

有機物共存下における焼却灰中の塩素の挙動

九州大学大学院 学生会員 ○竹本 智典 安成 俊宏
正会員 島岡 隆行 江藤 次郎
栗田工業(株) 成岡 朋弘

1. はじめに

都市ごみ焼却灰のセメント原料化を行う場合、焼却灰中の高濃度の塩素を除去する必要がある。現在、強制水洗により焼却灰の脱塩が図られているが、除去されにくい不溶性塩素や高い処理コストなど解決すべき課題が生じていることから、不溶性塩素を除去できる効率的な脱塩システムの構築が望まれている。焼却灰中の不溶性塩素は、pHの低下に伴い分解することが知られている¹⁾ため、pHの低下を促進させることでより効率的に脱塩できると考えられる。

本研究では、焼却灰と有機物を共に埋立てると、pHの低下が促進されることが期待されることから、焼却灰を有機物の共存下で埋立て、雨水により脱塩することを想定した。そこで、埋立地を模したカラム実験を行い、塩素の挙動について検討した。また、X線回折分析(XRD)により充填試料中の構成鉱物、特に不溶性塩素の代表として挙げられるFriedel's Salt($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の変化について調べた。

2. 実験概要

(1) 試料 R清掃工場から発生した焼却灰と市販の腐葉土、下水汚泥コンポスト、生ごみコンポストの3種類の土壌肥料を用い、脱塩効果の違いを比較、検討した。以下、この3種類の土壌肥料を有機物と呼ぶことにする。実験に用いた試料の性状を表1に示す。

(2) 実験方法 カラムには焼却灰のみまたは焼却灰と有機物を8対2(湿潤質量)で混合したものを、充填した。各カラムとも充填試料が湿潤質量8.23kg、密度1.1t/m³となるように調整した。また、充填試料毎に準好気性埋立と嫌気性埋立を模した2種のカラムを用いた。

カラムには、1,046mLを週1度散水し、翌日に採水した。浸出水の分析は、環境庁告示第46号の溶出試験(JLT46)に準拠した。試料中の塩素の分析は、硬化コンクリートに含まれる塩化物イオンの試験方法(JIS A 1154)に準拠した。また、充填試料に関してXRDを行い、Friedel's Saltの挙動を調べた。

3. 実験結果および考察

(1) 浸出水のpHの経時変化 浸出水のpHの経時変化を図1に示す。有機物を混合させたカラムでは、カラムAより低いpHを示した。34週間目まではpHは低下していたが、その後はpHは上がっていた。特にカラムDの準好気性埋立では、34週間目にpH9まで低下し、その後10まで上昇していた。

pH低下の要因としては、洗い出しによるアルカリ性物質の溶出や間隙水へのCO₂の溶解などが考えられる。また、有機物を混合させるとpHが低下した原因は、弱アルカリ性を示す有機物を加えたことや有機物の分解により有機酸や硫酸などの酸が多く溶出したことなどが考えられる。

34週間目以降pHが上昇した原因としては、30週間目以降の急激な気温の低下により、有機物の分解速度が落ちた可能性が考えられる。浸出水中のCl⁻やSO₄²⁻などは、34週間目以降pHの上昇に伴い、濃度が低下していた。このことから、気温の低下に伴う有機物分解速度の低下が示唆された。

(2) 充填試料中の不溶性塩素および可溶性塩素 0、11、28、54週間目にカラムより充填試料を採取し、JIS A 1154に準拠し、全塩素と可溶性塩素を求めた。ただし、不溶性塩素の含有量は、全塩素から可溶性塩素を差し引いて求めた。その結果を図2に示す。

塩素は、すべてのカラムにおいて時間の経過に伴い減少していた。有機物を混合させた場合、より多くの塩素が溶出し、54週間目では全塩素が0.2%以下まで減少しており、浅い点では0.1%以下になっていた深さもあった。可溶性塩素は、28週間目までに急激に減少したため、28週間目以降はあまり変化

