

論文 岩手・青森県境不法投棄物を溶融したスラグの骨材としての特性

佐々木 秀幸^{*1}・藤原 忠司^{*2}・小山田 哲也^{*3}・平野 高広^{*4}
菅原 龍江^{*4}・白藤 裕久^{*4}・八重樫 貴宗^{*4}

要旨：岩手・青森県境の不法投棄物の一部は、溶融処理でスラグ化されるが、不法投棄物の溶融例は少なく、得られたスラグの骨材としての特性を検討した例はほとんどない。本研究では、不法投棄物を3つの方式で溶融し、スラグの有害性と物性を明らかにした。その結果、スラグへの金属アルミニウムの残存、フッ素の溶出、密度の低い成分の含有等、通常の骨材では見られない問題が確認された。しかし、これらは適切な後処理や溶融条件の見直し等で改善でき、不法投棄物の溶融スラグを骨材として利用できる可能性は高いと考えられた。

キーワード：不法投棄物，溶融，スラグ，骨材，有害性，密度，モルタル膨張

1. はじめに

青森県田子町と岩手県二戸市に跨る27万m²の土地に、87.6万m³と推定される産業廃棄物が不法投棄された。この不法投棄物を減容化および無害化する方法として溶融処理が検討され、一部実施されている。溶融すればスラグが発生し、その有効活用が、今後の重要な課題となる。

一般廃棄物を溶融したスラグの場合、コンクリート用骨材として利用できるとの報告が多く、その品質は、溶融方式によって異なることも明らかにされている¹⁾。一方、下水汚泥以外の産業廃棄物に関しては、スラグを骨材として適用している例が少なく、不法投棄物ともなれば、香川県豊島の例があるに過ぎない²⁾。

豊島のスラグの場合、土壤に含まれる花崗岩がアルカリ骨材反応を引き起こしたり³⁾、有害金属が基準を超過して溶出する可能性がある⁴⁾と報告されている。岩手・青森県境不法投棄物についても、有害物が含まれ、隠蔽のため土が被せられていることもあり、豊島と同様の問題が発生する恐れを否定できない。さらには、本例特有の問題が発生する可能性もあり、スラグを骨材として利用するには、十分な吟味を要する。

一般廃棄物と同様に、不法投棄物の場合も、

溶融方式によって、骨材としてのスラグの品質が異なると推察される。本研究では、岩手県側の不法投棄物を3つの溶融方式で処理し、得られたスラグの骨材としての品質を比較検討することで、スラグの有効利用に向けた基礎資料を得ようとした。

2. 実験概要

2.1 対象とする不法投棄物

ボーリング調査のコア等を用い、62地点の廃棄物試料の、焼却および溶融の観点から必要な諸特性を調べた。それらは、廃棄物の水分、焼却時の低位発熱量と焼却によって発生する灰分および溶融時の溶流点などである。得られた分析結果から、平均的な特性を示す地点を選定し、その廃棄物を溶融試験試料とした。

2.2 溶融処理

焼却・溶融処理には、実機を用いることとし、方式の異なる3つの廃棄物処理施設を選定した。表-1に、各施設が有する溶融炉の概要と溶融試験に供した不法投棄物の量を示す。

A社は、ストーカー式併用ロータリーキルンで焼却する。この際、質量で溶融試験試料の1.5倍の廃プラスチックを助燃剤とし、燃焼温度は

*1 岩手県環境保健研究センター 企画情報部 (正会員)

*2 岩手大学 工学部建設環境工学科教授 工博 (正会員)

*3 岩手大学 工学部建設環境工学科助教 博士 (工学) (正会員)

*4 岩手県工業技術センター 環境技術部

850℃以上を保持した。焼却によって発生する焼却灰（主灰）と、排ガス処理過程で得られる飛灰を混合して、回転式表面溶融炉で溶融した。溶融助剤として石灰石(CaCO₃)を混合しており、混合比は焼却灰:飛灰:石灰石=65:25:10とした。

B社は、廃棄物を直接ガス化して溶融するシャフト式ガス化溶融方式である。一般廃棄物に質量で10%の溶融試験試料を混合して溶融した。溶融助剤として石灰石を加えており、混合比は焼却対象物:石灰石=96:4である。

