

## — 経常研究 —

# 低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの 機能性材料の開発 — 溶融スラグとフライアッシュの有効活用技術の開発 —

研究開発科 永石雅基・山口典男・木須一正  
山口大学 池田 攻・中邑義則

## 要 約

県内5箇所では排出された溶融スラグと県内4箇所のフライアッシュの分析結果では、スラグは $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ が主成分であり、フライアッシュは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主成分のものと $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主成分のものが存在していた。溶融スラグを用いたジオポリマー固化体は、従来の固化体に比べ、最大3倍の強度を示すことが確認された。フライアッシュの水熱合成では、アルカリ添加でゼオライトが生成することが認められ、特に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が低いほどゼオライトが多く生成すること、および処理温度によりゼオライト相が変化することが確認された。また、溶融スラグを用いたジオポリマー固化体を水熱処理することでゼオライトが生成することが確認された。

キーワード：溶融スラグ、フライアッシュ、ジオポリマー、水熱合成、ゼオライト

## 1. はじめに

長崎県内の廃棄物処理事業所における一般廃棄物を処理した焼却灰は、減容化等の目的のため溶融処理により溶融スラグとして年間約12,000トンが排出されている。これら溶融スラグのうち、アスファルト骨材や路盤材等として利用されているのは65%であり、35%(4,300トン/年)の溶融スラグは利活用されず、年々貯留量が増加している。さらに、各事業所から排出される溶融スラグの化学組成や物性等が異なるため、同じ条件による加工や利用も難しい現状である。一方、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュはセメント混和材に使用されているが13%(約10万トン/年)が未利用となっている。

このような状況から、環境への負荷が少ない低温、省エネ、低コストのプロセスを用い、これら無機系廃棄物を有効活用できる技術開発が、県内の廃棄物処理事業所や電力事業所から求められている。当センターは、無機粉末に硬化液(水ガラスと苛性ソーダの混合水溶液)を加えることで、ブロック状の固化体を作製する「ジオポリマー技術」を保有しており、この技術を用いた無機系廃棄物の有効利用の研究を行っている。一方、水熱合成は熱水条件下で無

機イオンを反応させることで鉱物を合成する技術であり、無機系廃棄物の処理活用に応用されており、フライアッシュからゼオライトの合成も行われている<sup>1)</sup>。

本研究では、未利用の溶融スラグおよびフライアッシュを、建材・魚礁・吸着材等の素材として有効活用する目的で、ジオポリマー技術による無機廃棄物の固化と、無機廃棄物からのゼオライトの合成を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 県内無機系廃棄物の収集と分析

県内5箇所の一般廃棄物焼却灰の溶融スラグ(以下スラグ)と県内4箇所の発電所やボイラーなどから排出されるフライアッシュを収集し、蛍光X線分析装置(Philips製 MagiX PRO)による化学分析および粉末X線回折装置(Philips製 MPD1800)による鉱物相の同定を行った。また、一般廃棄物焼却灰のスラグのうち1箇所を選定し、1年間サンプリングを行い、年間を通じたスラグの組成変動について測定した。

## 2.2 ジオポリマー技術を用いたスラグ固化体の作製

長崎県内で排出される一般廃棄物のスラグがジオポリマー技術により固化が可能であるかを検討するために固化実験および固化体の強度測定を行った。原料粉末は、スラグをボールミルで乾式粉碎し、目開き63 $\mu$ mの篩を通過したスラグ粉末(S)を用いた。また、硬化液(L)は1号水ガラスを希釈し、嵩比重が約1.27g/cm<sup>3</sup>とした水ガラス水溶液と10N NaOH水溶液を体積比で3:1となるように混合した液を用いた。固化性能についてはセメントの凝結時間を評価するJIS R5201を参考にし、ピカー針(始発用標準針)を用いて針の侵入深さから簡易的に固化状態を評価した。スラグ粉末と硬化液の比(L/S)を0.4とし、混練後直径30mm、高さ25mmのプラスチック容器に入れ、室温で養生した。所定時間毎にサンプルを取出し、針の侵入深さを測定した。このとき、針を表面に載せてから、3 min後の侵入深さを読み取った。

固化体の性状を評価するために、L/S比が0.4とし、混合物を粘性が出るまで混練したスラリーを、20×20×80mmの型枠に流し込み、養生温度80℃、相対湿度100%で、3～48h反応させ固化体を作製した。固化体の3点曲げ強さ、細孔径分布測定装置(Quantachrome製 Pore Master 60GT)を行い評価した。

