# 終 了 報 告 書

SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「熱利用水素製造」

研究題目「膜分離新 IS プロセス」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成30年3月31日

研究担当者:坂場 成昭

所属研究機関:国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

# 目次

1.	本研究の目的・・・・・・・・・・		• • •		• •	• •	• 1
2.	研究開発目標とマイルストーン・・・・		• • •		• •		• 3
	研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		• • • •				• 5
	2. HI 分解反応						
	3. 硫酸分解反応						
	4. まとめ						
3 —	5. 今後の課題						
4.	外部発表実績 ・・・・・・・・・・		• • •	• • •		• •	34
5.	特許出願実績 ・・・・・・・・・・・						36
6.	参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		• • • •		• •		• 36
网主	一覧						
凶衣 図 $1$							
図 2	,,= ,						
図 3	<b>2</b> · 1 · 2 · 2 · 2 · 2 · 2 · 2 · 2 · 2 · 3 · 2 · 3 · 2 · 3 · 3	椰സ図					
図4	<b>2</b> • 1 • 2 • • • • • • • • • • • • • • • •						
図 5	¥ ****	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1					
図 6	* · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	と水素の生成)					
図 7	~ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<u> </u>					
一 図 8		浸漬後					
図 9							
図 1	0 HI 分解ガス膜透過試験装置外観						
図 1	1 HI ガス及び SF6 ガスの透過率の比較						
図 1	2 H <sub>2</sub> /HI 透過率比と H <sub>2</sub> 透過率の関係						
図 1	3 HI 分解膜反応試験装置の外観および	反応器部の構	造				
図 1	4 HI 分解膜反応試験装置の系統構成						
図 1	5 短尺水素分離膜用 HI 分解膜反応試験	装置の系統構	成				
図 1	6 HI 分解膜反応試験における転化率						
図 1	7 HI ガス流量を変化させた場合の転化	率の推移					
図 1	8 HI 分解膜反応器試験設備の系統構成						

- 図19 HI 分解膜反応器試験設備の配管計装
- 図20 HI 分解膜反応器の概略構造
- 図21 試作した長尺の水素分離膜の外観
- 図22 γアルミナを中間層とした場合の透過率
- 図23 シリカを中間層とした場合の透過率
- 図24 片閉じの短尺水素分離膜用 HI 分解膜反応試験装置の系統構成
- 図25 片閉じの短尺水素分離膜を用いた HI 分解膜反応試験における転化率
- 図26 非伝熱面試験装置の概略図と外観
- 図27 タンタル系材料の腐食速度の硫酸濃度依存性
- 図28 溶射皮膜の形成モデル
- 図29 伝熱面試験装置の概略図と外観
- 図30 溶射後の丸棒試験片の外観(試験片寸法: φ16mm×70mm)
- 図31 腐食試験結果
- 図32 断面写真と EDS 分析結果 (95wt%@300℃:100h)
- 図33 断面写真と EDS 分析結果 (47wt%@120°C:100h)
- 図34 47%沸騰硫酸腐食試験結果(予備酸化時間24h)
- 図35 47%沸騰硫酸腐食試験結果(予備酸化時間100h)
- 図36 硫酸分解器要素部材の構造図
- 図37 機械加工終了後の硫酸分解器要素部材の外観
- 図38 容器内面の溶射+溶融および溶接の手順
- 図39 完成した硫酸分解器要素部材の外観
- 表1 耐硫酸用金属系候補材の腐食試験結果
- 表2 耐硫酸用タンタル系候補材の腐食試験結果
- 表3 ハイブリッド材料の溶融処理条件
- 表4 ハイブリッド材料の腐食試験結果
- 表 5 断面の SEM/EDX 観察結果まとめ

#### 1. 本研究の目的

水を直接分解するには 4000℃以上の温度が必要となり、この温度を達成するのは困難である。これに対して複数の化学反応を組み合わせることによって、水をより穏やかな条件下で分解することができる熱化学水素製造法が検討されている。熱化学 IS プロセスは、原料水をヨウ素(I)や硫黄(S)の化合物と反応させて得られるヨウ化水素酸や硫酸を 1000℃以下で熱分解することによって、水素と酸素を製造するものである。この方法は、製造過程においてヨウ素や硫黄の化合物をプロセス内部で循環使用するため、外部に有害物質を排出しないという特長を有する。一方、太陽集熱で得られる温度は 650℃程度であるため、より低温で IS プロセスを進行させる技術開発が必要となる。そこで、生成物の分離技術や触媒を用いて、現状の反応温度を低温化し、再生可能エネルギーを用いても水素製造が可能な技術「膜分離新 IS プロセス」の要素技術を開発する。

熱化学法 IS プロセスでは、図1の反応原理に示すように原料の水 $(H_2O)$ をヨウ素 $(I_2)$ 及び二酸化硫黄 $(SO_2)$ と反応させてヨウ化水素(HI)と硫酸 $(H_2SO_4)$ を作り、それらを熱分解して水素と酸素を製造する。

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$
 (1)

$$2HI \qquad \rightarrow \qquad I_2 + H_2 \tag{2}$$

$$H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + 0.5O_2 + H_2O$$
 (3)

現在、ブンゼン反応((1)式)では、生成物(HIと  $H_2SO_4$ )分離に過剰のヨウ素を用いており、その循環に起因する効率低下が課題である。そこで、カチオン交換膜を用いて電気化学的に HI ガスを陰極側、 $H_2SO_4$ を陽極側で合成することにより、ヨウ素量低減、エネルギーロス低減を図る。この膜ブンゼン反応について、カチオン交換膜の最適化を行う。さらに、カチオン交換膜を組み込んだ膜ブンゼン反応試験を行い、ヨウ素量低減を確認する。

HI ガスは、400~500℃で分解((2)式)するが平衡転化率が低いため、水素を選択的に透過させる分離膜を開発し、転化率を向上させる。水素透過膜の候補として、耐熱性、耐食性から、シリカ系分離膜等を取り上げ、水素分離膜の最適化を図る。また、(2)式を低温で実施するため、HI 分解触媒の高活性化、耐久性向上などを行う。以上の成果を基に、水素分離膜と触媒を組み込んだ HI 分解反応試験を行い、転化率向上を確認する。

硫酸は、蒸発に際して水と三酸化硫黄( $SO_3$ )に分解し、さらに高温(約  $800^{\circ}$ C)で  $SO_2$  ガスと酸素( $O_2$ )に分解する((3)式)。この反応を  $600^{\circ}$ C 程度の低温で行うために、酸素透過膜を用いて反応平衡をずらすことを目指して、シリカ系の酸素分離膜の最適化を試みる。また、(3)式を低温で実施するため、バナジン酸等の有望な  $SO_3$  分解触媒候補を検討し、高活性化、耐久性向上などを行う。並行して、材料技術として、耐食性を有する金属材について、硫酸分解反応を模擬した環境で腐食データの取得・評価を行い、使用寿命を提示する。耐食部と強度部からなる耐食材を試作し、評価する。また、腐食データなどの成果を基に、金属材料を用いて硫酸分解器要素部材の試作を行う。

さらに、システム設計として、従来の IS プロセスの機器・系統構成を基にシミュレーションモデルを作成し、水素製造効率を評価できるようにする。次に要素技術の成果を取り

入れ、膜反応器などによるエネルギー低減効果を評価するとともに、熱物質収支の最適化 を行い、向上させた水素製造効率をシミュレーション技術で評価する。

本研究開発で上記の要素技術の開発の後、新たな小型試験装置により運転/制御技術を開発することにより、商用プラントを実証するためのパイロットプラント試験への移行を可能とする。

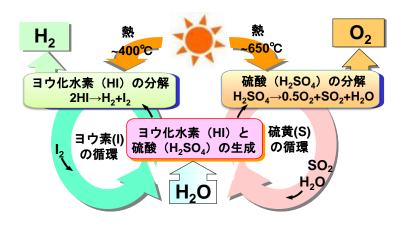


図1 熱化学法 I Sプロセスの反応原理

#### 2. 研究開発目標とマイルストーン

日本原子力研究開発機構(以下、「原子力機構」)は、ブンゼン反応、HI分解反応、硫酸分解反応について以下の研究開発を行う。

#### (1) ブンゼン反応

IS プロセスは  $I_2$  を循環物質として用いる必要があり、本研究開発項目では高効率化のためにこの循環している  $I_2$  量削減を目指す。従来のブンゼン反応 ( $SO_2+I_2+H_2O\rightarrow 2HI+H_2SO_4$ ) では生成する 2 種の酸を重量差で分離するために過剰の  $I_2$  を添加していたが、2 種の酸の液-液分離操作を回避するために、カチオン交換膜を用いた電極反応により、過剰な  $I_2$  の添加を削減することを目標とする。この膜反応技術を開発するため、カチオン交換膜、電極触媒を開発し、これらを組み合わせた膜反応器を用いてブンゼン反応を行い  $I_2$  添加の削減を検証する。原子力機構は、カチオン交換膜の開発(平成 28 年度からは量子科学技術研究開発機構(以下、「量研機構」)へ開発を移行)、膜ブンゼン反応器試験装置の製作及び HI と硫酸を生成する膜ブンゼン反応試験を原子力機構が行う。

#### ○各年度のマイルストーン

- ・平成 26 年度: H<sup>+</sup>輸率>0.8 (カチオン交換膜)、膜ブンゼン反応器試験装置の製作完了
- ・平成27年度:カチオン交換膜のデータ取得: I<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> モル比<2</li>

#### (2) HI 分解反応

HI 分解反応の問題点は、HI 分解の平衡転化率が 450℃にて 22%と低いことにある。そのため、実プロセスでは、HI のリサイクル量が多くなり、効率向上の阻害となっている。そこで、水素選択透過膜を用いた膜反応により、転化率の向上を目標とする。この膜反応技術を開発するため、HI 分解触媒及び水素分離膜の開発、HI 分解膜試験により転化率向上の検証を行う。原子力機構は、芝浦工業大学と共同で膜特性データを取得するとともに、HI 分解膜反応を行い、転化率向上を検証する。

#### ○各年度のマイルストーン

- ・平成 26 年度: HI 透過と SF6 透過性能の相関を明確化(水素分離膜)
- ・平成 27 年度: HI 分解膜反応試験装置の製作完了
- ・平成 28 年度: HI 分解膜反応について反応平衡を上回る転化率確認。原子力機構の試験 装置に HI 分解膜反応器を適用するための系統概念設計、HI 分解膜反応器用の水素分離 膜成膜装置作製
- ・平成 29 年度: 長尺の水素分離膜(有効長約 300mm、透過率  $1\times10^{-6}$  mol/m²/s/Pa、透過率 比( $H_2/HI$ )>100)の試作

