

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22560739

研究課題名（和文） 土壌と混合塩による無機系廃棄物中有害成分の塩化揮発による除去・回収

研究課題名（英文） Removal of harmful components from inorganic wastes by tchlorination volatilization method using soil and mixed salts

研究代表者

藤澤 敏治 (FUJISAWA TOSHIHARU)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20115629

研究成果の概要（和文）：土壌と混合塩を用いた塩化処理により，無機系廃棄物中の鉛等の有害成分を塩化揮発除去する汎用性の高い技術を開発した。塩化剤としては，長時間にわたり有効に作用する CaCl_2 が望ましく，土壌には珪藻土が有効であり，廃棄物中の SiO_2 濃度が高い場合には添加不要である。処理温度は廃棄物中の鉛の状態に依存し， $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 程度を必要とする。また，適度の水分を含むキャリアガスを流す必要がある。

研究成果の概要（英文）：Removal of harmful components from inorganic wastes by the chlorination volatilization method using the soil and the mixed salts was developed. CaCl_2 was desirable as a chlorination agent because it was able to keep reacting effectively for a long time. The addition of the soil was not necessary when the waste contained high concentration of SiO_2 . The chlorination treatment was required about 800 to 1000°C , and it depended on the stability of lead in the waste. It is necessary to flow the carrier gas including moderate moisture.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：土壌，塩化物，塩化揮発，鉛，珪藻土，無機系廃棄物，除去，重金属

1. 研究開始当初の背景

資源が乏しい我が国では，焼却灰，ダスト，汚染土壌などの様々な無機系廃棄物に対しても再資源化処理が要求されている。しかしながら，その様な無機系廃棄物の再資源化はあまり進んでいないのが実状である。その理由として有害成分の含有が挙げられ，現代では低環境負荷性も併せて要求されるため，複雑な処理や高度な無害化処理が必要とされるためである。再資源化の観点からは，安全性に加え，有害成分といえども有用な資源で

あることから，第一に分離・回収することが望まれる。したがって，有害成分を含有した無機系廃棄物の新たな再資源化・無害化処理技術の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では，多くの無機系廃棄物中に含有している“鉛”を主なターゲットとし，土壌と混合塩を用いた塩化処理により，廃棄物中の鉛等の有害成分を塩化揮発除去し，かつ，資源として回収する汎用性の高い技術を開

発することを目的とする。なお、対象とする無機系廃棄物には、多量に排出され鉛を多く含有する都市ごみ焼却灰、および複数成分により重度に汚染された重金属複合汚染土壌とし、今後の大量排出が予想される廃棄ブラウン管の鉛ガラスも視野に入れる。

3. 研究の方法

(1) 塩化剤発生部の検討

高い($p_{HCl}^0/p_{H_2O}^0$)比を達成するために重要な塩化剤発生部のHClガス供給挙動に着目した。塩化剤としては塩化物の反応性を考慮して、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 KCl を選定した。土壌としては、 SiO_2 分を豊富に含有し、比表面積の大きい珪藻土を選定した。廃棄物中の有害成分の塩化反応に寄与するHClガスの供給挙動に及ぼす混合塩組成及び珪藻土配合率の影響を調査した。対象とした組成を図1に示す。

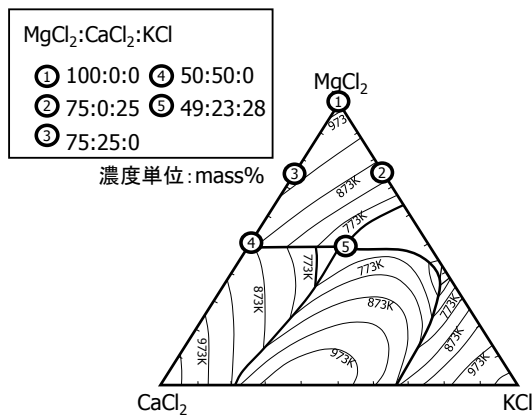


図1 対象組成

目的組成となるように $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 及び KCl を水溶させた混合塩水溶液に所定量の珪藻土を添加し、約373Kのホットプレート上で混練しつつ乾燥させた。作製した試料をアルゴンガスキャリア中、973Kにおいて所定時間保持し、その後ヘリウムガスにて急冷した。なお、珪藻土配合率は次式のように定義した。

$$\text{珪藻土配合率 (mass\%)} = (\text{珪藻土質量}) / (\text{塩化剤発生部質量}) \times 100$$

塩化物が珪藻土中の SiO_2 、水蒸気と反応すると、生成する固体は水に難溶性の酸化物、もしくは珪酸化合物となる。そこで、加熱処理前後の試料をそれぞれ水洗して、抽出した塩化物をICP発光分光分析により定量し、その差から塩化物の反応率を算出した。

