

溶融飛灰の鉱物記載

原 雄 山田憲治*

(*：東京大学)

1 はじめに

これまでの焼却飛灰および溶融飛灰の性状記載に関しては、多くが構成元素の含有量情報に留まっている。しかし最近では飛灰の無害化处理や重金属回収を進める上で、それら元素の化学種あるいは鉱物種に関する記載が見られるようになってきた^{1,2,3,4)}。本稿において、消石灰吹き込みによる乾式排ガス処理によって生じる溶融飛灰を対象に、吹き込まれた消石灰の鉱物種および亜鉛・鉛の鉱物種等に関する鉱物学的記載を試みた。

2 実験方法

2・1 試料

対象試料は、タクマ(株)製表面溶融炉において発生する溶融飛灰である。溶融炉能力は26t/日、溶融温度はおよそ1400℃である。被溶融物としては併設するストーカ炉の主灰、主灰/飛灰混合物及び主灰/飛灰/不燃残さ混合物である。溶融飛灰は、排ガス処理として消石灰および非晶質のSiO₂を主成分とする反応助剤吹き込み後バグフィルターに捕集されたものである。以下の実験には、主灰溶融時の定格運転に入ってから24時間後に採取した800gを用いた。

2・2 鉱物記載法

(1) 化学組成

試料の全化学組成は、日本電子(株)JSX-3200 エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (XRF) により求めた。試料は任意量分取後乳鉢で微粉化し、ペレット化した。検出元素の相対濃度は、ファンダメンタルパラメーター (FP) 法によった。測定条件は以下である。ターゲット:Rh 管電圧:30Kv 管電流:0.8mA 測定時間:600秒

(2) 鉱物種の同定

溶融飛灰は多結晶体であるところから、鉱物種の同定には粉末 X 線回折法 (XRPD) を主とし、熱分析法 (TG-DTA) を援用した。XRPD 測定にあたっては理学電気(株)製 RINT を使用し、条件は以下である。ターゲット:Cu 管電圧:40Kv 管電流:30mA 発散スリット:1° 散乱スリット:1° 受光スリット:0.3mm 走査角:5~65° 走査速度:2°/min. 熱分析にあたっては、理学電気(株)製 Tas300 を使用し、測定条件は以下である。基準物質:Al₂O₃ 試料皿:Pt 雰囲気:Air 加熱速度:20℃/min. 設定温度:25°~1000℃。

3 実験結果

3・1 化学組成と鉱物種

XRF による分析結果は、表1に示す。SiO₂のほとんどは反応助剤由来であり、CaO は消石灰由来である。Na₂O はじめその他の成分は、溶融時に揮散し排ガスに移行した成分である。

XRPD の回折パターンを図1に、熱分析パターンを図2に示す。これにより、表1に示した元素は、Quartz(SiO₂), Halite(NaCl), Sylvite(KCl), Portlandite(Ca(OH)₂), CaClOH, Calcite(CaCO₃), Anhydrite(CaSO₄), Zincite(ZnO), Simonkolleite (Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O), Penfieldite(Pb₂Cl₃(OH)), Fiedlerite (Pb₃Cl₄(OH)₂)の11種を形成している。このうち、Portlandite, CaClOH は、酸性ガス処理用に吹き込まれた消石灰 (Portlandite) と反応生成物と考えられる。

熱分析結果のうち、DTA カーブでは、70℃, 120℃, 450℃, 490℃, 650℃, 810℃に吸熱ピークが認められる。70℃の吸熱ピークは試料に吸着した吸着水の脱水、120℃の吸熱ピークは XRPD では検出されなかった Gypsum(CaSO₄·2H₂O) の脱水、450℃の吸熱ピークは Portlandite の構造水

の脱水, 490°Cの吸熱ピークは CaClOH の熱分解による HCl の脱ガス, 810°Cの吸熱ピークは Calcite の熱分解による CO₂の脱ガスである。対応する TG カーブでは, Gypsum からの脱水量は (試料重量に対して)0.52%, Portlandite の脱水量

