

3-2 有害成分を含有する無機系残渣の安定鉍物化処理

佐野浩行、藤澤敏治（名古屋大学）

大屋舗卓也（(財)科学技術交流財団）

1. 研究の目的と概要

有害成分を含有する無機系残渣から重金属類を分離、回収した後も、分離できなかった重金属等の微量の有害成分が残渣中に残留する恐れがある。「土と同じ状態にすれば捨てても安全」との概念に立ち、「安定鉍物化+結晶化」による無害化処理の開発を行う。既存の安定化技術（セメント固化、薬剤処理、熔融固化など）は有害成分を「閉じ込める」処理であり、有害成分の溶出を完全には抑制できない。本研究で開発する安定鉍物化処理は、「閉じ込める」のではなく、土と同じ状態にして「安全化」を図るものである。また、既存技術と比較してエネルギー消費が比較的低いといった点において優れており、さらに、分離処理との同時処理が可能で、安定化後の廃棄物そのものを機能材料として有効利用する際の前処理としても期待できる。

2. フェーズ I の成果

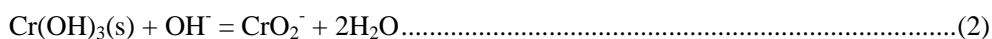
2-1. 目的及び目標

実廃棄物に関する分析評価および塩化揮発処理の研究結果から、有害成分のうちクロムについては、適当な高蒸気圧のクロム化合物が見当たらないため、揮発分離は困難であることが分かった。そこで、クロムを安定化対象重金属として、まず安定鉍物化による安定化原理を考察した後、クロム安定鉍物の探索、および、安定化処理における添加成分及び温度、雰囲気等の処理条件に関する基礎研究を行い、安定鉍物化技術の有効性確認と今後の方向性（手法）を見極める。また、日本国内で規定されている環境基準（環境庁告示第46号）のクリア、および、環告46号試験より過酷な条件（溶出液のpHなど）での溶出試験をクリアさせる。

2-2. 安定鉍物化によるクロムの安定化原理

2-2-1. 溶出機構

安定鉍物化によるクロムの溶出制御を図るにあたり、まず Cr_2O_3 が六価クロムとして溶出する反応について検討した。 Cr_2O_3 が六価クロムとして溶出する反応は、次の式(1)～式(3)の段階を経ることになる^[1]。



総括反応として式(4)の様に表すことができる。



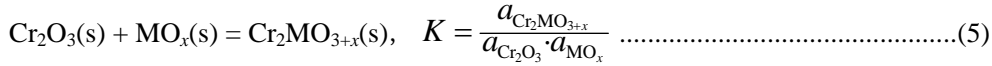
式(4)の反応が右向きに進行すると六価クロムが溶出する。そこで、クロムの溶出を制御するには、以下のアクションが考えられる。

- (1) Cr_2O_3 の活量を低下させる
- (2) 低pHを維持できる組成にする

以下に(1), (2)の条件を満たしたときのクロムの溶出挙動の変化について詳述する。

2-2-2. Cr₂O₃の活量低下

Cr₂O₃と化合物をつくる酸化物MO_xを過剰に添加し、MO_xとCr₂O₃・MO_xの2相平衡状態を考える。Cr₂O₃, MO_x, Cr₂MO_{3+x}の間には以下の平衡が成り立つ。



