

無機廃棄物をクリーンな材料に

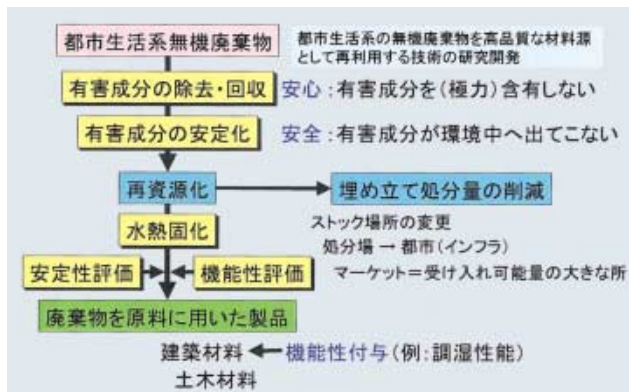
名古屋大学 エコトピア科学研究所 教授 藤澤敏治

Prof. Toshiharu Fujisawa
EcoTopia Science Institute
Nagoya University



はじめに

循環型社会形成をめざして、無機系廃棄物に対する様々な再資源化技術が各所で開発されている。当研究室では、循環型環境都市構築のための基盤技術開発として愛知県・名古屋市を中心とした地域結集型共同研究事業において、都市ゴミ焼却灰(主灰、飛灰)を対象として、以下のような再資源化技術を開発してきた。まず、有害成分の除去・回収を行ない、除去できない有害成分については安定化を図る。その後、水熱固化法により廃棄物を原料に用いて機能性材料を製造し、建築材料や土木材料として有効活用することで、埋め立て処分量の削減を目指す。(第1図)



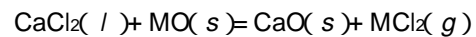
第1図 無機系残渣の再資源化処理プロセスのコンセプト

ここでは、都市ゴミ焼却飛灰の場合を取上げ、有害成分の除去・回収方法として、有害重金属類を塩化することで蒸気圧の高い塩化物として揮発分離する「塩化揮発法」、また後段では、安定化方法として「安定鉱物化法」について説明する。

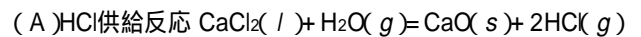
塩化揮発法による重金属の分離

金属あるいはその化合物は、一定温度では決まった蒸気圧を示すが、塩化物の多くは融点が低く、蒸気圧が高い。無機廃棄物中に主として酸化物の形で含有されているPbなどの有害元素を塩化物化できれば揮発除去する

ことが可能である。都市ゴミ焼却飛灰中にはCaCl₂が多量に含有されており、これを塩化剤として利用することを考える。つまり、塩化目的の重金属をMとして以下の塩化反応式を考える。

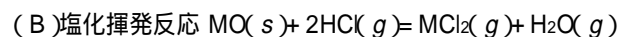


これは直接反応であり、CaCl₂とMOの接触界面に反応の進行が限られる。つまり、この反応は総括反応であり、実際には気体が介在する素反応により進行する可能性が高い。そこで、CaCl₂がH₂Oと反応してHClを放出する反応を考えると次式で表される。



$$K_A = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCl}_2}} \cdot \left(\frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

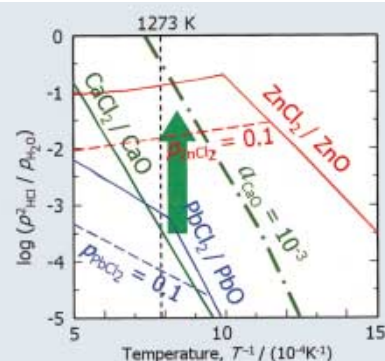
ここで、Kは平衡定数、a_iは成分iの活量、p_iは成分iの分圧である。次に、重金属Mの塩化条件を考える。重金属の塩化揮発反応は次式で表される。



$$K_B = \frac{p_{\text{MCl}_2}}{a_{\text{MO}}} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}^2} \right)$$

重金属Mが塩化するためには、K_Aの式により規定された(p²_{HCl}/p_{H₂O})が重金属Mの塩化物安定領域(Mの線の上領域)になければならない。

Pb、Zn、Caについて、酸化物と塩化物の平衡関係を第2図に示す。一般的には上方に位置する塩化物で下方に位置する酸化物を塩化できる。1273K(1000)において、PbやZnの線はCaより上方に位置しているた



第2図 CaCl₂によるPbO、ZnOの塩化揮発

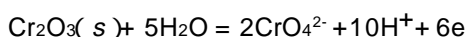
め、CaCl₂による塩化反応は進行しないと考えられる。しかし、揮発分離に必要な分圧は0.1atm程度であると言われていることから、 p_{PbCl_2} 、 $p_{ZnCl_2}=0.1$ として点線で平衡線を示す。Pbの平衡線はCaより下方に移動するため、CaCl₂によってPbの塩化揮発反応が進行すると考えられる。一方、Znの平衡線も下降するが、Caの平衡線との逆転までには至らない。そこで、Znの塩化揮発を進行させるためには、CaCl₂による(p_{HCl}/p_{H_2O})比を増加させる必要がある。そのためには、例えばSiO₂を添加し(A)HCl供給反応により副生成するCaOと反応させ、CaOの活量を低下させることが有効である。例えば a_{CaO} を10⁻³まで低下させることができれば、一点鎖線で示すようにCaの平衡線は上方に移動し、Znの平衡線と逆転するため、Znの塩化揮発反応も進行するようになる。

