

焼却灰溶融におけるスラグ品質に及ぼすリンの影響

廃棄物・有害物管理工学研究室 早川 義昌
指導教官 桃井 清至 小松 俊哉 姫野 修司

1. はじめに

都市ごみや下水汚泥の焼却灰については、安定化・減容化を目的に溶融処理が実施され、溶融処理で生成されたスラグの有効利用の拡大が資源循環型社会への展開を担うものと考えられる。そこで、有効利用拡大のため本研究室では都市ごみ焼却灰溶融スラグの品質向上を図ってきたが、都市ごみ焼却灰溶融スラグと同様に生成量の多い下水汚泥焼却灰溶融スラグの検討も必要である。

都市ごみ・下水汚泥の焼却灰組成は、ほぼ同様であるが、大きな違いとして都市ごみ焼却灰に比べ、下水汚泥焼却灰には10～30%のリンが含まれている。そのため、焼却灰中のリンの含有量がスラグ品質に影響を及ぼすと予想される。一方、焼却灰の溶融方法としては炉内を酸化雰囲気で運転する方式と還元雰囲気で運転する方式とがあり、溶融スラグは炉内雰囲気によってその挙動が異なることが予想される。そこで本研究では、溶融処理において炉内雰囲気を酸化・還元状態に変化させた場合、従来からの指標である塩基度(CaO/SiO₂)に加え、リンの量的変動を指標として、それらがスラグの物理的強度特性、スラグの環境安全性、下水汚泥焼却灰からの資源回収性に及ぼす影響について検討し、下水汚泥焼却灰の最適溶融条件の提案を目的とした。具体的な検討項目として、ではスラグのすり減り減量に、ではスラグからのPbの溶出に、ではスラグへのリン固定化率にそれぞれ着目し、実験を行った。

2. 実験試料及び実験方法

2.1 実験試料

実験試料は実焼却灰組成をもとに6成分を設定し、人工灰を作成した。表-1に人工灰組成を示す。表中のNo.0が実焼却灰をもとに設定した基本組成であり、これを参考に主成分(SiO₂、CaO、P₂O₅)と他の成分(Al₂O₃、Fe₂O₃、Na₂O)の比を7:3とした。P₂O₅(10.0～30.0wt%)を基準にして他の2成分を塩基度ごとに決定し、他の成分は全て一定とした。また、全ての組成に重金属の溶出特性を見るため、PbOを1wt%添加している。これらの人工灰を、1400℃で2時間溶融後、4℃/minで徐冷しスラグを作成した。炉内雰囲気を調整するため、酸化雰囲気を目的とした場合、炉内はそのままの状態にて調整は行わず、還元雰囲気の場合は、坩堝の周りに炭素(顆粒状)を敷き詰め電気炉を運転した。

表-1 実験で用いた人工灰組成比 (wt%)

No	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PbO	Total	CaO/SiO ₂
0	44.6	16.5	19.3	8.5	1.9	6.8	1.0	100	0.37
1	49.4	9.9	19.3	8.5	1.9	10.0	1.0	100	0.2
2	45.2	9.1	19.3	8.5	1.9	15.0	1.0	100	0.2
3	41.1	8.2	19.3	8.5	1.9	20.0	1.0	100	0.2
4	36.9	7.4	19.3	8.5	1.9	25.0	1.0	100	0.2
5	32.8	6.5	19.3	8.5	1.9	30.0	1.0	100	0.2
6	39.5	19.8	19.3	8.5	1.9	10.0	1.0	100	0.5
7	36.2	18.1	19.3	8.5	1.9	15.0	1.0	100	0.5
8	32.8	16.5	19.3	8.5	1.9	20.0	1.0	100	0.5
9	29.5	14.8	19.3	8.5	1.9	25.0	1.0	100	0.5
10	26.2	13.1	19.3	8.5	1.9	30.0	1.0	100	0.5
11	29.6	29.6	19.3	8.5	1.9	10.0	1.0	100	1.0
12	27.1	27.1	19.3	8.5	1.9	15.0	1.0	100	1.0
13	24.6	24.6	19.3	8.5	1.9	20.0	1.0	100	1.0
14	22.1	22.1	19.3	8.5	1.9	25.0	1.0	100	1.0
15	19.6	19.6	19.3	8.5	1.9	30.0	1.0	100	1.0
16	23.7	35.6	19.3	8.5	1.9	10.0	1.0	100	1.5
17	21.7	32.6	19.3	8.5	1.9	15.0	1.0	100	1.5
18	19.7	29.6	19.3	8.5	1.9	20.0	1.0	100	1.5
19	17.7	26.6	19.3	8.5	1.9	25.0	1.0	100	1.5
20	15.7	23.6	19.3	8.5	1.9	30.0	1.0	100	1.5

