都市ごみ焼却灰からの水素回収に伴う廃液・残渣の循環利用に関する研究

九州大学工学部 ○学生会員 菱川 大
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390万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（以下、金属Alと呼ぶ）を含み、かつ強アルカリ性を示すため、焼却灰が水と接触すると水素ガスが発生する[2]。この現象により、焼却灰から積極的に水素ガスを発生させ回収するシステムが考えられており、水素ガスを大量にかつ短時間で回収するために、水酸化ナトリウムの添加や、循環利用されていない金属Alの添加が検討されている[3]。しかし、水酸化ナトリウムと金属Alを同時に利用した場合の検討は十分に行われておらず、また水素ガス回収後に必要となる残渣や廃液の処理についても十分に検討されていない。本研究では、(1)水酸化ナトリウム添加時における金属Alの最適添加率の検討、(2)廃液を水素ガス回収システムで用いる水酸化ナトリウム水溶液の代替液として再利用することの検討、および(3)水素ガス発生後の残渣のセメント原料としての利用可能性の検討を行った。

2. 試料及び方法

2.1 試料

2018 年 8 月に採取された K 清掃工場の焼却灰を利用した。目視で分かる程度の大きなガラスや金属片は取り除き実験を行った。水素ガス発生促進のために使う金属 Al については、アルミホイルを使用し、一辺 5～10 mm サイズに細断して使用した。

2.2 実験方法

(1) 水素ガス測定方法　図-1 に実験装置の模式図を示す。恒温撹拌装置のガラス容器部分を、ラバーヒーターで側面を被覆したアクリルカラム（内径 14cm、長さ 30cm）で代替したものを用いた。このアクリルカラム容器内で焼却灰、水酸化ナトリウム水溶液、アルミホイルを撹拌した。恒温攪拌装置のガス流出口から水素ガス濃度センサと湿式ガスメータを接続し、水素ガス濃度と全ガス流出量を計測し、水素ガス発生量を把握した。温度調節はラバーヒーターで行った。実験前に容器の密閉性を確認した。

(2) 金属 Al 反応効率実験　焼却灰と水酸化ナトリウム水溶液（1mol/L）の液固比を 5、温度を 50℃、撹拌強度を 600 rpm、焼却灰の量を 500 g とした。金属 Al 添加率を 0%、2%、4%、6%とした。実験時間は 20～24 時間とした。今回は、水素ガス回収システムを設置した場合の採算性の目安である 100 m^3/t [3] を目標とした。

(3) 廃液の再利用可能回数の検討　廃液の pH を調整した溶液と焼却灰の液固比を 5、温度を 50℃、撹拌強度を 600 rpm、焼却灰を 500 g とし、金属 Al 添加量は 6 %とした。pH 調整では、廃液と純水の合計量が 2.5 L となるように純水を加え、水酸化ナトリウム水溶液（1 mol/L）の pH（13.83）と同じとなるように水酸化ナトリウムを加えた。

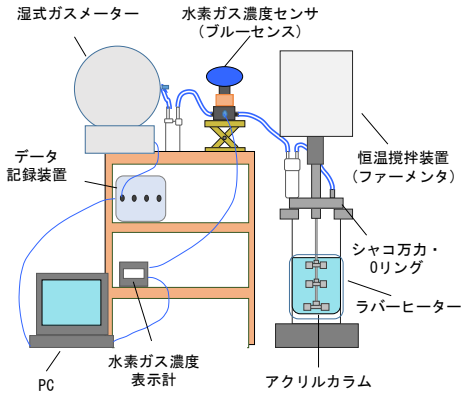

図-1　実験装置

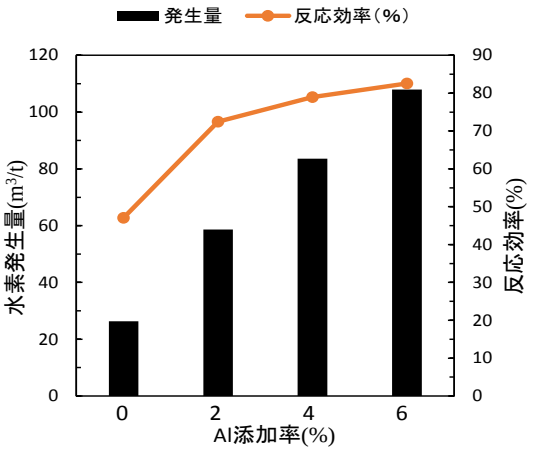

図-2　水素ガス発生量と
アルミニウム添加率の関係

(4)水素ガス発生後の残渣のセメント原料化実験　(2)の実験で用いた金属 Al 添加率ごとの水素ガス発生後の残渣、(3)の実験で用いた廃液利用回数ごとの水素ガス発生残渣の組成を調査し、普通ポルトランドセメントの原料として利用できることがわかっている元の焼却灰と比較した。

表-1　pH 調整の条件

pH調整ケース	廃液（ℓ）	純水（ℓ）	NaOH（g）
NaOH＋純水	0	2．5	100
NaOH＋廃液（1回目）	1．5	1	50
NaOH＋廃液（2回目）	1．5	1	55
NaOH＋廃液（3回目）	1．5	1	50

