

I S プロセス装置材料スクリーニング試験 (II)

小貫薫*¹, 井岡郁夫*¹, 二川正敏*¹, 中島隼人*¹,
清水三郎*¹, 佐藤章一*², 田山一郎*³

*1 日本原子力研究所東海研究所高温工学部
〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

*2 日本原子力研究所高崎研究所
〒370-12 高崎市綿貫町1233

*3 千代田化工建設株式会社原子力プラント部
〒230 横浜市鶴見区中央2-12-1

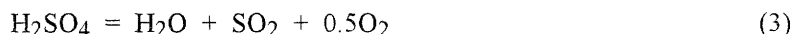
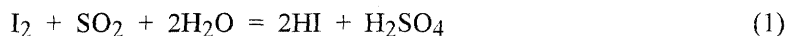
Materials of Construction for the Thermochemical IS Process, (II)

Kaoru ONUKI, Ikuo IOKA, Masatoshi FUTAKAWA, Hayato NAKAJIMA,
Saburo SHIMIZU, Shoichi SATO, and Ichiro TAYAMA

Materials compatibility was examined for the environments of hydriodic acid solution containing iodine ("HI_x" solution) in the iodine-sulfur water splitting process. The testing environments were (1) HI_x solution environment in the Bunsen reaction step, and (2) HI_x solution environment in the high pressure distillation column. Ta and SiO₂ showed excellent corrosion resistance in the former environment. Ta and Nb did in the latter environment.

1. 緒言

原研では、高温ガス炉の熱利用系開発の一環として、下記の化学反応により構成される熱化学水素製造法 I S プロセスの研究を進めている¹⁾。



本プロセスはヨウ素、硫酸などの腐食性の強い物質を扱うため、過酷なプロセス環境に耐える装置材料及び機器構造の選定・開発は大きな課題である。検討の第1段階として、我々は市販材料についてプロセスの代表的環境における耐食試験を進めており、これまでの試験結果の概要²⁾及び硫酸処理工程に関する試験結果³⁾についてはすでに報告した。本報では、ヨウ素及びヨウ化水素酸を含む溶液環境における試験結果について報告する。

ISプロセスでは、以下の工程でヨウ素及びヨウ化水素酸の処理を行う。まず、ヨウ素、二酸化硫黄、及び、水から反応(1) (ブンゼン反応)によりヨウ化水素酸と硫酸を生成し、過剰ヨウ素の共存下で生起する液液相分離現象により酸の分離を行う。ここで得られるヨウ化水素酸を含む液相は多量のヨウ素を溶解しており、HI_x溶液

と呼ばれる。次いで、 HI_x 溶液に微量含まれる硫酸を分離除去した後、蒸留によりヨウ素とヨウ化水素酸を分離する。最後に、ヨウ化水素酸の熱分解反応(2)により水素を得るとともに、ヨウ素を再生する。

本試験では、これらの工程の内、酸の生成・分離を行うブンゼン反応工程の HI_x 溶液の環境、及び、 HI_x 溶液の蒸留塔の環境における代表的な条件を取り上げ、金属、セラミックス、及び、有機材料の耐食性を検討した。 HI_x 溶液の蒸留については、種々の蒸留法が提案されているが、ここでは、高いプロセス熱効率の期待される高圧蒸留法⁴⁾の環境について試験した。

2. ブンゼン反応工程の HI_x 溶液環境における耐食試験

2.1 試験条件及び方法 標準試験条件として、モル比 $HI/I_2/H_2O=1/1/6$ の HI_x 溶液に硫酸が0.1wt%混入した溶液(以下、" HI_x 相溶液"と記す)を120°Cに加熱した環境を設定した。

