

## 研究発表会および研究会の内容

### 1. 51年度研究発表会（第3回）

第3回水素エネルギーシステム研究発表会は、11月25日（木）、日本経済新聞社の後援を得て、日経ホールで開催された。

赤松会長の挨拶ののち、18件の研究発表と、日本学術会議副会長の伏見康治氏およびIAHE会長のT. Nejat Veziroglu氏による2件の特別講演が行われ、定員120名の小ホールは午後5時の閉会まで、ほぼ席がふさがったまま、熱心に耳を傾け、質疑応答が繰返されて盛況裡に幕を閉じた。

午前の部として、熱化学法による水素製造に関する研究発表が行なわれた。硫黄系2件、ヨウ素系3件、鉄系2件および硫黄-ヨウ素混合系1件という内容からもうかがえるように酸化、還元の主役元素は次第に定着しつつある。しかし、プロセス化を目標とすると、提案されているサイクルにつき、それなりに形が整ってきたものもある一方、構成する要素反応になお、吟味ないし解決を要する問題をかかえているものもある。道の険しさを感じしめるとは言え、新しい知識が蓄えられながら、研究は確実に進捗している。

特別講演として、Veziroglu氏は米国で進められている太陽エネルギー利用システムを総括的に説明し、また伏見氏は、「わが国におけるエネルギー研究のあり方」と題し、これまで国内の原子力開発の足跡に語りせながら研究開発に関する考え方を披歴され、深い感銘を与えた。

午後の研究発表では、太陽光エネルギーを選択吸収膜で熱に変換して高熱源とし、一方海水を低熱源とする太陽光の電気エネルギーへの変換の研究、光と半導体による水の分解、プロトン導電性固体電解質利用の水素電池など、いずれも興味深い研究が発表され、最後に、水素貯蔵、輸送のための金属水素化物につき5件の研究が報告された。対象となった金属は、アルカリ土類金属2件と、Ti、Feなど遷移金属系3件で、吸収、放出の動作温度、解離平衡圧やプラート形状などの特性を改善するために、成分元素の置換とその効果を追求したものが多かった。

本研究発表会の講演題目は次にかかげた通りである。

（藤井欽二郎）

### 第3回水素エネルギーシステム研究発表会プログラム

日時 昭和51年11月25日(木)  
会場 日経ホール

#### 午 前 の 部

会長あいさつ

司 会 太 田 時 男  
HESS 会 長 赤 松 秀 雄  
座 長 藤 井 欽 二 郎

1. 硫化物からの水素製造に関する基礎的研究(第5報):金属硫化物による  
H<sub>2</sub>S からのH<sub>2</sub>及びS<sup>0</sup>の回収について.....北大工・木内弘道、岩崎徹夫、田中時昭 15分
2. 硫化物からの水素製造に関する基礎的研究(第6報):塩化第一鉄による  
H<sub>2</sub>S の分解反応 .....北大工・芝山良二、田中時昭 15分
3. 鉄—塩素—銅系サイクルによる水素製造法.....  
三菱重工業・三井 守、小野正男、山崎 章 15分
4. 鉄—臭素系サイクルによる水素の熱化学的製造法.....  
大工試・中根正典、石井英一、石川 博、上野 斉、三宅義造 15分  
座 長 中 根 正 典
5. アルカリ土類金属とヨウ素を用いた熱化学法水素生成サイクル.....  
東工試・水田 進、熊谷俊弥、近藤和吉、藤井欽二郎 15分
6. 熱化学法による水素製造の研究—硫黄・ヨウ素系のフィージビリティ.....  
東工試・土器屋正之、亀山哲也、福田健三、小寺嘉秀 20分
7. ヨウ素—炭酸ナトリウム系熱化学サイクルによる水素製造(第2報).....  
日立・本田 卓、古谷保正、丹野和夫 15分
8. 熱効率試験による熱化学水素製造サイクルの評価.....  
日立・古谷保正、本田 卓、丹野和夫 15分  
座 長 太 田 時 男

#### 特 別 講 演 (I) 「Solar Hydrogen Energy System」

Univ of Miami, IANE会長 T.Nejat Veziroglu 30分

#### 午 後 の 部

(再開1:20)

座 長 高 橋 武 彦

#### 特 別 講 演 (II) 「わが国におけるエネルギー研究のあり方」

日本学術会議・副会長 伏 見 康 治 40分

座 長 若 松 清 司

9. 解離水蒸気の熱力学的性質に関する近似計算.....電総研・伊原征治郎 20分
10. 光化学反応による光エネルギーの貯蔵と水素製造.....  
横浜国大・太田時男、小田川隆朗、神谷信行 15分
11. 太陽平面集熱による水素製造筏(ボルシェモデル2).....  
横浜国大・太田時男、山口益弘、金竹隆志、本間英寿、原田義高、須永政孝 15分
12. 太陽光を用いた半導体による水分解装置(II).....  
電気通信大学・矢沢一彦、森崎 弘、岩瀬満雄、渡辺忠史、鴨川裕司、飯野 猛 15分
13. プロトン導電性固体電解質と水素電池.....名大工・高橋武彦、棚瀬繁雄、山本 治 15分  
座 長 加 藤 順
14. Mg及びMg・10%Ni 合金水素化物の粒度変化について.....  
東工試・石堂善彦、小野修一郎、工学院大・須田精二郎、今宿七生 15分
15. Mg-Ca-H 3成分系の新しい水素化物について.....  
東工試・野村 勁、小野修一郎、千葉工大・山下芳夫、工学院大・松浦孝一 15分
16. Ti 合金の水素化特性.....松下技研・町田育彦、山田時男、浅沼 満 15分
17. 水素貯蔵材料としてのミッシュメタル系合金について.....  
大工試・大角泰章、鈴木 博、加藤明彦、中根正典、三宅義造 15分
18. 合金組成の影響による水素吸収量の変化.....工学院大・内田雅樹、須田精二郎 15分

(。印は発表者)

## 2. 定例研究会

### 2-1 第13回定例研究会

(a) IEA水素製造技術協力計画の会議に出席して

第2回 核熱源問題専門家会議

第2回 熱化学法専門家会議

東京工業試験所 エネルギー化学部 藤井 欽二郎

OECDに所属する機関 International Energy Agency (IEA)の水素製造技術協力計画に基づく、表記2つの専門家会議が昭和51年3月8日から4日間、米国ロス・アラモス科学研究所のHTR会議室で行われた。参加者は、ベルギー(1名)、西ドイツ(3名)、オランダ(2名)、日本(2名:小生と東大工・吉田邦夫助教授)、スウェーデン(1名)、スイス(1名)、英国(1名)、アメリカ(11名)、Euratom共同研究センター(7名)、IEA(1名)、EC委員会(2名)で、両専門家会議のJoint meetingの形で会議が進められた。議題を整理すると次のようになる。

1. HTRの開発状況に関する報告
2. 「H<sub>2</sub>プラントと核熱源との間の境界問題のR&D」に関する協議
3. 熱化学法に関する研究動向と討論
4. 熱化学法の化学工学的評価に関する協議

#### 1. HTRの開発状況に関する報告

高温ガス炉開発の先鞭をつけている西独と米国が、それぞれの現況を報告した。西独では1980年に300MWth、1988年に500MWth容量高温ガス炉を完成、続いて1,200MWthの建設を計画する。ペベルベット型高温ガス炉に関する限り、その商用炉としての最適容量は2,000から4,000MWthの範囲に落ち着く見込である。当面発電用に向けられるが、国内資源として豊富な石炭のガス化のための熱源となるよう開発研究を開始した。一方米国では、本年度で高温ガス炉開発のアセスメントを終り、直ちにERDAが中心となって開発計画を進める予定である。1990年から商用炉を稼働させる計画であるが、プロセス熱源用としての最高温度には大事をとり、1990年、1995年及び2000年で夫々1,200°F、1,450°F及び1,700°Fを予想している。用途も当面、電力補充と石炭のガス化用を考え、熱化学法による水からの水素製造は恐らく2010年以降になるとの見解が述べられた。この際生産されるエネルギーのコストは、公共用の場合、図1のように

予測し、工業用ではさらに1.2円～1.5円/10<sup>3</sup> kcal高価となろう。図で下段の斜線は高温ガス炉からのHe ガスの熱を中間熱交換器を介することなく直接プラントで使用する場合であり、上段はこの中間熱交換器を導入した場合のものである。最高プロセス温度が900℃を越えると、装置材料の問題がからんで不連続的にコスト高になることが見込まれる。

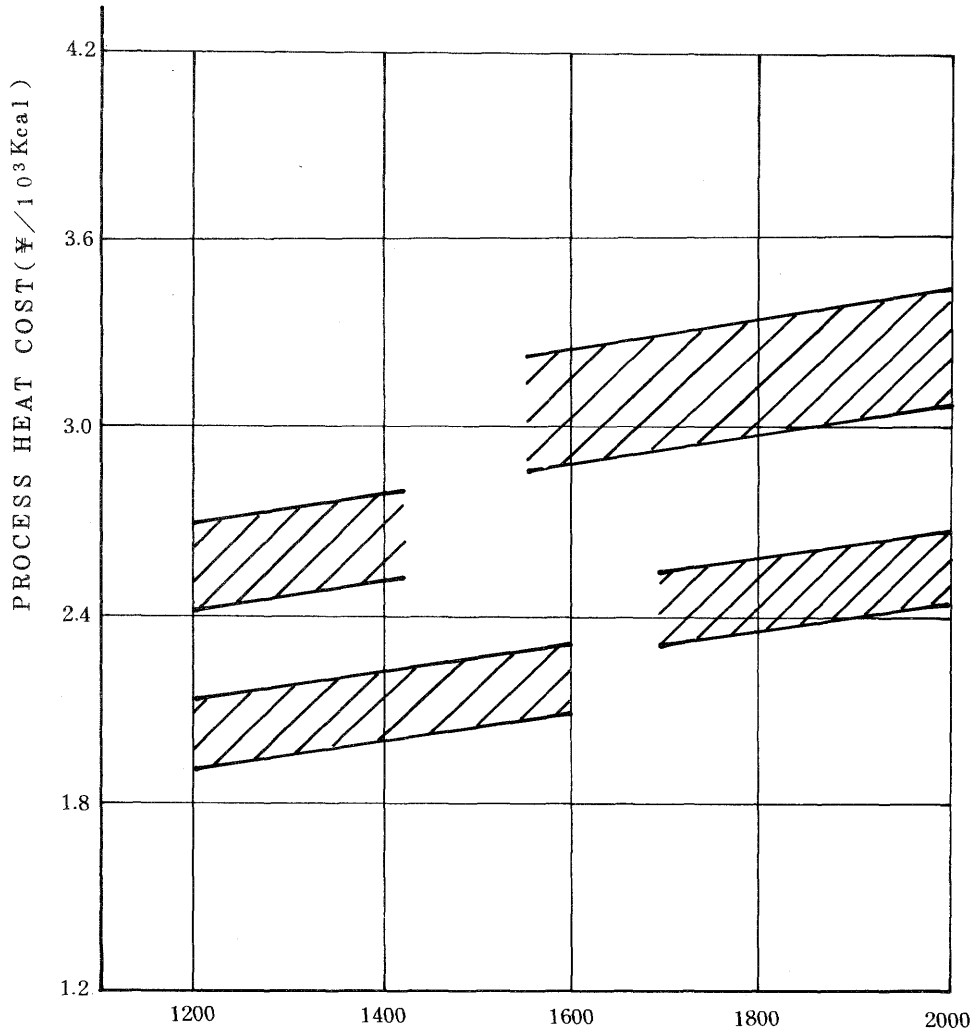


Fig 1. MAXIMUM PROCESS TEMPERATURE (°F)  
Process Heat Cost from a VHTR vs  
Maximum Process Temperature, Utility Financing

## 2. H<sub>2</sub> プラントと核熱源との間の境界問題の R&D

事前に配布されていた「R and D Needs in H<sub>2</sub>-Plant Interface with

Nuclear Sources」の9条に亘る内容につき討議、字句の訂正及び若干の補足を行った後、各条項の緊急度(Priority)及びこれを実施している国、機関についての意見交換と報告がなされた。日本では、サンシャイン計画による中国工試の金属材料の水素脆性、クリーブ;東工試の水素の災害防止の研究が行われており、この面での情報提供がなされよう。この件に関して会議で取纏められた総括表:「List of R & D Items, Priorities and work under way」は表1の通りである。

引き続き、HTR-H<sub>2</sub>Plant-境界というシステムの標準仕様マトリックス表が事務局より提示された。このシステムに入ってくる各種装置類につき、機能、設計仕様、材料R & Dの必要性及びライセンス等6項目に分類して仕様を作成することを提案したものである。このマトリックスが適切なものであるかどうかを実例でチェックするため、サイクル開発側と核熱工学側とが共同作業で当たってみたらどうかの懇話(事務局)があり、協議した。その結果硫黄-ヨード系サイクルを取り上げ、サイクル開発担当としてGA社とイスブラグループとがこれに当り、西独の核熱工学グループと共同して作業してみるとの成案を得た。なお、このサイクルに関し、金属材料の腐食防食関係及び反応の速度関係につき、将来可能なら、情報を提供して欲しいとの日本に対する要望があった。

Table 1

R and D NEEDS IN HYDROGEN PLANT INTERFACE WITH HTR	
No. Study, Evaluation	Priority Work Done, Where
1 <u>Interface Specifications</u>	
1.1 Process Interface Specification	1: draft: Ispra, Jülich
1.2 Draft Reactor Interf. Specific.	1: 3 vendors, US, FRG, US
1.3 Other HTR heat, early stage	1: Co-op. prog. IEA "Process Heat Application"
2 <u>Size of Process Pl. and HTR</u>	
2.1 Chem. Process Pl.	1: FRG: Proj. PNP, No. of trains
2.2 Size of HTR	1: US : currently under way ; FRG: paper
3 <u>Temperature of HTR Heat</u>	
3.1 Cost of HTR Heat	1: US, ORNL summary ; Process Heat Application
3.2 Needed Conditions T, P etc.	1
3.3 Release of Fission Products	2: US, FRG: continuing
4 <u>Availability of HTR's</u>	
4.1 Load Profiles	3

<u>5 Intermediate Loop</u>	
5.1 Survey advances, disadv.	2: FRG, Japan
5.2 Proposals for solutions	1: US, FRG, Japan ) FRG:
5.3 Isolation valves	1: FRG: HHT proj.) PNP
5.4 Hot piping, insulation	1 ) Concept.
5.5 High T circulators	1: US: one prop. ) Design
5.6 Conceptual design IHX	1 ) Phase
5.7 Development IHX	2
<u>6 Materials</u>	
6.1 General inven. corrosion	1
6.2 Candidate materials	1: JRC Petten
6.3 H <sub>2</sub> and Tritium diff.	1: US: fusion, FRG, Belgium Japan (MITI)
6.4 Design criteria and methods	1,2: US: IHX, PHX
6.5 HTR primary He → metals	1: US program soon, FRG
<u>7 Chemical Reactors</u>	
7.1 Conceptual designs	2: JRC Ispra, Harwell
<u>8 Safety</u>	
8.1 Safety criteria	1: US as soon as possible
8.2 Potential of danger of H <sub>2</sub>	1: FRG; Japan (MITI)
8.3 Inrush of H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub>	2: Much work: HTR steam cycle
8.4 Radioactive contam., Tritium	2: US Plowshare
8.5 Decontamination	3
8.6 Periodic inspection	3
Priority: 1 urgent, 2: important, 3: useful	

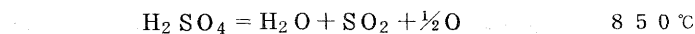
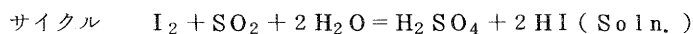
### 3. 熱化学法に関する研究動向と討論

各国の熱化学法サイクルに関する研究について、概要報告がなされた。

イスラグループ: De Beni によると鉄-塩素系は現在開発を中止している。現状の反応系を固執する限り、熱効率<sub>2</sub>は20%を越えることができず、別途の糸口を模索している。一方硫黄-ヨード系の研究を開始した。

西独, Nuclear Research Center, Jülich: 各種サイクルを研究しており、また鉄-塩素系の放棄は考えていない。

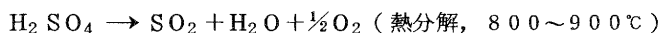
米国GA社: J Russell が硫黄-ヨード系について次の



を検討したところ、熱効率として25~50%が期待できることを述べた。

Los Alamos Scientific Lab. の M. G. Bowman は金属の硫酸塩法について言及したが、詳細は 1st World Hydrogen Energy Conf, Miami で発表されている。

日本の開発状況： 昨年10月大工試、三宅氏から事前提出された「Thermochemical Hydrogen Production-Studies in Japan」をもとにし、カルシウム-ヨード系に関しては51年度から化学工学的検討を開始することを補足して説明した。この他、印象に残ったものに、Westinghouse 社硫黄サイクルに対する討論がある。同社提案の下記ハイブリッドサイクルがマイアミ会議(前出)で熱効率40%を期待できると発表された。



しかし、オランダの J. Stemer はこの電解装置が普通の水電解(アルカリ液)より高くなり、かつ熱分解装置が附加するため、設備投資が過大となって期待がもてそうもないと批判した。

#### 4. 熱化学法の化学工学的評価に関する協議

熱化学法サイクルの要素反応に係る工程を設計の上から評価するため、その工程に含まれる問題点を指摘して、サイクルの選択に資すること、及びその工程のための装置コストを算出することを当面の目標として熱化学法サイクルの化学工学的評価を協同でやってみようとの提案があった。

