



JAEA-Technology

2006-057



JP0750005

ハイブリッド熱化学法水素製造技術の研究開発

—1Nℓ/h規模試験装置の概要と試験計画—

R&D of the Thermo-chemical and Electrolytic Hybrid
Hydrogen Production Process

- Brief Specification of New Experimental Apparatus and
Test Plan for 1Nℓ/h Hydrogen Production -

高井 俊秀 中桐 俊男 稲垣 嘉之

Toshihide TAKAI, Toshio NAKAGIRI and Yoshiyuki INAGAKI

大洗研究開発センター

技術開発部

Technology Development Department
Oarai Research and Development Center

December 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-
Technology

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っておりまます。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

ハイブリッド熱化学法水素製造技術の研究開発
—1Nℓ/h 規模試験装置の概要と試験計画—

日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター

技術開発部

高井 俊秀・中桐 俊男・稻垣 嘉之

(2006年11月2日受理)

高速増殖炉用水素製造技術として、原子炉から得られる熱と電気を併用し、水の直接電気分解よりも、消費電力を大幅に低減できる可能性のあるハイブリッドプロセス（ハイブリッド熱化学法）の開発を実施している。平成16年度に原理実証に成功し、これまで約60時間の数Nmℓ/h(<数×10⁻⁹Nm³/s) 規模連続水素製造試験を実施してきた。今回、これらの成果を基に、1Nℓ/h(2.8×10⁻⁷Nm³/s) 規模の水素製造を目標としてハイブリッド熱化学法水素製造試験装置（1Nℓ/h 規模試験装置）を作製した。

水素製造量を増加させるにあたり、SO₃電解器及び亜硫酸電解器の性能向上を図るために、以下の機器開発を行った。

SO₃電解器に使用する白金電極を取り付けたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)製固体電解質管では、従来機用より長尺化したYSZ管7本を束状に配置することにより、コンパクト化かつ大電極面積化した。

亜硫酸電解器については、新たに流動タイプの電解セルを採用し、電極面への亜硫酸供給量を増加させ、固体高分子膜に電極を接合した膜電極接合体(MEA)を用いて、

単位体積あたりの電極表面積を増加させ高い電流密度が得られるようにした。

本報告は、製作した1Nℓ/h 規模試験装置の概要、性能評価試験結果及び今後の試験計画についてまとめたものである。

R&D of the Thermo-chemical and Electrolytic Hybrid Hydrogen Production Process
- Brief Specification of New Experimental Apparatus and Test Plan
for 1NL/h Hydrogen Production -

Toshihide TAKAI, Toshio NAKAGIRI and Yoshiyuki INAGAKI

Technology Development Department
Oarai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received November 2, 2006)

A new experimental apparatus by the thermo-chemical and electrolytic hybrid hydrogen production process was assembled for 1NL/h ($2.8 \times 10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$) level hydrogen production. A SO₃ electrolysis cell and SO₂ solution electrolysis cell were developed to increase hydrogen production rate up to 1NL/h ($2.8 \times 10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$).

To achieve higher cell current and durability of the SO₃ cell, seven Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) electrolyte tubes with platinum plated electrode which have twice length in comparison with the former tube are employed.

Flow type cell with MEA is used for the SO₂ cell to increase cell current density. In this paper, outline of the newly developed experimental apparatus and future hydrogen production experimental plan are reported.

Keywords: Hydrogen Production, Hybrid Sulfur Process, Electrolysis, Sulfuric Acid, Solid Electrolyte, FBR

目次

1. 緒言	1
2. 試験目的と装置製作上の技術課題	2
2.1 ハイブリッド熱化学法の特徴	2
2.2 試験目的	2
2.3 装置製作上の技術課題	3
2.4 今後の技術課題	4
3. 試験装置の概要	6
3.1 試験装置の全体構成	6
3.2 硫酸加熱器	6
3.3 SO ₃ 電解器	7
3.4 SO ₂ 吸収器及び補器類	8
3.5 亜硫酸電解器及び補器類	9
3.6 陽極電解質溶液タンク及びポンプ	11
3.7 配管部	11
3.8 ドラフター	12
3.9 制御盤及び監視カメラ	13
4. 調整運転試験結果	14
4.1 機器単体性能確認試験結果	14
4.1.1 硫酸加熱器調整運転試験結果	14
4.1.2 SO ₃ 電解器調整運転試験結果	14
4.1.3 亜硫酸電解器調整運転試験結果	15
4.2 ループ運転による水素製造能力確認	15
5. 試験計画	17
5.1 試験工程	17
5.2 試験結果の分析・評価	17
6. まとめ	18
謝辞	18
参考文献	19

Contents

1. Introduction	1
2. Object and technical problems to fabricate equipments	2
2.1 Feature of thermo-chemical and electrolytic hybrid process	2
2.2 Object	2
2.3 Technical problems	3
2.4 Further technical problems	4
3. Outline of the test apparatus	6
3.1 Construction of the test apparatus	6
3.2 Sulfuric acid heater	6
3.3 SO ₃ electrolysis cell	7
3.4 SO ₂ absorber	8
3.5 SO ₂ solution electrolysis cell and peripheral equipments	9
3.6 Anode electrolyte solution tank and pumps	11
3.7 Piping	11
3.8 Drafter	12
3.9 Control center and ITV camera	13
4. Results of trial operations	14
4.1 Results of individual equipment operation	14
4.1.1 Results of sulfuric acid heater operation	14
4.1.2 Results of SO ₃ electrolysis cell operation	14
4.1.3 Results of SO ₂ solution electrolysis cell operation	15
4.2 Confirmation of hydrogen production performance of test apparatus	15
5. Test Plan	17
5.1 Test schedule	17
5.2 Analysis and evaluation of test results	17
6. Summary	18
Acknowledgement	18
References	19

1. 緒言

高速増殖炉による核燃料サイクルは、長期安定的なエネルギーの供給源として期待され、高速増殖炉サイクル実用化戦略研究調査において、実用化のための高速増殖炉、再処理設備、燃料製造設備の幅の広い検討が進められている。この検討において、電力供給以外の新しい高速増殖炉の利用形態の一つとして水素製造が提案されている¹⁾。

水素は利用時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー媒体であるが、製造法によっては、二酸化炭素の排出を伴う。高速増殖炉を用い、水を原料として水素を製造することにより、安定的・継続的なエネルギー供給に加え、二酸化炭素を排出しないクリーンな水素製造が可能となる。

ハイブリッド熱化学法は、硫酸を使用した熱化学法プロセスの一つであるウエスティングハウスプロセスをベースとして、日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」と呼ぶ）が考案した水素製造方法である。本法の主な特徴は、三酸化硫黄の分解工程においてウエスティングハウスプロセスでは熱分解が用いられていたため約800～900°Cの高温が必要であったが、電気分解と熱分解を併用することにより、高速増殖炉運転温度以下（500～550°C）での水素製造を可能にした点である。通常の電気分解法に比べ消費電力を大幅に低減でき、プラントの高いエネルギー利用効率を達成できる可能性がある。

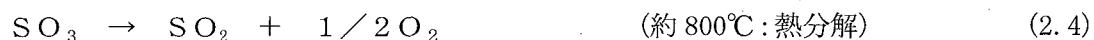
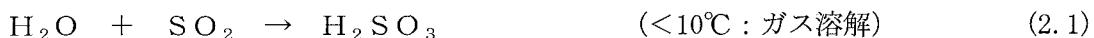
これまで原子力機構では、ハイブリッド熱化学法の原理実証試験を実施し、本法による水素製造に成功した²⁾。本報告書は、これらの原理実証試験結果を踏まえ、新たに設計・製作された1Nt/h規模のハイブリッド熱化学法水素製造試験装置（以下、「1Nt/h 規模試験装置」と呼ぶ）の概要、調整運転試験結果、及び今後の試験計画についてまとめたものである。

2. 試験目的と装置製作上の技術課題

2.1 ハイブリッド熱化学法の特徴

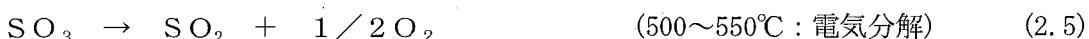
一般的に、熱化学法とは複数の化学反応を組み合わせ、熱的に水を水素と酸素に分解する方法であり、これまで、2,000～3,000を超えるプロセスが提案されている。その特徴として、①大規模製造に適している点、②原子力と組み合わせることにより製造過程で二酸化炭素を排出しない点、③高い熱利用効率が期待できる点が挙げられる。現在、熱分解のプロセスにおいて800～900°Cの温度を用いるため、高温ガス炉を熱源とするプロセスの検討は国内外で多数行われているが、高速増殖炉への適用検討は希少である。

ここで、ハイブリッド熱化学法のベースとなったウエスティングハウスプロセス³⁾について説明する。



(2.1)式は二酸化硫黄ガスを水に溶解して亜硫酸を合成する反応であり、(2.2)式は得られた亜硫酸水を電気分解して水素発生を行うとともに硫酸合成を行う反応である。(2.3)式は硫酸を熱分解して、三酸化硫黄と水蒸気に分解する反応で、(2.4)式は三酸化硫黄を熱分解して二酸化硫黄と酸素を得る反応である。そして(2.1)式に戻り、二酸化硫黄ガスは再び水に溶解して亜硫酸となる一連のサイクルを循環させることにより、連続して水素を製造する。本法を用いた 10Nl/h (2.8×10⁻⁶Nm³/s) 規模の実験が行われ、600 時間の連続運転に成功したとの報告³⁾もある。

原子力機構で開発中のハイブリッド熱化学法の基本的な反応式は、オリジナルのウエスティングハウスプロセスと同様であるが、(2.4)式の三酸化硫黄の熱分解過程において、電気分解を併用することによりプロセスの低温化を実現した点が異なる。



(2.2)式の水素発生に必要な理論電解電圧は文献により異なるが、0.17～0.29V とされる。(2.5)式の三酸化硫黄の電気分解で必要となる理論電解電圧は 0.13V であり、(2.2)式の亜硫酸水の理論電解電位とを合わせても、プロセス全体で 0.5V 程度と、通常の水の理論電解電圧 1.23V の 1/2 以下に留まることが期待でき、理論的な熱効率としては 55% (HHV 基準) が達成可能である。

このハイブリッド熱化学法を用いた場合、高速増殖炉運転温度以下 (500～550°C) での水素製造を可能となるだけでなく、ISプロセスやUT-3のように化学的活性の強いヨウ素及び臭素を用いないことから、材料腐食問題が低減できるとともに、簡素なプロセス構成が可能となる。

2.2 試験目的

ハイブリッド熱化学法による水素製造技術開発は、①原理実証、②システム成立性の確証、③実証プラント製作及び性能確認、④システム実用化案検討の4つのステップからなる。①に

については水素製造量が数 Nm³/h (<数×10⁻⁹N m³/s) 規模の原理実証試験装置を用いて約 59 時間の連続水素製造に成功し、ハイブリッド熱化学法による水素製造が原理的に可能であることを確認した（参考文献）。

今回実施する 1Nl/h 規模の水素製造試験は、②システム成立性の確証を得るために実施するものであり、原理実証試験等から得られた知見を反映して装置を製作・運転し、装置主要部に係る技術的問題点の抽出、改善を進める。SO₃電解器、亜硫酸電解器を含むプロセス全体がシステムとして機能し、目標規模の水素を安定して製造できることを確認する。また、本試験を通して、ハイブリッド熱化学法プロセスにおける水素製造効率を評価するとともに、システム実用化案を検討するために今後実施予定の実証プラント製作に向けた開発課題の抽出、そのプラントの設計・製作可能性の検討を行う。

2.3 装置製作上の技術課題

原理実証試験の結果を基に 1Nl/h 規模試験装置の技術課題を抽出し、各機器について以下の改良及び対策を行った。

(1) SO₃電解器の電解部電極の改良

SO₃電解器は硫酸加熱器から供給される三酸化硫黄と水蒸気のうち、三酸化硫黄を、熱分解と電気分解を併用して、二酸化硫黄と酸素に分解するために設置されている（詳細は、第 3.3 節を参照）。三酸化硫黄の電気分解には、酸素イオン透過性の固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア（以下、「YSZ」と略す）の内外表面に電極を設けたものを利用する。

原理実証試験時には、YSZ管の内外表面に厚さ約 10 μm の白金ペーストを塗布・焼成したものを使用していたが、試験開始後 1 時間程度で白金ペーストのかなりの部分が脱落し、電解性能が低下した可能性が示唆された⁴⁾。これを踏まえて原理実証試験装置を改良し、高性能と高耐久性が期待できる白金メッキ電極を用いて長時間連続運転試験を実施した。その結果、白金メッキ電極は、高温気相硫酸環境においても、安定して酸素を発生できる見通しを得た。よって本 SO₃電解器には、YSZ管の内外表面に厚さ約 1 μm の白金メッキをしたものを探用した。

また水素製造速度を 1Nl/h (2.8×10⁻⁷Nm³/s) 規模まで向上させるには、SO₃電解器における酸素の電解性能を原理実証試験装置の約 200 倍に向上させる必要があったため、1Nl/h 規模試験装置用 SO₃電解器には、原理実証試験装置より長尺化した YSZ 管を複数本内蔵する設計とし、コンパクト化かつ大電極面積化を図った。

