

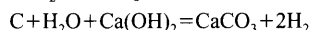
超臨界水と炭素含有廃棄物との反応による 炭酸ガス固定型水素メタン混合ガス回収

林 昭二*・武川 裕紀*²・井口 義章*³

Hydrogen Methane Gas Mixture Recovery by Reactions of Carbonaceous Wastes
in Supercritical Water along with CO₂ Fixation

Shoji HAYASHI, Hiroki TAKEKAWA and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis : Automobile Shredder Residue (ASR) and Refuse derived fuels (not carbonized and carbonized: YRDF and RDF) as carbonaceous wastes were reacted isothermally with sub-supercritical water (600~695°C, 200 atm) together with a CO₂ fixation reagent Ca(OH)₂ inside a closed metallic tube reactor (7 cm³). Product gas mainly consisted of hydrogen gas and a little methane gas except YRDF. As a whole, gas generated more in order ASR, YRDF, and RDF. Addition of catalysis NaOH or KOH made product gas increase more. KOH was more effective to product gas than NaOH. X-ray diffraction followed that Ca(OH)₂ and CaCO₃ existed mainly in residues after reaction tests with a CO₂ fixation reagent Ca(OH)₂ or CaO. Therefore, it was supposed that an overall chemical reaction took place as shown below. BOF steelmaking slag for CO₂ fixation provided maximum gas generation 1.42 times as much as molar carbon in a RDF sample with KOH.



Key words: carbonaceous wastes; ASR, RDF; sub-supercritical water; hydrogen methane gas mixture; CO₂ fixation reagent; catalysis; BOF steelmaking slag.

1. 緒言

現在、人類社会では膨大な量の様々な廃棄物が排出されており処理方策が緊急の課題となっている。そこで、製鉄所などの各所で廃棄物の有効利用のための取組みもかなり進展している。一方で、環境を配慮したクリーンな水素利用が特に自動車業界等で注目されてきている。このような状況下で、最近一つの新しい解決法が、Lin らによって報告された¹⁾。

即ち、彼らは、亜・超臨界水状態を反応場とし、炭素含有物（例：石炭、汚泥、塩化ビニル、木材など）より水素ガス回収を企図し、水と炭素を原料に酸素や空気を必要とせず、炭酸ガス固定化剤としての生石灰 CaO や消石灰 Ca(OH)₂ 存在の下で一段の反応で水素を主体としたガスが高効率で生成できることを示した。同時に、彼らは、生成ガスには硫黄や窒素酸化物は含まれず、塩素、硫黄などの成分の固定無害化、ダイオキシンの分解も可能であることを報告した。

このプロセスでは、どんな含水炭素含有物にも適用でき、金属類の混入はむしろガス発生量を増大させるので廃棄物類の分別が不要であり、クリーンな水素製造が炭酸ガス固定化の下で可能であるため、いわゆるゼロエミッションと

循環型社会の構築が他産業分野との連携のもとに共に実現できる可能性をもつ（後述 Fig. 8）。

そこで、著者らは、最近、本プロセスの特徴や反応効率、反応機構などを更に明らかにするために炭素含有物としてごみ固形化燃料(Refuse driven fuels: RDF)、木炭、石炭を用いて消石灰 Ca(OH)₂ と触媒（NaOH または KOH）存在の下で亜・超臨界水条件下（温度 600~650°C、200 気圧、但し、水の臨界点は 374°C、221 気圧）にて反応実験を遂行した。少量のメタンを含む水素ガスの生成を認め、これらの結果を報告した²⁾。

また、炭素含有物として固形化燃料 RDF を、炭酸ガス固定化剤として消石灰 Ca(OH)₂ の他に転炉製鋼スラグを用いて、触媒（NaOH または KOH）存在の下でより広い亜・超臨界水条件下（温度 400~650°C、全圧 200~300 気圧）にて同様な反応実験を遂行した。本プロセスの総括反応式（後述の(2)式）の確認と転炉製鋼スラグが消石灰よりも水素-メタン混合ガスの発生を増大させるなどの結果を報告した³⁾。

本研究では、炭素含有廃棄物として廃車シュレッダーダスト(Automobile Shredder Residue: ASR)、未炭化あるいは炭化ゴミ固形化燃料(RDF)を使用し、温度 600~695°C、圧力 200 気圧、反応時間 20 分の実験条件で、触媒として

平成 17 年 4 月 6 日受付 平成 17 年 6 月 14 日受理 (Received on Apr. 6, 2005; Accepted on June 14, 2005)

