

B-35

溶融過程におけるリンの挙動がスラグ品質に及ぼす影響

長岡技術科学大学 ○早川 義昌

同上 桃井 清至

同上 小松 俊哉

同上 姫野 修司

## 1. はじめに

都市ごみや下水汚泥の焼却灰の安定化・減容化を目的に溶融処理が実施され、その結果、生成されたスラグの有効利用の拡大が資源循環型社会への構築に重要である。これまで本研究室では、都市ごみ焼却灰からの溶融スラグの品質・環境安全性の向上を図る研究を行ってきたが、更なる拡大のため下水汚泥焼却灰溶融スラグの検討も必要である。都市ごみと下水汚泥の焼却灰組成の大きな違いとして、都市ごみ焼却灰に比べ、下水汚泥焼却灰には10～30%のリンが含まれている。よって、焼却灰中のリンの含有量がスラグ品質に影響を及ぼすと予想される。そこで本研究では、溶融処理において炉内雰囲気を変化させ、還元状態に変化させた場合、従来からのスラグ品質の指標である塩基度（CaO/SiO<sub>2</sub>）に加え、リンの含有量の変動がスラグの物理的強度特性、環境安全性に及ぼす影響について検討を行った。

## 2. 実験試料及び実験方法

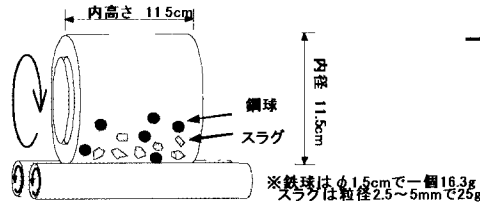
### 2.1 実験試料

実験試料は実焼却灰組成をもとに6成分を設定し、人工灰を作成した。表-1に人工灰組成を示す。表中のNo.0が実焼却灰をもとに設定した基本組成であり、これを参考に主成分（SiO<sub>2</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）と他の成分（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）の比を7:3とした。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（0.5～30.0wt%）を基準にして他の2成分を塩基度ごとに決定し、他の成分は全て一定とした。また、全ての組成に重金属の溶出特性を見るため、PbOを1wt%添加している。これらの人工灰を、1400℃で2時間溶融後、4℃/minで徐冷しスラグを作成した。炉内雰囲気を調整するため、酸化雰囲気を目的とした場合、炉内はそのままの状態にて調整は行わず、還元雰囲気の場合は、坩堝の周りに炭素（顆粒状）を敷き詰め電気炉を運転した。

### 2.2 実験方法

#### (1) スラグ強度

スラグの物理的強度特性には、ロサンゼルス試験機による粗骨材のすり減り試験方法（JIS A 1121）を実験室レベル（図-1）に改良した方法で行い、結晶構造の同定にはX線回折を用いた。



$$\text{すり減り減量}(\%) = \frac{W1 - W2}{W1} \times 100$$

W1: すり減り前の試料重量(約25g)

W2: すり減り後の試料重量(g)

すり減り試験条件  
ボールの径 15mm  
ボールの回転数 170rpm  
回転時間 10min

図-1 すり減り試験装置

表-1 人工灰組成比 [wt%]

| No | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | PbO | 塩基度  |
|----|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----|------|
| 0  | 36.6             | 13.4 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 6.8                           | 1.0 | 0.37 |
| 1  | 39.0             | 7.8  | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 10.0                          | 1.0 | 0.2  |
| 2  | 34.8             | 7.0  | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 15.0                          | 1.0 | 0.2  |
| 3  | 30.6             | 6.2  | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 20.0                          | 1.0 | 0.2  |
| 4  | 26.5             | 5.3  | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 25.0                          | 1.0 | 0.2  |
| 5  | 22.3             | 4.5  | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 30.0                          | 1.0 | 0.2  |
| 6  | 31.2             | 15.6 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 10.0                          | 1.0 | 0.5  |
| 7  | 27.8             | 14.0 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 15.0                          | 1.0 | 0.5  |
| 8  | 24.5             | 12.3 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 20.0                          | 1.0 | 0.5  |
| 9  | 21.2             | 10.6 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 25.0                          | 1.0 | 0.5  |
| 10 | 17.9             | 8.9  | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 30.0                          | 1.0 | 0.5  |
| 11 | 23.4             | 23.4 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 10.0                          | 1.0 | 1.0  |
| 12 | 20.9             | 20.9 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 15.0                          | 1.0 | 1.0  |
| 13 | 18.4             | 18.4 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 20.0                          | 1.0 | 1.0  |
| 14 | 15.9             | 15.9 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 25.0                          | 1.0 | 1.0  |
| 15 | 13.4             | 13.4 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 30.0                          | 1.0 | 1.0  |
| 16 | 18.7             | 28.1 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 10.0                          | 1.0 | 1.5  |
| 17 | 16.7             | 25.1 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 15.0                          | 1.0 | 1.5  |
| 18 | 14.7             | 22.1 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 20.0                          | 1.0 | 1.5  |
| 19 | 12.7             | 19.1 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 25.0                          | 1.0 | 1.5  |
| 20 | 10.7             | 16.1 | 15.3                           | 6.5                            | 1.9                             | 30.0                          | 1.0 | 1.5  |

