銅スラグからの鉛の溶出性と その焼却飛灰処理への応用*

河 原 正 泰¹ 加 藤 雅 樹²

Elution Property of Lead from Copper Slag and the Application to Incinerated Fly Ash

by Masayasu KAWAHARA^a and Masaki KATO^b

a. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto,
860-8555, Japan (Corresponding author E-mail: kawahara@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp)

b. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University (At present: Mitsui
Mining & Smelting Co., Ltd.)

Elution property of lead from granulated copper slag and synthesized slag was investigated. The conditions obtained from slag test were applied to the fly ash from waste incinerator in order to minimize the elution of lead. The results obtained are follows.

1. Elution concentration of lead from copper slag has no relation with lead content in the slag, and it has strong relation with silica content in the slag. Elution concentration of lead decreased with increasing silica content in the slag, even though, elution concentration of lead was relatively high from the slag containing lime in high concentration.
2. Elution concentration of lead from synthesized slag also has strong relation with silica content in the slag. Elution concentration of lead decreased with increasing silica content in the slag, and it clear the Japanese environment standard (0.01 ppm) at the silica content over 40 wt%. Elution of lead from slag may be attributed to the network structure of silica. Heat treatment of slag decreased elution of lead extremely attributed to crystallization.
3. Melting treatment of incinerator fly ash is not always decreasing elution of lead from the material. Although, melting incinerator fly ash with additional silica decreased elution of lead. Elution of lead from incinerator fly ash slag decreased extremely by heat treatment.

KEY WORDS: Copper Slag, Lead, Elution, Incinerated Fly Ash

1. 結 言

金属製錬で発生するスラグは、いったん高温で溶融されているため、比較的均質で安定な物質である。またスラグは、その主成分であるシリカ (SiO₂) が構成する網目構造が重金属を封入する効果で環境を汚染することが少なく、有効利用されている割合も高い。しかしながら、非鉄製錬スラグは鉛などの重金属を含んでいるため、重金属の溶出を基準値以下にすることがスラグの利用における必須条件となっている。

一方、一般廃棄物の約 8 割は焼却処分されており、その時に発生する飛灰の多くが溶融されてスラグになっている。焼却飛灰を溶融させた際に発生するスラグの鉛含有量は比較的少ないものの、鉛の溶出濃度が環境基準を超えることがある。

本研究では、銅製錬の水砕スラグ及び合成スラグからの鉛の溶

出性の調査を行った。また、それらのスラグを熱処理して結晶化させたときの鉛の溶出濃度の変化を調査した。その結果を基に、一般廃棄物の焼却飛灰を溶融したときに発生するスラグからの鉛の溶出防止法を検討した。

2. 実 験 方 法

2・1 試料

本研究に用いたスラグは、国内の銅製錬所から提供して頂いた銅溶錬 (自溶炉) スラグと試薬から合成したスラグである。焼却飛灰は、国内の自治体の一般廃棄物焼却処分場から提供して頂いたものを用いた。Table 1 に溶出試験を行った銅溶錬スラグの組成を示す。合成スラグと焼却飛灰の組成については、次の実験方法で述べる。

2・2 実験方法

本研究における溶出試験は、特に断らない限り、環境庁告示第 46 号溶出試験によって行った。そのフローチャートを Fig. 1 に示す。環境庁告示第 46 号溶出試験では、粒径 0.5 ~ 2.0mm に整粒した試料 50g を純水 500g に入れ、6 時間平行振とうした。その後、3000rpm で 20 分間遠心分離し、孔径 0.45μm のメンブランフィルターを用いて濾過し、溶出液を得た。その溶液中の鉛の濃

* 2009 年 1 月 5 日受付 2009 年 8 月 8 日受理

1. 普通会員 工博 熊本大学教授 大学院自然科学研究科 マテリアル工学専攻

2. 普通会員 熊本大学大学院生 大学院自然科学研究科 マテリアル工学専攻 (現 三井金属鉱業 (株))

[著者連絡先] FAX: 096-432-3710 (熊本大学・河原)

E-mail: kawahara@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp

キーワード: 銅スラグ, 鉛, 溶出, 焼却飛灰

Table 1 Chemical composition of Cu slag sample (wt %).

	SiO ₂	CaO	T. Fe	Al ₂ O ₃	MgO	Pb	Cu
a	30.6	1.8	36.9	5.3	2.9	0.3	0.7
b	33.9	9.8	30.8	4.9	2.4	0.1	0.6
c	33.7	3.4	34.3	4.4	1.8	0.5	0.6
d	31.2	2.9	32.8	4.2	2	0.8	0.6
e	32.4	3.4	34	9.8	1.7	0.4	0.6
f	31.8	3.8	39.3	5	1.3	0.1	0.7

Fig.1 Flow chart of elution test.

Table 2 Chemical composition of synthesized slag (wt %).

	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	PbO or PbCl ₂
A	25	0	70	4	1
B		10	60		
C	30	0	65		
D		10	55		
E	35	0	60		
F		10	50		
G	40	0	55		
H		10	45		

度を ICP-AES (セイコー SPS 7700) によって定量分析した。なお、溶出試験に用いた機材は、すべて環境庁告示公定試験機である。また、この環境庁告示第 46 号溶出試験における鉛の環境基準 (水質基準) は 0.01 ppm である。

熱処理を施した銅スラグについては、環境庁告示第 46 号溶出試験による鉛の溶出濃度が 0.01 ppm を大きく下回り、ICP-AES の検出限界以下となった。そこで、熱処理を施した銅スラグについては、土壌含有量調査に係る試験である環境庁告示第 19 号溶出試験を行った。環境庁告示第 19 号溶出試験は、1N (規定) の塩酸を用いる溶出試験であり、純水の代わりに 1N 塩酸を用いること以外は、環境庁告示第 46 号溶出試験と同様である。なお、環境庁告示第 19 号溶出試験による鉛の土壌含有量基準は、検体 1kg 当たりの鉛の溶出量として、150mg/kg である。

合成スラグは、市販の試薬を Table 2 に示した組成に調合し、

Table 3 Chemical composition of fly ash (wt %).

	Fly ash A	Fly ash B	Fly ash C
SiO ₂	18.0	12.0	9.2
Fe ₂ O ₃	2.0	1.5	0.7
CaO	16.9	10.5	45.7
Al ₂ O ₃	13.8	7.1	4.7
Na ₂ O	7.0	24.9	2.8
Cl	13.0	27.4	19.6
K ₂ O	5.9	3.4	2.1
T-S	2.1	2.5	1.1
Pb	0.9	0.5	0.2
As	0.002	0.001	0.001
Cd	0.05	0.01	0.04
T-Cr	0.05	0.04	0.02
Zn	4.6	1.5	0.9
Cu	0.24	0.10	0.05

Fig.2 Relation between Pb elution concentration and Pb content in Cu slag.

鉄ルツボを用いて 1350℃、大気中で 30 分間熔融し、鉄板上に流し出して作製した。合成スラグの作成にあたっては、シリカ (SiO₂) およびライム (CaO) が鉛の溶出性に及ぼす影響を見られるように組成を変化させた。また、鉛成分として酸化鉛 (PbO) または塩化鉛 (PbCl₂) をそれぞれ 1 重量% 添加した。こうして作製した合成スラグについて、鉛の溶出濃度と熱処理による溶出濃度の変化を調査した。

焼却飛灰の熔融処理に用いた飛灰の組成を Table 3 に示す。飛灰はそれぞれ、アルカリ粉体吹き込みなし飛灰 (Fly ash A)、NaHCO₃ 吹き込み飛灰 (Fly ash B)、Ca (OH)₂ 吹き込み飛灰 (Fly ash C) の 3 種類であり、吹き込んだアルカリの影響がそれぞれの試料の組成に反映されている。これらの飛灰について、まずそのままの状態での鉛の溶出試験を行った。その後、鉄ルツボを用いて 1350℃、大気中で熔融処理を行い、スラグ化による溶出性の変化を調査した。また、鉛の溶出濃度が多い飛灰について、成分調整及び熱処理による鉛の溶出濃度の変化を調査した。

3. 実験結果及び考察

3・1 銅スラグからの鉛の溶出性

Table 1 に組成を示した銅スラグについて鉛の溶出試験を行い、その結果をスラグの鉛含有量で整理したものが Fig. 2 である。この図は、横軸がスラグの鉛品位 (重量%)、縦軸がスラグからの鉛の溶出濃度 (ppm) である。スラグの鉛含有量が多いほど鉛の溶

Fig.3 Relation between Pb elution concentration and SiO₂ content in Cu slag.

Fig.4 Pb elution concentration as a function of Pb content and SiO₂ content in Cu slag.

出濃度は高くなると思われがちだが、今回用いたスラグの組成範囲では、スラグの鉛含有量と鉛の溶出濃度との間には明確な関係は見られなかった。Fig. 3は、銅スラグのSiO₂含有量とスラグからの鉛の溶出濃度の関係を示したものである。SiO₂含有量が多いスラグほど鉛の溶出濃度は低くなる傾向が見られ、スラグのSiO₂量が鉛の溶出と関係しているようである。

Fig. 2とFig. 3に示した結果は、鉛含有量とSiO₂含有量がそれぞれ異なる試料を比較したものであるため、それらの量が鉛の溶出性に及ぼす影響は明確とは言えない。そこでFig. 4に、銅スラグの鉛含有量とSiO₂含有量の両者と鉛の溶出濃度の関係を3次元グラフで示した。銅スラグからの鉛の溶出濃度は、鉛含有量との相関はあまり見られず、SiO₂含有量の影響が大きいように思われる。但し、SiO₂含有量が多くても鉛の溶出濃度が高いスラグがあったが、この試料(Fig. 4中の白色のもの)は他のものに比べてCaO含有量が多いスラグであり、その影響が現れたものと考えられる。なお、このような実機スラグは様々な元素を含んでいるため、主たる成分の影響を考察することが困難である。そこ

Fig.5 Relation between residual fraction of Pb and SiO₂ concentration in synthesized slag.

で、鉛の溶出性に及ぼすスラグの主要成分の影響を調査するため、合成スラグを作製して溶出試験を行った。

3・2 合成スラグからの鉛の溶出性

Table 2に示した組成に試薬を混合して熔融させた結果、鉛を酸化鉛(PbO)で添加しても塩化鉛(PbCl₂)で添加しても、どの試料からも35～60%の鉛が揮発し、スラグの鉛含有量は調合組成よりも減少した。試料溶解後のスラグ中の鉛の残存率とスラグのシリカ(SiO₂)量の関係を示したものがFig. 5である。スラグ中の鉛の残存率とシリカの量には一定の傾向が見られ、シリカの多いスラグほど鉛の残存率は高くなる傾向を示した。また、鉛を酸化鉛で添加しても塩化鉛で添加しても、鉛の残存率にはそれぞれの組成で、それほど大きな差は見られなかった。この結果から、スラグヒューミングなどの手段でスラグから鉛を揮発させる場合は、シリカが少ないスラグの方が鉛は揮発しやすいと推察される。

Fig. 6に、合成スラグの鉛含有量と鉛の溶出濃度の関係を示す。

合成スラグの鉛含有量は0.4～0.65%の範囲にあったが、Fig. 2に示した銅溶錬の実機スラグの場合と同様に、スラグの鉛含有量と鉛の溶出濃度の間には明確な関係は見られなかった。Fig. 7には、合成スラグのシリカ含有量と鉛の溶出濃度の関係を示した。合成スラグのSiO₂含有量とスラグからの鉛の溶出濃度の間には実機スラグと同様に、ある程度の相関があるように思われる。CaOを含んでいないスラグについては、SiO₂含有量が25%のスラグからは多量の鉛が溶出したが、鉛の溶出濃度はスラグのSiO₂含有量が増えるに従って減少した。ここでSiO₂含有量40%のものでは、鉛の溶出濃度は環境基準の0.01 ppm未満になった。CaOを10%含んだスラグでは、SiO₂含有量30%と35%ではあまり差は見られないものの、SiO₂含有量40%のスラグでは、鉛の溶出濃度は環境基準を満足した。すなわち、スラグ中のSiO₂量が多いと鉛は溶出しにくくすると推察される。

Fig. 8には、合成スラグの鉛含有量とSiO₂含有量の両者と鉛の溶出濃度の関係を3次元グラフで示した。本研究の組成範囲では、合成スラグについても実機スラグと同様に、鉛の溶出濃度はSiO₂含有量依存性が強く、SiO₂含有量が多いと鉛の溶出濃度が低くなる傾向を示した。また、CaOを10%含んだスラグ(Fig. 8

Fig.6 Relation between Pb elution concentration and Pb content in synthesized slag.

Fig.7 Relation between Pb elution concentration and SiO₂ content in synthesized slag.

中の白色のもの)は、SiO₂含有量が25%と極端に少ないものを除いて、CaOを含んでいないスラグに比べて鉛の溶出濃度が高くなることが分かった。

スラグからの金属元素の溶出量とスラグのSiO₂量との関係は、シリカのネットワーク構造で説明できる。その模式図をFig. 9に示した。シリカの基本単位はSiO₄⁴⁻であり、SiO₂量が少なく、CaOなどの網目修飾酸化物が多いスラグ(理論的には、網目修飾酸化物MOとSiO₂のモル比が2/1以上のスラグ)では、シリカのネットワークは基本単位まで切断される。このようなスラグでは、金属酸化物はフリーの状態で存在しえる。SiO₂量が多くなると、シリカはSiO₄⁴⁻→Si₂O₇⁶⁻→Si₃O₉⁶⁻→Si₄O₁₂⁸⁻→Si₈O₂₀⁸⁻のように重合していき、やがては大きなネットワーク構造をとるように

Fig.8 Pb elution concentration as a function of Pb content and SiO₂ content in synthesized slag.

