

# RDF 焼却灰の水熱合成による無害化 資源化技術の開発 ( I I )

男成 妥夫\* , 村山 正樹\* , 松本 奈緒美\* , 増山 和晃\*

Some Aspects on the Use of Refuse Derived  
Fuel Ash for C-S-H Derivatives by  
Hydrothermal Synthesis Technique (II)

by Yasuo ONARI, Masaki MURAYAMA,  
Naomi MATUMOTO and Kazuaki MASUYAMA

A porous material of calcium silicate hydrate derivative structure(C-S-H) was prepared from refuse derived fuel ash by hydrothermal synthesis technique. The obtained C-S-H was formed into cylindrical pellets(Ca. 10mm(Diameter)X3mm(height)), followed by investigation of it's adsorption properties for orthophosphate ion and metal ions. The pellet(Compressive strength > 76 kg/cm<sup>2</sup>) was easily formed by giving pressure to C-S-H or mixtures of C-S-H and binders(water or sodium silicate water solutions), and it was shown to have the adsorption abilities for orthophosphate ion and metal ions represented by Cr(III) and Co(II).

Key Words: RDF ash, C-S-H, Pellet, Adsorbent

## 1. はじめに

一般廃棄物(ゴミ)を成形固化して得られる固形燃料(RDF)を流動層炉で燃焼させた際に発生するRDF焼却灰を原料とし、水熱処理によりケイ酸カルシウム水和物系多孔体を合成した。得られた多孔体を成形し、成形体の環境汚染物質に対する吸着能等について検討したので、その概要を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 用いたRDF焼却灰とその水熱処理法

RDF焼却灰は、県下で発生した一般廃棄物を、日本リサイクルマネジメント(RMJ)方式によりRDF化し、流動層炉で焼却して生成した焼却灰(以後RDF焼却灰と呼ぶ)を用いた。

RDF焼却灰の水熱処理は、RDF焼却灰とRDF

焼却灰に対して20倍量の2N KOH水溶液とをオ-トクレ-ブ中に取りサスペンション状態下、所定の温度で一定時間飽和蒸気圧のもとで加熱反応させることにより行った。得られた水熱処理RDF焼却灰は、蒸留水で洗浄した後、孔径0.45µmのセルロースエステルメンブランフィルタ-で濾過し水分を切り、60℃で12日間乾燥させた後、実験に供した。

水熱処理RDF焼却灰の多孔質化は、主としてそのX線回折パタ-ンの2θ: 7.8°付近に現れるトバモライトに由来する回折線の強度により確認した。

### 2.2 分析

RDF焼却灰の金属イオン吸着能の評価には、ジャ-レルアッシュ製AA-880型原子吸光光度計及び横川アナリティカル社製HP-4500型高周波プラズマ質量分析装置を用いた。水熱処理RDF焼却灰の定量分析は、ホウ酸リチウムで希釈した後ガラスビ-ド化し、島津製作所製XRF-1700WS型全自動蛍光X線分析装置により行

\* 化学グループ

った。水熱処理 R D F 焼却灰の鉱物組成の分析は、フィリップアナリティカル社製PW3050型 X 線回折装置を用いて行った。比表面積の測定には、クアンタクロームオートソープ自動ガス吸着システムを用いた。水熱処理 R D F 焼却灰成形体の圧縮強度測定には、(株)東京試験機製作所製PS-2000CTA型応力測定装置を用い、所定の成形条件下で成形した各々 5 個の成形体を用いて行った。成形体の水中での振とう試験は、50ml 容の三角フラスコ中に、水 20 ml と成形体 1 個とを取り、27.5 で、120ストローク/min の速度で 3 時間振とうした後、液層への成形体微小破片の混入を観察することにより行った。

金属イオン標準溶液(約 0.1 mol/l)は、市販特級試薬の金属硝酸塩を蒸留水に溶解して調整し、原子吸光度計で金属イオン濃度を定量した後、吸着実験に供した。

### 2.3 焼却灰の成形

水熱処理 R D F 焼却灰をそのまま用いるかもしくは水あるいはケイ酸ナトリウム水溶液をバインダ - として水熱処理 R D F 焼却灰に対して 10 ~ 110%(v/w %) 添加し、内径 10 mm の円筒形錠剤成形機に所定量(水熱処理 R D F 焼却灰量: 約 0.22 g) 取り、垂直方向から 100 kg の圧力(127.4 kg/cm<sup>2</sup>) を加え、1 分間加圧成形し円柱状の成形体を得た。得られた成形体は、60 で 48 時間乾燥した後、試験片として実験に供した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 R D F 焼却灰の水熱処理のスケ - ルアップ

