

論文

都市ごみ焼却灰溶融スラグの結晶化過程

白神達也, 山田暁子, 谷藤綾子, 浦部和順, 藪田和哉

(受取日: 2001年12月25日, 受理日: 2002年7月6日)

Crystallization Process of Slags from Municipal Waste Ash

Tatsuya Shirakami, Akiko Yamada, Ayako Tanifuji, Kazuyori Urabe, and Kazuya Yabuta

(Received December 25, 2001; Accepted July 6, 2002)

Differential thermal analyses (DTA) of six slags of different added-CaO content fabricated from municipal waste ash were performed with various heating rates. An endothermic peak caused by glass transition and two exothermic peaks caused by crystallizations were observed for four specimens of low CaO-content. With decreasing the heating rate, the two peaks were superposed on each other. On the other hand, only one crystallization peak was observed for two specimens of high CaO-content. In order to estimate the activation energies of the crystallizations, a modified Kissinger equation was defined by use of the first peak in the derivative of the DTA curve. The obtained activation energies were correlated with basicities of the specimens defined by the JIS, ASTM and Ca/Si. The phases of thoroughly crystallized specimens were identified by X-ray powder diffractometry. Pseudowollastonite, anorthite and albite were main crystalline phases for four specimens of low CaO-content, while gehlenite was only phase for two specimens of high CaO-content. These phases could be explained by the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ternary phase diagram. Through the analysis of the four partially crystallized low CaO-content specimens, it was found that the phase crystallized initially in the two lower CaO-content specimens was pseudowollastonite, and that of the two higher CaO-content specimens was gehlenite.

1. はじめに

近年ごみ処理施設の不足, 特に最終処理施設不足が深刻化し大量に発生する廃棄物の減容処理や再利用が種々提案されている。それらの一つに焼却灰を高温で溶融することによって一旦液体にし, 冷却固化して減容化する技術がある。溶融減容化して得られる溶融スラグは, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 を主成分とするガラス質の物質で, 微量含まれている重金属の溶出がほとんど起こらないため, 路盤材やコンクリート骨材などへの再利用が目指されている。また, そのままでは強度が十分ではないので, 使用の際にはさらに強度を上げる目的で部分的に結晶化させ

ることが検討されている。

当然のことながら焼却灰スラグの化学組成は一定せず, 地域や季節によって広範囲に分布をもつが, 主要化学成分の内 CaO と SiO_2 との重量比 (CaO/SiO_2) の値を簡易的な塩基度として整理することができる。この簡単な指標は JIS (日本工業規格) や ASTM (アメリカ材料試験協会) 等の他の方式で定義される塩基度と同様に溶融点や融液の流動性とよく相関する。われわれは結晶化の特徴 (出現する結晶相, 結晶化温度等) を表現するのにもこの指標が有用であると考えている。¹⁾ つまり焼却灰の塩基度のみを把握することで, 適当な強度を持たせてスラグを部分結晶化できると予想している。

Table 1 Elemental Analysis of Slags from Municipal Waste Ash (mass%).

sample No.	SiO ₂	CaO	AlO _{3/2}	MgO	NaO _{1/2}	KO _{1/2}	FeO
1	49.01	15.48	17.42	2.35	4.99	1.98	2.44
2	48.24	19.95	15.55	2.14	4.04	1.43	0.86
3	41.57	22.12	15.68	2.24	2.56	0.88	4.53
4	39.71	28.25	19.40	2.37	4.04	1.07	0.35
5	34.23	29.41	17.21	3.58	2.29	0.75	1.00
6	31.79	36.92	18.37	3.38	1.62	0.12	1.58

Table 2 Various Basicities of Slags from Municipal Waste Ash.

