【研究ノート】

高炉スラグを用いたメカノケミカル法による焼却飛灰の無害化処理
およびセメントとしての処理残渣の再資源化可能性評価野村 祐吾^{*†}・藤原 一夫^{*}・高田 誠^{**}
中井 智司^{**}・細見 正明^{**}

【要旨】最終処分場の不足により、都市ごみ焼却残渣の再資源化が急務となっている。本稿では、セメント資源としての焼却飛灰の価値に着目し、製鉄所から排出される高炉スラグを助剤としてメカノケミカル (MC) 処理を行い、ダイオキシン類の分解挙動および処理後残渣のセメント化物の重金属 (Pb) やアルカリ溶出特性について評価し、高炉スラグを用いた焼却飛灰の無害化処理・再資源化の可能性を検証した。

飛灰中に含まれるダイオキシン類は初期濃度およそ 9 ng-TEQ/g であったが、MC 処理 4 時間後には 30 pg-TEQ/g 以下まで分解され、処理 8 時間後には検出されなくなった。未処理飛灰からの Pb 溶出量を基準として、MC セメント固化による Pb 不溶化率はほぼ 100% となり、MC 効果による重金属類の溶出抑制効果の可能性が示された。MC 処理後の溶出液の pH は、MC セメント固化によって 8 ~ 9 に抑制されることが明らかとなり、飛灰はセメント原料として利用できることが示された。

キーワード：メカノケミカル法、高炉スラグ、ダイオキシン類、重金属類、セメント化

1. 緒言

わが国では、減容・減量化を目的とした焼却法が都市ごみ処理方法の主流となっており、年間約 700 万 ton の焼却残渣が排出され、最終処分場で埋め立てられている¹⁾。しかし、その最終処分場の有効残余年数も数年と見積もられるなど、処分場の不足は深刻な問題となっており、循環型社会形成の一端を担う意味も含め、ごみ焼却残渣の再資源化が急務となっている。

都市ごみ焼却残渣は、一般にセメントの原料になり得る化学組成を有しており²⁾、これまでにセメント資源としての価値が見出されてきた。実際、千葉県市原市では焼却灰のエコセメント化施設が稼動しており、また、東京多摩地域においても 2006 年度より稼動する予定と

なっている。しかし、焼却飛灰には有害な重金属類や高濃度のダイオキシン類が含まれることから、これらを土木資材として活用する上で問題とされてきた。

筆者らは、固相反応を引き起こし、ダイオキシン類を含む有機塩素化合物の分解が可能であるメカノケミカル (MC) 法³⁻⁵⁾が、焼却飛灰の再資源化方法となりうることに着目した。MC 法では、粉碎操作において発生する機械的エネルギーによって粉体のエネルギー状態を活性化させて、化学的に固相反応を促進させること^{6,7)}、また、非加熱操作であり溶融固化やエコセメント化といった高温で排ガスの発生を伴う技術とは異なることが特徴である。焼却飛灰をセメント資源として利用する場合には、ダイオキシン類を分解するのみならず、重金属類やアルカリの溶出に留意しなければならないが、この MC 法は、無機物質の粉碎による材料改質あるいは新材料合成法として用いられてきたことから^{6,8,9)}、処理による構造の緻密化、安定化によって焼却飛灰に含まれる重金属類の不溶化が期待できた。

MC 法による有機塩素化合物の無害化処理では、反応助剤 (分解反応に寄与する添加剤) の一つとして CaO が用いられたが¹⁰⁾、筆者らは焼却飛灰の処理において、

原稿受付 2005. 12. 21 原稿受理 2006. 8. 8

^{*} 東京農工大学 工学教育部

[†] (財)日本品質保証機構 地球環境事業部

^{**} 東京農工大学 工学部

連絡先：〒100-8308 千代田区丸の内 2-5-2 三菱ビル

(財)日本品質保証機構 地球環境事業部 野村 祐吾

E-mail: nomura-yuugo@jqa.jp

鉄鋼業の製造プロセスから副産物として年間 2,000 万 ton 排出される高炉スラグを反応助剤として利用することに着目した。高炉スラグは、CaO や SiO₂ を主成分として、他に Al₂O₃ や MgO も含んでおり、化学組成はポルトランドセメントと類似している。また、水の存在下では水和反応による水硬性を示すことから、従来から土木用素材、セメント原料等に使用されてきた^{11, 12)}。したがって、高炉スラグは、焼却飛灰の MC 処理反応助剤として機能するだけでなく、処理残渣とセメント資材として再利用する際に有用であると期待できた。

