

溶融スラグの利用技術に関する研究

岡 正人, 形見武男, 安田 裕

要 旨

恵南福祉保健衛生施設組合のガス化溶融炉から副生した溶融スラグは、平均粒子径が約 2 mm であり、主な成分はケイ素、カルシウム、アルミニウムで主要成分の約 85 % を占めていた。また、連続運転中に副生した溶融スラグの組成はほぼ一定であると推察された。環境庁の告示法による金属溶出試験では、溶出金属量は定量下限値以下を示し、溶融スラグの有効利用に関する目標基準を充分満足する結果であった。しかし、アベリラビリティ試験では、溶融スラグ中の含有量が高い金属類の溶出が認められた。また、pH 依存性溶出試験で pH 2 において金属溶出が認められ、スラグの粒径が細くなるほど溶出量が増加する傾向が認められた。溶融スラグに含まれる成分の環境への溶出を防止するため、利用条件などを十分調査し使用することが必要であることが分かった。

キーワード：溶融スラグ，溶出試験

1. はじめに

ガス化溶融技術はごみ等の被溶融物を約 500℃で熱分解し、生成した熱分解ガスと木炭化した灰（チャー）を高温燃焼させて溶融処理するもので、廃棄物先進国のドイツやスイスで開発・実用化され、我が国に導入された技術である^{1~4)}。この技術は、従来の焼却技術と比較して外部エネルギーを必要としないこと、装置がコンパクト化できること、溶融スラグが有効利用しやすいこと、廃熱の回収がしやすいこと、ダイオキシン等の削減に有効であることなど地球環境に優しく、循環型社会システムの構築に都合の良い特徴を有している。このことから、次世代を担うごみ処理技術として注目され⁵⁾、各地で導入が計画されている。

また、溶融スラグの有効利用についても旧厚生省から溶融スラグの有効利用に関する指針（生衛発第 508 号：平成 10 年 3 月 26 日）が通知されており、公共建設工事等への利用の促進が計られている。

県内においては恵南福祉保健衛生施設組合がごみ焼却灰の減容・無害化ならびに溶融スラグの資源化を目的としてガス化溶融炉を導入した。そこで、当該施設より副生する溶融スラグの有効利用を促進するため、溶融スラグの金属成分及び各種の溶出試験を実施し、環境影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 ガス化溶融炉

岐阜県の南東部に位置する 4 町 1 村（岩村町、山岡町、明智町、串原村、上矢作町）で構成する恵南福祉保健衛生施設組合のガス化溶融炉を調査施設とした。処理方式は、図 1 に示すようにごみを 450~600℃にて流動床式ガス化炉で熱分解し、鉄、アルミ、ガレキ等はガス化炉から回収される。次いで熱分解ガスを巡回式溶融炉において 1200~1450℃で溶融させることにより溶融スラグとなる。溶融スラグは水中で冷却、

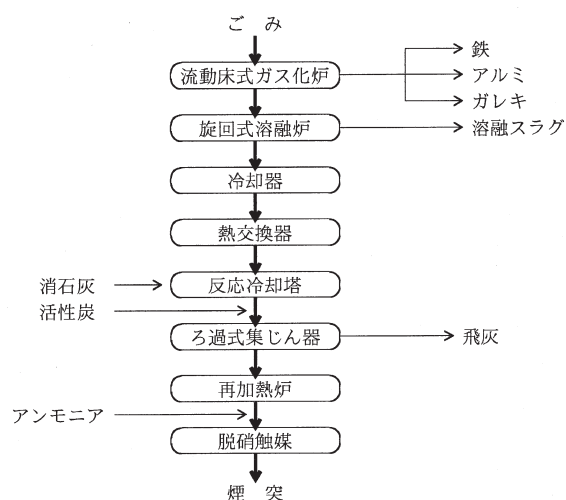


図1 ガス化溶融施設フロー

水砕される。当該施設のごみ処理能力は 25 t/日であった。

2.2 粒径分布

粒径分布の測定は、筒井理化学機器(株)製振とう機(VSS-50型)に目開き 4.75 mm, 2.0 mm, 1.0 mm, 0.5 mm, 0.25 mm の標準ふるいを組み合わせて 5 分間振動させた後、各標準ふるい上に残った溶融スラグ重量から粒径分布を算出した。

2.3 アベイラビリティ試験

アベイラビリティ試験は、実験室条件下で粉体状廃棄物(125 μ m以下)からの最大溶出可能量を測定する方法で、オランダの公定法として採用されており、試料 1 g 当たりの溶出した金属量で表されている。この方法は、実環境において pH が変動した非常に過酷な条件下での廃棄物からの最大溶出可能量とされている^{6~8)}。

