

都市ごみ焼却灰中の不溶性塩素の消長メカニズムに関する基礎的研究

竹本, 智典
九州大学大学院工学府都市環境システム工学専攻

江藤, 次郎
九州大学大学院工学研究院環境システム科学研究センター

成岡, 朋弘
九州大学大学院工学研究院環境システム科学研究センター

島岡, 隆行
九州大学大学院工学研究院環境都市部門

<https://hdl.handle.net/2324/19800>

出版情報：廃棄物学会論文誌. 19 (5), pp.293-302, 2008. 廃棄物資源循環学会
バージョン：
権利関係：



【 論 文 】

都市ごみ焼却灰中の不溶性塩素の消長メカニズムに
関する基礎的研究

竹 本 智 典*・江 藤 次 郎**・成 岡 朋 弘**・島 岡 隆 行***

【要 旨】 都市ごみ焼却灰中には、不溶性塩素であるフリーデル氏塩 (Friedel's salt, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が多く含まれている。Friedel's salt の生成は、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$ を介することが知られているが、生成メカニズムには依然として不明な点も多い。本研究では、 C_3A を介さない不溶性塩素の生成経路、不溶性塩素のエトリンサイト (ettringite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) への変化を実験により検討した。その結果、焼却灰中には、 C_3A を介して生成される Friedel's salt と C_3A を介さず生成される hydrocalumite の生成経路が異なる 2 種類の不溶性塩素が含まれていることが認められた。また、焼却灰中の Friedel's salt は、高い SO_4^{2-} 濃度下において ettringite に変化することも認められた。

キーワード：焼却灰、不溶性塩素、Friedel's salt, hydrocalumite, セメント原料化

1. は じ め に

近年、大量に発生している都市ごみ焼却灰は、埋立処分量の削減やそれによる埋立地の延命化を目的として、循環資源としての有効利用が検討されている¹⁻³⁾。その一つに焼却灰のセメント原料化があげられるが、焼却灰は塩素を多く含んでいるため、セメント原料化のためには脱塩処理が必要である。現在、温水を用いた強制水洗により焼却灰の脱塩が図られているが^{1,2)}、温水にも溶けない塩素（以下、不溶性塩素と呼ぶ）が除去されないことや、洗浄施設の建設および処理コストが高いことなど課題が多い。

不溶性塩素に関しては、様々な研究がなされており、焼却灰中には不溶性塩素である Friedel's salt が高濃度

で含まれていることが知られている¹⁻³⁾。焼却灰中の不溶性塩素である Friedel's salt は、セメント鉱物の一つである $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$ が水和反応を起こし、塩素イオンを取り込み生成される⁴⁾。一方で、不溶性塩素は、pH の低下に伴い分解されることが知られており、Friedel's salt についても同様のことがいえ、X 線回折 (XRD) 分析の結果からも pH の低下に伴い Friedel's salt が分解することが確認されている⁵⁾。また、pH11 以下では Friedel's salt のほとんどが分解されるとも報告されている⁶⁾。

焼却灰の化学組成は、セメントの化学組成と似ており、その化学反応にはセメントおよびコンクリート分野での知見が適用できる。Friedel's salt に関しては、セメントおよびコンクリート分野で多くの研究がなされているが、焼却灰中の不溶性塩素に関しては、セメントやコンクリートに比べて焼却灰の組成は複雑であるため依然として不明な点が多く、必ずしもコンクリート中と同様の反応が起きているとはいえない。

本研究では、焼却灰中の不溶性塩素の消長メカニズムの解明を目的とし、 C_3A を介さない不溶性塩素の生成反応、不溶性塩素の SO_4^{2-} による ettringite への変化を実験により検討した。

原稿受付 2007. 6. 14 原稿受理 2008. 3. 21

* 九州大学大学院 工学府都市環境システム工学専攻
(現在 太平洋セメント株)

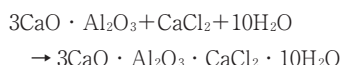
** 九州大学大学院 工学府環境院附属
環境システム科学研究センター

*** 九州大学大学院 工学府環境院環境都市部門
連絡先：〒 819-0395 福岡市西区元岡 744 番地
九州大学大学院 工学府環境院環境都市部門 島岡 隆行
E-mail: shimaoka@doc.kyushu-u.ac.jp

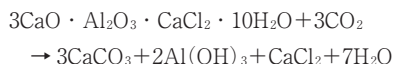
2. Friedel's salt の消長メカニズムに関する既往の研究

Friedel's salt とは、化学組成が $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ であり、塩素と化合した LDH (Lamellar Double Hydroxide) の共通名である⁷⁻⁹⁾。本研究では、「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) に従い、焼却灰中の塩素を可溶性塩素と不溶性塩素の2種類に大別し、Friedel's salt を不溶性塩素とした。

Friedel's salt は、比較的容易に XRD により同定される。Friedel's salt の構造的変化は、DSC (Differential Scanning Calorimetry), DTA (Differential Thermal Analysis) を用いて研究されており、その生成および分解反応に関しては以下のことが知られている。Friedel's salt は、吸着メカニズム、または陰イオン交換メカニズムの2種類の異なる生成メカニズムで形成されること⁷⁾や、 C_3A が水和反応を起こし、塩素を取り込むことで生成されることが報告されている。いずれの場合も、 C_3A を介して生成され、以下の反応式で示される⁴⁾。



Friedel's salt の分解反応については、 CO_2 との反応による分解⁴⁾、pH の低下に伴う溶解³⁾、Friedel's salt の SO_4^{2-} による ettringite への変化^{10,11)} などが知られている。 CO_2 との反応による Friedel's salt の分解は、以下の反応式が知られている⁴⁾。



しかし、pH の低下に伴う溶解の機構や、 C_3A を介する経路以外にも生成経路が存在するか等、解明されていない点も多い。

3. 試薬の混合による不溶性塩素生成実験

3.1 目 的

不溶性塩素である Friedel's salt の生成反応は、既に示したように、 C_3A を介した生成反応式が一般的に知られている。セメント中の C_3A は、セメントの焼成工程において $1,450^\circ\text{C}$ で加熱されることにより生成され、普通ポルトランドセメント中には C_3A が8%程度含まれているとされている¹²⁾。一方、焼却灰が排出されるごみ焼却炉では、 850°C 以上で焼却されるように設計されている¹⁰⁾が、炉内は温度分布を有し、部分的には都市ご

みが溶融する程度まで温度が上昇しており、炉内での C_3A 生成が推定される。

焼却灰中における Friedel's salt の生成にも C_3A が関わっていることが報告されているが^{8,1)}、XRD 分析によると、焼却灰中には C_3A が比較的少量しか含まれていないのに対して、Friedel's salt は明確なメインピークが得られており、すべての Friedel's salt が C_3A から生成したとは考え難い。よって、焼却灰中の Friedel's salt は、 C_3A を介した生成反応以外にも生成経路があるのではないかと推測される。本実験では、試薬を混合することにより、 C_3A を介さない Friedel's salt の生成反応を検討した。

3.2 実験方法

Friedel's salt の生成および分解反応に関わる化合物の内、焼却灰に含まれる化合物の中から混合する試薬を検討し、 CaCl_2 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の5種類の特級試薬を実験に用いることにした。

100 mL ポリエチレン容器に CaCl_2 と CaO または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の一方、 Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ の一方の3つの試薬を混合して入れ、純水を加えて、室内で1週間密封養生した。

純水の加水量は、30 mL と 60 mL の2通りとした。また、試薬の組み合わせは、表1に示す4通りとした。1週間経過後、混合物を $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過し、ろ過残渣を凍結乾燥した後、XRD 分析を行った。焼却灰が湿潤している条件下（灰ピット内、搬送中、埋立地内）において水和反応が起き、Friedel's salt が生成されることから、Friedel's salt が常温において生成されると考えられる。そこで室温（約 20°C ）に静置して養生した。

表1 不溶性塩素生成実験における試薬の混合条件

混合条件	試料名	混合試料の混合質量 (括弧内はモル比)			純水量 (ml)
I	I-30	CaCl_2 5.549 g	CaO 8.412 g	Al_2O_3 5.098 g	30
	I-60	(1 : 3 : 1)			60
II	II-30	CaCl_2 5.549 g	CaO 8.412 g	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 7.798 g	30
	II-60	(1 : 3 : 2)			60
III	III-30	CaCl_2 5.549 g	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 11.114 g	Al_2O_3 5.098 g	30
	III-60	(1 : 3 : 1)			60
IV	IV-30	CaCl_2 5.549 g	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 11.114 g	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 7.798 g	30
	IV-60	(1 : 3 : 2)			60

3.3 実験結果

10~12 degree ($=2\theta$) の範囲における XRD 分析の結果を図 1 に示す。XRD 分析結果より、すべての試料で Friedel's salt の生成が認められなかった。しかし、混合条件 II (II-30, II-60) および混合条件 IV (IV-30, IV-60) の試料のメインピークは、Friedel's salt のメインピークの位置 ($2\theta=11.19$ degree) に極めて近いが、わずかに異なり、Friedel's salt と同じ化学組成を示す hydrocalumite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\theta=11.37$ degree) の生成が認められた。なお、図 1 の範囲外ではあるが、すべての試料において反応に用いた Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ は一部が未反応のまま残留していた。また、 CaO は検出されず、全試料で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が検出された。 CaCl_2 は検出されず、溶解および hydrocalumite の生成により消費されたものと考えられる。

別途行った焼却灰の XRD 分析結果では、Friedel's salt と hydrocalumite のメインピークは極めて近く、サブピークは他の鉱物のピーク位置と一致するため、Friedel's salt と hydrocalumite の区別は困難であった。しかし、Friedel's salt と hydrocalumite のメインピークの回折角度は近いものの、本実験に用いた試料は焼却灰のように化学組成が複雑でないため、両者のサブピークの位置が異なることから、Friedel's salt と hydrocalumite を区別することが容易であった。

本実験では、室温で反応させたため、 C_3A は生成されなかったと考えられる。XRD 結果において C_3A のピークは検出されず、Friedel's salt は、 C_3A と塩素化

合物 (CaCl_2 や NaCl など) が存在する条件下でしか生成しないと推定すると、 C_3A が存在しない本実験で Friedel's salt が生成されなかったことを支持している。Hydrocalumite は、Friedel's salt と化学組成が同じであるが、生成経路が異なることから、本研究では Friedel's salt と hydrocalumite を異なる鉱物として取り扱うこととする。