は 0.96%, CaClOH の熱分解による HCl の脱ガス量は 1.50%, Calcite の熱分解による CO₂の脱ガス量は 4.94%である。ただし, CO₂の脱ガス量は Halite, Sylvite の揮散が生じているところから過大に評価している可能性がある。

表 1 溶融飛灰の化学組成

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Cl | CuO | ZnO | PbO |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------|------|------|------|
| 17.10 | 4.17 | 0.42 | 21.88 | 7.48 | 5.49 | 1.02 | 11.60 | 17.22 | 0.41 | 9.70 | 3.50 |

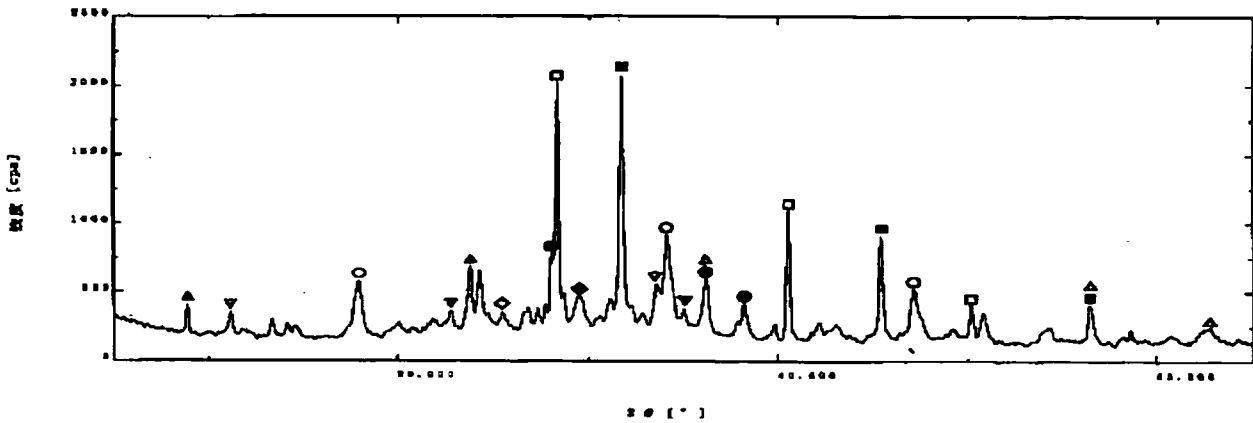


図 1 溶融飛灰の粉末X線回折パターン

- : Portlandite ● : CaClOH ◆ : Calcite □ : Sylvite ■ : Halite ◇ : Anhydrite
 △ : Zincite ▽ : Simonkolleite ▲ : Penfildite ▼ : Fiedlerite

