

機関番号：31502

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560758

研究課題名 (和文) アルミニウムの水中メカノケミカル反応を利用した水素製造方法と LCA の検討

研究課題名 (英文) HYDROGEN PRODUCTION BY MECHANOCHEMICAL REACTION OF ALUMINIUM IN WATER AND ITS LIFE CYCLE ASSESSMENT

研究代表者

古山 隆 (FURUYAMA TAKASHI)

東北公益文科大学・公益学部・准教授

研究者番号：90284546

研究成果の概要 (和文)：

本研究ではアルミニウムを遊星ボールミルで水中粉砕することにより水を分解し、水素を発生させる実験を行った。粉砕は粉砕媒体(アルミナボール)100個、粉砕回転数200 rpm、水 100ml、アルミニウム粉末約3gで行った。実験の結果、粉末アルミニウムを1時間粉砕すると280mlの水素を得ることができた。これは粉砕媒体との衝突によりアルミニウム表面の温度が上昇し、その表面に接した水が100℃以上になってアルミニウムと反応し水素が発生したと考えられる。また、5.27 m/sの風速で発電した電力で遊星ボールミルを1時間作動させると280mlの水素を得ることができるが、水の電気分解(電力3W、通電時間18.7分、水発生量280ml)で得られる場合と比較して0.380gのCO₂を削減できることが推算された。

研究成果の概要 (英文)：

In this study, experiments on the hydrogen production by wet grinding of aluminum through planetary ball mill were carried out with 100 alumina balls. Fine grinding speed and time in this work were fixed at 200 rpm and 1 hour, respectively. 280 ml of hydrogen gas was generated through the wet grinding with 3 g of aluminum powder in 100 ml of water. It is considered that surface temperature of aluminum increases from attrition and percussion with alumina medium, and water reacts with the surface of aluminum whose surface temperature reaches more than 100 degree to generate hydrogen gas. 280 ml of hydrogen could be obtained for 1 hour by electric power from window power generator with window speed of 5.27 m/s. Comparing former hydrogen generation method with water electrolysis (electric power : 3 W, generation time : 18.7 minutes, volume of hydrogen : 280 ml), it is found that 0.380 g of CO₂ could be reduced.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：メカノケミカル、炭酸ガス排出抑制、水中粉砕、水素、アルミニウム、遊星ボールミル

1. 研究開始当初の背景

水素は燃焼しても水しか発生しないことから、クリーンかつ地球温暖化防止の点で期待される新エネルギーである。近年では、家庭用や自動車燃料など身近なエネルギー源としても期待は高まっており、燃料電池のエネルギーなどとしての用途が考えられている。このような水素社会の実現に向けて、水素の輸送方法、貯蔵方法および利用方法について世界各国で研究が行われている。しかしながら、石油化学産業からの副生水素やコークス炉から発生する水素が主に使用されており、これらの場合には水素生産の過程で二酸化炭素が排出されている。このため、現時点では水素の利用はCO₂削減、および、化石燃料の代替といった水素社会普及の真の目的とは異なっている。水素社会の実現においては水素製造に関する研究が最も重要な位置を占めており、本研究で確立する水素製造技術は省エネ効果と環境負荷低減効果が十分に期待できるものである。

2. 研究の目的

本研究では粉砕機に遊星ボールミル（フリッチュ社製：Type P-6）を用いて水中で金属アルミニウムを粉砕した場合の水素発生メカニズムを明確にする実験を行った。また、遊星ボールミルを風力で発電した電力で動かす場合に必要な風速を算出した。さらに、水を電気分解して得られる水素に対する電力を求めると共に、風力で発電した電力で遊星ボールミルを作動させた場合、CO₂発生量がどの程度抑制できるかについて検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

粉砕機にはフリッチュ・ジャパン(株)製の遊星ボールミル（Type：P-6）を用いた。遊星型ボールミルは、自転・公転運動により従来のボールミルよりも強力な粉砕エネルギーで試料を粉砕する装置であり、材料の微粉砕はもとより、金属やセラミックスの粉末の均一化も行うことができる。

(2) 実験方法

アルミニウム試料約3gと純水100mlを秤量し、100個のアルミナボール（直径10mm）ともにアルミナ製の粉砕容器（容量500ml）に投入した。そしてスエッジロックが取り付けられている蓋をネジで固定し、気密性を保ちながら粉砕を行った。なお、容器内の気体に対して脱気および他の気体での置換は行っていない。粉砕は回転数を200rpmに固定し、1時間毎に容器内で発生したガスを水上置換によって回収した。

4. 研究成果

(1) アルミニウムの水中粉砕に関する実験

①粉砕によるアルミニウムの形状の変化

水中粉砕前の粉末アルミニウムのSEM画像を写真1に水中粉砕後のSEM画像を写真2に示す。粉砕により豆状であったアルミニウムが潰されて板状に変化している。なお、塊状アルミニウムの場合は粉砕前より粒径が若干小さくなる程度の変化であった。

