



UDC 669.094.1

最近の水素問題と金属製錬

田 中 時 昭*

Hydrogen Energy and Metallurgy

Tokiaki TANAKA

1. はじめに

水からの水素をエネルギー源として利用しようとする考えは、既に 1870 年ジュール・ベルヌの SF 小説 "The Mysterious Island" 中にも見られるが、現実的な問題としてクローズアップされ、一般の注目を集めるようになったのは 73 年の第一次オイルショック前後からである。

水素問題での中心的課題は水の熱化学分解であるが、General Motors 社の J. E. FUNK 等がその熱力学的検討について、はじめて報告したのが 64 年である¹⁾。67 年には EURATOM の Ispra 研究所の C. MARCNETTI 等が Mark-1 を発表しているが、この研究は当時わが国における水素研究に大きな刺激を与えた²⁾。73 年の 9 月には横浜国大の太田教授等により水素エネルギーシステム研究会が設立され、水素エネルギー開発のわが国における中心機関として活発な活動を開始している。つづいて 74 年 3 月に開催された The Hydrogen Economy Miami Energy Conference を契機に水素研究は世界的に加速され、わが国においても 74 年発足のサンシャイン計画中に、いち早く取り入れられた。75 年には国際水素エネルギー協会 (現在機関誌として International Journal of Hydrogen Energy を発行している) が発足し、その主催になる第 1 回の世界水素エネルギー会議が 76 年マイアミで開かれた。更に第 2 回会議が 78 年チューリッヒで、第 3 回会議が昨年 6 月東京で開催され、水素問題は当初予想されたよりも速いスピードで着実な進展をつづけている。

今後、電解法、あるいは前述の熱化学分解法、更には両者の併用法であるハイブリット法を含め、水からの水素製造技術がどのような展開を示すか極めて興味を持たれる。以下過去約 10 年近くの水素問題の経過を展望し、冶金という一側面からこの問題をいかに意義づける

かについて考えてみたいと思う。

2. 水素問題の背景

過去 200 年間の全世界のエネルギー消費量の年間増加率は平均約 2.3% といわれている³⁾。近代工業文明の根元的性格をエネルギーと資源消費量の対数的成長の世界と見るならば、上述のエネルギー消費は、今後も続いて行くと予測せざるを得ない。逆の見方をすれば、資源およびエネルギーの大量消費に対し、上記供給の裏打ちがなければ現在の工業化社会の維持継続は不可能とみられる。したがって、過去において木材から石炭、石炭から石油、天然ガスに変わったように、エネルギーに根本的な改変が行われな限り、産業革命以来繁栄を続けてきた工業文明はいずれ終えんするとの見方も出てくる。

第二に環境汚染問題がある。科学の進歩が人間の進歩につながると信じることできた時代は既に過ぎ去っている。人間の作った技術が人間のコントロールを離れ、自己運動をはじめようとする傾向、それがもたらす危険な側面の数々がしだいに明らかになりつつある時、従来とは違った次元での検討が当然必要となる。特に冶金工業は高温プロセスが多く、他産業に比較して燃料の原単位が大きいと、大気汚染物質の排出量が相対的に大きくなる。

更に工業化社会の急速な進展は、世界的に化石燃料の膨大な消費を引き起こしつつあり、これに伴い CO₂、硫黄酸化物、窒素酸化物等の汚染物質の排出量も急速に増加している。しかもそれが最近では地球的な規模で議論されるようになってきた。ハワイでの観測結果によれば、大気中の CO₂ 濃度は年々確実に増加しており、化石燃料の消費がこのまま続けば、2000 年には 120 年前の約 30% 増加するとの推定も報告されている。したがって、将来 CO₂ の生成速度が自然界の同化作用を上廻ることも危惧され、たとえ石油資源が無尽蔵でも、その

昭和 56 年 3 月 10 日受付 (Received Mar. 10, 1981) (依頼展望)

* 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8 Kita 13-jo Kita-ku Sapporo 060)

使用に対しては環境問題から制約が加わることもありうる。

環境問題の厳しさは、ここ数年下火とみる人も多い。しかし上述のような背景を考えると、むしろ長期的とみるのが自然であり、その前提に立つた対策を立てる必要がある。このような情勢から、単に石油資源の開発、公害防止技術の開発だけでなく、従来の化石燃料から脱却して根本的なエネルギー源の転換を考慮しなければならない情勢が徐々に高まってきたという事情が水素問題の大きな背景としてある。

3. 水素エネルギーシステムへの移行

脱石油化社会でのエネルギーシステムについては、この20年間多くの議論がなされてきたが、水からの水素を二次エネルギーとする新しいクリーンエネルギーシステムへの移行の必然性が世界的に認識されるようになった。

将来の新しいエネルギーシステム下では、燃焼生成物の蓄積増大は許されず、自然界の循環に沿った行き方をとらなければ、これからの果てしない資源、エネルギーの消費に対応できない。

自然界での物質循環の典型的な例は水の循環で、水力発電は水の状態変化を利用したエネルギーの生産手段の一つとみなしうる。

一方、水の化学的性質に着目すると、動物と植物の間で営まれている呼吸と同化作用がある。このサイクルは一見酸素の循環のようにみえるが、生成酸素は光合成で水の分子が分解されてできたものであり、水素は炭化水素になり最終的には酸化されて水にもどる。したがって、同化作用も水の分解と再生に関する自然界の巨大なサイクルとみることができ、水からの水素の利用も、水の化学的性質に着目した、しかも自然界の循環系を乱さない行き方となる。

石油に代わる将来の合成燃料では、原料は資源的に枯渇のないものとの条件が加わるが、水はこの条件も満たす。

更に燃焼生成物が水になるから、従来の化石燃料に比べて遙かにクリーンな燃料となる。

水素の大きな特徴として、エネルギーキャリアーとしての特性も見逃せない。合成燃料として水素が現実的に考えられるようになったそもそもの起こりは、米国におけるエネルギーの輸送問題にあるといわれている。アメリカは広大な国のため、発電所から末端消費地までの送配電コストが電力コストの45%にもなるため、電力を水素に変え、既存の天然ガスのパイプラインにより輸送する方が経済的に有利との見方がでてきた。ただ水素のパイプライン輸送は700 kV送電に対しては1200 km以上とみられているのに対して、日本での超高压送電系の大部分は100 km以下であり、その上地震の多発地帯のため、アメリカにおけるような輸送上のメリットは望めな

い。では、日本における水素へのねらいは何にあるのかということになるが、当面はエネルギーキャリアーとしての貯蔵、輸送、電力との互換性、核熱の利用にあるとみることができる。

現行のエネルギーシステムは、電力と燃料を併用する複合システムで、両者は相互に補足的な関係にあり、一方のみを使用すると、エネルギーの全領域をカバーできない。今後開発を予定されている一次エネルギーには石炭、オイルサンド等の従来の延長線上にのるものもあるが、例えば太陽エネルギーではその稀薄性、地熱、自然エネルギーでは、地理的、時間的制約、核エネルギーでは取り扱いの危険性等があり、直接需要者への送配が不可能で、汎用性に欠ける。このため、新しい一次エネルギーを有効かつ高効率で使用するためには、それらにマッチした新しいタイプの二次エネルギーへの変換が不可欠となる。この点水素は貯蔵、輸送、分割が可能で、しかも商品として経済的な流通機構にも乗せうる。

