

関西学院大学
KANSEI GAKUIN UNIVERSITY

令和元年 7 月 22 日

燃料デブリ等保管時の水素安全 技術のさらなる向上に目処

長岡技術科学大学高瀬和之教授、関西学院大学田中裕久教授、宇都宮大学杉山均特任教授、ダイハツ工業谷口昌司主任、アドバンエンジニアリング藤勇課長代理、日本原子力研究開発機構日野竜太郎特任参与らの研究グループは、東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所（1F）の廃炉に伴う燃料デブリ等の放射性廃棄物を対象に、保管容器の長期にわたる水素安全の確保と水素安全技術のさらなる向上のため、保管容器内に蓄積される水素の濃度を低減する技術の開発に目処をつけました。

開発に目処をつけた水素安全技術は次の技術からなります。

- ・ 高性能な 2 種類の水素再結合触媒の製造技術
- ・ 保管容器内に発生する水素の処理技術
- ・ シミュレーションによる水素挙動の予測評価技術

開発した水素再結合触媒を使って、1F の燃料デブリ等保管容器の設計条件である、容器内水素濃度を爆発下限界（容器体積の 4%）未満に低減できることを実験によって確認しました。

本研究開発の一部は、文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」廃炉加速化研究プログラム（国内研究）「廃棄物長期保管容器内に発生する可燃性ガスの濃度低減技術に関する研究開発」（研究代表：長岡技術科学大学教授 高瀬和之）で行われたものです。

問い合わせ先

国立大学法人 長岡技術科学大学

大学戦略課企画・広報室 滝澤、中澤

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Tel : 0258-47-9006、9216 Fax : 0258-47-9010

E-Mail : kikaku@jcom.nagaokaut.ac.jp

ハニカム型水素安全触媒

このプロジェクトにおいて、ダイハツ工業・谷口昌司、日本原子力研究開発機構・松村大樹、関西学院大学・田中裕久の研究グループは、自動車触媒を応用した、実用性の高い「ハニカム型水素安全触媒」を開発した。この結果、福島第一原子力発電所の廃炉の際に、燃料デブリ等を安全に搬出・輸送し、そして長期間に渡り安全に保管することが可能となる。

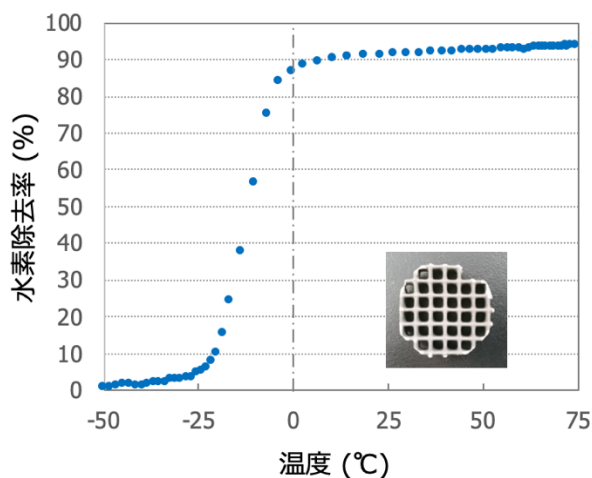
即ち、密閉された保管容器内で、燃料デブリ等の水分が放射線分解して水素ガスを発生する課題に対して、ガソリン自動車用ハニカム型触媒を応用し、外部からの電力供給などを必要とせず、発生した水素と酸素を容器内で安全な水に戻す「水素安全触媒」を開発した。

大型放射光施設 SPring-8 を活用し、反応メカニズムを解析することにより、触媒開発を加速した。触媒試作は、株式会社キャタラーと日本ガイシ株式会社の協力を得た。また、触媒改良の効果は、ドイツ・ユーリッヒ研究所 (Forschungszentrum Juelich GmbH) の大スケール反応装置にて実証した。今後実用化に向けたステップに移行する。

