



Title	溶融鉛と硫化水素の反応に関する基礎的研究
Author(s)	木内, 弘道; Kiuchi, Hiromichi; 岩崎, 徹夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 84, 13-20
Issue Date	1977-07-11
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41412">https://hdl.handle.net/2115/41412</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	84_13-20.pdf



## 溶融鉛と硫化水素の反応に関する基礎的研究

木内 弘道\* 岩崎 徹夫\* 田中 時昭\*  
(昭和51年12月28日受理)

### A Fundamental Study on the Reaction of Molten Lead with Hydrogen Sulfide

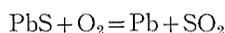
Hiromichi KIUCHI, Tetsuo IWASAKI and Tokiaki TANAKA  
(Received December 28, 1976)

#### Abstract

The object of this study is to recover  $H_2$  from  $H_2S$  which can be obtained from the desulfurization process of petroleum and from acid leaching or hydrogen reduction of sulfide ores. In the equilibrium between metal and  $H_2S$ , very high  $H_2$  concentration can be thermodynamically expected. For a solid metal, however, the formation of a dense sulfide film may cause serious interference of further reaction. Such a limitation in reaction kinetics may be avoided by use of molten lead.

The reaction kinetics and mechanism have been investigated by two methods of circulation and single-stage blowing of  $H_2S$  through molten lead over a temperature range of 380–790°C. In single-stage blowing, more than 80 vol-% of  $H_2$  concentration was obtained at 790°C, as compared with 99 vol-%  $H_2$  concentration in circulation blowing after several hours. It can be concluded that rate-determined step is in the chemical reaction itself and also that the reaction is markedly accelerated by an addition of a trace of Ni, which may be responsible for catalytic action of Ni dissolved in molten Pb.

As for the reproducing of Pb metal from  $PbS$ , the following reaction is available under low oxygen partial pressure:



#### 1. 緒 言

現在一次エネルギーの主体をなす石油の将来性については、膨大な世界的消費から資源涸渇の危惧が高まっており、更に環境汚染の点でも問題がある。この為二次エネルギーとして水素を用いる新しいエネルギーシステムの検討が、水素の製造から利用を含めて広範に行われている。

水素製造に関しては、「発電」—「水の電解」の組合せでは熱効率が低くなることから「水の熱化学分解法」に期待がかけられており、その中には水の約 1/3 の生成自由エネルギーを有す硫化水素の分解を組込んだ熱化学サイクルも提案されている<sup>1)</sup>。

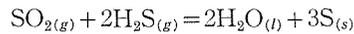
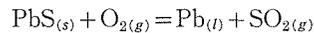
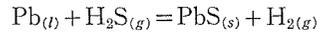
一方、エネルギー消費の大きい金属製錬工業においてもこのような新しいエネルギーシステムの出現に対処する必要がある。その場合、水素は熱源としてよりむしろ反応性の上で注目に値するが、硫化鉱石の水素による還元では  $H_2S$  の発生を伴う<sup>2),3)</sup>。また、硫化鉱石は酸浸出等の湿

\* 金属工学科 第一講座

式処理においても  $H_2S$  を発生する<sup>4)</sup>。

硫化水素からの水素の製造については、放電分解や触媒を利用した方法等のほか、金属や金属硫化物の硫化を媒介とする試みも報告されている<sup>5,6,7)</sup>。しかし、いずれも固体を用いており固体表面に緻密な反応生成物の被膜を生じるので、反応の進行はかなり阻害される。

本研究では、その障害を液体金属を用いて回避し得るものと考え、低融点、安価および金属の再生等を考慮した結果、液体金属として鉛を選び、下記三反応の組合せによる  $H_2S$  からの水素と硫黄の回収を目的として研究を行った。

