

鋳物廃棄物の再資源化に関する調査研究

赤田英里*, 樋尾勝也*, 村川 悟*

Surveillance Study on Recycling of Foundry Waste

Eri AKADA, Katsuya HIO and Satoru MURAKAWA

In order to promote the recycling of foundry waste discharged from iron foundries for reducing the final disposal volume, in this study, the chemical compositions of dust and slug were surveyed. It is necessary to understand the contents of SO₃, K₂O, Na₂O, MgO, Total-Cr and Cl- for recycling the dust and slug as a cement raw material. These were found to be consistent with the components of the casting auxiliary materials such as foundry sand, coating mold agent, and remover of slug.

Keywords: Foundry Waste, Dust, Slag, Cement Raw Material, Chemical Composition

1. はじめに

1. 1 三重県での鋳さいの発生状況

平成 27 年 3 月に公表された「三重県産業廃棄物実態調査報告書」¹⁾の報告によると、産業廃棄物のうち、鋳さいの発生量は 86,000 トン／年であり、全体の 1.4 % である。このうちの 61 % の 53,000 トンが再資源化されるが、最終処分量は 11,000 トンで全体の 13 % を占める。三重県の外に、近隣の岐阜県、愛知県^{2,3)}も併せて、鋳さいの処分内訳を図 1 に示す。これらの結果が示す通り、本県では、排出量に占める最終処分量の割合が著しく高く、資源化率も著しく低い。なお、最終処分される廃棄物は、一般に、廃棄物最終処分場で安定な状態で適切に処理されるが、鋳さいは廃棄物最終処分場のなかでも管理型処分場に埋設される。これらの残存容量から最終処分場の残余年数は約 16 年と推計され⁴⁾、最終処分量の削減は、早急な対応が求められる課題となっている。本報告では、この鋳さいのうち、特に銑鉄鋳物工場から排出される鋳さいについて、最終処分量削減のため再資源化を促進することを目的とした。

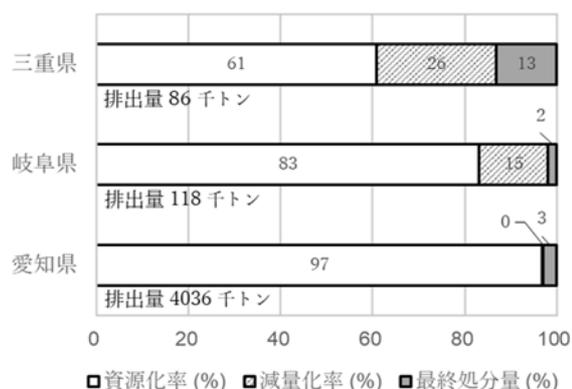


図 1 鋳さいの処分内訳

1. 2 銑鉄鋳物工場の鋳さい

銑鉄鋳物工場から排出される鋳さいは主に、鋳物廃砂、スラグ、集塵ダスト、レンガくずの 4 種類があり、内訳は鋳物廃砂が約 74 %、スラグが約 12 %、集塵ダストが約 11 %、レンガくずが約 2 %と報告⁵⁾されている。表 1 に示す聞き取り調査結果より、鋳物廃砂は概ね自社および鋳物砂再生企業等で再生され、60~80 %がリサイクルされていることが分かった。一方で、再生利用が難しいとされるスラグ、集塵ダスト、レンガくずが埋立処分されていることが分かった。そこで、本研究では、比較的排出量の多いス

