

2021年度成果報告会

NEDO先導研究プログラム  
酸性地熱水等を用いた水素製造と  
元素分別回収に関する研究開発

(国) 東北大学

問い合わせ先  
東北大学環境科学研究科  
土屋範芳  
E-mail: Noriyoshi.Tsuchiya.e6@tohoku.ac.jp  
TEL: 022-495-6335

## 1. 期間

開始:2020年6月

終了:2021年3月

## 2. 最終目標

### **研究項目 A. 強酸性温泉水と廃アルミニウムの溶解反応による水素製造法の確立 および副生成物の処理法の開発 (水素製造)**

強酸性温泉水とアルミニウムの反応による水素発生を検討し、①水素生成反応に使用するアルミニウム、②外部からほとんどエネルギーを投入することなく動作する水素発生装置の検討および設計・開発、③この水素発生反応の過程で発生するであろう副生成物の3点に明らかにすることとした。

### **研究項目 B. 廃アルミニウムや碎石資源による強酸性温泉の中和とpH調整に伴うアルミニウム回収と希土類元素と有害元素の選択的沈殿による人工鉱床の形成に関する実証研究(中和と元素分別)**

玄武岩の変質に伴って形成された沸石やスメクタイトなどの粘土鉱物が、鉱排水の酸性溶液と反応してゆるやかな中和作用を及ぼすとともに、析出したそれらの成分が廃液中に溶解する重金属類と結合して沈殿し、結果として鉱排水の浄化に有効であることから、①鉱山排水の中和処理に有効である可能性、②レアメタル等の選択的沈殿による元素分別に関する研究、③パイロットレアメタル人工鉱床の試験研究を行った。

### 3.成果・進捗概要

#### 研究項目A: 水素製造

酸性温泉水と廃アルミニウムを用いて、水素を製造することができることを実験室ならびに現場実験の双方で確認し、そのための装置システムを考案した。水素製造、水素貯蔵ならびに燃料電池への供給を無電源で行うことのできる装置のプロトタイプを設計し、製造、試運転を行った。現時点において、製造－貯蔵－供給を完全に無電源自動化はできておらず、各ステップ毎に、手動によるサポートを必要としているが、規模を大きくし、水素発生量を増大させることにより、システム全体の安定性が増大して、所定の性能を有する装置システムを構築できると考えている。

#### 研究項目B: 中和と元素分別

1) 玄武岩試料を用いて、酸性温泉水のpH上昇（中和）が可能なこと、2) 玄武岩から有用金属ならびに希土類元素の溶出があり、元の酸性温泉水よりもこれらの元素の濃度が高くなること、3) pHの変化により、忌避元素や有害元素の選択的に沈殿除去できる可能性があることが明らかとなった。今後、玄武岩投入量、流通式反応装置の場合には、流速等の反応条件等を検討することにより、選択的に元素を濃集させる人工鉱床のための設計指針が得られると考えられる。

