HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属硫化物による硫化水素の熱化学分解サイクル
Author(s)	木内, 弘道; 田中, 時昭
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 1-11
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41752
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_1-12.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第110号（昭和57年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 110 (1982)

金属硫化物による硫化水素の熱化学分解サイクル

木内弘道　田中時昭

（昭和57年6月15日受理）

Thermochemical Decomposition Cycle of H_2S with Metal Sulfides

Hiromichi KIUCHI and Tokiaki TANAKA

(Received June 15, 1982)

Abstract

In thermal decomposition of H_2S, the equilibrium H_2 concentration is a mere only 7 vol-% at 800℃. In order to improve this low decomposition, a two-step process was studied by combining sulfurization of metal sulfide at about 500℃ and thermal decomposition of the sulfurization product at 800℃ under reduced pressure. Ni_3S_2 powder was mixed out of necessity and dispersed in inert powder (Al_2O_3 or MoS_2) or other metal sulfide (FeS or Cr_2S_3) because of its easy sintering. Mixing of an inert powder prevented the sintering and provided a stationary high decomposition rate of H_2S. The average H_2 concentration was about 60 vol-%. The mixture with FeS caused the formation of pentlandite and the cycle gave a somewhat lower yield of hydrogen than that with the inert powder mixture. Though the mixture with Cr_2S_3 formed also a double sulfide, it gave about 60 vol-% of the average H_2 concentration. In addition, the sulfurization at such low temperatures as 300℃ was possible because the sulfurization rate was enhanced. The thermal efficiency was estimated to be 52-55% for the cycle with the mixture of Al_2O_3 and Ni_3S_2. This high value implies that the production of H_2 from H_2S may be practical.

1. 緒　　言

硫化水素は従来，石油精製工程に見られるように，Claus法によって単体硫黄のみが回収されている。しかし，硫化水素の水素原料としての利用法の開発は下記のように最近特に重要になっている。(1)将来のエネルギーシステムとして「水素経済」[1]の構想が注目されると共に水の熱化学分解による水素製造の研究が盛んに行われているが，その場合水をいったんそれより分解容易な水素化合物に変換した後，その分解を水素発生反応として組込んでいる。その中には水素化合物としてH_2Sを利用する提案[2]もされているが，H_2Sの分解に関する研究例は少ない。(2)硫化鉱の浸出ではH_2S発生型の溶解例も多く，浸出液からの金属回収法には粉末冶金用原料を提供し得る加圧水素還元法があり，H_2SからのH_2の回収は湿式製錬において重要である。(3)硫化鉱の直接製錬

金属工学科　金属工学第一講座

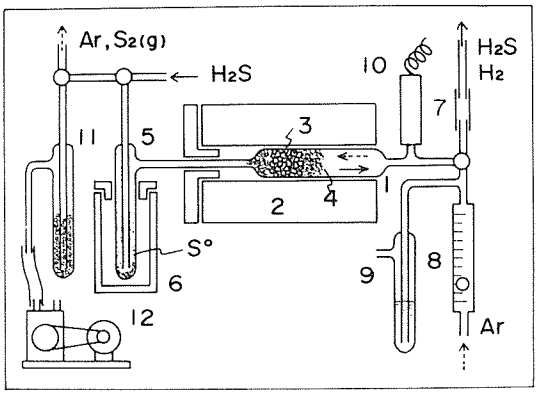
として，その水素還元法の研究もかなり行われている。この場合，硫黄分は H_2S 又は CaS となる。CaS は CO_2 による湿式処理で容易に H_2S と $CaCO_3$ にし得るので，H_2S からの H_2 回収はより直接的意義を有す。(4)エネルギー資源の枯渇と共に，石油，石炭および天然ガスにおいて，硫黄含有量の高い化石燃料の利用は必然的である。それ等は水素添加脱硫により H_2S を副生するので，現行の Claus 処理の維持には疑問を生じ始めている。

H_2S の処理に関する研究は各種行われており，著者等はそれを5つの型に分類[3]したが，H_2 と S^0 を回収する方法は少ない上に H_2S の分解率が低い。[4~6]著者等は種々の金属硫化物を用いた研究を重ねてきた。[3),7~9)]本研究は，下記反応で示される硫化ニッケルの H_2S 硫化とその硫化生成物の熱分解により構成されるサイクルを基本としている。

硫化反応（H_2 回収）	$Ni_3S_2+H_2S=3\,NiS+H_2$
熱分解反応（S^0 回収）	$3\,NiS=Ni_3S_2+0.5\,S_2$
総括反応	$H_2S=H_2+0.5\,S_2$

2. 実験装置および方法

H_2S の熱化学分解挙動を把握するために，硫化と熱分解を交互に繰返すサイクル実験を行った。実験装置の概略図を第1図に掲げた。サイクル実験は、石英反応管中の金属硫化物を Ar ガス流通



第1図 実験装置概略図
1 : reaction tube
2 : electric furnace
3 : metal sulfide
4 : quartz wool
5 : condensation trap
6 : cooling bottle
7 : sampling tube
8 : flow meter
9 : over flow trap
10 : vacuum detector
11 : dust trap
12 : vacuum pump
—→ : H_2S flow direction
←··· : Ar flow direction

下で硫化温度に昇温した後，流通ガスを H_2S に切換えて所定時間（通常1時間）の硫化を行い，その後再び Ar 流通下で熱分解温度に昇温し，その流通 Ar がリークした状態で系を減圧にした減圧熱分解を行い，再び常圧下で硫化温度に降温して2回目の硫化を行うという手順の繰返しで行った。このサイクルの総括反応挙動は構成反応いずれかの挙動によって把握し得るので，本研究では硫化時の生成 H_2 と未反応 H_2S の濃度のガスクロマイドグラフによる定量によって調べた。

