CaO-Al₂O₃-CaSO₄ 水和固化物からの鉛の溶出に及ぼす エトリングaitおよびモノサルフェート生成の影響†

松村光夫・山本朋睦・上宮成之・小島紀徳

成蹊大学工学部 工業化学科, 180-8633 武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

ゴミ焼却灰, 石炭燃焼灰中には, 種々の有害重金属が含まれる。これらの金属は, 水和固化によりその溶出性が抑制されることが報告されている。典型的な水和物であるエトリングait, モノサルフェートは, 石灰, アルミナ, 石膏より形成される。これらの水和固化反応に寄与する成分は多くの廃棄物に含まれ, いくつかの廃棄物を適当な比で混合することで, 重金属の溶出を抑制することができるのではないかと期待される。本研究では, まず上記に示した純試薬を様々な比率で混合したのち養生し, 得られた固形物について X 線回折測定を行った。その結果, エトリングaitについては, 石灰に対する石膏の比が大きくなるにつれピーク強度が増加した。モノサルフェートについては, 石灰:アルミナ:石膏の比が 3:4:3 のとき, 最も強いピークが見られた。ついて, これらの混合物に鉛を添加したときに得られる固化体からの鉛の溶出性について調べた。その結果, エトリングaitが多く生成し, 溶出液の pH が 12 程度以下のとき鉛の溶出抑制効果が現れた。

緒 言

近年, 廃棄物問題として, 最終処分場の確保と併せて, 廃棄物あるいはその焼却灰中から溶出する有害物質の問題が取り上げられている。廃棄物の焼却処理により発生した灰の処理法の一つとしてセメント固化法が挙げられている。

水和固化による重金属の固化機構は 1) アルカリによる難溶性の水酸化物の生成, 2) 生成した水和固化物の中への物理的封じ込め, 3) 水和固化物への吸着の 3 つが考えられる (Dote *et al.*, 1995) が, いずれの機構が有害物質の封じ込めに優れた効果を発揮するのかわからない点が多い。

近年, 環境基準の見直しにより灰中に含まれている鉛の溶出量増加が指摘されている。鉛は典型的な両性元素でありアルカリ条件下での溶出が懸念される。このような事情を背景に水和固化体の特徴である高アルカリ条件下でも十分な処理効果を持つ水和固化技術の確立が強く求められている。

エトリングait ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) は水和固化反応の初期過程で生成する含水率の高い六角針状の六方晶系水和物 (Arai, 1984) であり, 水を取り込む事により物質の移動を拘束し, 空気透過の少ない地盤中では安定という特徴を持つ。さらに重金属の一部を取り込むという多くの報告がある (Kurihara, 1994, Pollmann, 1994)。そこで廃棄物を適宜組み合わせることによりエトリングaitを生成させ, 土壌中での重金属溶出に対する安定性を高めることが可能と考えた。

エトリングaitの生成原料のうち, アルミナ源としては, 土壌中のアルミナ成分は勿論のこと高炉スラグ, 石炭灰, 赤泥, 製紙スラグおよび電気炉ダスト等が活用できる。石灰源としては工業用石灰の他, カーバイド滓, 転炉滓等の副産物が, また石膏源としては排煙脱硫石膏 (脱硫スラッジ) が有効である (Kurihara, 1994)。すなわち, 廃棄物中に多く含まれているアルミナ分を用い, 石灰分および石膏分と水との反応によりエトリングaitを生成させれば, 土中で廃棄物は固化, 安定化されるものと期待され

る。

また, エトリングait生成反応に併せて, 六角板状の六方晶系のモノサルフェート ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) も生成することが知られている (Arai, 1984)。これは, 混合物中に石膏量が少ないときに, エトリングaitから変成するといわれているが, モノサルフェートについては不明点が多く (Arai, 1984), 特に固化特性, あるいは溶出抑制にどのように影響を与えるかについては, 詳細な報告は見られない。

廃棄物の化学組成は時代背景および地域性によっても大きく違うものである。本研究では, 基礎研究として, 純試薬を用い, エトリングaitおよびモノサルフェート生成のために必要な混合比を検討するとともに, これらの生成による鉛の溶出抑制効果について検討を行った。

