高速増殖炉に適用可能な水素製造技術の開発 ハイブリッド熱化学法の開発

日本原子力研究開発機構 中桐 俊男

日本原子力研究開発機構(以下、原子力機構と略記する)では、高速増殖炉の多目的利用研究の一環として、高速増殖炉で発生する熱と電気を利用し、水を水素発生原料として使用するハイブリッド熱化学法と呼ばれる水素製造技術を提案し、研究開発を進めてきた。

原子力機構では、ハイブリッド熱化学法による水素発生が可能であること、および、システムの制御性・装置耐久性を確認するために、実験室規模で水素製造実験を実施するとともに、大型化・高効率化を目指した研究開発を進めている。本報では、研究開発の現状および今後の計画について報告する。

I. 緒 言

近い将来、水素は電気とともに中心的な2次エネルギーとしての利用が期待されており、利用に向けた基盤施設整備とともに長期間安定供給が可能な技術開発が求められている。また、地球環境適合性およびわが国の乏しい化石・鉱物資源を考慮した場合、水のみを原料とした水素製造方法と1次エネルギー供給技術として原子力の組合せは重要なオプションの一つとなる。

なかでも、天然ウランの有効利用、プルトニウム(Pu)サイクルにより長期に安定な準国産エネルギー供給が可能な高速増殖炉(FBR)は、これら「長期間安定なエネルギーの供給」、「地球環境適合性」、「エネルギー自給率の向上」の3つの要件を満たす有望技術である。

原子力機構では、従来約800℃以上の高温が必要とされた硫酸の分解・合成反応を組み合わせた熱化学法をFBRで取り出し可能な約500℃まで低温化する方法を提案し、この方法をハイブリッド熱化学法と名付けて実用化に向けた研究開発を実施している。

II. ハイブリッド熱化学法の概要

1. ハイブリッド熱化学法の原理¹⁾

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、分解反応を組み合わせたプロセス²⁾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。(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。

(1)式の理論電解電圧の値は文献によって異なるが、0.17～0.28 Vとされ、実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0.5 V以上となっている。

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℃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、500℃で0.13 Vとなる。

$$E_G = \Delta_r G / (nF) \quad (4)$$

(4)式中で、 E_G は電解電圧、 $\Delta_r G$ は(3)式の反応のギブス自由エネルギー変化、 n は反応に関与する電子数((3)式では2個)、 F はファラデー定数である。

また、(1)式と(3)式の理論電解電圧の合計は約0.3 Vとなり、約500℃で水蒸気を直接電気分解する場合の約1 Vに比べ非常に低い電解電圧で水の分解が可能となる。これまで、固体酸化物燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)で使用される酸素イオン伝導性固体電解質である8 mol%イットリア安定化ジルコニア(8 mol%YSZ: Yttria Stabilized Zirconia)を用いたSO₃電解実験を実施し、低い印加電圧で電流値にほぼ対応する酸素発生を確認している³⁾。

2. ハイブリッド熱化学法の特徴

(1) 高い熱利用効率¹⁾

FBRプラントで発生する熱エネルギーを電気エネルギーに変換する効率(発電効率)は約40%であり、水を直接電気分解する際の熱利用効率は発電効率を上回ることではない。しかし、ハイブリッド熱化学法プロセスでは、電気エネルギー消費量($\Delta_r G$)を水の直接電気分解の1/2以下に減らし、残りを熱($T\Delta_r S$)で供給することで、発電時の熱利用効率低下の影響を小さくし、総合的な熱利

Development of a New Thermochemical and Electrolytic Hybrid Hydrogen Production Process for FBR: Toshio NAKAGIRI.

