

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

福島原発事故-3

原子力発電所での水素爆発防止

室井 高城

福島第一原子力発電所の事故は周辺地域や海洋で放射線汚染を引き起こしてしまった。水素爆発による放射性物質の飛散が主原因である。

1. 日本の原子力発電所

日本で現在稼働している原子炉は沸騰水型原子炉(Boiling Water Reactor, BWR)と加圧水型原子炉(Pressurized Water Reactor, PWR)の二つである。BWRは水(軽水)が冷却材と減速材に用いられている。水は原子炉内で7MPa、約200°Cの水蒸気となり格納器の外部にある発電用のスチームタービンを駆動しスチームは海水で冷却され復水後、原子炉にリサイクルされている。PWRでは水は原子炉内で15MPa、300°Cの高温高圧の一次水(液体)とされ原子炉格納容器内の蒸気発生装置でガスタービン駆動の二次の水

蒸気に熱変換に用いられる。一次水はクロードで原子炉にリサイクルされる。原子炉内では中性子の照射により冷却材の水が分解し水素、酸素の他に ^3H 、 ^{16}N 、 ^{19}O と燃料棒から放射性希ガスであるKr、Xeなどが生成する。

2. 沸騰水型原子炉(BWR)

BWRの場合はスチームタービン主復水器で凝集しない滞留気体は空気抽出器で分離し排ガス予熱器で予熱した後、トリチウム(T_2)を含む水素と酸素をPt又はPd触媒が充填された反応器(再結合器)で反応させ冷却し液体の水として分離した後、気体成分は活性炭を充填したガスホールドアップ塔で放射能を基準値以下まで減衰させた後、大気に放出されている。(図-1)

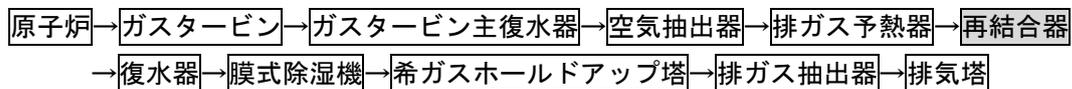


図-1 BWRにおける気体廃棄物処理工程

図-2にBWRの気体廃棄物系概念図を示す。

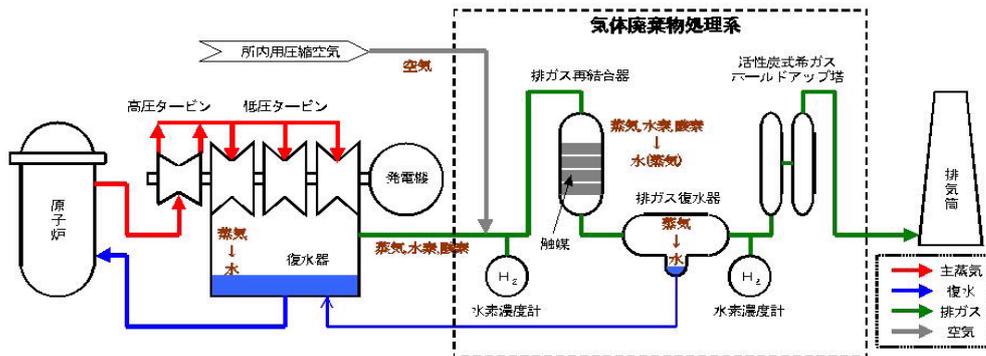


図-2 BWR 気体廃棄物系概念図¹⁾

3. 加圧水型原子炉(PWR)

PWR では原子炉内で加熱された高温高圧の液体の一次水が格納器内の熱交換器でガスタービン動力の二次水を加熱し原子炉に循環される。気体成分の放射性希ガスと T₂

を含む水素はパーズされ予熱された後、再結合器で水蒸気とされた後、復水される。希ガスは BWR の気体廃棄物処理システム同様ホールドアップ塔を經由して放出されている。(図-3)(図-4)