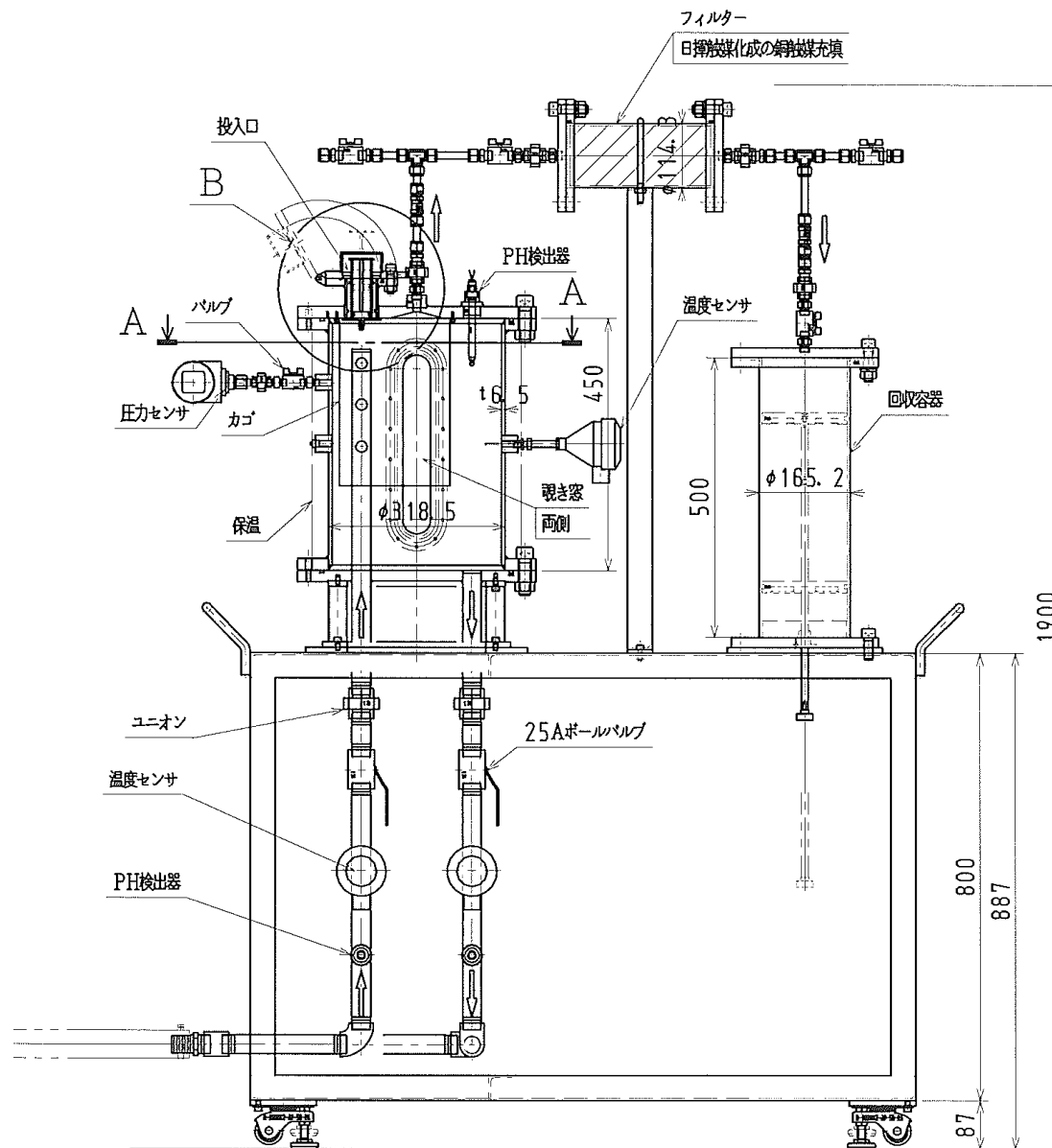
## 総 括

我が国の地熱エネルギー利用は、発電に偏っていたが、本研究を基盤として、地熱直接利用の新しい展開が期待できる。本研究により、水素製造、ならびにレアメタル、希土類元素の人工鉱床の設計指針が得られたことから、より実証的な研究へと展開する必要がある。

また、玉川温泉水は、“毒水”として、江戸時代からその処理については多くの対策が講じられてきた。現在では、中和処理施設と、下流のダム completionにより、一定の成果を収めてはいるが、その維持・管理には膨大な費用を必要としている、一方で、玉川温泉水は、上流部にある宿泊施設での浴用に利用されているだけで、ほぼ全量が排水として下流に流出している。この酸性温泉水を資源としてとらえて、活用することにより、新たな地域振興の道が開けることを期待したい。

