

### 3. 解 説

#### 硫化鉱製錬から水素製造へのアプローチ

北海道大学工学部金属工学科

田 中 時 昭

Approach to Hydrogen Production through Sulfide Ores Smelting.

Tokiaki TANAKA

Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering,  
Hokkaido University, 060 Sapporo/Japan.

#### Abstract

Approach to hydrogen production through sulfide ores smelting has been discussed and a few comments on the treatment of sulfide ores based on the production and use of hydrogen have been made.

It would be safe to say that future developments in the field of hydrogen technology may possibly bring about a revolution in the field of metal extraction as we now know it. These developments may, in fact, contribute to the fundamental solution of both energy and environmental pollution problems. With this in mind, there should be no reason to wait for the emergence of a method for producing low-cost hydrogen.

#### I はじめに

銅、鉛、亜鉛等の製錬では、硫化鉱石が不可欠の原料で、その処理法としては、含有硫黄を硫酸として回収する製錬法が古くから定着している。そして、将来ともこれに代る新しい製錬法の出現は考えられないとの見方が今迄強かった。しかしながら、最近不変的と見られていた従来の製錬法に対して、いくつかの否定要因が現われ始めている。

一つは硫酸の過剰生産の問題である。わが国の硫酸の総生産量は、20年前とほとんど変わっておらず、650万t前後にとどまっている。これは硫酸の需要構造が大きく変化したため、全生産量の約60%を生産している非鉄製錬工業にとっては、硫酸の過剰は非鉄地金の生産抑

制にも繋がりがかねない問題として心配されている。このため、鉱石中の硫黄分を貯蔵や輸送に便利な単体硫黄として固定し、同時に金属も回収できる新しい製錬法の開発が強く要望されている。鉱石中の硫黄分を単体硫黄として固定するには、 $\text{SO}_2$ よりも $\text{H}_2\text{S}$ として分離後、クラウス法で処理する方法が有利となるが、 $\text{H}_2\text{S}$ を単に硫黄源としてだけでなく、もっと付加価値の高い水素源としても活用することを考えると、硫化鉱製錬から水素製造への道が一つ出てくる。

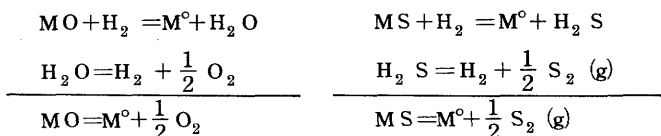
第二として、冶金工業をめぐるエネルギー環境の変化がある。金属製錬工業はエネルギーの多消費産業のため、エネルギー源に大きな変化が起ると、既存の冶金プロセスは直接その影響を受け、新しい冶金法の誕生に繋がった例が過去にいくつか見られる。最近一次エネルギー源に起りつゝある変化は、このような意味で注目に値する。更に二次エネルギーとしての水素の利用、および水からの水素製造技術の進歩等は、将来における冶金工業の大きな質的变化を予測せしめる。

主題の硫化鉱製錬から水素製造へのアプローチは、水の熱化学分解に深く関連している。現在まで提案されている水の熱化学分解では、その原理において冶金反応と共通する点が多い。即ち水素の発生反応に対しては $\text{SO}_2$ が、また酸素の回収には硫酸の熱分解反応を利用したサイクルが数多く提案されており、硫黄の酸化還元反応が水の分解に適しているとの見方もできる。

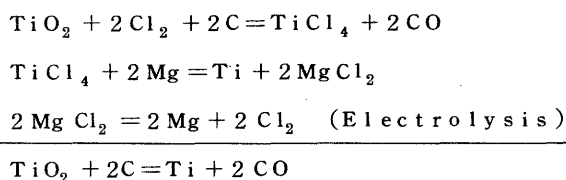
一方、硫化鉱石を取扱う非鉄冶金分野では、銅製錬にみられるように、コークス等の還元剤や燃料を全く用いず、硫黄の空気酸化だけで金属銅を製造している。それ故、冶金サイドから見れば、両者は原理的に同一基盤上にあるとも云える。したがって、水からの水素製造研究に際しても、従来の縦の行き方に対して、冶金という既存のシステムに合わせて水素製造技術の性格を定める横からのアプローチも出てくる。水の熱化学分解では、入力側は水と熱のみであるが、これに適当な冶金副産物を加えることにより、冶金工程中で水素を同時生産することも可能である。このようなオープンシステム的行き方には、水の電解より遙かに少ないエネルギーで水素を製造できるほか、冶金独自の特色ある水素エネルギーの開発研究を展開しうる等の利点もある。

また、水の熱化学分解的考え方を冶金分野でとると、金属酸化物、硫化物の熱化学分解による新しい金属の製錬法になる。

現行の酸化鉱石の製錬では炭素還元になり、金属との結合酸素を $\text{CO}_2$ として廃棄する金属主導のオープンシステム型反応になるに対して、熱化学分解型製錬では金属と酸素の同時回収になる。同様に硫化鉱石では、鉱石を金属と硫黄に分解する全く新しい型の製錬技術の開発として意義づけできる。しかも、水素による還元反応を、水または $\text{H}_2\text{S}$ の熱化学分解反応と組合せると、下記のように酸化物、硫化物の熱化学分解となり、このような意味でも冶金での熱化学分解的考え方が必要となる。



更に、鉱石を水と対比すると、酸素或は硫黄との親和力が非常に大きいため、多量の電気エネルギー、または高温を必要とする金属の製造を、より低質な熱エネルギーの使用により実現する新製錬法の開発研究とも受け止めることができる。水の熱化学分解的発想によるものではないが、結果的に上述の考え方に合致する工業的実例として、クロール法による金属チタンの製錬がある。この方法では、酸素との親和力の大きなチタニウムを、下記のように一旦塩化物に