本触媒は自動車触媒技術を応用しているため、以下のような優れた特徴を持つ。

- ・燃料デブリ等の保管容器内で発生する水素を、安全な濃度（4%未満）に保つ
- ・高活性で、様々な環境で性能発揮（マイナス 20 ℃から水素濃度を低減可能）
- ・外部からの電力供給が不要
- ・セラミックス・ハニカムに塗布されているため、軽量で取扱いが容易
- ・コンパクトで、保管容器にほとんど改造を加えることなく取り付け可能
- ・貴金属使用量が極めて少ない
- ・量産が可能で、実用性が高い

1. 触媒性能：低温から水素を水に戻す反応



液体窒素冷却・低温触媒活性評価装置

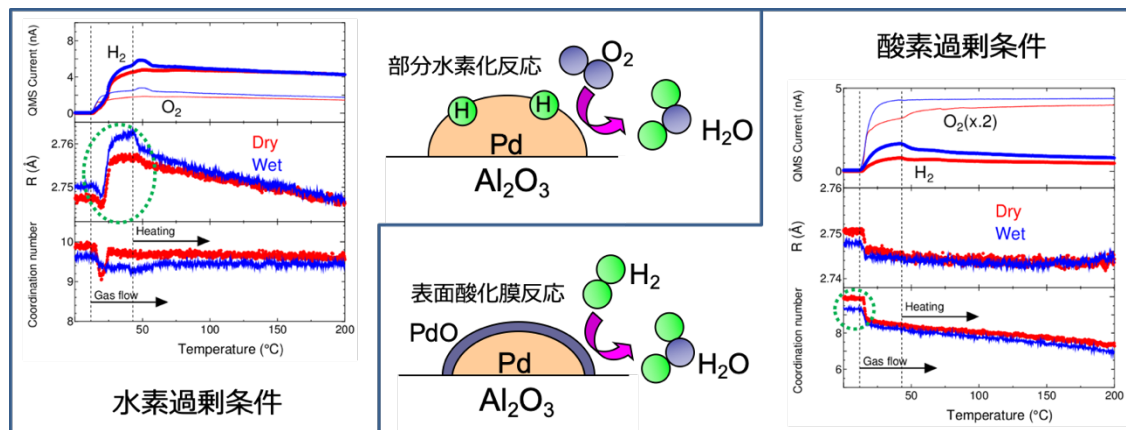
(改造協力：熱電工業㈱)



触媒：インテリジェント触媒(白金・パラジウム・ロジウム)
触媒サイズ：直径 29.4 mm x 厚み 10 mm (体積 6.8 cc)
セル密度：30 セル / 平方インチ
ガス流量：4.0 ℓ/分 (空間速度：35,300 /時)
ガス組成：H₂ : O₂ = 4% : 10%, N₂ balance
温度調整：液体窒素にてマイナス 60 ℃に冷却後、放置

