

—行政要望課題—

産業廃棄物の有効活用技術の開発

(その2：無機廃棄物からのリン除去材の開発)

環境・機能材料科 阿部久雄・木須一正・増元秀子

要 約

産業廃棄物を有効活用した水中のリン除去材開発を目的として、牡蠣殻、廃シリカ、粘土混合物からトバモライト ($5\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を製造するプロセスにおいて、設備投資コストがオートクレーブよりも低い過熱水蒸気処理の有効性を調べた。上記の混合物を 900°C で仮焼した後に水を加え、 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で過熱水蒸気処理を行った結果、無水のケイ酸カルシウム (珪灰石) が得られたが、トバモライトを得ることはできなかった。次に、トバモライトと同様に水中のリンを固定化することが知られているエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) を、フライアッシュ、廃石膏、粘土の混合物から作製することを試みた。上記の混合物を 650°C で仮焼した後、 50°C の飽和水蒸気に $1 \sim 7$ 日間接触させ、試料中にエトリンガイトが生成することを確認した。リン濃度 10mg/l の水溶液に $10\text{wt}\%$ の試料を接触させると、 $3 \sim 5\text{hr}$ を要してリン濃度を半減したが、接触を繰り返すと能力が減退することが分かった。

キーワード：無機廃棄物、水蒸気処理、トバモライト、エトリンガイト、リン除去

1. はじめに

トバモライトは $5\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の組成をもち、貝殻、廃シリカ等の無機廃棄物の混合物を $180^\circ\text{C} - 10\text{atm}$ の条件で水熱処理をすることによって得られる^{1)~3)}。トバモライトはオルトリン酸を含む水溶液中に置かれると、リンを水酸アパタイトとして固定化する性質をもつことから、水中のリン除去材として期待されている。また同様に、リンを固定化する物質としてエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) があり⁴⁾、比較的温和な条件下で生成することが知られている⁵⁾。本研究では、トバモライトの合成に当たり、設備投資負担を軽減する観点から、過熱水蒸気処理を行う方法について検討するとともに、同様にリン除去能力をもつエトリンガイトの、常圧の水蒸気処理による合成を試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 石灰—シリカ系配合物への過熱水蒸気処理

トバモライト合成の出発原料として、牡蠣殻 $55\text{wt}\%$ 、シリカ (珪石粉及び非晶質シリカ) $30\text{wt}\%$ と、これに可塑性原料として粘土 $15\text{wt}\%$ を加えたものを用いた。この配合の CaO/SiO_2 比は 0.8 である。この配合物に水を加えてスラリー化した後、起泡剤を加えプラネタリミキサーで高速混合し、大量の泡を含むケーキを作製し、さらに、このケーキを型枠に流し込み自然乾燥させた。得られた泡状試料を 900°C で 1hr 仮焼した後、一旦飽水させて仮焼物中の生石灰を消化させた。この処理物をトバモライト化するために、オートクレーブ中で水熱処理を施した。また、オートクレーブを用いない方法として、上記試料に $200 \sim 250^\circ\text{C}$ の過熱水蒸気を接触させ、トバモライト化への効果を調べた。

表1 水蒸気処理を施した試料の配合(表内数値はwt%)

試料名	フライアッシュ	半水石膏	粘土(蛙目粘土)	ポルトランドセメント	Al ₂ O ₃ 過剰率
A	79.1	16.9	0	4	57.6
B	73.3	15.7	7.3	3.7	67.8
C	68.3	14.6	13.7	3.4	77.9

2.2 フライアッシュー石膏ー粘土系配合物の水蒸気処理

エトリンガイトの原材料として、フライアッシュ、半水石膏を主成分とし、その他に粘土、普通セメントを用いた。表1に示す3種類の配合をそれぞれ乳鉢で予混合し、次に水を加えて水分50%のスラリーとし、自動乳鉢にて5~10min湿式混合の後、型枠に流し込み硬化させた。硬化体を80℃で6hr乾燥させたのち、電気炉中650℃で1hr熱処理を行った。この仮焼物を樹脂製の容器にとり、水を加えて飽水させた後、蓋をして50℃のオーブンに1、2、4、7day静置した。なお、表1中のAl₂O₃過剰率は、各試料中のAl₂O₃(wt%)からエトリンガイトの理論上のAl₂O₃(wt%)を減じて得た数値である。

