

JAERI - M

87-158

HENDEL の運転に伴うカーボン析出現象

1987年10月

奥山 邦人・横田 修一

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura,
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 (株)高野高速印刷

H E N D E L の運転に伴うカーボン析出現象

日本原子力研究所東海研究所高温工学部

奥山 邦人・横田 修一

(1987年9月4日受理)

ヘリウムガスを冷却材、黒鉛を減速材とする高温ガス炉（H T G R）では、ヘリウムガス中の不純物ガス濃度の増加に伴い、不純物成分の水分や二酸化炭素が炉心の黒鉛と反応して一酸化炭素と水素を発生し、金属表面で逆反応を起こしてカーボンを析出するいわゆるカーボン輸送現象を生じる。

50tonの黒鉛を内蔵する H E N D E L の T_2 試験部の圧力容器内面、内部隔壁外面に多量のカーボンが析出した。X線分析の結果、付着したカーボンは黒鉛ではなく、結晶構造をもたない無定形カーボンであるため、化学反応によって生じたことがわかった。

カーボン析出の原因となるヘリウムガス中の水素、一酸化炭素の濃度は、黒鉛構造物内部を流れるヘリウムガスが $700^{\circ}\text{C} \rightarrow 900^{\circ}\text{C}$ に昇温された直後に著しく増加した。このような不純物の濃度増加は、大気中で黒鉛に吸収された水分と黒鉛の反応及び生成したガスの放出によるものと考えられる。

カーボン析出を抑制するには、反応の熱力学的平衡から定まる不純物濃度の比 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 及び、 CO / CO_2 を考慮したヘリウムガスの精製を行なう必要があることがわかった。

Carbon Deposition Phenomena in HENDEL

Kunito OKUYAMA and Syuuichi YOKOTA

Department of High Temperature Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 4, 1987)

In a high-temperature, helium gas-cooled, graphite-moderated reactor(HTGR), significantly high levels of gaseous impurities could lead to the occurrence of the carbon transport phenomena, where the impurity species water or carbon dioxide react with graphite in the core, producing carbon monoxide and hydrogen, which in turn react at the metal surfaces to form carbon deposits.

Carbon deposition occurred on the inner surface of the pressure vessel and the outer surface of the inner vessel of the HENDEL T₂ test section, which has a large amount of graphite (50ton). From X-ray analysis, it was found that the deposited carbon is not the graphite but amorphous, therefore, produced by chemical reaction.

The levels of hydrogen and carbon monoxide in helium gas which are the sources of the carbon deposition remarkably increased just after increasing the temperature of helium gas flowing into the graphite from 700°C to 930°C. Such increase of the impurities can be regarded as the result of the reaction of graphite with water absorbed in the atmosphere and outgassing the products from the graphite.

It has been shown that the effective method to limit the carbon deposition is the helium gas purification taking account of the impurity concentration ratios, H₂/H₂O and/or CO/CO₂ based on the thermodynamic equilibrium.

Keywords: HTGR, HENDEL, Graphite, Carbon Deposition, Gaseous Impurities, Water, Hydrogen, Carbon Monoxide, Thermodynamic Equilibrium

目 次

1. 緒 言	1
2. H E N D E Lにおける黒色粉末の発生	2
2.1 T ₂ 試験部と黒色粉末発生状況	2
2.2 黒色粉末分析結果	2
2.3 カーボン析出量	3
3. カーボン析出原因	6
3.1 カーボン析出プロセス	6
3.2 H ₂ , CO の発生原因	6
3.2.1 全ヘリウムガス中の不純物量	6
3.2.2 黒鉛, 断熱材の保有水分	6
3.2.3 カーボン輸送サイクル	8
4. ヘリウムガス中の不純物濃度履歴	11
4.1 №1 6 サイクル	11
4.2 №1 8 サイクル	12
4.3 №1 9 サイクル	13
4.4 №2 0 サイクル	13
4.5 不純物発生挙動の特徴	14
5. 不純物発生原因	33
6. 不純物とカーボン析出の関係	34
7. カーボン析出反応	36
7.1 温 度	36
7.2 反応物質濃度	36
7.3 金属表面の種類と状態	36
7.4 不純物濃度のバランス	37
8. 結 言	39
参考文献	40
付 錄	40

Contents

1. Introduction	1
2. Deposition of dust in HENDEL	2
2.1 Deposited area of dust	2
2.2 Components contained in dust	2
2.3 Quantity of deposited carbon	3
3. Sources of carbon deposition	6
3.1 Process of carbon deposition	6
3.2 Production of hydrogen and carbon monoxide	6
3.2.1 Impurities contained in helium gas inventory	6
3.2.2 Water contained in graphite and insulator	6
3.2.3 Carbon transport cycle	8
4. Time histories of impurity concentrations in helium gas	11
4.1 No.16 cycle operation	11
4.2 No.18 cycle operation	12
4.3 No.19 cycle operation	13
4.4 No.20 cycle operation	13
4.5 Summary of impurity production behaviors	14
5. Process of impurity production	33
6. Relation between impurities and carbon deposition	34
7. Carbon deposition reactions	37
7.1 Temperature	37
7.2 Concentrations of reactants	37
7.3 Kind and condition of metal surface	37
7.4 Balances of impurity concentrations	38
8. Conclusions	40
References	41
Appendix	41

記号表

- a : 高温側ヘリウムループと低温側ヘリウムループ間のヘリウムガス流量 ($N\text{m}^3/\text{s}$)
 C : ヘリウムガス中の不純物濃度 (-)
 D_p : ヘリウムガスフィルター・エレメント粒径 (m)
 f : 摩擦係数 (-)
 ΔH_s : 昇華潜熱 (kJ/mol)
 K : 平衡定数 (-)
 L : ヘリウムガスフィルター・エレメント厚さ (m)
 I_{He} : ヘリウムガス精製流量 ($N\text{m}^3/\text{s}$)
 M : 分子量 (kg/kmol)
 P : 圧力 (MPa)
 ΔP : 差圧 (Pa)
 R : 黒鉛と水蒸気の反応速度
 R^* : 一般気体定数 (J/kmol·K)
 Re : レイノルズ数 (粒子径を代表長さとする) (-)
 r : 精製速度定数
 S : 不純物発生速度 ($N\text{m}^3/\text{s}$)
 T : 温度 (°C) 又は (K)
 t : 時間 (s)
 V : ループのヘリウムガス・インベントリー ($N\text{m}^3$)
 v : 流速 (m/s)
 v_g : 蒸気の比体積 (m^3/kg)
 v_s : 固体の比体積 (m^3/kg)
 W_c : カーボン析出量 (g)
 W_{He} : ループのヘリウムガス流量 (kg/s)

ギリシャ文字

- ρ : 密度 (kg/m^3)

1. 緒 言

高温ガス炉の一次冷却材ヘリウムガス中には、(1)炉心の黒鉛及び断熱材からの脱ガス、(2)ヘリウムガス充填前の残留空気、(3)熱交換器からの水または水素の漏洩によってガス状の不純物が混入する。これらの大部分は精製系で除去されるが、少量の不純物が残留する。この不純物は、例えば水の場合、高温の黒鉛と(1.1)式の反応を起こし、続いて(1.2)、(1.3)、(1.4)式の反応を生じる。



また、空気として入った酸素は炉心の黒鉛と(1.5)、(1.6)、(1.7)式の反応を生じる。



これらの反応の結果、ヘリウムガス中の不純物は、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 になる。 H_2O 及び CO_2 は、高温(700°C以上)の炉心黒鉛と反応して H_2 及び CO を生じ黒鉛を腐食(酸化)させるが、一方 H_2 及び CO は、圧力容器や熱交換器等の比較的低温(400°C)の金属表面で反応してカーボンを析出させる。

カーボン析出は、(1)熱交換器伝熱管の炭化による脆化、(2)伝熱管伝熱性能の劣化、(3)核分裂生成物のキャリアーとなるヘリウムガス中のダストの生成、(4) H_2O 、 CO_2 の生成による炉心の腐食の促進等を引き起こす可能性を有する。

高温ガス炉の高温機器構造物の性能、安全性を確認するために、原研では大型構造機器実証試験装置(HENDEL)を用いて実寸大モデルの試験を行っているが、昭和61年6月に完成した炉内構造物実証試験部(T₂試験部)では、高温ガス炉の炉床部を模擬した約50tonの黒鉛構造物の中に400°Cのヘリウムガスを約950°Cに昇温して供給、循環しており、上述のカーボン析出を生じる可能性がある。

昭和62年2月に行ったHENDEL No.19サイクル運転中、T₂試験部領域別ヒータ地絡トリップが発生した。その後の調査から圧力容器内面、内部隔壁外面などに磁性をもちカーボンを多量に含んだ黒色粉末が付着しているのが発見された。本報は、この黒色粉末の発生状況と成分分析結果から、カーボン析出の原因物質と考えられるヘリウムガス中不純物ガス濃度の挙動を調べ、不純物発生のメカニズムを考察し、さらにカーボン析出を回避するための方法について検討を行なったものである。

2. H E N D E L における黒色粉末の発生

2.1 T₂ 試験部と黒色粉末発生状況

大型構造機器実証試験装置（H E N D E L）の炉内構造物実証試験部（T₂ 試験部）は、高温工学試験研究炉の炉心 7 領域に相当する炉床部を模擬した実寸大のモデルで、昭和 61 年 6 月に完成して以来、冷却材ヘリウムガスを供給、循環させるマザー・アダプターループ（M+A ループ）に接続して試験炉とほぼ同じ温度、圧力条件で炉床部のシール特性、鋼製支持構造物の冷却特性、高温プレナムにおける冷却材の混合特性などに関する試験を行っている。

図 2.1 に M+A ループに接続された T₂ 試験部のフローシートを示す。

T₂ 試験部にヘリウムガスを供給、循環する M+A ループには、400 °C のヘリウムガスを 950 °C まで昇温して 50 ton の黒鉛からなる模擬炉床部内に供給し、再び 400 °C に冷却して循環する高温側ヘリウムガスループと、400 °C のヘリウムガスを試験部圧力容器と模擬炉床部の間に供給、循環する低温側ヘリウムガスループの 2 つのループがある。試験部模擬炉床部の上部には各領域に流入するヘリウムガスの温度を調節するための領域別ヒータが配置され、この電極は内部隔壁、圧力容器を貫通して外部に取り出されている。

昭和 62 年 2 月 12 日、T₂ 試験部 No. 19 サイクル運転中、領域別ヒータが地絡トリップした。その後の調査から、圧力容器内面、内部隔壁外面及びヒータの圧力容器貫通電極～内部隔壁貫通電極間（いずれも 400 °C の低温側ヘリウムガスが流れる領域）に磁性、導電性のある黒色粉末が付着していることが確認され、種々の検討結果からヒータ地絡はこの黒色粉末によるものと判断された。黒色粉末は、圧力容器内面（2.25% Cr - 1% Mo 鋼）、内部隔壁上鏡（2.25% Cr - 1% Mo 鋼）、フランジ等の外表面、及びグレーチング等には付着した状態で、またヒータの圧力容器貫通電極～内部隔壁貫通電極間、及び電極絶縁碍子の一部には堆積した状態で確認された。しかし、内部隔壁内部（約 950 °C の高温側ヘリウムガス流れる領域）、圧力容器反射板（SUS 304）、圧力容器フランジ肉盛部（インコネル）及び圧力容器上鏡のグラインダー施工部にはほとんど付着していなかった。

黒色粉末の付着量を表 2.1 に示す。

2.2 黒色粉末分析結果

EDX (Energy Dispersive X-ray) による分析から黒色粉末に含まれる金属割合は、圧力容器上部の黒色粉末で 3.25 wt %、圧力容器下部の黒色粉末で 4.32 wt % で、このうち Fe の占める割合が何れも 95 % 以上であった。

一方、化学分析から黒色粉末に含まれる C の割合は、圧力容器上部の黒色粉末で 4.66 wt %、圧力容器下部の黒色粉末で 3.78 wt % であった。

また、X 線回折によるスペクトル分析から Fe は Fe₃O₄ の状態、一方 C は、黒鉛 (PGX) のスペクトルのようなピークを示さず、大部分は “無定形炭素” であり、残りの一部が黒鉛であることがわかった。

その他、電子顕微鏡による観察から、形状の観点からもCは黒鉛ではなく炭素と推定された。以上の分析から、黒色粉末は、 Fe_3O_4 とCが主成分で、そのうちCは47～38%含まれるため、(比重： $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 5.16 \text{ g/cc}$, Solid Carbon = 約1.5 g/ccから考えて) 体積的には大部分がCと考えられ、このCは大部分無定形炭素、一部黒鉛から構成されているといえる。

