

BWR 用 酸 水 素 再 結 合 触 媒 装 置 の 開 発

Development of Catalytic Recombiner for Boiling Water Reactor

村 田 寿 典* 遊 佐 英 夫** 神 谷 九 二 男**
Toshifumi Murata Hideo Yusa Kunio Kamiya

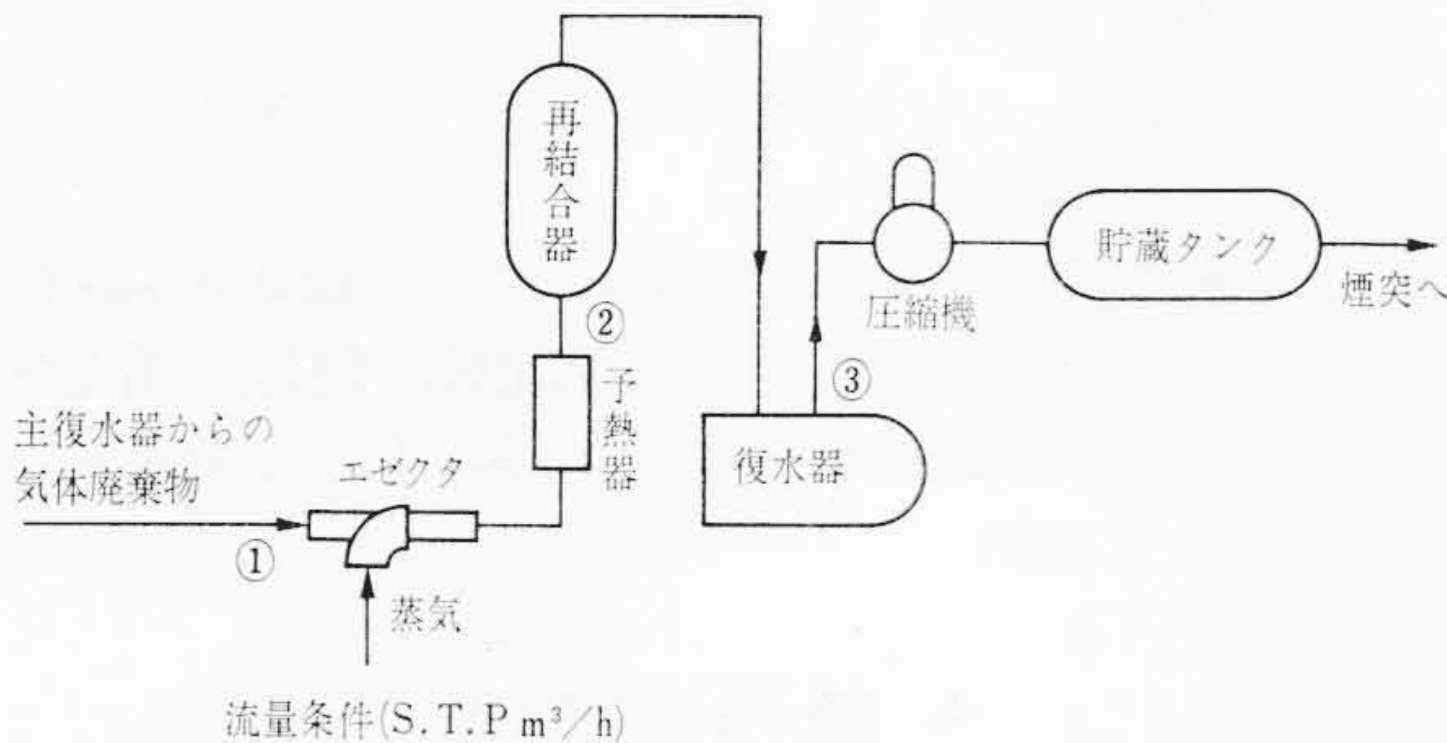
要 旨

沸騰水形原子炉 (BWR) の気体廃棄物処理系統に設置される酸水素再結合器の設計、製作および運転に必要な基礎資料を得るために種々の検討を行なった。実用に供しうる国産のアルミナ担持パラジウム触媒を開発し、再結合器の操作および設計の最適条件を決定することができた。

1. 緒 言

原子炉冷却水の放射線分解によって生成する酸素、水素ガスは主蒸気に混入してタービンに至り、主復水器より抽気されて気体廃棄物処理系統に送りこまれる。図 1 に気体廃棄物主要処理設備の概略フローシートと電気出力 50 万 kW の場合の大体の流量条件を示す⁽¹⁾。

主復水器からの気体廃棄物の主成分は分解ガスであり、このほかに復水器などからもれこむ空気と飽和蒸気が若干量含まれる。この爆鳴気をエゼクタにおいて蒸気で希釈して再結合器に導き、分解ガスを除去する。さらに、蒸気を凝縮除去したのち、もれこみ空気分を煙突から大気中に放出する。燃料被覆管に破損が生ずると、核分裂