Fig.9 Network structure model of silica.

なることが知られている¹⁾。これにより、SiO₂量の多いスラグでは、そのネットワークに金属酸化物を取り囲まれ、金属元素の溶出量は減少すると考えられる。また、CaOはシリカのネットワークを切断する効果が大きいため、SiO₂量が同じでもCaOを多く含んだスラグでは金属元素の溶出量が多くなると推察される。

但し、本研究でのCaO含有量が10%でSiO₂含有量25%のスラグは他のスラグとは異なる傾向を示し、SiO₂含有量が少ないにもかかわらず、鉛の溶出濃度が低くなった。このスラグはCaO含有量が多く、SiO₂含有量が少ないために結晶化しており、このスラグからの鉛の溶出が少ないという特異な挙動は、スラグの結晶化と関係していると推察される。

3・3 スラグからの鉛の溶出性に及ぼす熱処理の影響

鉛の溶出性に及ぼす結晶化の効果を検討するため、鉛の溶出濃度が高かったSiO₂含有量25%でCaOを含んでいない合成スラグを大気中、800℃で3時間加熱して結晶化させて鉛の溶出試験を

Fig.10 X-ray diffraction pattern of Cu slag and heat treated Cu slag.

行った。熱処理をしていないこのスラグからの鉛の溶出濃度は0.71 ppmであったが、スラグを熱処理して結晶化させると、鉛の溶出濃度は約7分の1の0.1 ppmに減少した。これは、スラグを結晶化させることにより組織が安定化し、鉛の溶出が抑えられたためと考えられる。著者らの以前の研究²⁾でも、急冷してガラス化したスラグと徐冷して結晶化させたスラグを比較すると、多くの金属元素の溶出濃度は、徐冷して結晶化させたスラグの方が低くなった。これはスラグの組成だけでなく、スラグの組織が金属の溶出に影響を及ぼすことを示している。

ここで、実機の銅スラグについても熱処理して結晶化させると鉛の溶出が抑えられるかどうかを検討するため、加熱処理した銅スラグからの鉛の溶出濃度を調査した。

Fig. 10 に、銅スラグを各温度で3時間加熱したときのX線回折結果を示す。水砕した銅スラグはガラス質で、X線回折ピークは観察されなかったが、スラグを500°Cで保持すると若干ピークが現れ始め、600°Cにおける熱処理でファイアライト(Fe_2SiO_4)のピークが現れた。加熱温度が800°C以上になると、ファイアライトの他にマグネタイト(Fe_3O_4)のピークも観察されるようになった。

Fig. 11 には、各温度で3時間加熱処理した銅スラグの環境庁告示第19号溶出試験結果を示した。この図における溶出値は、スラグ1kg当たりの鉛の溶出量で示している。なお、この溶出試験は1Nの塩酸によるものなので、加熱処理を行っていない銅スラグからの鉛の溶出値は280mg/kgとなり、土壌含有量基準の2倍近い鉛が溶出したことになる。これを溶出濃度で表すと、約8.4ppmという高い値となる。ただし、銅スラグを熱処理すると、加熱温度の上昇とともに鉛の溶出濃度は減少し、500°C以上の温度で熱処理することにより土壌含有量基準の150mg/kgをクリアした。また、700°C以上の温度で熱処理すると、スラグ中の鉛は1N塩酸にもほとんど溶出しなくなることが分かった。これらスラグからの鉛の溶出性の変化は、スラグの結晶化と関係してい

Fig.11 Relation between Pb elution concentration by 1N HCl and heating temperature of Cu slag.

