

都市ごみ焼却飛灰における脱塩の検討

辰市祐久・長谷川明良・寺嶋有史・小泉裕靖

要旨

都市ごみ焼却飛灰の効果的な脱塩方法について検討した。焼却飛灰はストーカ式2か所、流動床式2か所からキレート剤混入前の工程から採取した。脱塩は飛灰と水との固液比を(1:20, 1:10, 1:5)の3条件に設定し、さらに水のみ、水に二酸化炭素吹き込、水に超音波(ストーカ式のみ)、水に二酸化炭素吹き込と超音波の攪拌条件で行った。その結果、脱塩による固形物の割合はストーカ式で元の重量の60%近く、流動床式で90%程度になった。水のみ脱塩の場合、溶液のpHは12程度で6時間後でもほとんど変化せず、塩化物イオン濃度も変化は少なかった。二酸化炭素を吹き込んだ場合、pHは炭酸イオンの生成により1~2時間後に6程度に低下していたが塩化物イオン濃度の変化は大きくなかった。脱塩は、固液比が小さく、二酸化炭素を吹き込んだ場合に最も効果的であった。また、脱塩に対する超音波や水温の効果は明確には見られなかった。二酸化炭素の吹き込みは二酸化炭素量の削減と塩素含有率を高くするフリーデル氏塩の生成を抑制する効果がある。金属類を溶出させるため、pHを4から2まで下げて固形物を水と攪拌した場合、Cu, Zn, Cd, Pbは対数的に溶解量が増加するが、同時にCaも溶けだすために、飛灰のセメント化のためには不向きな操作と考えられる。

キーワード : 焼却飛灰、脱塩、二酸化炭素、固液比、フリーデル氏塩

1. 目的

東京都の一般廃棄物最終処分場の残余容量が年々減少するため、清掃工場から排出される焼却主灰の一部をセメント原料化する試みが進められている。東京二十三区清掃一部事務組合の作業年報¹⁾によると、灰(主灰+飛灰)の埋立量が22万トン、セメント原料化が主灰50,600トン、飛灰50トンで飛灰のセメント原料化量は極めて少ない。太平洋セメントの文献²⁾によると焼却主灰中の塩素は0.72%で飛灰中の塩素は14.9%としているが、セメント中の塩素のJIS規格は350ppmとされているため、飛灰では灰中の塩素によってセメント工場の受入量が特に制約を受ける。そのため、一部のセメント工場では飛灰を水洗して脱塩処理²⁾を行うことによりセメント原料としているが、全国の多くの飛灰処理はキレート剤を添加されたうえで埋立処分されているのが大部分と考えられる。

本研究では飛灰を水洗するためには、どのような脱塩方法が効果的か検討した。飛灰にはストーカ式焼却炉と流動床式焼却炉からのものがあり、両者について脱塩実験を行った。

また、飛灰中には重金属成分が多く含まれており、セメント化する場合にできるだけ少ないことが望ましい。そこで、脱塩後の固形物について、さらに酸性にして攪拌を行って、金属類の溶出状況を測定したので、その結果を報告する。

2. 調査方法

試料はストーカ式焼却炉の2か所(S工場, T工場)と流動床式焼却炉の2か所(SE工場, TE工場)についてキレート剤混入前の経路から採取した飛灰とした。

脱塩試験は「JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法

-第1部: 脱塩量試験方法5 利用有姿による試験」に準拠して実施した。脱塩はガラス製の1L容器を用いて、試料と精製水の固液比を次の3条件1:20(50g/1000ml), 1:10(50g/500ml), 1:5(100g/500ml)に設定した。さらに各条件で水のみ、水に10%二酸化炭素(窒素ベース)を吹き込んだ場合、水に超音波をかける場合(SE工場, TE工場は無し)、二酸化炭素を吹き込みながら超音波をかける場合で脱塩を行った。また、脱塩の水温は常温(20℃)条件とガラス容器を温浴槽内に入れ50℃の条件で行った。攪拌時間10分、30分、1時間、2時間、3時間、6時間ごとにpHを測定し、さらに内溶液5mLをろ過し、ろ液の塩化物イオン(Cl⁻)を分析した。溶液上の二酸化炭素濃度は検知管またはガラス電極式CO₂計で測定した。6時間後の混合液は5Bろ紙でろ過し、フィルター上の固形物を乾燥後、重量を測定して粉碎した。

固形物はNiton製エネルギー分散型蛍光X線装置を使用して、塩素などの元素含有量の分析を行った。また、固形物中の金属を王水とアルカリ溶融による硝酸に溶解して、アジレント製ICP-MSで分析した。

また、水に不溶性の塩素化合物であるフリーデル氏塩の存在を確認するため、矢島ら³⁾がX線回折を用いて飛灰を測定したように、脱塩後の固形物をX線回折装置で2θの角度を5°から30°まで変えて測定した。

次に、pHを変えた時の飛灰からのCdとPbの溶出量を測定した酒井らの報告⁴⁾のように脱塩後の固形物について、固液比を1:10に設定し、pH4, pH3, pH2まで20%硝酸を滴下して6時間攪拌を行った後、ろ過した固形物の重量や塩素量、Ca量、金属類の含有量を測定した。

3. 結果と考察

(1) 脱塩による固形物の割合

脱塩後の固形物重量比率は S 工場(表 1)、T 工場(表 2)とも各溶出条件で元の重量の 60%近くであり、ストーカ式の飛灰は Na, K などの水への溶解しやすい成分が非常に多いことを示した。

