

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月30日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656558

研究課題名（和文）

海洋底熱水噴出環境下での硫化金属の水素還元システムの開発

研究課題名（英文）

Development of hydrogen reduction system of metal sulfide under submarine hydrothermal conditions

研究代表者

土屋 範芳 (TSUCHIYA NORIYOSHI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：40207410

研究成果の概要（和文）：

海洋底は、大陸地殻と比較してはるかに形成年代が若く、また熱水噴出口は基本的に拡大軸に位置しているため、初期熱水性鉱床は海洋底の中でももっとも若い地域に多く分布すると推定される。この結果、露出鉱床であろうと、潜頭鉱床であろうと、陸上で開発される鉱床に比べて海底面からの開発深度は浅いと考えられ、このような海洋底熱水鉱床の特質を利用して、アクティブ・マイニング技術を提唱するために、海洋底熱水噴出環境下での硫化金属の水素還元システム開発を行った。

この結果、水素を用いて黄鉄鉱を磁硫鉄鉱ならびに磁鉄鉱などのより還元性の低い硫化鉱物および酸化鉱物に転換できることを見いだした。さらに硫化物（硫化水素）の水熱反応により水素を生産できることを明らかにし、この水熱反応の基本的な反応メカニズムを解析することに成功した。この結果をさらに展開して、アルミニウムやアルミニウム廃棄物から水熱反応により水素を製造できることを明らかにした。このように水熱環境であれば金属や硫化物から水素を生産し、これを用いて金属硫化物を酸化物などの比較的扱いやすい鉱物として沈殿させる、アクティブ・マイニングの基礎概要を明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：

Seafloor and oceanic crust are geologically young compared with continental crust, and hydrothermal vents are located at extensional tectonic setting. Ore deposit within the seafloor could be estimated to form at shallower part compared with ore deposit in land, even for open and/or hidden deposits. According to geological characteristics of seafloor ore deposits, active mining technology, which is applied by hydrogen reduction system of metal sulfide, was studied.

Pyrite (representative iron sulfide) could be reduced into pyrrhotite and magnetite by hydrothermal reaction, and hydrogen sulfide could produce hydrogen by hydrothermal reaction, and then produced sulfur oxides could be converted into hydrogen sulfide mixed with other biomass (or organic compounds). Those results could extend to establish active mining technology.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 地球・システム工学

キーワード：

海底熱水鉱床、水素製造、硫化鉱物、酸化鉱物、水熱反応、熱水鉱床、硫化物、バイオマス

1. 研究開始当初の背景

海洋底熱水鉱床では、熱源周囲の岩石あるいは熱源であるマグマから供給される金属元素、レアメタルと熱源から供給される硫化水素の混合流体が海洋底から噴出し、その際の海水との相互作用によって鉱石は金属硫化物として沈殿するのが一般的である。しかしながら海洋底内部では、海洋底表面よりも還元的环境にあるため、たとえば黄鉄鉱 (FeS_2) で沈殿する鉄は磁硫鉄鉱 (Fe_{1-x}S) で沈殿する可能性があり、さらに還元的环境では金属イオン（または金属鎖体）として鉱液中に存在すると予測される。

熱水鉱床では、鉄硫化物である黄鉄鉱が主体であり、磁硫鉄鉱の産出はきわめて希である。この理由は一般には環境中の fS_2 と多成分平衡計算で説明されるが、熱水噴出口のようなダイナミックに熱水（海水）と金属成分が反応している場所では、非平衡な状態で定常に達することがある。たとえば、われわれのラボでは、水熱反応実験により、黄鉄鉱から磁硫鉄鉱への変換が 300°C 、10 時間程度の反応条件で生じることを明らかにしている。これは平衡計算だけでは説明のできない現象であり、海洋底においても、黄鉄鉱や磁硫鉄鉱、さらにより還元的な金属沈殿物の累帯構造が生じている可能性がある。

磁硫鉄鉱が形成されるとすれば、海底資源探査に磁力探査が使えることを意味する。これは大きな変革である。また、海洋底熱水噴出口の環境 ($300\text{--}400^\circ\text{C}$ 、 $20\text{--}30\text{MPa}$) でのレアメタル、レアアース金属に地球化学的挙動については基礎的な検討が大きく遅れている。本研究は、これらの元素の水熱環境下での化学的挙動についての検討を行いながら、

