

一般焼却灰の水熱合成による無害化資源化技術の開発

稲垣 順一* , 林 茂雄** , 岡本 康男* , 服部 正明** , 庄山 昌志**

Development of Harmlessness and Recycling of the Incinerator Fly Ash with Hydrothermal Method

Jun-ichi INAGAKI, Shigeo HAYSHI, Yasuo OKAMOTO, Masaaki HATTORI and Masashi SHOYAMA

The general incinerator fly ash is one of toxic wastes. In this study we use hydrothermal method for harmless synthesizing of tobamorite and recycling of it. Mixture of the fly ash, quartz and calcium hydroxide are treated at 180 centigrade, 10atm. Tobamorite is synthesized. In this tobamorite, heavy metals, such as Pb, Cd are included in the layer of it. They are substituted from calcium ions of interlayer of the tobamorite.

Key word: tobamorite, incinerator fly ash, waste, hydrothermal method

1. はじめに

人口180万人の三重県では、1日に排出されるゴミの量は2000トンになり、管理型処分場に廃棄される灰は、日量で300トンにおよぶ。とりわけ、飛灰は特別管理一般廃棄物に指定され、埋め立て前に溶出防止処理を施すことが義務づけられている。飛灰中には有害な重金属類が多く含まれており、最終処分場の負荷低減および環境保全のためには、安全な処理方法の確立が求められている。最終処分量の減容化、有害な重金属類の除去、廃棄物の再資源化の観点から、一般焼却飛灰をオートクレーブ処理し、比較的低い温度でトバモライトを水熱合成することにより、無害化・資源化する技術の確立を目指した。

2. 実験方法

2.1 出発原料のキャラクタリゼーション

(1) 焼却灰

一般焼却灰の飛灰として、A市およびB市の2カ所の焼却施設で採取を行った。焼却炉の型式は、前者は

全連続炉、後者は準連続炉タイプに属し、飛灰の捕集は電気集塵機で行っている。

< 鉱物組成 >

鉱物組成は、X線回折装置を利用して同定を行った。図1に見られるように、主成分は、A市およびB市ともに非晶質シリカ、NaCl、KCl、NaOH および微量の石英であった。

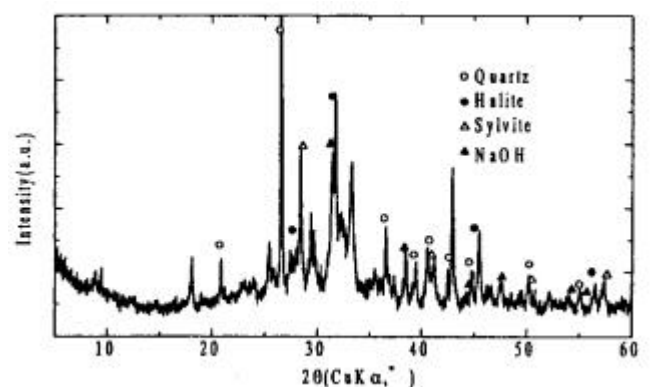


図1.X線回折による鉱物組成の同定

< 化学分析 >

蛍光X線分析装置を利用した化学分析値を表1に示

*窯業センター 応用技術グループ

**窯業センター 材料開発グループ

表 1 . 飛灰の化学分析結果

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
A市	15.55	9.01	1.01	2.55	0.08	22.35	3.26	7.55	9.88	2.01	
B市(1)	28.35	19.47	4.59	1.45	0.12	23.74	7.82	2.11	0.87	2.18	7.63
B市(2)	26.58	17.42	3.54	1.31	0.09	22.99	6.32	3.47	2.44	2.18	7.91
B市(3)	26.28	17.31	3.41	1.29	0.09	22.95	6.47	3.42	2.34	2.17	7.90

表 2 . その他の成分の分析結果

	Gl	SO ₃	B ₂ O ₃	ZnO	CuO	P ₂ O	F
A市	16.39	7.93	1.00	0.36	0.05	0.12	0.46
B市	8.36	2.47	1.24	0.29	0.20	0.14	

す。主要 10 成分の測定は、ガラスビード法で行った。また、その他の成分を表 2 に示す。粉体をプレス成形して F P 法により、定性定量を実施した。B 市の飛灰について、3 ヶ月（9,10,11 月）に渡って試料の採取を実施したが、3 ヶ月間ではそれほど大きな組成の変動がみられなかった。A 市の灰は、1030 で溶融したため Ig.loss の測定は不能であった。

<形態および元素分析>

走査型電子顕微鏡を利用した、飛灰の形態観察を行った。図 2 に示すように、非晶質成分に相当する部分は石炭灰と同様、球形を呈している。図 3 のマッピング結果をみてわかるように、冷却過程で析出した塩類が凝集している。同様に表面に析出していると思われる Pb は同定できなかった。

