

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340069

研究課題名(和文) 廃棄物溶融スラグへのCa, Al還元物の高温溶解/スラグ安定化ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Dynamics of high-temperature dissolution and stabilization of Ca, Al reduced products into molten slag from municipal solid wastes

研究代表者

松田 仁樹 (Matsuda, Hitoki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80115633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では都市ごみ等の溶融処理過程で粘度調整剤として用いられ、ポップアウト現象の原因となる遊離CaOのCaO-SiO₂-Al₂O₃系溶融スラグへの溶解・安定化挙動の定量的把握を目的とした。この結果、スラグ成分(塩基度, MgO, FeO含有率), 溶解温度, CaO粒子径がCaO粒子の溶解速度に及ぼす影響を実験的に明らかにした。また, 溶融スラグへのCaO粒子の溶解速度式を決定し、遊離CaOの安定化時間の推算を可能とした。

研究成果の概要(英文)：For producing chemically stable slag from municipal solid wastes melting, this study dealt with kinetic study on the dissolution of free-CaO, which causes pop-out phenomena, into CaO-SiO₂-Al₂O₃ molten slag. The effects of slag compositions, melting temperature, and initial particle diameter of free-CaO on dissolution rate of CaO particle were experimentally investigated. The rate expression for the dissolution of CaO particles into molten slags derived from the film theory enabled to predict the time required for complete dissolution of free-CaO into molten slags.

研究分野：環境工学

キーワード：溶融スラグ カルシウム化合物 高温溶解 都市ごみ 溶融処理

1. 研究開始当初の背景

都市ごみの処理方法として溶融処理がある。溶融処理の利点としては、廃棄物の減容化による最終処分場の延命、ダイオキシンなどの有害有機物の無害化、溶融スラグの再利用が可能といった点が挙げられる。さらに溶融処理の最終残渣である溶融スラグの再利用先としては、道路用骨材、路盤材といったコンクリート二次製品も挙げられる。しかし、溶融スラグは JIS 規格 A5031 によって建築用コンクリート骨材としての使用が禁止されている。この理由として、溶融処理する際に粘度や塩基度の調整剤として投入される石灰石が十分に溶解せず、安定な複合酸化物を形成しないまま残存する遊離 CaO (f-CaO) の存在が挙げられる。遊離 CaO は空気中の二酸化炭素や水と反応して炭酸カルシウムや水酸化カルシウムを生成する際に、体積膨張をしてコンクリート表面の剥離やひび割れ(ポップアウト現象)を引き起こす。

このため、溶融スラグのコンクリート骨材としての有効利用に向けてはポップアウト現象を抑制することが極めて重要とされてきた。そして、この実現のためには遊離 CaO が溶融スラグ中に溶解、複合酸化物を形成して完全に消失・安定化する溶融処理条件を定量的に明らかにすることが不可欠との認識がなされていた。

2. 研究の目的

1. 研究開始当初の背景を踏まえ、本研究では都市ごみ等の溶融処理過程で粘度調整剤として用いる CaO(CaCO₃)の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系溶融スラグへの溶解挙動ならび溶解速度の定量的把握を目的とした。

上記目的を達成するため、本研究では市販の管状加熱炉を用いて、CaO 粒子径、溶融温度、塩基度などをパラメータとした CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系模擬溶融スラグ中への CaO 粒子の高温溶解挙動についての実験的検討を実施した。また、都市ごみ由来の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系溶融スラグの第四成分として想定される Mg, Fe が含まれる模擬スラグに対する CaO の溶解挙動についても検討を行った。さらに、模擬溶融スラグを用いた検討の妥当性を確認するために、実溶融炉から排出された溶融スラグへの CaO 粒子の溶解速度と模擬溶融スラグを用いた場合の実験結果の比較も実施した。そして、CaO 粒子の溶解がスラグ側の境膜での物質移動により律速されると仮定して立式される CaO の溶解速度式について、それぞれの実験結果に基づいて速度パラメータを決定し、CaO の溶解挙動の定量的把握を試みた。

以上の検討を通して、さまざまな条件で生成されたスラグに対する遊離 CaO の高温溶解挙動を網羅的、定量的に明らかにし、遊離 CaO が安定化する溶融処理条件を明らかにすることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

本実験では、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系溶融スラグへの CaO 粒子の溶解挙動に関する検討を行う際、模擬溶融スラグ試料の原料として CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgCO₃ それぞれの特級試薬(全て和光純薬工業(株))を用いた。表 1 に今回用いた模擬スラグ (Slag A~P) と実スラグ (Slag Q, R) の組成を示す。また、スラグに溶解させる CaO 粒子の出発物質として石灰石((株)矢橋工業)を用いた。なお、石灰石の模擬スラグへの添加量は、全ての条件において石灰石から生じる CaO が全スラグ重量の 5 wt%になる量とした。

