

都市ごみ焼却灰からの水素ガス発生に伴う金属アルミの存在形態の変化に関する研究

九州大学大学院工学府
九州大学大学院工学研究院

〃

学生会員 〇酒匂 一樹
Amirhomayoun Saffarazadeh
フェロー会員 島岡 隆行

1. はじめに

我が国では年間約 4,500 万トンの都市ごみが発生し、それらの 74.5%は焼却処理される¹⁾。発生する焼却灰はアルミニウムや鉄をはじめとした様々な種類の金属を含有している。また、焼却灰中の金属は水との反応により水素ガスを発生することが知られている²⁾。特に、アルミニウムは他の金属に比べて水素発生への寄与が大きいことが確認されている³⁾。しかし、金属アルミニウム（以下、金属アルミと略す）の水和反応が進行するにつれて、金属アルミは腐食し、不動態被膜を形成する⁴⁾ことから、金属アルミと水の反応が妨げられ、水素発生が減少が生じる。焼却灰中の金属アルミの不動態被膜形成メカニズムを解明し、不動態被膜形成を抑制できれば水素ガス発生効率の上昇につながり、焼却灰から水素を安定的に回収することが可能と考えられ、循環型社会構築に対してだけでなくエネルギー問題という観点からみても非常に有益である。本研究では金属の不動態被膜形成機構の解明に資する知見を得ることを目的とし、水素ガス発生実験を行い、水素ガス発生に寄与する焼却灰中のアルミニウムの水素発生実験前後における存在形態の把握、水素ガス発生量と焼却灰中の金属アルミ含有量との相関関係の考察を行った。

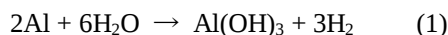
2. 実験概要

2. 1 実験試料

A 清掃工場から採取した都市ごみ焼却灰を絶乾状態にし、ふるい分けしたもののうち $2\text{mm} < d < 4.75\text{mm}$ 、 $d > 4.75\text{mm}$ の粒径のものを用いた。

2. 2 焼却灰粒子中の金属アルミ分布の調査および推定水素発生量の算出

観察には図-1 のように焼却灰を薄片試料にしたものを用いた。焼却灰には図-2 のようにストーカ炉の後燃焼段階において冷却されて固まってできた硬い部分(melt product)、灰押出し装置内に存在する浮遊物質が melt product に物理的に付着してできた軟らかい部分(quench product)が存在する。偏光顕微鏡で観察した試料の画像を画像解析ソフト Winroof(三谷商事株式会社)を用いて分析し、試料中の melt product、quench product に含まれている両者の面積に対する金属アルミの面積比をそれぞれ算出した。また、試料中の全アルミニウム含有量および金属アルミ含有量を測定した。水と反応すると考えられる quench product に存在する金属アルミの含有量を melt product および quench product それぞれの金属アルミの面積の比較と金属アルミ含有量測定結果から算出し、式(1)の化学反応式を用いて、推定水素発生量を算出した。



2. 3 焼却灰からの水素発生量算出

焼却灰 100g と水を容器に入れ、密封し、OxiTop (WTW 社)を用いて容器内の経時的な圧力変化を測定し、状態方程式からガス発生量を求めた。図-3 に実験装置、表-1 に実験条件を示す。また、12 時間ごとにセプタムからガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて発生ガス中の水素含有率を測定し、水素発生量を算出した。

2. 4 XRD による水素発生実験前後での分析

水素発生実験前後の試料について、X 線回折 (XRD) 分析装置を用いて鉱物の同定を行い、試料中のアルミニウムの化合形態の変化を考察した。



図-1 薄片試料

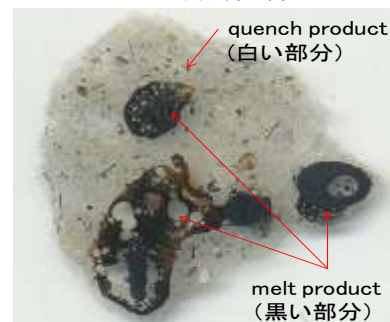


図-2 焼却灰画像



図-3 実験装置図

表-1 実験条件

L/S(-)	5
温度(°C)	25
時間(h)	72

3. 研究結果と考察

3. 1 焼却灰粒子中の金属アルミ分布の調査および推定水素発生量の算出

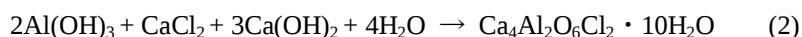
表-2 に金属アルミの試料全体に対する面積比の算出結果、表-3 に全アルミニウム含有量および金属アルミ含有量測定結果を示す。表-2 及び表-3 の結果から面積比と含有量の間には相関関係があるといえ、アルミニウム含有量、金属アルミ含有量ともに $2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$ の粒径の方が高かった。melt product と quench product を比較すると、両粒径区分ともに melt product の金属アルミ含有量の方が高かった。灰押し装置内において、硬い部分である melt product に存在する金属アルミは水分と接触しづらいため、反応せずに金属アルミが残っているためであると考え。quench product 中の金属アルミの含有量は粒径 $2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$ の方が高かった。また、水素発生に寄与すると考えられる quench product 中の金属アルミ含有量から推定水素発生量を算出した結果、温度 25°C 条件下において、粒径 $2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$ は 27ml 、粒径 $d>4.75\text{mm}$ は焼却灰 1g 当たり 23ml であった。

