

# 灰溶融において高品質スラグが得られる灰組成範囲の明確化

廃棄物・有害物管理工学研究室 渡部真紀子  
指導教官 藤田昌一 小松俊哉 姫野修司

## 1. はじめに

循環型社会，リサイクル社会の構築のため，焼却灰を溶融処理によってスラグ化し，溶融スラグを路盤材やコンクリート用砕石等の一次資材や，コンクリート二次製品の材料として有効利用が行われ始めた。しかし，焼却灰の組成の違いがスラグ品質に影響を与え，同じ品質のスラグを安定して確保できないなどの問題点から，有効利用は十分に行われているとは言えない。そのため，スラグ品質を確保し，有効利用を促進するためにも，焼却灰の組成とスラグの材料としての強度，環境中における安全性との関係の把握を行う必要がある。

本研究では，実際の都市ごみ焼却主灰の組成をもとに，モデル焼却灰を用い，幅広い灰組成からスラグを作成し，灰組成の違いによるスラグ強度と重金属として特に環境中で問題となる鉛の溶出特性を把握することで，高品質スラグが得られる灰組成範囲の明確化と鉛の溶出機構の解明を行うことを目的とし，スラグの材料強度試験，重金属の溶出試験を行い，灰組成による違いを明らかにした。さらに，実際の焼却灰を用いて，スラグを作成し，モデル焼却灰の結果が適合するか検討を行った。

## 2. 試料および方法

### 2.1 モデル焼却灰

約 50 ヲ所の都市ごみ焼却主灰（以下，実灰）の組成調査に基づき，本研究では，組成の影響を明確にするために化学試薬を調合した灰（以下，モデル焼却灰）を用いて，実灰の組成と近くなるように，CaO，SiO<sub>2</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を変動させた。モデル焼却灰と実灰の組成を図 1 に示す。CaO と SiO<sub>2</sub> の比である塩基度（=CaO/SiO<sub>2</sub>）を 0.15，0.3，0.5，0.7，1.0，1.25，1.5，1.75，2.0 とし，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 0，10，20，30wt% とした。その他の成分は，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.0wt%，Na<sub>2</sub>O 2.3wt%，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.0wt% で一定とした。また，焼却灰中に含まれる重金属の中でも特に含有量が高く，溶出報告も多い鉛を酸化鉛として 1.0wt%（10,000mg/kg），鉛として 0.93wt%（9,300mg/kg）含有させ，溶出特性が明確になるようにした。それぞれの組成を所定の組成となるように調合し，自動乳鉢（日陶科学製）で 2 時間混合したものをモデル焼却灰として実験に用いた。モデル焼却灰はアルミナ坩堝に詰め，電気炉（光洋リンドバーグ製：型式 51663）にて酸化雰囲気中で 1,400℃，2 時間溶融した。また，スラグを一次資材として利用可能な材料強度が得られるようにスラグを結晶化させるため，冷却速度を 4℃/min として徐冷スラグを作成した。

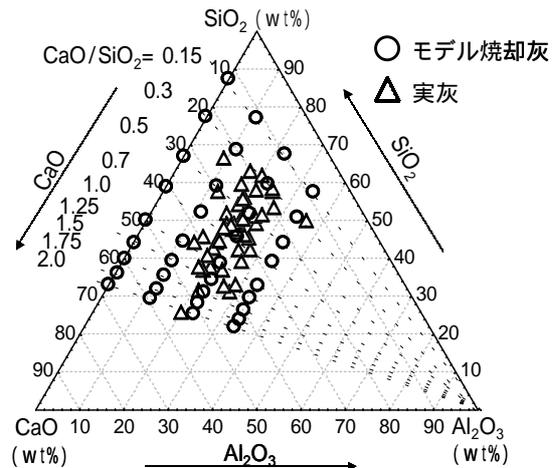


図 1 焼却灰組成

### 2.2 すりへり試験

土壌環境基準を達成した溶融スラグの利用用途として一般的に，路盤材（路床材，下層路盤材，上層路盤材等），コンクリート用骨材，アスファルト混合物用骨材，埋め戻し材，コンクリー