表-2 溶出試験条件

溶出液pH	pH4固定
pH調整剤	0.5N-HNO ₃
スラグ粒径	< 125 μm
スラグ重量	5g
固液比	100
攪拌時間	6時間
ろ紙口径	0.45 μm

2.2 実験方法

スラグのすり減り減量は、ロサンゼルス試験機による粗骨材のすり減り試験方法（JIS A 1121）を実験室レベル（図-1）に改良した方法で行った。改良に際しては、球数、回転数、回転時間とすり減り減量との関係を検討しており、実機での測定値を反映するものとなっている。

スラグの溶出試験は、オランダの公定法である Availability Test を参考にして、溶媒の pH を 4 で固定する方法で行った。具体的な試験条件を表-2 に示す。

スラグへのリン固定化率は、生成したスラグを粉砕後酸分解（図-2）したものを、ICP によりリンの分析を行い、以下の式から求めた。

$$\text{リン固定化率 (\%)} = \frac{\text{スラグ重量 (g)}}{\text{試料重量 (g)}} \times \frac{\text{スラグ中リン濃度 (mg/L)}}{\text{試料中リン濃度 (mg/L)}} \times 100$$

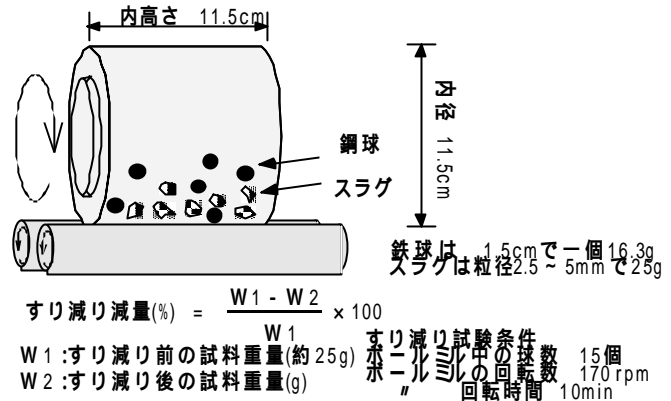


図-1 すり減り試験条件

試料 0.01 g、塩酸 2ml をビーカーに入れ、ホットプレート上で加熱する。白煙が発生したらフタをし、壁面を流下する状態で溶解させる。15~30分加熱し、そのまま一昼夜放置する。試料が完全に分解したら、100 ml にメスアップしサンプルとする。

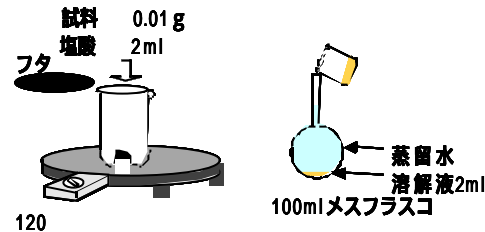


図-2 酸分解方法

3. 結果及び考察

3.1 スラグの物理的特性に及ぼす灰組成、炉内雰囲気の影響

すり減り減量に及ぼす塩基度の影響を図-3、4 示す。塩基度が高ければ P_2O_5 が増加しても、全体的にすり減り減量は低下する傾向が見られた。このすり減り減量の低下は塩基度の増加、すなわち CaO 量が増加するほど、 SiO_2 の網目構造が破壊され、ガラスから鉱物組成に近いものになり、また、Ca が結晶核となるため、容易に結晶化率を高めることができるためである。また、ガラスの結晶成長において P_2O_5 が核生成速度を促進させることが知られていることから¹⁾、下水汚泥溶融スラグにおいても同様な効果が期待できるものと思われたが、低塩基度側では P_2O_5 量の増加にも関わらず、高いすり減り減量値を示した。以上のことから、只単に P_2O_5 を添加することが結晶化に効果があるわけではなく、CaO 量が強く影響しているものと思われる。