変えて後金属Mgで還元するもので、TiO<sub>2</sub>の炭素還元をハイブリット型の三段の組合せ反応で実現したことになる。

このように、冶金分野で水の熱化学分解的な考え方をとると、将来の新しい冶金技術の開発のほか、冶金工業と水素製造、ひいては化学工業との複合化も可能となる。

## II 硫化鉱製錬と水素生成反応

硫化鉱製錬プロセスからの中間産物または副生成物のうち、水素製造に利用可能なものとして、Fe(II)化合物、SO<sub>2</sub>、硫黄およびH<sub>2</sub>Sがある。各物質の関与する水素発生反応をTable 1にまとめて掲げた。

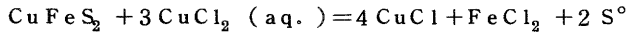
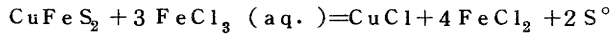
Table 1 Reactions Producing Hydrogen by Using Intermediates or By-Products from Sulfide Smelting

<p>I. Ferrous Compounds.</p> <p>1) <math>3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2</math></p> <p>2) <math>3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2</math></p> <p>3) <math>3\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2</math></p> <p>4) <math>3\text{FeS} + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + 10\text{H}_2</math></p> <p>II. SO<sub>2</sub> Gas</p> <p>1) <math>2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2</math> (Electrolysis)</p> <p>2) <math>\text{MO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MSO}_4 + \text{H}_2</math></p> <p>III. S*</p> <p>1) <math>4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^* = 3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4</math></p> <p>a) <math>6\text{HI} = 3\text{H}_2 + 3\text{I}_2</math>  <math>3\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2 = 6\text{HI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4</math>  <math>2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}^* = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2</math></p> <p>b) <math>6\text{HBr} = 3\text{H}_2 + 3\text{Br}_2</math> (Electrolysis)  <math>3\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^* = 6\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4</math></p>	<p>IV. H<sub>2</sub>S gas</p> <p>1) <math>4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = 4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4</math></p> <p>a) <math>8\text{HBr} = 4\text{H}_2 + 4\text{Br}_2</math> (Electrolysis)  <math>\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HBr} + \text{S}^*</math>  <math>4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^* + 3\text{Br}_2 = 6\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4</math></p> <p>2) <math>\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{SO}_2</math></p> <p>a) <math>\text{M} + \text{H}_2\text{S} = \text{MS} + \text{H}_2</math>  <math>\text{MS} + \text{O}_2 = \text{M} + \text{SO}_2</math>  (M: Ag, Pb, Cu)</p> <p>3) <math>\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})</math></p> <p>a) <math>\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2\text{S} = 3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^*</math>  <math>3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2</math></p> <p>b) <math>\text{M} + \text{H}_2\text{S} = \text{MS} + \text{H}_2</math>  <math>\text{MS} = \text{M} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})</math></p> <p>c) <math>\text{M}_x\text{S}_y + z\text{H}_2\text{S} = \text{M}_x\text{S}_{y+z} + z\text{H}_2</math>  <math>\text{M}_x\text{S}_{y+z} = \text{M}_x\text{S}_y + z\text{S}^*</math></p>
---	--

## Fe(II) 化合物と水素

### FeCl<sub>2</sub> の高温加水分解反応の冶金への利用<sup>1)</sup>

硫化鉄製錬での FeCl<sub>2</sub> の大きな発生源としては、下記反応に基づく FeCl<sub>3</sub> または CuCl<sub>2</sub> による銅精鉄の浸出がある。2), 3)

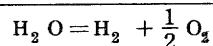
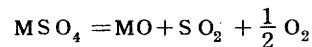
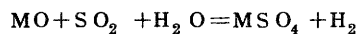


この方法では、鉄石中の硫黄分を単体硫黄として固定できるほか、鉄石中の銅分が CuCl として抽出されるため、通常の Cu(II) 塩からの銅への還元比べ、エネルギー的に有利なこと等が利点となるが、反面多量に生成する FeCl<sub>2</sub> の処理が問題となる。

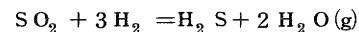
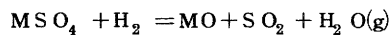
FeCl<sub>2</sub> の高温加水分解反応は、Ispra 研究所の Mark-9 中で水素発生反応として取り上げられたが、水の水素への変換率が低く、経済的に不利との理由から実用化の対象から外されている。しかし、500~600℃の高温状態で排出される加水分解ガスを、そのまま金属への水素還元利用できれば、水素源としてだけでなく、熱効率、鉄分の回収の上からも望ましい。たゞ、この反応からのガスは、水素濃度が低く、HCl ガスを含んでいるから、金属製錬に適用する場合、どのような用い方をしたら、この種ガスの特徴を発揮できるかが問題となる。一例として金属硫酸塩の還元への利用について以下に述べる。

金属硫酸塩の水素還元には、冶金学的にも多くの特徴がある。一つは、還元温度が低く、廃熱或は太陽熱等の低質エネルギーの冶金への利用の可能性があること、第二は水素の利用効率が高いこと、第三は発熱反応になる場合もあり、熱的に有利なこと、その他 Jülich 研究所提案の下記二段の熱化学サイクル<sup>5)</sup>を検討する上でも意義がある。

#### Jülich Process



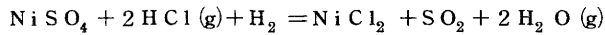
硫酸塩の水素還元では、次の H<sub>2</sub>S の生成反応を考慮する必要がある。



