

逐次抽出法を用いた焼却灰の難溶性塩素化合物の化学形態についての研究

九州大学大学院

学生会員 ○久良木 暢

〃

正会員 高橋 史武 フェロー会員 島岡 隆行

同済大学

非会員 趙 由才 柴 暁利

1. はじめに

近年の中国、特に沿岸諸都市では経済発展に伴って廃棄物問題が重大な社会問題化している。埋立地の延命化のため、都市ごみ焼却残渣をセメント原料として用いることが一方策である。しかし、焼却残渣のセメント原料への有効利用で障害となるのが、焼却残渣に高濃度に含まれる塩素である。この塩素を低濃度にする（脱塩素）が焼却残渣をセメント原料化する上での課題である。我が国の焼却灰を対象とした既往研究により、有機物を焼却灰に混合し、自然降雨または散水を同時に行うことで有機物の分解に伴う pH の低下や硫酸イオンの生成により、難溶性塩素化合物が分解することが明らかになっている。¹⁾

本研究では、中国の焼却灰に含有している難溶性塩素化合物が日本の焼却灰に含有しているフリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) とは異なる可能性が示唆されたことから、中国の焼却灰に含有する難溶性塩素化合物の化学形態について検討した。

2. フリーデル氏塩生成実験

既存研究により国の焼却灰を対象とした XRD 分析では、フリーデル氏塩を同定することが出来なかった。原因として、(1) 中国の燃焼温度が低く、フリーデル氏塩が生成されてないこと (2) 中国の焼却灰中にフリーデル氏塩は存在しているものの、含有量が少ないことや結晶化が悪く XRD 分析では同定できないことが考えられた。よって生成したフリーデル氏塩と中国の焼却残渣について逐次抽出法を用いて比較することで、中国の焼却残渣に含まれる塩素がフリーデル氏塩であるかどうかを確認した。

2-1 実験方法

フリーデル氏塩の作成方法として、エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) を生成させてから、フリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を生成させた。

(1) エトリンガイト生成方法 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を出発原料として、モル比 6:1 になるよう秤量した。それらをポリエチレン容器に入れ、十分なイオン交換水 80ml と良く混合させた後、室温下で 30 分放置した。反応に加熱は必要でないが、化学反応に伴い熱が生じるために取り扱いには十分な注意が必要である。生成したエトリンガイトを吸引ろ過し、乾燥させた後、X 線回折分析により不純物の有無を調べた。

(2) フリーデル氏塩生成方法 : 2-2. (1) で作成したエトリンガイトを用いて、フリーデル氏塩の作を行った。生成したエトリンガイト、NaCl をイオン交換水に溶かし、調製した。所定の量に秤量したエトリンガイトに調製した NaCl aq を加えた。また高アルカリ条件 (pH13 以上) に調整するため、NaOH aq を適量加えた。それらをポリエチレン容器に入れ、室温下で 24 時間放置した。その後、添加した NaCl を除去するために洗い出しを行った。生成したフリーデル氏塩をマグネットスターラーを用いて 30 分攪拌させながら、イオン交換水 (L/S=20) に溶解させた。この操作を 2 回繰り返した後、X 線回折分析により不純物の有無を調べた。

2-2 結果

(1) 2-2. (1) により、エトリンガイトの生成を確認することができた。また Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) や Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) についても同定されたが、添加剤として加えた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が未反応で同定されたことや二次鉱物として Gypsum が生成されたと考えられる。

(2) 2-2. (2) の結果 (図 1 参照) より、フリーデル氏塩の生成を確認できた。洗い出し操作を数回行うことで、可溶性塩素である NaCl の溶解を促進させ、より高純度のフリーデル氏塩を生成することに成功した。また、その他に反応に関与しなかったエトリンガイトも同定できたが、エトリンガイトは塩素を含んだ化合物ではないため、本研究では除去操作を行わず逐次抽出法に用いた。

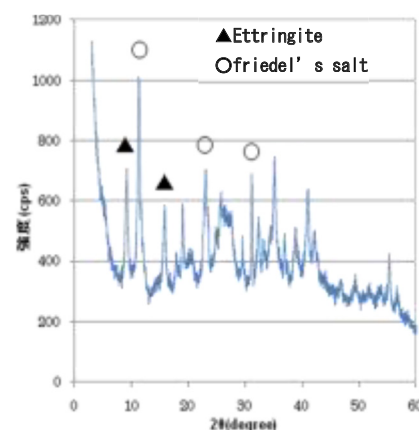


図 1 フリーデル氏塩生成結果

3. 逐次抽出法

逐次抽出法は多種類の抽出試薬によって含有している重金属を存在形態別に分画する方法である。本来は重金属の化学形態把握のための逐次抽出法を改良し、焼却灰に含まれる塩素の存在形態及び溶出挙動を把握するために適用した。

3-1 実験試料

中国の焼却残渣は上海市のY清掃工場(ストーカ炉、365t/日×3炉)から排出された焼却灰、日本の焼却残渣はS清掃工場(ストーカ炉、250t/日×3炉)から排出された焼却灰、そして2節で作成したフリーデル氏塩の計3つを実験試料とした。

