

フリーデル氏塩の生成および分解メカニズムに関する研究

九州大学大学院 学生会員 ○竹本 智典 正会員 島岡 隆行
正会員 江藤 次郎 非会員 成岡 朋弘

1. はじめに

都市ごみ焼却灰中の不溶性塩素であるフリーデル氏塩(Friedel's salt, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)は、セメント鉱物として知られている C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) が水和反応を起こし、塩素を取り込むことで生成される。Friedel's salt をはじめとする不溶性塩素は、水洗で除去できず、焼却灰の脱塩処理において支障を来す可能性があるため、効率的な脱塩処理を行うためには不溶性塩素が除去されることが望まれる。Friedel's salt に関しては、これまで CO_2 との反応や pH の低下により分解することが確認されている¹⁾²⁾。しかしながら、廃棄物分野における Friedel's salt の研究は、セメント・コンクリート分野での研究に比べて明らかにされていない点が多い。

本研究では、 C_3A を介さない Friedel's salt の生成経路の可能性、および Friedel's salt と ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) の関係を実験により検討した。

2. 試薬の混合による Friedel's salt 生成実験

2.1 目的 Friedel's salt の生成については、 C_3A を介した反応 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が明らかにされている¹⁾。セメント中の C_3A は、セメントの焼成工程において 1450℃ まで加熱されることにより生成される³⁾。これに対して、焼却灰が発生するごみ焼却炉では 850℃ 以上になるように設計されているため、焼却灰中に C_3A が生成されているのか不確かであった。焼却灰中の C_3A は、X 線回折 (XRD) 分析によりその存在を確認することができるが、XRD のピーク高さから含有量は比較的少量と推測された。これに対して、焼却灰中の Friedel's salt のピークは明確に現れるなど不明な点が多い。そこで、本実験では、 C_3A を介さない Friedel's salt の生成を検討するため、試薬の混合による Friedel's salt の生成を試みた。

2.2 実験方法 Friedel's salt の生成および分解反応、焼却灰に含まれる化合物から検討した結果、Friedel's salt の生成反応が起きることを確認するため、 CaCl_2 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の 5 種類の試薬を用い、実験を行った。

表 1 に示す混合条件で、ポリ容器に 3 種類の試薬を混合して入れ、純水を加えて、1 週間養生する。1 週間経過後、混合物を 0.45 μm MF (メンブレンフィルター) でろ過し、ろ過残渣を凍結乾燥した後、XRD 分析を行った。純水の水量は、30ml と 60ml の 2 通りとした。また、焼却灰と水分が接触する条件下 (灰ピット中、運搬中、埋立地内) において水和反応が起き、Friedel's salt が生成されると考えられることから、室温 (約 20℃) で静置養生した。

2.3 結果および考察 XRD 分析の結果を図 1 に示す。全ての試料において Friedel's salt ($2\theta = 11.2^\circ$) の生成は認められなかったが、混合条件 および つまり CaCl_2 - CaO - $\text{Al}(\text{OH})_3$ および CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ の試料は、Friedel's salt とメインピーク位置が極めて近い hydrocalumite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\theta = 11.1 \sim 11.4^\circ$) の生成が認められた。 Al_2O_3 を混合した場合、hydrocalumite は生成されなかった。また、ほとんどの試料において、 10.7° に AlOCl のサブピークと推定されるピークも認められた。

Hydrocalumite は、一般に $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の組成を持ち、 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を代表とする layered Ca-aluminate mixed-metal hydroxides である。Friedel's salt は、 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ で表される Ca-aluminate hydrate hydrocalumite つまり hydrocalumite の一種であり、本実験で検出された hydrocalumite と同一の化学組成を示すが、生成経路や結晶構造が異なるため、Friedel's salt と hydrocalumite を分けて取り扱うこととした。

本実験では室温で反応させたため、 C_3A は検出されなかった。このため、Friedel's salt は生成されず、hydrocalumite が生成されたと考えられる。XRD 分析では、2 つの鉱物のメインピークは極めて近いが、他のピーク位置が異なるため、本実験では区別が容易であった。しかしながら、焼却灰の XRD 分析を行った場合、両者のメインピーク以外のピークは、焼却灰中の他の鉱物のピークと重なり、区別は困難である。hydrocalumite に関しては、知見が少なく、溶解性が明らかでないため、実験により溶解性を検討した結果を次章に示す。