表 1 実験に用いたスラグの性状

Slag	Sample composition [wt%]							Basicity	Initial particle size of calcite, $d_p=2r_0$ [μ m]	
	CaO particle	Molten slag								
		CaO		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO			Others
		CaCO ₃ Calcite	CaCO ₃ Powder							
A	5	35	40	20	0	0	0	1.0	0.3 - 0.355	
B	5	35	40	20	0	0	0	1.0	0.5 - 1.0	
C	5	35	40	20	0	0	0	1.0	2.0 - 2.36	
D	5	35	40	20	0	0	0	1.0	3.35 - 4.0	
E	5	25	50	20	0	0	0	0.6	2.0 - 2.36	
F	5	42	33	20	0	0	0	1.4	2.0 - 2.36	
G	5	30	35	30	0	0	0	1.0	2.0 - 2.36	
H	5	30	35	27.5	2.5	0	0	1.0	2.0 - 2.36	
I	5	30	35	25	5	0	0	1.0	2.0 - 2.36	
J	5	30	35	22.5	7.5	0	0	1.0	2.0 - 2.36	
K	5	30	35	20	10	0	0	1.0	2.0 - 2.36	
L	5	30	35	27.5	0	2.5	0	1.0	2.0 - 2.36	
M	5	30	35	25	0	5	0	1.0	2.0 - 2.36	
N	5	30	35	22.5	0	7.5	0	1.0	2.0 - 2.36	
O	5	30	35	20	0	10	0	1.0	2.0 - 2.36	
P	5	30	35	25	2.5	2.5	0	1.0	2.0 - 2.36	
Q	5	30	35	21	2.2	2.3	4.5	1.0	2.0 - 2.36	
R	5	30	35	21	5	1.8	2.2	1.0	2.0 - 2.36	

図 1 に、本実験で用いた加熱実験装置の概略図を示す。加熱実験装置は管状電気加熱炉((株)モトヤマ、MTR-430)にアルミナ製反応管((株)ニッカトー、50 mmOD×1000 mmL)が設置された構造となっている。

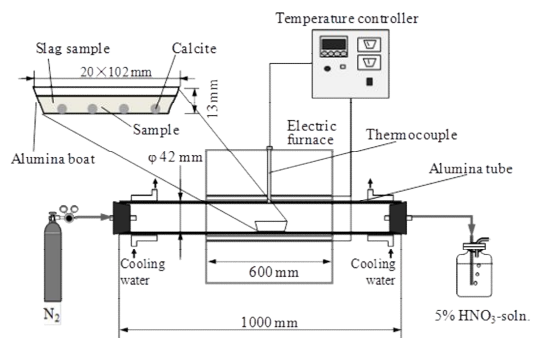


図 1 実験装置

実験では、スラグ融液となる試薬の混合物に石灰石を加えた実験試料をアルミナ製試料ポート(20 mmW×13 mmH×100 mmD)に 10.0 g 充填し、所定温度に保持された反応管中心部へすばやく挿入し、試料の加熱を行った。所定時間(5-60 分) 実験試料の加熱を行った後、アルミナポートを反応管中心部から

200 mm 離れた位置に移動させて 10 分保持することにより予冷を行った。さらにその後、反応管端部まで押し出して取り出した。なお、実験中を通して反応管には N_2 ガスを 600 mL/min で流通させて窒素雰囲気中に保持した。そして、取り出した試料をアルミナポートごとすべて粉碎し、エチレングリコール法により遊離 CaO の残存率を測定した。ここで、残存率は実験開始時にアルミナポート中に存在する CaO 量に対して、ある時間での未溶解 CaO の重量割合として定義した。

4. 研究成果

ここでは、本研究で得られた成果のうち、代表的なものを示す。

(1) 溶融スラグ中への CaO 粒子の高温溶解挙動

CaO 粒子の初期粒子径の影響

図 2 に、溶融温度 1748 K における遊離 CaO の残存率に及ぼす CaO 初期粒子径の影響を示す。なお、本実験では CaO と SiO_2 の重量比である塩基度は $40wt\%/40wt\%=1$ とした。

本図より、いずれのスラグにおいても溶解時間の増大に伴い CaO 粒子の残存率は単調減少していき、やがて 0 になる。この CaO 粒子の完全溶解に要する時間は $d_p=0.3\sim 0.355$, $0.5\sim 1.0$, $2.0\sim 2.36$, $3.35\sim 4.0$ mm でそれぞれ 15, 20, 60, 70 分となっており、CaO の粒子径が大きくなるほど完全溶解時間が長くなる、つまり完全溶解しにくくなることが示された。

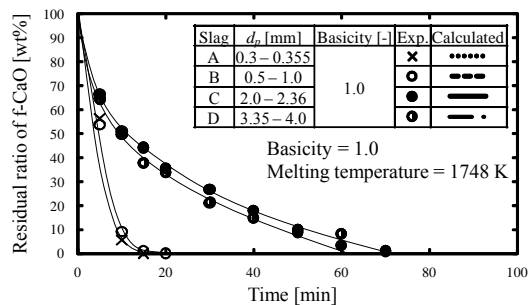


図 2 遊離 CaO の残存率の経時変化に及ぼす初期粒子径の影響

Mg, Fe 成分添加の影響

図 3 に溶融温度 1698 K における遊離 CaO の残存率に及ぼす MgO, FeO 含有率の影響を示す。

本図より、スラグ中に FeO を含有する場合、わずかな含有率の差によっても CaO 粒子の溶解速度は大きく変化し、FeO 含有率が増加するほど CaO 粒子の溶解速度は増大し、遊離 CaO が完全に消失するまでの時間が大幅に短縮されることが分かる。一方で、この傾向は Mg 成分を含む場合では確認されなかった。また、スラグ中に MgO と FeO を同量 (2.5wt%) 含む Slag L における遊離 CaO の残存率の経時変化は、FeO のみを 2.5 wt% 含む Slag H の結果と同様であることが分かった。以上より、

CaO- SiO_2 - Al_2O_3 系溶融スラグへの CaO 粒子の溶解速度は第四成分である FeO の影響を強く受けることが明らかになった。

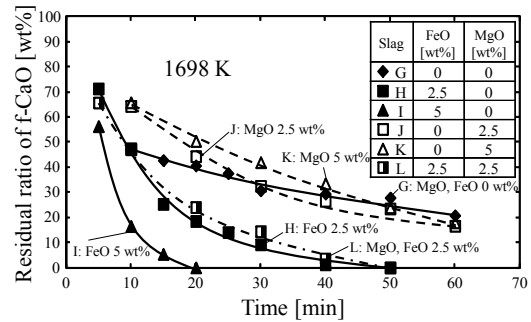


図 3 遊離 CaO の残存率の経時変化に及ぼす Mg, Fe 含有率の影響

スラグ溶融温度の影響

図 4 に、MgO あるいは FeO 含有率を 2.5 wt% として加熱温度を 1673-1723 K の範囲で変化させたときの遊離 CaO の残存率の経時変化を示す。なお、1673 K では MgO を 2.5 wt% 含む試料は溶融しなかったため、図中には示していない。

本図より、遊離 CaO 消失に要する時間は 1673 K で最も長く、1723 K で最も短くなっており、溶融温度が上昇するほど CaO の溶解速度が向上することが認められた。この原因は、溶融スラグ中での Ca^{2+} の拡散係数の増大によると推察される。溶融スラグ中での Ca^{2+} 拡散の温度依存性はアレニウスの式によって表現できると報告されていることから、溶解温度の上昇に伴い Ca^{2+} のスラグ中の物質移動速度が増加し、結果的に CaO 粒子の溶解速度が向上したものと考えられる。

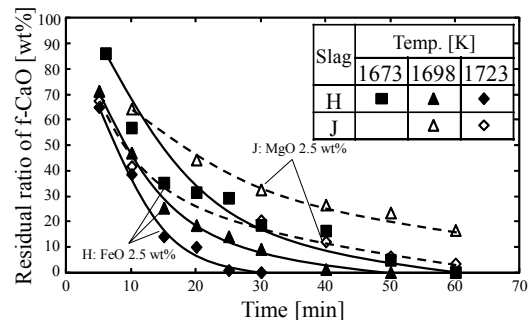


図 4 遊離 CaO の残存率の経時変化に及ぼす溶解温度の影響

(2) CaO 粒子の溶解速度の定量評価

CaO 粒子の溶解速度式の定式化

CaO 粒子のスラグへの溶解速度の定量的な評価にあたって、CaO 粒子の溶解がスラグ側の境膜での物質移動により律速されると仮定すると、以下の溶解速度式が導かれる。

$$1 - \left(\frac{W_{CaO}}{W_{CaO,i}} \right)^{1/3} = Kt, \quad K = \frac{k\Delta C}{r_0 \rho_{CaO}} \quad (1)$$

