

クロム系耐火物における Cr (VI) 化合物の  
生成・溶出機構の解明および高機能性耐火物の検索

Elucidation of the Generation and Leaching Mechanism of  
Hexavalent Chromium Compounds for Chrome-containing  
Refractory and Investigation of Refractory with high corrosion  
resistance and environmental safety

2012 年

龍谷大学大学院 理工学研究科

環境ソリューション工学専攻

水原 詞治

## 目次

第1章 序論	
1-1 廃棄物の発生量	1
1-2 廃棄物処理方法および課題	2
1-3 廃棄物熔融処理の必要性	4
1-4 Cr(VI)化合物の発生要因	7
1-5 本研究の目的と構成	11
第2章 耐火物侵食試験における Cr(VI)化合物の溶出挙動	
2-1 耐火物侵食試験	16
2-1-1 侵食試験の概要	16
2-1-2 試験方法	18
2-2 研究方法	21
2-2-1 試験後スラグ	21
2-2-2 クロム系耐火物	24
2-3 試験後スラグからの Cr(VI)溶出挙動	26
2-4 クロム系耐火物からの Cr(VI)溶出挙動	30
2-5 結語	37
第3章 Cr(VI)化合物の生成・溶出機構に関する実験的調査	
3-1 概説	40
3-2 Cr(VI)化合物生成への温度の影響	40
3-2-1 実験方法	40
3-2-2 結果および考察	42
3-3 共存元素による Cr(VI)化合物生成への影響	47
3-3-1 実験方法	47
3-3-2 結果および考察	48
3-4 Cr(VI)化合物の溶出性	52
3-4-1 実験方法	52
3-4-2 結果および考察	54
3-5 見掛気孔率による Cr(VI)化合物生成への影響	63
3-5-1 実験方法	63
3-5-2 結果および考察	66
3-6 結語	72

第4章 廃棄物溶融炉における Cr(VI)化合物生成の実態調査	
4-1 概説	76
4-2 実態調査の方法	76
4-2-1 調査施設の概要	76
4-2-2 試料	76
4-3 溶融スラグからの Cr(VI)溶出挙動	77
4-3-1 調査方法	77
4-3-2 結果および考察	78
4-4 使用後耐火物からの Cr(VI)溶出挙動	81
4-4-1 調査方法	81
4-4-2 結果および考察	82
4-5 使用後耐火物の損傷機構	90
4-5-1 調査方法	92
4-5-2 結果および考察	93
4-6 結語	98
第5章 高機能性耐火物の検索	
5-1 概説	101
5-2 クロムフリー耐火物の検索	101
5-2-1 電気炉加熱による回転侵食試験法	101
5-2-2 結果および考察	105
5-3 クロム系耐火物の耐久性	116
5-3-1 バーナー加熱侵食試験法および電気炉加熱侵食試験法	116
5-3-2 結果および考察	116
5-4 結語	133
第6章 結論	136

謝辞

## 第1章 序論

### 1-1 廃棄物の発生量

我が国における一般廃棄物の処理量の推移を図 1-1 に示す<sup>1)</sup>。これより、平成 18 年度までの 10 年間は約 5000 万 t で推移していることが分かる。しかし、近年は資源循環型社会の推進、景気の低迷の影響等により、一般廃棄物の発生量は減少傾向にある。

これら一般廃棄物の処理方法の推移を図 1-2 に示す<sup>1)</sup>。これより、一般廃棄物のうち約 80% が焼却処理されていることが分かる。先進諸国の中で焼却比率が高い国(フランス、デンマークなど)でも焼却比率は約 50% であることから、我が国の焼却比率は極めて高いことが分かる<sup>2) 3)</sup>。

以上のことから、廃棄物の焼却処理は現在のところ我が国の廃棄物処理を担う中心的な技術であると言える。

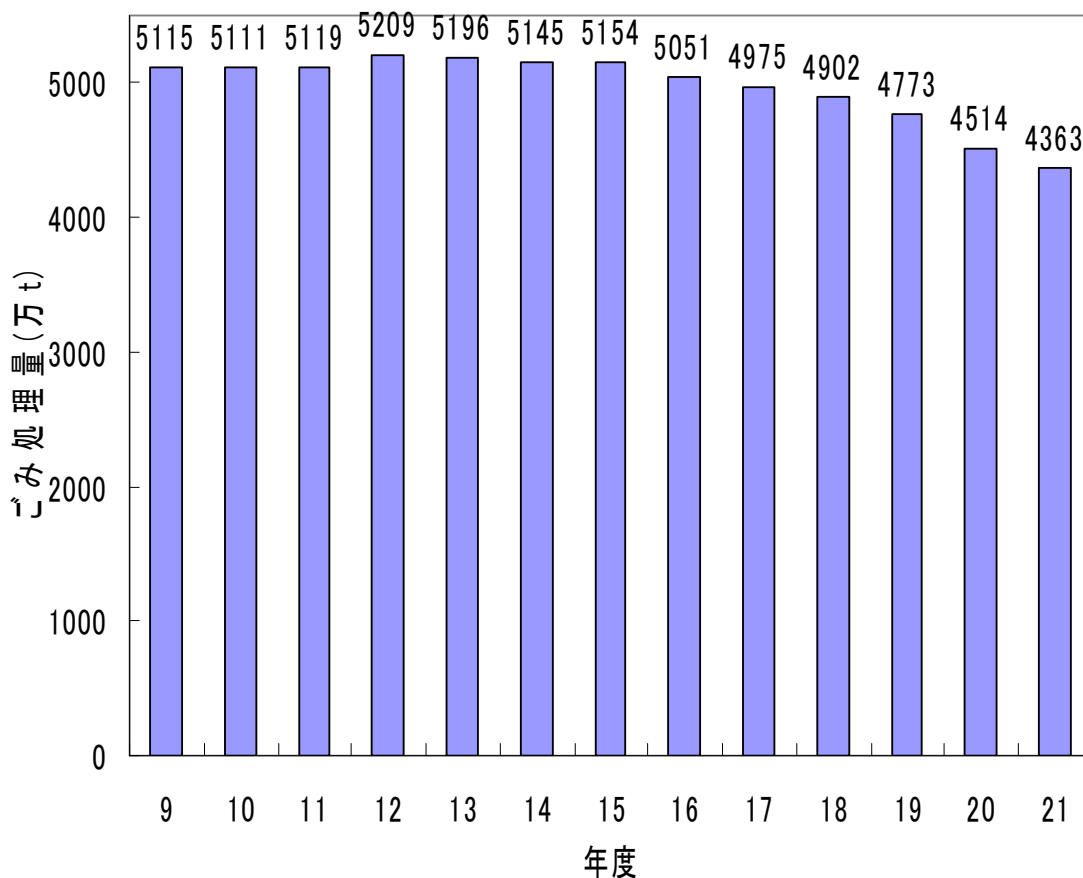


図 1-1 日本の一般廃棄物処理量の推移

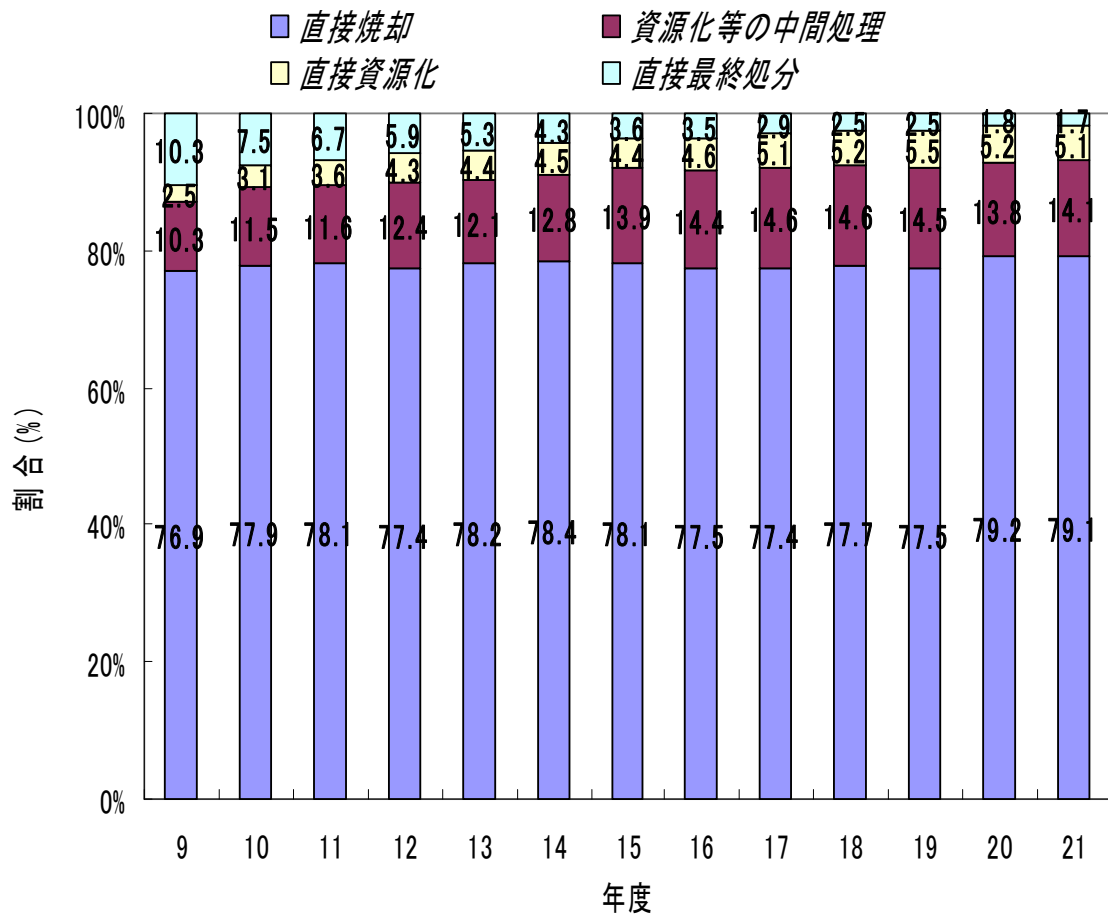


図 1-2 一般廃棄物の処理方法別割合の推移

## 1-2 廃棄物処理方法および課題

我が国における廃棄物処理方法は大きく 2 つに分けられる。1 つは焼却処理、もう 1 つは埋立処理である。

一般廃棄物の焼却処理は、ストーカ式や流動床式のような燃焼方式が長い間主流となって推移してきた。しかし、高度経済成長期からの大量生産→大量消費→焼却処理という大き流れにより、化石燃焼の枯渇や製造・焼却における二酸化炭素の排出が問題となった。1990 年代には、それに加えて廃棄物焼却処理からのダイオキシン類の発生が大きな社会問題となった<sup>4) 5)</sup>。日本で発生するダイオキシン類の 9 割が、一般廃棄物の中に含まれる塩素系のごみ（プラスチックなど）の焼却によって発生、排出されるとも言われている<sup>6)</sup>。

ダイオキシン類の発生要因としては、燃焼室で生成するパターン、つまり、

不完全燃焼により生成した前駆物質（クロロフェノールやクロロベンゼン等）と塩化水素あるいは塩素ガスとの反応により生成する場合と、燃焼室以降で生成するパターン、つまり、不完全燃焼により生成した前述の前駆物質と塩化水素あるいは塩素ガスが 300～500℃の低温領域で集塵灰中 CuCl 等を触媒として生成する場合などが挙げられる<sup>4, 5)</sup>。

この事から、ダイオキシン類を生成抑制するためには、第 1 に安定的な高温燃焼が必要であるとされ、国のダイオキシンガイドライン<sup>6)</sup>でそのことが明記された。図 1-3 に示すように、焼却処理施設数は年々減少傾向にある<sup>7)</sup>。これは、ダイオキシン類が発生しやすいバッチ式の小型焼却施設等が更新されず、広域処理が進んだためと考えられる。

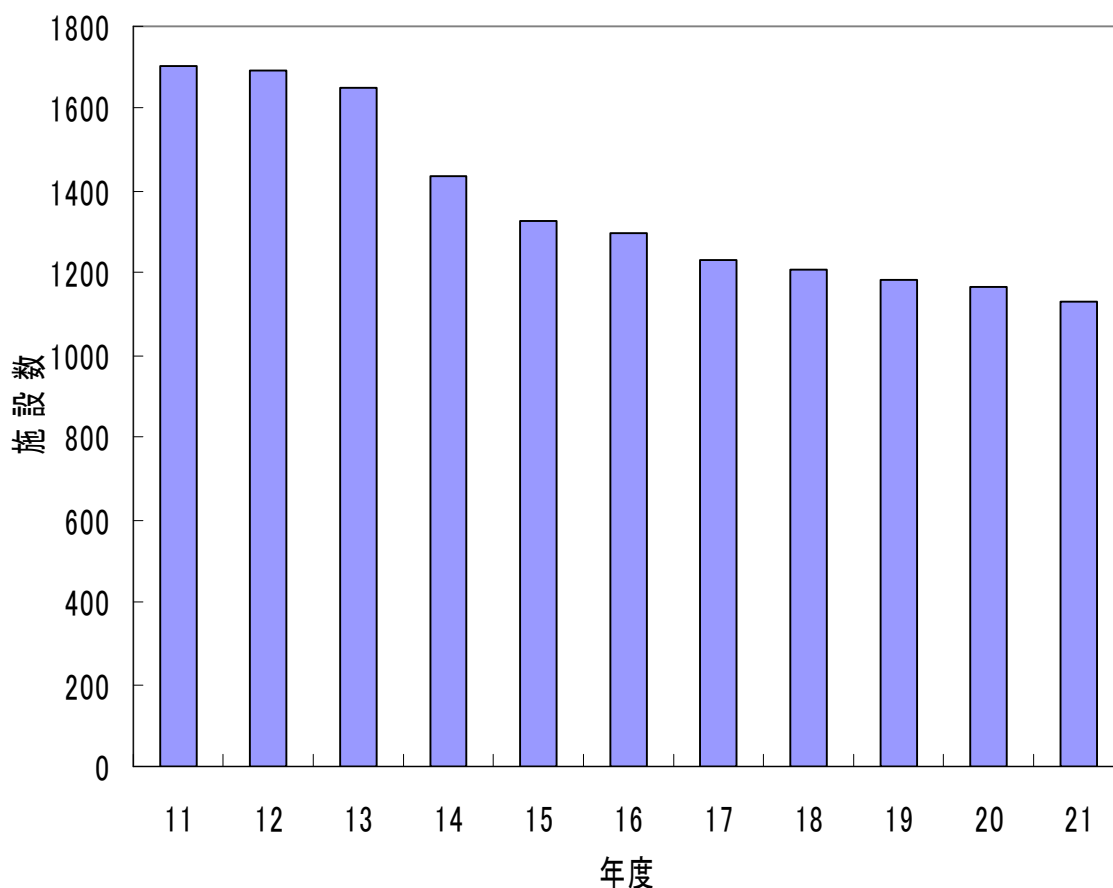


図 1-3 焼却処理施設数の推移

また、焼却処理で発生する焼却灰などは最終的に埋立処分される。焼却処理で減容・減量した後埋め立てる場合、重金属類などの有害物質の濃度は焼却前

の濃度に比べて増加する。処分場の構造は国の指針で漏水防止や排水処理の程度などが規定されており、管理型処分場では遮水シートの設置等が義務付けられている。このような対策のため直ちに処分場から有害物質が周辺に漏洩するという可能性は低いが、長期間経過して埋立が完了した後排水処理設備も停止し、pH4程度の酸性雨にさらされる条件下では安全性が懸念される<sup>8)</sup>。

更に、埋立容量の問題もある。我が国は島国であるが故に元来土地が少なく、埋立地の確保は非常に困難である。その上、高度経済成長期からの大量生産→大量消費という流れの中で、埋立量が増加したこともあり、現在の埋立地の残余年数は地域によって数年から10余年とも言われている<sup>9)・10)</sup>。

### 1-3 廃棄物熔融処理の必要性

前項において日本における廃棄物処理の特徴を述べたが、土地が少なく資源の使用量が多く、廃棄物を大量に排出する日本においては、国が提唱する3R政策を推し進めることはもちろんであるが、最終的に廃棄物を無害化する必要がある。廃棄物を無害化できればリサイクルも容易となる。

このような背景の中、熔融処理は焼却処理・埋立処理の問題点や焼却灰の資源化を同時に解決できる処理法として注目され、開発が進められてきた。廃棄物の熔融処理は、約1300℃の高温で焼却灰を熔融する方法で、高温での安定燃焼によりダイオキシン類の発生を抑制することが可能である。また、副産物として生成される熔融スラグは、Si-Oの骨格構造を有し、重金属類の溶出を抑制することで安全と考えられており、砂の代替として建設資材などに利用できる。

廃棄物熔融炉は1990年代に少数の自治体から徐々に導入が始まり、図1-4に示すように1998年度末時点では27施設が稼動しているに過ぎなかった。しかし、その後、国の補助金優遇策、埋立地の延命化対策、ダイオキシン類対策特別措置法の施行(2000年1月)等により整備が進められ、2010年度末時点で218施設が稼動している。一方、下水汚泥熔融施設は、2000年以降大きな変化はなく、2010年度末で18施設が稼動している<sup>11)・14)</sup>。

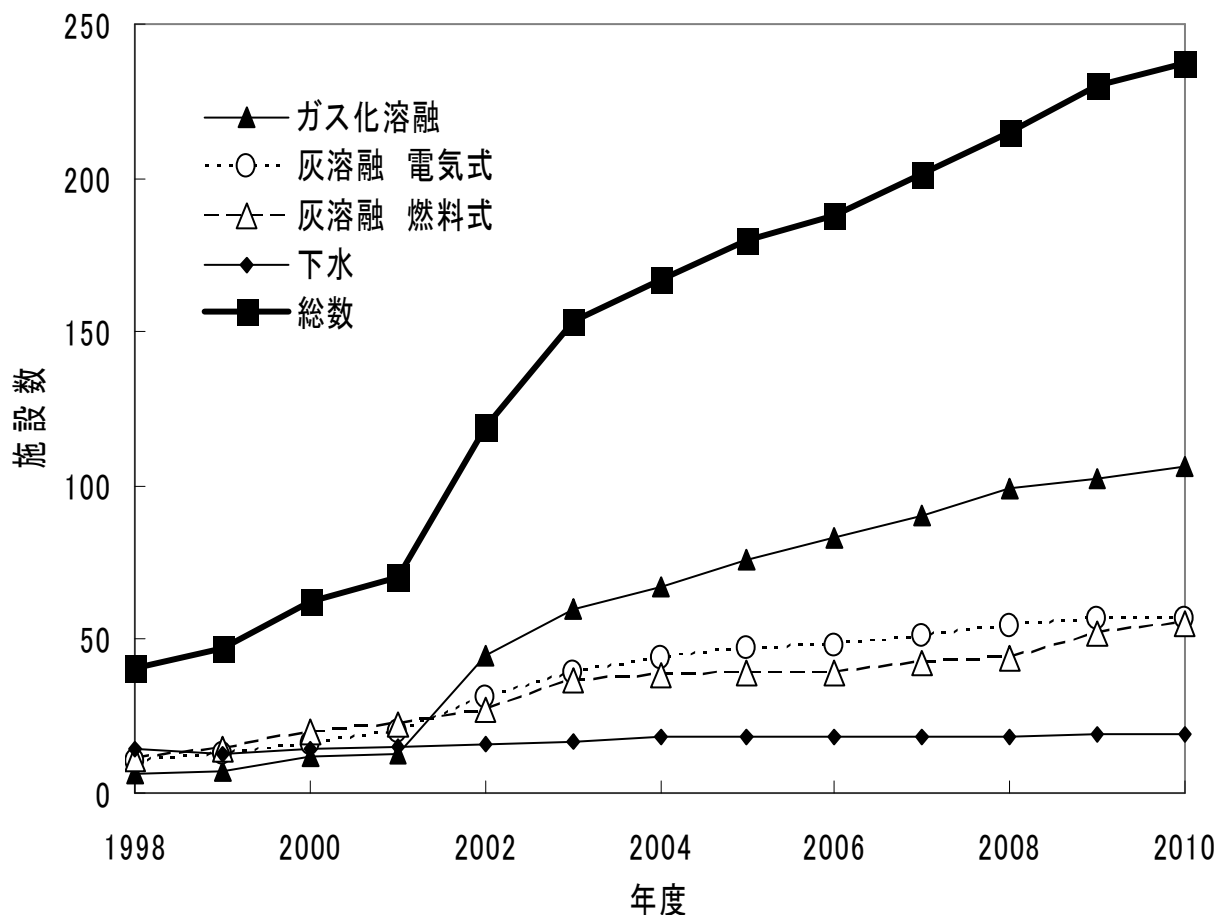


図 1-4 溶融施設の累計稼働数の推移

図 1-5 に示すように、2010 年度のスラグ生産量は 90 万 t に達している。2006 年度には道路用並びにコンクリート用 JIS が制定され、これを受け、2007 年 9 月に環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部長から「一般廃棄物の溶融固化物の再生利用の実施の促進について（通知）」が出された<sup>15) 16)</sup>。

スラグの有効利用に関連する動向を以下に述べる。図 1-6 に示すように、2009 年度のスラグ生産量は 85.7 万 t に達し、このうち有効利用されたのは約 72 万 t (84%) であり、内訳は一般用途への有効利用が約 75% の 64.2 万 t、施設内利用が約 10% の 8.3 万 t、ストック量が約 6% の 5.2 万 t、処分量（埋立量）が約 9% の 8.1 万 t であった<sup>13)</sup>。利用されずに処分されたスラグは量、比率ともに減少傾向にあり、有効利用に関しては量並びに比率ともに増加傾向にある。しかし、有効利用率は生産量の 8 割程度に留まっており、さらに、有価物としての利用は生産量の 5 割程度と推定されている。このため、再生

品利用に向けた課題解決が必要不可欠となっている。

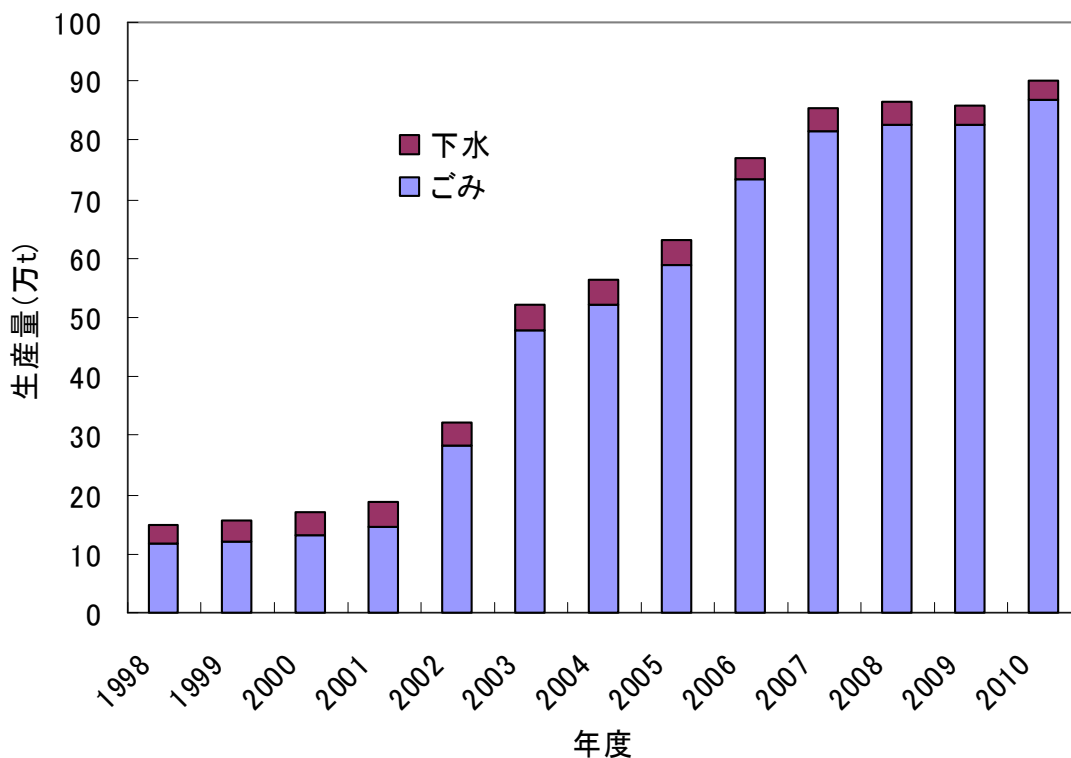


図 1-5 スラグ生産量の推移

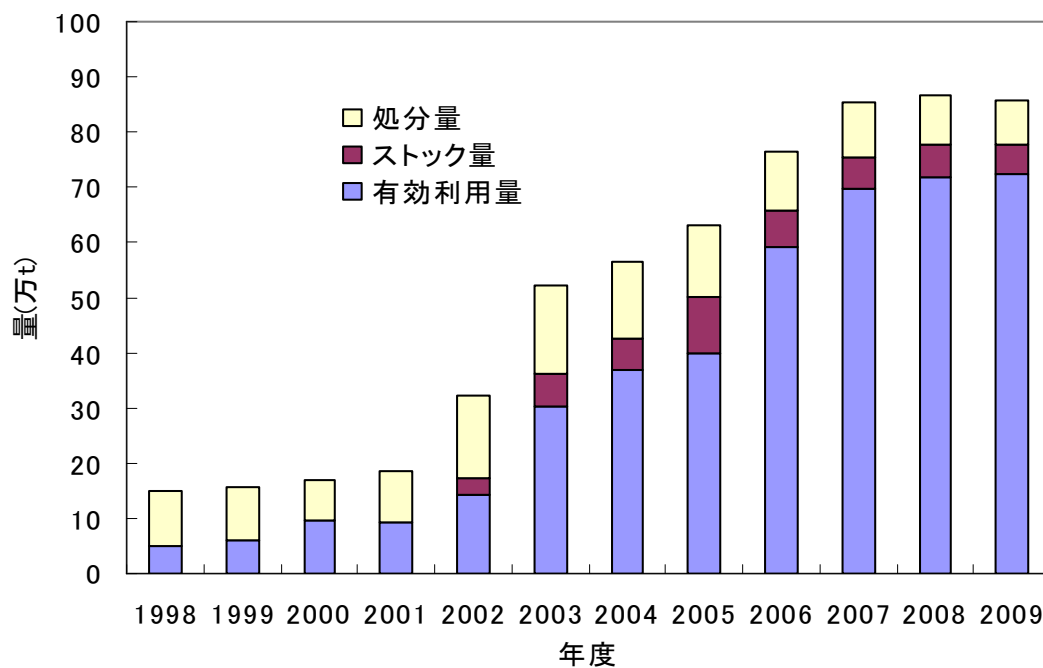


図 1-6 スラグの有効利用量の推移

また、ストックに関しては量、比率とも 2002 年度から増加し始め、それ以降、10%前後の値を示している。これは 2002 年度以降急激に増加した新規稼働（図 1-4 参照）によるスラグ生産の増加分が一般需要の増加に及ばなかったものと見られ、要因として土木など公共事業量の減少が挙げられる。さらに、土木事業などの需要には季節変動があることから、施設稼働状況の見直しが必要と見られている。

このように、スラグの用途開拓という大きな課題が存在するとは言え、3R の再生利用推進、既存の最終処分場の延命化及びダイオキシン類対策など、熔融技術には多くのメリットがあり、今後も施設の増加が予想される。

#### 1-4 Cr(VI)化合物の発生要因

ダイオキシン類対策、埋立地の延命化等のために普及している廃棄物熔融炉であるが、廃棄物熔融炉では 1300℃以上の高温でスラグなどの熔融物と接するため、炉内耐火物の激しい損傷が問題となっている<sup>17-19)</sup>。現在、耐火物の損傷問題を解決するために使用されることが多いのが  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  などの  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含むクロム系耐火物である<sup>20-29)</sup>。

山口<sup>21、22)</sup>は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有耐火物が耐食性に優れる理由として、スラグに対して溶解し難いあるいは少量の溶解で飽和に達することを挙げている。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は、飽和反応量（所定温度のスラグに所定の高温酸化物を添加していくと、融液となるが、ある一定量以上になると反応しなくなる時の量のこと）が極めて少なく、少量で飽和になるとしている。スラグ塩基度( $\text{CaO/SiO}_2$ )が 1.0 のスラグに対する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の飽和反応量は約 6%であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の約 72%、 $\text{MgO}$  の約 25%と比較して耐食性に優れているとしている。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は、高温で  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  固溶体を形成し、マトリックスの耐熱性を高めることによって、耐食性が向上するとした報告例がある<sup>30、31)</sup>。このように耐火物への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  添加は、耐火物の長寿命化に大きく寄与することが多数の報告でなされている。

しかし、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を耐火物に添加することで耐食性を向上させることが出来る反面、操業中に熔融スラグと反応し、人体に有害な Cr(VI)化合物を生成する可能性が懸念されている<sup>21、22)</sup>。Cr 系化合物の一般的な形態は、通常、Cr(III)

と Cr(VI)とされている。この中で、Cr(III)は人の必須元素であり、生活や健康にとって害を及ぼさないとされ、また Cr(III)は水に不溶である。しかし、Cr(VI)は水への溶解性が高く、「人に対して発癌性のある物質」と言われており、EU では RoHS 指令の特定有害物質に指定されており、その他の諸外国においても各種製品(電気・電子家電など)のクロムフリー化が進んでいる<sup>32-34)</sup>。

Cr(VI)化合物は、先に記したように水溶性で発癌性があり、強い毒性を持つ有害物質である。Cr は、経口、経皮および経気道で吸収される。Brieger<sup>35)</sup> は、硫黄を Cr(VI)に代えた疥癬用軟膏を使用して、12 名が死亡した例を報告している。また、腎臓障害や肺、気管支の癌によって死亡した例が報告されている<sup>36-37)</sup>。日本でも、1970 年頃、東京都江戸川区でクロム鉍滓による 6 価クロム問題が大きな社会問題になった<sup>38)</sup>。またアメリカでも、カリフォルニアの「PE&G」という企業の工場から 10 年以上にわたり 6 価クロムが未処理のまま流され、周辺住民に多大な被害をもたらした事例が報告されている<sup>39)</sup>。

山口<sup>21-22)</sup>は Cr(VI)化合物の生成に関して以下の報告をしている。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加は、SiO<sub>2</sub> に対しては共融点を数度下げるだけであり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対しても融液生成温度は上昇するので問題はない。MgO や ZrO<sub>2</sub> に対しても同様のことが言える。しかし、CaO に対しては、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の状態である限り問題はないものの、条件によっては Cr(VI)化合物 CaCrO<sub>4</sub> が形成するという問題がある。酸素分圧が低い雰囲気下では問題は生じにくい、酸素分圧が高い雰囲気下では、Cr(VI)化合物 CaCrO<sub>4</sub> が、600~1100℃で生成し、900℃前後で最も多量に生成する。また CaO と Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O が共存した場合、空気雰囲気中では冷却時に Cr(VI)化合物が容易に生じると推定されている。これらの Cr(VI)化合物の生成抑制策として、使用雰囲気は空気ならば加熱温度を 1100℃以上に保持する事、1100℃以下の冷却過程を還元雰囲気下で行う事、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> などを添加して加熱する事などを挙げている。

また、同様の報告を Y.Lee・C.L.Nassaralla<sup>40-41)</sup>が行っている。Lee らは Cr(VI)化合物は炉の冷却(1228℃以下)過程において、クロム系耐火物とスラグの反応により起こると述べている。スラグ中には通常 CaO が多く、低温や高 CaO が Cr(VI)形成にとっての理想条件であると報告している。また、Cr(VI)形成が低温度(1228℃以下)でおこるため、冷却速度も非常に重要な要因で

あるとしている。Cr(VI)形成を低減させる操作として、SiO<sub>2</sub>などの添加によりCaOを安定化すること、使用後の炉の冷却速度を可能な限り速くする事などを合わせて報告している。

先に記したように、クロム系耐火物は優れた耐食性に寄与する反面、人体に有害なCr(VI)化合物を生成し易いという欠点を持ち合わせており、これに関する数多くの報告が成されている。このような状況の中で、現在Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含まない耐火物のクロムフリー化が検討されており、数多くの研究が行われている。

茂田・田中・北村<sup>42)</sup>は、クロムフリー耐火物としてMgO-NiO系について報告している。MgOとNiOを添加することで、(Mg、Ni)O固溶体を作ることにより、30%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に近い耐食性を得ることが出来たと報告している。しかし、NiOは発癌性を持つことから使用しにくいという問題を抱えている<sup>43)</sup>。

津田・北沢・末川・村上<sup>44)</sup>は、一般的に耐火物に用いられている材質(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>など)ではなく、新たな高融点物質としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質で、10%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耐火物を上回る耐食性を得ることが出来たと報告している。

また、津田・北沢・鈴木<sup>45)</sup>は、高MgO質及び高SiC質について報告している。1500℃での試験を行い、MgOを80%有する高MgO質は10%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耐火物を上回る耐食性を得ることが出来たと報告している。

このように、特に近年クロムフリー耐火物に関する研究が盛んに行われている。しかし、いずれのクロムフリー耐火物に関しても、耐食性・耐浸潤性等について、高クロム耐火物に匹敵するクロムフリー耐火物の報告は非常に少なく、開発が待たれている状況にある。

ここまで、廃棄物溶融処理の現状やクロム系耐火物からのCr(VI)化合物生成の懸念、耐火物のクロムフリー化などに関して述べた。次に、問題とされているスラグからのCr(VI)の溶出の現状を述べる。

現在稼動している廃棄物溶融炉で生成されたスラグからのCr(VI)の溶出試験結果は表1-1のとおりである<sup>11-13)</sup>。試験方法は環境庁告示第46号による溶出試験により行われており、Cr(VI)の環境基準値は0.05mg/Lである。

表 1-1 を見ると、多くの検体で環境基準値を大きく下回る結果となっている。しかし、0.03～0.04mg/L という環境基準値近くの値を示している検体もかなり存在し、環境基準値を 2 倍以上上回る 0.12mg/L の溶出が見られた検体もあった。また、毎年環境基準値を上回る Cr(VI)の溶出が確認されている。これらの施設がクロム系耐火物を使用しているかは分からないが、クロム系耐火物の使用に伴うスラグ等からの Cr(VI)の溶出に関して十分な監視が必要であると思われる。

表 1-1 実炉スラグからの Cr(VI)の溶出試験結果

2007年度		2008年度		2009年度	
mg/L	検体	mg/L	検体	mg/L	検体
0.005	23	0.005	1	0.005	10
0.01	3	0.01	1	0.01	6
0.02	7	0.02	25	0.02	3
0.03	1	0.03	2	0.03	5
0.04	20	0.04	19	0.04	15
0.12	1	0.05	1	0.05	1
合計	55	合計	49	合計	40

注)全検体=920

注)全検体=931

注)全検体=900

参考として、表 1-2 に Pb の溶出の状況を示す<sup>11-13)</sup>。試験方法は環境庁告示第 46 号による溶出試験により行われており、Pb の環境基準値は 0.01mg/L である。表に示したのは、現在稼動している廃棄物溶融炉で生成されたスラグからの Pb の溶出濃度が環境基準値を大きく超過しているものである。溶融スラグは Si-O の骨格構造により重金属類の溶出が抑制され、安全とされているが、Pb の溶出に関しては数多くの問題が報告されている<sup>46-48)</sup>。Pb の溶出濃度が環境基準値を超過しているものが、表に示した以外にも全体の 6%も存在して

いることから、スラグからの Pb 溶出が問題になることがある。

表 1-2 実炉スラグからの Pb の溶出試験結果

2007年度		2008年度		2009年度	
mg/L	検体	mg/L	検体	mg/L	検体
0.069	1	0.047	1	0.02	2
0.079	1	0.079	1	0.022	1
0.08	1	0.1	1	0.024	1
0.166	1	0.11	1	0.026	1
0.22	1	0.22	1	0.028	1
0.27	1	0.27	1	0.14	1

注)全検体=931

注)全検体=915

注)全検体=862

#### 1-5 本研究の目的と構成

以上述べたように、廃棄物溶融炉における Cr(VI)化合物の生成には、耐食性に優れるとして使用されることが多いクロム系耐火物が関与していると考えられる。しかしながら、クロム系耐火物使用における Cr(VI)化合物生成に関して、現在のところ十分な研究が行われていないのが現状である。このような観点から、本研究では廃棄物溶融炉においてクロム系耐火物を使用する事による Cr(VI)化合物の挙動、耐火物の耐食性等に焦点をあて、廃棄物溶融炉で効率良く、かつ安全に廃棄物を処理するためにはどのような耐火物・条件が有効か評価することを研究の目的とした。

以降、第 2 章ではクロム系耐火物を用いた侵食試験により Cr(VI)化合物の溶出挙動を把握し、溶融スラグ・耐火物における Cr(VI)化合物の挙動について考察する。第 3 章ではクロム系耐火物使用において生成する Cr(VI)化合物の生成・溶出機構に影響を与える化学的要因および物理的要因を実験的に把握

し、Cr(VI)化合物の生成・溶出条件について考察する。第4章では廃棄物溶融炉におけるCr(VI)化合物の生成の実態調査を行い、第2章～第3章の成果を踏まえ、廃棄物溶融炉でのCr(VI)化合物生成について総合的に考察する。第5章では高機能性耐火物の検索として、クロム系耐火物・クロムフリー耐火物において、耐食性・安全性の両面から廃棄物を効率良く安全に処理する方法を考察する。最後に第6章では結論として本研究で得られた成果を総括し、今後の展開について述べる。

#### 参考文献

- 1) 環境省、日本の廃棄物処理 平成21年度版(2011)
- 2) 廃棄物学会、新版ごみ読本、pp79-174(2003)
- 3) 川本克也、廃棄物焼却技術の進展、環境研究、No16、pp80-89(2006)
- 4) 平岡正勝、廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御、廃棄物学会誌、Vol.1 No.1、pp20-37(1990)
- 5) 平岡正勝、廃棄物処理におけるダイオキシン対策をめぐる最近の動向、廃棄物学会誌、Vol.8 No.4、pp265-278(1997)
- 6) 厚生省、ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン-ダイオキシン類削減プログラム(1997)
- 7) 環境省、一般廃棄物の排出及び処理状況等(平成21年度)について(2011)
- 8) 大迫政浩、KIM Y、田中信寿、東条安匡、島岡隆行、廃棄物最終処分場における微量汚染物質の長期的挙動とその制御方策に関する研究、廃棄物の処理と資源化技術に関する総合研究(2003)
- 9) 諸頭達夫、最終処分場の最新技術(1)最終処分場の現状と将来について、環境浄化技術、Vo.2 No.4、pp1-4(2003)
- 10) 苗村由美、一般廃棄物処理事業実態調査-1人1日当たりのごみ排出量は-、土木学会誌、Vol.95 No.10、pp38-39(2010)
- 11) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2007年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2008)
- 12) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2008年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2009)

- 13) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2009 年度版  
エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2010)
- 14) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2010 年度版  
エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2011)
- 15) 坪井晴人、産業廃棄物と熔融処理技術 エコスラグの利用推進と JIS 制定、  
いんだすと、Vol.22 No.10、pp10-13(2007)
- 16) 肴倉宏史、大迫政浩、スラグの JIS 化とその後 スラグ類の化学物質試験  
法 JIS K 0058 による環境安全性、環境浄化技術、Vol.6 No.6、pp1-5 (2007)
- 17) 増子知樹、岩本聡浩、占部武生、灰溶融炉耐火物の侵食メカニズムに関す  
る検討、東京都環境科学研究所年報(廃棄物研究室)、pp57-68(2000)
- 18) 占部武生、増子知樹、灰溶融炉耐火物の損傷機構に関する検討(第 2 報)、  
東京都環境科学研究所年報(廃棄物研究室)、pp258-264(2001)
- 19) 占部武生、廃棄物処理における材料問題、廃棄物学会誌、Vol.18 No.5、  
pp292-303(2007)
- 20) 山口明良、高温苛酷環境下使用高温材料の問題点と今後の動向、Journal of  
the Society of Inorganic Materials、Vol.8 No.292、pp185-190(2001)
- 21) 山口明良、溶融炉用耐火物の現状、廃棄物学会誌、Vol.13 No.1、  
pp47-53(2002)
- 22) 山口明良、クロム系耐火物の有用性と問題点、耐火物、57[6]、  
pp316-320(2005)
- 23) 山口明良、耐火物の発展動向に関する一考察、耐火物、58[10]、  
pp542-549(2006)
- 24) CHAN C-F、KO Y-C、Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on Slag Resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$   
Refractories、J Am Ceram Soc、Vol.75 No.10、pp2857-2861(1992)
- 25) EMBLEM H G、DAVIES T J、Solid-State Chemistry of Alumina-Chrome  
Refractories、Rev Inorg Chem、Vol.13 No.2、pp103-124(1993)
- 26) 宮宗真治、松原健一、入江幸宏、川口三男、ガス化溶融炉用耐火物、  
Shinagawa Technical Report、vol.42、pp67-74 (1999)
- 27) 大河誠、蘇芳充、梶田吉晴、太田滋俊、溶融炉用  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系耐  
火物のスラグ侵食抵抗性の評価、耐火物 51[5]、pp297-302 (1999)

- 28) KWONG Kyeising, PETTY Art, BENNETT James, KRABBE Rick, THOMAS Hugh, Wear Mechanisms of Chromia Refractories in Slagging Gasifiers, Int J Appl Ceram Technol, Vol.4 No.6, pp503-513(2007)
- 29) HON Ming-hsiung, HSU Chia-Chan, WANG Moo-chin, Corrosion of magnesia-chrome brick in molten  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO-Fe_2O_3$  slag, Mater Chem Phys, Vol.110 No.2-3, pp247-255(2008)
- 30) YANG H-Y, CHAN C F, Corrosion resistance and microstructure of high-alumina refractories, based on the rotary slag test, J Am Ceram Soc, Vol.73 No.4, pp1074-1077(1990)
- 31) HOJO Junichi, KUMA Yoshiki, KAMADA Kai, ENOMOTO Naoya, Fundamental Research on Innovative Refractories for Environmental Incineration Plant, Annu Rep Fac Kyushu Univ, Vol.2006, pp95-96(2007)
- 32) MCGRADY Tim, The EU RoHS directive: Big issues linger Requirements are not so crystal clear, industry observer says, Met Finish, Vol.104 No.11, pp51-53(2006)
- 33) BHATT Harish, Alternatives to Hexavalent Chromium to Comply with European Union's Directives (ELV, RoHS and WEEE), Plat Surf Finish, Vol.93 No.10, pp20-23(2006)
- 34) 別所毅、田代雄彦、杉本将治、本間英夫、杉本将治、光触媒として  $TiO_2$  を用いた ABS 樹脂めっきのクロムフリーエッチング代替処理、エレクトロニクス実装学会誌、Vol.9 No.6、pp472-478(2006)
- 35) Brieger, C. Bronchial asthma caused by chromium trioxide fumes. Nord. Med. 41, pp996-997(1920)
- 36) Machle, W., and F. Gregorius, Cancer of the respiratory system in the United States chromate-producing industry, Public Health Rep. 63 No.35, pp1114-1127(1948)
- 37) Partington, C.N. Acute poisoning with potassium bichromate, Brit. Med. J. 2, pp1097-1098(1950)
- 38) 川名英之、ドキュメント クロム公害事件、緑風出版 (1983)

- 39) BICK R L、GIRARDI T V、LACK W J、COSTA M、TITELBAUM D、  
Hodgkin's disease in association with hexavalent chromium exposure、  
Vol.64 No.3/4、pp257-262(1996)
- 40) Lee Y、Nassaralla C L、Minimization of Hexavalent Chromium in  
Magnesite-Chrome Refractory、Metall Mater Trans B、vol.28B No.5、  
pp855-859 (1997)
- 41) Lee Y、Nassaralla C L、Formation of Hexavalent Chromium by Reaction  
between Slag and Magnesite-Chrome Refractory、Proc Ironmak Conf  
vol.57、pp1793-1800 (1998)
- 42) 茂田純一、田中邦彦、北村伸一、廃棄物溶融炉用クロムフリーキャストブル、耐火物、58[12]、pp684-685(2006)
- 43) 太田久吉、化学物質による中毒の恐ろしさを知る No.7 ニッケル(Nickel)、  
安全と健康、Vol.62 No.7、pp710-712(2011)
- 44) 津田秀行、北沢浩、末川幸弘、村上角一、クロムフリーキャストブルの開発、耐火物、58[7]、pp362-363(2006)
- 45) 津田秀行、北沢浩、鈴木孝、クロムフリーキャストブルの開発(II)、耐火物技術協会セメント用耐火物研究会報告集、Vol.23、pp66-77(2007)
- 46) 阿部清一、岡田正治、中井志郎、後藤謙治、武田信生、廃棄物溶融スラグからの鉛の溶出に関する研究、廃棄物学会論文誌、Vol.18 No.6、pp367-373(2007)
- 47) 姫野修司、渡部真紀子、櫛田浩司、小松俊哉、藤田昌一、スラグの強度と鉛溶出から評価したスラグ化に適した灰組成範囲と鉛溶出機構の解明、廃棄物学会論文誌、Vol.16 No.5、pp360-368(2005)
- 48) 滝本陽一、高岡昌輝、大下和徹、塩田憲司、森澤真輔、水野忠雄、藤森崇、溶融スラグ中 Pb および Ca の化学形態と Pb の溶出特性の関係について、廃棄物資源循環学会研究発表会、Vol.20<sup>th</sup>(2009)

## 第2章 耐火物侵食試験における Cr(VI)化合物の溶出挙動

### 2-1 耐火物侵食試験

#### 2-1-1 侵食試験の概要

クロム系耐火物の使用により Cr(VI)化合物がどの程度生成されるかを把握することは、熔融処理に伴う Cr(VI)の挙動を理解する上で重要である。

そこで本研究では、熔融スラグ・クロム系耐火物からの Cr(VI)溶出挙動を実験的に把握するため、クロム系耐火物を用いた耐火物侵食試験(バーナー加熱回転侵食試験、ルツボ試験)を行い、スラグとクロム系耐火物の反応による Cr(VI)化合物の生成・溶出機構の検討を行った。

バーナー加熱回転侵食試験装置を図 2-1 に、装置の概要を図 2-2 に示す。バーナー加熱回転侵食試験は、装置を回転させながらバーナーで所定温度まで加熱し、その中にスラグを投入して溶解させ、溶解スラグに接するよう耐火物試料を内面に張って行う試験方法である。本研究で用いた試験装置は横置き型で、試験温度は最大 1750°C、酸化雰囲気(大気中での試験の意味)のみ可能であり、スラグの入れ替えは炉体を傾動させ、鉄棒で掻き出して行うものである。炉内が空の状態ですべて所定温度まで酸素プロパンバーナーで加熱し、所定温度に達した時点でスラグの投入を行い、スラグの投入後、所定時間バーナーで温度を保った。このバーナー加熱回転侵食試験法では、スラグによる耐火物の溶損と耐火物へのスラグの浸潤の両方が見ることが出来るが、スラグによる耐火物の溶損を見るのが主な目的となっている。本研究では、クロム系耐火物とスラグの反応による、スラグおよび耐火物中の Cr(VI)化合物の生成・溶出を見ることを目的とした。

ルツボ試験とは、ルツボの中にスラグをいれて電気炉で加温・熔融して行う浸潤試験である。本研究で用いた試験装置は、酸化雰囲気と還元雰囲気下の試験が可能で、試験温度は酸化雰囲気の場合は最大 1650°Cで、還元雰囲気の場合は最大 1550°Cである。還元雰囲気の調整は、SiC 製のさやにルツボをセットし、ルツボの周囲をコークスブリーズで充填し、さやに蓋をした状態で加熱することにより行った。このルツボ試験法では、スラグによる耐火物の溶損はほとんど見られず、スラグの耐火物への浸潤および耐火物とスラグの反応を見るのに適している。

耐火物侵食試験を行う上で最も懸念されるのは、侵食試験でのスラグと耐火物の反応状況と実炉でのそれが異なることである。しかし、バーナー加熱回転侵食試験においては、耐火物上をスラグが流動し実炉と同様の現象が起こるため、耐火物の侵食およびスラグからの溶出は実炉と似た現象が期待される。また、ルツボ試験においては、熔融雰囲気制御を行うことによって熔融雰囲気による影響を見ることが可能になる。

以上のことから、本研究では、これら 2 つの試験を組み合わせることで、耐火物およびスラグからの Cr(VI) 溶出について検討することとした。



図 2-1 バーナー加熱回転侵食試験装置

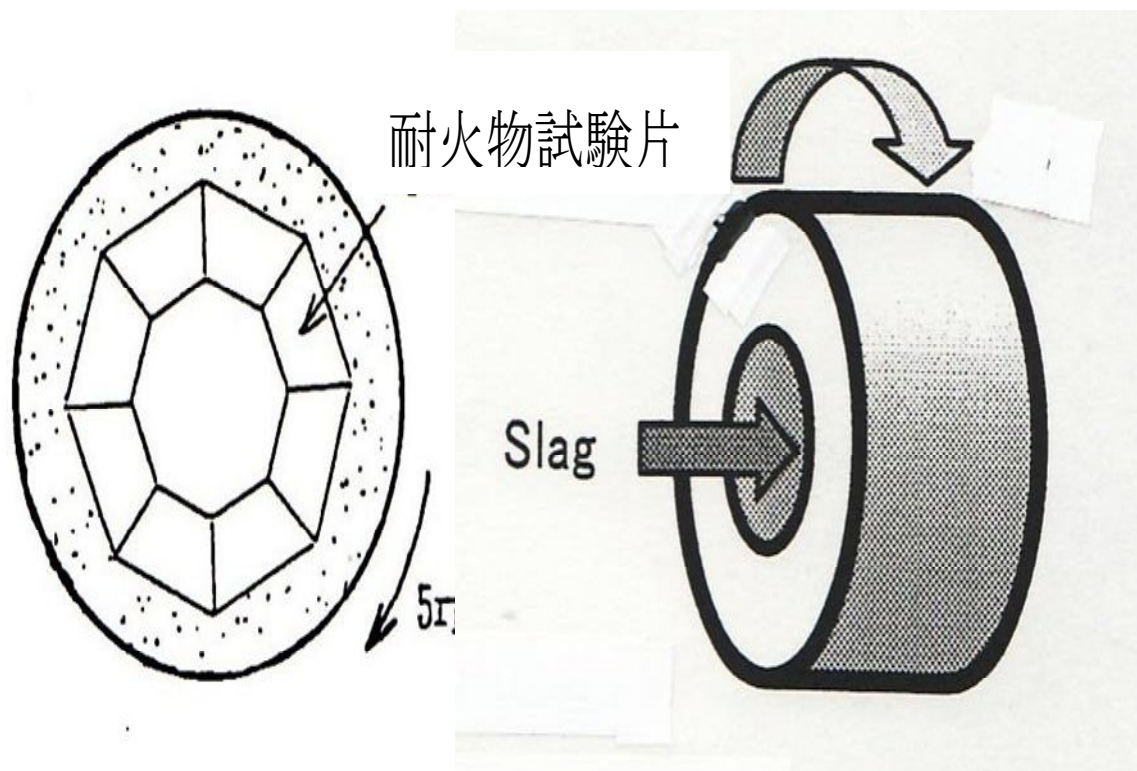


図 2-2 バーナー加熱回転侵食試験の概要

### 2-1-2 試験方法

廃棄物熔融炉に用いられる耐火物のうち、今回の耐火物侵食試験に用いたクロム系耐火物の化学組成、気孔率を表 2-1 に示す。これらの耐火物は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 30%程度までは主に炉床、側壁、スラグライン部などに、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 60%以上になると熔融炉 1 次室、エアーノズル周囲、スラグタップホールなどに用いられることがある。試験に用いた投入スラグはシャフト式熔融炉（耐火物：SiC 系）の水冷スラグで、その性状を表 2-2 に示す。このスラグは粒径が最大 5mm 程度で揃っており、整粒などの前処理は行わなかった。

スラグと接触する回転侵食試験片の表面、高さ、底面は、それぞれ  $40 \times 110\text{mm}$ 、50mm、 $80 \times 110\text{mm}$  で、1 種類 8 枚を組合わせてバーナー加熱回転侵食試験を行った。試験温度は  $1550^\circ\text{C}$  とし、酸化雰囲気中、スラグ塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) は 0.7 と 1.2 で試験を行った(表 2-3 参照)。スラグ塩基度を 0.7 と 1.2 に設定したのは、都市ごみのスラグ塩基度は 0.3~1.4 程度と幅広いが<sup>1)</sup>、

1.4 に関しては排出例が非常に少ないため、本試験ではその中から 0.7 と 1.2 を選択した。また、ここでの酸化雰囲気とは大気中での試験を意味する。

試験は 1 時間毎にスラグを入れ替え、計 3 時間行った。投入スラグは 1 回当たり 300g、計 900g とした。かき出したスラグは水 5L 中に落として急冷させ、最大 5mm 程度の水冷スラグとして毎回回収した。こうして得られたスラグを試験後スラグ、冷却水をスラグ冷却水という。また、試験後耐火物に付着したスラグを耐火物付着スラグとして回収した。なお、スラグ冷却水は毎回入れ替えた。なお、試験に用いたスラグの塩基度が 1.2 (表 2-2 より)であったので、スラグ塩基度を 0.7 とする場合は、これに粉末状酸化珪素を添加することにより調整した。

本研究で行ったルツボ試験の試験条件を表 2-4 に示す。100×100×65mm の試験材の上面に 50φ×40mm 深さの孔をあけ、これにスラグ 150g を入れてルツボ試験を行った。試験温度を 1550℃、スラグ塩基度を 1.2 とし、酸化/還元雰囲気、スラグを入れ替えず 3 時間ルツボ試験を行った後、徐冷した (残存したスラグは試験後スラグとして回収した)。ここでの酸化雰囲気は先ほどの回転侵食試験と同様、大気中での試験を意味する。還元雰囲気での試験は SiC 製のさやにルツボをセットし、ルツボの周囲をコークスブリーズで充填し、さやに蓋をした状態で加熱することにより行った。なお、バーナー加熱回転侵食試験、ルツボ試験ともに試験温度が 1550℃と比較的高いが、これは短期間でスラグと耐火物の反応をみるためである。

表 2-1 クロム系耐火物の試験材の化学成分等

試料名	成分(%)							気孔率(%)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	
アルミナクロムれんが	12.0	80.0	0.5	4.5	0.5	-	-	16.9
アルミナクロムキャストブル	20.0	75.0	-	2.0	-	1.0	-	15.0
アルミナクロムキャストブル	29.0	63.0	-	5.0	-	3.0	-	18.0
アルミナクロムキャストブル	62.0	25.0	-	1.0	-	4.0	8.0	19.0
アルミナクロムキャストブル	81.0	11.0	-	-	-	2.0	6.0	14.0

表 2-2 試験に用いたシャフト式溶融炉の水冷スラグの性状

化学組成(%)	CaO	41.43	Na <sub>2</sub> O	2.19
	SiO <sub>2</sub>	34.68	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.30
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.63	K <sub>2</sub> O	0.19
	MgO	2.42	T-Cr	0.04
塩基度(CaO/SiO <sub>2</sub> )			1.2	
溶出濃度(mg/L)	T-Cr	<0.01	Cr(VI)	<0.01

表 2-3 バーナー加熱回転侵食試験の試験条件

試験番号	耐火物の種類	温度 (°C)	雰囲気	塩基度
1	アルミナ-クロムれんが (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :12%)	1550	酸化	0.7
2	アルミナ-クロムれんが (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :12%)	1550	酸化	1.2
3	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :20%)	1550	酸化	0.7
4	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :20%)	1550	酸化	1.2
5	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :29%)	1550	酸化	0.7
6	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :29%)	1550	酸化	1.2
7	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :62%)	1550	酸化	0.7
8	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :62%)	1550	酸化	1.2
9	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :81%)	1550	酸化	0.7
10	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :81%)	1550	酸化	1.2

表 2-4 ルツボ試験の試験条件

試験番号	耐火物の種類	温度 (°C)	雰囲気	塩基度
1	アルミナ-クロムれんが (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :12%)	1550	酸化	1.2
2	アルミナ-クロムれんが (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :12%)	1550	還元	1.2
3	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :20%)	1550	酸化	1.2
4	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :20%)	1550	還元	1.2
5	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :29%)	1550	酸化	1.2
6	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :62%)	1550	酸化	1.2
7	アルミナ-クロムキャストブル (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :81%)	1550	酸化	1.2

## 2-2 研究方法

### 2-2-1 試験後スラグ

2006 年度に道路用並びにコンクリート用 JIS 規格<sup>2) 3)</sup>が制定され、廃棄物溶融処理で生成されるスラグのさらなる利活用が望まれている。しかし、スラグの利活用の際し、第 1 章で述べたようにクロム系耐火物の使用に伴う実機スラグからの Cr(VI)の溶出には十分な監視が必要である。

そこで、耐火物侵食試験より得られた試験後スラグを用いて、スラグ中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量および Cr(VI)含有量を調べるとともに、環境庁告示第 46 号による溶出試験<sup>4)</sup>、pH 依存性試験といった各種溶出試験を行うことにより、試験後スラグからの Cr(VI)の溶出挙動を調べた。

試験後スラグ中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX-800HS、島津製作所) で定量した。定量には蛍光 X 線用クロム質標準物質を使用した検量線法を用いた。

