

## 廃物焼却灰より調製した熔融スラグの物性及び有害金属の溶出

小林 淳,<sup>\*a</sup> 木津良一,<sup>b</sup> 鳥居和之<sup>c</sup>

## Physical Properties and Metal Elutions of the Thirteen Molten Slags Produced from Incinerated Ash

Jun KOBAYASHI,<sup>\*a</sup> Ryoichi KIZU,<sup>b</sup> and Kazuyuki TORII<sup>c</sup>

Department of Health Science, Faculty of Medicine, Kanazawa University,<sup>a</sup> 5-11-80 Kodatsuno, Kanazawa 920-0942, Japan, Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,<sup>b</sup> Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan, and Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa University,<sup>c</sup> 2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa 920-8667, Japan

(Received April 29, 2004; Accepted June 11, 2004; Published online June 15, 2004)

In recent years, there have been many attempts to reuse molten slag. Molten slag is obtained through further treatment of incinerated ash produced in the disposal process of garbage or sewage sludge and is used in building materials, such as brick. To establish the safety of such slag, its physical properties and metal contents were investigated in this study. After examining the physical and chemical characteristics of 13 forms of slag made using different methods, no differences were observed and it was judged that reuse is possible. There was little elution of toxic metals in the elution test when water was used as a solvent. On the other hand, when acid and alkali were used, the elution of toxic metals tended to become greater.

**Key words**—molten slag; reuse; safety; heavy metal; alkali-silica reactivity

## 緒 言

環境リスクの軽減、工業製品のリサイクルの観点から従来、廃棄や埋め立てが行われていた多くの廃品が次期製品の資源候補として脚光を浴び、それらを再利用するための回収・加工技術、再利用した場合の安全性が近年急速に開発・調査されている。

なかでも都市ゴミなどの一般廃棄物は多量かつ無意識に発生するものであり、そのほとんどが焼却処理されたあと、残さ（焼却灰）として埋め立て処理されている。しかし年々処理場の残余容量が減少しており、その負担軽減や環境への配慮から、都市ゴミの発生抑制や焼却灰の減容化・再資源化の取り組みが必要となってきている。そこでこれら処理過程で生じる焼却灰を最近ではレンガや歩道のブロックといったコンクリート建材へと加工する試みが行われ、<sup>1)</sup> 一部の自治体では試用され始めているが、<sup>2)</sup> そ

の安全性（耐久性・毒性）についてはまだ十分に把握できていないのが現状である。特に原材料となる都市ゴミや下水汚泥が地域によって大きく異なり、ともに、熔融炉の形式にも多種多様なものがあり、全国各地の熔融炉から産出するスラグは性質が大きく相違していることが予想されている。今までの研究ではスラグの建材としての適用性は骨材としてコンクリートと混ぜたあとの製品の強度や耐久性の確保から検討しており、<sup>3)</sup> スラグ骨材の化学成分及び鉍物組成とコンクリートの長期安定性との関係を詳細に調べたものはほとんどない。

そこで今回、都市ゴミや下水由来の焼却灰をさらに熔融処理した熔融スラグについて、建材として再利用した場合の安全性を確認するため、作成方法や採取地の異なる 13 種の熔融スラグを用い、その自身の物性試験、重金属の溶出試験を行ったので報告する。

## 方 法

## 1. 熔融スラグ 今回、熔融方法（ガス化熔融

<sup>a)</sup>金沢大学医学部保健学科, <sup>b)</sup>金沢大学大学院自然科学研究科, <sup>c)</sup>金沢大学工学部土木建設工学科  
e-mail: junkoba@mhs.mp.kanazawa-u.ac.jp

方式, コークスベット方式, プラズマ方式など), 冷却方式 (水冷, 空冷, 徐冷), 原材料 (都市ゴミ, 下水汚泥) の異なる 13 種の熔融スラグを使用した (Table 1). ここで水冷とは熔融後, 水中に投下して急冷・固化する方法であり, 空冷とは熔融後, 空气中に放置して自然冷却 (15°C/min 程度) する方法, 徐冷とは熔融後, 冷却温度を制御 (1°C/min) し結晶化を促進する方法である.