1. 実験方法

1.1 試 料

エトリングaitおよびモノサルフェートを生成するために必要なカルシウムアルミネートを生成するため, 試薬の炭酸カルシウム (関東化学 (株) 製, 特級), 酸化アルミニウム (α 型) (関東化学 (株) 製, 鹿特級), 硫酸カルシウム二水和物 (関東化学 (株) 製, 特級) を用いた。

Table 1 は, 本研究で検討した混合条件である。CaO+Al₂O₃+CaSO₄ の合計 10 g に対して水を 8.5 g 加え, エトリングait中の水分率と同一にした。また, この条件下で CaO, Al₂O₃, CaSO₄ 比を変えた。同一の下線 (および○) は, CaO と Al₂O₃ (および Al₂O₃ と CaSO₄) の組成比が同一であることを示す。また, Fig. 1 は Table 1 に示す試料量を CaO-CaSO₄-Al₂O₃ の相図にプロットしたものである。①-④はそれぞれ石灰とアルミナとの合計重量中の石灰の割合が, I-IVはそれぞれ石灰と石膏との合計重量中の石灰の割合がほぼ一定のサンプル群であることを示す。

試料 No. (1) は, エトリングaitの重量組成である。試料 No. (7) は (Kurihara, 1994) により, 最大一軸圧縮強度を与えるとされた混合比である。試料 No. (1)-(4) は石灰量を一定にしアルミナと石膏の比を変えたものである。

† 1999 年 1 月 11 日受理

Table 1 Samples with various mixing ratio

Sample No.	[g]				H ₂ O
	Lime (CaO)	Alumina (Al ₂ O ₃)	Gypsum (CaSO ₄)		
(1)	2.478	1.504	6.018		8.5
(2)	2.478	2.901	4.621		8.5
(3)	2.478	4.298	3.224		8.5
(4)	2.478	6.501	1.021		8.5
(5)	3.500	3.714	2.786		8.5
(6)	2.000	4.571	3.429		8.5
(7)	3.000	4.000	3.000		8.5
(8)	3.823	2.320	3.857		8.5
(9)	3.145	3.682	3.173		8.5
(10)	2.671	4.634	2.695		8.5
(11)	2.159	5.663	2.178		8.5
(12)	3.112	1.888	5.000		8.5
(13)	4.356	2.644	3.000		8.5
(14)	1.932	5.068	3.000		8.5
chemical formula					
Ettringite	3 CaO·Al ₂ O ₃ ·3 CaSO ₄ ·32 H ₂ O				weight %
Monosulfate	3 CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12 H ₂ O				CaO
					Al ₂ O ₃
					CaSO ₄
					H ₂ O
					13.40
					8.13
					32.54
					45.93
					27.01
					16.40
					21.86
					34.73

Fig. 1 Mixing ratio in CaO-CaSO₄-Al₂O₃ phase diagram

1.2 試料の調製

焼成後に CaCO₃ は CaO となることを考慮し、Table 1 に示す石灰 (CaO)、アルミナの混合比となるように、乳鉢で粉砕後乾燥させた炭酸カルシウム (CaCO₃)、酸化アルミニウムを量りとり、よく混合し、1330℃ 大気中で 2 時間焼成を行った。焼成試料を炉内から素早く取りだし、放冷した後乳鉢で粉砕しデシケータ内で保存した。

内径 15 mm の試験管に焼成試料と硫酸カルシウム二水和物を Table 1 に示す重量 (硫酸カルシウムについては無水物として) となるように量りとり、よく混ぜさらに乾燥試料重量 (硫酸カルシウム二水和物中の結晶水を含まない) が 1 に対し水重量 (結晶水を含む) を 0.85 となるように水を入れよく混合した。この試料を 60℃ に保った恒温槽に入れ 14 日間養生を行った。なお、予備実験として、一部の条件で、7 日、14 日、28 日の 3 通りの養生日数について下記の XRD (X 線回折) 結果を比較したが、14 日と 28 日については顕著な違いは見られなかった。そのため、本実験では養生日数を 14 日間と定めた。

1.3 分 析

養生を終えた試料は乳鉢で粉砕し SEM (JEOL 製 JSM-5200)

により観察するとともに、XRD (JEOL 製 JDX-3530) により測定軸を 2θ および θ 、測定角度を 5°-90°、ステップ角度を 0.050°、発散スリットを 1°、受光スリットを 0.2 mm、管電圧 30.00 kV、管電流 40.00 mA の条件で分析を行った。