表1 ブンゼン反応工程 HI_x 溶液環境での予備試験結果^{*1}

材料	試験液	57wt%HI		HI_x ^{*2}	
	結果	表面状態	腐食速度 ($mm \cdot y^{-1}$)	表面状態	腐食速度 ($mm \cdot y^{-1}$)
Ta		健全	0.0	健全	0.0
Zr		健全	0.0	健全	0.0
Hastelloy C-276		健全	0.1	肌荒れ	2.8
Ti		健全	0.2	健全	0.1
Inconel 625		健全	0.2	肌荒れ	13.5
Incoloy 825		軽い肌荒れ	1.4	溶失	-
Carpenter 20Cb		軽い肌荒れ	4.1	溶失	-
High Si Cast Iron		肌荒れ大	7.9	肌荒れ	4.5
Monel 400		溶失	-	溶失	-
SUS 304		減肉大	-	溶失	-
Pb		溶失	-	溶失	-
SiO ₂		健全	0.0	健全	0.0
SiC		健全	0.0	健全	0.0
Si ₃ N ₄		健全	0.0	健全	0.0
PFA		淡褐色化	0.0	褐色化	0.0
PPS		健全	0.8	健全	1.5
Vinylester CFRP		一部減肉	3.2	層間剥離	4.0
Polyimido CFRP		一部減肉	4.8	一部減肉	6.3
Polyimido		一部減肉	6.7	肌荒れ	16

*1) 液温: 95°C, 浸漬時間: 100hrs.

*2) 試験液組成: $HI/I_2/H_2O=1/1/6$ (in mol).

を用いた試験に先立ち、硫酸を含まない HI_x 溶液(以下、" HI_x 溶液"), 57wt%ヨウ化水素酸(以下、"共沸HI")を95°Cに加熱した環境での浸漬試験を行い、材料の耐食性を予備的に評価した。試験材料は、金属11種類(高Si鋳鉄, SUS304, Carpenter20Cb, Incoloy 825, Inconel 625, Hastelloy C-276, Monel 400, Pb, Ti, Zr, Ta), セラミックス3種類(SiO₂, SiC, Si₃N₄), 及び、有機材料5種類(Teflon PFA, ポリフェニレンスルフィド(PPS), ポリイミド, ポリイミドCFRP, ビニルエステルCFRP)であり、

10mm×40mm×3~5mmの試験片形状に加工して使用した。

試験は、リフラックスコンデンサー付きのガラス容器に1lの試験液を入れ、所定温度の液相環境に試験片を一定時間浸漬して実施した(比液量:約83ml/cm²)。まず、共沸HI及びHI_x溶液を用いた95℃、100時間の予備試験を行い、良好な結果の材料について、HI_x相溶液を用いた1次試験(100時間)を行った。2次試験(1000時間)は1次試験の結果から更に材料を絞って実施した。2次試験では、500時間経過時に試験液を更新した。

耐食性の評価は、主として脱スケール後の表面状態観察及び重量変化によって行い、必要に応じて走査電子顕微鏡(SEM)観察等を行った。

2.2 試験結果及び考察 95℃における予備試験の結果を表1に示す。高融点金属(Ta, Zr)及びセラミックス3種は、いずれの環境においても、重量及び外観に変化が見られず、良好な耐食性が認められた。Tiはこれに次いで耐食性があり、Hastelloy C-276及びInconel 625も比較的良好な結果を示した。有機材料では、PFAが良好な結果を示し、PPSがこれに次ぐ耐食性を示した。これら以外の材料は、激しい減肉や溶失を受けた。全般的に、HI_x溶液環境の腐食速度は共沸HI環境に比べて大きく、ヨウ素の共存は材料にとってより厳しい環境であることが分かった。なお、合金材料の耐食性はモリブデン含有量の増加と一致していた(Hastelloy C-276>Inconel 625>Incoloy 825>Carpenter20Cb>>SUS304, Monel 400)。