## A. 強酸性温泉水と廃アルミニウムの溶解反応による水素製造法の確立および副生成物の処理法の開発

### 実証装置

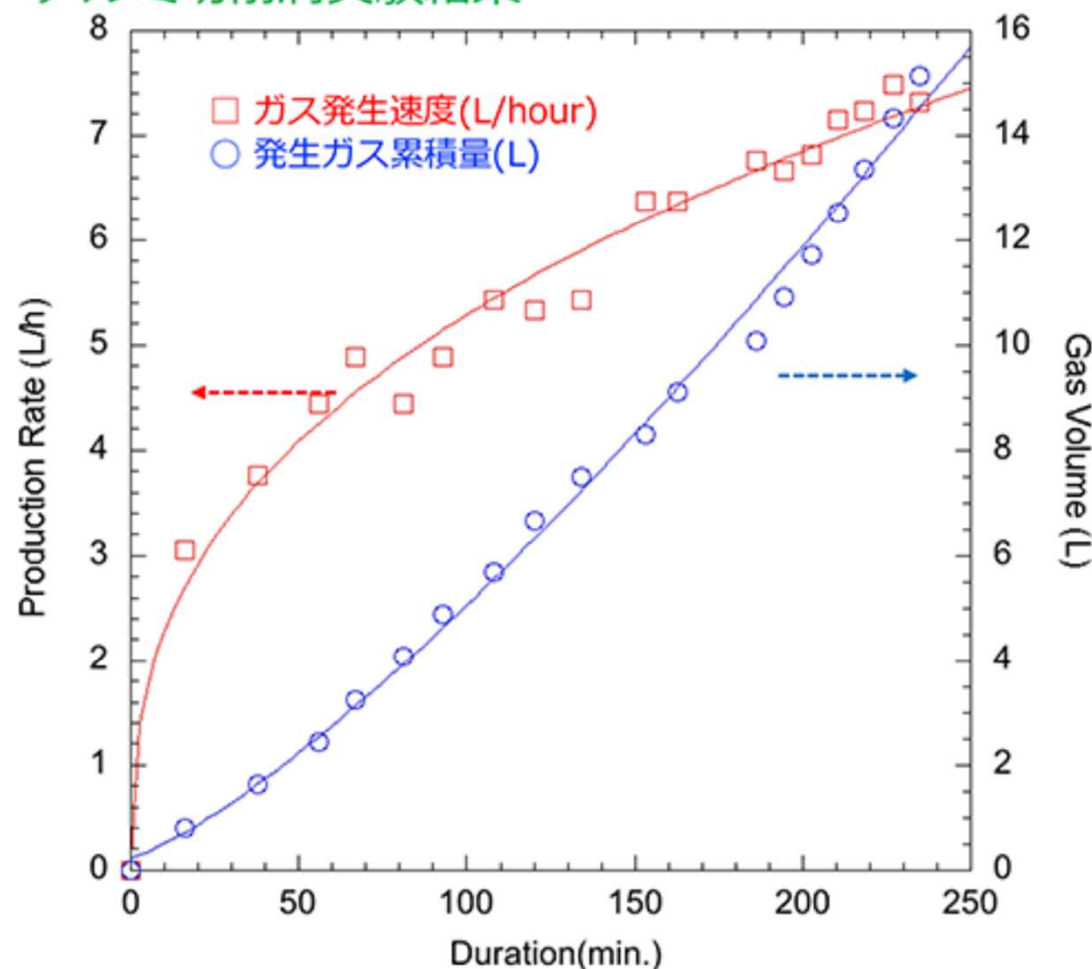


### 原型装置からの改良点

1. 内部圧力を水頭圧ではなく、  
入口流量と出口流量で制御する。  
→将来的に自動制御をおこないたい
2. 細かい水素気泡を成長させる  
ため、反応容器内に旋回流を生  
じさせる事によって、気泡を容  
器中心付近に集中させ、気泡の  
成長を試みる。  
→水素の捕集効率を少しでも上  
昇させる
3. アルシリングス除去のため、発  
生ガスを貯留容器に移送する際  
に、除去フィルターを通過させ  
る。  
→実用化には必須