2.3 カーボン析出量

前節の結果から、T₂試験部全体における正味のカーボン析出量W_Cは、黒色粉末におけるCの平均含有量を約40wt%とすると、

$$W_C = 5,590 \text{ (g)} \times 0.4 = 2,236 \text{ (g)} \quad (2.1)$$

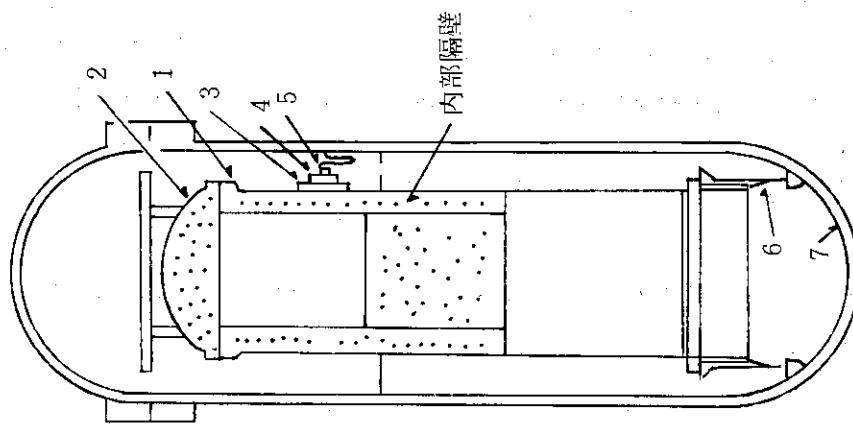
となる。この他、M+Aループも含めると(2.1)式の値よりさらに多くなると考えられる。

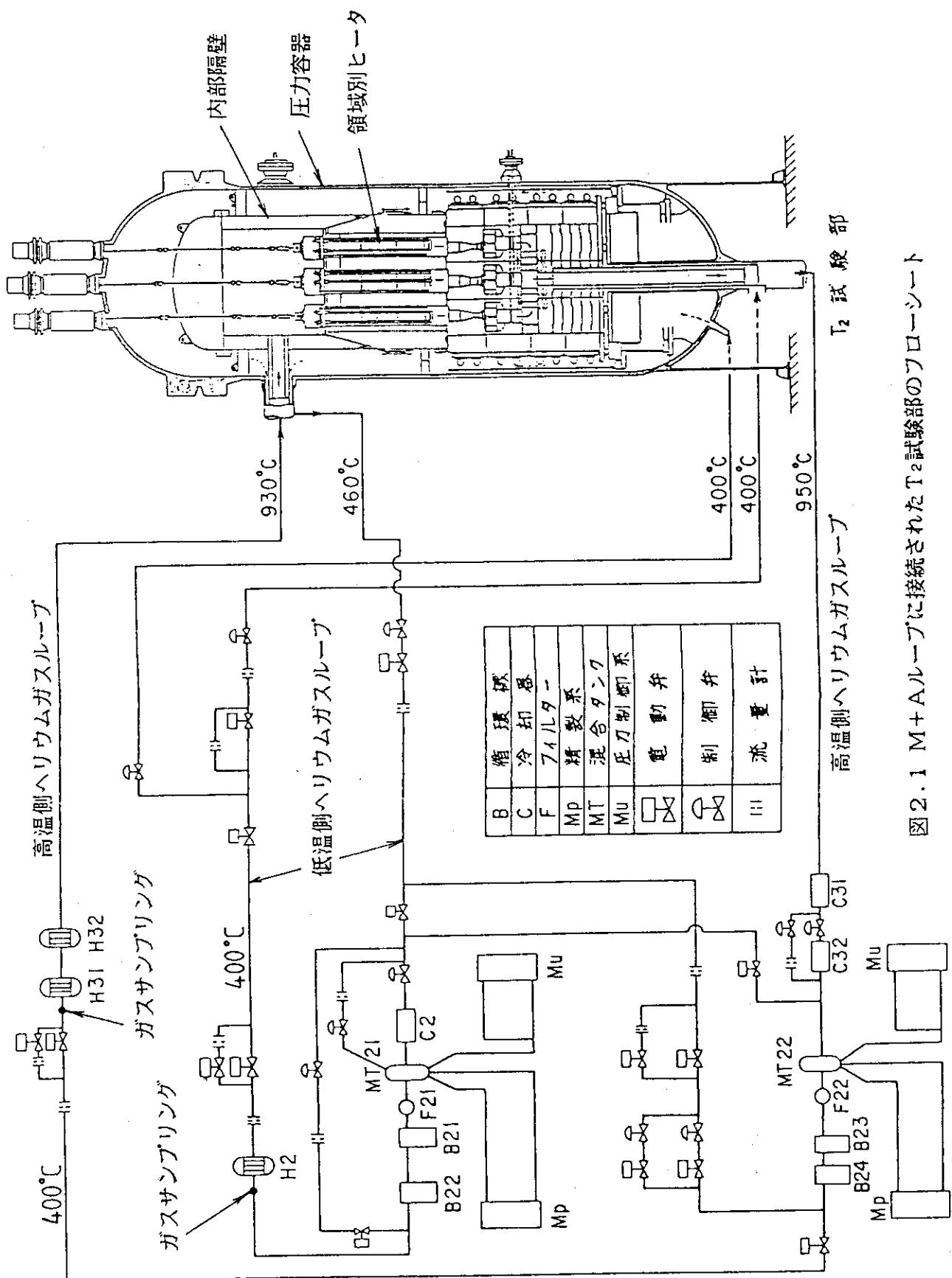
表 2.1 黒色粉末付着量

No.	採取位置	採取面積 (cm ²)	採取重量 (g)	単位面積当り 粉末重量(g/cm ²)
1	内部隔壁フランジ側面 (90°)	2.25	0.195	0.87×10^{-3}
2	内部隔壁上鏡 (90°)	4.00	0.568	1.42×10^{-3}
3	電極取付フランジ上部 (周辺領域6)	5.40	0.84	1.56×10^{-3}
4	電極絶縁碍子上面 (周辺領域6)	—	0.075	—
5	電極(ナット～フィン間) (周辺領域6)	—	0.044	—
6	下部コアバレル	2.000	1.0383	5.2×10^{-5}
7	下鏡底部	5.000	12.5694	2.51×10^{-3}

HENDEL T₂ 試験部の黒色粉末総重量概算

$$1.3 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{cm}^2) \times 430 \times 10^4 * (\text{cm}^2) = 5590 \text{ g}$$

※ T₂ 試験部表面積T₂ 試験部黒色粉末採取箇所

図2.1 M+Aループに接続されたT₂試験部のフローシート

3. カーボン析出原因

3.1 カーボン析出プロセス

HENDELの運転によりT₂試験部内に生じた黒鉛は、体積の大部分がCであり、さらにCのはほとんどが黒鉛ではなく無定形炭素であることから、このCはT₂試験部内の黒鉛の一部がヘリウムガスにより物理的に運ばれてきたものではなく、化学反応によって析出したものとみなすことができる。

カーボンを生成する反応としては、ヘリウムガス中の不純物であるH₂及びCOを反応物質とする次のカーボン析出反応が挙げられる。



これらの反応は、それぞれ(1.1)式、(1.2)式の逆反応であり、ある温度条件の下で特定の金属を触媒としてその表面で起こる。(7章参照)

T₂試験部全体におけるカーボン析出量W_Cは2.24kgである。したがって、このカーボン析出量に対応した量の反応物質H₂、COの発生原因があるはずである。

3.2 H₂、COの発生原因

3.2.1 全ヘリウムガス中の不純物量

4章で示すヘリウムガス中の不純物濃度測定結果から、カーボン析出量測定前の運転におけるCOの最高濃度は60vpmである。このとき、ループ内の全ヘリウムガス(インベントリー 5,300Nm³)に含まれるCOが全て(3.1)式の反応を起こしたと仮定すると、カーボン析出量は150gとなり、実際のカーボン析出量2.24kgに比べ極めて少ない。

したがって今回のカーボン析出は、ループ内に一時的に大量発生した不純物H₂、COによるものではなく、これらの不純物を長時間にわたって供給し続ける原因が他にあると考えるのが妥当である。また、このことは精製系により不純物濃度を低いレベルに保ったとしてもカーボン析出は完全には避けられないことを示唆している。

3.2.2 黒鉛、断熱材の保有水分

H₂、COを大量に発生させる原因として、T₂試験部で使用されている黒鉛及び断熱材の保有する水分が考えられる。すなわち、これらの構造材が含んでいる水分が昇温により放出され、黒鉛が700°C以上の高温の状態になったとき、黒鉛と(1.1)式の反応を生じてH₂、COを発生する可能性がある。

黒鉛は、製造後2,000°Cで加熱処理されるため、大部分のガス性物質を放出し尽くしていると考えられる。しかし、製造後、大気雰囲気で多量の水分を吸収している。断熱材もまた水分を含んでい

る。事実、T₂ 試験部建設後の最初の運転であるNo.1 6 サイクルにおいてヘリウムガス中の水分濃度が数日間にわたり 3.0 vpm を上回るなど、多量の水分発生が確認されている（4章図4.1参照）。

いま、T₂ 試験部内の黒鉛、断熱材に含まれる水分が 950 °C の黒鉛と（1.1）、（1.3）式の反応を生じて H₂、CO、CO₂ となり、続いて 400 °C の金属構造物表面で（3.1）、（3.2）式の反応を生じてカーボンを析出したとする。いずれの反応も平衡状態に達するものとすると、反応前の H₂O 1 モルあたりのカーボン輸送モル数及び T₂ 試験部の放出水分量からカーボン析出量を推定することができる。

H₂O 1 モルあたりのカーボン輸送モル数は反応の平衡組成より求められる。（1.1）、（1.3）式の反応の平衡組成は、各成分の標準生成熟、標準生成自由エネルギー等の熱力学量から定まる平衡定数を用いて算出できる。結果を表3.1 及び図3.1 に示す。この表より、反応前の H₂O 1 モルあたりの黒鉛（C）の反応量は、950 °C で 0.68 モル、400 °C で 0.04 モルであるもので、カーボン輸送モル数はこれらの差、0.64 モルとなる。

一方、T₂ 試験部の放出水分量については、(1) H₂O のまま放出される場合、(2) 水分が黒鉛と反応して H₂、CO の形で放出される場合、の 2通りが考えられ、それぞれの場合についてカーボン析出量が算出できる。

(1)の場合、放出水分量は試験片（黒鉛、断熱材）による放出水分量計測試験の結果⁽¹⁾より約 1,270 g と推定される。したがって、黒鉛からの放出水分によるカーボン析出量 W_C は、

$$W_C = 1,270 \text{ (g)} \times (12/18) \times 0.64 = 542 \text{ (g)} \quad (3.3)$$

となり、T₂ 試験部の実際のカーボン析出量 2.24 kg に比べ、極めて少ない。さらに、実際の化学反応量は平衡組成よりも少なくなることを考え合わせると、この水分によって運ばれるカーボンの量は、実測値をはるかに下まわるものと考えられる。

一方(2)の場合、放出水分量は黒鉛試験片の高温における放出ガス特性の測定結果⁽²⁾に基づいて考えることができる。この試験によれば、常温から 1,000 °C に昇温した際放出されるガス量は、H₂ が 0.042 ml(STP)/g、CO が 0.0097 ml(STP)/g、H₂O は 0.0029 ml(STP)/g であった。黒鉛は製造された時点では脱ガスを十分完了していたものとするならば、これらの H₂O に比べて多量に放出される H₂、CO は、製造後黒鉛に吸収、吸着された大気中の水分の一部が、1,000 °C 近い高温で黒鉛と主に（1.1）式の反応を生じて H₂、CO の形で放出された可能性が高い。この場合、実験で得られた H₂、CO の放出量を化学量論比にしたがって水分に換算する必要がある。上述の黒鉛放出ガス測定結果から、反応により H₂、CO となった H₂O を H₂O のまま放出された量の約 4 倍と仮定すると、H₂、CO となった水分によるカーボン析出量は

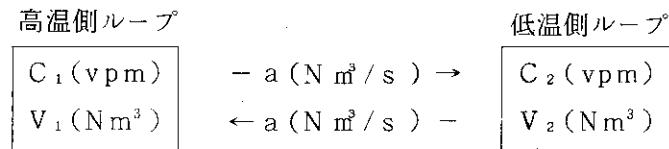
$$W_C = 542 \text{ (g)} \times 4 = 2,168 \text{ (g)} \quad (3.4)$$

となり、T₂ 試験部の実際のカーボン析出量をほぼ説明することができる。

次に、不純物の発生場所からカーボンの析出場所まで不純物が運ばれるルートについて考える必要がある。なぜならば、T₂ 試験部にヘリウムガスを供給する高温側ヘリウムガスループと低温側ヘリウムガスループは一応独立しているにもかかわらず、不純物は主に高温の模擬炉床部で発生し、一方、2章で述べたようにカーボンの析出は主に低温側ループで起きているからである。実際には、模擬炉床部を構成する黒鉛プロック間の隙間を通して低温側ループから高温側ループへヘリウムガスの漏れ

込みがあるため、この漏れ込み分を補償し、各ループの圧力を一定に維持するように高温側ループから低温側ループにヘリウムガスを移送している。したがって、高温の模擬炉床部で発生した不純物の H_2 , CO 等が低温ヘリウムループ側に回り込んでカーボンを析出した可能性がある。

