

高品質溶融スラグの製造技術 に関する実用化研究

1. 調査の背景と目的

神奈川県では 下水汚泥の発生量の増大に対して埋立処分場の確保が年々困難になってきている。また、一方、環境面への配慮から下水汚泥の有効利用を促進することが緊急の課題となっている。

同県では、下水汚泥の有効利用を行うにあたり先ず各自治体において焼却により汚泥の安定化と減量化を行ったうえで、広域的な汚泥有効利用を実施する方針である。

汚泥有効利用の方針としては、建設資材利用に大量の需要が見込まれ、主に公共事業を中心に普及拡大が可能であると考えられる。特に、首都圏では天然の碎石・骨材の供給は漸減していることから、この用途は有望であると考えられる。また、長い海岸線を有する神奈川県では海岸線の後退が問題となっており、この用途についても注目されている。

このため、焼却灰の一層の減量化、安定化が達成できる一方で、建設資材として天然資材と遜色のない優れた品質を有し、多様な用途が期待できる碎石や骨材及び人工海浜砂を安定的に製造することが可能な新技術が必要とされている。

本技術は、以上のような状況を背景として、複数の下水処理場より集約された焼却灰を溶融処理し、融液を温度管理しながら保温コンベア中で熱処理して、結晶化の促進された高品質溶融スラグを製造する技術である。

本実用化研究は、新技術活用モデル事業として、

平成6～8年度の3ヶ年度にわたって、神奈川県と財団法人下水道新技術推進機構が共同研究を実施するものである。

2. 研究内容

2.1 実用化研究の対象技術

2.1.1 対象技術の概要

下水汚泥の溶融処理において発生する水砕スラグや空冷スラグは、埋め戻し材や碎石・骨材等の建設資材としての利用が図られているが、すりへり減量が大きく、また、締め固め性が劣るなどの問題が指摘されている。

これは、スラグの冷却速度が大きいいため、スラグ成分の主体がガラス質となるためである。このため、スラグの冷却温度を制御して徐冷-結晶化を促進させ、より大きな強度を有するスラグを得る方法が注目されている。

本技術は、溶融スラグを加熱用バーナを有する徐冷コンベアを用いて所定の温度パターンで熱処理し、結晶化スラグを製造するものである。図-1に本技術のフローを示す。

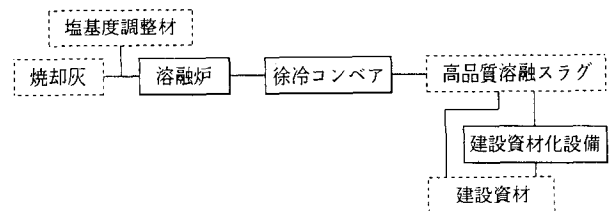


図-1 高品質溶融スラグ製造設備フロー

2.1.2 対象技術の原理

図-2は、スラグの結晶核形成速度と結晶成長速度の関係を示したものである。一般的には、結晶核形成速度が最大となる温度 T と結晶成長速度が最大となる温度 T_1 には、 $T_1 < T_u$ の関係がある。このため、熔融状態からスラグを温度降下させた場合、はじめに結晶成長温度域を通過することになるが、この時点ではまだ結晶核が形成されていないため成長する結晶はない。さらに温度が下がって結晶核形成温度域に達して結晶核が形成されても既に分子配列が固定化されてきているため、結晶化は進まない。

実際には図に見られるように結晶核形成域、結晶成長域とも温度に対して広がりをもっているため、両者の重なる温度域でスラグを十分長い時間保持すれば結晶は析出するが、スラグの高温保持時間が長くなり設備が大型化する。

このため、一旦冷却したスラグを再加熱して、 $T_1 \rightarrow T_u$ と昇温しながら熱処理を行い結晶化を促進する方式が考えられる。

また、ガラス質が脆弱な原因は冷却時の残留歪による亀裂がある場合が多い。熱歪は 600°C 付近で降温速度が支配的とされている。このため、昇温方式の熱処理を行う場合であっても、初期の冷却で 600°C 付近を急激に冷却すると亀裂が発生し、結晶化を促進しても既に発生している亀裂から破碎する。

