廃棄物溶融-徐冷スラグの 結晶化挙動に及ぼす主成分組成の影響*

佐野 浩行¹ 小川 晃弘²
野水 良憲³ 藤澤 敏治⁴

Effect of Composition of Major Components on the Crystallization Behavior of Melt-solidified Slag by Slow Cooling Process

by Hiroyuki SANO^a, Akihiro OGAWA^b, Yoshinori NOMIZU^c and Toshiharu FUJISAWA^d

- a. Assistant Professor, Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603 Japan (Corresponding author, E-mail: h-sano@nagoya-u.jp)
- b. Graduate Student, Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Present Address: JFE Steel Corporation
- c. Graduate Student, Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Present Address: Kobe Steel, Ltd.
- d. Professor, Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Effect of the composition of major components on the crystallization behavior of the melt-solidified slag by slow cooling process ($2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) was studied. In case of the synthetic melt-solidified slag with minor components, crystallization of the slag is progressed by slow cooling process when the basicity ($= (\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$) is higher than 0.8. The precipitated crystalline phase is only Gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Crystallization of the slag initiates from the interface of the slag and the crucible, and from the surface of the slag. The basicity higher than 0.9 is required in order to precipitate the crystal phases over the entire slag. The influence of Al_2O_3 content on the crystallization is very little compared with that of the basicity.

On the other hand, in case of SiO_2 - CaO - Al_2O_3 slag without minor components, the crystallization is promoted at higher Al_2O_3 content and lower basicity. Only few amounts of minor components in the slag can influence on the crystallization behavior, and even change the crystallized phase.

KEY WORDS: Melt-Solidified Slag, Crystallization Behavior, Slow Cooling, Slag Composition, Basicity, Inorganic Wastes

1. 緒 言

近年、最終処分場の枯渇問題、ダイオキシン類への対応、さらには循環型社会の形成などの理由から、廃棄物の溶融固化処理が普及してきている¹⁻⁵⁾。溶融固化処理とは、焼却処理で発生する焼却灰を始めとした様々な無機系廃棄物を 1200°C 以上の高温で溶融させて冷却固化させるものである。現在では、効率性や環境対策などの理由から新規に廃棄物処理プラントを立ち上げる場合

に、廃棄物を直接溶融処理するプラントを導入することも多く、溶融処理施設数は 200 施設を超えている⁴⁻⁷⁾。溶融固化処理は、従来の焼却処理より多少コストはかかるものの、ほとんどの廃棄物に対応可能であり、溶融による廃棄物の大幅な減容化や溶融固化体によって有害重金属類の溶出防止が図れる等の利点がある^{1, 5, 6)}。また、処理後に発生する溶融固化体（溶融スラグ）は、無機系天然資材と近い性質をもつため、製品として品質基準を満たした場合、土木・建築資材などへ再資源化することが可能となる。このように、溶融スラグは JIS による規格化^{8, 9)}や社会的認知度の高まりにより、再資源化量が伸びていくと期待されていた。ところが、実際には溶融スラグの再資源化は思った様には進んでいない^{5, 6, 10, 11)}。これは、溶融処理施設ごとに投入される廃棄物や処理方法が様々であることに起因して、溶融スラグの材料特性が処理施設ごとに、場合によっては同一施設で生成するスラグ内においても異なることから、安定した品質の溶融スラグを継続して供給することが難しいことが原因として挙げられる^{3-6, 11, 12)}。

*2012 年 12 月 10 日受付 2013 年 3 月 7 日受理 資源・素材 2008 一般発表にて一部発表

1. 正会員 名古屋大学助教 大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻

2. 名古屋大学大学院 大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻
(現 JFE スチール(株))

3. 名古屋大学大学院 大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻
(現(株)神戸製鋼所)

4. 正会員 名古屋大学教授 大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻

[著者連絡先] FAX: 052-789-3229

E-mail: h-sano@nagoya-u.jp

キーワード: 溶融スラグ, 結晶化挙動, 徐冷, スラグ組成, 塩基度, 廃棄物

Fig. 1 Proposed solidification and crystallization processes.

また、これまでの熔融スラグの熔融処理と材料特性に関わる基礎研究をみると、特定の実試料やいくつかの組成の模擬試料を使用して、熔融固化特性や重金属溶出に関する基礎的検討¹³⁻¹⁵⁾や、限られた処理条件下における熔融スラグの材料特性との関連性の検討¹⁶⁻¹⁹⁾、あるいは熔融スラグの有効利用に関する検討²⁰⁻²²⁾がほとんどで、様々な熔融処理プロセスで生成する熔融スラグの再資源化促進という実用的な観点からは必ずしも十分とは言えない。したがって、この様な熔融スラグの再資源化を促進するためには、素材プロセスの観点にたつて、良質な熔融スラグを安定して供給できる態勢を築くことが必要となる。

ここで、熔融スラグの材料特性に影響を与える制御因子を考えると、スラグ組成、熔融－固化過程の熱履歴、処理雰囲気等が挙げられる。そこで本研究では、目的の品質を保持した熔融スラグを安定的に供給できるようにするため、熔融スラグの組成や熔融－固化過程の熱履歴、処理雰囲気と、それらの条件下で得られる熔融スラグの材料特性との関連性を系統的に検討し、体系化することを最終目的とした。熔融－固化過程の熱履歴には、実プロセスで既に行われている「急冷（水冷）」や「徐冷（空冷）」⁵⁾があるが、本研究では材料製造という観点から、Fig. 1 に示すように「急冷したものを高温で熱処理」するプロセスや、「徐冷中に熱処理」するプロセスも想定した。本報ではその緒として、熔融状態から一定の冷却速度で冷却する徐冷プロセスを熔融－固化過程の熱履歴として取り上げ、熔融－徐冷スラグの結晶化挙動に及ぼす主成分組成の影響について検討した。

2. 実験方法

2・1 主成分組成範囲

熔融スラグは、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を主成分とするケイ酸塩から成っており、熔融方法などによっては酸化鉄を多く含有する場合もある^{4, 5)}。実際の熔融スラグの化学分析ならびに文献^{4, 5, 16, 17)}より調査した熔融スラグの主成分組成分布を SiO_2 - CaO - Al_2O_3 系状態図²³⁾上にプロットしたものを Fig. 2 に示す。実操業の際に熔融温度や流動性の指標とされている塩基度 $(= (\text{mass}\% \text{CaO}) / (\text{mass}\% \text{SiO}_2))$ は概ね 0.3 ～ 1.5、主成分中の Al_2O_3 濃度は 10 ～ 30 mass% の間で分布している。この範囲に分布する原因としては、投入された廃棄物組成にも由来するが、熔融温度や粘性を下げる目的で意図的に組成が調整されていることも一因として考えられる。

スラグ固化体に含まれるその他の成分としては、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 TiO_2 があり、スラグ毎のばらつきが大きいそれぞれ数% ずつ存在している。また、スラグ固化体を路盤材、コンクリート骨材等の製品として利用する場合、JIS^{8, 9)}によって有害成分の溶出基準や含有量基準が定められており、対象成分のうちでは Pb の含有量が高く、他は基本的には微量である。

以上を考慮して、実スラグを使用すると組成のばらつきにより、結晶化挙動を正確に把握できなくなることが懸念されるた

Fig. 2 Distribution of the melt-solidified slag compositions on the phase diagram of the SiO_2 - CaO - Al_2O_3 system.

Fig. 3 Experimental compositions of the major components in this study.

め、本研究では合成した模擬スラグを実験に使用した。模擬スラグの主成分組成は Fig. 2 の分布範囲に基づき決定し、実験組成点を Fig. 3 に示す。副成分量を一概に決めることは難しいが、代表的なものを考慮して MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 をそれぞれ全体の 2 mass% 含有させた。また、環境基準のある有害成分の濃度は、熔融処理時に揮発する割合が高いため、基本的に実スラグ中では微量であるが、今後、溶出挙動を検討することを考慮して PbO を全体の 1 mass% になるよう調合した。

2・2 実験手順

試料の均質化を図るため、まず以下のように初期試料を予備溶製した。試薬特級の SiO_2 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 PbO を目的の試料組成となるよう適宜秤量十分に混合させた。混合粉末試料をアルミナ坩堝に入れ、1773 K に保持したアルゴン雰囲気中の電気炉内の上部に設置した。炭酸塩の急激な熱分解を防止するため数分かけて均熱帯部まで坩堝を下降させ、試料の溶解を確認後、組成の均質化のため 15 min 保持して充分溶融させた。その後、坩堝を素早く取り出して、試料を水中急冷した。得られた初期試料を X 線回折分析したところ、すべての組成の試料においてブロードな回折線が得られたため、初期試料は非晶質であることを確認できた。一例として、塩基度 1.0、主成分中の Al_2O_3 濃度を 10 mass% とした模擬スラグ組成の目標組成と化学分析結果を Table 1 に示す。坩堝からの Al_2O_3 混入による組成変動は少ないことが確認できた。なお、比較のため副成分を全く入れない主成分のみの試料も同様に作製し、実験に供した。

次に、上述のように作製した初期試料をアルミナ坩堝に充填し、1773 K、大気中で再溶融させた。溶融を確認した後、冷却速度

Table 1 Chemical composition of synthetic melt-solidified slag with minor components at B=1.0 and A=10. (B: Basicity, A: Al₂O₃ content in the major components, unit: mass%)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	PbO
Aimed	40.95	40.95	9.1	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0
Analyzed	40.29	41.10	9.9	1.8	1.9	2.0	1.9	1.0

Fig. 4 Cross-sectional photographs of the synthetic melt-solidified slags with various basicity at A = 10. (B: Basicity, A: Al₂O₃ content in the major components)

2 K·min⁻¹ で冷却させ常温にて取り出した。ただし、冷却速度を制御出来なくなった後は炉冷により冷却した。DTA 分析による予備実験から、1000 K 程度まで冷却速度を制御できれば、その後の冷却速度の変化は結晶化挙動にほとんど影響を与えないと考えられたため、冷却速度 2 K·min⁻¹ の場合、少なくとも 800 K までは冷却速度を制御できることから、途中で冷却速度が変化することの結晶化挙動への影響については無視した。

徐冷後の試料は切断して断面を研磨した後、光学顕微鏡等により組織を観察した。また、内標準法による X 線回折分析により結晶相の定性および定量分析を以下のように行った。まず、徐冷後試料の半分量を極力試料の結晶量に偏りがないよう回収し、乳鉢ですり潰して均質化した。この試料の一部を正確に秤量して、内標準物質として CaF₂ を用い、分析試料中の CaF₂ 濃度が 10 mass% になるように添加し、再度乳鉢で混合して均質な分析試料を作製した。これを X 線回折に供して、得られた回折線から析出した結晶相を同定した。次に各結晶相 *i* の適当なピーク強度 (*I_i*、基本的には各結晶相の主ピークを採用) と CaF₂ の主ピークの強度 (*I_{CaF2}*) との強度比 (結晶化度: *I_i* / *I_{CaF2}*) を求めた。それぞれの結晶相について純粋な結晶を作製し、それを用いて様々な質量濃度になるように調製した試料に対して、同様に内標準物質を添加して X 線回折分析することで、結晶化度 *I_i* / *I_{CaF2}* と結晶相 *i* の質量濃度との関係を表す検量線を予め作成しておき、それを用いて得られた結晶化度から各結晶相の析出量 (質量濃度) を定量した。

3. 実験結果および考察

3・1 断面組織と析出結晶相

Fig. 4 に主成分中の Al₂O₃ 濃度が 10 mass% の条件における各塩基度に対する試料の断面写真を示す。なお、以後は塩基度を記号 B で、主成分中の Al₂O₃ 濃度を記号 A で示す。試料が着色しているが、これは Fe₂O₃ の影響である。断面の外観から大きく分けて以下の三つのグループに分類された。グループ I: B=0.5, B=0.6 の試料全体に透明感があるもの、グループ II: B=0.7, B=0.8, B=0.9 の試料中央部は透明感があり、坩堝との界面部や上部表面部の透明感がなくなり変色したもの、グループ III: B=1.0 の試料全体の透明感がなくなり変色したもの、である。このような、塩基度が高くなるにつれ試料の界面および表面から透明感がなくなり変色していくという傾向は、いずれの Al₂O₃ 濃度においても同様に確認された。

次に、各組成の試料に対して X 線回折分析により結晶化挙動

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the synthetic melt-solidified slag at A = 10.

Fig. 6 Optical microscope view of the synthetic melt-solidified slag at B = 1.0 and A = 10.

