

一般焼却灰の水熱合成による無害化資源化技術の開発 (第2報)

稲垣 順一*, 岡本 康男*, 服部 正明**, 日比野 剛***

Development of Harmlessness and Recycling of the Incinerator Fly Ash with Hydrothermal Method (2nd Report)

by Jun-ichi INAGAKI, Yasuo OKAMOTO, Masaaki HATTORI and Tsuyoshi HIBINO

Tobermorite was hydrothermally synthesized from the incinerator fly ash with quartz and calcium hydroxide in various conditions. When the tobermorite was synthesized in a solution that contains heavy metals (Pb), heavy metals were infiltrated in its structure. In this experiment, the concentration of Pb was decreased from 1% (as $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) to 0.2ppm.

It was found that Smectite (montmorillonite) was able to synthesize from incinerator fly ash and aluminum dross waste with silica sand in hydrochloric acid solution. However, heavy metals were included in that smectite.

key words : tobermorite, smectite, hydrothermal synthesis, incinerator fly ash, aluminium dross waste

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。

そこで、本開発事業では、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、一般焼却灰の飛灰をオートクレーブ処理して、クローズドな環境で比較的低い温度でトバモライト及びスメクタイトを水熱合成することにより、無害化・資源化する技術を開発することを目指した。

2. 実験方法

2. 1 トバモライトの水熱合成

2000mlステンレス製オートクレーブ容器に、表1に示すようにAl/(Al+Si)のモル比が0.1の試料に対し、溶媒/溶質比(以下、L/S比)が5,10,20,40,80になるように蒸留水を入れてスラリーを調整し、水熱合成を実施した。容器に対する容積率は75%、Ca/(Al+Si)のモル比は0.8に固定した。スラリーのpHは、調整された出発原料を分散させた時のpHのまま、反応開始前のpHは12.48であった。

表1 溶質の調合

Al/(Al+Si)	Si	Al	Ca
0.1	1.71	0.19	1.52

合成は、220℃まで、昇温時間200℃/hで行い、所定温度で2時間保持し、反応終了後自然空冷により冷却した。昇温および温度保持中は、毎分500回転で連続攪拌した。L/S=20については、合成温度を200,220,240℃の3水準について実験を行い、さらにメチルアルコールを5%添加した系についても行った。

* 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

*** 窯業センター伊賀分場

反応生成物は、炭酸化を防ぐため、窒素ガスをフローしながらブフナー漏斗による吸引濾過(-0.5MPa)を行い、蒸留水で十分洗浄した後、凝集を防ぐために無水エチルアルコールでさらに洗浄を行い、30℃の真空中で乾燥させ、X線回折装置によるトバモライト結晶生成率の測定、蛍光X線分析装置による化学分析、電子顕微鏡観察用試料に供した。濾液は原子吸光光度計による有害物の定量用に保存した。

合成されたトバモライトは、蛍光X線分析装置により、ガラスビード法による定量分析およびファンダメンタルパラメータ法(以下、FP法)による定性定量分析を行ったほか、構造中の有害物を定量するため、JIS R 5202(ポルトランドセメントの化学分析方法)と同様、過塩素酸脱水を行った試料を1+1塩酸で溶解して二酸化けい素と分離した濾液を用い、原子吸光分析用試料に供した。

吸引濾過を行った濾液は、100mlを分取し、蒸発乾固した後、硝酸酸性として2倍濃縮して、原子吸光分析により有害物の定量を行った。

合成されたトバモライト5gを、200mlの蒸留水を入れたビーカー中でスターラーを使って分散させ、炭酸ガスを1.5kg/cm²、300ml/minの流量で導入し、20時間反応させ、炭酸化を行った。炭酸化されたトバモライトは、X線回折測定、

蛍光X線分析装置による定量分析、原子吸光光度計による有害物の分析に供した。

2. 2 スメクタイトの水熱合成

2. 2. 1 天然原料によるスメクタイトの合成

焼却灰、アルミドロスに、石英分として伊勢珪砂、鳥屋根珪石及び伊賀焼工業組合土(以下、伊賀工組土)を原料として加え、スメクタイトの合成を試みた。スメクタイト組成(Ca_{0.2}(Al_{5/3}Mg_{1/3})Si₄O₁₀(OH)₂·xH₂O)にできるだけ近くなるように、原料を組み合わせて調合した。各原料の化学分析値、主要鉱物および原料混合物の混合比等を表2~5に示す。

各原料混合物は、らいかい機で3時間湿式細磨した後、乾燥させてから水熱処理を行った。ただし、最も簡単な混合物であるNo.1は、原料を乾燥、粉碎して80メッシュの篩を通過させたものを混合して使用した。

水熱処理は22mlテフロン製容器に、溶質溶媒比20(L/S=20)となるように溶媒として蒸留水10g、溶質として原料混合物0.5g(No.1の場合はL/S=4となるように2.5g)を入れ、ステンレスジャケットに封入して行った。処理温度230℃において、1,3,5,10日間処理した。

水熱処理により得られた試料は吸引濾過を行い、蒸留水で十分洗浄を行った後、80℃で乾燥し、X線回折測定により生成相を観察した。

表2 原料の化学分析値(蛍光X線定量分析)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Ig.loss	Total
焼却灰	28.35	19.47	4.59	1.45	23.74	7.82	2.11	0.87	0.12	7.63	96.15
アルミドロス	8.95	77.93	1.38	0.35	1.02	5.18	1.56	0.84	0.16		97.37
伊賀工組土	62.95	22.78	1.68	0.51	0.48	0.20	0.51	1.83	0.01	8.43	99.38
伊勢珪砂	74.96	13.40	1.09	0.08	0.49	0.08	2.25	4.61	0.06	3.32	100.34
鳥屋根珪石	93.84	3.24	0.15	0.10	0.03	tr.	0.13	1.87	0.01	0.30	99.67

単位: wt%

表3 原料の化学分析値(蛍光X線定性分析,FP法)

	Cl	SO ₃	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	PbO	BaO	Hg	As	Cd	F
焼却灰	7.41	2.47	0.25	0.42	0.08	0.07	-	-	-	tr.	0.33
アルミドロス	5.60	0.65	0.39	0.36	0.06	0.03	-	-	-	tr.	1.37

