

廃棄物溶融スラグ中鉛の溶出挙動と構造因子の関係解明に関する研究  
**Relationship between leaching behavior of lead and structural factor  
in waste melting slag**

高岡昌輝<sup>1</sup>, 倉田雅人<sup>2</sup>, 塩田憲司<sup>1</sup>, 藤森崇<sup>1</sup>, 滝本陽一<sup>1</sup>

Masaki Takaoka<sup>1</sup>, Masato Kurata<sup>2</sup>, Kenji Shiota<sup>1</sup>, Takashi Fujimori<sup>1</sup>, Youichi Takimoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科, <sup>2</sup>株式会社クボタ 環境リサイクルプロジェクトチーム

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Kyoto University, <sup>2</sup>Kubota corporation

溶融スラグのリサイクルに際して、スラグ中からの重金属、特に Pb の溶出は大きな問題である。本研究はスラグ中からの Pb の溶出特性、溶出機構を解明するのが目的であるが、今回のシンクロトンを用いた粉末 X 線回折分析では従来の実験装置では検出されなかった結晶のピークや良質な測定スペクトルを得ることが可能である。本実験では環告 46 号溶出試験での Pb 溶出濃度に差が現れた溶融雰囲気異なるサンプル、CaO 粒度異なるサンプルなどにおいて粉末 X 線回折分析を行い、溶出濃度変化の原因を調査した。

キーワード： 溶融スラグ、Pb、メタル、還元雰囲気、CaO 粒度

## 1 背景・研究目的

日本では、一般廃棄物の約 8 割を焼却処理により減容化してから埋め立てている。しかし、焼却灰に対する環境負荷の最小化とリサイクルの観点から、さらなる減容化と無害化が強く求められている。焼却灰中には、重金属類やダイオキシンなどの有害物質が含まれるため、これら廃棄物の減容化と無害化が同時に達成可能である溶融処理に注目が集まり、研究が行われている。さらに溶融後に出来るスラグは路盤材、インターロッキングブロック材、アスファルト骨材などに利用可能なため、リサイクルの観点からも溶融処理は注目され、平成 17 年には日本工業規格 (JIS) 化された。しかし、焼却灰組成、溶融条件、冷却条件などの違いがスラグ品質に影響を与え、同じ品質のスラグを安定して確保できないなどの問題点があり、有効利用は十分とは言えない。その 1 つの理由としてスラグ中重金属の溶出がある。スラグは他の焼却残渣に比べて安全であるが、特に Pb については他の重金属 (Cr、Cd、Hg など) と比べて環境基準値を超える場合が散見される。また過去に多くの研究がなされているが、不均一な焼却灰組成、溶融条件、冷却条件などが溶出特性に影響を与えるため、Pb の溶出に関して決定的な原因はわかっていない。そこで本研究ではスラグからの Pb 溶出特性および溶出機構を明らかにすることを目的とし、本実験では溶出濃度が異なるスラグサンプルにおいてスラグ中結晶構

造を測定・解析することにより、結晶構造・非結晶構造が Pb 溶出特性にどのような影響を及ぼすのかを調査した。

## 2 実験試料・方法

本実験は大きく以下の3つの実験によって溶出レベルの異なるサンプルを作成し、それぞれのスラグサンプルを粉砕しキャピラリー中に封入して、SR-XRD (BL19B2) による測定・解析を行った。

### 2-1 溶融雰囲気のスラグ構造に与える影響

Table1 に用いたサンプルを示す。2種類の模擬灰、O-5[SiO<sub>2</sub>+Pb(5wt%)], R-5[SiO<sub>2</sub>+Pb(5wt%)+炭素(3wt%)]は、1400°Cで1時間溶融した模擬スラグであり、そのうちR-5は炭素を混合することにより溶融雰囲気を還元雰囲気にし、雰囲気を变化させた。環告46号溶出試験での鉛の溶出濃度はO-5で0.026(mg/L)、R-5で0.5(mg/L)であり、雰囲気の違いが表れている。

