

ISプロセス装置材料スクリーニング試験 (I)

小貫薫*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 横浜市鶴見区鶴見中央2-12-1

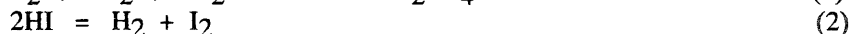
Materials of Construction for the Thermochemical IS Process, (I)

Kaoru ONUKI, Hayato NAKAJIMA, Saburo SHIMIZU, Shoichi SATO,
and Ichiro TAYAMA

Materials compatibility was examined for the sulfuric acid processing environments in the iodine-sulfur water splitting process. The testing environments were (1) boiling conditions of 40/70/98wt% sulfuric acid in the presence of iodine and hydriodic acid, and (2) gaseous mixtures of H₂O-SO₃ and of H₂O-SO₃-SO₂-O₂ at 850 °C. In the former environments, Ta and Zr showed corrosion resistance for the boiling 40/70wt% sulfuric acids, and cast iron with 15%Si did for the boiling 98wt% sulfuric acid. For the latter environment, many high temperature alloys such as Incoloy 800, Hastelloy XR, NSC1 were found to have corrosion resistance.

1. 緒言

熱化学水素製造法は、高温ガス炉を熱源とすることにより化石資源に依存しない水素エネルギーシステムの基盤を構成し得る技術として期待され、多くのプロセスが研究されてきた。下記のヨウ素-硫黄系プロセス(以下、ISプロセスと略す。)は、反応数が少なく吸熱反応のエントロピー変化が大きいなど原理的に優れており、主としてGA社により反応・分離条件などの研究が行われてきた¹⁾。



我々は、このプロセスの可能性に注目して、プロセス条件の改良²⁾を検討するとともに、腐食性のプロセス環境に耐える装置材料の選定作業を開始した。ここでは、硫酸処理工程に関して、金属材料の耐食試験を行った結果について報告する。

ISプロセスの硫酸処理工程は、反応(1)で得られる40~50wt%硫酸に含まれる微量のヨウ素及びヨウ化水素酸を分離除去する精製工程、硫酸の濃縮工程、硫酸の気化工程、及び、硫酸の気相接触分解工程から成る。このうち、前3工程は濃厚硫酸の

沸騰条件で行われる。このため、本試験は、微量のヨウ素及びヨウ化水素を含む硫酸の沸騰環境、及び、硫酸分解反応の環境で行った。硫酸の気相接触分解は多くの熱化学プロセスに共通する反応であるため、耐食性装置材料の検討例³⁾は多いが、ヨウ素及びヨウ化水素の共存する沸騰硫酸環境についての検討例はほとんどない。

2. 沸騰硫酸環境における耐食試験

2.1 試験条件及び方法

試験液として、40wt%、70wt%、及び、98wt%硫酸を単独のまま、また、それらにヨウ化水素酸及びヨウ素を添加した溶液を用いた。試験材料は、高Si鑄鉄(15%Si)、ステンレス鋼、Ni基合金、及び、Pb等の非鉄金属から17種類の金属材料(表1)を選び、10mm×40mm×3~5mmの試験片形状に加工して使用した。

腐食試験は、リフラックスコンデンサー付きのフラスコを用いて、試験液を大気圧下で沸騰還流させ、その液相及び気相環境に試験片を一定時間暴露して実施した(図1)。なお、比液量は約83ml/cm²である。

まず、40wt%及び70wt%硫酸系試験液を用いた短時間試験(24時間)を行い、比較的良好な耐食性のもの5種類について、98wt%硫酸系試験液の短時間試験を実施した。次に、その5種類の材料から試験環境に応じて候補材料を選び、長時間試験(800時間)を実施した。長時間試験では、400時間経過時に試験液を更新した。

耐食性の評価は、脱スケール後の表面状態観察及び重量変化の測定によった。

2.2 試験結果及び考察

40wt%硫酸系の短時間試験結果を表1に示す。Ta及びZrは、ヨウ素添加の有無に拘らず非常に良好な耐食性を示した。硫酸単独の場合、モネル、カーペンター20Cb、ハステロイB-2、高Si鑄鉄、及び、Pbも0.5mm/y以下の良好な耐食性を示した。しかし、これらの材料は、Pbを除いて、ヨウ素添加条件下において著しい耐食性の低下がみられた。Pbについては、液相条件で、ヨウ素共存条件の方が腐食速度が小さい結果が得られた。これら以外の材料は、当該環境においてほとんど耐食性が無かった。また、全般に、液相環境にて、より大きな腐食が認められた。