単位: wt%, "-"は検出せず

表4 原料の主要構成鉱物

焼却灰	α-石英, 非晶質シリカ, NaCl, KCl, NaOH
アルミドロス	金属Al, 窒化アルミニウム, コランダム, スピネル, α-石英
伊賀工組土	カオリナイト, α-石英, カリ長石, ソーダ長石
伊勢珪砂	非晶質シリカ, α-石英
鳥屋根珪石	α-石英, カリ長石, カオリン鉱物

表5 原料混合物の混合比, L/S比

表5 原料混合物の混合比, L/S比

	3A	3B	4A	4B	No.1	スメクタイト
焼却灰	8	9	7	9	20	
アルミドロス	38	46	37	43	20	
伊賀工組土			9	11	60	
伊勢珪砂	55		46			
鳥屋根珪石		46		38		
CaO(mol)	0.22	0.20	0.22	0.21	0.47	0.20
Al ₂ O ₃ (mol)	1.98	1.68	2.03	1.71	1.63	1.67
MgO(mol)	0.33	0.33	0.33	0.32	0.34	0.33
SiO ₂ (mol)	4.05	4.05	4.02	3.99	3.76	4.00
L/S比	20	20	20	20	4	

スメクタイトはCa_{0.2}(Al_{5/3}Mg_{1/3})Si₄O₁₀(OH)₂·xH₂Oとして計算

2. 2. 2 アルミドロス, 焼却灰単体の水熱処理
アルミドロスのアルミニウム源としての有効性を確認するため, 単体での水熱処理を行い, X線回折測定により結晶相の変化を調査した.

アルミドロス及び焼却灰は強い塩基性を示す. 処理条件のうち, 溶媒のpH値を変化させるために, 所定濃度のHCl溶液を溶媒として使用し, 水熱処理を行った.

アルミドロス0.7g, 溶媒として蒸留水, 0.1, 0.2及び0.5N-HCl溶液それぞれ14gを22mlテフロン製容器に入れ, 230°C, 3日間処理した.

また, 焼却灰についてもアルミドロスと同様の条件で水熱処理を行い, 結晶相の変化を調査した.

2. 2. 3 焼却灰-アルミドロス-伊勢珪砂系の水熱処理

溶媒としてHCl溶液を使用することにより, アルミドロスがアルミニウム源として有効であることが確認できたので, 焼却灰-アルミドロス-伊勢珪砂の3成分系でモンモリロナイトの合成を行った.

原料混合物はらいかい機で3時間湿式細磨した後に十分乾燥させたものを調製し, 原料混合物の調合により溶媒のHCl濃度を变化させた. 図1に原料混合物の調合範囲及び溶媒としたHCl溶液濃度を示す.

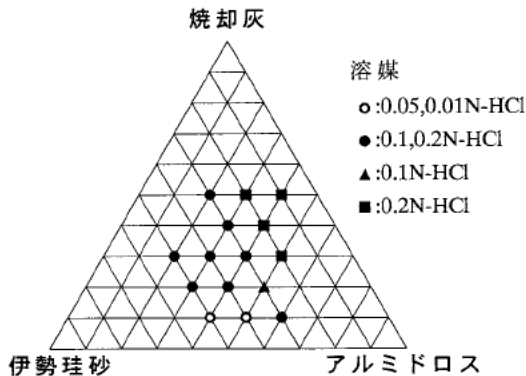


図1 原料混合物の調合範囲、溶媒濃度

原料混合物0.7g, 溶媒14gを22mlテフロン製容器に入れ, 230°C, 3日間水熱処理を行った. 水熱処理物は吸引濾過, 蒸留水による洗浄を行った後, 80°Cで乾燥させ, X線回折測定により生成相を観察, 比較した.

230°C処理の結果から, モンモリロナイト生成量の多かった試料を2点選択し, 280°C, 3日間の水熱処理を行い, モンモリロナイトが多量に生成することを確認した. この2点から, さらに原料混合物を1点を選択し, 2000mlのステンレ

ス製オートクレーブ容器による水熱合成を行った.

また, 選択した原料混合物1点について, 収集効率を高めるため, 処理時間, 溶質溶媒比を変えて水熱処理を行い, 処理条件を検討した.

2. 3 ケイカル板の作製

一般焼却灰, 消石灰, 福島珪石をCa/Si=0.8, Al/(Al+Si)=0.10となるように調合した. これに水分量(含水量として)が15, 20, 25, 30%となるように水を加え, 万能混合攪拌機により10分間混合攪拌した. このペーストを内寸が70×30×10mmの木型にて成形し, 80°C, 湿度98%において蒸気養生を行った後, 180, 200, 220°Cにおいて水熱処理を行った. これを真空乾燥した後, 比重と3点曲げ強度の測定を行った.

2. 4 鉛溶液中での水熱処理

Ca/Si=0.8に調整した消石灰, 福島珪石混合物0.75gに対して0.1, 1wt%硝酸鉛溶液を15ml(L/S=20)加え, 220°Cにおいて2時間水熱処理を行った. 冷却後, 生成物を濾過, 真空乾燥し, X線回折装置を用いて生成物の同定を行った.

次に, 一般焼却灰, 消石灰, 福島珪石をCa/Si=0.8, Al/(Al+Si)=0.10となるように調合し, これを0.1~3%硝酸鉛溶液中(L/S=20)で220°C, 2時間水熱処理を行った. 生成物を濾過, 真空乾燥後, X線回折装置を用いて同定を行った. また, ろ液は, 蒸発乾燥後, 0.1N硝酸で50mlに希釈し, 原子吸光分析により鉛の定量分析を行った.

3. 結果および考察

3. 1 トバモライトの水熱合成

L/S比の異なる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. 図2に, L/S比の異なるトバモライトの生成率の変化を示す.

L/S比を変化させても, (002)および(220)の両面とも生成率に大きな変化は見られなかった. 第1報¹⁾で報告した結果と併せて, トバモライトの生成率には, pHや合成時間は大きく貢献するが, トバモライトの合成に必要な水分量が得られる場合, L/S比は生成率に影響を与えないことがわかった.

表6にL/S比の異なる合成条件で生成されたトバモライトの比表面積の測定結果を示す. 表6から, L/S比を変えても生成するトバモライトの比表面積には影響がないことが確認された.