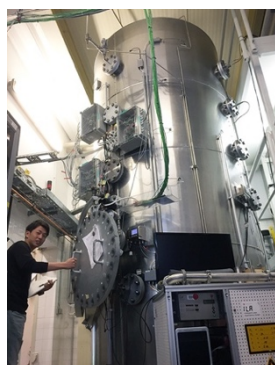
・マイナス 20 ℃付近から水素を除去できることが観察された

2. 触媒反応メカニズム解析：大型放射光施設 SPring-8 ビームライン BL14B1 にて実施

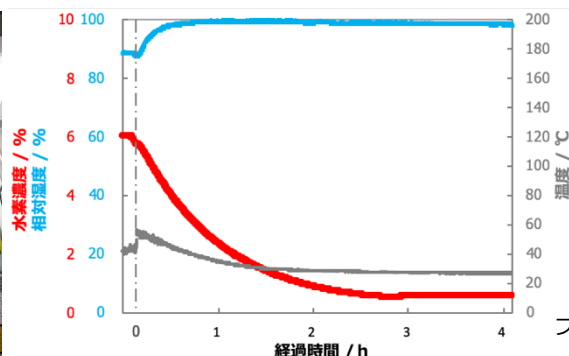


・ 貴金属表面が還元されやすい材料では、湿度環境でも活性の低下は起こりにくい
 という材料開発に対して重要な知見を与えた

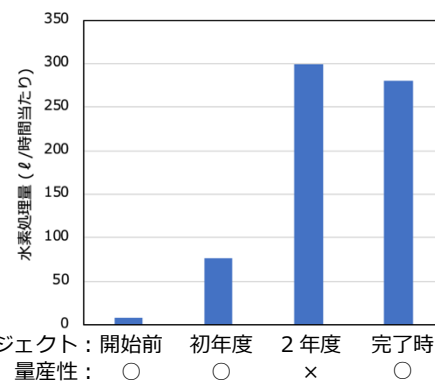
3. 大スケールでの実験：ドイツ・ユーリッヒ研究所での性能実証実験



内径: 1.4 m
 高さ: 3.7 m
 容積: 5,450 ℓ



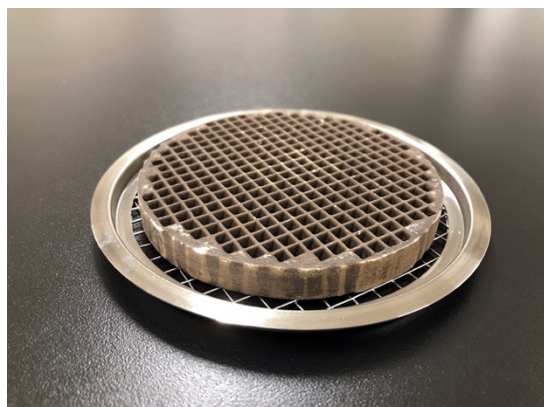
水素を 6% 充填した 5,450 ℓ の容器に
 直径 93 mm、厚み 5 mm の触媒を静置
 300 mm の煙突使用
 (容器容積：触媒体積 = 160,000 : 1)



1 時間当たりの水素処理量を比較
 @水素濃度 6%
 (300 mm の煙突使用)

・ 量産可能な触媒仕様で高性能・高活性であることが確認できた

4. 開発した触媒の外観



開発したハニカム型水素安全触媒
 (触媒試作協力: (株) キャタラー、日本ガイシ(株))



高さ 5 cm のホルダに入れた触媒
 (煙突を使わずスペース効率を改善)

アルミナ製球状触媒の開発

アドバンエンジニア株式会社
国立大学法人長岡技術科学大学

アドバンエンジニア株式会社と国立大学法人長岡技術科学大学は、プラチナ貴金属を担持したアルミナの微粒子を球形のアルミナ母材の表面にコーティングした球状触媒を開発しました。

開発した球状触媒は、従来の触媒に比べて単位体積当たりの水素処理能力が高く、しかも触媒の個数を変えるだけで容易に水素処理能力を変えることができるので、容器内の燃料デブリ等の装荷量に応じて効率的な利用が可能になります。