また、雰囲気別に見ると、還元雰囲気で作成したスラグは酸化雰囲気で作成したスラグより、すり減り減量が若干低下した。これは還元雰囲気では、還元剤（炭素）添加により SiO_2 の一部が炭素還元されて SiO_2 ガスとして揮発し、 SiO_2 量の低下を招き²⁾、全体的にスラグ化後の塩基度が上昇しているものと考えられる。よって、同組成であっても酸化雰囲気で作成したスラグよりも還元雰囲気で作成したスラグの方が塩基度が高いため、すり減り減量が低下することが分かった。従って、リンを高濃度に含む下水汚泥焼却灰を考えた場合、塩基度を高くすることによって、リン酸カルシウム ($Ca_3(PO_4)_2$) を形成し、更に還元雰囲気であれば、コンクリート用砕石のすり減り減量 40% 以下³⁾ という規格値を満たすことが分かった。

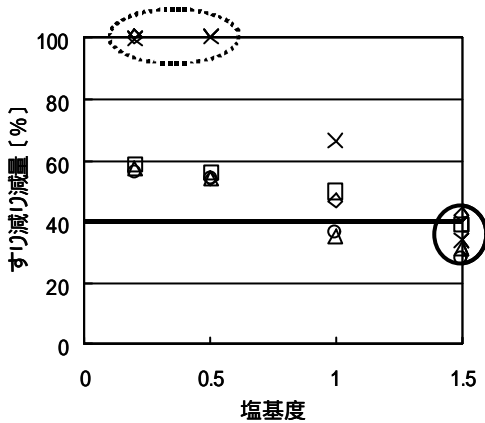


図-3 すり減り減量に及ぼす塩基度の影響
(酸化雰囲気)

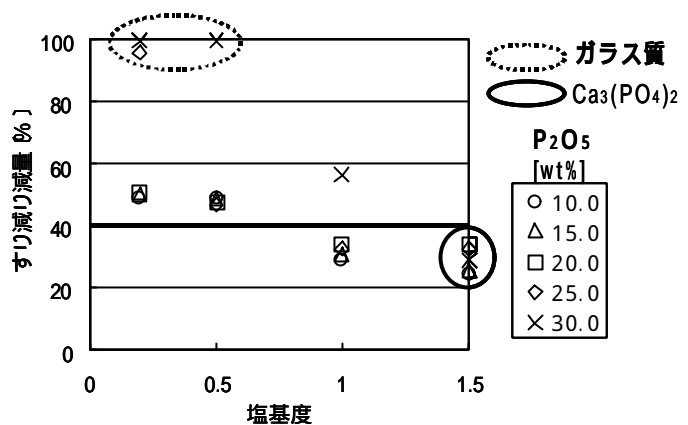


図-4 すり減り減量に及ぼす塩基度の影響
(還元雰囲気)

3. 2スラグの溶出特性に及ぼす灰組成、炉内雰囲気の影響

Pb 溶出濃度に及ぼす塩基度の影響を図-5、6 に示す。塩基度の増加に伴い Pb の溶出濃度は増加する傾向が見られた。しかしながら、塩基度 1.5 では減少しており、必ずしも塩基度の増加に伴い Pb の溶出濃度が増加するとは言えない。石川ら⁴⁾はガラスから溶出した Ca がガラス表面において珪酸塩 (CaSiO_3) の被膜を形成することにより、その後の侵食反応を抑制することを明らかにした。これは、溶出した Ca と Si が CaSiO_3 の結晶を形成しスラグ表面に付着することにより、スラグ表面から Pb が溶出するのを防ぐ役割をするものと考えられる。また、 P_2O_5 量の影響で見てみると、各雰囲気とも P_2O_5 量が増加すると Pb の溶出濃度が減少する傾向が見られた。これは、 P_2O_5 を添加することにより、結晶化が顕著になること、また、スラグ性状が結晶質、ガラス質に分けて検討した場合、両者の Pb の溶出濃度を比較した結果、ガラス質スラグの方が Pb の溶出濃度は高い傾向にあることから、 P_2O_5 添加によりスラグの結晶化が促進され、スラグ性状が結晶質になることによって、スラグ骨格が安定化し Pb の溶出が抑制されていると示唆される。

また、雰囲気別で見ると、酸化雰囲気では PbO の多くが SiO_2 と結合してスラグ中に残存すると思われる。しかし、Pb は低沸点重金属である為、還元雰囲気では Pb 化合物の多くが鉛ガラスにならず金属 Pb に移行して揮発するのでスラグへの Pb 固定化率は低下した。これは図-7 のスラグへのリン固定化率を求めると同様な方法でスラグへの Pb 固定化率を調べた結果からも明らかである。その為、産業廃棄物埋立基準や土壤環境基準を考慮した場合、還元雰囲気 (還元剤添加) の方がスラグへの Pb 固定化率が低下し、溶出量の低減には有利と判断される。従って、リンを高濃度に含む下水污泥焼却灰を考えた場合、塩基度を高くすることによってスラグ骨格が安定化し、更に還元雰囲気であれば Pb が揮発しスラグ中に残存していないため、Pb の溶出濃度低下には有効であることが分かった。本研究では土壤埋立基準 0.01mg/L という基準を満たしていない。これは、鉛は一般的に酸性下で溶出量が増加することが知られており、環境庁告示 13 号法、環境庁告示 46 号法のような pH が中性の試験方法では、最終 pH はアルカリ性となるため溶出量は pH 4 固定法よりは低下する。従って、環境庁告示 13 号法、環境庁告示 46 号法であれば、基準を満たすものと思われる。

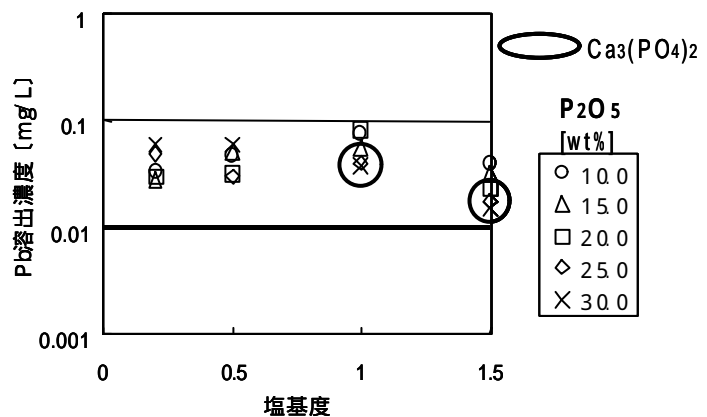


図-5 Pb 溶出濃度に及ぼす塩基度の影響
(酸化雰囲気)

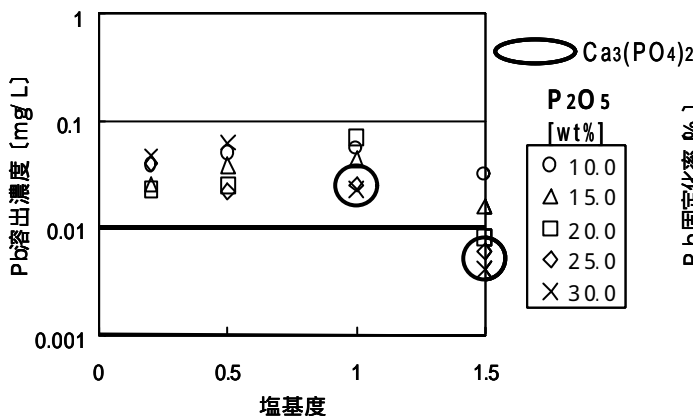


図-6 Pb溶出濃度に及ぼす塩基度の影響
(還元雰囲気)

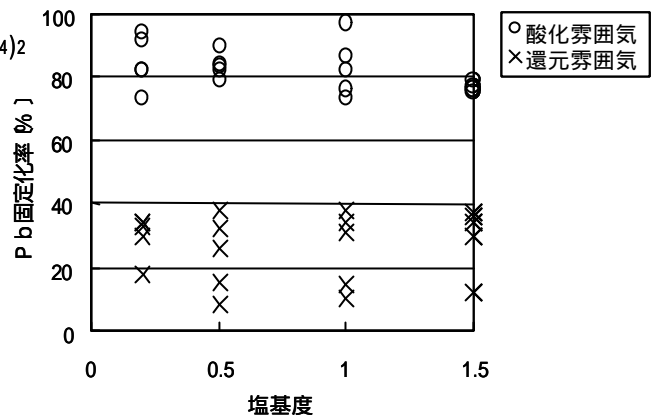


図-7 Pb固定化率に及ぼす塩基度の影響

3.3 リン固定化率に及ぼす灰組成、炉内雰囲気の影響

資源としてリンを回収するためには、リンの溶融過程での挙動把握が重要である。そこで、スラグへのリン固定化率に及ぼす塩基度の影響を図-8、9に示す。P₂O₅量によらず、各雰囲気ともリン固定化率は、ほぼ一定であり、また、塩基度の増加に伴い、リン固定化率が上昇する傾向が見られた。これは塩基度の上昇、つまりCaOの増加に伴い、リンはCaとリン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)を形成することにより、スラグ中で安定化しているためと考えられる。従って、スラグへのリン固定化率は塩基度、つまり、Si、Caの存在に左右され、Siはリンの気相移行に、Caは固定化に作用するものだと示唆される。

また、雰囲気別に見ると、酸化雰囲気に比べ還元雰囲気の方がリン固定化率が低い結果となった。これは、還元雰囲気においては、リンがメタルへ移行、また揮発性の高い物質であることからスラグ化に伴い、含有量が低下したためと思われる。従って、リンが揮散するためには、SiO₂の存在と、炉内雰囲気を還元雰囲気に保つ必要があると示唆される。従って、資源回収性には還元雰囲気での溶融処理を行った方が有利であると判断された。

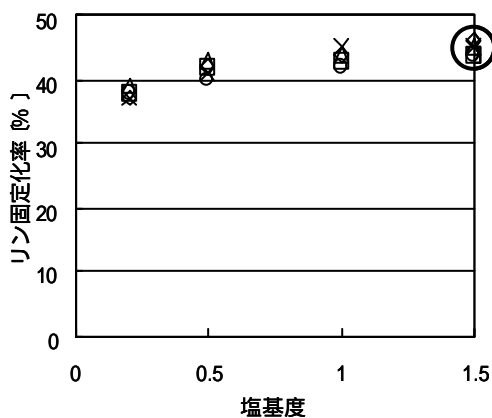


図-8 リン固定化率に及ぼす塩基度の影響
(酸化雰囲気)

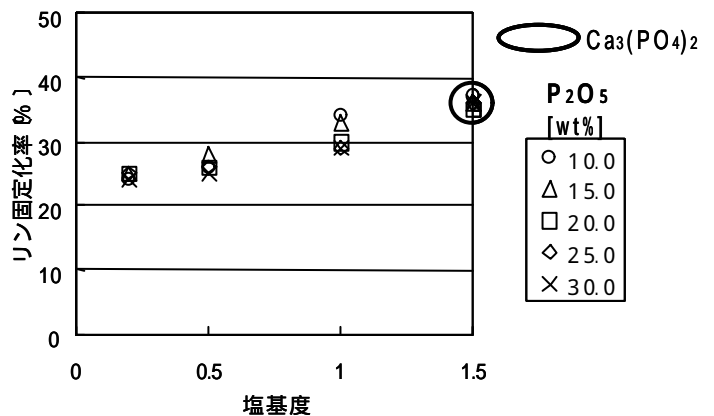


図-9 リン固定化率に及ぼす塩基度の影響
(還元雰囲気)

3.4 還元雰囲気における炭素添加率の影響

スラグ品質、資源回収性の結果から、還元雰囲気の方が有効であるという知見が得られた。そこで、炭素添加量を変えることによって還元雰囲気の強度を変え、その影響を検討した。還元雰囲気では炭素添加率(=炭素重量/試料重量×100)を変えてスラグを作成し、すり減り減量、Pbの溶出特性、スラグへのリン固定化率に及ぼす影響を図-10、11、12に示す。すり減り減量では炭素添加により生成後のスラグの塩基度が増加しているため、すり減り減量は低下した。よって、炭素添加率を上げることが、生成されるスラグの塩基度の増加に促進効果がある。また、Pb溶出濃度においても炭素添加率を上げることがPbの揮発を促進しているため、僅かにPb溶出濃度は低下した。リン固定化率においても炭素添加率を上げることによって、スラグに移行するリン量が減少するためのリン固定化率が低下した⁵⁾。従って、還元雰囲気における炭素添加率を上げることによって、更に品質の高いスラグが得られ、また資源としてリンを回収することも可能となる。

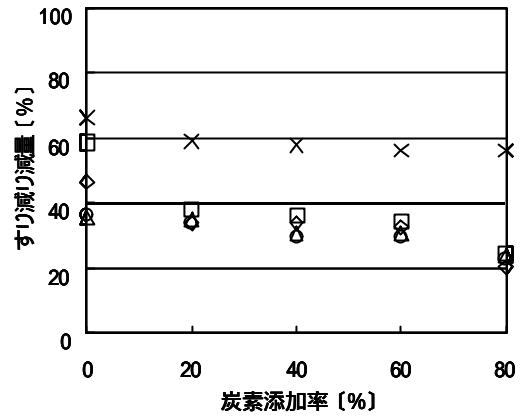


図-1.0 すり減り減量に及ぼす炭素添加率の影響 (塩基度 1.0)

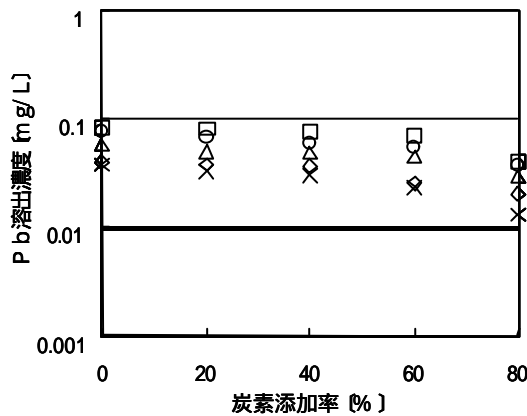


図-1.1 Pb溶出濃度に及ぼす炭素添加率の影響 (塩基度 1.0)

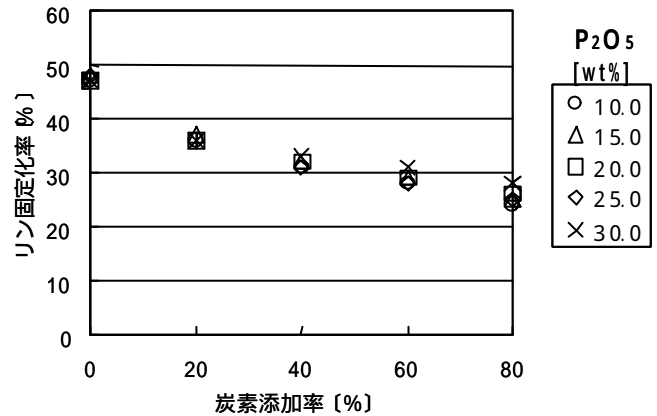


図-1.2 リン固定化率に及ぼす炭素添加率の影響 (塩基度 1.0)

3.5 下水汚泥焼却灰の最適溶融条件

以上述べてきたそれぞれの特性を評価すると、P₂O₅量によらず、塩基度 1.0 以上の還元雰囲気で作成したスラグであれば、全体的にすり減り減量、Pb溶出濃度も低下し、品質、環境安全性の高いスラグが得られ、また、資源としてリンを回収することも可能と考えられた。この提案した最適溶融条件の確認を行うため、下水汚泥焼却施設から採取した下水汚泥焼却灰(以下、実灰)を用いて実験を行った。この実灰の組成分析を表-3に示す。下水汚泥焼却灰の特徴的なことである、P₂O₅含有量が高いのが分かる。また、搬入時及び処分地での灰の飛散防止を図るため、セメントが含まれている。従って、CaO含有量が高い組成となっている。この実灰を塩基度 1.0 に調質し、還元雰囲気では溶融処理しスラグを作成した。図-13に生成されたスラグの総合評価として、すり減り減量、Pb溶出濃度、スラグへのリン固定化率の結果を示す。比較のため、実灰に最も近いと思われる人工灰での結果も示