* 金属研究室

ラグと集塵ダストについて、その化学成分等を調査し、有効利用の可能性を検討した。

1. 3 国内の鉱さい有効利用の状況

国内で鉱さいの有効利用方法として実績がある用途は次のとおりである。

- ・セメント原料⁶⁾
- ・土木工事用骨材
(路盤材, アスファルト混合材など)
- ・土壌改良剤
- ・レンガ原料などの窯業原料

この中で、セメント原料および土木工事用骨材としての利用が一般的である。

セメントは、石灰石、粘土、珪石および酸化鉄を原料とし、これらをロータリーキルンで焼成して得られるクリンカーへ石膏を添加し粉砕することによって製造される。クリンカーは主に4つの化合物(3CaO・SiO₂, 2CaO・SiO₂, 3CaO・Al₂O₃, 4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃)で構成される⁶⁾。鉱さいをセメント原料として利用する場合、主にSiO₂原料の代替として利用されている。各セメント工場では鉱さいをはじめとする産業廃棄物由来の原料について、受け入れの要件を定めている。三重県および近隣県にあるセメント企業および中間処理業者への聞き取り調査等を行ったところ、表2に示す化学成分の基準値が目安として示された⁷⁻¹³⁾。環境負荷の観点では、重金属の含有量を管理する必要があるが、一方で、セメントはその水和物中の成分へ重金属を取り込み固定化する作用や、セメント原料の焼成工程により重金属が除かれる可能性が示されている¹⁴⁻¹⁶⁾。このようにセメント原料やセメント製造に要するエネルギーの代替とし

表2 セメント原料 成分基準値

成分	目安値 (%)	要因
SiO ₂ CaO	-	セメント主原料であり、多いほど良い。
SO ₃	< 3.5	クリンカー中の水へ溶出することでセメント水和反応への影響を及ぼし、セメント物性を変化させる ^{9), 10)} 。
MgO	< 5	クリンカーを構成する化合物の量を変化させる作用があり、セメント特性への影響を及ぼす ¹¹⁾ 。
Cl	< 0.01	セメント製造工程のうちロータリーキルンによる焼成工程において、燃焼ガス化することにより凝縮し、原料の粘度が上昇することにより運転の障害となる ¹²⁾ 。
全 Cr	< 0.05	原料中の全クロム含有量が多いほど、製品セメントからの六価クロム溶出量が多くなることが報告 ¹³⁾ されており、全クロム含有量は可能な限り低い方が望ましい。
アルカリ金属 (R ₂ O)	< 3	クリンカー中の水へ溶出することでセメント水和反応への影響を及ぼし、セメント物性を変化させる ^{9), 10)} 。

表1 調査結果

鑄型種類	件数 (社)	件数 (社)			割合 (%)			一部埋立の内容
		リサイ クル	全量 埋立	一部 埋立	リサイ クル	全量 埋立	一部 埋立	
生型	9	6	1	2	67	11	22	スラグ, 集塵ダスト: 1社 集塵ダスト: 1社
有機自硬性	10	6	2	2	60	20	20	スラグ: 1社 スラグ, レンガくず: 1社
生型および有機自硬性	5	4	0	1	80	0	20	スラグ: 1社

て有効利用するなど、循環型社会への貢献度が大きい。

次に、土木工事用骨材としても、多くの廃棄物が利用され^{17,18)}、鉱さいの内でも高炉さいは再生路盤材として実用化および規格化¹⁹⁾されている。再生材を含む路盤材は、土木工事の際の舗装の一部として用いられる。舗装は、路床の上に設けられる層で、表層、基層および路盤で構成されている²⁰⁾。このうち路盤は、表層と基層からの荷重を支持し分散させ、路床に伝える役割をしている。廃棄物が再生路盤材として用いられる場合には、廃棄物が地下水や大気に直接接触する機会は比較的少ないものの、雨水の浸透等により溶出する成分が環境に悪影響を及ぼすことが考えられる。このため、再生路盤材を再利用の用途とする廃棄物には、環境庁告示第46号に示された土壤環境基準を満たす必要がある。

以上を踏まえて、より環境への負荷が低いと考えられるセメント原料として、本研究で対象とした廃棄物の再資源化を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試体のサンプリング

試験対象となるスラグおよび集塵ダストは、三重県内の中小規模の銑鉄鋳物工場のうち最終処分を行っている2社から8検体を採取した。表3に採取した企業の製造する鋳型の種類や、製造品目、検体を採取した工程および検体の形状を示す。

2.2 性状試験

採取した検体は、排出工程により異なる水分量を呈していたため、JIS Z 2601:1993 鋳物砂の試験方法に準拠して水分量の測定を行った。

2.3 化学成分

JIS R 5204:2002 セメントの蛍光 X 線分析方法を参考にしてセメント原料の主成分・副成分の内、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O、TiO₂、P₂O₅、MnO の測定を行った。採取した検体に対し、磁選を行ったのち、975 °C での強熱減量後に粉碎し、検体 0.4 g に対して融剤として Li₂B₄O₇ を 4.0 g、および剥離剤として微量の LiBr 水溶液を加えた。これをビードサンプラーにて 1150 °C で 7 分間加熱してガラスビードを作製し、波長分散型蛍光 X 線分析装置 ((株) リガク製、ZSX Primus II) での