## 2.3 水熱技術によるフライアッシュからの鉱物(ゼオライト)の合成

出発原料にフライアッシュを用いてゼオライトを合成する条件の検討として、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比、溶媒(水)へのアルカリ添加、処理温度を変化させた実験を行った。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比はアルミニウム源として水酸化アルミニウムを添加することで2.00、1.00、0.66の3水準、アルカリ添加は未添加と2N NaOH水溶液の2水準、および水熱処理温度は180℃と220℃の2水準を組み合わせた計12条件で実験を行った。水熱処理後の試料の評価では、粉末X線回折装置による鉱物相同定と電子顕微鏡(JEOL製 JSM-6300F)による形状観察を行った。さらに、5ppmのアンモニア水溶液にゼオライト試料1gを添加し、時間経過における水溶液中のアンモニア濃度をスペクトロクアント(メルク製 NOVA60)により吸光度を測定した。測定したアン

モニア濃度を基にゼオライト試料1gにおけるアンモニア吸着力を算出した。

## 2.4 水熱技術によるジオポリマー固化体のゼオライト化の検討

県内で排出された溶融スラグを63 $\mu$ m以下に粉碎した粉末を出発原料に用い、2.2に記載の硬化液を加え混練後、15×15 mm角柱状のプラスチック容器に流し込み、養生温度80℃、相対湿度100%で48h反応させ固化体を作製した。このジオポリマー固化体にゼオライト生成助剤としてAl(OH)<sub>3</sub>と5N NaOH水溶液を添加し、180℃で24hの水熱処理を行った。生成した試料は、X線回折による鉱物相同定と走査型電子顕微鏡による形状観察を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 県内無機系廃棄物の収集と分析

各施設における一般廃棄物焼却灰のスラグの主要構成元素と構成相を表1に示す。酸化鉄の含有量に大きな違いが見られるが、どのスラグもSiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主要構成成分になっていることが明らかとなった。また、一部のスラグで構成相に石英が少量含まれていたが、主要構成相は非晶質相であった。

県内4事業所から出るフライアッシュの主要構成元素割合を表2に示す。この表から発電所A、B、Cから出てくるフライアッシュでは、多少の含有量の違いは認められるがSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主要構成成分であった。一方、工場DのフライアッシュはCaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主要構成成分で、特に

表1 都市ごみ溶融スラグの化学成分

	(mass%)				
	施設A	施設B	施設C	施設D	施設E
SiO <sub>2</sub>	40.5	35.7	31.7	33.4	37.0
CaO	27.7	19.0	37.4	33.2	24.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.8	13.0	13.9	14.2	14.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	20.3	4.3	5.3	10.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.1	2.5	2.7	4.1	2.0
MgO	2.5	2.0	2.6	2.9	2.5
アルカリ <sup>*</sup>	5.8	4.3	3.4	2.8	5.2
構成相	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質 石英(少)	非晶質

<sup>\*</sup>アルカリは、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oを合算した値

表2 各フライアッシュの主要構成成分割合

	(mass%)			
	発電所A	発電所B	発電所C	工場D
SiO <sub>2</sub>	67.4	59.4	58.0	20.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.9	27.8	29.0	10.0
CaO	0.9	2.8	4.8	35.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	4.8	3.3	20.9
MgO	0.8	0.9	1.3	7.8
アルカリ※	1.8	1.8	1.1	0.4