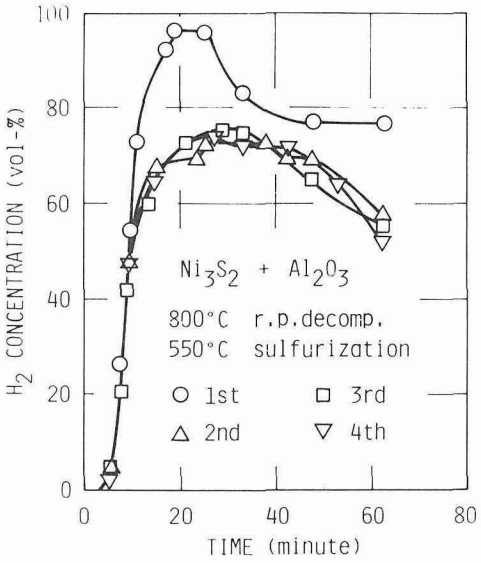
3. 実 験 結 果

先ず，Ni_3S_2 粉末 10 g の充塡層を用い，550℃，15 ccH_2S/min の硫化と，750℃，25 cc Ar/min のリークを伴う 10 数 mmHg の減圧下の熱分解を各々1時間で交互に繰返したところ，第1回目の硫化では非常に高濃度の生成水素濃度が得られたが，サイクルを繰返す毎にその濃度が減少するという結果を得た。[10)] この理由として，硫化段階での未反応 Ni_3S_2 の残存割合のサイクル毎の減

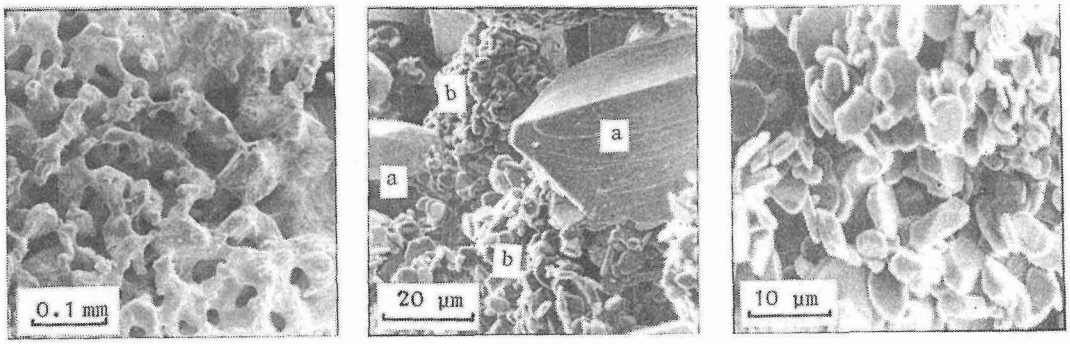
少あるいはNiSの生成割合の増加に伴う熱分解の進行程度の減少が考えられるが，生成水素量の検討から妥当ではなく，サイクル毎に充塡層の焼結が観察されるので，むしろその現象に関連する挙動とする方が妥当である。Ni-S系平衡状態図[11]によれば，硫化ニッケルの脱硫が進行すれば一部液相を生成する。従って，熱分解時の充塡層の部分的溶融とそれに伴う焼結が起り，硫化または熱分解を阻害するものと考えられる。

この反応阻害の回避については，低温度から高真空下での熱分解や硫化ニッケルと高融点物質との混合充塡層による硫化ニッケルの焼結防止が考えられるが，本研究では後者について検討し，H_2Sの熱分解に大きな触媒作用に有すと報告[4]されているMoS_2粉末やH_2Sに不活性なAl_2O_3粉末にNi_3S_2粉末を混合した充塡層によるサイクル実験を行った。更に混合媒体としてFeやCrの硫化物も用いたが，これについては後述する。

第2図にAl_2O_3粉末6gとNi_3S_2粉末10gの混合充塡層により，上述のNi_3S_2単独の充塡層と同じ条件の硫化と800℃, 50 ccAr/minのリークを伴う約15 mmHgの減圧熱分解との各1時間のサイクル実験結果を示した。第1回目の硫化ではNi_3S_2単独の充塡層の時同様に非常に高濃度の水素生成挙動を示したが，2回目以降の生成挙動はほぼ同一であり，上述のサイクル毎の生成水素濃度の低下は改善された。そこで，熱分解時の充塡層の状況変化を知るために，第3図に示す走査電子顕微鏡観察を行った。第3－A図はNiS粉末の800℃, 50 ccAr/min, 約5 mmHg, 1時間の減圧熱分解生成物であり，硫化ニッケル粒子は半溶融状となって焼結している。第3-B図は同NiS粉末とAl_2O_3粉末の混合試料（Al_2O_3／NiSモル比＝1.4）の熱分解生成物であり，硫化ニッケル粒子はAl_2O_3粉末中に分散し，その焼結が防止されている。第3-C図は比較に掲げたAl_2O_3粉末である。