Hydrocalumite が生成された試薬の組み合わせは、 $\text{CaCl}_2\text{-CaO-Al}(\text{OH})_3$ (混合条件 II)、 $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}(\text{OH})_3$ (混合条件 IV) である。また、hydrocalumite の化学組成が $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることや、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を混合した場合には hydrocalumite が生成され、 Al_2O_3 を混合した場合には hydrocalumite が生成されなかったことなどから、hydrocalumite の生成には Al-OH の結合基が関与していることが推測される。

焼却灰は、都市ごみが焼却炉内において高温で燃焼されることにより発生し、焼却灰を構成する化合物は酸化物であり、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの水酸化物は含有されないと推測される。しかし、焼却炉から発生した焼却灰は、灰ピット中で冷却水により水冷されることや、埋立地内では雨水と接触するため、焼却灰中に水酸化物が生成される可能性は十分考えられる。焼却灰中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は主なアルカリ性物質の一つとしてあげられ、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は Friedel's salt の分解に伴い生成する化合物であることから、焼却灰中には CaCl_2 、 CaO のみならず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{Al}(\text{OH})_3$ が含まれているといえる。

Hydrocalumite が不溶性塩素、もしくは可溶性塩素であるかを検討するため、JIS A 1154 により hydrocalumite の溶解性を調べた。これに関しては、5. に詳述している。

一部の試料で 10.7 degree にピークが認められたため検討した。その結果、aluminum oxide chloride (AlOCl , $2\theta=10.74$ degree) のサブピークと一致することがわかった。各ピーク位置は、aluminum oxide chloride のピーク位置と一致していることから、aluminum oxide chloride である可能性は高いと考えられる。しかし、得られた 10.7 degree のピークは、aluminum oxide chloride のメインピークの回折角度とは異なり、また aluminum oxide chloride の本来のメインピーク位置のピークより強度が大きかった。今回検出された aluminum oxide chloride の結晶構造は、結晶の一部の面が水和反応や養生の間に何らかの理由で成長したことにより、ピーク強度が変化したと推測される。

3.4 Hydrocalumite と Friedel's salt の組成

Hydrocalumite の組成は、 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と

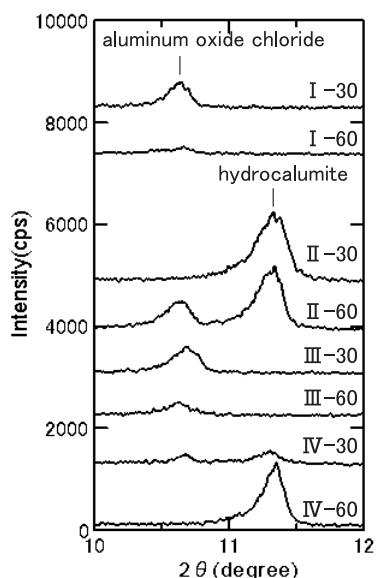


図1 試薬の混合による不溶性塩素生成実験結果

表記される。X は OH, Cl, または $1/2(\text{CO}_3)$ であり, n は 2~2.75 の値をとる。Ca₂Al(OH)₆Cl・2H₂O, Ca₂Al(OH)₆OH・3H₂O, または Ca₂Al(OH)₆(CO₃)_{0.5}・ n H₂O が代表的な組成としてあげられる¹¹⁻¹³⁾。Hydrocalumite は, Ca-aluminate MMLH (Mixed-Metal Layered Hydroxides) であり, AFm 相として知られている¹⁴⁻¹⁶⁾。

Friedel's salt の一般的な組成は, 3CaO・Al₂O₃・CaCl₂・10H₂O または Ca₂Al(OH)₆Cl・2H₂O で表され, X=Cl, $n=2$ を示す hydrocalumite の一種であるが, 本実験で同定された hydrocalumite とは生成経路や結晶構造が異なる¹⁴⁻¹⁶⁾。したがって, 広義の hydrocalumite は, hydrocalumite と Friedel's salt を同じグループとして扱っているが, 本研究においては, 狭義の hydrocalumite として扱い, Friedel's salt は含まないとした。

3.5 焼却灰中の hydrocalumite の同定

焼却灰中に hydrocalumite が生成されている可能性があるため, 低濃度で含有されている鉱物を同定できる高分解能を有する SPring-8 のビームライン BL02B2 の XRD を用いて測定し, 焼却灰の Friedel's salt および hydrocalumite の同定を行った。その結果を図 2 に示す。ただし, SPring-8 の XRD に使用されている X 線の波長は 0.998 Å であるため, 汎用の XRD (CuKα, 1.54 Å) とは, 各鉱物のピークの回折角度が異なる。

XRD 分析の結果, Friedel's salt のメインピークが現れた角度付近では, hydrocalumite と aluminum oxide chloride のピークが認められた。Hydrocalumite のメインピークの回折角度は, Friedel's salt のメインピークのそれに近いために, 同定が困難であるが, hydrocalumite のメインピークがある回折角度に肩が認められ, この肩が hydrocalumite のピークであると推測