そこで、高温側ループと低温側ループの濃度がループ間のヘリウムガス混合により等しくなる時間について調べてみる。



高温側ループ、低温側ループの各ヘリウムガス・インベントリーをそれぞれ $V_1 \text{ Nm}^3$, $V_2 \text{ Nm}^3$, ある 1 成分の不純物濃度を $C_1 \text{ vpm}$, $C_2 \text{ vpm}$ とし、ループ間のヘリウムガス流量を $a \text{ Nm}^3/\text{s}$ とすると、高温側ループの濃度の時間変化は、(3.5) 式で表される。

$$\frac{dC_1}{dt} = (a/V_1) \cdot (C_2 - C_1) \quad (3.5)$$

同様に、低温側ループの濃度変化は

$$\frac{dC_2}{dt} = (a/V_2) \cdot (C_1 - C_2) \quad (3.6)$$

(3.5), (3.6) 式を連立し、初期条件 $t = 0$ で $C_1 = C_1(0)$, $C_2 = C_2(0)$ のもとに解くと、高温側ループの濃度は (3.7) 式となる。

$$C_1 = \frac{C_1(0) \cdot V_1 + C_2(0) \cdot V_2 + \frac{V_2(C_1(0) - C_2(0))}{V_1 + V_2} \cdot \exp\left\{-a\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)t\right\}}{V_1 + V_2} \quad (3.7)$$

上式に $V_1 = 3,300 \text{ Nm}^3$, $V_2 = 2,000 \text{ Nm}^3$, また測定データから、 $a = 0.316 \text{ Nm}^3/\text{s}$ ($= 50 \text{ g/s}$) を代入すると、高温側ループと低温側ループの初期の濃度差が混合によって $1/10$ 以下になるのに要する時間は約 3 時間となる。4 章で示す図 4.1 や図 4.4 で不純物濃度実測値が数日間にわたって高い濃度を示していることと比べて、この時間は十分短いといえる。したがって、高温側及び低温側の両ループ間に大きな濃度差は生じないと考えられ、高温側ループで発生した不純物は十分低温側ループ側に回り込み、カーボン析出を生じさせた可能性がありうるといえる。

3.2.3 カーボン輸送サイクル

3.2.2 節の考え方では初期に黒鉛、断熱材が保有していた水分が黒鉛と反応して H_2 , CO 等を生成し、それらが全てカーボン析出に消費されるというワンスルーのプロセスであるが、カーボン析出反応の結果、 H_2O , CO_2 が再び生成される。そこで、次のようなカーボン輸送サイクルを形成する可能性が考えられる。

(1.1), (1.2) 式で表される高温 ($\sim 950^\circ\text{C}$) の黒鉛の酸化反応によって生成した H_2 , CO はヘリウムガスによって比較的低温 (400°C) の金属構造物表面に運ばれ、そこで (3.1), (3.2) 式で表されるカーボン析出反応 ((1.1), (1.2) 式の逆反応) を生じる。このとき生成された H_2O , CO_2 は、ヘリウムガスの流れにのって模擬炉床部に運ばれ高温の黒鉛と再び反応して H_2 , CO を

生成する。

(1.1), (1.3)式の2反応の化学平衡(表3.1, 図3.1)より, 反応前の黒鉛1モルあたりの950°Cと400°Cでの黒鉛反応モル数の差は0.637モル, H₂O反応モル数の差は0.711モルである。したがって, 上述のカーボン輸送サイクルによって高温の黒鉛から低温の金属部へ運ばれるカーボンの量はH₂O 1モルあたり0.673 / 0.711 = 0.896モルとなる。

ここで, 4章図4.1～4.4に示すNo.16サイクル～19サイクルの不純物データを参考に, ヘリウムガス中の水分濃度がHENDELにおける不純物ガス許容濃度の5vpmで10日間続いたとする。ループ内のヘリウムガス流量は, W_{He} = 4 kg/sよりH₂Oの流量は $5 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$, 上述のH₂O 1モルあたりのC反応量よりCの流量は $4.48 \times 10^{-3} \text{ mol/s} = 5.38 \times 10^{-2} \text{ g/s}$ となる。したがって, 10日間のカーボン輸送量は, 46.4kgになる。実際は反応速度が有限であるから平衡組成を仮定したこの値よりも小さくなると考えられる。実際のカーボン析出量に比べかなり多いものの, 上述のカーボン輸送サイクルにより大量のカーボン析出を定性的に説明することができる。

このようなカーボン輸送サイクルを構成すると, たとえ精製系によってH₂, CO, CO₂が微量になるまで濃度を下げたとしても, 模擬炉床部黒鉛がヘリウムガス流路の金属温度(400°C)よりも高い温度である限り, この温度の相違が, H₂, COとH₂O, CO₂の濃度のバランスをくずし, これらを媒体とした高温黒鉛から低温金属表面へのカーボン輸送が生じ続けることになる。カーボン析出反応速度よりも黒鉛の酸化反応速度の方が大きければ, ループ内全体にH₂, COの濃度がH₂O, CO₂よりも高い状態でカーボン輸送が生じ続けるものと考えられる。

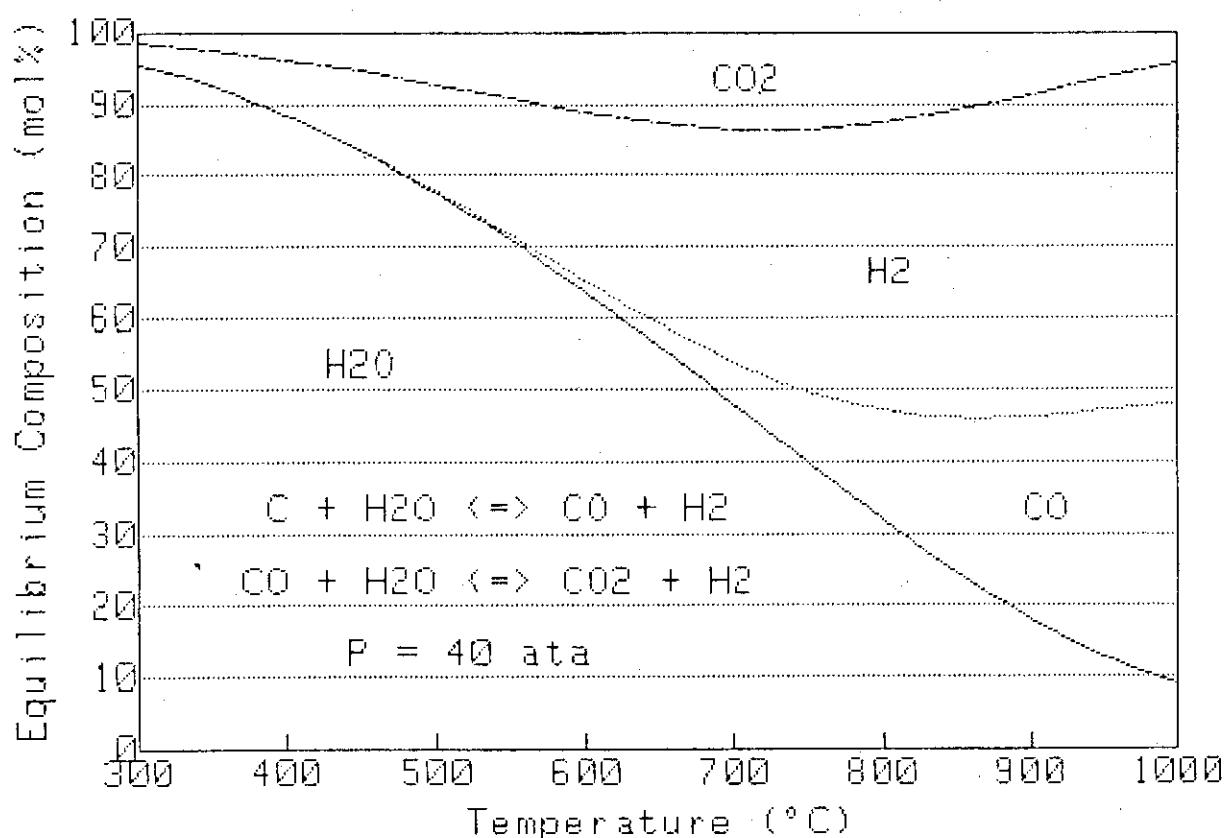
このサイクルの場合, カーボンの輸送量は, 初期にループ内のヘリウムガス, 黒鉛, 断熱材等に含まれている水分あるいはその他の成分の不純物ガスの量から化学量論比で定まるものではなく, むしろヘリウムガス流速, 運転時間に比例していくらでも増大しうる性質のものといえる。

表 3.1 C と H₂O の反応の平衡組成

 *** Equilibrium Composition of ****
 ***** Coal Steam-gasification and ****
 ***** and CO-Shift Conversion Reactions ****

 *** C + H₂O <=> CO + H₂ <=> x mol/Initial C(1mol) ***
 *** CO + H₂O <=> CO₂ + H₂ <=> y mol/Initial C(1mol) ***

Pressure	;	P	40.0 atm_abs
Tp (°C),	X,	Y,	C H ₂ O, CO, H ₂ , CO ₂ 2mol%
300.0	0.015	0.015	95.6 .0 2.9 1.5
350.0	0.025	0.025	92.6 .0 4.9 2.5
400.0	0.040	0.039	88.6 .0 7.6 3.8
450.0	0.058	0.057	83.6 .1 10.9 5.4
500.0	0.081	0.078	77.7 .3 14.8 7.3
550.0	0.110	0.102	71.0 .7 19.1 9.2
600.0	0.144	0.126	63.7 1.6 23.7 11.6
650.0	0.187	0.149	56.0 3.2 28.3 12.6
700.0	0.239	0.167	48.0 5.8 32.7 13.5
750.0	0.304	0.176	39.9 9.8 36.8 13.5
800.0	0.383	0.175	32.0 15.1 40.3 12.6
850.0	0.476	0.161	24.6 21.4 43.1 10.9
900.0	0.577	0.136	18.2 28.0 45.2 8.6
950.0	0.677	0.106	13.0 34.1 46.7 6.3
1000.0	0.765	0.076	9.0 39.0 47.7 4.3

図 3.1 C と H₂O の反応の平衡組成

4. ヘリウムガス中の不純物濃度履歴

カーボン析出についてはその原因となるヘリウムガス中の不純物濃度の挙動が密接な関連をもつて いる。

T₂ 試験部にヘリウムガスを供給するループは、高温側ヘリウムガスループと低温側ヘリウムガスループであり、ヘリウムガス・インベントリーは合計約 5,300 Nm³、精製系のヘリウムガス処理量は最大 75 g / s (= 1,500 Nm³/hr) である。

これら 2 ループのヘリウムガス中の水分については静電容量式の露点計により、また H₂O, CO, CO₂, CH₄, N₂, O₂ の 6 成分については、ヘリウムイオン検出器型のガスクロマトグラフを用いて常時（1 時間毎にサンプリングして）計測している。

不純物の計測点は、図 2.1 に示すように、高温側ヘリウムガスループの加熱器 H₃₁ の入口及び低温側ヘリウムガスループの加熱器 H₂ の入口（何れもヘリウムガス温度は 400 °C の場所）の 2箇所である。T₂ 試験部建設後のループの運転（No.16 サイクル～No.20 サイクル）における不純物濃度履歴についてその計測結果をループの代表的温度、圧力、流量と対照させて図 4.1～4.4 に示す。なお、図の不純物濃度データは高温側ヘリウムガスループ加熱器 H₃₁ 入口での計測結果である。図中、実線の温度は高温側ループのヘリウムガス代表温度（H₃₁ 入口温度）を、点線の温度は低温側ループのヘリウムガス代表温度（H₂ 入口）を示す。水分については露点を vpm に換算して示した。換算法については後述の付録に示す。また、図中に示したバーグラフは、ヘリウムガス精製系の接続状態を表したものである。

次に、これらの図に基づいて、各運転サイクルの不純物濃度履歴の特徴について述べる。

4.1 No.16 サイクル（図 4.1）

H₂O： 運転開始後 400 °C に昇温する過程で急激に増加し、数時間のうちに露点計の最高レンジ -20 °C を越える濃度（図中↑印）に達する。そして露点が -20 °C 以下の計測範囲まで降下した後は、単調に減少して 3 日間ほどで無視できるオーダーとなる。急激な増加は主に黒鉛、断熱材等から水分の発生によるものと考えられる。また、減少曲線は精製特性を裏付ける指数関数状なので、減少時には水分発生はかなり少なくなっていると考えられる。この後、400 °C 以上の昇温から運転終了時の常温への降温まで濃度の顕著な増加はみられない。

H₂, CO : 400 °C のとき、CO に（数時間の平均レベルで）20 vpm に達する濃度増加がみられるが、顕著な特徴は、H₂, CO ともに 400 °C → 700 °C, 700 °C → 930 °C といった高温への昇温の際の濃度増加である。より高温になるほど濃度が高くなると同時に H₂, CO のレベルが揃ってくる。特に 930 °C の期間における H₂, CO の濃度は、ほぼ同程度といえる。このことは H₂, CO が黒鉛と水蒸気の（1.1）式の反応によって発生していることを示唆している。930 °C → 400 °C へ降温した際のこれらの成分の濃度は低い。2 度目の 400 °C → 930 °C の昇温による濃度増加は 1 度目よりかなり少なく、また H₂, CO のレベルは不揃いである。しかし、28 日から分析終了まで、ばらつきはあるものの H₂ の濃度増加がみられる。930 °C → 700 °C → 400 °C の降温による