(2) SO₃電解器出口配管の腐食防止対策

原理実証試験装置を用いた長時間連続運転試験は、100 時間連続運転を目標として実施されたが、試験後約 59 時間で硫酸が正常に循環しなくなつたため終了された。試験後観察の結果、SO₂吸収器（一段目）内ガラス管に閉塞が見られた。また、SO₃電解器出入口配管として、金メッキした SUS 316 配管が使用されていたが、試験後観察の結果、出口配管部において金メッキの剥離と黒色化が、出口配管エルボ部において金メッキの剥離と母相部の腐食が確認された。これらのことから、硫酸循環不能の原因是、凝縮硫酸により SO₃電解器出口配管が腐食され、その腐食生成物により、SO₂吸収器内ガラス配管が閉塞したためと考えられた。

現在、露点硫酸耐食性に優れた金属系材料の候補材を検討中であり、 SO_3 電解器出入口配管部には、暫定的に石英ガラス管を採用した。

(3) 亜硫酸電解器

原理実証試験装置では、反応量が少ないために構造が簡単な静水系の電解セルを利用していた。静水系電解セルを用いた場合、電解反応開始時には電極表面と電解液中の反応物質(亜硫酸)濃度が等しいため、その系で流れうる最大の電解電流が流れる。しかしながら、電解反応が継続し電極面近傍の反応物質が消費されると、周囲から電極面への反応物質の拡散速度が律速となり電解電流値が制限されたり、反応物質供給不足により電解電圧が上昇することになる。

同一系において、低い電解電圧で、より大きな電流密度を得るためにには、電極表面積を増大させ、電極表面に十分な反応物質を供給する必要があることから、1Nl/h 規模試験装置用亜硫酸電解器の設計にあたっては、固体高分子膜に電極を接合した膜電極複合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)と、流動タイプの電解セルを採用することとした。

2.4 今後の技術課題

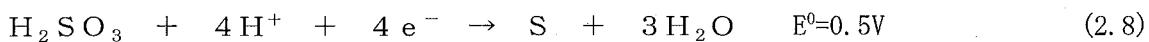
1Nl/h 規模試験装置を用いて、今後、下記のような要素技術開発を行う予定である。

(1) 実使用環境における候補材料の選定

装置を構成する各容器や配管等の候補材料について、別途、実使用環境（温度、硫酸の状態（気相、液相、沸騰、凝縮雰囲気））を模擬した腐食試験を実施し、気相・液相硫酸、及び沸騰硫酸に対する候補材の選定が進められている¹⁾。しかしながら、現在のところ、 SO_3 電解器出入口から SO_2 吸收器内に至るまでの凝縮硫酸に曝される部分に用いることができる金属製の候補材は脆性材料である高シリコン鉄以外には見つかっていない^{2), 4)}。実証プラント用配管材としては、脆性材料の使用は望ましくないと考えられるため、今後、露点硫酸耐食性に優れる候補材料について調査を進めるとともに、配管途中で硫酸を凝縮させない構造とする等、試験装置改造案の検討を進めていく。そして、選定された耐食材料を用いた容器・配管を作成し、試験装置に組み込んだ状態で腐食試験を行って、最終的には、プラント設計製作への適用性を確認する。

(2) 亜硫酸電解器の高効率化

本装置では、 SO_3 電解器で発生させた二酸化硫黄を SO_2 吸收器で硫酸に溶解させ亜硫酸水溶液にしてから、亜硫酸電解器のアノード槽に送液している。亜硫酸供給不足による電解電圧の上昇を防止するため、アノード槽における亜硫酸濃度は飽和濃度となるように設定している。しかしながら、この場合、イオン交換膜を通して、アノード槽に含まれる亜硫酸のカソード槽への移行が起こり、



上式の反応で発生した硫黄がカソード表面に付着し、電解反応を妨げるカソード被毒が起こり、セル電圧損失を増加させることとなる⁵⁾。

カソード槽への亜硫酸の移行を抑制する手段として、アノード槽からカソード槽への亜硫酸透過量の少ない陽イオン交換膜の開発と、 SO_2 を水に溶解させずにガス状で供給できるガス拡散電極（アノード）の検討が進められている。今後、より性能の高い陽イオン交換膜候補材や、ガス拡散型亜硫酸電解器の試作品ができた段階で、試験装置に組み込み性能確認を行う予定である。

(3) SO_3 電解器の高効率化

三酸化硫黄電気分解反応の解析の結果、500～600°Cにおいては電極上の表面拡散が律速になることが分かっている。現在、三相（気相／電極／電解質）界面の面積を増大させた微細構造白金電極やスカンジア安定化ジルコニア等の高性能電解質の検討が進められている。今後、より性能の高い電極・電極材料の候補が得られた段階で、試験装置に組み込み性能確認を行う予定である。

3. 試験装置の概要

3.1 試験装置の全体構成

今回製作した $1\text{N}\ell/\text{h}$ 規模試験装置の外観写真及び系統図を図 3.1、図 3.2 に示す。また、試験装置の主要仕様を表 3.1 に示す。試験装置は大きく分けて、硫酸加熱器、 SO_3 電解器、 SO_2 吸収器、亜硫酸電解器、陽極電解質溶液タンク、配管類、ドラフター、制御盤の 8 つの部分から構成される。

3.2 硫酸加熱器

硫酸加熱器の構造を図 3.3 に示す。硫酸加熱器は、亜硫酸電解器のアノードで合成される硫酸を、約 400°C に加熱し、三酸化硫黄と水蒸気に熱分解する機器である。硫酸加熱器は、内部にあらかじめ硫酸を保持せず、試験開始時点から陽極電解質溶液タンク内の硫酸をポンプにより少しずつ供給し、蒸発・熱分解させる構造である。また、機器をコンパクト化するため、硫酸加熱器内部に硫酸加熱器バッフルを設置して蒸発面積を増やし、硫酸の蒸発を促進している(図 3.4 参照)。硫酸加熱器に供給する硫酸量は、ローラーポンプの回転数を等価流量に換算して制御し、フロー式流量計により監視する。

硫酸加熱器で生成された三酸化硫黄及び水蒸気は、キャリアガス(窒素ガス)により、 SO_3 電解器に送られる。

硫酸加熱器の主な仕様は以下の通りである。

a) 硫酸加熱器本体

寸法	: 約 60mm (直径) × 約 230mm (高さ)
内容積	: 約 $5.0 \times 10^{-4}\text{m}^3$
材質	: 石英
設計温度	: 400°C
加熱方式	: マントルヒーターによる外部加熱方式
ヒーター容量	: 約 1.5kW
供給する硫酸	: 50mass% ($7\text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸
キャリアガス	: 窒素ガス
設置数	: 1 基

b) 硫酸加熱器バッフル

寸法	: 約 30mm (直径) × 約 100mm (高さ)
材質	: 石英
設置数	: 1 体

c) 硫酸供給ポンプ

メーカー	: 古江サイエンス(株)
形式	: RP-M5F 型
設置数	: 1 台

d) 流量計

メーカー	東プロコーポレーション(株)
形式	DUO-PF200型(50mass% (7mol/dm ³) 硫酸仕様の特注品)
設置数	1台

3.3 SO₃電解器

SO₃電解器の構造を図3.5に示す。SO₃電解器は硫酸加熱器から供給される三酸化硫黄を、熱分解と電気分解を併用して、二酸化硫黄と酸素に分解する機器である。三酸化硫黄の電気分解には、酸素イオン透過性の固体電解質であるYSZ管の内外表面に厚さ約1μmの白金メッキをしたものを探用した(図3.5の①参照)。SO₃電解器内に供給された三酸化硫黄は、石英ガラス管を通ってYSZ内表面側に導入され、約550°Cの温度下で電気分解され、酸素イオンだけがYSZ外表面側に透過する。本装置においては、原理実証試験装置より長尺化したYSZ管7本を束状に設置することにより、コンパクトかつ大電極面積化を達成した(図3.5のD参照)。YSZ管を束状に設置したことにより、透過してきた酸素がYSZ管束の内側に滞留するなどして、YSZ管内外の酸素濃度勾配が小さくなり、電解性能が低下するのを防ぐため、YSZ管外面に放出された酸素ガスをバージするためのバージガスラインの先端を周方向に曲げて設置し、旋回流を発生させ、生成した酸素を効率的にバージできるようにした。SO₃電解器からのバージガスラインの出口には酸素濃度計とガス流量計を設置し、電解された酸素量を計測できるようにした。

三酸化硫黄、高温水蒸気に接するYSZ管ホルダ、下部フランジ内面、コントакト、コントタクトコネクタ及びガスケットには耐食性を確保するため、金メッキを施した。また、YSZ管内外面に設置した電極線には金線を用いた。

また、YSZ管とYSZ管ホルダ間、及びYSZ管内側に設置される石英ガラス管と下部ホルダ間は、YSZ管(石英ガラス管)にグラファイト材を巻きつけ、これをホルダにはめ込み、フランジで押さえてシールした。

SO₃電解器の主な仕様は以下の通りである。

a) 本体

寸法	約3400mm(直径) × 約940mm(高さ)
材質	ステンレス製(SUS304)
設計温度	600°C
加熱方式	マントルヒーターによる外部加熱方式
ヒーター容量	約6kW(上部4kW、下部2kW)
YSZ管装着数	7本
総電極内表面積	約1.7×10 ⁻¹ m ²
総電極外表面積	約2.0×10 ⁻¹ m ²
印加電圧制御	ポテンショスタットによる
バージガス種類	窒素ガス
設置数	1基

b) YSZ管

寸法	約21mm(直径) × 約500mm(長さ) × 約2mm(肉厚)
材質	9mol%酸化ジルコニウム (ZrO_2) 8mol%酸化イットリウム (Y_2O_3)
内外表面処理	白金メッキ(約 $1\mu mT$)
電極内表面積	約 $2.4 \times 10^{-2} m^2$
電極外表面積	約 $2.9 \times 10^{-2} m^2$

c) ポテンショスタット

メーカー	北斗電工株
型式	HA-310
設置数	1台

d) 酸素濃度計

メーカー	東レエンジニアリング株
型式	LC-750
設置数	1台

3.4 SO₂吸収器及び補器類

SO₂吸収器及び補器類の構造を図3.6～3.9に示す。SO₂吸収器は、SO₃電解器で生成した二酸化硫黄とSO₃電解器で分解されなかった三酸化硫黄ガス、水蒸気、窒素ガスを硫酸に吸收させ、亜硫酸(H₂SO₃)と硫酸との混合溶液を生成させる機器である。硫酸に対する二酸化硫黄の飽和溶解度は低温ほど高くなることから、SO₂吸収器を二重容器とし、外側に冷却水を流すことにより、二酸化硫黄の吸収効率を向上させている(図3.6、3.7参照)。また、大容量のSO₂吸収器を2基直列に設置することにより、二酸化硫黄吸収量を増大させている。なお、SO₂吸収器については、運転状況に応じて1基での運転も可能である。

水酸化ナトリウム反応器は、SO₂吸収器で気液に分離され放出されるキャリアガスの窒素中に、未溶解の三酸化硫黄、二酸化硫黄が残存している可能性を考慮して、これらを中和除去する機器である。水酸化ナトリウム反応器前段には、キャリアガスと共に放出されうる微細な不純物(硫酸鉄等)を除去するためのデミスターが設置している。水酸化ナトリウム反応器は2基直列で設置しており、運転状況に応じて1基での運転も可能である。水酸化ナトリウム反応器通過後のキャリアガスは、ドラフター内に排出する。

水酸化ナトリウム反応器に充填される水酸化ナトリウムには、破過検出のためメチルオレンジが添加しており、破過が見られた(溶液が酸性となりメチルオレンジが変色した)場合、水酸化ナトリウム反応器を1基運転に切り替え、残り1基の水酸化ナトリウムを交換できる構造としている。

SO₂吸収器及び補器類の主な仕様は以下の通りである。

a) SO₂吸収器

寸法	約120mm(直径) × 約380mm(高さ)(1段目、2段目とも)
----	------------------------------------

内容積 : 各 $1.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
構造 : 二重管構造（内側流体：硫酸、外側流体：冷却水）
材質 : パイレックスガラス
使用温度 : 約 10°C
フィルター部仕様 : 20mm（直径）×30mm（高さ）、細孔 P250
フィルター部材質 : パイレックスガラス
冷却方法 : 外部冷却チラーより冷却水を供給
初期充填液組成 : 50mass%（7mol/dm³）硫酸
設置数 : 各 1 基

b) 冷却チラー

メーカー : 東京理化器械(株)
型式 : CCA-1110
設置数 : 1 台

c) デミスター

寸法 : 約 75mm（直径）×約 270mm（高さ）
内容積 : $9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
材質 : パイレックスガラス
使用温度 : 常温
フィルター部仕様 : 20mm（直径）×30mm（高さ）、細孔 P250
フィルター部材質 : パイレックスガラス
初期充填液組成 : 純水
設置数 : 1 基

d) 水酸化ナトリウム吸収器

寸法 : 約 75mm（直径）×約 270mm（高さ）
内容積 : $9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
材質 : パイレックスガラス
使用温度 : 常温
フィルター部仕様 : 20mm（直径）×30mm（高さ）、細孔 P250
フィルター部材質 : パイレックスガラス
初期充填液組成 : 14mass%（4mol/dm³）水酸化ナトリウム+メチルオレンジ
設置数 : 2 基

3.5 亜硫酸電解器及び補器類

亜硫酸電解器及び補器類の構造を図 3.10～3.11 に示す。亜硫酸電解器は、SO₂吸収器から供給される亜硫酸水溶液を電気分解し、水素を生成させると共に、硫酸を再合成させる機器である。

亜硫酸電解器の電極には、固体電解質膜（ナフィオン 117）に Pt/C-cloth 製電極を接合した膜電極接合体（MEA: Membrane Electrode Assembly）を採用することにより、単位体積あたりの

電極表面積を増加させ電流密度向上させている。また、電極面への亜硫酸の移動速度が律速となり電解電流値が制限されることを避けるため、流動タイプの電解セル採用し、電極面への亜硫酸接触量を増大させ、濃度境膜の影響を緩和した。亜硫酸電解器には、カソード電位を計測制御するための Hg-HgSO₄ 参照電極が設けられており、参照電極ホルダー内には 5mass% (0.5mol/dm³) 硫酸が充填されている。

補給水タンクは、電極面に供給・循環させる硫酸を蓄え、水素生成により消費される水を補給させるとともに、発生する水素を分離する機器である。補給水タンクで分離された水素は、窒素ガスで爆発下限界未満まで希釈した後、オンライン水素検知器と流量計でその濃度及び放出量を監視され、ドラフター内に放出される。水素の発生原理上、水は陽極側に補充する必要があるが、固体電解質膜において浸透圧によると考えられる陰極側から陽極側への水の移送が発生していることから、陰極側から供給することにした。

亜硫酸電解器及び補器類の主な仕様は以下の通りである。

a) 亜硫酸電解器

寸法	約 240mm (直径) × 約 45mm (長さ)
材質	アクリル樹脂
使用温度	常温
電極材質	Pt/C-cloth (表面積 約 100cm ²)
初期充填液組成	50mass% (7mol/dm ³) 硫酸 (陽極側、陰極側とも)
印加電圧制御	ポテンショスタットによる
設置数	1 基

b) ポテンショスタット

メーカー	北斗電工㈱
型式	HA-310
設置数	1 台

c) 補給水タンク

寸法	約 80mm (直径) × 約 360mm (長さ)
内容積	1.4 × 10 ⁻³ m ³
材質	パイレックスガラス
使用温度	常温
内部充填液組成	50mass% (7mol/dm ³) 硫酸
設置数	各 1 基

d) 純水供給ポンプ

メーカー	ヤマト科学㈱
形式	77521 型
設置数	1 台

e) デミスター

寸法	: 約 75mm (直径) × 約 270mm (高さ)
内容積	: $9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
材質	: パイレックスガラス
使用温度	: 常温
フィルター部仕様	: 20mm (直径) × 30mm (高さ)、細孔 P250
フィルター部材質	: パイレックスガラス
初期充填液組成	: 純水
設置数	: 1 基

f) オンライン水素検知器

メーカー	: 理研計器㈱
型式	: GD-D8 (水素選択性)
設置数	: 1 台

3.6 陽極電解質溶液タンク及びポンプ

陽極電解質溶液タンクの構造を図 3.12 に示す。陽極電解質溶液タンクは、硫酸加熱器に供給する硫酸の貯槽として、また SO₂ 吸収器から亜硫酸電解器陽極側に循環させる硫酸の貯槽として設置している。

SO₂ 吸収器から亜硫酸電解器陽極側に循環させる硫酸量については、各ローラーポンプの回転数を等価流量に換算して制御する。

陽極電解質溶液タンク及びポンプの主な仕様は以下の通りである。

a) 陽極電解質溶液タンク

寸法	: 約 80mm (直径) × 約 360mm (長さ)
内容積	: $1.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
材質	: パイレックスガラス
使用温度	: 常温
初期充填液組成	: 50mass% (7mol/dm ³) 硫酸
設置数	: 1 基

b) 亜硫酸供給ポンプ及び吸収液循環ポンプ

メーカー	: ヤマト科学㈱
形式	: 77521 型
設置数	: 各 1 台

3.7 配管部

(1) 各機器類接続配管

各機器間を接続する配管には、下記 a)、b) のように使用環境に応じて耐食性に優れた材質を選定した。

a) SO_3 電解器出入口配管

SO_3 電解器出入口配管部には石英ガラス管を採用し、 SO_3 電解器接続フランジと石英ガラス管間は、石英ガラス管にグラファイト材を巻きつけ、これを両側のフランジ溝にはめ込み、ネジで締め付けてシールした。また、石英ガラス管と硫酸蒸発器出口配管、または SO_2 吸収器入口配管とは、真空グリスを塗布したボルジョイントをクリップで挟みこみシールした。

b) その他配管

硫酸加熱器入口、 SO_2 吸収器出口、亜硫酸電解器出入口、陽極電解質溶液タンク出入口等、常温の硫酸に接する部分には、テフロン製配管及び継手を使用している。

(2) ガス供給配管

硫酸加熱器へのキャリアガス供給、 SO_3 電解器で分離された酸素のページ、亜硫酸電解器で生成された水素の希釈・排気のため、ガス供給系を設置している。ガス供給系で使用するガスは高純度窒素ガスで、前記の3流路ごとにマスフローコントローラーが設置され、個別に流量が調整される(図3.2参照)。ガスボンベの2次圧は、ガスボンベラック近傍に備えられた減圧弁で調整され、その圧力は制御盤にも表示される。配管材質は、ガスボンベ接続部から各流路の元弁までがステンレス製(SUS304)で、各元弁から各機器の接続部まではテフロン製配管を使用している。

付属機器類の主な仕様は以下の通りである。

a) 流量計

メーカー	: 堀場エステック株
形式	: SEC-E40型
設置数	: 3台

b) 圧力計

メーカー	: ピュアロンジャパン
形式	: PC-504A型
設置数	: 1台

3.8 ドラフター

ドラフターの構造を図3.13に示す。試験装置運転時において、万が一、試験装置の各機器類から三酸化硫黄、二酸化硫黄等の有毒ガスが漏洩した場合に、作業員が暴露することを避けるため、試験装置をドラフター内に設置し、試験運転時には常時換気を行うこととした。ドラフター内における機器配置を、図3.14に示す。試験で生成される水素については、生成量自体が1Nℓ/h規模と少ないことから、試験室内に排出しても爆発下限界に近い濃度まで上昇することは考えられないが、念のためドラフター内に排気することとした。

ドラフター作業面上には、ドレンパンが設置され、その上に試験装置が設置されている。ドレンパン内には、電気伝導度式の漏洩検知帯が設置され、硫酸の漏洩を検知できるようになってい

る。

a) ドラフター

メーカー	: ヤマト科学(株)
形式	: RFD180K 型
設置数	: 1 台

3.9 制御盤及び監視カメラ

各部温度、圧力、流量、及び使用電力量をリアルタイムで監視するとともに、ヒーター、ポンプ、マスフローコントローラー等の制御を集中的に行うために制御盤を設置している。運転時に、各部温度、流量、圧力、各種貯槽の液位、電解電圧、電解電流等が所定の範囲から逸脱した場合や、硫酸の漏洩、ドラフタファンのトリップ等の異常が生じた場合、制御盤に設置された警報が吹鳴するとともに、基本的にはインターロックにより試験装置が自動的に停止される（表 3.2 参照）。この際、ネットワークを通して居室パソコンにも異常情報が送られ、パソコンからも警報が発報される。

試験室内の状況は、試験室内に設置された遠隔操作型のネットワークカメラにより、居室から監視可能である。ネットワークカメラは遠隔で旋回、仰角の調整、ズーム操作が可能であり、居室からも試験装置の任意の場所を監視することができる。また、警報が発報した場合、ネットワークカメラを通して異常の発生が確認できるよう、制御盤の表示画面に大きな異常表示をさせる。

a) ネットワークカメラ

メーカー	: ソニー(株)
形式	: SNC-RZ30 型
設置数	: 1 台

4. 調整運転試験結果

4.1 機器単体性能確認試験結果

4.1.1 硫酸加熱器調整運転試験結果

硫酸加熱器における硫酸熱分解性能に余裕を持たせるため、 SO_3 電解器の電解効率を1%と仮定して算定した硫酸蒸発速度 $10.7\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.8 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$) を目標として、硫酸加熱器の調整運転試験を実施した。調整運転試験実施にあたり、高温下における 50mass% ($7\text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸の物性データが入手できなかつたため、硫酸加熱器に水、及び 50mass% ($7\text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸を滴下させ、その時の温度降下を調べた。その結果、水を滴下したときの温度低下のほうが大きかつたことから、調整運転試験時の流体としては、より保守的な評価となる水を使用した。

本来、硫酸加熱器はマントルヒーター部温度 400°C で運転する設計ではあった。調整運転の結果、硫酸加熱器の外側に設置されたマントルヒーターから硫酸加熱器バッフルへの入熱が少なく、水を滴下すると内部温度が 100°C 近くまで低下してしまい、十分蒸発させることができないことが判明した。このため、輻射熱を活用できるよう、マントルヒーター部を 980°C まで加熱して運転を行い、必要蒸発速度 $10.7\text{m}\ell-\text{H}_2\text{O}/\text{min}$ ($1.8 \times 10^{-7}\text{m}^3-\text{H}_2\text{O}/\text{s}$) を達成できることを確認した。

しかしながら、 980°C で使用するのでは、高速増殖炉運転温度以下 ($500\sim 550^\circ\text{C}$) で水素製造を可能にするという所期の目的を達成できないことから、硫酸加熱器については、今後改良をする予定である。

硫酸加熱器温度	: 980°C (マントルヒーター部)
使用流体	: 水
硫酸加熱器流量	: $10.7\text{m}\ell-\text{H}_2\text{O}/\text{min}$ ($1.8 \times 10^{-7}\text{m}^3-\text{H}_2\text{O}/\text{s}$)
希釀用窒素ガス流量	: $200\text{Nm}\ell/\text{min}$ ($3.3 \times 10^{-6}\text{Nm}^3/\text{s}$)

4.1.2 SO_3 電解器調整運転試験結果

硫酸加熱器における硫酸蒸発量を $1\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.7 \times 10^{-8}\text{m}^3/\text{s}$) $\sim 8.5\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.4 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$) の範囲で変化させ、 SO_3 電解器の電解性能が最大となる点を調査し、その時の硫酸蒸発量 $2\text{m}\ell/\text{min}$ ($3.3 \times 10^{-8}\text{m}^3/\text{s}$)において SO_3 電解器の電解試験を行った。試験時に測定した各YSZ管における電解電流値、YSZ管1~7全体における電解電流値及び、この電解電流値とファラデー一定数から酸素発生速度を算出した結果を表4.1に示す。この時の SO_3 電解器の電流密度は、約 $10.4\text{A}/\text{m}^2$ で、原理実証試験装置用 SO_3 電解器の電流密度 (約 $1.2\text{A}/\text{m}^2$) の約 8.5倍に向かっている。

ただし、この性能を得るためにには、原理実証試験装置用の SO_3 電解器の電解電圧と比べ、約 0.8V 高い 1.5V を印加しなければならなかつた。また、各YSZ管における電解電流値にもばらつきがあり、ガス入口付近に設置されているYSZ管の電解電流値が低い傾向が見られた。さらに、各YSZ管における電解電流値の積算値 (1165.9mA) とYSZ管1~7全体における電解電流値 (1780mA) が一致しなかつた。希釀用窒素ガスの流量及び酸素濃度から考えると、YSZ管に印加されていた電解電流値は 1780mA のほうが正しいと考えられた。

これらの原因として、 SO_3 電解器の電圧損失が大きいことについては、YSZ管の長尺化に伴う電気抵抗の増大、 SO_3 電解器の金属部分への漏れ電流の影響が考えられる。YSZ管ごとの電

解電流値にばらつきが見られた原因としては、 SO_3 電解器内部における三酸化硫黄ガスの流れが均一でなく一部のYSZ管に偏っていたこと、硫酸加熱器から低温のガスが流入しガス入口付近のYSZ管が冷却され、YSZ管の温度低下に伴い電解性能が低下したことが考えられる。各YSZ管における電解電流値の積算値とYSZ管全体における電解電流値が異なる点については、YSZ管全体における電解電流値はポテンシオスタットの出力電流値を読んでいるものであるに対し、各YSZ管における電解電流値は、各YSZ管とポテンシオスタットの接続配線間に電流計を挿入して測定したものであることから、電流計の挿入による影響があったものと考えられる。

今後実施する試運転においては、これらの影響について調べて改善を施し、電圧損失を低減させるとともに、電解性能を向上させる。

硫酸加熱器温度	:	980°C
初期充填液組成	:	50mass% ($7\text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸
硫酸加熱器流量	:	$2\text{m}\ell/\text{min}$ ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$)
SO_3 電解器温度	:	600°C
印加電圧	:	1.5V
希釀用窒素ガス流量	:	$300\text{N m}\ell/\text{min}$ ($5.0 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$)

4.1.3 亜硫酸電解器調整運転試験結果

陽極電解質溶液として、1mass%(0.1 mol/dm³)の亜硫酸を添加した50mass% (7mol/dm³) 硫酸水溶液を充填し、下記の条件で亜硫酸電解器単体での電解試験を行った。試験時の電解電流値とフアラデー定数から水素発生速度を算出した結果を表4.2に示す。この表より約900Nm ℓ /h ($2.5 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$) の水素発生が可能と考えられる。

ただし、この性能を得るためにには、原理実証試験装置の亜硫酸電解器の電解電圧と比べ、約0.8V高い1.13Vを印加しなければならなかった。この原因を調べるべく、水の電気分解試験を行った。その結果、亜硫酸電解器において0.37Vの電圧損失があることが分かった。この原因としては、MEAと白金線との接触抵抗等が大きいことが考えられる。今後、白金線とMEAの密着性を改善するなどの改良を施し、接触部での電圧損失を低減させる。

充填液組成(陽極側)	:	50mass% ($7\text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸 + 1mass% ($0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$) 亜硫酸
充填液組成(陰極側)	:	50mass% ($7\text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸
印加電圧	:	0.93V, 1.13V
循環流量	:	$800\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) (陽極側、陰極側とも)
液温	:	50°C
希釀用窒素ガス流量	:	$110 \text{ m}\ell/\text{min}$ ($1.8 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$)

