



アルミ-水系水素製造の衛星推進系への応用

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2015-03-24 キーワード (Ja): キーワード (En): Al- H2O Reaction, Hydrogen, Clean fuel, Non-toxic propellant, Spacecraft propulsion application 作成者: 東野, 和幸, 小野寺, 英之, 杉岡, 正敏, 今井, 良二, 増田, 井出夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3774

アルミ-水系水素製造の衛星推進系への応用

その他（別言語等） のタイトル	Application of Aluminum-Water Reaction for Space Satellite Propulsion
著者	東野 和幸, 小野寺 英之, 杉岡 正敏, 今井 良 二, 増田 井出夫
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	64
ページ	17-22
発行年	2015-03-13
URL	http://hdl.handle.net/10258/3774

アルミ-水系水素製造の衛星推進系への応用

東野 和幸^{*1*2}, 小野寺 英之^{*3}, 杉岡 正敏^{*2}, 今井 良二^{*1*2}, 増田 井出夫^{*4}

Application of Aluminum – Water Reaction for Space Satellite Propulsion

Kazuyuki HIGASHINO^{*1*2}, Hideyuki ONODERA^{*3}, Masatoshi SUGIOKA^{*2}, Ryoji IMAI^{*1*2},
and Ideo MASUDA^{*4}

(原稿受付日 平成 26 年 11 月 28 日 論文受理日 平成 27 年 1 月 22 日)

Abstract

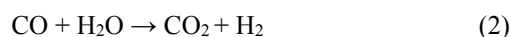
Hydrazine has been extensively used as one of fuel for spacecraft and satellite propulsion. However, hydrazine is toxic to human body and global environment. Therefore, the fuel for space plane needs the non-toxic clean fuel. Hydrogen has been extensively used as fuel for spacecraft propulsion system, which is environmentally friendly fuel. Hydrogen is generally produced by steam reforming of fossil fuels, but carbon dioxide (CO₂) is formed as by-product which causes global warming. We have been investigating the development of new hydrogen production by using aluminum with water. Hydrogen production by aluminum with water forms only hydrogen and aluminum hydroxide. In this study, we investigated the control method in the production of hydrogen using Al powder by changing the reaction temperature, the size effect of Al powder on hydrogen production ability and the development of new Al alloys (Al-X: X= Sn, Zn, etc.) for hydrogen production.

Keywords : Al- H₂O Reaction, Hydrogen, Clean fuel, Non-toxic propellant, Spacecraft propulsion application

1 緒言

現在, 宇宙機推進システムの燃料としてヒドラジンが使用されている. ヒドラジンは高比推力で貯蔵性に優れた燃料である. しかし, ヒドラジンは人体に極めて有毒である. ヒドラジンを扱うには高い専門性が必要で, 民間や大学の小型衛星に搭載することが困難である. また, 日本ではヒドラジンの輸入に依存しており, ヒドラジンに代わる推進剤が求められる. そこで本学では Al と水の反応から得られる水素を宇宙機推進システムに応用する研究を行っている.

水素は化学推進薬の中でも単独では最も比推力が高く, 人体に無害である. しかし, 従来の水素製造法である (1), (2) 式の炭化水素(CnHm)の水蒸気改質法では化石燃料が必要であり, 地球温暖化の原因である CO₂を副生する.



また, 水素は金属中に吸収されて金属水素化物になり, 金属材料の強度を低下させる (水素脆性). さらに水素分子は非常に小さく, 水素漏れにより貯蔵性が低い. これらのため, 長期ミッションが目的である人工衛星への適応性は低い. しかし, (3)

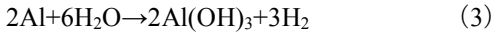
*1 室蘭工業大学 もの創造系領域

*2 室蘭工業大学 航空宇宙機システム研究センター

*3 室蘭工業大学 生産システム工学系専攻

*4 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)

式に示す Al と水による水素製造方法では以下の利点が存在する.



(3) 式で得られる生成物は水素と水酸化アルミニウムのみで, どちらも人体に無害であり, 環境への負担も小さい¹⁻⁴⁾. またこの方法は人工衛星での噴射に必要な水素のみを随時製造することができるため, 地上において高压ガスの取り扱いが不要, かつ長期間水素を貯蔵する必要がない.

一方, これまで本学では Al 合金を用いることにより, 短時間で常圧および高压水素を製造することに成功している⁵⁻⁸⁾. しかし, 重量検討の結果, ヒドラジン系推進システムと比較して 1.2 倍重量が増加することが判明した. さらに反応温度を 90[°C]に設定する必要がある, 電力を多く必要とする. また, 宇宙機のエンジンは何度も始動する必要があるが, Al-水反応を停止した後, 再度水素製造が可能か等を確認していない. そこで, 本研究では, 軽量で反応温度が低く, 反応の制御が可能である Al 合金粉末の開発, 反応条件の検討および Al-水推進系の衛星への適用を目的にし, 次節に述べる実験での比較検討を行う.

2 水素製造実験

2.1 実験装置

本研究での水素製造は図 1 に示す金属製高压反応容器 (オートクレーブ) を用いる. ヒータで実験温度まで加熱し, 水素製造量は水素捕集管を用いた水上置換で水素を捕集して測定する. Al 合金の作製にはアルミナタンマン管とセラミック管状電気炉を用いる. 金属試料を入れたアルミナタンマン管を電気炉に入れ金属の融点以上に加熱し, 試料を熔融する. その後, 熔融金属を鋳型に流し込み, 冷却して金属合金試料を作製した.

2.2 実験方法

表 1 に水素製造実験と実験条件 (①-④) 等を示す.

- (1) 加熱実験①: 水と純 Al を実験温度まで上昇させ, 水素を発生させる. 30 分間水素を発生させた後ヒータを止めて 30[°C]まで自然冷却させる. 温度が 30[°C]以下まで低下後, 再び実験温度まで上昇させる. これを 4 回

繰り返す. 90°C の場合では無攪拌の実験も行う.

- (2) 粒径変化実験②③: 表 2 に粒子径条件を示す. 粒子径の違いによる水素製造では実験温度まで上昇した後に, 温度を一定に保ち, 実験時間に達するまで水素製造量を計測する. Al 微粒子 (粒径 20~0[μm]) での実験も同様な方法で行う.
- (3) Al 合金実験④: 表 3 に Al 合金組成を示す. 合金組成の違い (Al-Zn, Al-Sn) による水素製造実験では, 水と Al 合金を所定の温度で接触させ, 所定の実験時間に達するまで水素製造量を計測する.
- (4) XRD 分析: 反応後の液体 (水) と固体の混合物から固体を分離して XRD 分析を行い, その固体成分を同定する.

表 1 水素製造実験と条件

実験名	①	②
質量 g	5	
温度 °C	30,50,60,70,80,90	60
粒径 μm	100~0	表2に示す
攪拌速度 rpm	0,1350	1350
水量 ml	80	
実験時間 min	開始, 停止を4回行う	360
組成	純Al	

実験名	③	④
質量 g	5	
温度 °C	60	60
粒径 μm	20~0	150~0
攪拌速度 rpm	0,1350	1350
水量 ml	80	
実験時間 min	360	
組成	純Al	表3に示す



図 1 実験装置

表 2 Al 粒子径

粒径 [μm]	500~250
	250~150
	150~100
	100~53
	53~20
	20~0

表 3 Al 合金組成

組成 (質量%)	Al-5%Zn, Al-10%Zn	Al-5%Sn, Al-10%Sn
	Al-20%Zn, Al-30%Zn	Al-20%Sn, Al-30%Sn
	Al-40%Zn	Al-40%Sn

3 実験結果と考察

3.1 加熱実験

図2にAl-水反応の結果を示す。すなわち,(a)~(e)に攪拌速度 1350[rpm]での加熱実験の結果を示す。この結果,温度が高いほど制御性が向上する傾向があるが,水素製造量は減少する傾向があることが明らかとなった。

このことより,反応させる温度が高い場合は制御性が良いので,人工衛星での噴射に必要な水素を製造する際に適していることが判明した。しかし反応温度が低い場合は,水素製造量をコントロールすることは困難なので人工衛星のエンジン操作に適していないと考えられる。高温で制御が可能になる理由として,高温の水中で生成される水和酸化皮膜($Al_2O_3 \cdot H_2O$, $\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 等)が過剰な水素生成反応を妨げているためであると考えられる。

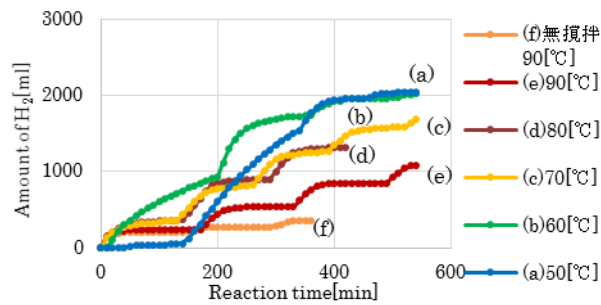


図2 加熱実験(Al)

図2(f)に攪拌速度 0[rpm], 90[°C]の場合を示す。無攪拌の場合においても,制御性があることが判明した。しかし,攪拌がある場合より水素製造量が大幅に減少した。水素製造量が減少した原因としては,Al粒子が堆積し,隣接するAl粒子どうしが密着するため,水との接触面積が小さくなったためと考えられる。

3.2 粒径変化実験

図3に粒径変化の実験結果を示す。粒径が細かいほど水素製造量は大幅に増加することが判明した。実験開始から360[min]後におけるAl(粒径:20~0[μm])の水素製造効率(計測値を理論値で割った値)は77.8[%]である。また,Al(粒径:20~0[μm])は,実験開始から2270[min]後に6650[ml]の水素を計測した。水素製造効率は99.5[%]である。これは,粒径が小さくなると水との接触面積が大きくなるため,水素製造量が増加すると考えられる。

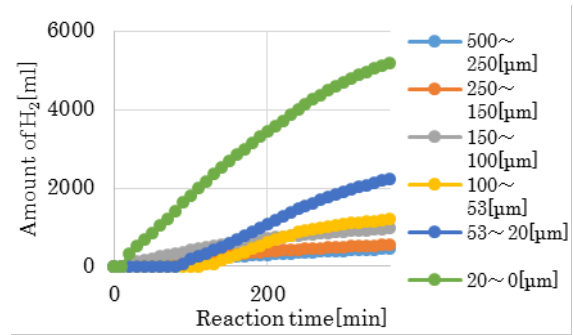


図3 粒径変化実験

3.3 Al 微粒子による水素製造実験

図4にAl(20~0[μm])の水素製造結果を示す。実験開始から470[min]後に6712[ml]の水素が得られ,理論値(6728[ml])に対して97.8[%]の水素を製造した。20[μm]以下のAl微粒子ではほとんどのAlが水と短時間で反応し,水素を製造することが明らかになった。

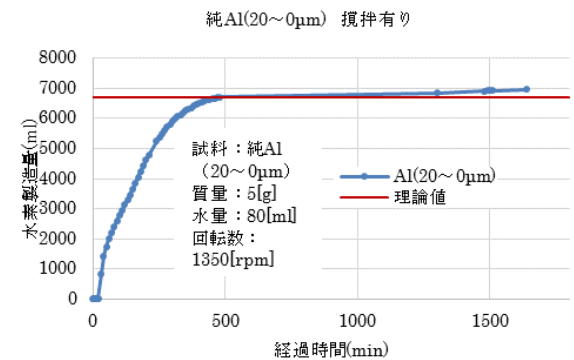


図4 Al 微粒子での水素製造

3.4 Al 粉末のXRD解析

図5,図6にAl(20[μm]~0)の水素製造実験前後のXRD分析の結果を示す。

反応前ではAlのみが同定されたが,水素製造実験後の試料からは水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)が検出された。この結果はほとんどのAlが水と反応して水酸化アルミニウムに変化したと考えられる。また,図6の反応後のXRD分析から2種類の水酸化アルミニウムが検出された。これは,水酸化アルミニウムには γ 型とされるギブサイト(Gibbsite)および α 型とされるバイヤーライト(Bayerite)が存在するためと考えられる。さらに,熱水溶液中では水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)から一分子の水が脱水して生成するベーマイト(Beohmite) $AlO(OH)$ も生成する可能性もある。これらの物質がAl-水系での水素製造にどのように関係しているか

は今後の研究課題である。

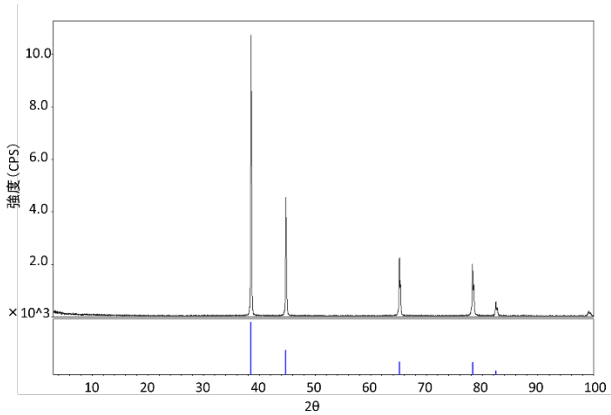


図5 Al(20~0[μm])水素製造実験前の XRD 分析

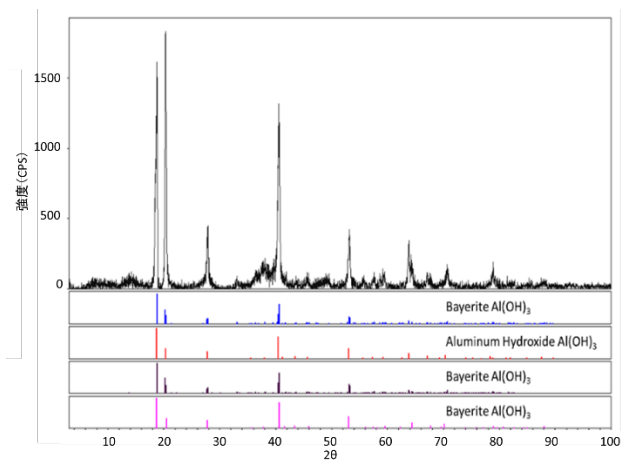


図6 Al(20~0[μm])水素製造実験後の XRD 分析

3.5 Al-Zn 合金と Al-Sn 合金の水素製造

図7に Al-Zn 合金, 図8に Al-Sn 合金の水素製造の結果を示す。どちらの合金でも反応温度は 60[°C] である。この結果, どちらの合金も添加金属が多いほど水素製造量が多い傾向がある。しかし, Al-5[%]Sn は添加金属が少ないにも拘らず水素製造量が多いことが観察された。また, 全ての組成の Al-Sn 合金が常温で水と接触しただけで水素が発生することを目視観察で確認した。

一方, Al-Zn 合金は水と常温で接触しただけでは水素は発生しないが, 室温よりも高い温度では Al-Sn と同様な挙動を示すものと推定される。さらに, 前節の加熱実験より反応の制御ができる可能性はある。

以上のことより, Al-Sn 合金は水と常温で反応する優れた合金と考えられ, 特に Al-5[%]Sn は添加金属が少なく即応性があり, 宇宙機の推進系に適していると考えられる。

一方, Al-Zn は室温においては Al-Sn よりも反応

性は劣るが, 室温以上の温度では Al-Sn と同程度の水素製造能力を示すことが期待される。また, Al-Zn に第3成分を加えることにより, Al-Sn と同程度またはそれ以上の性能向上が期待される。

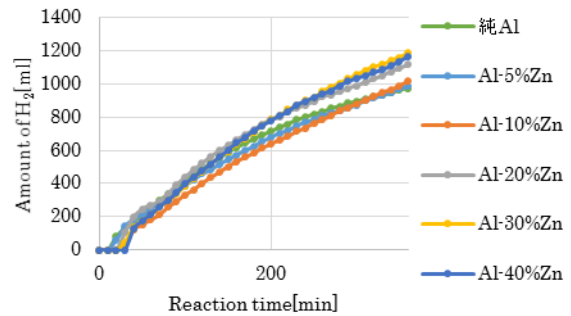


図7 Al-Zn による水素製造(60[°C])

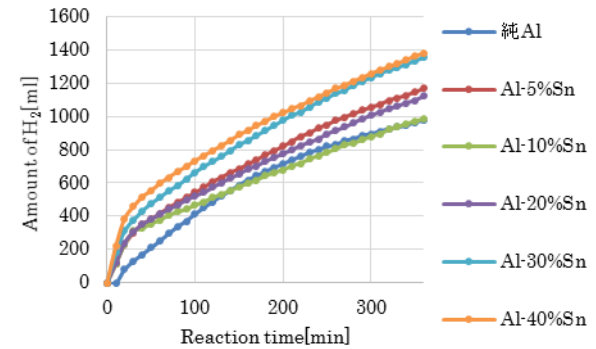


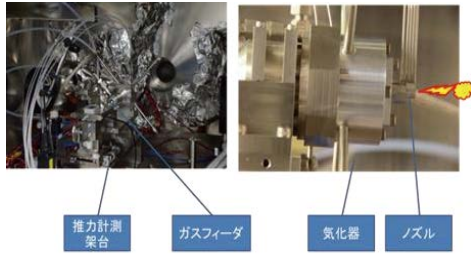
図8 Al-Sn による水素製造(60[°C])

3.6 Al-水系水素製造の衛星推進系への応用

3.6.1 噴射試験

液(水または反応後の液)をポンベからの水素で 0.65MPaG (タンクの制約)に加圧し, 水素を真空槽中の推力計測架台上に設置されたスラスタ(アルミ製, スロート径 0.5 mm, ノズル開口比 100)に供給して, 水素噴射を 30 秒間実施した。その後, 液を気化器(スラスタ上流の絞り部)に 10 秒間供給した。噴射中にスラスタの推力, プレナムチャンバ圧力, 水素ガス流量, タンク質量(液の流量を知るため)の計測と噴射時の様子の確認, 比推力の算出を行った。

図9に実験装置, 図10と表4に噴射試験の結果を示す。水素ガスの噴射試験結果より, 発生した水素ガスのみで理論値に近い比推力が得られる可能性が示された。また, 水素ガスに発生液(水素製造後の水溶液)を加えて噴射試験を実施したところ, ノズル(スロート径 0.5 mm)



- ・ 噴射中にスラスタの推力、プレナムチャンバ圧力、水素ガス流量、タンク質量(液の流量を知るため)等を計測。噴射時の様子を確認。
- ・ 比推力等を算出。

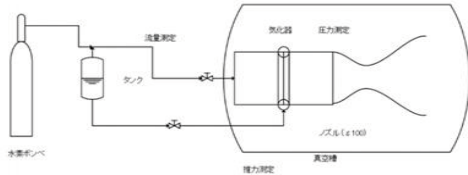


図9 実験装置

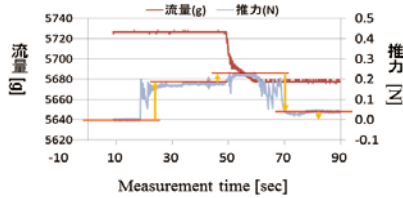


図10 噴射試験の結果

表4 噴射試験の結果

	ガス流量[g/s]	液 流量[g/s]	推力 [N]	Pc [MPa]	真空槽圧力 [Torr]	Isp [s]	液Isp [s]
[水素+水]							
H ₂	0.0743		0.188	0.567	0.1	258.1	
H ₂ +H ₂ O	0.0423	1.92	0.265	0.653	0.2	639.4	13.8
[水素+30%実液]							
H ₂	0.0718		0.178	0.550	0.1	253.1	
H ₂ +H ₂ O	0.0433	1.90	0.222	0.629	0.3	523.7	11.7

は閉塞せず、比推力が増加（水素+水では 639.4 水素+30% 実液では 523.7 s）することが判明した。このことは、発生液が推力増加に寄与する可能性を示唆している。

3.6.2 純 Al-水推進系と他方式との比較

小型衛星に純 Al-水反応を利用した推進系と他の方式（水素ガスジェット、窒素ガスジェット、ヒドラジンガスジェット）との計算による比較を行った。Al-水系での水素発生量は(3)式に基づき計算した。比推力は常時一定とし、ブローダウンによる低下は考慮しなかった。コールドガスジェットは市販製品タンクの使用を想定し、宇宙用の4倍と仮定し、高压ガス特別充填申請の対象外となるようにした。Al-水推進系は地上では作動させないため、宇宙用タンクと同等の肉厚と仮定した。ヒドラジン推進系は宇宙用タンクを想定した。Al-水推進系は水素コールドガスと同じ比推力と仮定し、水を同時に噴射する効果は考慮しなかった。水素・窒素のコールドガスの Isp は「Spacecraft Propulsion」⁹⁾より引用した。

図11に Al-水推進系と他方式との比較を示す。この結果、純 Al-水反応を利用した方式は新たな推進系として成立する可能性があり、他の方式に比べ安全上でも有利であることが判明した。

4 結言

Al-水系での水素製造実験を行い、本研究により明らかになった結果を以下に示す。

(1)加熱実験

純 Al では、反応させる温度が 70~90[°C]の場合は水素製造における反応制御が容易であり、宇宙機推進系への応用が可能である。

項目	Al-水推進系	水素 Cold Gas(高压タンク)	水素 Cold Gas(低圧タンク)	窒素 Cold Gas(高压タンク)	窒素 Cold Gas(低圧タンク)	1液ヒドラジン
比推力	水素コールドガス: 260 s (水・アルミ重量含め: 9.6 s)	260 s	260 s	68 s	68 s	210 s
推進系質量合計[kg]	18.6	26.3	26.9	13.7	14.3	4.09
推進系質量[kg]	○ 水: 9.1 kg (△) アルミ: 4.6 kg	△ 0.5	△ 0.5	○ 1.9	○ 1.9	◎ 0.62
機器質量[kg]	4.4	25.8	26.4	11.8	12.4	3.47
推進系体積	○ 水: 9.1 L アルミ: 1.7 L	△ 63 L @ 10 Mpa	× 666 L @ 0.95 Mpa	○ 17 L @ 10MPa	× 179 L @ 0.95 Mpa	◎ 0.68 L
高压ガス	○ 非該当	× 該当	○ 非該当	× 該当	○ 非該当	× 該当
推進系の毒性、危険性	○ 非該当	△ 該当	△ 該当	○ 非該当	○ 非該当	× 該当
備考	宇宙用のタンクを想定 (地上では加圧しないため)	民製品のタンク 肉厚を想定	民製品のタンク 肉厚を想定	民製品のタンク 肉厚を想定	民製品のタンク 肉厚を想定	宇宙用のタンクを 想定

図11 Al-水推進系と他方式との比較 (50 kg 衛星 ΔV=26 m/s の場合 (※50 cm 立方体 125 L))

(2)粒径変化実験

粒径が小さいほど水素製造が優れており, 20 ~ 0[μm]の微粒子の場合, 短時間においても水素製造量は大幅に増加することが判明した。

(3)Al-Zn 合金と Al-Sn 合金の水素製造実験

Al-Sn 合金は常温で水と反応させて水素を製造ができる可能性がある。一方, Al-Zn 合金でも室温以上の温度で水素製造の可能性がある, Al-Zn 系に第 3 金属を添加した Al-Zn-X 系合金では Al-Sn 合金に匹敵する性能発現が期待できる。

(4)噴射試験

発生した水素ガスのみで理論上に近い比推力が得られる可能性が示された。また, 水素ガスに発生液を加えて噴射試験を実施したところ, ノズル (スロート径 0.5 mm) は閉塞せず, 比推力が増加 (水素+水では 639.4 s, 水素+30 % 実液では 523.7 s) することが判明した。発生液が推力増加に寄与する可能性がある。

(5)純 Al-水反応方式と他の方式との比較

純 Al-水反応を利用した方式は推進系として応用できる可能性があり, 他の方式 (水素ガスジェット, 窒素ガスジェット, ヒドラジンガスジェット) に比べ安全上でも有利であることが判明した。

Production of green hydrogen by reaction of aluminum and water, Proceedings of 19th Regional Symposium on Chemical Engineering(RSCE2012), A-13-1 ~ A-13-5, Bali, Indonesia.

(5)石川昂紀, 小林隆夫, 神田康晴, 杉岡正敏, 東野和幸, アルミ-水系反応による高圧水素発生と宇宙機推進システムへの適用, 第 54 回宇宙科学技術連合講演会要旨集(2010), 3H07.

(6)近藤光輝, 笹山容資, 東野和幸, 杉岡正敏, 宇宙機推進システムとしての Al/水系反応を利用した高圧水素製造に関する研究, 日本航空宇宙学会北部支部 2012 年講演会ならびに第 13 回再使用型宇宙輸送系シンポジウム(2012), JSASS-2012-H019.

(7)近藤光輝, 東野和幸, 杉岡正敏, 宇宙機推進システムとしての Al と水との反応を利用した常圧および高圧水素製造に関する研究, 第 54 回航空原動機・宇宙機推進講演会要旨集(2013), JSASS-2013-0033.

(8)小野寺英之, 杉岡正敏, 今井良二, 東野和幸, 増田井出夫, アルミ-水反応の衛星推進系への適用, 第 58 回宇宙科学技術連合講演会要旨集 (2014), 1J11.

(9)Charles D. Brown, Spacecraft Propulsion (AIAA Education Series), (1966) Chapter7, Table7.1.

参考文献

- (1) Y. Kanda, Y. Uemichi, K. Higashino, and M. Sugioka, New hydrogen production by mechano-chemical reaction of aluminum with water, Abstract of The 8th Asian Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies (APCSEE2011), p113, Adelaide, Australia.
- (2) Y. Kanda, S. Kondo, S. Ooya, T. Kobayashi, Y. Uemichi, K. Higashino, and M. Sugioka, Green hydrogen production by mechanochemical mixing of aluminum with water, Journal of Chemical Engineering of Japan, 44(2011), p803-808.
- (3) M. Sugioka, K. Higashino, Y. Uemichi, and Y. Kanda, Production of green hydrogen by mechanical mixing of aluminum with water using stainless steel reactor, Proceedings of The 4th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (2012), p675-676, Singapore.
- (4) M. Sugioka, K. Higashino, Y. Uemichi, and Y. Kanda,