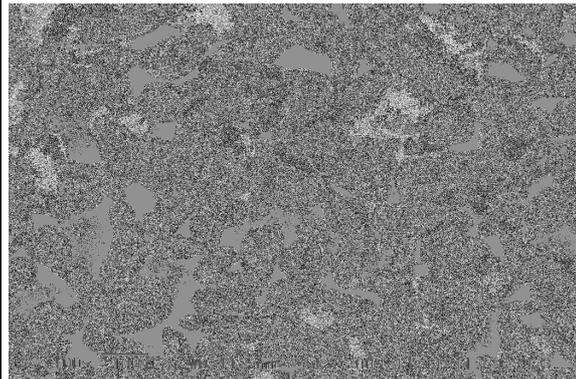


写真1 水中粉砕前の粉末アルミニウム

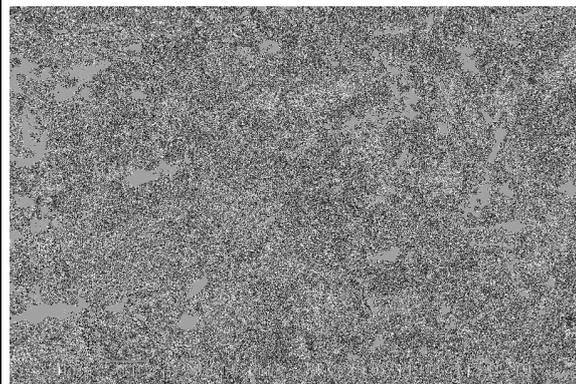


写真2 水中粉砕後の粉末アルミニウム

②発生したガスの定性分析

アルミニウム塊を1時間水中粉砕して得られたガスの定性分析を行ったところ、水素10.8%、窒素70.2%、酸素17.9%、一酸化炭素0.05%以下、二酸化炭素0.05%以下という結果を得た。通常、大気中の水素の割合が 0.5×10^{-4} %であることから、水中でアルミニウムを粉砕することにより水素が発生することが分かった。

③水中粉砕時間と回収ガス量

図1に水中粉砕を行った時間と回収ガス量の関係を示す。粉末アルミニウムを水中で粉砕するとほぼ直線的に水素発生量が増加し、1時間粉砕すると280ml、4時間粉砕すると1260mlのガスが発生することが分かった。一方、塊状アルミニウムを粉砕した場合、4時間粉砕後の水素発生量は287.5mlしか発

生しなかった。これは試料の比表面積の違いによるものと考えられる。

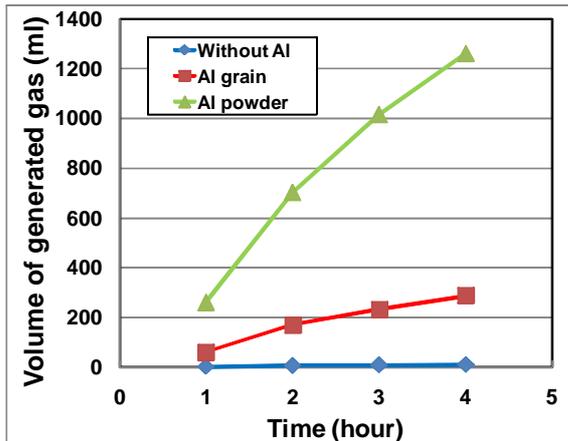


図1 水中粉碎時間と回収ガス量の関係

④ 粉碎後の溶液の pH

図2に粉碎後の溶液における pH の経時変化を示す。なお、粉碎前の純水の pH は 6.13 である。アルミニウムを入れないで粉碎した場合、1 時間後の溶液の pH は 8.25 となった。これは容器とボールの材料であるアルミナが粉碎により一部溶解したためであると考えられる。粉碎時間が 3 時間以降では pH が 8.9 でほぼ一定となった。このことから、粉碎時間を長くしてもアルミナの溶解量は変化しないと考えられる。粉末アルミニウムおよび塊状アルミニウムを投入した場合、溶液中の pH の変化は純水の場合と同じであった。このことから、アルミニウム試料が粉碎されても H^+ 濃度および OH^- 濃度はほとんど変化しないと考えられる。