ト二次製品用材料（歩道用ブロック，空洞ブロック，透水性ブロック等）が考えられる。これらの用途のうち，使用量として多く見込むことができる路盤材，コンクリート用骨材に注目し，スラグの材料強度試験を行うこととした。本研究ではスラグの強度試験として最も厳しいと考えられ，スラグに対する物理的衝撃や磨耗性を考慮しているすりへり試験を行い，スラグの材料強度を評価することとした。すりへり試験は，ロサンゼルス試験機における粗骨材のすりへり試験方法（JIS A 1211）を実験室レベルに改良した方法で行った。スラグを道路用細骨材として利用するためには，単粒度スラグとしてすりへり減量 30%以下，粒度調整スラグで 50%以下，また，コンクリート用砕石として 40%以下を満たす必要があり，本研究では，これらを参考に，スラグの材料強度を評価することとした。また，スラグに析出している結晶の同定を行なうため，X 線回折（理学電気製 RAD-2D）を行った。このとき，管球 Cu，管球電圧 40kV，管球電流 30mA，走査ステップ 0.01°，走査速度 4°/min，発散スリット 1°，散乱スリット 1°，受光スリット 0.3mm とした。

### 2.3 重金属溶出試験

現在，日本においてスラグを有効利用する場合，重金属の溶出試験として環境庁告示 46 号法（以下，46 号法）が用いられている。46 号法は日本において唯一の溶出判定試験であり，溶出基準を満たすことができたスラグのみを有効利用することができる。また，スラグは一次資材や二次製品として長期間にわたって利用され，実環境中で接触するのは酸性溶媒であることが多いことや，スラグや二次製品が粉砕などによって粒径が小さくなることが想定されるため，酸性側における長期的な溶出の把握も必要であると考えられる。そこで本研究では，溶出判定試験である 46 号法と，酸性側における長期的な溶出の把握を行うため pH4 固定法を行った。溶出試験条件を表 1 に示す。溶出試験の結果得られた検出液は ICP 発光分光分析装置（セイコー電子工業製：SPS4000，Vista MPX）にて，金属類の溶出濃度の分析を行った。

表 1 溶出試験条件

	46 号法	pH4 固定法
pH	5.8 ~ 6.3	4
粒径 (mm)	1.7 ~ 2.0	0.075 ~ 0.125
液固比 (ml/g)	10	100
振とう時間 (h)	6	6

### 3. 結果および考察

#### 3.1 スラグのすりへり強度の灰組成による違い

各組成のモデル焼却灰を用いて作成したスラグのすりへり試験の結果を図 2 に示す。その結果， $Al_2O_3$  の量によらず，塩基度 0.7 ~ 1.75 の範囲ですりへり減量 50%以下となり，道路用骨材，コンクリート用砕石として，それぞれ利用可能なすりへり強度が得られることがわかった。特に，塩基度 1.25 ~ 1.75 の範囲とすることによって，すりへり減量が 30%以下となり，スラグの利用先として考えられるほとんどの用途に利用可能である材料強度が得られることが明らかとなった。

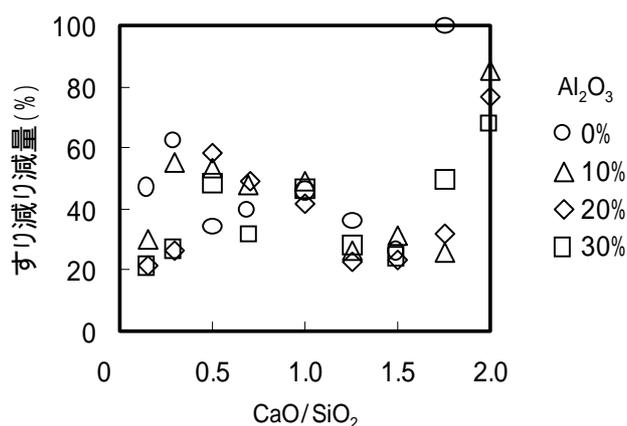


図 2 灰組成によるすり減り試験値の違い

本研究では，スラグの冷却方法を徐冷とすることで結晶化させ，析出した結晶とスラグ強度の関係について検討を行っている。X 線回折を用いてスラグに析出している結晶の同定を行った結果を図 3 に示す。析出した結晶は，3 成分系  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  系の相平衡図<sup>1)</sup>に示される結晶とほぼ一致していた。すなわち，すりへり減量が

特に高かった塩基度 1.25 ~ 1.75 の範囲においては、Gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) が同定され、塩基度 0.15 ~ 0.7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 ~ 30% の範囲においては、すりへり減量が 50% 以下となり、Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) が析出していた。また、塩基度 0.5 ~ 1.0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10% の範囲においては、X 線回折において特性のピークが見られずガラス質スラグとなっていた。析出している結晶とすりへり減量から考えて、Gehlenite が析出しているスラグが、材料強度が高くなると考えられた。

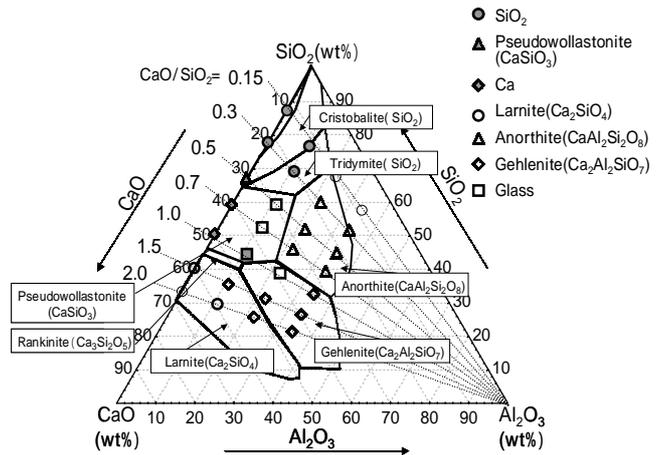


図3 スラグに析出した結晶と平衡図に示される結晶

### 3.2 酸性側における長期的な溶出特性の把握と酸性下の鉛溶出機構

灰組成によってスラグ中の Pb 含有量があまり変わらないことことから、酸性側における長期的な溶出特性の把握として、鉛が溶出する割合である溶出率（溶出量/含有量）を用いて整理した結果を図4に示す。多くの灰組成において、スラグ中に含有している鉛は約 1.0% 程度溶出することがわかった。しかし、塩基度 1.0 ~ 1.25 の範囲では、他の灰組成と同程度の鉛を含有量していても、他の組成の 2 ~ 3 倍程度多く溶出する傾向にあった。

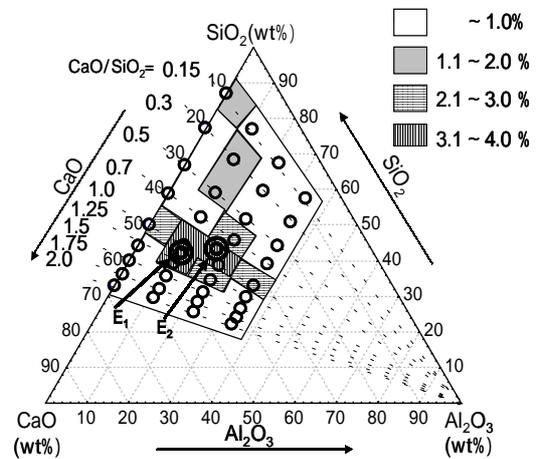


図4 酸性下における灰組成による鉛溶出率の違い

ここで、溶出液濃度と鉛含有量に比例関係があれば、溶出率の指標は有効であり、鉛含有量が変化した場合も、含有量から鉛溶出濃度レベルをおおよそ推測することも可能と考えられる。そこで、鉛含有量と溶出濃度の関係を明確にするため、実際の焼却灰において一般的な組成と考えられ、さらに pH4 固定法において特に溶出率が高い組成範囲である塩基度 1.0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20wt% において、灰組成を一定とし、鉛含有量のみを 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0wt% と変化させたスラグを作成し、pH4 固定法を行った結果を図5に示す。その結果、スラグ中の鉛含有量の増加に伴い、鉛溶出濃度は増加する傾向にあり、このときの溶出率はほぼ一定であった。また、Ca, Si 濃度は同一組成のスラグであるため一定となった。したがって、pH4 固定下においては、基本骨格が同じスラグの Ca, Si の主成分は鉛含有量によらず  $\text{H}^+$  とイオン交換による同様のスラグ表面の崩壊を繰り返し溶出する。その際に、スラグ骨格に取り込まれた鉛も溶出するためにスラグ重量当たりの鉛含有量の増加とともに溶出濃度も増加すると考えられた。

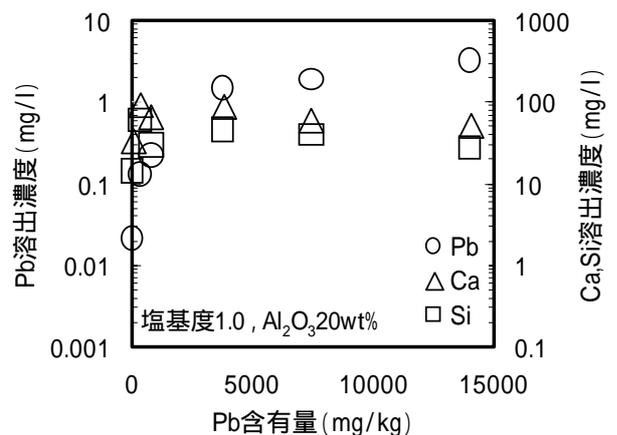


図5 酸性 (pH4) における鉛含有量の違いによる鉛溶出濃度の変化

したがって、スラグからの酸性条件下の鉛溶出機構については、スラグが溶媒と接触した場合、スラグに過剰の  $H^+$  が加えられることによって、 $H^+$  とスラグ中のアルカリイオンとのイオン交換が行われ<sup>2)</sup>、スラグ表面の崩壊が起こる。このスラグ表面の崩壊は顕微鏡で確認されている。したがって  $Ca$  等のアルカリイオンの溶出に伴い、骨格が崩壊し、その結果鉛溶出が起こる。このとき、溶媒を pH4 に固定されているため  $H^+$  が供給され続け、 $Ca$  等のアルカリイオンは溶解度の制約を受けずに溶出するため、アルカリイオンの溶出と同時にスラグに新たな表面が現れ、再びアルカリイオンの溶出による崩壊とともに鉛溶出が繰り返され、鉛含有量に比例した溶出濃度となると考えられた。

また、図 4 に示すように塩基度 1.0 ~ 1.25 の範囲では、鉛含有量はその付近の組成からなるスラグと同程度であるにもかかわらず、鉛溶出率が高くなる傾向について、西野らは、塩基度 0.8 ~ 1.1 の共晶組成では、溶出量が増加すると報告している<sup>3)</sup>。共晶組成とは、相平衡図において、3本の境界線が交差する点で、3種類の結晶が析出する組成であり、この組成においては融点が低下する。塩基度 1.0 ~ 1.25 の範囲では、Gehlenite, Rankinite, Pseudowollastonite の境界線が交差する塩基度 1.2,  $Al_2O_3$  12wt% の組成 ( $E_1$ ) と、Gehlenite, Anorthite, Pseudowollastonite の境界線が交差する塩基度 0.9,  $Al_2O_3$  20wt% の組成 ( $E_2$ ) が共晶組成となっている。この共晶組成が、スラグ中の組織の形態に影響することで溶出率が高くなるのではないかと考えられた。したがって塩基度 1.0 ~ 1.25 の共晶組成においては、アルカリイオンの溶出に伴う鉛溶出のメカニズムと共に、共晶組成の影響が大きく、鉛溶出を増加させると考えられた。

### 3.3 46号法を用いたアルカリ性における溶出量と鉛溶出機構

46号法を行った結果を図 6 に示す。塩基度 0.15 ~ 0.7 の範囲において、46号法の鉛溶出基準である 0.01mg/l よりも若干溶出したが、多くの組成で酸化鉛を 1.0wt% 含有させているスラグであっても塩基度 1.0 ~ 2.0 の範囲においては、組成によってはほぼ 46号法を満たすことが明らかとなった。特に塩基度 1.0,  $Al_2O_3$  20wt%, 30wt% においては鉛濃度が他の組成に比べて低くなった。この範囲においては、X線回折において、Gehlenite ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) と同定されており、Gehlenite を形成する際に  $Ca$  が結晶構造に取りこまれるため、 $Ca$  溶出が低下することで鉛溶出を抑制する<sup>4)</sup>と考えられた。また、46号法試験終了時の最終 pH は 9 ~ 11 の範囲であった。

この pH 範囲においても、スラグからの主な鉛溶出のメカニズムは、3.2 で述べたようにスラグ表面の崩壊による  $H^+$  とアルカリイオンのイオン交換によるものであると考えられるが、焼却灰やスラグなどを 46号法の溶出試験の条件である pH 無調整、液固比 10 の条件で溶出試験を行うと  $Ca$  溶出に伴い速やかに高アルカリ性となり、高アルカリ性の溶媒条件に対して溶出液中の  $Ca$  は飽和状態になっており、 $Ca$  の溶出は溶解度の制限を受ける<sup>5)</sup>。そのため、 $Ca$  の溶出が停止するため、 $Ca$  溶出に伴う鉛溶出も停止すると考えられる。そこで、3.2 で灰組成を一定とし、鉛含有量のみを 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0wt% と変化させたスラグについても 46号法を行った結果を図 7 に示す。鉛含有量によらず溶出濃度はほぼ一定となった。また、このときの  $Ca$  溶出濃度は 3 ~ 4mg/l と pH4 固定法と比べて 25 分の 1 に低下し、一定となった。したがって、46号法においては初期は  $Ca$  などのアルカリイオンの溶出により鉛溶出が起こるが、pH が上昇することと液固比が 10 と低いこと

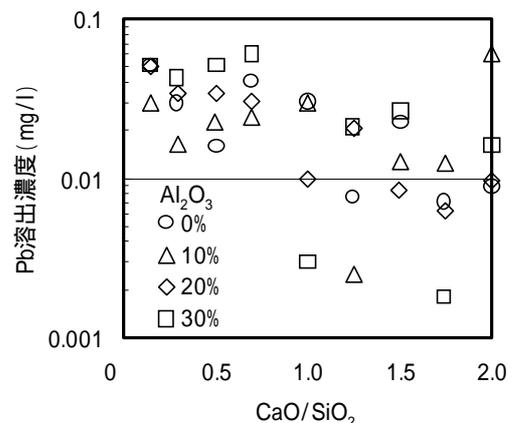


図 6 46号法による鉛溶出の判定

から、速やかに Ca, Si は飽和状態となり溶媒中における溶出は停止するため、それに伴って鉛溶出も停止すると考えられる。また、そのときの鉛溶出濃度は鉛含有量を 200 倍増加させても含有量によらずほぼ一定となることがわかった。

したがって、溶融スラグに対して 46 号法などを適用させた場合の鉛の溶出については, Ca, Si などのスラグの基本骨格成分の溶出に伴って pH の影響を強く受けるが、鉛の含有量にはよらないと考えられた。しかし、3.2 に示したように、46 号法を満たしたスラグであっても、酸性側の溶出量は含有量の影響を強く受ける。これに対し、土壤汚染対策法では、土壤含有基準が設けられたため、スラグの酸性側の長期間の溶出による評価を行い、鉛などの重金属の酸性下での溶出レベルを押さえるためには含有量による対策も有効的とも考えられた。

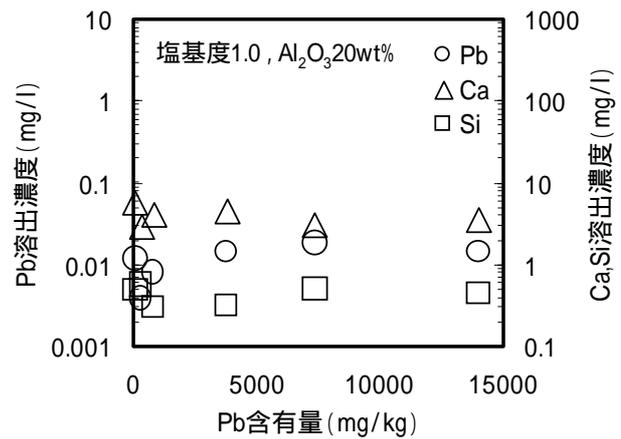


図7 アルカリ性 (pH9~11) における鉛含有量の違いによる鉛溶出濃度の変化

### 3.4 すりへり強度と鉛溶出からみた高品質スラグの作成に適した灰組成の検討

スラグを路盤材, コンクリート用砕石などの一次資材として利用する場合, 46 号法を満たし, 強度が得られるスラグでなければならない。これまですりへり試験や鉛溶出試験を行った結果, すりへり試験が満足する灰組成は塩基度 0.7~1.75 であり, 特に, 塩基度 1.25~1.75 の範囲において, 高いスラグ強度が得られた。また, 鉛溶出は, 46 号法では塩基度 1.0~2.0 の範囲において, 溶出基準をほぼ満たすことができたが, 酸性側, 長期間における鉛溶出率は, 塩基度 1.0~1.25 の範囲においては, 他の灰組成よりも 2~3 倍程度高くなるため, 酸性雨等の影響を考慮した場合, 鉛の含有量によってはこの範囲は避けるべきであると考えられる。よって, スラグを一次資材として利用する場合は, 焼却灰組成を塩基度 1.5~1.75 の範囲とすることで, すりへり試験や鉛の溶出基準を満足するスラグが得られると考えられた。

## 4. 実際の都市ごみ焼却灰から得られるスラグへの適用

これまでモデル焼却灰から作成したスラグについて, すりへり試験や溶出試験を行った結果, 高品質スラグが得られる灰組成は塩基度 1.5~1.75 の範囲であることがわかった。この灰組成範囲が, 実際の都市ごみ焼却灰から作成したスラグ (以下, 実灰スラグ) に対して適用可能であるか確認を行った。実験に用いた実灰の組成は, 塩基度 1.85 (CaO 37.6%, SiO<sub>2</sub> 20.3%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.0% である。これに対応するモデル焼却灰は, 塩基度 1.75, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.0% と考えられるため, この灰組成と比較・検討した。

表2 実灰スラグとモデル焼却灰スラグの比較

	実灰スラグ		モデル焼却灰スラグ PbO 1.0wt%
	PbO調整なし	PbO 1.0wt%	
CaO/SiO <sub>2</sub> (-)	1.85	1.85	1.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	22	22	20
すり減り減量(%)	19	15	32
46号法(mg/l)	0.002	0.007	0.006
Pb溶出率(%)		0.017	0.019

