693. 水素透過減少法に関する実験, (I)

液体金属介在法

佐野川好母*, 大内光男*, 菱田 誠* →

(1979年 8月17日 受理)

Experiments on Reduction of Hydrogen Permeation, (I)

Liquid-Metal-Inbetween Method

By Konomo SANOKAWA, Mitsuo OUCHI and Makoto HISHIDA

A multi-purpose high-temperature gas-cooled reactor, excluding a power generation, is being designed to be operated as a heat source of the reducing gas which is applied to a direct steel-making process.

The protection of hydrogen permeation through the heat exchanger tubes of the high-temperature gas-cooled reactor into a primary coolant is one of the most severe problems. Also in a thermonuclear fusion reactor the protection of tritium diffusion is considered to be essential from the standpoint of environmental contamination, because tritium has radioactivity.

In the 1st report, a "liquid-metal-inbetween" method—hydrogen permeation is reduced by degassing through a palladium foil which is installed in a liquid metal region inbetween two metallic walls—is proposed, and the experiment verified the possibility of this idea. Moreover, it is shown that the reducing rate of hydrogen permeation can be lowered to any amount, if the area of palladium foil is large enough.

In addition, the necessary development or technological problems when applied to an actual heat exchanger are also described.

KEYWORDS: *hydrogen permeation, liquid metals, palladium, heat exchangers, gas cooled reactors*

1. ま え が き

原子炉で発生した熱を発電以外の目的に利用しようとするのが、いわゆる多目的炉であるが、現在原研で設計が進められている多目的高温ガス実験炉では、直接製鉄に用いる還元ガスの加熱が、多目的利用の第1候補として考えられている。還元ガスの温度を製鉄に必要な温度にまで高めるためには、1次冷却材のヘリウムガス(He)の温度も高くなくてはならず、現在の計画では1,000°C、40気圧が予定されている。還元ガスに熱を伝えるのは熱交換器によるが、その場合、金属壁を介して1次系のHeと2次系の還元ガスが熱交換を

行う従来型の熱交換器を利用する限り、還元ガスの中に含まれている水素ガス(H₂)が、金属壁を透過して1次系に入ることは避けられない。この水素透過量は当然のことながら伝熱面積に比例するわけで、実用規模の熱交換器の伝熱面積を考慮すると、実際の原子炉の運転条件下での水素透過量は膨大な量になる。しかも、1次系に大量のH₂が入ることは、高温ガス炉の炉心が黒鉛で構成されていることを考えると、好ましいとはいえない。

現在の計画では、1次冷却材と還元ガスとを直接熱

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

交換することは止めて、中間に He のループがもう一つ設けられることになっているので、還元ガス中の H_2 が直接 1 次系に入ることはないが、中間ループに入ってきた H_2 を除去しない限り、1 次系に H_2 が再び透過することに変わりはない。このとき中間ループに入ってくる H_2 の量を少しでも減少させることができれば、中間ループにおける H_2 の除去に必要な精製系の能力は小さくて済むわけで、このような観点から見ても、水素透過量を減少させることは、高温ガス炉の多目的利用を考える場合、一つの重要な課題といってよい。

以上のような立場から、著者らは多目的高温ガス実験炉が原研の開発課題として取り上げられたときから、水素透過を抑える種々の方法の開発を行ってきたが、その 1 つの方法として「液体金属介在法」を提案し、その基礎実験を行ったところ、水素透過を減少させ得る見通しを得たので報告する。

