

「安全な『水素吸蔵材料による無電力型爆発防止システム』の開発研究」

受託者 国立大学法人北海道大学
研究代表者 橋本 直幸 大学院工学研究院
再委託先 太平洋セメント株式会社、独立行政法人原子力研究開発機構、国立大学法人広島大学
研究開発期間 平成22年度～24年度

1. 研究開発の背景とねらい

1.1 背景

福島第一原発における原子炉建屋の水素爆発は、循環電力の喪失により燃料棒が冷却水から露出し、崩壊熱によって被覆管の Zr と水蒸気の反応から約 800kg の水素が約 2 時間で発生したことに起因する。この多量の水素は圧力容器内に充満し、内部ガスや放射性粒子等とともに格納容器を経て建屋内に放出され、水素濃度が爆発限界を超えたときに爆発し建屋が損壊した。この水素爆発を防ぐための対策として、①フィルター付きベンチレーション、②水素捕集設備の2つが挙げられる。前者は設置されていても放射能汚染物質が完全には除去できないため、その開放の決断は簡単ではない。これに対して後者の水素捕集設備は実績のあるリコンバイナーや再結合器から構成されるが、これらは比較的大型であり限られた容量の空間で使用できないことに加えて、白金や希土類の元素を多量に使うため価格と資源の点で難点がある。

本研究では、「無電力で受動的動作すること」、「資源と価格が現実的であること」を主眼として、水素吸蔵材料を用いた比較的小型で無電力・受動的に動作しかつ現実的なコストの無電力型高機能水素捕集装置を開発し、水素ガスの漏洩・爆発の可能性のある施設、特に原子炉建屋に設置することで、水素爆発による連鎖的な被害の予防を目指す。本研究開発で用いる水素吸蔵材料は、五酸化ニオブのナノ粒子触媒を添加することで水素放出温度の低下また反応速度を向上させた高機能マグネシウム材料であり、室温でも 10 秒以内に水素化反応が生じ、安定な水素化マグネシウムに変化する。またその吸蔵能力は水素分圧が 1Pa 程度（10 万分の 1 気圧）に達するまで高速で吸引する。

1.2 研究開発のねらい

本課題の遂行に当たり重要な課題として、安全な高機能マグネシウム材料の製造及び最適な水素選択透過性隔膜を用いた水素捕集実験装置の改良及び安全性と水素吸蔵性能の精査を挙げた。これに基づき、安全な水素捕集装置開発を目的として、①安全及び水素吸蔵データ蓄積のための水素捕集実験装置の開発、②安全な高機能マグネシウム材料の製造（再委託先：太平洋セメント）、③水素選択透過性隔膜の製作（再委託先：原子力機構）、④新規高安全性水素吸蔵材料の開発（再委託先：広島大学）⑤原子炉建屋内小空間を模擬した空間における実証として水素捕集シミュレーション（再委託先：原子力機構）を計画した。これらの業務より、実用システムの提案としての安全および水素吸蔵データ蓄積を行い、水素捕集装置の高性能化のためのデータに資する。さらに、外部識者を招いた委員会を適宜開催し、上記計画業務内容の進捗状況について意見を伺う。

- ① 安全及び水素吸蔵データ蓄積のための水素捕集実験装置の開発を目的とした業務では、実環境模擬空間（Environmental Controlled Container: ECC）を構築し、その内部各所に高機能 Mg を詰めた水素捕集装置を配置し、各所における水素捕集の有無及び性能を確認・評

- 価する。実用システムの提案としての安全および水素吸蔵データ蓄積を目的とし、上記の ECC を用いて装置の安全性及び水素吸蔵性能に関する基礎データを取得する。得られたデータを水素捕集シミュレーションモデルへ反映させ、水素捕集システムの高効率化を図る。
- ② 安全な高機能マグネシウム材料の製造を目的とした業務では、遊星ボールミル装置を用いて、①で行う水素捕集装置試作に用いる安全な高機能マグネシウム材料を製造する。試料量 40g スケールの遊星ボールミルを用いた高機能マグネシウム材料の大量製造に着手し、製造工程は $MgH_2 \rightarrow (MgH_2+1mol\%Nb_2O_5) \rightarrow Heat \rightarrow (Mg+1mol\%Nb_2O_5)$ とする。さらに、処理量の大きい試料量 100g スケールの大型アトライタミルを使用してミリング時間の短縮化を行う。
 - ③ 水素選択透過性隔膜の製作を目的とした業務では、市販のガス透過性高分子膜について、放射線グラフト重合・架橋反応による改質、および水蒸気透過試験用セルを用いた水蒸気透過性および水素透過性試験を行うことで、①で使用する最適な水素透過性高分子薄膜を作製・評価する。水素透過度が蒸気透過度よりも高くかつ水素吸蔵のために十分な水素透過度 ($10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{s Pa}$ 以上) を有するグラフト型水素選択透過膜の開発を目指す。
 - ④ 新規高安全性水素吸蔵材料の開発を目的とした業務では、高水素吸蔵能を有しかつ安全性の高い新規高安全性水素吸蔵材料の開発を目指し、状況に応じて①へ適用する。空気中で極めて安定な過酸化物及び過酸化物あるいは酸化剤の探索、反応特性(熱力学, 動力学)の精査, 酸化物, 水酸化物から過酸化物への反応パスの探索を行う。具体的には、Li, Ni, Sr, Ag 系過酸化物における反応特性の精査, 酸化物, 水酸化物から過酸化物への反応パスの探索と Ni 系過酸化物の室温における安定性及び性能評価に重点を置いた。
 - ⑤ 原子炉建屋内小空間を模擬した空間における実証としての水素捕集シミュレーションでは、大気・水素混合気体、熱源、捕集装置にかかわるガスの対流・循環のモデルを構築する。大気・水素混合気体、熱源、捕集装置に関わるガスの対流・循環のモデルを構築するため、汎用コード(Fluent)に捕集装置機器モデルのユーザ定義関数を組み込み、大気・水素混合気体による密度駆動流の既存実験を対象に水素捕集装置の導入効果を解析する。