海洋底熱水噴出口からのレアメタルの回収の可能性について検討を加える。

2. 研究の目的

海洋底は、大陸地殻と比較してはるかに形成年代が若く、また熱水噴出口は基本的に拡大軸に分布しているため、初期熱水性鉱床は海洋底の中でも最も若い年代の地域に多く分布すると推定される。この結果、露出鉱床であろうと、潜頭鉱床であろうと、陸上で開発される鉱床に比べて海底面からの開発深度は浅いと考えられ、このような海洋底熱水鉱床の特質を利用し、アクティブ・マイニング技術の開発を提唱する。

すなわち、現在既に存在する鉱床をただ単に探鉱して開発する受動的な鉱山開発（パッシブ・マイニング）から、今まさに鉱床が生成しているような比較的若い時代に形成した海洋底鉱床を対象にして、開発しやすく、かつ処理しやすい鉱石を沈殿させる能動的な鉱山開発（アクティブ・マイニング）の概念の可能性を検討する。

この技術の創出により、レアメタルを含む資源の安定供給技術の開発に展開したい。

3. 研究の方法

硫化物の還元反応には2つの反応システムが必要である。まず、硫化水素から水素を作る反応（システム1）、さらに続けて硫化物を水素で還元する反応（システム2）である。

システム1：このシステムはさらに2つの反応システムに分割できる。ひとつは、硫化水素からの水素生成反応、もうひとつは、水素の生成とともに生じるイオウ酸化物 (S_xO_y)

の還元反応システムである。それぞれの実験について、流通式反応実験を行い、反応経路の決定と反応速度の導出を行った。反応容器は耐食性に優れた Hastelloy C の反応管に銅板を巻き、リボンヒータによって加熱した。

システム 2：最も身近な硫化鉄物である黄鉄鉱 (FeS₂) を例にして、水熱環境下で水素還元実験を行う。実験装置としてバッチ式オートクレーブを用い、150°C~350°C、飽和蒸気圧の条件で、反応雰囲気中の水素分圧および水素溶解量を変化させて、硫化鉄物に対する水素還元能力を検証する。固体側の還元程度については XRD により解析するとともに、溶液分析は HPLC と CE を用いて行い、発生気体については GC-TCD を用いて分析を行った。

4. 研究成果

本研究では硫化鉄物資源利用の取りかかりとして、硫黄の水熱反応による循環システムを目標にしつつ黄鉄鉱の水熱反応による還元反応(製錬)について検討を行い、より還元が進む条件とその反応挙動を検討した。

黄鉄鉱が水熱還元される条件とその時の固体と気体生成物をまとめたものを Table 1 に示す。この結果、反応温度が 300°C を超えなかつ水素が存在する水熱条件で黄鉄鉱 (Pyrite:FeS₂) が 磁 硫 鉄 鉱 (Pyrrhotite: Fe_{1-x}S, Fe₇S₈) に変化することがわかった。このとき硫黄成分のやりとりは主に水素ガスとの間で起こっており、大部分が硫化水素の形で黄鉄鉱から脱硫された。硫化水素、硫酸イオン、チオ硫酸イオンの収量から求めた黄鉄鉱から変化した硫黄の量は最も多いもので 10.5% ほどとなった。反応温度が高く、反応時間を長くすると反応がより進んだが、36 時間経過すると反応は緩やかになり平衡状態に近くなる。溶液中の硫黄化学種は、黄鉄鉱

Table 1 黄鉄鉱が水熱還元される条件とその時の固体と気体生成物
(Pyrite: 10.0mmol, Liquid 15.0ml, Run time 36hr)

Gas	Temp. [°C]	Additives [mmol]	Run product				
			FeS ₂	Fe _{1-x} S	Fe ₃ O ₄	H ₂ S	etc.
H ₂	~250	-	○	×	×	○	-
H ₂	300,350	-	○	○	×	○	-
N ₂	~350	-	○	×	×	×	-
N ₂	350	Al < 5.0	○	×	×	×	-
N ₂	350	Al ≥ 6.0 (Grained)	○	○	×	○	-
N ₂	350	Al ≥ 6.0 (Ungrained)	○	○	×	○	AlO(OH)
N ₂	350	Ni ≤ 5.0	○	×	×	×	-
N ₂	350	Ni ≥ 6.0	○	○	○	×	N _x S _y (Fe,Ni) ₉ S ₈
N ₂	300	C3H7OH 0.075(4.5ml)	○	○	×	○	possibly CH ₃ SH

