

# 廃棄されるマグネシウム合金切粉 を利用した水素製造技術

産業技術総合研究所

製造技術研究部門

構造加工信頼性研究グループ

松崎 邦男

# 従来技術とその問題点

## マグネシウム合金の応用

○構造用金属材料で最も軽量

○高強度

輸送機器の軽量化

燃費の向上と環境負荷の低減

○生分解性

### 主なMg合金

AZ31	(Mg-3wt%Al-1wtZn)	}	展伸材
AZ61	(Mg-6wt%Al-1wtZn)		
AZ91	(Mg-9wt%Al-1wtZn)		鋳造材

WE43

難燃性Mg合金

熊大Mg合金

# 従来技術とその問題点

## Mg合金部材の製造

1. 鋳造

2. 塑性加工  
(プレス、鍛造)

3. 切削加工

切削加工工程ではMg合金切粉が発生

切削加工

マグネシウム合金部材



- ・再溶解によるリサイクルが困難
- ・微細なチップは危険物に相当  
第2類第1種可燃性固体

事故原因にもなる

# 従来技術とその問題点

## Mg合金の用途拡大を阻む要因のひとつ リサイクルの問題

- 不純物の多い低品位材
- 切削加工で生じる切粉

○水溶性切削液、油性切削液が付着  
他の金属切粉の混入物

⇒ 廃棄物として処理

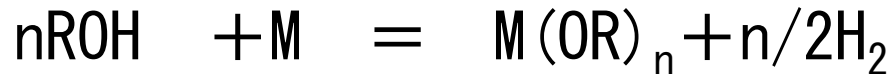
○ドライ切削切粉であれば 固体リサイクル  
加水分解による水素の製造

Mg合金切粉、特に油性切削液の付着した切粉の有効な  
利用法や安全な処理法がなかった。

本研究では切削油付着Mg合金切粉とメタノール  
との反応を利用した水素製造法を開発

# アルコールと金属の反応

アルコールリシス反応



Mgとアルコールの反応

メタノールと反応（エタノールとは反応しない）



- ・ 低温での反応も可能
- ・ 生成する金属アルコキシドはアルコールに可溶  
 （Mgが完全に反応）

	凝固点
CH <sub>3</sub> OH	-97 °C
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-114 °C

この反応を利用してMg合金切粉から水素を製造が期待

# AZ31マグネシウム合金切粉

AZ31B棒材の旋盤加工で生じたもの  
(加工工場より排出したもの)

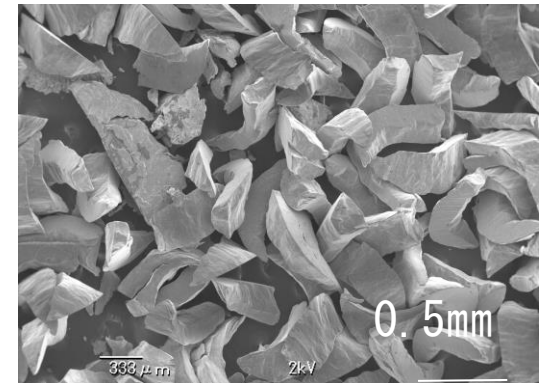


ドライ切削粉

油性切削液使用切粉

熱分析より5wt%  
の切削油を含有

AZ31合金  
(3wt%Al, 1wt%Zn)  
(展伸材)