70wt%硫酸系の短時間試験においても、材料の耐食性の傾向はほぼ同一であった。ただし、40wt%硫酸系に比べて腐食速度は大きく、40wt%硫酸単独条件下で良好な耐食性を示した上記5鋼種の内、モネル及びカーペンター20Cbは70wt%硫酸系ではほとんど耐食性が認められなかった。

次いで、低濃度硫酸系で良好な耐食性を示したTa、Zr、ハステロイB-2、高Si鑄鉄、

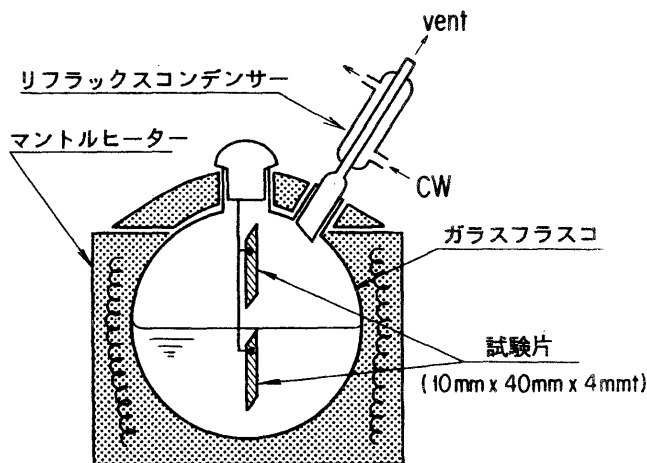


図1 沸騰硫酸環境における耐食試験方法

表1 沸騰硫酸環境における24時間暴露試験結果*

環境** 材料	H ₂ SO ₄ 40%		H ₂ SO ₄ 40% HI 1% I 0.5%		H ₂ SO ₄ 98%		H ₂ SO ₄ 98% HI 0.5% I 0.2%	
	表面	腐食速度	表面	腐食速度	表面	腐食速度	表面	腐食速度
Ta	○(○)	0(0)	○(○)	0(0)	△(△)	2.3(27)	△(△)	1.3(15)
Zr	○(○)	0(0)	○(○)	0.1(0)	×(×)	38(126)	×(×)	16(83)
Pb	○(○)	0.2(9.4)	○(○)	3.7(1.5)	×(×)	-(-)	×(×)	-(-)
ハステロイB-2	○(○)	0.2(0.2)	△(△)	7.7(18)	△(△)	8.1(63)	×(×)	8.2(56)
高Si鋳鉄	○(○)	0.5(0.5)	△(○)	12(3.2)	○(○)	0.1(0.1)	○(○)	0(0.1)
ハステロイG-3	△(△)	0.2(1.9)	△(○)	14(0.9)				
インコネル625	○(△)	0.7(7.6)	△(△)	16(24)				
ハステロイC-276	○(○)	2.4(0.3)	△(△)	17(19)				
日新20Cr-25Ni-6M	△(△)	2.8(13)	△(○)	20(0.2)				
モネル	△(○)	0.1(0.1)	×(×)	91(23)				
カーペンター20Cb	○(○)	0.5(0.1)	×(×)	112(218)				
インコロイ825	△(△)	0.5(1.6)	×(×)	112(190)				
インコネル600	△(×)	19(191)	×(×)	132(323)				
SUS304	×(×)	4.5(-)	×(×)	57(-)				
SUS316	×(×)	10(-)	×(×)	105(277)				
SUS310	×(×)	15(-)	×(×)	65(-)				
インコロイ800	×(×)	356(62)	×(×)	116(-)				

- *) 気相での試験結果(液相での試験結果)の形式で表示した。
腐食速度は、重量減少/(暴露時間×比重×表面積)から算出し、年単位(mm/y)に換算表示した。 - は、試料が溶失したことを表す。
表面状態の表記法： ○;表面減肉なし, △;肌荒れ, ×;著しい減肉。
**) 上段に基本液の硫酸重量濃度、下段に共沸ヨウ化水素酸及びヨウ素の添加量を重量%で示した。

及び、Pbについて、98wt%硫酸系の短時間試験を実施した。結果を表1に示す。Zr及びTaは、40wt%及び70wt%硫酸系において、ヨウ素添加の有無、また、気液に拘らず非常に良好な耐食性を示したが、98wt%硫酸系では激しく腐食された。また、ハステロイB-2も耐食性が低下し、Pbは本条件下では溶出した。一方、高Si鋳鉄は、本条件下で、ヨウ素添加の有無に拘らず非常に優れた耐食性を示し、全く腐食の兆候が認められなかった。

