

高品質熔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、増大する下水汚泥に対し、埋立処分場の確保が年々困難になっていることに加え、環境面の配慮からも下水汚泥有効利用の促進が緊急の課題となっている。同県では、まず各処分場において焼却による汚泥の減量化を図ったうえで、この焼却灰の熔融処理を行い広域的な有効利用を実施する方針である。

有効利用の方向としては、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と考えられる。特に、首都圏では天然の砕石・骨材の供給量は漸減していることから、この用途は有望である。また、長い海岸線を有する神奈川県ならではの利用先として養浜砂も検討されている。

このため、焼却灰の一層の減量化、安定化はもとより建設資材として天然資材と同等品質を有し、多様な用途が期待できる熔融スラグを製造する新技術が必要とされている。

本研究の対象技術は、焼却灰を熔融処理し、融液を温度管理しながら保温コンベア中で徐冷して結晶化の促進された高品質のスラグを製造するものである。

神奈川県と財団法人下水道新技術推進機構は、新技術活用モデル事業として平成6～8年度の3ヶ年度にわたって共同研究を実施し、実用化手法の確立を目指して高品質熔融スラグ製造技術について評価を行ってきた。

本報告書は、平成8年度に実施した実験で得られ

た結果を中心に本研究成果を報告するものである。

2. 研究内容

2.1 対象技術の概要

下水汚泥の熔融処理において発生する水砕スラグや空冷スラグは、埋戻し材や砕石・骨材等の建設資材への利用が図られているが、強度（すりへり減量）や締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ため、スラグ成分の主体がガラス質であることに起因する。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、品質が安定して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、熔融スラグを加熱用バーナを有するスラグ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。

本技術のフローを図-1に、スラグコンベアを図-2に示す。

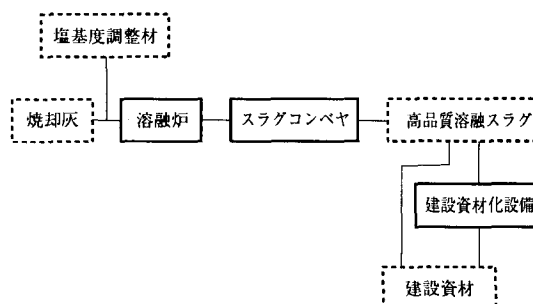


図-1 高品質熔融スラグ製造設備フロー

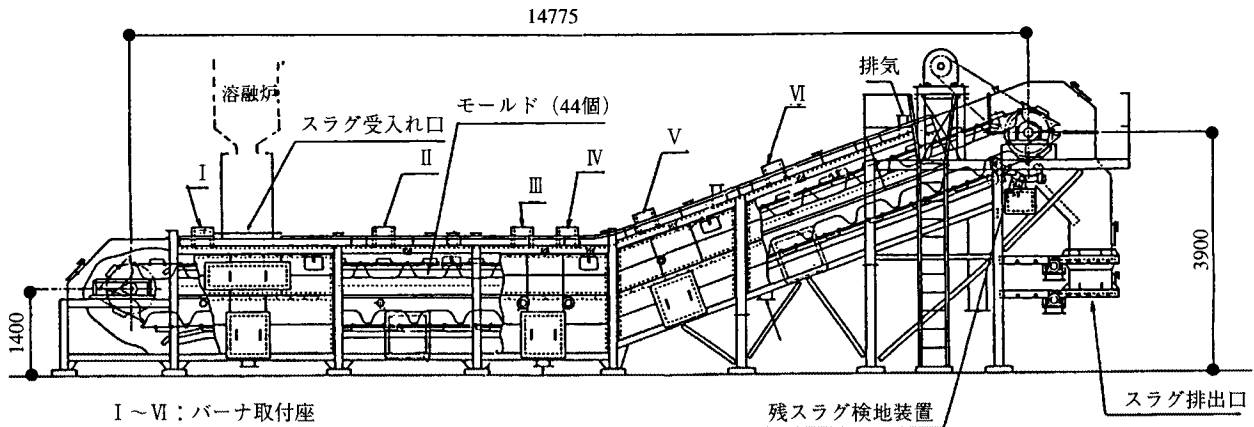


図-2 再加熱バーナー付保温型スラグコンベヤ

2.2 対象技術の原理

スラグの結晶化は、高温の溶融状態からの徐冷過程でなされるが、結晶が生成・析出するには、結晶核の生成とその後に続く結晶成長を経なければならない。

図-3はスラグの結晶核形成速度と結晶成長温度の関係を示したものである。結晶が最も早く成長する温度 (T_i) と、結晶核を最も早く形成する温度 (T_u) の間には、 $(T_i) < (T_u)$ の関係がある。

この関係より、溶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、結晶成長域ともに温度に対して広がりを持っているので、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。

このため、結晶化を図るためには、非常に小さな降温速度で徐冷する方式、あるいは、一旦、 (T_i) 付近まで徐冷・保持した後に (T_u) まで再加熱・保持する方式が考えられる。前者は、スラグの高温保持時間を長く必要とすることから設備が大型化する。