C社では、A社の焼却施設で発生した主灰を、抵抗式電気溶融炉で溶融した。溶融助剤としてホタテ貝殻(CaCO₃)とドロマイト(CaMg(CO₃)₂)を添加した。混合比は焼却灰:ホタテ貝殻:ドロマイト=76:13:11とした。

A社およびB社では、溶融物を水冷するため、熱衝撃によってスラグが粉碎され、砂状のスラグとなる。A社の場合、これを磨砕して、細骨材としての利用を検討する。B社では、磨砕の加工を施していない。C社では、保温性の鋳型に流し込んで徐冷させるため、塊状のスラグが得られる。破碎およびふるい分けによって、寸法上は粗骨材にも細骨材にもなる。

なお、ここでは詳述しないが、焼却および溶融時の排ガス測定を行っており、いずれの施設でも、規制値を超える有害ガスは発生せず、安全に焼却・溶融処理できることを確認している。

2.3 安全性評価

溶融試験試料とその焼却灰および溶融スラグについて、環境庁告示第46号に基づいた溶出試験および第19号に基づいた含有試験を行い、土壤環境基準および土壤含有基準と比較して、安全性を評価した。また、ダイオキシン類の含有量については、ダイオキシン類に係る土壤調査測定マニュアル（環境省平成12年）に基づいて測定を行い評価した。

2.4 骨材の物性

一般のコンクリート用骨材と同様の物性試験を行い、溶融スラグの骨材としての品質を確認した。現状では、産業廃棄物を溶融処理したスラグのコンクリート用骨材としての規格はない。そこで、コンクリート用砕砂の日本工業規格(JIS A 5005)および「一般廃棄物、下水汚泥等の溶融固化物を用いたコンクリート用細骨材の標準情報(TR A 0016)」等と比較し、品質を判断した。

3. 実験結果

3.1 不法投棄物の分析

岩手県側62地点の不法投棄物および溶融試験試料の分析結果を表-2に示す。項目は、すべて焼却あるいは溶融特性に関わる。

各項目とも、最大値と最小値は、平均値から大きくかけ離れ、場所によって、焼却・溶融特性が著しく異なった。総体的に、水分が多く、

表-1 溶融炉の概要

社名	溶融方式	処理能力	熱源	溶融温度(℃)	対象物	助剤	冷却方式	用途	加工方法	溶融試験用廃棄物量(t)
A社	表面溶融	18t/日	重油	1300~1400	主灰 飛灰	石灰石	水冷	細骨材	磨砕	19.5
B社	シャフト式 直接ガス化溶融	50t/日	コークス	1700~1800	廃棄物	石灰石	水冷	細骨材	なし	4.4
C社	電気抵抗	50t/日	電気	1400~1500	主灰	ホタテ貝殻 ドロマイト	徐冷	粗骨材 細骨材	破碎 ふるい分け	57.2

表-2 不法投棄物および溶融試験試料の分析結果

試料	水分(%)	灰分(%)	可燃分(%)	低位発熱量(kJ/kg) ※1	溶流点(℃) ※2	灰分中の成分(%)							
						SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	
ボーリング コア (試料数62)	平均値	40.2	46.0	13.9	1315	1299	40.27	8.72	18.41	10.99	1.36	0.34	2.17
	最大値	57.9	80.9	38.1	14142	>1700	60.45	42.22	72.80	32.26	20.77	2.35	14.07
	最小値	16.9	13.7	0.0	-1349	1158	0.14	0.12	1.83	0.21	0.00	0.00	0.29
溶融試験試料	49.4	34.6	16.0	799	1302	40.05	10.27	17.63	13.32	1.79	0.94	2.42	

※1 焼却における熱効率計算に使われる発熱量で、熱量計で測定される発熱量から、水蒸気分の蒸発熱を引いた発熱量
 ※2 ISO 5401に定められた灰の溶融特性を表す温度で灰が溶けて流動する温度をいう

低位発熱量は低いいため、焼却しにくく、多くの場合、焼却には補助燃料が必要になると考えられる。また、灰分が多く、両県の不法投棄物の全てを熔融すると仮定すると、40万トンものスラグが発生すると推定される。溶流点はおしなべて高く、熔融にも助剤が必要となる。