を調査した。一例として A=10 における代表的な塩基度の X 線回折結果を Fig. 5 に示す。透明感のある外観を示したグループ I の B=0.5, B=0.6 ではブロードな回折線が得られた。このことから、B=0.6 以下の低塩基度では徐冷により結晶化せず、非晶質であることが確認された。次に、表界面の透明感がなくなり変色していたグループ II の B=0.8 および、全体的に透明感がなくなり変色していたグループ III の B=1.0 では、同様な回折線が得られ徐冷により結晶化が進行したことが確認された。析出した結晶相を同定したところ、どちらも Gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) であった。ここで、組成 (B=1.0, A=10) の試料の坩堝との界面近傍と試料中央部分を光学顕微鏡により観察した結果を Fig. 6 に示す。これから、樹枝状に成長した結晶相が認められ、坩堝との界面付近より中央

Fig. 7 Precipitated crystalline phases and the precipitated amount in case of the synthetic melt-solidified slag.

部の方が細いことから、結晶化は試料の表界面から進行し始めることが確認された。グループ II で試料の表界面でのみ結晶化していたのは、それらの部分が結晶核生成サイトになっていたため、試料全体が結晶化しなかったのは、本実験の冷却速度では結晶成長のための時間が十分与えられなかったためと考えられる。

Fig. 7 に $B=0.7 \sim 1.0$ の各組成について、析出した結晶相と結晶量の関係を示す。この様に他の Al_2O_3 濃度の条件においても同様な結果であり、透明感が無くなった部分では結晶が析出しており、いずれも結晶相は Gehlenite であった。この結果より、熔融スラグの徐冷に伴う結晶化は塩基度の影響が強く、塩基度が大きくなるほど結晶化が進行し、 Al_2O_3 濃度の影響は認められるものの塩基度による影響に比べると小さいことが分かった。また、塩基度 0.8 以上で顕著に結晶化が生じ、スラグ全体にわたって結晶を析出させるには少なくとも塩基度を 0.9 より大きくさせる必要があることも分かった。この点については、熔融スラグを徐冷して結晶化スラグを製造している実処理プラントでも、スラグの結晶化を促進するため石灰石を添加して塩基度を 0.9 程度まで上げて操作している²⁴⁾ことから、本研究結果は実操業を反映した妥当なものといえる。

しかし、この結晶化挙動は Fig. 2 に示した主成分三元系の SiO_2 - CaO - Al_2O_3 系状態図²³⁾より、徐冷した場合に Wollastonite (β - $CaO \cdot SiO_2$) や Anorthite ($CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$) が析出すると予想される組成においても Gehlenite のみが析出しており、主成分の状態図と実際の析出結晶相にずれが生じた。このような結晶化挙動のずれは、試料中の副成分の影響によるものと考えられるため、次に主成分のみの試料にて結晶化挙動を調査した。

3・2 主成分のみの場合の結晶化挙動

Fig. 8 に $B=1.0$ における副成分を含まない主成分三元系のみの徐冷スラグ試料の各 Al_2O_3 濃度に対する断面写真を示す。副成分を含む模擬スラグの $B=1.0$ の条件では、 Al_2O_3 濃度に関わらず全体的に結晶化が進行したため透明感が無くなったが、主成分のみの場合には、 Al_2O_3 濃度が低い $A=10 \sim 20$ では全体的に

Fig. 8 Cross-sectional photographs of SiO_2 - CaO - Al_2O_3 slag without minor components at $B = 1.0$.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of SiO_2 - CaO - Al_2O_3 slag without minor components.

Fig. 10 Precipitated crystalline phases and the precipitated amount in case of SiO_2 - CaO - Al_2O_3 slag without minor components.

透明感があるため、グループ I に相当し、 $A=25$ ではスラグの表界面で透明感がなくなったため、グループ II に相当し、 $A=30$ まで Al_2O_3 濃度が高くなると試料全体で透明感が無くなり、グループ III に相当した。そこで、同様に X 線回折分析により析出結晶相ならびに結晶量を調査した。一例を Fig. 9 に示す。副成分を含む模擬スラグでは析出した結晶相は全て Gehlenite であったが、主成分のみの場合、組成 ($B=1.0$, $A=10$) では断面の外観通り非晶質であり、 Al_2O_3 濃度が高い組成 ($B=0.8$, $A=25$) および組成 ($B=0.9$, $A=30$) では Gehlenite に加えて Anorthite の析出が認められ、主成分三元状態図から予想される結晶相が析出した。

次に主成分三元系のみの試料を実験した各組成について、析出した結晶相と結晶量の関係を Fig. 10 に示す。なお、副成分の有無による結晶化挙動への影響を調査したため、模擬スラグで全く結晶化しなかった塩基度 0.6 以下の組成点では実験しなかった。これから、主成分のみのスラグでは、副成分を含む模擬スラグの結晶化挙動と異なり、結晶化には塩基度よりも Al_2O_3 濃度の影響

Fig. 11 Comparison of crystallization behavior between the synthetic melt-solidified slag with minor components and $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag without minor components.