以上の予備試験結果に基づき、Ta, Zr, Ti, Hastelloy C-276, 高Si鑄鉄, SiO₂, SiC, Si₃N₄, 及び, Teflon PFA を選んでHI_x相溶液を用いた1次試験に供した。さらに、1次試験の結果に基づき、Hastelloy C-276及び高Si鑄鉄を除く材料について2次試験を実施した。表2にHI_x相溶液を用いた120℃における試験の結果を示す。金属材料では、Ta及びZrは重量及び外観に変化は認められず、Tiがこれに次いで良好な結果であった。

表2 プンゼン反応工程HI_x溶液環境^{*1}での試験結果

試験時間 結果	100 hrs		1000 hrs	
	腐食速度 (mm y ⁻¹)	表面状態 ^{*2}	腐食速度 (mm y ⁻¹)	表面状態 ^{*2}
Ta	0	健全	0	健全
Zr	0.02	健全	0	健全
Ti	0.28	健全	0.17	健全
Hastelloy C-276	13	減肉		
High Si Cast Iron	35	激しい減肉		
SiO ₂	0	健全	重量微増	健全
SiC	0	健全	重量増	健全 ^{*3}
Si ₃ N ₄	0.11	健全	重量増	健全 ^{*3}
PFA	0	赤褐色化	重量増	赤褐色化 ^{*4}

*1 試験液: HI_x(HI/I₂/H₂O=1/1/6 (in mol))+0.1wt% H₂SO₄, 120℃, 大気圧。

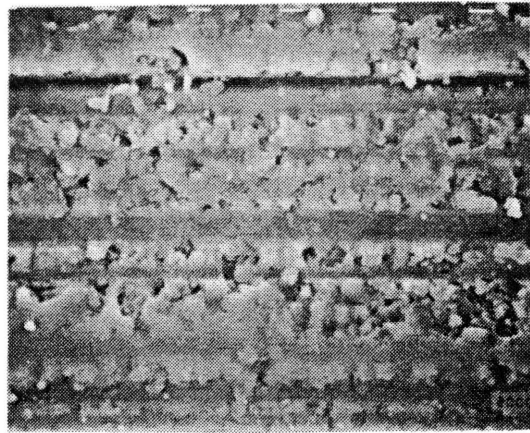
*2 表面状態は、目視観察による。

*3 表面付近でn'成分(Al, Mg)が減少しヨウ素が偏析(EPMA分析)。

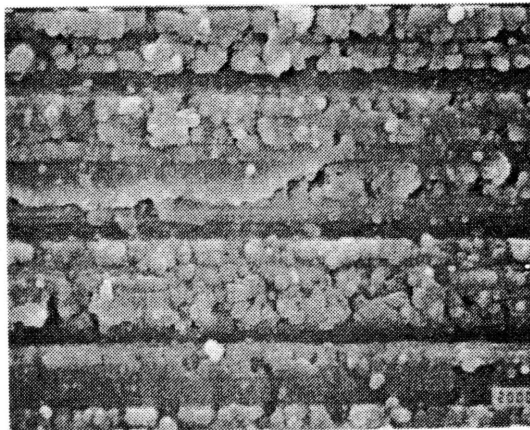
*4 試験片中心部まで変色。

セラミックス材料では、外観変化はないものの2次試験片に重量増加が認められた。なかでも、SiC及びSi₃N₄の重量増加は大きく、EPMA分析の結果、表面付近でMg、Alの減少とIの偏析が観察された。また、SEM観察の結果、表面がやや肌荒れを受けていることが認められた。図1に、試験前後のSi₃N₄試験片のSEM写真を示す。これらの結果は、セラミックス材料ではバインダー成分の溶出と試験液成分の浸透が起こっていることを示唆している。有機材料のPFAについては、材料自体の腐食は認められないものの、試験片は内部までピンクに変色しており、ヨウ素が容易に内部に浸透することが分かった。

