

研究室紹介

# 原子力による水素製造のための熱化学法の研究開発

小貫薫、久保真治、岩月仁、笠原清司、田中伸幸、今井良行

独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力水素・熱利用研究センター 水素利用研究開発ユニット

ISプロセス信頼性確認試験グループ

〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

## 1. はじめに

高温ガス炉は1000℃近い高温の熱を取り出せる原子炉です。このため、発電の高効率化に加えて、熱を必要とする各種産業プロセスへの熱供給により原子力利用分野を大きく広げることが可能です。また、高温ガス炉は、炉心の熱容量が大きく、かつ、炉心の温度が上昇すると核分裂反応を抑制する物理現象の影響が大きくなり自然に出力が減少するため、万一冷却材がなくなるなどの事象が生じて、原子炉の外から自然放熱により炉心溶融を起こすことなく受動的に冷却できるような設計ができるなどの優れた安全性を有しています。

日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）は、このような優れた特長を有する高温ガス炉に関する原子炉技術及び熱利用系の研究開発を進めています。Fig. 1に、原子力機構が茨城県大洗町の大洗研究開発センターに建設した熱出力30MWの高温工学試験研究炉(HTR)の外観写真、鳥瞰図、代表仕様、及び、被覆燃料粒子と呼ば

れる耐熱性に優れた粒子を基本要素とする燃料の構造を示します[1]。原子力機構では、HTTRを用いて、1998年の初臨界達成以後、高温ガス炉固有の高い安全性の実証試験などを行い、実績を積み上げてきました。本年3月には、原子炉から950℃の高温ヘリウムガスを取り出す条件で50日間連続運転を行い、高温の熱を安定に供給する技術を実証しています。

高温ガス炉の熱利用技術として、熱化学水素製造法ISプロセスの研究開発を進めています。ISプロセスは、以下の3つの熱化学反応を組み合わせ水素を分解する化学プロセスです。

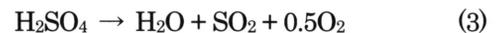


Fig. 2に、プロセス構成を示します。(1)の反応は、水、ヨウ素及び二酸化硫黄の反応によりヨウ化水素酸と硫酸を生成する反応で、ブンゼン反応と呼ばれています。生成した酸は、それぞれ、濃縮、蒸発の後、(2)と(3)の反応により熱分解し、水素と酸素を得ます。また、これらの反応で生じるヨウ素と二酸化硫黄を、(1)の反応の原料として再利用することにより、ヨウ素と硫黄について閉じたサイクルを構成することができ、プロセスの正味の変化は水の分解になります。

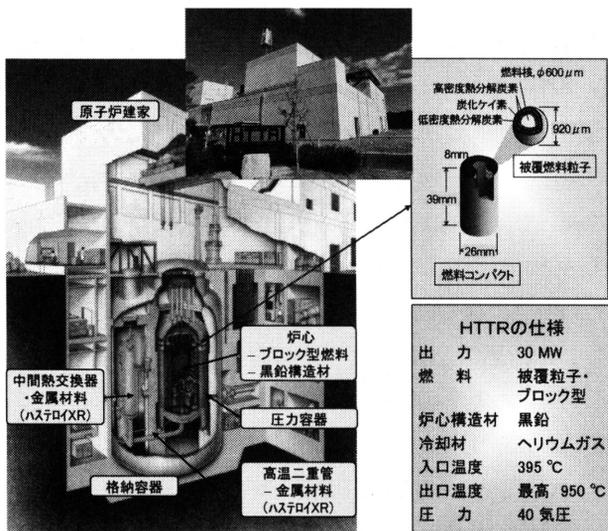


Fig.1. 高温工学試験研究炉(HTR)

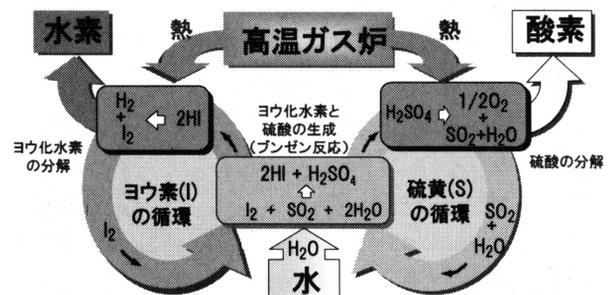


Fig.2. 熱化学水素製造法ISプロセス

ISプロセスは、これまでに提案された多くの熱化学サイクルの中で、段数の少ない単純な反応構成、大規模化に適した熱反応のみで構成される純粋熱化学サイクル、スケールアップが容易な（固体を含まない）流体プロセス、40～50%の高い水素製造効率の可能性、などの特長を持っています。高温ガス炉で得られる1000℃近い高温の熱によってISプロセスを駆動することにより、二酸化炭素を排出しない大規模水素製造が可能です。

