

浜岡 4/5 号機 気体廃棄物処理系水素/酸素再結合触媒性能の低下に関する検討

Study of Degradation of Off-Gas H₂/O₂ Recombination Catalyst at Hamaoka Unit 4 and 5

中部電力	大隅 寛恭	Hiroyasu OOSUMI	Member
	武藤 誠志	Seishi MUTO	Member
日立GEニュークリア・エナジー	川辺 健一	Kenichi KAWABE	Member
	川寄 透	Toru KAWASAKI	Member

By evaluating the phenomena that hydrogen concentration of outlet gas in the off-gas treatment system at Hamaoka Unit 4 and 5 had increased, it was concluded that the causes of the phenomena were transformation of support alumina by alteration of manufacturing process of catalysts and the deactivation by catalyst poisoning material. Therefore, the manufacturing process was modified and the poisoning material was identified and removed. Moreover, developments such as catalyzer performance monitoring technology with thermometers have been continued in order to improve the reliability of the system.

Keywords: Catalyst, Off-Gas System, Recombiner Degradation, Boehmite, Organic Silicon

1. 緒言

沸騰水型原子炉(BWR)は、冷却水を原子炉内で直接沸騰し蒸気を生成する。その際、冷却水の一部が放射線により分解し水素と酸素を生成する。これら水素と酸素は気体廃棄物処理系に導かれ、触媒を充填した排ガス再結合器にて、水に戻される。

しかしながら、浜岡原子力発電所4、5号機において、定期点検後の原子炉起動時に気体廃棄物処理系排ガス再結合器出口水素濃度が上昇したため、原子炉を手動停止させ、点検および調査を行った。その結果、排ガス再結合器で用いられた触媒の性能が低下していたことが判明した。そこで、再結合器触媒の性能低下原因の究明と対策を行い^[1]、健全な状態でプラントを再起動できた。

本報では、浜岡原子力発電所4、5号機において行った再結合器触媒性能低下原因究明結果および実機において選定した対策を示す。さらに、再結合器の信頼性向上および保全技術の確立を目指した触媒性能監視技術についても述べる。

2. 触媒性能低下要因の調査と対策

2.1 担体の形態変化

浜岡原子力発電所4号機および5号機の排ガス再結合器で使用される触媒は、ニッケルクロムの発泡金属上にアルミナ担体を添着し、その表面に白金微粒子を担持したものである。アルミナは細孔構造を持つため比表面積が大きく、高い反応効率が期待できる。

担体のアルミナの原料としてベーマイトが用いられるが、焼成処理によりγアルミナに変換して使用する。γアルミナは、比表面積が大きく触媒の担体として好適である。

浜岡5号機および4号機において水素濃度上昇が発生した触媒と同一ロットの未使用の触媒をX線回折法(XRD)および熱重量測定により評価したところ、担体にはベーマイトが多く存在した^[1]。触媒の担体に存在したベーマイトは、触媒製造時に脱塩素のために実施した高温高圧での温水洗浄処理により生成したと想定された。さらに、浜岡5号機で使用された触媒は、塩素濃度をより低減するために脱塩素処理時間が従来よりも延長されていたことから、ベーマイトの割合が増加したものと考えられた。

ベーマイトを有する触媒は、図1に示すように未使用品と比べると性能試験後や実機での使用後のように熱履歴を受けると、比表面積やCO吸着量が大きく低下する特徴を有していた^[1]。この事実より、ベーマイトはγアルミナに比べ不安定であるため、再結合反応に伴う温度上昇により脱水縮合が生じアルミナの細孔が閉塞するとともに、細孔中に存在する白金がアルミナ担体中に埋没することにより触媒活性が低下したものと考えられた。

ベーマイト形成による性能低下を避けるため、触媒製造の最終工程に500°Cで再加熱処理を追加し、ベ-

連絡先: 大隅寛恭
中部電力株式会社 浜岡原子力発電所
保守部 保守管理課
〒437-1695 静岡県御前崎市佐倉 5561
E-mail: Oosumi.Hiroyasu@chuden.co.jp

マイトを γ アルミナに転換した改良触媒を製作した。改良触媒の、CO 吸着量と比表面積を試験前後で測定した結果、図 1 に示すように改良触媒の使用前後の CO 吸着量と比表面積の低下量は、従来品に比べて極めて少なく、安定した性能を有する触媒に改善できることを確認した。

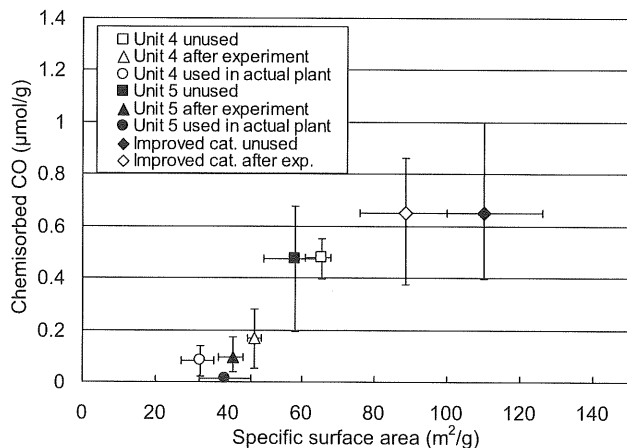


Figure 1. Correlation between specific surface area and CO chemical sorption

2.2 被毒物質による触媒活性の低下

浜岡 4 号機および 5 号機の触媒表面の付着成分を SEM-EDX で分析したところ、約 2%の Si が検出された。未使用触媒の分析では Si は検出されていないことから、実機の触媒に存在した Si は、運転中に付着した成分であり、触媒性能の低下に影響している可能性が考えられた。そこで発電プラント内での Si の発生源を調査したところ、低圧タービンのパッキンケースのシール材として、有機シリコン化合物を使用していることがわかった。このシール材を高温真空条件下 (150°C、5kPa) で揮発させたところ、低分子環状シロキサンが検出された。この低分子環状シロキサンは触媒の被毒物質として作用する可能性があることも報告されている⁴⁾。

