

## 中国焼却灰のセメント原料化のための放射光 XRD による塩素化合物の 同定

### Synchrotron X-ray Diffraction Analysis for Insoluble Chlorine of Chinese Waste Incineration Bottom Ash for the Recycle to Cement Resources

島岡 隆行<sup>a</sup>, 高橋 史武<sup>a</sup>, 小宮 哲平<sup>a</sup>, 魏 云梅<sup>a</sup>  
Takayuki Shimaoka<sup>a</sup>, Fumitake Takahashi<sup>a</sup>, Teppei Komiya<sup>a</sup>, Yunmei Wei<sup>a</sup>

<sup>a</sup>九州大学

<sup>a</sup>Kyushu University

中国の都市ごみ焼却灰をセメント原料化することを目指し、焼却灰中の塩素化合物を放射光 XRD によって調べた。中国の焼却灰における難溶性塩素の化合形態は不明であったが、高精度な放射光 XRD 分析によって AlOCl であることを見出した。日本の焼却灰ではフリーデル氏塩が主な難溶性塩素であるため、日中間の焼却灰で大きな違いがあることを明らかにした。セメント原料化には難溶性塩素の除去が必要であり、効率的な塩素除去方法の開発に向けて重要な知見を得た。

キーワード： 中国, 焼却灰, セメント原料化

#### 背景と研究目的：

中国では近年の急激な経済成長に伴って都市ごみ発生量が急増しており、都市ごみの焼却処理を急速に導入しつつある。これに伴って都市ごみ焼却灰の発生量も急増しているが、埋立地の逼迫状況（特に経済発展している沿海部の大都市ほど逼迫している）から焼却灰のリサイクルが社会的課題となりつつある。一方、経済成長はインフラ需要を喚起し、中国のセメント生産量は全世界のセメント生産量の約 45% を占めるに至っている。年々増加するセメント生産に伴って天然資源（石灰石など）の消費も拡大しており、資源消費の抑制もまた社会的課題となっている。

焼却灰のセメント原料化は上記の社会的課題を同時に克服することが出来るため、その社会的貢献性は極めて大きい。ただし焼却灰のセメント原料化には、焼却灰中の難溶性塩素の除去が必要不可欠である。例えば日本の焼却灰では主にフリーデル氏塩(Friedel's salt:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )として難溶性塩素が存在していることを過去の SPring-8 での分析[1]より見出し、炭酸イオンや硫酸イオンによってフリーデル氏塩を分解させることが難溶性塩素の除去に有効であると判明した[1]。しかしゴミ質や焼却状況の違いによって中国の焼却灰は日本の焼却灰と性質が異なっており、例えばフリーデル氏塩は見出されなかった。つまり中国の焼却灰では難溶性塩素が別の形態で存在しているが、その詳細は不明である。中国の焼却灰において難溶性塩素の形態を明らかにすることが、中国焼却灰のセメント原料化技術の開発に向けて必要不可欠である。

放射光 XRD によって通常の XRD 分析では得られない高精度の回折パターンを得ることで、難溶性塩素の鉱物学的形態を明らかにする。これにより、効率的な難溶性塩素の分解条件を見出し、中国焼却灰を対象としたセメント原料化システムを開発することが目的である。

#### 実験：

中国の主要な大都市（上海市, 北京市, 重慶市, 成都市）の廃棄物焼却炉から焼却灰を採取し、分析に供した。廃棄物焼却炉はストーカー炉であり、焼却能力は 1000~1600 Mg/d である。焼却灰は 2 mm 以下に分級し、105℃で 24 時間乾燥させた。乾燥後、焼却灰試料を 75 μm 以下にまで磨砕し、キャピラリーカラムに封入して放射光 XRD 分析に供した。放射 X 線の波長は 1.0 Å である。上海市の焼却灰については、上海市郊外の実験施設にて大気・降雨曝露させ、Weathering（風化）させた。Weathering 期間は 0~5 週間である。Weathering 後の試料についても同様に放射光 XRD 分析に供した。