Fig. 12 Effect of the concentration of the total minor components on the crystallization behavior of the synthetic melt-solidified slag.

Fig. 13 Cross-sectional photographs of the synthetic melt-solidified slag with various concentrations of the total minor components at $B=1.0$ and $A=10$.

が大きく、 Al_2O_3 濃度が高いほど、また、塩基度は低い方がより結晶化が進む傾向が認められた。スラグ全体にわたって結晶を析出させるには Al_2O_3 濃度が 30 mass% 程度必要であった。結晶化が進行したのが高 Al_2O_3 濃度側の組成であったため、Wollastonite はほとんど析出しなかった。副成分を含む模擬スラグおよび主成分三元系のみのスラグの徐冷による結晶化挙動と主成分組成の関係をまとめて Fig. 11 に示す。図中の白丸がグループ I に相当し、全く結晶化せず非晶質のみのものを示し、灰色のものがグループ II に相当し、試料と坩堝との界面および試料表面に結晶が析出して、試料の中心部が結晶化せず非晶質のものを示し、黒丸がグループ III に相当し、スラグ全体にわたって結晶が析出したものを示す。このように、徐冷プロセスにより溶融スラグを結晶化させる場合、副成分の有無で全く異なる結晶化挙動を示すことが分かった。

3・3 副成分総含有量の影響

ここまでの検討で、徐冷プロセスによる溶融スラグの結晶化においては、スラグ中成分のうち主成分三元系以外の副成分が結晶化挙動に様々な影響を与えることが分かった。そこで、溶融スラグ中の副成分含有量が結晶化挙動に及ぼす影響について調査した。なお、ここでは個々の副成分の影響を見るのではなく、本実験で含有させた各副成分の組成比をそのままにして、副成分の総含有量を変化させて検討した。対象とした主成分組成は、副成分の有無で結晶化挙動が異なっていた特徴的な組成の、組成 ($B=1.0$, $A=10$) および組成 ($B=0.8$, $A=25$) を選定した。Fig. 12 に副成分総含有量を変化させたときの X 線回折分析結果を示す。また、外観変化の傾向は同様なので組成 ($B=1.0$, $A=10$) のみの断面写真を Fig. 13 に示す。

組成 ($B=1.0$, $A=10$) では、副成分総含有量が 3 mass% までは試料全体に透明感があり、X 線回折においてもブロードな回折線が得られ、結晶化は認められず非晶質のままであった。なお、前述の副成分を 9 mass% 加えた種々の主成分組成の試料に比べて非晶質部分の色が薄くなっているが、これは Fe_2O_3 含有量が少ない

ためと考えられる。副成分総含有量 6 mass% になると、中央部分には透明感が残っているものの、試料上部および坩堝との界面が茶色く変色しており、表界面から結晶化が進行した。表界面に析出した結晶相は Gehlenite であった。副成分総含有量 9 mass% になると前述どおり試料全体が結晶化し、Gehlenite が析出した。

一方、析出した結晶相は異なっていたものの、副成分を含有する場合でも無い場合でも試料全体が結晶化した組成 ($B=0.8$, $A=25$) では、副成分総含有量が増加するにつれて、副成分が無い場合に析出していた Anorthite が徐々に析出しなくなり、逆に Gehlenite の析出量が増加してくると予想されたが、副成分総含有率 3 mass% で一旦、結晶化しなくなり、それよりも副成分が増えることで Anorthite が析出しなくなり、Gehlenite の析出量が増加した。

