

短報

都市ごみ焼却灰における難溶性塩素化合物の生成と脱塩処理に関する基礎検討

平川周作・志水信弘・鳥羽峰樹・池浦太荘・桜木建治・大久保彰人

都市ごみの固形化燃料である RDF の飛灰について、難溶性塩素化合物（フリーデル氏塩）の生成条件や効率的な脱塩方法に関する基礎的な検討を行った。その結果、RDF 飛灰を密封した状態で保管するとフリーデル氏塩は生成しないが、恒温恒湿条件（28℃、相対湿度 75%）では、1日でフリーデル氏塩の生成が確認された。また、同じ温湿度条件で 5～10% の二酸化炭素存在下では、フリーデル氏塩の生成は認められなかったが可溶性塩分の割合は減少した。また、水蒸気を RDF 飛灰に噴霧する事により、脱塩できることを確認した。さらに、RDF 飛灰の水洗処理を異なる水温（25、50、100℃）で実施したところ、水洗時の水温が低いほど脱塩効率が良いことが示唆された。

[キーワード：焼却灰、RDF、フリーデル氏塩、脱塩処理]

1 はじめに

都市ごみ焼却灰（主灰及び飛灰）の多くは埋立て処理されているが、最終処分場の残余容量逼迫が問題となっており、新たな最終処分場の建設も環境影響に関する周辺住民の懸念などにより困難を極めている。そのような状況の中で、都市ごみ焼却灰をセメント原料として利用することは、有効なリサイクル方法であり、最終処分場の延命化に大きく寄与すると考えられる。しかし、焼却灰中に多量に存在する塩分が障害となり、セメント原料としての利用は一部に止まっている。また、難溶性塩素化合物であるフリーデル氏塩（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）等が焼却灰中に生成することにより、塩素含有量の低減化が困難になると考えられている。このような背景から、焼却灰を低コストで脱塩できる新たな技術の開発が期待されている。これまでに、焼却灰と有機性コンポストの混合処理を利用した脱塩処理技術などの検討事例がある¹⁾。

本研究では、都市ごみの固形化燃料である RDF（Refuse Derived Fuel）の焼却飛灰を対象として、保管条件の違いによるフリーデル氏塩の生成状況を調査するとともに、水蒸気を用いた脱塩処理に関する基礎検討を行った。また、RDF 飛灰の水洗処理において、水温が脱塩効果に与える影響を調査した。

2 実験方法

2・1 試料

RDF 飛灰は、2013 年 1 月に大牟田リサイクル発電所にて採取し、実験開始まで遮光・密封容器に保管した。蛍光 X 線分析装置（株式会社リガク、ZSX Primus II）で測

福岡県保健環境研究所（〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39）

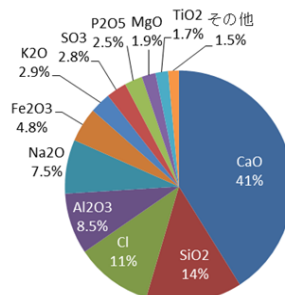


図 1 RDF 飛灰の組成

定した RDF 飛灰の組成は図 1 の通りである（F-U、酸化物換算）。

2・2 測定方法

全塩化物イオンは、JIS A 1154（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）12. イオンクロマトグラフ法により、イオンクロマトグラフ装置（Thermo SCIENTIFIC、DIONEX ICS-1100）を用いて測定した。また、JIS A 1154 附属書 2 に従って温水抽出により測定した塩化物イオンを可溶性塩分、全塩化物イオンから可溶性塩分を差し引いた残りを残留塩分とした。また、粉末 X 線回折装置（PANalytical B.V. company、Empyrean）を使用して、 $2\theta = 11.19^\circ$ のピークを確認することにより、フリーデル氏塩の定性分析をおこなった。

2・3 保管条件の検討

試験開始前の試料について、全塩化物イオンと可溶性塩分を測定した。保管条件を検討するため、ろ紙 5B で作成した紙箱に RDF 飛灰を入れ、恒温恒湿器 SH-641（エスベック株式会社）を用いて、28℃、相対湿度 75% の条件

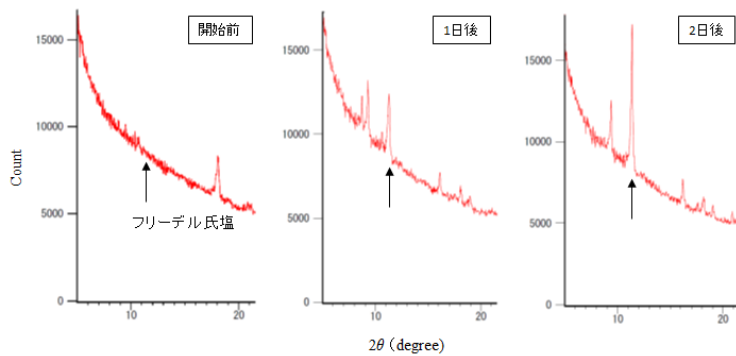


図 2 恒温恒湿条件における RDF 飛灰のフリーデル氏塩の生成状況

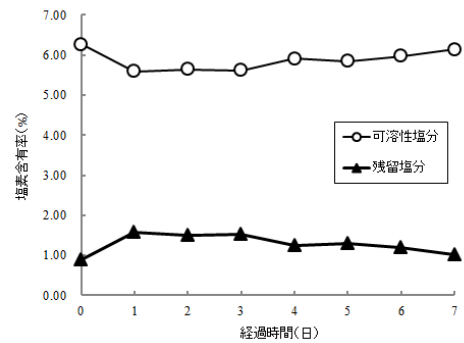


図 3 恒温恒湿条件における RDF 飛灰の可溶性塩分と残留塩分の推移

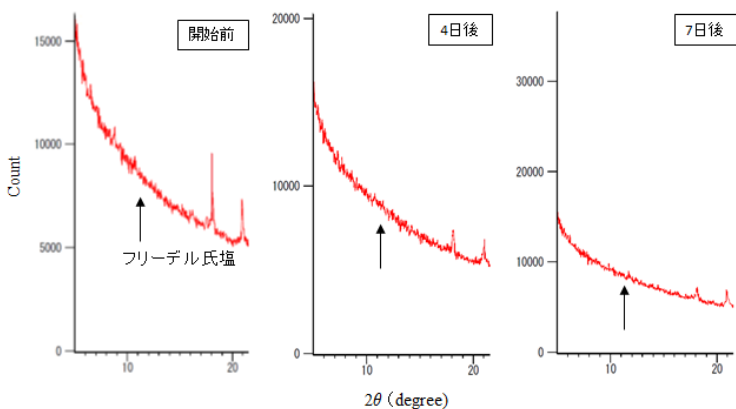


図 4 二酸化炭素曝露試験における RDF 飛灰のフリーデル氏塩の生成状況

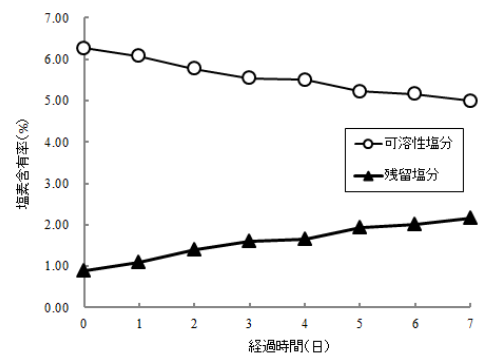


図 5 二酸化炭素曝露試験における RDF 飛灰の可溶性塩分と残留塩分の推移

下で 7 日間の試験を行った。また、同じ温湿度条件でマスフローコントローラーを用いて 5～10% (v/v) の二酸化炭素濃度に調整し、曝露させた試験を 7 日間実施した。各試験について、1 日毎に採取した試料の可溶性塩分を測定し、試験開始前の全塩化物イオンから可溶性塩分を差し引いて残留塩分を算出した。また、各試料のフリーデル氏塩の生成状況を確認した。

2・4 水蒸気処理による脱塩効果の検討

蒸留装置を利用し、超純水から発生させた水蒸気を試料に上面から当て、凝結水を下部フラスコで回収する器材を準備した。水蒸気を噴霧している環境は、温度計で約 100℃ であることを確認しながら処理を実施した。試料量を 1 g とした検討では、処理時間を 30、60 分間の条件で、試料量を 10 g とした検討では、処理時間を 30、60、120 分間の条件で水蒸気処理を実施した。処理後の飛灰について全塩化物イオンを測定し、塩素含有率を算出するとともに、フリーデル氏塩の生成状況を確認した。

2・5 水洗処理による脱塩効果の検討

試料 20 g を水温 25℃、50℃ 及び 100℃ の超純水 100 mL 中で 30 分間攪拌し、水洗処理を実施した。処理後の

飛灰をろ過して回収し、飛灰中の全塩化物イオンから塩素含有率を算出するとともに、フリーデル氏塩の生成状況を確認した。

3 結果と考察

3・1 RDF 飛灰の保管条件の検討

RDF 飛灰中の塩分組成の経時変化を把握するため、恒温恒湿条件 (28℃、相対湿度 75%) で、7 日間の試験を行った。その結果、図 2 に示すように 1 日後には難溶性塩素化合物の一つであるフリーデル氏塩のピーク ($2\theta = 11.19^\circ$) が確認された²⁾。なお、粉末 X 線回折の測定は試験終了後にまとめて実施したが、水分が入らないように密封保管した開始前の試料からフリーデル氏塩のピークが認められないことから、フリーデル氏塩の生成には水分が必要と考えられる。フリーデル氏塩の生成により残留塩分の増加が疑われることから、可溶性塩分と残留塩分の変化を調査したところ、残留塩分は 1 日後に最大になり、4 日後から微減し始めた (図 3)。また、X 線回折のピークパターンを確認したところ、5 日目以降に可溶性である塩化ナトリウムのピーク強度が急激に上昇していた。フリーデル氏塩は二酸化炭素により分解されるとの報告があることから²⁾、図 3 で示された残留塩分の経時

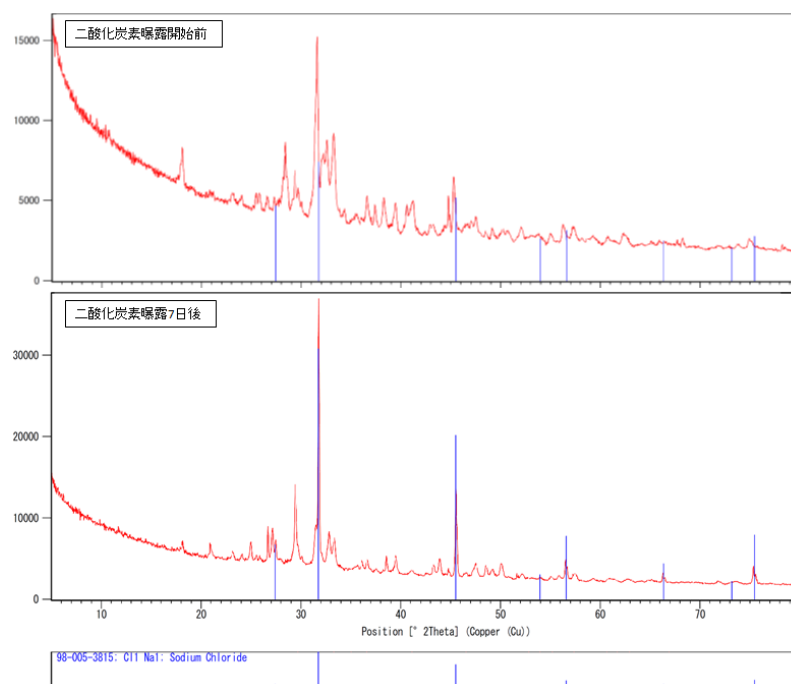


図 6 二酸化炭素曝露試験における RDF 飛灰の塩化ナトリウムのピーク変化

的な減少は、空気中に含まれる二酸化炭素がフリーデル氏塩に影響したものと考えた。

そこで次に二酸化炭素を環境試験器に導入し、曝露試験を行った。その結果、フリーデル氏塩のピークは、7 日後でも確認されなかった（図 4）。二酸化炭素曝露により、フリーデル氏塩は生成抑制または分解されたためピークが検出されなかったと考えられる。しかし、可溶性塩分は経時的に減少し、残留塩分の割合が上昇していた（図 5）。また、恒温恒湿条件の結果と同様に、塩化ナトリウムのピーク強度は増大しており、曝露開始前と比較して 7 日後には約 3 倍となっていた（図 6）。これらの結果から、二酸化炭素曝露により、RDF 飛灰表面に難溶性の化合物が生成され、可溶性塩分が内部に取り込まれたものと推察される。また、都市ごみ焼却灰において難溶性塩素化合物である hydrocalumite や aluminum oxide chloride が確認されていることから^{2), 3)}、残留塩分が上昇した他の要因として、フリーデル氏塩以外の難溶性塩素化合物の影響も疑われる。しかし、本研究ではそれらの生成は明らかにできなかった。

3・2 RDF 飛灰の水蒸気処理による脱塩効果の検討

次に、RDF 飛灰の脱塩の方法として、水蒸気を用いた処理を検討した。実験の結果、処理時間を長くするほど脱塩効果が大きくなる傾向が認められ、処理に用いた試料量を比較すると、10 g よりも 1 g の方がその効果が大きくなった（図 7）。これらの結果は、試料に対する水蒸気量が多くなるほど脱塩効果があることを示唆している。また、

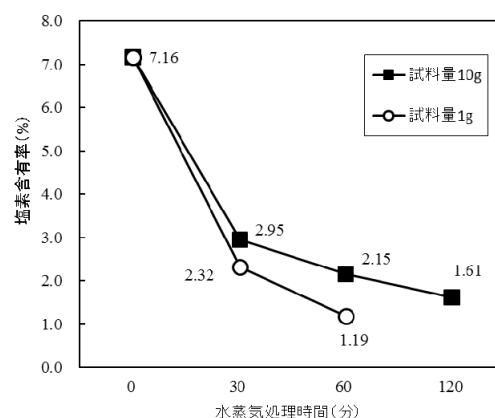


図 7 水蒸気処理による RDF 飛灰の塩素含有率の変化

水蒸気処理によってフリーデル氏塩の生成が認められたが、処理時間を長くするほどピーク強度は低下する傾向を示した。これまでに、山本らは、RDF の炭化処理物を 115℃ の水蒸気で洗浄処理することにより、無機塩素量を低減させる実験成果を示している⁴⁾。また、長谷らは、過熱水蒸気によって RDF の有機塩素が熱分解されることを報告している⁵⁾。そのため、本研究では約 100℃ の水蒸気処理で RDF 飛灰に対する脱塩効果を確認したが、水蒸気の温度を上げて処理することにより、さらに脱塩効果を向上させられる可能性がある。

3・3 RDF 飛灰の水洗処理による脱塩効果の検討

RDF 飛灰の水洗処理を異なる水温で実施し、脱塩効果を確認した。実験の結果、水洗時の温度条件が低いほど、脱塩の効果が大きい傾向が示された（図 8）。また、フリ

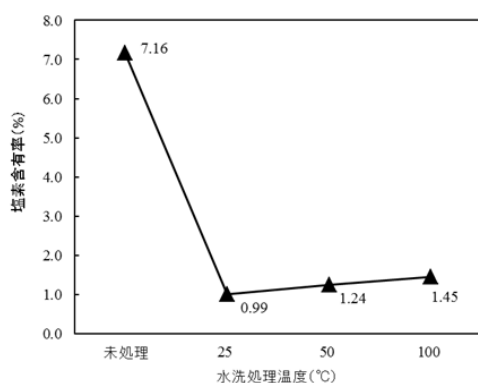


図 8 水洗処理による RDF 飛灰の塩素含有率の変化

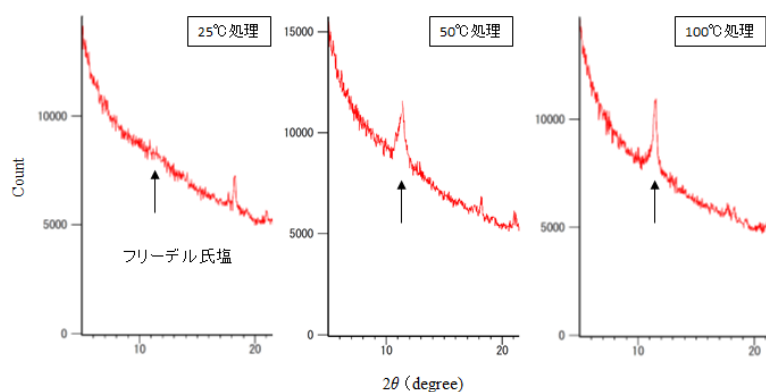


図 9 水洗処理における RDF 飛灰のフリーデル氏塩の生成状況

フリーデル氏塩の生成状況を確認したところ、50℃ 及び 100℃ の水洗ではフリーデル氏塩のピークが認められたものの、25℃ の水洗ではピークが検出されなかった（図 9）。これらの結果から、水温が低いほど RDF 飛灰の脱塩効率が良いことが示唆された。しかし、フリーデル氏塩の生成及び脱塩効率に与える水温の影響は明確になっておらず、更なる調査が必要である。

4 まとめ

RDF 飛灰の経時変化を調査したところ、水分が混入しないように密封した状態で保管するとフリーデル氏塩は生成しないが、恒温恒湿条件（28℃、相対湿度 75%）では、1 日でフリーデル氏塩の生成が確認された。また、同じ温湿度条件下で 5～10% の二酸化炭素存在下では、フリーデル氏塩の生成は認められなかったが可溶性塩分の割合は減少した。また、水蒸気を RDF 飛灰に噴霧することにより、脱塩できることを確認した。さらに、RDF 飛灰の水洗処理を異なる水温で実施したところ、水洗時の水温が低いほど脱塩効率が良いことが示唆された。

（英文要旨）

Evaluation of Friedel's salt generation and desalting treatment in municipal waste fly ash

Shusaku HIRAKAWA, Nobuhiro SHIMIZU, Mineki TOBA,
Taso IKEURA, Kenji SAKURAGI and Akito OHKUBO

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

We investigated Friedel's salt generation and desalting treatment of fly ash from refuse-derived fuel incineration. Friedel's salt generation was not found to occur under sealed conditions. However, Friedel's salt was generated under conditions with temperatures of 28℃ and a humidity of 75%. However, it was not generated under the same conditions of temperature and humidity with 5–10% CO₂ processing. In addition, we confirmed a desalting effect using steam treatment. Furthermore, we conducted a wash treatment of fly ash with different water temperatures. We found that desalting efficiency was highest at lower water temperatures.

[Key words ; fly ash, RDF, Friedel's salt, desalting treatment]

謝辞

蛍光 X 線および粉末 X 線回折の測定に多大な協力を頂いた、福岡県工業技術センター化学繊維研究所の親川夢子主任技師、有村雅司専門研究員、阪本尚孝専門研究員に謝意を表します。

文献

- 1) 濱村研吾ら：廃棄物資源循環学会論文誌，20，No. 1，52-60，2009.
- 2) 竹本智典ら：廃棄物学会論文誌，19，No. 5，293-302，2008.
- 3) 成岡朋弘ら：第18回廃棄物学会研究発表会講演論文集，721-723，2007.
- 4) 山本勝彦ら：廃棄物学会論文誌，11，No. 4，195-203，2000.
- 5) 長谷知哉ら：廃棄物資源循環学会論文誌，25，16-24，2014.