表 3 サンプリング内容

A 社 鋳型の種類：有機自硬性
製造品目：FC,FCD

検体番号	A-1	A-2	A-3
採取工程	砂再生工程の集塵ダスト(粗目)	砂再生工程の集塵ダスト(細目)	スラグおよび取鍋の付着物
検体の形状	5~10mm の粒状	砂状	50~100 mm 程度の塊状
検体番号	A-4	A-5	
採取工程	ショットブラスト工程の集塵ダスト	解砕工程の集塵ダスト	
検体の形状	微粉	泥状	

B 社 鋳型の種類：有機自硬性
製造品目：FC,FCD

検体番号	B-1	B-2	B-3
採取工程	造型・解砕工程の集塵ダスト	ショットブラスト工程の集塵ダスト	スラグ
検体の形状	0.5~2.0 mm の粒状	砂状	30 mm 程度の塊状(発泡質)

測定に供した。また定量された成分の内、Na₂O と K₂O はそれぞれの含有量について式(1)を用いて合計した結果をアルカリ金属含有量(R₂O)として示す。

$$R_2O = Na_2O + 0.658 \times K_2O \dots (1)$$

副成分の内、SO₃ および塩素は、105 °C で乾燥し磁選を行った後の検体について JIS R 5202:2010 セメントの化学分析法に準拠して測定した。塩素の測定は電位差滴定法により行い、測定には平沼自動滴定装置 ((株) 日立ハイテク製、COM-1700) を用いた。なお、本滴定法における

表 4 滴定条件

最小滴加量 (ml)	0.14
滴定標準液濃度 (mol/L)	0.005
滴定標準液のファクター	1
試料量 (ml)	50

検出下限は 0.5 ppm である。最小滴下量等の滴定条件を表 4 に示す。

セメント主成分・副成分以外の微量元素の確認には、波長分散型蛍光 X 線分析装置 ((株) リガク製, ZSX Primus II) にてファンダメンタルパラメーター法を用い定性分析を行うことで、含有する元素の同定を行った。検体を 105 °C で乾燥し磁選を行ったのち、粉碎した検体 0.4 g に対して、バインダー 4.0 g を加え加圧成形し、ブリケット試料を作製し測定に供した。ファンダメンタルパラメーター法により算出された結果は、0.1 mass % 以上と検出された場合を、含有する元素とした。

3. 結果および考察

3. 1 性状試験

検体の水分測定結果を表 5 に示す。検体のうち、造形・解砕工程の集塵ダストは水分量が高いことが分かった。これは集塵ダストが廃棄物ヤードで

表 5 水分量 (%)

A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3
0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	9.4	0.0	0.0

の保管中などに飛散防止のため水分を添加しているためである。このような集塵ダストの管理には水分を添加することが一般的であるが、一方で、廃棄物の収集・運搬時にスラリー化する恐れがあるなどして、水分量は 35 wt.% 以下であることが望ましいとされる²¹⁾。本検体で計測された水分量は、この目安を十分満たし、収集・運搬時のスラリー化する恐れが十分少ないことが分かった。

3. 2 化学成分

検体におけるセメント主成分および副成分の定量分析結果を表 6 に示す。なお、化学成分は強熱減量後の検体に対する比率 (%) を示す。すべての検体について、セメントクリンカーを構成する 4 成分である SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO の合計含有量が成分全体の 80 % 以上となることが示され、銑鉄鋳物工場から排出される廃棄物は、セメント原料と同様の成分で構成されることが分かった。また、ショットブラスト工程からの集塵ダストは、ショットブラスト処理による鋳物および鉄球由来の鉄粉を多く含むことにより、Fe₂O₃ の含有量が

表 6 主成分および副成分含有量 (%)

