

亜鉛置換型 Hauyne 様化合物の合成と水和

日大生産工(院) 甲斐 隆司

日大生産工 田中 智・町長 治

1. はじめに

現在、有害な重金属を含有する焼却灰の排出量が年々増加する傾向にある¹⁾。焼却灰の環境保全ならびに処理地の残余は深刻な問題である。これらの問題解決策のひとつとして、焼却灰を主原料としたエコセメントが開発され、エコセメントの製造は量産体制の見通しである。エコセメントの実用化にあたり、焼却灰原料中の重金属がセメントの硬化におよぼす影響やセメント硬化体からの重金属イオンの溶出などについての検討が続けられている。環境保全を念頭におき、より安全なエコセメントの製造プロセスとして、焼却灰中の重金属をセメント系クリンカー化合物で固定化することでセメント硬化体におよぼす影響を低減できることが考えられる。さらに、このようにして得た重金属を含むクリンカー化合物を水和させることで、水和生成物中に重金属を不溶化することも可能と考えられる。

以上の背景から、重金属固定化材として、重金属イオンをクリンカー化合物の構造中に取り込むことができ、その水和後においても重金属イオンを不溶化可能と考えられる Hauyne²⁾ ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$)に着目した。本研究では焼却灰中に多く含まれる亜鉛を重金属種として選択し、亜鉛置換型 Hauyne 様化合物の合成とその水和挙動について検討した。

2. 方法

2.1 亜鉛置換型 Hauyne 様化合物の合成

Hauyne 構造中の Ca^{2+} サイトに Zn^{2+} が置換することで亜鉛置換型 Hauyne 様化合物(以下、Zn-Hauyne と記す)が生成することを想定した。そこで、焼成後の化学組成が $[(3-x)\text{CaO} \cdot x\text{ZnO}] \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($x=0 \sim 0.50$; 以下、原料の仕込比を仕込組成 x と記す)となるように原料試薬を配合した。原料試薬は和光純薬特級試薬の CaCO_3 、 Al_2O_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学特級試薬の ZnO を用いた。所定配合比の原料混合物をメタノール湿式混合し、乾燥した。その後、混合物を 1000 で 2 時間仮焼成、粉碎後、1200 で 2 時間の焼成と粉碎を 2 回繰り返して焼成物試料とした。焼成物は粉末 X 線回折法(XRD)により生成物の同定を行った。Zn-Hauyne 生成の可能性は焼成物を Si 内部標準法で 2 角度の補正し、 \cos^2 を外挿関数として Zn-Hauyne の格子定数の精密化により検討した。また Zn-Hauyne 中の Zn^{2+} イオンの固溶量は原子吸光分析により検討した。焼成物 Zn-Hauyne と $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、ZA と記す)の混合物 0.20g を $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=3:1:17$ (以下、希王水と記す)の溶液 50cm^3 で 2 時間かくはんした。かくはん後の上澄液を原子吸光法(AAS)により Zn-Hauyne 中の Zn^{2+} イオンの固溶量を定量した。

2.2 亜鉛置換型 Hauyne 様化合物の水和

2.1 で得た焼成物 2 g に対して脱炭酸水 50cm^3 を加え、ミックスローターを用いて反応温度

Syntheses and Hydration of Hauyne Like Compounds

Partially Substituted Ca^{2+} for Zn^{2+}

Ryuji KAI, Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA

20 で所定時間水和反応を行った。所定時間後、試料は吸引ろ過を行った。固相はメタノールにより水和反応を停止後、乾燥した生成物について XRD により生成物の組成の同定を行った。液相については AAS により Zn^{2+} イオン濃度の測定を行い、水和時に伴う Zn の溶出量を検討した。

3. 結果

3.1 亜鉛置換型 Hauyne 様化合物の合成

各 ZnO 配合条件の焼成物を XRD により、組成同定した結果、 $x=0.0 \sim 0.050$ の条件では Hauyne 様化合物の単一相、 $x=0.10 \sim 0.50$ の条件では Hauyne 様化合物 と ZA の混合物が確認された。