※アルカリは、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oを合算した値

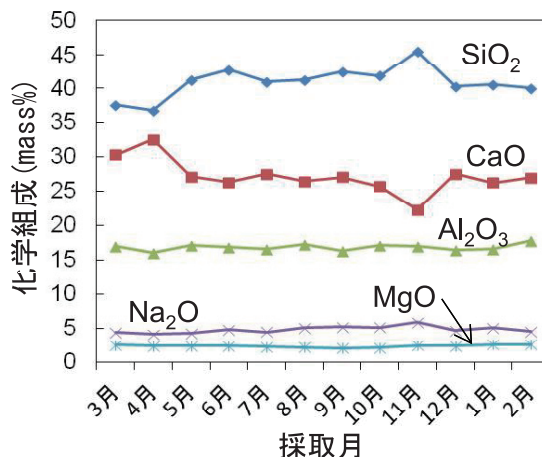


図2 都市ごみ溶融スラグの年間組成変動

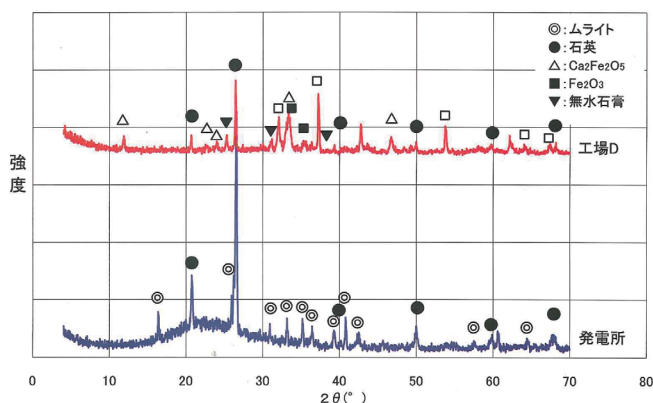


図1 各フライアッシュのX線回折パターン

CaOやFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が著しく多いことが確認された。これらの違いは図1のX線回折測定でも顕著で、発電所のフライアッシュが結晶相として石英とムライトから構成されているのに対し、工場Dのフライアッシュは石英、CaO、Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および無水石膏など多くの結晶相から構成されていた。

スラグの年間化学組成変動(主要構成元素)を図2に示す。SiO<sub>2</sub>とCaOの変動幅は約10%で最も大きく、SiO<sub>2</sub>が増えた時にはCaOが減少し、SiO<sub>2</sub>が減少した時には、CaOが増える傾向が確認された。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や他のアルカリ、アルカリ土類金属は、ほとんど変化がないことが確認された。

### 3.2 ジオポリマー技術を用いたスラグ固化体の作製

固化体スラグのビカー針試験の結果を図3に示す。侵入深さ25mmは、容器の底まで針が到達し、固化が進行していないことを表し、侵入深さ0mmは、表面に針が留まっており、固化していることを

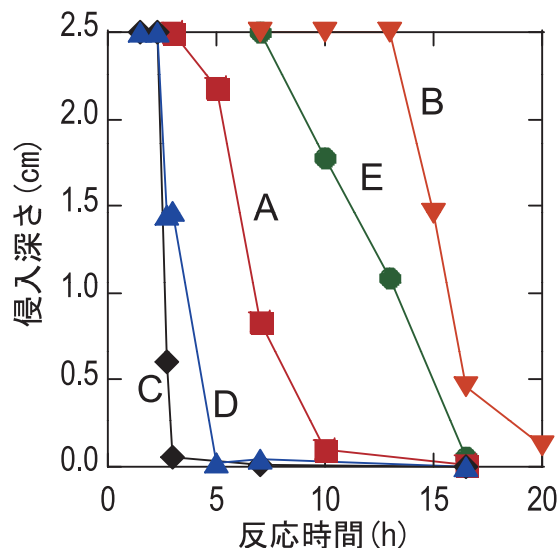


図3 反応時間と針の侵入深さの関係

表している。溶融スラグの種類により、固化するまでの時間が著しく異なっており、施設Cのスラグでは約3時間で針が侵入しなくなっている。一方、施設Bのスラグでは、20時間経過後もわずかに針が侵入しており、完全には固化していないことが分かる。このような違いが生じた理由としては、表1に示す化学組成のCaO量が影響していると考えられる。すなわち、CaO量が多いスラグでは、固化が早く進行し、少ないスラグではゆっくりと固化が進行している。この結果から、CaOが40%を越えるスラグでは、固化が極端に早く進行することが予想され、室温での混練・鑄込みなどの作業時間を確保できない可能性が考えられた。また、反応がゆっくり進むスラグにおいては、養生温度を上げ、反応性