#### (3) 硫酸分解反応

硫酸分解反応の問題点は、SO<sub>3</sub>分解温度が約 600℃で行うために従来の IS プロセスに比較して SO<sub>3</sub>分解の平衡転化率が約 30%へ低下することである。そのため、実プロセスでは、硫酸のリサイクル量が多くなり、効率向上の阻害となる。 そこで、酸素選択透過膜を用い

た膜反応により、転化率の向上を目標とする。この膜反応技術を開発するため、SO<sub>3</sub>分解触 媒及び酸素分離膜の開発を行う。従来の硫酸分解プロセスでは一部セラミックス材料の適 用を行っているが、安価で加工性に優れた金属材料を適用するため、金属材料腐食データ を網羅した既存材料の調査を行うとともに、耐食性を有する材料と加工性と研削性に優れ 構造材料としての力学的特性を満足する材料を複合化したハイブリッド材料を開発する。 原子力機構は、日揮と共同で(1)既存材料の調査、並びに(2)ハイブリッド材料を開発した。

#### ○各年度のマイルストーン

・平成 26 年度:耐食皮膜の腐食速度 < 0.5 mm/y</li>
・平成 27 年度:候補材の使用限界条件の明確化
・平成 28 年度:耐食皮膜の腐食速度 < 0.2 mm/y</li>

・平成29年度:候補材を用いた硫酸分解器要素部材の試作

#### 3. 研究実施内容

#### 3-1. ブンゼン反応

#### (1) 平成 26 年度

膜ブンゼン反応では、陽極で生じた  $SO_2$ の酸化反応  $(SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-)$  により生成した  $H^+$ がカチオン交換膜を通して、陰極側に流れ、陰極で生じた  $I_2$ の還元反応で生成した  $I^-$ と合わさることでブンゼン反応が成立する。このときカチオン交換膜の  $H^+$ 透過選択性が低下すると、陰極側における  $I_2$ の還元反応で生成した  $I^-$ の一部が陽極側に流れることになり、反応効率が低下する。電流に対する  $H^+$ の透過流束の割合は  $H^+$ 輪率と呼ばれ、これを向上させることが膜ブンゼン反応における主要な課題の一つである。本研究では、製膜したカチオン交換膜の  $H^+$ 輪率の評価を、 $HI-SO_2$ 環境膜性能試験装置を用いて行った。図 2 に試験装置の外観写真及び、図 3 に電解セルの概念図を示す。本試験装置に試験対象とするカチオン交換膜を挟み、電解を行うことでブンゼン反応が進行する。この時、陰極側溶液( $HI_x$ 溶液( $HI-I_2-H_2O$  の 3 成分溶液))及び陽極側溶液( $H_2SO_4$ 溶液)の濃度変化の測定結果から、 $H^+$ 輪率を算出することで膜性能の評価を行うことが出来る。

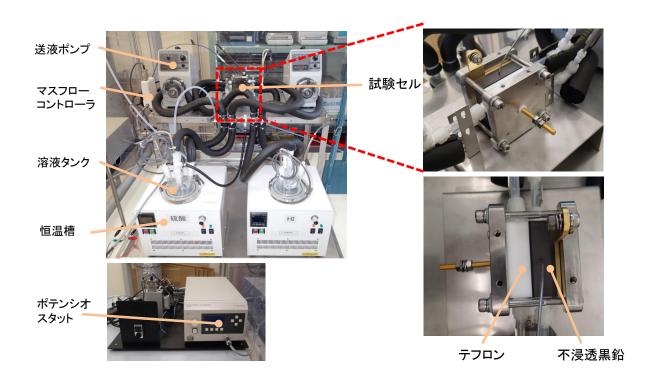


図2 HI-SO2環境膜性能試験装置外観写真

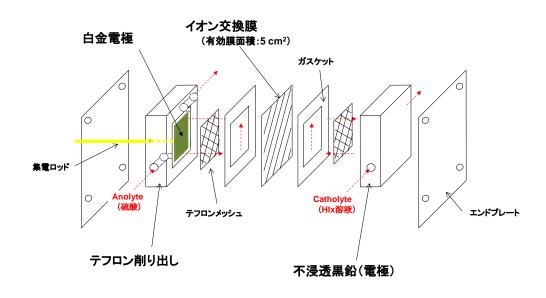


図3 HI-SO2環境膜性能試験装置 試験セル概略図

性能を評価する膜として、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) の薄膜(旭硝子、膜厚  $50~\mu m$ )を基材にスチレン(St)をグラフト重合し、シビニルベンゼン(DVB)架橋のカチオン交換膜 (ETEF-St) を用いた。イオン交換容量 (IEC) を 1.6~m mol/g とした。試験条件は陰極側溶液濃度を  $HI = I_2 = 2.5~m ol/kg$ 、陽極側溶液濃度を  $H_2SO_4 = 3.2~m ol/kg$ 、 $SO_2 = 1.2~m ol/kg$  に調整した溶液を温度  $23^{\circ}$ Cにて流通させ、電流密度  $200~m A/cm^2$  で 3~b m間電解を行い、その時の濃度変化から  $H^+$ 輸率を算出した結果、0.9~b を超える膜を作製することが出来た。

膜分離新 IS プロセスの実用化を目指す上において、前節で示した膜性能の向上だけでなく、装置製作において、機器の大型化は必須の課題と言える。膜ブンゼン反応では膜面積に応じて水素製造量が決まることから、実用化には膜面積の増加に対応可能な電解セル開発が必要となる。そこで膜ブンゼン反応器として、図3のような従来の単層セルを複数積層化した構造を持つ反応器を製作した。図4に製作した膜ブンゼン反応器の構造及び外観を示す。本反応器は積層化が可能なことを確認するため、有効膜面積 5 cm²のセルを単層として、4セル積層の構造とした。各セルの陰極・陽極を互い違いに配置し、2セル1単位で張り合わせることで、セル間の流路を共有化し、電解セルの省スペース化を図っている。陰極材には、HI 酸環境に実績のある樹脂含浸不浸透性黒鉛を使用した。陽極材には、流路を構成するためにテフロンを母材にし、電極触媒となる金属板を張り合わせる構造とし、陽極側の硫酸に対する耐食性を考慮して、ジルコニウムに電極となる白金をメッキした金属板を製作した。このように膜ブンゼン反応器として多層化セル製作に成功したことで、必要な膜面積となるように積層数を増加させることにより、大型化を可能とできる。

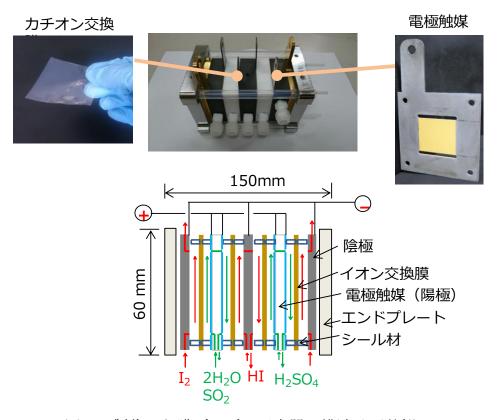


図4 製作した膜ブンゼン反応器の構造及び外観

#### 2) 平成27年度

マイルストーンとなっている  $I_2/SO_2<2$  の条件下において、膜ブンゼン反応試験を行い、ブンゼン反応が進行可能であることを確認した。図 5 の試験装置を用いて、陽極側に硫酸、陰極側に HI、 $I_2$  の循環ループを設け、硫酸側に  $SO_2$  ガスを供給し、溶解させて使用した。試験は、陽極側に  $H_2SO_4$  溶液(3.2 mol/kg)、陰極側に  $HI_x$  溶液(HI=2.5 mol/kg、をそれぞれ 300 g ずつ調製した。 $H_2SO_4$  溶液には、 $SO_2$  を 30 mL/min で 3 h 供給し溶解させ、滴定により  $SO_2$  濃度を測定した。  $200 \text{ mA/cm}^2$  の定電流にて連続運転を行い、 $1 \text{ 時間おきに陽極、陰極側のサンプリングと濃度測定を行った。カチオン交換膜には、ETFE 基材に対して、グラフト鎖として <math>St$  にトリアリルイソシアヌレート(TAIC) を 5 vol%添加し、架橋を施し、グラフト重合した膜を用いた。

図 6 に試験結果を示す。図の横軸は試験時間、縦軸は硫酸、 $SO_2$ 、HI、 $I_2$ の貯留槽での濃度を示しており、試験開始時は  $I_2/SO_2=1.2$ 、試験終了時は  $I_2/SO_2=1.8$  であった。ブンゼン反応により陽極側では  $SO_2$  濃度が減少して硫酸濃度上昇し、一方で、陰極側では  $I_2$  の濃度が減少して HI の濃度が増加しており、マイルストーン  $I_2/SO_2<2$  の条件でブンゼン反応を進行できることを確認できた  $I_1$ 。その時の濃度変化から  $I_2$  中輸率を算出した結果、 $I_2$  の移起える膜を作製することが出来た。

## 

図5 膜ブンゼン反応試験装置の系統構成

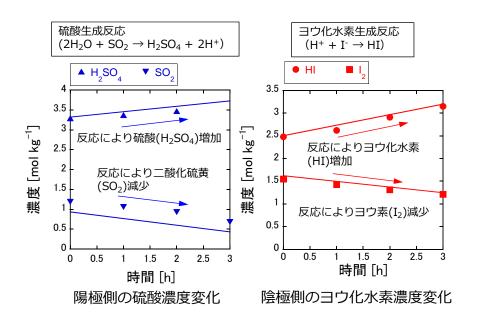


図6 膜ブンゼン反応試験結果(硫酸とヨウ化水素の生成)

ブンゼン反応におけるカチオン交換膜は、高濃度の強酸という過酷な環境に曝され、それに十分に耐えうる必要がある。そこで、長時間の安定した膜ブンゼン反応を目指して、反応環境を模擬した高濃度硫酸への浸漬によるカチオン交換膜の耐久性試験に着手した。試料として IEC が 1.34 mmol/g の St/DVB 架橋膜を用い、図 7 に示すように室温の 90wt%硫酸水溶液に 100 時間浸漬した。図 8 は、浸漬前後におけるカチオン交換膜の外観写真である。膜の着色や面積や厚さの減少など外観の変化もなく、顕著な膜劣化は起きていなかった。