熔融試験試料は、全試料の平均値に比べて、水分が若干多く、灰分が少なくなっているが、熔融処理で重要な溶流点は平均値にほぼ等しく、化学成分も平均値に近い。

3.2 安全性評価

熔融試験試料とその焼却灰および熔融スラグの溶出試験と含有試験の結果を表-3に示す。以降、基準を超過した項目は網掛け表示とした。

溶出試験では、熔融試験試料から、基準を超過するフッ素やホウ素の溶出が認められ、焼却灰でも同様な結果となった。含有試験の場合、熔融試験試料では、鉛とフッ素が、焼却灰では、フッ素が基準値を超えた。熔融試験試料は有害物と判定され、これを焼却しても、安全性には問題が残る。

熔融スラグに着目すれば、カドミウム、ヒ素および鉛などの溶出量や含有量は、熔融試験試料や焼却灰に比べ、おしなべて小さな値となった。これらは、熔融温度以下で蒸発し⁵⁾、飛灰へと移行するため、スラグ中に残留する量はわず

かであると考えられる。これに対し、蒸発温度の高いフッ素とホウ素は、スラグ中に比較的多く含まれる⁶⁾。

スラグの場合、基準値を超えるのは、溶出試験におけるC社のフッ素のみであり、これを除けば、スラグとすることにより、無害化を図れるといえる。C社のスラグについてはフッ素の溶出を抑制する何らかの対応を要する。

ダイオキシン類の含有量を表-4に示す。熔融試験試料およびその焼却灰には、600pg-TEQ/gほどのダイオキシン類が含まれているが、スラグ中にはほとんど存在せず、熔融処理がダイオキシンの分解に有効であることが確認された。

3.3 骨材の物性

骨材試験結果を表-5に、細骨材の粒度曲線を図-1に示す。粒度分布に関しては、急冷スラグであるA社とB社の細骨材が粗めとなっている。コンクリート用細骨材として用いる場合、他の細骨材との混合使用が想定され、その際には、細かめの細骨材と組み合わせる必要がある。C社の細骨材には、中間粒度が少なく、組み合わせの際の留意点となる。

JIS規格およびTR標準情報で基準が設けられている密度や吸水率などの項目に関しては、ほとんど問題が見られないが、中には、基準を外

表-3 熔融試験試料、焼却灰およびスラグの溶出・含有試験結果

	試料	Cd	Cr ⁶⁺	As	T-Hg	Se	Pb	F	B
溶出試験 (mg/l)	熔融試験試料	0.005	<0.02	0.007	<0.0005	<0.002	<0.005	5.6	3.8
	焼却灰	<0.005	<0.02	<0.005	<0.0005	<0.002	<0.005	1.5	1.6
	A社スラグ	<0.005	<0.02	<0.005	<0.0005	<0.002	<0.005	0.04	0.15
	B社スラグ	<0.005	<0.02	<0.005	<0.0005	<0.002	<0.005	0.15	<0.1
	C社スラグ	<0.005	<0.02	<0.005	<0.0005	<0.002	<0.005	1.1	<0.1
	環境基準値	≦0.01	≦0.05	≦0.01	≦0.0005	≦0.01	≦0.01	≦0.8	≦1
含有試験 (mg/kg)	熔融試験試料	3.3	<0.7	1.4	<0.1	0.10	460	13000	120
	焼却灰	<0.1	<0.7	1.2	<0.2	<0.1	1.5	7000	83
	A社スラグ	<0.1	<0.7	<0.1	<0.2	<0.1	6.9	1400	350
	B社スラグ	<0.1	<0.7	<0.1	<0.2	<0.1	<5	430	350
	C社スラグ	0.16	<0.7	<0.1	<0.2	0.11	1.5	1100	770
	含有基準値	≦150	≦250	≦150	≦15	≦150	≦150	≦4000	≦4000

