

平成21年 3月31日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760520  
 研究課題名（和文） 都市ゴミ焼却灰溶融固化体の材料特性におよぼす冷却処理条件の影響  
 研究課題名（英文） Effect of the Cooling Rate on the Material Properties of the Melt-Solidified Slag  
 研究代表者  
 佐野 浩行 (SANO HIROYUKI)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：50314050

研究成果の概要：都市ゴミ焼却灰の溶融固化処理において、一定速度の冷却条件を取上げ、固化体の鉛溶出特性に与える影響を検討した。試料には実固化体の組成を基にした模擬試料を使用した。冷却により結晶相が生成し、冷却速度が遅くなるにつれて結晶粒の粗大化が認められた。また、残留した非晶質部分に鉛が濃化する傾向が認められた。冷却速度により鉛溶出挙動が異なり、冷却速度は固化体組織だけでなく鉛溶出特性にも影響することが認められた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	0	1,700,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	330,000	3,130,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：都市ゴミ焼却灰，溶融固化処理，冷却速度，鉛溶出，結晶化，組成

## 1. 研究開始当初の背景

近年、急速に普及してきている都市ゴミ焼却灰の溶融固化処理では、溶融固化物の再利用が重要課題である。しかしながら、焼却灰が様々な組成を持つだけでなく、溶融処理方法も多種存在するため、溶融状態から固化体に至るまで種々の温度履歴があり、それらが固化体の結晶相や材料特性等の性状に大きく影響している。そのため、得られる固化体の品質が安定しないことから、再利用が進んでおらず、ほとんどが埋め立て処分されているのが現状である。

## 2. 研究の目的

溶融固化体を安定した品質で供給するためには、温度履歴と組成や材料特性との関係を見出し、これらの知見により、希望する品質の溶融固化体を得るには、“どのような組成”において“どのようなプロセス”で処理すれば良いか、という指針が必要となる。本研究では、都市ゴミ焼却灰の溶融固化処理において、溶融状態から固化体になるまでの様々な温度履歴のうち、一定速度で冷却する場合を取り上げ、それが固化体の材料特性（主に鉛溶出特性）に与える影響を検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 組成の選定と模擬試料の作製

実固化体を使用すると組成のムラが生じるため、本研究では模擬試料を作製して実験試料とした。そこでまず、都市ゴミ焼却灰をモデルとして、以下の観点から使用する模擬試料の組成について選定した。

①都市ゴミ熔融固化体の組成域の中でも特に点が密集している部分になるようにする。

②実験中の成分のズレが生じる場合もあるので、このときに初晶が劇的に変化するような主成分組成は避ける。

③主成分だけでなく、その他の成分も加え、全体として実際のスラグ組成に近づける。

④有害重金属の溶出挙動を調べるため、鉛成分については、挙動が明瞭になるように若干多めに設定する。

都市ゴミ焼却灰の主成分は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で構成されており、有害重金属では鉛が溶出の可能性が高く、また、実際の熔融処理において熔融温度や流動性の指標とされている塩基度 ( $=(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ ) は、文献等の調査から、概ね 0.3~1.2 の間に点在し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の割合は 10~30% の間となっていた。したがって、模擬焼却灰の主成分組成はこれらの範囲から代表的な組成を選定し、その他の成分として  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  を適宜配合させた。以上のように選定した組成をもとにあらかじめ市販の試薬を調合し十分混合させたものを、1723K にて熔融後、水冷することにより急冷凝固させ、これを模擬試料とした。

#### (2) 実験方法

作製した模擬試料を粉碎・攪拌し、実験試料とした。これにより試料の均一性の向上を図った。白金製の容器に模擬試料約 0.4g を充填し、アルミナ製の容器にセットした。これを予め 1723K に昇温しておいた電気抵抗炉に挿入して、15 分間保持し熔融させた後、プログラムにより決められた冷却速度で降温した。冷却速度は、0.5 K/min, 1 K/min, 2 K/min, 4 K/min, の 4 種類変化させた。冷却中の試料は、設定した種々の取り出し温度になった時点で白金容器ごと炉外に取り出し、空气中で放冷、凝固した。取り出し温度は、主成分  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系三元状態図において初晶 Gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) の晶出が予想される 1623K 以下の温度を上限として、結晶化が進む温度域を考慮した上で 773K を下限とした。具体的には、1573K, 1523K, 1473K, 1373K, 1273K, 1173K, 1073K, 973K, 873K, 及び 773K, とした。なお、4 K/min の冷却速度では、低温部において電気抵抗炉の温度調整が不可能なため、1573K~1473K の区間のみ調べた。取り出した後の試料は破碎した一部断片を

樹脂で硬化したのち、研磨を施して偏光顕微鏡による組織観察、EPMA 分析に供した。残りの部分は粉碎して乳鉢ですり潰し、X 線回折分析に供し、定性分析ならびに内標準法による定量分析を行った。なお、重金属の溶出試験を実施するには、ある程度試料の量が必要なため、アルミナ坩堝を用いて規模を大きくした実験を行い、後に述べる方法により溶出試験を行った。

#### (3) 分析方法

##### ① X 線内標準法

X 線回折を利用した内標準法により、結晶相の定量評価を行った。内標準法とは、分析試料と標準物質を一定混合比で混ぜ、X 線回折により得られたそれぞれのピーク強度比から、定量を行うもので、鉱物の結晶相の定量分析などによく利用される。この際、用いる標準物質は、被検成分の測定回折線の近くに強い回折線があり、しかも重ならないことが求められる。このことを考慮し、本研究では分析対象試料に対し、内部標準物質抜き X 線回折を行って定性分析した結果、 $\text{CaF}_2$  を標準物質に決定した。実験試料と  $\text{CaF}_2$  を 9:1 の質量比で混合し、再び乳鉢ですり潰して標準物質 10mass% を均質に含む試料を作製し、X 線回折分析により目的物質、標準物質の回折線 (それぞれ  $I_i$ ,  $I_s$  とする) を得た。その後、強度比  $I_i/I_s$  (以後、「結晶化度」と呼ぶ) を算出することにより、結晶相の増減を調べた。

##### ② 環境庁告示第 46 号準拠溶出試験

環境庁告示によれば、純水 500 ml 以上に対して液固比 10 となる量の試料を用いることになっており、大量の試料を必要とするため、本実験では環境庁告示 46 号準拠として純水 (pH 5.8~6.3) 30 ml で行った。破碎、粒径調整 (0.6~1.0 mm) した試料 3g を液固比 10 となるように 30 ml の純水に添加する。次に、常温、常圧にて振とう機 (振とう回数毎分 200 回、振とう幅 4~5 cm) を用いて、6 時間連続振とうさせる。その後、30 分間静置し、上澄み液を孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過して濾液を採取し、ICP 発光分光分析に供して溶出量を測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 模擬試料

模擬試料は X 線回折分析により、結晶相の無いガラス質であることを確認した。また、環境庁告示第 46 号準拠の溶出試験を実施したところ、粒径が細かいほど鉛溶出量が増加する傾向が見られた。これより、鉛の溶出が表面積に依存していることが分かった。また、組成分析を行ったところ、表 1 に示すように概ね目的組成の試料が作製できた。

表1 模擬試料の組成 (mass%)

成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
目的組成	36.4	36.4	18.2	2.0
模擬試料	36.1	35.8	18.7	2.2
	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
	2.0	2.0	2.0	1.0
	2.0	1.7	2.6	0.9

