【 論 文 】

スラグの強度と鉛溶出から評価したスラグ化に適した
灰組成範囲と鉛溶出機構の解明姫 野 修 司*・渡 部 真紀子*・櫛 田 浩 司*
小 松 俊 哉*・藤 田 昌 一*

【要 旨】 都市ごみ焼却灰溶融スラグの有効利用の促進を図るため、灰組成の違いによるスラグ強度と Pb 溶出特性の把握を行い、スラグ化に適した灰組成範囲の明確化と Pb 溶出機構の解明を行った。

溶融スラグは、灰組成を試薬により調整したモデル焼却灰を用い、1,400℃で2時間溶融して冷却速度 4℃/min の徐冷方法で作成した。スラグを骨材として再利用する際の骨材試験としてすりへり試験を行った結果、塩基度 (CaO/SiO₂) 1.25 ~ 1.75 の範囲において Gehlenite の結晶が析出し、すりへり減量値が低く、スラグ強度が高くなった。また、酸性 (pH 4) 下の溶出試験では、塩基度 1.0 ~ 1.25 の範囲にある共晶組成において Pb の溶出率が他の灰組成の 2 ~ 3 倍程度高くなった。さらに、環告 46 号法を行った結果、塩基度 1.0 ~ 2.0 の範囲にある多くの組成において溶出基準を満たすことがわかった。したがって、スラグ化に適した灰組成はスラグの材料強度と Pb 溶出試験の結果から塩基度 1.5 ~ 1.75 の範囲であると考えられた。さらに、Pb の溶出量は、同一灰組成ならば、pH を一定とした条件下ではスラグ中の Pb 含有量に比例することを明らかとした。

キーワード：溶融スラグ、焼却灰組成、重金属、溶出試験、すりへり試験

1. は し め に

循環型社会やリサイクル社会の構築のために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などの一次資材および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、焼却灰の組成や溶融条件の違いがスラグ品質に影響を与えることによる高品質スラグの安定確保の問題点から有効利用は十分に行われているとはいえない。そのため、焼却灰の組成とスラグの再利用材料としての強度や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。

焼却灰の溶融スラグに求められる物理的性状については標準情報 (TR) が公表されており、ふり分け試験

(JIS A 1102)、密度および吸水率試験 (JIS A 1109) などの基礎的物性を試験するものやアルカリシリカ反応性試験 (JIS A 1146) などの骨材の代わりにスラグを利用したコンクリートについて性状を試験するものなど、いくつかの日本工業規格 (JIS) が引用規格として示されている^{1,2)}。また、スラグの環境中における安全性は土壤環境基準を判定する環境庁告示 46 号法 (以下、46 号法、図表では JLT-46) によって評価されているが、廃棄物からの重金属の溶出については酸性雨の影響を考えた酸性条件下における長期的な溶出特性を把握する必要性が多数報告されている^{3,4)}。また、焼却灰やスラグからの重金属の溶出メカニズムについては、これまでに酸性条件下におけるアルカリイオンと H⁺ とのイオン交換によるスラグ骨格の不安定化によってスラグから重金属が溶出することや^{5,6)}、スラグの成分溶出は酸性・アルカリ性において溶媒の H⁺ 供給量によって区別できる⁷⁾ことが報告されている。しかし、これまでの研究は実際の焼却灰やスラグを中心に行われていることが多く、これらは溶融条件や灰組成、重金属の含有量などがそれぞれ異

原稿受付 2004. 5. 24 原稿受理 2005. 5. 23

* 長岡技術科学大学環境・建設系

連絡先：〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

長岡技術科学大学環境・建設系 姫野 修司

E-mail: himeno@vos.nagaokaut.ac.jp

なっているため、溶出特性の大略的な傾向を把握するものであり、スラグの組成や構造の違い、重金属の含有量、溶出試験条件を考慮した重金属の明確な溶出機構は依然不明な点も多い。したがって、スラグとして利用する際に必要とされる材料的な強度と重金属の溶出に対する環境安全性は焼却灰の組成に影響を受けるため、焼却灰の灰組成との関係を明確にする必要がある。