4.2 ループ運転による水素製造能力確認

ハイブリッド熱化学法のサイクルを循環させ、実際に水素を製造できることを確認するため、硫酸を出発原料として以下の条件で試運転を実施した。試運転の結果、約2時間後から約1時間にわたって連続的に約600Nm ℓ /h ($1.7 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$) の水素製造が可能なことを確認した。調整運転時の水素・酸素発生時間履歴を図4.1に示す。今後は上記の電解電圧低減対策等を施した後、

水素製造効率評価のための実験を実施する予定である。

硫酸加熱器温度 : 980°C
初期充填液組成 : 50mass% ($7\text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸 (亜硫酸無添加)
硫酸供給ポンプ流量 : $1\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$)
 SO_3 電解器温度 : 600°C
 SO_3 電解器印加電圧 : 1.1V
亜硫酸電解器液温 : 50°C
亜硫酸電解器印加電圧 : 1.1V
吸収液循環ポンプ流量 : $600\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$)
亜硫酸供給ポンプ流量 : $600\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$)
純水供給ポンプ流量 : $600\text{m}\ell/\text{min}$ ($1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$)

5. 試験計画

5.1 試験工程

平成 18 年度の 1Nℓ/h 規模水素製造試験のスケジュールを表 5.1 に示す。

1Nℓ/h レベルの水素製造試験を実施するにあたり、試験で生成された水素のサンプリング・分析方法について検討し、オンラインガス濃度計、ガスサンプリング装置の製作・設置を行う。また、調整運転の結果を精査し、必要に応じて運転マニュアルに反映する。その後、ハイブリッド熱化学法水素製造試験装置の一部、または全部を稼動させる試運転を実施し、各部の基本性能を把握するとともに、機器ごとの最適な試験・運転条件を選定する。

調整運転並びに試運転の結果を踏まえ、一部改良した試験装置を用い、数時間程度の水素製造試験を実施する。さらに、今後製作する高性能化した機器等（硫酸加熱器、金属製機器、金属配管等）を組み込むなどの改造を施した装置を用い、数時間程度の水素製造試験を実施する計画である。なお、連続運転を行う場合、材料腐食が最大の問題になると考えられるため、候補材が選定された後に連続運転試験を実施することにする。

5.2 試験結果の分析・評価

水素製造試験においては、今後設置するサンプリングボトルに回収したガス中水素濃度を、ガスクロを用いて分析するとともに、試験時に水素検知器で測定していた水素濃度の時間履歴と、ガスクロによる分析結果を比較・検討し、試験時の水素発生速度履歴を算出する。これとページ用ガスの排出流量時間履歴を合わせて検討し、試験時の総水素発生量を評価する。さらに、ガス分析結果に基づく総水素発生量の算出値と、試験時の電解セル等への電力供給量から、ハイブリッド熱化学法プロセスにおける水素製造効率を評価する。

試験の終了後に試験装置を解体し、主要部の観察及び、沈着物等の化学分析を実施する。目視にて損傷等が見られない場合においても、必要に応じてエネルギー分散型 X 線分析装置機能付き走査型電子顕微鏡（S E M-E D X）を用いて表面観察を行うとともに、付着物等の元素分析を行う。また、これらの知見をもとに今後の試験に備えた、装置改良箇所と改良方法をとりまとめた計画である。

6. まとめ

これまで実施してきた水素製造原理確認試験、連続水素製造実験の結果を踏まえ、ハイブリッド熱化学法による 1Nℓ/h レベルの水素製造試験装置を製作するとともに、調整運転により 1Nℓ/h レベルの水素製造が可能なことを確認した。今後、本装置の試験運転を進め、装置主要部に係る技術的問題点の抽出、改善を進めしての成立性を検証する。また、本試験を通じ、ハイブリッド熱化学法プロセスにおける水素製造効率を評価し、工学的規模 (5Nm³/h) での試験プラントの設計・製作可能性を検討するとともに、試験プラントの設計に必要な開発課題の抽出を行う。

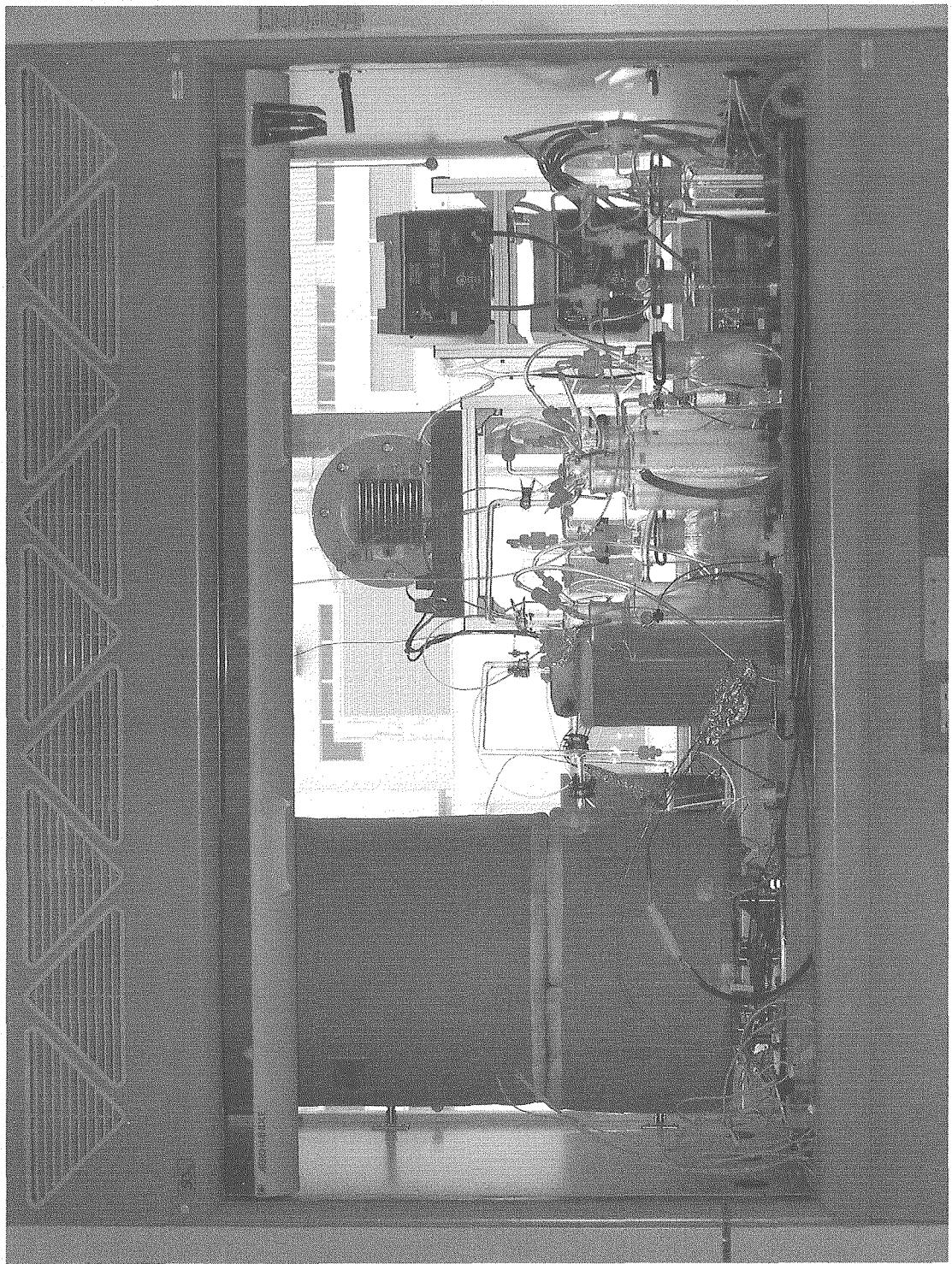
謝辞

1Nℓ/h 規模試験装置の設計・製作に関し、ご協力をいただいた石川島播磨重工業株式会社の矢ヶ崎氏、下宮氏、株式会社化研の野口氏、江森氏に感謝します。また、本報告書の作成にあたり、貴重なご助言をいただいた原子力基礎工学研究部門 I S プロセス技術開発グループ 久保 真治研究副主幹に謝意を表します。

参考文献

- 1) 近澤佳隆、堀徹、此村守、塩谷洋樹、小野清、「Na 小型炉システム設計研究－平成 13 年度の研究成果のまとめ」、JNC TN9400 2002-055 (2002).
- 2) 中桐俊男、堀切守人、加藤章一、加瀬健、青砥紀身、高森裕二、深作博、「ハイブリッド法による水素製造実証試験」、JNC TN9400 2004-056 (2004).
- 3) 中桐俊男、大滝明、星谷泰二、青砥紀身、「高速炉を用いた熱・電気併用による水素製造技術」、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 3、No. 1 (2004).
- 4) 中桐俊男、堀切守人、加藤章一、加瀬健、青砥紀身、高森裕二、深作博、「ハイブリッド法による水素製造実証試験」、JNC TN9400 2004-056 (2004)
- 5) 加瀬健、中桐俊男、加藤章一、青砥紀身、高森裕二、「水素製造のための亜硫酸水溶液の電気分解技術に関する研究」、JNC TN9400 2005-016 (2005)

図 3.1 試験装置概観写真



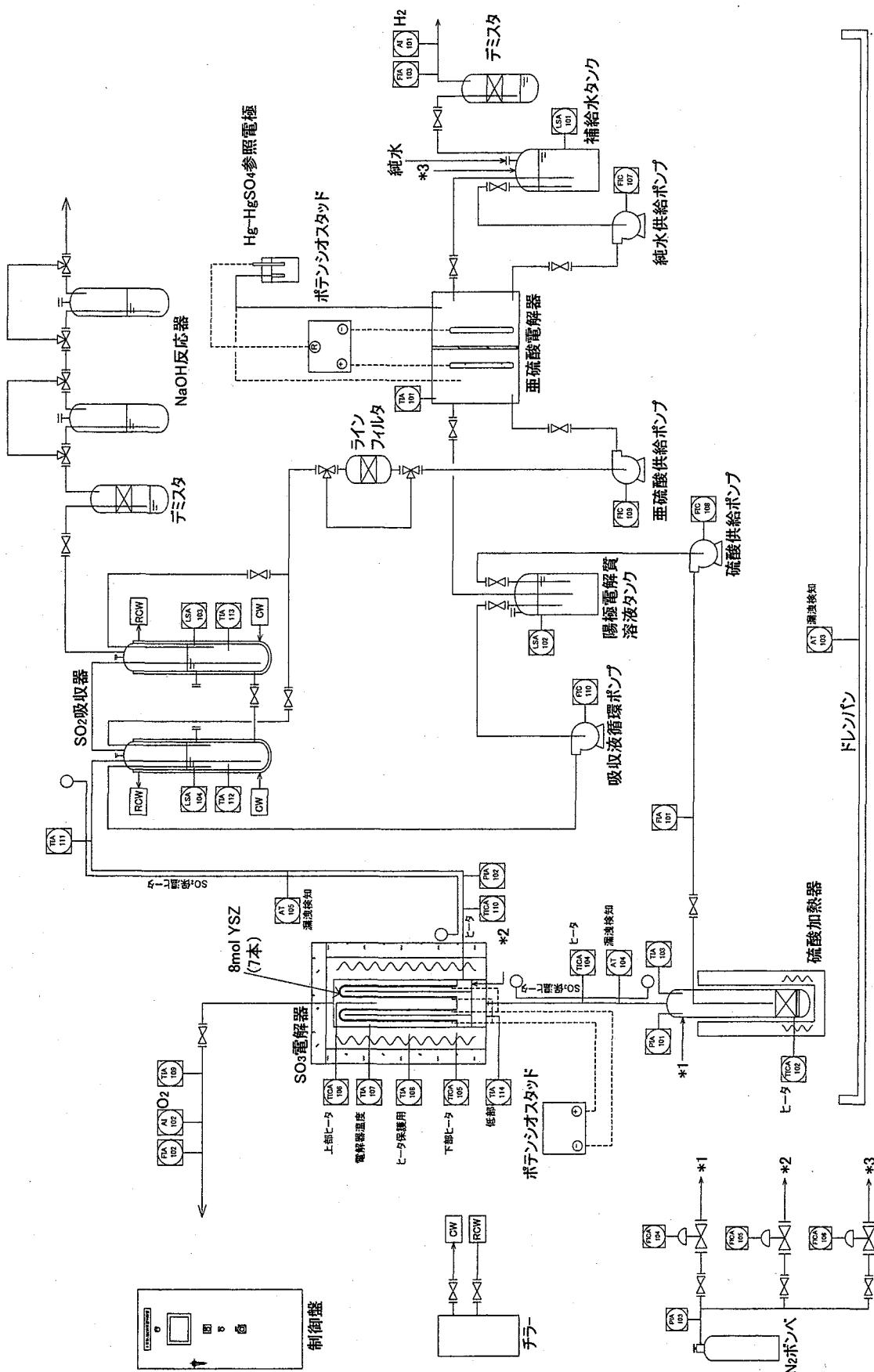
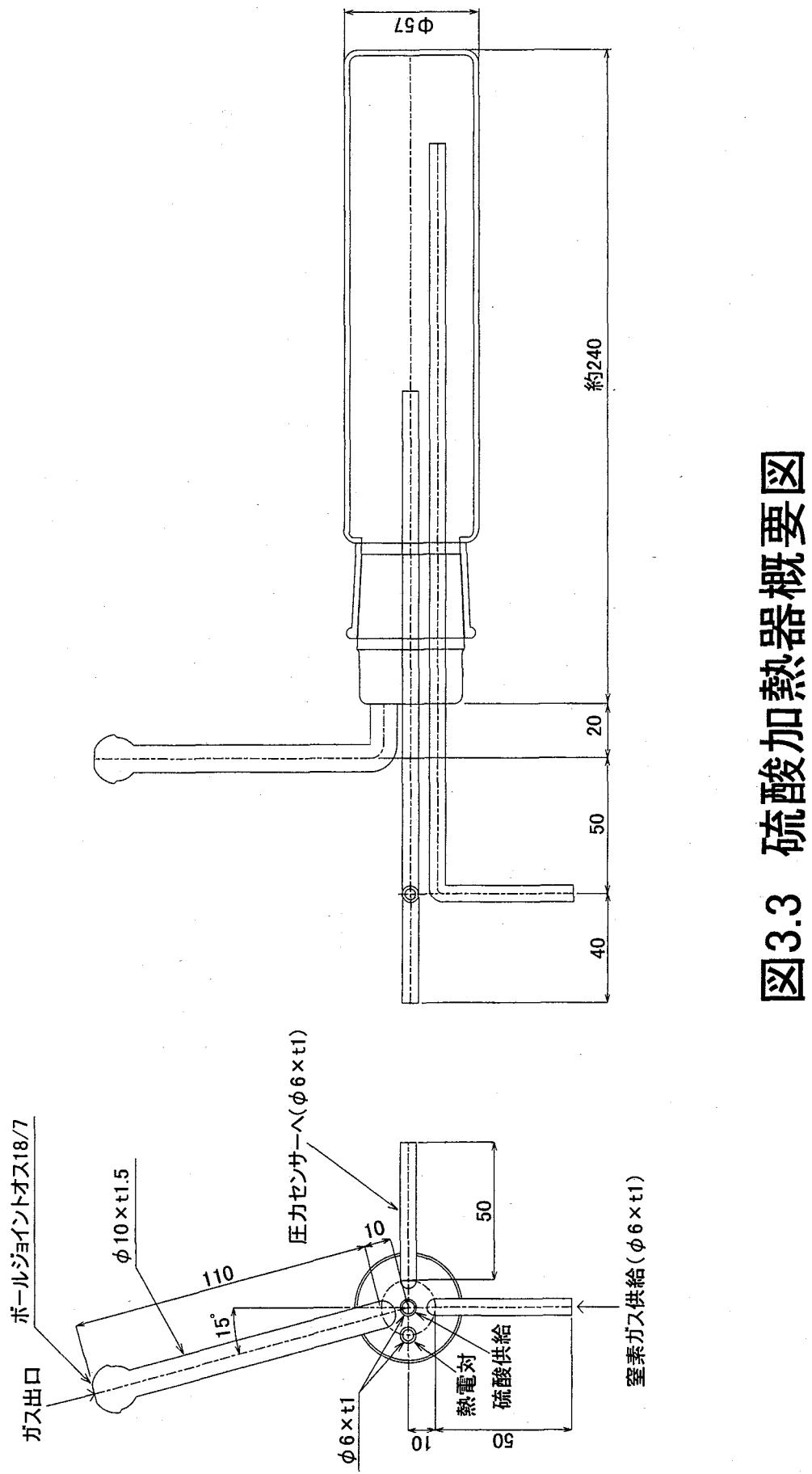