英国の Partridge がその主旨を説明、工程としては、共通性の高い 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の熱分解、2) 金属硫酸塩の熱分解、3)  $\text{FeCl}_2$  の加水分解及び、4) 溶液状態からの  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HI}$  の分離の4つを取り上げた。(その後さらに 5) 逆ディーコン反応、6)  $\text{HI}$  の分解および 7)  $\text{FeCl}_3$  の分解の3工程が追加された。) これらのうち、各参加国は関心をもつ工程を選んで、デザインアセスメントに必要な情報提供及びデザインそのものの作成等を行って、次回、共同で討議することになった。

サイクルの熱効率計算に関し、Iowa 州立大学の Ulrichson が熱力学データを用いる計算方法を提案したが、それはそれとして、フローシートに基づき、かつ実際のデータに立脚して、熱効率を求め、サイクルを評価すべき段階にきているとの発言もあり、今後の討論の動向を示唆した。

## 1. はじめに

1976年3月1日～3日、米国フロリダマイアミで第1回の世界水素エネルギー会議が開催された。「PROGRESS IN WORLD HYDROGEN ENERGY PROJECTS AND PLANNING」という会議テーマの下に世界各地から約600名が参加し、13ヶ国から151の論文が発表された。主な内訳は米国が100件、ドイツ9件、フランス7件、日本、カナダ、イタリー6件、その他となっている。発表内容は水素製造が70件で発表件数の40%をしめ、ついで水素利用20%、ついで水素化物の順となっている。水素製造においては熱化学法40件、光化学法10件、電解法18件(このうちハイブリッドシステムがかなり)微生物法2件であった。これらの発表分類を表1に示した。

表-1 1st世界水素エネルギー会議発表分野

H <sub>2</sub> 製造	70 件
エネルギー輸送	4 "
水素貯蔵	9 "
水素化物	6 "
水素利用	30 " (自動車12件、飛行機6件、残りその他)
環境問題	6 "
材 料	6 "
経済問題	7 "
OVER VIEW	13 "
計	151 "

この会議ではこれから水素エネルギーに対する計画、具体的なモデルを想定してのペーパースタディ、実験をともなった研究結果の検討などが報告され、質疑応答があった。この会議はいづれも探索段階のものでかたぐしくなく至極和気あいあいの雰囲気であった。

以下本会議の内容、特にH<sub>2</sub>製造についてのみ要約して紹介する。

## 2. 水素製造

表2に水素製造関連の発表の内訳を示した。今回の発表で特に目だつことは熱化学法と電気分解法、又は光化学法と電気分解法を組合せたハイブリッド方式の提案が台頭して注目をあびたことにある。特にウェスチングハウスのSulfur cycle ハイブリッド方式(熱化



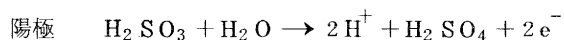
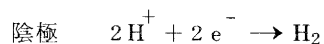
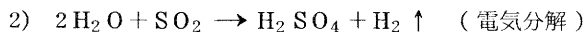
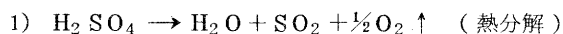
表-2 H<sub>2</sub> 製造関連発表分類

	熱分解	光分解	電気分解	微生物	計
米 国	17	6	14	1	38
独	7	—	—	—	7
フ ラ ン ス	1	1	4	—	6
日 本	4	1	—	—	5
オーストラリア	2	2	—	—	4
ス イ ス	1	—	—	—	1
ベルギー	1	—	—	—	1
イタリー	5	—	—	—	5
イ ラ ン	1	—	—	—	1
カ ナ ダ	1	—	—	1	2
計	40	10	18	2	70

学法と電解法の組合せ)がその中心をなしていたように思われた。以下水素製造について、その代表例をあげて概説する。

### 2.1 SULFUR CYCLE(WESTING HOUSE)

ウエスチングハウス SULFUR CYCLE は次の2つの反応からなっている。



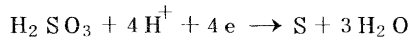
このCYCLEを選択した理由として ①安価な化合物が用いられること、②単純なCYCLEで副反応がないこと、③LOW CAPITAL COSTとHIGH EFFICIENCY ④広い温度範囲で熱源を利用しうること、⑤製造するH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>のなかに不純物が存在していないなどの点をあげている。

反応1では高温程分解率が大きくその熱効率はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度系の圧力に依存し最適な熱効率(約42%以上)を得るにはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度70~80 weight % (871℃で)、系の圧力75~150 PSIA(871℃)がよいとしている。

この1の反応の反応速度は遅いので触媒を用いて反応速度を上げることを試みている。触媒はWX-1, WX-2の2種類を用いて居りWX-1触媒の存在下で本反応の活性化エネルギーは54 kcal/mole、WX-2では17 kcal/moleで、WX-2が優れた性能を示

している。WX-2触媒を用いた場合、 $SV = 30,000 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 $850^\circ\text{C}$ の条件で90%以上の転化率を示している。而も1,100時間の寿命テストにも触媒の活性低下がなく、寿命1年は充分もつとしている。

2)の反応の電気分解反応で、水素極で次のような副反応がおこりイオウを生成することが大きな問題点としている。



この副反応をさけるための工夫がなされて居り、それは、陽極と陰極とを或る特殊な多孔膜で仕切り陽極液と陰極液とを分けたことと、陰極液が陽極液よりもより高压に保つように工夫した点である。これによって $\text{H}_2\text{SO}_3$ の $\text{H}^+$ による還元反応を抑制しイオウの生成を抑制しようとしている。

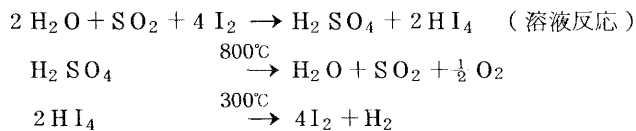
結局、OVER ALLの反応連続200時間のテストで $\text{H}_2$ 生成効率90%（電解電圧 $0.8 \text{ Volt}$   $200 \text{ mA/cm}^2$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度50%、 $30^\circ\text{C}$ の条件で）が達成されたとしている。

ここで、(1)の熱分解反応のエネルギーは高温ガス炉の核熱から、(2)の電気分解反応のエネルギーは高温ガス炉からの電気で行った場合を想定し、 $\text{H}_2$ 製造costを試算し、1990年代には少くともコマーシャルベースで充分実用化できるとの見通しをたてている。その概要を図-1に示す。またSULFUR CYCLEの概念的フロントを図-2に示す。

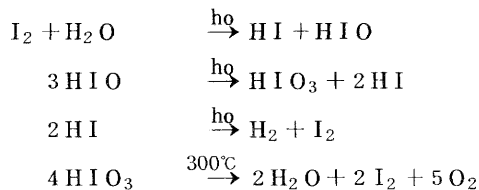
## 2.2 その他の代表的な反応

その他提案された代表的な例について下記にその概要を示す。

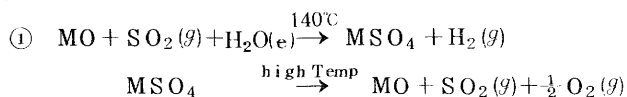
### 1) GENERAL ATOMIC CO. Russelらの $\text{SO}_2$ - $\text{I}_2$ 系反応



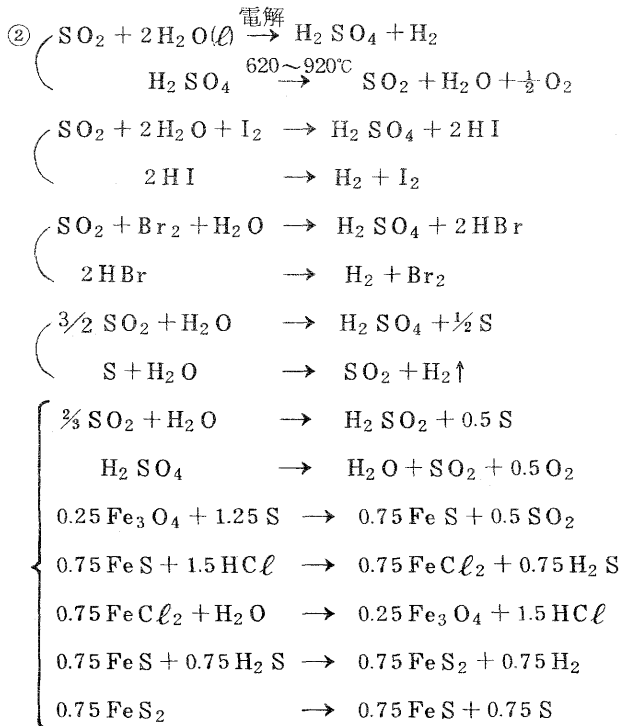
### 2) Rohm and Hass Co. Kittleらの反応



### 3) Los ALAMOS Lab. BOWMANらのいくつかの反応

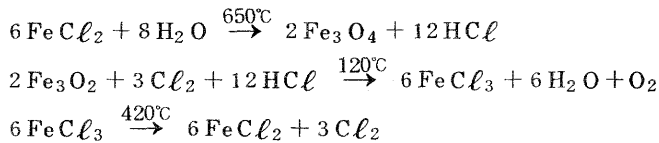


M: Zn 又は Co がどうやら満足



4) RWTH Aachen Knoche らは Fe-Cl 系、Fe-S、Mn-S 系反応について多くの実験的検討を行なっている。(詳細省略)

EURATOM の MARK-9 反応でもそうであったが次の



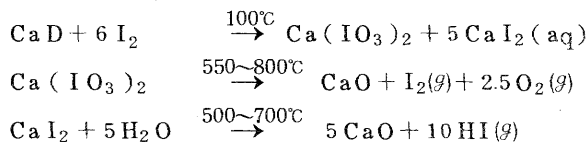
3 段目の反応で FeCl<sub>3</sub> と FeCl<sub>2</sub> の分離が難しい。

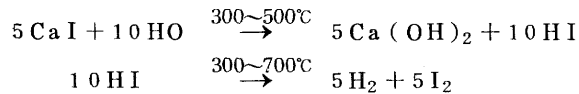
Knoche らは  $2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$  の反応が平衡論

$$2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_6$$

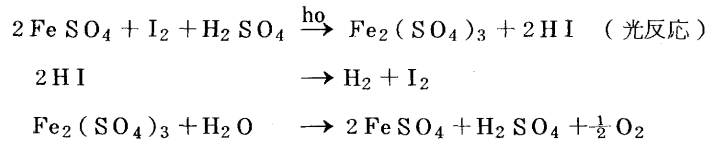
的に低温側において反応も遅いことから hot-cold 装置を考案し(図-3 参照) FeCl<sub>6</sub> を wall で凝縮させ Cl<sub>2</sub> のみを出し、FeCl<sub>3</sub> の 70% を FeCl<sub>2</sub> に転化することに成功している。

5) 東工試、藤井氏らの反応





6) YOKOHAMA MARK-5 横浜国大 太田教授



7) 電気分解法

U. S. A. LASKIN らは 5~10 年後の将来、分解電圧 1.6 volt、電流密度 500 Amper/feet<sup>2</sup> が達成できるとして居り、電極は極力薄く、電極間は極力せまく、cell fram の大きさとして 52.5 時×50 時×0.1 時が考えられている。

8) 光分解

JOHN HOPKINS UNIVERSITY の DUGGER らは太陽船で光分解で H<sub>2</sub>、アンモニア製造を提案して居り、1985~1990 にかけて経済的に競走できるとしている。

また PRINCETON UNIVERSITY ANTAL, LOS ALAMOS 研の FEB ER らは有機質廃棄物から H<sub>2</sub> 製造を提案して居る。プロセスヒートは勿論太陽熱。H<sub>2</sub> 製造の熱効率は 70% と見積っている。

9) 藻、微生物による方法

MAIAMI UNIVERSITY の MITSUI らは海洋性藻、微生物による H<sub>2</sub> 製造に關して一連の研究をして居り、Blue green algae BG-7、光合成細菌 PBS 107 などかなりの H<sub>2</sub> を発生する活性種を見出して居る。今後の探索研究の発展を期待したい。

MITSUI らは H<sub>2</sub> のみならず CH<sub>4</sub>, FINE CHEMICALS, FOOD などの総合的な一連の資源開発を考えている。その他 CANADA の ZAJIC, AUSTRARIA の BOCKRIS らからもこの分野での解説があった。

10) 固体廃棄物から

固体廃棄物の部分酸化して燃料 (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, oil, etc) を得ようとする試みがなされている。UNION CARBIDED の PUROX SYSTEM; O<sub>2</sub> 部分燃焼で 50% CO 30% H<sub>2</sub> のガスを生産。9×10<sup>6</sup> BTU/ton 廃棄物。GARRET RESEARCH & DEVELOP CO., 480°C で熱分解 (TUBLAR TRANSPORT REACTOR) で char 残渣と一緒に急速にまぜる。熱分解 oil 6×10<sup>6</sup> BTU/ton 廃棄

物。

UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA 微生物の助けにより $\text{CH}_4$ に転換する方法が検討されている。 $\text{CH}_4$ 収率 $10 \times 10^6$  BTU/ton 廃棄物。熱効率60%。USAのBUREAU OF MINESは水素化ガスで $\text{CH}_4$  oilの生産を考えている。

#### 11) その他

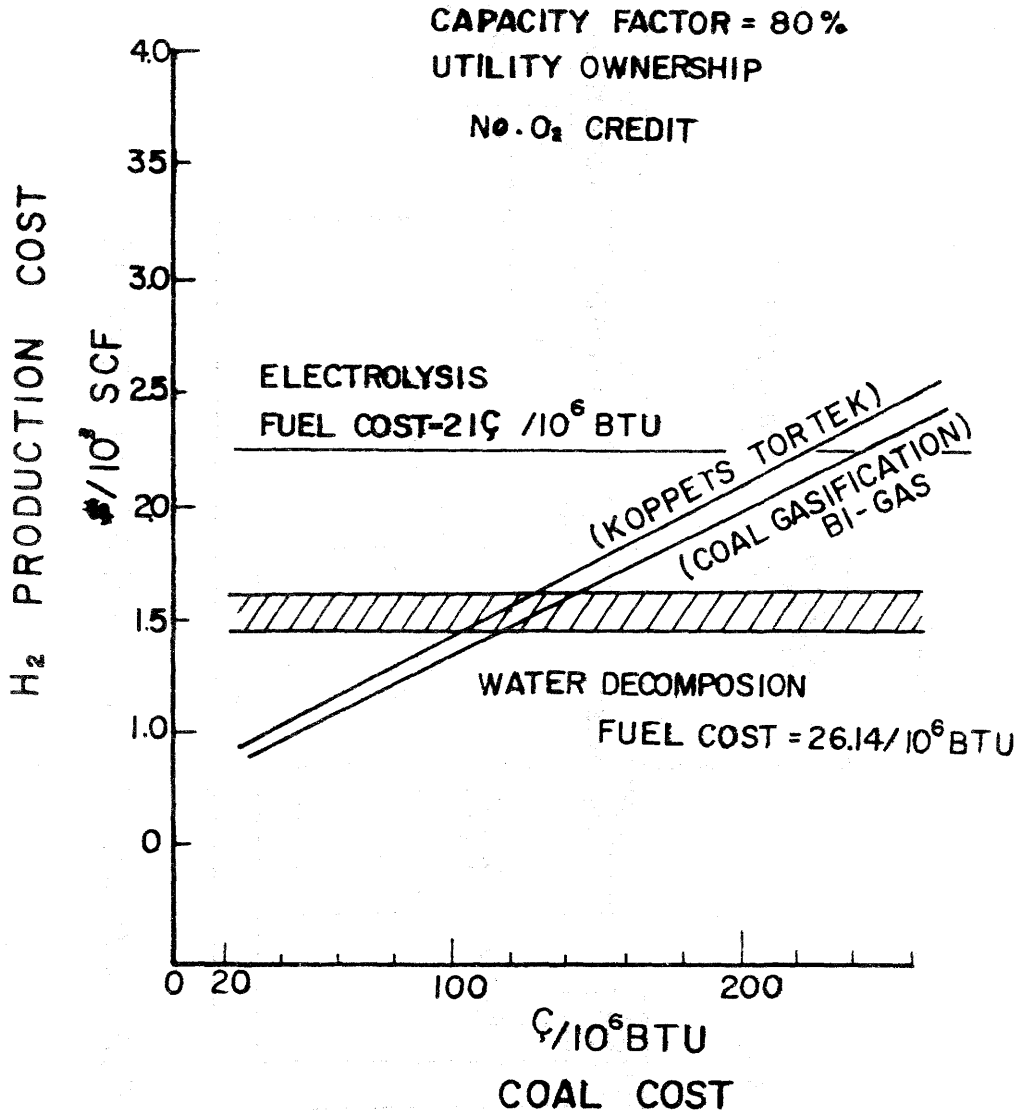
太陽炉での高温を活用した $\text{H}_2$ 製造が電総研中村、井原、FranceのBILGAN、らによって提案されている。又USAのTISOHらは風力発電の電気エネルギーで $\text{H}_2$ を得ることを考えている。

### 3. おわりに

水素化物およびこれを利用した冷暖房システムなど数多くの興味ある内容の発言があったが、紙面の都合上省略することをお詫び申し上げる

以上

Fig 1 H<sub>2</sub> PRODUCTION COST COMPARISON





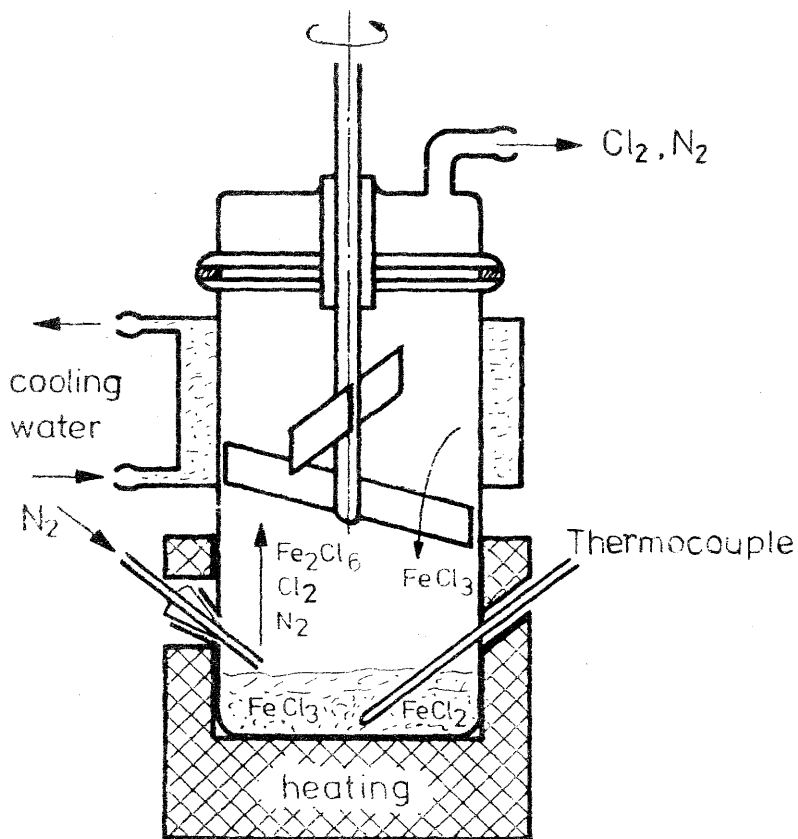


Fig 3 Hot-cold apparatus for thermal decomposition of iron(III)chloride

The decomposition of  $\text{FeCl}_3$  is exothermic; for complete decomposition recycling of  $\text{FeCl}_3$  resp.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  is necessary. The required heat is shown in Fig. 8 dependent on the reaction temperature and the ratio of a carrier gas.



## 2-2 第14回定例研究会

### (a) 原子力と水素

原子力研究所 上田隆三

原研では水素に関する問題は多目的高温ガス炉開発の一環として研究している。本日は、核熱エネルギーをプロセス熱として利用する場合の種々の課題のうち原研で行っている研究の中からいくつかについてお話したいと思う。

水素は周知のように二次エネルギーであり、水から水素を製造するためには一次エネルギーを必要とする。それには電力、太陽エネルギー、地熱などが考えられる。しかし電力をつくり、その電力により水を電気分解する方法は熱効率がよくない。新エネルギーのうち太陽エネルギー、地熱も現在の技術では多量のエネルギーを安定に供給するまでになるには相当長期にわたる技術開発を必要とする。この点で最も技術の進んでいるのは原子力である。現在原子力発電の主流となっている軽水炉よりはるかに高い出口温度をもった高温ガス炉の開発が進んできている。熱化学的閉サイクルによる水よりの水素製造は、この高温ガス炉の熱エネルギーを一度電気に変えるのではなく、直接利用することを主眼としている。

高温ガス炉と化学プラントとをどう結合させるかということになると、原子炉側からも化学プラント側にも種々の問題がある。そこでIEAでは前回の例会で東工試藤井氏から報告があったように、水素製造側からは“Interface with Nuclear Sources”のワーキングパネルをもっているが、また一方高温ガス炉側には“Working Party on High Temperature Reactor for Process Heat”をもっている。

世界各国の高温ガス炉の開発状況をスライドで示した。発電用としては出口温度750℃位で充分であるが、水素製造をはじめプロセスヒート用としては1,000℃位の高温が望まれる。わが国では原研において昭和45年位から出口ガス温度1,000℃、50MWの高温ガス炉の開発を進め種々の研究を行ってきた。原研の高温ガス炉は発電以外に製鉄その他への直接利用を当初から考えていたので、多目的高温ガス炉と称したのである。しかしまだ実験炉の建設とにかかったわけではない。昨年7月原子力委員会に“新型動力炉開発専門部会”が設置され、“原研における多目的高温ガス実験炉建設に関する評価検討”が進められ、近く結論が出される予定である。原研では昭和57年度末頃臨界を目標に研究開発を進めている。

高温ガス炉では冷却材ヘリウムの出口温度を非常に高くとりうるが、その特長の一つは燃料にある。この燃料は軽水炉や高速炉と異なり、仁丹粒位の大きさの被覆燃料粒子が使用される。現在の原研の設計では600 $\mu$ のUO<sub>2</sub>粒子に四重にカーボンおよびSiCの層を被覆することになっている。内側より第一層は低密度(約1.1g/cm<sup>3</sup>)のパイロリテック・カーボン

(PyC)を60 $\mu$ の厚さに、第二層には高密度(1.8g/cm<sup>3</sup>)のPyCを30 $\mu$ の厚さに、第三層にはSiC(3.2g/cm<sup>3</sup>)を25 $\mu$ の厚さに、第四層には更に高密度のPyCを45 $\mu$ の厚さに被覆する。全体としての粒子の大きさは直径約920 $\mu$ となる。このようにPyCとSiCで被覆すると燃料核のUO<sub>2</sub>が1,300℃の高温になっても核分裂生成物が殆んど完全に粒子の外へ出ない。これが高温ガス炉の成功した一つの大きい原因である。高温ガス炉の燃料体はこの燃料粒子を黒鉛中に分散したペレットを作り、それを黒鉛のサヤの中に入れ、更に六角型の黒鉛のブロックの中に入れてつくられる。原研では燃料粒子や燃料体の製法、高温での特性、照射挙動などの研究を行っている。また高温ガス炉をプロセスヒート用に使用するには高温になればなる程有利である。そのためには燃料核温度をさらに上げる必要があってSiC層では核分裂生成物をおさえきれない恐れが生ずる。そこでZrC層をSiC層の代りに使うことを考え研究している。

原子炉材料面の重要な開発課題は耐熱材料である。原研では耐熱材料としてハステロイ-Xをとりあげ、極微量の不純物を含んだヘリウム中での反応速度の解析、合金成分の挙動追跡、環境因子の検討などを行ってきた。その結果、合金成分のうち、有益な元素はMn, Cr, 無害な元素はMo, Fe, Ni, 有害な元素はAl, Ti, Si, Coであることが分った。そこでMnを富化し、Al, Tiをできるだけ除き、Siを適当に保った改良合金ハステロイ-XRを開発した。この材料は原子力製鉄組合が開発している1.5MWの熱交換器の一部に使用し、実用性試験を行うこととなっている。

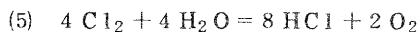
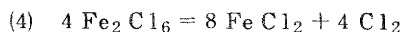
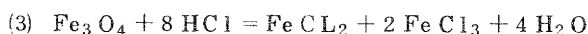
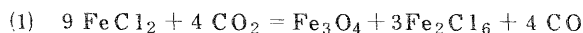
燃料や材料の1,000℃における照射下の挙動を大規模に調べるために、大洗研究所の材料試験炉にインパイル・ループ(OG L-1)が設置された。

高温ガス炉と水素製造プラントを接続するには、原子炉側への水素の混入や、また水素プラント側へのトリチウムやその他の放射性物質の混入を防止するため、また原子炉プラントと化学プラント相互の運転上の変動を緩衝させるためにも、中間熱交換器を入れる方が安全性の面から望ましい。勿論熱利用の面からは不利となるが、核熱エネルギーを直接プロセス熱として利用する場合の重要課題であり、今後も検討がつつげられよう。

原子炉と水素製造プラントが隣接している程熱の損失は少く有利である。しかし安全性の面から相当遠く離れて設置しなければならぬような場合を考えると、最近西独で非常に力を入れているEVA-ADAMシステム(chemical Heat Pipeともいう)を用いることが考えられる。これは非常に興味ある一つの熱輸送法である。しかしこの方法も現在では550℃以上の熱をうることは難かしく、熱化学的閉サイクルによる水よりの水素製造に利用するには、最

高温度がそれ以下の反応サイクルの開発が必要となる。

熱化学的な水よりの水素製造は、水を水素と酸素に分けるのに、遷移元素のハロゲン化物と水との反応をサイクルにとり入れることが多い。原研では水の代わりに炭酸ガスを用いまず一酸化炭素を作り、次によく知られた一酸化炭素と水の反応で水素を作るサイクルを研究している。このサイクルの特長の一つに高温反応に水素を含まないことが挙げられる。反応サイクルの一例を下記に示す。



また、炭酸ガスは種々の放射線によって分解しやすいので、この炭酸ガス分解の閉サイクルに放射線を利用することを考え、 $\gamma$ 線、中性子、核分裂生成片などによる炭酸ガス分解に関する基礎研究を行っている。

電気化学協会、水素利用総合委員会の報告によると、わが国の水素の需要は1973年には178億 $m^3$ であった。その内訳の主なるものは45.7%がアンモニア製造、28.1%が石油精製プロセス、13.8%がメタノール製造である。1985年には従来分野のみの需要で670億 $m^3$ と推定されている。またその頃には燃料用メタノール、合成蛋白、製鉄用などの新しい用途がでてくるであろう。また将来安価なクリーンな水素が製造できれば自動車や航空機の燃料、家庭用の燃料など広範囲に使用されるだろうことを考えると、今後益々水素の需要が増大すると推測される。エネルギー資源をもたないわが国にとって、核熱を一次エネルギーとして熱化学的閉サイクルや他の何らかの方法とのハイブリッド方式により、水から安価な水素を製造してエネルギーキャリアとするシステムを完成することは最も望ましい形体である。閉サイクルによる熱効率のよい安価な水よりの水素製造法の開発はそう簡単なものではなく相当長期を見込まねばならぬかもしれない。しかし世界のエネルギー多量消費国の中で日本が最も真剣に取り組まねばならない課題であろう。これらに対しサンシャイン計画に対する期待は大きい。原子炉開発側ともっと密接な連繫を保ち協力して開発していくことが望ましい。

(b) 濃度差エネルギー

東工大 一色 尚次

1. 濃度差エネルギーとは

例えば海水と淡水の間のように、濃度の異なる異種溶液間の相互反応や特性の差は数多く知られている、それらには

- (a) 濃淡電位（濃淡電池の形成、腐食発生）
- (b) 浸透圧の発生（浸透圧ポンプ、水車）
- (c) 稀釈熱の発生（稀釈熱加熱）
- (d) 沸点上昇、蒸気圧降下、蒸気吸収、吸湿（吸収冷凍、塩水エンジン）
- (e) 氷点降下（寒剤、融雪、ブライン製作）

等があり、いずれも濃い溶液がうすくなる方向の反応により、何らかのエネルギーが放出されるエネルギー現象に強く結びついている。

またこの反応によってうすくなった溶液は濃縮して濃くすればくり返して使用ができ、サイクルシステムを形成できる。ここではこのような反応によるエネルギーを極めてばく然と総称して濃度差エネルギー（CDE）と呼び、また溶液循環システムを利用してこのエネルギーを発生するシステムを濃度差エネルギーシステム（CDEシステム）という。

2. 濃度差によるエネルギーの蓄積と変換能力について

いま特に熱力学的エネルギー現象に限ってこのエネルギーの蓄積能力を調べてみる。

溶液としてNaOHやZnCl<sub>2</sub>などの塩類水溶液を例として取り上げるものとする、それらの水溶液と純水の飽和圧力曲線S'とSは図1のようになる。

SとS'の左右のずれが溶液の沸点上昇 $\Delta T_0$ であって、溶液の濃度が大きいほど $\Delta T_0$ は大きい。また上下のずれは同一温度における飽和蒸気圧力差で、同一温度のときは水蒸気は蒸気圧の低い水溶液に吸収される。

いま第2図(a)のように純水と水溶液を真空通気管で連通すると、純水側は水蒸気の蒸発により温度が下り、水溶液側は吸収熱の発生で温度が上昇し、平衡時は(b)、吸収冷凍の際は(c)、加熱の際は(d)のようになる。

それでは果して実際の水溶液はどれくらいの沸点上昇 $\Delta T_0$ があるかという、沸点実測例を図3に示す。図のように右へ行く溶液ほど $\Delta T_0$ が高く、特にNaOHが高い（100℃以上）がZnCl<sub>2</sub>、LiBr、LiCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>等がその順に $\Delta T_0$ が大きい（85°~45℃）。

よってこれらの塩類水溶液はCDEシステムの担体となり得る。

なお溶液の選定には、価格、腐食性、固化晶析の難易、等の問題がある。

さてこのような溶液によって動力を出入させるとき、理論的に最も大きなエネルギーを出入できるのは図4のように、水溶液Bと純水Aとの間に仮想的な可逆カルノー機関を配置するときである。カルノー機関Cを外部の動力で熱ポンプとすると、水溶液Bは蒸気を放出して濃縮されてCDEエネルギーがたまり、また逆に水溶液に蒸気を吸収させるときはA、B間の温度差 $\Delta T_0$ によりカルノー機関より出力を生じ、水溶液は再び薄くなる。

理論計算よりNaOHと $ZnCl_2$ について出力、発熱量等を計算すると、図5のようになる。

はじめの濃度 $m = 1$ （ドライ塩）より蒸気を吸収し $m = mf$ なる濃度の薄い水溶液になるまでに放出できる効力は、その $m = mf$ なる水溶液の1トン及び $1 m^3$ あたりについての比動力 $P_w$ （Kwh/トン）、 $P_v$ （Kwh/ $m^3$ ）として図示され、 $mf = 0.5$ くらいでNaOHでは $P_w \div 100$  kwh/トン、 $ZnCl_2$ ではその $\frac{1}{2}$ くらいとなる。

Li, Ca, Mg等の塩類も $ZnCl_2$ とほぼ等しい動力が蓄えられる。

また同様にして定義される比発熱量 $Q_w$ （Kcal/トン）、 $Q_v$ （Kcal/ $m^3$ ）も図示され、約1kg当り500Kcalがためられることがわかる。

實際上、従来の鉛バッテリーの理論比動力は約110Kwh/トンくらいであり、実際のバッテリーでは約40Kwh/トンである。よってNaOH水溶液はもし $\frac{1}{3}$ の理論出力を出せれば約60Kwh/トンとなり鉛バッテリーより性能が高いことが予想される。

また発熱量も低温度差（ $\Delta T_0$ で可成り）であることを除けば、他の在来貯熱担体にくらべて抜群に容量が大きい。

### 3. 水溶液より動力の発生について

さて上記のような水溶液（アンモニアや有機液等の溶液でもよい）や海水から実際に動力を発生するための簡単な動力発生装置については、図6のような極めて簡単な形の熱機関の実験に成功した、それを濃度差エンジン、もしくは塩水エンジン、CDE機関等と呼ぶ。（8月の講演の後で発表したものであるがここで示す）

図機関は水溶液Aとその中に浸漬した純水ボイラBと蒸気機関、及び排気蒸気の吹き込み管Dの4要素から成る。まず水溶液とボイラを予熱して150℃くらいにしておくと純水の蒸気圧は5ataとなり、弁Eを開いて蒸気機関Cを動かし動力が発生される。排気蒸気はDによりAの中に吸収され、吸収発熱を生ずるが、この発熱量は、純水の蒸気潜熱より約20%くらい大きいので、エンジンは作動を継続できる。

もし熱損失が大きいと臨界を割る。

このエンジンは、このように極めて簡単な構造であり、可動部分も少なくてよい利点がある。今までの実験でもボイラ出力としては、

$P_w = 18$  (Kwh/トン)を得ており、大型とすれば、 $P_w = 40$  Kwh/トンくらいの鉛バッテリーなみの出力は充分期待できよう。特に価格はもしNaOHが使えるならば鉛バッテリーより低価格となることが希望される。

#### 4. 濃度差エネルギーシステム

上のようなCDEエンジンで使用されて薄くなった水溶液は図7のような、各種の大自然エネルギー（代替エネルギー資源）と省エネルギー資源（排熱と焼却熱）により濃縮して濃くなり繰り返し使用利用されるので、これはCDEシステムとして将来のエネルギーシステムの一翼を担当するものとして有望である。

たとえば、一例としては図8のように、太陽熱、風力、地熱等を統一的に濃縮に使用して一つの発電所で出力に出すことができる。この際注目すべき事は、このシステムは熱エネルギーばかりでなく、風力、過剰電力などがコンプレッサーもしくは真空ポンプによって溶液の濃縮に容易に使用できることである。

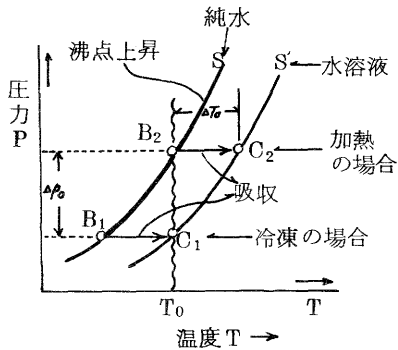
他の一例としては、図9のように、海上の風力と波力をNaOHの濃縮に用い、それをCDEタンカーで輸送してタンカーをエネルギー消費地の岸壁に横づけし、タンカー上に設けたCDEエンジンで電力を直接陸上へ送電する方式がある。この方式は、エネルギー効率的には、濃縮、吸収の両者の効率70%として全体として約50%が期待され、直接送電する以外のエネルギー蓄積、輸送、変換の方式としては水素エネルギーを含めた従来の諸提案よりエネルギーが効率が高く、かつ低価格が期待され、かつ何と云っても原理的には従来のハードウェアの若干の延長で直ちに設計製作が可能であるという工学的な利点を持っている。他の利用も無数に考えられる。