以上のような副成分を含む模擬スラグで、Anorthite が析出せず Gehlenite のみしか析出しなかったのは、副成分のほとんどが塩基性の酸化物²⁵⁾であるため、模擬スラグの実質的な塩基度が、主成分組成のみから考えられる塩基度より高塩基度になっているためと考えられる。そこで、多成分系溶融スラグの塩基度の尺度として直接計算で求めることができる理論光学塩基度を使用して考察した。光学塩基度とは Duffy と Ingram によって提案²⁶⁾されたもので、理論光学塩基度、 Λ_{th} の算出式を以下に示す²⁷⁻²⁹⁾。

$$\Lambda_{th} = X_A / \gamma_A + X_B / \gamma_B + \dots \quad (1)$$

ここで、 X_i は各陽イオンの酸化数で中和される負電荷の分率に相当するもの、 γ_i は Pauling の電気陰性度 $\chi_i^{30)}$ を用いて以下の式により定義される塩基度補正パラメータである。

$$\gamma_i = 1.36 \cdot (\chi_i - 0.26) \quad (2)$$

理論光学塩基度は、酸化物系にのみ適用できるもので、酸化物 + フッ化物系のような異種アニオンを含む系では適用できないことや Pauling の電気陰性度が同一元素で酸化数が異なる遷移金属

Fig.14 Relationship between the theoretical optical basicity, Λ_{th} and the compositions of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag.

Table 2 Effect of the concentration of total minor components on the theoretical optical basicity.

Conc. of Total Minor Components	Theoretical Optical Basicity, Λ_{th}			
	0 mass%	3 mass%	6 mass%	9 mass%
B=1.0, A=10	0.650	0.654	0.658	0.662
B=0.8, A=25	0.622	0.626	0.630	0.635

の場合に必ずしも適切な値でない、などの注意点があるが、塩基度補正パラメータを求めることによって、どのような組み合わせのslag組成においても塩基度を概算できる利点がある^{28, 31)}。Fig. 14に理論光学塩基度と主成分組成との関係を示す。図中黒丸は組成(B=1.0, A=10)および組成(B=0.8, A=25)を示し、Table 2にこの組成における各副成分総含有量に対する理論光学塩基度を示す。これらより、副成分を含有することで、主成分のみの場合に比べて光学塩基度が高くなることが分かる。組成(B=1.0, A=10)では、主成分に副成分を含有することでWO-AN-GEからなる三元系より高塩基度側のWO-GE-3CaO-2SiO₂系の部分に、見かけ上の組成が相当することになりWollastoniteよりもGehleniteが析出しやすくなったと考えられる。また、組成(B=0.8, A=25)では、主成分に副成分を9 mass%含有させると、光学塩基度から考えられる見かけ上の組成はGehleniteが初晶として析出する領域になるため、Gehleniteが析出したと考えられる。

以上から、熔融slag中の副成分濃度は結晶化挙動に対して数パーセントでも影響を及ぼし、結晶化を抑制したり、促したりするだけでなく、析出する結晶相をも変化させることが分かった。さらに、今回の実験で模擬slag中に添加した組成の副成分酸化物にはGehleniteを優先的に析出させる効果があることも分かった。ただし、個々の副成分酸化物が結晶化挙動に及ぼす影響については不明なため、今後の検討を要する。

4. 結 言

廃棄物熔融－徐冷slagの結晶化挙動に及ぼす主成分組成の影響について研究を行い、以下の知見を得た。

- (1) 副成分を含む模擬slagを徐冷プロセス(2 K·min⁻¹)で冷却した場合、塩基度(=(%CaO)/(%SiO₂)) 0.8以上で結晶化が進行し、slag全体にわたって結晶を析出させるには少なくとも

- 塩基度0.9以上が必要である。析出する結晶相は、主成分三元系の状態図から予測される結晶相と異なりGehleniteのみである。Al₂O₃濃度が結晶化に及ぼす影響は塩基度に比べて小さい。
- (2) 主成分三元系のみをslagを徐冷プロセスで冷却した場合、模擬slagとは逆に塩基度は低い方がより結晶化し、Al₂O₃濃度が高いほど結晶化が進行し、slag全体にわたって結晶を析出させるにはAl₂O₃濃度が30 mass%程度必要である。析出結晶相は高Al₂O₃濃度側であるため、AnorthiteとGehleniteである。
- (3) 結晶化は試料と坩堝の界面および試料表面を起点として進行する。
- (4) 熔融slag中の副成分濃度は結晶化挙動に対して数パーセントでも影響を及ぼし、結晶化を抑制したり、促したりするだけでなく、析出する結晶相も変化させる。