**2. 装置** 熔融スラグの粒子形状及び内部構造は走査型電子顕微鏡 (S-2250N 型, HITACHI) を使用して調べた. 溶出試験検液の金属濃度は原子吸光光度計 (Z-8000, HITACHI) を使用し, フレームレスモードで測定した.

**3. 物理化学的性質** 物性として破碎粉末化したスラグを用い, 粒子形状と物理的性質 (密度, 吸水率, 単位容積質量など) について調べた. そのうち密度及び吸水率は JIS A1109 (水冷スラグ) 及び JIS A1110 (空冷及び徐冷スラグ) に, 単位容積質量は JIS A1104 に準拠して行った.

また骨材のアルカリシリカ反応性<sup>4,5)</sup>について, 化学法 (JIS A1145), モルタルバー法 (JIS A1146) により調べるとともに, さらに促進モルタルバー法

(ASTM C1260, 80°C の 1 M 水酸化ナトリウムへ浸漬)<sup>6)</sup>及びデンマーク法 (50°C の飽和食塩水への浸漬) による判定も実施した. これらのうちで化学法は添加したアルカリ濃度の減少量及び溶解シリカ量を基に測定する方法で, それ以外は膨張量を基に測定する方法である. 判定方法は結果に付記した.

**4. 金属溶出試験** 溶出試験は公定法<sup>7)</sup>に準拠して行った. 熔融スラグ 3.5 g を乳鉢で破碎後, 8.6—60 メッシュ (0.425—2 mm) の篩に通したものを前もって酸洗浄した 50 ml のコニカルチューブに入れ, 35 ml の水を加えて 200 min<sup>-1</sup> となるように室温で 6 時間振盪し (振盪幅 4 cm), その上澄を孔径 0.22 µm のメンブレンフィルターでろ過後, 0.1 M 硝酸酸性となるように濃硝酸を添加し, 検液とする. その試料中の金属 9 元素 (アルミニウム, ヒ素, カドミウム, クロム, 銅, マンガン, 鉛, セレン, スズ) の濃度を測定した. 溶出は酸性雨・霧, 土壌浸出液を想定して, 水以外に希酸 (pH 4 硝酸溶液), 希アルカリ (pH 10 水酸化カリウム溶液) でも行った. 各スラグは二重測定を行い, また空試験値が感度以下であることを確認した.

## 結果及び考察

**1. スラグの粒子形状と物理的性質** 破碎した水冷スラグ砂は, 粒子形状が全体に角張っており, 粒子内部には急激な温度変化により発生した亀裂や気泡が多数存在していた. また熔融時のスラグの粘性との関係で, 針状の粒子が多く観察されるものもあった (Table 2). それに対して空冷又は徐冷スラグでは表面及び内部の構造が緻密であり, 水冷スラグと比べて粒子内部の亀裂や気泡の発生は少なかった. スラグ骨材は, 一部を除くと全体に密度が大きく, 吸水率が小さいのが特徴であり, 物理的性質は骨材としての JIS 規格値をおおむね満足していた (Table 3).

**2. スラグのアルカリシリカ反応性** 今回 4 種の方法を用いて調べた. 結果として, 化学法によるアルカリシリカ反応性は, ごく一部のものを除くはアルカリ濃度の減少量及び溶解シリカ量ともに小さく, 「無害」(建材として使用可能である) と判定された. 今回用いた他の 3 種の方法でも, 本実験で用いた熔融スラグに関しては骨材のアルカリシリカ反応性はほとんどないものと評価された (Table 4).

Table 1. Kinds of Molten Slags

Slag	City	Source	Melting furnace	Cooling
A	Chiba	Municipal waste	Heat decomposition gasification	Water
B	Takaoka	Sewage sludge	Surface	Water
C	Gifu	Municipal waste	Plasma	Water
D	Osaka	Sewage sludge	Coke bed	Air
E	Chiba	Municipal waste	Kiln-type gasification	Water
F	Hyogo	Sewage sludge	Coke bed	Water
G	Tochigi	Municipal waste	Coke bed	Slow cooling
H	Tokyo	Municipal waste	Arc	Water
I	Chiba	Municipal waste	Surface	Water
J	Tokyo	Municipal waste	Electric resistance	Air
K	Osaka	Sewage sludge	Coke bed	Air
L	Tokyo	Sewage sludge	Rotation	Water
M	Osaka	Sewage sludge	Coke bed	Water

3. 溶出試験 結果を Tables 5—7 に示す. 今回測定した金属種の中でヒ素及びセレンについてはすべての溶出液で溶出した際の上澄みから金属は検出されなかった (検出限界: As, 5 ppb; Se, 10 ppb). カドミウムについてはごく一部の試料でのみ検出され, その値は希酸による溶出で高くなる傾向があった. アルミニウム, クロムでも一部の試料で溶出が見られ, その程度はアルカリで高い傾向があった. なかでもある試料 (F) はクロムが高濃度に検出され, 前処理の硝酸添加や AAS での測定のため確認できていないが, その大半が 6 価であれば

基準値を超えることになる.<sup>7)</sup> 銅, マンガンではほぼすべての試料で検出され, 酸による溶出の方が濃度が高くなる傾向があった. 以上のような溶出量の違いは, スラッグの原材料・作成法・金属元素の性質・化学形態を反映していると思われる.

この結果を先の物性と合わせて考えると, 特にアルミニウム, 銅, マンガンといった金属は非常に高濃度に溶出が起っており, 接触後のスラッグは空洞化したり, 実容積が低下し, 強度 (硬さ) も変化し

Table 2. Surface Structure of Crushed Molten Slags

Slag	Particle fraction	Needle structure	Color
A	Sandy	+	Black
B	Sandy	—	Black
C	Sandy	+	Black
D	Lumpish	—	Gray
E	Sandy	—	Black
F	Sandy	—	Black
G	Lumpish	—	Gray
H	Sandy	+	Black
I	Sandy	—	Black
J	Lumpish	—	Black
K	Lumpish	—	Black
L	Sandy	+	Black
M	Sandy	+	Black

Table 3. Physical Properties of Molten Slags

Slag	Density (g cm <sup>-3</sup> )	Water absorption (%)	Unit capacity mass (kg l <sup>-1</sup> )	Actual capacity (%)
A	2.89	0.49	1.67	57.7
B	2.56	0.31	1.31	51.2
C	2.82	0.16	1.58	56.0
D	2.63	0.93	1.51	57.8
E	2.77	0.35	1.83	63.4
F	2.97	0.38	1.59	62.0
G	2.85	0.72	1.62	56.4
H	2.68	0.16	1.69	62.8
I	2.71	0.82	1.49	54.9
J	2.68	0.02	1.68	62.7
K	2.46	0.22	1.48	60.1
L	2.43	1.55	1.27	52.0
M	2.92	0.04	1.55	53.1

Table 4. Alkali-silica Reactivities of Slags

Slag	Chemical method (JIS A1145)	ASTM C1260* <sup>1</sup>		JIS A1146* <sup>2</sup>		Denmark method* <sup>3</sup>	
	Judgment	Expansion (%)	Judgment	Expansion (%)	Judgment	Expansion (%)	Judgment
A	harmless	0.007	harmless	0.049	harmless	0.022	harmless
B	harmless	0.015	harmless	0.025	harmless	0.029	harmless
C	harmless	0.004	harmless	0.030	harmless	0.026	harmless
D	harmless	0.012	harmless	0.025	harmless	0.024	harmless
E	harmless	0.006	harmless	0.039	harmless	0.030	harmless
F	harmless	0.014	harmless	0.040	harmless	0.035	harmless
G	harmless	0.004	harmless	0.028	harmless	0.034	harmless
H	harmless	0.010	harmless	0.028	harmless	0.042	harmless
I	harmless	0.018	harmless	0.036	harmless	0.044	harmless
J	harmless	0.005	harmless	0.027	harmless	0.036	harmless
K	not harmless	-0.003	harmless	0.026	harmless	0.030	harmless
L	harmless	0.000	harmless	0.028	harmless	0.028	harmless
M	harmless	-0.004	harmless	—	—	—	—

Judgment and method, \*<sup>1</sup>: harmful (variation above 0.2%), indefiniteness (0.1–0.2%), harmless (less than 0.1%). Material was soaked for 14 days.

\*<sup>2</sup>: not harmless (above 0.1%), harmless (less than 0.1%). Material was stood for 6 months.