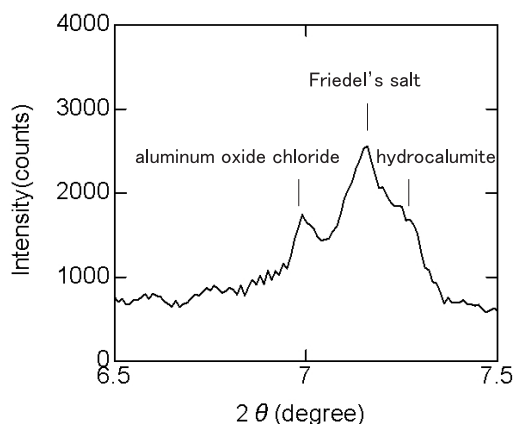


図 2 焼却灰の XRD 分析結果 (SPring-8, BL02B2)

された。

Aluminum oxide chloride のメインピークの回折角度は, quartz のピークの回折角度と極めて近いこと, 区別が困難である。Aluminum oxide chloride のサブピークは, 7 degree 付近に明確に現れており, 既述した試薬の混合実験の結果を考慮すると, aluminum oxide chloride のピークであると推測される。

以上のことから, 焼却灰中には, Friedel's salt と hydrocalumite の両鉱物が含まれているが, 両鉱物のメインピークの角度が近い上に, 焼却灰の鉱物組成が複雑であるため, SPring-8 の XRD のように高分解能の XRD 分析を行わない限り, 同定は困難である。焼却灰の XRD 分析において 11.2 degree 付近にピークが認められた場合, Friedel's salt と hydrocalumite の 2 種類の異なる鉱物のピークが合成されたピークであると考えられる。

4. Hydrocalumite の溶解性に関する実験

4.1 目 的

3. の実験において, Friedel's salt と極めて近い角度に hydrocalumite のメインピークが認められた。Hydrocalumite に関する知見は少なく, hydrocalumite の溶解性が明らかでないことから, hydrocalumite の溶解性を, 可溶性塩素および全塩素の抽出に用いられている「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) に準拠して調べた。

4.2 実験方法

3. の実験において hydrocalumite が生成されていた混合条件 II-60, IV-60 において, 十分な試料量を確保するために, 試薬の質量, 純水の加水量を 2 倍に増やし, さらに hydrocalumite の結晶度を高めるため養生期間を 2 週間とした。試料名を, それぞれ II-120, IV-120 とする。

試薬の混合条件を表 2 に示す。250 mL ポリエチレン容器に CaO または Ca(OH)₂ の一方と CaCl₂, Al(OH)₃

表 2 Hydrocalumite の溶解実験における試薬の混合条件

混合条件	試料名	混合試料の混合質量 (括弧内はモル比)			純水量 (ml)
II	II-120	CaCl ₂ 11.098 g (1	CaO 16.824 g : 3	Al(OH) ₃ 15.596 g) 2	120
IV	IV-120	CaCl ₂ 11.098 g (1	Ca(OH) ₂ 22.288 g : 3	Al(OH) ₃ 15.596 g) 2	120

の3種類の試薬を混合して入れ、純水を加えて、室温（約20℃）で2週間密封養生した。2週間経過後、混合物を0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ろ過残渣を凍結乾燥した後、XRD 分析を行った。

4.3 実験結果

混合条件 II-120 および IV-120 において、hydrocalumite の生成が認められたため、両試料を用いて hydrocalumite の溶解性を検討した。XRD 分析の結果を図3に示す。

JIS A 1154 による可溶性塩素抽出後も hydrocalumite のメインピークは消失していなかった。hydrocalumite は溶出しておらず、JIS A 1154 の塩素の分類では不溶性塩素に分類された。Friedel's salt について JIS A 1154 による可溶性塩素抽出を行った場合も同様にピークの消失は認められなかった。なお、図3の範囲外ではあるが溶出試験前後の全試料において、反応に用いた Al(OH)₃ が一部が未反応のまま残留していた。また、CaO は検出されず、Ca(OH)₂ が検出された。CaCl₂ は検出されず、溶解および hydrocalumite の生成により消費されたものと考えられる。

溶出試験を行った後は、hydrocalumite のメインピークが大きくなっていた。未反応部が水を加えて攪拌されたことにより hydrocalumite が生成されたか、または結晶度が高まったためと考えられる。しかし、溶出試験前の試料から hydrocalumite 以外の塩素化合物は検出されていないことから、hydrocalumite の結晶度が高まった可能性が強いといえる。Friedel's salt は広義では hydrocalumite であることを考慮すると、塩素を含む

hydrocalumite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が不溶性塩素であるといえる。

5. Friedel's salt の ettringite への変化に関する実験

5.1 目的

Friedel's salt の分解に関しては、地下水や海水中に含まれる硫酸塩由来の SO_4^{2-} によってコンクリート中に存在する Friedel's salt ($2\theta=11.2$ degree) が、ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $2\theta=9.0$ degree) に変化することが知られている¹⁰⁻¹²。焼却灰においても、間隙水の SO_4^{2-} 濃度が高い場合、Friedel's salt が分解されるのではないかと推測されたことから、焼却灰中の Friedel's salt が SO_4^{2-} によって ettringite へ変化するかを検討した。