MO_xとCr₂O₃・MO_xが互いに固溶しない場合、Cr₂MO_{3+x}の活量はそれぞれ1となるので、Cr₂MO_{3+x}中のCr₂O₃の活量は、

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1/K \dots\dots\dots(6)$$

となりCr₂O₃の活量が低下し、式(4)の反応平衡を左へシフトさせることができる。

Cr₂O₃の活量低下によるクロムの安定化について、Fig. 1に示すCr-H₂O系の電位-pH図を用いて模式的に説明する^{[2][3]}。

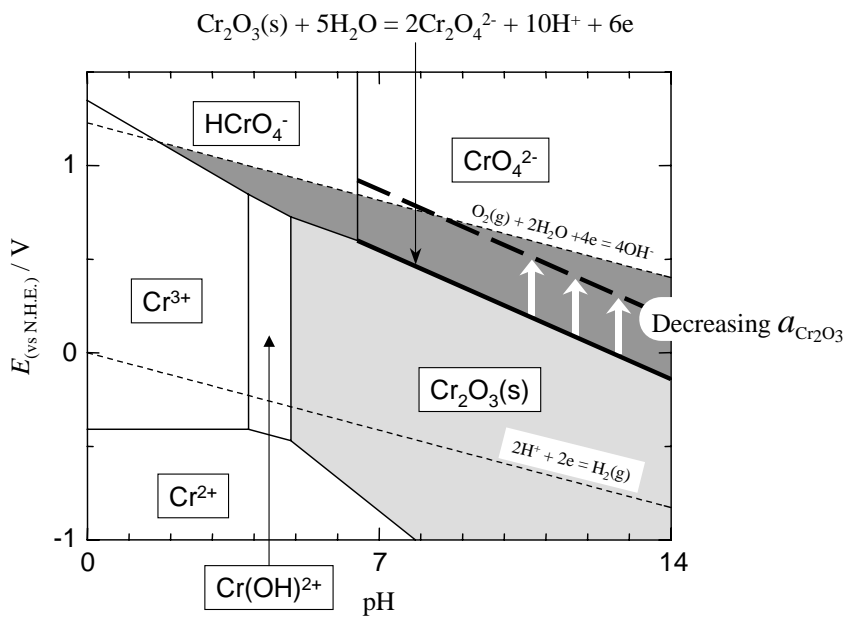
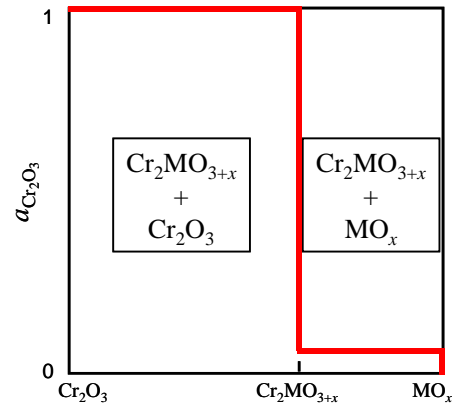


Fig. 1 Cr-H₂O系の電位-pH図 (イオン活量 : 10⁻⁵)

2本の破線に挟まれた領域が水の安定領域となる。薄い灰色でハッチングした領域がCr₂O₃の安定領域、つまりクロムの安定領域で、濃い灰色でハッチングした領域はクロムが六価クロムとして溶出する領域である。また、太く引いたラインは式(4)の反応平衡を示す。式(4)のNernst式は、

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{(a_{\text{CrO}_4^{2-}})^2 \cdot (a_{\text{H}^+})^{10}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}, \quad E^{\circ} / \text{V} = 1.31^{[5]} \dots\dots\dots(7)$$

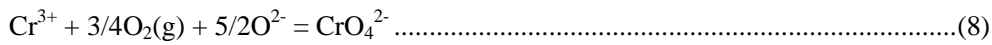
$$E = -0.0985 \text{ pH} + 1.21 - 0.0985 \log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$$

となる。ただし F : ファラデー定数 (9.65×10⁴ C/mol), R : 気体定数 (8.31 J/(K·mol)) である。したがって、安定鉱物化によって Cr_2O_3 の活量が低下すると、式(4)を示すラインが上方へ移動し、 Cr_2O_3 の安定領域が拡大しクロムが安定化される。

2-2-3. 組成による pH 制御

溶出液の pH が低下すると、式(4)の平衡が左向きにシフトし六価クロムの溶出が抑制される。つまり、pH が低下することで式(4)を示すラインを越え、 Cr_2O_3 の安定領域に移動しクロムが安定化される。

また、加熱処理に及ぼす組成の影響について考える。



この反応は、酸化性雰囲気です試料の塩基度 (つまり O^{2-}) が高いほど、加熱処理によって三価のクロムが酸化され六価クロムになりやすいことを示す。したがって低 pH を維持する (塩基度が低くなる) ような材料組成にすることで、加熱処理時の Cr_2O_3 の酸化を防ぐこともできる。

以上より、化合物化することにより Cr_2O_3 の活量が低下する。その化合物が天然鉱物であり、かつ pH が高くないような組成になることが安定鉱物化処理として望ましい。

Table 1 クロム鉱物の一例

鉱物名		化学式
クロム鉄鉱	Chromite	FeCr_2O_4
エスコライト	Eskolaite	Cr_2O_3
クロマタイト	Chromatite	$\text{Ca}(\text{CrO}_4)$
紅鉛鉱	Crocoite	$\text{Pb}(\text{CrO}_4)$
フェニコクロアイト	Phoenicochroite	$\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$
ディーゼルアイト	Dietzeite	$\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$
フォルナサイト	Fornacite	$(\text{Pb}, \text{Cu})_3[(\text{Cr}, \text{As})\text{O}_4]_2(\text{OH})$
ウバロバイト	Uvarovite	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
ユーレアイト	Ureyite	$\text{NaCr}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
堇泥石	Kämmererite	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_6[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

2-3. 目標とする安定鉱物の探索

クロムの安定鉱物の候補を探索するにあたって、天然に存在するクロム鉱物を調査した。その一例を Table 1 に示す^[4]。

本WGで対象とした都市系の廃棄物のうち、都市ごみ焼却飛灰を例にとると、飛灰は主成分として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を多量に含有する。 CaO は典型的な塩基性酸化物であるために、飛灰に酸性酸化物 (例えば SiO_2)