Table1 実験1に用いたサンプル

試料名	模擬灰組成	溶融温度	溶融時間	溶融雰囲気	46号試験溶出濃度
O-5	ガラス混合物(Pb5wt%)	1400°C	1h	酸化(大気)	0.026mg/L
R-5	ガラス混合物(Pb5wt%)+炭素3%	1400°C	1h	酸化(大気)	0.5mg/L

### 2-2 CaO 粒度がスラグ構造に与える影響

Table2 に用いたサンプルを示す。2種類の模擬スラグを作成した。焼却灰の主成分である

Table2 実験2に用いたサンプル

試料名	CaO粒度	溶融温度	溶融時間	溶融雰囲気	46号試験溶出濃度	溶出液pH
CaO-0.05	0.05mm以下	1400°C	1h	酸化(大気)	0.26mg/L	10.71
CaO-2.8	2.8mm以下	1400°C	1h	酸化(大気)	40mg/L	12.85

CaOの粒度を变化させ、スラグ形成時のCaOの残留の影響を調査した。模擬灰組成は共にSiO<sub>2</sub>(44wt%)、CaO(33wt%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(13wt%)、PbO(10wt%)であり、環告46号溶出試験でのPbの溶出濃度はCaO-0.05で0.26(mg/L)、CaO-2.8で40(mg/L)であった。

### 2-3 Pb 溶出濃度が異なる実スラグの構造の違い

Table3 に用いたサンプルを示す。4種類の実プラントから採取したスラグを分析に供した。環告46号溶出試験でのPbの溶出濃度はSlag-0.005で<0.005(mg/L)、Slag-0.014で0.014(mg/L)、Slag-0.024で0.024(mg/L)、Slag-0.055で0.055(mg/L)であった。これらサンプルは同じ実溶融炉から採取したものであるが、採取時間が異なっている。

Table3 実験3に用いたサンプル

試料名	46号試験溶出濃度
Slag-0.005	<0.005mg/L
Slag-0.014	0.014mg/L
Slag-0.024	0.024mg/L
Slag-0.055	0.055mg/L

