Maximum Yields and Minimum Numbers of Theoretical Plates in Water Rectification Column

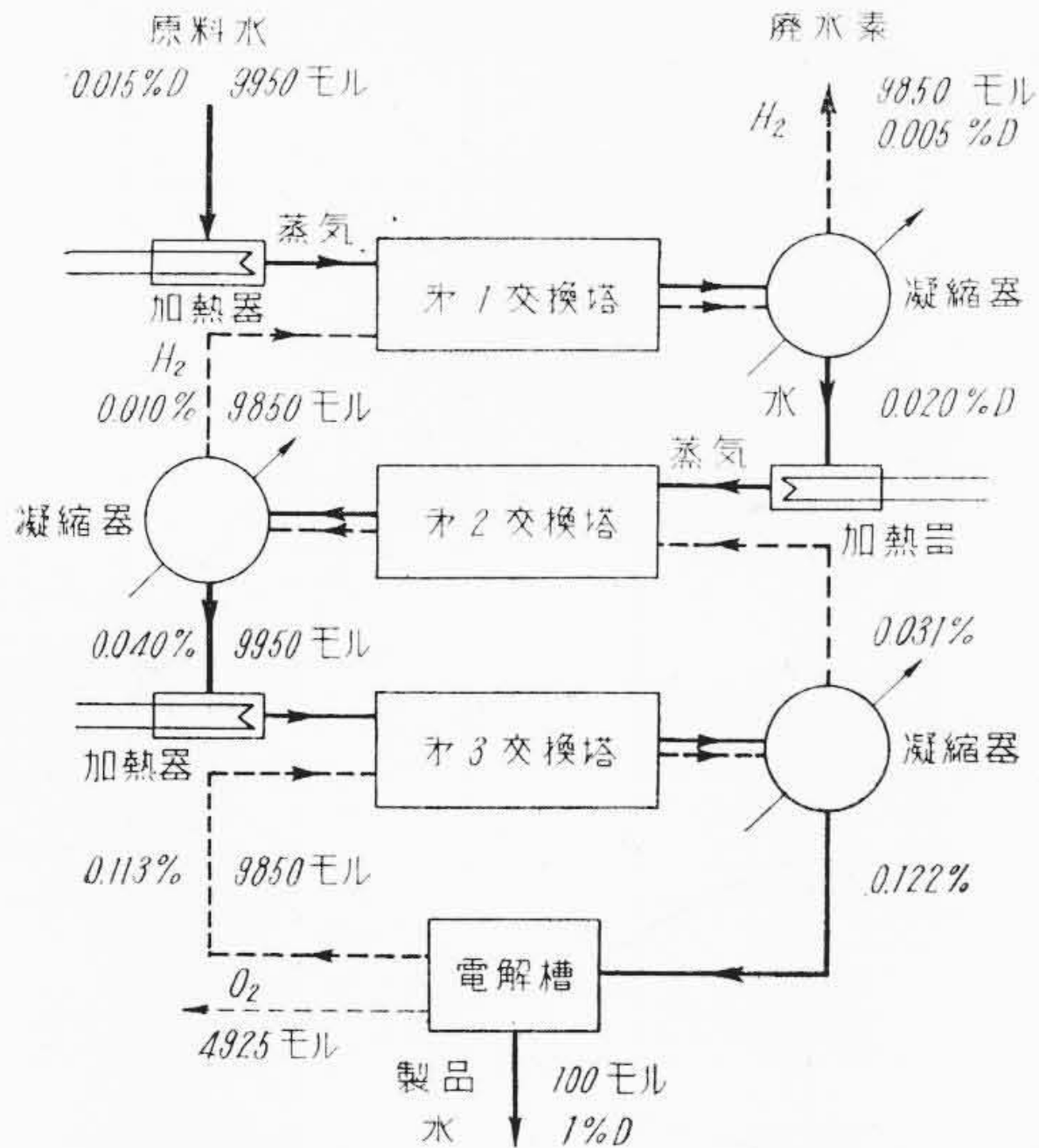


第8図 交換反応法の原型
Fig. 8. Prototype of Hydrogen-Water Exchange Method

力は4.5 kWh/gである。交換反応法が経済的に水素液化法に匹敵するためには、どうしても既設の電解工場の副産物として重水をとる必要がある。

交換反応法の原型は、第8図に示すごとく、原料水を一旦加熱器で水蒸気とし、これを電解水素と混合して、触媒層を通し反応を行わせた後、凝縮器で重水の濃くなった水だけを凝縮分離して電解槽に供給する。このような触媒槽一段では交換反応が不十分のため、第9図のごとく、触媒層を何回か通過させなければならない。その度に原料水は蒸発と凝縮とをくりかえすから、これに必要な熱エネルギーは相当な額になり、この熱源のためかなりの動力が消費される。第10図に交換塔の実際の構造を示す⁽⁹⁾。

触媒層と泡鐘棚とを組合せたものを積み重ねた構造をとっている。この構造によれば、蒸発と凝縮の潜熱は泡



第9図 交換反応法の一例
Fig. 9. Example of Hydrogen-Water Exchange Plant

鐘棚で巧に回収され、上記の所要熱エネルギーを極度に節約しうる。

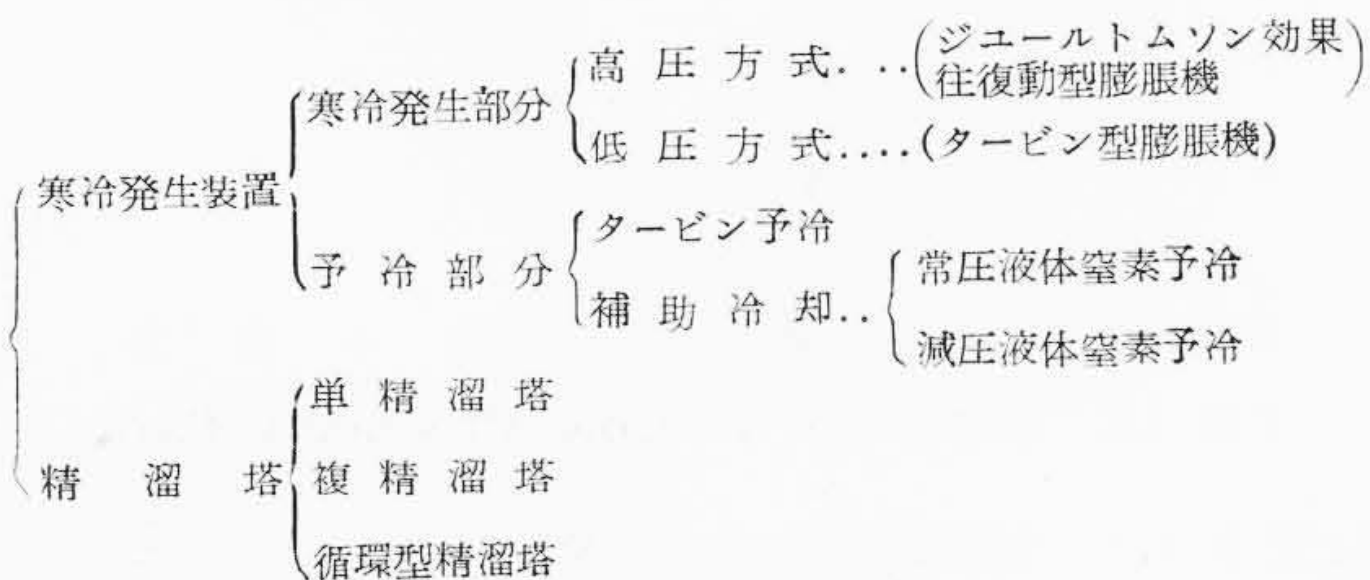
いま重水 1t 作るのに、原料水を唯1回蒸発させるとして、これに必要なエネルギーを計算してみよう。顕熱を無視し、潜熱だけを考えれば、

$$\frac{(6,000)(1,000)(580)}{(1,000)(1,000)} = 3,480 \text{ kcal/g}$$

となる。熱損失などを考慮し、この数値に対して、実際には 7,000 kcal を必要とするものとすれば、発熱量 4,000 kcal の石炭 2.9 kg を要する (ボイラ効率 60% とす)。石炭の価格を適当に 5,000 円、電力を 1 kWh 当り 4 円としてこれを電力に直せば 3.64 kWh/g である。この方法は、熱エネルギーに余裕のある電解工場で、比較的小容量の重水製造を行う場合には、水素液化精溜法より有利となる可能性がある。第11図に交換反応方法を4段に組み合わせた粗濃縮段階部分の系統図を掲げた⁽⁶⁾。