など)を添加して塩基度を下げる必要がある。そこでCaOやSiO₂に関するCr鉱物を探索した。Fig. 2に1573 KにおけるCr₂O₃ - SiO₂ - CaO系状態図を示す^[5]。この状態図におけるCa₃Cr₂(SiO₄)₃の組成を持つUvarovite (灰クロムざくろ石)は、クロムの主要鉱物であるクロム鉄鉱(Cr₂FeO₄)に附随して産出される天然鉱物であり^[6]、またVictoria Greenとして知られている陶磁器用顔料として用いられてもいる^[7]ため、無害な鉱物であると考えられる。Fig. 2においてハッチングした領域がCr₂O₃が全てUvaroviteとして存在する領域、すなわちUvaroviteの安定領域である。そこでまずUvaroviteを安定鉱物の候補とした。

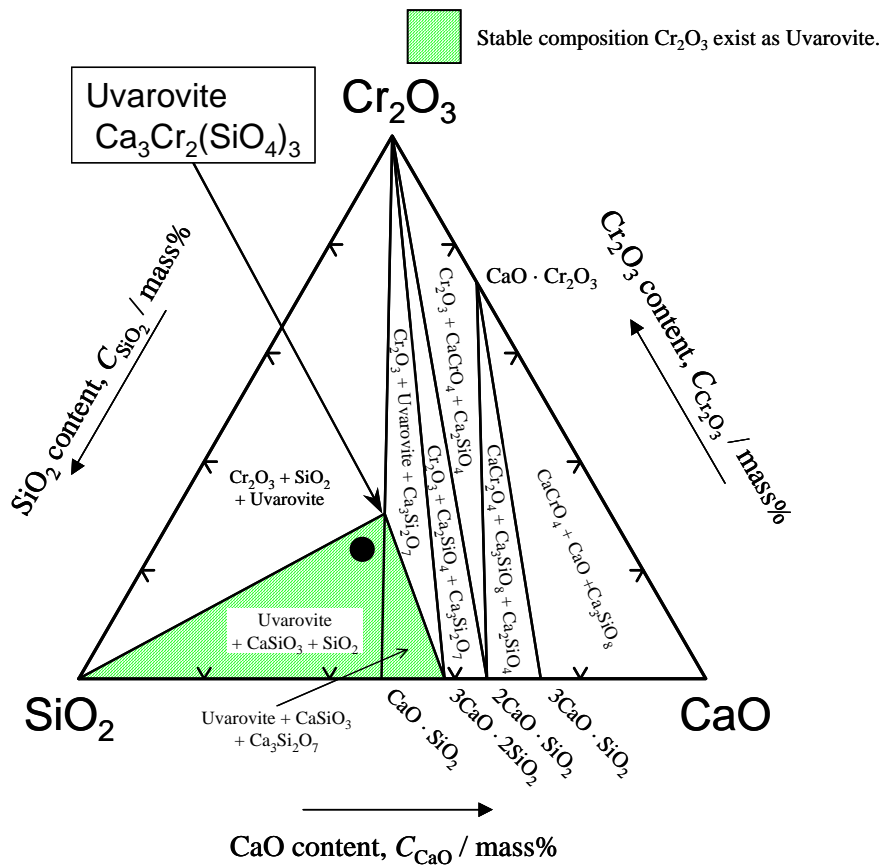
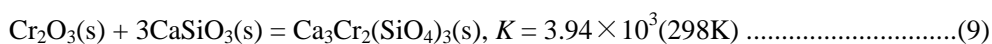


Fig. 2 Cr₂O₃ - SiO₂ - CaO系状態図 (1573 K)

Uvarovite化した場合のCr₂O₃の活量を計算する。Uvarovite化の反応式および平衡定数Kは次のようになる^[8]。



$$K = a_{\text{Uvarovite}} / (a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{CaSiO}_3}^3) \dots\dots\dots(10)$$

Cr₂O₃ - CaSiO₃系状態図より、UvaroviteとCaSiO₃は互いに固溶しないため^[5]、UvaroviteとCaSiO₃の活量はそれぞれ1となる。よってCr₂O₃の活量は、

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1/K = 2.54 \times 10^{-4} \dots\dots\dots(11)$$

となり、Cr₂O₃の活量が低下する。

ここで安定化WGにおける廃棄物再資源化のトータルプロセスについて考える。Uvarovite化は飛灰の主成分であるCaO分を利用している。また、安定化WGが提唱する処理フローにおいて、安定鉍物化処理の上工程にあたる塩化揮発処理では、SiO₂を添加すると亜鉛等の重金属類の揮発率が向上することが報告されている。したがってUvarovite化による安定鉍物化は非常に簡素な処理となると考えられ、さらに有害成分の分離・安定化の同時処理の可能性も期待できる。以上のような理由より、Uvaroviteを目標とする安定鉍物とし、Uvarovite化によるクロムの安定性を評価した。