クロムの安定鉱物化

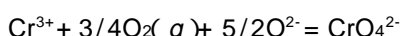
有害重金属としてよく知られているCrは塩化揮発によっては除去することができない。一方、塩化揮発処理中に三価のクロム酸化物Cr₂O₃が六価に酸化される危険性がある。塩化揮発処理時におけるこのCrの酸化反応防止も要検討課題である。

さらには、三価のCrも、条件次第では、水との接触により溶出する可能性がある。つまり、たとえ廃棄物中にCrが三価の酸化物Cr₂O₃として存在したとしても、そのままの状態でも再資源化し、長期に渡り環境中に曝露された場合、製品から六価クロムが溶出する危険性を潜在的に有することとなる。

Cr₂O₃が六価クロムとして水の中へ溶出する総括反応は以下のように表せる。



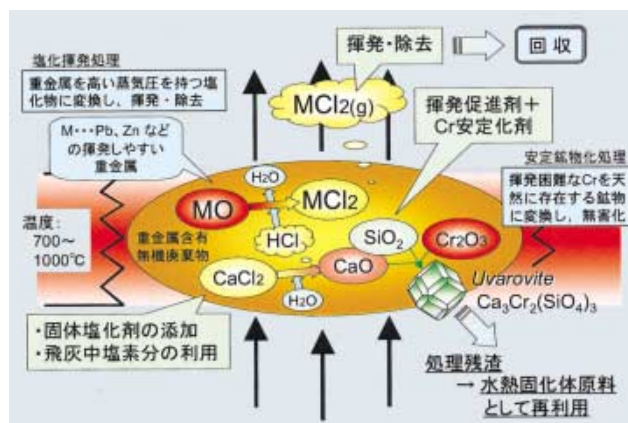
また、高温酸化反応は以下のように表せる。



したがって、Crの溶出を制御するには、Cr₂O₃の活量を低下させる(クロムを安定な鉱物にしてやる)、溶出液のpHを低く維持できる組成(低塩基度)にする、高温処理時の雰囲気制御(低酸素)のアクションが考えられる。

飛灰は主成分としてCa(OH)₂を多量に含有する。CaOは典型的な塩基性酸化物であるために、飛灰にSiO₂のような酸性酸化物を添加して塩基度を下げることがある。SiO₂添加が塩化揮発にも効果的であるため、CaOやSiO₂に関するCr鉱物を探索した結果、Ca₃Cr₂(SiO₄)₃の組成を持つUvaroviteを安定鉱物候補とした。これは、Crの主要鉱物であるクロム鉄鉱(Cr₂FeO₄)に附随して産出される天然鉱物であり、Victoria Greenとして陶磁器用顔料としても用いられているため、無害な鉱物であると考えられる。

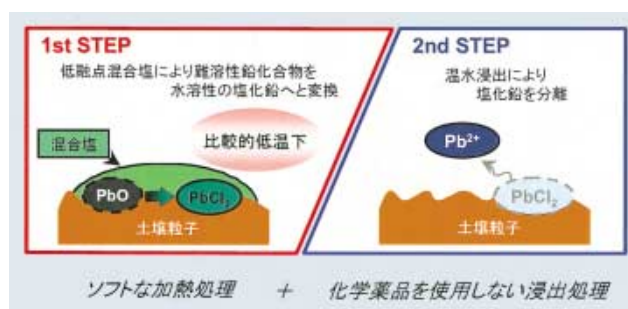
塩化揮発処理とCrの安定鉱物化処理は、処理条件がほぼ同じなため、同時処理が可能である。上述のコンセプト(第3図)に基づき実際の都市ごみ焼却飛灰を用いて処理を行い、重金属類(Pb、Cd、Zn、Sn)の除去並びにCrの安定鉱物化が同時に実現可能であることを検証済みである。



第3図 塩化揮発 + Cr安定鉱物化

おわりに

最近、上述の塩化揮発の手法をさらに進化させ、揮発を伴わない、より低温の処理法である、低融点混合塩による塩化処理と温水浸出の連続処理による浄化法(Mixed Salt Covered Soil法 第4図)を開発し、鉛汚染土壌の浄化に対して検討を進めてきている。塩化揮発法では処理温度が約1000であるのに比して、本法では約700での処理が可能である。原理的には、主としてPbの溶出が問題となる、都市ごみ焼却主灰の浄化にも適用可能であり、今後その検証も進めていく予定である。



第4図 M.S.C.S.法

藤澤 敏治 (ふじさわ としはる) 氏 略歴

- 昭和52年 名古屋大学大学院工学研究科博士課程 修了(工学博士)
- 昭和53年 名古屋大学工学部 助手
- 平成 2年 名古屋大学工学部 講師
- 平成 4年 名古屋大学工学部 助教授
- 平成 8年 名古屋大学工学部 教授
- 平成 9年 名古屋大学難処理人工物研究センター 教授
- 平成16年 名古屋大学エコトピア科学研究機構 教授
- 平成17年 名古屋大学エコトピア科学研究所 教授(現在に至る)
- 受賞 日本鉄鋼協会西山記念賞[平成6年]
- 永井科学技術財団第14回永井学術賞[平成9年]