* 名古屋工業大学大学院ながれ領域 (Nagare College, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

*² 名古屋工業大学大学院工学研究科 (Graduate Student, Graduate School of Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology)

*³ 名古屋工業大学大学院つくり領域 (Tsukuri College, Nagoya Institute of Technology)

NaOH, KOHを用い, CO_2 吸収剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 転炉鉄鋼スラグを用いて超臨界水反応場における水素系ガス回収実験を遂行した。大量に排出されている炭素含有廃棄物のASRとRDFを対象とし, これらと転炉鉄鋼スラグとの組み合わせによる本プロセスの実用化への適用可能性と, より高温域でのガス発生収率を見極めるために本研究が遂行された。

ASRにおいては処理費用の高騰を背景に, 熱媒浴による処理法などが提案されているが⁴⁾, 本研究プロセスへのASRの適用可能性を試験した例はこれまでにない。

RDFは, 焼却し熱エネルギーを活用する途があるが, 貯蔵時の安全性にも問題がある。一方で, 転炉製鋼スラグは膨大な量が排出されているが, その有効利用法がさらに模索されている。そこで, 本研究プロセスにおいてこれら廃棄物の利用可能性を探索する意義がある。

加えて, Linら¹⁾と同様に本研究プロセスを反応熱の観点からも評価した。

2. 実験方法

炭素含有廃棄物として, 廃車シュレッダーダスト(ASR), 未炭化あるいは炭化ゴミ固化燃料(YRDF, RDFと呼ぶ)の3種の試料を用いた。それらの化学組成をTable 1に示す。電気炉内に設置した空気流動層型サンドバスを反応実験用熱媒体として使用する^{2,3)}。

炭素含有物試料0.06 g, 炭酸ガス固定化材 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g, 触媒 (NaOH または KOH) 0.03 gの各粉体 (粒径105 μm 以下) を混合後にステンレス製チュービングポンプ式耐圧反応容器内 (7 cm^3 内容積) に装入し, 次に純水0.352~

0.408 cm^3 を添加し, 窒素ガス置換後に密封する。RDF 0.06 g 中炭素に対して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g と水0.375 cm^3 の添加モル割合は, $\text{Ca}/\text{C}=2.15$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=7.4$ である。これらをサンドバス内にて所定の温度 (600~695 $^\circ\text{C}$), 時間20 min 保持し, 反応させた後, 室温まで急冷後, 水上置換法にて全発生ガス量を測定した。かつ各ガス成分濃度をガスクロマトグラフィー分析装置にて決定した。また反応後残留物の状態分析を一部遂行した。

前報³⁾に示したように各生成ガス量は反応時間20 min までは時間に伴い, 全体的に増加したが, それ以降のガス発生は頭打ちの状況であったため本研究では反応時間20 min とした。また, 全発生ガス H_2+CH_4 量は全反応ガス圧力200~300 atmにおいては圧力には殆ど依存しなかったもので, 本研究では反応器内圧を200気圧と設定した。

反応器内圧は van der Waals 式の (1) 式より推算した。

$$P = \left(\frac{RT}{(V_m - b)} \right) - \left(\frac{a}{V_m^2} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ここで, R : 気体定数, V_m : モル体積, a, b : 定数である。例として, 695 $^\circ\text{C}$, 650 $^\circ\text{C}$ でそれぞれ水 0.352 cm^3 , 水 0.375 cm^3 添加において反応器内圧は200気圧と推算された。

3. 実験結果と考察

炭素含有廃棄物試料ASR, YRDF, RDFともに, 発生ガス中主成分ガスは H_2 , CH_4 であり, CO , CO_2 , H_2S , 炭化水素(C_2H_4 , C_2H_6)は殆ど認められないことがわかった。

Fig. 1に反応器内圧200気圧, RDF 0.06 g, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g, 触媒 (NaOH または KOH) 0.03 g, 反応時間20 minにおいて, 各生成ガス量に及ぼす反応温度600~695 $^\circ\text{C}$ の影響を示す。全発生ガス H_2+CH_4 量, H_2 量は反応温度600 $^\circ\text{C}$ 辺りから反応温度の増加に伴い, 全体的に増大した。600 $^\circ\text{C}$ で触媒無添加では殆どガス発生しなかった。従って, 600 $^\circ\text{C}$ では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のガス化触媒作用⁵⁾は認められなかった。ま

Table 1. Chemical compositions of carbonaceous wastes (mass%).

	Ash	VM	C	H	N	O	S
ASR	38		45	5.7	1.4	5.3	1.6
YRDF	10.3	75.6	50.5	7.8	0.8	34.9	0.11
RDF	39.8	12.5	45.2	1.1	1	8.7	0.096

YRDF: No carbonized RDF, RDF: Carbonized RDF,

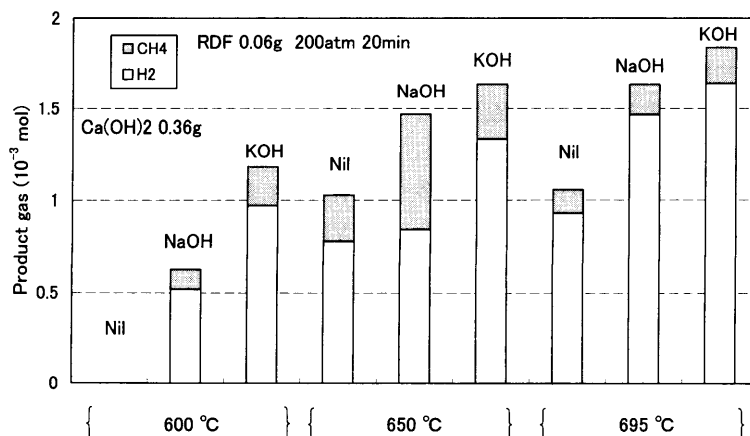


Fig. 1. Temperature dependence of product gas for carbonized RDF (NaOH or KOH 0.03 g).

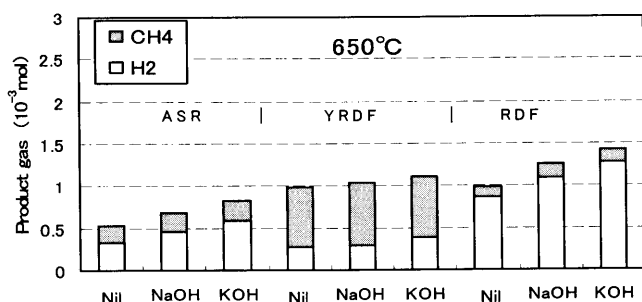


Fig. 2. Carbonaceous wastes dependence of product gas at 650°C (200 atm, 20 min, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 0.36 g, carbonaceous wastes: 0.06 g, catalysis NaOH or KOH: 0.03 g).

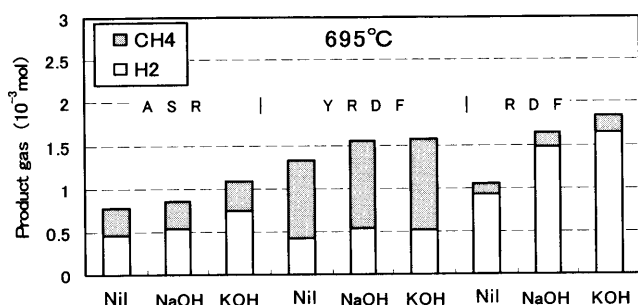


Fig. 3. Carbonaceous wastes dependence of product gas at 695°C (200 atm, 20 min, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 0.36 g, carbonaceous wastes: 0.06 g, catalysis NaOH or KOH: 0.03 g).

た、触媒 KOH の方が NaOH よりも強い効果を示した。なお、前報³⁾で 200 気圧、500°C 以下ではガス発生はないことが示された。

Fig. 2 に 650°C、反応器内圧 200 気圧、炭素含有試料 ASR、YRDF、RDF 0.06 g、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g、触媒 (NaOH または KOH) 0.03 g、反応時間 20 min において、各生成ガス量に及ぼす炭素含有試料の影響を示す。全発生ガス $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ 量は、ほぼ ASR、YRDF、RDF の順に増大した。但し、YRDF では CH_4 量の生成量が H_2 量よりも多かった。これは YRDF 中には揮発成分が 75.6% と多いためと推察される。どの炭素含有試料においても KOH の方が NaOH よりも強い触媒性を示した。

Fig. 3 に 695°C、反応器内圧 200 気圧、炭素含有試料 0.06 g、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g、反応時間 20 min において、各生成ガス量に及ぼす炭素含有試料の影響を示す。全発生ガス $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ 量、 H_2 量は 650°C の場合よりも全体的に増加した。YRDF では Fig. 2 と同様に CH_4 量の生成量が H_2 量よりも多く、同時に触媒 NaOH と KOH の影響が ASR、RDF の場合よりも少なかった。

次に、応用研究の一環として転炉製鋼スラグ (化学組成: Table 2, 遊離石灰が 13.3 mass% のもの) を炭酸ガス固定用カルシウム剤として使用した。スラグ中遊離 CaO 量を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g 中 CaO 量と等量になるように 1.8 g のスラグを使用した。

Table 2. Chemical composition of BOF steelmaking slag (mass%).

CaO	SiO_2	MnO	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	S
52.5	24.2	0.7	1.2	1.04	0.28	0.238
T-Fe	Metal-Fe	FeO	Fe_2O_3	Na	F-CaO	
12.3	7.3	3.7	3	0.61	13.3	

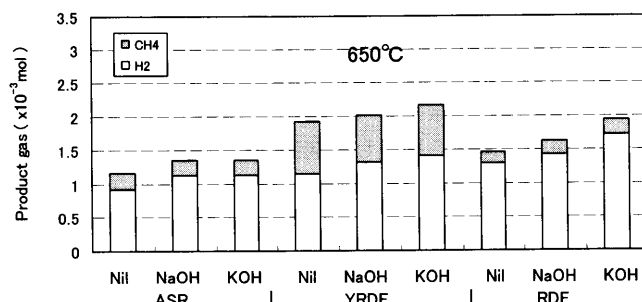


Fig. 4. Carbonaceous wastes dependence of product gas at 650°C (200 atm, 20 min, Steelmaking slag: 1.8 g, carbonaceous wastes: 0.06 g, catalysis NaOH or KOH: 0.03 g).

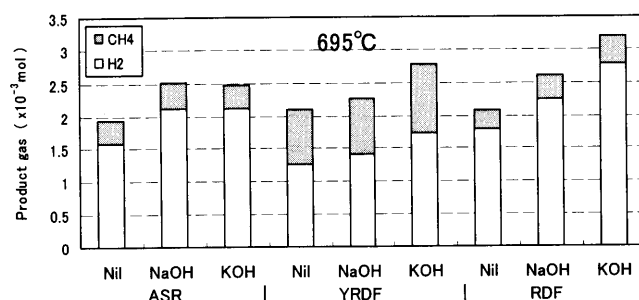


Fig. 5. Carbonaceous wastes dependence of product gas at 695°C (200 atm, 20 min, Steelmaking slag: 1.8 g, carbonaceous wastes: 0.06 g, catalysis NaOH or KOH: 0.03 g).

Fig. 4 に 650°C、反応器内圧 200 気圧、炭素含有試料 ASR、YRDF、RDF 0.06 g、製鋼スラグ (粒径 105 μm 以下) 1.8 g、触媒 (NaOH または KOH) 0.03 g、反応時間 20 min において、各生成ガス量に及ぼす炭素含有試料の影響を示す。全発生ガス $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ 量は、Fig. 2 と異なり ASR、RDF、YRDF の順に増大した。YRDF では CH_4 量の割合が ASR、RDF よりも多かった。どの炭素含有試料においても KOH の方が NaOH よりも強い触媒性を示した。

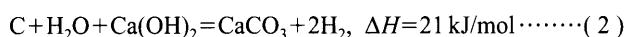
Fig. 5 に 695°C、反応器内圧 200 気圧、炭素含有試料 0.06 g、製鋼スラグ 1.8 g、反応時間 20 min において、各生成ガス量に及ぼす炭素含有試料の影響を示す。全発生ガス $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ 量、 H_2 量は 650°C の場合よりも全体的に増加した。YRDF では Fig. 4 と同様に CH_4 量の割合が ASR、RDF よりも多かった。特に ASR の各生成ガス量の温度依存性が大きく、同時に触媒 NaOH と KOH の影響が ASR、RDF よりも少なかった。

即ち、Fig. 4 と Fig. 5 を比べると YRDF での発生ガス量の温度依存性が ASR、RDF の場合よりも少ないことがわかる。

ここで、炭酸ガス固定用カルシウム剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも製鋼スラグのほうが発生ガス量が全体的に多かったのは、スラグ中に少量存在する金属鉄と FeO 成分の Fe_3O_4 への酸化に伴う水素の生成が考えられる。

次に、反応後試料の粉末X線回折結果の一例を 650°C 、200気圧、ASR 0.06 g、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g、反応時間20 minに関してFig. 6に示した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の他に、反応生成物 CaCO_3 を認めた。なお、炭酸ガス固定化材として石灰 CaO を使用した反応実験に関しても同様な回折パターンを得た。これは、本反応温度、圧力条件下では CaO よりも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水酸化物が熱力学的に安定であるためである⁵⁾。

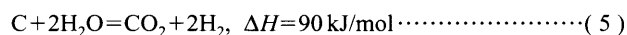
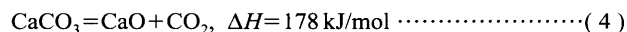
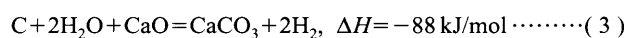
従って、本反応系では、下記の総括反応式(2)に従って水と炭素を原料に、炭酸ガス固定化剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在の下で一段の反応で、炭素1モルに対して水素2モルの高率で水素ガスが生成することが期待できる。



前報³⁾において、 650°C 、200 atm、RDF 0.06 g、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g、触媒 KOH 0.09 g、20 min反応においてRDF中炭素モル数に対して全発生ガスモル数は1.05倍を得たことを報告した。

Linらが報告しているように、炭酸ガス固定用カルシウム剤を循環使用する場合には、(3)式反応にみるように(2)式反応と同様に1モル炭素から2モルの水素ガスが生成するが、同時に(4)式反応によって炭酸ガス1モルが発

生し、かつ結果的に(5)式が総括反応となるため反応熱 $\Delta H = 90 \text{ kJ/mol}$ の吸熱となり、(2)式反応での $\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$ と比べて反応熱の面ではかなり不利となる。



従って、実プロセスとして廃コンクリート（主成分： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）や製鋼スラグ（主成分： CaO ）等を炭酸ガス固定用カルシウム剤として想定するならば、 CaCO_3 の再生プロセスが不要になるため、前者では(2)式反応が起こるので $\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$ と僅かな吸熱であり、後者では(3)式反応が起こるので $\Delta H = -88 \text{ kJ/mol}$ と発熱であり、反応熱の面では両者ともカルシウム剤を循環使用する場合($\Delta H = 90 \text{ kJ/mol}$)より有利である。

なお、 695°C 、200気圧、RDF 0.06 g、スラグ1.8 g添加、反応時間20 minにおいて、全発生ガスモル数はRDF中炭素モル数に対して1.42倍であり、本研究で最大であった。

本反応系では、総括反応式(2)に従って水と炭素を原料に、炭酸ガス固定化剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在の下で一段の反応で、炭素1モルに対して水素2モルの高率で水素ガスが生成することが期待できるが、水素ガス生成量がその生成速度に対応するので、これらの温度依存性をアレニウスプロットから検討した。

Fig. 7に200気圧、RDF 0.06 g、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.36 g、触媒(NaOH or KOH) 0.03 g、反応時間20 minの場合において、各水素ガス生成量に及ぼす反応温度 $600 \sim 695^\circ\text{C}$ の影響に関するアレニウスプロットを示す。 600°C で触媒無添加では殆どガス発生しなかったため触媒無添加では明確な直線関係を示すことができなかったが、触媒 NaOH あるいは KOH を添加した場合には明確な直線関係を示したので、これらの直線の勾配値から総括反応式(2)における活性化エネルギーを求めた。前報³⁾にて、RDF試料、 650°C では

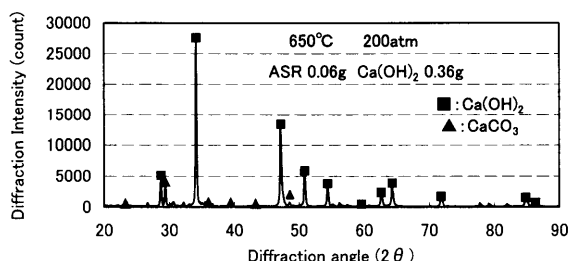


Fig. 6. An example of X-ray diffraction patterns after reaction.

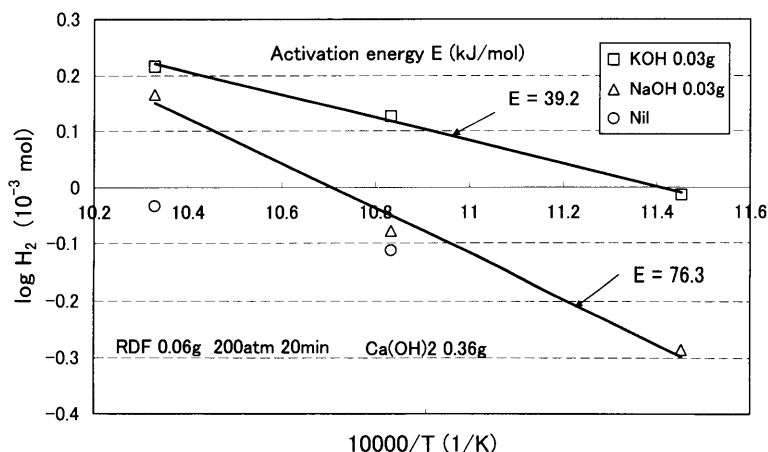


Fig. 7. Arrhenius plot and activation energy for hydrogen production.