特別な変化はみられない。

CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 : 5月17日に CO_2 , CH_4 5月28日～6月1日に N_2 の濃度増加がみられるものの, H_2O , H_2 , CO に比べ全体的にレベルがかなり低い。

4.2 No. 18 サイクル (図4.2)

H_2O : 常温から300°Cまで約50°Cずつ昇温したステップの直後に濃度が増加し, これが十分下がった後, 300°C→400°Cの昇温後にも濃度増加がみられる。このことから, 水分の発生は温度の関数であり, ある温度で精製によりヘリウムガス中の水分濃度が十分下げられたとしても, 水分が全て除去し尽くされたわけではないことがわかる。ただし, 図から400°Cより高い温度での水分濃度の増加はみられない。

H_2 , CO : H_2 は, 300°Cのとき5 vpm以下の比較的小さい濃度増加があり, CO は400°C→900°Cの昇温により, ばらつきは大きいものの20 vpmに達する濃度増加がみられる。しかし, No. 16 サイクルに比べ, 全体的に H_2 , CO とも濃度は低い。なお, 10月31日に1～3時間おきに高濃度の鋭いピークが現れているが, 精製系にはこのような高濃度の不純物を次のサンプリング時刻までの1時間の間に除去する能力はないので, これはヘリウムガス中の濃度が不均一でたまたまサンプリングしたガス中の濃度が異常に高かったか, またはノイズによるガスクロマトグラフの誤動作によるものと考えられる。

CO_2 : 昇温開始直後の数日間(10月23日～26日)時々高濃度の鋭いピークが現れているが, これもヘリウムガス中の濃度不均一か, ガスクロの誤動作によるものと思われる。 CO_2 は, 黒鉛と水蒸気の反応における2次反応物質であること, また比較的低温の金属表面でのカーボン析出反応により発生する成分であることから, ヘリウムガス中の濃度が不均一になる可能性はあると考えられる。900°Cに昇温した後しばらくの間(11月5日～6日)10 vpm程度の顕著な濃度増加がみられる。

CH_4 : 全期間を通じて有意な濃度増加はみられない。

N_2 : 昇温開始時に600 vpmを越える著しい高濃度を示すが, 精製により次第に減少し, 約8日間かかるようやく1 vpm以下まで下がる。その後400°C～700°Cでは濃度増加はみられないが, 700°C→900°Cへの昇温とともに急増し, ピークで500 vpmを越え, その後約2日間で1 vpm以下まで下がる。

O_2 の濃度とも照らし合わせると, このような高濃度の N_2 のかなりの部分は, この運転サイクルの前に行なった圧力容器の気密検査(高圧ガス取締法に基づき年一回行われる定期検査)の際用いた N_2 が黒鉛や断熱材に吸着されており, それらが放出したことによると考えられる。またこのようにして吸着された N_2 は, 300°C以下で放出し尽くされず700°C以上の高温においてもかなりの量が放出されうることを示している。

N_2 は基本的には不活性であり, 化学反応を起こして他の成分に変化しないため, 黒鉛や断熱材に吸収(吸着)された不純物ガスの脱着, 放出といった物理的過程のみを分離して知る上で有効な指標となる。

O_2 : 昇温開始時に40 vpmに達する高濃度を示すが, 約3日間で1 vpm以下まで下がり, その後は有意な濃度増加はみられない。初期の O_2 は, この運転サイクル前のループ解放検査時に侵入し黒

鉛等に吸着した空気が放出したものであると考えられる。昇温後は、たとえ黒鉛等の中に残っていたとしても黒鉛と(1.5)式の反応を生じるためにO₂の形では検出されない可能性が高い。

4.3 №.19サイクル(図4.3)

H₂O：全期間を通じて1vpm以下の低いレベルであったと考えられる。

H₂, CO：昇温開始1日前(2月9日)の計測開始時にH₂は16vpm, COは110vpmを越える高濃度を示す。その後次第に増加してH₂が20vpm, COが140vpmに達した2月10日23時に精製を開始、約1日でともに3vpm以下まで下がる。このとき、2月10日正午より昇温を開始し、不純物濃度が高いにもかかわらず22時には300°Cに達しており、カーボン析出反応を引き起こした可能性が高い。(300°Cでもカーボン析出反応速度は無視できない大きさをもつ。)

14日～18日にかけて精製を行わない期間がありこの間にH₂, COとも6～7vpmまで増加している。300°C→910°Cの昇温により、H₂, COともに増加し800°C付近のときピークとなり、特にCOは37vpmに達する。続く降温時には、H₂は5～8vpm, COは3～4vpm程度の濃度が計測されているもの、20日0時よりヘリウムガスの循環が停止している点に注意を要する。

CO₂：計測開始時に約105vpmの高濃度を示し、精製を開始するまでに約144vpmまで増加、精製開始後、H₂, COと同様に約1日で3vpm以下まで減少する。その後14日～18日の精製を行わない期間の間に平均で10vpm程度まで濃度の増加を示す。CO₂は、他の成分に比べばらつきが大きい。これは、CO₂が2次反応物質であることによるものと考えられる。なお、100vpmを越える鋭いピークは4.2節で述べたのと同様の原因によるものと考えられる。

N₂：計測開始時に約85vpmの高濃度を示し、精製を開始するまでに約257vpmまで増加し、精製開始後、H₂, COと同様に約1日で5vpm以下まで減少する。その後14日～18日の精製を行わない期間の間に平均で40vpm程度まで濃度の増加を示す。300°C→910°Cの昇温時に約20vpmまで増加、降温後も5vpm程度が続く。

O₂, CH₄：いずれも全期間を通じて平均的に約1vpm以下である。

昇温開始前の不純物計測開始時にH₂, CO, CO₂, N₂が示した著しい高濃度は、前サイクルと今サイクルの間、ループが大気圧の常温ヘリウムガス雰囲気を保ち、解放されていないので、前サイクルの運転終了時にこれらの不純物ガスがヘリウムガス中に大量に残留していたためと考えられ、またその後の増加は、ループ内をヘリウムガスを循環させるだけでかなりの量の不純物が黒鉛等からヘリウムガス中に放出されることを示している。

4.4 №.20サイクル(図4.4)

H₂O：低温側ヘリウムガスループのヘリウムガスを65°C→300°Cに昇温(高温側ヘリウムガスループは155°Cまで昇温)した際、30vpmに達する濃度増加がみられるが、精製により、約1.5日で1vpm以下まで下がる。その後の水分濃度増加はみられない。

H₂：65°C→300°Cに昇温後、18日～19日にかけて次第に増加し、20日3時ごろピーク(約30vpm)となった後は、ゆるやかに減少し25日10時ごろ3vpmまで下がる。この8日間にわたる水素発生は、300°C以下では反応による水素の発生が活発ではないので、前運転サイクルま

でに黒鉛や断熱材中に残留したものが放出されたものと考えられる。続いて $300^{\circ}\text{C} \rightarrow 400^{\circ}\text{C}$ の昇温後急激に増加して 25 日 20 時には 100 vpm に達するが、その後次第に減少し、約 20 vpm となる。このとき $400^{\circ}\text{C} \rightarrow 620^{\circ}\text{C}$ に昇温すると再び増加、さらに $620^{\circ}\text{C} \rightarrow 930^{\circ}\text{C}$ に昇温中 40 vpm に達するが、この増加は精製が行われていなかったためと考えられる。27 日 12 時に再び精製が開始された後はあまり増加せず、27 日 17 時ごろから減少を始める。28 日 7 時～17 時は、ヘリウムガス流量が零、つまり流れがないために濃度の変化はほとんどない。18 時に再びヘリウムガスが流れ始めた時には、温度は 330°C まで下がり不純物の発生量が減少し濃度は 9 vpm 以下まで下がっており、再び 800°C まで昇温した際一時的に 46 vpm 程度の濃度が計測されているが、その後は降温するまで 6～7 vpm を保っている。

CO ： 昇温開始前の 15～17 日にかけて、鋭いピークがみられる。これは、ループ内のヘリウムガスの循環が停止していることから、ノイズによりガスクロマトグラフが誤動作した可能性が考えられる。また、17 日～18 日にかけて 65°C のとき平均で 10 vpm 程度の濃度増加がみられる。その後、 $65^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}$, $300^{\circ}\text{C} \rightarrow 400^{\circ}\text{C}$ の過程では、濃度増加はほとんどみられない。26 日に $400^{\circ}\text{C} \rightarrow 620^{\circ}\text{C}$ に昇温後次第に増加を始め（精製を行っていない）、 $620^{\circ}\text{C} \rightarrow 930^{\circ}\text{C}$ の昇温で急激に増加（精製を行っていない）、ピークで 260 vpm に達した後は次第に減少する。83 vpm まで下がったとき、28 日 7 時～17 時にかけてヘリウムガス循環が停止したため濃度の変化はほとんどない。ヘリウムガスの循環が再開された 18 時には 19 vpm まで下がっている。再び 800°C まで昇温した際鋭いピークを示した（これもノイズの可能性あり）後は降温時に 8～10 vpm（ヘリウムガス循環停止中），再度循環を開始し 300°C に昇温したときには 4 vpm 以下となる。

CO_2 ： 運転開始後数日間（15 日～19 日），平均 5～6 vpm の発生がみられる。これも前運転サイクルの残留物が出てきているものと考えられる。 300°C のときは無視できるレベルで、26 日 $400^{\circ}\text{C} \rightarrow 620^{\circ}\text{C} \rightarrow 930^{\circ}\text{C}$ に昇温時に 10 vpm を越える発生がみられる。精製が再開された後は 800°C 以上であるにもかかわらず次第に減少し、降温時には 4 vpm，そして再び 800°C への昇温以降ではほとんど無視できるレベルである。

N_2 ： 計測開始時には、平均 300 vpm を越える著しい高濃度を示す。これは、No.18 サイクルと同様、運転前に行った高圧ガス取締法に基づく気密試験（ N_2 ガス加圧）の残留ガスによるものと考えられる。15 日～19 日にかけて平均 100 vpm 程度で、次第に減少し、23 日に 10 vpm 程度となるがその後濃度はあまり下がらない。

O_2 ： 計測開始時（15 日）に 20 vpm 程度、23 日ごろ 5 vpm 以下にまで下がり、その後は無視できる程度となる。

4.5 不純物発生挙動の特徴

以上の不純物濃度測定結果から、各の運転サイクル毎に不純物の発生挙動はかなり異なっており、また一回の運転サイクルにおいてもそれぞれの成分がかなりばらつきをもっていることがわかる。しかし、全体的にみて次のような特徴があることが読み取れる。

(1) 水分が大量に放出されるのは、運転開始後、ループのヘリウムガスを常温から 400°C 付近まで昇温した直後である。この水分は、精製系により、4～5 日でほぼ完全に除去される。

(2) H_2 , CO の濃度が高くなるのは、 T_2 模擬炉床部の温度を 400°C から段階的に 950°C まで

昇温した直後である（ピークで 60～300 vpm に達する）。その後 20 vpm（またはそれ以上）程度の高濃度が数日間続く。

(3) CO₂, O₂ の発生量は、特に 400 °C 以上では H₂O, H₂, CO に比べ少ない。

(4) CH₄ の発生量はその他の成分に比べほとんど無視できる程少ない。

(5) N₂ ガスが大量に放出されるのは、ループの気密試験を行った後の運転においてである。

昇温によって放出される化学反応性の成分としては、H₂, CO の濃度が最も高く、特徴的である。水分濃度は、運転サイクルを重ねるにつれて減少する傾向がある。しかし、H₂, CO の発生量は運転サイクルを重ねるとともに減少するとはいえない。このことは、水分濃度を精製系により十分下げたとしても、カーボン析出の原因となる H₂, CO の発生の抑制には直接つながらないことを意味している。H₂, CO が製造直後の黒鉛に大量に含まれているとは考えにくいので、これらを高温で発生するプロセスがあるものと考えられる。

