

論文 鋼材の腐食性状に及ぼす焼却飛灰中の塩化物の影響に関する研究

添田 政司*1・藤本 竜太*2・大和 竹史*3

要旨：清掃工場の電気集塵機により捕集された焼却飛灰中には、高濃度の無機塩類や重金属を含有している。本論文では、飛灰のエイジングによる重金属の不溶化現象を利用し、重金属類などの有害物質をあらかじめ低濃度にした焼却飛灰のコンクリートへの有効利用の可能性について検討を行った。その結果圧縮強度は無混和のものと同程度の強度が得られ、コンクリートからの有害な重金属類の溶出は認められなかったが、焼却飛灰中に内在する塩素イオンが多い場合は、鋼材の腐食が促進されることが分かった。

キーワード：焼却飛灰，エイジング，重金属，中性化，鉄筋腐食

1. はじめに

一般廃棄物は主として焼却処理されており、その際発生する飛灰残渣中には高濃度の無機塩類や重金属を含有するため最終処分つまり埋立処分しているのが現状である。しかし、最近のゴミ発生量の増加、埋立地の用地確保難、環境汚染等から今後埋立処分のみでは対応できなくなることが予測されるため、焼却飛灰の再資源化技術の開発が強く望まれている。

筆者らは、これまでに飛灰のセメント固化による中間処理技術において、飛灰のエイジングによる重金属の不溶化現象^{1), 2)}を利用し、重金属類などの有害物質をあらかじめ低濃度にする飛灰の中間処理技術の開発を行ってきた。このセメント固化処理技術をコンクリートへ応用できれば、廃棄物処理における減容化や減量化さらには環境汚染問題の低減が図れるとともに、他産業の副産物を利用した環境負荷の建設技術の実現につながるものと考えられる。

しかし、焼却飛灰中には重金属類だけでなく塩類も高含有しているため、これをコンクリートへ利用した場合の鋼材の腐食性状についてはほとんど明らかにされていない。

そこで、本研究では、焼却飛灰中に内在する

塩類による鋼材の腐食性状を明らかにするため、飛灰をエイジング処理した場合と飛灰を洗浄することによる水洗脱塩素効果³⁾を期待した、水洗処理の2種類の方法により処理された飛灰を用いて、水中浸漬および中性化促進試験を実施し、焼却飛灰のコンクリートへの有効利用の可能性について検討を行った。

2. 実験概要

2. 1 使用材料および配合

焼却飛灰は炉方式ストーカ炉、排ガス処理システム乾式で電気集塵機により集められた清掃工場の異なる4種類を用いた。焼却飛灰の化学成分を表-1に、溶出特性を表-2に示す。また、図-1に蒸留水中で超音波洗浄機により3分間拡散させた焼却飛灰のレーザー回析粒度分布測定装置により求められた焼却飛灰の通過百分率分布曲線を示す。

細骨材は十分除塩した海砂（密度 2.60 g/cm³，略号S）を使用し、粗骨材は角閃岩碎石（最大寸法20mm，密度2.79 g/cm³，略号G）を使用した。結合材は普通ポルトランドセメント（密度 3.16 g/cm³，略号C）を用いた。混和剤には、ポリカルボン酸系の高性能AE減

*1 福岡大学講師 工学部土木工学科 工博（正会員）

*2 福岡大学大学院 工学研究科建設工学専攻

*3 福岡大学教授 工学部土木工学科 工博（正会員）

表一 1 焼却飛灰の化学性状

	単位	FA-A	FA-B	FA-C	FA-D
Ca	(%)	18.6	27.8	35.1	28.7
Al	(%)	5.0	2.4	1.3	2.9
Fe	(%)	1.8	0.4	0.4	0.5
SiO ₂	(%)	14.0	7.6	5.3	13.9
Na	(%)	3.80	3.90	2.29	2.35
K	(%)	4.10	4.44	2.70	3.41
T-S	(%)	1.39	1.35	0.90	1.97
Cl ⁻	(%)	14.9	22.6	13.3	17.3
Pb	(mg/kg)	1970	3850	1870	1880
Cd	(mg/kg)	131	124	36.5	90.5
T-Hg	(mg/kg)	3.59	2.18	6.11	7.79
Cr(VI)	(mg/kg)	2	< 1	< 1	< 1
As	(mg/kg)	8.5	17	8.0	23
Se	(mg/kg)	5	4	2	4

