

廃タイヤチップ燃焼残渣の解析評価

川本直樹^{*1}、木村與司雄^{*2}、長田貢一^{*1}、黒澤和芳^{*1}、杉本賢一^{*3}、山田圭二^{*3}

Analytical Evaluation of Combustion Residues Generated from Scrapped Tire

Naoki KAWAMOTO, Yoshio KIMURA, Kohichi OSADA, Kazuyoshi KUROSAWA,
Kenichi SUGIMOTO and Keiji YAMADA

Industrial Technology Division, AITEC^{*1,*3} Food Research Center, AITEC^{*2}

廃タイヤチップを主燃料とするハイブリッド型アルミ合金鋳造溶解炉を開発するため、廃タイヤチップの燃焼残渣を様々な分析方法により調べた。また、燃焼残渣を廃棄する際に問題となる有害金属の溶出の有無を溶出試験により評価した。さらには、溶解中の燃焼雰囲気や燃焼残渣がアルミニウム合金の特性や熱処理性に及ぼす影響を調べた。その結果、残渣からの有害金属の溶出は無く、廃棄するための前処理を必要としないことが分かった。また、溶解後のアルミニウム合金には、残渣成分の混入は無く、機械的強度や熱処理性に問題がないことが明らかとなった。

1. はじめに

現在、アルミニウム合金を溶解する燃料は、ガスや重油が用いられている。本研究は、廃タイヤを燃料とするアルミニウム合金溶解炉を開発し、エネルギー資源の節約を図ると共に、社会問題となっている廃タイヤ処理に貢献することを目的に行った。

平成 15 年度は、廃タイヤチップを乾留ガス化して利用する乾留燃焼法¹⁾における廃タイヤチップの乾留特性及び乾留後の炭化物の燃焼特性などに関する基礎的な実験を行い報告した²⁾。

本年度は、廃タイヤチップ燃焼残渣を低減するために様々な方法により残渣を解析評価した。また、燃焼残渣を廃棄する際に問題となる有害金属の有無を溶出試験により調べた。さらには、燃焼残渣などが溶解したアルミニウム合金の機械的性質や熱処理性に及ぼす影響などを調べた。

2. 実験方法

2.1 燃焼残渣の解析評価

2.1.1 燃焼実験と残渣の分類

燃焼条件と燃焼残渣量及び残渣組成の関係を調べる実験を行った。実験は、廃タイヤチップ中のワイヤーの有無、ロストルの有無などの燃焼条件を変えて行った。実験終了後、炉室内に残った燃焼残渣をすべて回収し、磁石により除鉄を行った後、篩いにより粒径ごとに 5 段階に分類し重量を測定した。

2.1.2 残渣の分析

粒径別に分類した残渣の燃焼状態を調べるため、示差走査熱量計による発熱量と金属中炭素分析装置による残存炭素量を測定した。

次に、燃焼残渣 200g を 800 の電気炉により完全灰化し、灼熱減量を調べた。また、この灰化残渣を用い成分元素と結晶構造をエネルギー分散型走査電子顕微鏡 (EDX) と X 線回折装置により調べた。

2.1.3 溶出試験

溶出試験は、残渣 10g を水 100ml に添加し、6 時間攪拌した後ろ過し、この液を用い誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES 法) により、溶出成分と溶出量を測定した。

2.2 アルミニウム合金への影響

2.2.1 実験の流れと溶解実験条件

残渣がアルミニウム合金の機械的性質や熱処理性に及ぼす程度を調べる溶解実験を電気炉を用いて行った。供試材は、残渣を混入させた脱ガス前の試料と、これに脱ガス処理を行ったものを作製した。その実験の流れを図 1 に、溶解実験条件を表 1 に示す。

2.2.2 化学分析と機械的特性評価

Si の分析は、JIS H 1352 アルミニウム及びアルミニウム合金中のけい素定量方法により行った。また、それ以外の元素は、JIS H 1307 アルミニウム及びアルミニウム合金の ICP-AES 法の B 法により定量分析した。

機械的性質及び熱処理性の評価は、金型鋳造した供試材を切削加工により JIS Z 2201 の 4 号試験片に加工し、溶体化処理後時効硬化処理 (T6 処理) を施した。熱処理