2. 研究開発成果

①安全及び水素吸蔵データ蓄積のための水素捕集実験装置の開発

高機能化したマグネシウム材料の大気中における安全性向上と水素吸蔵特性の担保の両立を目指し、高機能マグネシウム試料表面の部分酸化及びマグネシウム材料の固形化を試みた結果、それぞれの方法で大気中における安定性の向上が観られたが、水素吸蔵特性の著しい低下が生じた(図1)。また、実験室スケールで室内に設置した水素捕集装置を模擬できる環境制御容器(図2)を開発した。水素選択透過性隔膜で被覆した高機能マグネシウムを水素捕集装置として ECC 内に設置し、ECC 内の雰囲気を制御しつつ水素濃度を測定することで、捕集装置の性能評価及びシステムの高機能化に向けたデータの蓄積が可能となった。

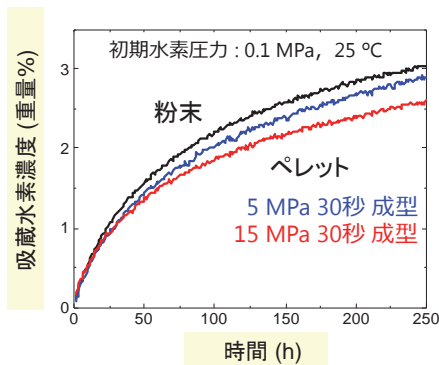


図1 粉末及び固形化高機能マグネシウムの水素吸蔵特性

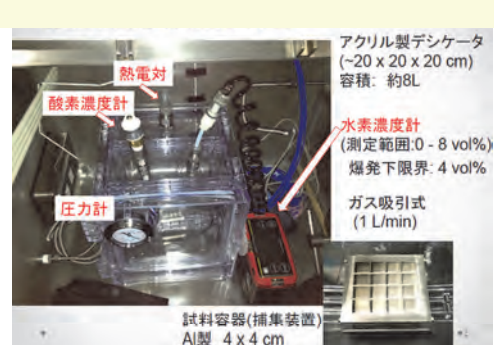


図2 小空間内における水素捕集装置及びその性能評価が可能な環境制御装置

②安全な高機能マグネシウム材料の製造

遊星ボールミル装置を用いて高機能マグネシウムの製造条件の検討を行った結果、40g/バッチの製造スケールにおいて、ミリング工程時のボール条件をφ10mm, 800gとし、加熱真空脱気工程時の条件を温度250℃、減圧度-0.10MPaGとすることで室温での水素吸蔵量4.3wt.%を確保した。また吸蔵速度も1hで4wt.%の水素吸蔵をするまでに改善し、要求スペックに達した。図3は製造に使用したボールミルおよび粉碎装置の外観である。さらに、試作機の大型化に備え、高機能マグネシウム材料の製造時間の短縮化およびバッチあたりの製造量増加に目途を付けた。

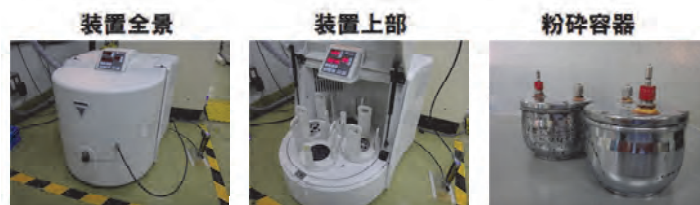


図3 高機能マグネシウム材料の製造に使用したボールミル及び粉碎容器

③水素選択透過性隔膜の製作

発泡試料及び多孔膜試料を用い、放射線グラフト重合法を利用してグラフト鎖を充填した膜の95℃における水素と水蒸気の透過度について検討した結果、TMSSのグラフト重合及び架橋反応では多孔膜の細孔制御には至らず水素と窒素の透過度に差が出なかったが、TMSSグラフト膜とTMSSグラフト-架橋膜においては、その疎水性のために水蒸気分子の溶解度が低下し、水素が水蒸気よりも高い透過度を示した(図4)。これより、放射線グラフト重合による高分子多孔膜空隙のTMSSからなるグラフト鎖の充填により、水素透過度の制御及びその水蒸気よりも数倍高い透過度達成に目途が付いた。