表3 各溶融スラグジオポリマー固化体の3点曲げ強さ

(MPa)					
施設A	施設B	施設C	施設D	施設E	文献値 <sup>2)</sup>
16.8	12.4	10.5	4.4	3.7	5.3

※文献値は、代表的な活性フィラーであるフライアッシュを用いたジオポリマー固化体

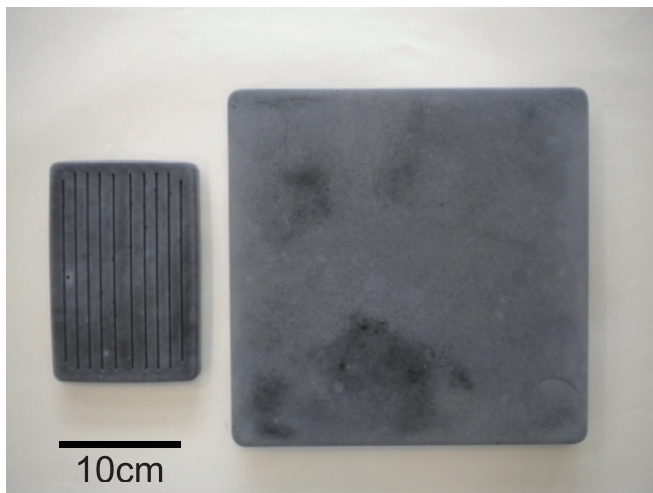


図4 都市ごみ溶融スラグを用いたジオポリマー固化体の一例(施設A)

を向上させることで、固化までの時間を短くすることが可能である。

次に、80℃、24h養生した固化体の3点曲げ強さを表3に示す。固化までの時間はスラグの種類により異なるが、80℃の条件では概ね20～60min程度であった。最も強度の高い施設Aのスラグを用いた固化体の外観写真を図4に示す。施設D、Eのスラグでは発泡現象に伴う体積増加(図5)を示し、嵩密度の低下により強度が低くなっていた。一方、施設A、B、Cのスラグは発泡現象を示さず、代表的な活性フィラーであるフライアッシュの固化体<sup>2)</sup>と比べ、約2～3倍の強度を示し、ジオポリマー固化体としては、非常に高い強度を有することが確認された。

80℃で養生した各固化体の累積細孔容積曲線を図6に示す。最も高い強度を示す施設Aの固化体は10nm付近の細孔が多い組織を形成していた。また、施設B、C、D、Eの細孔構造は類似しており、100μm

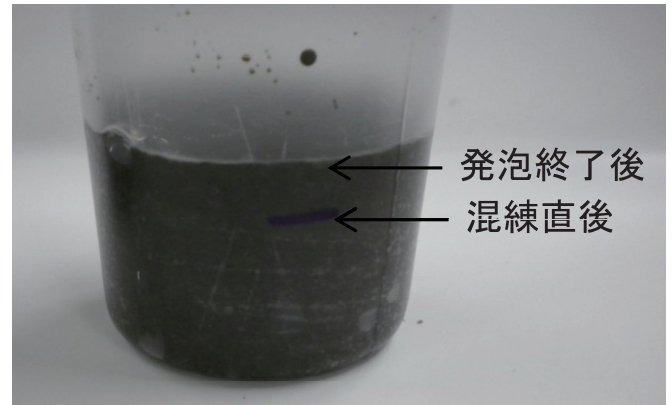


図5 都市ごみ溶融スラグの発泡現象による体積膨張の一例(施設D)

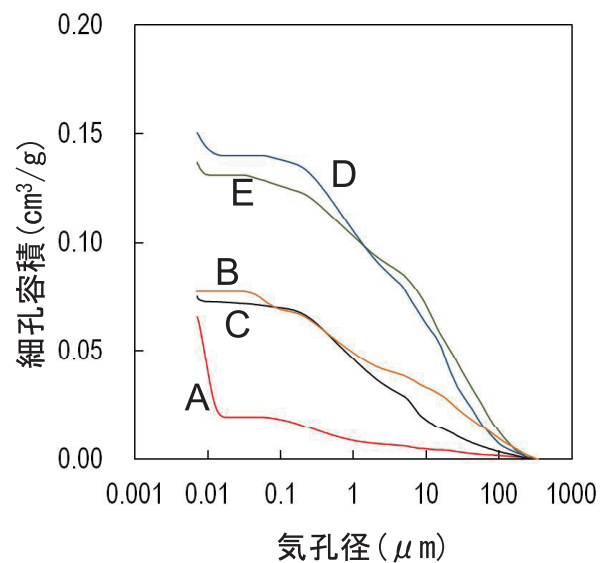


図6 都市ごみ溶融スラグの累積細孔分布曲線

から100nmにかけて、細孔が分布しており、100nm以下の細孔はほとんどないことが分かる。施設D、Eは細孔容積量が、施設B、Cよりも多く多孔質となっていることがわかった。これは、上でも述べたように、施設D、Eのスラグは発泡現象を示したことから、細孔容積が大きくなったと考えられた。このように、スラグの種類によって、化学的・物理的性質は著しく異なっており、ジオポリマー技術を適用する場合には、その性質を見極めることが重要であることが明らかとなった。また、類似の性質を示すスラグを大量に得ることは難しく、都市ごみ由来のスラグを利用する場合には、発生した地域で活用する「地産地消」型の利用方法を考える必要があると考えられる。