性は、鑄放しと T6 熱処理試験片の引張強さ、伸び及びブリネル硬さを比較することにより評価した。

アルミニウム合金インゴット 5kg (AC4CH)
溶解温度 : 750
表 1 に示す方法により残渣を混入 : 鎮静時間 60 分
脱さい後・金型鑄造 : 脱ガス処理前の試料
脱ガス剤 0.1wt% を添加・攪拌 : 鎮静時間 10 分
脱さい後・金型鑄造 : 脱ガス処理後の試料
機械加工 (JIS Z 2201 4 号引張試験片)
T6 熱処理
溶体化処理 535 8 時間保持後水冷
時効硬化処理 155 6 時間保持後空冷

図 1 実験の流れ

表 1 溶解実験条件

溶解番号	混入物と添加方法
A	なし
B	燃焼残渣 50g を溶湯表面に散布
C	燃焼残渣 50g を溶湯中に混入
D	灰化残渣 50g を溶湯中に混入
E	灰化残渣 100g を溶湯中に混入

3. 実験結果及び考察

3.1 燃焼残渣

3.1.1 燃焼条件と燃焼残渣

燃焼条件と燃焼残渣量の関係を表 2 に示す。ワイヤー有りの残渣には、多量の鉄系の残渣が含まれ、その量は投入した廃タイヤチップ量の約 15% に相当する重量であった。また、ワイヤー有りと無しの残渣を比較するといずれの試料も、除鉄後のワイヤー有り残渣の方が 2% 程度高い残渣率を示した。このことは、残渣中の微細なワイヤーが、1000 以上の高温にさらされて著しい酸化が進み、磁力を消失したため磁石では回収出来なくなったものと推察できる。

次に、粒径別に分類した全てのワイヤー無しの燃焼残渣を 800 の電気炉で 6 時間加熱し、未燃物を完全に灰化した時の灼熱減量と炭素分析装置により測定した残渣中の炭素量の関係を図 2 に示す。

その結果、両者には相関があり、灼熱減量率が高い残渣ほど炭素量が高くなる傾向を示した。したがって、灼熱減量率の高い残渣には、未燃の炭素分が多量に含まれ

ており、この炭素分はタイヤ製造時に添加されたカーボンブラックであると推察された。

表 2 燃焼条件と残渣重量

試料番号	ワイヤーの有無	ロストルの有無	廃タイヤチップ量 (kg)	燃焼残渣重量 (kg)	除鉄前の残渣率 (%)	除鉄後の残渣重量 (kg)	除鉄後の残渣率 (%)
1	無し	有り	55.0	1.85	3.4	1.73	3.1
2	有り	有り	51.0	10.10	19.8	2.74	5.4
3	無し	有り	51.7	2.05	4.0	1.66	3.2
4	有り	無し	50.0	10.40	20.8	2.15	4.3
5	無し	有り	70.0	2.49	3.6	1.78	2.5

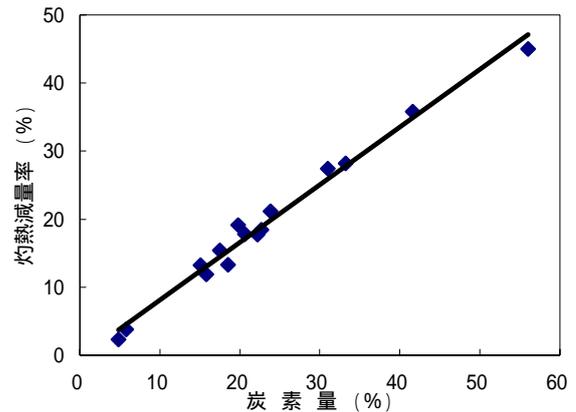


図 2 灼熱減量率と炭素量の関係

3.1.2 燃焼残渣の分析

分析に用いた残渣を表 3 に、EDX による分析結果を表 4 に、X 線回折による分析結果を表 5 に示す。

表 3 分析に用いた残渣

試料番号	ワイヤーの有無	残渣の粒径	残渣の種類
1-1	無し	0.60mm 以下	灰化残渣
1-2	無し	0.6 ~ 1.18mm	灰化残渣
2-1	有り	0.60mm 以下	灰化残渣
2-2	有り	0.6 ~ 1.18mm	灰化残渣
0-1	無し	0.60mm 以下	燃焼残渣
0-2	無し	0.6 ~ 4.8mm	燃焼残渣
0-3	無し	0.60mm 以下	灰化残渣
0-4	無し	0.6 ~ 4.8mm	灰化残渣

