

太陽エネルギーを用いた酸化亜鉛の還元に関する研究

不活性ガス及び炭素を用いた反応管内酸素分圧の低下

Research on reduction of zinc oxide using solar energy

Drop of the oxygen tension in the reactor tube using an inert gas and carbon.

○海保陽人¹, 大日方優生¹, 小川晴大¹, 木村元昭², 秋元雅翔²

Kaiho Haruto¹, Obinata Yu¹, Ogawa Haruto¹, Kimura Motoaki², Akimoto Masato²

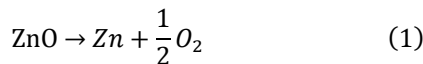
Abstract: The objective of this experiment is to extract more zinc from zinc oxide in the research background of making hydrogen from water and zinc, which is attracting attention as a clean energy source. The theory is based on the Ellingham diagram and depends on temperature and oxygen partial pressure. As a result, it was found that the relationship is almost relative to the theory. From these results, we believe that it is necessary to lower the oxygen partial pressure and raise the temperature, and we will find possibilities for sunlight conditions, catalysts, etc.

1. はじめに

日本におけるエネルギー供給構成は2021年では83.2%は化石燃料に依存しており, 日本は化石燃料を多数占めている⁽¹⁾. 本実験では, 太陽エネルギーを集光し酸化亜鉛を還元した亜鉛と水を反応させることで水素を生成するサイクルは確立していることを前提に効率よく亜鉛を再生することを目的とし実験を行った.

2. 酸化亜鉛の還元雰囲気条件

酸化亜鉛の還元雰囲気条件及び酸化亜鉛の還元反応式を以下に示す.



酸化亜鉛の大気圧での融点は1975°Cと高温なため熱解離させるために一般には2000°C以上の高温条件が必要となる. 本実験では, 管内の空気とアルゴンとを置換することと炭素を反応管内に入れることで管内の酸素分圧を減少させ, 酸化亜鉛の還元により亜鉛再生を行う. 金属が酸化及び還元されずに存在できるか, また, どの程度の温度で作用させればよいかを知るために図1のエリಂಗム図から読み取ることができる. エリングム図は縦軸に標準生成ギブスエネルギー, 横軸に炉内温度をとったグラフである. 縦軸の標準生成ギブスエネルギー: G_0 を以下に示す.

$$\Delta G_0 \rightarrow RT \ln P_{O_2} \quad (2)$$

この標準生成ギブスエネルギーは温度: T と酸素分圧: P_{O_2} の関数であり, 図1内の酸化還元反応線の上側が酸化雰囲気, 下側が還元雰囲気を示す⁽²⁾. 本実験は酸化亜鉛の表面で還元した際に発生する酸素を炭素に化合させる必要がある.

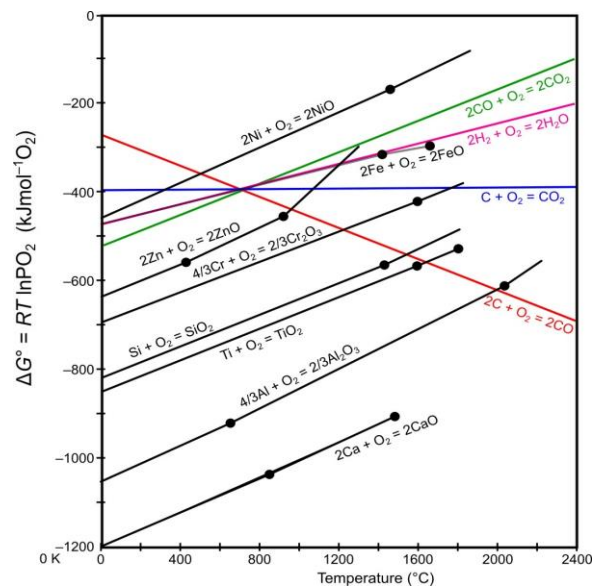


Figure 1 Ellingham diagram⁽³⁾

3. 実験装置及び実験方法

3-1) 実験装置

図2, 3に実験装置の概略図を示す. 主に使う機材は電気炉, 反応管(sus316, 外形19mm, 肉厚1mm), 圧力計, 熱電対, 亜鉛を堆積させるステンレス板, 酸素分圧を減らすためのアルゴンガス, アルゴンガス流量計を用いる.