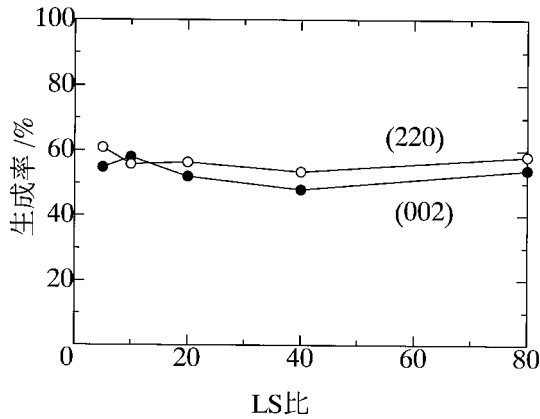


図2 L/S比を変化させたトバモライトの生成率

表6 L/S比の異なるトバモライトの比表面積

L/S	80	40	20	10	5
比表面積	46.94	53.54	48.38	49.87	49.39

単位: m²/g

表7にL/S比の異なる合成条件で生成されたトバモライトの分析結果を示す。また、表8に合成後のpH, 原子吸光分析により測定したトバモライト中および溶媒中のPbおよびCdの分析結果を示す。

表7および表8から、L/S比を変えても生成するトバモライトの組成には影響が無く、有害物はCaイオンと置換してトバモライト中に取り込まれることが確認された。また、L/S比を変化させた場合でも、合成後のpHはほとんど変化がなかった。

表7 L/S比の異なるトバモライトの分析結果

L/S	80	40	20	10	5
SiO ₂	43.49	42.25	42.00	42.73	43.12
Al ₂ O ₃	7.67	8.01	8.16	7.73	7.28
Fe ₂ O ₃	1.30	1.93	2.06	1.57	1.32
TiO ₂	0.58	0.61	0.62	0.58	0.57
MnO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
CaO	32.60	32.57	32.22	32.10	32.54
MgO	4.59	4.69	4.53	4.42	4.40
Na ₂ O	0.14	0.19	0.20	0.25	0.17
K ₂ O	0.35	0.41	0.55	0.67	0.69
P ₂ O ₅	0.87	0.93	0.93	0.87	0.80
SO ₃	0.29	0.41	0.43	0.44	0.42
PbO	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
ZnO	0.16	0.15	0.15	0.16	0.15
CuO	0.14	0.06	0.07	0.09	0.09
MoO ₃	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09
Cr ₂ O ₃	0.08	0.06	0.05	0.05	0.03
NiO	0.02	0.05	0.02	0.02	0.02
SrO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
Cl		0.19	0.23		0.15

単位: wt%

表8 L/S比の異なるトバモライト中の有害物の分析結果

L/S比	pH	Pb(ppm)		Cd(ppm)	
		合成品	ろ液	合成品	ろ液
80	10.34	2.120	0.010	0.033	0.000
40	10.12	2.280	0.020	0.031	0.000
20	10.49	2.200	0.000	0.032	0.000
10	10.27	2.270	0.000	0.032	0.001
5	9.72	2.260	0.000	0.031	0.000

表9にL/S比の異なる合成条件で生成されたトバモライト中の残留ダイオキシン量を示す。表9からL/S比を変化させた場合でも、残留ダイオキシン量はほとんど変化がなかった。

表9 L/S比の異なるトバモライト中の残留ダイオキシン量

L/S比	80	40	20	10	5
毒性等量	11	17	13	26	18

単位: ng-TEQ/g

図3に合成温度を変化させた場合のトバモライトの生成率を示す。温度の変化を与えた場合、第1報¹⁾で行った25mlの小型容器による水熱合成実験で合成時間を変化させた場合同様、生成率に大きな影響を及ぼすことがわかった。

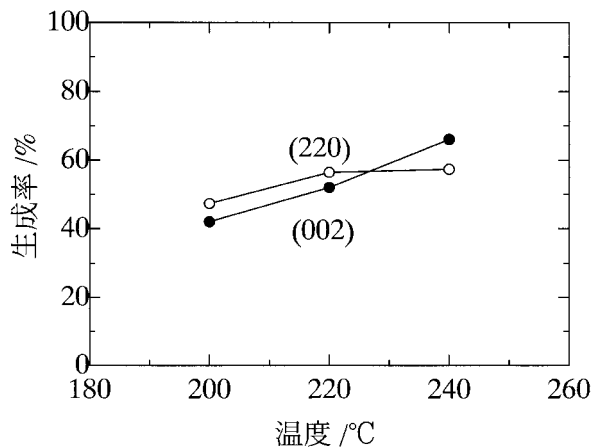


図3 温度によるトバモライトの生成率の変化

表10に合成温度の異なる条件で生成されたトバモライトの分析結果を示し、表11に合成後のpH, 原子吸光分析により測定したトバモライト中及び溶媒中のPb, Cdの分析結果を示し、表12にトバモライト中の残留ダイオキシン量を示す。また、表13にトバモライトの比表面積の測定結果を示す。

表13から，合成温度を変化させた場合でも，トバモライトの組成の変化は見られなかった．表11から，PbやCdのような有害物イオンは，トバモライトの組織中に取り込まれ，溶媒中には検出されなかった．また，表12，13から合成温度の変化は，比表面積や残留ダイオキシン量に影響を及ぼすことがわかった．

図4に220 で合成，図5に240 で合成したトバモライトのSEM像を示す．全ての場合において，1次粒子(a) (×5000)は，10μm程度のトバモライト特有のカードハウス状であり，これが凝集して50μm程度の2次粒子(b)(×1000)を形成している．1次粒子は，240 で合成した場合(図5)のほうがよく成長していることが観察される．

表10 合成温度の異なるトバモライトの分析結果

temp	200°C	220°C	240°C
SiO ₂	42.37	42.00	42.50
Al ₂ O ₃	7.66	8.16	7.95
Fe ₂ O ₃	1.68	2.06	1.55
TiO ₂	0.59	0.62	0.59
MnO	0.04	0.04	0.04
CaO	32.51	32.22	32.58
MgO	4.48	4.53	4.49
Na ₂ O	0.18	0.20	0.16
K ₂ O	0.39	0.55	0.63
P ₂ O ₅	0.86	0.93	0.90
SO ₃	0.48	0.43	0.42
PbO	0.06	0.06	0.07
ZnO	0.15	0.15	0.15
CuO	0.07	0.07	0.06
MoO ₃	0.09	0.09	0.09
Cr ₂ O ₃	0.04	0.05	0.06
NiO	0.02	0.02	0.02
SrO	0.02	0.01	0.01
Cl	0.21	0.23	0.19

単位:wt%

表11 合成温度の異なるトバモライト中の有害物の分析結果

	pH	Pb(ppm)		Cd(ppm)	
		合成品	ろ液	合成品	ろ液
ORG	10.49	2.200	0.000	0.032	0.000
Me-OH	10.38	2.480	0.000	0.032	0.001