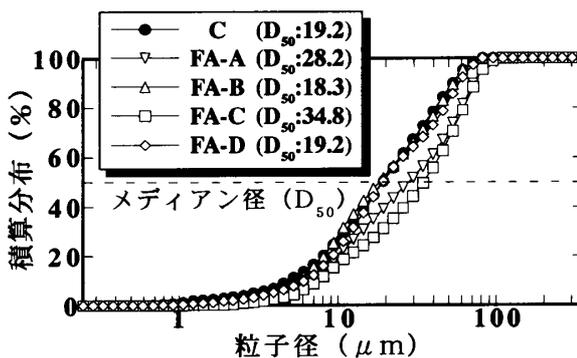
水剤を用いた。コンクリートの配合は、水結合材比を55%、細骨材率を44%とし、目標空気量は、焼却飛灰A（密度2.75、略号FA-A）を用いた場合は4%とし、焼却飛灰B（密度2.36、略号FA-B）を用いた場合は2%とした。焼却飛灰は、セメント重量の外割で0、10、20%混入した。その配合を表一3に示す。練混ぜには2軸強制練りミキサーを用い、全材料投入後120秒練り混ぜた。なお、焼却飛灰は、焼却飛灰と水を1:0.4の割合でエージング処理を行った飛灰Aおよび固液比5、水洗時間5分、水洗回数3回の条件で水洗処理を行った飛灰Bをそれぞれ実験に供した。

2.2 試験項目および試験方法

それぞれの試験項目および試験方法を表一4に示す。圧縮強度試験は材齢7日、28日、91日にそれぞれ行った。重金属の溶出試験は、供試体を0.5~5.0mmに砕き、重金属の溶出試験を行い、溶出液のPbの測定を原子吸光度計により行った。鉄筋の腐食試験は10×10×40cmの角柱を用い、鉄筋（磨き丸鋼：φ6mm）をかぶり10mmと20mmにそれぞれ3本配置した。自然電位測定は鉄筋1本当たり3ヶ所に照合電極（硫酸銅電極）を当て測定を行った。発錆面積率は、取り出した鉄筋の供試体中央部20cmの発錆部分をトレースして求め、塩分量試験は鉄筋を取り出した後のコンクリート片を砕いて行った。

表一 2 焼却飛灰の溶出特性

	FA-A	FA-B	FA-C	FA-D	(mg/L) 埋立基準値
pH	13.0	12.5	12.7	12.3	-
Ca	8660	7900	5520	8060	-
Na	3310	4000	2130	1560	-
SO ₄	923	1280	916	1110	-
Cl ⁻	15800	20700	13100	20900	-
Pb	50.2	66.7	25.1	43.5	0.3
Cd	<0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.3
T-Hg	0.005	8E-04	8E-04	0.01	0.005
Cr(VI)	<0.020	0.04	< 0.040	< 0.040	0.05
As	0.007	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.3
Se	<0.001	0.023	0.024	0.017	0.3



図一 1 焼却飛灰の粒度分布

表一 3 コンクリートの配合表

略号	W/C (%)	FA (%)	単位量 (kg/m ³)					SP* (C×%)	スランプ (cm)
			W	C	FA	S	G		
FA-A=0		0			0	781	1060	0.07	8.8
FA-A=10	55	10	176	320	32	759	1045	0.25	8.7
FA-A=20		20			64	746	1027	0.45	8.5
FA-B=0		0			0	820	1121	0.03	6.8
FA-B=10	55	10	176	320	32	805	1100	0.50	6.0
FA-B=20		20			64	790	1079	0.52	7.2

*SP:高性能 AE 減水剤

表一 4 試験項目および試験方法

試験項目	試験方法
圧縮強度試験	円柱供試体(φ10×20cm)を所定の材齢ごとにJIS A 1108に準拠し試験
重金属溶出試験	試料を0.5~5.0mmに粉碎し環境庁告示13号試験に準拠し試験
中性化促進試験	角柱供試体(10×10×40cm)を温度40℃、湿度40%、CO ₂ 濃度5%の条件下で試験
中性化深さ測定	角柱供試体の割裂面に、1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し、変色域を測定
塩分量測定	試料を150 μm以下に粉碎しJCI-SC4（硝酸銀滴定法）に準拠し試験
自然電位測定	RC供試体に照合電極を当て、デジタルマルチメーターを用いJSCE-E601-2000に準拠し試験
発錆面積率測定	RC供試体を解体し、発錆部分をトレースした後、画像解析装置を用いて測定

3. 実験結果および考察

3. 1 焼却飛灰の物性値

表-1の化学成分の結果より、焼却飛灰を構成している元素はいずれもCa, Si, Clで、その3種類の元素で焼却飛灰中の約74~87%を占めている。このように同じ処理条件下においても清掃工場が違うことにより、焼却飛灰は異なる化学性状を示す事が分かった。

表-2の焼却飛灰の溶出試験結果より、Cd, Cr⁶⁺, As, Seの溶出量はいずれも埋立基準を下回ったが、Pbについてはいずれの焼却飛灰も基準値を著しく上回っており、Clについても溶出量が多いことから、PbおよびClについての適切な処理を行う必要があることが確認された。溶出液のpHについては、いずれもpH12以上の強アルカリを示した。

図-1の粒度分布測定結果よりB, D, 灰はほぼ同じ粒度分布であったが、A, C灰の粒度分布は粗粒側にあった。このように各焼却飛灰で相対粒子径に差が現れた要因としては、各施設に搬入される一般廃棄物の組成の違いによるものと考えられる。

3. 2 エージング処理による溶出特性

焼却飛灰を水とあらかじめ混練した重金属の溶出試験結果を図-2に示す。Pb濃度はいずれの焼却飛灰も放置期間の経過に伴い減少しているが、その種類と原灰の濃度によって減少率は異なっている。例えば、放置期間1日後の原灰に対する減少率は、A, B, C, D灰でそれぞれ89%, 34%, 43%, 24%低下し、28日後には、原灰に対して同じく94%, 40%, 62%, 55%低下した。これは、放置期間が長いほど大気中の炭酸ガスを接触しやすくなりPbの不溶化効果が高くなった²⁾ものと考えられる。以後のコンクリートの配合にはA灰をエージング処理した灰として実験に供した。