るものと考えられる。

3・4 焼却飛灰の溶融処理への応用

Table 3 に組成を示した一般廃棄物の焼却飛灰の溶出試験の結果と、これを溶融して作成したスラグの溶出試験の結果を Table 4 に示す。Fly ash A では、飛灰のままの鉛の溶出濃度は10.5 ppmであったが、これをそのまま溶融させると、鉛の溶出濃度は45.4 ppmに増加した。Fly ash B では、飛灰のままの鉛の溶出濃度は0.14 ppmであったが、これを溶融させると、鉛の溶出濃度は0.01 ppmに減少した。Fly ash C では、飛灰のままの鉛の溶出濃度は50.5 ppmであったが、これを溶融させると塩化物と酸化物に分離し、塩化物の鉛の溶出濃度は0.76 ppm、酸化物の鉛の溶出濃度は0.44 ppmになった。この溶融固化物のX線回折を行っ

Table 4 Change in Pb elution concentration of fly ash (ppm).

sample	Fly ash	Ash molten slag
Fly ash A	10.5	45.4
Fly ash B	0.14	0.01
		0.76 (Chloride)
Fly ash C	50.5	0.44 (Oxide)

た結果、酸化物相は主としてガラス質であったが、若干の NaCl のピークが観察され、塩化物相では NaCl と CaCl₂ のピークが観察された。焼却飛灰を熔融固化する処理は一般によく用いられているが、Fly ash A のように、単なる熔融固化だけでは鉛の溶出濃度は必ずしも減少しないことが分かった。

前述の実験結果から、スラグのシリカ濃度が高いほど鉛の溶出濃度は一般的に低く、また、スラグを結晶化させると鉛の溶出濃度は低下することが分かった。そこで、これらの操作を焼却飛灰の熔融処理へ適応した。なおこの実験には、単なる熔融処理では鉛の溶出濃度が増加した Fly ash A を試料として用いた。

500g の Fly ash A に 50g の SiO₂ を添加し、鉄ルツボを用いて 1350℃、大気中で熔融した後、鉄板に流し出してスラグ化した。その結果、鉛の溶出濃度は 1.8 ppm になった。このスラグを 800℃ で 3 時間加熱して結晶化させると、鉛の溶出濃度は環境基準の 0.01 ppm を満足した。これら一連の操作と鉛の溶出濃度の変化を Fig. 12 に示した。飛灰単独で熔融させると鉛の溶出濃度が 10.5 ppm から 45.4 ppm に増加する Fly ash A においても、シリカを添加して熔融すると鉛の溶出濃度は 1.8 ppm に低下し、さらにこれを熱処理して結晶化させると、鉛の溶出濃度は 0.01 ppm になった。Marcis や Porreca ら^{3,4)} も、焼却灰に製鉄スラグを混合し、焼結して結晶化させることにより重金属の溶出が抑えられることを示している。これらの結果は、焼却灰の熔融処理においてスラグの成分調整が重要であることを示すと同時に、スラグの組織が鉛の溶出性に大きな影響を及ぼすことを示している。

4. 結 言

銅溶錬スラグおよび合成スラグからの鉛の溶出性を調査した。また、その結果を一般廃棄物の焼却飛灰の熔融処理に応用した結果、以下のことが明らかとなった。

Fig.12 Flow chart of fly ash melting treatment and Pb elution concentration.

- 銅スラグからの鉛の溶出濃度は、スラグの鉛含有量との相関は見られず、SiO₂ 含有量との相関が大きかった。SiO₂ 含有量が多いスラグほど鉛の溶出濃度は低くなる傾向が見られ、スラグ中の SiO₂ が鉛の溶出と関係していることが分かった。但し、CaO 含有量が多いスラグでは、SiO₂ 含有量が多くても鉛の溶出濃度は比較的高かった。
- 合成スラグについても、SiO₂ 含有量が多いスラグほど鉛の溶出濃度は低くなる傾向が見られ、SiO₂ を 40% 含んだスラグからの鉛の溶出濃度は環境基準をクリアーした。スラグからの鉛の溶出にはシリカのネットワーク構造が関係していると推察された。また、鉛の溶出濃度が多いスラグでも、熱処理して結晶化させることにより、鉛の溶出濃度は低下した。
- 焼却飛灰の熔融処理について検討した結果、単なる熔融処理では鉛の溶出濃度が増加する飛灰もあった。この飛灰に SiO₂ を添加して熔融させると、鉛の溶出濃度は低下した。また、このスラグを熱処理して結晶化させると、鉛の溶出濃度は極端に低下した。

References

- The Japan Institute of Metals: *Physical Chemistry of Metals* (MARUZEN, 1999), Chapter 8.
- M.Kawahara, Y.Kudo, H.Sunayama and T.Mitsuo: *Journal of MMIJ*, **109** (1993), 619-623.
- C.Marcis, D.Minichelli, S.Bruckner, A.Bachiorri and S.Maschio: *Industrial Ceramics*, **25** (2005), 89-95.
- P.Porreca et al.: *Industrial Ceramics*, **27** (2007), 197-203.