SE 工場(表 3)、TE 工場(表 4)の固形物重量比率は各溶出条件で元の重量の 90%近くであり、水への溶解しやすい成分がストーカ炉に比して少ないことを示した。

表 1～4 では固液比が小さい方が、固形物重量比率が大きくなる傾向が見られた。

S 工場、T 工場では水に二酸化炭素を吹き込む場合、いったん溶解した Ca イオンが炭酸カルシウムになるため二酸化炭素を吹き込んだ方の重量がわずかに大きくなっていったが、SE 工場、TE 工場ではあまり変わらなかった。これは水との攪拌で溶解していたカルシウム量が少なかったと考えられる。また、水温の差による固形物重量比率への明確な影響は表 1～4 で見られなかった。

表 1 S 工場飛灰脱塩後の固形物重量比率%

攪拌条件	固液比	20°C	50°C
水のみ	50g/1000ml	56.9	53.6
	50g/500ml	55.5	53.1
	100g/500ml	63.9	58.3
水に二酸化炭素	50g/1000ml	60.6	58.1
	50g/500ml	63.9	60.3
	100g/500ml	74.8	64.2
水に超音波	50g/1000ml	57.8	55.8
	50g/500ml	57.9	55.3
	100g/500ml	62.6	60.7
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	60.0	58.7
	50g/500ml	68.1	57.3
	100g/500ml	64.0	61.1

表 2 T 工場飛灰脱塩後の固形物重量比率%

攪拌条件	固液比	20°C	50°C
水のみ	50g/1000ml	53.5	55.7
	50g/500ml	54.5	57.6
	100g/500ml	61.7	61.9
水に二酸化炭素	50g/1000ml	59.2	60.5
	50g/500ml	60.5	65.5
	100g/500ml	67.7	65.9
水に超音波	50g/1000ml	52.8	56.1
	50g/500ml	56.4	56.7
	100g/500ml	60.8	60.6
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	57.3	61.5
	50g/500ml	58.5	63.8
	100g/500ml	61.5	61.6

表 3 SE 工場飛灰脱塩後の固形物重量比率%

攪拌条件	固液比	20°C	50°C
水のみ	50g/1000ml	94.7	92.9
	50g/500ml	95.9	94.6
	100g/500ml	97.3	95.4
水に二酸化炭素	50g/1000ml	92.2	92.8
	50g/500ml	90.2	94.8
	100g/500ml	96.9	95.6
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	90.5	92.4
	50g/500ml	90.8	93.1
	100g/500ml	93.1	87.4

表 4 TE 工場飛灰脱塩後の固形物重量比率%

攪拌条件	固液比	20°C	50°C
水のみ	50g/1000ml	87.3	88.6
	50g/500ml	86.8	90.6
	100g/500ml	89.8	91.8
水に二酸化炭素	50g/1000ml	87.4	87.1
	50g/500ml	89.1	87.2
	100g/500ml	89.5	89.5
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	85.3	86.7
	50g/500ml	88.5	87.9
	100g/500ml	88.3	95.1

(2) 脱塩による pH、Cl⁻濃度、二酸化炭素濃度の変化

S 工場の結果について、図 1～図 3 では溶液の pH、ろ液の Cl⁻濃度、図 4～図 6 では溶液の pH、ろ液の Cl⁻濃度、溶液上の二酸化炭素濃度の時間変化を示した。

図 1～3 の水のみの場合、pH は 12 程度でほとんど変化せず、Cl⁻濃度も変化は少なかった。塩素分は水にほとんど溶解するために固液比が 1/2 倍になるにつれて、Cl⁻濃度も大体 2 倍となっていた。図 4～6 の二酸化炭素を吹き込んだ場合、pH は炭酸イオンの生成により 1～2 時間後に 6 程度に低下していたが、Cl⁻濃度の変化は比較的小さく、二酸化炭素濃度は初め水に吸収されるため 0% を示し、次第に元の 10% に近づく傾向であった。また、二酸化炭素の有無にかかわらず、固液比が同じならば Cl⁻濃度も同程度のレベルで検出されていた。

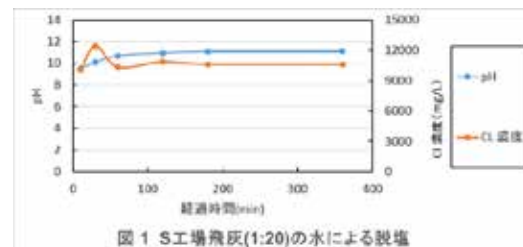


図 1 S 工場飛灰(1:20)の水による脱塩

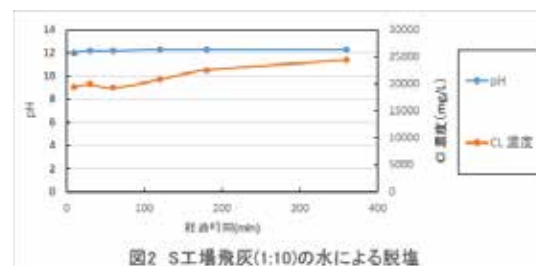


図 2 S 工場飛灰(1:10)の水による脱塩

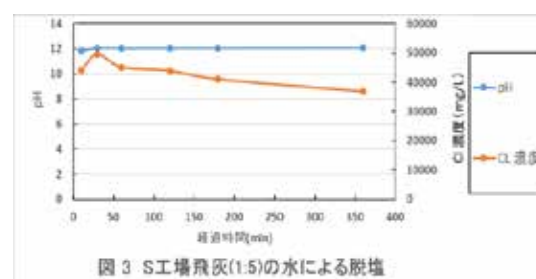


図 3 S 工場飛灰(1:5)の水による脱塩

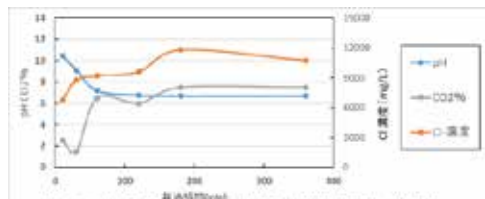


図4 S工場飛灰(1:20)の水による二酸化炭素を用いた脱塩

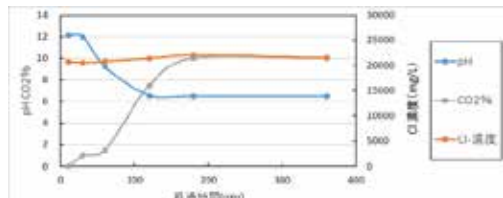


図5 S工場飛灰(1:10)の水による二酸化炭素を用いた脱塩

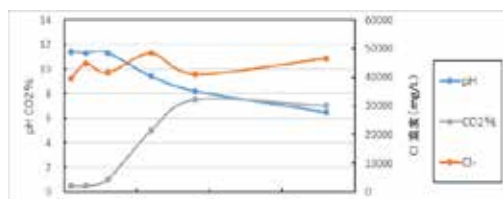


図6 S工場飛灰(1:5)の水による二酸化炭素を用いた脱塩

SE工場の結果について、図7～図9では溶液のpH、ろ液のCl⁻濃度、図10～図12では溶液のpH、ろ液のCl⁻濃度、溶液上の二酸化炭素濃度の時間変化を示した。図7～9の水のみの場合、pHは12程度でほとんど変化せず、Cl⁻濃度も変化は少なかった。図10～12の二酸化炭素を吹き込んだ場合、pHは炭酸イオンの生成により1～2時間後に6程度に低下していたが、Cl⁻濃度は2時間後までに多少上昇した。図11では二酸化炭素濃度は元の10%に近づいていた例もあったが、他の流動床式の脱塩では多くが1～3%で一定になり、溶液中にアルカリ成分が多かったと考えられた。

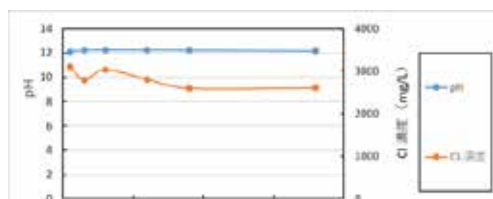


図7 SE工場飛灰(1:20)の水による脱塩

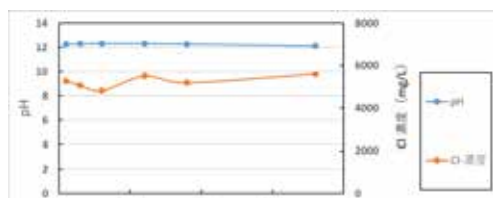


図8 SE工場飛灰(1:10)の水による脱塩

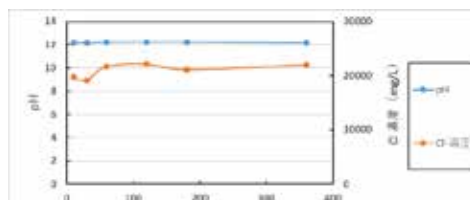


図9 SE工場飛灰(1:5)の水による脱塩

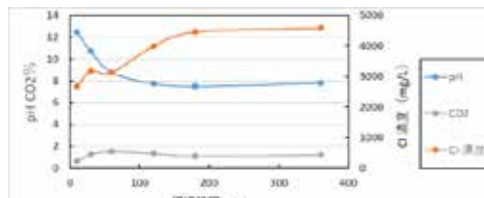


図10 SE工場飛灰(1:20)の水による二酸化炭素を用いた脱塩

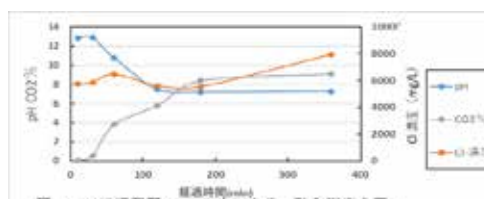


図11 SE工場飛灰(1:10)の水による二酸化炭素を用いた脱塩

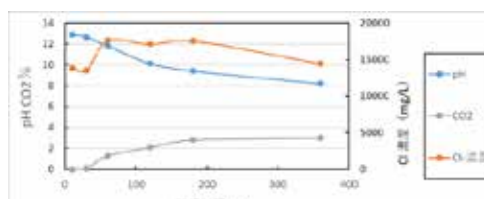


図12 SE工場飛灰(1:5)の水による二酸化炭素を用いた脱塩

(3) 脱塩処理後の固形物中の塩素含有率

脱塩後のS工場、T工場固形物とSE工場、TE工場固形物中の攪拌温度20℃の塩素含有率を表5に示した。また攪拌温度50℃の塩素含有率を表6に示した。

表5 20℃脱塩の塩素含有率(%)