水熱処理 R D F 焼却灰の成形技術の検討のため大量に必要な水熱処理 R D F 焼却灰の調整を行うため、実験用の大型オ - トクレ - プを用い水熱処理をスケ - ルアップして行う事にした。その結果、焼却灰 135 g を、2700 ml の 1 N 水酸化カリウム水溶液(焼却灰に対して 20 倍量) 中サスペンション状態で 180 で 10 時間の水熱処理を行っても問題がない事がわかったので、この条件での水熱合成を行い、成形体調整用原料 2.5 kg を得た。

コンクリ - トパイル製造工場で実際に用いられている大型の水熱処理釜を用い、R D F 焼却灰の水熱処理実験を試みた。その結果、2 時間昇温、183 約 10 気圧で 2 時間保持、約 8 時間の放冷を 1 サイクルとする水熱処理条件での結果は良好で、1 サイクルの処理で目的とする水熱処理 R D F 焼却灰を合成することが出来、釜内部の位置等による製品のバラツキ等もほとんど無

く、実用化が容易である事がわかった。

### 3.2 水熱処理 R D F 焼却灰の吸着能に対する その結晶化度の影響の検討

オ - トクレ - プを用い 20 倍量の 1 N 水酸化カリウム水溶液中サスペンション状態で 180 で 10 時間及び 7 時間の水熱処理を行って得られた 2 種類の水熱処理 R D F 焼却灰を用い、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、銀等の金属イオン類やアンモニウムイオン、オルソリン酸イオン等の吸着能を検討し、結晶化度の相違による水熱処理 R D F 焼却灰の吸着能の違いについて検討した。その結果を図 1 及び図 2 に例示する。

以上の実験結果より、これらの 2 種類の R D F 焼却灰の金属イオン吸着能間には、大きな違いが見られない事がわかった。しかし、オルソリン酸イオンの場合は、図 2 に示すようにその吸着能間には相違が見られ、結晶化度の低い 7 時間水熱処理物の方が吸着能が高かった。これはリン酸イオンの吸着除去が、主として水熱処理 R D F 焼却灰から溶出するカルシウムイオンとの反応によるアパタイトの形成により生じ、その非晶質部分がカルシウムイオンを溶出させ易いことによるものと推定される。

### 3.3 水熱処理 R D F 焼却灰の最適成形条件の検討

水熱処理 R D F 焼却灰をそのままもしくはバインダ - を添加した後成形し、得られた成形体について、成形体厚みの測定、水中での振とう試験による機械的強度の検討、圧縮強度測定等の試験を行い評価した。その測定結果を表 1 に示す。

以上の実験結果より、水やケイ酸ナトリウム水溶液の添加は、水熱処理 R D F 焼却灰成形体の強度を向上させる上で有用であった。また、得られた成形体は多孔質かつ軽量(バインダ - 無添加成形体の見かけの比重: 0.682) で給水率が高く、水中で吸着剤として用いるのに支障のない強度と表面積(測定例、バインダ - なし: 72.87 m<sup>2</sup>/g, 水 50%: 69.5 m<sup>2</sup>/g, 2.5% 水ガラス 50%: 76.47 m<sup>2</sup>/g, 25% 水ガラス 50%: 44.7 m<sup>2</sup>/g (水熱処理 R D F 焼却灰粉体: 77.05 m<sup>2</sup>/g) を有する事がわかった。しかし、成形時に水が浸み出る程の多くの水分(100 % 以上) を添加すると逆に成形体の強度が低下することがわかった。また、水ガラスを過剰に添加すると比表面積が低下し、吸着剤としては望ましくない性状となることがわかった。

表1 水熱処理RDF焼却灰成形体の特性

バインダ -	添加量(v/W %) <sup>1)</sup>	成形性 <sup>2)</sup>	成形体厚み (mm)	水中振とう強度 <sup>3)</sup>	圧縮強度 <sup>4)</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )
無し	0	良	4.13	微粉発生	76.4
水	10	良	3.80	良	113.9
水	20	良	3.58	良	106.7
水	30	良	3.52	良	101.3
水	40	良	3.46	良	112.0
水	50	良(部分黒化)	3.39	良	119.4
水	60	良(部分黒化)	3.34	良	139.0
水	70	良(部分黒化)	3.34	良	134.2
水	80	良(全体黒化)	3.47	良	144.1
水	90	良(全体黒化)	3.46	良	144.9
水	100	良(侵出水有)	3.41	良	104.1
水	110	良(侵出水有)	3.55	良	-
2.5% 水ガラス	50	良	3.56	良	127.8
5.0% 水ガラス	50	良	3.60	良	120.3
10.0% 水ガラス	50	良	3.72	良	138.8
15.0% 水ガラス	50	良	3.80	良	174.1
20.0% 水ガラス	50	良	3.68	良	203.3
25.0% 水ガラス	50	良(部分黒化)	3.59	良	239.7