表-4 熔融試験試料、焼却灰およびスラグのダイオキシン類含有量

熔融試験試料	焼却灰	A社スラグ	B社スラグ	C社スラグ	含有基準値(pg-TEQ/g)
590	640	62	0.45	22	≦1000

表-5 溶融スラグの骨材試験結果

試験項目	A社 スラグ	B社 スラグ	C社スラグ		JIS A5005等	TR A0016
			細骨材	粗骨材		
表乾密度 (g/cm ³)	2.76	2.77	2.94	2.92	-	-
絶乾密度 (g/cm ³)	2.75	2.70	2.68	2.89	≥2.5	≥2.5
粗粒率	3.22	3.12	3.28	7.48	-	-
吸水率 (%)	0.20	2.47	1.08	1.21	≤3.0	≤3.0
安定性 (%)	1.1	1.4	0.3	0.5	≤10	≤10
微粒分量 (%)	1.2	1.1	4.6	0.13	≤7	≤7
単位容積質量 (kg/l)	1.47	1.50	1.64	1.68	-	-
実積率 (%)	53	56	61	58	-	-
すりへり減量 (%)	-	-	-	26	≤40	-
アルカリ シリカ反応	Rc (mmol/l)	76	52	65	Rc>Sc	-
	Sc (mmol/l)	25	3	10		
密度1.95(g/cm ³)の液体に浮く粒子 (%)	0.0	1.8	0.0	-	-	-
酸化カルシウム(CaOとして) (%)	28.20	30.92	28.61	-	-	≤45
全硫黄 (Sとして) (%)	0.30	0.20	0.20	-	-	≤2.0
三酸化硫黄(SO ₃ として) (%)	検出せず	検出せず	0.30	-	-	≤0.5
金属鉄(Feとして) (%)	0.32	0.32	0.53	-	-	≤1.0
塩化物量(NaClとして) (%)	検出せず	検出せず	0.29	-	-	≤0.04
モルタルの膨張率 (%)	4.4	-1.6	-1.0	-	-	≤2.0

れるものがあった。

ひとつは、C社の塩化物量である。A社とB社の場合は、水砕処理工程で水に接するため塩化物は除去されるが、C社は徐冷方式であるため、水と接する工程がなく、飛灰に移行し切れなかった塩化物が残存していると推察される。

破砕したスラグを水洗処理すれば、塩化物を低減できる可能性があると考え、簡単な処理を施してみたところ、塩化物量は0.01%となり、基準を満たした。実用上、この問題は、無理なく解決できるといえる。

ふたつめは、A社のモルタル膨張率であり、基準の倍程度の膨張率を示す。この問題を解決しない限り、A社のスラグは使用不可能となる。

基準はないものの、B社のスラグでは、密度1.95g/cm³の液体に浮く粒子の割合の大きいことが、懸念される。実用に供するためには、この問題の解決も必要となる。

なお、アルカリシリカ反応はどのスラグも無害と判定されており、豊島のような懸念³⁾はない。

4. 問題点の解決方法

4.1 フッ素の溶出 (C社)

C社のスラグの溶出試験で、土壤環境基準を

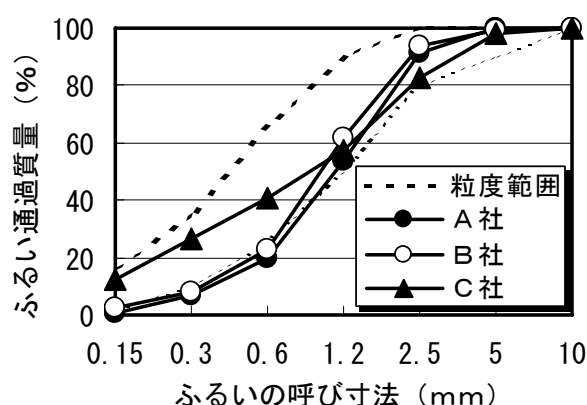


図-1 スラグ細骨材の粒度曲線

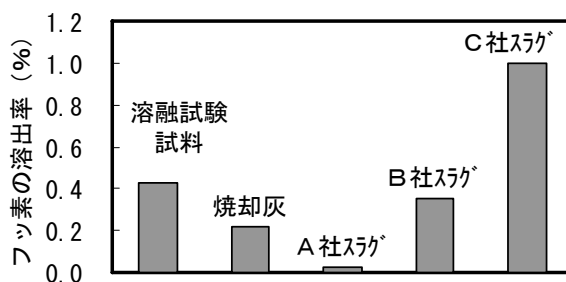


図-2 フッ素の溶出率

超過するフッ素の溶出が認められた。水への溶け易さを比較するために、溶出量/含有量を水へのフッ素の溶出率とし、図-2に示した。溶出率は、C社のスラグのみが、溶融試験試料を上回る高い値になっている。このことから、C社のスラグは、フッ素が溶出しやすい形態であ

ると考えられる。C社のスラグは、A社およびB社と異なり、徐冷方式のため結晶化している。これが溶出率の高さに関連している可能性がある。そこで、電気炉を用いてC社のスラグを1400℃で再溶融し、冷却速度を変えて徐冷する実験を行い、スラグのフッ素の溶出量を求めるとともに、結晶化度をX線回折装置で測定した。結果を図-3に示す。