表12 合成温度の異なるトバモライト中の残留ダイオキシン量

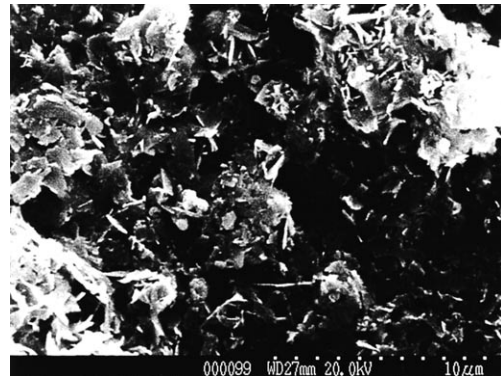
temp	200°C	220°C	240°C
毒性等量	19	13	10

単位:ng-TEQ/g

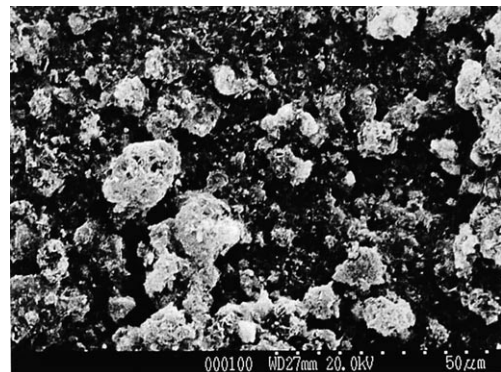
表13 合成温度の異なるトバモライトの比表面積

temp	180°C	200°C	220°C	240°C
比表面積	93.22	59.72	48.38	42.06

単位:m²/g

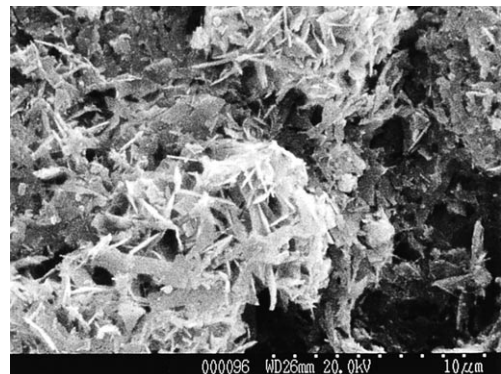


(a) × 5000

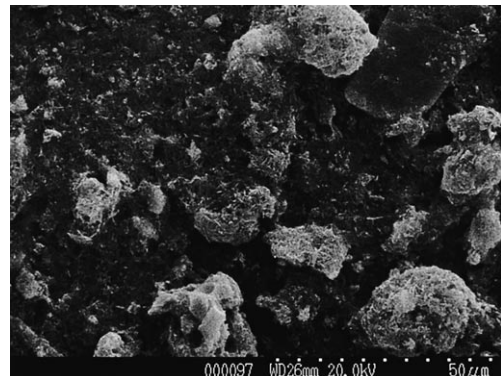


(b) × 1000

図4 220 合成トバモライト



(a) × 5000



(b) × 1000

図5 240 合成トバモライト

表14にメチルアルコールを5%添加して、220で水熱合成をした結果を示し、表15に合成後のpH,原子吸光分析により測定したトバモライト中および溶媒中のPbおよびCdの分析結果を示す。また、表16に合成後のトバモライト中の残留ダイオキシン量を示す。

表14 メチルアルコールを添加したトバモライトの分析結果

	ORG	Mt
SiO ₂	41.997	42.531
Al ₂ O ₃	8.165	7.791
Fe ₂ O ₃	2.060	1.742
TiO ₂	0.616	0.591
MnO	0.045	0.040
CaO	32.218	32.535
MgO	4.532	4.517
Na ₂ O	0.203	0.173
K ₂ O	0.550	0.508
P ₂ O ₅	0.929	0.878
SO ₃	0.428	0.475
PbO	0.060	0.067
ZnO	0.152	0.150
CuO	0.068	0.067
MoO ₃	0.091	0.088
Cr ₂ O ₃	0.050	0.036
NiO	0.019	0.016
SrO	0.013	0.016
Cl	0.227	0.213

単位:wt%

表15 メチルアルコールを添加したトバモライト中の有害物の分析結果

	pH	Pb(ppm)		Cd(ppm)	
		合成品	ろ液	合成品	ろ液
ORG	10.49	2.200	0.000	0.032	0.000
Me-OH	10.38	2.480	0.000	0.032	0.001

表16 メチルアルコールを添加したトバモライト中の残留ダイオキシン量

	ORG	Mt
毒性等量	13	22

単位:ng-TEQ/g

メチルアルコールの添加効果は、還元効果であるが、トバモライトの組成にはほとんど変化が得られなかった。有機系塩素化合物であるダイオキシン類の分解には効果があると考えられるが、合成温度が低いためにほとんど影響を及ぼさなかった。さらに高い温度域での検証を行う必要がある。

図6に炭酸化を実施したトバモライトのX線回折パターンによる結晶相の変化を示す。1.1nmトバモライト(a)が、20時間炭酸化を行うことにより、-石英およびカルサイト(b)になることが

わかった。また、カルサイトを除去するため、1+1塩酸で洗浄を行ったものを(c)に示す。(a)で若干のカルサイトが認められるのは、空気中の二酸化炭素とトバモライトが反応したためであり、(b)および(c)で-石英が認められるのは、炭酸化する前のトバモライトの生成率が50%程度のため、出発原料に利用した石英のうち、未反応のものが検出されたためであると考えられる。(c)では、炭酸化が進行しシリカゲルが生成していることが確かめられた。

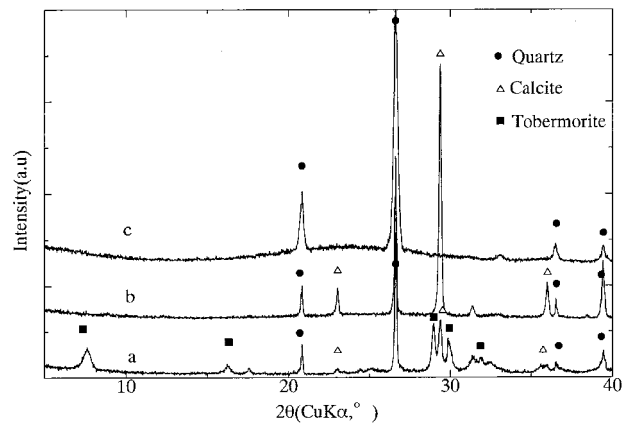


図6 炭酸化トバモライトの結晶相

表17, 18に炭酸化トバモライトの化学分析結果と有害物を分析した結果を、表19に比表面積の結果を示す。

炭酸化を実施すると(carb), 組成が大きく変化するため、表17のようにSiO₂やCaOが減少していることが確認された。PbやCdが同時に検出されたが、これらはトバモライトの組織中でなく、炭酸化物として同時に存在しているものと考えられる。

