



Title	都市ごみ炭化物中塩素の水溶性に関する研究
Author(s)	黄, 仁姫; 松藤, 敏彦; 田中, 信壽
Description	第12回衛生工学シンポジウム (平成16年11月4日 (木) -5日 (金) 北海道大学クラーク会館) . 一般セッション . 5 廃棄物処理とリサイクル . P5-7
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 12, 165-168
Issue Date	2004-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/1256
Type	departmental bulletin paper
File Information	5-7_p165-168.pdf



5-7 都市ごみ炭化物中塩素の水溶性に関する研究

○黄仁姫、松藤敏彦、田中信寿（北海道大学）

1. はじめに

近年、廃棄物処理・処分において環境負荷の最小化及び再利用可能な資源の積極的回収を目指す中間処理方法として、炭化処理が検討されている。そのためには炭化処理の資源化はもちろん埋立前処理という二つの機能を必ず考慮しなければならない。資源化面で炭化物は代替燃料、吸着剤、土壌改良剤等の様々な用途として使用ができる。しかし、廃棄物から作られた炭化物の特性上、高い塩素及び灰分量などの問題は炭化物の効果的利用の主な阻害要因になっている。特に燃料利用時、塩素は HCl 生成、また、アルカリ成分の排出を促進させ、結果的に硫酸塩などの生成して装置腐食・故障を加速化する原因物質になる¹⁾。このような塩素は一般的に簡単な水洗処理により相当量が除去できるが、その後にも依然無視できない量の塩素が残る場合が多いと報告されている²⁾。従って、効果的な塩素除去のためにはまず炭化物中に存在する塩素の特性を調査することが重要だと言える。本研究では都市ごみ炭化物中に含まれている塩素を水溶性に基づいて易溶性、難溶性、不溶性に分けて各々を定性・定量し、特に水洗処理だけでは処理が出来ない難溶性塩素の除去方法と不溶性塩素の特性などを調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

炭化物は N 広域処理組合ガス化・熔融施設から約 5kg をサンプリングした。可燃性ごみを窒素雰囲気、450℃で、1 時間熱分解して冷却させ、金属・異物などを回収・分離した後、粉碎及び篩い分けした 1mm 以下の炭化物である。表 1 に炭化物の物理・化学的特性を示す。

表 1. 炭化物の物理・化学的特性

高密度	0.352g/cm ³	C	48.87%
水分	0.32%	H	3.85%
揮発分	27.46%	N	1.53%
固定炭素	29.01%	O*	0.64%
灰分	43.21%	S	0.30%
低位発熱量	4,583kcal/kg	Cl	1.46%

* :物質収支による 計算値

2.2 実験方法

(1) 総塩素分析

炭化物中塩素量を測定するため JIS 法の燃焼管法を用いたが、Watanabe ら³⁾は現 JIS 法は揮発性塩素量の過小評価及び燃焼後に残る灰分中残留性塩素量の除外という問題があると報告した。よって、修正 JIS 法として燃焼管内に約 2.5g 炭化物を導入し、酸素流量 0.2L/min 気流下で 800℃、30 分間完全燃焼させ、放冷した後、燃焼管内部に吸着した塩素を 20%硝酸溶液 50mL で洗い出して回収し、また 5 本の 100mL 吸収瓶に吸収される塩素を回収して測定し、各々を合わせて揮発性塩素とした。一方、燃焼後に残った灰分に 20% 硝酸溶液 50mL を加え 100℃で 1 時間加熱して溶け出す塩素を測定し、残留性塩素とした。最終的に揮発性塩素と残留性塩素を合わせて総塩素量にした。また、現 JIS 法と修正 JIS 法の塩素分析精度を調べるため、PVC : NaCl=1 : 1(重量比)の混合物を標準試料として塩素量を測定した。溶液中塩素濃度の測定はチオシアン酸第二水銀法により行なった。