そこで、本研究では、自治体および焼却炉製造メーカーに都市ごみ焼却主灰（以下、実灰）の組成データの提供を依頼し、計 45 施設の実灰組成調査を行った。これらの結果を基に、組成の影響を明確にするために試薬を調合した灰（以下、モデル焼却灰）を用い、幅広い灰組成から徐冷速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でスラグを作成し、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 Pb 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 Pb の溶出機構の解明を行うことを目的とした。スラグの材料強度についてはすりへり試験を用い、重金属の溶出については pH 4 固定法、46 号法、pH 10 固定法を行い、それらの灰組成による違いを明らかにした。また、実施設では水砕方法で作成することも多いが、本研究ではより安定した高品質のスラグを作成するために冷却速度を制御した徐冷方法とした。

最後に、モデル焼却灰の検討から高品質スラグを作成可能と判断された灰組成に近い実灰 2 種類を用いて、モデル焼却灰の結果が実灰でも適合するかの検討を行った。

2. 試料および方法

2.1 実験で用いたモデル焼却灰

これまで計 45 施設の実灰の組成調査を行った結果、実灰に含まれる CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 P_2O_5 の 6 成分はどの実灰においてもほぼ共通して含まれており、多くの実灰は CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 の 3 成分が主成分となっていた。本研究では、モデル焼却灰を用いて実灰の組成範囲と近くなるように CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 を変動させた。主成分の三相図を Fig. 1 に示す。 CaO と SiO_2 の比である塩基度（ $=\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ）を 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 とし、 Al_2O_3 は 0, 10, 20, 30 wt% とした。その他の成分は実灰調査をもとに Fe_2O_3 5.0 wt%, Na_2O 2.3 wt%, P_2O_5 2.0 wt% で一定とした。また、Pb は揮発性の高い重金属であり、46 号法に示される溶出基準を超過する報告が他の金属より多く、Pb は焼却灰中に含まれる重金属の中でも含有量が高い。そこで、本研究では、Pb の溶出特性をより明確にするために実灰（約 500 ~ 1,000 mg/kg）よりも多く、PbO

Fig. 1 MSW incinerator ash investigation with modeled MSW incinerator ash composition in a CaO - SiO_2 - Al_2O_3 ternary diagram

として 1.0 wt% (10,000 mg/kg)、Pb として 0.93 wt% (9,300 mg/kg) 含有させた。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、実際の熔融温度 $1,300 \sim 1,500^{\circ}\text{C}$ を考慮して、電気炉（光洋リンドバーク製：型式 51663）にて空気雰囲気中で $1,400^{\circ}\text{C}$ 、2 時間熔融した。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高品質スラグを安定して作成するために徐冷速度を $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ としてスラグを作成した。

2.2 すりへり試験

土壌環境基準を達成した熔融スラグの利用用途として一般的に ①路盤材（路床材、下層路盤材、上層路盤材など）、②コンクリート用骨材、アスファルト混合物用骨材、③埋め戻し材、④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、透水性ブロックなど）が考えられる^{3,8)}。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、それらへの適合性を評価するためにスラグの強度試験を行うこととした。

スラグをこれらの用途に利用するためには、コンクリート用熔融スラグ骨材の TR A 0016 および道路用熔融スラグ骨材の TR A 0017 を満たす必要がある。前述したように、この TR には骨材の代わりにスラグを利用したコンクリートについて性状を試験するものなどがあるが、本研究ではそれらの項目の中でもスラグに対する物理的衝撃や磨耗性を十分に考慮していると考えられる³⁾すりへり試験を行い、すりへり減量を評価すること

Table 1 Abrasion tests conditions used in this study

		This study	JIS A 1121
Particle size	[mm]	2.5 ~ 5.0	2.5 ~ 5.0
Particle weight	[g]	25	5000
Number of balls	[—]	15	6
Revolving speed	[rpm]	170	30 ~ 33
Total number of revolutions	[revolutions]	1700	500
Sieve size	[mm]	1.7	1.7