3. 3 水洗処理による溶出特性

洗浄試験後の焼却飛灰の溶出試験結果を図-3に示す。Cl⁻溶出量はA灰およびB灰共に、1回の洗浄で80%近いCl⁻が除去され3回の

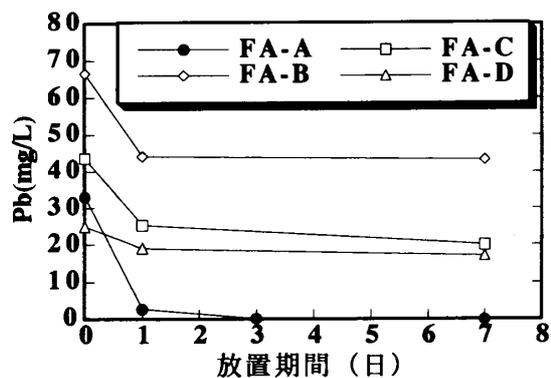


図-2 エージング処理による溶出結果

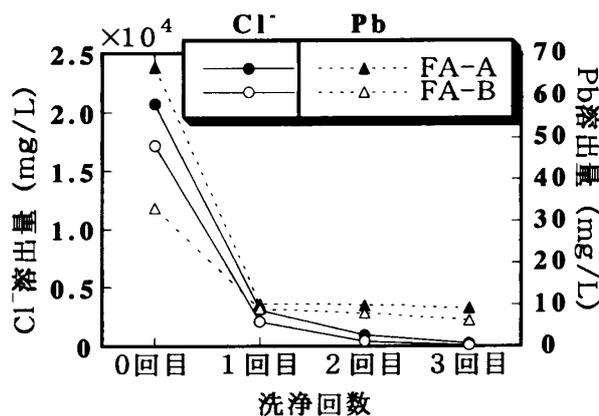


図-3 水洗処理による溶出結果

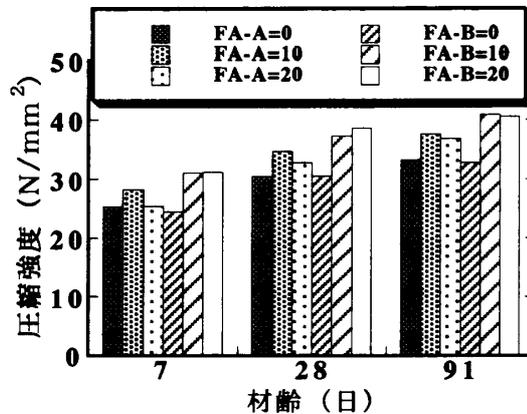


図-4 圧縮強度試験結果

洗浄ではそのほとんどが除去された。また、Pbにおいても洗浄するとき吸引濾過を行っていることから約80%が除去され、焼却飛灰を水洗処理することによってCl⁻だけでなくPbも除去されることが分かった。しかし、洗浄液中には多量の重金属類が溶出することから、洗浄液の2次的な処理方法の検討が課題と考えられる。以後のコンクリートの配合にはB灰を水洗処理した灰として実験に供した。

3. 4 圧縮強度

図-4は材齢7, 28および91日における圧縮強度試験結果を示したものである。エージング処理を行ったA灰の圧縮強度は、いずれの材齢においても無混和のものとは比べ、材齢7日を除いて2~3N/mm²程度の差でしかないが、水洗処理を行ったB灰の場合は、無混和のものよりも7~8N/mm²程度高い値を示した。これは水洗処理を行った焼却飛灰に関しては、処理後の焼却飛灰中に含まれる水分の補正を行ったため、水セメント比が、無混和に比べ飛灰混入率10%および20%でそれぞれ2.3%および4.6%減少したことが、強度発現に影響したものと考えられる。

3. 5 中性化深さ

中性化深さの測定結果を図-5に示す。中性化深さは、エージング処理した場合(A灰)は、中性化促進期間の経過に伴い、若干ではあるが焼却飛灰の混入率が多いものほど増加する傾向にあった。この要因としては、焼却飛灰に内在するアルカリイオン(Na)が多いため中性化が促進⁴⁾されたのではないかと考えられる。一方、水洗処理した場合(B灰)は、焼却飛灰を混入したものより無混和のものの方が中性化深さは大きくなる傾向にあった。これは、水洗処理した場合は、水セメント比が小さかったために圧縮強度が増加し、そのぶん中性化深さが小さくなったものと考えられる。

3. 6 塩分量

水中浸漬期間18週における焼却飛灰添加率と塩分量の関係を図-6に示す。エージング処理した場合(A灰)は、混入率の増加に伴い塩分量は増加する傾向にあった。これは、表-2で示したように飛灰中に内在する多量の塩素イオンが大きく影響し、焼却飛灰を混入したコンクリートの塩分含有量が高くなったものと思われる。一方、水洗処理した場合(B灰)は、水洗処理により塩分を除去したため、焼却飛灰を20%用いた場合でも塩化物総量規制値の0.6kg/m³以下になることが確認された。