(2) 水溶性に基づく塩素定性・定量

まず、約 100g の炭化物を L/S=10, 150rpm の条件下で 20 分間振とう後、ろ過する操作を 4 回繰り返して水に溶解可能な塩素を溶出させ、その全量を測定して易溶性塩素とした。一方、単純水洗だけでは溶け出ない塩素、いわゆる難溶性塩素の存在を次のように二つに仮定した：①炭化物の micropore 内空隙水中の塩素イオンが micropore 表面に存在する有機性イオン化合物等と結合して溶けない⁴⁾、②塩素が炭化過程でフリーデル氏塩(3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O)のような安定した形態の塩に転換されて溶けない⁵⁾。各仮定を確認するため、①乾燥及び②炭酸処理を行った。乾燥実験では約 5g の水洗炭化物を 80℃で 5 分-24 時間乾燥後、水分含量を測定し、水洗(L/S=10, 150rpm, 20 分振とう)・ろ過して溶出する塩素量との関係を調べた。炭酸処理は二つの方法で行った。まず、約 5g の水洗炭化物に 50ml の蒸留水を加え、100% 二酸化炭素を約

25ml/min 流速で 5 分-3 時間注入しながら攪拌した後、ろ過して溶出される塩素量を測定した。また、他の方法として約 5g の水洗炭化物を 300mL 容器内に入れ 100%二酸化炭素を 100ml/min 流速で 5 分間注入・密封して 3-24 時間接触させた後、水洗・ろ過して塩素溶出量と二酸化炭素接触時間との関係を調べた。難溶性塩素の測定後、炭化物に残る塩素含量を測定して不溶性塩素とした。

(3) 粒径別塩素分布及び不溶性塩素特性調査

炭化物の粒径を大(0.5-1.0mm)、中(0.125-0.5mm)、小(<0.125mm)の三つに分け、それぞれの塩素分布特性を調べた。また、非水溶性塩素の特性を把握するため再炭化処理、NaOH と HNO₃ を用いた酸・アルカリ洗い、粉碎、フッ酸処理⁶⁾などを行なった。

3. 結果および考察

3.1 総塩素分析結果

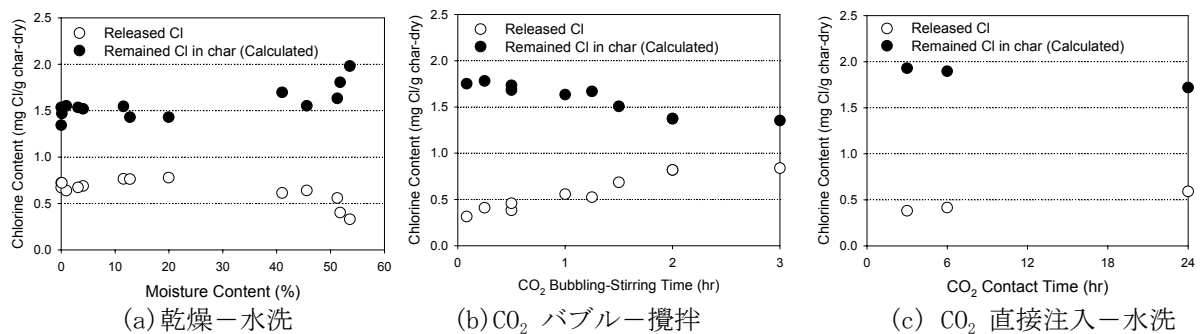
表 2 に現 JIS 法及び修正 JIS 法によって得た標準試料と炭化物の塩素量を示す。現 JIS 法は修正 JIS 法に比べて総塩素量はもちろん、揮発性塩素量も過小評価することが分かる。修正 JIS 法を用いて測定した炭化物の揮発性塩素と残留性塩素は各々 12.79mg/g と 1.82mg/g であり、総塩素量は 14.61mg/g であった。

表 2. 現 JIS 法及び修正 JIS 法による標準試料と炭化物中塩素量 (mg Cl/g 試料-dry)

試料	理論塩素含有量	揮発性塩素		残留性塩素	総塩素量 (塩素回収率, %)	
		吸水瓶 [1]	燃焼管内部 [2]	残留物 [3]	現 JIS 法 [1]	修正 JIS 法 [1]+[2]+[3]
標準試料 (PVC+NaCl)	587.3	294.0 -337.9	74.8 -81.9	175.4 -194.7	294.0-337.9 (50.1-57.5)	563.5-595.2 (95.9-101.4)
炭化物	-	7.05	5.74	1.82	7.05	14.61