ただしこのシステムはその装置やタンクやタンカーが極めて大型となる欠点がある。

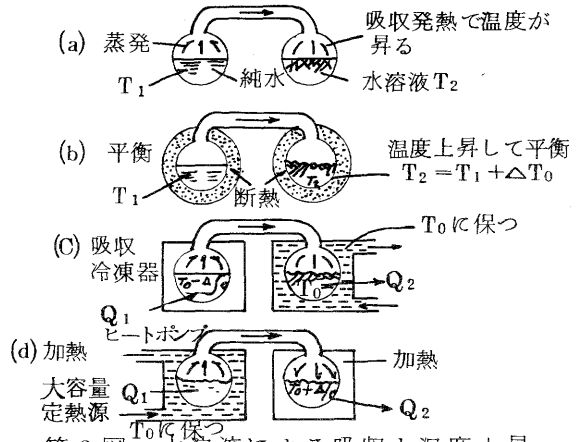
#### 5. 結 言

以上のように塩類水溶液をエネルギー担体とし、その濃縮と吸収によってエネルギーを蓄積、輸送、変換するCDEエンジンとCDEシステムを提案した。

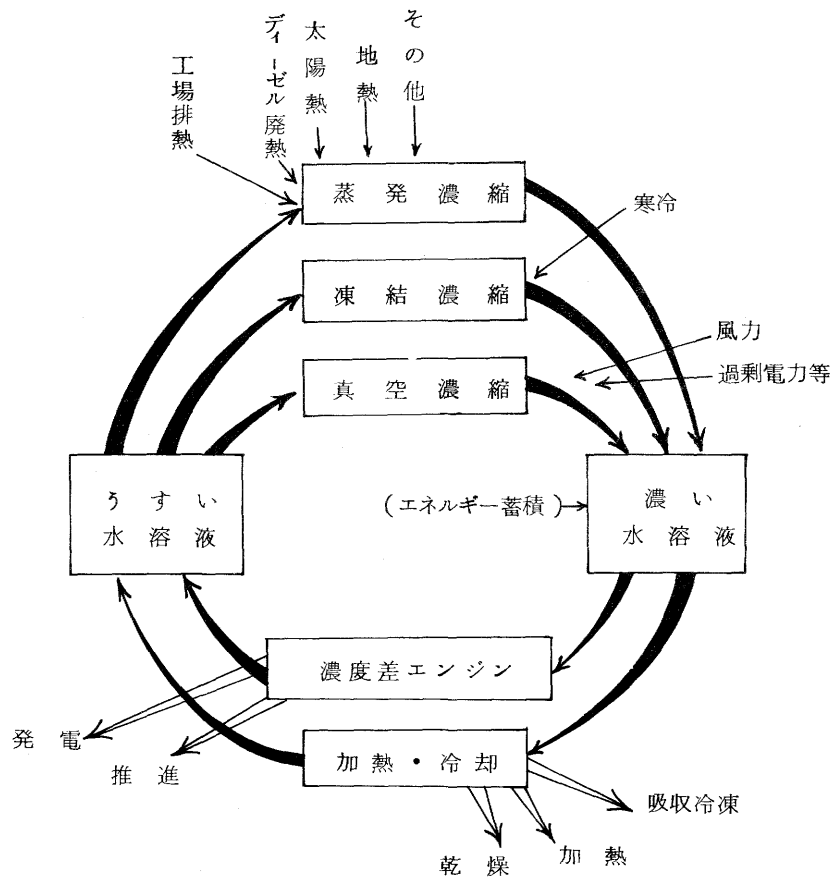
このシステムは、さらにその材料、溶液、腐食対策、エネルギー度増加等の研究を進めれば、その広い適用性と大きいエネルギー蓄積性能のために、各種の代替エネルギー資源や省エネルギー資源の活用のためのエネルギーシステムの一翼として大いに希望が持てるであろう。



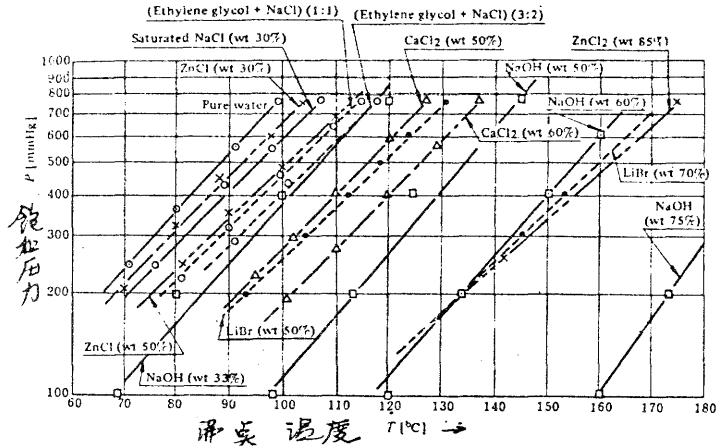
第1図 蒸気圧曲線



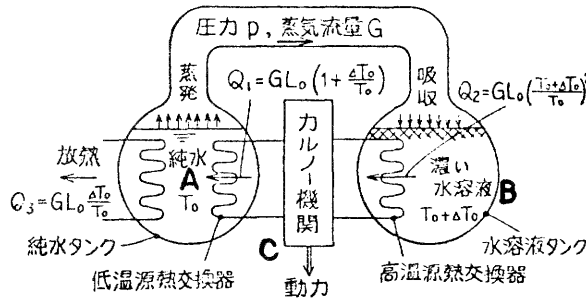
第2図 水溶液による吸収と温度上昇



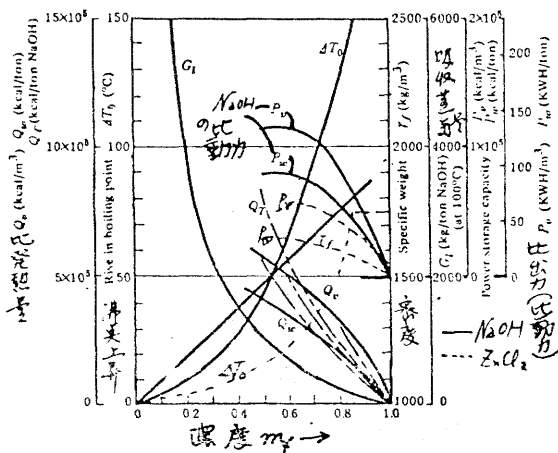
第7図 濃度差エネルギーシステム



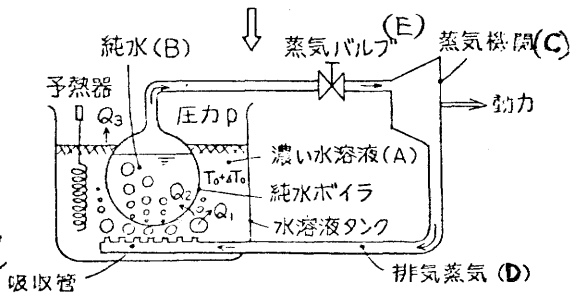
第3図 諸水溶液の飽和蒸気圧測定例



第4図 動力発生原理図

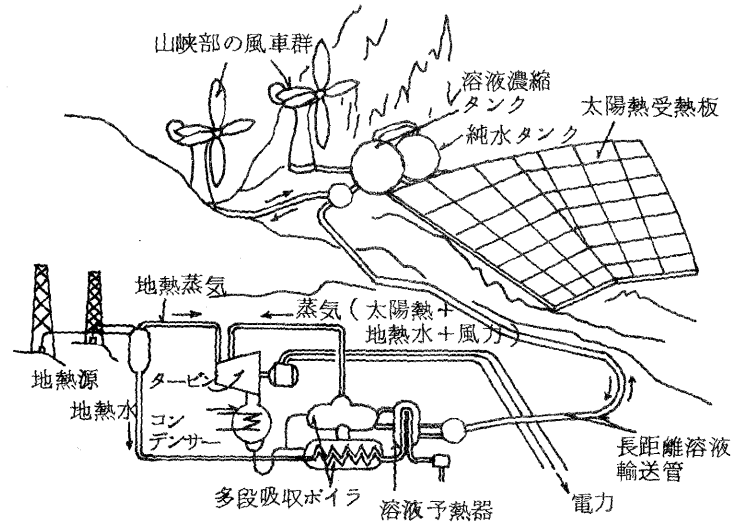


第5図 NaOHとZnCl<sub>2</sub>の理論蓄積エネルギー

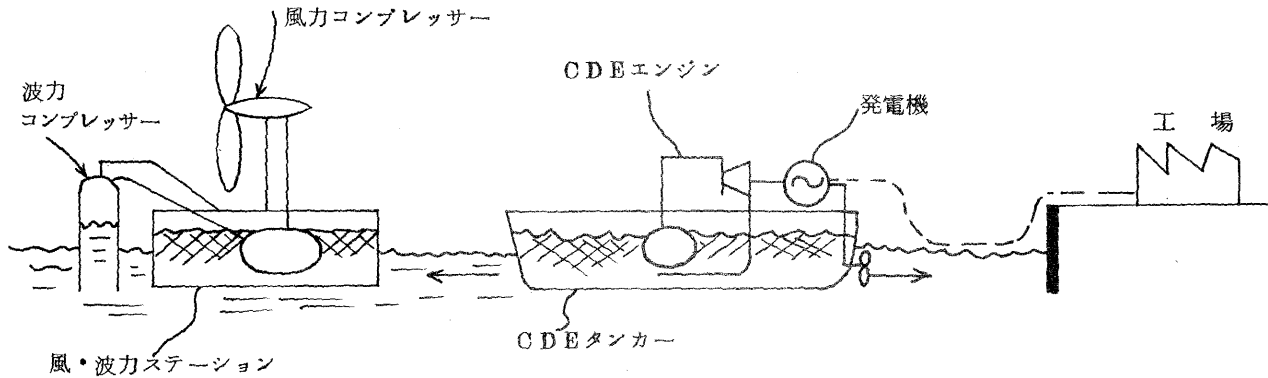


第6図 濃度差エンジン





第8図 太陽熱，地熱，風力複合発電の構想



第9図 風・波力蓄積・輸送システム

## 2-3 第15回定例研究会

### (a) 非鉄金属の製錬と水素

北海道大学 田中時昭・木内弘道・芝山良二

従来の金属製錬における炭素の役割を水素をもって置き換えることは可能であり、したがって水素を中心とした製錬技術の開発に関する意義を把握・検討する必要がある。現時点での製錬における水素の利用から、その冶金学的特性を要約すると、まず半導体材料や原子力工業材料の製造にみられるように高純度金属の製造に適していること、次にWやMo等の高融点金属の製造におけるように水素による還元処理温度をかなり低くし得ることがあげられる。

上述の特徴を更に拡大利用した例として、既に工業的規模で実施されているSherritt-Gordon法がある。この方法はNi, Co, Cuを含む硫化鉱石を空気加圧下でアンモニア浸出し、得られたNiのアミン溶液を加圧水素で還元してNi粉末を製造するものである。温度は約200℃であり、水素の特徴を活かした、しかも低質エネルギーの利用という新しい冶金の方向を示すものとみることができ、更にはこのようなアンモニアの利用も水素の間接利用として注目に値する。

水素を製錬に利用すると従来の製錬に見られる単に地金の供給にとどまらず、直接金属粉末の製造が可能であり、材料の加工或は複合材料の如き新材料の開発までも考慮した幅広い製錬を体系化することができよう。

水素を利用した製錬法として評価されるべきものにSegregation processがある。この方法は、珪酸質の低品位鉱に食塩とコークスを加え、750~950℃に加熱し、水性ガス反応と金属塩化物の水素還元とをコークス粒表面で生ぜしめ、その表面に金属を濃縮させる方法である。この方法は将来直面しなければならない低品位金属鉱石の資源化問題の解決に対して水素が果すであろう意義を示唆しているといえよう。

一方、硫化鉱石への水素の適用に対しては、製錬への水素の利用と、硫化物または製錬産物の $H_2S$ からの水素の製造の二つの行き方が考えられる。

#### 硫化鉱製錬への水素の利用について

硫化鉱石の水素還元は金属の直接製造につながるため、工程の単純化が可能である。また、生成 $H_2S$ から水素の再生と単体硫黄の同時回収が後述の如くできるので、従来の製錬の $SO_2$ 公害および硫酸の過剰生産による操業の短縮問題等の回避にも役立つ。更に還元条件により生成金属の形状を毛髪状、粒状あるいは針状等に変え得るので、形状特性を活かした新しい材料開発の可能性も有している。還元金属の形状は、硫化物中での金属の拡散とも関連しており、各種金属硫化物の還元についてその挙動を体系的に把握する必要もあろう。

また、水素還元は硫化鉱石の部分脱硫手段として利用することにも意義がある。例えば銅鉱石の主体である黄銅鉱 ( $\text{CuFeS}_2$ ) は部分脱硫により  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  と  $\text{FeS}$  の二相に分解し得るので、銅、鉄の同時回収が可能になる。

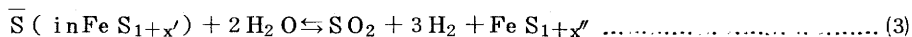
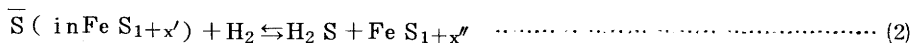
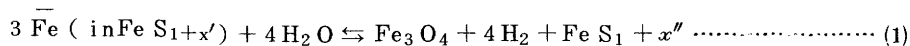
しかし、硫化鉱石の水素還元は酸化物などの還元と比べ、反応の平衡値が小さいため水素の利用効率が低いという欠点を有している。この点については、石灰の添加による解決策が知られている。石灰は  $\text{H}_2\text{S}$  の良好な吸収剤となり、水素の利用効率の向上のみならず、還元速度も高めうることが知られている。

硫化物からの水素製造について

1) 硫化鉱石と水との反応

硫黄は -2 価から +6 価まで変化し得る特異な元素の一つであり、最大 8 ケの電子の放出が可能である。硫化鉱石では通常 -2 価の値をとるが、例えば空気酸化により  $\text{SO}_2$  まで酸化すると 6 ケの電子放出が行われるから、この電子を利用すると硫化物中の金属イオンを金属状態まで還元可能である。この性質の利用は金属製錬においては古くから知られており、水の熱化学分解による水素製造サイクルの構成反応においても硫化物は当然検討されるべき化合物であろう。この場合に製錬反応としては、硫化鉱石に水を反応させることにより製錬を進めるほか、副産物として水素をも回収する新しい型式の反応が注目される。

金属硫化物と水蒸気間の反応においては硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) が特徴的である。 $\text{FeS}$  は非化学量論組織を有する化合物として知られているが、水素の発生挙動も硫黄含有量によって反応初期に著しく異ってくる。しかし、反応時間の経過と共に次第に定常水素濃度に近づく。これについては、 $\text{FeS}_{1+x'}$  中の  $\text{Fe}$  の活量が高い時には下記(1)の反応が進行し、逆に  $\text{S}$  の活量の高い時には(2)および(3)の反応が進行し、いずれの場合にも反応進行と共に硫化鉄の組織は  $\text{FeS}_{1+x''}$  に近付き、最終的には(1)、(2)および(3)式が釣り合って定常水素濃度の発生をみるものと解釈できる。



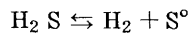
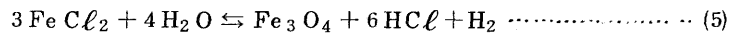
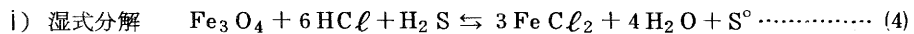
鉄の活量を高めるため、生成ガス中の  $\text{H}_2\text{S}$  を  $\text{CaO}$  の添加により除去する方法について実験を行ったが、水素濃度の上昇が認められ、特に  $800^\circ\text{C}$  以上では反応初期に、無添加時より一桁高い水素濃度が観測された。これはアルゴン流下での昇温時に  $\text{FeO}$  を生成するためとみられる。

$\text{FeS}$  は天然に磁硫鉄鉱として、日本に広く産出し、また亜鉛精鉱の副産物として多量に得ら

れる。しかし、黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) に較べて S 含有量が少ないため硫酸原料として不適当であり、用途が少なくその有効利用が強く望まれている。磁硫鉄鉱は、上述の如く水の分解媒体物としての性質を備えているばかりでなく、酸にも易溶性であり後述の水素製造原料としての  $\text{H}_2\text{S}$  の発生源としても利用できる。従って、磁硫鉄鉱は硫化物と水素の結びつけにおいて重要な役割を果たす可能性を有しており、水素、鉄および硫黄の回収源としての資源化が期待される。

2) 硫化水素からの水素製造

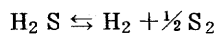
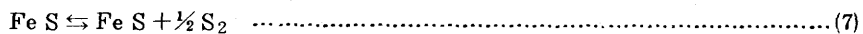
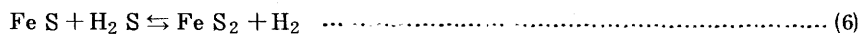
水素製造は  $\text{H}_2\text{S}$  の分解によっても可能である。このため  $\text{H}_2\text{S}$  の分解反応を組込んだ各種の熱化学サイクルが提案され、S ベースのサイクル開発の一つの鍵とみなされている。一方、 $\text{H}_2\text{S}$  は石油、天然ガス或は石炭のガス化等の脱硫工程からも多量に副生し、更に冶金分野でも硫化鉄の酸浸出や水素による直接還元工程からも生成する。 $\text{H}_2\text{S}$  の分解については触媒等による各種々の研究が行われているが、著者等は以下三つの反応について研究を行った。