とした。すりへり試験は、公定法である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）に必要な粒度区分 2.5 ~ 5.0 mm のスラグ 5 kg は実験室レベルでの作成が困難であることから、試験機の大きさ、球の大きさ、回転速度、回転時間、試料量を実験室レベルに改良して行った⁹⁾。条件を Table 1 に示す。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²⁾、また、コンクリート用砕石として 40% 以下¹⁾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、スラグ中の結晶の同定を行うために 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 40 kV、管球電流 30 mA、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 0.3 mm とした。

2.3 重金属溶出試験と含有量試験

46 号法は土壤の汚染に係わる環境基準から熔融スラグの有効利用において規制すべき有害物について溶出基準値を定めているものであるが、試験条件として溶媒の pH が無調整でありスラグ中のアルカリ成分である Ca などが溶出することによって pH が上昇し、酸性での緩衝が考慮されていないために酸性側で溶出しやすい重金属の溶出を抑制し、過小評価につながるという指摘⁴⁾もある。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るために実環境中で接触するのは酸性溶媒であることが多い^{10, 11)}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に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 号法に加え酸性側における長期的な溶出の把握を行うため pH 4 固定法を行った。

46 号法は粉砕後に粒径 1.7 ~ 2.0 mm にふるい分けしたスラグを初期 pH 5.8 ~ 6.3、液固比 10、常温 (20°C) で 6 時間水平振とうした後に孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過を行い検液を得た。また、pH 4 固定法は粒径 0.075 ~ 0.125 mm としたスラグを 0.5 N

の HNO₃ で pH 4、液固比 100 として 6 時間マグネチックスターラーによる攪拌を行い、pH 自動滴定装置（オートマチックリサーチ製：LM 5-HC）で pH 4 ± 0.15 となるように制御して溶出試験を行った⁹⁾。さらに、スラグ中の Pb 含有量を求めるために王水分解法を行った。具体的には、粒径 75 μm 以下としたスラグに王水を加えてホットプレートにて加熱分解した後に孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過を行い検液を得た。重金属類の溶出濃度の測定は ICP 発光分光分析装置（セイコー電子工業製：SPS 4000, Vista MPX）を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 スラグのすりへり減量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を行った結果を Fig. 2 に示す。その結果、Al₂O₃ 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 ~ 1.5 の範囲ではほとんどの組成ですりへり減量が 30% 以下となり、また、1.75 では一部の組成を除き 30% 程度となり、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。次に、X 線回折によってスラグに析出している結晶の同定を行った結果を Fig. 3 に示す。析出した結晶は 3 成分系 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の相平衡図¹²⁾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低かった塩基度 1.25 ~ 1.75 の範囲においては Gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) が同

Fig. 2 Influence of ash composition on model slag abrasion loss

Points of E₁ and E₂ were eutectic points of CaO-SiO₂-Al₂O₃ system

Fig. 3 Relationships between crystals analyzed by X-ray in CaO-SiO₂-Al₂O₃ ternary diagram.

定され、塩基度 0.15 ~ 0.7, Al₂O₃ 20.0 ~ 30.0% の範囲においてはすりへり減量が 50% 以下となり、Anorthite (CaAl₂Si₂O₈) が析出していた。また、塩基度 0.5 ~ 1.0, Al₂O₃ 10.0% 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。Gehlenite が析出している灰組成において材料強度が高くなったが、材料強度はスラグに析出した結晶の種類だけではなく、スラグに存在している結晶の割合が影響していると考えられる。以前、著者らは結晶化の度合いを示す指標である相対結晶化度を 3 大ピーク法により求め、結晶化が進行するほどすりへり減量が低下する傾向を報告した⁹⁾。具体的には、Gehlenite が析出する塩基度 1 ~ 1.5 の灰組成において Al 含有率が上昇するにつれ相対結晶化度が高くなる傾向が見られ、今回 Gehlenite が析出した塩基度 1.25 ~ 1.5 においても Al 含有率が上昇するにつれてすりへり減量値が低下し、材料強度が高くなる傾向が確認できた。また、塩基度 2.0 の範囲ではすりへり減量が 50% 以上となり、スラグを一次資材として利用するには材料強度が低いことがわかった。この組成は、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の平衡図においては平衡となる温度が 1,500 ~ 2,000℃ であるため、一般的に考えられる溶融温度の 1,300 ~ 1,500℃ では十分に融点に達していないと考えられた。

3.2 焼却灰からのスラグへの Pb の移行量

灰組成によるモデル焼却灰中の Pb 含有量がスラグへ

Fig. 4 Pb content in slag by ash composition

移行する割合を把握するために、各組成の灰から作成したスラグの含有量試験を行った結果を Fig. 4 に示す。空気雰囲気下のモデル焼却灰中の Pb が溶融によってスラグへ移行する割合は多くの灰組成において 6,000 ~ 8,000 mg/kg となることがわかった。

3.3 酸性側における長期的な溶出特性の把握と酸性下の Pb 溶出機構

最初に、Pb 含有量と溶出濃度の関係を明確にするために Fig. 1 より実際の焼却灰において一般的な組成と考えられた塩基度 1.0, Al₂O₃ 20.0 wt% において灰組成を一定とし、Pb 含有量のみを 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt% と変化させたスラグを作成して pH 4 固定法を行った結果を Fig. 5 に示す。スラグ中の Pb 含有量の増加に伴って Pb 溶出濃度は増加する傾向にあり、この

Fig. 5 Relationship between Pb content in slag and leaching concentration with pH4 fixing method, JLT-46 and pH10 fixing method

ときのグラフの傾きである溶出率はほぼ一定であった。その際、Ca, Si, Alなどの主成分についても同一組成のslagであるため溶出率はほぼ一定となった。そこで、酸性側における長期的な溶出特性の把握としてslag中のPbが溶出する割合である溶出率（溶出量/含有量）を用いることとし、灰組成とpH 4固定法によるPb溶出率の関係をFig. 6に示す。多くの灰組成においてslag中に含有しているPb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Pbを含有していても約2～4%と他の組成の2～4倍程度多く溶出する傾向にあった。

pH 4固定下においては、slagの基本骨格が同じ場合はCa, Siの主成分は H^+ とイオン交換によるslag表面の崩壊を繰り返し、その結果溶出が起こり、その際にslag骨格に取り込まれたPbも溶出するためにslag重量あたりのPb含有量の増加とともにPb溶出濃度も増加すると考えられた。さらに、slag中のCa以外のSiやAlなどの主成分や重金属類もCaによるslag崩壊とともに溶出すると考えられたため、Caの溶出率とその他の元素の溶出率の関係をFig. 7に示した。その結果、Fe, NaはCaとほぼ同程度の溶出率であり、Si, Alの溶出率はCaに比べ若干低くなった。また、Pbの溶出率はほとんどのslagでCa, Si, Alなどの主成分より低かった。

以上、slagからの酸性条件下のPb溶出機構はslagが溶媒と接触した場合、slagに過剰の H^+ が加えられることによって H^+ とslag中のCaなどのアルカリイオンとのイオン交換が行われ⁷⁾、slag表面の崩壊が起こる。また、著者らはこのslag表面の崩壊は顕微鏡で確認した¹³⁾。このとき、酸性条件下に固定されていれ

ば H^+ が供給され続け、Caなどのアルカリイオンは酸性下においては高濃度で存在できるためにアルカリイオンの溶出と同時にslagに新たな表面が現れ、アルカリイオンの溶出による崩壊とともにPb溶出が繰り返され、Pb含有量に比例した溶出濃度となる。このとき、Pbの溶出率が主成分Si, Ca, Alなどの溶出率に比べて低くなるのはPbがslag骨格構造に取り込まれた共有結合性の網目形成イオンとして存在するものと、イオン結合性の網目修飾イオンとして存在するものがあり¹⁴⁾、Pbのslag中での存在形態によって溶出のしやすさが異なることが原因として考えられた。

