【 論 文 】

灰溶融過程でのガラスびんカレットの有効利用

小山 秀美*・小林 政行*・白子 定治*
野々村 誠*・堀 尾 正 靱**

【要 旨】 東京 23 区内で発生するごみ焼却灰は、減容化・安定化・資源化する目的で、全量スラグにする計画が推進されている。こうした中、ごみ焼却灰のスラグ化を開始した都内清掃工場では、溶融過程における耐火物の浸食抑制とスラグ品質向上の目的から、塩基度（ CaO/SiO_2 ）調整剤として砂を焼却灰に対し約 10% 添加している。本研究では、砂の代わりにガラスびんカレットを塩基度調整剤として利用することを検討した。その結果、ガラスびんカレットの添加は、スラグの粘度を下げる効果があるが、その他の特性には、大きな差は生じなかった。溶融炉の運転温度を 50℃ 程度下げて運転できる可能性があることから、省エネルギー効果が期待でき、溶融炉耐火物の浸食抑制の点からも大きなメリットが期待できる。

キーワード：ガラスびんカレット，砂，スラグ，塩基度調整剤，耐火物浸食

1. は じ め に

国内の一般廃棄物最終処分量の約 10% を排出している東京都では¹⁾、最終処分場確保が極めて困難な状況にあり、さらなる減量化や資源化の推進が、一層強く求められている。東京 23 区内の清掃工場では、ごみを減量化・安定化・資源化する目的で、平成 19 年度までに清掃工場から発生する焼却灰を全量溶融固化（スラグ化）し、年間 26 万 ton のスラグを生産する計画が推進されている。こうした焼却灰のスラグ化の動きは、全国的にも進められており、年間約 100 万 ton のスラグが今後生産されると予測されている²⁾。スラグの用途としては、コンクリート用碎石、路盤材等の一次製品や、コンクリート二次製品などへの活用が期待され、関連した研究・調査が数多く実施されている³⁻⁸⁾。

こうした中、ごみ焼却灰の溶融処理を開始した都内のある清掃工場では、溶融過程における耐火物の浸食抑制

とスラグ品質向上の目的から、溶融過程で焼却灰・飛灰と一緒に砂を塩基度（ CaO/SiO_2 ）調整剤として約 10% 添加している。この工場だけで年間約 5,000 ton の砂が消費されている。しかし、生産されたスラグの有効利用は、あまり進んでいないのが現状である。スラグの有効利用が進まない状況のなかで、砂の添加はスラグの生産量を増やすだけでなく、砂の採取により環境破壊を引き起こす可能性があることから使用する砂の削減が大きな課題になっている。

一方、容器リサイクル法の対象であるガラスびんカレット（カレット）は、ガラスびんへのリサイクルが限界にきており、現在も大量に廃棄処分されていることから、ガラスびん以外の他用途利用を推進することが強く求められている⁹⁾。著者らは、これまでカレットのリサイクル用途として、低温焼結ブロックや結晶化ガラスなどへの他用途開発に取り組んできた¹⁰⁻¹³⁾。そこで、本研究では清掃工場の灰溶融過程で添加している砂の代わりにカレットを塩基度調整剤として利用した場合の効果について、溶融炉の運転や耐火物に与える影響として、粘度測定、耐火物浸食試験を、生産されるスラグ特性として、熱膨張測定、示差熱分析、X 線回折、溶出試験、耐酸性試験などを作製したスラグを使って検討したので報告する。

原稿受付 2005. 4. 20 原稿受理 2005. 12. 26

* 東京都立産業技術研究所

** 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所

連絡先：〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10

東京都立産業技術研究所 資源環境科学グループ 小山 秀美

E-mail: koyama.hidemi@iri.metro.tokyo.jp

2. 実験方法

2.1 使用原料

清掃工場の焼却灰、飛灰、清掃工場発生スラグ（工場スラグ）、塩基度調整用砂（砂）の化学組成および変動を調べるために、清掃工場の同一の場所、時間に1日1回の頻度で、10日間連続して各10試料を採取し分析を行った。試験に使用した各原料については、採取した試料（焼却灰、飛灰、工場スラグ、砂）をそれぞれ混合し平均化したものを使用した。カレットは、都内のガラスびんリサイクル事業で廃棄されたものを使用した。塩基度を变化させるための二酸化ケイ素（ SiO_2 ）と炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）は、特級試薬を用いた。

2.2 試料の作製

2.2.1 塩基度差のあるスラグと試験スラグの作製

塩基度が耐火物に与える影響を調べるために、工場スラグを0.5 mm以下に粉砕し、塩基度調整用に二酸化ケイ素または炭酸カルシウム試薬を添加して、シリコニット電気炉で1,450℃に2時間保持して溶融し塩基度差のあるスラグを作製した。作製したスラグの塩基度は、0.5, 0.75, 1.0, 1.25の4種類である。

