

生石灰の添加による豊島産業廃棄物等からの水素発生

香川県環境保健研究センター (公) 西原幸一 (正) 藤田久雄 岩崎幹男
(正) 藤田淳二 (正) 岡市友利

I はじめに

香川県では、約60万トンの豊島産業廃棄物等を直島の中間処理施設において溶融処理し、無害化したスラグを再利用することとしている。平成15年5月から試験運転を開始し性能試験を行っていたが、8月に異常燃焼を起こした。その修理完了後、9月から中間処理施設を本格稼働しているが、16年1月24日に中間処理施設において小爆発事故が発生した。爆発ガスの1つとして水素ガスが疑われたことから、豊島処分地から直島中間処理施設で溶融されるまでの処理工程において、水素発生が危惧される発生現象を、実験室で模擬実験をした。その結果について報告する。

II 廃棄物処理の概要

1) 豊島処分地における処理概要

- ① 性状を大きく分類するとシュレッターダスト(以下「SD」という。)を主体とする部分と仮置

き土の土壌を主体とする部分に分けられる。

- ② 土壌を含む廃棄物の含水率の低減と融点降下を図るため、溶融助剤として酸化カルシウム(以下「生石灰」という。)及び炭酸カルシウム(以下「炭カル」という。)が酸化カルシウムとして約8%添加された。
- ③ SD主体の廃棄物と土壌主体の廃棄物を一定の割合で混合、2~3日養生後、中間保管・梱包施設を経て豊島から直島へ海上輸送されている。

2) 直島の中間処理施設における廃棄物溶融処理の概要

- ① 廃棄物の大きさによって次のように区分された。
不燃物：大きさが30mm未満のもの。
可燃物：大きさが30~150mmのものを破砕し、30mm未満にしたもの。
- ② 不燃物と可燃物は、適正な割合で混合され、さらに、炭カルを必要量添加する。
- ③ 上記の調整が終了した廃棄物は投入コンベアで供給筒へ移送され、主燃焼室で溶融処理される。

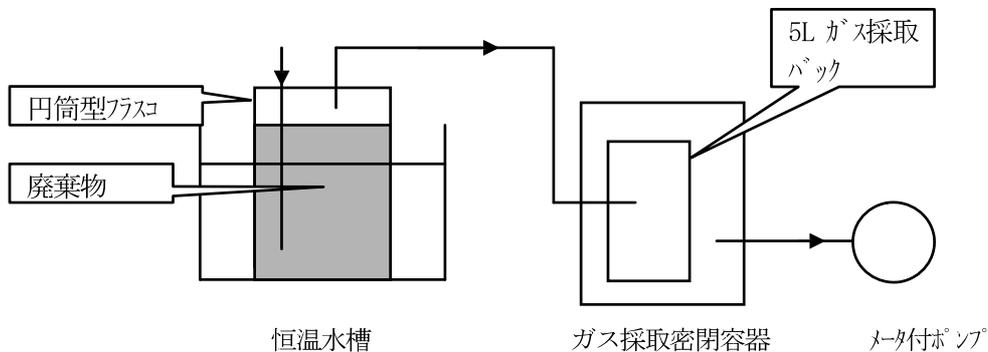
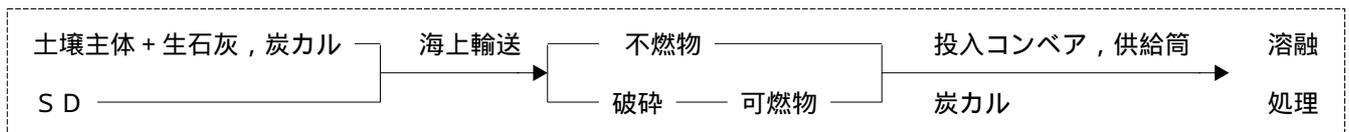


図1 水素発生実験装置概略

[連絡先] 〒760-0065 香川県高松市朝日町5-3-105 香川県環境保健研究センター 大気担当
西原幸一 Tel 087-825-0402 Fax 087-825-0408 Email jv7582@pref.kagawa.lg.jp

キーワード：豊島産業廃棄物，水素発生，生石灰，シュレッターダスト，産業廃棄物溶融処理

Ⅲ 実験方法及び装置

この小爆発の原因を究明するために香川県環境保健研究センターの実験室で、廃棄物に生石灰を混合した以下の実験を行い、ガスの濃度を測定して水素発生量を求めた。実験装置の概略は図1に示した。また、生石灰以外に水酸化ナトリウム溶液等を廃棄物に加え、同様に実験を行い廃棄物の水素発生能を求めた。

Ⅳ 結果及び考察

1) 廃棄物と生石灰混合による水素発生量について

① 土壌主体と生石灰混合直後の水素発生量

円筒型フラスコ(3L)に土壌試料1kg入れ、室温及び40℃で生石灰を8%混合後、直ちに200ml/分、25分間で試料内からガスを5000mL採取し水素濃度を測定した。水素発生量は、いずれも0.5ml/kg未満であった。生石灰混合後20分程度で50~80℃まで上昇するが、水素発生量が少ないことから、混合直後には多量の水素は発生しないことが分かった。

② 生石灰混合後の土壌とSDの混合による水素発生量

円筒型フラスコ(3L)に含水率を調整した土壌試料1kg入れ、生石灰を8%混合後、1日後にガスを採取し水素発生量を測定した。表1に示すように含水率が10%より30%のほうがやや高い値を示した。

次に、上記試料にSD主体廃棄物を1kg混合し、4日間毎日ガスを採取し水素発生量を測定した。結果は図2のとおりで、1日目が最も高い値を示し、徐々に減少するが水素は継続して発生している。土壌よりも高い値を示しているのは、SD中にAl等の両性金属類が多量に含まれているものと考えられ、1日目に増加するのは消石灰の溶けたアルカリ性溶液に接触する両性金属が多くなるため

と考えられる。また、水素発生が継続することは、消石灰が溶解度分だけ水に溶け続けアルカリ性が持続することによるものと考えられる。なお4日間終了後の試料のpHは12.5~12.6であった。

③ 破碎処理工程による水素発生量の変化

円筒型フラスコ(3L)にピット内の廃棄物を2kg入れ、室温で放置し2日間1日毎に水素発生量を測定した。2日後、フラスコ内の廃棄物をはさみで切断し、乳鉢でつぶした後フラスコに戻し、3日間1日毎に水素発生量を測定した。含水率:15.3%, pH:12.0, 雰囲気温度:室温(18℃)である。

破碎前と破碎後の水素発生量は、1時間当たり0.11~0.14ml/kgとほぼ同様であり、破碎処理後も水素発生量の変化は見られなかった。

④ 不燃物と可燃物の混合割合、温度変化による水素発生量

不燃物:可燃物=1:1と1:3の割合で混合し、炭カル添加量を0%, 5%, 10%, 周辺雰囲気温度を20, 40, 80℃に設定し、1.5時間後及び1.5~7.5時間経過後の水素発生量を測定した。

この結果、炭カルの添加量による差は見られなかった。結果を図3, 4に示す。水素発生量は、80℃で急激に増加した。また、1.5時間後の方が1時間当りの発生量が多いことが分かった。

この原因としては、混合により一時的に両性金属とアルカリとの接触が増えることと、温度が上昇することにより試料の間に溜まっていた水素が

表1 土壌主体廃棄物に生石灰混合し1日経過後の水素発生量

測定回数(回)	混合前含水率(%)	生石灰添加量(%)	水素発生量(ml/kg・日)	水素発生量(ml/kg・hr)
4	10	8	2.1~2.3	0.09~0.10
4	30	8	3.1~3.5	0.13~0.15

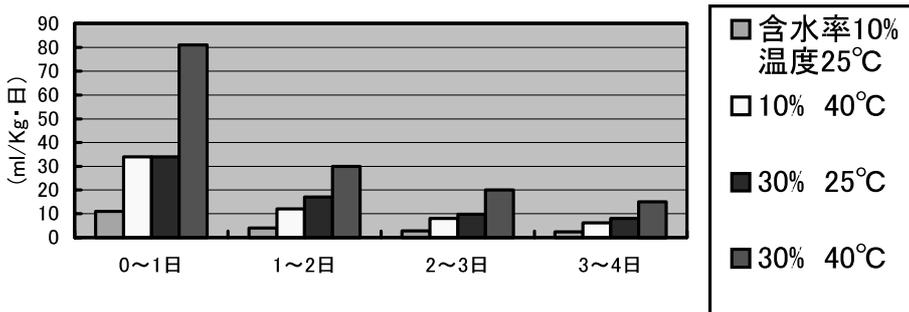


図2 SD混合による水素発生量

多く出てくるためと考えられる。

2) 廃棄物の水素発生能

1 L 気密性円筒ガラス瓶に試料200g を入れ、3 モル NaOH 水溶液又は1.5モル Ca(OH)₂懸濁液を600ml加え、密栓し時々振り混ぜて発生した水素濃度を測定し試料の水素発生能を調査した。結果を表2、表3に示す。試料により大きなバラツキが見られたが、水酸化ナトリウムを加えた場合、1日で8300 ml/kgの水素を発生して後はほとんど発生しない。強アルカリ性で水素を発生させる両性金属が多量に存在していることが示唆された。この量は廃棄物に生石灰を加えた実験の結果よりもはるかに大量であり、各処理工程で強アルカリに接触すれば水素を発生する能力を持っているものと考えられる。また Ca(OH)₂懸濁液では、8日後でも水酸化ナトリウムの場合より発生が少ないが、水素の発生は継続していた。

V まとめ

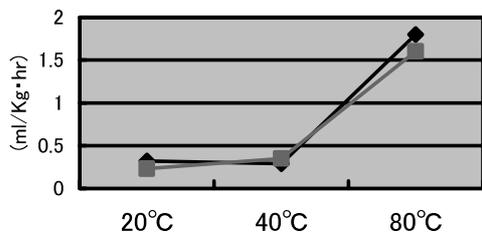
1) 土壌主体廃棄物に生石灰を混合した場合、直ちに多量の水素は発生しないが、1日後には数ml/kgの水素が発生し、含水率の高いほうが多く発生した。含水率が高いほど消石灰が多く溶けるためと考えられる。

2) 生石灰を混合した土壌主体廃棄物を SD 主体廃棄物と混合すると水素の発生量が増加し、含水率が高く、温度が高い方が多く発生した。また混合後1日目は多く発生しその後減少したが、4日目でも発生は継続していた。SD 中には Al 等の両性金属が多く混合しているためと考えられ、混合直後は消石灰のとけたアルカリ性溶液に接触する両性金属が多いためと考えられる。また、消石灰が溶解度分だけ水に溶け出し続け、アルカリ性が続くため水素の発生が継続するものと考えられる。

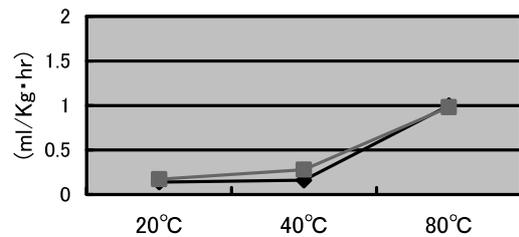
3) 中間処理施設受入れピットの廃棄物の破碎処理後も、水素発生量の変化はみられなかった。

4) 不燃物と可燃物の適量混合物は温度が高くなると水素の発生量が多くなる。また、始めの1.5時間の方が時間当たりの発生量は多くなった。混合により両性金属とアルカリの接触が増えるためと、試料が設定した温度に上昇するときに試料の間に溜まっていた水素ガスが多く出てくるためと考えられた。

5) 水素の発生能は、処理工程等の模擬実験結果より3モル水酸化ナトリウム又は1.5モル水酸化カルシウムを加えた場合の方がはるかに多量であり、試料は強アルカリに接触すると水素を発生する能力を持っていると考えられる。



◆ 不燃:可燃(1:1) ■ 不燃:可燃(1:3)



◆ 不燃:可燃(1:1) ■ 不燃:可燃(1:3)

図3 不燃と可燃の混合物の温度上昇に伴う水素発生量 (0 ~ 1.5hr)

図4 不燃と可燃の混合物の温度上昇に伴う水素発生量 (1.5 ~ 7.5hr)

表2 3モル NaOH 水溶液を加えた場合の1日の水素発生量 (ml/kg・日)

試料名	水素発生量 (平均値)
SD 主体廃棄物 (8 試料)	3,000 ~ 16,000 (8,300)
土壌主体廃棄物 (4 試料)	73 ~ 290 (150)

表3 1.5モル Ca(OH)₂懸濁液を加えた場合の水素発生量 (ml/kg)

項目	水素発生量 (平均値)			
	5	25	40	40
設定温度 (°C)	5	25	40	40
放置日数 (日)	1	1	1	8
SD 主体廃棄物 (2 試料)	52, 58 (55)	120, 150 (140)	350, 390 (370)	990, 1300 (1,100)
土壌主体廃棄物 (1 試料)	6	15	29	97