水素の大量貯蔵、輸送では液体水素が必要になるが、液化コストが著しく高くなること、蒸発損失、貯蔵輸送用容器、小規模輸送の不便等の欠点がある。このような欠点を補う新しい方法の一つとして全金属水素化物による水素の固形化法が出てきた。

金属材料と水素との関係は、以前から水素脆性の問題があり、有害成分として非常に嫌われてきたが、最近固形化の見地から、できるだけ多量の水素をいかにして金属に吸収させるかという従来とは全く逆の研究がなされるようになった。この方法では気体水素の千倍以上の高密度が得られ、容器を含めた単位重量当たりの水素量が大きくできるため、輸送、貯蔵の経済性が高まること、長時間安定貯蔵が可能なること、特に小規模輸送に便利なこと等多くの魅力的な利点がある。金属水素化物の工業的な利用例は未だないが、当面有力視されているものに自動車燃料用リザーバーがあり既に実用化に成功している。ただ、自動車燃料としてみた場合、水素は小口の流通、貯蔵に難点があり、含炭素液体燃料と今後どのような対比になるか注目される。なお、最近の傾向として、水素の吸収熱を利用する熱貯蔵や、金属水素化物の分解圧の温度こう配の極めて大きいことを利用した機械エネルギーへの変換研究が多くなりつつある。

なお、昨年6月東京で開催された第3回世界水素エネルギー会議では、金属水素化物による水素の輸送では、大量のハンドリングに無理があり、水素と空気中の窒素から液体アンモンを製造して、この形で輸送する方法が提案されている。これはアンモニア合成には既に完成された工業的技術があるほか、製造に必要なエネルギーが少なくすむこと、熱分解による水素への変換、燃料電池による電気への変換が共に容易なことなどの理由による。

一方電力との互換性については、燃料電池による方法がある。熱の機械的エネルギーへの変換効率はカルノー効

率により制約を受けるため、新鋭の火力発電でも 40% 程度と低い。これに対して燃料電池では化学エネルギーの電気エネルギーへの直接変換になるため、原理的には 100% の変換効率も期待できる。この外騒音、震動、大気汚染のおそれもない等の利点もある。最近大容量の発電所の新設に際して、送電線用地の確保が難しくなってきたこと、災害時の電力の安定供給等の理由から、遠隔地での大規模電源と、電力の消費地に密着したオンサイト発電の二本立という新しい電源構成が考えられるようになった。そのあらわれとして、ニューヨークに建設中の 4800 kW と同型の燃料電池が日本にも導入されることになり既に建設に着手している。

水素はその燃焼性においても優れた特性を示す。すなわち極めて燃えやすいため、一面では危険性も伴うが、触媒を使用すると常温でも酸化発熱が進むので、他の燃料では到底考えられなかつた常温から 2000°C まで温度を指定しての燃焼が可能となる。

その他水素は金属製錬、化学工業等多方面にわたり広範な用途を持つている。わが国の水素の需要量は約 8000 万 Nm³/d とみられ、内訳は石油精製 40%、アンモニア合成 37% で、両者で約 8 割を占め、その他石油化学、メタノール用となつている。アンモニアは金属工業でも水素源として雰囲気調整、光輝焼鈍等広く使用されている。上述のように現時点での水素の用途は主として化学工業用にほぼ限定されているが、今後は重質油の軽質化、石炭液化等燃料合成分野での使用量の大幅な増加が予想される。

以上述べたように、水素は電気と相補的性質を備えているため、一次エネルギー系としては化石燃料に代わり、太陽、地熱、自然エネルギー等の非枯渇エネルギーを、また二次エネルギー系としては従来の電力のほか水素との併用システムを考え、両者の相互変換を水の電解、水素燃焼ガスタービン、燃料電池等では有機的に結合し、最終的に利用部門に結びつける水素エネルギーシステムが、エネルギーシステムの将来像とし世界的に固定化しつつある。

4. 水の熱化学分解研究の現状

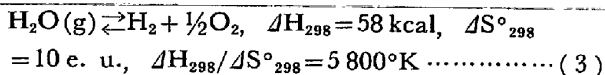
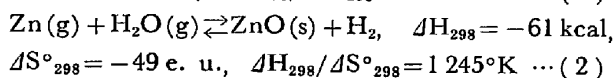
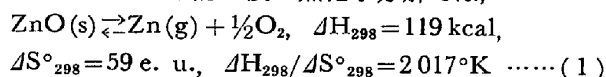
水素エネルギーシステム実現の鍵はいうまでもなく水の分解法にかかっている。水の分解法として最も簡単な、しかも現実的な方法は電気分解である。しかし現在の電解技術では、電解効率は 60% 程度とみられ、また原子力、火力発電での電力への変換効率も約 40% と更に低くなる。このため一次エネルギーまでさかのぼつた場合の効率は電解法では 25% 程度になり、電力の豊富な地域でしか採用できない。水の電解技術は現在一応確立しているとみられるが、高温高圧下での触媒あるいは固体高分子電解質 (Solid Polymer Electrolyte, SPE) 等の導入による電解電圧の引き下げについて多数の研究が現在進められている。しかし材料問題が非常に厳しく、高温

アルカリに耐え、抵抗の小さな隔膜、酸素過電圧が小さく廉価な耐食性陽極材料の開発等が不可欠で、研究の主体もこの方向に向けられている。ただ、電解技術がいかに進歩しても発電効率が現状のままでは、総合効率は高くなり、水電解は水素製造の主流になりえないとの悲観の見方もある。

一方、夜間等の余剰電力を水素に変えて貯蔵する目的でも水の電解が考えられているが、不連続操業になるため、電解槽を稼動可能な状態に保持するための維持費がかかる。また、間欠的な水素製造では、水素の連続消費に対応するためには大量の貯蔵設備が必要などの理由から割高になるとの意見もある。更に、原子力による電解法では、原子炉、発電設備のほかに電解槽と三種の設備が必要になる。したがって水素製造法としては、できれば電解によらず、熱からの直接変換方式が望ましい。

このような方法の一つとして、水の熱化学分解法が考えられた。熱化学分解では比較的低い温度の熱を直接利用し、いくつかの化学反応を組み合わせると同時に、水以外の反応に参与する物質はすべて再生循環せしめることによつて、水から水素と酸素を得る方法で、70 年代初期から世界各国で盛んに研究が行われるようになった。

熱化学分解法は一種の熱機関ともみなしうるもので、エントロピー変化が正の吸熱反応を高温で行う一方、エントロピー変化が負の発熱反応を低温で進めることにより熱機関を構成せしめ、サイクル全体として水の分解に必要な外部仕事を零とし、熱を用いるだけで水を分解する方法である。通常の熱機関では熱は仕事に変換されるが、熱化学分解では熱は化学エネルギーに変換される。このような方法をとると、水の直接熱分解よりもはるかに低い温度で、しかも外部からの仕事の供給なしに水を分解できる。たとえば下記二段の熱化学分解では、