図-3 PWR 気体廃棄物系概念図

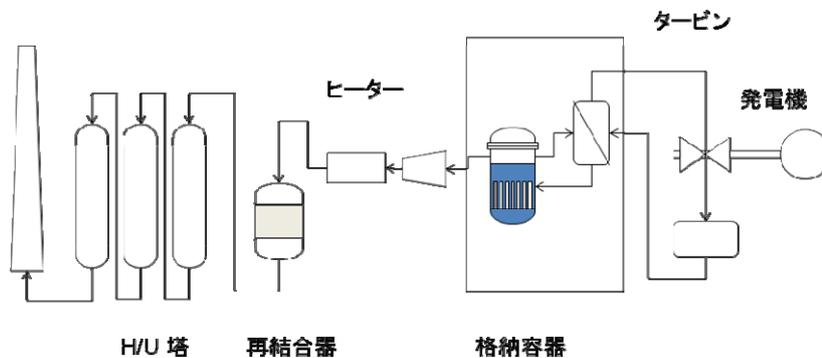


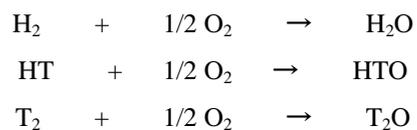
図-4 PWR における気体廃棄物処理工程

4. 再結合器

4.1 再結合触媒

原子炉から発生する気体成分には N₂O, NH₃, 水素, トリチウム(T₂)や Kr, Xe などの希ガスが含まれている。T₂ を含む水素は蓄積し爆発限界を超えると爆発の危険があるので酸素と反応させ水に戻し分離処理されて

いる。



再結合器の触媒には Pd/Al₂O₃ (図-5) や Pt をスポンジ状の SUS 網の表面にコーティングした触媒が用いられている。球状の Pd/Al₂O₃

は SUS のエレメントに充填されて使用されている。撥水剤でコーティングされた触媒は湿分が凝集しても水滴が触媒表面をカバーしないため活性は低下しない。Pt/SUS 網触媒は発泡状の SUS の表面に γ -アルミナをコートした上に Pt が添着されている。Pt/SUS 網触媒は約 40 枚重ねて使用されている。(図-6) 高温水蒸気存在下での反応であるので触媒担体に用いられている γ - Al_2O_3 は長期間使用中にベーマイト化してしまうため γ - Al_2O_3 ではなく安定な α -アルミナを担体とした触媒が開発されている。²⁾



図-5 Pd/Al₂O₃ 球状触媒³⁾

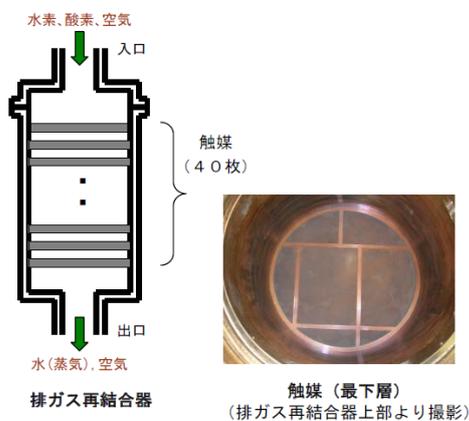


図-6 Pt/SUS 金網触媒⁴⁾

4.2 再結合器反応条件

反応条件は水蒸気の凝集温度以上に維持されなければならない。水が凝集すると触媒の細孔を閉塞し反応が阻害されるからである。他のガスの吸着が原因と思われるが活性が劣化すると反応温度と酸素モル比(酸素/水素)の「しきい値」が存在することが

分かっている。³⁾ 再結合器の反応条件の例を示す。(表-1)

表-1 再結合装置反応条件例

		反応器入口	反応器出口
ガス組成	H ₂	3.3 %	< 1 ppm
	O ₂	1.7 %	
	水蒸気	Balance	Balance
温度	°C	143	427
圧力	MPa	0.12	

SV : 1,500 hr⁻¹, O₂ : 漏れ込みで約 0.5% 増加

4.3 触媒劣化

飽和水蒸気は触媒の細孔内で凝縮し液体の水として反応を阻害するので加温して飽和以下にしておかなければならない。水素濃度の急上昇事故を起こした志賀 2 号機では Pt/SUS 触媒表面から SO₄²⁻を検出している。長期間の停止により復水器内のドレン水と空気中の SO₂ により硫酸が生成し触媒を侵食し担体の成分である Al や Ni と硫酸塩を生成したことが原因と推定されている。⁴⁾ 浜岡 4, 5 号機での水素濃度上昇事故は担体のアルミナ中に含有するベーマイトへの変化とタービンのパッキング材として用いられていたシロキサンが触媒表面に付着したのが原因とされている。⁵⁾

5. シビアアクシデント時の水素燃焼対策

5.1 可燃性ガス濃度制御システム

(Flammability Control System, FCS)

スリーマイル事故の教訓から冷却管の損傷等による冷却材喪失 LOCA (Loss of Coolant Accident) 事故対策として FCS が取り入れられている。反応は水素・酸素の反応で上記定常状態での気体廃棄物処理での再結合器と区別する意味で反応器はリコンバイナーと呼ばれている。LOCA が生じると高温の水蒸気と被覆管のジルコニウムとが反応し水素が生成する。又、原子炉停止

後も核分裂生成物からの放射線による水分解で水素が生成する。これらの格納容器内の水素の生成は水素爆発の危険があるため再結合器と同様の触媒を用いた水素の燃焼除去システムが採用されている。

$$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Zr} \rightarrow 1/2 \text{ZrO}_2 + \text{H}_2$$
 FCS は加熱器、リコンビナナー、ブローア、冷却器で構成されている。格納器の外又は内部に 2 系統ずつ設置されている。事故時の

対策であるため移動式のものも造られ事故時に取り付けて用いられるようになっているものもある。事故時に発生する水素の水への反応であるので発熱を除去するシステムとなっている。⁶⁾ 事故時に発生する放射性ヨウ素によって触媒が被毒される問題がある。

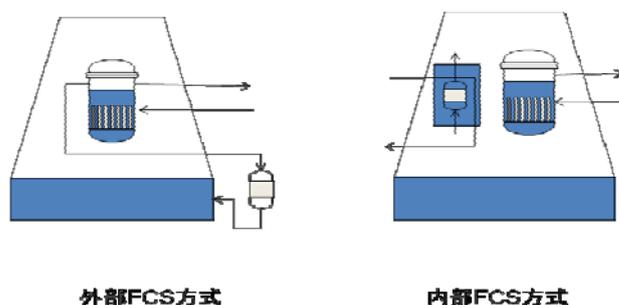


図-6 FCS 設置原子炉

5.2 ヨウ素による触媒被毒

原子力格納容器内での冷却管喪失事故が発生すると原子炉燃料から放射性ヨウ素が発生する。ヨウ素は再結合触媒である Pd や Pt の触媒毒である。短期間で触媒性能を劣化させてしまう。そのため Ag/Al₂O₃ や Ag/ゼオライトの吸着剤を触媒の前段に設置し触媒層入口側で吸着されるよう設計されている。又、反応後の熱は 400°C 以上となり炉内の温度を上昇させてしまうことが予想されるので反応熱は除去されるように設計されている。

6. おわりに

原子力発電所で用いられている再結合触媒は特殊なものではないが、工業触媒と異なり安全性がより重要である。少しの性能低下も許されない。そのためより耐久性のある触媒と運転方法の改良、開発が望まれる。今回の福島原子力発電所の水素爆発は格納器の外の格納器建屋での事故であった。

しかも電力がシャットダウンしてしまったためブローアや加熱装置も停止してしまった。しかし、想定外の事故が起こっても対策できるような技術が開発されなければならない。触媒技術は解決の一つであると考えている。

参考文献

- 1) 北陸電力 News Release 「志賀原子力発電所 2 号機気体廃棄物処理系における水素濃度上昇の原因と対策について」 H20. 4 月 30 日
- 2) 特開平 5-38432 東芝
- 3) 東京電力、東通原子力発電所、原子力発電安全審査課、07-東通新 A-09-03、コメント回答(その 9) H21, 9,18,
- 4) 北陸電力プレスリリース 「志賀原子力発電所 2 号機気体廃棄物処理系における水素濃度上昇の原因と対策について」 2008 年 4 月 30 日
- 5) 中部電力プレスリリース 「浜岡原子力発

電所 4,5 号機気体廃棄物処理系における水素濃度の上昇に対する原因と対策について」2009年6月23日

6) 特開平 9-90092 日立製作所, 日立エンジニアリング