アドバンエンジニア株式会社と国立大学法人長岡技術科学大学は、アルミナ製球状触媒の製造法を確立し、特許を申請しました。

特開 2019-037936 「水素結合触媒」、アドバンエンジニア・長岡技術科学大学（2019. 3. 14）



直径 20mm 触媒



直径 10 mm触媒



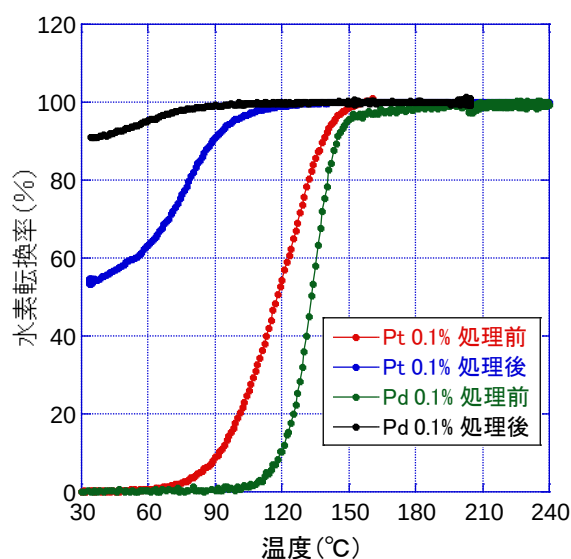
直径 5 mm触媒

特 徴

- ・ 化学的に極めて安定なアルミナ母材を使用
- ・ 球状で強度が高い
- ・ 容器への投入（ハンドリング）が容易
- ・ 常温から高い活性
- ・ 湿潤状態でも良好な触媒活性
- ・ 任意のサイズを製造可能

仕 様

- ・ 母材：アルミナ
- ・ 担持貴金属：プラチナ（Pt）等
- ・ 貴金属担持量：0.1～1 重量%まで可変
- ・ 比表面積：約 120m²/g
- ・ 圧縮強度：3MPa 以上



水素雰囲気触媒表面を還元した後（処理後）は処理前に比べて低温から高い触媒活性を示す

PAR による水素処理技術の確立に目処

国立大学法人長岡技術科学大学

PARによる水素処理技術を確立するためには、燃料デブリ等を保管する容器を使って、実際にPARを設置した条件で容器内の水素挙動を実験的に評価する必要があります。そこで、米国スリー・マイル・アイランド原子力発電所事故(1F)で用いられた燃料デブリ保管容器のサイズを縮小簡略モデルで模擬した模擬容器(図1)を製作しました。

これは、直径400mm、高さ900mmの円筒容器で、蓄積される燃料デブリの崩壊熱を模擬するためのヒータを内蔵しています。模擬容器内が空気で満たされた条件で、図2に示すように容器底部から水素を注入し、PARによる水素と酸素の再結合反応に起因する水素濃度の変化を測定しました。



図1 模擬容器と制御盤

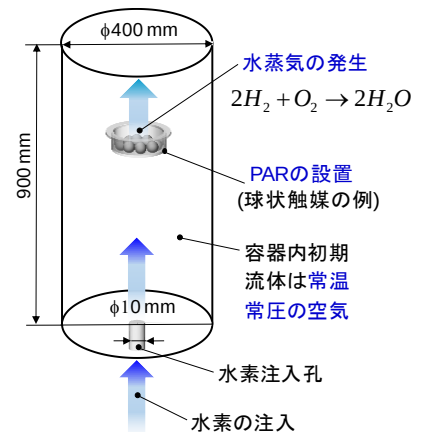


図2 実験体系概略

図3は容器内にPARがない場合とある場合の結果です。PARがないと水素濃度は時間とともに上昇しますが、PARがあると水素濃度の上昇を抑制することができます。図4は球状PAR(直径20mm, Pt担持量1wt%)の結果です。球状PARを3個、6個及び9個使用した場合、個数に依存して水素濃度を低減できました。また、図5は球状PARを1個だけ使用した条件です。水素注入量は1Fの燃料デブリ等保管容器で想定される最大水素発生量に対して5倍程度大きな値ですが、それでも水素の爆発下限界である4%未満の濃度に維持できることを確認できました。

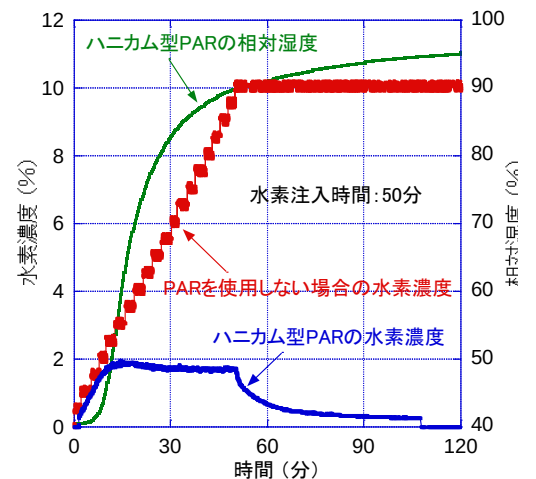


図3 PARによる水素濃度の低減

一連の実験を行って、PAR性能に影響する支配因子(PAR数量、設置位置、設置数、耐水性、水素発生量、崩壊熱量等)を明らかにしました。これによって、水素処理技術の確立に目処をつけることができました。