3-2) 実験方法

まず, 図2のように, 砕かれた炭素0.6gと粉末の酸化亜鉛1.0gを燃焼用ポートに入れる. 次に, アルゴンガスを流量計で1.5l/minに設定し, 電気炉の電源を付け, 各実験条件の炉内温度(900°C, 800°C, 700°C)に調節し, その後電気炉が設定温度に達したところで30分間反応を待つ. 時間経過後, 反応管内にあるボード上の酸化亜鉛と炭素を取り反応

1: 日大理工・学部・機械

2: 日大理工・教員・機械

前後の質量変化を計測し、ステンレス板を取り出して、X線解析を用いて亜鉛の付着を確認する。また、アルゴンガスを流入しない反応管内が大気雰囲気の際の実験をアルゴンガス流入時の方法と同じ実験手順で行う。

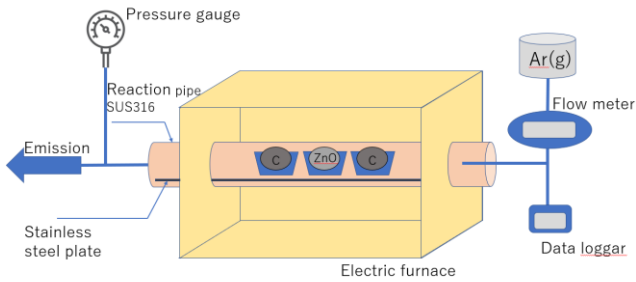


Figure 2 Experiment device



Figure 3 Schematic diagram of experiment

Table 1 ZnO and C reduction

	電気炉設定温度	管内温度[°C]	酸化亜鉛[g]	炭素[g]	Ar流入量[l/min]
①	700°C	622	0.02	0.28	1.50
②	800°C	740	0.08	0.33	1.50
③	900°C	771	0.09	0.45	1.50
④	700°C	657	0.01	0.40	0.00
⑤	800°C	760	0.04	0.37	0.00
⑥	900°C	858	0.04	0.40	0.00

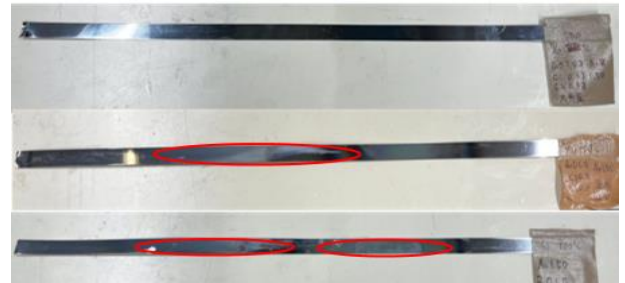


Figure 4 Stainless steel plate (Ar)



Figure 5 Stainless steel plate (Atmosphere)

4. 実験結果

実験結果として、電気炉の温度を変化させた時の酸化亜鉛と炭素の減少量を表1、各温度による亜鉛が付着したステンレス板を上から700°C、800°C、900°Cの順番として図4にアルゴン置換、図5に大気雰囲気時の実験で得られたステンレス板を示す。これらより、酸化亜鉛と炭素の減少量は管内温度が高くなるにつれ増加した。したがって、それらの減少量は温度に依存することが読み取れる。また、電気炉の入口部分の温度が低くなると、気化した亜鉛が凝固する為、図4、5の赤枠の箇所に亜鉛が付着したことを確認した。

5. 考察と今後の方針

表1より、温度を上昇させていくことで、より多くの亜鉛を取り出すことができ、表1③の900°Cで最大9%の亜鉛を還元できると考えられる。また、図4、5及び表1から同温度条件下における還元量に着目すると、アルゴン流入時の方が亜鉛の還元率が良いことより、酸素分圧を下げることに成功していると推測している。これらから、取り出せる亜鉛の量はエリンガム図と相対関係にあるので、管内温度を上げるまたは酸素分圧の低減によって亜鉛の発生量を増やすことができると考えられる。以上より今後の方針は、アルゴンガスの流入量を1.50 l/minと定めて行ったが、流入量を変更することにより酸化亜鉛の減少量の推移を確認する。

並びに、不活性ガスとして一般的である窒素ガスの利用も検討していきたい。また、化学変化において反応の進行を促進するものとして触媒が挙げられる。本実験を通して外気温の上昇に伴い亜鉛の還元量は増えると推測できた。ゆえに、ここに反応を促進させる触媒を用いることで現在よりも多く亜鉛の再生をすることができると考える。最後に、また酸素分圧の測定ができていないため、一酸化炭素分圧計を用いることで管内の酸素分圧の測定を試みようとしている。

6. 参考文献

- [1] 経済産業省資源エネルギー庁, 日本のエネルギー2022年度版「エネルギーの今を知る10の質問」, 閲覧日 2023-09-17 <https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2022/001/>
- [2] 神田輝一, 雰囲気炉における炉気の可視化と雰囲気管理(第一報), 2019-09-01, p.1-5, 閲覧日 2023-09-22
- [3] エリンガム図, 金属の単体を得るために必要な情報, 2023-06-21, 閲覧日 2023-09-26 <https://solid-mater.com/entry/ellin>