試験方法は、溶融スラグをメノウ乳鉢を用いて粉砕した後、目開き 125 μ m の標準ふるいをを用いて 125 μ m 以下の試料を調製した。その後、液固比(溶媒 mL/試料重量 g)が 50 になるように試料と水を混合し、水溶液の pH を 7 に維持したままマグネチックスターラーで 3 時間攪拌した。抽出液を孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過し、ろ過残渣を再び pH 4 の水溶液と混合し、この pH を維持したまま 3 時間攪拌した。抽出液を 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過し、pH 4 と pH 7 のろ液を合わせて試験液とした。

2.4 pH 依存性溶出試験

pH の違いによる溶融スラグからの溶出特性を把握するため、pH 依存性溶出試験を実施した⁸⁾。

溶出液の液固比が 10 となるよう溶融スラグを混合し、溶出液の pH を 1 N 硝酸及び 1 N 水酸化ナトリウム溶液を用いて 2, 4, 10, 12 に調整した。それぞれ溶出液の pH を維持するよう 1 N 硝酸又は 1 N 水酸化ナトリウム溶液を添加しマグネチックスターラーで 2 時間攪拌した。溶出液を孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過して試験液とした。

2.5 分析対象金属

溶融スラグの分析対象金属としては、「一般廃棄物

の溶融固化物の再生利用に関する指針」に目標基準が設けられているカドミウム、鉛、クロム、ヒ素、水銀、セレンと銅、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛を分析項目とした。

2.6 分析装置及び試薬

溶融スラグ中の成分含有量測定は、蛍光 X 線分析装置 3080E3 (リガク社製)を使用した。また、試験液の分析対象金属の測定は、誘導結合プラズマ発光分析装置 IRIS (日本ジャーレル・アッシュ(株)社製)及び還元気化水銀測定装置 RA-2A (日本インスツルメンツ(株)社製)により行った。

試薬は、有害金属測定用を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 溶融スラグ

ごみ処理施設において連続稼働が行われた運転期間中(平成 12 年 4 月 17 日～6 月 5 日)に、試験用として 4 月 26 日、5 月 9 日、5 月 22 日、6 月 6 日に溶融スラグをサンプリングした。このサンプリング時の溶融炉の稼働状況を表 1 に示した。溶融炉は、1300℃前後で推移し、ごみ焼却量のうち約 4% がスラグとして再利用可能であることが分かった。

3.2 溶融スラグの粒径分布

採取日ごとの溶融スラグの粒径分布を図 2 に示した。溶融スラグの粒径分布割合が高い値を示したのは、連続運転開始直後の 4 月 26 日は 2.0～1.0 mm であったが、5 月 9 日、5 月 22 日、6 月 6 日では 4.75～2.0 mm であ

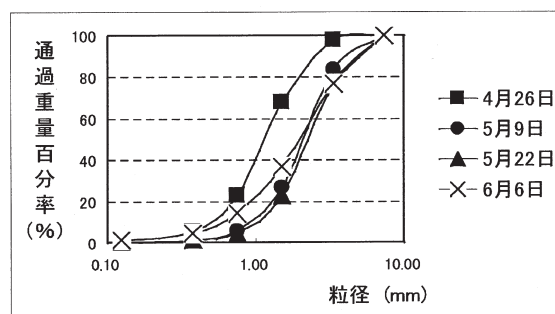


図2 溶融スラグの粒径分布

表1 スラグサンプリング時の稼働状況

スラグサンプリング日	4月26日		5月9日		5月22日		6月6日	
対応ごみ処理日	4/24	4/25	5/7	5/8	5/20	5/21	6/4	6/5
ごみ焼却量 (kg/h)	795	833	719	718	881	916	648	430
溶融炉温度 (°C)	1350	1376	1323	1303	1334	1300	1245	1251
溶融スラグ排出量 (kg/h)	38	27	18	50	39	29	18	12

た。また、溶融スラグの平均粒子径は5月22日が2.2 mm, 5月9日が2.1 mm, 6月6日が2.0 mmとほぼ2 mm前後であったが、4月26日は1.2 mmであった。