〔IV〕 水素液化精溜装置の構成

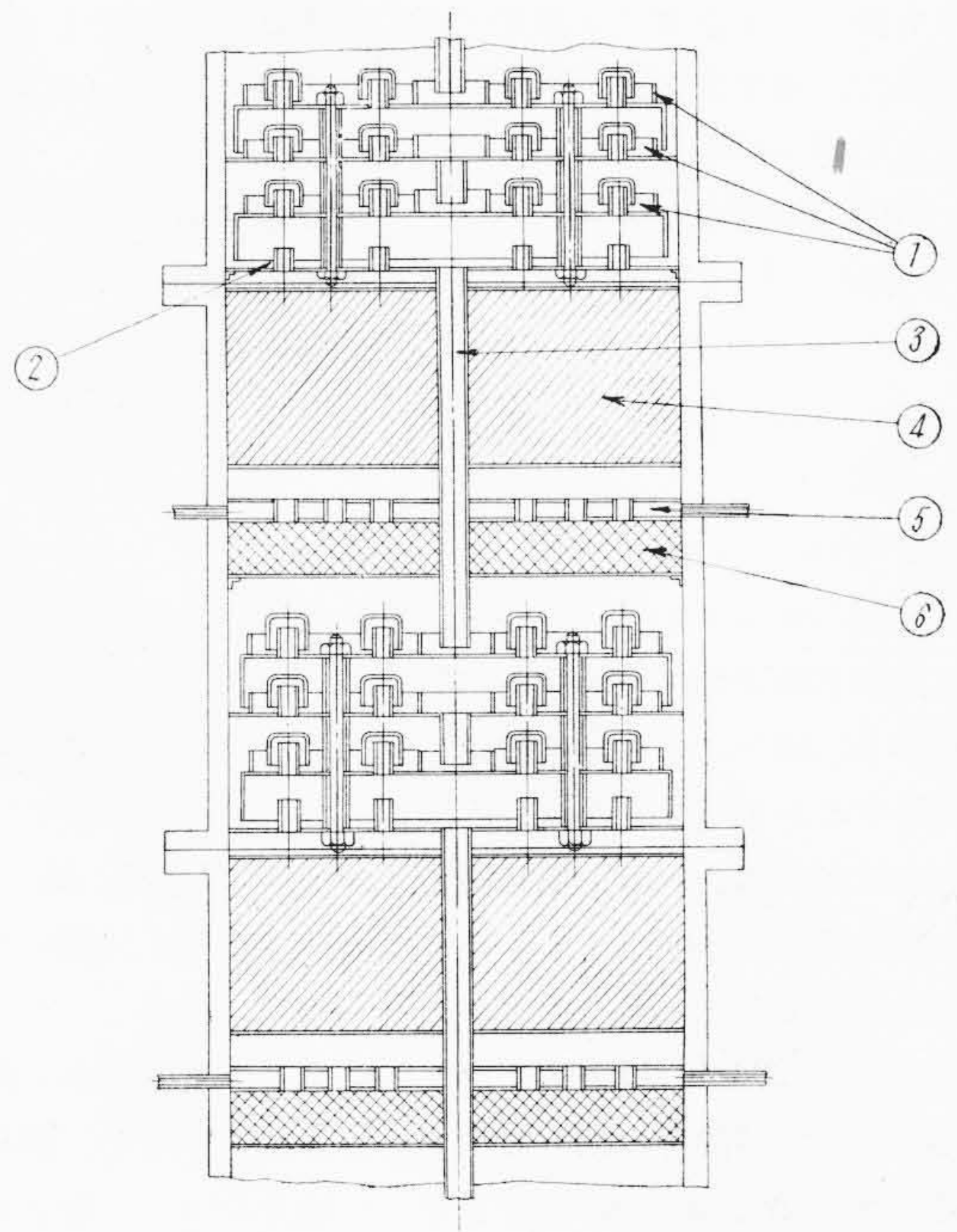
水素液化精溜装置の構成はつぎの通りである。



以上の各項について簡単に説明する。

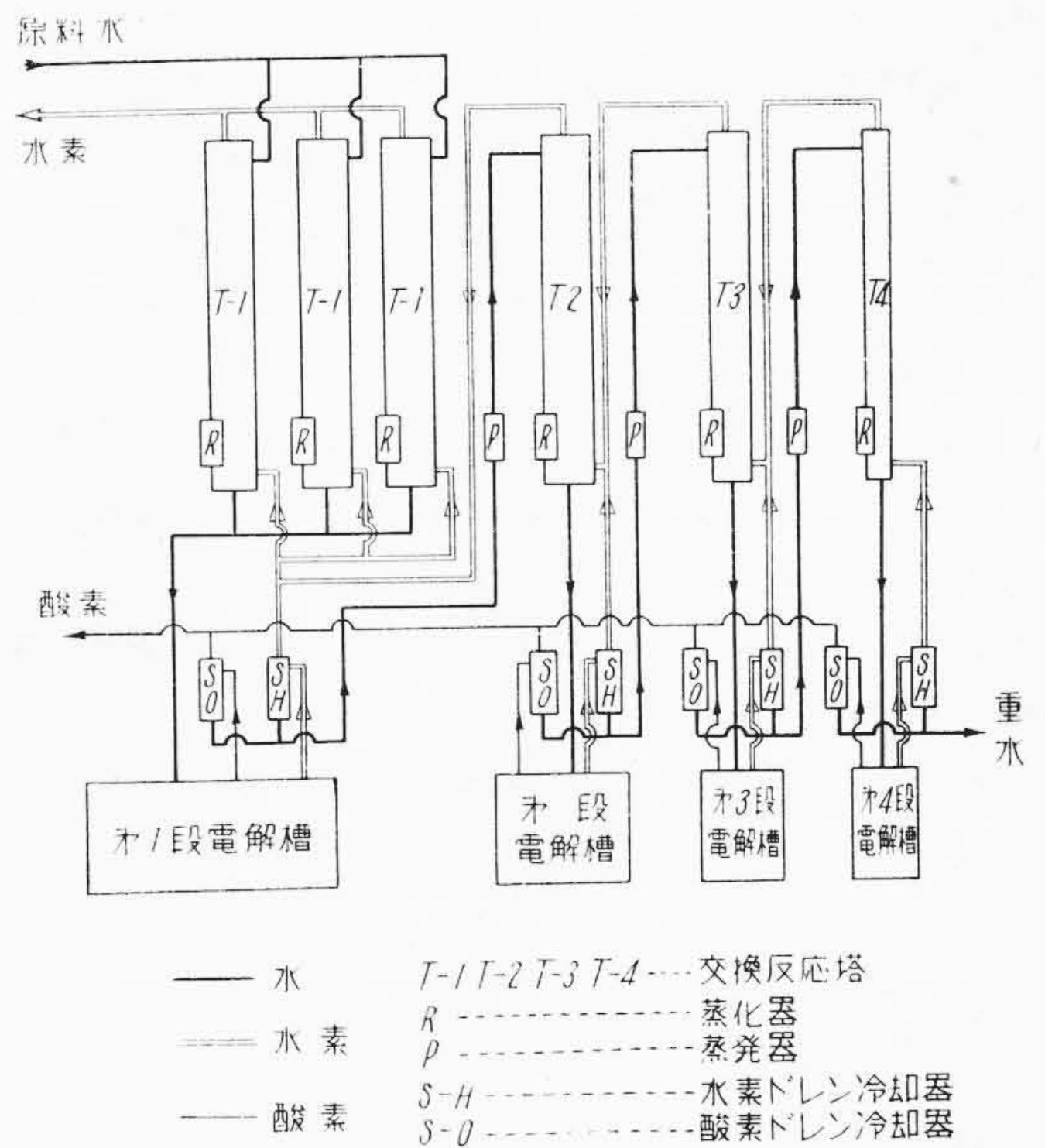
(1) 寒冷発生装置

寒冷発生装置は装置を冷却し外部から侵入する寒冷損



- ① 泡鐘棚
- ② 水滴遮断板
- ③ 落水管
- ④ 触媒層
- ⑤ 加熱器
- ⑥ ミストセパレータ

第10図 交換反応塔の断面
Fig. 10. Cross Section of Hydrogen-Water Exchange Tower



第11図 交換反応法の系統図
Fig. 11. Simplified Flow Diagram for Hydrogen-Water Exchange Plant

失を補つて水素ガスを液化するに必要な寒冷を発生する装置で、水素ガス液化装置と考えて差支えない。ガスの液化の際の寒冷発生方法としては

- (a) 液化するガスを冷媒として使用する方法
 - (i) ジュールトムソン効果の利用
 - (ii) 膨脹機による断熱膨脹の利用
- (b) 別の冷媒を用い補助冷却器によつて冷却する方法

が考えられる。

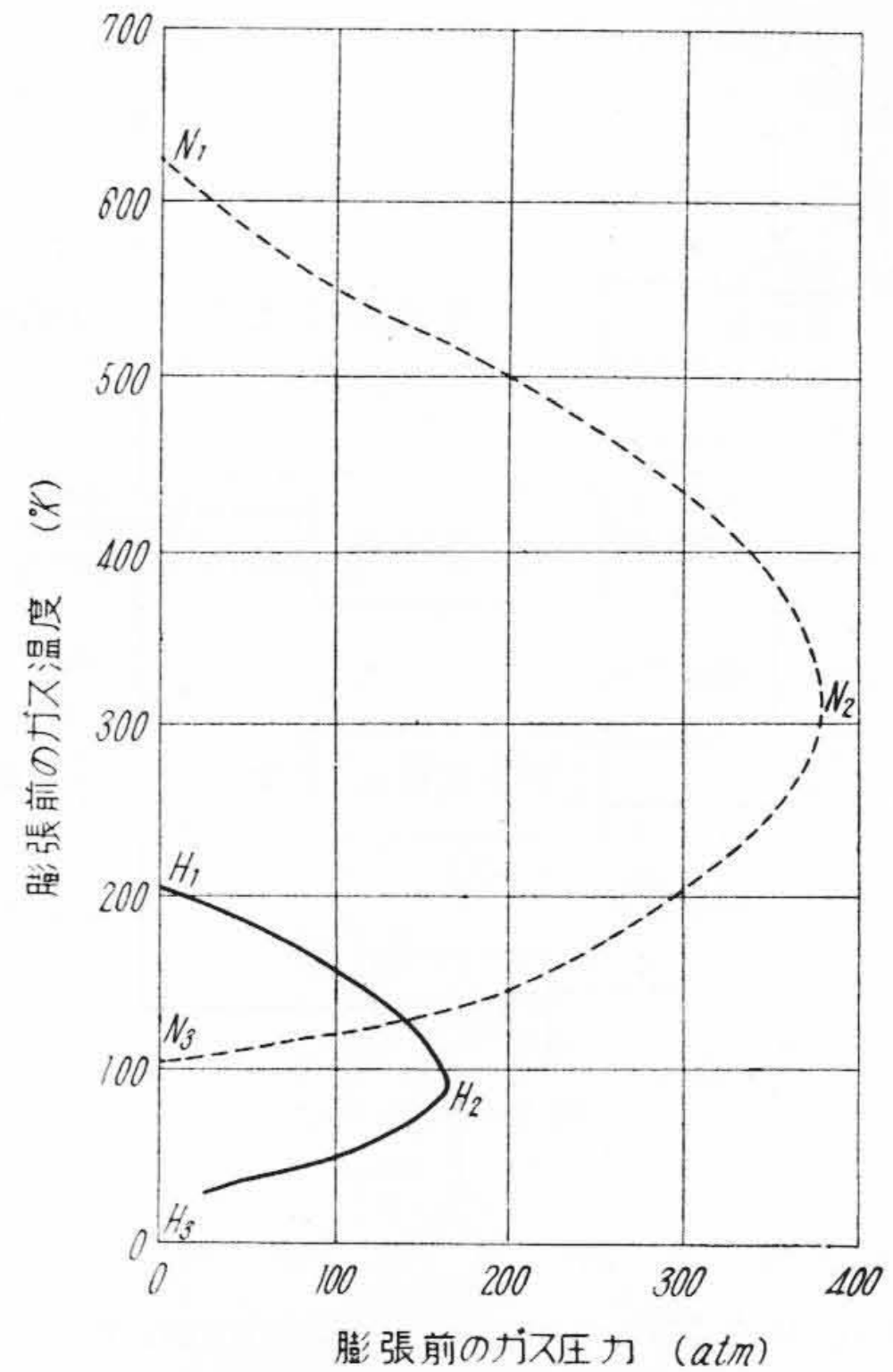
一般にガスは圧縮して弁により自由膨脹させるとその温度が下降または上昇する(ジュールトムソン効果)。温度が下がる場合にのみ深冷液化に利用できる。この温度が、上昇するか下降するかは、膨脹前の状態によつて決る。水素ガスの場合には、第12図に示す曲線 H_1, H_2, H_3 の内側の状態から膨脹するときは温度は下降し、外側の状態から膨脹するときは温度が上昇する。したがつて少くも温度を 204°K 以下に下げないとジュールトムソン効果によつて装置を冷却し液化することはできない。第12図の点線 N_1, N_2, N_3 は窒素ガスの場合を示し、窒素ガスは常温でもジュールトムソン効果によつて温度を下げ装置を冷却することができる。

一旦圧縮したガスを弁でたゞ膨脹させるより、膨脹機により外部に仕事をしながら膨脹させる方が、より多くの寒冷を発生し、しかも場合によつてはその発生動力の回収をはかることができる。これが(a)の(ii)の寒冷発生方法である。膨脹機には往復動型とタービン型とがあり、タービン型は低い膨脹比で多くの寒冷を発生するので、原料ガスをあまり高い圧力に圧縮する必要がない。とくに寒冷部に摺動部分がなく長期の連続運転に耐え、保守が容易で大容量の装置に適している。往復動型は、ピストンの摺動部分などに難点があり、効率が低い。小容量の装置に高压で用いられている。

別箇の冷媒を用いる方法は、液化すべきガスを常温からその飽和温度付近まで冷却するのに、中間各温度に最も適した冷媒を用いて、熱力学的効率を最高にする方法であるが、あまり多くの冷媒を用いることは、装置の複雑化を招き、実際的でない。空気分離装置ではもつぱらアンモニヤやフロン等の冷凍機が(a)の方法の補助に用いられているが、水素の場合には前述のように、ジュールトムソン効果を期待するために少くも 204°K 以下に冷却する必要があるので、液体窒素による補助冷却が用いられている。

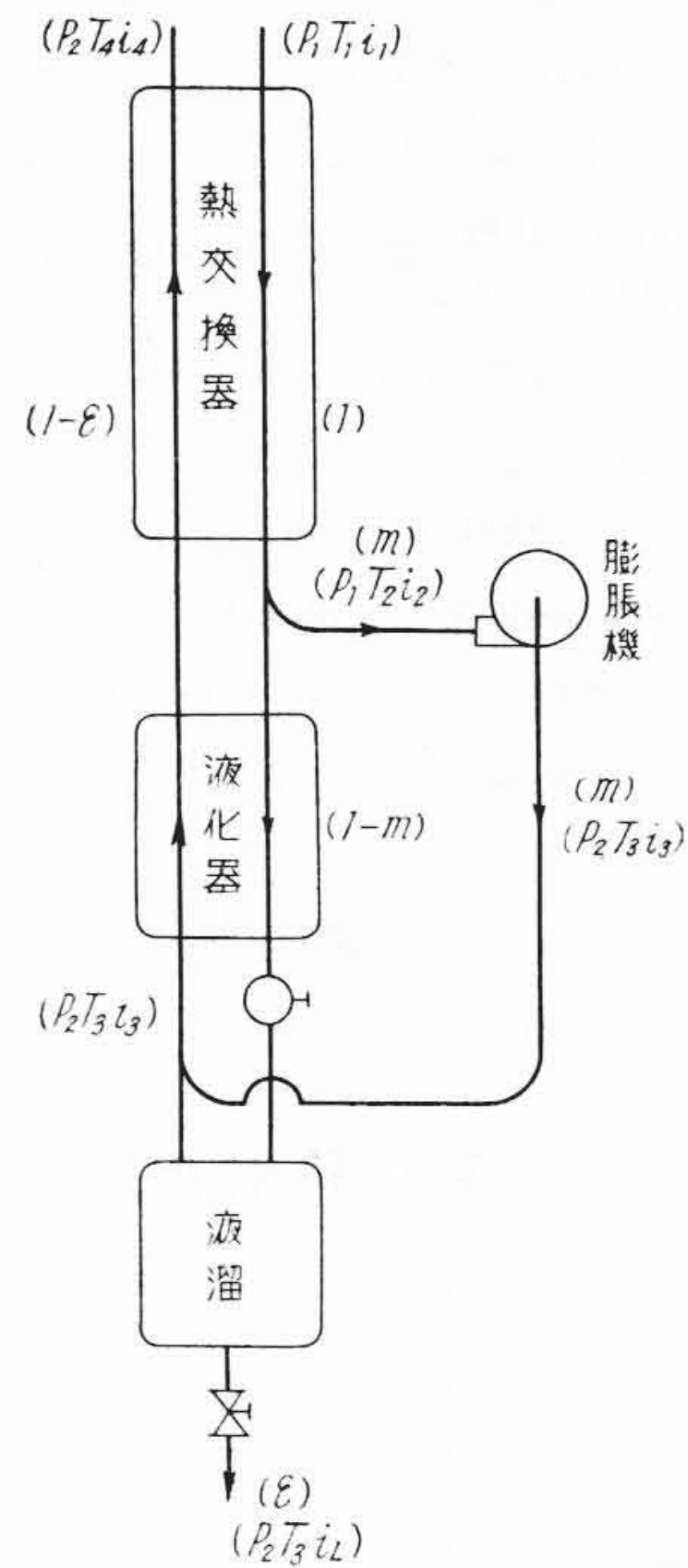
(A) 寒冷発生部分

寒冷発生部分は、ジュールトムソン効果または膨脹機によつて寒冷を発生する部分である。寒冷発生部分の原型を第13図に示す。原料水素ガスは、圧力 P_1 、温度 T_1



第12図 水素ガスと窒素ガスのジュールトムソン効果

Fig. 12. Joule-Thomson Effect of Hydrogen and Nitrogen



第13図 寒冷発生部分の原型
Fig. 13. Prototype of Cold Producing Parts

に予冷されて熱交換器に入る。熱交換器においてさらに温度 T_2 に冷却され、一部 m は膨脹機に入り、圧力 P_2 、温度 T_3 まで膨脹する。残部 $(1-m)$ は、液化器でさらに冷却され膨脹弁で膨脹し液溜に入る。液化しないガスは

