

太陽熱を用いた酸化亜鉛の熱解離に関する研究 Study on Thermal Dissociation of Zinc Oxide using Solar heat

泉雄大¹, 坂野創太¹, 佐々木一真¹, 中島悟¹, 菊池隆介², 秋元雅翔³, 木村元昭³
Yudai Izumi¹, Souta Sakano¹, Kazuma Sasaki¹, Satoru Nakajima¹, Ryusuke Kikuchi², Masato Akimoto³, Motoaki Kimura³

Abstract: In this study, the theme is reduction of zinc oxide using solar heat which is renewable energy. Using a Fresnel lens, sunlight is condensed at one point and irradiated with zinc oxide in a tungsten tube. Zinc oxide is thermally dissociated to produce zinc, the generated zinc vapor, and oxygen.

1. はじめに

世界のエネルギー消費量は経済成長とともに増加しており、特に石油の消費が中心でエネルギー消費全体で最も使用されている。近年、太陽光などの再生可能エネルギーも普及しているがシェアは大きくない。^[1]

我々は今後拡大していく再生可能エネルギーである太陽光エネルギーに着目した。一昨年度の研究ではフレネルレンズを用いた亜鉛の水素生成に成功し、昨年度からは水素生成時に発生する酸化亜鉛をアルミナ管を用いた実験装置で熱解離させるための研究が行われた。しかし、昨年度の研究では集光した太陽光の熱衝撃にアルミナ管実験装置が耐えられず破断した。その後アルミナ管に代わる金属材料の選定を行い、酸化後の耐熱温度、耐食性を考慮した結果、タングステン管を使用することに決定した。

本研究では、昨年度選定したタングステン管を使用し、フレネルレンズを用いて太陽光を一点に集光し、実験装置内で酸化亜鉛を熱解離させ、亜鉛の回収及び回収効率の向上を目的とする。

2. 理論

酸化亜鉛の還元反応は次のようになる。



このうち(1)式の熱解離反応は非常に高温であるとき反応する。よって温度の関係するギブスの自由エネルギーの変化 ΔG [J/mol]を用いる。エンタルピーの変化 ΔH [J], 温度 T [K], エントロピーの変化 ΔS [J]とすると以下のようなになる。^[2]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

上記のギブスの自由エネルギーの変化 ΔG [J/mol]と平衡定数 K の関係は、気体定数 R [J/(kg · K)], 温度 T [K]とすると以下のようなになる。

$$\Delta G = RT \ln K \quad K = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (3)$$

また反応系は相が変化する化学平衡であるため圧平衡

定数 K_p は $p(\text{O}_2)$ を酸素分圧, $p(\text{Zn})$ を亜鉛分圧とすると,

$$K_p = p(\text{O}_2)^{1/2} \cdot p(\text{Zn}) \quad (4)$$

となる。(4)式の K_p を(3)式の K に代入し整理すると以下のようなになる。

$$p(\text{O}_2)^{1/2} = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \cdot \left(\frac{1}{p(\text{Zn})}\right) \quad (5)$$

図1は(5)式から亜鉛分圧と酸素分圧, 温度による熱力学的安定性を表した図である。

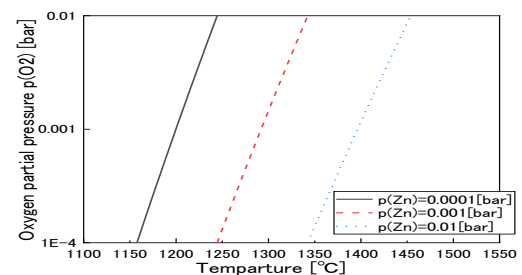


Figure 1. Thermodynamic Stability of Zinc Oxide

図1から、反応管内の窒素 90%, 反応管内酸素分圧 1.0×10^{-4} [bar] のとき酸化亜鉛は 1158[°C]で解離することがわかる。また本研究で使用するタングステン管(融点 3422[°C], 熱伝導率 174[W/m · K], 線膨張係数 5.2×10^{-6} [1/K])^[3]は高温に触れると酸化が始まり、酸化タングステンとなる。本研究はフレネルレンズを用いて太陽光を照射するため高温になるので酸化タングステンの融点(1473[°C])^[4]以下の温度で酸化亜鉛を熱解離させる必要がある。

3. 実験装置

図2に実験装置概略図を示す。フレネルレンズ(1.4[m]×1.05[m], 透過率 85%, 焦点距離 1200[mm], 集光倍率 約 1700 [-], 焦点温度 1500[°C]), 反応管(タングステン, 長さ 600[mm], 肉厚 1[mm], 外径 20[mm])を用いる。熱電対(石福金属工業製, 40%PR 熱電対, 許容差の分類: 0.5 級, 線径 φ0.5[mm], 長さ 0.40[m])を用いる。真空ポンプを用い管内の空気を吸