(2008年 3月31日 受理)

用効率を発電効率以上とすることが期待できる。理論的な計算では、水素製造量 1 mol に対し 500℃ の熱エネルギーが 242.1 kJ/mol 供給されれば、必要な電気エネルギー量は 113.3 kJ/mol とすることが可能で、発電効率 40% の FBR プラントの熱利用効率(η)は、(5)式のように 54% と計算される。この計算では 113.3 kJ/mol の電気エネルギーを発生するために、 $113.3 \text{ kJ/mol} / 0.4 = 283.3 \text{ kJ/mol}$ の熱エネルギーが必要と考えている。

$$\begin{aligned} \eta &= \text{水素の燃焼熱(高発熱量: } H_{\text{HHV}} = 285.8 \text{ kJ/mol}) \\ &\quad / \text{FBR からの総熱エネルギー供給量} \\ &= H_{\text{HHV}} / (\text{電気エネルギー供給量} / \text{発電効率} + \text{熱エネルギー供給量}) \\ &= 285.5 \text{ kJ/mol} / (113.3 \text{ kJ/mol} / 0.4 + 242.1 \text{ kJ/mol}) \\ &= 0.544 (54.4\%) \end{aligned} \quad (5)$$

ハイブリッド熱化学法でこのような高効率水素製造を実現するためには、(2)式の熱分解反応で投入する熱エネルギー、(1)式および(3)式の電気分解反応で投入する電気エネルギーをできるだけ少なくすることが必要である。投入熱エネルギーを減らすためには、必要以上の硫酸を循環させず、硫酸濃度をできるだけ高くすることが必要である。また、電気エネルギーの損失を減らすためには、(1)式および(3)式の電気分解における電圧損失・電流損失を極力小さくすることが必要である。

(2) プロセス構成上のメリット

ハイブリッド熱化学法と同様な硫酸の合成・分解反応を組み合わせた水素製造プロセスとして、硫酸に加えヨウ素を使用する IS プロセス、臭素を使用する sulfur-bromine プロセスなどがある。これらのプロセスでは、生成する HI, HBr の分離、分解等の操作が必要となり、プロセス構成が複雑となるが、ハイブリッド熱化学法では硫酸のみを使用することから、より簡素なプロセス構成が可能である。また、ハイブリッド熱化学法では、IS プロセス、sulfur-bromine プロセスで発生する HI, HBr のような腐食性の高い物質を使用しないことに加え、プロセス全体が低温化されることから、プラント構成材料の腐食の低減が期待できる。

(3) 高い安全性

FBR プラント等、原子力施設に適用する場合には、安全およびコスト上の観点から、原子炉プラントと水素製造プラントの隔離に対する要請が高い。

ハイブリッド熱化学法では、(1)式の水素生成反応は 100℃ 以下の低温で行われるため、原子力プラント内で行う必要はなく、原子力プラントとの系統分離も可能である。また、生成した水素と酸素が共存しないため、水素爆発の危険性は、潜在的に低く、水素が高温で生成しないことから自然発火の危険性も排除できる。

Ⅲ. ハイブリッド熱化学法の開发现状

これまでハイブリッド熱化学法により、水を分解して

水素・酸素を生成することが可能であることを実証するための実験に成功するとともに³⁾、さらに大型の 1 NI/h 規模実験装置を製作して、大型化に伴う課題抽出や水素製造効率評価に取り組んでいる⁴⁾。

第 1 図に 1 NI/h 規模実験装置の図を、第 1 表に実験条件を示す。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。高温で使用される SO₃電解部には前述の 8 molYSZ を使用しており、亜硫酸電解器では固体高分子型燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) で使用されるプロトン伝導性陽イオン交換膜のナフィオン (Nafion 117) を使用している。

実験において測定された電流値の経時変化の一例を第 2 図に示す。約 5 時間の実験中はほぼ安定して水素および酸素が発生しているが、亜硫酸電解器の陰極液中(水素発生側)で第 3 図に示すような固体硫黄の析出が起こった。この固体硫黄は、第 4 図に示すように、亜硫酸電解器の陽極側に供給された亜硫酸が陽イオン交換膜を通して陰極液中に移行し、陰極側での下記の反応により析出したものと考えられる。