2-4. クロム安定鉍物の合成

市販の試薬を用いて実際にUvaroviteを合成し、Cr₂O₃、CaCrO₄とUvaroviteの安定性の比較検討を試みた。

実験装置をFig. 3に示す。Fig. 2において黒丸で示すような組成になるように市販の試薬Cr₂O₃、SiO₂、CaSiO₃を混合し、ゴム袋に入れ、油圧式静水圧ラバープレス(CIP)により圧力0.294 GPa (3000 kgf·cm⁻²)で圧粉したものを、坩堝との接触を避けるためにMo箔で覆い、あらかじめアルゴンガスで十分置換し1573Kに設定した電気抵抗炉に挿入し、43.2ks (12hr)加熱処理した。処理後の試料はアルミナ乳鉢で十分に粉砕し、X線回折分析に供した。

X線回折パターンをFig. 4に示す。CaSiO₃、Uvaroviteの他に未反応のCr₂O₃のピークも確認されたことから平衡状態までは達していなかったものと考えられる。UvaroviteとCr₂O₃を分離することは困難であり、Uvarovite自身の安定性の評価は不可能であった。しかしながらCr₂O₃、SiO₂、CaO存在下においてはUvaroviteの合成反応は進行することが確認できた。

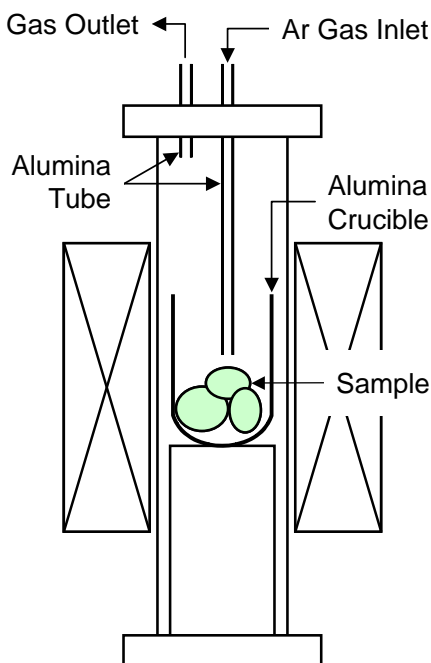


Fig. 3 実験装置

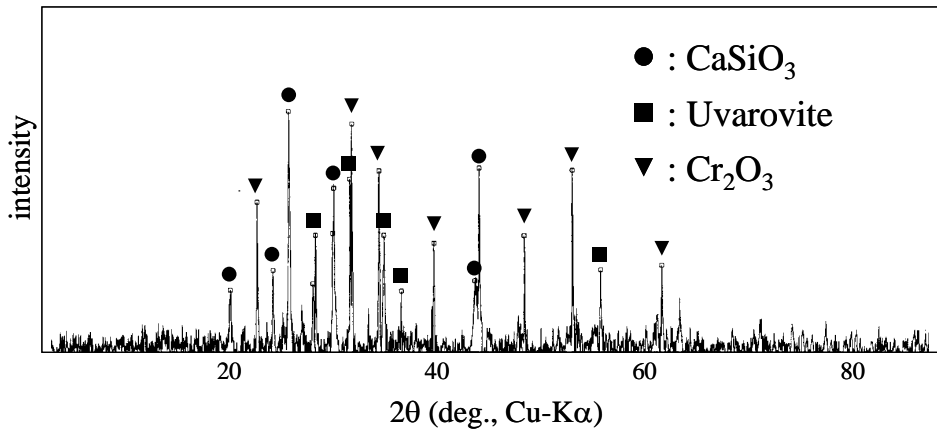


Fig. 4 X線回折分析結果

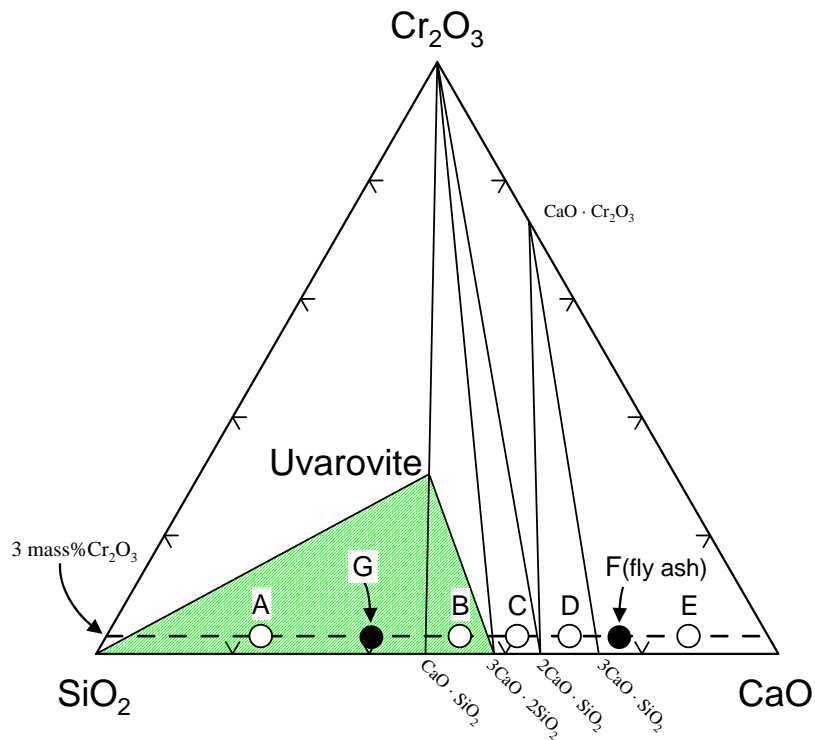


Fig. 5 実験試料組成 (1573 K)