溶出量は、冷却速度3℃/min付近を境に急激に減少している。3℃/min以上の速度で冷却したスラグのフッ素溶出量は、水冷スラグとほとんど変わらず、3℃/min以上の速度で冷却することで、フッ素の溶出を抑えることが可能となる。

結晶化度を、X線回折の総積分強度で表した。5℃/minまでの冷却では総積分強度は一定で、結晶化度は変わらない。10℃/minで冷却すると若干総積分強度が小さくなり、水冷スラグではガラス質となり、回折線は観測されない。

この実験結果により、C社のスラグの場合、フッ素の溶出を抑えて、かつ結晶が十分に成長する最適な冷却条件は3℃~5℃/minであると考えられ、実際の冷却でも、この点に留意すれば、フッ素溶出の問題は解決できると期待される。

4.2 モルタルの膨張（A社）

TR A 0016に基づいてモルタルの膨張試験を行ったところ、A社のスラグが基準を超える膨張率を示した。

写真-1は、試験後のモルタルである。表面に発泡によると思われる孔が見受けられ、この内部には、白色の物質が存在していた。分析の結果、その物質は、金属アルミニウムで、泡はモルタル中の水酸化カルシウムと反応して発生した水素ガスによることが判明した。

溶融試験試料には、0.2%程の金属アルミニウムが含まれている。A社のスラグにも、同じく0.2%程の金属アルミニウムが含まれており、この溶融処理では、金属アルミニウムが十分に酸化されず、そのまま残存する割合が高いと推察された。酸化されていれば、発泡の恐れはない。

酸化の程度には、溶融時間が関わると思われ

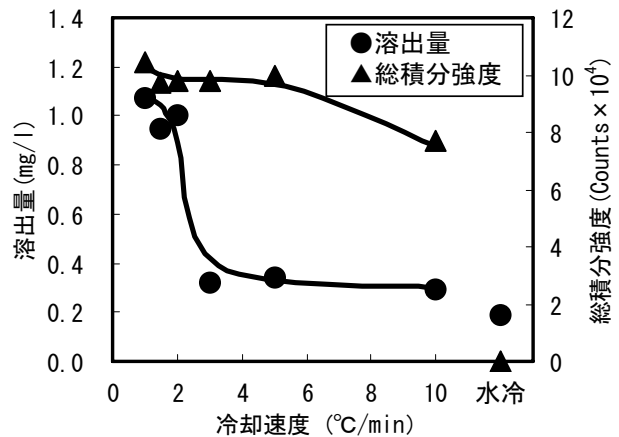


図-3 スラグ冷却速度とフッ素溶出量および総積分強度の関係

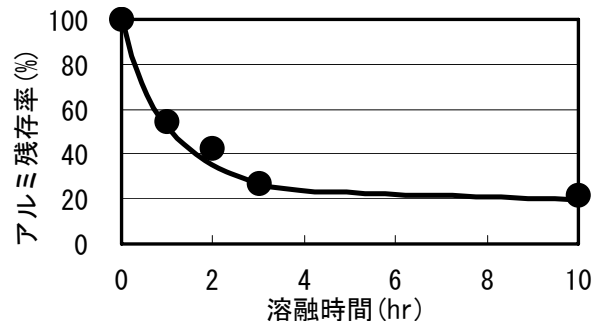


図-4 溶融時間とアルミニウム残存率

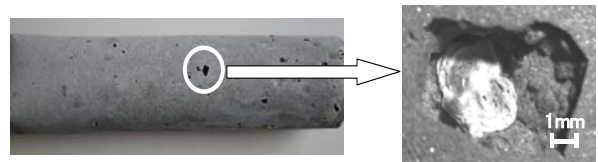


写真-1 金属アルミニウムによる発泡

る。そこで、膨張しないスラグに対して10wt%の粒状金属アルミニウム2gを加えて、電気炉中で1400℃まで加熱し、溶流点以上に保持された時間を溶融時間として、金属アルミニウムの残存率の関係を調べた。結果を図-4に示す。

溶融時間が長くなるほど、残存する金属アルミニウムが減少する。A社の場合、溶融した試料が、自然落下して水砕処理されるため、溶融時間が比較的短い。そのため、金属アルミニウムが残存することになる。他の溶融方式は、溶融時間を長くすることが可能であるが、A社は構造的に困難である。発泡は、金属アルミニウムとセメント中のアルカリ成分の反応による。この反応を、骨材としての使用前に済ませてお