原子力機構の原子力水素・熱利用研究センターでは、HTTRとISプロセスを組み合わせた原子力による水素製造の実証をゴールとする研究プロジェクトを推進しており、私たちのグループはISプロセスの研究開発を担当しています[2]。以下、私たちの研究内容を紹介します。

## 2. 研究内容

### 2.1 閉サイクル連続水素製造の実証

ISプロセスは、1970年代に提案されて以来、多くの研究が行われてきました。しかし、副反応の抑制、昇華しやすく室温で固化するヨウ素の取り扱い、腐食性の強い硫酸やヨウ化水素酸などのプロセス溶液の組成計測などの科学的、技術的な課題に対する知見やノウハウが不十分であったため、先に示した3つの反応を組み合わせる実際にプロセスを制御運転することは出来ませんでした。

そこで、私たちのグループでは、ISプロセスの反応と分離を連続かつ安定に行うことの実証を目的とした研究を行い、その蓄積をもとに、1997年、実験室規模試験装置を用いて水素製造量毎時1リッターで48時間連続水素製造試験を行い、ISプロセスによる連続水分解を実証し

ました。

さらに、2004年には、安定した水素製造を行うために必要なベンゼン反応溶液組成の計測及び制御を自動化する手法を開発し、ガラス製のベンチ試験装置 (Fig.3) を用いて1週間にわたる連続水素製造（水素製造量毎時30リッター）を行い、開発した手法の有効性を確認しました。

### 2.2 耐食装置材料の探索と機器の開発

ISプロセスでは、硫酸やヨウ化水素酸など腐食性の高い物質を取り扱う必要があります。しかも高温高压で流体を取り扱うため、装置材料には、従来の化学プロセスの操作条件に比べて格段に厳しい腐食環境における耐食性が求められます。従って、そのような環境で耐食性を有する材料選定は、ISプロセスを開発する上で不可欠な重要な課題でした。そこで、私たちは、ISプロセスの代表的なプロセス環境における各種市販材料の腐食試験を行い、装置材料の候補材料を探索しました。

そして、この試験で得た知見をもとに、開発すべき課題の多い機器の開発研究に進み、まず、硫酸分解器に取り組みました。

硫酸分解器は、高温ヘリウムガスの顕熱を用いて、濃硫酸を300℃～500℃の高温で沸騰蒸発させる機器であり、分解器では硫酸の蒸発とともに $\text{H}_2\text{SO}_4$ の一部が $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SO}_3$ に分解する現象も生じます。材料スクリーニング試験により、この環境では、耐食性シリカ皮膜を安定に形成できる十分なケイ素を含有する物質（炭化ケイ素、窒化ケイ素、高ケイ素鋳鉄等）が優れた耐食性を示すことが分かりましたが、いずれも脆性材料であり、単体で構造材料として用いることや大型構造材を製作することは困難です。また、装置材料には、高温ガス炉から供給される高温のヘリウムガスの熱を効率よく硫酸に伝える機能も求められます。そこで、耐食性、熱伝導性に優れた炭化ケイ素を素材に選定し、セラミックスの製作性を考慮して、単純な多孔円筒構造を有するセラミックス製伝熱ブロックを基本単位とする硫酸分解器を考案しました。Fig.4に構造概念を示します。ブロックの積み上げにより所要規模に対応し、パネの力を利用して金属とセラミックスの気密接続を確保する構造です。次いで、この概念の成立性を検証するため、熱交換器の試作に取り組み、水素製造量毎時30m<sup>3</sup>規模のプラントに想定される大きさを持ったセラミックス構造体を試作し、製作性及び組立性を確認しました。さらに、その試作体を用いて、