W_{CaO} [g]: 時間 t での CaO 含有量, $W_{CaO,i}$ [g]: 初期 CaO 含有量, K [1/s]: 総括溶解速度定数, k [m/s]: 見かけの溶解速度定数, C [g/m³]: 界面とスラグ中の CaO 濃度差, r_0 [m]: CaO 粒子の初期半径

式(1)に基づいて、溶解温度 1748 K における Slag A~F の実験結果から算出される残存率の関数 $1 - \lambda^{1/3}$ と時間 t の関係をプロットした結果を図 5 に示す。本図より、いずれの場合においても良好な直線関係が得られており、式(1)の適用性が確認された。そこで、直線の傾きとして総括溶解速度定数 K を算出し、さらに K に各物性値を代入することにより、見かけの溶解速度定数 k を求めた。なお、図 5 で見られた直線関係は他の実験条件でも確認されたことから、溶融スラグ中への CaO 粒子の溶解速度は幅広い条件で式(1)により表されることが示された。

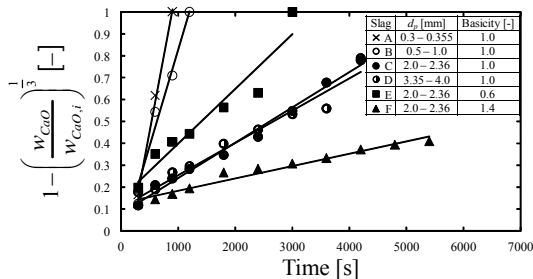


図 5 総括溶解速度定数 K の決定

図 6 に、図 2 の CaO の初期粒子径をパラメータとした実験結果について、総括溶解速度定数 K と見かけの溶解速度定数 k と初期粒子径の関係を示す。本図より、総括溶解速度定数 K は CaO 初期粒子径に対して反比例的に減少しているのに対して、見かけの溶解速度定数 k は初期粒子径によらずほぼ一定値となり、本実験条件では $k = 1.80 \times 10^{-6}$ m/s になることが示された。

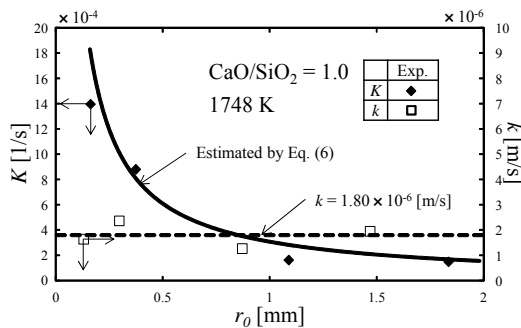


図 6 総括溶解速度定数 K 、見かけの溶解速度定数 k と CaO の初期粒子径の関係

図 7 に、見かけの溶解速度定数 k と FeO, MgO 含有率との関係を 1673~1723 K の各温度について示す。

本図より、CaO の見かけの溶解速度定数は加熱温度の上昇に伴い増加することが認められた。また、CaO の見かけの溶解速度定数は FeO 含有率の上昇に伴い増加する一方、MgO 含有率にはほとんど依存しないことを認めた。CaO の溶解においては CaO 粒子表面に生成する $2CaO \cdot SiO_2$ 被膜が溶解を阻害するとされている。しかし、CaO-FeO- SiO_2 系溶融スラグにおいては Fe 成分の含有率が高い場合、 $2CaO \cdot SiO_2$ 被膜の生成が不連続的になることが XMA (X-ray Micro Analysis) によって観察されている。以上の理由により、スラグ中に Fe が含まれると、 $2CaO \cdot SiO_2$ 被膜による CaO の溶解に対する阻害作用が小さくなり、CaO の溶解速度が増加したものと考えられる。

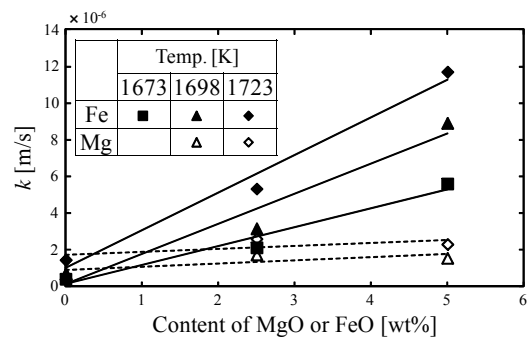


図 7 MgO, FeO 含有率に対する見かけの溶解速度定数 k の依存性

(3) 見かけの溶解速度定数 k の実スラグへの適用性

以上求めてきた模擬スラグへの CaO 粒子の溶解における見かけの溶解速度定数 k の妥当性を評価するため、実スラグに関する検討も行った。図 8 に実スラグ (Slag Q, R) を用いて 1723 K で CaO の溶解実験を行った際の遊離 CaO の残存率の経時変化を示す。図には模擬スラグ (Slag G~I) の実験結果に基づいた速度解析により算出した遊離 CaO の残存率の計算結果も示している。