図3.2 ハイブリッド熱化学法水素製造装置フローシート



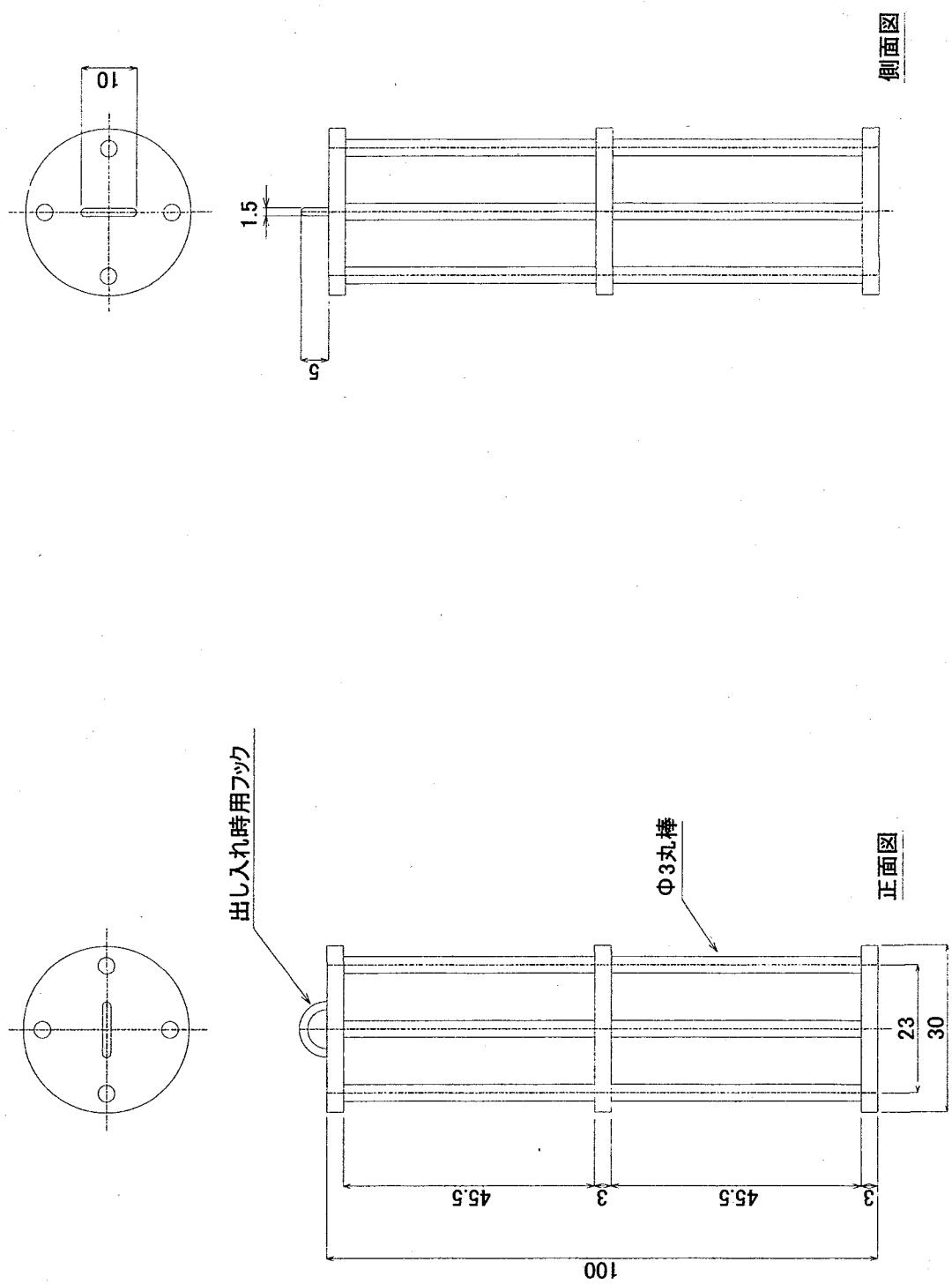


図3.4 硫酸加熱器ノバッフル概要図

This is a blank page.

数量	品番	品名	備考	数量	品番	品名	備考	数量	品番	品名	備考	数量	品番	品名	備考
2	37	ガラス押さえ		1	25	φ253合いフランジ		1	13	パッフル3		7	1	YSZ電極	φ21x500L
7	38	ガイシ押さえ		3	26	φ10x480L柱		7	14	YSZ電極押さえ		7	2	石英ガラス管	φ10x613L
				1	27	Uタイトシール		7	15	石英管ガイド		1	3	SO3ガス導入口	φ10(石英ガラス)
				7	28	GTPacking	22x14x3.99	7	16	石英管押さえ		1	4	SO2ガス出口	φ10(石英ガラス)
				7	29	GTPacking	15.88x10.21x2.84	7	17	YSZ電極振止め	アルミナ	1	5	φ340x118Lフランジブクミ	SO2ガスバッファータンク部
				4	30	アジャスタ	TM257S-128H(柄木屋)	*	18	S-GPacking		2	6	電解器外側電極電流端子	4端子/1個
				4	31	キャスター	420-TP-00N32(柄木屋)	*	19	GTPacking No.1		2	7	電解器内側電極電流端子	4端子/1個
				1	32	アイナット	TM-200-SUS(柄木屋)	4	20	スタンド		1	8	熱電対端子	
				7	33	ガイシ押さえホルダ		1	21	ベース板		1	9	φ253x65Lフランジブクミ	SO3ガスバッファータンク部
				7	34	Oリング押さえ		*	22	パイプガイシ		1	10	φ340x488Lフランジブクミ	N2+O2ガスバッファータンク部
				7	35	Oリング	P25	1	23	N2ガス入口	1/4"Tube(SUS316L)	1	11	パッフル1	
				14	36	M6ネジ・ナット	金メッキ	1	24	N2+O2ガス出口	1/8Swadge	1	12	パッフル2	