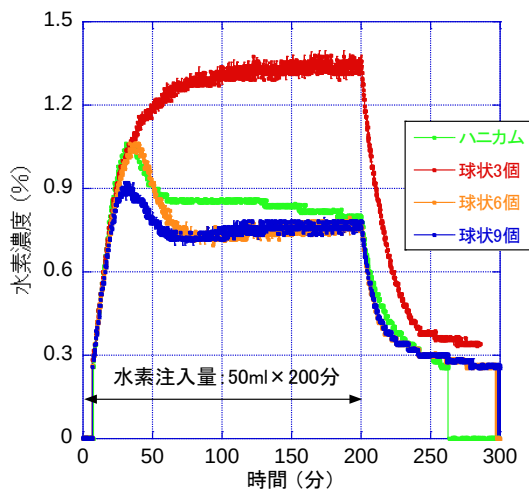


図4 水素濃度低減に及ぼす球状PARの個数の影響

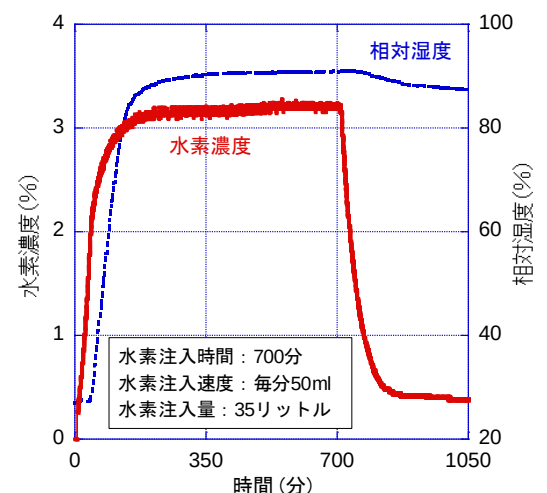


図5 球状PAR1個の性能

自然対流モデルの構築

国立大学法人宇都宮大学

燃料デブリ保管容器内の自然対流は、温度差加速型自然対流と密度差加速型自然対流とが共存する流れ場で熱と物質とが流れにより移流されることになります。宇都宮大学と原子力研究開発機構は共同して熱と物質の移動現象をシミュレーションするため、温度差加速型自然対流モデル、ならびに密度差加速型自然対流モデルを乱流現象も含めてモデルの構築を行いました。同時に、燃料デブリ内の流れはポアラス流れとしてモデル化し、保管容器内の解析を行いました。

モデル構築のためには、モデルの妥当性を確認することが不可欠であり、いくつかの計測結果と比較しモデルの妥当性を確認しました。その一つの例としてヘリウムが大気中に拡散された乱流場の計測と解析結果との比較結果を示します。図1は実験装置概略図、図2と図3には速度及びヘリウム濃度の比較結果を示します。ヘリウムの物性値は、ほぼ水素の物性値に近い値で、実験では100%濃度のヘリウムが直径1mの円形断面から0.325m/sにて放出されています。両結果から濃度は多少大きめに予測しますが速度分布は比較的良好に予測しています。

図4は、構築したモデルを使って保管容器内を解析した乱流場での結果です。100%の水素が0.026m/sで12.7mmのパイプから放出され赤ラインの下に燃料デブリが設置されています。最大速度は放出口近傍に生成され、燃料デブリの領域を通過後も僅かに加速されることが速度分布から、並びに、水素は放出後に保管容器内で急激に拡散することが理解できます。温度は濃度分布と類似の分布を予測し、濃度と温度移動の相似性を予測しています。