3.3 溶融スラグの主要成分

4月26日と5月9日の溶融スラグについて蛍光X線による成分の組成割合を表2に示した。溶融スラグの主な金属成分としてはケイ素、カルシウム、アルミニウムであり、これらで測定した主要成分の約85%を占めていた。今回の組成割合は、ごみ溶融スラグの平均的な組成割合として示されているSiO₂ 37~42wt%, CaO 33~45wt%, Al₂O₃ 12~18 wt%と良く類似していた。また、4月26日と5月9日の成分含量に大きな差異が認められなかったことから、連続稼動中においてほぼ一定組成の溶融スラグが副生していたものと推定された。

表2 溶融スラグの蛍光X線による組成割合

(単位: %)

	4月26日	5月9日
Na	0.78	0.82
Mg	1.6	1.4
Al	19	20
Si	33	35
P	1.7	1.5
S	Tr	Tr
Cl	0.019	0.035
K	0.60	0.80
Ca	33	31
Ti	2.6	2.5
Cr	0.31	0.51
Mn	0.23	0.20
Fe	6.5	6.1
Ni	0.037	0.039
Cu	0.47	0.39
Zn	0.37	0.47
Br	—	—
Sr	0.12	0.11
Y	Tr	Tr
Zr	0.043	0.033
Nb	Tr	Tr
Sn	0.038	0.043
Sb	—	—
Ba	0.022	—
Pb	0.022	0.027

溶融スラグを王水を用いて加熱分解したときの金属含有量を測定した結果を表3に示した。溶融スラグの主な重金属類は、鉄が約7 mg/g, 銅が約1.5 mg/g, 亜鉛が約1.0 mg/g, マンガン及びクロムが約0.6 mg/gであることが分かった。

表3 溶融スラグの酸分解分析結果

(単位: μg/g)

	4月26日	5月9日
A s	1.2	1.1
C d	2.6	2.8
T - C r	522	711
C u	1598	1355
F e	6946	7412
M n	702	553
N i	94	97
P b	68	72
S e	ND	ND
Z n	950	1011

3.4 溶融スラグの金属溶出

採取日ごとの溶融スラグについて粒径の違いによる金属溶出量を調査するため、粒径が2.0 mm以上、2.0~1.0 mm, 1.0 mm以下の3種類について環境庁告示第46号試験を実施した結果を表4に示した。

告示法による溶融スラグの金属溶出量は、3種類の粒径範囲すべてにおいて定量下限値以下であった。一方、溶出液のpHは溶融スラグの粒径が細くなるに従ってアルカリ性を示す傾向が認められた。

3.5 最大溶出可能量

溶融スラグにおける最大金属溶出可能量を求めるため、採取日ごとの溶融スラグについてアベリラビリティ試験を行った結果を表5に示した。クロム、銅、鉄、マンガン及び亜鉛は検出されたが、カドミウム、鉛、砒素、セレン及びニッケルについてはすべて定量下限値以下であった。この検出された金属類は王水分解した場合の金属濃度が比較的高い種類のものであった。また、王水分解した場合の金属濃度と最大溶出可能量を比較すると、この最大溶出可能量は非常に小さい値を示した。このことは、溶融スラグの含有金属がすべて溶出するのではないことを示唆しており⁸⁾、含有量だけでは環境への影響を評価することが難しいことを示している。

表4 告示法による溶出試験結果

粒 径 (mm)		pH	カドミウム ($\mu\text{g/ml}$)	鉛 ($\mu\text{g/ml}$)	六価クロム ($\mu\text{g/ml}$)	砒 素 ($\mu\text{g/ml}$)	総 水 銀 ($\mu\text{g/ml}$)	セ レ ン ($\mu\text{g/ml}$)
4 / 26	2.0以上	7.68	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0～1.0	8.27	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.37	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
5 / 9	2.0以上	7.48	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0～1.0	8.35	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.30	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
5 / 22	2.0以上	7.50	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0～1.0	7.75	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.28	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
6 / 6	2.0以上	7.95	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0～1.0	8.51	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.46	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
環境基準			0.01以下	0.01以下	0.05以下	0.01以下	0.0005以下	0.01以下

表5 アベリラビリティ試験結果

	4月26日	5月9日	5月22日	6月6日
カドミウム ($\mu\text{g/g}$)	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
鉛 ($\mu\text{g/g}$)	0.005未満	0.005未満	0.005未満	0.005未満
クロム ($\mu\text{g/g}$)	0.04	0.10	0.13	0.06
砒素 ($\mu\text{g/g}$)	0.005未満	0.005未満	0.005未満	0.005未満
セレン ($\mu\text{g/g}$)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
銅 ($\mu\text{g/g}$)	0.97	0.98	0.93	0.52
鉄 ($\mu\text{g/g}$)	4.78	8.14	5.66	6.03
マンガン ($\mu\text{g/g}$)	0.39	0.36	0.31	0.32
ニッケル ($\mu\text{g/g}$)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
亜鉛 ($\mu\text{g/g}$)	1.02	0.90	0.53	0.46