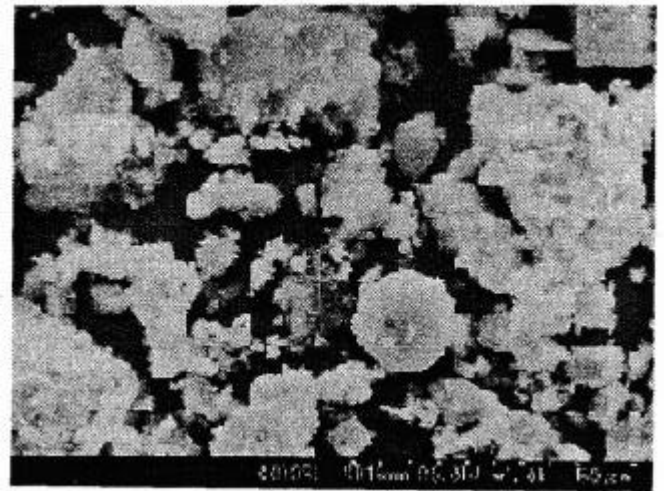


図 2 . 飛灰の電子顕微鏡像

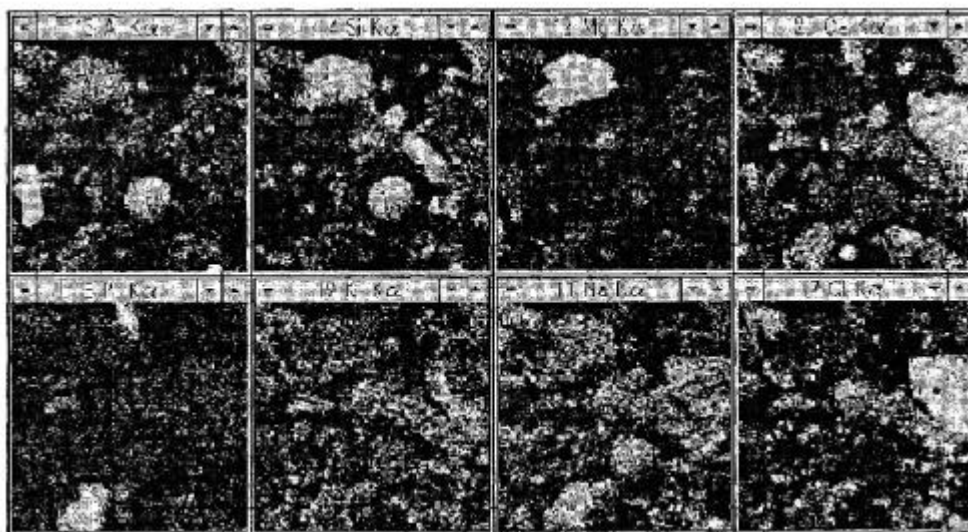


図 3 . 同像の元素マッピング結果

<見掛密度>

タッピングによる見掛密度の測定で、およそ 1.0g/cm³であった。

(2)アルミドロス

アルミニウムを再溶解する際、溶解炉表面に発生する酸化皮膜がアルミドロスである。これには金属アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、スピネルおよび石英等が含まれている。また、化学分析から、酸化アルミニウムが70%以上、石英、酸化マグネシウムが数%程度、微量ながらCr, Ni, Zn, Cu等が含まれている。なお、スクラップするアルミニウムの種類や精製するアルミニウムインゴットの種類により、発生するアルミドロスの成分が異なる。

2.2. 実験方法

(1)トバモライトの水熱合成

L/S=4になるように、25ml テフロン容器に、溶質試料 4g、溶媒試料 16g を入れ、ステンレス製ジャケットに封入して水熱合成を行った。合成は、予め所定温度(180)に昇温されている恒温器に入れ、2, 4, 8, 12 時間の所定時間経過後、水で冷却して反応を停止させた。

反応生成物は、冷却後吸引濾過を行い、蒸留水で十分洗浄した後、80 で乾燥させ、X線回折によるトバモライト結晶生成率の測定、化学分析、走査電子顕微鏡観察用試料に供した。濾液は ICP および原子吸光で有害物の有無を調べた。

pH は、10, 12, 14 の各々に設定し、pH10 の調整には塩酸を、pH14 の調整には水酸化カリウムを使った。出発原料をそのまま蒸留水に分散させた状態の pH の初期値を測定したところ、およそ pH12 なのでその状態を pH12 と表現した。溶質は、飛灰の化学分析の結果から、表3のように Al/(Al+Si)のモル比が、0.05 ~

0.29 になるように、消石灰および 24 時間磨細した珪石を使って成分調整を行った。Ca/(Al+Si)のモル比は、

表3. 溶質の調合

Al/(Al+Si)	Si	Al	Ca	比
0.29	0.47	0.19	0.528	0.8
0.2	0.76	0.19	0.76	0.8
0.15	1.076667	0.19	1.013333	0.8
0.1	1.71	0.19	1.52	0.8
0.05	3.61	0.19	3.04	0.8