以上の結果、Ta、Zr、SiO₂が優れた耐食性を示し、Tiも比較的良好な耐食性を有することが明らかとなった。ただし、ZrとTiについては、本環境と類似の環境において活性態と不動態との中間領域にあることを示唆する結果を得たとの報告⁵⁾があり、液組成及び温度などの条件と耐食性との関連を更に検討することが必要と考えられる。SiC、Si₃N₄については、基材自身よりバインダーの溶出が問題であり、製造条件を含めた検討が更に必要であろう。PFAの使用にはヨウ素の浸透を考慮する必要がある。



(a) 未試験材



(b) HI相溶液、120°C、1000hrs浸漬後

図1 Si₃N₄試験片のSEM像

└──────────┘ ; 10μm

3. HI、高圧蒸留塔環境における耐食試験

3.1 試験条件及び方法 本蒸留塔は20気圧での操作が想定されている⁴⁾。そこで、試験片及び試験液を脱気封入したガラスアンプルをシリコンオイルを満したオートクレーブにセットし、窒素ガス加圧下で所定時間所定温度に加熱した(図2)。試験片形状は5mm径×5mm長の円柱状とした。試験液は、蒸留塔中間部及び塔底部の組成を模擬した2種類の溶液(表3)を各々20ml用いた(比液量:約20ml/cm²)。試験温度は、塔中間部環境では240°C、塔底環境では300°Cである。表3に示す8種類の金属材料及び2種類のセラミックス材料を用いて20時間の1次試験を行った後、材料数を絞り、100時間の2次試験を実施した。

耐食性の評価は、主として脱スケール後の表面状態観察及び重量変化によって行い、必要に応じて断面顕微鏡観察等を行った。

3.2 試験結果及び考察

試験結果を表3に示す。1次試験の結果、両環境において比較的良好な耐食性を示した材料は、高融点金属3種(Ta, Nb, Zr), 及び, SiCである。他の金属材料はすべて激しく腐食された。ZrO₂は、塔中間部環境では卵の殻がむけるような侵食を受け、塔底部環境では重量変化は見られないものの表面が褐色に変色した。顕微鏡観察から侵食部に多孔質化が認められた(図3)。