した。それぞれの結果に多少の違いが見られるのは、微量成分（ K_2O 、 MgO ）の影響だと思われるが、ほぼ同様な結果が得られた。従って、下水汚泥焼却灰の最適溶融条件として提案したものは実灰に対しても、適応可能であることを実証した。

表-3 下水汚泥焼却灰(実灰)組成と最も近い人工灰組成 [wt%]

成分	実灰	人工灰
SiO_2	26.8	24.6
CaO	22.8	24.6
Al_2O_3	17.4	19.3
Fe_2O_3	8.6	8.5
Na_2O	1.1	1.9
P_2O_5	19.1	20.0
Total	95.8	100
塩基度	0.85	1.0

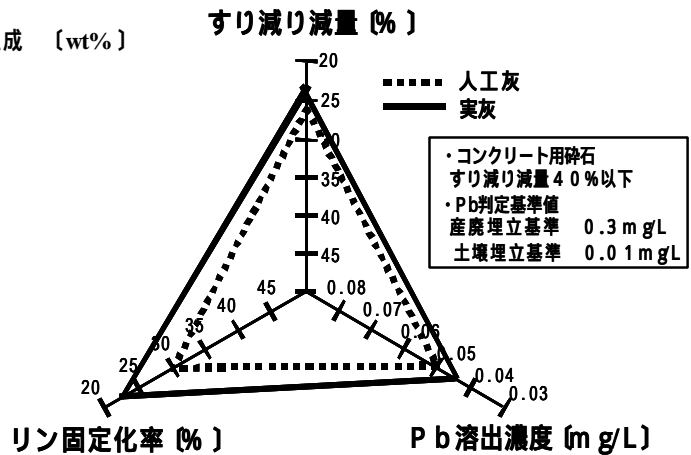


図-13 スラッグの総合評価

4. まとめ

灰組成中における主成分、リンの変動及び炉内雰囲気の変化がスラッグ品質及びリンの資源回収性に及ぼす影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

P_2O_5 量によらず、塩基度 1.0 以上であれば、リン酸カルシウム($Ca_3(PO_4)_2$)を形成し、すり減り減量が抑制され、特に還元雰囲気は顕著であった。

P_2O_5 添加によりスラッグの結晶化が促進され、スラッグの骨格が安定化し、Pb 溶出が抑制され、特に還元雰囲気は顕著であった。

リン固定化率の低下にはスラッグを還元雰囲気で作成する必要があると考えられた。

スラッグ品質、資源回収性を高めるには還元雰囲気における炭素添加率を上げることによって、可能であると考えられた。

以上の結果から、 P_2O_5 量によらず、塩基度 1.0 以上の還元雰囲気で作成したスラッグであれば、全体的にすり減り減量、Pb 溶出濃度は低下し、物理的強度、環境安全性の高いスラッグが得られ、また資源としてリンを回収することも可能であると思われた。これは実灰に対しても良好な結果が得られたため、さまざまな下水汚泥焼却灰に適応できるものと考えられた。

参考文献

- 1) 井元義訓ら：下水汚泥溶融スラッグの結晶化特性に関する研究，第 27 回下水道研究発表会講演集，pp.550-552，1990
- 2) 坂本浩一ら：飛灰溶融時の重金属類の揮発挙動，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.778-781，1998
- 3) 平岡正勝ら：下水溶融スラッグの建設資材への適用(1)，環境技術，Vol.23，No.9，pp.553-561，1994
- 4) 石川敏彦ら： $Na_2O-CaO-SiO_2$ ガラスのアルカリ溶液による侵食，窯業協会誌 87 [1]，1979
- 5) 岩部秀樹ら：汚泥溶融プロセスにおけるリンの挙動と制御因子に関する基礎的研究，下水道協会誌，Vol.36，No.443，1999.9