試験後スラグ中の Cr(VI)含有量は、土壤汚染対策法による含有量試験である環境省告示第 19 号<sup>5)</sup>により測定した。検液の濃度測定は、ICP 発光分光分析装置 (Optima-5300-DV、株式会社パーキンエルマージャパン) により行った。分析条件は、高純度 Ar、N<sub>2</sub> ガスを使用し、プラズマガス流量を 15L/min、補助ガス流量を 0.2L/min、キャリアーガス流量を 0.85L/min、ポンプ流量を 1.50mL/min とした。検液の作成方法は以下の通りである。

#### (1) 試料の作成

試験後スラグを、非金属製の 2mm の目ふるいを通させ、十分に混合した。

#### (2) 試料液の調整

試料 6g を量り取り、試料(単位 g)と溶媒(純水に炭酸ナトリウム 0.005mol/L 及び炭酸水素ナトリウム 0.01mol/L を加えた) (単位 ml) を重量体積比 3% の割合で混合した。

#### (3) 溶出

調製した試料液を室温 (約 25℃)、常圧 (約 1 気圧) で万能シェーカー (振

とう回数を毎分約 200 回に、振とう幅を 4 c m 以上 5 c m 以下に設定) (SA-2W、TAITEK) を用いて、2 時間連続振とうした。

#### (4) 検液の作成

(1) から (3) の操作を行って得られた試料液を 10 分から 30 分程度静置後、必要に応じ冷却大型遠心機 (AvantiHP-25、ベックマン・コールター) を用いて、毎分約 3000 回転で 20 分間遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45  $\mu$  m のメンブレンフィルターで濾過して得られた濾液を検液とした。

試験後スラグからの Cr(VI) 溶出濃度は、わが国の公定法である環境庁告示第 46 号による溶出試験により測定した。

環境庁告示第 46 号溶出試験による検液の作成方法は以下の通りである。

#### (1) 試料の作成

試験後スラグを、非金属製の 2 m m の目ふるいを通過させ、十分に混合した。

#### (2) 試料液の調整

試料 (単位 g) と溶媒 (純水に水酸化ナトリウム又は塩酸を加えて、pH が 5.8 以上 6.3 以下となるようにしたもの) (単位 m l) を重量体積比が 1 : 10 となるように混合した。

\* 本来はその混合液が 500 m l 以上になるようにしなければならないが、得られる試料量の関係もあり、今回は 500 m l 以下で作成した。

#### (3) 溶出

調製した試料液を常温 (約 20°C)、常圧 (約 1 気圧) で万能シェーカー (振とう回数を毎分約 250 回に、振とう幅を 4 c m 以上 5 c m 以下に設定) を用いて、6 時間連続して振とうした。

\* 本来は振とう回数は毎分約 200 回であるが、今回は Cr(VI) 溶出の可能性を調べるため、振とう回数を毎分約 250 回とした。

#### (4) 検液の作成

(1)から(3)の操作を行って得られた試料液を 10 分から 30 分程度静置後、冷却大型遠心機を用いて、毎分約 3000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を孔径  $0.45\ \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過して濾液を取り、これを検液とした。

#### (5) 共沈操作<sup>6)</sup> (Cr(VI)測定のため、Cr(III)を沈殿除去させる操作)

500m l 以下の試料 (検液) をとり、硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 (硫酸アンモニウム鉄 (III)・12 水 5 g を硫酸 (1+1) 1m l に溶かし、水で 100m l にする) 1m l を加えてマグネティックスターラー (RSH-1D、アズワン株式会社) で混合した。アンモニア水 (1+4) 0.2m l を加えて微アルカリ性 (pH8 程度) とした後、アンモニア臭がほとんどなくなるまで静かに煮沸した。温所に保って沈殿を熟成させた後、濾紙 5 種 A で濾過し、温硝酸アンモニウム溶液 (1w/v%) で洗浄した。濾液と洗液を合わせ、硝酸を加えて 0.1~0.5mol/L の酸性溶液とした。

スラグからの Cr(VI)溶出への pH の影響を調査するため、pH 依存性試験を実施した。pH 依存性試験とは、硝酸及び水酸化ナトリウムを用いて溶出試験後の最終 pH を調整して行う試験である。本研究では、これらを用いて最終 pH を 2、4、7、10、12 に調整した。試験に用いたスラグはバーナー加熱回転侵食試験より得られた試験後スラグである。試験方法は以下の通りである。

#### (1) 試料の調整

バーナー加熱回転侵食試験より得られた試験後スラグを非金属製の 2mm の目ふるいを通過させ、十分に混合した。また、粒径による pH の影響を調査するため、振動式粉碎機 (形式 1033-300、吉田製作所) を用いて  $45\ \mu\text{m}$  以下の粒径も用意した。

#### (2) 試料液の調整

試料 (単位 g) と溶媒 (純水に硝酸及び水酸化ナトリウムを加えて、最終

pH が 2、4、7、10、12 となるようにしたもの) (単位 m l) を重量体積比が 1 : 10 となるように混合した。

### (3) 溶出

調製した試料液を常温 (約 20℃)、常圧 (約 1 気圧) で万能シェーカー (振とう回数を毎分約 250 回に、振とう幅を 4 c m 以上 5 c m 以下に設定) を用いて、6 時間連続振とうした。

### (4) 検液の作成

振とう終了後速やかに溶出液の pH を測定した。その後、孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターで濾過して濾液を取り、これを検液とした (濾過が著しく困難な場合は、当該試料を冷却大型遠心機を用いて、毎分約 3000 回転で 20 分間遠心分離した後、上澄み液を濾過した)。

### (5) 共沈操作

2-2-1 と同様の方法で検液中の Cr(III) を沈殿させ、Cr(VI) のみの溶液とした。

上記の方法で得られた Cr(VI) のみの検液を、ICP 発光分光分析装置を用いて測定した。

## 2-2-2 クロム系耐火物

クロム系耐火物とスラグが反応することにより、スラグ中だけでなく耐火物側にも Cr(VI) 化合物が生成している可能性がある。そこで、耐火物侵食試験後のクロム系耐火物を用いて、耐火物中スラグ成分含有量および Cr(VI) 含有量を調べるとともに、環境庁告示第 13 号<sup>7)</sup>による溶出試験を行うことで、クロム系耐火物からの Cr(VI) の溶出挙動を調べた。

耐火物中スラグ成分含有量は、バーナー加熱回転侵食試験後およびルツボ試験後の耐火物を用いて、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で定量した。定量には蛍光 X 線用クロム質標準物質を使用した検量線法を用いた。

耐火物中 Cr(VI) 含有量は、バーナー加熱回転侵食試験後およびルツボ試験後の耐火物を用いて、土壤汚染対策法による含有量試験である環境省告示第

19号により測定した。検液の濃度は、ICP 発光分光分析装置により測定した。検液の作成方法は、試料が耐火物である以外は 2-2-1 に示す通りである。

バーナー加熱回転侵食試験後およびルツボ試験後の耐火物を用いて、わが国の公定法である環境庁告示第 13 号による溶出試験を行い、クロム系耐火物からの Cr(VI)溶出濃度の測定を行った。検液の濃度測定は ICP 発光分光分析装置により行った。検液の作成方法は以下の通りである。

#### (1) 試料の作成

粒径 5mm 以下のものは有姿のまま試料とし、それ以外のものについては粉碎した後、網ふるいを用いて粒径が 0.5～5mm 以下となるものを試料とした。

#### (2) 試料液の調整

試料（単位 g）と溶媒（純水に水酸化ナトリウム又は塩酸を加えて、pH が 5.8 以上 6.3 以下となるようにしたもの）（単位 ml）を重量体積比が 1：10 となるように混合した。

\* 本来はその混合液が 500ml 以上になるようにしなければならないが、得られる試料量の関係もあり、今回は 500ml 以下とした。

#### (3) 溶出

調製した試料液を常温（約 20℃）、常圧（約 1 気圧）で万能シェーカー（振とう回数を毎分約 250 回に、振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下に設定）を用いて、6 時間連続振とうした。

\* 本来は振とう回数は毎分約 200 回であるが、今回は Cr(VI)溶出の可能性を知るため、振とう回数を毎分約 250 回とした。

#### (4) 検液の作成

(1)から(3)の操作を行って得られた試料液を孔径 1μm のガラスファイバーフィルターペーパーを用いて濾過した後の濾液（濾過が著しく困難な場合は、当該試料を冷却大型遠心機を用いて、毎分約 3000 回転で 20 分間遠心分離し

た後の上澄み液) を検液とした。

### (5) 共沈操作

2-2-1 と同様の方法で検液中の Cr(III) を沈殿させ、Cr(VI) のみの溶液とした。

### 2-3 試験後スラグからの Cr(VI) 溶出挙動

耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量と試験後スラグ中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量との関係を図 2-3 に示す。これより、試験後スラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量は、耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 62% まではほぼこれに比例して増加し、また塩基度が高いほど多いことが分かる。また、試験後スラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の最大値は 10% 程度を示し、高濃度で含有していることが分かる。

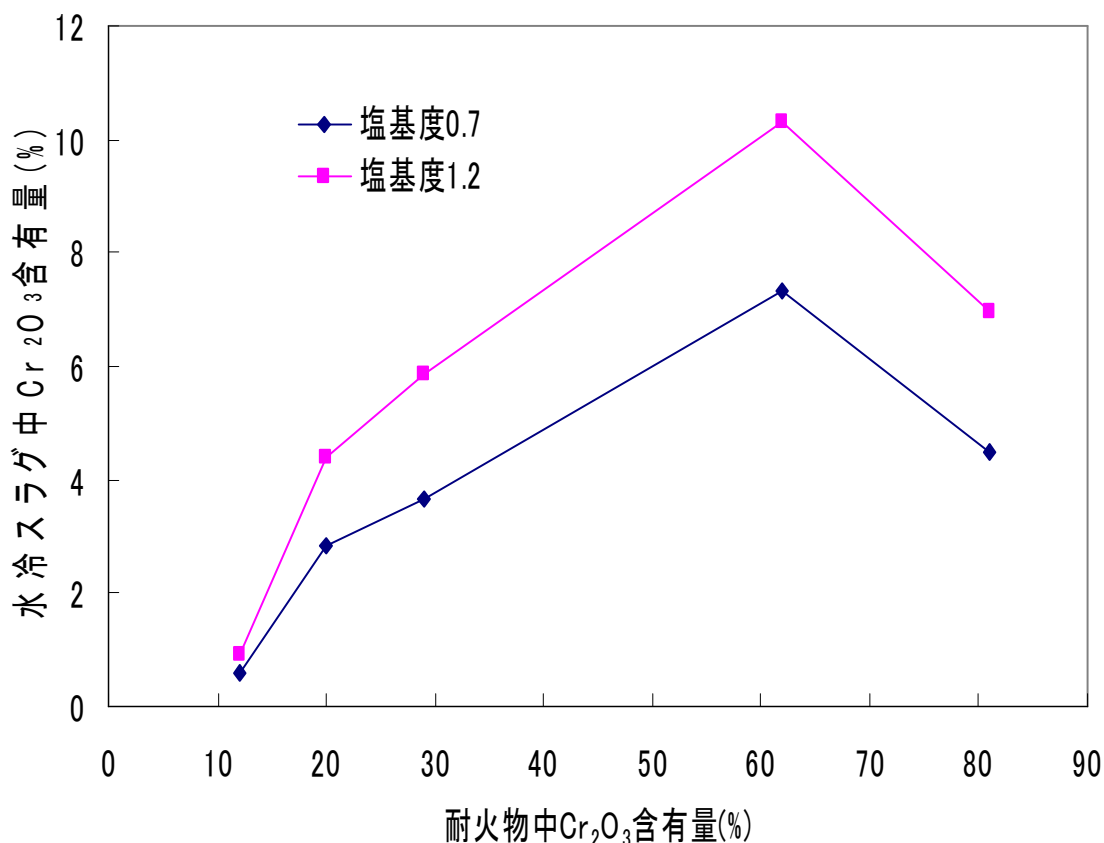


図 2-3 バーナー加熱回転侵食試験後スラグ中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量  
次に、耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量と試験後スラグ中 Cr(VI) 含有量の関係を図 2-4

に示す。図 2-3 の試験後スラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量と同様に、耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 62%まではほぼこれに比例して、また塩基度が高いほど試験後スラグ中  $\text{Cr(VI)}$ 含有量も多くなっていることが分かる。しかし、試験後スラグ中  $\text{Cr(VI)}$ 含有量に関しても、耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 62%の時をピークに 81%になると減少していることから、試験後スラグ中  $\text{Cr(VI)}$ 含有量も耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量に強く影響を受けている。また、試験後スラグ中  $\text{Cr(VI)}$ 含有量の最大値は約 20mg/kg であった。環境省告示第 19 号における  $\text{Cr(VI)}$ 含有量基準値は 250mg/kg であることから、その 1/10 程度であるため含有量から見ると問題はないと思われる。

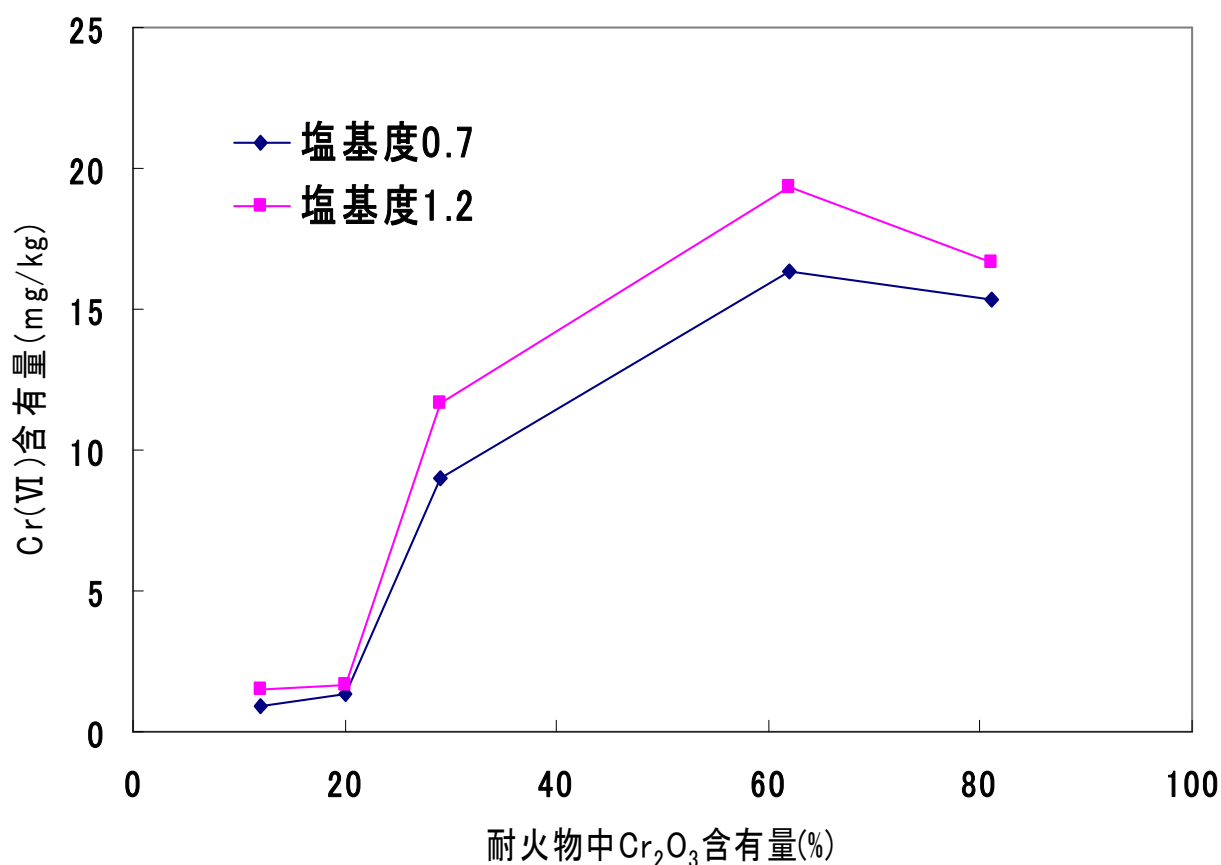


図 2-4 バーナー加熱回転侵食試験後スラグ中  $\text{Cr(VI)}$ 含有量(環告 19 号)

環境庁告示第 46 号試験による耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量と試験後スラグからの  $\text{Cr(VI)}$ 溶出濃度との関係を図 2-5 に示す。これより、環境庁告示第 46 号の環境基準値 0.05mg/L を、いずれの塩基度の場合も超過していない。しかし、そ

の溶出傾向は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量、 $\text{Cr(VI)}$  含有量と同様に、耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多くなると  $\text{Cr(VI)}$  溶出濃度も高くなるという傾向が見られる。環境庁告示第 46 号試験においては、最大溶出濃度が  $0.04\text{mg/L}$  と基準値に近い値を示している。しかし、バーナー加熱回転侵食試験では、スラグとクロム系耐火物の接触時間が 1 時間と長かったにも係わらず基準値を超過していないことから、スラグからの  $\text{Cr(VI)}$  の溶出は問題のないレベルであると思われる。

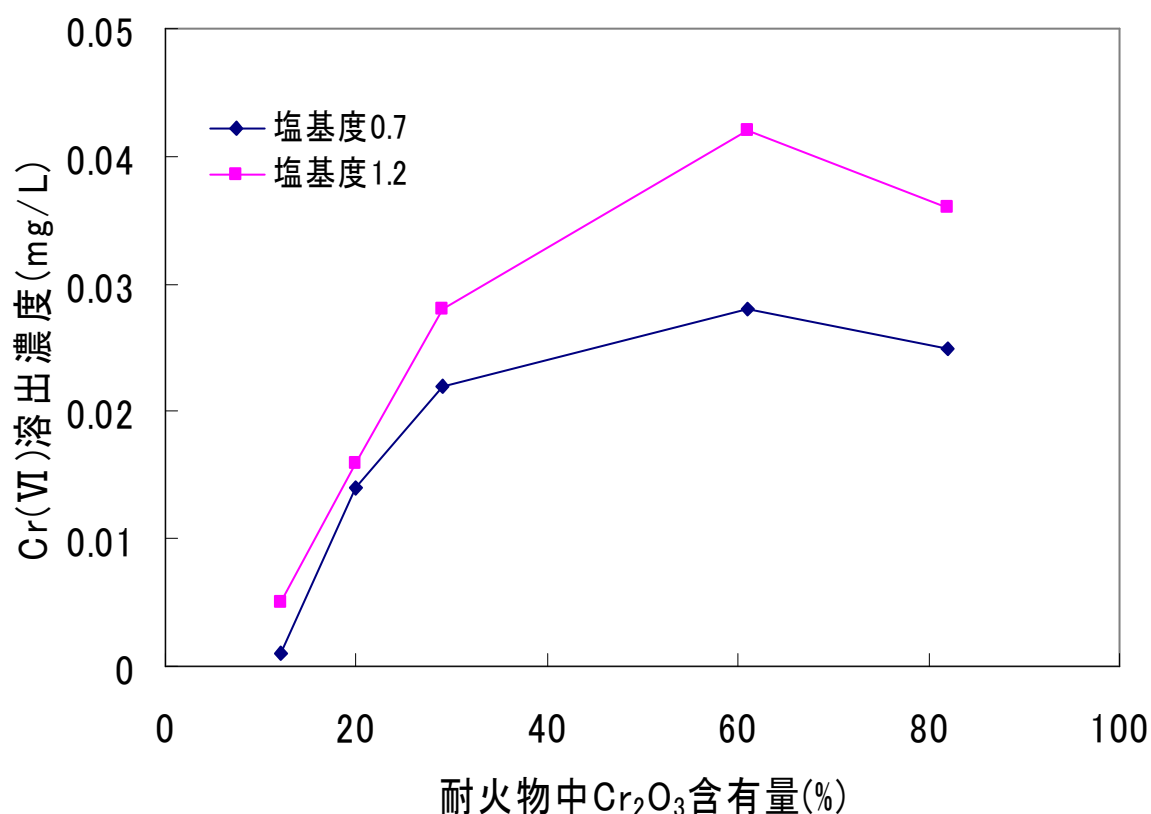


図 2-5 バーナー加熱回転侵食試験後スラグからの  $\text{Cr(VI)}$  溶出濃度(環告 46 号)

焼却灰や溶融スラグからの重金属類の溶出への pH の影響については、多くの報告がなされている<sup>8-12)</sup>。そこで、試験後スラグからの  $\text{Cr(VI)}$  の溶出への pH の影響を調査するため、pH 緩衝液による pH 依存性試験を実施した。

スラグ粒径 2mm に調整した試験後スラグ(耐火物中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 62% より得られたスラグ)における pH 依存性試験結果を図 2-6 に示す。これより、最終 pH により  $\text{Cr(VI)}$  溶出濃度が大きく変化していることが分かる。

$\text{Cr(VI)}$  溶出濃度が最小になっている pH7 を境に、pH が酸性、アルカリ性に

なるにつれ、いずれの場合でも Cr(VI)溶出濃度は増加している。pH7 および 10 では Cr(VI)溶出濃度の環境基準値 0.05mg/L を超えておらず問題は無いが、pH12 においては基準値を超える Cr(VI)の溶出が見られた。前田<sup>13)</sup>は、スラグの溶解速度は中性および弱アルカリ性溶液中では低く、溶液の酸性およびアルカリ性が強くなるほど増大する傾向があると報告している。pH12 における Cr(VI)溶出濃度の増加は、その影響を受けていると考えられる。また、図 2-6 で特徴的であるのは、pH2 および 4 における酸性領域での Cr(VI)溶出濃度の大幅な増加である。図 2-5 で示したように、スラグ粒径 2mm で溶媒が中性域であれば Cr(VI)溶出濃度が環境基準値を超えることはなかったが、pH が酸性領域ではスラグ粒径が 2mm であっても Cr(VI)の溶出濃度は基準値を大幅に超えることが分かる (図 2-6 参照)。スラグの有効利用には路盤材やアスファルトコンクリート用細骨材としての利用がある<sup>14)</sup>が、これらにクロム系耐火物使用の溶融スラグを使用すると、酸性雨により Cr(VI)が溶出する可能性が考えられる。酸性雨は一般的に pH5.6 以下の雨を指すが、現在わが国における酸性雨は場所によっては pH4 前後を示すところも存在する<sup>15)</sup>。以上の事より、クロム系耐火物使用によるスラグの有効利用には、pH による Cr(VI)の溶出に注意を払う必要があると考えられる。

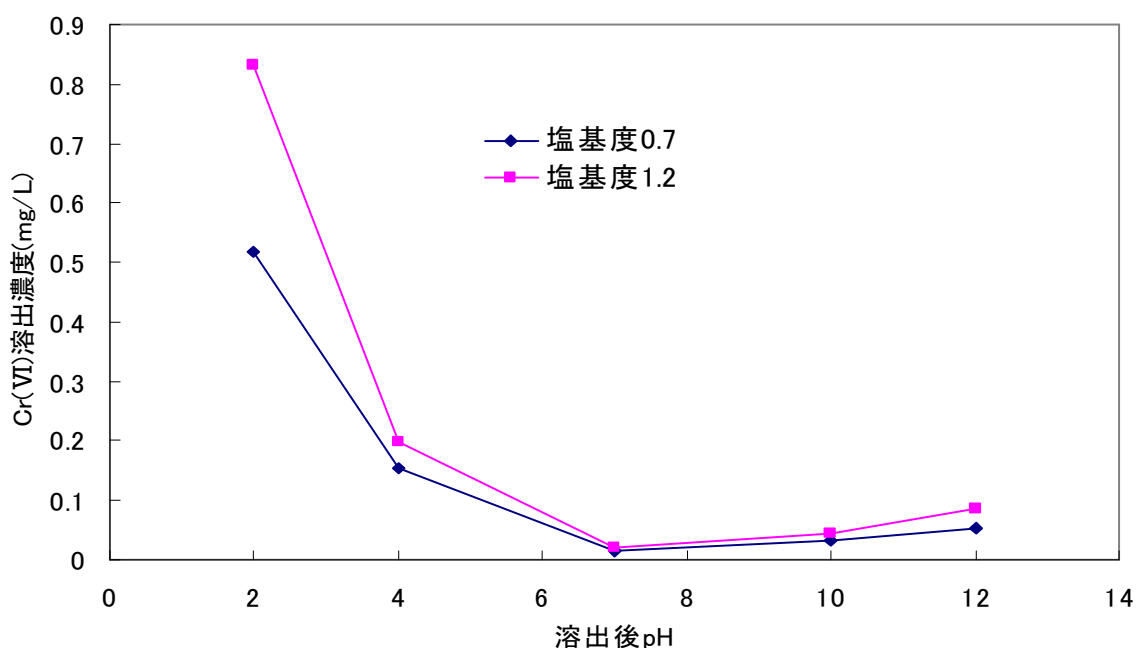


図 2-6 バーナー加熱回転侵食試験後スラグの pH 依存性試験結果

#### 2-4 クロム系耐火物からの Cr(VI)溶出挙動

表 2-5 にバーナー加熱回転侵食試験後のクロム系耐火物中スラグ成分含有量、表 2-6・2-7 にルツボ試験後のクロム系耐火物中スラグ成分含有量を示す。

表 2-5 バーナー加熱回転侵食試験後のクロム系耐火物中スラグ成分含有量

耐火物中Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量(%)	スラグ塩基度	CaO(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	T-Cr(%)	Na <sub>2</sub> O(%)
12	0.7	6.77	14.66	73.21	6.72	1.94
12	1.2	10.85	19.72	63.50	5.26	1.95
20	0.7	14.45	12.79	62.56	10.89	1.84
20	1.2	8.34	13.14	62.44	11.62	1.74
29	0.7	7.61	13.53	59.75	17.26	1.76
29	1.2	7.72	13.39	56.14	17.74	1.75
62	0.7	7.23	12.82	20.80	49.94	2.00
62	1.2	7.50	12.43	21.75	49.10	1.84
81	0.7	8.57	13.12	10.67	66.85	1.84
81	1.2	7.96	13.24	10.60	66.11	1.83

表 2-6 ルツボ試験後のクロム系耐火物中スラグ成分含有量(大気雰囲気)

耐火物中Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量(%)	スラグ塩基度	CaO(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	T-Cr(%)	Na <sub>2</sub> O(%)
12	1.2	2.65	10.34	72.14	9.16	1.83
20	1.2	5.35	8.70	67.61	16.76	1.90
29	1.2	6.91	10.43	54.82	23.86	1.82
62	1.2	4.94	9.70	21.21	53.96	1.85
81	1.2	2.61	7.65	10.93	69.26	1.80

表 2-7 ルツボ試験後のクロム系耐火物中スラグ成分含有量(還元雰囲気)

耐火物中Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量(%)	スラグ塩基度	CaO(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	T-Cr(%)	Na <sub>2</sub> O(%)
12	1.2	3.34	11.43	68.64	9.07	1.84
20	1.2	5.10	8.38	69.61	14.39	1.85

これより、バーナー加熱回転侵食試験、ルツボ試験ともに試験後耐火物中にスラグ成分が多く含まれていることが分かる。また、試験後耐火物中の T-Cr 量が、試験前の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量に比べ大幅に減少している。このことから、耐火物中の Cr がスラグとの反応により、スラグ中に多く移行していると考えられる。試験後耐火物中にスラグ成分が多く含まれているのは、耐火物との反応で、スラグ成分が耐火物中に浸潤したことによると考えられる。また、バーナー加熱回転侵食試験とルツボ試験では、試験後耐火物中に含まれるスラグ成分含有量に差が見られる。これは、試験条件における差と思われる。バーナー加熱回転侵食試験ではスラグを 1 時間毎に入れ替えるのに対して、ルツボ試験ではスラグの入れ替えを行わない。そのため、バーナー加熱回転侵食試験では、スラグ成分が耐火物内に浸潤しやすかったと考えられる。表 2-6、2-7 にルツボ試験後耐火物中のスラグ成分含有量を示しているが、大気雰囲気・還元雰囲気では差が見られなかった。そのため、スラグの浸潤に与える雰囲気による影響は小さいと考えられる。

次に、バーナー加熱回転侵食試験後の耐火物を用いた環境省告示第 19 号試験による耐火物中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量と Cr(VI) 含有量の関係を図 2-7 に示す。これより、試験後の耐火物には、高濃度の Cr(VI) が含まれていることが分かる。また、Cr(VI) 含有量は耐火物中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴って増加した。

このバーナー加熱回転侵食試験後耐火物を用いて、環境庁告示第 13 号溶出試験を行った結果を図 2-8 に示す。環境庁告示第 13 号溶出試験における Cr(VI) の基準値は 1.5mg/L であるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 60% 以上のクロム系耐火物から基準値を超える Cr(VI) の溶出が確認された。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 60% 以下のクロム系耐火物では基準値を超過する値は確認されなかったが、これは今回の試験時間が 3 時間と非常に短時間であったためと思われる。しかし、短時間の試験にも係わらず高濃度の Cr(VI) の生成・溶出が確認されたことから、実際の廃棄物溶融炉で使用されているクロム系耐火物では更に高濃度の Cr(VI) 化合物が生成している可能性がある。以上より、使用後のクロム系耐火物からの Cr(VI) 溶出には注意を払う必要があることが示唆された。

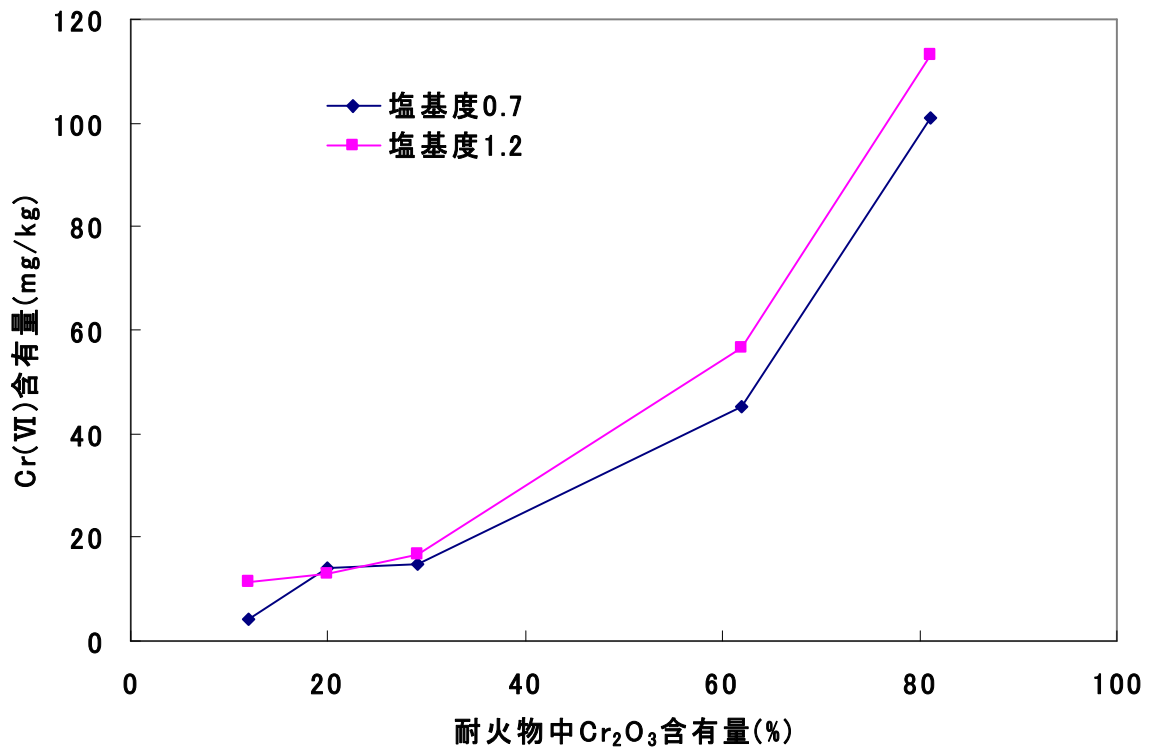


図 2-7 バーナー加熱回転侵食試験後耐火物中の Cr(VI)含有量(環告 19 号)

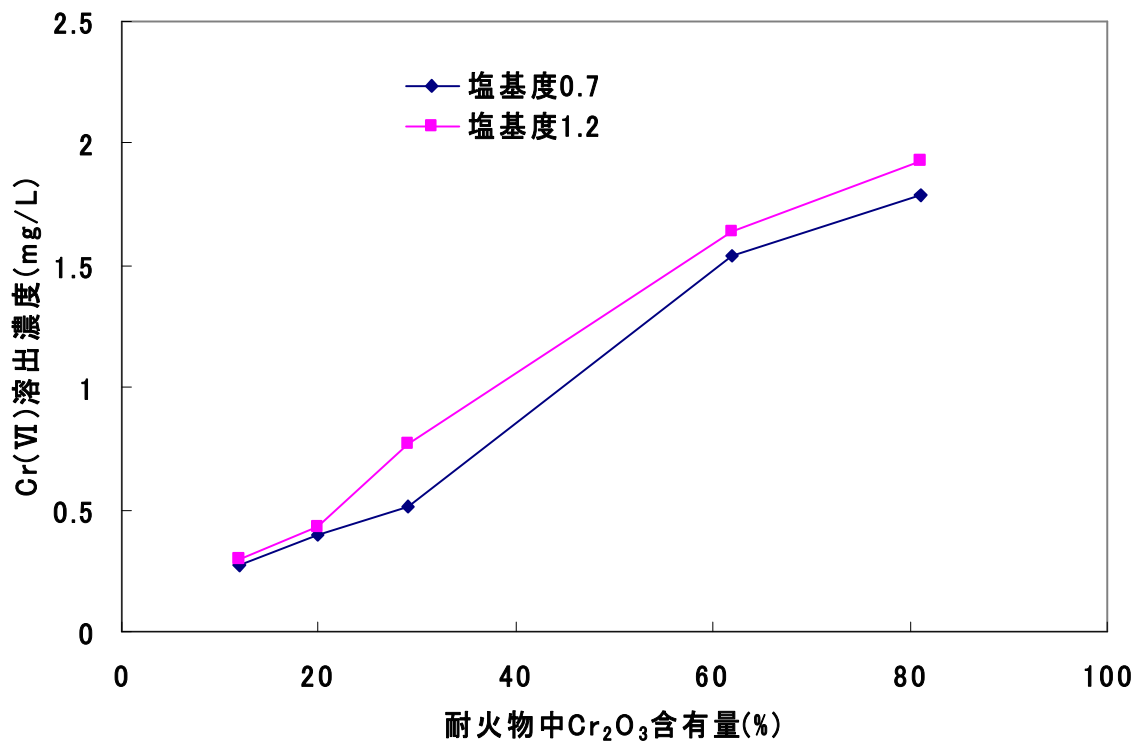


図 2-8 バーナー加熱回転侵食試験後耐火物からの Cr(VI)溶出(環告 13 号)

大気雰囲気におけるルツボ試験後の耐火物を用いた環境省告示第19号による耐火物中 Cr(VI)含有量の測定結果を図 2-9 に示す。これより、ルツボ試験後の耐火物には、高濃度の Cr(VI)が含まれていることが分かる。また、その Cr(VI)含有量は、耐火物中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴って増加することが分かった。Cr(VI)含有量の最大値は 350mg/kg と基準値(250mg/kg)を大きく超過した。これはルツボ試験ではスラグの交換がなく常にスラグと接していたこと、試験後の耐火物が空冷されたこと、耐火物中に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が豊富に存在していたことなど、Cr(VI)化合物の生成を容易にする条件が複数重なったことに起因していると思われる。

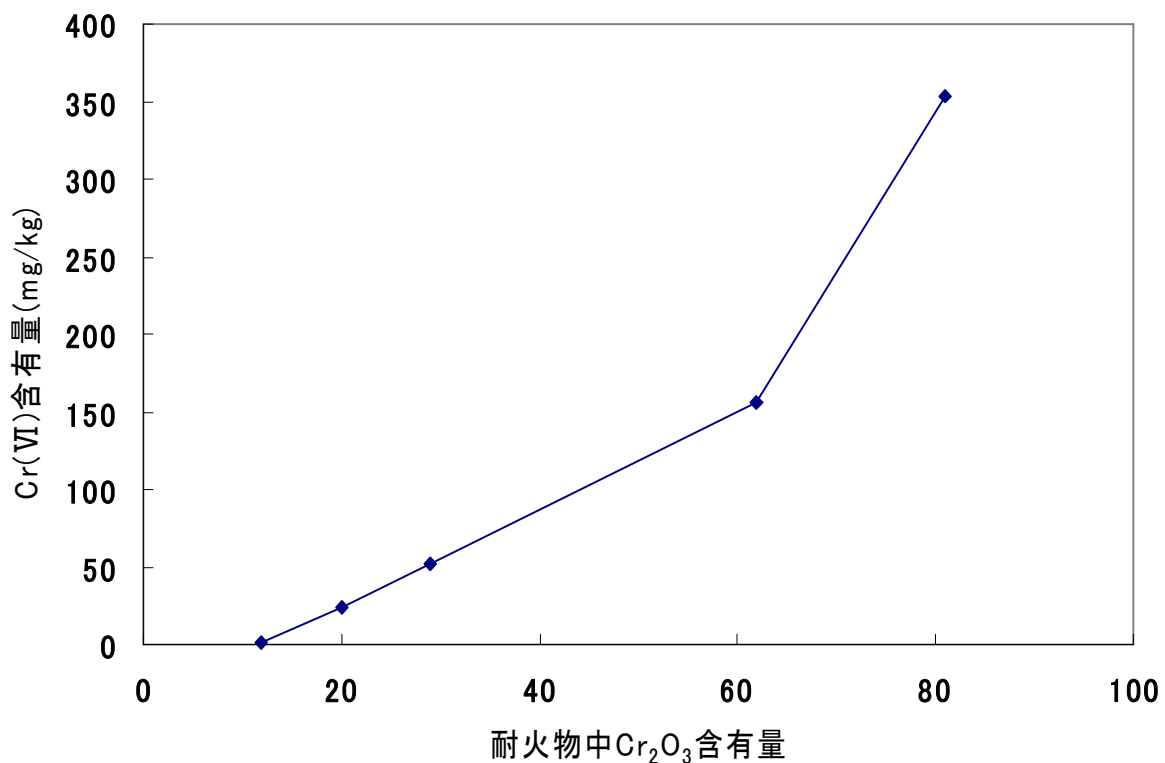


図 2-9 ルツボ試験後耐火物中の Cr(VI)含有量(環告 19 号)

次に、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 12%の耐火物を用いて行った熔融雰囲気別ルツボ試験後の耐火物における耐火物中 Cr(VI)含有量を図 2-10 に示す。これより、同じ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の耐火物であっても、熔融雰囲気によって耐火物中に含まれる Cr(VI)含有量に大きく差が生じることが分かる。大気中で試験した場合に比べ、還元雰囲気で試験を行った場合は、耐火物中 Cr(VI)含有量が約 1/3 になってい

る。図 2-11 に酸素分圧が低い雰囲気下における  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$  系相平衡状態図<sup>16)</sup>を示す。山口は、酸素分圧が低い雰囲気下では、 $\text{CaO}$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は融点  $2170^\circ\text{C}$  の  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  を形成し、その化合物と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO}$  のそれぞれの共融点は、 $2100^\circ\text{C}$  および  $1930^\circ\text{C}$  であり、 $\text{Cr(VI)}$  化合物を生成しないと報告している<sup>17, 18)</sup>。本研究の還元雰囲気も酸素分圧が低い雰囲気であるため、このように  $\text{Cr(VI)}$  含有量の低下につながったと思われる。現在の廃棄物溶融方式は、図 1-4 に示すようにガス化式溶融方式が多い。その場合、溶融雰囲気を低酸素分圧にするのは困難である。しかし、電気抵抗式灰溶融のように、還元雰囲気で溶融処理される方式もあり<sup>18)</sup>、その場合は溶融雰囲気による  $\text{Cr(VI)}$  化合物の生成抑制も可能であると考えられる。

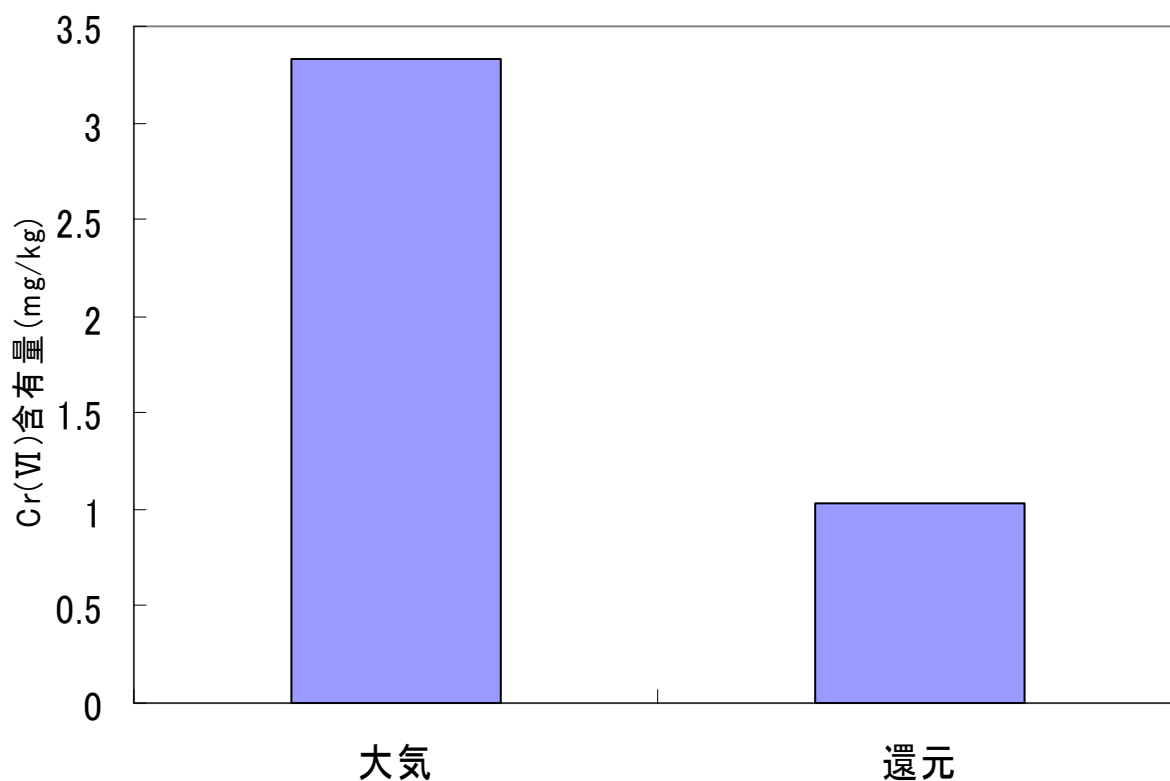


図 2-10 溶融雰囲気別ルツボ試験後耐火物中  $\text{Cr(VI)}$  含有量(環告 19 号)

図 2-9 のルツボ試験後耐火物を用いた環境庁告示第 13 号溶出試験結果を図 2-12 に示す。これより、 $\text{Cr(VI)}$  含有量と同様に、耐火物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の増加に伴い、耐火物からの  $\text{Cr(VI)}$  溶出濃度も増加していることが分かる。また、その溶出濃度も最大が  $7\text{mg/L}$  程度を示し、基準値( $1.5\text{mg/L}$ )を大幅に超過した。

以上より、耐火物からの Cr(VI)の溶出に関しても、スラグからの Cr(VI)溶出と同様に、Cr(VI)含有量に強く影響を受けると考えられる。その溶出濃度からみても、クロム系耐火物の使用による Cr(VI)化合物の生成および溶出には溶融スラグだけでなく、耐火物からのものにも注意を払う必要があると思われる<sup>19)</sup>。

次に、図 2-10 の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 12%の耐火物における溶融雰囲気別のルツボ試験後耐火物を用いた溶出試験結果を図 2-13 に示す。これより、試験後耐火物からの Cr(VI)溶出濃度も Cr(VI)含有量と同様に、大気中に比べ還元雰囲気の方が約 1/3 と溶出濃度が減少している。この事からも、還元雰囲気による溶融処理は、Cr(VI)化合物の生成・溶出抑制に一定の効果が期待できる。しかし、還元雰囲気による場合においても、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 12%の耐火物からの Cr(VI)溶出濃度は 0.1mg/L 程度と高濃度である。このことから、クロム系耐火物の使用後の処理方法については、十分な検討が必要になるとと思われる。

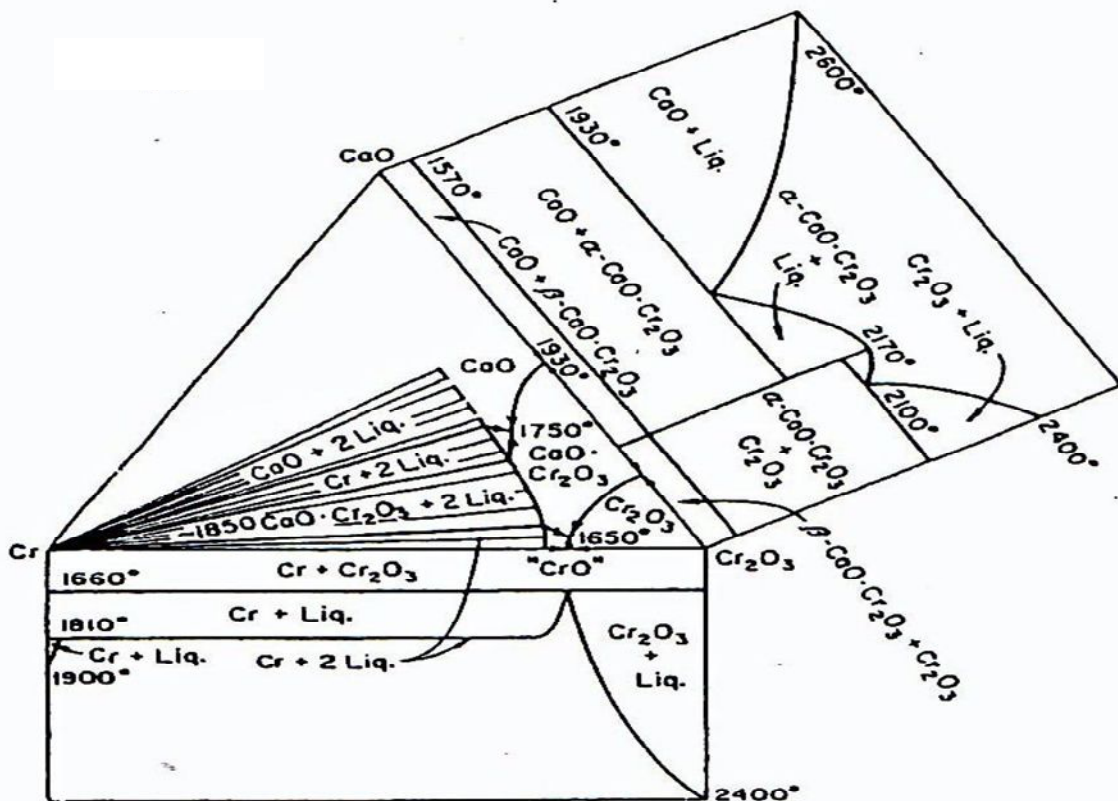


図 2-11 CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系平衡状態図(酸素分圧が低い場合)

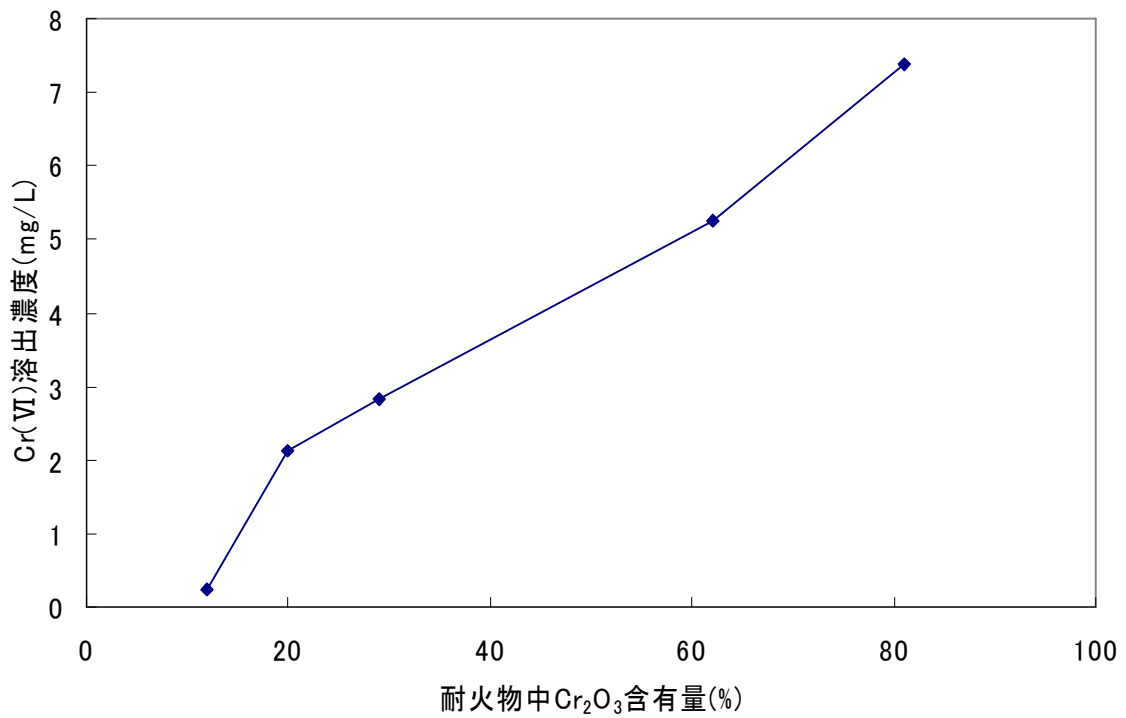


図 2-12 ルツボ試験後耐火物からの Cr(VI)溶出濃度(環告 13 号)

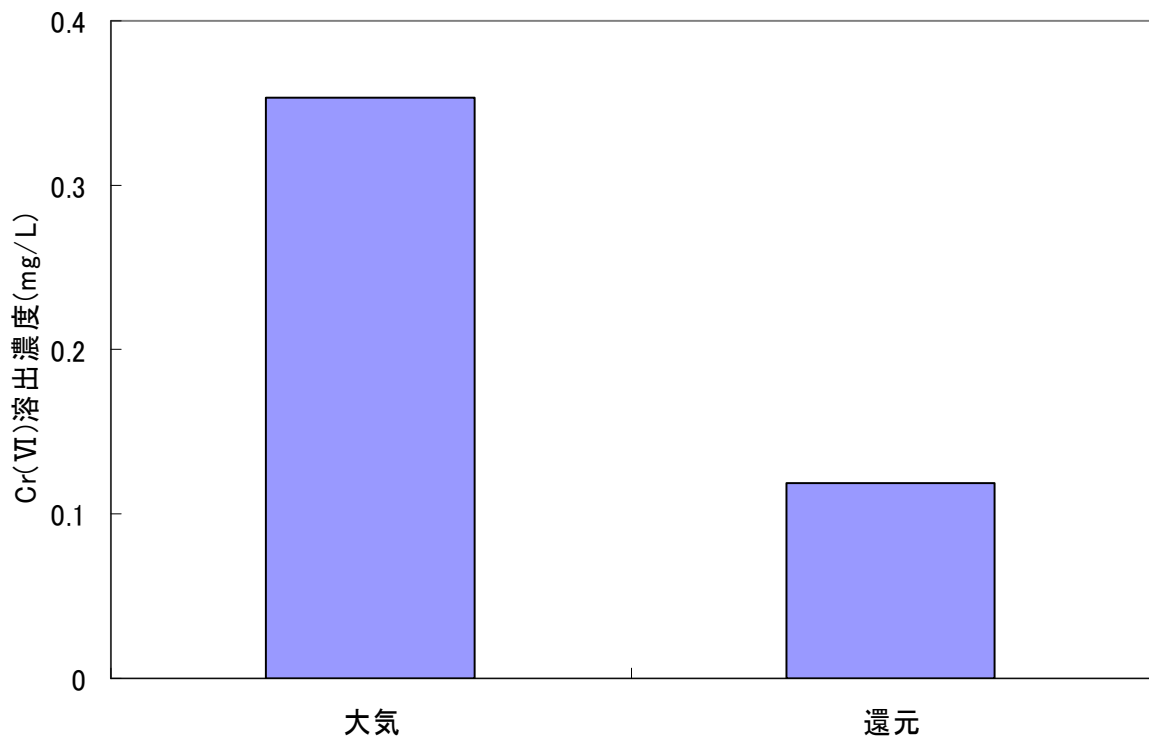


図 2-13 溶融雰囲気別ルツボ試験後耐火物中 Cr(VI)溶出濃度(環告 13 号)

## 2-5 結語

本章では、耐火物侵食試験より得られた試験後スラグおよび試験後の耐火物を用いて、各種溶出試験を行い、スラグ・耐火物における Cr(VI)化合物の生成・溶出挙動を実験的に評価・考察した。得られた成果を以下に示す。

(1)スラグに関して、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量、Cr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度は、耐火物中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量およびスラグの塩基度に強く影響を受けることが分かった。

しかし、クロム系耐火物と長時間接したにも係わらず環境基準値を超過していないことから、スラグからの Cr(VI)の溶出は問題のないレベルであることと思われる。

(2) pH 依存性試験の結果、スラグからの Cr(VI)の溶出に pH 依存性が見られ、酸性およびアルカリ性が強くなると Cr(VI)溶出濃度は増加した。特に酸性領域では大幅な Cr(VI)溶出濃度の増加が見られた。

(3)バーナー加熱回転侵食試験後およびルツボ試験後の耐火物中 Cr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度は、耐火物中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加に伴って増加することが分かった。また、短時間の試験にも係わらず高濃度の Cr(VI)の生成・溶出が確認された事から、実際の廃棄物熔融炉で使用されているクロム系耐火物では更に高濃度の Cr(VI)化合物が生成している可能性がある。

(4)同じ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の耐火物であっても、熔融雰囲気によって耐火物中に含まれる Cr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度に大きな差がみられた。すなわち、大気中に比べ還元雰囲気の方が、耐火物中 Cr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度ともに約 1/3 に減少した。これより、還元雰囲気による Cr(VI)化合物の生成・溶出抑制には、一定の効果があることがわかった。

## 参考文献

- 1) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2010 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2011)
- 2) 坪井晴人、産業廃棄物と熔融処理技術 エコスラグの利用推進と JIS 制定、いんだすと、Vol.22 No.10、pp10-13(2007)
- 3) 肴倉宏史、大迫政浩、スラグの JIS 化とその後 スラグ類の化学物質試験法 JIS K 0058による環境安全性、環境浄化技術、Vol.6 No.6、pp1-5(2007)

- 4) 環境庁、土壌汚染に係る環境基準について、平成 3 年環境庁告示第 46 号 (1991)
- 5) 環境省、土壌含有量調査に係る測定方法を定める件、平成 15 年環境省告示第 19 号(2003)
- 6) 日本規格協会、JIS ハンドブック 53 環境測定Ⅱ 水質、pp671(2004)
- 7) 環境庁、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法、昭和 48 年環境庁告示第 13 号(1973)
- 8) 水谷聡、酒井伸一、高月紘、粉末状廃棄物の酸緩衝容量と金属の溶出挙動、環境衛生工学研究、Vol.14 No.3、pp88-91(2000)
- 9) LIU Feng、LIU Jianguo、JIN Yiyiing、NIE Yongfeng、Leaching Characteristics of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash、J Environ Sci Health Part A、Vol.40 No.10、pp1975-1985(2005)
- 10) SCHIWAB A.P、HICKEY J、HUNTER J、BANKS M.K、Characteristics of Blast Furnace Slag Leachate Produced Under Reduced and Oxidized Conditions、J Environ Sci Health Part A、Vol.41 No.3、pp381-395(2006)
- 11) BARNAR、MOSZKOWICZ P、GERVAIS C、Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags、Waste Manag(Oxf)、Vol.24 No.9、pp945-955(2004)
- 12) 神田裕士、三木貴博、日野光輝、クロム含有結晶相から水へのクロム溶出挙動、材料とプロセス、Vol.18 No.4、pp970(2005)
- 13) 前田敏克、水野大、馬場恒孝、溶融固化スラグの溶解速度と溶液 pH およびスラグ塩基度の関係、廃棄物学会論文誌、Vol.15 No.1、pp45-51(2004)
- 14) 鈴木慎二郎、廃棄物溶融スラグの利用技術 エコスラグの長期評価試験について エコスラグアスファルト施工の 11 年間追跡調査、環境浄化技術、Vol.9 No.7、pp7-9(2010)
- 15) 山下雄太郎、原宏、大原信、村尾直人、日本の pH 分布、大気環境学会年会講演要旨集、Vol.51<sup>st</sup>、pp378(2010)
- 16) Ernest M.Levin、 et al.、Phase diagrams for Ceramists、Am.Ceram.Soc.(1966)
- 17) 山口明良、溶融炉用耐火物の現状、廃棄物学会誌、Vol.13 No.1、

pp47-53(2002)

18) 山口明良、クロム系耐火物の有用性と問題点、耐火物、57[6]、  
pp316-320(2005)

19) 水原詞治、占部武生、廃棄物溶融炉用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有耐火物侵食試験により得られたスラグおよび試験後耐火物からの  $\text{Cr(VI)}$  の溶出、耐火物、61[8]、  
pp385-392(2009)

## 第3章 Cr(VI)化合物の生成・溶出機構に関する実験的調査

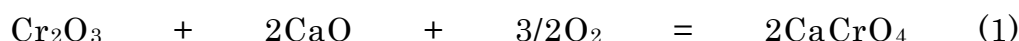
### 3-1 概説

第2章の耐火物侵食試験(バーナー加熱回転侵食試験およびルツボ試験)により、耐火物・スラグにおけるCr(VI)化合物生成には耐火物中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が大きく影響を与えていることが示唆された。しかし、耐火物中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量以外にも影響を与える要因が存在すると思われる。本章では、Cr(VI)化合物の生成・溶出機構に影響を与える化学的要因および物理的要因を実験的に把握し、Cr(VI)化合物の生成・溶出条件について考察する。

### 3-2 Cr(VI)化合物の生成への温度の影響

#### 3-2-1 実験方法

廃棄物溶融炉から生成されるスラグの成分含有量は、通常CaOが20~30%、SiO<sub>2</sub>が30~40%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が15~20%で、その他にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、MgOなどがそれぞれ数%程度含まれている<sup>1-4)</sup>。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は通常1%以下であるが、クロム系耐火物を使用した場合は、その含有量が増加することが予想される。クロム系耐火物の使用に伴い生成が懸念されるCr(VI)化合物CaCrO<sub>4</sub>は、(1)式または(2)式に従って生成するとされている<sup>5-8)</sup>。



これらの式におけるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は耐火物由来、CaOは廃棄物由来とみなす事ができる。このCaCrO<sub>4</sub>は、600~1000℃の範囲で生成し、それ以上の温度になるとCr(III)化合物になることが報告されている<sup>5-7)</sup>。図3-1に空気雰囲気におけるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系相平衡状態図を示す<sup>9)</sup>。空気雰囲気のような酸素分圧の高い雰囲気では、図3-1の相平衡状態図から分かるように、いずれの組成であっても、低温ではCr(VI)化合物CaO·CrO<sub>3</sub>すなわちCaCrO<sub>4</sub>が安定となる。つまり、Cr(VI)化合物の生成には温度が影響を与えている可能性が考えられる。そこで、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOを用いた加熱試験を行い、Cr(VI)化合物生成への温度の影響を調査した。

まず、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOを等モルで配合し、粉末をエタノールを用いて10vol%サスペンションにし、マグネティックスターラーにより24時間攪拌した。そ

の後、蒸発・乾燥し、アルミナ乳鉢で軽く粉碎し、ボタン型に加圧成形し、高温電気炉（ADVANTEC 製 KB-1701 型）を用いて、常温から所定温度（500～1500℃）まで 10 °C/min で昇温し、所定温度で 2 時間加熱後水冷して試料とした。なお、本研究で調査を行う Cr (VI) 化合物は多くが水溶性であるため、水冷操作により試料から Cr (VI) 化合物が溶出することが懸念される。しかし、加熱後の水冷操作を素早く行うことにより、その影響は小さいものと考えられる。ちなみに、試料を水冷した冷却水の分析を行ったところ、冷却水中 Cr(VI)濃度は加熱試料からの Cr(VI)溶出濃度の 1/500 程度であり、非常に低かった。

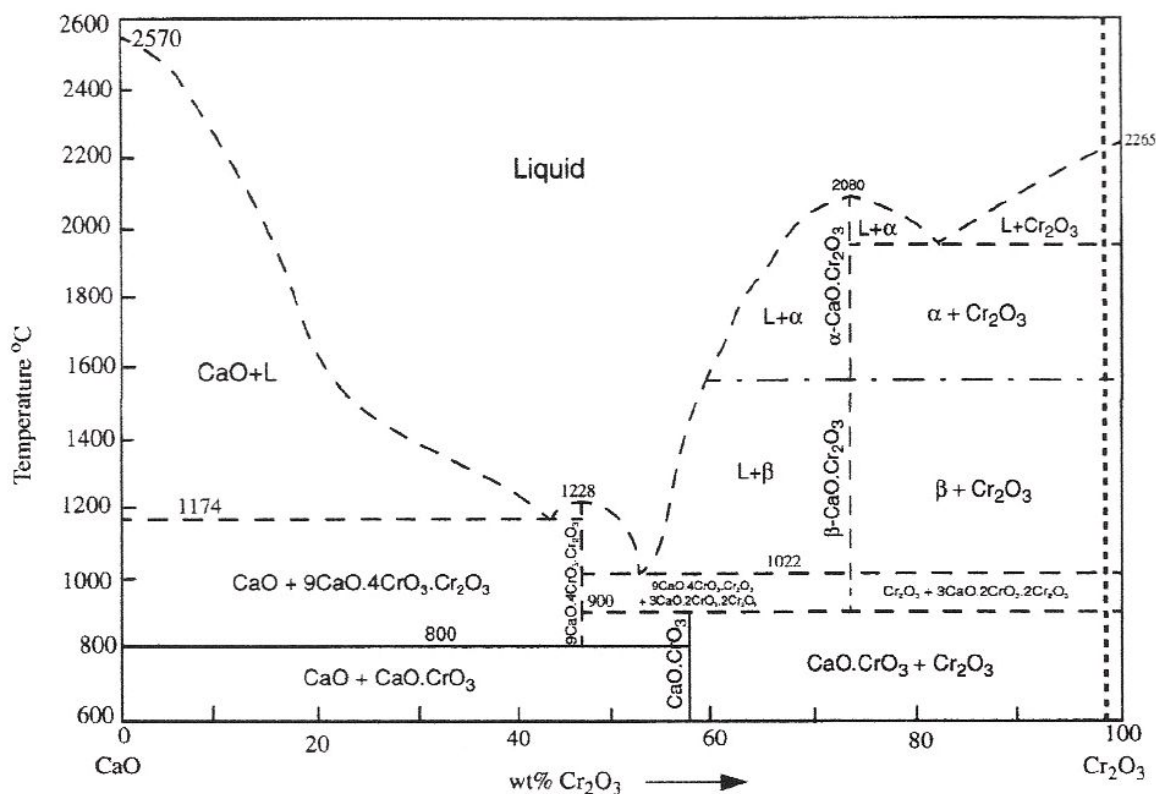


図 3-1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 系の相平衡状態図(空気雰囲気)

上記方法により作製した試料を X 線回折装置(XRD) (リガク製 RINT-2000 型) を用いて同定し、生成された Cr (VI) 化合物の X 線回折強度を測定した。XRD の X 線源は Cu K $\alpha$ 、回折条件は電圧 40 kV、電流 100 mA、走査速度(2 $\theta$ ) 2 °/min、測定範囲(2 $\theta$ ) 3° ~90° とした。また、環境庁告示第 46 号<sup>10)</sup>に準じた溶出試験を行った。溶出試験は 2-2-1 に示す方法と同様で、

固液比のみ 1 : 1000(加熱後に水冷した試料 0.3 g と溶出溶媒 300 ml)とした。振とう後の懸濁液をメンブレンフィルターで濾過し、得られた検液の Cr (VI) 溶出濃度を ICP 発光分光分析装置を用いて定量した。

### 3-2-2 結果および考察

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO を等モルで配合し、所定温度で 2 時間加熱した後水冷した試料の XRD 分析結果を図 3-2 に示す。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CaO の反応により生成する Cr(VI) 化合物は CaCrO<sub>4</sub> であり、これまでの報告のように 900℃ で最大の生成を示し、1100℃ になると急激に生成量が低下し、それ以上での生成は確認されなかった。

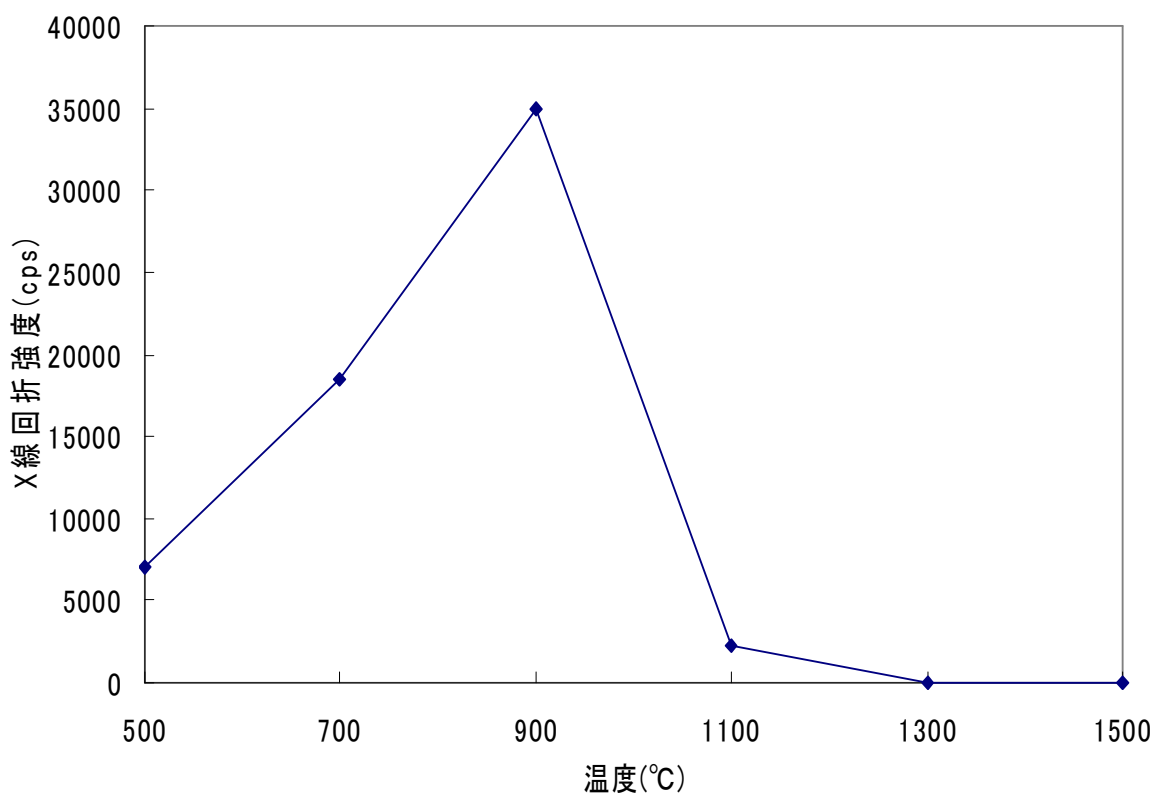


図 3-2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : CaO=1 : 1 試料の XRD 結果(CaCrO<sub>4</sub>)

この試料を用い、環境庁告示第 46 号試験溶出試験を行った。その結果を図 3-3 に示す。これより、図 3-2 と同様の傾向を示していることが分かる。これらの事から、CaCrO<sub>4</sub> は水への溶出性が高いが、1100℃ 以上の温度領域では生

成・溶出が抑制されることがわかる。

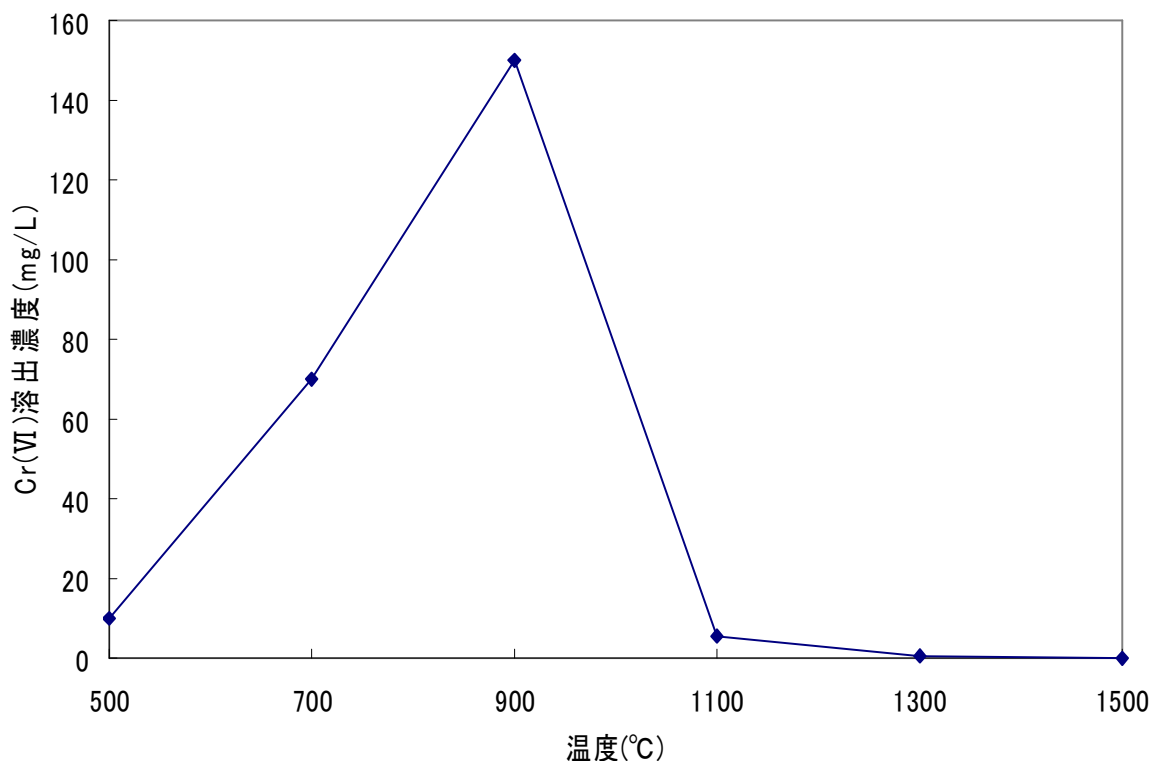


図 3-3 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : CaO=1 : 1 試料の溶出試験結果

以上の事より、Cr(VI)化合物 CaCrO<sub>4</sub>は、温度により化合物の形態が変化しやすい物質であると考えられる。そこで、CaCrO<sub>4</sub>を用いて熱分析計(Bruker社製 DG-DTA2000S(A))による熱分析を行い、温度に対する質量変化からCaCrO<sub>4</sub>の形態変化を考察した。

図 3-4 に CaCrO<sub>4</sub>の熱分析結果を示す。3-1 で述べたように Cr(VI)化合物 CaCrO<sub>4</sub>は以下の反応式で生成すると考えられている。

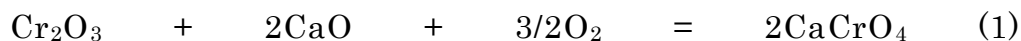


図 3-4 より、500°Cから 1000°Cの間において質量の増加が起こり、それ以上の温度になると質量の減少が起きている。上式から考えると質量の増加はCr(III)化合物が O<sub>2</sub>を取り込んで Cr(VI)化合物に変化し、質量の減少は Cr(VI)化合物が O<sub>2</sub>を放出して Cr(III)化合物に変化しているためと考えられる。

以上の事から、クロム系耐火物使用に伴い生成が懸念される Cr (VI) 化合

物  $\text{CaCrO}_4$  は、空気雰囲気下では  $1100^\circ\text{C}$  以下で生成、特に  $900^\circ\text{C}$  付近で最も多く生成し、それ以上の高温になると  $\text{Cr(VI)}$  化合物の生成が抑制され、 $\text{Cr(III)}$  化合物が生成すると考えられる。

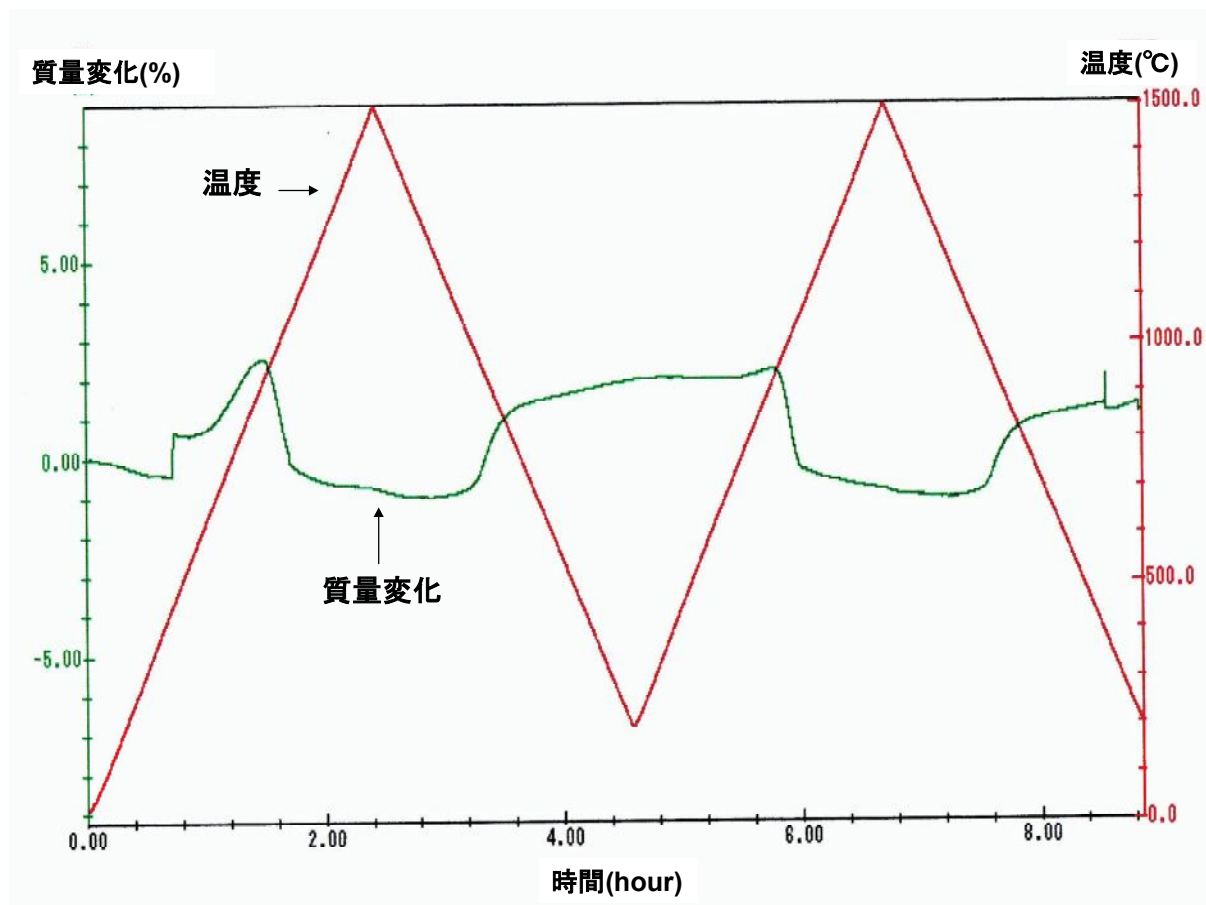


図 3-4 熱分析計を用いた  $\text{CaCrO}_4$  の温度による質量変化

前述したように、 $\text{CaCrO}_4$  は(1) および(2)式による反応において  $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 、特に  $900^\circ\text{C}$  で最も多く生成し、 $1300^\circ\text{C}$  以上になると生成しなくなることから、温度の影響を大きく受ける。また、反応時間も  $\text{CaCrO}_4$  の生成度合に影響を与えていると考えられる。そこで、まず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  を等モル比で混合し、高アルミナ質ルツボ内、大気中で  $\text{CaCrO}_4$  が最も多く生成する  $900^\circ\text{C}$  で 24 時間加熱した後、水冷して  $\text{CaCrO}_4$  を作成した。その後、この  $\text{CaCrO}_4$  を用いて、 $1300^\circ\text{C}$  で所定時間加熱した後水冷することで、加熱温度と加熱時間の影響を調べた。

図 3-5 にサンプル S1 において  $900^\circ\text{C}$  で生成した  $\text{CaCrO}_4$  を  $1300^\circ\text{C}$  で所定時

間加熱した後、水冷した試料の XRD 分析結果および環境庁告示第 46 号溶出試験結果を示す。これより、900℃で 2 時間加熱した後水冷して生成した  $\text{CaCrO}_4$  は、再度 1300℃に加熱した後水冷すると、短時間の加熱でも  $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折強度および Cr (VI) 溶出濃度が大きく低下した。また、1300℃での加熱時間を 2 時間以上としその後水冷すると、 $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折強度および Cr (VI) 溶出濃度がほぼ 0 になった。図 3-1 の  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$  系の相平衡状態図から分かるように、 $\text{CaCrO}_4$  は 1022℃以上で液相と  $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$  になり、1300℃に加熱したことにより  $\text{CaCrO}_4$  は液相と  $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$  に分解されるため、このような結果になったと考えられる<sup>11)</sup>。

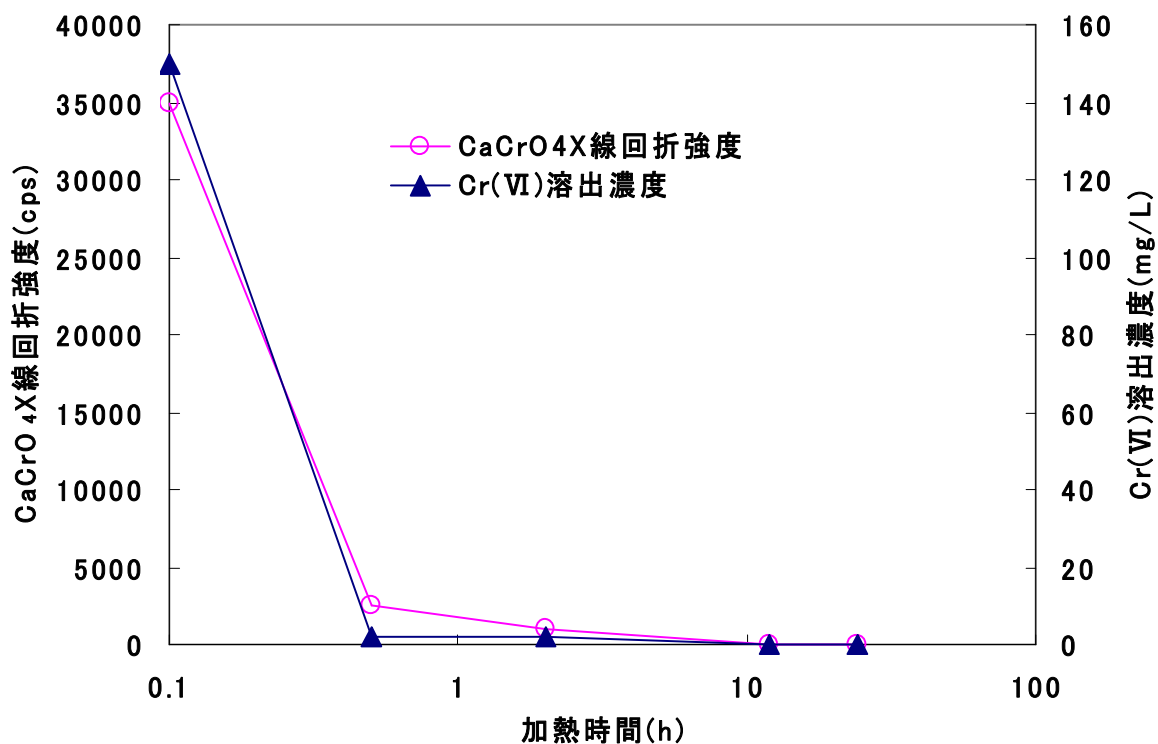


図 3-5  $\text{CaCrO}_4$ X 線回折強度、Cr(VI)溶出濃度への 1300℃での加熱時間の影響

1100℃以上の高温で、Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  の生成が抑制されることを確認したことから、通常の廃棄物溶融炉の燃焼温度(1300℃程度)では Cr(VI)化合物は生成していないと考えられる。その状態から急冷操作を行うと、Cr(III)化合物のまま溶融スラグ中に維持出来ると考えられるため、溶融スラグでは Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  を生成しにくいと思われる。図 3-6 に 2010 年度における廃棄

物溶融炉でのスラグの冷却方法を示す<sup>4)</sup>。これより、スラグは約 90%が水冷により冷却されている。空冷、除冷は合わせても約 10%と少ない。

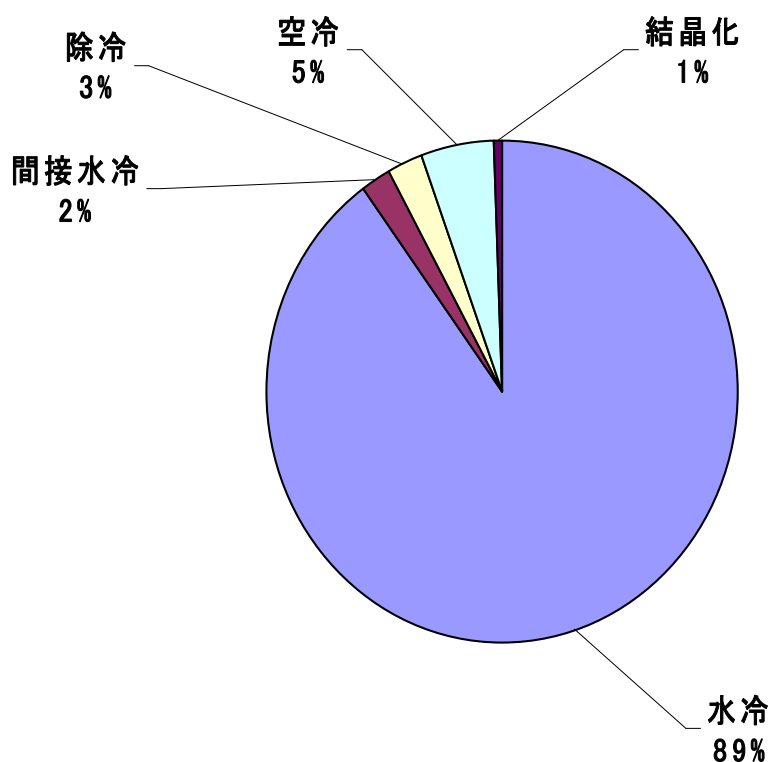


図 3-6 廃棄物溶融炉におけるスラグ冷却割合

しかし、1-4 で述べたように、実際の廃棄物溶融炉から排出される溶融スラグから、環境庁告示第 46 号溶出試験の環境基準値を超える Cr(VI)の溶出が検出され、2-3 での耐火物侵食試験においても試験後のスラグから環境基準値に近い Cr(VI)の溶出が確認された。耐火物侵食試験においてもスラグは試験温度 1550°Cから水冷されているため、Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  は生成が抑制される条件である。それにも係わらず、Cr(VI)の溶出が確認されていることから、以下の可能性が考えられる。

- ①  $\text{CaCrO}_4$  以外の Cr(VI)化合物が生成している。
- ②  $\text{CaCrO}_4$  が何らかの要因で高温領域でも安定化されている。

まず、①の可能性を考える。 $\text{CaCrO}_4$  以外で考えられる Cr(VI)化合物は  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  や  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  などである。しかし、一般廃棄物から生成されるスラグの化学成分の平均的な含有量は、CaO が 20~30 %、 $\text{Na}_2\text{O}$  が 1~2%、 $\text{K}_2\text{O}$ 、

PbO、ZnO がいずれも 1%以下である<sup>1-4)</sup>。したがって、CaCrO<sub>4</sub> 以外の Cr(VI) 化合物が熔融スラグ中に生成している可能性は小さいと考えられる。

次に②の可能性を考える。影響を与えているのは、スラグの主成分である可能性が高い。CaO 以外の一般廃棄物から生成されるスラグの主成分は、SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。SiO<sub>2</sub> は 30～40%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 15～20% であり、CaO と合わせて 90% 近くの含有量となるため、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響を考える必要がある。

### 3-3 共存元素による Cr(VI)化合物生成への影響

#### 3-3-1 実験方法

3-2 の結果より、スラグの主要成分が Cr(VI)化合物の生成に影響を与えていると考えられた。そこで、Cr (VI) 化合物を生成する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO にスラグの主要成分である SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を様々な配合比で混合し、高温電気炉を用いて常温から所定温度 (500～1500℃) まで 10 °C/min で昇温し、所定温度で 2 時間加熱した後水冷して試料とした。この試料を用いて、SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Cr (VI) 化合物の生成に与える影響について調査した。表 3-1 にサンプルの配合比を示す。

表 3-1 サンプルの配合比(モル比)

サンプル記号	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
S1	1	1	—	—
S2	1	1	—	1
S3	1	1	1	—
S4	1	0.5	0.5	—
S5	1	0.67	0.67	—
S6	1	1	1	1

表 3-1 に示す配合比のサンプルを所定温度に所定時間加熱した後水冷して作成した試料について XRD を用いて同定し、生成された Cr (VI) 化合物の X 線回折強度を測定した。XRD の分析条件は 3-2 と同様である。また、環境庁告示第 46 号に準じた溶出試験を行った。溶出試験は 2-2-1 に示す方法と同様

で、固液比のみ 1 : 1000(加熱後に水冷した試料 0.3 g と溶出溶媒 300 ml)とした。振とう後の懸濁液をメンブレンフィルターで濾過し、得られた検液の Cr (VI) 溶出濃度を ICP 発光分光分析装置を用いて定量した。

### 3-3-2 結果および考察

サンプル S1、S2 を高アルミナ質ルツボ内、大気中で所定温度(500~1500℃)に 2 時間加熱した後水冷して試料を得た。この試料の Cr (VI) 化合物  $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折強度の測定結果および環境庁告示第 46 号に準じた溶出試験の結果を図 3-7 に示す。 $\text{SiO}_2$  を共存させた S2 は、 $\text{SiO}_2$  を含まない S1 に比べ各温度において  $\text{CaCrO}_4$  の回折線が低下していることが分かる。

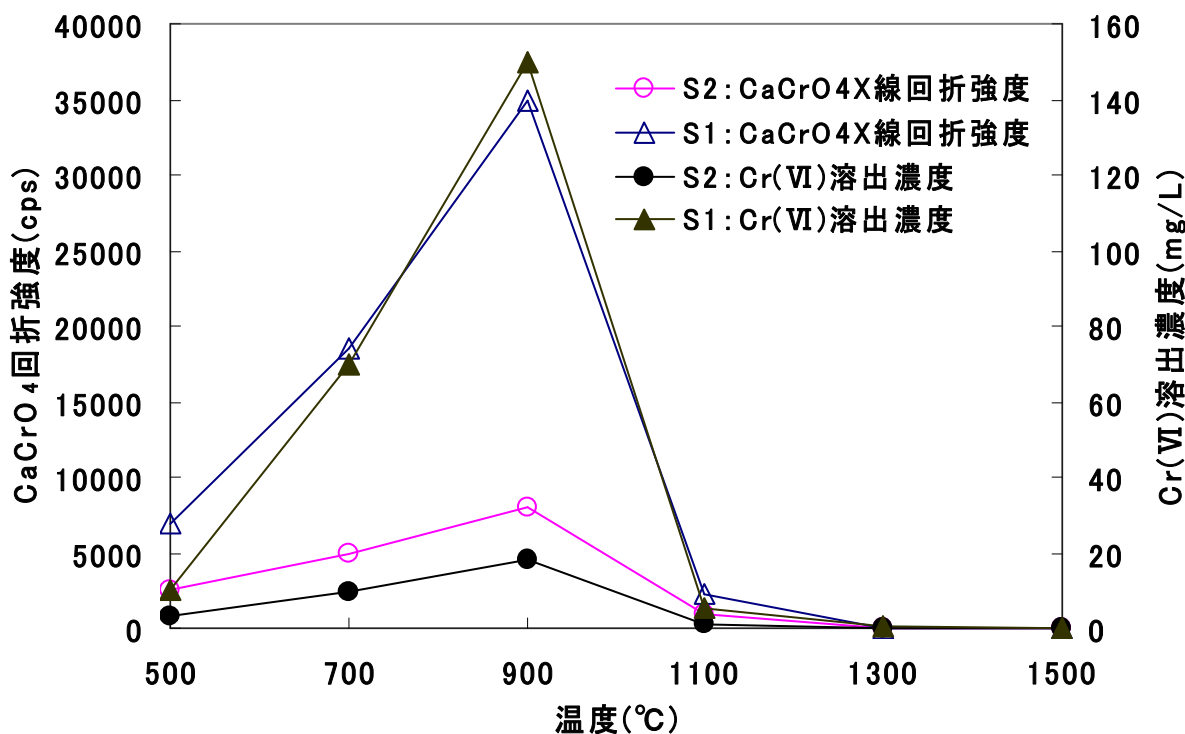


図 3-7  $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折強度、Cr(VI)溶出濃度への添加  $\text{SiO}_2$  および加熱温度の影響

これは、図 3-8 の  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系相平衡状態図<sup>9)</sup>からわかるように、 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  に  $\text{SiO}_2$  が加わると、 $\{\alpha'\text{Ca}_2\text{SiO}_4, \beta\text{CaCr}_2\text{O}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3\}$  が安定となることから、本実験では、まず、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  が生成し、遊離の  $\text{CaO}$  が少なくなり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  との反応が生じにくかったと考えられる。また、いずれ

の場合も、1300°C以上の高温領域ではCr(VI)化合物の生成が見られないことから、CaCrO<sub>4</sub>は低温領域で生成することが分かる。しかし、SiO<sub>2</sub>の添加によっても低温領域ではCr(VI)化合物の生成を完全になくすことは出来ない事から、SiO<sub>2</sub>によるCr(VI)の生成抑制効果には限界があることが分かった。また、これらの試料を用いた溶出試験結果もX線回折強度と同様の傾向を示した。

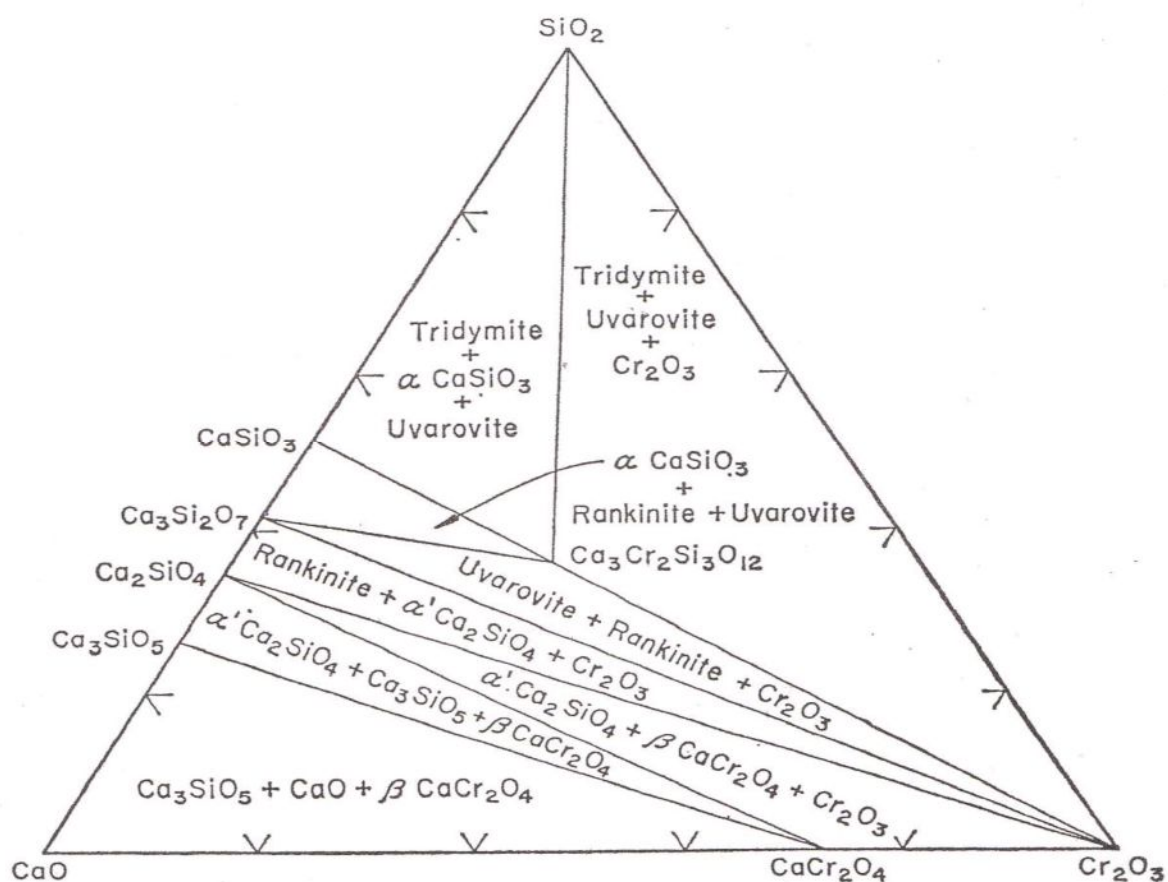


図 3-8 CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の相平衡状態図

図 3-9 にサンプル S3、S4、S5 を高アルミナ質ルツボ内、大気中で所定温度(500~1500°C)に2時間加熱した後水冷した試料のXRD分析結果をS1の結果と合わせて示す。これより、SiO<sub>2</sub>の添加試料とは異なり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加試料では1300°C以上の高温領域においてもCr(VI)化合物であるCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>が検出された。この事より、1300°C以上の高温領域では、Cr(VI)化合物がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により安定化されていることが示唆された。また、S3~S5のいずれの

試料も、500～1100℃での Cr (VI) 化合物の X 線回折強度が、S1 の X 線回折強度よりも増加している。S1 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CaCO<sub>3</sub> の等モル混合) で Cr (VI) 化合物が最も多く生成する 900℃に加熱した場合でも、全てが Cr (VI) 化合物になっている訳ではなく、一部が Cr(III)化合物の形で残存する。これは CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>(g)の反応時において、(CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合粉体中への O<sub>2</sub>(g)の拡散が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒表面上での CaCrO<sub>4</sub> の生成により遮られるため、全てが Cr(VI)化合物 CaCrO<sub>4</sub> とならず、CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> あるいは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として残存したためと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が共存する場合は、O<sub>2</sub>(g)の拡散が比較的容易に起こるようになったと考えられる<sup>11)</sup>。

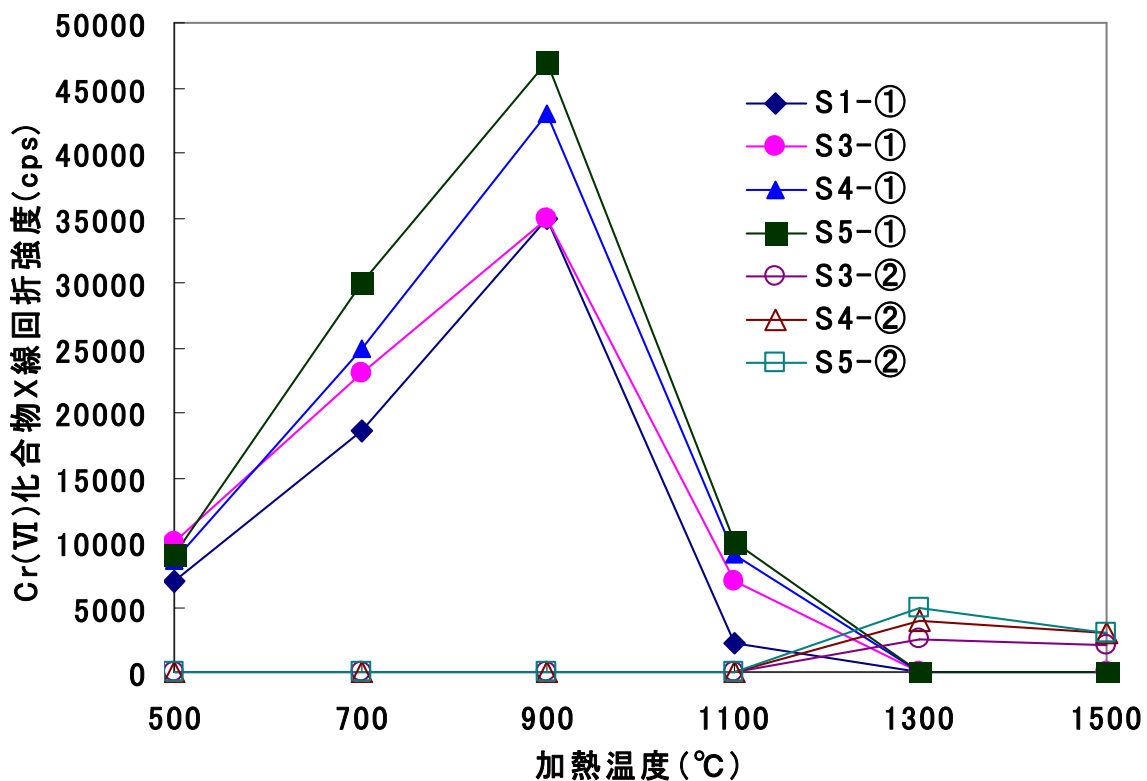


図 3-9 Cr(VI)化合物 X 線回折強度への添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および加熱温度の影響  
 注) X 線回折強度 : ①CaCrO<sub>4</sub>、②Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>

図 3-10 に図 3-9 の加熱試料を用いた環境庁告示第 46 号溶出試験の結果を示す。これより、S1 を除くいずれの配合比においても 1300℃以上の加熱試料から、高濃度の Cr (VI) の溶出が確認された。この事から、1300℃以上で生成した Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> には溶出性があり、その溶出濃度は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

の存在比によって変化することが分かった。以上の事から、クロム含有耐火物を使用した廃棄物溶融炉において、溶融時の高温領域では Cr (VI) 化合物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  により安定化されていることが示唆された。

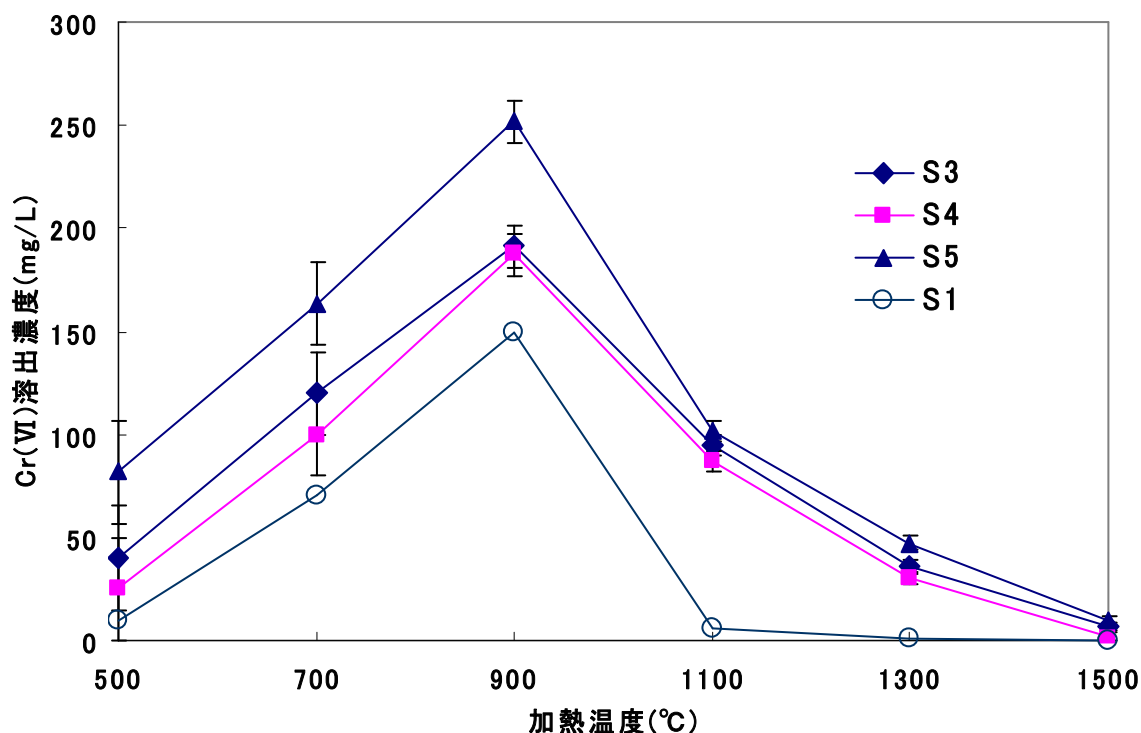


図 3-10 Cr(VI)溶出への添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および加熱温度の影響

ところで、図 3-7 で示したように、 $\text{SiO}_2$  には Cr (VI) 化合物の生成抑制効果がある。そこで、 $\text{SiO}_2$  による生成抑制効果と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による Cr(VI) の安定化のどちらが優先しているかを調べるため、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を共に等モル比で共存させ、高アルミナ質ルツボ内、大気中で所定温度 (500~1500°C) に 2 時間加熱後水冷した試料を作成し、その XRD 分析を行った。その結果を図 3-11 に示す。これより、図 3-9 の結果に比べ、 $\text{SiO}_2$  を添加した効果で  $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折強度が低下することが分かった。しかし、1300°C 以上の高温領域においては、図 3-9 と同様に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が検出されており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  による安定化が起きていると考えられる。

したがって、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が共存している場合における  $\text{CaCrO}_4$  の生成に関しては、 $\text{SiO}_2$  による生成抑制効果よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による安定化効果が優先的に働いていると思われる。以上の事より、1-4 で述べたように実際の廃棄物溶

融炉から排出される熔融スラグから環境庁告示第46号溶出試験の環境基準値を超える Cr(VI)の溶出が検出され、2-3での耐火物侵食試験においても試験後のスラグから環境基準値に近い Cr(VI)の溶出が確認されたのは、この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による Cr(VI)化合物の安定化による可能性が高いと考えられる。

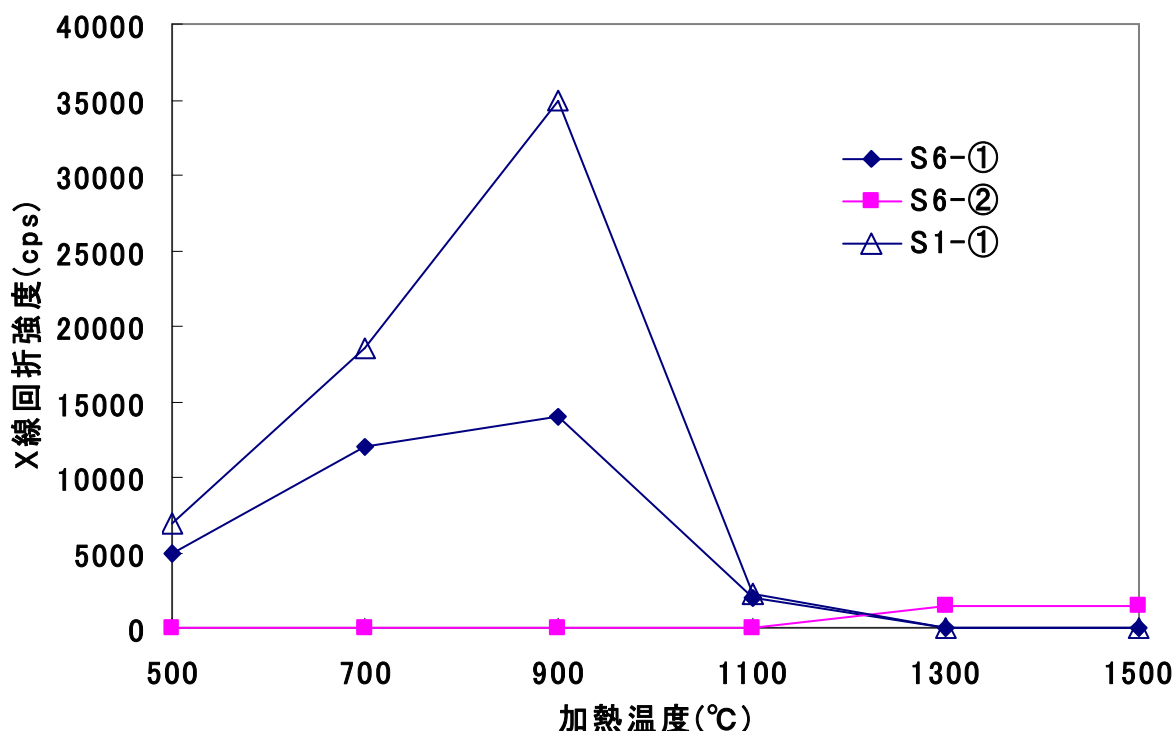


図 3-11 Cr(VI)化合物 X 線回折強度への添加 SiO<sub>2</sub>、添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および加熱温度の影響 注) X 線回折強度：①CaCrO<sub>4</sub>、②Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>

### 3-4 Cr(VI)化合物の溶出性

#### 3-4-1 実験方法

これまでの結果より、クロム系耐火物の使用により生成する Cr(VI)化合物は、CaCrO<sub>4</sub>と Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>であることが分かった。表 3-2 に示すように、Cr(VI)化合物は溶解性が高いことで知られている<sup>12)</sup>が、この Ca 系 Cr(VI)化合物の溶出性はほとんど知られていない。実際に Ca 系 Cr(VI)化合物が熔融スラグやクロム系耐火物内に生成していたとしても溶解性を持たない場合、問題を生じないという考え方もある。そこで、CaCrO<sub>4</sub>と Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>の溶出性に関

して、一般的な Cr(VI)化合物である CrO<sub>3</sub> などとの比較を行った。

表 3-2 試験に用いた代表的なクロム化合物の理化学的性状

化合物名	化学式	密度	水への溶解度
酸化クロム(VI)	CrO <sub>3</sub>	2.7g/cm <sup>3</sup>	63g/100ml(20°C)
クロム酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2.7g/cm <sup>3</sup>	53g/100ml(20°C)
クロム酸カリウム	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2.7g/cm <sup>4</sup>	39.4g/100ml(25°C)
重クロム酸カリウム	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.7g/cm <sup>3</sup>	12g/100ml(20°C)
重クロム酸カリウム(無水)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.5g/cm <sup>3</sup>	236g/100ml(20°C)

本研究で用いた Cr(VI)化合物は、クロム系耐火物の使用により生成すると考えられる CaCrO<sub>4</sub>、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> と、一般的な Cr(VI)化合物と考えられる CrO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> である。CaCrO<sub>4</sub>、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> 以外の Cr(VI)化合物は和光純薬製試薬を用いた。CaCrO<sub>4</sub> および Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試薬を用いて、以下に示す方法で作製した。CaCrO<sub>4</sub> は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CaO を等モルで配合し、エタノールを用いて 10vol% のサスペンションにし、マグネティックスターラーにより 24 時間攪拌した後、蒸発・乾燥し、粉末を電気炉にて 900°C、2 時間加熱後水冷して作製した。Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 0.5 : 4 : 3 で配合し、エタノールを用いて 10vol% のサスペンションにし、マグネティックスターラーにより 24 時間攪拌した後、蒸発・乾燥し、粉末を電気炉にて 1300°C、2 時間加熱後水冷して作製した。CaCrO<sub>4</sub>、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> のいずれも XRD 分析でほとんど不純物のない純品が作製されていることを確認した。

上記の Cr(VI)化合物を用いて、環境庁告示第 46 号溶出試験に準じた溶出試験を行い、Cr(VI)溶出濃度を定量した。Cr(VI)溶出濃度の定量には、ICP 発光分光分析装置を用いた。溶出試験は 2-2-1 に示す方法と同様である。本研究では、通常の溶出試験の他に、溶媒量を 100ml で固定し、試料量を変化させた溶出試験(固液比を変化させた)を行い、Cr(VI)化合物の溶出性、Cr(VI)の定量に与える影響を調査した。

また、内径 35mm、長さ 250mm のカラムを用いて通水試験を行い、Cr(VI)化合物の実環境下での安全性を簡易的に評価した。Cr(VI)化合物は  $\text{CaCrO}_4$  と  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  を用いた。カラムにこれらを 20g 充填し、溶媒(蒸留水、pH4)を 100ml ずつ添加し、Cr(VI)の溶出挙動を調査した。

### 3-4-2 結果および考察

図 3-12 に各種 Cr(VI)化合物を用い、試料量を変化させて行った環境庁告示第 46 号による溶出試験結果を示す。これより、Cr(VI)化合物によって溶出濃度が異なる事が分かる。Cr(VI)化合物は溶解性が高いことが知られている。試料量 5g の場合、 $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  以外の Cr(VI)化合物の Cr(VI)溶出濃度はいずれも 10000mg/L を超えた。しかし、クロム系耐火物の使用により生成する Cr(VI)化合物である  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は、他の Cr(VI)化合物に比べ、溶解性が低い事が分かった。特に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は、溶出濃度が最大でも 50mg/L 程度であり、Cr(VI)化合物の中でも溶出濃度が最も低かった。この事から、溶解性が高いと言われている Cr(VI)化合物であっても、種類によって水への溶解性が異なることが分かった。

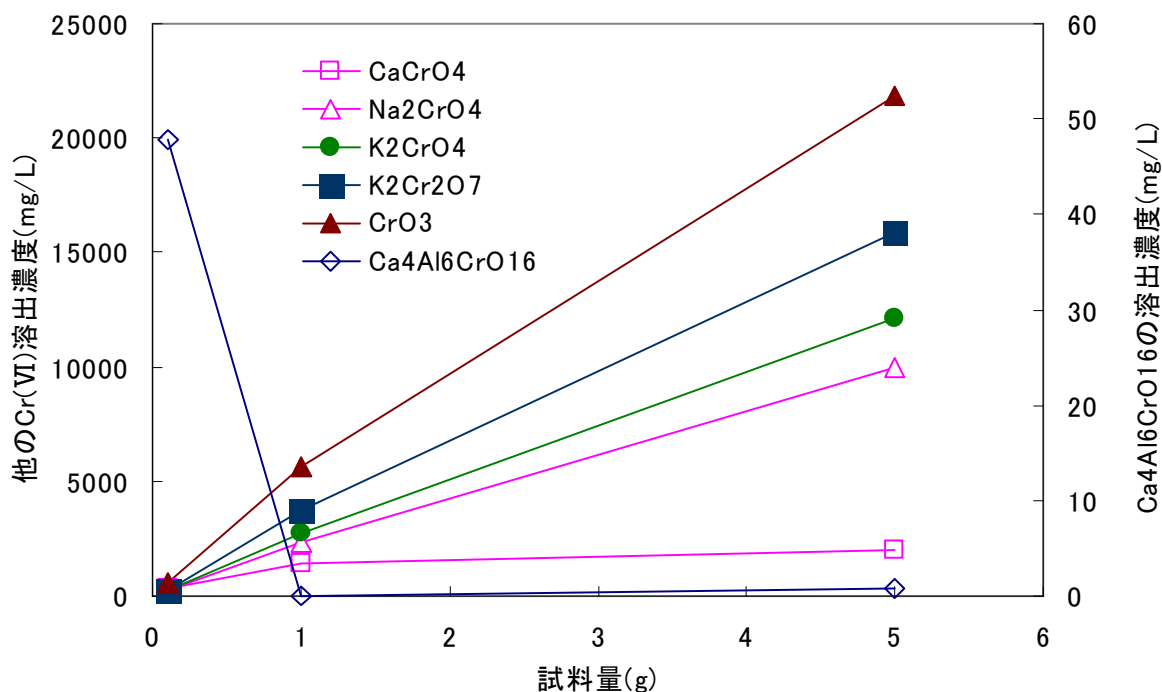


図 3-12 各種 Cr(VI)化合物の溶出濃度

図 3-13 に  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  を用い、試料量 1g で環境庁告示第 46 号溶出試験を繰り返し行ったときの  $\text{Cr(VI)}$  溶出濃度を示す。試験方法は、試料量 1g、溶媒 100ml で環境庁告示第 46 号溶出試験を行い、ろ過後の残渣(ろ紙上の試料を含む)を用い溶媒 100ml で再度環境庁告示第 46 号溶出試験を行うことを繰り返した。これより、 $\text{CaCrO}_4$  では最初の溶出濃度が最大となり、その後溶出濃度が低下していく傾向が見られた。これは、溶出操作を繰り返すうちに試料が溶解し、溶出試験にかける試料量が少なくなったためと考えられる。この現象は溶解性が高い  $\text{Cr(VI)}$  化合物では起こりうるものと思われる。しかし、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  に関しては、1、2 回目の溶出操作では  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が見られず、3 回目以降に徐々に溶出濃度が増加していく傾向が見られた。これは、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は溶出初期時に何かの要因で  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が抑制され、抑制要因が少なくなるにつれ、徐々に  $\text{Cr(VI)}$  が溶出したためと考えられる。

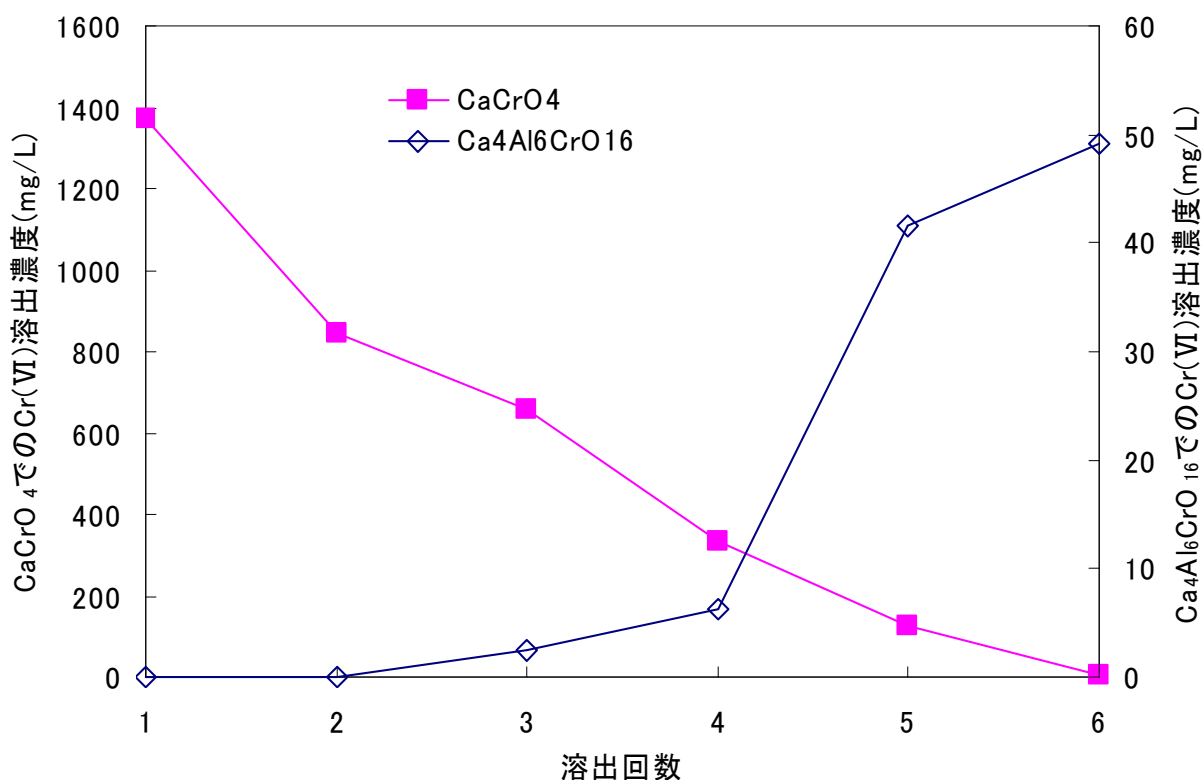


図 3-13 繰り返し溶出試験による Ca 系  $\text{Cr(VI)}$  化合物の溶出傾向

図 3-14 に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  1g、溶媒 100ml で環境庁告示第 46 号溶出試験を繰り返し行った際の  $\text{Cr(VI)}$ 、Ca、Al の溶出濃度を示す。これより、 $\text{Cr(VI)}$  が

溶出しない 1、2 回目に Ca、Al が多量に溶出している。Ca に関しては、 $\text{CaCrO}_4$  の場合にも多量に溶出しており、Cr(VI)溶出に影響を与えていない。このことから、1、2 回目に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  から Cr(VI)が溶出しなかった事には Al が関係していると思われる。

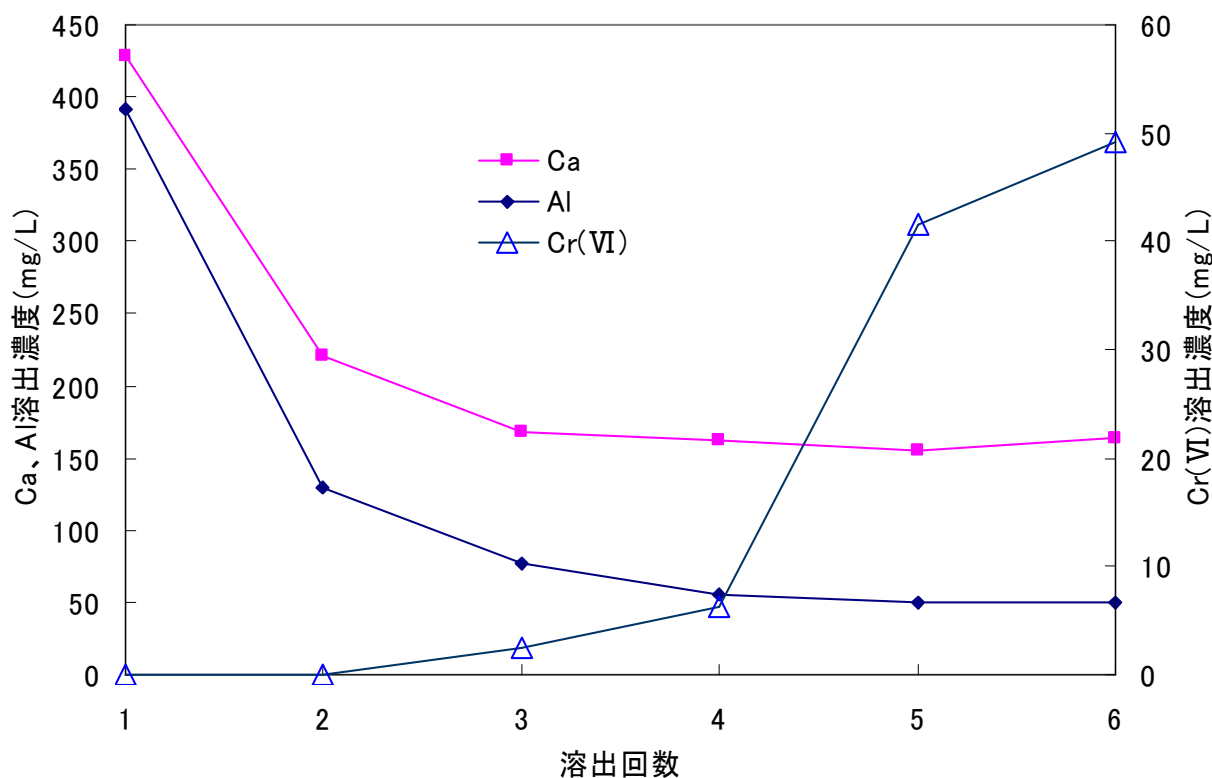


図 3-14 繰り返し溶出試験による  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  からの Ca、Al の溶出濃度

また、Cr(VI)の溶出が見られなかった 1 回目の溶出試験後の  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の溶出濾液にゲル状物質の生成(図 3-15 参照)が見られた。このゲル状物質の生成が  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  からの Cr(VI)溶出を抑制していると思われた。

これまでの結果から、生成したゲル状物質は Al によるものと考えられた。そこで、生成したゲル状物質を乾燥し、得られた粉末試料 0.1g を 1N 塩酸 100ml で酸溶解(75°C、24 時間攪拌)し、粉末試料の成分分析を行った。その結果、溶解液には Al が 150mg/L、Ca が 250mg/L、Cr(VI)が 1mg/L 含まれていた。 $\text{CaCrO}_4$  の溶出液からも Ca、Cr(VI)の溶出が確認されたが、ゲル状物質の生成は確認されなかった。このことから、ゲル状物質の生成要因は Al であると考えられる。



図 3-15 溶出濾液のゲル状物質

そこで、ゲル状物質を乾燥して得られた粉末試料を用い、XRD 分析を行った。図 3-16 にその結果を示す。これより、この粉末試料から  $\text{Al(OH)}_3$  と  $\text{CaO}$  が検出された。これらはいずれも  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  から溶出した成分と考えられるが、 $\text{CaO}$  に関しては  $\text{CaCrO}_4$  から溶出していると考えられる。この事からも、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  によるゲル状物質の主成分は、 $\text{Al}$  の溶出により生成した  $\text{Al(OH)}_3$  であると考えられる。

以上の事より、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  からの  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が溶出の初期に抑制されるのは、試料から  $\text{Al}$  が溶出して生成されたゲル状物質によると考えられる。しかし、 $\text{Al}$  の溶出が少なくなる段階になると  $\text{Cr(VI)}$  が溶出してくると考えられる。したがって、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  から  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が開始する時点で化学形態が変化している可能性が考えられる。

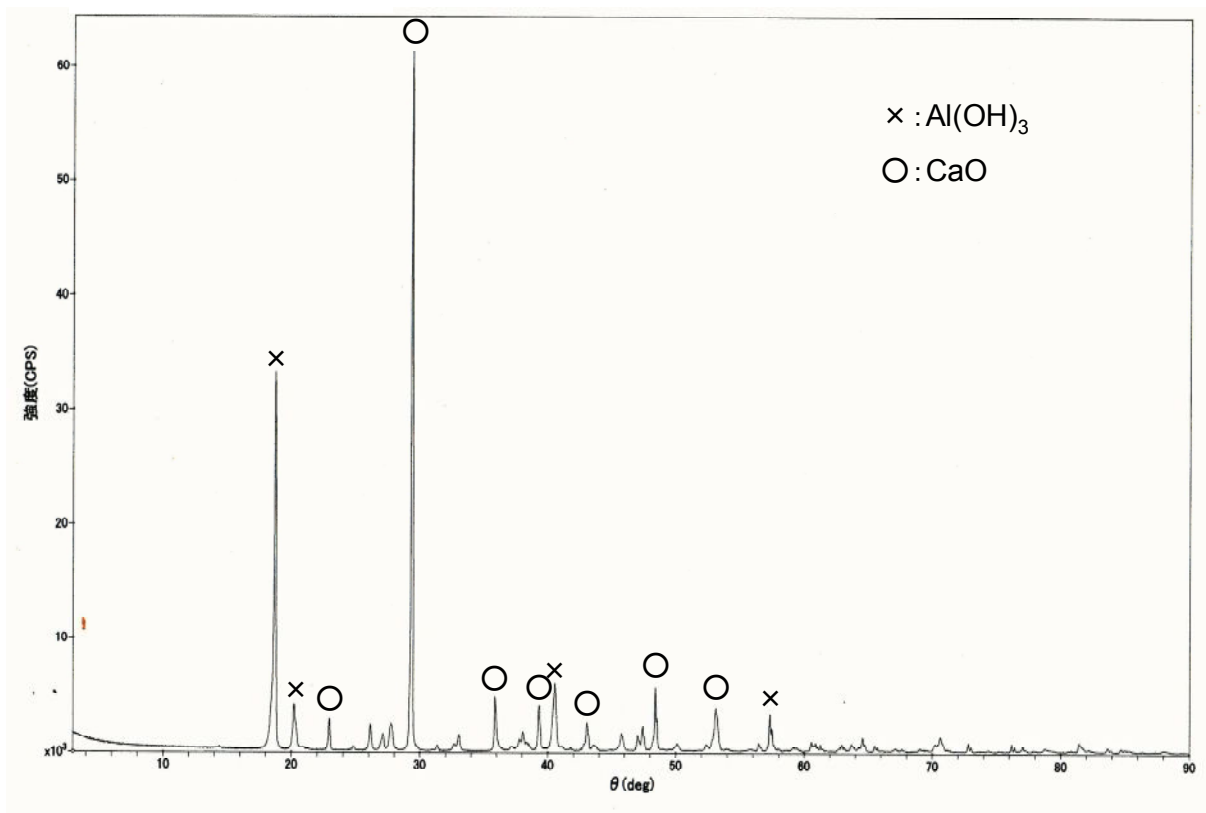


図 3-16  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  粉末試料の XRD 結果

図 3-17 に  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が始まらない溶出試験 1 回後の XRD 結果を、図 3-18 に  $\text{Cr(VI)}$  溶出が開始した溶出試験 5 回後の XRD 結果を示す。

図 3-17 より、 $\text{Cr(VI)}$  の溶出が見られなかった溶出試験 1 回後では、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  のピーク以外に  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが確認された。また、回折線のチャートを見ると、非晶成分によると思われる部分がかなり見られることから、溶出試験により  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の化学構造が崩れつつあることが分かる。しかし、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  以外の  $\text{Cr(VI)}$  化合物ピークは確認されなかった。

図 3-18 より、 $\text{Cr(VI)}$  の溶出が確認された溶出試験 5 回後では、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  以外のピークが多く確認された。図 3-17 と同様に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の化学構造が崩れつつあることが分かる。また、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  以外に  $\text{Cr(VI)}$  化合物  $\text{CaCrO}_4$  のピークが確認された。このことから、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  から  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が始まるのは、試料から Al および Ca が溶出し、それに伴い試料表面の一部が  $\text{CaCrO}_4$

になることで Cr(VI)が溶出すると考えられる。

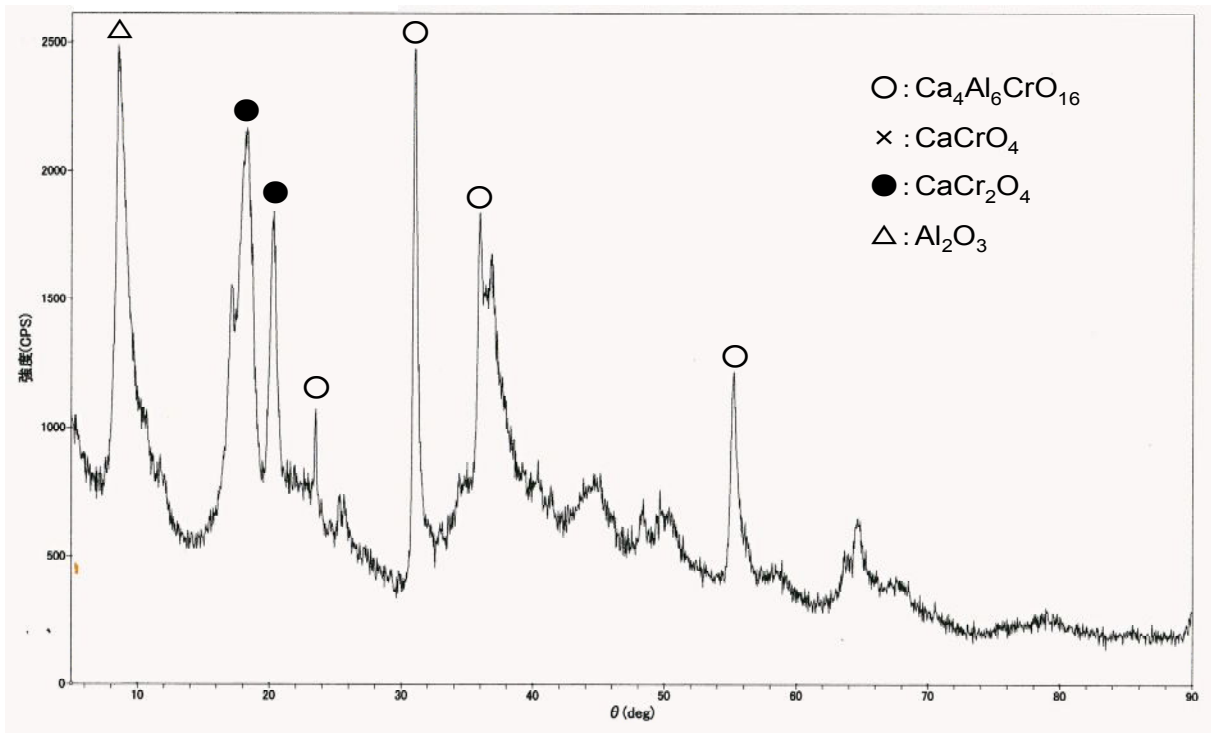


図 3-17 溶出試験 1 回後の  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の XRD 結果

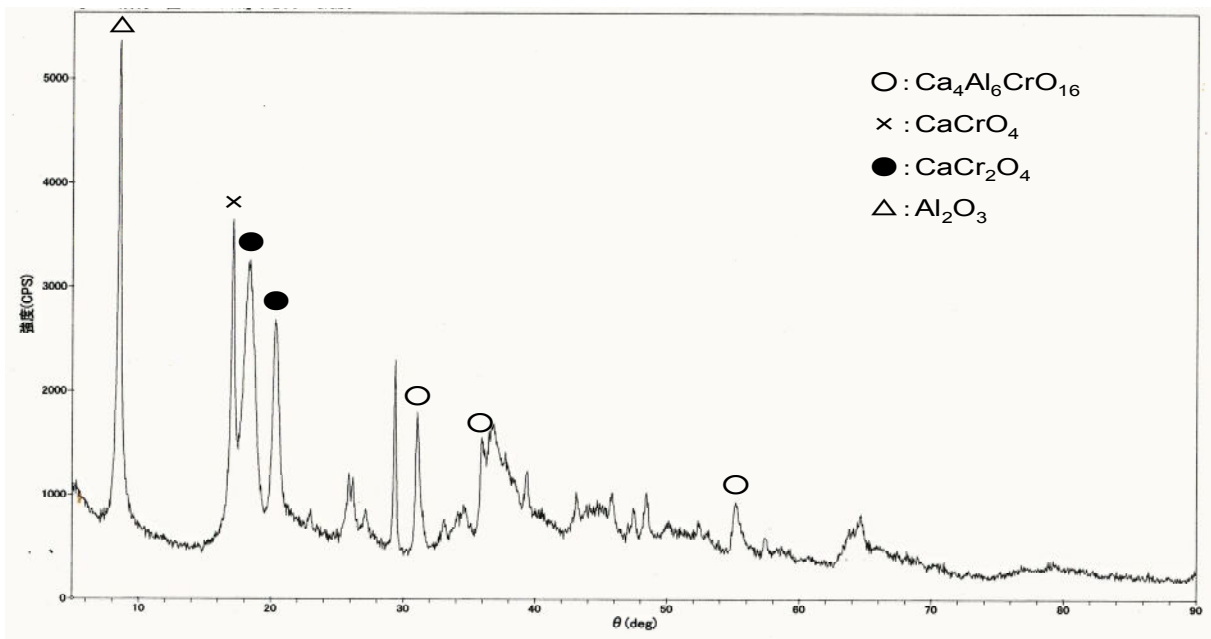


図 3-18 溶出試験 5 回後の  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の XRD 結果

第 2 章のバーナー加熱回転侵食試験より得られた試験後スラグ(試験条件： $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量 62%アルミナクロムキャストブル、熔融温度  $1550^\circ\text{C}$ 、スラグ塩基度 1.2)を用い、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)により断面の面分析像の観察を行った結果を図 3-19 に示す。これより、クロム系耐火物から剥離したと思われる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材がスラグ中に存在することがわかる。また、この  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材の表面に Al と Ca が存在している。この事から、剥離した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材の表面で Cr、Ca、Al が反応し、Cr(VI)化合物である  $\text{CaCrO}_4$  および  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している可能性が考えられる。

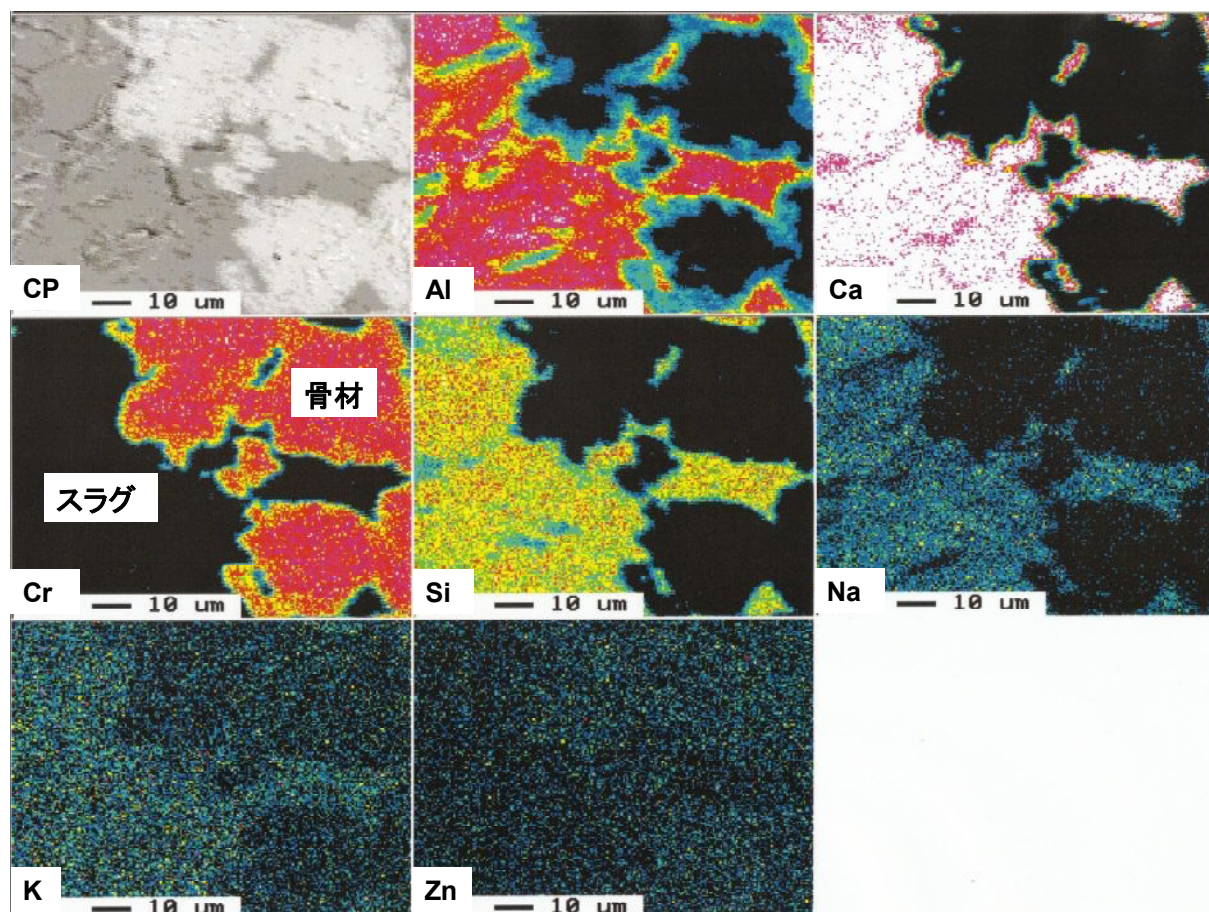


図 3-19 バーナー加熱回転侵食試験より得られた試験後スラグの断面の面分析像

以上のことから、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材表面で生成した Cr(VI)化合物が、溶出試験においてその表面から骨格元素が溶脱することにより Cr(VI)が溶出すると考えられる。特に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  では、骨材表面に存在する Al が溶脱することで表

面付近の化学形態が  $\text{CaCrO}_4$  に近くなり、 $\text{Cr(VI)}$  が溶出すると考えられる。環境庁告示第 13 号<sup>13)</sup> および 46 号で  $\text{Cr(VI)}$  の安全性を評価する際、通常は 1 度の溶出試験結果を基準値に照らして判断する。しかし、今回の調査により、 $\text{Cr(VI)}$  化合物の中には  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  のような 1 度の溶出試験では  $\text{Cr(VI)}$  が溶出しないものが存在する。つまり、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が存在する試料において環境庁告示第 13 号試験および 46 号試験で評価しようとする、 $\text{Cr(VI)}$  溶出濃度を過小評価してしまう恐れがある。この理由により、再利用や埋立処分した後に  $\text{Cr(VI)}$  が溶出してくる危険性が考えられる。

そこで、 $\text{Cr(VI)}$  化合物を用いたカラム通水試験を行い、自然環境下での挙動を簡易的に評価した。図 3-20 に  $\text{CaCrO}_4$  のカラム通水試験における  $\text{Cr(VI)}$  の溶出挙動を示す。これより、図 3-13 と同様に  $\text{CaCrO}_4$  は初期に最大の  $\text{Cr(VI)}$  の溶出を示し、徐々に  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が低下していく傾向が示された。これは、 $\text{CaCrO}_4$  は  $\text{Cr(VI)}$  化合物の中では比較的溶解性が低い(図 3-12)が、溶出操作を繰り返すうちに試料が溶解し、試料量が少なくなったためと考えられる。なお、蒸留水と pH4 の溶媒では、pH4 の方が初期の  $\text{Cr(VI)}$  溶出濃度が高かった。

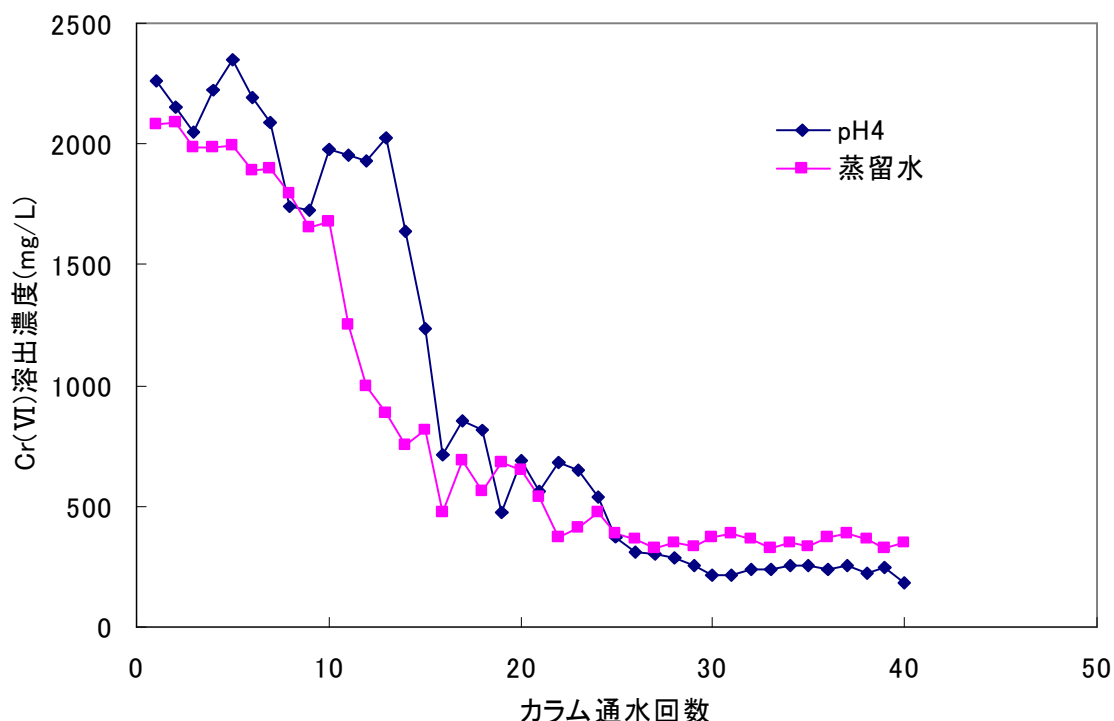


図 3-20  $\text{CaCrO}_4$  のカラム通水試験結果

図 3-21 に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  のカラム通水試験における  $\text{Cr(VI)}$  の溶出挙動を示す。これより、図 3-13 と同様に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は初期の  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が抑制され、徐々に  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が増加する傾向が示された。この事から、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が含まれる試料では、実環境下において再利用や埋立処分をして一定時間が経過した後に、 $\text{Cr(VI)}$  が溶出することが懸念される。また、蒸留水と pH4 の溶媒では、pH4 の方が  $\text{Cr(VI)}$  の溶出開始時期が早いため、酸性雨が降る状況下では早期に  $\text{Cr(VI)}$  による影響が起こる可能性がある。

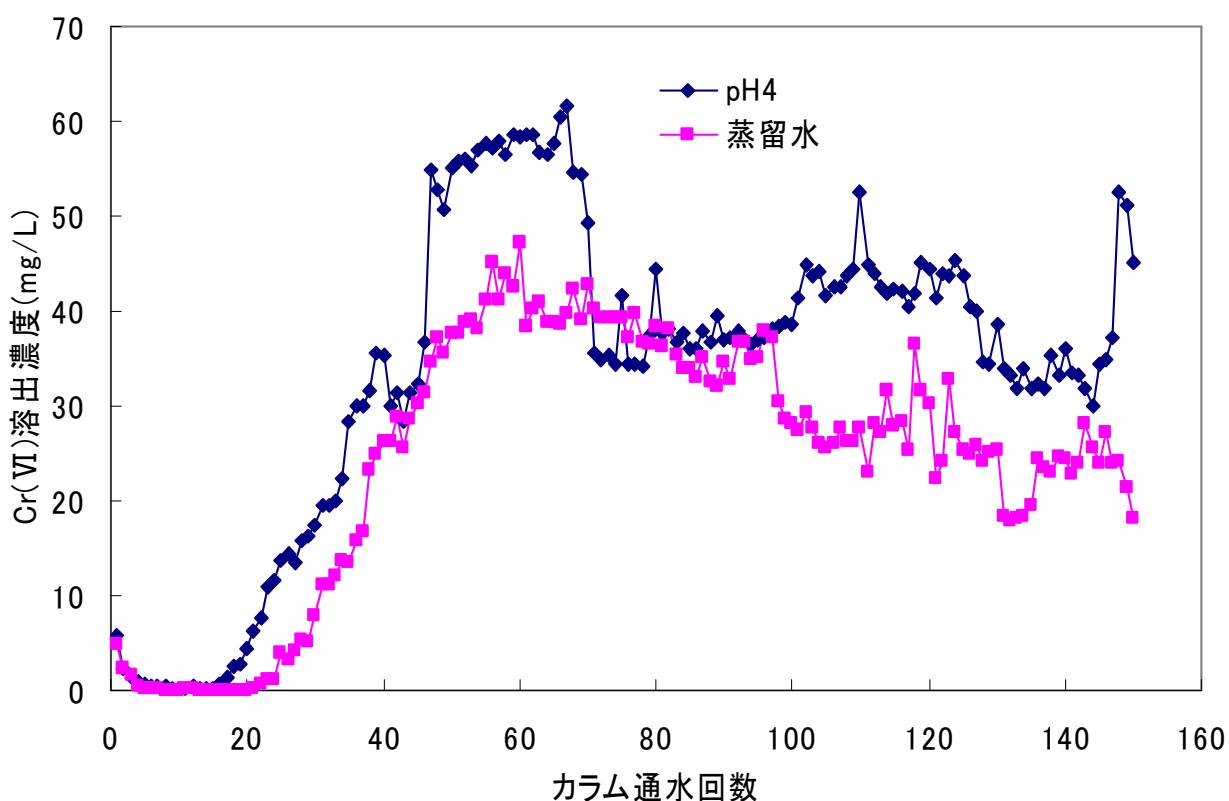


図 3-21  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  のカラム通水試験結果

$\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の溶出性以外の物質的特徴として、化合物の形態の熱に対する変化性についても調べた。 $\text{CaCrO}_4$  と  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  を用い、熱分析計による温度変化に対する質量変化から、化合物形態の変化を推測した(図 3-22 参照)。 $\text{CaCrO}_4$  に関しては、図 3-4 に示しているように  $\text{CaCrO}_4$  は温度変化に対応して質量変化が起こっている事がわかる。しかし、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は  $\text{CaCrO}_4$  とは異なり、温度変化に対して質量変化がほとんど見られず、熱に

対して安定な物質であると考えられる。すなわち、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ は、一度生成してしまふと処理が困難な  $\text{Cr(VI)}$ 化合物であると考えられる。

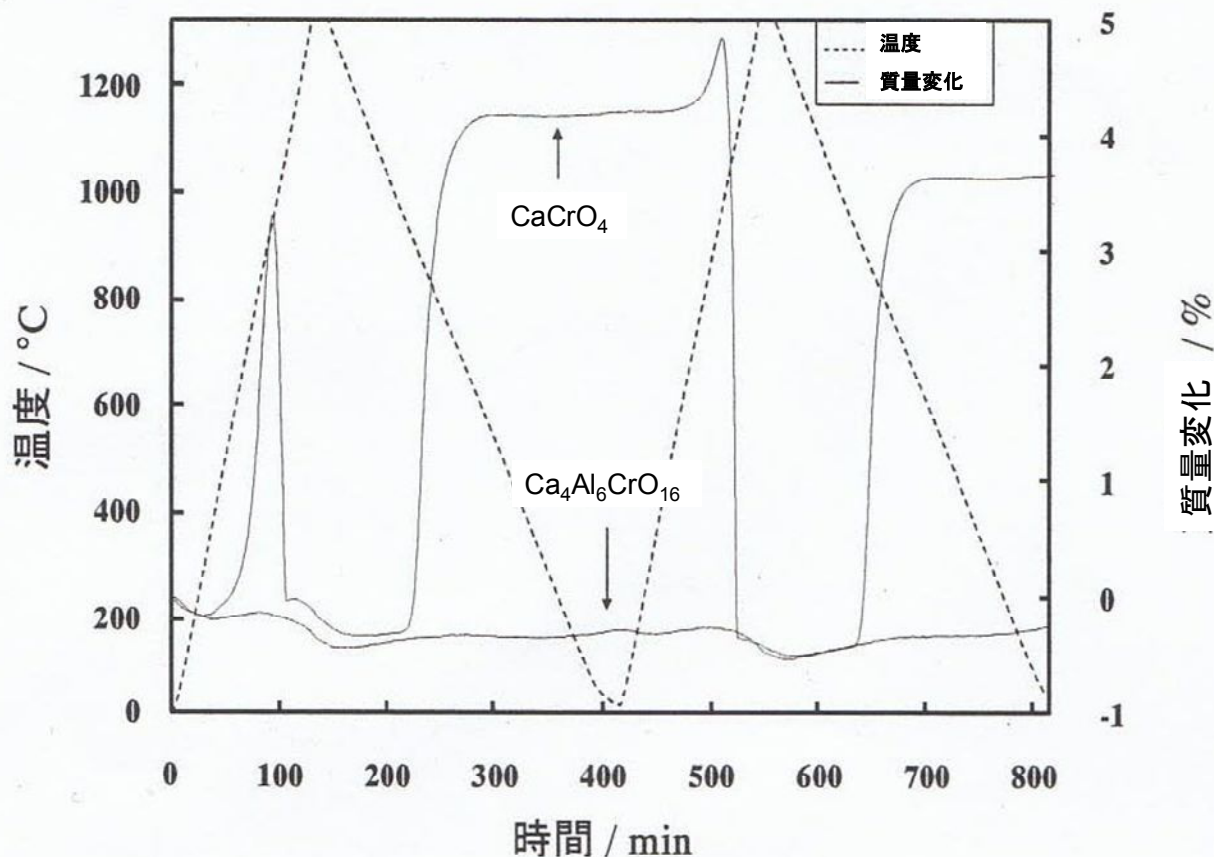


図 3-22 Ca系  $\text{Cr(VI)}$ 化合物の加熱による質量変化

以上の事から、一度生成すると処理が困難で、水に対する溶出性も特異な  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ のような物質が存在すると、環境庁告示溶出試験法において  $\text{Cr(VI)}$ の定量を行う際に、安全性を過小評価する危険性が考えられる。 $\text{Cr(VI)}$ 化合物は発癌性を有する有害物質であることから、環境庁告示溶出試験法を用いて  $\text{Cr(VI)}$ の安全性を評価する場合は、この事を考慮に入れた  $\text{Cr(VI)}$ の定量方法の検討が必要になってくると考えられる。

### 3-5 見掛気孔率による $\text{Cr(VI)}$ 化合物生成への影響

#### 3-5-1 実験方法

廃棄物熔融炉で使用される耐火物は、様々な物理的特性を有している。その

代表的なものとして、耐圧縮強度、見掛気孔率、熱膨張係数、熱伝導率などが挙げられる<sup>14-16)</sup>。耐圧縮強度、熱膨張係数、熱伝導率などは Cr(VI)化合物の生成に直接的な影響を与えることは少ないと考えられる。

耐火物の損傷には、焼却灰が高温燃焼ガスで溶融されることによる直接損傷と、スラグ成分が耐火物内に浸潤し熱膨張により剥離するなどの間接損傷がある。見掛気孔率はその間接損傷を緩和するために、概ね 15%程度入れられている<sup>17)</sup>。しかしながら、気孔が存在する事でそれを通してスラグ成分が耐火物に浸潤し、耐火物内で Cr(VI)化合物が生成する可能性が考えられる。

そこで、見掛気孔率を変えたクロム系焼結体を作製し、気孔率が Cr(VI)の生成に及ぼす影響を調べた。見掛気孔率と同時に、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量、作製方法などの条件を変えた焼結体を作製し、これらの影響も調べた。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度>98%、和光純薬製)と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%、大明化学工業製)を表 3-3 に示す割合で配合した。

表 3-3 試験した試料の配合比

Sample No	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)
C <sub>2</sub> A <sub>8</sub>	20	80
C <sub>5</sub> A <sub>5</sub>	50	50
C <sub>8</sub> A <sub>2</sub>	80	20
C <sub>10</sub> A <sub>0</sub>	100	0

混合粉末は 10vol%エタノールを用いてサスペンションにし、マグネティックスターラにより 24 時間攪拌した後、乾燥した。焼結は SPS 装置(SPS-820S、SPS シンテックス製)を用いて行った。焼結体の気孔率を変化させるため、焼結温度を変化させた。SPS 装置の焼結条件は、昇温速度 30°C/min、圧力 30MPa、保持時間 10 分、真空中とし、目標の気孔率になるように焼結温度を 1200~1350°Cの範囲で変化させた。

焼結体の見掛気孔率は、アルキメデス法<sup>18)</sup>により測定した(表 3-4 参照)。見掛気孔率が 1~5%の焼結体と見掛気孔率が 20%前後の焼結体が得られ、見掛

気孔率 1-5%の焼結体を Low porosity(LP)、見掛気孔率 20%前後の焼結体を High porosity(HP)とした。

表 3-4 クロム系焼結体の見掛気孔率

Sample No	Low porosity(%)	High porosity(%)
$C_2A_8$	$3.2 \pm 0.5$	$18.3 \pm 0.8$
$C_5A_5$	$4.5 \pm 0.4$	$19.6 \pm 1.4$
$C_8A_2$	$2.5 \pm 0.4$	$19.5 \pm 1.1$
$C_{10}A_0$	$1.2 \pm 0.7$	$18.4 \pm 0.8$

得られた焼結体を高さ 40mm×横幅 10mm×厚さ 10mm になるように加工し、これを侵食試験片とした。侵食材には、廃棄物熔融炉から排出されるスラグの成分に近い C/S=1.32(CaO : 42、SiO<sub>2</sub> : 32、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 26、Na<sub>2</sub>O : 2.5 / mass%)の合成スラグを用いた。電気炉加熱回転侵食試験は、図 3-23 に示す侵食試験装置を用い、試験温度 1500℃、試験時間 1 時間、回転速度 3rpm、スラグ量 1.5kg の条件で行った。

電気炉加熱侵食試験後の焼結体およびスラグについて、蛍光 X 線分析装置を用い検量線法により含有成分の定量を行った。また、電気炉加熱侵食試験後の焼結体を用いて、XRD により生成した Cr (VI) 化合物を同定した。XRD の分析条件は 3-2 と同様である。また、電気炉加熱侵食試験後の焼結体およびスラグを用いて、環境庁告示第 46 号に準じた溶出試験を行った。溶出試験は 2-2-1 に示す方法と同様で、固液比のみ 1 : 100 とした。振とう後の懸濁液をメンブレンフィルターで濾過し、得られた検液の Cr (VI) 溶出濃度を ICP 発光分光分析装置を用いて定量した。

また、環境省告示第 19 号による試験を行い、電気炉加熱侵食試験後の焼結体およびスラグ中の Cr (VI) 含有量を定量した。検液の作成方法は試料が異なる以外は 2-2-1 に示す通りである。

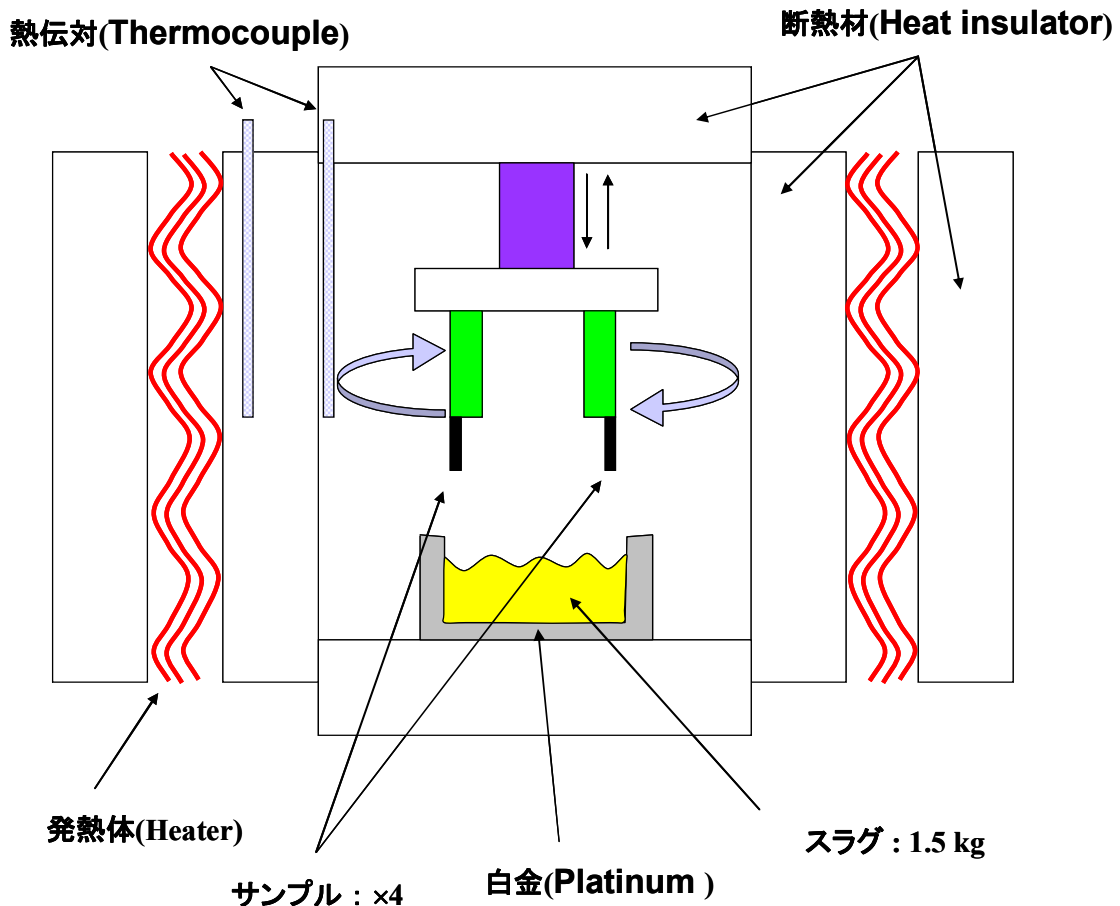


図 3-23 電気炉加熱侵食試験装置 (概要)

### 3-5-2 結果および考察

表 3-5 に侵食試験後のスラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量を示す。これより、いずれの気孔率でも焼結体中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の増加とともにスラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が漸増する傾向が見られた。また、気孔率が低い LP のスラグよりも、気孔率が高い HP のスラグの方が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が若干高い傾向が見られた。

図 3-24 に表 3-5 の環境庁告示第 46 号溶出試験・環境省告示第 19 号試験により測定した  $\text{Cr(VI)}$  含有量と溶出濃度の結果を示す。これより、 $\text{Cr(VI)}$  含有量、溶出量とも焼結体中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量にほぼ比例して増加する傾向が見られたが、いずれも大きな差は見られなかった。また、気孔率が LP と HP で  $\text{Cr(VI)}$  含有量、溶出量ともに大きな差が見られなかった。これより、気孔率が  $\text{Cr(VI)}$  化合物生成に与える影響は小さいと思われる。

表 3-5 電気炉加熱侵食試験後スラグ中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 単位：%

Sample No	Low porosity	High porosity
C <sub>2</sub> A <sub>8</sub>	0.029	0.062
C <sub>5</sub> A <sub>5</sub>	0.059	0.065
C <sub>8</sub> A <sub>2</sub>	0.055	0.075
C <sub>10</sub> A <sub>0</sub>	0.049	0.084

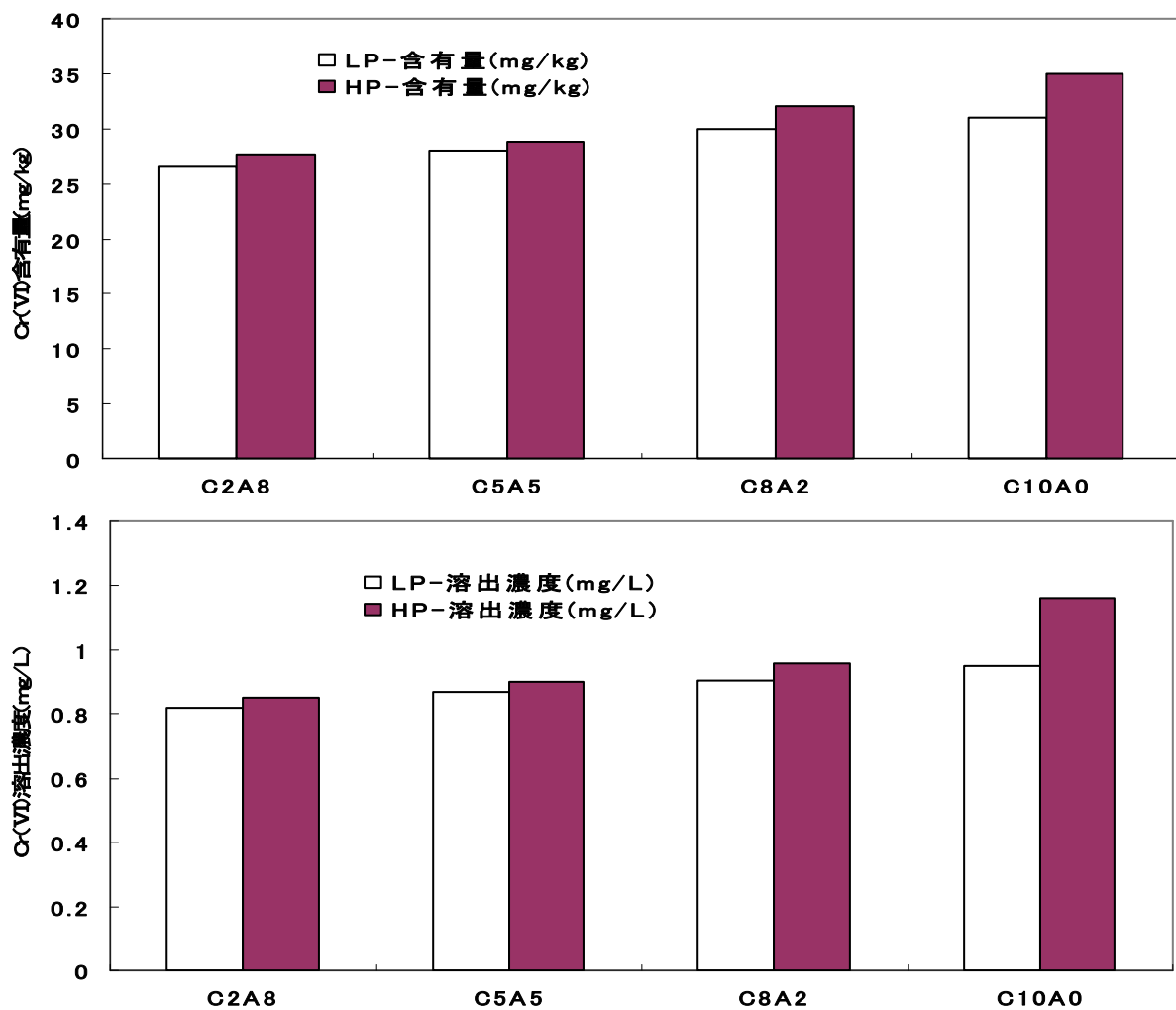


図 3-24 電気炉加熱侵食試験後スラグ中 Cr(VI)含有量・Cr(VI)溶出濃度 (環告 19・46 号)

スラグにおける Cr(VI)化合物の生成は、焼結体(耐火物)からスラグへ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶解することにより起こると考えられる。しかし、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は他の物質と比べ、

スラグへの溶解度が非常に小さく、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が溶解したスラグの粘性は高くなるとされている<sup>19)</sup>。したがって、焼結体(耐火物)の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が同じであれば、気孔率(反応面積)によらずスラグとの反応量はほぼ同じであると考えられる。以上の事から、スラグでの  $\text{Cr(VI)}$ 化合物の生成は、気孔率の影響(反応面積)よりもスラグとの反応(溶損量)が重要であると考えられる。

表 3-6 に電気炉加熱侵食試験後の焼結体中スラグ成分の含有量を示す。分析に用いた焼結体は、試験後の焼結体のスラグ浸漬部を切り出し微粉碎したものである。これより、いずれの焼結体にも多量のスラグ成分が含まれていることが分かる。また、気孔率 LP の焼結体にも多くのスラグ成分が含まれている。前述したように、気孔率 LP の焼結体は見掛気孔率 2~4%を有することから、焼結体中に少しでも気孔が存在すれば、その気孔からスラグ成分が浸潤すると考えられる。

表 3-6 電気炉加熱侵食試験後の焼結体中スラグ成分の含有量

Sample No	CaO(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O(%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
C <sub>2</sub> A <sub>8</sub> -LP	2.61	3.04	1.91	76.73	15.71
C <sub>5</sub> A <sub>5</sub> -LP	4.23	3.33	1.88	44.38	46.18
C <sub>8</sub> A <sub>2</sub> -LP	3.11	3.44	1.96	16.28	75.21
C <sub>10</sub> A <sub>0</sub> -LP	0.51	1.07	2.18	2.48	93.76
C <sub>2</sub> A <sub>8</sub> -HP	2.86	3.74	2.06	76.75	14.59
C <sub>5</sub> A <sub>5</sub> -HP	4.56	4.51	1.77	45.05	44.11
C <sub>8</sub> A <sub>2</sub> -HP	3.52	5.66	1.88	16.25	72.69
C <sub>10</sub> A <sub>0</sub> -HP	1.04	2.85	2.27	2.61	91.23

図 3-25 に表 3-6 の焼結体を用いて、環境庁告示第 46 号溶出試験・環境省告示第 19 号試験により測定した  $\text{Cr(VI)}$ 含有量・溶出濃度を示す。これより、 $\text{Cr(VI)}$ 含有量・溶出濃度のいずれも、焼結体中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の増加とともに増加する傾向が見られた。特に焼結体中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 100%の場合、含有量が

少ない場合に比べて Cr(VI)含有量・溶出濃度は大幅に増加し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量がそれらに大きな影響を与えることが分かった。また、気孔率 LP と HP の間では、それほど大きな違いは見られなかった。

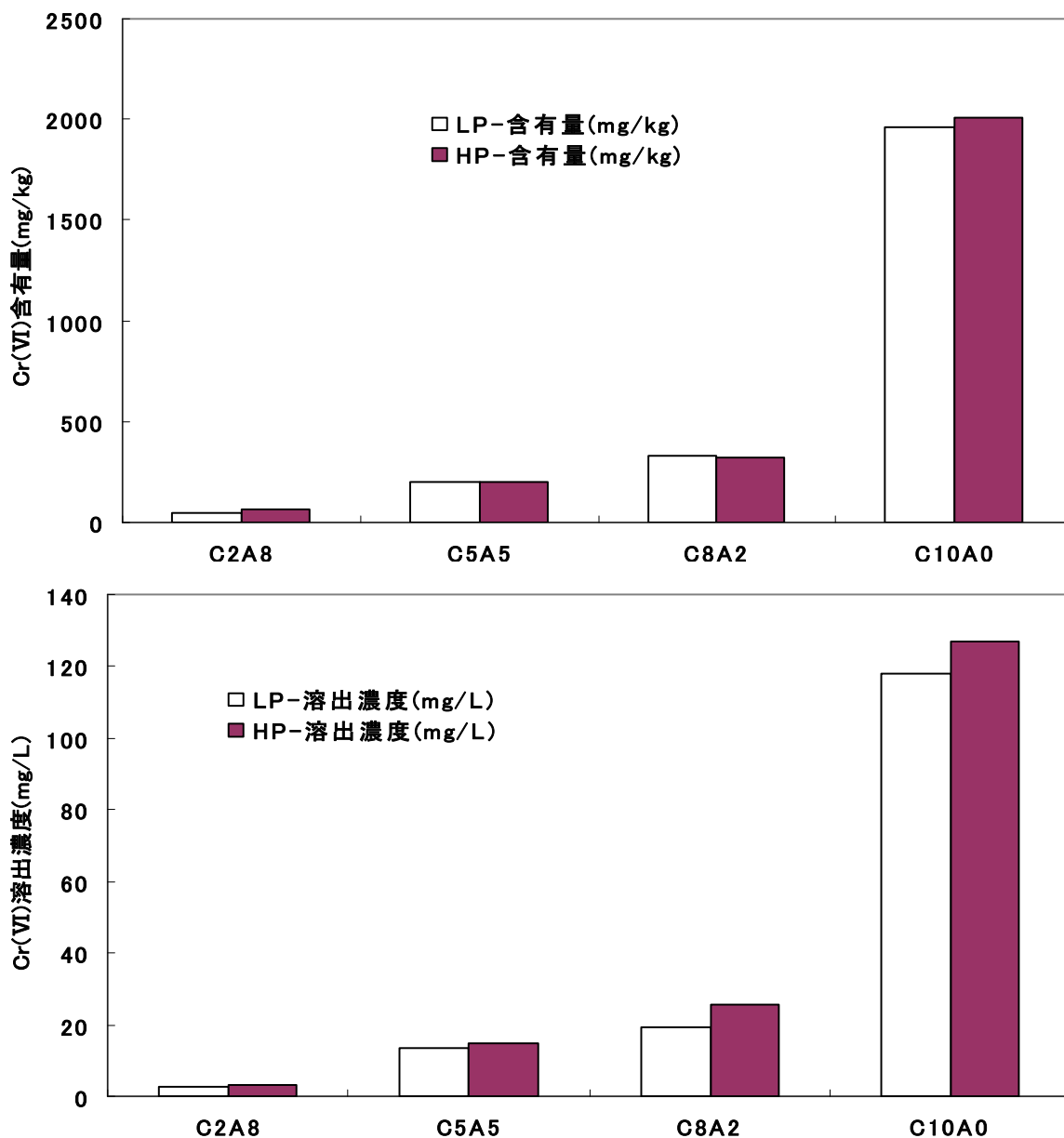


図 3-25 電気炉加熱侵食試験後焼結体中の Cr(VI)含有量・溶出濃度  
(環告 19・46 号)

図 3-26 に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量 20%の電気炉加熱侵食試験後焼結体における見掛気孔率と Cr(VI)溶出濃度との関係を示す。見掛気孔率に対して Cr(VI)溶出濃度はほぼ同じであり、相関は見られなかった。図 3-25 と図 3-26 の結果から Cr(VI)

の生成量は焼結体の構造よりも焼結体中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量に依存する事がわかった。

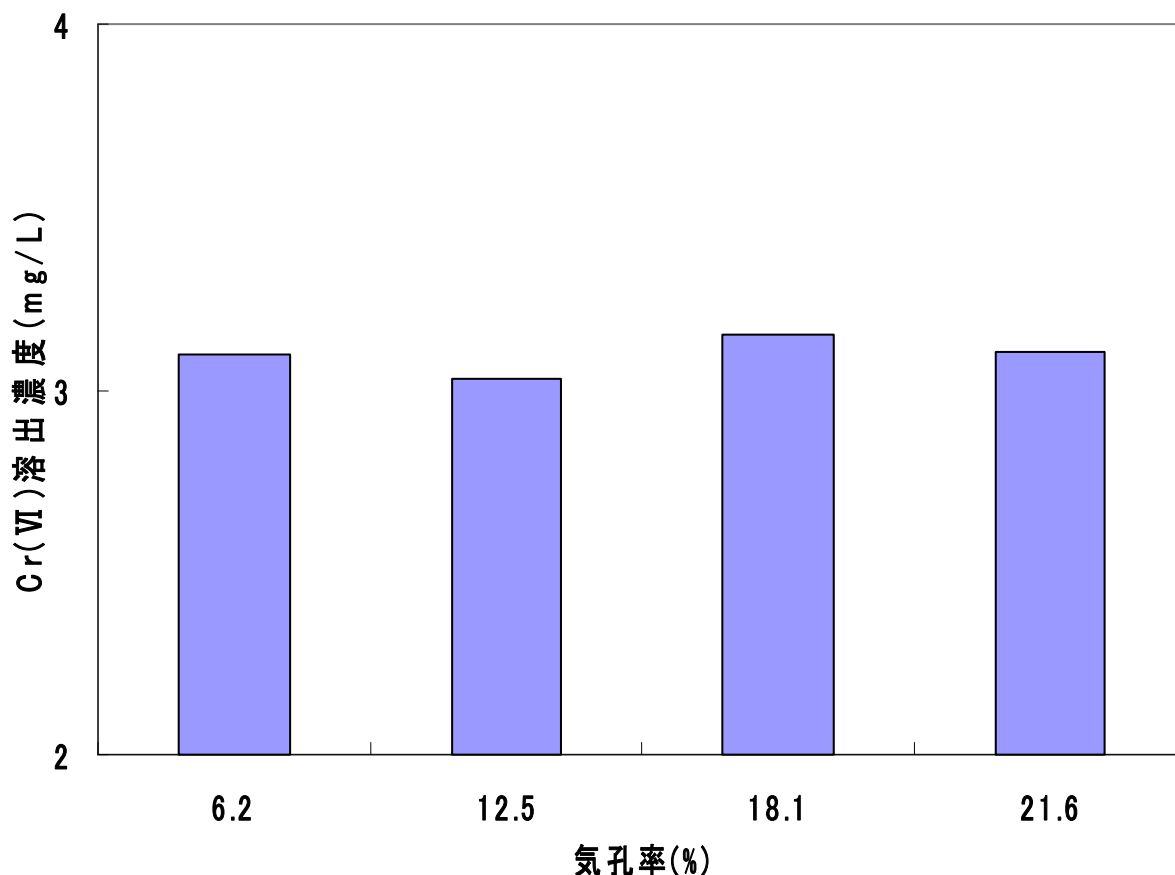


図 3-26 電気炉加熱侵食試験後焼結体中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 20%における  
気孔率別 Cr(VI)溶出濃度(環告 46 号)