上記 SO<sub>2</sub> の水素還元反応の平衡定数は、800 K で 10.2 となり、大きく右に片寄るから発生 SO<sub>2</sub> は、ほとんど全部 H<sub>2</sub>S に変るとみなければならない。しかし、還元時の生成ガス中には H<sub>2</sub>S は検出されなかった。このことから、硫酸銅の水素還元で硫化銅の生成が起らず、金属銅のみが得られるのは、還元によって生じた金属銅が、上記 H<sub>2</sub>S の生成反応に対して触媒作用を有しないため、平衡論的には硫化物が安定になるにもかかわらず、金属銅のみを生じると解釈できる。これに対して、還元金属が触媒作用を持つ場合には、H<sub>2</sub>S を生じ、直ちに還

元金属と反応して硫化物として固定されるので、排出ガス中には $\text{H}_2\text{S}$  は検出されないことになる。

このように、銅以外の硫酸塩を水素のみで還元すると、硫化物の同時生成が避けたいが、 $\text{FeCl}_2$  の高温加水分解ガスを硫酸ニッケルの還元を利用すると、硫化物は反応後期にのみ検出され、初期および中期には未反応の硫酸ニッケルのほか、 $\text{NiCl}_2$ 、金属 $\text{Ni}$  が生じていることがわかった。それ故、 $\text{HCl}$  を含む水素による還元では、下記の $\text{NiCl}_2$  の生成反応が優



先的に起り、次いで $\text{NiCl}_2$  の水素還元により金属 $\text{Ni}$  を生じることになる。

以上の結果から、硫酸ニッケルの水素還元では、水素濃度の高いガスを使用するよりも、むしろ $\text{FeCl}_2$  の高温加水分解ガスのように水素濃度が低く、 $\text{HCl}$  ガスを含むような還元ガスの方が有利となる。

### 水素回収への $\text{FeS}$ の利用<sup>6)</sup>

硫化物による水素回収法として、磁硫鉄鉱 $\text{FeS}$  と水蒸気間の反応の利用がある。実験結果の一例をFig. 1に示したが、水素発生は磁硫鉄鉱の非化学量論組成により大きく影響を受け

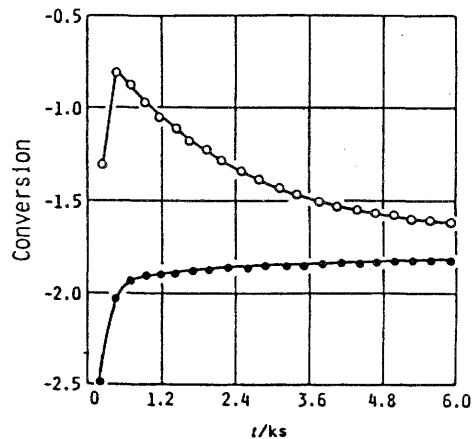


Fig. 1 Effect of S content in  $\text{FeS}_{1+x}$  on hydrogen evolution for the  $\text{FeS}-\text{H}_2\text{O}$  reaction at 1100 K.  
○: 50 at% S, ●: 52 at% S

る。これは $\text{FeS}_{1+x}$  中の鉄および硫黄の活量の大きさに依存して、いずれか成分の酸化が起り、水素発生が引き起されるためによる。しかも、Fig. 1の結果から明らかなように、水素発生には硫黄の酸化よりも $\text{Fe}(\text{II})$ の酸化の方が有利となるから、高い水素濃度を得るには、 $\text{FeS}_{1+x}$  中の $\text{Fe}$ の活量を高めること、即ちガス相中の $\text{P}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{P}_{\text{H}_2}$ 比を下げることを望ましい。それで、 $\text{FeS}_{1+x}$  に $\text{CaO}$ を添加し、発生 $\text{H}_2\text{S}$ を強制的に除去する方法について検討した。Fig. 2の実験結果によれば、 $\text{CaO}$ の添加効果は大きく、反応初期には最高50%まで水素濃度の上昇が見られたが、その後急速に減少した。原因は $\text{CaO}$ 表面に $\text{CaS}$ を生じ、

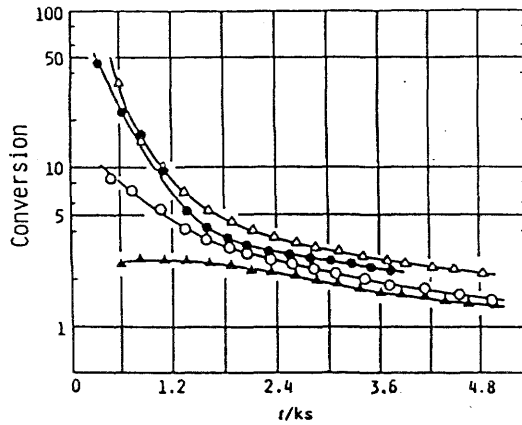
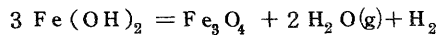


Fig. 2 Effect of CaO on hydrogen evolution for the FeS-H<sub>2</sub>O reaction at various temperatures.  
 △: 990 K (2CaO+FeS), ●: 1084 K (CaO+FeS),  
 ○: 976 K (CaO+FeS), ▲: 779 K (CaO+FeS)

反応の有効表面積が減るためによる。

### 水酸化第一鉄の熱分解反応<sup>7)</sup>

Fe(II)の酸化による水素発生で注目される反応に、下記の熱分解反応がある。



この反応は、ボイラー鋼板の高温水腐蝕で Schikorr 反応として良く知られているが<sup>8),9)</sup> 水素発生反応としての利用研究は未だ行なわれていない。実験結果を Fig. 3 に示したが、水素の発生温度は 300℃ と著しく低くなる。