第2図　Ni_3S_2とAl_2O_3との混合充塡層によるサイクル

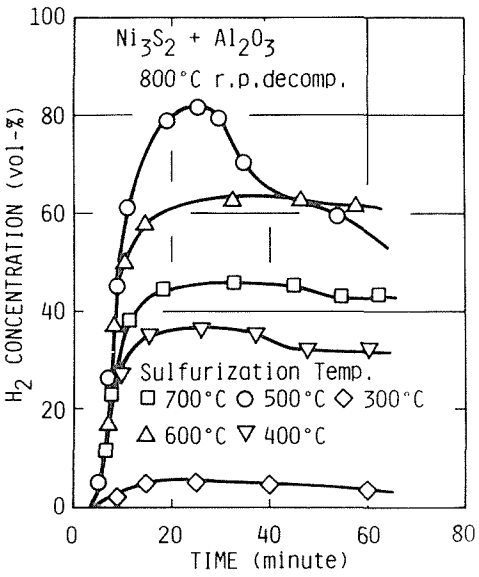


3－A　NiS　　3－B　NiS＋Al_2O_3　　3－C　Al_2O_3

第3図　各表記物質の熱分解生成物の走査電子顕微鏡観察結果
（a：硫化ニッケル，b：Al_2O_3粉末）

上記サイクル実験の硫化温度を変えたところ第4図の結果を得た。これから硫化の最適温度が500℃近傍にあることがわかる。

MoS_2 は H_2S の熱分解に対する触媒作用が大きいとされているので，始めにその触媒効果を検討する目的で MoS_2 又は Al_2O_3 のみの充塡層を用い，300℃と750℃における H_2S 流通時の生成水素濃度を調べたが，両者にほとんど差異はなく，300℃では水素は検出されず，750℃で共に約5%の水素濃度を示した。なお，H_2S の熱分解に関する平衡水素濃度は300℃で0.12%，750℃で約6%である。次いで，MoS_2 と Ni_3S_2 各10gの混合充塡層により Al_2O_3 混合実験と同一条件のサイクル実験を行ったが，その結果は第2図にほとんど一致した。なお，Mo とNi の複硫化物には $NiMoS_4$ が知られているが，その生成はX線回折によって認められなかった。

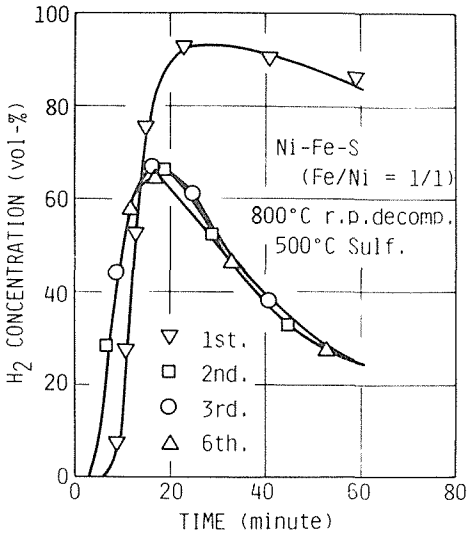


第4図 硫化温度の影響

硫化ニッケルの混合媒体として，Al_2O_3 のように不活性な物質でなく，硫化ニッケルと同様に硫化や熱分解反応の可能な他の金属硫化物を利用するには，次の事を考慮する必要がある。すなわち，ひとつの硫化物の硫化で平衡するガス組成が他の硫化物に対して水素還元状態になる可能性がある。従って，硫化ニッケルよりもSとの親和力の大きい硫化物を選択するか，あるいは複硫化物や固溶体生成により融点を高めるようなことを目的にすべきであろう。

著者等は既に硫化鉄(FeS_{1+x})単独の利用によるサイクルの報告をした[7]。硫化鉄による H_2S の分解率は硫化ニッケルと Al_2O_3 混合の場合より低いが，FeS の調製法による影響が大きく，その中では天然黄鉄鉱結晶の熱分解により生成する FeS_{1+x} が多孔質のために最も良い結果を与えた。しかし，FeS と NiS の混合物は FeS/NiS モル比が1以下では，800℃以上の Ar 雰囲気下で半溶融状態になり，黄鉄鉱の熱分解生成物の多孔性の利用は無理であった。なお，その溶融物はX線回折によって Pentlandite(Fe, Ni)$_9S_8$ であり，Ni 混合量が多くなると Ni_3S_2 が共存した。従って，Pentlandite を用いたサイクル実験を行ってみた。

Pentlandite は $FeS_{1.11}$ と Ni_3S_2 の等モル混合粉末を900℃，40時間加熱して作成し，その粉末の約21gを使用した。その Ni 量は Ni_3S_2 として10gに相当する。第5図に第2図と同じサイクル条件で行った繰返し実験結果を示した。第2図と同様に1回目の硫化では非常に高い水素濃度を示すが，



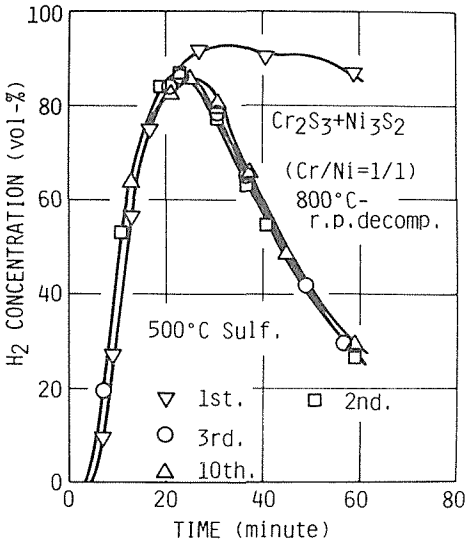
第5図 Pentlandite を使ったサイクルの繰返し実験結果

2回目以降の繰返し得られる挙動は大分低い水素濃度になる。また，第2図に比べると2回目以降の水素生成曲線の最大値はやや低いし，その最大値以後の生成水素濃度が急に低下していくことがわかる。これ等の挙動は硫化温度を変えても同様の傾向であり，生成水素濃度や量に関して最適硫化温度は550～650℃であった。一方，Pentlandite作成時にNi_3S_2の量を多くすればPentlanditeとNi_3S_2の混合物になったので，これについてのサイクル実験も行ったが，Ni/Feモル比が2以上では焼結し始めるし，そのモル比が2の充填層ではサイクル毎に水素生成挙動が劣化して，5回目の硫化で第5図の6回目よりも低い水素濃度を示した。硫化鉄単独の場合には第5図の2回目以降と同様の水素生成曲線となり，但しその最大値は約55 vol-%であった。従って，Pentlanditeの利用は硫化鉄単独の場合のサイクルの改善にはなったが，硫化ニッケルを用いたサイクルの改善には効果がないと考えられる。

