

# 一般廃棄物溶融スラグの有害物質評価とその対策

高橋 徹, 長野 伸泰, 富田 恵一, 若杉 郷臣, 工藤 和彦

## Evaluation and Countermeasures of Toxic Substance in Molten Slag Derived from Municipal Solid Waste

Touru TAKAHASHI, Nobuhiro NAGANO, Keiichi TOMITA  
Motoomi WAKASUGI, Kazuhiko KUDOH

### 抄 録

一般廃棄物溶融スラグの有効利用を図るため、溶融スラグの環境安全性と鉛含有量の低減化について検討した。溶融スラグの化学成分はコンクリート用骨材としての適用範囲内の値を示しており、十分に有効利用が可能であるが、有害物質である鉛含有量は変動が大きく、十分な管理が必要である。溶融スラグ中の鉛含有量を高くしている要因の大部分は、はんだ、鉛ガラスおよび電球と考えられ、食品包装用以外のプラスチック類にも有害物質が含有していることが分かった。溶融スラグの鉛含有量の低減にはこれらの廃棄物の分別が一つの方法と思われる。

キーワード：一般廃棄物, 溶融スラグ, 鉛, 比重選別, プラスチックごみ

### Abstract

To use the molten slag derived from municipal solid waste, the method of decreasing environmental safety and the lead content on a slag was examined. We can use the molten slag as a concrete raw material because there are a few changes in the concentration of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$  contained in the molten slag. Enough safety control is necessary because a change in the Pb content is large. As for the concentration of Pb, Sn and Zn in the molten slag, it found that positive correlation was shown. It can think about the cause increasing Pb content in the melting slag with the solder, the flint glass and the light bulb and porcelain. The plastic other than food packaging contains trace amounts of the heavy metals. The separation of these wastes is necessary for the decrease in Pb content of the molten slag.

KEY-WORDS : Municipal solid waste, Molten slag, Lead, Gravity concentration, Plastics waste

### 1. はじめに

近年、廃棄物の最終埋立処分場の延命化や環境汚染防止の観点から一般廃棄物の溶融スラグ化施設の建設が盛んである。現在、北海道では10施設が稼働しており、約3万トンの一般廃棄物溶融スラグが製造されている。また、JIS A 5031「一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化したコンクリート用溶融スラグ骨材」およびJIS A 5032「一般

廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化した道路用溶融スラグ」が平成18年に制定され、利用用途の拡大が期待されている。しかし、前報<sup>1)</sup>で報告したとおり、いくつかの施設では鉛含有量が基準値を超えており、安全に利用するための鉛含有量低減化に向けた取り組みが必要となっている。本報告は溶融スラグ中の鉛含有量を高くしている原因とその低減化に向けた対策について検討した結果を報告する。

事業名：重点領域特別研究

課題名：一般廃棄物溶融スラグの建設資材化技術

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

著者らは、道内の一般廃棄物溶融固化施設で製造される溶融スラグを対象に、有害物質含有量と溶出量について検討しており、A市が管理・運営している溶融固化施設で製造されるK3スラグ中の鉛含有量がJISの基準値を超えていることを報告<sup>1)</sup>している。本報告では、当市の一般廃棄物処理フローに従って溶融固化処理されるごみの分析およびK3スラグの環境安全性について検討した。A市のごみ処理フローおよび溶融固化施設の概要を図1および2に示す。溶融スラグ中の有害物質含有量を高めている原因を調べるため、図1に示した不燃ごみの破碎—粒度選別工程物であるふるい上産物（以下破碎可燃物とする）とふるい下産物（以下破碎残渣とする）について分析を行った。粒度選別はふるい目20mmのトロンメルで行っており、破碎可燃物は20mm以上150mm以下、破碎残渣は20mm以下の大きさになっている。図2に示すとおり、A市の溶融固化施設はキルン式ガス化溶融炉<sup>2)</sup>を採用しており、可燃ごみを450℃のキルン式熱分解ドラム中で還元焼成し、発生する可燃ガスおよび炭化物を燃料として、燃焼溶融炉を1300℃に加熱し、溶融スラグを製造している。燃

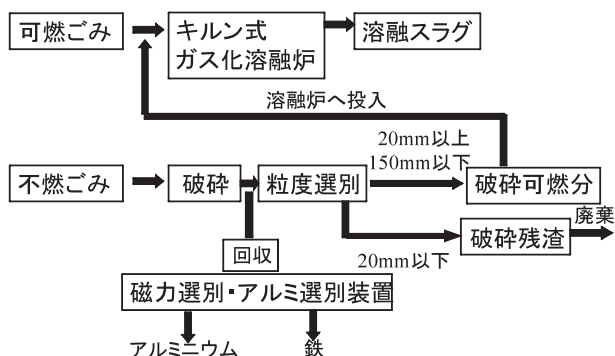


図1 A市におけるごみ処理フロー (A市ホームページ参照)

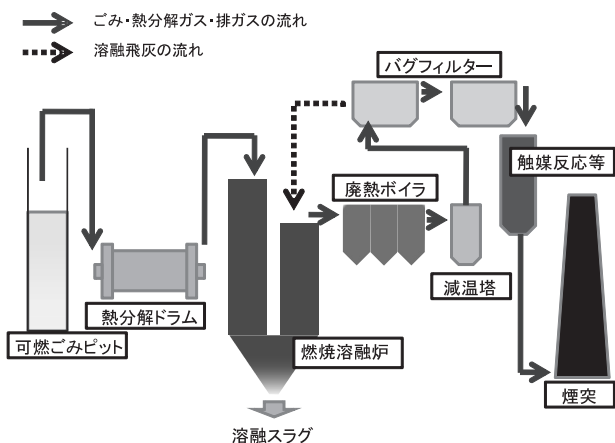


図2 A市の溶融固化施設の概要 (A市ホームページ参照)

焼溶融炉で発生する溶融飛灰は廃熱ボイラおよび減温塔を通過し、バグフィルターで集塵される。本施設では最終処分場へ排出する廃棄物を減量するため、また溶融スラグの回収率を上げるため除塵用バグフィルター中の溶融飛灰を再度燃焼溶融炉に戻している。この溶融飛灰についても組成分析等を行った。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 溶融スラグ中の主成分組成および有害物質の経時変化

溶融スラグの組成変動を調べるため、約一週間にわたり毎日6回所定時間にサンプリングを行った。得られた各溶融スラグ試料について、微粉碎後、蛍光X線分析装置（リガク社製RIX3000）を用い、主成分組成および有害物質の分析を行い、一週間の組成変動を調べた。分析は鉛含有量が既知である標準試料を用いて、FP（ファンダメンタルパラメーター）法により行った。

#### 2.2.2 ごみに含まれる有害物質の分析

破碎可燃物および破碎残渣等に含まれている有害物質の分析を行った。ごみ中の有害物質は微量であり、偏析が著しいため灰化処理し、分析に供した。灰化はプラスチックごみを燃焼させないため、また有害物質を揮発させないために、120℃乾燥し、プラスチックの着火温度以下（220～250℃）で十分に低沸点化合物を気化させた後、徐々に温度を上げ、最終的に450℃で24時間焼成した。得られた灰について蛍光X線分析を行い、有害物質の含有量を調べた。ごみは不均一であるため、試料は200g採取し、繰り返し2回測定 of 平均値を分析値とした。

#### 2.2.3 ごみの篩い分けおよび比重選別

破碎残渣について、ふるいにより粒度を7.93mm以上、4.75から7.93mm、2.80から4.75mm、2.80mm以下の4種類に分画し、2.2.2と同様に灰化処理を施し蛍光X線分析を行った。また、破碎残渣を比重選別により1.4以上、1.0から1.4、1.0以下の3種類に分別し2.2.2と同様に分析を行った。水（比重1.0）に浮くものおよび塩化カルシウム飽和溶液（比重1.4）に浮くものと沈降するものに分別した。塩濃度が高いため、試料が汚染ないように十分に水洗いを行い、分析試料とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 溶融スラグの主成分および有害物質の経時変化

溶融スラグの主成分である二酸化けい素、酸化アルミニウムおよび酸化カルシウムの経時変化を図3に、有害物質である鉛、錫および亜鉛含有量の経時変化を図4に示す。図3から二酸化けい素、酸化アルミニウムおよび酸化カルシウムは

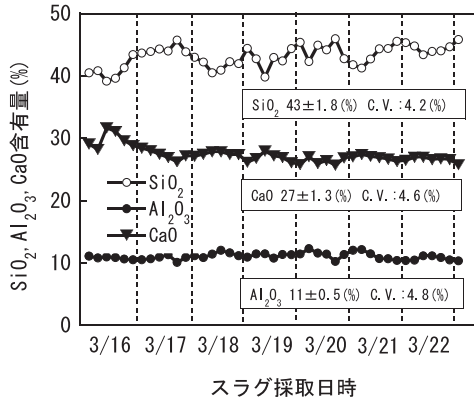


図3 溶融スラグ中の主成分含有量の経時変化

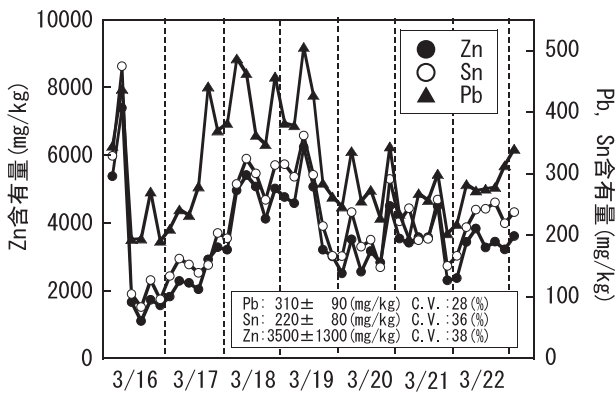


図4 溶融スラグ中の有害物質含有量の経時変化

コンクリート用骨材としての適用範囲内の値を示しており、変動係数もそれぞれ4.2, 4.8および4.6%と低く、品質が安定していることから建設資材として十分に使用可能と思われる。しかし、図4に示すように、鉛は200~500mg/kg、錫は100~4500mg/kg、亜鉛は1,000~7,000mg/kgの範囲で大きく変動し、鉛、錫および亜鉛の変動係数はそれぞれ28, 36および38%と高いことから、鉛を含む有害物質類の十分な管理が必要であることが分かる。また、各元素の相関を調べた結果、鉛と錫、鉛と亜鉛および錫と亜鉛の相関係数がそれぞれ0.74, 0.79および0.97であり、鉛、錫および亜鉛の含有量は正の相関を有していることが分かった。有害物質含有量はこれらの元素を含む廃棄物の増減により変動していると推定される。

### 3.2 A市におけるごみ処理の概況

A市の可燃ごみと不燃ごみの内訳とその重量割合を表1に、可燃ごみ、不燃ごみおよび資源ごみ等の処理フローと各施設における受け入れ量を図5に示した。表1から可燃ごみは、草木、紙類および台所のごみが多く、ほとんど灰分が無く、鉛等の有害物質も含有していないことが推測される。また、一部プラスチック類もあるが、食品に使用されるプラスチック容器であり、可燃ごみ中には不燃分の混入はほとんど無かった。不燃ごみはプラスチック類が多く、布・革・

表1 A市における廃棄物の種類と処理量

|      | ごみの種類       | 重量比(%) |
|------|-------------|--------|
| 可燃ごみ | 紙・布類        | 36     |
|      | 花・草・木類      | 15     |
|      | 台所のごみ       | 40     |
|      | プラスチック      | 8      |
|      | その他(不燃分含む)  | 1      |
| 不燃ごみ | プラスチック類     | 65     |
|      | ガラス・陶磁器類    | 4      |
|      | 布・皮・ゴム製品    | 6      |
|      | 金属類         | 0      |
|      | 可燃分         | 5      |
|      | その他(小型家電含む) | 20     |