この固体硫黄の析出のため、現状装置では数時間以上連続して運転することが困難となっており、亜硫酸の陽極液から陰極液中へのクロスオーバー量を低減可能な電解器の開発が長時間運転のために必須である。

また、第 1 表の実験条件からわかるように、現在の装置では、SO₃電解器および亜硫酸電解器では電圧損失が大きく、それぞれ理論電解電圧の数倍の電圧で運転している。高効率水素製造を実現するためには、これらの電圧損失を低減し、より低電圧かつ高電流密度が得られる電解器の開発が必要である。

第 1 図 1 NI/h 試験装置全体写真

第 1 表 水素製造実験条件

機器等	運転条件
硫酸循環量	1 ml/min
硫酸加熱器	650℃
SO ₃ 電解器	550℃, 0.85 V
SO ₂ 吸収器	8℃
亜硫酸電解器	常温, 0.95~1.0 V

第2図 水素製造実験時のガス発生履歴

陰極液(硫酸)

第3図 亜硫酸電解器陰極液中に析出した固体硫黄

第4図 亜硫酸クロスオーバーメカニズム

さらに、現在はプロセス内を循環する硫酸量が1 ml/min と非常にわずかではあるが、この量は1 NL/hの水素を発生させるのに必要な量の数十倍であり、ハイブリッド熱化学法が本来もっている高い水素製造効率の実証が困難となっている。高効率の実証のためには、硫酸

循環量は現状のままで、水素製造量が現状の数十倍規模(～100 NL/h)の水素製造試験装置を製作し、水素製造効率に関するデータを取得することが必要であると考えている。

Ⅳ. FBR プラントへの適用検討⁵⁾

ハイブリッド熱化学法を小型 FBR へ適用した原子力水素プラントの概念設計例を実施した。評価対象とした FBR プラントの諸元を第2表に、検討した水素製造プラントの系統概念図を第5図に示す。

2次ナトリウム冷却系の500℃以上の高温領域(熱出力の45%)に熱エネルギーが必要な硫酸蒸発部およびSO₃電解部を配置し、ハイブリッド熱化学法で必要となるSO₃電解部および亜硫酸溶液(H₂SO₃)電解部の2箇所の電気分解器へは、500℃以下の領域(熱出力の55%)に配した蒸気タービンを用いて発電する電力を供給する構成とした。なお、この検討では、上記プラント諸元の電気出力は電気分解および所内負荷としてすべてプラント内で消費することとしている。

基本的なプロセスは硫酸を利用した閉プロセスであり、硫酸蒸発器で蒸発したSO₃を電気分解して二酸化硫

第2表 FBR プラント諸元

項目	条件
熱出力	395 MWt
原子炉型式	ナトリウム冷却高速炉
1次系温度	550/395℃
2次系温度	540/350℃
電気出力	82 MWe

第5図 水素製造プラント概念

黄(SO_2)を生成し、さらに SO_2 を原料である水に溶解させた後、亜硫酸溶液を電気分解して H_2SO_4 に戻す過程で水素を製造する。硫酸濃度95 wt%とし、両電解部の効率を SO_2 電気分解効率85%、亜硫酸電気分解効率90%とした場合、対象としたFBRプラントの水素製造量は約47,000 Nm^3/h 、水素製造効率は高発熱量基準で42%と評価された。この値は現状の常温水電気分解の場合の38%(発電効率42%×電気分解効率90%)と比較して高い効率である。また、設計検討を通し、他の熱化学法で問題となる高温部の構造材料腐食が、比較的低温のプロセスであるため軽減できる可能性が示されている。

V. 今後の研究開発計画

高速炉とハイブリッド熱化学法システムの組合せによる水素製造を実用化するため、これまでに明らかとなった技術課題を解決するための研究開発を、国内大学、研究機関、ベンチャー企業等と協力して実施している。

