

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
千葉大学 大学院工学研究院	准教授	和嶋 隆昌

研究テーマ

鉄を用いたバイオマス焼却灰の陰イオン交換体転換プロセスの開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

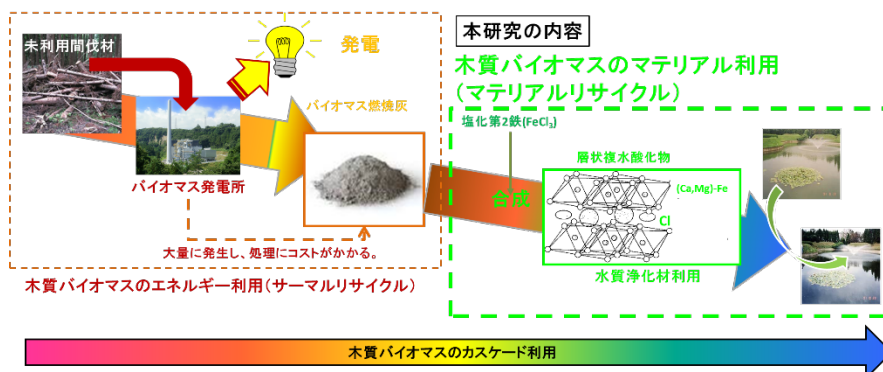
再生可能エネルギーとして木質バイオマス発電が進められているが、この過程で大量に発生する焼却灰の処理が問題となっている。現在のところ、この焼却灰の利用法は確立されておらず産業廃棄物として処分されており、その処理コストはバイオマス発電の普及を考える上で大きな課題となっている。具体例を上げると、5000 kW級の木質バイオマス発電所では、年間6 - 7万トン程度の木質バイオマスを焼却させており、年間売電売上は約12億円である。その際、10 %程度の焼却灰が発生しており、処理費用は年間1億円弱（売上げの8%近く）になる。

このような中、処理費用の削減を目指した焼却灰の有効利用ルートの開拓が試みられているが、バイオマス焼却灰の①塩化物含有量が高い、②溶解性が高い、③重金属を含有する、などの他の焼却灰と異なる特性のため、従来の焼却灰で行われているセメント原料利用や、直接肥料利用が難しい。そのような中で、堆肥や腐葉土などと混合して塩化物や重金属成分を希釈し肥料として用いる方法やキレートなどで塩化物・重金属を除去・固定化しセメントや路盤材に利用する方法などが研究されているが、いずれもバイオマス焼却灰の特性を回避するプロセスを組み込んだものであり、得られる生成物に対して処理コストが高い。

申請者は、製紙スラッジ焼却灰、石炭灰、ゴミ焼却灰、がれき処理灰などの焼却灰から機能性物質であるゼオライトやトバモライトの合成に成功している。また、安価に層状複水酸化物を製造する方法としてにがりに着目し、にがりに塩化アルミニウムを添加することでリン酸イオンの除去能を持つMg-Al系層状複水酸化物であるハイドロタルサイトの合成や、にがりに塩化第二鉄を添加することでMg-Fe系層状複水酸化物であるパイロオーライトが合成できることを確認している。

木質バイオマスの焼却灰は溶解性のMg, Caを多く含むことが知られており、塩化第二鉄溶液中に溶解させることで、“にがり”に塩化第二鉄を添加した混合溶液に近い溶液を作成できる。そのため、これまでのにがりや灰における合成反応のメカニズムなどの知見を活かし、バイオマス焼却灰から層状複水酸化物を含んだ陰イオン交換体を生成できると考えられる。さらに、バイオマス焼却灰中の重金属は層状複水酸化物の構造中に固定化されると考えられ、焼却灰中の重金属の問題は解決できると考えられる。また、塩化物イオンを含む鉄系層状複水酸化物はリン酸イオンに対して高い除去能を持つことが知られており、本研究で生成物が安価に生成できれば富栄養化を防ぐ水質浄化材としての利用が期待できる。