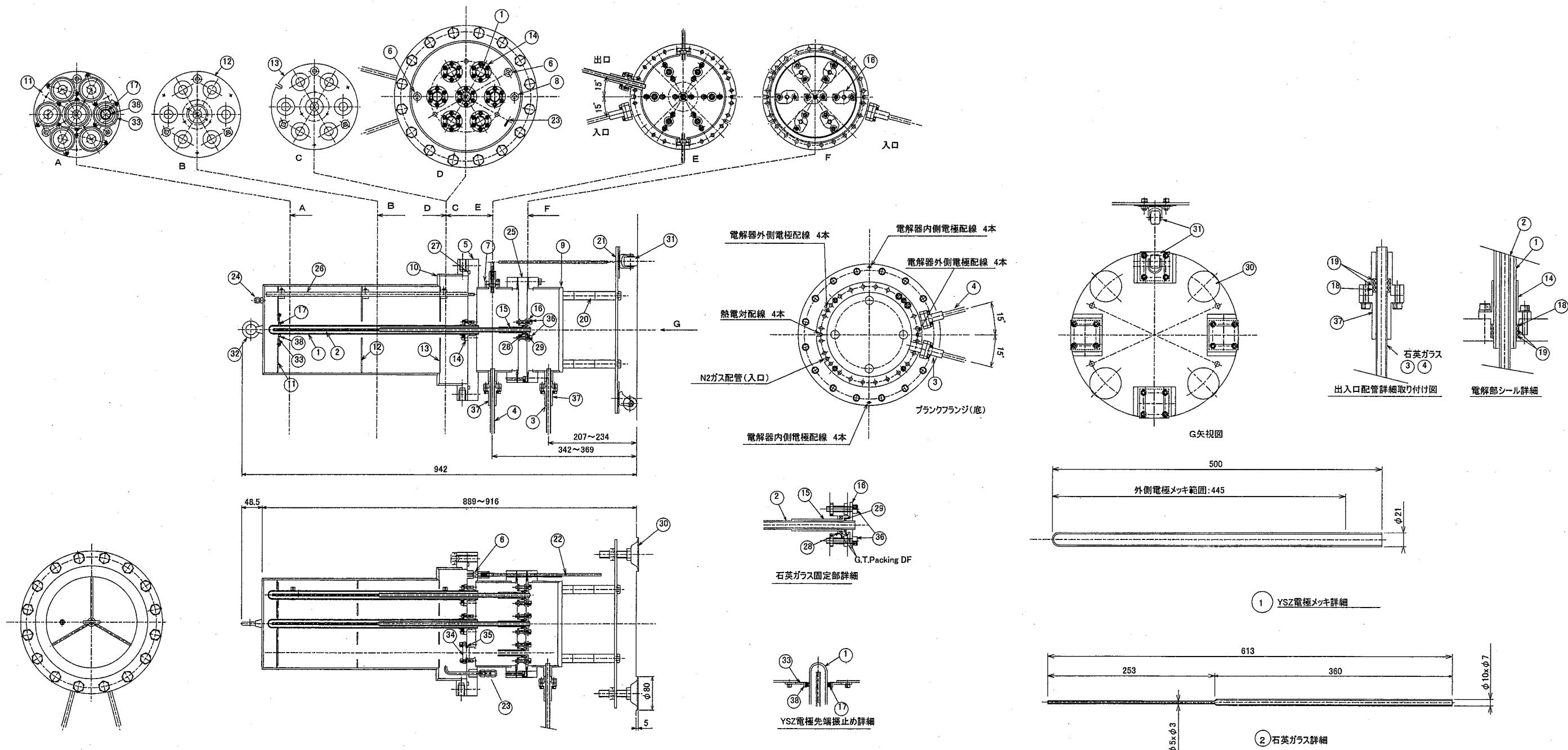


図3.5 SO3電解器概要図

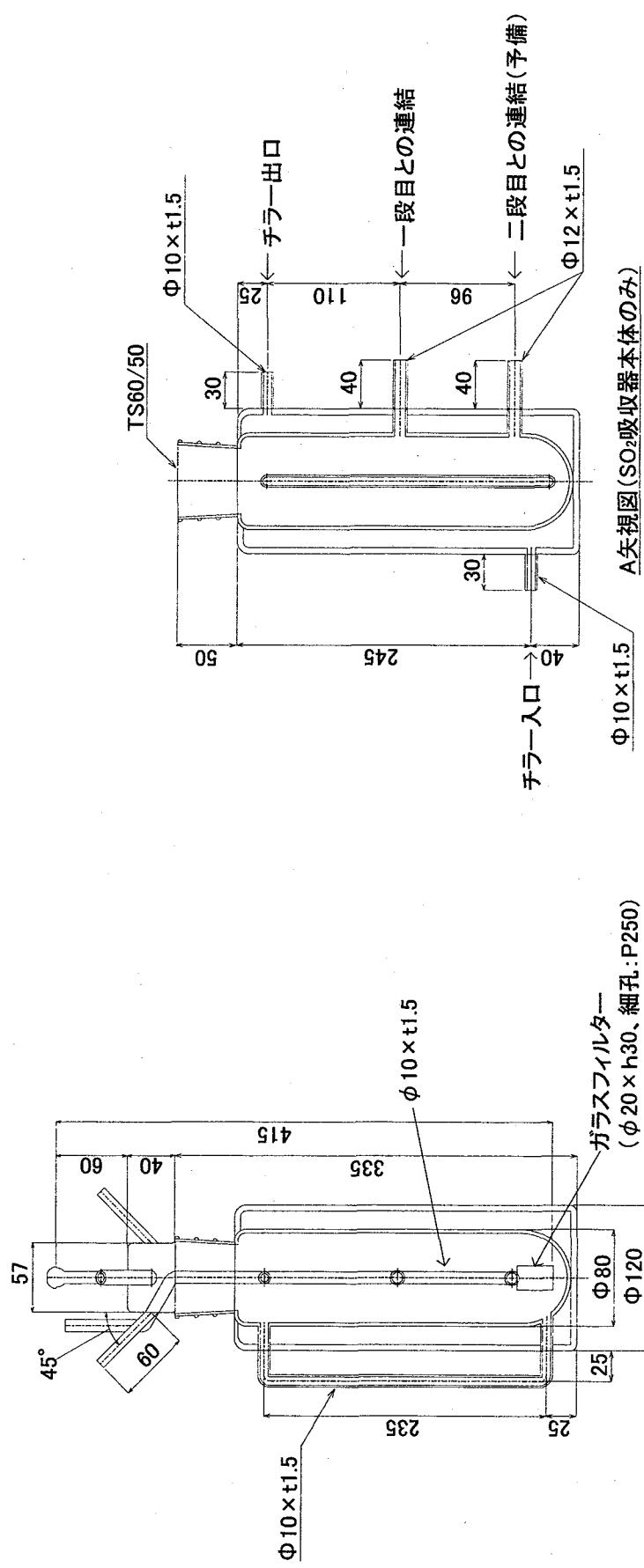
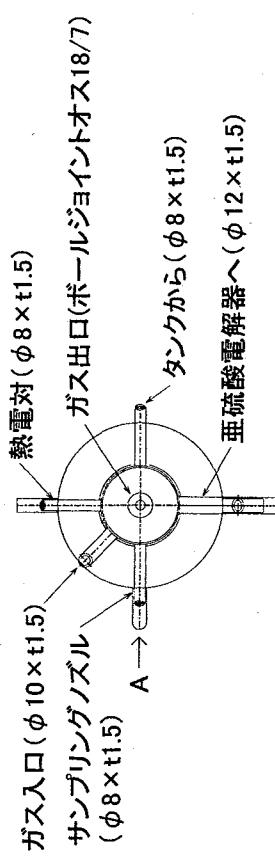
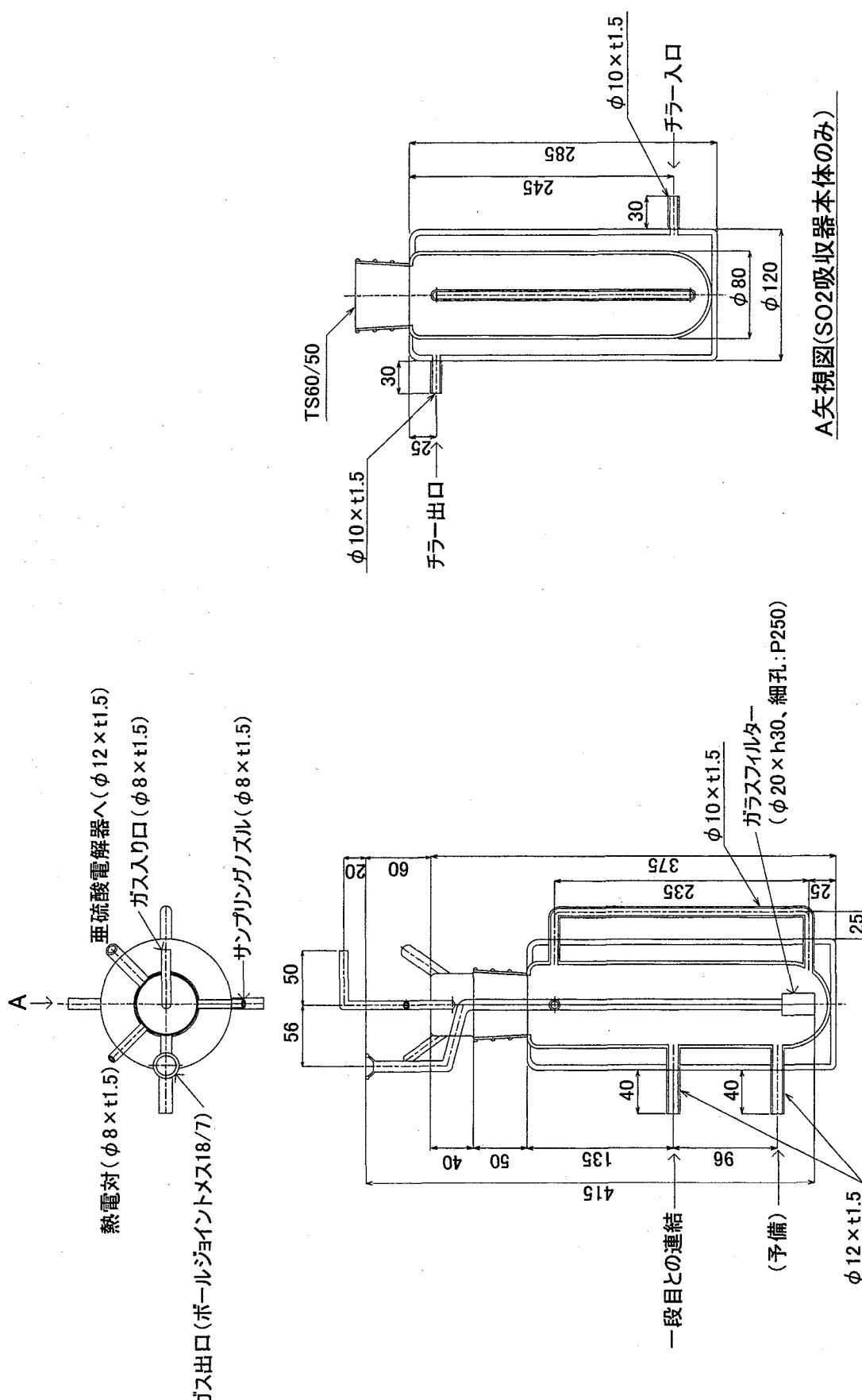


