

平成 30 年度

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

成果報告書

平成 31 年 3 月

国立大学法人 長岡技術科学大学

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業による委託業務として、国立大学法人長岡技術科学大学が実施した平成28－30年度「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」の成果を取りまとめたものです。

目次

	頁
概略	vi
1. はじめに	1
2. 業務計画	2
2.1 全体計画	2
2.2 平成 30 年度の成果の目標及び業務の実施方法	2
3. 業務の実施内容及び成果	4
3.1 プロトタイプ触媒の試作試験	4
3.1.1 モノリス型触媒試作改良（再委託先：ダイハツ，関学大）	4
3.1.2 モノリス型触媒反応試験 （再委託先：関学大，ダイハツ，原子力機構）	7
3.1.3 ジオポリマー触媒試作／改良・評価 （再委託先：アドバンエンジニア，関学大，原子力機構）	18
3.2 可燃性ガス濃度低減確認実験（長岡技大、再委託先：原子力機構）	33
3.3 可燃性ガス濃度低減シミュレーション （再委託先：宇都宮大，原子力機構）	42
3.4 実機への対応に向けた諸条件の明示 （再委託先：原子力機構，アドバンエンジニア，宇都宮大， ダイハツ，関学大）	72
3.5 研究推進	84
4. 結言	86

表一覧

	頁
表 2. 1. 1-1 全体計画の概要	2
表 3. 1. 1-1 平成 28 年度 試作担体・触媒仕様	5
表 3. 1. 1-2 平成 29 年度 試作担体・触媒仕様	5
表 3. 1. 1-3 平成 30 年度 試作担体・触媒仕様	6
表 3. 1. 1-4 平成 30 年度 試作ばらつき検討結果	6
表 3. 1. 1-5 試作改良した触媒の仕様	7
表 3. 1. 2-1 各種Pt触媒のEXAFS解析結果	13
表 3. 1. 3-1 ジオポリマー原料配合比	19
表 3. 1. 3-2 γ アルミナの特性	23
表 3. 1. 3-3 サポート材と貴金属の試作条件	23
表 3. 1. 3-4 原料の混合比	31
表 3. 3. 2-1 モデル検証解析条件	67
表 3. 4. 2-1 解析条件	76

図一覧

	頁
図 3. 1. 2-1 試作改良した触媒の水素再結合性能比較	8
図 3. 1. 2-2 セル密度差による自然対流流速と触媒床温度の比較	8
図 3. 1. 2-3 セル厚みの差による自然対流流速の比較	9
図 3. 1. 2-4 チムニー高さの自然対流流速への影響	9
図 3. 1. 2-5 モノリス触媒クライオ活性評価装置と供試モノリス型触媒の外観	10
図 3. 1. 2-6 モノリス型触媒のセル密度と水素再結合温度特性	11
図 3. 1. 2-7 各種Pt触媒の還元処理前のXANES (左) 及びEXAFSのフーリエ変換 (右)	12
図 3. 1. 2-8 各種Pt触媒の還元処理後のXANES (左) 及びEXAFSのフーリエ変換 (右)	12
図 3. 1. 2-9 PtFe/CZY (L) のEXAFSのフーリエ変換に対するフィット図	13
図 3. 1. 2-10 水素過剰条件 (左) と酸素過剰条件 (右) における還元前処理 したPd金属微粒子の、TPR-XAFS測定果	15
図 3. 1. 2-11 水素過剰条件における酸化前処理したPd金属微粒子の TPR-XAFS測定結果	16
図 3. 1. 2-12 Pd金属微粒子触媒の水素再結合反応様式の概要	17
図 3. 1. 2-13 酸化前処理したPd触媒の水素過剰条件下における 室温での水素再結合反応の湿度依存性模式図	17
図 3. 1. 3-1 ジオポリマーの硬化反応	18
図 3. 1. 3-2 多孔質ジオポリマー作製フロー	19

図 3. 1. 3-3	多孔質ジオポリマー外観	20
図 3. 1. 3-4	発泡剤量による各物性の変化	20
図 3. 1. 3-5	湯煎時間を変えた際の開気孔率の変化	21
図 3. 1. 3-6	湯煎時間を変えた際の断面写真と気孔径分布	21
図 3. 1. 3-7	試作した多孔質触媒	22
図 3. 1. 3-8	触媒性能評価方法	22
図 3. 1. 3-9	多孔質触媒の触媒性能	23
図 3. 1. 3-10	貴金属の種類による触媒活性の比較	24
図 3. 1. 3-11	貴金属の担持量による触媒活性の比較	24
図 3. 1. 3-12	サポート材の γ アルミナの違いによる触媒活性の比較	25
図 3. 1. 3-13	触媒の低温活性	25
図 3. 1. 3-14	球状触媒外観	26
図 3. 1. 3-15	剥離後の外観	26
図 3. 1. 3-16	球状触媒製作プロセス	27
図 3. 1. 3-17	X 線回折パターン	28
図 3. 1. 3-18	核磁気共鳴スペクトル	28
図 3. 1. 3-19	試料断面 SEM 像	29
図 3. 1. 3-20	触媒の STEM 像 (左) 及び Pt、Al、Si、O のマッピング像 (右)	30
図 3. 1. 3-21	合成条件	31
図 3. 1. 3-22	研磨後の断面の写真	31
図 3. 1. 3-23	直流加速器による電子線照射での硬さ変化	32
図 3. 2. 1-1	小型モデル実験用容器の設計製作図	33
図 3. 2. 1-2	小型モデル実験用容器と制御盤の外観	34
図 3. 2. 2-1	測定した熱電対の高さ方向位置	35
図 3. 2. 2-2	毎分 0.45 リットルの水素を 40 分間注入時の CH69 の温度測定値	35
図 3. 2. 2-3	毎分 0.45 リットルの水素を 40 分間注入した際の CH67 の温度測定値	36
図 3. 2. 2-4	毎分 0.90 リットルの水素を 20 分間注入した際の CH69 の温度測定値	36
図 3. 2. 2-5	毎分 0.90 リットルの水素を 20 分間注入時の CH67 の温度測定値	37
図 3. 2. 2-6	粒子状 PAR の外観	37
図 3. 2. 2-7	PAR による水素濃度の低減効果 (赤は PAR なし、青は PAR あり)	38
図 3. 2. 2-8	PAR が初期に水に濡れていた場合の水素濃度の低減効果 (赤は PAR が乾燥している場合、青は PAR を水に濡らした場合)	38
図 3. 2. 3-1	水素濃度と相対湿度の時間変化の例	39
図 3. 2. 3-2	A1、A2 及び A3 の条件で水素を一定時間容器内に注入した場合 の水素濃度と相対湿度の時間変化	40
図 3. 2. 3-3	毎分 5 リットル及び 10 リットルの水素を一定時間容器内 に注入した場合の水素濃度と相対湿度の時間変化	41
図 3. 3. 1-1	水素濃度の時間履歴比較 ($Fr = 1.0 \times 10^{-3}$)	46
図 3. 3. 1-2	ドアベント部における速度比較 ($Fr = 1.0 \times 10^{-3}$)	46

図 3.3.1-3	速度ベクトル解析結果 ($Fr = 1.0 \times 10^{-3}$)	46
図 3.3.1-4	水素濃度の時間履歴比較 ($Fr = 2.0 \times 10^{-3}$)	47
図 3.3.1-5	ドアベント部における速度比較 ($Fr = 2.0 \times 10^{-3}$)	47
図 3.3.1-6	速度ベクトル解析結果 ($Fr = 2.0 \times 10^{-3}$)	47
図 3.3.1-7	ヘリウム拡散実験装置概略図	49
図 3.3.1-8	ヘリウム拡散実験における計算格子	49
図 3.3.1-9	主流方向速度分布比較	49
図 3.3.1-10	水平方向速度分布比較	49
図 3.3.1-11	主流方向速度変動時間履歴	49
図 3.3.1-12	ヘリウム濃度分布比較	49
図 3.3.1-13	乱流エネルギー比較	51
図 3.3.1-14	主流方向垂直応力比較	51
図 3.3.1-15	水平方向垂直応力比較	51
図 3.3.1-16	主流, 水平方向とのせん断応力比較	51
図 3.3.1-17	小型モデル実験用流路の計算格子	52
図 3.3.1-18	模擬廃棄物がない場合の層流条件解析結果	54
図 3.3.1-19	模擬廃棄物が存在する場合の層流条件解析結果	55
図 3.3.1-20	模擬廃棄物がない場合の乱流条件解析結果	56
図 3.3.1-21	模擬廃棄物がない場合の乱流条件レイノルズ応力解析結果	57
図 3.3.1-22	模擬廃棄物が存在する場合の乱流条件解析結果	58
図 3.3.1-23	模擬廃棄物が存在する場合の乱流条件レイノルズ応力解析結果	59
図 3.3.2-1	触媒上での水素酸化反応モデル	66
図 3.2.2-2	モデル検証解析の結果	68-69
図 3.2.2-3	水素濃度の経時変化	69
図 3.2.2-4	触媒温度の経時変化	70
図 3.4.1-1	IRID が提案する燃料デブリの取り出し方法のうちの 気中一横アクセス工法の例	72
図 3.4.1-2	IRID が検討している燃料デブリ収納缶の例	73
図 3.4.2-1	実機保管容器の概要	77
図 3.4.2-2	実機保管容器解析モデル	77
図 3.4.2-3	サイト濃度の変更効果	78
図 3.4.2-4	雰囲気ガス中の水蒸気の効果	78
図 3.4.2-5	保管容器中の水素濃度の経時変化	79
図 3.4.2-6	モノリス触媒のメッシュ径、セラミックス厚さの影響	79-80
図 3.4.2-7	3次元解析結果	80
図 3.4.2-8	水蒸気阻害効果の影響	80
図 3.4.2-9	水素低減効果への影響	81-82

略語一覧

PAR: Passive Autocatalytic Recombiner

水素再結合触媒または静的触媒式再結合装置を示す

Spring-8: Super Photon ring-8

大型放射光施設を示す

Fr: Froude number

流体慣性力と重力との比で定義される無次元数であるフルード数を表す

Gr: Grashof number

自然対流挙動を特徴づける無次元数であるグラスホフ数を表す

Re: Reynolds number

流体の慣性力と粘性力の比で定義される無次元数であるレイノルズ数を表す

Ri: Richardson number

浮力と慣性力の比で定義される無次元数であるリチャードソン数を表す

Pt: Platinum プラチナ

Pd: Palladium パラジウム

Rh: Rhodium ロジウム

概略

福島第一原子力発電所（以下、1F と称する）の廃炉に向けて、燃料デブリなどの貯蔵・保管に当たっては、廃棄物中の水分が放射線分解して発生する可燃性ガス（水素）の管理が不可欠である。我々は、水素爆発防止のための再結合触媒の分野並びに水素安全に関わる熱流動分野の研究に1F 事故後から注力してきた。その経験と知見から、廃棄物保管時に発生する可燃性ガス管理において、可燃性ガス濃度の低減のための実験的検証とシミュレーションによる確認が極めて重要であることを痛感し、日本原子力研究開発機構の廃炉国際共同研究センターと可燃性ガス濃度低減研究に関して連携を図りつつ、本研究の提案に至った。

燃料デブリなどの廃棄物の貯蔵・保管においては、特に、発生する可燃性ガスの燃焼・爆発を想定した危機管理が必須である。重要なのは燃焼・爆発に至らせない対策を施し、その成立性を担保することである。本研究では、動的機器を一切使わずに可燃性ガスの燃焼・爆発を防止する対策の成立性について実験及びシミュレーションから検証し、確認するものである。本研究では、「無電力で受動的に動作すること」並びに「保管容器をほとんど改造することなく対応できること」を主眼とした。

本研究の目標は次のとおりである。

- (1) 無電力型水素濃度低減装置のための再結合触媒性能及び自然対流による循環流挙動の実験による把握
 - ・可燃性ガス濃度を低減する無電力型の水素爆発予防システムとして、最新のセラミックス製モノリス型再結合触媒と高機能ジオポリマー触媒の性能を把握評価する。
 - ・実機保管容器の体積を約 1/30 のサイズで模擬する小型モデルの実験容器を製作し、崩壊熱や密度差に起因する自然対流による循環流挙動を定量的に把握する。
 - ・小型モデル実験容器内に上述のモノリス型再結合触媒や高機能ジオポリマー触媒をセットし、可燃性ガス濃度低減の効果を実験的に確認する。
- (2) 解析モデルの構築と保管容器内循環流シミュレーションによるモデル検証
 - ・触媒反応及び密度差加速型自然対流の解析モデルを構築し、小型モデル実験容器を模擬した体系で自然対流に起因する容器内循環流シミュレーションを行い、構築するモデルの妥当性を小型モデル実験の結果を基に検証する。
- (3) 実機への対応
 - ・実機規模の体系でシミュレーションを実施し、再結合触媒を用いた無電力型水素濃度低減装置の設置箇所等について可燃性ガス安全に関わる諸条件、諸因子を明示する。

これらの目標を達成するために、長岡技術科学大学を主担当に、宇都宮大学、関西学院大学、ダイハツ工業（株）、アドバンエンジニアリング（株）及び日本原子力研究開発機構を再委託機関として、次の研究を平成 28 年度から 3 年間の計画で実施した。

1) プロトタイプ触媒の試作試験

関西学院大は、ダイハツと協力して触媒反応を妨げる水分などに耐性のあるセラミックス製モノリス型再結合触媒を開発し、モノリスのセル数やリブ厚などの幾何学的要素が触媒活性に与える影響を実験で明らかにして改良試作に反映した。並行して、ダイハツ、アドバンエンジニアが実施する高機能ジオポリマー触媒試作に協力し、活性評価試験を行った。高濃度水素条件等での試験については、国内では実施困難なため海外施設を利用した。取得した試験データは触媒反応マクロモデルの構築に向けた検討に用い、あわせて実機への適用に向けた検討データとして提供した。

ダイハツは、自社で培ってきた高性能自動車用触媒の知見を基に、セラミックス製モノリス型再結合触媒及びアドバンエンジニアから提供された高機能ジオポリマーに貴金属を担持した再結合触媒を試作し、その有効性を関西学院大、長岡技術科学大と協力して実験的に明らかにした。また、その評価結果を日本原子力研究開発機構に提供し、実機への適用に向けた検討データとした。

アドバンエンジニアは、高機能ジオポリマー触媒を試作し、長岡技術科学大と協力して再結合触媒としての機能を有していること並びに可燃性ガス濃度の低減が期待できることを定量的に明らかにした。あわせて、特許申請を取りまとめた。

長岡技術科学大は、各担当機関が実施する高機能ジオポリマーやセラミックス触媒の微構造観察、放射線耐性、水素再結合活性などの各種実験及び解析を主導し、実機利用への目途をつける。

日本原子力研究開発機構は、関西学院大学他から提供された触媒反応実験結果を基に触媒反応を評価できるマクロモデルに関する検討を実施した。

2) 可燃性ガス濃度低減確認実験

長岡技術科学大は、廃棄物長期保管容器内に発生する可燃性ガス（水素）の自然対流に伴う循環流挙動や再結合触媒による可燃性ガス濃度の低減効果を小型モデル実験用容器を使って明らかにした。

日本原子力研究開発機構は、長岡技術科学大学が取得した実験データの評価に対して協力した。

3) 可燃性ガス濃度低減シミュレーション

宇都宮大学は、廃棄物長期保管容器内に発生する可燃性ガス（水素）の挙動を数値的に予測できる密度差駆動型自然対流モデルを構築した。

日本原子力研究開発機構は、触媒反応マクロモデルを導入して試解析を行い、モデルの妥当性を確認した。また、長岡技術科学大学が実施した実験の結果を基に可燃性ガス濃度低減シミュレーションの妥当性を確認した。

長岡技術科学大は、シミュレーション結果を検証するための実験データを提供した。

4) 実機への対応に向けた諸条件の明示

主担当及び再委託機関によって得られる水素取り扱い技術、解析技術、廃棄物保管を含む受動的水素濃度低減技術に関する一連の成果を、実機廃棄物長期保管容器の受動的可燃性ガス濃度低減対策に集約することを目的として、実機サイズの廃棄物保管容器を模擬し

たシミュレーションを行い、実機保管容器の可燃性ガス安全に関わる諸条件、諸因子を明らかにした。あわせて、照射試験、特許申請を計画し、実施した。

5) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。各年度に対し、2回の全体打合せを及び1回のP0中間フォローを実施した。

また、各年度の主な成果は次のとおりである。

【平成 28 年度】

セラミックス製モノリス型水素再結合触媒を設計し、試作に成功した。また、同触媒の活性を評価するための実験設備の改造を完了した。さらに、福島を代表とする寒冷地における使用を考慮した予備的な実験を行い、 -50°C 付近から触媒の活性が立ち上がり、 0°C においても50%以上の水素再結合率を示すことを確認した。

ジオポリマー触媒の開発に当たり、ジオポリマーの開気孔率の調整法について検討し、養生温度が 50°C 以上では、体積膨張400%以上、開気孔率80%以上の結果が得られることを確認した。また、走査型電子顕微鏡観察の結果から、養生温度を上げるとジオポリマー表面に存在するミクロンオーダー気孔が少なくなることが判明し、養生温度は $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ が適切であることを明らかにした。

小型モデル実験用容器を構成する上部及び下部円筒容器の仕様検討に当たり、予備解析の結果を基に熱電対等の計測機器の円筒容器内への設置位置を決定した。小型モデル実験用容器を設計・製作し、製作した容器が設計どおりの機能を有することを確認した。

温度変化による密度差加速型自然対流モデルについて、乱流場まで解析可能なモデルを使って浮力を伴う垂直壁面噴流の流れ場を解析した。実験結果との比較を通してモデルの妥当性を検討した結果、浮力による速度分布、温度分布の特徴的分布を比較的良好に再現できることを確認した。結果の一部は、日本機械学会東海支部主催TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2017で発表した。

保管容器内の空孔率が循環流挙動に及ぼす影響に関しては、流体の運動量輸送方程式、乱流エネルギー方程式及び乱流消散率方程式中に抵抗として加味するモデルを検討した。九州大学にて実施されている一部を開放した密閉空間内における水素ガスの拡散挙動に係わる実験的な知見を踏まえ、実験データとの比較によるモデル検証にあたっての留意点等を整理した。

全体打合せを2回（平成29年1月16日及び平成29年3月10日）及びP0中間フォロー（平成29年1月20日）1回を実施した。

【平成 29 年度】

軽量・コンパクトであり、活性の高いセラミックス製モノリス型再結合触媒の改良を行い、関学大が保有する触媒評価装置やユーリッヒ総合研究機構の研究所施設を使って触媒反応試験を行い、相対湿度が100%に達しても活性が維持できることを確認した。また、触媒評価装置にクライオシステムを導入し、マイナス 25°C から水素酸素再結合活性を示すことを確認した。

製作した多孔質ジオポリマーをベースに、表面にプラチナを担持させた多孔質ジオポリマ

一触媒を作製し、その触媒性能を基礎実験によって調べ、水素濃度を低減できることを確認した。また、開・閉気孔率の測定、電子顕微鏡等による微細構造評価、学内加速器による kGy レベルの電子線照射試験を実施した。

小型モデル実験用容器を使って、廃棄物長期保管容器内に発生する自然対流に伴う循環流挙動を模擬した実験を行い、容器内を流れる流体の温度分布を測定した。この測定のために装置改良を実施した。

廃棄物長期保管容器内の自然対流に伴う循環流挙動や水素再結合触媒による化学反応挙動をシミュレーションによって明らかにするために、密度差加速型自然対流モデル作製や同モデルを用いた小型モデル実験用容器内自然対流シミュレーションを行った。モデル作製に当たっては国内大学の知見を活用した。

全体打合せを2回（平成29年7月13日及び平成29年11月27日）及びP0中間フォロー（平成29年12月22日）1回を実施した。平成29年度までに得られた成果の一部は、日本原子力学会2018年春の年会（平成30年3月26日－28日、大阪大学）で6件のシリーズ発表として報告した。

【平成 30 年度】

セラミックス製モノリス型触媒の改良を引き続き行い、量産可能であることを前提に触媒の幾何学的要素が水素酸素再結合反応に与える影響を実験的に評価した結果、推奨する触媒として、触媒コートは Pt、Pd、Rh を担持したインテリジェント触媒、サイズは直径 93 mm、高さ 10 mm、セル密度は 30 cpsi、総貴金属使用量は 0.115 g/個の条件を提案できた。SPring-8 を使って X 線吸収分光実験を行い、Pd 金属微粒子触媒の水素再結合反応様式を明らかにするとともに、触媒反応マクロモデル構築のためのデータを取得した。

ジオポリマー触媒の改良を引き続き行い、低温からの良好な触媒活性を可能にした。また、ジオポリマーにサポート材をコーティングした後に Pt を担持させることで一貫した製造プロセスを確立できた。2MeV、1,000kGy までの範囲内で電子線照射を行った結果、ジオポリマーの硬さの変化はなく、照射に対して安定であることを確認した。

小型モデル実験用容器にセラミックス製モノリス型触媒及びジオポリマー触媒を設置した条件で水素濃度を評価する実験を行い、爆発限界値である4%未満に水素濃度を低減できることを明らかにした。この実験のために装置改良を実施した。

廃棄物長期保管容器内の自然対流に伴う循環流挙動や水素再結合触媒による化学反応挙動をシミュレーションによって明らかにするために必要なモデル開発と検証を行い、実用的な密度差加速型自然循環モデルや触媒反応マクロモデルを構築した。

実機保管容器を実規模で模擬したシミュレーションを行って、水素流動に伴う実機保管容器の課題を抽出した。この結果を参加機関全体で検討し、実機保管容器の構造仕様に要求される項目や諸条件を明示した。

全体打合せを2回（平成30年4月26日及び平成30年11月28日）及びP0中間フォロー（平成30年12月26日）1回を実施した。平成30年度までに得られた成果の一部は、日本原子力学会2019年春の年会（平成31年3月20日－22日、茨城大学）で5件のシリーズ発表として報告した。

1. はじめに

1Fの廃炉に向けて、燃料デブリなどの貯蔵・保管においては、廃棄物中の水分が放射線分解して発生する可燃性ガス（水素）の管理が不可欠である。重要なのは燃焼・爆発に至らせない対策を施し、その成立性を担保すること、すなわち、廃棄物保管時に発生する可燃性ガスの燃焼・爆発による連鎖的な被害を予防して、廃棄物保管容器の長期にわたる安全性を確保することが必要である。

そこで、「無電力で受動的に動作すること」並びに「保管容器をほとんど改造することなく対応できること」を主眼として、本研究では動的機器を一切使わずに可燃性ガスの燃焼・爆発を防止する対策の成立性については実験及びシミュレーションから検証し確認する。このとき、保管容器内では燃料デブリなどの放射性廃棄物の崩壊熱に加え、水の分解による水素発生等を踏まえた安全評価が重要である。一例として、1F廃炉のための滞留水処理では、ゼオライト等の吸着材を充填した処理装置（吸着塔）が使われ、吸着塔内では吸着材に取り込まれたセシウム等の放射線によって水が分解して水素ガスが発生することから、その安全評価が行われている。これまでの吸着塔内部で水の放射線分解により発生する水素の拡散挙動や塔内の温度分布等を解析的に評価し、長期保管方策に関わる塔内の状況把握が行われている。[1、2]

本研究では、燃料デブリなどを長期間にわたって安全に保管できるように可燃性ガス濃度を低減する無電力型の爆発予防対策として、放射性廃棄物保管容器内に先進的な①セラミックス製モノリス型再結合触媒を設置することに加え、燃料デブリの固化材等への使用が検討されている②高機能ジオポリマーに再結合触媒性能を付加して、それらの性能評価実験を行うとともに、実機保管容器の体積を約1/30で模擬する③小型モデル実験容器で両触媒の可燃性ガス濃度低減効果を定量的に把握する。また、④密度差加速型自然対流モデル並びに触媒モデルを構築して、⑤廃棄物容器内の自然対流シミュレーションを行い、構築するモデルの妥当性を一連の実験結果を基に検証するとともに、予防安全の効果を含めた実機の可燃性ガス安全条件を明示する。なお、上記触媒による爆発予防対策は保管容器にほとんど改造を加える必要がなく、これらの成果は軽水炉の水素安全評価、燃料再処理時に発生する廃棄物管理にも適用できる。

参考文献

- [1] METI 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議資料（第4回）（H26.3.27）
- [2] I. Yamagishi, et. al., "Characterization and storage of radioactive zeolite waste", JNST, Vol. 51, No 7-8, 1044-1053, (2014)

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画図を表 2. 1. 1-1 に示す。

表2. 1. 1-1 全体計画の概要

業務項目	実 施 年 度		
	平成 28 年度	平成 29 年度	平成 30 年度
(1) プロトタイプ触媒の試作試験			
①モノリス型触媒改良 (ダイハツ、関学大)	←		→
②モノリス型触媒反応試験 (関学大、原子力機構、ダイハツ)	←		→
③ジオポリマー触媒試作／改良・評価 (長岡技大、アドバンエッジ、 関学大、原子力機構)	←		→
(2) 可燃性ガス濃度低減確認実験 (長岡技大、原子力機構)	←		→
(3) 可燃性ガス濃度低減シミュレーション (宇都宮大、原子力機構、長岡技大)	←		→
(4) 実機への対応に向けた諸条件の明示 (長岡技大、原子力機構、アドバンエ ッジ、宇都宮大、ダイハツ、関西大)			←→
(5) 研究推進 (長岡技大)	←		→

2.2 平成30年度の成果の目標及び業務の実施方法

(1) プロトタイプ触媒の試作試験

①モノリス型触媒改良 (ダイハツ、関学大)

平成29年度にダイハツと関学大は協力して、軽量・コンパクトであり、活性の高いセラミックス製モノリス型触媒の試作と一部改良を実施した。また平成29年度に実施した触媒性能試験によって、モノリス型触媒のセル数やリブ厚さなどの幾何学的要素が、保管容器内での水素処理量に及ぼす影響を明らかにした。

平成30年度は平成29年度の成果に基づき、「②モノリス型触媒反応試験」用のモノリス型触媒を試作するとともに、小型モデル実験用容器を活用した「(2) 可燃性ガス濃度低減確認実験」に使用するモノリス型触媒を試作し長岡技大に提供する。関学大はそれに対して助言を与える。

②モノリス型触媒反応試験 (関学大、ダイハツ、原子力機構)

関学大は、ダイハツが平成30年度に試作する幾何学的要素を改良したモノリス型触媒に対して、関学大が保有する触媒評価装置を用いて触媒性能を実験的に評価し、小型モデル

ル実験用容器を活用した「(2)可燃性ガス濃度低減確認実験」と相関付けることにより、触媒設計ガイドラインを策定し、データベース構築に役立てる。また、原子力機構と関学大が共同で、平成30年度は大型放射光施設(SPring-8)を使ってX線吸収分光実験を行い、触媒反応マクロモデル構築のためのデータを取得する。

さらに、平成29年度に確認したプロトタイプ触媒の氷点下からの触媒活性の有効性に対して、平成30年度はこの長所を活かすために関学大及び原子力機構が保有する触媒評価装置を用いてさらなる触媒材料改良を推進する。同時に、将来の実機保管容器設置用再結合触媒に資するためのデータベースを蓄積する。関学大が行う触媒反応試験の試験条件設定に当たっては、ダイハツ及び原子力機構の助言を得る。

③ ジオポリマー触媒試作／改良・評価（長岡技大、アドバンエッジ、関学大、原子力機構）

アドバンエッジは、平成29年度までに実施したジオポリマー触媒の製作に関する基礎研究の成果に対して、長岡技大と共同で特許を申請した。平成30年度は、平成29年度までに行ったサポート材に関する検討結果を基に、アルミナを主成分とするサポート材の表面に触媒金属であるプラチナを一定量担持させたジオポリマー触媒を試作し、これを「(2)可燃性ガス濃度低減確認実験」に使用するために長岡技大に提供する。また、ジオポリマー触媒の製造効率化に関して予備実験等を含めて検討する。試作したジオポリマー触媒の性能評価は、関学大及び原子力機構が有する実験装置を使ってそれぞれ共同で実施する。

長岡技大は、平成29年度に実施したジオポリマー触媒の微細構造の評価結果を基に、平成30年度は、ETIG0-IIIでのkGyレベルの電子線照射に加えて、高崎量子応用研究所の1号加速器でのMGyレベルの照射実験を行い、ジオポリマー触媒の耐照射性能を明らかにする。本検討は、「(4)実機への対応に向けた諸条件の明示」の一部として実施する。また、長岡技大はアドバンエッジから提供されたジオポリマー触媒の性能を、小型モデル実験用容器に設置する前に簡易流路を用いた予備実験等により確認する。予備実験はアドバンエッジと協力して実施する。

(2) 可燃性ガス濃度低減確認実験（長岡技大、原子力機構）

小型モデル実験用容器を使って、平成29年度に廃棄物長期保管容器内に発生する循環流挙動を模擬した基礎実験を行い、温度計測が正常に行われていること並びに温度分布測定データを基に容器内水素挙動の概略を推定できることを確認した。この成果を基に、平成30年度は低流量から高流量までの広範な水素流量条件で実験を行い、容器内水素挙動の詳細を明らかにする。また、開発したモノリス型触媒並びにジオポリマー触媒を小型モデル実験用容器内に設置して、水素再結合触媒によって容器内の水素濃度を低減できることを実験的に確認するとともに、水素濃度を爆発限界値未満に維持できるかどうかを見極める。実験に際し、水素濃度計測用検出器を設置するために容器の改良を行う。将来の水素再結合触媒付き廃棄物長期保管容器製作のための仕様策定やシミュレーションによる予測結果評価のための検証用データなどへの活用を図るため、一連の取得データを基にデータベースを構築する。取得データの評価は原子力機構と協力して実施する。

(3) 可燃性ガス濃度低減シミュレーション（宇都宮大、原子力機構、長岡技大）

平成29年度に実施したシミュレーションによって、密閉容器内の水素挙動を数値的に予測できる見通しを得た。平成30年度は、モノリス型触媒及びジオポリマー触媒による

触媒活性試験や小型モデル実験用容器による基礎実験の各結果を基に、宇都宮大と原子力機構は共同して密度差加速型自然対流モデルの改良、及び触媒反応マクロモデルの構築を行う。これらのモデルを原子力機構は解析コードに導入し、小型モデル実験用容器の条件で宇都宮大と共同してシミュレーションを行い、廃棄物長期保管容器内の自然対流に伴う循環流挙動や水素再結合触媒による化学反応挙動をシミュレーションによって評価できることを確認する。シミュレーションに当たっては国内大学の知見を活用する。また、長岡技大はシミュレーション結果の評価に参加する。

(4) 実機への対応に向けた諸条件の明示（長岡技大、原子力機構、アドバンエッジ、宇都宮大、ダイハツ、関西大）

原子力機構は、解析体系を実規模サイズ程度までスケールアップした条件でシミュレーションを行い、実機廃棄物長期保管容器における可燃性ガスの安全性を支配する諸条件や諸因子などを明らかにする。この結果を基に、原子力機構、長岡技大、アドバンエッジ、宇都宮大、ダイハツ及び関西大が協力して将来の実用的な水素再結合触媒付き廃棄物長期保管容器の仕様等について検討する。また、長岡技大は ETIG0-III 等の加速器を使った電子線照射により、本研究で提案する水素再結合触媒の耐照射性能を明らかにする。試験結果の評価は原子力機構、アドバンエッジ、宇都宮大、ダイハツ、関西大が協力して実施する。

(5) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進める。そのための全体打合せを実施する。また、P0中間フォローに対して対応する。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 プロトタイプ触媒の試作試験（H28～H30）

3.1.1 モノリス型触媒試作改良（再委託先：ダイハツ、関学大）

ダイハツと関学大は協力して、軽量・コンパクトで活性の高いセラミックス製モノリス型再結合触媒を設計した。主としてダイハツが試作し、関学大はそれに対する助言を与えた。これは自動車排ガス浄化触媒技術をベースに、水素再結合反応に特化した技術開発となった。

平成 28 年度には、自然対流促進と凝縮水付着時のガス流路の閉塞を防ぐため、従来のコージェライト製のハニカム担体(触媒番号 H-170204)のセルピッチ 0.85 mm よりもマス目を粗く、従来のセルピッチに対して約 2 倍(触媒番号 H-170205)、約 3 倍(触媒番号 H-170206)のハニカム担体を準備し、触媒コートを実施した。さらに、マス目の粗い(触媒番号 H-170204 に比べ約 5.5 倍)のハニカム担体を新たに試作した。新たに試作したハニカム担体は、従来の端面形状(φ93mm)に加え、平成 29 年度に計画しているドイツのユーリッヒ研究所での評価に使用可能な φ70mm のサイズも試作した。これらのハニカム担体の仕様を表 3.1.1-1 に示す。触媒コートにはプラチナ(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)の 3 種の貴金属を使用した。貴金属サポート材料としては、一般的なアルミナ担体、一酸化炭素被毒に強いセリア-ジルコニア複合酸化物、貴金属を結晶内に固溶させたペロブスカイト酸化物を使用した。この貴金属固溶ペロブスカイト酸化物の製造方法はダイハツが国内外

の特許を有している。なお、H-170204、H-170205 及び H-170206 の触媒単位体積当たりの貴金属量は同じにして、セル構造の違いを比較できるようにした。

表 3.1.1-1 平成 28 年度 試作担体・触媒仕様

触媒名	試作サイズ	壁厚		セル密度 (セル/in ²)	セルピッチ (mm)
		ミル	(mm)		
H-170204	φ 93×L90	2.5	0.064	900	0.85
H-170205	150×150×L50	12	0.30	210	1.7
H-170206	150×150×L50	17	0.43	100	2.7
XV605-C0026	φ 93×L10	26	0.66	30	4.6
XV605-C0027	φ 70×L10	26	0.66	30	4.6
XV605-C0028	φ 93×L10	17	0.43	100	2.7
XV605-C0029	φ 70×L10	17	0.43	100	2.7

表 3.1.1-2 平成 29 年度 試作担体・触媒仕様

触媒名	試作サイズ	壁厚		セル密度 (セル/in ²)	セルピッチ (mm)	備考
		ミル	(mm)			
量産-30	φ 70×L10	26	0.66	30	4.6	量産仕様
量産-100	φ 70×L10	17	0.43	100	2.7	
C0-30	φ 70×L10	26	0.66	30	4.6	CO 被毒 対策仕様
C0-100	φ 70×L10	17	0.43	100	2.7	

平成 29 年度には、平成 28 年度に試作したハニカム担体を用い、触媒コートを実施した(表 3.1.1-2)。自然対流促進と凝縮水付着時のガス流路の閉塞を防ぐため、従来のコーゼライト製のハニカム担体のセルピッチ 0.85 mm よりもマス目を粗く、従来のセルピッチに対して約 3 倍、約 5.5 倍となる触媒を試作した。量産仕様の触媒コートは Pt、Pd 及び Rh の 3 種の貴金属を使用した。貴金属サポート材料としては、一般的なアルミナ担体、一酸化炭素被毒に強いセリア-ジルコニア複合酸化物、貴金属を結晶内に固溶させたペロブスカイト酸化物を使用した。この貴金属固溶ペロブスカイト酸化物の製造方法はダイハツが国内外の特許を有している。またダイハツ独自技術として水素再結合触媒に一酸化炭素被毒対策機能を持たせた触媒仕様も比較として試作した。

平成 30 年度には、ドイツユーリッヒ研究所での評価用に、平成 29 年度の試験で良好な結果を示したセルピッチ 4.6 mm の触媒をベースに触媒長さの異なる触媒を 3 種試作した(表 3.1.1-3)。これらの触媒を用いて、関学大がユーリッヒ研究所において評価した結果、量産可能な長さ 10 mm のものでも、長さ 3.5 mm のものと同等の自然対流流速を示すことを確認できた。

この結果を受け、量産可能な長さ 10mm のもので、量産を想定した触媒コート方法の検討を行った。担体の径が φ 93 mm 及び φ 70 mm の 2 種類の触媒を、それぞれ 10 個及び 6 個

試作し、設計値からの貴金属量のばらつきを評価した結果を表 3.1.1-4 に示す。その結果、設計値からの誤差は最大でも 9 %及び 10 %以内に入ることを確認できた。また、量産仕様の触媒コートのみとめとして、各触媒コートの仕様を表 3.1.1-5 に示す。

表 3.1.1-5 において、量産#30-5 と量産#30-3 は関学大が実施するモノリス型触媒反応試験で使用するために試作した触媒であり、関学大に提供した。また、量産#30-10 は長岡技大が実施する可燃性ガス濃度低減確認実験で使用するために試作した触媒であり、長岡技大に提供した。

以上のように、当初目標のとおり、自然対流による通気性向上と凝縮水付着時のガス流路の閉塞を抑制できる触媒の試作・改良を完了し、本研究の目標を達成した。また、試作する触媒の寸法緒元について関学大から助言を受けた。

表 3.1.1-3 平成 30 年度 試作担体・触媒仕様

触媒名	試作サイズ	壁厚		セル密度 (セル/in ²)	セルピッチ (mm)	備考
		ミル	(mm)			
量産-30 L10	φ 93×L10	26	0.66	30	4.6	試作
量産-30 L5	φ 93×L5	26	0.66	30	4.6	
量産-30 L3	φ 93×L3.5	26	0.66	30	4.6	

表 3.1.1-4 平成 30 年度 試作ばらつき検討結果

触媒名	触媒サイズ	貴金属設計値からの誤差 (%)		
		Pt	Pd	Rh
φ 93-1	φ 93×L10 壁厚：26 ミル (0.66 mm) セル密度：30 セル/in ² セルピッチ：4.6 mm	2 %	4 %	2 %
φ 93-2		1 %	3 %	1 %
φ 93-3		-1 %	-5 %	4 %
φ 93-4		-1 %	-6 %	5 %
φ 93-5		0 %	-4 %	3 %
φ 93-6		1 %	-2 %	7 %
φ 93-7		2 %	5 %	1 %
φ 93-8		2 %	1 %	9 %
φ 70-1	φ 70×L10 壁厚：26 ミル (0.66 mm) セル密度：30 セル/in ² セルピッチ：4.6 mm	4 %	5 %	9 %
φ 70-2		0 %	-7 %	7 %
φ 70-3		2 %	-4 %	9 %
φ 70-4		1 %	-4 %	7 %
φ 70-5		1 %	-3 %	9 %
φ 70-6		0 %	-4 %	3 %

表 3. 1. 1-5 試作改良した触媒の仕様

試作 年度	触媒 番号	試作サイズ (mm)	壁厚		セル密度 (cps i)	セルピッチ (mm)	備考
			ミル	mm			
平成 28 年	量産#900-90	φ 93×L90	2. 5	0. 06	900	0. 85	量産仕様
	量産#900-10	φ 93×L10	2. 5	0. 06	900	0. 85	手加工(スライス)
	量産#900-5H	φ93×L5	2. 5	0. 06	900	0. 85	手加工(穴あけ)
平成 29 年	量産#900-D7	φ 70×L10	2. 5	0. 06	900	0. 85	小径(φ 70 mm)
	量産#100-D7	φ 70×L10	17	0. 43	100	2. 7	
	量産#30-D7	φ 70×L10	26	0. 66	30	4. 6	
平成 30 年	量産#30-10	φ 93×L10	26	0. 66	30	4. 6	量産最小厚
	量産#30-5	φ 93×L5	26	0. 66	30	4. 6	手加工(穴あけ)
	量産#30-3	φ 93×L3. 5	26	0. 66	30	4. 6	手加工(スライス)

3. 1. 2 モノリス型触媒反応試験（再委託先：関学大、ダイハツ、原子力機構）

(1) 触媒評価装置による性能評価（H28～H30）

関学大は、ダイハツが平成28年度から30年度に試作した幾何学的要素を改良したモノリス型触媒に対して、関学大が保有する触媒評価装置とドイツのユーリッヒ研究所が保有する触媒評価装置であるREK0-4を用いて触媒性能を実験的に評価した。小型モデル実験用容器を活用した「3. 2. 可燃性ガス濃度低減確認実験」と相関付けることにより、触媒設計ガイドラインを策定し、データベース構築に役立てた。また、原子力機構と関学大が共同で、平成30年度は大型放射光施設であるSPring-8を使ってX線吸収分光実験を行い、触媒反応マクロモデル構築のためのデータを取得した。

さらに、平成29年度に確認したプロトタイプ触媒の氷点下からの触媒活性の有効性に対して、平成30年度はこの長所を活かすために関学大及び原子力機構が保有する触媒評価装置を用いてさらなる触媒材料改良を推進した。具体的には、触媒材料であるプラチナ（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）の配合を変えて予備的な評価を行った結果、1:0. 2:0. 2の配合割合で良好な結果が得られることがわかった。また、将来の実機保管容器設置用再結合触媒に資するためのデータベースを蓄積した。関学大が行う触媒反応試験の試験条件設定に当たっては、温度条件やキャリアガス条件などに関してダイハツ及び原子力機構の助言を得た。