以上の要素を考慮して、本技術は熔融スラグの保有熱を有効に利用するために、降温型の熱処理を基本とし、 $T_1 \rightarrow T_u$ 間での若干の再加熱による温度調節と 600°C 付近の徐歪処理を併用するものである。

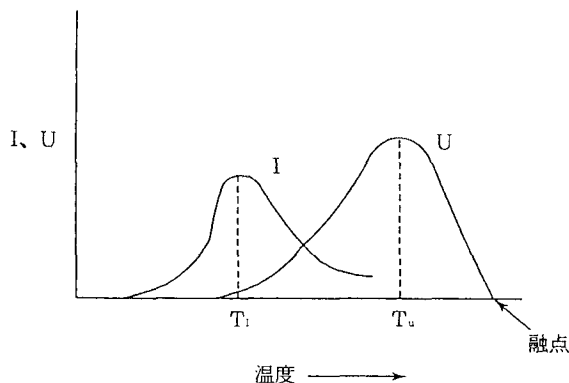


図-2 核形成速度Iと結晶成長速度Uの温度依存性

図-3に基本的な熱処理温度パターンを示した。装置的には、以上の操作を後述する保温したモールドコンベアにおいてバーナ加熱により熱処理を行う。

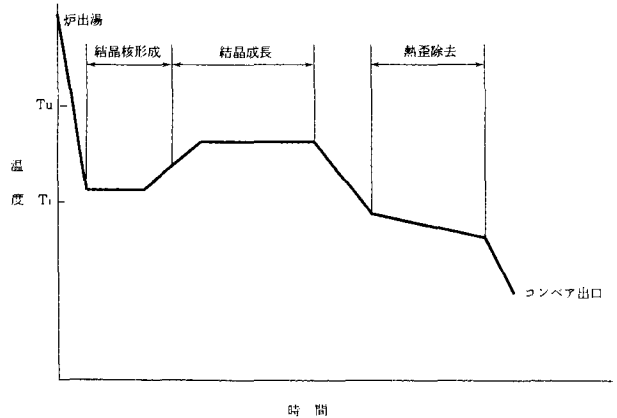


図-3 基本的温度パターン

2.2 研究項目

本実用化研究においては、以下の項目について研究を行う。

- (1) 焼却灰の広域的集約・有効利用
- (2) 省エネルギー型高品質熔融スラグ製造技術の開発
- (3) 高品質熔融スラグ利用製品の製造・流通手法の確立

2.3 研究方法

2.3.1 焼却灰の成分分析

対象としている神奈川県下の3流域下水処理場（相模川流域下水道相模川右岸及び左岸処理場、酒匂川流域下水道酒匂川左岸処理場）から発生する焼却灰について、その成分及び熔融特性の変動について調査した。これらの3処理場はいずれも高分子系の脱水ケーキを流動床焼却炉により焼却処理している。

2.3.2 基礎調査

熔融及び熱処理の基本的条件について調査するため、熔融温度の検討、熱処理方法の検討、添加剤の効果の検討を実施した。

(1) 熔融温度の検討

電気炉を用いアルミナ製坩堝中において焼却灰を熔融し、熔融後、放冷し坩堝ごとダイヤモンドカッターで切断し、切断面の観察、X線回折分析による結晶相の同定を行った。

(2) 熱処理方法の検討

熔融温度の検討結果に基づき、核形成熱処理及び結晶成長熱処理の最適パターンについて、前述の方法により熔融スラグを作成し、X線回折分析により結晶化の程度を比較し、最適な熱処理パターンを決定した。

(3) 添加剤の効果

TiO₂ , ZrO₂ , Na₂CO₃ の 3 種類 の 添加剤を添加して熔融スラグを製作し、X線回折分析により結晶化の程度を比較し、添加剤による結晶核生成効果を検討した。