3.6 pH依存性溶出試験

溶融スラグの粒径別による酸性及びアルカリ性における金属溶出量を調査するため、粒径が2.0 mm以上、2.0～1.0 mm、1.0 mm以下の粒径別に採取日ごとの溶融スラグについてpH依存性溶出試験を行った結果を表6に示した。金属溶出は、pH 2において4種類の溶融スラグすべてにおいて認められ、pH 4、pH10、pH12では定量下限値以下であった。また、pH 2における粒径別の金属溶出は、溶融スラグの粒径が細くなるほど鉛、クロム、砒素の溶出量が増加する傾向が認められた。

4. まとめ

恵南福祉保健衛生施設組合のガス化溶融炉から副生した溶融スラグは、平均粒子径が約2 mmであり、主な金属成分はシリカ、カルシウム、アルミニウムで主要成分の約85%を占めていた。また、連続運転中に副生した溶融スラグの組成はほぼ一定であった。粒径の異なる溶融スラグについての告示法による金属溶出試験はすべて定量下限値以下であったことから、溶融スラグの有効利用に関する目標基準値に適合していることが分かった。しかし、アベリラビリティ試験では溶融スラグ中に比較的多く含まれているクロム、銅、鉄、マンガン及び亜鉛が検出されたが、その他の金属はすべて定量下限値以下であった。また、pH依存性溶出

表6 pH依存性溶出試験結果

粒 径 (mm)		pH	カドミウム ($\mu\text{g/ml}$)	鉛 ($\mu\text{g/ml}$)	六価クロム ($\mu\text{g/ml}$)	クロム ($\mu\text{g/ml}$)	砒 素 ($\mu\text{g/ml}$)	セ レ ン ($\mu\text{g/ml}$)
4 / 26	2.0以上	2	0.001未満	0.026	0.05未満	0.17	0.007	0.01未満
		4	0.001未満	0.011	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.031	0.05未満	0.21	0.006	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001	0.069	0.05未満	0.63	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.011	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
5 / 9	2.0以上	2	0.001未満	0.028	0.05未満	0.23	0.006	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.027	0.05未満	0.28	0.005未満	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001未満	0.050	0.05未満	0.71	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
5 / 22	2.0以上	2	0.001未満	0.025	0.05未満	0.21	0.005	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.029	0.05未満	0.27	0.005未満	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001未満	0.075	0.05未満	0.74	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
6 / 6	2.0以上	2	0.001未満	0.022	0.05未満	0.16	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.025	0.05未満	0.18	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001	0.006	0.05未満	0.34	0.005未満	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満

試験では pH 2 においてのみ金属溶出が認められ、粒径が細くなるほど溶出量が増加する傾向が認められた。

以上のことから、溶融スラグの有効利用に際しては金属成分の環境への溶出を防止するため、他の原料と混合した場合の液性等利用条件を十分調査して使用することが必要であると考えられる。

謝 辞

本研究に関し試料を提供して頂きました恵南福祉保健衛生施設組合関係者各位及び共同研究者のセラミック技術研究所関係者各位に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) 谷川 昇：新処理技術，廃棄物学会誌，9，470-486，1998.
- 2) 中村一夫：新処理技術を組み合わせたシステムの

検討，廃棄物学会誌，9，496-508，1998.

- 3) 原田裕昭：廃棄物の分解・溶融・有価物回収システムについて，環境管理，31，37-46，1995.
- 4) 岩田 昇：都市ごみ焼却灰溶融炉，住友重機械技術報，44，131，1996.
- 5) 南部敏博，安田裕，野村泰之，加藤弘二，羽染久：ガス化溶融炉の開発状況，第 21 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，163-165，2000.
- 6) 金子栄廣：溶出試験法の現状と展望，廃棄物学会誌，3，182-191，1992.
- 7) 酒井伸一，水谷聡，高月紘，岩田拓郎：廃棄物の溶出試験に関する研究，廃棄物学会誌，6，225-234，1995.
- 8) 酒井伸一，水谷聡，高月紘：溶出試験の基本的考え方，廃棄物学会誌，7，383-393，1996.

Study on Available Utilization of Molten Slag from Municipal Solid Waste

Masato OKA, Takeo KATAMI, Yutaka YASUDA

*Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences : 1-1, Naka-fodogaoka,
Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan*