

学 位 論 文 題 名

Production of Hydrogen and Zeolite from Wastes

(廃棄物を利用した水素およびゼオライト製造)

学位論文内容の要旨

現在、Al 製品は低融点であることから溶解によるリサイクルが積極的に行われており、国内需要の増加とともにその量は増加の一途をたどっている。同時に、大気中で操業している再溶融炉においては、不可避免的に Al ドロス (主成分: Al_2O_3 、 AlN 、 Al) が生成・浮上し、その量は年間 40 万 t にも達している。Al ドロスは金属 Al を十数 % も含有するにも関わらず、これまで、ほとんどが再利用されることなく埋立処分されている。また、細かな形状の Al 切削屑などは溶融時に飛散、酸化し Al ドロス分の増加を招くことから、再溶融炉への投入が問題点となっている。他方、廃棄 Si は半導体産業から年間約 1 万 t 排出され、そのうち単結晶シリコンの研磨時に発生する微粉末 (純度約 95%、サブミクロンオーダー) は年間 4 千 t を占める。そこで本研究では、廃棄 Al (Al ドロス、Al 切削屑) および廃棄 Si の有効利用を目的に、その化学エクセルギーに着目し、NaOH 水溶液を利用して水素とゼオライトの化学エクセルギーに変換するプロセスを提案するとともに、その実用可能性と反応機構を調査した。本プロセスは適宜操作条件を制御することで、生成する水素の圧力エクセルギーおよびアルカリ水溶液の熱エクセルギーも同時に回収することが可能である。

本論文は以下の 8 章から構成される。

第 1 章では本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では廃棄 Al 処理プロセスの基礎となる Al と NaOH 水溶液の反応について反応工学的に検討した。この反応 ($\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = 1.5\text{H}_2 + \text{NaAl}(\text{OH})_4 + 456\text{kJ}$) は広く知られているにも関わらずその速度論的検討はほとんどなされていない。そこで試薬を用い異なる温度で水素発生実験を実施した結果、Al と NaOH 水溶液との反応は、反応律速を仮定した未反応核モデルの適用により説明できることを明らかにし、その活性化エネルギーは $68.4\text{kJ/mol} - \text{Al}$ であることを示した。

第 3 章では Al と NaOH 水溶液の反応による水素発生が高圧下でも進行することを実験的に明らかにし、水封型装置による高圧水素の直接かつ安定な回収法を提案した。熱力学的検討によると、Al と NaOH 水溶液の反応 ($\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = 1.5\text{H}_2 + \text{NaAl}(\text{OH})_4 + 456\text{kJ}$) における理論水素圧は密閉容器内で反応させた場合 10^{43}MPa まで上昇可能であるが、この反応を利用した高圧水素製造法の報告は国内外において皆無である。開発した装置は予め装置内に水を封入することにより昇圧でき、圧力調整弁により容易に所望の圧力に調整できる。連続的な水素供給を想定した、反応器を並列に増設できるセミバッチ式を採用した基礎実験では、ガスコンプレッサーを使用せず最大 30MPa の高圧水素の製造、回収に成功した。興味深いことに、目的圧力 30MPa 時には反応熱により自ら水の超 (亜) 臨界場が形成されるため、NaOH 水溶液の濃度に関らず酸化反応が促進され、水素発生が迅速に生じることを明らかにした。この発見は投入 NaOH の節約および装置開発における耐アルカリ材料の制約緩和に有効であった。

第 4 章では NaOH 水溶液を利用した廃棄 Al 処理プロセスに廃棄 Si を加え、水素と同時に A 型ゼオライトを合成するプロセスを提案した。Si もまた NaOH 水溶液と反応 ($\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 441\text{kJ}$) し、水素と Na_2SiO_3 が有価物として生成する。