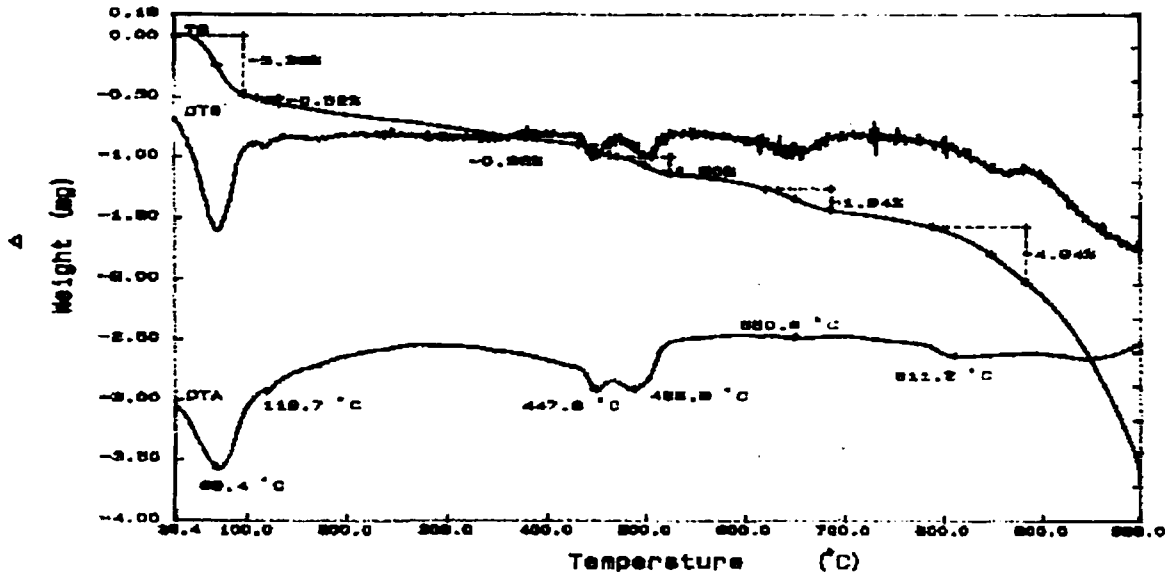


図 2 溶融飛灰の熱分析パターン

3・2 Portlandite, CaClOH 構成比

前項で示した 11 種の鉱物種について、吹き込まれた Portlandite とその酸性ガスとの反応生成物 (CaClOH) 構成比を熱分析結果から求めた。

Portlandite, CaClOH は熱分析の重量減の割合から構成重量に換算した。CaClOH は 490℃付近での $[\text{CaClOH} \Rightarrow \text{CaO} + \text{HCl}]$ の脱ガス反応による減量から、同じく、Portlandite は 450℃付近の $[\text{Ca}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}]$ の脱水反応による減量から、試料中にしめる重量を換算した。

CaClOH : HCl の脱ガス重量 = 9.194mg (熱分析

試料重量) $\times 1.5\% = 0.138\text{mg}$ より

CaClOH 重量 = $(\text{CaClOH})/(\text{HCl}) \times 0.138\text{mg}$

= 0.350mg

よって CaClOH は 3.8% となる。

Portlandite も CaClOH と同様にして 3.9% となる。

4 まとめ

1) XRF により検出された 12 元素は Quartz, Halite, Sylvite, Portlandite, CaClOH, Calcite, Anhydrite, Gypsum, Zincite, Simonkolleite, Penfieldite, Fiedlerite の鉱物を形成している。Al₂O₃ は鉱物種としては検出されないことから非晶質状態にあると考えられる。

2) Portlandite, CaClOH は試料中に 3.9%, 3.8% 含まれ、CaClOH は $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaClOH} + \text{H}_2\text{O}$ により生成したと考え、Portlandite は排ガス処理のための吹き込まれた消石灰 (Portlandite) の未反応分である。今回の試料採取時点では、消石灰は過剰吹

き込みとも考えられる。こうした見方より、排ガス処理のための最適消石灰吹き込み量を決定していく手だてに、飛灰中の Portlandite と CaClOH の存在比を指標とすることができる。

謝辞：本調査を進める上で飛灰試料の提供と採取には、東金市外三町清掃組合 業務係長石田晃一氏をはじめ担当の方々には多くの労を割いていただいた。深謝します。

引用文献

- 1) Eighmy, T. T., Eusden, D. J., Krzanowski, J. E., Domingo, D. S., Stampfli, D., Martin, J. R. and Erickson, P. M. : Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. Environmental Science Technology. 29, 629-646 (1995)
- 2) 貴田晶子・野間幸生・今田輝二：焼却残渣中の元素の化学形態と溶出特性・廃棄物焼却残渣の循環処理技術に関するセミナー。152-164 (1996)
- 3) 須藤雅弘・中原啓介・中尾 強・明石哲夫：電気式抵抗炉から発生する溶融飛灰の性状。第 7 回廃棄物学会研究発表講演論文集, 339-341 (1996)
- 4) 高岡昌輝・蔵本康宏・武田信生・藤原健史：X線光電子分光分析による飛灰表面上の亜鉛, 鉛, 銅の化学形態の推定。廃棄物学会論文誌, 102-111 (2001)