表1 充填試料および有機物の性状

カラム名	充填試料	JLT46		JIS A 1154	
		pH (-)	Cl ⁻ (mg/L)	全塩素 (%)	不溶性塩素 (%)
A	焼却灰	12.8	250	0.75	0.22
B	焼却灰 + 腐葉土	12.4	230	0.54	0.19
C	焼却灰 + 下水汚泥コンポスト	12.3	300	0.71	0.22
D	焼却灰 + 生ごみコンポスト	12.3	380	0.80	0.20
	腐葉土	8.8	82	0.44	0.22
	下水汚泥コンポスト	8.3	330	0.66	0.17
	生ごみコンポスト	7.5	840	1.10	0.10

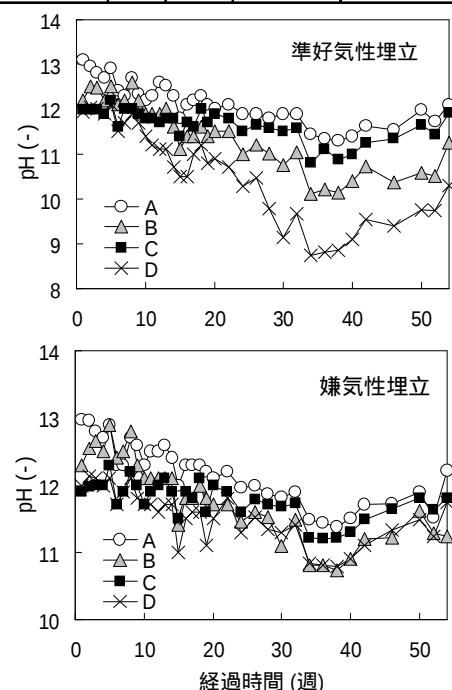
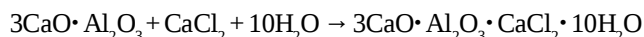


図1 浸出水のpHの経時変化

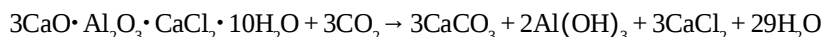
していなかった。不溶性塩素は、カラムAではほとんどの深さで増加していたのに対して、カラムAより低いpHを示したカラムB、C、Dでは不溶性塩素は全ての深さにおいて0.16%以下まで減少していた。

pHの低下の要因としては、洗い出しにより焼却灰中のアルカリ性物質の溶出や有機物の分解による酸の生成が考えられる。また、準好気性埋立のカラムでは、大気中のCO₂が間隙水に溶解したため、表層ではpHが低下し、嫌気性埋立より塩素の溶出が進んだと考えられる。

(3)Friedel's Saltの分解 Friedel's Saltは、セメント鉱物であるC₃A (3CaO・Al₂O₃)が、水和反応により塩分を取り込み生成するとされている²⁾。



また、Friedel's Saltは、CO₂と反応すると以下のように分解することが知られている。Friedel's Saltをはじめ焼却灰中のカルシウム化合物の多くはCO₂と反応すると、CaCO₃を生成する²⁾。



深さ0cmの充填試料のXRD結果を表2に示す。不溶性塩素のFriedel's Saltは、時間の経過に伴い減少しており、不溶性塩素と同様に表層で小さくなる傾向が認められた。表層では、アルカリ性物質の洗い出しや有機酸や硫酸などの酸の生成、大気中のCO₂の溶解によりpHが低下したため、Friedel's Saltの分解が進むと同時に生成が抑制されたと考えられる。

Friedel's Saltの分解に伴い生成したと考えられるCalcite (CaCO₃)の増加は表層において著しかった。Calciteの増加は、Friedel's SaltがCO₂と反応して分解したと示唆される。XRD結果からは、Al(OH)₃やCaCl₂はほとんど検出されず、これらが非晶質を含むことや高い溶解性を持つためXRDにより検出されなかったと考えられる。

4. まとめ

焼却灰を有機物の共存下で混合させたカラム実験を行い、塩素の挙動について検討し、以下のような結果を得た。

(1)有機物を混合したカラムは、焼却灰のみのカラムよりpHが低下し、不溶性塩素が多く溶出した。

(2)表層では、有機酸や硫酸などの酸やアルカリ性物質の洗い出しに加え、大気中のCO₂の溶解により間隙水のpHが低下し、塩素の溶出が進んだと考えられた。特に準好気性埋立のカラムにおいて塩素が多く溶出していた。