表-2 溶出試験条件

|       |                       |
|-------|-----------------------|
| 溶出液pH | pH4固定                 |
| pH調整剤 | 0.5N-HNO <sub>3</sub> |
| スラグ粒径 | <125 μm               |
| スラグ重量 | 5g                    |
| 固液比   | 100                   |
| 攪拌時間  | 6時間                   |
| ろ紙口径  | 0.45 μm               |

## (2) 溶出試験

スラグの環境安全性には、表-2に示す条件でスラグからの金属類の溶出濃度を ICP で測定し、重金属による環境安全性を評価した。

## (3) リン固定化率

生成したスラグを粉砕後酸分解し、ICP によりリンの分析を行い、スラグへのリン固定化率を求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 スラグの物理的特性に及ぼす灰組成、雰囲気の影響

すり減り減量に及ぼす  $P_2O_5$  量の影響を図-2、3に示す。 $P_2O_5$  量が増加しても塩基度が高ければ、全体的にすり減り減量は低下し、そのばらつきも少なくなる傾向が見られた。すり減り減量の低下は塩基度の増加、すなわち  $CaO$  量が増加するほど、 $SiO_2$  の網目構造が破壊され、ガラスから鉍物組成に近いものになったためと思われる。低

塩基度側におけるすり減り減量のばらつきは、 $P_2O_5$  量の変動に起因しているものと考えられ、スラグの物理的特性には主成分に加え  $P_2O_5$  が大きく影響していると思われる。また、還元雰囲気で作成したスラグは酸化雰囲気で作成したスラグより、すり減り減量が若干低下した。これは還元雰囲気では、還元剤（炭素）添加により  $SiO_2$  の一部が炭素還元されて  $SiO_2$  ガスとして揮発し<sup>1)</sup>、 $SiO_2$  量の低下を招き、全体的にスラグ化後の塩基度が上昇しているものと考えられる。よって、同組成であっても酸化雰囲気で作成したスラグよりも還元雰囲気で作成したスラグの方が塩基度が高いため、すり減り減量は低下するものと思われる。

析出結晶構造の分類を用いてすり減り減量に及ぼす塩基度の影響を図-4に示す。塩基度が低い場合はアノサイト、リン含有量が多くなるとガラス質、塩基度が高い場合はゲーレナイト、リン含有量が高くなるとリン酸カルシウム結晶が出現した。ガラス質よりも結晶質の方が、また、結晶化が進行することで強度が増すが、それに加え、 $SiO_2$  のような単成分を主体とする結晶構造ではなく、 $Si$ 、 $Al$ 、 $Ca$ 、 $P$ 、 $O$  が複合結晶として析出している方がスラグの物理的強度の向上には有効と思われる。

### 3. 2 スラグの溶出特性に及ぼす灰組成、雰囲気の影響

$Pb$  溶出濃度に及ぼす  $P_2O_5$  量の影響を図-5、6に示す。酸化雰囲気に比べて還元雰囲気の方が  $Pb$  溶出濃度が低い結果となった。これは酸化雰囲気では  $PbO$  の多くが  $SiO_2$  と結合してスラグ中に残存しているが、還元雰囲気では  $Pb$  化合物の多くが鉛ガラスにならず、金属  $Pb$  に移行して揮発するためと思われる。これはスラグ中のリン固定化率を求めると同様な方法で、スラグ中の鉛固定化率を求めた結果からも確かめられた。従って、還元雰囲気の方が酸化雰囲気に比べ  $Pb$  の溶出が低い結果となったが、還元雰囲気の

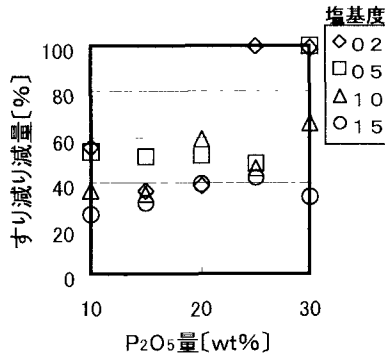


図-2 すり減り減量に及ぼす  $P_2O_5$  の影響  
〔酸化雰囲気〕

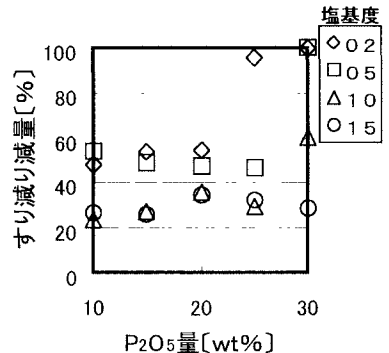


図-3 すり減り減量に及ぼす  $P_2O_5$  の影響  
〔還元雰囲気〕

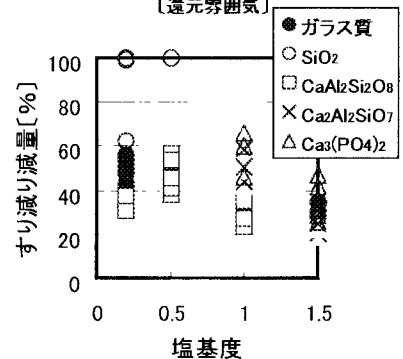


図-4 すり減り減量に及ぼす塩基度の影響

中では塩基度 1.5 の時が全体的に溶出濃度が高い。また、 $P_2O_5$  量が 15.0 wt % においては塩基度によらず Pb の溶出が高い結果となっている為、詳細な検討が必要である。尚、揮発した Pb は排ガス処理の過程で冷却固化され溶融飛灰として回収されるので問題ないと考えられる。