これらの状況証拠を確認するため、シール材の触媒性能への影響を評価する試験を行った。試験に用いた触媒サンプルは、浜岡 4 号機、5 号機と同仕様触媒および対策品として選定した改良触媒を用いた。

試験は直径 25mm、高さ 11mm の触媒を 5 層装荷した反応管に水素、酸素、空気、水蒸気を原子炉熱出力 25%の条件を模擬した濃度で通気した。また、有機シリコンの影響を確認するため、触媒の上流側に 2g のシール材を設置した。出口側ガス中の水素濃度の経時変化をガスクロマトグラフにより測定した。その結果、図 2 に示すように、ベーマイト量の最も多い 5 号機の触媒は水素濃度上昇速度が最も速く、担体を γ アルミナに変換した改良触媒については、水素濃度上昇は試験期間中ほとんど生じなかった。

このことから、シール材から揮発した低分子環状シロキサンが触媒上の白金表面を被覆し、触媒の性能低下をもたらしたことがもう一つの原因と評価した。

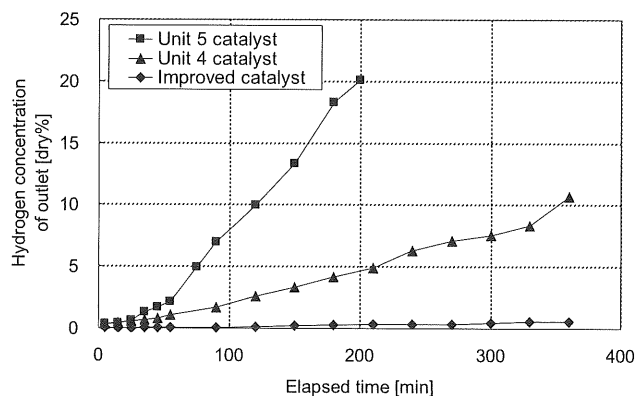


Figure 2. Influence of organosilicon sealant on the performance of the improved catalyst compared with that of the conventional catalysts

2.3 触媒劣化対策適用結果

上述の触媒性能低下原因の究明結果に基づき、浜岡 4 号機、5 号機では、触媒製造工程を見直し再加熱処理を追加することで、ベーマイトを有する触媒より安定かつ耐被毒性の高い γ アルミナに変換した改良触媒に取り替えた。また低圧タービンのパッキンケースから有機シリコン系シール材を除去し、代わりに亜麻仁油を使用した。これらの触媒性能劣化抑制対策を適用した、浜岡 4 号機、5 号機は、再結合器の性能を健全に維持したまま起動することができた。

3. 信頼性向上のための技術開発

3.1 触媒性能監視技術

運転中の触媒性能の変化を連続監視するモニタリング技術を確立することにより、再結合器の性能監視が可能となる。特に、触媒層の高さ方向の性能変化をモニタリングすることが可能となれば再結合触媒の取替え時期の判定ができる。

触媒上で水素酸素再結合反応が起こると反応熱が発生し、これにより排ガスの温度が上昇する。入口温度やガス濃度は、定格運転中は安定しており大きく変動しないため、運転中の触媒層の温度はほぼ一定である。一方、触媒は被毒などによる性能低下が起こると、反応速度が低下する。また、上流側からの被毒により性能低下する場合には上層の触媒から順に劣化していく¹⁾。したがって、性能低下時には触媒の上層から温度が低下するため、触媒各層に温度計を設置することにより、出口の水素濃度が上昇する前に触媒の性能低下を知ることが可能となる。触媒層への温度計設置の構造を図 3 に示す。触媒層の中央に温度計の案内管を通し、そこに複数の高さ位置に熱電対を設置し、各触媒層の温度変化を連続に測定できる連続性能監視技術を考案した。

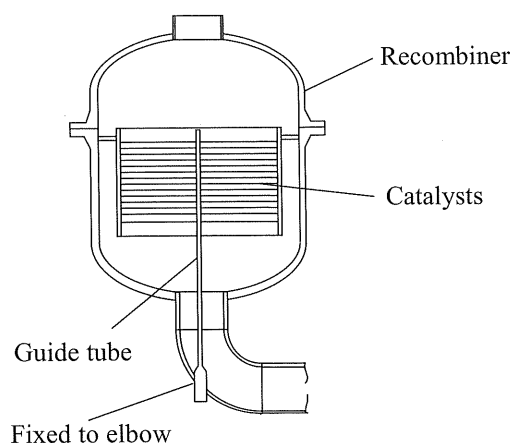


Figure 3. Scheme of the recombiner in which thermocouples are installed

4. 結言

気体廃棄物処理系の水素濃度上昇事象に対して、原因究明結果に基づき、触媒特性の改良および被毒物質を除去する等の触媒劣化抑制技術を確立した。

一方では、長期的な視野に立ち、触媒性能監視等の技術開発を継続し、成熟した保守・点検技術の確立を目指す。

参考文献

- [1] T. Kawasaki, et al., Proceedings of the 18th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE18-29155, May 17-21, 2010, Xi'an, China.
- [2] K. Arnby et al., Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 1-7.