

炭酸ガスによる都市ごみ焼却主灰の脱塩の検討

辰市祐久・飯野成憲・寺嶋有史・小泉裕靖

【要約】 焼却主灰の粒径別脱塩試験を行い、フリーデル氏塩生成の有無及び炭酸ガス吹き込みの有無による脱塩効果を検討した。その結果、フリーデル氏塩を生成させなかった試料について、炭酸ガスを吹き込み 50℃で脱塩したときの塩素除去率が最も高かった。フリーデル氏塩を生成させた試料の場合、水脱塩では塩素除去率は低かったが、炭酸ガスを吹き込むとフリーデル氏塩が徐々に分解することが示唆された。脱塩後の固形物について X 線回折分析を行い、フリーデル氏塩のピークの積分強度は塩素含有量と相関が高いことを確認した。

【目的】

一般廃棄物最終処分場の残余容量は減少傾向にあるため、清掃工場から排出される焼却主灰から金属を磁力や比重差によって回収し、残りをセメント原料化することが減容化に有効と思われる。こうした減容化処理では、金属回収操作のため粒径別に分級し、セメント原料化のため焼却主灰を水洗して脱塩処理を行うことが考えられる。清掃工場主灰を水冷却した場合には、フリーデル氏塩と呼ばれる不溶性塩素が生成¹⁾し、水洗による脱塩効率が低下するが、炭酸ガスの吹き込みにより、脱塩効率が上昇する可能性がある。本研究では、焼却主灰を粒径別に分級し、炭酸ガスの導入を含めた水洗操作や 50℃での脱塩を行い、その脱塩挙動の検討を行った。

【方法】

使用した焼却主灰は、水冷却せずに乾燥したままの灰を採取し、篩によって分級試料 (<0.5mm、0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mm) にした。脱塩試験用試料は、フリーデル氏塩を生成しない乾燥試料と水に浸してフリーデル氏塩を生成させた湿潤試料の 2 種類とした。1L 容器に試料 50g と精製水 500mL を加え、回転速度毎分 200 回で攪拌した。攪拌時間 10 分、20 分、30 分、1 時間、3 時間、6 時間ごとに pH、電気伝導率を測定し、さらに内溶液の塩化物イオン (Cl⁻) を分析した。6 時間後に内溶液をろ過し、ろ紙上の固形物の塩素を蛍光 X 線装置を用いて測定した。炭酸ガスを吹き込む脱塩試験では、16%炭酸ガス(窒素バランス)を脱塩水中に 0.48L/min 流しながら、前述と同様の攪拌を行った。また、50℃の脱塩試験では、1L 容器を 50℃の水浴内に設置し、前述と同様の攪拌実験を行った。さらに固形物中のフリーデル氏塩を確認するため、X 線回折装置を用いて、2θ が 11deg 付近のピークを測定した。

【結果の概要】

(1) 脱塩による pH、電気伝導率、Cl⁻濃度の変化 図 1 の粒径<0.5mm のフリーデル氏塩無しの場合、いずれの項目も変化が見られなかった。図 2 の炭酸ガスを吹き込んだ場合は、6 時間後の pH が 12 から 7 に低下し、Cl⁻濃度がやや増加していた。これは水中の炭酸イオンの増加によって pH が低下し、塩化物が溶け出しやすくなったと考えられる。電気伝導率も低下していたが、これはカルシウムイオンが CaCO₃ となって沈殿したためと考えられる。図 3 のフリーデル氏塩を生成させた場合では、水溶性塩素が減少しており、フリーデル氏塩の分解もないため、低い Cl⁻濃度を示していた。図 4 のフリーデル氏塩を生成させ、炭酸ガスを吹き込んだ場合は、pH と電気伝導率は図 2 と同様な変化を示していた。Cl⁻濃度の継続的な増加は、フリーデル氏塩が徐々に分解していたことを示唆していた。また、図 5~8 の 0.5-1.0mm でも同様な傾向を示した。

(2) 脱塩による塩素除去率 表 1 に粒径別に各脱塩条件における塩素除去率を示した。フリーデル氏塩生成有りの試料の塩素除去率は炭酸ガスの吹き込みにより大幅に高くなり、50℃に加温しても高くなる傾向を示し、フリーデル氏塩生成無しの試料の塩素除去率に近くなっていた。粒径別の塩素除去率は、4.0mm 以下の粒径区分間で大きな相違は見られなかったが、4.0-8.0mm の試料は他の粒径より塩素除去率が高かった。

(3) 塩素含有量とフリーデル氏塩の X 線回折ピークの積分強度 図 9 に常温で脱塩後ろ過した固形物試料の塩素含有量とフリーデル氏塩のピーク面積を表す積分強度の関係を示した。図 9 より塩素含有量と積分強度は比例する傾向が見られた。<0.5mm、0.5-1.0mm のフリーデル氏塩を生成させた試料を水のみで脱塩した場合、塩素含有量が高く、積分強度も 170 程度の高いプロットを示した。フリーデル氏塩の生成無しの試料を水のみで脱塩した場合、積分強度が 60 のプロットが見られ、フリーデル氏塩が水による攪拌の途中などで生成されていた可能性がある。塩素含有量が低いほとんどの焼却主灰で積分強度が 0 でありフリーデル氏塩が分解していたと考えられる。

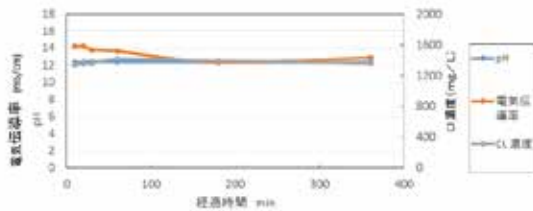


図1 フリーデル氏塩無し<0.5mm焼却灰の水による脱塩

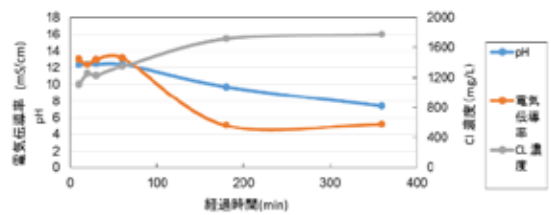


図2 フリーデル氏塩無し<0.5mm焼却灰のCO2+水による脱塩

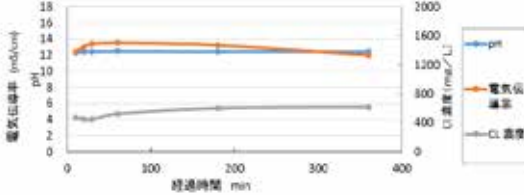


図3 フリーデル氏塩生成の<0.5mm焼却灰の水による脱塩

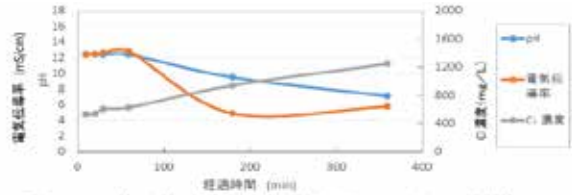


図4 フリーデル氏塩生成の<0.5mm焼却灰のCO2+水による脱塩

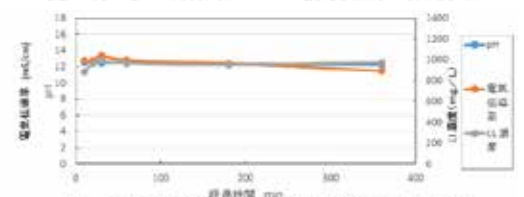


図5 フリーデル氏塩無し0.5-1.0mm焼却灰の水による脱塩

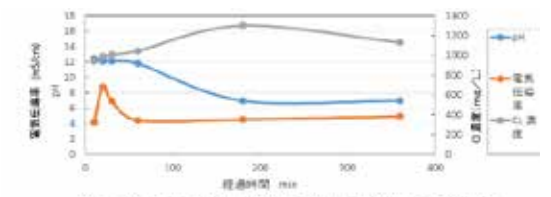


図6 フリーデル氏塩無し0.5-1.0mm焼却灰の水による脱塩

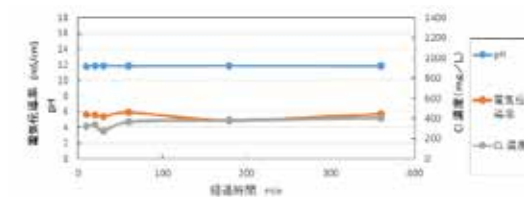


図7 フリーデル氏塩生成の0.5-1.0mm焼却灰の水による脱塩

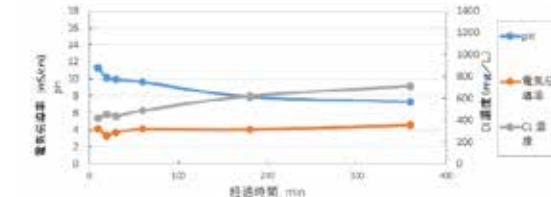


図8 フリーデル氏塩生成の0.5-1.0mm焼却灰の水による脱塩

水だけの脱塩の場合 pH、電気伝導率、Cl⁻濃度は攪拌の最初から変化が少ない。水+CO₂の脱塩の場合 pH は炭酸イオンのため 12 から 7 に近づき、フリーデル氏塩を生成している試料は徐々に分解して Cl⁻濃度が上昇する。

表 1 粒径別塩素除去率

粒径と塩素含有量(%)	フリーデル氏塩生成	塩素除去率(%)			
		水脱塩	CO ₂ +水脱塩	温水脱塩	CO ₂ +温水脱塩
<0.5mm	無し	64	89	67	92
1.60	有り	40	68	39	73
0.5-1.0mm	無し	65	79	73	83
1.18	有り	41	58	44	75
1.0-2.0mm	無し	66	77	73	80
0.94	有り	37	78	40	78
2.0-4.0mm	無し	69	76	71	75
0.72	有り	42	64	49	71
4.0-8.0mm	無し	79	86	79	82
0.96	有り	75	71	79	86

フリーデル氏塩を生成している試料の塩素除去率は、水だけの脱塩の場合低いことが多い。

逆に水+CO₂の脱塩の場合の塩素除去率は高く、特にフリーデル氏塩を生成していない試料で高くなる傾向がある。

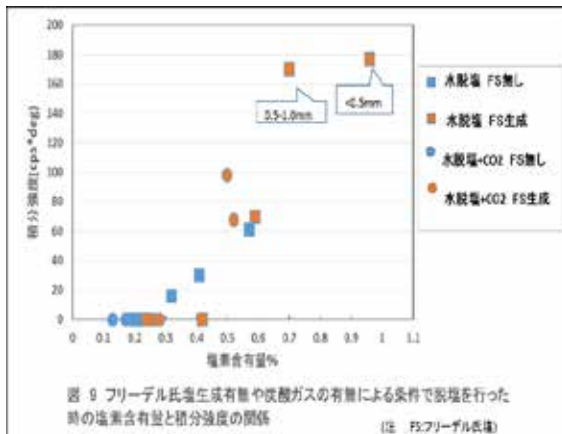


図 9 フリーデル氏塩生成有無や炭酸ガスの有無による実行で脱塩を行った時の塩素含有量と積分強度の関係 (注 FS:フリーデル氏塩)

フリーデル氏塩を生成させ、水脱塩を行った固形物は、塩素含有量が高く、高い積分強度を示した。

フリーデル氏塩生成無しで脱塩を行った固形物も塩素含有量と積分強度がある程度高く、水との攪拌時などでフリーデル氏塩が生成していた可能性がある。

参考文献

1) 重田道正, 山野 元, 城 安市, 重富吉幸: 各種ごみ焼却灰の水洗脱塩素、第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp531-534(1999)