カチオン交換膜の性能指標の一つであるプロトン伝導率は IEC に大きく依存することから、膜劣化の指標として IEC の低下率を測定したところ 3%以下であった。燃料電池向けカチオン交換膜の研究において、時間経過とともに劣化速度が減少する傾向にあることを既に見出しており、100 時間以降での IEC 低下は同じ速度では進行しない、すなわちより長時間での平均速度は段々と緩やかになると考えられる。

原子力機構の組織改編に伴い、カチオン交換膜の開発は平成28年度より量研で行うこととした。



図 7 硫酸浸漬試験

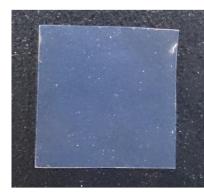




図8 カチオン交換膜の外観 (左)浸漬前 (右)浸漬後

#### 3-2. HI 分解反応

#### 1) 平成 26 年度

水素分離膜の HI 分解環境における膜透過性能を評価するための試験に着手した。図 9 に HI 分解膜透過試験装置の概略図を、図 1 0 に試験装置の外観写真を示す。水素分離膜の開発においては成膜条件を変えて水素、HI ガスの透過並びに分離の性能を評価する必要がある。HI は強酸であるとともに劇物であるために取扱が難しく、さらに高価であることから、開発を効率的に進めるために初期の段階では HI ガスに代替できるガスを使用することとし、その候補として六フッ化硫黄  $(SF_6)$  を選定した。 $SF_6$  ガスは、一般に水素分離膜の透過性能を評価する上でよく用いられているガスであり、HI ガスに比べて毒性も低く、取扱いが容易である。そこで、HI ガスと  $SF_6$  ガスの透過性能の相関を明確化するための試験を行った。

水素分離膜として、対向拡散 CVD 法により以下のようにしてシリカ膜を作成した。基材に  $\gamma$  アルミナ管(直径 3 mm、有効膜長さ 40 mm)を用い、シリカ源として Hexyltrimethoxysilane を、酸化剤に酸素を用い、シリカ層の蒸着温度を 450、470、480℃に変えて 3 種類作製し、これらを水素分離膜として試験に供した。それぞれの水素分離膜を HI 分解膜透過試験装置の膜モジュール内部に組み込み、膜性能データを測定した。膜性能 データとしては、水素、SF6 ガス、HI ガスそれぞれの透過速度を測定することにより評価 した  $^2$ )。水素、SF6 ガスについては水素分離膜の片側にガスを導入した状態で、圧力降下速

度を測定し、それぞれのガスの透過速度を算出した。水素は室温及び  $400^{\circ}$ Cで、 $SF_6$  ガスは室温で測定した。また、HI ガスについては、室温および  $400^{\circ}$ Cにて供給側に HI ガス、透過側に窒素スイープガスを供給した状態で、窒素中に流れ込んだ HI ガスを水に溶解させ、NaOH 水溶液による中和滴定で行うことで HI 透過量を評価した。

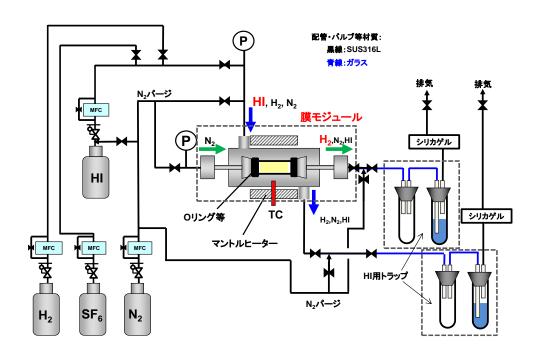


図9 HI 分解ガス膜透過試験装置の系統構成

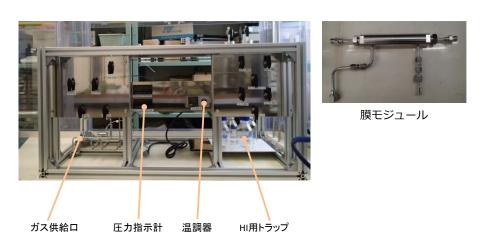
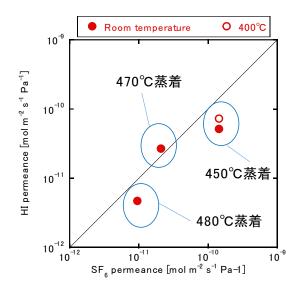


図10 HI分解ガス膜透過試験装置外観

図11には、製膜したそれぞれの水素分離膜について、同じ条件で測定した HI ガス及び SF6 ガスの透過速度を比較した結果を示した。それぞれの膜について、図中の対角線付近に プロットされていることが見て取れる。HI ガス及び SF6 ガスの透過率の関係は相関性が強

く、しかも同程度の値を持つことを示しており、HI ガスの透過性能を評価するために SF6 ガスで代替することが可能であることを確認できた。

図12は、それぞれの水素分離膜について、 $H_2$ 透過率と  $H_2/HI$  透過率比の関係をプロットした結果を示す。 $H_2/HI$  透過率比は、水素及び HI ガスの単成分ガス透過率の比率を表したものである。室温条件においては、 $H_2$  透過率は  $7\times10^{-8}$  mol  $m^{-2}$   $s^{-1}$   $Pa^{-1}$  程度で、蒸着温度によらず同程度の値を示した。また、 $H_2/HI$  透過率比については蒸着温度が高くなるにつれて高くなり、水素の選択性が増加している。 $400^{\circ}$  条件では、 $H_2$  透過率は  $9.4\times10^{-7}$  mol  $m^{-2}$   $s^{-1}$   $Pa^{-1}$ 、 $H_2/HI$  透過率比は  $6.8\times10^3$  を得た。この結果は、シリカ膜によって、HI 環境で水素分離が可能であることを示している。



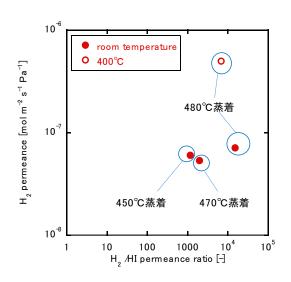


図11 HIガス及びSF6ガスの透過率の比較

図12 H<sub>2</sub>/HI 透過率比と H<sub>2</sub> 透過率 の関係

#### 2) 平成 27 年度

HI 分解膜反応試験装置は、水素分離膜および触媒を組み込むための HI 分解膜反応器部と、HI や窒素の供給部、反応ガス後処理部などの付帯設備から成る。平成 26 年度に HI 分解膜反応器部を製作し、平成 27 年度に付帯設備を組み合わせて装置の製作を完了し、マイルストーンを達成した。

図13に、HI分解膜反応試験装置の外観および反応器部の構造を示す。HI分解膜反応器部は、フランジを有する直径30mmの金属容器を電気ヒーターで加熱・昇温するもので、同金属容器内に長尺のセラミックス製管状水素分離膜(直径10mm、長さ300mm程度)および触媒を設置できる。水素分離膜は片端を閉じた管を差し込んで取り付ける構造とし、これにより、反応温度400℃程度への昇温で熱膨張が生じたとしても過大な拘束力が水素

分離膜にかからないように工夫した。水素分離膜のまわりに触媒層を設け、有意な速度で HI 分解反応を起こすようにした。原料ガス (HI) は上部から供給し、触媒層内で生成した 水素の一部は水素分離膜を透過し反応場から抜き出される。このことで、HI 分解反応の平 衡がシフトし、HI の分解反応転化率が向上することになる。触媒層を通過した生成物およ び未反応物  $(H_2, I_2, HI)$  は管側部に設けたノズルから反応器外へ出ていく。

図14に、HI 分解膜反応試験装置全体の機器構成図を示す。HI 分解膜反応器の後段は、HI 分解反応器の性能を評価するための後処理及び分析を行うために製作した。HI 分解膜反応器部の供給側へは HI を、透過側へは窒素をそれぞれ定量的に供給できるようになっており、反応場で生じた水素は、供給側と透過側の分圧差を駆動力とし、水素分離膜を透過する。反応器から排出される供給側ガスは、まず金属製円筒型の空冷ョウ素トラップ内を流通させ内壁に固体ョウ素を析出させることで、その大部分を取り除く。さらに水入り容器へバブリングした後シリカゲル入り容器に流通させることで、ガス中に含まれる HI や  $L_2$  を除去し、ガスクロマトグラフィーにて供給側ガスに含まれる水素濃度を分析する。透過側ガスは、水入り容器へバブリングした後シリカゲル入り容器に流通させることで HI や  $L_2$  を除去し、ガスクロマトグラフィーにて透過側ガスに含まれる水素濃度を分析する。これらにより、HI 分解膜反応における物質収支を測定し、HI 分解膜反応器の HI 分解性能を評価する。

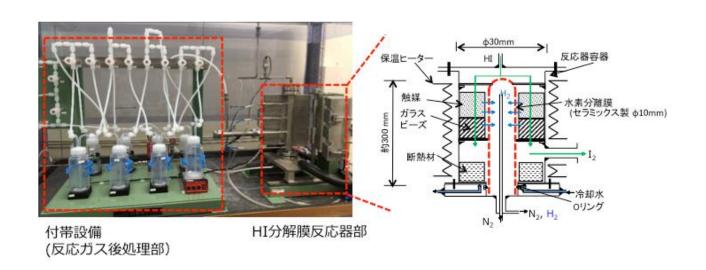


図13 HI分解膜反応試験装置の外観および反応器部の構造

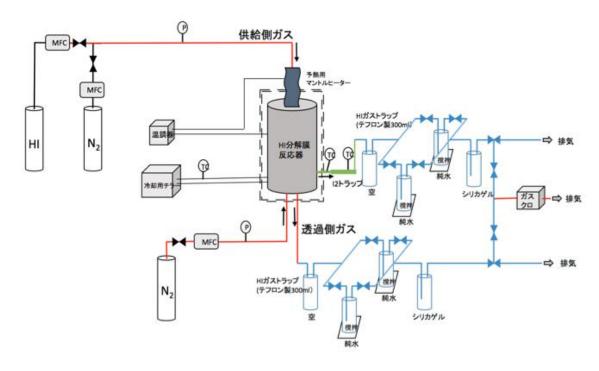


図14 HI 分解膜反応試験装置の系統構成

#### 3) 平成28年度

HI 分解膜反応について反応平衡を上回る転化率を確認するため、HI 分解ガス膜透過試験装置(図 9)を一部利用し、短尺の水素分離膜(外径 φ 10 mm、有効膜長さ 30 mm)を用いて HI 分解膜反応試験を行った。試験装置の概略図を図 1 5 に示す。膜反応器に供給した HI ガスを反応器内で 400℃に加熱し、活性炭を触媒として HI 分解反応を行うものである。HI ガスの純度は 99.99%以上、流量は 9.7 mL/min とし、透過側にはスイープガスとして窒素を 100 mL/min で、HI ガスと向流となるよう供給した。スイープガスを用いること、HI 供給側 (非透過側) と透過側に水素分圧差が生じ、水素が膜を透過する駆動力が生じる。透過側および非透過側の全圧は大気圧とした。透過側および非透過側ガスの水素濃度は、バブリングにより HI およびョウ素を水にトラップした後にガスクロマトグラフにより測定した。