1)添加量(v/w %)は、水熱処理RDF焼却灰(0.22 g)に対する添加したバインダ - 量( b ml )の比を百分率化した数値( 100Xb/0.22 )である。

2)黒化は、水分が表面付近に有ることによる成形体の黒色化の事であり、侵出水有は、成形時に水分が表面にしみ出しさわるとべたつきを感じる状態にある事である。

3)微粉発生は、表層が極わずかに剥離し微小破片化した場合である。

4)ここで示す圧縮強度は、円筒形の試験片(10 mm)を立て垂直方向から荷重をかけた際の強度で、試験片にクラック、変形等の外見上明かな変化が発生し、圧縮強度のデジタル値の上昇が停止する時の値である。

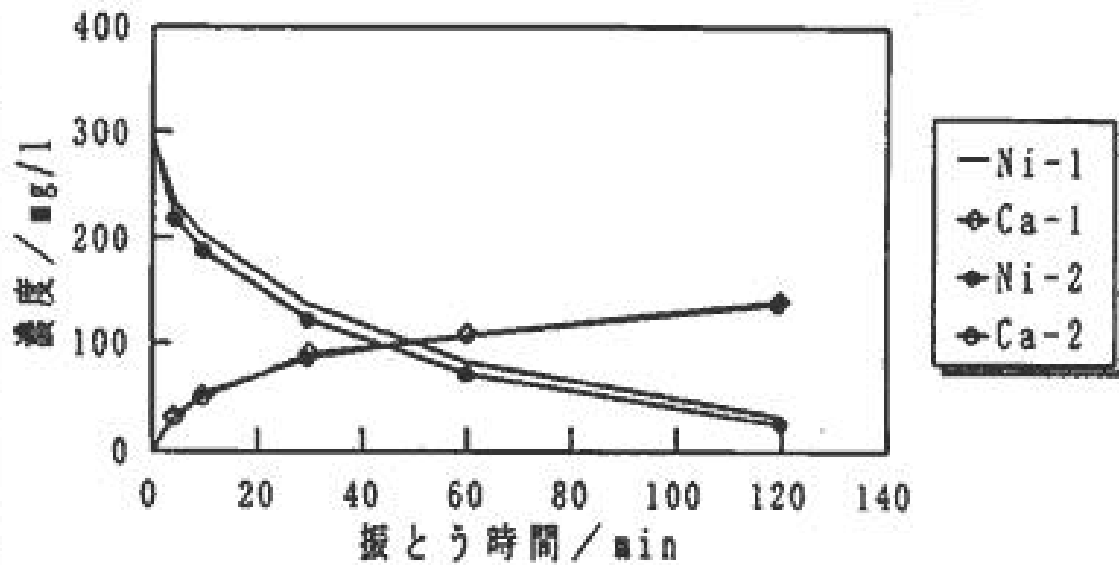
### 3.4 水熱処理RDF焼却灰成形体の吸着能評価

水熱処理RDF焼却灰成形体1個と初濃度約0.0025 mol/lの金属イオン水溶液とを100 ml容の三角フラスコに取り、25 で120分間振とうする。その間に定期的に1 mlのサンプルを測定試料として採取し、メンブランフィルタ - で濾過した後、溶液中に残存する金属イオンの濃度を測定した。

