

## 論文

## 清掃工場における廃ガラスの有効利用

小山 秀美\* 小林 政行\* 野々村 誠\* 堀尾 正靱\*\*

## Waste Glass use in an Incineration Plant

Hidemi Koyama\*, Masayuki Kobayashi\*, Makoto Nonomura\*, Masayuki Horio\*\*

Municipal solid waste incineration ash which is produced in the 23 wards of Tokyo is being melted, with the resultant municipal solid waste slag then manufactured for volume reduction, stabilization, and ash recycling. At an incineration plant in Tokyo, 10% sand is added as a basicity ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) adjustment agent, to protect refractories and to improve the municipal solid waste slag quality. Use of glass bottle cullet instead of sand was examined. Results verified the validity of using glass bottle cullet since it lowers slag viscosity. Little difference was found in other slag characteristics. Energy reduction effects can also be expected as a consequence of the results. Moreover, there are great advantages from the point of refractory corrosion due to the fact that the operating temperature is reduced to about  $50^\circ\text{C}$ .

キーワード：カレット，砂，スラグ，塩基度調整剤，耐火物浸食

Keywords: Cullet, Sand, Slag, Basicity Adjustment agent, Refractory corrosion

## 1. はじめに

東京都内の清掃工場では、ごみを減量化・安定化・資源化する目的で、発生する焼却灰を全量溶融固化（スラグ化）する計画が推進されている。ごみ焼却灰の溶融処理を開始した都内のA清掃工場では、耐火物の浸食抑制の目的から、塩基度（ $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ）調整剤として砂を添加している。この工場だけで年間約5,000トンの砂が消費されている。一方、容器リサイクル法の対象である廃ガラス（カレット）は、ガラスびんへのリサイクルが限界にきており、現在も大量に廃棄処分されていることから、ガラス原料以外の用途利用（図1）を推進することが強く求められている。そこで、清掃工場で添加している砂の代わりにカレットを利用すること（図2）を検討した<sup>(1)</sup>。

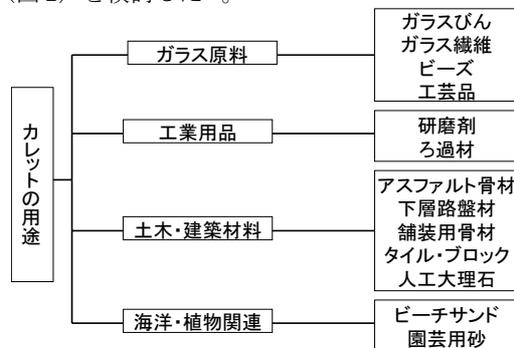


図1. カレットの用途

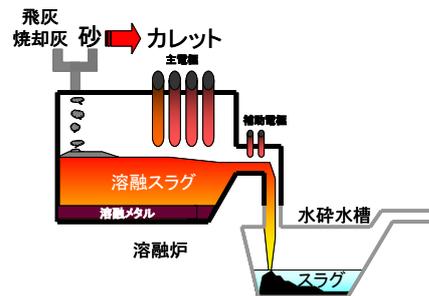


図2. 清掃工場溶融炉でのカレットの利用

## 2. 実験方法

2.1 使用原料 清掃工場の焼却灰，飛灰，清掃工場発生スラグ（工場スラグ），塩基度調整用砂（砂）の化学組成及び変動を調べるために、清掃工場の同一の場所，時間に1日一回の頻度で，10日間連続して各10試料を採取し分析を行った。試験に使用した各原料については，採取した試料（焼却灰，飛灰，工場スラグ，砂）をそれぞれ混合し平均化したものを使用した。カレットは，都内のガラスびんリサイクル事業で廃棄されたものを使用した。塩基度を变化させるための酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）と炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）は，特級試薬を用いた。

2.2 スラグ試料の作製 砂の代わりにカレットを利用した場合の影響を評価するために，試験スラグを作製した。試験スラグは，原料の焼却灰，飛灰，工場スラグ，カレット，砂を用いて10種類以上の原料調合を行った<sup>(1)</sup>。焼却灰，工場スラグはアルミナ製スタンプミルで0.5mm以下に粉碎