2.3 試料の評価

石灰ーシリカ系配合物、石膏ーフライアッシュ系配合物から得られた試料の結晶相の変化を粉末X線回折により、試料の微構造を走査型電子顕微鏡により調べた。また、各試料10gをリン濃度10mg/lのKH₂PO₄水溶液100ml中に投入し、マグネツスターラーで撹拌しつつ、5、10、30、60、120min及び24hr後の水溶液のリン濃度を測定し、各試料によるリン除去効果を調べた。

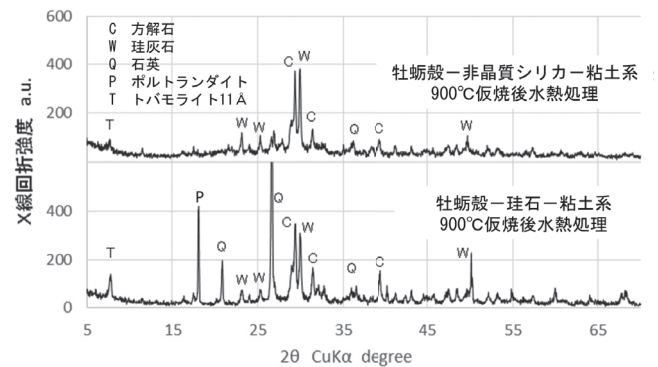


図1 牡蛎殻ーシリカー粘土系試料からのトバモライトの生成

3. 結果および考察

3.1 石灰ーシリカ系配合物の結晶相の変化

牡蛎殻、シリカ(珪石粉または非晶質シリカ)及び粘土を、CaO/SiO₂比が0.8になるように配合し、900℃で1hr仮焼した後、180℃で12hr水熱処理を施した試料のX線回折パターンを図1に示す。

シリカ源として珪石粉を用いた試料では、水熱処理後の結晶相は石英(SiO₂)、珪灰石(CaSiO₃)、方解石(CaCO₃)、及びトバモライト11Aであった。一方、シリカ源として非晶質シリカを用いると、900℃の仮焼により珪灰石の生成が著しく、結果としてトバモライトの生成は少なくなったが、いずれのシリカ原料を用いても、牡蛎殻とシリカの系から、水熱処理によるトバモライト生成を確認することができた。