測定例を図3に示す。実験結果より、水熱処理RDF焼却灰成形体の金属イオン吸着能は、水熱処理RDF

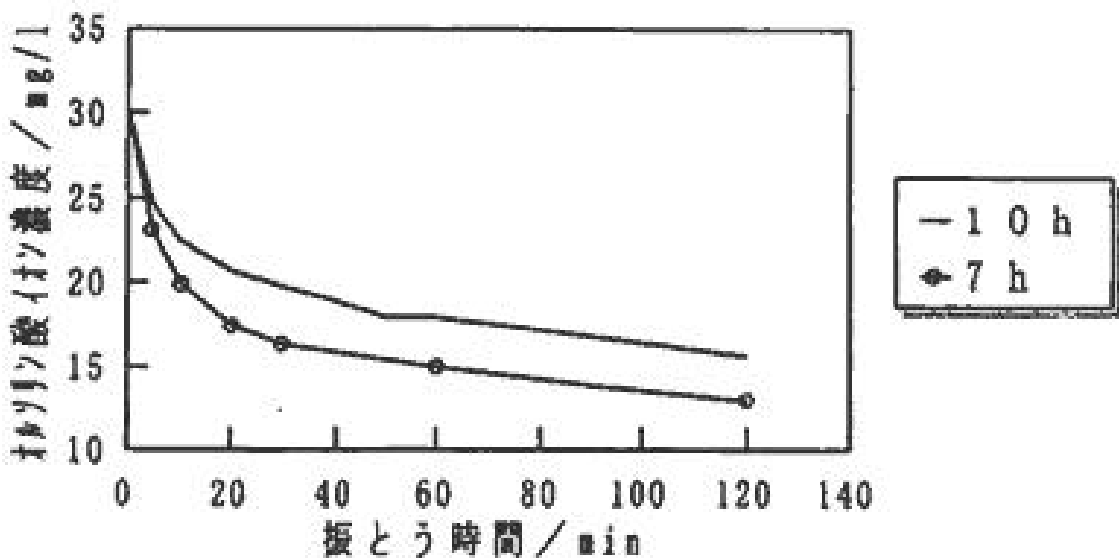
焼却灰のそれと同様で、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、銀等の金属イオン類に対して吸着能を示すことがわかった。また、オルソリン酸イオンに対しても吸着能を示した。しかし、その吸着速度は、水熱処理RDF焼却灰に比べ遅い事がわかった。これは、粉体と成形体の相違によるもので、成形体では内部への被処理水の出入りが制約を受け、被処理水と吸着剤との広い接触面積を取ることが困難な事によると思われる。その解決法としては、成形体

図1 水熱処理RDF灰によるNi吸着能の相違

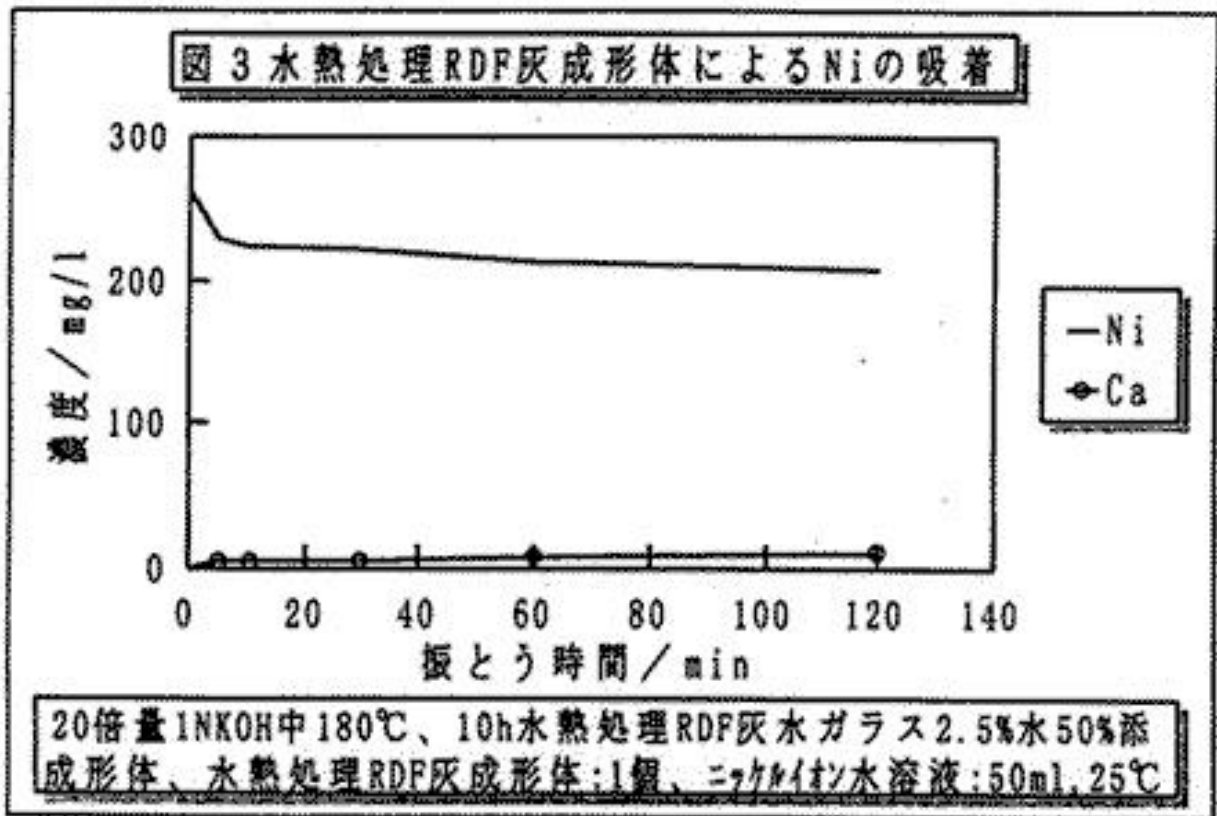


Ni-1, Ca-1: 180℃, 10h処理灰 ; Ni-2, Ca-2: 180℃, 7h処理灰  
 金属イオン溶液: 100ml, 水熱処理灰: 0.5g, 温度: 25℃

