

模擬都市ゴミ焼却主灰中重金属の塩化ビニルによる除去

雀部 実*・山下 智司*・奥田 壮*²・原 茂太*³・丸川 雄浄*⁴

Removal of Heavy Metals in Synthetic Bottom Ash of Burnt Urban Waste by Using of Polyvinyl Chloride

Minoru SASABE, Satoshi YAMASHITA, Takeshi OKUDA, Shigeta HARA and Katsukiyo MARUKAWA

Synopsis : Synthetic bottom ash of burnt urban waste containing heavy metal oxides, CdO, Cr₂O₃, Cu₂O, PbO and ZnO, is reacted with polyvinyl chloride, PVC. The synthetic ash is prepared from chemical reagents of heavy metal oxides, Al₂O₃, CaO and SiO₂. It is revealed that the heavy metal oxides except Cr₂O₃ are removed as metal chloride from the synthetic ash by PVC. It is considered that the heavy metals in bottom ash of burnt urban waste can be removed by use of end of life PVC.

Key words: urban waste; bottom ash; synthetic ash; heavy metal oxide; CdO; Cr₂O₃; Cu₂O; PbO; ZnO; PVC; metal chloride.

1. 緒言

都市ゴミは減容するために焼却処分されている。焼却炉から排出された主灰を土木用資材あるいは建設用資材として活用しようとしても、Cd, Cr, Cu, Pb, Znなどの重金属の酸化物が環境基準以上に含まれることが多いので使用できないことが多い。都市ゴミ焼却主灰のほとんどは、現状では管理処分地に埋め立てられている。管理処分地の容量にも限界があるため、埋め立て処分が不可能になる時代が到来することは必定である。このため焼却炉主灰中の重金属を除去する方法が求められている。特に、都市ゴミ中の存在量が今後も増加すると予想されるCdとPbの有効な除去方法が求められている。

焼却炉主灰中の重金属を除去する方法として、焼却炉主灰を溶融してスラグ相と重金属相に分離する方法¹⁾、溶液中に抽出し磁選あるいは重液選別を行う方法²⁾、塩酸で重金属を抽出しその後溶媒抽出を行う方法³⁾、土壤中に電極を差し込んで電気泳動を利用して重金属を凝集させる方法⁴⁾、焼却飛灰中の塩素を用いて重金属を塩化する方法⁵⁾、などが提案されているが、まだ決定的な手法は出現していない。

また、使用済み塩化ビニルの廃棄処分も問題となっている。すなわち、塩化ビニルを減容するために焼却をすると、塩化ビニル中の塩素と水素が化合して塩化水素となって焼却炉の耐火物を損傷したり、排ガス中にダイオキシンが存在したりするということが問題となっている。

本研究は都市ゴミ焼却炉主灰中の重金属酸化物を廃塩化

ビニル中の塩素を利用して金属塩化物に変換し、気体として除去することができるかどうかを検討するための基礎研究を目的とした。着目した重金属はCd, Cr, Cu, Pb, Znの5種類である。重金属酸化物とPVCとの反応に関する研究は、B. ZhangらによるZnOとの反応の研究^{6,7)}があるが、焼却主灰とPVCとの反応に関する研究は見当たらない。

2. 実験方法

2.1 試料

研究をはじめるとにあたっては、実炉から排出された主灰を試料として用いることを計画し実炉試料の提供を受けた。提供試料中の重金属酸化物含有率は定量分析で求めた。分析にあたって、試料を乳鉢中で粉碎した後、葉包紙上に展開し取り分けて分析に供した。葉包紙上での試料採取位置がわずか数センチの相違であっても重金属濃度は大きく変動した。葉包紙上の提供試料を5分割して得た重金属濃度の分析値をTable 1に平均値、最大値、最小値として示した。分析値の平均値は実炉試料に添付されてきたミルシートの値とほぼ同じであった。試料採取位置による組成変動が大きいいため、本研究では試薬を溶融して均一な試料を作成しこれを用いた。

まず、個別の重金属酸化物と塩化ビニルとの反応を調べるため、重金属の酸化物の試薬単味と試薬ポリ塩化ビニル(以下PVCと記述)を反応させた。次に主灰の主要成分であるAl₂O₃-CaO-SiO₂系酸化物を溶媒とし、これに溶質として重金属酸化物の1種類だけを添加した試料とPVCを反

平成15年9月26日受付 平成16年2月12日受理 (Received on Sep. 26, 2003; Accepted on Feb. 12, 2004)

* 千葉工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275-0016)

* 2 千葉工業大学大学院生 (Graduate Student, Chiba Institute of Technology)

* 3 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University)

* 4 大阪大学先端科学研究センター (Advanced Science Research Center, Osaka University)

応させた。この試料を以下希釈試料と呼ぶ。さらに前記溶媒に5種類の重金属酸化物を同時に溶質として含有させた試料とPVCを反応させ、実炉の焼却主灰を処理するための基礎資料を求めた。5種類の酸化物を同時に含有する試料を合成灰と呼ぶことにする。

重金属酸化物試料は試薬1級のCdO, Cr₂O₃, Cu₂O, PbO, ZnOのそれぞれの粉末、PVCは試薬ポリ塩化ビニルを用いた。希釈試料と合成灰は、質量比がAl₂O₃:CaO:SiO₂=16:22:62の割合になるよう試薬1級粉末を配合し溶媒用とした。この溶媒の組成は実炉試料の平均値から決めた。この組成は、この酸化物系での融点の最も低い組成付近にある。希釈試料では溶媒用酸化物に前記重金属酸化物のうちの1種類だけを、合成灰では前出の重金属酸化物の5種類を同時に、いずれもTable 1の組成の最大値となるように配合し全量を約20gとした。溶媒および溶質を構成する試薬酸化物粉末をアルミナ乳鉢中で混合し、アルミナ製タンマン管中で融解凝固させて、試料を得た。融解は1400°Cの窒素雰囲気中で2時間保持し、その後炉の電源を切って放冷した。放冷後、凝固した試料が入ったままのタンマン管をダイヤモンドカッターで切断し、凝固した試料とタンマン管材料とを分離した。試料をタンマン管から取り出す際に、タンマン管の管壁材料が混入しないように注意した。取り出した試料はステンレス乳鉢中で粉砕し篩別した。試薬単味の試料は入手時点で篩目106 μm以下に