場所	分解酸水素ガス	もれこみ空気	水蒸気
1	150	10	8
2	150	10	5,000
3	0	10	0

図 1 500 MWe BWR の気体廃棄物主要処理設備系統図

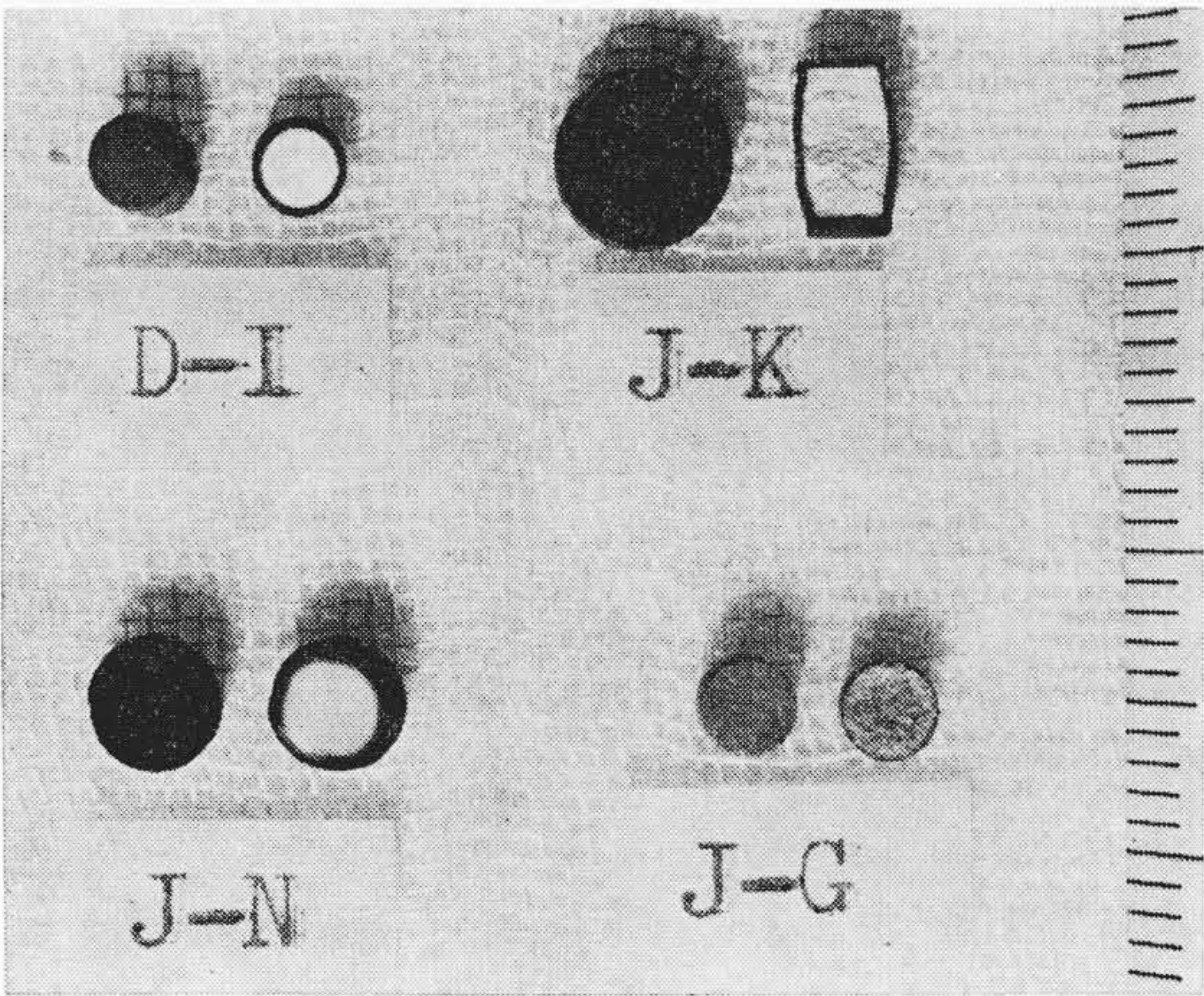


図 2 触媒の外観および断面

生成物である放射性希ガスなどが気体廃棄物に含まれることになるので、これを約15気圧に加圧して貯蔵タンクに1日程度保持することにより放射能強度を減衰させ、煙突からの放出率を 50 mCi/s 以下となるようにしている。

再結合器の役割は二つあり、一つは気体廃棄物量を著しく減少させてこれの貯蔵を容易にすることであり、他は爆鳴気の爆発を防止することである。

本報は再結合器に関するこれまでの種々の検討結果^{(2)~(6)}をまとめて総合報告としたものである。

2. 実 験

実験装置の詳細は省略するが、基本的には反応ガスの酸素と水素、それに希釈ガスの窒素もしくは水蒸気を規定の流量、混合比、温度に調整して触媒充てん層に導き、充てん層出入口ガスの中の水素濃度をガスクロマトグラフにより測定して酸水素再結合の反応速度を求める。

装置は表 1 に示すような小形および大形の 2 種類に大別することができる。小形装置はガラス製の反応容器に小容量の触媒を充てんし、これに通気する処理ガスの流速を大きくして反応速度の測定精度を高めるようにしたものである。また、反応熱による温度上昇を小さくするため入口水素濃度を 0.5% 以下として、近似的に等温充てん層の取り扱いができるようにした。この装置により触媒活性度と種々影響因子の関係を調べるための基礎的な実験を行なった。

大形装置は、JPDR (日本原子力研究所動力試験炉) において用い

表 1 実 験 条 件 一 覧

		小 形 装 置	大 形 装 置
充てん層寸法 (mm)	直 径	22	300
	長 さ	20~40	500
充てん層温度 (°C)		50~400	110~550
処 理 ガ ス 流 量 (l/min)		10~20 at 25°C	500~2,000 at 110°C
入 口 ガ ス 組 成 (Vol. %)	水 素	0.1~0.5	1.8~5.3
	酸 素	0.3~7.5	
	空 気		9~26.5
	窒 素	99.6~92	
	蒸 気		89.2~68.2

表 2 使 用 触 媒 一 覧

触 媒	形 状	寸 法 (mm)		a _s (m ⁻¹)	Pd Wt. %	耐圧強度 (kg/個)
		直 径	長 さ			
D-1	円 柱	3.25	3.55	1.05×10 ³	0.5	7
J-K	円 板	5.90	3.20	8.0×10 ²	0.5	8
J-N	球	4.30		8.0×10 ²	0.5	25
J-G	円 柱	3.30	3.30	1.05×10 ³	1.0	30

* 日立製作所日立研究所 理学博士
** 日立製作所日立研究所

られているものと同じ寸法、形状のステンレス鋼製反応器について、実際の操作条件下における動作特性を測定できるようにしたものである。

実用に供しうるアルミナ担持パラジウム触媒としては表2に示すような4種類をあげることができる⁽³⁾⁽⁵⁾。表中 a_s は後述するような触媒の表面積を表わしたものである。図2に外観と断面の写真を示す。D-1は輸入品のDeoxo触媒であり、ほかは国産品である。

3. 理 論

3.1 触媒活性度の表現

充てん層内における水素ガスについての定常物質収支は一般に次式で表わされる。

$$G \frac{dP_{Hx}}{dx} = -k_g \cdot a_s (P_{Hx} - P_{Hs}) \quad (1)$$

ここに、 G : 流体質量速度 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

x : 充てん層入口からの軸方向距離 (m)

P_{Hx} : x の位置での平均流体中水素分圧あるいは濃度

P_{Hs} : 触媒外部表面における水素分圧あるいは濃度

k_g : 境界物質移動係数 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$), 吉田-Hougenの実験式がある。

a_s : 充てん層単位体積あたりの触媒外部有効表面積 (m^{-1})

P_{Hs} は触媒金属の活性度、担体内部の細孔拡散などの影響を受けて複雑に変化するが、解析の結果触媒固有の有効化学反応速度定数 k_e の導入により(1)式を解くことができ、 P_{Hx} が次式で表わされることを見いだした⁽²⁾。等温充てん層の条件下では(3)式となる。

$$P_{Hx} = P_H \exp \left[-\frac{a_s}{G} \int_0^x \frac{k_g \cdot k_e}{k_g + k_e} dx \right] \quad (2)$$

$$P_{HL} = P_H \exp \left[-\frac{a_s L}{G} \cdot \frac{k_g \cdot k_e}{k_g + k_e} \right] \quad (3)$$