(3)Friedel's Saltは、時間の経過に伴い減少し、不溶性塩素と同様に浅い点において特に

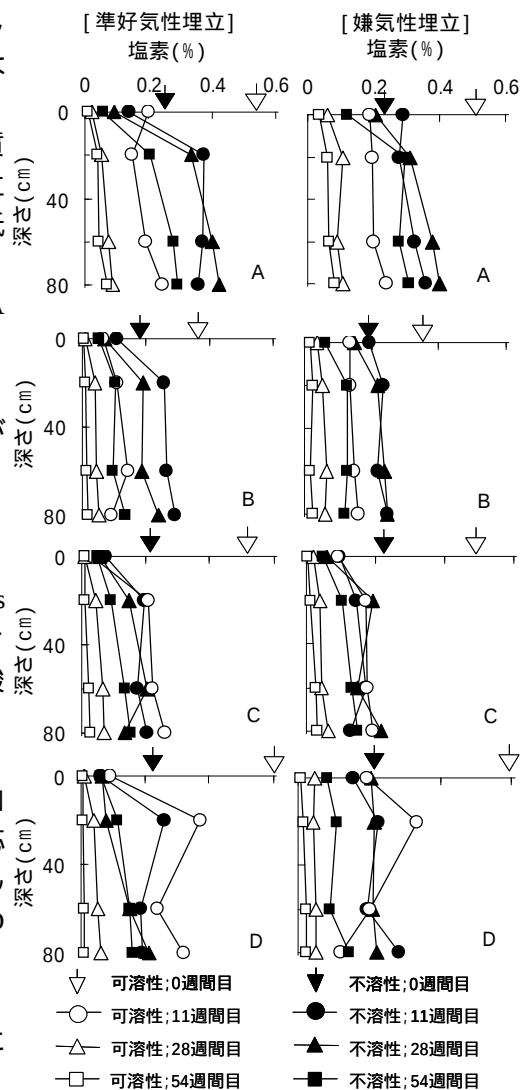


図2 充填試料中の塩素の分布

表2 深さ0cmの充填試料のXRD結果

カラム名	A				B				C				D			
	0	28	54		0	28	54		0	28	54		0	28	54	
経過時間(週)																
埋立構造	準	嫌	準	嫌	準	嫌	準	嫌	準	嫌	準	嫌	準	嫌	準	嫌
Friedel's Salt 3CaO・Al ₂ O ₃ ・CaCl ₂ ・10H ₂ O	++	-	+	-	++	-	+	-	++	-	-	-	+++	-	+	-
Hydrocalumite Ca ₂ (OH) ₂ Cl・2H ₂ O																
Ettringite 3CaO・Al ₂ O ₃ ・3CaSO ₄ ・32H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+
Calcite CaCO ₃	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	++++
Hydrophilite CaCl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gibbsite Al(OH) ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Corundum Al ₂ O ₃	+	+	+	++	+	++	+	+	++	++	+	+	+	++	++++	++
Aluminium Al	++	++	+	+	+	++	+	+++	++	++	+	+	+	++	++	+

++++: 1000cps以上, +++: 1000 ~ 500cps, ++: 500 ~ 200cps, +: 200cps以下, -: 非検出

減少していた。Friedel's Saltが減少したのに伴い、Calciteが増加していたことから、Friedel's SaltはCO₂と反応したことのみにならず、酸によるpHの低下により分解が進んだと考えられる。

Friedel's Saltの分解メカニズムとしては、上述したようにCO₂と反応したことによる分解とは別に酸でpHが低下したことによる分解も検討すべきであり、今後実験を行う予定である。

[参考文献] 1)津留真哉, 島岡隆行, 趙萍: 埋立地における焼却残渣中の不溶性塩分の挙動について, 第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 1104 -1106(2004) 2)小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, pp. 1-14(1991) 3)AK. Suryavanshi, J.D. Scantlebury, and S.B. Lyon.: Mechanism of Friedel's Salt Formation in Cements Rich in Tri-calcium Aluminate, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 5, pp. 717-727(1996) 4)AK. Suryavanshi, R. Narayan Swamy: Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 5, pp. 729-741(1996)