表 4 EDX による分析結果

試料番号	重量濃度 (%)							
	Zn	Ca	S	Fe	Si	Al	K	P
1-1	67.8	12.5	12.6	0.7	4.2	1.6	0.4	0.1
1-2	32.5	32.6	25.8	1.0	4.3	2.4	0.1	0.0
2-1	57.1	15.6	11.9	2.5	10.0	2.4	0.4	0.1
2-2	38.4	5.9	3.9	38.6	8.9	3.0	0.8	0.0

表 4 の EDX 分析結果から、いずれの残渣も Zn、Ca、S 及び Si が主成分であり、微細な残渣ほど多量の Zn を

含有していることが分かった。また、ワイヤー有りの粒径 0.6~1.18mm の残渣からは多量の Fe を検出した。

表5 X線回折による分析結果

試料番号	検出結晶構造
1-1	ZnO CaSO ₄ Zn ₂ SiO ₄ ZnFe ₂ O ₄
1-2	CaSO ₄ ZnO ZnFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ Zn ₂ SiO ₄
2-1	Zn ₂ SiO ₄ ZnO CaSO ₄ ZnFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃
2-2	Fe ₂ O ₃ CaSO ₄ ZnFe ₂ O ₄ ZnO Zn ₂ SiO ₄

表5のX線回折分析結果から、残渣はZnO、CaSO₄、Zn₂SiO₄及びZnFe₂O₄の4種類の結晶構造の形で存在していることが分かった。また、X線回折結果からもワイヤー有りの粒径 0.6~1.18mm の残渣からは多量の鉄がFe₂O₃の結晶で多量に存在していることが分かった。

この分析結果は、前記した燃焼条件と燃焼残渣の結果と一致し、残渣には磁石で回収できない酸化鉄が混入していることを実証する結果であった。

なお、ワイヤー無しのタイヤチップを用いた残渣からも微量の Fe を検出したのは、鋼製口ストルからの混入によるものと思われる。

3.1.3 残渣からの溶出

残渣を産業廃棄物の燃えがらとして投棄する場合、有害金属に指定される元素の溶出が基準値以下の値であることが必要である³⁾。

そこで、表3に示した残渣から溶出される元素を測定した。溶出液の pH と ICP-AES 法による定量分析結果を表6に、有害金属の定量分析結果を表7に示す。

表6 溶出液の pH と ICP-AES 法による定量分析結果

試料番号	pH	定量分析結果 (mg/L)					
		Ca	Mg	Na	K	Si	Zn
0-1	11.3	973	0	133	344	28	0.0
0-2	8.9	689	95	123	271	7	0.1
0-3	12.5	1280	0	52	95	5	1.4
0-4	12.6	1450	0	125	169	3	3.3

定量分析の結果、残渣から溶出した元素は、表6に示す Ca、Mg、Na、K、Si 及び Zn の 6 元素であった。溶出液には、高濃度の Ca が含まれているためアルカリ性を示し、pH は Ca 量が多い溶出液ほど高い値を示した。また、表7に示した有害金属に指定されている Pb、Cd、Cr、As 及び Se については、いずれも投棄の判定基準値以下であることが分かった。

ただし、Hg については基準値より ICP-AES 法の検出下限値の方が高いため別の方法により詳細な分析をする必要がある。

表7 有害金属の定量分析結果及び投棄判定基準値

元素	測定値(mg/L)	基準値(mg/L)
Pb	0.05 以下	0.3 以下
Cd	0.002 以下	0.3 以下
Cr	0.03 以下	1.5 以下
Hg	0.04 以下	0.005 以下
As	0.06 以下	0.3 以下
Se	0.06 以下	0.3 以下

3.2 アルミニウム合金への影響

3.2.1 化学成分分析

残渣を混入させたアルミニウム合金の化学分析結果を表8に示す。

表8 アルミニウム合金の化学分析結果

試料番号	脱ガス	化学成分 (wt%)					
		Si	Mg	Fe	Zn	Ti	Ca
A	前	7.14	0.42	0.12	0.02	0.15	0.005
	後	6.96	0.38	0.14	0.02	0.15	0.004
B	前	7.13	0.42	0.18	0.01	0.15	0.004
	後	6.96	0.39	0.11	0.01	0.15	0.004
C	前	6.96	0.37	0.17	0.03	0.15	0.003
	後	6.95	0.35	0.12	0.03	0.15	0.003
D	前	6.82	0.39	0.08	0.01	0.13	0.006
	後	6.77	0.37	0.08	0.01	0.13	0.004
E	前	6.92	0.41	0.08	0.00	0.13	0.006
	後	6.76	0.38	0.08	0.02	0.13	0.001