## 原型装置による玉川中和処理施設での現場実験

### アルミ切削屑実験結果



図A-2-5 アルミニウム源として廃アルミニウム屑を使用した玉川温泉における実験結果

234分間の反応で、15.1Lの水素を生成した。

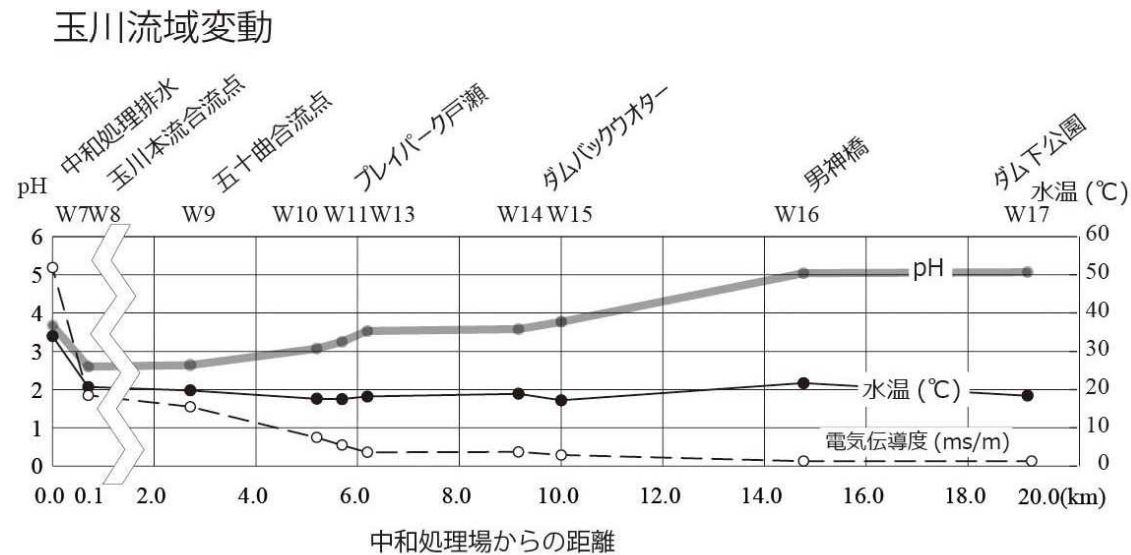
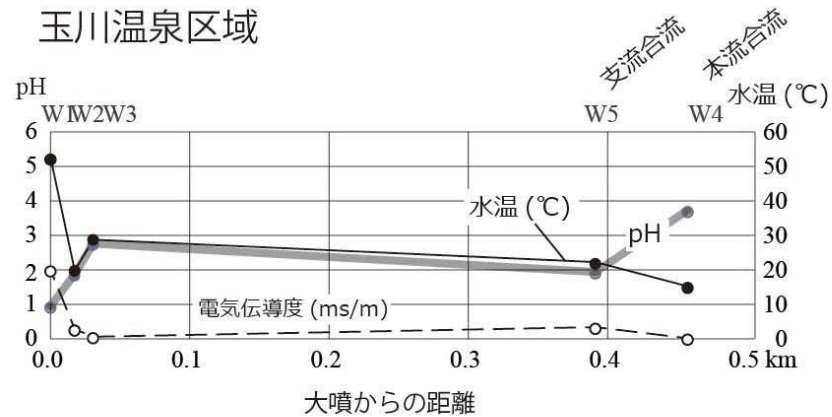
ガス生成速度については実験初期で3L/h、実験終末期は7.3-7.5/hを示した。

