

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

福島原発事故-4

原子力発電所異常水素濃度上昇事故

アイシーラボ 室井 高城

福島原発は1~3号機それぞれ水素爆発から数時間でメルトダウンが生じていたことが事故後2ヶ月半後に発表されている。放射性Csは燃料棒の破壊以外から来ることはないことは分かっていたはずである。それでも、ようやく一部の燃料棒保管プールの水の循環冷却が可能となった。格納器内のメルトした燃料への外部からの水冷作業は未だ続いている。水素爆発がなければ放射性物質の飛散は防げたはずである。福島原発の水素爆発は格納容器ではなく建屋の中で燃料の冷却ができなくなったために生じたものである。今回報告するのは格納容器建屋ではなく外部に設置されているタービン後の復水器の出口側にある気体廃棄物処理系での触媒が原因で生じた水素濃度の異常上昇事故である。気体廃棄物処理系にはPd又はPt触媒が充填された再結合装置が設置されている。最近、相次いで再結合触媒の劣化による水素濃度の異常上昇事故が起こっている。原因について考察してみた。

1. 北陸電力志賀2号機

平成20年3月26日北陸電力志賀2号機で原子炉を起動し、4月1日試験的に発電を開始したところ22万6千KWで運転中、再結合器出口水素濃度が異常に上昇(4%以上)し警報が鳴った。原因は再結合器の触媒の性能低下であった。原因は原子炉の長期停

止期間中に再結合器内部が結露し外部の空气中のSO₂を取り込み徐々に硫酸塩が生成され触媒の一部が浸食されたためと推測された。触媒にはPt/アルミナコート発泡金属網が用いられている。

対策として

- 1) 触媒の取り換え実施
 - 2) 原子炉停止期間中気体廃棄処理系の湿度が高くなるように水を抜いて保管。
 - 3) 再結合器内が結露しないように停止中再結合器内を電気ヒーターで加熱する。
- が行われたことが報告されている。¹⁾

工業触媒の経験から考察すると

- 1) Pt/Al₂O₃コート発泡金属板が40枚使われていてそのうち数枚がドレン水に浸って活性が低下したと指摘されているが40枚の触媒の数枚(6枚)が劣化して水素が燃焼し難くなるようでは触媒と言えない。酸素/水素の反応は極めて容易な反応である。Pt/アルミナコート発泡金属は取り扱いが容易であるが表面積が小さいので初めから活性が高くなかったのではないかと思える。
- 2) 酸性のドレン水でアルミナの一部が浸食されたためとの見解であるがγ-アルミナ触媒は加圧水蒸気の雰囲気では容易にベーマイト化しα-アルミナに結晶変換する。コーティングしているアルミナの物性変化の調査が必要である。

3) γ -アルミナベースの触媒を長期間水蒸気や水、外気のある条件で放置しておくことは化学工業ではあり得ない。水素置換後 N_2 加圧シールが常識である。

2. 中部電力浜岡 1 号機

2001 年 11 月 7 日中部電力浜岡 1 号機では余熱除去系蒸気凝縮系配管内で水素燃焼により配管破断事故が発生した。(レベル 1) 詳細は不明である。

系内の水素濃度の上昇か原因等発表されていないので不明である。

3. 東北電力女川原発 3 号機

H19 年 11 月 10 日東北電力女川原発 3 号機で原子炉を再稼働したところ水素濃度が異常に上昇し直ぐ停止した。原因は再結合器の触媒にあった。解析の結果、再結合装置入口の酸素/水素には、しきい値のあることが指摘された。(図-1)

平成 19 年 12 月 17 日原子力安全・保安院から再結合器入口の酸素/水素の比の閾値(しきい値)の存在の有無を確認し、それを踏まえた運転管理を行うことと言う指示が出ている。²⁾

*「閾値」：水素/酸素濃度の比がありそれ以下では反応しない。

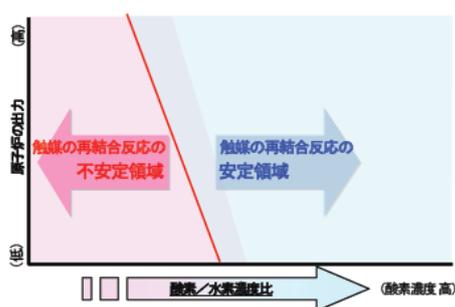


図-1 酸素/水素の閾値

触媒反応に水素/酸素の閾値があることはあり得ない。相当劣化した触媒であれば着火温度が高くなることはあり得る。この場合、入口温度は約 150°C で触媒反応である。

