

上海市の焼却残渣の基本性状および塩素測定方法の検討

九州大学大学院 学生会員 ○久良木 暢
 " 正会員 高橋 史武 島岡 隆行
 同済大学 非会員 趙 由才 柴 曉利

1.はじめに

近年の中国、特に沿岸諸都市では経済発展に伴って廃棄物問題が重大な社会問題化している。埋立地の延命化のため、都市ごみ焼却残渣をセメント原料として用いることが一方策である。しかし、焼却残渣のセメント原料への有効利用で障害となるのが、焼却残渣に高濃度に含まれる塩素である。この塩素を低濃度にする(脱塩素)が焼却残渣をセメント原料化する上での技術的課題である。既往研究^{1),2),3)}により、焼却灰に有機物を混合し、自然降雨および散水を行うことにより、有機物の分解に伴って pH の低下が促進され、難溶性塩素化合物が分解することが明らかになっている。本研究は、九州大学が有する都市ごみ焼却残渣のセメント原料化技術を中国で適用するための研究開発を行うことを目的とし、まずセメント原料としての適合性を検討するために中国焼却残渣の基本性状を把握することにした。

2.中国焼却残渣の基本性状

実験試料 焼却残渣は中国上海市の江橋清掃工場(ストーカ炉,500t/日×3 炉)、御橋清掃工場(ストーカ炉,365t/日×3 炉)から排出された焼却灰および飛灰を用いた。また、焼却灰に添加する有機物としての利用を考えている、Aged refuse(上海市にある埋立地に数年間埋立てられていた厨芥)についても同様の実験を行った。

2-1 溶出試験

(1)実験方法 セメント原料としての中国焼却残渣の適合性を検討するために、物理化学的基本性状の把握を行った。溶出試験は、環境省告示 46 号溶出試験(JLT46 号試験)に準拠した。各試料に対して液固比 10:1 で振とう機(200 回転/分)で 6 時間振とうした。振とう後、10 分以上静置し、上澄み液を 0.45 μmMF(メンブレンフィルター)で吸引濾過し、検液とした。その検液の pH,EC,Cl⁻について測定した。

(2)結果および考察 含水率、強熱減量の値および JLT46 号試験の結果を表 1 に示す。焼却残渣の強熱減量の値はすべて 10%以下を示しており、有機物含有量が少ないことを確認することができた。特に、御橋飛灰については 1%と極めて低い結果となった。焼却灰においては JLT46 号試験の Cl⁻の溶出量が採取日によって異なる値を示した。飛灰においては江橋飛灰、御橋飛灰ともに Cl⁻の溶出量が極めて大きいことがわかった。1999 年、2005 年に埋立てられた Aged refuse について比較する。2005 年に埋立てられた Aged refuse は 1999 年に埋立てられて Aged refuse より強熱減量が多く、約 2 倍の差がみられた。JLT46 号試験の Cl⁻の溶出量の結果についても 2005 年に埋立てられた Aged refuse の値の方が大きい結果となった。この原因としては、長年埋立てられることで有機物は分解を受け、塩素は雨水等により溶脱したものと考えられる。

表 1 各試料の性状

試料名	採取日 および 埋立年	含水率 %	強熱減量 %	JLT46号試験		
				pH	EC mS/m	Cl ⁻ mg/L
江橋焼却灰	2009.7.9	22.1	7.1	11.1	254	343
	2009.7.31	7.4	9.6	12.7	1002	1069
御橋焼却灰	2009.7.9	9.8	4.5	11.5	283	534
	2009.7.31	3.8	4.6	12.4	527	647
江橋飛灰	2009.7.31	0.92	4.9	12.6	4227	19774
御橋飛灰	2009.7.31	2.80	1.0	12.5	4290	19009
Aged refuse	1999	22.1	13.0	8.7	142	39
	2005	42.2	26.1	7.9	307	299

2-2 X 線回折(XRD)分析

2mm 篩下の各試料を振動ミルで微粉碎し、XRD 分析を行った。表 2 に示す XRD 分析結果より、焼却灰、飛灰とともに Quartz、Calcite、Anorthite 等の鉱物が同定された。また、飛灰においては Sylvite、Halite 等の焼却灰においては確認できなかった鉱物を確認することができた。これらの鉱物は日本の飛灰においても高頻度で同定される鉱物である。また、江橋焼却灰、御橋焼却灰のいずれの試料からも難溶性塩素のとして知られている Friedel's salt(3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10 H₂O)を同定することができなかった。Friedel's salt の生成には、中間生成物で C₃A(3CaO·Al₂O₃)の存在が不可欠である。C₃A の生成温度は 1,100~1,250 とされている。江橋清掃工場、御橋清掃工場ともに燃

表 2 焼却残渣の XRD 分析結果

鉱物名	化学式	江橋焼却灰		御橋焼却灰		江橋飛灰	御橋飛灰
		2009.7.9	2009.7.31	2009.7.9	2009.7.31	2009.7.31	2009.7.31
Quartz	SiO ₂	+++	+++	+++	+++	++	+++
Calcite	CaCO ₃	++	++	++	++	++	++
Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	++	+	+	+	-	-
Gehlenite	Ca ₂ Al(Al,Si)O ₇	-	-	-	-	+	+
Hematite	Fe ₂ O ₃	+	+	+	++	-	-
Calcium Chlorite Hydrate	Ca(ClO) ₂ ·3H ₂ O					++	++
Sylvite	KCl					+++	+++
Halite	NaCl					+++	+++
Portlandite	Ca(OH) ₂					++	+
Anhydrite	CaSO ₄					+	+

Legend - : 100 ~ 250cps + : 250 ~ 500cps ++ : 500 ~ 1000cps +++ : >1000cps

焼温度は公称 850 以上とされているが、 C_3A の生成温度まで上昇していないため、Friedel's salt が生成されていない可能性が示唆された。

(1) **実験方法** 前項より焼却灰中に Friedel's salt を同定できなかった原因として、燃焼温度が考えられた。そこでマッフル炉で焼却灰を 24 時間、1,150 の高温で焼成した焼却灰試料を作成し、XRD 分析を行った。

(2) **結果および考察** XRD 分析の結果(図 1)、Calcite、Hematite、Anorthite については消失し、Wollastonite が二次鉱物として生成していた。また、Gehlenite については高温で焼成することにより回折強度が増加したことを確認できた。一方で、着目していた Friedel's salt の生成は確認できなかったため、難溶性塩素は Friedel's salt 以外の化合形態で存在している可能性が示唆された。

3. 塩素測定方法の検討

各試料の全塩素、可溶性塩素、難溶性塩素の含有量を表 3 に示す。焼却灰および飛灰については難溶性塩素に比べ可溶性塩素の割合が高いが、Aged refuse は難溶性塩素の割合が可溶性塩素に比べ高い値を示した。同試料について、全塩素、可溶性塩素の測定を 3 回繰り返したが、値にばらつきが見られた。原因として考えられるのは、攪拌時間が短いことが考えられた。本試験方法は、コンクリートに対する試験法(JISA A 1154)に準拠してしたものである。焼却灰においては攪拌時間が 30 分では十分ではなく、全ての Cl^- を抽出するためには、試料の攪拌時間を延長する必要があると考えられた。

3-1 **塩素測定方法** 全塩素および可溶性塩素は「硬化コンクリート中に含まれる Cl^- の試験方法(JISA A 1154)」に準拠している。全塩素は試料に硝酸(1+6)を加えて溶液の pH を 3 以下とし、30 分間攪拌する。その後、加熱煮沸して Cl^- を抽出して、不溶性分をろ過洗浄し、ろ液を作成する。可溶性塩素は試料を 50 に温め、50 の温水を加えて保温し、30 分間攪拌し Cl^- を抽出する。保温して静置した後、溶液をろ過し、ろ液を作成し、イオンクロマトグラフィにて塩素含有濃度を測定する。

3-2 **結果および考察** 上記の(JISA A 1154)による試験方法の攪拌時間を 30 分から 2 時間に変更し、塩素含有量の挙動を把握した。全塩素および可溶性塩素について、それぞれ 3 回ずつ操作を行い、平均、標準偏差を算出した。また、全塩素の平均から可溶性塩素の平均を引くことにより、難溶性塩素の含有量を確認した。上記実験条件のもとで 2 時間攪拌した試料の塩素含有量の結果を表 4 に示す。各試料、3 回ずつ試験を行った。表 3 に示す結果と比較すると、全塩素、可溶性塩素の含有量はともに増加している。つまり、30 分間では全ての Cl^- が溶出していないと考えられた。さらに、3 回の試験を行ったが、各回での値にばらつきが見られなかった。

4. まとめ

セメント原料としての中国焼却残渣の適合性を検討するために、物理化学的性状の把握を行った。

(1) 焼却灰においては JLT46 号試験の Cl^- の溶出量が採取日によって異なる値を示した。飛灰においては江橋飛灰、御橋飛灰ともに Cl^- の溶出量が極めて大きいことがわかった。

(2) XRD 分析結果より、難溶性塩素の代表である Friedel's salt の同定を確認することができなかった。難溶性塩素は Friedel's salt 以外の化合形態で存在していることが示唆された。

(3) 塩素測定の結果より、全ての Cl^- を抽出するためには、試料の攪拌時間は 30 分では不十分であった。

[参考文献] 1) 竹本智典ほか：焼却灰中の塩素挙動に有機物の及ぼす影響，環境工学研究論文集，Vol.43, pp.279-288, 2006, 2) 森田飛鳥ほか：焼却残渣の好気性条件下における塩素低減化に関する研究，環境工学研究論集，Vol.46, pp.389-396, 2009, 3) T.Shimaoka et al.: Innovative dechlorination from municipal solid waste incineration residues, Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium PROCEEDINGS, 2007

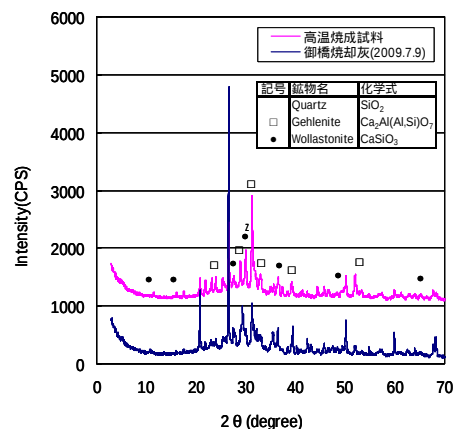


図1 高温焼成試料のXRD分析

表3 各試料の塩素含有量

試料名	採取日および埋立年	項目	平均 (%)	標準偏差 (%)
江橋焼却灰	2009.7.9	全塩素	0.54	0.127
		可溶性塩素	0.33	-
		難溶性塩素	0.21	-
	2009.7.31	全塩素	0.48	0.099
		可溶性塩素	0.45	0.006
		難溶性塩素	0.04	-
御橋焼却灰	2009.7.9	全塩素	0.66	0.144
		可溶性塩素	0.43	0.055
		難溶性塩素	0.22	-
	2009.7.31	全塩素	0.71	0.250
		可溶性塩素	0.64	0.166
		難溶性塩素	0.07	-
江橋飛灰	2009.7.31	全塩素	12.35	1.199
		可溶性塩素	11.81	1.050
		難溶性塩素	0.54	-
御橋飛灰	2009.7.31	全塩素	17.57	10.863
		可溶性塩素	16.22	2.605
		難溶性塩素	1.35	-
Aged refuse	1999	全塩素	1.29	0.808
		可溶性塩素	0.04	0.012
		難溶性塩素	1.25	-

表4 御橋焼却灰の2時間攪拌時の塩素含有量

(単位: %)					
試料名	採取日	N値	全塩素	可溶性塩素	難溶性塩素
御橋焼却灰	2009.7.9	3	0.84	0.73	-
			0.82	0.72	-
			0.83	0.74	-
		平均	0.83	0.73	0.10
	2009.7.31		1.05	0.71	-
			1.01	0.74	-
			1.03	0.76	-
		平均	1.03	0.74	0.30
		標準偏差	0.017	0.021	-