

スポットライト

～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

マイクロ波加熱と脱・炭素化

福岡県立明善高等学校

中島 克

私は学校でふと目に入ったポスターから、最先端の科学に関する講義や、大学研究室での実験器具等の使用を含めた大学の研究活動に惹かれ、「九州大学未来創生科学者育成プロジェクト(QFC-SP)」という高校生を対象とした教育プログラムに参加しました。私はこのプログラムの前期課程で、自然科学とそれが社会に及ぼす影響について学び、特にカーボンニュートラルの考えをはじめとしたエネルギー問題に興味を持ちました。

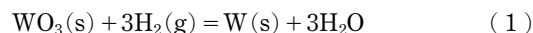
近年、気候変動が問題視され、各国が脱炭素化・低炭素化に向けた動向をみせており、世界の鉱業界でも「カーボンニュートラル」や「脱炭素化・低炭素化」へのシフトが急速に進みつつあります。その中でも、鉱山や製錬所で利用される電力の一部ないし全てを再生可能エネルギー由来の電力へと転換する試みが進んでいます。また、近年需要が増大している非鉄金属の製造について、製錬は多大なエネルギーを必要とするものが多く⁽¹⁾、より効率よく製錬を行うことが課題となっています。そこで現在の主流の方式である、電気抵抗炉等による還元より高効率かつクリーンな金属の製錬プロセスの構築を目的として研究を行いました。

私は数ある希少金属のなかでも、身近な使用例として医療機器や工具などに用いられる、タングステン(W)に着目しました。Wは、現在日本では鉱石からの製錬は行っていません。工業的には中間生成物であるパラタングステン酸アンモニウムを輸入し、湿式法で精製し、最終工程において酸化タングステン(WO₃)を、電気抵抗炉加熱を用いた水素還元で金属Wに還元しています⁽²⁾。

まず、注目した加熱・還元方法はマイクロ波を用いた加熱・還元です。上述の教育プログラム内の講義において、マイクロ波加熱は加熱したい物質のマイクロ波吸収の度合いで、選択的に加熱ができること、マイクロ波は対象物の内部まで透過するため、外部からの伝熱でなく直接かつ急速に加熱が可能であることを学びました。そこで私は、今回着目しているW製錬プロセスの中でも還元工程が最もエネルギーを消費するので⁽¹⁾、マイクロ波を用いた加熱ではそのエネルギーを抑制できるのではないかと考えました。そこでマイクロ波によるWO₃の水素還元挙動を調査し、従来の電気抵抗炉法とどちらが優れているのかをエネルギー消費の観点から比較しました。

マイクロ波加熱装置(Microwave: MW)を用いた還元実験では、粒径30 μmのWO₃試料1gを用い、水素ガスの流量

は1 NL/min、還元時間は10 min、還元温度は600, 700, 800°Cの条件としました。試料は疎圧粉体としてバスケットに注ぎ、バスケットとそれを吊るすチェーンはマイクロ波を吸収しない素材である石英を用いました。また、試料の温度は2色式放射温度計を用いて測定し、マイクロ波発振器の出力を試料の温度が一定になるよう機械制御を行いました。実験中に質量を測定することで、還元率の算出を行いました。ここで、反応の過程は擬定常状態の近似を行い反応式(1)に沿って進むと考え、還元率Rは式(2)で算出しました。



$$R = (\Delta W_t / WR_0 \times W_i) \times 100 \quad (2)$$

R: 還元率(%)

ΔW_t : 時間tまでの質量変化量(g)

WR_0 : WO₃中の酸素質量比率, 0.207(-)

W_i : 試料の初期質量(g)

また、還元後に得られた試料を樹脂埋めして、光学顕微鏡を用いて断面を観察しました。

電気抵抗炉(Conventional Heating: CH)を用いた実験では、実験の手順やガスの流量、還元温度等の条件はマイクロ波による実験と統一しました。違いとして、融点が高く不活性な金属として知られる白金製のバスケット及びチェーンを使用しました。なお、質量変化が観測されなくなる状態を反応終了時点と仮定して、還元時間をそれぞれ設定しました。

WO₃の水素還元を、600, 700, 800°Cの各温度域で比較したところ、MWでは図1、CHでは図2に示す還元率曲線が得られました。CHよりもMWによる還元の方が短い還元時間で高い還元率を得ることができました。また、実験後の試料の組織観察では粒子に金属光沢が見られ、X線回折法(X-Ray Diffraction: XRD)による相同定ではWの回折パターンが確認でき、還元が進行したことが確認されました。