3. Hydrocalumite の溶解性に関する実験

3.1 目的 本実験では、前章の実験において生成が認められた hydrocalumite に対して、

混合条件	試料名	混合試料の混合質量 (括弧内はモル比)			純水量 (ml)
-30	CaCl_2	CaO	Al_2O_3		30
-60	5.549g (1)	8.412g (3)	5.098g (1)		60
-30	CaCl_2	CaO	$\text{Al}(\text{OH})_3$		30
-60	5.549g (1)	8.412g (3)	7.798g (2)		60
-30	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Al_2O_3		30
-60	5.549g (1)	11.114g (3)	5.098g (1)		60
-30	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$		30
-60	5.549g (1)	11.114g (3)	7.798g (2)		60

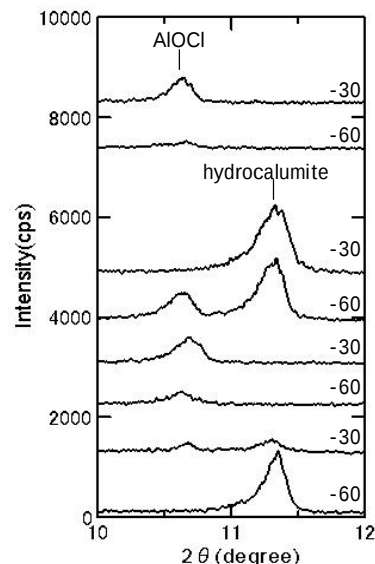


図 1 Friedel's salt 生成実験

全塩素や可溶性塩素の抽出に用いられている「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(JIS A 1154)」により、溶解性を検討した。

3.2実験方法 前章の実験においてhydrocalumiteが生成されていた -60および -60に関して、試料量の確保のため試薬の質量および純水量を2倍に増やし、さらにhydrocalumiteの結晶度を高めるため養生期間を2週間とした。試料名は、 -120および -120とする。ろ過や養生温度などの条件は、前章と同様である。JIS A 1154に準拠して、可溶性塩素抽出を行った。0.45 μ mMFでろ過し、ろ過残渣を凍結乾燥し、XRD分析を行った。

3.3結果および考察 実験結果を図2に示す。XRD分析の結果より、可溶性塩素抽出後もhydrocalumiteのピークは消失せず、むしろ高くなっていたことが認められた。したがって、hydrocalumiteは、可溶性塩素として溶出しておらず、JIS A 1154の塩素の分類においては可溶性塩素ではなく、不溶性塩素に分類されると言える。よって、焼却灰中には、少なくともFriedel's saltとhydrocalumiteの2種類の不溶性塩素が含まれると考えられる。

4. Friedel's saltのettringiteへの遷移に関する実験

4.1目的 Friedel's saltの分解については、地下水や海水中に含まれる硫酸イオンによってコンクリート中に存在するFriedel's salt

が、ettringite($2\theta = 9.0^\circ$)に遷移することが確認されている⁴⁾。そこで、焼却灰についても、硫酸イオンによって、Friedel's saltのettringiteへの遷移が起きるかを検討した。

4.2実験方法 微粉碎した焼却灰5gに対して、 CaSO_4 を0.1、0.5、1g加えて混合し、各々L/Sが2、5、10、20となるように純水を加え、室温で2時間攪拌した。攪拌終了後、0.45 μ mMFでろ過し、ろ過残渣を凍結乾燥し、XRD分析を行った。

4.3結果および考察 実験結果を図3に示す。ほとんどの試料に関して、Friedel's saltのピークの減少に伴うettringiteの生成が認められた。焼却灰中でも硫酸イオンと反応することでFriedel's saltのettringiteへの遷移が起きた、または硫酸イオンと焼却灰中の C_3A が反応してettringiteが生成したと考えられるが、ピーク強度の相対強度比から前者が優勢であったと考えられる。また、全ての試料において2章で検出された AlOCl のピークが認められた。

CaSO_4 を1g混合した試料では、Friedel's saltのピークが最も減少し、ettringiteはほとんど認められなかった。よって、硫酸イオンが過剰に供給される場合、Friedel's saltは分解されるが、ettringiteは生成しないものと考えられる。