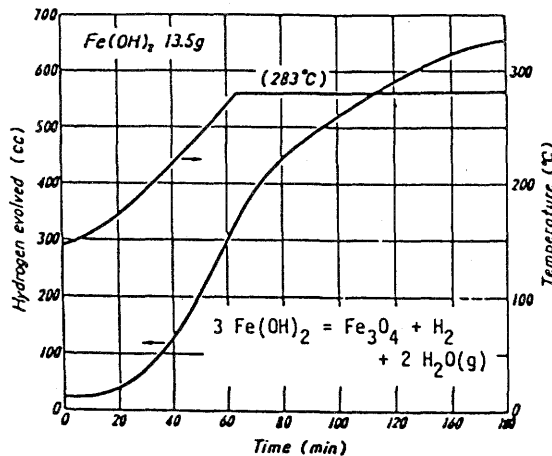


Fig. 3 Effect of temperature on hydrogen evolution during thermal decomposition of ferrous hydroxide.

### H<sub>2</sub>Sからの水素の回収

H<sub>2</sub>S の関与する水の熱化学分解法として、今迄 Ispra Mark-4<sup>10)</sup>, Univ. Kentucky,<sup>10)</sup>

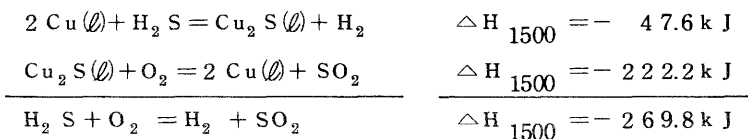
Los Alamos<sup>12)</sup>等の提案があるが、 $H_2S$ はHI或はHBrの生成自由エネルギーに近い値を有するにもかかわらず、水素源としての利用研究は非常に少ない。また、硫化鉱石の製錬サイドからみると、硫化鉱石には閃亜鉛鉱、磁硫鉄鉱のように酸に易溶性で、 $H_2S$ の発生源として活用できるものが多量にある。更に水素源としての $H_2S$ の活用は、石油の脱硫精製、サワーガスの処理とも密接に関連しており、実用的にも重要な反応となる。

硫化鉱の製錬を背景にした場合、 $H_2S$ からの水素の回収法として、Table 1中のⅣの反応による各種方法が考えられる。

### 金属による分解

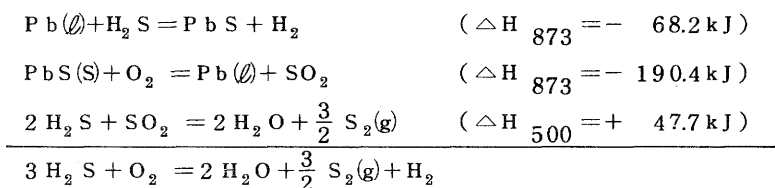
金属- $H_2S$ 系での平衡水素濃度は著しく高く、鉄、銅、ニッケルでは99%を越える。しかも発熱反応になるから、 $H_2S$ からの水素回収には極めて有効である。たゞ、固体金属表面での硫化物皮膜による反応阻害と、硫化物からの金属の再生困難が大きな欠点となる。前者の回避策としては液体金属の適用が、また後者に対しては硫化鉱石の製錬反応の利用、例えば銅または鉛の硫化物の空気酸化による金属の再生が考えられる。

この種反応による水素製造法として、銅転炉への $H_2S$ の吹き込み処理がある。転炉中で下記二つの反応を交互に繰返す方法で、反応はすべて発熱となり、熱的にも有利で、銅製錬での



水素製造法として最も現実的なアプローチとみられる。

同様の組合せ反応が鉛についても可能である。上述の銅の場合と比較して、鉛では600℃と硫化温度が著しく低くなるほか、平衡水素濃度も99%以上と高い。



鉛熔体中への $H_2S$ の吹き込みでは、1wt%程度のNiの添加が反応を著しく促進し、また1wt% Cuを含む熔融鉛の硫化では、熔体表面への $H_2S$ の吹きつけだけで、吹き込みに近い水素生成が期待できる。(Fig. 4参照)

一方、硫化鉛からの金属鉛の再生法としては、鉛製錬反応を利用する方法がある。Fig. 5の酸素-硫黄ポテンシャル図によれば、 $SO_2$ 分圧を低めると、金属鉛の安定領域に落ち易くなるから、不活性ガスによる空気稀釈、または減圧等の方法により、酸素分圧を下げると、750~800℃で硫化鉛を酸化焙焼することにより硫酸塩、塩基性硫酸塩の生成なしに金属鉛を再生できる。<sup>14)</sup>

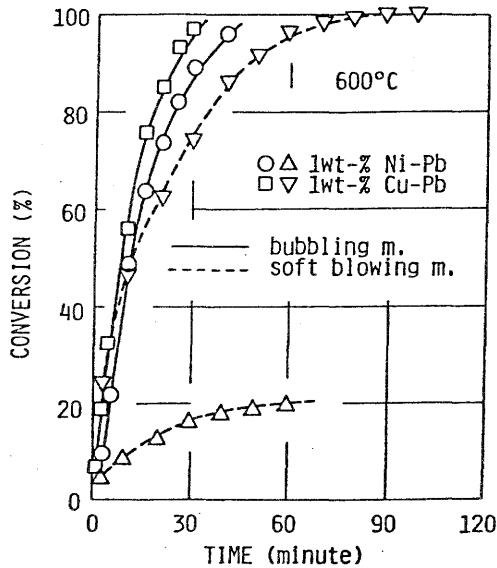


Fig. 4 Conversion of H<sub>2</sub>S into H<sub>2</sub> vs reaction time plot for the reaction of molten Pb containing Ni or Cu with H<sub>2</sub>S, compared bubbling with soft blowing at the surface.