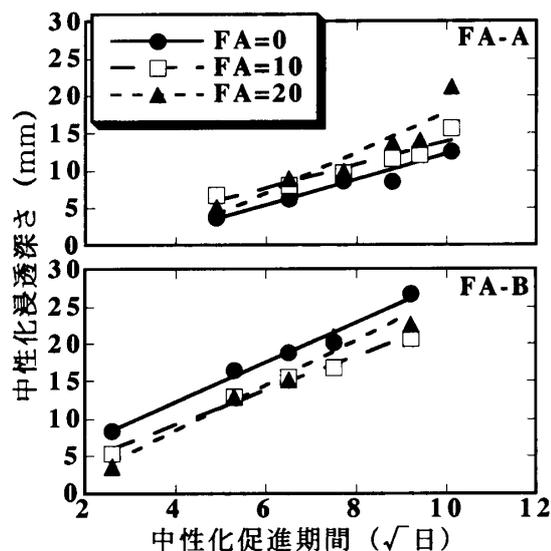


図-5 中性化深さ測定結果

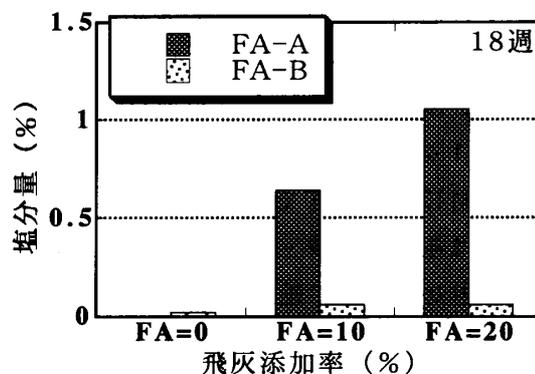
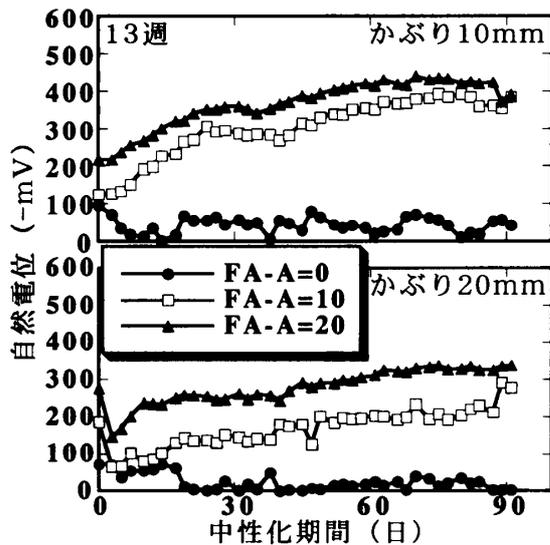


図-6 塩分量測定結果

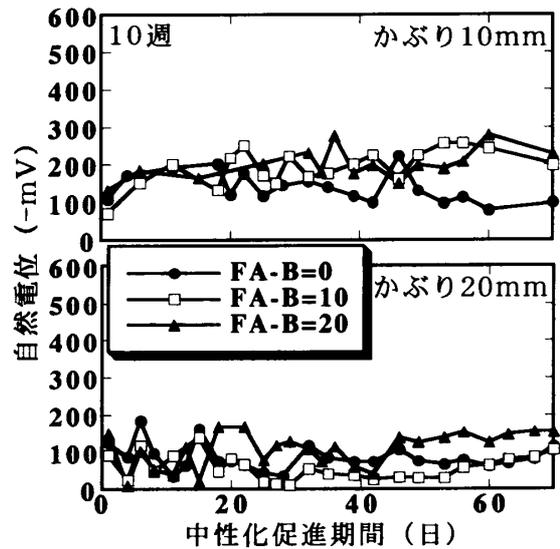
3. 7 自然電位

図-7にエージング処理した場合と水洗処理した場合の中性化促進試験を行った時の自然電位の測定結果をそれぞれかぶり毎に示す。エージング処理した場合、焼却飛灰無混和のものは、かぶり10mm, 20mmともに、中性化期間が経過しても-100 mVよりも貴側で推移したが、焼却飛灰を混入した場合は、試験開始時においてすでに-200 mV前後に位置し、中性化期間の経過とともに-350mVよりも卑側に移行する傾向にあった。一方、水洗処理した場合は、かぶり10mmにおいて、焼却飛灰を混入した場合、中性化期間の経過に伴い卑側に移行する傾向にあった。