**結果および考察：**

政府直轄市である上海市，北京市，重慶市および四川省成都市の都市ごみ焼却灰の XRD 回折パターンを図 1 に示す。各都市の焼却灰に共通して quartz, calcite, gypsum, portlandite, gehlenite, hematite が主要鉱物として同定された。また，ettringite, corundum も併せて同定された。これらの鉱物は日本の都市ごみ焼却灰においても同定されており，主要鉱物組成においては日中間に顕著な差異は見られないことを見出した。中国の都市ごみは日本のものと比べて厨芥類の割合が高く(40~60%)，紙類やプラスチック類の割合が低い(10~30%)。よって発熱量も日本より低く(約 4500 kJ/kg)，焼却処理に不利な廃棄物組成となっている。しかしこれらの違いは焼却灰の主要

物組成には大きな影響を与えていないことが示唆される。次に回折角度 5~15° (2θ)での XRD 回折パターンを拡大したものを，図 1 に併せて示す。北京市，重慶市，成都市の焼却灰においては日本の焼却灰同様にフリーデル氏塩が塩素含有鉱物として同定されたが，上海市の焼却灰については検出されないものも見出された。上海市の焼却炉では日本や他の都市と比べて焼却条件が悪く，フリーデル氏塩の前駆物質である C<sub>3</sub>A (アルミン酸三カルシウム) が生成されづらくなっていると考えられる。なお，塩素含有鉱物においては各都市共通して AlOCl が放射光 XRD 分析によって始めて同定され，日本の焼却灰とはこの点で大きな差異が見られた。逐次抽出法を用いた塩素化合形態の定量的分析による検証が必要であるが，中国焼却灰では難溶性塩素は AlOCl が主となって存在している可能性が示唆される。

上海市の焼却灰を 0~5 週間まで自然条件 (降雨曝露条件) で Weathering させたものの XRD 回折パターンを図 2 に示す。日本の焼却灰に含まれるフリーデル氏塩は Weathering によって ettringite や gypsum へと分解されることを見出しているが，上海市焼却灰の AlOCl についてはピークの顕著な減少は見られなかつ