\* 資源環境グループ

\*\* 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究科

したものを用いた。試験スラグは、総量が200gになるように秤量し、アルミナ製自動乳鉢で30分間混合して調合バッチとした。調合バッチの50gをアルミナ製のつぼ(95%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 130ml)に入れ、蓋をした状態を保ちながら、シリコニット電気炉で溶融した。溶融のためのプログラムは、室温から毎分10℃昇温、1,400℃に保持して残りのバッチ150gを5回に分けて投入した。その後1,450℃に昇温後2時間保持して調合バッチを溶融した。さらに1,300℃で1時間清澄した後、1,400℃に昇温して溶融スラグを鉄板上に流し出し、試験スラグを作製した。試験スラグの化学組成分析後、工場スラグの組成や変動を参考にして評価試験に用いる砂を添加したスラグ(砂スラグ)とカレットを添加したスラグ(カレットスラグ)を試験スラグから選んだ<sup>(1)</sup>。

**2.3 耐火物試料の作製** 耐火物は、清掃工場で使用されている3種類(高アルミナ系、アルミナクロム系、マグネシアクロム系)を用いた。耐火物浸食試験に使用した耐火物試料は、10×10×10mmの立方体に加工したものを用いた。

**2.4 廃棄物原料とスラグの化学組成分析** 蛍光X線分析装置(リガク製; RIX-3000)を用いて、原料(焼却灰、飛灰、工場スラグ、カレット、砂)、試験スラグの化学組成を酸化物として求めた。

**2.5 溶融炉の運転や耐火物に与える影響試験** 粘度計(アグネ製広範囲粘度計; WRVM-313)により、砂スラグ、カレットスラグを1,450℃以上でいったん加熱溶融後、温度を下げながら結晶が析出しない範囲で粘度を測定した。

塩基度が耐火物に与える影響を調べるために、高アルミナ系耐火物試料と作製した塩基度差のあるスラグ(0.5, 0.75, 1.0, 1.25)をアルミナ製のつぼに入れ、蓋をした状態で1,400℃に20時間浸せきし耐火物浸食試験を行った。試験後つぼごと常温まで冷却し、スラグと一体になった耐火物を切断、研磨し、スラグ・耐火物界面の浸食状況を観察した。

砂とカレットの添加の違いを評価するために、清掃工場で使用されている3種類の耐火物試料と砂スラグ、カレットスラグをアルミナ製のつぼに入れ、蓋をした状態で1,350℃, 1,400℃, 1,450℃で一定時間浸せきし耐火物浸食試験を行った。試験後つぼごと常温まで冷却し、スラグと一体になった耐火物試料を切断、研磨し、スラグ・耐火物界面の浸食状況を観察した。

**2.6 生産されるスラグ特性試験** 砂スラグ、カレットスラグについて、平成3年環境庁告示第46号により重金属溶出試験を、平成15年環境省告示第19号により含有量試験を行った。

スラグの耐酸性を比較するために、砂スラグ、カレットスラグを10×10×5mmの直方体に加工した試験片を1vol%硫酸水溶液50ml, 90℃, 24時間浸せき後、単位面積あたりの質量減少を調べた。

### 3. 結果及び考察

**3.1 廃棄物原料の化学組成と変動** 焼却灰、飛灰、工場スラグ、砂の化学組成分析結果を表1に示した。焼却灰の主成分はCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、これら3成分で全体の約80%を占め、その他の成分としてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く含まれていた。変動に関しては、主成分以外の成分の変動が大きかった。飛灰の主成分はCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、この他にCl, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Oが多く含まれていた。工場スラグはSiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が多く含まれていた。こうした傾向は、濃度の違いはあるが、他の清掃工場発生スラグの分析結果と同様である<sup>(2)</sup>。砂は、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分であり、CaOの割合が少なかった。

砂スラグ、カレットスラグを作製するために使用した原料の砂及びカレットの化学組成分析結果を表2に示した。主成分のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaOの差が大きかった。

表1. 焼却灰、飛灰、工場スラグ、砂の化学組成 (mass %)

組成	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl	
焼却灰	1	26.4	39.3	11.3	3.5	3.0	6.6	3.0	2.3	1.6	1.4	1.2
	2	29.3	35.7	13.3	5.1	2.8	5.2	2.7	1.7	1.0	1.7	0.9
	3	24.4	37.8	10.2	4.5	2.7	10.0	2.7	2.1	2.6	1.5	1.0
	4	26.1	37.2	13.2	4.7	2.6	5.6	3.0	1.8	1.5	2.0	1.5
	5	29.4	35.4	11.5	5.3	2.6	7.1	2.9	1.6	0.9	1.7	0.9
	6	23.4	38.8	13.1	4.7	2.6	5.7	3.2	2.0	1.9	2.0	1.7
	7	28.4	33.9	12.9	5.7	2.6	6.6	3.4	1.7	1.2	1.8	1.3
	8	21.1	42.0	12.6	4.6	2.6	5.8	2.9	2.3	1.7	1.8	1.8
	9	24.3	38.7	23.0	4.8	2.5	5.8	3.2	1.8	2.4	1.9	1.7
	10	29.7	34.8	11.8	4.8	2.3	7.1	3.4	1.8	0.8	1.6	1.2
飛灰	1	12.7	35.8	8.2	1.3	2.6	1.7	6.3	1.7	7.9	5.7	14.8
	2	13.0	36.2	8.6	1.3	2.6	1.6	5.9	1.9	7.9	5.3	14.6
	3	13.7	36.4	9.0	1.5	2.7	1.7	5.9	1.9	8.1	5.1	13.1
	4	13.4	35.4	8.8	1.5	2.9	2.1	6.4	1.7	7.2	5.2	14.4
	5	13.4	36.5	8.8	1.2	2.7	1.7	5.5	1.8	8.5	5.1	13.7
	6	12.3	35.9	8.0	1.4	2.4	1.5	6.0	1.7	9.0	5.8	15.1
	7	12.4	35.5	8.0	1.1	2.5	1.6	6.2	1.7	9.0	5.9	15.0
	8	16.7	35.4	11.3	2.0	3.7	2.8	5.0	2.3	5.9	3.8	10.0
	9	12.4	36.1	8.0	1.3	2.5	1.5	6.3	1.8	8.1	5.4	15.3
	10	12.7	36.1	8.2	1.3	2.5	1.5	6.2	1.8	8.0	5.5	15.1
工場スラグ	1	38.6	29.4	15.7	4.3	3.0	2.2	1.9	1.8	1.2	0.8	0.4
	2	38.4	30.1	16.3	3.0	3.1	2.4	1.9	1.8	1.1	0.9	0.5
	3	38.5	29.3	16.5	3.3	3.1	2.2	1.9	1.9	1.3	0.8	0.5
	4	40.2	28.7	15.8	3.4	3.0	2.1	2.1	1.8	0.9	0.9	0.4
	5	38.2	29.7	15.8	4.1	3.1	2.2	1.9	1.9	1.2	0.8	0.4
	6	37.2	30.8	16.0	3.8	3.1	2.5	1.9	1.9	0.9	0.8	0.4
	7	42.1	27.2	15.9	3.7	3.0	1.9	2.0	1.8	0.8	1.0	0.4
	8	37.6	30.9	15.8	3.5	3.2	2.5	1.9	1.9	1.0	0.8	0.4
	9	38.4	27.2	15.0	6.6	2.8	2.2	1.9	1.7	1.5	0.9	0.4
	10	39.0	28.4	16.7	3.8	3.1	2.1	2.1	1.8	0.9	1.0	0.4
砂	1	79.0	1.3	10.8	2.1	1.0	0.2	1.5	0.4	0.4	2.9	0.0
	2	77.6	1.9	11.4	2.2	1.0	0.2	1.6	0.4	0.4	3.0	0.0
	3	80.1	1.1	10.5	2.1	0.9	0.2	1.4	0.4	0.3	2.8	0.0
	4	77.2	1.4	11.9	2.5	1.1	0.2	1.5	0.4	0.4	3.1	0.0
	5	76.5	1.4	12.3	2.5	1.1	0.2	1.6	0.5	0.4	3.2	0.0
	6	75.0	1.4	13.1	2.7	1.2	0.2	1.7	0.5	0.4	3.5	0.0
	7	75.9	2.0	12.2	2.5	1.1	0.2	1.7	0.5	0.4	3.2	0.0
	8	79.0	1.4	10.9	2.2	1.0	0.2	1.5	0.4	0.4	2.9	0.0
	9	78.6	1.7	10.9	2.3	1.0	0.2	1.5	0.4	0.3	2.9	0.0
	10	74.7	1.6	12.8	3.1	1.1	0.2	1.7	0.5	0.4	3.5	0.0

表2. 砂とカレットの化学組成 (mass %)

組成	砂	カレット
SiO <sub>2</sub>	77.4	71.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	2.3
K <sub>2</sub> O	3.1	1.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	0.2
Na <sub>2</sub> O	1.6	12.2
CaO	1.5	11.2
MgO	1.1	0.8
CaO/SiO <sub>2</sub>	0.02	0.16

3.2 砂スラグ、カレットスラグの化学組成 砂の代わりにカレットを利用した場合の効果の評価するために、試験スラグの中から工場スラグ組成に近い砂スラグ、カレットスラグをそれぞれ1つ選んだ。その化学組成を表3に示した。砂とカレットの違いにより大きく変化すると予想したNa<sub>2</sub>Oの分析結果は、砂スラグで1.9、カレットスラグで3.0となり大きな差は生じなかった。その他の組成も大きな差は生じなかった。このことは、砂、カレットの添加量が10%と少ないためと考えられる。添加した砂、カレットの化学組成を反映して、カレットスラグは、砂スラグに比べ、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度が低く、CaO、Na<sub>2</sub>Oの濃度が高くなった。

表3. 砂スラグとカレットスラグの化学組成 (mass %)

組成	砂スラグ	カレットスラグ
SiO <sub>2</sub>	40.4	39.7
CaO	27.1	28.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	16.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	3.6
MgO	3.1	3.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.1	2.1
Na <sub>2</sub> O	1.9	3.0
TiO <sub>2</sub>	1.9	1.8
SO <sub>3</sub>	1.1	1.1
K <sub>2</sub> O	0.9	0.7
Cl	0.4	0.4

3.3 溶融炉の運転に与える影響 砂スラグ、カレットスラグの粘度測定結果を、図3に示した。この温度域(1,250℃~1,450℃)では、結晶の析出は生じなかった。砂スラグに比べカレットスラグの方が、同じ温度では粘度が低くなるのが分かった。実際にろつぼから流し出した時の結果もカレットスラグの方が、粘度が低くなることを確認している。粘度は、スラグ組成全体を反映した結果であるが、カレットスラグは砂スラグに比べ、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度が低く、CaO、Na<sub>2</sub>Oの濃度が高くなったことが大きな要因であると考えられる。粘度測定結果から、粘度1 Pa・sで溶融炉を運転するとした場合、砂スラグに比べ、カレットスラグは、50℃程度下げて運転できる可能性がある。

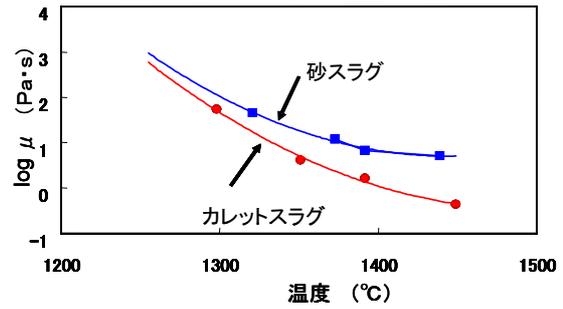


図3. スラグの粘度特性

3.4 耐火物浸食試験 スラグによる耐火物の浸食は、スラグ塩基度に代表されるスラグ組成、溶融炉の運転温度、スラグの粘度、スラグの流れ、溶融雰囲気、腐食性ガスなどの影響によって変化する。対象となる清掃工場で砂を添加するのは、塩基度を下げて溶融スラグによる耐火物浸食を抑える目的である。高アルミナ系耐火物を作製した塩基度差のあるスラグに浸せし、温度1,400℃に20時間保持した結果、塩基度差が0.05あれば、耐火物浸食の影響を評価できる試験方法であることが確認された<sup>(1)</sup>。そこで、高アルミナ系耐火物を砂スラグ及びカレットスラグに浸せした状態で、温度1,350℃、1,400℃に10時間保持した場合の耐火物浸食試験結果を図4に示した。1,350℃の条件では、砂スラグ、カレットスラグ共に、耐火物はほとんど浸食されていないため、耐火物中にスラグがほとんど浸入していないことが確認された(A)、(C)。1,400℃では、耐火物が浸食されているため、耐火物へのスラグの浸入が進行していることが確認された(B)、(D)。

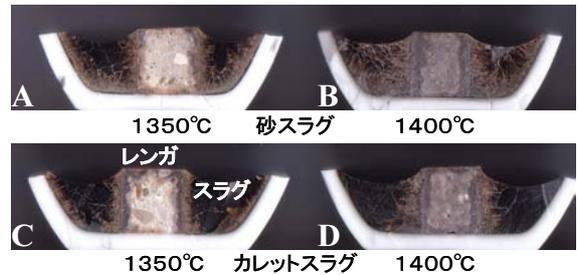


図4. 耐火物浸食試験

高アルミナ系耐火物浸食試験結果から、砂の代わりにカレットを添加しても高アルミナ系耐火物浸食の影響に違いはないと判断した。清掃工場で実際に添加される砂の割合は焼却灰に対し10%である。塩基度の差が、浸食に対し影響すると考えると、砂スラグ、カレットスラグの塩基度は、それぞれ0.67、0.71でほとんど差はないが、砂スラグの方が、浸食が少ないと考えられる。しかし、この試験結果からは、耐火物浸食に対する差は現れなかった。塩基度の値だけでは耐火物に対する浸食の影響が予測できないという結果となった。また、今回の試験では、1,450℃の試験も行ったが、耐火物の浸食が急激に進行したため、再現性が得られなくなった。

スラグ塩基度と耐火物の浸食の関係は、耐火物の種類によって大きな違いがあり、高アルミナクロム系は、塩基度の増加に伴って耐火物の耐食性が低下する傾向がある。しかし、マグネシアクロム系耐火物は、高塩基度スラグに対し耐食性が優れていることが報告されている<sup>(3)</sup>。

そこで、クロム系耐火物での浸食についても試験を行った。クロム系耐火物は、熔融スラグ中に含まれるCaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O等の成分と接触した場合、それらと反応して6価クロムを容易に形成する<sup>(4)</sup>。スラグを有効利用していくためには大きな障害になることから、クロムを含まない耐火物の開発が現在検討されている。しかし、耐食性に優れることから熔融炉耐火物として広く使用されているため、アルミナクロム系耐火物での砂スラグとカレットスラグの影響を調べた。アルミナクロム系耐火物を熔融した砂スラグ及びカレットスラグに浸せきした状態で、温度1,450℃に20時間保持した場合の耐火物浸食試験結果を図5に示した。砂スラグ、カレットスラグで差がないことが分かった。

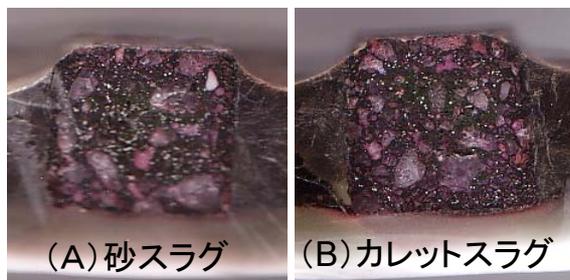


図5. アルミナクロム系耐火物の浸食試験

同様に、マグネシアクロム系耐火物での砂スラグとカレットスラグの影響を調べた。砂スラグ、カレットスラグでほとんど差がないことが分かった。耐火物の浸食は、いずれの耐火物も熔融スラグの温度が上昇すると急激に浸食が進行する。粘度測定の結果から、砂に代えてカレットを利用すれば、熔融炉の運転温度を下げる事ができるので耐火物の浸食を抑制する効果が期待できる。

**3.5 重金属溶出・含有量試験** 砂スラグとカレットスラグを平成3年環境庁告示第46号により重金属溶出試験を行った結果と、平成15年環境省告示第19号により重金属含有量試験を行った結果を合わせて表4に示した。

表4. 重金属溶出・含有量試験

	溶出試験 (mg/l) <sup>1)</sup>			含有量試験 (mg/kg) <sup>2)</sup>		
	砂スラグ	カレットスラグ	溶出基準	砂スラグ	カレットスラグ	含有量基準
Cd	<0.001	<0.001	0.01	<1.0	<1.0	150
Pb	<0.005	<0.005	0.01	2.9	2.3	150
Cr <sup>6+</sup>	<0.04	<0.04	0.05	<2.5	<2.5	250
As	<0.005	<0.005	0.01	<1.0	<1.0	150
T-Hg	<0.0005	<0.0005	0.0005	<1.0	<1.0	15
Se	<0.002	<0.002	0.01	<1.0	<1.0	150

1) 環境庁告示 第46号(1991), 2) 環境省告示 第19号(2003)

砂スラグ、カレットスラグとも全項目について溶出試験、含有量試験の基準値以下であり、差はほとんど生じなかった。また、スラグの熔融温度を下げて溶出特性への影響が少ないという報告<sup>(5)</sup>があることから、砂に代えてカレットを添加し、熔融炉の運転温度を下げて、スラグの重金属溶出には影響しないと考えられる。

**3.6 その他のスラグ特性** 砂スラグとカレットスラグの特性は、比重はいずれも2.8で、同じ値であった。耐酸性試験結果は、ほとんど差はなかったが、カレットスラグの方が、僅かに耐酸性が優れる結果であった。吸水率は、ほとんど吸水しないため差はなかった。塩基度については、化学組成分析結果から、大きな差はなかった。これは、添加量がいずれも灰に対して10%と低いため、砂とカレットの化学組成の差がほとんど生じないためである。これらの特性結果から、砂に代えてカレットを添加しても、スラグの特性はほとんど変化しないか、小さいと判断した。

#### 4. 結論

実験的検討から得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 砂の代わりにカレットを利用すると、高温における粘度が低下し、運転温度を50℃程度下げられる可能性がある。
- (2) カレットを使うと運転温度を下げる事ができるので、耐火物の浸食を抑制することができる。
- (3) カレットを利用しても、スラグの比重、耐酸性、吸水率、塩基度などのその他の特性に大きな差は生じなかった。

砂の代わりに廃ガラス(カレット)を利用することにより、主に熔融温度低下により省エネルギー効果やスラグによる耐火物の浸食を抑制することが期待される。また、生産されるスラグの性状に影響はないものと考えられる。

(平成18年10月24日受付, 平成18年12月22日再受付)

#### 文 献

- (1) 小山秀美, 小林政行, 白子定治, 野々村誠, 堀尾正毅: 「廃溶融過程でのガラスびんカレットの有効利用」, 廃棄物学会誌, Vol.13, No.1, pp. 162-171 (2006)
- (2) 茨田正孝, 白子定治, 高山恒一, 竹内誠: 「太田清掃工場スラグの性状」, 清掃技報, 第20号, pp. 30-35 (1995)
- (3) 大谷武雄, 西原健: 「ごみ焼却炉及び各種溶融炉の開発動向と使用耐火物の現状と問題点」, セラミックス, Vol.33, No.7, pp. 508-513 (1998)
- (4) 山口明良: 「溶融炉用耐火物の現状と課題」, 廃棄物学会誌, Vol.13, No.1, pp. 47-53 (2002)
- (5) 白子定治, 曾山照明, 大木秀男: 「スラグ溶融条件の溶出特性に及ぼす影響について」, 東京都清掃研究所研究報告, pp. 117-121 (1995)