(1) の反応のエントロピー変化が大きいので、分解温度は 2017°K と (3) の半分以下になる⁵⁾。

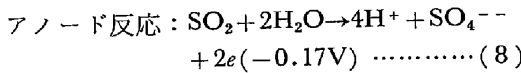
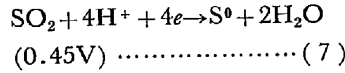
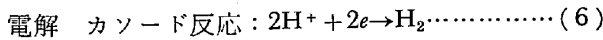
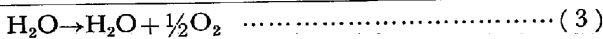
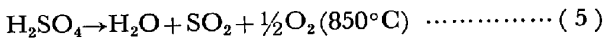
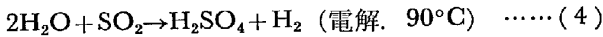
上述の議論からも明らかなように、熱化学分解に対しては、発電、電解の組み合わせ方式よりも高い熱効率が要求されるが、水の熱化学分解の実用化は 90 年代後半とも見られ、それまでにはガスタービン発電の実現により熱効率も 50% 程度まで向上するとの予測も行われている。一方水電解でも 90% 効率の達成が期待されているから、熱化学分解効率の目標値は 45% 以上ということになる。しかし、この問題は効率だけでは議論できず製造コストも含めて考えるべきで、熱化学分解法が電解法にとつて代わるための限界値は 30% 程度との見方も

ある。

熱化学分解法、電解法、更には両者の併用方式のいわゆるハイブリッド法が今後どのような進展を示すかは、現時点では予測が困難であるが、有望とみられているいくつかの熱分解法を中心に以下概説する。

1) Westinghouse 法⁶⁾

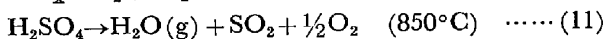
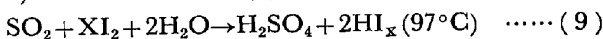
これまでに 140 近い熱化学分解サイクルが提案されているが、ベンチスケールまで進んでいるものは数種類にすぎない。その一つに下記の反応を利用する Westinghouse 法がある。



(4)の電解でのアノード反応の平衡電位は -0.17 V と非常に低くなるが、S⁰の生成反応が 0.45 V になり、水素発生に優先して起こるため隔膜電解になる。また硫酸の熱分解では、液の蒸発濃縮に必要な熱をできるだけ少なくするため、硫酸濃度は高いほど望ましいが、電解では液抵抗の関係から最適濃度が規制されること、熱分解温度が高く、しかも生成ガスが O₂ と SO₂ の混合ガスになるため相互分離が必要等の欠点もある。

上述のように、このサイクルでは水素発生は電解によるため、純粋な熱化学分解とはいえないが、反応段数が二段と非常に少なく、熱効率も 42~45% と高いため工業的に有望な方法として注目されている。

2) General Atomics 法⁷⁾



過剰 I₂ 存在下では、(9)の反応によつて生成した HI_x は、Polyiodide として下層に沈み、硫酸は上層に行き二液層を形成するため両者の分離が容易になる。(10)の反応では分解の前段階で 85% 磷酸で脱水し、また HI_x の分解には活性炭素系触媒を使用している。(11)の反応からの SO₂ と O₂ の混合ガスは直接(9)の反応にもどし、酸素の分離工程のないことも大きな特徴とみられる。

3) Ispra Mark-13

EURATOM の Ispra 研究所では既に 25 種の熱化学サイクルを提案しているが、現在下記反応の組み合わせによる Mark-13 に研究を絞り、100 l/h 規模での試験が続けられている。

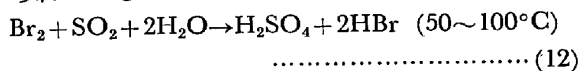
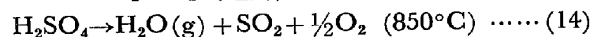
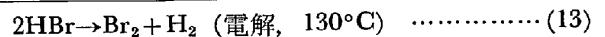


Table 1. Research programs on the thermochemical splitting of water in Japan.

National Chemical Laboratory for Industry	
6/5 MgO + 6/5 I ₂	$\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 1/5 Mg(IO ₃) ₂ + MgI ₂
1/5 Mg(IO ₃) ₂	$\xrightarrow{600^\circ\text{C}}$ 1/5 MgO + 1/5 I ₂ + 1/2 O ₂
MgI ₂ · 6 H ₂ O	$\xrightarrow{400^\circ\text{C}}$ MgO + 2 HI + 5 H ₂ O
2 HI	$\xrightarrow{300\sim 400^\circ\text{C}}$ H ₂ + I ₂
Government Industrial Research Institute, Osaka	
3 FeBr ₂ (s, l, g) + 4 H ₂ O(g)	$\xrightarrow{650\sim 900^\circ\text{C}}$ Fe ₃ O ₄ (s) + 6 HBr(g) + H ₂
Fe ₃ O ₄ (s) + 8 HBr(g)	$\xrightarrow{200^\circ\text{C}}$ 3 FeBr ₂ (s) + 4 H ₂ O(g) + Br ₂ (g)
SO ₂ (g) + Br ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	$\xrightarrow{80^\circ\text{C}}$ H ₂ SO ₄ (l) + 2 HBr(g)
H ₂ SO ₄ (l)	$\xrightarrow{850^\circ\text{C}}$ H ₂ O(g) + SO ₂ (g) + 1/2 O ₂
Yokohama National University (Yokohama Mark 5/Mark 6)	
2 FeSO ₄ + I ₂ + H ₂ SO ₄	= Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 2HI
2 HI	= H ₂ + I ₂
Fe ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ O	= 2FeSO ₄ + H ₂ SO ₄ + 1/2 O ₂
University of Tokyo (UT-3)	
CaBr ₂ (s) + H ₂ O(g)	$\xrightarrow{700\sim 750^\circ\text{C}}$ CaO + 2 HBr(g)
CaO + Br ₂ (g)	$\xrightarrow{500\sim 600^\circ\text{C}}$ CaBr ₂ + 1/2 O ₂
Fe ₃ O ₄ + 8 HBr(g)	$\xrightarrow{200\sim 300^\circ\text{C}}$ 3 FeBr ₂ (s) + 4H ₂ O(g) + Br ₂ (g)
3 FeBr ₂ (s) + 4H ₂ O(g)	$\xrightarrow{550\sim 650^\circ\text{C}}$ Fe ₃ O ₄ (s) + 6HBr(g) + H ₂



このサイクルの実用化には、効率の高い HBr の電解槽の開発が焦点となつている。

わが国における熱化学分解研究の現状を Table 1 にまとめて掲げた。Fe-Br₂系と Mg-I₂系のサイクルがサンシャイン計画の一環としてそれぞれ、大工試、化学技研で進められつつある。Fe-Br₂系サイクルについては、連続運転の場合、第二段反応の反応率が漸減し、実用化に大きな障害になることが指摘されている⁹⁾。Mg-I₂系サイクルでは、反応物質と生成物の分離、輸送、熱交換法等化学工学的問題の解決、またベンチスケールの設計には上述の問題のほか、装置材料を含めての総合的検討が必要とされている¹⁰⁾。

