

— 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

研究開発科 永石雅基・山口典男

要 約

県内5箇所の溶融スラグと県内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の作製では、フライアッシュを用いた固化体に比べ、約3倍もの高い強度を示すスラグが確認された。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。

キーワード：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%ほどであり、35%(4,300トン/年)の溶融スラグは利活用されず、年々未利用の溶融スラグの貯留量が増加している。しかも、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行い難いといった現状である。一方、石炭火力発電所から排出される石炭灰(フライアッシュ)はセメント混和材に等に使用されるが約13%(約10万トン/年)が未利用となっている。さらに、原油高騰による石炭利用の増大からフライアッシュの排出量も増加する傾向である。

このような状況から、環境への負荷が少ない低温、省エネ、低コスト等のプロセスを用い、これら無機系廃棄物の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。当センターでは、ジオポリマー技術を用いて、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ことのできる技術を保有しており、この技術は無機系廃

棄物の有効活用において注目されている。また、水熱合成は、高圧の水蒸気雰囲気中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いる。そこで、毎年大量に排出され利活用が進まないスラグおよびフライアッシュを建材、魚礁、吸着材等の新素材として有効活用できる技術を検討した。

本技術を活用し、県内企業等の新製品の製造販売としての環境分野進出を支援する。さらに、スラグおよびフライアッシュの化学組成や物性等のデータ整備も併せて行うことでスラグおよびフライアッシュの利用促進に寄与できると考える。

具体的には、スラグおよびフライアッシュをジオポリマー技術や水熱合成技術により焼成せずに固化・製品化できるプロセスを開発することを目的とした。

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線分析による化学分析およびX線回折による鉱物相の同定を行った。

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溶融スラグ(以下、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を行なった。ボールミルで乾式粉碎し、目開き63 μ mの篩を通過したスラグ粉末(S)と硬化液(L)をL/S比が0.4となるように混合した。混合物を粘性が出るまで混練し、20 \times 20 \times 80mmの型枠に流し込み、養生温度80 $^{\circ}$ C、相対湿度100%で、3~48h反応させ固化体を作製した。

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、SiO₂/Al₂O₃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オートクレーブを用いて行った。SiO₂/Al₂O₃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 $^{\circ}$ Cと220 $^{\circ}$ Cの2水準を組み合わせた計12条件で実験を行った。なお圧力は、各温度における自己発生圧とした。水熱処理後の試料の評価では、X線回折による鉱物相同定と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

一般廃棄物焼却灰の溶融スラグの主要構成元素と各施設の溶融方式を表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SiO₂-CaO-Al₂O₃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、各施設のスラグの粉末X線回折パターンを図1に示す。一部のスラグで、構成相に石英が少量含まれていることが確認されたが、主要構成相としては、アモルファス相であった。

また、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ほぼSiO₂-Al₂O₃が主要構成成分であるが、工場DのフライアッシュはCaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃が主要構成成分で、特に

表1 各スラグの主要構成成分割合と処理物

	施設A	施設B	施設C	施設D	施設E
SiO ₂	37.0	40.5	31.7	33.4	35.7
CaO	24.0	27.7	37.4	33.2	19.0
Al ₂ O ₃	14.0	16.8	13.9	14.2	13.0
Fe ₂ O ₃	10.9	1.4	4.3	5.3	20.3
P ₂ O ₅	2.0	2.1	2.7	4.1	2.5
MgO	2.5	2.5	2.6	2.9	2.0
アルカリ*	5.2	5.8	3.4	2.8	4.3

※アルカリは、Na₂O, K₂Oを合算した値

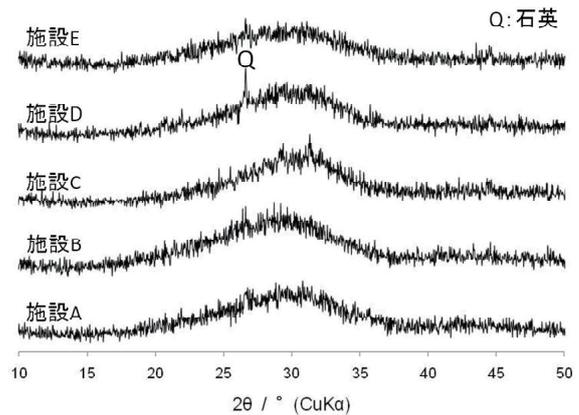


図1 溶融スラグのXRDデータ

表2 各フライアッシュの主要構成成分割合

	発電所 A	発電所 B	発電所 C	工場 D
SiO ₂	67.4	59.4	58.0	20.0
Al ₂ O ₃	24.9	27.8	29.0	10.0
CaO	0.9	2.8	4.8	35.7
Fe ₂ O ₃	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、Na₂O, K₂Oを合算した値