## 3 結果・考察

### 3-1 溶融雰囲気がスラグ構造に与える影響

O-5、R-5の測定スペクトルの結果をFig1に示す。還元雰囲気条件下ではPb(Lead)のピークが明確

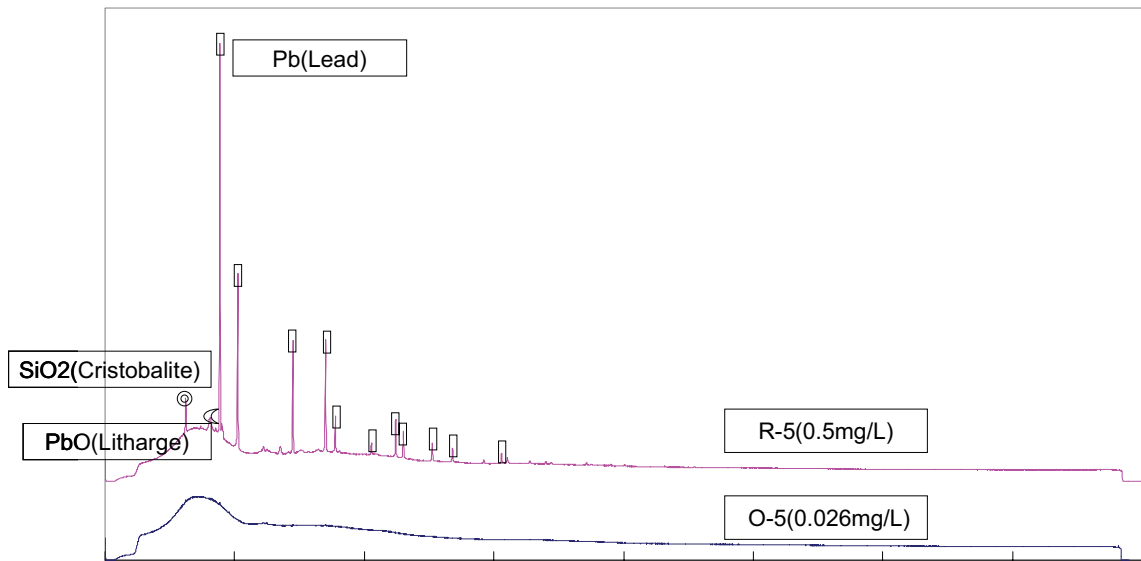


Fig1 溶融雰囲気を変化させた時のSR-XRD測定スペクトルの変化

に確認できた。還元雰囲気条件下では模擬灰中の Pb が還元されメタルの状態でスラグ中に含有されたものと考えられる。以前の 2007B 期 Pb-LIII XANES、EXAFS スペクトル測定時においても Pb 溶出濃度の高いサンプルにおいてメタルの Pb の存在が確認されており、今回の結果は以前の結果をより裏付けるものとなった。

### 3-2 CaO 粒度がスラグ構造に与える影響

CaO-0.05、CaO-2.8 の測定スペクトルの結果を Fig2 に示す。CaO-0.05 の測定では、ラボレベルの XRD では同定できなかった  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  (Pseudowollastonite) のピークが発見できた。2 サンプル共に  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  (Pseudowollastonite) のピークが確認できたが、CaO-2.8 では CaO(Calcium Oxide, Lime)も確認された。これは溶融時に粒度が大きいため溶融しきれず CaO のままスラグ中に残留したものであると考えられる。溶出試験では溶出液の pH が Pb の溶出濃度に大きく影響しており、CaO-2.8 ではアルカリ成分である Ca が多く溶出したことにより pH が上昇し、その結果 Pb 溶出濃度が大きくなったものと考えられる。なお Ca は CaO の状態では溶出試験時に非常に溶出しやすいことが