II. 水素透過減少法に関する従来の研究

水素透過を抑える方法として、過去に研究されたもののうち主なものは、次の 3 つである。

- (1) 金属面に異物質をコーティングする、
- (2) H_2 に水蒸気を混入する、
- (3) H_2 に CO を混入する。

(1) はコーティングする物質と方法が問題であり、場合によってはまったく効果がなかったり、コーティングをしたためにわずかではあるが逆に水素透過量が増加するものさもある。(2) は Flint⁽¹⁾ が 20 年以上も前に見出した現象であり、水分によって金属表面にできる酸化膜が水素透過を抑制する。しかし、温度変化によって酸化膜に割れが生じたり、ときには剥離が起こって一時的ではあるが水素透過抑制の効果がなくなることもある。もちろん、この場合にも水分の入った H_2 を流し続けていれば元にもどる。また、一度酸化膜が形成されても、乾燥 H_2 を流していると酸化膜は還元されて、抑制効果は徐々になくなる。(2) の方法は、西独のユーリッヒ原子力研究所⁽²⁾ でかなり以前から研究が行われている。(3) の方法⁽³⁾ は CO と H_2 の反応で C と水ができるため、結果的にはその水が金属表面に酸化膜を形成することになり、(2) と同様の理由によって水素透過を抑制できる。しかし、C が遊離するので侵炭現象が新たな問題として出てくる。

III. 液体金属介在法⁽⁴⁾の構想

液体金属介在法とは、金属隔壁を 2 枚設け、その間に液体金属を介在させて、その中間領域より Pd 膜

を通して H_2 を除去させる方法で、基本概念を Fig. 1 に示す。これは、Pd の水素透過特性がきわめて大きいことを利用して、一方の隔壁を透過してきた H_2 を、他方の隔壁を透過する前に、Pd 膜を通して外に出してしまうというものである。

Fig. 1 Basic concept for reducing H_2 permeation by "liquid-metal-inbetween" method

熱交換器として利用する場合は、第 1 壁と第 2 壁との空間で発生する温度降下が致命的になるので、それをなくするためにこの空間に液体金属を入れたもので、水素透過を減少させるという立場からは、液体金属は必ずしも必要ではない。このようにすると、肉厚の厚い金属隔壁と同等になるので、熱通過率が悪くなって不利になるような感じを与えるが、気体同士の熱交換器の熱通過率はこの両面の気体の熱伝達率が支配的であり、液体金属の層が多少厚くてもほとんど影響がない。

IV. 実験装置および試験部

Fig. 2 に実験装置の系統図を示す。装置は試験部、加熱部(電気炉)、電気炉制御盤、配管系弁操作台、真空ポンプ、配管(He 系、 H_2 系、Ar ガス系、真空系)および計測系からなっている。電気炉はシリコニット輻射加熱により最高 $1,400^{\circ}C$ の加熱が可能である。 He 中に透過した H_2 は、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

Figs. 3, 4 は、試験部の構造をわかりやすく示したものである。試験部 No. 1 の材質は SUS 316(試験部 No. 2 以降も同じ)で二重構造になっており、内管の内側に H_2 を加圧封入して外側に He を流す。試験部全体を炉内に入れて加熱し、内管の管壁を透過した H_2 を測定して、透過壁面温度と水素透過量の関係、壁面温度一定、 H_2 圧力一定の条件下での He 圧力と水素透

Fig. 2 Flow sheet of experimental apparatus

Fig. 3 Conceptual structures of Test pieces Nos. 1~4 (all the test pieces have the same surface area for H_2 permeation, denoted by ////)

Fig. 4 Conceptual structures of Test pieces Nos. 5~7

過量の関係、壁面温度、 H_2 圧力、He 圧力一定の条件下での He 流量と水素透過量の関係などを求める。

Fig. 5(a)に試験部 No. 1 の実際の構造を示す。 H_2 が透過する壁面の構造は、液体金属を介在させた No. 2 以降の試験部と同一にする必要から、単純にはなっていないが、 H_2 は主として長さ 50 mm、肉厚 2 mm の円管の管壁(試験部 No. 2 以降も同じ)を透過する。

試験部 No. 2 は三重構造になっている、中心部に H_2 を加圧して封入し、その外側に Pb を入れて Ar ガスを封入する(封入ガスは試験部 No. 3 以降も同じ)。この部分は、温度を約 450°C に保持した直径 12 mm、厚さ 0.3 mm の Pd 膜に約 1 m の長さの細管で接続されている。外側の環状流路には He を流し、試験部全体を炉内に入れて加熱する。内側の管壁を透過してきた H_2 は、溶融鉛が入っている部分に入り、その一部は Pd 膜を透過して大気中に放出される。残りの H_2 は、さ