3. 2 金属アルミ分布の違いによる水素発生量の変化の考察

水素発生実験の結果を図-4 に示す。金属アルミ含有量、quench product に存在する金属アルミとともに、より高かった粒径 $2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$ の試料の方が 72 時間経過した時点での累計水素発生量は高かったが、48 時間付近までは $d>4.75\text{mm}$ の試料の方が高い結果となった。48 時間までは金属アルミ全体に対して quench product に存在する金属アルミの割合が高い粒径の方が水素発生量が多く、72 時間という範囲でみると金属アルミ含有量が高いほど水素発生量が多いという結果が得られた。しかし、推定水素発生量と比較すると極めて微量の水素しか発生しておらず、反応の序章にすぎないため、より長いスパンで実験の経過をみる必要があると考える。

3. 3 XRD による水素発生実験前後での分析

図-5 及び図-6 に水素発生実験前後での XRD 分析結果を示す。金属アルミが水と反応して生成される $\text{Al}(\text{OH})_3$ は粒径 $2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$ の試料では実験前後においてピークは同定できなかった。粒径 $d>4.75\text{mm}$ の試料では実験前で確認できたピークが実験後では同定できなかった。焼却灰中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が式(2)の反応をすることで生成される Hydrocalumite は粒径 $2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$ の試料、 $d>4.75\text{mm}$ の試料両者とも実験後の方がピークが大きくなっていた。これらのことから粒径が小さく水と反応しやすい試料は実験前の段階で既に $\text{Al}(\text{OH})_3$ からさらに反応が進行し、Hydrocalumite となっており、粒径が大きい試料においても実験によって $\text{Al}(\text{OH})_3$ が反応して Hydrocalumite となったと考えられ、その反応は速やかで、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の状態で存在するアルミニウムは少ないと考える。



4. まとめ

(1) 水素発生実験において 48 時間までは金属アルミ全体に対して quench product に存在する金属アルミの割合が高い粒径の方が水素発生量が高く、72 時間という範囲でみると金属アルミ含有量が高いほど水素発生量が多いという結果が得られたが、より長いスパンで実験を行う必要がある。

(2) 不動態被膜である $\text{Al}(\text{OH})_3$ がさらに水と反応し、Hydrocalumite が生成されることが確認された。その反応は速やかで、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の状態で存在するアルミニウムは少ないと考えられる。

[参考文献] 1) 環境省：日本の廃棄物処理 平成 22 年度版, 2013 2) 高月紘ら：集じん灰バンカーにおける爆発事故原因の究明, 第 8 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 137-139, 1987 3) H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, M. Ni : A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, pp. 845-853, 2009 4) 児島洋一ら：アルミニウムの腐食のおはなし その 6, Furukawa-Sky Review, No. 7, pp. 38-44, 2011

表-2 面積比の算出

粒径	金属アルミ (melt)(%)	金属アルミ (quench)(%)	quench/melt (%)
$2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$	1.14	0.68	37
$d>4.75\text{mm}$	0.40	0.38	49

表-3 アルミニウムの含有量

粒径	全アルミ (Wt%)	金属アルミ (Wt%)	金属アルミ (quench)(Wt%)
$2\text{mm}<d<4.75\text{mm}$	6.6	4.8	1.8
$d>4.75\text{mm}$	5.5	3.5	1.7

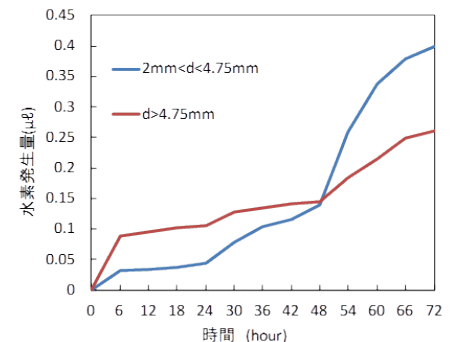


図-4 累計水素発生量

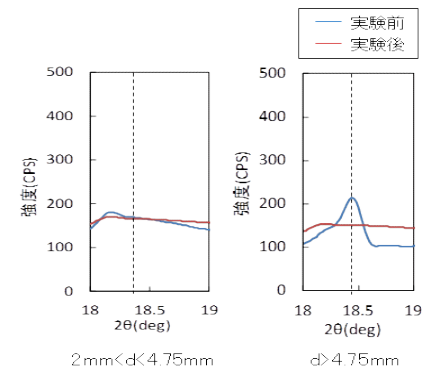


図-5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ のピーク変動

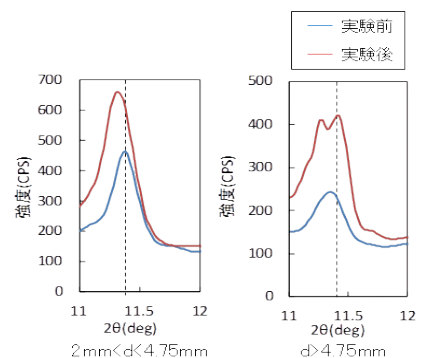


図-6 Hydrocalumite のピーク変動