生成速度については、アルミニウムの反応が進むにつれて一定値に収束するものと考えられる。また、反応温度とアルミニウム量にも比例すると考えられる。

アルミニウム切削屑を用いても水素が発生する。

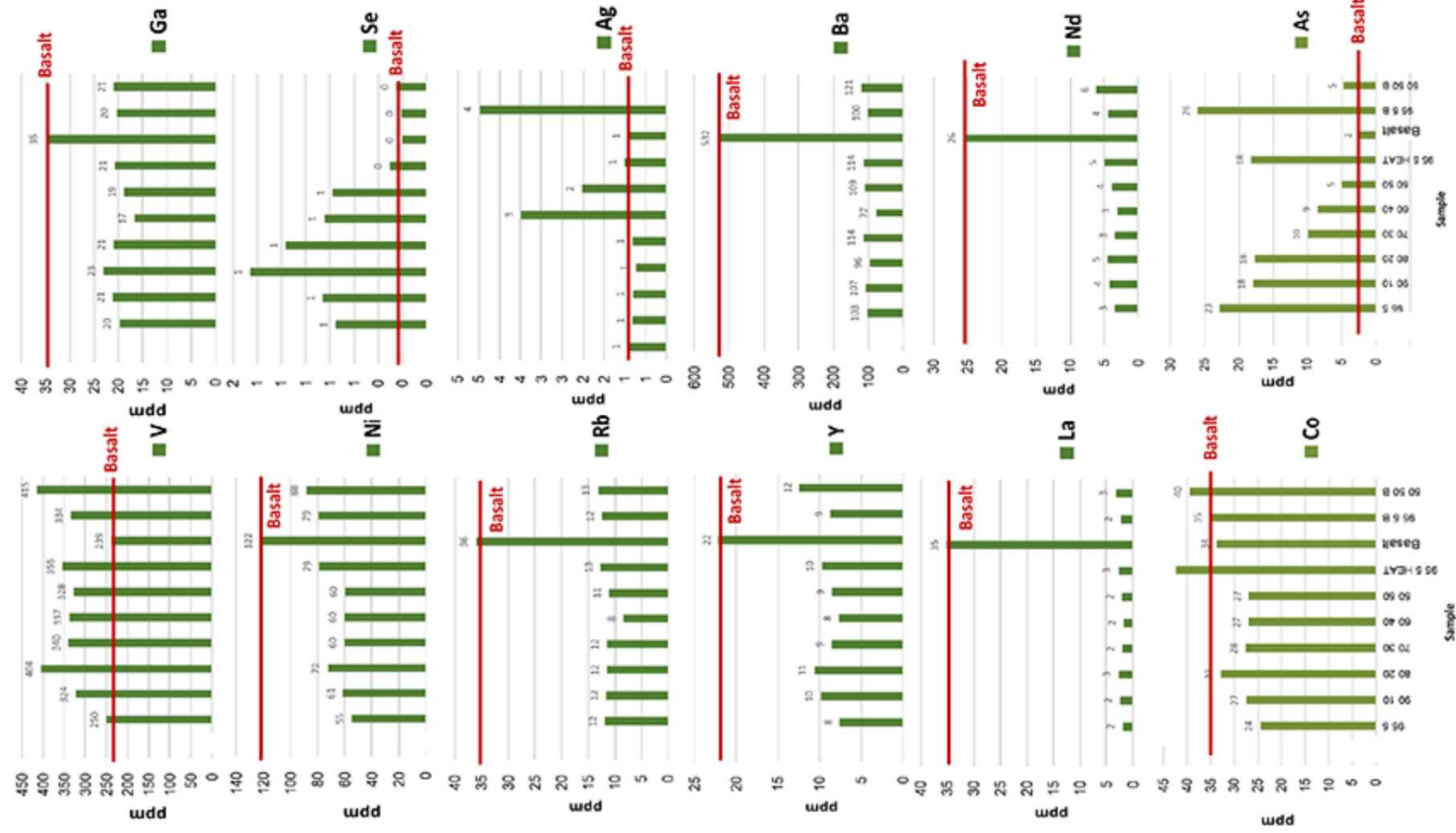
仮に7.5L/hとした場合、この条件では**24時間で180Lの水素**が発生することが可能である。

