

廃棄物焼却灰におけるフリーデル氏塩の消長モデル

九州大学大学院 学生会員 ○ 森田 飛鳥
// フェロー会員 島岡 隆行

1. はじめに

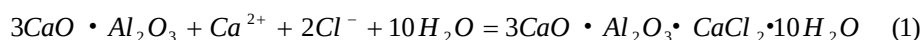
一般廃棄物の焼却残渣を積極的にセメントの原料とすることは、循環型社会形成および低炭素社会の構築に寄与すると考えられる。普通ポルトランドセメントの塩素含有量は、JIS によって塩素含有量は 0.035%以下と定められており、焼却残渣をセメント原料（粘土代替材）として有効利用するには、焼却残渣中の塩素濃度を少なくとも 0.1%に低減させなければならない。しかし、焼却残渣中には難溶性塩素化合物であるフリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が存在し、含有塩素の低減化を困難なものとしている。既往の研究^{1), 2)}において焼却残渣に有機物を添加すると有機物の微生物分解に伴う二酸化炭素や有機酸、硫酸などの酸類生成によりフリーデル氏塩は分解され可溶化し、雨水の浸透に伴って脱塩が著しく促進されることが明らかにされている。本研究では、フリーデル氏塩の消長（生成・分解反応）をモデル化し、焼却灰への有機物の添加の有無におけるフリーデル氏塩の挙動を把握する。

2. 条件設定

フリーデル氏塩は主に未水和の C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) から生成し、 H^+ および CO_3^{2-} の供給により分解すると考えられている。式(1)、(3)に生成反応式を、式(2)、(4)に生成・分解反応速度モデル式を示す。

2.1 フリーデル氏塩の生成モデル

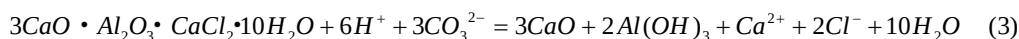
生成モデルは、セメント化学分野におけるフリーデル氏塩の生成モデル³⁾を参考にした。フリーデル氏塩の生成反応は、 C_3A と Cl^- の二次反応であるとした。また、 Ca^{2+} は溶液中に豊富に存在しているため、反応速度に影響を与えないと仮定した。ここに、 C_{for} :フリーデル氏塩生成量(kg/m^3)、 $C_{\text{C}_3\text{A}}$:固相中の C_3A の濃度(kg/m^3)、 C_{Cl} :液相中の Cl^- 濃度(kg/m^3)、 k_{for} :生成速度係数($\text{m}^6/\text{kg}/\text{day}$)である。生成速度係数 k_{for} は、 5.61×10^{-4} ($\text{m}^6/\text{kg}/\text{day}$)を用いた。



$$\frac{\partial C_{\text{for}}}{\partial t} = k_{\text{for}} \cdot C_{\text{C}_3\text{A}} \cdot C_{\text{Cl}} \quad (2)$$

2.2 フリーデル氏塩の分解モデル

分解モデルにおいても、石田らの文献⁴⁾を参照とした。フリーデル氏塩の分解速度は残存するフリーデル氏塩量と H^+ 濃度の $1/2$ 乗および CO_3^{2-} 濃度に比例するとした。ここに、 C_{dec} :フリーデル氏塩の分解量(kg/m^3)、 C_{fri} :フリーデル氏塩量(kg/m^3)、 C_{H} :液相中の H^+ 濃度、 C_{CO_3} :液相中の CO_3^{2-} 濃度、 k_{dec} :分解速度定数($\text{m}^9/\text{kg}^{3/2}/\text{hour}$)である。分解速度係数 k_{dec} は、 1.26×10^{-2} ($\text{m}^9/\text{kg}^{3/2}/\text{hour}$)を用いた。



$$\frac{\partial C_{\text{dec}}}{\partial t} = k_{\text{dec}} \cdot C_{\text{fri}} \cdot C_{\text{H}}^{1/2} \cdot C_{\text{CO}_3} \quad (4)$$

2.3 焼却灰層内の消長モデル

フリーデル氏塩の反応に関わる各物質の物質収支式を立て数値解析から焼却灰層中のフリーデル氏塩の鉛直方向の濃度変化および経時変化を検証した。焼却灰層内の模式図を図-1に示す。焼却灰粒子間の間隙には間隙水が存在し、微生物の増殖の場と考えた。また、間隙には空気も存在し、焼却灰層内の間隙水の流れは一次元不飽和浸透流とした。また、焼却灰粒子は、水分が浸透しない SiO_2 を主成分とする「未浸透部」と多数の微細粒子の集合体である多孔質の水分が浸透しやすい「浸透部」に分けられるとした。フリーデル氏塩の生成および分解反応は、この浸透部で生じていると考えた。

次に、モデルで考慮した焼却灰層内の消長モデルを図-2に示す。モデル化に際しては、いくつかの仮定および条件を設けた。固相においては、(1) 温度変化に伴う体積膨張は無視し、(2) 有機物の溶出、化合物の生成および分解に伴う体積変化は微小であり無視した。液相においては、(3) 微生物の増殖および死滅は液相で起こるとし、(4) 細菌の死滅に伴う水質への影響は無視した。気相においては、(5) ガス速度の変化は大気と層内の気体の圧力差の変化によるものとし、空気の侵入および層内ガスの移動を考慮した。

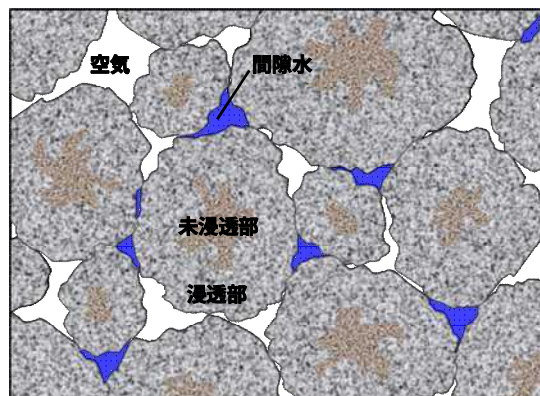


図-1 焼却灰層内の模式図

3. 結果および考察

モデル式中の係数は、既往研究（直径φ120cm×高さ300cmの大型準好気性ライシメータを用いた実証試験）から得られた実験結果とのカーブフィッティングより求めた。なお、実験におけるフリーデル氏塩含有量は、硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法（JIS A 1154）に準拠して求めた難溶性塩素含有量をフリーデル氏塩含有量の実験値とした。図-3に焼却灰のみの試料を充填したライシメータと焼却灰に有機物を添加（9：1）した試料を充填したライシメータの各深さにおけるフリーデル氏塩含有量の実験値および計算値の経時変化を示す。中層および底層におけるフリーデル氏塩含有量の変化の傾向は、ほぼ一致しているが、表層の計算値が20週目以降実験値を大きく下回った。これは計算における表層においての酸素の供給量が実験時よりも大きく、微生物の分解による炭酸イオンや酸類の生成を大きく計算したことによると考えられるため、今後検討を行う必要がある。焼却

灰に有機物を添加したライシメータにおいては、全ての深さにおいて計算値と実験値の傾向が良く一致した。また、両方のライシメータにおいて表層ほどフリーデル氏塩の含有量が減少しており、深部になるほど含有量が増加するという実験値の結果を良く表現できている。

図-4に焼却灰に有機物を添加したライシメータの間隙水中の塩素イオン濃度の実験値および計算値の経時変化を示す。塩素イオン濃度の計算値は、実験値と同様に表層ほど濃度が低い値を示し、深部になるほど濃度が高い値となった。これはフリーデル氏塩の生成は塩素イオン濃度に強く影響されるという実験値の結果と良く一致している。ただし、中層および底層において実験値のような塩素イオン濃度の減少傾向を表現できていない。フリーデル氏塩の反応は生成反応と分解反応とが同時に生じているため、フリーデル氏塩の分解による塩素イオン濃度の増加を大きく見積もり過ぎたことが原因であると考えられ、今後検討を行う必要がある。モデルを用いた数値解析により、焼却灰に有機物を添加した試料の方が添加しない場合に比べ、微生物の分解に伴う酸類の生成が大きく影響し、脱塩がより進行すると考えられた。そのため、今後フリーデル氏塩の分解が最も促進される最適な添加率や洗い出し条件等を検討する予定である。

4. まとめ

焼却灰の脱塩試験を開始して48週間の充填試料中のフリーデル氏塩量の経時変化を計算によりシミュレートした。以下に結論を示す。(1) 焼却灰に有機物を添加した試料においては、計算値は深さ方向においてフリーデル氏量は異なり、表層ほど含有量が小さくなる傾向となり、実験値の結果と良く一致した。ただし、焼却灰のみの試料においては表層において分解量を大きく見積もり過ぎる結果となった。(2) 間隙水中の塩素イオン濃度の計算値においては、初期に急激に減少し、平衡状態に達した際に深さ方向の濃度に差が見られ、表層ほど濃度が小さくなる傾向を表現することができた。(3) モデルを用いた数値解析によりフリーデル氏塩の挙動を表現することが可能であることが示唆されたが、いくつかの問題点も見受けられた。今後はモデルの精度を高め、有機物の最適な添加率や洗い出し条件の検討を行う予定である。

[参考文献] 1) 成岡朋弘ほか：有機物の共存下における焼却灰中の塩素の溶出挙動(2)，第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集I，pp.589-591，2006
2) T.Shimaoka et al.：Innovative dechlorination from municipal solid waste incineration residues，Sardinia 2007 Proceedings，2007 3) 石田剛朗ほか：コンクリート中における塩化物イオンの反応・移動のモデル化，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.861-866，2004 4) 石田剛朗ほか：炭酸化によるフリーデル氏塩の分解速度に関する実験的研究，Cement Science and Concrete Technology，No.58，pp.289-294，2004

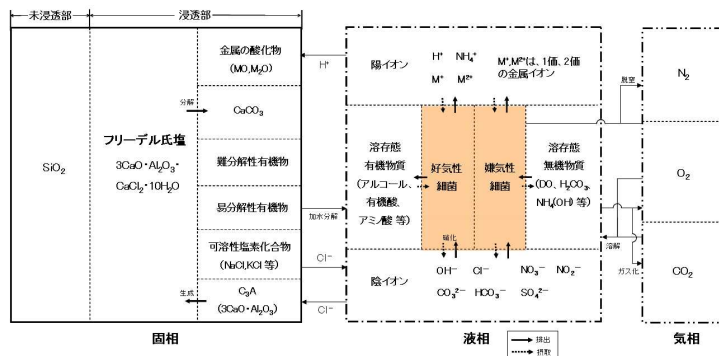


図-2 焼却灰層内の消長モデル

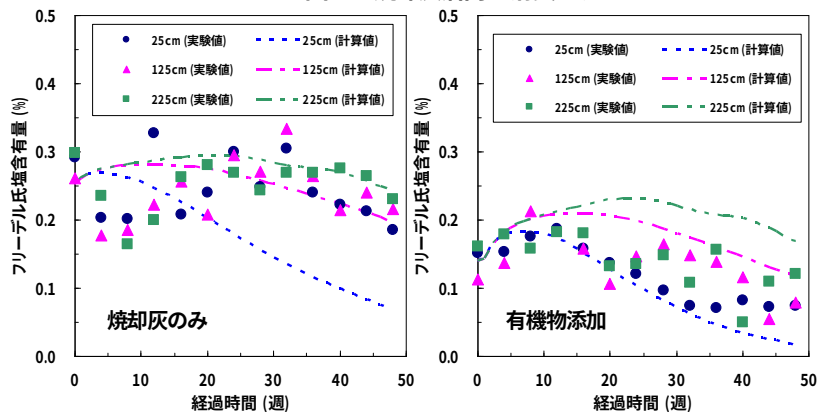


図-3 フリーデル氏塩含有量の経時変化

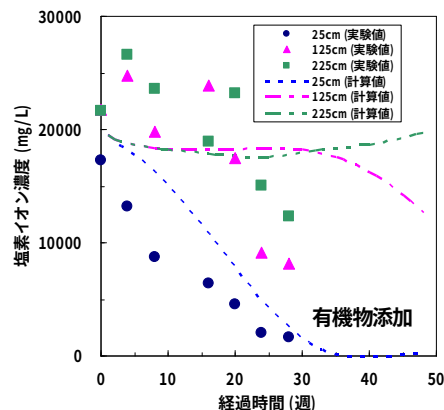


図-4 間隙水中の塩素イオン濃度の変化