Na_2SiO_3 と廃棄 Al 由来の $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、多機能材料として注目されるゼオライトの原料となることに着目し、原料組成および反応温度を適宜調整して同一反応器内で廃棄 Si、廃棄 Al を処理したところ、直接的かつ簡易に水素と高純度の A 型ゼオライト ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) を同時製造することができた。

第 5 章では廃棄 Al、Si から水素と X 型ゼオライトを同時製造するプロセスを提案した。廃棄 Al、Si を個別に処理して得られる有価物 ($\text{Al} : \text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si} : \text{Na}_2\text{SiO}_3$) は、いずれも安価 (数十円/kg) であり、実用化にはより高い付加価値の製品が求められる。そこで吸着剤などに利用され、市場価格が 1000 円/kg 程度の X 型ゼオライト ($\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の合成を試みた。実験結果は、廃棄 Al、Si を原料とした場合においても、市販品と同等な比表面積 ($500\text{m}^2/\text{g}$ 以上) および Si%Al 比 (1.23) の X 型ゼオライトを合成できることを明らかにした。さらにゼオライト合成時に得られた残渣溶液を原料として循環利用したところ、その繰り返し利用回数は X 型ゼオライト製品の特性に影響を及ぼさないことを明らかにした。このプロセスの確立により、廃棄金属の有効利用率を上昇させ、残渣溶液処理における費用と環境負荷の大幅削減が期待できる。

第 6 章では X 型ゼオライトの合成プロセスを速度論的に解析した。これまでゼオライトの原料可能性として、本研究で提案する廃棄 Al、Si の他に、スラグやフライアッシュなどが報告されている。しかしゼオライト合成における反応機構解明の研究は少なく、その多くは A 型ゼオライトが対象であり、付加価値の高い X 型ゼオライトの報告は極めて少ない。そこで本章では合成時の水溶液温度が合成速度に与える影響を体系的に調査し、その現象説明にポピュレーションバランスモデルを適用した。その結果、反応におけるゲル相の溶解速度定数 $k_1 = 1.0\exp(-21.7 \cdot 10^3/\text{RT})$ 、および析出速度定数 $k_2 = 2.6 \cdot 10^{-29}\exp(3.8 \cdot 10^3/\text{RT})$ 、X 型ゼオライトの核発生頻度因子 $\beta = 1.1 \cdot 10^{-6}\exp(213 \cdot 10^3/\text{RT})$ および X 型ゼオライト粒子の成長速度定数 $k_4 = 8.4 \cdot 10^{-11}\exp(29.2 \cdot 10^3/\text{RT})$ の温度依存性を明らかにした。また本モデルにより推定した粒径分布は、実験結果と傾向的によく一致した。本解析結果はゼオライト製造プロセスに広く有用であることを示唆した。

第 7 章では廃棄 Al から水素および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を製造するプロセスシステムの環境負荷を明らかにするため、Life-Cycle-Assessment(LCA) およびエクセルギー概念に基づく LCA(e-LCA) を行い、従来製造法と比較した。廃棄 Al から水素 1kg と副生する $\text{Al}(\text{OH})_3$ 26kg を製造するプロセスに必要なエネルギーと CO_2 排出量を LCA 解析したところ、従来の天然ガスの水蒸気改質法 (水素製造法) およびバイヤー法 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 製造法) と比較して、必要なエネルギーはわずか 2.0%、 CO_2 排出量は 4.0% であり、提案システムは従来システムに比べ 55% のエクセルギーロスを低減できることがわかった。さらに、ガスコンプレッサーと比べて水封式は 0.01% 程度の動力で 30MPa までの昇圧が可能であることを明らかにした。

第 8 章では本研究の成果を総括した。

以上、著者は廃棄 Al および廃棄 Si を原料とした CO_2 排出がほとんどないグリーンな水素およびゼオライト製造法を提案し、その現象を反応工学およびプロセス工学の観点から明らかにした。これらの結果は未利用金属資源の有効利用のみならず、材料工学およびエネルギー工学に対しても貢献するところ大である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 秋 山 友 宏