(2) 結晶化挙動

一定速度で冷却される溶融固化体が、冷却過程で起こしている組織変化の一例として、2 K/min で冷却された固化体を種々の温度で取り出し、外観観察、顕微鏡観察、XRD 結果から考察した。まず、1573 K から 1473 K にかけて、固化体外観が大きく変化することが確認された。1573 K で取り出した固化体は「透明感のある黒色」、1523 K では「表層部に透明感がなく茶色く変色しており、内部は依然透明感を残した黒色部分を含む状態」、1473 K 以下では「表層部から内部までくまなく透明感が無くなり全体が茶色く変色した状態」となっていた。顕微鏡組織においては、透明感のある外観を示した 1573 K の固化体は表面がすべて平滑となっており、図1に示す XRD の結果では全体がブロードした形となっていることから非晶質であることが分かった。1523 K では一部茶色く変色していた部分には結晶粒ができており、XRD においても初晶 Gehlenite (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) のピークを確認できた。その後 1473 K 以下では茶色く不透明な部分が広がるにつれ、顕微鏡では結晶粒も全体に分布し XRD のピーク強度も高くなった。すなわち、透明感の有無は、結晶質、非晶質の違いであることが分かった。

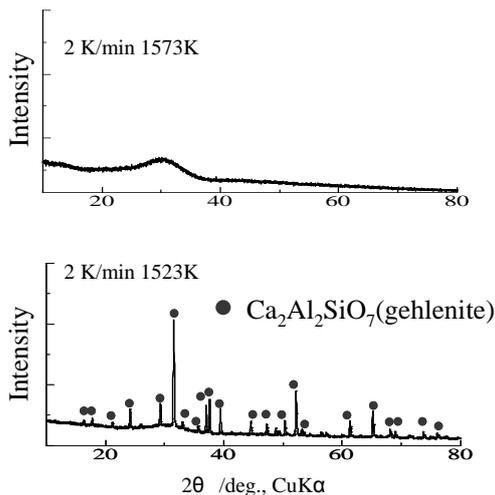


図1 XRD 分析結果 (冷却速度 2 K/min)

次に、冷却速度を 1~8 K/min と変化させ、常温まで徐冷を行った固化体の組織を図 2

に示す。冷却速度が遅い 1~2 K/min では表面から内部まで非常に大きい 40 μm 程度の結晶粒が分布していた。冷却速度が比較的速くなってくると、内部と表層部で結晶粒の大きさにばらつきが見え始め、4 K/min では内部に 15 μm 程度の細かい結晶組織、8 K/min に至っては表層部から内部までさらに細かい組織が分布しており、非晶質の部分も残っていた。非晶質部残存の理由として、結晶化が表層部から内部まで進行するのに十分な時間が足りなかったためだと考えられる。

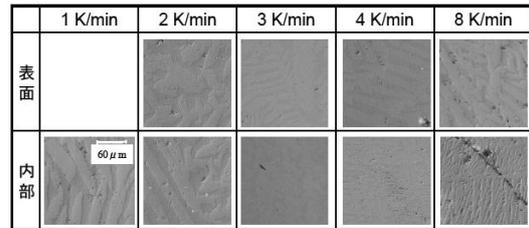


図2 固化体の組織

(3) 結晶相・非晶質相の成分及び鉛の挙動

2 K/min で冷却した試料に対し、主成分の Si, Ca, Al および Pb について EPMA 分析したところ、Si がより多く存在する部分、Al がより多く存在する部分に分かれており、表2に示すように Pb は Si が多い部分に存在することが分かった。Al が多い部分の組成は、初期組成に比べて Al 濃度が高くなっているの、XRD でも確認された Gehlenite 相と考えられる結晶相であり、Si が多い部分は残留した非晶質部であると考えられる。なお、Pb の濃化が進んでいる相は、他の降温速度で冷却した場合についても同様に非晶質部であった (表2参照)。

表2 各相中の PbO 濃度 (mass%)

	8 K/min	4 K/min	2 K/min	1 K/min
結晶相	0.51	0.19	0.09	0.02
非晶質	3.4	2.9	2.4	2.6

(4) 鉛溶出挙動

2 K/min で冷却中に種々の温度で急冷した試料に対し、環境庁告示第 46 号準拠の溶出試験を実施した結果を図3に示す。鉛の溶出濃度は試料中の PbO 濃度を意図的に多めに設定してあるため、基準値の 10 倍に近い 0.1 mg/kg 前後であった。取出温度ごとの溶出濃度には傾向が認められ、1523 K においては低い溶出濃度であったが、1498 K では急激に上がり、その後は約 0.1 mg/kg となった。これは、1523 K から 1473 K は初晶が試料全体に