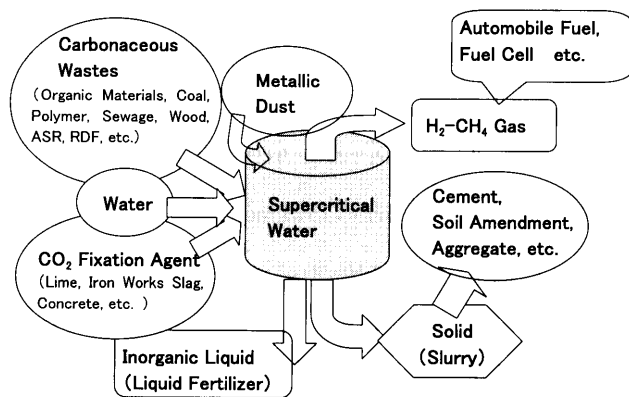


Fig. 8. Concept of process proposed.

KOHがNaOHよりも2.4倍強い反応促進の触媒効果を示したことを報告したが、予想どおり、KOHとNaOHに対してそれぞれ39.2, 76.3 kJ/molの活性化エネルギーが得られ、KOHがNaOHよりも強い反応促進の触媒効果をもつことが確認された。

Fig. 8に本プロセス概要を示したが、今後、本系に利用できる金属系ダストを含めた各種の炭素含有廃棄物における水素系ガス生成反応速度、反応収率、反応機構の解明、加えて残渣である無機廃液（液肥）や固形物（スラリー）の資源化、さらに環境や物質、エネルギー評価より本法の特徴を明確化し、これらに基づき包括的な社会システムを構築することによって循環型社会への移行に貢献していく必要がある。

4. 結言

(1) 炭素含有廃棄物試料ASR, RDFでは、ともに発生ガス中主成分ガスは H_2 であり、残りの1~2割は CH_4 であったが、YRDFでは CH_4 が主成分ガスであった。どの試

料でも CO , CO_2 , H_2S , 炭化水素(C_2H_4 , C_2H_6)は殆ど認められなかった。

(2) 全発生ガス量は反応温度 $600^\circ C$ 辺りから反応温度の増加に伴い、全体的に増大した。 $600^\circ C$ で触媒無添加では殆どガス化しなかった。

(3) $Ca(OH)_2$ の場合には、全発生ガス量は、ほぼASR, YRDF, RDFの順に増大した。

(4) 炭酸ガス固定化剤として $Ca(OH)_2$ よりも転炉製鋼スラグを使用したほうが発生ガス量が全体的に多かった。これはスラグ中に少量存在する金属鉄と FeO 成分の Fe_3O_4 への酸化に伴う水素の生成のためと考えられる。

(5) 総括反応式(2)における活性化エネルギーがKOHとNaOHに対してそれぞれ39.2, 76.3 kJ/molと得られ、前者が後者よりも強い反応促進の触媒作用を示した。

(6) 総括反応式(2)に従うと、炭素1モルに対して水素2モルの高率で水素ガスが生成することが期待されたが、全発生ガスマル数は最大でRDF中炭素モル数に対して、製鋼スラグ添加で1.42倍であった。

本研究に対して日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成金(2003-2004年度)、2003年度JFE21世紀財団技術研究助成金の援助に対して感謝する。

また、スラグ提供に対し新日本製鐵(株)に、RDF提供に対し旧川崎製鐵(株)に、ASR提供に対しトピー工業(株)に、謝意を表する。

文 献

- 1) S.Y.Lin, Y.Suzuki, H.Hatano and M.Harada: *Energy Fuels*, **15** (2001), 339.
- 2) S.Hayashi and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 67.
- 3) S.Hayashi and Y.Iguchi: *Waste Manage. Res.*, **15** (2004), 429.
- 4) I.Ueno, M.Asanuma, H.Hiroha, T.Okada, T.Ariyama and K.Wakimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 635.
- 5) J.Wang and T.Takarada: *Energy Fuels*, **15** (2001), 356.