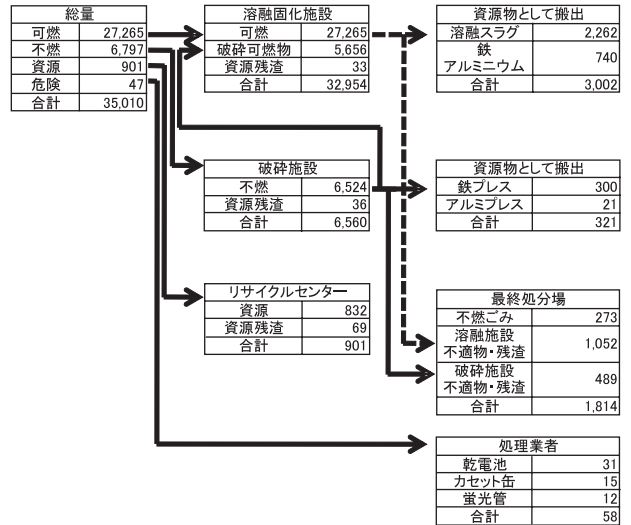


図5 A市におけるごみ処理の流れおよび各施設における処理量 (A市平成17年度報告書参照)

ゴム製品、ガラス・陶磁器および可燃分が4から6%である。また資源ごみとして鉄とアルミニウムを回収しているため、金属類はほとんど無く、小型電気製品および大型ごみ粉砕物はその他の品目に分類され、少量存在している。

A市のごみは図5に示したように「可燃ごみ」、「不燃ごみ」「資源ごみ」および「危険物」の4種類に大別される。可燃ごみ全量は溶融固化施設で溶融スラグおよび金属類として回収されている。不燃ごみは破碎施設で破碎された後、88%が破碎可燃物として溶融固化施設に搬入され、10%は破碎残渣として最終処分場で処理されている。また、溶融固化施設では33,000 tの可燃ごみ類から2,300tの溶融スラグを製造している。減容率は7%であり、埋立処分場の延命化に貢献していることが分かる。

### 3.3 破碎可燃物および破碎残渣中の鉛含有量

A市の溶融固化施設ではガス化溶融炉の発熱量を上げるため、破碎残渣を溶融炉に燃料として利用していた。JIS A 5031に有害物質含有量基準の導入が検討され始めた時期に、鉛含有量の低減化を検討しており、破碎残渣供給の有無と溶融スラグ中鉛含有量との関係を調査している。図6に示した

破碎残渣供給と溶融スラグ中の鉛含有量の関係から破碎残渣の供給停止により、溶融スラグ中の鉛の平均含有量は430から280mg/kgまで低減しており、溶融スラグ中の鉛含有量は破碎残渣の影響を大きく受けていることが分かった。そこで、破碎残渣および破碎可燃物について分析した。表2に示した分析結果から、破碎可燃物の灰分は14%で、残り86%がプラスチック系の可燃分であることが分かる。灰中にはプラスチック用フィルターの成分である二酸化けい素、酸化アルミニウムおよび酸化カルシウムが多いことが確認された。また、破碎残渣の灰分は44%で、残り56%がプラスチック系の可燃分であることが分かる。灰中にはガラス・磁器およびプラスチック用フィルター等に含まれる二酸化けい素、酸化アルミニウムおよび酸化カルシウムが多いことを確認した。

一方、有害物質含有量について、破碎残渣中の垂鉛、錫および鉛含有量は3,100、540および1,500mg/kgと各元素共に破碎可燃物よりも高いことが分かった。また、灰分も高いことから破碎残渣中の有害物質類は溶融スラグの有害物質含有量増減の大きな要因になると考えられる。この分析結果から溶融スラグ中鉛含有量を計算すると、破碎残渣を投入した場合；470±30mg/kg、投入しない場合；240±20mg/kgとなり、図6に示した各測定値の平均値（破碎残渣を投入した場合；430±120mg/kg、投入しない場合；280±30mg/kg）と良く一致していることが分かった。溶融スラグ中鉛含有量の計算は、可燃ごみ中の鉛含有量がほとんど無く、全ての不燃ごみの燃焼灰が溶融スラグ原料となると仮定し、さらに、各月の可燃ごみ統計量と溶融スラグ化による減容率（7%）から溶融スラグの製造量を求めて、計算した。なお、包装容器リサイクルで回収されたプラスチック廃棄物燃焼灰中の垂鉛および錫は700および180mg/kg、鉛含有量は30mg/kg以下であった。食品用容器包装プラスチック類には鉛は含有しておらず、食品衛生法および厚生労働省告示第201号の材質試験「カドミウムおよび鉛を使用していないこと」の規格<sup>3)</sup>を順守していることが分かった。