## B. 廃アルミニウムや碎石資源による強酸性温泉の中和とpH調整に伴うアルミニウム回収と希土類元素と有害元素の選択的沈殿による人工鉱床の形成に関する実証研究



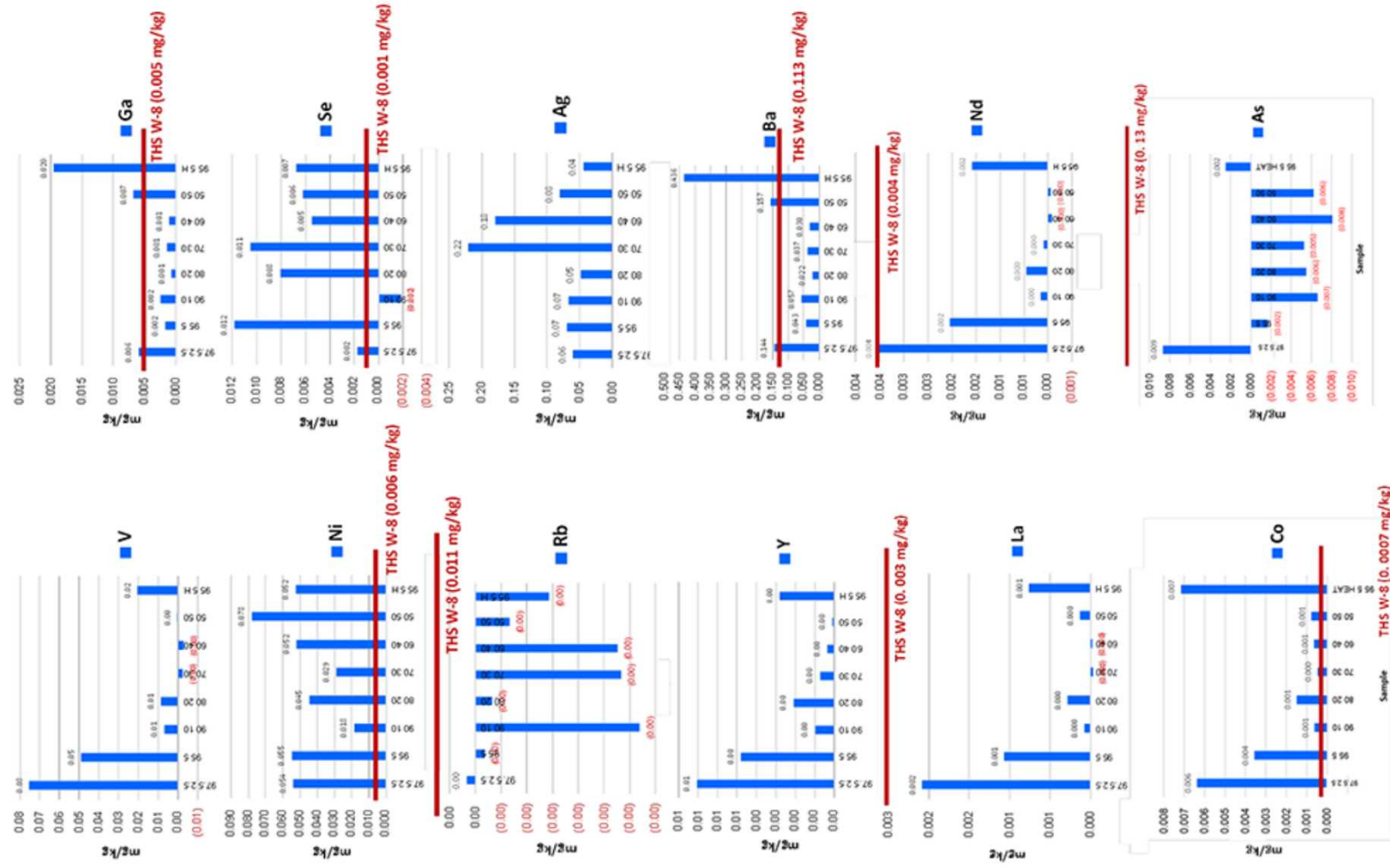
河川水質変動調査





残留玄武岩中の希土類元素等の含有量（もとの玄武岩との比較）





反応溶液の組成（玉川温泉との比較）

# 温泉沈殿物

表B-2-4 温泉沈殿物分析結果 (XRF)

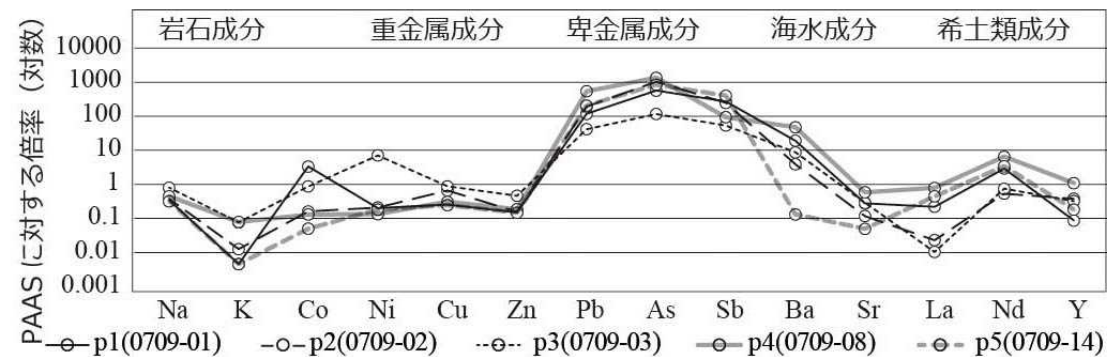
	V (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	S (%)			
0709-01	18.5	13.0	77.6	11.1	12.7	12.8	5,687	249	n.d.	55.6	2.4	Excess	黄色沈殿物		
0709-02	5.60	0.138	3.73	11.6	33.4	13.4	10,459	320	n.d.	23.6	10.3	Excess	オレンジ沈殿物		
0709-03	19.9	1406	20.2	390	44.3	39.7	1,173	5.25	8.17	57.7	8.73	7.78	青緑バイオマット		
0709-08	37.2	46.0	3.02	7.45	15.5	16.0	13,547	285	14.1	117	29.6	30.4			
0709-14	19.3	21.1	1.16	10.1	12.4	12.6	8,463	438	n.d.	86.3	4.96	Excess	浴槽湯花		
	Zr (ppm)	Cd (ppm)	Nb (ppm)	Sn (ppm)	Sb (ppm)	I (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)
0709-01	65.2	n.d.	2.30	11.0	274	11.5	22.3	12,544	8.47		12.3	94.0	2,358	0.02	n.d.
0709-02	93.7	n.d.	2.38	10.6	248	6.92	1.67	2,558	0.89	1.86	2.56	17.2	3,876	0.02	n.d.
0709-03	208.4	n.d.	8.01	7.05	53.9	12.76	18.72	5,705	n.d.	3.93	6.14	23.99	836	0.05	n.d.
0709-08	261	18.5	1.87	13.3	94.2	46.0	99.3	31,222	30.1	7.41	35.6	209	10,865	0.02	n.d.
0709-14	60.5	n.d.	3.27	16.3	405	13.5	24.0	14,919	17.0	7.09	15.5	110	4,122	0.02	n.d.
							n.d.	検出限界未満	Excess	多量測定不可					