けば、発泡の懸念は消える。この考えのもと、A社のプラントに消石灰の水溶液をスラグに噴霧するシャワーを設け、アルカリ処理することにした。処理したスラグを用いたモルタルの膨張率は-0.33%になったため、アルカリで事前処理を行うことの有効性が確認された。

4.3 低密度の粒子（B社）

B社のスラグには、密度 1.95 g/cm^3 の液体に浮く粒子が比較的多く含まれている。低減方法として、ハンマークラッシャーによる破碎処理の効果を検討した。

結果を図-5に示すが、回転数が高いほど、衝撃による破碎効率が高いため、軽い粒子の割合が減少しており、一定の効果が認められる。軽い粒子が多かった原因としては、熔融処理の際、熔融温度低下を懸念して通常よりコークス量を30%多くしたことが考えられ、スラグ温度が高くなって、窒素などの雰囲気ガスの一部がスラグ中へ巻き込まれたためと思われる。

5. まとめ

岩手・青森県境の不法投棄物を3つの熔融炉でスラグ化し、骨材としての特性を明らかにしたところ、いずれの熔融方式にも、それぞれに特有の問題点が見受けられたため、その解決策を検討した。具体的には、以下のとおりである。

- (1) 徐冷方式によってスラグを結晶化させる場合、フッ素の溶出量が基準を上回る。この問題は、スラグの冷却速度を $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度に早めることで解決できる。
 - (2) 直接ガス化熔融炉の場合、コークス量によっては、スラグ中に吸水率が高く、密度の低い粒子が混在するが、破碎処理によって低減は可能である。
 - (3) 滞留時間が短い熔融方式では、スラグ中に金属アルミニウムが残存し、モルタルの膨張を引き起こす恐れがある。この問題は、骨材使用前に、アルカリ処理することで解決できる。
- これらの問題が解決されれば、他の特性に問題はみられず、対象としたいずれの熔融方式で

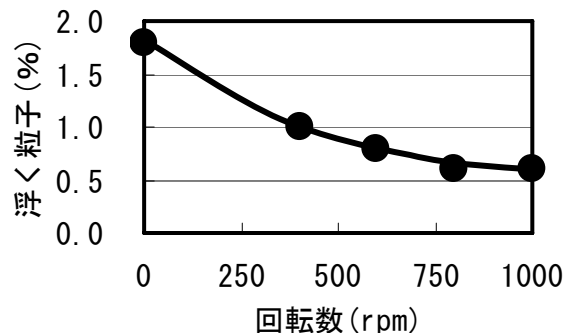


図-5 クラッシャー回転数と密度 $1.95 \text{ (g/cm}^3)$ の液体に浮く粒子の関係

生成されるスラグでも、骨材としての適用の可能性が高いと考えられる。ただし、実用化にあたっては、スラグを用いたコンクリートの特性把握が必要となる。不法投棄物の焼却・熔融特性は、場所によって大きく異なり、生成されるスラグの品質も変動すると予想されることから、これへの対処も、今後の課題である。

参考文献

- 1) 北辻政文, 藤居宏一: ごみ熔融スラグを細骨材として用いたいコンクリートの性質のコ, 農業土木学会論文集, No.200, pp.59-67, 1999.4
- 2) 香川県豊島廃棄物等処理技術検討委員会: 豊島廃棄物に対する処理技術の検討, 廃棄物学会誌, Vol. 12, No.2, pp.117-124, 2001.3
- 3) 阿部清一ほか: 豊島廃棄物等の熔融特性～回転式表面熔融炉の処理特性～, 第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.1516-1518, 2004.11
- 4) 阿部清一ほか: 豊島廃棄物等の熔融特性～副生物の再資源化～, 第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.1522-1524, 2004.11
- 5) Yu-Ming Kuo, Ta-Chang lin, Pergy-jy Tsai: Metal behavior during vitrification of incinerator ash in a coke bed furnace, Journal of Hazardous Materials, B109, pp79-84, Feb.2004
- 6) 内山武ほか: 2段羽口式熔融還元炉による難処理金属スラッジの資源化技術の開発, 鉄と鋼, Vol.89, No.5, pp56-62, 2003.5