

研究課題名 = 廃アルミを原料として、水素、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどを製造するプロセスの開発と、その評価のためのエクセルギー概念に基づくライフサイクルアセスメント（LCA）手法の開発 に関する研究

研究期間（西暦） = 2002-2004

代表研究者名 = 秋山 友宏 （大阪府立大学）

共同研究者名 = 久 正明（大阪府立大学） 竹内 将人（大阪府立大学） 古本 亜矢子（大阪府立大学）

研究目的 = 廃棄アルミニウムから水素等を製造する技術開発：需要の大幅な増大が予測される燃料電池用水素の他、下水処理凝集剤用アルミン酸ナトリウム、合板建材の難燃材原料となりうる水酸化アルミニウムなどを、廃棄アルミニウムを原料として製造する技術を開発することにより、従来法に比べて安価かつ環境負荷の少ない製造法を提供する。

エクセルギー概念による、LCA 評価手法（E-LCA）の開発：地球温暖化の進行に伴って、その対策、回避技術が多数提案、開発されている。これらの中から真に必要な技術を抽出しその育成を図っていくには、これら環境対策技術の評価手法の確立が重要である。これまでは炭酸ガス排出量や投入エネルギーの積算でライフサイクル評価が行われてきた。しかしながら、保存される「物質」や「エネルギー」の概念のみで評価する方法の限界が指摘されている。ここでは H14 年度に従来の LCA 手法で上記技術の評価するとともに、使えば減るエネルギーの概念である「エクセルギー」に着目して計算する方法を提案しその計算手法を開発する。H15 年度には実際に適用しエクセルギーによる LCA 的評価を試みる。

研究方法 = 廃棄アルミニウムから水素等を製造する技術の開発：

- 1) ビーカー実験により、十分な攪拌条件下で異なる温度、異なるアルカリ、異なるアルカリ濃度の操作条件下でアルミニウムと苛性ソーダ / 水酸化カルシウム水溶液を反応させ、その反応速度を発生水素から測定する。
- 2) 得られたデータから速度定数の温度依存性を明らかにする。
- 3) 同時に廃棄アルミニウムと水酸化ナトリウム / 水酸化カルシウム水溶液の反応に関して、熱および物質収支に基づく数学的モデルを開発する。
- 4) そのモデルの妥当性を検証すると同時に、実験室的規模の反応器の解析を行う。
- 5) 高圧水素発生の可能性を実験的に検討する。
- 6) H15 年度にはベンチスケール規模の装置を設計し実証試験を行う。

エクセルギー概念による、LCA 評価手法の開発：上記の廃棄アルミニウムから水素等を製造する技術を対象に、H14 年度は従来型の LCA 手法による炭酸ガス排出量およびエネルギー投入量解析を実施し、本技術の環境保全効果を評価する。H15 年度はエクセルギー解析による LCA 解析を実施し、従来型の LCA 結果と比較検討する。

- 1) 解析範囲の設定：関連資源の採掘を起点とし、水素 / 水酸化アルミニウム / アルミン酸ナトリウム製造工程や各物質の製造工程で使用する原材料およびエネルギーの製造工程を経て、残さが埋立処理され

るまでとした。ここで廃棄アルミニウムに関しては、それが潜在的にもつ環境負荷量をゼロと評価して解析を行った。

2) 比較検討対象プロセス：水素および水酸化アルミニウムを得るプロセスは以下のとおりとした。

(本技術) 廃棄アルミニウム(AI 分：15%) + 3H<sub>2</sub>O → 1.5H<sub>2</sub> + Al(OH)<sub>3</sub> + 残さ

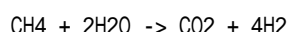
(従来技術) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O → 2Al(OH)<sub>3</sub>

水素およびアルミン酸ナトリウムを得るプロセスは以下のとおりとした。

(本技術) 廃棄アルミニウム(AI 分：15%) + NaOH+3H<sub>2</sub>O→1.5H<sub>2</sub>+NaAl(OH)<sub>4</sub>+残さ