4. 中部電力浜岡 5 号機

H 20 11 月 5 日中部電力浜岡 5 号機では発電出力約 110 万 KW において気体廃棄物処理システム内の水素濃度が異常に上昇し原子炉を手動停止するという事故が発生した。

調査結果システム内の一部で水素が燃焼し燃焼熱で放射性気体のホルダー内の微粉状の活性炭も燃焼したことが判明。²⁾

5. 中部電力浜岡 4 号機水素濃度異常上昇事故

H21 5 月 5 日中部電力浜岡 4 号機では原子炉再開時に気体廃棄物処理系の再結合装置入口水素濃度が異常に上昇し原子炉を停止した事故が発生した。事故原因は触媒の劣化にあった。

浜岡 4,5 号機の触媒劣化原因は 2 つあり一つは

1) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /発泡金属触媒に微量の塩素イオンが含まれているので装置の腐食の恐れがあると考え触媒の製造工程で水洗時間を長くし塩素濃度を更に低下させた。この結果、H8 年以降触媒のベーマイトの成分が多くなり結果として運転により Pt の表面積が減少した。 500°C で再加熱することによりベーマイトから Pt 活性表面積の減少しない γ -アルミナに変化することが確認されたと報告されている。洗浄によりアルミナのベーマイトが増加したのが原因である。もう一つは 2) 劣化触媒からシロキサンを検知したことから H19 年以降シロキサンを含む液状パッキンを低圧タービンのシールに用いているので、シロキサンが揮発し触媒に付着したことによるものと判断した。

又、担体にベーマイトが多いとシロキサンの影響が大きいことや反応温度の上昇によりシロキサンが分解し触媒の性能が回復することが報告されている。³⁾

1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は反応器内で水蒸気の存在での加圧条件下では極めて容易に結晶形は崩れベーマイトなどを經由して α -化する。結晶変換時は強度的に極めて弱くなり崩壊する

ことすらある。反応器内で数時間で結晶変換するので洗浄の度合いは関係しないと思われる。問題は触媒担体に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いていることにある。

2) シロキサンは主成分はオルガノポリシロキサンだと思われるがガス体で飛散し触媒表面に付着する。そのため活性は低下するが温度を上げれば触媒表面上で燃焼し有機物は CO_2 と水になり固体の SiO_2 が触媒表面に残留する。その時、活性が戻った現象が現

れたものと推察される。

参考資料

- 1) 北陸電力 News Release H20.4.30
- 2) 中部電力「浜岡原子力発電所 5 号機 気体廃棄物処理系の点検・調査状況について」平成 20 年 12 月 17 日 .
- 3) 中部電力, プレスリリース

中部電力の参考資料を添付する。

1 事象の概要

(1)5号機の事象

浜岡原子力発電所5号機は、調整運転開始後の平成20年11月5日午前9時31分、発電機出力約110万kWにおいて、気体廃棄物処理系で系統内の水素濃度が上昇する事象が確認され、同日午後3時45分、同系統内の希ガスホールドアップ塔A塔にて温度上昇が確認されたため、同日午後4時15分に原子炉を手動停止しました。この事象による外部への放射能の影響はありませんでした。

この5号機の事象について、原因の調査と対策の検討を実施し、結果を原子力安全・保安院に報告した後、平成20年12月27日に調整運転を再開し、発電機出力約83万kWで出力を一定保持していたところ、同年12月30日午前0時27分、気体廃棄物処理系で水素濃度の上昇を示す警報(設定値:2%)が点灯しました。その後も水素濃度が上昇傾向を示したことから、同日午前0時39分に原子炉を手動停止しました。この事象による外部への放射能の影響はありませんでした。

(2)4号機の事象

平成21年5月5日、浜岡原子力発電所4号機は、調整運転開始後の発電機出力約55万kWで出力を一定保持していたところ、午後5時28分、気体廃棄物処理系で系統内の水素濃度の上昇を示す警報(設定値:2%)が点灯し、同日午後5時34分、水素濃度が可燃限界(4%)を超えたため、同日午後5時49分に原子炉を手動停止しました。この事象による外部への放射能の影響はありませんでした。(5号機および4号機の気体廃棄物処理系における水素濃度の上昇にかかわる事象をまとめて、以下、「本事象」という。)

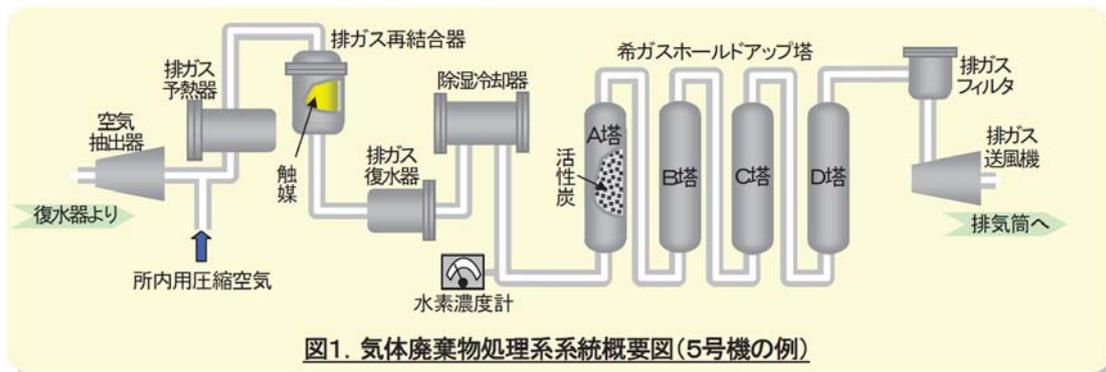


図1. 気体廃棄物処理系系統概要図(5号機の例)

2 点検・調査の結果

本事象にかかわる原因について、推定される要因および点検・調査の着目点に基づき、点検・調査を行いました。

(1)触媒の特性に起因する性能低下に関する点検・調査結果

触媒は、アルミナ(酸化アルミニウム)基材の表面に白金を添着させて製造します。この触媒の特性について調査した結果、平成8年以降、触媒の製造工程(図2)において、脱塩素処理のために行う温水洗浄の時間を長く(33時間以下から38時間以上に変更)したことにより、アルミナの結晶形態に変化が生じ、ペーサイト(水和アルミニウム酸化物)に変化する割合が多くなっているという特性が分かりました。(図3)

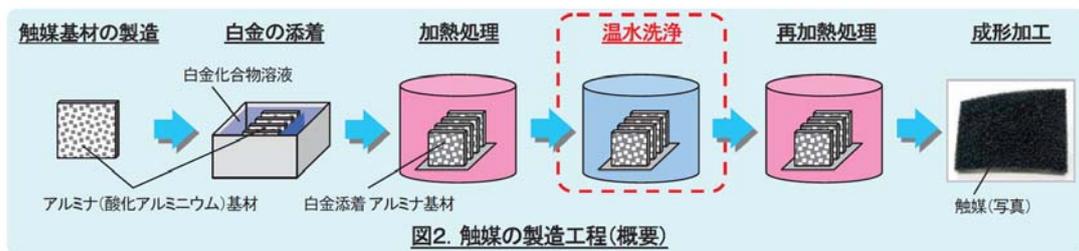
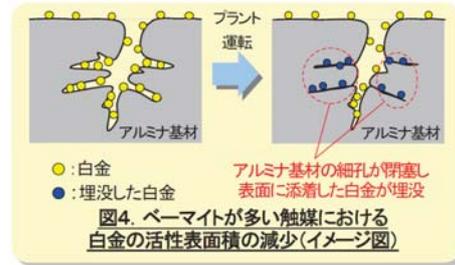
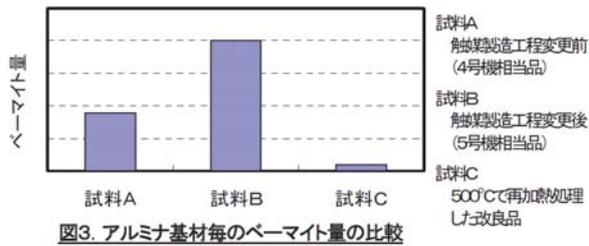


図2. 触媒の製造工程(概要)

また、ペーサイトが多い触媒は、プラントの運転に伴い、白金の活性表面積が減少することが分かりました。(図4)
なお、今回の調査で、アルミナの結晶形態は、触媒の再加熱処理の温度を500℃にすることで、ペーサイトから白金の活性表面積が減少しないγ(ガンマ)アルミナに変化することを確認しました。