(2) 模擬重金属複合汚染土壌の浄化

重度な汚染土壌を想定し、Pb、Cu、Zn、Cdにより高濃度に汚染された重金属複合汚染土壌の浄化に対して本法の適用性を検討し

た。鉛汚染土壌に対象重金属を湿式吸着させた模擬重金属複合汚染土壌を調製し、それを試料として用いた。各重金属の含有量は、Pb 2500 mass ppm, Cu 1700 mass ppm, Cd 1200 mass ppm, Zn 1000 mass ppmとした。塩化剤発生部の混合塩組成および珪藻土配合率、処理温度、処理時間、汚染土壌に対する塩化剤発生部の量、キャリアガス流量が重金属の除去挙動に及ぼす影響について検討した。

実験は以下のようにして行った。石英製試験管の底部側面にガス導入管を接合することにより作製した試験管を用いた。試験管内に塩化剤発生部、整流用のアルミナボール及び隔壁としての石英ウールを装填し、最上部にはガスの導入による塩化剤発生部の浮き上がりを防ぐためにアルミナボールを配置した。キャリアガスを所定の流量で導入しつつ、あらかじめ均熱帯部を目的温度まで昇温した電気抵抗炉の最上部に試料を装填した試験管を設置した。急激な昇温に伴う試料の浮き上がりを防ぐために5分間かけて均熱帯まで試験管を降下させ、この時点を実験開始点とした。所定時間保持したのち、試験管を炉から取り出し、直ちにヘリウムガスにより急冷した。

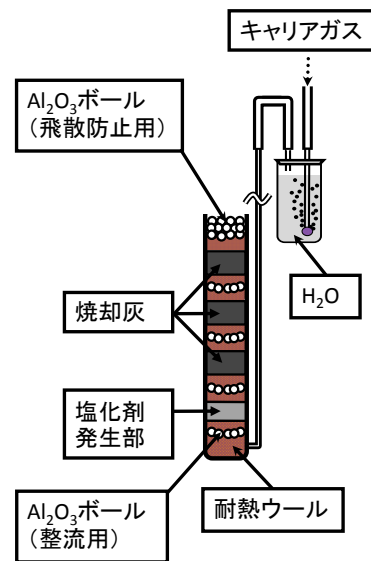


図2 実験装置の概略

(3) 都市ごみ焼却灰中の鉛の除去

都市ごみ焼却灰中の鉛の除去について、特に実用化を念頭におき、図2のような装置にて、短時間でより多くの焼却灰中の鉛を塩化除去し、処理原単位の増加を検討した。焼却灰は図のように分けて設置し、下から順に1段目、2段目、3段目とした。塩化剤発生部の珪藻土配合率を40mass%に固定し、塩化物、処理温度が鉛の除去に及ぼす影響を調査し

た。実験方法は前述と同様である。なお、実験後の焼却灰については、環境省告示 19 号準拠による鉛の含有量を測定することで除去性を評価した。

(4) 廃棄ブラウン管ガラス処理に対する検討

近年のテレビの買い換えに伴い膨大に発生した廃棄ブラウン管ガラスの処理に対する本プロセスの適用性について検討した。実験は文献調査による組成をもとに表 1 に示す組成の模擬ガラス試料を作製して行った。基本的な実験方法は前述と同様である。

表 1 模擬ガラス試料組成 (mass%)

SiO ₂	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
51	24	7.6	5.8	4.2
Al ₂ O ₃	MgO	SrO	BaO	
3.7	3.1	0.3	0.3	

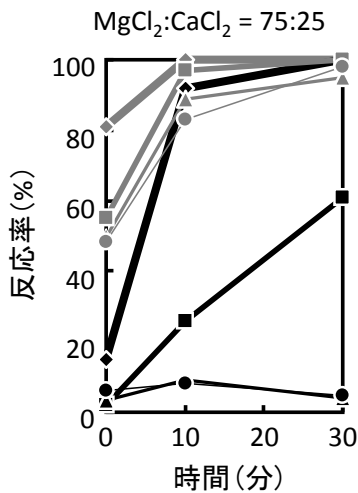


図 3 各塩化物の反応率
(灰色：MgCl₂，黒色：CaCl₂
珪藻土配合率：◆80%，■60%，▲40%，●20%)

4. 研究成果

(1) 塩化剤発生部の検討

塩化剤発生部について、まず熱力学的解析により鉛をはじめとする有害成分 (Cd など) の除去に効果的な塩化剤の種類や土壤添加の効果、処理温度等について検討した。次に、上述の検討結果をもとに塩化剤発生部の挙動について実験により検討した。各混合塩組成において、珪藻土配合率を 20 mass%、40 mass%、60 mass%及び 80 mass%と変化させた。結果の一例として、組成③における各塩化物の反応率の経時変化を図 3 に示す。珪藻土配