実験で得られた反応率曲線から還元速度の解析を行いました。実験結果からもわかるとおり、MWとCHで同じ還元率に到達する時間に差が出ています。また、曲線の傾きも変化していることから時間により反応形態が異なる可能性があります。気体と固体の相反反応形態は大きく分けて生成物と未反応核の間に界面が生成されると考える未反応核モデル、粒

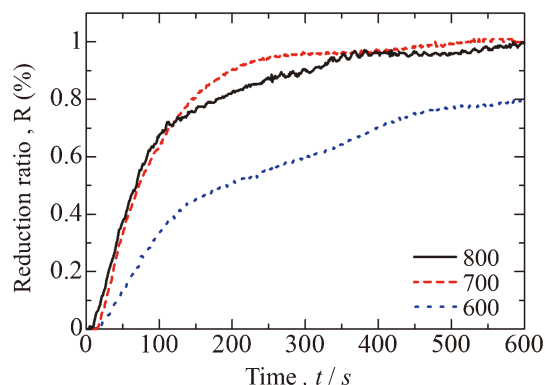


図1 マイクロ波加熱装置でのWO₃の水素還元還元率。(オンラインカラー)

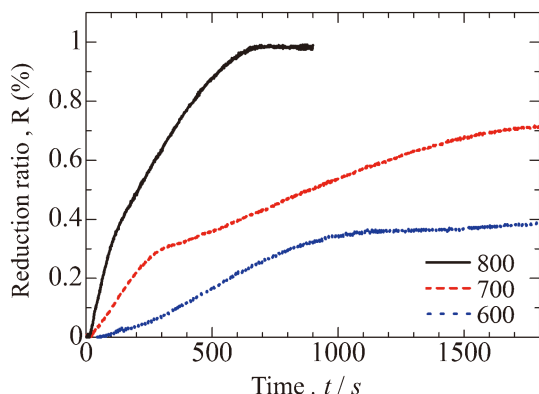


図2 電気抵抗炉でのWO₃の水素還元還元率。(オンラインカラー)

表1 加熱温度と方法の違いにおける Thiele 数の算出結果.

| | 600°C | 700°C | 800°C |
|----|-------|-------|-------|
| MW | 5.4 | 3.0 | 1.8 |
| CH | 9.1 | 8.9 | 7.5 |

子内の反応速度が一定で全域で反応が進行する全域反応モデルの2つがあります。この区別に Thiele 数を使用しました。これらのモデルは、反応が生じる界面における反応速度そのものと、その反応界面に化学物質を運搬する拡散速度のバランスによって決定され、Thiele 数が大きいほど反応速度が、小さいほど拡散速度が支配的であることが報告されています⁽³⁾。ここで本実験より得られた還元率曲線の傾きから還元速度を求め、式(3)から Thiele 数を算出しました。これを表1に示します。

$$\Phi = R\sqrt{k/D_e} \quad (3)$$

Φ : Thiele 数(-)

R : 触媒粒子半径(cm)

k : 反応速度定数(1/s)

D_e : 細孔内拡散係数(m²/s)

これにより MW は外部からの間接的な加熱ではなく内部へ浸透する全域で反応が進行し、CH は外部から未反応核が縮小する形で反応が進行していることが分かりました。WO₃の還元は吸熱反応であることから、マイクロ波の特徴である全域加熱で、伝熱時間を要さず反応熱の供給の面で有利であり、全体で同時に反応が進行したと考えられます。

今回行った研究で、マイクロ波を利用した W の水素還元は短時間で高い還元率を得ることができました。このことから、製錬において WO₃ を従来よりも短時間で還元できることが明らかになったので、現在進められているクリーンな電力の供給源が確保できれば、脱炭素社会において省エネルギーかつ高効率な製錬場の操業が可能になります。一方で現状の課題として、圧粉体では加熱できないなど還元する対象物の形やサイズに制約を受けること、温度制御が困難であることが挙げられます。

今回の発表で沢山の方々に御意見とアドバイスをいただき、大変貴重で濃密な時間を過ごさせていただきました。研究の進め方やポスター作成にお力添えいただいた大野光一郎教授、データ収集などの実験にご助力いただいた大野研究室の皆様には温かいご指導ご鞭撻を賜りました。感謝申し上げます。

文 献

- (1) 温室効果ガスインベントリオフィス(編), 環境省地球環境局総務課脱炭素社会移行推進室(監修)「日本国温室効果ガスインベントリ報告書2022年」, 国立環境研究所地球システム領域地球環境研究センター(2022).
- (2) 山田正二, 山本良治, 市田 晃, 長坂 勉: 資源と素材, **109** (1993), 1175-1180.
- (3) 村山武昭, 小野陽一: ISIJ International, **73**(1987), 1323-1328.

(2022年6月7日受理)[doi:10.2320/materia.61.795]
(連絡先: 〒830-0022 久留米市城南町 9-1)