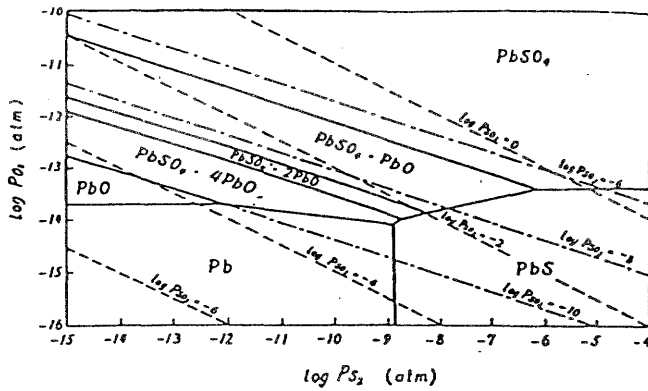
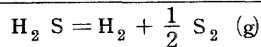
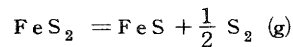
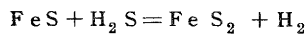


Fig. 5 Sulfur-oxygen potential diagram for Pb-S-O<sub>2</sub> system at 680°C.

### 金属硫化物によるH<sub>2</sub>Sの熱化学分解

#### i) 硫化ニッケルによる熱化学分解

H<sub>2</sub>Sの熱化学分解用硫化物としては、鉄、ニッケル等の遷移金属硫化物が取り上げられており、その代表的な例が下記FeS-FeS<sub>2</sub>系反応の利用である。



しかしながら、FeSの非化学量論組成が500°Cで50.0~54.5 at%と小さく、しかも、この狭い組成域で、平衡水素濃度はほぼ100%から10%と急変するから、FeS<sub>2</sub>まで



硫化すると高濃度の水素は得られない。

硫化物の選定に際しては、更に固体内拡散も重要となる。一般に多硫化物中での金属の拡散は、低級硫化物に比べ著しく困難となる。例えば、前述の  $\text{FeS}$  と  $\text{FeS}_2$  の比較では、拡散係数に約三桁の差がある。<sup>15)</sup> 同じ現象が硫化ニッケルについても見られた。<sup>16)</sup> Fig. 6 に実験結果を、また Fig. 7 に  $\text{Ni-S}$  系の平衡水素濃度を示したが、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  から  $\text{NiS}$  への硫化速度は比較的大きく、平衡水素濃度も 500℃ で 80% 以上になる。

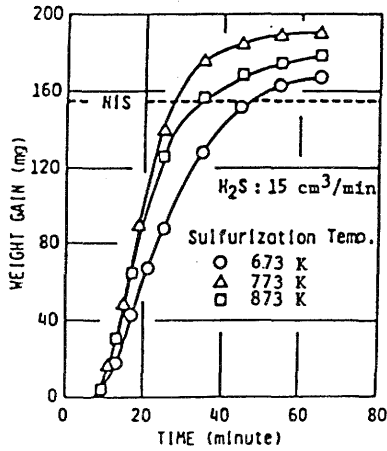


Fig. 6 Rate of sulfurization of  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  with  $\text{H}_2\text{S}$ .

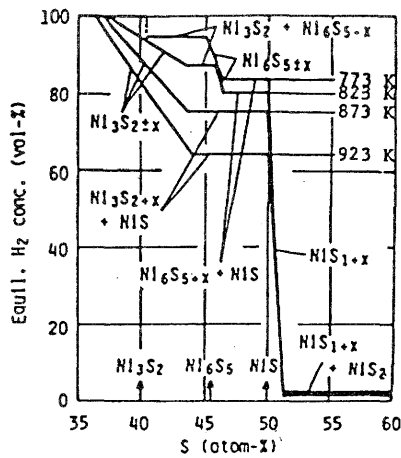


Fig. 7 Equilibrium hydrogen concentration as a function of sulfur content of the  $\text{Ni-S}$  binary system.

以上の熱力学的検討および実験結果に基づき、下記二段の熱化学サイクルについて実験を実施し、Fig. 8の結果を得た。<sup>16)</sup>

水素回収反応  $\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S} = 3\text{NiS} + \text{H}_2$  (常圧反応)

硫黄回収反応  $3\text{NiS} = \text{Ni}_3\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})$  (減圧熱分解)

総括反応  $\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})$

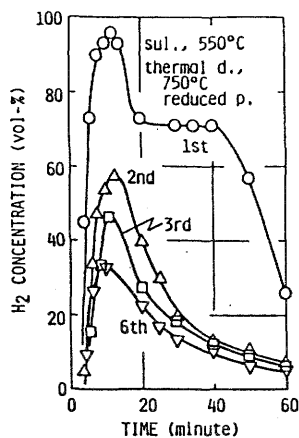


Fig. 8 Hydrogen concentration curves obtained from repetition of the cycle using sulfuration of  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  with  $\text{H}_2\text{S}$  and the subsequent thermal decomposition of the resulting  $\text{NiS}$ .

第1回目の  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  の硫化では高濃度の水素が得られるが、サイクル毎に水素濃度は減少した。原因は800℃での脱硫時に、一部液相を生じ、粉末試料が凝集塊状化し、脱硫が妨げられることによる。このため、アルミナ粉末を混合する方法について検討した。Fig. 9に約40 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加時の結果を掲げたが、二回目以降ほぼ同一の水素生成挙動を示し、サイクル毎の水素濃度の低下を防止できることがわかった。

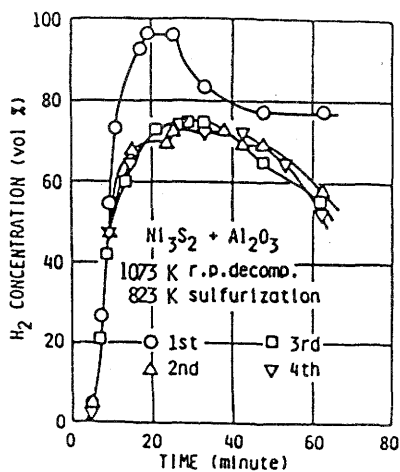


Fig. 9 Change in hydrogen concentration with reaction time for the cyclic experiments in the presence of alumina.