3-2 実験方法及び実験条件

水溶態:試料 8g とイオン交換水 160ml を振とう容器に入れ、恒温振とう器を用いて温室で6時間振とうさせた後、遠心分離し、上澄み液を吸引ろ過し、イオンクロマトグラフィにて塩素含有濃度を測定した。

イオン交換態:水溶態の残渣を乾燥後、1mol/l 臭化アンモニウム(pH7)を 20ml/g-sample 加え、恒温振とう器を用いて温室で2時間振とうする。以下同様の操作を行う。

酸化物態:イオン交換態の残渣を乾燥後、体積で酢酸を 25%含む 0.2mol/l 硫酸ヒドロキシルアミンを 10ml/g-sample 加え、85℃で6時間振とうさせた。以下同様の操作を行った。

有機物・硫化物態:酸化物態の残渣を乾燥後、0.02mol/l 硝酸で pH2 に調整した 30%過酸化水素水 5ml/g-sample を加え、85℃で2時間振とうさせた。さらに同 30%過酸化水素水 3ml/g-sample と 0.02mol/l 硝酸 3ml/g-sample を加え、85℃で3時間振とうさせた。冷却後、体積割合で硝酸を 11.1%含む 1.78mol/l 酢酸アンモニウム溶液 9.66ml/g-sample を加え、室温で30分振とうした。以下同様の操作を行った。

残留物態:有機物・硫化物態の残渣を乾燥後、硝酸(1+6)を加えて溶液の pH を 3 以下とし、マグネットスターラーを用いて30分間攪拌する。以下同様の操作を行った。

3-3 結果及び考察

逐次抽出法による結果を図2に示す。作成したフリーデル氏塩において、水溶態やイオン交換態のように比較的溶解しやすい分画での溶出についても確認することができた。この理由として、NaCl を含有していることが考えられる。今回フリーデル氏塩を生成する際に NaCl_{aq} を添加し、除去するために洗い出しを行った。XRD による結果から NaCl は同定されなかったが、微量ではあるが NaCl が含有していたため、水溶態の分画での溶出が確認されたと考えられる。作成したフリーデル氏塩からは酸化物態:有機物・硫化物態:残留物態=1.4:1:0.08 の割合で塩素が抽出された。割合の高かった酸化物態及び有機物・硫化物態の難溶性成分に着目して考察を行う。焼却灰中の難溶性塩素を全てフリーデル氏塩の形態と仮定し、有機物・硫化物態の塩素溶出量を基にフリーデル氏塩量を推定し、推定値と表1に示す塩素含有量を比較検討する。日本の焼却灰の場合、フリーデル氏塩は 28.5%と推定され、難溶性塩素の 29.3%とほぼ同じとなった。つまり日本の焼却灰の難溶性塩素の多くがフリーデル氏塩であることが確認することができた。また、中国の焼却灰の場合、フリーデル氏塩は 68.0%と推定された。しかし、難溶性塩素は 40.4%であり、大きく異なった。以上のことから、中国の焼却灰は、結晶度の低いフリーデル氏塩を含有している可能性は排除できないが、難溶性塩素の大部分がフリーデル氏塩以外の化学形態で存在している可能性が示唆された。

4. まとめ

逐次抽出法を用いて中国の焼却灰と日本の焼却灰の難溶性塩素の化学形態を把握し、両者の比較、検討を行った。

- (1)逐次抽出法を用いることで、日本の焼却灰に含有している難溶性塩素はフリーデル氏塩であることを確認した。
- (2)中国の焼却灰は結晶度の低いフリーデル氏塩を含有している可能性は排除できないものの、難溶性塩素の大部分がフリーデル氏塩以外の化学形態で存在している可能性が示唆された。

【参考文献】 1) T. Shimaoka et al : Innovative dechlorination from municipal solid waste incineration residues, Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium PROCEEDINGS, 2007 2) 徳光俊章ほか : エトリンサイトによる水溶液からのフッ化物イオンの除去, Journal of the Ceramic Society of Japan, 114, p729-732, 2006 3) 高岡ら : 飛灰中重金属に対する逐次抽出法の確立, 第14回廃棄物学会研究発表講演文集, pp. 848-850, 2003

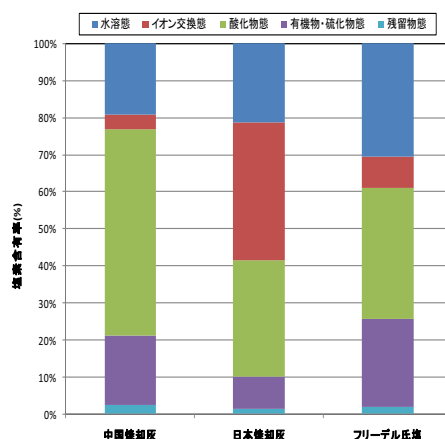


図2 逐次抽出法による結果

表1 塩素抽出法による結果

試料名	全塩素(%)	水溶性塩素(%)	難溶性塩素(%)
中国焼却灰	0.72	0.43	0.29
	100	59.6	40.4
日本焼却灰	0.92	0.65	0.27
	100	70.7	29.3