調整されていたので、希釈試料、合成灰とも篩目106 μmを通過したものをPVCとの反応に供した。反応に供したPVCも篩目106 μmを通過したものを使用した。

2.2 PVCとの反応

PVCとの反応は窒素気流中で行った。反応装置の概略をFig. 1に示す。反応は横姿勢に置いたアルミナ製燃焼管中で行った。燃焼管の寸法は外径37 mm, 内径30 mm, 長さ650 mmである。燃焼管の両端はキャリアガスである窒素の入り口あるいは出口を持つシリコンゴム栓で閉じてある。燃焼管から排出された反応生成ガスを含むキャリアガスはトラップボトル、蒸留水ボトル、ジエチレングリコールボトル、チオ硫酸ナトリウム水溶液ボトルを通過した後、大気中に放出される。

反応管内には酸化物試料とPVCを入れたアルミナボートを置いた。アルミナボートの寸法はいずれも内法として、幅16 mm, 長さ105 mm, 深さ10 mmである。このアルミナボート内にまず粉体酸化物試料を敷き、その酸化物層の上に粉体PVC層を敷いた。ボート内に置く酸化物試料の量は、試薬酸化物を単味で使用する場合には0.1 g, 希釈試料および合成灰の場合には0.5 gとした。PVCの投入量は酸化物試料を覆うことのできる量である0.2 gとした。キャリアガスであるN₂の流量は25 mL/minとした。

所定温度まで昇温保持しN₂を流し続けている反応管内に、室温のボートを所定位置まで装入して反応を開始する。N₂を流しつつながら10 min保持した後、ボートを反応管内の低温部に引戻し、そのままN₂雰囲気中で室温まで冷却する。反応を進行させている10 minの炉温は一定に保たれているが、室温のボートを反応管内に挿入するためボートの温度が実験温度に達するまでに約3 minを要する。室温まで冷却した試料は直ちに分析するか、あるいはPVCを再度補充して高温部にもう一度戻してさらに反応を10 min継続させるという操作を繰り返す。再補充するPVCの質量は最初と同じ値とした。この再反応操作は必要回数繰り返した。この再反応操作を以下繰り返し加熱(multiple heat)と呼ぶ。繰り返し加熱を行わない場合を1回

Table 1. An example of heavy metal content of bottom ash from burnt urban waste.

Element	Mean (ppm)	Maximum (ppm)	Minimum (ppm)
Cd	35	160	3
Cr	348	570	160
Cu	2733	3000	560
Pb	637	990	160
Zn	4483	11900	1040

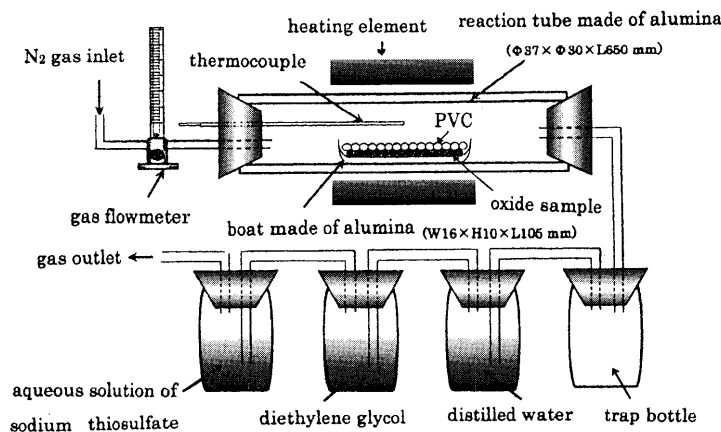


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

のみ加熱(single heat)とよぶ。

1回の加熱時間10minは次のようにして決めた。600°Cにて1回の加熱時間を5min, 10min, 20min, 30minと4水準で変化させて反応させ、重金属の除去率を求めたが、5minでは結果にややバラツキが見られ、10min以上の反応時間では除去率に加熱時間の違いが現れなかった。また、PVC 0.2gだけをアルミナポートに乗せ300°CのN₂気流中におき5min加熱し炉外に取り出すと、その形態を留めていないので熱分解して系外に排出されたと判断した。これにより、加熱中のPVCは短時間で分解してHClガスが急激に発生し、重金属と反応せずに排出されてしまうHCl量の多いことが分かった。したがって繰り返しPVCを添加する方法を採用し、繰り返し添加の1回の加熱時間を10minとした。反応温度は600から900°Cの間の100°C間隔とした。

2・3 分析

PVCと反応した後の試薬単味の試料はアルミナポートと共に硝酸水溶液に入れて加温溶解し水溶液とした。希釈試料と合成灰はアルミナポートとともに粉碎しニッケルるつぼに入れ、これに試料質量の10倍量の過酸化ナトリウムを添加して空気中で加熱融解する。融解後空気中で放冷した後、ニッケルるつぼ内を蒸留水で洗い水溶液を得る。水溶液を得た後、CuはPAN指示薬で、ZnとCdはXO指示薬を用いるキレート滴定法で、Pbは硫酸鉛沈殿分離EDTA滴定法で、Crは酸化還元滴定法で分析した。これにより反応後に残存している重金属酸化物の量を知った。