脱脂なし及び各脱脂処理した切粉とメタノールの反応による  
水素製造を実施

# 切粉の脱脂

## 1. エタノール洗浄

切粉（10g）＋エタノール（200cc）：  
超音波洗浄 2回、エタノール 99.5%

## 2. 加熱脱脂

切粉（10g）：大気中で450°C加熱、2h

## 3. 界面活性剤＋超音波洗浄

切粉（10g）＋界面活性剤（200cc）  
超音波洗浄 5回＋水による洗浄 1回  
界面活性剤：TICOPUR R30（DR-H-STAMM GmbH）

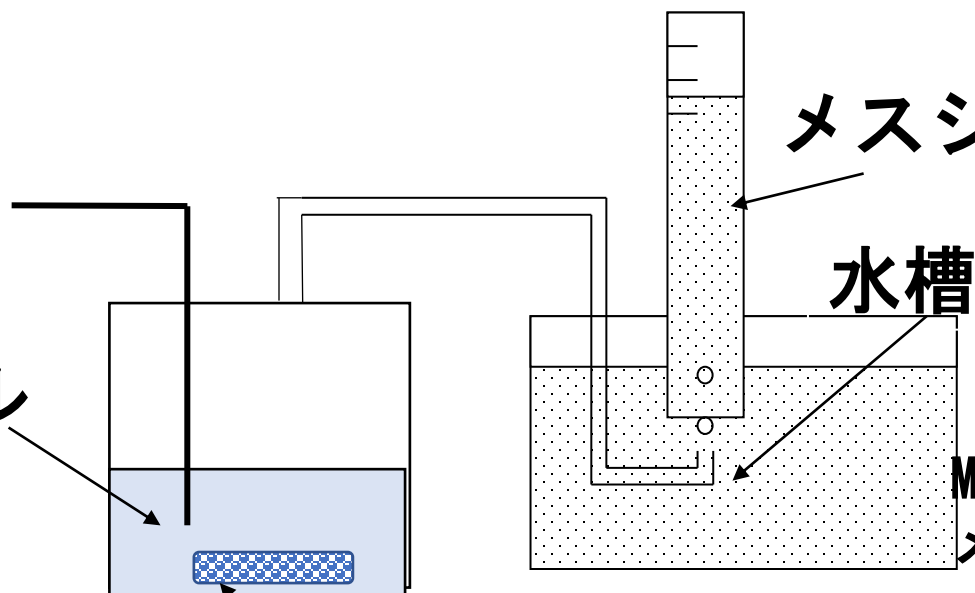
# Mg合金切粉とメタノール反応による水素製造法

熱電対

メタノール

フラスコ : 100ml

Mg合金切粉



メスシリンダー

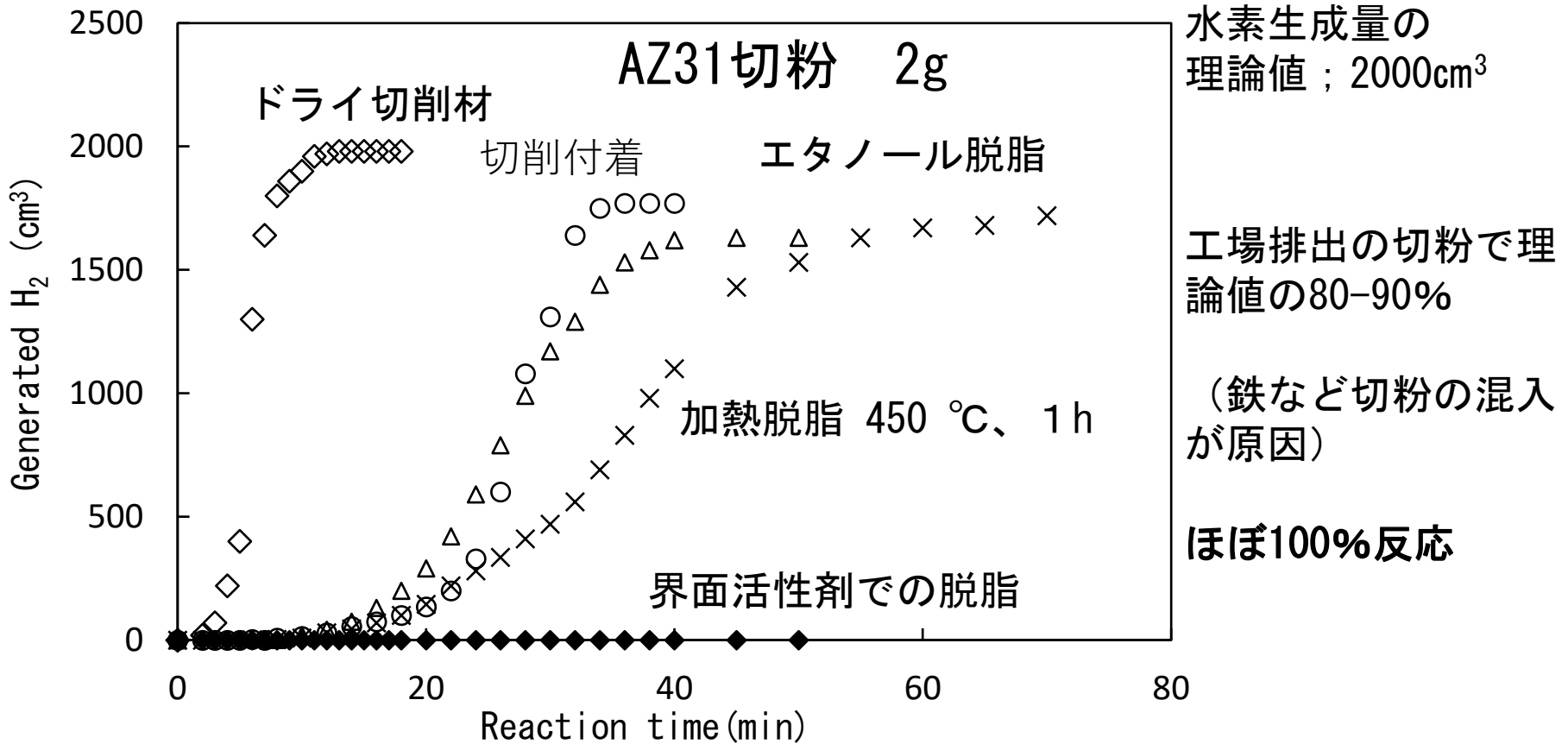
水槽

Mg合金切粉 : 2 g  
メタノール : 50 mL

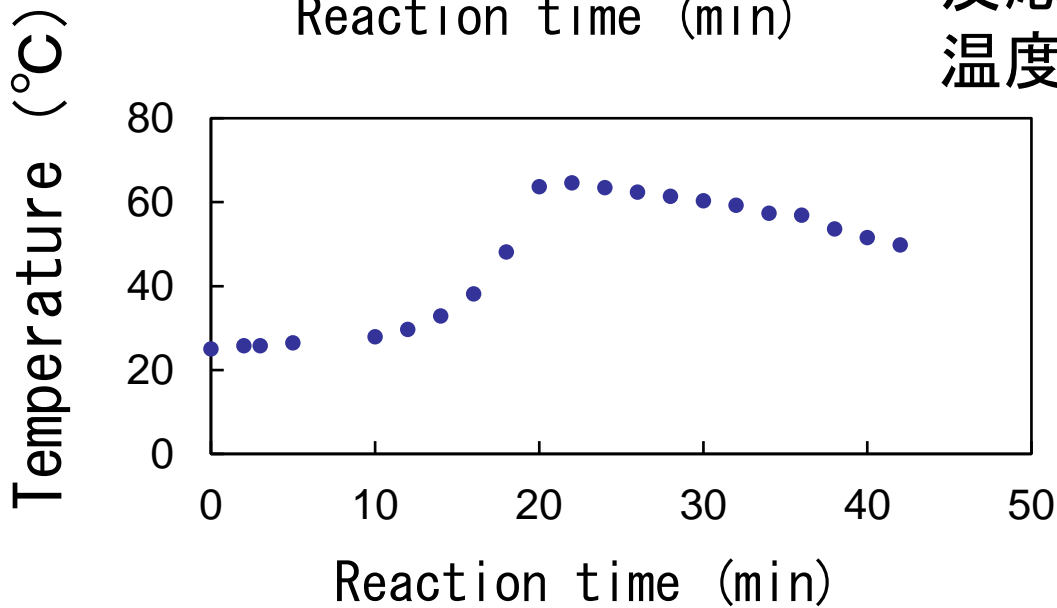
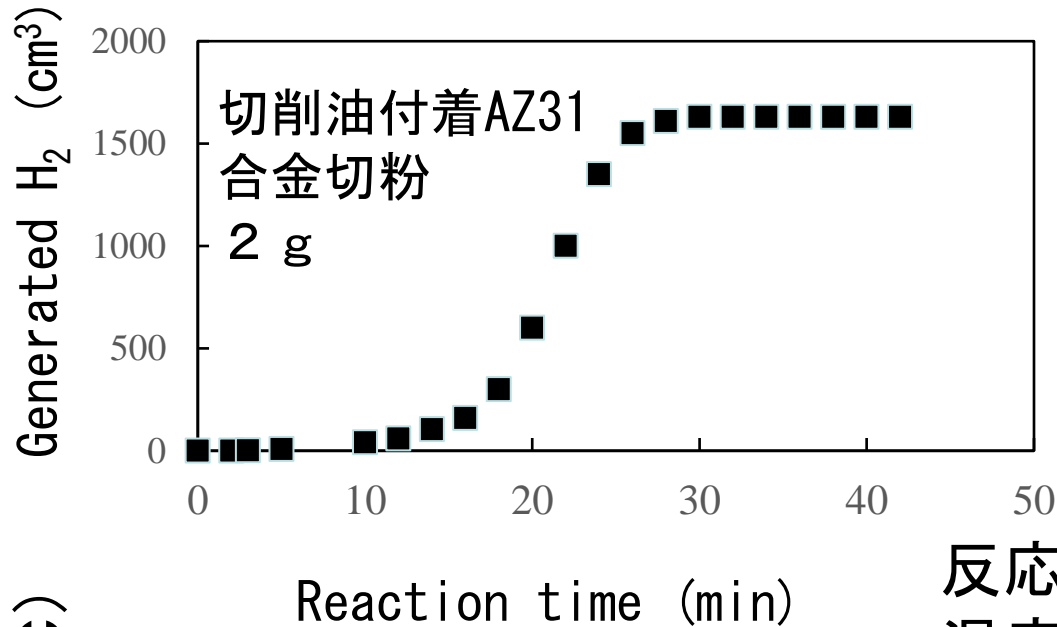
水上置換で水素回収