そこで、本研究では、バイオマス焼却灰の高塩化物含有量・高溶解性という特徴を活かした陰イオン交換体への転換を試みる。具体的には、木質バイオマスのエネルギー利用で発生するバイオマス焼却灰と安価な塩化第二鉄溶液から混合溶液を作成し簡易な処理を施すことで鉄系層状複水酸化物を含んだ陰イオン交換体を生成する。また、生成物はリン酸イオンを除去可能な環境浄化材としての利用を検討する。



2. 研究成果および考察

本研究では、国内のバイオマス発電所で発生した木質バイオマス燃焼灰を用いた。実験は以下のように行った。

バイオマス燃焼灰(6 g)を40 mLの1 M HCl溶液に添加し10 min攪拌し濾過したろ液に、塩化第二鉄(FeCl₂)をFeが0.1 mol/Lになるよう添加することで、(Ca + Mg) / Fe = 2以上となる酸性混合液を調製した。調製した混合液を、ホットスターラーで40 °C設定し攪拌している100 mLの海水または0.3 M NaCl溶液にポンプで4 mL/minで供給・滴下を行った。なお、攪拌中は4 M NaOH溶液を適宜滴下し、pHを12.5に保った。6時間攪拌した後、水洗・乾燥を行い生成物を得た。生成物は粉末X線回折装置(XRD) (Rigaku, MiniFlex600)を用いて鉱物相を同定した。また、得られた生成物の化学組成を次のようにして調べた。生成物(50 mg)を10 mLの1 M NaNO₃溶液に添加し1 h振盪することで完全に溶解した。溶解した溶液中のCa, Mg, Fe濃度を原子吸光光度計(Perkin Elmer, AAnalyst200)で、Cl⁻, SO₄²⁻濃度をイオンクロマトグラフ(Tosoh, IC-2010)で測定し、生成物中の各元素量(mmol/g)を算出した。

また、得られた生成物のリン除去能を以下のようにして調べた。生成物(20 mg)を0.1 – 10 mmol/LのKH₂PO₄溶液(40 mL)に添加し、室温で12 h振盪を行った。振盪後、遠心分離を行い上澄み液中のリン濃度をモリブデンブルー法で測定し、実験前後の濃度差から生成物のリン除去能を算出した。

バイオマス燃焼灰とバイオマス燃焼灰を1 M HCl溶液に溶解させる過した後の残差のXRDパターンをFig. 1に示す。バイオマス燃焼灰は、主にCa, Mg, Kを炭酸塩、硫酸塩、塩化物塩として含んでおり、他に石英を含んでいるが、溶解後の残差には主に石英と石膏のピークが確認され、他の炭酸塩、硫酸塩、塩化物塩のピークはなくなった。このことより、塩酸によりバイオマス燃焼灰からCa, Mgが溶解し抽出されたと考えられる。

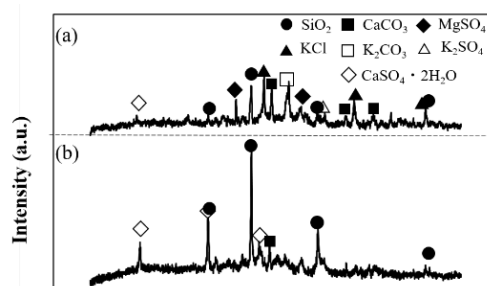


Fig. 1 XRD patterns of (a) raw ash and (b) the residue after dissolution in HCl.

塩化第二鉄を添加して調製した混合液の化学組成をTable 1に示す。二価の陽イオンとしては、Ca²⁺がMg²⁺よりも多く抽出されており、(Ca+Mg)/Feのモル比が2.3でpH 1.6の酸性溶液を調製することができた。

Table 1 Composition of the mixed solution.

Content (mol/L)			(Ca+Mg)/Fe	pH
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺		
0.3	0.06	0.16	2.3	1.6

この混合溶液から海水またはNaCl溶液中で合成した生成物の写真をFig. 2に示す。得られた生成物は双方とも茶色の粉末であった。

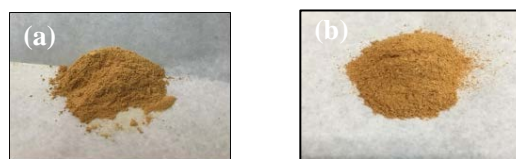


Fig. 2 Photos of the product synthesized in (a) seawater and (b) 0.3 M NaCl solution.