3. 実験結果

試薬単味、希釈試料、合成灰のいずれの場合においてもCdO, Cu₂O, PbO, ZnOはPVCと反応したが、Cr₂O₃はいずれの形態でもほとんど反応しなかった。ここで各重金属間の反応を比較する便法として、反応は(1)式に示す見かけの一次反応に従うことを仮定して実験結果を整理した。

$$\ln C_n/C_0 = -kn \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 n は繰り返し加熱回数、 C_0 は1回のみ加熱前の重金属の質量、 C_n は繰り返し加熱回数 n における重金属の残存質量である。 $n=1$ に対する反応時間は10minであるが、この時間には試料が室温から反応温度に達するまでの時間が含まれている。厳密性に欠けているがここでは k を見かけの反応速度定数と呼ぶことにする。しかし、実験条件を揃えてあるので各試料間の反応のし易さを比較するために k を使用することは可能である。

試薬単味の反応の結果をFig. 2からFig. 5に、希釈試料の場合をFig. 6からFig. 9に、合成灰の場合をFig.10からFig.13に示した。それぞれの図において1つの実験条件について実験は2回行った。試薬単味、希釈試料、合成灰の

いずれの場合でも同一温度であれば1本の直線として描くことができたが、この直線は原点を通るものではなかった。

そこでいずれの場合も1回のみ加熱と繰り返し加熱とに分けて直線を引いた。

4. 考察

4・1 1回のみ加熱と繰り返し加熱の相違

反応速度を見かけの1次反応として整理したとき、試薬単味、希釈試料、合成灰のいずれの場合も見かけの反応速度定数は1回のみ加熱の方が繰り返し加熱よりも大きい。1回のみ加熱後に反応管外に引き出されたポート上の試料を目視観察すると、酸化物試料が焼結してフィルム状になっていた。繰り返し加熱を行う場合には1回のみ加熱終了後のポートを反応管から引き出し、フィルム状酸化物の表面全体をPVC粉末で再度覆って反応を再開する。1回のみ加熱開始前のポート上の酸化物試料は粉末状態でポートの底に置かれ、その上に粉末PVCが敷かれている。すなわち、1回のみ加熱の場合には、反応開始時点では酸化物試料は粉状であり、加熱途中で焼結が進行してフィルム状になっていく。一方、繰り返し加熱の場合は反応開始時の形状はフィルム状である。粉末状試料とフィルム状試料を比較すると反応界面積は前者の方が大きいので見かけの反応速度定数が前者の方が大きくなっているものと考えられる。

以上の知見から粉体酸化物試料は粉体状態を維持してPVCと反応させた方が良いということになる。

4・2 酸化物の存在形態の相違による除去率の比較

前節で考察したように1回のみ加熱と繰り返し加熱では酸化物試料の形状が異なるので、以下では1回のみ加熱の結果のみを用いて考察する。

試薬単味、希釈試料、合成灰という酸化物の存在形態の相違による除去率の相違を比較するため、1回のみ加熱の10minにおける除去率をTable 2に示す。Cr₂O₃は全く除去できなかったが、それ以外の重金属酸化物は除去率が100%にはならないがある程度除去できた。除去率の高いものは試薬単味であって、いずれの酸化物も70%以上除去されている。重金属酸化物間での除去率に大きな差は存在しない。希釈試料の場合には、除去率は試薬単味の場合の約30%程度になり除去され難くなる。この場合も重金属酸化物間での相違はほとんどないが、CdOの場合が他の重金属酸化物に比べやや低い。合成灰では、個々の重金属酸化物の濃度は希釈試料と同じであるにもかかわらずPbO以外の重金属酸化物の除去率は希釈試料の約1/2となった。

試薬単味が希釈試料や合成灰と比べて除去率が高くなる理由を次の2つの理由のいずれかによるものと考える。

反応が化学反応律速である場合には、希釈試料や合成灰

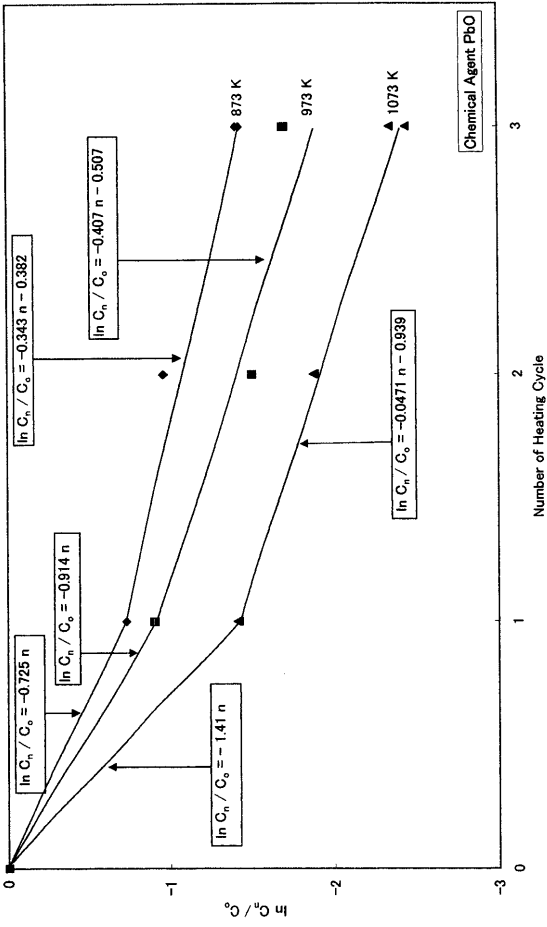


Fig. 4. Relationship between residual amount of chemical reagent PbO and number of heating cycle.