本稿では、高炉スラグを反応助剤として用いた焼却飛灰の MC 処理におけるダイオキシン類の分解を確認するとともに、MC 処理後の残渣をセメント化した際、溶出が懸念される鉛 (Pb) やアルカリの溶出特性を評価する。そして、高炉スラグを用いた焼却飛灰の無害化処理・再資源化の可能性を述べる。

2. 実験方法

2.1 MC 処理

本研究で使用した焼却飛灰は、ストーカー式一般廃棄物焼却炉から発生する煤塵であり、消石灰の吹込み処理が行われたものである。MC 処理は、小型遊星ボールミル (Fritsch, Plverisette-7) を用いた。7 個のスチール製ボール (φ: 15 mm) を充填したステンレス製容器 (45 cm³) に、焼却飛灰 1 g および反応助剤として高炉スラグ 4 g または 10 g 添加し、大気圧下で回転数 700 rpm、自 / 公転比 1 で 8 時間 MC 処理を行った。なお、既往の研究において、CaO を反応助剤とした MC 処理による焼却飛灰中のダイオキシン類の分解が確認されて

いることから¹³⁾、比較のため 1 g の飛灰に CaO を 4 g 加えた同様の実験¹³⁾を行った。本研究で用いた高炉スラグには CaO が最も多く含まれており、その割合は約 40 wt% であった (Table 1)。

焼却飛灰の MC 処理後の残渣は、ダイオキシン類の分析およびセメント化に供した。セメント化では、まず処理残渣を容器から取り出し、そこへセメント固化助剤として 2 g の硫酸アルミニウムを加え、さらに水を重量ベースで約 60 wt% 加えて以下のように養生させた。

- 1) 打 設……水を加えたサンプルを約 20℃ の大気中で 24 時間放置した。
- 2) 水中養生……打設後のサンプルを 7 日間、約 20℃ の水中で放置した。
- 3) 気中養生……7 日後にこのサンプルを水中から取り出し、およそ 1 ヶ月間、約 20℃ の大気中で放置した。

気中養生後に得られたサンプルを、MC 処理残渣から作成したセメント固化サンプルとした。

2.2 分析方法

MC 処理残渣中のダイオキシン類の分析は、特別管理一般廃棄物および特別管理産業廃棄物に係わる基準の検定方法 (平成 4 年 厚生省告示第 192 号) に基づいて行った。飛灰に由来する試料であるため、まず塩酸処理を行った後に¹³C でラベルされたダイオキシン類を内標準物質として添加し、ソックスレー抽出を行った。抽出溶液はクリーンアップ、濃縮、定容操作を行った後、高分解能質量分析器付ガスクロマトグラフ用の分析試料とした。なお、分析条件は Table 2 の通りである。

一方、MC セメント固化物の Pb 溶出試験は、環境庁

Table 1 Composition of blast furnace slag used in this study

Component	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S	H ₂ O
Wt%	33.0	0.58	14.5	42.4	6.51	0.70	6.54	< 0.50

Table 2 Analytical condition of gas chromatography and mass spectrometer

GC: HP 6890 Plus (HP)		
Compound	Terta, Penta and Hexa-CDD/CDF	Hepta and Octa-CDD/PCDF and Co-PCBs
Column	SP-2331 (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.2 μm)	RH-12 MS (60 m × 0.25 mm i.d.)
Rate of heating	100℃ (1.5 min) → (20℃/min) → 160℃ → (4.5℃/min) → 260℃ (28.5 min)	130℃ (1.0 min) → (15℃/min) → 210℃ → (3℃/min) → 310℃ → (5℃/min) → 320℃ (12 min)
MS: MStation JMS-700 (JEOL)		
Ionization voltage		35 ~ 70 eV
Ionization current		500 ~ 600 μA
Ion source temperature		250 ~ 280℃
Acceleration voltage		10 kV

告示 46 号に基づいて行った。サンプルを 2 mm 以下に粉碎し、10 mL/g の割合で純水を加え、振盪幅 4 ～ 5 cm, 200 rpm で 6 時間往復振盪した。振盪後、10 ～ 30 分間静置し、上澄み液を 3,000 rpm で 20 分遠心分離した。次に上澄み液を、孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターで吸引ろ過し、得られたろ液を溶出試験後の検液とした。この検液は原子吸光光度計（日立製作所製 α -8200）による Pb 濃度測定に供した。