その結果、添加した残渣の種類と量、混入方法及び脱ガス処理などに関係なく、いずれの試料も化学成分は JISH5202 アルミニウム合金鋳物の AC4H の含有規定値の範囲であることが分かった。これは残渣の主成分である Ca、S、Si が、ZnO、Zn₂SiO₄ 及び CaSO₄ の結晶構造で存在するため、これらが高温で安定であることや残渣とアルミニウム合金溶湯のぬれ性の悪さなどによるものと推察される。

3.2.1 機械的性質と熱処理特性

残渣を添加した鋳放し品の機械的性質に及ぼす脱ガス処理効果を表9に、脱ガス品の熱処理による機械的性質の改質効果を表10に示す。

脱ガス処理は、溶湯中のガスや酸化物を除去する方法で、脱ガスにより機械的強度は向上する。いずれの試料も、鋳放し品の JIS 規格値である、引張強さ 160MPa、伸び 3% を上回る良好な結果であった。

残渣の熱処理特性への影響については、表10に示すように混入した残渣などの影響は無く、いずれの試料も鋳放し材に比べ引張強さが 130MPa 以上向上し、T6 熱処理の JIS 規格値である引張強さ 250MPa を大幅に上回

る結果であった。しかし、伸びについては、T6 熱処理により逆に低下した試料が見られた。

表 9 鑄放し品の機械的性質に及ぼす脱ガス処理効果

試料 番号	脱ガス前			脱ガス後		
	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ HB	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ HB
A	184	5.3	58	190	6.7	58
B	189	5.6	60	192	6.2	59
C	187	5.6	59	179	4.5	59
D	173	4.2	57	178	4.6	58
E	167	3.8	57	180	4.8	57

表 10 脱ガス品の熱処理による改質効果

試料番号	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ HB
A	324	9.0	90
B	333	10.2	93
C	321	7.5	93
D	316	3.4	95
E	314	4.2	95

そこで、この原因を調べるために、光学顕微鏡組織と引張破断面を電子顕微鏡により観察した結果、伸びが低下した試料の結晶粒界には微小なガス欠陥が認められた。これは T6 熱処理により基地の固溶強化が図られたため、欠陥の切り欠き効果がより顕著に現れたため、伸びが低下したものと推察される。また、この欠陥の発生原因は、脱ガス処理において溶湯表面に浮遊した微細な残渣を完全に取り除く事ができない状態で溶湯表層部から脱ガス操作を行ったため、微細な残渣表面に付着した空気を混入させてしまった事によるものと推察される。したがって、脱ガス処理をルツボ中のアルミニウム合金溶湯の底部

から行う方式を採用すれば問題は無いものと考えられる。

これらのことから、脱ガス操作及び溶湯の鎮静保持には十分な注意が必要であることも分かった。

4. 結び

地域新生コンソーシアム研究開発事業の一環として、平成 15 年度から 2 年間にわたり、廃タイヤチップを燃料とするハイブリッド型アルミ合金鑄造溶解炉の開発研究を行った。

その結果、燃焼残渣量は、廃タイヤチップのワイヤーの有無、ロストルの有無などの条件により残渣量は大きく異なった。今回の実験では、炉内の残渣量を廃タイヤ投入量に対して、約 3%まで減量させる燃焼条件を見出したが、煙突から飛散する残渣も相当量あり、これを回収する装置の設置が必要である。

また、溶出試験により残渣からの有害金属の溶出を調べたが、産業廃棄物処理法に規定される有害金属の溶出は無く、前処理することなく燃えがらとして廃棄できるものと考えられた。

燃焼残渣などがアルミニウム合金の機械的性質や熱処理性に及ぼす影響が心配されたが、残渣が溶解したアルミニウム合金中に混入しても適切な脱ガス操作により何ら影響を及ぼさないことが分かった。

文献

- 1) プリヂストーン環境報告書 2003,P2
- 2) 平成 15 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「ハイブリッド型アルミ合金鑄造溶解炉の開発」成果報告書
- 3) 環境庁告示 (昭和 48.2.17 環告 13)