表4 調合例

Al/(Al+Si)	灰	珪石	消石灰
0.29	92.599	0.000	7.401
0.2	70.146	12.205	17.649
0.15	55.461	20.188	24.351
0.1	39.093	29.085	31.822
0.05	20.735	39.064	40.201

(2)トバモライトのバッチ処理

焼却灰、石英、消石灰を水熱合成と同様、Al/(Al+Si)比が 0.15 になるように調合し、L/S=10 になるように蒸留水を加え、30 分攪拌した。これを恒温恒湿機にて温度 80、湿度 96%で 1~7 日間、バッチ処理を行った。反応終了後、吸引濾過を行い、蒸留水で洗浄して 80 で 4 時間乾燥した。これを XRD で同定を行った。また、吸引濾過した溶媒の pH を測定した。

(3)スメクタイトの水熱合成

原料には飛灰、アルミドロスおよび伊賀焼工業組合土(以下、伊賀工組土)を使用した。これらの原料の化学分析値より、出発組成をできる限りスメクタイトに近くなるように調合を行った。原料の分析値および

表5. 各原料の分析値および出発組成計算結果

分析値	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	LOI	合計
伊賀焼却灰	28.35	19.47	4.59	1.45	23.74	7.82	0.87	2.11	0.12	7.63	96.15
アルミドロス	8.95	77.93	1.38	0.35	1.02	5.18	0.84	1.56	0.16		97.37
伊賀工組土	62.95	22.78	1.68	0.51	0.48	0.2	1.83	0.51	0.01	8.43	99.38

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	組成比
伊賀焼却灰	0.47	0.19	0.42	0.19	1
アルミドロス	0.15	0.76	0.02	0.13	1
伊賀工組土	3.14	0.67	0.03	0.01	3
合計	3.76	1.63	0.47	0.34	
スメクタイト	4	1.67	0.2	0.33	

* スメクタイトは Ca0.2(Al5/3, Mg1/3)

出発組成の計算結果を表5に示す。その結果、焼却灰1：アルミドロス1：伊賀工組土3の割合がスメクタイト組成に近くなることから、今回は上記の出発組成で調合を行った。

水熱処理温度は230℃とし、処理時間は1, 3, 5日間とした。溶質溶媒比は1(溶質):4(溶媒)とし、溶媒には蒸留水を用いた。溶質は上記の各原料を80メッシュを通過させた後、所定の比に混合したものをを用いた。水熱処理により得られた試料は、80℃で乾燥後、X線回折測定により結晶相の変化を観察した。

(4) 標準トバモライトの水熱合成

トバモライトの生成率を求めるため、標準となるトバモライトの合成を純粋な原料を使用して行った。

出発原料

生石灰：アルカリ分析用 CaCO₃(和光純薬工業(株)製)を1000g, 3.5時間仮焼したもの

石英：高純度(99.8%の SiO₂)の単結晶粒(龍森(株)製)を沈降法で粒度を10μm以下に調整したもの

原料の組成 (wt%)					
原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
生石灰				100	
石英	99.75	0.14	tr.	0.02	0.04
	NaO	K ₂ O	Ig.loss	Total	
				100	
	tr.	0.01	0.04	100	

合成方法

各原料を Ca/Si 比が 0.8 になるように秤量し、これに水/固体比が 20 になるように 40ml の水を加え、内容積 50ml のテフロン容器にて攪拌混合を行った。混合時の溶液の pH は 12.5 であった。この容器を温風乾燥機にて 180℃ で所定の各時間水熱処理を行った。

合成に用いた水は、蒸留水を十分に煮沸し、脱炭酸を行った。温風乾燥機は、180℃まで約1時間で昇温し、保持温度は 180℃、圧力はその温度の飽和蒸気圧(約 1MPa)とし、保持時間を 8 ~ 16 時間とした。水熱処理の終了後、吸引濾過により合成物を濾過後、60℃で24時間真空乾燥を行った。

合成物の分析

合成試料は、XRD(Geigerflex RADIIA,Rigaku)により相の同定を行った。

(5) 洗浄試験

L/S=6 で、蒸留水および pH3.5 の塩酸溶液で、洗浄試験を実施した。1時間攪拌後、吸引濾過により固液分離を行い、80℃で乾燥させて化学分析用試料に供した。また、濾液は原子吸光を用い、有害物の溶出について検討した。

(6) 熱処理試験

Al/(Al+Si)比 0.15 の出発原料を利用し、12 時間水熱合成して生成したトバモライトの熱処理を、600,800,1000℃(30 分保持)の各温度で実施し、生成物の同定を行った。