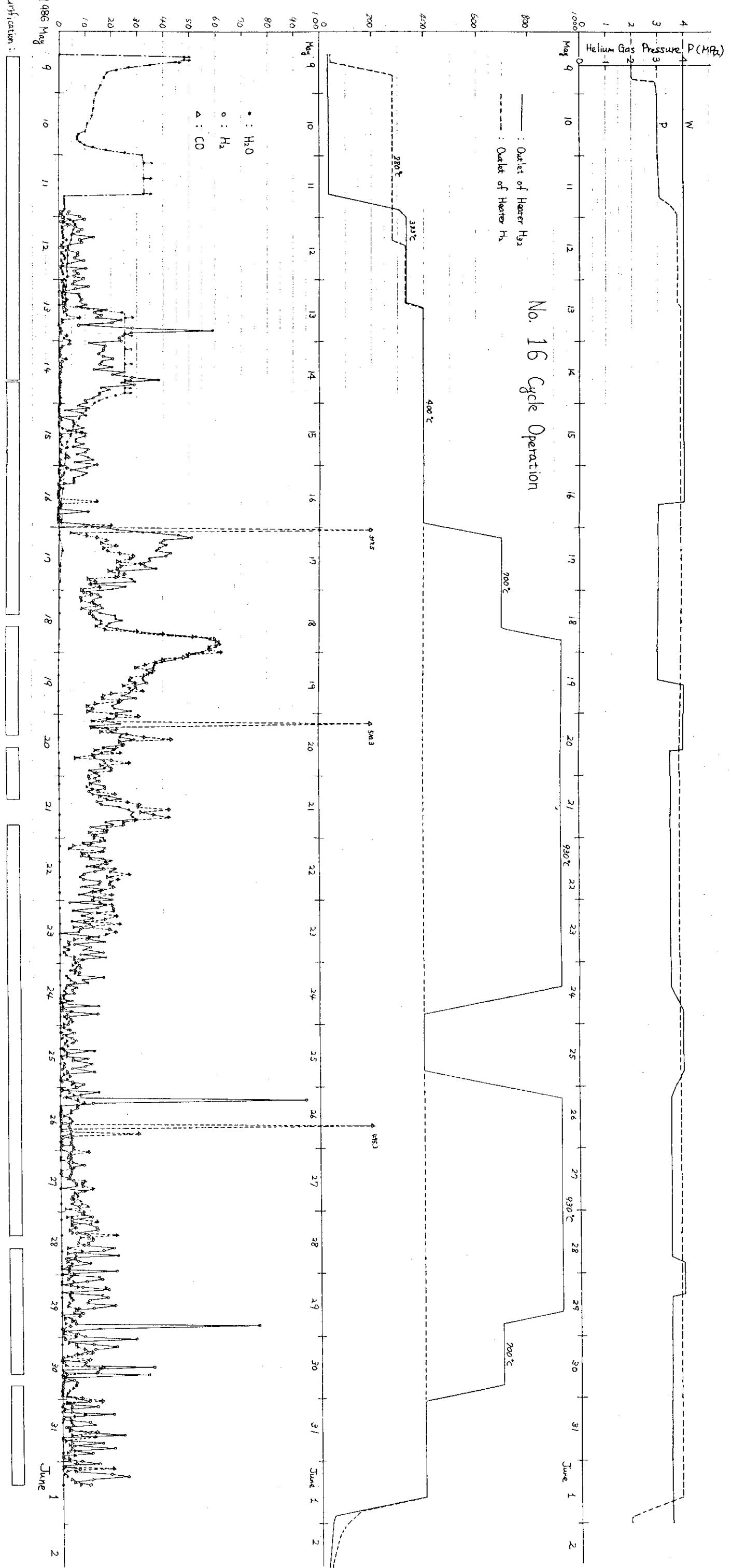


図4.1(a) 不純物濃度履歴 (No.16サイクル運転)

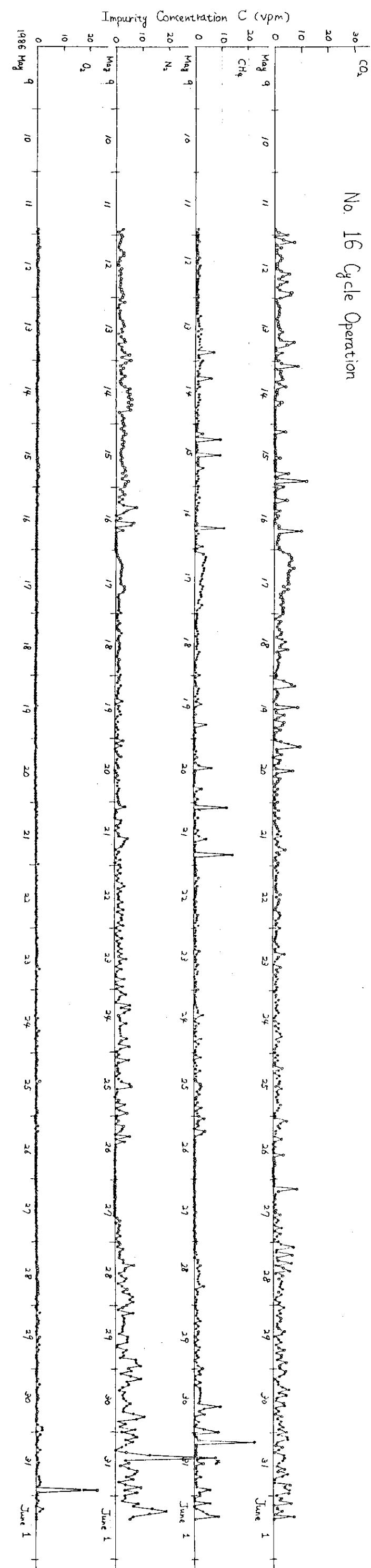


図 4.1(b) 不純物濃度履歴 (No.1 6 サイクル運転)

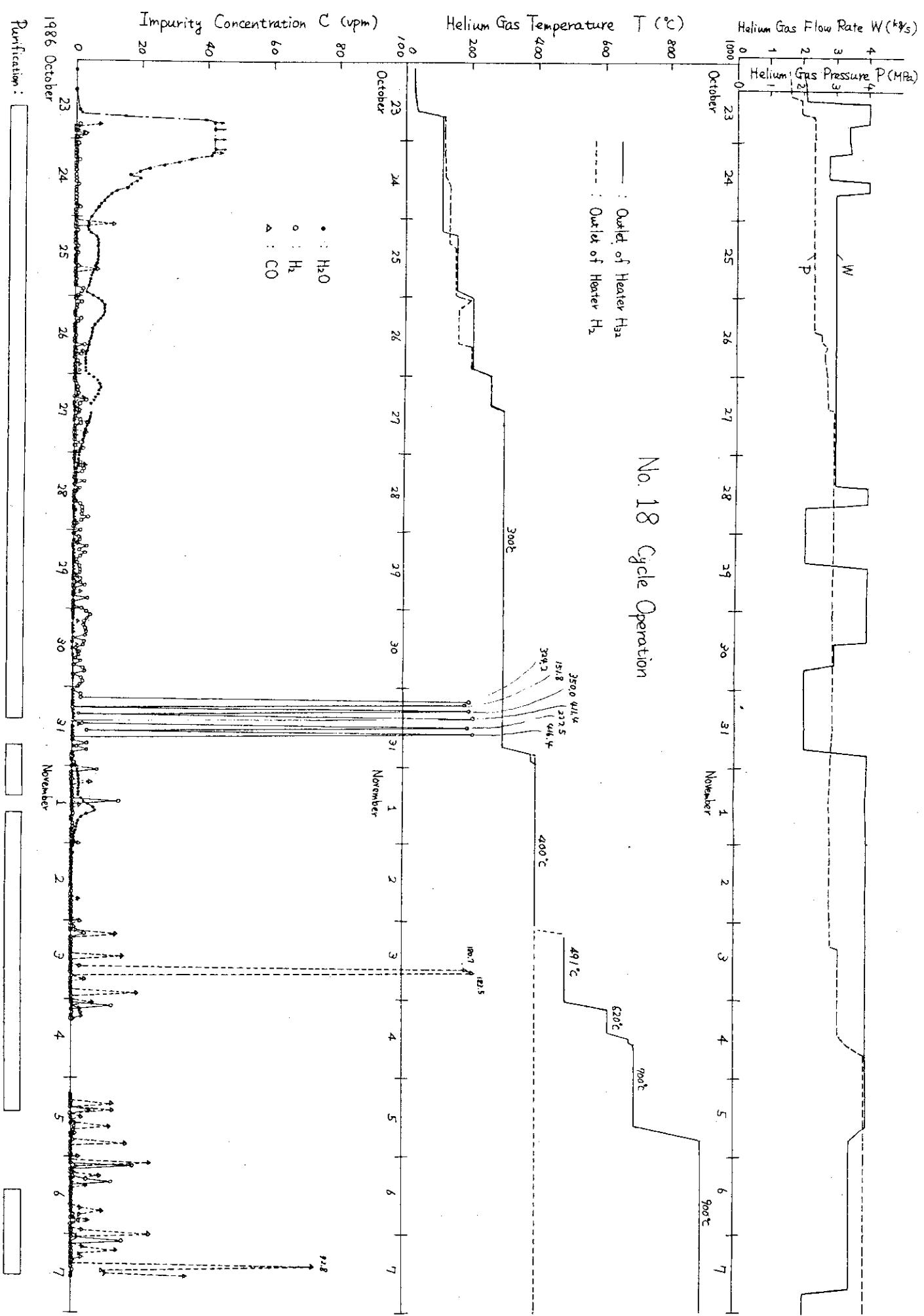


図 4.2(a) 不純物濃度履歴 (No. 18 サイクル運転)

No. 18 Cycle Operation

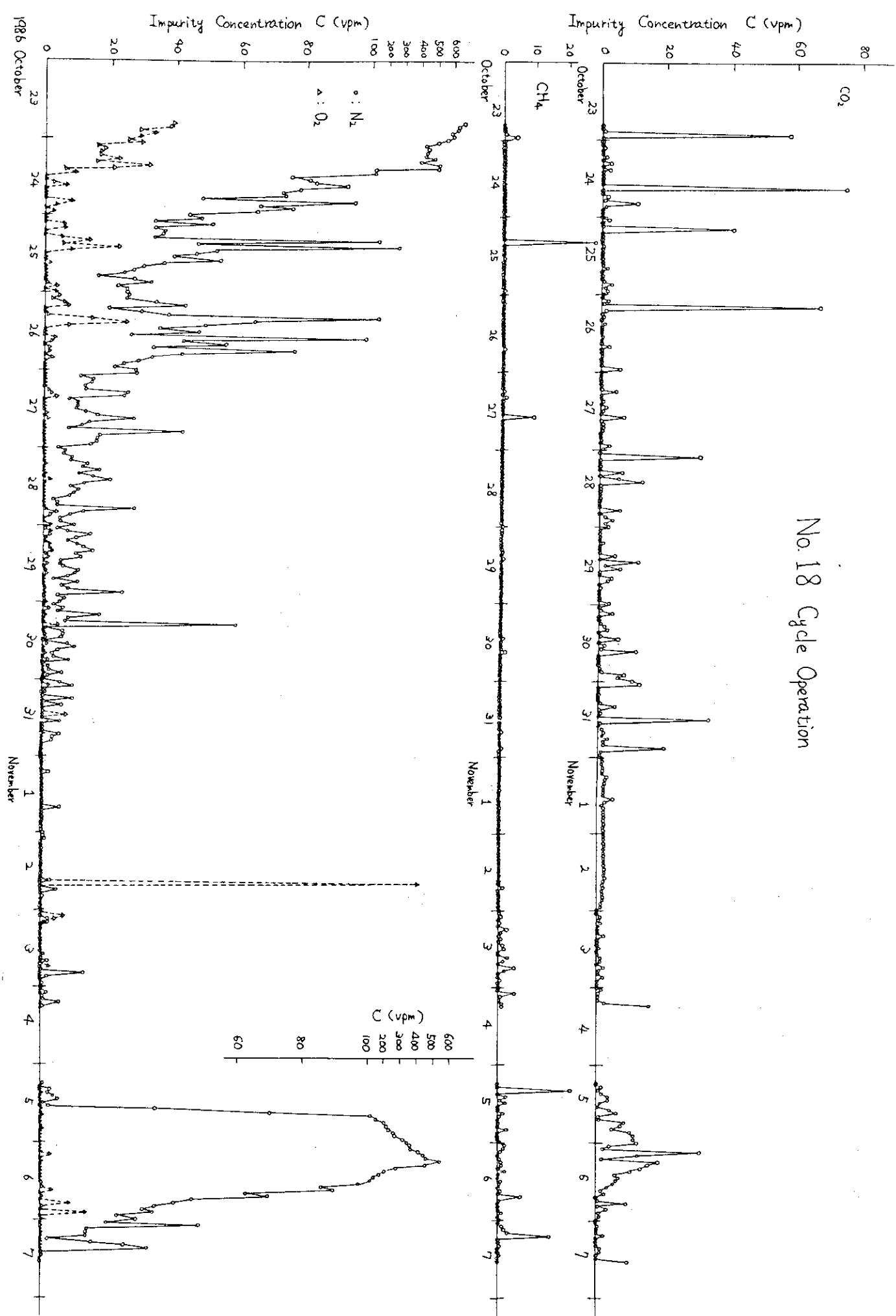


図 4.2(b) 不純物濃度履歴 (No. 1 8 サイクル運転)