本研究では、比較的安価な設備で結晶化を高めることを目標とし、降温過程で若干の再加熱により結晶化を図る後者の方式で実用化を目指したものである。図-4に基本温度パターンを示す。

2.3 研究項目

本実用化研究の研究項目は以下のとおりである。

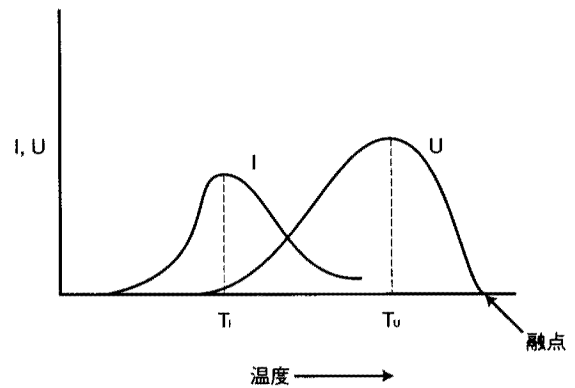


図-3 核形成速度 (I) と結晶成長速度 (U) の温度依存性

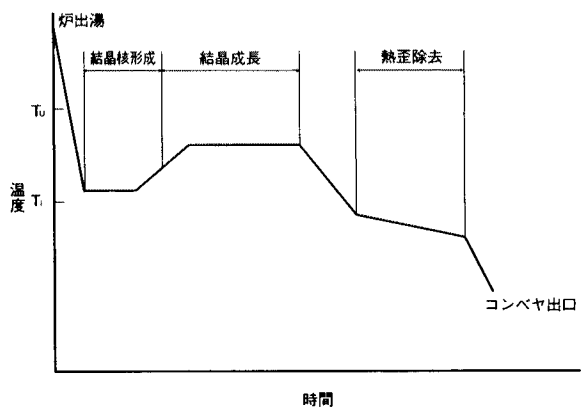


図-4 基本的温度パターン

- (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溶融スラグ製造技術の開発
- (3) 高品質溶融スラグ利用製品の製造・流通手法の確立

本年度は、前年度に引き続き相模川流域柳島管理センターに設置された実証実験設備（195kg/h）による実証運転を行い、柳島灰を主に使用したスラグ結晶化技術装置化の確証と装置の最適設計・操作条件を把握するとともに、実施設で処理対象とする他処分場（四之宮、酒匂）の焼却灰を用いた結晶化スラグ製造実験を行い、実用性について確認した。

また、スラグ利用用途として、路盤材、骨材、砂を想定し、実験で得られた結晶化スラグを用いた実証規模での検討を行った。

さらに、高品質溶融スラグ製造コストの試算および県内を対象とした流通手法について検討を行った。

3. 研究結果

3.1 焼却灰溶融・スラグ化実験

3.1.1 実証設備の改造・改良

平成7年度の実証実験時に発生した溶融炉排ガスダクトの閉塞問題に対し、以下の対策を講じて運転状況の改善を図った。

(1) 溶融炉の改造

溶融炉出口以降のダクト改造を行い、溶融スラグの飛散、炉出口ダクトにおける飛散ダストの固着を原因とする閉塞を防止する構造とした。この改造により、連続運転が可能となった。

(2) 溶融助剤変更

スラグ化率向上対策として、溶融助剤を炭酸カルシウム（石灰石）から酸化カルシウム（生石灰）に変更した。これは、溶融助剤（炭酸カルシウム）

の吸熱反応によるスラグ温度低下と、温度低下によるスラグ粘土増大の防止をねらったものである。溶融助剤変更後、出湯スラグの流動性が向上し、スラグの捕集効率（スラグ化率）が70%以上に改善された。

3.1.2 運転安定性の確認

灰投入量150kg-灰/hを基本として300時間規模の連続運転を実施し、概ね安定した運転性能を確認した。300時間連続運転におけるスラグ化率は72.5%であった。また、連続運転において、①溶融系運転特性、②プラント運転性状、③灰の各成分の挙動等を把握した。

3.1.3 スラグ製造実験

(1) スラグ熱処理の効果

温度条件（再加熱の有無）の異なるスラグ製造実験を行い、製造スラグの結晶化率、土木試験結果より再加熱処理の有効性を確認した。

表-1に比較実験の概要、表-2にスラグ製造条件を示す。

表-1 比較実験の概要

RUN.No	主 な 目 的	備 考
RUN. 20	300hr連続運転 予熱, 再加熱あり	運転条件は, 表-2参照
RUN. 21	比較スラグ製造 予熱, 再加熱なし	運転条件は, 表-2参照
RUN. 22	比較スラグ製造 空冷 (急冷)	コンベヤ送り速度 =300m/h (max)