引きせ、フローコントローラーを用いて管内部の空気を窒素に置換し、酸素分圧を低下させた後圧力計で真空度を確認し、太陽光を照射する。管内で発生した亜鉛蒸気と酸素を真空ポンプで吸引し、金網付きセンターリングで亜鉛のみを捕集し、取り残された亜鉛はフィルターを用いて回収する。

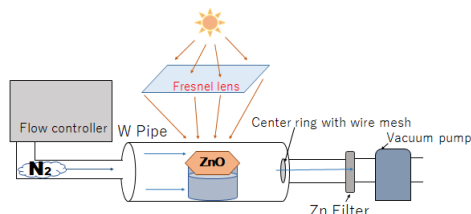


Figure 2. Experimental Apparatus

4. 解析

上記のタングステン反応管を想定した装置モデルを作成し、以下の解析条件で解析を行った。なお図2における酸化亜鉛の設置位置は反応管断面中心から9[mm]とした。また、風速は管上流面から反応管に当てられるときを仮定した。

Table1. Analysis Condition

Velocity Wind U[m/s]	1,3,5
Solar Radiation I[W/m ²]	780
Outside Air Temperature T[°C]	25
Emissivity of Zinc oxide ϵ_1 [-]	0.2
Emissivity of Tungsten ϵ_2 [-]	0.39
Time t[sec]	1000
Condensing distance l[mm]	1165

5. 実験

フレネルレンズを用いて太陽光を反応管表面中央に照射し、反応管中央、中心部に取り付けられた熱電対を用いて照射部の温度を測定する。

上記の方法で管内部の酸素分圧を低下させ、圧力計で反応管内が真空近くの値であることを確認し、フレネルレンズを用いて太陽光を反応管中央表面に照射する。またジャッキを用いて集光管内部が適切な温度になるよう焦点距離からオフセットする。反応管中央部に設置した燃焼用ポートに乗せた酸化亜鉛の熱解離を行う。熱解離によって蒸気になった亜鉛、酸素を真空ポンプを用いて吸引し金網付きセンターリングを用いて亜鉛のみを捕集する。なお、取り残された亜鉛はフィルターによって回収される。回収した亜鉛を用いてX線広角回折装置による同定解析を行う。また、設置する酸化亜鉛の量を変化させ、同様の実験を行う。

6. 解析結果

上記の解析条件で行った反応管中央部における照射部から下面までの温度を表した解析結果を図3に示す。それぞれの風速のとき縦破線の酸化亜鉛設置位置における温度を示す。この結果から風速1, 3[m/s]であれば、図1で示した酸化亜鉛の熱解離温度(1158[°C])を超えるため、熱解離条件を満たすことがわかった。また、酸化亜鉛の設置位置にて温度が低下するのは、設置した酸化亜鉛の熱伝導により温度が低下すると考えられる。

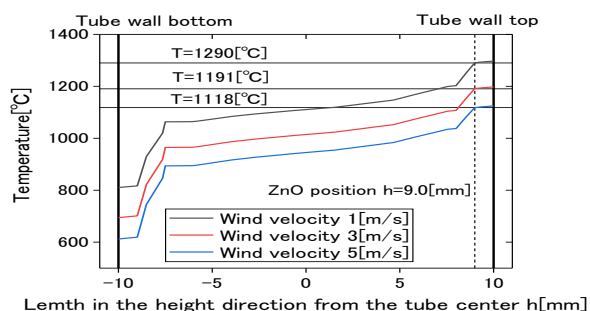


Figure 3. Zinc Oxide evaporation position

7. 今後の方針

今回の解析結果から、酸化亜鉛の熱解離条件が非常に限定されてしまったが、今後はタングステン管の耐熱実験を行い、酸化タングステンの耐熱性を考慮してフレネルレンズの焦点距離を変更するなど、十分酸化亜鉛が熱解離できるような温度まで上昇させ、亜鉛の回収効率の向上を検討していく。

8. 謝辞

本研究は岩谷直治記念財団による岩谷科学研究助成の支援を得て進められたことを記す。

9. 参考文献

- [1] 経済産業省 資産エネルギー庁, <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019html/2-2-1.html>
- [2] E. A. Secco DECOMPOSITION OF ZINC OXIDE”, Can. J. Chem, pp596-601, 1960
- [3] タングステンの特徴, 株式会社アライドマテリアル, <https://www.allied-material.co.jp/techinfo/tungsten/features.html>
- [4] WO₃-MoO₃ 蒸着薄膜におけるエレクトロミズム, 佐藤進, https://www.jstage.jst.go.jp/article/oubutsu1932/47/7/47_7_656/_pdf-char/ja