1.4 エトリンガイトおよびモノサルフェートの溶出抑制効果の検討

上記の中で特徴的な水和固化体生成がみられた混合比を選択し、同様の方法で炭酸カルシウム、酸化アルミニウムの焼成を 1330℃ で行った。粉砕した焼成試料に硫酸カルシウム二水和物と塩化鉛 (関東化学 (株) 製、特級) の粉砕試料を添加し、蒸留水を上述の基準で水/乾燥試料重量 = 0.85 の割合で加え、60℃ に保った恒温槽中で 14 日間養生を行った。塩化鉛は、乾燥試料重量に対し鉛が 5000 または 500 ppm となるように添加した。養生を終えた鉛含有試料は乳鉢で 2 mm 以下に粉砕した。この試料について溶出試験を行うとともに、XRD 分析を上記と同様に行った。

溶出試験は環境庁告示第 46 号に従い行った。条件は、常温 (概ね 20℃)、試料粒径 2 mm 以下であり、溶出溶媒には蒸留水に少量の塩酸を加え pH 5.8-6.3 に調整したものをを用いた。試料に対し 10 倍量の試料液を添加し、6 時間、振盪幅 40-50 mm で振盪した。振盪後の試料液は 0.45 μm メンブランフィルターで濾過し、この濾液を検液とした。この検液を ICP-MS (横河電機製 PMS 200) および ICP-AES (京都光研製 UOP-1 MK II) で定量分析した。

2. 実験結果および考察

2.1 エトリンガイトおよびモノサルフェートの生成

養生試料の XRD チャートの例を Fig. 2 に示す。回折のピークの高さより半定量的に水和物生成量を評価した。

XRD 測定による回折のピークの高さを組成比に対してプロットした結果を Figs. 3-6 に示す。Figs. 3, 4 はエトリンガイト生成傾向を Figs. 5, 6 はモノサルフェート生成傾向を示したものである。水和物生成量評価は最もピーク強度が高いエトリンガイトピーク ($2\theta=9.1^\circ$, $h:k:l=1:0:0$)、モノサルフェートピーク ($2\theta=9.9^\circ$, $h:k:l=0:0:3$) 位置で評価を行った。

Fig. 2 XRD patterns of No. 6 and No. 13 samples

Fig. 4 Ettringite peak vs. $\text{CaO}/(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$

Fig. 6 Monosulfate peak vs. $\text{CaO}/(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$

Fig. 3 Ettringite peak vs. $\text{CaO}/(\text{CaO} + \text{CaSO}_4)$

Fig. 5 Monosulfate peak vs. $\text{CaO}/(\text{CaO} + \text{CaSO}_4)$

Fig. 3 より、エトリングイトピークの値は、 CaO と CaSO_4 の重量比が CaSO_4 側に移行するにつれ高くなっていることがわかる。また、Fig. 4 からは CaO と Al_2O_3 の重量比との関係はあまりみられないが、傾向としてはエトリングイト組成に近づくにつれピークが大きくなっている。これらのことから、エトリングイト生成には CaO と CaSO_4 との比が最も大きく影響することがわかる。

一方、Figs. 5, 6 中①、②および I、II の範囲ではモノサルフェートがほとんど生成しなかった。モノサルフェート生成には CaSO_4 および Al_2O_3 のいずれに対しても 40% 以上の高い CaO 比が必要であることがわかる。これは、モノサルフェート組成中の CaO 含有率がエトリングイト組成比に比べ高いことによるが、図からわかるようにモノサルフェートのピーク (Counts) は極大値をとるとの結果が得られた。しかし、極大ピーク値を示す組成比はモノサルフェート組成とは完全には一致しない。モノサルフ

Fig. 7 Relation between peak intensities of ettringite and monosulfate

Fig. 11 Relation between pH and elution of Pb and Ca (Adding Pb -5000 ppm)

Fig. 12 Relation between pH and elution of Pb and Ca (Adding Pb -500 ppm)

エートのピークは、Kurihara (1994) により最大一軸圧縮強度を与えると報告されている混合比、 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaSO}_4 = 3 : 4 : 3$ (Fig. 5 中 CaO 50 %, Fig. 6 中 CaO 42.9 %) に近い組成で、ほぼ極大値を与えた。