砂の代わりにカレットを利用した場合の影響を評価するために、「試験スラグ」を作製した。試験スラグは、原料の焼却灰、飛灰、工場スラグ、カレット、砂を用いて表1のように原料調合を行った。焼却灰、工場スラグはアルミナ製スタンプミルで0.5 mm以下に粉砕したものをを用いた。試験スラグは、総量が200 gになるように秤量し、アルミナ製自動乳鉢で30分間混合して調合バッチとした。調合バッチの50 gをアルミナ製のつぼ（95% Al_2O_3 , 130 mL）に入れ、蓋をした状態を保ちながら、シリコニット電気炉で溶融した。溶融のためのプログラムは、室温から毎分10℃昇温、1,400℃に保持して残りのバッチ150 gを5回に分けて投入した。その後1,450℃に昇温後2時間保持して調合バッチを溶融した。さらに1,300℃で1時間清澄した後、1,400℃に昇温し

て溶融スラグを鉄板上に流し出し、試験スラグを作製した。試験スラグの化学組成分析後、工場スラグの組成や変動を参考にして評価試験に用いる砂を添加したスラグ（砂スラグ）とカレットを添加したスラグ（カレットスラグ）を選んだ。

2.2.2 結晶化スラグの作製

スラグの有効利用を推進していくためには、スラグ強度の向上も必要である。スラグ強度を向上させる方法の一つに結晶化があり、今後検討される可能性が高い。そこで、砂とカレットの添加の違いで結晶性に差が生じるかを確認した。結晶化スラグは、建材用結晶化ガラスの作製条件を参考¹²⁾にし、砂スラグとカレットスラグをシリコニット電気炉に入れ、850℃に1時間保持して結晶核形成を行った後、1,000℃で2時間保持して結晶化処理を行って作製した。

2.2.3 耐火物試料の作製

耐火物は、清掃工場で使用されている3種類（高アルミナ系、アルミナクロム系、マグネシアクロム系）を用いた。耐火物浸食試験に使用した耐火物試料は、10 × 10 × 10 mmの立方体に加工したものをを用いた。

2.3 原料とスラグの化学組成分析

蛍光X線分析装置（リガク製；RIX-3000）を用いて、原料（焼却灰、飛灰、工場スラグ、カレット、砂）、塩基度差のあるスラグ、試験スラグの化学組成を酸化物として求めた。

2.4 溶融炉の運転や耐火物に与える影響試験

2.4.1 粘度測定

粘度計（アグネ製広範囲粘度計；WRVM-313）により、砂スラグ、カレットスラグを1,450℃以上で一旦加熱溶融後、温度を下げながら結晶が析出しない範囲で粘度を測定した。

2.4.2 耐火物浸食試験

塩基度が耐火物に与える影響を調べるために、高アルミナ系耐火物試料と塩基度差のあるスラグ（0.5, 0.75,

Table 1 Raw material compositions of slag samples (mass%)

Raw material	Sample No.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bottom ash	90	90	85	85	80	80	70	70	60	60	0	0
Fly ash	0	0	0	0	0	0	20	20	30	30	0	0
Slag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90	90
Cullet	10	0	15	0	20	0	10	0	10	0	10	0
Sand	0	10	0	15	0	20	0	10	0	10	0	10
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

1.0, 1.25) をアルミナ製るつばに入れ、蓋をした状態で 1,400℃ に 20 時間浸せきし耐火物浸食試験を行った。試験後のつばごと常温まで冷却し、スラグと一体になった耐火物を切断、研磨し、スラグ・耐火物界面の浸食状況を観察した。

砂とカレットの添加の違いを評価するために、清掃工場で使用されている 3 種類の耐火物(高アルミナ系、アルミナクロム系、マグネシアクロム系)試料と砂スラグ、カレットスラグをアルミナ製るつばに入れ、蓋をした状態で 1,350℃, 1,400℃, 1,450℃ で一定時間浸せきし耐火物浸食試験を行った。試験後のつばごと常温まで冷却し、スラグと一体になった耐火物試料を切断、研磨し、スラグ・耐火物界面の浸食状況を観察した。

2.5 生産されるスラグ特性試験

2.5.1 熱膨張測定

熱機械分析装置(マックスサイエンス製; TD-5010)を用いて、5 mmφ × 20 mm に加工した円柱状砂スラグ、カレットスラグ試料を 20 g 加重で、10℃ 昇温、800℃ まで測定した。熱膨張係数 α は、40 ~ 400℃ までの平均線熱膨張係数とした。

2.5.2 示差熱分析

示差熱分析装置(マックスサイエンス製; TG-DTA 2000)を用いて、10 μ m 以下に粉碎した砂スラグ、カレットスラグ粉末約 10 mg を、10℃ 昇温で 1,200℃ まで測定した。