3. 結果および考察

(1) トバモライトの水熱合成

トバモライトの生成率を、(002)面および(220)面の2つの回折線強度について評価した。標準トバモライトの回折強度を 100%として、生成したトバモライトの強度との比較を行った。また、同様に添加した石英についても、合成前の生原料の回折強度を 100%として、その減少率について評価を行った。図4に pH14、図5に pH12、図6に pH10 での水熱合成物の生成率を示す。

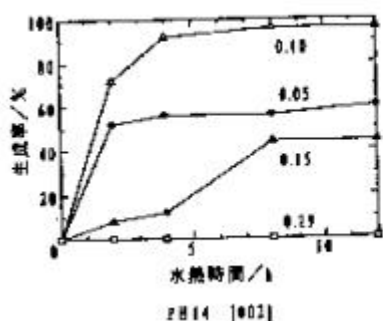
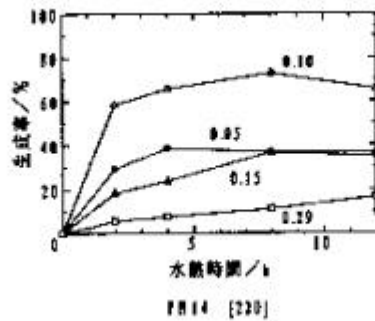
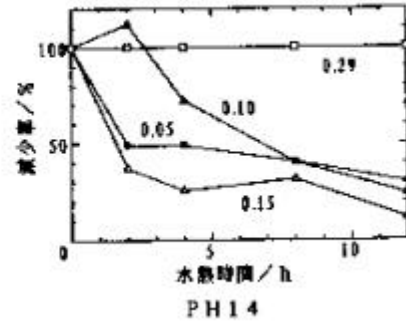


図 4.(a)pH14 トバモライト(002)



(b)pH14 トバモライト(220)



(c)pH14 石英

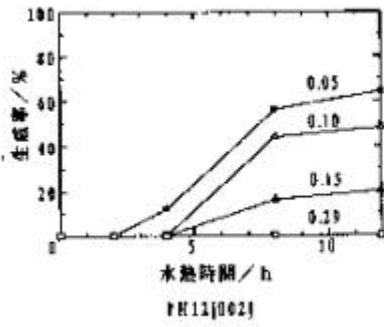
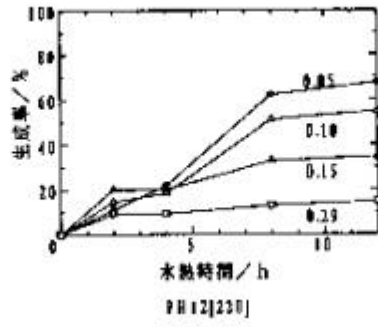
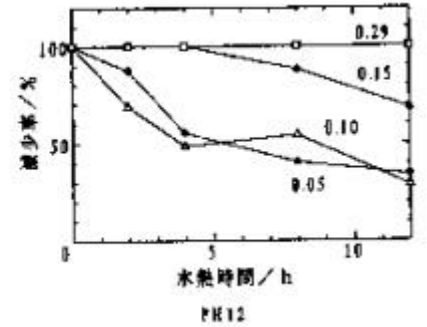


図 5.(a)pH12 トバモライト(002)



(b)pH12 トバモライト(220)



(c)pH12 石英

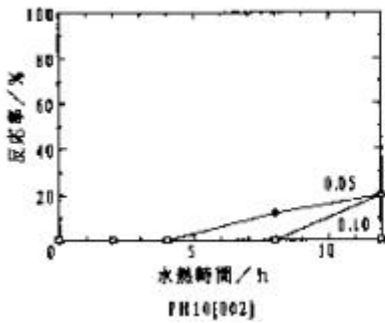
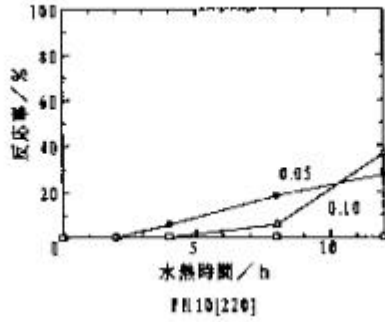
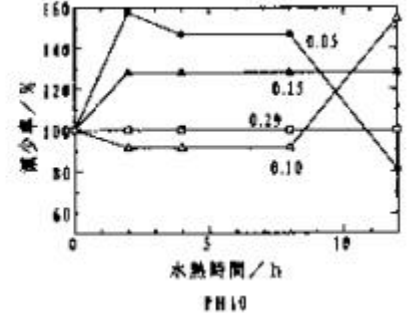


図 6.(a)pH10 トバモライト(002)



(b)pH10 トバモライト(220)