上記(4)の反応では、反応初期に  $\text{Fe}^{2+}$  の優先溶解が認められ、更に  $\text{Fe}^{2+}$  の添加により溶解は促進された。溶解機構として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  と溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  間の電子交換による  $\text{Fe}^{3+}$  の還元、更にそれに続く固体中の  $\text{Fe}^{2+}$  の溶液への移行が考えられる。

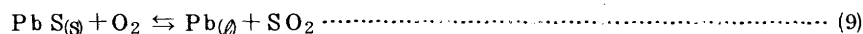
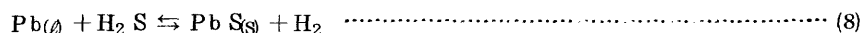
(5)の水素発生反応は塩酸の発生が先行し、ついで誘導期を伴う水素の発生の二段反応からなることがわかった。また、この際生じる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は 2~3  $\mu$  程度の微粒子であり、酸溶解にとって非常に有利である。

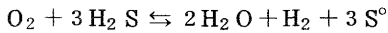
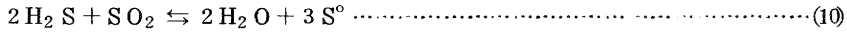
ii) 硫化物による分解



この場合(6)式についての平衡水素濃度は常圧、300℃で約92%であるが、実際には緻密な  $\text{FeS}_2$  被膜の形成により反応は著しく阻害される。平衡水素濃度は温度が低い程高くなるが、実験による水素生成挙動は500~575℃が最適であった。また前節の水との反応と同様に  $\text{FeS}$  の非化学量論組成が水素の生成挙動を大きく左右した。

iii) 金属による分解





金属による H<sub>2</sub>S の分解については、硫化物被膜による速度論的障害を除くために熔融金属の利用が考えられ、鉛を用いた。(9)式の鉛の再生反応については、従来空気酸化による反応が重要視され、パイロットプラント規模の実施報告が知られている。しかし、1000℃以上の熔融状態での製錬のため、操業上種々の障害を伴う。このため、低温酸化による固体 PbS からの直接還元について研究を行った。その結果酸素濃度を 1%以下に下げることにより Pb への還元を効果的に行いうることを見出した。

(8)の水素発生反応については、常圧、500℃での平衡水素濃度は約99%となり、その値は循環ガスの鉛浴への吹込みにより達成できる。また Pb への Ni の微量添加は触媒作用によって反応を促進すること、Cu の添加では熔融鉛面への吹きつけにより前述の吹込みと同程度の効果が期待できることもわかった。

以上結論として、現在の水素問題は将来の金属製錬工業に対して、根本的変革をもたらす可能性を充分に含んでおり、更には金属製錬がかゝえるエネルギーおよび環境汚染等の完全解決の見地からも、今後の水素問題の進展が注目される。

(b) Misch Metal Ni 5 化合物の水素化物について

藤 田 欽一郎

多 田 政 義

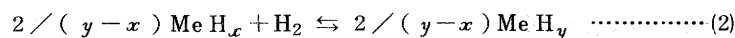
東海大学 黄 燕 清

目的 水素吸蔵用金属の1つである Misch Metal-Ni 系合金と水素系の熱力学的性質を明らかにすることを目的とした。

理論 金属-水素系の圧力(P)-温度(T)-濃度(x)の関係において、水素圧が一定な領域が生じる場合がある。このプラト-領域においては水素飽和金属(α相)と水素化物単相(β相)が平衡状態で共存する領域である。α相とβ相の共存領域における水素の部分モル自由エネルギーは

$$\bar{F}_{H\alpha} = \bar{F}_{H\beta} = \frac{1}{2} F_{H_2} \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる。反応熱  $\Delta \bar{E}_{\alpha \rightarrow \beta}$  は一定圧力、一定温度において、水素飽和金属相 MeH<sub>x</sub> に水素 1 モルが非化学量論的な水素化物 MeH<sub>y</sub> を生成するときのエントルピーとして考えられる。この関係は次式で示される。



この式を vant Hoff の法則にあてはめると

$$d \ln K_p / dT = \Delta \bar{E}_{\alpha \rightarrow \beta} / RT^2, \quad K_p = P_{H_2}^{1/2} \alpha \rightarrow \beta \dots\dots\dots (3)$$

となり、これを積分すれば

$$\frac{1}{2} \ln P_{H_2} \alpha \rightarrow \beta = \Delta \bar{E}_{\alpha \rightarrow \beta} / RT + \text{Const} \dots\dots\dots (4)$$

となり、水素の解離平衡圧と温度の逆数のプロットよりその勾配から  $\Delta \bar{E}_{\alpha \rightarrow \beta}$  を求めることができる。

測定装置および方法) 本研究においては高圧用 Sieverts の装置を試作し使用した。本装置では、ステンレス高圧バルブは銅管(内径 6φ)と銀ロー付けして連結し、反応管には肉厚ステンレスを使用した。圧力は直読式ブルドン管型圧力計を使用し測定した。P-T-X の測定は Temperature constant method により行なった。反応温度は恒温水槽により一定に保持した。溶解した水素量は反応系に導入した水素量と平衡圧に相当する残留水素量との差より求め、原子比 ( $H/M. M. Ni 5$ ) で示した。

試料) 試料である化合物 M. M. Ni<sub>5</sub>, M. M. Ni<sub>4</sub>, M. M. Ni<sub>3</sub> は Total Rare Earth が 98.0% の Misch Metal に各々必要な量の Ni を添加溶解し調製した。水素は超高純度 (99.99999%) H<sub>2</sub> ガスを使用した。

結果) 調製した試料 M. M. Ni<sub>5</sub>, M. M. Ni<sub>4</sub>, M. M. Ni<sub>3</sub> 化合物の比重は Table 1 に示した。

(1) M. M. Ni<sub>5</sub> の水素化物について

M. M. Ni<sub>5</sub>-H 系の P-T-X 関係は 0℃, 40℃, 60℃ の等温線を測定する方法で測定した。その結果は Fig 1 に示した。Fig 1 からわかるように各等温線の absorption と desorption では hysteresis が生じる。この図から absorption の場合 0℃ で M. M. Ni<sub>5</sub>H<sub>3</sub> の平衡圧は 2.6 kg/cm<sup>2</sup> であることがわかる。また 0℃ において平衡圧 16 kg/cm<sup>2</sup> で生成される水素化合物は M. M. Ni<sub>5</sub>H<sub>6</sub> であり、本実験範囲内での最大水素吸蔵量であった。2 相共存を示すプラトー領域は 40℃ で水素固溶量を原子比 ( $H/M. M. Ni 5$ ) で示した場合 0.5 ~ 5.5 の範囲で生じることがわかった。測定範囲内では反応は 15 ~ 30 min の範囲で水素圧が一定となり平衡に達したものと判断した。

Fig 1 より M. M. Ni<sub>5</sub>H<sub>3</sub> について  $\log P_{H_2}$  と  $1/T$  をプロットし、その結果は Fig 2 に示した。この直線関係より求めた 2 相共存領域における反応熱  $\bar{E}_{\alpha \rightarrow \beta}$  等の熱力学的性質は Table 2 に示した。desorption の場合が absorption の場合より  $\bar{E}_{\alpha \rightarrow \beta}$  は 0.4 Kcal/mol 負に大きい結果となった。

(2) M. M. Ni<sub>4</sub> の水素化物について

M. M. Ni<sub>4</sub>-H系のP-T-X関係は0℃, 40℃, 60℃について測定し、その結果は、Fig 3に示した。本図から0℃, M. M. Ni<sub>4</sub>H<sub>3</sub>における平衡圧は20 kg/cm<sup>2</sup>であることがわかる。40℃においてプラトー領域は固溶水素原子比( $\underline{H}/\text{M. M. Ni}_4$ )で1.3~3.5の範囲で生じることがわかる。本系で得られた最大水素溶解量は0℃, 15 kg/cm<sup>2</sup>でM. M. Ni<sub>4</sub>H<sub>4.1</sub>であった。Fig 3よりM. M. Ni<sub>4</sub>H<sub>3</sub>についてlog P<sub>H<sub>2</sub></sub>と1/Tの関係をプロットした結果はFig 4に示した。本図より求めたM. M. Ni<sub>4</sub>-H系の熱力学的性質はTable 2に示した。Table 2よりわかることは両系についてdesorptionの場合がabsorptionの場合より諸量は負の方向に大きくなり、M. M. Ni<sub>4</sub>H<sub>3</sub>の量がM. M. Ni<sub>5</sub>H<sub>3</sub>より同様に負に大きくなることである。

### (3) M. M. Ni<sub>3</sub>の水素化物について

M. M. Ni<sub>3</sub>-H系について測定したP-T-X関係はFig 5に示した。図に示したごとく、いずれの温度においてもプラトー領域は無視されるほど小さいものと判断できる。Fig 6においてはM. M. Ni<sub>5</sub>-H, M. M. Ni<sub>4</sub>-H, M. M. Ni<sub>3</sub>-Hの3系について40℃のP-T-X関係を比較した。本図からわかることはM. M. Ni<sub>x</sub>-H系においてはNi量が増加するに従って2相共存を示すプラトー領域が広くなることである。またM. M. Ni<sub>5</sub>の場合は水素の溶解、解離を行うことにより試料の粉体化が著しく生じたが、M. M. Ni<sub>3</sub>においてはほとんど試料の粉体化は認められなかった。

## 文献

- (1) 黄、多田、渡辺、藤田、東海大学産業科学研究所所報、第5号、1976.

Table1. Specific gravity of M.M.Nix compound.

Sample	M.M.Ni5	M.M.Ni4	M.M.Ni3
1	8.291	8.196	8.202
2	8.293	8.271	7.997
3	8.303	8.270	7.997
4	—	8.222	8.192
5	—	—	8.027

M.M. Ni5    S = 8.296 ± 0.003

M.M. Ni4    S = 8.240 ± 0.014

M.M. Ni3    S = 8.083 ± 0.035



Table 2 Relative partial quantities for the formation of M.M.Ni<sub>5</sub>-H<sub>6</sub>, M.M.Ni<sub>4</sub>-H<sub>6</sub>

	Misch Metal-Ni <sub>5</sub> -H <sub>3</sub>		Misch Metal-Ni <sub>4</sub> -H <sub>3</sub>	
	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption
$\Delta\bar{E}_{\alpha\rightarrow\beta}$ (Kcal/mol)	-7.1	-7.5	-7.5	-8.1
$\Delta\bar{S}_{\alpha\rightarrow\beta}$ (cal/mol)	-28.2	-28.4	-28.8	-29.7
$\Delta\bar{F}_{273}$ (Kcal/mol)	0.54	0.27	0.39	-0.03

