

ナトリウム冷却高速炉に適用可能な 新水素製造システムの提案

中桐俊男・加瀬健・加藤章一・青砥紀身

核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 要素技術開発部

311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002

A New Concept of Hydrogen Production System for Sodium Cooled FBR

Toshio NAKAGIRI, Takeshi KASE, Shoichi KATO and Kazumi AOTO

Advanced Technology Division, O-Arai Engineering Center,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4002 Narita-cho, O-Arai-machi, Ibaraki-ken 311-13

A new thermo-chemical and electrolytic hybrid hydrogen production system in middle temperature range is newly proposed to realize the hydrogen production from water by using the heat generation of sodium cooled Fast Breeder Reactor (FBR). The system is based on sulfuric acid synthesis and decomposition process developed earlier (Westinghouse process), and sulfur trioxide decomposition process is facilitated by electrolysis with ionic oxygen conductive solid electrolyte to reduce the operation temperature 200°C-300°C lower than Westinghouse process. Experimental apparatus to substantiate the hydrogen production system was manufactured, and several hydrogen production experiments were performed. Maximum operation duration was about 5 hours, and almost stable generation of hydrogen and oxygen was observed. Hydrogen and oxygen production rate in the experiments was about 5ml/h and 2.5ml/h, respectively.

Keywords: hydrogen production, thermo-chemical and electrolytic hybrid process, middle temperature range, solid electrolyte, sulfuric acid

1. 緒言

核燃料サイクル開発機構（以下サイクル機構と称する）では、高速増殖炉（FBR）サイクル実用化戦略調査研究（Feasibility Study）の中で、多目的小型 FBR を用いた水素製造の可能性について検討しており、この一環として、水を原料とし、二酸化炭素（CO₂）を排出しない高効率の水素製造法の検討が行われている[1]。

既存の水素製造法のうち、熱化学法は地球上に無尽蔵に存在する水を原料とし、CO₂を排出しないとともに、40%を越える熱効率が期待できるという優れた特徴を有する。このため、これまで 2,000～

3,000 を越えるプロセスが提案され、国内外で高温ガス炉への適用が検討され、実用化に向けた研究が進展しているが[2, 3]、800°C～900°Cの高い温度を必要とすることから、これまで FBR への適用は検討されていなかった。

サイクル機構では、高温用の熱化学法の中でも高い実用性が期待できる硫酸生成・分解プロセスを組合せた熱電併用ハイブリッドプロセスの一種である Westinghouse プロセスに着目し、約 800°C の SO₃ 熱分解反応を約 500°C の電気分解に置き換えて FBR の排熱を利用した水素製造を可能としたハイブリッド熱化学法を独自に提案して、その実証を目指した調査・検討を進めている[4]。ハイブリッド熱化学

法では、約 500°Cにおいてプロセス全体でも理論電解電圧が約 0.5V 以下と予想されることから、水を直接電気分解する場合の約 1V の 1/2 以下の電圧での水素製造の可能性がある、消費電気エネルギーの大幅な低減が期待できる。さらに、硫酸のみを使用することによる簡素な装置構成が実現するとともに、IS(iodine-sulfur)プロセス、sulfuric acid-bromine hybrid process 等の熱化学プロセスで使用されている活性の強いヨウ素、臭素等を使用しないことから、材料腐食の問題を大幅に低減可能である。安全性の面からも、水素発生を低温で行うために水素爆発の危険性を低減できる等の長所を有する。

本報は、ハイブリッド熱化学法の原理の概要、および、ハイブリッド熱化学法による水素製造を実証するために実施された実験の結果について報告する。

2. ハイブリッド熱化学法の提案と実証

2.1 ハイブリッド熱化学法の概要

ハイブリッド熱化学法は米国の Westinghouse 社により開発された硫酸の生成、分解反応を組合せたプロセスをベースとしており、(1)~(3)式に示されるように硫酸の生成反応で水素が、硫酸分解反応で酸素が発生する[4]。(1)式および(3)式の反応は電気分解反応であり、(2)式は熱分解反応である。

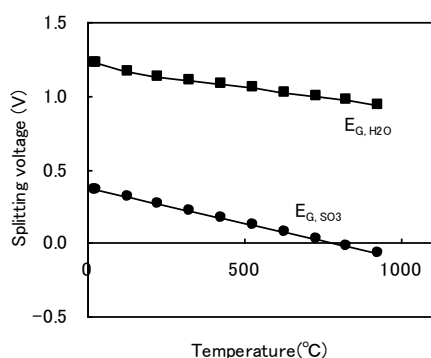


図1 水と SO₃ の理論電解電圧計算結果

(1)式の理論電解電圧の値は文献によって異なるが、0.17V~0.28V とされている。実際に電気分解を行う際のセル印加電圧は電流密度によって異なるが、おおよそ 0.5V 以上となっている。また、Research Center Julich と Joint Research Center (Ispra) of European Commission の協力により行われた実験では、10NL/h の H₂ を 600 時間にわたり発生することに成功しており、また、達成可能な熱効率は 40~51%であることが報告されている[2, 3]。

ハイブリッド熱化学法では、最も高温を必要とする(3)式の SO₃ 分解反応を FBR の冷却材温度の 550°C 以下でも可能とするため、酸素イオン伝導性の固体電解質を使用した電気分解を適用している。(3)式の電気分解に必要な理論電解電圧は、(4)式により計算される。

$$E_G = \Delta G_r / (nF) \quad (4)$$

図1に水と SO₃ の理論電解電圧の計算結果を合わせて示すが、500°Cにおける SO₃ の理論電解電圧は 0.13V となる。

以上のことから(1)式と(3)式の理論電解電圧の合計は約 0.3V となり、約 500°Cにおいて水蒸気を直接電気分解する場合の約 1V に比べ非常に低い電解電圧で水を水素と酸素に分解することが可能となる。

これまで、8mol%のイットリア安定化ジルコニア (8molYSZ) を用いた SO₃ 電解実験を実施し、図2に示すように 500°Cでは 0.5V 以上で、550°C以上では 0.25V の低い電圧で電流値にほぼ対応する酸素発生を確認している。

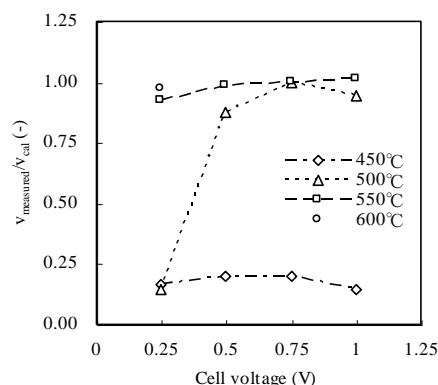


図2 SO₃ 電解試験時の発生酸素量 / 電流測定値による酸素量の割合

表 1 FBR 発電効率を考慮した熱効率の評価結果

		H ₂ SO ₄ 濃度 = 100%		H ₂ SO ₄ 濃度 = 65%	
		熱回収あり	熱回収なし	熱回収あり	熱回収なし
必要エネルギー (kJ/mol)	Σ ΔG (電気)	113	113	113	113
	Σ TΔS (熱)	238	321	242	543
	Total*	521	286	525	827
H _{HHV} (kJ/mol)		285.8			
熱効率(η)		0.55	0.47	0.54	0.35

*: Σ ΔG/ 発電効率(0.4)+ Σ TΔS

また、FBR の発電効率に近い 40% の発電効率 (表 1 中では 0.4) を考慮した化学反応ベースの理想的な熱効率評価によって、表 1 に示すように硫酸濃度と熱回収の有無により熱効率が 55%~35% の範囲で変化するという結果を得ている [4, 5]。

2.2 水素製造原理実証試験

図 3 にフロー図を示す実験装置を用いて、ハイブリッド熱化学法の水素製造原理を実証するための実験を実施した。実験条件を表 2 に示す。

実験装置を構成する主要機器は亜硫酸電解器、硫酸加熱器、SO₃ 電解器、SO₂ 吸収器である。SO₃ 電解用の固体電解質は 8molYSZ 管を使用し、YSZ 管の内外面には白金ペーストを焼成した電極を取り付けた。また、亜硫酸電解器用隔膜には Nafion117 を使用した。2 つの電解装置への電圧印加および電流値測定には北斗電工製ポテンシオスタット・ガルバナスタット HA-151 を使用し、SO₃ 電解器で発生する酸素濃度測定には東レ製酸素濃度計を、亜硫酸電解器で発生する水素濃度測定には水素濃度計を使用した。高温硫酸に接する SO₃ 電解器の内部は金メッキを施したステンレスまたは Hastelloy 製とし、硫酸加熱器は石英ガラス製とした。

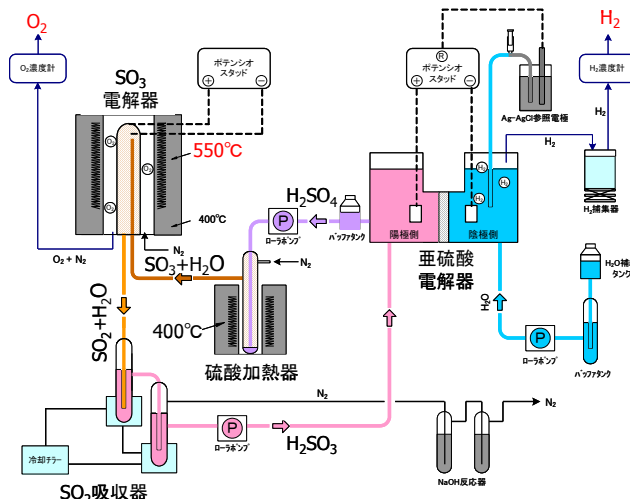


図 3 水素製造原理実証試験装置フロー

表 2 水素製造原理実証試験条件

部位	温度	電極部印加電圧
硫酸加熱器	400°C	—
SO ₃ 電解器	YSZ部: 550°C YSZホルダ: 400°C 入口配管: 400°C 出口配管: <300°C	+0.75V
SO ₂ 吸収器	約10°C	—
亜硫酸電解器	室温	発生電流がSO ₃ 電解器と同じになるように電圧調整

硫酸加熱器入口流量: 硫酸0.6ml/min、N₂パージガス100ml/min
硫酸水溶液の濃度: 50mass.% (硫酸加熱器~亜硫酸電解器の陽極側)、
1mass.% (亜硫酸電解器の陰極側)

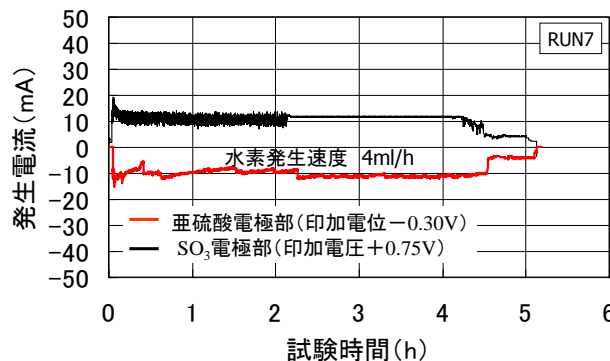
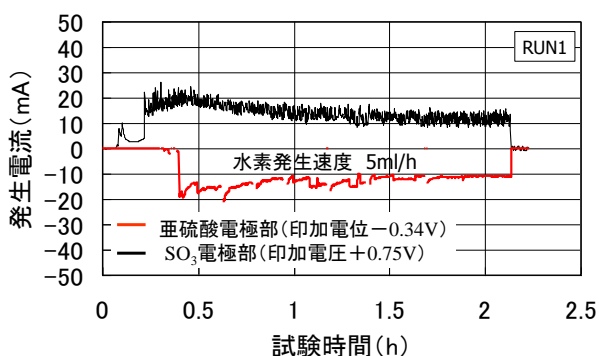
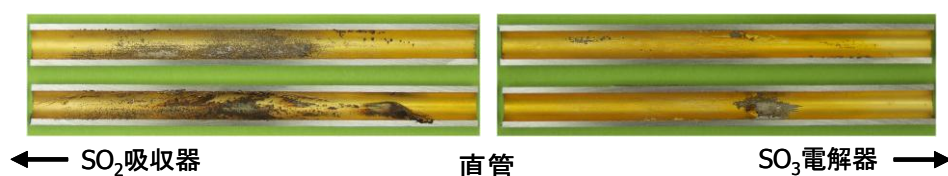


図 4 実験時 (RUN1、RUN7) 電流値の経時変化



硫酸凝縮部（露点部）：金メッキの剥離有り
 （金メッキ施工時の欠陥、継手締付時の傷から腐食が進行）

図5 試験後のSO₃電解部出口配管内部

実験開始時には、亜硫酸電解器の陽極側およびSO₂吸収器には50wt%の硫酸を、亜硫酸電解器の陰極側には1wt%の硫酸を所定量入れ、ローラーポンプによる50wt%硫酸の循環流速は0.6ml/minとした。

実験中を通じて、SO₃電解器のYSZ管部分および硫酸加熱器は、電気ヒーターによりそれぞれ550℃および400℃に、またSO₂吸収器はチラーにより約10℃に維持した。また、SO₃電解器の印加電圧は0.75Vに設定し、亜硫酸電解部の印加電圧は電流値がSO₃電解部と等しくなるように制御した。