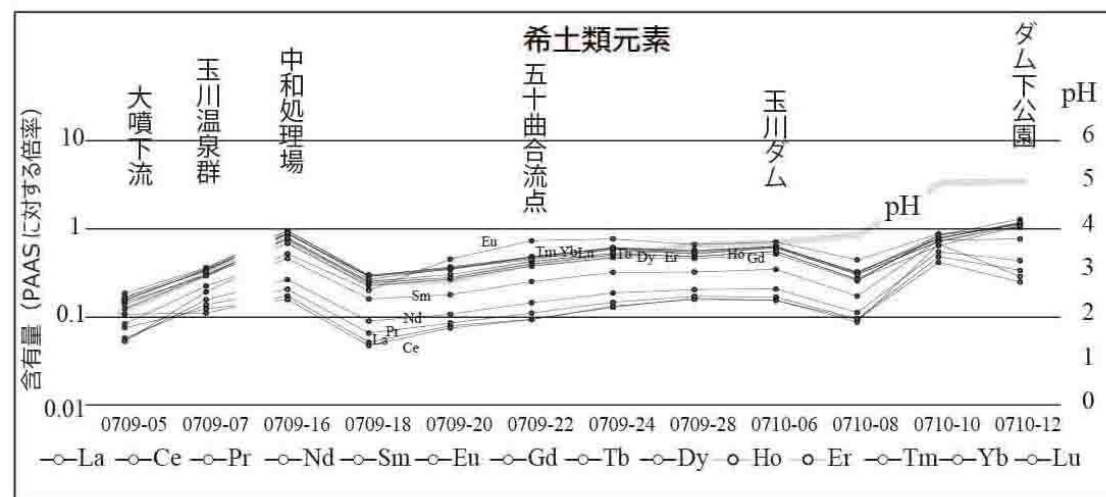
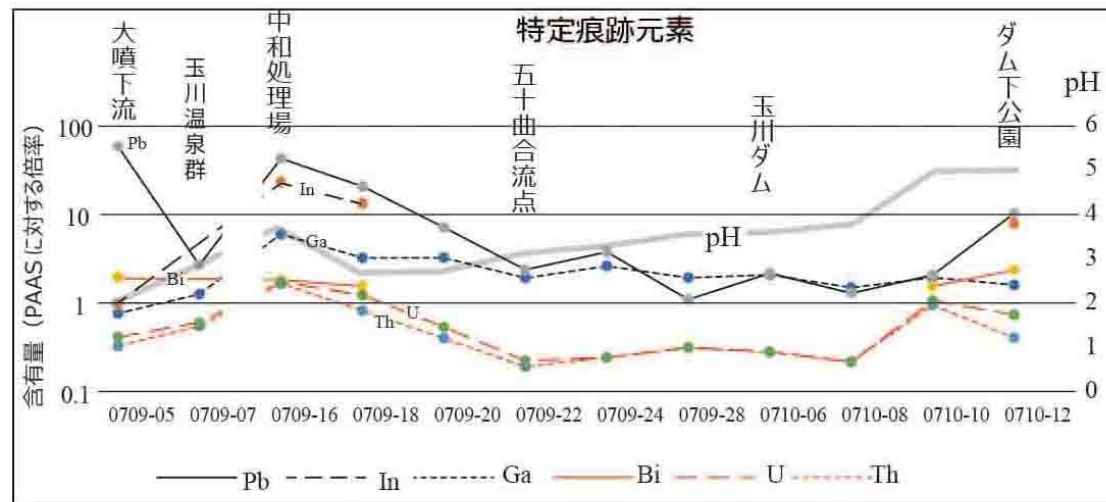
明らかに多い