水素再結合反応に対する平成28年度から30年度における触媒の改良結果を図3. 1. 2-1に示す。実験はユーリッヒ研究所のREK0-4反応装置を用いて、容器内の水素濃度を6%まで上昇させた後、ガス導入バルブ、排出バルブ、循環ブローをすべて止めて、容器内の水素濃度、温度、相対湿度の時間変化を計測した。REK0-4反応容器の内径は1. 4m、高さ3. 7m、内容積は5. 3m³である。比較のため、触媒のサイズは直径93mm、厚み5mmに統一した。どちらの試験にも内径100mm、高さ300mmのチムニーを使用した。水素濃度低減にかかる時間は1/4に短縮され、かつ、到達水素濃度も1. 5%から0. 6%に改善できた。

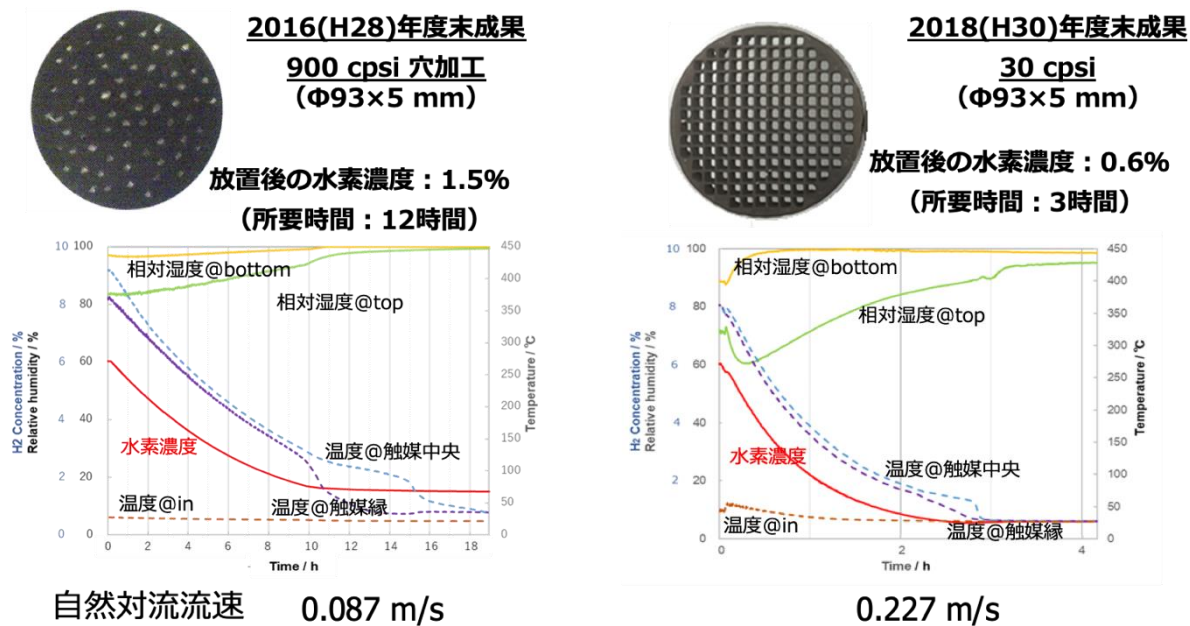


図3. 1. 2-1 試作改良した触媒の水素再結合性能比較

平成28年度はセル密度900cpsi（1インチ平方当たりのセル数のことで900セル/inch²を示す）の触媒に手加工で穴をあけることにより、自然対流速度を自動車用量産型触媒から大幅に改善できたが、平成30年度はセル密度を粗くして30cpsiにすることによりさらに自然対流流速は2.6倍に向上できた。また、実際に量産可能な触媒厚みは、コーティング時のジグ等の制約により10 mmが最小となる。REK0-4を用いて、水素濃度6%における再結合触媒反応による自然対流流速を計測し、触媒のセル密度、厚み、チムニー高さなどの幾何学的因子が触媒性能に及ぼす影響を調べた。その結果は次のようである。

1) セル密度の影響

図3. 1. 2-2に示すように、セル密度900cpsiにおいては自然対流速度が0.007m/sであったものが、100cpsiでは0.087m/s、30cpsiでは0.187m/sと約27倍に向上した。

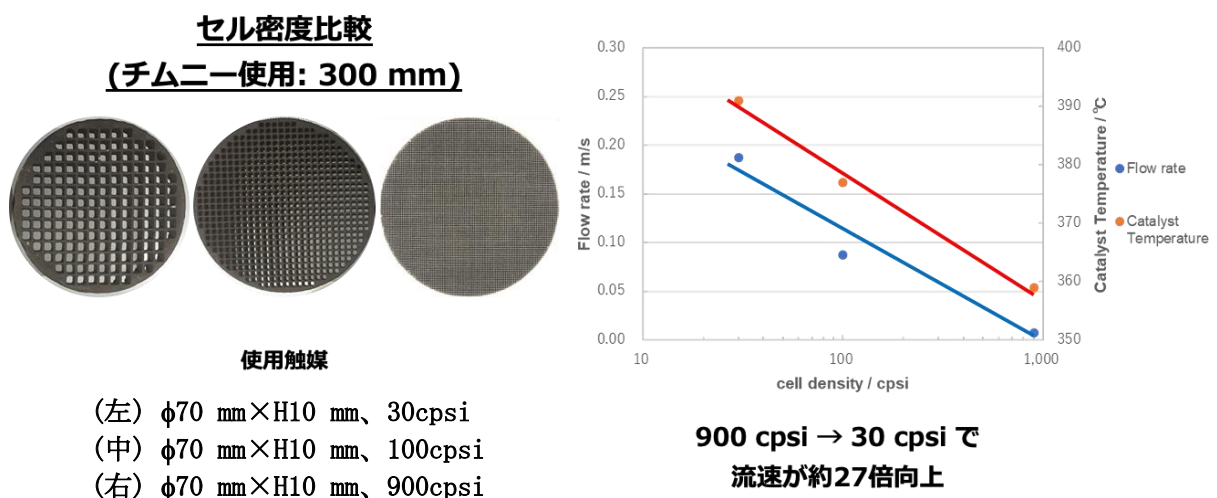


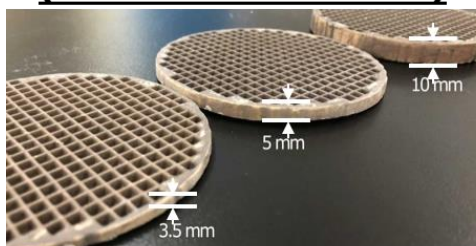
図3. 1. 2-2 セル密度差による自然対流流速と触媒床温度の比較

2) 触媒厚みの影響

平成30年度に試作した触媒は、図3.1.2-3に示すように、900cpsíでは触媒厚みが自然対流流速に大きな影響を与えていたが、セル密度を30cpsíにすることにより、触媒厚みの影響を緩和できた。量産可能な10mm厚で、3.5mm厚に対して遜色のない自然対流流速を示すことが確認できた。

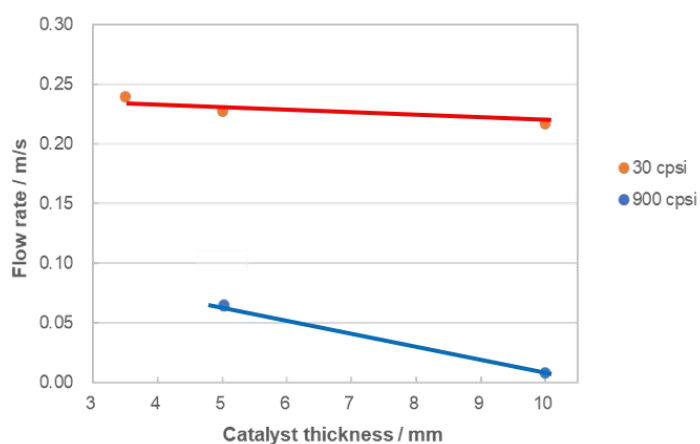
触媒厚み比較

(チムニー使用: 300 mm)



使用触媒

- ・ Φ93 mm×H3.5 mm 30 cpsí
- ・ Φ93 mm×H5 mm 30 cpsí
- ・ Φ93 mm×H10 mm 30 cpsí
- ・ Φ93 mm×H5 mm 900 cpsí
- ・ Φ93 mm×H10 mm 900 cpsí



30 cpsí : 厚みによる流速の減少を緩和

図3.1.2-3 セル厚みの差による自然対流流速の比較

3) チムニーの影響

自然対流流速に与えるチムニーの高さ効果は明確である。しかしながら、セル密度を30cpsíにすることにより、チムニー高さ50mmにて、900cpsí、10mm厚は言うに及ばず、5mm厚にて300mmのチムニーを用いた場合とほぼ同等の自然対流流速を確保できた。高さ50mmのチムニーは触媒マウント一体型の設計が期待される。また、図3.1.2-4に青で示すように、平成30年度に試作した触媒では、チムニーなしの条件でも900cpsí、10mm厚の触媒にて300 mmチムニーを用いた場合よりも良好な結果が確認できた。

チムニー高さ比較

使用触媒

- ・ Φ93 mm×H10 mm 30 cpsí
- ・ Φ93 mm× H5 mm 900 cpsí
- ・ Φ93 mm×H10 mm 900 cpsí



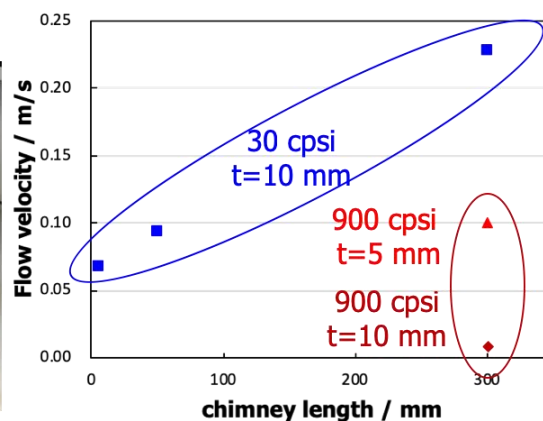
Without Chimney



Chimney 50 mm



Chimney 300 mm



30 cpsí によりチムニー廃止も期待できる

図3.1.2-4 チムニー高さの自然対流流速への影響

量産可能であることを前提に、触媒の幾何学的要素が水素酸素再結合反応に与える影響を実験にて調査した結果、幾何学的要素の中では、特にセル密度の影響が大きいことから、900cpsi よりも粗い 30cpsi にすることにより、自然対流が強化され、良好な反応特性を示すとともに、チムニーを廃止できる可能性も期待できた。REK0-4 に設置されている反応容器の内容積 5,330L(=5.3m³) に対し、量産可能な触媒のサイズは直径 93mm、厚 10mm、容積は 68 ミリリットルであり、触媒/反応容器の容積比は 1/78,000 となる。

4) 温度の影響

REK0-4 実験は、室温においてインテリジェント触媒が良好な活性を発揮できることを示している。このインテリジェント触媒がどのような温度領域から水素再結合反応活性を示すのか調査するために、図 3.1.2-5 に示すように、平成 29 年度に、機能を追加した触媒活性評価装置を用いて、モノリス型水素再結合触媒の氷点下からの活性を評価した。

評価した触媒サンプルはいずれも量産インテリジェント触媒と同じコート仕様であり、用いたハニカムは 30、100、900cpsi の 3 種であり、直径 30mm、厚み 10mm に加工した。評価は水素 4%、酸素 10% の条件で行い、バランスガスとして窒素を用いた。ガス流速は 35,000m/h と比較的高速流での評価条件を設定した。図 3.1.2-6 に示すように、いずれのモノリス型触媒もマイナス 25℃ から水素酸素再結合活性を示すことが確認できた。

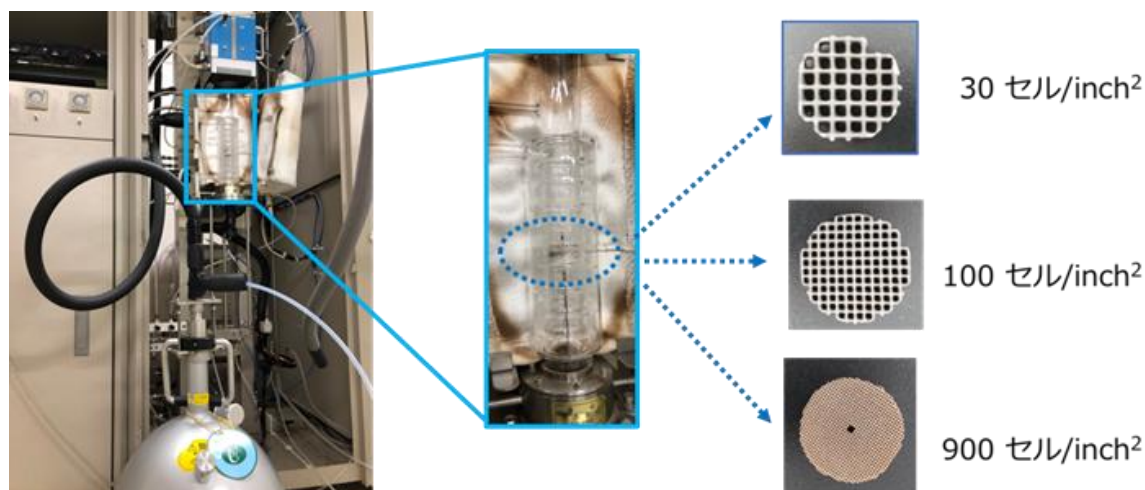


図 3.1.2-5 モノリス触媒クライオ活性評価装置と供試モノリス型触媒の外観

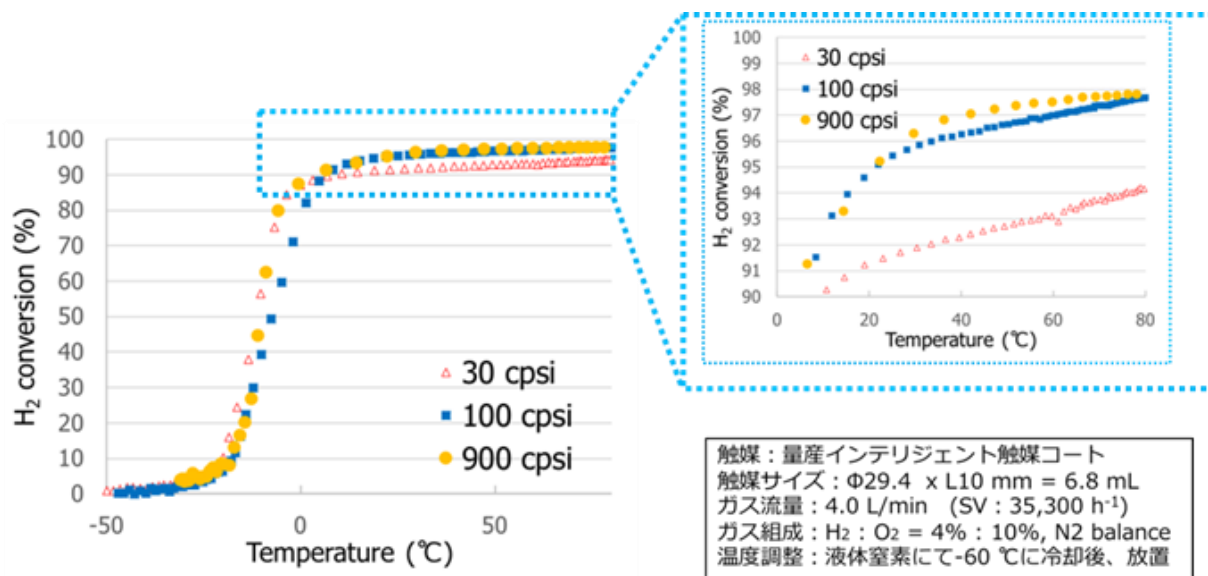


図 3. 1. 2-6 モノリス型触媒のセル密度と水素再結合温度特性

自動車排ガス浄化触媒として量産実績のあるインテリジェント触媒の化学組成を活用し、ハニカムのセル密度を最適化することにより、氷点下から活性が発揮される良好な水素再結合触媒が開発できた。この触媒は量産可能であり、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に有効である。低減確認実験の結果との相関から、触媒設計ガイドラインとして策定した推奨仕様は、次のとおりである。

- ・触媒コート：インテリジェント触媒 (Pt, Pd, Rh)
- ・サイズ：φ 93 x 10 mm
- ・セル密度：30 cpsi
- ・総貴金属使用量：0.115 g/個

(2) 放射光を用いた触媒構造の評価 (H28~H30)

1) Pt触媒の構造評価

平成29年度までに、SPring-8内のビームラインBL14B1を使って、各種Pt触媒試料のX線吸収分光（以下、XAFSと称する）測定を実施し、元素選択的な価数・局所構造を評価した。

XAFS測定には、ダイハツ工業が作製したPt/ γ -Al₂O₃（以下、Pt/Al₂O₃）、Pt/CeZrY_{0.5}O₃（以下、Pt/CZY）、Pt/CeZrY_{0.5}O₃（以下、Pt/CZY(L)）、PtFe/CeZrY_{0.5}O₃（以下、PtFe/CZY(L)）の4種類を用いた。Pt重量濃度はどれも4wt%とした。

図3. 1. 2-7及び図3. 1. 2-8に、各種Pt触媒の還元処理前後におけるX線吸収端近傍構造（以下、XANES）と、広域X線吸収微細構造（以下、EXAFS）のフーリエ変換を示す。XANESは主にPt元素の平均価数に依存し、EXAFSはPt元素の局所構造を表す。図3. 1. 2-7（左）には還元処理前の状態のXANESスペクトルを載せている。ここで、Pt/CZYとPtFe/CZY(L)には11568eV付近に強いピークが観測されていることがわかる。このピーク強度は、Ptの平均価数に比例することが知られており[1]、本実験結果は、Pt/CZYとPtFe/CZY(L)におけるPt原子が相当量酸化されていることを示している。EXAFSのフーリエ変換（図3. 1. 2-7(右)）

からも、Pt/CZYとPtFe/CZY(L)には強いPt-O配位構造に由来するピークが観測されており、金属成分に由来するPt-Pt配位構造のピークがほぼ見られないことから、およそ全量のPtが酸化しているものと理解される。

一方、触媒試料に対して還元処理を行ったものが図3. 1. 2-8である。XANESのピーク強度が全体的に弱まり、XANESスペクトルの形はどの試料に対しても同様の傾向を示しており、これはすべての試料が価数としてほぼ0価の金属状態にあることに起因している。EXAFSのフーリエ変換の結果は、Pt/Al₂O₃とPt/CZY(L)のPt-Pt強度はほぼ同じであるが、PtFe/CZY(L)のピーク強度は弱く、Pt/CZYはさらに弱い。EXAFSのフーリエ変換強度は、配位数とDebye-Waller因子に依存する。配位数は金属微粒子の平均粒径が小さくなるほど減少して、フーリエ変換強度を弱くする方向に働く。Debye-Waller因子に関しても、金属微粒子平均粒径が小さくなるほど大きくなり、フーリエ変換強度を減少させることが知られている[2]。すなわち、Pt/Al₂O₃とPt/CZY(L)はPt金属微粒子の平均粒径がほぼ同一で、PtFe/CZY(L)はそれらより小さく、Pt/CZYはさらに小さい微粒子であることを示している。

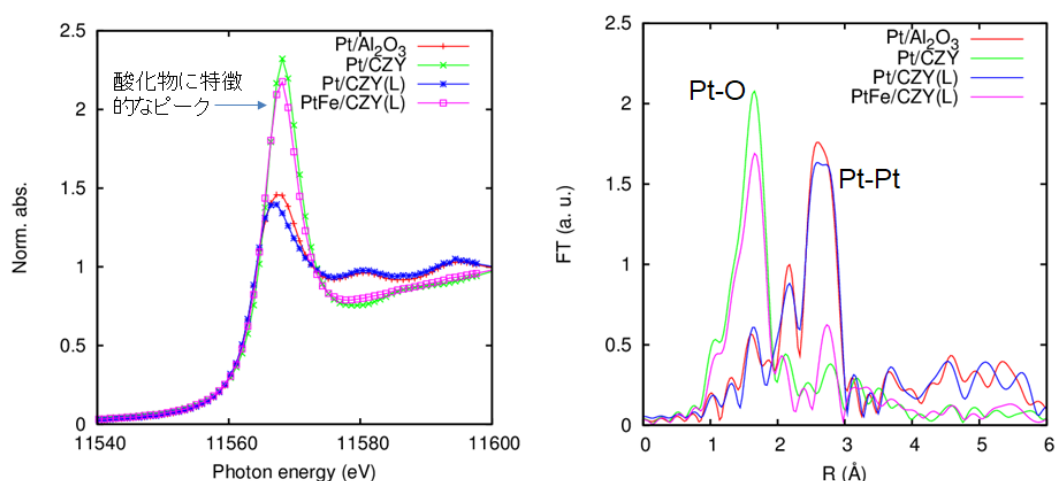


図3. 1. 2-7 各種Pt触媒の還元処理前のXANES（左）及びEXAFSのフーリエ変換（右）

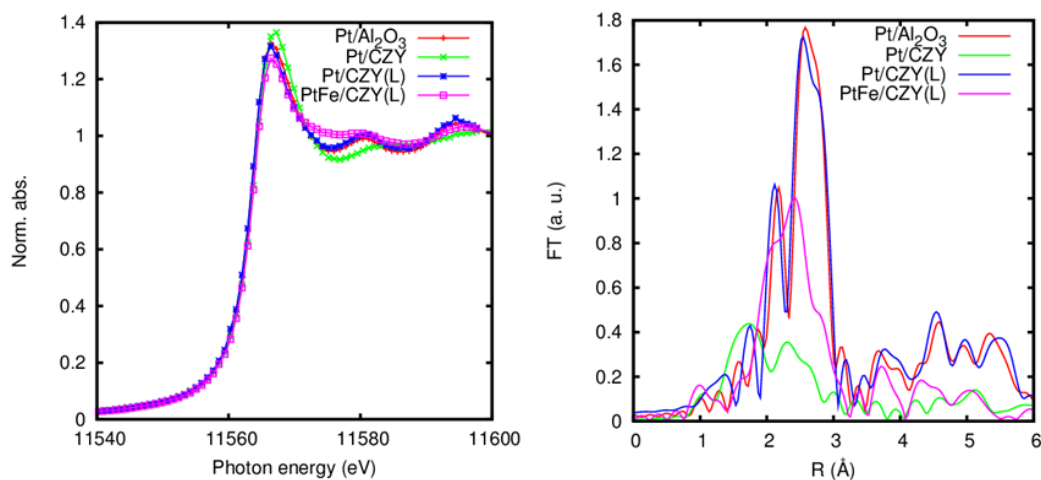


図3. 1. 2-8 各種Pt触媒の還元処理後のXANES（左）及びEXAFSのフーリエ変換（右）

各種触媒におけるPt元素の金属状態と酸化物状態の構造をより定量的に見分けるために、EXAFSのフィッティングを行い、局所構造パラメータを導出した。結果を表3.1.2-1に示す。Pt/Al₂O₃とPt/CZY(L)に関しては金属成分であるPt-Pt配位のみでフィットし、Pt/CZYにはPt-Oを加え2シェルとし、PtFe/CZY(L)にはPt-Feを加えて2シェルとした。PtFe/CZY(L)がFeを加えることで良好にフィットできたことから（図3.1.2-9参照）、PtFe/CZY(L)はPtFe合金を形成していることが確かめられた。また、平均粒径が小さい微粒子を形成していると思われるPt/CZYに関しては、その配位数から平均粒径は1nm程度であることがわかり、Pt-Pt原子間距離も大きく減少していることがわかった。一般的に金属微粒子は、粒径が小さくなると原子間距離も減少する。その点からも、Pt/CZYが相当小さい微粒子を形成していることが理解される。このように、各種Pt触媒の詳細な局所構造を明らかにすることができた。

表3.1.2-1 各種Pt触媒のEXAFS解析結果

触媒	Pt-Pt原子間 距離 (Å)	Pt-Pt 配位数	Pt-O or Fe原子間 距離 (Å)	Pt-O or Fe 配位数
Pt/Al ₂ O ₃	2.762	10.5		
Pt/CZY	2.626	5.0	1.99	1.0
Pt/CZY(L)	2.762	10.9		
PtFe/CZY(L)	2.726	7.7	2.65	2.0

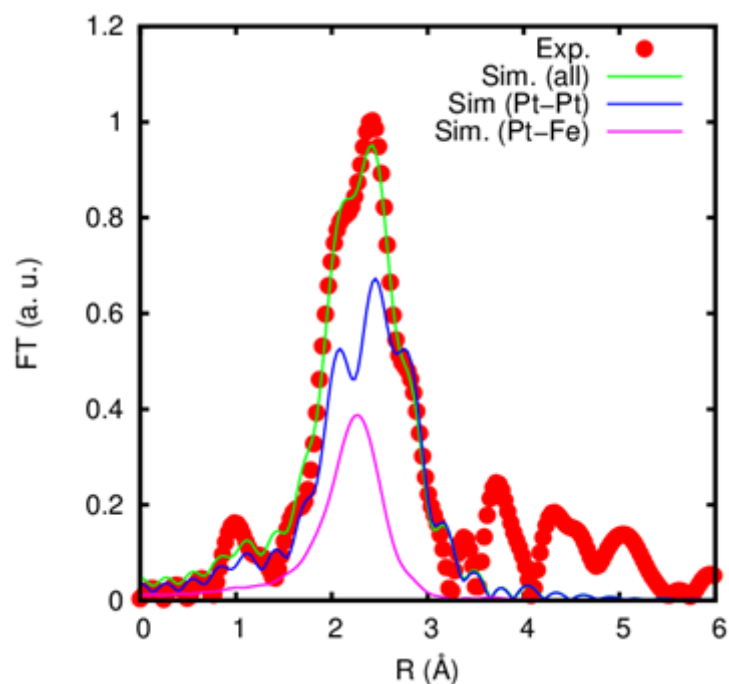


図3.1.2-9 PtFe/CZY(L)のEXAFSのフーリエ変換に対するフィット図

2) Pd 触媒の「その場」構造評価

平成30年度は、SPring-8のビームラインBL14B1及びBL28B2を用いてX線吸収分光実験を行い、Pd粉末触媒の水素再結合反応中における「その場」構造解析を実施した。「その場」条件として、ガス濃度及び温度に加えて湿度も制御した。過去の研究から、湿度の増加により水素再結合反応の反応性が低下すること[3]、また、水と酸素との共吸着により触媒表面に独自の吸着構造が生成され、触媒が酸化されやすくなることが示されている[4]。このことは、湿度の増加が単に触媒表面を覆うことで反応を阻害させるということではなく、水の表面吸着が独自の吸着様式を持ち、そのために水素再結合の反応性が変化することを示唆している。そこで、湿度変化が触媒構造と活性とに与える影響を正確に探るために、相対湿度を制御しながらの水素再結合反応の「その場」XAFS測定を実施した。ここで、湾曲半径2000 mm程度に湾曲させたシリコン結晶を分光器として用い、Si (422)面を反射面とした。検出器はP43蛍光体とCCDもしくはCMOSの組み合わせを用いた。Pd K 吸収端(24300eV)付近の光を1000 eV程度の幅で取り出した。XAFSスペクトルは2 Hz程度のフレームレートで観測した。試料は、金属重量濃度4 wt%のPd/ γ -Al₂O₃粉末触媒を用いた。触媒試料100mg程度をペレット化して実験に用いた。反応前処理として、還元前処理の場合は水素10%を400℃で10分流通させることで行い、酸化前処理の場合は酸素10%を用いた。水素再結合反応の際の反応ガスとして、水素過剰条件としてH₂/O₂=7%/3%、酸素過剰条件としてH₂/O₂=3%/7%を設定し、バランスガスはヘリウムとした。露点発生器をガス導入経路につなげ、乾燥条件下の際はバイパスを経由させ、湿潤条件下の際は露点30℃に設定した露点制御槽を通した。流通ガスの流量は毎分50ミリリットルとした。昇温反応実験（以下、TPR）の際は、昇温速度を毎分10Kとした。試料下流に設置した四重極型質量分析器にてガス成分の分析を行った。試料をペレット化してあるため、相当量の未反応ガスが下流にて検知されるセットアップになっている。

図3. 1. 2-10は、還元前処理を施した試料に対して、水素過剰条件（左）もしくは酸素過剰条件（右）のガスをまず室温で流通させ、引き続いてTPRを行い、連続的に測定している「その場」時分割XAFS解析結果とあわせたTPR-XAFS測定の結果である。ここで、図面の上方から下方に向かって、水素及び酸素のガス濃度、Pd金属成分のPd-Pd最近接原子対原子間距離及び配位数の各分布を示す。左側の縦点線の時点で反応ガスを導入し、引き続いて、その右側の縦点線の位置から昇温を開始している。乾燥条件下の反応が赤色で、湿潤条件下が青色で示してあり、比較のためそれらを重ねている。

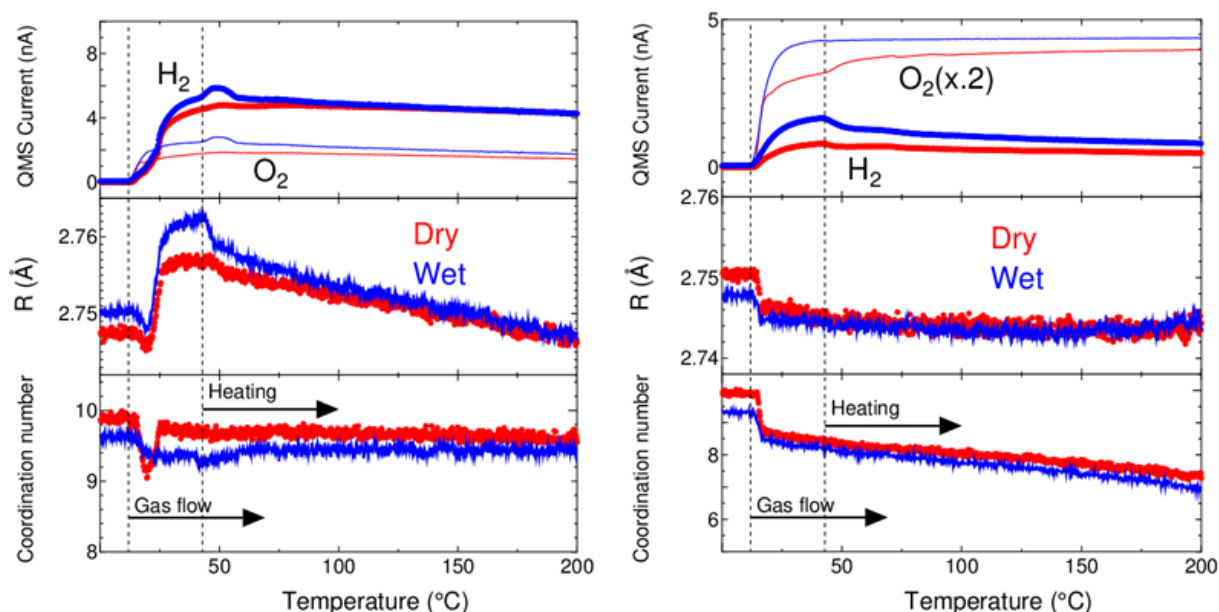


図3.1.2-10 水素過剰条件（左）と酸素過剰条件（右）における還元前処理したPd金属微粒子の、TPR-XAFS測定結果

図3.1.2-10（左）から、反応ガス導入直後に0.01 Å程度の原子間距離の膨張が観測される。これは、水素原子が部分的にPd金属微粒子の格子間隙を占有することで、原子間距離の膨張が観測されたものと考えられる[5]。Pd金属微粒子がフルに水素を吸蔵した場合、その原子間距離の膨張量は0.08Å程度であることから考えると[5]、Pd金属微粒子の部分的な領域のみが水素原子を吸蔵しているものと思われる。また、昇温反応の結果から、原子間距離が徐々に減少している様子がわかる。Pdが100℃程度の温度で吸蔵した水素を放出することから考えると、昇温過程において徐々に水素がPd金属微粒子から抜けていることが想定される。Pd金属微粒子における水素化反応の反応律速は表面解離反応であることや、表面及びサブ表面領域においては内部と比べて水素吸蔵状態が異なることが過去の研究で示されている[5]。これらのことから、室温における水素過剰条件下での反応時のPd触媒構造としては、表面近傍のみに水素原子が吸蔵された、部分水素化状態において反応が進行していることがわかった。配位数の変化を見てみると、乾燥環境下のみ、反応ガス導入直後に配位数が一時的に減少していることが観測される。これは、乾燥条件下においては湿潤条件下よりも酸素との反応速度が高く、ガス導入直後にて乾燥条件下のみ一時的にPd触媒が酸化されるものの、全体としては水素過剰条件にあるため、生成されたPd酸化物はほとんどなくして還元されたものとして理解される。乾燥条件と湿潤条件の場合を比較すると、反応せずに残った水素と酸素の量から、湿潤条件下の方が反応速度が遅いことは見て取れるものの、全体としては乾燥条件と湿潤条件とでは大きな変化は見られなかった。

図3.1.2-10（右）には、酸素過剰条件下でのTPR-XAFS結果を示すが、原子間距離に着目すると、ガス導入直後に0.005 Å程度の原子間距離の収縮が観測されている。また、同じタイミングで配位数の減少も観測されている。これは、酸素過剰条件のガスが導入されたことにより、Pd金属微粒子の表面が酸化されて、結果的に金属結合配位数が減少したものとして解釈できる。原子間距離の減少は、金属-酸化物界面において金属結合原子間距離が短いことを示唆しており、このような表面酸化膜上での水素再結合反応モデルは、過去の研究においても提唱さ

れている[6]。ガス導入に引き続いての昇温過程においては、配位数が徐々に減少していることが見て取れ、温度を上げるにつれだんだんと表面酸化膜の厚みが増加する。乾燥条件と湿潤条件の比較から、乾燥条件の方が反応速度が速いことがわかるが、触媒構造自体に大きな変化は観測されなかった。

湿度が触媒構造に与える影響として、還元前処理下においては大きな触媒構造の違いは観測されなかったが、酸化前処理試料の結果では、湿度が反応・構造ともに大きな影響を与える結果が観測された。図3.1.2-11は、酸化前処理を行ったPd触媒に対して水素過剰条件下でTPR-XAFS測定を行った結果である。ここで、ガス導入前はPdは完全な二価の酸化物であるPdOの状態にある。ゆえに、ガス導入前の時点においては、金属結合の解析結果であるXAFSにて得られる配位数、原子間距離ともに値が現れていない。水素過剰条件下での反応ガスを導入することにより、乾燥条件では配位数が出現して、8程度の値で落ち着く。原子間距離は2.77Å程度まで膨張するが、速やかに2.76Å程度の値に落ち着く。これは、Pd触媒が部分水素化の状態にあることを意味する。さらに昇温過程では、原子間距離の減少と配位数のさらなる上昇が観測されるが、これは触媒内部の部分水素が脱離したと一部の未反応PdOが温度上昇により還元されたことを意味する。一方、湿潤条件では、室温においては反応ガスを導入しても金属結合が形成されず、配位数はほぼ0の状態である。これは、湿潤条件では、水素過剰条件の混合ガスを導入しても、PdOが還元されないことを意味する。ガス成分の値から、湿潤条件下のガス導入直後では、未反応水素及び酸素ともに、乾燥条件よりも大きな値を示し、水素再結合反応が行われないことを表している。その後の昇温過程では、急激な未反応水素及び酸素の減少が見られるとともに、金属結合配位数の上昇が観測され、PdOの還元反応が始まるとともに、水素再結合反応も起こったことが理解される。

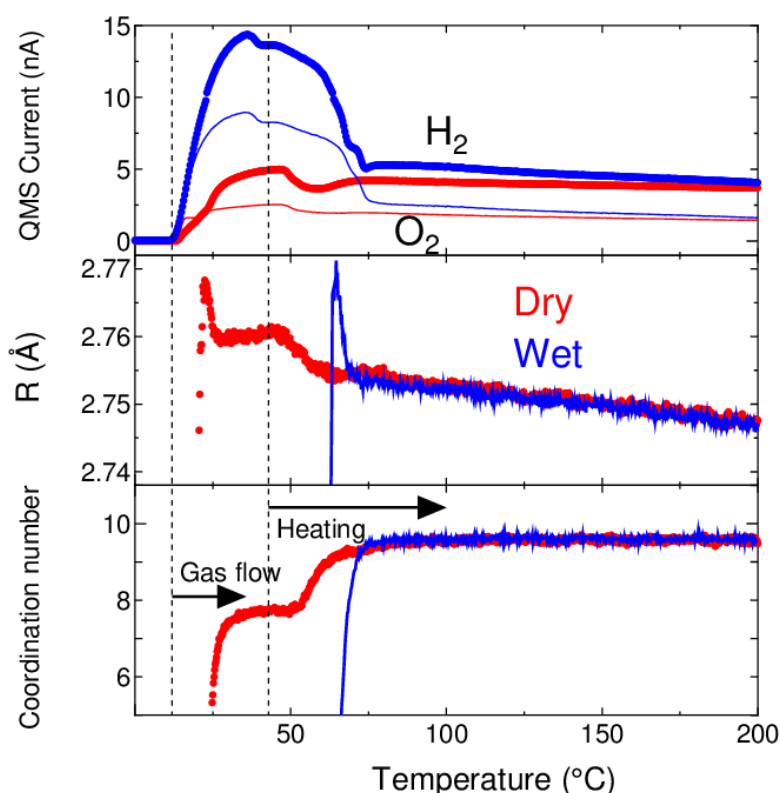


図3.1.2-11 水素過剰条件における酸化前処理したPd金属微粒子のTPR-XAFS測定結果

これらをまとめると、Pd触媒の水素再結合の反応様式として、水素が過剰な条件下ではPd金属微粒子表面近傍に部分的に水素が吸蔵された部分水素化状態で水素再結合反応が進行し、酸素が過剰な条件下においては、金属微粒子表面に酸化膜が形成された状態で水素再結合反応が進行することがわかった。この概要を図2. 1. 2-12に示す。また、水蒸気が多量に存在する条件下においては、Pd0の還元反応が阻害され、Pd0の状態のままだと室温で水素再結合反応が進行しないことから、水素再結合反応の被毒が起こることがわかった。この概要を図2. 1. 2-13に示す。

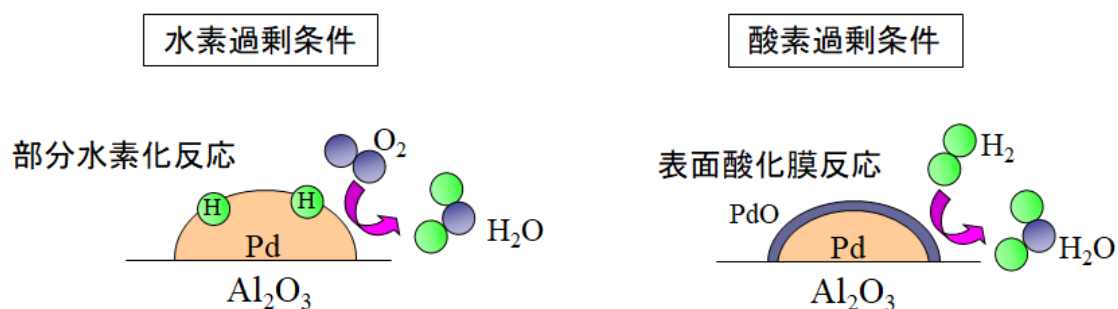


図3. 1. 2-12 Pd金属微粒子触媒の水素再結合反応様式の概要

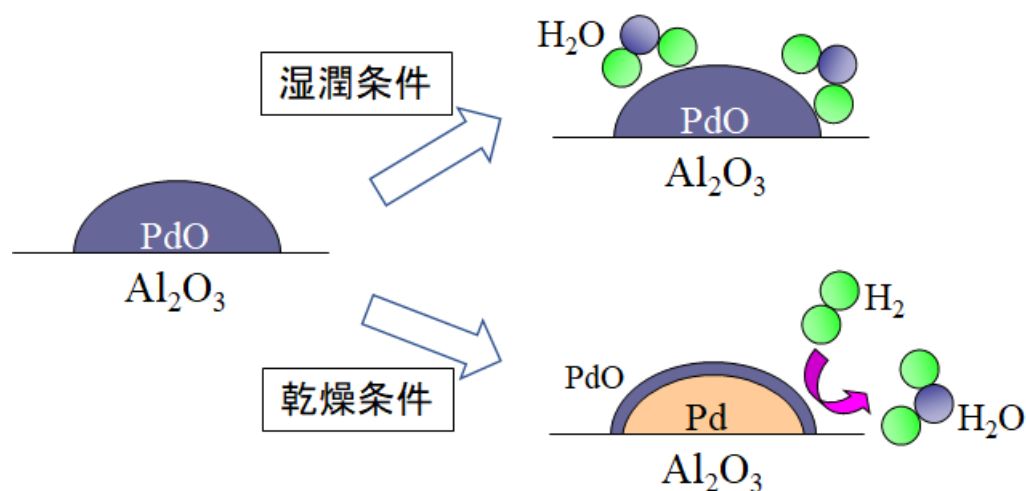


図3. 1. 2-13 酸化前処理したPd触媒の水素過剰条件下における室温での水素再結合反応の湿度依存性模式図

参考文献

- [1] A. N. Mansour et al., J. Catal. 89, 462 (1984).
- [2] D. Matsumura et al., J. Appl. Phys. 107, 124219 (2010).
- [3] 平成 24-27 年度発電用原子炉等安全対策高度化技術基盤整備事業（水素安全対策高度化）成果報告書、経済産業省 資源エネルギー庁.
- [4] Y-T. Cui et al., Sci. Rep. 7, 1482 (2017).
- [5] D. Matsumura et al., J. Alloys Compd. 509, S849 (2011).
- [6] D. Matsumura et al., Int. J Hydrogen Energy 42, 7749 (2017).