攪拌条件	固液比	20℃			
		S工場	T工場	SE工場	TE工場
未処理		20.3	21.5	8.86	11.49
水のみ	50g/1000ml	1.85	1.27	1.17	0.63
	50g/500ml	1.79	1.12	0.90	0.51
	100g/500ml	2.91	2.13	0.85	0.60
水に二酸化炭素	50g/1000ml	0.39	0.32	0.38	0.43
	50g/500ml	1.66	0.44	0.41	0.62
	100g/500ml	2.75	0.55	0.84	0.61
水に超音波	50g/1000ml	1.84	1.02	—	—
	50g/500ml	2.99	2.96	—	—
	100g/500ml	3.32	5.08	—	—
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	0.61	0.34	0.54	0.46
	50g/500ml	1.58	2.29	0.57	0.71
	100g/500ml	3.16	3.14	0.99	0.78

表6 50℃脱塩の塩素含有率(%)

攪拌条件	固液比	50℃			
		S工場	T工場	SE工場	TE工場
未処理		20.3	21.5	8.86	11.49
水のみ	50g/1000ml	1.4	1.2	1.02	0.64
	50g/500ml	1.2	1.8	1.10	0.95
	100g/500ml	1.6	3.1	1.68	0.98
水に二酸化炭素	50g/1000ml	0.2	0.4	0.33	0.31
	50g/500ml	0.5	0.4	0.52	0.49
	100g/500ml	1.0	0.6	1.04	0.67
水に超音波	50g/1000ml	1.2	2.6	—	—
	50g/500ml	1.7	2.4	—	—
	100g/500ml	3.5	5.0	—	—
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	0.2	1.0	0.42	0.38
	50g/500ml	2.1	0.8	0.56	0.35
超音波	100g/500ml	1.2	5.9	0.99	0.88

ストーカ炉からの飛灰中の塩素含有率は20%程度あったが、流動床炉からの飛灰中には9~11%程度で大きく異なっていた。

20℃で脱塩したS工場の塩素含有率は固液比100g/500mlの一部で3%程度であるが、それ以外は大部分が2%以下になった。特に、二酸化炭素を吹き込み、固液比50g/1000mlで低くなる傾向があった。超音波を加えた脱塩効果は水のみや、二酸化炭素を吹き込んだ場合とあまり変わらなかった。

T工場の塩素含有率はS工場と同様2%以下の値が多く、同じ攪拌条件で同程度の含有率を示すことが多い。

SE工場の塩素含有率は大部分が1%以下であり、S工場と同様に、二酸化炭素を吹き込み、固液比50g/1000mlで低くなる傾向があった。また、TE工場の塩素含有率も同様な傾向を示した。

表6の50℃塩素含有率はS工場では20℃より低くなるが多かったが、他の工場では明確な傾向は見られなかった。

(4) 脱塩によるCa含有率の変化

S工場、T工場、SE工場、TE工場飛灰を用いて攪拌温度20℃で脱塩した後の固形物中Ca含有率を表7に示した。また攪拌温度50℃のCa含有率を表8に示した。

各表のCa含有率は測定値に固形物重量の回収率との積にすることにより、脱塩でNa, Kなどが溶解して含有率が高くなるのを補正している。

ストーカ式と流動床式焼却炉からの飛灰中にはCaが22から26%含まれ、両方式の間で大きな差は見られなかった。

これを脱塩処理した場合、ストーカ式では多少含有率が低下していたが、流動床式ではほとんど低下が見られなかった。

また、20℃に対して50℃と水温を上げてもCaの含有率は大きくは変わらなかった。

表7 20℃脱塩のCa含有率(%) 回収重量による補正あり

攪拌条件	固液比	20℃			
		S工場	T工場	SE工場	TE工場
未処理		24.5	24.0	26.3	22.1
水のみ	50g/1000ml	18.4	24.0	27.0	19.8
	50g/500ml	18.3	18.4	20.1	20.6
	100g/500ml	20.5	19.1	17.7	21.4
水に二酸化炭素	50g/1000ml	20.5	21.1	27.5	22.3
	50g/500ml	20.3	20.7	23.8	22.7
	100g/500ml	22.9	20.8	26.1	22.4
水に超音波	50g/1000ml	18.2	23.4	—	—
	50g/500ml	18.0	17.8	—	—
	100g/500ml	20.0	19.2	—	—
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	20.7	19.7	25.9	19.6
	50g/500ml	19.0	18.8	25.6	22.0
超音波	100g/500ml	18.8	19.8	27.2	21.4

表8 50℃脱塩のCa含有率(%) 回収重量による補正あり

攪拌条件	固液比	50℃			
		S工場	T工場	SE工場	TE工場
未処理		24.5	24.0	26.3	22.1
水のみ	50g/1000ml	17.2	19.2	24.4	19.0
	50g/500ml	17.5	19.9	25.4	19.7
	100g/500ml	19.0	20.9	25.6	20.2
水に二酸化炭素	50g/1000ml	19.0	21.2	25.6	19.1
	50g/500ml	19.2	22.9	26.4	19.0
	100g/500ml	20.5	22.9	27.6	20.4
水に超音波	50g/1000ml	17.4	18.2	—	—
	50g/500ml	16.7	18.9	—	—
	100g/500ml	18.7	19.8	—	—
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	18.1	18.8	25.0	17.9
	50g/500ml	17.2	21.0	25.0	19.0
	100g/500ml	19.2	19.6	22.0	20.4