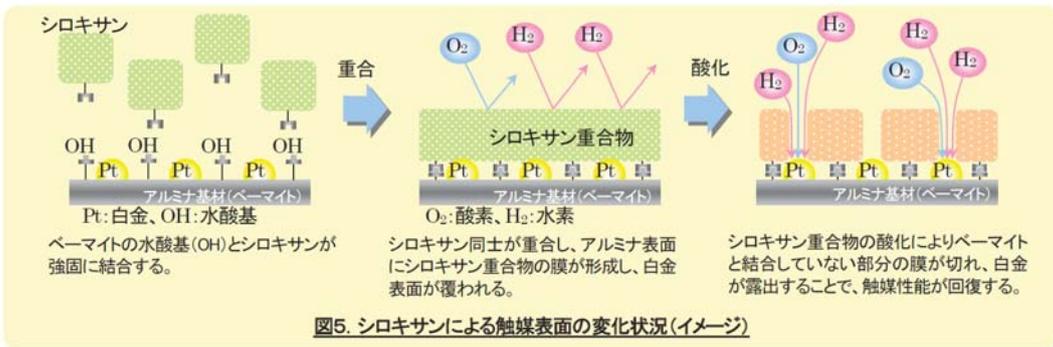


(2) 触媒性能阻害物質(以下、「触媒毒」という。)による性能低下に関する点検・調査結果

4, 5号機の実機から取り出した触媒の成分を分析した結果、触媒の性能を低下させるシロキサン(有機ケイ素化合物)が触媒の表面に存在していました。シロキサンの使用状況を調査した結果、4号機では平成18年以降に、また、5号機では平成19年以降に低圧タービン等で使い始めた液状パッキンに含まれており、シロキサンが液状パッキンから揮発することで排ガス再結合器に流入する可能性のあることが分かりました。また、液状パッキンを用いて再結合器の模擬試験を行ったところ、触媒の性能低下を確認するとともに、温水洗浄時間の長い触媒ほど、シロキサンによる触媒の性能低下の影響が大きいことを確認しました。

本事象では、触媒の性能が低下し、そのうえで一旦性能が回復する現象が認められていますが、今回の調査により、触媒の温度が上昇すると、シロキサン重合物が酸化し、膜が切れ、白金の活性表面積が増加するため、触媒の性能が回復することも分かりました。(図5)

さらに、今回の調査で、500°Cで再加熱処理した触媒を用いて、シロキサン流入による再結合器の性能試験を行ったところ、排ガス再結合器出口水素濃度の上昇が認められないことを確認しました。



(3) 排ガス再結合器の不良に関する点検・調査結果

5号機について、排ガス再結合器等の点検・調査を実施し、その結果、水素濃度上昇の原因となる、排ガス再結合器や触媒をバイパスする流れ等の異常はありませんでした。5号機の排ガス再結合器の流動特性試験において、中央部と比較して周辺部の流速が早い「流れの偏り(偏流)」があることを確認しましたが、影響調査の結果、偏流は排ガス再結合器上部空間部のみで、触媒槽内では均一化されており、性能低下の要因の可能性がないことを確認しました。

4号機については、排ガス再結合器内部の触媒カートリッジサポート溶接部のひび割れ等を確認しましたが、これらによる排ガス再結合器や触媒をバイパスする流れ等の異常はありませんでした。

(4) 5号機希ガスホールドアップ塔A塔の温度上昇に関する点検・調査結果

平成20年12月30日、5号機の気体廃棄物処理系の系統隔離後に、希ガスホールドアップ塔A塔の温度が最大約31°Cまで上昇しており、排ガス再結合器以降の系統内の水素濃度は、排ガス流量の増加量に基づき最大約24%まで上昇していたと推定しました。この温度上昇は、系統内の水素が、系統隔離時動作した弁の金属摩擦により着火し、燃焼したことによるもので、希ガスホールドアップ塔A塔への延焼はなかったものと推定しました。

なお、4号機では、希ガスホールドアップ塔の温度上昇はなく、水素燃焼の発生はありませんでした。

尚、詳細な報告が下記に報告されている。

http://www.nisa.meti.go.jp/genshiryoku/files/090623_H5.pdf

浜岡原子力発電所 5 号機 水素濃度上昇による原子炉手動停止について