Sample No.	Ca/Si basicity	JIS basicity	ASTM basicity
1	0.316	0.619	0.421
2	0.416	0.699	0.508
3	0.532	0.963	0.569
4	0.711	1.139	0.795
5	0.859	1.467	0.847
6	1.161	1.743	1.236

本研究ではこの都市ごみ焼却灰溶融スラグを結晶化させた時の過程を、この指標をもとに定量的に評価することを目的とする。今回は特に結晶化の活性化エネルギーと塩基度との相関、生成する結晶相の変化に注目して、カルシウム分を添加して試料の塩基度を変えて得られた結果について報告する。

2. 実験方法

試料は溶融時にカルシウム分を添加して塩基度を調整したものの6種類を用いた。その分析値をTable 1に示す。カルシウムを添加していない試料を1とし、添加量が少ない順に2～6と名付けた。また、CaO/SiO₂で定義される簡易な塩基度、JISで定義された塩基度 (CaO + MgO + AlO_{3/2})/SiO₂ および ASTM で定義された塩基度 (CaO + MgO + 1/3AlO_{3/2})/(SiO₂ + 2/3AlO_{3/2}) (いずれも重量比) の値をTable 2に示す。定義よりJIS塩基度は他の塩基度より常に大きい値をとる。これらを粉砕し、篩にかけ粒径100 μm以下の粉末を作製した。

測定は理学電機(株)製TAS-200システム示差熱分析(TG-DTA)を室温から1373 Kまでの温度範囲で測定を行った。測定時間を短縮するため、すべての場合において昇温速度を773 Kまでは20 Kmin⁻¹で加熱し、773 Kから

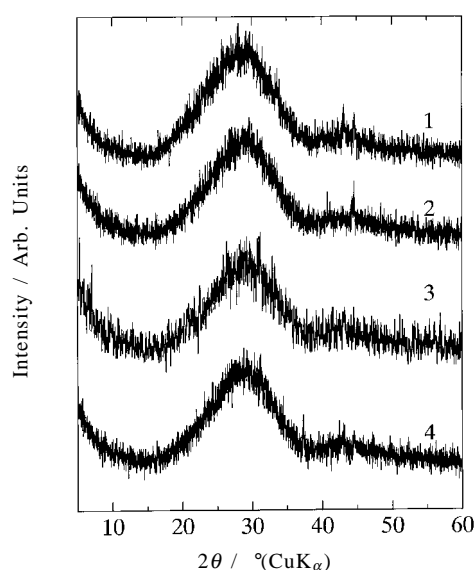


Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of low-basicity waste slags (1-4).

1373 Kの間は昇温速度を変え、各試料で計5回の測定を行った。試料1, 2, 4, 6では変えた昇温速度は20, 10, 5, 2, 1 Kmin⁻¹とし、試料3, 5においては昇温速度を20, 12, 7, 4, 2 Kmin⁻¹とした。1 Kmin⁻¹での測定では感度の問題で試料6では明確なピークが得られなかったため、データとしては割愛した。

また、すべての試料について理学電機(株)製RINT-2000による粉末X線測定を行った。さらに結晶化させたときの結晶相の同定を行うため、各試料を昇温速度10 Kmin⁻¹で1273 Kまで上げて4時間保持して完全に結晶化させ、粉末X線回折により同定した。あとで述べるが熱処理後の試料1～4は単相にはならなかった。得られた主要な結晶相が必ずしも初晶とは限らないので、1～4各試料の初晶を確定するために単一相のピーク(初晶)以外には、ほとんどガラスのハローしか見られない様な熱処理を行う必要がある。そのための処理条件として、試料1～4を10 Kmin⁻¹で昇温、それぞれ1128, 1108, 1093, 1068 Kで3時間保持した後炉冷するのが有効であった。

3. 結果および考察

試料1～4の粉末X線測定結果をFig.1に示す。試料1, 2において42°付近にわずかにピークらしきものが認められるが、全体としてガラス特有のハローを示している。このことはこの範囲の組成の場合、スラグ製造時にほとんど結晶化しない範囲で冷却されたことを意味する。一方、試料5, 6の粉末X線測定結果(Fig.2)ではゲーレンナイトのピーク

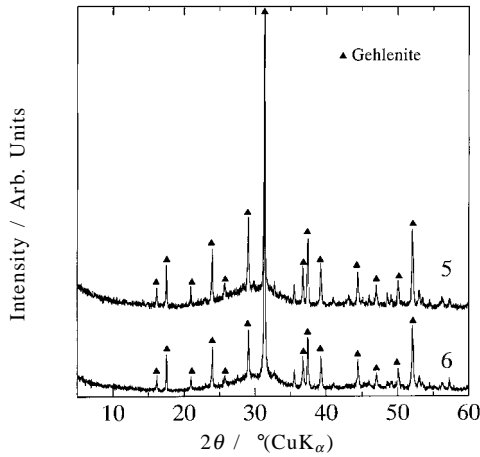


Fig.2 X-ray powder diffraction patterns of high-bacidity waste slags (5, 6).