\*<sup>3</sup>: harmless (above 0.4%), indefiniteness (0.1–0.4%), harmless (less than 0.1%). Material was soaked for 3 months.

Table 5. Elution Tests of Metals-1 (Water)

Slag	Elution (ppb)								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Se	Sn
A	<0.5-29.2	<5	<0.05	<0.5-3.19	4.60-7.06	13.55-13.83	<1	<10	<5
B	<0.5	<5	<0.05	<0.5	2.52-4.37	10.66-10.71	<1	<10	<5
C	134.1-235.1	<5	0.068-0.148	<0.5	2.22-2.92	21.15-21.22	<1	<10	<5
D	1200.9-1321.1	<5	<0.05	<0.5	1.20-1.60	0.89-0.97	<1	<10	<5
E	113.6-139.8	<5	<0.05	1.15-1.51	24.83-27.62	6.01-7.15	<1	<10	<5
F	233.3-367.7	<5	<0.05	63.15-74.23	191.56-240.51	28.30-31.22	1.24-1.36	<10	<5
G	937.9-1183.9	<5	<0.05	1.58-4.18	29.76-30.27	5.19-11.07	1.23-1.68	<10	<5
H	<0.5	<5	<0.05	<0.5	0.85	24.33-32.65	<1	<10	<5
I	2060.6-2212.4	<5	<0.05	<0.5	1.84-2.51	0.84-7.96	<1	<10	<5
J	281.9-438.4	<5	<0.05	2.01-2.05	4.34-6.48	5.98-8.48	<1	<10	<5
K	1609.2-1741.5	<5	<0.05	<0.5-0.57	5.40-7.20	4.88-5.47	<1	<10	<5
L	<0.5-32.8	<5	<0.05	<0.5	1.13-3.27	16.41-27.45	<1	<10	<5
M	1240.0-1472.4	<5	<0.05	0.93-0.98	10.16-12.51	6.81-10.19	<1-1.07	<10	<5

Environmental criteria. As: 10 ppb, Cd: 10 ppb, Cr(VI): 50 ppb, Pb: 10 ppb, Se: 10 ppb.

Table 6. Elution Tests of Metals-2 (pH 4)

Slag	Elution (ppb)								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Se	Sn
A	<0.5-7.8	<5	<0.05	<0.5	123.60-162.16	84.52-98.67	1.59-1.74	<10	<5
B	24.6-27.7	<5	0.081-0.144	<0.5	43.70-75.87	108.91-118.60	1.53-1.66	<10	<5
C	67.6-290.1	<5	0.531-0.696	1.34-2.29	251.23-263.17	35.05-38.13	34.22-46.72	<10	<5
D	123.2-127.3	<5	<0.05	<0.5	1.84-3.19	23.74-26.86	<1	<10	<5
E	591.7-753.0	<5	<0.05	2.91-3.11	165.00-179.08	25.86-26.22	2.67-2.98	<10	<5
F	<0.5	<5	<0.05-0.055	<0.5	39.72-75.43	160.92-185.89	<1	<10	<5
G	74.4-193.9	<5	<0.05	<0.5-1.96	15.50-43.10	146.89-153.76	<1	<10	<5
H	925.3-956.9	<5	<0.05-0.061	1.51-1.56	265.37-266.72	70.82-79.69	17.87-20.02	<10	<5
I	109.9-794.6	<5	<0.05	<0.5	5.77-12.98	11.10-19.62	<1	<10	<5
J	3764.5-4081.6	<5	<0.05-0.051	17.70-22.32	6.77-7.68	102.12-105.06	<1-1.57	<10	<5
K	1698.4-2021.0	<5	<0.05	2.77-2.85	4.96-6.41	138.70-147.54	<1	<10	<5
L	919.3-1094.2	<5	<0.05	11.28-11.99	69.22-81.65	95.53-109.74	1.35	<10	<5
M	163.3-178.1	<5	<0.05	1.91-1.95	9.30-14.14	35.22-44.03	<1-1.27	<10	<5

Table 7. Elution Tests of Metals-3 (pH 10)

Slag	Elution (ppb)								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Se	Sn
A	418.8-466.9	<5	<0.05	11.23-14.97	73.13-81.83	6.35-8.54	12.76-13.70	<10	5.4-5.5
B	554.6-564.6	<5	<0.05	<0.5-0.77	18.47-19.19	4.36-6.33	<1	<10	<5
C	1378.3-1882.8	<5	0.065-0.075	0.86-15.07	54.84-75.21	3.42-14.50	10.46-12.94	<10	<5-5.2
D	1384.8-1892.8	<5	<0.05	<0.5-1.71	0.81-2.49	<0.5-5.82	<1	<10	<5
E	415.4-1551.6	<5	<0.05	0.55-15.33	9.41-45.69	0.64-15.43	<1	<10	<5
F	748.5-764.0	<5	<0.05	19.09-48.10	41.11-53.34	4.74-8.28	<1	<10	<5
G	803.1-897.3	<5	<0.05	0.65-1.57	5.34-20.31	0.59-4.14	<1	<10	<5
H	520.0-766.5	<5	<0.05	1.76-4.12	48.20-50.80	11.26-19.24	10.61-11.26	<10	<5
I	3120.7-3457.4	<5	<0.05	2.47-4.18	4.01-27.65	3.71-3.99	<1-7.73	<10	<5
J	685.4-695.9	<5	<0.05	<0.5-1.17	4.21-5.56	0.86-2.63	<1	<10	<5
K	1491.0-1609.2	<5	<0.05	<0.5-0.80	0.62-2.16	0.72-3.09	<1	<10	<5
L	215.4-257.5	<5	<0.05	<0.5-0.97	5.32-6.43	2.24-5.44	<1	<10	<5
M	1568.6-2240.5	<5	<0.05	<0.5-3.17	<0.5-3.99	<0.5-12.11	<1	<10	<5

ていることが予想される。このことは重金属の含量を下げるという意味では有用である。今回測定した物性は JIS に準拠し、溶出試験によって消耗したあとのスラグではないため、今後、アルカリシリカ反応性のようにより過酷な条件での測定を実際の使用に則して試す必要があると思われた。今回の結果より、スラグを再利用する前にその品質をチェックし、良好（重金属含量の低い）なものだけを利用するか、溶出試験のような前処理を施して、安全性を高める工夫が必要と考えられる。

### ま と め

今回、一般廃棄物を起源とする再生加工品である溶融スラグの安全性について検討した。その結果は原材料の起源や処理の方法（特に冷却方式）により性状に大きく影響を受けるが、今回の検討からは物性自身はいずれも建材への再利用には問題ないと確認された。一方、重金属の溶出試験では水を用いた場合にはいずれの元素の溶出も非常に少ないものの、酸、アルカリ溶液を用いた場合にはより高濃度の有害金属が溶出することが明らかとなった。現在定められている評価方法は主に水のみを用いた溶出試験で、しかも一部の金属しか対象とされていない。今後、長期的な酸、アルカリによる溶出や金属の化学形態について、毒性も考慮した上で検討が必要と思われる。

**謝辞** 本研究は、平成 13 年度石川県地域産学官連携豊かさ創造研究プロジェクト「ほっとメルト」の助成を受けて実施した。

### REFERENCES

- 1) Japan Waste Research Foundation, “Manual for Effective Use of Slags,” Environmental & Industrial Newspaper Publishing Co., Tokyo, 1999, pp. 18–26.
- 2) Osaka City Sewage Engineering Association, “Fired Brick—RAITO—,” <http://www.osaka-sewerage-e-a.or.jp/html/raito.html>.
- 3) Investigation & Research Committee about Standardization of Practical Use Technology for Recycling Materials to Concrete, *Concrete J.*, **39**, 53–59 (2001).
- 4) Hudec P. P., Ghamari R. C., *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, 663–672 (2000).
- 5) Kawamura M., Chatagy S., “Material Science of Concrete,” Morikita Shuppan Co., Tokyo, 2002, pp. 176–193.
- 6) ASTM C1260, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates Mortarbar Method, Vol. 04. 02, 654–659 (1994).
- 7) Notification Concerning Soil Pollution (No. 46 of 1991; Promulgated on August 23, 1991), Environmental Quality Standards for Soil Pollution, Ministry of the Environment Japan.