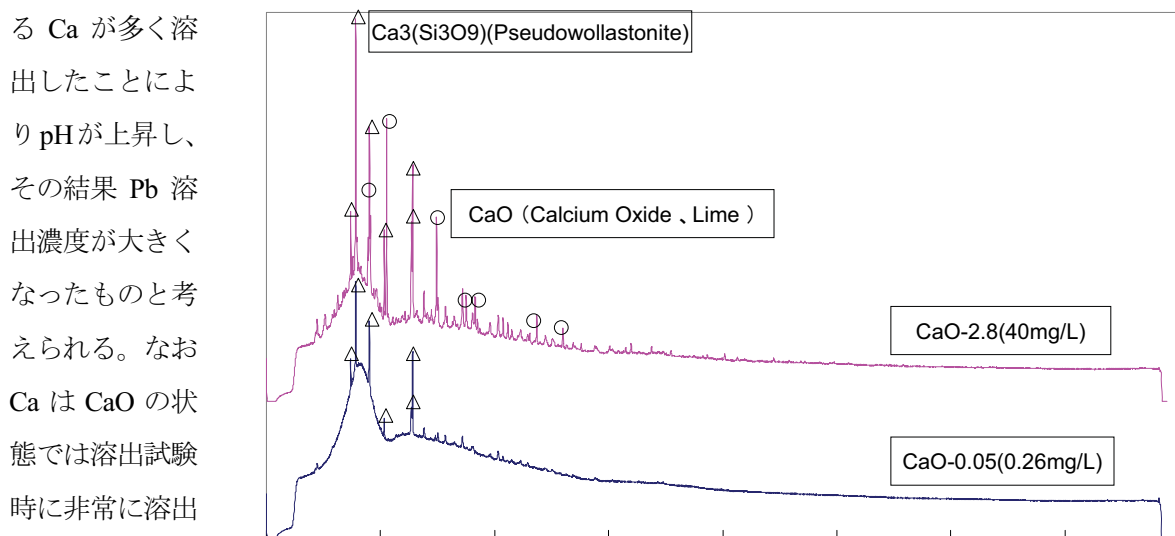


Fig2 模擬灰中のCaO粒度を変化させた時のSR-XRD測定スペクトルの変化

わかっている（模擬灰の状態での Ca の溶出濃度は 722mg/L であった）。

### 3-3 Pb 溶出濃度が異なる実スラグの構造の違い

Slag-0.005、Slag-0.014、Slag-0.024、Slag-0.055 の測定スペクトルの結果を Fig3 に示す。Pb を含んだ結晶のピークは確認されなかった。これは Pb の含有量が微量（実スラグにおいては 0.01~0.1%程度）である、非晶質な部分に Pb が含有されており結晶としての存在量が非常に少ないからであると考えられる。すべてのサンプルにおいて Fe(Iron)のピークが確認され、Slag-0.024 においては SiO<sub>2</sub> (Quartz、Cristobalite) のピークも確認された。しかし確認された主なピークのうちで Pb 溶出濃度に対応したピークの変化は見られなかった。

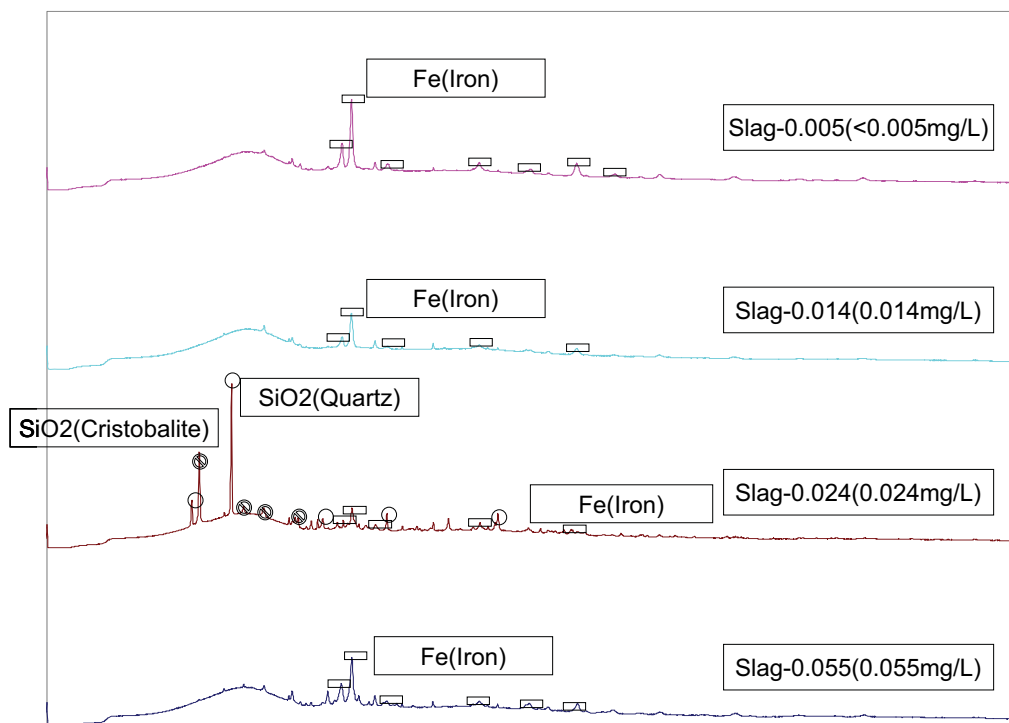


Fig3 同じ溶融炉で採取した、溶出濃度の異なるサンプルのSR-XRD測定スペクトルの変化

## 4 今後の課題

本実験では還元状態により生成したと考えられる Pb メタルの溶出濃度への影響、CaO 粒度が溶出濃度に与える影響を明らかにすることができた。しかし、実炉においてほぼ同条件であるにも関わらず、溶出濃度に大きな差が現れたことに関する理由を明らかにすることはできなかった。本実験で得られたスペクトルでは各サンプルのハローパターンに大きな差はなく、ハローパターンから非晶質構造の違いを明らかにすることは難しかった。今後はより良質なスペクトルを得る、微細なピークを同定する、非晶質部分の解析、新たなサンプルの測定などを行っていき、スラグからの Pb 溶出特性・溶出機構の解明に近づきたい。