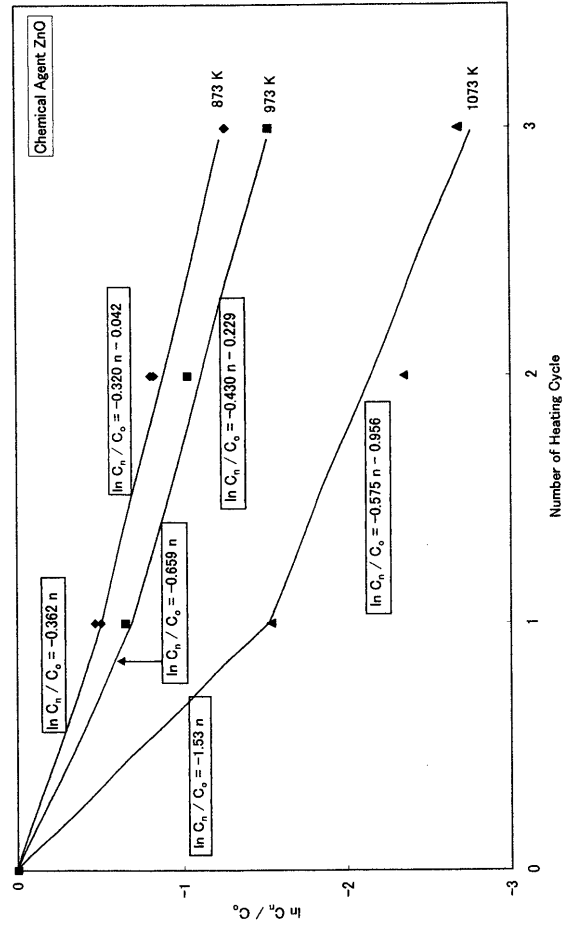


Fig. 5. Relationship between residual amount of chemical reagent ZnO and number of heating cycle.

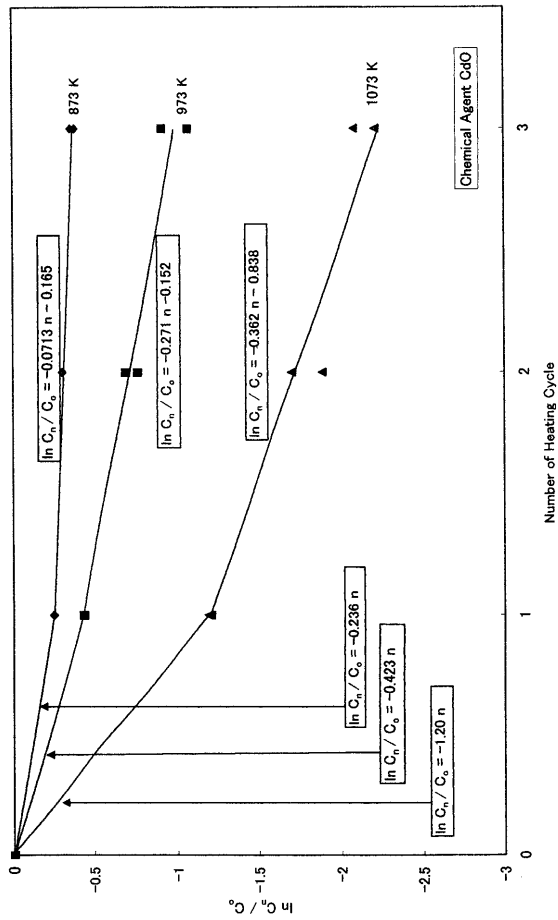


Fig. 2. Relationship between residual amount of chemical reagent CdO and number of heating cycle.

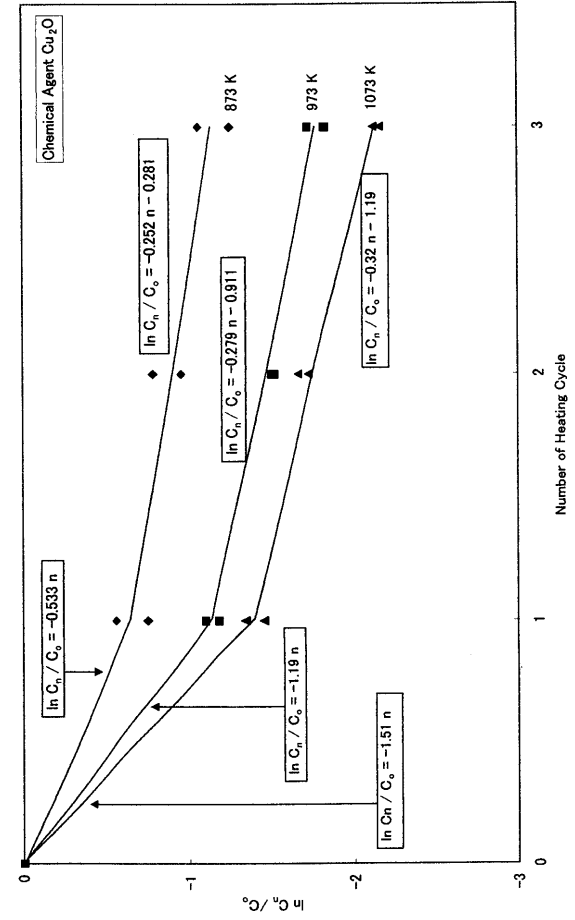


Fig. 3. Relationship between residual amount of chemical reagent Cu₂O and number of heating cycle.