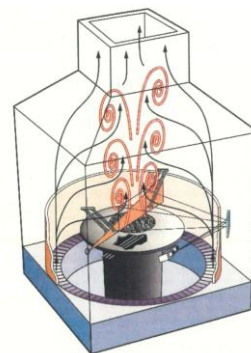


図1 ヘリウム拡散実験装置

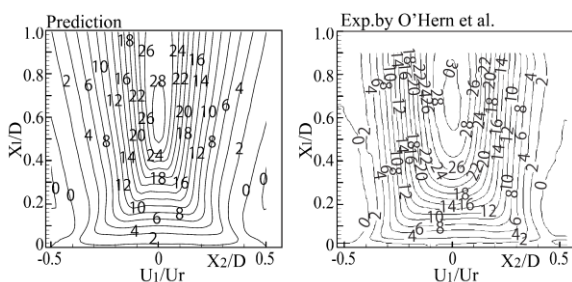


図2 主流方向速度分布比較

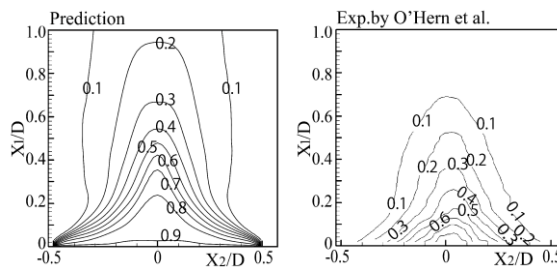


図3 ヘリウム濃度分布比較

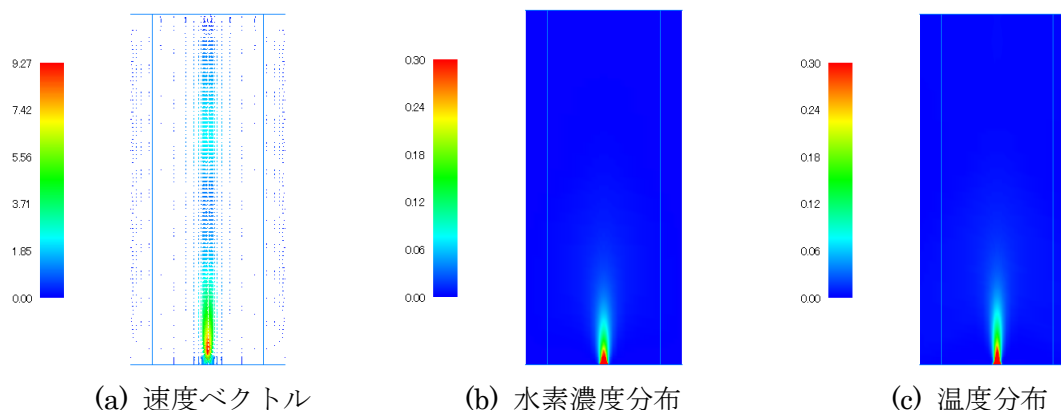


図4 乱流場での保管容器内の解析結果：燃料デブリを設置した条件

燃料デブリ等保管容器内の水素再結合反応による水素濃度の低減挙動を明らかにするには、水素の非定常濃度挙動の正確な予測が必要です。そこで、日本原子力研究開発機構と宇都宮大学は非定常濃度挙動の予測評価に必要な自然対流モデルと水素と酸素の結合反応を予測する触媒反応モデルを構築し、数値流動解析コードANSYS/Fluentに導入しました。このとき、水素再結合触媒は、一定の空隙率をもった多孔質体と仮定しました。多孔質体には圧力損失実験データを基にした流動抵抗を与え、触媒内部を流れる流体の流動状況を模擬できるようにしました。

導入した各モデルは実験室での水素濃度低減効果の確認試験を通して再現性を検証した後、実機廃棄物長期保管容器を対象として、容器内に水素再結合触媒を設置した際の水素濃度の変化を、触媒性状（形状、寸法）、容器構造、廃棄物性状等をパラメータとして数値流動解析シミュレーションによって調べました。解析体系を図1に示します。触媒は、水素が溜まって高濃度になりやすい容器天井付近に設置することとしました。

