

焼却残渣中のフリーデル氏塩の生成と分解に関する研究

九州大学大学院 学生会員 ○津留 真哉
九州大学大学院 正会員 島岡 隆行
九州大学大学院 正会員 江藤 次郎

1. はじめに

焼却残渣のセメント原料化において、焼却残渣中の塩分の除去が課題となっている。塩分の中でも、水に不溶性の塩分は、除去が困難である。焼却残渣中の不溶性塩分としては、フリーデル氏塩($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)がX線回折分析により同定されている。フリーデル氏塩は、アルミン酸三石灰($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)が水和反応の際に塩化物イオンを取り込んで生成することが明らかにされている。本研究では、効率的な焼却残渣からの脱塩システムを構築することを目指し、不溶性塩分であるフリーデル氏塩の挙動を明らかにするために、焼却残渣中のフリーデル氏塩の生成から分解までに至るまでについて検討を行った。

2. 焼却残渣中のフリーデル氏塩の生成

(1) 実験概要 焼却灰中のフリーデル氏塩の生成時期を明らかにするために、F市清掃工場より排出された直後の焼却灰と1週間風乾させた後の焼却灰について、X線回折分析および塩分の分析(JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」準拠)を行った。

(2) 結果および考察 図-1にX線回折結果を示す。排出直後の焼却灰では微小だったフリーデル氏塩のメインピーク($2\theta=11.2^\circ$)を、1週間風乾させた後の焼却灰でははっきりと認めることができた。つまり、フリーデル氏塩は清掃工場から排出される時点ではほとんど存在せず、その後の水和反応により生成するものと考えられる。表-1に塩分の分析結果を示す。不溶性塩分が排出直後から1週間の風乾を経て、増加していることが明らかになった。これは、X線回折結果から明らかになったように、フリーデル氏塩が生成したことによる影響と考えられる。

3. 焼却灰中のフリーデル氏塩の定量

(1) 実験概要 2. で用いた1週間風乾後の焼却灰中におけるフリーデル氏塩の含有量を明らかにするために、X線回折による定量分析を試みた。本実験では、定量法として標準添加法を採用した。標準添加法を行うには、フリーデル氏塩の標準物質が必要であるため、まずフリーデル氏塩の標準物質を合成した。

標準物質の合成: 炭酸カルシウムと酸化アルミニウムをモル比で3:1で混合した。混合したものに純水を加え、直径約1cmの球形に成形して、 110°C で6時間乾燥させた。乾燥後、電気炉で 1000°C で30分間加熱し、脱炭酸を行った。次に、 1450°C で1時間加熱して、その後急冷することにより、アルミン酸三石灰($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)を合成した。さらに、合成されたアルミン酸三石灰と塩化カルシウムをモル比で1:1で混合し、水を加えて練り混ぜた後、 20°C で2週間密封養生した。養生後、凍結乾燥したものをフリーデル氏塩の標準物質とした。図-2は、合成した標準物質のX線回折結果である。その結果、Friedel's Salt、Calcium Aluminum Oxide Chloride Hydrate、Hydrocalumiteなどの同一の化学組成($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)で異なる結晶構造を持つ化合物が同定された。本研究では、これらの化合物を総称してフリーデル氏塩と呼ぶことにする。不溶性塩分の分析により純度を求めた結果、標準物質の純度は約90%であった。

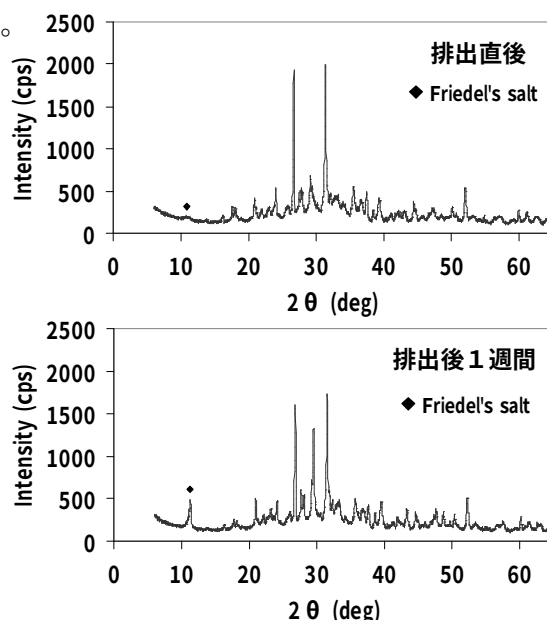


図-1 焼却灰のX線回折結果

表-1 焼却灰の塩分分析結果

塩分 (%)	排出直後	1週間風乾後
全塩分	0.69 (100)	0.77 (100)
可溶性塩分	0.58 (84)	0.56 (73)
不溶性塩分	0.11 (16)	0.21 (27)

注) () 内は、全塩分を100としたときの割合。

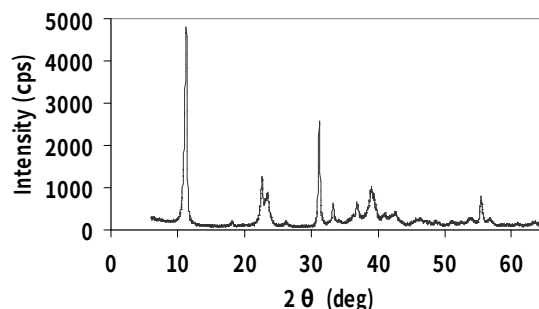


図-2 標準物質のX線回折結果

X線回折による定量分析: 標準物質濃度が0%、1%、2%、5%、10%になるように1週間風乾後の焼却灰に標準物質を添加し、よく混合した。混合したものについて、X線回折装置でフリーデル氏塩のメインピークを測定した。測定する際の走査速度の影響を検討するために、0.6deg/minと1.0deg/minの2通りで測定した。その他の測定条件を表2に示す。また、含有量の計算に用いる回折X線強度の違いによる影響を検討するために、走査速度0.6deg/minで測定したものについては、バックグラウンド除去後のピーク強度（ピークの高さ）と積分強度（ピークの面積）の2通りで計算した。