しかし、充填量が多くなると、減圧熱分解の際、充填層内での圧力損失が大きくなるため真空度を上げるよりも粉体を攪拌する方が、脱硫の促進に効果があった。それで、硫化ニッケルをケイソウ土に担持した圧縮成型ブリケット（ $3\phi \times 4\text{mm}$ ，4.3.1 wt % Ni）約120gを用い、サイクル試験を実施した。得られた最適条件および総合試験成績をTable 2にまとめて示したが、前述の障害を大巾に改善することができた。

Table 2 Survey of the effective conditions for thermochemical splitting of  $\text{H}_2\text{S}$  by using kieselguhr briquettes containing finely dispersed nickel sulfide.

Conditions for the Reactions

	Thermal Decomposition	Sulfurization
1) Temperature :	800°C	500°C
2) Duration of reaction :	60 min	60 min
3) Pressure :	0.3 kPa	101 kPa
4) Space Velocity :	25 ( Ar leak )	38 ( $\text{H}_2\text{S}$ )

Briquettes

- 1) Ni Content : 43.1 wt-%
- 2) Capacity for  $\text{H}_2$  Production : 27.7 l  $\text{H}_2$  / kg hr Briquettes

Product Gas

- 1) Average  $\text{H}_2$  Concentration : 78.0 vol-%

得られた最適条件および物質収支を基に、仮定条件として硫化時の発熱と生成物の冷却時の放熱の回収は考慮せず、かつ生成硫黄の熱価値も計算に入れないとして、本方法での熱効率の概算値を求めた。1 mol  $\text{H}_2$  / hr 当りの製造に必要な総熱量は Fig. 10 に示すように 97.6 kcal となる。生成水素の熱価値として  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  1 mol 当りの生成熱、または生成自由エネルギーをとると、熱効率はそれぞれ 59% および 56% となる。

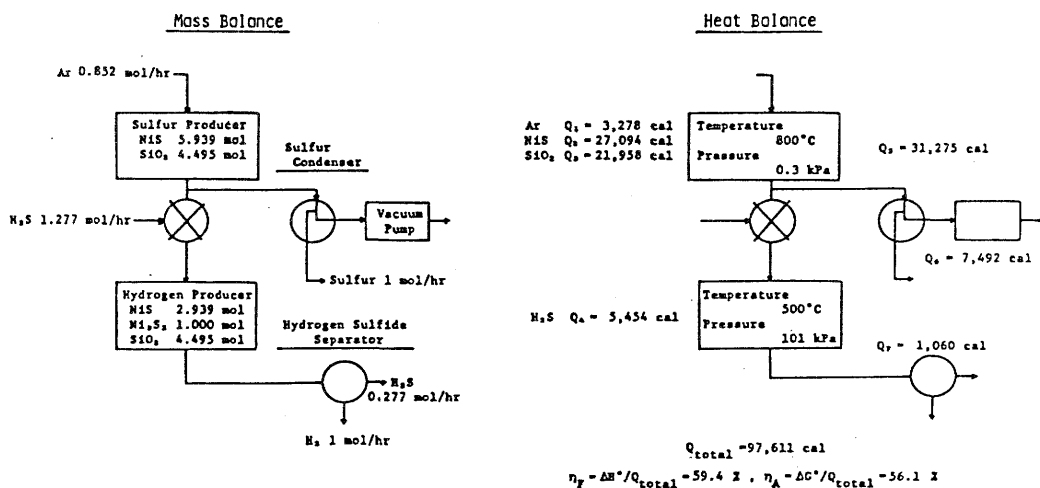


Fig. 10 Mass and heat balance for the cyclic reactions using kieselguhr briquettes with finely dispersed nickel sulfide. ( Hydrogen production is 1 mol / hr )

ii) Ni - Cr - S系硫化物によるH<sub>2</sub>Sの熱化学分解

上述のケイソウ土ブリケットを用い、サイクル試験を繰り返すと、少なくとも8回目まではほとんど同一の水素生成挙動が得られたが、32回目のサイクルでは、Fig. 11に明らかなように、水素濃度の経時変化曲線中の停滞部分が消え、水素生成量も低下した。

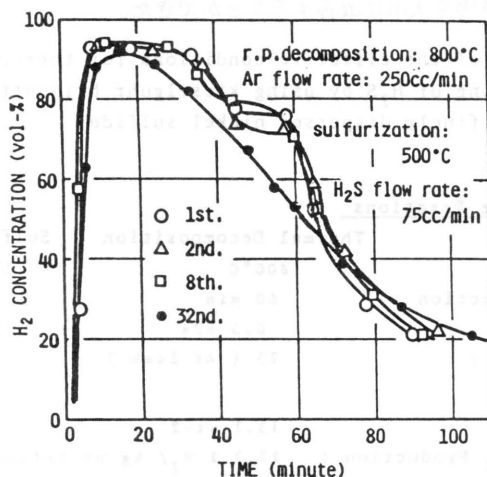


Fig.11 Change in the curves of hydrogen concentration vs reaction time with cyclic experiments.