やや多い



温泉沈殿物の元素群の特性



底質の流域変動（特定痕跡元素およびレアアース）

## 水素関連 (研究項目A)

Temperature- and pH-dependent mechanism of hydrogen production from hydrothermal reactions of sulfide, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 18679 -18687 , 2012 , Putri Setiani, Noriaki Watanabe, Atsushi Kishita, and Noriyoshi Tsuchiya, 10.1016/j.ijhydene.2012.10.013

Mechanisms and kinetic model of hydrogen production in the hydrothermal treatment of waste aluminum. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 7, 2013, Putri Setiani, Noriaki Watanabe, Rina Riana Sondari, Noriyoshi Tsuchiya

Utilization of Geothermal Hot Spring for Hydrogen Production by Al-H<sub>2</sub>O Hydrothermal Reaction, Journal of Geothermal Research Society of Japan, 41, 101-108, 2018, Vani Novita Alviani, Takuya Kosaka, Masahiro Uno, Masahiro Oba, Nobuo Hirano, Noriaki Watanabe, Noriyoshi Tsuchiya and Hanae Saishu.

Mechanisms and possible applications of the Al-H<sub>2</sub>O reaction under extreme pH and low hydrothermal temperatures International Journal of Hydrogen Energy, 44, 29903 – 29921, 2019, Vani Novita Alviani, Putri Setiani, Masaaki Uno, Masahiro Oba, Nobuo Hirano, Noriaki Watanabe, Noriyoshi Tsuchiya, Hanae Saishu, 10.1016/j.ijhydene.2019.09.152

Local initiative hydrogen production by utilization of aluminum waste materials and natural acidic hot-spring water, Vani Novita Alviani, Nobuo Hirano, Noriaki Watanabe, Masahiro Oba, Masaaki Uno, and Noriyoshi Tsuchiya\*, Applied Energy, accepted.

## 水質とレアメタル関連(研究項目B)

The role of hydrous ferric oxide precipitation in the fractionation of arsenic, gallium, and indium during the neutralization of acidic hot spring water by river water in the Tama River watershed, Japan, Geochimica Cosmochimica Acta 86, 367-383, 2012, Yasumasa Ogawa, Daizo Ishiyama, Naotatsu Shikazono, Kenta Iwane, Masahiro Kajiwara and Noriyoshi Tsuchiya, 10.1016/j.gca.2012.03.009.

Fractionation and Deposition of Indium and Arsenic from the Kusatsu and Tamagawa Acidic Hot Springs, Japan: Possible Man-Made Analogues for Rare Metal Concentrations onto Lake Beds? Economic Geology, 108, 1641-1656, 2013, Ogawa, Daizo Ishiyama, Naotatsu Shikazono, Kenta Iwane, Masahiro Kajiwara, and Noriyoshi Tsuchiya

苦鉄質砕石岩を用いた酸性温泉水の中和に伴うレアメタルおよびヒ素、鉛の挙動に関する基礎的研究, Journal of MMIJ Journal of MMIJ, 134, 53-59, 2018, 岡田宏信, 大庭雅寛, 山田亮一, 土屋範芳 10.2473/journalofmmij.134.53.

Fractionation of rare earth elements (REEs) and actinides (U and Th) originating from acid thermal water during artificial and natural neutralization processes of surface waters, Geochimica Cosmochimica Acta, 249, 247-264, 2019, Yasumasa Ogawa, Daizo Ishiyama, Naotatsu Shikazono, Kenta Iwane, Tomonori Hoshino, Masahiro Kajiwara, Noriyoshi Tsuchiya, Bernhardt Saini-Eidukat, Scott A. Wood , 10.1016/j.gca.2019.01.030