ここに、 P_H : 充てん層入口ガス中水素濃度

P_0 : 充てん層入口ガス中酸素濃度

P_{HL} : 充てん層出口ガス中水素濃度

L : 充てん層長さ (m)

後述するように k_e は G , L などの操作条件にほとんど無関係であり、また、 $P_0/P_H > 2$ では反応ガス組成の影響を無視することができ、温度に対してArrhenius氏の式に従うような触媒固有の定数である⁽²⁾⁽³⁾。したがって、 k_e により触媒の活性度を明確に表現することができ、 k_e 値が既知の触媒を充てんした反応層の性能は(2)あるいは(3)式によって計算することができる。

3.2 反応操作計算

反応熱による温度上昇が問題となる場合の充てん層内の温度および水素濃度分布は、次の近似計算によりじゅうぶんな精度で求められる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。すなわち、 t_m と P_{Hx} を(2), (4)および(5)式により求め、次に t_m に対して(6), (7)式の2乗分布の補正をして t_r を求める。計算にはデジタル計算機を用いる。

$$C_p G \frac{dt_m}{dx} = Q - \frac{2h_0}{R} (t_m - t_w) \quad (4)$$

$$Q = \frac{\Delta H}{M_m} \cdot \frac{k_g \cdot k_e}{k_g + k_e} \cdot a_s \cdot P_{Hx} \quad (5)$$

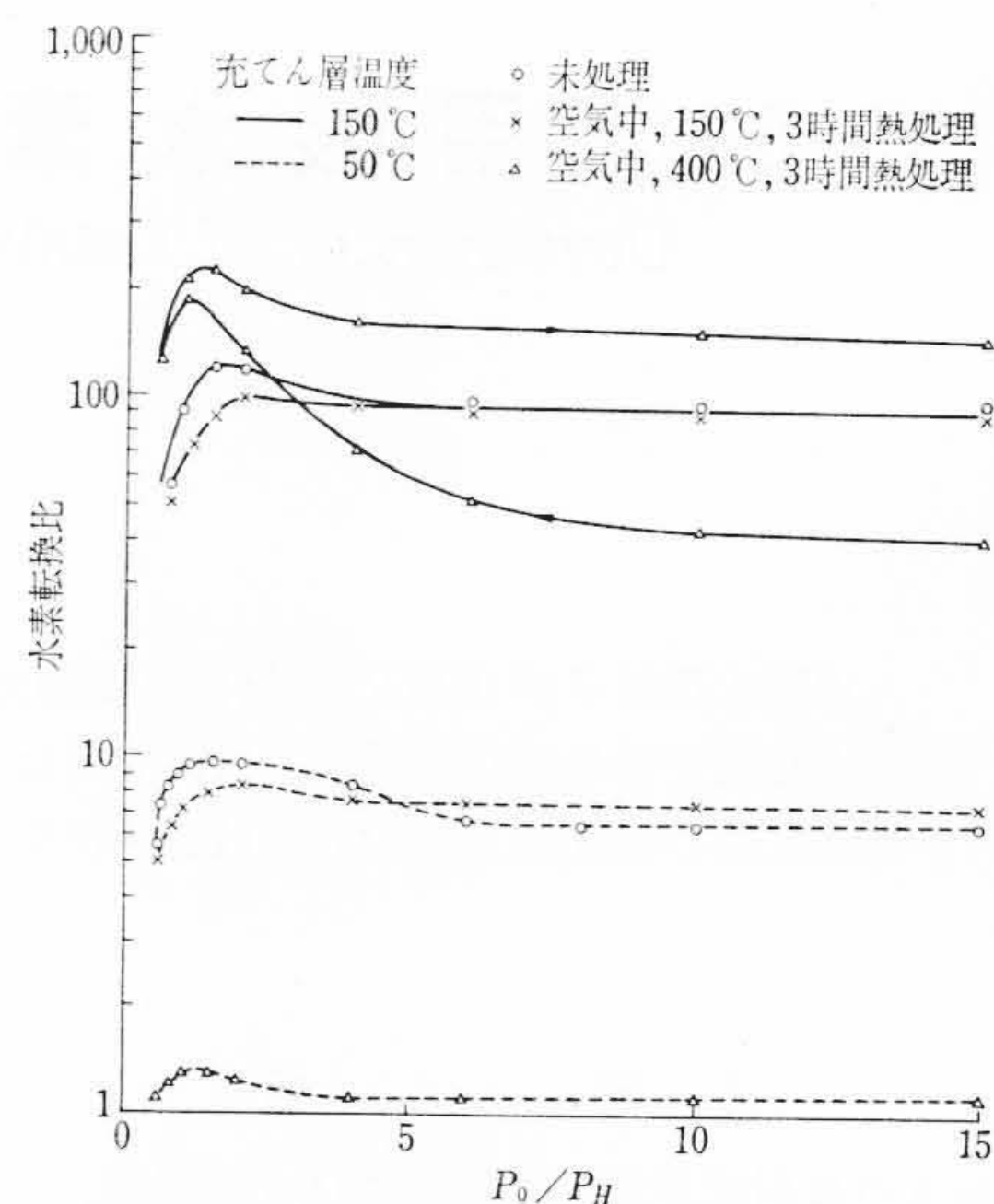
$$t_r = t_R + 2(t_m - t_R) \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\} \quad (6)$$

$$t_R = \frac{4\lambda_{re} t_m + h_w R t_w}{4\lambda_{re} + h_w R} \quad (7)$$

ここに、 C_p : 流体平均定圧比熱 ($\text{kcal}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$)

t_m : 充てん層半径方向平均温度 ($^\circ\text{C}$)

t_R : 充てん層周辺温度 ($^\circ\text{C}$)



D-1 触媒, 入口水素濃度 $P_H=0.5\%$, 充てん層直径 22 mm, 長さ 20 mm, ガス流量 20 l/min

図3 水素転換比に及ぼす入口酸素濃度 P_0 の影響

t_r : r の充てん層温度 ($^\circ\text{C}$)

t_w : 再結合器壁温 ($^\circ\text{C}$)

r : 充てん層中心からの半径方向距離 (m)

R : 充てん層半径 (m)

ΔH : 反応熱 57.8 kcal/mol- H_2

M_m : ガス平均分子量 (kg/mol)