ブリケット内部の状態を調べたところ、最初均一に分散していた硫化ニッケルが、中心部に芯状に偏析を起しているのがわかった。( Fig. 12 )

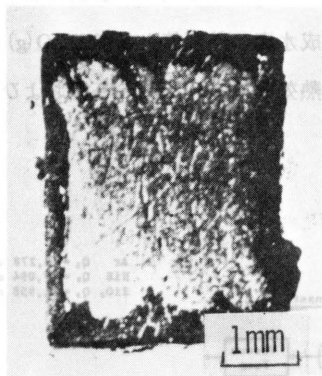


Fig.12 Cross section of a kieselguhr briquette. Photograph shows segregation of nickel sulfide. ( Nickel sulfide has the lighter appearance )

このような偏析を防止するため、融点が高く、またH<sub>2</sub>Sと反応して水素を発生しうるような硫化物で、ケイソウ土を置換えることについて検討した結果、Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の添加が有効なことがわかった。

Ni / Cr 原子比 1 の合成試料についての実験結果によれば、硫化温度が 350℃ と低いにもかかわらず 80% 近い水素濃度を与えることから、 $Cr_2S_3$  は  $Ni_3S_2$  と  $H_2S$  間の反応に対して著しい活性化作用を持つことが云える。( Fig. 13 )

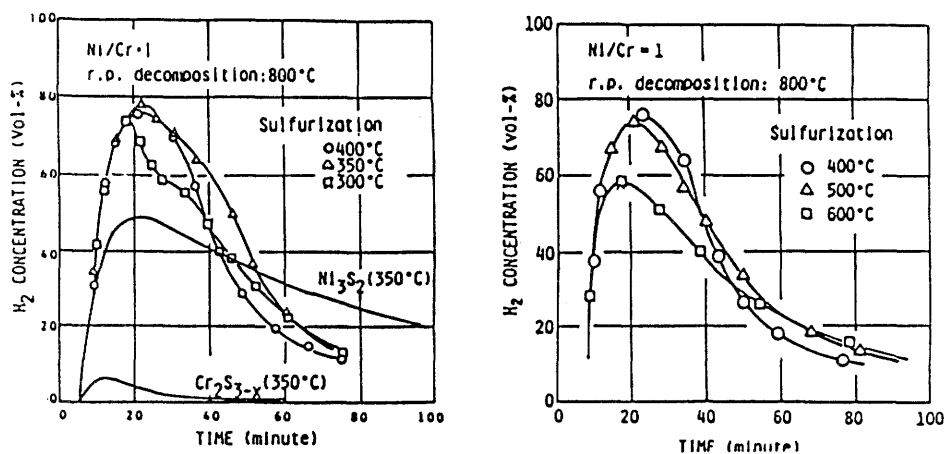


Fig. 13 Variation of  $H_2$  concentration curves with sulfuration temperature. ( Ni/Cr atomic ratio in a briquette is 1 )

原因については、Ni - Cr - S 系の複硫化物として、 $Cr_3S_4$  型の  $NiCr_2S_4$  の存在が報告されている。<sup>17)</sup> それ故、 $Cr_2S_3$  を添加すると、Ni の一部が  $NiCr_2S_4$  になることが推定される。このため  $NiCr_2S_4$  を合成し、その水素生成挙動を調べたところ、300℃ で最高約 78% の水素濃度が観測され、前述の Ni / Cr 原子比 1 の試料と同様、低温での硫化特性が確認された。( Fig. 14 )

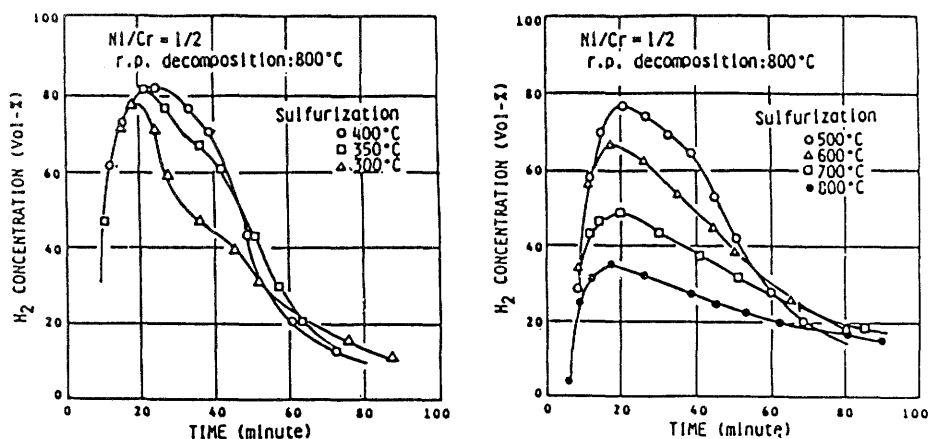


Fig. 14 Variation of  $H_2$  concentration curves with sulfuration temperature. ( Ni/Cr atomic ratio in a briquette is 1/2 )

更に顕微鏡、X線回折による実験から、Ni および Cr の存在状態として次の事がわかった。

Ni/Cr 原子比 2 の硫化物では、800℃、0.13 kPa、Ar リーク、1 hr での減圧熱分解条件下で、低融点の Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 型と Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型の二相に分解するに対して、原子比が 1 以下の合成試料では、硫化、熱分解両試料とも凡て NiCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 型单相状態が保持され、水素発生はこの複硫化物の非化学量論組成の変化に原因することが明らかとなった。また、硫化、熱分解とも各粒子内部にはトポケミカルな状態は見出されなかった。