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3
SiO ₂	77.0	50.9	64.3	42.5	69.9	74.9	81.4	64.2
Al ₂ O ₃	7.6	8.3	13.7	15.3	8.3	8.0	8.2	11.4
Fe ₂ O ₃	4.4	23.7	5.0	32.8	7.1	5.5	6.2	15.7
CaO	0.4	0.3	4.2	0.4	0.4	0.8	1.3	1.3
MnO	0.1	0.3	7.5	1.4	0.2	0.6	0.1	0.5
TiO ₂	0.2	0.4	0.4	0.7	0.3	0.1	0.2	0.1
MgO	1.4	2.2	1.8	1.1	2.0	6.1	0.9	0.5
Na ₂ O	0.7	0.5	0.6	0.4	0.7	0.8	1.6	2.6
K ₂ O	2.1	1.5	1.0	1.6	2.0	0.8	1.4	3.6
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₃	0.1	0.4	0.0	0.1	0.2	2.2	0.0	0.0
Cl ⁻	0.0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
定量合計	94.1	88.5	98.5	96.3	91.2	99.9	101.3	99.9
R ₂ O	2.1	1.5	1.2	1.4	2.1	1.3	2.5	5.0
強熱減量	4.5	4.2	-0.4	5.4	6.4	37.9	-0.8	-0.5
磁選鉄	2	35	8	43	1	0	11	30

表 7 微量含有成分

検体名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3
	C	C	C	C	C	C	C	C
	Cr	Cr	W	Cr	Cr		W	Ba
検出された 微量成分	W	W	Cr	S	W			Zn
		Ba	Ce	W	Ca			
			Zn		Ba			
					Zn			

表 8 鋳物砂の主要成分 (%)

分類	特殊天然砂	特殊天然砂	特殊天然砂	国内けい砂	輸入けい砂
主要鉱物	クロマイト	オリビン	ジルコン	石英	石英
Al ₂ O ₃	15.0	1.0	-	5.5	0.0
ZrO ₂	-	-	66.0	-	-
Cr ₂ O ₃	45.0 *	-	-	-	-
SiO ₂	-	43.5	32.0	88.2	99.8
Fe ₂ O ₃	-	8.0	-	1.3	0.0
Na ₂ O	25.0 *	-	-	1.2	-
CaO	-	1.0	-	0.4	<0.01
MgO	10.0 *	43.5 *	-	0.3	<0.01
K ₂ O	-	-	-	2.8	-
TiO ₂	-	-	-	0.1	0.0
耐火度	1880 °C	1750 °C	1825 °C	1610 °C	1730 °C

分類	人工砂					
主要鉱物	ムライト	ムライト	エンスタ タイト	ニッケル スラグ系	コランダム 系	高アルミナ 質
製造方法	造粒 焼結法	熔融法	熔融 破碎法	熔融 破碎法	熔融 破碎法	熔融 破碎法
Al ₂ O ₃	60.5	63.0	1.5	3.0	76.3	78.0
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	36.3	32.0	53.4	51.9	14.7	15.0
Fe ₂ O ₃	1.1	1.3	7.2	8.2	3.3	2.0
Na ₂ O	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	-
CaO	0.2	0.3	1.0	4.9	0.4	-
MgO	0.1	0.1	34.3 *	29.8 *	0.4	-
K ₂ O	0.2	0.2	0.1	0.1	1.0	-
TiO ₂	0.6	2.5	0.1	0.1	3.2	3.0
耐火度	1825 °C	1825 °C	1460 °C	1460 °C	1790 °C	1800 °C

20 % 以上となることが分かった。一方で、A 社から排出された検体では、蛍光 X 線分析および化学分析した 11 成分の合計が 100 % に満たない。表 7 にセメント主成分・副成分以外に検出された微量元素の定量分析結果を示す。A 工場の 1 ~ 5 の検体からは、すべて Cr が検出され、特に検体 A-1, A-2, A-5 の砂再生装置と鑄型の解砕工程からの集塵ダストでは定量分析の結果として 5 % 近い値が検出された。同社では、鑄型の焼着き防止および鑄型の高温強度の維持を目的として、鑄型が溶湯と接する面に一部クロマイトサンドを使用している²²⁾。クロマイトサンドは、主要な鉱物が Cr_2O_3 であることから、このクロマイトサンドが砂再生装置や解砕工程での処理において摩耗や破砕することによって、微粉として排出されたと推測される。このように、使用する鑄造資材によって、廃棄物をセメント原料として用いる際の受入基準に影響を与える元素である Cr の含有があることが分かった。