塔中間部環境の2次試験では、Ta及びZrが表面に変色が見られたも

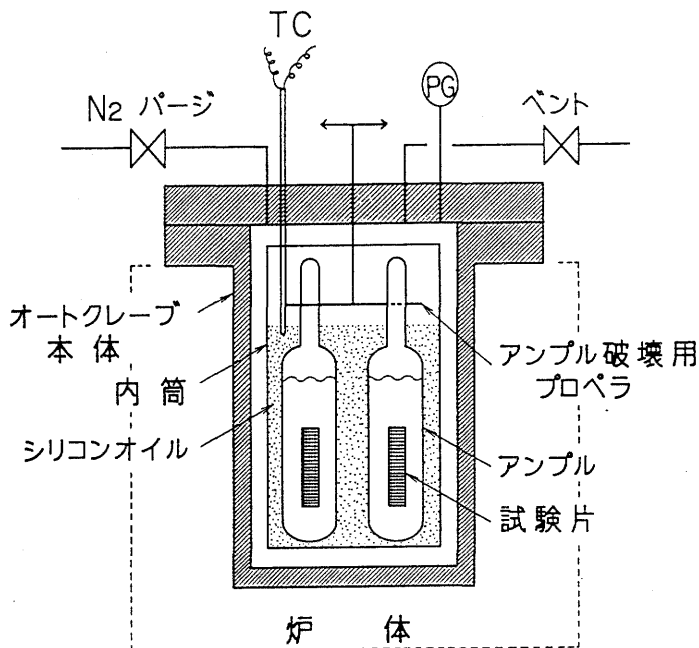


図2 HI_x相高圧蒸留塔環境における耐食試験方法

表3 HI_x溶液の高圧蒸留塔環境における試験結果

試験環境 試験時間 結果 材料	塔中間部 ^{*1}			塔底部 ^{*2}		
	20 hrs	100 hrs		20 hrs	100 hrs	
	腐食速度 (mm y ⁻¹)	腐食速度 (mm y ⁻¹)	表面状態 ^{*3}	腐食速度 (mm y ⁻¹)	腐食速度 (mm y ⁻¹)	表面状態 ^{*3}
Ta	0	0	健全(褐色)	0	0	健全
Nb	1.1	0.5	肌荒れ	0	0	健全(黒変)
Zr	0	0	健全(紫色)	3.5	0.6	軽度の孔食
Ti	18			溶失		
Hastelloy C-276	全面腐食			67		
Incoloy 825	溶失			43		
SUS 316	溶失			140		
SN-3	溶失			溶失		
SiC	0	重量微増	変化なし ^{*4}	0	0.1	変化なし ^{*4}
ZrO ₂	激しい浸食 ^{*5}			0 ^{*5}		

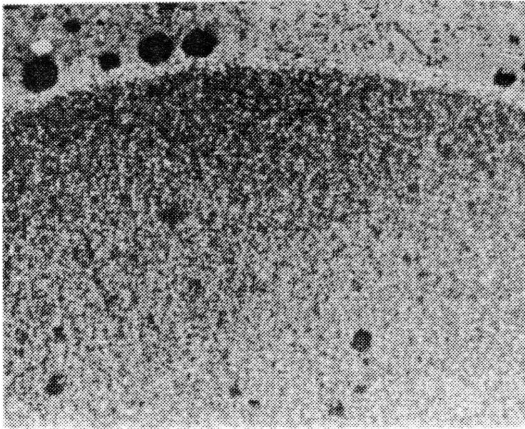
*1 液組成: HI/I₂/H₂O=13/5/82 (in mol), 240°C, 20atm.

*2 液組成: HI/I₂/H₂O=1/94/5 (in mol), 300°C, 20atm.