混合溶液から海水またはNaCl溶液中で合成した生成物のXRDパターンをFig. 3に示す。海水、NaCl溶液中のどちらからも層状複水酸化物の生成が確認された。また、どちらの生成物とも炭酸カルシウム(CaCO₃)が生成し、共存していることが確認された。

生成物の化学組成をTable 2に示す。合成した生成物はほぼ同様の化学組成を示しており、海水を用いて合成した生成物がわずかにMg²⁺とSO₄²⁻を多く含んでいた。

Table 2 Chemical compositions of the product synthesized in seawater and NaCl solution.

	Content (mmol/g)				
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Seawater	3.3	1.1	1.6	1.1	0.5
NaCl	3.5	0.9	1.6	1.1	0.3

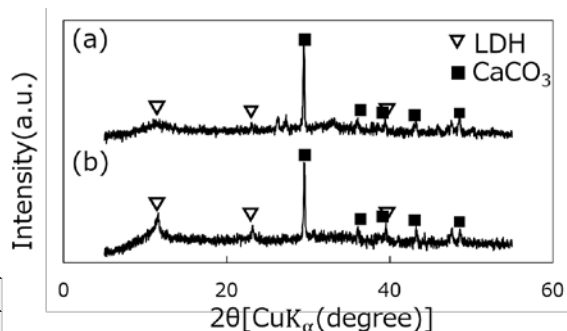


Fig. 3 XRD patterns of the product synthesized in (a) seawater and (b) 0.3 M NaCl solution.

これらの生成物のリン除去能をFig. 4に示す。わずかにNaClからの生成物の方が高い除去量を示すが、ほとんどかわらない値であった。生成物の最大吸着量は、2 - 3 mmol/gを示しており、これまで報告されている石炭灰 (0.75 mmol/g)、赤泥 (0.75 mmol/g)、ジルコニウムフェライト (0.42 mmol/g)などより高いリン除去能を示すことがわかった。

以上のことより、バイオマス燃焼灰を原料として陰イオン交換体であるFe型層状複水酸化物を含む生成物を合成することに成功した。また、得られた生成物は高いリン除去能を示すことが確認された。

3. 将来展望

本研究により、バイオマス燃焼灰から陰イオン交換体である層状複水酸化物を合成できることが示唆された。今後は、実証に向けて、バイオマス燃料や燃焼炉の種類によるバイオマス焼却灰の特性の把握、鉄系層状複水酸化物の合成プロセスの簡略化、利用用途の探索が必要である。特に利用用途に関しては、今回のリン除去能の結果を踏まえて、水質浄化材や土壌肥料としての利用が期待される。また、リン以外の陰イオンであるフッ化物イオン、硝酸イオン、ヒ酸・亜ヒ酸イオンなどの有害陰イオンの除去についても検討を行い、用途拡大を視野に入れつつ研究を進める予定である。

4. 研究発表

・須原明俊、和嶋隆昌：海水を用いたバイオマス燃焼灰からの層状複水酸化物の合成、日本海水学会第69年会研究技術発表会、千葉(6/7-8) (2018)

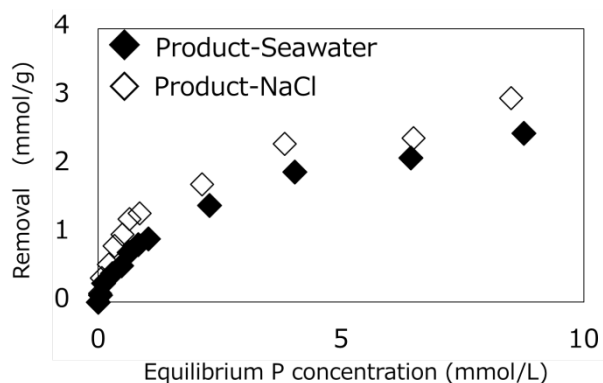


Fig. 4 P removals of the product synthesized in seawater and 0.3 M NaCl solution.