次に、上記と同じ配合の試料を同じ条件で熱処理した後、200℃、250℃の過熱水蒸気に10hr接触

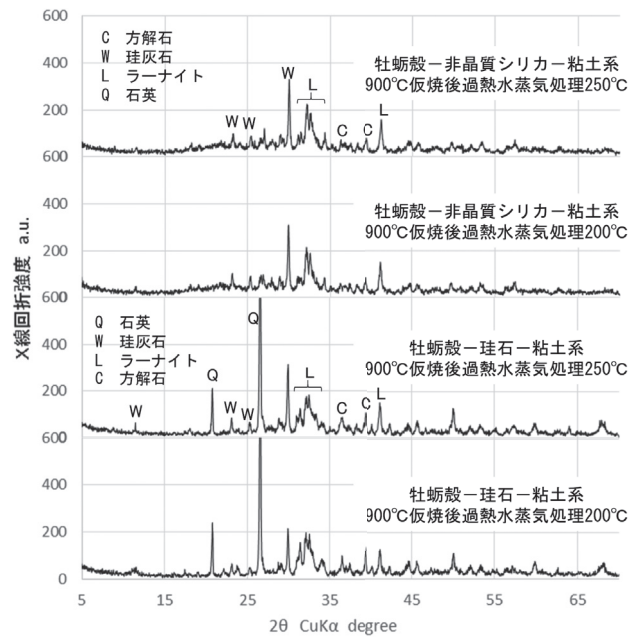


図2 牡蛎殻ーシリカー粘土系試料の過熱水蒸気処理後の結晶相

させて得られる試料への効果を調べた。図 2 に過熱水蒸気処理後の試料の X 線回折パターンを示す。これによると、過熱水蒸気温度を 200、250℃と変化させ、シリカ源として珪石、非晶質シリカのいずれを用いても、処理後の試料にトバモライト 11A が生成することはなかった。過熱水蒸気処理は試料に含まれる水分を蒸発させるため、処理中に液相の水分が存在することがなく、牡蠣殻やシリカの水中への溶解が起こらず、その結果としてトバモライトの生成が起こらなかったものと考えられる。従って今後は、過熱水蒸気を用いても試料中に液相が残るような工夫が必要と考えられる。

3.2 フライアッシュ-石膏系配合物の結晶相変化

フライアッシュ、半水石膏を主成分とし、その他に粘土、普通セメントを加えた試料を 650℃で熱処理した後、50℃の飽和水蒸気処理を施したときの試料の構成相の変化の一例を図 3 に示す。本研究では、フライアッシュと石膏の重量比をエトリンガイトの化学量論組成に合わせた試料 A と、エトリンガイトの生成に不足すると思われる Al₂O₃ 成分を補う