Hauyne 構造中に Zn が固溶していることを確認するため、Zn-Hauyne の格子定数を算出した。その結果を図 1 に示す。 Zn^{2+} のイオン半径 (0.077nm) は Ca^{2+} のイオン半径 (0.126nm) に比べてイオン半径が小さい。このことから、Zn-Hauyne は ZnO を配合せずに得た Hauyne の格子定数よりも減少することが考えられる。図 1 中、 $x=0.0$ の条件で得た Hauyne の格子定数 (1.840nm) に比べて、ZnO を配合したすべての条件で得た Hauyne 様化合物の格子定数は低い値を示した。このことから、ZnO を配合した系の Hauyne 様化合物中の Ca^{2+} サイトに Zn^{2+} が置換していることが考えられる。図 1 中の $x=0.050$ 以上の条件において、Zn-Hauyne の格子定数 (1.837nm) は一定となったため、本実験系において得られた Hauyne 構造中への Zn 固溶の限界条件は $x=0.050$ 付近であると考えられる。

AAS により求めた Zn-Hauyne 中の Zn^{2+} の固溶量 (以下、Zn 固溶量と記す) の分析結果を図 2 に示す。図 2 中、 x の増加に伴い、Zn 固溶量は増加し、 $x=0.050$ 以上の条件において、Zn 固

溶量は一定となった。この傾向は図 1 に示した格子定数の変化と対応する結果である。

3.2 亜鉛置換型 Hauyne 様化合物の水和

3.1 で合成した Zn-Hauyne の水和生成物を XRD で結晶相の組成を同定した。その結果、水和 3 日において未水和の Zn-Hauyne は確認されず、水和生成物として Ettringite や Monosulfate が確認された。同条件の液相中の Zn^{2+} イオン量は Hauyne 中の Zn^{2+} イオン量の約 0.1% 以下で微量であった。

以上の結果から、Hauyne 構造の Ca^{2+} イオンサイトに Zn^{2+} イオンが置換した Zn-Hauyne は合成することができた。また、Zn-Hauyne の水和により、Ettringite や Monosulfate が生成した。また、水和時により固相から Zn はほとんど溶出しなことが確認された。

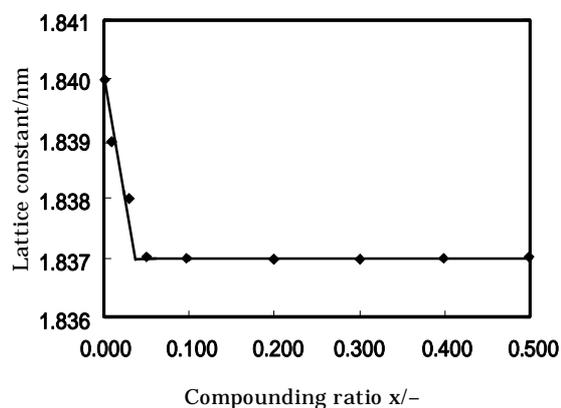


Fig.1 Change in lattice constant of products

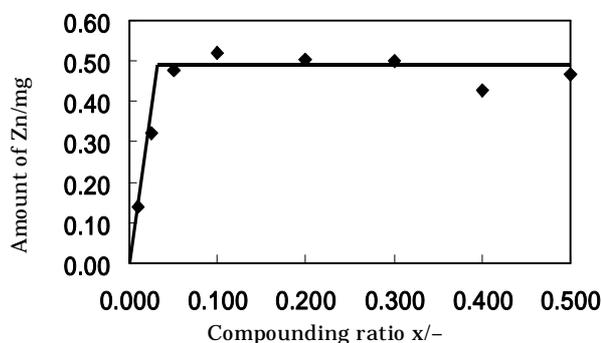


Fig.2 Amount of Zn in Zn-Hauyne

参考文献

- 1) 環境省編 “環境白書”、ぎょうせい (2005) p.106、111.
- 2) 近藤連一、J.Ceram.Assoc.Japan、73、101-108 (1965).