大学関係の研究では、横浜国大の Yokohama Mark 5~6、東大の UT-3 がある。前者では第 1 段が光化学反応、第二段が Mark-5 では電解、Mark-6 では熱化学、第三段が電解になつていること、また反応物質の循環、電解等に必要な電力は太陽熱を利用する熱発電装置に

よりまかなわれている点が大きな特徴である¹¹⁾。東大の UT-3 では酸素発生反応としては Ca-Br₂ 系, H₂ の発生は FeBr₂ の高温加水分解反応によつている。また, 熱化学プロセスのフローシートに基づく熱解析から, 熱効率として 37% を得ている¹²⁾。

水の熱化学分解については IEA 中に水素製造技術協力計画専門分科会がおかれ, 情報交換のほか, H₂SO₄ の金属硫酸塩の熱分解, FeCl₂ の高温加水分解, H₂SO₄/HI₂ 混合溶液からの成分の分離, 逆デーコン反応, HI, FeCl₃ の分解について共同研究が進められつつある。

以上, 水の熱化学分解について概説したが, 現在までに報告されているサイクル中には, 理論熱効率が水の電解を上回るものもいくつかある。しかしながら, 実験結果によれば, 構成反応よりもむしろ中間生成物の分離と処理に大きな問題があり, これによつて熱効率が著しく低下するだけでなく, 実用化が不可能になる場合も多い。このため, 研究の主流も二段ハイブリッドサイクルに移りつつある。ただ現状は装置材料および化学工業的データについての蓄積がまだまだ少なく, 今後はこの方面の研究に力が注がれるものとみられる。

5. 水素問題と金属製錬

5-1 水素エネルギーのソフト面としての冶金

水素エネルギーシステム下での金属製錬では, 製錬原理の変更に伴い, 冶金プロセス, 反応装置等全般にわたつて根本的な改変が予想される。新しい水素製錬技術の開発に際しては, 水素のソフト面としての冶金的意義づけ, すなわち水素をどのような状況でいかに使用するかが重要となる。

金属製錬での水素の利用現況を見ると, 値段が高いため, 比較的高価な金属の製造に使用されているということも一般的にいえるが, 問題は経済的な理由だけではなく, 水素でなければ発揮できない冶金学的特性を活かした使い方をしていると見るのが妥当である。還元剤としての水素の優れた特徴の一つは高純度金属の製造に適していることである。たとえば半導体材料, 原子力工業用材料では微量の不純物が材料の性能に致命的な影響を与えるために, 高純度の金属が要求される。このような金属を製造するための還元剤としては目的金属と化合物を作りにくいもの, 溶け込み等の汚染のおそれのないもの, 目的金属との分離の容易なものなど多様な性質が要求されるが, 水素は比較的良好にこれらの条件を満足する。このためトランジスタ用シリコン, ゲルマニウム等の製造に広く利用されている。

同じことが水素製錬の典型的な例として古くから知られているタングステン, モリブデンについてもいえる。両金属とも融点が高いため, 熔融状態での精製が効かない。また粗金属の精製手段として一般に実施されている電解法の適用も困難である。しかも炭素で還元すると,

カーバイドになるためもつばら水素が用いられている。

水素は還元力が強力なため, 還元温度が低くなり, 生成金属が粉末になることも大きな特徴となる。それ故, 水素の使用に際しては, できるだけ不純物が少なく, 還元温度が低くなるような化合物への適用が望ましい。硫酸銅では 300°C で還元が進行するため, 溶媒抽出等により, 精製した硫酸銅を水素還元して, 現行の電解精製に代える提案もされている。金属の乾式製錬では 1000~1500°C の高質エネルギーの使用が不可欠であるが, このような低還元温度の化合物と水素を結びつけると, 廃熱あるいは低質エネルギーを利用する新しい冶金法が実現できる。カナダでの工業的実施例によれば, 含 Ni, Co 硫化鉱石を空気加圧下でアンモニア浸出し, 得られたアミン溶液をオートレブ中で 20~30 気圧の加圧水素により 200°C で還元し, 水溶液から直接ニッケルとコバルトの粉末を製造している¹³⁾。水溶液からの金属回収法としては電解採取が一般的であるが, 高価な電解設備を用いず, 加圧水素のみによつて, しかも 200°C 程度の低温度で水溶液から直接金属粉末が得られるのが本法の大きな特徴である。もちろんこのような方法は水素, アンモニアの製造原料である天然ガスの豊富な地域でなければ, 現時点では経済的に成立しないが, 将来の水素製錬を考える上で示唆に富む実例として意義深い。

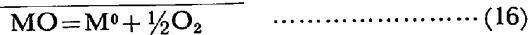
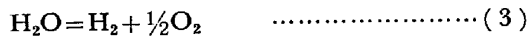
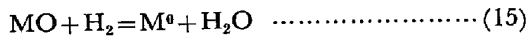
更にこのような加圧水素還元による金属粉末の製造は, 現在の金属加工分野に対しても大きな影響を与える可能性を持つている。板, 棒, 線などへの金属の加工では, 造塊, 均熱, 分塊, 圧延等幾段もの工程を経て製品化されるが, 金属粉末では粉末冶金により直接シートなどの製造ができる。また, 前述のニッケルアミンの水溶液を水素還元する時, コロイド状のトリアを添加すると, 航空機用のジェットエンジン, あるいは液体水素ロケットのノズル用等に必要分散強化型の複合材料も作ることができる¹⁴⁾。このように, 水素を還元剤として使用すると, 単に地金の供給だけでなく, 材料の加工や新しい材料の開発までも考慮に入れた非常に幅の広い製錬が可能になる。

5-2 金属酸化物, 硫化物の熱化学分解

水の熱化学分解的考え方は, 冶金分野での酸化鉱石, 硫化鉱石の熱化学分解に対応するが, この問題は全く新しい型の製錬法開発への指向と, もう一つは著しく高い温度を必要とする冶金反応を, より低質な熱エネルギーの使用により実現する上で重視される。

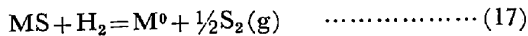
酸化物の炭素還元では, 金属のみが回収され, 結合酸素は CO₂ になり大気中に廃棄されている。それ故結果的には化石燃料の燃焼と同じになり, 金属主導型のやり方といえる。

これに対して水の熱化学分解と金属酸化物の水素還元を組合せると, 下記に示すように総括反応として酸化物の熱化学分解型製錬が得られ, 金属のほか酸素も同時に



回収できる。水素エネルギーシステム下での金属製錬では、このような方式への移行が当然予想される。したがって、水素のほか酸素の利用例えば石炭のガス化等も組み入れた効果的プロセスについての検討も改めて問題となる。

硫化鉄製錬では、酸化製錬が古くから行われており、副生 SO₂ は硫酸として回収されている。SO₂ 発生型の製錬のため、硫化鉄の製錬は公害の原点といわれるくらい昔から問題になっていたが、最近硫酸、排煙脱硫石膏の生産過剰傾向が強まり、これによつて非鉄金属の生産が逆に制約を受けるような懸念さえでてきた。このため鉄石中の硫黄分を貯蔵、輸送に便利な単体硫黄として回収できる新しい製錬法が強く要望されている。硫化物の水素還元では SO₂ に代わり H₂S が生成する。H₂S の分解に必要な仕事は水の約三分の一と小さくなるから、H₂S からの水素と単体硫黄の同時回収は水の分解に較べはるかに容易になる。H₂S の熱化学分解と硫化物の水素還元を組み合わせると、下記のように金属硫化物の熱化学分解になり、上述の問題解決にも役立つ。



このほか、水素還元を経由しない酸化物、硫化物の熱化学分解も構成が可能で、最近このような観点からの研究が、わずかではあるが出てきている¹⁵⁾。

また、金属中には酸素との親和力が著しく大きいため、水と同様分解温度が高くなり、しかも大量の仕事エネルギーの供給を必要とする場合にも、水の熱化学分解もしくはハイブリッドの方法の適用により反応の実現を計る方策も考えられる。

5.3 オープンサイクルによる水素製造と冶金

水からの水素製造に必要な熱の供給源としては、多目的の高温ガス炉からの核熱の使用が世界各国で予定されている。サンシャイン計画においても、水の熱化学分解研究では原子力研究所で開発中の高温ガス炉からの出力エネルギーの使用を前提として計画が進められている。

一方、原子力製鉄でも全く同じ高温ガス炉が熱源になっている。核熱の総合的利用システムの一構成要素としての可能性を考えての研究では両者は完全に一致する。ただ、水の熱化学分解法の現況は、採用する反応系が未定なのに対して、原子力製鉄ではそれ自体具体的なパイロットプラントの設計概念図を持つての研究である点が大きく異なる。

現在のところ両者は全く独立に計画が進められているが、同一の熱源を基盤とする以上、水からの水素製造法も現行の冶金プロセスとのかかわり合いにおいて考える横の行き方もあつてよい。

このような観点に立つと、水の電解、熱化学分解のように水素と酸素の両方を得る閉サイクル的な考え方にこだわらない現実的な行き方もとれる。熱化学分解では入力側は水と熱エネルギーのみであるが、更にこれに適当な原料物質を追加することによつて、酸素以外のより付加価値の高い物質を副生せしめ、しかも冶金プロセス中で同時に水素も製造する行き方もとれる。炭素と水蒸気間の反応による CO と H₂ ガスの製造、前述の Westinghouse 法での SO₂ と水からの水素と硫酸の同時回収、食塩電解による NaOH、Cl₂ ガス、H₂ の生産等がこれに当たる。

このようなオープンサイクル的な行き方の第一の利点は、Table 2 に示すように、電解等による水の直接分解よりはるかに小さい仕事で水素を製造できることである。

その他、今までの熱化学分解サイクル中の水素発生反

Table 2: Hydrogen producing systems using carbon or Sulphur compounds.

Reaction	ΔH_{298} (kJ)	ΔG°_{298} (kJ)	$\Delta G^{\circ}_{298}/\text{mol H}_2$ (kJ)
1) C + H ₂ O(l) = CO + H ₂	176	100	100
2) CO + H ₂ O(l) = CO ₂ + 2 H ₂	3	-20	-10
3) C + 2 H ₂ O(l) = CO ₂ + 2H ₂	179	80	40
4) H ₂ O(l) = H ₂ + 1/2 O ₂	286	274	274
5) 2 H ₂ O + SO ₂ = H ₂ + H ₂ SO ₄	55	85	85
6) 4 H ₂ O + S = 3 H ₂ + H ₂ SO ₄	329	259	86
6-1) 6 HI = 3 H ₂ + 3 I ₂			
3 I ₂ + 6 H ₂ O + 3 SO ₂ = 6 HI + 3 H ₂ SO ₄			
2 H ₂ SO ₄ + S = 2 H ₂ O + 3 SO ₂			
6-2) 6 HBr = 3 H ₂ + 3 Br ₂ (electrolysis)			
3 Br ₂ + 4 H ₂ O + S = 6 HBr + H ₂ SO ₄			
7) 4 H ₂ O + H ₂ S = 4 H ₂ + H ₂ SO ₄	350	293	73
7-1) 8 HBr = 4 H ₂ + 4 Br ₂			
Br ₂ + H ₂ S = 2 HBr + S			
4 H ₂ O + S + 3 Br ₂ = 6 HBr + H ₂ SO ₄			

Table 3. Hydrogen production via thermochemical cycles based on Fe(II) compounds.

Ispra Mark-9

- 1) $6 \text{FeCl}_2(\text{s}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 12 \text{HCl}(\text{g}) + 2 \text{H}_2$ (650°C)
 2) $2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2 + 12 \text{HCl}(\text{g}) = 6 \text{FeCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2$ (150~200°C)
 3) $6 \text{FeCl}_3(\text{g}) = 6 \text{FeCl}_2(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2$ (420°C)
 $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

Jülich

- 1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3 \text{FeO}(\text{s}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2$ (200°C)
 2) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3 \text{FeSO}_4(\text{s}) = 3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ (800°C)
 3) $3 \text{SO}_2 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 3 \text{FeSO}_4(\text{s}) + 3 \text{FeO}(\text{s})$ (200°C)
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$

Electrotechnical Labo. Japan.

- 1) $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3 \text{FeO} + 1/2 \text{O}_2$ (200°C)
 2) $3 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ (2 230°C)
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$

応をそのまま適用でき、また工業的スケールでの実用化に際しても既存の工業技術を利用できること、高温ガス炉 (HTGR) 等の特別な熱源に結びつけなくとも済むこと、既存の工業への波及効果も大きく、将来の新しい冶金技術の開発に対しても先導的な役割を果たしうることなど数多くの魅力的な特徴を挙げうる。

鉄、非鉄製錬において、このようなオープンサイクルに有効な原料物質として Fe(II) 化合物、炭素および硫黄または硫黄化合物がある。

Fe(II) 化合物を媒体とする水の熱化学分解サイクルの一例を Table 3 に示したが^{16)~19)}、このうち Mark-9 での FeCl_2 の高温加水分解による水素の発生機構は後述のようにウスタイトの水蒸気酸化と同じになる。 $\text{FeO}-\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 系反応の平衡水素濃度は FeO の相変態温度 570°C で約 70% と高い値になるほか、水蒸気との分離も容易なため、水の分解だけでなく、水素の回収反応としても工業的にその利用が取り上げられつつある。その一つに、これと石炭のガス化と組み合わせた水素製造法が IGT から発表され注目を集めている²⁰⁾。この方法では、酸素プラントを必要とせず、空気により石炭をガス化し、生成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$ 44%, N_2 47%) により酸化鉄を FeO もしくは一部金属鉄まで還元すると同時に、 H_2S , COS の形で含まれている酸性ガスを同じく酸化鉄に吸収せしめ除去している。クリーン化された排ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$ 16%, N_2 46%, H_2O 16%) は、ガスタービンとスチームタービンの直列二段の複合発電で電力に変換し、水素の製造コストの大幅な引き下げを計っている。一方、還元酸化鉄は 820°C で水蒸気と反応せしめ N_2 を含まない高濃度水素ガス (H_2 35%, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 65%) を得ている。上記方法を高炉と対比すると、石炭中の灰分、硫黄分等の環境汚染物質を安定化されたスラッグの形で除去し、しかも CO を含む燃料用ガスを副生する高炉と機能的に極めて類似している。

