

アルミニウムおよび水酸化ナトリウム添加による一般廃棄物焼却灰からの水素ガス発生促進の検討

九州大学大学院工学府 ○学生会員 三宅雅靖
九州大学大学院工学研究院 正会員 小宮哲平
九州大学大学院工学研究院 フェロー会員 島岡隆行

1. はじめに

我が国では年間約 430 万 t の一般廃棄物焼却残渣が発生している¹⁾。一般廃棄物焼却灰（以下、焼却灰と呼ぶ）は 3～5%の金属アルミニウムを含むため²⁾、強アルカリ性を示す焼却灰と水が接触すると、金属アルミニウムの水和反応により、水素ガスが発生する³⁾。焼却灰から積極的に水素ガスを発生させ、回収することは、新たなエネルギー源として期待される。水素ガス回収システムの実用化には短時間で大量の水素ガスを発生させる必要がある。金属アルミニウムの腐食（水和反応）速度は溶液の pH が高いほど大きくなる⁴⁾。本研究では、焼却灰からの水素ガス発生量及び発生速度の増大を図る方法として、①リサイクルに回っていないアルミニウムの有効利用（焼却灰と水の混合溶液に添加）、②水酸化ナトリウムの添加に着目し、水素ガス発生に及ぼす影響を検討した。また、水素ガス回収システムにおける廃液量を減少させるために液固比の検討を行った。

2. 試料及び方法

2015 年 12 月に K 清掃工場（270t/日×3 炉、ストーカ炉）の空冷された 9.5mm 以下の焼却灰を試料とした。強熱減量は 1.76%、金属アルミニウム含有量は 2.7%であった。また、K 清掃工場のストーカの隙間から落下したアルミニウムを採取し、5～10mm 程度に細断したものをアルミニウム添加実験に用いた。

図-1 に実験装置模式図を示す。恒温攪拌装置の容器内で焼却灰と純水もしくは水酸化ナトリウム水溶液を焼却灰に対して液固比 5 で混合したものを試料温度 50℃、攪拌翼によって攪拌強度 600rpm で攪拌し、発生した水素ガス量を微小ガス流量計（MGC-1V3PMMA、Ritter）で計測した。実験期間は水素ガスの発生が止まるまでとした。焼却灰量は 500g とした。

2. 結果及び考察

3.1 アルミニウム添加による水素ガス発生量増加

実験開始から水素ガスの発生が終了するまでの累積水素ガス発生量を総水素ガス発生量と定義する。図-2 に焼却灰に対してアルミニウムを添加した際の総水素ガス発生量を示す。0, 2, 10, 15 および 20%添加ケースの実験開始から水素ガス発生が終了するまでの時間はそれぞれ、13.7, 15.7, 8.4, 16.4 および 21.9 日であった。10%以上のアルミニウムを添加したケースでは水素ガス発生量は 100m³/t-ash を超える結果になった。添加したアルミニウムの金属アルミニウム純度が 100%でありそれらが全て反応したと仮定し、実際に反応した水素ガス発生量との比率を添加アルミニウム反応効率と呼ぶ。10%添加のケースは添加無しのケースに比べて水素ガス発生量が 124.4 m³/t-ash 増加するが、本実験ではその 67%である 83.7 m³/t-ash の増加であった。同様に 2%添加のケースでは 23%、15%添加のケースでは 49%、20%添加のケースでは 42%の増加であったことから、添加アルミニウム反応効率にはピークが存在した（図-2）。実際にはアルミニウムの金属アルミニウム純度は 100%ではないと考えられるが、これらの結果から水素ガス発生に対して効率的なアルミニウムの添加量の存在が示唆された。