3.1.3 ジオポリマー触媒試作／改良・評価（H28～H30）

（再委託先：アドバンエンジニアリング，関学大，原子力機構）

(1) ジオポリマー触媒の性能評価

ジオポリマーは Davidovits により 1971 年に提唱された無機高分子材料である[1]。ジオポリマーの構造はゼオライトに類似した非晶質構造と報告されており、 SiO_4 四面体及び AlO_4 四面体が酸素原子を介して 3 次元的に連結し、チャージバランスを保つため構造中に陽イオンを取り込んでいる。その硬化反応式は図 3.1.3-1 に示すようなものであるとされている。

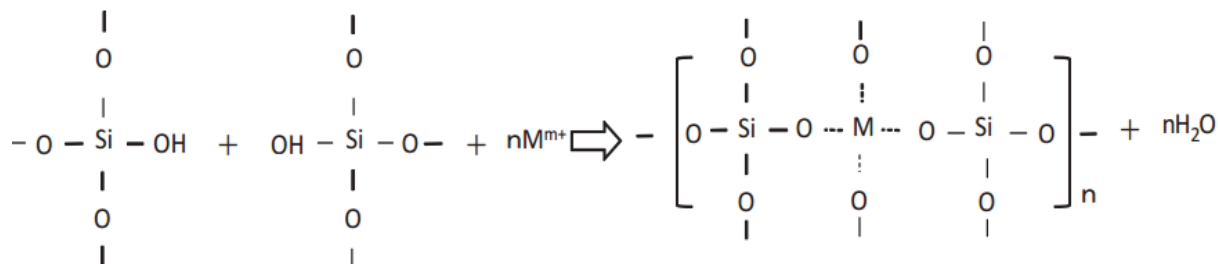


図 3.1.3-1 ジオポリマーの硬化反応

ジオポリマーに関わる先行研究では、構造材料、多孔質材料としての検討がなされている。ジオポリマーの特徴としてセメントと同程度の機械的強度を持ち、セメントに比べ耐酸・アルカリ性、耐熱性に優れている点が挙げられる。また、長岡技大とアドバンエンジニアリングは本研究の開始前に共同でジオポリマーを用いた遮蔽体の研究を行っており、中性子吸収材であるホウ素を添加したジオポリマーや発泡剤を添加し内部に気孔を有するジオポリマーの開発を行ってきた。

本研究では上記のような優れた特性を有するジオポリマーを用いた水素再結合触媒の開発を目的としている。試作する触媒として、①表面積が大きくガス透過性の良い、②強度が高くハンドリング性の良いの 2 つのコンセプトを考え、多孔質状及び球状緻密質に成形したジオポリマーを母材とする形状の異なる 2 種類の触媒の試作と評価を行った。最初に、平成 28 年から平成 29 年にかけて試作した多孔質状に成形したジオポリマーを用いた触媒について述べる。多孔質ジオポリマーを母材とする触媒（以下、多孔質触媒）は母材となる多孔質ジオポリマーを作製後に、その表面に貴金属粒子を担持させることで作製する。予備試験として触媒担体として適する高い開気孔率を有する多孔質ジオポリマーを得るために、ジオポリマーの開気孔率調整方法の開発を実施した。実験を行ったジオポリマーの作製フローを図 3.1.3-2 に、各原料の配合比を表 3.1.3-1 に示す。作製した多孔質ジオポリマーの外観の一例を図 3.1.3-3 に示す。

作製したジオポリマーについて、体積膨張、見かけの密度、開気孔率、比表面積の測定を行った。各物性値の定義は以下のとおりである。

$$\text{体積膨張} = (\text{養生後体積}) / (\text{初期体積})$$

$$\text{見かけ密度} [\text{g}/\text{cm}^3] = (\text{重量}) / (\text{見かけ体積})$$

$$\text{開気孔率} [\%] = (\text{外部とつながった総気孔体積}) / (\text{見かけ体積}) \times 100$$

測定の結果より、発泡材量 1.0wt%、予備養生が 70℃で 20 分、養生温度が 90℃で 48 時間の条件時に最高の体積膨張 510%と開気孔率 81%を得た。また、養生温度が 50℃以上では、体積膨張 400%以上、開気孔率 80%以上の結果を得た。また、比表面積は 10m²/g であった。

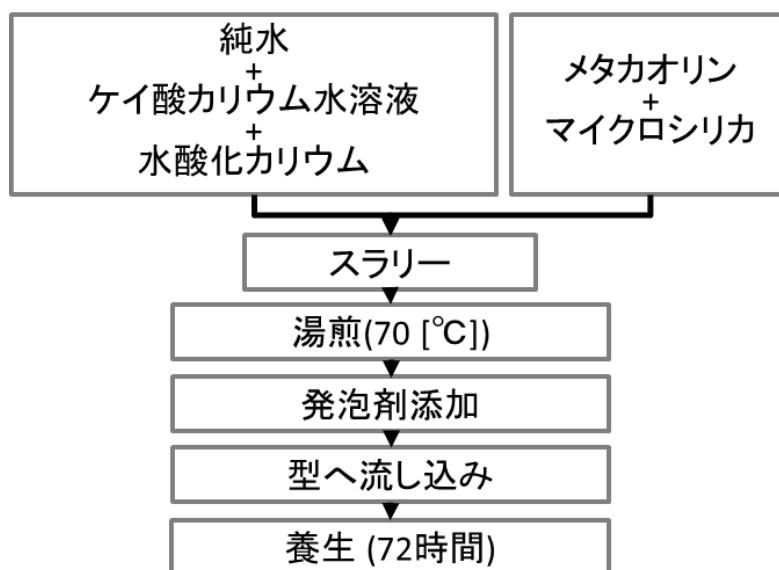


図 3. 1. 3-2 多孔質ジオポリマー作製フロー

表 3. 1. 3-1 ジオポリマー原料配合比

原料	配合比[wt%]
純水 (H ₂ O)	26. 52
ケイ酸カリウム (K ₂ SiO ₃)	24. 48
水酸化カリウム (KOH)	11. 00
マイクロシリカ (SiO ₂)	20. 00
メタカオリン (Al ₂ O ₃ ・2～3SiO ₂)	18. 00
ケイ素 (Si)	0～2. 0



図 3.1.3-3 多孔質ジオポリマー外観

また、発泡剤の添加量と各物性の変化を図 3.1.3-4 に示す。

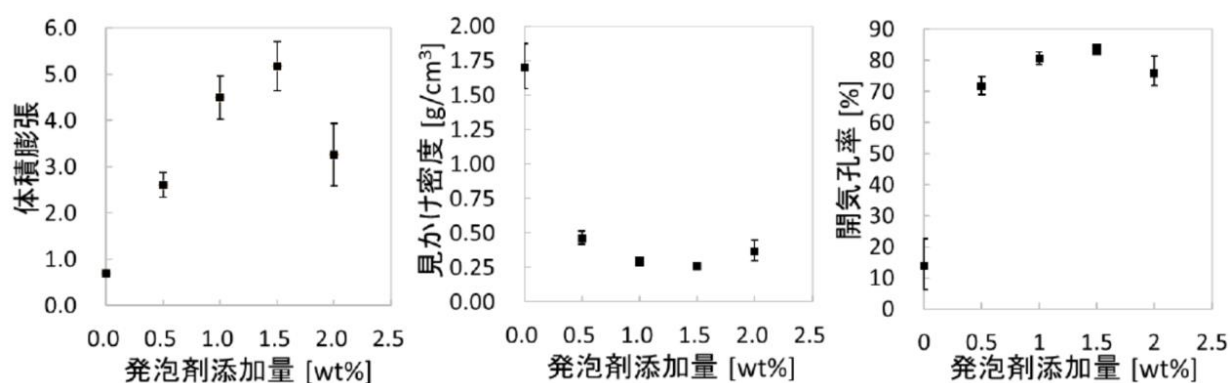


図 3.1.3-4 発泡剤量による各物性の変化

図 3.1.3-5 に開気孔率の変化を示す。湯煎時間を延ばすに従い、開気孔率が増加した。また、湯煎時間が 20 分を越えると、スラリーの粘度が上昇しすぎて、型に流すことが困難になった。また、図 3.1.3-6 に断面写真とその気孔径分布を示す。図写真中の矢印は、気孔同士が連結している箇所を示す。湯煎時間が延びるとともに、開気孔径が増大していることがわかる。また、写真から、気孔同士が結合している箇所も見受けられた。結合した気孔の数は、湯煎時間が延びるとともに増大した。このことから、発泡・成型時のスラリー粘度が上昇すると、発泡で発生した気孔が表面に拡散しにくくなり、気孔同士が結合して開気孔率が増大することが示唆された。これらの結果から、開気孔率、開気孔径を制御するスラリーの粘度調整法として、湯煎時間の最適化が有効であることが判明した。また、ジオポリマー触媒担体作製における最適合成条件を見いだした。

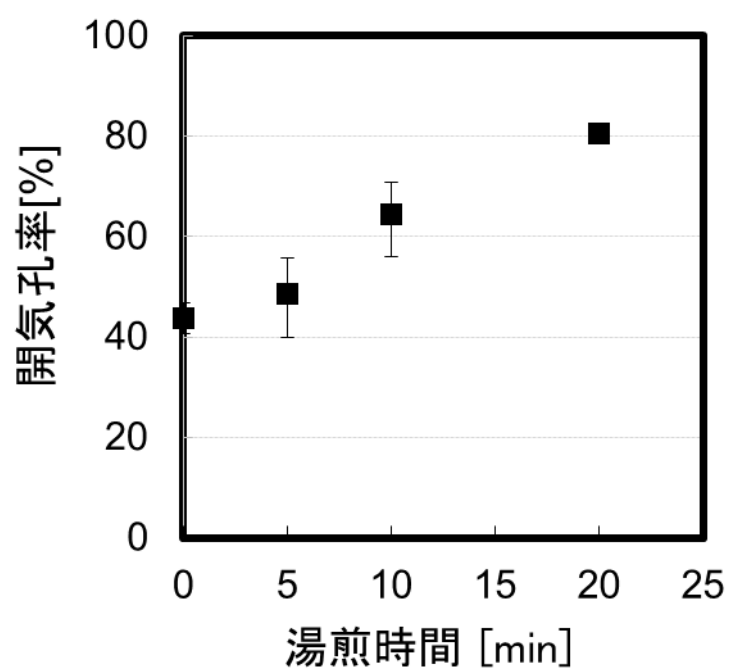
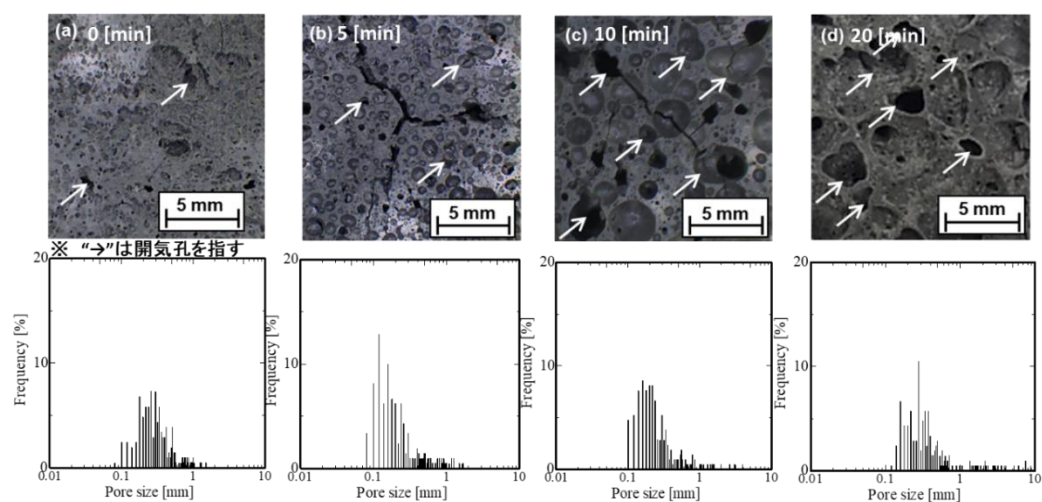


図 3. 1. 3-5 湯煎時間を変えた際の開気孔率の変化



(a) 湯煎時間 0 分 (b) 湯煎時間 5 分 (c) 湯煎時間 10 分 (d) 湯煎時間 20 分

図 3. 1. 3-6 湯煎時間を変えた際の断面写真と気孔径分布

作製した多孔質ジオポリマーへ貴金属を担持させ、多孔質触媒を試作した。担持する貴金属は後述するサポート材の検討結果から Pt とした。作製方法と作製条件について以下に述べる。

作製した多孔質ジオポリマーを硝酸白金溶液に浸漬し、乾燥、焼成を行う事で表面に Pt を担持させた。作製には Pt 濃度が 1、10、100g/L の 3 種類の硝酸白金溶液を用いた。試作した触媒の外観を図 3. 1. 3-7 に示す



図 3. 1. 3-7 試作した多孔資質触媒

試作した触媒の性能の評価を関学大及び原子力機構が有する実験装置を使ってそれぞれ共同で実施した。触媒性能の評価は、ガラス製の流路に粉碎した触媒を設置し、アルゴンガスをキャリアガスとして水素と酸素を触媒中を通過させ、流出ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフで測定する方法で行った。図 3. 1. 3-8 に測定装置の模式図を示す。

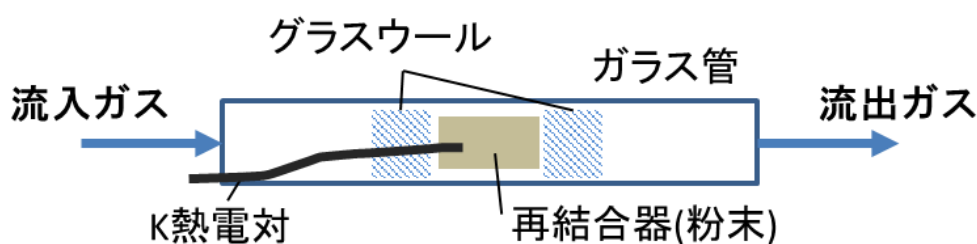


図 3. 1. 3-8 触媒性能評価方法

なお、評価装置の流路サイズの制限により触媒は破砕した状態で測定を行った。硝酸白金溶液の Pt 濃度が 1 と 10g/L では有意な差が見られなかったが、100g/L では活性を示す温度が下がり約 40℃から活性が立ち上がることが確認された。測定結果を図 3. 1. 3-9 に示す。

続いて、平成 29 年から平成 30 年にかけて試作した球状に成形したジオポリマーを母材に用いた触媒について述べる。多孔質ジオポリマーを母材とした触媒では、気孔率が高いために強度が低くハンドリング性に劣るという課題が明らかとなった。そこで使用する際のハンドリング性を向上させるために、十分な強度を持つ触媒のコンセプトを検討し、緻密質の球状ジオポリマーを母材とした触媒（以下、球状触媒）の試作を行った。

ジオポリマーを緻密質とした場合には、表面積が低下するために触媒性の低下することが予想される。そこで触媒性能を補うために、触媒サポート材の検討を行った。サポート材は比表面積増加による触媒性能の向上の他に、耐熱性及び耐久性の向上等の効果も期待した。一般的に触媒に使用されるサポート材のセリア、 γ アルミナ、La 添加アルミナを候補として、比表面積、耐熱性、耐薬品性、入手性を調査した。調査に当たり、1F の廃

炉作業に触媒を提供することを前提として、入手が容易である、特性の異なる製品が多数市販されている、高比表面積である、耐熱性や耐薬品性に優れる、ジオポリマーの母材と親和性があることなどを考慮して γ アルミナを選択した。本研究で使用した γ アルミナの特性を表 3.1.3-2 に示す。

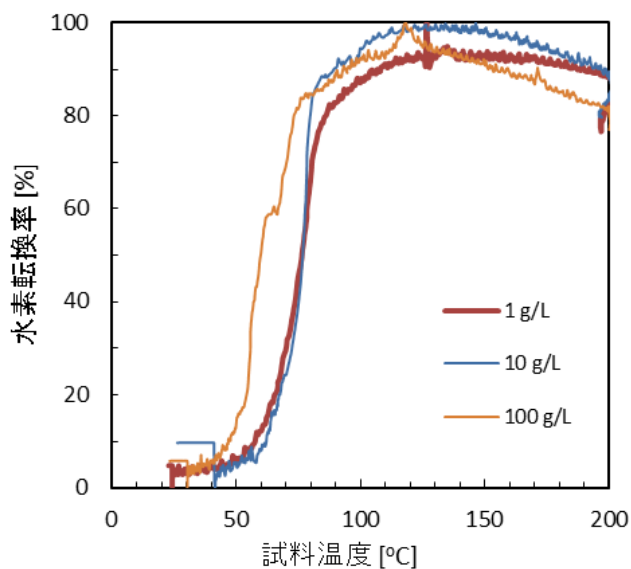


図 3.1.3-9 多孔質触媒の触媒性能

表 3.1.3-2 γ アルミナの特性

	BET 比表面積 [m ² /g]	中心粒径 [μ m]
γ アルミナ A	150	40-50
γ アルミナ B	164	<1

触媒作製条件を定めるために、前項で選定した γ アルミナに、貴金属として Pt、Pd 及び Pt+Pd を担持させ、その触媒性能の評価を行った。表 3.1.3-3 に試作を行った触媒の作製条件を示す。

表 3.1.3-3 サポート材と貴金属の試作条件

アルミナ	担持貴金属	貴金属量 [wt%]※1
A	Pt	0.1
A	Pd	0.1
A	Pt+Pd	0.1※2
A	Pt	1.0
B	Pt	1.0

※1：貴金属量は γ アルミナに対する質量分率、※2：Pt と Pd 各 0.05wt%

触媒性能測定は、前述の多孔質触媒の性能測定と同様に、関学大及び原子力機構が有する実験装置を使ってそれぞれ共同で実施した。通常作製直後の触媒は、貴金属表面が酸化されているため、水素雰囲気中などで表面を還元する処理を行い、活性を高めた状態で使用する。しかし本研究では、保管容器内で長期保管に使用することから、触媒表面の参加による長期の劣化の指標として、あえて作製直後の触媒活性を測定しており、「処理前」と記載する。水素雰囲気中で貴金属表面の還元処理を行った後の測定結果を「処理後」と記載する。

触媒の開発に際して、担持する貴金属の種類、貴金属担持量、サポート材の違いの順に比較を行った。その結果、サポート材に γ アルミナ A、貴金属に Pt のみ、貴金属量を 1.0wt%としたサンプルで良好な触媒活性が得られた。図 3. 1. 3-10～12 に触媒活性測定結果を示す。

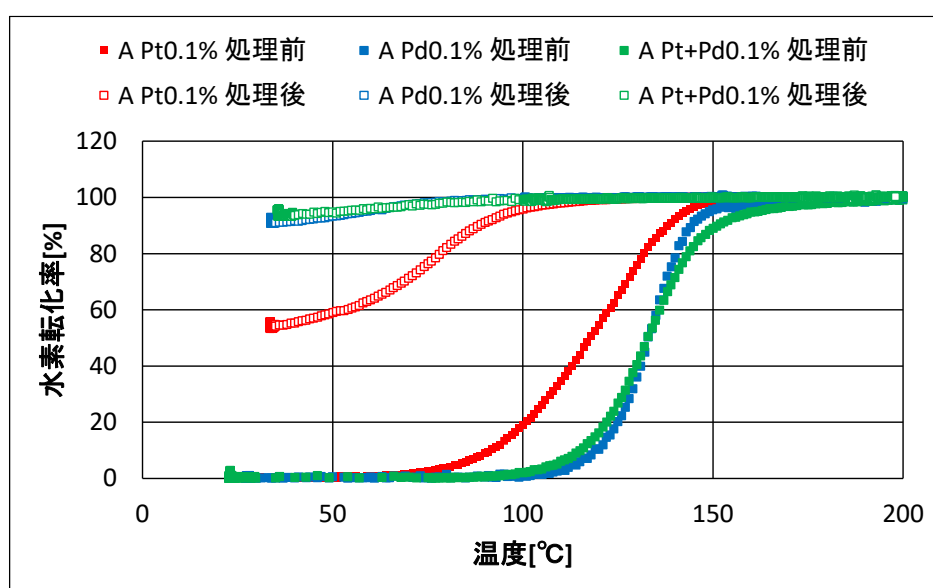


図 3. 1. 3-10 貴金属の種類による触媒活性の比較

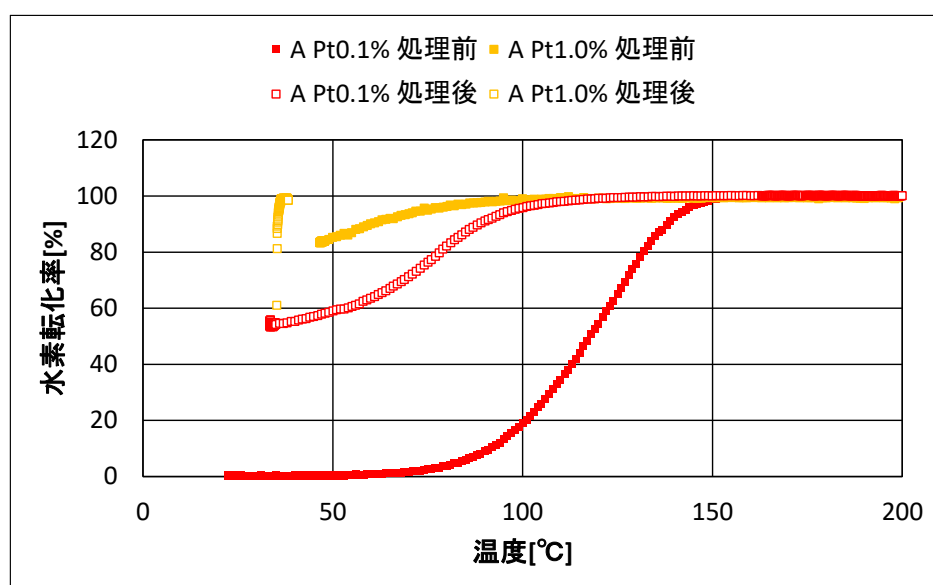


図 3. 1. 3-11 貴金属の担持量による触媒活性の比較

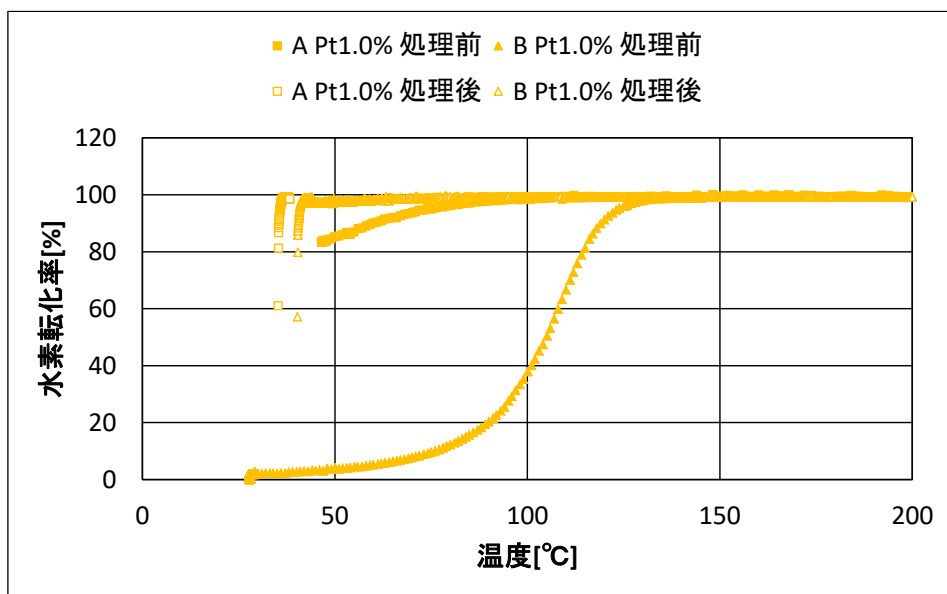


図 3. 1. 3-12 サポート材の γ アルミナの違いによる触媒活性の比較

室温以上で良好な触媒活性が得られた γ アルミナ A に Pt を 1.0wt%担持したサンプルについて、冬季の福島県小名浜地方での使用を想定し、 -10°C からの触媒活性評価を行った。図 3. 1. 3-13 に示すように、低温でも良好な触媒活性が得られた。

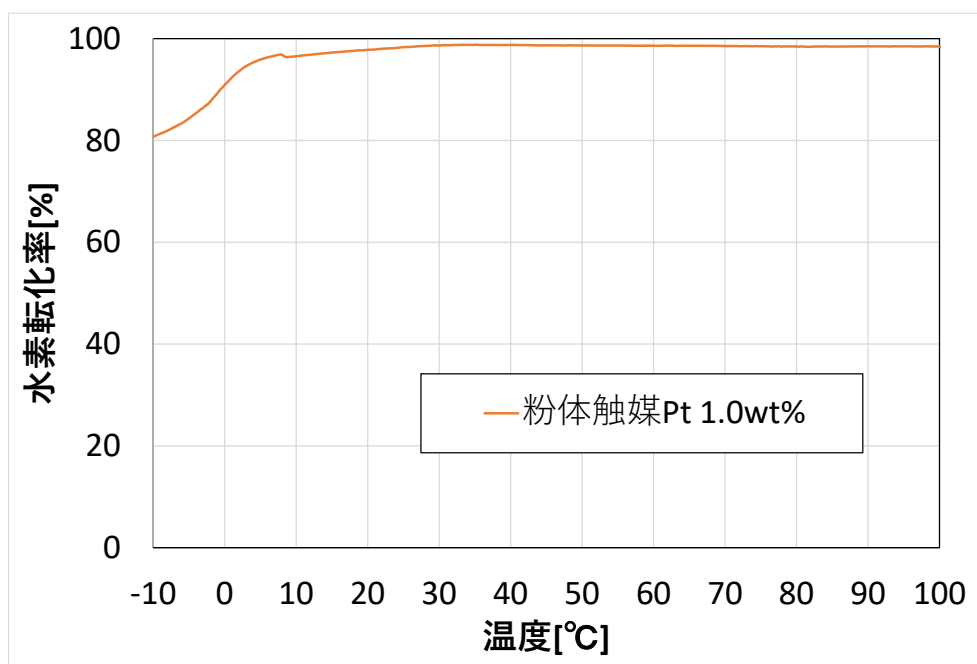


図 3. 1. 3-13 触媒の低温活性

優れた低温活性を示した、サポート材の γ アルミナ A に Pt を 1.0wt%担持したものを球状の緻密質ジオポリマー表面にコーティングすることで球状触媒を試作した。試作した球状触媒の外観を図 3. 1. 3-14 に示す。



図 3.1.3-14 球状触媒外観

この球状触媒を量産したが、母材のジオポリマーとサポート材のアルミナの付着強度が低く、実験のハンドリングを繰り返すうちにアルミナ層が剥離するという課題が明らかとなった。アルミナ層の剥離が起きた触媒の外観を図 3.1.3-15 に示す。そこで、サポート材のアルミナと Pt のみで構成される触媒（以下、アルミナ触媒）を試作し、長岡技大に提供した。

長岡技大が実施した実験については後述する 3.2.2 節に示す。このアルミナ触媒は触媒表面の構成は球状触媒と同一のため、その評価結果は球状触媒にも適用可能である。



図 3.1.3-15 剥離後の外観

並行して母材のジオポリマーとサポート材のアルミナの付着強度を高めるための検討を行った。アルミナ触媒の試作により、サポート材に用いたアルミナは焼成を行う事で強度が発現することが確認されたため、触媒の製造プロセスの改良の検討を行った。その際に、量産化も視野に入れ、プロセスが煩雑にならない様に留意した。球状触媒について、従来の製作プロセスと改良後のプロセスを図 3.1.3-16 に示す。

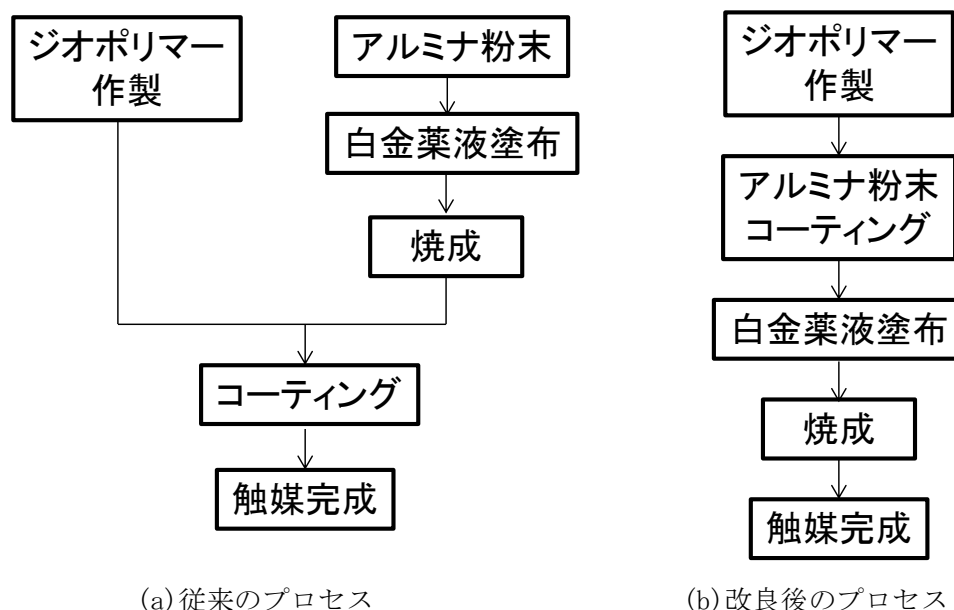


図 3. 1. 3-16 球状触媒製作プロセス

従来のプロセスでは、母材の球状ジオポリマーとサポート材のアルミナに Pt を担持した粉体を別々に製作する必要があったが、改良後のプロセスでは、ジオポリマーにサポート材をコーティングした後に Pt を担持させることで一貫したプロセスとした。また、触媒化のための焼成とアルミナの強度を得るための焼成を同時に行う事で従来のプロセスより焼成が増える事もない。また、量産化の点でもコーティング工程を転動造粒により行う事で容易に量産が可能である。改良後のプロセスでも母材としてジオポリマーを用いるため、中性吸収材となるホウ素の添加などのジオポリマーを用いる事による高機能化と強度及び低温活性を満足する触媒を量産可能な見込みを得た。

参考文献

- [1] Davidovits, "Geopolymer", Institut Geopolymer, Saint-Quentin, France, (2011).
- [2] 武田はやみ、非晶質シリケートのアルカリ活性化による新規建築構造材料の創製に関する研究、名古屋工業大学学術機関リポジトリ (2014)

(2) ジオポリマー触媒微細構造及び耐電子線評価 (H28～H30)

1) 微構造

作製したジオポリマー母材及び担持した Pt 粒子の微構造観察を行った。作製した試料を粉砕し粉末 X 線回折を行ったところ、図 3. 1. 3-17 に示すように、ブロードなピークのみが見えた。図 3. 1. 3-18 の核磁気共鳴分光計の結果から -101ppm のピークが検出され、これらから Q3 または Q4(2Al) のジオポリマーが合成されたと考えられた。図 3. 1. 3-19 に示す左側の走査型電子顕微鏡観察の結果から、養生温度を上げると表面のクラックが少なくなることが判明した。一方、図 3. 1. 3-19 の右側の高倍率像では、大きな微構造変化がなかった。よって、クラックを減らすためには、養生温度は 50～70℃が適切であると判明した。また、比表面積は 10m²/g であった

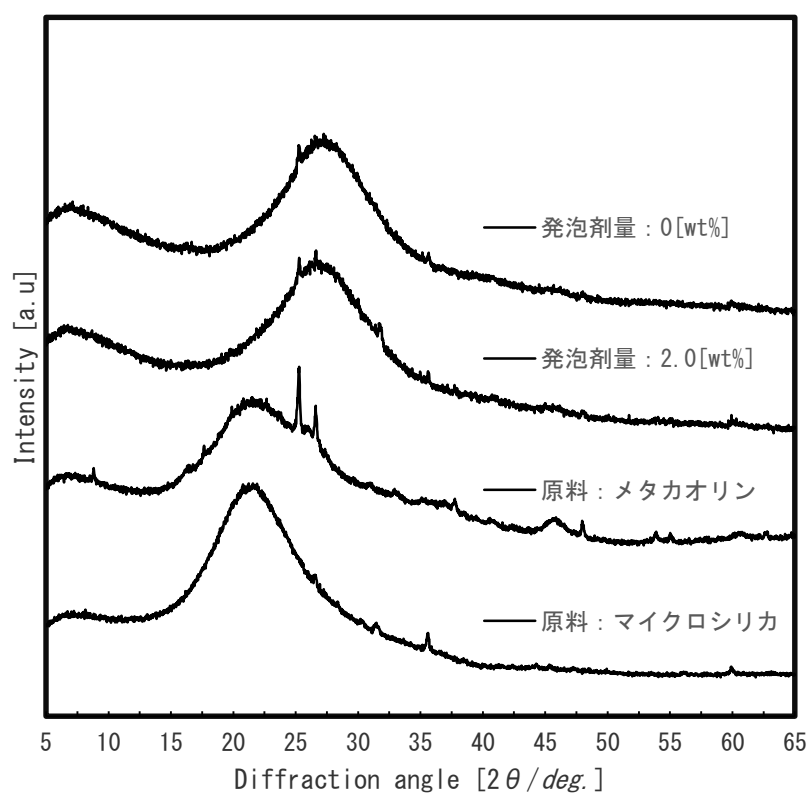


図 3.1.3-17 X線回折パターン

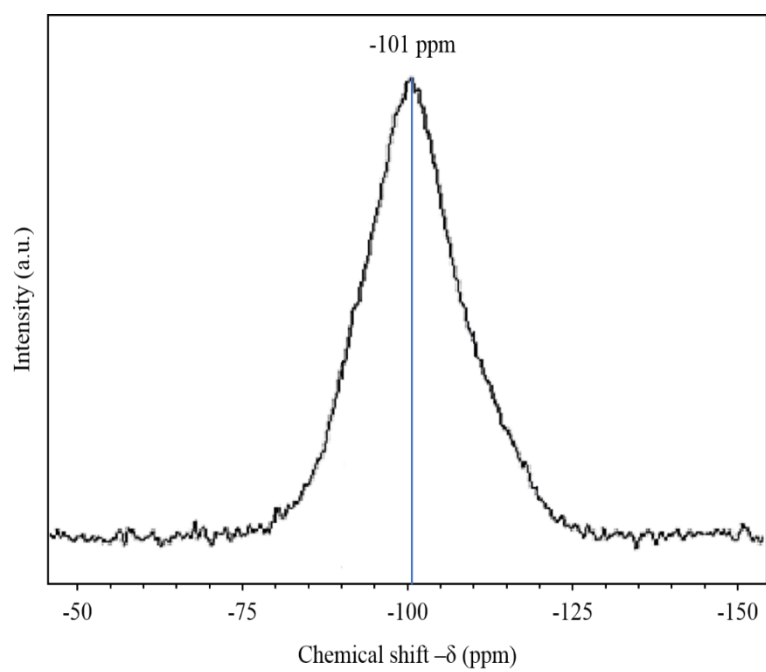


図 3.1.3-18 核磁気共鳴スペクトル

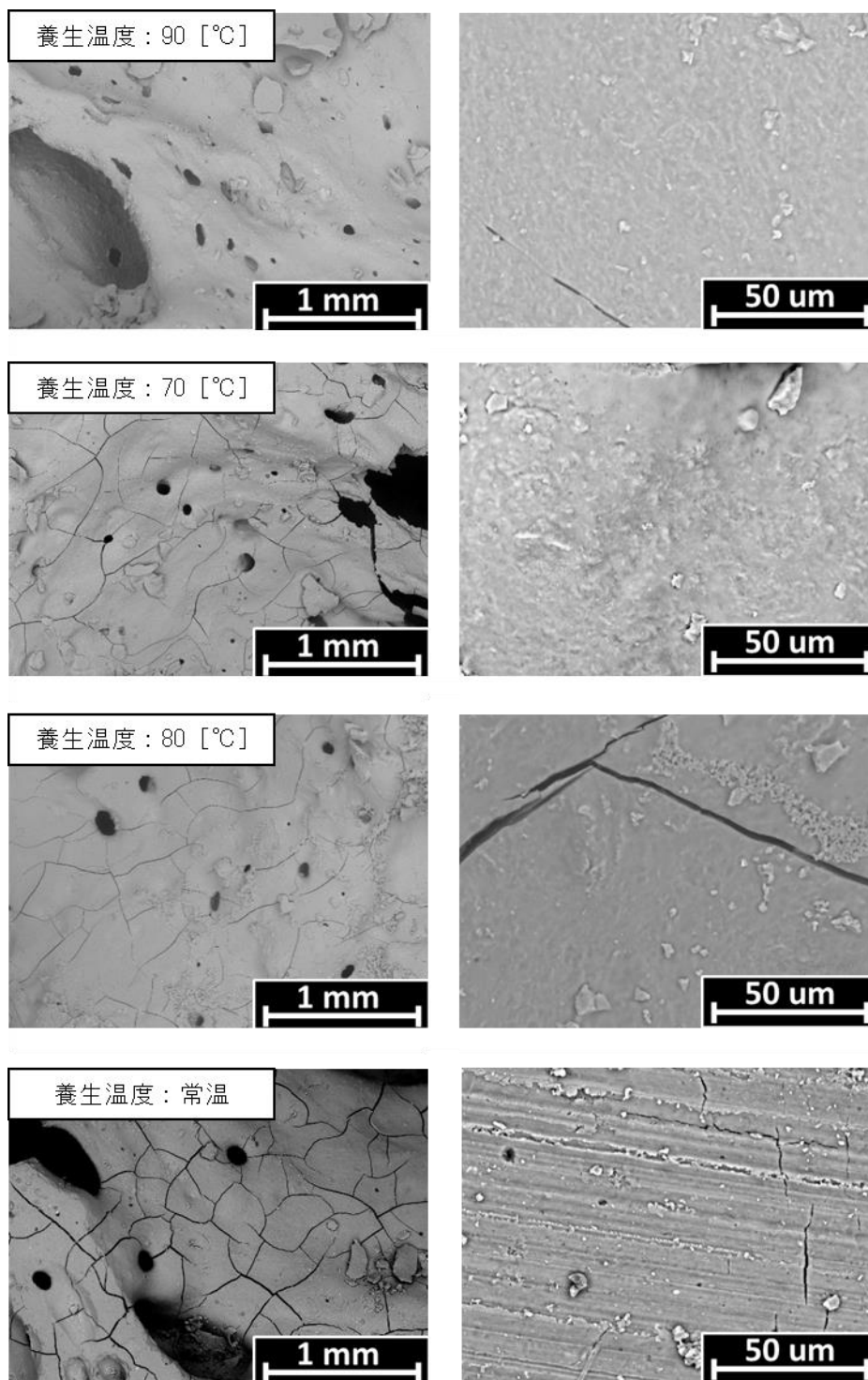


図 3. 1. 3-19 試料断面 SEM 像

図 3. 1. 3-20 に、Pt 担持 γ アルミナ表面近傍の走査透過型電子顕微鏡による観察結果を示す。赤点線で示した直径 10nm の粒子から Pt の特性 X 線が検出されており、これが Pt 粒子と考えられる。この結果から、Pt はナノ粒子として γ アルミナ表面に担持されており、これが触媒活性を発生させていると示唆された。