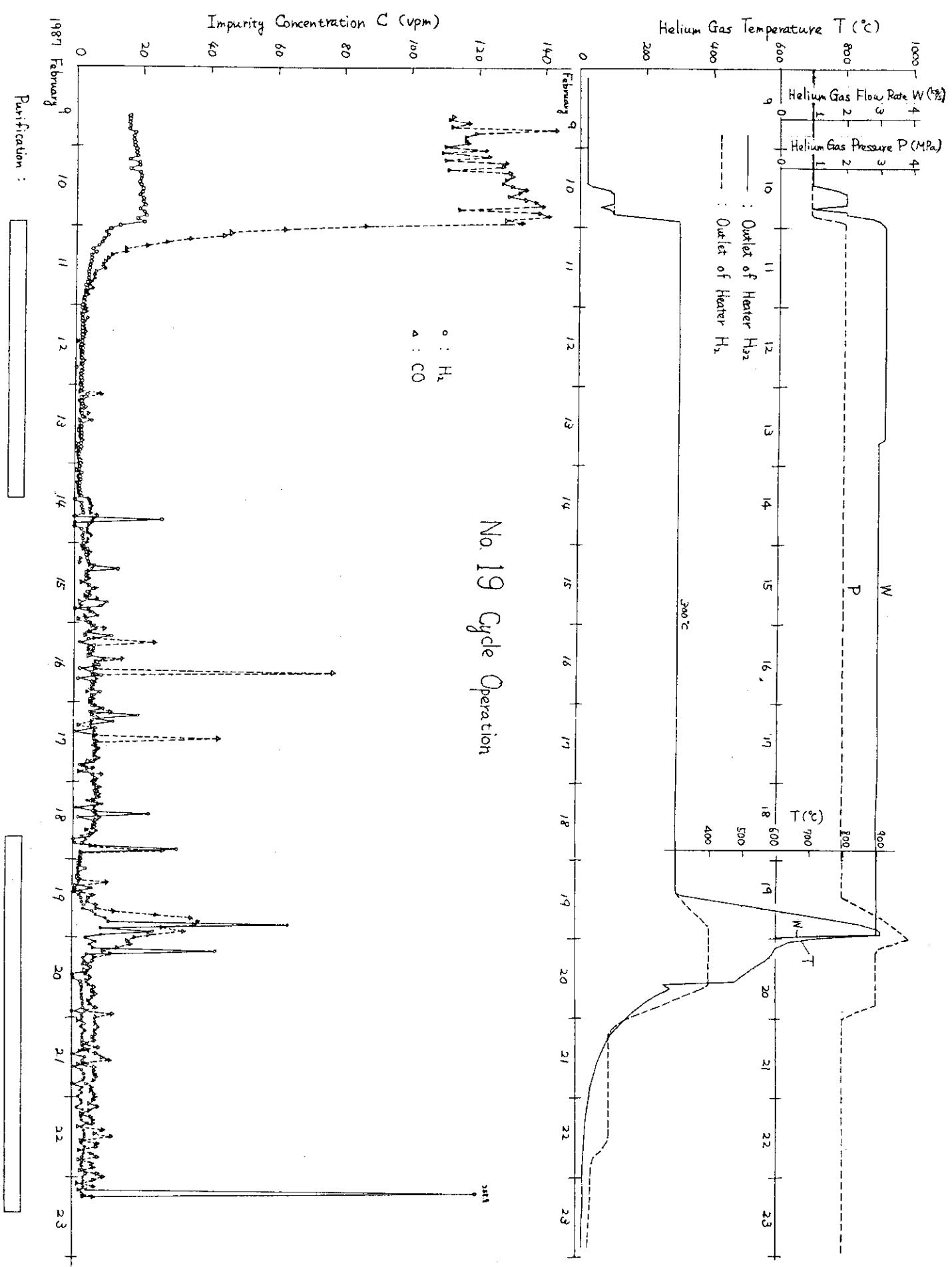


図 4.3(a) 不純物濃度履歴 (No. 1 9 サイクル運転)

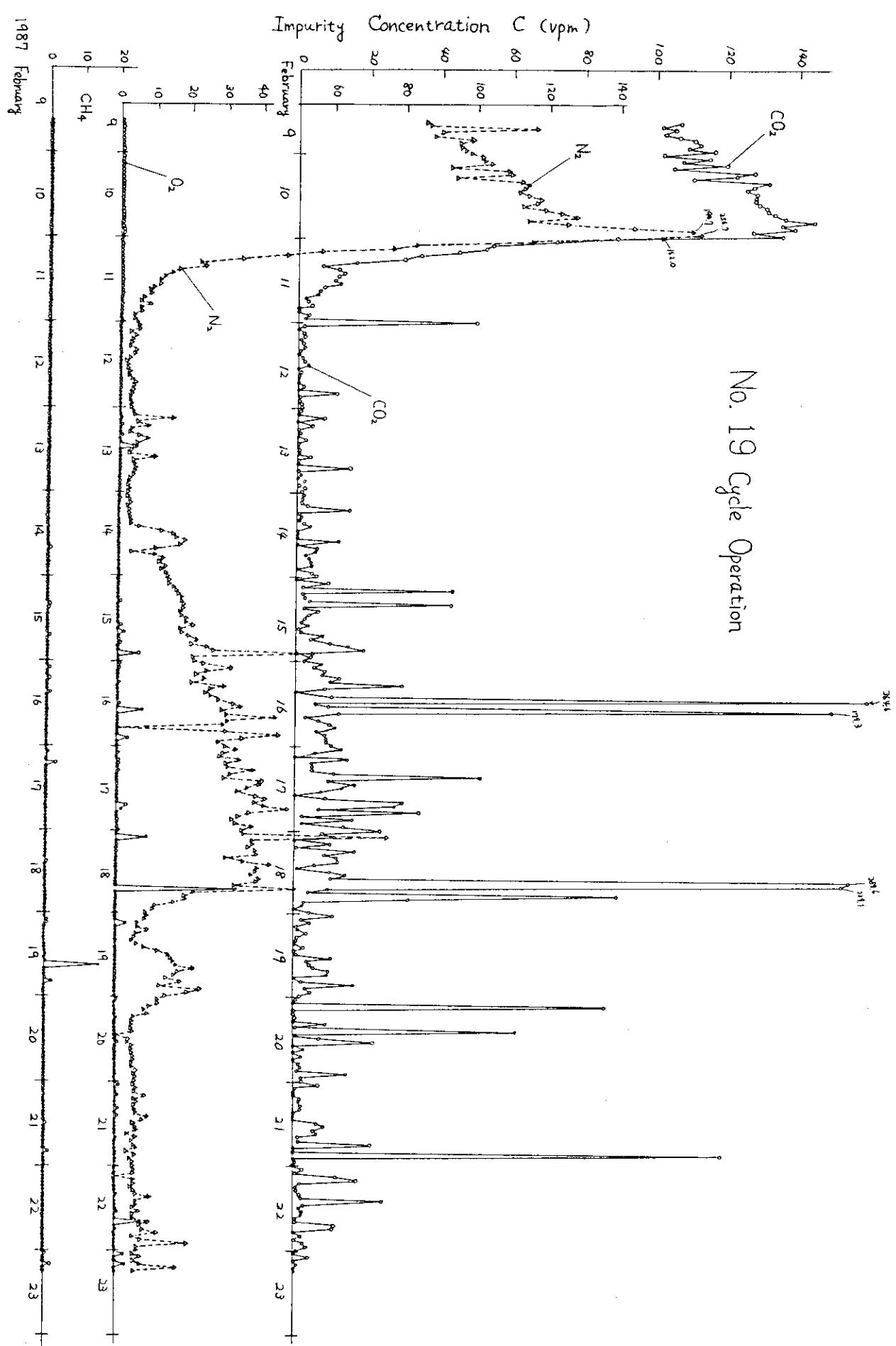


図 4.3(b) 不純物濃度履歴 (No. 19 #1 シル運転)

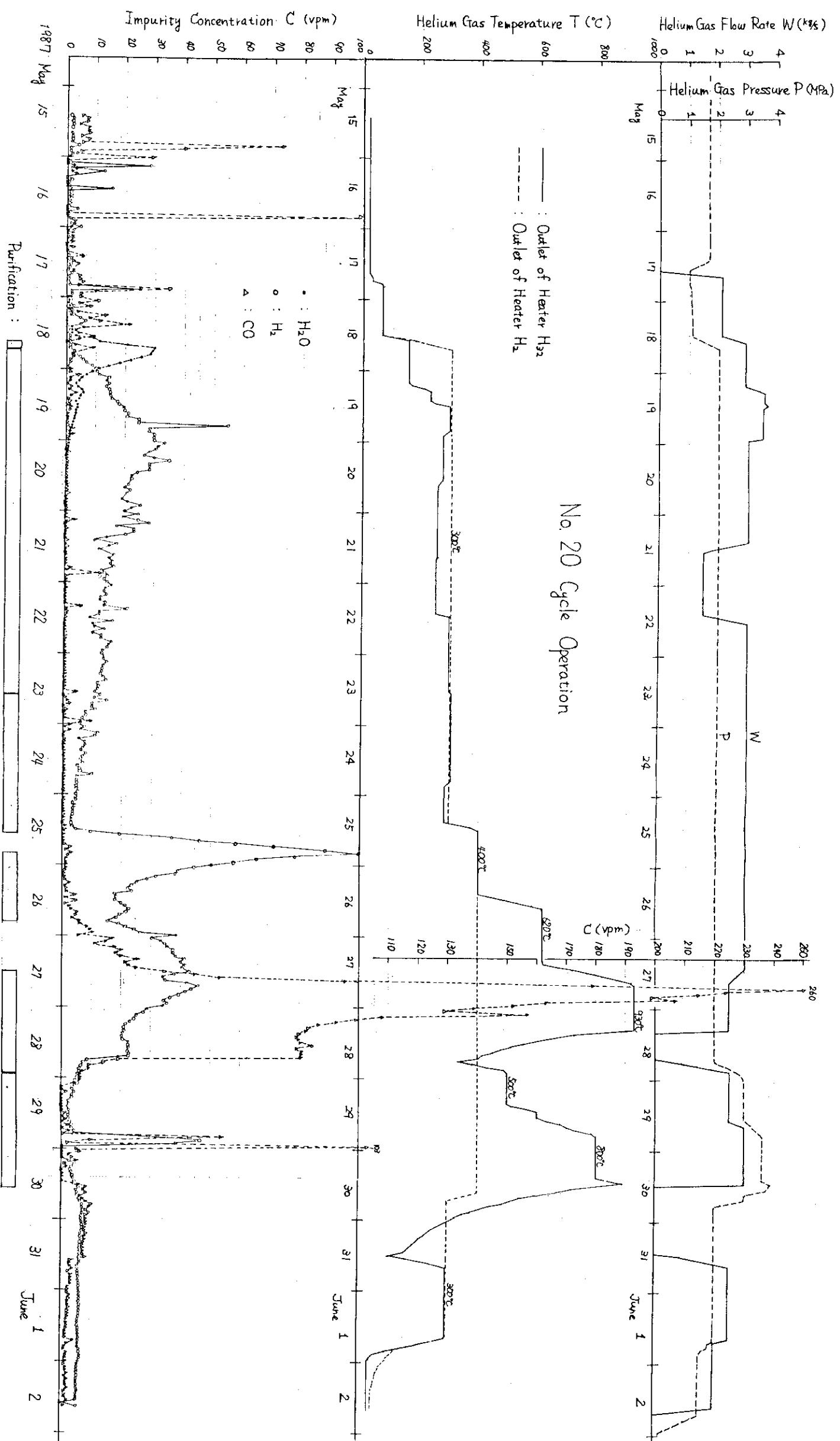


図4.4(a) 不純物濃度履歴 (No. 20 サイクル運転)

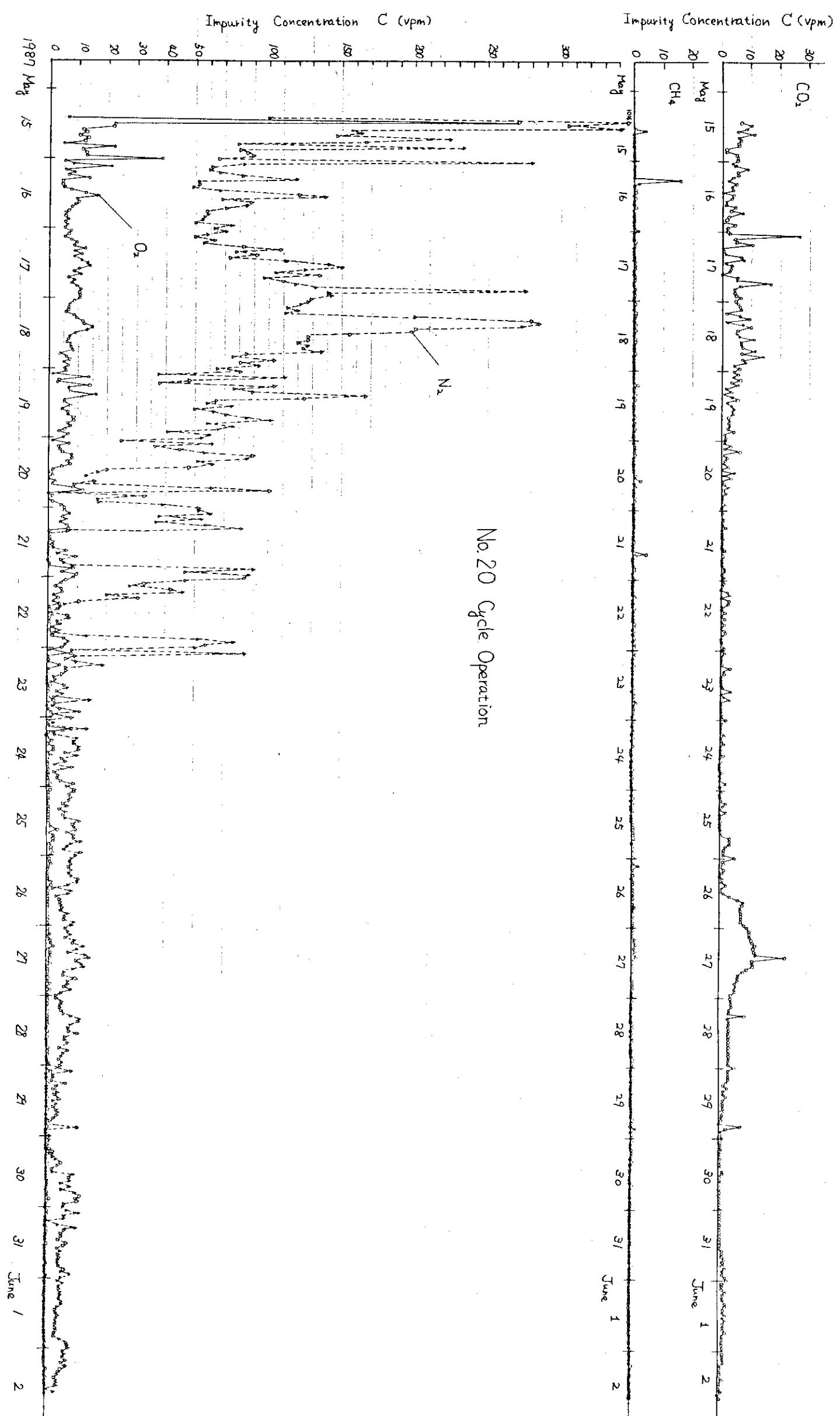


図 4.4(b) 不純物濃度履歴 (No.20 サイクル運転)

5. 不純物発生原因

4章で述べた不純物発生挙動の最も特徴的な点として、次の項目が挙げられる。

- (1) 運転の開始後、ループのヘリウムガスを常温から400°C付近まで昇温した直後に多量の水分が放出される。しかし、この水分は、精製系により、4~5日でほぼ完全に除去される。
- (2) その後、T₂模擬炉床部(50tonの黒鉛を内蔵)の温度を段階的に950°Cまで昇温すると、昇温の直後でH₂, COの濃度が高くなる(ピークで60~300vpmに達する)。そして20vpm程度(またはそれ以上)の高濃度が数日間続く。
- (3) 昇温によって放出される化学反応性の成分としては、H₂, COの濃度が最も高い。

運転開始後、400°Cに昇温した段階では、水分濃度が非常に高くなるものの、カーボン析出の原因となるH₂, COの濃度は、水分に比べ著しく低い。したがってこの水分は温度が低いために黒鉛と反応することなく、精製系によってほとんど全てが除去される。一方400°C以上に昇温すると、水分濃度は無視できるほど低いにもかかわらず、H₂, COが多量に発生してくる。3章で述べたように、黒鉛は製造時の高温処理によって十分脱ガスされていると考えられるので、このH₂, COは、黒鉛がもともと保有していたものとは考えにくい。したがって、黒鉛中に400°C以上でもまだなお吸着されたままのH₂Oがかなりの量残っており、このH₂Oが黒鉛と(1.1)式の反応を生じてH₂, COが放出されたものと考えられる。一方、断熱材からも同様に水分が放出されると考えられるが、黒鉛、断熱材の試料を1000°Cまで昇温した際の放出ガス量測定結果^[2]及びT₂試験部の黒鉛、断熱材保有量(黒鉛；50ton, 断熱材；4ton)から、断熱材からの放出ガス量は全放出ガス量の約13%程度と推定される。

水分の濃度は、運転サイクルを重ねるにつれて減少する傾向があるが、H₂, COの発生量は運転サイクルとともに減少するとはいえない。このことは、各サイクル前のループの解放により水分が黒鉛や断熱材に容易に吸収され、その水分のうちのかなりの量が400°C付近まで昇温しても吸着されたまま残っており、さらに高い温度以上に昇温すると黒鉛と反応するため、H₂, COの形となり、脱着、放出されることを示唆している。

また、T₂試験部の完成後の最初の運転であるNo.16サイクルでは、900°Cへの昇温時のH₂, COの発生量は(1.1)式の化学量論比を反映してほぼ等しい値となっているが、その後の運転サイクルでは両成分の発生にはらつきを生じ、400°C以下の比較的低い温度でもH₂, CO, CO₂といった化学反応成分が発生することから、前運転サイクルで発生した不純物の一部が黒鉛に吸着したまま残留し、次の運転サイクルの際放出されることもあるといえる。したがって、降温時のプロセスも考慮する必要があるかもしれない。

以上のように、常温大気中の黒鉛などの水分吸収と吸着、ヘリウムガス雰囲気での昇温による反応と脱着といったプロセスが不純物発生挙動を複雑にし、また各サイクルにおける再現性を乏しくしている原因と考えられる。

6. 不純物とカーボン析出の関係

3章では、カーボン析出原因について系全体のオーバーオールなマス・バランスを考えたが、カーボン析出現象とヘリウムガス中の不純物濃度の関係を明らかにするためには、不純物濃度履歴(4章)とカーボン析出量の履歴の対応について調べる必要がある。

HENDELのM+Aループには、ヘリウムガス中の固形不純物を除去するために、ガス循環機の上流側にヘリウムガス・フィルターが設置されている。このフィルターは、ステンレス微粒子($134\mu\text{m}$)を焼結させた外径 5.4 mm 、厚さ 2.5 mm 、長さ 2 m の筒状エレメント49本からなり、濾過精度 $5\mu\text{m}$ の能力をもっている。

図6.1は、高温側ヘリウムガスループのガスフィルターF₂₂(図2.1参照)の前後差圧 ΔP について、No.1 6サイクル運転中の測定結果を、(6.1)式で定義される摩擦係数 f に変換し、さらに(6.2)式で定義されるReynolds数 Re の 0.7 乗を乗じた流動抵抗値として示したものである。 Re 数を乗じたのは摩擦係数の流速依存性を消去するためである。一般に充填層の摩擦係数は Re 数が小さい層流領域では Re^{-1} に比例し、 Re 数が大きい乱流領域では Re^0 に比例する特徴をもつが、別途行った空気を用いた圧力損失の測定結果から、このフィルターエレメントについては運転条件の Re 数範囲で図6.2に示すように $Re^{-0.7}$ に比例することがわかった(層流と乱流の中間的流れになっていると考えられる)。したがって $f \cdot Re^{0.7}$ はフィルター固有の流動抵抗の大きさを表した物理量とみなすことができる。

$$f = (D_p / L) \cdot \Delta p / (2 \rho v^2) \quad (6.1)$$

$$Re = D_p \cdot \rho v / \mu \quad (6.2)$$

ここで、 D_p は粒径、 L はエレメント厚さ、 ρ はガスの密度、 v はエレメント入口でのガス流速を表し、 $D_p = 134\mu\text{m}$ 、 $L = 2.5\text{ mm}$ を用いた。

図から、フィルターの流動抵抗は、5月18日21時ごろから急激に増大を始め、運転を終了した6月1日には5月18日以前の6倍以上になっていることがわかる。運転終了後、取り出されたフィルター・エレメントは、一面に黒色粉末を塗り付けたような状態であり、流動抵抗の著しい増加は、エレメント内部及び外面へのこの黒色粉末の堆積によるものと判断される。また、黒色粉末は、分析の結果成分がT₂試験部内に析出した黒色粉末とほぼ同様であることから、同じプロセスによって生成したものと考えられる。さらに図にみられるフィルターの流動抵抗の増加は、4章図4.1に示したH₂、COの著しい濃度増加と時間的にはほぼ対応している。したがって、このフィルターへのカーボンの堆積は、ヘリウムガスを700°C以上に昇温した際に、黒鉛等から放出されたH₂、COが短い時間の間に比較的低温の金属部に運ばれカーボン析出を生じ、その一部がフィルターにトラップされたか、あるいはフィルターそのものを触媒としてカーボンが析出したものと考えられる。

なお、このようなH₂、COの著しい濃度増加とフィルターの流動抵抗増加の関係はNo.1 9サイクル及びNo.2 0サイクル運転においても確認された。

フィルターの流動抵抗の増加量はループ全体のカーボン析出量を直接表したものではないものの、フィルター前後差圧からカーボン析出の時間変化を定性的に知ることができる。不純物ガス濃度の測

定はカーボン析出の原因物質の量を知る上で必要であるが、フィルター前後差圧は、実際のカーボン析出量を直接知る上で有効であり、運転時のループ内カーボン析出監視用モニターとして用いることができる。しかし、実際の圧力損失測定値は運転終了時には運転開始時の約9倍に達しており、ヘリウムガスをループ内で円滑に循環させる上から、フィルターへのカーボン堆積による圧力損失の増加を抑制し、さらにカーボン析出原因である不純物を除去する方法を開発する必要がある。

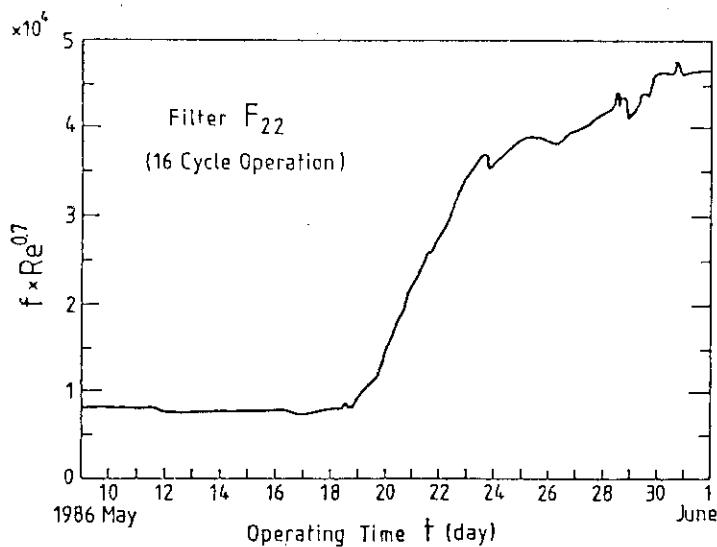


図 6.1 ヘリウムガスフィルターF₂₂の流動低抗 $f \cdot Re^{0.7}$

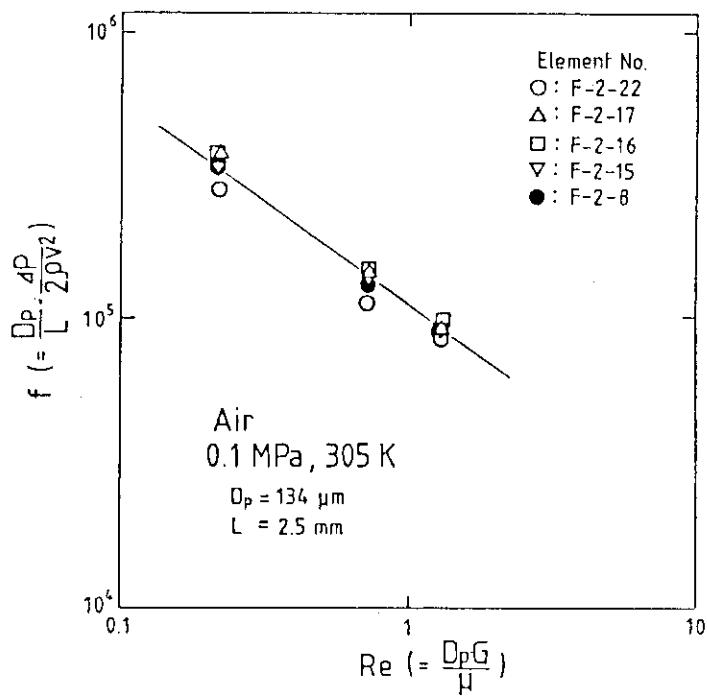


図 6.2 ヘリウムガスフィルターエレメントの摩擦係数
 f の Re 数依存性 (空気にて測定)

7. カーボン析出反応⁽³⁾

(3.1), (3.2) 式で表されるカーボン析出反応は、ある特定の金属表面で起こり、ガス相内及び黒鉛上では起こらない。金属表面が還元あるいは炭化物の形成によって触媒活性をもつようになつた後、還元雰囲気の下でカーボン析出反応は進行する。また、放射線によって幾分促進されることが知られている。

カーボン析出反応は、(1) 溫度、(2) 反応物質 (H_2 , CO) 濃度、(3) 金属触媒の種類と表面状態、(4) 不純物 (H_2 , H_2O , CO , CO_2) 濃度のバランス等のパラメーターによって影響される。

各パラメーターの効果について以下に述べる。

7.1 溫度

カーボン析出反応は、300°C～600°Cの温度範囲で起こることが知られている。また反応速度は450°C～500°Cで最大になる。これは、高温では熱力学的平衡から反応が抑制され（むしろ逆向きの反応が起ころうとする）、また比較的低い温度では、反応速度定数（多くの化学反応では、Arrheniusの式で表される）が小さくなり反応が抑えられるためである。高温ガス炉のヘリウムガス循環系統は400°C、また熱交換器は400°C～500°Cの範囲で運転されるので、これらの系統では温度条件的にはカーボン析出反応が起こる可能性が高いといえる。

7.2 反応物質濃度

Gulf General Atomic社の実験⁽⁴⁾によれば、500°Cでは2つのカーボン析出反応（(3.1), (3.2) 式）のいずれについても近似的に反応成分濃度に関して2次のオーダーの反応速度を示した。

正確には各成分に対して0.8乗に比例し、したがって2次よりわずかに偏差が認められた。この理由は、Langmuirの吸着速度論⁽⁵⁾から、触媒表面上で起こる反応の割合は、表面全体のうち反応成分分子で覆われている面積割合に比例し、この割合は生成成分分子の吸着によって制限されるためという説明がなされている。

7.3 金属表面の種類と状態

カーボン析出反応の効果的な触媒は、鉄、コバルト、ニッケルである。これらの金属は、酸化物では活性がないので還元状態でなければならない。クロムは酸化物 (Cr_2O_3) が比較的安定なので活性はない。軟鋼では表面が還元される潜伏期間を必要とするために、最初の数時間カーボン析出反応は起こらない。酸によるエッチングや水素による還元によって表面の酸化層を取り除くとをカーボン析出は促進される。

7.4 不純物濃度のバランス

熱力学的平衡の観点から、カーボン析出反応は反応成分の分圧が生成成分の分圧に比べその温度での平衡濃度より低ければ起こらない。また、 H_2O , CO_2 , O_2 のようなヘリウムガス中の酸化性不純物は、触媒として活性な金属表面を酸化させるためカーボン析出を抑制する働きをする。

そこで、ヘリウムガスループ中のこれらの不純物成分濃度のバランスを、不純物発生速度及び精製速度から求めてみる。

ループのヘリウムガス・インベントリーを $V \text{ Nm}^3$ 、不純物発生速度を $S \text{ Nm}^3/\text{s}$ （時間によらず一定とする）、ヘリウムガス精製流量を $I_{He} \text{ Nm}^3/\text{s}$ 、ヘリウムガス中の不純物濃度を $C(t) \text{ vpm}$ とすると、(7.1)式の質量保存が成り立つ。

$$\frac{dC}{dt} = I_{He} / V \cdot (S - C \cdot I_{He}) \quad (7.1)$$

これを初期条件、 $t = 0$ で $C = C(0)$ のもとで解くと、

$$C(t) = S/I_{He} + (C(0) - S/I_{He}) \cdot \exp(-I_{He}/V \cdot t) \quad (7.2)$$

上式より、不純物濃度は精製により指数関数状に減少し、 V/I_{He} (HENDEL の M+A ループの場合、約 3.5 時間となる) より十分長い時間で (7.3) 式の値に収れんする。

$$C(t) = S/I_{He} \quad (7.3)$$

いま、(1.1)式の反応を考える。



炉心の全黒鉛と水蒸気との反応速度を

$$R_c (\mu\text{atm}H_2O \text{ reacting} / \mu\text{atm}H_2O \text{ present}, \text{hr}^{-1}) \quad (7.4)$$

精製速度定数を

$$r (\text{purification flow} / \text{coolant inventory}, \text{hr}^{-1}) \quad (7.5)$$

とすると、(7.3)式は、次式のように表される。

$$P_{He} / P_{H_2O} = R_c / r \quad (7.6)$$

一方、(1.1)式の反応の平衡定数は(7.7)式で表され、熱力学データから計算できる。

$$K_{eq} = P_{CO} P_{H_2} / P_{H_2O} \quad (7.7)$$

ループの中に初期に含まれている不純物が H_2O のみで、精製系の H_2 と CO の処理能力が等しければ、熱力学的に定まる(7.7)式の平衡定数から、400°Cのとき $P_{H_2} / P_{H_2O} = 0.005$ となるので、(7.6)式から黒鉛の反応速度 R_c に対して $P_{H_2} / P_{H_2O} < 0.005$ となるように精製系の処理能力を決めれば、(1.1)式の逆反応((3.1)式の反応)は生じず、カーボンは熱力学的に析出しないことになる。しかしこの場合、炉心黒鉛の反応速度の大きさから考えて、 H_2 , CO の巨大な

精製設備が必要となる。

ここで、カーボン析出反応が還元された金属表面でのみ起こり、金属酸化物の形成がカーボン析出を抑制することから次の酸化反応を考える。



この反応の平衡定数は (7.9) 式で表される。

$$K_{7.9} = P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.9)$$

したがって、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ の値が小さければ鉄は酸化し易くカーボン析出反応が起こり難くなる。
400°Cのとき、 $K_{7.9}=8$ なので、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} \leq 8$ であれば、カーボン析出反応は進行しない。

一方、CO, CO₂ 濃度のバランスは、(1.2) 式の黒鉛酸化反応と精製能力から定まるが、カーボン析出反応 (3.2) 式についても、鉄が CO₂ によって (7.10) 式の反応を起こすことから、同様のカーボン析出のクライテリアを考えることができる。



平衡定数はそれぞれ (7.11) 式、(7.12) 式で表される。

$$K_{7.11} = (\text{P}_{\text{CO}})^2 / \text{P}_{\text{CO}_2} \quad (7.11)$$

$$K_{7.12} = \text{P}_{\text{CO}} / \text{P}_{\text{CO}_2} \quad (7.12)$$

したがって、CO/CO₂ の値が小さければ鉄は酸化し易く、カーボン析出反応が起こり難くなる。
400°Cのとき、 $K_{7.12}=0.7$ なので CO/CO₂ ≤ 0.7 であれば、カーボン析出反応は進行しない。

以上により、炉心全黒鉛の反応速度 R_c に対して $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} \leq 8$, CO/CO₂ ≤ 0.7 となるよう精製系の大きさを選べばカーボン析出は熱力学的に起こらないといえる。

8. 結 言

HENDELのT₂試験部を接続したM+Aループで起きたカーボン析出問題は、(1)T₂試験部が50tonもの大量の黒鉛を内蔵していること、(2)その黒鉛に吸収された水分(約8kg)が900°C以上の高温でも黒鉛中に残留していること、(3)この水分により高温の黒鉛が酸化されCOとなり、ヘリウムガスの流れとともに400°Cの圧力容器や配管等の金属構造物に運ばれて逆反応をおこしたこと、によるいわゆる“カーボン輸送現象”に基づいている。

T₂試験部内カーボン析出量は約2.2kgであり、T₂試験部の黒鉛保有量に対する比から考えて実験室規模の装置ではほとんど害とならず、大量の黒鉛を使用するヘリウムループにおいて初めて問題となる現象と考えられる。

カーボン析出はフィルターの流動抵抗を著しく増大させたことから、カーボン析出によって、無視できない量のダストがヘリウムガス中に発生することがわかった。

また、この粉塵は原子炉の場合核分裂生成物のキャリアーとなるため、その生成を抑制することは極めて重要である。

カーボン析出を抑制するためには、カーボン輸送プロセスの各段階に対応して(1)黒鉛や断熱材等の吸着水分の除去(特に400°C~1000°CでH₂, COとして放出される分)、(2)ヘリウムガス中の不純物成分間の熱力学平衡に基づく成分別の精製、(3)カーボン析出反応に対して触媒作用をもたない金属の使用、または金属表面の酸化皮膜の形成によるカーボン析出反応の触媒作用の低減、等が挙げられる。(1)に関しては黒鉛等の吸湿、脱ガス特性の基礎試験が必要であり、(3)に関しては材料のスクリーニング試験等が必要と考えられる。

参考文献

- (1) 富士電機資料, T₂ - R - 19
- (2) 戸根弘人他, 質量分析, Vol. 22, No. 4, p. 275 - 280 (1974)
- (3) R. D. Burnette et al., USAEC Research and Development Report, GA-8624 (1968)
- (4) USAEC Report GA-7314, General Dynamics, General Atomic Division (1966)
- (5) 化学工学協会編, 化学工学便覧, 改訂4版, 丸善

付 錄

〔露点と水分濃度の関係〕

HENDEL ではヘリウムガス中の水分量は露点計によって計測されている。通常計測する露点は水の3重点より低い温度範囲 (-80°C ~ -20°C) なので、露点と水蒸気圧力(絶対圧)の関係は、図A.1に示す水の状態図の昇華曲線によって表わされる。ここで水の3重点は、T_t = 273.16 K, P = 4.579 mmHg である。

一般に、昇華曲線はClapeyron-Clausiusの式((A.1)式)で表わされる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T(v_g - v_s)} \quad (A.1)$$

ここで、 ΔH_s は昇華潜熱、 v_g , v_s は蒸気、固体の比体積をそれぞれ表わす。

蒸気が理想気体の状態式にしたがうとすれば、 v_g は P, T によって次式のように表わされる。

$$v_g = \frac{RT}{P} = \frac{R^*T}{MP} \quad (A.2)$$

ここで R^* は一般気体定数、M は分子量である。

水の場合、3重点では v_g , v_l はそれぞれ

$$v_g = \frac{847.85 \left(\frac{\text{kgf} \cdot \text{m}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) \times 273.16 \text{ (K)}}{18 \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) \times \left(4.579 \times \frac{10^4}{760} \right) \left(\frac{\text{kgf}}{\text{m}^2} \right)} = 213.6 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \quad (A.3)$$

$$v_l = 1.000 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \quad (A.4)$$

参考文献

- (1) 富士電機資料, T₂ - R = 19
- (2) 戸根弘人他, 質量分析, Vol. 22, No. 4, p. 275 - 280 (1974)
- (3) R. D. Burnette et al., USAEC Research and Development Report, GA-8624 (1968)
- (4) USAEC Report GA-7314, General Dynamics, General Atomic Division (1966)
- (5) 化学工学協会編, 化学工学便覧, 改訂4版, 丸善

付 錄

〔露点と水分濃度の関係〕

HENDEL ではヘリウムガス中の水分量は露点計によって計測されている。通常計測する露点は水の3重点より低い温度範囲 (-80°C ~ -20°C) なので、露点と水蒸気圧力(絶対圧)の関係は、図A.1に示す水の状態図の昇華曲線によって表わされる。ここで水の3重点は, T_t = 273.16 K, P = 4.579 mmHg である。

一般に、昇華曲線はClapeyron-Clausiusの式((A.1)式)で表わされる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T(v_g - v_s)} \quad (A.1)$$

ここで、 ΔH_s は昇華潜熱, v_g , v_s は蒸気, 固体の比体積をそれぞれ表わす。

蒸気が理想気体の状態式にしたがうとすれば, v_g は P, T によって次式のように表わされる。

$$v_g = \frac{RT}{P} = \frac{R^*T}{MP} \quad (A.2)$$

ここで R^* は一般気体定数, M は分子量である。

水の場合, 3重点では v_g , v_l はそれぞれ

$$v_g = \frac{847.85 \left(\frac{\text{kgf} \cdot \text{m}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) \times 273.16 \text{ (K)}}{1.8 \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) \times \left(4.579 \times \frac{10^4}{760} \right) \left(\frac{\text{kgf}}{\text{m}^2} \right)} = 213.6 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \quad (A.3)$$

$$v_l = 1.000 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \quad (A.4)$$

よって $-80^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲では $v_g \gg v_l$ 、また $v_l \approx v_s$ であるから $v_g \gg v_s$ とみなすことができる。

そこで(A.2)式を(A.1)式に代入すると

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T \cdot v_g} = \frac{M \cdot \Delta H_s \cdot P}{R^* T^2} \quad (\text{A.5})$$

となる。 ΔH_s を温度によらず一定とすれば、(A.5)式は積分できて

$$\ln P = -\frac{M \cdot \Delta H_s}{R^*} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (\text{定数}) \quad (\text{A.6})$$

となり、3重点(T_t, P_t)を通る条件から最終的に昇華曲線は(A.7)式となる。

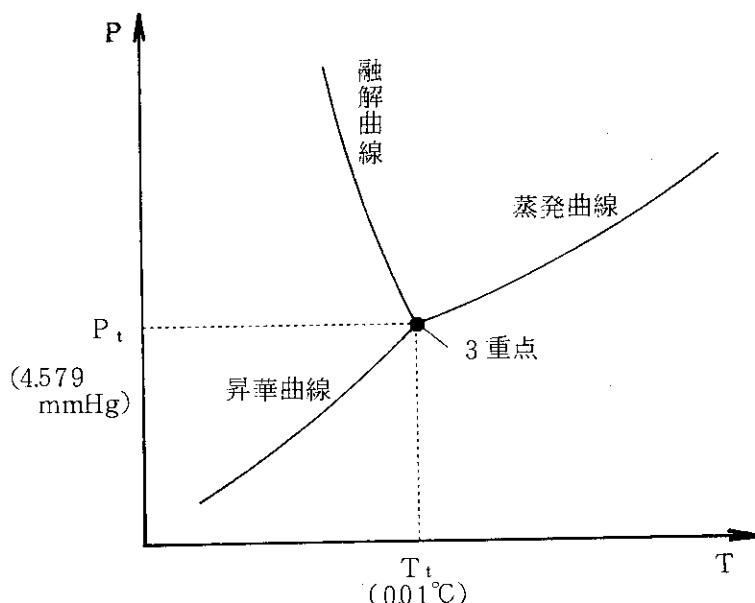
$$\ln \frac{P}{P_t} = \frac{M \cdot \Delta H_s}{R^*} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{A.7})$$

ここで $M = 18 \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)$, $\Delta H_s = 2.84 \times 10^6 \left(\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right)$, $R^* = 8.31 \times 10^3 \left(\frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$

水分濃度 C (vpm)はヘリウムガスの圧力を P_{He} とすると

$$C = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P_{He}} \times 10^6 \quad (\text{A.8})$$

で表わされる。



図A.1 水の状態図