なお、水中浸漬した場合は、浸漬期間に伴う自然電位の変化はほとんど認められず、一部エージング処理したA灰の混入率20%におい



(1) エージング処理した飛灰



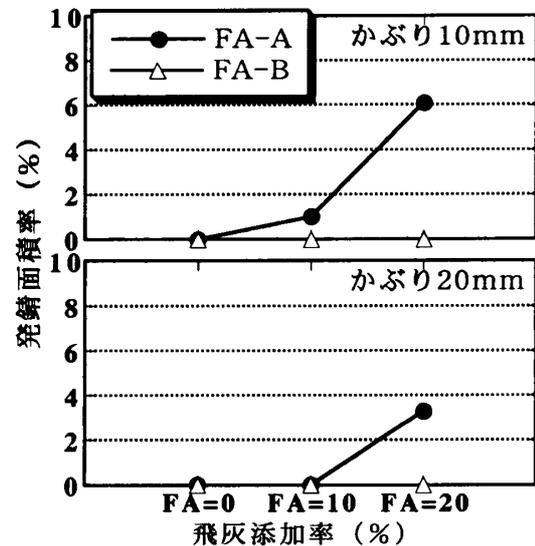
(2) 水洗処理した飛灰

図-7 中性化促進試験を行った供試体の自然電位測定結果

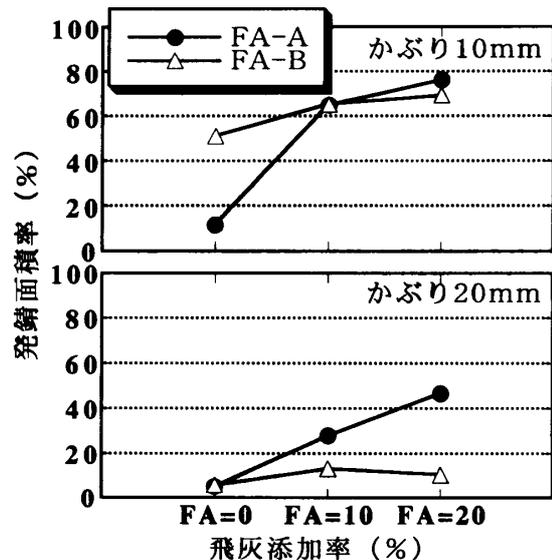
て徐々に卑側に移行する傾向にあった。

3.8 発錆面積

図-9は水中浸漬と中性化促進試験を行った供試体における発錆面積率をかぶり別に示したものである。水中浸漬を行った場合の発錆面積率は、焼却飛灰の処理方法に関わらずほとんど腐食しておらず、エージング処理したA灰の混入率20%において約6%の腐食が見られる程度であった。中性化促進試験を行ったかぶり10mmの場合は、混入率が多くなる程発錆面積率は大きくなる傾向にあった。これは、エージング処理したA灰の場合は、焼却飛灰中に内在する塩化物が多いため、中性化と塩化物との複合により発錆面積が大きくなったものと考えられる。水洗処理した場合は、混入率に関わらず50%以上の発錆を示していることから、中性化領域に到達したため発錆面積が大きくなったものと考えられる。一方、かぶり20mmにおいては、水洗処理した場合は、塩化物含有量が少ないため混入率に関わらず10%程度であるが、エージング処理した場合は、塩分量が多いため、中性化との複合により混入率20%で約50%の発錆につながったものと考えられる。これらのことから、焼却飛灰中に内在する多量の塩化物イオンが



(1) 水中浸漬



(2) 中性化促進試験

図-9 発錆面積率測定結果

鉄筋腐食に大きく関与していることが確認された。

3.9 コンクリートからの重金属溶出

水中浸漬と中性化促進試験を行った供試体におけるのPbの溶出試験結果を図-10にそれぞれ焼却飛灰の処理毎に示す。Pbの溶出量は、いずれの処理方法においても混入率が20%の場合が高い傾向にあり、水洗処理をしたB灰の混入率20%のみが環境基準値である0.01(mg/L)を満足しなかった。さらに水中浸漬よりも中性化期間の経過に伴いPbの溶出量は減少する傾向にあった。これはエージング処理をすることでエトリンガイトが生成し、その内部にPbが取り込まれることや、中性化によって飛灰中のPbが難溶性の炭酸化合物や水酸化合物を形成すること⁵⁾が要因として考えられる。