(c)pH10 石英

pH14 の場合、トバモライトの生成率が最も良好だったのが、Al/(Al+Si)比が 0.10 で、(002)面も(220)面もよく成長している。pH12 では、Al/(Al+Si)比が 0.05 の調合比が、最も高い生成率を示した。一般にトバモライト中の Al の固溶率は、0.13 以下といわれているため、Al/(Al+Si)比が 0.29 では、トバモライトが生成せず、(220)面のみ生成が認められるのは、C-S-H ゲルが若干生成したためであると考えられる。本実験結果から、Al/(Al+Si)比で 0.15 までが、合成条件の限界であると考えられる。珪石の減少量は、Al の含有量によって出発原料の回折強度が異なる(表 2 参照)が、Al29%のようにトバモライトの生成していないものでは変化が無く、トバモライトの生成につれて珪石の回折強度が低くなってゆくのの確認された。高アル

カリ域では、最初の 2 時間でかなり反応が進むことがわかった。pH10 では、明らかに石英の増加が認められた。

Al/(Al+Si)比が 0.10 の調合で、各 pH で 12 時間水熱合成を行ったときの生成率を図 7 に示す。pH14 で、炭酸カルシウムが認められたのは、未反応の消石灰が乾燥中に炭酸化したためであると考えられる。

図 8 は、Al/(Al+Si)比が 0.10、pH14 で合成、図 9 は、Al/(Al+Si)比が 0.10、pH12 で合成したトバモイトの SEM 像を示す。全ての場合で、1 次粒子(a)は、10 μm 程度のトバモイト特有のカードハウス状であり、これが凝集して 50 μm 程度の 2 次粒子を形成している。1 次粒子は、pH14 のほうがよく成長していることが観察されるは、

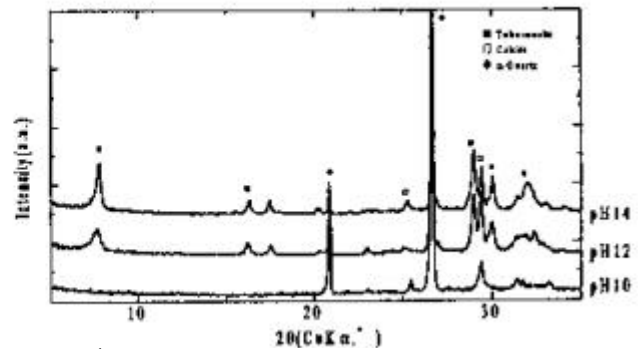
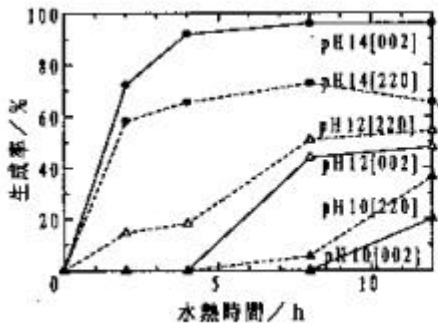


図 7 . pH の変化による生成相の変化(Al10%,12Hr)および生成率

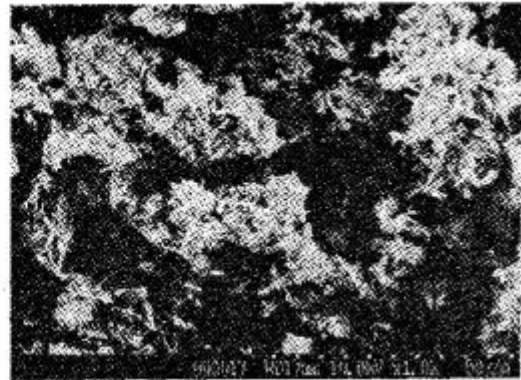


図 8 .Al/(Al+Si)0.10,pH14,12Hr (a) × 5000

(b) × 1000

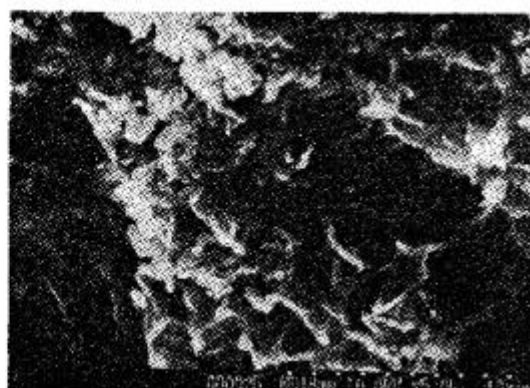
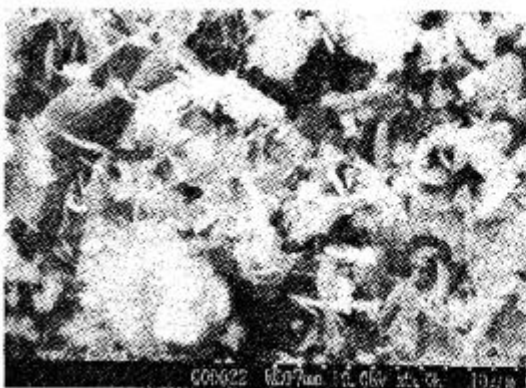