図16に測定した HI 転化率を示す。図中の記号◇は、スイープガス流量をゼロにすることで非透過側と透過側に水素分圧差をゼロにして水素が膜を透過しない場合の測定値を、記号○はスイープガスを流すことにより膜で水素を反応場から抜き出した場合の測定値を示している。前者(記号◇)の転化率は約 0.22 であり、平衡分解率と一致したのに対し、後者(記号○)の転化率は約 0.48 と平衡転化率より 2 倍以上に向上した。また、480 分に亘り転化率は安定的であった。この結果から HI 分解膜反応について反応平衡を上回る転化率を確認することができた 1,3)。 図17に窒素スイープガスを 100 mL/min で固定し、HI ガス流量を 2.6~12.4mL/min の範囲で変化させた試験結果を示す。HI ガス流量に対応して転化率は 65~43%の範囲で推移しており、9.7 mL/min の転化率もこの推移の傾向に一致し

ており、図16に示す試験結果の再現性を確認することできた。

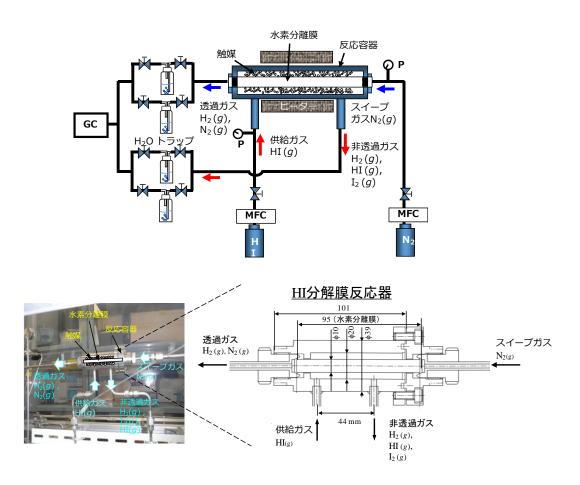


図15 短尺水素分離膜用 HI 分解膜反応試験装置の系統構成

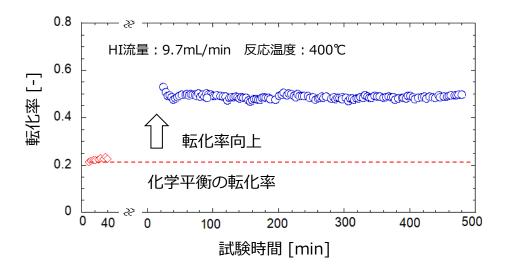


図16 HI分解膜反応試験における転化率

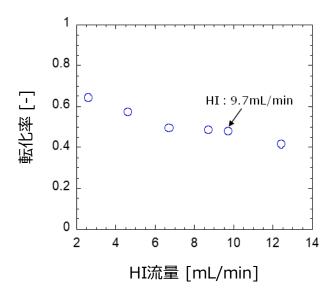


図17 HIガス流量を変化させた場合の転化率の推移

HI 分解膜反応器の技術的実証の検討として、原子力機構の水素製造試験装置 <sup>4)</sup>に HI 分解膜反応器を組み込むための設備の系統概念設計を行うとともに、実証試験用 HI 分解膜反応器の構造概念検討を行った。

図18に系統構成を示す。既存試験設備では HI 蒸留塔から精留される HI ガスを分解温度まで昇温し、触媒を充填した HI 分解器内で分解し、反応生成ガスを冷却して HI-I2 回収分離器へと送る構成となっている。本検討では、HI 分解器前に HI 分解膜反応器へ HI ガスを分岐させる分岐部を設け、分解後ガスおよび透過側ガスをそれぞれ所定の箇所へ戻すフローとした。新設部の配管計装を図19に示す。追加のラインとして、パージガスとして使用する窒素のフィードライン、HI、ヨウ素、窒素を含む非透過側の分解後ガスを既存 HI 分解器出口と合流させるラインと、水素、窒素を主とした透過側ガスを配管部で自然放熱させた後に微量に含まれる HI を HD-D101 水タンクに回収し、HD-D103 シリカゲルチャンバーにて乾燥させて計測および排気を行うラインを設置するフロー構成とした。

図20にHI分解膜反応器の構造概念を示す。原子力機構で現在試験中の試験装置の運転 実績を鑑み、水素製造量を10 NL/h とした。本検討では、反応器のサイズを長尺の水素分 離膜(外径10mm、全長400mm、有効膜長さ300mm)を用いて、H2透過率に基づく膜面 積から定めた。膜本数については、膜反応器のモジュール化のための最低本数として7本 とし、必要な水素透過量に対し十分な余裕を持たせた構造とした。主要な機器仕様を以下 に示す。

・水素製造量 : 10 NL/h・基数 : 1 基

· 設計圧力 : 0.5 MPaG

・設計温度 : 600 ℃

・使用流体 : ヨウ化水素、ヨウ素、水素・主要材質 : 本体 ハステロイ C-246

水素分離膜 アルミナ

・水素分離膜 : 外径 φ 10 mm、全長 400 mm、7 本

HI 分解膜反応器は、金属製容器とセラミックス製水素分離膜の熱膨張差による干渉を防ぐために片端のみを金属製容器に固定して支持し、他端はフリーとする構造としている。このため、水素分離膜では片端をセラミックスキャップなどで閉じる必要がある。また、本検討では、金属製容器への水素分離膜の固定・シールにはグラファイトグランドパッキンを用い、耐食金属材料にはニッケル基合金を用いることとした。

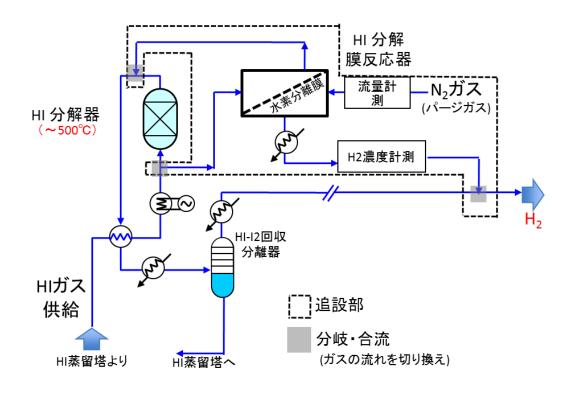


図18 HI 分解膜反応器試験設備の系統構成

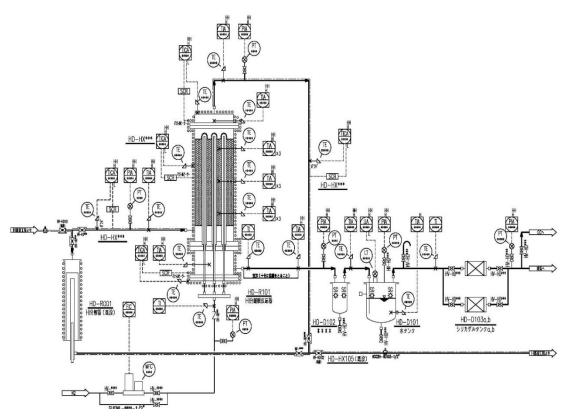


図19 HI 分解膜反応器試験設備の配管計装

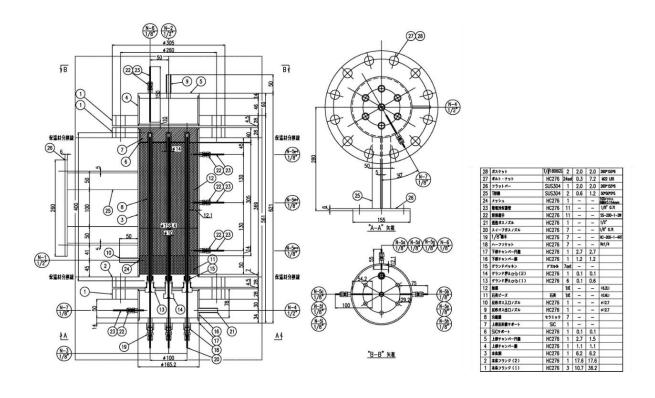


図20 HI分解膜反応器の概略構造

#### 4) 平成29年度

長尺の水素分離膜の試作を行った。図 2 1 に示すように片端をセラミックスキャップで 閉じた  $\alpha$  アルミナチューブ(外径 10mm、内径 7mm、長さ 400mm)の外面に中間層に  $\gamma$  アルミナまたはシリカを施工した 2 種類の分離膜の基材を作成し、さらにその外面にヘキシルトリメトキシラン(HTMOS)をシリカ源として、酸素を反応剤として対向拡散 CVD 法により水素分離膜を作成した(分離膜有効長:330mm)。

図22は中間層に $\gamma$ アルミナ(孔径:7nm)を用いた場合の各ガス(He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>)の透過率を示したもので、400°Cにおける水素の透過率は $1.1 \times 10^{-6}$  mol Pa<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> である。また HI の代わりに SF6 を用いた透過率比(SF6/H2)は約 1000 である。

γアルミナよりも耐久性に優れたシリカ (孔径: 2nm) を中間層とした各ガス (He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>) の透過率を図 2 3 に示す。シリカ中間層の孔径は $\gamma$  アルミナ中間層の数分の一であるためにガス透過に対する流れ抵抗が大きくなっており、水素の透過率は $\gamma$  アルミナ中間層に比較して約一桁小さい。シリカ中間層の薄層化など、流れ抵抗を低減させる検討を行っている。