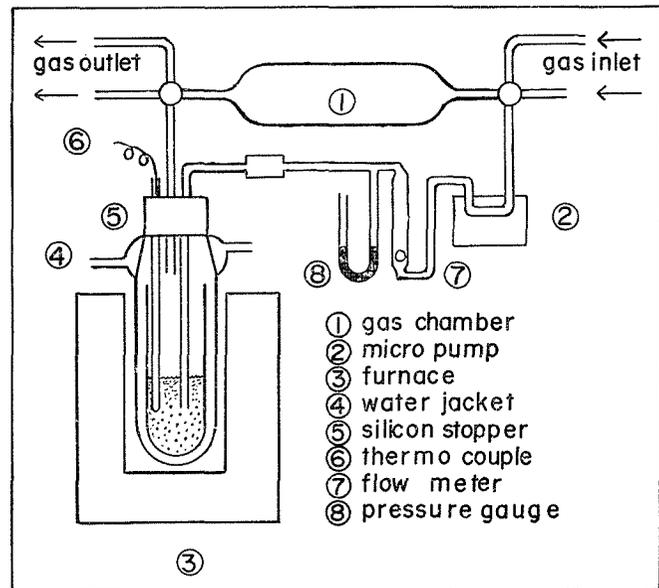


## 2. 実験装置および方法

実験装置の概略図を第1図に掲げた。実験に際しては、直径 17 mm、長さ 200 mm の不透明石英管に鉛のブロックを所定重量装入した後、不活性ガス流下で昇温し、 $500^\circ C$  にて1時間の水素還元を行い、再び不活性ガス流下で実験温度まで昇温した。水素還元は鉛ブロック表面の極く薄い酸化被膜を還元除去するために行われた。

水素の生成挙動はふたつの方法により調べた。ひとつは実験系を開放系とし、 $H_2S$  を溶融鉛中に吹込んで後、反応系外に排出せしめる流通吹込みであり、他は閉鎖系中を一定体積の  $H_2S$  が循環する循環吹込みである。両者共、吹込管は溶融鉛中に 20 mm 挿入された。流通吹込み

の場合、 $H_2S$  流速は 7~105 cc/min、循環吹込みでは 300 cc の  $H_2S$  を 400~700 cc/min で循環したが、前者では 19、後者では 500 cc/min を標準条件とした。両方式において、生成水素量および硫化水素の減少量はガスクロマトグラフによって分析された。



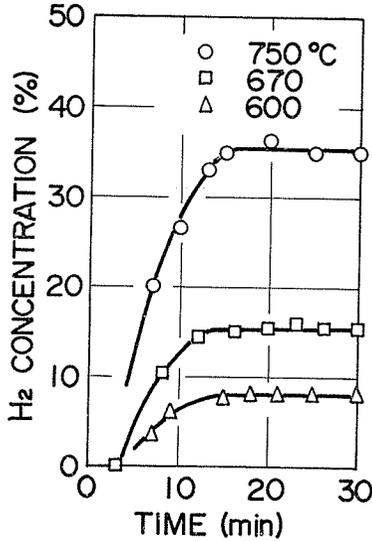
第1図 実験装置の概略図

## 3. 実験結果

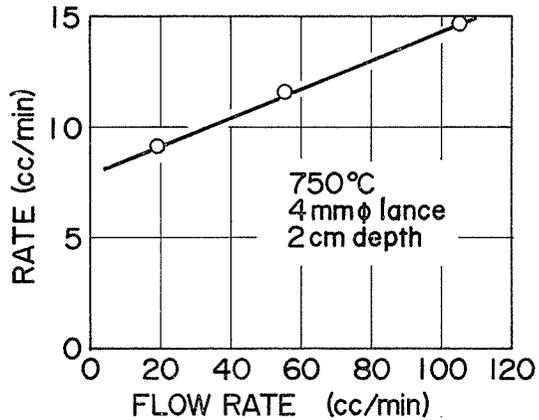
流通吹込みにおける排出ガス中の水素濃度の時間的变化を第2図に掲げた。図に明らかなように、硫化水素流通後約 20 分後に水素濃度はほぼ定常値に達し、反応温度の上昇と共にその定常値は大きくなる。流通吹込みでは、一定流速で  $H_2S$  が流通しているので反応後のガスの単位体積当りの水素濃度から、その時の水素生成速度 (cc/min) が得られる。上述の定常濃度に対する水素の生成速度を定常生成速度とし、それにおよぼす種々の因子の影響を調べた。

先づ、吹込管径に関しては通常 4 mmφ を用いて実験を行ったが、1 mmφ の吹込管の場合には定常生成速度は約 2 倍になった。

吹込管の溶融鉛中への挿入深さは、20 mm を標準にしたが深さと定常生成速度はほぼ直線関係を示し、深くなる程その速度は増加した。しかし、挿入深さが零すなわち湯面吹付けにおいて



第2図 流通吹込時の水素の生成曲線  
(吹込管直径: 4 mm, 挿入深さ:  
20 mm, H<sub>2</sub>S 流速: 19 cc/min)



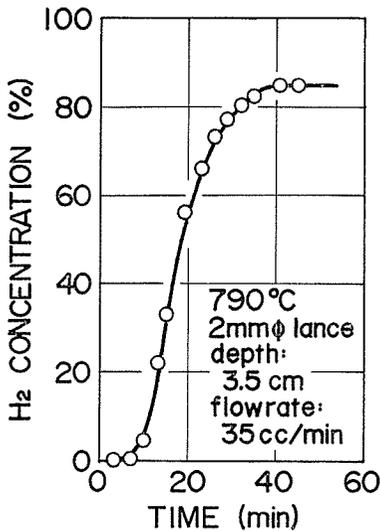
第3図 H<sub>2</sub>S 流速の定常水素生成速度に及ぼす影響

第1表 溶融鉛と H<sub>2</sub>S 間の反応における平衡水素濃度

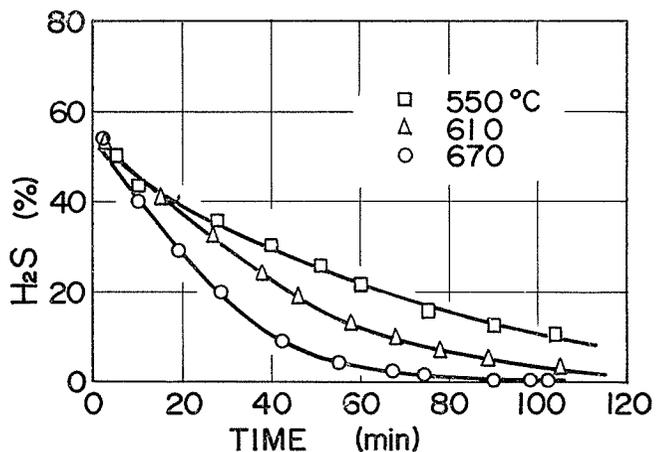
$$\text{Pb}_{(l)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} = \text{PbS}_{(s)} + \text{H}_2_{(g)}$$

$$\log Kp = -3500/T + 1.601$$

°C	Kp	P <sub>H<sub>2</sub></sub>
400	2.51 · 10 <sup>-4</sup>	0.999
500	1.18 · 10 <sup>-3</sup>	0.998
600	3.91 · 10 <sup>-3</sup>	0.996
700	1.01 · 10 <sup>-2</sup>	0.990
800	2.18 · 10 <sup>-2</sup>	0.979



第4図 流通吹込において平衡濃度  
に近い定常水素濃度を示し  
た時の実験結果及び条件



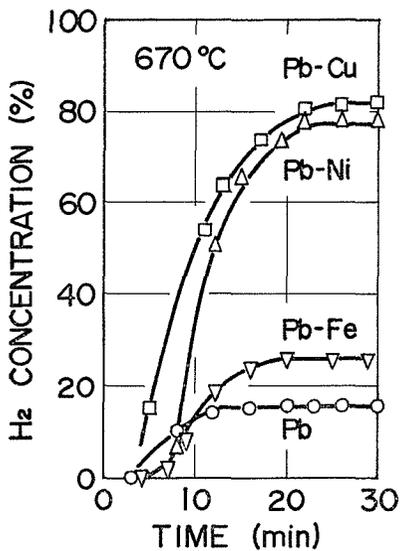
第5図 循環吹込時の硫化水素の減少曲線  
(吹込管直径: 4 mm, 挿入深さ: 20 mm, H<sub>2</sub>S 流速: 500 cc/min)

は、水素生成速度は定常値を示さず、 $H_2S$  流通後約 15 分後に最大値をとり、その後減少した。

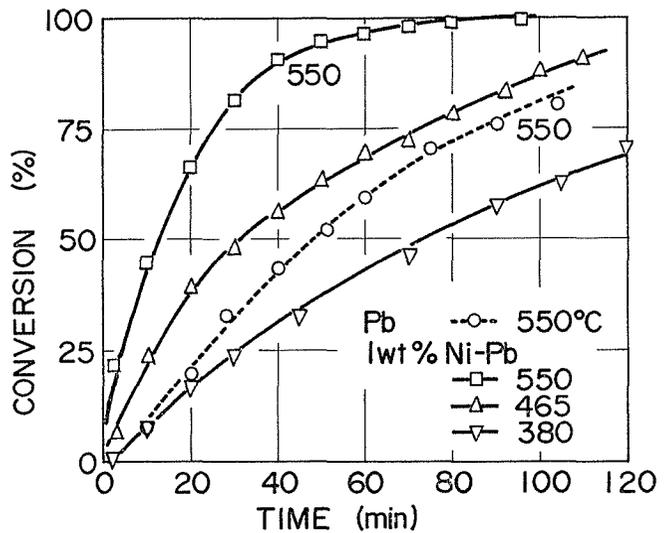
$H_2S$  の流速を高めると水素濃度の分析値は減少するが、水素生成速度に換算すると第 3 図のごとく定常生成速度は増加する傾向が見られた。

吹込管を細くしたり、その挿入深さを増すことは、 $H_2S$  と熔融鉛との接触面積や接触時間の増加をもたらすことになるので、定常生成速度が増すものと考えられる。また、 $H_2S$  流速の増加は熔融鉛の攪拌効果を促し、水素の生成速度を高めるものと考えられる。

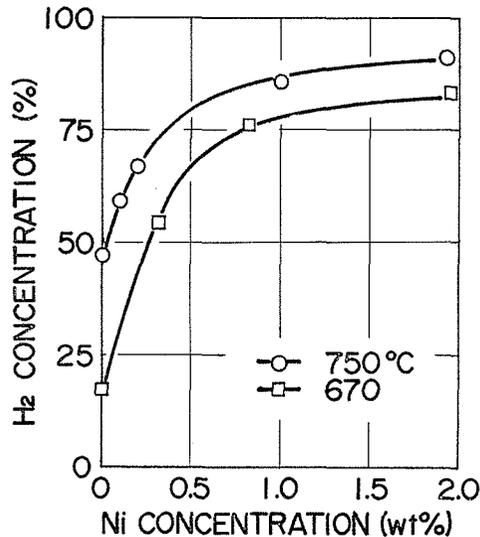
一方、熔融鉛を用いた場合に期待し得る水素濃度は第 1 表に示すように約 99% であるが、第 2 図のように実験においてその平衡水素濃度に到達することは困難である。しかし、 $H_2S$  と熔融鉛との接触条件の改善あるいは反応温度を高めることにより平衡値に近付けることは可能であり、



第 6 図 流通吹込における添加金属の影響  
(Cu: 1.1, Ni: 0.8, Fe: 1.1 wt %)



第 7 図 循環吹込における Pb への Ni 添加の影響



第 8 図 流通吹込における Ni 添加量の定常水素濃度に及ぼす影響

第4図にみられるように 790°C の平衡水素濃度約 98% に対して 85% の定常水素濃度を得た。

平衡水素濃度に近い値を得るには、溶融鉛を多段に用いることも考えられるが、 $H_2S$  の流速増加と共に水素生成速度が高まる第3図の傾向に着目し、 $H_2S$  流速を数百 cc/min とした循環吹込みによる実験を行った。

この場合、第1図のガス溜にあらかじめ充填された  $H_2S$  はガス循環開始と共に反応管内の Ar で希釈されるため、循環ガス中の  $H_2S$  濃度は約 55% まで低下するが、この混合希釈に要する時間は短く、3分程度である。

循環吹込み実験の結果の一例を第5図に掲げた。ガス分析は  $H_2S$  について行われたが、 $H_2S$  の減少分は  $H_2$  に転換した量に相当する。循環吹込みにおいても温度の影響の大きいことがうかがえるが、600°C 以上であれば約2時間の循環により、平衡値に到達し得るものと思われる。

なお、 $H_2S$  流速に関しては 400~600 cc/min の間でほぼ等しい水素への転換率を得たが、700 cc/min では逆に転換率の低下が認められたため 500 cc/min を標準条件として実験を行った。

また、吹込管径についても流通吹込みの場合と異り、4mmφ よりも 1mmφ の方が悪い結果を与えた。これは、循環吹込みにあっては  $H_2S$  流速が高過ぎたり、吹込管径が細過ぎると溶融鉛が飛散し易く、溶融鉛と  $H_2S$  の接触状態が悪化するためと考えられる。

次に、溶融鉛への Ni, Cu, Fe, Ag, Sn, Mo, Te および Co 等の添加による影響を調べた結果、特に Ni と Cu に関して著しい反応促進効果があることがわかった。第6図には流通吹込みにおける Cu, Ni および Fe の影響を、また第7図には循環吹込みにおける Ni の  $H_2S$  から  $H_2$  への転換率に与える影響を示した。添加量の影響は、Cu 添加の場合には吹込管内に生成硫化物が附着し易く吹込管がつまるため調べられなかったが、Ni の添加については流通吹込み実験により第8図にみられるように、添加量の増加と共に約 1 wt % まで定常水素濃度は高まり、1%以上の添加においては添加効果の増大は認められなかった。

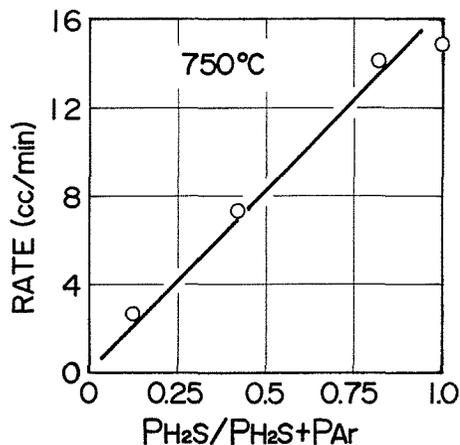
#### 4. 実験結果の考察

硫化水素の熱分解時における平衡水素濃度は、0.4% (500°C)、13% (1000°C) と非常に小さいが、金属の  $H_2S$  による硫化の際の平衡水素濃度は一般にかなり大きく、鉛であれば先の第1表にみられる値となる。

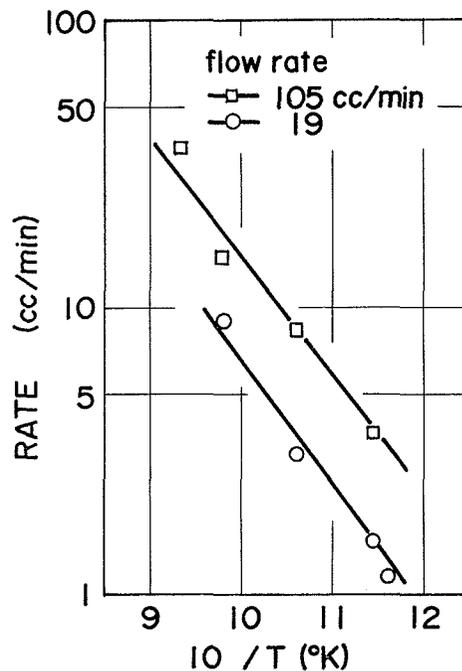
この点に着目して、Cu を利用した Shell process<sup>5)</sup> あるいは Bi を用いた Soliman 等<sup>6)</sup> の研究があるが、いずれも固体金属を利用している。上述の方法に関しては両者共水素への転換挙動の実験結果を明らかにしていないので比較による議論は出来ないが、固体表面に硫化物が生成して反応は阻害されるであろうと推定される。溶融鉛を用いてすら、前章で述べたように吹付け実験ではその阻害が観察された。

そこで著者等は、液体金属への吹込みを行ない、硫化生成物による反応阻害を回避した。液体金属としては、低融点、安価そして生成する硫化物からの金属の再生の容易さを考慮して鉛を選んだ。溶融鉛と硫化水素間の反応では、第1表にみられるように、400~700°C の温度範囲で約 99 vol-% の水素濃度が熱力学的に期待される。しかし、実験結果に明かなように流通吹込み方式で平衡値に到達することは困難であった。この反応の遅れに関しては、 $Pb_{(l)}$  と  $H_2S$  間の界面反応律速と  $H_2S$  の泡の表面に形成される生成硫化鉛被膜による反応阻害とのふたつが考えられる。

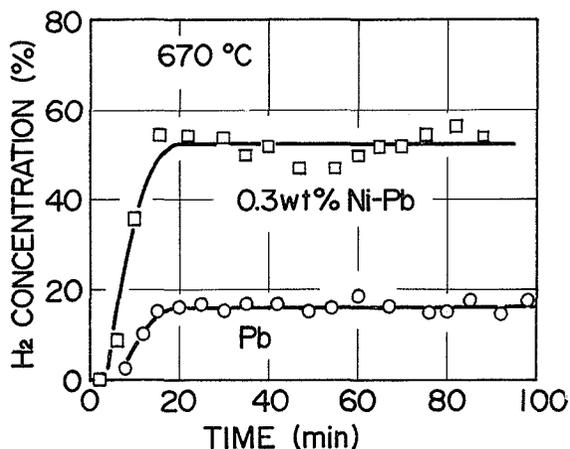
流通吹込みにおける水素の定常生成速度の  $H_2S$  分圧依存性は、第9図にみられるように一次であり、このことは反応律速の可能性を示すと解釈出来る。



第9図 流通吹込における定常水素生成速度の  $H_2S$  分圧依存性



第10図 流通吹込における定常水素生成速度の温度依存性



第11図 反応時間と Ni 添加効果との関係

更に、定常生成速度の温度依存性に関しては、第10図の結果から  $H_2S$  流速 19 cc/min の場合に 19.5, 105 cc/min では 19.1 Kcal/mol と両者ほぼ等しい見掛けの活性化エネルギーの値が得られる。なお、温度が高くなると熔融鉛の吹込みガスによる攪拌効果が良くなる傾向が観察され、その原因として温度上昇に伴う熔融鉛の粘性の低下が考えられるが、熔融鉛の粘性の温度依存性からは約 -2.5 Kcal/mol 程度の値が得られ、上述の見掛けの活性化エネルギー値は反応律速を意味すると解釈出来る。また、500~800°C の温度範囲での  $\Delta H$  の計算によれば約 -16 Kcal/mol となることから更にその妥当性が得られる。

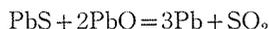
水素の生成反応に対する微量 Ni 添加による反応促進効果も、反応の活性化支配を支持するものと考えられる。しかし、Ni は熱力学的に Pb よりも硫化され易いため、 $H_2S$  の分解に対する

触媒作用の他に Ni の優先硫化について検討する必要がある。

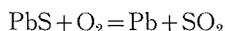
第 11 図には流通吹込みの長時間にわたる実験結果を掲げた。ここで、鉛のみの場合に比して増加した生成水素量を算出し、その分を Ni の選択硫化により  $Ni_3S_2$  を生成したと仮定しても、約 30 分後には添加 Ni は全て硫化し尽されたことになり、それ以後の反応促進効果を説明することは出来ないで、Ni による触媒作用を考える方が妥当である。

また、Pelzel<sup>9)</sup> の  $Pb_{(l)}$  中への Ni の溶解度に関する報告では、500~727°C で 0.4~1.4 wt % とされており、Ni の添加量の影響を示した第 8 図の実験結果においては 1% 以上の Ni の添加は反応の促進にあまり効果のないことが明らかにされたが、この値は  $Pb_{(l)}$  中への Ni の溶解度と略一致する。したがって、水素の生成反応に直接寄与しているのは、溶融鉛に溶解した Ni であると考えられる。

最後に生成した硫化鉛から金属鉛を再生するには、現状の鉛製錬の主体である溶鉛炉法を想定しても差支えないが、鉛品位が高い場合には次式のいわゆる相互反応を用いた焙焼反応法が有利とされている<sup>9)</sup>。



これは特別に還元剤を必要としないので望ましい処理法であるが、溶融 PbS あるいは溶融鉛浴を用いるため、スラグロスや炉壁侵蝕の欠点がある。著者等は<sup>10)</sup>、その問題点を回避する方法として、温度をあまり高めず酸素分圧の制御による次式の直接還元反応の利用が可能であることを示した。



既に実用化されている焙焼反応法ばかりでなく、上記の直接反応による処理も可能であることから、生成 PbS からの Pb の再生は比較的容易であると考えられる。

## 5. 結 論

硫化水素からの水素の製造を目的として、溶融鉛中への  $H_2S$  の流通及び循環吹込み時の反応挙動を調べた。

この反応については、熱力学計算から 700°C 以下で約 99% の平衡水素濃度が期待されるが、流通吹込み時には 790°C で 85% (平衡水素濃度 98%) の水素濃度の得られることがわかった。これに対して循環吹込み時には、550°C、約 3 時間で 99% の水素濃度が得られた。

又、Ni や Cu の溶融鉛への微量添加により、水素生成速度を約 5 倍高め得ることを示した。

反応機構については、水素生成反応は  $Pb_{(l)}-H_2S$  間の界面反応に律速され、添加 Ni の反応促進効果は溶融鉛中に溶解した Ni の触媒作用によるものと考えられた。

溶融鉛と硫化水素間の水素生成反応および生成 PbS からの金属再生として可能な前述の直接還元反応は、各々発熱反応であることから実用的に有利な方法と考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) Hardy, C.: Luxemburg Pat. 64339, (1973).
- 2) Tanaka, T., Shimamura, H. and Jibiki, K.: Z. Phys. Chem., 61 (1965), p. 133-142.
- 3) Lee Foundation: U. S. Pat. 2839381, (1958).
- 4) Subramanian, K. N. and Jennings, P. H.: Can. Met. Quart., 11 (1972), 2, p. 387-400.
- 5) Shell Internationale Res.: Chem. Abst., 62 (1965), p. 3685.
- 6) Soliman, M. A., Calty, R. H., Conger, W. L. and Funk, J. E.: Can. J. Chem. Eng., 53 (1975), Apr., p. 164-169.

- 7) Ralph M. Parsons Comp.: U.S. Pat. 2979384, (1961).
- 8) Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, (1958), p, 1029.
- 9) Schwarz, W.: Erzmetall, 18 (1965), p. 570-577.
- 10) 木内弘道, 最首二三夫, 田中時昭: 日本鋳業会昭和50年度春季大会講演要旨集, (1975), p. 150-151.