3. 研究結果

3.1 焼却灰の成分分析

焼却灰成分分析の結果を表-1に示す。この表から以下の傾向が見られている。

- (1) 酒匂川左岸処理場焼却灰は高分子系焼却灰の全国平均組成にほぼ近い成分構成となっている。
- (2) 相模川左岸及び右岸処理場では、りん (P₂O₅) の含有量が約20%と多くなっている。

表-1 焼却灰成分分析結果

処理場名	単位：%				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	CaO
酒匂川左岸	46.63	16.13	11.13	2.39	4.74
相模川右岸	34.70	15.68	17.53	5.36	8.47
相模川左岸	32.94	14.68	18.91	4.17	11.35

3.2 基礎調査の結果

3.2.1 熔融温度の検討

熔融物の切断面の観察結果より、実証実験プラントにて想定している塩基度1.0の場合では、スラグを清澄するには熔融温度が1,450℃以上であることが必要であった。

このことから、以降の検討では熔融条件は塩基度を約1.0に調整し、1,450℃で10分間熔融することとした。

3.2.2 熱処理方法の検討

予備試験として走査型高温レーザ顕微鏡により熱処理中のスラグの状態を観察し、核形成熱処理条件を700℃-60分とした。熔融後、この条件にて核形成熱処理を行ったものと行わなかったものについて、900℃より50℃刻みで結晶成長温度を変えてスラグを作成し、X線回折分析により結晶化程度の検討を行った。この結果を図-4に示す。

図に見られるように、700℃-60分の核形成熱処理を行ったスラグについては950℃以上の温度において結晶成長熱処理を施すことによりガラス相はほとんど見られなかったが、700℃-60分の核形成熱処理を行わないものについては、1,000℃以上で結晶成長熱処理を施したものでもガラス相が多くみられた。このことから、700℃-60分の核形成熱処理によって結晶成長熱処理温度が約150℃低下できることがわかった。これらの結果より、700℃-60

分の核形成熱処理を基本として 結晶成長熱処理を含めた熱処理条件を検討した結果を図-5に示す。本図は、熱処理後のスラグについてX線回折分析を行い、ガラス相の量をハローパターンの面積として表現したものである。

この図より、塩基度1.0を中心として考えると、700℃-60分の核形成熱処理、900℃-60分の結晶成長熱処理のパターンで最もガラス相が少なくなっていることがわかる。

以上の結果から、熱処理温度パターンとしては、核形成熱処理700℃-60分/結晶成長熱処理900℃-60分を基本とすることとした。

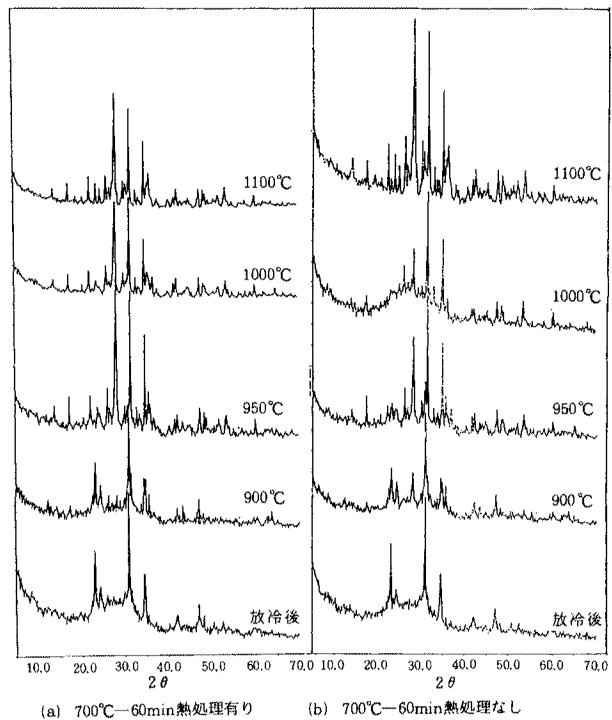


図-4 X線回折分析結果

3.2.3 添加剤の検討

TiO₂ , ZrO₂ , Na₂CO₃ を添加して、700℃-60分/900℃-60分の熱処理パターンで作成したスラグについてX線回折分析を行った結果では、ZrO₂ , Na₂CO₃ については結晶化促進効果が認められなかったのに対して、TiO₂ には結晶化率を高める効果が認められた。