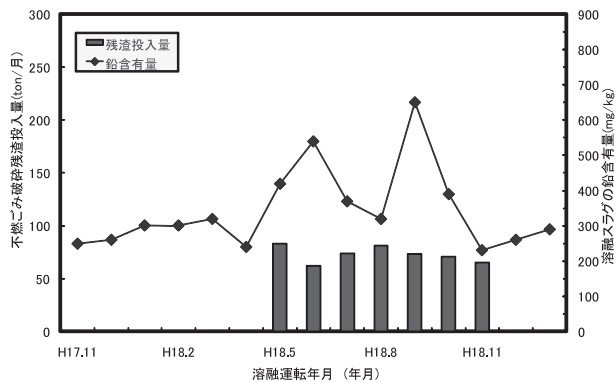


図6 破碎残渣投入量と溶融スラグ中の鉛含有量の関係  
 破碎残渣を投入した場合の平均値：430±120 mg/kg  
 破碎残渣を投入しない場合の平均値：280±30 mg/kg

表2 破碎可燃物、破碎残渣および容器包装プラスチックの化学組成

| ごみの種類  | 不燃ごみ                               |          | 容器包装プラスチック |         |
|--------|------------------------------------|----------|------------|---------|
|        | 破碎可燃物                              | 破碎残渣     |            |         |
| 灰分(%)  | 14±4                               | 44±10    | 8±1        |         |
| 灰中の含有量 | SiO <sub>2</sub> (%)               | 43±11    | 64±2       | 20±3    |
|        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 15±14    | 8±1        | 40±12   |
|        | CaO(%)                             | 13±4     | 10±1       | 17±4    |
|        | TiO <sub>2</sub> (%)               | 1.9±4    | 0.9±4      | 6.0±4   |
|        | Cl(%)                              | 2.7±4    | 1.1±4      | 3.0±4   |
|        | Zn(mg/kg)                          | 2200±800 | 3100±1200  | 700±150 |
|        | Sn(mg/kg)                          | 280±210  | 540±350    | 180±70  |
|        | Pb(mg/kg)                          | 700±350  | 1500±660   | 30以下    |

3.4 篩い分けにより粒度分別したごみの有害物質含有量

破碎残渣をふるいにより粒度7.93mm以上、4.75から7.93mm、2.80から4.75mm、2.80mm以下の4つの種類に分別した各試料の分析結果を表3に示す。表3から、灰中の垂鉛および錫濃度は粒子形状の大きいごみの画分が高く、鉛濃度は大きい粒子形状と小さい粒子形状の画分が高いことが分かる。主成分の含有量は特に大きな差はないが、粒子形状の大きなごみほどプラスチック用顔料の成分である酸化チタンあるいは塩化ビニルの主成分である塩素の含有量が高くなっていることが分かる。一方、灰分は逆に減少しており、粗粒分のごみほどプラスチック等の可燃分の比率が増えると推測される。また、表3に示した各分画の重量割合、灰分および灰中の有害物質含有量を用いて、篩い分けにより分別された破碎残渣中に含まれる灰分と各

表3 篩い分けにより粒度分別した破碎残渣の化学組成

| 粒度(mm)  | <2.8                               | 2.8~4.8 | 4.8~7.9 | 7.9< |      |
|---------|------------------------------------|---------|---------|------|------|
| 重量割合(%) | 27                                 | 19      | 26      | 28   |      |
| 灰分(%)   | 71                                 | 47      | 33      | 25   |      |
| 灰中の含有量  | SiO <sub>2</sub> (%)               | 64      | 67      | 65   | 59   |
|         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 6       | 8       | 9    | 10   |
|         | Cl(%)                              | 1       | 1       | 1    | 3    |
|         | TiO <sub>2</sub> (%)               | 0.4     | 0.6     | 1    | 2    |
|         | CaO(%)                             | 11      | 9       | 10   | 11   |
|         | Zn(mg/kg)                          | 2000    | 2600    | 5200 | 8000 |
|         | Sn(mg/kg)                          | 300     | 180     | 1000 | 1700 |
|         | Pb(mg/kg)                          | 1200    | 630     | 980  | 1700 |

表4 篩い分けにより粒度分別した破碎残渣中の有害物質割合 (%)

|              | 篩い分けした破碎残渣   |                 |                 |              |
|--------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------|
|              | 粒度(mm): <2.8 | 粒度(mm): 2.8~4.8 | 粒度(mm): 4.8~7.9 | 粒度(mm): >7.9 |
| 破碎残渣の重量割合    | 27.0         | 19.0            | 26.0            | 28.0         |
| 破碎残渣中の灰含有割合  | 43.9         | 20.4            | 19.6            | 16.0         |
| 破碎残渣中のZn含有割合 | 23.6         | 14.3            | 27.5            | 34.5         |
| 破碎残渣中のSn含有割合 | 20.6         | 5.8             | 30.8            | 42.7         |
| 破碎残渣中のPb含有割合 | 47.0         | 11.5            | 17.2            | 24.3         |

有害物質の割合を算出した結果を表4に示した。表4に示すように破碎残渣の錫は約40%が粒度7.93mm以上に、破碎残渣の鉛は約50%が粒度2.80mm以下の画分に由来していることが分かった。このことから、篩い分けにより細粒分を除いた破碎残渣を溶融固化施設に供給した場合でも溶融スラグの鉛含有量を低減できる可能性があることが分かった。

### 3.5 比重選別したごみの有害物質含有量

破碎残渣を比重1.0以下、1.0以上1.4以下、1.4以上の3種類に分別した各試料の分析結果を表5に示す。表5から、灰中の亜鉛および鉛濃度は比重の軽い画分が高く、錫濃度は比重1.0から1.4の画分が高いことが分かる。比重1.0以下の画分にはポリエチレン、ポリプロピレンおよび発泡性プラスチックが多く、化学組成も塗料、顔料に多く用いられる酸化チタン、二酸化けい素が多く含有していることからこの画分の亜鉛と鉛は塗料、顔料に起因すると推定される。比重1.0から1.4の画分には塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレートおよびABS類プラスチックが多く、化学組成は塩素含有量が高いことから、この画分の鉛、錫および亜鉛は塩化ビニルの安定剤、顔料等に起因することが示唆される。比重1.4以上の不燃分にはプリント基板、ガラス、磁器および金属が多く、灰分が94%と高いことからプラスチック類は殆ど無いと推定され、鉛はプリント基板のはんだ、鉛ガラスおよび電球

表5 比重選別した破碎残渣の化学組成

| 比重      | <1.0                               | 1.0~1.4 | 1.4< |      |
|---------|------------------------------------|---------|------|------|
| 重量割合(%) | 18                                 | 32      | 50   |      |
| 灰分(%)   | 2.4                                | 3.6     | 94   |      |
| 灰中の含有量  | SiO <sub>2</sub> (%)               | 43      | 28   | 68   |
|         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 10      | 9    | 7    |
|         | Cl (%)                             | 1       | 4    | 0.4  |
|         | TiO <sub>2</sub> (%)               | 14      | 7    | 0.2  |
|         | CaO (%)                            | 12      | 21   | 9    |
|         | Zn (mg/kg)                         | 7200    | 4700 | 4300 |
|         | Sn (mg/kg)                         | 220     | 1300 | 330  |
|         | Pb (mg/kg)                         | 2000    | 1300 | 1300 |

表6 比重選別した破碎残渣中の有害物質割合(%)

|              | 比重選別した破碎残渣  |                |             |
|--------------|-------------|----------------|-------------|
|              | 比重:<br><1.0 | 比重:<br>1.0~1.4 | 比重:<br>1.4< |
| 破碎残渣の重量割合    | 18.0        | 32.0           | 50.0        |
| 破碎残渣中の灰分割合   | 0.9         | 2.4            | 96.7        |
| 破碎残渣中のZn含有割合 | 1.5         | 2.6            | 96.0        |
| 破碎残渣中のSn含有割合 | 0.6         | 8.8            | 90.7        |
| 破碎残渣中のPb含有割合 | 1.4         | 2.4            | 96.3        |

等に使用されているものと推定される。また、表5に示した各画分の重量割合、灰分および灰中の有害物質含有量を用いて、比重選別した破碎残渣中に含まれる灰分と各有害物質の割合を算出した結果を表6に示した。表6に示すように破碎残渣中の亜鉛、錫および鉛はその9割以上が比重1.4以上の画分に由来しており、溶融スラグ中の鉛含有量を高くしている要因の大部分は、はんだ、鉛ガラスおよび電球と考えられる。溶融スラグ中の鉛含有量を低くするためには、はんだ、鉛ガラスおよび電球らのごみを分別し、溶融スラグの原料としないことが有効な手段であることが分かった。また、比重1.4よりも小さいごみはプラスチック類を多く含み、破碎残渣に対する鉛含有割合も低いため、選別して利用しても問題ないことを確認した。

### 3.6 溶融飛灰中の有害物質含有量

図2の溶融固化施設概要で示したように本施設では溶融飛灰を再度焼却炉に投入し、溶融スラグの原料の一部としていた。循環している溶融飛灰の化学組成を表7に示す。表7から主成分はナトリウム、カリウム、塩素、酸素、カルシウムであり、X線回折結果から塩化物の結晶を有していることを確認した。有害物質について、亜鉛27,000、錫1,500、鉛6,700mg/kgと高い含有量を示している。循環している溶融飛灰の量は正確には把握していないが、溶融スラグ中の鉛含有量を基準値以下にするためには、再度焼却炉に投入する溶融飛灰量を抑える必要がある。

表7 溶融飛灰の化学組成

| 元素含有量(%)     | O      | Na    | K     | Si    | S     | Cl | Ca |
|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|----|----|
|              | 16     | 12    | 7     | 9     | 4     | 20 | 18 |
| 元素含有量(mg/kg) | Zn     | Sn    | Pb    | Br    | I     |    |    |
|              | 27,000 | 1,500 | 6,800 | 2,400 | 2,600 |    |    |

## 4. まとめ

A市を対象に、当市の一般廃棄物処理フローに従って処理されるごみの分析およびK3スラグの環境安全性について検討した結果、溶融スラグ中の鉛含有量を高くしている原因とスラグの低減化に向けた対策について次のような知見を得た。

- (1) 溶融スラグの化学成分はコンクリート用骨材としての適用範囲内の値を示しており、十分に有効利用が可能であるが、有害物質である鉛含有量の変動が大きく、十分な管理が必要である。
- (2) 不燃ごみの破碎残渣には鉛が多く含有しており、溶融スラグ原料としては利用できないことを確認したが、比重1.4よりも小さいごみはプラスチック類等の可燃分を多く

含み、破碎残渣に対する鉛含有割合も低いため、選別して利用しても問題ないことが分かった。

- (3) 溶融スラグ中の鉛含有量を高くしている要因の大部分は、はんだ、鉛ガラスおよび電球と考えられ、食品包装用以外のプラスチック類にも有害物質が含有していることが分かった。溶融スラグの鉛含有量の低減にはこれらの廃棄物の分別が有効な手段と考えられる。
- (4) 溶融飛灰中の鉛含有量は高く、循環している処理量を抑える必要がある。

最後に、A市では破碎残渣を溶融スラグの原料として利用せず、さらに溶融飛灰の溶融炉への循環を制限することにより、現在では基準値を全て満足し、JIS規格に準拠する製品を製造している。

#### 謝辞

本研究で使用した蛍光X線分析装置は競輪補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 長野伸泰, 高橋 徹, 富田恵一, 若杉郷臣, 工藤和彦:  
「一般廃棄物溶融スラグの化学性状に関する研究」北海道立工業試験場報告, No306, p47-53, (2007)
- 2) 徳田昌則他: 廃棄物の溶融処理技術とスラグの有効利用,  
p131, (1996)
- 3) 厚生労働省告示第201号, 平成18年3月
- 4) 伊藤ら: プラスチックデータハンドブック, p23, 工業調査会(1984年)