# 切粉のメタノールの反応による水素の生成



# 反応に伴う温度変化



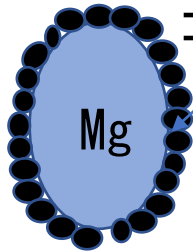
反応熱に発生により  
温度が上昇

→ 反応を促進

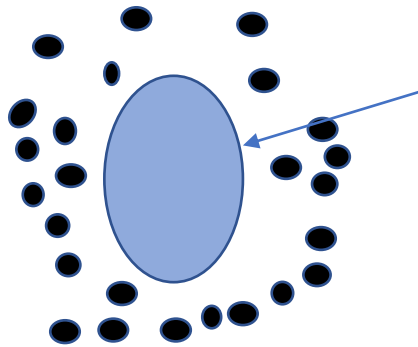
# 脱脂処理した切粉の反応機構

○切削油付着切粉とメタノールとの反応

切削油によるコーティング



メタノールによる切削油の溶解

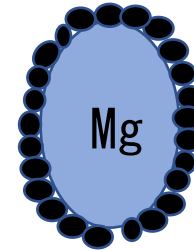


Mg表面でのCH<sub>3</sub>OHとの反応

メタノールに浸漬

○エタノールによる脱脂切粉とメタノールとの反応

切削油によるコーティング



エタノールでの脱脂



表面の油の除去



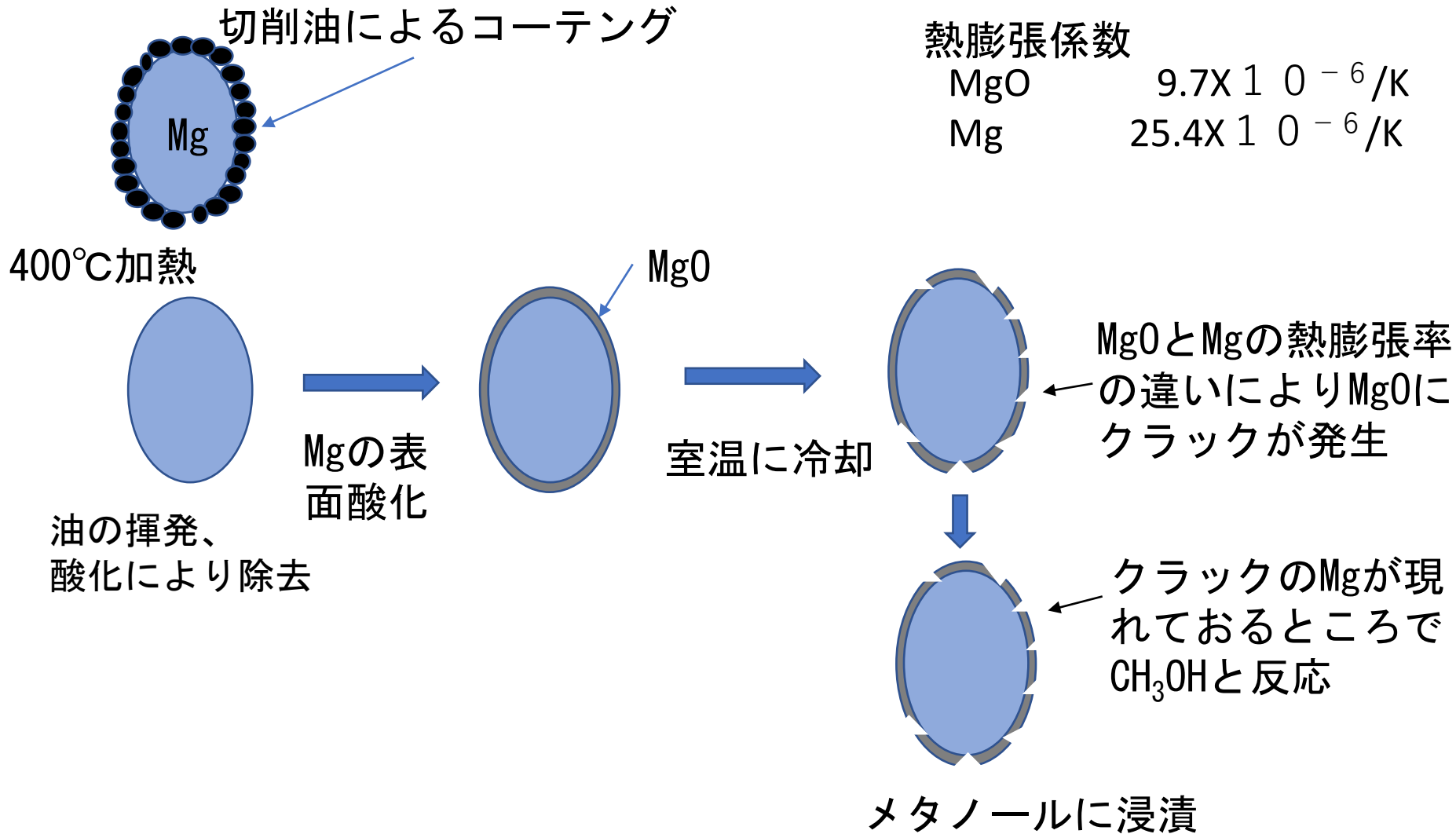
メタノールと反応



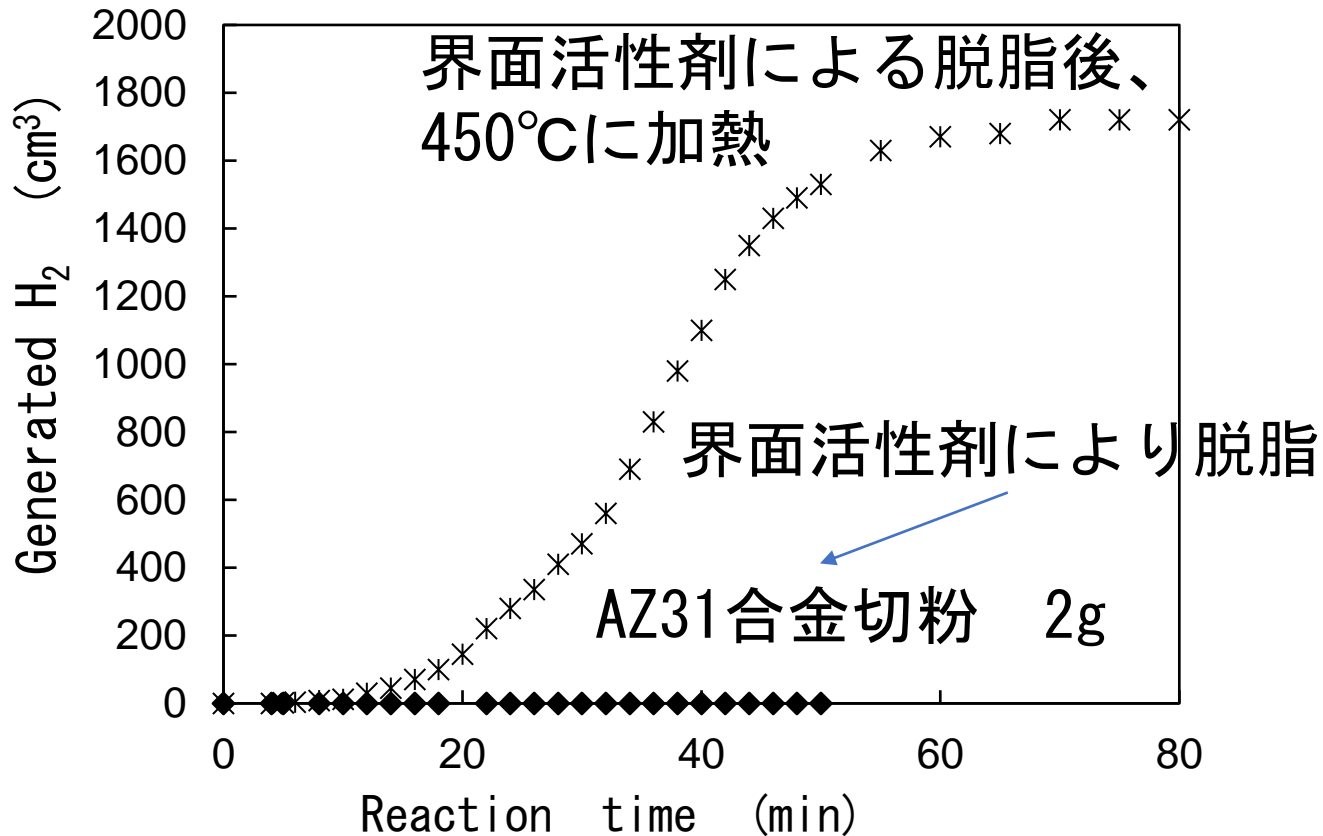
メタノールに浸漬

# 脱脂処理した切粉の反応機構

大気中加熱脱脂したMg合金切粉とメタノールとの反応

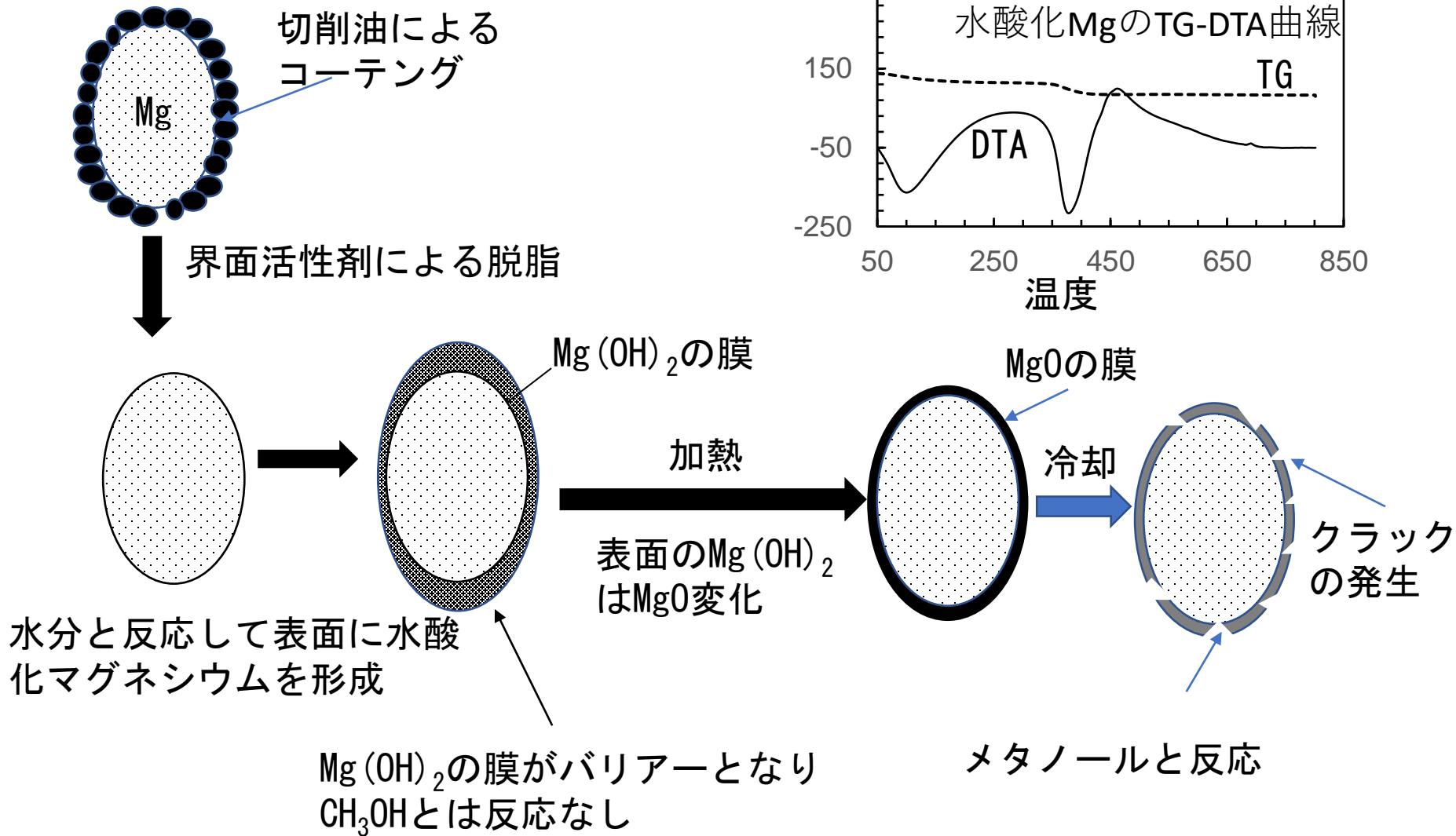


# 界面活性剤脱脂切粉の熱処理材の水素生成

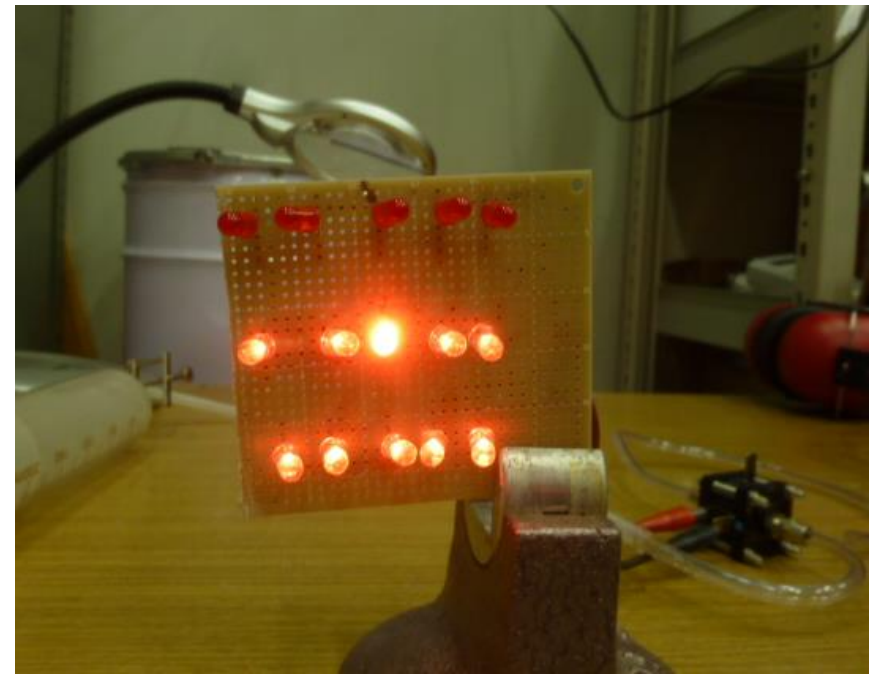
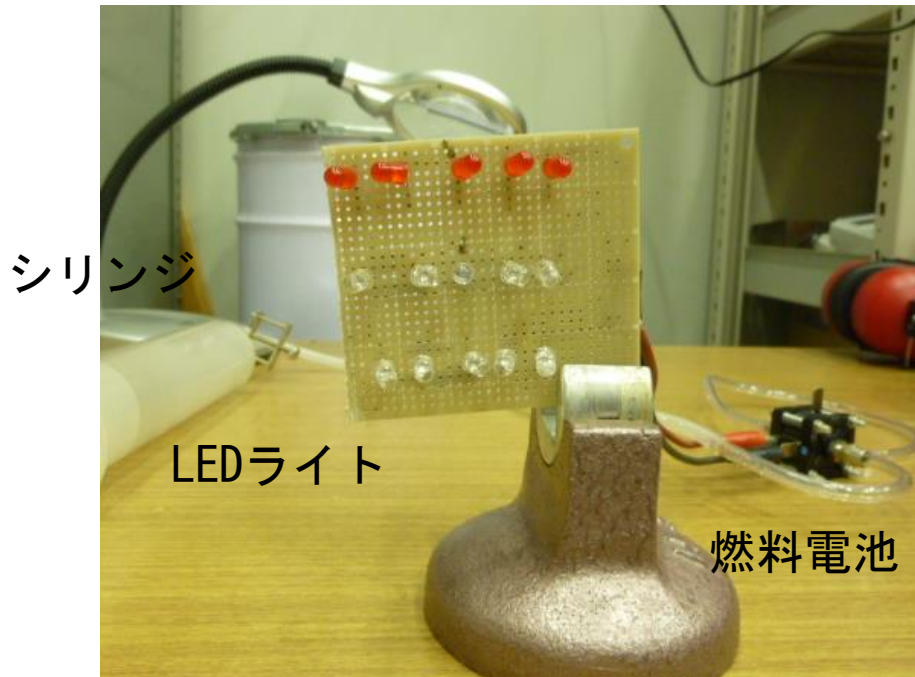