Q : 発生熱量 ($\text{kcal}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)

h_0 : t_m と t_w を推進力とする総括伝熱係数 ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$)

h_w : 管壁における境界伝熱係数 ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$)

λ_{re} : 流体が貫流する粒子固定層の半径方向有効熱伝導度 ($\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$), h_0 , h_w , λ_{re} には国井氏の式を使用

4. 結果と検討

4.1 触媒の活性とその変質

図3は P_H 一定として P_0 を変えたときの水素転換比 P_H/P_{HL} の変化である。 $P_0/P_H < 1$ で P_0 を小さくすると水素転換比が減少する傾向がある。このことはすでにRansohoff氏らによって報告されており⁽⁷⁾, 触媒表面のガス境界における酸素の分子拡散の遅れによるものである。

未処理触媒について、 $1 < P_0/P_H < 5$ の範囲で P_0 を増すと水素転換比が減少する傾向があるが、これはLangmuir-Hinshelwood機構⁽⁶⁾によって説明できるものと考えられる⁽⁶⁾。すなわち、この領域では酸素と水素がパラジウム結晶表面の同種の吸着サイトに化学吸着して表面反応が起こるものと推察され、競争吸着であるために P_0 を過剰にすると水素の吸着が妨げられるものと思われる。

$P_0/P_H < 5$ で水素転換比が P_0 によらず一定になる傾向はRideal機構⁽⁸⁾によって説明できる。この領域では吸着酸素とガス相の水素もしくは別種のサイトに弱く吸着した水素⁽⁸⁾とが反応するものと思われる。

以上の結果から速度定数 k_g は $P_0/P_H > 1$ で、 k_e は $P_0/P_H > 5$ で P_0 , P_H によらずほぼ一定となるが、実験誤差の範囲内で両者とも $P_0/P_H > 2$ であれば反応ガス組成の影響を受けないものとして扱うことができる。