また、塩基度1.0～1.25の範囲では、Pb含有量はその付近の組成からなるslagと同程度であるにもかかわらずPb溶出率が高くなる傾向について田原らは塩基度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^{15,16)}。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。Fig. 3より、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 12 wt%の組成(E1)およびGehlenite, Anor-

Fig. 6 Influence of model ash composition on Pb leaching ratio with pH 4 fixing method

Fig. 7 Element leaching ratios compared to Ca leaching ratio for pH 4 fixing method and JLT-46

thite, Pseudowollastonite の境界線が交差する塩基度 0.9, Al_2O_3 20 wt% 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 Pb 溶出のメカニズムとともに共晶組成の影響が大きく、他の組成に比べ Pb の溶出を増加させることがわかった。

3. 4 46 号法, pH 10 固定法を用いたアルカリ性における Pb 溶出量と Pb 溶出機構

各灰組成で作成したスラグについて 46 号法を行った結果を Fig. 8 に示す。塩基度 0.15 ~ 0.7 の範囲において 46 号法の Pb 溶出基準である 0.01 mg/L よりも若干溶出したが、PbO を 1.0 wt% 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 46 号法を満たすことが明らかとなった。また、塩基度の増加とともに Pb 溶出濃度が低下した。46 号法試験終了時の最終 pH を Fig. 9 に示す。最終 pH は 9 ~ 11 の範囲であり、塩基度の上昇とともに最終 pH が高くなった。46 号法適用時の pH 9 ~ 11 の範囲においては Pb の溶出量は大きく変わらず、0.01 ~ 0.06 mg/L の範囲であり、スラグの pH 依存性溶出試験の Pb の溶出量は pH 5 ~ 13 においてほぼ一定となる既存の報告⁵⁾と一致した。また、3. 3 で灰組成を塩基度 1.0, Al_2O_3 20.0 wt% で一定とし、Pb 含有量のみを 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt% と変化させて作成したスラグについても 46 号法を行った結果を Fig. 5 に示す。Pb の溶出濃度は Pb 含有量による傾向は見られなかった。

46 号法適用時の Pb のスラグからの溶出挙動を考察す

Fig. 8 Influence of model ash composition on Pb leaching concentration using JLT-46

ると、46 号法試験開始時は溶媒 pH は 6.1 ~ 6.3 であり、この pH では 3. 3 で述べたように H^+ とアルカリイオンのイオン交換によるスラグ表面の崩壊がゆるやかに進行するが、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 pH が上昇して pH は 9 ~ 11 のアルカリ側となり、この pH 範囲では Ca の飽和濃度が最も低くなるため、Ca の溶出は溶解度の制限を受け、停止する¹⁷⁾。そのため Ca の溶出に伴って溶出した Pb も Ca が飽和濃度に達するとともに溶出が停止すると考えられた。また、46 号法試験時の Ca 溶出濃度は 3 ~ 4 mg/L で飽和濃度に達してほぼ一定となり、そのときの Pb 溶出濃度は Pb 含有量を 100 mg/kg から 20,000 mg/kg と 200 倍増加させても含有量の増加に伴う顕著な Pb 溶出量の増加は見られなかった。ここで、アルカリ条件下における Pb 含有量による影響を検討するため、粒径 0.075 ~ 0.125 mm、液固比 100 として 0.5 N の NaOH で pH を 10 に固定して 6 時間溶出試験を行ったものを pH 10 固定法とし、pH 4 固定法、46 号法とともに Fig. 5 に示した。その結果、46 号法に比べ粒径が小さく液固比が高く、溶出しやすい条件にもかかわらず Pb 溶出濃度は非常に低く、0.0008 ~ 0.012 mg/L と pH 4 固定法の 1/200 ~ 1/300、46 号法の 1/2 ~ 1/10 となった。また、pH 4 固定法と同様にスラグ中の Pb 含有量の増加に伴い Pb 溶出濃度は増加する傾向にあり、このときのグラフの傾きである溶出率はほぼ一定であった。

pH 10 一定のアルカリ性条件下での Pb 溶出機構については、アルカリ性では OH^- が Si-O^- や Si-OH と反応して中間物質を形成し、この中間物質の Si 同士をつないでいる架橋酸素と OH^- が置換することで Si-O-Si 骨格が切断される^{18, 19)}。それに伴って骨格に取り込まれている Ca, Pb も溶出するためにスラグ重量あたりの Pb

Fig. 9 Effect of composition on final pH using JLT-46

含有量の増加とともに Pb 溶出濃度も比例して増加すると考えられた。しかし、この OH⁻ による Pb 溶出量は酸性下に比べると非常に少ないことがわかった。また、pH 10 固定法での Ca、Si 溶出濃度はそれぞれ 4 mg/L 付近であり、飽和濃度となっていることも確認した。さらに、pH 10 固定法において Ca 溶出濃度の経時変化を測定したところ、4 mg/L 付近で Ca は飽和濃度となり、Ca が飽和になった時点で Pb の溶出も停止したことを確認した。なお、Pb の飽和濃度の影響から Pb が不溶性の化合物として溶出していることも考えられたため、46 号法および pH 10 固定法試験後のスラグの Pb 含有量を測定した結果、Pb 含有量のほぼ全量が溶出試験後のスラグに残存しており、Pb が不溶性化合物として溶出液に存在する量はほとんどないと思われた。

したがって、溶融スラグに対して 46 号法を適用させた場合の溶出については、初期は溶媒が弱酸性であることから H⁺ とスラグ中のアルカリイオンとのイオン交換による溶出と考えられるが、pH が上昇してアルカリ性になると OH⁻ が Si-O-Si 骨格を切断することによる溶出に移行する。そして、Ca、Si などの溶出が飽和濃度に達すると Pb の溶出も停止するため Pb 溶出量は低下すると考えられた。また、スラグの主成分組成や構造の違いにより pH の上昇速度が異なるため、Pb の溶出機構の移り変わりや Ca、Si の飽和濃度到達による Pb の溶出停止に要する時間は変化することが考えられた。

3.5 すりへり減量と Pb 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 号法を満たすなど環境安全性と十分なスラグ強度を得る必要がある。これまですりへり試験や Pb 溶出試験を行った結果から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 の範囲であればスラグの利用先として考えられるほとんどの用途に必要なスラグ強度が得られると考えられた。また、重金属の溶出に関しては、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したが、酸性側、長期間における Pb 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 ～ 4 倍程度高くなるため、酸性雨などの影響を考慮した場合には Pb の含有量によっては注意が必要である。今回の粒径 0.075 ～ 0.125 mm の pH 4 固定法においては溶出率は約 1 % 程度であったため、溶出濃度を 0.01 ～ 0.1 mg/L 程度に抑えるためには Pb 含有量を 10 ～ 100 mg/kg にする必要があると考えられる。したがって、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 とすればすりへり試験や Pb 重金属溶出を満足するスラグが得られることがわかった。

また、スラグを二次製品の材料として利用する場合、二次製品として求められる材料強度は必要であるものの、混入されるスラグそのものの強度よりも固化体からの Pb 溶出特性の方が重要となる。しかし、スラグをコンクリートブロックやレンガなどに混入させた場合などはスラグ表面はセメントやアスファルトに覆われて重金属の溶出の機構も変わるため、その溶出については固化体自体のバッチの溶出試験、あるいはタンクリーチングなどの拡散試験を用いて決定されることから、今後の課題と考える。

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を用いた検討で、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。そこで、適合性の確認のためにこの組成範囲に近い実灰から作成したスラグ（以下、実灰スラグ）に対してこれまでの結果が適用可能であるか確認を行った。実験には異なる処理場から収集した実灰を用いた。蛍光 X 線による組成分析結果を Table 2 に示す。実灰 A の組成は塩基度 1.43、Al₂O₃ 20%、実灰 B は塩基度 1.85、Al₂O₃ 22% であり、これに近いモデル焼却灰組成はそれぞれ塩基度 1.5、Al₂O₃ 20%、塩基度 1.75、Al₂O₃ 20% であったため、これらの灰組成と比較・検討した。実灰 A は PbO を 1.0 wt%、実灰 B は 0.2 wt% 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、すりへり試験、pH 4 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比較を Table 3 に示す。実灰スラグのすりへり減量は A については約 33%、B は約 17% であった。これに対して、モデル焼却灰スラグのすりへり減量は 23%、32% であり、A に関しては若干高く、B は低い値となったが、十分再利用可能な強度が得られた。また、pH 4 固定法