5.2 実験方法

微粉碎した焼却灰 5 g に対して、 CaSO_4 を 0.1, 0.5, 1 g 加えて混合し、各々固液比 (L/S) が 2, 5, 10, 20 となるように純水を加え、室温で2時間攪拌した。攪拌終了後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、凍結乾燥したろ過残渣を XRD 分析に供した。同時に、ろ液の pH, Cl^- 濃度および SO_4^{2-} 濃度を測定した。実験条件を表3に示す。

5.3 実験結果

ろ液の pH, Cl^- 濃度, SO_4^{2-} 濃度の分析結果を表4に示す。XRD の分析結果を図4に示す。ろ液の pH は、

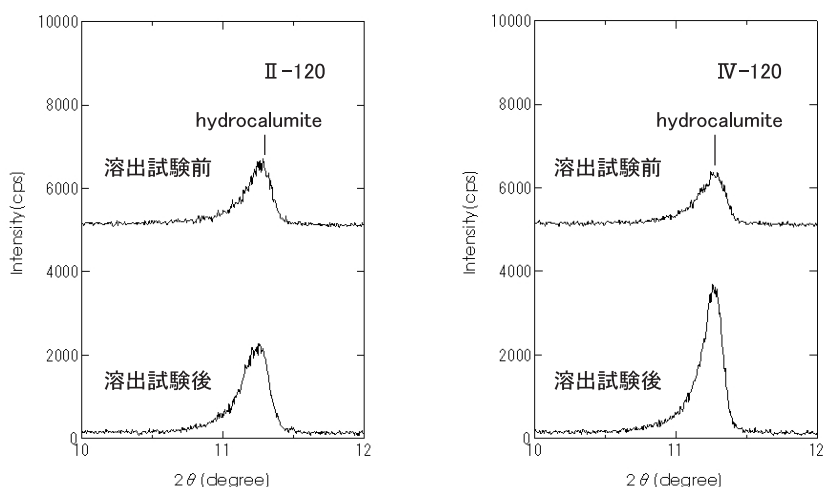


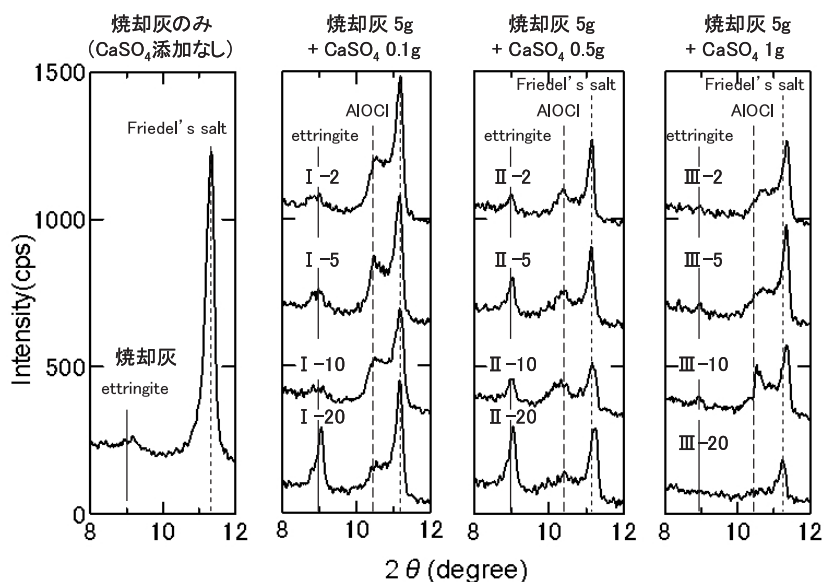
図3 Hydrocalumite の溶解性実験結果

表3 Friedel's salt の ettringite への変化に関する実験の混合条件

試料名	混合条件	焼却灰 (g)	CaSO ₄ (g)	総質量 (g)	固液比 (L/S)
I-2	I	5	0.1	5.1	2
I-5					5
I-10					10
I-20					20
II-2	II	5	0.5	5.5	2
II-5					5
II-10					10
II-20					20
III-2	III	5	1	6	2
III-5					5
III-10					10
III-20					20

表4 ろ液の pH, Cl⁻濃度, SO₄²⁻濃度の分析結果

試料名	pH (-)	Cl ⁻ 濃度 (mg/L)	SO ₄ ²⁻ 濃度 (mg/L)
I-2	12.9	1,900	508
I-5	13.0	1,160	63
I-10	13.0	590	171
I-20	12.7	280	20
II-2	12.8	2,650	1,440
II-5	13.0	1,380	1,700
II-10	13.0	616	1,530
II-20	12.7	320	1,340
III-2	12.8	3,320	1,970
III-5	12.9	1,280	1,900
III-10	12.9	544	1,670
III-20	12.7	291	1,610

図4 焼却灰と CaSO₄の混合に伴う Friedel's salt の ettringite への変化

すべての試料において 12.7 以上を示した。L/S が 2 および 20 の方が、L/S が 5 および 10 の場合より pH が低い傾向であった。しかし、pH は 12.7~13.0 の範囲にあり、大きな違いは見られなかったことから、L/S や CaSO₄ の混合量が pH に及ぼす影響は小さいと考えられる。ろ液中の Cl⁻濃度は、L/S が高いほど低くなる傾向であり、CaSO₄ の混合量が多いほど高くなる傾向であった。