150°Cの熱処理を加えた触媒は、酸素を飽和吸着しているために、 $1 < P_0/P_H < 5$ の範囲でもRideal機構による反応が行なわれるもの

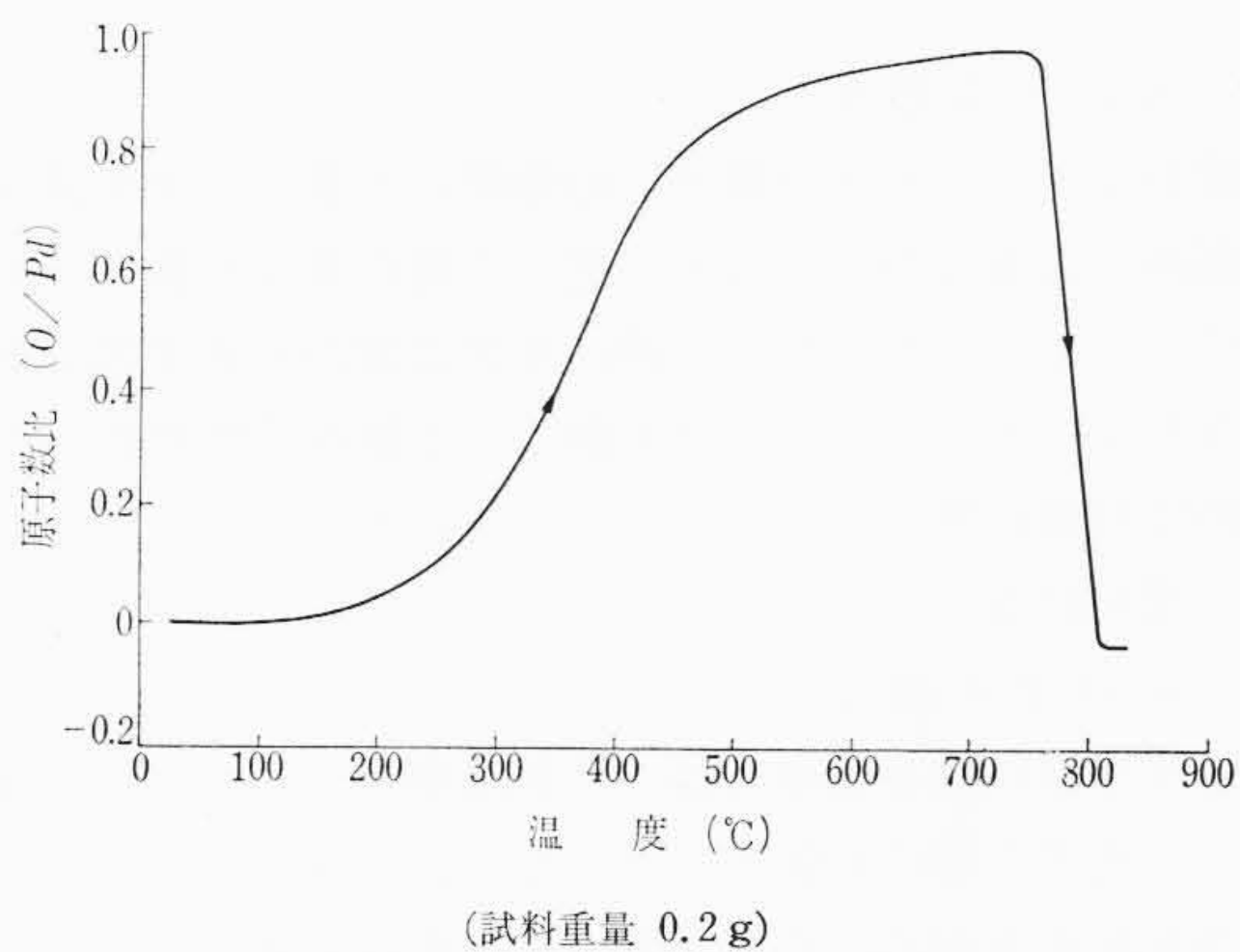
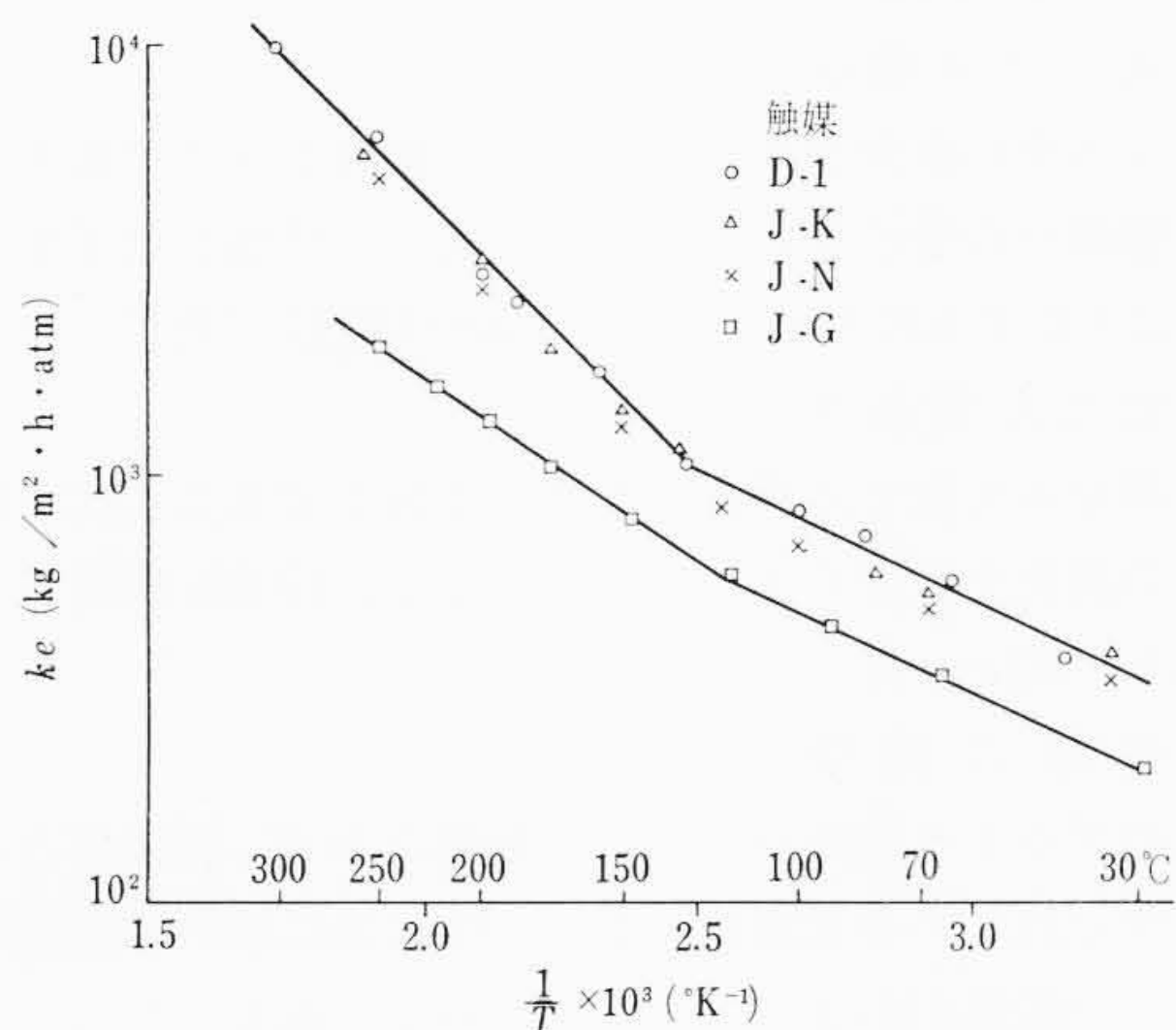
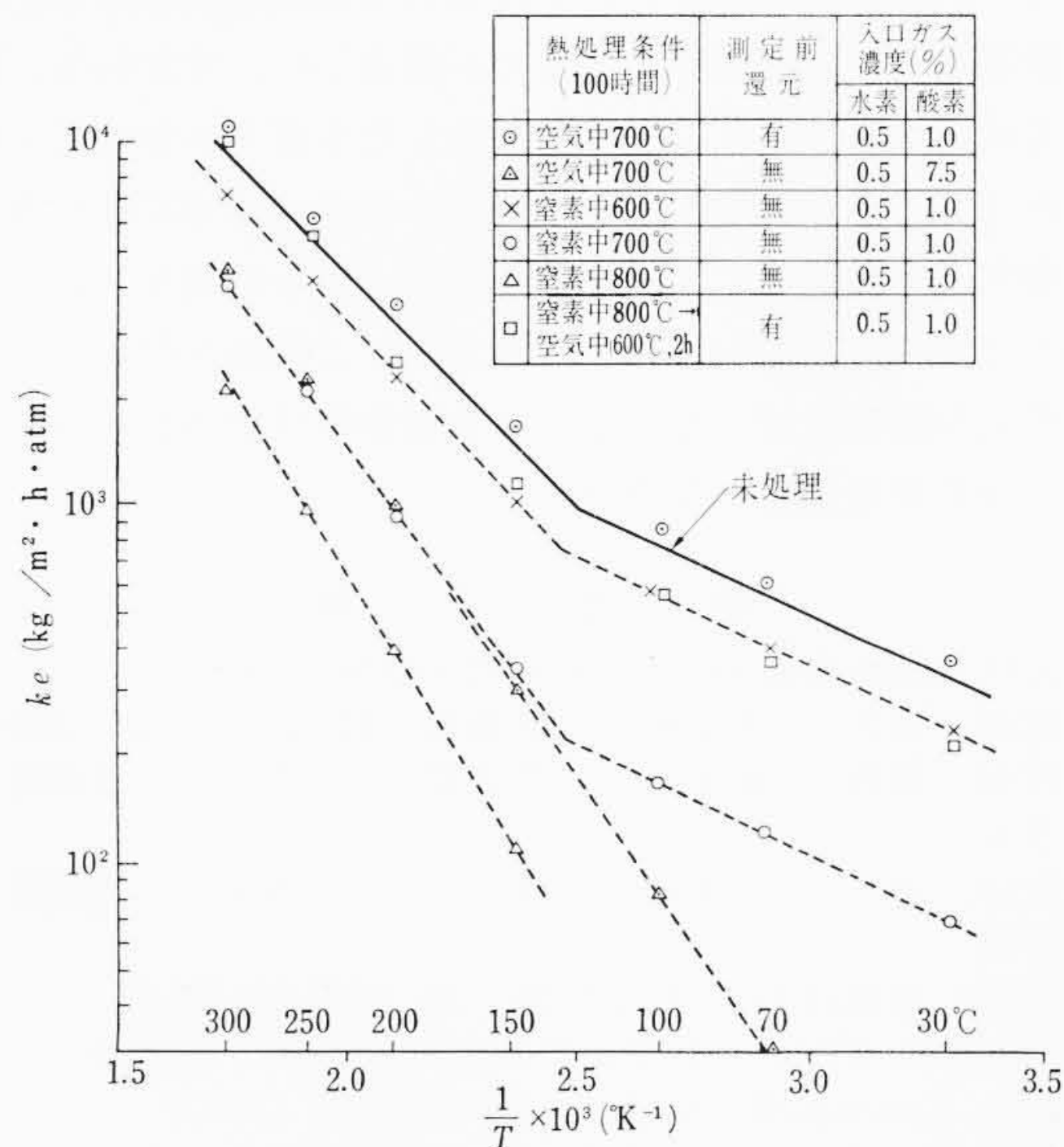