二酸化炭素を吹き込んだ場合は、Ca含有率は2%程度高かったが、これは一旦溶解したCaイオンが炭酸カルシウムになることによって沈殿するためと考えられる。

(5) 二酸化炭素吹き込みによるフリーデル氏塩の分解

図13は上下にSE工場の固液比1:20と1:5についてX線回折パターンを重ねて示している。それらの内、下段(赤線)は元の飛灰、中段(青線)は水で攪拌した場合、上段(緑線)は水に二酸化炭素を吹き込んだ場合の回折パターンを示している。

フリーデル氏塩は2θが11.5付近にピークを示すが、下段(赤線)ではフリーデル氏塩のピークが見られず、中段(青線)でピークが存在したが、上段(緑線)で消えていることが示されていた。このことから、二酸化炭素の吹き込みによって攪拌溶液がアルカリ性から中性となった場合、フリーデル氏塩が分解して、固形物中の塩素含有率が低下することが示された。また2θが29付近に現れる炭酸Caのピークは水のみ攪拌より二酸化炭素を加えた後の方が高くなっていた。

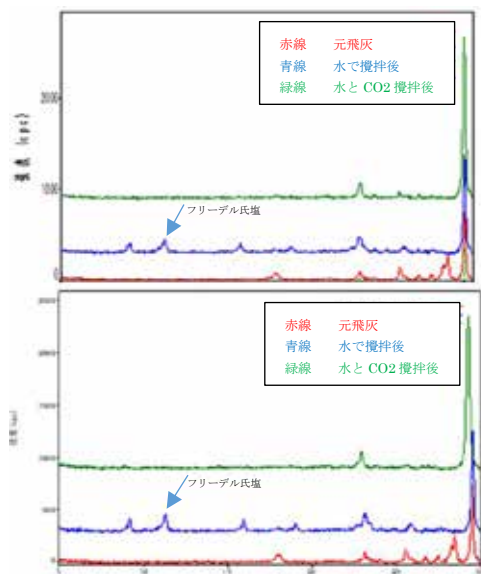


図 13 脱塩固形物の X 線回折による比較結果

(6) 脱塩後の飛灰を硝酸で酸性して攪拌した場合の固形物の変化

ア 固形物重量の変化

表 9 に SE 工場、表 10 に TE 工場の固形物の重量比率を示した。固液比は当初 1:10 に設定してあったが 20%硝酸で pH を調整するうち、100ml またはそれ以上液量を要したため、固液比は最初の設定から変化していた。

表 9 SE 工場飛灰の固形物重量比率

攪拌元の固形物の条件		酸性による攪拌		
攪拌条件	固液比	pH条件	固液比	重量比率%
水のみ	50g/1000ml	4	30 g/300ml	61.3
	50g/500ml	3	30 g/300ml	56.0
	100g/500ml	2	30 g/300ml	43.0
水に二酸化炭素	50g/1000ml	4	30 g/300ml	66.6
	50g/500ml	3	30 g/300ml	56.8
	100g/500ml	2	30 g/300ml	42.2
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	4	30 g/300ml	57.8
	50g/500ml	3	30 g/300ml	70.4
	100g/500ml	2	30 g/300ml	42.2

表 10 TE 工場飛灰の固形物重量比率

攪拌元の固形物の条件		酸性による攪拌		
攪拌条件	固液比	pH条件	固液比	重量比率%
水のみ	50g/1000ml	4	30 g/300ml	72.0
	50g/500ml	3	30 g/300ml	68.0
	100g/500ml	2	30 g/300ml	58.6
水に二酸化炭素	50g/1000ml	4	30 g/300ml	66.3
	50g/500ml	3	30 g/300ml	61.9
	100g/500ml	2	30 g/300ml	54.5
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	4	30 g/300ml	80.9
	50g/500ml	3	30 g/300ml	55.1
	100g/500ml	2	30 g/300ml	52.6

表 9, 10 から pH 条件が低くなるほど溶解する物質量が増加し、SE 工場の pH2 では 50%以下まで固形物重量比率が低下していた。

イ 酸性の時の塩素含有率の変化

表 11 に SE 工場飛灰を一旦脱塩した固形物に対して pH を変えて酸処理した場合の固形物中の塩素含有率を示した。酸処理前で示した塩素含有率は表 5 のように最初の脱塩で大きく低下していた。これを pH4~2 に下げた場合の塩素含有率は、最初ほど急激に低くはならなかったが、pH4 から pH2 になるに従って塩素含有率が低くなる傾向にある。表 12 の TE 工場飛灰の塩素含有率もほぼ同じような値を示した。

表 11 SE 工場飛灰の酸処理による塩素含有率 (%)

攪拌条件	固液比	酸処理前	pH4	pH3	pH2
未処理			8.86		
水のみ	50g/1000ml	1.17	0.15		
	50g/500ml	0.90		0.16	
	100g/500ml	0.85			0.15
水に二酸化炭素	50g/1000ml	0.38	0.23		
	50g/500ml	0.41		0.17	
	100g/500ml	0.84			0.10
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	0.54	0.19		
	50g/500ml	0.57		0.26	
	100g/500ml	0.99			0.13