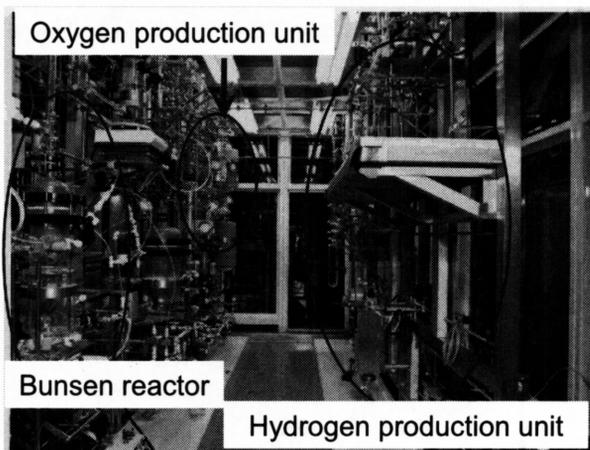


Fig.3. ベンチ試験装置

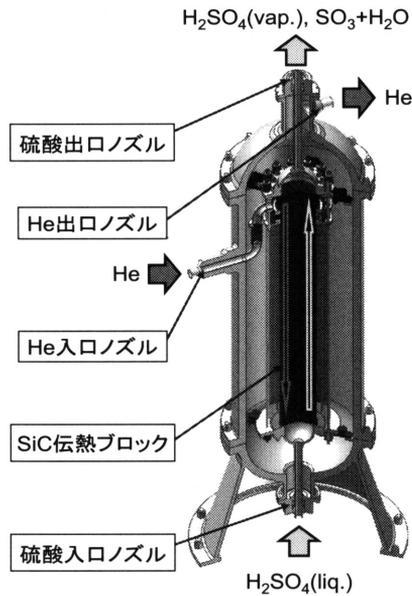


Fig.4. 硫酸分解器

地震を模擬した水平荷重を印加した状態でのヘリウムガス気密試験を行い、優れた気密性を確認しています。

当然、このような反応器だけでなく、配管やポンプなどにも、同様の耐食性が不可欠です。このため、市販ガラスライニング材のISプロセス環境への適用性試験、高温強酸溶液の輸送ポンプの開発研究などを行ってきました。Fig.5に、高温濃硫酸輸送用として開発した、炭化ケイ素を接液部材として耐圧金属筐体で覆った複合構造を有するプランジャーポンプの外観写真を示します。

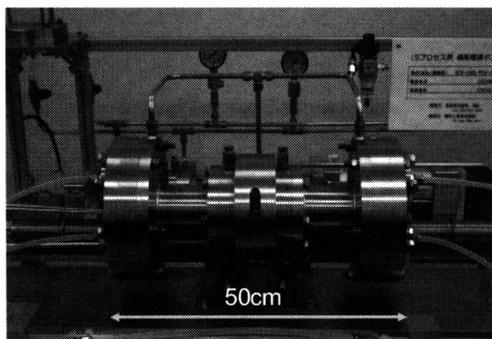


Fig.5. 硫酸輸送ポンプ

### 2.3 高効率化の研究

ISプロセスは、原子力エネルギーを水素エネルギーに変換するエネルギー変換プロセスであり、その変換効率、すなわち水素製造の熱効率は重要なプロセス特性です。

ISプロセスでは、二酸化硫黄ガスをヨウ素と水による

化学反応で吸収してヨウ化水素酸と硫酸の溶液をつくり、この溶液からヨウ化水素(HI)と硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を分離して、気相で熱分解を行います。これらの操作のなかでプロセスの熱収支を左右するのは溶液からHIやH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の気体を分離する操作であり、従って、この分離を効率よく行わせるための反応条件や分離操作の最適化が重要です。このような観点から、ブンゼン反応工程で純度の高い高濃度の硫酸及びヨウ化水素酸を製造するための反応条件の研究、ヨウ化水素酸を膜プロセスにより濃縮してHIガス分離を効率化させる分離方法の研究、などを進めています。

また、プロセス内熱交換も熱効率向上に重要です。硫酸分解工程での濃縮操作に直接接触型の熱交換器を適用して硫酸分解ガスの顕熱及び潜熱を効率よく回収する技術の研究などを行っています。

### 3. おわりに

私たちが進めている熱化学水素製造法ISプロセスの研究開発の概要を紹介しました。水素社会実現に貢献するため、今後とも、水を原料とする大量水素供給技術の開発を目指し、ISプロセスの研究開発に取り組んで参ります。

### 参考文献

1. [http://htr.jaea.go.jp/index\\_top.html](http://htr.jaea.go.jp/index_top.html)
2. <http://www.jaea.go.jp/04/o-arai/nh/index.html>



次号は、横浜国立大学「太田・光島研究室」の紹介です。