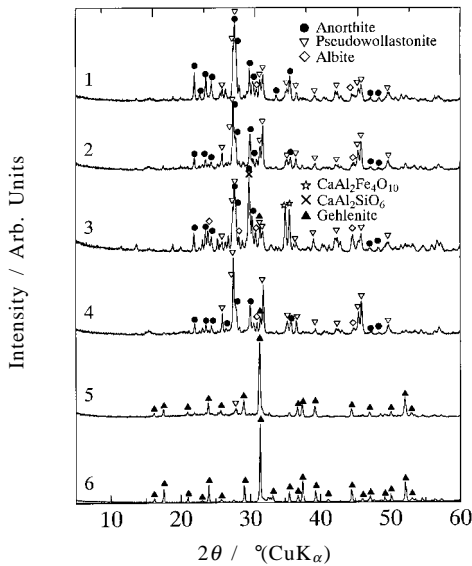


Fig.3 X-ray powder diffraction patterns of thoroughly crystallized waste slags.

クが認められる。塩基度が高くなると同じような冷却条件でも部分的に結晶化が進むことがわかる。しかしハローの強度も相対的に大きく、結晶化の程度はあまり進んではないことがわかる。

完全に結晶化した試料の粉末X線測定結果をFig.3に示す。試料1~4ではシリカ-アルミナ-カルシア三元系平衡相図から予想されるシュドウラストナイト, アノサイトが主要結晶相として同定された。また, アルバイトと思われるピークが観測されている。これは系内にかなりの濃

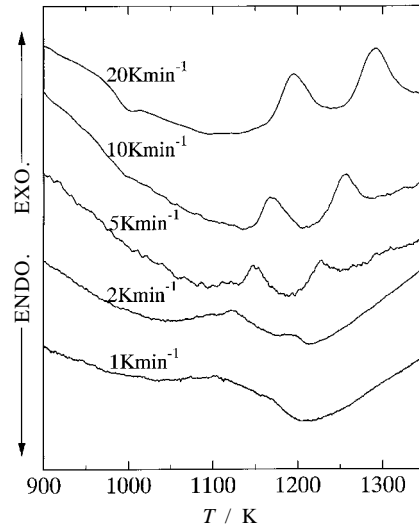


Fig.4 DTA curves of sample 4. (Heating rates: 20, 10, 5, 2 and 1 Kmin⁻¹)

度のナトリウムが含まれているために出現するようである。さらに試料3においてはCaAl₂Fe₄O₁₀と考えられるピークが顕著に見られた。これは試料3に鉄が多いことを反映していると思われる。それ以外にも試料3には30°付近にCaAl₂SiO₆に対応すると見られるピークが重なっていることが、試料1, 2との強度比の極端な違いから推察される。一方、試料5, 6ではゲーレナイトと同定されたピークがほとんどで、他のピークはほんのわずか見られるだけとなった。ゲーレナイトはメリライト固溶体の端成分にあたり、出現した実際の結晶はナトリウムやマグネシウムを固溶したメリライトであると考えられる。このように塩基度が高くなるにつれて、シリカ-アルミナ-カルシア三元系平衡相図にほぼ従うような形で主要結晶相が変化していくことがわかった。

熱分析の結果、試料1~4において昇温速度が比較的大きい場合、DTAカーブに吸熱ピークと二つの発熱ピークがみられた。一方、試料5, 6では昇温速度にかかわらず発熱ピークは一つだけ見られた。TGの測定では全領域において重量変化はほとんど認められなかったため、前者はガラス転移で、後の二つ(試料5, 6では一つ)はガラスの結晶化による発熱ピークであると考えられる。試料1~4において結晶化によると思われる発熱ピークが二つ見られることは結晶相が複数見られることに対応している。昇温速度を小さくすると、分解能の低下から発熱ピークは一つに重なった。一例として試料4の結果をFig.4に示す。測定したすべての試料で昇温速度を小さくするほどピーク温度が低くなるとともに二つのピークが近づき、1 Kmin⁻¹ではかなりオーバ

ーラップしてみられた。この現象は物質固有の現象というよりは、昇温速度の低下による分解能の低下であると考えられる。また、各試料について塩基度が高いほど低温側のピークが現れる温度が低下することが分かった。

通常、Kissinger プロットに基づいてガラスの結晶化の活性化エネルギーを求めるには、結晶化の発熱ピークのトップを与える温度を利用する。今回のようにピーク分離が悪い場合には、ピークトップの値が単一の結晶化過程とうまく対応しないので、その方法で活性化エネルギーを求めるのは難しい。そこでDTAの微分曲線の最初のピーク温度から、活性化エネルギーを求めるための修正Kissinger プロットの定式化を行うことにした。結晶化が進み始めているある温度 T において結晶の体積分率 x の増加速度は活性化エネルギー E を用いた次の式で表される。^{2,3)}

$$\frac{dx}{dt} = A \alpha^{-(n-1)} (1-x)^k \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで A は比例定数、 α は昇温速度、 k 、 n 、 m は結晶化機構により決まる定数である。通常のガラスを粒径 $100 \mu\text{m}$ 以下の粉末にすると、結晶核生成において表面核生成が支配的になる。⁴⁾ しかし、X線回折においてほとんどまったく回折ピークが見られない試料でも非常に小さな結晶子が内部に存在する可能性がある。本研究で扱った試料は正にそのようなものであった。透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察では、 5 nm にも満たない大きさの結晶子が見出された。このような小さな結晶子は試料中にかなり多く見られた。この結晶子が核となって、そこから結晶成長が始まることが予想される。したがってその結晶化機構はすでに内部に核が生成しているような条件下で、3次元的に結晶成長して全体が結晶化するという機構であると考えられる。そこで $k=1$ 、 $n=4$ 、 $m=3$ として解析を行った。DTAの微分曲線のピーク温度 T_1 では増加速度の変化率が最大となるので、

x の三階微分がゼロとなっている。したがって、

$$\exp\left(-\frac{3E}{RT_1}\right) = \frac{3\alpha^4 E}{2ART_1^2} \left(1 + 2 - 2 - \frac{2RT_1}{3E}\right) \quad (2)$$

が成り立つ。両辺の対数をとって整理すると、

$$-\frac{E}{RT_1} = \frac{2}{3} \ln \frac{\alpha^2}{T_1} + \text{nearly const.} \quad (3)$$

となる。

(3)式に基づいて、各試料で昇温速度を変えたDTAの微分曲線のピーク温度 T_1 の逆数を横軸に、 $(2/3)\ln(\alpha^2 T_1^{-1})$ を縦軸にプロットしたものを Fig.5 に示す。最小二乗法による直線フィッティングの傾きから、活性化エネルギーが求まる。求めた活性化エネルギーを、各塩基度を横軸にとりプロットしたものが Fig.6 である。JIS, ASTM, Ca/Si の

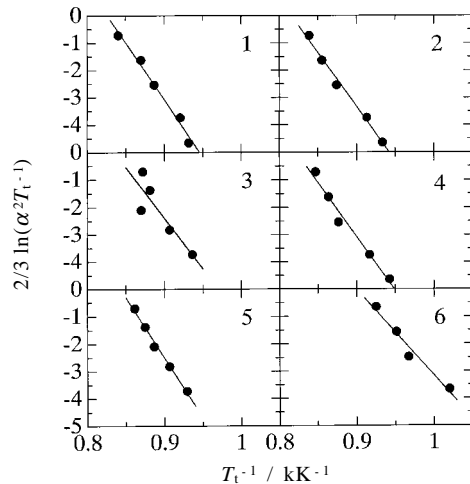


Fig.5 Modified Kissinger plots for the waste slags.

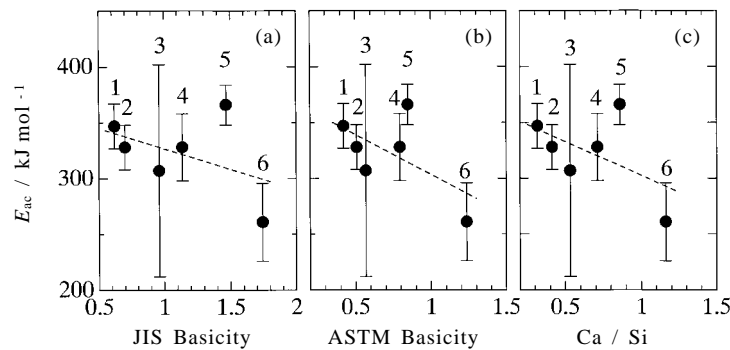


Fig.6 Relation between the activation energy and basicities. The data are plotted with taking (a) JIS basicity, (b) ASTM basicity and (c) Ca/Si as abscissas. Error bars represent the standard deviations.

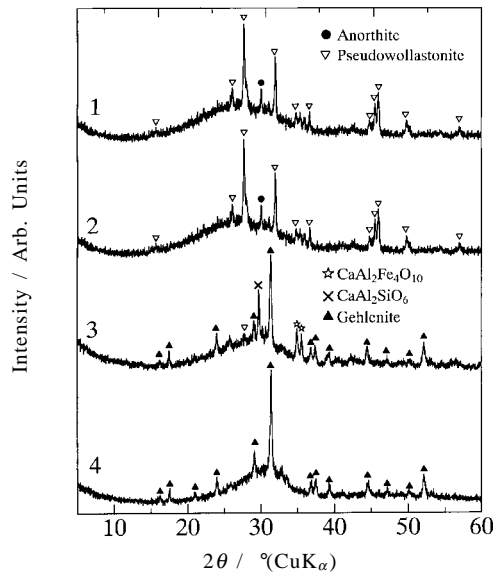


Fig.7 X-ray powder diffraction patterns of partially crystallized low-basidity waste slags (1-4).

どの塩基度でも活性化エネルギーは塩基度の増加とともに減少する傾向がみられる。また、活性化エネルギーの値は $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ガラスの結晶化の活性化エネルギー 270 kJ mol^{-1} の⁵⁾ 1.0 ~ 1.3 倍という値であった。結晶化温度の範囲が $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ガラスでは $800 \sim 900 \text{ K}$ であるのに対し、今回の試料では $1000 \sim 1200 \text{ K}$ と少し高いことから、活性化エネルギーは妥当な値が得られていると考えられる。このことから3次元的な結晶成長機構が支持される。なお、表面核生成を仮定して解析した結果では、活性化エネルギーの値がその半分程度となり、その物理的な意味が考えにくい。

試料1~4では、完全に結晶化させたときに単相の結晶相にはならないので、得られた活性化エネルギーがどの結晶相に対応するものか明らかでない。そこで最初の発熱ピークで結晶化する相を調べるため、部分的に結晶化させた試料を作製しX線回折実験を行った。その結果をFig.7に示す。試料1,2ではシュードワラストナイトがほとんどで、わずかにアノーサイトのピークが見られるのみであった。したがって試料1,2での初晶はシュードワラストナイトであると判断した。試料3ではゲーレンタイトのピークの他に $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ と $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ のピークが確認された。また、シュードワラストナイトのピークは確認されなかった。試料3を完全に結晶化したときのX線回折パターンではゲーレンタイトのピークがほとんど確認されなかったが、初晶はゲーレンタイトである可能性はある。試料4ではゲーレンタイト

以外のピークは確認されていないので、完全に結晶化したときのゲーレンタイトのピークは非常に弱いにもかかわらず、初晶はゲーレンタイトであると判断できる。試料5,6では熱処理前も、完全に結晶化させた後も、ゲーレンタイト以外のピークはほとんど観測されなかったので、初晶は当然ゲーレンタイトとみなしてよい。

完全に結晶化させた場合の結晶相の挙動が、シリカ-アルミナ-カルシウム三元系平衡相図でいたい推定できるにもかかわらず、初晶はそのような挙動からかけ離れている。その原因は現時点では不明であるが、考えられる仮説としては、アルカリ金属やマグネシウム等がゲーレンタイトの結晶核生成をより容易にする効果がある可能性と、ゲーレンタイトが準安定相的に先にある程度析出し、より高温で分解してアノーサイト、アルバイト、シュードワラストナイトに変わる可能性の二つがあげられる。TEM観察で見られたような微結晶の相同定がその解決のカギとなると考えられる。

初晶が異なるにも関わらず、塩基度増加に対して融体の冷却過程においてさえ結晶が析出し、また活性化エネルギーが低下しているように見える。応用的見地からは塩基度を上げると結晶化しやすいという事実は都市ごみ溶融スラグ処理法に一つの指針を与える。複雑な成分中の主要な2,3の元素比を見るだけで、結晶化挙動がある程度推測できるからである。

結晶化スラグの強度は構成する結晶相に強く依存することが考えられるので、焼却灰の塩基度のみを把握して、カルシウム分を添加することで構成結晶相の制御の可能性を示したことは強度制御の基礎を与える。

4. まとめ

カルシウム分を添加して塩基度を変えた都市ごみ焼却灰溶融スラグの結晶化させた時の活性化過程は、初晶が異なっても塩基度が高くなるに連れて、その活性化エネルギーが低くなる傾向が見られた。完全に結晶化させた相では、塩基度が高くなるにつれて、シリカ-アルミナ-カルシウム三元系平衡相図にほぼ従うような形で主要結晶相が変化していくことがわかった。初晶は平衡相図にしたがわず、かなり塩基度の低い段階からシュードワラストナイトからゲーレンタイトに変わることが示された。

文 献

- 1) 白神達也, 小野潤三, 奥野賢治, 藪田和哉, 浦部和順, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **108**, 407 (2000).
- 2) K. Matusita and S. Sakka, *Thermochim. Acta* **33**, 351 (1979).
- 3) K. Matusita and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*

都市ごみ焼却灰溶融スラグの結晶化過程

- 20, 81 (1979).
4) K. Matusita and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* **38-39**, 741 (1980).
5) 松下和正, 田代 仁, 窯業協会誌 **81**, 500 (1973).

要 旨

CaO添加量を変えた6種類の都市ごみスラグの示差熱分析を, 昇温速度をさまざまに変えて行った。CaO量の少ない四つの試料ではガラス転移と二つの結晶化による発熱ピークが見られたが, 結晶化のピークは昇温速度が遅くなるにつれて重なって観測された。一方, CaO量の多い二つの試料では結晶化のピークは一つだけ見られた。結晶化の活性化エネルギーを見積もるために, DTAの微分曲線の最初のピーク温度を利用した修正Kissinger式の定式化を行った。求めた活性化エネルギーは塩基度の増加とともに低くなる傾向が見られた。十分に結晶化させた試料の結晶相の同定を粉末X線回折で行った。CaO量の少ない四つの試料ではシュードワラストナイト, アノーサイト, アルバイトが主要相であったのに対し, CaO量の多い二つの試料はほとんどゲーレナイト単相からなっていた。その挙動はシリカ-アルミナ-カルシア三元系平衡相図から予想されるものである。CaO量の少ない四つの試料を部分的に結晶化させたものの解析から, CaO量のより少ない二つの試料の初晶はシュードワラストナイトであったのに対し, より多い二つの試料の初晶はゲーレナイトであった。

白神達也 Tatsuya Shirakami
龍谷大学工学部物質化学科, Dept.
Mater. Chem. Ryukoku Univ., TEL.
077-543-7599, FAX. 077-543-7483,
e-mail: shirakal@rins.ryukoku.ac.jp
研究テーマ: 無機固体物性
趣味: 合唱, 料理

山田暁子 Akiko Yamada
龍谷大学工学部物質化学科, Dept. Mater. Chem.
Ryukoku Univ.

谷藤綾子 Ayako Tanifuji
龍谷大学工学部物質化学科, Dept. Mater. Chem.
Ryukoku Univ.

浦部和順 Kazuyori Urabe
龍谷大学工学部物質化学科, Dept.
Mater. Chem. Ryukoku Univ., TEL.
077-543-7478, FAX. 077-543-7483,
e-mail: urabe@rins.ryukoku.ac.jp
研究テーマ: セラミックス
趣味: フルーツ

 藪田和哉 Kazuya Yabuta
日本鋼管(株)基盤技術研究所, Inst. Basic
Engineering Japan Steel Pipe Co., TEL.
044-322-6594, FAX. 044-322-6519,
e-mail: kyabuta@lab.keihin.nkk.co.jp
研究テーマ: スラグの有効利用に関する
研究