また、炭酸化トバモライトと同時に析出する炭酸カルシウムを除くため、塩酸による洗浄を行うと(wash), PbやCdといったトバモライト組織中に取り込まれていた有害イオンが炭酸カルシウムと一緒に溶出し、残ったシリカゲルからは検出されなかった。

洗浄したシリカゲルの分析を行ったときにAlが検出されたが、これは合成されたトバモライトのSiとAlが連続固溶しているため、炭酸化を行ってもシリカゲルの組織と一緒に残ったものであると考えられる。また、洗浄したシリカゲルの比表面積の値が大きくなっているが、これから炭酸カルシウムが溶出し、残ったシリカゲルが多孔質になっていることがわかる。

表17 炭酸化バモライトの分析結果

L/S	20	carb	wash
SiO ₂	42.00	39.37	83.83
Al ₂ O ₃	8.16	6.53	1.53
Fe ₂ O ₃	2.06	0.69	0.82
TiO ₂	0.62	0.54	1.10
MnO	0.04	0.03	0.02
CaO	32.22	29.24	0.43
MgO	4.53	3.69	0.70
Na ₂ O	0.20	0.00	0.00
K ₂ O	0.55	0.22	0.13
P ₂ O ₅	0.93	0.66	0.01
SO ₃	0.43	0.15	0.00
PbO	0.06	0.08	0.00
ZnO	0.15	0.16	0.03
CuO	0.07	0.08	0.03
MoO ₃	0.09	0.10	0.08
Cr ₂ O ₃	0.05	0.04	0.03
NiO	0.02	0.02	0.01
SrO	0.01	0.02	0.00
Cl	0.23	0.00	0.00

単位:wt%

表18 炭酸化バモライトの有害物の分析結果

	Pb(ppm)		Cd(ppm)	
	合成品	ろ液	合成品	ろ液
ORG	2.200	0.000	0.032	0.000
炭酸化	1.020	0.000	0.170	0.002
洗浄後		2.070		0.031

表19 炭酸化バモライトの比表面積測定結果

L/S	20	wash
比表面積	48.38	289.80

単位:m²/g

以上の結果から、炭酸化を除き、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Si⁴⁺→Al³⁺置換されている場合には、電気的に不安定になるため、Na⁺やK⁺イオンが入ったり、層間のCa²⁺イオンの交換が容易に起こるためであると考えられる。PbやCdを除くための有効な手段は、炭酸化を行ってトバモライトの組織中からこれらのイオンを取り除かなければならないことが判明した。

- 3. 2 スメクタイトの水熱合成
 - 3. 2. 1 天然原料によるスメクタイトの合成
- 図7に原料混合物および水熱処理後のX線回折パターンを示す。

No.1では、水熱処理により六方晶アノーサイト(Omisteinbergite, hex-CaAl₂Si₂O₈)が析出し、スメクタイト(モンモリロナイト)の生成は認められなかった。1日間処理を行った試料と10日間処理を行った試料の結晶相はほとんど同じ

であり、処理時間による生成物の変化は認められない。このことから六方晶アノーサイトは水熱処理の比較的早い段階で析出したものと考えられる。そこで、水熱処理温度を230℃のままとし、溶質溶媒比を20に変え、原料混合物を3段階(80メッシュ通過, 200メッシュ通過, らいかい機による湿式細磨3時間)の粒度で水熱処理を行ったところ、いずれの場合も3時間の処理により六方晶アノーサイトの析出が確認された。

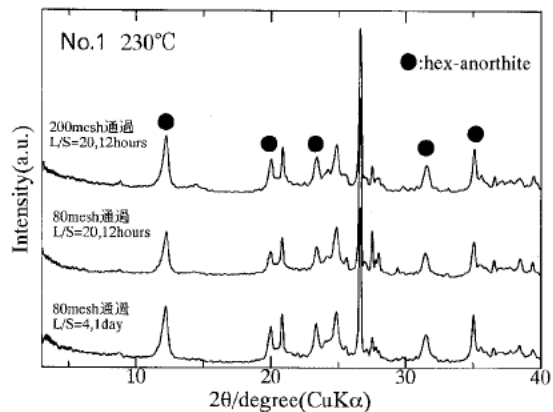
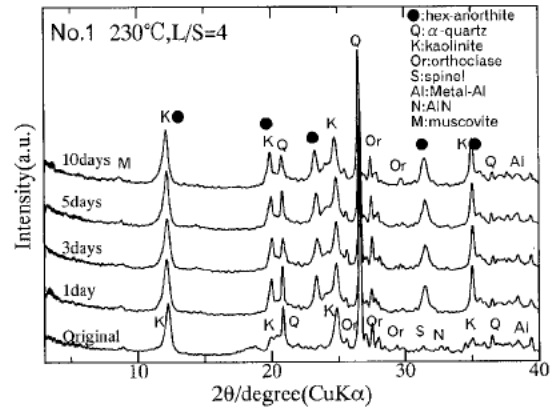


図7 水熱処理前後のX線回折パターン

図8に珪石分として伊勢珪砂または鳥屋根珪石を使用した試料における水熱処理前後のX線回折パターンを示す。

非晶質シリカとα-石英を主成分とする伊勢珪砂を使用した3A,4Aの系では、モンモリロナイトと思われる鉱物の生成が認められた。しかし、X線回折パターンからわかるように、10日間処理を行ってもごくわずかしかな生成できていない。モンモリロナイトのアルミナ源として使用したアルミドロスに注目すると、窒化アルミニウム(AlN)のピークの消滅が認められるものの、金属アルミニウム、スピネル、コランダム等の鉱物が未反応で残っている。アルミドロスの原料としての有効性、水熱処理条件の再検討が必要と考えられる。

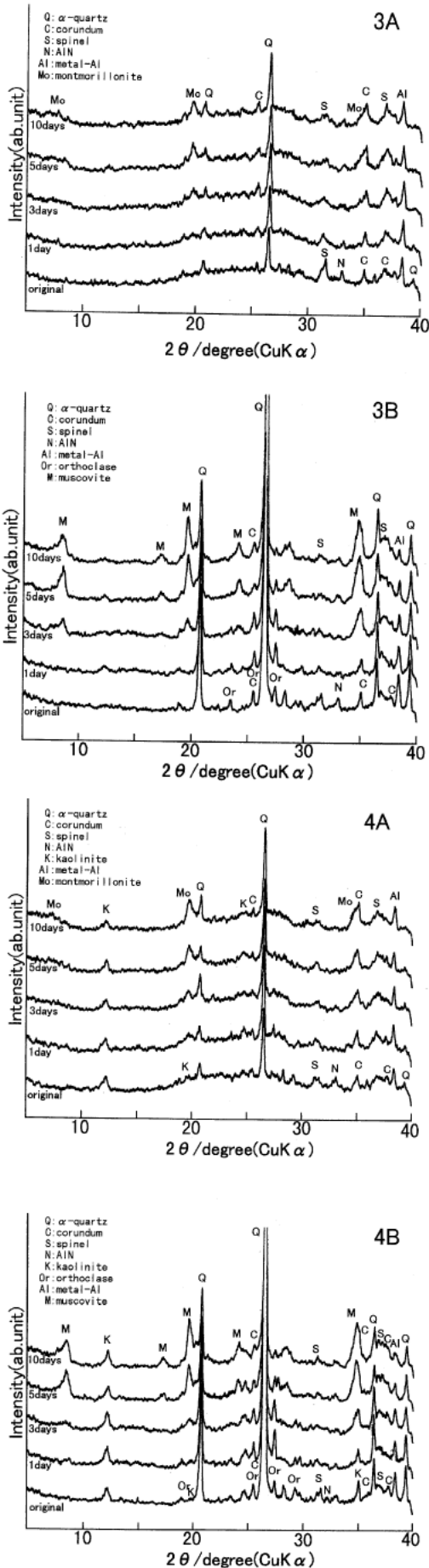


図8 水熱処理前後のX線回折パターン

結晶性の高いα-石英を主成分とする鳥屋根珪石を使用した3B,4Bの系では、スメクタイト鉱物の生成は認められず、雲母類のマスコバイトの析出が確認された。マスコバイトの析出した要因として、鳥屋根珪石、伊賀工組土に含まれるカリ長石が水熱処理によって分解されて析出したことが予想されるが、詳細については不明である。

3. 2. 2 アルミドロス、焼却灰単体の水熱処理
 図9にアルミドロス単体の水熱処理物のX線回折パターンを示す。

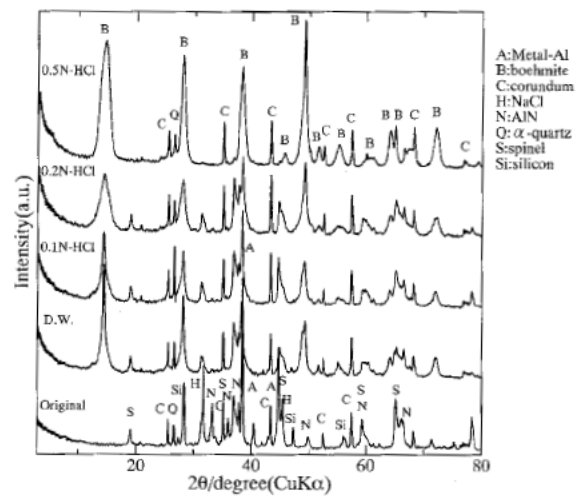


図9 アルミドロス単体の水熱処理物のX線回折パターン

蒸留水を溶媒とした水熱処理により、窒化アルミニウムのピークが消滅し、金属アルミニウムのピークも著しく減少し、ベーマイトの鋭いピークが出現していることがわかる。また、可溶成分のNaClのピークも消滅している。

HCl溶液を溶媒とした場合も同様に、窒化アルミニウム、金属アルミニウムのピークが消滅し、ベーマイトのピークが現れているが、HCl溶液濃度が高くなるにつれてピークが高く、ブロードになっている。アルミドロスは水に分散させた場合、窒化アルミニウムや可溶成分により溶液が強い塩基性を示す。HCl溶液による中和作用および水熱処理によりアルミドロスの分解が進んだものと考えられる。溶媒を酸性にすることにより、アルミドロスがアルミナ源として有効であることが確認できた。

焼却灰を水熱処理した場合のX線回折パターンを図10に示す。

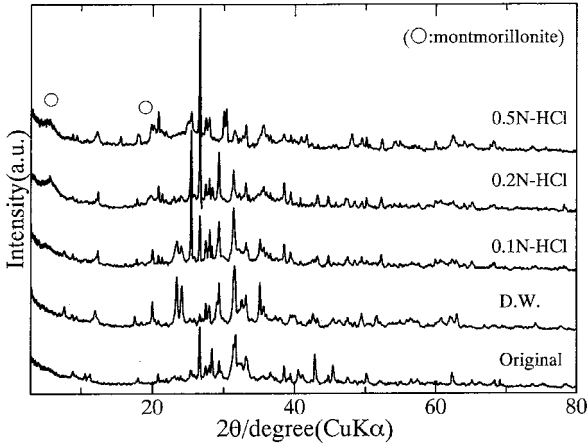


図10 焼却灰単体の水熱処理物のX線回折パターン

図10 焼却灰単体の水熱処理物のX線回折パターン

焼却灰も強い塩基性を示し、溶媒のHCl溶液濃度を変えることによって水熱処理後の結晶相が変化している。0.2N以上の濃度ではモンモリロナイトと思われるピークが現れている。その他の結晶相は、焼却灰自体の段階から同定できていない結晶相があり、水熱処理後の試料についてもほとんど同定できていない。

3. 2. 3 焼却灰-アルミドロス-伊勢珪砂系の水熱処理

230 における水熱処理を行った結果、モンモリロナイトの生成量が多かった試料のX線回折パターンを図11に示す。なお、試料名は焼却灰-アルミドロス-伊勢珪砂の調合比率で表す。これらの内から、モンモリロナイトの(001),(020),(110)面が発達している原料混合物として2-3-5,3-2-5を選択し、280℃, 3日間の水熱処理を行った。水熱処理後の試料のX線回折パターンを図12に示す。この2点をさらに比較し、モンモリロナイト