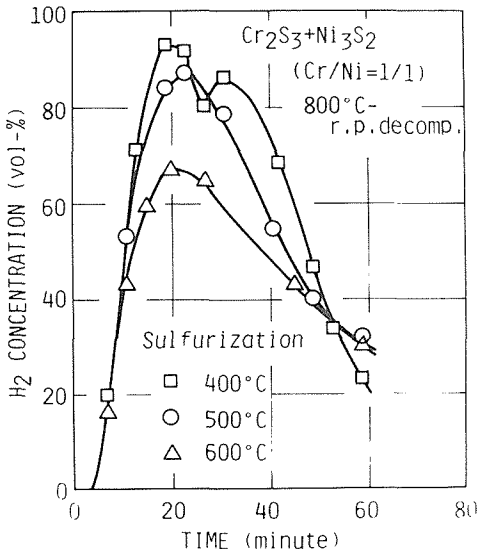
Chivers等[5]によれば，Cr_2S_3はH_2Sの熱分解に関して600℃以下ではMoS_2よりも触媒作用が大きい。更に，解離圧が小さいため，硫化ニッケルが還元雰囲気にさらされることがあっても，硫化ニッケルの硫化で生成した水素が硫化クロムで消費される懸念はない。加えて，$NiCr_2S_4$等の複硫化物[12]を生成する可能性もある。

サイクル実験に先立って，硫化ニッケル（Ni_3S_2又はNiS）と硫化クロム（Cr_3S_4又はCr_2S_3）をNiとCrに関して等モルに混合した粉末の硫化および熱分解生成物をX線回折によって同定した。硫化の場合には各々別個に反応し，NiSとCr_2S_3になった。しかし，850℃，50 ccAr/minのリークを伴う減圧熱分解1時間では，$NiCr_2S_4$とNi_3S_2とが生成するので，高温では複硫化物を生成し，それに対して過剰なNiはNi_3S_2になったと考えられる。しかも，ほとんど焼結は起らなかったので，10 gのNi_3S_2と12.5 gのCr_2S_3から成る混合物（Cr/Niモル比＝1）によるサイクル実験を行った。

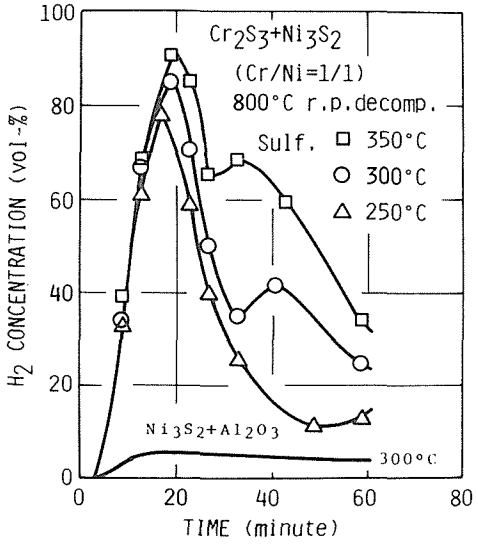
第6図に硫化温度以外は第2図と同じ条件下でのサイクル実験の結果を掲げた。図に見られるように2回目以降の水素生成挙動はほとんど同じであり，サイクルの繰返しが可能である。その水素生成曲線の形状には，第2図の2回目以後の曲線に見られる約70 vol-%の水素濃度での停滞は見られず，むしろ第4図のPentlanditeを用いたサイクルの水素生成挙動に似ているが，最大水素濃度は約85 vol-%となり，非常に高い値になった。しかもこのサイクルでは，前述の硫化ニッケルとアルミナの混合物やPentlanditeを用いたサイクルでの最適硫化温度が500～650℃であったのに比べて，それが100℃以上低温度となる。第7図および第8図にこのサイクルに及ぼす硫化温度の影響を示した。400℃の水素生成曲線における最大値は90 vol-%を越えており，かつこの曲線にはふたつの極大値が見られる。このふたつの極大値は250～400℃間の低温の硫化時にのみ現れている。また，硫化温度が低くてもかなりの水素生成が見られることは注目に値する。第8図にはその特徴を明示するために，Ni_3S_2とAl_2O_3の混合物による300℃での