焼結体（耐火物）での Cr(VI)化合物の生成は、スラグ成分が焼結体内に浸潤することで起こると考えられる。しかし、前述したように  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は少量の溶解でスラグの粘性を高くするとされている。スラグとの反応量は、焼結体（耐火物）の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が同じであれば、気孔率（反応面積）によらずほぼ同じであった。したがって、この  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の性質の下で、焼結体においてもスラグと同様、気孔率の影響は小さく、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の影響の方が大きかったと考えられる。

また、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 100mass%と 80mass%以下との Cr(VI)溶出量を比較すると 5 倍以上の差が見られた。この理由としては、

- ① クロム系耐火物中に生成する Cr(VI)化合物は  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  と考えられ、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の生成モル比は  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_3 = 4 : 3 : 1$  であり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が少なく  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い状態で生成し易い<sup>20)</sup>。
- ②  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の水への溶解性が  $\text{CaCrO}_4$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 100% で生成していると推測される Cr(VI)化合物)より小さいことが予想される。

実際に 3-4 により  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の水への溶解性が  $\text{CaCrO}_4$  より低いことが示されていることから、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 100mass% と 80mass% 以下との Cr(VI) 溶出量に 5 倍以上の差が見られたのは、 $\text{CaCrO}_4$  と  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の生成量の差によると考えられる。

そこで、電気炉加熱侵食試験後のクロム系焼結体を用いて XRD 分析を行った。表 3-7 にその XRD 結果を示す。これより、いずれの電気炉加熱試験後焼結体からも、Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  と  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の生成が見られる。Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  は、クロム系耐火物とスラグの反応により生成する一般的な Cr(VI)化合物とされている。 $\text{CaCrO}_4$  の生成温度領域は 600~1100°C であるため、電気炉加熱侵食試験後の冷却時に焼結体内に生成したものと思われる。また、 $\text{CaCrO}_4$  以外にも Cr(VI)化合物  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の生成が確認された。 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は温度に対して非常に安定であるため、一度生成すると温度変動に関係なく焼結体内に残留しやすいと考えられる。また、焼結体中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多いほど  $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折強度が高く、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が少ないほど  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の X 線回折強度が高いことが分かる。X 線回折強度が高いと含有量が多いと一概には言えないが、定性的には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が少なく  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い状態では  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成し易く、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が多い状態では  $\text{CaCrO}_4$  が生成し易いと言えると考えられる。

クロム系耐火物を用いる場合を想定すると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系材料ではトータルで生成する Cr(VI)量は少なくなるが、溶解性が低く処理が困難な Cr(VI)化合物  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  材料ではトータルで生成する Cr(VI)量は多くなるが、熱処理により抑制が可能な Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  が生成する事が予想される。また、今回の試験において、基準値以下の値を示した試料は無く、環境負荷の面かられんが中のクロム含有量の減少( $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の増加)がなされているが、根本的な解決にはなっていないと思われる。更に、

$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は熱に対して安定で溶解性が低いため、使用した後の処理は困難であるが、 $\text{CaCrO}_4$  は、熱処理で抑制が可能であるため、処理は容易であることが考えられる。どちらの材料においても長短があるため、以上のことを考慮に入れ、クロム系耐火物の材質を選択する必要がある。

表 3-7 電気炉加熱侵食試験後焼結体のクロム化合物の X 線回折強度

単位:cps	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$	$\text{CaCrO}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{C}_2\text{A}_8\text{-HP}$	1250	3500	10000
$\text{C}_5\text{A}_5\text{-HP}$	1000	5000	6000
$\text{C}_8\text{A}_2\text{-HP}$	750	7000	7000
$\text{C}_{10}\text{A}_0\text{-HP}$	500	11000	9000
$\text{C}_2\text{A}_8\text{-LP}$	1100	3500	6000
$\text{C}_5\text{A}_5\text{-LP}$	1000	5500	5500
$\text{C}_8\text{A}_2\text{-LP}$	800	7500	9000
$\text{C}_{10}\text{A}_0\text{-LP}$	500	10000	12000

### 3-6 結語

本章では、Cr(VI)化合物の生成・溶出機構に影響を与える化学的要因および物理的要因を実験的に把握し、Cr(VI)化合物の生成・溶出条件について考察した。得られた成果を以下に示す。

(1)クロム系耐火物使用に伴い生成が懸念される Cr (VI) 化合物  $\text{CaCrO}_4$  は、空気雰囲気下では  $1100^\circ\text{C}$  以下で生成、特に  $900^\circ\text{C}$  付近で最も多量に生成し、それ以上の高温になると Cr(VI)化合物の生成が抑制され、Cr(III)化合物が生成すると考えられる。

(2)共存元素の影響を調査した結果、 $\text{SiO}_2$  には Cr (VI) 化合物  $\text{CaCrO}_4$  の生成抑制効果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  には  $1300^\circ\text{C}$  以上の高温領域において Cr (VI) 化合物  $\text{CaCrO}_4$  の安定化効果が起き、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の生成が確認された。

(3) $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が共存している場合における  $\text{CaCrO}_4$  の生成に関しては、 $\text{SiO}_2$  による生成抑制効果よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による安定化効果が優先的に働いていると

思われる。実際の廃棄物溶融炉から排出される溶融スラグから環境基準値を超える Cr(VI)の溶出が確認されたのは、この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の安定化による可能性が高い。

(4)Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> は、試料から Al が溶出する事により初期の Cr(VI)溶出が抑制される事が分かった。また、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> は熱分析により、一度生成してしまうと処理が困難な Cr(VI)化合物である事が分かった。

(5)Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> のような溶出しにくい Cr(VI)化合物も存在するため、環境庁告示溶出試験法を用いて Cr(VI)の安全性を評価する場合は、この事を考慮に入れた Cr(VI)定量方法の検討が必要になってくる事が示唆された。

(6)Cr(VI)化合物生成に与える見掛気孔率の影響を調査した結果、スラグ・焼結体のどちらにおいても、クロム系耐火物では見掛気孔率の影響は小さいことがわかった。

(7)クロム系耐火物を用いる場合を想定すると、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系材料ではトータルで生成する Cr(VI)量は少ないが、溶解性が低く処理が困難な Cr(VI)化合物 Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> が生成し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料ではトータルで生成する Cr(VI)量は多くなるが、熱処理により抑制が可能な Cr(VI)化合物 CaCrO<sub>4</sub> が生成する事がわかった。どちらの材料においても長短があるため、以上のことを考慮してクロム系耐火物の材質を選択する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2007年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2008)
- 2) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2008年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2009)
- 3) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2009年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2010)
- 4) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2010年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2011)
- 5) 山口明良、溶融炉用耐火物の現状、廃棄物学会誌、Vol.13 No.1、pp47-53(2002)

- 6) 山口明良、クロム系耐火物の有用性と問題点、耐火物、57[6]、pp316-320(2005)
- 7) Lee Y、Nassaralla C L、Minimization of Hexavalent Chromium in Magnesite-Chrome Refractory、Metall Mater Trans B、vol.28B No.5、pp855-859 (1997)
- 8) Lee Y、Nassaralla C L、Formation of Hexavalent Chromium by Reaction between Slag and Magnesite-Chrome Refractory、Proc Ironmak Conf vol.57、pp1793-1800 (1998)
- 9) Ernest M.Levin、 et al.、Phase diagrams for Ceramists、Am.Ceram.Soc.(1966)
- 10) 環境庁、土壌汚染に係る環境基準について、平成3年環境庁告示第46号(1991)
- 11) 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、廃棄物熔融炉用クロム含有耐火物からの6価クロム化合物の生成機構に関する基礎的研究、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.21 No.5、pp170-177(2010)
- 12) 中室克彦、土壌・地下水汚染における環境リスクのとらえ方ー六価クロムについてー、地下水技術、Vol.48 No.10、pp37-46(2006)
- 13) 環境庁、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法、昭和48年環境庁告示第13号(1973)
- 14) 池本正、松井剛、耐火物の基礎を改めて考える 5 損傷 5・1 化学的損傷:3つのポイント、耐火物、63[9]、pp471-475(2011)
- 15) 小形昌徳、工業炉の基礎講座 耐火物:第4回 耐火物の評価方法、工業加熱、Vol.48 No.3、pp47-57(2011)
- 16) 古川兼士、内田裕也、王丸善太、岩元健太郎、いまさら聞けない、こんなことー第16回 強度が高いとどんな利点・欠点があるのか。逆に低いと、どんな利点・欠点があるのか?、耐火物、63[3]、pp156-157(2011)
- 17) 中原吉晴、小原学、各種廃棄物熔融炉に使用される耐火物について、耐火物、60[12]、pp666-667(2008)
- 18) 太田弘道、白茂英雄、友田陽、秋山友宏、八木順一郎、早稻田嘉夫、Thermal diffusivity of porous iron oxides、Thermophys Prop、Vol.12<sup>th</sup>、

pp185-188(1991)

19) E.P.Glasser and E.F.Osborn, J.Am.Ceram.Soc, Vol.41 No.9, pp362(1958)

20) 前田朋之、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物の六価クロム析出の阻止および高耐食性クロムフリー耐火物の開発、セラミックス岡山、Vol.18、pp2-7(2010)

## 第4章 廃棄物溶融炉における Cr(VI)化合物生成の実態調査

### 4-1 概説

第2章、第3章の結果より、クロム系耐火物の使用により生成する Cr(VI)化合物の挙動、Cr(VI)化合物の生成に影響を与える化学的・物理的要因を明らかにした。しかし、これまではいずれも実験室レベルでの調査であり、実際の溶融炉でそのような現象が起こっている保証はない。そこで本章では、実際の廃棄物溶融炉における Cr(VI)化合物生成の実態調査として、溶融スラグと使用後のクロム系耐火物を用いて Cr(VI)化合物の生成・溶出の現状およびクロム系耐火物の損傷機構について考察する。

### 4-2 実態調査の方法

#### 4-2-1 調査施設の概要

表 4-1 に本章で使用した溶融スラグおよびクロム系耐火物を採取した廃棄物溶融施設の概要を示す。これらの廃棄物溶融施設でクロム系耐火物を使用しているのは廃棄物溶融施設 A のみで、その他の施設はクロムを含まない耐火物を使用していた。

表 4-1 試料を採取した廃棄物溶融施設の概要

施設番号	施設規模	処理炉型式	処理対象物
A	90t/日(45t/日×2炉)	流動床式ガス化溶融炉	可燃ごみ、リサイクル施設可燃残渣
B	10t/日×1炉	回転式表面溶融炉	焼却灰
C	30t/日×1炉	プラズマ式灰溶融炉	ボイラ灰、飛灰など
D	450t/日(150t/日×3炉)	シャフト式ガス化溶融炉	可燃ごみ、粗大ごみ

#### 4-2-2 試料

表 4-1 の廃棄物溶融施設で得られた溶融スラグを篩に通し、いずれも 2mm 以下のものを試験に用いた。採取したクロム系耐火物（キャストブル）は、廃棄物溶融施設 A で図 4-1 に示す箇所約 3 年間使用されたものである。この

クロム系耐火物を適宜粗破碎したのち、篩に通して 2mm 以下のものを試験に用いた。なお、当施設の溶融炉の炉壁は水冷構造となっている。

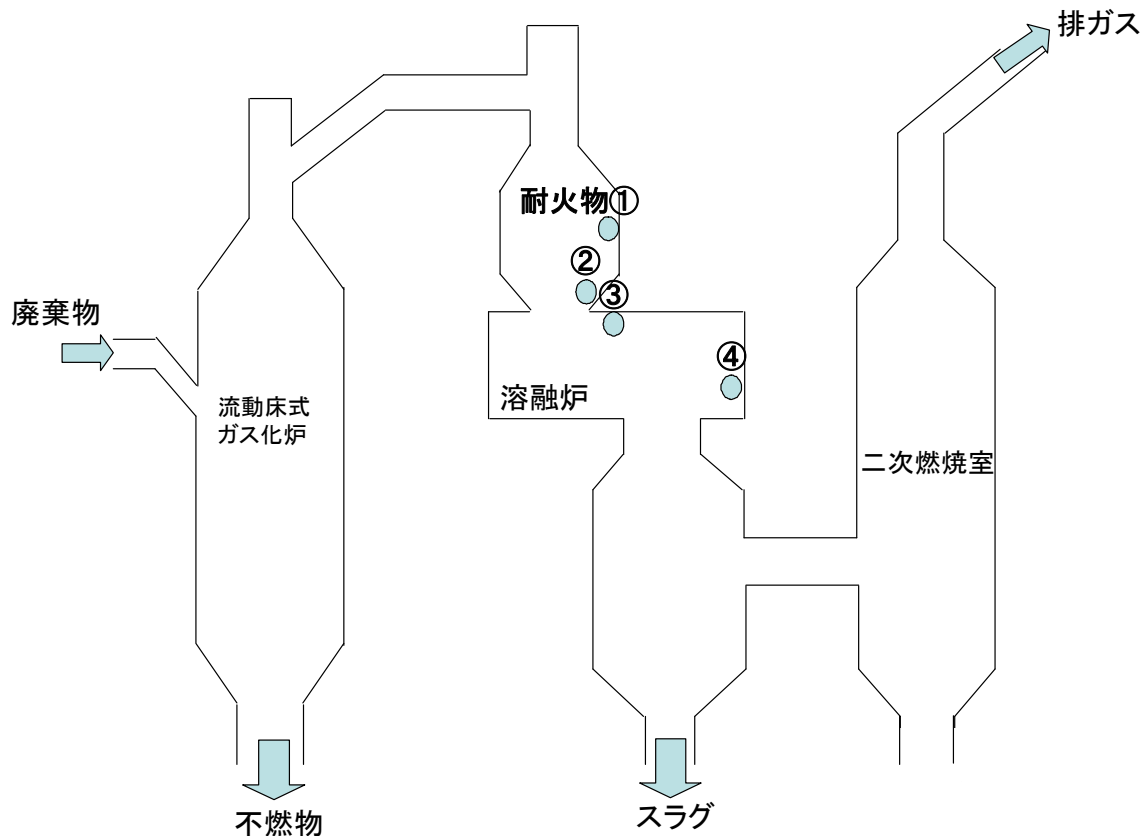


図 4-1 廃棄物溶融施設 A の概要図

### 4-3 溶融スラグからの Cr(VI)の溶出挙動

#### 4-3-1 調査方法

表 4-1 に示す廃棄物溶融炉から採取した溶融スラグの化学成分含有量は、蛍光 X 線分析装置を用い検量線法により測定した。溶融スラグ中の Cr(VI)含有量および溶出濃度は、それぞれ環境省告示第 19 号試験<sup>1)</sup>、環境庁告示第 46 号溶出試験<sup>2)</sup>に準じて測定した。試験方法は 2-2-1 に示す通りである。溶出試験に関しては、Cr(VI)の溶出ポテンシャルを調べるため、通常の 2mm 以下の試料による試験に加え、45 μm 以下に微粉碎した試料を用意し、同様の試験を行った。

#### 4-3-2 結果および考察

表 4-2 に各溶融施設から採取した溶融スラグの化学成分含有量を示す。これより、A と C の流動床式ガス化溶融炉から得られた溶融スラグの塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>) は低く、B と D の溶融スラグの塩基度は高かった。しかし、いずれの溶融スラグも、一般的な溶融スラグの化学成分値と大きな差はなかった<sup>3-6)</sup>。また、クロム系耐火物を使用している A の溶融スラグ中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は、他の溶融スラグとほとんど変わらなかった。

表 4-2 実炉溶融スラグの化学成分含有量

単位：%	A	B	C	D
CaO	25.93	31.17	24.55	29.62
SiO <sub>2</sub>	33.52	24.49	36.11	24.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.99	28.08	26.11	29.45
Na <sub>2</sub> O	0.94	0.28	0.42	0.49
MgO	1.07	0.43	0.39	0.58
TiO <sub>2</sub>	1.58	0.71	0.59	0.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.42	0.83	0.85	0.86
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.18	0.15	0.19
K <sub>2</sub> O	0.85	0.21	0.12	0.05
塩基度(CaO/SiO <sub>2</sub> )	0.77	1.27	0.68	1.21

図 4-2 に表 4-2 の溶融スラグを用いて行った環境省告示第 19 号試験による Cr(VI) 含有量の測定結果を示す。これより、いずれの溶融スラグにおいても 2mm 以下よりも 45 μm 以下の方が Cr(VI) 含有量が高くなっている。しかし、最大でも 2mg/kg 以下であり、土壌含有量の Cr(VI) 含有量の環境基準値 250mg/kg を大幅に下回った。

表 4-2 の溶融スラグを用いて行った環境庁告示第 46 号溶出試験による Cr(VI) 溶出濃度の測定結果を図 4-3 に示す。図 4-2 と同様に 2mm 以下よりも 45 μm 以下の方が Cr(VI) 溶出濃度が高かったが、最大でも 0.025mg/L であった。土壌汚染に係る環境基準における Cr(VI) の溶出基準値が 0.05mg/L である

ことを考えると、環境上の問題は小さいと考えられる。

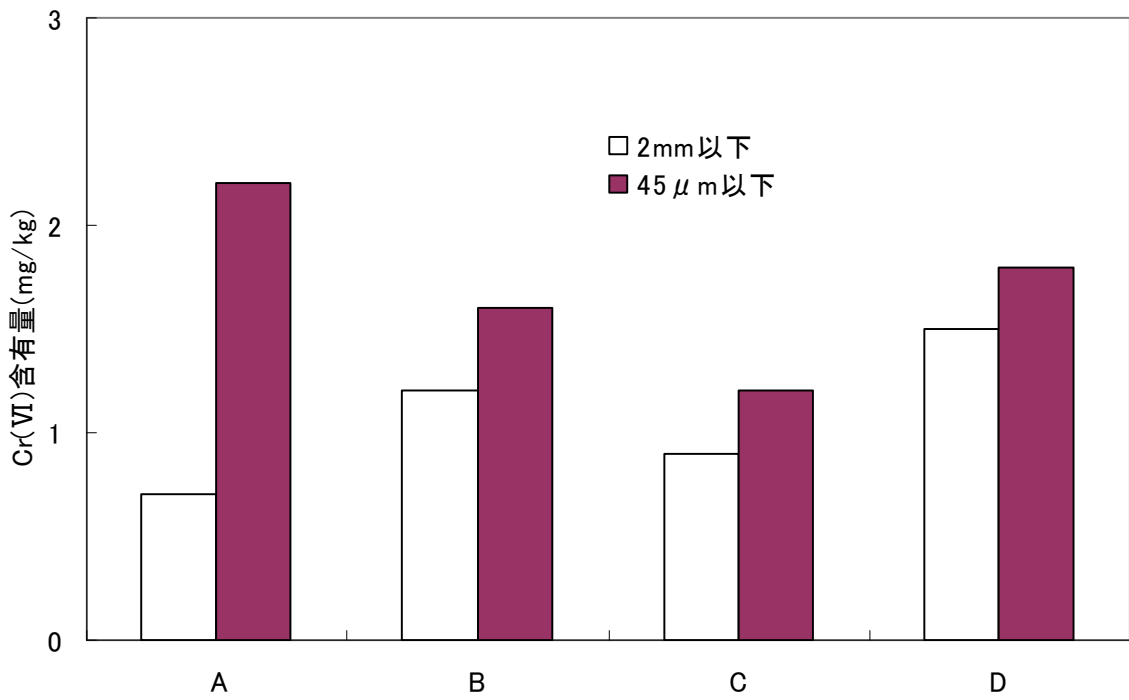


図 4-2 実炉溶融スラグ中 Cr(VI)含有量(環告 19 号)

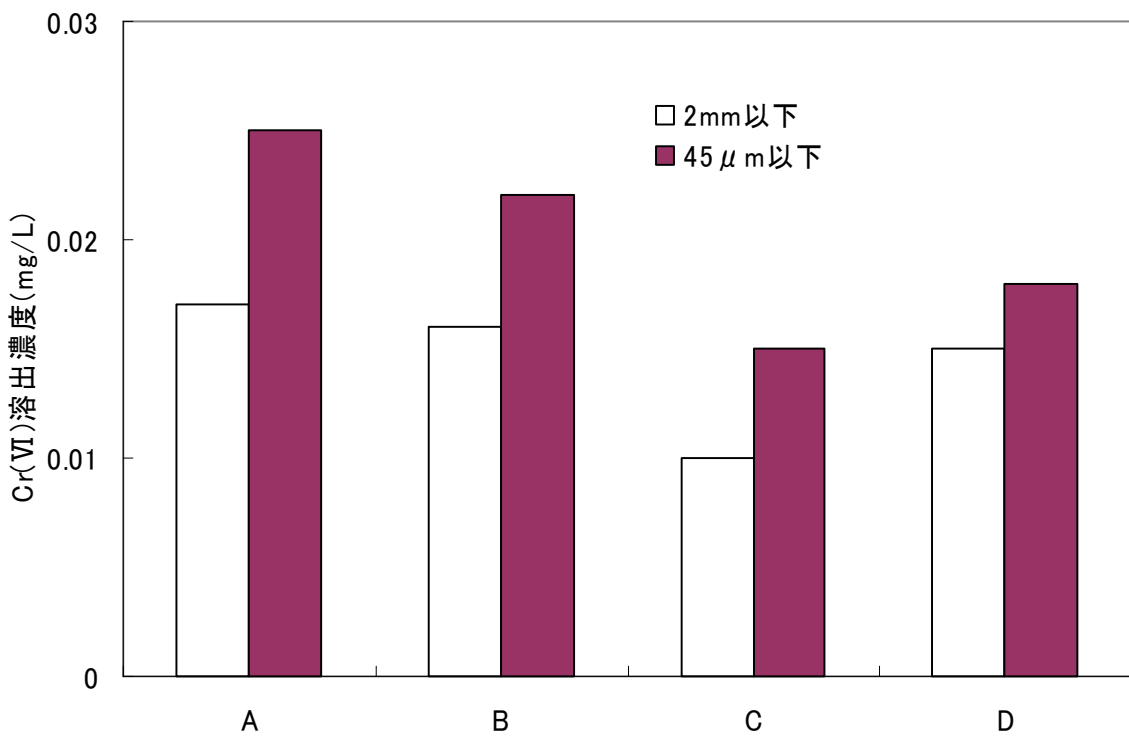


図 4-3 実炉溶融スラグからの Cr(VI)溶出濃度(環告 46 号)

クロム系耐火物と熔融スラグの反応により生成する Cr(VI)化合物は、第 3 章で述べたように  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  である。 $\text{CaCrO}_4$  は  $600\sim 1100^\circ\text{C}$  の範囲では  $\text{O}_2$  を取り込み Cr(VI)化合物となり、 $1100^\circ\text{C}$  以上の高温領域では  $\text{O}_2$  を放出し Cr(III)化合物になるとされている<sup>7, 8)</sup>。スラグの熔融部は  $1300^\circ\text{C}$  以上であることが多く、熔融時にスラグ中に Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  が生成する可能性は小さいと思われる。更に、熔融スラグは水冷されるため、 $\text{CaCrO}_4$  の生成領域を短時間で通過する。そのため、Cr(VI)化合物は生成しにくいと思われる。

以上の事から、実炉熔融スラグ中に Cr(VI)化合物は生成しがたく、Cr(VI)に関しては大きな問題はないと考えられる。

ところで、2-3 においてバーナー加熱侵食試験で得られたスラグからの Cr(VI)の溶出には、pH 依存性があることを確認した。特に、酸性領域における Cr(VI)溶出濃度の増加が顕著であった。熔融スラグをアスファルトコンクリートなどに再利用した場合、pH4 程度の酸性雨下にさらされる事が予想されるため、このような状況下による安全性も確認する必要がある。

そこで、溶媒の pH を 4 に調整した環境庁告示第 46 号溶出試験を行い、酸性雨条件下における実炉熔融スラグからの Cr(VI)の溶出挙動を調査した。その結果を図 4-4 に示す。これより、図 4-3 に比べいずれも Cr(VI)溶出濃度が微量ながら増加していることが分かる。この事から、実炉熔融スラグからの Cr(VI)溶出にも pH 依存性があると言える。しかし、その溶出濃度は最大でも  $0.03\text{mg/L}$  以下と環境基準値以下であることから、酸性雨条件下でも実炉熔融スラグからの Cr(VI)溶出は環境上問題ないレベルであると考えられる。

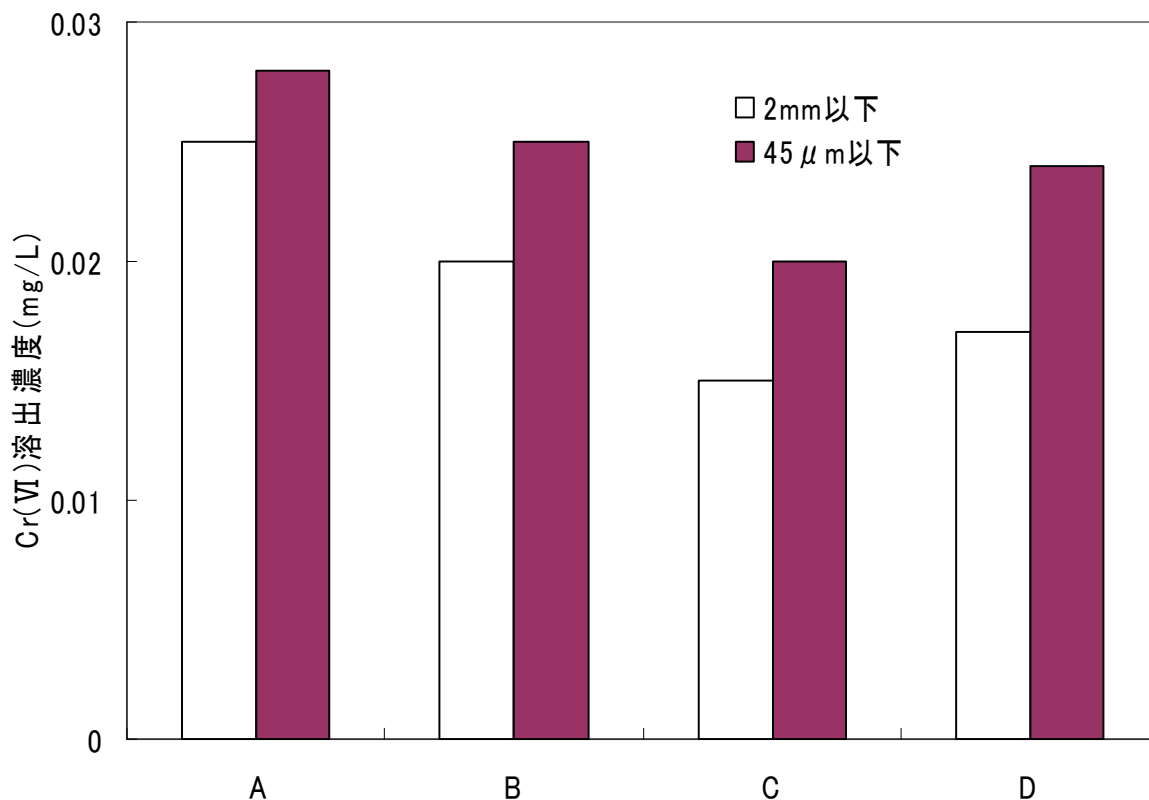


図 4-4 pH4 における実炉溶融スラグからの Cr(VI)の溶出濃度(環告 46 号)

#### 4-4 使用後耐火物からの Cr(VI)の溶出挙動

##### 4-4-1 調査方法

使用後クロム系耐火物の化学含有分量は、蛍光 X 線分析装置を用い検量線法により測定した。使用後クロム系耐火物中の Cr(VI)含有量および溶出濃度の測定は、それぞれ環境省告示第 19 号試験、環境庁告示第 13 号溶出試験<sup>9)</sup>に準じて行った。環境省告示第 19 号試験および環境庁告示第 13 号溶出試験は 2-2-1 で述べた方法で行った。使用後クロム系耐火物中の生成クロム系化合物は、XRD を用いて同定した。XRD の分析条件は、3-2 と同様である。

また、X 線光電子分光分析装置(XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy、ESCA-3200、島津製作所)を用いて、使用後クロム系耐火物中の Cr(III)化合物と Cr(VI)化合物の割合を推定した。

#### 4-4-2 結果および考察

表 4-3 に廃棄物溶融施設 A から採取した使用後クロム系耐火物の化学成分含有量を示す。これより、耐火物①～③はほぼ同じ成分で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量は 23.5～25.7%であり、耐火物④より 10%程度高くなっている。耐火物①～③はチャーやガス化された可燃性ガスが高温で燃焼する部分であるため、他の部分よりも耐火物の損傷が激しくなると予想されるため、耐火物④よりも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が高いものが使われている。また、このクロム系耐火物は約 3 年間使用されていたため、 $\text{CaO}$  や  $\text{SiO}_2$  といったスラグ成分が多く含有されていた。この事から、使用後の耐火物中には高濃度の  $\text{Cr(VI)}$ 化合物が生成している可能性が考えられた。

表 4-3 使用後クロム系耐火物の化学成分含有量 (A 施設) 単位：%

	耐火物①	耐火物②	耐火物③	耐火物④
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	23.45	24.91	25.65	16.14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	61.15	62.76	60.47	67.72
$\text{CaO}$	5.68	5.09	4.37	8.58
$\text{SiO}_2$	9.05	9.13	6.75	10.89
$\text{Na}_2\text{O}$	0.28	0.38	0.13	0.24
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.91	0.69	2.38	0.96
$\text{K}_2\text{O}$	0.09	0.07	0.06	0.04
$\text{MgO}$	1.03	1.12	1.06	1.04

表 4-3 のクロム系耐火物を用いて行った環境省告示第 19 号試験による  $\text{Cr(VI)}$ 含有量の測定結果を図 4-5 に示す。炉停止時には溶融炉内部が徐冷され、 $\text{CaCrO}_4$  の生成領域を時間をかけて通過するため、クロム系耐火物内に  $\text{CaCrO}_4$  が多量に生成している可能性がある。そこで、クロム系耐火物を高温電気炉(ADVANTEC 製 KB-1701 型)で  $1300^\circ\text{C}$ 、2 時間加熱したあと水冷した(以後、この処理を加熱処理という)。この加熱処理後の試料についても環境省告示第 19 号試験を行い、 $\text{Cr(VI)}$ 含有量を測定した。耐火物①～③において、ほぼ同じ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量であっても使用箇所により  $\text{Cr(VI)}$ 化合物の含有量

に大きな差が見られた。耐火物①～③の損傷程度は①>②>③の順であり、スラグ成分による侵食および浸潤により、この差が生じたと思われる。表 4-3 においてもスラグ主成分である Ca や Si は、耐火物③よりも耐火物①、②の方が多く含まれている。また、クロム系耐火物において、Cr(VI)化合物の生成要因となる Ca 含有量は①>②>③の順に多く、スラグ成分の浸潤による影響が大きいと考えられる。また、耐火物①～③の壁面が水冷されているのに対して、耐火物④ではそのような操作はされていない。このことも、スラグ成分による侵食および浸潤を他に比べて大きくし、そのため、耐火物④の Cr(VI)含有量が高かったと思われる。含有量の基準値(250mg/kg)を上回るものは見られなかったが、いずれの耐火物においてもかなり高濃度の Cr(VI)化合物が含まれていた。

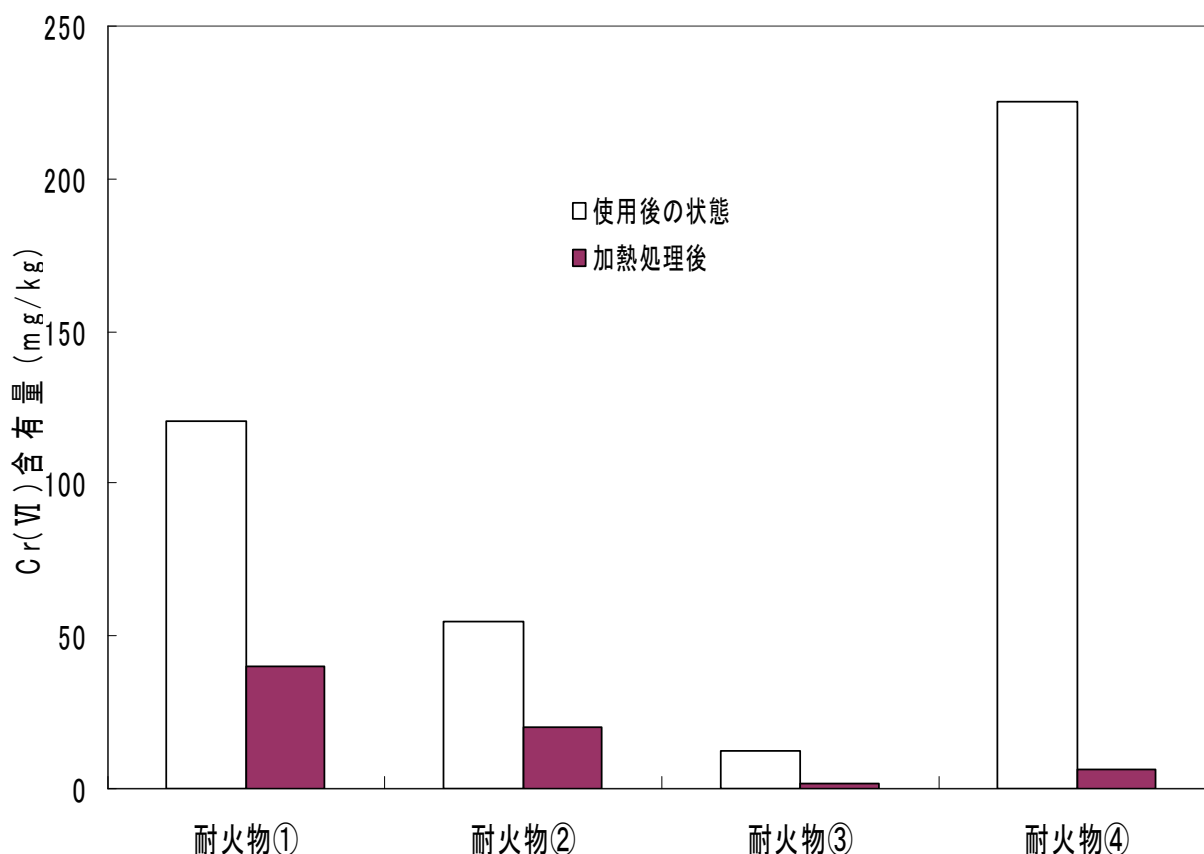


図 4-5 実炉クロム系耐火物中の Cr(VI)含有量(環告 19 号)

加熱処理後のクロム系耐火物は、使用後のままの状態に比べ大幅に Cr(VI)

化合物の含有量が減少した。この事からも使用後のクロム系耐火物に生成している Cr(VI)化合物の多くは  $\text{CaCrO}_4$  であると考えられ、高温での加熱処理は使用後のクロム系耐火物の処理に有効であると考えられる。しかし、加熱処理をした場合でも Cr(VI)化合物の含有量は 0 にならず、部位によっては高濃度で含まれているものがあつた。これより、使用後のクロム系耐火物内に  $\text{CaCrO}_4$  以外の Cr(VI)化合物が生成している可能性が示された。これまでの結果から、これは  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  と考えられる。

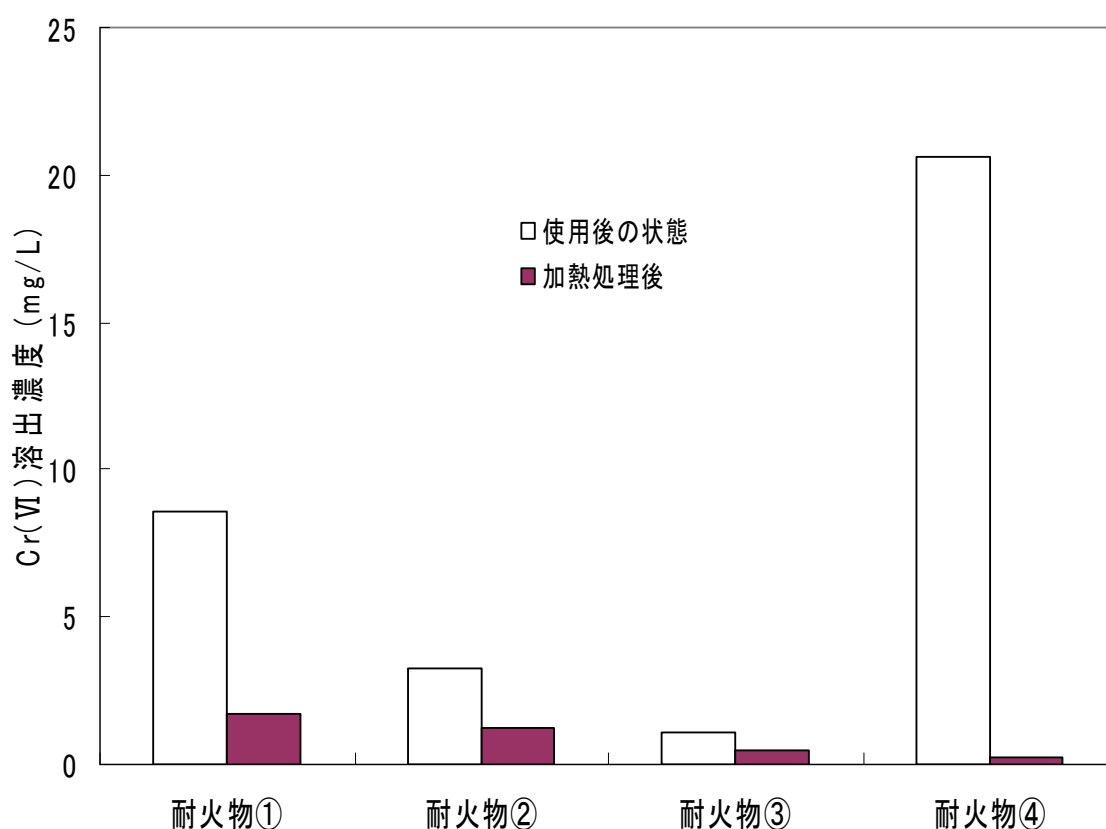


図 4-6 実炉クロム系耐火物からの Cr(VI)の溶出濃度(環告 13 号)

図 4-5 のクロム系耐火物を用いて行った環境庁告示第 13 号溶出試験による Cr(VI)溶出濃度の測定結果を図 4-6 に示す。これより、使用後のクロム系耐火物から非常に高濃度の Cr(VI)の溶出が確認された。また、加熱処理を行ったクロム系耐火物では、大幅な溶出濃度の低下が見られた。しかし、使用後および加熱処理を施したクロム系耐火物において、環境庁告示第 13 号の判定基

準(6価クロム：1.5mg/L)を大幅に超えた。環境庁告示第13号溶出試験は産業廃棄物の有害性を評価する試験法であり、産業廃棄物の最終処分を管理型処分場とするか遮断型最終処分場とするかを判定する試験である。今回の場合、使用後のクロム系耐火物は、加熱処理を施したものを含め全てで判定基準を超過した。これにより、廃棄時のクロム系耐火物からのCr(VI)の溶出に関して注意を払う必要があると考えられる。

耐火物中に生成していたCr(III)およびCr(VI)化合物の最大ピークのX線回折強度を表4-4(加熱処理前)と表4-5(加熱処理後)に示した。

表4-4 使用後クロム系耐火物(加熱処理前)の化合物別X線回折強度 単位：cps

	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CaCr}_2\text{O}_4$	$\text{CaCrO}_4$	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$
耐火物①	12500	5000	2500	2000
耐火物②	9000	5500	2500	1500
耐火物③	5000	4000	2000	3000
耐火物④	12000	6000	5000	3000

表4-5 使用後クロム系耐火物(加熱処理後)の化合物別X線回折強度 単位：cps

	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CaCr}_2\text{O}_4$	$\text{CaCrO}_4$	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$
耐火物①	4500	5000	2000	1500
耐火物②	7500	6500	500	1500
耐火物③	4000	5500	500	3000
耐火物④	10000	8000	500	3000

表4-4より、いずれの耐火物中にも $\text{CaCrO}_4$ と $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ の生成が確認された。クロム系耐火物を補修する際に炉を停止し、熔融炉内部が徐冷される

ため、 $\text{CaCrO}_4$ の生成領域を時間をかけて通過する。そのため、クロム系耐火物内に $\text{CaCrO}_4$ が生成したと考えられる。 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ に関しては、熔融時の高温状態で耐火物成分( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )とスラグ成分( $\text{CaO}$ )の反応によって耐火物内に生成したと考えられる。今回調査を行った熔融施設 A では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が16.1~25.7%と比較的低い $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量(高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量)のものを使用していた事も $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ が生成した一因であると考えられる。

表 4-5 より、加熱処理後のクロム系耐火物中にも $\text{CaCrO}_4$ と $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ の生成が確認された。しかし $\text{CaCrO}_4$ に関しては、加熱処理前(表 4-4)よりもX線回折強度が大きく低下していることが分かる。 $\text{CaCrO}_4$ は高温領域において $\text{Cr(III)}$ 化合物 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ に形態が変化しやすいため、加熱処理を行うことで $\text{CaCrO}_4$ が $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ に形態変化し、そのため、X線回折強度が低下したと考えられる。これは、加熱処理前の $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ のX線回折強度より加熱処理後の $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ のX線回折強度が増加していることから確認できる。また、図 4-5、図 4-6 において加熱処理後の耐火物の $\text{Cr(VI)}$ 含有量、溶出量とも大きく低下しているが、加熱処理後の耐火物では、耐火物①が最も高濃度の $\text{Cr(VI)}$ 含有量および溶出量を示した。これは、加熱処理後の耐火物①の $\text{CaCrO}_4$ のX線回折強度が最大であったためと考えられる。 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ に関しては、加熱処理前と加熱処理後でX線回折強度がほとんど変化していない。これは、前述したように $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ が熱変化に対して非常に安定な $\text{Cr(VI)}$ 化合物であるためと思われる<sup>10、11)</sup>。

以上より、使用後のクロム系耐火物内に $\text{CaCrO}_4$ が生成している場合、加熱処理により生成量を低減させることは可能である。しかし、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ が生成している場合、加熱処理等により生成量を低減させることは困難である。また、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ は溶解性が他の $\text{Cr(VI)}$ 化合物に比べ格段に低く、溶出性も特異である。そのため、耐火物内に $\text{Cr(VI)}$ 化合物が残存する可能性が高く、長期間にわたり $\text{Cr(VI)}$ が溶出する可能性がある。

そこで、耐火物①(加熱処理前)を用いてカラム通水試験を行い、実環境下における $\text{Cr(VI)}$ の溶出挙動を簡易的に調査した。用いたカラムは直径 35mm、長さ 250mm で、これに耐火物①(加熱処理前)を 20g 充填し、溶媒(蒸留水、pH4)を 100ml ずつ添加し、 $\text{Cr(VI)}$ の溶出挙動を調査した。その結果を図 4-7

に示す。これより、通水を開始した初期段階で、最大の Cr(VI)の溶出が確認された。耐火物①中に生成している Cr(VI)化合物は  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  であるが、初期の Cr(VI)溶出は耐火物表面に生成している  $\text{CaCrO}_4$  の溶出によるものと考えられる。また、 $\text{CaCrO}_4$  は初期に最大の溶出を示し、徐々に溶出量が低下していく傾向がある(図 3-13 参照)ため、試料表面に生成している  $\text{CaCrO}_4$  は通水開始初期にほぼ溶出していると考えられる。しかし、通水回数が 10 回を超えても Cr(VI)は少量ながら溶出を続け、100 回まで Cr(VI)の溶出が確認された。これは  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  による影響であると考えられる。 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は初期の Cr(VI)の溶出が抑制され、徐々に Cr(VI)溶出濃度が増加していく傾向がある(図 3-13 参照)。したがって、試料内に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している場合、通水の初期は Cr(VI)の溶出は見られないが、Cr(VI)の溶出が始まると長期間に渡り Cr(VI)の溶出が続くものと考えられる。この事からも、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している使用後のクロム系耐火物の処理には注意が必要であると思われる。

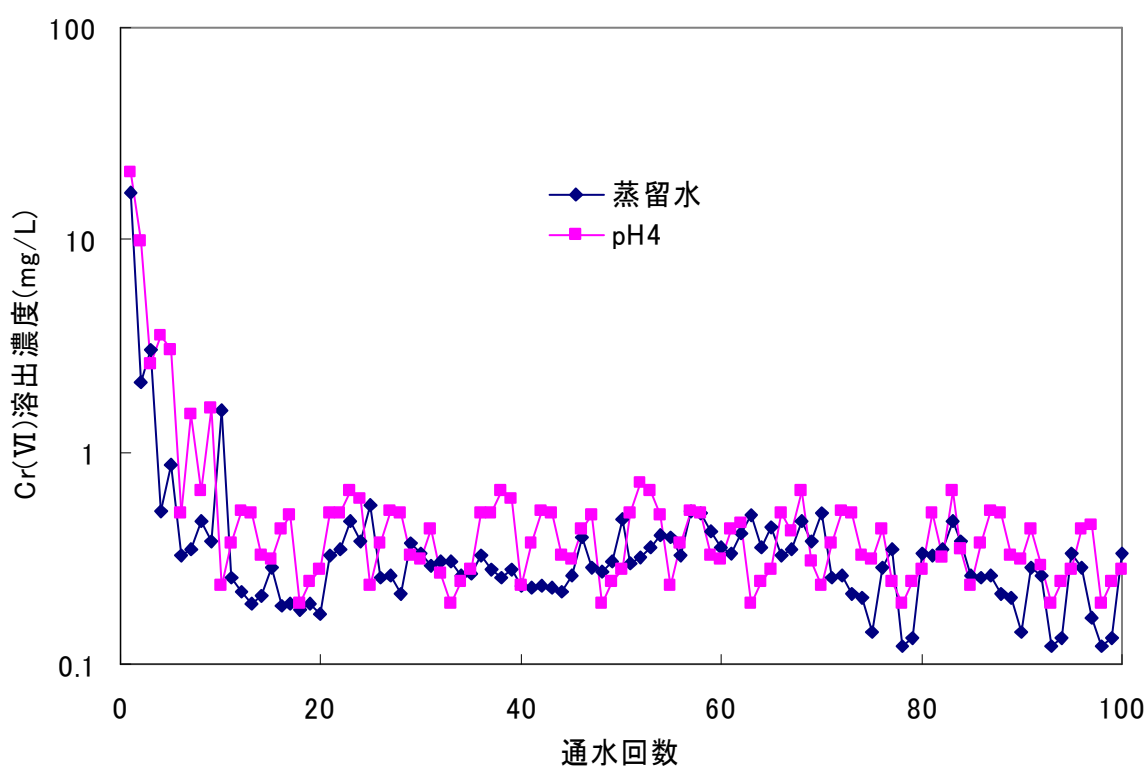


図 4-7 実炉クロム系耐火物①(熱処理前)のカラム試験結果

図 4-7 より、実試料からの Cr(VI)の溶出は試料表面に生成している Cr(VI)化合物の溶脱が主であり、その後内部の Cr(VI)が溶出すると考えられる。また、図 3-19 の試験後のスラグの断面観察より、Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材の表面で生成している可能性がある。

例えば、表 4-4 に Ca 系 Cr(VI)化合物の X 線回折強度が示されている。しかし、この X 線回折強度が生成量と直接対応している訳ではない。同じ化合物であれば X 線回折強度が高いほど生成量が多いと言えるが、化合物が異なる場合、X 線回折強度で生成量を推定することは難しい。また、蛍光 X 線分析および環境省告示第 19 号試験により、T-Cr 中の Cr(III)化合物と Cr(VI)化合物の割合を推定することは可能であるが、どちらも試料全体における生成量であり、Cr(VI)溶出に影響を与える表面付近での生成量を評価している訳ではない。そこで、表面分析が可能な XPS を用いて、クロム系耐火物中 Cr(III)化合物と Cr(VI)化合物の表面付近の生成割合の推定を行った。XPS における生成割合の推定は以下の原理による。

試料に X 線を照射すると電子（光電子）が発生する。発生する電子の持つエネルギーは、照射した X 線の持つエネルギーよりも少ない。この差は電子の束縛エネルギーと呼ばれ、電子の状態、すなわち物質の化合形態によって異なる。これを利用して、XPS により物質の化合形態を同定することが出来る。ここで発生する光電子は、試料の表面から 1nm 程度の深さからしか脱出できないため、表面分析法とされている。また、アルゴンガスでエッチングを行うことで、試料表面から内部に入った場所の測定を行うことができる。これを利用して、対象試料の深度ごとの化学形態を推定することが可能である。

図 4-8 に XPS による分析結果の一例を示す。XPS により Cr 化合物を分析すると、分析ピークが大きく 2 つ確認される。1 つのピークは  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のピークであり、もう 1 つは Cr(III)化合物と Cr(VI)化合物が合成されたピークである。あらかじめ  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  などの Cr を含む化合物の標準試料のピークを求めておき、これらのデータを用いて、試料の合成ピークを理論的に Cr(III)化合物と Cr(VI)化合物に分離する。これにより、Cr(III)化合物と Cr(VI)化合物の割合を推定することができる。

図 4-9 に耐火物①(加熱処理前)を用い、XPS 分析を行った結果を示す。これ

より、使用後の状態よりエッチングを行ったときの方がピーク強度が大きくなっていることが分かる。これは、エッチングをすることで表面付近に存在するCr以外の不純物が排除されたためであると考えられる。

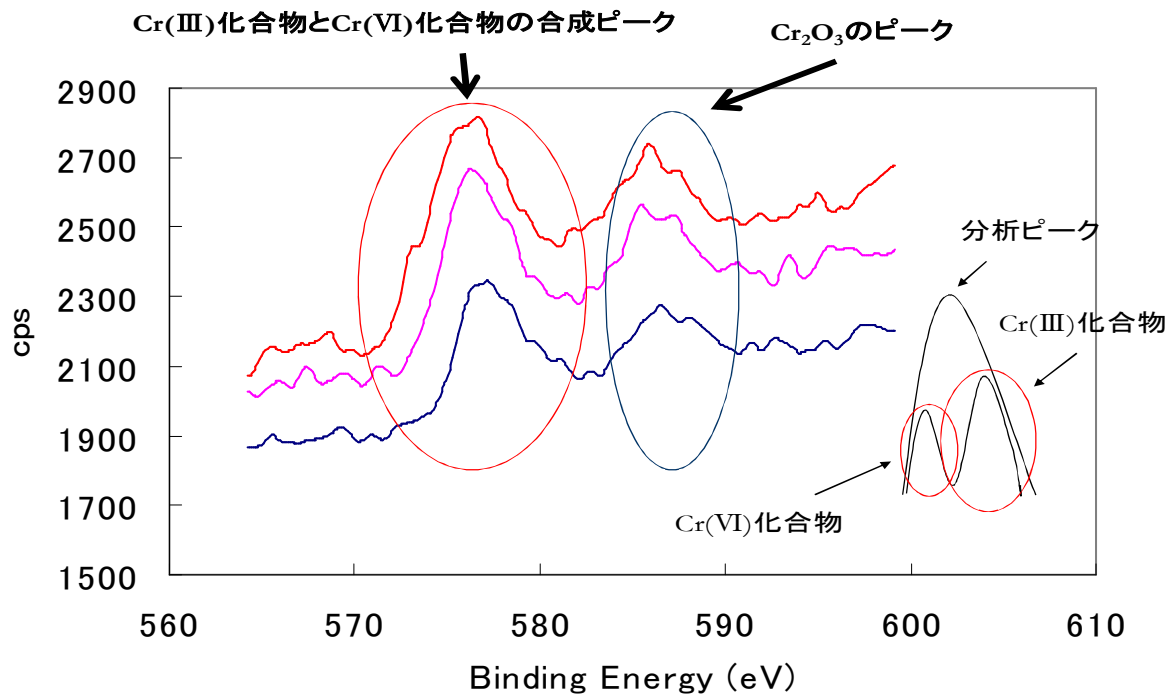


図 4-8 XPS による分析結果一例

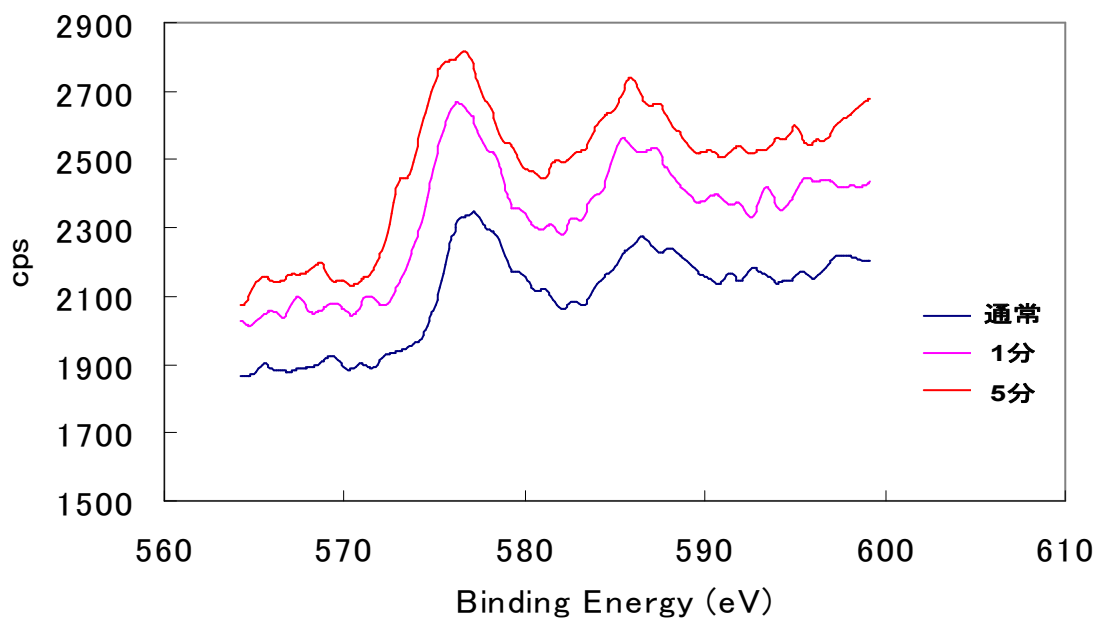


図 4-9 実炉クロム系耐火物①(加熱処理前)の XPS 結果

図 4-9 の分析結果から Cr(Ⅲ)化合物と Cr(VI)化合物の割合を推定した結果を表 4-6 に示す。これより、いずれの耐火物においても表層に存在する Cr 系化合物のうち 30%近くが Cr(VI)化合物として存在していることが分かる。また、これを 1 分間エッチングすると Cr(VI)化合物の割合が 20%程度まで減少し、更に 5 分間のエッチングで 10%程度まで減少していることが分かる。この分析装置では 1 分間で 100nm (0.1 μm) のエッチングが可能であることから、5 分間でも 500nm(0.5 μm) のエッチングに過ぎない。それでも、表面における生成量の 1/3 程度まで減少することから、クロム系耐火物中の Cr(VI)化合物は表層のごく薄い領域で生成していると考えられる。しかし、15 分間エッチングした試料における Cr(Ⅲ)と Cr(VI)の割合は 5 分間エッチングの場合とそれほど変化しない。したがって、Cr(VI)化合物の多くは、表層のマイクロオーダーの薄い領域で生成されていると考えられる。

表 4-6 実炉クロム系耐火物における Cr(Ⅲ)化合物と Cr(VI)化合物の割合

単位:%		通常	エッチング時間		
			1分	5分	15分
耐火物①	Cr(Ⅲ)化合物	72.2	86.0	90.5	92.0
	Cr(VI)化合物	27.8	13.9	9.5	8.0
耐火物②	Cr(Ⅲ)化合物	64.4	80.4	88.7	93.4
	Cr(VI)化合物	35.5	19.5	11.2	6.5
耐火物③	Cr(Ⅲ)化合物	67.7	80.5	87.5	93.3
	Cr(VI)化合物	32.2	19.5	12.5	6.6
耐火物④	Cr(Ⅲ)化合物	71.7	78.4	88.4	89.8
	Cr(VI)化合物	28.2	21.5	11.5	10.1

#### 4-5 使用後耐火物の損傷機構

ストーカ式焼却炉で焼却した灰を溶融する灰溶融炉における耐火物の損傷機構については占部らの報告<sup>12、13)</sup>がある。それによると、当初 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質耐火物、SiC 質耐火物が使用されていたが、SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質湯口部(溶融したスラグ、メタルがオーバーフローして連続的に排出される部位)では損傷が特に激しく、2 週間程度で取り替えられたケースがあった。この灰溶融炉では、内部の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

質スラグライン(溶融スラグの溶融面)の損傷も激しく、それに前置きした  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3(7\%)$  キャスタブルも約半年で取り替えられた<sup>14)</sup>。ガス化溶融炉等の異なる方式の溶融炉においては、特に損傷しやすい部位について  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を 10~20% 含むれんがあるいはキャスタブルが使用されることが多くなった。

耐火物の損傷機構に関して、 $\text{SiC}$  質の場合、空気存在下で酸化しやすいこと、スラグの湯口等温度変動の大きい部位では剥離(熱スポーリング)しやすいことが主な損傷要因だと考えられている。また、スラグラインの損傷については、アルカリ質に富むスラグ成分が耐火物の気孔を通して浸潤し、熱変動による剥離等が考えられている。なお、連続出さいの場合、粘性のあるスラグが耐火物表面をかきとるような力が働くことも損傷を大きくしていると考えられている。

なお、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が 10%未満の場合、耐久性はあまり期待出来ず<sup>15)</sup>、耐久性を上げるにはそれ以上の含有率が必要になる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  による耐久性の増加は、アルカリ質等に富む溶融スラグが浸潤してきた際、混合物の粘性が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  により増加し、それ以上の浸透防止に働くためとされている。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含有する耐火物にはこのように耐久性を上げる効果があるが、その一方でこれまで述べてきたように  $\text{Cr(VI)}$  化合物の生成が懸念されている<sup>16-18)</sup>。耐火物の分類を図 4-10 に示す<sup>15)</sup>。斜線部はこれまでに廃棄物溶融炉で使用された耐火物である。

廃棄物溶融炉における耐火物の損傷は、環境負荷の低減やコスト面の観点からも重要な問題である。そこで本項では、廃棄物溶融施設で使用された後のクロム系耐火物を用い、耐火物の損傷・スラグ浸潤に関する調査を行い、実炉におけるクロム系耐火物の稼働面における有用性を考察する。

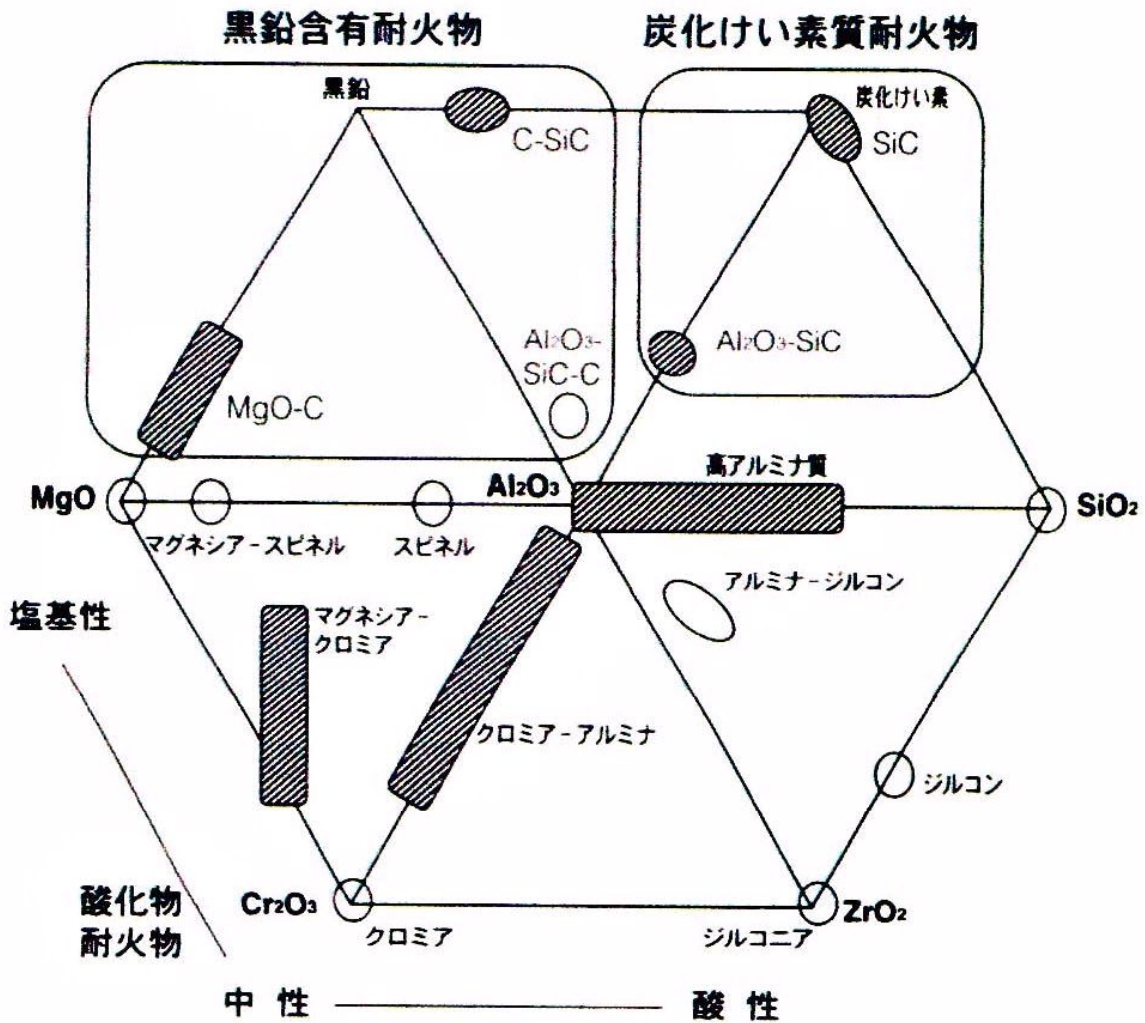


図 4-10 耐火物の分類

#### 4-5-1 調査方法

耐火物の損傷およびスラグの浸潤は、直接的な損傷指標およびスラグ成分の浸潤による内部スポーリングを引き起こす要因などとなるため、耐火物の損傷機構を判断する上で重要な指標である。本章では、電子プローブマイクロアナライザ( Electron Probe Micro Analyser : EPMA、JXA-8900R、日本電子株式会社)を用いた断面の面分析による観察および複数の面分析像を合成して得られる広範囲な面分析像による浸潤深さの測定などを行い、実炉でのクロム系耐火物の損傷機構調査を行った。調査に用いたクロム系耐火物は、表 4-1 の廃棄物溶融施設 A で使用された 4 種類のクロム系耐火物である。これらの使用箇所は図 4-1 に示す通りである。分析試料の作製は以下の方法で行った。

使用後のクロム系耐火物を精密切断機で切断し、切断した試料の観察表面をセラミック用平面研削盤で研磨した。その後、ブランソン卓上超音波洗浄器（1510J-DTH、ヤマト科学株式会社）で10分間観察表面を洗浄したあと、定温乾燥機（STAC-P500K、島津製作所）で105℃、2時間乾燥させた。スペシフィックス冷間埋込樹脂（主成分：エポキシ樹脂）とスペシフィックス-20硬化剤（主成分：メチル・ペンタメチレン・ジアミン）を7：1の重量比で混合し3分間攪拌、1分間放置したスペシフィックス硬化樹脂により、乾燥した試料を専用容器に埋込み、1日ドラフト内で放置した。スペシフィックス硬化樹脂で埋設した試料の観察表面を研磨装置（LoboPol-21、丸本ストルアス株式会社）で研磨し、100ÅAuを蒸着したものを観察試料とした。この実験試料の表層部断面について、EPMAにより面分析を行った。また、スラグ成分であるCaについて、複数の面分析像を合成して得られる広範囲な面分析像より、各試料の最大浸潤深さを求めた。面分析の条件は印加電圧15kV、電流 $5 \times 10^{-8}$ Aとした。

#### 4-5-2 結果および考察

今回採取したクロム系耐火物は、表4-1の廃棄物熔融施設Aで約3年間使用されたものである。しかし、いずれの使用箇所においても損傷は軽微であった。廃棄物熔融施設Aにおけるクロム系耐火物の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量は、16～26%（表4-3参照）と比較的低かった。また、この廃棄物熔融施設では耐火物①～③の炉壁を水冷構造としている。炉壁を水冷することにより、耐火物内の温度が低くなるため、耐火物内に浸潤するスラグ成分を抑制することが出来る。クロム系耐火物の使用に合わせて、この事も耐火物の損傷が軽微であった理由と考えられる。

耐火物の耐久性を総合的に評価するには、間接損傷に関しても把握する必要がある。間接損傷を評価するためには耐火物内へのスラグ成分の浸潤深さを求める必要がある。図4-11に使用後クロム系耐火物①の断面を示す。これより、耐火物①では表層から深度2cm程度まで変色していることが分かる。変色部までスラグ成分が浸潤していると予想される。使用箇所・ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が似通っている耐火物②、③での変色部は耐火物①と同程度であったが、使用箇所・

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が異なる耐火物④では、変色部が耐火物①～③よりも深かった。

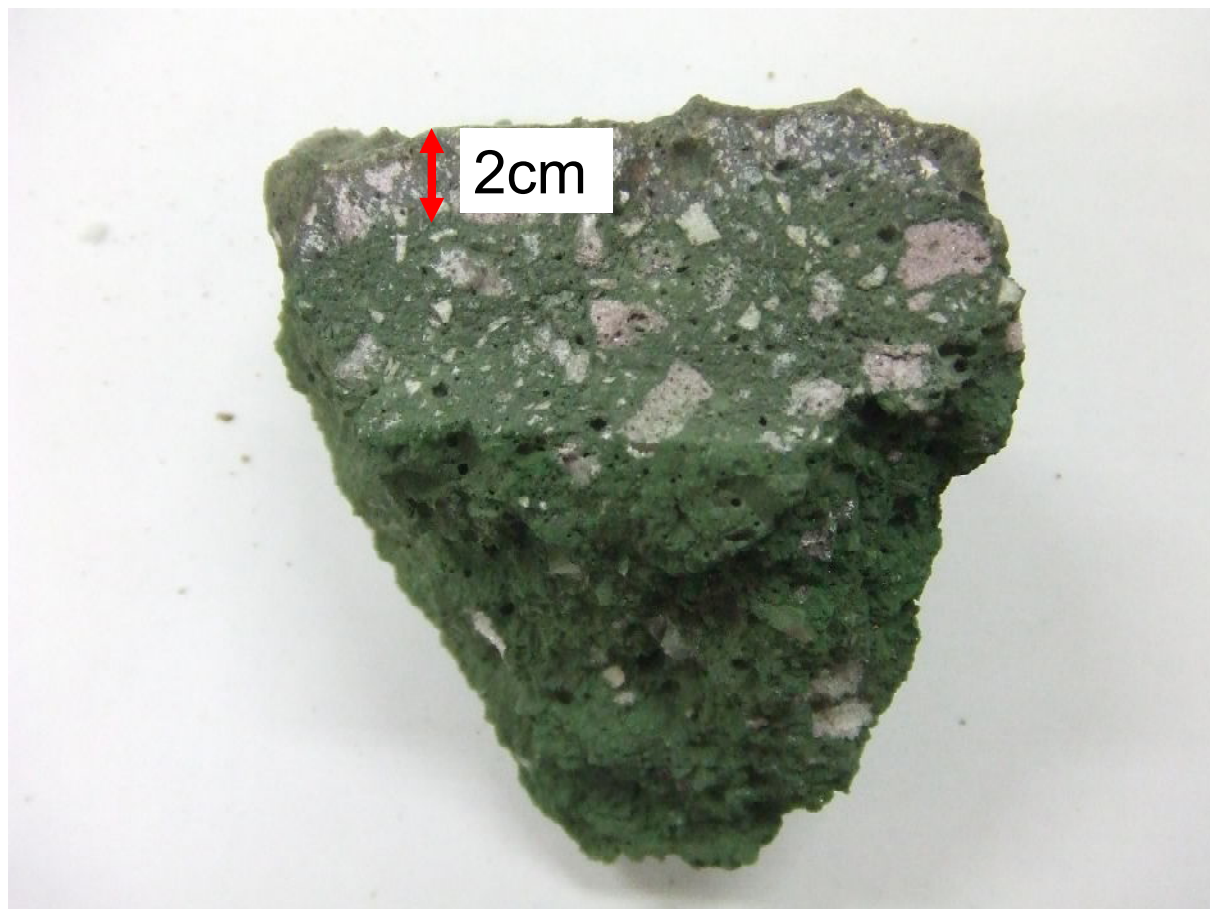


図 4-11 実炉使用後のクロム系耐火物①の断面

次に、図 4-1 で使用されたクロム系耐火物 4 種類を用い、前述した方法で EPMA により最大浸潤深さを求めた。その結果を図 4-12 に示す。これより、使用後のクロム系耐火物内にいずれも 10mm 以上のスラグ成分(Ca)の浸潤が見られたが、耐火物④の浸潤深さは約 40mm で他の 3 種類の 2 倍近くあった。これらの違いは炉壁での水冷構造の有無によると考えられる。

図 4-5、図 4-6 より、耐火物④の Cr(VI)量が他の 3 種類に比べ多かった。これは耐火物内に浸潤したスラグ成分(Ca)が他の 3 種類に比べ多かったこと、スラグ浸潤深さが深かったこと（図 4-12 参照）などによると考えられる。

したがって、クロム系耐火物を使用し、かつ、炉壁を水冷構造にすることは、耐火物の侵食をおさえるだけでなく、スラグ成分の耐火物への浸潤の抑制、それによる間接損傷の防止および Cr(VI)の生成抑制など稼働面・安全性に大きく貢献すると考えられる。ただし、水冷は熱ロスをとまなうことから、この面

についても考慮する必要がある。

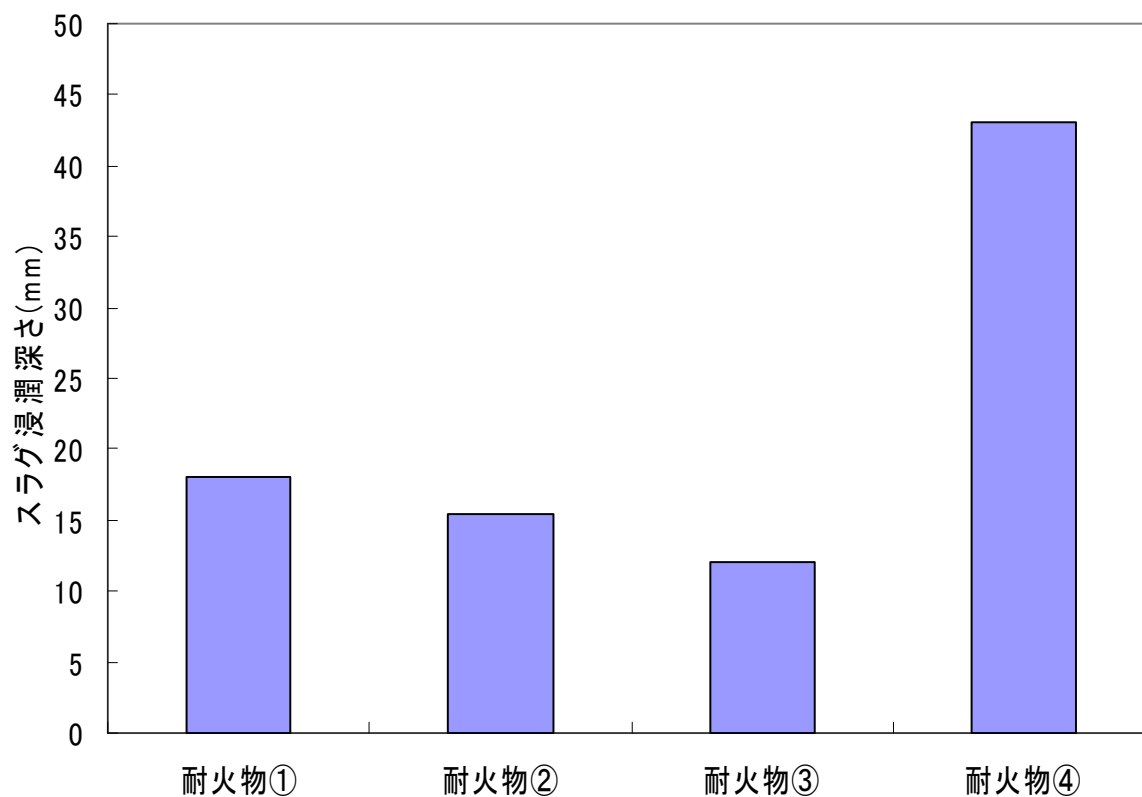


図 4-12 実炉使用后クロム系耐火物の浸潤深さ

実炉で使用されたクロム系耐火物の損傷機構および Cr(VI) 生成機構を把握するために、耐火物①～③を用いて EPMA による断面の微構造観察を行った。

クロム系耐火物①については図 4-13 に、②については図 4-14 に、③については図 4-15 に示す。

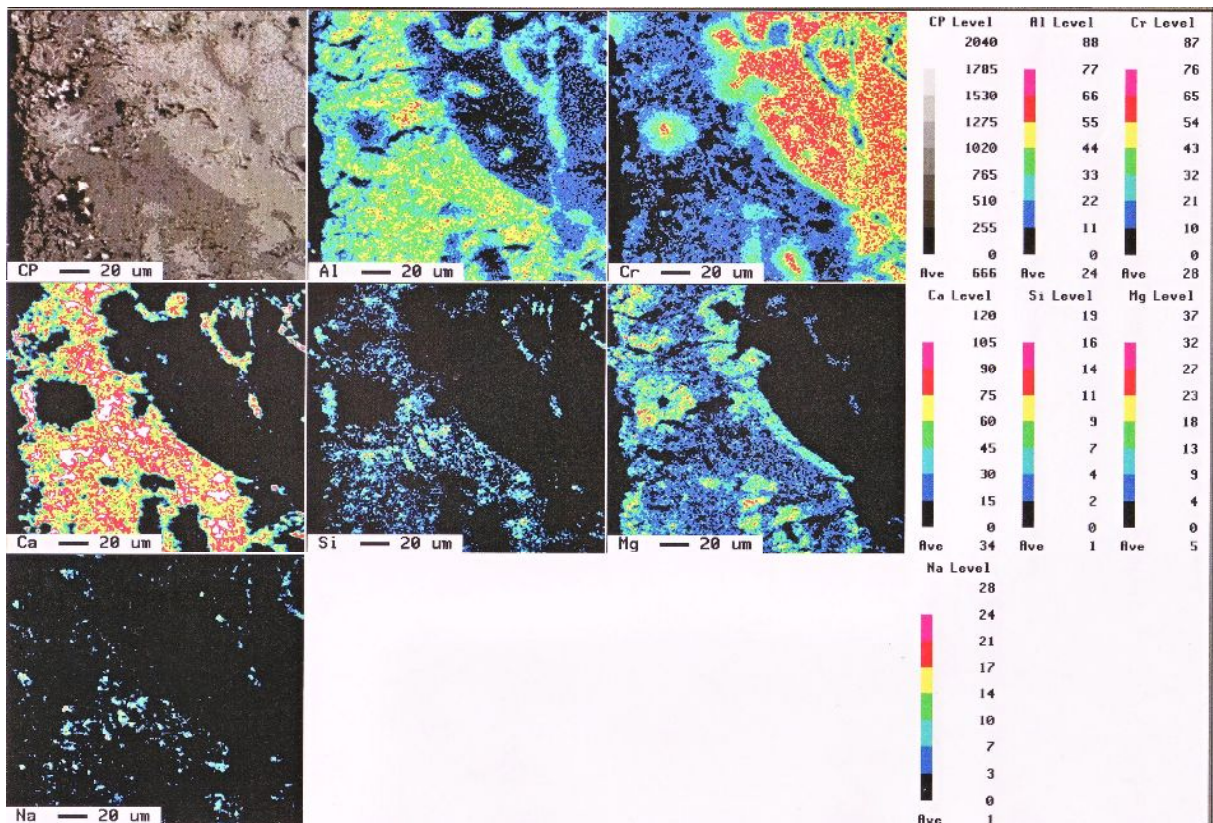


図 4-13 実炉使用後クロム系耐火物①の表層部断面の面分析像

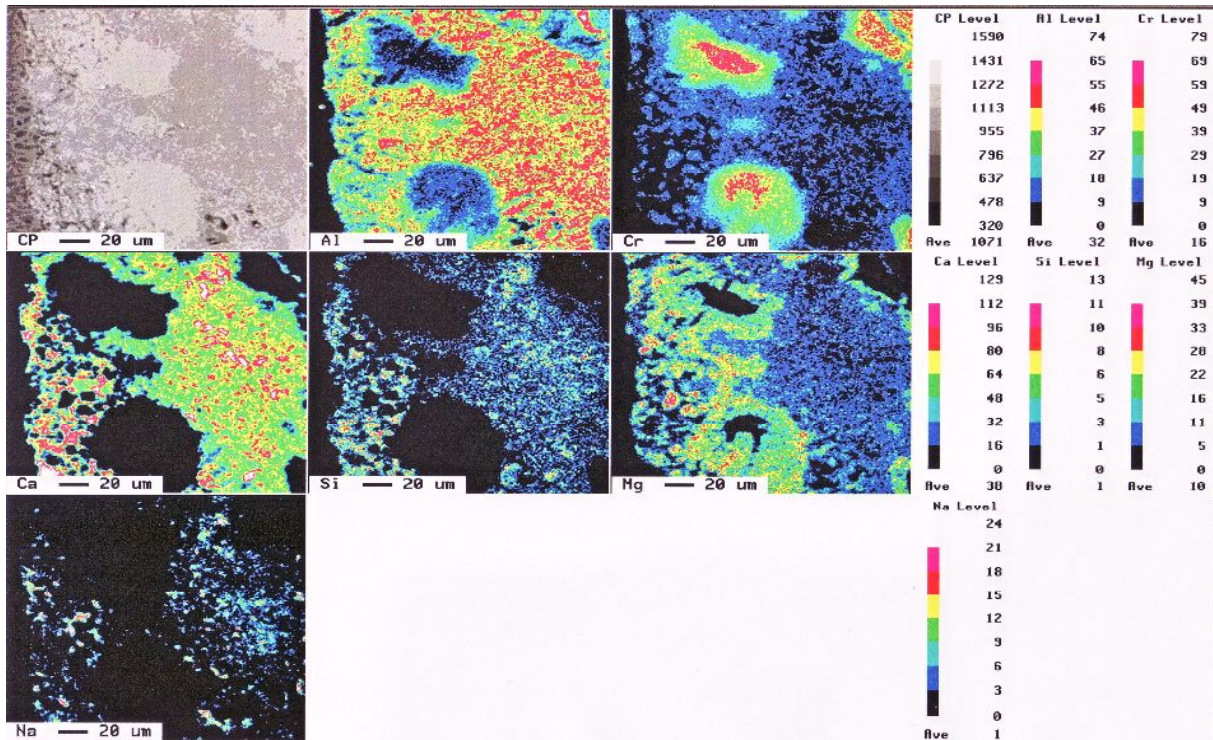


図 4-14 実炉使用後クロム系耐火物②の表層部断面の面分析像

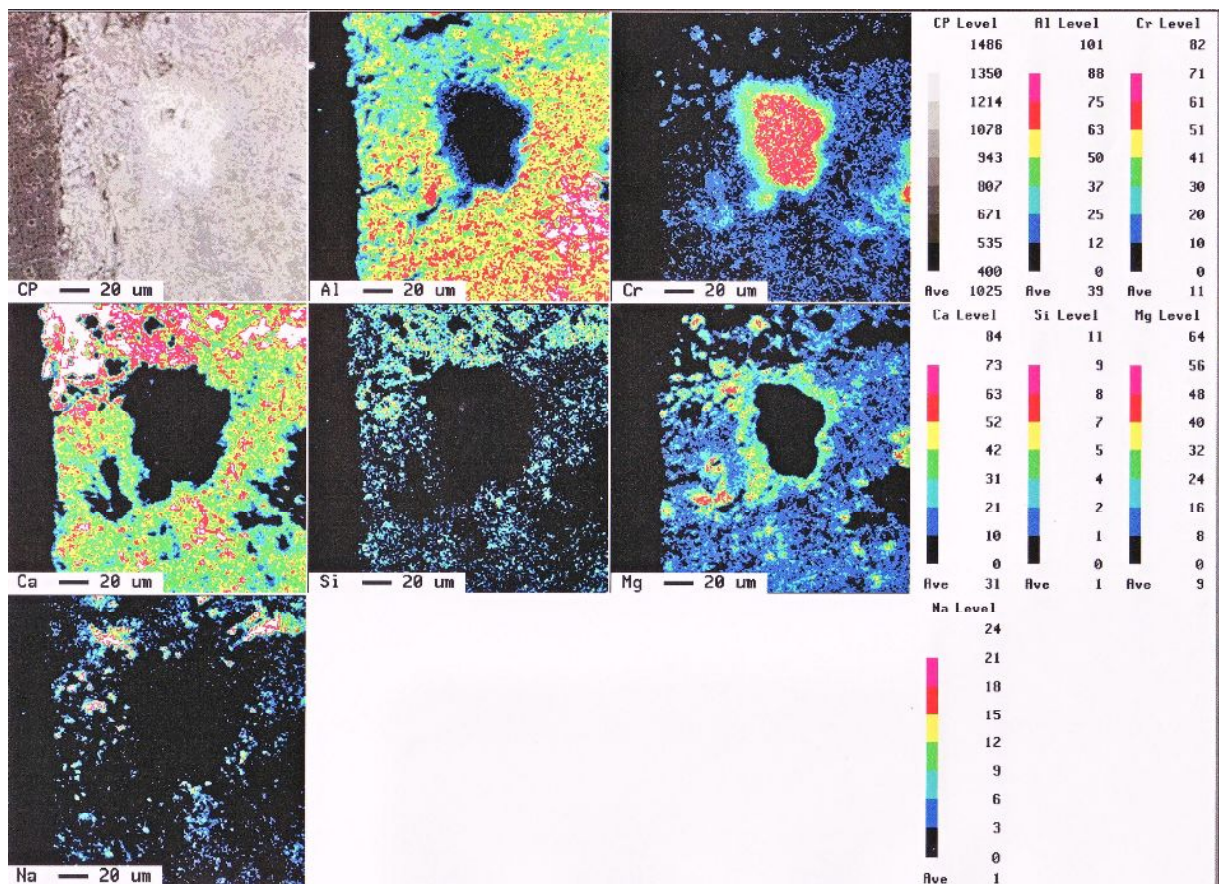


図 4-15 実炉使用後クロム系耐火物③の表層部断面の面分析像

これらの面分析像より、廃棄物熔融施設 A で使用されていたクロム系耐火物は、骨材に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が、マトリックスには主として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が使用されていることがわかる。これらのクロム系耐火物の損傷が約 3 年間の使用にも係わらず軽微であったのは、耐食性に優れる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を骨材に使用していたことが主な要因だと思われる。耐火物表面にスラグ成分である Ca、Si、Mg、Na が浸潤しているが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材自体には Al、Mg を除くこれらスラグ成分による浸潤はほとんど見られなかった。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材は、いずれの面分析像からも程度の差はあるがスラグ成分である  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  の浸潤を受けていることがわかる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は固溶体を作りやすいこと、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  は結合度が高く、スピネル酸化物である  $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  を作りやすいことがこの結果につながったと思われる。

耐火物における Cr(VI)化合物の生成に関して見ると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材内に Al が浸潤し、骨材周辺に Ca が存在していることが分かる。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主とし

たマトリックス中にも Cr と Ca が存在していることが分かる。このように Cr、Al、Ca が同時に共存している部分において、Ca 系 Cr(VI) 化合物  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している可能性が高い。

耐火物における Cr(VI) 化合物生成に関して、図 4-5、図 4-6 の Cr(VI) 含有量・溶出濃度では、耐火物①より耐火物②の方が生成量が少なかった。耐火物①の表面付近では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材中に Al のみが浸透し、その周辺に Ca が存在していた。しかし、耐火物②では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材中に Al と Mg が浸潤していることが分かる。これにより、Mg と他の成分が反応して遊離の Ca、Al 量を減少させることにより、骨材内に浸潤して Ca、Al と Cr との反応により生成する Cr(VI) 化合物量を減少させ、図 4-5、図 4-6 のような結果になったと考えられる。

また、図 4-5、図 4-6 の Cr(VI) 含有量・溶出濃度では、耐火物①、②より耐火物③の方が生成量が少なかった。耐火物③では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  骨材中に浸潤した Al 量が耐火物①、②より少量であることから、骨材周辺で生成する Ca 系 Cr(VI) 化合物量を減少させ、図 4-5、図 4-6 のような結果になったと考えられる。

#### 4-6 結語

本章では、実際の廃棄物溶融施設における Cr(VI) 化合物生成の実態調査として、溶融スラグ、使用後のクロム系耐火物を用いて、Cr(VI) 化合物生成・溶出の現状およびクロム系耐火物の損傷機構について考察した。得られた成果を以下に示す。

(1) クロム系耐火物の使用の有無に係わらず、溶融スラグ中には Cr(VI) 化合物は生成しがたく、Cr(VI) に関しては環境上大きな問題はないと考えられる。

(2) 使用後のクロム系耐火物中の Cr(VI) 含有量、Cr(VI) の溶出濃度はいずれも高く、扱いには十分な注意が必要であると思われる。特に溶出濃度は、環境庁告示第 13 号の判定基準を大幅に超えた。

(3) 使用後のクロム系耐火物中に生成した Cr(VI) 化合物は、 $\text{CaCrO}_4$  と  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  であることがわかった。 $\text{CaCrO}_4$  は加熱処理により低減できるが、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は加熱処理等により低減することは困難である。

(4)  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している場合、溶出の初期は  $\text{Cr(VI)}$  の溶出は見られないが、 $\text{Cr(VI)}$  の溶出が始まると長期間に渡り  $\text{Cr(VI)}$  の溶出が続く。したがって、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している実炉使用後のクロム系耐火物の処理には注意が必要であると思われる。

(5) XPS 分析の結果、クロム系耐火物における  $\text{Cr(VI)}$  化合物の多くは、耐火物のミクロンオーダーのごく表層で生成していることがわかった。

(6) クロム系耐火物を使用し、かつ、炉壁を水冷構造にすることは、耐火物の侵食をおさえるだけでなく、スラグ成分の耐火物への浸潤の抑制、それによる間接損傷の防止および  $\text{Cr(VI)}$  の生成抑制など稼働面・安全性に大きく貢献すると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 環境省、土壌含有量調査に係る測定方法を定める件、平成 15 年環境省告示第 19 号(2003)
- 2) 環境庁、土壌汚染に係る環境基準について、平成 3 年環境庁告示第 46 号(1991)
- 3) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2007 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2008)
- 4) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2008 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2009)
- 5) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2009 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2010)
- 6) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2010 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2011)
- 7) 山口明良、溶融炉用耐火物の現状、廃棄物学会誌、Vol.13 No.1、pp47-53(2002)
- 8) 山口明良、クロム系耐火物の有用性と問題点、耐火物、57[6]、pp316-320(2005)
- 9) 環境庁、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法、昭和 48 年環境庁告示第 13 号(1973)

- 10) 前田朋之、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火物の六価クロム析出の阻止および高耐食性クロムフリー耐火物の開発、セラミックス岡山、Vol.18、pp2-7(2010)
- 11) 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、クロム含有耐火物使用による6価クロム化合物生成に関わる気孔率の影響、第21回廃棄物資源循環学会研究発表会(2010)
- 12) 増子知樹、岩本聡浩、占部武生、灰溶融炉耐火物の侵食メカニズムに関する検討、東京都環境科学研究所年報(廃棄物研究室)、pp57-68(2000)
- 13) 占部武生、廃棄物処理における材料問題、廃棄物学会誌、Vol.18 No.5、pp292-303(2007)
- 14) 占部武生、増子知樹、灰溶融炉耐火物の損傷機構に関する検討(第2報)、東京都環境科学研究所年報(廃棄物研究室)、pp258-264(2001)
- 15) 小形正徳、野村修、灰溶融炉・ガス化溶融炉用耐火物の最近の動向、廃棄物学会誌、Vol.13 No.1、pp54-61(2002)
- 16) 山口明良、高温苛酷環境下使用高温材料の問題点と今後の動向、Journal of the Society of Inorganic Materials、Vol.8 No.292、pp185-190(2001)
- 17) Lee Y、Nassaralla C L、Minimization of Hexavalent Chromium in Magnesite-Chrome Refractory、Metall Mater Trans B、vol.28B No.5、pp855-859 (1997)
- 18) Lee Y、Nassaralla C L、Formation of Hexavalent Chromium by Reaction between Slag and Magnesite-Chrome Refractory、Proc Ironmak Conf vol.57、pp1793-1800 (1998)

## 第5章 高機能性耐火物の検索

### 5-1 概説

廃棄物溶融炉で使用される耐火物には、耐久性(耐食性・耐スラグ浸潤性など)はもちろん溶融スラグの資源化に支障を及ぼさないことや使用後の耐火物の安全性が求められる。高機能な耐火物は、これらを同時に問題なく満たすことが求められる。

クロム系耐火物は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の添加により他の耐火物に比べ耐食性が良いとされている<sup>1-10)</sup>。しかし、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の添加による効果は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 20%を超えると添加効果は減少し、特に塩基度が高いときほど、この事は顕著に現れると報告されている<sup>11)</sup>。また、クロム系耐火物は、使用により  $\text{Cr(VI)}$ 化合物が生成することが第2~4章で確認されている。これより、クロム系耐火物は耐久性の面では有効であるが、安全性の面では危険性が潜在していると考えられる<sup>12、13)</sup>。

クロムフリー耐火物は耐火物内に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が含まれていないため、使用後の  $\text{Cr(VI)}$ 化合物の存在を考える必要がない。そこで、クロム系耐火物に匹敵する耐久性を持ったクロムフリー耐火物の開発<sup>14-16)</sup>が望まれるわけであるが、クロム系耐火物の耐久性に匹敵するクロムフリー耐火物はまだ開発されていない。

本章では、クロム系・クロムフリー耐火物において、耐久性・安全性の両面を満たす高機能の耐火物を検索し、廃棄物を効率良く安全に処理出来る方法を考察する。

### 5-2 クロムフリー耐火物の検索

#### 5-2-1 電気炉加熱による回転侵食試験法

耐火物の耐食性は、材質やその配合比以外に骨材やマトリックス(基材)の種類や大きさ、気孔率などによっても大きく影響される。特にスラグ成分は耐火物中の気孔を通して浸潤してくるため、気孔率が耐食性を左右する大きな要因の一つとなっている。そこで、まず本項の目的である「耐食性の良いクロムフリー物質およびその配合比」、すなわち材質面などからの検索を行うために、気孔がほとんど存在しない緻密体を作成して実験を行った。

本研究では緻密体作成のために、放電プラズマ焼結法（Spark Plasma Sintering：以下 SPS という）を用いた。SPS は粉末を充填した圧粉体にパルス状大電流を投入して、放電プラズマにより発生した熱および圧力により焼結を行うシステムで、昇温・保持時間を含め数分～数十分程度の短時間で粉末充填体を緻密な焼結体にすることが可能である。今回用いた SPS 装置を図 5-1 に示す。また、本研究で用いた焼結体の作成条件および配合比を表 5-1 に示す。



図 5-1 放電プラズマ焼結装置

今回用いたクロムフリー焼結体は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  系、 $\text{CaZrO}_3$  系である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加することで  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を約 30%含むクロム系耐火物と同等な結果が得られる場合があると報告されている<sup>15)</sup>ため、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の添加効果を確認することを目的とした。しかし、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  は高価であるため、費用対効果を考慮すると少量添加しか望めないと思われる。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  系は、微量の添

加剤の使用やアルミナ含有率の調整により、コーティング付着性、耐侵食性、耐溶損性という MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独の欠点を改善・向上できると期待されている。CaZrO<sub>3</sub> 系は、CaO 成分の効果によるコーティング付着性、安定性、ZrO<sub>2</sub> 成分の効果による耐食性が期待できる材質であると考えられている。

これらクロムフリー焼結体と比較とするため、クロム系焼結体については 8 種類用意した。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は一般的に廃棄物溶融炉用耐火物として使用されている材料で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO はスラグが高塩基度の場合に優れた耐食性を発揮すると言われている。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> は TiO<sub>2</sub> に Cr(VI) 抑制効果があると考えられており<sup>17)</sup>、Cr(VI) 対策のクロム系耐火物として比較に用いることとした。

表 5-1 焼結体の作成条件および配合比（電気炉加熱侵食試験用）

試料	化学組成 (mass%)	焼結温度(°C)	圧力(Mpa)	相対密度(%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20:80	1300	30	96
	50:50			98.1
	80:20			100
	100:0			100
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	90:10	1300		98
	80:20			97.8
	75:25			98.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	75:25	1500		95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1300		98.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95:5			96.7
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	28:72	1500		97.6
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO	75:25	1300		98.6
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75:25			97.8
CaO-ZrO <sub>2</sub> (CaZrO <sub>3</sub> )	30:70	1300		95
CaZrO <sub>3</sub> -CaO	75:25	1400		96
CaZrO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	75:25			95.5

本研究での焼結体作成条件は、焼結温度 1300~1500°C、圧力 30MPa、焼結時間 10 分とした。SPS 作製試料を用いて、アルキメデス法<sup>18)</sup>により焼結体の相対密度を算出した。相対密度は全ての焼結体において 95%以上であり、

十分な緻密体が作製できた。

SPS により作成した焼結体を用いて電気炉加熱回転侵食試験（以下、電気炉加熱侵食試験という）を行った。電気炉加熱侵食試験装置は 3-5 で用いたものと同じ装置を用いた。試験は表 5-1 に示した焼結体全てで行った。得られた焼結体を高さ 40mm×横幅 10mm×厚さ 10mm になるように加工し、これを侵食試験片とした。また、侵食材には廃棄物熔融炉から排出されるスラグの成分<sup>19)</sup>に近い C/S=1.32(CaO : 42、SiO<sub>2</sub> : 32、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 26 / mass%)の合成スラグを用いた。試験温度は 1500°Cとし、大気雰囲気中で試験を行った。スラグは入れ替えを行わず、試験時間は 1 時間とした。投入スラグは 1 回当たり 1500g とした。

電気炉加熱侵食試験により得られた試験後の焼結体を用い、試験前後の焼結体の厚さから侵食量を求め、クロム系焼結体とクロムフリー焼結体の侵食量（耐食性）の比較を行った。試験前後の焼結体の厚さは顕微鏡観察により求めた。

スラグの浸潤は、直接的な損傷指標である耐火物侵食量とは異なるが、内部スポーリングを引き起こす要因などとなるため、耐火物の損傷機構を判断する上では侵食量と同等に重要な指標<sup>20)</sup>である。そこで、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）によるスラグ成分（通常は Ca）の複数の面分析像を合成することにより得られた広範囲な面分析像を用いてスラグ浸潤深さを求めた。分析試料の作製は以下の方法で行った。

分析試料を精密切断機で切断し、切断した試料の観察表面をセラミック用平面研削盤で研磨し、その後、観察表面をブランソン卓上超音波洗浄器で 10 分間洗浄したあと、定温乾燥機において 105°C、2 時間乾燥させた。スペシフィックス冷間埋込樹脂とスペシフィックス-20 硬化剤を 7 : 1 の重量比で混合し、3 分間攪拌、1 分間放置したスペシフィックス硬化樹脂により乾燥した試料を専用容器に埋込み、1 日ドラフト内で放置した。スペシフィックス硬化樹脂で埋設した試料の観察表面を研磨装置で研磨し、100 Å Au を蒸着したものを本項目の観察試料とした。上記の実験試料について、EPMA により前述の方法で各試料の最大浸潤深さを求めた。

また、試験後焼結体の表層部断面の微構造を観察するため、関連元素につい

て EPMA による面分析を行った。分析条件は加圧電圧 15kV、電流  $5 \times 10^{-8}$ A とした。

### 5-2-2 結果および考察

クロムフリー系焼結体の比較対象としたクロム系緻密焼結体の侵食量を図 5-2 に示す。ここに示したのは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の 4 種類の焼結体である。CA28 は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : 20%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 80% を意味し、以下同様に簡略化して示す。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  添加による効果は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 20% を超えると添加効果は減少するという報告があるが、本研究においては、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量に比例して耐食性が向上するという結果が得られた。

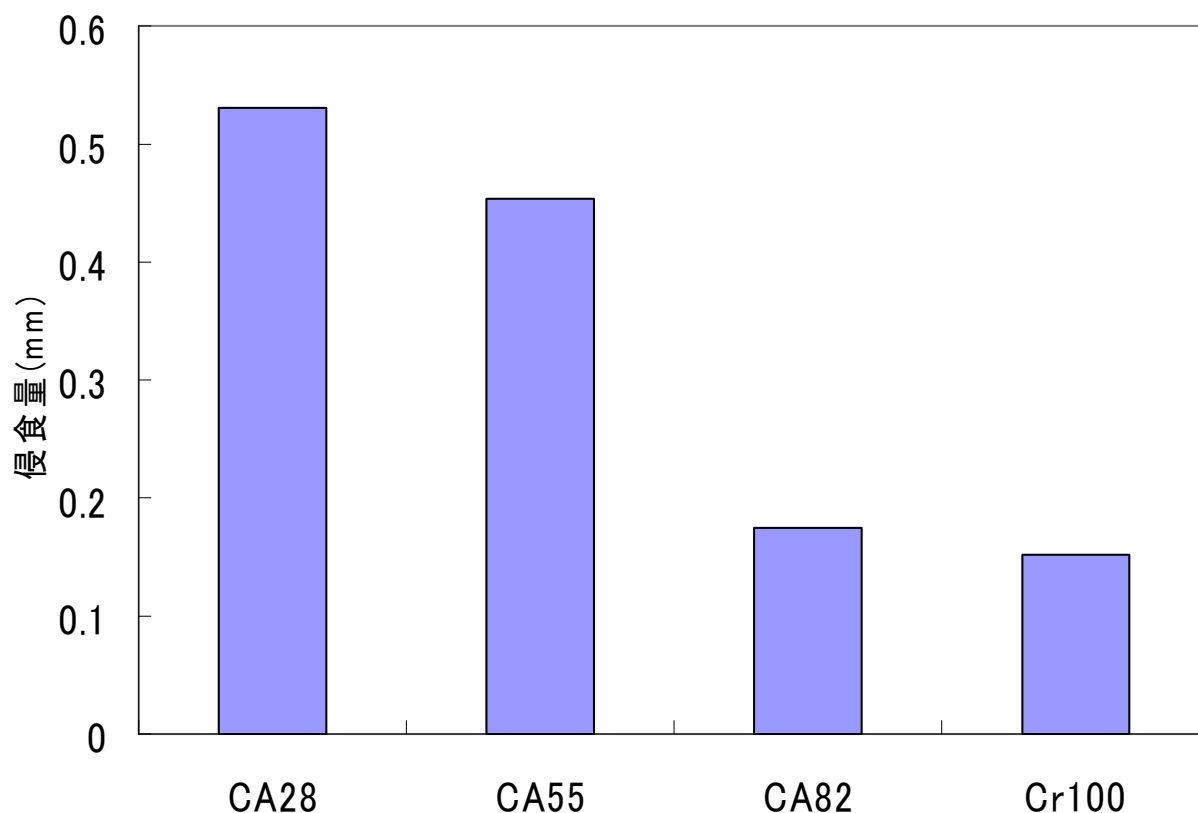


図 5-2 クロム系緻密焼結体の侵食量 (電気炉加熱侵食試験)

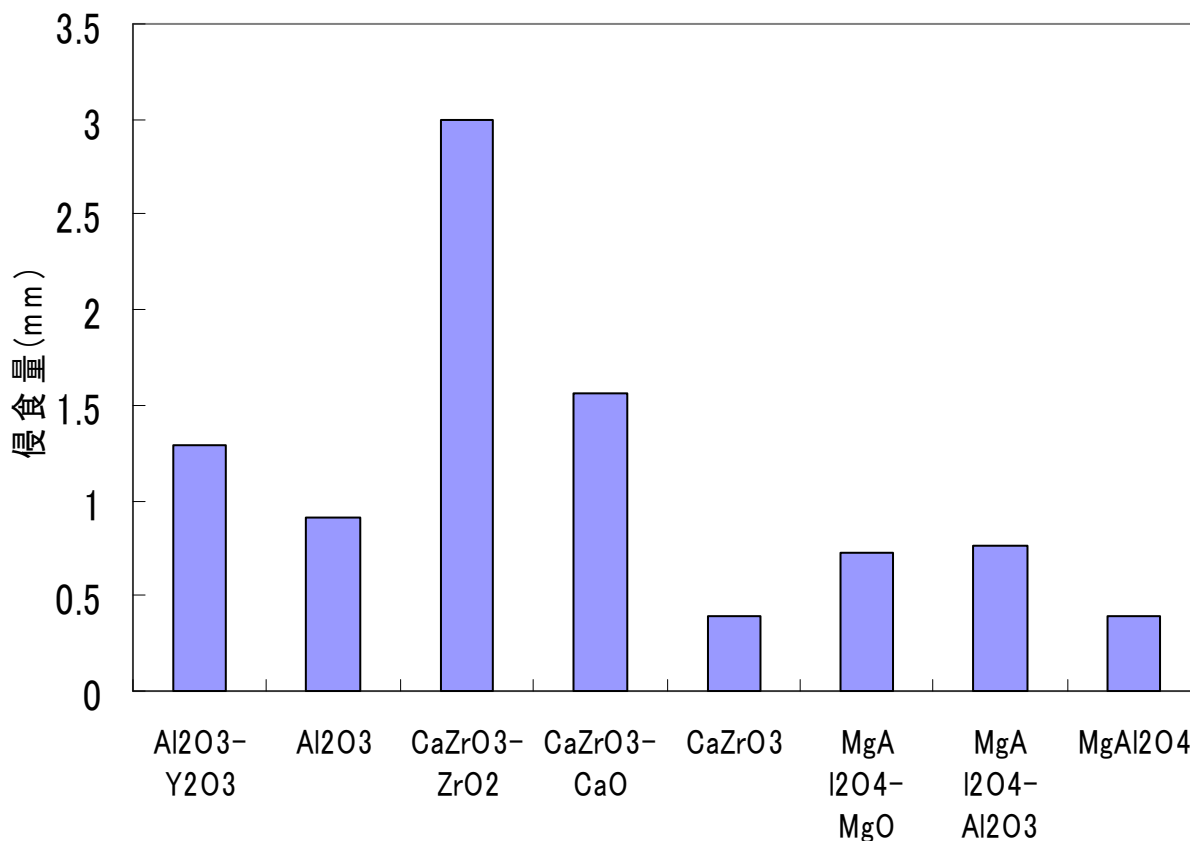


図 5-3 クロムフリー緻密焼結体の侵食量（電気炉加熱侵食試験）

次に、クロムフリー緻密焼結体の侵食量を図 5-3 に示す。これより、材質別に侵食量に大きな差が見られた。また、いずれの種類においても何も添加しない単体系において最も耐食性が良い結果が得られた。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系で耐食性を改善するとの報告がある Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加効果は見られなかった。しかし、侵食量の小さかった Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単体であっても、最も侵食量の大きかった CA28 の約 2 倍の侵食量を示しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は材質だけから考えると、クロムフリー耐火物としては不十分であると思われる。

CaZrO<sub>3</sub>系でも CaZrO<sub>3</sub> 単体が最も侵食量が小さく、次いで CaO 添加物、ZrO<sub>2</sub> 添加物の順であった。これは比重の大きい ZrO<sub>2</sub> が、試験片の回転で起こる遠心力の影響を受けるためと考えられる。CaZrO<sub>3</sub> 系において CaZrO<sub>3</sub> > CaZrO<sub>3</sub>-CaO > CaZrO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> の順に耐食性が向上した理由として、①CaO は侵食されやすいため CaZrO<sub>3</sub> > CaZrO<sub>3</sub>-CaO となる。②ZrO<sub>2</sub> は比重が大きい

ためスラグ中に吐き出される傾向があり、 $\text{CaZrO}_3 > \text{CaZrO}_3\text{-ZrO}_2$ となる。③  $\text{CaO}$  はスラグへ溶解しないが化合物( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ )を形成し、これにより  $\text{ZrO}_2$  の流出を阻止し  $\text{CaZrO}_3\text{-CaO} > \text{CaZrO}_3\text{-ZrO}_2$  となったことが考えられる。また、クロム系焼結体と比べると、最も耐食性の良かった  $\text{CaZrO}_3$  単体は CA55 以上の耐食性を示している事が分かる。これより、材質だけから考えると  $\text{CaZrO}_3$  単体はクロムフリー耐火物として期待出来る。

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  系でも  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  単体が最も侵食量が小さく、次いで  $\text{MgO}$  添加物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加物の順であった。 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は耐侵食性、耐溶損性が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含めた他の物質に比べ低く<sup>7)</sup>、これらの量が  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  単体に比べ多くなる事で影響を与えたと思われる。しかし、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  単体の侵食量は CA55 以上の耐食性を示しており、他の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  系も CA28 並みの耐食性を示した事から、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  系耐火物もクロムフリー耐火物として期待出来ると思われる。

図 5-3 は焼結体中に気孔率がほとんど存在しない緻密体のケースであるが、廃棄物熔融施設で耐火物を使用する場合、間接損傷などを考慮に入れ 15-20% 程度の気孔率が必要とされている。したがって、耐食性への気孔率の影響を調べる必要がある。そこで、図 5-3 で結果の良かった  $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  に関して、SPS により気孔率の異なる焼結体を作製し、上記の電気炉加熱侵食試験を行うことでクロムフリー焼結体の気孔率の影響を調べた。また、比較用として、気孔率を変えた Cr100 焼結体を作製して同様の試験を行い、クロムフリー焼結体との比較を行った。

図 5-4 に見掛気孔率と侵食深さの関係を示す。これより、Cr100 焼結体はクロムフリー焼結体と比較して侵食深さが小さく、気孔率によらず一定の結果が得られた。この理由として、① $\text{Cr}_2\text{O}_3$  はスラグへの溶解度が非常に小さく<sup>21)</sup>、今回の侵食試験では侵食時間が 1 時間と短すぎて差が出なかった。②スラグへの溶解量が飽和に達し、差が出なかったなどが考えられる。しかし、この侵食試験では、焼結体の侵食部分に対して多量のスラグを用いていることから、①と②が影響を与えているとは考え難い。よって、クロム系試料の場合、見掛気孔率に対し侵食深さはほとんど変化しないと考えてよいと思われる。

これに対し、緻密体でクロム系試料並みの耐食性を示した  $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  では、見掛気孔率の増加に伴い、侵食深さが増加する結果が得られ

た。特に見掛気孔率が 15・20%において侵食深さが急激に増大する結果が得られた。

以上の事から、クロム系耐火物の耐食性に匹敵するクロムフリー耐火物の開発には、気孔率の影響を受けにくい耐食性材の開発が必要と考えられる。

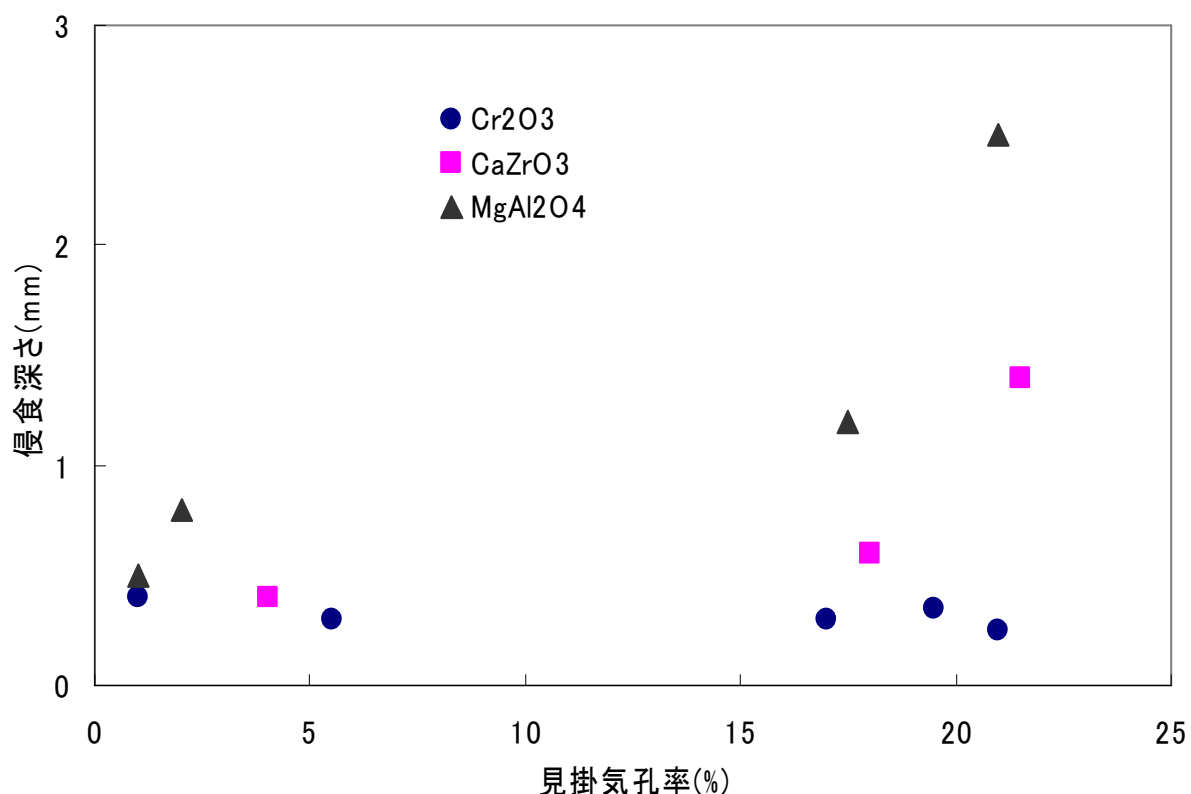


図 5-4 見掛気孔率と侵食深さの関係（電気炉加熱侵食試験）

次に、スラグ浸潤深さについて考える。まず、比較対象となるクロム系緻密焼結体のスラグ浸潤深さを図 5-5 に示す。ここに示したのは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系の 4 種類の焼結体である。今回は試験時間が短く、浸潤深さも非常に小さいため、結果にバラつきがあるものの、全体的に見ると  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多くなるにつれスラグ浸潤深さも小さくなっていると言えよう。スラグの浸潤は耐火物の気孔を通して起こるが、緻密焼結体にはほとんど気孔が存在しないため、スラグ成分と焼結体の化学反応のみで浸潤が起こると思われる。実際の耐火物であれば  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多くなるにつれ気孔率が大きくなり、スラグ浸潤深さも深くなる傾向がある<sup>22)</sup>。しかし、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は少量の反応でスラグの粘性を高めるため、気孔が存在しなければ含有量が多くなるほどスラグ浸潤深さは小

さくになると思われ、図 5-5 よりその傾向を見ることが出来る。

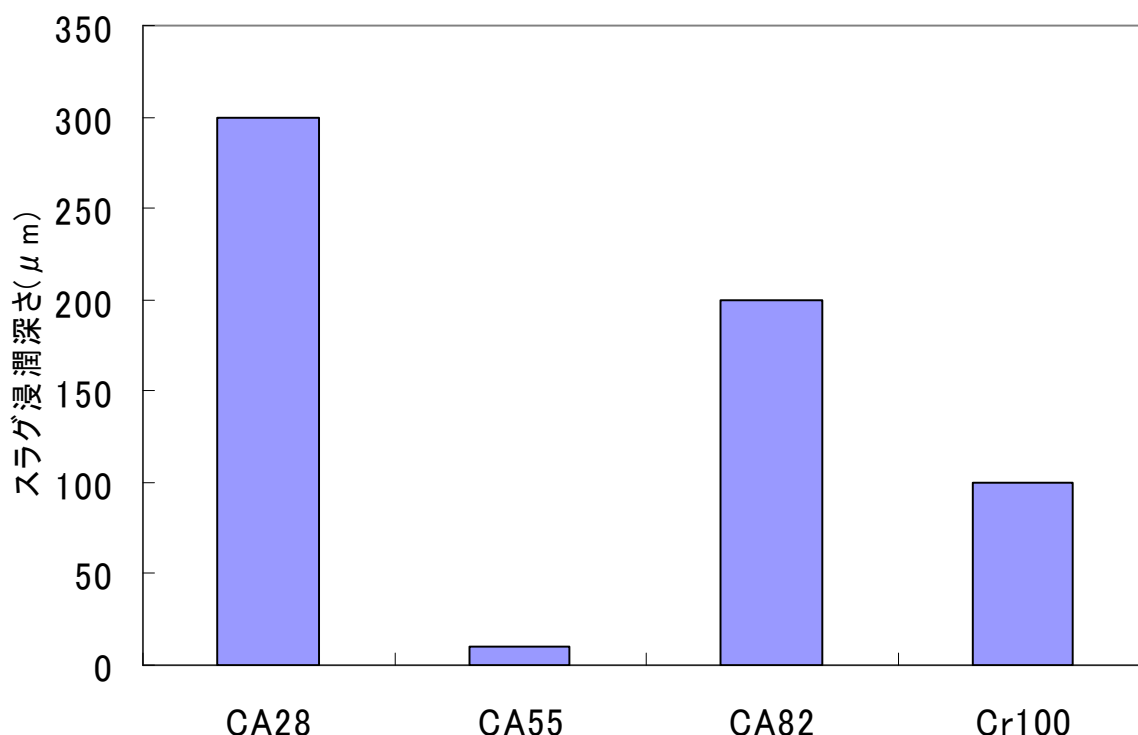


図 5-5 クロム系緻密焼結体のスラグ浸潤深さ（電気炉加熱侵食試験）

次に、クロムフリー緻密焼結体のスラグ浸潤深さを図 5-6 に示す。これより侵食量と同様に、材質間に大きな差が見られた。また、いずれの材質においても、何も添加しない単体系においてスラグ浸潤深さが小さいという結果が得られた。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 系では $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単体の方が $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加物よりもスラグ浸潤深さが小さく、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加効果は見られなかった。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単体のスラグ浸潤深さは、約  $200\ \mu\text{m}$  と CA82 並みの値を示した。この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単体の耐浸潤性より、クロムフリー耐火物として期待出来る。