Table 2 Component analyses of MSW incinerator ashes by X-ray Fluorescence [wt%]

	Ash A	Ash B
CaO	35.4	37.6
SiO ₂	24.9	20.3
Al ₂ O ₃	19.7	22.0
Fe ₂ O ₃	9.0	6.8
P ₂ O ₅	2.4	3.3
PbO	0.1	0.1
Others	8.5	10.0
CaO/SiO ₂ [—]	1.43	1.85

Table 3 Abrasion tests and Pb leaching tests of MSW incinerator ash slags

		Ash A		Ash B	
		Pb no addition	Pb 1% addition	Pb no addition	Pb 0.2% addition
Abrasion test	[%]	30.5	35.7	19.0	14.8
Pb content	[mg/kg]	400	7,500	100	1,600
pH 4 fixed	[mg/L]	0.049	0.71	N. D.	0.25
Leaching ratio	[%]	1.2	1.0	—	1.6
JLT-46	[mg/L]	N. D.	(0.0003)	0.0060	0.014
Leaching ratio	[%]	—	0.00004	0.06	0.009

N. D.: 0.0002 mg/L

を行った結果、スラグからの Pb 溶出率は A は約 1%，B は約 2% 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、A、B ともに Pb を添加したスラグにおいてもすりへり試験、重金属溶出特性について満足する組成であることが確認できた。

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おおよそ適用可能であると考えられた。なお、実灰を用いた検討については試験数を増やし検討を行うことで、主成分以外の金属や溶融条件も含めた影響を検討していく。

5. ま と め

広範囲の灰組成のモデル焼却灰から溶融スラグを作成し、スラグの材料強度、酸性、アルカリ性での Pb 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、道路用アスファルト骨材、コンクリート用骨材など骨材としての用途に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 Pb 溶出率は、多くの灰組成において 1.0% 程度であり、塩基度 1.0～1.5 においては他の組成の 2～4 倍程度多く溶出する傾向にあった。また、酸性側における Pb 溶出機構については、Pb 含有量に比例して Pb は溶出することが明らかとなった。
- (3) PbO を 1.0 wt% 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 46 号法の Pb 溶出基準をほぼ満たすことができ、塩基度が高いほど Pb 溶出濃度が低いことが明らかとなった。アルカリ側における Pb 溶出機構については、OH⁻ がスラグの Si-O-Si 骨格を切断することに

よって起こるが、OH⁻ による Pb 溶出量は酸性下に比べると非常に少ないことがわかった。

- (4) スラグを一次製品として利用する場合に、すりへり試験を満たし、46 号法や酸性側での重金属溶出も考慮すると、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) 2 種類の実際の都市ごみ焼却灰からスラグを作成して各試験を行った結果、モデル焼却灰による検討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。