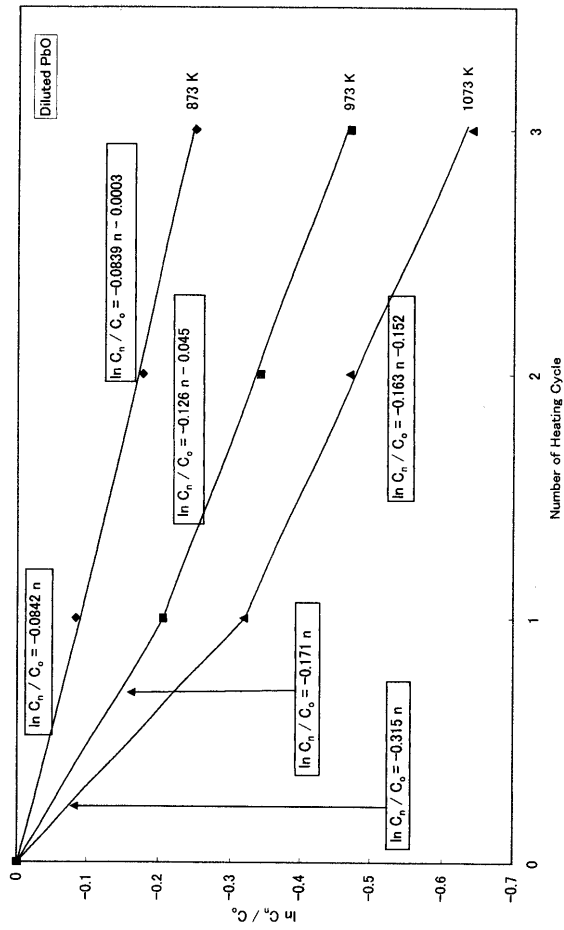


Fig. 8. Relationship between residual amount of PbO diluted in $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ and number of heating cycle.

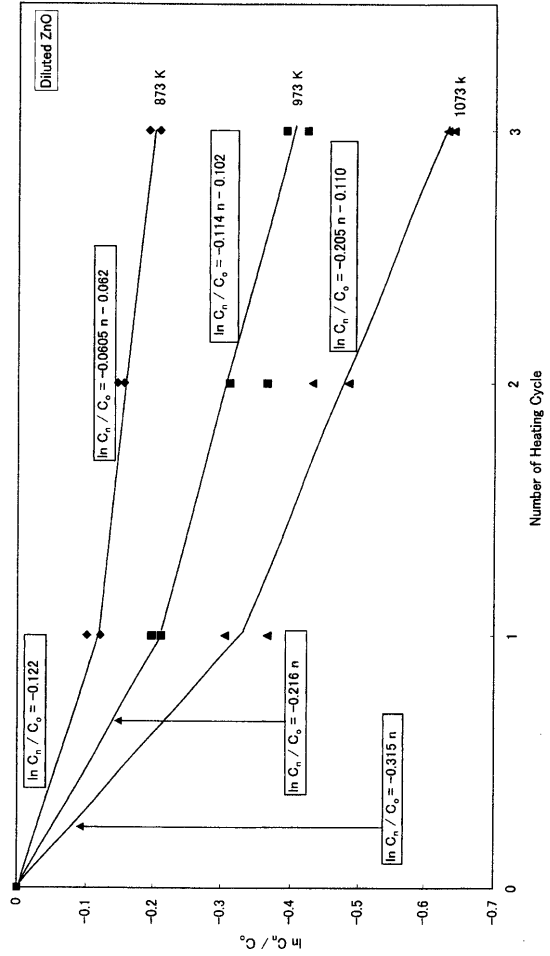


Fig. 9. Relationship between residual amount of ZnO diluted in $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ and number of heating cycle.

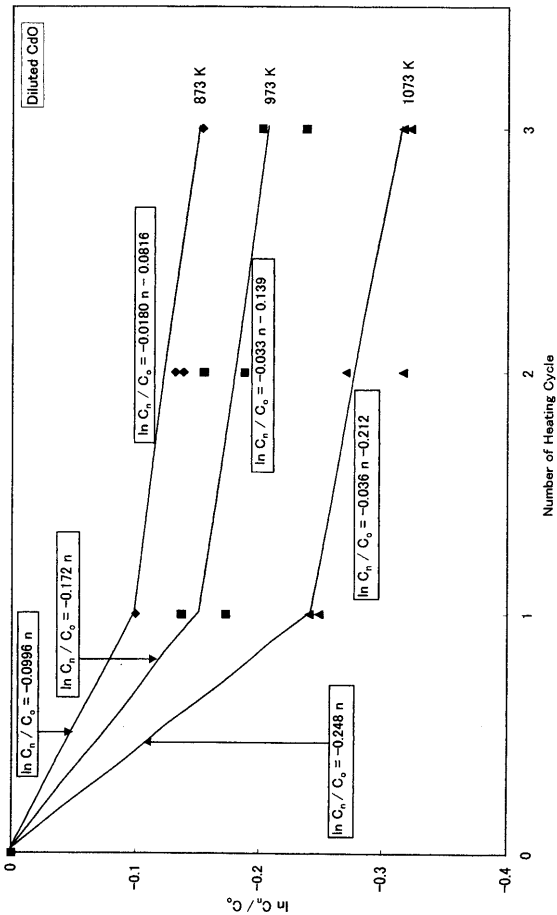


Fig. 6. Relationship between residual amount of CdO diluted in $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ and number of heating cycle.