3. 結果および考察

3.1 高炉スラグを用いた MC 処理後におけるダイオキシン類の分解挙動

高炉スラグを 4 g または CaO 4 g を反応助剤とした MC 処理におけるダイオキシン類濃度の変化を Fig. 1 に、毒性等量の変化を Fig. 2 に示す。高炉スラグや CaO を用いた MC 処理により、620 ng/g のダイオキシン類が 2 時間後に 30 ng/g 以下、4 時間後には 2.3 ng/g 以下まで分解されて分解率は 99.5% に達した。また、TEQ 濃度も同様の減少傾向を示し、初濃度 9 ng-TEQ/g から 4 時間後には 30 pg-TEQ/g 以下まで減少した。筆者らは、CaO を用いたダイオキシン類の MC 処理により、ダイオキシン類が 100% 脱塩素化分解することを明らかにした⁵⁾、高炉スラグおよび CaO のどちらを用いた場合でも、処理 8 時間後にはダイオキシン類のピークは検出されないことが確認された。

高炉スラグまたは CaO を加えた系におけるダイオキシン類の分解を CaO 質量ベースで比較する。高炉スラグを用いた場合、含有される CaO や MgO, Al_2O_3 によって、CaO を単独で用いた場合より分解が促進されることが期待されたが^{10, 14)}、ダイオキシン類濃度を対数

で示した Fig. 3 より CaO を用いた方が、分解が速いことが確認された。この原因として、CaO に次いで多く含まれる SiO_2 による阻害が考えられた。そこで、ダイオキシン類の一つである Co-PCB のモデル物質として 0.2 g の 4-クロロビフェニル（4 CB）を対象として、助剤である 4 g の CaO に加えて 0.8 g または 1.8 g の SiO_2 を添加して MC 処理した結果、 SiO_2 を多く加えることによって 4 CB の分解、4 CB の分解生成物であるビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、ターフェニルおよびクォーターフェニル⁵⁾の生成が抑制されることが認められた（Fig. 4）。これより、高炉スラグを添加した場合、粉碎時に SiO_2 がスラグ中の分解反応に寄与する成分とダイオキシン類との接触を物理的に阻害したことが示唆された。なお、高炉スラグの助剤効果を期待した場合、高炉スラグの添加量を 4 g から 10 g に増やすこ

Fig. 2 Time dependence of the TEQ concentration of dioxins in the fly ashes during MC treatment with CaO or blast furnace (BF) slag

Fig. 1 Time dependence of the concentration of dioxins in the fly ashes during MC treatment with CaO or blast furnace (BF) slag

Fig. 3 Comparison of dioxins degradation behavior between MC treatment with CaO and blast furnace (BF) slag

Fig. 4 Degradation of 4CB during 2 h MC treatment of 4CB with CaO (a), CaO and 0.8 g of SiO₂ (b) and CaO and 1.8 g of SiO₂ (c)

とによって分解速度に差が生じると予想されたが、顕著な差は見られなかった。これより、スラグ中の分解反応に寄与する成分の増加分が、比例的に関係してくるとは考えにくく、他の成分による物理的阻害も複雑に関連してくるものと考えられる。

このように、CaOを単独で用いた方が分解は速いが、最終的なダイオキシン類分解率はほぼ同じであったことから、高炉スラグはダイオキシン類分解の反応助剤として有用であることが確認された。

3.2 MCセメント固化による鉛の溶出抑制効果

Pbの沸点は金属の中では比較的低く、特にその塩素化合物は揮発しやすいことから、焼却飛灰中のPb濃度は高い。このように、飛灰の処理において、Pbは環境中への溶出が最も懸念される重金属の一つであることから、MC処理残渣の再資源化を図る上で、まずPbの溶

出挙動を把握することとした。

Table 3のPbの溶出試験結果に示すように、未処理飛灰からのPbの溶出濃度は60.8 mg/Lと環境基準値(0.01 mg/L)より著しく高くなったが、MCセメント固化により、Pbの溶出濃度が装置の検出下限である0.005 mg/L未満まで抑制され、CaO、高炉スラグを用いた場合、共に環境基準値をクリアした。

本研究で用いた焼却飛灰1gには4,000 μgのPbが含まれていたが、溶出試験では未処理飛灰から540 μg、およそ13%のPbが溶出した。しかし、MCセメント固化によって、どの処理時間においても溶出量は装置の検出下限未満となり、Pbの不溶化率はほぼ100%に達した。この不溶化の要因の一つとして、MCセメント固化の過程においてPbが別の化合物形態に変化することが推測される。

一般にセメント固化のメカニズムとして、i)セメント原料は粉碎操作によって微粒子化し、表面積が増大して非常に高いエネルギー状態となった原料粉体に水を加えることによって水和生成物が形成され安定化されること、ii)微粒子が水と均一に分散し、空隙の少ない状態となることが考えられる¹⁵⁾。一方、MC処理では粉碎操作による固体への応力印加の履歴により⁶⁾、粉碎後の鉛化合物は化学的活性状態が持続していると考えられる。これらを考慮すると、MC処理によるPbの不溶化機構は、従来の重金属類封じ込め方法であるセメント固化法やキレート安定化法とは基本的に異なると考えられ¹⁶⁾、焼却飛灰のMCセメント固化では、粉碎操作での物理的エネルギーによって活性状態となったPb化合物がセメント水和固化過程において生成する水和生成物、たとえばエトリングイトのような水和物が生成されるとして、その生成過程に取り込まれ化学結合の一部を構成することにより安定化し、Pbの不溶化が促進されたと推測される。しかしながら、重金属類の溶出特性はpHに影響されることから、一概にはMC効果によるものとは断定できない。MC処理後の鉛化合物の形態解析によるMC効果の立証を今後の課題としたい。

Table 3 Concentration of Pb[mg/L] in the elution sample obtained by leaching tests using fly ashes and the cemented solid made of fly ashes and additives treated mechanochemically

Additives	Milling time[hr]			
	Not treated	2	4	8
Blast furnace slag	60.8 mg/L	< 0.005 mg/L		
CaO	60.8 mg/L	< 0.005 mg/L		

3.3 MC セメント固化によるアルカリ溶出抑制効果

Fig. 5 に溶出液の pH の測定結果を示す。未処理飛灰および MC 処理後残渣では pH 12 となり高いアルカリ性を示したが、MC 処理後のセメント固化により、pH は 8～9 となり、特に高炉スラグを用いた方がアルカリの溶出が抑制されることが明らかとなった。これは、MC セメント固化の水和反応の際に CaO が焼却飛灰中の他の無機物、SiO₂ や Al₂O₃ などとネットワーク結合^{12, 16)}により水和生成物を形成し、遊離 CaO の存在量が減少したためと考えられる。したがって、MC 処理を施した残渣をセメント原料としてコンクリートに使用することにより、アルカリ骨材反応によるコンクリートのひび割れを防止することも期待できた。また、中性以下ではコンクリートとして固化しないため弱アルカリ性がよいとされることから、高炉スラグを用いた MC 処理飛灰はセメント原料として利用できることが可能性として示された。

Fig. 5 Suppression of alkali elution from fly ashes by a series of MC treatment and cementation

4. ま と め

高炉スラグを用いて焼却飛灰の MC 処理、セメント化により得た結果は、以下の通りである。

- ・焼却飛灰中に含まれるダイオキシン類の初期濃度はおよそ 9 ng-TEQ/g であったが、MC 処理により 4 時間後には 30 pg-TEQ/g 以下になった。処理 8 時間後にはダイオキシン類は検出されなくなった。
- ・MC セメント固化によって Pb の溶出はほぼ 100% 抑制され、MC 効果による重金属類の溶出抑制効果の可能性が示された。このメカニズムとしては、MC セメント固化により Pb が水和生成物中に取り

込まれ別の形態を形成し安定化することが推測された。

- ・MC 処理後の溶出液の pH は、MC セメント固化によって 8～9 に抑制されることが明らかとなり、残渣はセメント原料として利用できることが示された。一連の結果により、高炉スラグを用いた焼却飛灰の無害化およびその残渣を資源として有効利用できることが可能性として示された。処理技術の向上および安全性を担保するためにも、重金属類の MC 処理による溶出抑制効果を化学形態解析によって立証していくことが今後の課題である。