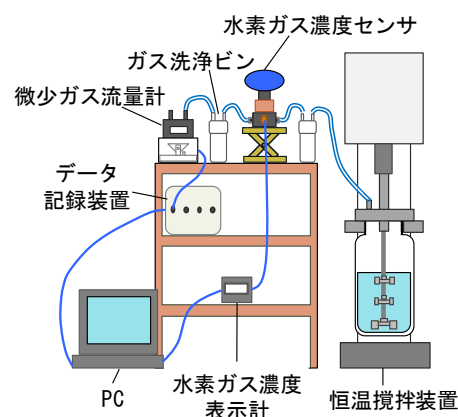


図-1 水素ガス発生実験装置

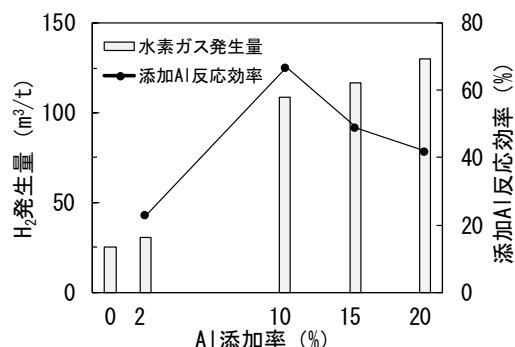


図-2 アルミニウム添加による総水素ガス発生量の増加

3.2 水酸化ナトリウム水溶液による水素ガス発生促進

図-3 に水酸化ナトリウム水溶液と焼却灰を混合した際の水素ガス発生量を示す。pH は純水のケースで 11.4、1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液のケースで 14.0 であった。pH=14.0 のケースでは総水素ガス発生量は 23.9m³/t-ash であり、pH=11.4 のケースと比べて水素ガス発生量は増加しなかった。しかし、実験開始から 1 日目までの水素ガス発生量は pH=14.0 のケースで 22.9m³/t-ash、pH=11.4 のケースでは 8.2m³/t-ash であった (図-4)。これは、pH=14.0 のケースでは総水素ガス発生量の 96%が 1 日で発生し、pH=11.4 のケースでは 33%が発生したことになる。このことから、高 pH である水酸化ナトリウム水溶液を焼却灰と混合することで 1 日で水素ガス発生がほぼ終了することが示された。また、本研究で用いた焼却灰に含まれる金属アルミニウムが全て反応したと仮定すると 33.6m³/t-ash の水素ガスが発生する。pH=11.4 および 14.0 のどちらのケースも焼却灰中の金属アルミニウムの 70%以上が反応した結果となった。

次に、焼却灰に対して 8%のアルミニウムを添加し、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変えて水素ガス発生実験を行った。0.5mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いたときの pH は 13.6、1mol/L のケースでは 14.0 であった。pH が低下すると総水素ガス発生量は減少した (図-3)。また、実験開始から 1 日目までの水素ガス発生量も pH が低下することで減少した。しかし、両ケースとも 1 日の水素ガス発生量は総水素ガス発生量に対して 85%を超える結果であった。このことから、水酸化ナトリウム水溶液は水素ガス発生速度の増加に非常に有効であるが、水酸化ナトリウム添加量が水素ガス発生量に影響を与えることが示された。

3.3 水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合の液固比による水素ガス発生への影響

アルミニウムを焼却灰に対して 8%添加し、1mol/L の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて、液固比 3 および 5 で水素ガス発生実験を行った。液固比 3 のケースでは 27.4m³/t-ash であり、液固比 5 のケースで 83.7m³/t-ash であった。水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、液固比が小さくなることで水素ガス発生量が減少した。アルカリ溶液中の硫酸イオン濃度が高くなるとアルミニウムの点腐食が減少することが知られている⁵⁾。液固比が小さくなることで、硫酸イオンの濃度が増加し、アルミニウムの腐食を阻害している可能性が示唆された。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 10%以上のアルミニウム添加によって 100m³/t-ash を超える水素ガスが発生したが、添加アルミニウム反応効率は添加率 10%で最大であった。
- 2) 水酸化ナトリウムを添加しても総水素ガス発生量の大幅な増加は見られなかったが、1 日での水素ガス発生量は約 3 倍に増加した。
- 3) 金属アルミを 8%添加し、さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加したケースの結果から、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が小さくなると総水素ガス発生量は減少することが示唆された。
- 4) 水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合に液固比を小さくすると水素ガス発生量が減少した。本研究では液固比 3 のケースは液固比 5 のケースに比べて約 1/3 の水素ガス発生量であった。

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP16H04438 (都市ごみ焼却灰中の金属アルミニウムからの水素ガス発生特性の解明とエネルギー回収、研究代表者：島岡隆行) の助成を受けたものである。(株)タクマの皆様には当技術の実用化の観点から技術的助言を頂いた。記して謝意を表する。

[参考文献] 1) 環境省, 一般廃棄物処理実態調査 平成 28 年度. 2) Amirhomayoun Saffarzadeh, et al., Aluminum and aluminum alloys in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash: A potential source for the production of hydrogen gas, Hydrogen Energy, 41, 820-831, 2016. 3) 高月紘, 集じん灰バンカー爆発事故の教訓, 廃棄物学会誌, 5, 441-448, 1994. 4) R.D. Armstrong, V.J. Braham, The mechanism of aluminum corrosion in alkaline solutions, Corros Sci, 38, 1463-1471, 1996. 5) S.-i. Pyun, et al., Effects of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution, Corrosion Science, 41(4), 653-667, 1999.

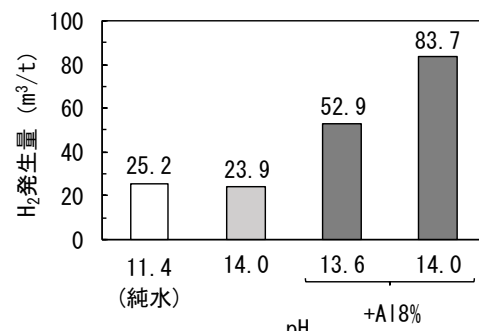


図-3 総水素ガス発生量

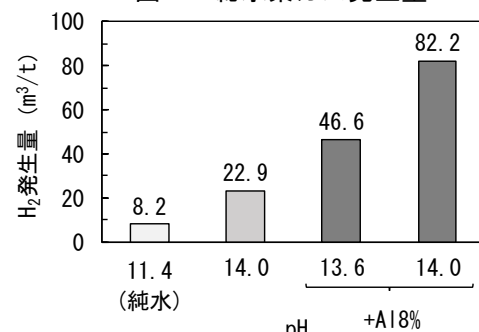


図-4 実験開始から 1 日目までの水素ガス発生量