図 9 .Al/(Al+Si)0.10,pH12,12Hr (a) × 5000

(b) × 1000

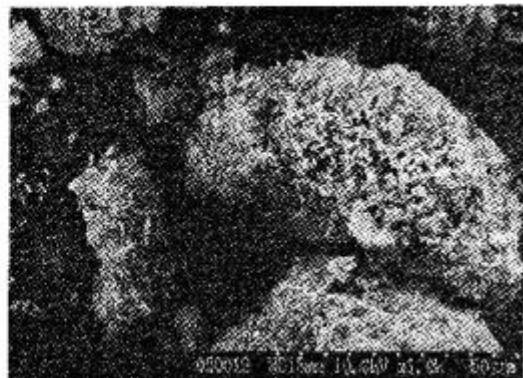
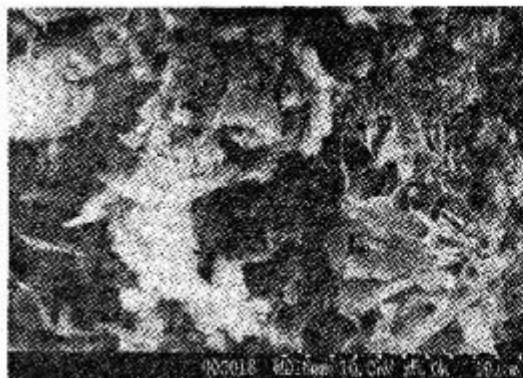


図 10.Al/(Al+Si)0.05,pH12, × 5000(a)12Hr

(b)4Hr

図 10 に、Al/(Al+Si)0.05 の 12 時間合成および 4 時間合成の SEM 像を示す。4 時間の合成でも、1 次粒子が成長していることが確認された。各 pH で 12 時間水熱合成を行ない 吸引濾過後採取した溶媒について、ICP による定性分析と原子吸光による定量分析の結果は、表 6 の通りである。pH14 で合成した場合、溶媒中に鉛の溶出が認められた。

同様に、合成されたトバモライトについて分析した

結果は、表 7 の通りである。いずれの場合でも重金属類が検出されたのは、トバモライトの層間には Ca イオンと水分子が存在し、不規則配列の Si^{4+} Al^{3+} 置換されている場合には、電氣的に不安定になるため、 Na^+ や K^+ イオンが入ったり、層間の Ca^{2+} イオンの交換が容易に起こるためであると考えられる。

表6. 溶媒中の有害元素

	Al content	pH10				pH12				pH14			
		0.05	0.1	0.15	0.29	0.05	0.1	0.15	0.29	0.05	0.1	0.15	0.29
	pH initial	10.2	10.2	10.2	10.2	12.63	12.57	12.67	12.77	13.8	13.8	13.8	13.8
	pH end	6.6	7.47	8.36	7.84	8.19	9.85	9.45	9.61	13.27	12.72	13.33	13.32
ICP	As	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Zn	--	--	--	--	--	--	--	--	***	**	***	***
	Hg	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Cr	--	--	--	--	--	--	--	--	***	--	--	--
	Se	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
AA	Cd	--	0.01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Pb	--	--	--	--	--	--	--	--	0.8	0.01	2	0.1

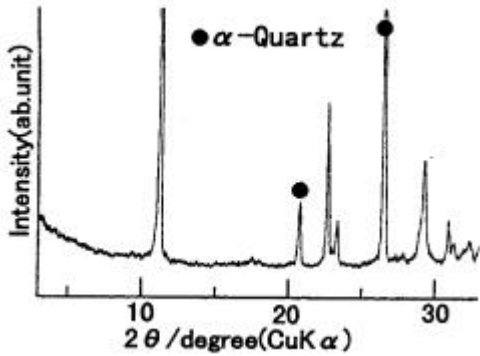
表7. 合成されたトバモライトの分析結果

	Al content	pH10				pH12				pH14			
		0.05	0.1	0.15	0.29	0.05	0.1	0.15	0.29	0.05	0.1	0.15	0.29
ICP	As	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Zn	***	***	--	***	--	**	**	**	**	***	***	**
	Hg	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Cr	--	**	--	--	--	--	--	**	--	--	**	**
	Se	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
AA	Cd	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03
	Pb	0.7	2.74	1.33	0.62	1.75	1.22	1.63	1.92	0.52	1.17	1.49	2.72

8 Hr	Cd	0.01
	Pb	0.15
4 Hr	Cd	0.01
	Pb	0.57
2 Hr	Cd	0.01
	Pb	0.62

(2) トバモライトのバッチ処理

80 の水蒸気養生ではトバモライトは生成しなかった。図 11 に示すように、3 日間処理を行うと、 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ が生成することが確認できた。また、PH は、図 12 に示すように Al29%を除いて、ほとんど変化が見られなかった。