以上の短時間試験結果に基づき、40wt%及び70wt%硫酸系については、Zr、Pb、ハステロイB-2を選び、また、98wt%硫酸系については、高Si鋳鉄及びTaを選び、長時間試験に供した。結果を表2に示す。腐食挙動は、上述の短時間試験と同様であった。なお、98wt%硫酸系環境のTaは、すべて約150時間経過時点で全面に微細な割れが発生し(図2)、一部は顆粒状に分解した。割れの発生した試験片からは4600ppmの水素が検出され、水素脆化が発生したものと考えられる。

表2 沸騰硫酸環境における腐食速度* (800 時間試験)

環境** 材料	H ₂ SO ₄ 40%	H ₂ SO ₄ 40% HI 1% I 0.5%	H ₂ SO ₄ 70%	H ₂ SO ₄ 70% HI 0.5% I 0.2%	H ₂ SO ₄ 98%	H ₂ SO ₄ 98% HI 0.5% I 0.2%
	高Si鑄鉄	-	-	-	-	0 (0)
Ta	-	-	-	-	1.6 (分解)	1.2 (分解)
ハステロイB-2	0.1 (0.1)	1.5 (溶失)	2.3 (1.2)	2.5 (溶失)	-	-
Zr	0 (0)	0 (0)	0.1 (0.2)	0 (0.2)	-	-
Pb	0.3 (0.5)	0.9 (0.1)	6.1 (溶失)	4.2 (6.1)	-	-

*) 重量減から比例計算により年単位の腐食速度を算出した。単位は、mm/y。

気相環境の腐食速度 (液相環境の腐食速度) の形式で表示した。

**) 上段に基本液の硫酸重量濃度、下段に共沸ヨウ化水素酸及びヨウ素の添加量を重量%で示した。

以上の結果、40wt%及び70wt%硫酸の沸騰環境ではZr (及び、Ta)が、また、98wt%硫酸の沸騰環境では高Si鑄鉄が、それぞれヨウ素及びヨウ化水素の共存の有無に拘らず優れた耐食性を持ち、装置材料の候補となり得ることが明らかとなった。しかし、硫酸のすべての組成域において、ヨウ素及びヨウ化水素共存下の沸騰条件で十分な耐食性を持つ金属材料は見いだせなかった。高Si鑄鉄は、従来、硫酸工業で用いられており、98wt%硫酸の20気圧沸騰条件においても良好な耐食性を示したとの報告³⁾もあり、本試験でも98wt%硫酸ではヨウ素共存の有無に拘らず唯一優れた耐食性を示したが、低濃度硫酸にヨウ化水素またはヨウ素が共存する場合は耐食性の低下が認められた。



図2 Ta表面に発生した微細な割れ

なお、40wt%硫酸系については、Pbもヨウ素の有無に拘らず比較的耐食性があり、ヨウ素の共存しない場合は、ハステロイB-2も耐食性があるため、プロセス条件によっては候補材料とし得ると考えられる。

3. 硫酸分解環境における耐食試験

3. 1 試験条件及び方法 硫酸分解は、白金または酸化鉄触媒を用いて800~900℃にて実施される。雰囲気は、触媒層の前ではH₂O-SO₃、触媒層の後ではH₂O-SO₃-SO₂-O₂である。本試験では、触媒を充填した石英製炉心管を電気炉にて所定温度に加熱した後、98wt%硫酸を一定速度で供給して、上記環境をつくり、試験片を触媒層前後の雰囲気にて一定時間暴露した(図3)。試験は、800℃及び900℃での短時間試験(50時間)を行った後、材料数を絞り、850℃で長時間試験(1000時間)を行った。試験片形状は沸騰硫酸試験と同じである。18種類の金属材料を試験に供した(表3)。

耐食性の評価は、主として、断面顕微鏡観察による侵食深さ測定によった。

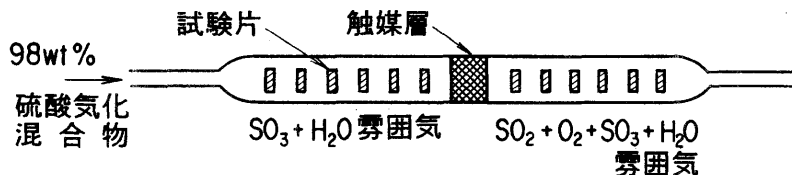


図3 硫酸分解環境における耐食試験方法

3. 2 試験結果及び考察 短時間試験後のすべての試験片表面には、スケールの付着が見られた。表面スケールはいずれも薄く緻密であり、脱スケール後の表面状態には腐食が認められないものが多かった。スケールを含む侵食深さの測定結果を表3に示す。ハステロイB-2に著しい侵食が、また、ZrとSUS405にやや大きな侵食が見られた。しかし、他の材料では、触媒層前また高温の条件で侵食が比較的大きいものの、900℃における侵食深さが触媒層前の環境で40~100μm、触媒層後で8~40μm程度であり、材料間に顕著な相違はなかった。なお、これらの侵食部の大部分は粒界侵食であった。

以上の結果に基づき、明らかに耐食性の劣る上記3鋼種、及び、類似組成の試験材料のあるSUS316L及びハステロイG-3の2鋼種を除く材料について、長時間試験を実

表3 硫酸分解環境における最大侵食深さ*

試験条件 材料	800℃	900℃	850℃
	50 hr	50 hr	1000 hr
インコロイ800	20 (0)	35 (30)	90 (60)
ハステロイXR	25 (0)	80 (0)	90 (70)
ハステロイC276	10 (0)	35 (4)	95 (40)
ハステロイG3	10 (0)	65 (0)	-
SUS329J1	20 (0)	50 (10)	100 (60)
インコネル625	5 (0)	40 (0)	100 (80)
SUS304	40 (0)	50 (8)	115 (85)
SUS316L	30 (0)	50 (40)	-
SUS310S	20 (0)	45 (8)	120 (70)
インコロイ825	15 (0)	20 (15)	125 (70)
SZ	25 (0)	100 (0)	130 (70)
NSC1	0 (0)	50 (0)	150 (12)
インコネル600	30 (0)	60 (15)	170 (100)
IN657	50 (3)	40 (20)	240 (60)
SSS113MA	15 (0)	100 (15)	200 (12)
SUS405	20 (0)	165 (170)	-
Zr	70 (100)	250 (270)	-
ハステロイB-2	800 (500)	230 (170)	-

+) 最大侵食深さは表面スケール層も含んでいる。単位は、μm。
分解前雰囲気の結果（分解後雰囲気の結果）の形式で表示した。

施した。長時間試験後の試験片の表面状態は、短時間試験の場合と同様であった。長時間試験における侵食深さを表3に示す。すべての鋼種において、触媒層前の環境でより侵食が大きかった。鋼種間の差は小さいが、この環境では、インコロイ800、ハステロイXR、ハステロイC-276が90~95 μm の侵食深さであり、比較的耐食性が良好であった。触媒後の環境では、すべて100 μm 以下の侵食深さであったが、特に、SSS113MA及びNSC1は12 μm と優れた耐食性を示した。

以上の結果、多くの耐熱性金属材料が、気相硫酸分解環境に対して耐食性を有し、装置材料の候補となることが明らかとなった。

なお、EPMAにより数種の試験片の表面付近の元素分析を行った。図4及び図5に、代表的な結果として、SUS304試験片の表面付近の断面の元素分布を示す。触媒層前の試験片では表面侵食部にCrとS、触媒層後ではCrとOの偏析が観察された。この結果から、触媒層前では硫化雰囲気、触媒層後では酸化雰囲気にあると考えられる。

4. 結言

I Sプロセスの硫酸処理工程の装置材料検討の第1段階として、既存の金属材料を対象に当該環境における耐食性試験を行い、以下の結果を得た。

- ① 40wt%硫酸の沸騰環境ではZr(及び、Ta)及びPb、70wt%硫酸の沸騰環境ではZr(及び、Ta)、また、98wt%硫酸の沸騰環境では高Si铸铁が、それぞれヨウ素及びヨウ化水素酸の共存の有無に拘らず優れた耐食性を持つ。
- ② 気相硫酸分解環境では、多くの耐熱金属材料が耐食性を持つ。特に、分解前の硫化雰囲気では、インコロイ800、ハステロイXR、ハステロイC-276、分解後の酸化雰囲気では、SSS113MA及びNSC1が優れた耐食性を持つ。

今後、これらの耐食性材料について、加工性の試験、また、溶接部や隙間部などの腐食試験に進むことが必要と考えられる。また、今回、硫酸の気化工程を模擬した98wt%硫酸の沸騰環境に対して唯一耐食性が認められた高Si铸铁は脆く加工性に難があるため、この工程についてはさらにセラミックス材料適用の検討あるいはプロセス条件緩和の検討などが必要と考えられる。

謝辞

本試験は、(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ものである。同協会及び同社に感謝します。

参考文献

- (1) Norman, J.H., G. E. Besenbruch, L. C. Brown, D. R. O'Keefe and C. L. Allen, Thermochemical Water-Splitting for Hydrogen Production, GRI-80/0105 (1981).
- (2) Onuki, K., S. Shimizu, H. Nakajima, S. Fujita, Y. Ikezoe, S. Sato and S. Machi, Studies on an Iodine-Sulfur Process for Hydrogen Production, Proc. 8th World Hydrogen Energy Conf., Hawaii, U.S.A., 22-27 July 1990, vol.2, pp.547-556.
- (3) 例えば、Ammon, R.L., Status of Materials Evaluation for Sulfuric Acid Vaporization and Decomposition Applications, Proc. 4th World Hydrogen Energy Conf., California, U.S.A., 13-17 June 1982, vol.2, pp.623-644.

図4 SUS304のEPMA面分析結果
(触媒層前)

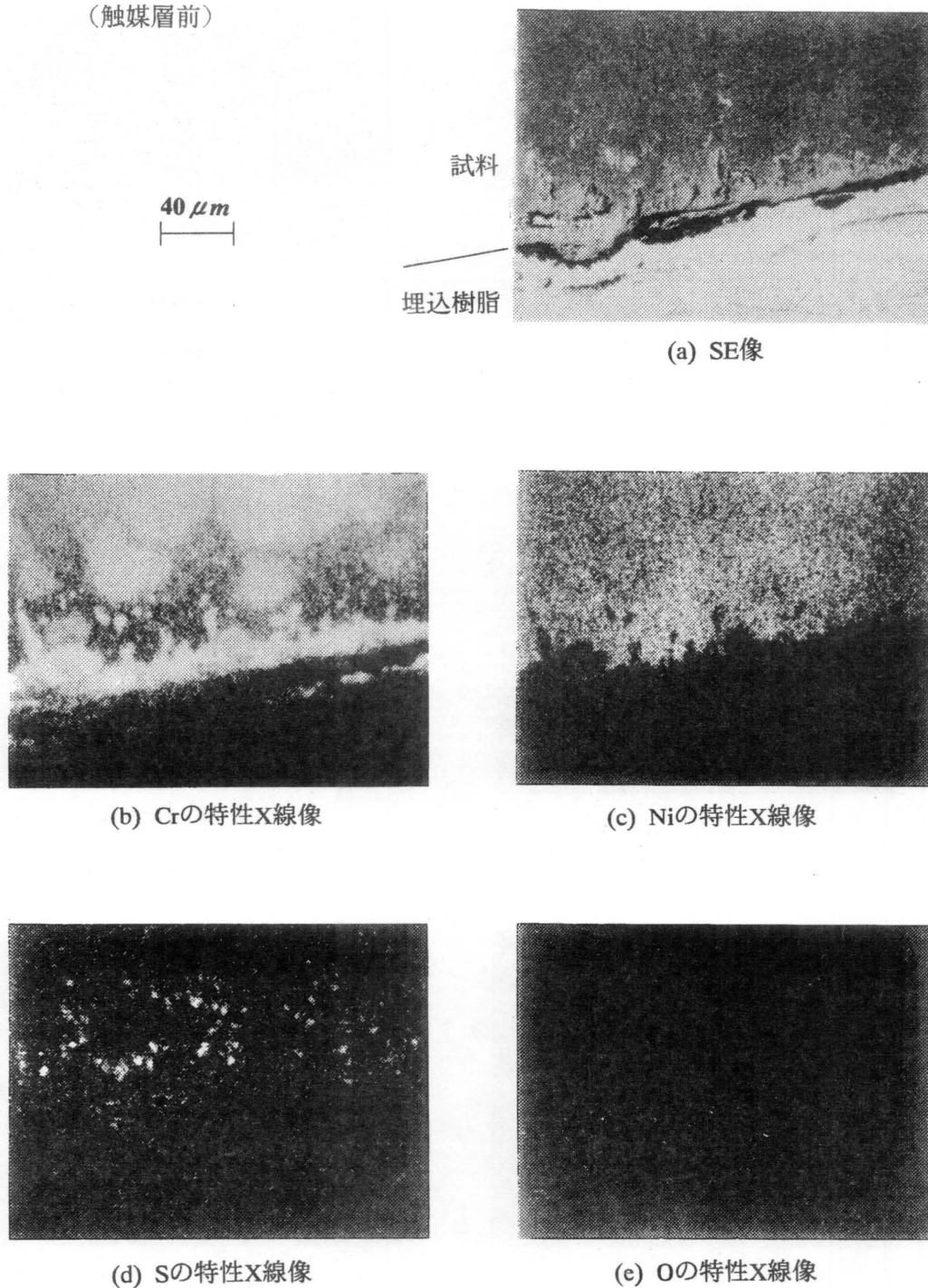


図5 SUS304のEPMA面分析結果
(触媒層後)