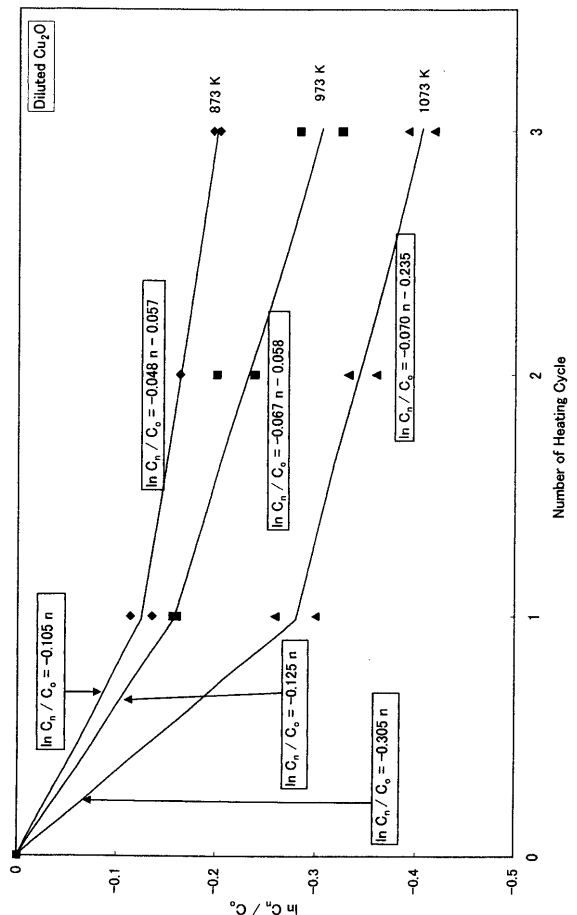


Fig. 7. Relationship between residual amount of Cu_2O diluted in $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ and number of heating cycle.

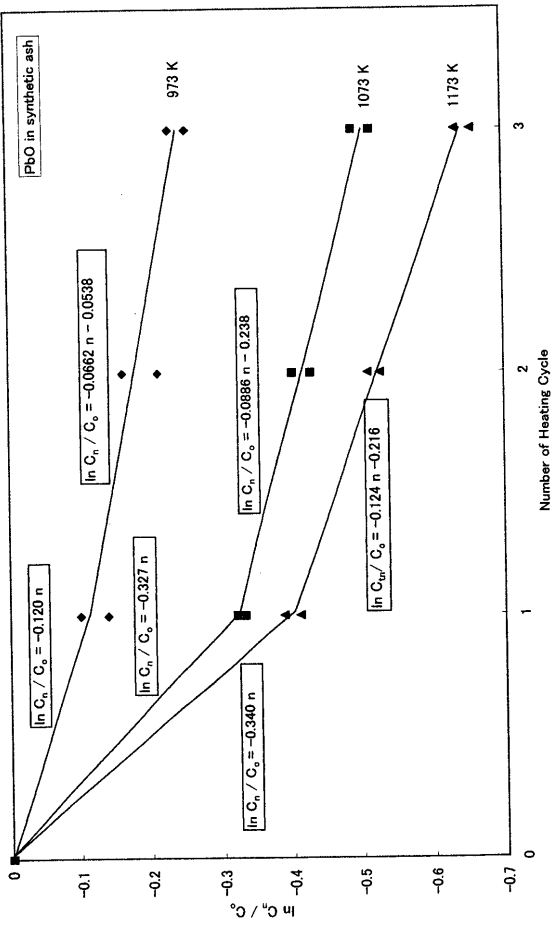


Fig. 12. Relationship between residual amount of PbO in synthetic ash and number of heating cycle.

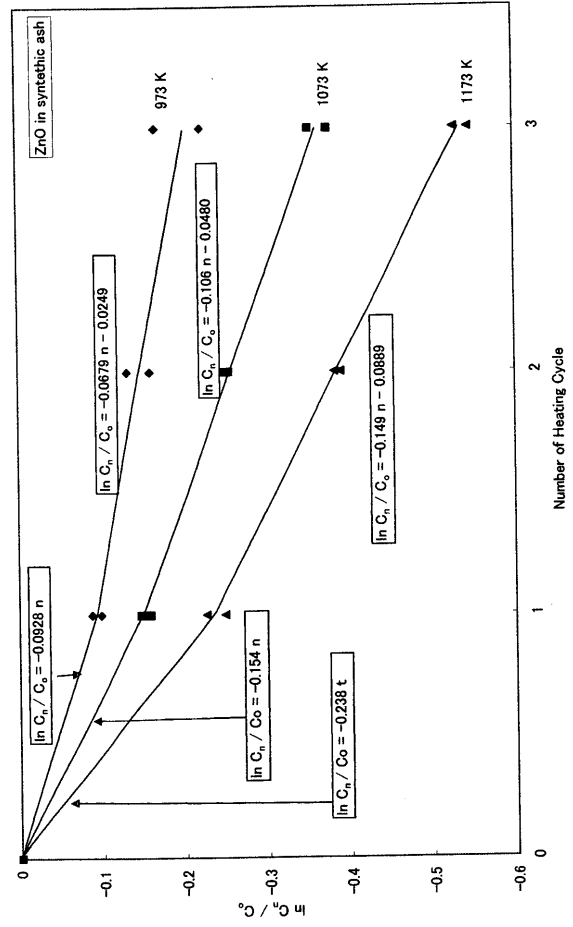


Fig. 13. Relationship between residual amount of ZnO in synthetic ash and number of heating cycle.