ために、試料 A に粘土を加えた B、C 試料の 3 種を供している。

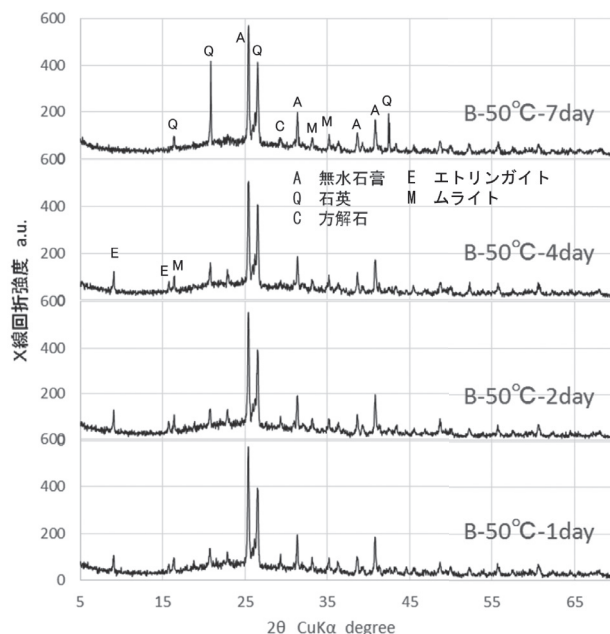


図 3 フライアッシュ-石膏-(粘土-セメント)系試料の 50℃飽和水蒸気処理後の構成相の変化

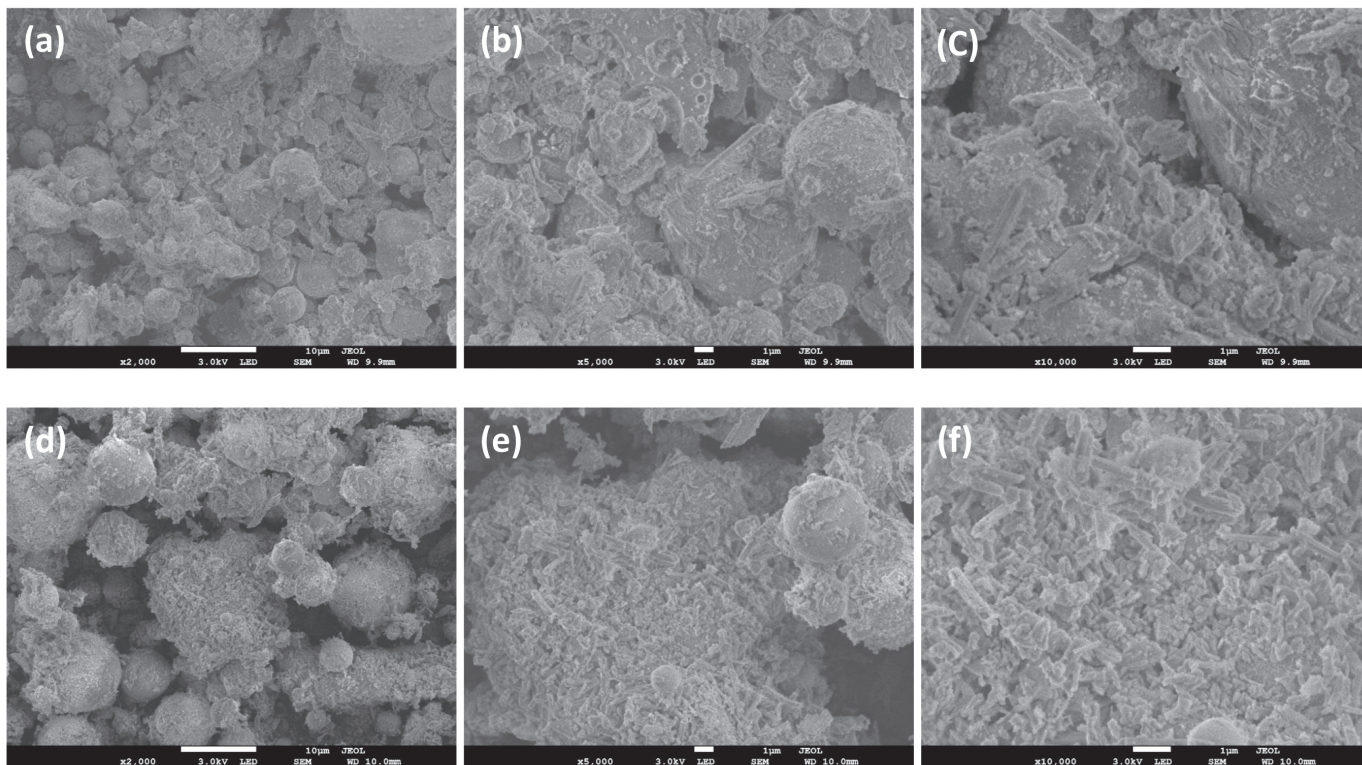


図 4 組織の電子顕微鏡写真 650℃仮焼物 (a)2000 倍、(b)5000 倍、(c)10000 倍
同試料を 50℃の飽和水蒸気中に 2 日間静置後 (d) 2000 倍、(e)5000 倍、(f)10000 倍
(仮焼後の組織に比べ、飽和水蒸気処理後は微細な組織の割合が増加している)

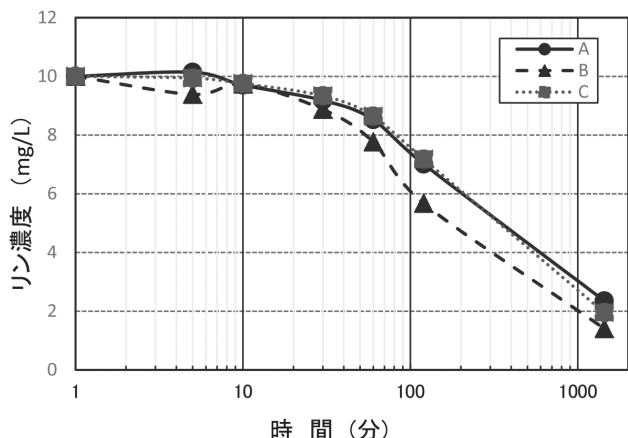


図5 飽和水蒸気処理を施した試料のリン除去特性

各試料を650℃で仮焼したとき、試料は無水石膏、石英、ムライトの各相を含んでいたが、50℃の飽和水蒸気処理を施すと、上記の他にエトリンガイトが生成した。エトリンガイトの生成量を、X線回折ピークの大きさから判断すると、粘土を配合しなかった試料Aの4 dayが最大であった。Al₂O₃成分を補うための粘土を加えなかった試料Aにおいて、エトリンガイト生成量が多かったのは、粘土による寄与が少なかったことと、粘土配合による希釈が原因と考えられる。