2-5. 模擬合成試料による安定鉍物化の評価

2-5-1. 実験方法

実験装置はFig. 3と同様である。模擬試料として、Fig. 5に示すように、 Cr_2O_3 の濃度を3 mass%に固定し、 $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ 比をA~Eに種々変化させたものを混合し、油圧式静水圧ラバープレス (CIP) により圧力 0.294 GPa ($3000 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$) で圧粉したものを用いた。試料をモリブデン箱で作製した容器

に入れ、あらかじめアルゴンガスで置換し、1573 Kに昇温しておいた電気抵抗炉に挿入して21.6 ks (6 h) 加熱処理した。処理後はヘリウム気流中で急冷した。得られた試料は乳鉢で粉碎しX線回折分析に供し、同定を行った。また安定性の評価として、環境庁告示第46号準拠の溶出試験、ならびに、以下に示す溶出試験を行い、六価クロムの溶出量をICP発光分光分析により測定した。

環告46号試験は国内における環境基準値を定めたものであるが、pHに関する規定が緩い等の問題点があるため、より過酷な条件での溶出試験 (Availability test準拠) を実施した。飛灰1 gと所定の溶液 (水に硝酸または水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを4, 7, 12に調整したもの) 100 cm³をビーカーに入れ (液固比100), スターラでそれぞれ7.2 ks (3 h) 攪拌・溶出した。溶出中は自動滴定装置を用いて硝酸または水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを一定に維持した。溶出後、環告46号試験と同様に3000 rpmで1.2 ks (20 min) 遠心分離し固液を分離し、上澄みを孔径4.5 mmメンブランフィルターでろ過し溶出液とした。

なお、溶出試験における六価クロムの分離方法を以下に示す。振とう後の溶出液からJIS K 0102の65.2に従って、溶出液を25 cm³量り取り、硫酸アンモニウム鉄(III)溶液 (5 gの硫酸アンモニウム鉄(III)・12水を(1+1)硫酸1 cm³に溶かし、水で100 cm³に希釈したもの) を0.05 cm³加え、さらに(1+4)アンモニア水を数滴加えてアンモニア臭がほとんどなくなるまで砂浴上で静かに煮沸し、Fe(OH)₃の沈殿とともにCr³⁺を共沈捕集し六価クロムと分離した。沈殿を十分に熟成させた後に、濾紙5種Aでろ過し、温硝酸アンモニウム溶液 (10 g・dm⁻³) で沈殿を洗浄した。ろ液と洗液を合わせ適宜希釈し、分析試料とした。

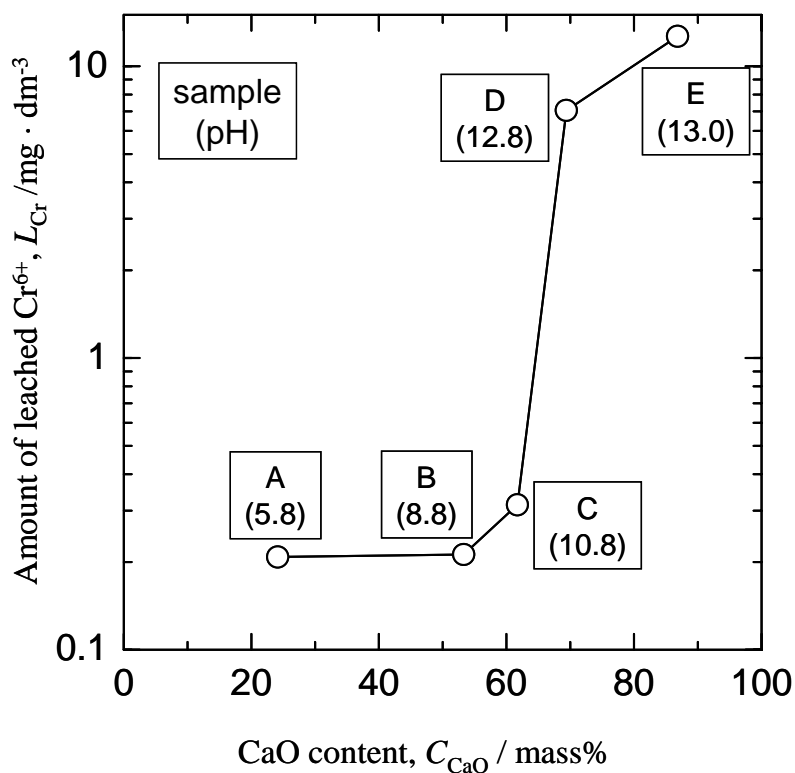


Fig. 6 模擬試料の環境庁告示第46号準拠溶出試験結果

2-5-2. 結果及び考察

X線回折分析の結果、試料Aからは SiO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、Uvarovite、試料Bからは $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、Uvaroviteがそれぞれ同定された。試料Cからは $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、試料D、Eからは $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 CaO が同定され、Cr化合物のピークは確認されなかった。