図2は、デブリ等による水の放射線分解で発生した水素が容器内に蓄積し、燃焼下限程度の水素と空気の混合ガスで満たされた状態から数時間経過した初期の触媒周囲のガスの流れや温度の様相を示したものです。水素と酸素の再結合反応に伴う触媒反応熱によって暖められて軽くなった空気が触媒上部から放出されるとともに、触媒下部から水素と酸素の混合ガスが受動的に吸引されることにより上部空間に循環流が形成されることがわかりました。さらに、図3に示すように、保管容器と廃棄物との間隙を広げるなど、容器内に生じる自然対流を促進させることで水素濃度の低減を改善できることがわかりました。今後、さらに触媒性能試験との検証を蓄積し、より具体的な実機環境への適用性検討に向けてシミュレーション技術の向上を進めて参ります。

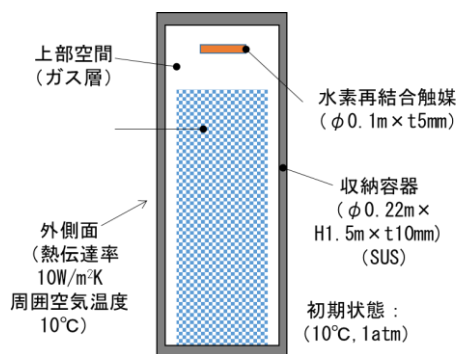


図1 保管容器の解析体系

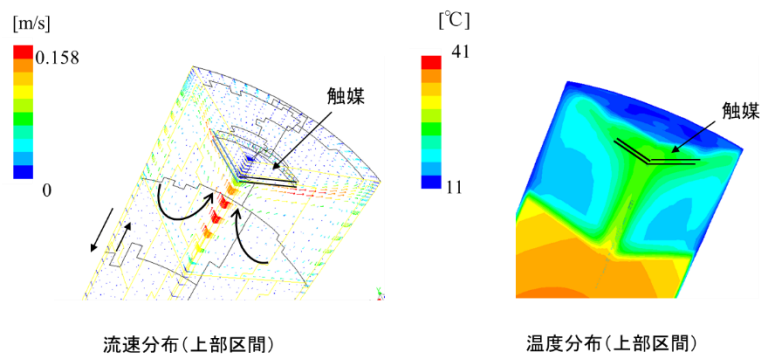


図2 保管容器上部の流れの様相

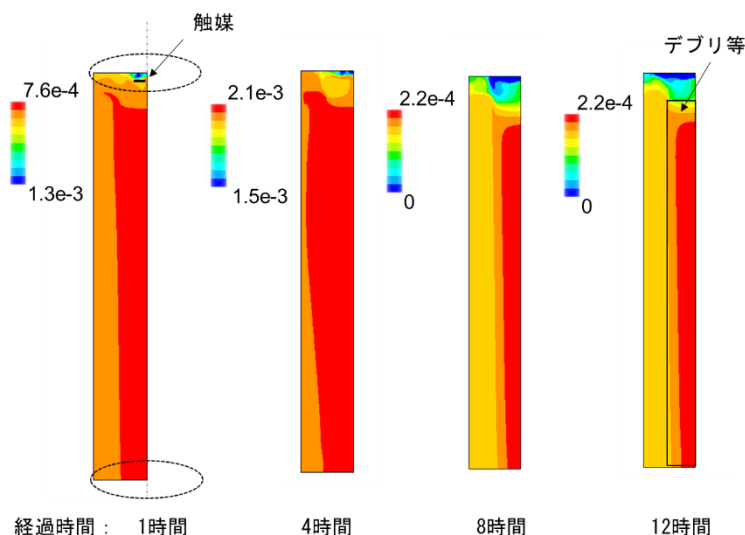


図3 容器径（φ400mm）
における触媒設置による
水素濃度の経時変化