図3.6 SO₂吸收器(1段目)概要図

図3.7 SO₂吸収器(2段目)概要図

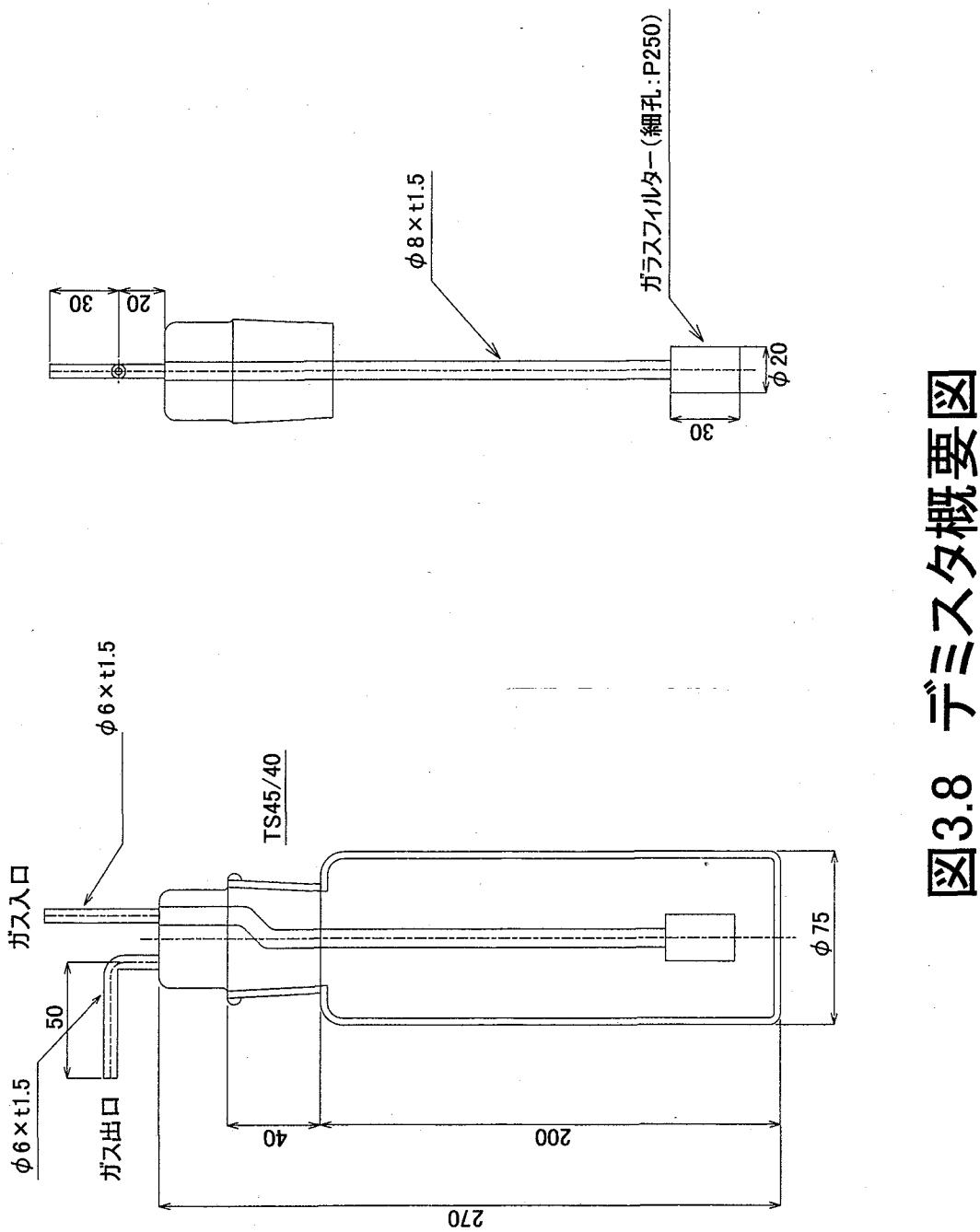


図3.8 テミスタ概要図

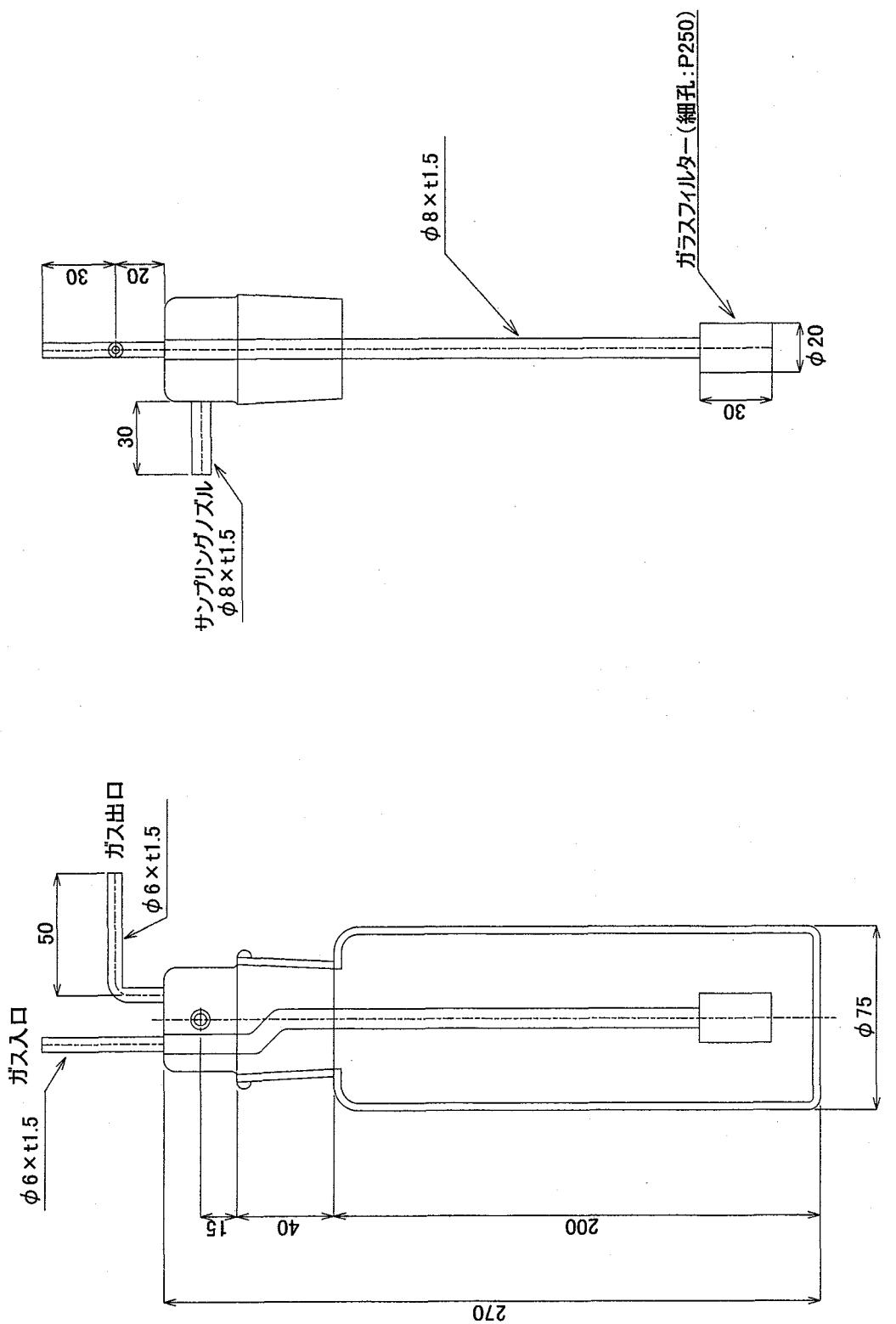


図3.9 水酸化ナトリウム反応器概要図

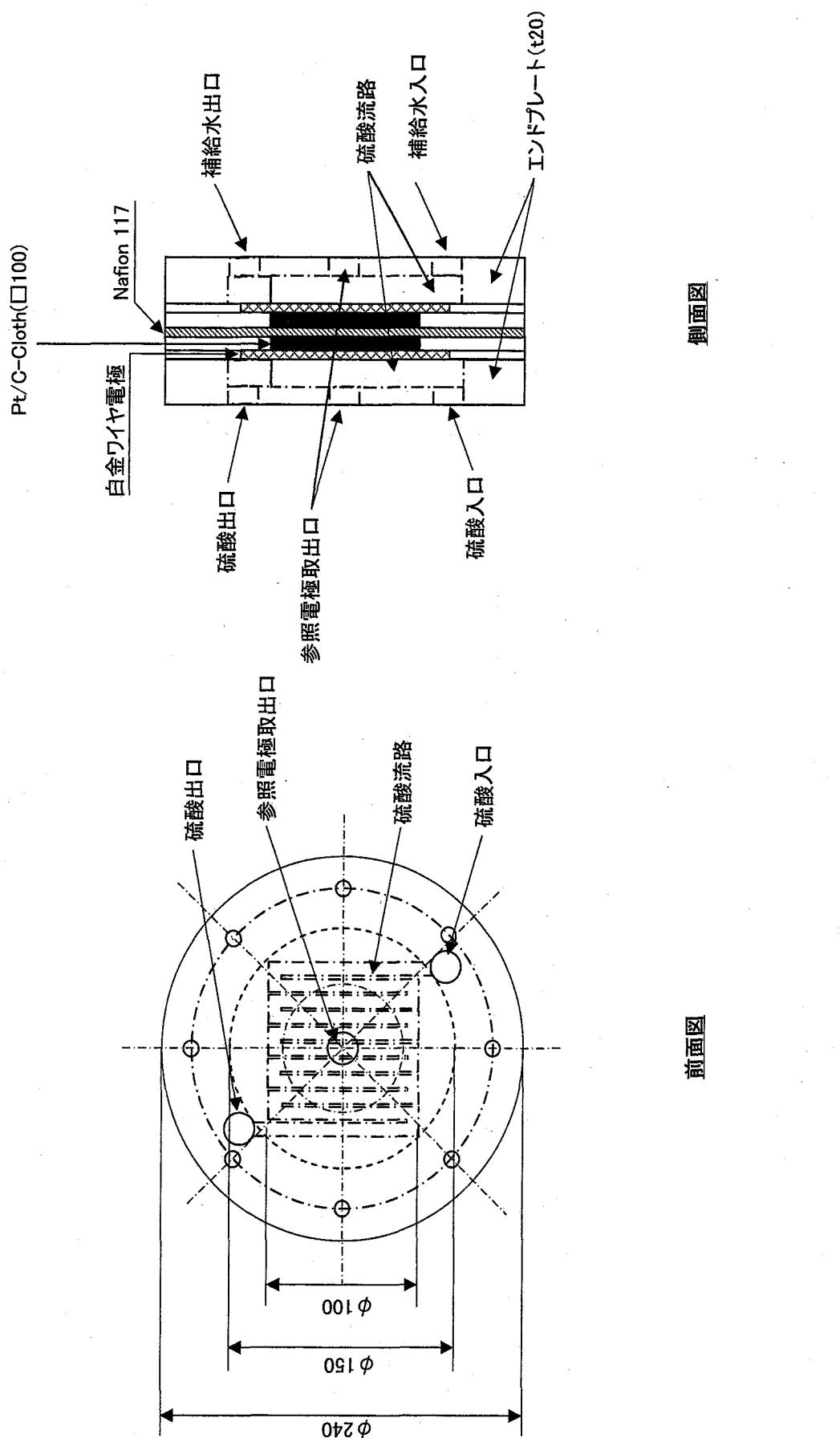


図3.10 亜硫酸电解器概要図

側面図

前面図

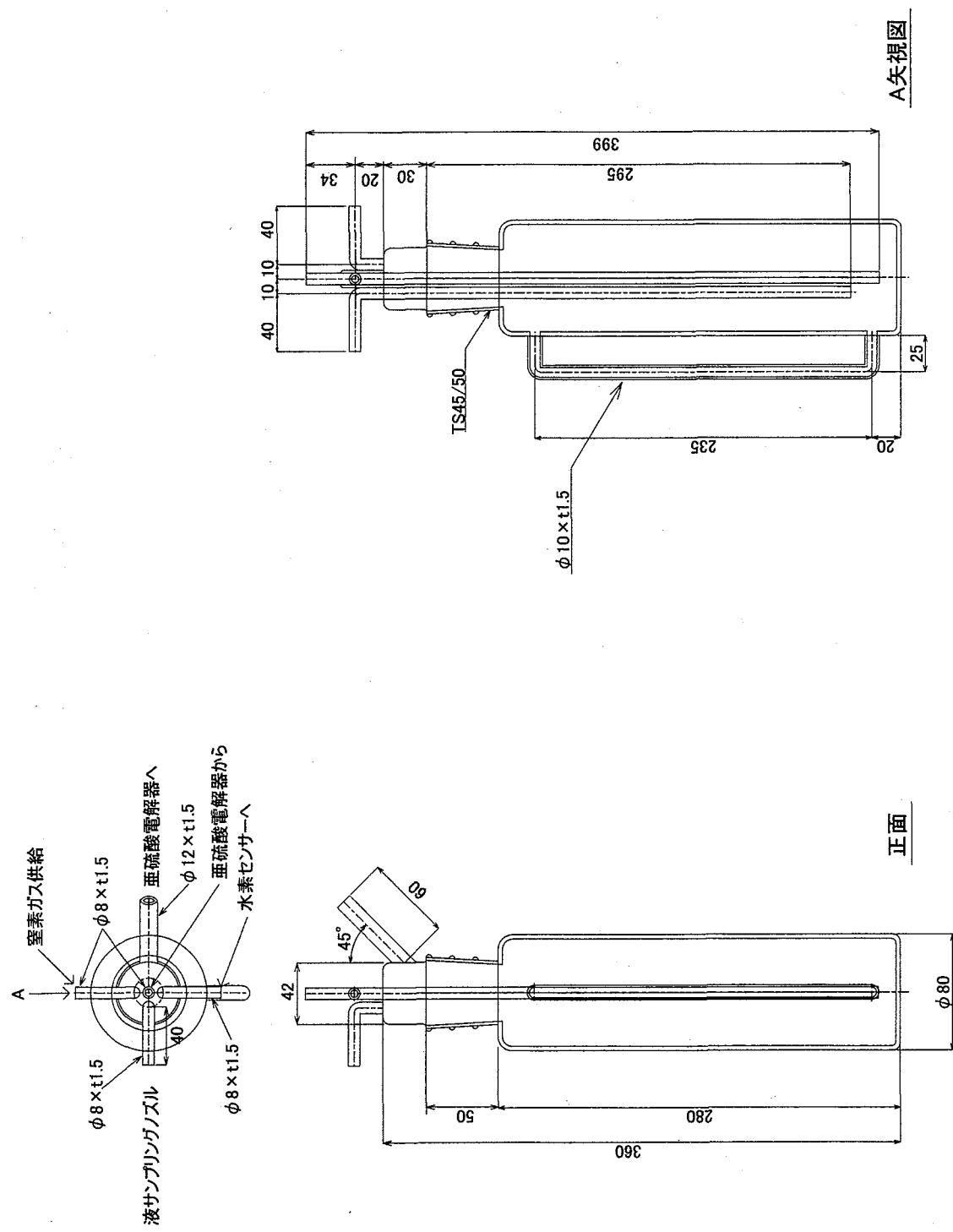
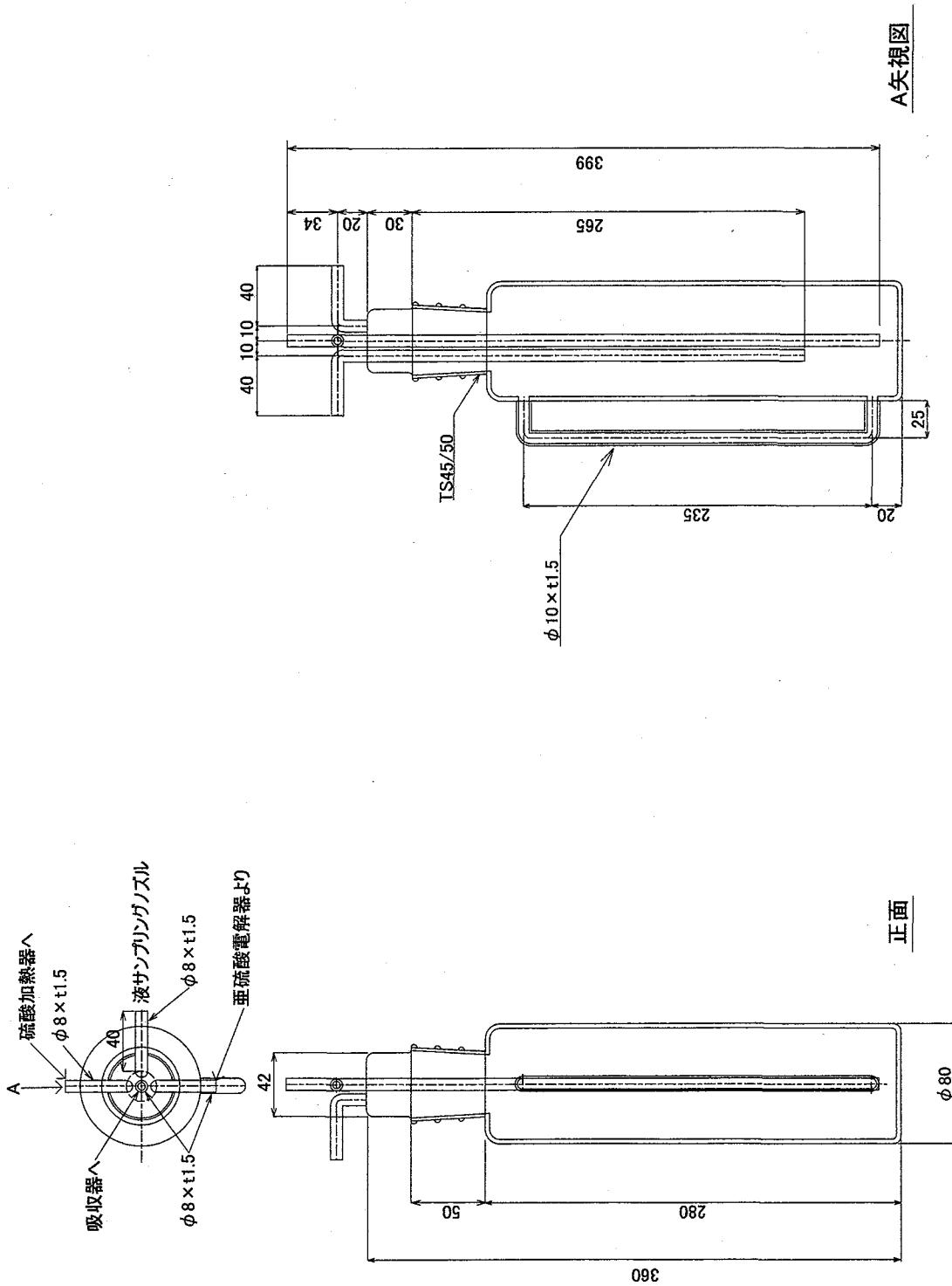
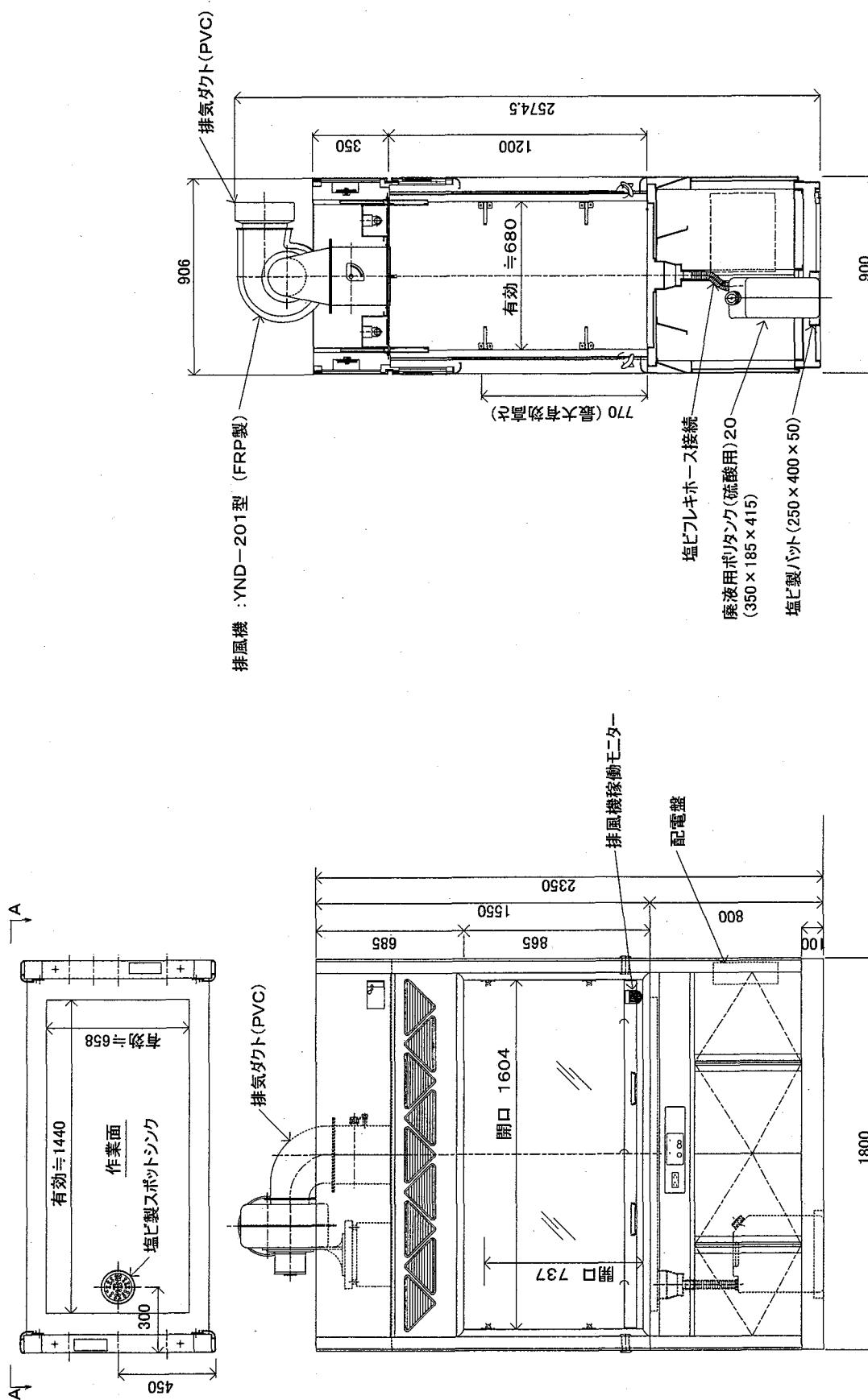