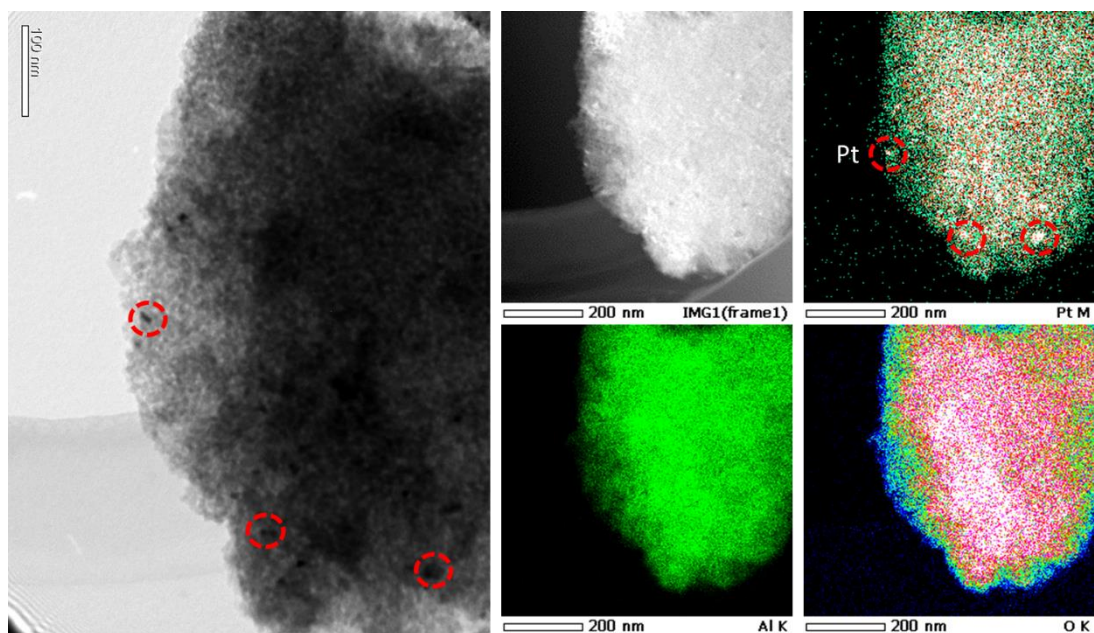


図 3.1.3-20 触媒の STEM 像（左）及び Pt、Al、Si、O のマッピング像（右）

2) 電子線照射

平成 30 年度は、パルス電子線照射と硬さ測定のためにクラックフリーの試料を作製した。水分量が少ない方がクラックの発生を抑制できるとの報告[1]を参考に、表 3.1.3-4 に示す組成原料を用い、図 3.1.3-21 の条件での合成を行った。図 3.1.3-22 に 3mm 厚に切断して研磨した表面の写真を示す。気泡やクラックが見られず、硬さ測定可能なジオポリマーの合成に成功した。これをパルス加速器と直流加速器を用いて電子線照射した。この際、試料による硬さのばらつきを最小にするため、おのこの加速器での照射実験に供する試料は、ひとつのバルク体から切りだした。この照射前後の試料の硬さを測定した。硬さ測定にはビッカース硬さ計を用い、荷重 9.8N における圧痕の大きさを測定した。

① パルス加速器からの電子線照射

照射には、長岡技大の極限エネルギー密度発生・解析・応用装置（ETIGO-III）を使用した。加速電圧 2 MV、2 kA、70 ns のパルス電子線を発生させ、フィルム線量計を設置した試料に照射し、これにより吸収線量を測定した。4 ショットのパルス電子線照射を行った結果、吸収線量は 28 kGy であった。照射前の 0.205 ± 0.008 GPa と比較し、 0.201 ± 0.019 GPa と硬さに有意な変化がなかった。一方、照射後の経時変化により、これより大きな硬さの上昇が発生した。これは、重合が進んだためであると判明した。

この結果より、2 MeV、kGy レベルの電子照射では、酸化物で発生する点欠陥による転位ピン止めや、有機物ポリマーで発生する電子線重合などによる硬さ変化はジオポリマーに起こらず、作製したジオポリマーが照射に対して機械的に安定な特性を示すことが判明した。

表 3. 1. 3-4 原料の混合比

原料	混合比[wt%]
純水	25.38
ケイ酸カリウム水溶液	28.12
水酸化カリウム	5.11
メタカオリン	30.43
マイクロシリカ	10.95

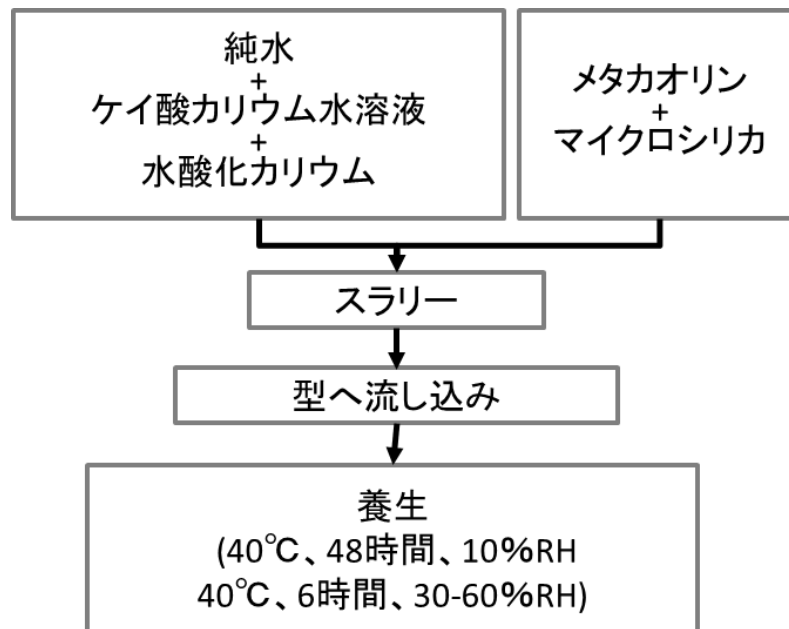


図 3. 1. 3-21 合成条件



図 3. 1. 3-22 研磨後の断面の写真

② 直流加速器での電子線照射

これまでの成果により、ジオポリマー試料には合成後の経時変化があることがわかった。このため、直流加速器での照射試験には、あらたに同一組成の試料を作製して、量子科学技術研究開発機構の1号加速器を使って線量依存性を調べた。試験は加速電圧2 MVで行った。

図3.1.3-23に28-1,000 kGyでの硬さを示す。未照射試料の硬さは、0.144 GPaと①に示す結果よりも下がっており、これは重合条件の違いによると考えられる。一方、照射により0.145から0.122 GPaまでの硬さが得られたが、これは誤差範囲を超えず、有意な差は生じなかった。このため、2MeV、1,000kGyまでの範囲内でジオポリマーは硬さの変化を示さず、電子線照射に対して安定であることが判明した。

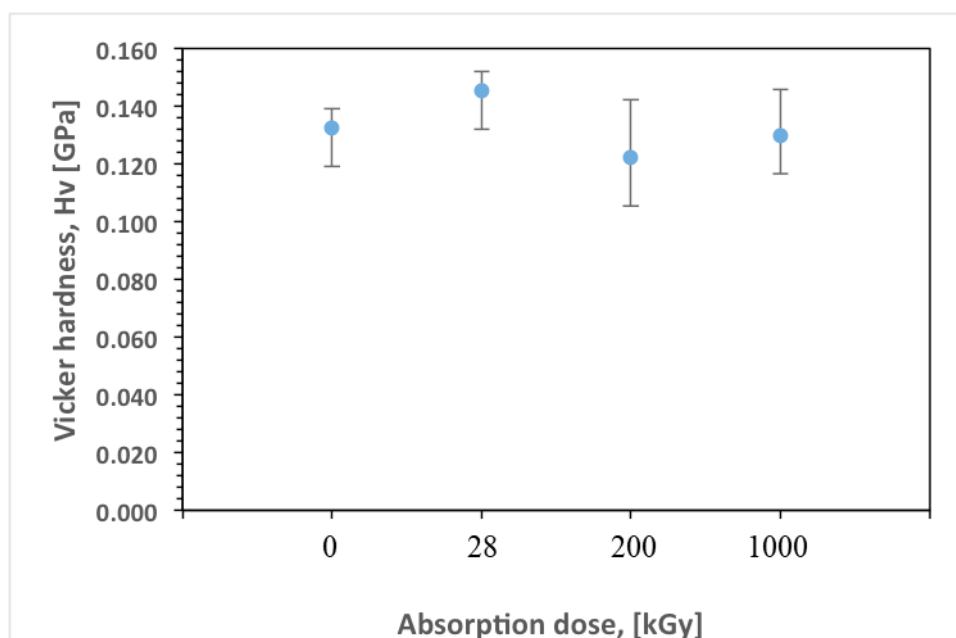


図 3. 1. 3-23 直流加速器による電子線照射での硬さ変化

参考文献

- [1] M. Kuenzel, et al., J. Am. Ceram. Soc., 95, (2012) pp.3270-3277.

3.2 可燃性ガス濃度低減確認実験（長岡技大、再委託先：原子力機構）

(1) 実験用容器の製作と改良（H28～H30）

小型モデル実験用容器は、水素再結合触媒による水素濃度低減効果を実験的に確認するための容器である。米国製廃棄物保管容器の体積を約 1/30 で縮小簡略模擬した仕様で、高さ 900mm、直径 400mm の円筒状である。平成 28 年度は本容器の設計と製作を行った。上部／下部円筒容器、上部／下部フランジ等から構成される小型モデル実験用容器の設計製作図を図 3.2.1-1 に示す。

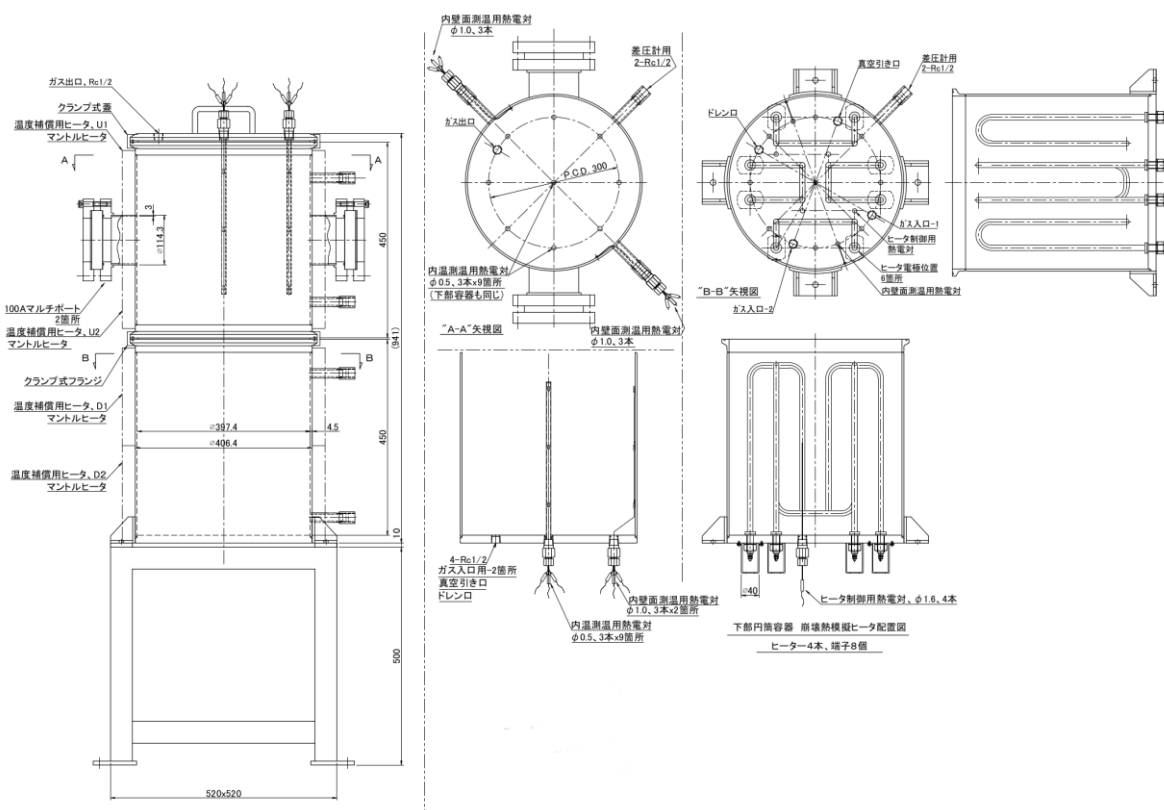


図 3.2.1-1 小型モデル実験用容器の設計製作図

平成 29 年度は、下部円筒容器内部に崩壊熱模擬ヒータ、上部／下部円筒容器外周に温度補償用ヒータと容器内温度計測用熱電対を設置した。上部容器と下部容器はフランジによって接続され、内部に燃料デブリなどを模擬した物質を入れることができる。また、上部容器に設けたマルチポートから容器内部に各種センサーを追加で挿入できる。水素ガスは、既設ポンベから下部容器底板に設けた直径 10mm のガス入口ノズルを介して容器内に注入される。図 3.2.1-2 に小型モデル実験用容器と制御盤の外観を示す。

平成 30 年度は、容器内水素濃度の高精度計測を可能にする水素濃度検出器及び PAR による化学反応によって生成される水蒸気に伴う容器内水分濃度の上昇を高精度で計測をできる相対湿度検出器を容器に設置するための改良を実施した。



小型モデル実験用容器

制御盤

図 3. 2. 1-2 小型モデル実験用容器と制御盤の外観

(2) 予備実験 (H29～H30)

小型モデル実験用容器の内部を任意の温度に加熱した条件で、常温の水素を容器下部から流入させて、容器内部の温度分布が変化することを確認した。本実験によって、容器内に存在する水素による自然対流を伴う循環流挙動を温度分布によって予測できることが明らかになった。

実験手順は以下のとおりである。

- 1) 制御盤の 200V 電源を入れ、その後動作電源を入れる。
- 2) 容器上蓋に取り付けたベントを「開」とし、容器内を常温常圧の空気で満たす。
- 3) ベントを「閉」とし、パソコンとデータロガーを測定モードとする。
- 4) 温度補償用ヒータ及び崩壊熱模擬ヒータを任意の温度に設定する。
- 5) 容器が一定の温度に達したら、水素流量を設定し、水素ガスを容器内に導入する。
- 6) 容器内で起こる温度変化をパソコン上で確認する。

実験条件については、原子力機構と協議し、設定した。本実験では、水素供給量を変化させ、装置内部の温度変化を調べた。容器内には多くの熱電対が取り付けられているが、一例として CH69 (容器内底面の中心を原点とし、高さ方向 82mm の位置を示す) と CH67 (同様に高さ方向 370mm の位置) に設置した熱電対の値を比較した。熱電対 CH69 はガス流入口の真上にあり、容器内のすべての熱電対の中で最も近い位置にあるため、水素流入の影響を顕著に受けると考えられる。一方、熱電対 CH67 もガス流入口の真上に位置するが、CH69 とは高さが異なる。図 3. 2. 2-1 に各熱電対の位置を示す。

流入水素温度は 23℃ で、水素供給量は毎分 0.45 リットルと 0.90 リットルの 2 とおりとし、それぞれ 40 分間、20 分間流入させた。よって 2 条件とも容器内に流入した水素の積算流量は 18L である。容器内部の初期流体は窒素ガス、崩壊熱模擬ヒータと温度補償用ヒータの温度は 80℃ に設定した。模擬物質は設置していない。

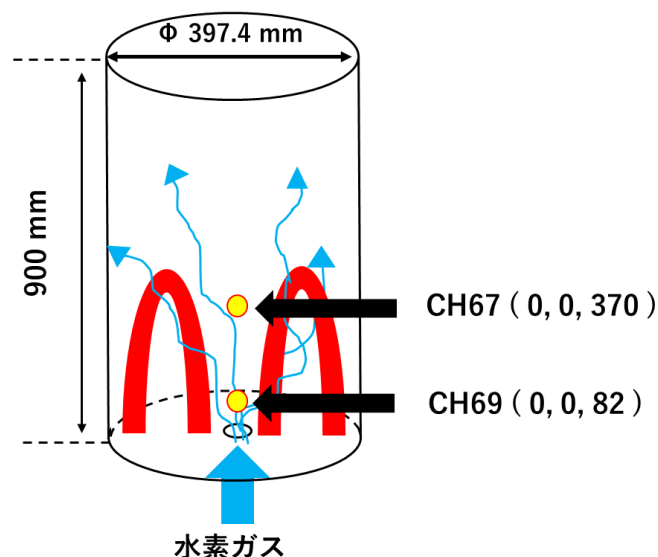


図 3.2.2-1 測定した熱電対の高さ方向位置

水素供給量を毎分 0.45 リットルとし、40 分間水素を流入させたときの熱電対の温度変化を図 3.2.2-2 と図 3.2.2-3 に示す。CH69 は、水素を流入開始してからすぐに温度が下がり始め、2～3℃ 温度低下が確認でき、水素流入を止めると温度が上昇したが、CH67 の温度低下は見られなかった。CH69 では温度変化が確認できたが、CH67 では内部流体である窒素との混合が促進され、温度が均一化したためである。

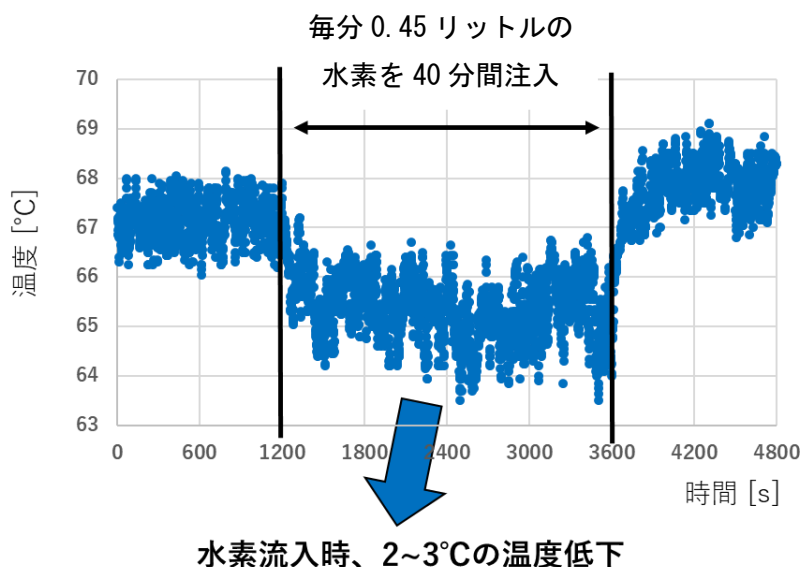


図 3.2.2-2 毎分 0.45 リットルの水素を 40 分間注入時の CH69 の温度測定値

一方、水素供給量を毎分 0.90 リットルとし、20 分間水素を流入させたときの熱電対の測定結果を図 3.2.2-4 と図 3.2.2-5 に示す。CH69 は、毎分 0.45 リットルの条件と比較して水素供給量を増やしたため、水素を流入開始からの温度低下が急激である。図 3.2.2-5 に示す CH67 についても 0.5℃ 程度の温度低下が確認できた。

これらの結果から、小型モデル実験用容器内の温度分布を熱電対によって計測できること並びに水素が拡散して容器内を循環する挙動を温度データとして評価できることを確認できた。

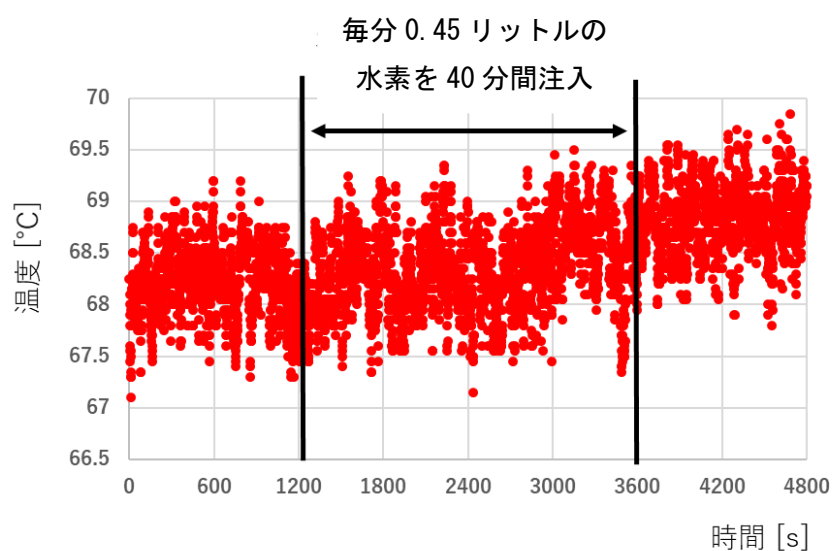


図 3.2.2-3 毎分 0.45 リットルの水素を 40 分間注入した際の CH67 の温度測定値

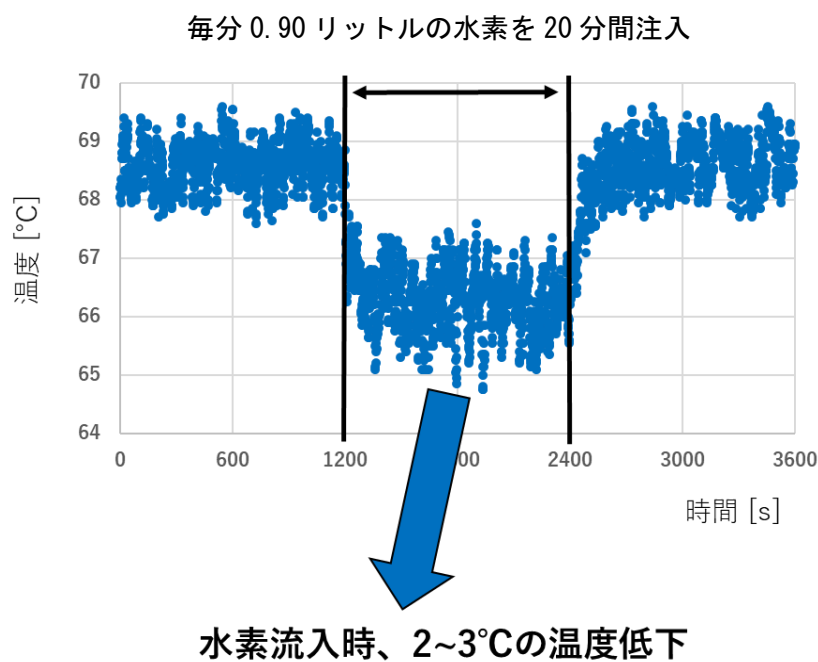


図 3.2.2-4 毎分 0.90 リットルの水素を 20 分間注入した際の CH69 の温度測定値

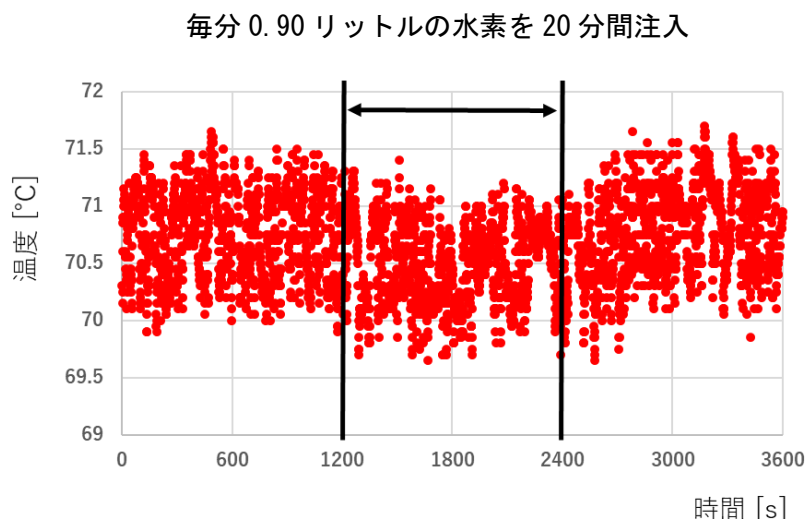


図 3. 2. 2-5 毎分 0.90 リットルの水素を 20 分間注入時の CH67 の温度測定値

粒子状に加工したアルミナ及びジオポリマーを母材とする物質の表面に白金を担持した触媒を用いて、水素再結合触媒（以下、PAR と称す）としての有効性を調べた。図 3. 2. 2-6 に使用した粒子状 PAR の外観を示す。この PAR を図 3. 2. 2.-1 に示した簡易流路に設置して実験を行った。常温常圧の空気で満たされた簡易流路の底部から水素を一定時間注入し、触媒による化学反応によって水素と酸素が結合して水が形成される過程で水素濃度が低減することを調べた。

実験結果を図 3. 2. 2-7 に示す。ここで、赤は簡易流路内に PAR を設置しない場合の結果を示す。また、青は PAR を設置した場合の結果を示す。PAR を設置しない場合の水素濃度は 3%であるが、PAR を設置した場合は 60 分後に 2.55%、180 分後には 2.25%にまで低下することから、水素再結合反応が有効に行われたことがわかる。

また、PAR が容器内で水に濡れた場合を想定し、水素濃度低減に及ぼす水濡れの影響を調べた。触媒が水に濡れた条件を模擬するため、粒子状 PAR を一定時間水に浸した後、容器内に設置し、任意の量の水素を容器内部に注入して水素濃度の時間変化を調べた。約 50g の粒子状 PAR を水に 10 秒間浸した場合の結果を、PAR が水に濡れていない場合の結果とあわせて図 3. 2. 2-8 に示す。ここで、赤は PAR が水に濡れていない場合、青は PAR を水に濡らした場合の各結果である。時間に対する水素濃度の減少の割合は PAR が水に濡れていない場合よりも小さいが、時間とともに水素濃度が低減することを確認できた。



図 3. 2. 2-6 粒子状 PAR の外観

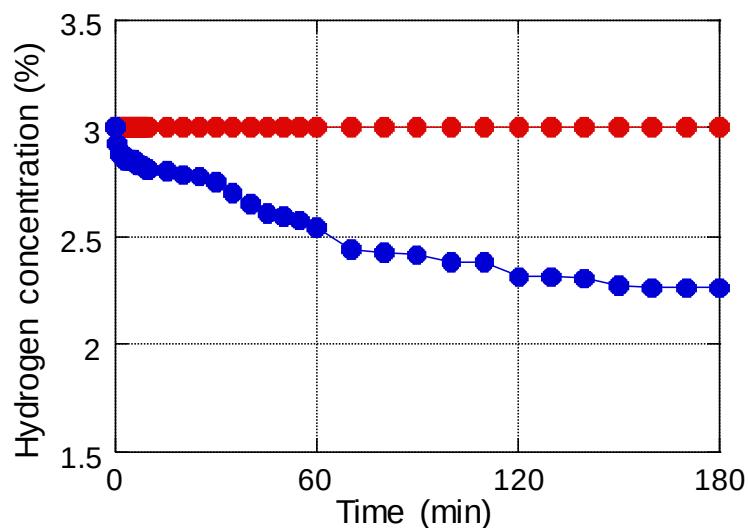


図 3.2.2-7 PAR による水素濃度の低減効果 (赤は PAR なし、青は PAR あり)

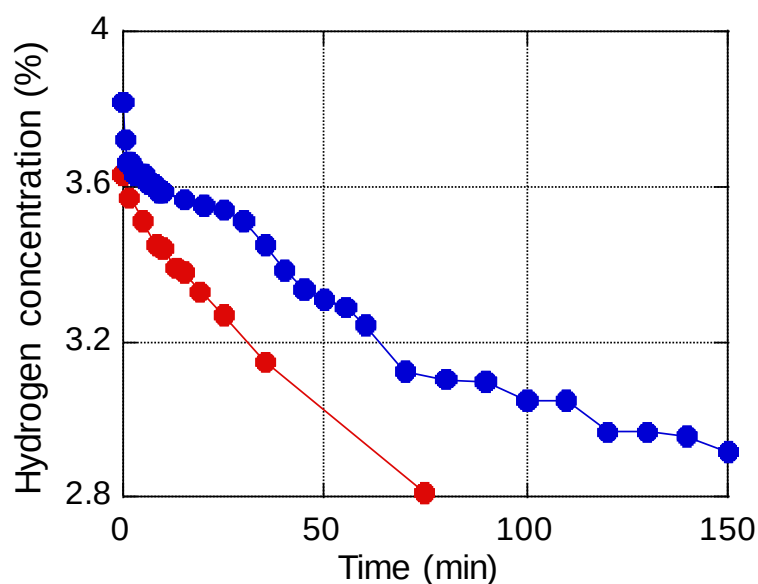


図 3.2.2-8 PAR が初期に水に濡れていた場合の水素濃度の低減効果
(赤は PAR が乾燥している場合、青は PAR を水に濡らした場合)

(3) 小型モデル実験用容器を用いた評価 (H30)

小型モデル実験用容器内に PAR を設置した条件としない条件における水素濃度及び相対湿度の時間変化を、セラミックス製モノリス型触媒及びジオポリマー触媒を使って調べた。一例として、図 3.2.3-1 にセラミックス製モノリス型触媒の結果を示す。ここで、実線は水素濃度、破線は相対湿度を示し、水素濃度は図に向かって左側のスケール、相対湿度は向かって右側のスケールで表される。また、黒いラインは容器内に PAR を設置しない条件、赤いラインは PAR を設置した条件を示す。実験では、毎分 200 ミリリットルの水素を 50 分に亘って容器内に注入した。水素濃度に関しては、容器内に PAR が無い条件では、水素の注入と同時に水素濃度は一様に上昇し、水素注入終了時に約 10%に達した後一定値を示す。一方、PAR がある条件では、水素濃度は水素の注入とともに上昇し、500 秒後に約 2.5%に達する。

1500 秒程度後に水素濃度は約 2%に低下し、この値は水素注入終了時まで継続する。その後は次第に低下してほぼ 0%を示す。

相対湿度に関しては、容器内に PAR がない条件では、ほぼ初期値の状態 で一定である。時間に対してわずかな変動が見られるが、これは容器外部温度の変化によるものと考えられる。PAR がある条件では、水素注入直後から相対湿度は上昇し、約 1400 秒経過時に 80%に達し、2700 秒で 90%、6000 秒で 95%、10000 秒で 96%を示す。PAR による化学反応促進が容器内で有効に行われたことがわかる。

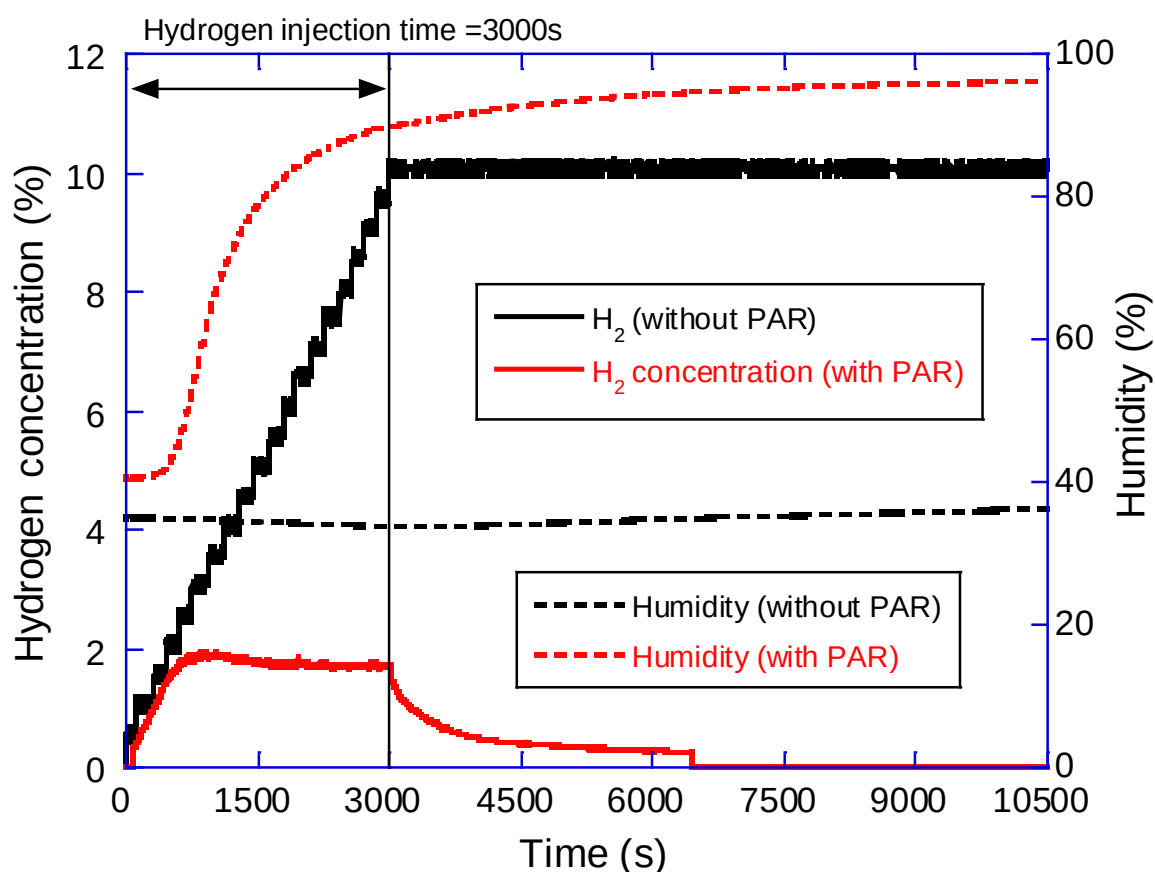


図 3. 2. 3-1 水素濃度と相対湿度の時間変化の例

次に、容器内の水素濃度及び相対湿度の時間変化に及ぼす注入水素量の影響を調べた。結果の一例を図 3. 2. 3-2 に示す。ここで、実線は水素濃度、破線は相対湿度を示し、水素濃度は図に向かって左側のスケール、相対湿度は図に向かって右側のスケールで表される。また、A1、A2、A3 の各文字は毎分当たりの容器内に注入した水素量を表し、それぞれ毎分 200 ミリリットル、100 ミリリットル、50 ミリリットルである。水素の注入時間は、A1 の条件は 50 分、同様に A2 は 100 分、A3 は 200 分であり、注入時間に対する総水素注入量は 3 つの流量条件に対して 10,000 ミリリットル=10 リットルで、同じとした。総水素注入量の 10 リットルは小型モデル実験用容器の容積のほぼ 10%に相当する量である。

水素量に関しては、1F の廃炉に向けた燃料デブリの取り出しにおいて、燃料デブリを収納する保管容器内に発生する水素量が想定されており、もっとも多く発生する条件では 1 日

当たり 18 リットル程度の水素量が見込まれている。これは 1 分当たりでは約 13 ミリリットルとなる。この値は、実験で行った水素量、例えば A1 の条件の約 1/4 の量である。実験では、容器内に注入する水素量を、想定される水素発生量よりも大きな値を設定した。言い換えれば、過大な水素発生量に対しても容器内に設置する PAR によって容器内の水素濃度を爆発限界値である 4%未満に低減できることを明らかにすることで、PAR 付き保管容器の妥当性を証明できると考えた。

水素濃度に関しては、A1 の条件では水素注入直後に濃度は約 2%まで上昇し、水素注入中は約 1.7%以上の濃度を示すが、水素注入停止とともに急激に低下する。A2 の条件では、水素注入開始と同時に濃度は上昇し、20 分経過時に約 1.5%に到達する。その後は約 1.1%まで低下し、水素注入終了とともに急激に減少する。A3 の条件では、水素注入後約 400 秒経過後から水素濃度は上昇し、1%強に達する。その後は 0.9%を維持し、水素注入終了と同時に減少する。この低減効果により水素濃度を爆発限界値未満に維持できることを確認した。

相対湿度に関しては、A1、A2、A3 の各条件とも水素注入と同時に乾燥状態である 0 から 90%以上まで上昇し、水素注入が終了した後も 100%弱の値を維持する。このように相対湿度の上昇は、PAR が有効に作動した結果である。

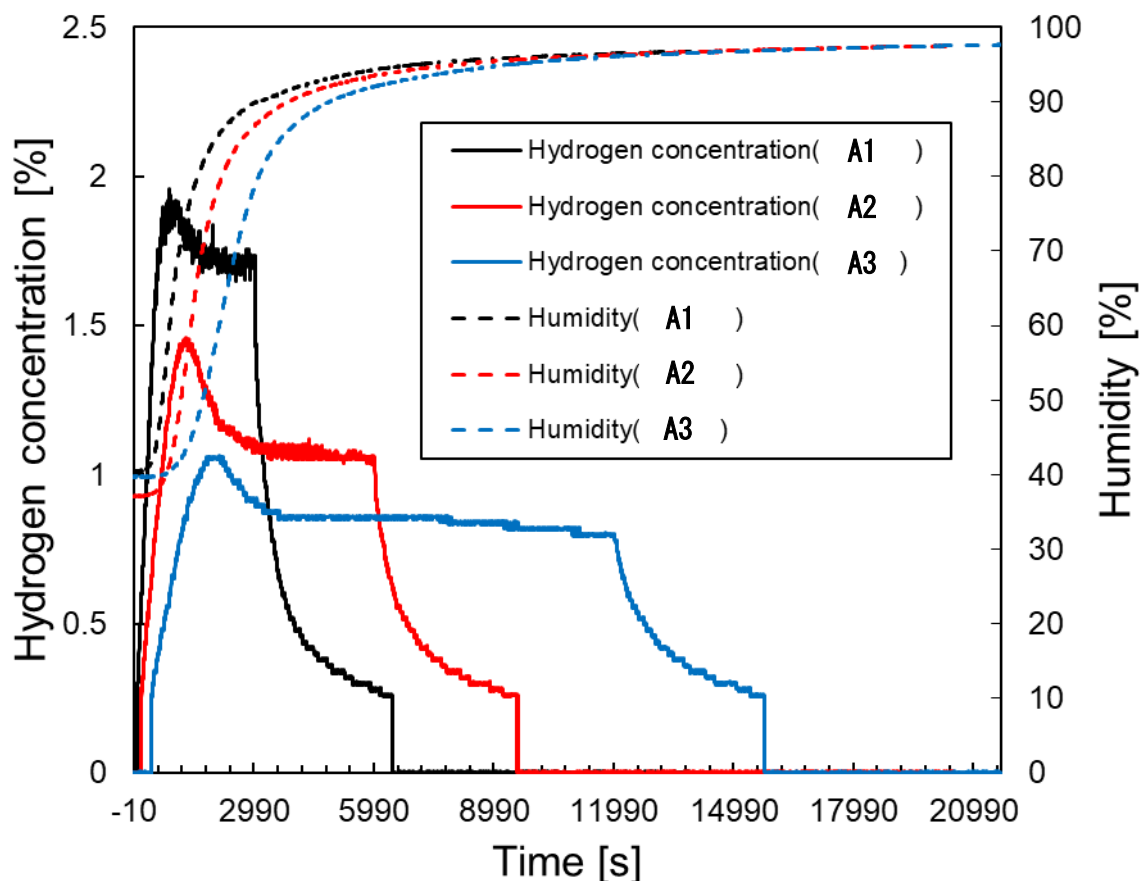


図 3.2.3-2 A1、A2 及び A3 の条件で水素を一定時間容器内に注入した場合の水素濃度と相対湿度の時間変化

続いて、注入水素量が過大な場合についての影響を調べた。その一例を図 3.2.3-3 に示す。ここで、実線は水素濃度、破線は相対湿度を示し、水素濃度は図に向かって左側のスケール、相対湿度は向かって右側のスケールで表される。また、B1 と B2 の各文字は毎分当たりの容器内に注入した水素量を表し、それぞれ毎分 5 リットルと 10 リットルを示す。水素の注入時間は、B1 の条件は 2 分、B2 の条件は 1 分であり、注入時間に対する総水素注入量は 2 つの流量条件に対して 10 リットルで、同じとした。総水素注入量の 10 リットルは小型モデル実験用容器の容積のほぼ 10%に相当する量である。本流量条件は、1F の廃炉に向けた燃料デブリの取り出し時における最大水素発生量（約 13 ミリリットル）に対して B1 の条件で約 380 倍、B2 の条件で約 770 倍高い値であるが、これは長期間にわたる保管時に発生する水素量を考慮し、時間の影響を加速させた結果を得るために過大な量を設定した。

水素濃度に関しては、B1 の条件では水素注入直後に濃度は約 10%まで急激に上昇するが、その後は減少し、約 3400 秒でほぼ 0%になる。この傾向は B2 の条件も同様であり、水素注入直後に水素濃度は約 12%まで上昇するが、その後は低下し、約 2400 秒後にほぼ 0 になる。

相対湿度に関しては、B1 と B2 の各条件とも水素注入と同時に乾燥状態である 0 から急激に上昇し、B1 の条件では 1900 秒後、B2 の条件では 1600 秒後に相対湿度は 90%に達する。また、3500 秒後には B1 及び B2 の両条件ともに 95%に達し、PAR が有効に作用したことがわかる。

