

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12264

研究課題名（和文）非化石燃料による活性金属鉄の創製とその再酸化による水素製造技術の探索

研究課題名（英文）Research for hydrogen processing technology by reoxidation of reactive metallic iron produced by non-fossil fuel

研究代表者

国友 和也（Kunitomo, Kazuya）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30373806

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、酸化鉄を非化石燃料である木炭により還元して酸素と反応しやすい活性な金属鉄を得て、その活性金属鉄を輸送・貯蔵後、水と反応させて酸化して水素を得る技術に関するものである。実験により、酸化鉄試薬や酸化鉄を主成分とする鉄鉱石と木炭を粉碎・混合したものを加熱し金属鉄が得られることを確認した。また、その金属鉄と水蒸気とを反応させることにより酸化鉄が水素を発生しながら再酸化されることを明らかにした。その結果、当初の狙いである化石燃料を用いることなく水素を得る技術の可能性が確認された。今後は、各種条件の最適化を目指した検討を行い、工業プロセスへの展開に繋げてゆく予定である。

研究成果の概要（英文）：This research relates to the technology to obtain hydrogen gas by the reaction with water and reactive metallic iron, which is produced by the reaction between charcoal which is the non-fossil fuel and iron oxide. It was confirmed by several experiments that reactive metallic iron could be obtained by heating the crushed mixture of charcoal and iron oxide reagent or iron ore whose main component was iron oxide. Moreover, it was confirmed that the reactive metallic iron could be oxidized again generating hydrogen by the reaction with steam. It is scheduled to do the examination that aims at the optimization of various conditions, and to contribute to development with the industrial process in the future.

研究分野：金属製錬プロセス

キーワード：水素 木炭 金属鉄 酸化 還元 酸化鉄

1. 研究開始当初の背景

申請者は、酸化鉄から金属鉄を製造する研究において、製造した金属鉄が貯蔵中に水分により再酸化してしまい、水素が発生する現象を経験した。これは、金属鉄の製造・輸送・貯蔵にとっては大きな問題となる。しかし、逆に考えれば、再酸化されやすい金属鉄は水素発生に活用できる可能性があることになり、非化石燃料を還元材として金属鉄を作製すれば、化石燃料に依らずに水素を得ることも可能となると考えることができる。

一般に、製鉄技術の一環として行われる金属鉄の製造研究は、比較的再酸化されにくく大気中で安定な金属鉄の製造を目指してきた。申請者もかねてから、鉱石中の酸化鉄を還元して金属鉄を得る研究や得られた金属鉄の再酸化を防止する研究を行ってきた。これらの研究に用いた還元材は、従来は粉コークスや石炭など一般的な化石燃料由来の炭材を中心としてきたが、それに加えて、木質バイオマス由来の木炭でも還元が可能である事を確認した。また、金属鉄が大気中の酸素や水分と反応して酸化する、いわゆる再酸化性は、還元を用いた炭材の種類および酸化鉄含有鉱物の種類、還元温度などの還元条件により大きく変わり木炭は活性金属鉄を生成しやすいこと、表面の薄い酸化被膜が金属鉄の再酸化を妨げること、再酸化における水分との反応において水素が発生することなどを見出してきた。

このような知見を踏まえ、従来とは逆に、木炭で還元された再酸化されやすい金属鉄、すなわち水との反応性が高く水素を発生しやすい活性金属鉄の作製の可能性を追求する必要があると考えた。

2. 研究の目的

エネルギーとして高い将来性が期待される水素の製造にかかわる本研究は、従来の製造法とは異なり化石燃料に依存しない水素製造法を目指している。つまり、非化石燃料である木炭を活用して、酸化還元反応を組み合わせ水から水素を作製するものである。さらに、金属鉄の状態での輸送・貯蔵すれば、水素を必要とする時にその場所で発生させることができる、いわゆる”エネルギーコンテナ技術”につながる可能性がある研究である。

このために、本研究では、酸化鉄を木炭で還元して酸化されやすい活性金属鉄を得て、その活性金属鉄と水とを反応させて水素を製造するというサイクルを経て、化石燃料を用いることなく水素を得る可能性を明らかにする。このために、この挑戦的萌芽研究においては、木炭や酸化鉄含有鉱物の条件ならびに還元条件を変更して、再酸化反応性の高い、すなわち水素を発生しやすい活性金属鉄の作製に適した条件を検討する。また、水との再酸化反応に適した条件について探索し、工業プロセスへの展開の可能性を明らかに

することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 実験試料 実験試料には主に、ヘマタイト(Fe_2O_3) 試薬を 1350 で 1 時間焼成したものと、豪州産ピソライト鉱石を 500 まで 1 時間で昇温後、1 時間保持し結晶水を除去したものを用意した。仮焼後のピソライト鉱石の化学組成を表 1 に示す。また、炭材試料としては主に備長炭を使用した。その組成を表 2 に示す。

表 1 仮焼後ピソライト鉱石の化学組成

Ore	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
mass%	62.5	5.49	3.18	0.03

表 2 備長炭の工業分析値

Charcoal	固定炭素	揮発分	灰分
mass%	83.1	14.9	1.96

これらの酸化鉄試料と炭材試料を -45 μm に粉碎、整粒した後、酸化鉄中の酸素に対する炭材中固定炭素のモル比が 1 (C/O=1) となるように混合し、加圧整型した 2 種類のタブレット (10mm x 10mm、空隙率 30%) を実験試料とした。以下、 Fe_2O_3 試料と備長炭を混合しタブレット状にした試料をヘマタイトタブレット、ピソライト試料と備長炭を混合しタブレット状にした試料をピソライトタブレットと称する。

(2) 実験方法 初めに金属鉄試料を作製するために還元実験を行った。試料を白金バスケットに装入し、電気抵抗炉で窒素雰囲気下、1000 もしくは 1100 で重量変化終了まで保持し還元を行った。反応管は内径 35mm のアルミナ管を使用した。重量変化をひずみゲージにより連続的に測定した。ガス流量は、マスフロコントローラーにより制御し、雰囲気ガスを装置下部から 2NL/min、シールガスを装置上部から 500mL/min 供給した。

大気中における再酸化実験は、還元実験で用いた電気抵抗炉を所定温度 (400) まで昇温し、-45 μm に整粒した還元試料粉末 0.5g を白金製バスケットに装入し反応管内に吊るし、空気を導入した大気雰囲気下で重量変化終了まで保持した。

水蒸気による再酸化実験には図 1 に示す赤外線ゴールドイメージ加熱炉を用いた。白金バスケットに入れた試料 0.2g を白金線を用いて均熱帯に吊した。装置下部からは雰囲気ガスを導入することが可能であり、ガス流量は、マスフロコントローラーにより制御した。ガス流量は雰囲気ガスを装置下部から 2NL/min、シールガスである Ar を装置上部から 500mL/min とした。酸化ガス組成は 20% H_2O -80%Ar とした。水蒸気はマスフロコントローラーで流量を調節した蒸留水の液滴を 400 に加熱したヒーターに滴下・蒸発させ、水蒸気を発生させた。発生した水蒸気は Ar

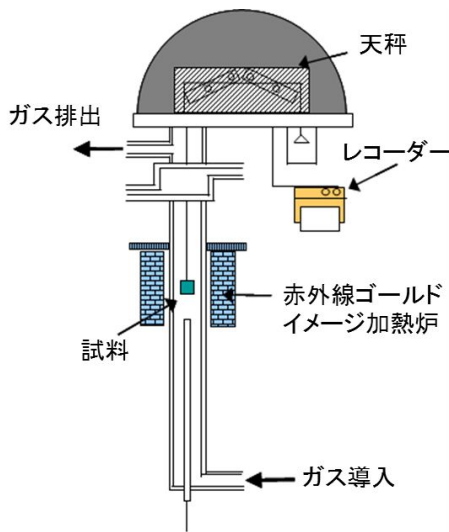


図1 水蒸気による再酸化実験装置

(500Nml/min)のキャリアーガスで炉内まで流した。水蒸気が液化することを防ぐ為に、途中のステンレス管にはリボンヒーターを巻き180 に加熱した。

4. 研究成果

(1) 非化石燃料による活性金属の創製

還元実験結果の一例を図2に示す。図2の縦軸は次式で定義される反応率Rである。

$$R = m_{re} / (m_{VM} + m_{FC} + m_0) \quad (1)$$

ここで m_{re} は反応による試料の減少重量、 m_{VM} は試料中揮発分量、 m_{FC} は試料中固定炭素重量、 m_0 は被還元酸素重量である。

この結果より、1000 におけるピソライトタブレット以外の試料は還元反応がほぼ完了していることがわかる。光学顕微鏡観察および図3に示すXRD解析結果により、ピソライトタブレットにおける反応速度と最終反応率の低さはFeO粒子の表面が還元鉄で覆われることで還元反応が停滞し炭材および酸化鉄が残留していることが確認され、還元後の試料の炭素濃度は13.7mass%であった。これに対して他の三条件の試料はほぼ金属鉄まで還元が進行していることが確認され、還元後の試料の炭素濃度は3.8~6.8mass%であった。