膨脹機からの膨脹水素ガスと合流し, 熱交換器により寒冷を原料ガスに与える。この装置の熱収支を立てると

$$Q_L + (i_1 - i_4) + \epsilon(i_4 - i_L) = m(i_2 - i_3) \dots (9)$$

ここに Q_L : 寒冷器壁損失 (kcal/kg)

ϵ : 液化率

m : 膨脹機の流量比

i : エンタルピー (kcal/kg)

添字は第13図に示す位置を表わす。

エンタルピーは水素ガスの $T-S$ 線図(4)から求められる。

$\epsilon(i_4 - i_L)$ は, 液として取出すために回収されない寒冷である。液化装置でなく水素液化精溜装置の場合は

$$\epsilon = 0$$

でこの項は消滅する。

$(i_1 - i_4)$ は, 熱交換器の温端温度差に基く寒冷損失で, 温端損失と呼ばれる。その値は 5°C の温端温度差の場合, 第14図で与えられる。予冷温度が低い場合には, 圧力をますとこの値は小さくなり, マイナスとなつて, ジュールトムソン効果による寒冷発生が可能になる。予冷温度が高いと, 圧力をませばかえつて $(i_1 - i_4)$ が大きくなり, ジュールトムソン効果で装置を冷却できない。

$(i_2 - i_3)$ は, 膨脹機による寒冷発生で, 膨脹機の構造, 入口圧力, 入口温度によつてその大きさは決る。入口圧力, 入口温度から等エントロピー膨脹を行つた場合の断熱々落差に, 効率 η をかけて表わすのが常である。タービン型膨脹機の場合には 80% 以上の効率が期待できる。第15図に膨脹機出口圧力を 1.5 atm としたときの断熱々落差 ΔI_{ad} を示す。各曲線の左端は, 出口が飽和になる点を示している。実際には効率は 100% 以下であるから入口温度がこれより下つてもまだ飽和にならない。この場合には曲線を延長して ΔI_{ad} を求めなければならない。ジュールトムソン効果だけに頼る場合は

$$m = 0$$

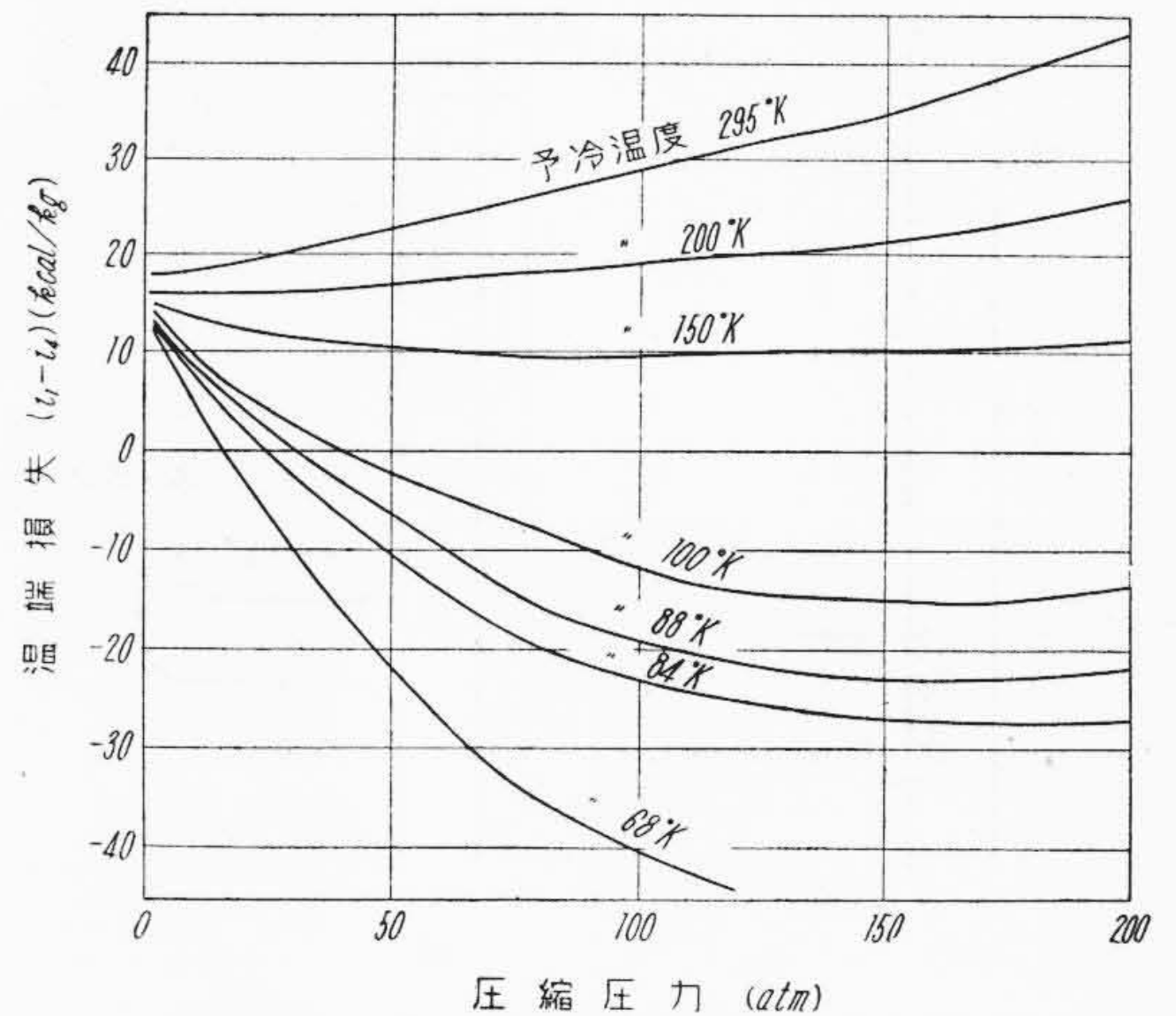
であるからこの項は消滅する。

Q_L は装置の処理ガス 1 kg 当りの寒冷器壁損失である。寒冷発生装置に必要な圧縮圧力その他を決定する重要な因子であるが, 経験値であるため, 水素液化装置について適確に決定することはむづかしく, 空気分離装置などの経験値から推定するほかない。

(9) 式は寒冷発生装置の性能を示す一般式で, 液化装置としての液化率の計算, 寒冷発生装置としての寒冷発生量の計算などに用いられる重要なものである。たとえばジュールトムソン効果だけに頼り, 圧縮圧力 50 atm , 予冷温度 68°K , 温端温度差 5°C の液化装置の液化率は

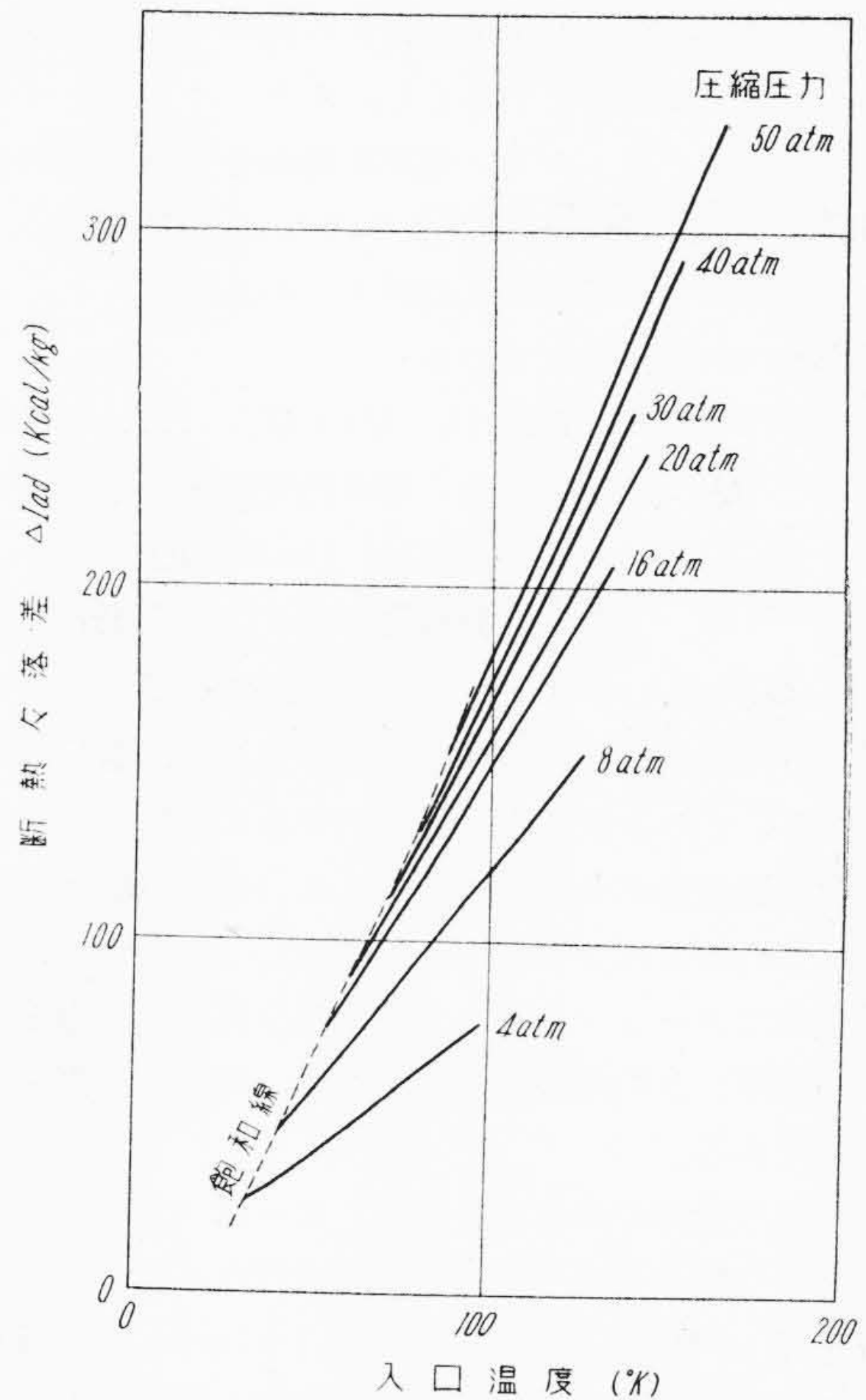
$$m = 0$$

$$(i_1 - i_4) = -22 \quad (\text{第14図より})$$



第14図 温端損失

Fig. 14. Warm End Loss



第15図 等エントロピー膨脹による断熱々落差

Fig. 15. Adiabatic Heat Drop in Isoentropic Expansion

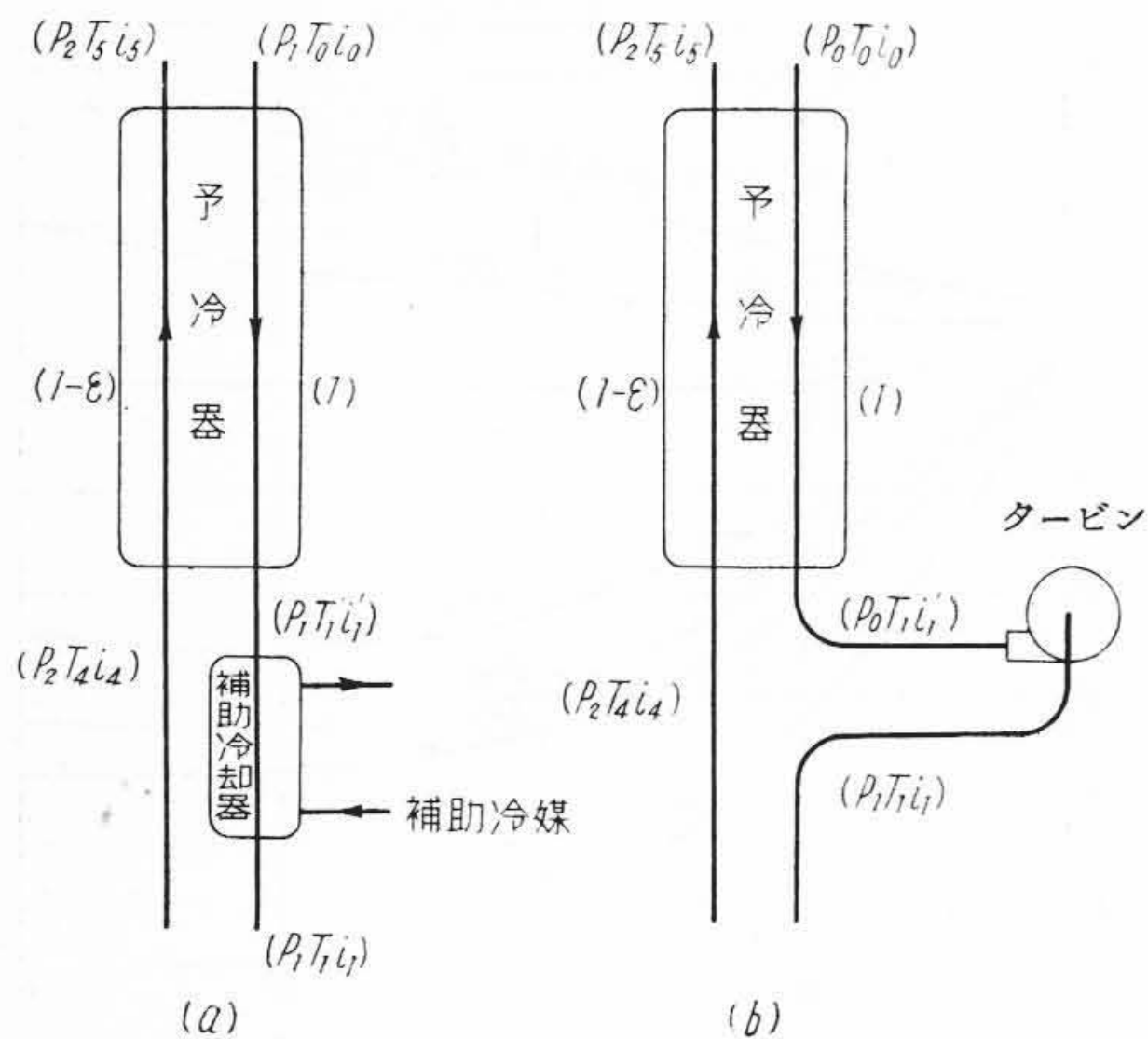
$$(i_4 - i_L) = 280 - 69 = 211 \quad (T-S \text{ 線図より})$$