図4 空気ふんい気中におけるパラジウム黒の酸化平衡曲線



入口水素濃度 $P_H=0.1\sim0.5\%$, $P_0/P_H=2$, 充てん層直径 22 mm, 長さ 20~40 mm, ガス流量 10~20 l/min

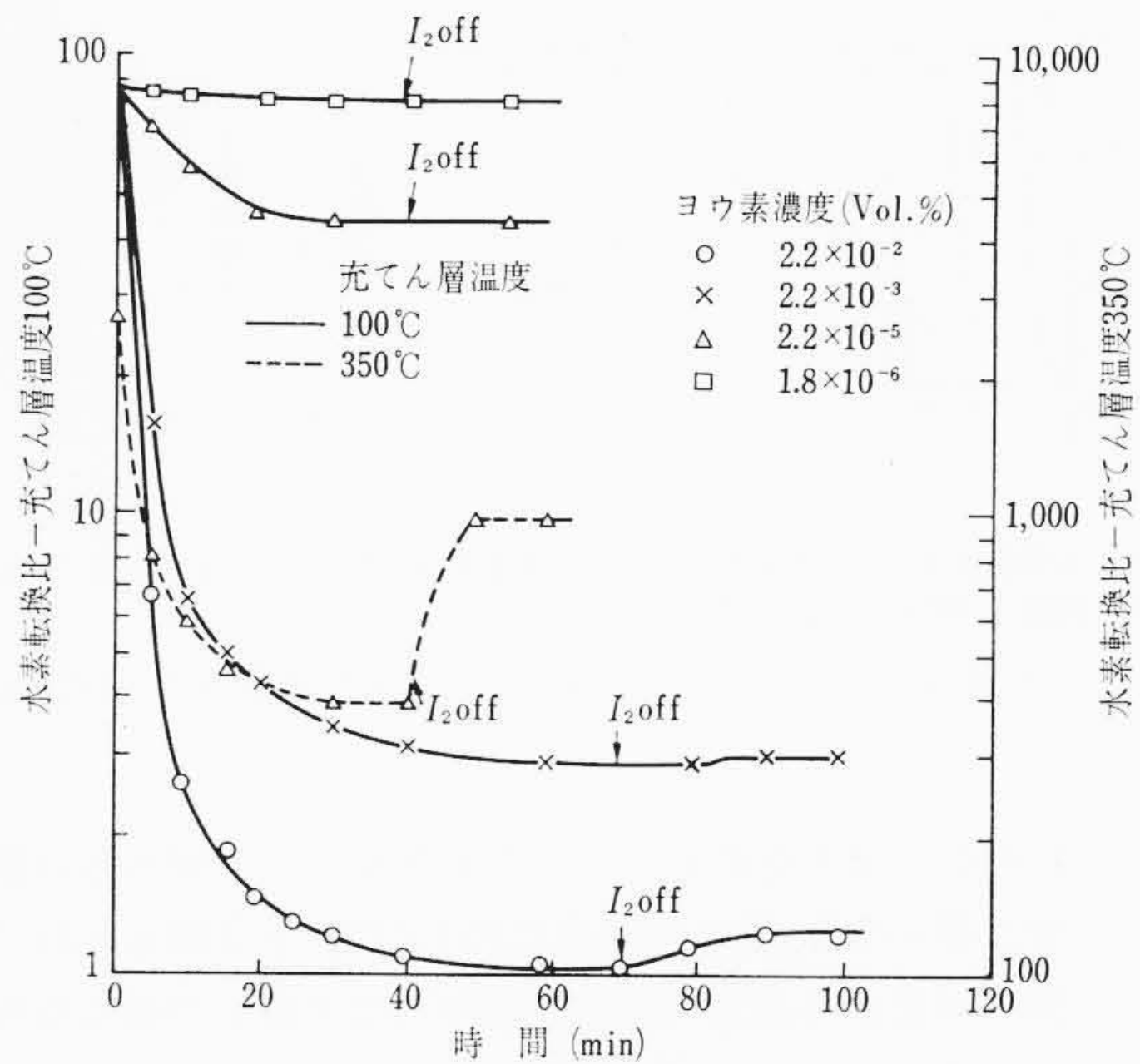
図5 k_e の Arrhenius プロット

D-1 触媒, 充てん層直径 22 mm, 長さ 20 mm, ガス流量 20 l/min

図6 熱処理触媒の活性

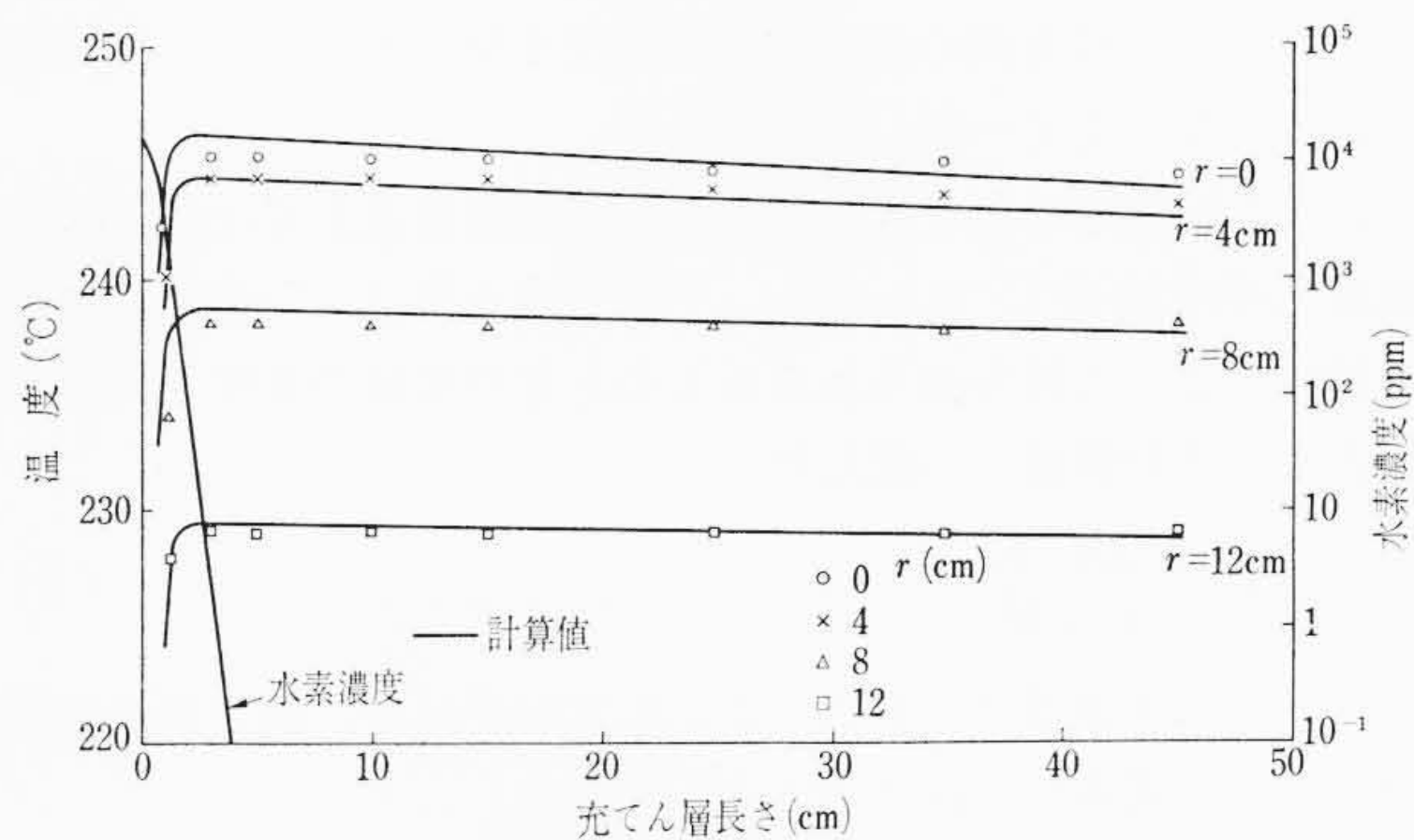
と思われる。

400℃ 処理の触媒について50℃で測定した水素転換比は著しく小さい。これは図4の熱天びんによって測定したパラジウム黒の酸化平衡曲線から明らかなようにパラジウムが酸化されたためである。図3で充てん層温度が150℃の場合には、 P_0 を小さくしたときに酸化パラジウムが還元されて活性が回復するためにヒステレンスが生ずる。