3.3 実証実験設備の検討

以上の検討にもとづいて、実証実験設備の検討を行った。この結果、実証実験設備は195kg灰/hrの能力を有し、巡回熔融炉と保温機構及びバーナ加熱機構を有する徐冷コンベアを中心とする設備構成とした。実証実験設備のフローを図-6に示す。

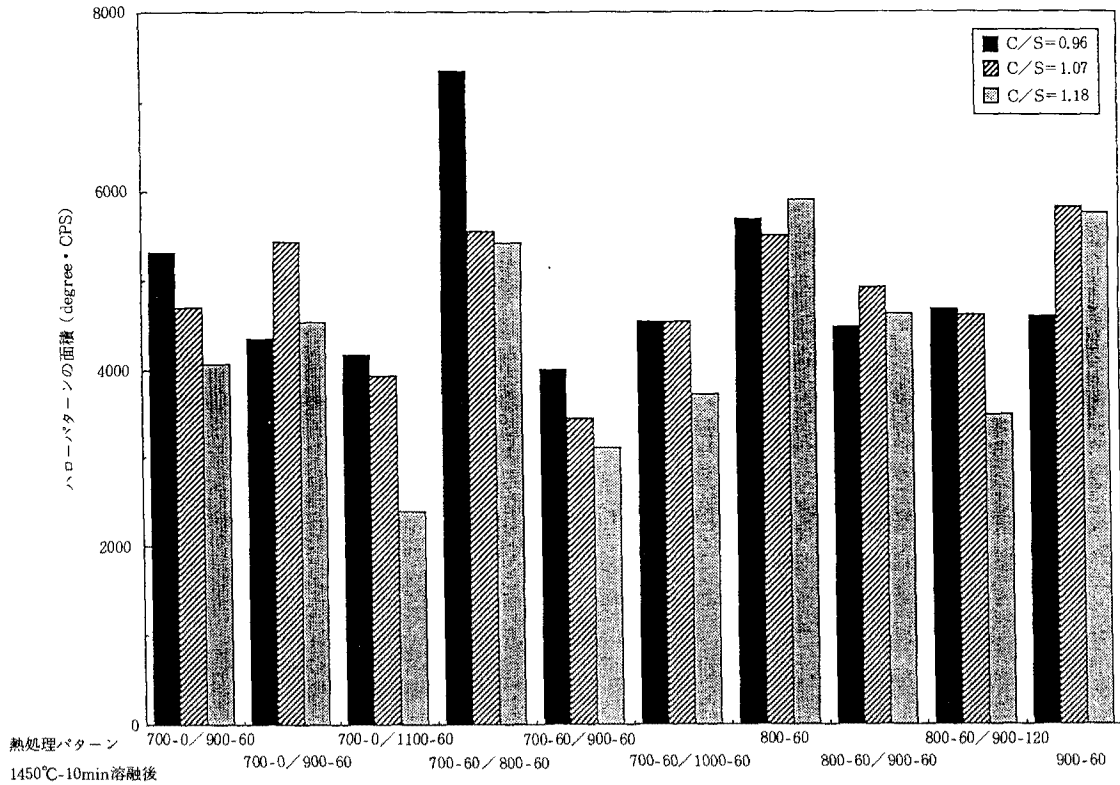


図-5 熱処理パターンとガラス相量の関係

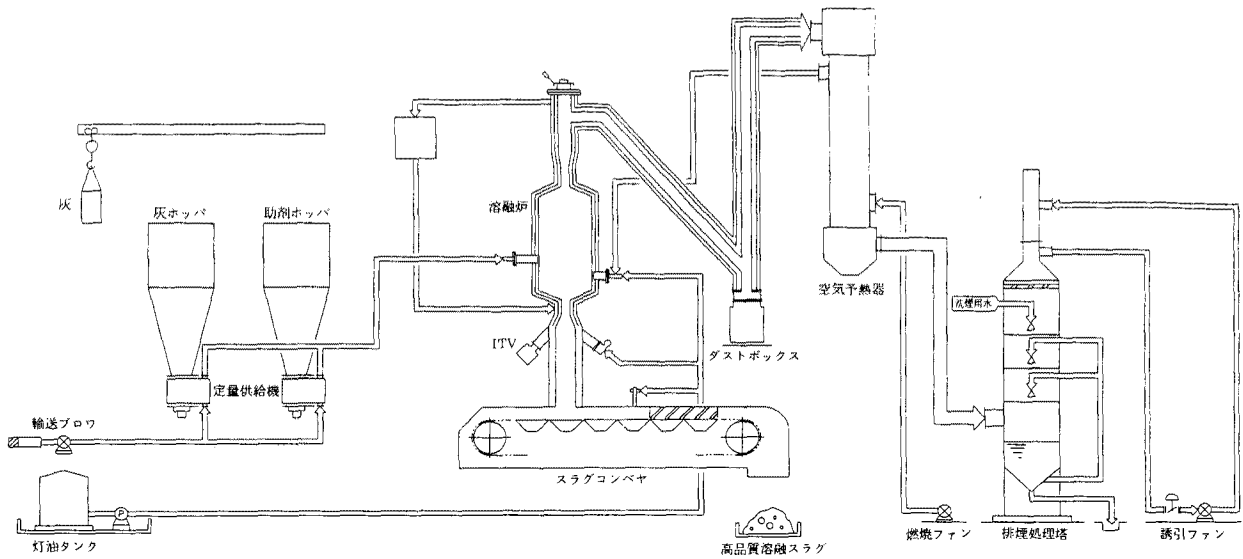


図-6 実証実験設備のフロー

3.4 その他

溶融処理に要するコストを低減するため、安価な塩基度調整材の検討を行った。検討対象としたのは、建設廃材コンクリートと貝殻である。

まず、建設廃材コンクリートについては、表-2に粗骨材を除去した廃コンクリート粉末の成分組成分析値を示す。廃コンクリート粉末中には、細骨材

に用いた砂材に起因すると見られるSiO₂分が多く、塩基度は0.5以下となっており、Ca源としては利用が困難であることがわかった。

また、貝殻については帆立貝や牡蠣殻の利用が考えられるが、神奈川県近隣ではこれらの漁獲量が少ないため、量的確保が難しいことがわかった。

今後も安価な塩基度調整材については検討を引き続き実施してゆく必要がある。

表-2 粗骨材分離後のコンクリート粉末

項目	単位	コンクリートくず		備考
		粉末	塊状コンクリート	