このように Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の添加効果が確認されたので、Ni/Cr 原子比 1 の粉末合成試料を NiS と Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の混合物から 1,000℃ で合成し、これを加圧成型して、3φ × 4 mm のシリンダー状ブリケットを作成し、その約 175g を内径 46 mm の縦型反応管に入れ、層高約 80 mm の固定充填層として、スケール・アップ試験を実施した。得られた水素濃度の経時変化曲線をケイツウ土ブリケットの場合と比較すると Fig. 15 のようになる。

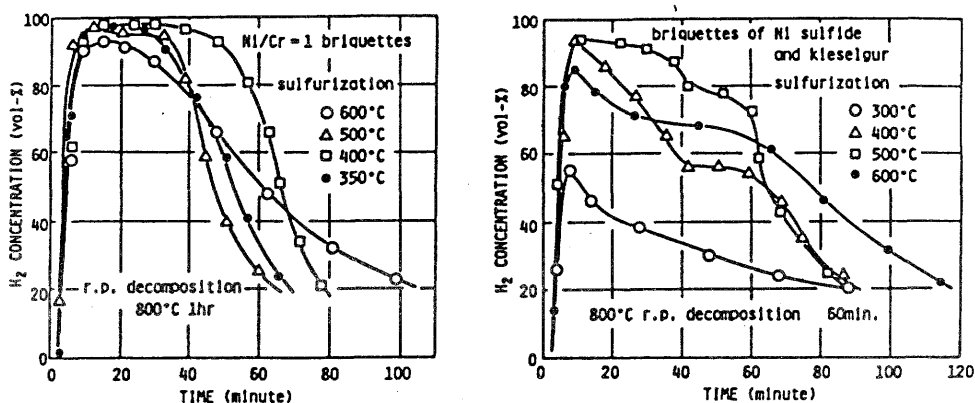


Fig.15 Comparison of H<sub>2</sub> concentration curves for the Ni-Cr-S Briquettes and the Ni sulfide - kieselguhr briquettes.

Table 3 Survey of the effective conditions for thermochemical splitting of H<sub>2</sub>S by using nickel sulfide briquettes containing chromium sulfide. ( Ni/Cr = 1 )

Conditions for the Reactions

	Thermal decomposition	Sulfurization
1) Temperature :	800°C	400°C
2) Duration of Reaction :	60 min	60 min
3) Pressure :	0.5 kPa	101 kPa
4) Space Velocity :	25 ( Ar leak )	38 ( H <sub>2</sub> S )

Briquettes

- 1) Ni Content : 27.2 wt-%
- 2) Capacity for H<sub>2</sub> Production : 22.2 £H<sub>2</sub>/kg hr Briquettes

Product Gas

- 1) Average H<sub>2</sub> Concentration : 86.2 vol-%

また総合試験成績を Table 3 にまとめて掲げたが、最適硫化温度は 400℃ で約 100℃ 低くなり、加えて平均水素濃度も 86.2% と約 8% 上昇し、ブリケットの有効性と Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

添加の相乗効果により、高濃度の水素ガスが安定して得られることがわかった。

### Ⅲ おわりに

以上硫化鋳製錬からの水素製造へのアプローチについて述べたが、エネルギーの多消費産業である冶金工業では、新しいエネルギー源獲得のための努力が今後一層多面的に進められて行くものと思う。特に水素は将来全く新しい次元をきり拓く可能性を秘めており、したがって冶金分野でも長年に亘り蓄積してきた知識と技術を基に、現実の生産プロセスに密着した水素製造技術の開発を進めることが、エネルギー問題の解決だけでなく、水素を中心とした新しい冶金技術の確立にも通じる道と思う。

### 文 献

- 1) 田中, 芝山: 日本鋳業会「硫化鋳の新しい処理法に関する技術研究委員会」資料 1~16 (1982).
- 2) P. R. Kruesi and D. N. Goens: U. S. Patent 3, 901,776, August 26, (1975).
- 3) L. Gandon, J. M. Demarthe, and A. A. Sonntag: U. S. Patent 3, 998, 628 December 21, (1976).
- 4) D. van Velzen and H. Langenkamp: Inter. J. Hydrogen Energy, 3, 419 (1978).
- 5) M. G. Bowman: Proc. 1st World Hydrogen Energy Conference 5A-28 (1976).
- 6) R. Shibayama and T. Tanaka: Trans. Japan Inst. Metals, 22, 385 (1981).
- 7) T. Tanaka, R. Shibayama, and H. Kiuchi: J. Metals, 27, 12, 6 (1975).
- 8) G. Schikorr: Zeit. anorg. allgem. Chem., 212, 33 (1933).
- 9) F. J. Shipko and D. L. Douglas: J. Phy. Chem., 60, 1519 (1956).
- 10) G. Hardy: EUR 5059 e, Progress Report No. 3, 10 (1972) and Luxembourg Patent No. 64339, 22 (1973).
- 11) M. A. Soliman, R. H. Carty, W. L. Conger, and J. E. Funk: Can. J. Chem.

- Eng. , 53, 164 (1975) .
- 12) M.G.Bowman : Proc.1st World Hydrogen Energy Conference , 5A-33 (1976) .
  - 13) 木内, 岩崎, 田中 : 日本鋳業会誌, 94, 479 (1978) .
  - 14) H.Kiuchi , I.Nakamura, K.Funaki, and T.Tanaka : Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conference , 401 (1980) .
  - 15) T.Narita and K.Nishida : Proc. 5th Inter. Congress Metallic Corrosion , 719 (1974) .
  - 16) H.Kiuchi , K Funaki , Y.Nakai , and T.Tanaka : Proc. 4th World Hydrogen Energy Conference , 543 (1982) .
  - 17) J.S.Kirkaldy , G.M.Bolze , D.McCutcheon , and D.J.Young : Met. Trans. AIME, 4, 1519 (1973) .