1. 亜硫酸電解器開発

前述のように、現状では亜硫酸のクロスオーバーにより固体硫黄が発生して、長時間連続運転を困難としている。現在、原子力機構の量子ビーム応用部門で開発された高電流密度と低亜硫酸クロスオーバー量を両立可能な架橋イオン交換膜について性能確認実験を進めており、Nafion 117に比べ数分の1以下にクロスオーバー量を低減可能であることが実験的に確認されている⁶⁾。また、電解電圧を低減可能な電極触媒材料についても調査を横浜国立大学大学院工学研究院と共同で進めており、金触媒では従来の白金触媒よりも電圧を低減可能であることも確認されている⁷⁾。さらに、二酸化硫黄(SO_2)ガスを水に溶解させず直接亜硫酸電解器内に供給する方法を用いることで、クロスオーバー量の低減と電流密度の向上が両立可能な電解セルの開発も進めている。

2. SO_2 電解器開発

SO_2 ガス電気分解器における電気分解は SO_2 溶液電気

分解器と比較して消費電力が少なく、ロスした熱を回収することが容易であるため水素製造効率への影響は少ない⁵⁾。高効率の水素製造を達成するためには約550℃において実用的な効率で運転可能なセルの開発が必要である。現状では目標の1/100程度の約10 mA/cm^2 電流密度が得られているのみであるが、最も性能に影響を与えるのは電極表面反応であることがわかっており⁸⁾、より高い電流密度が得られる電極・電解質構造、高性能電解質の検討を(独)産業技術総合研究所エネルギー技術部門、福井大学工学部と協力して進めるとともに、第一原理計算を利用した SO_2 電解メカニズムの調査にも取り組んでいる⁹⁾。また一方で、現状で安定した性能を得られているYSZセルを小型化し、高密度に配置したコンパクトな電解セルの検討も進めている。

3. 効率実証用試験装置開発

既述のように、現状の1 NL/h 規模の試験装置では、プロセス内を循環させる硫酸流量が約1 ml/min と少ないにもかかわらず、1 NL/h 相当の水素製造に必要な硫酸量の数十倍となっており、ハイブリッド熱化学法が本来持つと考えられる高い水素製造効率の実証が困難である。硫酸循環量は現状のままで水素製造量が現状の数十倍以上規模(～100 NL/h)の水素製造装置を開発し、水素製造効率に関するデータを取得することが必要である。また、試験装置はさらなる大型化を想定して金属製機器・配管で構成することが必要であると考えられ、これまで候補材料の腐食試験を実施してきている¹⁰⁾。今後は、これまでの研究成果を基に必要な機器開発を開始する予定である。

これらの研究開発活動に加え、第4世代原子炉開発プロジェクト(GIF: Generation IV International Forum)の超高温ガス炉開発/水素製造プロジェクトに参加するとともに、国際原子力機関(IAEA: International Atomic Energy Agency)、経済協力開発機構(OECD: Organization for Economic Co-operation and Development)等の原子力水素製造関連の国際会議等にも参加して、欧米等における研究開発動向の調査・情報交換を行っている。今後とも国外・国内における研究協力を進め、効率的な研究開発を進める所存である。

— 参考文献 —

- 1) 中桐俊男, 他, “高速炉を用いた熱・電気併用による水素製造技術”, 日本原子力学会論文誌, **13**, [1], 88-94(2004).
- 2) W. Weirich, *et al.*, “Thermochemical processes for water splitting-Status and outlook”, *Nucl. Eng. Des.*, **78**, 285-291(1984).
- 3) T. Nakagiri, *et al.*, “Development of a New Thermochemical and Electrolytic Hybrid Hydrogen