3.2 水溶性に基づく塩素定性・定量結果

表 3 に水溶性に基づく炭化物中塩素の定性・定量結果を示す。4 回繰返し水洗によって求めた易溶性塩素量は 12.81mg/g char-dry であった。易溶性塩素の約 96%(全体塩素量の約 81%)が二回的水洗により溶出し、四回目の際は易溶性塩素の約 1.4%のみであり、4 回繰返し水洗により易溶性塩素がおおよそ溶け出したと思われる。図 1 には乾燥及び炭酸化実験結果を示した。仮定①が正しいならば、乾燥によって水洗炭化物中空隙水が無くなると空隙内に存在する塩素が結合力を失い、脱離され液相に易く溶け出すと予想したが、水分含量が約 20% 以下では水分量の減少に係わらず炭化物から溶出する塩素量はほぼ 0.71mg/g char-dry で変化がないことが分かる(図 1(a))。一方、仮定②に基づいて炭化物を水中で炭酸化・攪拌した場合、2-3 時間の反応により約 0.83mg/g char-dry の塩素が溶出した(図 1(b))。しかし、水洗炭化物と CO₂ を直接接触・放置させた場合は塩素溶出が水中炭酸化と比べて遅かった(図 1(c))。



●=水洗炭化物の塩素含量-溶出した塩素量○

図 1. 難溶性塩素の溶出特性を把握するため行った乾燥及び炭酸化処理結果

これらの結果をみると、乾燥あるいは炭酸処理によって水洗炭化物から溶け出す塩素の溶出速度には差があるが、溶出量自体には大きい差がないことが分かる。しかし、炭化物の水分含量が20%以下に減少し、ほぼ0%(24時間乾燥)になっても塩素溶出量が増えないことは仮定①と矛盾する。一方、水中に二酸化炭素を注入・攪拌した場合に短時間で塩素が溶出し、そして大気中にも約0.03%二酸化炭素が存在することから、仮定①より仮定②、即ち、フリーデル氏塩のような安定な塩が炭酸化反応によって溶け出すというのがより説得力があると思われる。この反応式を簡単に表わすと、 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O + CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow CaCO_3 + 2HCl$ になる。水溶性塩素及び難水溶性塩素を測定した後、いずれも除去できない不溶性塩素を測定した。その結果、炭化物中には約1.68mg/g char-dry (1.07mg/g char-dry 揮発性塩素と0.61mg/g char-dry 残留性塩素)の不溶性塩素が残っていることが分かる(表3)。

表3. 水溶性に基づく炭化物中塩素収支 (mg Cl/g char-dry)

易溶性塩素					難溶性塩素* [2]	不溶性塩素			総塩素量 [1]+[2]+[3]
一回目	二回目	三回目	四回目	合計[1]		揮発性	残留性	合計[3]	
10.95	1.32	0.37	0.18	12.81	0.71	1.07	0.68	1.68	15.21

* 24時間乾燥—水洗後ろ過して測定。

3.3 不溶性塩素の特性

本炭化物は約450℃で処理したものであり、未燃PVCなどが残っていて、それが不溶性塩素として定量される可能性がある。PVCの場合、500℃前後、分解がほぼ完了すると報告されている⁷⁾。そこで、水洗・乾燥した炭化物を500℃、30分間、0.2L/min窒素気流下で再炭化処理を行い、炭化物中塩素量の変化を調べた。しかし、熱処理の前後、水洗炭化物中の塩素量が各々2.20mg/g char-dryと2.32-2.49mg/g char-dryでほとんど変化がなかった。よって、非水溶性塩素にPVCなどのプラスチック未燃分は含まないと判断される。一方、酸・アルカリ洗浄による不溶性塩素の結果を図2に示す。pHが低いほど塩素溶出が増加するが、中性域(pH 6.61)で溶け出す難溶性塩素(約0.8mg/g)を考慮すると約pH 1.55で0.51mg/g char-dryの不溶性塩素が溶け出したことが分かる。