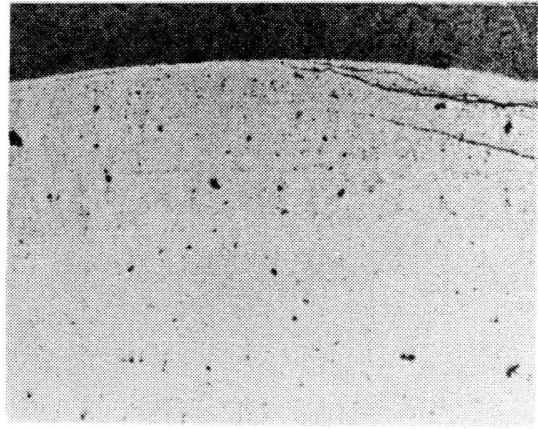
*3 表面状態は、目視観察による。

*4 表面にミクロな浸食あり(断面顕微鏡観察)。

*5 塔底部環境では表面多孔質化。中間部環境では全体が多孔質化している(断面顕微鏡観察)。

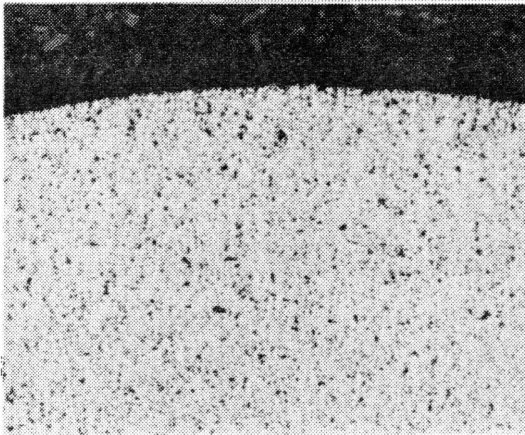


(a) 塔中間部環境, 20hrs浸漬後

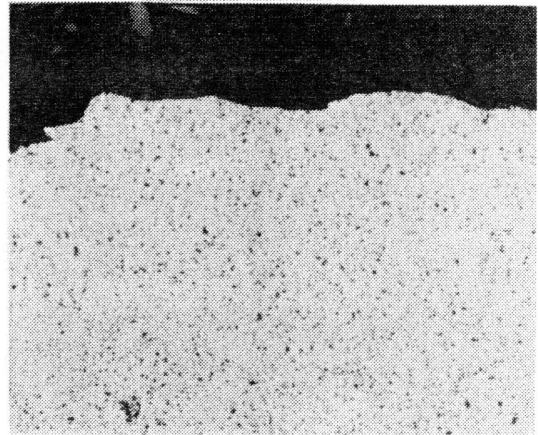


(b) 塔底部環境, 20hrs浸漬後

図3 ZrO₂試験片の断面写真(X100)



(a) 未試験材



(b) 塔中間部環境, 100hrs浸漬後

図4 SiC試験片の断面写真(X100)

の重量変化はなく、Nbにはわずかな重量減少及び軽い肌荒れが見られた。本環境は水素源であるヨウ化水素を比較的多く含む雰囲気であるが、これらの高融点金属試験片の水素含有量分析の結果、試験前後の試験片の水素含有量に変化は認められず、また、断面顕微鏡観察でもマイクロ組織に変化はなかった。SiCにはわずかな重量増加が見られ、マイクロ組織に表面侵食が観察された(図4)。

塔底部環境の2次試験では、Ta及びNbが良好な結果を示し、Zrには軽い孔食が見られた。SiCは本環境ではわずかな重量減少を示したが、重量増加の見られた塔中間部環境の試験片と同様にマイクロ組織に表面侵食が観察された。

以上の結果、Taが両環境で優れた耐食性を有することが判明した。Nbはこれに次

ぐ耐食性を有する。Zrには孔食が、また、SiCにはミクロな侵食が見られたため、これらについてはより長時間の試験による評価が必要と考えられる。

4. 結言

熱化学水素製造法ISプロセスのヨウ素及びヨウ化水素酸を含む溶液の代表的環境において、装置材料の耐食試験を行い、以下の結果を得た。

- ① プンゼン反応工程のHI_x溶液環境では、Ta及びSiO₂が優れた耐食性を示す。Zr及びTiも良好な結果であるが、さらに広範な液組成・温度の下での試験が必要である。
- ② 高圧蒸留塔環境では、Taが優れた耐食性を示し、Nbはこれに次ぐ。Zr及びSiCについてはより長時間の試験を要する。

今回の試験によって当該環境で耐食性の認められた材料は、高価な高融点金属や脆いセラミックスであり、いずれも耐食機能を持つライニング材としての利用が考えられる。今後は、これらの耐食材料をライニングした反応容器などの健全性試験が必要であろう。併せて、プロセス条件の緩和による汎用構造材料適用の可能性、及び、新規材料の開発などを検討することが重要と考えられる。

謝辞

ブンゼン反応工程環境の試験は、(社)日本鉄鋼協会へ委託し、(株)千代田化工建設で実施された。高圧蒸留塔環境の試験は、(株)千代田化工建設で実施された。同協会及び同社に感謝します。

参考文献

- (1) Shimizu, S. et al., "Iodine-Sulfur Process for Thermochemical Hydrogen Production", in "Emerging Nuclear Energy Systems_ICENES '93", ed. H. Yasuda, World Sci. Pub., 1994, pp.532-536.
- (2) Onuki, K. et al., "IS Process for Thermochemical Hydrogen Production", JAERI-Review 94-006, November 1994.
- (3) 小貫ら, 水素エネルギーシステム, 18, 49-56(1993).
- (4) Roth, M. and K. F. Knoche, Int. J. Hydrogen Energy, 14, 545-549(1989).
- (5) a) Trester, P. W. and H. G. Staley, "Assessment and Investigation of Containment Materials for the Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting for Hydrogen Production", GRI-80/0081.
b) 佐々木ら, 防食技術, 31, 691-698(1982).