11. Al15%3 日間水蒸気養生時の XRD チャート

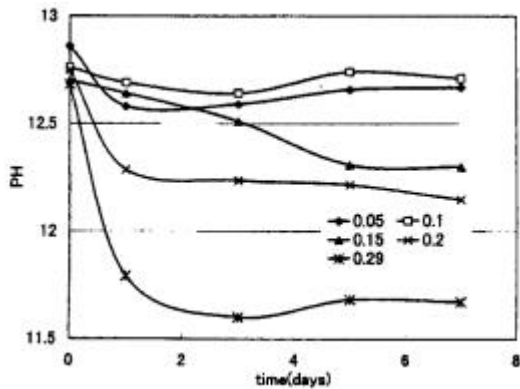


図 12. 水蒸気養生したときの PH 変化

(3) スメクタイトの水熱合成

図 13 に原料混合粉末および水熱処理後 (230 , 1 日) の試料の X 線回折パターンを示す。水熱処理前の原料混合粉末においては、 $-SiO_2$ 、カオリン、カリ長石が主相であるが、それ以外に若干ながらアルミドロソに含まれている Al(Metal)、AlN 等が確認できた。これに対し、水熱処理後の試料においては、 $-SiO_2$ およびカオリンに加えて六方晶アノーサイト (Omisteinbergite, $hex-CaAlSiO_8$) が析出しており、AlN のピークは消滅した。G.Donnay 及び Davis と Tuttle によると、六方晶型アノーサイトは 300 以下の水熱合成によってアノーサイトガラスの再結晶化により得られることが報告されている。本研究で、アノーサイト系化合物が析出した原因の一つに出発組成による影響が考えられる。表 5 に示すように SiO_2, Al_2O_3, MgO の各成分は仕込み組成がほぼスメクタイトの理論式に近いものの、Ca は理論式の 2 倍以上含まれておりかなり Ca-rich な状態にある。Ca-rich な状況下において今回の処理温度 (230) で水熱処理を行った場合にアノーサイト系化合物が優先的に析出するのであれば、Ca を中心にして出発組成を組み直す必要がある。また、もう一つの原因としてスメクタイト系化合物の合成に今回の水熱処理温度 (230) が適切でなかったことも考えられる。Goldsmith および Ehlers によると、 $CaAlSiO_8 \cdot HO$ 系の熱水実験においては 300 以下では六方型が生成し、300 ~ 375 間では六方晶と通常の灰長石 (三斜晶) が共存することが報告されている。

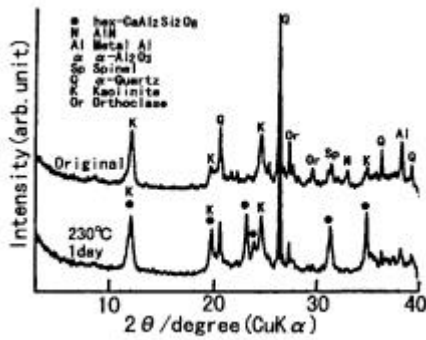


図 13.混合粉末の水熱処理前後の XRD パターン
(伊賀焼却灰 1 : アルミドロス 1 : 伊賀工組土 3)

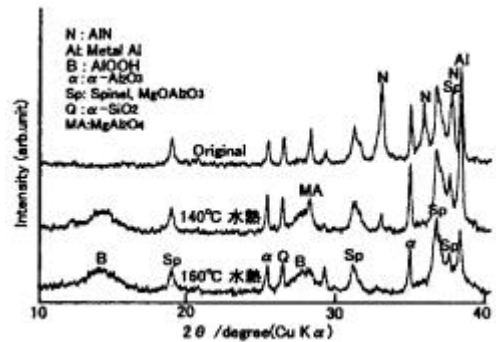


図 14.アルミドロスのみの水熱処理前後の XRD パターン

これより、この組成ではこれ以上水熱処理温度を上げても再びアノサイトが析出することが予想される。

また、窒化物の消滅に関して、比較としてアルミドロスのみの水熱処理前と処理後(140,160)のX線回折パターンを図 14 に示す。水熱処理前には図 13 同様 AlN,Al(Metal)等のピークが観察されたものの、160 水熱処理後は AlN のピークは消滅し、AlOOH のピークが新たに観察された。これは、アンモニア発生源となるアルミドロス中の AlN は水熱処理を行うことにより分解することを示しており、水熱処理がアルミドロスの無害化・資源化にも有効であることを示し

ていると思われる。また、スメクタイトの化学式は $Ca_{20}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ であり、AlOOH と同様 OH 基を含んでいる。しかしながら、図 13 によると水熱処理後の試料にはカオリナイト以外の OH 基を含んだ化合物が観察されないことから、混合粉末に対する水熱処理温度が高すぎたことも考えられる。

(4) 標準トバモライトの水熱合成

XRD の結果(図 15)から、生成物は 8 時間処理では出発物質の - 石英が残っている。一方、16 時間処理では - 石英の回折線が消滅していることから Tobermorite の生成が終了したと考えられる。