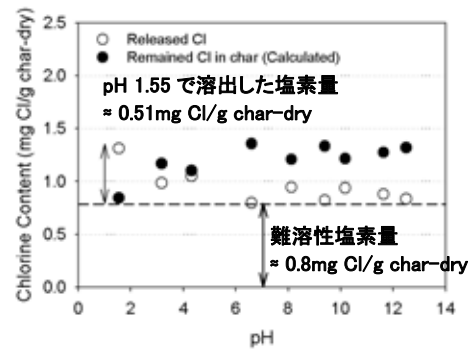


図2. 酸・アルカリ洗浄により溶出する塩素量及び炭化物に残る塩素量

●=水洗炭化物の塩素量-溶出した塩素量○

3.4 粒径別炭化物中塩素分布特性

炭化物の粒径別塩素分布を図3に示す。大粒径の場合、他粒径の炭化物と比べて総塩素量(Ⓐ)は低い、相対的に不溶性塩素の割合が高いことが分かる。また、各粒径別に工業分析を行った結果、大粒径炭化物の灰分量が他粒径より高いことも確認された。従って、特に不溶性塩素が大粒径に多いのは、粒径が大きい炭化物粒子中に塩素が物理的に閉じ込められているためかあるいは塩素がSiなどの不溶性成分と化学的に結合されているためかを調べるため、大粒径炭化物の粉碎及びフッ酸処理を各々行った。その結果、粉碎前後で不溶性塩素量はそれぞれ2.60mg/g char-dryと2.64mg/g char-dryで、ほとんど差がなかった。一方、フッ酸処理によって溶出した塩素量は約0.82mg/g char-dryで、大粒径炭化物中の塩素が単に粒子内に閉じ込められて

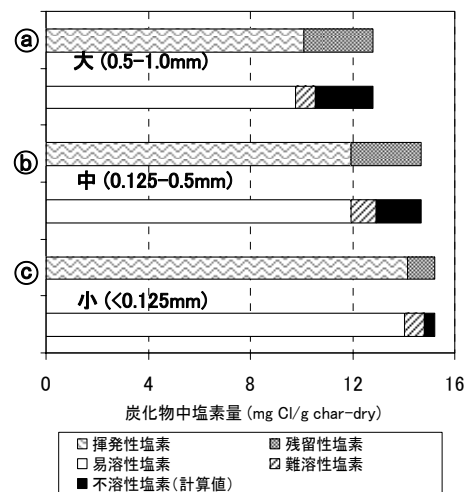


図3. 粒径別炭化物中塩素分布

Ⓐ, Ⓑ, Ⓒ: 修正 JIS 法による各粒径別総塩素量
■= 総塩素量 - (易溶性塩素量+難溶性塩素量)

いるわけではなく、不溶性成分との化学的な結合によることが推測される。

4. まとめ

以上の結果によって、次のような結論が得られた。(1)水溶性に基づく全塩素(15.2mg/g char-dry)中 84.3%は単純水洗・ろ過により除去できる易溶性塩素(12.81mg/g char-dry)である。約 4.7% は炭酸処理により除去できる難溶性塩素(0.71mg/g char-dry)であるが、残り 11%は不溶性塩素(1.68mg/g char-dry)として残った。(2)不溶性塩素量において PVC などのプラスチック未燃分による影響はないと見られるが、pH 1.55 で 0.51mg/g char-dry の不溶性塩素が溶けることが分かった。(3)大粒径(0.5–1.0mm)炭化物中不溶性塩素量が比較的高いが、これは単に大きい粒子内に塩素が物理的に閉じ込められたことではなく、Si などの不溶性成分の塩素との化学的結合によると考えられる。(4)現 JIS 燃焼管法による塩素測定は総塩素量はもちろん揮発性塩素量も過小評価して、燃料用炭化物中塩素量を評価する際には特にクリティカルな問題になると考えられる。

最後に本研究は平成 15 年度三井造船(株)と北海道大学の共同研究として実施したものである。

参考文献

- 1) B. M. Jenkins, L. L. Baxter, Jr. Miles, T. R. Miles, 1998. Combustion properties of biomass. Fuel processing technology, 54, 17-46
- 2) H. L. Chen, M. Pagano, 1986. The removal of chlorine from Illinois coals by high temperature leaching. Fuel processing technology, 13, 261-269
- 3) N. Watanabe, N. Tanigawa, T. Oikawa, S. Inoue, J. Fukuyama, 2003. Improved quartz furnace method for chloride and sulfur determination in municipal solid waste. Journal of material cycle and waste management, 5 (1), 69-76
- 4) F. E. Huggins, G. P. Huffman, 1995. Chlorine in coal: an XAFS spectroscopic investigation. Fuel, 74 (4), 556-569
- 5) A. K. Suryavanishi, R. N. Swamy, 1996. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. Cement and concrete research, 26 (5), 729-741
- 6) 肴倉宏史, 博士学位論文, 1999. 都市ごみ焼却残渣中の重金属溶出抑制処理に関する研究, 85-86
- 7) R. Miranda, J. Yang, C. Roy, C. Vasile, 1999. Vacuum pyrolysis of PVC. I. Kinetic study. Polymer degradation and stability, 64, 127-144