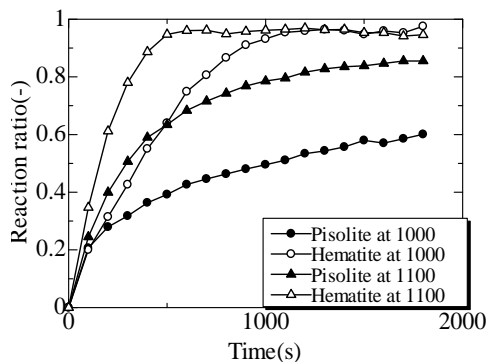


図2 酸化鉄タブレットの還元実験結果

(2) 大気中の活性金属の再酸化挙動

400 の大気中における再酸化実験結果を図4に示す。この図の縦軸は、試料中に炭素の残存がなく、試料が全て還元されていたと仮定した際の酸化率Fである。この酸化率は試料中の全ての金属鉄が Fe_2O_3 になったときを100%となるように次式で定義した。

$$F = M_{Ox} / (M_{All} \times (3M_O) / (2M_{Fe})) \quad (2)$$

ここで M_{Ox} は再酸化による試料の増加重量、 M_{All} は試料中の全鉄重量、 M_O は酸素の原子量、 M_{Fe} は鉄の原子量とした。

1000 還元ピソライトタブレットは前述のように反応率が低く、炭素が多く残留していたため、酸素と炭素の反応による重量減少の影響を受け酸化挙動を正しく評価できなかった。化学分析の併用など解析方法を見直してゆくことは今後の課題である。図4に示した大気中の再酸化実験においては、XRD解析結果により還元後試料はいずれもヘマタイトまで酸化されていることが確認された。図4で酸化率が1.0まで到達していないのは、主に残留炭素の影響と考える。

(3) 水蒸気中の活性金属の再酸化挙動

水蒸気中における再酸化実験結果の一例として、600 で20% H_2O -80%Arの雰囲気中で60分酸化した後の試料の酸化率の比較を図5に示す。

水素発生を伴う600 での水蒸気中におい

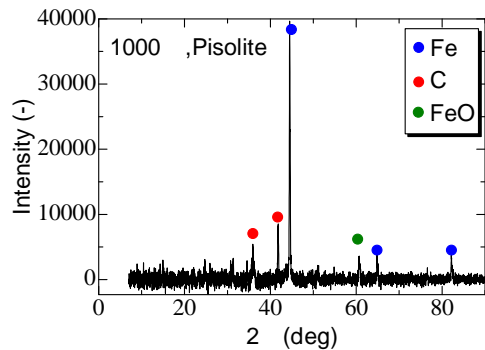


図3 1000 還元ピソライトタブレットのXRD解析結果

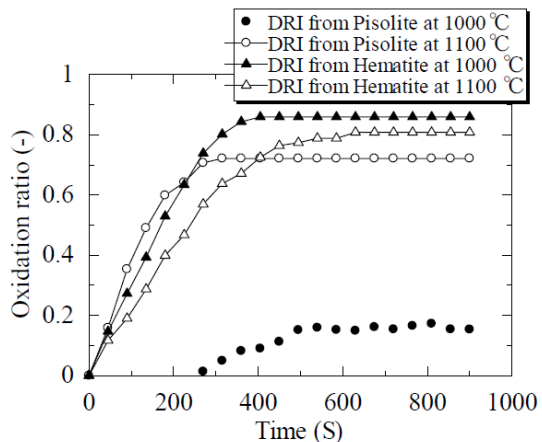
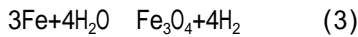


図4 大気中の活性金属の再酸化挙動

では Fe_3O_4 が平衡上の最終酸化物となることが熱力学的検討で明らかになっている。このため、今回の実験においても Fe_2O_3 相当の F=1 までは酸化せずマグネタイト (Fe_3O_4) までの酸化でとどまっていることが図 6 に示す XRD 解析結果によっても確認されている。また、この XRD 分析では水酸化鉄は確認されておらず、反応による重量増加は次式による金属鉄の酸化によるものと推察され、それに伴い水素の発生が生じたものと結論付けられる。