※（）内は廃液利用回数

3. 結果及び考察

3.1　Al 添加率による水素ガス発生量の比較

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した。**図-2** に焼却灰に対して金属 Al を 0、2、4、6％添加した際の総水素ガス発生量を示す。金属 Al 添加率 6％の場合、総水素ガス発生量は 108 m^3/t であり、目標値 100 m^3/t を超える結果になった。総水素ガス発生量の 98 ％が発生した時間は、金属 Al 添加率 0、2、4、6％でそれぞれ 5.1、3.5、2.3、1.6 時間であった。添加した金属 Al と焼却灰中の金属 Al （焼却灰の 4.5 ％）がすべて反応したと仮定した水素発生量と、実際に反応した水素ガス発生量との比率を水素ガス発生効率と呼ぶ。発生効率は金属 Al 添加率 0、2、4、6％ではそれぞれ 47、72、79、83％であった。金属 Al 添加率 0～6 ％では、金属 Al 添加量が多いほど、水素ガス発生効率がよいという結果が得られた。

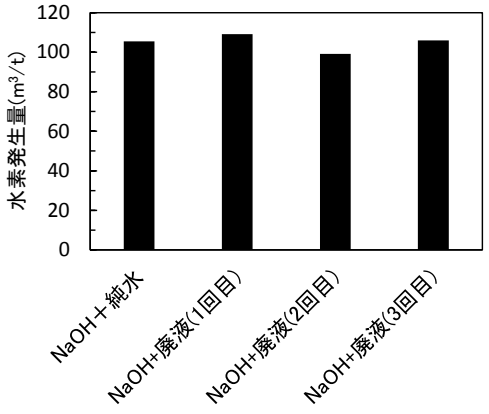

図-3　廃液循環利用回数における水素ガス発生量

3.2　水素ガス発生後の廃液再利用による水素ガス発生量の比較

表-1 に pH 調整の条件、**図-3** に廃液再利用回数毎の総水素ガス発生量を示す。総水素ガス発生量は、廃液を再利用しない場合とする場合で同程度であり、再利用回数が増えても同程度であった。水素回収システムにおいて水素発生量の面から考えると廃液の再利用は有効であり、再利用によって水酸化ナトリウム消費量や廃液処理量の削減を図れることが示された。

3.3　水素ガス発生後の残渣のセメント原料化の検討

表-2 に JIS（JIS R 5210-2003）の基準（SO_3 を除く）と 3.1 および 3.2 の残渣の組成を示す。CaO、SiO_2、Al_2O_3 はセメントの主成分である。受入基準についてセメント工場にヒアリングした結果、基準は社外秘で、工場により異なり、極端に JIS 品質規定レベルから逸脱した化学組成の廃棄物は受入れられておらず、JIS で規定されていない成分についても各社で許容濃度の換算を行い、他の廃棄物類の処理数量の制御により JIS の基準を満足するようにされていることが分かった。元の焼却灰と各残渣の組成を比較すると、残渣は全アルカリが高く、再利用回数の増加に伴い高かった。セメント原料化において全アルカリが高いことが問題になる可能性が示唆された。また、金属 Al の添加に伴い、Al_2O_3 の割合が高くなり、CaO、SiO_2 の割合が減少した。

表-2　JIS 規格、焼却灰、Al 添加率及び再利用時の残渣の組成

	CaO(%)	SiO_2(%)	Al_2O_3(%)	MgO(%)	Cl^-(%)	全アルカリ(%)
JIS規格				≦5	≦0.035	≦0.75
焼却灰	38.09	28.02	10.90	2.03	1.28	2.46
NaOH+Al0%	35.27	23.57	15.73	1.96	0.44	3.93
NaOH+Al2%	35.51	18.79	20.63	1.72	0.48	4.49
NaOH+Al4%	34.97	17.37	22.39	1.62	0.41	3.97
NaOH+Al6%	32.19	22.49	22.73	1.69	0.37	3.94
NaOH+廃液（1回目）	29.27	21.73	22.33	1.89	0.61	4.47
NaOH+廃液（2回目）	25.69	22.26	24.48	1.38	0.81	5.70
NaOH+廃液（3回目）	25.23	19.19	28.43	1.31	0.82	6.34

※JIS 規格は残渣と単純比較できるものでない

4. まとめ

金属 Al の最適添加率を 0～6 ％の範囲で検討した結果、6 ％のケースで水素ガス発生量（108 m^3/t）、水素ガス発生効率（83 ％）ともに最大であり、水素ガス発生量は目標値（100 m^3/t）以上に達した。水素ガス回収後の廃液を pH 調整等した上で水酸化ナトリウム水溶液の代替液として再利用することを検討した結果、再利用しても水素ガス発生量は減少しないことが示された。水素ガス回収後の残渣をセメント原料として利用することを検討した結果、残渣は全アルカリの値が大きく、全アルカリが問題になる可能性が示唆された。

［参考文献］1) 環境省：平成 29 年度一般廃棄物処理実態調査. 2) 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. 3) 三宅雅靖：一般廃棄物焼却残渣からの水素ガス発生特性に関する研究，九州大学大学院修士論文, 2019.