表2 測定条件

管電圧	44 kV
管電流	34 mA
発散スリット(DS)	1 deg
散乱スリット(SS)	1 deg
受光スリット(RS)	0.3 mm
ステップ幅	0.02 deg

(2) **結果および考察** 図3に、走査速度0.6deg/min、回折X線強度としてピーク強度を用いた場合の回折X線強度とフリーデル氏塩の添加濃度の関係を示す。両者の間には、高い相関を認めることができた（相関係数 $r=0.99$ ）。この関係から、1週間風乾後の焼却灰中のフリーデル氏塩の含有量は5.5%と計算された。同様に、他の条件で測定・計算した結果を表3に示す。いずれの場合も、回折X線強度とフリーデル氏塩の添加濃度との間に高い相関を認めることができ、フリーデル氏塩の含有量は、4.4%～5.5%という結果が得られた。これらの結果から、フリーデル氏塩の含有量は約5%であると推定され、フリーデル氏塩として塩分を約0.6%含有すると推定された。塩分の分析結果から、不溶性塩分の全塩分に占める割合は27%と求められたが（表1参照）、フリーデル氏塩としての塩分の全塩分に占める割合は約80%になった。この原因として、合成した標準物質中のフリーデル氏塩と焼却灰中に生成したフリーデル氏塩では、結晶形態や結晶度が異なっていたことが考えられる。

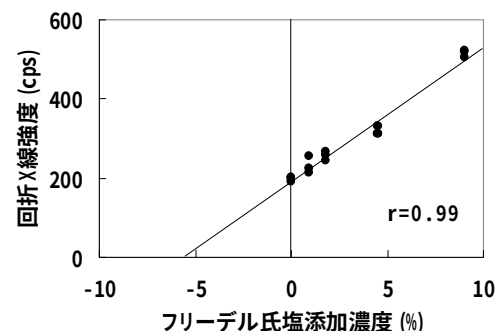


図3 回折X線強度と添加濃度の関係

表3 定量分析結果

走査速度 (deg/min)	回折X線強度	相関係数 r	含有量 (%)
0.6	積分強度	1.00	4.4
	ピーク強度	0.99	5.5
1.0	ピーク強度	0.99	5.1

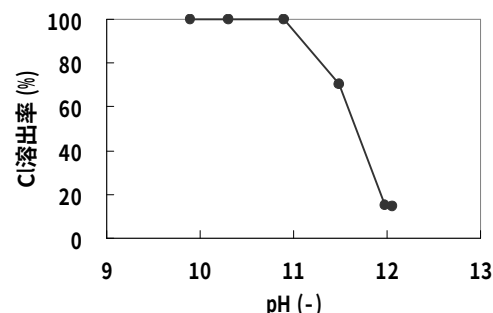


図4 Cl溶出率とpHの関係

4. フリーデル氏塩の性質

(1) **実験概要** 3.で合成したフリーデル氏塩の標準物質について、pH依存性試験を行った。標準物質3gに純水150mlを加えて、マグネティックスターラーで6時間攪拌した。攪拌中は硝酸を加え、予め設定したpHで一定になるように調整した。0.45 μmのメンブレンフィルターで吸引ろ過した後、ろ液の塩化物イオン濃度を測定した。

(2) **結果および考察** pHと塩化物イオンの溶出率の関係を図4に示す。pHを調整しない場合、pHは12.1であった。この場合、Clの溶出率は約15%であった。このように比較的大量に溶出した原因として、液固比が大きかったことが考えられる。また、硝酸の添加によるpHの低下の結果、Clの溶出率は増加し、pHが11において完全に溶出した。このことは、酸が加わることでフリーデル氏塩が分解されたことを示しており、フリーデル氏塩は弱アルカリ性領域においてもpHが低下すると溶出することが示された。

5. おわりに

清掃工場から排出された焼却灰の分析、フリーデル氏塩の標準物質の合成、合成された標準物質を用いた焼却灰中のフリーデル氏塩の定量およびpH依存性試験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 焼却灰中のフリーデル氏塩は、清掃工場から排出される時点ではほとんど存在せず、その後の1週間に水と反応が進行し、生成されることが示された。

(2) X線回折による定量分析の結果、フリーデル氏塩として塩分を約0.6%含有すると推定された。塩分の分析結果から、不溶性塩分の全塩分に占める割合は27%と求められたが、フリーデル氏塩としての塩分の全塩分に占める割合は約80%になった。この原因として、合成した標準物質中のフリーデル氏塩と焼却灰中に生成したフリーデル氏塩では、結晶形態や結晶度が異なっていたことが考えられる。

(3) 合成したフリーデル氏塩の標準物質についてpH依存性試験を行った結果、フリーデル氏塩はpH11程度の弱アルカリ性領域においてもpHが低下すると溶出することが示された。

[参考文献] 1) (社)セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書、2001 2) 津留真哉、島岡隆行、趙萍: 埋立地における焼却残渣中の不溶性塩分の挙動について、第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.1104-1106、2004