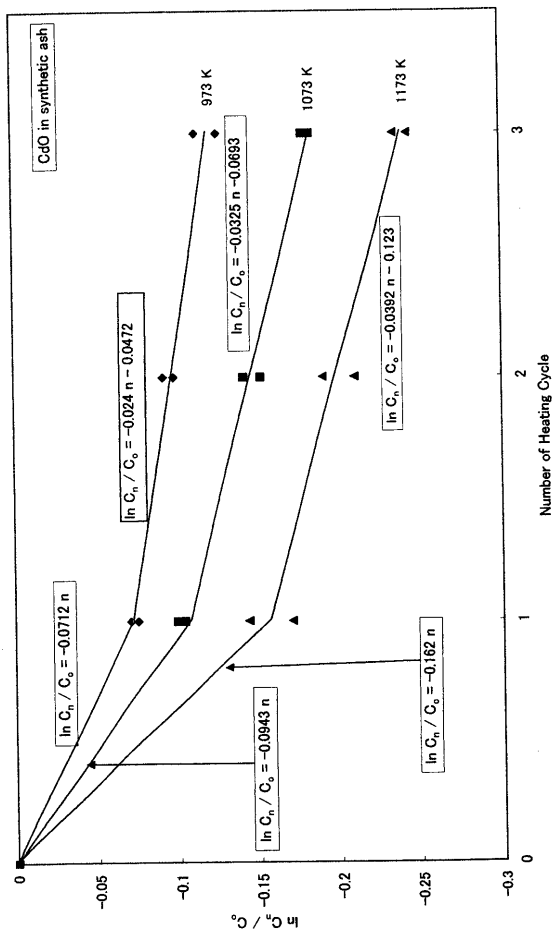


Fig. 10. Relationship between residual amount of CdO in synthetic ash and number of heating cycle.

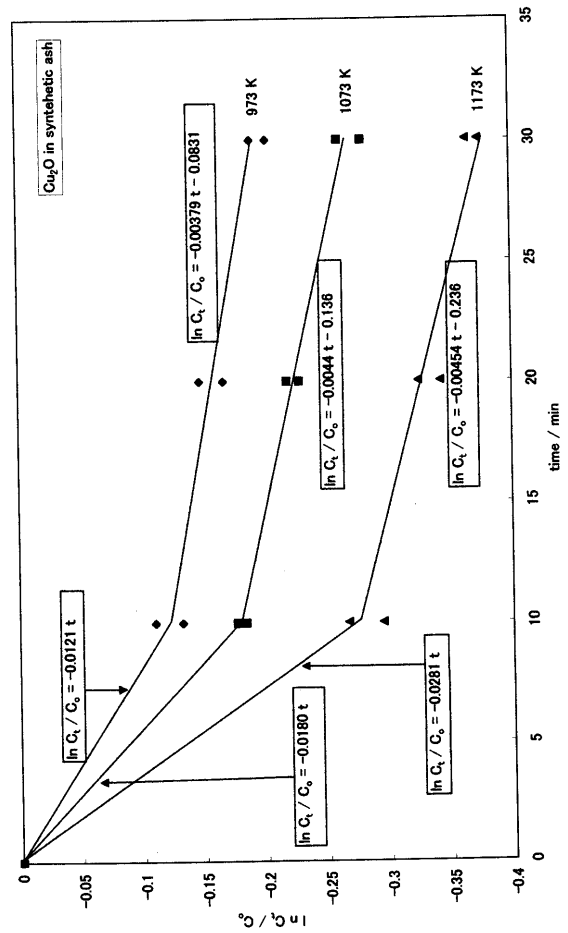


Fig. 11. Relationship between residual amount of Cu₂O in synthetic ash and number of heating cycle.

Table 2. Comparison of removal yield of heavy metal in the case of single heating.

Situation of heavy metal oxide	Removal ratio / %
Chemical agent of CdO	69.9
Chemical agent of Cr ₂ O ₃	0
Chemical agent of Cu ₂ O	77.9
Chemical agent of PbO	75.6
Chemical agent of ZnO	78.3
CdO diluted in solvent	22.0
Cr ₂ O ₃ diluted in solvent	0
Cu ₂ O diluted in solvent	26.3
PbO diluted in solvent	27.0
ZnO diluted in solvent	27.0
CdO in synthetic ash	9.0
Cr ₂ O ₃ in synthetic ash	0
Cu ₂ O in synthetic ash	16.5
PbO in synthetic ash	27.9
ZnO in synthetic ash	14.3

中の重金属酸化物の活量が試薬単味と比べると小さいので、反応速度が小さくなる。また、希釈試料や合成灰では重金属酸化物は気相のHClと反応するためには、溶媒中を拡散移動しなければならない。すなわち、物質移動律速となっている可能性がある。試薬単味の場合には溶媒は存在しないので、酸化物試料内の物質移動過程が律速段階になるということはない。したがって試薬単味の場合には物質移動抵抗が存在しないので、希釈試料と合成灰の反応率よりも大きくなる。

PbO以外の重金属酸化物は希釈試料の方が合成灰に比べ見かけの反応速度定数が大きく観察されたが、溶質個々の濃度に相違が無く希釈試料と合成灰との相違点は合成灰中に他の重金属酸化物が共存するという点だけであるので重金属酸化物間の相互作用の影響によるものと推察されるが、どのような相互作用であるのかは分からず、今後の課題として残された。

以上によりここに取り上げた都市ゴミ焼却炉主灰中の重金属酸化物のCdO, Cu₂O, PbO, ZnOはPVCによって除去できる可能性のあることが分かったが、共存する重金属酸化物の種類によって除去率に相違の可能性があることが分かった。

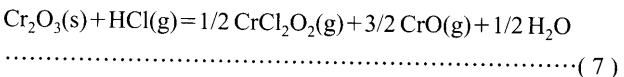
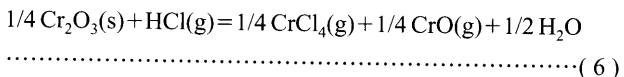
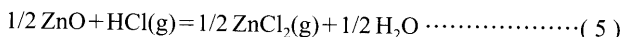
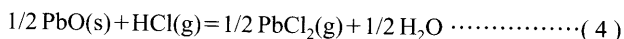
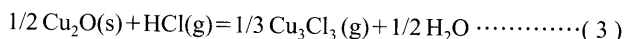
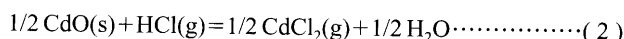
4.3 反応生成物の推定

本研究では反応生成ガスを捕集してその生成物を確認するという手法をとっていないので、ここでは気体の金属塩化物が生成していたかどうかを標準生成自由エネルギーから検討する。250℃以上ではPVCが熱分解してHClが発生する⁸⁾とされているので、重金属酸化物とHClが反応して気体の金属塩化物あるいはオキシクロライドが生成する下記の6つの式で記述される反応について検討した。検討に使

Table 3. Standard free energy of formation of some chlorination reactions at 1000K.