〔謝 辞〕

本研究は、科学研究費補助金（基盤研究費（B）（2）、課題番号 14380266）および（財）鉄鋼業環境保全技術開発基金の援助を受けて行われた。ここに記して深甚の謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 大迫政浩：一般廃棄物焼却残渣リサイクルの行方，財団だより，第 59 号，pp. 8～12（2004）
- 2) 奥野 敏，本多裕妃，仙波範明：焼却灰資源化の将来展望，三菱重技報，第 39 巻，第 5 号，pp. 258～261（2002）
- 3) Y. Tanaka, Q. Zhang and F. Saito: Mechanochemical Dechlorination of Trichlorobenzene on Oxide Surfaces, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, pp. 11091～11097（2003）
- 4) V. Birke, J. Mattik and D. Runne: Mechanochemical Reductive Dehalogenation of Hazardous Polyhalogenated Contaminants, Journal of Material Science, Vol. 39, pp. 5111～5116（2004）
- 5) Y. Nomura, S. Nakai and M. Hosomi: Elucidation of Degradation Mechanism of Dioxins During Mechanochemical Treatment, Environmental Science and Technology, Vol. 39, pp. 3799～3804（2005）
- 6) 葛西栄輝，斎藤文良：メカノケミカル効果と無機物質の改質・合成，東北大学素材工学研究所報，第 48 巻，第 1, 2 号，pp. 107～118（1992）
- 7) 斎藤文良：粉碎操作に基づくメカノケミカル効果，セラミックス，第 31 巻，第 1 号，pp. 39～41（1996）
- 8) 斎藤文良：無機材料のメカノケミストリーと素材プロセッシング，資源と素材，第 111 巻，第 8 号，pp. 515～522（1995）
- 9) 斎藤文良：粉碎によるメカノケミカル効果と材料プロセスへの応用，セラミックス，第 34 巻，第 10 号，pp. 844～847（1999）
- 10) S. Loisel, M. Branca, G. Mulas and G. Cocco: Selective MechanoChemical Dehalogenation of Chlorobenzenes Over Calcium Hydride, Environ-

- mental Science and Technology, Vol. 31, No. 1, pp. 261–265 (1997)
- 11) 永井 潤：鉄鋼スラグの資源化活動，産業と公害，第29巻，第2号，pp. 181–187 (1993)
 - 12) 眞目 薫：製鉄スラグのセラミックス原料としての利用促進，セラミックス，第37巻，第12号，pp. 936–940 (2002)
 - 13) 眞目 薫：地球を守る環境技術100選（公害対策同友会，編集協力 環境庁），pp. 120–121 (2000)
 - 14) S. Saeki, J. Kano, F. Saito, K. Shinme, S. Masuda and T. Inoue: Effect of Additives on Dechlorination of PVC by Mechanochemical Treatment, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 3, pp. 20–23 (2001)
 - 15) 山田順治，有泉 昌：わかりやすいセメントとコンクリートの知識，鹿島出版会，pp. 37–49 (1983)
 - 16) 眞目 薫：機械化学分解方式による無害化，環境浄化技術，第4巻，第5号，pp. 16–22 (2005)

Detoxification of Fly Ash by Mechanochemical Treatment with Blast Furnace Slag and the Usability of the Residues as Cement Materials

Yugo Nomura^{*,†}, Kazuo Fujiwara^{*}, Makoto Takada^{**}
Satoshi Nakai^{**} and Masaaki Hosomi^{**}

^{*} Tokyo University of Agriculture and Technology, Strategic Research Initiative for Survival Paths

^{*,†} Japan Quality Assurance, Environment Department

^{**} Tokyo University of Agriculture and Technology, Graduate School of Technology

[†] Correspondence should be addressed to Yugo Nomura :
(2–5–2 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100–8308 Japan)

Abstract

Incineration residues such as fly ash and bottom ash should be recycled for use in a landfill. In recycling fly ash, much attention must be paid to dioxins or heavy metals in the fly ash. In this research, we mechanochemically treat fly ash with blast furnace (BF) slag to use fly ash as a cement resource. Reported here is degradation behavior of dioxins in fly ash caused by mechanochemical (MC) treatment, and the elution property of lead (Pb) and alkali from a cemented solid made of fly ash treated by MC treatment with BF slag and an additive.

The concentration of dioxins in fly ash decreased from 9 ng-TEQ/g to 30 pg-TEQ/g by 4 h-MC treatment, and no dioxins was detected after 8 h. The process of MC treatment and cementation completely inhibited Pb elution from fly ash. A possible inhibition mechanism might be that Pb compounds were changed into different forms and stabilized during hydration by the process of treatment. pH in eluate from MC cemented solid was suppressed to 8–9. These results suggested that fly ash treated with BF slag mechanochemically is usable as cement material.

Key words: mechanochemical treatment, blast furnace slag, dioxins, heavy metals, cementation