金属鉄の酸化反応が(3)式に従うとすると、水蒸気中における再酸化実験により発生した水素は、還元試料 0.2 g あたり、0.28 ~ 0.31L 程度と評価できる。

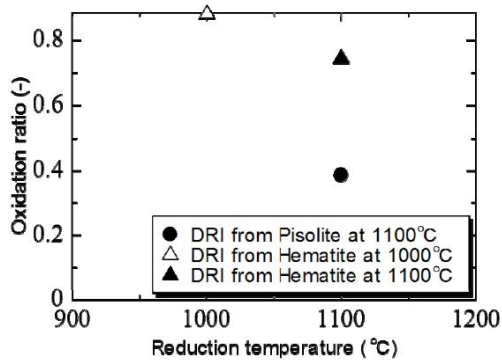


図 5 水蒸気による再酸化における還元温度と酸化率の関係(酸化時間：60 分)

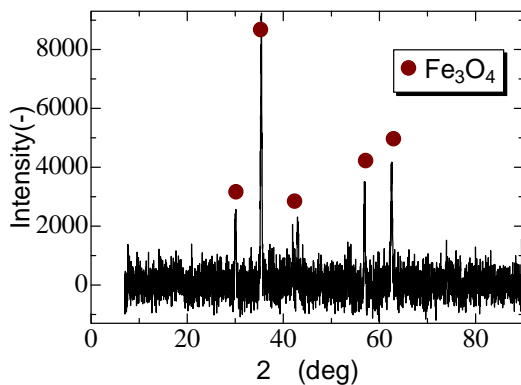


図 6 1000 還元ヘマタイト試料水蒸気再酸化後 XRD 解析結果

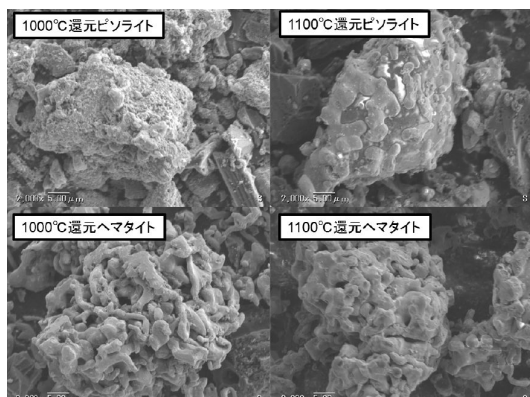


図 7 還元後試料の SEM 観察結果

図 4 や図 5 の結果において、1100 で還元した酸化鉄の再酸化速度が 1000 で還元した物よりも遅いとみられることに関して、比表面積測定により検討を加えた。その結果、低温還元試料の方が高温還元試料より高い比表面積を示し、その要因としては還元温度が高いほど焼結が進行し、表面積が低下した事が考えられた。このため SEM 観察を実施し図 7 に示すように 1100 還元試料が 1000 還元試料と比較して凹凸が減り、表面が滑らかになっていることが確認された。

(4) まとめ

この研究を通じて、再酸化反応性の高い活性金属の作製に適した条件を検討するとともに、再酸化反応に適した条件を探索し、以下の結論を得て、工業プロセスへの展開の可能性を明らかにした。

非化石燃料による活性金属の創製に関して、1000 以上において酸化鉄と木炭により還元鉄が得られる。この際、ヘマタイト試料の方がピソラット鉱石よりも還元が早く、また高温ほど還元速度は速い結果が得られた。

得られた活性金属鉄は 400 の大気中では容易にヘマタイトまで還元される。

得られた活性金属鉄を 600 で 20% H_2O -80%Ar の雰囲気中で 60 分酸化することによりマグネタイトが得られ、その酸化反応に伴い還元試料 0.2 g あたり、0.28 ~ 0.31L 程度水素が発生したものと考えられる。

還元速度の速い高温で還元した試料の再酸化速度は遅い傾向にあり、還元性だけでなく再酸化性を考慮した最適な還元条件を選定する必要がある。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

難波剛士、前田敬之、大野光一郎、国友和也、非化石燃料による活性金属創製と再酸化挙動、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部合同学術講演会、2017.6.10、熊本大学 (熊本県)

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

国友 和也 (KUNITOMO, Kazuya)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：30373806

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

前田 敬之 (MAEDA, Takayuki)
大野 光一郎 (OHNO, Ko-ichiro)
難波 剛士 (NANBA, Tsuyoshi)