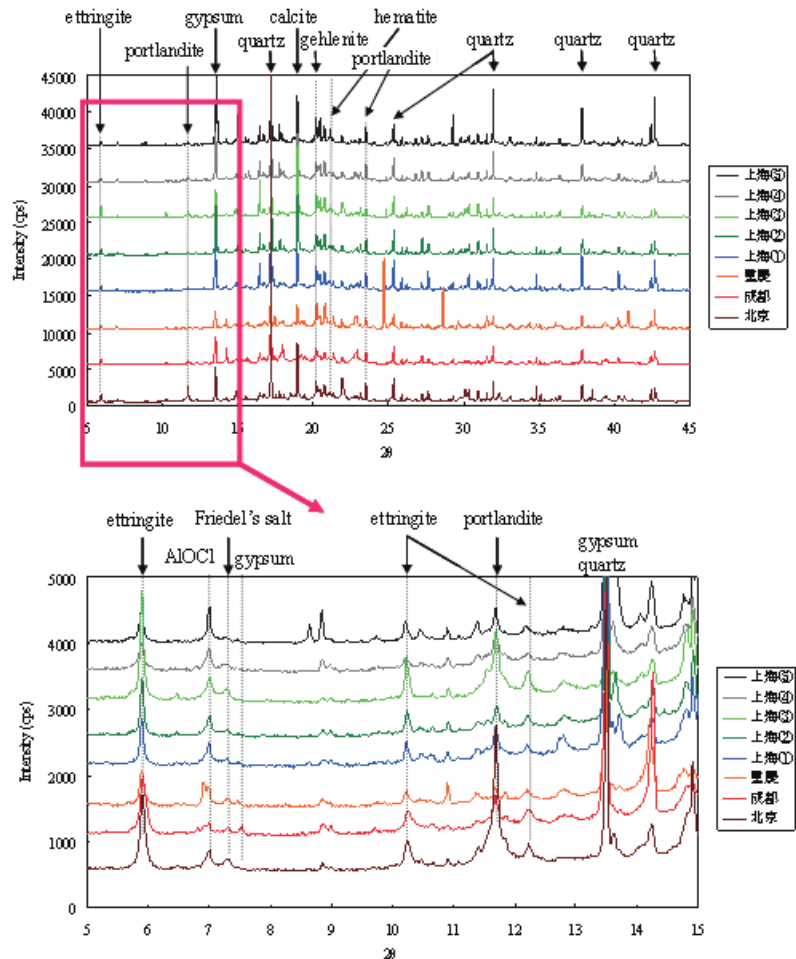


図 1. 中国主要都市の都市ごみ焼却灰の XRD 回折パターン

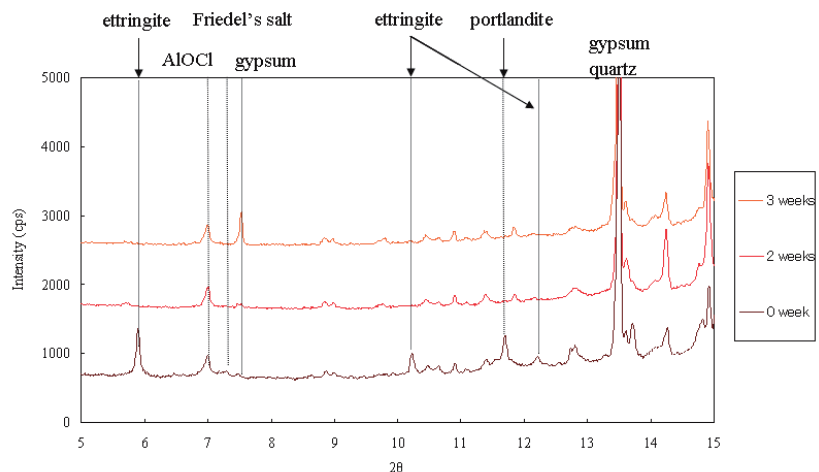


図 2. Weathering させた焼却灰試料の X 線回折パターン

た。中国焼却灰の難溶性塩素を効率よく分解・除去するためには、AIOCl の分解に最適な条件や分解促進材の開発を行う必要性が本結果より示された。

#### 今後の課題：

フリーデル氏塩の分解メカニズムはセメント工学の分野で知見が揃っており、pH の低下や炭酸イオン、硫酸イオンが分解に寄与する[2-3]。よってこれらを供給する（例えば焼却灰に有機物を添加し、Weathering 処理を施す。微生物分解によって炭酸イオンや硫酸イオンが供給される）ことで難溶性塩素の低コストな除去が可能となる。しかし AIOCl はフリーデル氏塩が良好に分解する条件においても難分解性を示した。これより、中国焼却灰の難溶性塩素を効率よく分解・除去するためには、AIOCl の分解メカニズムを明らかにした上で、最適な分解条件と分解促進材の開発を行う必要がある。

#### 参考文献：

- [1] 島岡隆行, 江藤次郎, 張瑞娜, 井手元真吾, 王媚: SPring-8 一般課題利用報告書 2007A1519「都市ごみ焼却灰のセメント原料化のための放射光 XRD による塩素化合物の同定」(2008)  
Access available on the web:  
<https://user.spring8.or.jp/apps/ja/expreport?act=detail&experimentReportId=2644>
- [2] 染谷健司, 大即信明, Tiong-Huan Wee, 長滝重義: セメント硬化体中における塩素イオンの固定化性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11(1), 603-608 (1989)
- [3] 深谷泰文, 露木尚文: セメント・コンクリート材料化学, 63-64, 技術書院 (2003)