したがつて

$$Q_L = 0 \text{ のとき } \epsilon = 0.104$$

$$Q_L = 10 \text{ のとき } \epsilon = 0.057$$

と求められる。



第 16 図 予 冷 部 分 の 型 式
Fig. 16. Two Types of Pre-cooling Part

(B) 予冷部分

予冷部分は、寒冷発生部分に入る原料ガスの温度を低めて、その温端損失を小さくし、あるいはこれをマイナスにしてジュールトムソン効果を働かせる部分である。

第16図(a)に示す補助冷媒による予冷と、第16図(b)に示すタービンによる予冷の2つの方法がある。

予冷器内の熱収支を立てると

$$(1-\epsilon)(i_5-i_4) = (i_0-i_1') + Q_L' \dots\dots\dots (10)$$

ここに Q_L' : 予冷器内の寒冷器壁損失 (kcal/kg)

i : エンタルピー (kcal/kg)

添字は第16図に示す位置を表わす。

いま $Q_L'=0$, $\epsilon=0$, かつ温端温度差 5°C として、予冷器の冷端温度差 ($T_1'-T_4$) を計算すると、第17図のごとくなる。このように予冷温度が下るにつれて予冷器出口の冷端温度差が大きくなっていく ($Q_L'\neq 0$, $\epsilon\neq 0$ の場合はさらにこれよりも大きく開く)。このために補助冷媒またはタービンを用いて、圧縮原料ガスの温度を下げ、一旦開いた温度差を再び縮めて、寒冷発生部分に入れるのである。

予冷部分全体の熱収支を立て、タービンまたは補助冷媒に必要な寒冷発生を求めると次式になる。

$$(i_1'-i_1) = Q_L' + (i_0-i_5) - (i_1-i_4) + (i_5-i_4)\epsilon \dots (11)$$

予冷にタービンを用いる場合は、タービンの寒冷発生能力にしたがって、(11)式を満足するように予冷温度が決ってくる。たとえば、圧縮圧力 30 atm, $Q_L'=10\text{kcal/kg}$, $i_1'-i_1=20\text{kcal/kg}$ として予冷温度を求めよう。

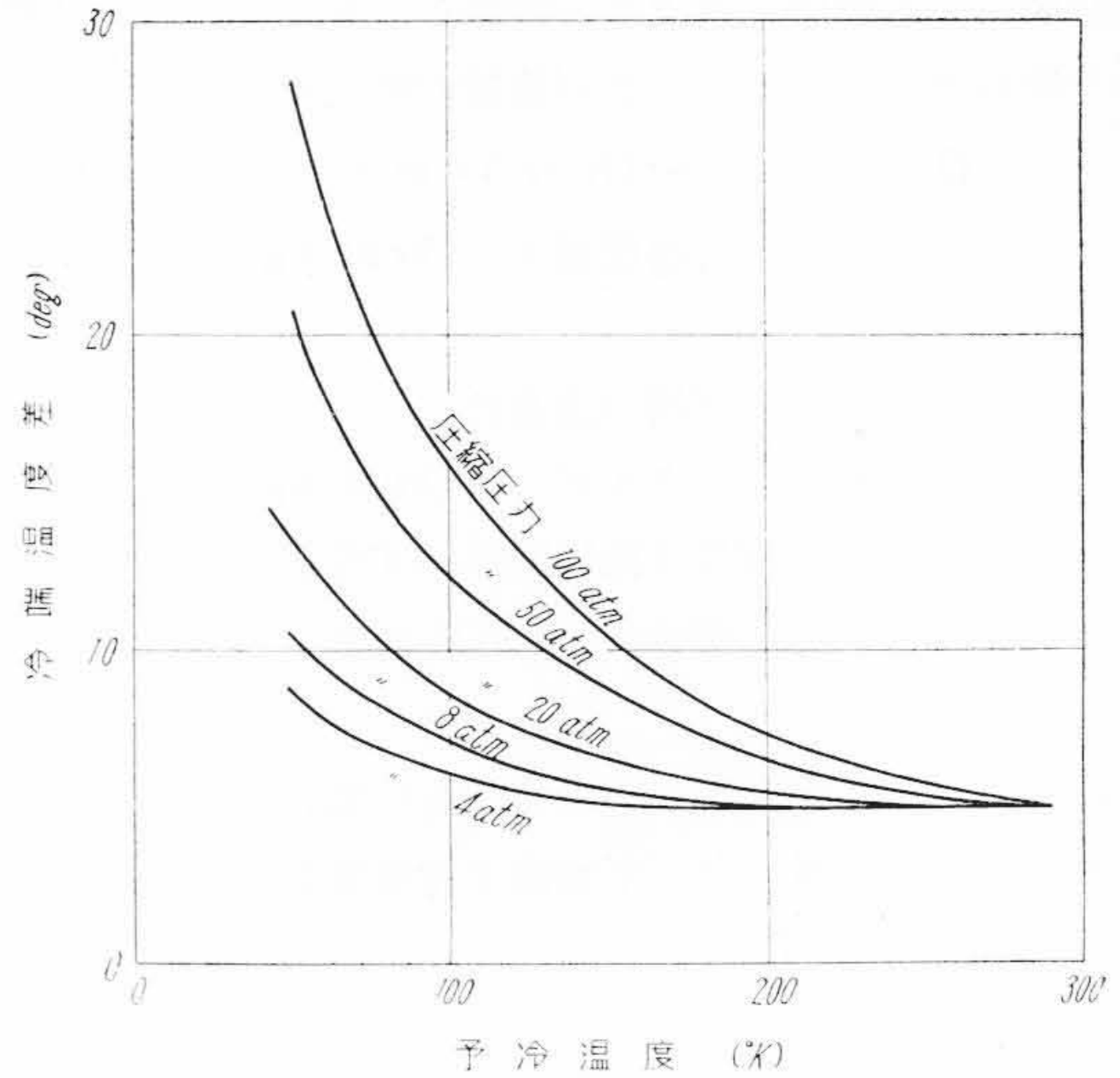
第14図から 30 atm 295°K において

$$(i_0-i_5) = 20.5\text{ kcal/kg}$$

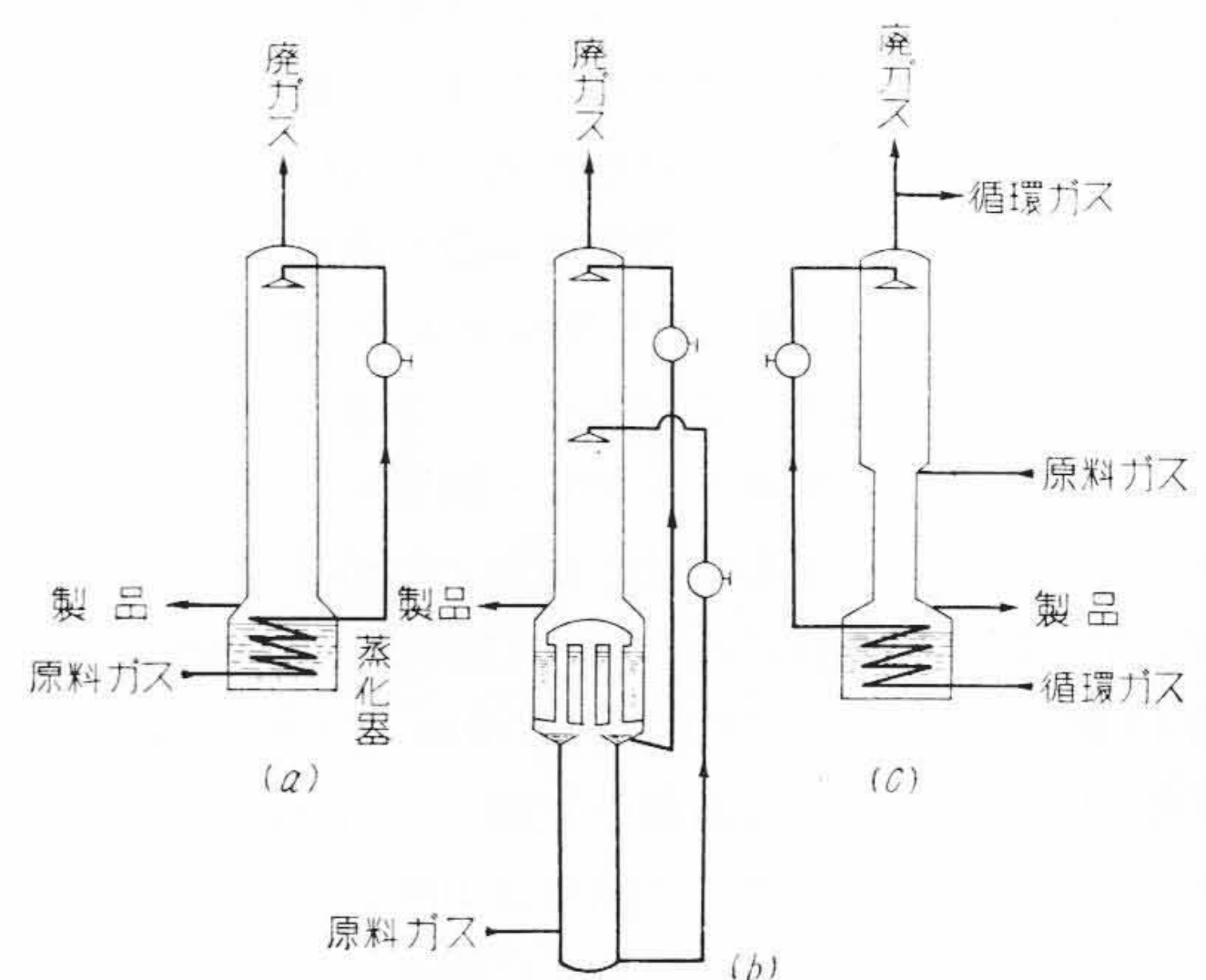
であるから

$$(i_1-i_4) = 10 + 20 - 20.5 = 9.5\text{ kcal/kg}$$

となる。タービンの膨脹後の圧力を 15 atm とすれば、



第 17 図 予 冷 器 の 冷 端 温 度 差
Fig. 17. Cold End Temperature Difference in Pre-cooler



第 18 図 精 溜 塔 の 3 型 式
Fig. 18. Three Types of Hydrogen Rectification Column

第14図から、予冷温度は約 120°K になる。実際には、タービンの寒冷発生量は入口温度が決らないと確定しないから、出口が 1.5 atm, 120°K の状態でタービンが 20kcal/kg 発生できるかどうかを再検討しなければならない。これから外れているときは、Trial and Error 法によつて計算し直す必要がある。

予冷に液体窒素を用いる場合は、その予冷温度は常に一定で、液体窒素の蒸発圧力によつて、最低 63°K まで予冷することができる。

(2) 精溜塔

寒冷発生装置でほぼ飽和にまで冷却された原料ガスは精溜塔に送られて精溜される。その精溜塔は第18図に示す3型式が考えられる。

(A) 単精溜塔 (第18図 a)

原料ガスはまず精溜塔の底部の蒸化器内で液化し, 底部に溜った液体水素を蒸発させる。液化した原料ガスは頂部に送られて還流となり, 蒸化器で蒸発した水素ガスと向流し, 次第に HD が濃くなつて底部に溜る。底部から HD rich の粗製品が引き出される。この精溜塔は, 最も簡単な精溜塔であるが, 頂部から出る廃ガス中の HD 濃度は, 原料ガスとの平衡以下の値に下げることができないから, 相当量の HD が逃げ, 収率が低くなる。比揮発度 1/1.68 として, その最高理論収率を求めると約 60% になる。

(B) 複精溜塔 (第18図 b)

これは空気分離装置で最も広く用いられている精溜塔である。単精溜塔の蒸化器の部分の中圧の精溜塔に変形し, 還流となる原料ガスを精溜して, HD の含有量のきわめて少い液と HD rich の液とにわけける。前者はこれを塔頂部に送り, 後者は上塔中部に送つて還流とする。これにより廃水素ガス中の HD を少くし, 収率を高めることができる。しかし精溜塔の操作がむづかしくなるという欠点がある。

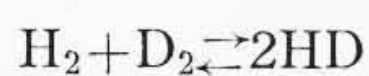
(C) 循環型精溜塔 (第18図 c)