Fig. 5 Test pieces Nos. 1~4

らに外側の環状流路に出て微量量流れている He 中に混入して(試験部 No. 3 以降も同じ)試験部の外に運ばれる。この H_2 の量を測定して、壁面温度と水素透過量の関係を探め、試験部 No. 1 と比較してどの程度減少させることができたかを調べる。Fig. 5(b)は試験部 No. 2 の実際の構造を示したものである。

試験部 No. 3 は、円筒容器の中に Pb を入れその中に H_2 を加圧封入した円管と、He が流れている円管

が浸漬されている。Pb の入った容器は細管を通して Pd 膜に接続されている。Fig. 5(c)は試験部 No. 3 の実際の構造を示したものである。

試験部 No. 4 は No. 3 とほぼ同じであるが、Pb の代わりに Na が入っていて、しかも He が流れている円管の主透過壁は Na の中ではなく、空間に置かれている。これは、液体金属の種類による差異と、試験部 Nos. 1~4 それぞれの構造の差異による影響を調べる

ために作ったものである。Fig. 5(d)は試験部 No. 4 の実際の構造を示したものである。

試験部 No. 5 は、主透過壁の面積が No. 2 と同じであるが、実際の熱交換器に使用する場合に Fig. 13 に示すように、狭くて長い液体金属の部分を通して H_2 を導く場合を考慮して、液体金属に浸される He の円管の長さを、試験部 No. 5 の 50 mm に対して No. 6 では 50 + 220 mm, No. 7 では 50 + 620 mm のものを製作した。なお、試験部 No. 6, No. 7 のそれぞれ 220 mm, 620 mm の部分は厚肉のために、水素透過はいずれの試験部でも主として下端の 50 mm の長さの部分で行われる。

V. 実験結果

実験は下記の手順に従って行った。

- (1) 試験部を取り付けてから、真空引きおよび He 置換を行う。
- (2) He 系, H_2 系に He を $2 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 封入した後、24 h 放置して圧力降下を測定して漏洩の有無を確かめる。
- (3) あらかじめ材料に含まれている H_2 を除去するために、He を流しながら試験部を $1,000^\circ\text{C}$ に加熱して H_2 を洗い流す。これをガスクロマトグラフの検出感度以下 ($2 \sim 3 \text{ ppm}$) になるまで行う。
- (4) 試験部を 500°C 以下の適当な温度まで昇温した

Fig. 6 Relationship between H_2 permeation rate and wall temperature (Test piece No. 1)

後 H_2 を封入する。壁面を透過して He 中に混入した H_2 濃度を、定常に達した後、一定時間間隔 (約 30 min ~ 1 h) で壁面温度, He の圧力, 流量, H_2 の圧力とともに測定する。

Fig. 6 は、試験部 No. 1 における水素透過量と壁面温度の関係を示したものである。前述したように、 H_2 が透過する壁面は、試験部 No. 2 以降との比較のため単純な構造になっていないので、以後、水素透過係数ではなく透過量そのもので比較することにする。図によると、 H_2 圧力 $0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, $1,000^\circ\text{C}$ で約 40 cc/h の透過量となっている。

Fig. 7 は、同一試験部において He の圧力の影響を調べたものである。データのバラツキは、温度, 圧力の変動によるものと考えられ、He の圧力の影響は、この実験を見る限りではあまり大きくないようである。Fig. 8 は、同じ試験部で He の流量による影響を調べたもので、流量を増加および減少させながら測定を行った。このデータにも多少のバラツキが見られるが、特にその影響が大きいとは考えられない。

Fig. 7 Relationship between H_2 permeation rate and He pressure (Test piece No. 1)

1. 水素透過減少の効果

Fig. 9 に、 H_2 と He の間に液体金属を介在させて、その領域を Pd 膜と細管で接続した試験部 Nos. 2~4 の結果を示す。図は液体金属を介在させない試験部 No. 1 に比較して、水素透過量がどの程度減少したかを示している。試験部 No. 2 を例に取れば、壁面温度が 650°C で約 $1/50$, $1,100^\circ\text{C}$ で約 $1/3$ に減少している。液体金属は Pb と Na を用いているが、際立った差異は認められない。ここで、実線は Fig. 10 に示すように He, 液体金属介在部, H_2 のそれぞれの領域における単なる圧力の平衡だけを考慮して求めた計算値である。すなわち、面積 A , 厚さ t の壁の両側の H_2 分圧をそれぞれ $p_0, p (< p_0)$ としたとき、壁面温度 T に対する水素透

Fig. 8 Relationship between H_2 permeation rate and He flow rate (Test piece No. 1)

Fig. 9 H_2 permeation rate of Test piece Nos. 2~4 (H_2 permeation rate of No.1=1)

過量 V は、気体定数、水素透過の活性化エネルギー、水素透過定数をそれぞれ R, Q, S とすれば、

$$V = S \frac{A}{t} e^{-Q/RT} (\sqrt{p_0} - \sqrt{p})$$

$$= c(\sqrt{p_0} - \sqrt{p}), \left(c \equiv S \frac{A}{t} e^{-Q/RT} \right) \quad (1)$$

で表されるから、液体金属介在部への水素透過量 V_0 , Pd 膜を通しての水素透過量 V_1 , He 側への水素透過量 V_2 は、それぞれ

$$V_0 = c_0(\sqrt{p_0} - \sqrt{p}) = V_1 + V_2$$

$$= c_0 \sqrt{p_0} \frac{c_1 + c_2}{c_0 + c_1 + c_2} \quad (2)$$

Fig. 10 Model of H_2 permeation by "liquid-metal-inbetween" method

$$V_1 = c_1 \sqrt{p} = c_0 \sqrt{p_0} \frac{c_1}{c_0 + c_1 + c_2} \quad (3)$$

$$V_2 = c_2 \sqrt{p} = c_0 \sqrt{p_0} \frac{c_2}{c_0 + c_1 + c_2} \quad (4)$$

となる。つまり、この計算は液体金属の種類に無関係であり、液体金属介在部の H_2 分圧は圧力平衡で自然に決まるため式の中には直接入ってこない。Fig. 9 で壁面温度が高いほど水素透過減少率が悪くなっているのは、Pd 膜の大きさが一定であるため、除去される H_2 の量は一定で変わらないのに対して、高温になるほど水素透過の絶対量が大きくなるからである。

Fig. 11 Relationship between H_2 permeation rate and wall temperature (parameter: thickness and diameter of Pd-foil, Test piece No. 2)

したがって、水素透過減少率を高めるためには、厚さが薄く、面積の大きいPd膜を用いればよい。例えば、Fig. 11は試験部 No. 2について、Pd膜の直径と厚さをパラメータとして水素透過減少率を示したものであるが、直径30mm、厚さ0.1mmのPd膜を使用すれば、1,100°Cで約1/100の減少率になる。

2. 介在させる液体金属と試験部の長さの影響

Fig. 12は、金属隔壁間に液体金属としてPb, Na, Alを介在させた試験部 Nos. 2, 4, 5について、液体金属の種類によって水素透過減少率が異なるかどうかを実験した結果を示す。多少のバラツキはあるが、Pb, Na, Alの違いは見られず、ほぼ同じ傾向を示している。

Fig. 12 Effect of liquid metals on H_2 permeation rate (H_2 permeation rate of Test piece No. 1=1)

このように、液体金属介在法によって水素透過量を減少させ得ることがわかったが、実際の熱交換器に应用するときには、どのようにしたらよいか問題となろう。その一案を示したのが Fig. 13(a)~(f)である。すなわち、Fig. 13(a)に示すように、全体を三重管として中間の環状領域に液体金属を入れ、その領域にPd膜を接続させるか、Fig. 13(b)に示すように、液体金属が充填されている管内に2本の管を通し、液体金属を介して熱交換を行わせる一方、液体金属の領域は同様にPd膜に接続させる、というものである。

Pd膜の構造は、Fig. 13(c)のような薄板構造でも、

またFig. 13(d)のような管構造でもよい。Pd膜はできるだけ薄い方が効率がよいが、もともと強度的にも強くないPd膜を、圧力が掛かっている場所でそのまま使用することはできない。そのためには、Fig. 13(e)に示すように、多くの小穴を開けた鋼板2枚の間、または同心鋼管の間にはさんで圧着させ、しかもその両方の小穴が互い違いになるようにして、Pd膜そのものに直接圧力が掛からないようにするのも一案であろう。もちろんこの場合に、Pd膜における気密性はある程度保持する必要があるので、Pd膜周辺と板あるいは管壁はバックリングなどでシールするとか、溶接で接着させなければならないが、その他の部分は機械的に接触させておくだけでよい。 H_2 は一方の小穴を通り、接触面を通してPd膜を透過し、再び接触面を通して他方の小穴から出て行く。