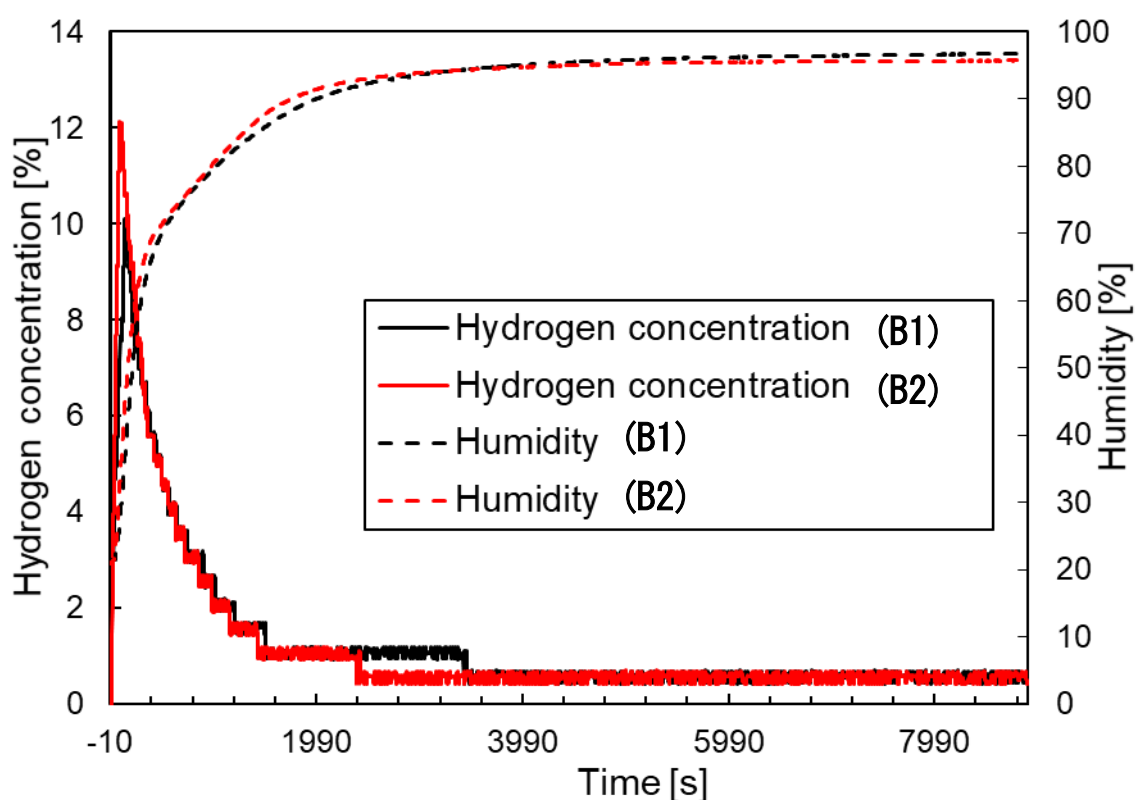


図 3.2.3-3 毎分 5 リットル及び 10 リットルの水素を一定時間容器内に注入した場合の水素濃度と相対湿度の時間変化

一連の実験によって取得したデータを基に、原子力機構と協力して水素再結合触媒による水素濃度低減効果について定量的に評価した。また、取得データは実験条件ごとに EXCEL ファイルにまとめ、データベースの構築を行った。

3.3 可燃性ガス濃度低減シミュレーション（再委託先：原子力研究開発機構，宇都宮大学）

(1) 自然対流モデルの構築（H28～H30）

1) 温度差加速型自然対流モデルの構築と検証（H28）

廃棄物長期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が共存する流れ場で、熱と物質が流れにより移流される。したがって、廃棄物長期保管容器内の自然対流に伴う循環流挙動をシミュレーションするには、温度差加速型自然対流モデルと密度差加速型自然対流モデルの構築が不可欠である。さらに、循環流挙動を複雑にして予測の障害となる現象が乱流であり、乱流場でも予測可能な乱流モデルを構築する必要がある。

平成 28 年度には、温度差による浮力が作用する乱流場を対象に温度差加速型自然対流モデル構築のため、温度差による非等方性浮力乱流モデルとして代数レイノルズ応力モデル及び代数乱流熱流束モデルを導入したモデルを構築した。また、浮力を伴う流れ場において、自然対流現象のように流れ方向と浮力の作用する方向が一致する場合と流れ方向と浮力の作用する方向とが逆の場合があるが、検証解析では予測が難しい後者の場合を対象に解析を実施した。解析に際しては、速度場、温度場における乱れの非等方性を予測する意味からレイノルズ応力、乱流熱流束を解くこととした。解析結果を計測結果と比較し、速度分布や温度分布について差異分析を実施した結果、構築したモデルが高い適用性を有していることを確認した。

2) 密度差加速型自然対流モデルの構築と検証（H29～H30）

本研究にて対象とする水素拡散現象は、密度差型自然対流であり、モデル構築の上で重要な事項である。この観点から、モデル構築において平成 29 年度には層流場を、平成 30 年度には乱流場を対象にモデル構築を実施した。

a) 層流場での輸送方程式

水素が空気中に放出されるような密度差による浮力が作用する場合には、温度差により生成される浮力強度と比較すると密度差による浮力の方がはるかに大きな浮力を生成し、流れも加速流が形成されるものと推測される。こうした密度差による流動場を解析する場合には、温度場でのビジネス近似によるモデル化を適用するには問題がある。そこで、水素濃度を水素濃度の物質輸送方程式を解くことにより、密度差による浮力を算定し運動量輸送方程式に外力項として加味して解くこととした。

水素混合系気体を支配する方程式は、運動量輸送方程式と水素に関する物質輸送方程式であり、それぞれ以下のように導出される。混合気体の密度 ρ 、動粘性係数 ν は以下のように示される。

$$\rho = \rho_H + \rho_\infty \quad (3.3.1.1)$$

$$1 = \frac{\rho_H}{\rho} + \frac{\rho_\infty}{\rho} = C + (1-C) \quad (3.3.1.2)$$

$$\nu = \nu_H C + \nu_\infty (1-C) \quad (3.3.1.3)$$

ここで、 ρ_H は水素の密度、 ρ_∞ は周囲気体の密度を示し、本解析では空気とした。 ρ_H を混合気体の密度 ρ で除した値は質量分率 C となる。質量分率 C は水素が空気中に放出された場合の濃度に相当する。計算では混合気体の密度にて各成分の気体密度を除した無次元数を用いる。混合気体の動粘性係数 ν は、混合気体を構成する気体の質量分率を用いてモデル化した。水素濃度に相当する C は物質輸送方程式を解いて求める。

層流場における運動量輸送方程式は、レイノルズ応力項を加味する必要がないことから無次元パラメータにて次式で示される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial (U_i U_k)}{\partial X_k} &= - \left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} \right) + \frac{g D_{ref}}{U_{ref}^2} C \\ &= - \left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} \right) + \frac{1}{Fr} C \end{aligned} \quad (3.3.1.4)$$

$$Re = \frac{U_{ref} D_{ref}}{\nu} \quad (3.3.1.5)$$

$$Fr = \frac{U_{ref}^2}{g D_{ref}} \quad (3.3.1.6)$$

上式で右辺第 3 項は密度差による浮力を示している。 Re はレイノルズ数、 Fr はフルード数で無次元量ある。 U_{ref} 、 D_{ref} は無次元化する際の代表速度、代表長さを表している。上式から明らかなように密度差による浮力と温度差による浮力の強度の相違は、無次元量 $1/Fr$ 並びにリチャードソン Ri 数で比較すれば、密度差、温度差のいずれが支配的であるかを判断できることになる。 Fr 数は、代表速度の 2 乗で速度分布に影響を及ぼし、代表速度が小さいほど Fr 数は小さくなり浮力による加速流が増大することが理解できる。したがって、水素などの可燃性ガスが放出される速度は境界条件としても重要である。

可燃性ガス濃度 C は次に示す物質輸送方程式から導出する。以下に示す式は、無次元数にて表した支配方程式である。無次元化するには、速度場と同様に代表速度 U_{ref} 、代表長さ D_{ref} を用いて無次元化している。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (U_k C)}{\partial X_k} = \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re Sc} \frac{\partial C}{\partial X_k} \right) \quad (3.3.1.7)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (3.3.1.8)$$

上式で D は可燃性ガスの拡散係数であり、 ν は周囲気体の動粘性係数を示している。それらの比がシュミット数 Sc で水素の場合シュミット数 Sc は 0.26 である。

b) 乱流場での輸送方程式

乱流場ではレイノルズ応力を加味する必要があり、運動量輸送方程式を無次元化表示すると以下ようになる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial(U_i U_k)}{\partial X_k} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial X_i}\right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} - \overline{u_i u_k} \right) + \frac{g D_{ref}}{U_{ref}^2} C \\ &= -\left(\frac{\partial P}{\partial X_i}\right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} - \overline{u_i u_k} \right) + \frac{1}{Fr} C\end{aligned}\quad (3.3.1.9)$$

運動量輸送方程式中のレイノルズ応力のモデル化も温度場におけるレイノルズ応力と同様のモデル化となる。ただ、温度差による浮力により生成される浮力項 ($\pi_{ij,b} + \pi_{ji,b}$) が、密度差による浮力項に置換されることになる。Rodi 近似によりモデル化すると対流項、拡散項は微分型から代数式に変換され、代数レイノルズ応力モデルとして以下のように示される。

$$\begin{aligned}\frac{\overline{u_i u_j}}{k} (P_k + P_c - \varepsilon) &= -\left(\overline{u_i u_k} \frac{\partial U_j}{\partial X_k} + \overline{u_j u_k} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} \right) + P_{ij,c} \\ &+ \left[(\pi_{ij,1} + \pi_{ji,1}) + (\pi_{ij,2} + \pi_{ji,2}) + (\pi_{ij,w} + \pi_{ji,w}) + (\pi_{ij,c} + \pi_{ji,c}) \right] - \frac{2}{3} \delta_{ij} \varepsilon\end{aligned}\quad (3.3.1.10)$$

$$(\pi_{ij,c} + \pi_{ji,c}) = -C_{3c} \left(P_{ij,c} - \frac{2}{3} P_c \delta_{ij} \right) \quad (3.3.1.11)$$

$$P_c = -g_i \overline{u_i c} \quad (3.3.1.12)$$

$$P_{ij,c} = -(g_i \overline{u_j c} + g_j \overline{u_i c}) \quad (3.3.1.13)$$

上式中の $\overline{u_i c}$ は速度変動と物質変動との相関を示す乱流物質流束である。温度場と異なるのは、その定数 C_{3c} であり、水素拡散での定数に関する報告例がないために、後述するヘリウム拡散解析での計測結果と整合性が取れる値を試行錯誤計算により選定し $C_{3c}=1.8$ とした。

乱流場でのレイノルズ平均化された物質輸送方程式の無次元表記式は以下の式となる。水素、あるいはヘリウムなどの拡散を計算する場合も同じ式となるが拡散係数は異なる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(U_k C)}{\partial X_k} = \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re Sc} \frac{\partial C}{\partial X_k} - \overline{u_k c} \right) \quad (3.3.1.14)$$

上式中、 $\overline{u_k c}$ は乱流物質流束、 Sc はシュミット数、 Re は空気のレイノルズ数である。乱流物質流束に関しては厳密式を直接的に解くことはできずモデル化が必要となる。

温度も物質も同じスカラー量であることから、乱流物質流束のモデル化は乱流熱流束モデルに準じたモデル化を行う。ただしモデル定数は温度場の値とは異なり新たに選定することが必要となる。

$$\frac{\overline{u_i c}}{2k} (P_k + P_c - \varepsilon) = -\left(\overline{u_i u_k} \frac{\partial C}{\partial X_k} + \overline{u_k c} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} \right) + \pi_{iC,1} + \pi_{iC,2} + \pi_{iC,c} - g_i \overline{c^2} \quad (3.3.1.15)$$

$$\pi_{iC,1} = -C_{1C} \frac{\varepsilon}{k} \overline{u_i c} - C'_{1C} \frac{\varepsilon}{k} \left(\frac{\overline{u_i u_j}}{k} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \right) \overline{u_j c} \quad (3.3.1.16)$$

$$\pi_{iC,2} = C_{2C} \overline{u_m c} \frac{\partial U_i}{\partial X_m} - C'_{2C} \overline{u_m c} \frac{\partial U_m}{\partial X_i} \quad (3.3.1.17)$$

$$\pi_{iC,c} = C_{3C,c} g_i \overline{c^2} \quad (3.3.1.18)$$

$$\pi_{iC,w} : C_{1C} = C_{1C}^* \left\{ 1 + C_{1C,w} f \left(\frac{L}{x_w} \right) \right\}, \quad C'_{1C} = C_{1C}^* \left\{ 1 + C_{1C,w} f \left(\frac{L}{x_w} \right) \right\} \quad (3.3.1.19)$$

$$\pi_{iC,w} : C_{2C} = C_{2C}^* \left\{ 1 + C_{2C,w} f \left(\frac{L}{x_w} \right) \right\}, \quad C'_{2C} = C_{2C}^* \left\{ 1 + C_{2C,w} f \left(\frac{L}{x_w} \right) \right\} \quad (3.3.1.20)$$

$$\overline{c^2} = -\frac{1}{C_c} \frac{\varepsilon}{k} \overline{u_k c} \frac{\partial C}{\partial X_k} \quad (3.3.1.21)$$

上式中、モデル定数 $C_{3C,c}$ に関しては、温度場での定数値とは異なり、報告例もないことから、後述するヘリウム拡散解析での計測結果と整合性が取れる値を試行錯誤計算により $C_{3C,c}=1.0$ とした。定数 C_c に関しては温度場で使用される定数を使用した。

乱流エネルギー、乱流散逸輸送方程式は、濃度差による浮力による生成項 P_c を加味して次式のようにモデル化される。

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial (U_i k)}{\partial X_i} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \left(\nu \delta_{jk} + c_s \overline{u_k u_j} \frac{k}{\varepsilon} \right) \frac{\partial k}{\partial X_k} \right\} + P_k + P_c - \varepsilon \quad (3.3.1.22)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial (U_i \varepsilon)}{\partial X_i} = \frac{\partial}{\partial X_k} \left\{ \left(\nu \delta_{jk} + c_\varepsilon \overline{u_k u_j} \frac{k}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial X_k} \right\} + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} P_k + C_{4\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} P_c - C_{2\varepsilon} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (3.3.1.23)$$

$$P_k = -\overline{u_i u_j} \frac{\partial U_i}{\partial X_j} \quad (3.3.1.24)$$

$$P_c = -g_i \overline{u_i c} \quad (3.3.1.25)$$

ここで、 P_k 、 P_c は、速度変動、温度差により生成される乱流生成を示し、それぞれモデル化されたレイノルズ応力、乱流物質流束輸送方程式から求める。また、散逸輸送方程式中の $C_{4\varepsilon}$ は、論文としての報告例が少ないのが現状であり、後述するヘリウム拡散解析での計測結果と整合性が取れる値を試行錯誤計算により $C_{4\varepsilon}=0.5$ とした。

3) 密度差加速型自然対流モデルの検証 (H29~H30)

a) 層流場解析

平成 29 年度には層流場での検証解析として、Hallway model 空間[1]にて水素濃度計測を実施した井上ら[2]の実験を対象とした。

図 3.3.1-1 は、 Fr 数が 1.0×10^{-3} における 4 点に設置された各センサ位置での実験結果と計算値との比較結果を示す。縦軸は水素濃度を表し、100 を掛けることで%の単位で表示される。横軸は無次元時間 tU_{in}/D_h を表す。Sensor1 は、水素放出口近傍に位置するが、計測された水素濃度は 2 %程度と低濃度である。しかし、計算の水素濃度は瞬間的に大きく変動し、平均的には計測値より大きな値を示す。

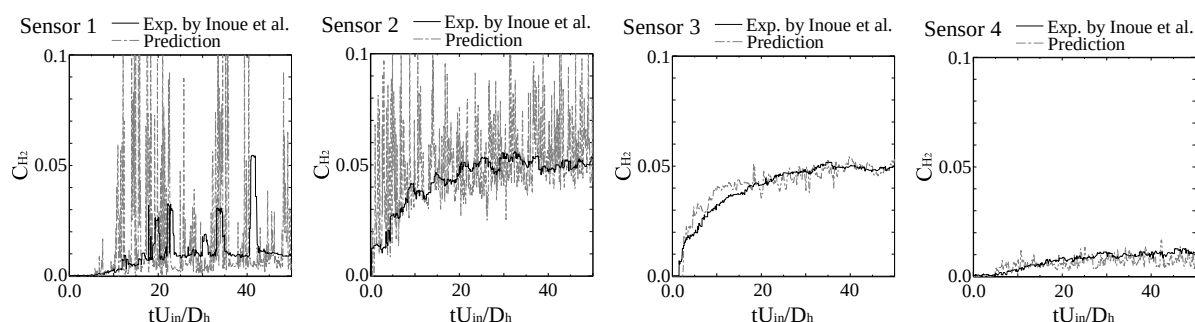


図 3.3.1-1 水素濃度の時間履歴比較 ($Fr=1.0 \times 10^{-3}$)

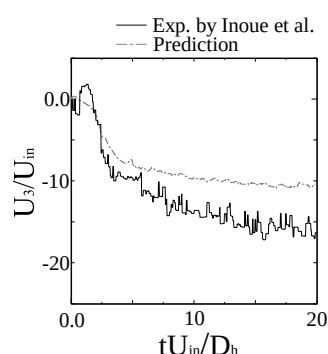


図 3.3.1-2 ドアベント部における速度比較
($Fr=1.0 \times 10^{-3}$)

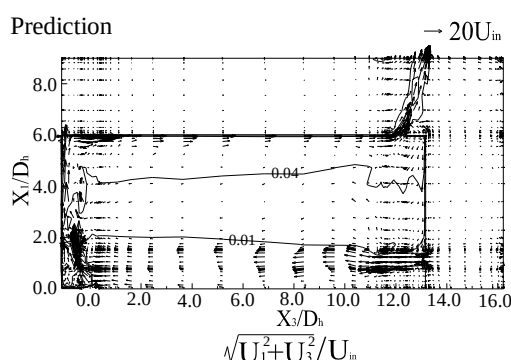


図 3.3.1-3 速度ベクトル解析結果
($Fr=1.0 \times 10^{-3}$)

流入した水素は、空気と混合し密度差による浮力により上昇し、同時に拡散しながら上部の天井に到達する。センサ 2 は、上部天井部近傍に設置されているが、計測値は 5 %程度の濃度となるが、計算値は大きく変動し平均的に 7 %程度の値を予測する。計測値には計算値ほどの大きな変動は認められない。これはセンサに起因すると推察される。実験で使用されたセンサは、警報器として市販されているセンサを流用していることを論文中で言及している。センサ 3 は、ルーフベント部 近傍に位置するセンサである。計測値と計算値を比較すると、計算の濃度変動は多少大きいものの、計測値を比較的良好に予測している。センサ 4 は、ドアベント部近傍に設置されているが、この位置では、1 %程度の低濃度水素が形成さ

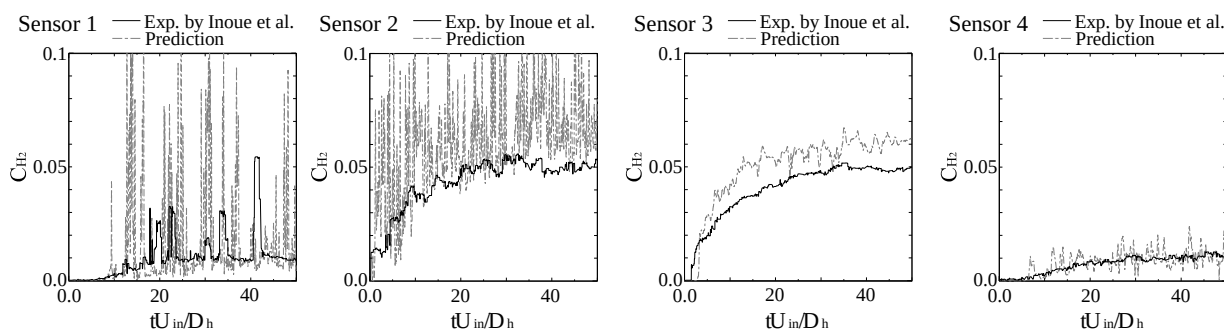


図 3.3.1-4 水素濃度の時間履歴比較 ($Fr=2.0 \times 10^{-3}$)

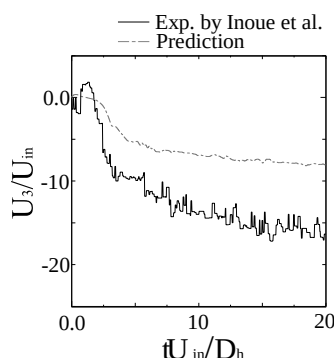


図 3.3.1-5 ドアベント部における速度比較
($Fr=2.0 \times 10^{-3}$)

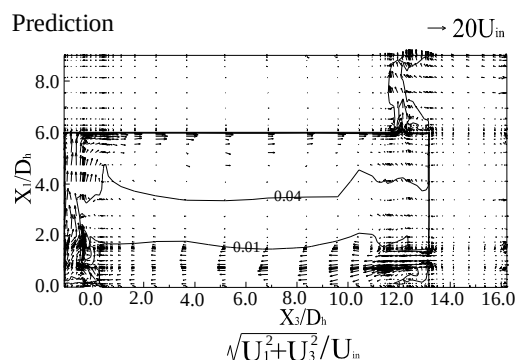


図 3.3.1-6 速度ベクトル解析結果
($Fr=2.0 \times 10^{-3}$)

れることが計測値から理解できる。計算も濃度変動は多少大きいものの、良好に計測値を再現した。密度差による浮力が大きいことは計測でも報告されている。井上らは、ドアベント部の開口部に垂直方向の速度 U_3 を三次元超音波風速計にて計測している。

図 3.3.1-2 に、両結果の速度比較を示す。計測値は水素放出速度の 17 倍程度の速度が計測されている。一方、計算では 10 倍程度の速度を予測し計測値を正確には予測してはいないが、ドアベント部から室内空間に高速の混合気体が流入する現象は一致している。同時に速度の符号に注目すると時間経過とともに正から負に変化し、ドアベント部から流出後、流入が開始されることを示している。

図 3.3.1-3 は、無次元時間 20、 $X_2/D_h=0$ における X_1-X_3 軸平面上での流れベクトル並びに水素濃度分布を示した計算結果である。ドアベント部から高速の混合気体が流入することを予測している。

運動量輸送方程式からも明らかなように、密度差による浮力は、 Fr 数により影響される。そこで、 Fr 数による水素濃度への影響について検討する意味から、 Fr 数を 2.0×10^{-3} とし計算を行った。 Fr 数を大きく設定することにより浮力は抑制されることになる。このとき水素流入部における水素の放出速度は 0.063 m/s となり、実験での 0.02 m/s と比較すると高速で水素が放出されている状態となる。

図 3.3.1-4 は、各センサの水素濃度の時間変化を示す。縦軸は水素濃度を表し、100 を掛けて%で表示される。また、横軸は無次元時間 tU_{in}/D_h を表す。参考のため、井上らの計測結果も示す。センサ 1、2 では濃度は時間的に大きく変動するのは Fr 数 1.0×10^{-3} と同様な

傾向であるが、センサ 2 での濃度分布を比較すると Fr 数 2.0×10^{-3} の方が高い値を示している。この傾向はルーフベント部近傍に位置するセンサ 3 で顕著に認められる。センサ 4 での濃度を Fr 数 1.0×10^{-3} の場合と比較すると濃度変動がわずかではあるが大きいことがわかる。

図 3.3.1-5 は、ドアベント部での開口部に垂直方向の速度 U_3 の計算結果を示している。比較対象として計測結果も同時に示した。 Fr 数 1.0×10^{-3} の場合、水素放出速度の 10 倍の速度を予測したが、 Fr 数 2.0×10^{-3} の場合には、8 倍の値を予測しており流入速度は減衰している。水素放出速度は増加しているにもかかわらず、ドアベント部での流入速度が減衰しているのは、 Fr 数による影響と考えられる。すなわち、 Fr 数が大きくなったことにより浮力項が他の項に対して減少したためと解釈できる。

図 3.3.1-6 は、無次元時間 20、 $X_2/D_h=0$ における X_1-X_3 軸平面上での流れベクトル、並びに水素濃度分布を示した計算結果である。 Fr 数 1.0×10^{-3} と同様にドアベント部から高速の混合気体が流入することがわかる。センサ 4 にて水素濃度が低いのは、この高速の混合気体の流入により床面への水素拡散が遮断されるためと解釈される。また、室内空間にて時計方向回りの循環流が形成されることも同一である。特徴的な現象として、水素流入部近傍では、水素放出速度とドアベント部からの混合気体の速度とが相互干渉し複雑に変化している点を両 Fr 数の結果より指摘できる。

b) 乱流場解析

平成 30 年度には乱流場での提案モデルに対する検証解析を実施した。乱流の場合、ヘリウム噴流の計測結果が数多く報告されている。報告結果から比較的高速でヘリウムが噴出された場合、ヘリウムは対流により移動し浮力の効果が顕著に現われるのは、噴出口からかなり下流域に限定されることになる。逆に噴出速度が非常に低速の場合には、流れの駆動力はヘリウムと周囲流体との密度差による浮力が支配的となる。すなわち対流支配のヘリウム噴流と密度差浮力支配のヘリウムプルームとに分類される。対流効果を極力抑えて密度差浮力支配の拡散メカニズムを評価するには、噴流より低速で放出されるプルーム拡散を計測することが必要となる。

密度差浮力支配のヘリウムプルームの場合、噴出口からの速度は低速であり乱流場を形成するにはスケールを大きくとることが必要である。この観点から、0' Hern ら [3] は直径 1m の円形断面の噴出口からヘリウムを放出し、密度差浮力支配のヘリウムプルームを対象に乱流場での速度分布、ヘリウム濃度及びレイノルズ応力の計測結果を報告している。実験に際して、速度計測は PIV、ヘリウム濃度計測には PLIF を用いて加速流の生成、ヘリウム濃度の急激な拡散現象並びに Rayleigh-Taylor 不安定に起因する主流方向速度の周期的な変動を特徴的現象として報告している。そこで、0' Hern らの実験を対象に非等方性乱流モデルである乱流物質流束モデルにて解析する。

解析対象とした 0' Hern らの実験装置概略図を図 3.3.1-7 に示す。ヘリウムは、直径 $D=1\text{m}$ の円形断面から速度 $U_r=0.325\text{ m/s}$ にて放出され放出口の周囲には直径 2.02m の円盤が設けられている。実験装置は 6.1m の正方形断面、高さ 7.3 m の直方体空間に納められ、その上部には煙突が設けられている。円盤の外周は空間であり装置底部から空気を送風し微小速度の上昇流が円盤外周では形成されている。

図 3.3.1-8 に計算対象空間における計算格子、座標系、計算対象空間の寸法を示す。対象空間は直径 6.1m で高さ 2m の円柱空間とした。 x_1 軸方向には 68、 x_2 軸と x_3 軸方向には各 121 の総計 995,588 の格子点を設け、物理量が大きく変化する放出口近傍では格子間隔を密に設定した。例えば、流れ方向の格子は等比数列で配置し、無次元化した値で初項 0.0125、公比 1.0237 とした。実験ではヘリウムの放出速度は、0.325m/s と報告しているが、実験の速度等値線分布から 0.325 m/s の位置は、放出口から 0.015m 付近に存在し、0.01m 近傍には 0.2m/s の等値線が測定されている。浮力は、 Fr 数の定義から放出口速度の 2 乗で影響を受けることから、重要なパラメータである。

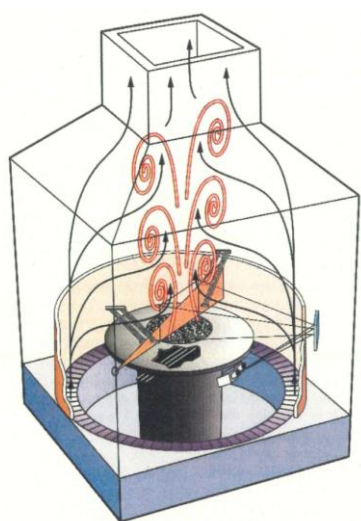


図 3.3.1-7 ヘリウム拡散実験装置概略図

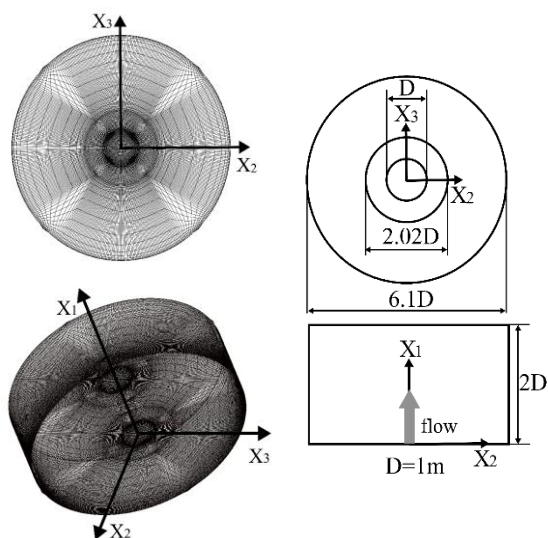


図 3.3.1-8 ヘリウム拡散実験における計算格

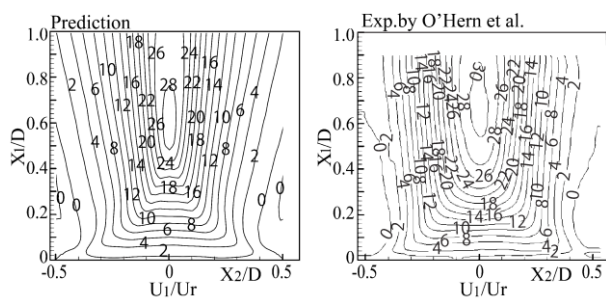


図 3.3.1-9 主流方向速度分布比較

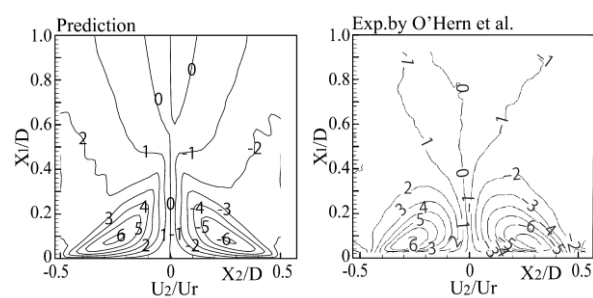


図 3.3.1-10 水平方向速度分布比較

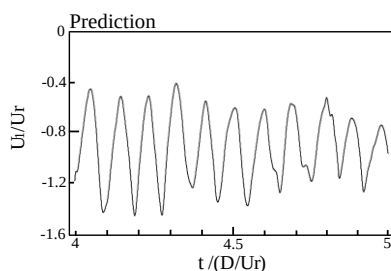


図 3.3.1-11 主流方向速度変動時間履歴

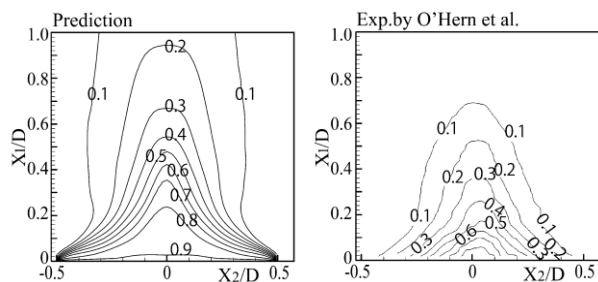


図 3.3.1-12 ヘリウム濃度分布比較

この観点から、本解析では、放出口速度をより現実的と思われる $U_r = 0.1 \text{ m/s}$ とし、100 %濃度のヘリウムが一様に放出される状態を放出条件とした。これより $Fr = 0.102 \times 10^{-2}$ となり、 $Re = 6.58 \times 10^3$ となる。また、直径 2.02m の円盤外周には微小で一様流れが存在するが、論文では明確な速度が報告されていないことから放出口速度の 3 %の一様速度を仮定した。 Sc 数はヘリウムの拡散係数値 $0.744 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いて 0.21 であり計算対象空間外周の境界条件には自由流出条件を課した。

図 3.3.1-9 は、主流方向平均速度の実験と解析の比較結果である。実験結果から、放出されたヘリウムは周囲流体と混合し加速流を形成することがわかる。最大速度は、流入口から $x_1/D = 0.47 \sim 0.83$ 離れた領域で、流入速度の 30 倍と非常に強い強度の加速流を形成している。対流支配のヘリウム噴流では認められない現象であり、密度差浮力支配のヘリウム拡散に特徴的な現象である。この加速流は、運動方程式の浮力項 $1/Fr = 980$ に起因している。解析結果は、実験結果に示す加速流の傾向を定性的に予測している。

図 3.3.1-10 は、水平方向平均速度の比較結果である。両結果から放出口近傍で強い水平方向速度が生成されている。主流方向速度の加速流生成に誘起された流れと解釈できる。実験では絶対値の最大で 6 であるが、解析でも同様な値を予測している。

図 3.3.1-11 は、実験と同じ位置での主流方向速度の時間的変化を示した解析結果である。縦軸は流入速度 U_r にて無次元化した主流方向速度、横軸は放出口速度 U_r と放出口直径 D にて無次元化した時間を示す。これより周期変動値を算出すると 1.78 Hz であり、計測値 1.34Hz とは多少差はあるが、周期的速度変動現象を再現している。差異要因として、ヘリウム濃度分布の計測値との差が挙げられる。この周期速度変動は、高密度の流体は下降し、低密度の流体は上昇するという Rayleigh-Taylor 不安定性理論に起因する報告もあり、こうした現象はヘリウムと周囲気体の空気との界面で顕著である。

図 3.3.1-12 は、ヘリウム濃度の比較結果である。実験結果よりヘリウム濃度は、中心軸上の $x_1/D = 0.7$ 近傍では 0.1 の等値線が存在し、急激に拡散している。急激な濃度拡散現象は、浮力による加速流、乱流場での非等方性乱れに起因していると考えられる。

図 3.3.1-13 は、乱流エネルギー分布の比較結果である。実験での乱流エネルギー分布は主流方向、半径方向の垂直応力の計測値から算出された値で、両結果とも流入速度で無次元化している。乱流エネルギーは、流れが上昇するにつれ増加し、放出口近傍の中心領域では等値線が上に凸状の分布を示す。最大値を比較すると、解析はその値を小さく予測し、実験値は解析値の 3 倍程度の値を示す。

図 3.3.1-14 と 15 には、それぞれ主流方向の垂直応力 $\overline{u_1^2}$ 、水平方向の垂直応力 $\overline{u_2^2}$ の比較結果を示す。実験との顕著な差異として主流方向の垂直応力 $\overline{u_1^2}$ 分布を指摘できる。解析では比較的小さな応力値が $x_1/D = 0.5$ まで領域を占め、その後、流れ方向に増加傾向を示す。実験では流れ方向に増加し、その最大値を比較すると 7 倍の差が認められ等値線分布も両者で異なる。水平方向の垂直応力 $\overline{u_2^2}$ を比較すると、実験では流入部近傍に 10 の等値線が、最上部では 25 の等値線が計測されている。解析は、等値線分布に差はあるものの定量的には実験値を再現している。

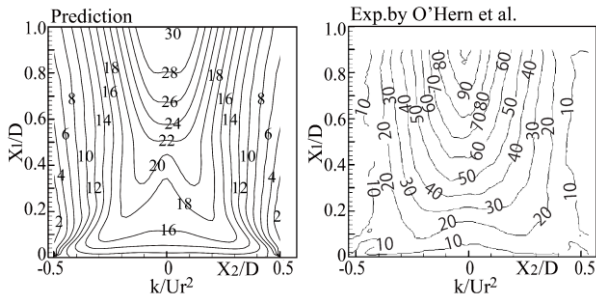


図 3. 3. 1-13 乱流エネルギー比較

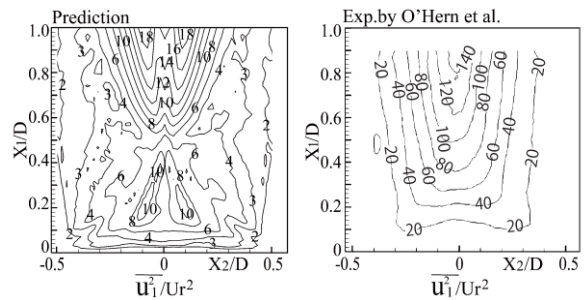


図 3. 3. 1-14 主流方向垂直応力比較

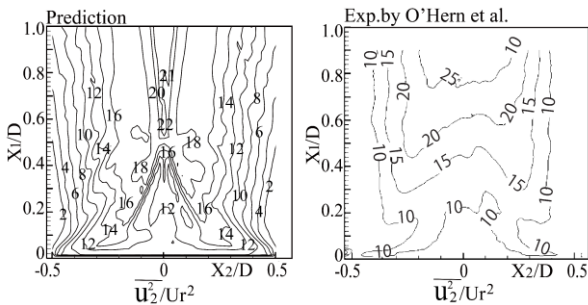


図 3. 3. 1-15 水平方向垂直応力比較

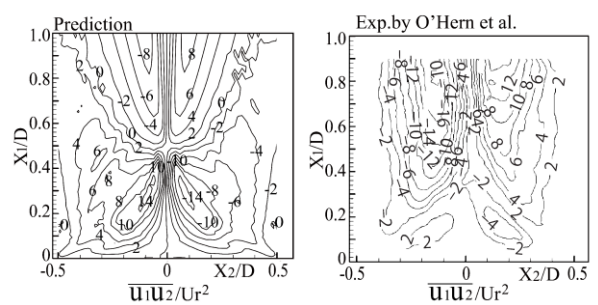


図 3. 3. 1-16 主流、水平方向とのせん断応力比較

水平方向垂直応力は、実験を定量的に再現するのに対し、主流方向垂直応力には顕著な差異が認められるが、この要因として圧力・歪相関項中の浮力に関する再配分項($\pi_{ij,c} + \pi_{ji,c}$)を指摘できる。 $(\pi_{ij,c} + \pi_{ji,c})$ 項は、浮力により生成される $P_c = -g_i \bar{u}_{i,c}$ を 3 軸方向に分配する役割を担う。重力加速度は X_1 軸のみに作用するため、 $(\pi_{ij,c} + \pi_{ji,c})$ のモデル式から明らかなように $\bar{u}_2^2$ 、 $\bar{u}_3^2$ の垂直応力は $2C_{3c}P_c/3$ 、 $\bar{u}_1^2$ は $P_{1,c} = 2P_c$ の関係式から $-4C_{3c}P_c/3$ の各値を得る。 $\bar{u}_1^2$ は一符号を考慮すれば、 $4C_{3c}P_c/3$ の値を失い減少することになる。

すなわち、 $\bar{u}_2^2$ 、 $\bar{u}_3^2$ の垂直応力は、 $\bar{u}_1^2$ から再配分項を通して $2C_{3c}P_c/3$ の値をそれぞれ得て増加するのに対して、 $\bar{u}_1^2$ は $4C_{3c}P_c/3$ の値を水平方向垂直応力に配分し減少することになる。この時、定数 C_{3c} を小さくすれば、 $\bar{u}_1^2$ は増加して実験値に近づくが、水平方向の垂直応力は逆に離れることになる。定数 C_{3c} は再配分値を左右する定数と考えられる。本解析では $C_{3c} = 1.8$ と設定した。従来、温度による浮力乱流場においては 0.6 が報告⁽³⁾されているが、0.6 として解析すると実験での特徴的現象は再現できない。

図 3. 3. 1-16 は、せん断応力 $\bar{u}_1\bar{u}_2$ の比較結果である。実験では、せん断応力 $\bar{u}_1\bar{u}_2$ の分布は流入部近傍にて、符号の異なる異符号領域を形成すること、また下流の $X_1/D = 0.4$ 近傍以降の領域では流入部近傍での符号が逆転した異符号領域を形成している。一方、解析では、0 の等値線を挟んで同様の分布を予測しているが、流入部近傍での実験値を大きく予測している。こうした異符号領域の形成は主流方向速度分布に起因し、管路内乱流場でも計測と解析結果が報告されている。

以上のように、解析結果と実験結果との比較において、特に主流方向垂直応力分布に関して、実験結果を過少に予測し実験と顕著な差が認められた。乱流エネルギーの過少予測も主流方向垂直応力の予測に起因している。しかし、水平方向垂直応力、せん断応力分布に関しては、定量的に特徴的分布を予測している。

4) 小型モデル実験用容器内の流動シミュレーション (H30)