界面活性剤脱脂では水素が生成しないが、熱処理により水素が生成が可能

# ○界面活性剤による脱脂の水素生成に及ぼす影響

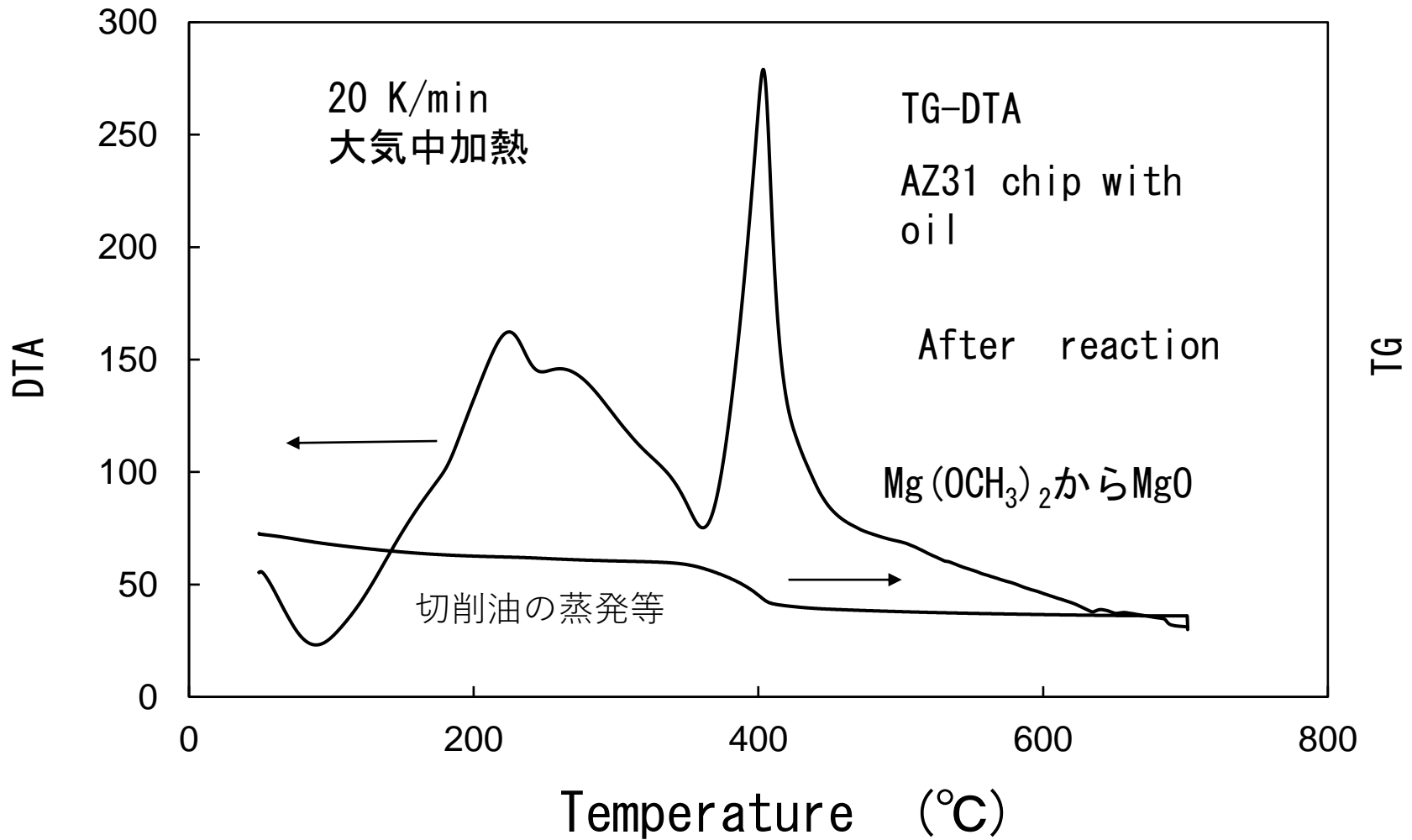


# 製造した水素による発電



発生した水素をシリンジで回収して  
燃料電池に供給

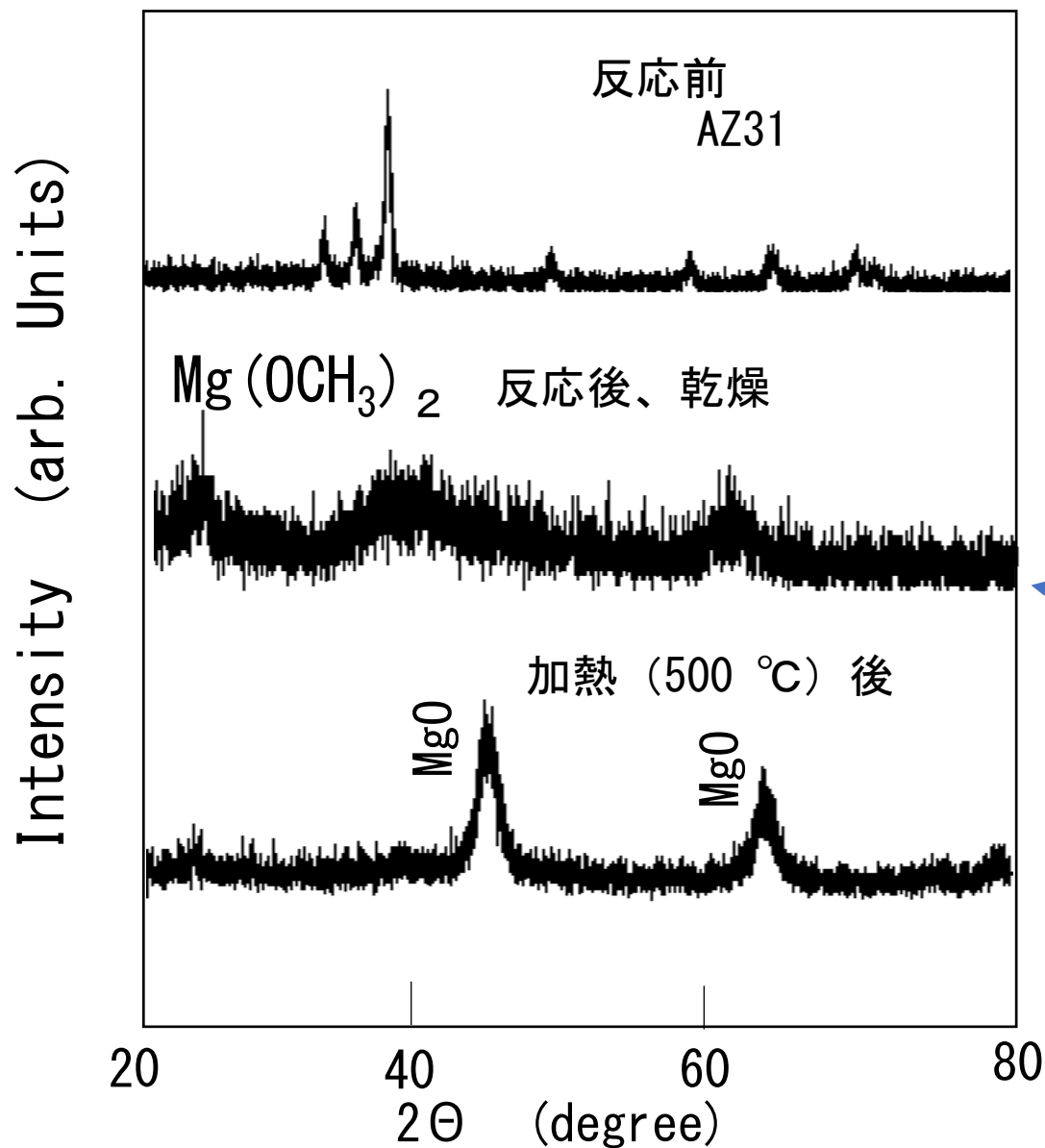
# 反応生成物の熱的安定性



200°C、350°C付近に発熱と重量減少



# 反応生成物のX線回折図形

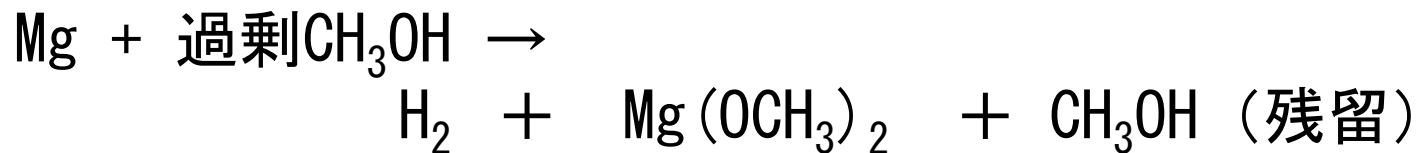


反応後



反応後、乾燥

# 反応生成物の処理



↓ 蒸留  
残留CH<sub>3</sub>OHの回収  
水素製造に再利用



↓ 大気中加熱

MgO 発熱反応  
(-OCH<sub>3</sub>  
の酸化)

⇨ 加水分解でMg(OH)<sub>2</sub>へ  
変換可能

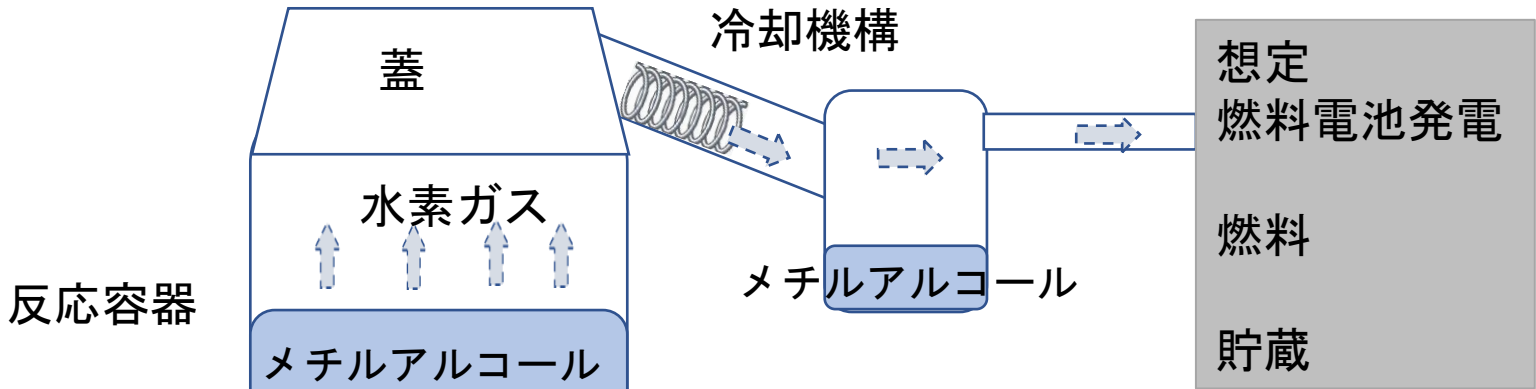
# 新技術の特徴・従来技術との比較

- ・ 従来、油性切削液の付着したMg合金切粉の利用法はなかった。（有料での廃棄）
- ・ 本技術の適用により、切削油の付着したマグネシウム合金切粉から純粋な水素を製造できる。
- ・ 切削油付着したものは大気中で保存しても品質の劣化は少ない。  
長期保存が可能
- ・ 種々の混入物があっても利用できる。  
混入物は水素製造に有効

# 企業への期待

- 水素の利用技術を持つ企業との共同研究を希望。
- マグネシウム合金の加工している企業には、本技術の導入が有効と思われる。
- 処理装置の製造
- 反応副生成物の利用法の開発。

# 想定している水素製造装置の概略



メタノール回収  
容器  
再利用

加熱機構

反応の促進