XRD 分析において、焼却灰中の Friedel's salt のメインピーク ($2\theta=11.19$ degree) は明確なピークを示しており、ettringite のメインピーク ($2\theta=9.09$ degree) もわずかに認められた。CaSO₄ を混合した場合、ほとん

どの試料において、Friedel's salt のメインピークの減少に伴い ettringite のメインピークが増加し、ettringite の生成が認められた。また、すべての試料において、aluminum oxide chloride のピーク ($2\theta=10.74$ degree) も認められた。

以上の結果から、焼却灰中において Friedel's salt と SO₄²⁻ が反応し、Friedel's salt の ettringite への変化が起きたものと考えられる。焼却灰中の C₃A と SO₄²⁻ が反応し ettringite が生成した可能性もあるが、Friedel's salt と比較して C₃A が焼却灰中には比較的少量でしか含まれていないことから、前者の反応が主たる反応であったと考えられる。

一方、混合条件Ⅲの試料においては、Friedel's salt のメインピークが減少し、Ⅲ-5、Ⅲ-10 では ettringite のピークがわずかに認められたが、Ⅲ-2、Ⅲ-20 では ettringite のピークは認められなかった。焼却灰に対する CaSO_4 の混合比が大きく、 SO_4^{2-} が過剰に高濃度で供給される場合、Friedel's salt の分解は促進されるが、ettringite への変化はあまり起きなかったことから、Friedel's salt の ettringite への変化が起きるためには特定の条件が必要であると推測される。また、ettringite のピークが認められなかった試料では、ettringite が生成されたものの、時間の経過とともに ettringite が分解された可能性も考えられる。

Friedel's salt のメインピークの減少の原因に関しては、焼却灰に CaSO_4 を混合することにより XRD 測定試料中の Friedel's salt の量比が低下し、Friedel's salt のピークが減少した可能性も考えられる。しかし、表 3 に示す CaSO_4 の混合率は 20% 以下であるが、図 4 において、焼却灰のみの場合と比較して CaSO_4 を混合させた場合の Friedel's salt のピーク高さの減少率が 50% 以上と顕著であることから、 CaSO_4 の混合による希釈効果に比べて、 SO_4^{2-} による Friedel's salt の分解の方が、主たる原因であったと推測される。

以上のことから、Friedel's salt のメインピークが減少した理由としては、 SO_4^{2-} 濃度によって Friedel's salt の分解が促進されたことが主な要因と推定されるが、この際、常に ettringite の生成を伴っているわけではない。混合条件Ⅲの結果より、過剰に SO_4^{2-} が供給された場合、ettringite の生成よりも Friedel's salt の分解が優勢となると思われる。

次に、純水の加水量の違いが Friedel's salt の分解に及ぼす影響を検討した。焼却灰に対する CaSO_4 の比が同一で L/S が高い場合、つまり純水の加水量が多い場合は、混合条件Ⅲの試料を除き ettringite のピークが大きくなる傾向を示したことから、純水の量が多いと ettringite が生成しやすいと考えられる。L/S が低い場合、ろ液中の Cl^- 濃度が高い傾向を示したが、混合条件と塩素の溶出量の間には大きな違いはなかった。L/S が高い場合は、 CaSO_4 の溶解量が多く、 SO_4^{2-} が多く存在するため、Friedel's salt の ettringite への変化が起きやすいと考えられる。しかし、混合条件Ⅲの試料では SO_4^{2-} が高濃度で供給されながら、ettringite の生成はあまり見られなかったことから、ettringite の生成に適切な SO_4^{2-} 濃度は、ある一定の範囲を持つものと推定される。

本実験の結果からは、Friedel's salt 中の Cl^- が SO_4^{2-} に置換されることで ettringite が生成される反応、もし

くは分解した後に SO_4^{2-} を取り込むことで ettringite が生成される反応のどちらが起きたのかは不明である。Brown et al.¹⁰⁾ や深谷ら¹²⁾ は、Friedel's salt と ettringite の関係性について記述している。特に、Brown et al.¹⁰⁾ は、純粋な Friedel's salt と硫酸塩溶液を反応させることで ettringite が生成することを XRD によって確認しているが、そのメカニズムについては検討していない。焼却灰中には C_3A が含まれているため、 C_3A を介した ettringite の生成も考慮すると、Friedel's salt と ettringite の関連性を調べるには、他の実験によって検討する必要がある。

Friedel's salt の ettringite への変化に関する考察は上記の通りであるが、焼却灰中には hydrocalumite も含まれていると考えられるため、hydrocalumite の ettringite への変化も実験により検討した。

6. Hydrocalumite の ettringite への変化に関する実験

6.1 目的

焼却灰中に C_3A および Friedel's salt が存在しない系における hydrocalumite の ettringite への変化を検討するため、4. で調合した IV-120 と CaSO_4 を用いて、5. と同様の実験を行った。

IV-120 において、 CaSO_4 を 0.5 g 加えて混合し、L/S が 2, 5, 10, 20 となるように純水を加水し、室温で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、凍結乾燥したろ過残渣を XRD 分析に供した。