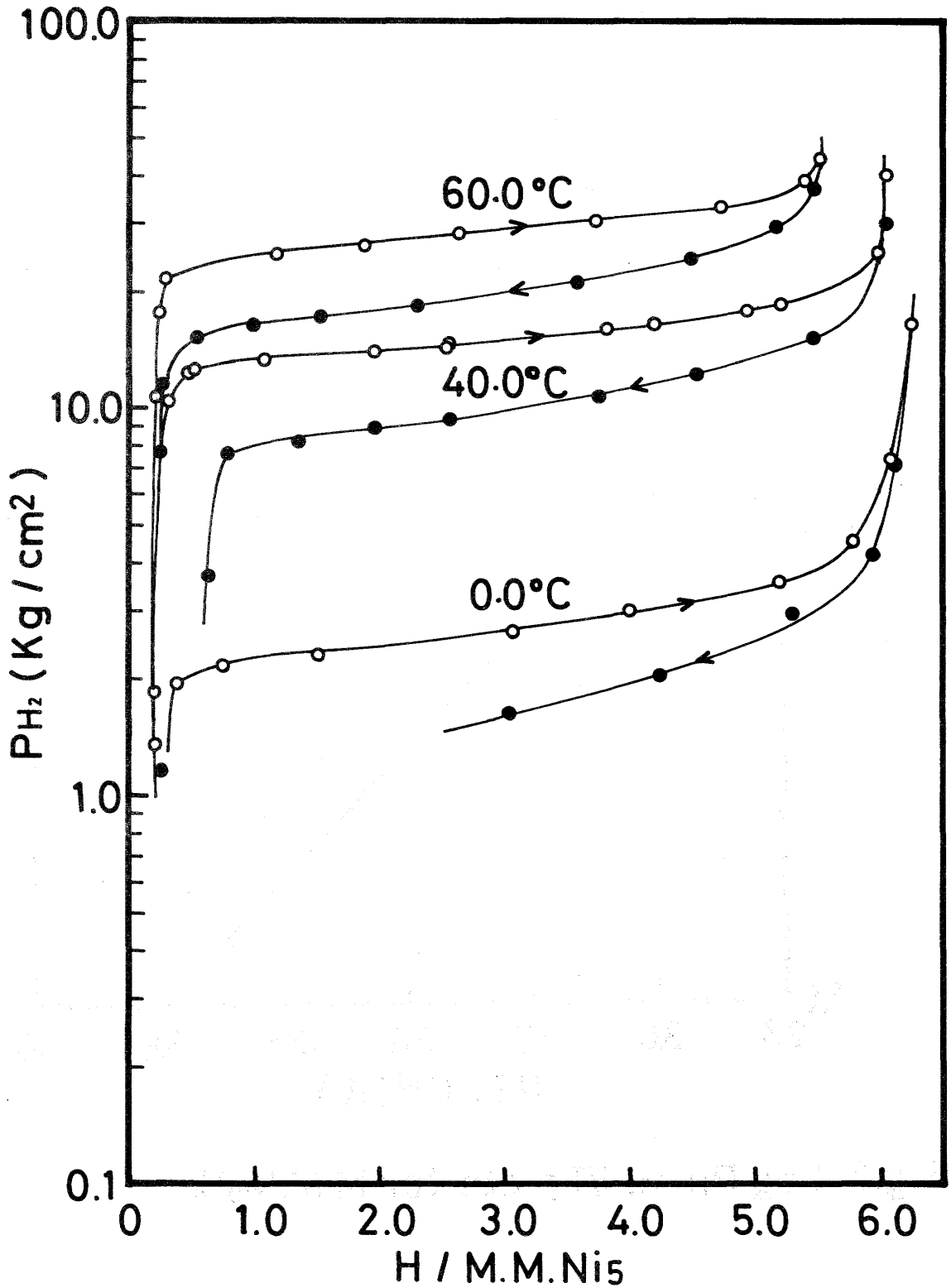


Fig. 1 Absorption - desorption isotherm for M.M.Ni<sub>5</sub> - H system

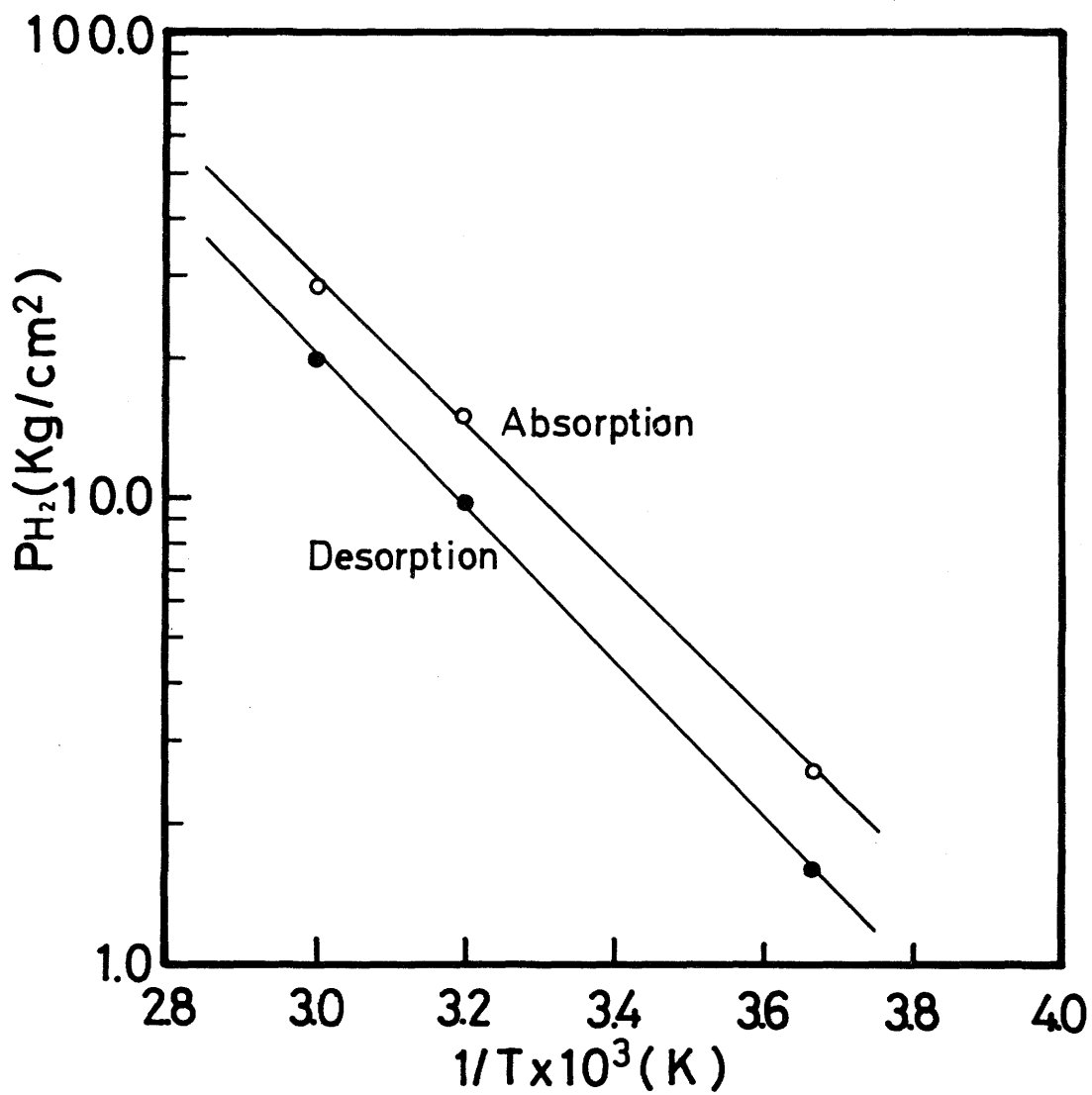


Fig.2 Log  $P_{H_2}$  vs  $1/T$  plots for M.M.Ni<sub>5</sub>H<sub>6</sub>

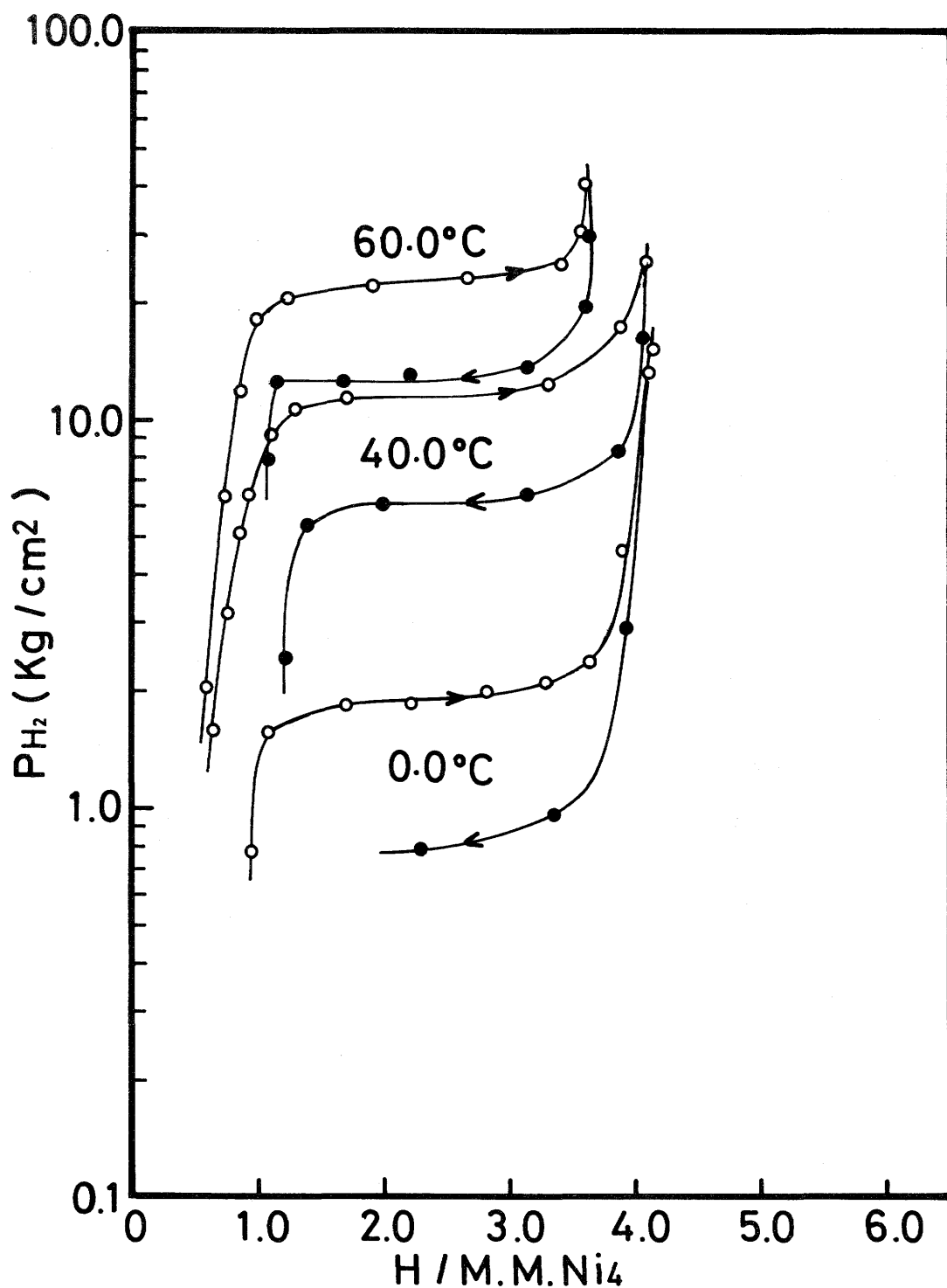


Fig. 3 Absorption - desorption isotherm for M.M.Ni<sub>4</sub> - H system

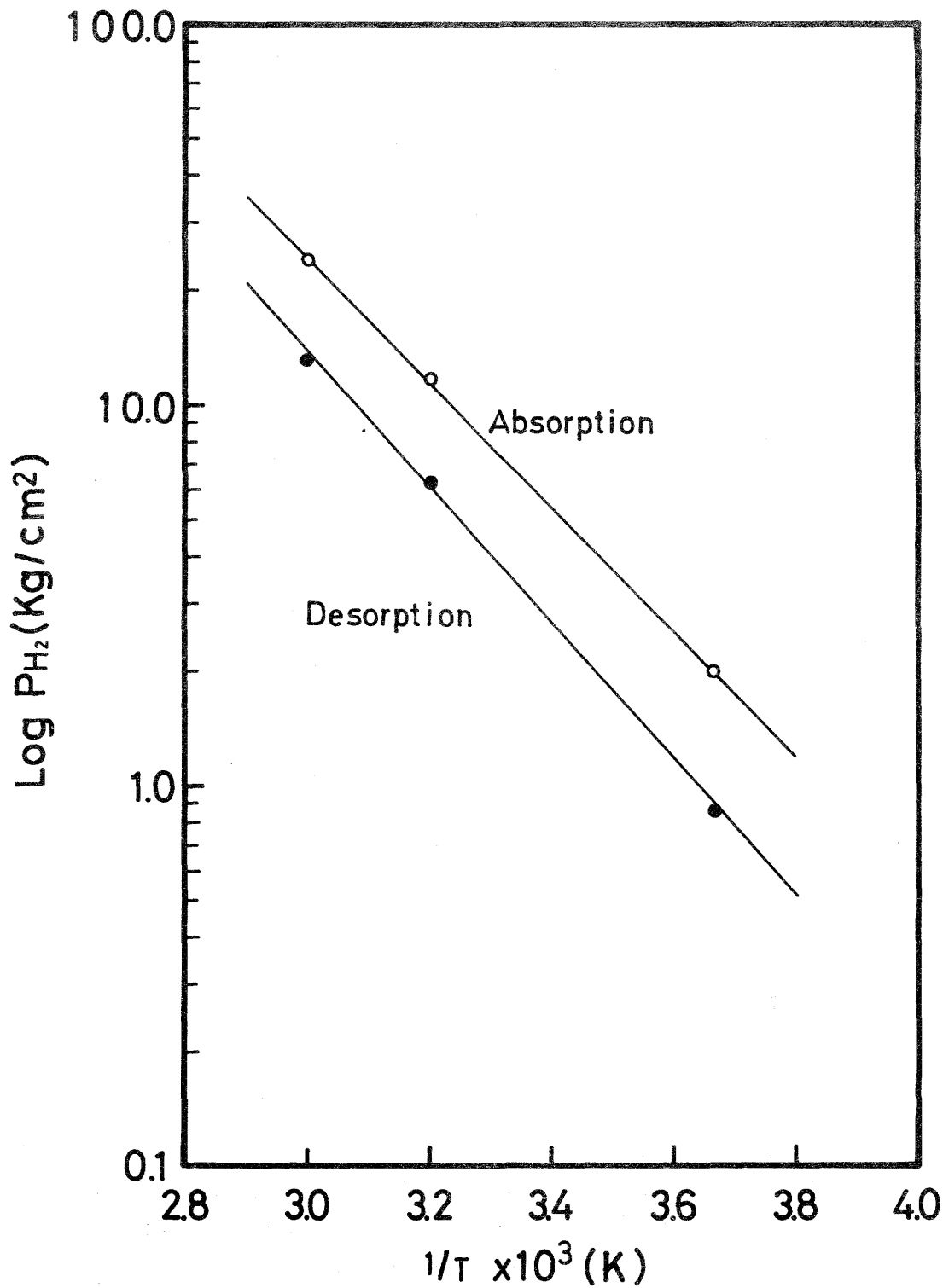


Fig.4 Log P<sub>H<sub>2</sub></sub> vs 1/T plots for M.M.Ni<sub>4</sub>H<sub>6</sub>

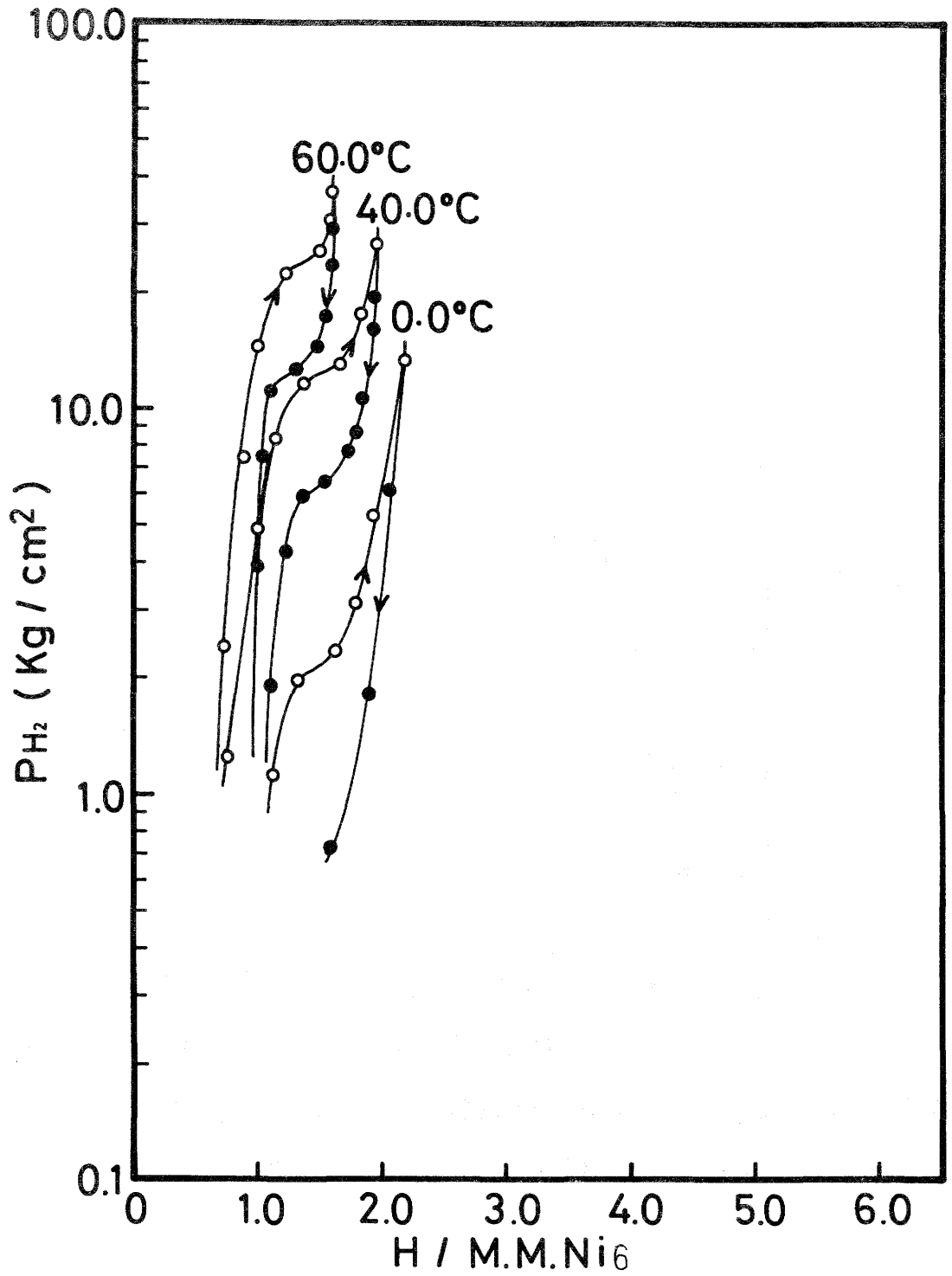


Fig.5 Absorption - desorption isotherm for M.M.Ni<sub>3</sub> - H system

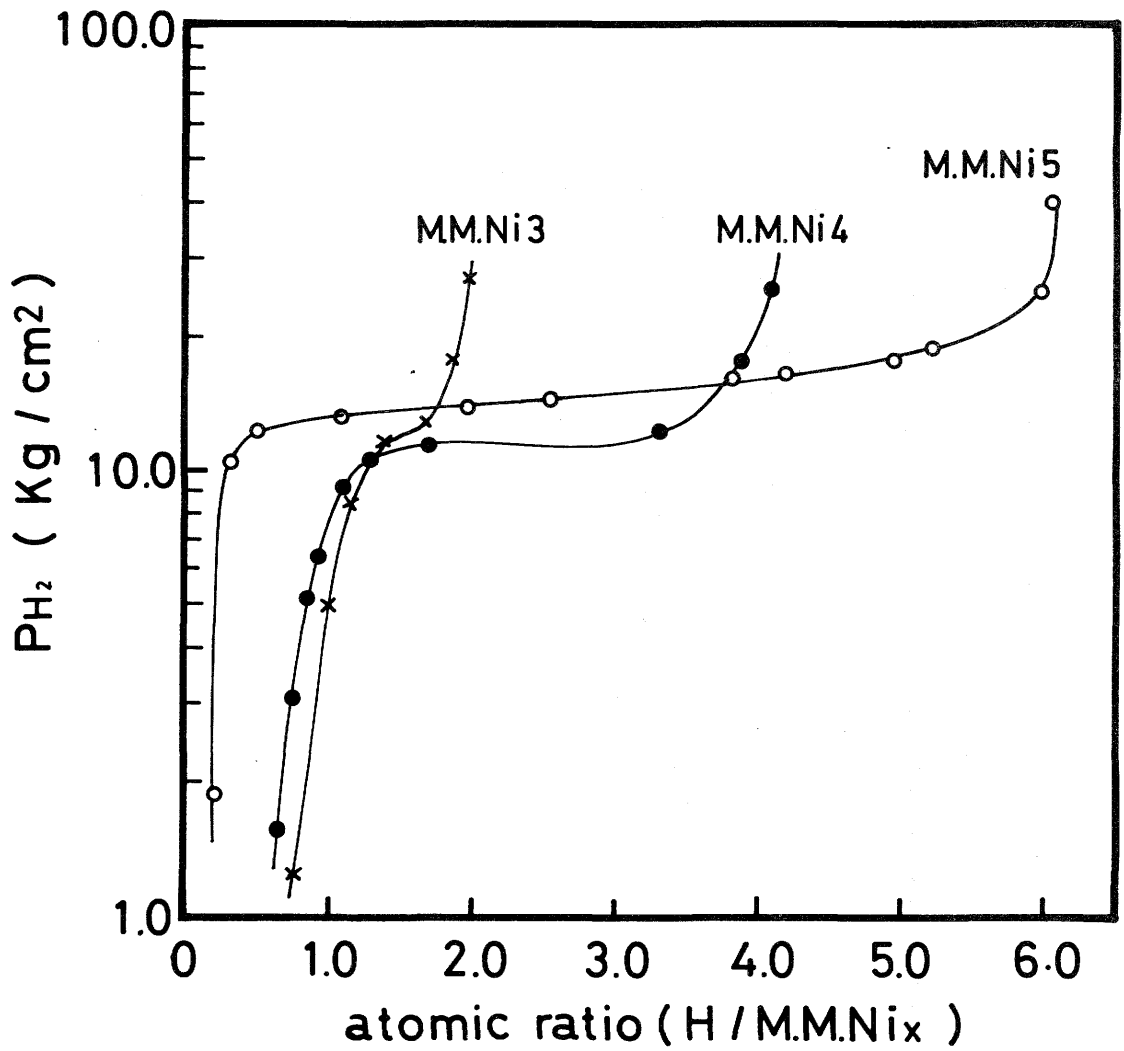


Fig. 6 Absorption isotherms at 40.0°C for M.M.Ni<sub>x</sub> - H system

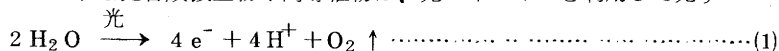
## 2-4 第16回定例研究会

### (a) 微生物による水素発生と蛋白質合成への利用

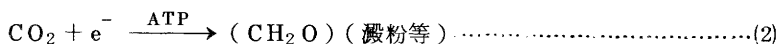
工技院微生物工業技術研究所 大山次郎

#### 1. 太陽エネルギーを利用したH<sub>2</sub>の微生物的発生

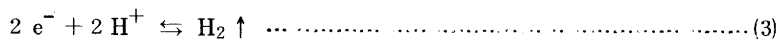
クロレラのような光合成微生物や高等植物は、光エネルギーを利用して先ず



の反応により水からO<sub>2</sub>とe<sup>-</sup>（還元力）を生成し、e<sup>-</sup>は最終的にCO<sub>2</sub>の還元に使われて