これは単精溜塔の頂部から出るガスを循環させ, 再圧縮して還流とし, 原料ガスは直接精溜塔中部に吹込んで精溜を行う。この方式によれば, HD の含有量の少い液を還流とすることができるから, その収率を高めうる。しかも精溜塔の操作は決して複雑化しない。循環ガスの再圧縮機, 冷却系統を追加する必要があり, 寒冷発生装置の機器は多くなるが, 循環方式のため寒冷発生に用いうるガス量を増加せしめうるという利点がある。

水素精溜のごとく従来全然経験のない精溜は, まず精溜操作の簡単な循環型を採用し経験をえた後に最も効率のよい精溜塔の型式に移行すべきであろう。

HD 0.02% の原料ガスを循環型精溜塔で, 0.001% の廃ガスと 7% の粗製品に分離する場合の理論段数を計算し, 第8表に示した。この理論段数の値は空気分離装置の場合とほぼ同一であるから, 0.02% という低い濃度からも比較的容易に HD を濃縮することができよう。

HD 7% の粗製品は, さらに第2の精溜塔で, HD 90% 以上に濃縮する。つぎにこれを常温として, 触媒上で



の反応を左に進ませて, D₂ の含有量をまし, 再び冷却して, 第3の精溜塔で精溜し, 100% の D₂ とする。これを酸素で燃やせば 100% の重水となる。

いま 1,000 Nm³ の原料ガスにつき物質収支を計算すると第9表のごとくになる。第2, 3 精溜塔の処理量はきわめて小さくなる。なお 1t/year の重水製造装置は,

第8表 循環型精溜塔の理論段数

Table 8. Numbers of Theoretical Plates in Compound Column

還流/原料ガス	供給段より上 (0.001~0.02%)	供給段より下 (0.02~7.0%)
2	12.3	14.1
3	8.7	13.0
4	7.6	12.5
∞	5.4	11.5

第9表 精溜塔の物質収支

Table 9. Material Balance of Rectification Column

		ガス量 (Nm ³ /h)	HD 含有量 (%)	100% 重水換算 (kg/h)
原料ガス		1,000	0.02	0.0893
第1精溜塔	粗製品	2.7	7.0	0.0843
	廃ガス	997.3	0.001	0.005
第2精溜塔	原料	2.7	7.0	0.0843
	製品	0.199	90.0	0.080
第3精溜塔	原料	0.199	90.0	0.080
	製品	0.085	100.0 (D ₂)	0.076*

〔備考〕 1. * 全体の収率 0.076/0.0893=0.85
(文献によれば収率 0.95 まで可能)
2. 本数表は 1,000 Nm³/h 基準で表わしてある。

年 300 日稼動と仮定して, 原料水素ガス量は

$$\frac{(1,000)(1,000)}{(300)(24)(0.076)} = 1,830 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

である。

〔V〕 水素液化精溜装置の系統図

水素液化精溜装置の系統図は, 寒冷発生装置と精溜塔との組合せによつて, つぎの3つの型式に分けられる。

- 第1型式 原料水素ガス系統に寒冷発生装置を用いたもの
- 第2型式 還流系統に寒冷発生装置を用いたもの
- 第3型式 別箇にガスを循環させて寒冷を発生するもの

もちろん実際には, これらの複合組合せが採用される。

また寒冷発生方式として, 膨脹タービンをを用い低い圧縮圧力で寒冷を発生する低圧方式と, 圧縮圧力を高くしてジュールトムソン効果を利用し, 必要な場合は往復動型膨脹機を用いる高圧方式とがある。液化精溜の系統図を, 寒冷発生装置からつぎの3つに分けて検討してみよう。

- (i) タービン予冷の低圧式
- (ii) 液体窒素予冷の低圧式
- (iii) 液体窒素予冷の高圧式

(1) タービン予冷の低圧式

予冷部分にタービンを用いた低圧式において、タービンの全寒冷発生を ΔI_T 、温端損失を ΔI_w 、装置の器壁損失を処理ガス量当り Q_L とする。還流液量を L 、原料ガスを F 、タービン風量を M とし、各型式の熱収支をたてるとつぎのようになる。

(i) 第1型式

$$M = F$$

$$(F+L)Q_L + (F+L)\Delta I_w = F\Delta I_T$$

(ii) 第2型式

$$M = L$$

$$(F+L)Q_L + (F+L)\Delta I_w = L\Delta I_T$$

(iii) 第3型式

$$(F+L+M)Q_L + (F+L+M)\Delta I_w = M\Delta I_T$$

ΔI_w は圧縮圧力によつて変化するが、これを 18 kcal/kg とし、 $L/F=2$ とし計算した結果を第19図に示す。第3型式については、 $M/L=m$ とし、 m をパラメータにしてある。これから装置の器壁損失を仮定し、かつタービンの寒冷発生とを見比べてどの系統図が用いられるかを決つてくる。

第1型式は、タービンにまわしうるガス量が小さく、タービンで大きな寒冷発生をしないと、温端損失すら補えない。したがつて本方式は非常に大容量で、器壁損失のきわめて小さいプラントにしか適用できない。アメリカの 34 t/year の生産設備の系統図は、本型式によつて計画されている。

第2型式は、タービンにまわしうるガス量は第1案より多いが、背圧が精溜塔の蒸化器の温度差から、3 atm 以下に下げられないので、タービンの有効膨脹比が少く同じ圧縮圧力でも ΔI_T が小さい。

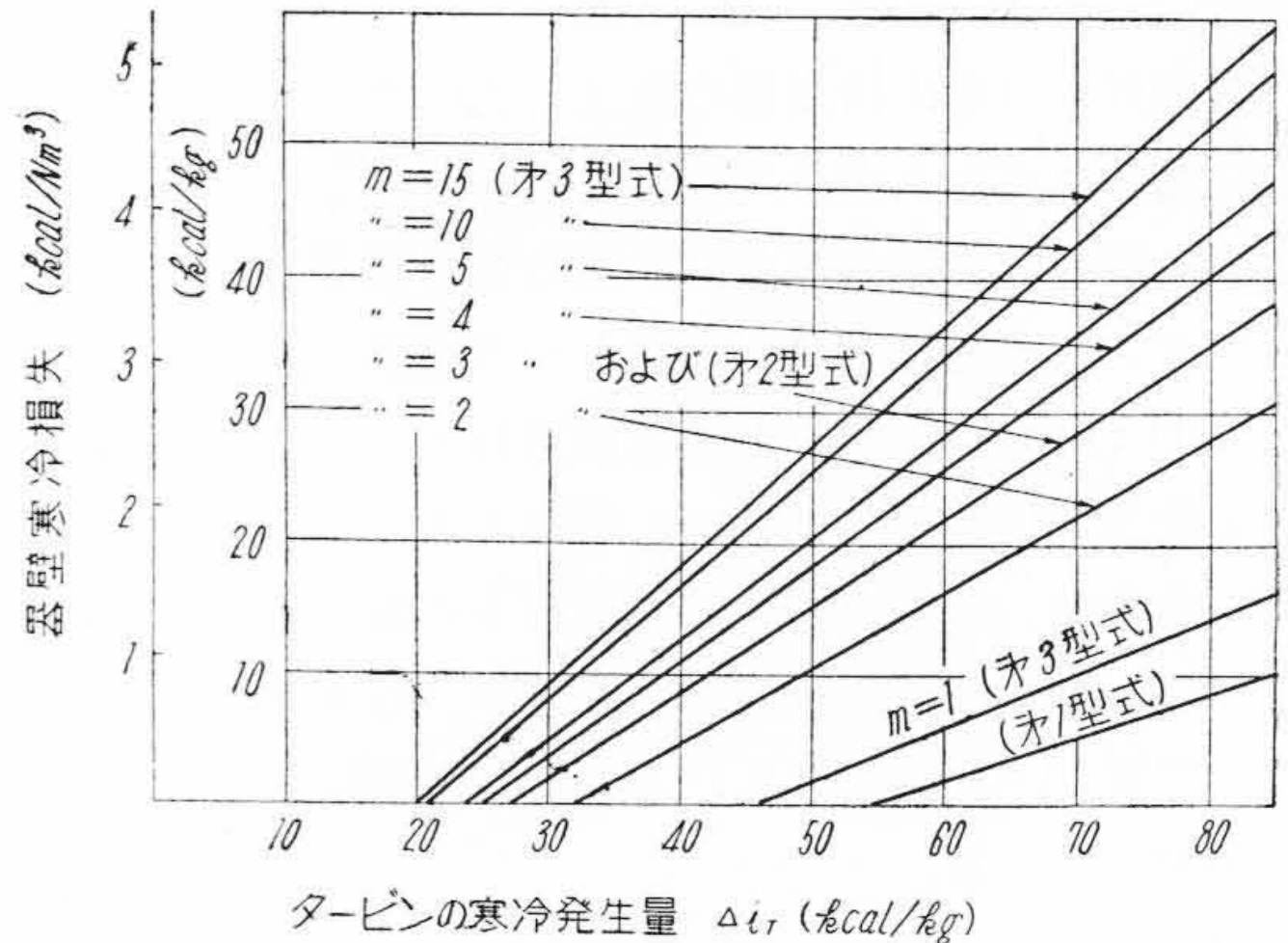
第3型式は m を増加すれば、いくらでも大きな寒冷損失を賄うが、処理ガス量がぼう大となり実際問題としては制限がある。

低圧方式の唯一の欠点は、タービンの構造上その最小風量に制限があり、圧力、温度によつて多少異なるが、少くもタービン風量 4,000 Nm³/h 以上でなければならないという点である。

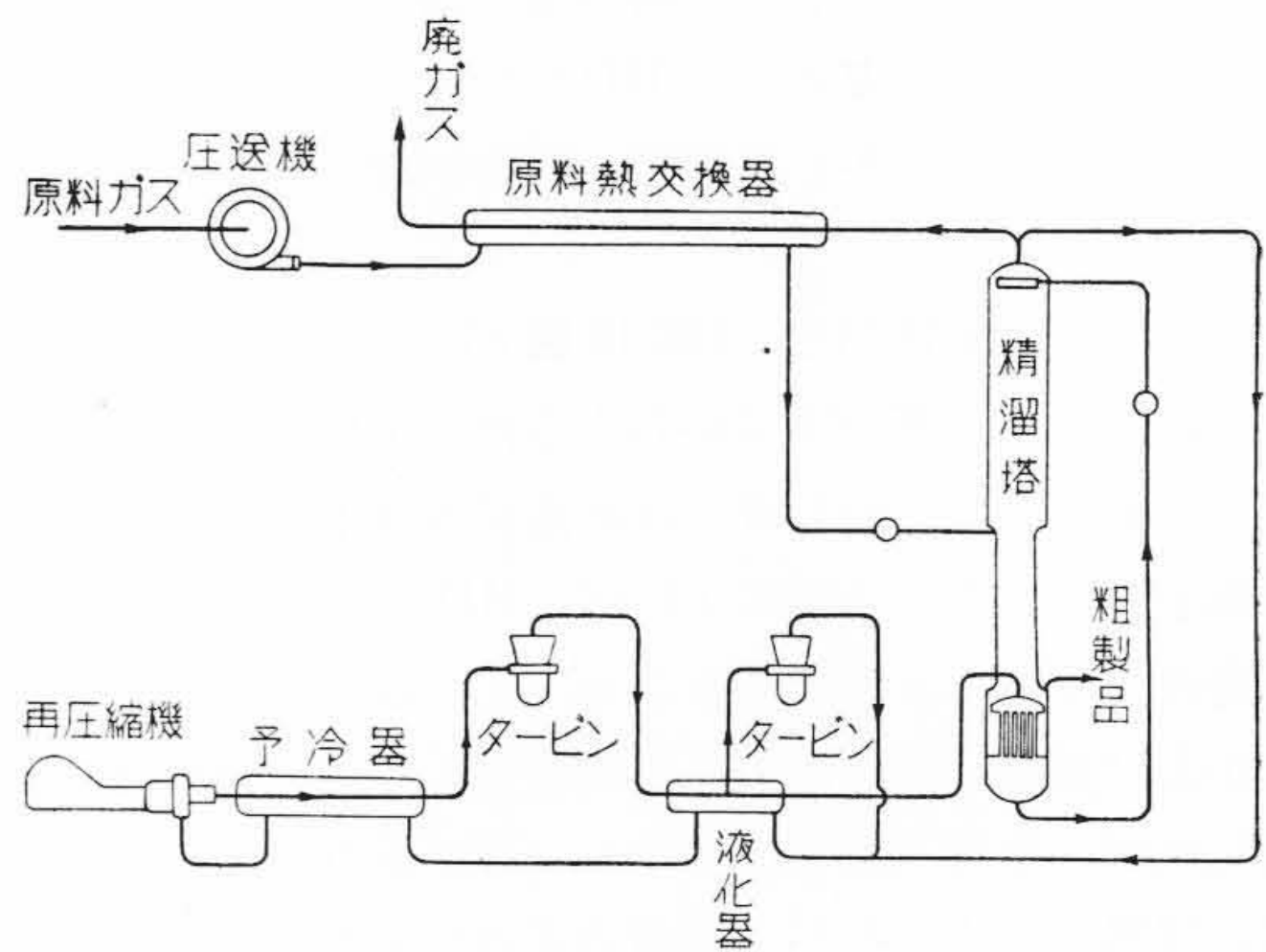
このため、原料ガス量によつておのずから系統図の型式が決つてしまう。第7表の計算基礎となつた系統図はつぎの通りである。

原料ガス	250 Nm ³ /h	第3型式
原料ガス	500 Nm ³ /h	第3型式
原料ガス	1,000 Nm ³ /h	第2型式+第3型式
原料ガス	2,500 Nm ³ /h	第2型式+第3型式
原料ガス	5,000 Nm ³ /h	第1型式+第2型式

第20図は第3型式の典型的な系統図を示す。



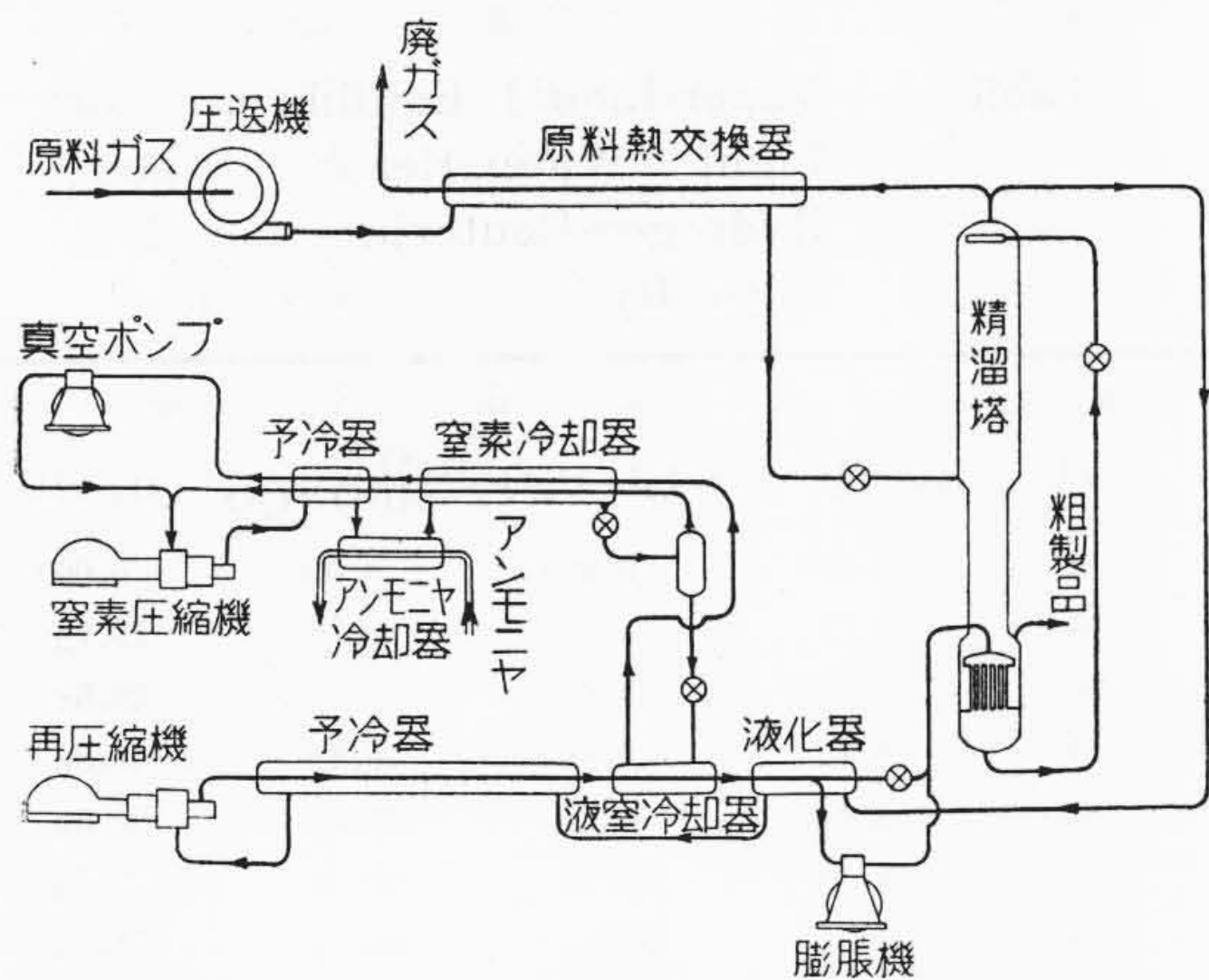
第19図 タービン予冷低圧式の熱収支
Fig.19. Heat Balance for Low Pressure Hydrogen Rectification Plant of Turbine Cooling Type



第20図 タービン予冷低圧式水素液化精溜装置の系統図
Fig.20. Simplified Flow Sheet for Low Pressure Hydrogen Rectification Plant of Turbine Cooling Type

(2) 液体窒素予冷の低圧式

第20図のフローシートにおいて、予冷タービンの代りに液体窒素冷却器を用い、液体窒素発生装置を追加したものである。この方式は系統図を複雑にする欠点にあるが、液体窒素冷却器以前の各機器の熱損失は、液体窒素が受持つてくれるから、タービンで賄う必要のある寒冷発生は、液体窒素蒸発温度以下の各機器の寒冷損失だけで、水素ガスの圧縮圧力は低くなり、装置の運転は非常に安定する。予冷部分以下の系統図は、タービン予冷の系統図と全く同じである。第8表の計算基礎となつた系統図の型式もタービン予冷の場合と同じである。また低圧方式では圧縮圧力が低く、液体窒素を減圧して予冷してもその効果が少く常圧予冷で十分である。



第21図 減圧液体窒素予冷 高压式水素液化精溜装置の系統図

Fig. 21. Simplified Flow Sheet for High Pressure Hydrogen Rectification Plant of Reduced Pressure Liquid Nitrogen Cooling Type

(3) 高压方式

高压方式は、圧力と風量に制限がないから、第1型式と第2型式だけが考えられる。第21図に高压方式の典型的な系統図を示す。第7表の計算基礎となつた系統図は
 常圧液窒素予冷 第1型式+第2型式
 減圧液窒素予冷 第2型式
 である。

(4) 結論

第7表からわかるように、第3型式のみの低压式は、高压式に比し所要動力が多くなるが、第2型式+第3型式または第1型式+第2型式が用いられるような大容量になると、低压式の方がはるかに有利となる。この限界は大体原料ガスにして 1,000 Nm³/h である。低压方式のなかでは、第1型式+第2型式が採用できる原料水素ガス 4,000 Nm³/h 以上の場合タービン予冷式が有利であり、それ以下の第2型式+第3型式では液窒予冷式の方が有利である。

[IV] 結 言

以上重水製造装置について二三の検討を行つた。このほかにも種々製造方法が考えられるが我国の立地条件および技術的ならびに経済的諸条件より、まず電解交換法は注目すべきで、特に企業の重水製造装置を建設するとすれば最も経済的であるのは**低压方式**による水素液化精溜装置と考える。

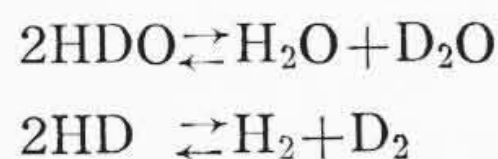
る。

参 考 文 献

- (1) Glasstone and Edlund: The Element of Nuclear Reactor Theory (1952)
 松本訳: 日立工場調査報告 第75号 (昭29-7)
- (2) Rolf Persson: Nucleonics Vol. 12 No. 10 p. 26~29 (Oct., 1954)
- (3) I. Kirshenbaum and H.C. Urey: Properties, Abundance and Analysis of Heavy Water (1951)
- (4) H.W. Woolley, R.B. Scott and F.G. Brickwedde: J. Research of National Bureau of Standards 41 379 (1948-11)
- (5) H. J. Hoge and R. D. Arnold: Ibid. 47 63 (1951-8)
- (6) P.J. Selak and J. Finke: Chem. Eng. Prog. 50 221 (1954-5)
- (7) Von Klaus Clusius and K. Starke: Zeit. f. Naturforsch 4a 549 (1949)
- (8) M. Benedict: Ind. Eng. Chem. 45 2372 (1953-11)
- (9) 特許出願中

(附 録 1) 重水および重水素の存在状態

重水および重水素は、次式の平衡関係を満して存在する。



したがつて、重水素のうち常に HDO あるいは HD の形で存在するものが含まれている。これらの混合物の重水素の原子百分率を $C_d\%$ としたとき、各 C_d における HDO または HD の存在量はつぎのようにして求まる。上の平衡反応の平衡恒数を K とし(第22図次頁参照)、それぞれの組成を x_H , x_{HD} および x_D (モル%) で表わせば

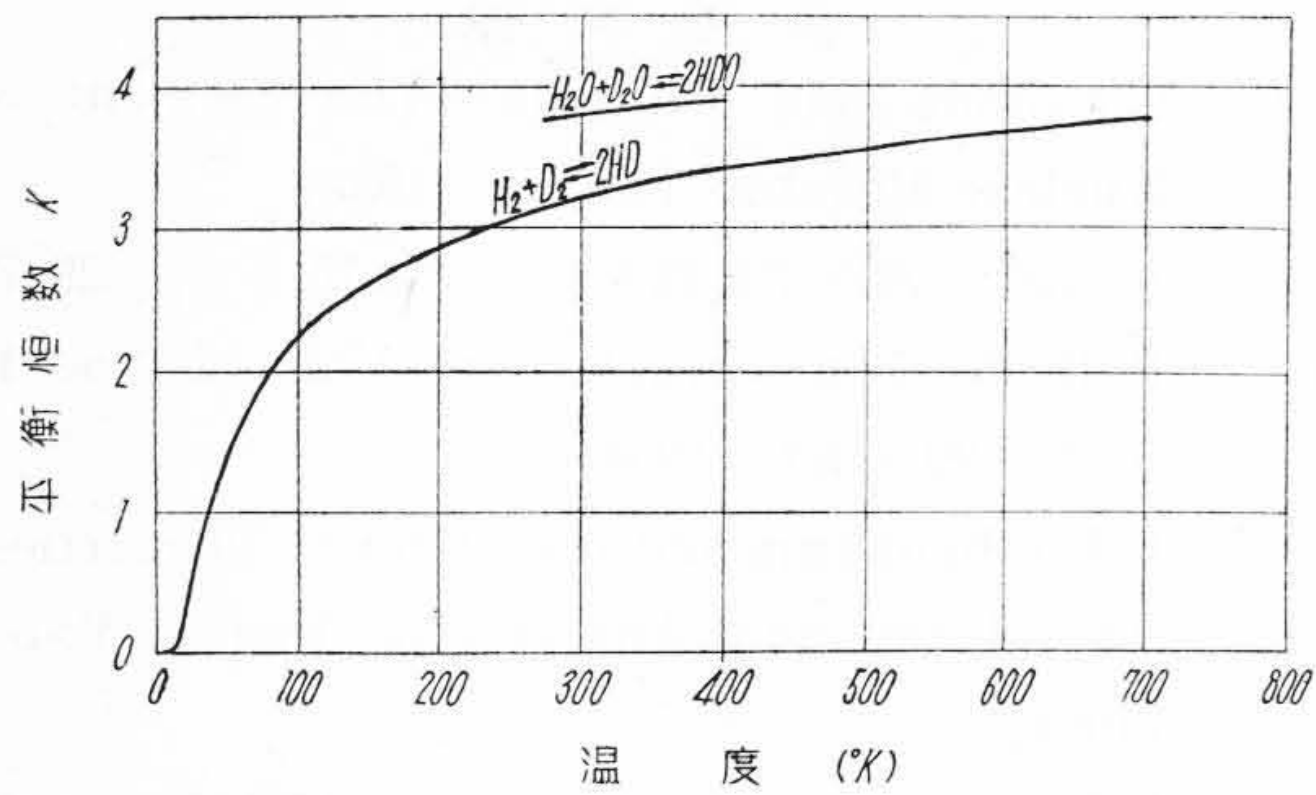
$$\left. \begin{aligned} x_{HD}^2 &= Kx_Hx_D \\ x_{HD} + 2x_D &= 2C_d \\ x_H + x_{HD} + x_D &= 100 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

これから、 x_H , x_D を消去すると

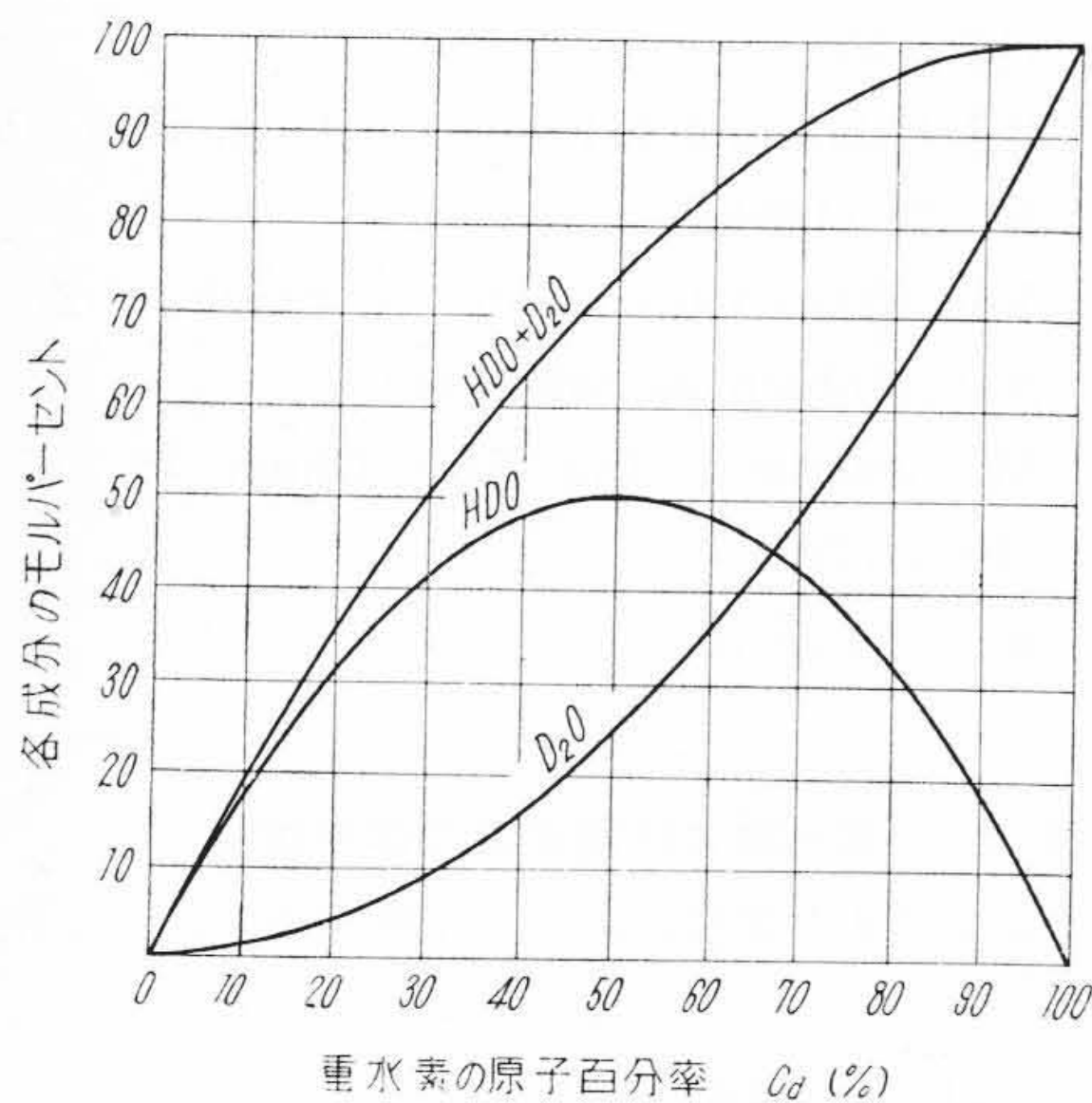
$$x_{HD} = \frac{-100K + 100K\sqrt{1 + \frac{4(4-K)}{10^4K}C_d(100-C_d)}}{4-K}$$

$$\approx \frac{2}{100} C_d(100-C_d) \dots\dots\dots (13)$$

となる ((13)式は $C_d=50$ で誤差最大となるが、0.4%程度である)。これを図示すると第23図(次頁参照)になる。これから、重水素の含有量が非常に小さい場合はその大部分が HD の形で存在し、 C_d が増すと D_2 の量が増大してゆく。



第22図 重水および重水素の平衡反応の平衡恒数
Fig. 22. Equilibrium Constants for $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ and $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$



第23図 D_2O および HDO の存在割合
Fig. 23. Existing Fraction of D_2O and HDO

精溜計算の場合、重水が常にこの平衡関係を満たしながら精溜される場合と、そうでない場合とわけて考えなければならない。普通液体水素のような低温では、この平衡関係は凍結してしまうので、液体水素の精溜は H_2 - HD の2成分系で考えてよい。天然水の蒸溜では、 H_2O - HDO - D_2O の3成分系として考えなければならない。

(附録2参照)

(附録2) 重水および重水素の気液平衡関係

精溜において重要な役割をするのは、組成 x の液と平衡状態にある気相の組成 y との関係である。重水素や重水の場合は、互に非常に似た性質のもの同志の混合物で、ラウールの法則などが成立する理想溶液と考えられる。このような場合は、蒸気圧から簡単に平衡関係が計算できる。

各成分をその添字で示し、液相中の組成を x_1, x_2, \dots 、気相中の組成を y_1, y_2, \dots 、(いずれもモル%)で示し、また各成分の蒸気圧を P_1, P_2, \dots 、各成分の分圧を p_1, p_2, \dots 、で表わすと次式が成立する。

第10表 重水および重水素の気液平衡

Table 10. Vapor-Liquid Equilibrium for Light Water-Heavy Water, Hydrogen-Deuterium and Hydrogen-Hydrogen Deuteride

液組成 (%)	気相組成 (%)			
	H_2O - HDO	H_2O - D_2O	H_2O - HDO - D_2O	H_2 - HD
0	0.000	0.000	0.000	0.000
10	9.771	9.553	9.769	15.73
20	19.59	19.26	19.60	29.57
30	29.46	28.95	29.47	41.86
40	39.38	38.79	39.39	52.82
50	49.36	48.73	49.36	62.68
60	59.38	58.78	59.39	71.59
70	69.46	68.92	69.46	79.67
80	79.56	79.18	79.59	87.04
90	89.77	89.53	89.77	93.79
100*	100.00	100.00	100.00	100.00
α_{ij}	1/1.026	1/1.052	常に平衡	1/1.68

(注) * 100% は HDO, D_2O, HD の 100% を示す。

$$100p_i = x_i P_i \quad (\text{ラウールの法則})$$

$$100p_i = y_i \pi_i \quad (\text{ダルトンの法則})$$

ここに π は気相の全圧を示す。i の異なる2つの式から

$$\frac{y_i}{y_j} = \frac{P_i}{P_j} \frac{x_i}{x_j}$$

をうる。 P_i/P_j は比揮発度と呼ばれ α_{ij} で表わす。2成分系の場合は

$$x_2 = 100 - x_1, \quad y_2 = 100 - y_1$$

であるから

$$y_1 = \frac{\alpha_{12} x_1}{100 + (\alpha_{12} - 1) x_1}$$

3成分系の場合は

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= \frac{x_1}{x_1 + \alpha_{21} x_2 + \alpha_{31} x_3} \\ y_2 &= \frac{\alpha_{21} x_2}{x_1 + \alpha_{21} x_2 + \alpha_{31} x_3} \\ y_3 &= \frac{\alpha_{31} x_3}{x_1 + \alpha_{21} x_2 + \alpha_{31} x_3} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 100$$

となる。普通比揮発度は温度によつて多少変化するが、狭い温度範囲では、その平均値を取り一定として、上式を計算して差支えない。第10表にいろいろな2成分系について計算した結果を掲げた。

第3行の H_2O - HDO - D_2O 系は、重水が常に HDO と D_2O に分れて平衡しているとして(附録1参照)計算したものである。この場合は一見3成分系であるが、平衡条件で自由度が1つ少くなり、2成分系と同じである。その計算法は、添字(1)で H_2O 、(2)で HDO 、(3)で D_2O を表わすとすれば、

- (i) 液相の C_d (D_2 の原子百分率) を決める。
- (ii) (13)式から x_1, x_2, x_3 を求める。
- (iii) (14)式から $\alpha_{21}=1/1.026, \alpha_{31}=1/1.052$ として y_1, y_2, y_3 を求める。
- (iv) (12)式から気相の C_d を求める。

この順序によつて計算した液相の C_d と気相の C_d を表示したのである。これによれば, ほとんど H_2O-HDO 系の気液平衡関係と一致している。水精溜の最小理論段数の計算には H_2O-HDO 系の比揮発度を採用して差支えないことがわかる。

(附 録 3) 減容電解の計算

残存電解液 M から, ΔM だけが電解されたときの物質収支をたてると

$$Mx - (M - \Delta M)(x + \Delta x) = y\Delta M$$

これから

$$\frac{dM}{dx} = \frac{M}{x-y}$$

これを x_0 から x まで積分すると

$$\log \frac{M}{M_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{x-y}$$

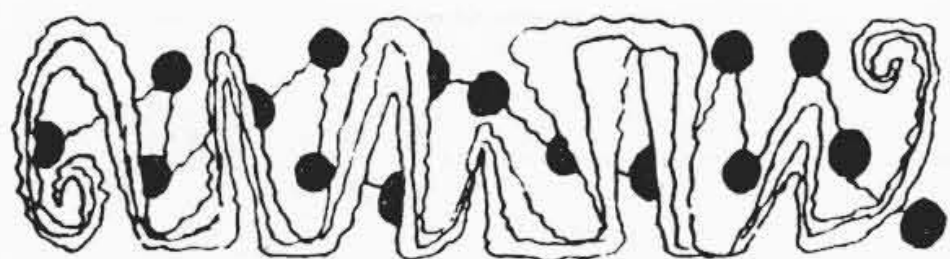
をうる。これは蒸溜計算でレーレの積分といわれているもので, 右辺に

$$\frac{x}{100-x} = \alpha \frac{y}{100-y}$$

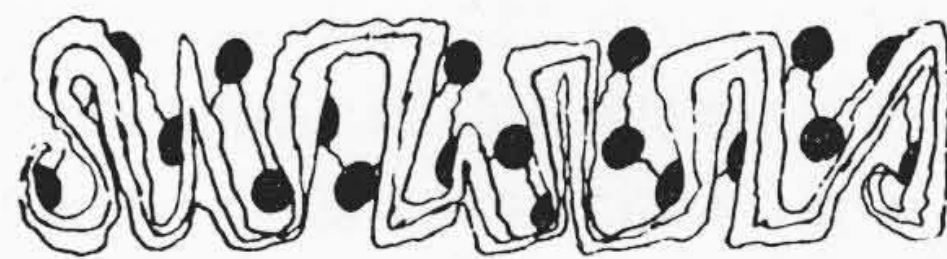
を代入し y を消去して積分すると

$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{x_0}{x}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \left(\frac{100-x}{100-x_0}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}}$$

を得る。



新 案 の 紹 介



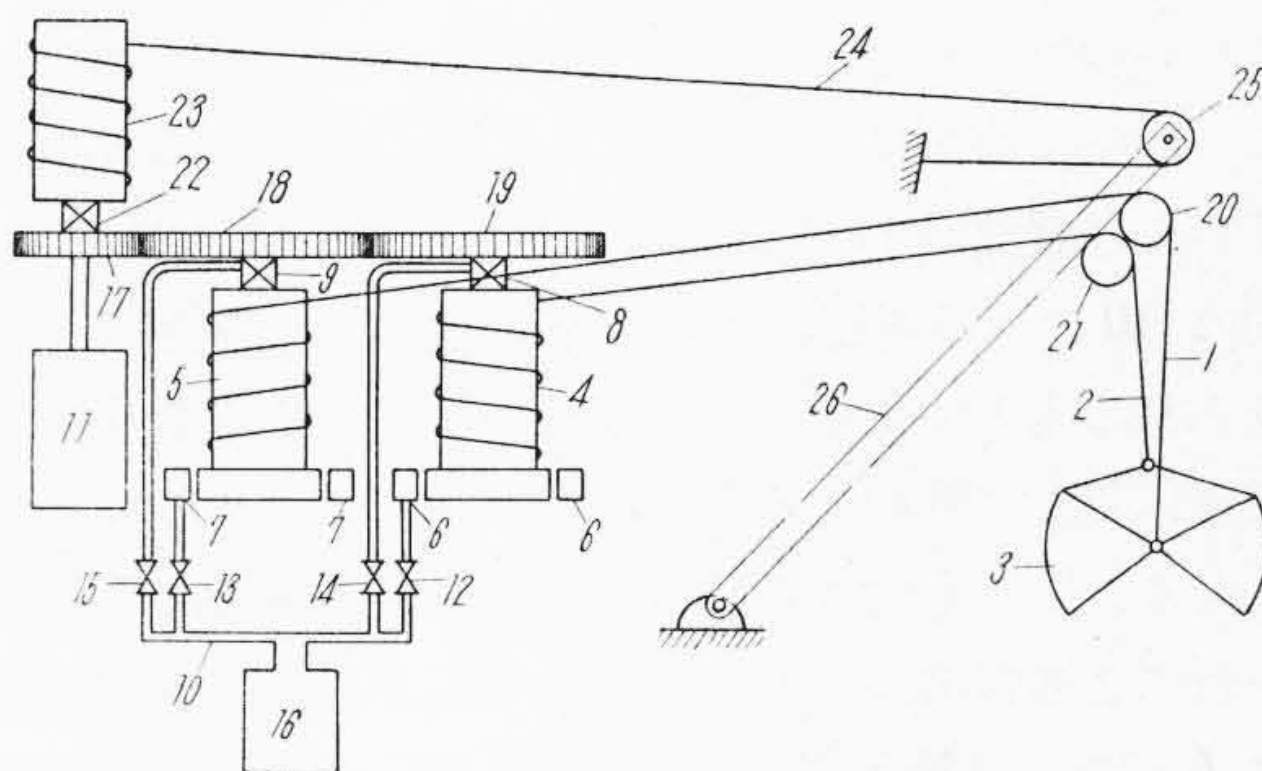
実用新案第 417717 号

平川克己・佐川伊知夫・中野二郎

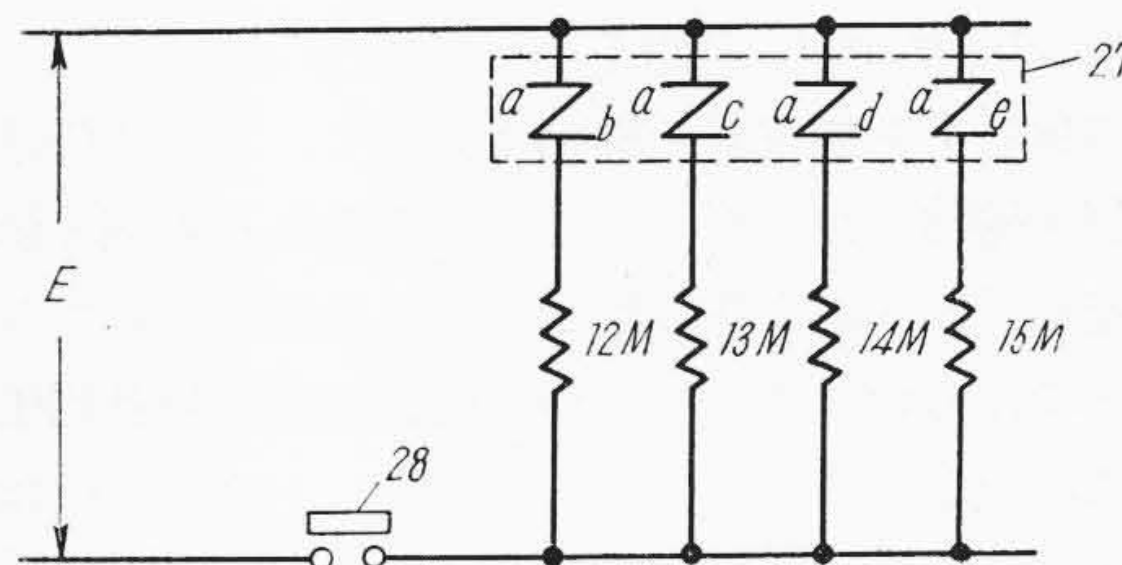
グラブバケット操作とブーム俯仰制御を行う装置

この考案は浚渫船などにおいて一つの電動機, 一つの制御器でグラブバケットの巻上, 巻下, 開閉ならびにブーム俯仰を行わしめ, その各操作間に混乱を生ずることなき新しい装置である。

図中 1 は開閉用ロープ, 2 は保持用ロープ, 3 はバケット, 4 は保持用巻胴, 5 は開閉用巻胴, 6 は保持巻胴用ブレーキ, 7 は開閉巻胴用ブレーキ, 8 は保持巻胴用クラッチ, 9 は開閉巻胴用クラッチ, 10 は通気または通油管, 11 は駆動電動機, 12 および 13 は各巻胴ブレーキ用電磁弁, 14 および 15 は各クラッチ用電磁弁, 16 は圧縮空気または圧油用タンクで, 17, 18 および 19 はそれぞれ 11, 5 および 4 の各軸上の歯車で, これは常にかみ合い状態にある。20 および 21 は滑車を示す, 22 は俯仰巻胴用クラッチ, 23 はブーム俯仰用巻胴, 24 は同ロープ, 25 はその滑車, 26 は俯仰ブームである。この制御器は第 2 図に示され, 接触子群 ab, ac, ad および ae を有しこれらは制御器 27 の転動操作に応じて一定順序に開閉するものとし上記 12 ないし 15 に対する操作線輪 12M ないし 15M をおのおの直列に接続する, 28 は俯仰用クラッチ 22 がはづれたときに閉じ, かゝつたときに開く連動接点である。また ab, ac, ad および ae が順次閉成してたとえばいま 12M と 13M が附勢されるとブレーキ 6, 7 が弛み, また 14M と 15M が附勢されるとクラッチ 8, 9 がかゝるように, したがつて 12M ないし 15M 全部が消勢されるとブレーキはかゝりクラッチははずれるように仕組まれる, クラッチ 22 は手動掛脱でよろしく制御器 27 に関連させる場合にはそれに応ずる電磁弁, 操作線輪, 接触子などを追加すればよい。このように構成して電動機 11 の正逆回転制御をこれに加味するときは制御器 27 の転動に応じクラッチおよびブレーキの個々または任意の組み合わせ共動に

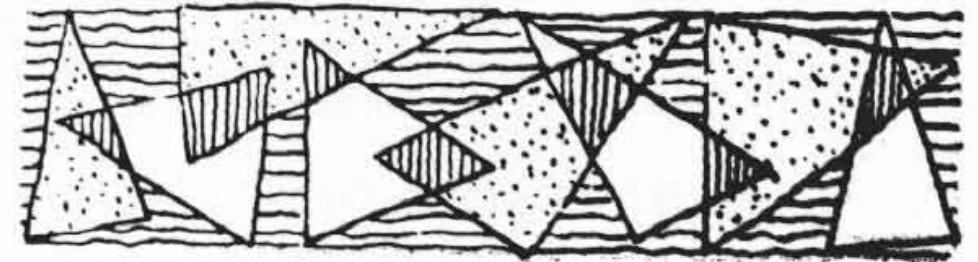
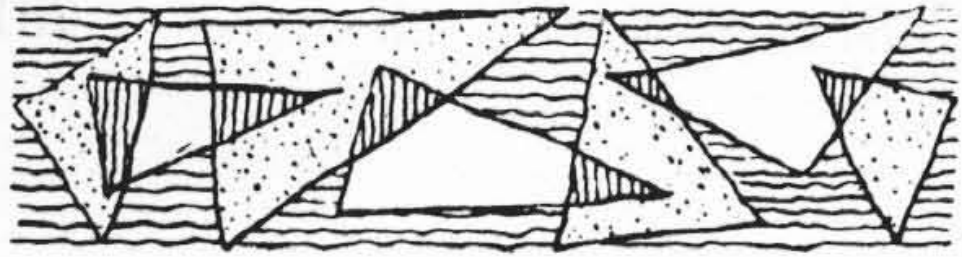


第 1 図



第 2 図

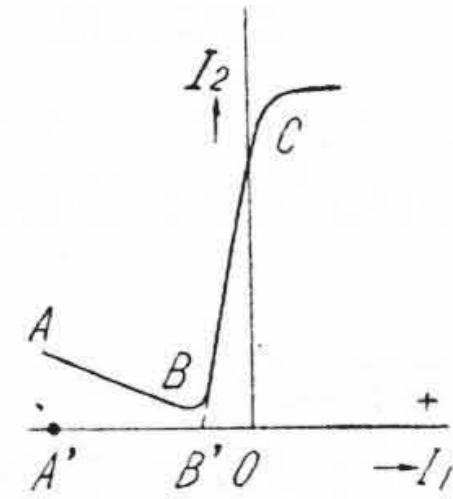
よりバケット 3 は上, 下, 開, 閉, 停止自在に操作されるのである。またブーム 26 の俯仰操作に当つてクラッチ 22 をかけるとその連動接点 28 は開路するので両ブレーキ 6, 7 はかゝつてバケット 3 をその直前の状態に停止するとともに両クラッチ 8, 9 ははずれるので電動機 11 から無縁となる, よつてその後は電動機 11 の正逆回転制御によりブーム 26 を意のままに制御することができる。(宮崎)



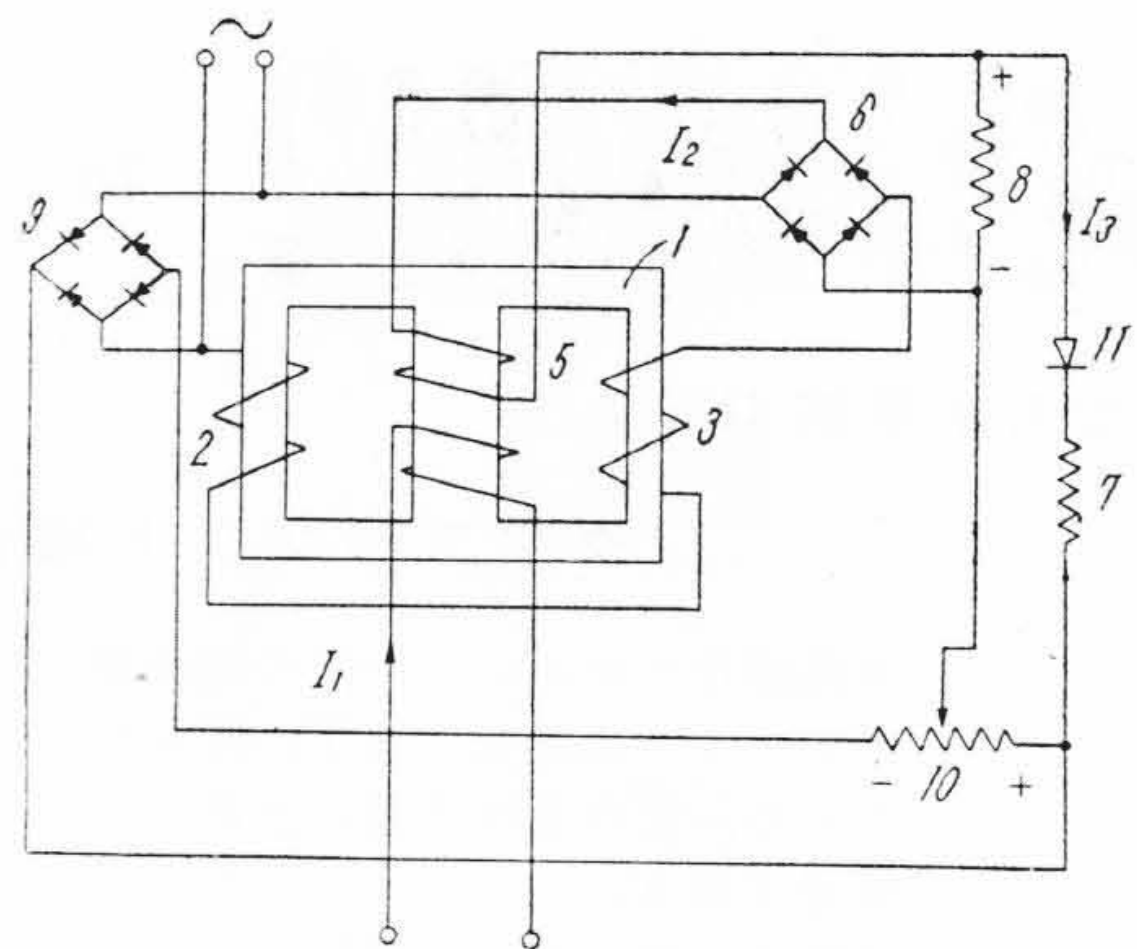
跳躍性制御電流発生装置

正饋還効果を与えた一般の磁気増幅器の特性は第1図の特性曲線のA—B—C曲線に示されるごとくであつて、その出力電流は一層急峻度を加えることB—C部分に見るごとくであるが、一方A—B部分はB—C部分に比して逆傾斜関係にあり、これが磁気増幅器の大きな欠点であつた。すなわちこれによつて継電作用を行わせるとかまたは一般に制御電流の一定の臨界値以下では無作用であるが一旦臨界値を超えるや跳躍的に作用力を現わすという用途では制御電流が増しても出力電流が必ずしも増加せず、また反対に制御電流が減しても出力電流が増すというごとき現象が現われて結局安定作動は期し得られなかつた。本案はこの点に鑑みこれを第3図の I_3 のごとき特性に改善したものである。第2図は正饋還効果を与えるように結線した磁気増幅器で整流器6の出力側に正饋還線輪5と共に接続された抵抗8と、別に交流電源に接続した整流器9の出力端を閉結する抵抗10とを用い、これらの抵抗をその電圧降下の極性が互に相反するように一回路に直列に接続し、さらにその回路内に負荷抵抗7および整流器11を直列にしたもので、整流器11の方向は10の両端電圧に反対し8の両端電圧極性に一致させられるものである。この接続の結果は整流器6の出力電圧に対して他のある電圧が差動的に附加せられたことになり、しかも附加差動電圧は結局それが優位にある間それによる電流は通じ得ないのであるから、出力電流 I_2 は I_3 の如く(第3図)その一部が負にまで引き下げられたまゝ電流無しの状態を呈し、抵抗7に通ずる電流は第3図のA—B—C I_3 の如くなる。

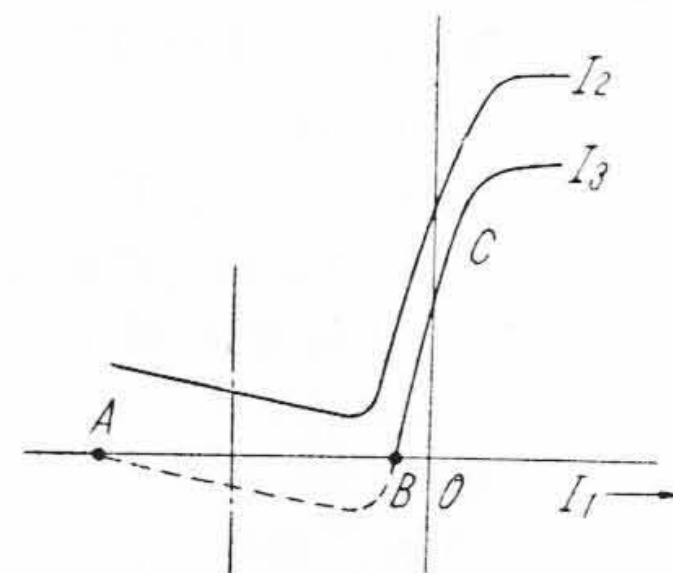
故に抵抗7を継電器の線輪と見立て、または任意の自動制御用線輪となしたときは、制御電流 I_1 の臨界値は截然と定まり、しかも作動整定に相当範囲の余裕を与え得ることになるのでこれによつて磁気増幅器の利用価値は顯著に向上した。(宮崎)



第1図



第2図



第3図

正 誤 表

本誌既刊号に下記の通りミスプリントがありましたのでここに訂正致します。

—— 編集部 ——

巻号	頁	訂正箇所
37—3	101	製品写真誤掲に関する件中の年月日。昭和26年1月31日は昭和30年1月31日の誤り
37—2	110 111	第10図と第16図とが写真のみ入れ違い