

水熱処理による無機系廃棄物の資源化*

平野 高広**、佐々木 秀幸***、藤原 智徳****

岩手県内から発生する無機系廃棄物の水熱処理による資源化を試みた。鋳物スラグ粉末を温度 180℃、反応時間 1 時間、溶媒 1～2M KOH 水溶液の条件で水熱処理したところトバモライトが生成した。水熱処理によって鋳物スラグ成型体の圧壊強度は約 20 倍に、比表面積が約 13 倍に増加した。

キーワード：水熱処理、無機系廃棄物、鋳物スラグ、トバモライト

Inorganic Wastes Recycling by Hydrothermal Treatment

HIRANO Takahiro, SASAKI Hideyuki and FUJIWARA Tomonori

Hydrothermal treatments of inorganic wastes from Iwate prefecture were examined. Tobermorite were formed from the powdered slag from casting by hydrothermal treatment under the condition with solvent of 1～2M KOH solution at 180℃ for 1 hour. Compression strength and specific surface area of the solidified slag by hydrothermal treatment increased about 20-fold and about 13-fold, respectively.

key words : hydrothermal treatment, inorganic waste, slag from casting, tobermorite

1 緒 言

我々は溶融スラグの骨材利用を始め、岩手県内の企業が排出する無機系廃棄物の資源利用に取り組んでいる。設備コストなどの面から、無機系廃棄物をそのままの状態で骨材等の建設資材へ利用する研究を行ってきたが、そのままでは有効利用できない無機系廃棄物も多い。

水熱処理は、比較的低い温度で結晶化等を可能にする安価な処理技術である。とくにケイ素とカルシウムを水熱処理してできるトバモライトなどのいわゆるケイカル材料は、軽量発泡コンクリートや外壁材、調湿剤、耐熱材へ利用されている。また、重金属等有害物を吸着する効果¹⁾や結晶構造内に封じ込めることが確認されており、無害化技術としても注目されている。

本報では、岩手県内から排出される無機系廃棄物を水熱処理することで、利用価値の高いトバモライト系材料への変換を検討した。

2 実験方法

2-1 試料

岩手県内から排出される無機系廃棄物として、表 1 の 5 試料を試験に用いた。

2-2 分析

試料の元素組成は蛍光 X 線分析装置 (Philips 社製、MagixPro)、結晶構造は X 線回折装置 ((株) リガク製、Rint2200) で分析した。A 社鋳物スラグについては、化学分析による成分分析とともに、有害性評価として含有試験 (環境省告示第 19 号) 及び溶出試験 (環境庁告示第 46 号) をおこなった。成分分析は、JIS M8852 に基づい

て試料をアルカリ熔融法で分解し、高周波プラズマ発光分光分析装置 (パーキンエルマー (株) 製 optima3300DV) で分析した。ただし、アルカリ金属元素はマイクロウェーブ分解にて前処理した。また Si はアルカリ熔融－質量法で分析した。

表 1 無機系廃棄物と発生量

無機系廃棄物	発生量 (t/年)
A 社 鋳物スラグ	3,000
B 社 石粉	3,600
C 社 石粉	40,000
D 社 石粉	30,000
E 社 無機汚泥	500

2-3 水熱処理

水熱処理は、10～50ml ステンレス製密閉容器にて下記の条件でおこなった。

2-3-1 粉体の水熱処理

無機系廃棄物を振動ミルにて粉末化し、温度 180～250℃、飽和水蒸気圧下、溶媒／試料比 2、反応時間 24～72 時間の条件で水熱処理した。溶媒には蒸留水又は 1～2M KOH 水溶液を用いた。

2-3-2 成型体の水熱処理

成型体は、試料粉末 2.0g を 15mm φ の円筒形の金型に入れて垂直方向に 56MPa の力を加えて成型した。このとき水又は 2M KOH 溶液 0.2ml をバインダーとした。成型体を 105℃にて 2 時間乾燥後、温度 180～250℃、飽和水蒸気圧下、溶媒／試料比 5、反応時間 12～72 時間の条件で水熱処理した。溶液には 2M KOH 水溶液を用いた。

* 基盤的・先導的技術研究事業

**** 材料技術部 (現 盛岡地方振興局保健福祉環境部)

** 材料技術部 (現 環境技術部)

*** 材料技術部 (現 環境保健研究センター)

2-4 評価

成型体の形状を電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。また水熱処理後の結晶構造をX線回折にて調べた。成型体の圧壊強度は精密万能試験機 (島津製作所製、AGS-10kNB) にて測定した。成型体の BET 比表面積は、成型体を粒径 2mm~4mm に砕いた後、高速比表面積/細孔分布測定装置 (島津製作所 (株) 製、ASAP2010) にて測定した。

3 実験結果

3-1 分析結果

表2に蛍光X線分析の結果を示した。A社鋳物スラグは比較的トバモライトを合成しやすい組成であったが、他の試料はカルシウムが不足しており、さらにE社の無機汚泥はアルミニウム量が多く、トバモライトを合成しにくいことが明らかとなった。

表2 蛍光X線分析結果 (%)

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO
A社	39.1	9.5	44.8	0.4	0.7
B社	69.1	14.3	1.3	4.2	1.5
C社	65.0	15.0	3.0	4.0	2.0
D社	41.2	1.2	2.2	7.8	46.5
E社	60.0	37.0	0.7	0.2	0.9

X線回折の結果、A社鋳物スラグはアモルファスであったが、他は石英やアノルサイトなどの結晶構造であった。

表3にA社鋳物スラグの化学分析の結果を示した。蛍光X線分析に類似した結果であった。Ca/Siモル比は0.9であった。

表3 A社鋳物スラグの化学分析結果 (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
46.39	11.1	38.88	0.355	0.535	0.32

表4にA社鋳物スラグの有害性評価の結果を示した。含有試験、溶出試験とも、基準を満たしており、安全性が確認された。

表4 A社鋳物スラグの有害性試験結果

含有試験 (mg/kg)							
Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	T-Hg	Se	F	B
<0.1 (150)	1.2 (150)	<0.7 (150)	0.5 (150)	<0.2 (15)	<0.1 (150)	14 (4,000)	2 (4,000)
溶出試験 (μl/l)							
Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	T-Hg	Se	F	B
<0.5 (10)	<5 (10)	<20 (50)	<5 (10)	<0.5 (0.5)	3.9 (10)	271 (800)	86 (1,000)

※: ()内は基準値

3-2 水熱処理

3-2-1 粉体の水熱処理

A社鋳物スラグを水熱処理したところ、アモルファスか

らトバモライト ($\text{Ca}_{4.5}\text{SiO}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) とアルミニウム置換型トバモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の混合物へ結晶化した。温度 180℃、反応時間 12 時間の条件で、溶媒を蒸留水としたときはアモルファスのままであったが、1~2M KOH水溶液の場合は結晶化した (図1)。また、2M KOH水溶液を溶媒とした場合は、反応時間 1 時間でも結晶化が起きた (図2)。

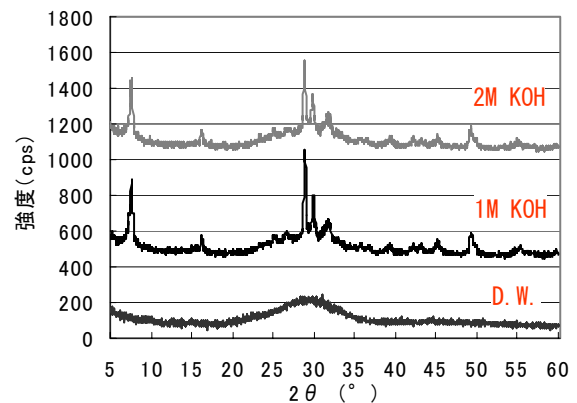


図1 水熱処理した鋳物スラグのX線回折
(水熱処理条件: 180℃、反応時間 12 時間、
溶媒: 蒸留水、1M KOH、2M KOH)

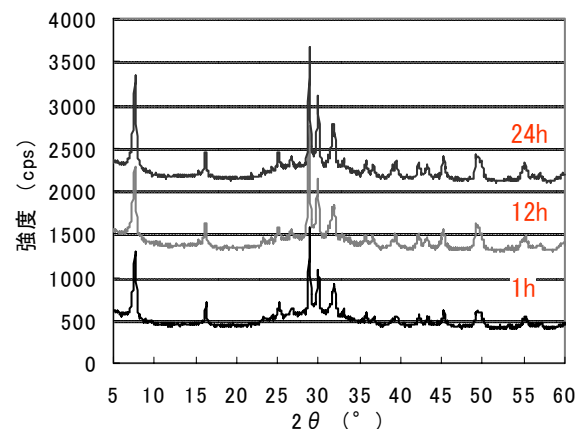


図2 水熱処理した鋳物スラグのX線回折
(水熱処理条件: 180℃、
反応時間 1, 12, 24 時間、溶媒: 2M KOH)

B社とC社の石粉は一部ケイ酸カルシウム水和物のピークが検出されたが、カルシウム成分が少なく、これを補うために県内から発生する焼成カキ殻粉末 (主成分CaO) を添加してCa/Siモル比 0.8 として水熱処理¹⁾しても、トバモライトとケイ酸カルシウム水和物への結晶化は進まなかった。D社石粉とE社無機汚泥は、結晶が変化せず、水熱処理の効果は確認できなかった。

以上の結果から、以下の試験ではA社鋳物スラグのみを試料とした。

3-2-2 成型体の水熱処理

3-2-1の結果からA社鋳物スラグについてのみ成型体の水熱処理試験を行った。水をバインダーとして成型した場合、指でつまんだ程度で崩壊し、このときの圧壊強度は0.13MPaと著しく低かった。さらに溶媒に浸すと同時に崩壊したため、水をバインダーとした成型体の水熱処理は不可能であった。そこで2M KOH水溶液をバインダーとして成型し、水熱処理した。このときの水熱処理前の成型体の圧壊強度は1.2MPaであった。図3に温度180℃、飽和水蒸気圧下、溶媒/試料比=5の条件で水熱処理した成型体の圧壊強度を示した。水熱処理により圧壊強度は約20倍増加した。

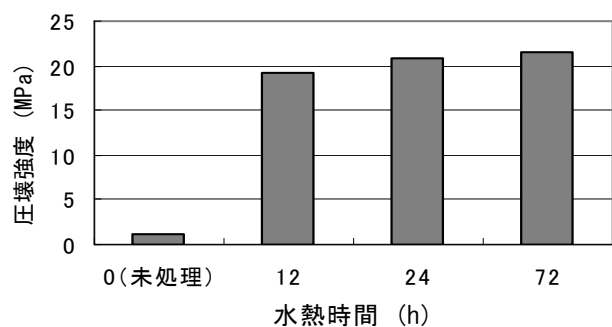


図3 鋳物スラグ水熱成型体の圧壊強度

水熱処理前後の成型体の表面及び内部の構造をSEMにて観察した(図4)。表面はトランプをかき集めたような特徴的な構造であったが、内部は小さな凹凸のある構造であった。

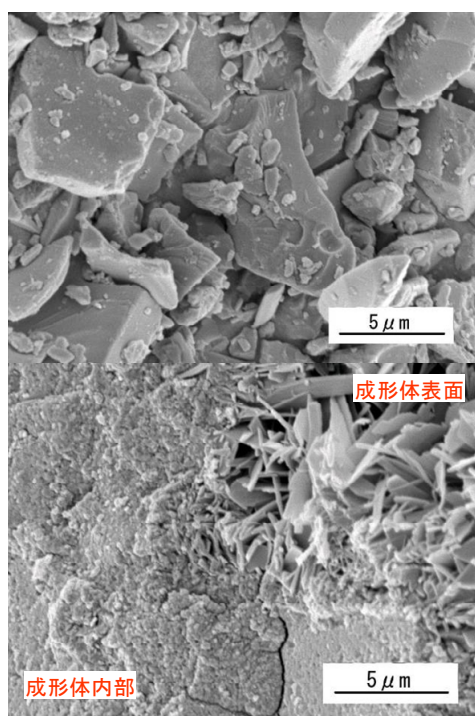


図4 A社鋳物スラグ成型体のSEM写真
(×5,000、上：水熱処理前、下：水熱処理後)

成型体のBET比表面積は、水熱処理前は0.22m²/gであったが、180℃、72時間の処理後では2.83m²/gとおおよそ13倍増加した。

4 考 察

水熱処理にてA社鋳物スラグのみが目的とするトバモライトへ変換できた。トバモライトを水熱合成する場合、Ca/Siモル比が0.8であることが望ましいと報告²⁾されており、A社鋳物スラグは0.90とそれに近い値であった。また、アモルファス構造であることが、結晶質である他の無機系廃棄物よりもトバモライト結晶の合成を容易にさせたと思われる。

A社鋳物スラグ成型体を水熱処理することで、BET比表面積が増加したが、一方で一般的なトバモライトのBET比表面積と比べ1/20程度と低い²⁾。これはSEM写真からも明らかのように、成型体表面のみがトバモライト結晶化が進み、内部はさほど結晶化が進んでいないことに起因すると思われる。

5 結 言

岩手県内から発生する5種類の無機系廃棄物を水熱処理し、その資源化を試みた。A社鋳物スラグは水熱処理によりトバモライトとなった。1~2M KOH水溶液を溶媒とした場合、反応時間1時間でもトバモライト結晶化した。2M KOH水溶液をバインダーとして作成した成型体を水熱処理したところ、圧壊強度は約20倍に、比表面積が約13倍に増加した。

本研究では無機系廃棄物の水熱処理の基礎試験にとどまり、目的や用途にあわせた試験までは踏み込めなかったが、吸着剤や建材、耐熱材などの用途に合わせて、水熱処理時の大きさや形状を変えることで、さまざまな分野での応用が期待できる。

文 献

- 1) 男成 妥夫, 村山 正樹, 松本 奈緒美, 増山 和晃 : 用水と廃水, **43**, 955-960 (2001)
- 2) 岡田 能彦, 井須 紀文, 増田 嗣也, 石田 秀輝 : Journal of Ceramic Society of Japan, **102**, 1148-1153 (1994)