3. 3 鑄造副資材の化学成分

3. 3. 1 鑄物砂

前述のクロマイトサンド等の鑄物砂の摩耗、破砕によって廃棄物の成分に影響を及ぼす可能性があることが分かった。このクロマイトサンドをはじめとした特殊天然砂に加えて、高温強度や耐摩耗性の良さから、人工砂を使用する企業も増え始めている²³⁾。ここで、従来の天然砂と各種特殊砂および人工砂の主要成分を表 8 にて比較する²³⁾。クロマイトサンド同様に耐火性を要求される用途にはオリビンサンドが用いられることがあるが、この成分をみると、MgO が多いことが分かる。表 2 に示すとおり、MgO の含有もセメント物性に影響を与えるため含有量を低減させる必要があり、使用の際は注意が必要となる。また、人工砂のうち、エンスタタイトおよびニッケルスラグを主要鉱物とするものも、MgO の含有率が高いため、使用量によっては集塵ダストの MgO 含有量が目安値以上になることが予想される。

3. 3. 2 塗型剤

塗型剤は鑄型表面に塗布する表面改質剤であり、溶湯と鑄型との間に物理的・化学的に安定な障壁をもうけ、焼着きを防止する。塗型剤は主に基材、粘結材、添加剤、溶剤で構成される。このうち、基材は物理的・化学的に安定な耐火物で構成され、

表 9 塗型剤の構成成分

種類	A	B	C
内容	アルコール性塗型剤	アルコール性塗型剤	アルコール性塗型剤
目的	球状化対策用耐焼着用	有機自硬性鑄型用	焼着防止用
基材成分	SiO_2	SiO_2	Al_2O_3
	MgO	C	SiO_2
		MgO	Fe_2O_3
		Al_2O_3	Fe_2O_3

基材として多く用いられるものに、黒鉛、MgO、ジルコンなどがある⁵⁾。現在、有機自硬性鑄型を鑄造に用いる県内企業にて、一般的に用いられている塗型剤の構成成分を表 9 に上から含有量の順に示す。MgO、 SiO_2 および Al_2O_3 を基材とする塗型剤が用いられていることが分かった。なかでも B 社では MgO を主な基材とする塗型剤を用いており、表 6 の検体 B-1 が示すように解砕や砂再生の工程で集塵ダストとして MgO が回収されたと推察される。

3. 3. 3 除さい剤

鑄鉄の原材料としての鉄源には、銑鉄、鋼スクラップ、戻し材などがあるが、鑄鉄溶湯コスト低減などのため、安価な鋼スクラップを多用する傾向がある。鋼スクラップには鋼材の高機能化のため添加された多くの合金元素が含まれる。そのた

表 10 除さい材の主要成分

種類	A	B	C
主要鉱物	堆積岩おもに凝灰岩	真珠岩黒曜石	流紋岩
主要成分	SiO_2	SiO_2	SiO_2
	Al_2O_3	K_2O	Al_2O_3
	K_2O	Na_2O	K_2O
	Na_2O	CaO	Na_2O
	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
	CaO	MgO	CaO
	MgO		MgO
	TiO_2		

め、鋼スクラップ由来の鑄鉄溶湯には不要な不純物元素を除去する手段の一つとして、除さい剤が添加される。一般的に使用されている除さい剤の主要成分を表 10 に上から含有量の順に示す。A, B および C いずれも K_2O が約 4 %, Na_2O が約 3 % 含有されている。表 7 に示す定性分析結果のうち、アルカリ金属 R_2O の合計が目安値の 5 % を超える検体 B-3 は、表 10 に示す除さい剤を使用し溶湯から生成されたスラグである。このため、検体 B-3 には除さい剤と同程度の K_2O および Na_2O が含有したものと推察される。

4. おわりに

本報告では銑鉄鑄物企業から排出される鉍さいのうち、スラグおよび集塵ダストに着目して、資源化を促進するための調査を行った。具体的には、セメント原料としての活用が可能かどうかを確認するため、廃棄物の主成分・副成分およびセメント製造における管理成分のうち SO_3 , K_2O , Na_2O , MgO , 全 Cr, Cl の含有量を調査した。これらの結果から、次のことが分かった。