図3.11 補給水タンク概要図

図3.12 陽極電解質溶液タンク概要図





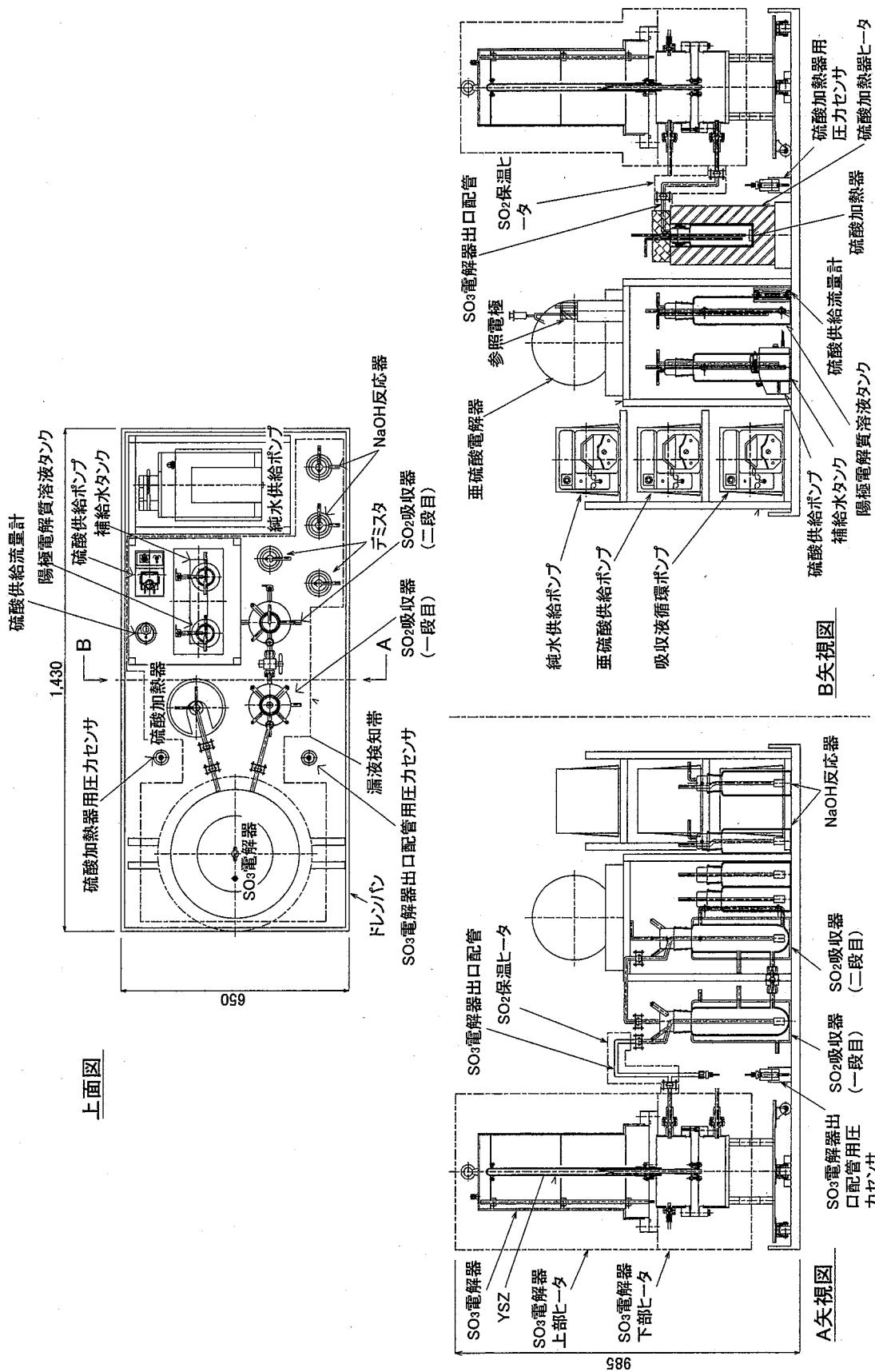


図3.14 装置配置図

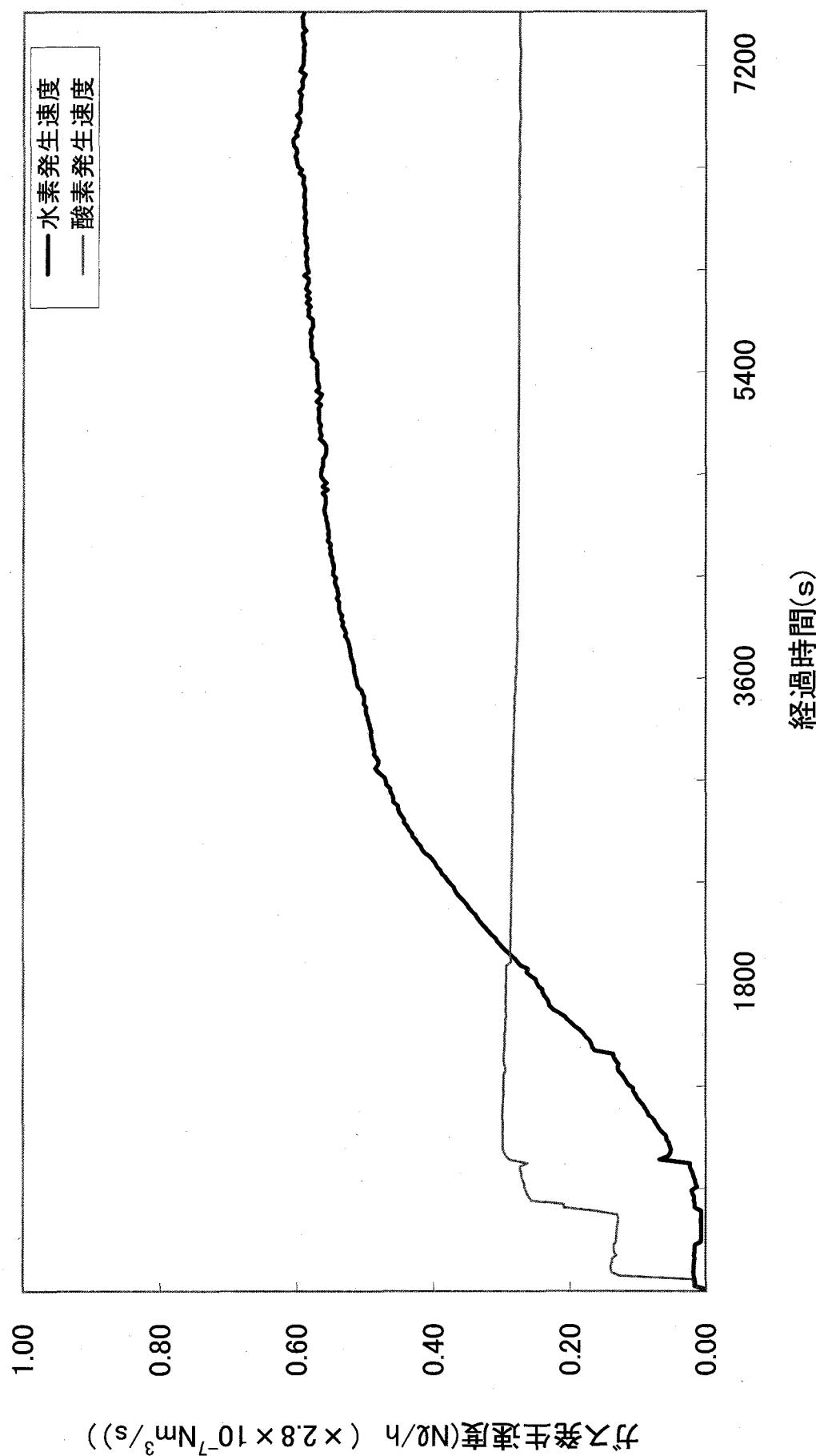


図4.1 ループ試験時の水素・酸素発生速度履歴

表3.1 ハイブリッド熱化学法水素製造試験装置の主要仕様

	主要仕様		使用温度	補器類
硫酸加熱器	寸法 内容積 材質 入口配管材質 出口配管材質	約60mm φ × 約230mmH 約5.0 × 10 ⁻⁴ m ³ 石英ガラス 石英ガラス 石英ガラス	400°C	硫酸供給ポンプ 硫酸加熱器バッフル
SO ₃ 電解器	本体寸法 材質 設計温度 固体電解質材質	約340mm φ × 約940mmH ステンレス製(SUS304) 600°C YSZ(92mol%酸化ジルコニアム(ZrO ₂) - 8mol%酸化イットリウム(Y ₂ O ₃))、内外面白金メッキ付き)	YSZ管: 550°C YSZ管ホルダ: 400°C 入口配管: 400°C 出口配管: <300°C	ポテンショメトрист
SO ₂ 吸収器	寸法 内容積 材質 入口配管材質 出口配管材質	約21mm φ × 約500mmL × 約2mmT (内表面積 約240cm ²) YSZ管ホルダ材質: ハステロイC(金メッキ処理) 7本 入口配管材質: 石英ガラス 出口配管材質: 石英ガラス	約10°C	冷却チラー デミスター 水酸化ナトリウム吸収器
亜硫酸電解器	寸法 内容積 材質 入口配管材質 出口配管材質	約120mm φ × 約380mmH(2基とも) 各1.4 × 10 ⁻³ m ³ パイレックスガラス パイレックスガラス テフロン	室温	ポテンショメトрист 補給水タンク 純水供給ポンプ
陽極電解質溶液タンク	寸法 内容積 材質	約240mm φ × 約55mmL(不明) アクリル樹脂 Pt/C-cloth、ナフィオン117(表面積 約100cm ²) テフロン テフロン	室温	垂直硫酸供給ポンプ 吸収液循環ポンプ

表4.1 各YSZ管における電解電流値及び、酸素発生速度

YSZ管番号	電解電流値 mA	酸素発生量 Nmℓ/h (Nm ³ /s)
1	268.0	56(1.6×10^{-8})
2	84.5	18(0.5×10^{-8})
3	83.0	17(0.5×10^{-8})
4	204.7	43(1.2×10^{-8})
5	223.5	47(1.3×10^{-8})
6	245.2	51(1.4×10^{-8})
7	57.0	12(0.3×10^{-8})
YSZ管1~7全体	1780.0	371 (1.0×10^{-7})

表4.2 試験時の電解電流値及び、水素発生速度

亜硫酸電解器印加電圧 V	電解電流値 A	水素発生量 Nmℓ/h (Nm ³ /s)
0.93	1.53	640 (1.8×10^{-7})
1.13	2.15	900 (2.5×10^{-7})

表5.1 平成18年度の1Nℓ/h規模水素製造試験のスケジュール

	平成18年度		
	第2四半期	第3四半期	第4四半期
試験準備			
試運転			
水素製造試験			
試験後分析・評価			
装置改良提案			