このような構造では、一見Pd膜の有効透過面積が小さくなって効率が悪くなるように思われるが、普通のセラミック・コーティングが水素透過防止にあまり効果がないという事実を考えると、Fig. 13(e)の構造

Fig. 13 Examples for application

は、水素透過の有効面積を少しも損ねるものではない。もし、液体金属介在部の圧力がかなり高い場合は、Pd 膜の外側も Fig. 13(f) のように圧力の高い雰囲気中に入れ、この雰囲気気体を流動させることによって、 H_2 を熱交換器の系外に出してやればよい。

熱交換器へのこのような応用を考えると、伝熱管を覆う液体金属の層は薄く、しかも長くせざるを得ない。そこで、長さの影響を調べるために製作したのが試験部 Nos. 6, 7 である。Fig. 14 にその結果を示す。実際の熱交換器では管路が長いので、もっと長い試験部で実験する必要があるのはいうまでもないが、現在の装置ではこれが限度であった。Fig. 14 で見る限りでは、まだ長さの影響は出ていないようである。

Fig. 14 Effect of wall length on H_2 permeation rate

Ⅶ. 結論と今後の課題

以上の実験より、次の結論が得られた。

- (1) 2枚の金属隔壁の間に液体金属の層を設け、その領域にPd膜を取り付けて水素透過を減少させるという、いわゆる液体金属介在法は、実験によってその可能性が実証された。しかも、その際の水素透過減少率は、原理的にはPd膜の面積を大きくすれば、希望する値まで水素透過を減少させることができる。
- (2) 水素透過量は、Heガスの圧力によってあまり変化を受けない。
- (3) 水素透過量は、Heガスの流量によってあまり

変化を受けない。

- (4) 介在させる液体金属の種類による影響は認められなかった。
- (5) 液体金属介在部の長さの影響は、試験部 No. 2 のような構造に対して62cmまでの範囲ではほとんどなかった。このことは、Fig. 13に示したような熱交換器の構造を利用できる見通しが得られたといってもよいだろう。

このように、液体金属介在法は、原理的には水素透過を減少させ得ることがわかったが、これを実際の熱交換器に利用するためには、まだかなりの開発が必要である。その課題の主なものとして、

- (1) 液体金属の選択、特に材料との共存性に優れているものの選択
- (2) Pd膜の実用的な構造についての開発
- (3) 熱交換器としての構成、特に液体金属介在部を含む伝熱管構造の開発
- (4) 基礎実験としては、液体金属介在部がさらに長い場合の水素透過減少特性、つまり長さによる影響の実験

などが考えられる。

〔記号〕

- A: 水素透過壁の面積
 p : 液体金属介在部の H_2 の分圧
 p_0 : H_2 の分圧
 Q : 水素透過の活性化エネルギー
 R : 気体定数, S : 水素透過定数
 t : 水素透過壁の厚さ
 T : 水素透過壁の温度, V : 水素透過量
 V_0 : 液体金属介在部への水素透過量
 V_1 : Pd膜を通しての水素透過量
 V_2 : He側への水素透過量

本実験を行うに当り、He中の H_2 の分析に関して、原研燃料工学部黒鉛材料研究室今井久室長、野村真三研究員のご指導を仰いだ。ここに感謝の意を表する。

—参考文献—

- (1) FLINT, P.S.: KAPL-659, (1951).
- (2) SERPEKIAN, T., et al.: Nucl. Technol., 34, 269(1977).
- (3) MORI, Y., et al.: BNES Conf. on the HTR & Process Appl., London, Paper No. 49, (1974).
- (4) 佐野川好母: 特許, 特開昭49-20743, 特許公報昭52-33817; “多目的高温ガス炉研究開発の現状”, 日本原子力研究所, 1972年 R 16, 1973年 R 42, 1974年 R 46, 1975年 R 48.