これまで開発し、検証した温度差加速型自然対流モデルと密度差加速型自然対流モデルを用い、平成 30 年度に小型モデル実験用流路内の流動解析を実施した。解析では、流路内に充填される廃棄物や触媒は、ポーラス流れのモデルを導入し、運動量輸送方程式に抵抗として組入れた。

a) 小型モデル実験用容器の構造

容器は高さ 900 mm、内径は 397.4 mm の円形断面形状で、板厚は 4. mm である。容器には模擬廃棄物や触媒を設置できる。容器底壁面の中央には直径 $D_{ref}=12.7$ mm の水素流入口が設けられている。

図 3.3.1-17 に計算格子を示す。計算格子数は高さ方向 107、断面方向 57x57 の総計 347,643 である。計算格子作成に際しては、物理量変化の大きな壁面近傍では特に細かな計

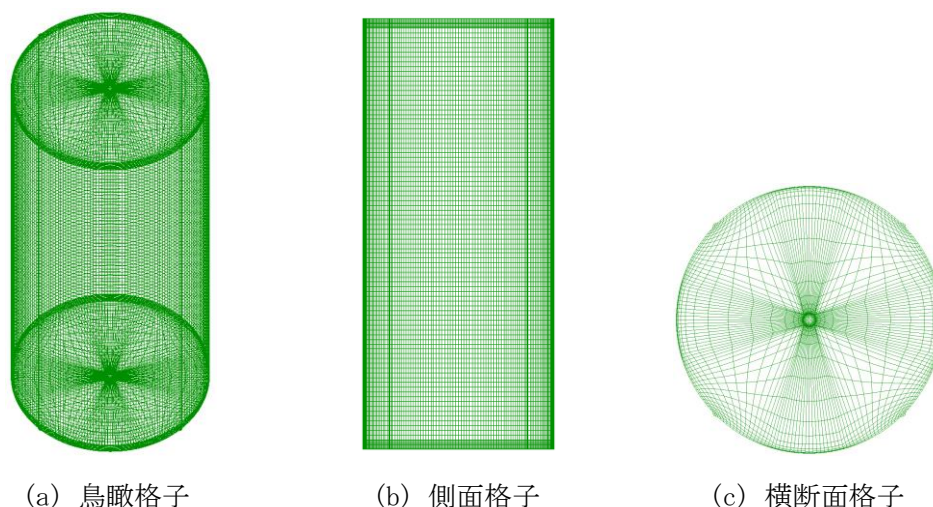


図 3.3.1-17 小型モデル実験用流路の計算格子

算格子を設定するようにした。水素が噴出する流入口近傍でも細かな計算格子を設けた。座標系は主流方向を x_1 軸、半径方向を x_2 軸、 x_3 軸とする。

b) 層流場解析

層流場での密度差による浮力、温度差による浮力、模擬廃棄物が充填された場合の流体抵抗を加味した運動量輸送方程式は次式で示される。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial(U_i U_k)}{\partial X_k} &= - \left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} \right) + \frac{g D_{ref}}{U_{ref}^2} C \\
&\quad + \frac{g \beta (T_{in} - T_{\infty}) D_{ref}}{U_{ref}^2} T - \left(\frac{\nu U_i}{K} + \frac{C_F U_i^2}{\sqrt{K}} \right) \frac{D_{ref}}{U_{ref}^2} \\
&= - \left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} \right) + \frac{1}{Fr} C + \frac{Gr}{Re^2} T - \left(\frac{U_i}{Re Da} + \frac{C_F U_i^2}{\sqrt{Da}} \right)
\end{aligned} \tag{3.3.1.26}$$

$$Re = \frac{U_{ref} D_{ref}}{\nu}, \quad Fr = \frac{U_{ref}}{g D_{ref}}, \quad Gr = \frac{g \beta (T_{in} - T_{\infty}) D_{ref}^3}{\nu^2}, \quad Ri = \frac{Gr}{Re^2}, \quad Da = \frac{K}{D_{ref}^2} \tag{3.3.1.27}$$

上式で左辺第3項は密度差による浮力、第4項は温度差による浮力、第5項はポーラス媒体による抵抗を示す。 Re はレイノルズ数、 Fr はフルード数、 Gr はグラスホフ数、 Ri はリチャードソン数、 Da はダルシー数で、それぞれ無次元量である。 U_{ref} 、 D_{ref} は無次元化する際の代表速度、代表長を表す。 K はポーラス媒体の透過率を示すパラメータで(m^2)の次元を有する。また、 C_F は抵抗係数で本解析では0.1を仮定した。 C は可燃性ガスの濃度、 T は温度である。密度差による浮力は濃度 C を解くことにより、温度差による浮力は体膨張係数 β を用いたブジネスク近似を導入し、温度 T を解くことにより求め、両者の和が混合気体に作用する総浮力とした。上式から明らかなように密度差による浮力と温度差による浮力の強度の相違は、無次元量 $1/Fr$ 数、並びに Ri 数を比較すれば、密度差、温度差のいずれが支配的であるかを判断できることになる。可燃性ガス濃度 C は層流場での物質輸送方程式から導出する。

計算条件は、小型モデル実験用流路の実験条件に合わせて、100 %濃度の水素が、流入速度 $U_{ref}=0.026m/s$ にて直径 $D_{ref}=0.0127\text{ m}$ の円形断面形状のパイプから空気で満たされた容器内空間へ流入する条件として実施した。

このとき、解析に必要となる無次元パラメータは以下のとおりとなる。

$$Re = \frac{U_{ref} D_{ref}}{\nu} = 21.7, \quad Fr = \frac{U_{ref}^2}{g D_{ref}} = 5.4 \times 10^{-3}, \quad Sc = 0.26 \tag{3.3.1.28}$$

$$Pr = 0.714, \quad Ri = \frac{Gr}{Re^2} = 17.1, \quad Da = \frac{K}{D_{ref}^2} = 0.05 \tag{3.3.1.29}$$

図 3.3.1-18 に廃棄物を設置しない場合の速度ベクトル、主流方向速度等値線、水素濃度分布、温度分布の解析結果を示す。本結果は実時間で 48.8 秒経過後の値である。また、すべて流入速度にて無次元化して表示している。速度分布の結果から、比較的高速の領域が容器内の上部領域まで生成されている。最大速度は、流入速度の 20 倍程度の加速流を予測している。濃度分布は流入時は 100 %濃度であるが、容器内流入後徐々に拡散し、最上部では 6 %程度まで拡散する。温度分布も濃度分布と同様の傾向を示すが、拡散係数が異なることから分布値は異なる。

図 3.3.1-19 に模擬廃棄物設置の場合の解析結果を示す。模擬廃棄物は図中の底部から鉛直方向に高さの半分の位置まで存在する。

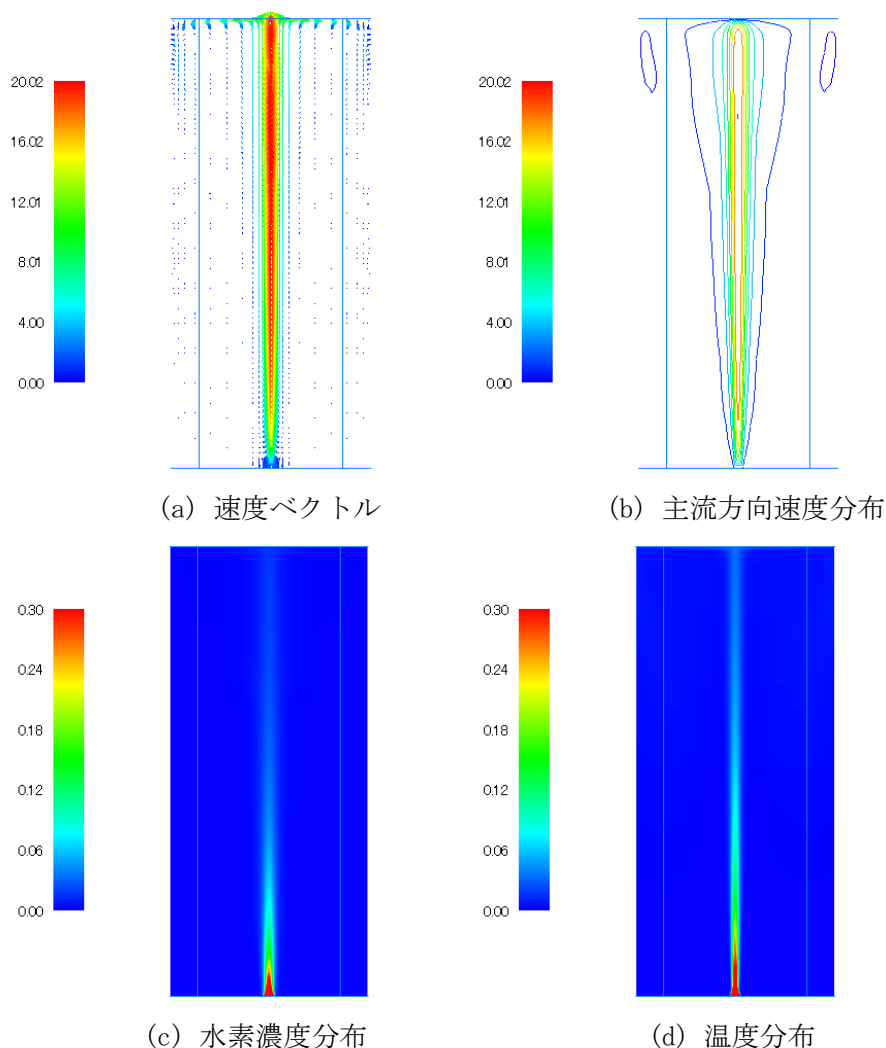


図 3.3.1-18 模擬廃棄物がない場合の層流条件解析結果

速度分布の特徴的現象として、加速領域が水素流入直後の領域と容器上部に形成されることが指摘できる。模擬廃棄物が設置された領域では廃棄物が流体抵抗として作用するため速度の減衰現象が認められる。解析では、模擬廃棄物が設置された領域を抜けると速度は再加速されるが、これは水素濃度による加速現象である。浮力強度は温度差並びに密度差による浮力が同時に作用するが、それぞれの強度は Ri 数、 Fr 数の逆数に比例する。本解析の場合、 Ri 数が 17.1 であるのに対して Fr 数の逆数は 185 であり、密度差による浮力が支配的であり、再加速現象は水素濃度に起因すると考えられる。

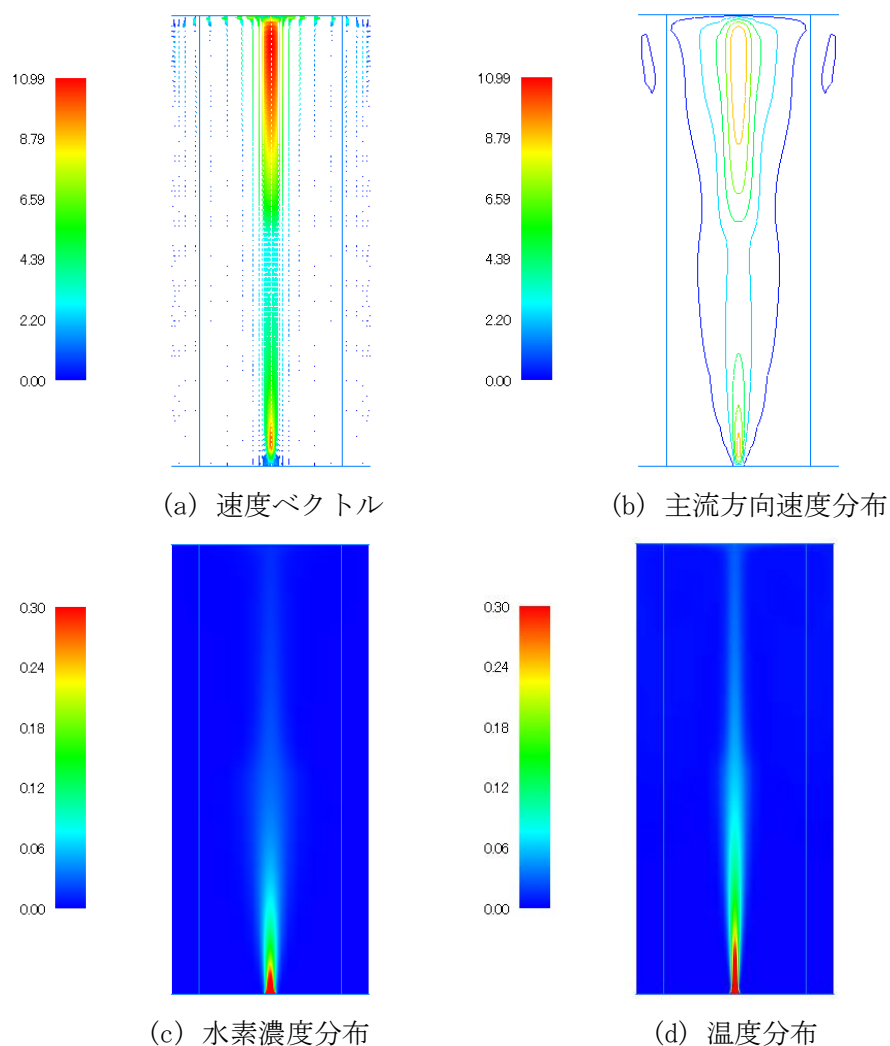


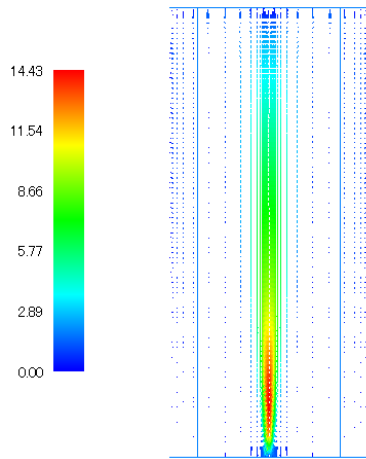
図 3.3.1-19 模擬廃棄物が存在する場合の層流条件解析結果

c) 乱流場解析

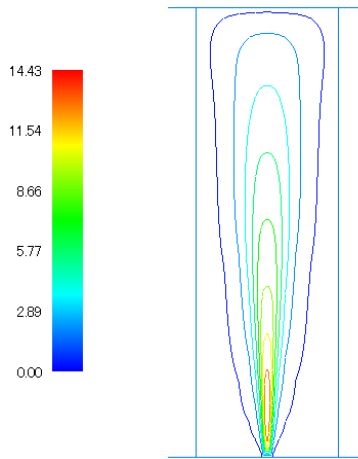
運動量輸送方程式と物質輸送方程式に、それぞれレイノルズ応力、乱流物質流束を加味して解析を実施する。例えば運動量輸送方程式は(3.3.1.30)式で示される。

図 3.3.1-20 に模擬廃棄物がない場合の乱流場での速度ベクトル、主流方向速度等値線、水素濃度分布及び温度分布の解析結果を示す。また、図 3.3.1-21 に乱流エネルギー、レイノルズ応力分布及びせん断応力分布を示す。

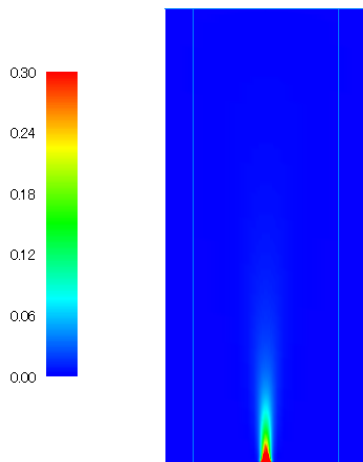
$$\begin{aligned} \frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial (U_i U_k)}{\partial X_k} = & - \left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} - \overline{u_i u_k} \right) + \frac{g D_{ref}}{U_{ref}^2} C \\ & + \frac{g \beta (T_{in} - T_{\infty}) D_{ref}}{U_{ref}^2} T - \left(\frac{\nu U_i}{K} + \frac{C_F U_i^2}{\sqrt{K}} \right) \frac{D_{ref}}{U_{ref}^2} \quad (3.3.1.30) \\ = & - \left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right) + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{1}{Re} \frac{\partial U_i}{\partial X_k} \right) + \frac{1}{Fr} C + \frac{Gr}{Re^2} T - \left(\frac{U_i}{Re Da} + \frac{C_F U_i^2}{\sqrt{Da}} \right) \end{aligned}$$



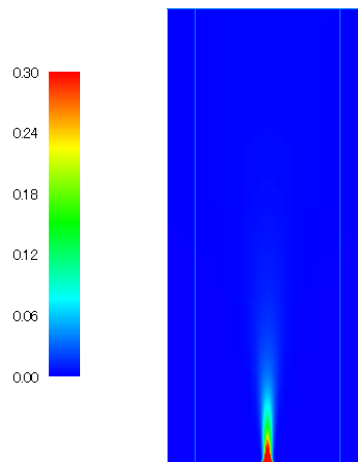
(a) 速度ベクトル



(b) 主流方向速度分布



(c) 水素濃度分布



(d) 温度分布

図 3.3.1-20 模擬廃棄物がない場合の乱流条件解析結果

乱流場の速度分布は、層流場とは大きく異なり流入直後に加速流が形成される。層流場では容器上部に比較的高速の領域が生成されるが、乱流の場合には流入部近傍に限定される。同時に、水素濃度も流入直後に急激に拡散する。これは前述した O' Hern らにより計測されたヘリウムの拡散現象と共通する点である。温度分布も同様な分布を示している。

乱流エネルギー、レイノルズ応力値は他の物理量同様に流入速度で無次元表示している。いずれの値も容器全体に対して変化が見られる。乱流エネルギー分布と主流方向の垂直応力分布が類似の分布を示すのは、乱流エネルギーの定義式から推察されるように主要値が主流方向速度に依存しているためである。主流方向、水平方向との垂直応力を比較すると、主流方向の垂直応力が大きな値を有する。せん断応力の特徴は、正符号と負符号とを有する領域が形成されることである。こうした異符号領域の生成は主流方向速度分布に起因している。

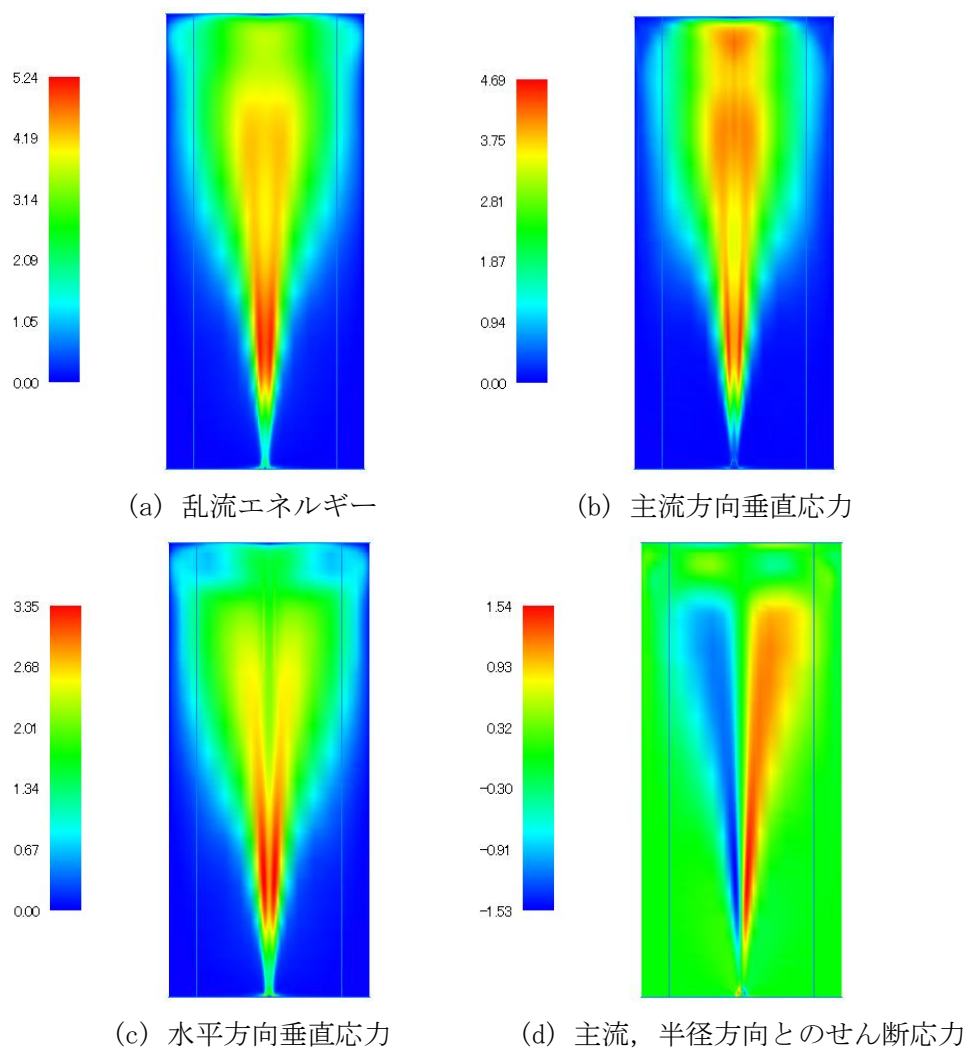


図 3.3.1-21 模擬廃棄物がない場合の乱流条件レイノルズ応力解析結果

図 3.3.1-22 に、模擬廃棄物が存在する条件で行った乱流解析によって得られた速度ベクトル、主流方向速度等値線、水素濃度分布及び温度分布を示す。同様に、図 3.3.1-23 に乱流エネルギー、レイノルズ応力及びせん断応力分布の解析結果を示す。

速度ベクトルの結果から、最大速度は、放出口近傍に生成され、この点は廃棄物なしの結果と共通している。廃棄物通過後もわずかに加速されることが速度ベクトル、主流方向速度等値線から理解できるが、低水素濃度により層流ほどの再加速領域は形成されない。流入後の水素は廃棄物の設置により減衰し、廃棄物を通過した後に再加速するが、大きな速度を形成しないのは水素濃度がそれほど高い濃度を生成しないためと解釈される。

乱流エネルギー、レイノルズ応力分布の解析結果から廃棄物の有無により分布が大きく変化することが理解できる。乱流エネルギー、レイノルズ応力とも廃棄物が設置されると絶対値の最大は減少傾向を示す。特に廃棄物と気体の界面近傍での変化が顕著である。

せん断応力は、異符号領域を形成することは廃棄物の有無により左右されることはないが、正符号、負符号の占める領域は減少し、異符号領域は廃棄物の存在する領域で顕著である。

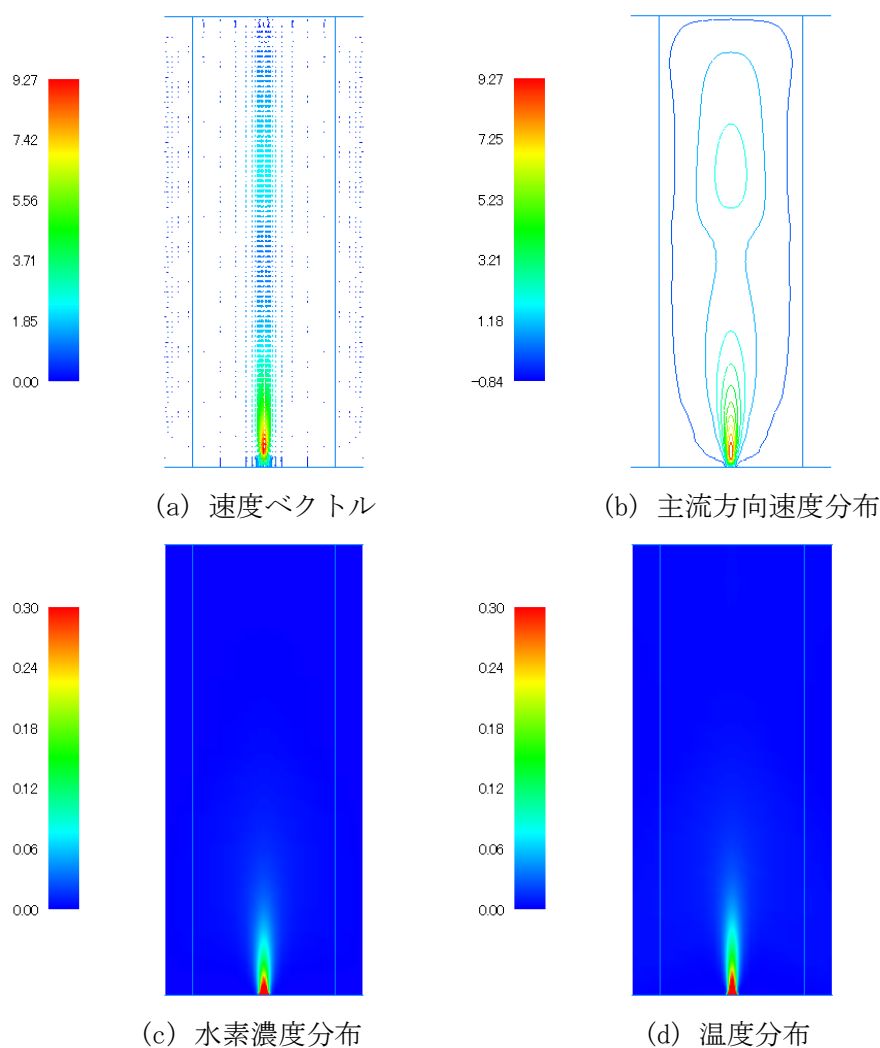


図 3.3.1-22 模擬廃棄物が存在する場合の乱流条件解析結果

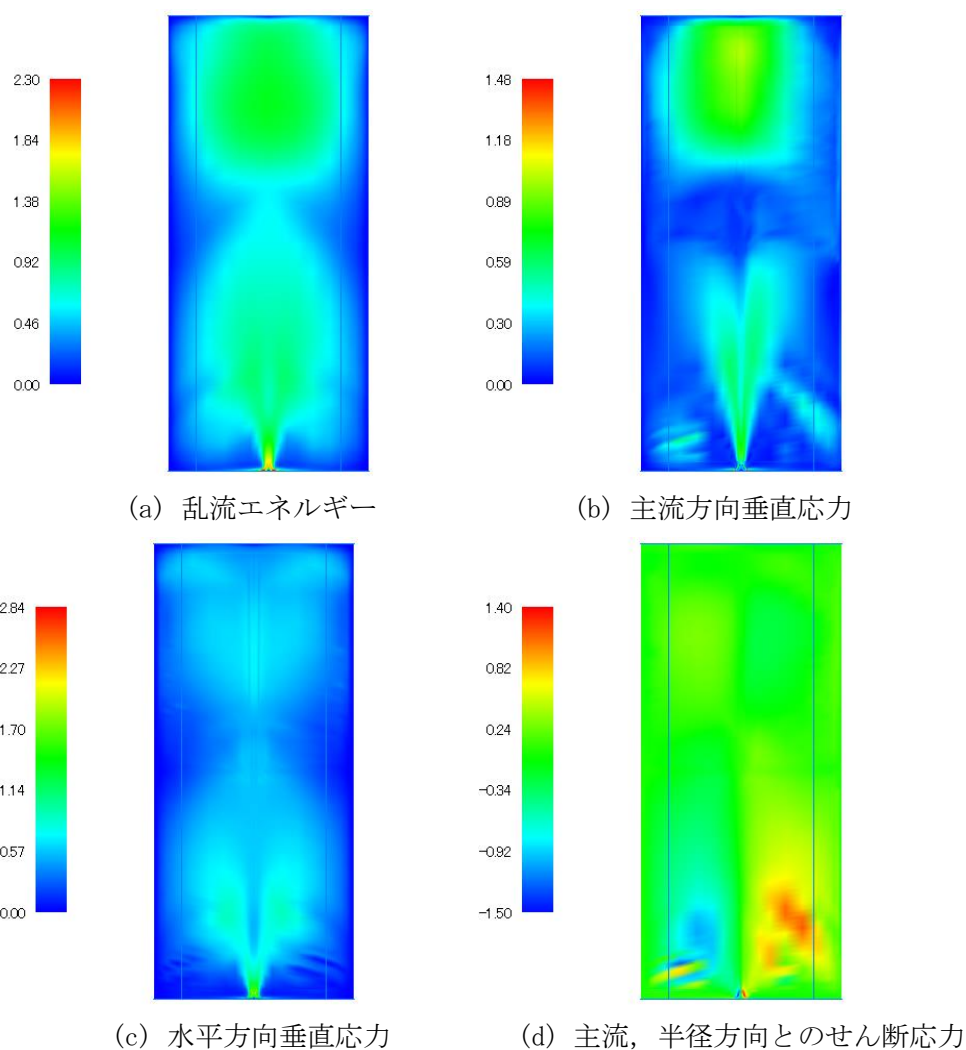


図 3.3.1-23 模擬廃棄物が存在する場合の乱流条件レイノルズ応力解析結果

せん断応力の異符号領域の生成は、主流方向速度分布に起因することから、廃棄物の有無による乱流エネルギー、レイノルズ応力分布の変化は主流方向速度分布に大きく依存すると解釈できる。

参考文献

- [1] Swain, M.R., Grilliot, E.S., Swain, M.N. :Risks incurred by hydrogen escaping from containers and conduits, Proc. of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-25315(1998)
- [2] 井上雅弘, 月川久義, 金山寛, 松浦一雄: 室内における漏洩水素の拡散に関する実験的研究, 水素エネルギーシステム, Vol. 33, No. 4, pp. 32-43(2008)
- [3] O' Hern, T.J., Weckman, E.J., Gerhart, A.L., Tieszen, S.R., Schefer, R.W., Experimental study of a turbulent buoyant helium plume, J. Fluid Mech., Vol.544, pp. 143-171 (2005)

(2) 可燃性ガス濃度低減シミュレーション

1) シミュレーションに係わる調査・検討 (H28～H29)

従来から報告されている技術や知見を踏まえて、含水放射性廃棄物を容器内に長期保管する場合のPARによる水素濃度低減技術効果を予測評価するため、既往研究について調査した。主な研究は、

- ・部分開放空間中における水素ガス拡散挙動実験[1, 2]
- ・小型密閉空間中にモノリス触媒を設置した際の空間内の水素濃度低減効果に関する実験[3]
- ・多孔質体内の自然対流解析に関する研究

などである。

シミュレーションに当たり、燃料デブリ等の廃棄物やモノリス触媒を多孔質体としてモデル化することで、その内部でのガスや水分等の予測を可能にする研究がなされている[4, 5]。九工大では、多孔質体と垂直固体壁面間の自然対流と熱伝達に関して、数値解析と実験の比較を行っている[6, 7]。多孔質体内のガス流動は、慣性力が無視できる場合、ダルシー則が適用されることが多い。連続体として扱われる際に用いられる透気係数や拡散係数は、空隙率に加え、屈曲度を考慮した半実験式がいくつか提案されている[8]。多孔質内においても、通常の流体のみの空間と同様に、それに接する固体壁面との間に温度差があれば、自然対流が生じる。例えば高圧環境で動粘性係数の減少した気体を用いた時など、条件によっては多孔質内の自然対流及びそれに伴う熱伝達が無視できなくなる。垂直固体壁面とそれに隣接する多孔質媒質の領域を考え、等温壁、熱流束一定等の場合において、自然対流を特徴付ける無次元数 $Ra \cdot K/l^2$ (Ra :レイリー数、 K :透気係数、 l :伝熱面長さ)を用いて、熱移動モデルが整理されている[9]。慣性力が優位になり乱流に遷移した際には、透気係数や空隙率、実験定数等で整理されたソースタームを乱流諸量 (k , ε) の輸送方程式に導入した乱流モデルの研究も行われている[10, 11]。一例として、Graminhoら[12]は、乱流モデルに k - ε モデルを使用し、 k (乱流エネルギー) と ε (乱流散逸率) の輸送方程式を次のように修正することで、通常の空間と一部の多孔質を含む解析領域での流れ計算を実施している。

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} (\phi k) + \nabla \cdot (uk) \right] = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla (\phi k) \right] - \rho \langle u'u' \rangle : \nabla u + c_k \rho \frac{\phi k u}{\sqrt{K}} - \rho \phi \varepsilon \quad (3.3.2.1)$$

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} (\phi \varepsilon) + \nabla \cdot (u \varepsilon) \right] = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla (\phi \varepsilon) \right] + c_1 (-\rho \langle u'u' \rangle : \nabla u) \frac{\varepsilon}{k} + c_2 c_k \rho \frac{\phi \varepsilon u}{\sqrt{K}} - c_2 \rho \phi \frac{\varepsilon}{k} \quad (3.3.2.2)$$

ここで、 ϕ :空隙率、 K :透気係数、 ρ :密度、 u :流速、 u' :乱れ、 μ :分子粘性係数、 μ_t :乱流粘性係数、 σ_k 、 σ_ε 、 C_k 、 C_1 、 C_2 :係数

また、流れが強制対流に発達した場合には、多孔質内の熱分散の影響を考慮する必要があり、以下の式が提案されている。

$$\{(\rho C_p)_f \phi + (\rho C_p)_s (1-\phi)\} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho C_p)_f \nabla \cdot (uT) = \nabla \cdot \{K_{eff} \cdot \nabla T\} \quad (3.3.2.3)$$

$$K_{eff} = [\phi k_f + (1-\phi)k_s]I + K_{tor} + K_t + K_{disp} + K_{disp,t} \quad (3.3.2.4)$$

ここで、 ρ Cp:熱容量、T:温度、 K_f 、 k_s :熱伝導率（流体、固体）、 K_{tor} :歪み度の影響、 K_t :乱流熱拡散の影響、 K_{disp} :熱分散の影響、 $K_{disp,t}$:乱流熱分散の影響

多孔質体周囲の流動では、多孔質体との境界面でのせん断力、伝熱等を適切な境界条件で接続する必要がある[13]。ただし、汎用コード等では、境界面近傍の計算格子を細かくするとともに、多孔質体を流動抵抗として空隙率をガス流体の基礎方程式に導入する方法で工学的に計算されていることが多い。計算手法という観点では、格子ガスオートマトン法、格子ガスボルツマン法等の粒子法を用いた研究事例も多く見られる[14, 15]。

軽水炉プラントのシビアアクシデント時の水素燃焼を防止するため、触媒上で水素・酸素を再結合反応させることを目的としてPARが採用されている。PARは、起動操作することなく触媒部での反応熱により自然循環流が形成され、連続的に可燃性ガスを処理できることから、運用性、信頼性等の観点で優れており、効果的に分散配置することで、安全性向上に寄与すると考えられている[16]。

既往の代表的な受動的再結合器としては、NIS社製、AECL社製、AREVA社製の3種類が存在する。NIS社製は、アルミナ粒子に触媒をコーティングした触媒粒子がステンレス鋼製のカートリッジの溝に充填されている。カートリッジの寸法は、厚さ10mm×幅40mm×高さ200mmである。そのカートリッジは箱型の筐体に垂直に複数設置されている。装置内の気体の流れは、水素と酸素の再結合反応によって発生した熱の上昇による自然対流によって生じる。水素、酸素を含む気体がPARの底部より流入し、触媒部のカートリッジ間を通過し、再結合反応によって生じた水蒸気、反応せずに残った水素等の気体がPARの上部から外部へ放出される。自然対流の促進のため、カートリッジ設置位置より上部に約25cmのchimney部が設けられている。

AECL社製の触媒は矩形プレートにコーティングされている。矩形プレートの寸法は、厚さ10mm×幅300mm×高さ200mmである。矩形プレートはステンレス製の箱型筐体に垂直に31体設置されている。装置内の気体の流れは、水素と酸素の再結合反応によって発生した熱の上昇による自然対流によって生じる。水素、酸素を含むガスがPARの底部より流入し、触媒部の矩形プレート間を通過し再結合反応によって生じた水蒸気、反応せずに残った水素等の気体がPAR上部から外部に放出される。

AREVA社製の触媒は、ステンレス鋼プレートにコーティングされている。触媒ステンレス鋼プレートの寸法は厚さ1.5mm×幅150mm×高さ150mmであり、触媒の単位面積当たりの密度は5gPt/m²である。触媒ステンレス鋼プレートは箱形筐体の下部に垂直に複数設置されている。触媒ステンレス鋼プレートの配置間隔は10mmである。なお、触媒には疎水コーティングがされていないため、他社の製品に比べて湿度の高い環境での運転開始が遅れると考えられる。気体の流れは、水素、酸素を含む気体がPARの底部より流入し、触媒ステンレス鋼プレート間(距離約8.5mm)において水素と酸素の再結合反応が生じる。生成した水蒸気や反応せずに残った水素等の気体が、PARの上部側面から外部へ放出される。

触媒の配置情報等は異なるものの、基本的な気体の流れや再結合反応に至るプロセスは、同形式でのモデリングが可能と考えられる。そこで、NIS社製のPARのシミュレーションに用いている触媒モデルの一例について示す。

再結合器は多孔質体を想定し、すべてのチャンネルは簡易的に複数の計算格子で構成される。すべての多孔質格子について、チャンネルに平行な方向の運動量シンクが指定される。

$$S_M = -\left(\frac{\mu}{\alpha} v + C_2 \frac{1}{2} \rho |v| v\right) \quad (3.2.2.5)$$

右辺第1項は粘性成分を表し、ダルシー則として知られる。 α は透気係数で、右辺第2項は慣性項と呼ばれる。未知係数の α と C は実験データを通じて値が決定する。

発熱反応 Q_R は反応率から求められ、再結合器のチャンネル内のソース/シンクに使用されるために必要な形に変換される。シンク項は反応種に加えられ、一方、ソース項は水蒸気の輸送方程式に加えられる。これらの項は再結合器反応の化学量論比で相互作用する。



$$R_{H_2} = -M_{H_2} Q_R / \Delta H_R \quad (3.2.2.7)$$

$$R_{O_2} = -0.5M_{O_2} Q_R / \Delta H_R \quad (3.2.2.8)$$

$$R_{H_2O} = M_{H_2O} Q_R / \Delta H_R \quad (3.2.2.9)$$

$$R_i''' = R_i / \text{Channel_Volume} \quad (3.2.2.10)$$

M_i は i 番目の化学種の分子量(kg/kmol)を表し、 ΔH_R は温度 T_s での反応熱 (J/kmol) を表す。反応熱は生成物と反応物のエンタルピーの違いと等しい。

上記の水素再結合反応は(3.2.2.6)式で与えられる1ステップ反応により表し、反応率は以下で与えられる。

$$R'' = 4.73288T^{1/2} \frac{[H_2]}{[O_2]} \quad (3.2.2.11)$$

(3.2.2.11)式は大気圧で白金の表面を通過して、水素再結合器の詳細な反応メカニズムを工学的に簡略化して求められる[17]。(3.2.2.11)式で、 T は触媒の表面の局所温度であり、水素と酸素は反応種のモル濃度 (kmol/m³) で求まる。

水素再結合触媒のモデル化の研究とあわせて、触媒装置を軽水炉建屋、及び格納容器内に設置した際の水素低減効果を検証した数値シミュレーション研究も進められている[18, 19]。

文献[18]では、BWRの格納容器内にNIS製PARを設置した際の水素濃度低減効果を示している。触媒モデルは、上記に示す1ステップ反応形式を基に周囲雰囲気による触媒反応への阻害効果を実験係数として以下のように整理している。

$$R'' = 1.134[H_2]^{1.307} \frac{p}{RT} \quad (3.2.2.12)$$

触媒装置をBWR格納容器に設置する際の評価には、CFD解析により格納容器内の流動状況を推定し、反応阻害物質の付着低減やスプレー等による下降流における処理効率の低下防止及び格納容器内の配置スペースの観点から、設置台数や設置場所を選定している。

2) 触媒反応マクロモデルの構築 (H29～H30)

前述の調査・検討に基づき、ANSYS/Fluentコードに組み込むための定義関数を作成し、水素低減技術の予測に不可欠な水素の非定常濃度変動の評価に向けたシミュレーションコードの基盤整備を行った。

混合ガスの熱物性値は、まず、水素・混合気体の熱物性値について、密度を低マッハ数近似で与え、粘性係数、熱伝導率をそれぞれWilkeの式[20]で、分子拡散係数をFuller Schettler Giddings の式[21]で与えた。以下に導入した式を示す。

粘性係数 [Pas]

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n X_j \phi_{ij}} \quad (3.2.2.13)$$

熱伝導率 [W/mK]

$$k_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i k_i}{\sum_{j=1}^n X_j \psi_{ij}} \quad (3.2.2.14)$$

拡散係数 [m²/s]

$$D_{mi} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{Y_j}{D_{ij}}} \quad (3.2.2.15)$$

ただし、 D_{ij} は次のFuller Schettler Giddings の式から求める。

$$D_{ij} = 10^{-7} T^{1.75} \frac{\sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{P_{atm} \left(v_i^{\frac{1}{3}} + v_j^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad (3.2.2.16)$$

$$D_{eff} = \left(\frac{2\phi}{3-\phi} \right) D_{mi} \quad (3.2.2.17)$$

比熱 [J/kgK]