なお、徐冷プロセスにおける熔融slagの結晶化挙動には、冷却速度、雰囲気、試料量等が影響をおよぼすが、これらについては続報にて報告する。

謝辞 本研究の一部は、文部科学省科研費(19760520)の助成を受けて行われた。ここに記して謝意を表します。

References

- 1) H. Fujiyoshi: Waste Management Research, **16** (2005), 98-110.
- 2) Annual Report on the Environment, the Sound Material-Cycle Society and the Biodiversity in Japan 2012, (Ministry of the Environment Government of Japan, 2012).
- 3) Y. Ishikawa: Gomisori no Saisentan Plant Gijutsu to Haiyoyu, (Nippo Co., Ltd., Tokyo, 1996), pp.125-213.
- 4) Haikibutsu Kenkyu Zaidan: Suragu no Yuko-Riyo Manual, (1999).
- 5) Eco Slag Riyou Fukyu Linkai, The Japan Society of Industrial Machinery Manufactures: Eco Slag Yuko-Riyo no Genjo to Data-syu, (June 2012).
- 6) News of the National Institute for Environmental Studies, Vol.27, No.4, (2008), pp.9-11.
- 7) Monthly The Waste, Aug., (2011), pp.8-11.
- 8) JIS A 5031, Melt-solidified slag aggregate for concrete derived from municipal solid waste and sewage sludge, (2006).
- 9) JIS A 5032, Melt-solidified slag material for road construction derived from municipal solid waste and sewage sludge, (2006).
- 10) Saitamaken Yoyu-Suragu Yuko-Riyo Shishin, (March 2007).
- 11) e.g., Evening edition of the Asahi Shimbun, (January 14, 2009).
- 12) T. Fujisawa: J. Soc. Automotive Engineers of Japan, **56** (5), (2002), 11-16.
- 13) T. Shirakami, A. Yamada, A. Tanifuji, K. Urabe and K. Yabuta: Netsu Sokutei, **29** (2002), 146-151.
- 14) T. Maeda, T. Banba and T. Mizuno: J. Japan Soc. Waste Management Experts, **15** (2004), 44-51.
- 15) J. Kobayashi, R. Kizu and K. Torii: Yakugaku Zasshi, **124** (2004), 62-625.
- 16) J. Nishino and K. Tahara: JCS-Japan, **106** (1998), 1117-1123.
- 17) K. Tahara, J. Nishino and S. Momoi: J. Japan Soc. Waste Management Experts, **13** (2002), 243-252.
- 18) A. Yoshino, S. Momoi and T. Komatsu: J. Japan Soc. Waste Management Experts, **13** (2002), 361-369.
- 19) S. Himeno, M. Watanabe, K. Kushida, T. Komatsu and S. Fujita: J. Japan Soc. Waste Management Experts, **16** (2005), 360-368.
- 20) M. Kitatsuji: Resources Processing, **49** (4), (2002), 167-174.
- 21) M. Kitamasa, R. Tanaka, T. Endo and S. Narumi: Concrete research and technology, **13** (2002), 89-98.
- 22) H. Sasaki and T. Kita: Proc. JCI Annual Meeting (2002), Vol.24, No.1, pp.1131-1136.
- 23) E. F. Osborn and A. Muan: Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, Plate 1, (Am. Ceram. Soc. and E. Orton, Jr., Ceramic Foundation, 1960).
- 24) S. Matsuoka, I. Yokota and H. Aoyama: The Abstract Ebara Engineering Review, No.217, (2007), pp.50-54.
- 25) N. Sano, W. K. Lu, P. V. Riboud and M. Maeda: Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, (Academic Press, San Diego, 1997), pp.45-86.
- 26) J. A. Duffy and M. D. Ingram: J. Non-Crystal. Solids, **21** (1976), 373-410.
- 27) N. Iwamoto: J. Japan Welding Soc., **50** (1981), 324-334.
- 28) T. Yokokawa, T. Maekawa and N. Uchida: Bull. Japan Inst. Metals, **25** (1986), 3-7.
- 29) Y. Miura and T. Nanba: NEW GLASS, **15** (4), (2000), 41-47.
- 30) National Astronomical Observatory of Japan: Chronological Scientific Tables 2012, Vol.85, (Maruzen, 2011), pp.380-382.
- 31) T. Nakamura, Y. Ueda and J. M. Toguri: J. Japan Inst. Metals, **50** (1986), 456-461.