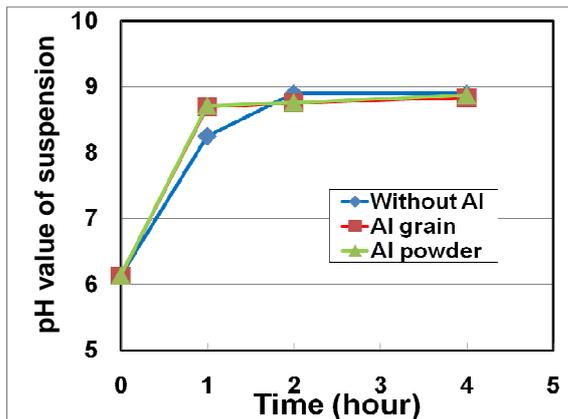


図2 水中粉碎時間と溶液の pH の関係

⑤ 粉碎後の溶液の Al^{3+} 濃度

図3に粉碎後の溶液における Al^{3+} 濃度の経時変化を示す。アルミニウム試料を入れない場合、1 時間粉碎後の Al^{3+} 濃度は 0.3 mg/l であったが、粉碎時間が 2 時間以上では Al^{3+} 濃度はほぼ一定となった。塊状アルミニウム試

料を投入した場合、1 時間粉碎後の Al^{3+} 濃度は 0.7 mg/l であったが、粉碎時間を長くしても Al^{3+} 濃度の増加は見られなかった。粉末アルミニウムの場合でも同様の結果が見られたことから、アルミニウムを水中粉碎しても粒径は小さくなるだけであり、アルミニウムのイオン化はほとんど起こっていないと考えられる。

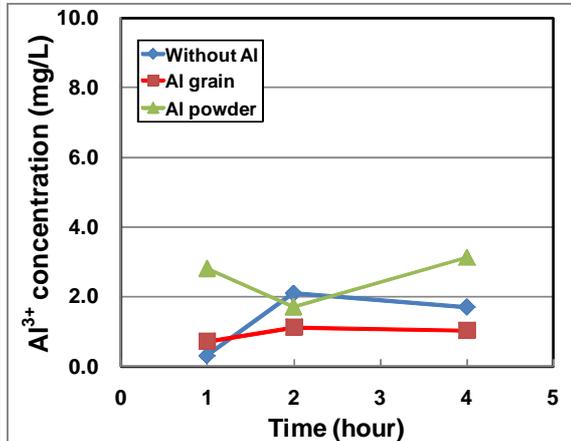


図3 水中粉碎時間と溶液の Al^{3+} 濃度の関係

⑥ 水素の発生メカニズムの検討

スエッジロックを解放して水中粉碎を行うとアルミナ容器内の水がほとんど無くなる現象が起こった。遊星ボールミル内において溶液が漏れている形跡はなかったことから、粉碎媒体とアルミニウムが衝突した際に衝突近辺で高温状態が瞬間的に発生し、その結果、水が蒸発して容器外に排出されたと考えられる。

前述の考察と①から⑤の結果、およびアルミニウムは水蒸気との反応により水素を発生させる性質を持つことから、水素の発生メカニズムを次のように考察した。アルミニウム表面の温度が粉碎媒体との衝突により上昇し、その表面に接した水が $100^{\circ}C$ 以上になってアルミニウムと反応し水素が発生したと考えられる。

(2) 水素製造プロセスにおける CO_2 発生量の低減化に関する検討

風速 (V) 12.5 m/s で定格出力 (P) 1000 W の発電能力を有する風力発電機による水素製造について検討を行った。風速と定格出力のデータから関係式は $P = 0.9172 * V^{2.7702}$

($R^2 = 0.997$) とした。一方、本研究で使用した遊星ボールミルの仕様は最大粉碎回転数 2400 rpm で消費電力は 1100 W である。粉碎回転数 200 rpm の場合の消費電力を比例計算により 91.6 W とし、この消費電力を前述の風速と定格出力の関係式に代入することにより 280 ml の水素を製造するのに必要な風速は 5.27 m/s と算出した。ところで、

水を電気分解セルに注入し、3Vの電圧をかけると1Aの電流が流れ、15 ml/分で水素が得られることが分かっている。280 mlの水素を得るためには18.7分の通電が必要であり、その際の電力は3 Wである。1 Whの電力量を得る際に排出されるCO₂は0.407 gであるとすると、18.7分で3 Wの電力を消費した場合のCO₂排出量は0.380 gである。即ち、280 mlの水素を得るためには水を18.7分間電気分解（電流1 A、電圧3 V）する必要があるが、風速5.27 m/sで発電した電力で1時間遊星ボールミルを作動させると0.380 gのCO₂を削減することができる。

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 3 件）

1. 古山隆、中山伸介、アルミニウムの水中粉砕による水素発生メカニズムの検討、環境資源工学会第124回例会ポスター発表、大阪、2010

2. Takashi Furuyama and Shinsuke Nakayama, Hydrogen Production by Wet Fine Grinding of Aluminum Powder in Water, The 7th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, Kyoto Garden Palace (Kyoto), 2009

3. 古山隆、中山伸介、アルミニウムの水中粉砕による水素製造に関する研究、環境資源工学会第122回例会ポスター発表、大阪、2009

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古山 隆

東北公益文科大学・公益学部・准教授

研究者番号：90284546

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし