

月土壤からの水製造における速度論的検討

東京工業大学 竹内洋枝, 渡辺隆行
清水建設株式会社 青木滋, 吉田哲二
航空宇宙技術研究所 内藤均
宇宙開発事業団 金森洋史

本研究では、月面における水製造技術に関する検討を行った。水と酸素は人間の長期滞在を伴う月面活動では必要不可欠であり、特に水は生活だけではなく様々な用途で必要とされる。経済的な点だけではなく資源開発という点からも、現地での水製造技術の確立が望まれる。本研究では、月土壤の模擬試料である月土壤シミュラントを高温高圧下で水素還元して水を得た。SEM 観察、X 線回折分析などを行うことで水素還元反応における反応機構の検討を行った。さらに律速過程の検討をし、実験結果と比較した。また、これらの結果を用いて月面における酸素製造システムについて検討し、月面での水製造および酸素製造の実現可能性について考察した。

1. はじめに

現在日本では、SELENE 計画や LUNAR-A 計画などの月探査計画が進行中である。これらが将来、人間の長期滞在を伴う月面活動に発展すると、水や酸素の供給方法が重要な課題になる。それらを地球から運ぶと高コストになるため、月資源を用いて月面で製造できるシステムの確立が必要である[1]。また、資源開発の重要なプロセスの一つである還元技術という点においても、水製造技術の確立が望まれている[2]。

本研究では、月土壤シミュラントを水素還元して水を生成し、水製造における速度論的検討を行うことと、実験の結果を用いて、月土壤を用いた酸素製造システムの検討を行うことを目的とした。

2. 実験方法

2.1 月土壤シミュラント

本研究で用いた月土壤シミュラントの組成、地球上の一般火成岩の平均組成、および月土壤の主な組成を表 1 に示す。月土壤は地球上のものと組成がほぼ同等であるが、FeO を 10 wt% 程度含むという特徴がある。シミュラントは地上の火成岩よりも月土壤をよく模擬している。しかし、月土壤には Fe_2O_3 が全く含まれていないのに対し、シミュラントには 5 wt% 程度含まれている違いがある。

月土壤に含まれる主な酸化物と水素の反応における、反応ギブスの自由エネルギーの変化量を比較した。比較の結果、試料中の酸化物のうち FeO、 Fe_2O_3 が、他の酸化物に比べ変化量が負に大きいことがわかった。このことから、月土壤中で主に還元される成分は酸化鉄であると考えられる。

2.2 実験装置および実験条件

図 1 に実験装置の概要を示す。反応は固定床で行った。実験は、始めにヘリウムガスを流通させながら、太陽光加熱炉を想定した電気炉で反応器の加熱を行う。設定温度に達したら、別のラインを流れている水素と、反応器内を流れているヘリウムを三方バルブによって切り替える。さらに最下流部にある背圧バルブによって、反応器の入口圧力を設定し反応の開始とする。反応が終了したら、三方バルブによって水素とヘリウムを切り替える。

図 2 に反応器の詳細を示す。反応器は外円筒と内円筒の 2 重管構造になっている。試料は上下を金属フィルターで保持し、内円筒の中央部に置く。水素は円筒間の隙間を通りながら加熱され、反応器上部から試料中を通過する。通過と同時に還元反応が起こり、生成した水

と未反応の水素が得られる。

表 2 に実験条件を示す。水素流量は 0.36 g/min 一定とした。反応温度 1288 K、反応器入口圧力 404 kPa、試料の量 40 g を標準的な実験条件とした。

表 1 月土壌シミュラントの組成

Component	Lunar Soil (Apollo 14)	Lunar Soil Simulant	Earth (Igneous rock)
SiO ₂	48.10	50.28	59.14
Al ₂ O ₃	17.40	16.32	15.34
Fe ₂ O ₃	0.00	4.42	3.08
FeO	10.40	8.7	3.80
Others	23.70	20.28	18.20

表 2 実験条件

Temperature	[K]	1188, 1238, 1288, 1338
Inlet Pressure	[kPa]	303, 404, 505
Sample Weight	[g]	40
H ₂ Flow Rate	[g/min]	0.36

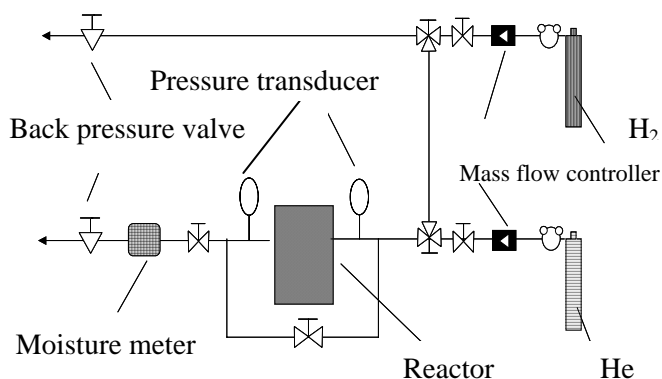


図 1 実験装置概要

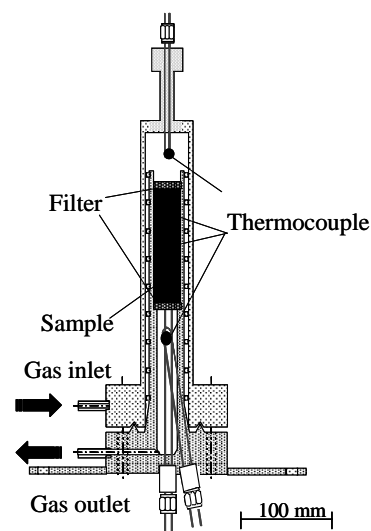


図 2 固定床水素還元反応器

3. 実験結果

3.1 反応温度が水生成におよぼす影響

図 3 に反応温度が水生成に及ぼす影響を示す。1288 K までは高温になるほど、水生成速度が速くなっている。反応温度が 1338 K の場合では、部分的に試料のアルカリ成分の溶融が起こるため、1288 K の場合と水生成速度のピークの高さがほぼ変わらなくなった。また、標準的な条件では反応時間が 25 分程度であり、約 0.6 g の水が生成した。

3.2 反応器入口圧力が水生成におよぼす影響

反応器入口圧力が、水生成におよぼす影響を図 4 に示す。圧力が高くなるほど水生成速度のピークが遅く出てくることがわかる。反応器から水分計までの距離は十分に短く、圧力変化による流速の変化の影響は考えにくい。この原因として、試料を保持しているフィルターの影響か、水分の測定方法に原因がある可能性がある。

3.3 反応器内の温度分布

反応器は鉛直方向に長い構造をしており、温度分布の存在を無視することはできない。反応速度は温度に大きく依存するため、反応器垂直方向の温度分布の影響を調べた。図 5 に温度分布を示す。温度分布の測定は、試料 40 g、大気圧下で、ヘリウムを 8.9×10^{-2} g/min で流通させながら 1288 K に加熱して行った。この結果から、試料の上下方向に約 150 K の温度差があることがわかった。

また、反応器の上部と下部それぞれの位置の試料について、X 線回折分析を行った。その

結果を図 6 に示す。試料下部の方が、試料上部より Fe の生成速度が遅かった。これは下部の方が上部に比べ温度が低いことに原因がある。

4. 分析結果

4.1 SEM 観察

反応温度による試料の変化を調べるため、還元反応前後の試料について粒子の SEM による断面観察を行った。図 7 の(a)に還元反応を行う前の試料、(b)に 1288 K で還元を行った後の試料、(c)に 1338 K で還元を行った後の試料の写真を示す。白色部分が Fe、Ti などを含む部分、灰色部分が Si、Ca、Na、Al などの酸化物を多く含む部分、濃い灰色部分は Si を多く含む部分である。

還元反応が起こり酸化物から酸素原子が失われ、酸化物が金属になることから密度が変わり、白色部分に細孔が形成されていることが観察された。(c)のような高温の反応では、灰色部分に含まれるアルカリ成分の溶融が起こり、細孔を塞いでいる様子が観察された。

4.2 鉄の態別分析

表 1 で示したとおり、試料中には酸化数の違う酸化鉄が含まれている。このことに注目して、試料中の鉄の酸化数を調べた。

全鉄については、鉄鉱石中の全鉄定量法(JIS M 8212)にある、塩化チタン()還元二クロム酸カリウム滴定法を用いた。

金属鉄については鉄鉱石の還元試験方法(JIS M 8713)の解説に記載されている、金属鉄定量法を用いた。これは、試料を臭素メタノールで溶解し、残さをろ過し、このろ液中の鉄を過硫酸アンモニウムで酸化後、EDTA2Na 標準溶液で滴定するという方法である。

酸化第一鉄(FeO)については、チタン鉄鉱石類中の鉄分析方法(JIS M 8312)の 2.4 に記載されている、酸化第一鉄定量法を用いた。これは金属鉄定量時の不溶解残さを、硫酸とふっ化水素酸で加熱分解した後、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定するという方法である。

酸化第二鉄(Fe₂O₃)の濃度は、全鉄の濃度から金属鉄および酸化第一鉄の濃度分を除いて求めた。

図 8 に Fe、FeO、Fe₂O₃ の存在割合の変化を示す。(a)が 1188 K で還元したもの、(b)が 1288 K で還元したものである。(a)(b)ともに、反応時間が長くなるにつれて Fe の割合が高くなり、Fe₂O₃ の割合が低くなっていることがわかる。また、FeO の割合は 5 分までに一度高くなっている。これは、Fe₂O₃ の還元が起こり、その後 FeO の還元が起こっていることを表している。5 分程度までは変化が大きく、その後はあまり大きな変化が見られなかった。

4.3 X 線回折分析

水素還元によって生成する Fe の量に注目し、X 線回折分析を行った。反応の途中でガスを水素からヘリウムに切り替えることで強制的に還元反応を中止し、その試料について分析を行うという方法をとった。標準的な条件で還元反応をした試料についての、ピークチャートを図 9 に示す。Fe の生成量を評価するために、水素によって還元されることがなく、ピークが Fe に関する化合物のピークと干渉しない物質である、(Ca,Na)(Si,Al)₄O₈ のピーク強度と、Fe のファーストピークのピーク強度の比を取った。その結果を図 10 に示す。左側の軸は X 線回折分析によって得られた Fe のピーク強度の比、右側の軸は鉄の態別分析によって得られて結果の中から、Fe のみを取り出したものを、それぞれ表している。反応開始 5 分までは Fe の生成速度が大きくなっており、これは水生成速度のピーク位置に一致している。また、温度が高い方が Fe 生成速度が速くなっており、これは水生成速度の傾向と一致している。このことから、X 線回折分析によって、月面上で簡便に Fe の生成速度を確認することができる。

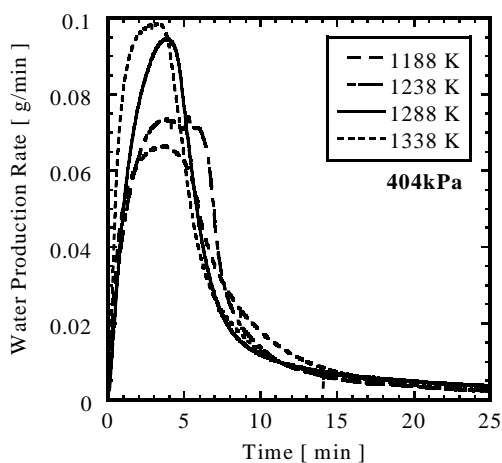


図3 反応温度が水生成速度におよぼす影響

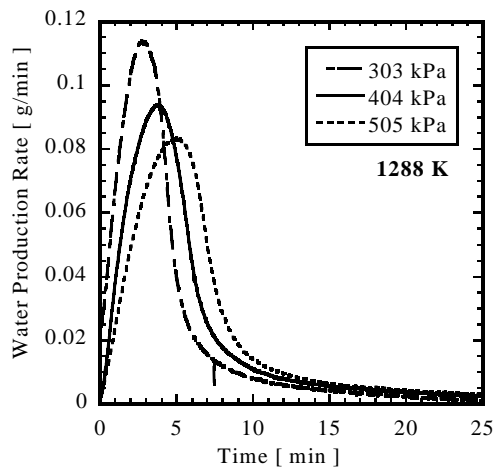


図4 反応器入口圧力が水生成速度におよぼす影響

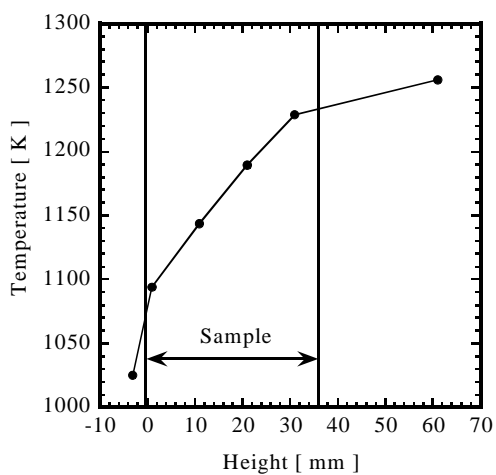


図5 反応器内温度分布

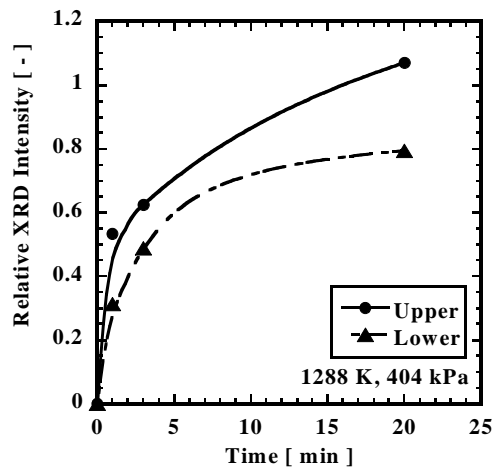


図6 反応器内温度分布がFe生成量におよぼす影響

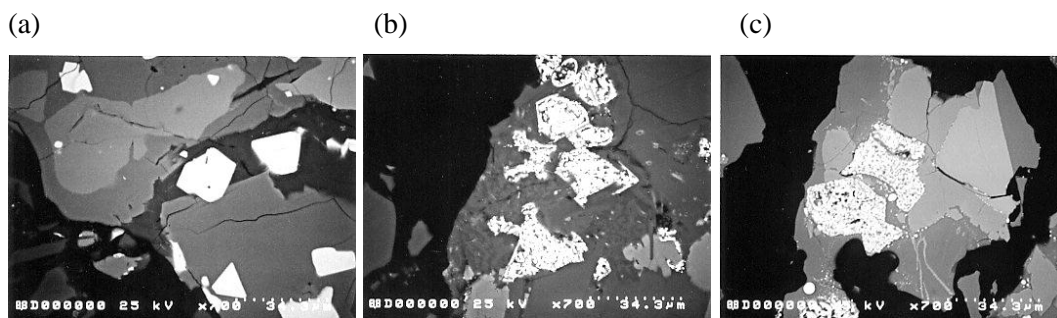


図7 SEM 観察

(a)還元反応前 (b)1288 K で還元反応後 (c)1338 K で還元反応後

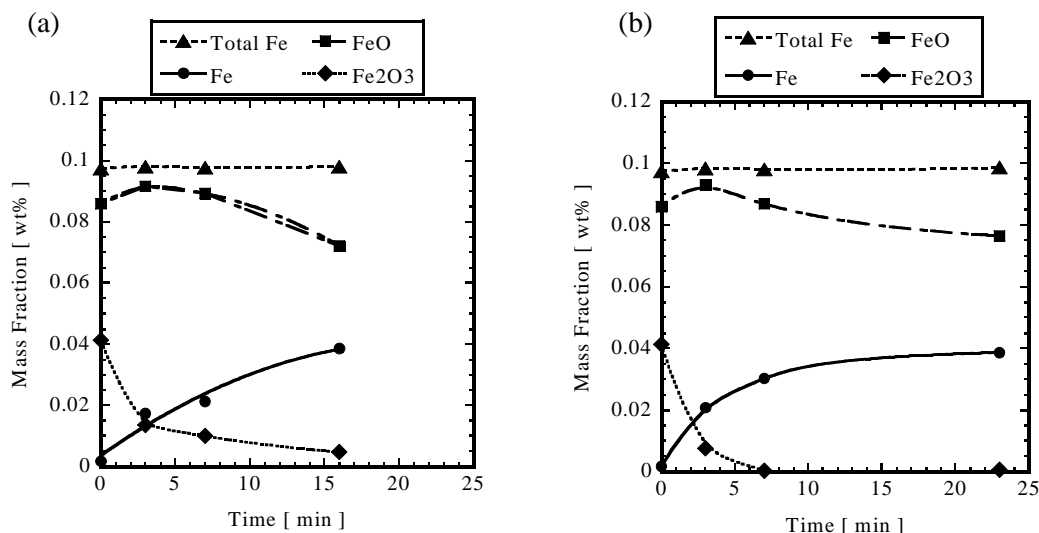


図 8 Fe, FeO, Fe₂O₃の存在割合の変化
(a)1188 K で還元反応を行った場合 (b)1288 K で還元反応を行った場合

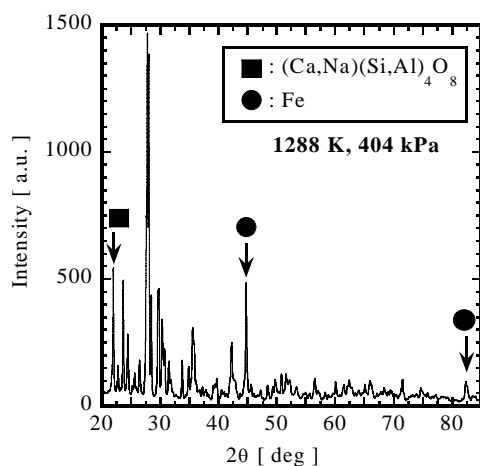


図 9 還元反応後の試料の XRD ピークチャート

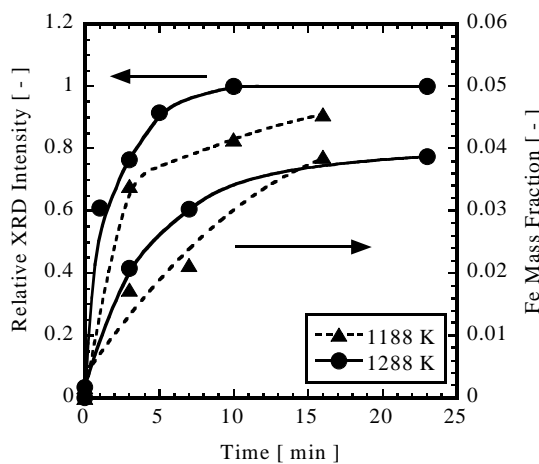


図 10 Fe ピーク強度および Fe の存在割合の時間変化

5. 考察

5.1 律速過程の検討

水製造における律速過程を検討するため、粒子の還元反応を未反応核モデルによりモデル化し、ガス境界層内拡散、粒子内拡散、表面反応の各過程について抵抗を求めた[3]。

(a) ガス境界層内拡散

粒子の周りに存在するガス境界層を通じてのH₂の物質移動速度は、次のように表される。

$$W_g = 4\pi R_p^2 k_f (C_{H_2b} - C_{H_2s}) \quad (1)$$

固体触媒粒子の充填層内を流体が通過するときの物質移動係数 k_f は、以下の式[4]より求めた。

$$j_D^{k_f} = j_D \cdot \frac{G}{Re^{2/3} \cdot 0.359} \quad (2)$$

$$j_D^{k_f} = j_D \cdot \frac{G}{Re^{2/3} \cdot 0.359} \quad (3)$$

(b) 粒子内拡散

未反応核の周りに存在する生成物層内の半径位置 r における H_2 の拡散速度は、次のように表現できる。

$$W_p = 4 \cdot r^2 D_e \frac{dC_{H_2}}{dr} \quad (4)$$

試料の細孔半径を水銀圧入法で測定した結果 $r_e = 3 \times 10^{-9}$ m が得られた。これと水分子の平均自由行程 $\lambda = 1.39 \times 10^{-7}$ m から Knudsen 数は $Kn = 23$ と求められ、粒子内は Knudsen 拡散領域であることがわかった。以上から有効拡散係数 D_e は次式[4]のように求めた。

$$D_{Kn} = 3.067 \cdot r_p \cdot \sqrt{T/M} \quad (5)$$

$$D_e = w_{FeO} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau} \cdot D_{Kn} \quad (6)$$

ここで FeO の質量分率 w_{FeO} は 0.08、粒子の空隙率 ε_p は 2.67×10^{-2} 、屈曲係数 τ は 6 をそれぞれ用いた。

(c) 表面反応

未反応核の表面における表面反応速度は、 H_2 濃度に対し 1 次であると仮定すると、次のように表現できる。

$$W_r = 4 \cdot r_c^2 k_r C_{H_2c} \quad (7)$$

反応速度定数 k_r は次式[5]を用いた。

$$k_r = 1.67 \times 10^{-4} \exp\left(13.9 - \frac{8.58 \times 10^4}{RT}\right) \quad (8)$$

以上のことから、各過程における抵抗を求め、比較したものを図 11 に示す。図より、粒子内拡散が律速であることがわかった。粒子内拡散は、圧力に依存しない Knudsen 拡散によって支配されており、反応器入口圧力を変化させることによって、水生成速度のピークの位置が変わったという、実験の結果とは矛盾している。この原因として水分の測定方法や、試料を保持している金属フィルターの影響が考えられる。

5.2 酸素製造システム

今までの結果を用いて、酸素製造システムの検討を行った。システムの概要を図 12 に示す。始めに、反応器および試料の予熱を行う。その後、加熱器で反応温度に加熱した水素を、反応器に流通して水素還元し水を得る。さらに、冷却、凝縮を行って生成した水と未反応の水素を分離する。未反応の水素は再び原料として用い、分離した水を電気分解し酸素と水素を得る。ここで得られた水素も原料として用いることにした。

表 3 に計算を行った条件を示す。また、計算を行うにあたり次の仮定を用いた。

- (a) システム内の圧力は常に一定である。
- (b) 流体の温度の変化は加熱器、冷却器のみで起こる。
- (c) 試料中の成分で還元されるものは、すべて FeO である。

また、電気分解は 40 g の試料を還元して生成する 0.6 g の水について行った。分解時間は、還元によって生成する水の 90 % 以上が得られる時間である、20 分とした。装置が複雑になることと、月面上のエネルギー環境を考え、加熱器と冷却器の間で熱交換は行わないことにした。

反応器および試料の予熱に必要なエネルギーを図 13 に示す。反応器は、現在使っているものと同じインコネル製で 15 kg であるとした。縦軸は予熱に費やす時間、横軸はその設定時間において必要なエネルギーである。また、各プロセスにおける必要エネルギーの最大値を求めた。その結果を表 4 に示す。

予熱は一度だけ行えばよく、システムの稼働後、過大設備にならないように考えると、表

4 より約 100 W 規模の設備があればよい。この規模の設備における反応器および試料の予熱時間は、図 13 より 25 時間と求められる。

加熱器と反応器に必要なエネルギーを太陽集光鏡を用いて得るとすると、既往の検討[2]より、反射率が 0.9、受熱効率が 0.80、入射光フラックスが 1.37 kW/m^2 であるとして、集光鏡の面積は $9.67 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ 必要である。一方、電気分解に必要な電力を太陽電池から得ようとする、変換効率が 0.12、入射光フラックスが 1.37 kW/m^2 であるとして、ソーラーパネルの面積は $3.85 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ 必要である。