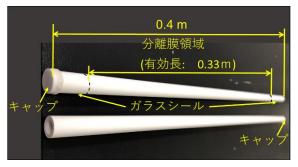


図21 試作した長尺の水素分離膜の外観

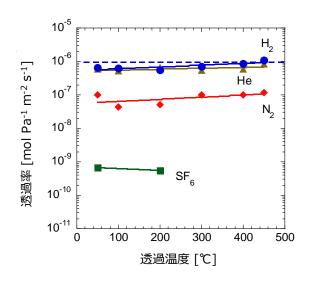


図22  $\gamma$  アルミナを中間層とした場合 の透過率

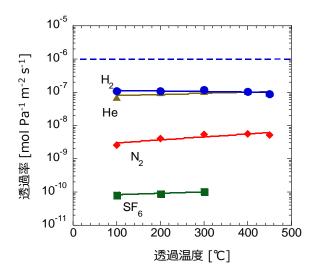


図23 シリカを中間層とした場合 の透過率

HI 分解膜反応器における水素分離膜の片端支持の接続構造の妥当性を確認するために、短尺の水素分離膜(外径 10 mm、有効膜長さ 30 mm)を用いて HI 分解膜反応試験を行った。試験装置の系統構成を図 2 4 に示す。水素分離膜の片端をセラミックスキャップで閉じ、他端にスイープガス配管を内蔵した金属製の接続配管を設置した。接続配管は二重管構造であり、内管を通してスイープガス(窒素)が水素分離膜内に流入し、水素分離膜の透過ガスが接続配管の外管を経由してスイープガスとともに流出する構造である。図 2 5 に膜反応試験結果を示す。HI ガス流量を 2.5mL/min とし、窒素スイープガスを 50~200 mL/min の範囲で変化させた。転化率は約 60%程度で、図 1 7 の HI ガス流量と転化率の傾向にも一致している。接続部で有意な漏れ等も観測されず、片端閉じの水素分離膜でも転化率の向上が可能であり、また、接続構造の妥当性を確認できた。

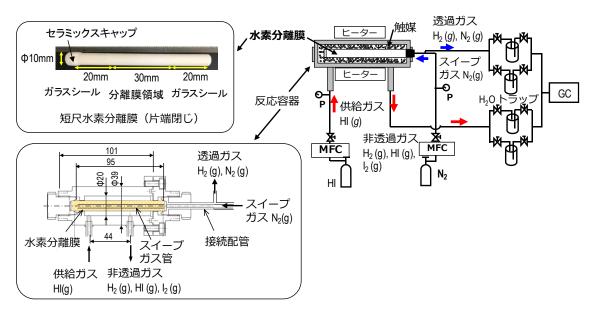


図24 片閉じの短尺水素分離膜用 HI 分解膜反応試験装置の系統構成

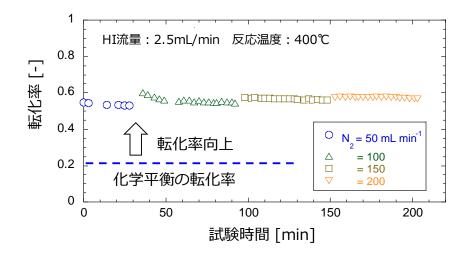


図25 片閉じの短尺水素分離膜を用いた HI 分解膜反応試験における転化率

#### 3-3. 硫酸分解反応

#### (1) 既存材料の調査

#### 1) 平成 26 年度

耐硫酸用の市販耐食金属材料の選定では、硫酸環境下における最新の金属材料腐食データを網羅した材料検索とともに既存報告の材料調査により、硫酸分解反応工程の金属材料として、タンタル、ニオブ、ジルコニウムの高融点金属を選定し、腐食試験を実施した。試験は、非伝熱面試験装置(図 2 6)を用いて実施し、候補材の腐食速度データを浸漬試験により取得した。IS プロセス硫酸分解工程における中濃度硫酸(47wt%、沸点温度約120°C)、および高濃度硫酸(95wt%、沸点温度約300°C)について、約24hの試験を全液相、半液相/半気相、全気相の環境で実施した。

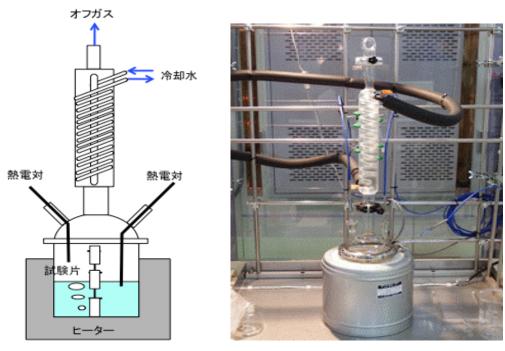


図26 非伝熱

面試験装置の概略図と外観

試験結果を表1に示す。47wt%硫酸環境では、タンタル、ジルコニウムが優れた耐食性を示したが、95wt%硫酸液相では、いずれの材料も使用は困難である。ただし、気相条件に限っては、タンタルの使用可能性が見込まれる。いずれにしても、金属系候補材は、これまでの知見通り、低濃度硫酸環境の使用が望ましく、得られた試験結果からタンタルを金属系材料の候補材として次年度の試験を進めることとした。

表1 耐硫酸用金属系候補材の腐食試験結果

試験片材質	試験環境		腐食速度(mm/y)
タンタル	47wt%, 120°C	全液相	0.1未満
		半液相/半気相	0.1未満
		全気相	0.1未満
	95wt%, 300°C	全液相	8.8
		半液相/半気相	6.3
		全気相	0.1未満
ニオブ	47wt%, 120°C	全液相	0.5
		半液相/半気相	0.5
		全気相	0.1未満
	95wt%, 300°C	全液相	110
		半液相/半気相	107
		全気相	21
ジルコニウム	47wt%, 120°C	全液相	0.1未満
		半液相/半気相	0.1未満
		全気相	0.1未満
	95wt%, 300°C	全液相	56
		半液相/半気相	51
		全気相	50

#### 2) 平成27年度

前年度実施した耐硫酸用の市販耐食金属材料の腐食試験結果から、純タンタルが最も優れた耐食性を示し、腐食速度は 47%硫酸中では腐食速度がほぼ 0 であったが、95wt%硫酸中では 8.8mm/y と高い腐食速度を示した。そこで、純タンタルの 95%硫酸中での耐食性改善を目的として、貴金属付着によるアノード防食に着目した。タングステンはシリコンと同様に、酸化性雰囲気で耐食酸化皮膜を形成することが知られている。タンタルにもタングステンの添加効果が期待されることから、タンタルータングステン系合金の市販品、および白金接触させたタンタルについて腐食試験を実施した。なお試験片中央部には実機を想定して連続電気抵抗溶接による溶接線を入れた。腐食試験条件は、硫酸濃度が 47wt%、95wt%、試験温度が各濃度の沸点である約 120°C、約 300°Cで、約 24h 浸漬とした。試験結果を表 2 に示す。 47wt%硫酸沸騰環境では、いずれの試験片も外観上は試験前の金属光沢を保ち腐食も確認されず、溶接部も母材と同等の十分な耐食性を示した。95wt%硫酸沸騰環境では、腐食により若干の表面荒れが確認されたが、純タンタルの腐食速度よりも良好な値を示し、アノード防食の有効性が確認された。しかし、当該環境で適用可能な耐食性改善には至らなかった。

ZC = Mat Wide XV II V V V V V V V V V V V V V V V V V							
	Ta-W	/合金	Ta + Pt接触				
腐食試験後 の外観	47%硫酸	95%硫酸	47%硫酸	95%硫酸			
腐食速度	0.0mm/y	3.9mm/y	0.0mm/y	3.7mm/y			

表2 耐硫酸用タンタル系候補材の腐食試験結果

#### 3) 平成28年度

前年度実施した耐硫酸用の市販耐食金属材料の耐食性評価のうち、47%硫酸中(約120°C)で耐食性改善の有効性が確認されたタンタルのアノード防食について、その効果と濃度依存性を検証するための耐食性評価を実施した。検証は、純 Ta、タンタルータングステン系合金の市販品、および白金接触させたタンタルについて沸騰硫酸中での腐食試験を行った。試験条件としては、硫酸濃度が 60wt%、70wt%、80wt%、試験温度が各濃度の沸点である約140°C、約170°C、約210°Cで、約24hの試験を実施し、その試験結果を昨年度実施した47wt%、95wt%硫酸沸騰環境のデータと併せて図27に示す。いずれの試験片も硫酸濃度(試験温度)条件の上昇とともに腐食速度の増加を示し、硫酸濃度が80wt%までは腐食速度 0.1mm/y 未満と良好な耐食性を示した。また、タンタルータングステン系合金の市販品、白金接触させたタンタルについては、純タンタルの腐食速度よりも良好な値を示し、アノード防食の有効性が確認されたが、硫酸濃度が95wt%の沸騰環境では適用可能な耐食性改善には至っていないことから、タンタル系材料の適用範囲としては、硫酸濃度 80wt%以下が適切であると考えられる。

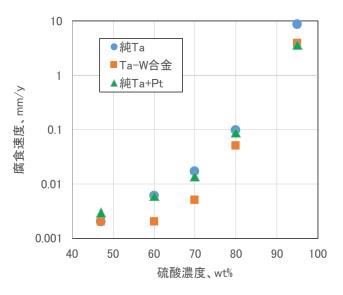


図27 タンタル系材料の腐食速度の硫酸濃度依存性

このように既存材料であるタンタルの腐食速度、適用範囲を明確にできたことにより、 平成 28 年度をもって既存材料の調査を終了した。

#### (2) ハイブリッド材料の開発

#### 1) 平成 26 年度

硫酸環境において特に厳しい環境にさらされる硫酸分解反応容器用の金属材料として、添加元素のシリコンは硫酸と反応して SiO2 皮膜を形成し、優れた耐硫酸性を発揮する。シリコン 13~15%を含む鋳鉄はフッ素および SO2 を除くすべての酸に対して強い抵抗性があり、耐酸性はシリコンの含有量の大きいほど優れた特性を示す。一方で、高シリコン鋳鉄は抗張力、抗折力が小さく、硬くて脆く、壊れやすい。抗張力はシリコン濃度が多いほど減少し、Si 16~18%のものは脆くて加工が困難となる。耐硫酸性で必要となる 10 数%以上のシリコンを含有する合金はバルク材としての適用は困難であることから、高シリコン合金を溶射により皮膜化したハイブリッド材料の試作について検討した。