CaO - α-Quartz 系の生成相			
出発物質	養生時間	生成相	
CaO	8hrs	1.1nm-Tobermorite	α-Quartz
α-Quartz	16hrs	1.1nm-Tobermorite	

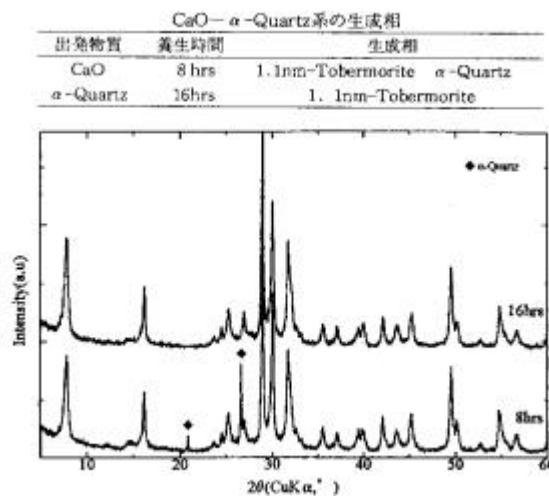


図 15.CaO - α-Quartz 系の XRD パターン

(5) 洗浄試験

洗浄試験を行った結果は、表8の通りである。可溶性塩類が溶出するため、 Na_2O および K_2O の含有量が減少することがわかった。また、酸処理を行うと CaO の含有量が著しく減少することがわかった。これらの元素の減少のため、他の成分が相対的に増えている。洗浄後の溶液中に含まれる有害物を、原子吸光で定量

表8. 洗浄処理を行った灰の分析結果

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI
処理前	26.28	17.31	3.41	1.29	0.09	22.95	6.47	3.42	2.34	2.17	7.90
水洗処理	31.39	21.76	3.64	1.82	0.13	25.52	8.72	2.63	0.99	2.57	4.24
酸洗処理	32.46	24.75	4.95	2.1	0.15	18.51	8.19	2.43	1.1	2.9	5.19

した結果は表9の通りである。

Pb の溶出は、蒸留水でおこなった方が多く、 Cd の溶出は塩酸で行った方が多いことがわかった。今後、攪拌時間、 L/S 比を変化させることにより、水熱処理前に飛灰から有害物を取り除くとともに、有価金属の回収等も併せた処理方法の検討も必要であることがわかった。

表9. 溶出した重金属イオン(mg/l)

	Pb	Cd
水洗処理	25.4	0
酸洗処理	8.4	3.3

(6) 熱処理試験

熱処理を行った結果を以下の図16に示す。

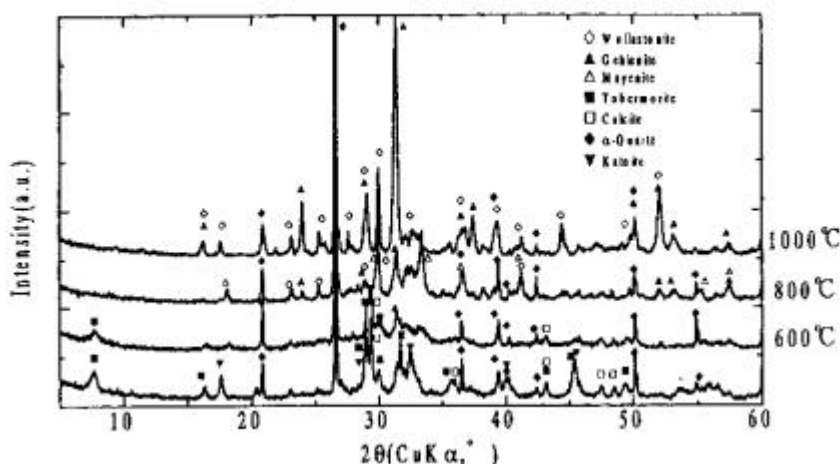


図16. 水熱生成物の熱処理試験

同定された鉱物は、Wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Mayenite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), Tobermorite ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$), Calcite (CaCO_3), α -Quartz (SiO_2) および Katoite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_3$) であった。

炭酸カルシウムが同定されたのは、未反応の消石灰（焼成品では生石灰）が炭酸化したためであると考えられる。

4. まとめ

焼却灰、石英、消石灰での水熱合成は $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比で0.15までが、合成条件の限界であると考えられる。トバモライトの生成は高アルカリ域では、最初の2時間で反応が進む。

鉛やカドミウムといった重金属類が、溶質から検出された。これは、トバモライト中の Ca イオンが置換するためであると考えられる。また、 $\text{pH}14$ では溶媒中に重金属類の溶出があった。

焼却灰を洗浄したところ Pb の溶出は、蒸留水でおこなった方が多く、 Cd の溶出は塩酸で行った方が多かった。