Fig. 7 にはエトリンガイト生成とモノサルフェート生成との関係を示す。図から I, II は①-④の範囲によらずエトリンガイトだけが生成している。III, IV の範囲では、エトリンガイト生成ピークにはさほど違いがないものの、モノサルフェート生成ピークは

Fig. 8 SEM graph of the sample with dominant formation of ettringite (No. 6)

Fig. 9 SEM graph of the sample with dominant formation of monosulfate (No. 7)

Fig. 10 SEM graph of the sample without formation of ettringite and monosulfate (No. 4)

①, ②の範囲では高い生成ピークが見られないのに対し、③, ④の範囲では比較的大きなピークを示した。またすべてのデータは、縦軸のエトリンガイトピーク高さ 2500 および横軸のモノサルフェートピーク高さ 10000 を結んだ線より下に存在した。

XRD により特徴的な水和固化体が確認された試料の結晶形態を SEM により観察した。Figs. 8-10 に SEM 写真を示す。

Fig. 8 に示すエトリンガイト生成試料 (No. (6) ; エトリンガイトピーク 2000 カウント) は、粒子の回りに針状の結晶ができている。Fig. 9 に示すモノサルフェート生成試料 (No. (7) ; モノサルフェートピーク 8000 カウント) は、粒子の回りに薄い膜を覆ったような平らな結晶ができています。一方、Fig. 10 に示す、エトリンガイト、モノサルフェートともに生成量が少ない試料 (No. (4)) の SEM 写真には、Figs. 8, 9 にみられた形状の結晶は認められな

Table 2 The ratio of Pb eluted from
CaO-Al₂O₃-CaSO₄ solid hydrates
Adding Pb-5000 ppm/CaO-Al₂O₃-CaSO₄ dry (%)

	①	②	③	④
I	0.53	—	0.68	10.30
II	—	1.10	—	—
III	—	0.51	0.41	35.89
IV	7.83	—	3.65	35.50

Adding Pb-500 ppm/CaO-Al₂O₃-CaSO₄ dry (%)

	①	②	③	④
I	0.24	—	0.46	5.68
II	—	0.45	—	—
III	—	0.22	0.61	17.25
IV	17.41	—	0.58	18.25

かった。

2.2 溶出試験

鉛を添加した際の試料の XRD 結果は、添加しない場合の結果と、若干の違いは見られるものの、ほぼ同一の傾向、ピーク強度が得られた。以下では、鉛添加試料のピーク強度を解析に用いた。

Figs. 11, 12 には溶出液の pH に対して、カルシウム溶出量、鉛溶出量をプロットした。鉛添加量が 5000 ppm (Fig. 11) と 500 ppm (Fig. 12) の場合の溶出性を比較すると、Fig. 11 では Fig. 12 と傾向はほぼ同一であるものの、約 10 倍の溶出性を示しており、添加量が溶出率に与える影響は小さい。以下では、溶出量ではなく溶出率で整理を行う。図より pH が高くなるにつれカルシウムおよび両性金属である鉛が溶出してくる傾向が見られる。高 pH における溶出性増大に関する検討は、2.4 で行うこととし、次の 2, 3 ではまず pH 12 程度以下のデータについて、溶出性抑制に影響する因子を検討する。

Table 2 には溶出性を検討したすべての溶出率データを、Fig. 1 の①-④、I-IV 毎に表にして示した。

2.3 低 pH 領域における溶出性抑制因子

Fig. 13 に溶出液の pH が 12 程度以下の場合についての鉛の溶出率とエトリンガイトピーク高さとの関係を示す。Fig. 13 に示すように、エトリンガイトのピーク高さが 500 以上の場合には、溶出率が低く抑えられていることがわかる。以上のように、エトリンガイトが生成する条件下では、鉛溶出抑制効果が見られることがわかった。一方モノサルフェートが生成し、かつ溶出液の pH が 12 程度以下であっても、高い溶出率が得られる場合も見られた。

一方、Fig. 1 に示した④の条件のすべての試料については、高いエトリンガイト生成が見られる場合でも、pH が高く、溶出率が高い。

2.4 高 pH 領域における溶出性増大の原因

高 pH 領域における溶出性増大の原因のひとつとして、溶出液がアルカリ性の場合には、鉛は両性金属であるため、以下の反応により鉛が溶出するものと考えられる。

Fig. 14 に溶出液 pH と CaO-Al₂O₃ 混合比の関係を示す。図より CaO/(CaO+Al₂O₃) の割合が 50% 以下であれば pH 12 程度であるが、60% を超えた、④の範囲の試料については、pH 12.5 程度の高い pH を示した。これは、炭酸カルシウムとアルミナの焼成