反応開始後、反応熱により 64°C (メタノール沸点) まで上昇

反応終了後は、加熱してメタノール蒸発回収

反応後の副生成物  $Mg(OH_3C)_2$  (油付着)

大気中で加熱  
油は燃焼  
 $Mg(OH_3C)_2$ は $MgO$ に変換

または

加熱水蒸気処理 (検討中)  
油は除去  
 $Mg(OH_3C)_2$ は $Mg(OH)_2$ に変換

# 想定される用途

- 廃棄物として処理されていた切粉を用いたオンデマンド水素製造の原料
- Mg合金切粉の安全な処理（廃棄物）
- 不純物の多いリサイクルできない廃棄Mg合金からの水素製造

合金のチップ化→水素

切削油の使用で、より微細な切粉の製造が可能

- Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO原料
  - 化学蓄熱材
  - 重金属不溶化材
  - 土壌改良材（雑草の防止など）
  - など

# 実用化に向けた課題

- 現在、少量での水素製造は可能、大量処理法を検討  
10kg処理が目標
- 反応速度の制御
- 他のMg合金への適用  
Alの多い合金では反応速度が遅い（他の多くの合金は速い）  
改善方法：添加材（候補材はあり）
- 実用化に向けて、水素の貯蔵、利用法の検討
- 反応副産物の処理法や有効な利用法
- コストの問題  
メタノール、加熱によるコスト  
メタノールの回収、副生成物の有効利用が鍵

# 本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称：油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉を用いた水素の製造方法
- ・ 特許No：特許 第7220460号
- ・ 出願人：産業技術総合研究所
- ・ 発明者：松崎邦男