なおウスタイト-水蒸気系による水素の回収に対して

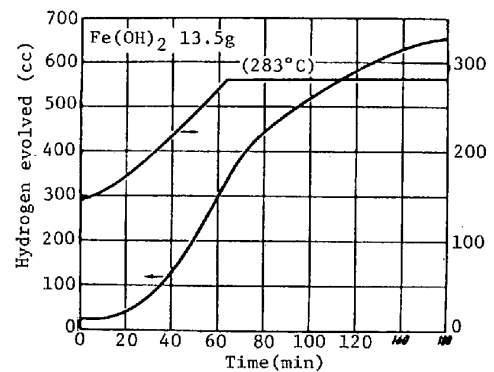
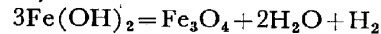
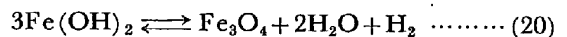


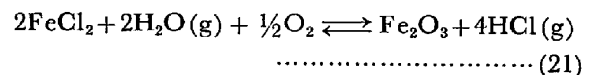
Fig. 1. Effect of temperature on hydrogen evolution during the thermal decomposition of ferrous hydroxide.



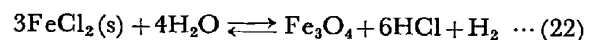
は、下記の Schikorr 反応による反応温度の大幅な引き下げも計りうる²¹⁾。



この反応はボイラー鋼板の高温水腐蝕の研究でよく知られており、水素脆性で材料側からは嫌われる反応のため、水素の発生反応としての利用研究はいまだない。熱分解挙動を Fig. 1 に示したが²²⁾、水素の発生温度は 300°C と著しく低くなる。このほか熱延鋼板の酸洗い工程から出る FeCl_2 溶液も水素源となりうる。現在この溶液は下記反応を利用して処理し、塩酸を再生回収している。



しかし、次式による塩酸と水素の同時回収も可能である。



上記反応は EURATOM の Ispra 研究所提案の Mar-9 サイクルで水素の発生反応として既に取り上げられている¹⁶⁾。水素の発生機構は前述のウスタイトの水蒸気酸化で FeCl_2 はガス状態で反応するため、固体生成物によ

る反応障害は起こらない。また生成 Fe_3O_4 は $5\ \mu\text{m}$ 前後の細かい粒子になり、酸溶解等に有利である。それ故、冶金的目的には(21)式の反応よりもむしろ実用的とみられる²³⁾。

更に重要な水素発生源として CO 、 CO_2 がある。製鉄工業は B ガス、C ガス、LD ガス等 CO の大量発生源を持つている。 CO は水蒸気改質により容易に水素へ変換できる。 CO と水素を同時生産できれば、水素エネルギー技術の一変形ともみられる。C₁ 化学と冶金との複合化の可能性も出てくる。エネルギー情勢の急速な変化に伴い、高炉、転炉のガス発生炉としての見なおしが最近特に強まりつつあるが、鉄鋼業からの副生 CO を原料とする水素製造は、アンモニアの製造、あるいは現在注目を集めている石炭のガス化とも密接に関連してくる。

高濃度の酸素富化送風によつて、銑鉄とアンモニア合成用原料ガスを併せ生産する高炉による試験操業は、既に 1972 年岡本等により実施されている²⁴⁾。

また、石炭のガス化の冶金プロセスへの組み入れについても、溶鉄中への粉鉄鉱石と微粉炭の吹き込みによるガスと溶銑の製造、非鉄製錬では亜鉛鉱滓中の亜鉛の揮発回収を目的として溶融からみ中への微粉炭吹き込み法が既に 1950 年に工業化された実績を持つている²⁵⁾²⁶⁾。これら生成ガスが化学工業用原料、特にアンモニア合成用として、ナフサ等と経済的に競合できるかどうかには問題はあがるが、石油の高価格時代への移行に伴い化学工業では石油以外の原料への転換の必要性が今後ますます強まる情勢にあり、この意味での鉄鋼製錬からの副生ガスは注目される。

なお CO_2 の炭素による還元、例えば CO_2 の転炉へ

の炉底吹き込みによる CO の再生循環等を考慮すると、 CO_2 も有力な CO 源になる。

炭酸ガスを直接原料とする工業は現在非常に少ないが、今後未利用の膨大な資源として、積極的に見直す必要がある。最近水と同様 CO_2 の熱化学分解研究も始められている。 CO_2 の成分元素への分解では水の場合と同様原料の枯渇がないほか、 CO_2 の蓄積も回避できる。また、熱効率でも水の場合、蒸発の潜熱が大きいのに対して CO_2 ではこれが不用になるから、水の熱化学分解よりも高い効率が期待できる。更に得られる炭素もそのまま燃料として繰り返し使用できるほか、 SO_x 等による汚染もないなどの利点もある。最近 L. R. MARTIN 等²⁷⁾ が Table 4 に示した六つの熱化学サイクルを発表しているが、熱源として太陽炉が考えられている点でも興味深い。

一方、非鉄製錬分野では硫黄化合物もしくは、単体硫黄を原料とするオープンサイクル方式の水素製造があり、前述の炭素系の原料よりも実用性では有利とみられる。理由は、冶金、あるいは化学プロセスから出る硫黄化合物は一般に環境汚染物質が多く、公害対策上その除去に経費がかかる。このため、もしその処理過程で水素が回収できれば、それだけ全プロセスのコストの引き下げに役立つからである。

水素製造用として効果的とみられる硫黄化合物として SO_2 と H_2S の二つを挙げうる。

SO_2 ガスを最も多く発生するのは、銅、鉛、亜鉛等の硫化鉱石の製錬で、そのほとんど全部を硫酸に変換している。銅地金 1 t に対し約 3 t、鉛、亜鉛各 1 t 当たり約 2 t の硫酸が副生するため、わが国硫酸の総生産量の

Table 4. Thermochemical splitting of CO_2 ²⁷⁾.

	Temp. (°K)	ΔH (kcal)	ΔG° (kcal)
1) A Cadmium-Based Cycle			
2 $\text{Cd}(\text{l}) + \text{CO}_2 = 2 \text{CdO}(\text{s}) + \text{C}$	600	- 32.6	- 1.6
2 $\text{CdO}(\text{s}) = 2 \text{Cd}(\text{g}) + \text{O}_2$	1900	+168.5	- 8.8
2) A Zinc-Based Cycle			
2 $\text{Zn}(\text{g}) + \text{CO}_2 = 2 \text{ZnO}(\text{s}) + \text{C}$	1300	-127.4	- 2.3
2 $\text{ZnO}(\text{s}) = 2 \text{Zn}(\text{g}) + \text{O}_2$	2400	+212.6	- 5.6
3) A Cobalt-Sulfur-Based Cycle			
2 $\text{CoO} + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2 = 2 \text{CoSO}_4 + \text{C}$	500	- 74.3	- 6.4
2 $\text{CoSO}_4(\text{l}) = 2 \text{CoO}(\text{s}) + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	1400	+155.6	-14.4
4) A Sulfur-Based Cycle			
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	1000	+ 40.8	- 1.1
2 $\text{CO} + 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C}$	300	- 57.7	- 7.4
2 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$	1000	+ 92.4	-21.6
5) An Iron-Based Cycle			
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$	1000	+ 40.8	- 1.1
4 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{CO} = 2 \text{C} + 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$	500	- 59.4	- 6.7
6 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 4 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2$	1800	+110.0	- 4.0
6) A Nickel-Based Cycle			
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$	1000	+ 40.8	- 1.1
2 $\text{Ni}(\text{s}) + 2 \text{CO} = 2 \text{NiO}(\text{s}) + 2 \text{C}$	600	- 58.7	- 9.2
2 $\text{NiO}(\text{l}) = 2 \text{Ni}(\text{l}) + \text{O}_2$	2850	+ 91.4	0

約 60% が硫化鉍製錬からの副生硫酸によつて占められている。

したがつて、もし SO₂ ガスからの水素と硫酸の併産が可能となれば、硫化鉍製錬への寄与は極めて大きい。

SO₂ からの硫酸と水素の同時生産技術は工業的にはまだ確立されていない。しかしながら、硫黄ベースの水の熱化学分解サイクル中の水素発生反応としては今までに多くの提案がある。前述の Westinghouse 法の構成反応中、吸熱反応で、しかも高温度を必要とする硫酸の熱分解反応を除外して前述の(4)の反応だけを取り上げると、SO₂ ガスと水からの水素と硫酸の同時回収反応となる。イスプラの Mark-13 でも、同じく硫酸の熱分解反応を除くと、総括反応は上述の(4)になる。しかもこの場合反応温度が低くなるから HTGR の使用も不必要になる。

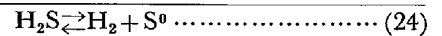
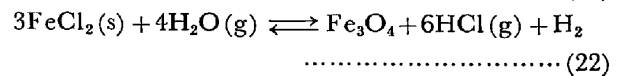
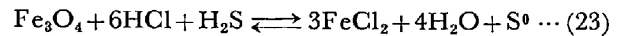
(4)の反応では、水素 1 モル当たり、1 モルの硫酸が生じる。もし水素に対する硫酸の生成割合を減らすことができれば、それだけエネルギーコスト、設備費の節約にもなる。このような考え方に基づいた提案がいくつかある。例えば Table 2 の 6) および 7) の反応では、水素 1 モル当たりの ΔG⁰ は前述の SO₂ と水間の反応のそれとほぼ同じか低くなり、しかも硫酸の生成量も 1/3~1/4 と少ない、ただ、今までの研究報告によれば、両反応はいずれも一段での達成は不可能で、数段の組み合わせ反応になる。6) の反応に対しては、Table 2 の 6-1) 式に示した G. Cocuzza の提案がある²⁸⁾。このサイクルの欠点は、二段目の反応での HI と H₂SO₄ の分離法が難しく、しかも所要エネルギーが大きくなることである。このほか 6-2) の Br₂ を用いる二段サイクルも報告されている²⁸⁾。

一方、同表 7) の反応については、水素 1 モル当たりの生成 H₂SO₄ が更に少なくなるため、上述の反応よりも一層有利とみられるが前述のようにこの反応も一段では進行せず、数段の組み合わせ閉サイクルになる。G. H. Schütz²⁸⁾ は 7-1) の反応サイクルを提案し、硫酸の濃縮工程を考えないと、熱効率は 70% 近くなることを報告している。

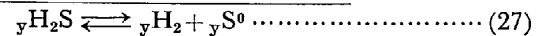
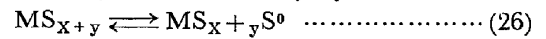
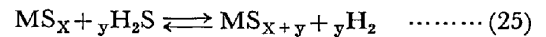
7) の反応とも関連するが、重要な水素源として、もう一つ H₂S がある。H₂S は硫化鉍の酸浸出、水素による直接還元等によつても副生するが、最大の工業的発生源は石油の脱硫工程である。わが国の石油精製工場から出る H₂S からの回収硫黄量は、年間 120 万 t、また自由世界では 1600 万 t に達している。これら H₂S の原料水素への換算量は、それぞれ 8.4、および 11.2 億 Nm³ と膨大な量になる。今後石炭のガス化、液化が本格化すると、副生 H₂S の処理量は現在の 10 倍になるとの推算もされている。しかしながら、発生 H₂S はすべてクラウス法で処理され、水素分は水として廃棄されているのが現状である。最近硫黄、硫酸、石膏の供給過剰

傾向が強まりつつあること、また将来における重質油、サワーガス等の脱硫工程からの副生 H₂S の増加からも、硫黄のみの回収だけでなく、水素源としての利用により、硫黄の付加価値の低下を補う方向への動きは当然出てくるであろう。したがつて、H₂S の熱分解による水素と硫黄の回収技術の開発は、単に金属製錬にとどまらず、その工業的意義は極めて大きい。

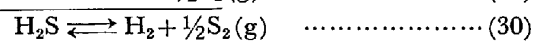
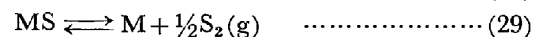
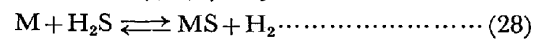
H₂S からの水素回収法についても工業的規模での実施例はまだないが、研究については直接熱分解等各種の方法が報告されている。硫化鉍石の製錬反応との関連で考えた場合、Fe(III) 塩の還元を利用する下記の組み合わせ反応による熱化学分解のほか²⁹⁾、



金属硫化物を媒体とする下記の熱化学分解



H₂S の金属による分解等がある³⁰⁾。



これらのうち、高い水素濃度が得られ、しかも分解に必要な熱量も比較的少ない方法の一例として、硫化ニッケルを媒体とする熱化学分解についての実験結果を Fig. 2 に示した³¹⁾。

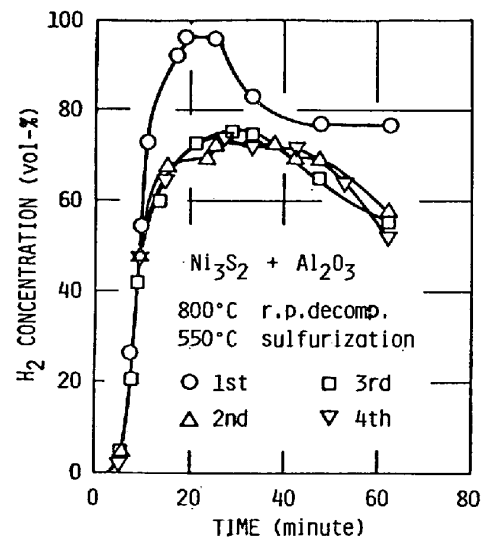
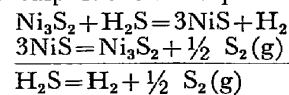


Fig. 2. Change in hydrogen concentration with reaction time obtained from repetition of the cycle using nickel sulphide in the presence of Al₂O₃.



5.4 冶金サイドからの水素問題へのアプローチ

エネルギーシステム中では、一次、二次エネルギーは表裏一体の関係にあるが、水からの水素製造技術の開發現状は、前述のようにエネルギー供給サイドからの研究で、二次エネルギー側、すなわち消費、利用面との関連なしに進められている。このような行き方においては、ユニット技術の組上げによるシステム作りが基本思想になつているが、従来の研究経過からみて実用化に結びつくものは非常に少なく、非現実的になりやすい。

エネルギーの多消費産業である冶金サイドから眺めると、上述の一次側からの縦の行き方のほか、冶金という既存のシステムの要請に合わせてユニット技術の性格を定める横の行き方も当然あつてよい。

水の熱化学分解サイクルのうち、現在実用化に結びつくものと有望視されている方法に共通してみられるのは、水の分解媒体物として、すべて硫化物が用いられていることである。前述のように、Westinghouse, General Atoms, Ispra 提案の熱化学サイクルでは、いずれも水素の回収反応に対して SO_2 が、また酸素の回収反応としては硫酸の熱分解反応が利用されている。いいかえれば、硫黄の酸化還元反応が水の分解に相当しているとの見方もできる。

一方、硫化鉱石を取り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を全く使用しないで、空気による硫黄の酸化のみで金属銅を製造している。両者を比較すると、いずれも S^{2-} から S^{4+} への酸化反応に基づくもので、原理的には同じになり、硫黄化学の応用ともみれる。硫黄化学の典型的応用例は硫化鉱製錬である。

鉄鋼製錬についても、前述のように酸化鉄、副生 CO ガス、いずれも水素とは密接に関連している。

このように見てくると、水の分解は金属の製錬理論と共通する点が多い。それ故硫化鉱石、鉄鉱石の製錬理論を基に、水の熱化学分解を検討することは、冶金独自の特色ある水素エネルギーの開発研究を展開できるだけでなく、現実の冶金プロセスにも役立つ行き方と思う。

6. 結 論

以上金属製錬工業をとりまくエネルギー環境としての水素問題について概説したが、エネルギーの多消費産業である冶金工業では、エネルギー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みられる。

水素は二次エネルギーで、これをつくるためには一次エネルギーの供給が不可欠であり、この点今問題になつている太陽、地熱、石炭、原子力等の代替エネルギーとは基本的に異質のものである。それ故、当面は代替エネルギーの開発に付随して起こるエネルギーの貯蔵、輸送とのかかわり合いにおいて水素は重視されるであろう。

しかし、エネルギー源としての水からの水素は全く新しい次元をきりひろく可能性を秘めており、その影響範囲は冶金工業にとどまらず、経済、社会構造の改変にもつながっている。

このような理由から、冶金分野でも脱化石燃料社会での冶金のあり方について検討を深めるほか、水からの水素製造についても、永年にわたり蓄積した技術と理論を駆使して、現実の生産プロセスに密着した独自のアプローチを進めることが、エネルギー問題の解決だけでなく、新しい冶金像の確立にも通じる道ではなからうか。

文 献

- 1) J. E. FUNK and R. M. REINSTROM: AEC, R & D Report, TID 20441, 2 (Suppl. A), (1964)
- 2) J. E. FUNK and R. M. REINSTROM: *Indust. Eng. Chem., Process Design & Development*, 5 (1966), p. 336
- 3) Progress Report No. 1, EUR 4776e (1972), No. 3, EUR 5059e (1974)
- 4) 馬野周二: *原子力工業*, 23 (1977), 9
- 5) E. BILGEN, M. DUCARROIR, M. FOEX, F. SIBIEUDE, and F. TROMBE: *Inter. J. Hydrogen Energy*, 2 (1977), p. 251
- 6) P. W. T. LU and R. L. AMMON: Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo, Japan, (1980), p. 439
- 7) G. E. BESENBRUCH, K. H. McCORKLE, J. H. NORMAN, D. R. OKEEFE, J. R. SCHUSTER, and M. YOSHIMOTO: Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo, Japan, (1980), p. 243
- 8) D. van VELZEN and H. LANGENKAMP: Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo, Japan, (1980), p. 423
- 9) サンシャイン計画研究開発の概況 (水素エネルギー), 日本産業技術振興協会 (1980), p. 10
- 10) 同 上, p. 14
- 11) T. OHTA and V. C. SASTRI: *Inter. J. Hydrogen Energy*, 4 (1979), p. 489
- 12) H. KAMEYAMA and K. YOSHIDA: Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich, Switzerland, (1978), p. 829
- 13) F. A. FORWARD: *J. Metals*, 5 (1953), p. 775
- 14) D. J. I. EVANS: *Advances in Extractive Metallurgy*, Proc. Symposium organized by the Inst. Min. Met., held in London (1967), p. 831
- 15) 増子 昇, 鈴木鉄也, 虫明克彦: *生産研究*, 28 (1976), p. 436
- 16) D. van VELZEN and H. LANGENKAMP: *Inter. J. Hydrogen Energy*, 3 (1978), p. 419
- 17) Round Table on Direct Production with Nuclear Heat, EUR/C-IS/1062/1/69e (1969)
- 18) T. NAKAMURA: *Solar Energy*, 19 (1977),

- p. 467
- 19) A. TOFIGHI and F. SIBIEUDE: *Inter. J. Hydrogen Energy*, 5 (1980), p. 375
 - 20) R. D. WITCOFSKI: *Inter. J. Hydrogen Energy*, 1 (1977), p. 365
 - 21) G. SCHIKORR: *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212 (1933), p. 33
 - 22) T. TANAKA, H. KIUCHI, and R. SHIBAYAMA: *J. Metals*, 27 (1975), p. 6
 - 23) R. SHIBAYAMA, N. TSUCHIDA, and T. TANAKA: *Denki Kagaku*, 48 (1980), p. 545
 - 24) 岡本 孝, 多田嘉之助, 杉浦 卓: *鉄と鋼*, 58 (1972), p. 637
 - 25) 山県四郎: *日本鋳業会誌*, 68 (1952), p. 353
 - 26) 日本鋳業協会: *鋳業技術 10 年回顧* (1958), p. 197
 - 27) L. R. MARTIN: *Solar Energy*, 24(1980), p. 271
 - 28) G. H. SCHÜTZ: *Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo, Japan, (1980)*, p. 463
 - 29) 芝山良二, 中島和夫, 土田直行, 田中時昭: *日本鋳業会誌*, 97 (1981), p. 41
 - 30) 田中時昭, 木内弘道, 芝山良二: *日本金属学会会報*, 18 (1979), p. 356
 - 31) H. KIUCHI, K. FUNAKI, and T. TANAKA: *Proc. 4th Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, Japan, (1980), E-2-5, p. 67*
-