(従来技術) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2NaOH + 3H<sub>2</sub>O → 2NaAl(OH)<sub>4</sub>

また、水素の従来製造法については、天然ガスクラッキング法を採用した。すなわち天然ガスを水蒸気改質し、その後シフト反応でCOから水素を得る。総括反応は以下で記述できる。



本技術および従来技術を比較する際の基礎単位(機能単位)は、「水素1キログラム製造時あたり」とした。なお本技術では、水素と同時に水酸化アルミニウムまたはアルミン酸ナトリウムが得られるのに対し、水素の従来製造法ではそれらは得られないため、LCA結果の単純な比較検討はできない。よって本研究では、水素従来製造法におけるCO<sub>2</sub>排出およびエネルギー原単位に加え、本技術の副産物である水酸化アルミニウムまたはアルミン酸ナトリウムの従来製造法によるCO<sub>2</sub>排出およびエネルギー原単位も併せて考慮することにより、両技術の比較検討を可能とした。

3) 解析時に採用した原単位について：上述の比較検討対象プロセスにて使用される、水素製造/水酸化アルミニウム製造/アルミン酸ナトリウム製造/水製造/残さ埋立の各工程に関するエネルギー消費および炭酸ガス排出原単位に関して、現在入手可能なLCAソフトウェアや文献などから調査収集を実施した。なお採用したデータは、主としてヨーロッパ由来の積み上げ法で作成した値を使用した。

4) 上記の廃棄アルミニウムから水素等を製造する技術を対象に、LCAで解析したのと同じ系を想定しエクセルギー解析を実施し従来法と比較検討する。

結果と考察 = アルミニウムから水素等を製造する技術の開発：

1) ビーカー実験の結果、急激な水温の上昇、PHの低下、および高純度水素の発生を確認した。生成物はPHと温度を制御することにより、高純度水酸化アルミニウムとして晶析回収することができ、このとき水酸化ナトリウムは循環使用が可能であった。また得られた水溶液を乾燥固化するとアルミン酸ナトリウムを得ることができた。

2) 13回の実験データを整理すると、温度依存性を考慮した次のアレニウス型の反応速度定数で整理できた。

$$k_s = k_{s0} \exp(70500/RT)$$

3) これらの現象解析に未反応核モデルを適用し、アルミニウムは同心球的に反応し、この発熱反応の熱は水溶液の温度上昇を導くと仮定した数学的モデルを開発した。

4) このモデルで濃度および水溶液温度が大幅に変化する実験データの説明を試みたところ、計算値と実験値はほぼ一致した。これによって、開発したモデルの妥当性が検証された。さらに実験室的規模の装置における実験データと計算値の比較を行ったところ、測定した温度上昇および水素発生速度はいずれも計算値に比べ遅かった。この事実は実験室的規模の装置においては攪拌が十分でなく、アルミニウム周りの境界膜抵抗律速が無視できないことを意味した。換言すると水素製造能力を向上させるためには装置の攪拌強度を向上させる必要があることを明らかにした。

5) NaOH および  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のいずれのアルカリを使用した反応系においても  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を晶析させることにより



で総括反応を記述でき、アルカリ循環できることが判明した。

6) NaOH は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に比べ 2 から 3 桁大きい反応速度定数を有し、NaOH を用いるほうが水素発生には効率的であった。また速度定数の温度依存性は次式で記述できた。

$$k_s = k_0 \exp(35024/RT) \quad \text{for } \text{Ca}(\text{OH})_2$$

7) オートクレーブ装置による NaOH 処理では、1MPa を越す高压水素の発生が可能であることを明らかにした。この事実は今後下流に水素吸蔵合金を設置することにより水素の精製・貯蔵が可能であることを示唆した。

8) ベンチスケール装置（内容積 300ml、設計圧力 40MPa、設計温度 300 ）を中心とする水素発生装置を設計・製作した。圧力制御は、水及びアルカリ溶液の送液により行う方式を採用し、安定して 30MP の高压水素を連続製造できるシステムの実証を完了した。