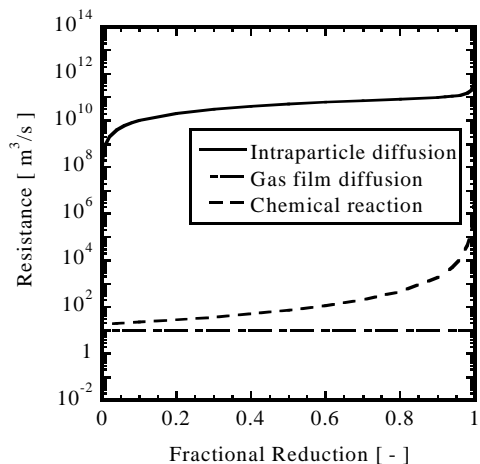


図 11 各過程における抵抗の比較

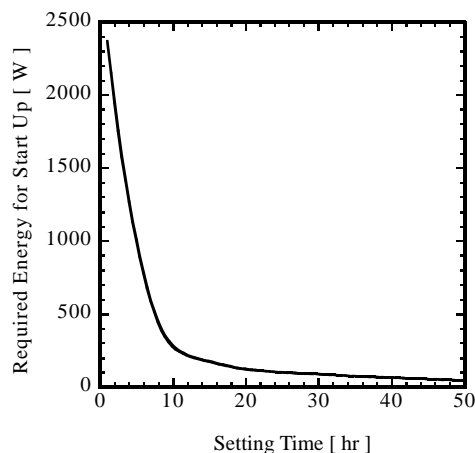


図 13 反応器および試料の予熱に必要なエネルギー

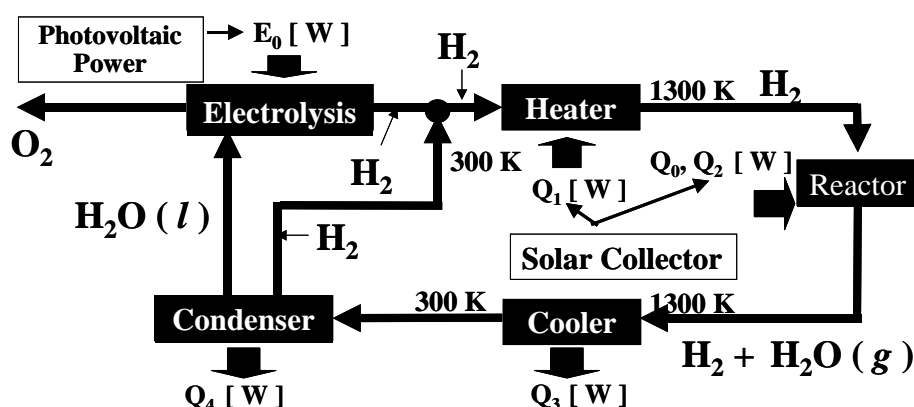


図 12 酸素製造システム

Q_0 : 反応器および試料の予熱, Q_1 : 水素の予熱,
 Q_2 : 反応器, Q_3 : 冷却器, Q_4 : 凝縮器, E_0 : 電気分解
 の各プロセスに必要なエネルギー [W]

表 3 酸素製造システムの計算条件

Temperature	1300 K
Pressure	404 kPa
H ₂ Flow Rate	0.36 g/min
Reactor Heat Capacity	8.54 kJ/K
Sample Weight	40 g
Water	0.6 g
Electrolysis Time	20 min

表 4 各プロセスにおける、エネルギーの流出入(最大値)

水素の加熱	反応器	冷却器	凝縮器	電気分解
87.9 W	1.34 W	- 88.7 W	- 3.72 W	6.33 W

おわりに

月土壤シミュラントを用いた水素還元では以下のことがわかった。

- ・ 水生成速度にはピークが存在し、それは金属フィルターや、水分計の影響の可能性がある。
- ・ 40 g の試料を用い 1288 K、404 kPa 下で還元を行うと、反応は約 25 分で終了し約 0.6 g の水が生成する。

以上のことから月土壤の水素還元による水製造の可能性が示された。

酸素製造システムについては以下のことがわかった。

太陽集光鏡 $9.67 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ 、太陽電池 $3.85 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ の設備を用い、40 g の試料から水を生成し、酸素を得ることができる。太陽集光鏡は月面上で展開を行う機構にすることで、太陽電池とあわせても、この規模の設備を月面へ運搬し設置することは可能である。よって月面での実験の可能性が示された。

< 使用記号 >

C_{H_2}	: 水素濃度	[mol/m ³]
C_{H_2b}	: ガス境界層表面の水素濃度	[mol/m ³]
C_{H_2c}	: 未反応核表面の水素濃度	[mol/m ³]
C_{H_2s}	: 粒子表面の水素濃度	[mol/m ³]
D_e	: 有効拡散係数	[m ² /s]
D_{Kn}	: Knudsen 拡散係数	[m ² /s]
G	: 質量流量	[kg/m ² /s]
j_D	: j_D 因子	[-]
k_f	: ガス境膜内拡散係数	[m/s]
Kn	: Knudsen 数	[-]
k_r	: 反応速度定数	[m/s]
M	: 分子量	[g/mol]
R	: 気体定数	[J/mol/K]
Re	: Reynolds 数	[-]
R_p	: 粒子半径	[m]
r	: 半径位置	[m]
r_c	: 未反応部分の粒子半径	[m]
r_e	: 細孔半径	[m]
r_p	: 細孔径	[m]
Sc	: Schmidt 数	[-]
T	: 温度	[K]
W_g	: ガス境界層内の水素の物質移動速度	[mol/s]
W_p	: 生成物層内の水素の物質移動速度	[mol/s]
W_r	: 未反応核の表面における反応速度	[mol/s]
w_{FeO}	: FeO の質量分率	[-]
ε	: 充填層の空隙率	[-]
ε_p	: 粒子の空隙率	[-]
λ	: 水分子の平均自由行程	[m]
ρ	: 密度	[kg/m ³]
τ	: 屈曲係数	[-]

< 参考文献 >

- [1] L.A.Taylor and W.David Carrier , AIAA Journal, 30, 2858 (1992)
- [2] 月の資源・エネルギーを有効利用する水製造技術に関する調査・検討,
航空宇宙技術研究所 (1998)
- [3] Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons (1972)
- [4] 化学工学協会, 化学工学便覧, 丸善 (1988)
- [5] 高木礼二郎, 八木順一郎, 大森康男, 鉄と鋼, 57, 1597 (1971)