50℃の飽和水蒸気で処理した試料組織の電子顕微鏡写真を、処理前との比較において図4に示す。飽和水蒸気処理後の試料は処理前と比較して、短冊状の微細な粒子の割合が増加している様子がわかる。試料の構成相の変化と併せて考えると、この短冊状の粒子がエトリンガイトと考えられる。

3.3 エトリンガイトを含む試料によるリン除去

フライアッシュ石膏を主原料とし、50℃の飽和水蒸気処理を行った3種の試料を10mg/lのKH₂PO₄水溶液に接触させたときの水溶液のリン濃度の変化(リン除去特性)を図5に、また、同様のリン除去実験を試料Aに対し4回繰り返したときの24hr後のリン濃度の変化を表2に示す。

3試料の接触により、水中のリン濃度は3~5hr間に概ね半分に、また、24hr後に初期濃度の概ね20%に減少した。また、試料Aに対し4回のリン除去実験を繰り返し行ったとき、水中のリン濃度の減少量は徐々に少なくなり、4回目の最終濃度は

表2 飽和水蒸気処理を施した試料Aのリン除去持続性

回数	24hr後のリン濃度 (mg/l)
1	0.9
2	2.3
3	3.8
4	5.6

(初期濃度10mg/lのKH₂PO₄水溶液に10wt%の試料を投入)

5.6mg/lに止まった。このように、エトリンガイトを生成した試料のリン除去能力は確かに認められたものの、その能力は繰り返し用いることにより、比較的早く減退していくことが分かった。リン除去材として用いるためには、リン除去能力(リン固定化能力)のさらなる改良が求められる。

4. まとめ

無機廃棄物を有効活用したリン除去材の開発目的に、牡蠣殻、廃シリカ、フライアッシュ等を原料として、過熱水蒸気処理によりトバモライトを、また、飽和水蒸気処理によりエトリンガイトの作製を試みた。まとめると次のとおりである。

- (1) 牡蠣殻—シリカー粘土系試料を900℃で仮焼した後に水を加え、200℃~250℃の温度範囲で過熱水蒸気処理を行った結果、トバモライトを得ることはできなかった。
- (2) フライアッシュ—廃石膏—(粘土—ポルトランドセメント)系試料を650℃で仮焼した後、50℃の飽和水蒸気中に1~7day接触させ、試料中にエトリンガイトが生成することを確認した。
- (3) エトリンガイトを生成した試料による水中のリン除去能力を調べたところ、リン濃度の半減に3~5hrを要し、24hr後のリン濃度は1~2mg/lであった。また、リン除去能力は繰り返しの使用により、比較的早期に減退することが分かった。

付 記

本研究は長崎県産業廃棄物税収活用事業のなかで行われたことを付記する。

参考文献

- 1) 阿部久雄、「水浄化材、および水浄化方法」、特許第4827045、2004年7月22日出願
- 2) 阿部久雄、「無機材質の活用による閉耕性水環境の窒素・リン除去技術開発」、VSI研究会会報、24(3)、pp.1-6、(2009)
- 3) 阿部久雄、川井仁、高松宏行、「牡蠣殻を活用した排水のリン除去技術」、セラミックス、46(2)、pp.128-130、(2011)
- 4) 恩田圭太、神本祐樹、市野良一、「エトリンガイトによるリン除去」、第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、309-310、(2013)
- 5) 亀井健史、蓬萊秀人、鵜飼恵三、「廃石膏ボードのリサイクル化」、地盤後学ジャーナル、5(3)、449-461、(2010)