副 査 教 授 黒 川 一 哉

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 准教授 柏 谷 悦 章

学 位 論 文 題 名

Production of Hydrogen and Zeolite from Wastes

(廃棄物を利用した水素およびゼオライト製造)

現在、Al 製品は低融点であることから溶融によるリサイクルが積極的に行われており、国内需要の増加とともにその量は増加の一途をたどっている。同時に、大気中で操業している再溶融炉においては、不可避免的に Al ドロス (主成分: Al_2O_3 、 AlN 、 Al) が浮上発生し、その量は年間 40 万 t にも達している。Al ドロスは金属 Al を十数 % も含有するにも関わらず、ほとんどが再利用されることなく埋立処分されている。また、細かな形状の Al 切削屑などは溶融時に飛散、酸化し Al ドロス分の増加を招くことから、再溶融炉への投入が問題点となっている。他方、廃棄 Si は半導体産業から年間約 1 万 t 排出され、そのうち単結晶シリコンの研磨時に発生する微粉末 (純度約 95%、サブミクロンオーダー) は年間 4 千 t を占める。そこで本研究では、廃棄 Al (Al ドロス、Al 切削屑) および廃棄 Si の有効利用を目的に、その化学エクセルギーに着目し、NaOH 水溶液を利用して水素とゼオライトの化学エクセルギーに変換するプロセスを提案するとともに、その実用可能性と反応機構を調査した。本プロセスは適宜操作条件を制御することで、生成する水素の圧力エクセルギーおよびアルカリ水溶液の熱エクセルギーも同時に回収することが可能である。

本論文は以下の 8 章から構成される。

第 1 章では本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では廃棄 Al 処理プロセスの基礎となる Al と NaOH 水溶液の反応について反応工学的に検討した。この反応 ($\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = 1.5\text{H}_2 + \text{NaAl}(\text{OH})_4 + 456\text{kJ}$) は広く知られているにも関わらずその速度論的検討はほとんどなされていない。そこで試薬を用い異なる温度で水素発生実験を実施した結果、Al と NaOH 水溶液との反応は、反応律速を仮定した未反応核モデルの適用により説明できることを明らかにし、その活性化エネルギーは $68.4\text{kJ/mol} - \text{Al}$ であることを示した。

第 3 章では Al と NaOH 水溶液の反応による水素発生が高压下でも進行することを実験的に明らかにし、水封型装置による高压水素の直接かつ安定な回収法を提案した。熱力学的検討によると、Al と NaOH 水溶液の反応 ($\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = 1.5\text{H}_2 + \text{NaAl}(\text{OH})_4 + 456\text{kJ}$) における理論水素圧は密閉容器内で反応させた場合 10^{43}MPa まで上昇可能であるが、この反応を利用した高压水素製造法の報告は国内外において皆無である。開発した装置は予め装置内に水を封入することにより昇圧でき、圧力調整弁により容易に所望の圧力に調整できる。連続的な水素供給を想定した、反応器を並列に増設できるセミバッチ式を採用した基礎実験では、ガスコンプレッサーを使用せず最大 30MPa の高压水素の製造、回収に成功した。興味深いことに、目的圧力 30MPa 時には反応熱により自ら水の超 (亜) 臨界場が形成されるため、NaOH 水溶液の濃度に関らず酸化反応が促進され、水素発生が迅速に生じることを明らかにした。この発見は投入 NaOH の節約および装置開発における

耐アルカリ材料の制約緩和に有効であった。

第4章ではNaOH水溶液を利用した廃棄Al処理プロセスに廃棄Siを加え、水素と同時にA型ゼオライトを合成するプロセスを提案した。SiもまたNaOH水溶液と反応($\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 441\text{kJ}$)し、水素と Na_2SiO_3 が有価物として生成する。 Na_2SiO_3 と廃棄Al由来の $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、多機能材料として注目されるゼオライトの原料となることに着目し、原料組成および反応温度を適宜調整して同一反応器内で廃棄Si、廃棄Alを処理したところ、直接的かつ簡易に水素と高純度のA型ゼオライト($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$)を同時製造することができた。