Hydrocalumiteのettringiteへの遷移を検討するため、前章で用いた -120に対して、 CaSO_4 を0.5g混合し、同様の実験を行った結果を図4に示す。焼却灰中のFriedel's saltと同様に、過剰な硫酸イオンの供給によって、hydrocalumiteのピークは減少し、ettringiteは検出されなかった。また、hydrocalumiteのピークの減少に伴い、 AlOCl のピークが増大していたことから、hydrocalumiteの分解に伴い AlOCl が生成されると推測される。焼却灰中にもhydrocalumiteが含まれることを考慮すると、図3で AlOCl のピークが認められたのは、hydrocalumiteの分解が原因であると考えられる。

5. まとめ

Friedel's saltの生成および分解メカニズムに関する実験を行った結果を以下に示す。

(1) 焼却灰中には、 C_3A を介して生成されるFriedel's saltと、 C_3A 以外の化合物を介して生成されるhydrocalumiteという生成経路と結晶構造の異なる2種類の不溶性塩素が含まれることが確認された。また、Friedel's saltは、広義のhydrocalumiteの一種であることを考慮すると、塩素を含むhydrocalumiteが不溶性塩素であることが言える。

(2) 焼却灰中においても、Friedel's saltは硫酸イオンによってettringiteに遷移することが認められた。また、硫酸イオン濃度が高いほど、Friedel's saltは分解されるが、ettringiteは生成されないと考えられる。

[参考文献] 1) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, pp.1-14(1991) 2) 竹本智典, 島岡隆行, 江藤次郎, 成岡朋弘: 焼却灰中の塩素挙動に有機物の及ぼす影響, 環境工学研究論文集, Vol.43, pp.279-288(2006) 3) Peter C. Hewlett: Lea's chemistry of cement and concrete, Fourth Edition, p.111(1970) 4) P.W.Brown, Steven Badger: The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 attack, Cement and Concrete Research, Vol.30, No.10, pp.1535-1542(2000)

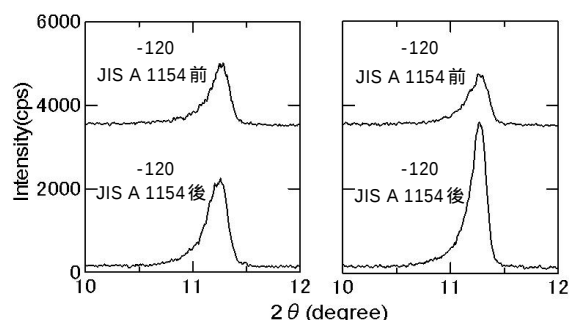


図2 hydrocalumiteの溶解性

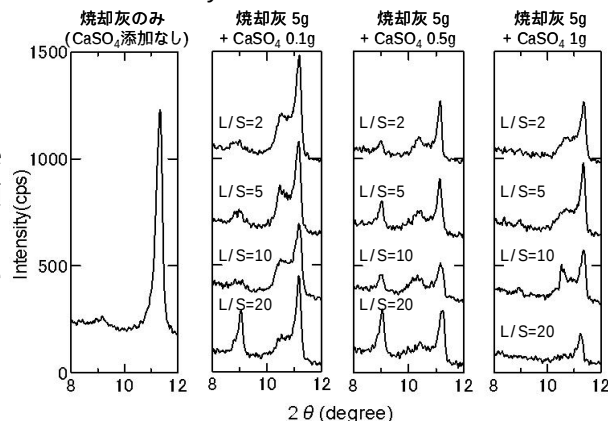


図3 焼却灰と CaSO_4 の反応

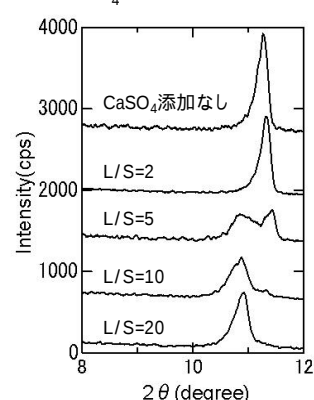


図4 -120と CaSO_4 の反応