表 12 TE 工場飛灰の酸処理による塩素含有率 (%)

攪拌条件	固液比	酸処理前	pH4	pH3	pH2
未処理			11.49		
水のみ	50g/1000ml	0.63	0.20		
	50g/500ml	0.51		0.15	
	100g/500ml	0.60			0.12
水に二酸化炭素	50g/1000ml	0.43	0.27		
	50g/500ml	0.62		0.23	
	100g/500ml	0.61			0.13
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	0.46	0.22		
	50g/500ml	0.71		0.18	
	100g/500ml	0.78			0.13

ウ 酸性の時の Ca 含有率の変化

表 13 に SE 工場飛灰を一旦脱塩した固形物に対して pH を変えて酸処理した場合の固形物中の Ca 含有率を示した。各 Ca 含有率は回収重量による補正を行って比較している。

一旦水等で脱塩し、これを pH4~2 に下げて攪拌した場合の塩素含有率は、pH が低くなるに従って小さくなる傾向にある。表 14 の TE 工場飛灰の Ca 含有率もほぼ同じような値を示した。

表13 SE工場飛灰酸処理後のCa含有率(%) 重量換算値

攪拌条件	固液比	酸処理前	pH4	pH3	pH2
未処理				26.3	
水のみ	50g/1000ml	27.0	8.3		
	50g/500ml	20.1		8.2	
	100g/500ml	17.7			6.8
水に二酸化炭素	50g/1000ml	27.5	11.6		
	50g/500ml	23.8		8.4	
	100g/500ml	26.1			7.2
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	25.9	5.9		
	50g/500ml	25.7		7.9	
	100g/500ml	27.2			4.6

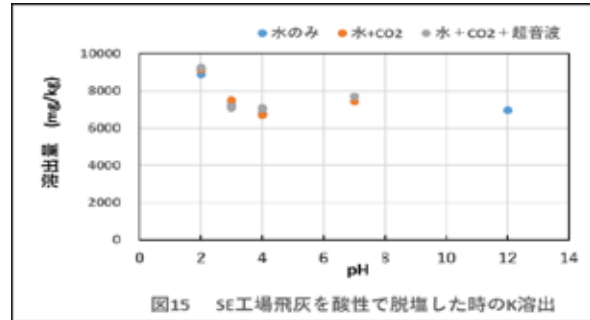
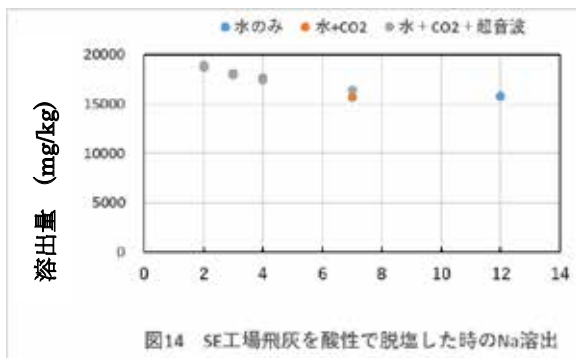
表14 TE工場飛灰酸処理後のCa含有率(%) 重量換算値

攪拌条件	固液比	酸処理前	pH4	pH3	pH2
未処理				22.1	
水のみ	50g/1000ml	19.8	8.0		
	50g/500ml	20.6		6.6	
	100g/500ml	21.4			6.4
水に二酸化炭素	50g/1000ml	22.3	7.8		
	50g/500ml	22.7		6.0	
	100g/500ml	22.4			4.3
水に二酸化炭素と超音波	50g/1000ml	19.6	9.6		
	50g/500ml	22.0		5.0	
	100g/500ml	21.4			3.3

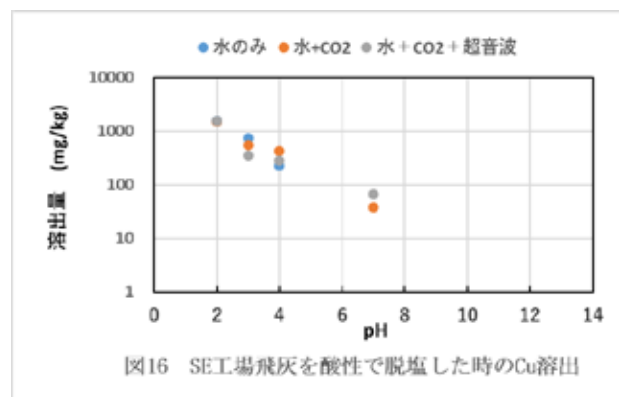
金属を溶出するための酸処理によって、pHを7以下までにすると、Ca含有率が大きく低下するのでセメント原料化のためには不適当な操作になると考えられる。