D-1 触媒, 入口水素濃度 0.5%, 酸素濃度 1%, 充てん層直径 22 mm, 長さ 20 mm, ガス流量 10 l/min

図7 ヨウ素の毒作用



入口水素濃度 1.8%, 空気濃度 9%, 蒸気濃度 89.2%, 入口ガス温度 110℃, 再結合器壁温 215℃, ガス流量 1,900 l/min, J-K 触媒

図8 充てん層内温度および水素濃度分布

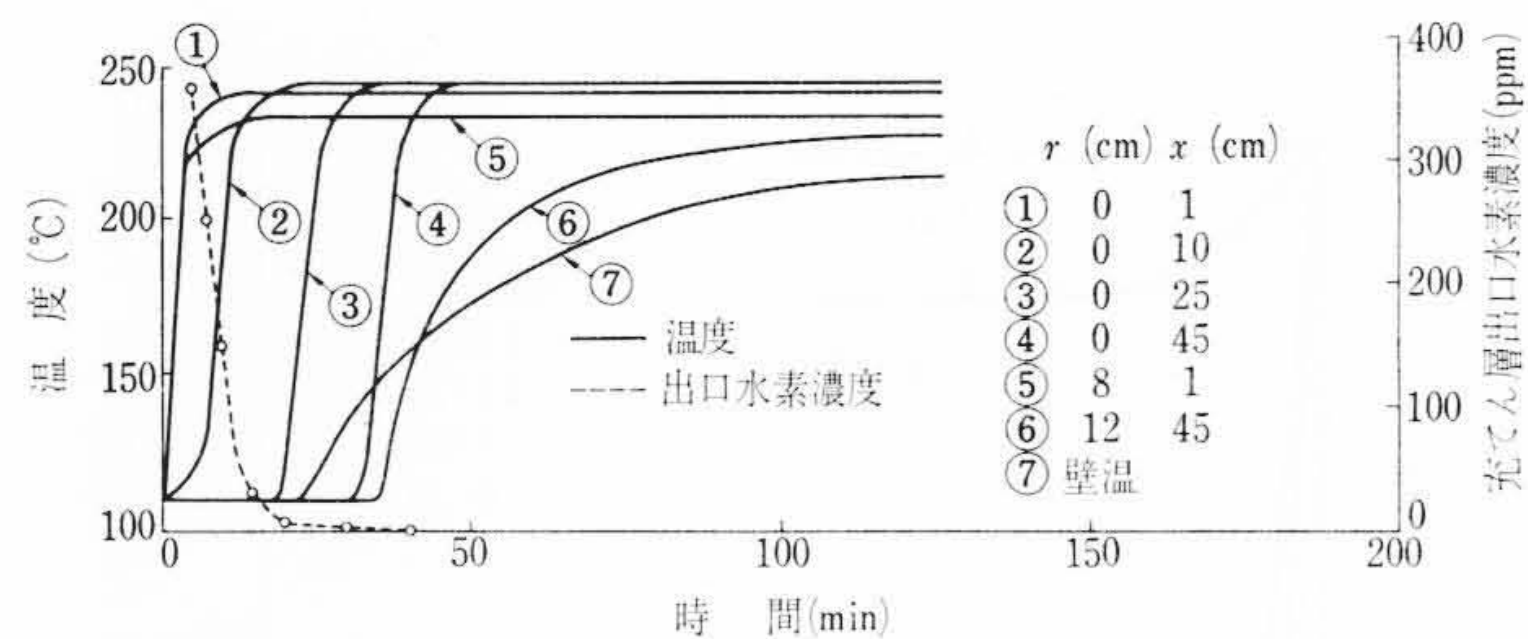
また、再生パラジウムの活性が大きいのは、酸化により結晶内に吸収されていた酸素が還元により取り出されて新たな活性点が形成されたためである⁽⁸⁾。

水素転換比の実測値より(3)式を用いて各触媒の k_e 値を求めると図5のようになる⁽³⁾。J-G 触媒の活性はやや小さいが、他は優劣をつけがたい。(3)式から明らかなように、 k_e 値が等しくても粒径の小さい触媒を使用すると a_s と k_g が大きくなるので水素転換比は増加する。触媒の機械的強度は表2に示すように J-N と J-G が大きい、J-N は水に触れると割れやすいので問題がある。