第6図　Ni_3S_2とCr_2S_3の混合物を使ったサイクルの繰返し実験結果



第7図 硫化温度の影響（高温側）

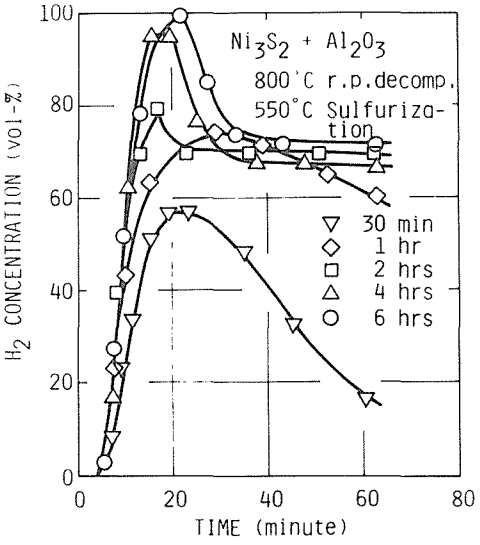


第8図 硫化温度の影響（低温側）

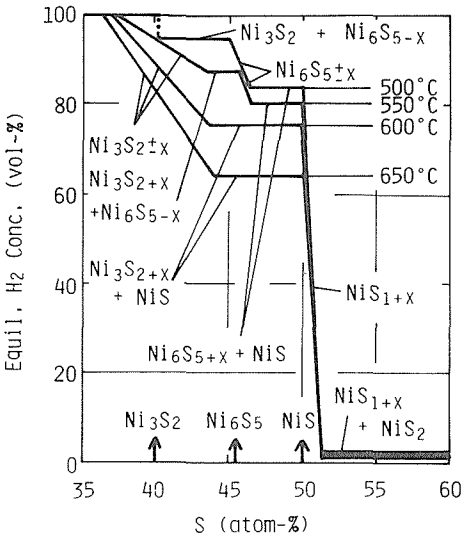
水素生成挙動をも示した。

4. 考　　察

第2図に，Ni_3S_2 粒子を Al_2O_3 粉末中に分散することにより，硫化ニッケル粉子の焼結防止が行われ，サイクルの繰返しと共にほぼ同一の水素生成挙動が得られることを示したが，硫化1回目と2回目以降の生成水素濃度の間にはかなりの差がある。これは硫化開始時の硫化ニッケルの組成が異なるためと考えられる。すなわち，硫化生成物の熱分解によって Ni_3S_2 には戻らず，もう



第9図 熱分解時間の影響



第10図 硫化ニッケルの組成と平衡水素濃度の関係

少し高級な硫化物が生成していると思われるので，熱分解条件を変えてみた。第9図は水素生成挙動に及ぼす熱分解時間の影響を示しており，熱分解を4時間以上行うことによりほぼ Ni_3S_2 まで脱硫するものと見做し得る。しかし，4時間以上の熱分解をサイクルの構成反応とすることは，例えばサイクルの評価を水素製造法として行うとすれば，単位水素量の生成に必要な総熱量に及ぼす熱分解に要する熱量の影響と共に決められるものであり，単純に選択することは出来ない。

反応機構を考察するために，硫化ニッケルの組成とそれに平衡する水素濃度の関係をRosenqvistの熱力学的測定値[13]に基いて作成し，第10図に掲げた。第2図の1回目の硫化時の生成水素濃度は第10図の平衡値にほぼ関連している。生成水素濃度が急激に高まる硫化初期は，硫化前に存在するAr雰囲気の H_2S による置換に基くものであるが，その置換がほぼ終了した時点で約95 vol-%の水素濃度を呈し，その後減少した水素濃度は約75 vol-%の値で停滞している。このサイクルは約1時間で繰返されているので，この水素濃度の停滞後の挙動は現われていないが，同種の実験によればこの停滞後の水素濃度は急激に減少している。第10図の550℃の平衡関係によれば，このような水素濃度の停滞は，Ni_3S_{2+x} と Ni_6S_{5-x} 又は Ni_6S_{5+x} とNiSの共存時のガス組成に対応する。しかし，停滞後の水素濃度の急激な減少挙動から，約75 vol-%の停滞値は Ni_6S_{5+x} とNiS共存時の約80 vol-%の平衡値に相当するものと考えられる。又，第2図の最大水素濃度(約95 vol-%)は第10図から Ni_3S_2 の Ni_3S_{2+x} への硫化に相当すること，その後の生成水素濃度の減少時に Ni_3S_{2+x} と Ni_6S_{5-x} の共存に相当する水素濃度の停滞が見られないのは，それ等が共存する時の硫化ニッケル組成幅が小さいことと速度論的影響によるものと見られる。

反応速度論的因子が無視し得ないことは，上述の如く平衡値と生成水素濃度の間の約5 vol-%の差のみならず，第4図に見られるように500℃近傍に最適硫化温度があることからも明白である。平衡水素濃度の温度依存性は，第10図のように低温になる程大きくなるが，反応速度の温度依存性がそれに相反する傾向を持つために，最適硫化温度が現われるものと考えられる。

又，第10図によれば，硫化において NiS_{1+x} や NiS_2 のような高級硫化物を生成することは，平衡水素濃度の急激な低下をもたらすことからあまり意味がない。更にそのような高級硫化物の生成には硫化速度の点でも問題がある。すなわち，硫化ニッケル粒子表面に高級硫化物被膜を形成し，固体内拡散過程が大きな反応抵抗になる可能性も大きい。金属Niの硫化を調べたBastow等[14]は硫化ニッケル中のNiの拡散定数について下記の値を報告し，かつ NiS_2 に関する値はNiSの値の 10^{-3} 位になると述べている。

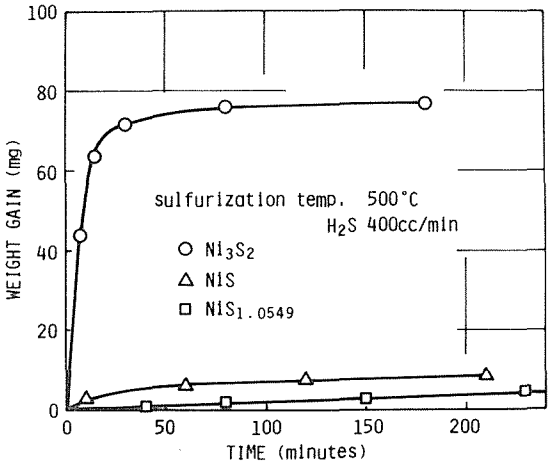
Ni_3S_2 :

$$D^{*}_{Ni}=1.32\times10^{-2}\exp(-19800/RT)$$

NiS :

$$D^{*}_{Ni}=7\times10^{-4}\exp(-18300/RT)$$

実際，種々の硫化ニッケル粉末の硫化を熱天秤によって調べた結果，第11図を得た。実験では図中の硫化ニッケルのNi量が0.37 gになる試料を用いたので，Ni_3S_2 試料の場合に約70 mgの重量増加でNiSとなる。この結果からもNiS以上の高級硫化物への