図28は、溶射皮膜が形成されるモデル図である。プラズマジェット中で加熱され、溶融された粉末粒子は高速で基材表面に衝突し、扁平化されると同時に、急冷凝固され堆積層を形成する。溶射膜組織は、層状に堆積された扁平粒子(スプラット)群から成る膜からなる。扁平粒子層間には雰囲気ガスの巻き込みによる気孔が存在する。気孔は耐食性に悪影響を及ぼすので、溶射後の封孔処理が必須となる。予備試験の結果、レーザーによる溶射皮膜の再溶融処理が有効であることが明らかにした。さらに、耐硫酸を向上させるため高シリコン(20wt%以上)第2表面層、熱応力等を緩和する第1表面層(シリコン5-20wt%)を有するシリコン溶射+レーザー溶融を組み合わせたハイブリッド材料の製造方法を開発して<sup>5)</sup>、特許を出願した(出願番号 2016-026841)。

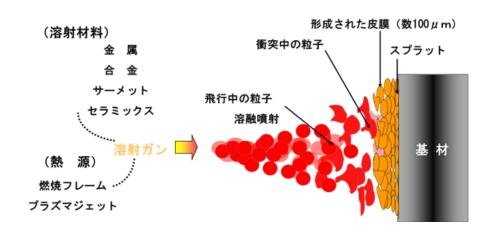


図28 溶射皮膜の形成モデル

表 3 に試作したハイブリッド材料の処理条件を示す。試作したハイブリッド材料の腐食速度データを腐食試験により取得した。試験は、図 2 9 に示す伝熱面試験装置を用いて実施し、候補材の腐食速度データを半浸漬試験により取得した。試験条件としては、硫酸濃度が 47wt%、試験温度が濃度の沸点である約 120℃で、約 24h の試験を実施した。

基材質	コーティング (溶融処理)						
	第1処理	第2処理	第3処理	第4処理	第5処理		
HC276	Si溶射	溶融処理	Si溶射	溶融処理	SiO2封孔		
	(100µm)		(100µm)				

表3 ハイブリッド材料の溶融処理条件

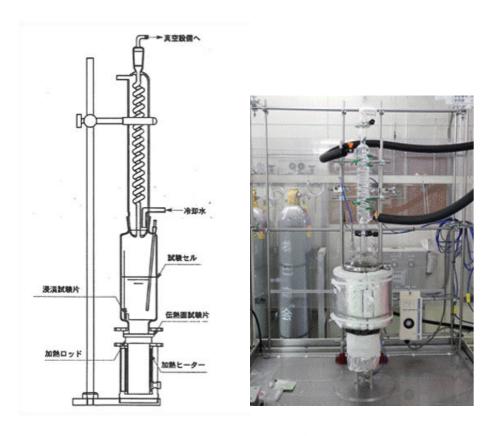


図29 伝熱面試験装置の概略図と外観

試験結果を表 4 に示す。試験片において腐食/非腐食部における表面粗さの違いはなく、皮膜の腐食速度は 0.4mm/y を示し、H26 年度マイルストーンである腐食速度< 0.5 mm/y を達成した。しかしながら、表面に溶射層貫通の微細割れが散見されたため、今後は、貫通割れ抑制のための更なる溶射条件、溶融条件の最適化が必要であると判断した。

表4 ハイブリッド材料の腐食試験結果

試験片外観	表面観察	断面観察	腐食速度
10 10 40 50 60 10 40	(E. 1700)	1層皮膜 2層皮膜 15kV ×300 50 2014 基材	0.4mm/y

#### 4) 平成27年度

前年度はシリコン溶射皮膜の耐食性評価を主たる目的として、溶射施工の容易な円盤型の板状試験片(試験片寸法:φ70×6mm)の片面にのみ溶射を施した。実機の塔槽、反応器を想定すると、平滑面のみならず曲面形状に対する溶射の適用を考慮する必要がある。そこで曲面全周溶射の丸棒試験片(試験片寸法:φ16mm×70mm)を設計し製作した。溶射後の丸棒試験片の外観を図30に示す。



図30 溶射後の丸棒試験片の外観(試験片寸法: φ16mm×70mm)

試験は、非伝熱面試験装置(図26)を用いて浸漬試験を実施した。なお溶射は丸棒試験片の全ての面に施工したが、上端面は皮膜の密着性が十分でないことから、試験片の上部約10mmは液面の上に出るような半浸漬試験とした。

試験条件としては、硫酸濃度が 47wt%、95wt%、試験温度が各濃度の沸点である約 120℃、約 300℃で、24~300 時間の試験を行った。結果を図 3 1 に示す。95wt%硫酸の沸騰環境において、腐食速度は浸漬時間の増加とともに減少傾向を示し、優れた耐食性(腐食速度 0.03mm/y 以下)を確認した。これは、時間経過と共に Si 層が酸化されて SiO₂ 皮膜の形成

が進んだものと思われる。95wt%硫酸沸騰環境 100 時間後の試験結果として、試験片の断面と EDS 分析結果を図32に示す。断面写真、及び EDS 分析の酸素分布からも明瞭な SiO2皮膜が形成されており、これにより耐食性が向上したと考えられる。ただし、貫通と思わる亀裂も一部介在し、300 時間後の観察では、亀裂先端での腐食起因の空隙も観察された。次に 47wt%硫酸沸騰環境 100 時間後の試験結果として、試験片の断面と EDS 分析結果を図33に示す。外観の表面状態は割れも認められず耐食性も24時間試験結果に比較して良好であったが、断面観察では皮膜の一部に剥離が確認された。47wt%硫酸沸騰環境下では、95wt%硫酸沸騰環境に比較して酸化力が低下したことより、試験片表面に SiO2と思われる酸化皮膜が形成されているものの耐食性が低下して、基材への貫通亀裂による基材界面での腐食進展が原因で剥離したと考えられる。300時間後の観察においても同様の剥離が確認されたことから、本環境では腐食の進展が SiO2皮膜の形成を上回っていると考えられる。しかしながら、SiO2皮膜の本環境における耐食性は極めて効果的であることから、今後は、予備酸化等によりあらかじめ皮膜形成された状態での耐食性について、適用性の評価検討が必要と判断した。

以上から、47wt%硫酸沸騰環境で腐食速度 0.5 mm/y 未満、95wt%硫酸沸騰環境では 0.2 mm/y 未満を確認し $^6$ 、IS プロセス環境(47wt%,95wt%)における腐食速度を明らかにして皮膜厚さに対する耐用年数換算を可能とし、使用限界条件を明確化した。

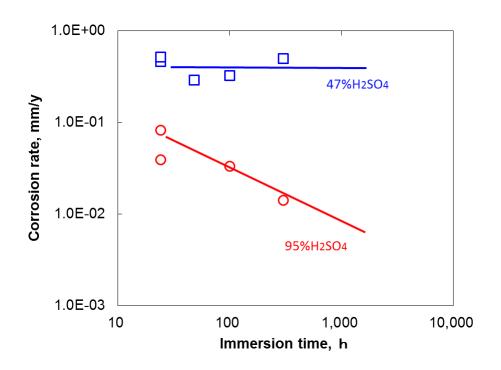


図31 腐食試験結果

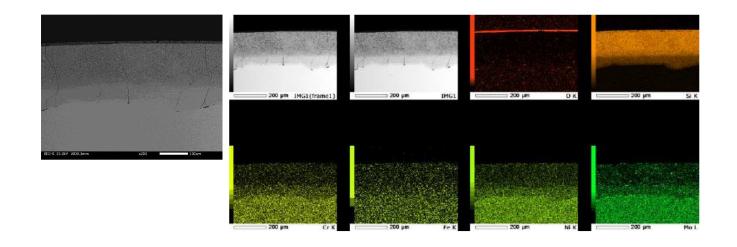


図32 断面写真と EDS 分析結果 (95wt%@300°C:100hr)

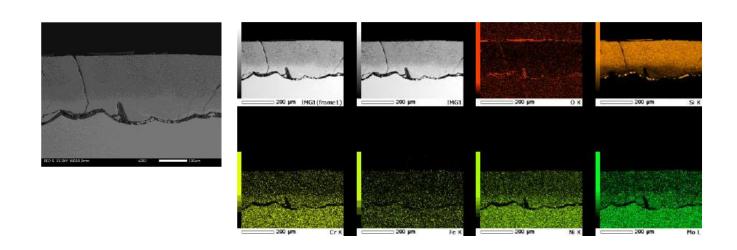


図33 断面写真と EDS 分析結果(47wt%@120℃:100hr)

#### 3) 平成28年度

これまでの成果として、95wt%沸騰硫酸環境におけるハイブリッド材料は優れた耐食性が確認できたのに対し、47wt%硫酸環境では腐食速度が 0.5mm/y であるため、耐食性改善を図るための検討を行った。前年度までの成果から、硫酸環境においてハイブリッド材料表面に形成される  $SiO_2$  皮膜の耐食性は極めて効果的であることが確認されている。そこで、予備酸化等によりあらかじめ皮膜形成された状態での耐食性について、適用性の評価検討が必要であると考え以下について検討を実施した。

予備酸化による皮膜形成状態把握のため、前年度まで施工していた SiO<sub>2</sub> による封孔処理は省略し、前年度と同様に浸漬試験が可能な曲面全周溶射の丸棒試験片(試験片形状: φ16mm×70mm)を製作した。本試験片を用いて、耐食性改善に有効となる緻密で密着性の

良いSiO<sub>2</sub>皮膜形成を目的とし、予備酸化条件の検討・策定を行った。

はじめに、温度(400、500、600°C)、時間(1、3、6h)、雰囲気(Ar、真空、大気)を酸化条件に熱処理を行い、皮膜の形成状態を確認した。その結果、いずれの条件においても酸化皮膜の十分な形成は観察されなかったため、高温、高酸素分圧条件下で再検討し予備酸化を行った。酸化条件は、温度(700、800、900、1000°C)、時間(24h)、雰囲気(大気中)とした。皮膜の評価は、試験片断面の SEM/EDX 観察により行い、表 5 に断面のSEM/EDX 観察結果のまとめを示す。予備酸化条件 700°C×24h では、表面に SiO2 皮膜は確認されなかった。予備酸化条件 800°C×24h では、表面に SiO2 皮膜の形成が確認された。予備酸化条件 900°C×24h および 1000°C×24h では、表面に SiO2 皮膜および Cr 酸化膜の形成が確認された。SiO2 皮膜は約 800°C以上の大気中において形成されるが、900°Cを超えると Cr 酸化物の形成が促進され、1000°Cでは皮膜の脱落等がおこり、耐食性において悪影響を及ぼすと考えられる。以上の結果から、耐食性改善に有効な SiO2 皮膜が形成できる予備酸化条件は、空気中 800°C×24h から 900°C×24h と考えられる。