2.5.3 X 線回折測定

X 線回折装置(リガク製; RINT 2000)を用いて結晶化の状況を測定した。砂スラグ、カレットスラグを 10 μ m 以下に粉碎し、CuK α 線により 40 Kv-30 mA で測定した。

2.5.4 重金属の溶出・含有量試験

砂スラグ、カレットスラグについて、平成 3 年環境庁告示第 46 号により重金属溶出試験を、平成 15 年環境省告示第 19 号により含有量試験を行った。

2.5.5 耐酸性試験

砂スラグ、カレットスラグを 10 × 10 × 5 mm の直方体に加工した試験片を 1 vol% 硫酸水溶液 50 mL, 90℃, 24 時間浸せき後、単位面積あたりの質量減少を調べた。

3. 結果および考察

3.1 廃棄物原料の化学組成と変動

東京都内の清掃工場の焼却灰等の成分分析値は、公表されたデータもほとんどなく、また、連続して採取した

Fig. 1 Change of basicity of raw materials

ものがないため、焼却灰、飛灰、工場スラグ、砂の化学組成および組成変動の結果を表 2 に示した。焼却灰の主成分は CaO, SiO₂, Al₂O₃ であり、これら 3 成分で全体の約 80% を占め、その他の成分として P₂O₅ や Fe₂O₃ が多く含まれていた。変動に関しては、主成分以外の成分の変動が大きかった。飛灰の主成分は CaO, SiO₂, Al₂O₃ であり、この他に Cl, SO₃, Na₂O が多く含まれていた。工場スラグは SiO₂, CaO, Al₂O₃ が主成分であり、Fe₂O₃ 等が多く含まれていた。こうした傾向は、濃度の違いはあるが、他の清掃工場発生スラグの分析結果¹⁴⁾と同様である。砂は、SiO₂, Al₂O₃ が主成分であり、CaO の割合が少なかった。

塩基度は溶融炉を運転する際に大きな因子であるため、試験スラグの作製に用いた各原料(焼却灰、飛灰、工場スラグ、砂)の塩基度変動を図 1 に示した。焼却灰の塩基度は、1.4 (標準偏差 s: 0.26) を中心に変動した。飛灰は、塩基度が高く 2.7 (s: 0.22) を中心に変動した。工場スラグは、0.75 (s: 0.055) を中心に変動した。焼却灰、飛灰に比べ工場スラグの塩基度変動が小さいのは、溶融過程でスラグの均一化が進み化学組成が平均化するためと考えられる。砂の塩基度は CaO の含有量が少ないため 0.02 (s: 0.0039) と小さい値になった。

砂スラグ、カレットスラグを作製するために使用した原料の砂およびカレットの化学組成分析結果を表 3 に示した。主成分の Al₂O₃, Na₂O, CaO の差が大きかった。

3.2 砂スラグ、カレットスラグの化学組成

砂の代わりにカレットを利用した場合の効果の評価するために、試験スラグの中から工場スラグ組成に近い砂スラグ、カレットスラグをそれぞれ 1 つ選んだ。その化学組成を表 4 (原料調査組成は、表 1 の No. 7 と No. 8) に示した。砂、カレットの添加量が 10% と少ない

Table 2 Chemical compositions of raw materials (mass%)

Composition		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Cl
Bottom ash	1	26.4	39.3	11.3	3.5	3.0	6.6	3.0	2.3	1.6	1.4	1.2
	2	29.3	35.7	13.3	5.1	2.8	5.2	2.7	1.7	1.0	1.7	0.9
	3	24.4	37.8	10.2	4.5	2.7	10.0	2.7	2.1	2.6	1.5	1.0
	4	26.1	37.2	13.2	4.7	2.6	5.6	3.0	1.8	1.5	2.0	1.5
	5	29.4	35.4	11.5	5.3	2.6	7.1	2.9	1.6	0.9	1.7	0.9
	6	23.4	38.8	13.1	4.7	2.6	5.7	3.2	2.0	1.9	2.0	1.7
	7	28.4	33.9	12.9	5.7	2.6	6.6	3.4	1.7	1.2	1.8	1.3
	8	21.1	42.0	12.6	4.6	2.6	5.8	2.9	2.3	1.7	1.8	1.8
	9	24.3	38.7	12.0	4.8	2.5	5.8	3.2	1.8	2.4	1.9	1.7
	10	29.7	34.8	11.8	4.8	2.3	7.1	3.4	1.8	0.8	1.6	1.2
Fly ash	1	12.7	35.8	8.2	1.3	2.6	1.7	6.3	1.7	7.9	5.7	14.8
	2	13.0	36.2	8.6	1.3	2.6	1.6	5.9	1.9	7.9	5.3	14.6
	3	13.7	36.4	9.0	1.5	2.7	1.7	5.9	1.9	8.1	5.1	13.1
	4	13.4	35.4	8.8	1.5	2.9	2.1	6.4	1.7	7.2	5.2	14.4
	5	13.4	36.5	8.8	1.2	2.7	1.7	5.5	1.8	8.5	5.1	13.7
	6	12.3	35.9	8.0	1.4	2.4	1.5	6.0	1.7	9.0	5.8	15.1
	7	12.4	35.5	8.0	1.1	2.5	1.6	6.2	1.7	9.0	5.9	15.0
	8	16.7	35.4	11.3	2.0	3.7	2.8	5.0	2.3	5.9	3.8	10.0
	9	12.4	36.1	8.0	1.3	2.5	1.5	6.3	1.8	8.1	5.4	15.3
	10	12.7	36.1	8.2	1.3	2.5	1.5	6.2	1.8	8.0	5.5	15.1
Slag	1	38.6	29.4	15.7	4.3	3.0	2.2	1.9	1.8	1.2	0.8	0.4
	2	38.4	30.1	16.3	3.0	3.1	2.4	1.9	1.8	1.1	0.9	0.5
	3	38.5	29.3	16.5	3.3	3.1	2.2	1.9	1.9	1.3	0.8	0.5
	4	40.2	28.7	15.8	3.4	3.0	2.1	2.1	1.8	0.9	0.9	0.4
	5	38.2	29.7	15.8	4.1	3.1	2.2	1.9	1.9	1.2	0.8	0.4
	6	37.2	30.8	16.0	3.8	3.1	2.5	1.9	1.9	0.9	0.8	0.4
	7	42.1	27.2	15.9	3.7	3.0	1.9	2.0	1.8	0.8	1.0	0.4
	8	37.6	30.9	15.8	3.5	3.2	2.5	1.9	1.9	1.0	0.8	0.4
	9	38.4	27.2	15.0	6.6	2.8	2.2	1.9	1.7	1.5	0.9	0.4
	10	39.0	28.4	16.7	3.8	3.1	2.1	2.1	1.8	0.9	1.0	0.4
Sand	1	79.0	1.3	10.8	2.1	1.0	0.2	1.5	0.4	0.4	2.9	0.0
	2	77.6	1.9	11.4	2.2	1.0	0.2	1.6	0.4	0.4	3.0	0.0
	3	80.1	1.1	10.5	2.1	0.9	0.2	1.4	0.4	0.3	2.8	0.0
	4	77.2	1.4	11.9	2.5	1.1	0.2	1.5	0.4	0.4	3.1	0.0
	5	76.5	1.4	12.3	2.5	1.1	0.2	1.6	0.5	0.4	3.2	0.0
	6	75.0	1.4	13.1	2.7	1.2	0.2	1.7	0.5	0.4	3.5	0.0
	7	75.9	2.0	12.2	2.5	1.1	0.2	1.7	0.5	0.4	3.2	0.0
	8	79.0	1.4	10.9	2.2	1.0	0.2	1.5	0.4	0.4	2.9	0.0
	9	78.6	1.7	10.9	2.3	1.0	0.2	1.5	0.4	0.3	2.9	0.0
	10	74.7	1.6	12.8	3.1	1.1	0.2	1.7	0.5	0.4	3.5	0.0

Table 3 Chemical compositions of sand and glass bottle cullet

Composition	Sand	Glass bottle cullet
SiO ₂	77.4	71.2
Al ₂ O ₃	11.7	2.3
K ₂ O	3.1	1.1
Fe ₂ O ₃	2.4	0.2
Na ₂ O	1.6	12.2
CaO	1.5	11.2
MgO	1.1	0.8
CaO/SiO ₂	0.02	0.16

Table 4 Chemical compositions of sand slag and cullet slag

Composition	Sand slag (mass%)	Cullet slag (mass%)
SiO ₂	40.4	39.7
CaO	27.1	28.1
Al ₂ O ₃	17.0	16.0
Fe ₂ O ₃	3.8	3.6
MgO	3.1	3.0
P ₂ O ₅	2.1	2.1
Na ₂ O	1.9	3.0
TiO ₂	1.9	1.8
SO ₃	1.1	1.1
K ₂ O	0.9	0.7
Cl	0.4	0.4

ため、化学組成に大きな差は生じなかった。砂とカレットの違いにより大きく変化すると予想した Na_2O の計算結果は、砂スラグで 3.4、カレットスラグで 4.5 であり、分析結果でもそれぞれ 1.9、3.0 となり大きな差は生じなかった。添加した砂、カレットの化学組成を反映して、カレットスラグは、砂スラグに比べ、 SiO_2 、 Al_2O_3 の濃度が低く、 CaO 、 Na_2O の濃度が高くなった。

3.3 溶融炉の運転や耐火物に与える影響

3.3.1 粘度測定

砂スラグ、カレットスラグの粘度測定結果を、図 2 に示した。この温度域 ($1,250^\circ\text{C} \sim 1,450^\circ\text{C}$) では、結晶の析出は生じなかった。砂スラグに比べカレットスラグの方が、同じ温度では粘度が低くなることがわかった。実際につばから流し出した時の結果もカレットスラグの方が、粘度が低くなることを確認している。粘度は、スラグ組成全体を反映した結果であるが、カレットスラグは、砂スラグに比べ、 SiO_2 、 Al_2O_3 の濃度が低く、 CaO 、 Na_2O の濃度が高くなったことが大きな要因であると考えられる。粘度測定の結果から、粘度 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で溶融炉を運転するとした場合、砂スラグに比べ、カレットスラグは、 50°C 程度下げて運転できる可能性がある。

Fig. 2 Effect of temperature on viscosity of sand slag and cullet slag

3.3.2 耐火物浸食試験

スラグによる耐火物の浸食は、スラグ塩基度に代表されるスラグ組成、溶融炉の運転温度、スラグの粘度、スラグの流れ、溶融雰囲気、腐食性ガスなどの影響によって変化する。対象となる清掃工場で砂を添加する主目的は、塩基度を下げて溶融スラグによる耐火物浸食を抑えるために実施されている。そこで、高アルミナ系耐火物を塩基度差のあるスラグに浸せきし、温度 $1,400^\circ\text{C}$ に 20 時間保持した結果を図 3 に示した。塩基度が高くなるにしたがって、耐火物の浸食が進行し、スラグ成分が耐火物中に浸入している様子が確認できた。塩基度が工場スラグの平均値 0.75 の場合、塩基度差が 0.05 程度あれば浸食の差を確認できることから、この試験方法が耐火物浸食の影響を評価できる試験方法であると判断した。また、EDX 分析では、耐火物全体の浸食状況を的確に現すことが難しいことがわかった。

高アルミナ系耐火物を砂スラグおよびカレットスラグに浸せきした状態で、温度 $1,350^\circ\text{C}$ 、 $1,400^\circ\text{C}$ に 10 時間保持した場合の耐火物浸食試験結果を図 4 に示した。砂スラグの結果では、 $1,350^\circ\text{C}$ の条件では耐火物はほとんど浸食されていないため、耐火物中にスラグがほとんど浸入していないことが確認された (A)。 $1,400^\circ\text{C}$ では、耐

Fig. 4 Photographs of brick corrosion. High-alumina bricks were tested under the conditions of keeping the temperature at 1350°C or 1400°C - 10 hours. (A), (B): sand slag, (C), (D): cullet slag

Fig. 3 Photographs of the brick corrosion. High-alumina bricks were tested under the conditions of keeping the temperature at 1400°C - 20 hours. Slag basicity (CaO/SiO_2) is 0.50 (A), 0.75 (B), 1.00 (C), and 1.25 (D)

火物が浸食されているため、耐火物へのスラグの浸入が進行していることが確認された (B)。同様に、カレットスラグの結果では、1,350℃ではほとんど浸食されていないため、耐火物中にスラグがほとんど浸入していない (C)。1,400℃では、耐火物が浸食されているため、耐火物へのスラグの浸入が進行していることが確認された (D)。高アルミナ系耐火物浸食試験結果から、砂の代わりにカレットを添加しても高アルミナ系耐火物浸食の影響に違いはないと判断した。清掃工場で実際に添加される砂の割合は焼却灰に対し 10% である。塩基度の差が、浸食に対し影響すると考えると、砂スラグ、カレットスラグの塩基度は、それぞれ 0.67, 0.71 でほとんど差はないが、砂スラグの方が、浸食が少ないと考えられる。しかし、この試験結果からは、耐火物浸食に対する差は現れなかった。塩基度の値だけでは耐火物に対する浸食の影響が予測できないという結果となった。また、今回の試験では、1,450℃の試験も行ったが、耐火物の浸食が急激に進行したため、再現性が得られなくなった。

スラグ塩基度と耐火物の浸食の関係は、耐火物の種類によって大きな違いがあり、高アルミナクロム系は、塩基度の増加に伴って耐火物の耐食性が低下する傾向がある。しかし、マグネシアクロム系耐火物は、高塩基度スラグに対し耐食性が優れていることが報告されている^{15, 16)}。

そこで、クロム系耐火物での浸食についても試験を行った。クロム系耐火物は、溶融スラグ中に含まれる CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等の成分と接触した場合、それらと反応して 6 価クロムを容易に形成する¹⁷⁾。スラグを有効利用していくためには大きな障害になることから、クロムを含まない耐火物の開発が現在検討されている。しかし、耐食性に優れることから溶融炉耐火物として広く使用されているため、アルミナクロム系耐火物での砂スラグとカレットスラグの影響を調べた。アルミナクロム系耐火物を溶融した砂スラグおよびカレットスラグに浸せきした状態で、温度 1,450℃に 20 時間保持した場合の耐火物浸食試験結果を図 5 に示した。砂スラグ、カレットスラグで差がないことがわかった。同様に、マグネシアクロム系耐火物での砂スラグとカレットスラグの影響を調べた。耐火物を砂スラグおよびカレットスラグに浸せきした状態で、温度 1,450℃に 20 時間保持した場合の耐火物浸食試験結果を図 6 に示した。砂スラグ、カレットスラグでほとんど差がないことがわかった。クロムを含む耐火物は、耐食性が優れていることから浸食があまり進行しないことも確認できた。また、浸食の差を出すために試験時間を延ばしたり、温度を高くしたりするとつぼが割れ試験ができなくなった。

Fig. 5 Photographs of brick corrosion. Alumina-chrome bricks were tested under the conditions of keeping the temperature at 1450℃-20 hours. (A) sand slag, (B) cullet slag

Fig. 6 Photographs of brick corrosion. Magnesia-chrome bricks were tested under the conditions of keeping the temperature at 1450℃-20 hours. (A) sand slag, (B) cullet slag

砂の代わりにカレットを添加しても、高アルミナ系、アルミナクロム系、マグネシアクロム系耐火物の浸食に与える影響は、差がないか、非常に小さいことが確認された。耐火物が溶融スラグにより浸食される場合、耐火物の種類によって、浸食の速度に大きな違いがあるだけでなく、その傾向も大きく違う¹⁵⁾。今回の浸食試験においても高アルミナ系とクロム系（アルミナクロム系、マグネシアクロム系）耐火物では、浸食に差があることが確認された。耐火物の浸食は、いずれの耐火物も溶融スラグの温度が上昇すると急激に浸食が進行する¹⁵⁾。粘度測定の結果から、砂に代えてカレットを利用すれば、溶融炉の運転温度を下げるができるので耐火物の浸食を抑制する効果が期待できる。

3.4 生産されるスラグ特性

3.4.1 熱膨張特性

砂スラグ、カレットスラグの熱膨張特性を図 7 に示した。砂スラグの熱膨張係数 (α) 72.4×10^{-7} 、ガラス転移点 (T_g) 702.2℃、屈伏点 (T_d) 771.3℃であった。一方、カレットスラグの熱膨張係数 (α) 74.9×10^{-7} 、

Fig. 7 Thermal expansion curves of sand slag and cullet slag

Fig. 8 Differential thermal analysis of sand slag

ガラス転移点 (Tg) 698.3°C, 屈伏点 (Td) 754.0°Cであった。熱膨張係数の値は、表4の化学組成の違いともに、大きな差は生じなかったが、カレットスラグの方がわずかに大きな値であった。酸化物ガラスでは、アルカリ成分 Na_2O が増加すると α は大きくなり¹⁸⁾、Tg, Tdは、低温側にシフトする特性がある。砂スラグ、カレットスラグも主に Na_2O の濃度差を反映したために同様の特性を示したものと考えられる。

3.4.2 示差熱分析

砂スラグの示差熱分析結果を図8に示した。砂スラグの876, 925, 995°Cの発熱ピークはそれぞれ結晶化による発熱が生じたためと考えられる。また、1,171°Cの吸熱ピークは、温度上昇に伴って粘度が下がり結晶が融解したために現れたと考えられる。カレットスラグの示差熱分析結果を図9に示した。865, 920, 976°Cの発熱ピークはいずれも結晶化による発熱が生じたためと考えられる。また、1,131°Cの吸熱ピークは、温度上昇に伴ってスラグ粘度が下がり結晶が融解したために現れたと考えられる。カレットスラグの方が砂スラグに比べ低温側にピークが現れるのは、スラグの粘性が低く結晶化および結晶の融解が低温側にシフトするためと考えられる。この結果は、カレットスラグのガラス転移点 (Tg), 屈伏

Fig. 9 Differential thermal analysis of cullet slag

Fig. 10 Phase equilibrium diagram of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system (A) wollastonite, (B) anorthite, (C) gehlenite
--- slag, sand slag and cullet slag

点 (Td) が低温側に現れる熱膨張特性の結果やカレットスラグの粘度が低くなる粘度測定の結果と一致した。

3.4.3 結晶化特性

工場スラグや砂スラグ、カレットスラグの主成分は、 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 である。これら3成分からなる $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図を図10に示した¹⁹⁾。この状態図で、(A) はウォラストナイト結晶、(B) はアノーサイト結晶、(C) はゲーレンナイト結晶の析出範囲である。今回の工場スラグ、砂スラグおよびカレットスラグ組成をこの三成分系に照らし合わせると、図の破線で示される領域に入ることからウォラストナイト、アノーサイト、ゲーレンナイト結晶が主結晶として析出することが考えられる。砂スラグの結晶化処理前 (A) と処理後 (B) の粉末 X 線回折測定の結果を図11に示した。砂スラグは、結晶化処理前は結晶を含まないガラス質であり、結晶化処理によって結晶が析出することが確認できた。析出結晶としては、ゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、アノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)、ウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 結晶が同時に析出していることが確認された。カレットスラグの結晶化処理前 (A)

Fig. 11 Powder X-ray diffraction patterns of sand slag (A) sand slag, (B) crystallization sand slag

Fig. 12 Powder X-ray diffraction patterns of cullet slag (A) cullet slag, (B) crystallization cullet slag

Table 5 Results of leaching test and content test of sand slag and cullet slag

	Leaching test (mg/L) ¹⁾			Content test (mg/kg) ²⁾		
	Sand slag	Cullet slag	Environmental standards	Sand slag	Cullet slag	Environmental standards
Cd	< 0.001	< 0.001	0.01	< 1.0	< 1.0	150
Pb	< 0.005	< 0.005	0.01	2.9	2.3	150
Cr ⁶⁺	< 0.04	< 0.04	0.05	< 2.5	< 2.5	250
As	< 0.005	< 0.005	0.01	< 1.0	< 1.0	150
T-Hg	< 0.0005	< 0.0005	0.0005	< 1.0	< 1.0	15
Se	< 0.002	< 0.002	0.01	< 1.0	< 1.0	150

1): No. 46 in the Environment Agency notification in 1991

2): No. 19 in the Ministry of the Environment notification in 2003

と処理後 (B) の粉末 X 線回折測定の結果パターンを図 12 に示した。カレットスラグは、砂スラグ同様に結晶化処理前はガラス質であり、結晶化処理によって結晶が析出することが確認できた。析出結晶としては、ゲーレンナイト、アノーサイト、ウォラストナイト結晶が同時に 3 種類析出していることが確認された。この結果は、示差熱分析で発熱ピークが 3 種類確認され、結晶が 3 種類析出した結果と矛盾しないものである。示差熱分析と粉末 X 線回折測定結果から、砂スラグとカレットスラグの結晶性は、結晶化の温度が変化する以外はほとんど差がないと判断した。

3.4.4 重金属溶出・含有量試験

砂スラグとカレットスラグを平成 3 年環境庁告示第 46 号により重金属溶出試験を行った結果と、平成 15 年環境省告示第 19 号により重金属含有量試験を行った結果を合わせて表 5 に示した。砂スラグ、カレットスラグとも全項目について溶出試験、含有量試験の基準値以下であり、差はほとんど生じなかった。また、スラグの溶融温度を下げて溶出特性への影響が少ないという報告²⁰⁾があることから、砂に代えてカレットを添加し、溶

Table 6 Properties of sand slag and cullet slag

	Sand slag	Cullet slag
Specific Gravity	2.8	2.8
Acid Resistance/mg/cm ²	11	9
Water Absorption	0	0
Basicity (CaO/SiO ₂)	0.67	0.71

融炉の運転温度を下げて、スラグの重金属溶出には影響しないと考えられる。

3.4.5 その他のスラグ特性

砂スラグとカレットスラグの特性を表 6 に示した。比重はいずれも 2.8 で、同じ値であった。耐酸性試験結果は、ほとんど差はなかったが、カレットスラグの方が、僅かに耐酸性が優れる結果であった。吸水率は、ほとんど吸水しないため差はなかった。塩基度については、化学組成分析結果から、大きな差はなかった。これは、添加量がいずれも灰に対して 10% と低いため、砂とカレットの化学組成の差がほとんど生じないためである。

これらの特性結果から、砂に代えてカレットを添加しても、スラグの特性はほとんど変化しないか、小さいと

判断した。

4. 結 論

清掃工場で、ごみ焼却灰を溶融してスラグの製造を行う際に、耐火物保護とスラグの品質向上の目的で、砂が塩基度調整剤として添加されている。砂の代わりに廃棄されているガラスびんカレットを塩基度調整剤として利用することを検討した。

実験的検討から得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 砂の代わりにガラスびんカレットを利用すると、高温における粘度が低下した。粘度 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で溶融炉を運転するとした場合、運転温度を 50°C 程度下げられる可能性がある。
- 2) 砂とガラスびんカレットを代えても、同一温度ではスラグによる耐火物の浸食に差はなかった。また、1) の結果から運転温度を下げることができ、スラグによる耐火物の浸食を抑制することができる。
- 3) 今後、スラグの強度特性を向上させるために実施される可能性があるスラグの結晶化処理では、ガラスびんカレットに代えると、スラグの結晶化が低温側にシフトするが、結晶性について違いは生じなかった。
- 4) 砂の代わりにガラスびんカレットを利用しても、スラグの比重、耐酸性、吸水率、塩基度などのその他の特性に大きな差は生じなかった。

以上の実験的な検討結果から、砂の代わりにガラスびんカレットを利用することにより、主に溶融温度低下により省エネルギー効果やスラグによる耐火物の浸食を抑制することが期待されるとともに、スラグ利用の観点からも、生産されるスラグの性状に影響はないものと考えられる。

[謝 辞]

本報文をまとめるにあたり、ご協力を頂いたアグネ技術センターの桜井裕氏、都立産業技術研究所の皆様にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 東京都(環境局): 東京都環境白書 2004, p. 102 (2004)
- 2) 都政の東西—スラグ, 都政新報 (2004.5.11)
- 3) 鈴木 勲, 武本敏男: 焼却灰溶融スラグのアスファルト混合物への適用, 東京都土木技術研究所年報, pp. 99-106 (1999)

- 4) 森 寛見, 石川雄康, 吉本 稔, 早川隆之: エコセメントと焼却灰溶融スラグを用いたコンクリートの強度特性ならびに耐久性に関する検討, 太平洋セメント研究報告, 第 142 号, pp. 23-34 (2002)
- 5) 吉井隆裕, 箕田哲生, 金子正利, 山田優: 溶融スラグを利用した路盤材の供用性について, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 775-777 (2004)
- 6) 泊 宏: 河川浚渫土のスーパー堤防への利用, 月刊基礎工, 第 32 巻, 第 8 号, pp. 38-41 (2004)
- 7) 鈴木 勲, 武本敏男, 峰岸順一: スラグ入りアスファルト混合物による試験舗装, 東京都土木技術研究所年報, pp. 305-310 (2002)
- 8) 村松修次, 荒井活人, 白子定治: 焼却灰溶融スラグを混合したアスファルト舗装の追跡調査について, 清掃技報, 第 3 号, pp. 82-89 (2003)
- 9) 加藤隆也: 日本のガラスびんのリサイクルはどうなっているのか, NEW GLASS, 第 19 巻, 第 4 号, pp. 112-117 (2004)
- 10) 小山秀美, 田中 実, 有馬信行: ガラスびんカレットを主原料にした焼成ブロックの開発, 東京都立産業技術研究所研究報告, 第 3 号, pp. 111-112 (2000)
- 11) 小山秀美, 田中 実, 大久保一宏, 鈴木 蕃: ガラスカレットとコンクリートスラッジからの結晶化ガラスの開発, 第 15 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, p. 14 (2002)
- 12) 小山秀美, 田中 実, 大久保一宏, 鈴木 蕃: 都市廃棄物を利用した建材用結晶化ガラスの開発, 東京都立産業技術研究所研究報告, 第 5 号, pp. 81-84 (2002)
- 13) 小山秀美, 小林政行, 伊瀬洋昭, 野々村誠: 塩基度調整剤としてのガラスびんカレットの有効利用, 第 17 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, p. 355 (2004)
- 14) 茨田正孝, 白子定治, 高山恒一, 竹内 誠: 太田清掃工場スラグの性状, 清掃技報, 第 20 号, pp. 30-35 (1995)
- 15) 大谷武雄, 西原 健: ごみ焼却炉及び各種溶融炉の開発動向と使用耐火物の現状と問題点, セラミックス, 第 33 巻, 第 7 号, pp. 508-513 (1998)
- 16) 延原敬一, 西山英昭, 松原健一, 岡田春雄: ごみ, 汚泥灰溶融炉用耐火物, 品川技法, 第 35 号, pp. 87-92 (1992)
- 17) 山口明良: 廃棄物学会誌, 溶融炉用耐火物の現状と課題, 第 13 巻, 第 1 号, pp. 47-53 (2002)
- 18) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編集: ガラスハンドブック, 朝倉書店 (1975)
- 19) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Amer. Ceramic Soc., p. 219 (1964)
- 20) 白子定治, 曾山照明, 大木秀男: スラグ溶融条件の溶出特性に及ぼす影響について, 東京都清掃研究所研究報告, pp. 117-121 (1995)

Glass Bottle Cullet Use in an Ash Melting Furnace

Hidemi Koyama*, Masayuki Kobayashi*, Sadaharu Shirako*
Makoto Nonomura* and Masayuki Horio**

* Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

** Tokyo University of Agriculture and Technology Bio-Applications and Systems Engineering

† Correspondence should be addressed to Hidemi Koyama :
Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute
(3 - 13 - 10, Nishigaoka, Kitaku, 115 - 8586 Tokyo)

Abstract

Currently, municipal solid waste incineration ash which is produced in the 23 wards of Tokyo is being melted, with the resultant municipal solid waste slag then manufactured for volume reduction, stabilization, and ash recycling. At an incineration plant in Tokyo, 10% sand is added as a basicity (CaO/SiO_2) adjustment agent to protect refractories and to improve municipal solid waste slag quality.

Use of glass bottle cullet instead of sand was examined. Results verified the validity of using glass bottle cullet since it lowers slag viscosity. Little difference was found in other slag characteristics. Energy reduction effects can also be expected as a consequence of the results. Moreover, there are great advantages from the point of refractory corrosion due to the fact that the operating temperature is reduced to about 50°C .

Key words : glass bottle cullet, sand, slag, basicity adjustment agent, refractory corrosion