以上のことから、エージング処理した場合は、焼却飛灰をコンクリートへ混入しても重金属溶出の観点からは問題はないと考えられるが、鉄筋腐食の問題が残され、水洗処理をする場合は、鉄筋腐食の面からは有利に作用するが、重金属類を含んだ洗浄水の2次処理が今後の課題と思われる。従って、焼却飛灰の再資源化を図るためには、鉄筋腐食に関与しない、無筋コンクリートやポーラスコンクリートへの利用⁶⁾が有効と考えられる。

4.まとめ

本実験で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 焼却飛灰の溶出特性は、エージング処理によりPbは減少し、水洗処理によってもPbおよびCl⁻は減少する。

(2) 圧縮強度は飛灰の処理方法によって若干異なるが、無混和のものと同程度の強度を得られる。

(3) エージング処理した飛灰の中性化深さ、塩分量は共に、焼却飛灰混入率が増加するに伴い増加する傾向にあった。

(4) 焼却飛灰中に内在する塩素イオンが多い

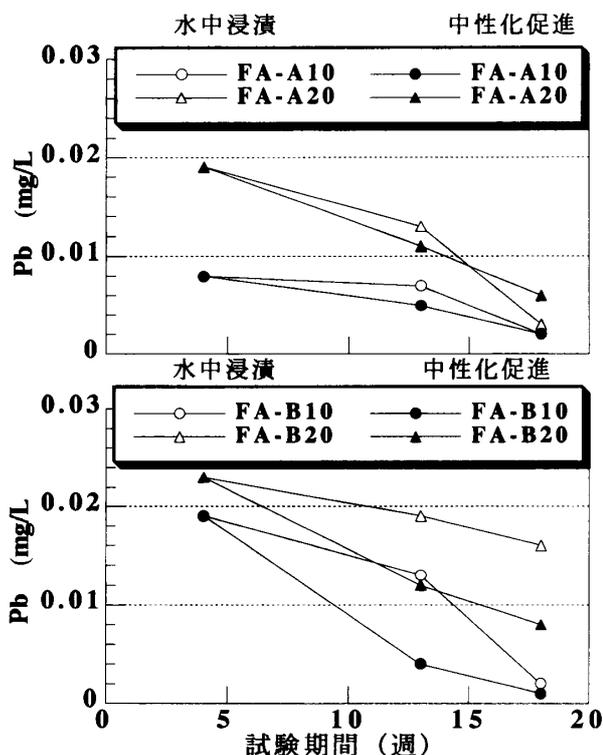


図-10 重金属溶出測定結果

場合は、鋼材の腐食が促進されることが明らかとなった。

(5) エージング処理した飛灰のコンクリートからのPbの溶出は環境基準値以下になった。

【参考文献】

- 1) 長谷川雅弘ほか：セメント固化処理飛灰の膨張挙動特性について，土木工学会西武支部研究発表会講演概要集，pp984-985，1997.3
- 2) 島岡 隆行ほか：焼却飛灰の水混練に伴う鉛の不溶化現象について，第18回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp.44-46，1997.4
- 3) 繁富ほか：ごみ焼却灰の水洗脱塩素特性について，第21回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp160-162，2000.2
- 4) 小林一輔ほか：コンクリートの炭酸化とその評価，コンクリート工学年次論文報告集，pp.431-436，1988
- 5) 小林俊幸ほか：CO₂と水で複合処理した飛灰のセメント固化に関する一考察，セメントコンクリート論文集，No.54,pp.614-619，2000.12
- 6) 長谷川雅弘ほか：焼却飛灰のポーラスコンクリートへの有効利用に関する実験的研究，コンクリートと資源の有効利用，pp.43-48，1998.11