- Production System for Sodium Cooled FBR”, *JSME Int. J. Ser. B*, **49**[2], 302-308(2006).
- 4) T. Takai, *et al.*, “Development of a New Thermochemical and Electrolytic Hybrid Hydrogen Production Process Utilizing the Heat from Medium Temperature Heat Source—Development of the 1 NL/h Hydrogen Production Experimental Apparatus”, *Proc. Hydrogen and Fuel Cells 2007*, Vancouver, p.233-242(2007).
- 5) Y. Chikazawa, *et al.*, “A System Design of a Fast Breeder Reactor Hydrogen Production Plant using Thermochemical and Electrolytic Hybrid Process”, *Nucl. Technol.*, **155**, 340-349(2006).
- 6) 中桐俊男, 他, “二酸化硫黄ガスを利用した水電解水素製造装置の開発”, 日本原子力学会和文論文誌, **7**[1], 58-65(2008).
- 7) 植田浩史, 他, “硫酸中での亜硫酸電解反応における金及び白金電極触媒”, 第31回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会, 2007.
- 8) C. Suzuki, *et al.*, “The refinement of the rate determining process in sulfur trioxide electrolysis using the electrolysis cell”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1771-1781(2007).
- 9) C. Suzuki, *et al.*, “Clarification of the Mechanism of Sulfur Trioxide Electrolysis—Evaluation of SO₃ and O Atom Adsorbed on Pt Surface”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **45**[1], 1-9(2008).
- 10) 高橋 亨, 他, “ハイブリッド熱化学法水素製造プラント用構造材料の腐食試験”, 日本原子力学会和文論文誌, **5**[4], 347-357(2006).

著 者 紹 介

中桐俊男(なかぎり・としお)

日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野) 高速炉水素製造, 高速炉用構造材料など。

書 評

誰も知らなかった小さな町の原子力戦争

田嶋裕起(前東洋町長), 233 p(2008.3), WAC(ワック).
(価格1,500円, 税別) ISBN 978-4-89831-119-6

高レベル放射性廃棄物地層処分の調査候補に名乗りを上げなかったら誰も知らなかった, 四国の南の小さな町が全国に一躍有名になった。

2006年3月, 10年以上もこの町の町長を務めた田嶋裕起氏が町の財政改革に悪戦苦闘していたところに交付金を町の行政に活用でき, かつわが国のエネルギー政策にも貢献できると勉強を始めた。そして2007年1月に文献調査応募, 町民の意思を問うために2007年4月に自らの意思で町長を辞任し, 4月22日の町長選に賭けた。そして田嶋氏は, 「反核」の嵐に包まれて「落選を覚悟していた」というとおりの惨敗であった。

この本は, その田嶋氏自身が, その1年余りの間の出来事の一部始終を語ったものである。

勉強を始めると, 「反核派」が乗り込んできて「誘致反対署名運動」など妨害運動を大々的にはじめ, マスコミもそれを

大きく報道し始め, 平穏だった町, 町民はその嵐の中に巻き込まれて, 「反核派」は町長の個人的なデマ, 誹謗, 中傷まで流し, 長年の連帯感, 信頼感もズタズタにされ, マスコミも事実の検証をせずに報道し, 橋本大二郎高知県知事の誘致反対をすることで有名になろうとする“パフォーマンス”にも足をすくわれてしまう。これらの当事者ならではの实话には驚くばかりである。

この東洋町の“小さな戦争”が契機となって, 国や事業者, そしてNUMO(原子力発電環境整備機構)がこの応募方式の改善に取り組み始めており, 田嶋前町長の敗戦は決して無駄ではなかったといえる。

高レベル放射性廃棄物地層処分立地がフィンランドに続きフランスでも実現しようとしているが, 世界3位の原子力発電国であるわが国は全くといってよいほど目処が立ってなく, 「反核派」の原子力反対の唯一最大の理由にまでされている。“小さな町”から我が国のエネルギー, 原子力の行く末を憂う原子力界必読の書である。

(三菱重工業・金氏 顕)