第5章では廃棄Al、Siから水素とX型ゼオライトを同時製造するプロセスを提案した。廃棄Al、Siを個別に処理して得られる有価物($\text{Al} : \text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si} : \text{Na}_2\text{SiO}_3$)は、いずれも安価(数十円/kg)であり、実用化にはより高い付加価値の製品が求められる。そこで吸着剤などに利用され、市場価格が1000円/kg程度のX型ゼオライト($\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)の合成を試みた。実験結果は、廃棄Al、Siを原料とした場合においても、市販品と同等な比表面積($500\text{m}^2/\text{g}$ 以上)およびSi/Al比(1.23)のX型ゼオライトを合成できることを明らかにした。さらにゼオライト合成時に得られた残渣溶液を原料として循環利用したところ、その繰り返し利用回数はX型ゼオライト製品の特性に影響を及ぼさないことを明らかにした。このプロセスの確立により、廃棄金属の有効利用率を上昇させ、残渣溶液処理における費用と環境負荷の大幅削減が期待できる。

第6章ではX型ゼオライトの合成プロセスを速度論的に解析した。これまでゼオライトの原料可能性として、本研究で提案する廃棄Al、Siの他に、スラグやフライアッシュなどが報告されている。しかしゼオライト合成における反応機構解明の研究は少なく、その多くはA型ゼオライトが対象であり、付加価値の高いX型ゼオライトの報告は極めて少ない。そこで本章では合成時の水溶液温度が合成速度に与える影響を体系的に調査し、その現象説明にポピュレーションバランスモデルを適用した。その結果、反応におけるゲル相の溶解速度定数 $k_1 = 1.0\exp(-21.7 \cdot 10^3/\text{RT})$ 、および析出速度定数 $k_2 = 2.6 \cdot 10^{-29}\exp(3.8 \cdot 10^3/\text{RT})$ 、X型ゼオライトの核発生頻度因子 $\beta = 1.1 \cdot 10^{-6}\exp(213 \cdot 10^3/\text{RT})$ およびX型ゼオライト粒子の成長速度定数 $k_4 = 8.4 \cdot 10^{-11}\exp(29.2 \cdot 10^3/\text{RT})$ の温度依存性を明らかにした。また本モデルにより推定した粒径分布は、実験結果と傾向的によく一致した。本解析結果はゼオライト製造プロセスに広く有用であることを示唆した。

第7章では廃棄Alから水素および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を製造するプロセスシステムの環境負荷を明らかにするため、Life-Cycle-Assessment(LCA)およびエクセルギー概念に基づくLCA(e-LCA)を行い、従来製造法と比較した。廃棄Alから水素1kgと副生する $\text{Al}(\text{OH})_3$ 26kgを製造するプロセスに必要なエネルギーと CO_2 排出量をLCA解析したところ、従来の天然ガスの水蒸気改質法(水素製造法)およびバイヤー法($\text{Al}(\text{OH})_3$ 製造法)と比較して、必要なエネルギーはわずか2.0%、 CO_2 排出量は4.0%であり、提案システムは従来システムに比べ55%のエクセルギーロスを低減できることがわかった。さらに、ガスコンプレッサーと比べて水封式は0.01%程度の動力で30MPaまでの昇圧が可能であることを明らかにした。

第8章では本研究の成果を総括した。

以上、著者は廃棄Alおよび廃棄Siを原料とした CO_2 排出がほとんどないグリーンな水素およびゼオライト製造法を提案し、その現象を反応工学およびプロセス工学の観点から明らかにした。これらの結果は未利用金属資源の有効利用のみならず、材料工学およびエネルギー工学に対しても貢献するところ大である。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。