図6は種々の条件下で加熱処理した触媒の活性を示したものである。窒素ふん囲気中で700℃以上の熱処理を行なったものは、触媒金属の半融が起こり著しく活性が低下している。酸化パラジウムの活性(△印)も小さい。酸化後還元処理をしたもの(●と□印)は図3の結果と同様活性が大きい。

処理ガス中にヨウ素蒸気を混入したときの水素転換比の時間変化を示したのが図7である。充てん層温度が100℃の場合についてヨウ素濃度の影響をみるに、濃度とともに毒作用は増加している。ヨウ素の供給を停止したのちの触媒活性の回復はほとんどみられず不可逆的である。

しかしながら、充てん層温度が350℃の場合にはかなりの回復がみられ、これはパラジウムとヨウ素の化合物が一部分熱分解することによるものと思われる。



入口水素濃度 1.8%, 空気濃度 9%, 蒸気濃度 89.2%, 入口ガス温度 110°C, ガス流量 1,900 l/min, J-K 触媒

図9 水素混入時の充てん層温度と出口水素濃度の過渡応答

なお、BWRの気体廃棄物中のヨウ素濃度は、煙突からの放射性希ガスの放出率が50mCi/sの場合に約 $10^{-13}\%$ と見積もられているので⁽⁴⁾、図の結果からみてヨウ素の毒作用は実際上問題にならないものと思われる。

4.2 大形再結合器の動作特性

図8は充てん層内温度分布の測定値と計算値および水素濃度分布の計算値を示したものである。水素濃度は充てん層入口より数cmで1ppm以下となり、この間において反応熱による急激な温度上昇がみられる。半径方向の温度分布はほぼ2乗分布に従い、計算値と測定値はかなりよく一致している。

水素が1%反応したときの充てん層の最高温度上昇は約75°C、平均温度上昇は約67°Cであった。平均温度上昇は、反応熱がすべてガス流体によって持ち去られるとしたときの流体の温度上昇を与える次式による計算値と一致した。

$$\Delta t_g = \frac{\Delta H \cdot P_H}{C_p \cdot M_m} \quad \dots\dots\dots (8)$$

なお、入口水素濃度を最大5.3%まであげたが、爆発事故などの支障もなく定常運転を続けることができた。

図9に処理ガス中への水素混入時の過渡応答の測定結果を示す。

x と r の大きい場所の温度ほど応答が遅い。出口水素濃度は水素混入後約30分でガスクロマトグラフの検出限界(1ppm)以下となった。

充てん層の圧力損失は次のErgun氏の式⁽⁹⁾による計算値とかなりよく一致し、入口ガス流量が1,900 l/min ($G=10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$)のとき55mmAqであった。

$$\Delta P = \frac{1}{12g} \left\{ 25 \frac{a_s \cdot \mu}{G} + 1.75 \right\} \frac{a_s \cdot L}{\rho \cdot \epsilon^3} G^3 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここに、 ΔP : 圧力損失 (mmAq)

g : 重力加速度 (m/h^2)

μ : 流体平均粘性係数 ($\text{kg/m} \cdot \text{h}$)

ρ : 流体平均密度 (kg/m^3)

ϵ : 充てん層空げき率, J-Kの場合0.36

5. 結 言

以上の結果からBWRの気体廃棄物処理系統に設置される酸水素再結合器の最適操作および設計条件を次のように選定することがで

きる。

(1) 入口水素濃度:

濃度が小さすぎると分解ガスの希釈に大量の蒸気を使用するので不経済であるばかりでなく、充てん層の温度が低いために触媒の活性が小さく性能が悪い。逆に水素濃度が大きすぎると爆発事故に至らないまでも、酸化や半融による触媒活性の低下が生ずると同時に触媒の寿命が短縮されるので好ましくない。2%程度が最適と思われる。

(2) 入口ガス流速:

流速が小さいほど再結合器の性能は増大するが、同一ガス流量に対して充てん層の直径が大きくなる。流速が大きすぎると規定の性能を与えるために充てん層を長くする必要がある。また、充てん層の圧力損失が増大する。質量速度 $10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、線速度0.5 m/s程度が適当であろう。

(3) 入口ガス温度:

処理ガス中に水分が混入し、これが触媒表面に付着すると反応ガスの触媒への分子拡散が妨げられ著しく性能が低下するので、100°C以上にするのが望ましい。110~130°Cが適当と思われる。

(4) 充てん層長さ:

安全率をみて充てん層をいたずらに長くすることは不経済であり、圧力損失を大きくすることにもなる。10cm程度でじゅうぶんであり、20cm以上にする必要はない。

(5) 触媒の種類:

国産のアルミナ担持パラジウム触媒の中で、現在のところJ-Kが最もすぐれていると思われる。J-Nは水に触れると割れやすくJ-Gはやや活性が小さいという点で難点がある。

(6) 触媒の再生:

長い使用期間中には誤操作などで充てん層温度が著しく上昇し酸化や半融による触媒活性の低下が生ずることも予想される。このために、再結合器は2台以上設置して交互運転し、休止中のものの触媒を次の操作で再生するのが望ましい。すなわち、酸化した場合には少量の100°C程度に加熱した水素ガスを充てん層に通気すれば容易に還元されるし、半融の場合には400°C程度に加熱した空気を少量通気して一度酸化させ、のちに還元すればよい。

終わりに臨み本研究を行なうにあたり、ご指導を賜った大阪大学工学部品川睦明教授、ならびに日立製作所日立研究所河原誠二部長および中島史登博士に深謝する。

参 考 文 献

- (1) J. O. Blomeke, et al: ORNL-4070 (1968)
- (2) 村田, 遊佐: 日本原子力学会誌 10, No. 7, 5 (1968)
- (3) 村田, 遊佐: 日本原子力学会誌 10, No. 10 (1968) 掲載予定
- (4) 村田, 遊佐: 日本原子力学会誌 10, No. 11 (1968) 掲載予定
- (5) 村田, 遊佐ほか: 日立評論 50, 656 (昭43-7)
- (6) Murata, Yusa: J. Nucl. Sci. Technol. 投稿中
- (7) J. A. Ransohoff, et al: ORNL-1583 (1953)
- (8) G. C. Bond: Catalysis by Metals (1962 London, Academic Press)
- (9) S. Ergun: Chem. Eng. Prog., 48, 89 (1952)