pH4 固定法による Pb 溶出濃度が検出限界であった

実灰スラグとモデル焼却灰スラグの比較を行うため, 実灰スラグでは, モデル焼却灰と同様に

PbO を 1.0wt% 含有させたスラグと PbO 調整を行わないスラグの 2 種類を作成した。実灰スラグは、これまでと同様の溶融条件でスラグを作成し、すり減り試験、pH4 固定法および 46 号法による溶出試験を行った。実灰スラグとモデル焼却灰スラグの各試験結果を表 2 に示す。実灰スラグのすり減り減量は、PbO を 1.0wt% 含有させたスラグは 15%、PbO 調整を行ったスラグは 19%であった。これに対して、モデル焼却灰スラグのすり減り減量は 32%であり、実灰スラグと概ね同等の材料強度が得られた。また、pH4 固定法を行った結果、スラグからの Pb 溶出率は、実灰スラグ、モデル焼却灰とともに約 0.02%程度となり、酸性下における長期的な溶出は低いと考えられた。また、モデル焼却灰スラグおよび実灰スラグの Pb 溶出濃度は 0.01mg/l 以下となり、塩基度 1.75、1.85 の範囲であれば、46 号法を満たすことができる灰組成であると推察された。

したがって、実際の焼却灰から作成したスラグにおいても同様の結果が得られたことから、本研究で明らかとした高品質スラグが得られる灰組成塩基度 1.5 ~ 1.75 の範囲は、実際の焼却灰においても適用可能であると考えられた。

## 5. まとめ

広範囲に灰組成のモデル焼却灰から徐冷スラグを作成し、スラグの材料強度、鉛溶出特性、酸性、アルカリ性での鉛溶出機構について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) スラグを一次資材として有姿のまま利用する場合、材料強度が高いスラグが得られる灰組成は塩基度 0.7 ~ 1.75 の範囲であり、特に塩基度 1.25 ~ 1.75 の範囲においてすりへり減量が 30% 以下となり、スラグの利用先として考えられる用途（道路用、コンクリート用骨材、アスファルト舗装）にほぼ利用可能な強度が得られることが明らかとなった。
- (2) 酸性側、長期間における鉛溶出率は、多くの灰組成において 1.0%程度であり、塩基度 1.0 ~ 1.25 の範囲にある共晶組成において、他の組成の 2 ~ 3 倍程度多く溶出する傾向にあった。酸性側における鉛溶出機構については、鉛含有量に比例して鉛は溶出することが明らかとなった。
- (3) アルカリ側、短期間における鉛溶出特性として、酸化鉛を 1.0wt% 含有させているスラグであっても、塩基度 1.0 ~ 2.0 の範囲においてはほぼ鉛溶出基準を満たすことが明らかとなった。アルカリ側における鉛溶出機構については、重金属の溶出を起こす引き金となる Ca 溶出は、酸性条件に比べて Ca 溶出濃度は 25 分の 1 となり、溶媒中で Ca 等のアルカリ成分が飽和しているため鉛溶出を抑制していると考えられ、鉛を 200 倍変化させても含有量によらず灰組成によって鉛溶出濃度は一定となった。
- (4) スラグを一次資材として利用する場合、スラグ強度が得られ、46 号法の溶出基準を満たし、さらに酸性側での溶出を考えた場合、焼却灰組成を塩基度 1.5 ~ 1.75 の範囲とすることが適切であると考えられた。
- (5) 実際の都市ごみ焼却灰からスラグを作成し、各試験を行った結果、本研究が実際の都市ごみ焼却灰に対して適合性があることが確認できた。

## 参考文献

- 1) Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and Howard F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, p.219 (1979)
- 2) 肴倉宏史, 田中信寿: 都市ごみ焼却残渣溶融スラグのバッチ実験における溶出機構, 廃棄物学会論文誌, 第 9 巻, 第 1 号, pp.11 ~ 19 (1998)
- 3) 西野順也, 田原賢一: 都市ごみ焼却灰及び飛灰の物性と溶融処理, Journal of the Ceramic Society of Japan, 第 106 巻, 第 11 号, pp.1117 ~ 1123 (1998)
- 4) 松澤克明, 上野俊一郎, 西野順也, 久保田伸彦, 山田貞裕, 三村正文: 都市ごみ焼成処理による溶出特性, 第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.879 ~ 881 (2003)
- 5) 貴田晶子, 野間幸生: 焼却残渣中の易溶性元素の溶出特性, 廃棄物学会誌, 第 8 巻, 第 7 号, pp.550 ~ 509 (1997)