- ・銑鉄鑄物工場から排出される集塵ダストおよびスラグは、セメント原料の主成分を約 80 % 含むことが分かった。

- ・管理成分のうち全 Cr および MgO , K_2O , Na_2O を含む銑鉄鑄物工場があった。これらの管理成分は、鑄造副資材である鑄物砂、塗型剤、除さい剤を由来として含有する可能性がある。

これらの調査結果をもとに、産業廃棄物である鉍さいの再資源化促進につなげる技術開発等を検討していく。

参考文献

- 1) 三重県：“三重県産業廃棄物実態調査報告書(平成 25 年度実績)”, (2015)
- 2) 愛知県環境部：“平成 28 年度産業廃棄物処理状況等調査”, (2018)
- 3) 岐阜県環境生活部廃棄物対策課：“平成 27 年度岐阜県産業廃棄物処理動向調査”, (2017)
- 4) 章二諸留：“廃棄物処分場の維持と管理”, 化学と教育, vol.66, No.10, pp484-487 (2018)
- 5) 財団法人素形材センター：“鑄型の生産技術”(1995)
- 6) 三浦啓一：“資源リサイクルに貢献するセメント製造”, 化学と教育, Vol.56, N0.9, pp458-459, (2008)
- 7) 社団法人日本鑄造技術協会：“「使用済み鑄物砂等の再利用・リサイクルシステム」調査報告書”, (2006)
- 8) 原田光久ほか：“製鋼スラグ資源化への挑戦, 資源処理技術”. 資源処理技術, Vol.42, No.4, pp180-186 (1995)
- 9) 白濱暢彦ほか：“低熱ポルトランドセメントの諸物性に及ぼす三酸化硫黄の影響”, セメント化学, Vol.68, No. 1, pp89-95 (2014)
- 10) 沢木大介ほか：“クリンカー中に存在する硫酸塩を添加したセメントの物性”, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp23-36 (2002)
- 11) 箱島順一郎ほか：“リン, マグネシウムなどの少量成分がクリンカー鉍物のキャラクターに及ぼす影響”, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp16-22 (1999)
- 12) 島裕和ほか：“ロータリーキルン内の塩素および硫黄の循環挙動解析”, セメント・コンクリート論文集, No.742, pp53-58 (2008)
- 13) 黒田泰弘ほか：“セメントコンクリートからの六価クロム溶出に及ぼす各種要因の影響”. 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.650, pp715-722 (2010)
- 14) 宇賀神尊信：“セメントに含まれる微量成分の環境への影響”, コンクリート工学, Vol.39, No.4, pp14-19 (2001)
- 15) 鈴木和将ほか：“キレート・セメント併用処理 溶融飛灰からの重金属溶出特性”, 環境科学会誌, 18(6), pp647-658 (2005)
- 16) 島貴富ほか：“都市ごみ焼却灰を原料としたセメントの焼成と含有重金属の溶出特性, 環境工学研究論文集”, Vol.39, pp393-401 (2002)
- 17) 川地武ほか：“産業廃棄物の地盤材料としての有効利用”, 廃棄物学会誌, Vol.12, No.3, pp161-169 (2001)
- 18) 堀内智司ほか：“舗装材としての他産業再生資材及び再生路盤材の実態調査”, 土木技術資料, 56-6 (2014)
- 19) JIS A5015:2018, 道路用鉄鋼スラグ
- 20) 藤波督ほか：“疑問に答える アスファルト

舗装の設計・施工ノウハウ", 近代図書株式会社 (1996) ISBN 4-7651-0318-8 C3051.

- 21) 経済産業省 : "都市ごみ焼却灰の国内広域処理システム構築に関する調査報告書", (2004)
- 22) 一般社団法人素形材センター : "鑄造技術シリーズ 3 新版鑄鉄の生産技術", (2012)

- 23) 社団法人日本鑄造協会技術部会人工砂員会 : "鑄鉄工場への人工砂導入のための指針と事例", (2012)

(本研究は、産業廃棄物抑制型産官共同研究推進事業において実施し、産業廃棄物税を財源としています.)