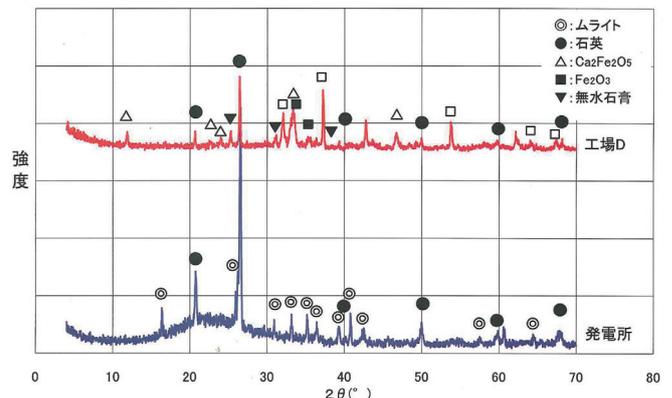


図2 各フライアッシュのXRDデータ

CaOやFe₂O₃が著しく多いことが明らかになった。これらの違いは図2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、Ca₂Fe₂O₅、Fe₂O₃および無水石膏など多くの結晶相から構成されていた。

3.2 ジオポリマー技術を用いたスラグ固化体の作製

固化までの時間は溶融スラグの種類により異なるが、80℃の条件で概ね20~60分程度であった。各溶融スラグを用いたジオポリマー固化体の3点曲げ強さを表3に示す。最も強度の高い施設Bの溶融スラグを用いた固化体の外観写真を図3に示す。施設A、Dの溶融スラグでは発泡現象を示し、嵩密度の低下により強度が低くなっていた。一方、施設B、C、Eの溶融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¹⁾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。

表3 各溶融スラグジオポリマー固化体の3点曲げ強さ

施設A	施設B	施設C	施設D	施設E	文献値 ¹⁾
3.7	16.7	10.5	4.4	12.4	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

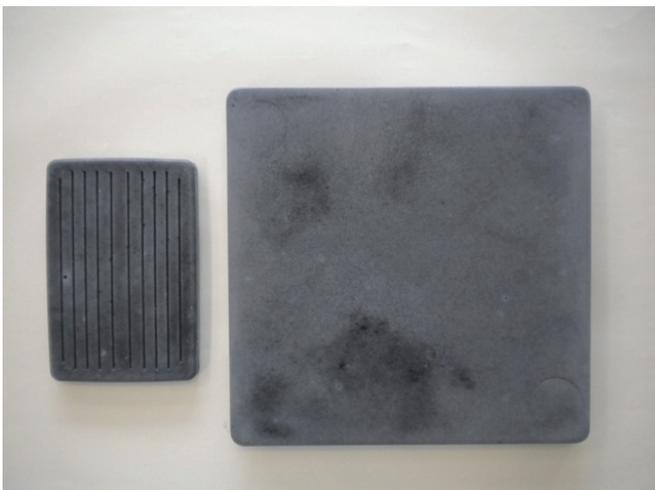


図3 都市ごみ溶融スラグを用いたジオポリマー固化体

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

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4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であった。また、SiO₂/Al₂O₃比率が低くなるほど原料中の石

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) ₃	NaOH溶液	220℃	ムライト、石英、キブサイト

※:F. Aはフライアッシュの略

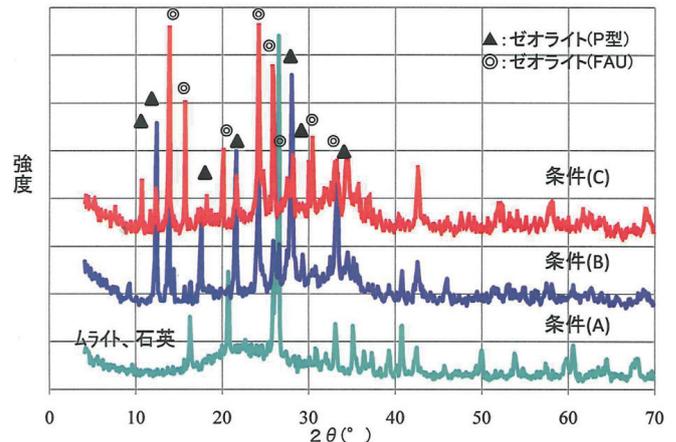


図4 フライアッシュの水熱処理後のX線回折パターン

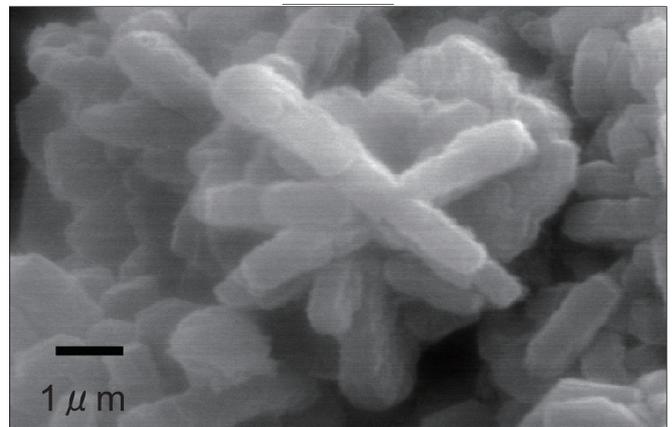


図5 各水熱合成して得られたゼオライト(P型)の電子顕微鏡写真

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結晶構造のものが確認された(図5)。

4. まとめ

- (1) 県内5箇所の溶融スラグと県内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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のもものと $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のもものが存在していた。
- (2) 一般廃棄焼却灰の溶融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、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。

参考文献

- 1) 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).