エ 脱塩後の固形物についてpHを酸性にした場合の固形物中の重金属の溶出

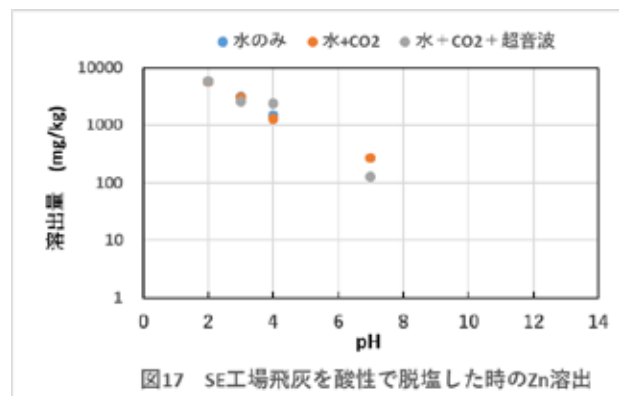
ここで、各金属溶出量は初めの1kg中の含有量と比較するため、測定値に固形物重量の回収率との積で補正している。SE工場の固形物から溶出したNa, K量を図14, 15に示した。これらは水との攪拌でpH12~7の範囲でも溶出量が多く、さらにpHを酸性にすることによって溶出量が増加傾向を示している。SE工場からの飛灰中のNa含有量20900mg/Kg、Na含有量10900mg/Kgであったため、pH2ではそれぞれ90%程度溶出したことになる。



SE工場の固形物から溶出したCu量を図16に示した。pHが酸性になるにつれて対数的に溶出量が増加する傾向を示していた。飛灰中のCu含有量は3400mg/kgであったため、pH2では50%近くが溶出したことになる。



SE工場の固形物から溶出したZn量を図17に示した。pHが酸性になるにつれて対数的に溶出量が増加する傾向を示していた。飛灰中のZn含有量は8700mg/kgであったため、pH2では76%近くが溶出したことになる。



SE工場の固形物から溶出したCd量を図18に示した。pHが酸性になるにつれて対数的に溶出量が増加する傾向を示していたが、飛灰中のCd含有量は54mg/kgであり、CuやZnに比べて少なかったが、pH2では80%近くが溶出したことになる。

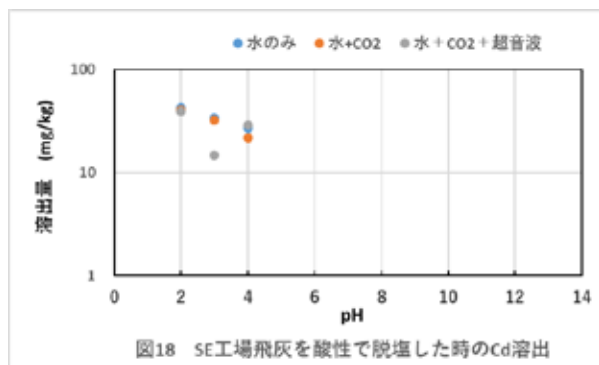


図18 SE工場飛灰を酸性で脱塩した時のCd溶出

SE 工場の固形物から溶出した Pb 量を図 19 に示した。pH が酸性になるにつれて溶出量が増加する傾向を示していたが、飛灰中の Pb 含有量は 520mg/kg であったため、pH2 では 20%近くが溶出したことになる。

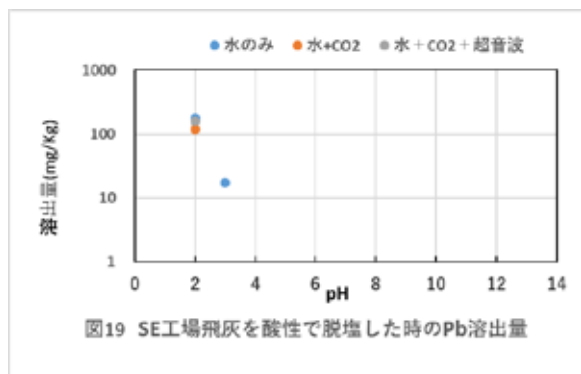


図19 SE工場飛灰を酸性で脱塩した時のPb溶出量

TE 工場の固形物から溶出した Cu 量を図 20 に示した。SE 工場と同様に pH が酸性になるにつれて対数的に溶出量が増加する傾向を示していた。飛灰中の Cu 含有量は 3470mg/kg であったため、pH2 では SE 工場と同様に 58%近くが溶出したことになる。

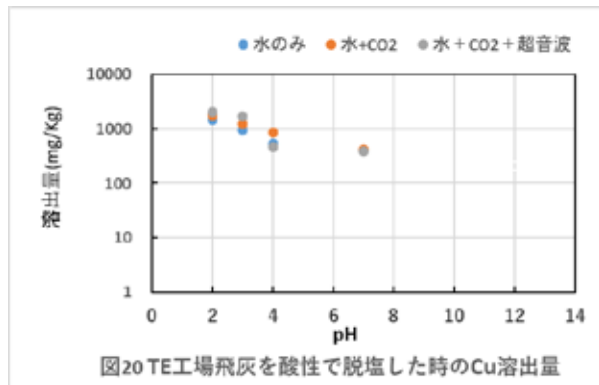


図20 TE工場飛灰を酸性で脱塩した時のCu溶出量

TE 工場の固形物から溶出した Zn 量を図 21 に示した。SE 工場と同様に pH が酸性になるにつれて対数的に溶出量が増加する傾向を示していた。飛灰中の Zn 含有量は 6330mg/kg であったため、pH2 では SE 工場と同様に 79%近くが溶出したことになる。

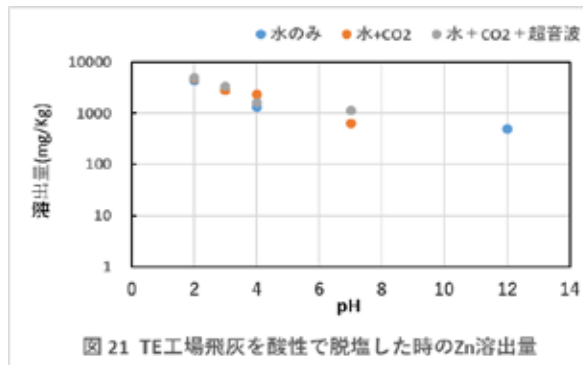


図 21 TE工場飛灰を酸性で脱塩した時のZn溶出量

TE 工場の固形物から溶出した Cd 量を図 22 に示した。pH が酸性になるにつれて対数的に溶出量が増加する傾向を示していた。飛灰中の Cd 含有量は 32mg/kg と SE 工場より少なく、TE 工場の Cu や Zn より少量であった。pH2 では 82%近くが溶出したことになる。

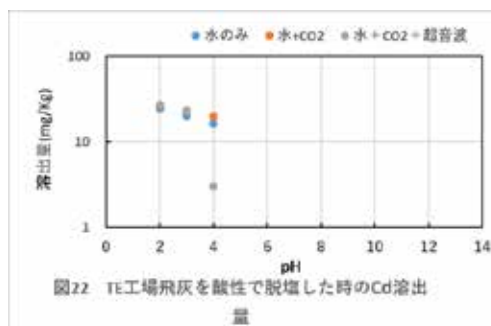


図22 TE工場飛灰を酸性で脱塩した時のCd溶出量

TE 工場の固形物から溶出した Pb 量を図 23 に示した。pH が酸性になるにつれて対数的に溶出量が増加する傾向を示していた。飛灰中の Pb 含有量は 1010mg/kg と SE 工場より多く、TE 工場の Cu や Zn より少量であった。pH2 では 43%近くが溶出したことになる。

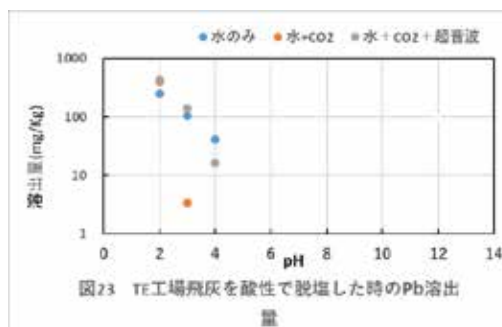


図23 TE工場飛灰を酸性で脱塩した時のPb溶出量

なお、pH を変えた時の飛灰からの Cd と Pb の溶出量は酒井らの報告⁴⁾と同様な結果であった。

4. まとめ

- 1) ストーカ式の S 工場、T 工場の飛灰の脱塩操作では固形物の重量が 60%になったのに対し、流動床式の SE 工場、TE 工場の飛灰は脱塩操作で固形物の重量が 90%程度残り、飛灰中には水に溶解する成分が少なかったと見られる。
- 2) 固液比を変えて水のみで攪拌した場合、Cl⁻濃度は攪拌開始から 6 時間後まであまり変化せず、脱塩は 60 分以内で

終了していたと考えられた。また、水に二酸化炭素の吹き込んだ場合も、Cl⁻濃度の変化は少なかった。

3) ストーカ炉からの飛灰中の塩素含有率は 20%程度あったが、流動床炉からは 9~11%で大きく異なっていた。SE 工場、TE 工場の飛灰の脱塩後の塩素含有率は各攪拌条件ともほとんど 1%以下になり、特に二酸化炭素が吹き込まれ、固液比(1:20)50g/1000ml で低くなる傾向があった。また、塩素含有率に対する水温の影響はあまり大きくないと見られた。

4) ストーカ式と流動床式の飛灰中には Ca が 22 から 26% 含まれ、両方式の間で大きな差は見られなかった。

これを脱塩処理した場合、ストーカ式では多少含有率が低下していたが、流動床式ではほとんど低下が見られなかった。また、20℃に対して 50℃と水温を上げても Ca 含有率にあまり影響していなかった。

5) X 線回折によって、水のみでの脱塩後ではフリーデル氏塩の生成みられたが、水に二酸化炭素の吹き込んだ場合は生成が抑えられた。従って、二酸化炭素吹き込でフリーデル氏

塩が分解し、塩素含有率を低くしていると考えられた。

6) 脱塩後の飛灰をさらに硝酸で酸性にした時、固形物重量が大きく減り、Ca 含有量も減少するため、金属を溶出するため pH を 4 以下にするのはセメント原料化には不適當な操作と考えられる。

7) Na、K の溶解量はもともと溶けやすかったため、脱塩で pH7 から pH2 になっても大きくは増加しなかった。Cu、Zn、Cd、Pb では脱塩の pH が 4 から 2 になるに従い対数的に溶解量が増していた。

以上のまとめから、飛灰の脱塩方法としては酸を添加しない水に二酸化炭素を吹き込んで、固液比 1:20 で攪拌時間3時間程度行うことが効果的と考えられた。

参考文献

- 1) 東京二十三区清掃一部事務組合:清掃工場等作業年報, 令和2年
- 2) 太平洋セメント:都市ごみ焼却灰のセメント資源化システム, 平成18年4月
- 3) 矢島達哉ら:セメント原料化を志向した都市ごみ焼却飛灰の高度脱塩システム開発, 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会, B3-5, (2017)
- 4) 酒井伸一ら:溶出試験の基本的考え方, 廃棄物学会誌, 7, (5), pp. 383-393, (1966)