次に、環告46号準拠の溶出試験の結果をFig. 6に示す。図中()内に書いた数値は溶出試験後の溶出液のpHを示す。また、Availability test準拠の溶出試験の結果をFig. 7に示す。試料A、Bと試料Cを比較すると、CrがUvaroviteとして存在する試料A、Bの方が、Crが Cr_2O_3 として存在すると思われる試料Cよりもより六価クロムの溶出を抑制することができた。一方、試料D、Eからの六価クロムの溶出量は、他の試料と比較して約100倍となり、低pHにおいても六価クロムの高い溶出量を示した。また、予備実験において試薬 Cr_2O_3 のみで溶出試験を行った場合には、溶出量のpH依存性が認められたが、試料D、Eでは、そのような傾向は全くみられなかった。これは、加熱処理によって前述の式(8)の反応が進行し、 Cr_2O_3 が酸化され水に可溶である六価クロムとなり、溶出したものと考えられる。したがって、 SiO_2 を多く添加することは溶出液のpHを下げる効果と同時に、試料の塩基度を下げることによって加熱処理時のCrの酸化を防止する効果があることが確認された。

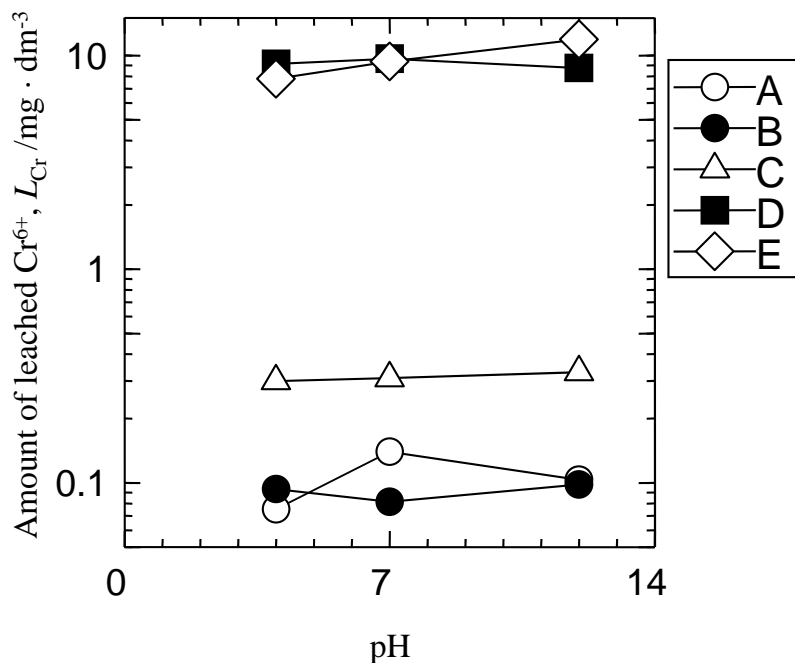


Fig. 7 模擬試料の Availability test 準拠溶出試験結果

2-6. フェーズ I のまとめ

クロムの安定化は、化合物(複合酸化物)化して Cr_2O_3 の活量を低下させ、その上で溶出液のpHを低く維持できるような材料組成にすることにより達成できる。本研究では、安定鉱物としてUvaroviteを選定し安定性について評価したところ、Uvarovite化によるクロムの安定化が確認された。したがっ

て、都市ごみ焼却飛灰は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を多量に含有するため、 SiO_2 を添加して加熱処理することによりクロムを効果的に安定化することができると考えられる。

3. フェーズIIの成果

3-1. 目的及び目標

実際の都市ごみ焼却飛灰に対して Uvarovite 化による安定鉍物化を試みる。さらに、検討結果の処理条件へのフィードバック、塩化揮発処理との同時処理の検討を行う。

3-2. 都市ごみ焼却飛灰に対するクロムの安定鉍物化処理

3-2-1. 実験方法

実験装置はFig. 3と同様である。試料として飛灰のみ(試料F)、およびUvaroviteの安定組成にするために飛灰に25 mass% SiO_2 を添加したもの(試料G)の2種類を用いた(Fig. 5参照)。また処理前に、成分間の接触性を高めるためにそれぞれの試料をゴム袋に入れ、CIPにより圧力0.294 GPa (3000 $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$)で圧粉した。圧粉した試料約10~15 gを1273 K, Ar雰囲気下で7.2 ks (2 h) 加熱処理した。処理後、試料は乳鉢で十分粉砕し、X線回折分析に供したのち、所定の溶出試験に供した。