【謝 辞】

本研究の一部は廃棄物学会平成 14 年度奨励型研究助成で行われた。ここに、記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 日本規格協会：TR A 0016 一般廃棄物、下水汚泥等の溶融固化物を用いたコンクリート用細骨材（コンクリート用溶融スラグ細骨材）（2002）
- 2) 日本規格協会：TR A 0017 一般廃棄物、下水汚泥等の溶融固化物を用いた道路用骨材（道路用溶融スラグ骨材）（2002）
- 3) 国立環境研究所：スラグ等再生利用促進調査（2003）
- 4) 田原賢一、西野順也、桃井清至：都市ごみ焼却灰および飛灰溶融スラグの溶出特性、廃棄物学会論文誌、第 13 巻、第 5 号、pp. 243～252（2002）
- 5) 八田直樹、高橋洋一、板谷真積、水谷 聡、酒井伸一：溶融スラグからの重金属の溶出特性、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 695～698（1997）
- 6) 八田直樹、高橋洋一、板谷真積：溶融スラグからの重金属の溶出特性（その 2）、第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 477～480（1998）
- 7) 倉倉宏史、田中信壽：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）
- 8) 厚生省：一般廃棄物の溶融固化物の再生利用の実施の促進について、報道発表資料（1998）
- 9) 吉野敦志、桃井清至、小松俊哉：焼却灰主成分の変動が溶融特性とスラグ品質に及ぼす影響、廃棄物学会論文誌、第 13 巻、第 6 号、pp. 361～369（2002）

- 10) 酒井伸一, 水谷 聡, 高月 紘, 岸田拓郎: 廃棄物の溶出試験に関する研究 —— アベイラビリティ試験と pH 依存性試験 ——, 廃棄物学会誌, 第 6 巻, 第 6 号, pp. 225 – 234 (1995)
- 11) 酒井伸一, 水谷 聡, 高月 紘: 溶出試験の基本的な考え方, 廃棄物学会誌, 第 7 巻, 第 5 号, pp. 383 – 393 (1996)
- 12) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, p. 219 (1979)
- 13) 金井栄一, 島 健, 亀屋隆志, 桃井清至: 廃棄物溶融スラグの溶出試験方法と金属の溶出, 第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 454 – 456 (1995)
- 14) 土橋正二: ガラスの化学, 講談社, pp. 51 – 54 (1972)
- 15) 西野順也, 田原賢一: 都市ごみ焼却灰およ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)
- 16) 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)
- 17) 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. 500 – 509 (1997)
- 18) 前田敏克, 馬場恒孝, 水野 大: 溶融固化スラグの溶解速度と溶液 pH およびスラグ塩基度の関係, 廃棄物学会論文誌, 第 15 巻, 第 1 号, pp. 45 – 51 (2004)
- 19) 土橋正二: ガラスの化学, 講談社, pp. 151 – 155 (1972)

A Study on the Range of Ash Composition Suitable for High Quality Slag in Terms of Slag Strength and Leaching Characteristic of Pb and the Mechanism of Pb Leaching From Slag

Shuji Himeno*, Makiko Watanabe*, Koji Kushida*
Toshiya Komatsu* and Shoichi Fujita*

* Department of Civil and Environmental Systems Engineering,
Nagaoka University of Technology

† Correspondence should be addressed to Shuji Himeno:
(1603 – 1 Kamitomiokamachi, Nagaoka, Niigata, 940 – 2188 Japan)

Abstract

For the purpose of promoting the beneficial use of molten slag obtained from municipal solid waste incineration ash, we investigated the strength of slag and the characteristics of Pb leaching in different ash compositions, identified the range of ash composition suitable for high quality slag, and elucidated the mechanism of Pb leaching from slag.

The molten slag was produced by slowly cooling model incineration ash at a cooling rate of 4°C/min, the composition of which was adjusted using a reagent. An abrasion test was used to estimate the material strength of the slag. The test results show the formation of Gehlenite crystals by precipitation, low abrasion loss, and high slag strength in the basicity (CaO/SiO₂) range of 1.25 to 1.75. The results of the leaching test conducted in an acidic environment (pH 4.0) indicate that Pb leaching rates for eutectic compositions with basicity range of 1.0 to 1.25 are about 2 to 3 times higher than those for other ash compositions. The Japanese Leaching Test (JLT-46) indicates that most of the ash compositions with a basicity of 1.0 to 2.0 fulfilled the criteria for Pb leaching concentration. We conclude that the adequate ash composition is in the basicity range of 1.5 to 1.75 for high quality slag. Furthermore, the results prove that if the ash composition is the same, the amount of Pb leaching is proportional to the content of Pb in the slag under constant pH conditions.

Key words: melting slag, incinerator ash composition, heavy metal, leaching test, abrasion test