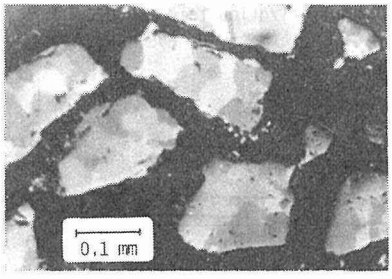


第11図　各種硫化ニッケルの硫化による重量増加曲線

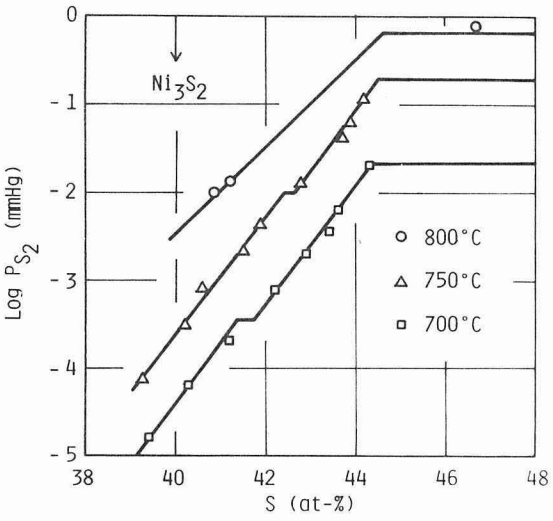
硫化の進行はかなり困難なことと思われる。

熱分解に関する平衡図は，Rosenqvist[13] および Lin 等[15] の報告を基にして第 12 図を作成した。ここで各温度に見られる一定の硫黄蒸気圧を示す硫化ニッケルの組成領域は NiS と Ni_3S_{2+x} の共存下にある。また，硫黄含有量の減少に伴い硫黄蒸気圧が低下する領域は $Ni_3S_{2\pm x}$ の非化学量論組成に相当しており，その中にわずかに硫黄蒸気圧が一定になる領域はその組成内に 2 相共存の可能性を想定している Lin 等の考え方に基いているが，一般に Ni–S 系状態図ではその想定は取り入れられていない。いずれにせよ図に見られるように，NiS の熱分解で硫黄含有量が 44 atom–%程度の Ni_3S_{2+x} を得ることは，800℃であれば 10^{-1}mmHg 程度の減圧下で可能と思われるので，減圧に要する仕事量はわずかで済むであろう。一方，44 atom–%程度の Ni_3S_{2+x} は，例えば 550℃において Ni_3S_{2+x} と Ni_6S_{5-x} の共存物質となるので，それ等の NiS への硫化では第 10 図に見られるように，平衡水素濃度がおよそ 80 vol–%になる。サイクル実験の結果はほぼその可能性に沿って得られたものと考えることが出来る。

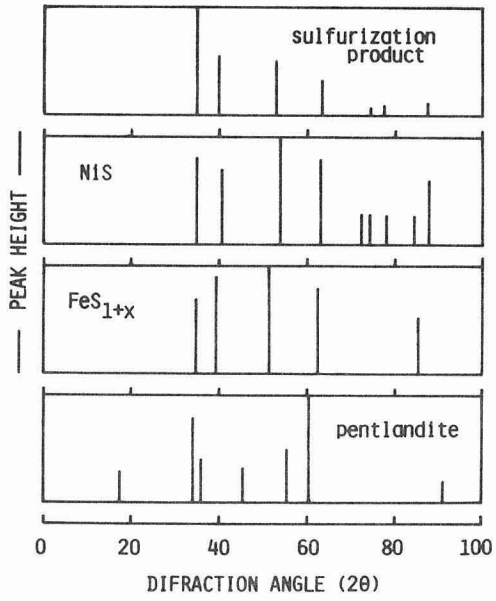
Pentlandite に関しては硫化ニッケルのような考察をするに足る熱力学的特性が報告されていないので，反応機構の検討を行うなめに，Pentlandite 粉末をアルミナボートに入れての基礎実験を行った。その結果，



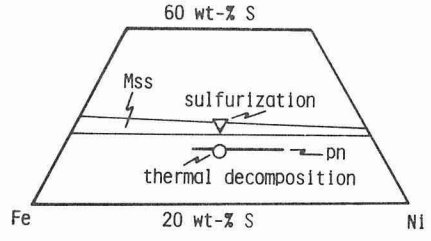
第 14 図　偏光下での Pentlandite の硫化生成物粒子



第 12 図　硫化ニッケルの組成と平衡硫黄蒸気圧の関係



第 13 図　Pentlandite，その硫化生成物，NiS および FeS_{1+x} 等の X 線回折像



第 15 図　Pentlandite（Pn）の熱分解生成物とその硫化生成物
（mss：単硫化物固溶体）

Pentlandite の減圧熱分解生成物は脱硫率が約 20%でも，X 線回折によって Pentlandite として同定された。しかし，硫化生成物の X 線回折像は NiS に極似し，FeS_{1+x} にも類似していて，Pentlandite でないことは明白であった。第 13 図にそれ等の比較を掲げた。一方，Pentlandite は光学的等方性を有し，NiS や FeS_{1+x} は光学的異方性を有している。第 14 図に偏光顕微鏡下での硫化生成物の観察結果を掲げた。熱分解生成物は白色光下でも偏光下でも，そのひとつの粒子は均一に見える。しかし，硫化生成物は白色光下で均一に見える粒子が，偏光下では更にこまかい粒子から成り立っていることがわかり，それ等のこまかい粒子がそれぞれ光学的異方性を有していることがわかった。更に，EPMA によって Ni，Fe そして S の分布状況を調べたところ，熱分解および硫化生成物共にそれ等粒子内にわずかに濃度差がみられるものの明確なものではなかった。