合率の増加に伴い、いずれの塩化物の反応性も向上した。ただし、KCl の反応性は他の塩化物に比べて低く、また、MgCl₂ は珪藻土との反応性が非常に高いため、過剰量の珪藻土を配合すると昇温の段階で既に HCl ガスを放出し始め、処理温度に達した後の HCl ガス供給量が減少することが分かった。一方、CaCl₂ の反応性は緩やかで比較的長時間にわたって HCl ガスを供給できることが分かった。

上記の検討結果をもとに効果的に重金属を塩化除去できると予想される塩化剤発生部の条件を検討した。MgCl₂ 含有率が高い組成においては過剰量の珪藻土を配合率しないことにより、低い組成においては珪藻土配合率を高くすることにより理想的な HCl ガス供給挙動が得られ、有害成分の塩化揮発除去が効果的に実施できる可能性が示唆された。

(2) 模擬重金属複合汚染土壤の浄化

重度な汚染土壤を想定し、Pb, Cu, Zn, Cd により高濃度に汚染された重金属複合汚染土壤の浄化に対して本法の適用性を検討した。塩化剤発生部の混合塩組成および珪藻土配合率、処理温度、処理時間、汚染土壤に対する塩化剤発生部の量、キャリアガス流量が重金属の除去挙動に及ぼす影響について検討し、以下の知見が得られた。図 4 に 700℃、30 分間処理した場合の各条件に対する鉛の分配を示す。塩化剤発生部の最適な混合塩組成は MgCl₂ : CaCl₂ = 3 : 1 であり、珪藻土配合率は 60% の条件であった。塩化処理時間、塩化剤発生部量による重金属除去挙動への影響はほとんどなかった。キャリアガス流量を増やすことで、生成した重金属塩化物の揮発が促進され、除去率が向上した。処理温度を高くすることで、Cu 以外の除去率が大きく向上した。

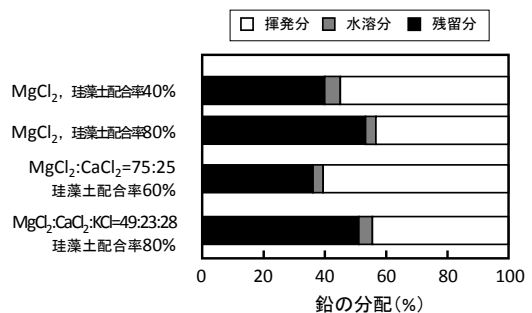


図 4 各塩化物の反応率

次に、塩化処理雰囲気熱力学的に考察したところ、キャリアガスとしてアルゴンガスを用いた場合、水蒸気と土壤中の炭素間の反応により処理中の雰囲気が還元雰囲気となり、Cu の塩化が阻害されることがわかった。そこで、酸素分圧を上げるために、キャリア

ガスとして空気を用いて塩化処理を行うことで、他の重金属の除去率を維持したまま Cu の除去率を向上させることができた。上記の知見を基に得られた最適条件 (MgCl₂ : CaCl₂ = 3 : 1, 珪藻土配合率 60%, 800°C, 30 分, 空気流量 90Nml/min) において塩化処理を行った結果を、アルゴンガスを用いた場合と比較して図 5 に示す。土壤汚染対策法により含有量基準値が定められている Pb, Cd について、その基準値を満足させることができた。