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^n Y_i c_{p,i} \quad (3.2.2.18)$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right) \left(\frac{M_i}{M_j + M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{4}} + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (3.2.2.19)$$

$$\psi_{ij} = \phi_{ij} \left[1 + \frac{2.41(M_i - M_j)(M_i - 0.142M_j)}{(M_i + M_j)^2} \right]^2 \quad (3.2.2.20)$$

ここで、 X_i : 気体iのモル分率、 Y_i : 気体iの質量分率、 M_i : 気体iの分子量、 P_{atm} : 絶対圧力、 T : 温度、 v_i : 拡散量、 ϕ : 空孔率

保管容器内に設置するモノリス触媒の流動抵抗のモデル化は、層流の抵抗則を与えた。また、反応特性はアレニウス型反応速度式の活性化エネルギー及び頻度因子を実験値に基づいて調整し、以下のような有限反応速度モデルで整理した。

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3.2.2.21)$$

ここで、 k : 反応速度定数、 R : 気体定数、 T : 反応温度、 A : 頻度因子、 E : 活性化エネルギーである。本解析では頻度因子は450、活性化エネルギーは5.75 (kJ/mol) とした [22]。

また、表面反応は、触媒表面で、物質拡散と反応がバランスすることを利用して、実際の表面濃度を計算し、それを反応速度の計算に用いている。表面での物質拡散は反応とバランスしており、成分iについて次の式で表される。

$$\rho D_i \frac{dY_i}{dn} = M_{wi} R_i \quad (3.2.2.22)$$

ここで、 Y : 体積分率、 D : 拡散係数[m²/s]、 M_w : 分子量[kg/kmol]、 R : 反応速度である。

(3.2.2.22)式より、壁付近のYの値 Y_w は次式で表される。 Y_c はセル中心でのYの値であるRを Y_w の関数と見なせば、次式を Y_w について解くことで、その値を計算することができる。

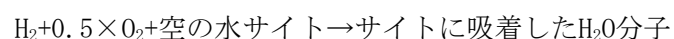
$$Y_{wi} = Y_{ci} + \frac{dn}{\rho D_i} M_{wi} R_i \quad (3.2.2.23)$$

(3.2.2.23)式の dn には、暫定的に $1/\text{比表面積}[\text{m}]$ を使用する。この方程式の求解には、ニュートン法を使用することで、安定的で高速に解を求めることができる。反応に寄与する触媒担持体の比表面積は、細孔比表面積、比容積、細孔分布曲線等の多孔性固体内の細孔構造特性によって拡散形態が異なる[23]。多孔性固体は千差万別で、その空隙形状も大きく異なるものの、空隙を独立した屈曲円管の集合体として扱うことが多く、幾つかの数値モデルも研究されている。ただし、各種実験式を整理したモデルが多く[24, 25]、汎用的なモデルは見られない。そこで、文献[26]を参考に、以下に示す、濃度境界層中の拡散係数に細孔内のクヌーセン拡散を直列に考慮した実効拡散係数を導入した。拡散過程としては、触媒表面拡散等もあるが、同様な手法で実効拡散係数に反映することで、拡散過程をモデル化することが可能である。

また、触媒周囲の水蒸気の結露による反応抑制を処理過程に加えるため、触媒表面にサイト濃度という概念を導入して、サイトの占有率と占有速度に応じて、反応の起動停止を制御することとした。さらに、占有されたサイトからの反応物の脱着については、隣接流体セルの水蒸気濃度を観察して、飽和状態であれば結露と判断し脱着プロセスを停止することで、表面反応を停止する。脱着時には、所定の脱着速度で外部雰囲気中に反応物が拡散することになる。反応停止のクライテリアが触媒周囲の飽和水蒸気から触媒流路の閉塞となった場合には、閉塞過程において凝縮水の流動を考慮しなければ、サイトの凝縮量を監視することで、流路中の液膜の発達挙動を実験的な閉塞速度として導入して脱着速度の逆数とすることで、反応停止を模擬することができるが、より詳細なモデル化には、表面張力と流体圧力、重力との平衡計算や液滴の凝集過程等の計算が必要であることから、今後の課題として留意することとした。阻害効果のモデル化は、水蒸気に限らず、ヨウ素による被毒や低酸素状態等での低活性化等の諸状態の再現にも活用できるものと考えられる。工学的には、阻害効果は従来の有効比表面積に集約されるので、平成29年度までに実施してきたUDF (User Defined Functions、ユーザー定義関数)を改良することで対応できる。

以上の検討を基に、平成30年度は、PARによる化学反応挙動をマクロ的に予測する数値モデルとして、次のような触媒反応マクロモデルを開発した。

- ① ガス中の水素及び酸素分子が、触媒表面上に吸着する。このとき、ガスから触媒表面に至るガス拡散に必要な、ガス中と触媒表面近傍のガス濃度差を考慮する。吸着自体の反応は十分早いとする。
- ② 吸着された水素と酸素の分子が反応して、触媒表面上で水分子を生成する。このとき反応速度定数は式(3.2.2.21)から求められる。ただし、触媒表面の水の吸着サイトによって、反応量が制約される効果（巨視的には表面の濡れ効果）を考慮するために、水分子の吸着サイトを導入し、次の反応式を用いる。



③ 触媒表面上の水分子の脱着を、

サイトに吸着した H_2O 分子 $\rightarrow$ 水分子(gas) + 空の水サイト

の化学式で考える。ただし、水分子がガス中に蒸発するとき、ガス中の水蒸気分圧(P_{H_2O})と飽和水蒸気圧(P_{sat})の大小関係を考慮して、脱着反応速度を減速する。

以上に示す触媒反応マクロモデルを図示すると図3.3.2-1になる。

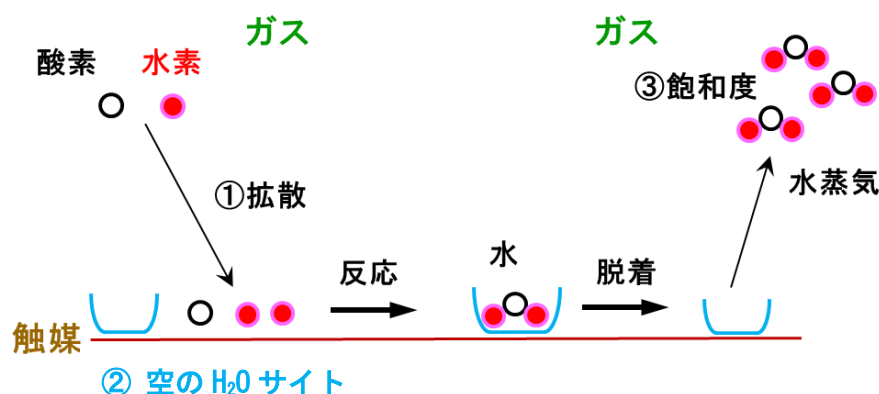


図 3. 3. 2-1 触媒上での水素酸化反応モデル

3) シミュレーションによるモデルの検証（H29～H30）

原子力機構の解析コードに触媒反応マクロモデルを導入し、構築した触媒反応マクロモデルを検証するシミュレーションを平成29年から平成30年にかけて宇都宮大学と共同で行った。シミュレーションには密度差を駆動力とする自然対流モデルを組み込んだANSYS/FLUENTを用い、モノリス型再結合触媒を内蔵したPARはハニカム形状の流路構造を圧損の等価な多孔質体（空隙率0.78）で模擬した。検証データとして参考文献[3]に示す知見等、国内大学の知見を活用した。水素再結合反応は触媒表面での反応を考慮した有限反応速度モデルを適用した。解析条件を表3.3.2-1に示す。

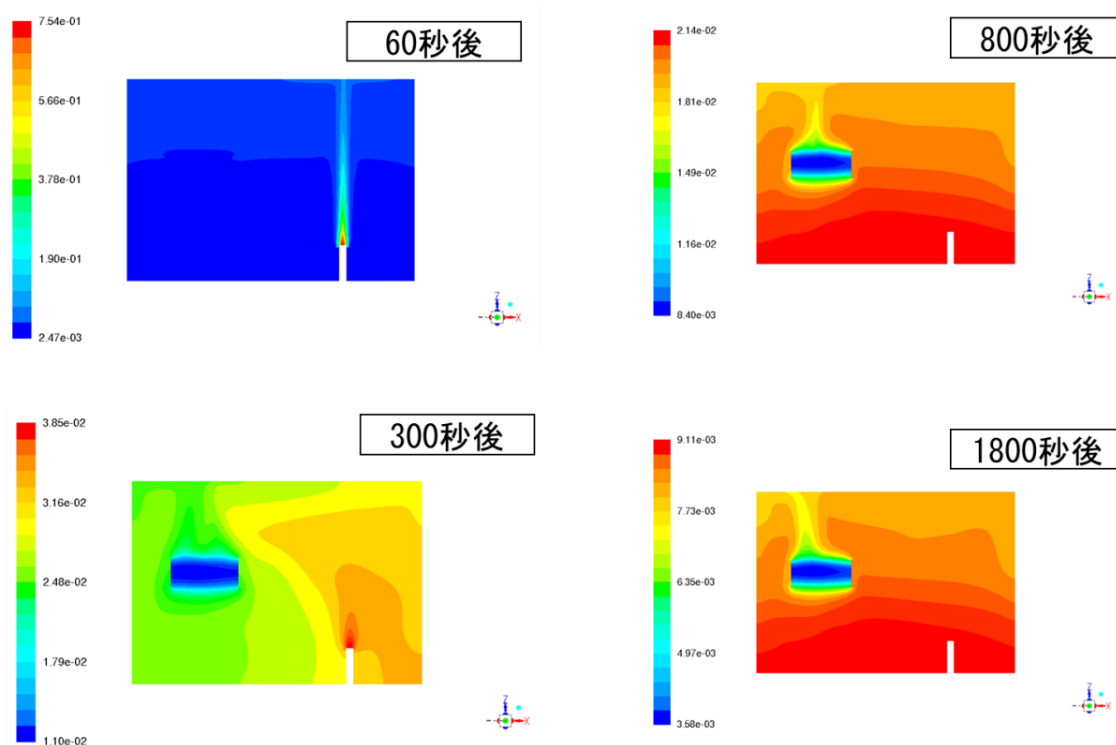
平成30年度に実施したシミュレーションの結果を図3.3.2-2に示す。水素を流入して1分後、水素流量を変更して4分後（水素流入後5分後）、その後、水素流入を停止して500秒後（水素流入後800秒後）、1500秒後（水素流入後1800秒）の容器内の水素混合ガス濃度分布、温度分布、速度ベクトル図である。水素流入5分後以降の速度ベクトル図から、再結合反応熱によって生じた自然対流により、水素が触媒に受動的に集積消費される様相が確認できる。また、濃度分布、温度分布からは、触媒部で水素が消費され、反応熱によって温度が上昇し、反応物濃度が低減するとともに、徐々に温度が低下していく様相を確認した。これは、上下方向に各1箇所設置した水素濃度センサの計測値と触媒流路中に挿入した熱電対温度の経時変化を比較した結果（図3.3.2-3、図3.3.2-4）からも定量的に確認できる。水素濃度の計算値は、流入初期の段階で、瞬間的に高い濃度を示しているが、初期には触媒上部の計測点近傍で水素が成層化する様相が見られるため、計測点近傍の濃度分布が大きく比較精度に誤差を生みやすい点、また実験結果は10秒程度

の平均値を計測したものであり、瞬時値との差が表れている点等が過大評価を示している要因と推察している。しかし、容器内部の水素低減効果としては、計算結果は実験値を、概ね再現している。温度についても、ピークは熱容量の影響で水素投入の停止後に見られる。触媒部からの熱移動過程は対流（熱伝達率 $2.5\text{W/m}^2\text{K}$ ）と熱放射（放射率 0.1 ）を考慮しているが、比較的 low 濃度（ $4\text{vol}\%$ 相当）の場合には、計算値も緩やかな温度履歴となり、実験値をよく再現していることを原子力機構と長岡技大とで確認した。

表3.3.2-1 モデル検証解析条件

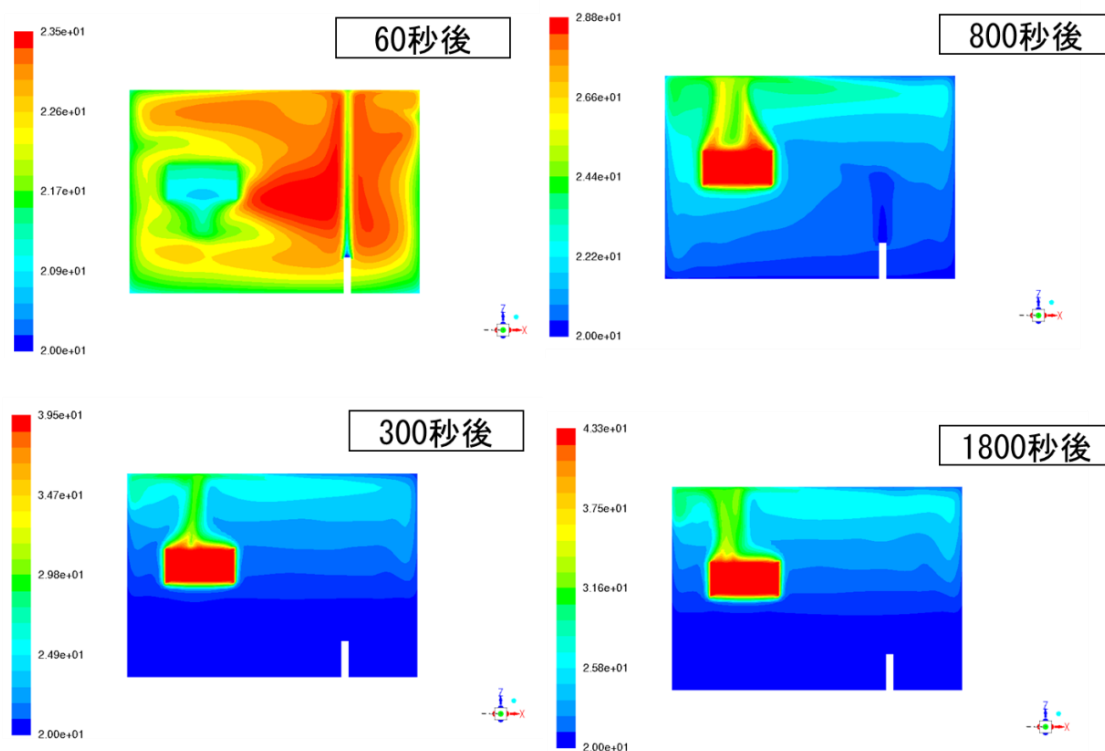
	モデル名	単位	設定値
全体	次元		3 次元
	計算時間ステップ	s	0.1
	重力	m/s^2	9.8
	メッシュ数		50000
	触媒層		ポーラスメディア
混合気体	組成		$\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$
触媒層	密度	kg/m^3	1000
	比熱	J/kg-K	710
	熱伝導率	W/m-K	4
	メッシュ径	mm	1
	空隙率	—	0.78
	放射率	—	0.1
	熱伝達係数	$\text{W/m}^2\text{K}$	2.5
	比表面積	m^2	3100
容器	厚さ	mm	3
	熱伝導率	W/m-K	16
	比熱	J/kg-K	502.48
	壁面熱伝達係数	$\text{W/m}^2\text{-K}$	1
境界条件 初期条件	周囲空気温度	$^{\circ}\text{C}$	20
	初期ガス組成		空気(20°C)
	圧力	PaG	1
投入ガス	H_2	L/min	1 (投入開始～60s)
			0.2 (60～300s)
			0 (300～1800s)
	空気	L/hour	0 (投入開始～60s)
			4.8 (60～300s)
			0 (300～1800s)

■ FLUENT解析結果(触媒1/2垂直断面位置での水素濃度分布)



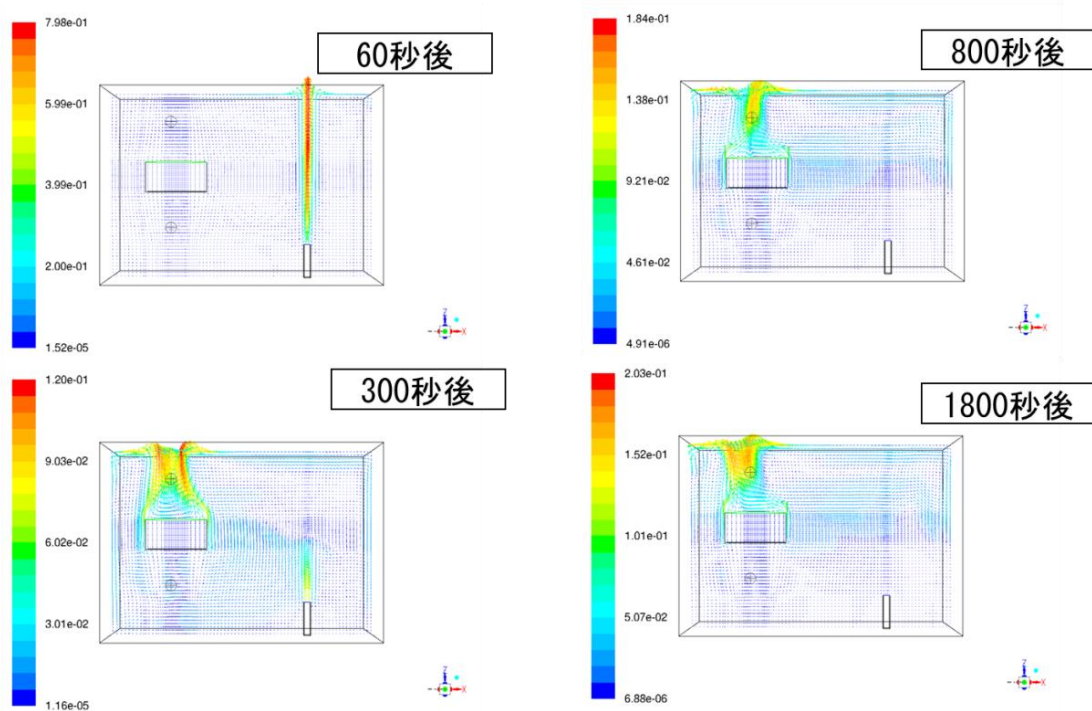
(a) 水素濃度分布の経時変化

■ FLUENT解析結果(触媒1/2垂直断面位置での温度分布)



(b) 温度分布の経時変化

■ FLUENT解析結果(触媒1/2垂直断面位置での速度分布)



(c) 速度分布の経時変化

図 3. 3. 2-2 モデル検証解析の結果

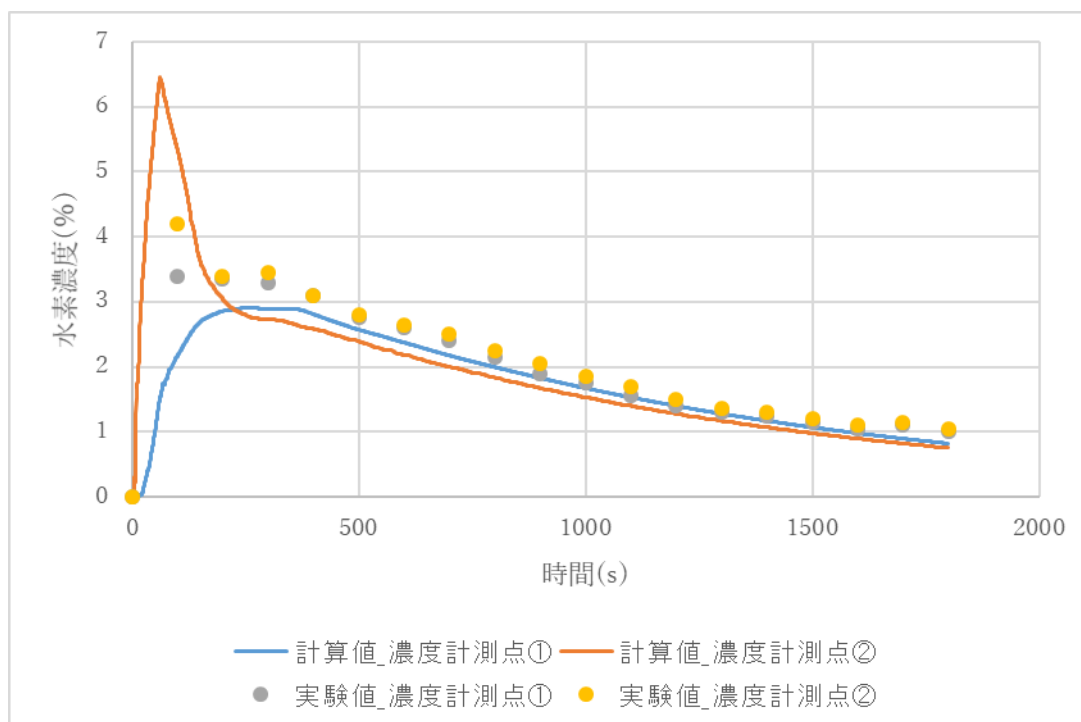


図 3. 3. 2-3 水素濃度の経時変化

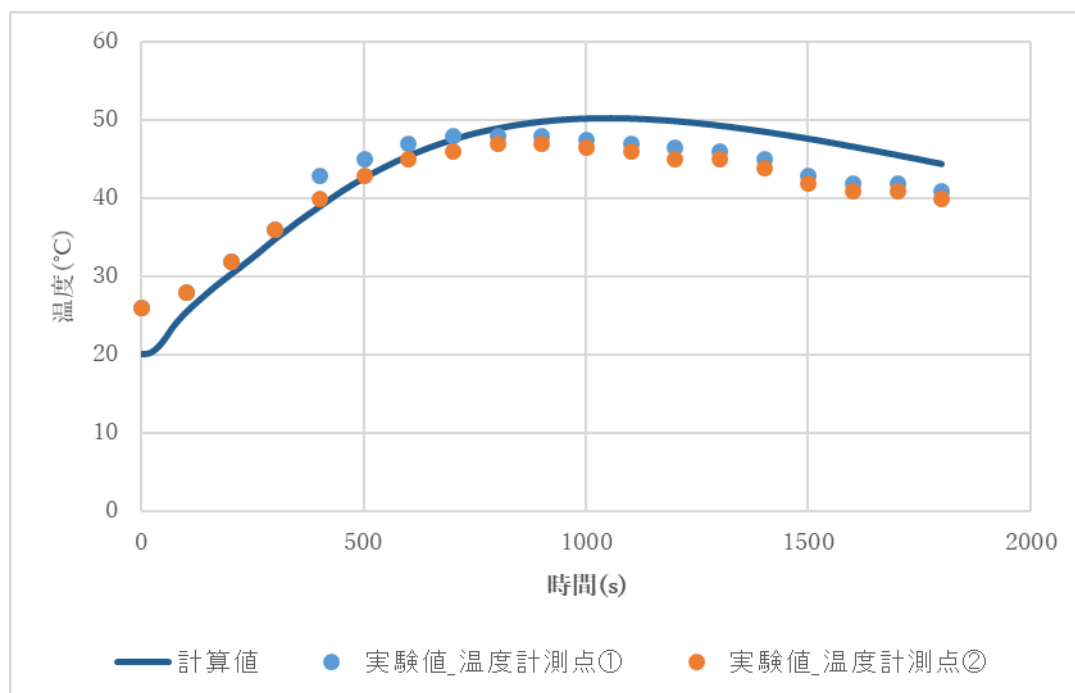


図 3.3.2-4 触媒温度の経時変化

参考文献

- [1] 井上雅弘、月川久義、金山寛、松浦一雄、“室内における漏洩水素の拡散に関する実験的研究”、水素エネルギーシステム、Vol. 33, No. 4、P32-43、(2008)。
- [2] 月川久義、金山寛、松浦一雄、井上雅弘、“部分開放空間に漏洩する水素の自然換気状態における非定常濃度変動の評価に関する検討”、水素エネルギーシステム、Vol. 33、No. 3、P28-35、(2008)。
- [3] 井上雅弘、杉本健、“触媒を用いた室内の水素集積防止に関する研究”、第 49 回安全工学シンポジウム (2016)。
- [4] R. J. Lipinski, “A Model for Boiling and Dryout in Particle Beds”, NUREG/CR-2646 SAND82-0765, (1982)。
- [5] 松尾英治、他、“ナトリウム冷却高速炉におけるデブリベッド冷却モデルの検討”、日本機械学会論文集 B, Vol. 79, No. 798, (2013)。
- [6] 増岡隆士、岡本幹彦、筒田隆治、谷川洋文、“多孔質発熱体まわりの自然対流”、第 27 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1990. 5)
- [7] 増岡隆士、“多孔媒質と垂直固体壁面間の自然対流熱伝達の研究”、日本機械学会論文集 B, Vol. 64, No. 259, (1992) pp. 491-500。
- [8] M. Kaviany, ” Principles of Heat Transfer in Porous media”, Springer-Verlag, (1991)。
- [9] 谷川洋文、西田裕基、鶴田隆治、“下面から加熱された含水多孔質体の乾燥に及ぼす自然対流の影響”、第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(2006)。

- [10] 高津康幸他、”多孔質内の乱れ生成と散逸”、日本機械学会論文集 B, Vol. 68、No. 673、(2007) pp. 2601-2605.
- [11] 柿本益志他、”多孔質体まわりの流動特性に関する数値的研究”、第 51 回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(2014).
- [12] Daniel R. Graminho, et al., ”Simulation of turbulent impinging jet into a cylindrical chamber with and without a porous layer at the bottom” , International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 52, (2009) pp. 680-693.
- [13] 増岡隆士、他、”多孔質内自然対流における速度の壁面すべりについて”、日本機械学会論文集 B、Vol. 47、No. 423、(1981) pp. 2156-2161.
- [14] 谷川洋文、宮崎祐樹、鶴田隆治、”固体高分子燃料電池内の水分挙動に及ぼすガス流路形状の影響（第 1 報、格子ガス法を用いた二次元数値解析による検討）”、日本機械学会論文集 B、Vol. 75、No. 759、(2009-11).
- [15] 谷川洋文、宮崎祐樹、鶴田隆治、”固体高分子燃料電池内の水分挙動に及ぼすガス流路形状の影響（第 2 報、実験と格子ガス法 3 次元数値解析による検討）”、日本機械学会論文集 B、Vol. 75、No. 759、(2009).
- [16] E. A. Reinecke, et.al., ”Open issues in the applicability of recombiner experiments and modelling to reactor simulations” ,progress in nuclear energy, Vol. 52, (2010) pp. 136-147.
- [17] D. Prabhudharwdkar, et.al., ”Numerical simulation of hydrogen mitigation using passive catalytic recombiner” , No193, NURETH-12, (2007).
- [18] 小林敬、他、”静的可燃性ガス再結合装置の BWR プラントへの適用性”、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 1、No. 1、P80-89 (2002).
- [19] T. Fujii. et.al., ”A thermal hydraulic analysis model for catalytic hydrogen recombiners in the containment vessel of a BWR” , ICONE-7131, 10th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, 19-23, (1999).
- [20] C. R. Wilke, J. Chem. Phy., 18, (1950) pp. 517-519.
- [21] G. Perry, et. al, Perry’ s Chemical Engineers’ Handbook. McGraw-Hill, New York (1984).
- [22] S. Hirata, et.al, ”Development of new type passive autocatalytic recombiner - Part2. proposal of conceptual structre” E-Journal of advanced maintenance, Vol. 7-1, (2015) pp. 122-128.
- [23] 流体力学ハンドブック第 2 版、日本流体力学会、(2003).
- [24] M. Tahara, et. al., ”A 3-dimensional fluid dynamic analysis for a passive catalytic recombiner” , ICONE-7120, (1999).
- [25] D. Chatterjee, ”Detaillierte Modellierung von Abgskatalysatoren (Ph.D. Thesis)” , University of Heidelberg (2001).
- [26] H. Ozeki, et.al., ”Evaluating the effective diffusion coefficient within the automobile catalysts” , ISETS07, (2007).

3.4 実機への対応に向けた諸条件の明示（長岡技大、原子力機構、アドバンエンジ、宇都宮大、ダイハツ、関学大）(H30)

(1) 燃料デブリの取り出しについて

図 3.4.1-1 は技術研究組国際廃炉研究開発機構（IRID）が提案した「燃料デブリの取り出し」の一例で、横取り出しの場合である。格納容器底部に蓄積している燃料デブリを格納容器の側部から取り出し、はじめにユニットキャンに装荷し、次にこれを収納缶に装荷する。最終的に収納管には複数のユニットキャンが装荷される。収納缶は移送容器に設置されてトレーラーによって輸送され、脱水・乾燥工程を経て長期保管施設に保管される計画である。本研究で開発した新型 PAR は図 3.4.1-1 に示す収納缶内に設置し、水素濃度を低減するために用いられる。

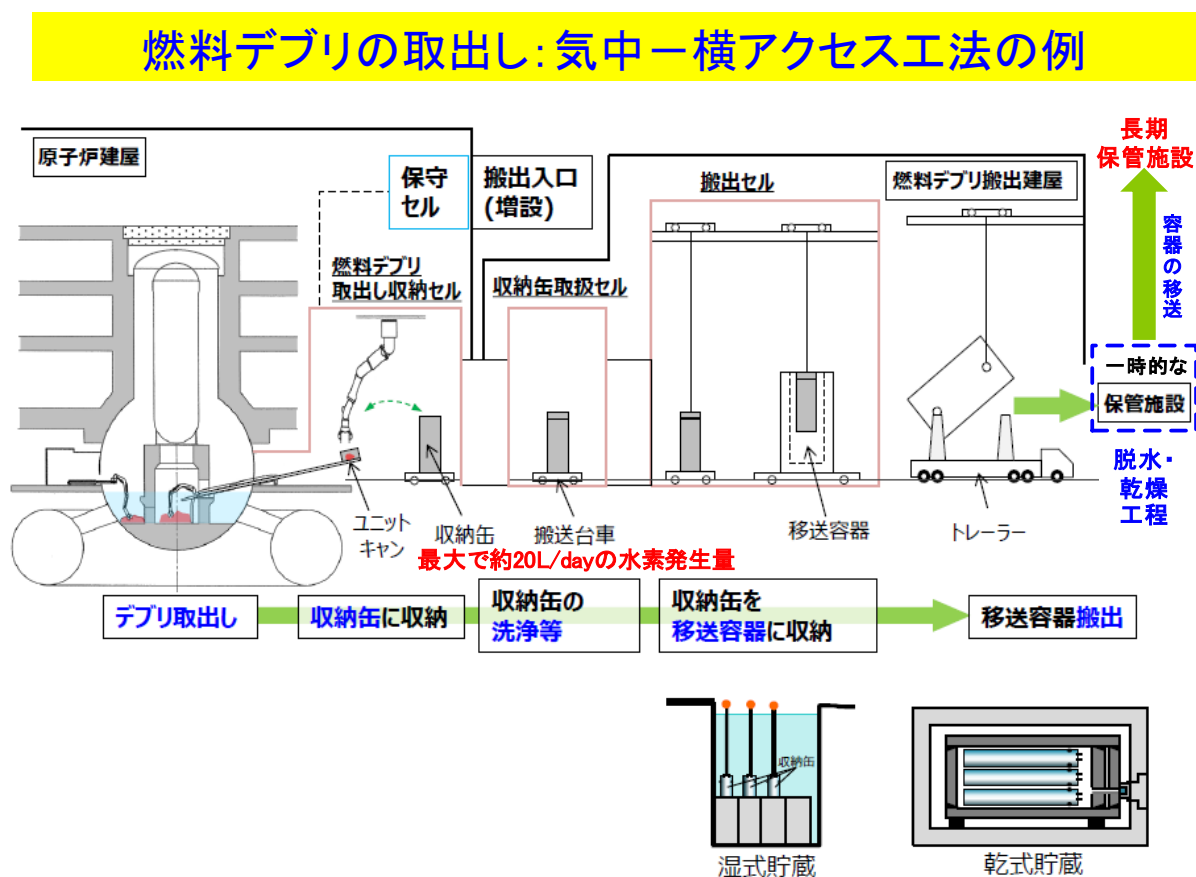


図 3.4.1-1 IRID が提案する燃料デブリの取り出し方法のうちの気中一横アクセス工法の例[1]

図 3.4.1-2 は IRID が検討している水素再結合触媒を内部に備えた収納缶の構造である。詳細な寸法は、容器内の水素挙動に加えて臨界計算等を加味して決定されるが、図 3.4.1-2 は容器内に蓄積される流体の流れを可視的に示しており、向かって左から拡散タイプ、拡散・対流共存タイプ、対流促進 A タイプ、対流促進 B タイプの 4 タイプが検討されている。

拡散タイプは、収納缶内は燃料デブリで満たされる条件であり、発生する水素は多孔質状の燃料デブリの内部を通して容器内全体に拡散する設計である。

一方、拡散・対流共存タイプでは、容器は内管と外管から成る二重管になっており、燃料デブリが蓄積される内管は水素が拡散によって内管内に広がる。また、内管と外管の間の隙間は空間になっており、そこを水素が対流によって移動する構造である。

対流促進 A タイプは、内管と外管の隙間に設けた整流板によって隙間を流れる水素は触媒に接触しやすくなるため、拡散タイプや拡散・対流共存タイプよりも水素濃度の低減を促進させた構造である。

対流促進 B タイプは、触媒上方に空間を設けることで触媒を通過する水素量を増加できるチムニー効果を考えた構造である。

これらの容器構造を参考にして実機への対応についての検討を進めた。

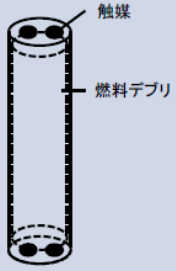
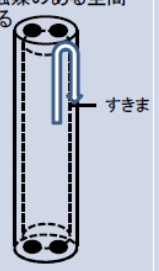
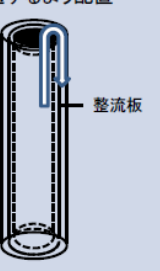
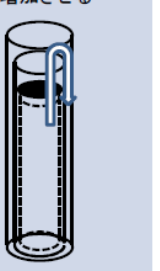
処理できる水素量	小	中	大	大大
考え方	収納缶内の水素の拡散効果のみで水素濃度を管理	収納缶と燃料デブリ部のすきまを利用して対流することで触媒に水素誘導する	内外温度差による対流で触媒内を水素が通過する	水素触媒の反応発熱によるドラフト効果も利用して触媒内を水素が通過する
概略構造	燃料デブリを収納缶内にほぼすきまなく入れる 	燃料デブリと収納缶内に対流のための隙間を確保し水素を触媒のある空間に誘導する 	整流板の端部に触媒を設置して上昇したガスが触媒内を通過するよう配置 	触媒出口側に延長部を設けて触媒内を通過するガス量を増加させる 
検討結果	平均的な燃料を想定した試算では水素濃度は水素爆発下限界以下となったが、燃料条件次第で超えることも予想	効果的な対流効果を得るには隙間として20mm程度必要	必要な隙間として20mm程度必要。なお、触媒の圧損が課題	触媒設置部に一定高さの空間を設けることにより、対流(1)よりも効果が期待できる

図 3.4.1-2 IRID が検討している燃料デブリ収納缶の例[1]

(2) 実機保管容器体系シミュレーション

1 F事故で発生する燃料デブリ等の含水廃棄物を一時保管する際の容器として検討されている仕様[1]を模擬して、PARによる水素濃度低減効果に関する実機解析を行った。解析では、容器（容量は約28L）の天井部近傍にモノリス型再結合触媒を設置し、容器内部床面に廃棄物を配置した。容器側壁と廃棄物との間には5mm程度の間隙が設けられている。計算体系の概要を図3.4.2-1に示す。形状は軸対称であることから、主に2次元軸対称解析で行い、補完的に3次元解析を1/4モデルで実施した。廃棄物は空隙率0.4の多孔体としてモデル化するとともに、その性状は参考文献[2]、[3]等から表3.4.2-1に示す値を用いた。また、廃棄物内部では、TMI2収納缶仕様[3]にあたる水素発生量約0.2L/h、発熱量100W相当を仮定した。

最初に、保管環境特有の水蒸気雰囲気条件に対して加えた機能について、2次元触媒検証計算モデルを用いて機能確認を行った。検証計算モデルは、図3.4.2-2に示すとおり、上下端部を圧力境界条件とし、下端部近傍に触媒を設置するとともに触媒脇にバイパス流路を設けている。4vol%の水素濃度を初期条件として、触媒で発生する反応熱によって誘起される自然対流が定常に達する状態まで計算を行った。図3.4.2-3にサイト濃度を変化させて場合の温度分布を示す。サイト濃度にあわせて、反応が抑制されることがわかる。また、図3.4.2-4に流路の水蒸気雰囲気濃度を変えた場合の温度分布を示す。水蒸気濃度とともに、脱着速度が抑制され、サイト濃度低減と同様の傾向が見られる。導入したモデルは機能していることを確認した。

そこで、上記触媒モデルを用いて、保管容器内の水素の滞留状況をシミュレーションにて確認した。図3.4.2-5に常温常圧で、内部を湿度80%の空気で満たした初期状態から10時間経過後迄の保管容器内の水素濃度分布の経時変化を示す。廃棄物上部の空間では廃棄物で発生した水素がPARによる触媒反応によって酸素と結合し、水蒸気を発生するため、この水蒸気が停滞して水素濃度の上昇を抑制している様相が見られる。容器内の最大水素濃度は約7時間で可燃範囲（4vol%）に到達する。また、過渡時の容器内の水素濃度は、底部近傍で高い傾向が見られる。

触媒の厚さ（5mm、10mm）やメッシュ寸法（1mm、4mm）を変えて、同様の計算を行った。水素濃度の経時変化を図3.4.2-6(a)～(c)に示す。本計算体系では、厚さ5mm、メッシュ寸法4mmの触媒形状で水素低減効果がわずかながら改善する傾向が確認できる。流動状況と触媒による水素低減効果には関係性が見られることから、可燃性ガス密閉容器内に水素が可燃範囲内まで均一に濃度上昇した予混合状態（水素濃度4vol%、その他空気）を初期条件として、触媒厚さ5mm、メッシュ寸法1mmについて、周方向の流動状況を含めた3次元的な流れの様相を予測した。図3.4.2-7(a)に容器内流体の速度分布の3次元解析結果を示す。再結合反応熱によって生じた自然対流により、触媒の上方から容器上蓋内面に向かって移行した流体は容器上蓋内面に衝突した後、内面に沿って容器壁面に移行し下降している。また、図3.4.2-7(b)に温度分布の3次元解析結果を示す。触媒設置位置から容器上蓋中央部分に向かって高い温度分布が形成されており、自然対流に起因した結果で

あることがわかる。なお、触媒設置位置よりも下方に高温の領域が存在するが、これは図3.4.2-1に示す含水廃棄物層が崩壊熱によって発熱しているからである。

水蒸気阻害効果の感度を確認するため、サイト濃度及び脱着速度を変化させた場合の保管容器内の水素滞留状況を計算した。図3.4.2-8に示すようにサイト濃度、脱着速度を大きくした場合には、7時間以上にわたって水素濃度が可燃範囲以下であった。水分、水蒸気による阻害効果について、吸着、脱着、相変化、再付着等の各反応プロセスのモデル係数の精度向上が重要である。

長岡技大が行ったETIGO-Ⅲ等の加速器を用いた電子線照射による水素再結合触媒の耐照射性能については、図3.1.3-23に示したとおりである。

次に実機への適用性の観点から、保管容器の各種設計パラメータ等による容器内の水素濃度の経時変化への影響を感度解析した。まず、厚さ5mm、メッシュ寸法1mmの触媒を設置し、上蓋にφ5mmのベント口を蓋板厚さ（50mm）に対して設けた場合について、水素の滞留状況を確認した。結果を図3.4.2-9(a)に示す。ベントから触媒で生成された水蒸気等が流出することで、容器内の水素濃度はベントのない状態よりも早く可燃範囲に到達した。ベント径の拡大、またはベントを2か所以上設ける等で保管容器全体の外部空気との換気効果が得られれば、水素濃度の低減効果が改善得られると考えられる。

一方、フィルター付ベントにより内圧を抑制することは、万が一水素燃焼が発生した場合の爆風圧を低く抑えることができることから、有効な手段と考えられる。同様な感度計算を、水素発生速度（0.9L/h）、容器径（φ400mm）、崩壊熱（500W）、廃棄物の性状（空隙率0.8）について行った。シミュレーション結果を図3.4.2-9(b)-(e)に示す。水素発生速度は、5mm間隙部での循環流を活性するには至らなかったため、水素処理効果の改善がみられなかったが、崩壊熱、容器径、廃棄物の性状（例えば、空隙率など）については、容器内の循環流が促進し、底部で滞留する一方、拡散現象で処理されていた水素が自然対流で混合されることで改善が促進されることがわかった。このように、容器内の自然対流の駆動力を大きくすることで、容器内の水素濃度は均一化されやすくなる傾向を示しており、上部に設置した触媒での水素処理効率の向上が期待される。