熱強減量	%	3.2	4.6	
SiO ₂	%	55.4	53.5	
CaO	%	11.5	24	
MgO	%	1.0	2.5	
Fe ₂ O ₃	%	3.7	5.7	
Na ₂ O	%	1.9	2.6	
K ₂ O	%	3	1.8	
P ₂ O ₅	%	0.15	0.086	
Al ₂ O ₃	%	8.7	12	
SO ₃	%	0.31	0.2	

4. まとめと今後の予定

4.1 研究結果のまとめ

平成6年度の研究の結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 溶融後700°C-60分の結晶核生成熱処理を施すことにより、結晶核生成が促進された。
- (2) 700°C-60分の結晶核生成熱処理後、900°C-60分の結晶成長熱処理を施すことにより、ガラス相のほとんど見えないスラグが得られた。
- (3) 結晶核生成剤としては、TiO₂の添加が効果的であった。

4.2 今後の予定

平成7年度は相模川左岸処理場内に設置した実証実験設備により実証実験を行う一方で、二次製品製造実験、試験施工等を行う予定である。

<参考文献>

- (1) 下水汚泥及び建設廃棄物の利用に関する調査報告書 平成4年3月
建設省土木研究所下水道部

● この調査に関する問い合わせは

研究第一部長	佐藤 和明
研究第一部主任研究員	村上 孝雄
研究第一部研究員	須賀 研二