6.2 実験結果

XRD 分析の結果を図 5 に示す。5. の焼却灰中の Friedel's salt と同様に、 CaSO_4 を混合することによって、hydrocalumite のピークは減少していた。ただし、ettringite は検出されなかった。また、hydrocalumite のピークの減少に伴い、aluminum oxide chloride のピークが増加していたことから、hydrocalumite の分解に伴い aluminum oxide chloride が生成されたと推測される。焼却灰中にも hydrocalumite が含まれていることを考慮すると、5. の焼却灰と CaSO_4 の混合実験において aluminum oxide chloride のピークが認められたのは、hydrocalumite の分解に伴い aluminum oxide chloride が生成されたためと推測される。また、図 5 の L/S 5 の例において、hydrocalumite よりも、やや高角に回折ピークが見られる。このピークに対応する化合物の同定はなされなかったが、hydrocalumite の分解と alumi-

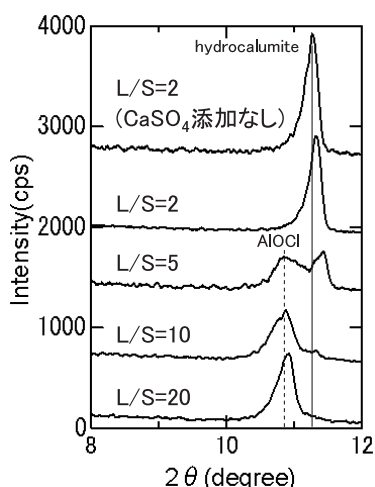


図5 SO_4^{2-} による hydrocalumite の分解実験結果

num oxide chloride の生成に伴う中間生成物を示すものと推定される。

本実験により、hydrocalumite の分解に及ぼす SO_4^{2-} の影響が認められたが、hydrocalumite の ettringite への変化および hydrocalumite の分解に伴う aluminum oxide chloride の生成メカニズムを検討するためには、 CaSO_4 の量を変えるなど、さらに実験を行う必要がある。

3. および 4. の実験結果より、Friedel's salt と化学組成が同じ不溶性塩素であるが、結晶構造および生成経路が異なる hydrocalumite が焼却灰中で生成されることがわかった。Friedel's salt は、都市ごみが高温で焼却された際に生成される C_3A を介して生成されるが、hydrocalumite は C_3A ではなく、常温で存在している ① CaCl_2 、② CaO 、③ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ または ④ $\text{Al}(\text{OH})_3$ を介して生成される。また、5. および 6. の実験結果より、 SO_4^{2-} により hydrocalumite が aluminum oxide chloride に分解されることがわかった。これらの結果を踏まえ、明らかになった hydrocalumite の生成経路および分解経路を図 6 に示す。

7. ま と め

本研究では、焼却灰中の不溶性塩素である Friedel's salt の消長メカニズムに関する基礎的な実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) C_3A を介さない Friedel's salt の生成の可能性を検討するため、 CaCl_2 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ のうち 3 種類の試薬を混合したものに純

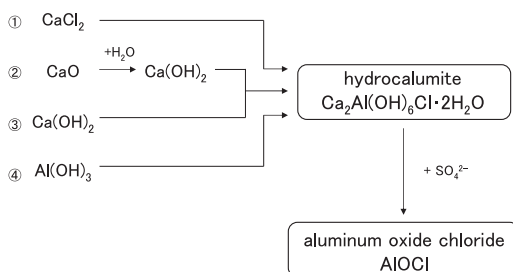


図6 Hydrocalumite の消長メカニズム

水を加え、養生した。その結果、 CaCl_2 - CaO - $\text{Al}(\text{OH})_3$ および CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ の 2 つの混合条件において、hydrocalumite が生成された。

- (2) JIS A 1154 に準拠して hydrocalumite の溶解性を検討した結果、JIS A 1154 による分類としては、hydrocalumite が不溶性塩素に分類されることがわかった。したがって、焼却灰中には、 C_3A を介した Friedel's salt と C_3A を介さない hydrocalumite の少なくとも 2 種類の不溶性塩素が含まれていると考えられた。Friedel's salt が hydrocalumite の一種であることを考慮すると、広義の hydrocalumite は不溶性塩素であるといえる。
- (3) 焼却灰中の Friedel's salt は、コンクリート中の Friedel's salt と同様に、 SO_4^{2-} によって ettringite に変化することがわかった。高い SO_4^{2-} 濃度下では、Friedel's salt の分解は促進された。ただし、 SO_4^{2-} の供給量が過剰であった場合、Friedel's salt は分解されるが、ettringite は生成されないと考えられた。
- (4) 焼却灰中に含まれる塩素化合物として、新たに hydrocalumite と aluminum oxide chloride が確認された。Hydrocalumite は、 SO_4^{2-} により分解され、aluminum oxide chloride が生成されることが認められた。

本研究により、多くの知見が得られたが、不溶性塩素である Friedel's salt および hydrocalumite の消長メカニズム、さらに hydrocalumite の消長メカニズムにおいて重要となる aluminum oxide chloride に関しては依然として不明な点が多く、実験によりさらなる解明が望まれる。

[謝 辞]

本研究には、(財)高輝度光科学研究センターの大型放射光研究施設 (SPring-8) 共用ビームライン BL02B2 を用いた実験の成果を含んでいる。関係各位に謝意を表したい。また、本論文の執筆にあたり、(独)日本学術振興会科学研究費補助金 (課題番号 19760591) を使用した。

引用文献

- 1) 丸田俊久, 栄 一雅, 高橋寛昭: 都市ごみ焼却灰のセメント資源化技術開発, 都市清掃, 第 51 巻, 第 227 号, pp. 557-561 (1998)
- 2) 橋本 瞳, 高岡昌輝, 武田信生, 松本忠生, 大下和徹: 都市ごみ焼却灰中の塩素の低減に関する検討, 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 586-588 (2006)
- 3) T. Shimaoka, T. Naruoka, J. Etoh and H. Nakayama: Innovative Dechlorination from Municipal Solid Waste Incineration Residues, 11th International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA 2007, in CD-ROM (2007)
- 4) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, 第 433 巻, 第 15 号, pp. 1-14 (1991)
- 5) 津留真哉, 島岡隆行, 趙 萍: 埋立地における焼却残渣中の不溶性塩分の挙動について, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 1104-1106 (2004)
- 6) 津留真哉, 島岡隆行, 江藤次郎: 焼却残渣中のフリーデル氏塩の生成と分解に関する研究, 平成 16 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp. 885-886 (2005)
- 7) A. K. Suryavanshi, J. D. Scantlebury and S. B. Lyon: Mechanism of Friedel's Salt Formation in Cements Rich in Tri-calucium Aluminate, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 5, pp. 717-727 (1996)
- 8) A. K. Suryavanshi and R. N. Swamy: Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 5, pp. 729-741 (1996)
- 9) J.-P. Rapin, G. Renaudin, E. Elkaim and M. Francois: Structural Transition of Friedel's Salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Studied by Synchrotron Powder Diffraction, Cement and Concrete Research, Vol. 32, No. 4, pp. 513-519 (2002)
- 10) P. W. Brown and S. Badger: The Distributions of Bound Sulfates and Chlorides in Concrete Subjected to Mixed NaCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 Attack, Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 10, pp. 1535-1542 (2000)
- 11) W. G. Hime and B. Mather: "Sulfate attack," or is it?, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 10, pp. 789-791 (1999)
- 12) 深谷泰文, 露木尚光: セメント・コンクリート材料科学, 技術書院, pp. 31-38 (2003)
- 13) 厚生省: ダイオキシン類発生防止等ガイドライン (1990)
- 14) A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick and R. T. Cygan: Molecular Modeling of the Structure and Dynamics of the Interlayer and Surface Species of Mixed-metal Layered Hydroxides: Chloride and Water in Hydrocalumite (Friedel's Salt), American Mineralogist, Vol. 85, pp. 1046-1052 (2000)
- 15) R. J. Kirkpatrick, P. Yu, X. Hou and Y. Kim: Interlayer Structure, Anion Dynamics, and Phase Transitions in Mixed-metal Layered Hydroxides: Variable Temperature 35Cl NMR Spectroscopy of Hydrotalcite and Ca-aluminate Hydrate (Hydrocalumite), American Mineralogist, Vol. 84, pp. 1186-1190 (1999)
- 16) J. L. Jambor and E. A. J. Burke: New Mineral Names, American Mineralogist, Vol. 74, pp. 1399-1404 (1989)

Mechanism of Formation and Decomposition of Insoluble Chlorine Compounds in Municipal Solid Waste Bottom Ash

Tomonori Takemoto*, Jiro Etoh**, Tomohiro Naruoka** and Takayuki Shimaoka***

* Department of Urban and Environmental Engineering, Graduate School
of Engineering, Kyushu University

(Current affiliation : Taiheiyo Cement Corporation)

** Institute of Environmental Systems, Graduate School
of Engineering, Kyushu University

*** Department of Urban and Environmental Engineering,
Faculty of Engineering, Kyushu University

† Correspondence should be addressed to Takayuki Shimaoka :
Department of Urban and Environmental Engineering, Faculty
of Engineering, Kyushu University
(744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819 - 0395 Japan)

Abstract

An experimental study was conducted to investigate the ability of municipal solid waste bottom ash as a resource of cement. Bottom ash contains a large amount of chlorine, and insoluble chlorine such as Friedel's salt in bottom ash has remained as a problem.

Friedel's salt forms by a chemical reaction between C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) and $CaCl_2$, and it has been reported as a "poorly understood phase in the $CaO-Al_2O_3-CaCl_2-H_2O$ system". The solubility of Friedel's salt increases with increasing degree of carbonation and decreasing pH. In this study, the possibility of Friedel's salt formation from compounds other than for C_3A , and Friedel's salt decomposition by sulfuric acid ion are examined.

The conclusions of this study are as follows : 1) Bottom ash contain not less than two insoluble chlorines of Friedel's salt (formed from C_3A) and hydrocalumite (formed from compounds except for C_3A). 2) Friedel's salt in bottom ash converted to ettringite under a circumstance with a high sulfuric acid ion concentration.

Key words : bottom ash, insoluble chlorine compounds, Friedel's salt, hydrocalumite, cement resources