となるのが通常であるが、このとき、e<sup>-</sup>がCO<sub>2</sub>還元利用される前に人為的にこれを横取りして



とすることによって、結局



の形式のH<sub>2</sub>大量発生を行わせようとする試みが現在始められている。これはもちろん、炭化水素資源の枯渇に備える太陽エネルギーを利用した新ガス燃料の開発ということが念頭におかれているものである。

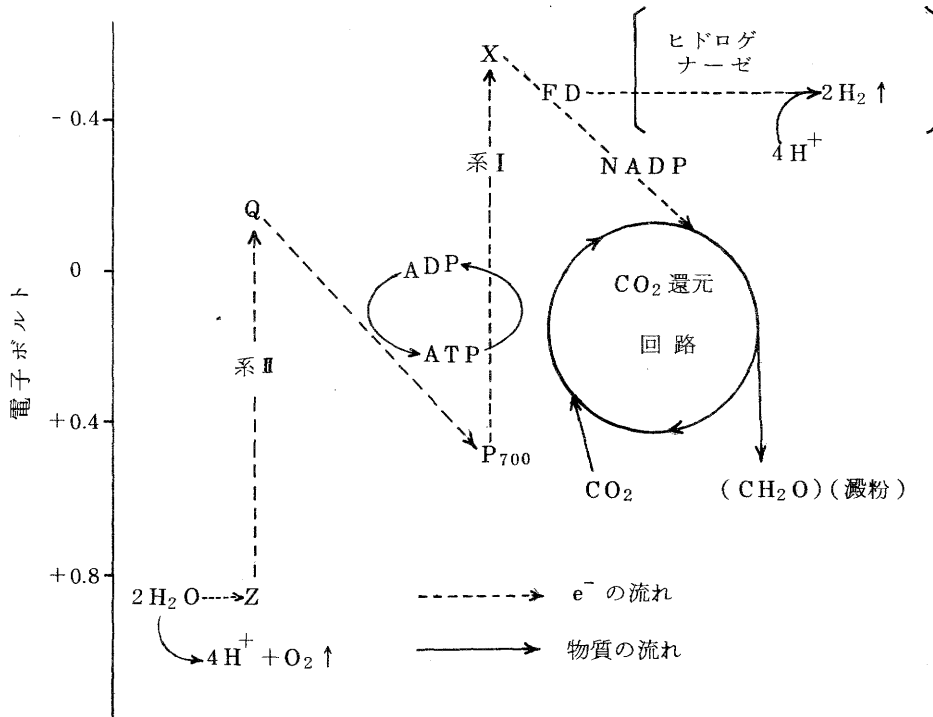
#### a) 光合成反応を利用するH<sub>2</sub>発生の原理

通常の光合成の経路すなわち光化学電子伝達の経路は大略図のように二つの光化学系I及びII（共に葉緑素を含む酵素、色素等の複合体）の働きによって進められる。すなわちH<sub>2</sub>Oは系IIを通じた光エネルギーで励起されて生じる強力な酸化性物質Z（Z, Q, P<sub>700</sub>, X等は、光吸収特性によって存在が考えられている物質）にe<sup>-</sup>を奪われてO<sub>2</sub>とH<sup>+</sup>となる。e<sup>-</sup>は光エネルギーによりZからQへと酸化還元電位の勾配に逆らって移動する（このとき光エネルギーが化学エネルギーに具体的に転換されたと考えることができる。系Iにおいても同様）。e<sup>-</sup>が更にQからP<sub>700</sub>に移動する間にATPが共役して合成される。同様にXまで移動したe<sup>-</sup>はFD（フェレドキシン、含鉄蛋白質）を経てNADPを還元してNADPH（生体内反応に關与する普遍的還元剤）を生成する。NADPHとATP（普遍的力源剤）を適当な酵素系、例えばカルビンのCO<sub>2</sub>還元回路系に投入することによってCO<sub>2</sub>が還元され、結局は澱粉等の炭水化物が生成されることとなる。

以上が緑藻や高等植物における光合成のあらましであるが、図中のXの酸化還元電位は水素電極の電位より低いことが判っているので、e<sup>-</sup>をNADPに渡すことなくヒドロゲナーゼ（(3)式の反応を触媒する酵素）を巧みに作用させることによって、(3)式したがって(4)式のH<sub>2</sub>生成



光合成電子伝達系の模式図



が可能な筈だ、というのがその原理である。

b) 光合成電子伝達系のエネルギー変換効率

図の電子伝達系は直列に接続した2個の太陽電池(系II及びI)とみなすことができる。各光化学系に吸収される光子が最大量子率1で作用するという条件での計算によると、光合成器官に入射する全太陽エネルギーの化学自由エネルギーへの変換(Z→X間)の効率は10~12%とされている。つまり適当な条件下に葉緑体、ヒドロゲナーゼ等を安定よくシステムに組めば、10~12%の効率で太陽光による水分解でH<sub>2</sub>が得られることになる。因みに農業生産における同変換効率は意外に低く、年間を通じた場合、温帯地方で0.1~0.4%、例外的に高率なテキサスやハワイのサトウキビでも2.5%に過ぎない。

c) ヒドロゲナーゼ

ヒドロゲナーゼは(3式)の反応を触媒する酵素で、微生物等に広く分布している。その性質は起源によりいくつかの型があるが、一般にO<sub>2</sub>に対する感受性が強いいため特別の取扱いを必要とする。またN<sub>2</sub>固定性微生物がもつN<sub>2</sub>固定酵素系に伴うヒドロゲナーゼ活性も利用でき、こ

の場合には生細胞のまま H<sub>2</sub> 発生に使えるし、O<sub>2</sub> 耐性という利点もあるが、作用時にかなりの ATP 消費を伴うのでエネルギー効率は悪くなるという意見がある。

#### d) 実験例と今後の問題

うまく行った実験例はかなり少ない。代表的例としてはロンドン大学の K. K. Rao 他 (Biochem. Biophys. Res. Commun. 68, 21, 1976、適切な文献引用もある) の報告が挙げられる。本例では植物の葉緑体、細菌または植物由来の FD、細菌由来のヒドロゲナーゼ等を組み合わせ、更に酸化防止の工夫を加えて光照射し、10 μMH<sub>2</sub>/mg 葉緑素/時間で 6.5 時間の H<sub>2</sub> 発生を得たが、これでも一般光合成のエネルギー変換効率に比べその数%程度の効率にしか当たらないようである。

本 H<sub>2</sub> 発生法を開発するには、①自動酸化性のない安定した光化学反応系を植物等から得ること、②微生物の変異、酵素のマイクロカプセル化、固定化等も考慮しつつ耐 O<sub>2</sub> 性の安定なヒドロゲナーゼを得ること、などが当面必要であると考えられる。

## 2. 微生物生育のエネルギー源としての H<sub>2</sub> の利用 — H<sub>2</sub> の SCP 生産への利用

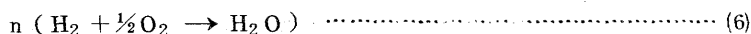
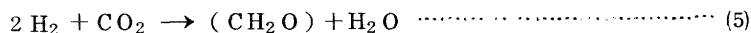
人類が食糧として最終的に依存できる C 資源は CO<sub>2</sub> であるかも知れない。CO<sub>2</sub> は植物、光合成微生物によって固定され有機質化されているが、一方光エネルギーの代わりに H<sub>2</sub> の酸化という化学エネルギーを利用して CO<sub>2</sub> を固定して生育できる水素細菌と呼ばれる微生物が存在している。

本菌はヒドロゲナーゼによって H<sub>2</sub> を活性化し、最終的に e<sup>-</sup> を O<sub>2</sub> に渡して H<sub>2</sub>O を生成する間に ATP を作り、また別途 NAD を還元して還元力 (NADH<sub>2</sub>) を生成し、ATP、NADH<sub>2</sub>、必要な酵素系等の働きで CO<sub>2</sub> を固定し、有機の体成分化するという栄養形式をもつものである。

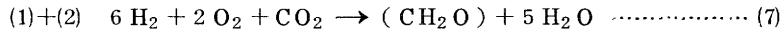
CO<sub>2</sub> を C 源とするときに、その体成化に必要なエネルギーを化学反応に依存するという微生物の栄養の形式は幾つか知られている (例えば NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の酸化、S 化合物の酸化、Fe<sup>2+</sup> の酸化、CO の酸化など) が、水素細菌はこれらのうち抜きんでて生育速度が大きいこと、反応生成物が H<sub>2</sub>O でクリーンであること、将来は低廉な H<sub>2</sub> が利用できる可能性があること、等の理由で、将来炭化水素資源が欠乏したときの SCP (微生物蛋白質) 源として有望視する向きもある。

#### a) 水素細菌の栄養形式

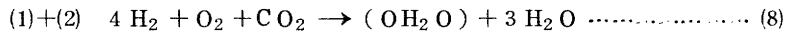
水素細菌による CO<sub>2</sub> の菌体成分化は、基本的には次の(5)、(6)式で表わされる。



(5)式は自由エネルギーがやや増加する反応であるため、自由エネルギーが減少する(6)式を適宜組合せることによって(5)の反応を完結させる形となっている。そのためには(6)式の  $n$  が幾つである必要があるかは、明確にはされていないが、多くの水素細菌では  $n = 4$  又は  $n > 4$  の栄養を行う。すなわち  $n = 4$  では、



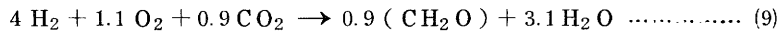
しかし  $n = 2$ 、すなわち



に近いガス代謝で生育できるものも次第に見出されてきており、 $n = 2$  がエネルギー収支の点から限界であろう、という考えが強くなっている。

b) 種々の水素細菌

米国の L. Bongers は 1970 年、3 ℓ 容の培養槽で水素細菌を連続培養し、ガス、菌体等の収支として



の結果を得た。ここで  $(\text{CH}_2\text{O})$  は菌体成分を代表させたものである。本式は(8)式に近似しており、 $n = 2$  型の栄養形式といえる。このとき使用された菌は菌体中蛋白質量が 80% に近く、栄養価も高いという結果も得られている。L. Bongers の培養では、菌は 2 時間弱で 2 倍量になる増殖速度を示したが、この菌より更に速く増殖する水素細菌が最近東大で分離されている。

変わった水素細菌としては微工研で発見された  $\text{N}_2$  固定を伴うものがあり、培養液中に  $\text{NH}_4^+$  等の N 源添加を必要としない。したがってこの菌の培養には、K, P, Fe 等の無機塩液に菌種を植え、培養槽内に  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  を加えていくと片端から SCP ができてくる、という面白いものであるが、生育は現在のところやや遅いし、 $\text{O}_2$  感受性も強い欠点も持っている。

c) SCP 源としての水素細菌の今後の問題

$\text{H}_2$  の価格は現在高いため直ちに工業化ということは考えがたいが、将来の SCP 源としての備えをする意味では、①菌生理の詳細な研究、②優秀菌の分離、改良等を含む培養の効率化、③  $\text{O}_2$  感受性の改良、④安全で効率的なガス培養装置の開発、⑤ SCP としての安全性の入念な確認、等の必要性が挙げられよう。

(b) 天然ガス燃料電池とその近況

東京瓦斯株式会社技術研究所  
エネルギー変換技術研究室長 加藤 襄 二

### (1) はじめに

東京瓦斯、大阪瓦斯の両者は、天然ガスなどの燃料を直接電気に変える燃料電池が、都市のエネルギー供給方式として極めて優れた特性（無公害、高効率、総合エネルギー供給、1図）を持つ画期的な方式であること、又LNGの導入に伴う天然ガス直接転換とも関連させ、米国のガス会社（第2段階35社）が進めている“TARGET”（Team to Advance Research for Gas Energy Transformation Inc. ガスエネルギー変換推進チーム）に昭和47年7月に参加しました。又このTARGET計画は、アポロ計画で開発された技術を応用しようというもので、これを開発したUnited Technologies 社に開発を委託しています。

こゝでは、この計画の近況を述べ、水素関連の情報を若干付け加えたいと考えます。

### (2) 主な経過

TARGET計画の主なスケジュールは、次の4段階に分けられます。

- ① 昭和42～44年（第1段階）  
基礎研究完了
- ② 昭和45～47年（第2段階）  
実用化テスト（PC11型12.5Kwフィールドテスト、他）
- ③ 昭和48～50年（第3段階）  
商品化のための研究開発（PC18型40Kw）
- ④ 昭和51年  
排熱回収を組込んだ研究開発

第2段階では、PC11型を60台、日米加37ヶ所（表1）で合計20万時間のフィールドテストを行いました。日本では大宮市のレストラン、当社浦和営業所、大阪ガス岩崎リクリエーションセンターで夫々約3,000時間のテストを成功裡に行いました。なお天然ガス燃料電池のテストは日本で初めてのものです。

第3段階では、前記テスト結果をふまえ、又市場調査等から規模の大型化、冷却、脱硫処理系統等の改善を行い、PC18型40Kwの開発を行いました。（写真1）

### (3) 現状

昭和50年の6月からPC18型1号機の運転をUT社のハートホードの研究所内で約2,000時間のテストを行い、ついで改造後2号機を運転し、昨年10月からは排熱利用設備をつけ、16件のアパートの模擬負荷で暖房のデモンストレーションを現在行っています。この実験データーでは、総合効率が86～87%にも達し、従来のシステムに比較して、30～40%の

省エネルギーになっています。

研究開発の主眼は公害、効率から更にコスト低減、耐久性、信頼性の改良と量産化等に移って来ています。

#### (4) 今後のスケジュール

PC18型のフィールドテストは昭和54～55年頃行い、又その後試験販売を行い、一方量産設備を検討、建設していく計画です。

50台のフィールドテスト機の製作、別機種の開発、改良研究等にはERDA(米国エネルギー研究開発庁)等米国政府の出資も近く決定され、研究開発は更に進展するものと考えられます。省エネルギーの有望な技術として、我が国でも、国の援助が望まれます。

#### (5) 燃料電池システムの省エネルギー効果と低公害( $\text{NO}_x$ )、PC18の性能

##### ① 燃料電池排熱回収システム

概念図は2図の如くで、70℃の温水、120℃の蒸気が30～40%と発電が40%と合計約80%の熱効率となります。

大型発電所においても、排熱の回収は可能ですが、回収した熱エネルギーを有効に消費する場所が少ないのであまり利用されていません。一方、燃料電池は電力を必要とする場所(オンサイト)で分散して発電するので、回収した熱エネルギーを給湯、暖房に有効に利用できます。

##### ② 燃料電池の適用例

① 独立住宅(5室冷暖房)では従来システムに比較して、一次エネルギー消費量で37%減、 $\text{NO}_x$ 排出量で84%減になります。(3図)

② 集合住宅(54戸、4室冷暖房)では、一次エネルギー消費量で33%減、 $\text{NO}_x$ 排出量で83%減になります。

③ ビジネスホテル(シングル112室、ツイン77室)では、一次エネルギー消費量で35%減、 $\text{NO}_x$ 排出量で77%減になります。

##### ③ PC18の仕様

PC18の詳細仕様は次表の如くです。又プロセスフローを4図に示します。

#### (6) 将来の展望

更に将来の展望としては、燃料電池による都市ガスのトータルエネルギーシステム(照明、給湯、厨房、冷暖房等)が可能の後、又将来の住まいで求められる空气の乾湿調整・浄化、更には廃棄物処理・浄水等の新しいエネルギーニーズも経済的に満たすシステムとしてTEEC(Total Energy and Environmental Conditioning packages:ト

PC - 18 の詳細仕様	
<b>性能</b>	<b>運転および設置環境</b>
定格出力	40 Kw 力率 85 %
発電効率	40 %
ガス消費量	天然ガス 7.8 Nm <sup>3</sup> /hr
過負荷	
モーター始動時	56 Kw
力率	70 %
最大許容電流	300 A
出力様式	120/208V 3相 4線 60Hz
出力品質	
電圧変動	0 ~ 全負荷まで ± 5 %
周波数変動	± 0.005 %
電気時計の精度	± 2分 1年
応答速度	0 ~ 全負荷まで瞬時
重量	2,200 Kg ( 55 kg/Kw)
外装	2.4m × 1.2m × 1.9m 高さ 5.67 m <sup>3</sup>
	監視 必要なし
	作動 0 ~ 全負荷まで自動
	スタートアップ
	手順 半自動
	時間 3時間(将来は30分以下)
	設置場所 室内、戸外、屋上
	設置標高 海拔 2,000 m まで
	回収水量 3.6 ℓ/hr ( 20 Kw 出力時 )
	騒音 50 ホーン ( 3m )

ータルエネルギーおよび環境調整パッケージの略称)をも計画しています。

又別の開発中のプロジェクトでは、NASA、HUD(住宅省)等が主体となり、MIUS (Modular Integrates Utility System 地域トータルユーティリティシステム)プロジェクトでも将来燃料電池を対象に考えております。これは2,000~3,000戸程度の団地を対象にしたもので、自家発電+排熱利用(ごみ焼却熱を含む)+再生水利用で、一種の自己完結型エネルギーシステムにより、エネルギーの多目的利用による節減と、廃棄物を最少化しようというものです。