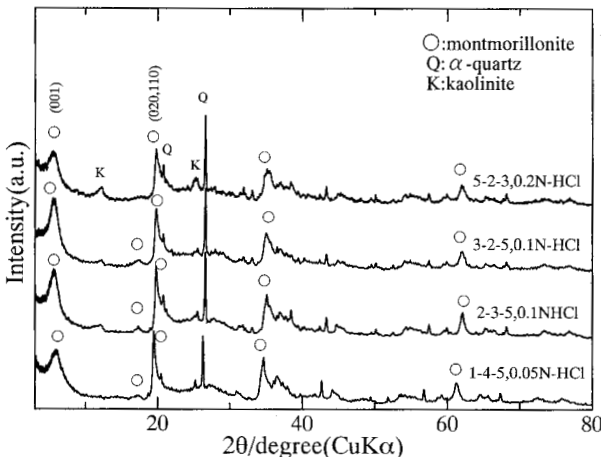


図11 230 における水熱処理物

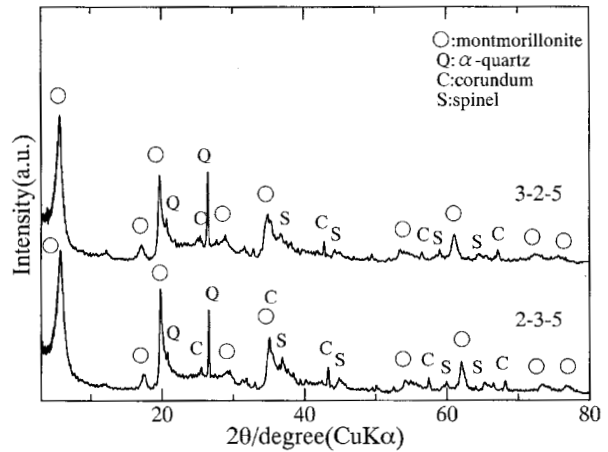


図12 280 における水熱処理物

トの各ピークがよく発達している2-3-5を選択し、収率向上のための合成条件の検討を行った。

収率向上のため、水熱処理温度280℃, 0.1N-HCl溶液を溶媒として溶質溶媒比20とし、処理時間を3,2,1日間, 12,6時間と順次短縮して処理を行った。280℃, 3日間処理物を基準物としてX線回折パターンを比較した結果、1日間処理で3日間処理物と同程度にモンモリロナイトが生成できることがわかった。さらに、溶質溶媒比を10とし、溶媒に0.1,0.2N-HCl溶液を使用し、280℃, 1日間水熱処理を行った。その結果、0.2N-HCl溶液を使用した場合に基準物に近い生成量が得られることがわかった。これらの試料のX線回折パターンを図13に示す。

これらの結果より、原料混合物2-3-5を70g、溶媒として0.1N-HCl溶液1400g (溶質溶媒比20)を2000mlオートクレープに入れ、280℃で1日及び3日間水熱処理を行った。これらのX線回折パターンを図14に示す。水熱処理後の試料の主要鉱物はモンモリロナイトで、他に石英、コランダム、スピネルなどが含まれている。また、試料の定性分析、溶媒中の重金属類の定性分析を行った結果を表20, 21にそれぞれ示す。水熱処理物および溶媒の両方にPb,Cdをはじめとする有害金属類が微量ではあるが含まれている。

今回の研究では、モンモリロナイトの合成はできたが、無害化技術について取り組むまでには至らなかった。水熱処理によって合成したモンモリロナイトを資源として使用するには、有害金属類の固定方法や溶媒中への濃縮などの無害化技術について引き続き検討していく必要がある。

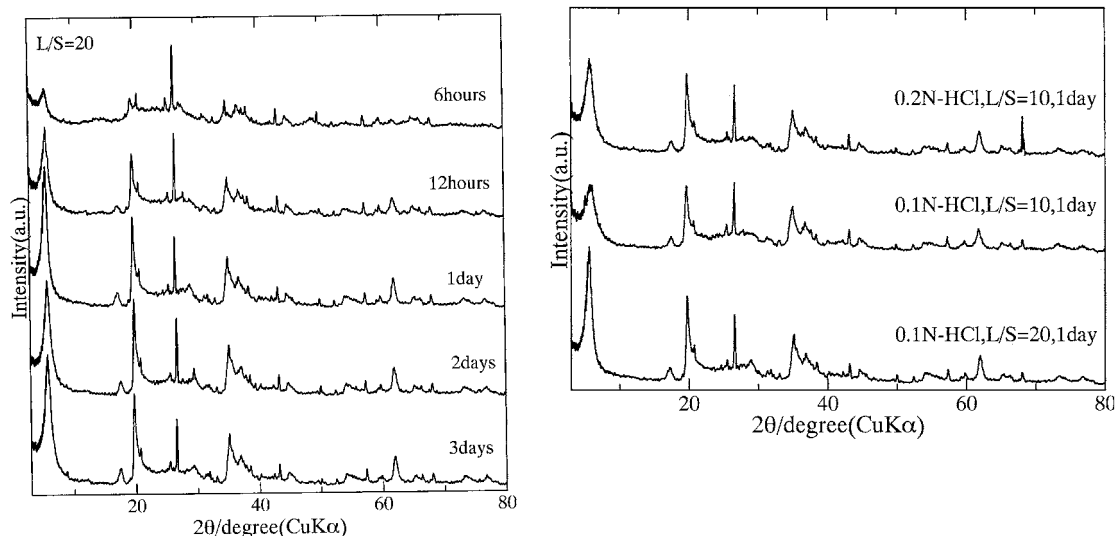


図13 水熱処理時間を変化させた試料のX線回折パターン(280 処理)

表20 水熱処理物の化学分析値
(蛍光X線定性分析,FP法)

	1日処理物	3日処理物
SiO ₂	51.87	52.85
Al ₂ O ₃	41.82	39.86
CaO	1.29	1.71
MgO	1.48	1.69
Fe ₂ O ₃	1.39	1.61
TiO ₂	0.60	0.58
K ₂ O	0.44	0.58
P ₂ O ₅	0.43	0.42
CuO	0.17	0.17
ZnO	0.11	0.15
PbO	0.06	0.06
Cr ₂ O ₃	0.06	0.06
NiO	0.07	0.05
SO ₃	0.05	0.05
BaO	0.04	0.04
Na ₂ O	0.05	0.05
MnO	0.03	0.04