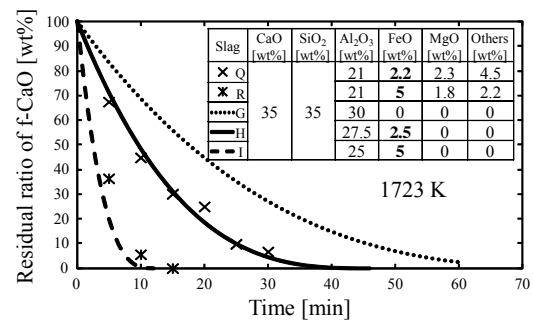


図 8 見かけの溶解速度定数 k の実スラグへの適用性

本図より、実スラグ Q (FeO: 2.2 wt%), R (FeO: 5wt%)の溶解曲線はそれぞれのFeO含有率にほぼ対応するSlag H, Iの計算結果と良好に一致している。

以上より、CaO-SiO₂-Al₂O₃系溶融スラグにおける遊離CaOの溶解速度はFeO含有率に大きく影響を受けること、遊離CaOの溶解時間を本速度モデルによって推測できることが示された。

以上、本研究を通して各種条件(スラグ組成、塩基度、溶融温度)で生成された溶融スラグ中へのCaO粒子の溶解速度挙動が網羅的に把握されるとともに、溶解速度が定量的に明らかにされた。これにより溶融スラグを建築用コンクリート骨材に適用する際の妨げとなっている遊離CaOの完全溶解・安定化条件の予測が可能となり、溶融スラグの利用用途拡大に果たす本研究のインパクトは大きいと考えられる。

今後の展望として、CaO粒子の溶解速度に及ぼすスラグ組成の影響、特に第四成分であるFeOの溶解速度向上効果について、理論的解明を進めていくことが、より汎用性高くCaO粒子の完全溶解・安定化条件の予測をする上で重要と考えられる。

<引用文献>

- K. C. Mills, Slag ATLAS, 2nd ed., p. 543 (1995)
M. Matsushima et al., Transactions ISIJ, 17, pp. 442-449 (1977)
F. Oeters et al., Archiv. Eisenhuttenw., 45, p. 575 (1974)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 7 件)

長野 泰久、窪田 光宏、松田 仁樹、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系スラグ融液へのCaO粒子の溶解特性、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月16日~2013年9月18日、岡山大学津島(東)キャンパス(岡山県・福岡市)

Yasuhisa Nagano, Mitsuhiro Kubota, Hitoki Matsuda, Dissolution Characteristics of CaO Particles into CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Molten Slag, International Symposium on EcoTopia Science 2013, December 13-15, 2013, Nagoya University, Nagoya, Japan

佐藤 大輔、長野 泰久、窪田 光宏、松田 仁樹、CaO粒子のCaO-Al₂O₃-SiO₂系溶融スラグへの溶解速度に及ぼすFe₂O₃の影響、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月17日~2014年9月19日、九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)

Yasuhisa Nagano, Daisuke Sato, Mitsuhiro Kubota, Hitoki Matsuda, Evaluation of Dissolution Rate of Calcium Oxide Particles into CaO-Al₂O₃-SiO₂ Molten Slags for Municipal Solid Wastes, 8th International Conference/Exhibition on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change, October 15-18, 2014, Hangzhou, China

佐藤 大輔、窪田 光宏、松田 仁樹、CaO粒子の溶融スラグへの溶解速度に及ぼすFe成分の影響の検討、第26回廃棄物資源循環学会研究発表会、2015年9月2日~2015年9月4日、九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)

佐藤 大輔、窪田 光宏、松田 仁樹、溶融スラグ中の遊離CaOの安定化挙動に及ぼすFe成分の影響、化学工学会第47回秋季大会、2015年9月9日~2015年9月11日、北海道大学札幌キャンパス(北海道・札幌市)

Daisuke Sato, Mitsuhiro Kubota, Hitoki Matsuda, Effects of Fe on The Rate of CaO Dissolution into CaO-FeO-SiO₂-Al₂O₃ Molten Slag, International Symposium on EcoTopia Science 2015, November 27-29, 2015, Nagoya University, Nagoya, Japan

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1)研究代表者

松田 仁樹(MATSUDA, Hitoki)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80115633

(2)研究分担者

窪田 光宏(KUBOTA, Mitsuhiro)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60345931