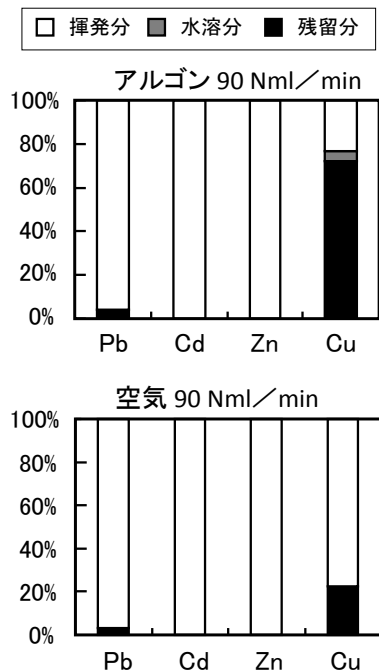


図 5 各塩化物の反応率

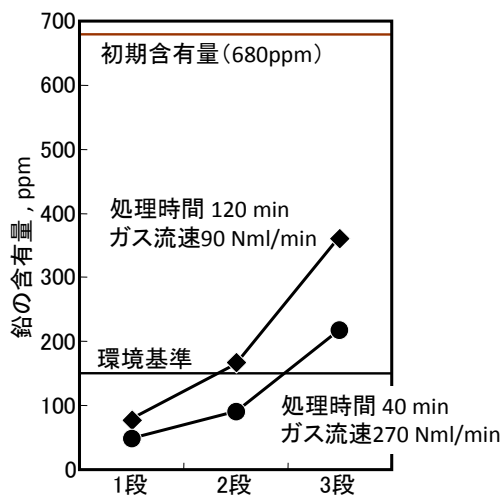


図 6 各段における鉛の含有量

(3) 都市ごみ焼却灰中の鉛の除去
結果を図 6 に示す。処理温度 800°C, 塩化

物として CaCl₂ を用いることで効率よく鉛の塩化が進み、鉛の含有量は土壤汚染対策法に定められている含有量基準値以下にすることができた。さらに、実用化の観点からキャリアガス流速, 導入キャリアガス中の H₂O 濃度について検討したところ, キャリアガス流速を増加させることで, 上記条件に対して総ガス流量が同じ条件において, 1/3 の処理時間で 2 倍量の焼却灰に対して鉛を基準値以下まで除去できることがわかった。

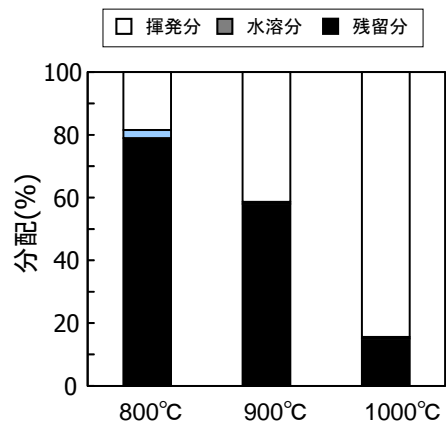


図 7 処理温度と鉛分配の関係

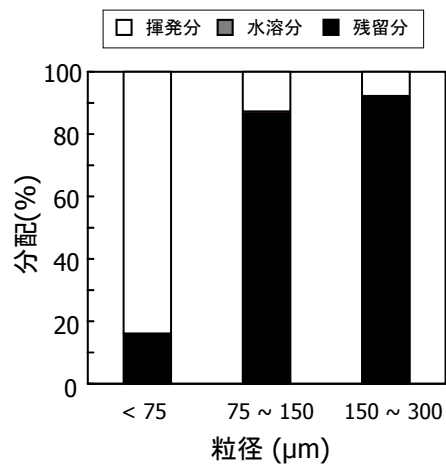


図 8 初期試料粒径と鉛分配の関係

(4) 廃棄ブラウン管ガラス処理に対する検討
図 7 に処理温度と鉛分配の関係を示す。これまで検討してきた廃棄物と異なり鉛濃度が高いことや試料がガラス状態で安定していることから, 従来知見をもとに効果的な処理条件を適用しても, 鉛の除去を進めるためには処理温度を 1000°C 程度に上げる必要があった。また, 試料中に SiO₂ が多量に含まれるため土壌の添加は行わず, 塩化剤発生部も分離せずに CaCl₂ と模擬ガラス試料とを混合させて処理した方が効果的だった。

初期試料粒径と鉛分配の関係を図8に示す。模擬ガラス試料の粒径が鉛の除去に対して大きく影響し、粒径が大きいとほとんど鉛は除去されず、ある程度小さくすることで大幅に鉛の除去率を向上させることができた。比表面積値の検討からもう少し粒径を小さくすることで鉛の除去率をさらに向上させることが示唆された。

(5)まとめ

無機系廃棄物中の鉛の除去プロセスについて効果的な条件を考えると、塩化剤については、 $MgCl_2$ は高い塩化ポテンシャルを達成できるが、反応性が高いために短時間で塩化剤としての効果が無くなってしまうため、長時間にわたって塩化源である HCl を発生させることが出来る $CaCl_2$ の添加が有効であることがわかった。特に、鉛以外の塩化されやすい成分を含有する廃棄物の場合は、 $MgCl_2$ はそれらの塩化に使用されてしまい、鉛の塩化揮発除去に対する寄与が少ないため、塩化剤としては $CaCl_2$ のみとした方が効果的である。

珪藻土配合率は 40~60%程度必要となるが、ブラウン管ガラスのように、廃棄物中の SiO_2 濃度が高い場合には余剰の土壌添加はあまり必要ないといえる。

処理温度は廃棄物中の鉛の状態に依存し、比較的反応性が高い場合は $800^{\circ}C$ 程度、鉛が安定して存在する場合は $1000^{\circ}C$ 程度の温度を必要とする。また、適度の水分を含むキャリアガスを流す必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤澤 敏治 (FUJISAWA TOSHIHARU)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20115629

(2) 研究分担者

佐野 浩行 (SANO HIROYUKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50314050

(3) 連携研究者なし