からの硫黄の脱硫による液相中の硫黄量や気相中の水素ガス・硫化水素ガス量の変化に伴い H₂S, SO₄, S₂O₃, S₄O₆ などにそれぞれ複雑に変化していると考えられる。一方で、水素のない条件では黄鉄鉱は溶液に溶解するだけで、固相および気相生成物は認められなかった。

さらに、水素ガス以外の脱硫促進要素として、黄鉄鉱に対しアルミニウム、ニッケル粉末を加えどのような脱硫が起こるのか検討を行った。まず、アルミニウムを加えた場合には、一定量を超えるモル量になると磁硫鉄鉱が生成することがわかった。この反応では、アルミニウムは黄鉄鉱ではなく水と反応し、水酸化アルミニウムと水素を生成してこの水素と黄鉄鉱が反応したと考えられる。

次に、ニッケルを加えた場合には実験では、磁硫鉄鉱の他に磁鉄鉱 (Fe₃O₄) とペントランド鉱、硫化ニッケルの生成が確認された。実験の結果、ニッケルは鉄や水素、水よりも硫化しやすい物質であり、鉄の脱硫だけを考え

るのなら有効であるが、逆にニッケル硫化物が生成する、鉄よりもニッケルの方が価値が高いため、Ni 添加は鉄の硫化物還元としては不適當であると考えられる。

また、水酸化ナトリウムによる高アルカリ性溶媒を用いた実験を行い、特に予備の実験で最も高い転換率を示した 1-プロパノールを溶媒とし水熱実験を行った。Fe-H₂O-S 相関図より強アルカリ性にする事で反応性の増加を期待していたが、溶媒中のイオンが増加するだけで硫黄成分の主な転換先となる硫化水素の量はやや減っており反応性が増すことはなかった。しかしながら、1-プロパノールを加えた実験では、水素の有無にかかわらず硫化水素の生成量は低いものの収集された気相体積はこれまでの実験のなかでも群を抜いて多く、チオール(チオアルコール)と予想される気体の比率が高かった。このことはバイオマスを加えることにより、熱水による硫黄循環システムを開発できる可能性を示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Putri Setiani, Noriaki Watanabe, Atsushi Kishita, and Noriyoshi Tsuchiya, Temperature- and pH-dependent mechanism of hydrogen production from hydrothermal reactions of sulfide.[International Journal of Hydrogen Energy, 37, (2012), 18679-18687] 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.013>
2. DiahAjeng Setiawati, Arief Nuryadi, Noriaki Watanabe, Atsushi Kishita, Noriyoshi Tsuchiya, Supercritical Methanol

Method for Direct Conversion of Microalgae Biomasses into Biodiesel. [International Journal of Environment and Bioenergy, 3 (1), (2012), 34-45] 査読有
<http://modernscientificpress.com/Journals/Vi ewArticle.aspx?gkN1Z6Pb60HNQPymfPQlZ Dam/yGcDTPkAG92FFzA7AVdPjxmm1VI7 cattN9SCOei>

3. Putri Setiani, Javier Vilcaez, Noriaki Watanabe, Atsushi Kishita, and Noriyoshi Tsuchiya, Sustainable and Enhanced Hydrogen Production from Biomass through Sulfur Redox Cycle using Georeactor.[Geothermal Resources Council Transaction, 35, (2011), 135-138] 査読有
<http://www.geothermal.org/transactions.html>
4. Putri Setiani, Javier Vilcaez, Noriaki Watanabe, Atsushi Kishita, Noriyoshi Tsuchiya, Enhanced hydrogen production from biomass via the sulfur redox cycle under hydrothermal conditions.[International Journal of Hydrogen Energy, 36, (2011), 10674-10682] 査読有
doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.012
5. Shiping Zhang, Fangming Jin, Xu Zeng, Jiajun Hu, Zhibao Huo, Yuanqing Wang, Noriaki Watanabe Nobuo Hirano, and Noriyoshi Tsuchiya, Effects of general zero-valent metals power of Co/W/Ni/Fe on hydrogen production with H₂S as a reductant under hydrothermal conditions. [International Journal of Hydrogen Energy, 36, (2011), 8878-8884] 査読有
doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.227

[学会発表] (計 0 件)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://geoserv.kankyo.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土屋 範芳 (TSUCHIYA NORIYOSHI)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：40207410

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：