以上の結果から、水蒸気保管容器内の安全性においては、水素発生量等の廃棄物の性状の把握及び触媒表面での水分の吸着や濡れ性の抑制を促進することで、水蒸気阻害効果の低減及び容器内の自然対流を活性化させる容器形状の確立が重要と考えられる。また、乾燥や凝縮による水分移動の影響によって容器内の任意の位置で水素濃度に高低差が生じることも考えられるので、今後も廃棄物の最新の性状データを反映するとともに、乾燥過程等を含めた保管前の準備工程を考慮した保管条件を初期条件及び境界条件に反映し、シミュレーション精度の向上を図る必要がある。

表3.4.2-1 解析条件

	モデル名	単位	設定値
全体	次元		2 次元
	計算時間ステップ	s	0.1～0.5
	重力	m/s ²	9.8
	メッシュ数		50000
	触媒層/廃棄物層		ポーラスメディア
混合気体	組成		H ₂ , O ₂ , H ₂ O, N ₂
触媒層	密度	kg/m ³	2520
	比熱	J/kg-K	710
	熱伝導率	W/m-K	4
	メッシュ径	mm	1
	空隙率	—	0.78
	放射率	—	0.1
	比表面積	m ²	3100
	透気係数	m ²	0.3125e-7
廃棄物層	充填密度	kg/m ³	1448
	比熱	J/kg-K	300
	熱伝導率	W/m-K	3
	空隙率	—	0.4/0.8
	透気係数	m ²	1.185e-9
	水素発生量	L/h	0.2/0.9
	発熱量	W	100/500
容器	厚さ	mm	3
	熱伝導率	W/m-K	16
	比熱	J/kg-K	502.48
	壁面熱伝達係数	W/m ² -K	10
境界条件 初期条件	周囲空気温度	°C	10
	初期ガス組成		空気(20°C) (相対湿度 80%)
	圧力	PaG	1

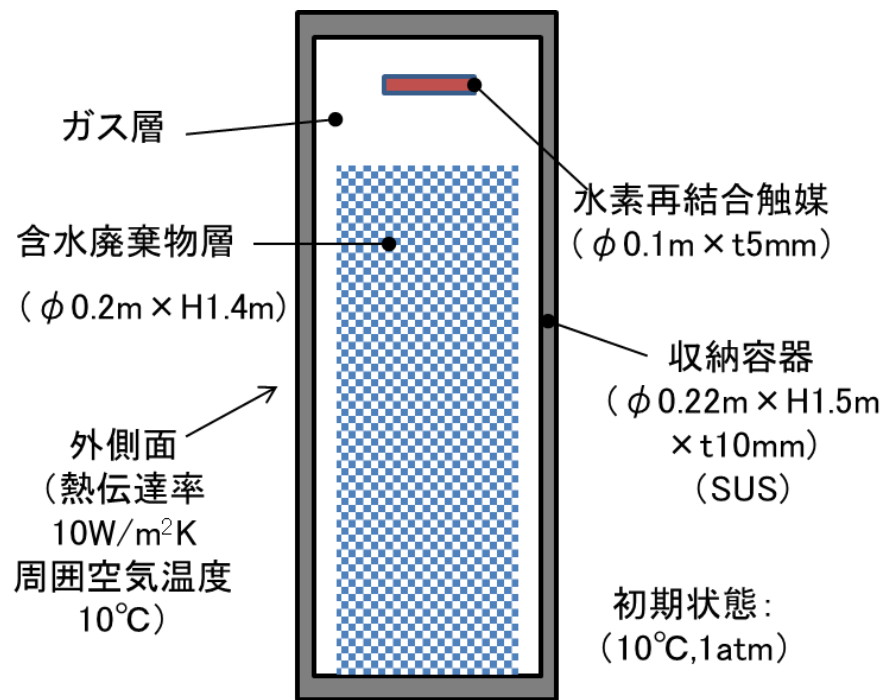


図 3. 4. 2-1 実機保管容器の概要

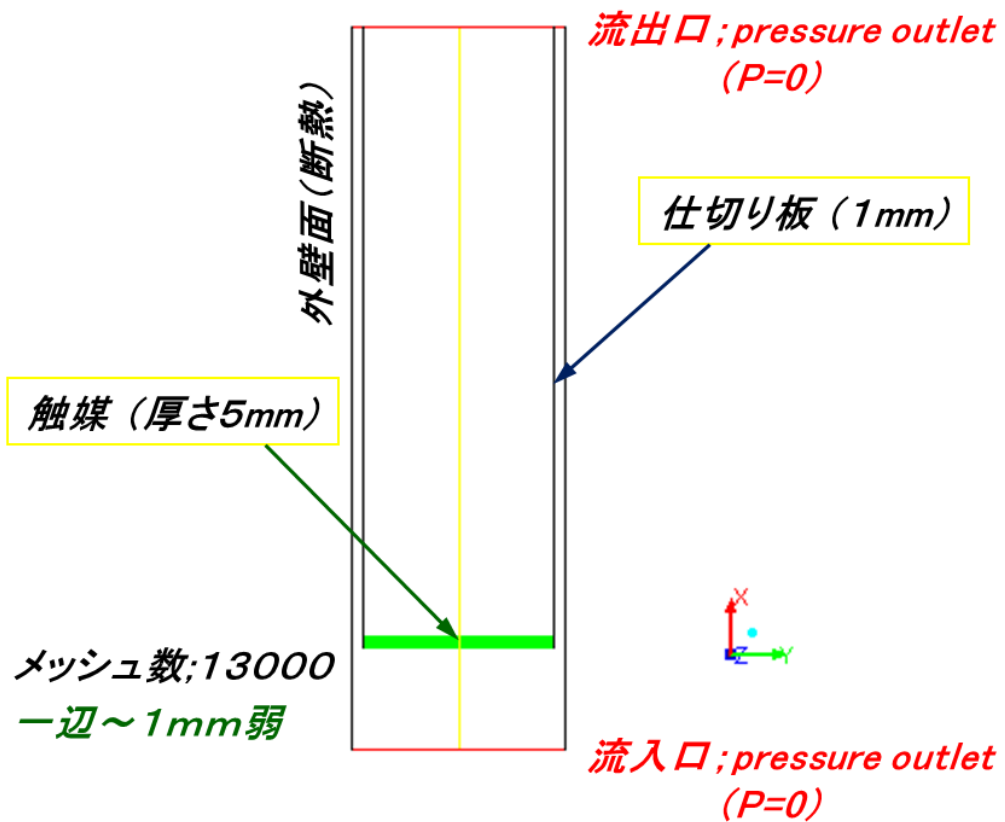


図 3. 4. 2-2 実機保管容器解析モデル

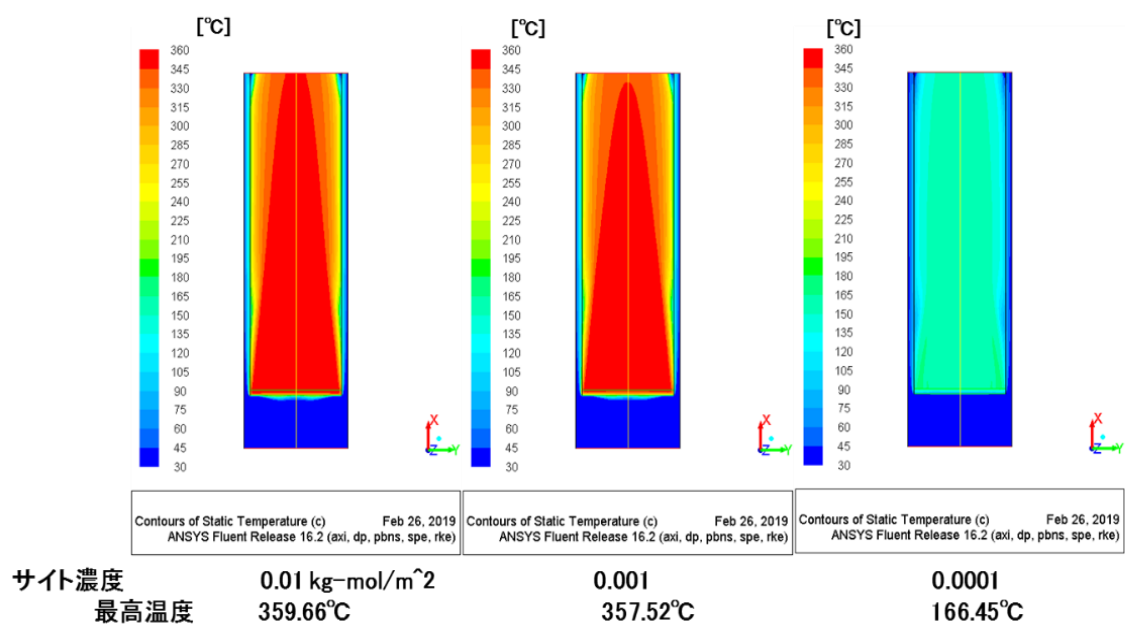


図 3. 4. 2-3 サイト濃度の変更効果

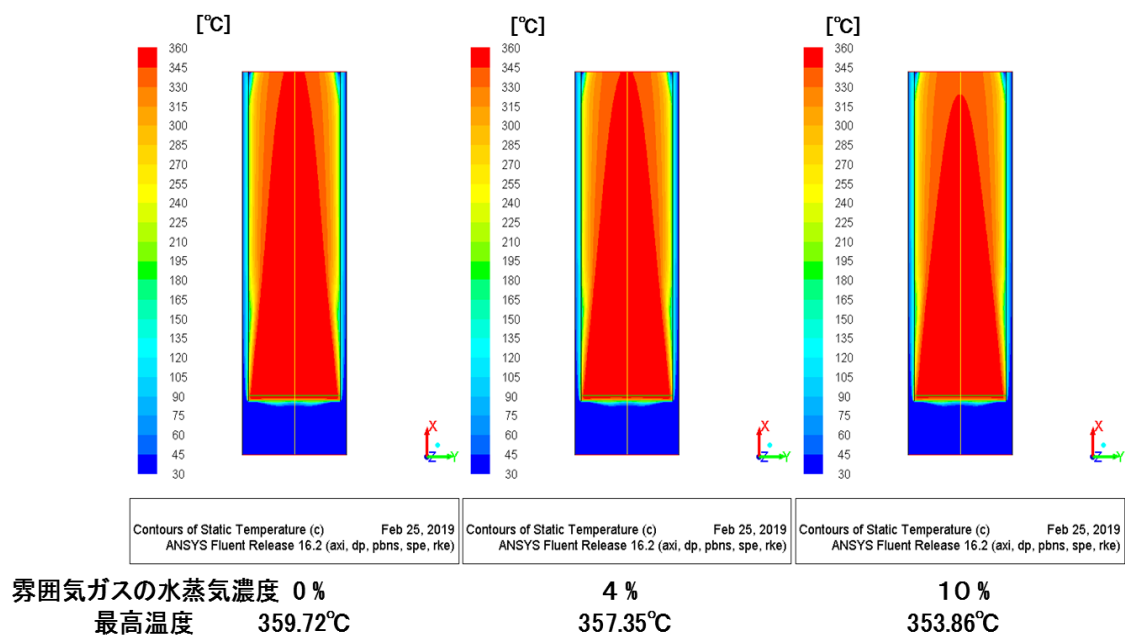


図 3. 4. 2-4 雰囲気ガス中の水蒸気の効果

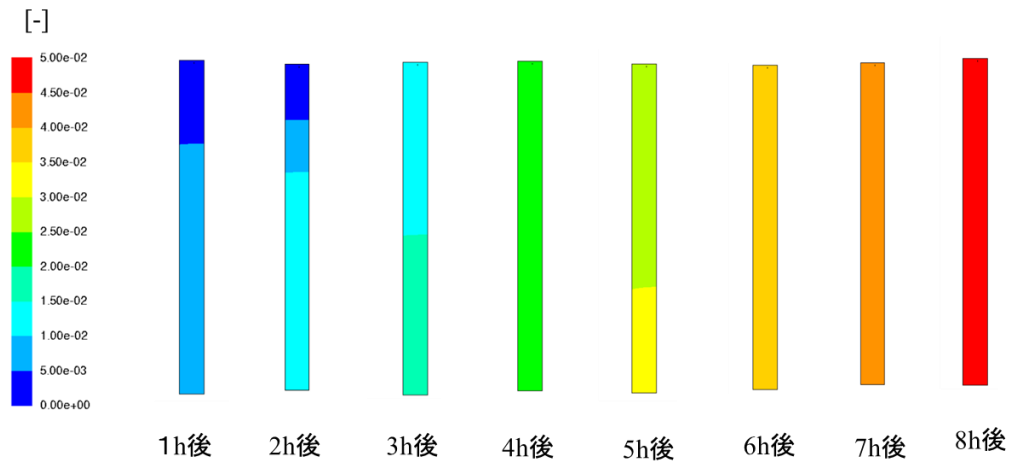
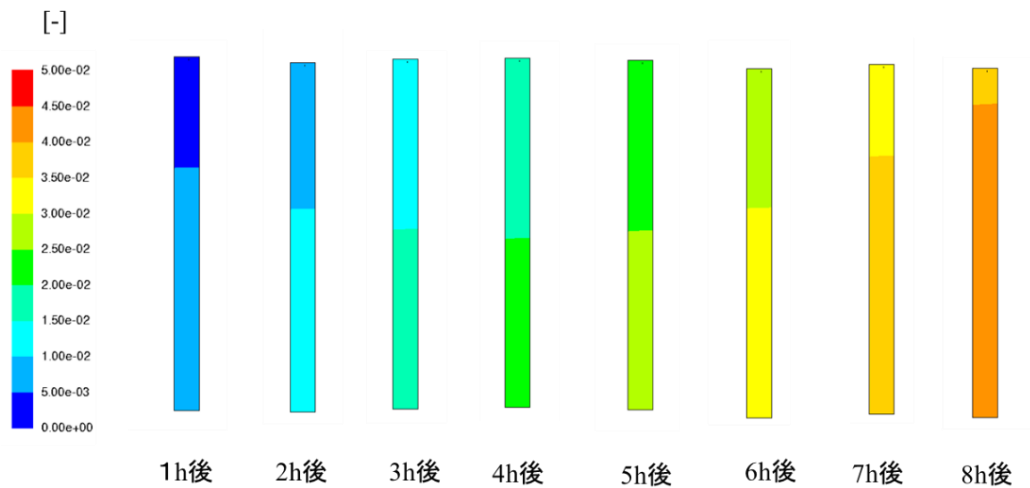
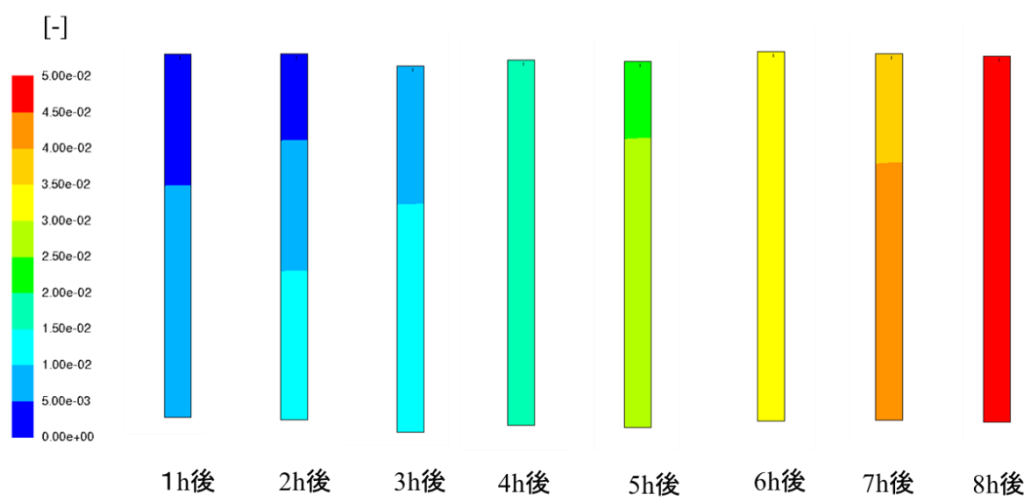


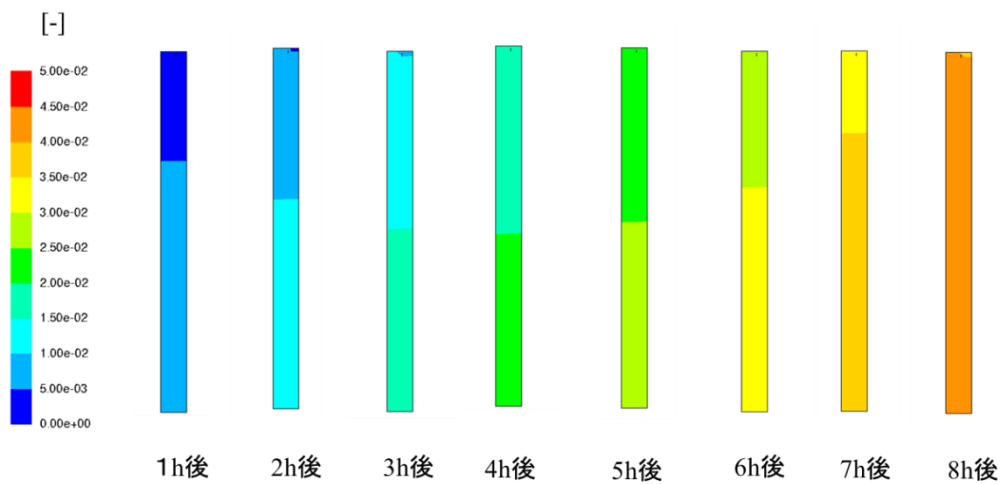
図 3. 4. 2-5 保管容器中の水素濃度の経時変化



(a) メッシュ寸法 4mm、厚さ 5mm



(b) メッシュ寸法 1mm、厚さ 10mm



(c) メッシュ寸法 4mm、厚さ 10mm

図 3. 4. 2-6 モノリス触媒のメッシュ径、セラミックス厚さの影響

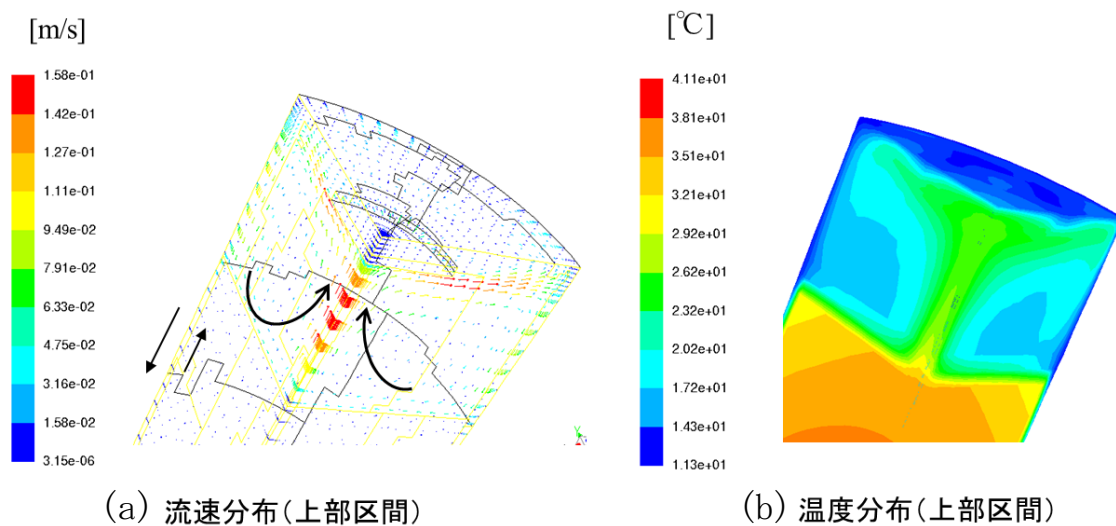


図 3. 4. 2-7 3次元解析結果

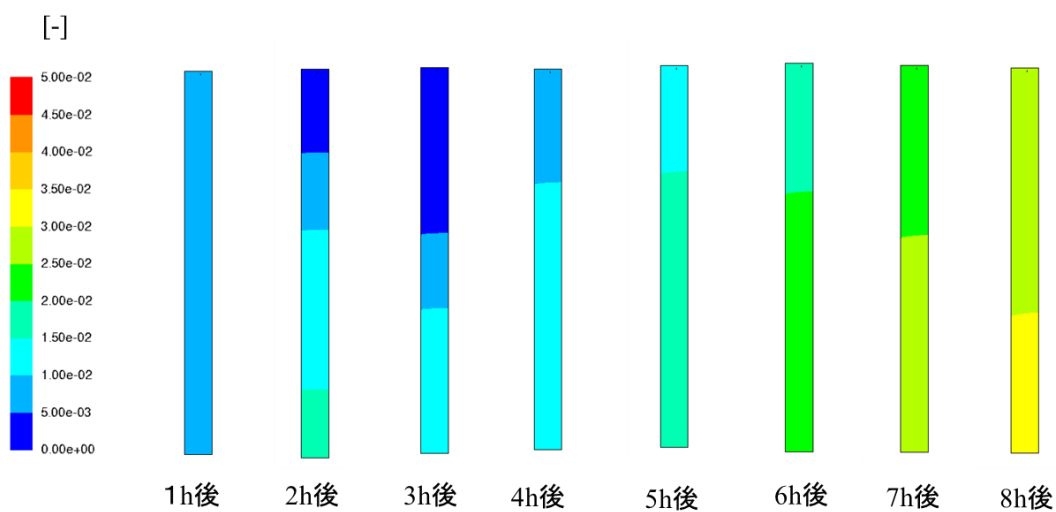
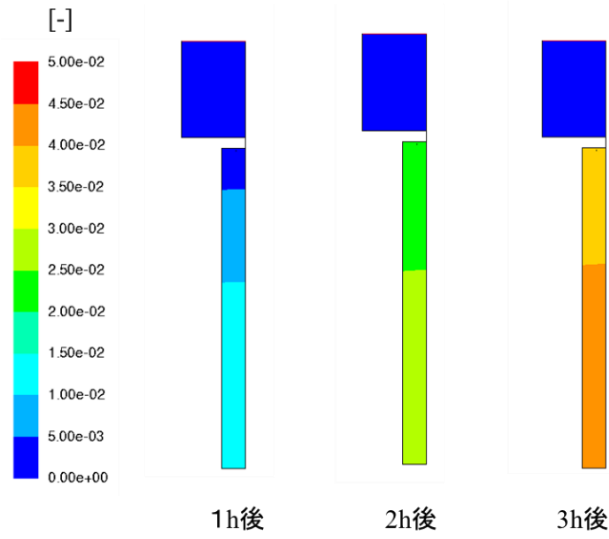
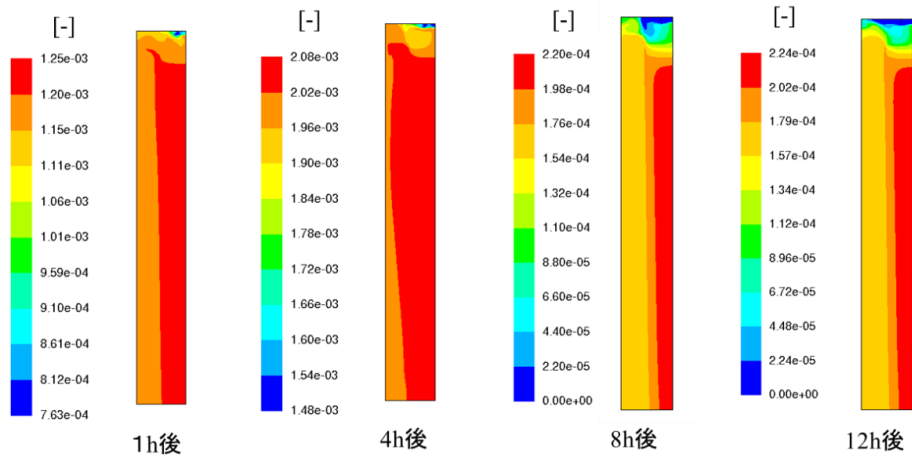


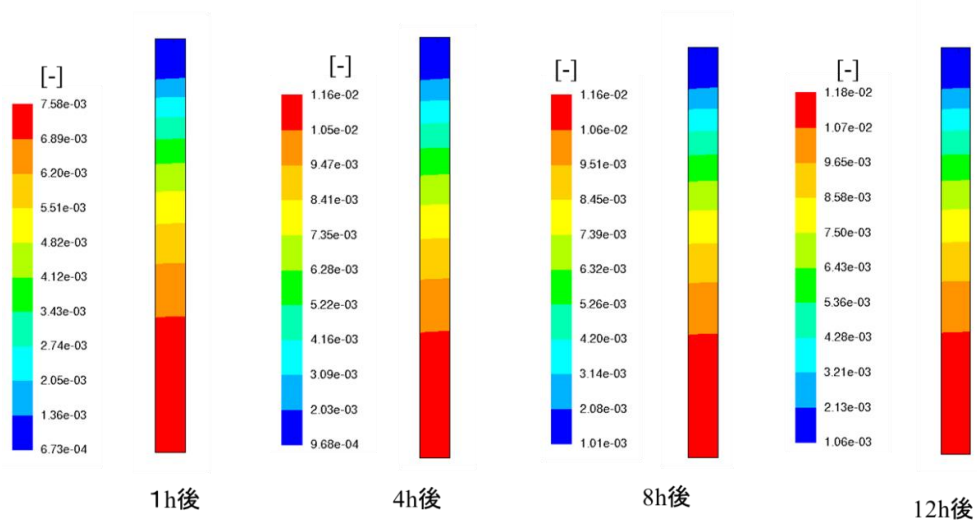
図 3. 4. 2-8 水蒸気阻害効果の影響



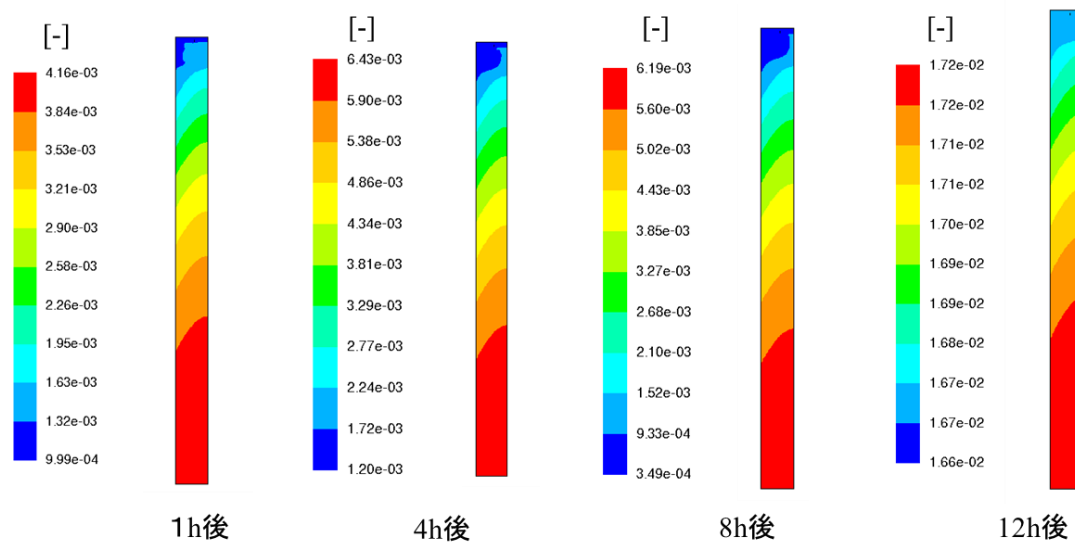
(a) ベント ($\Phi 5\text{mm}$)



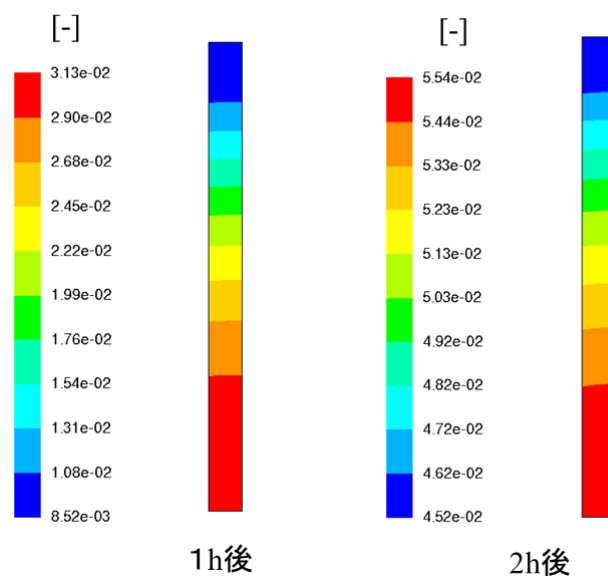
(b) 容器径 ($\phi 400\text{mm}$)



(c) 崩壊熱 (500W)



(d) 廃棄物空隙率 (0.8)



(e) 水素発生量

図 3.4.2-9 水素低減効果への影響

(3) 実機保管容器の構造仕様への要求項目

得られたシミュレーション結果を基に、原子力機構、長岡技大、アドバンエンジ、宇都宮大、ダイハツ及び関西大が協力して、将来の実用的なPAR付き廃棄物長期保管容器の構造仕様等に求められる要求項目について検討した。検討結果は、次のようにまとめられる。

- ① PARによる水素と酸素の再結合反応によって発生する水蒸気が、PARの性能を低下させることがないような容器構造であることが必要である。発生した水蒸気は容器内で凝縮して水に戻るため、例えばPAR表面が水で覆われた場合、水素はPARに接触することができず、PARによる水素濃度の低減が期待できなくなる。よって、PAR付き保管容器の実用化に当たっては凝縮水がPARに及ぼす影響を最小限に抑制できる容器構造が要求される。
- ② PAR性能は、一定量の水素が常にPARに接触することで水素と酸素の再結合反応が維持されることに依存する。したがって、一定水準の触媒性能をPARに求めるためには、すなわち、容器内の水素濃度を爆発限界下限値である4%未満に維持させるためには、容器内に発生する水素の全量あるいは少なくとも一部は必ずPARに接触させることが要求される。発生する水素の流動は容器内に生ずる循環流に依存することがシミュレーションによって予測されている。したがって、循環流の形成が容易であり、しかも容器内全域を網羅するような流れを促進できるような容器構造が要求される。
- ③ 再結合触媒反応によるPAR表面温度の上昇によってPAR表面近傍に上昇流が形成され、その結果、PARを挟んで上下方向に流れを発生することがシミュレーションによって判明した。したがって、この流れを促進させることで、PARの鉛直下方から上方に向かって一定量の水素を流動させられると推測される。そのためには、PARの設置位置に対して、その上方に流路を設けることでチムニー効果によって上昇流を継続的に維持できる可能性があることから、PAR表面に発生する上昇流を、継続的な水素の循環に効果的に利用できるような簡易流路などの装置が要求される。あるいは、容器の形状に依存して、PARを設置する位置には必ずPARを挟んで鉛直方向に流れを生ずるような容器構造が要求される。

参考文献

- [1] 国際廃炉研究開発機構（IRID）、平成 26 年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金（燃料デブリ収納・移送・保管技術の開発）」、（2017）。
- [2] 第六回溶融事故における核燃料関連の課題検討ワーキンググループ、模擬デブリを用いた溶融燃料の物性の研究、（2012）。
- [3] A. Lipinski, "A Coolability model for postaccident nuclear reactor debris", Nuclear Technology, Vol.65, No.1, (2013) pp.53-66.

3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。

全体打合せを2回（平成30年4月26日及び平成30年11月28日）開催した。打合せでは、平成30年度の研究内容とその進捗状況について活発な議論が行われた。また、P0中間フォロー（平成30年12月26日）では、これまでの成果と本研究が予定とおりに進捗していることを森P0に説明し、了承を得た。平成30年度までに得られた成果の一部は、日本原子力学会2019年春の年会（平成30年3月20日－22日、茨城大学）で5件のシリーズ発表として報告した。

全体打合せの主な議題と概要は次のとおりである。

・ 第一回

－日時：平成30年4月26日（木）14:45-17:30

－場所：関西学院大学 東京丸の内キャンパス

－議題：

- ・ 各機関の研究スケジュールと進捗の報告
- ・ 各機関との今年度の契約について
- ・ 成果のまとめ方について
- ・ 研究成果の発表について
- ・ その他

－概要：今年度の研究スケジュールや研究進捗状況を確認した。また、最終年度に当たり、これまでに得られた成果のまとめ方について確認した。さらに、年度末に研究発表を行うことで各参加機関と合意した。

・ 第二回

－日時：平成30年11月28日（水）15:00-17:30

－場所：関西学院大学 東京丸の内キャンパス

－議題と内容：

- ・ 各機関の研究進捗報告
- ・ ユーリッヒ研究所での試験の結果
- ・ P0中間フォロー日程
- ・ 来年3月の原子力学会シリーズ発表
- ・ その他

－概要：研究進捗状況を確認した。また、ユーリッヒ研究所で実施した試験結果について議論した。P0中間フォローの日程が平成30年12月26日（水）になったことを確認した。平成31年3月の日本原子力学会2019年春の年会で実施するシリーズ発表のタイトルと内容について議論した。

日本原子力学会主催の2019年春の年会で行ったシリーズ発表の番号、タイトル、著者名及び所属先の各情報は次のとおり。

- [1C01] 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 (7) モノリス型再結合触媒の設計と容器内自然対流の計測, 喜多 知輝¹、大野 瞳¹、竹中 啓恭¹、田中 裕久¹、谷口 昌司²、松村 大樹³、西畑 保雄³、日野 竜太郎³、Reinecke Ernst-A⁴、高瀬 和之⁵ (1. 関学大、2. ダイハツ、3. 原子力機構、4. Jülich、5. 長岡技大).
- [1C02] 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 (8) 放射光 X 線吸収分光法による再結合触媒の反応機構解明, *松村 大樹¹、辻 卓也¹、西畑 保雄¹、日野 竜太郎¹、谷口 昌司²、竹中 啓恭³、大野 瞳³、喜多 知輝³、田中 裕久³ (1. 原子力機構、2. ダイハツ、3. 関学大)
- [1C03] 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 (9) ジオポリマーを主体とする水素酸素再結合触媒開発と性能試験, *内海 太禄¹、ドウ ズン¹、末松 久幸¹、工藤 勇²、田中 裕久³、日野 竜太郎⁴ (1. 長岡技大、2. アドバンエッジ、3. 関学大、4. 原子力機構).
- [1C04] 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 (10) PAR 付き保管容器内水素濃度低減実験の結果, *高瀬 和之¹、工藤 勇²、田中 裕久³、谷口 昌司⁴、杉山 均⁵、寺田 敦彦⁶、日野 竜太郎⁶ (1. 長岡技大、2. アドバンエッジ、3. 関学大、4. ダイハツ、5. 宇都宮大、6. 原子力機構).
- [1C05] 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 (11) PAR 付き保管容器内水素挙動解析シミュレーション, *寺田 敦彦¹、日野 竜太郎¹、杉山 均²、加藤 直人²、高瀬 和之³ (1. 原子力機構、2. 宇都宮大、3. 長岡技大).

4. 結言

1F の廃炉に向けて、燃料デブリなどの放射性廃棄物を貯蔵・保管する際に、廃棄物中の水分が放射線分解して可燃性ガス（水素）を発生し、その密度差に加えて廃棄物中の放射性物質の崩壊熱により保管容器内で自然対流による循環流が生じる。この自然対流は内在する酸素との混合を促進するため、燃焼・爆発の予防安全の観点から、可燃性ガス濃度を低減する方策を導入する必要がある。そこで、燃料デブリなどを長期間にわたって安全に保管できるように可燃性ガス濃度を低減する無電力型の爆発予防対策として、放射性廃棄物長期保管容器内に水素再結合触媒を設置して、増大する水素濃度を爆発限界値である 4%未満まで低減させ、かつ維持させることを目的として、平成 28 年度から研究開発を開始した。平成 30 年度までの 3 年間にわたる研究開発によって得られた成果は次のようにまとめられる。

- ① 従来品よりも水素処理能力が高く、氷点下から高い触媒活性を示し、軽量・コンパクトで保管容器内に容易に設置できるセラミックス製モノリス型触媒の開発に成功した。幾何学的要素や触媒材質などを改良することで、触媒性能最適化を達成した。
- ② ジオポリマーに触媒機能を持たせることで、低温から良好な触媒活性を示すジオポリマー触媒の開発に成功した。ジオポリマーにサポート材をコーティングした後に Pt を担持させることで一貫した製造プロセスを確立できた。2MeV、1,000kGy までの範囲内で電子線照射を行った結果、ジオポリマーの硬さの変化はなく、照射に対して安定であることを確認した。ジオポリマー触媒の製造法に関して特許（特願 201-161869、平成 29 年 8 月 25 日、アドバンエンジ）を申請した。
- ③ 実機放射性廃棄物長期保管容器の体積を約1/30で模擬した小型モデル実験用容器を製作し、この容器を使ってセラミックス製モノリス型触媒及びジオポリマー触媒が実機を模擬した保管条件下で容器内の水素濃度を定量的に調べ、両触媒ともに容器内水素濃度を4%未満に低減でき、かつ維持できることを確認した。
- ④ 放射性廃棄物長期保管容器内の自然対流に伴う循環流挙動やPARによる化学反応挙動をシミュレーションによって明らかにし、PAR付き保管容器内の水素濃度低減挙動を高精度で予測できる解析手法を確立するために、循環流挙動を予測する密度差加速型自然循環モデルと化学反応挙動を予測する触媒反応マクロモデルを開発した。検証計算を行って各モデルは高い予測精度を有することを確認した。
- ⑤ 開発したモデルを熱流動コードに組み込むことにより、保管容器内の水素挙動を高精度で予測できる解析手法の確立を達成できた。
- ⑥ 実機放射性廃棄物長期保管容器の仕様を実規模で模擬した条件でシミュレーションを行い、水素流動に伴う実機保管容器の課題を抽出した。この結果により実機保管容器の構造仕様に要求される項目や諸条件を明示できた。当初に計画した研究内容をすべて成功裏に完了し、本研究の目標を達成した。

今後の課題としては、

a) 開発した PAR の保管容器内での長期にわたる水素処理性能の確認

実機保管容器には半永久的な使用が要求されるため、容器内部に設置される PAR に対しても長期にわたる水素処理性能が要求される。同時に、高い耐久性や健全性を有することが必要である。今後は PAR の水素処理能力の時間的な変化や一定の耐久性、健全性の確保に関する確認を、加速実験によって確認することが必要である。

b) 耐水性に対する触媒性能向上に向けた PAR の改良

PAR に要求される水素処理能力は 1 日当たり 40L（国際廃炉研究開発機構が算出する保管容器内での水素発生量予測値を基に安全裕度を考慮した値）程度あれば十分である。セラミックス製モノリス型触媒及びジオポリマー触媒ともに、現状で十分な水素処理能力を有しているが、例えば、PAR 表面が水滴で覆われた場合でも表面の一部が乾いていれば水素を処理することが可能であり、それだけで 1 日当たり 40L の水素を処理できる触媒性能が要求される。今回の研究開発でも耐水性に関する確認は一部の実験で行ったが、水素量、温度、PAR 濡れ状態などの実験条件を広範囲に設定した条件での触媒性能の確認が必要であり、耐水性等の機能を向上させるために PAR のさらなる改良が必要である。

c) 放射性物質を取り扱う機関との連携協力

東京電力や国際廃炉研究開発機構など、実際に 1F から取り出した燃料デブリ等の放射性物質を取り扱う機関との連携や協力活動を密にして、本研究で確立した PAR 技術、水素実験技術及びシレーションによる予測評価手法を今後の 1F の廃炉加速化研究に役立てることが重要であり、今後の課題と考える。特に、取り出した燃料デブリを保管する容器の設計・製作に当たっては、PAR による水素濃度低減効果を最大限に発揮できる設置位置やその方法などの情報を今回の研究開発で構築したデータベースを基に提言できる。また、本研究で開発した解析手法を用いることで、保管容器内に設置する PAR や燃料デブリ等の放射性廃棄物の配置などに依存する水素挙動を予測し、PAR による水素濃度低減効果を最大限に発揮できる容器内部構造の最適設計を実現できる。さらには、容器内の放射線挙動を評価しながら、水素の発生量やそれに伴う対流現象を予測できるように、PHITS 等の核計算コードとの入出力データの相互補完などの対応が必要と考える。

d) 現行軽水炉への対応

本研究で構築した PAR 技術、水素実験技術及びシレーションによる予測評価手法などは、現行軽水炉の水素安全評価や燃料再処理時に発生する廃棄物管理などに対しても適用できる。特に現行軽水炉に使用されている PAR 設備に対しては、本研究で新たに開発した水素処理能力が従来品よりも高く軽量・コンパクトであるセラミックス製モノリス型触媒及びジオポリマー触媒の利用を積極的に推進させて高い水素安全性の確保を実現させる必要がある。