表4 フライアッシュの水熱反応条件

条件	出発原料	溶媒	処理温度	原料の鉱物相
A	F.A※	水	180℃	ムライト、石英
B	F.A※	NaOH溶液	180℃	ムライト、石英
C	F.A※+Al(OH) <sub>3</sub>	NaOH溶液	220℃	ムライト、石英、キョウサイト

※: F. Aはフライアッシュの略

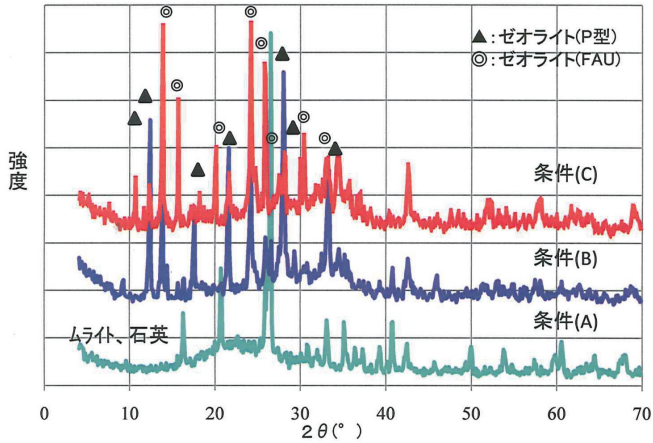


図7 フライアッシュの水熱処理後のX線回折パターン

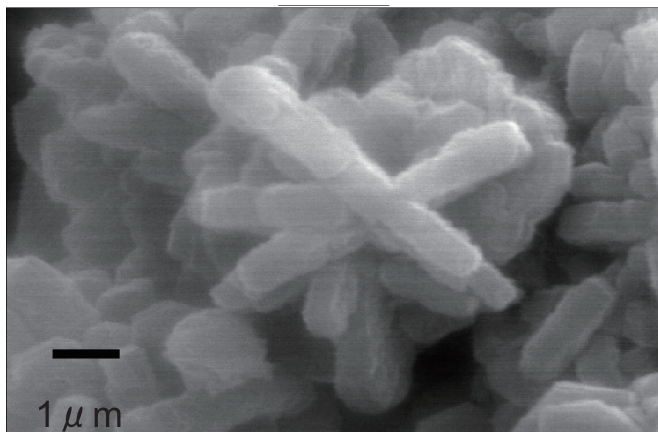


図8 水熱合成して得られたゼオライト(P型)の電子顕微鏡写真例

### 3.3 水熱技術によるフライアッシュからのゼオライトの合成

発電所Cのフライアッシュを出発原料にした水熱合成条件を表4に示す。これらの条件でフライアッシュを水熱合成することで得られた試料のX線回折測定結果を図7に示す。この図からNaOHを添加した条件ではゼオライトが生成したが、NaOH未添加ではゼオライトは生成せず、水熱処理前と同様に石英、ムライトおよび水酸化アルミニウムのまま

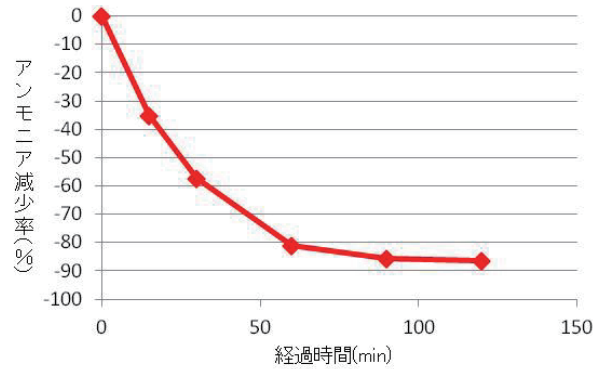


図9 合成ゼオライト(フォージャサイト型)のアンモニア吸着特性 (5ppmアンモニア水溶液 50ml中に試料1gを添加)

であった。また、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比率が低くなるほど原料中の石英やムライトは減少し、ゼオライトの生成量が増加した。処理温度による違いでは、180℃ではP型ゼオライトが主相でフォージャサイト型ゼオライトが含まれる状態であったが、220℃ではフォージャサイト型ゼオライトが主相となりP型ゼオライトがわずかに認められるという状態で、相の構成割合が逆転していた。また、形状観察ではブロック状、板状および針状の形態をした粒子が確認された(図8)。

また、フライアッシュから合成したフォージャサイト型ゼオライトのアンモニア吸着試験の結果を図9に示す。この図から見られるように合成したゼオライトのアンモニアの吸着試験では、1時間後に約80%のアンモニアが吸着され、2時間後には約90%のアンモニアを吸着できることが確認できた。

### 3.4 水熱技術によるジオポリマー固化体のゼオライト化の検討

溶融スラグを用いたジオポリマー固化体の水熱処理試料のX線回折測定結果を図10に示す。この図からジオポリマー固化体の水熱処理では、立方晶系のアナルサイム型ゼオライトが生成することが確認された。また、形状観察では粒状の形態をした生成物が確認された(図11)。

## 4. まとめ

(1) 県内5箇所のスラグと県内4箇所のフライアッシュの分析結果では、スラグはSiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が

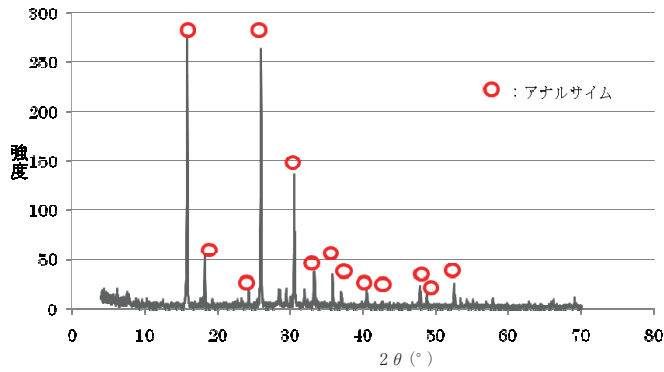


図10 溶融スラグを原料としたジオポリマー固化体の水熱処理品のX線回折パターン

### 参考文献

- 1) 逸見彰男、石炭灰廃棄物を原料にするゼオライトおよびその関連鉱物の合成、日本土壤肥料学雑誌、第58巻、pp.150-152 (1987).
- 2) 党鋒、三国彰、平野義信、小松隆一、池田攻、フライアッシュをフィラーとするジオポリマー材料の蒸気養生による調製、特にバインダー物質について、J.Ceram.Soc.Jpn, 113(1)、pp.82-86 (2005).

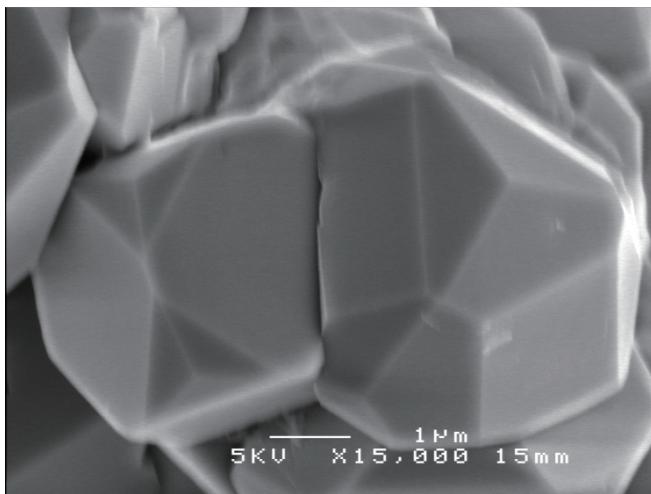


図11 溶融スラグのジオポリマー固化体の水熱合成試料の電子顕微鏡写真

主要構成成分であり、フライアッシュは主要構成成分が $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のものと $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のものが存在した。

(2) 一般廃棄焼却灰のスラグのジオポリマー固化体は、フライアッシュを用いたジオポリマー固化体と比べ、約3倍の強度を示すものが確認された。

(3) フライアッシュの水熱合成では、 $\text{NaOH}$ を添加することでゼオライトが生成することが認められた。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が低いほど原料中の石英やムライトが減少し、ゼオライトが多く生成すること、および処理温度が高くなるとゼオライトのP型が主体の構成からフォージャサイト型が主体の構成に変化することが確認された。

(4) スラグを用いたジオポリマー固化体の水熱処理では、アナルサイム型ゼオライトが生成することが確認された。