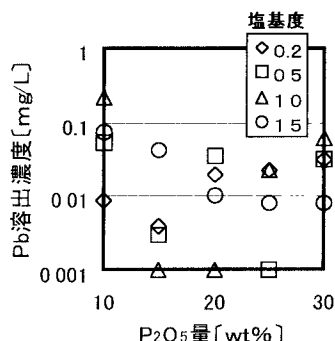


図-5 Pb溶出濃度に及ぼす $P_2O_5$ 量の影響  
〔酸化雰囲気〕

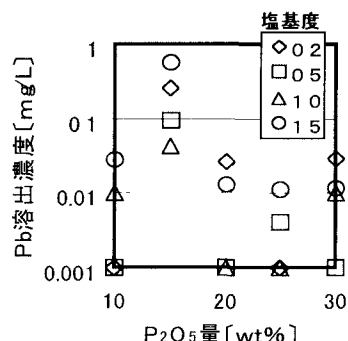


図-6 Pb溶出濃度に及ぼす $P_2O_5$ 量の影響  
〔還元雰囲気〕

### 3.3 リン固定化率に及ぼす 灰組成、雰囲気の影響

資源としてリンを回収するためには、リンの溶融過程での挙動把握が重要である。そこで、リン固定化率に及ぼす $P_2O_5$  量の影響を図-7、8に示す。 $P_2O_5$  量によらず、各雰囲気ともリン固定化率は、ほぼ一定であり、また塩基度 1.0 までにおいては、塩基度の増加に伴い、リン固定化率が上昇する傾向が見

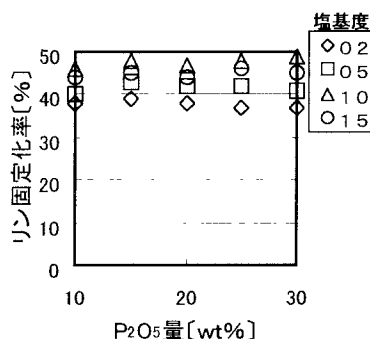


図-7 リン固定化率に及ぼす $P_2O_5$ 量の影響  
〔酸化雰囲気〕

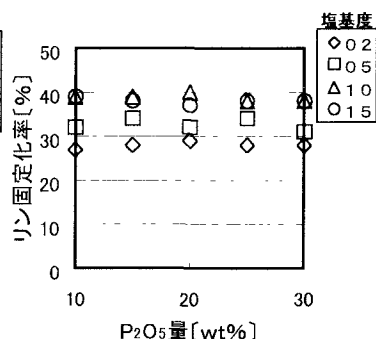


図-8 リン固定化率に及ぼす $P_2O_5$ 量の影響  
〔還元雰囲気〕

られた。これは塩基度の上昇、つまり  $CaO$  の増加に伴い、リンは揮発せずに  $Ca$  とリン酸カルシウム ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) を形成することにより、スラグ中で安定化しているためと考えられる。また、酸化雰囲気と比べ還元雰囲気の方がリン固定化率が低い結果となった。これは、還元雰囲気においては、P がメタルへ移行、また揮発性の高い物質であることからスラグ化に伴い、含有量が低下したためと思われる。

### 4. まとめ

- (1)  $P_2O_5$  量によらず、塩基度 1.5 であれば、すり減り減量を低く抑えることができ、特に還元雰囲気は顕著である。
  - (2) 生成したスラグは組成の違いによりガラス質、結晶質のスラグとなり、 $P_2O_5$  量が高い場合、塩基度 1.0 以上でリン酸カルシウム結晶を構成し、すり減り減量が低下する。
  - (3) 還元雰囲気は酸化雰囲気と比べ、鉛が揮発してスラグ中に残留していないので、Pb 溶出濃度が低い。
  - (4) 還元雰囲気は酸化雰囲気と比べ、リンがメタル側へ移行するため、リン固定化率が低い。
- 以上の結果から、 $P_2O_5$  量によらず、塩基度 1.0 の還元雰囲気で作成したスラグであれば、全体的にすり減り減量、Pb 溶出濃度も低く、品質、環境安全性の高いスラグが得られ、またリン固定化率も低下するため、資源としてリンを回収することも可能と考えられる。

### <参考文献>

- 1) 坂本浩一他：飛灰溶融時の重金属類の揮発挙動、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp778-781、1998