3-2-2. 結果及び考察

X線回折分析結果より、試料Fからは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と CaO 、試料Gからは SiO_2 と $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が同定された。また、飛灰のクロム含有量は100 mass ppm程度と微量であるため、試料F、G共にクロム化合物のピークは確認されなかった。したがって、 SiO_2 を添加した試料GはUvaroviteの安定にあるものと考えられる。

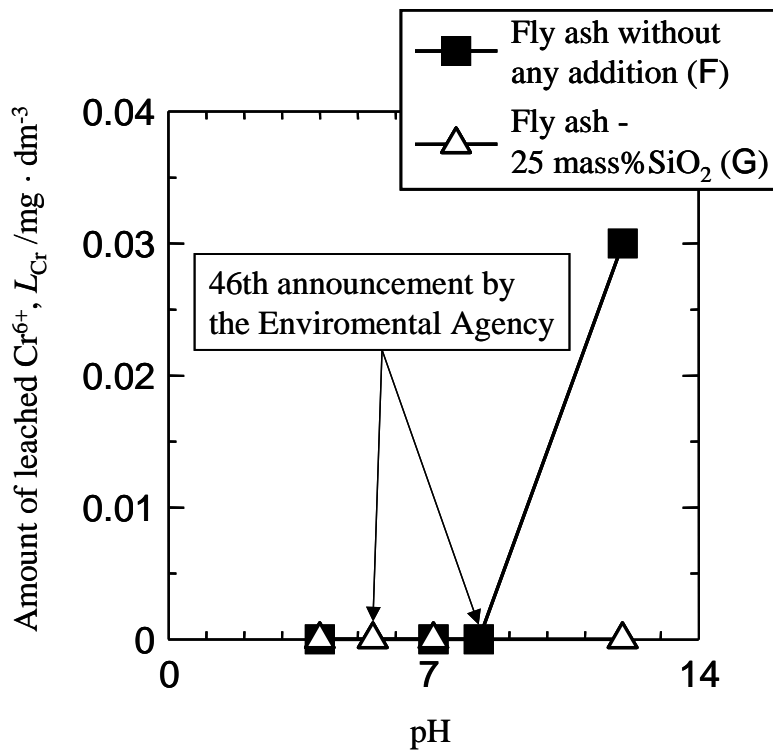


Fig. 8 飛灰の安定鉍物化処理後の各溶出試験結果

各溶出試験による六価クロムの溶出量とpHの関係をFig. 8に示す。環告46号準拠の溶出試験では、飛灰のみの試料F、飛灰にSiO₂を添加した試料Gのどちらからも六価クロムの溶出は確認されなかった。なお、溶出液のpHは試料Fで8.2、試料Gで5.4であった。安定化処理前の飛灰を環告46号準拠の溶出試験に供したときの溶出液pHはCa(OH)₂の飽和にあたる12.5であるが、Ca(OH)₂とSiO₂分（飛灰由来のSiO₂と添加したSiO₂）が複合酸化物をつくり、CaOの活量が低下したために、安定鉍物化処理後の溶出液のpHは高くならなかったものと考えられる。

pHを一定に保った溶出試験においては、pH4、7の場合、試料F、Gともに六価クロムの溶出はみられなかった。pH12の場合、試料Fから環告46号試験の基準値（0.05 mg·dm⁻³）以下ではあるが六価クロムの溶出が確認された。塩基度の高い組成である飛灰のみの試料Fを加熱処理することによって、Cr₂O₃が酸化されて処理前には溶出しなかった六価クロムが溶出するようになったものと考えられる。しかしながらSiO₂を添加した試料Gにおいては、pH12の溶出試験においても六価クロムは溶出しなかった。したがって都市ごみ焼却飛灰にSiO₂を添加してUvaroviteの安定領域になるような試料組成にすることで、クロムを安定化できることが確認された。

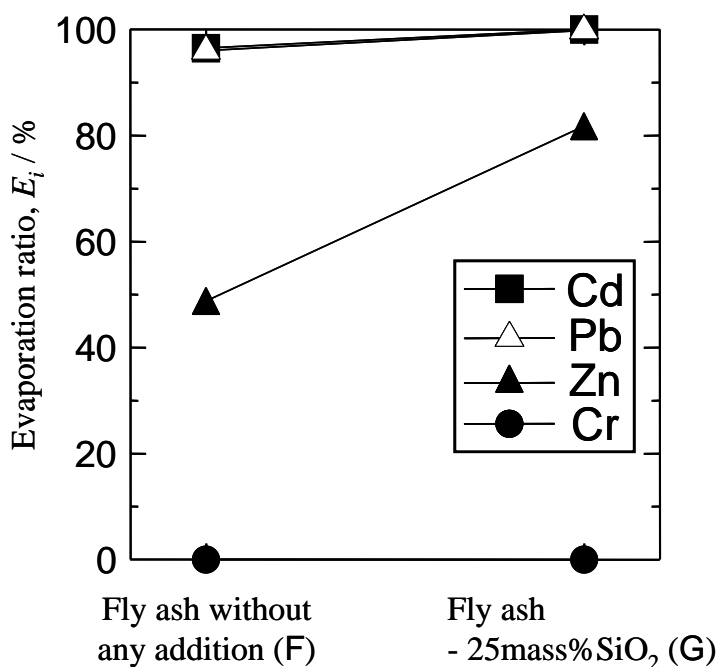


Fig. 9 飛灰中重金属成分の安定鉍物化処理後の揮発率

3-3. 分離・安定化同時処理の検討

前節で得られた結果は、安定化WGで提唱している無機廃棄物の再利用プロセスフローと照らし合わせて考えた場合、第一段階に相当する重金属類の揮発除去工程との同時処理が可能になることを示唆しているといえる。