単位: wt%

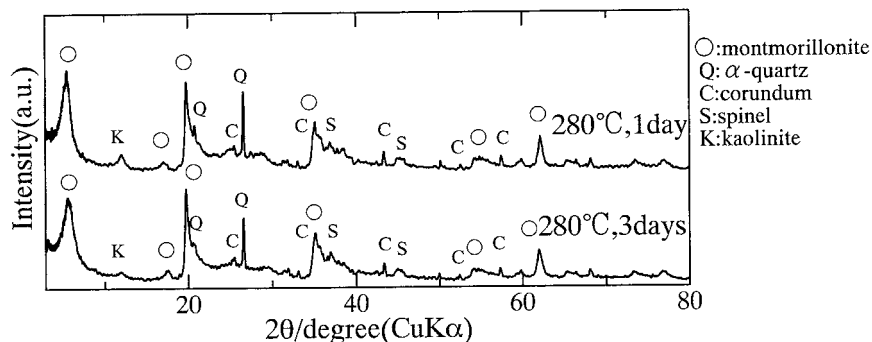


図14 2000mlオートクレーブ容器による試料(2-3-5)の水熱処理結果

表21 水熱処理後の溶媒の分析結果
(ICP: プラズマ発光分析, AA: 原子吸光分析)

	ICP											AA	
	Hg	As	Se	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ba	Pb	Cd	Pb	Cd
1日処理物	-	-	-	**	-	***	*	**	***	*	**	1.85	0.45
3日処理物	-	-	-	**	-	***	*	**	***	-	**	0.35	0.47

ICP: *は検出されたもの, "-"は検出限界以下を示す. AA: 単位m

3. 3 ケイカル板の作製

図15および図16に、水分量及び反応温度の変化による水熱養生後のケイカル板の単位容積

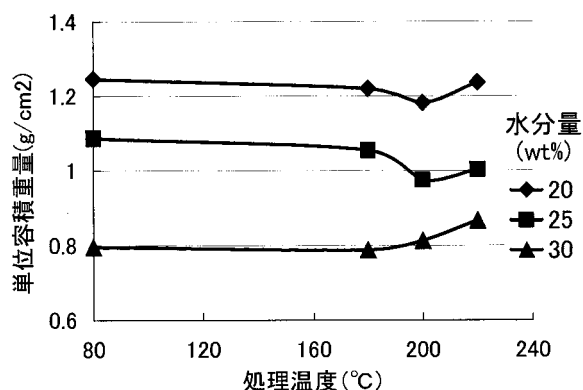


図15 処理温度と単位容積重量

重量および曲げ強度試験結果を示す。水分量を15wt%とした時、反応に必要な水分量が得られないため、固化しなかった。

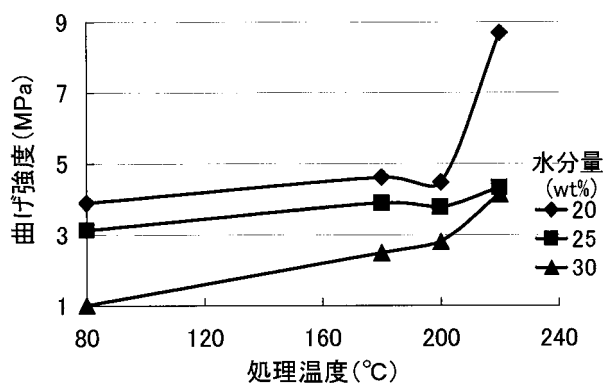


図16 処理温度と単位容積重量

3. 4 鉛溶液中での水熱処理について

0.1wt%硝酸鉛溶液では、処理物中にはトバモライトと未反応のSiO₂のみが確認された。

1wt%硝酸鉛溶液では、処理物中にトバモライトと未反応のSiO₂以外に、2CaO・PbO₂と思われる化合物が確認された。

3wt%硝酸鉛溶液中ではトバモライトの生成は確認できなかった。X線回折パターン上には多くのピークが見られるが、同定はできなかった。濾液中のPb濃度を表22に示す。

表22 濾液中のPb濃度

220°C, 2h水熱処理結果					
処理前Pb(NO ₃) ₂ 濃度(wt%)	0.1	0.5	1	2	3
処理後Pb濃度(ppm)	0.053	0.489	0.232	0.331	0.474
常温処理結果					
処理前Pb(NO ₃) ₂ 濃度(wt%)			1		3
処理後Pb濃度(ppm)			238.25		363.05

4. まとめ

水熱合成技術を利用し、一般焼却灰の飛灰の無害化資源化技術について検討を行った。また、その適用の可能性についても、企業の所有するパイル養生用大型オートクレーブを使って検討を行った。

飛灰の水熱合成では、ケイ酸カルシウム系鉱物であるトバモライトの合成を行い、その生成時において、飛灰中に含まれる重金属類は、アルカリ領域で合成すれば、その組織中に入り込むため、溶液中に溶出されないことが明らかになった。

さらに、トバモライトに重金属が取り込まれることから、重金属を含む溶液中でトバモライト(C-S-H)を合成することにより、高濃度の重金属溶液でも処理することが可能であり、生成品

に濃縮させることにより、化学処理を行って重金属を捕集するよりも安価に重金属回収が実現できる可能性が示唆された。

本実験結果から、今後、バッチ式のオートクレーブでなく、細管式の連続式オートクレーブを利用する等の検討を行えば、熱源も焼却場から供給でき、原料コストも不要なので、極めて低廉な処理コストで、飛灰と同時に重金属廃液の処理も可能なシステムの構築ができる可能性が得られた。

焼却灰-アルミドロス-伊勢珪砂の3成分系試料において、水熱処理を行うことにより、産業廃棄物を50%含んだ試料でスメクタイト(モンモリロナイト)を合成することができた。このとき、有害金属類は水熱処理物および溶媒の両方に含まれることが明らかになった。スメクタイトのような粘土系鉱物中に含まれる重金属類は、焼成・スピネル化して、無害な鉱物にすることも可能であるため、粘土鉱物資源として利用するための処理条件や処理方法について引き続き検討していく必要がある。

水熱合成技術を利用してトバモライト鉱物、スメクタイト鉱物を合成することによる一般焼却灰の無害化、資源化技術は、エネルギーコストがかからず、2次汚染の心配が少ないため、有害物を有価金属として回収・処理する方法を検討することにより、飛灰の処理方法として有効な技術であることが確認された。

参考文献

- 1) 稲垣順一, 林茂雄, 岡本康男, 服部正明, 庄山昌志: "一般焼却灰の水熱合成による無害化資源化技術の開発". 平成10年度三重県工業技術総合研究所研究報告.p6~14.(1999)