実験は4回（RUN1、RUN5、RUN6、RUN7）実施された。第1回目 RUN1 および最長実験時間の約5時間を達成したRUN7において測定された電流値の経時変化を図4に示す。運転時間は4回の実験の合計で約9時間である。RUN1からRUN7の4回の試験において、ほぼ10mAの電流値が得られた。RUN1では実験開始から1時間後にかけて、RUN7では約10分後までの間にSO₃電解部出口配管部の温度上昇と対応した電流値の低下が見られる。これは、実験中の出口配管温度の上昇にほぼ対応しており、配管内ガス温度の上昇・膨張が、ガス流通を阻害しているためであると考えられる。

測定された電流値から算出された水素発生速度は4.03ml/h～5.04ml/h、酸素発生速度は2.07ml/h～2.78ml/hであり、4回の試験で発生した水素および酸素量の合計はそれぞれ、35.00mlおよび20.99mlである。電流値から算出された酸素発生量は、酸素濃度計による測定値とよく一致した。しかし、水素捕集器による測定が不調であり、水素発生量に関するデータは電流値から算出されたもののみである。このため、水素発生の確認は、亜硫酸電解器陰極側で発生したガスのガスクロマトグラフ

測定により行った。また、亜硫酸電解器の陽極側でガス発生は見られなかった。

試験後の目視観察の結果、図5に示すようにSO₃電解器出口配管部の一部に凝縮硫酸によると見られる金メッキの剥離が見られたものの、SO₃電解器内部の金メッキ部分には著しい腐食は見られなかった。また、YSZ管内表面ではSEMによる観察結果から白金ペースト焼成により作成した多孔質電極の脱落が見られたが、RUN1試験前とRUN7試験後に空気供給により実施したYSZ管の酸素透過性能確認ではほぼ同等の性能が得られ、実験中に実質的なSO₃電解性能の低下は起こっていないと考えられる。

3. 結論

(1) 既存の熱化学水素製造法の一種であるWestinghouseプロセス中で最も高温の約800℃を必要とするSO₃分解反応に固体電解質による電気分解を適用して約500℃まで低温化し、ナトリウム冷却型高速炉に適用可能な水素製造システムを提案した。これまでに、8molYSZを用いたSO₃電解実験により約500℃においても0.5V以下の低電圧でSO₃電解・酸素発生が可能であることを確認するとともに、化学反応ベースの理想的な熱効率評価によりFBRの発電効率の約40%を上回る熱効率の達成可能性を確認した。

(2) ハイブリッド熱化学法による水素製造原理を実証するための実験装置を製作し、実証試験を計4回実施した。実験では最長約5時間、合計約9時間のほぼ一定した水素および酸素発生が得られ、水素発生速度は4.03ml/h～5.04ml/h、酸素発生速度は2.07ml/h～2.78ml/hであった。また、SO₃電解装置

内には有意な腐食は認められず、YSZ 管の電解性能の低下もなかった。しかし、SO₃ 電解装置出口配管内に凝縮硫酸によると考えられる金メッキステンレス配管の腐食が見られた。

E_G : 理論電解電圧(V)

n : 反応に関与する電子数 (酸素原子 1 個につき 2 個)

F : ファラデー定数 (=96.55kJ/V · g)

V_{measured} : 酸素濃度測定値から算出した酸素発生速度
(mol/sec)

V_{cal} : 電流測定値から算出した酸素発生速度(mol/sec)

ΔG : ギブス自由エネルギー変化、表 1 中では電気エネルギーとして供給

$T\Delta S$: 反応に必要な熱エネルギー

H_{HHV} : 水素の高発熱量(kJ/mol)

η : 熱効率 (= $H_{\text{HHV}} / (\Sigma \Delta G / 0.4 + \Sigma T\Delta S)$ 、0.4 は FBR 発電効率 40%を想定)

参考文献

1. 可児吉男、「高速増殖炉 (FBR) を利用した水素生産研究」、原子力 eye、Vol.49 No.1, 26(2003)
2. IAEA, "Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power", IAEA-TECHDOC-1085
3. W. Weirich, K. F. Knoche, F. Behr, et al., "Thermochemical processes for water splitting - Status and outlook", Nuclear Engineering and Design 78,(1984)
4. 中桐俊男、大滝明、星屋泰二、青砥紀身、「高速炉を用いた熱・電気併用による水素製造技術」、日本原子力学会和文論文誌、Vol.3 No.1 (2004)
5. Toshio Nakagiri, Taiji Hoshiya, Kazumi Aoto, "A new thermochemical and electrolytic hybrid hydrogen production process for FBR", Proc. of GENES4/ANP2003 (2003)