そこで、前節で安定化処理した飛灰のみの試料Fおよび飛灰に25mass%のSiO₂を添加した試料Gにつ

いて、処理後の組成を分析し、揮発率 E_i を次式のように定義し、鉛、カドミウム、亜鉛、クロムの揮発率を求めた。

$$E_i / \% = \left(1 - \frac{\text{実験後の試料に残留した成分}i\text{の質量}}{\text{実験前の試料に含まれる成分}i\text{の質量}} \right) \times 100 \dots\dots\dots(12)$$

結果をFig. 8に示す。鉛、カドミウムは試料F、Gともに95%以上の高い揮発率を示した。亜鉛については飛灰のみの試料Fでは揮発率は約50%程度であったが、SiO₂を添加した試料Gでは約80%となり、SiO₂添加によって亜鉛の揮発率が向上した。クロムについては揮発しなかった。この結果は、本WGにおける塩化揮発処理の結果とよく一致し、分離・安定化の同時処理が可能であることが示唆された。

3-3. フェーズIIのまとめ

都市ごみ焼却飛灰に対して、Uvarovite化させる処理を施し、環告46号ならびにpH制御による溶出試験を行ったところ、クロムが安定化され環境基準を満たした。したがって、都市ごみ焼却飛灰中のクロムに対するUvarovite化による安定化処理は非常に効果的であることが分かった。また、他の有害重金属類の挙動を評価したところ、処理中に揮発除去されていることが判明し、塩化揮発処理との同時処理の可能性が示唆された。

4. 成果の達成度

無機廃棄物中の有害重金属類のうち、塩化揮発処理では揮発分離することの出来ないクロムに対して、「土と同じ状態にすれば捨てても安全」との概念に立ち、「安定鉱物化+結晶化」による安定鉱物化による無害化処理法を開発した。塩化揮発処理において効果的な添加成分のSiO₂や廃棄物中に存在するCaO分を考慮したUvarovite (Ca₃Cr₂(SiO₄)₃)化によるクロムの安定化の効果について、模擬試料ならびに都市ごみ焼却飛灰に対して適用したところ、日本国内で規定されている環境基準（環境庁告示第46号）のクリア、および、環告46号試験より過酷な条件（溶出液のpHなど）での溶出試験をクリアし、幅広い環境基準に適応できる無害化処理法であることを実証した。また、本WGが提唱する処理フローの上工程にあたる塩化揮発処理との同時処理が可能であることも検証した。さらに、Uvarovite化によるクロムの安定化は、SiO₂やCaOを活用する処理であるので、都市ごみ焼却灰以外のクロム含有無機系廃棄物へも適応できることも示唆した。

5. 今後の課題

前処理工程の統合化と最適化が必要と考えられ、塩化揮発処理とも併せて継続的に検討を加えていく。また、開発した安定鉱物化技術は、産業廃棄物を対象としても利用可能であり、むしろ産廃分野でのこれら技術のニーズはよりいっそう高いものと考えられ、産業廃棄物処理や重金属汚染土壌浄化への適用性を検討していく。

参考文献

- [1] 井上亮, 水渡英昭 : 鉄鋼第 19 委員会, 環境調和型新製鉄プロセスに関する研究, 日本学術振興
未来開拓学術研究推進事業研究成果報告書, A1-9 (2001)
- [2] 栗倉泰弘, 萬谷志郎, 江島辰彦, 板垣乙未生, 加藤栄一, 川合保治, 森一美, 森田善一郎, 荻野
和巳, 坂尾弘, 下地光雄, 柳ヶ瀬勉, 横川俊雄 : 金属物理化学, 日本金属学会
- [3] I.Barin : Thermochemical Data of Pure Substances, (1989), [VCH].
- [4] 堂山昌男 「レアメタル辞典」, 日本工業技術振興協会, フジ・テクノシステム, 1991, p.27~29
- [5] “Phase Diagrams for Ceramists”, The American Ceramic Society, Inc.
- [6] 牧野和孝 「鋳物資源百科辞典」, 日刊工業新聞社, p.325 ~ 332 (1988)
- [7] 祖川理 : セラミックコーティング, 内田老鶴圃 (1996)
- [8] A.D.Pelton, G.Eriksson, and P.Wu : Coupled optimization of thermodynamic and phase diagram data,
(1992)