エクセルギー概念による、LCA 評価手法の開発：

従来の LCA 手法で上記技術を解析評価した結果、以下のことが明らかとなった。水酸化アルミニウムが副産物となる製造プロセスに関しては、従来技術では使用しているボーキサイトを本技術では使用していないこと、および従来法の水素製造プロセスにおけるエネルギー消費および炭酸ガス排出が本技術では回避される効果により、環境負荷量の大幅な削減が可能である。例えば  $\text{CO}_2$  排出量に関しては、従来法では約 16.5kg に対し本技術では約 0.7kg（4.2%相当）エネルギー投入量に関しては従来法では約 420MJ に対し本技術では約 8MJ（1.9%相当）となった。アルミン酸ナトリウムが副産物となる製造プロセスに関しても、従来法の水素製造プロセスによるエネルギー消費および炭酸ガス排出が本技術では回避される効果により、環境負荷量の削減が可能であった。例えば  $\text{CO}_2$  排出量に関しては、従来法では約 25.3kg に対し本技術では約 15.4kg（60.9%相当）エネルギー投入量に関しては従来法では約 430MJ に対し本技術では約 260MJ（60.5%相当）であった。

ELCA 解析結果は以下のことを明らかにした。

(1) 水素および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の製造プロセス（ケース A）に関しては、本提案プロセスについてのエクセルギー損失量（EXL）は 150.3MJ、またエクセルギーの有効利用率は 44.4%に達し、比較（従来）プロセスに比してエクセルギー損失を 96.8MJ 抑え、その結果有効利用率を 11.7%増大させることに寄与していることが明らかになった。上記エクセルギー損失低減量のうち、天然ガスの水蒸気改質法による水素製造の回避量で 60.2MJ を占めており、従来プロセスによらず水素製造が可能となった本提案プロセスの優位性が明らかとなった。

(2) 水素および  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  の製造プロセス（ケース B）に関しては、本提案プロセスについてのエクセルギー損失量（EXL）は 558.4MJ、またエクセルギーの有効利用率は 28.2%に達し、比較（従来）プロセスに比してエクセルギー損失を 96.8MJ 抑え、その結果有効利用率を 3.2%増大させることに寄与していることが明らかになった。エクセルギー損失量の抑制量はケース A の場合と同量であったが、ケース B にて使用される NaOH 製造時におけるエクセルギー損失量が大きく影響し、ライフサイクルからの視点によるエクセルギー有効利用率の向上はケース A よりも小さいものとなった。

(3) 以上で得られた E-LCA 解析結果を、昨年度実施の従来型 LCA 解析結果と比較検討したところ、当該物質のおかれた環境系により一律に決定されるエクセルギー値（E-LCA 手法）は、特にリサイクル品を解析す

る際に、そのリサイクル原料がたどった複雑な経路を考慮する必要がなく、リサイクル評価に対してより現実に即した解析結果が得られる可能性を示した。

結 論 =

- 1) ビーカーレベル、および実験室的規模の実験により水素など有価物回収の基礎的知見を得ると同時に、得られたデータに基づいて数学的モデルを開発した。
- 2) 廃棄アルミニウムを原料に 30MPa もの高圧水素が発生するベンチプラントの製作に成功した。今後は水素吸蔵合金を用いることにより発生した水素の精製・貯蔵が可能となる。
- 3) 従来型 LCA 解析を実施した結果、本技術は水素および水酸化アルミニウムの従来製造プロセスと比較し、エネルギー投入量および炭酸ガスの発生が 2-4%程度に激減することなどを明らかにし、本技術が環境負荷の低いものであることを定量的に明らかにした。

エクセルギーによる LCA 解析結果は、提案する本技術は従来法に比べ大幅に環境負荷が低いことを定量的に明らかにした。さらにこの方法は従来の LCA 法の欠点であるリサイクル回数を一切考慮する必要がないことが優れた利点として挙げられる。