$\text{CaZrO}_3$ 系でも  $\text{CaZrO}_3$  単体が最もスラグ浸潤深さが小さく、 $\text{CaO}$  添加物と  $\text{ZrO}_2$  添加物は同程度であった。しかし、スラグ浸潤深さの小さかった  $\text{CaZrO}_3$  単体であっても約  $600\ \mu\text{m}$  であり、クロム系焼結体の約 2 倍以上の値を示した。耐食性に関して優れた  $\text{CaZrO}_3$  単体も、耐浸潤性ではクロム系焼結体に劣る結果となり、クロムフリー耐火物として期待するにはこの面の改善が必要と思われる。

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系でも MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単体が最もスラグ浸潤深さが小さく、次いで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加物、MgO 添加物の順であった。この中でも MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単体は約 200 μm であり、CA82 並みの値を示した。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単体は CA55 以上の耐食性を示したことから、化学反応の点のみで考えると、今回用いた中では MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単体がクロム系耐火物に匹敵するクロムフリー耐火物として最も期待できる。

しかし、先ほどの耐食性と同様、今回の結果は緻密体での結果であり、実用における見掛気孔率が 15-20%の状態では、耐スラグ浸潤性も低下すると考えられる。特にスラグ浸潤に関しては、気孔率が高いほど浸潤深さが大きくなると考えられ、耐食性と同様に気孔率に対する耐スラグ浸潤性の向上が必要と考えられる。

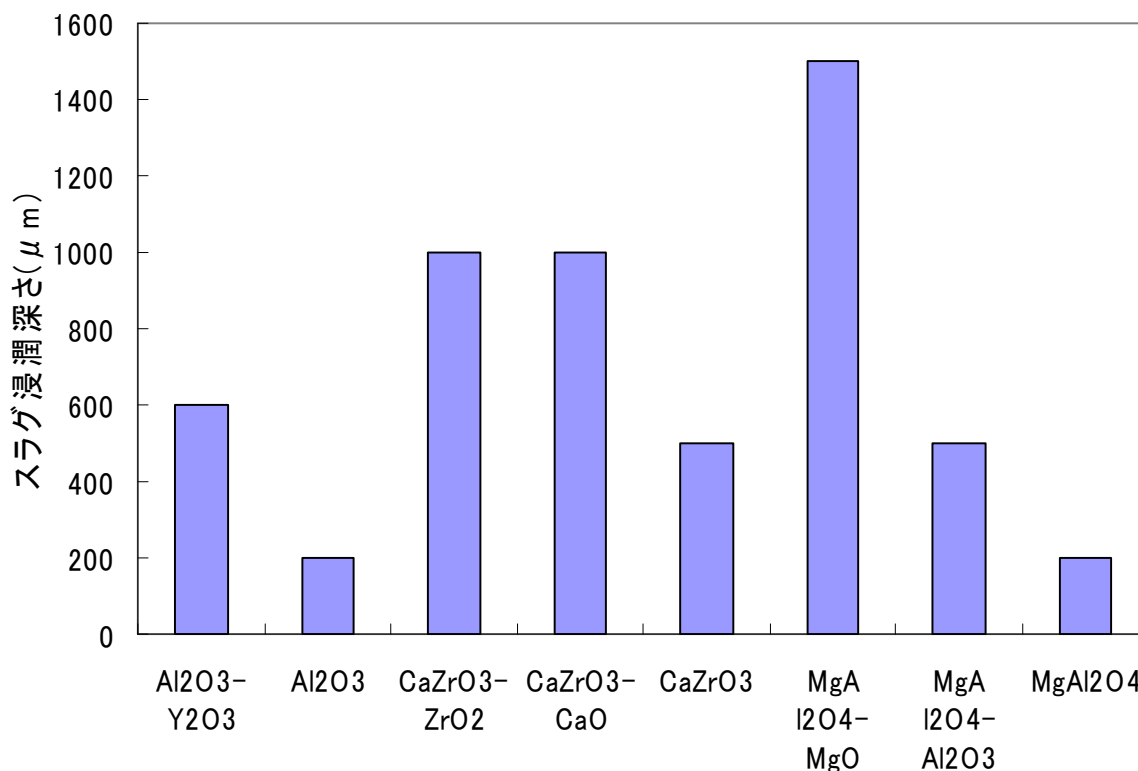


図 5-6 クロムフリー緻密焼結体のスラグ浸潤深さ（電気炉加熱侵食試験）

本研究で用いた表 5-1 に示す緻密焼結体の電気炉加熱侵食試験後の EPMA による微構造の観察結果を以下に示す。

#### (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系緻密焼結体

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-7 に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95%

—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-8 に示す。

図 5-7 より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100%の焼結体は、スラグ成分 Ca、Si により強く侵食を受けていることが分かる。クロム系耐火物(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系)では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が少なく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が多いほど耐火物侵食量は大きく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材の損傷も激しかった(図 5-2 参照)。緻密な焼結体による化学反応だけによる侵食試験によっても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単独の焼結体はスラグ成分により微構造的にも激しい侵食を受けた。また、図 5-3 に示したように侵食量も大きいことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は気孔の有無に関わらずスラグ成分に対する耐食性は低いと思われる。

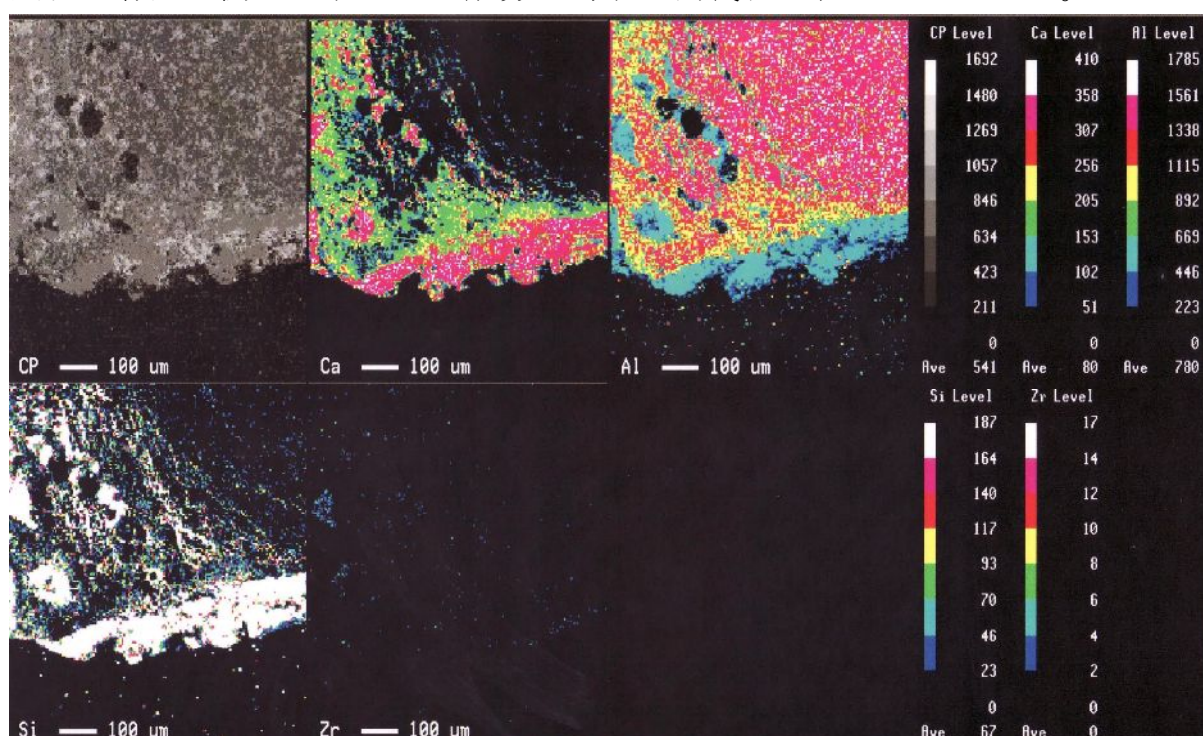


図 5-7 電気炉加熱侵食試験後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100%緻密焼結体の表層部断面の面分析像

図 5-8 は耐食性の改善に効果があるとの報告があった Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した焼結体による試験後の微構造である。図 5-7 と同様に、スラグ成分により強く侵食を受けていることが分かる。また、図 5-3 に示した侵食量も Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単体よりも大きいことから、期待された耐食性の改善は見られなかった。

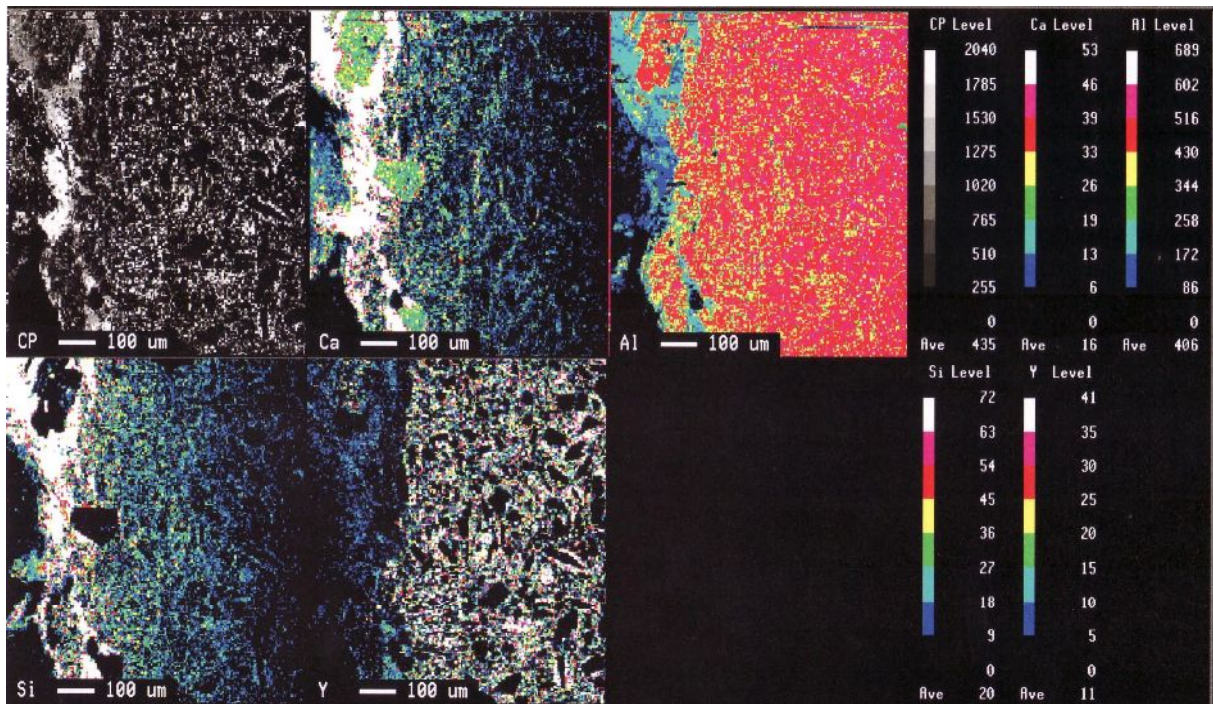


図 5-8 電気炉加熱侵食試験後の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95% -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5%緻密焼結体の表層部断面の面分析像

## (2) $\text{CaZrO}_3$ 系緻密焼結体

$\text{CaZrO}_3$  100%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-9 に、 $\text{CaZrO}_3$  75% -  $\text{CaO}$  25%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-10 に、 $\text{CaZrO}_3$  75% -  $\text{ZrO}_2$  25%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-11 に示す。

図 5-9 より、 $\text{CaZrO}_3$  100%の焼結体は、スラグ成分の浸潤を受けてはいるものの、侵食に関しては比較的小さいことが分かる。これは、図 5-3 に示したように、 $\text{CaZrO}_3$  100%の焼結体は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50%の焼結体以上の耐食性を示していることと一致しており、 $\text{CaZrO}_3$  単体はクロムフリー耐火物として期待出来ると思われる。

しかし、図 5-10、図 5-11 に示すように、 $\text{CaZrO}_3$  単体に  $\text{CaO}$  や  $\text{ZrO}_2$  を添加すると、その微構造はかなり変化した。まず、図 5-10 より、 $\text{CaZrO}_3$  75% -  $\text{CaO}$  25%の焼結体は、スラグ成分の侵食を強く受けている。 $\text{CaO}$  は主要なスラグ成分でもあるため、 $\text{CaO}$  含有量が多くなったことにより、 $\text{CaZrO}_3$  単体に比べスラグ成分による侵食を受けやすくなったと思われる。次に、図 5-11 より、 $\text{CaZrO}_3$  75% -  $\text{ZrO}_2$  25%の焼結体も、図 5-10 と同様にスラグ成分によ

る侵食を強く受けている。また、この  $ZrO_2$  に富む焼結体の特徴として、焼結体表層部に  $500\mu m$  程度の厚い変質層がみられ、表層に  $ZrO_2$  の濃縮層が、その下層に  $ZrO_2$  の欠乏層がみられたことである。また、スラグ中には薄く剥離した  $ZrO_2$  が多数みられた。

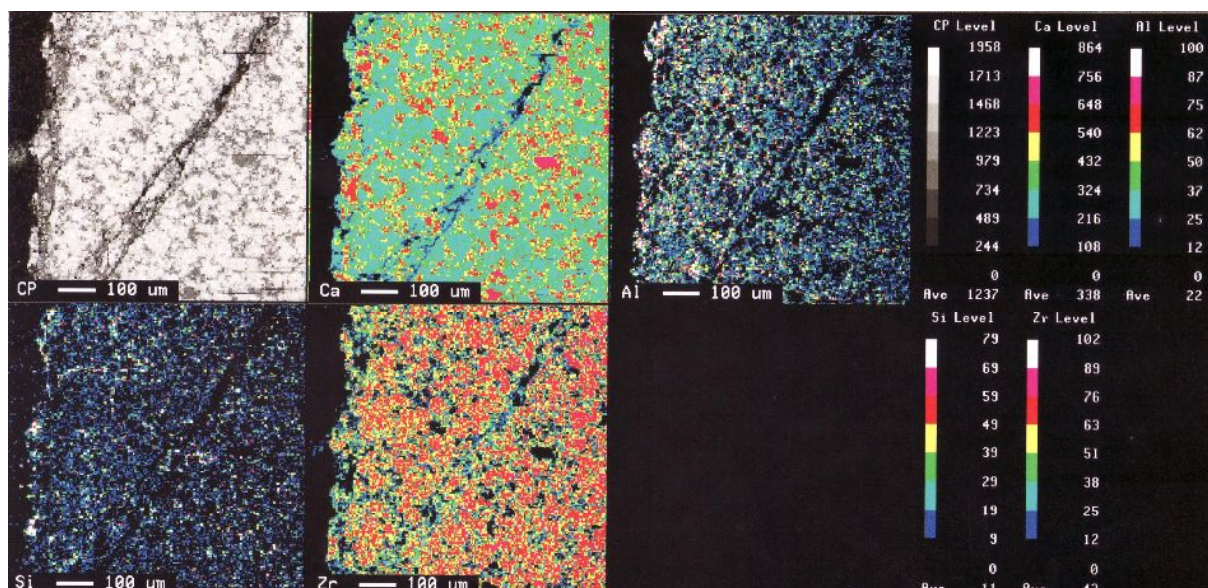


図 5-9 電気炉加熱侵食試験後の  $CaZrO_3$  100%緻密焼結体の表層部断面の面分析像

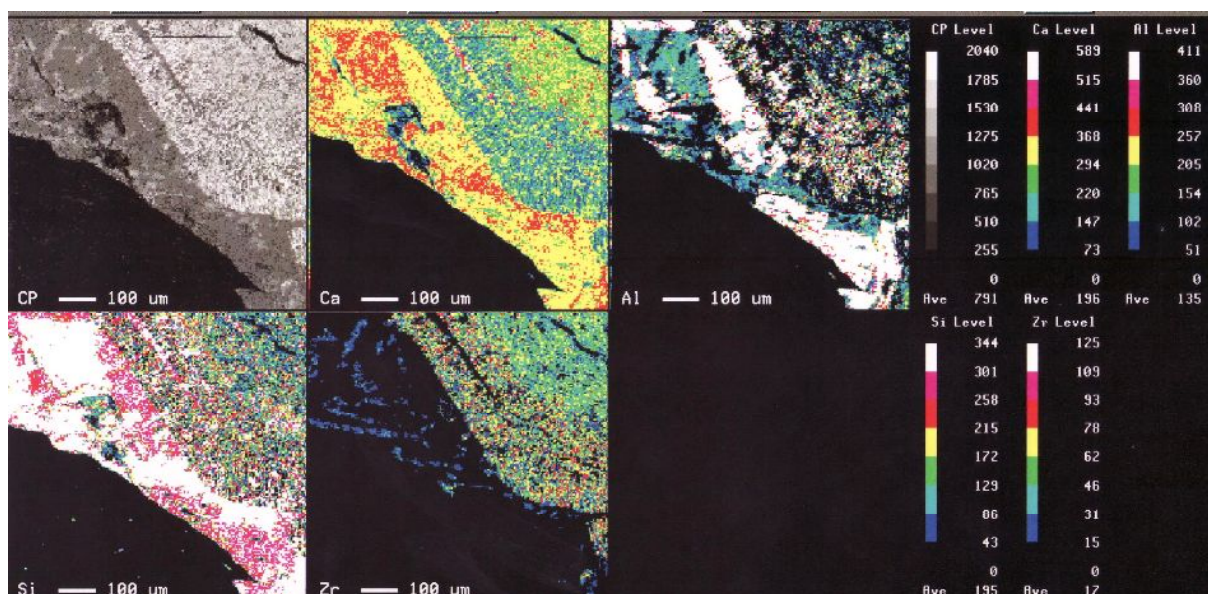


図 5-10 電気炉加熱侵食試験後の  $CaZrO_3$  75% -  $CaO$  25%緻密焼結体の表層部断面の面分析像

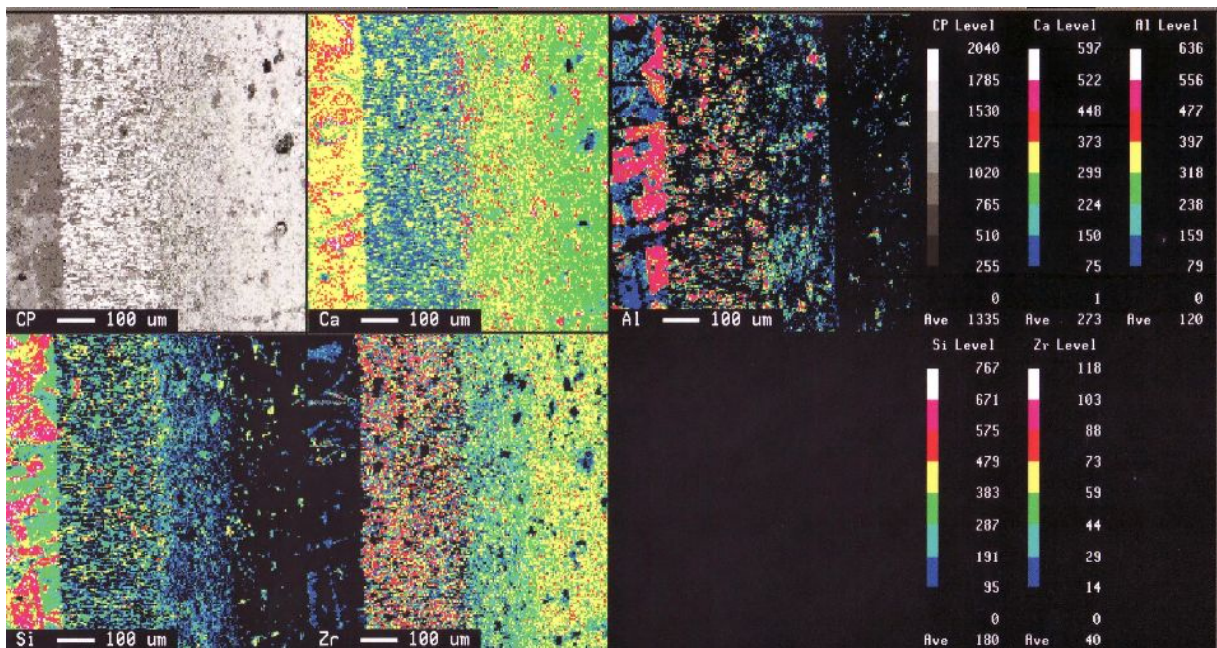


図 5-11 電気炉加熱侵食試験後の  $\text{CaZrO}_3$  75% -  $\text{ZrO}_2$  25%緻密焼結体の表層部断面の面分析像

### (3) $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 系緻密焼結体

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  100%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-12 に、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  75% -  $\text{MgO}$  25%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-13 に、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  75% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25%焼結体の試験後の表層部断面の面分析像を図 5-14 に示す。

図 5-12～図 5-14 を見ると、いずれの焼結体においても、スラグ成分の侵食および浸潤が小さいことが分かる。これは、図 5-3 より  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  系が単体では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50%の焼結体以上の耐食性を示し、その他でも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  80%の焼結体並みの耐食性を示したことと一致しており、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  系耐火物は、クロムフリー耐火物として期待出来ると思われる。しかし、図 5-12 の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  単体の場合、粒界と思われる所にスラグの侵入がかなりみられた。この現象には充分注意する必要がある。

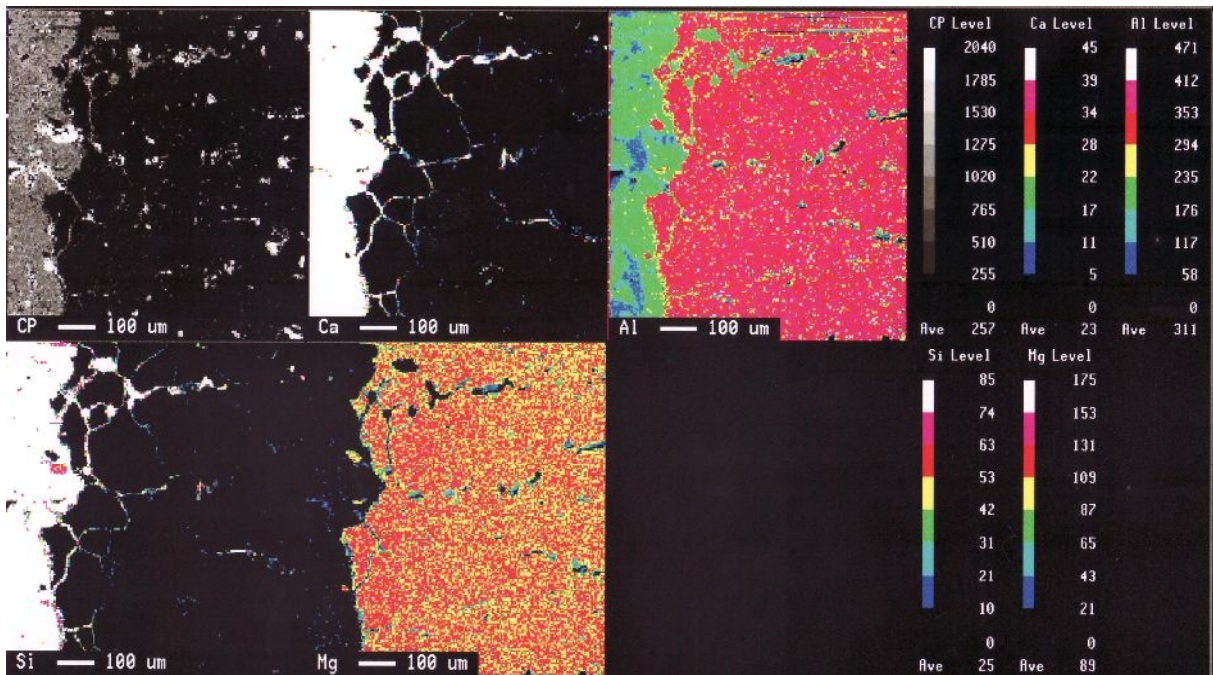


図 5-12 電気炉加熱侵食試験後の  $MgAl_2O_4$  100%焼結体の表層部断面の面分析像

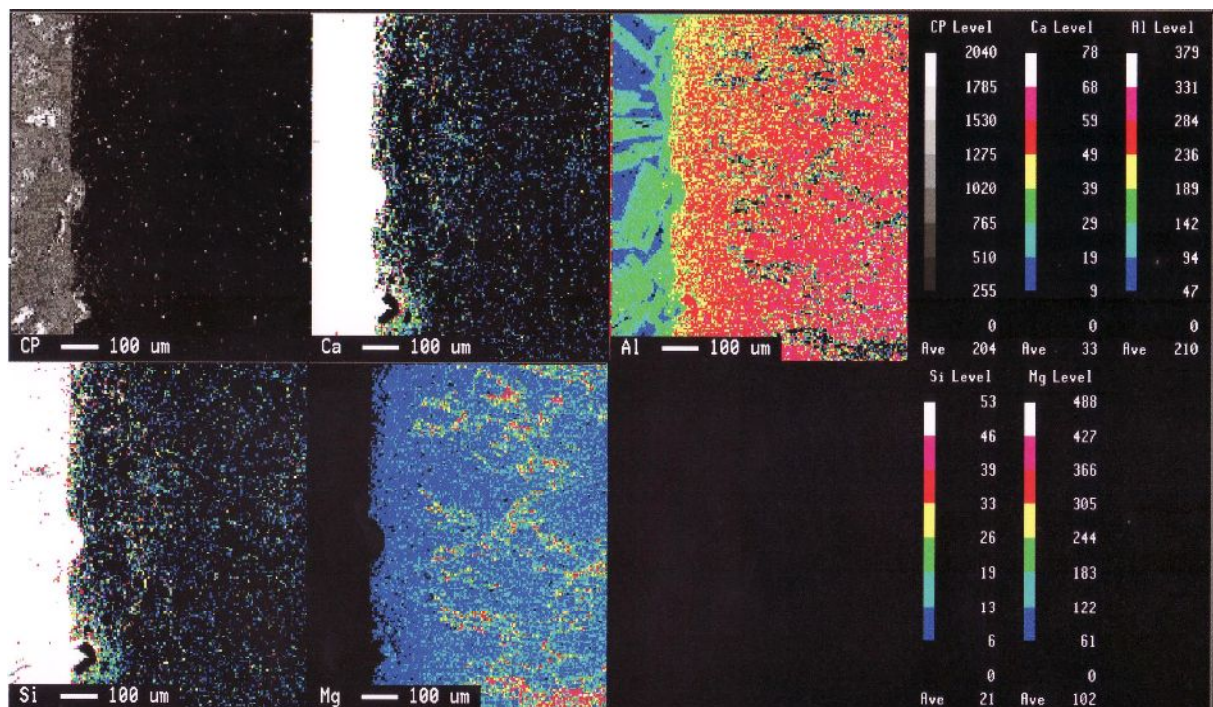


図 5-13 電気炉加熱侵食試験後の  $MgAl_2O_4$  75% -  $MgO$  25%焼結体の表層部断面の面分析像

### 5-3 クロム系耐火物の耐久性

#### 5-3-1 バーナー加熱侵食試験法および電気炉加熱侵食試験法

2-1 のバーナー加熱侵食試験より得られた試験後の耐火物を用い、試験前後の耐火物の厚さを比較する事で、耐火物の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量と試験条件の違いによる侵食率の比較を行った。試験用耐火物の厚さは、両端、中心の 3 点を測定し、その平均値を算出して求めた。

また、3-5 の電気炉加熱侵食試験より得られた試験後のクロム系焼結体を用い、試験後の焼結体の最大侵食深さを EPMA で求める事でクロム系焼結体の耐食性を評価した。

2-1 のルツボ試験より得られた試験後耐火物について、耐火物の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量とスラグの浸潤深さとの関係を調べた。分析試料は 5-2-1 と同様の方法で作製し、EPMA により耐火物表層部断面の面分析を行うとともに、前述の方法で各試料の最大浸潤深さを求めた。

2-1 のバーナー加熱侵食試験及びルツボ試験より得られた試験後耐火物、3-5 の電気炉加熱侵食試験で得られたクロム系焼結体を前述の方法で観察試料とし、EPMA によりクロム系の微構造観察を行った。面分析の条件は、クロムフリー系と同じとした。

#### 5-3-2 結果および考察

2-1 のバーナー加熱侵食試験前後の耐火物厚さから算出した侵食率 ( $C/S=1.2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 12% の耐火物の侵食量を 100 として算出) を図 5-15 に示す。これより、いずれのスラグ塩基度であっても、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の増加とともに耐火物侵食量が減少している。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 81% の場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 12% の時と比べて侵食量は約 1/5 になっている。このことより、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は耐火物の耐食性の向上に大きく寄与することが分かった。宮路ら<sup>11)</sup> は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の耐火物への含有量が 20% を超えると、添加効果は減少するとし、とくに塩基度が高いとき程、この事は顕著に現れると報告している。しかし、今回は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の増加に伴い耐火物侵食量が減少するという結果が得られた。熔融炉における使用環境は、温度や灰質が変動するため複雑であるが、そのような使用環境におけるクロム系耐火物の損傷機構の解明が求められる。

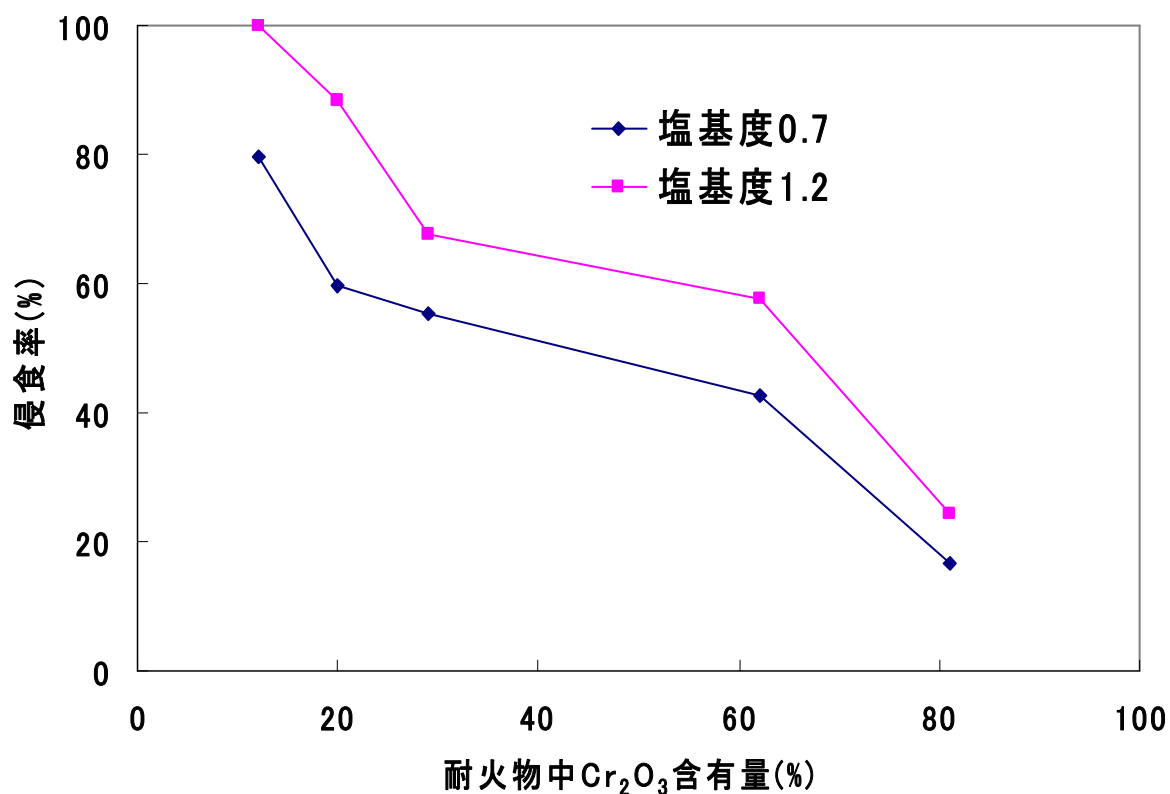


図 5-15 クロム系耐火物の相対侵食率（バーナー加熱侵食試験）

3-5 の電気炉加熱侵食試験より得られた試験後のクロム系焼結体を用い、EPMA により算出した最大侵食深さを図 5-16 に示す。これより、図 5-15 と同様、焼結体の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い、最大侵食深さが低下していることが分かる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 100% の場合、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 20% の時と比べて、侵食深さは約 1/5 以下になっている。図 5-15 と同様に、こちらも単純系での結果であるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は耐火物の耐食性の向上に大きく寄与することが分かった。また、気孔率による影響がほとんど見られないことから、図 5-4 と同様に、クロム系の場合、見掛気孔率の侵食深さへの影響はほとんどないと考えられる。

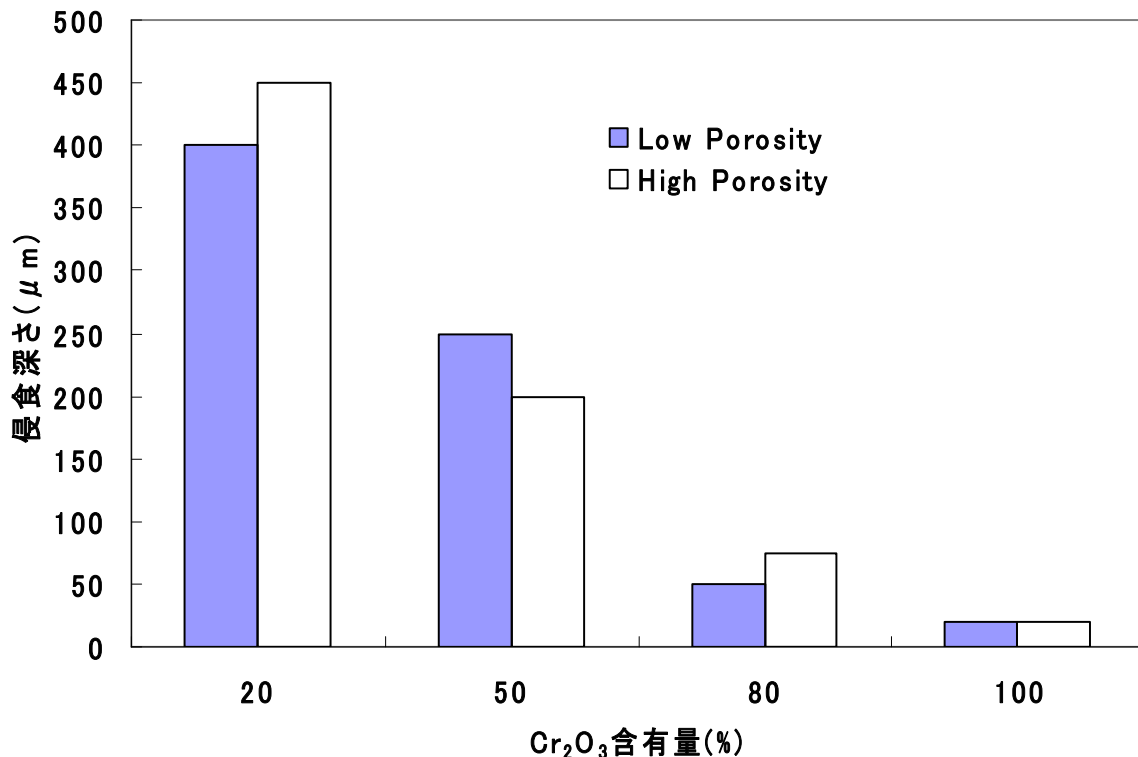


図 5-16 クロム系焼結体の侵食深さ（電気炉加熱侵食試験）

スラグの浸潤は、直接的な損傷指標である耐火物侵食量とは異なるが、スラグ成分の浸潤による内部スポーリングを引き起こす要因などとなるため、耐火物の損傷機構を判断する上では侵食量と同等に重要な指標である。

2-1 のバーナー加熱侵食試験後の耐火物へのスラグ成分の浸潤深さを測定した結果を図 5-17 に示す。今回、EPMA によるスラグ浸潤深さの測定には、スラグ中に多く含まれている Ca を用いた。

図 5-17 より、耐火物中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い、スラグ浸潤深さも大きくなっている事が分かる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 81%の耐火物でスラグ浸潤深さが減少しているのは、耐火物の気孔率が影響していると思われる。スラグ成分の耐火物への浸潤は、耐火物中に存在する気孔を通じて起こることから、耐火物中の気孔率とスラグ浸潤深さの関係についても把握する必要がある。以下にそれらの関係について調査した。

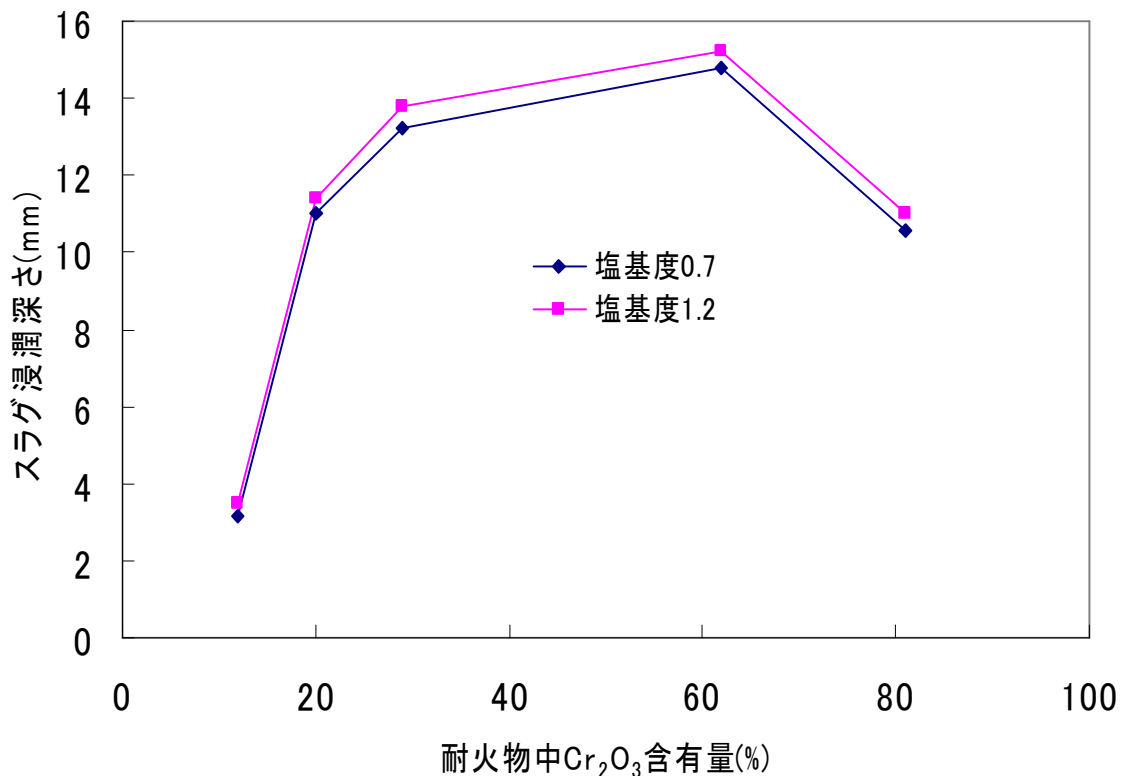


図 5-17 スラグ浸潤深さ（バーナー加熱侵食試験）

図 5-18 に気孔率とスラグ浸潤深さの関係を示す。これより、耐火物中の気孔率が大きくなるにつれ、スラグ成分（Ca）の浸潤深さが大きくなっていることが分かる。気孔率 17%付近で、スラグ浸潤深さが大きく低下しているのは、試験に用いたクロム系耐火物がキャストブルではなくアルミナクロムれんがであることが関係していると思われる。キャストブルは不定形耐火物であるが、れんがは定形耐火物であり、成形法が大きく異なっている。

アルミナクロムれんがは、焼結アルミナを骨材や微粉とし、マトリックス（基材）に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉を添加、焼成することにより製造される。マトリックス微粉部はクロムリッチとなり、スラグに対する耐浸潤性の改善に寄与する。

キャストブル耐火物は、少量の水と混合したあと流し込み、吹付け、こて塗りなど、施工方法にあわせた様々な形態があり、その適用範囲が広く、生産量は全耐火物生産量の 50%を越えている。従来、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は粉末の形で添加されていたが、キャストブルとして Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加量には限界があった。しかし、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉を予め焼成して作成した焼結クロミアが使用されるようになり、キ

キャストブルの  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量を大幅に増加させることが可能になった。しかし、空気雰囲気下でクロム粉体を加熱した場合、蒸発-凝縮機構が生じ、緻密な焼結クロミアを作ることが出来ない。そのため、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が高いほど気孔率を小さくしにくく、そのためスラグの浸潤が激しい傾向にある<sup>22)</sup>。

このような成形法の違いにより、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 12%、気孔率 17%のアルミナクロムレンがではスラグ浸潤深さが大きく減少し、その他のアルミナクロムキャストブルでは気孔率にほぼ比例して、スラグ浸潤深さが大きくなったと考えられる。

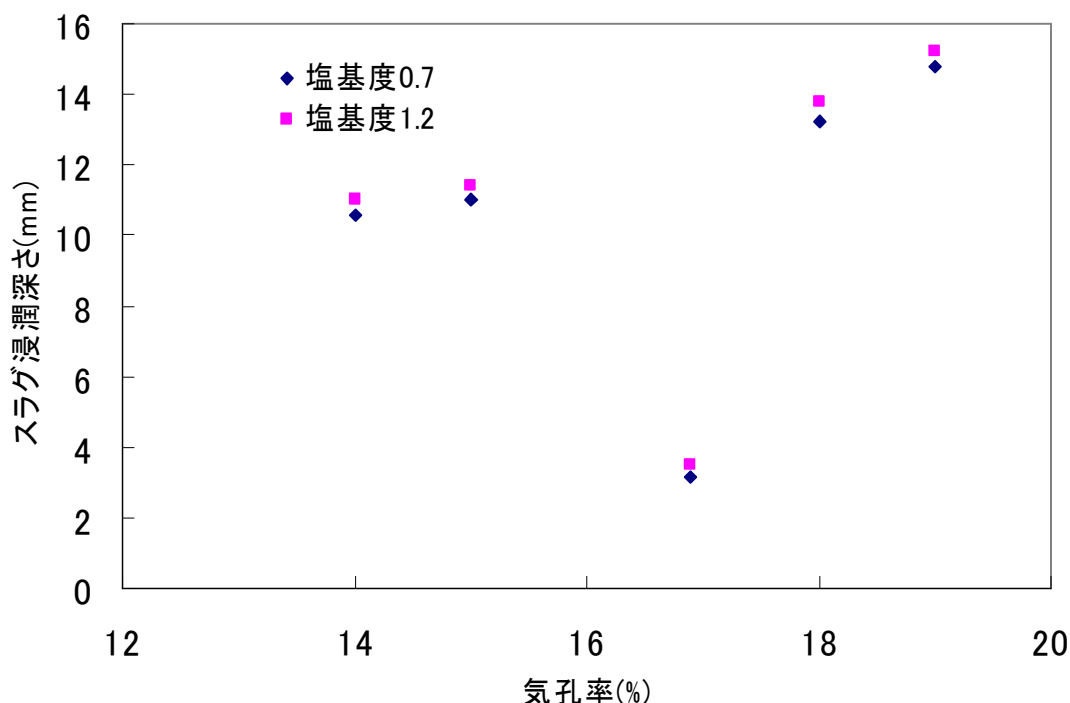


図 5-18 気孔率とスラグ浸潤深さの関係 (バーナー加熱侵食試験)

表 3-5 に示すクロム系焼結体の電気炉加熱侵食試験後の試料について、EPMAにより微構造の観察を行った。その結果を以下に示す。

(1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系焼結体 (気孔率 : LP)

電気炉加熱侵食試験後の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  80%焼結体の表層部断面の面分析像を図 5-19 に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  50%焼結体の表層部断面の面分析像を図 5-20 に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  100%焼結体の表層部断面の面分析像を図 5-21 に示す。

図 5-19 より、電気炉加熱侵食試験後の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 20%の焼結体は、Ca、

Si のスラグ主要成分によりかなり侵食を受けていることが分かる。しかし、同程度の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量である実用耐火物の図 4-10 の面分析像と比較すると、明らかに図 5-19 の方が侵食程度が小さい。この違いは、実際の耐火物に見られる気孔などの影響によると思われる。

また、図 5-20、図 5-21 に示すように、焼結体中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多くなるにつれ、スラグ成分による侵食が小さくなっていることが分かる。特に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 100%の焼結体に関しては、ほとんど侵食を受けておらず、図 5-2 に示したように焼結体(耐火物)への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の添加が耐食性の向上に寄与する結果が得られた。

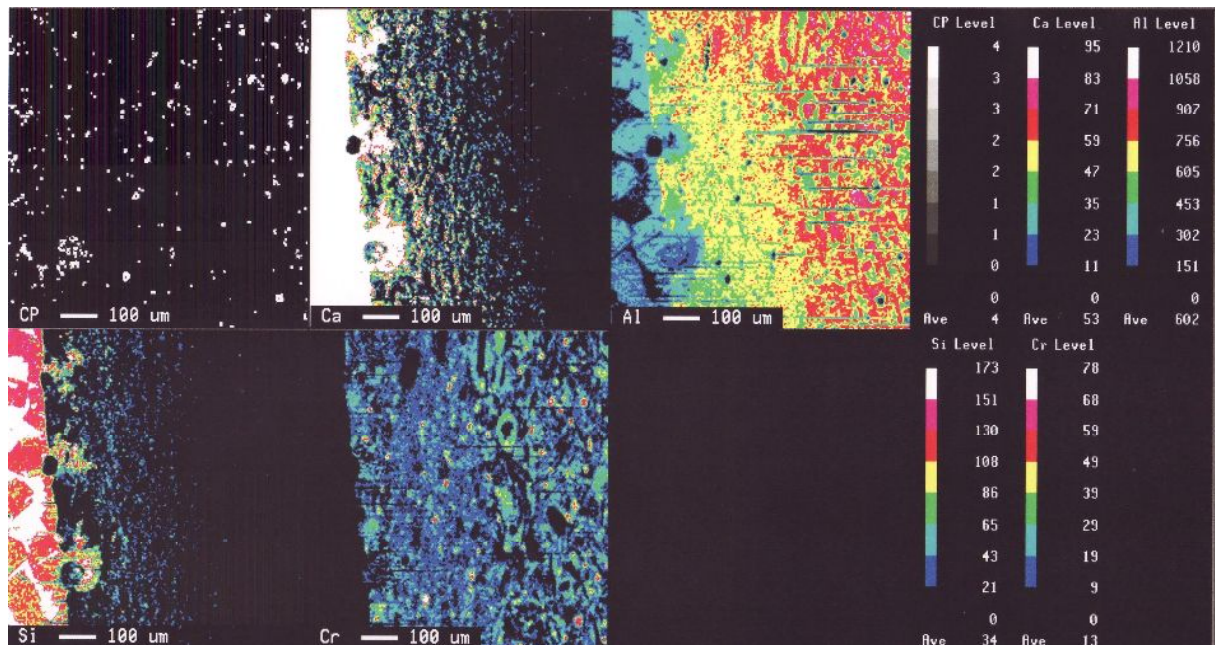


図 5-19  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  80%焼結体の電気炉加熱侵食試験後表層部断面の面分析像(気孔率:4%)

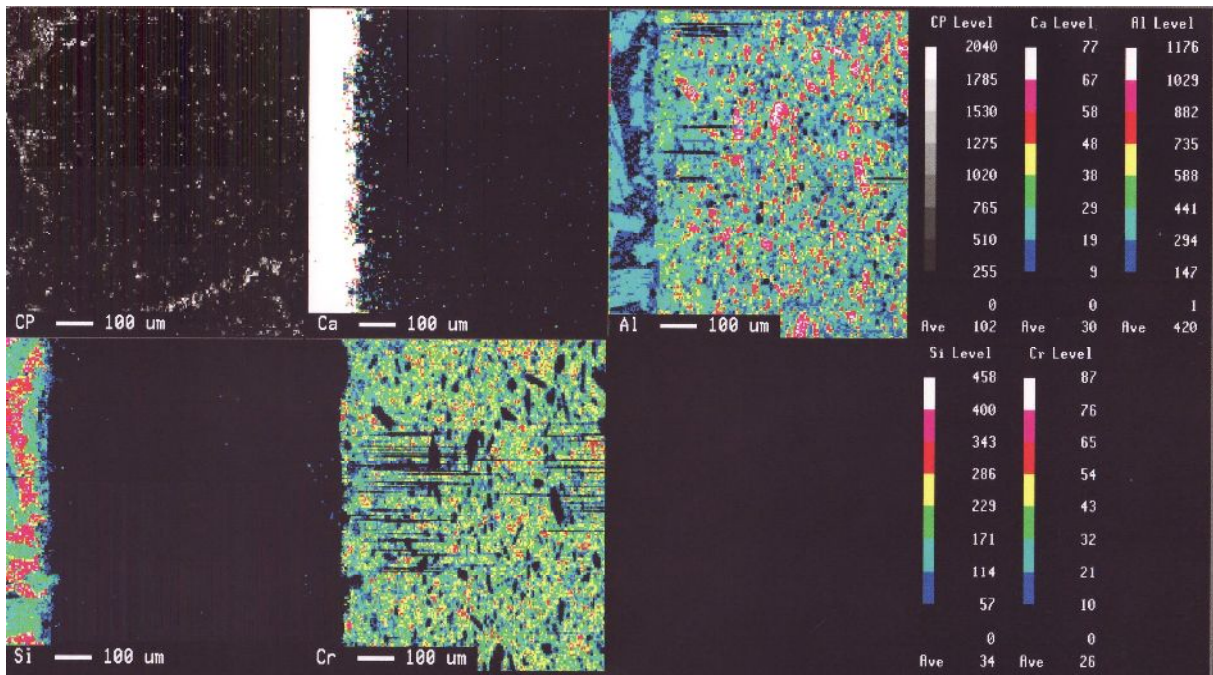


図 5-20  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  50%焼結体の電気炉加熱侵食試験後表層部断面の面分析像(気孔率：2%)

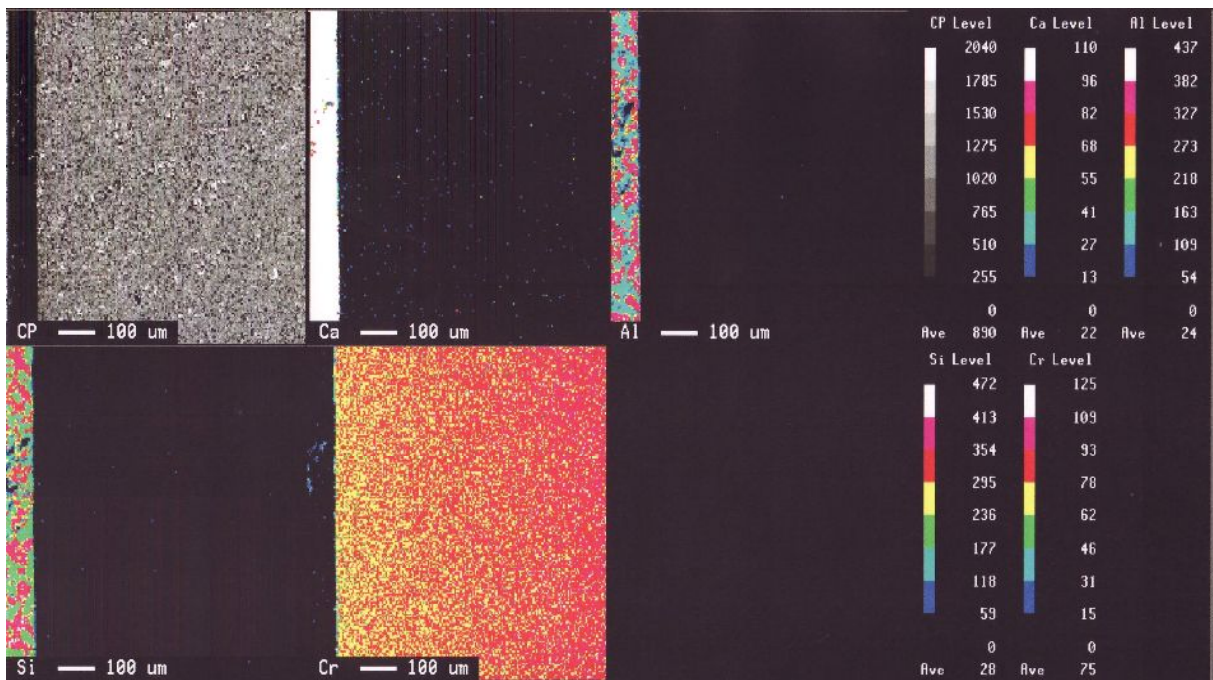


図 5-21  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  100%焼結体の電気炉加熱侵食試験後表層部断面の面分析像(気孔率：0%)

(2)  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系焼結体 (気孔率 : HP)

電気炉加熱侵食試験後の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  80%焼結体の表層部断面の面分析像を図 5-22 に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  50%焼結体の表層部断面の面分析像を図 5-23 に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  100%焼結体の表層部断面の面分析像を図 5-24 に示す。

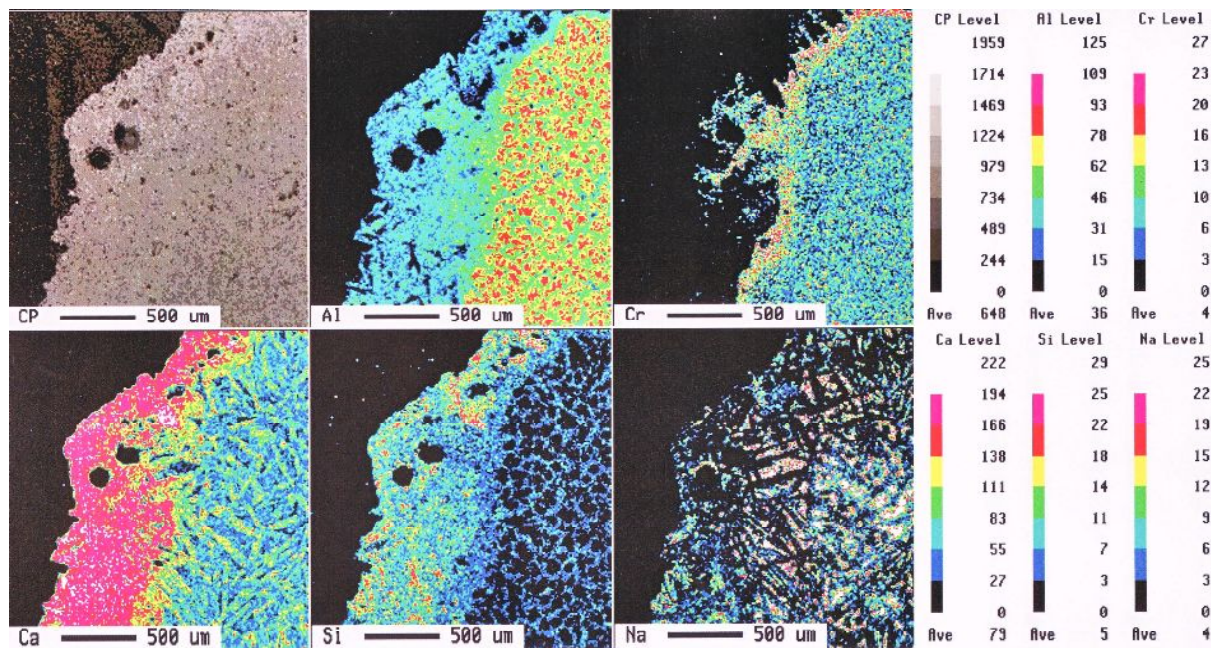


図 5-22  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  80%焼結体の電気炉加熱侵食試験後表層部断面の面分析像(気孔率 : 16%)

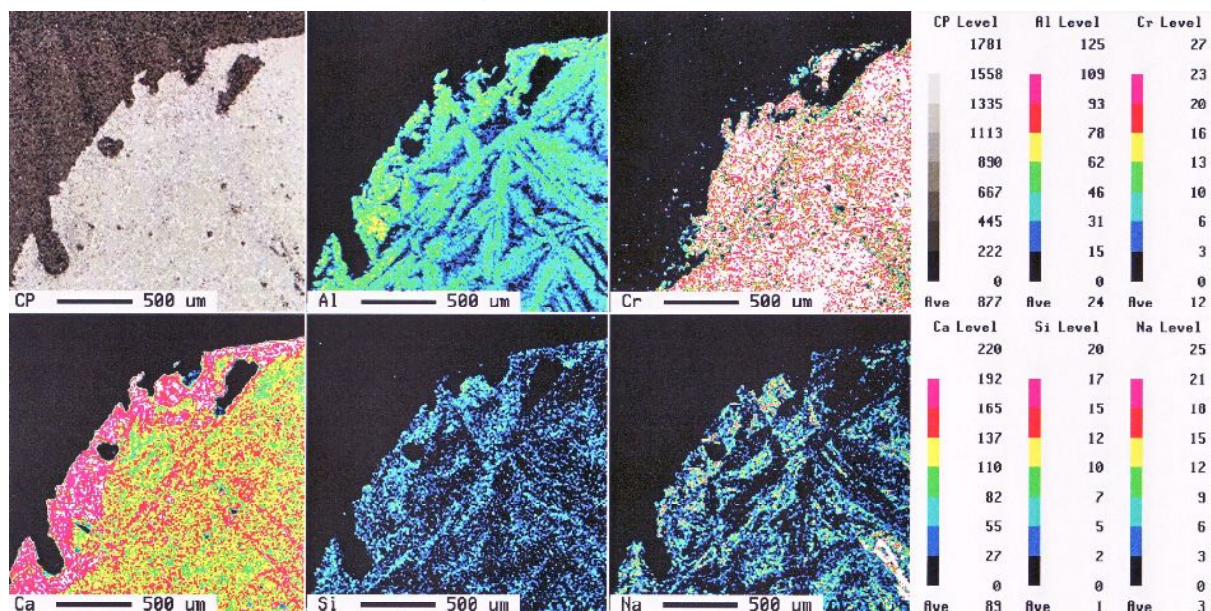


図 5-23  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  50%焼結体の電気炉加熱侵食試験後表層部の面分析像(気孔率 : 18%)

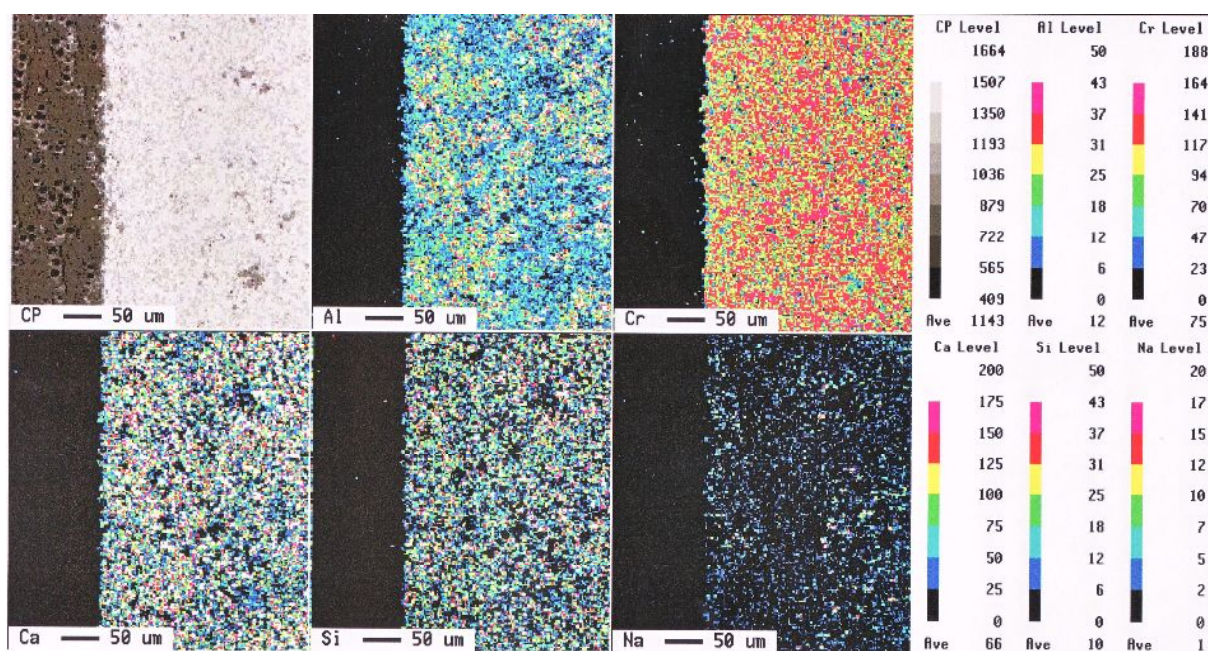


図 5-24  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  100%焼結体の電気炉加熱侵食試験後表層部断面の面分析像(気孔率：21%)

図 5-22 より、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 20%の気孔率の大きい焼結体は、気孔率の小さい図 5-19 と同様、Ca、Si のスラグ主要成分により同程度の侵食を受けていることが分かる。これより、クロム系耐火物の場合、気孔率が耐食性に与える影響は小さいと考えられる。クロムフリー耐火物では、図 5-4 から分かるように、気孔率が耐食性に与える影響は大きかった。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は他の物質と比べスラグへの溶解度が非常に小さく、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が溶解したスラグの粘性は高くなるとされている。クロム系耐火物で気孔率の耐食性に与える影響が小さいのは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のこのような性質によるためであり、耐食性に対しては気孔率の影響(反応面積)よりもスラグとの反応(溶損量)が重要であると考えられる。クロム系焼結体においては、図 5-16 に示すように侵食深さは気孔率の影響をほとんど受けなかったが、これも上記の理由によると考えられる。また、図 5-23、図 5-24 からわかるように、焼結体中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多くなるにつれ、スラグ成分による侵食が小さくなっている。なお、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が 100%の焼結体に関しては、ほとんど侵食を受けておらず、気孔が存在する状態においても焼結体(耐火物)への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の添加が耐食性の向上に寄与する結果が示された。

また、図 5-22～図 5-24 をみると、焼結体中にスラグ成分が浸潤した様子が伺える。気孔率の小さい図 5-19～図 5-21 では、焼結体内にスラグ成分がほと

んど浸潤していない。しかし、第 3 章における焼結体の Cr(VI)含有量・溶出濃度(図 3-25 参照)では、気孔率による差はほとんど見られなかった。これより、クロム系試料における Cr(VI)化合物の生成は、スラグ成分の浸潤による試料内での生成より、試料表面におけるスラグ成分と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応による生成の方が影響していると考えられる。しかし、図 3-25 における Cr(VI)含有量は、溶媒へ溶解した Cr(VI)量から算出した値であるため、真の Cr(VI)含有量ではない。また、3-4 よりクロム系試料内に生成する Ca 系 Cr(VI)化合物は他の Cr(VI)化合物より水への溶解性が低いことが確認されている。さらに、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> が生成している場合、1 度の溶出試験では Cr(VI)の値が過小評価される可能性が考えられる。実際に気孔率が高い場合において、スラグ成分はクロム系試料内に多量に浸潤しているため(図 5-22～図 5-24 参照)、試料内で生成している Cr(VI)量は気孔率による差が出ることで予想される。

以上の事から、気孔率の違いによる Cr(VI)含有量・溶出濃度の差が見られなかったのは、Ca 系 Cr(VI)化合物の生成による影響が大きかったためと思われる。しかし、溶出操作を繰り返せば試料内に生成している Cr(VI)化合物が徐々に溶出し気孔率による Cr(VI)化合物生成量に差が見られる可能性がある。

そこで、3-5 において作製した電気炉加熱侵食試験後のクロム系焼結体(気孔率 LP、HP)を用いて、環境庁告示第 46 号溶出試験を繰り返し行った際の Cr(VI)溶出挙動を調査した。試験に用いた試料量は 10g、溶媒量(蒸留水)は 100ml とした。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 100%における試験後クロム系焼結体を用いた結果を図 5-25 に示す。これより、1 回目の溶出試験における Cr(VI)溶出濃度に差はみられないが、2 回目以降の溶出試験における Cr(VI)溶出濃度には徐々に差が生じていることが分かる。

1 回目の溶出試験における Cr(VI)溶出は、試料表面近くに生成している Cr(VI)化合物(主に CaCrO<sub>4</sub>)が溶脱することによると考えられる。そのため、気孔率による差は見られなかった。しかし、2 回目以降の Cr(VI)溶出は、主に試料内部に生成している Cr(VI)化合物が溶出することによると考えられる。気孔率 LP、HP の面分析像を見ると、気孔率 LP の試料では試料内部にスラグ成分がほとんど浸潤していないため、試料内部で Cr(VI)化合物が生成している可能性は非常に低いと考えられる。しかし、気孔率 HP の試料では試料内

部にスラグ成分が多量に浸潤しているため、試料内部で Cr(VI)化合物が生成している可能性が高い。2回目以降の溶出試験における Cr(VI)溶出量の差は、このような原因によると考えられる。第3章において、クロム系耐火物における Cr(VI)化合物の生成に与える気孔率の影響は少ないと述べたが、これは短期的な Cr(VI)挙動における場合であると考えられる。気孔率が小さい試料においては試料内部に浸潤するスラグ成分が少ないため、試料内部の Cr(VI)化合物生成は少なく、試料表面の Cr(VI)化合物が溶脱した後の Cr(VI)溶出は非常に小さい。しかし、気孔率が高い試料においては、試料内部にスラグ成分が多量に浸潤しており、試料内部で Cr(VI)化合物が生成している可能性が高い。図5-25に示すように、試料表面の Cr(VI)化合物が溶脱した後も高濃度の Cr(VI)溶出が確認された。そのため、長期的な Cr(VI)挙動を考えた場合、気孔率による Cr(VI)化合物の生成・溶出への影響は非常に大きいと考えられる。

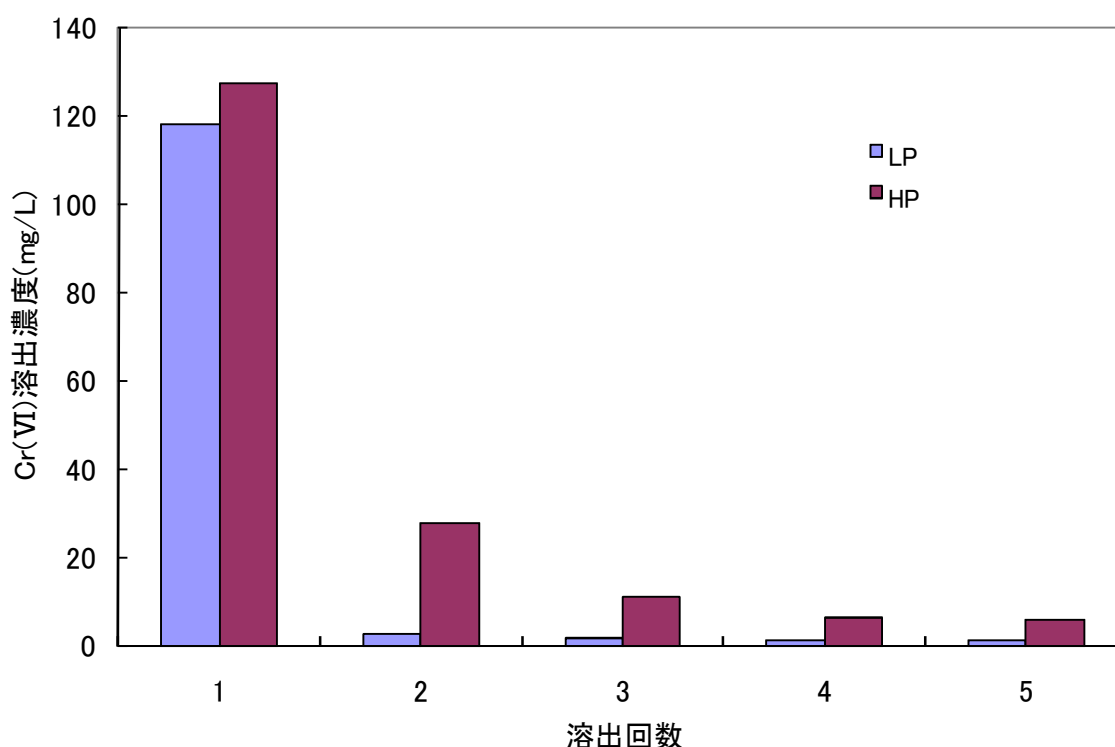


図 5-25 電気炉加熱侵食試験後のクロム系焼結体(気孔率 LP、HP)の Cr(VI)の溶出挙動

### (3) クロム系耐火物(バーナー加熱侵食試験後)

本研究で用いた表 2-1 のクロム系耐火物のバーナー加熱侵食試験後の微構造観察を行った結果を以下に示す。

#### a. アルミナクロムれんが ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :12%)

バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムれんがの表層部断面の面分析像を図 5-26 に示す。

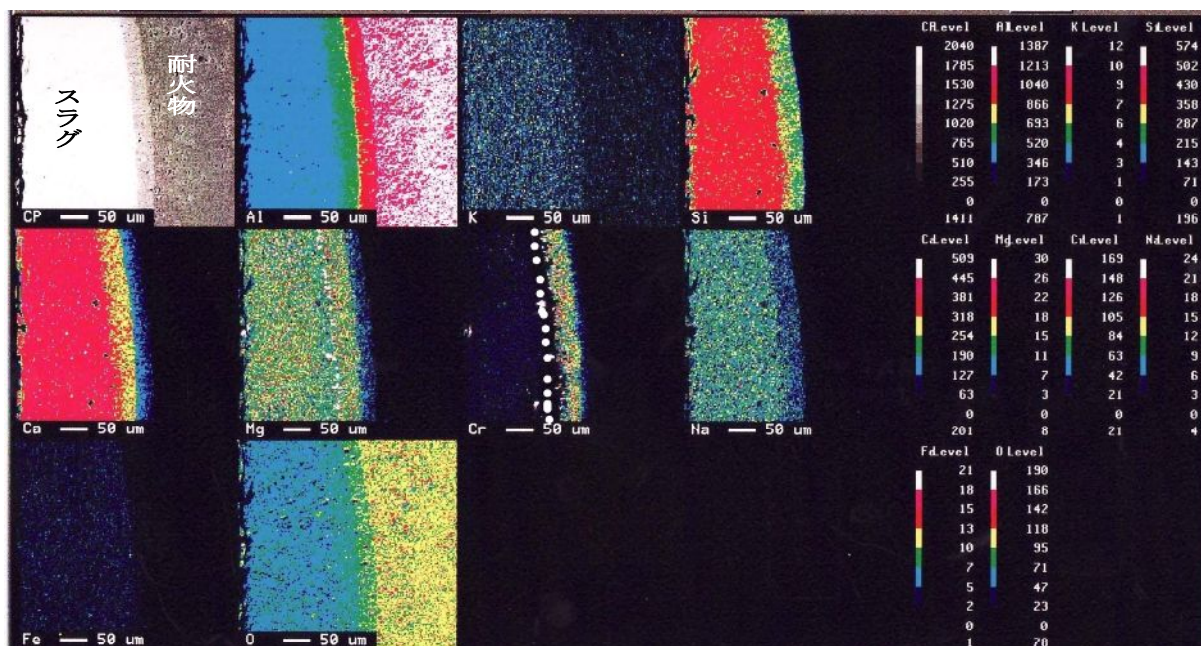


図 5-26 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムれんがの表層部断面の面分析像

この部分に  $\text{Cr}$  濃縮層および若干の  $\text{Al}$  欠乏層が形成されており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  などのスラグ成分の浸潤がここで防止されていることが分かる。これより、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が耐食性に貢献していることが確認出来る。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  骨材の上部を見て分かるように、若干の  $\text{Al}$  の欠乏が見られる。 $\text{Al}$  欠乏層は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  によって防ぐことの出来なかったスラグ成分によって侵食を受けたものと考えられる。また、 $\text{Cr}$  濃縮層を拡大して見ると、 $\text{Cr}$  を含む小塊がスラグ中に剥離していることが確認できる。この  $\text{Cr}$  の分布を他の成分の分布と比較すると  $\text{Mg}$  と重なる部分があり、この部分では  $\text{Cr}$  と  $\text{Mg}$  のスピネル型酸化物  $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  が形成されていると考えられる。しかし、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のみと思われる小塊もあった。これは既存研究<sup>7)</sup>で報告されているように、「稼動面で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が減少し、その減少分がスラグ中に溶解する事でスラグの粘性が増加し、

それに伴い耐食性・耐浸透性が向上する」ことを表していると思われる。

### b. アルミナクロムキャストブル ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :20%)

次に、バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :20%)の表層部断面の面分析像を図5-27に、深層部断面の面分析像を図5-28に示す。図5-28はスラグによる侵食を受けていない深層部分の面分析像であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 骨材が侵食を受けない形で存在している。しかし、図5-27を見て分かるように、表層部分では $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が20%含まれるアルミナクロムキャストブルでも、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 骨材がCaO、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ などのスラグ成分によって侵食を受けている。また、アルミナクロムれんが( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :12%)と同様に、基材中の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の小塊がスラグ中に剥離していることが確認できる。このCrの分布を他の成分の分布と照らし合わせるとMg、Caと重なる部分があった。この部分ではアルミナクロムれんが( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :12%)と同様にCrとMgのスピネル型酸化物 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が形成されていると考えられる。CrとCaの分布が重なる部分では、CaとCrの酸化化合物が形成されている可能性がある。

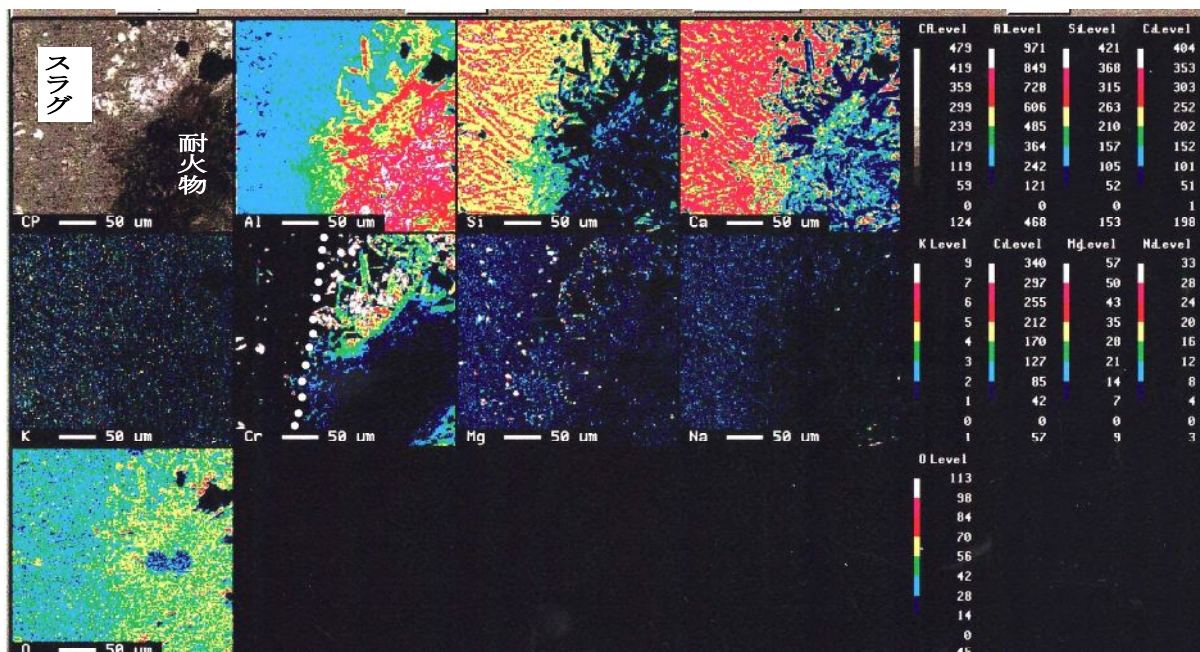


図5-27 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :20%)の表層部断面の面分析像

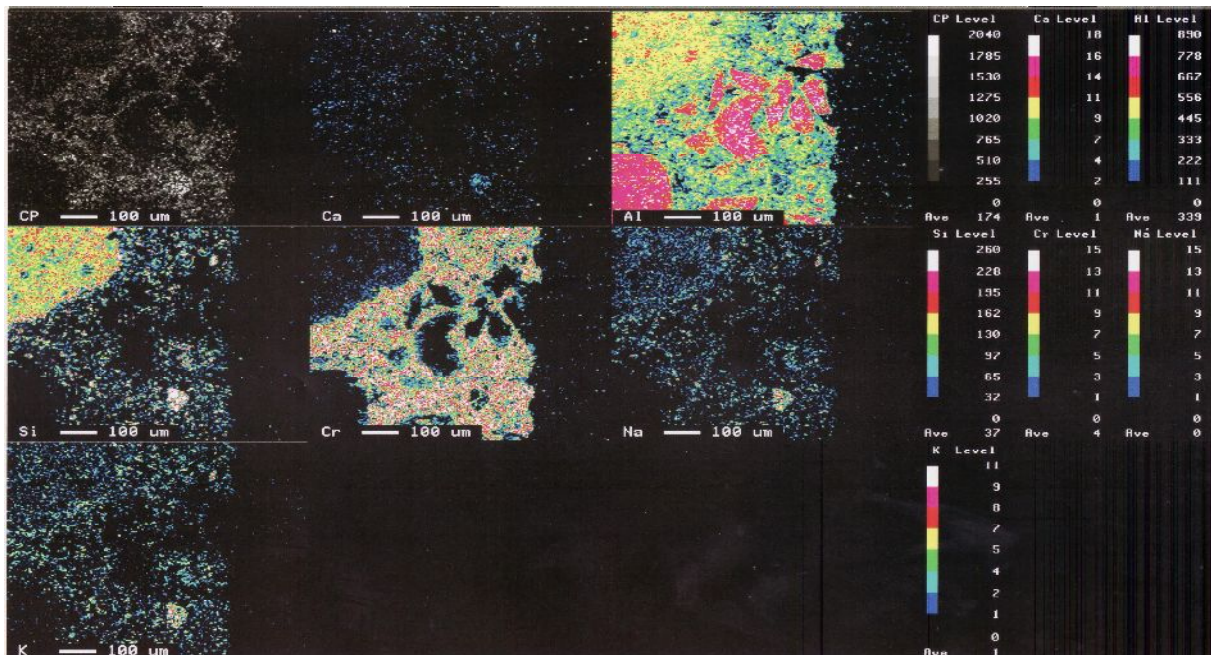


図 5-28 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20%)の深層部断面の面分析像

### c. アルミナクロムキャストブル (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:29%)

バーナー加熱侵食試験後の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 29%耐火物の表層部断面の面分析像を図 5-29 に示す。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 20%までの低 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有耐火物では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はマトリックス中に存在していたが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 29%と中程度の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有耐火物になると、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は骨材としても存在している。これはクロム微粉を予め焼成して作成した焼結クロミアであると思われる。逆に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は骨材としては見られなくなり、マトリックス中に存在している。

図 5-29 を見ると、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材ほどではないが、CaO、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O などのスラグ成分によって侵食を受けていることが分かる。しかし、低 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有耐火物で見られた骨材の中に浸潤してくるような成分はほとんど見られず、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材の耐食性の良さが微構造的に確認された。

また、低 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有耐火物と同様に、基材中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む小塊がスラグ中に剥離していることが確認できる。このうち Cr と Ca が同時に存在している部分では、Ca と Cr の酸化化合物が形成されている可能性がある。しかし、多くは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と思われる形でスラグ中に存在していた。

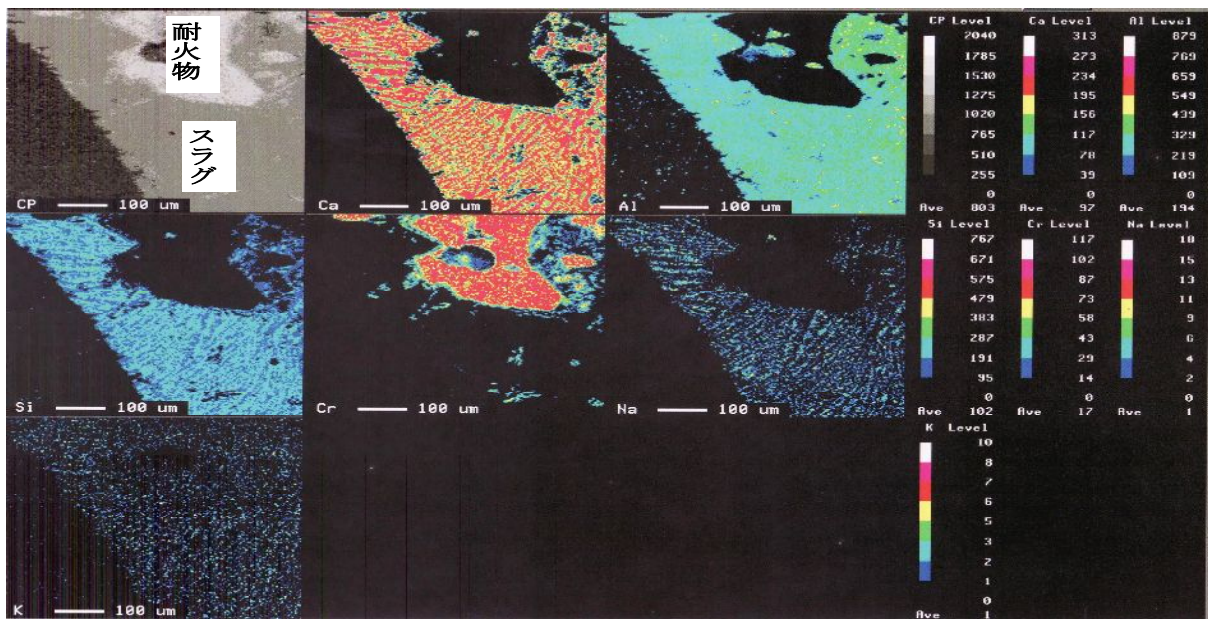


図 5-29 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 29%)の表層部断面の面分析像

d.アルミナクロムキャストブル (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:62%)

バーナー加熱侵食試験後の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 62%の表層部断面の面分析像を図 5-30 に、深層部の面分析像を図 5-31 に示す。

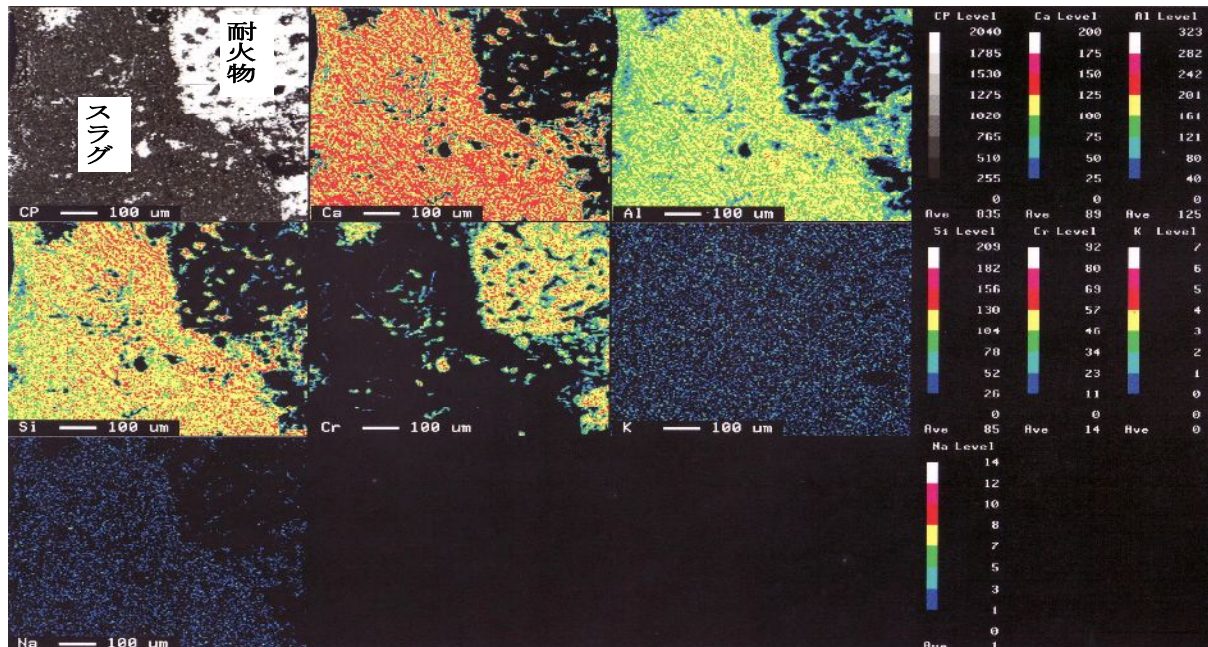


図 5-30 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 62%)の表層部断面の面分析像

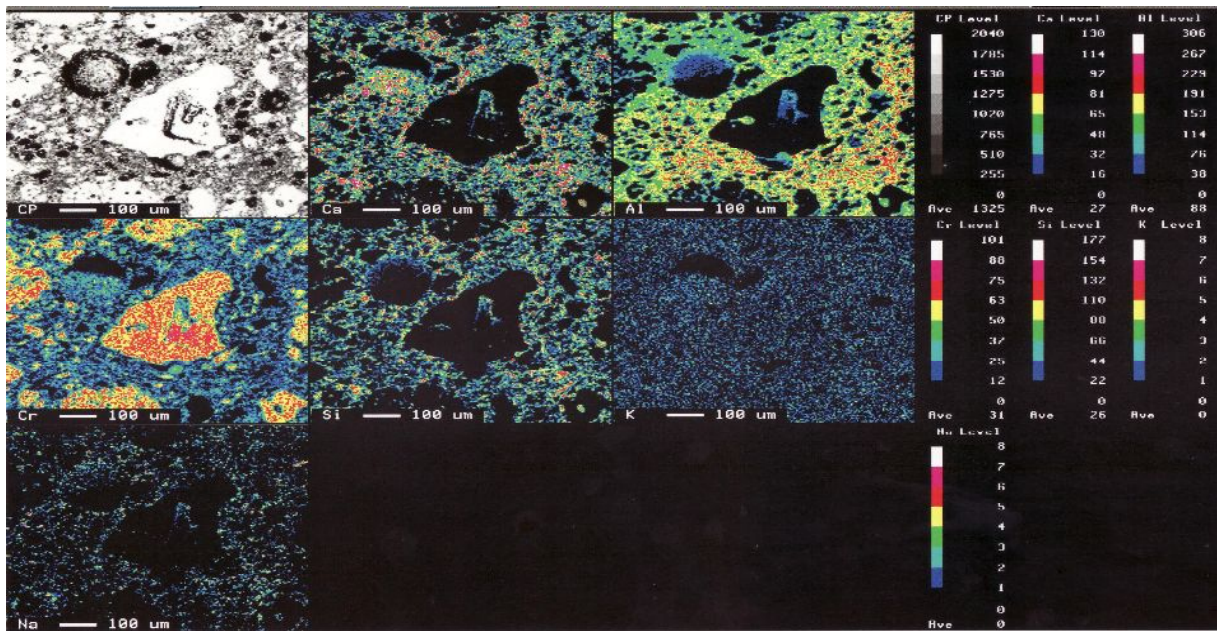


図 5-31 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル  
(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 62%)の深層部断面の面分析像

図 5-31 の深層部の面分析像より、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 62%の耐火物では、多くの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材が存在し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基材がその周辺に存在している事が分かる。図 5-30 の表層部では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材中に多少の CaO、SiO<sub>2</sub> などのスラグ成分の浸潤が見られるものの、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材自体を侵食している様子は見られない。また、これまでのクロム系耐火物と同様に、スラグ中に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む小塊が多数見られ、その多くが Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみの小塊で存在していた。少数は Ca が同時に存在しており、Ca と Cr の複合酸化物が形成されている可能性がある。

#### e. アルミナクロムキャストブル (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:81%)

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 81%耐火物の試験後表層部の面分析像を図 5-32 に、深層部の面分析像を図 5-33 に示す。

図 5-33 より、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 81%になると大きな Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材が存在し、その周辺に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む小塊および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基材が存在している。図 5-32 はスラグとの反応部の面分析像であるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材は CaO、SiO<sub>2</sub> といったスラグ成分にほとんど侵食を受けていない。これは、図 5-15 の侵食量が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 12%の約 1/5 になっている事と一致しており、耐火物の微構造解析からも Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が多くなるにつれ耐食性が向上する事が明らかとなった。

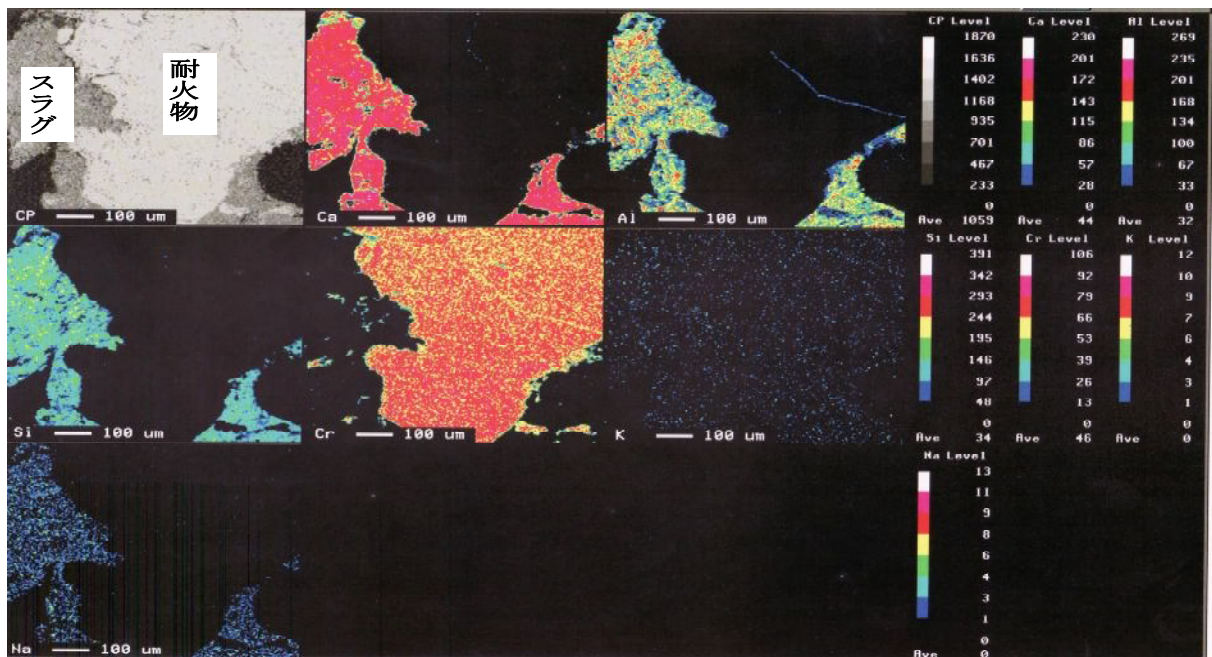


図 5-32 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル  
( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : 81%)の表層部断面の面分析像

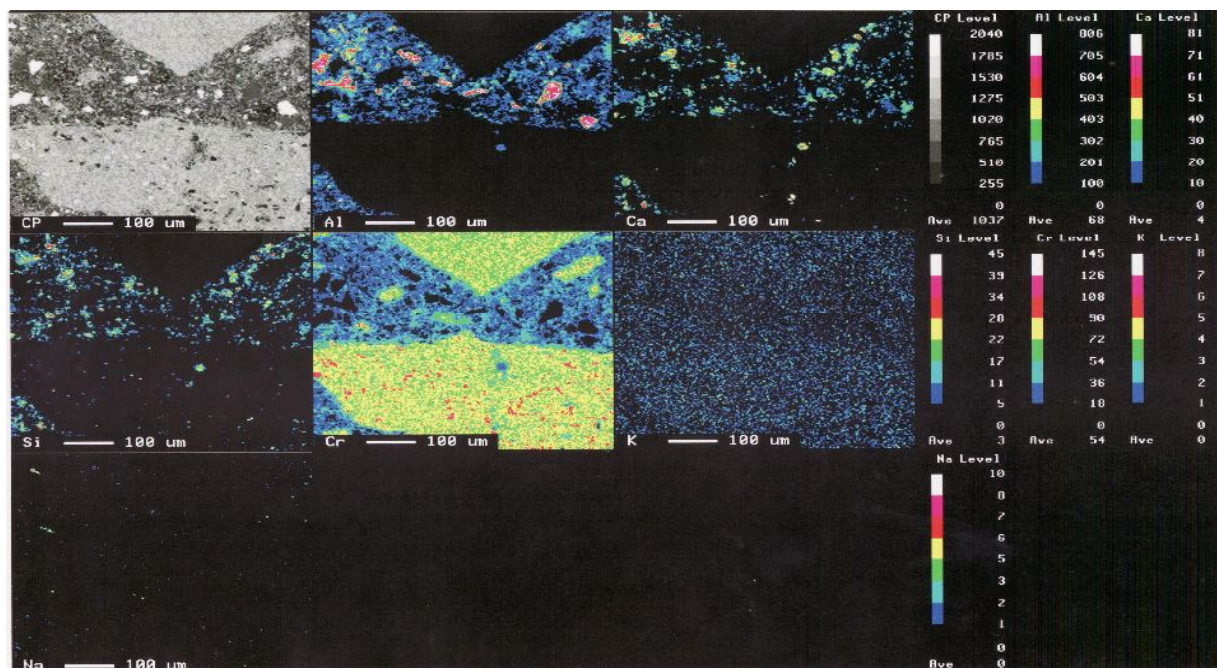


図 5-33 バーナー加熱侵食試験後のアルミナクロムキャストブル  
( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : 81%)の深層部断面の面分析像

しかし、図 5-17、図 5-18 に示すように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多くなると気孔率が大きくなり、スラグ成分の浸潤が深くなるという問題点も残されている。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  全量を増やすことにより直接的な耐食性の向上が得られても、スラグ浸

潤による内部スポーリングなどが起これば、耐火物の寿命は短くなる。

従って、クロム系耐火物を用いて長寿命化を目指す場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量を増やした場合でも、耐火物の気孔率を抑えることが必要になると考えられる。

#### 5-4 結語

本章では、クロム系・クロムフリー耐火物において耐久性・安全性の両面を満たす高機能の耐火物を検索し、廃棄物を効率良く安全に処理出来る方法を考察した。得られた成果を以下に示す。

(1)電気炉加熱侵食試験により、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有焼結体の侵食量は、気孔率の影響をほとんど受けず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量にほぼ比例して耐食性が向上することが分かった。スラグ浸潤深さは、気孔率が小さい場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が多くなるほど小さくなる傾向が見られた。

(2)クロムフリー焼結体では、化学組成・配合比により侵食量に大きく差が生じ、全ての系列において単体系が最も良い耐食性を示した。特に、 $\text{CaZrO}_3$ および $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量50%以上の耐食性を示し、材質面からクロムフリー耐火物として期待出来ることが分かった。

(3)耐スラグ浸潤性に関しても、全ての系列において単体系が最も良い結果を示し、特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量80%並みの値を示し、耐スラグ浸潤性の面からクロムフリー耐火物として期待出来ることが分かった。

(4)緻密体でクロム系並みの耐食性を示すクロムフリー材も、気孔率が大きくなると耐食性がかなり低下した。クロム系耐火物の耐食性に匹敵するクロムフリー耐火物の開発には、気孔率の影響を受けにくい耐食性の向上が必要であると考えられる。

(5)バーナー加熱侵食試験後の耐火物の微構造観察を行った結果、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の優れた耐食性が明らかとなり、微構造解析からも $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が多くなるにつれ耐食性が向上する事が分かった。また、全ての $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有耐火物において、スラグ中への $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有粒子の剥離が見られた。このような $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の剥離が $\text{Cr(VI)}$ 化合物形成に影響を与える可能性も考えられた。

#### 参考文献

- 1) CHAN C-F, KO Y-C, Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on Slag Resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Refractories, J Am Ceram Soc, Vol.75 No.10, pp2857-2861(1992)
- 2) EMBLEM H G, DAVIES T J, Solid-State Chemistry of Alumina-Chrome Refractories, Rev Inorg Chem, Vol.13 No.2, pp103-124(1993)
- 3) 宮宗真治、松原健一、入江幸宏、川口三男、ガス化熔融炉用耐火物、Shinagawa Technical Report, vol.42, pp67-74 (1999)
- 4) 大河誠、蘇芳充、梶田吉晴、太田滋俊、熔融炉用  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系耐火物のスラグ侵食抵抗性の評価、耐火物 51 [5], pp297-302 (1999)
- 5) KWONG Kyeising, PETTY Art, BENNETT James, KRABBE Rick, THOMAS Hugh, Wear Mechanisms of Chromia Refractories in Slagging Gasifiers, Int J Appl Ceram Technol, Vol.4 No.6, pp503-513(2007)
- 6) 山口明良、高温苛酷環境下使用高温材料の問題点と今後の動向、Journal of the Society of Inorganic Materials, Vol.8 No.292, pp185-190(2001)
- 7) 山口明良、熔融炉用耐火物の現状、廃棄物学会誌、Vol.13 No.1, pp47-53(2002)
- 8) 山口明良、耐火物の発展動向に関する一考察、耐火物、58[10], pp542-549(2006)
- 9) YANG H-Y, CHAN C F, Corrosion resistance and microstructure of high-alumina refractories, based on the rotary slag test, J Am Ceram Soc, Vol.73 No.4, pp1074-1077(1990)
- 10) HOJO Junichi, KUMA Yoshiki, KAMADA Kai, ENOMOTO Naoya, Fundamental Research on Innovative Refractories for Environmental Incineration Plant, Annu Rep Fac Kyushu Univ, Vol.2006, pp95-96(2007)
- 11) 宮路貴浩、坂本敏、工藤栄一、熔融炉用  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  質キャストブルにおける  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の役割、耐火物、51[12], pp656-671(1999)
- 12) Lee Y, Nassaralla C L, Minimization of Hexavalent Chromium in Magnesite-Chrome Refractory, Metall Mater Trans B, vol.28B No.5, pp855-859 (1997)
- 13) Lee Y, Nassaralla C L, Formation of Hexavalent Chromium by Reaction

between Slag and Magnesite-Chrome Refractory、Proc Ironmak Conf vol.57、pp1793-1800 (1998)

- 14) 茂田純一、田中邦彦、北村伸一、廃棄物溶融炉用クロムフリーキャストブル、耐火物、58[12]、pp684-685(2006)
- 15) 津田秀行、北沢浩、末川幸弘、村边角一、クロムフリーキャストブルの開発、耐火物、58[7]、pp362-363(2006)
- 16) 津田秀行、北沢浩、鈴木孝、クロムフリーキャストブルの開発(II)、耐火物技術協会セメント用耐火物研究会報告集、Vol.23、pp66-77(2007)
- 17) 山口明良、クロム系耐火物の有用性と問題点、耐火物、57[6]、pp316-320(2005)
- 18) 太田弘道、白茂英雄、友田陽、秋山友宏、八木順一郎、早稲田嘉夫、Thermal diffusivity of porous iron oxides、Thermophys Prop、Vol.12<sup>th</sup>、pp185-188(1991)
- 19) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター、2010 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集(2011)
- 20) 占部武生、廃棄物処理施設における材料問題、廃棄物学会誌、Vol.18 No.5、pp292-303(2007)
- 21) E.P.Glasser and E.F.Osborn、J.Am.Ceram.Soc、Vol.41 No.9、pp362(1958)
- 22) 岡山セラミックス技術振興財団、クロム系材料-今後と現状-(2005)

## 第6章 結論

本研究では、廃棄物溶融炉においてクロム系耐火物を使用する事によるCr(VI)化合物の挙動、耐火物の耐食性等に焦点をあて、廃棄物溶融炉で効率良く、かつ安全に廃棄物を処理するためにはどのような耐火物・条件が有効か評価した。以下に得られた成果を要約する。

第2章では、耐火物侵食試験より得られた試験後スラグおよび試験後の耐火物を用いて、各種溶出試験を行い、スラグ・耐火物におけるCr(VI)化合物の生成・溶出挙動を実験的に評価・考察した。得られた成果を以下に示す。

(1)スラグに関して、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量、Cr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度は、耐火物中Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量およびスラグの塩基度に強く影響を受けることが分かった。しかし、クロム系耐火物と長時間接したにも係わらず環境基準値を超過していないことから、スラグからのCr(VI)溶出は問題ないレベルであることと思われる。

(2) pH依存性試験の結果、スラグからのCr(VI)の溶出にpH依存性が見られ、酸性およびアルカリ性が強くなるとCr(VI)溶出濃度は増加した。特に酸性領域では大幅なCr(VI)溶出濃度の増加が見られた。

(3)バーナー加熱回転侵食試験後およびルツボ試験後の耐火物中Cr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度は、耐火物中Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加に伴って増加することが分かった。また、短時間の試験にも係わらず高濃度のCr(VI)の生成・溶出が確認された事から、実際の廃棄物溶融炉で使用されているクロム系耐火物では、更に高濃度のCr(VI)化合物が生成していると考えられる。

(4)同じCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の耐火物でも、溶融雰囲気によって耐火物中に含まれるCr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度に大きな差がみられた。すなわち、大気中で試験した場合に比べ、還元雰囲気で行った場合の耐火物中Cr(VI)含有量、Cr(VI)溶出濃度はともに約1/3に減少した。これより、還元雰囲気によるCr(VI)化合物の生成・溶出抑制効果は有効と思われる。

第3章では、Cr(VI)化合物の生成・溶出機構に影響を与える化学的要因および物理的要因を実験的に把握し、Cr(VI)化合物の生成・溶出条件について考察

した。得られた成果を以下に示す。

- (1)クロム系耐火物の使用に伴い生成が懸念される Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  は、空気雰囲気下では  $1100^\circ\text{C}$  以下で生成、特に  $900^\circ\text{C}$  付近で最も多量に生成し、それ以上の高温になると Cr(VI)化合物の生成が抑制され、Cr(III)化合物が生成すると考えられる。
- (2)共存元素の影響を調査した結果、 $\text{SiO}_2$  では Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  の生成抑制効果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  では  $1300^\circ\text{C}$  以上の高温領域において Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  の安定化効果が起き、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の生成が確認された。
- (3) $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が共存している場合における  $\text{CaCrO}_4$  の生成に関しては、 $\text{SiO}_2$  による生成抑制効果よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による安定化効果が優先的に働いていることがわかった。実際の廃棄物溶融炉から排出される溶融スラグから基準値を超える Cr(VI)の溶出が確認されたのは、この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の安定化による可能性が高い。
- (4) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は試料から Al が溶出する事により、初期の Cr(VI)溶出が抑制される事が分かった。また、熱分析により  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は一度生成すると処理が困難な Cr(VI)化合物である事が分かった。
- (5) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  のような溶出しにくい Cr(VI)化合物も存在するため、環境庁告示溶出試験法を用いて Cr(VI)の安全性を評価する場合は、この事を考慮に入れた Cr(VI)の溶出試験方法の検討が必要になる事が示唆された。
- (6)Cr(VI)化合物生成に与える見掛気孔率の影響を調査した結果、スラグ・焼結体のどちらにおいても見掛気孔率の影響は小さいことがわかった
- (7)クロム系耐火物を用いる場合を想定すると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の低  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の材料ではトータルで生成する Cr(VI)量は少なくなるが、溶解性が低く処理が困難な Cr(VI)化合物  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成し、高  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量の材料ではトータルで生成する Cr(VI)量は多くなるが、加熱処理により抑制が可能な Cr(VI)化合物  $\text{CaCrO}_4$  が生成する事が予想された。どちらの材料においても長短があるため、以上のことを考慮に入れ、クロム系耐火物の材質を選択する必要がある。

第 4 章では、実際の廃棄物溶融施設における Cr(VI)化合物生成の実態調査

として、熔融スラグ、使用後のクロム系耐火物を用いて、Cr(VI)化合物生成・溶出の現状およびクロム系耐火物の損傷機構について考察した。得られた成果を以下に示す。

(1)クロム系耐火物の使用の有無に係わらず、熔融スラグ中には Cr(VI)化合物は生成しがたく、Cr(VI)に関しては環境上大きな問題はないと考えられる。

(2)使用後のクロム系耐火物中の Cr(VI)含有量、Cr(VI)の溶出濃度はいずれも高く、扱いには注意が必要である。特に溶出濃度は、環境庁告示第 13 号の判定基準を大幅に超えた。

(3)使用後のクロム系耐火物中に生成した Cr(VI)化合物は、 $\text{CaCrO}_4$  と  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  であることがわかった。 $\text{CaCrO}_4$  は加熱処理により低減できるが、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  は加熱処理等により低減することは困難である。

(4) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している場合、溶出の初期は Cr(VI)の溶出は見られないが、Cr(VI)の溶出が始まると長期間に渡り Cr(VI)の溶出が続く。したがって、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  が生成している使用後のクロム系耐火物の処理には注意が必要であると思われる。

(5)XPS 分析の結果、クロム系耐火物における Cr(VI)化合物は、耐火物のミクロンオーダーのごく表層で生成していることがわかった。

(6)クロム系耐火物を使用し、かつ、炉壁を水冷構造にすることは、耐火物の侵食をおさえるだけでなく、スラグ成分の耐火物への浸潤の抑制、それによる間接損傷の防止および Cr(VI)の生成抑制など稼働面・安全性に大きく貢献すると考えられる。

第 5 章では、クロム系・クロムフリー耐火物において耐久性・安全性の両面を満たす高機能の耐火物を検索し、廃棄物を効率良く安全に処理出来る方法を考察した。得られた成果を以下に示す。

(1)電気炉加熱侵食試験により、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有焼結体の侵食量は、気孔率の影響をほとんど受けず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量にほぼ比例して耐食性が向上することが分かった。スラグ浸潤深さは、気孔率が小さい場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が多くなるほど小さくなる傾向が見られた。

(2)クロムフリー焼結体では化学組成・配合比により侵食量に大きく差が生じ、

全ての系列において単体系が最も良い耐食性を示した。特に、 $\text{CaZrO}_3$ および $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量50%以上の耐食性を示し、材質面からクロムフリー耐火物として期待出来ることが分かった。

(3)耐スラグ浸潤性に関しても、全ての系列において単体系が最も良い結果を示し、特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量80%並みの値を示し、耐スラグ浸潤性の面からクロムフリー耐火物として期待出来ることが分かった。

(4)緻密体ではクロム系並みの耐食性を示すクロムフリー材も気孔率により耐食性がかなり低下し、クロム系耐火物の耐食性に匹敵するクロムフリー耐火物の開発には気孔率に影響を受けにくい耐食性の向上が必要であると考えられる。

(5)バーナー加熱侵食試験後の耐火物の微構造観察を行った結果、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の優れた耐食性が明らかとなり、微構造解析からも $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が多くなるにつれ耐食性が向上する事が分かった。また、全ての $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有耐火物において、スラグ中への $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有粒子の剥離が見られた。このような $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の剥離が $\text{Cr(VI)}$ 化合物形成に影響を与える可能性も考えられた。

以上の結果は、廃棄物溶融処理における耐火物の耐久性と安全性を同時に満たす知見の根拠として耐火物分野で評価されており、今後広く活用されると思われる。

## 謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始御懇切なるご指導とご助言を賜りました龍谷大学 占部武生教授に深く感謝いたします。

また、本論文の査読並びに校閲を賜り、多くの貴重なご意見を頂いた龍谷大学 岸本直之教授をはじめ龍谷大学大学院理工学研究科環境ソリューション工学専攻の教員の皆様に深く感謝いたします。

試料作成から技術指導、その他耐火物に関する全ての面でご協力をいただきました岡山セラミックス技術振興財団 山口明良所長、前田朋之研究員に感謝申し上げます。

国立環境研究所 石垣智基主任研究員には研究の内容のみならず、研究者としての姿勢等についても貴重な助言をいただき、深く感謝いたします。

X線光電子分光分析装置の使用に関して、試料作製から分析方法、データ解析まで終始懇切丁寧なご指導をいただきました京都大学 高岡昌輝教授、塩田憲司様に感謝申し上げます。

耐火物試料の入手に配慮していただき、また耐火物侵食試験をしていただいた JFE 炉材株式会社(現品川リフラクトリーズ株式会社)の鳥谷様、森様はじめ社員の皆様には、大変お世話になりました。深く感謝いたします。

EPMA および XRD の使用に関して、全ての面において丁寧に教示していただいた龍谷大学 REC の住友晋一様に感謝申し上げます。

分析試料の切断、研磨などでお世話になった滋賀県信楽窯業試験場の関係者の皆様に感謝申し上げます。

ヨータイ株式会社の茂田様はじめ社員の皆様には、試料作成から耐火物に関する初歩的な質問に至るまで様々な質問に答えていただき、感謝申し上げます。

廃棄物溶融実炉における実態調査および実炉の使用済み耐火物、スラグの試料を提供していただいた溶融施設の関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究活動に理解を示し、また終始多大なる支援を賜りました両親に心より感謝いたします。

本研究に関する業績

査読付き論文

- ① 水原詞治、占部武生、廃棄物溶融炉用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有耐火物の侵食試験により得られたスラグ等からの  $\text{Cr}^{6+}$  の溶出、耐火物、Vol.61 No.8、385-392、2009
- ② 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、廃棄物溶融炉用クロム含有耐火物からの 6 価クロム化合物の生成機構に関する基礎的研究、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.21 No.5、170-177、2010
- ③ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、廃棄物の溶融処理に伴う耐火物および溶融スラグからの  $\text{Cr(VI)}$  の溶出挙動、廃棄物資源循環学会論文誌、掲載待
- ④ Shinji Mizuhara、Takeo Urabe、Akira Yamaguchi、Tomoyuki Maeda、Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Refractory Characteristics on Hexavalent Chromium Generation in a Waste Melting Furnace、Journal of the Ceramic Society of Japan、投稿中
- ⑤ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、クロム系耐火物使用により生成する 6 価クロム化合物の性質、耐火物、投稿中
- ⑥ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、環境庁告示溶出試験法における  $\text{Cr(VI)}$  化合物の溶出性、日本水環境学会論文誌、投稿中

国際会議

- ① Shinji Mizuhara、Takeo Urabe、Hexavalent Chromium Elution with Slag and Refractories obtained by Corrosion Tests of Refractories including Chromium Trioxide、13th Korea-Japan International Session、2009
- ② Shinji Mizuhara、Takeo Urabe、Akira Yamaguchi、Tomoyuki Maeda、Stabilization of Hexavalent Chromium Compound  $\text{CaCrO}_4$  by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the Slag of refractories containing  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、14th Korea-Japan International Session、2010
- ③ Shinji Mizuhara、Takeo Urabe、Akira Yamaguchi、Tomoyuki Maeda、Behavior of Hexavalent Chromium Compounds from Refractories and Slag in Waste Melting Furnace、15th Korea-Japan International Session、2011

④ Shinji Mizuhara、Takeo Urabe、Akira Yamaguchi、Tomoyuki Maeda、  
Effect of Apparent Porosity on Generation of Hexavalent Chromium  
Compounds in Refractories Including Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Waste Melting Furnace、  
UNITECR2011、2011

#### 国内会議

① 松尾友和、水原詞治、長谷川茂代、占部武生、蛍光 X 線分析における試料作成法の影響について、第 28 回全国都市清掃研究・事例発表会、2007

② 水原詞治、占部武生、スラグからの 6 価クロムの溶出抑制に関する基礎的研究、第 18 回廃棄物学会研究発表会、2007

③ 水原詞治、占部武生、酸化クロム含有耐火物を用いた耐火物侵食試験、第 29 回全国都市清掃研究・事例発表会、2008

④ 水原詞治、占部武生、耐火物の回転侵食試験により得られた水冷スラグからの 6 価クロムの溶出特性、第 19 回廃棄物学会研究発表会、2008

⑤ 水原詞治、占部武生、廃棄物溶融炉用 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有耐火物侵食試験より得られたスラグ等からの Cr<sup>6+</sup>の溶出、第 22 回耐火物技術協会年次学術講演会、2009

⑥ 水原詞治、占部武生、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有耐火物使用の廃棄物溶融炉でのスラグ・耐火物における Cr<sup>6+</sup>化合物の生成機構、第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会、2009

⑦ 前田朋之、山口明良、星山泰宏、占部武生、水原詞治、Ca-Cr-O 系組成物の 6 価クロム生成に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響、第 23 回耐火物技術協会年次学術講演会、2010

⑧ 水原詞治、占部武生、廃棄物溶融炉用 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有耐火物侵食試験より得られたスラグ等からの Cr<sup>6+</sup>の溶出、第 23 回耐火物技術協会年次学術講演会「若林論文賞受賞講演」、2010

⑨ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、クロム含有耐火物使用による 6 価クロム化合物生成に関わる気孔率の影響、第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会、2010

⑩ 前田朋之、山口明良、星山泰宏、占部武生、水原詞治、SPS 法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスなどの緻密化、第 15 回 SPS 研究会、2010

⑪ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、クロムを含む有害廃棄物からの6価クロムの溶出、第45回日本水環境学会年会、2011

⑫ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、廃棄物溶融炉におけるクロム系材料の6価クロム化合物生成に与える物性および気孔率の影響、第24回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2011

⑬ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、クロム系耐火物使用により生成する6価クロム化合物の溶出性、第22回廃棄物資源循環学会研究発表会、2011

⑭ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、廃棄物溶融炉におけるクロム系耐火物の有用性、第33回全国都市清掃研究・事例発表会、2012

⑮ 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之、環境庁告示溶出試験法におけるCr(VI)化合物の溶出性、第46回日本水環境学会年会、2012

#### 表彰

① 水原詞治、占部武生、廃棄物溶融炉用Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有耐火物侵食試験より得られたスラグ等からのCr<sup>6+</sup>の溶出、平成22年度耐火物技術協会 若林論文賞

#### 本研究以外の業績

##### 査読付き論文

① 占部武生、水原詞治、多選別系の総合的な選別指標としてのシステムの平均回収率の提案、廃棄物資源循環学会、投稿中

#### 国内会議

① 水原詞治、藤野正文、藤田雅美、大西良介、占部武生、プラスチックの選別に関する研究－音特性を利用した選別と流動層選別、第30回全国都市清掃研究・事例発表会、2009

② 水原詞治、西道香織、森田堯之、占部武生、家庭系ごみの計画ごみ質の算出方法の検討、第31回全国都市清掃研究・事例発表会、2010

③ 水原詞治、占部武生、家庭からのCO<sub>2</sub>排出量のアンケート調査、第32回全国都市清掃研究・事例発表会、2011

④ 岩佐祐樹、水原詞治、占部武生、セシウム含有廃棄物の焼却処理を想定し

た熱力学平衡計算、第 33 回全国都市清掃研究・事例発表会、2012