熱処理条件	雰囲気	表面状態	評価
600°Cx6h	真空(50Pa)	変化無し	×
700°Cx24h	大気	変化無し	×
800°Cx24h	大気	表面にSiO2	0
900°Cx24h	大気	表面にSiO2(主)とCr2O3(従)	Δ
1000°Cx24h	大気	表面にSiO₂(従)とCr₂O₃(主) 研磨時に一部皮膜脱落	×

表 5 断面の SEM/EDX 観察結果まとめ

SiO<sub>2</sub> 皮膜形成が確認された空気中 800℃×24h での予備酸化試験片 HT1、並びに空気中 900℃×24h での予備酸化試験片 HT2、95wt%硫酸 300℃×24h で予備酸化処理した試験片 CH1 について、耐食性評価試験を行った。試験条件は、硫酸濃度が 47wt%、試験温度が濃度の沸点である約 120℃で 24~300 時間の浸漬試験を行った。結果を図34に示す。

CT1 については、浸漬時間の増加とともに腐食速度は減少傾向を示し、300 時間後の腐食速度は約0.2mm/yとなった。予備酸化処理なしの前年度結果では、SiO2皮膜の完全形成に至らず腐食進展したのに対し、予備酸化処理によるSiO2皮膜による耐食性改善効果、および時間経過と共にSi層が酸化されてSiO2皮膜の形成が進み耐食性改善が進んだものと思われる。300時間後の試験片断面及びEDS分析の酸素分布からも明瞭なSiO2皮膜が形成されており、これにより耐食性が向上したと考えられる。

HT1については、100時間までの腐食速度は0.1mm/y未満の安定した耐食性を示したが、300時間後の腐食速度は約0.4mm/yとなった。外観観察において、表面状態は概ね良好状態を保っていたが試験片底部において、亀裂(100h後)、剥離(300h後)が確認された。これは100h以降亀裂より腐食が進展することで腐食が速まり、一部剥離に至ったと推測され、腐食速度評価結果とも一致する。

HT2 については、概ね良好な耐食性を示し、300 時間後の腐食速度は約0.04mm/yとなった。試験片断面及びEDS分析の結果、HT1 と同様に表面側の第2溶融層内において組成の偏りが確認され、腐食と推測される境界層が確認された。外観観察において、試験片底部に細かな亀裂が観察されたが、試験時間経過による亀裂成長は確認されず、腐食速度評価から基材への貫通には至っていないと推測される。

以上、300h 後の腐食速度評価結果は、約0.2mm/y (CT1)、約0.4mm/y (HT1)、約0.04mm/y (HT2)を確認し、CT1、HT2の予備酸化処理試験片においては平成28年度マイルストーンである腐食速度<0.2 mm/yを達成した。

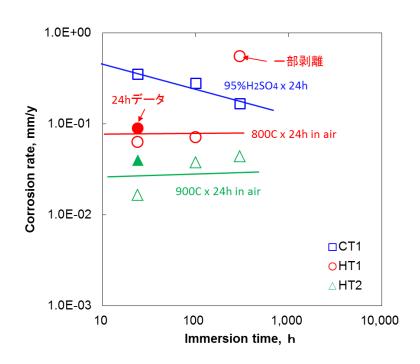


図34 47%沸騰硫酸腐食試験結果(予備酸化時間24h)

#### 4) 平成 29 年度

平成 28 年度の成果から、予備酸化による皮膜形成により、耐食性改善の有効性が確認されている。そこで、前年度有効性が確認された予備酸化条件である空気中 800℃×24h、900℃×24h に対し、更なる耐食性改善を狙い、表面により堅固な SiO2 皮膜を生成させることを目的に、予備酸化時間を 100h とした試験片を作成し、耐食性評価を行った。試験条件

は、硫酸濃度が 47wt%、試験温度が濃度の沸点である約 120°Cで 24 時間の浸漬試験を行った。結果を図 3 5 に示す。800°Cおよび 900°Cの予備酸化試験片について、酸化時間 24h に対し 100h とした試験片の腐食速度は減少傾向を示し、24 時間後の腐食速度は 0.1mm/y 未満となった。より長時間の予備酸化処理により  $SiO_2$  皮膜が堅固に形成したことで耐食性改善が進んだものと思われる。このように、予備酸化処理により事前に表面耐食皮膜を形成する方法を考案し、その効果を実験的に確認して耐食性向上の方法を明らかにした  $^7$ 。

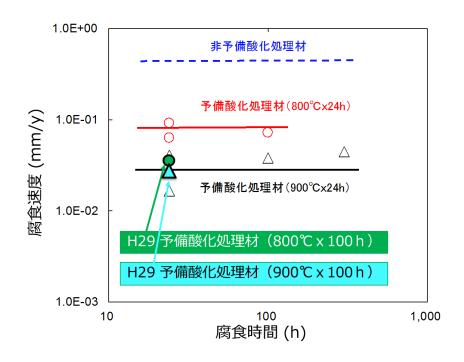


図35 47%沸騰硫酸腐食試験結果(予備酸化時間100h)

硫酸分解器要素部材の試作について、ハイブリッド材による硫酸分解器製造に必要となる溶接部、シール部等を含む要素部材の検討を行った。要素部材の構造図を図36に示す。 要素部材は実機を想定して2ピース構造とし、上部(A体)、下部(B体)を個別に製作して溶接で接合することとした。容器の素材は腐食試験片と同様にハステロイC276とした。 製作素材はφ182mmの管材を用いて、底板には別途平板を用意して管に溶接接合した。加工終了後の容器の外観を図37に示す。

容器内面のシリコン溶射に先だってA体、B体の溶接およびシリコン溶射の手順、要領について検討した。作業手順を図38に示す。溶接入熱によりシリコン溶射皮膜がダメージを埋めるため、溶接開先近傍を避けて溶射を施し、溶接接合の後に溶接部を再度溶射する手順とした。この手順に従い、容器内面のシリコン溶射およびレーザー溶融加工を行い、ハイブリッド材による硫酸分解器製造に必要となる溶接部、シール部等を含む図39に示す要素部材(円筒部の外径: φ164mm、高さ:123mm)を試作し、平成29年度マイルスト

#### ーンを達成した。

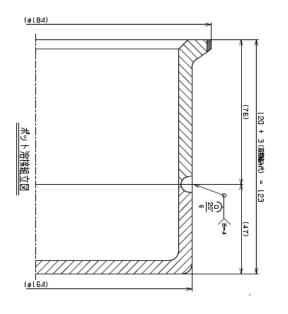




図36 硫酸分解器要素部材の構造図

図37 機械加工終了後の硫酸分解器 要素部材の外観

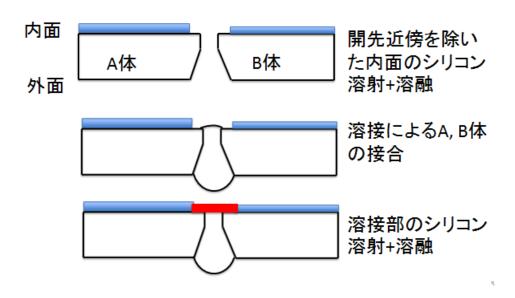


図38 容器内面の溶射+溶融および溶接の手順



図39 完成した硫酸分解器要素部材の外観

#### 3-4. まとめ

ブンゼン反応では、カチオン交換膜と電極触媒を組み合わせた膜ブンゼン反応器を試作し、従来のブンゼン反応に要したヨウ素量の約 1/5 である I<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub><2 の条件でブンゼン反応を行い、硫酸と HI の生成を実験的に提示したことは大きな成果である。また、試作した膜ブンゼン反応器は、小型ではあるがカチオン交換膜と電極触媒を多層に組み合わせたものであり、将来の実用化に適した構造と考えられる。

HI 分解反応では、水素分離膜を用いて HI 分解の転化率を安定して 2 倍以上に向上できることを実験的に提示したことは大きな成果である。また、金属製反応容器とセラミックス製水素分離膜の熱膨張差による干渉を防ぐために片端のみを金属製容器に固定して支持し、他端はフリーとする構造を提案し、片端支持の構造妥当性を実験により確認できたことは実用化を図る上で重要である。

硫酸分解反応の耐食材料については、優れた耐食性を示すシリコンによる金属材料表面への被覆を提案した。母材金属とシリコン被覆の熱膨張差による被覆破損を防止するためにシリコン含有率を変えて被覆を複層化するとともに、高シリコン含有溶射皮膜に溶射後の封孔処理としてレーザー溶融処理を組み合わせたハイブリッド材料の製造方法を開発した。高濃度(95wt%)硫酸の沸騰環境下では腐食速度 0.03mm/y 以下と優れた耐食性を示した。中濃度(47wt%)硫酸では、酸化力の低下により表面耐食皮膜(SiO<sub>2</sub>)の形成が弱く耐食性が低下したが、予備酸化処理によって耐食性を向上する方法を考案し、その効果を実験的に確認して耐食性向上の方法を明らかにした。また、実用時の機器構造を想定して、溶接部やシール部などを設け、溶射皮膜を施した要素部材を製作したことは実用化を図る上で重要である。

以上のようにブンゼン反応におけるヨウ素量低減、HI 分解反応における分解転化率の向上、硫酸分解反応の耐食材料について、その基盤技術を本研究で開発できた。

#### 3-5. 今後の課題

原子力機構が担当した反応器並びに耐食材料の課題について以下に述べる。

実用反応器の設計―データ取得並びに性能検証のため、膜ブンゼン反応器についてはカチオン交換膜、電極触媒を大型化し、これらを組み合わせた反応器について耐久性、性能を検証する必要がある。HI分解反応及び硫酸分解反応では分離膜の大型化を図り、複数の分離膜を有する反応器の試作及び性能検証が必要である。