Fig. 13 Relation between ettringite peak counts and Pb elution ratio

Fig. 14 Relation between pH and CaO/(CaO+ Al₂O₃)

時に CaO が多いと、焼成時に一部の CaO がカルシウムアルミネートに転化しなかったためと考えられる。実際、ここには示さないが、焼成物の XRD 結果の中にも、CaO の強いピークが見られていた。

以上の議論より、CaO/(CaO+Al₂O₃) の割合が 60% を超える場合、エトリンガイトの生成の有無によらず、残留 CaO が存在し、鉛の溶出率が上昇したと考えられる。

結 言

様々な組成のもとでのエトリンガイトおよびモノサルフェートの生成条件、鉛の溶出抑制効果を検討し、以下の結論を得た。

エトリンガイトは、石灰に対する石膏の比が大きくなるにつれピーク強度が増加した。モノサルフェートについては、石灰：アルミナ：石膏の比が 3：4：3 のとき、最も強いピークが見られた。

溶出液の pH が 12 程度以下の場合には、主としてエトリンガイトの生成により、鉛の溶出性は抑えられる。

CaO/(CaO+Al₂O₃) の割合が大きき試料については、焼成時に CaO が遊離し、溶出液の pH が高くなる。このとき、エトリンガイトの生成によらず鉛の溶出性が高い。

Literature cited

- Arai, Y.; Semento no Zairyoukagaku, p. 153-154, Dainippon Tosho, Tokyo, Japan (1984)
- Dote, H., T. Maruyama, A. Suzuki and T. Fukushima; "Funsaisita Sementokokatai karano Yuugai Jyukinzoku no Youshutsu nikan-suru Kenkyuu," Proc. 6 th Annual Meeting of the Japan Society of Waste Management Experts, p. 441-443, Kobe, Japan (1995)
- Fujita, K., K. Negishi and H. Itoh; "Semento Zairyou niyori Kokashita Toshigomi Shoukyakubai karano Namari no Youshutsu Keikou," Proc. 6 th Annual Meeting of the Japan Society of Waste Management Experts, p. 438-440, Kobe, Japan (1995)
- Kurihara, H.; "Study on Soil Stabilization by Means of the Formation of Ettringite with Industrial By-Products," *Shigen Shori Gijutu*, **41**, 114-123 (1994)
- Pollmann, H.; "Immobilization of Pollutants in Waste Disposals by Forming Mineral Reservoirs," *Process Mineralogy* **XII**, Applications to Environment, Precious Metals, Mineral Benefication, Pyrometallurgy, Coal and Refractories, Petruk W. and A. R. Rule, eds., p. 3-15, The Minerals, Metals & Materials Society, New York, U. S. A. (1994)

Effect of Ettringite and Monosulfate Formation on Elution of Lead from $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$ Solid Hydrate

MITSUO MATSUMURA, TOMOCHIKA YAMAMOTO, SHIGEYUKI UEMIYA
and TOSHINORI KOJIMA

Department of Industrial Chemistry, Seikei University, Musashino 180-8633

Key words: ash, lead, elution, ettringite, monosulfate.

Ash from waste incineration and coal combustion processes contains various kinds of toxic heavy metals. It has been proposed that the elution of these metals is possibly restricted by solidification of the ash with hydrate formation. Typical hydrates of ettringite and monosulfate are formed from lime, alumina and gypsum, which are often contained by the various kinds of wastes. Thus, it is expected that mixing various wastes in adequate ratio restricts the elution of these metals. In the present study, first of all, the mixtures of the pure reagents with various ratios were cured and X-ray diffraction analysis was conducted for the formed solids. The intensity of the diffraction peak of ettringite increases with increasing ratio of gypsum to lime, while that of monosulfate has a maximum at a mixture ratio of 3 : 4 : 3 for lime, alumina, and gypsum. Secondly, the eluted amount of lead from the solid hydrates with addition of lead was evaluated by the standard method for soil environment. It is found that the elution of lead is suppressed under conditions of ettringite formation and lower pH value of the effluent than around 12.