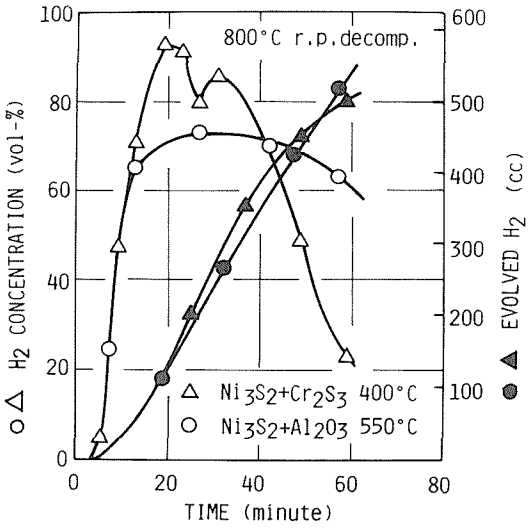
上記基礎実験における試料の重量増減の測定から得られた生成物の組成を，Fe-Ni-S 系三元状態図に示すと第 15 図となる。図には Craig 等[16] により報告されている三元系状態図の 400℃における monosulfide solid solution (Mss) の存在範囲と Pentlandite (Pn) の存在領域を付加した。Kullerud 等[17] は，Pn が 610℃以上で Mss と $(Ni, Fe)_3S_{2\pm x}$ に相変化し，かつ高温では Mss の存在範囲が広くなること，900℃では Mss より硫黄含有率の低い部分に Fe-Ni-S 系融体が広く分布すること等を示す状態図を報告している。従って，800℃の熱分解生成物は Mss と思われ，脱硫が進めばわずかに液相を含む可能性がある。一方，硫化生成物は Mss と考えられる。上記 Kullerud 等は 130℃の状態図も報告しているが，その温度では Mss は存在せず，本研究の熱分解および硫化生成物共にその組成は FeS_2，$(Fe, Ni)S_2$ および Pn の共存領域となる。従って，X 線回折で同定された試料は Mss が急冷されたもので，それは NiS の結晶構造に近く，かつ光学的異方性を有するものと考えられる。熱分解生成物は 610℃で相変化し，Pn とわずかな Mss になり，そのまま急冷されたのであろう。それ故，熱分解生成物は 610℃以上の硫化温度では Mss と $(Ni, Fe)_3S_{2\pm x}$ であり，それ以下の温度の硫化開始時にはほとんど Pn であったと考えられる。

硫化ニッケルと硫化クロムの混合物を硫化すると NiS と Cr_2S_3 になり，その熱分解生成物は $NiCr_2S_4$ と Ni_3S_2 になることは前述したが，更にその熱分解生成物を硫化した試料の X 線回折像は同定困難であった。Kirkaldy 等[18] は Ni−Cr 合金の硫化で $NiCrS_3$ が $NiCr_2S_4$ と平衡して共存する報告をしているが，$NiCrS_3$ に関する X 線回折データは知られていない。一方，本生成物を EPMA で調べたところ，Ni と Cr は均一に分布しており単硫化物の存在は考えられなかった。従って，本生成物は $(Ni, Cr)_2S_4$ や $(Ni, Cr)S_3$ のような複硫化物又は固溶体と思われるが，詳細は不明である。なお，この硫化生成物を熱分解した場合には硫化前の二相に戻ることが X線回折による同定によって明らかであった。Ni-Cr-S 三元系の硫化物に関しては熱力学的数値は皆無であり，平衡状態図についても研究例は少なく不明な点が多いので，平衡論的考察は困難である。

硫化クロムを混合したサイクルの特徴として，最大水素濃度が大きく，それが 400℃という他のサイクルの最適硫化温度より 100℃以上低温で得られることが挙げられる。最適硫化温度は前述の如く，平衡水素濃度と反応速度との相反する温度依存性の釣合で決まるものと考えられるので，熱分解生成物の主体である $NiCr_2S_4$ の硫化速度が大きいものと推測される。第 8 図の 300℃での硫化挙動がアルミナ粉末との混合充填層に比べてはるかに良好なことは，やはりそのことを裏付ける。なお，水素生成曲線にふたつの極大値が得られる現象も特徴的であるが，これについては各極大値での硫化生成物の決定や平衡ガス組成の測定等，更に詳細な研究が必要である。

本研究で取り上げた 4 種類のサイクルの中で生成水素量の多いふたつのサイクルを第 16 図に比較した。それぞれ生成水素量に関して最大になる実験硫化温度の挙動である。図には濃度曲線の

積分で得られる生成水素量曲線も示した。硫化クロム混合のサイクルは一時的にアルミナ混合サイクルよりも高水素濃度を示すが，その後の生成水素濃度の急激な低下により約55分以降の生成水素量の増加率は小さくなる。そのため両サイクルでの生成水素の平均濃度はほとんど差がない。