耐食材料であるハイブリッド材については、予備酸化処理、多層溶射による溶射皮膜の 厚肉化などによるさらなる耐食性の向上を図るとともに、大型構造材への被覆技術適用を 確証する必要がある。さらに上述の反応器試作、性能検証の段階で、適宜、ハイブリッド 材製機器を適用し、実用環境に近い状態で耐食性能を検証する必要がある。

全体システムとしては、まずシステムとしての成立性を確認するため、現段階の技術をもって実験室規模相当の3反応連結による水素製造の確認を行う必要がある。その後、ベンチスケールで金属製機器、制御システムの開発及び性能・健全性を確認、パイロットスケールで太陽熱との熱交換を含む全システムの検証など、段階を踏んで開発を図ることが重要と思われる。

#### 4. 外部発表実績

#### (1) 論文発表

#### <査読付き> 3件

- Odtsetseg Myagmarjav, Ayumi Ikeda, Nobuyuki Tanaka, Shinji Kubo, Mikihiro Nomura, Preparation of an H2-permselective silica membrane for the separation of H2 from the hydrogen iodide decomposition reaction in the iodine-sulfur process, Int. J. Hydrogen Energy, 42, 6012-6023 (2017).
- 2) Odtsetseg Myagmarjav, Nobuyuki Tanaka, Mikihiro Nomura, Shinji Kubo, Hydrogen production tests by hydrogen iodide decomposition membrane reactor equipped with silica-based ceramics membrane, Int. J. Hydrogen Energy, 42, 29091-29100 (2017).
- 3) Odtsetseg Myagmarjav, Jin Iwatsuki, Nobuyuki Tanaka, Hiroki Noguchi, Yu Kamiji, Ikuo Ioka, Shinji Kubo, Mikihiro Nomura, Tetsuya Yamaki, Shinichi Sawada, Toshinori Tsuru, Masakoto Kanezashi, Xin Yu, Masato Machida, Tatsumi Ishihara, Hiroaki Abekawa, Masahiko Mizuno, Tomoyuki Taguchi, Yasuo Hosono, Yoshiro Kuriki, Makoto Inomata, Keita Miyajima, Yoshiyuki Inagaki, Nariaki Sakaba, Research and Development on Membrane IS Process for Hydrogen Production using Solar Heat, Int. J. Hydrogen Energy, (to be published).

<査読なし(総説等含む) > 0件なし

### (2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内2件、海外0件

- 1) 稲垣嘉之, 熱化学法による高効率水素製造技術の開発, 日本化学会第 96 春季年会, 同志 社大学, 1J3-31, 2016 年 3 月 24-27 日.
- 2) 稲垣嘉之, 坂場成昭, 熱化学法 IS プロセスによる水素製造の取組, 燃料電池・FCH部会 第 237 回定例研究会, 大阪科学技術センター, 平成 28 年 5 月 19 日.

#### <□頭発表> 国内3件、海外4件

- 1) Tetsuya Yamaki, Shinichi Sawada, Mikihiro Nomura, "Development of radiation-grafted cation exchange membranes for hydrogen production: Designing a new grafting container for large-size membranes", Euromembrane 2015, Aachen (Germany), September 10, 2015
- 2) Ikuo Ioka, Yoshiro Kuriki, Jin Iwatsuki, Shinji Kubo, Yoshiyuki Inagaki, Development of hybrid material using plasma spraying and laser treatment for thermochemical water-splitting iodinesulfur process: World Hydrogen Technologies Convention, Sydney (Australia), October 14, 2015.
- 3) 岩月 仁, 井岡 郁夫, 栗木 良郎, 久保 真治, 稲垣 嘉之, 熱化学水素製造 IS プロセスの ためのプラズマ溶射レーザー処理を用いたハイブリッド材料の開発 日本化学工学会第 81 年会, 関西大学, C303, 2016 年 3 月 13-15 日.
- 4) Odtsetseg Myagmarjav, Ayumi Ikeda, Nobuyuki Tanaka, Shinji Kubo, Mikihiro Nomura,

- Development of a silica membrane for H2 production from HI decomposition in the IS process, International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2016, Oct. 23-26, 2016, Taormina, Sicily, Italy.
- 5) Odtsetseg Myagmarjav, Ayumi Ikeda, Nobuyuki Tanaka, Shinji Kubo, Mikihiro Nomura, A highly hydrogen permeable silica membrane supported on a porous alumina for the hydrogen production, 第 36 回水素エネルギー協会大会, タワーホール船掘(東京), 平成 28 年 11 月 28-29 日.
- 6) Nariaki Sakaba, Yoshiyuki Inagaki, Odtsetseg Myagmarjava, Hiroki Noguchi, Jin Iwatsuki, Nobuyuki Tanaka, Yu Kamiji, Ikuo Ioka, Shinji Kobo, "Research and Development Program of Membrane IS Process for Hydrogen Production Using Solar Heat", WHTC2017, July 9-12, 2017, Prague, ESN-K07
- 7) 井岡郁夫, 栗木良郎, 岩月仁, 久保真治, 稲垣嘉之, 坂場成昭, "熱化学水素製造用表面処理材料の耐食性に及ぼす後熱処理の効果", 日本原子力学会 (2017 年秋の大会), 北海道大学, 2P17, 2017 年 9 月 13-15 日.

#### <ポスター発表> 国内 0 件、海外 2 件

- Ikuo Ioka, Yoshiro Kuriki, Jin Iwatsuki, Shinji Kubo, Yoshiyuki Inagaki, Nariaki Sakaba, Corrosion Resistance of Plasma Sprayed and Laser Treated Material with Curvature for Thermochemical Water-splitting Iodine-Sulfur Process, ASCON-IEEChE2016, Nov. 13-16, 2016, Yokohama (Japan).
- 2) Ikuo Ioka, Yoshiro Kuriki, Jin Iwatsuki, Shinji Kobo, Yoshiyuki Inagaki, Nariaki Sakaba, "Effect of Pre-oxidation on Corrosion Resistance of Plasma Sprayed and Laser Treated Material for Thermochemical Water-splitting Process", WHTC2017, July 9-12, 2017, Prague, ESN-HP-P023.

#### <展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内 4 件、海外 0 件

- 1) 稲垣嘉之, 熱利用水素製造, SIP「エネルギーキャリア」公開シンポジウム, 日本科学未 来館, 平成27年7月2日.
- 2) 坂場成昭, 熱利用水素製造, SIP「エネルギーキャリア」公開シンポジウム, 日本科学未 来館, 平成 28 年 7 月 20 日.
- 3) Nariaki Sakaba, Research and Development Program of Membrane IS Process for Hydrogen Production Using Solar Heat, Workshop on "Solar to Hydrogen" between South Africa and SIP Energy Carriers-Japan, February 27, 2017, Tokyo, Japan
- 4) 稲垣嘉之, 熱利用水素製造, SIP「エネルギーキャリア」公開シンポジウム, 一橋大学ー 橋講堂, 平成 29 年 7 月 26 日.

#### (3) プレス発表

なし

### (4)マスメディア等取材による公表 なし

#### 5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	2016- 9684	複合材料及びこれが用いられる	平成28年1月21日	原子力機構、
		硫酸分解器、水素製造装置		日揮
2	2016-026841	熱化学水素製造ヨウ素-硫黄	平成28年2月16日	原子力機構、
		(IS)プロセスの膜ブンゼン		芝浦工業大
		反応器に使用するカチオン交換		学
		膜の製造方法		
3	2016-170771	ョウ化水素分解触媒及び水素製	平成28年9月1日	原子力機構
		造法		

#### 6. 参考文献

- 1) Odtsetseg Myagmarjav, Jin Iwatsuki, Nobuyuki Tanaka, Hiroki Noguchi, Yu Kamiji, Ikuo Ioka, Shinji Kubo, Mikihiro Nomura, Tetsuya Yamaki, Shin-ichi Sawada, Toshinori Tsuru, Masakoto Kanezashi, Xin Yu, Masato Machida, Tatsumi Ishihara, Hiroaki Abekawa, Masahiko Mizuno, Tomoyuki Taguchi, Yasuo Hosono, Yoshiro Kuriki, Makoto Inomata, Keita Miyajima, Yoshiyuki Inagaki, Nariaki Sakaba, Research and Development on Membrane IS Process for Hydrogen Production using Solar Heat, Int. J. Hydrogen Energy, (to be published).
- 2) Odtsetseg Myagmarjav, Ayumi Ikeda, Nobuyuki Tanaka, Shinji Kubo, Mikihiro Nomura, Preparation of an H2-permselective silica membrane for the separation of H2 from the hydrogen iodide decomposition reaction in the iodine-sulfur process, Int. J. Hydrogen Energy, 42, 6012-6023 (2017).
- 3) Odtsetseg Myagmarjav, Nobuyuki Tanaka, Mikihiro Nomura, Shinji Kubo, Hydrogen production tests by hydrogen iodide decomposition membrane reactor equipped with silica-based ceramics membrane, Int. J. Hydrogen Energy, 42, 29091-29100 (2017).
- 4) Seiji Kasahara, Jin Iwatsuki, Hiroaki Takegami, Nobuyuki Tanaka, Hiroki Noguchi, Yu Kamiji, Kaoru Onuki, Shinji Kubo, Current R&D Status of Thermochemical Water Splitting Iodine-Sulfur Process in Japan Atomic Energy Agency, Int. J. Hydrogen Energy, vol.42, issue 19, 13477-13485 (2017).
- 5) Ikuo Ioka, Yoshihiro Kuriki, Jin Iwatsuki, Shinji Kubo, Jinya Katsuyama, Yoshiyuki Inagaki, Characteristics of hybrid tube with Fe-high Si alloy lining by centrifugal casting for thermochemical water-splitting iodine-sulfur process, Mechanical Engineering J., Vol.3, No.3 (2016).
- 6) Ikuo Ioka, Yoshihiro Kuriki, Jin Iwatsuki, Shinji Kubo, Yoshiyuki Inagaki, Nariaki Sakaba,

Corrosion Resistance of Plasma Sprayed and Laser Treated Material with Curvature for Thermochemical Water-splitting Iodine-Sulfur Process, ASCON-IEEChE2016, Nov.2016, Yokohama (Japan).

7) 井岡郁夫, 栗木良郎, 岩月仁, 久保真治, 稲垣嘉之, 坂場成昭, "熱化学水素製造用表面 処理材料の耐食性に及ぼす後熱処理の効果", 日本原子力学会 (2017 年秋の大会), 北海道大学, 2P17, 2017 年 9 月 13-15 日.