Equation	ΔG° kJ/(mol HCl)
(2)	-38.6
(3)	-33.6
(4)	-34.5
(5)	-9.30
(6)	157
(7)	729

用したデータは文献9)によった。文献9)には気体の塩化クロムに関するデータはないが、CrCl₄(g)とCrCl₂O₂(g)のデータが文献10)に存在するので、これを用いて検討した。



上式で記述される反応の1000Kにおける標準生成自由エネルギーの値をTable 3に示した。

本研究の温度範囲では(2)式から(5)式で記述される反応の標準生成自由エネルギーの値は負であり、(6)式と(7)式のその値は正である。この考察から合成灰中のCd, Cu, Pb, Znは塩化物となってキャリアガスと共に系外に排出されたものと考えられることができる。しかし(6)式と(7)式による反応でCrCl₄(g)あるいはCrCl₂O₂(g)が生成するとは、標準生成自由エネルギーの観点から考えにくい。またCrCl₄以外のクロム塩化物としてCrCl₂およびCrCl₃が存在し、CrCl₂の沸点は1600K, CrCl₃の昇華点は1280Kである¹⁰⁾。これらの塩化物の気体に関する熱力学データを見いだすことができなかったため、ここでの検討に加えていない。本研究の実験温度はCrCl₂あるいはCrCl₃の沸点あるいは昇華点以下であるので、これらの塩化物が仮に生成したとしても気体として系外には排出されずポート内に残存するものと考えられる。

Table 2に示した合成灰の実験結果を除去率の大きなものから順に並べると、PbO>Cu₂O>ZnO>CdO>Cr₂O₃の順となる。標準生成自由エネルギーの値が正であるCr₂O₃が関与する(6)式と(7)式を除外して、(2)式から(5)式の標準生成自由エネルギーを大きさの順に並べると(5)式>(3)式>(4)式>(2)式の順になる。実験結果の示す除去率の

順序はCdOを除くと標準生成自由エネルギーの絶対値の大ききの順になっている。標準生成自由エネルギーの値が小さいものの方が反応しやすいとすると、CdOが最も反応しやすいはずであるが、実験結果は除去された重金属酸化物のうちではCdOの除去率が最も小さかった。この理由は律速段階が化学反応過程であっても酸化物相内の物質移動過程であってもCdOの濃度が他のものの濃度に比べ1桁小さかったことを理由の一つとすることができる。

5. 結言

都市ゴミ焼却主灰を土木用材料や建築材料として活用しようとする、重金属が残留しているため障害となり活用できないでいる。また使用済みポリ塩化ビニルも焼却減容化に際してPVCを構成する塩素が障害となって減容化できないでいる。本研究は都市ゴミ焼却主灰中の重金属をPVC中の塩素で塩化し、気化除去することが可能かどうかを調べることを目的とした。

実炉の焼却炉主灰の組成を参考に試薬から合成灰を作成し、これに試薬のPVCを反応させた。その結果次の2点が明らかになった。

(1) CdO, Cr₂O₃, Cu₂O, PbO, ZnOの5種類の重金属酸化物のうち、Cr₂O₃以外の4種類の重金属酸化物はPVCと反応しキャリアガスによって系外に排出された。

(2) いったんPVCと反応させた酸化物試料にPVCを

追加してさらに反応を継続すると、その反応速度はPVCを追加する前の反応速度よりも遅いが反応は進行する。

上記(1),(2)の結果より、都市ゴミ焼却炉主灰中の重金属はPVCと共に加熱することによりCr₂O₃以外の重金属酸化物は除去できるが、その加熱方法はさらに検討する必要があることが分かった。

本研究は平成9年に千葉工業大学と大阪大学との共同研究としてスタートした。また、平成11年度~14年度の文部省科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))を受けた。また実験の遂行に当たっては、当時の千葉工業大学工学部金属工学科学生であった市川 創, 由田恵介, 鈴木友高, 矢部室恒の諸君の協力があった。記して謝意を表する。

文 献

- 1) M.Nakajima: *Sigen-to-Sozai*, **133** (1998), 111.
- 2) M.Tsunekawa: *Proc. MMIJ Spring Meeting*, (2000), 158.
- 3) Y.Fujimoto: *Proc. MMIJ Spring Meeting*, (2000), 177.
- 4) M.Shin-nae: *Proc. MMIJ Spring Meeting*, (2000), 191.
- 5) Y.Nakahiro: *Proc. MMIJ Spring Meeting*, (2000), 193.
- 6) B.Zhang, X.-Y.Yan, K.Shibata, M.Tada and M.Hirasawa: *High Temp. Mater. Process*, **18** (1999), 197.
- 7) B.Zhang, X.-Y.Yan, K.Shibata, T.Uda, M.Tada and M.Hirasawa: *Mater. Trans. JIM*, **41** (2000), 1342.
- 8) 内田裕一, 岩瀬正則: 私信 (2001年7月7日).
- 9) 萬谷志郎: 金属化学入門シリーズ2, 鉄鋼製錬, 日本金属学会, 仙台, (2000), 128.
- 10) I.Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3rd ed., VCH Verlag, Weinheim, (1995), 496, 564, 610, 1282 1832.