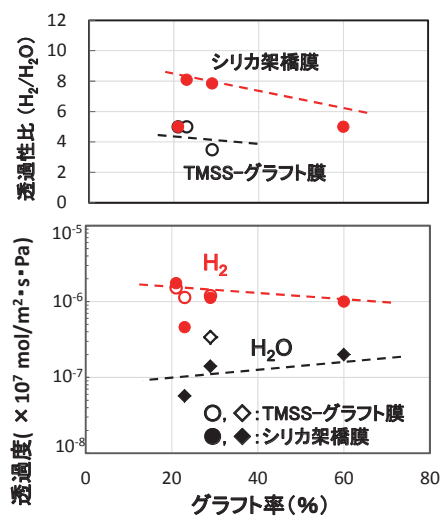


図4 TMSS グラフト膜及びTMSS グラフト架橋膜の水素透過度と水蒸気に対する透過性比

④新規高安全性水素吸蔵材料の開発

高機能マグネシウムと比較して水素吸蔵量は少ないものの、大気中において不活性で取り扱いが容易な過酸化および酸化物に着目し、比較的低温における水素吸蔵性をスクリーニング調査した結果、 Ag_2O 、 Ag_2O 、 NiO_2 、 NiO 、 Li_2O_2 、 SrO_2 、 CaO_2 が有望な候補材として挙げられた。室温及び 100°C 以下で反応する Ag および Ag_2O は、水素とほぼ一段階で還元反応が進行して Ag となるのに対し、それ以外の材料は一度水素を吸蔵することで水酸化物となり、更なる高温で水酸化物の脱水反応が見られた。また、 Ni 系は 200°C 程度以上で NiO の還元反応が進行し、 Ni へと変化する。得られたデータをまとめた結果、 Ag 過酸化、酸化物は室温～ 120°C 、 Ni 過酸化、酸化物は $70\sim 260^\circ\text{C}$ 、 Li 、 Sr 過酸化は $250\sim 450^\circ\text{C}$ で高安全性水素吸蔵材料として利用可能である。

⑤原子炉建屋内小空間を模擬した空間における水素捕集シミュレーション

高機能マグネシウムを用いた水素捕集装置をモデル化し、これを小空間内に設置した場合の水素低減効果について、シミュレーションによる評価研究に着手した。開発した水素捕集装置を用いた実験データを元に、大気・水素混合気体、熱源、捕集装置に係る熱物性値、熱浮力モデル、熱源となる捕集装置の反応モデルを、汎用の熱流体解析コード FLUENT にユーザサブルーチンを用いて作成し、水素吸蔵材料を用いた水素捕集実験による水素低減効果の予備評価を実施した結果、熱浮力乱流場における水素挙動シミュレーションについて留意すべき点を整理し、実験結果に基づく捕集装置モデルが適性に機能することを確認した。さらに、水素透過膜のモデル化、実験結果との検証を行い、施設内への分散配置設計に必要な漏えい個所・量の影響に関する感度解析を実施し、水素捕集装置からの放熱のバランスを考慮した装置設計が可能である。

3. 今後の展望

開発した水素捕集性能評価装置を用いて、製造した高機能マグネシウム材料の水素捕集性能を調査した結果、固化による高機能マグネシウム材料の安全性担保及び取扱いの平易化に目途をつけた。また、各種高安全性(酸化物)水素吸蔵材料の室温から 200°C の範囲における水素捕集性能も確認し、これにより、高機能マグネシウム材料及び酸化物の複合利用による無電力型水素捕集装置の設計が可能となった。水素捕集装置の安全性担保としての水素選択透過性隔膜の開発については、多孔膜のプレス処理とシリカナノ粒子充填処理による水蒸気及び酸素の透過度制御およびプレス膜へのグラフト重合によるさらなる水素選択透過性能向上が見込まれ、これを付与した場合の水素捕集装置の性能を評価する予定である。加えて、原子炉建屋内小空間を模擬した空間における水素捕集シミュレーションにより、小空間内の各所における水素濃度の経時変化を可視化し、高性能水素捕集装置の適切な配置及び無電力型爆発防止システムの提案が可能である。

4. 参考文献

- (1) S. Hasegawa et al, "Radiation-induced graft polymerization of styrene into a poly(ether ketone) film for preparation of polymer electrolyte membranes." *J Membr Sci* 2009, **345** (1-2) 74-80.
- (2) J.H. Chen et al, "Crosslinking and grafting of polyetheretherketone film by radiation techniques for application in fuel cells." *J Membr Sci* 2010, **362** (1-2) 488-494.