又次の世代の燃料電池も熔融塩型等が開発されつゝあります。(5図)

#### (7) 水素システムとの関連

6図の如く改質ガス中の水素を利用した新しい考え方のガス機器の研究開発も米国ではIGT (Institute of Gas Technology) 等で進められています。即ち特種バーナー(無焰、自然、無排気)、低温多色光源等です。

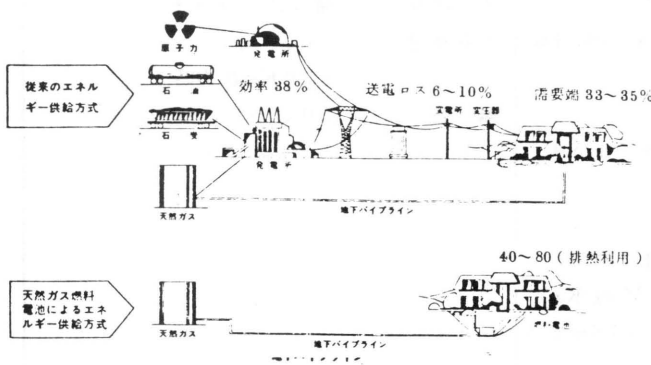
又ニュージャーのPSEG社(Public Service Electric and Gas Co.)では、電力貯蔵システムとして、夜間電力を水素で貯蔵(メタルヒドライド)し、PC11燃料電池で発電する研究が行われています。以上の様な部分的な水素利用が水素システムとして先づ

考えられるかもしれません。

以上

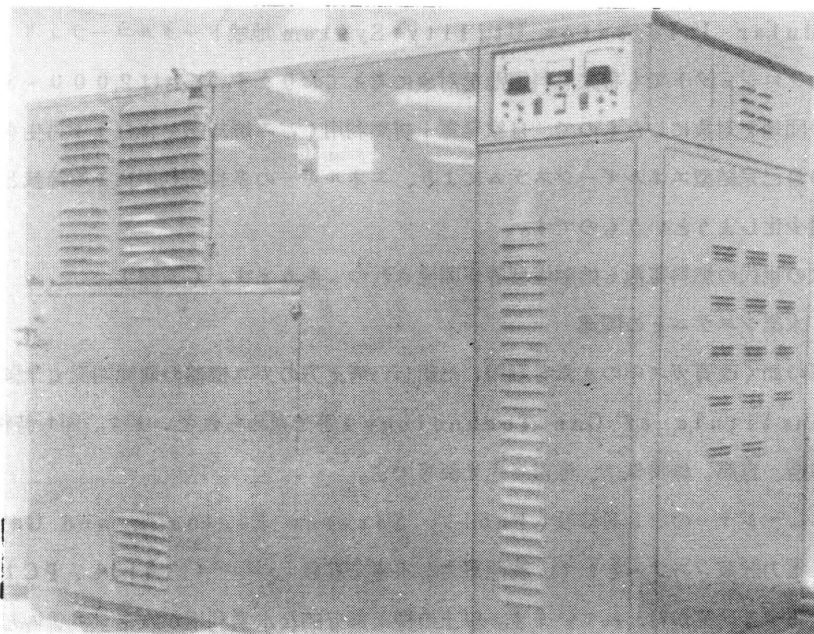
1 表

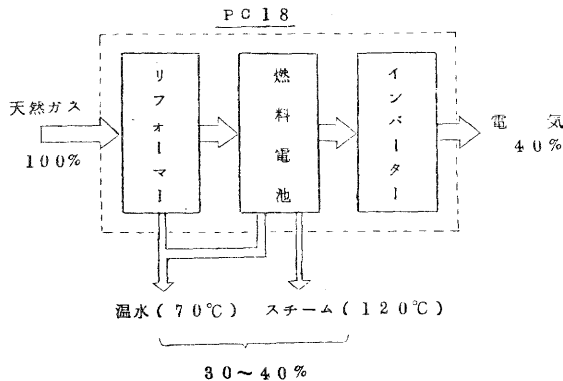
1戸建住宅	16か所	16基
アパ ー ト	6	13
事 務 所	5	10
店 舗	3	5
レ ス ト ラ ン	2	4
工 業 用	3	6
変 電 所	2	6
計	37	60



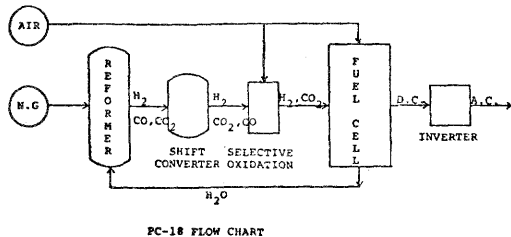
第1図 エネルギー供給方式の簡素・効率化

写真1 PC18型, 40KW

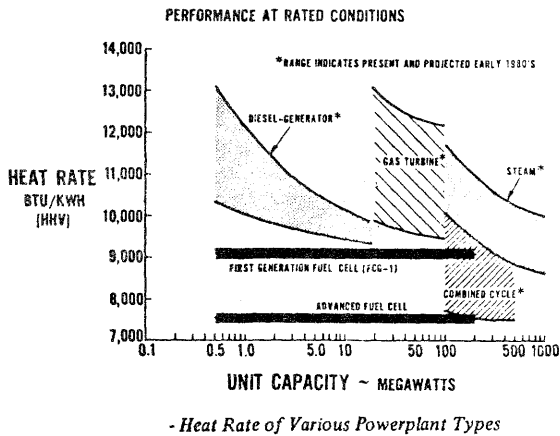




第2図 燃料電池排熱回収システム概念図

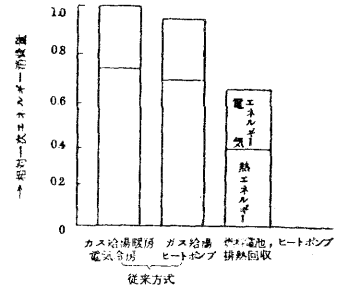


第4図 PC-18のプロセスフロー

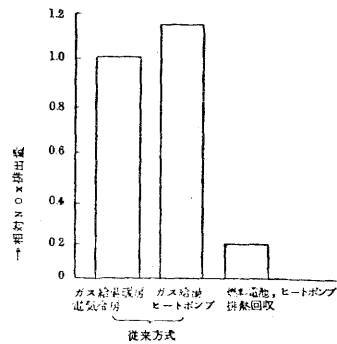


第5図 各種パワープラントの燃料消費率

一次エネルギー消費量 37%削減  
NOx排出量 84%減

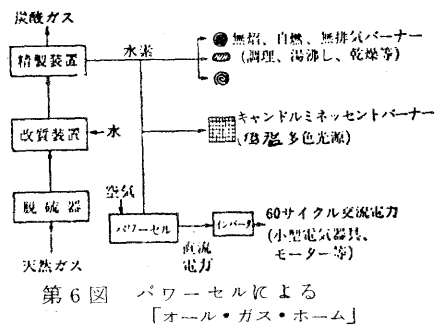


独立住宅における一次エネルギー消費量比較



独立住宅におけるNOx排出量比較

第3図 独立住宅(5室冷暖房)



第6図 パワーセルによる「オール・ガス・ホーム」



### 3. 団体会員特別研究会

昭和51年11月24日、横浜市南区にある横浜国立大学工学部研究センター5階大会議室において、IAHE日本支部設立記念行事として共催されたHESS団体会員特別研究会の講演はつぎの通りである。

#### (1) Hydrogen Utilization - U. S. Outlook 1976 - マイアミ大学教授・IAHE会長 T. Nejat Veziroglu

1976年におけるアメリカ各研究施設における水素エネルギー開発の状況、ERDAのプロジェクト、これからの開発の予想などを約1時間30分にわたって丁寧に説明したものである。内容の記述は省略するが、録音テープは横浜国大工学部太田研究室に保管されていることを付記しておく。  
(文責・太田時男)

#### (2) 分離科学のすすめ

1. 分子科学研究所所長・HESS会長 赤松秀雄
2. 横浜国立大学教授・IAHE日本支部長 太田時男

1. 分離の化学に関する一般的見解と化学の原理の原点への回帰を論じた赤松博士の講演要旨を録音テープによって要述するとつぎのようである。

30年以上も以前、講演者は水成ガスから水素を単離する実験を経験した。その原理はGrahamの法則とよばれるものであって、多孔質膜を通して混合気体を流すと拡散速度の差で水素を単離できる。また、熱拡散法なども試みた。

これに関連してCOやCO<sub>2</sub>を有効に利用するような方法が確立されれば、水成ガスによる方法も見直されるであろう。

Graham(1805-1869)は若くしてロンドン大学の教授になった人であるが、コロイドという概念を提唱したことで知られている。これは気体ではなく溶液中の拡散速度の差による分離法を基礎として発達した概念である。分離化学の祖ともよばれよう。

化学物質は純粋物質の別名であるが、これは分離が基本になる。しかも、この分離は化学的でない分離法によらねばならない。質量分析なども、このように近代化された「物質認識」の手段であるが、短い寿命の反応中間物質などはマイクロ波で存在の認識がなされるに至った。このようにして「物質認識」の方法が根本的に変化してきた。それは「分離」を必要としないで直接分子に基づいて認識される。

一方、こうした「科学的進歩」とsocial needsとのギャップも顕著になり、大量の単離を求めるsocial needs(むしろ人類存在のための要求と言えよう)が化学の研究と遊離しつつあるかのように思われるのは遺憾な気がする。

化学はもともと「物質循環の原理」を追求する学問である。今こそ、social needs に応える意味からも、原点に立帰る時機と考えてよい。そのためには、「分離」は基本の方策であり、水素と同様炭素の循環を求める化学も今後ますます要望されるだろう。 (文責・太田 時 男)

2. Physical Approach to Separation Technology と題した後半の講演を、当日、配布された内容一覧(ここに掲載した)によって要録する。

硝子層の中へダイヤモンドを落したとする。これを探し当てればダイヤモンドはその価値を復活するが、できねばただの屑にすぎない。今日の「分離科学」の価値はこの喩えに値する貴重な評価を得つつある。

木綿や絹は、かつては社会の中の価値の標準であったし、木材は典型的な文明の構築材であった。しかし、こうした生体材料は暴騰した需要に追いつけず、このため人絹(1892)や人造スフ(1908)、

---

## Physical Approach to Separation Technology

Tokio Ohta

Hydrogen Energy Research Laboratories  
Yokohama National University

### I . Introduction

### II. Mechanical Separation

- (i) centrifugal force
- (ii) jetting
- (iii) vibration

### III. Molecular Separation

- (i) desaltation of crude oil  
solubility-difference
- (ii) scavenger

### IV. Thermal Separation

- (i) thermal diffusion  
diffusibility-difference
- (ii) separation of air  
boiling point-difference
- (iii) LNG desulphurization  
freezing point-difference

## V. Electrical Separation

- (i) electrolysis  
    conditions of revival
- (ii) desalination of crude oil
- (iii) electrostatic treatment of dust
- (iv) control of oil burning

## VI. Magnetic Separation

- (i) desulphurization of coal  
    magnetism difference
- (ii) high gradient magnetic separation
  - a. cleaning of industrial wasted water
  - b. hydrogen production chemical cycles
  - c. evolution control of hydrogen from metal-hydride
- (iii) difference in orth- and para-magnetism

## VII. Optical Separation

- (i) multiphoton isotope separation  
    (U235, U238), (D2, H2), (U235, Pu239), (B10, B11),  
    (S32, S34)

## VIII. Theory of Separation

- (i) statistical mechanics of separation

## IX. Conclusion

-----

ベークライト(1909)などの合成材料が登場し、20世紀の石油化学の全盛期へ突入した。

この合成技術の壁は、一つには資源枯渇問題、つぎには環境問題という決定的なものであった。  
氾濫した石油文明の屑の中から資源を再生循環させる珠玉の技術こそ「分離法」であろう。

講演ではエネルギー関係分野の物理的分離法がレビューされた。

(II) 力学的分離法。典型的な方法では、cyclone washing という石炭脱硫の方法が知られている。石炭の中では硫黄は黄鉄鉱( $FeS_2$ )として存在し、その比重は5.1くらいであるが、石炭は1.3~1.6くらいなので、重い媒質を用いて、粉化原炭を洗えば黄鉄鉱だけ沈む。

幾何形状、大きさ、速度などの要素は、すべて分離法に取入れられるが、特に注目すべきものに、遠心方法とジェット噴射法がある。

何れの方法も分離のために要するエネルギーが大きいため環境的要請とかエネルギー付加価値の

高い核利用に応用されている。

ジェット噴射法は混合気体を高压室から低压部へ噴射させた時、進行と直角の方向に軽い気体成分の量が多くなる原理の応用で水の直接熱分解へ利用されると思われる。

(III) 分子的分離法。この名称は正式なものではない。ここでは化学反応によらず分子の物性的特性を利用するという意味で用いた。

興味深い例は原油の脱塩で、1,000 bbℓあたり10～500 Kg含有されるエマルジョンは水を加えて溶かし（油は溶けない点が重要）、これを電界で沈降させて分離する。電界で油とわかれるのも、油は誘電体で塩のエマルジョンは導体であるからで巧妙と言えよう。

scavengerの方法は放射線化学の領域ではよく知られているが、一般にはヨードやニトロシル基が遊離基を補足するので、radical scavengerと呼ばれ知られている。流体中に散在する水素分子はエチレンで収集できることも周知である。

このようにして、特定の分子を特定の担体で集めることができるが、後述の高勾配磁気分離法では排水中の重金属をferric hydro-oxide ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )でくっつけて除去する技術が開発されている。除去できる金属は、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  ……など21種類（Hgは含まれていない）に及ぶ。Magnetic scavengerと呼ばれることもある。

(IV) 熱的分離法。沸点の差を利用する空気分離は代表的なもので、 $-183.0^\circ\text{C}$ で液化する酸素は、 $-195.8^\circ\text{C}$ で液化する窒素と容易に分けられる。

天然ガス（メタン）は $-161.6^\circ\text{C}$ で液化するが中に含まれている硫化水素は $-60.2^\circ\text{C}$ で液化し、メタン液化の温度では固体として析出するので分離しやすい。LNGのクリーン化の秘訣と言えよう。

もし、エネルギー収支を構わなければ水素と一酸化炭素を分けるのに沸点差を用いることもできる。

(V) 電気的分離法。熱や光と異って電気や磁気はエネルギーとして分極化した形態なので分離技術に応用するには最適である。その代表的なものが電気分解である。水の電気分解は電力価格の高騰によって過去の技術になったように見えるが、熱化学法や光化学法とのハイブリッドによってよみがえりつつある。すなわち省電力的水電解が重要な課題になりつつある。

Cottrel式電気集塵器はコロナ放電を利用してダストに電荷を付与し、集塵電極でこれを捕集するものとして広く利用されている。

電気的な方法は非常に数が多い。

(VI) 磁気分離法。黄鉄鉱粒となっている石炭中の硫黄を除去する力学的方法にふれたが、黄鉄鉱の帯磁率が石炭のそれに比して一億倍近くも大きく、しかも石炭は反磁性なので磁気的に分

離するのは極めて有効で、1973年にMITで漏斗から粉体石炭を流し、回転ドラムの上に落とし、ドラムの内部に設置された磁石のため石炭粉と黄鉄鉱粉の落下場所が異なることを利用した方法が開発された。

磁性粒子に働く力は

$$F_m = V\chi H \frac{dH}{dx}$$

で表わせる。Vは体積、 $\chi$ は帯磁率、Hは磁界、 $dH/dx$ は粒子近辺の磁気勾配である。排水中の重金属イオンなどは体積が極めて小さく上の力は非常に小さいのでHを大きくする必要があるが、これにはエネルギーが必要で限界がある。したがって勾配を大きくする。これがHGMS (High Gradient Magnetic Separation) とよばれる。磁極の間へ半径 $5\mu\text{m}$  くらいのステンレススチールのウールを入れ、これに $\text{Fe(OH)}_3$ にくっついた重金属イオンを捕集する。

なお、ヨコハマ・マーク3の鉄-ヨード系水分解サイクルで磁気分離で反応生成物を分離する試みがある。また、鉄・チタン系合金による水素吸蔵・放出を磁気分離を用いて制御する特許もある。

(VII) 光学的分離法。レーザー光による同位元素の分離が主な対象になる。同一元素でもアイソトープでわずかに光の吸収スペクトルが相違する。ある注目したアイソトープの吸収線に精密に同調したレーザー光を照射して、そのアイソトープか、あるいは、それを含んだ分子を選択的に励起させ、この励起状態がもとへ戻らないうちに、つぎのステップの操作(多種多様)によって励起されたアイソトープのみ分離するのがこの方法の筋である。

この可能な条件は、(1) 分離対象が気体であること、(2) 単色性のよい可変波長のレーザーが必要なこと、(3) 励起分子のみに作用して分離する化学的、物理的操作として、光電離、光化学的、あるいは scavenger などを利用する方法が知られている。

レーザー光による分離のエネルギー利用は主として、ウラン235と238を高効率でわけることに対象がおかれる。また、使用済燃料からウラン235とプルトニウム239をわけのにも応用される。アメリカのERDAは1977年度に、この開発だけのために31万ドルの予算を計上した。

以上が極く概略の講演の記述であるが、ここで記した philosophy や個々の具体的方法の他に、統計力学的な分離の理論も必要であり、また、実際に展開されている。このような理論から、例えば、「分離に必要なエネルギーの理論値は常に標準自由エネルギー変化より大きい」ことが証明される。

(太田時男)