晶出し始める温度域であるため、結晶化が進むとともに鉛の非晶質部への濃化が始まる。すなわち、1498 Kでは一部の鉛は新しくできた結晶相と非晶質相の界面に不安定に存在し、水に浸出しやすい状態であったため溶出濃度が高くなったと考えられる。1473 K以下の温度になると急激な結晶化は終了し、鉛の非晶質相中での拡散も進むため、溶出濃度は変わらずほぼ一定値を示したと考えられる。

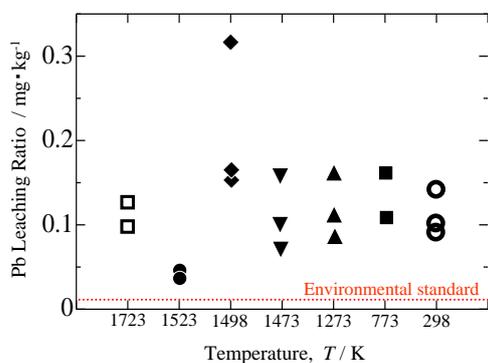


図3 溶出試験結果 (冷却速度 2 K/min)

#### (5) まとめ

冷却速度により、結晶組織を構成する結晶粒の大きさが変化し、冷却速度が遅くなると粗大な結晶粒が分布する組織となった。鉛は結晶化に伴って、ほぼ全量非晶質相へ残存することが分かった。また、固化体の結晶質部分と非晶質部分の成分は冷却速度によって異なっていたため、水に浸出される際の化学的耐久性が異なる可能性が見出せた。冷却速度によって鉛の溶出挙動が大きく異なるため、冷却速度というパラメーターが単に結晶組織だけでなく鉛の溶出挙動に大きく影響していることが確認された。

本研究において検討した組成は、実際の溶融固化体の組成範囲から考慮すると非常に限定されており、熱履歴についても限られている。また、副成分組成も固化体の結晶化挙動に大きく影響することが考えられる。溶融固化体の再資源化を促進するためには、各制御因子（組成・熱履歴）が品質に及ぼす影響を解明する必要がある。今後は、条件範囲をさらに拡張して検討を行っていくことで、制御因子と結晶化挙動の関連性、さらに、それらと固化体品質（機械的特性・重金属溶出特性）との関連性を解明していく必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計5件)

- ① 水谷守利, 佐野浩行, 立花俊裕, 藤澤敏

治: 都市ゴミ焼却灰溶融固化体の結晶化挙動に及ぼす熱処理と組成の影響, 資源素材 2008, 2008年10月9日, 仙台国際センター

- ② 後藤城吾, 佐野浩行, 酒井隆生, 藤澤敏治: 都市ゴミ焼却灰溶融固化体の鉛溶出挙動に与える熱履歴と組成の影響, 資源素材 2008, 2008年10月8日, 仙台国際センター
- ③ 水谷守利, 佐野浩行, 立花俊裕, 藤澤敏治: 都市ゴミ焼却灰溶融固化体の結晶化挙動に及ぼす熱処理と組成の影響, 平成20年度若手冶金エンジニア研究会, 2008年9月17日, トピー工業社員クラブ
- ④ 立花俊裕, 佐野浩行, 川口陽介, 藤澤敏治: 都市ゴミ焼却灰溶融固化体の結晶化挙動に及ぼす熱処理と組成の影響, 資源素材 2007, 2007年9月25日, 名古屋大学
- ⑤ 酒井隆生, 佐野浩行, 藤澤敏治: 都市ゴミ焼却灰溶融固化体からの鉛溶出挙動に及ぼす熱履歴の影響, 資源素材 2007, 2007年9月25日, 名古屋大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

佐野 浩行 (SANO HIROYUKI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 50314050