第16図 Ni_3S_2 に対して Al_2O_3 又は Cr_2S_3 を混合したサイクルの最適硫化温度における水素生成挙動の比較

この種サイクルの実用性を評価することは非常に難しいが，水の熱化学分解サイクルと同じように，水素1モルを製造するに要する総熱量を概算し，それに対して水素の熱価値のみを取上げた熱効率を計算してみた。総熱量の算出にあたっては以下の仮定を置いた。すなわち，最適サイクルとして反応に関与する物質およびその比熱等の明らかなアルミナ混合のサイクルを選び，その反応条件を第2図に示されたものとし，ΔH の温度依存性は小さいことから一定とし，減圧の仕事量は流通 Ar のその圧力から常圧までの圧縮仕事量とし，熱の仕事への変換率を40%とする。加えて，硫化時の発熱量および反応生成物の冷却時の放熱量の回収は一切考慮しない。この結果，必要総熱量は105.5 kcal となる。ここで，水素の熱価値として $H_2O(g)$ の生成熱（−57.95 kcal）または生成自由エネルギー（−54.79 kcal)をとれば，熱効率は54.9%または51.9%となる。水の電気分解による水素製造は，熱の電気への変換率を40%とすれば，それ以下の熱効率にしかなり得ず，水の熱化学分解サイクルによる水素製造の熱効率は40%位を目標にしている。なお，上記概算には生成物の分離に要する仕事量が含まれていないが，本サイクルでは固体の分離は不要であり，必要なのは H_2 と H_2S の混合ガスからの H_2 の分離・濃縮である。

この種のガスの処理法としては，石油の脱硫工程においてアミン系溶液による H_2S の選択吸収法（例えばGirbotole法）が確立されている。しかし，通常 H_2S 濃度が数%以下の低濃度なので，著者等は高濃度 H_2S 混合ガスへの適用も検討したところ，monoethanol amine による常温での H_2S 吸収と吸収液の100℃での H_2S 放出とが可能であった。[19] Girbotole法は普通130℃以下で行われており，これに必要な熱および仕事量は先に考慮しなかった反応の発熱量と生成物の放熱量がわずかに回収されれば済むものと思われる。

硫化クロムを混合したサイクルは不明な点が多い上に各種物質の比熱も知られていないので，熱効率を算出し得ないが，第8図に見られるように300℃でも平均水素濃度が40 vol-%に近いことは注目すべきであろう。

5. 結　　論

H_2S の直接熱分解では，800℃での平衡値が7%である。本研究ではその分解率の向上を目的として，硫化ニッケルを不活性物質や他の硫化物に混合し，H_2S 硫化とその硫化生成物の熱分解との二段反応による H_2S の熱化学分解サイクルを行った。

Al_2O_3 や MoS_2 との混合では硫化ニッケル粒子の分散により熱分解時の焼結が防止され，約60%の分解率を示すサイクルが成立した。硫化鉄との混合ではPentlanditeを生成し，硫化ニッケルによる水素生成挙動はやや抑制された。硫化クロムとの混合ではやはり複硫化物を生成するが，硫化速度が励起されるため，低温での硫化を可能にした。

アルミナ混合のサイクルについて熱効率の概算を行ったところ52～55%となり、水からの水素製造に比べるとかなり高い値になった。

引 用 文 献

1) Gregory, D. P., Ng, D. Y. C., and Long, G. M.: Electrochemistry of Cleaner Environments, Bockris, J. O. M., ed., (1972) p. 226～280, Plenum Press
2) De Beni, G.: Commision of EC, Progress Report, (1971) 2, p. 48
3) 木内弘道，田中時昭，岩崎徹夫：廃棄物および廃水の処理，(1980)，日本鉱業会北海道支部選鉱冶金研究会資料，p. 8～11
4) Fukuda, K., Dokiya, M., Kameyama, T., and Kotera, Y.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **17** (1978) 4, p. 243～248
5) Chivers, T., Hyne, J. B., and Lau, C.: Int. J. Hydrogen Energy, **5** (1980) 5, p. 499～506
6) Gratzel, M., and Pelizzetti, E.: Chem. Eng. News (1981) July, p. 40～42
7) 木内弘道，岩崎徹夫，田中時昭：日本鉱業会誌，**98** (1982) 1132，(頁未定)
8) 木内弘道，中村公，田中時昭：日本鉱業会誌，(論文採択決定，巻・号未定)
9) Kiuchi, H., Nakamura, I., Funaki, K., and Tanaka, T.: Int. J. Hydrogen Energy, **7** (1982) 6, p. 477～482
10) Kiuchi, H., Iwasaki, T., Nakamura, I., and Tanaka, T.:「Hydrogen: Production and Marketing」, Smith, W. N., and Santangelo, J. G. ed.(1980) p. 349～357, Am. Chem. Soc. Symposium Series.
11) Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys (1958) McGraw-Hill
12) Jellinek, F.: Acta Cryst., **10** (1957) p. 620～628
13) Rosenqvist. T.: J. Iron and Steel Inst., **176** (1954) p. 37～57
14) Bastow, B. D., and Woods, G. C.: Oxid. Met., **9** (1975) 6, p. 473～496
15) Lin, R. Y., Hu, D. C., and Chang, Y. A.: Met. Trans. B, 9B (1978) p. 531～538
16) Craig, J. R., Naldrett, A. J., and Kullerud, G.: Carnegie Inst. Wash. Yearbook, **66** (1968) p. 441
17) Kullerud, G., Yund, R. A., and Moh, G. H.: Econ. Geol. Monograph, **4** (1969) p. 323～343
18) Kirkaldy, J. S., Bolze, G. M., Mccutcheon, D., and Yung, D. J.: Met. Trans., **4** (1973) June, p. 1519～1526
19) Kiuchi, H., Funak, K., Nakai, Y., and Tanaka, T.: Proceedings of 4th Werld Hydrogen Energy Conference, June 1982, Pasadena, USA