図2 水熱処理RDF灰によるP吸着能の相違



20倍量1NKOH中180℃、10hもしくは7h水熱処理RDF灰  
 水熱処理RDF灰: 0.5g, オホリン酸イオン水溶液: 100ml, 25℃



を円筒状とし、水との接触面積を広く取り、水の細孔への出入りを容易にする等の対策が考えられる。

### 3.5 ダイオキシン同時分解法の検討

RDF焼却灰の水熱処理と同時にダイオキシン類の分解も可能な反応条件を検討する目的で、酸化剤として過酸化水素を共存させた場合及び還元剤としてメチルアルコールを共存させた場合について検討した。

その結果、いずれの方法でもダイオキシン類の除去は可能であったが、水熱処理時に溶媒として用いる1N KOH水溶液中に過酸化水素を2.5%共存させ、220 で10時間水熱処理した場合には、ダイオキシン類が約94%除去され、特に良好な処理性状が得られる事がわかった。この場合、過酸化水素やメチルアルコールの共存は、生成する水熱処理RDF焼却灰の鉱物組成にはほとんど影響がなく、吸着剤として用いるのに不都合は生じなかった。

### 4. まとめ

県内で発生した一般廃棄物をRDF化し流動層炉で焼却して生成したRDF焼却灰を用い、水熱合成によりケイ酸カルシウム水和物系多孔体を得た。この多孔

体を成形した後、成形体の機械的強度や環境汚染物質に対する吸着能等の諸特性について検討した他、実際の工業用大型オートクレーブを用いたRDF焼却灰の水熱処理やダイオキシン類の同時分解を可能とする水熱処理条件についても検討した。その結果、以下のような事が明らかとなった。

実規模の大型オートクレーブを用い水熱処理実験を試みたところ、結果は良好で、2時間昇温、183約10気圧で2時間保持、約8時間の放冷を1サイクルとする水熱処理で、目的とする水熱処理RDF焼却灰を合成出来ることがわかった。

180 で7時間及び10時間の水熱処理を行って得られた2種類の水熱処理RDF焼却灰を用い、結晶化度の相違による吸着性能の相違を検討した。その結果、金属イオン吸着能には相違が見られなかったが、リン酸イオン吸着能では、結晶化度の小さい7時間水熱処理物の方が吸着能が高いことがわかった。

吸着剤として用いる場合のハンドリング性の向上を目指して、水熱処理RDF焼却灰の成形法について検討した。その結果、127.4 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間加圧成形すると、バインダ無添加で成形した場

合でも，成形体の圧縮強度は76.4kg/cm<sup>2</sup> となり，また，水やケイ酸ナトリウム水溶液をバインダ - として添加した場合はそれ以上の圧縮強度が得られ，吸着剤として用いるには十分な強度を有する事がわかった．

水熱処理 R D F 焼却灰成形体の吸着能は，水熱処理 R D F 焼却灰のそれと同様であった．しかし，その吸着速度は，水熱処理 R D F 焼却灰に比べ遅く，成形体の形状を被処理水との広い接触面積が得られる構造に改善する必要の有ることがわかった．

R D F 焼却灰の水熱処理と同時にダイオキシン類の分解も可能な反応条件を検討した結果，過酸化水素を2.5%共存させ，220 で10時間水熱処理するとダイオキシン類を約94 %除去出来る事がわかった．

### 参考文献

- 1)男成妥夫，増山和晃，松本剛他，" R D F 焼却灰の水熱合成による無害化資源化技術の開発"，平成9年度地域産学官共同研究事業成果普及講習会テキスト「無機系廃棄物のリサイクル技術の開発」，中小企業庁，平成10年11月
- 2)男成妥夫，増山和晃，松本奈緒美，村山正樹，第29回中部化学関係学協会支部連合秋期大会講演予講集，p.171(1998)
- 3)男成妥夫，特許出願（出願番号：特願平10-296015号），" ゴミ焼却灰からの吸着剤の製造方法 "