表-2 スラグ製造条件

スラグNo		9/25	9/26	9/27	9/29	9/30	10/2	10/3	10/4	10/5	10/6	10/16	10/17	11/15
項目	RUN.No	20										21		22
溶融条件	灰投入量 (kg/h)	74.8	98.2	181.9	135.3	187.6	189.2	179.9	91.8	52.4	86.7	148.9	176.9	156.7
	生石灰投入量 (kg/h)	14.2	19.6	35.4	26.7	37.9	42.8	39.4	18.2	13.6	18.8	32.6	38.8	33.4
	塩基度	0.94	1.08	1.04	1.06	0.98	1.09	1.01	1.05	0.83	0.95	1.06	0.94	0.93
スラグコンベヤ	コンベヤ速度 (min/モールド)	15	15	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	-
	再I:予熱	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-
	再III:再加熱	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-
	再IV:ク	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-
	再V:ク	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-
灯油量計	l/h	22.8	22.4	22.4	23.8	23.6	23.2	22.9	17.0	24.7	25.0	-	-	-
溶出試験実施		○	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
土木試験用サンプルNo		I	/	/	II	III	/	/	/	/	IV	V	VI	VII

① 結晶化の評価

結晶の有無と結晶物質の推定には、X線回折法を用いて、出力波形からガラス質か結晶質かを定性的に判断した。

図-5, 6にX線回折結果 (RUN. 20, RUN. 22) を示す。結晶化が進むとX線の波形のいわゆるハローの面積が小さくなり、ピークが高くなる。RUN. 20の再加熱条件でのスラグとRUN. 22の急冷条件のスラグとを比較すると、明らかに再加熱条件 (RUN. 20) のスラグの方が結晶化が進んでいることがわかる。また、スラグ中に析出する結晶は、 $Ca_3(PO_4)_2$, SiO_2 , $AlPO_4$ などであり、特に $Ca_3(PO_4)_2$ が主であった。

また、結晶化の度合いを示す指標として結晶化率を求めた。結晶化率は偏光顕微鏡法 (建材試験センター法) で行ったが、この方法は絶対的な結晶化率を求めるものでないため相対評価として活用した。

表-3に結晶化率の評価結果を示す。結晶化率は再加熱の有無にかかわらず、いずれも95%前後とほぼ等しい結果であり、これは保温コン

表-3 結晶化率の評価

サンプル No	I	II	III	IV	V	VI	VII
R U N. No	RUN.20			RUN.21			
建材試験センター法 (偏光顕微鏡法)	90.6	98.3	96.8	95.7	98.4	98.0	61.5

ベヤの効果であると判断された。一方、急冷スラグの結晶化率は61.5%であり、これからも明らかな差がみられた。

② スラグ性状の評価

土木試験結果 (すりへり減量 他) よりスラグ性状の違いを評価した。表-4に各RUNで得られたスラグの土木試験結果を示す。

すりへり減量は、急冷スラグで30%以上、再加熱処理スラグで23%程度と材料性能に違いがみられ、熱処理の有効性を確認した。また、再加熱の有無によるすりへり減量の違いを見ると、再加熱を行った方が3%程度上回っていた。これより、再加熱なしでもある程度スラグ強度が得られることが明らかとなった。

表-4 スラグ土木試験結果

項 目	RUN.20				RUN.21		RUN.22	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
スラグコンベヤ	再加熱有				再加熱無		空(急冷)	
灰投入量 (kg/h)	74.8	135.3	187.6	86.7	148.9	176.9	156.7	
生石灰投入量 (kg/h)	14.2	26.7	37.9	18.8	32.6	38.8	33.4	
塩基度 (-)	0.94	1.06	0.98	0.95	1.06	0.94	0.93	
比重 (g/cm ³)	表 乾	2.818	2.695	2.714	2.798	2.701	2.735	2.611
	か さ	2.791	2.677	2.704	2.790	2.686	2.726	2.597
	見 掛	2.878	2.721	2.731	2.814	2.727	2.750	2.643
吸水率 (%)	1.148	0.555	0.376	0.302	0.557	0.319	0.529	
単位容積重量 (kg/L)	1.781	1.640	1.724	1.783	1.751	1.779		
すり減り減量 (%) *	23.54	23.33	24.37	22.88	26.59	25.96	30.31	

* 粒度区分13~5mm

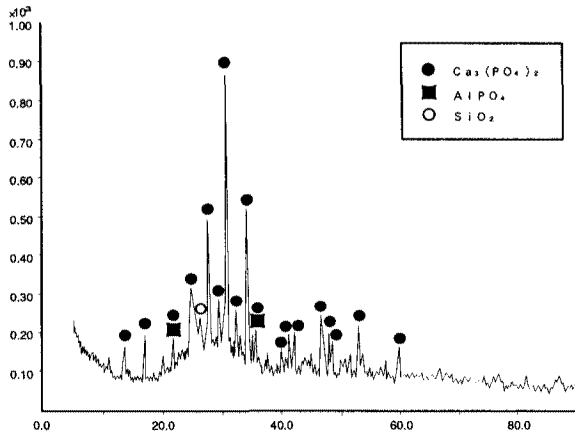


図-5 X線回折によるスラグの結晶化評価
<RUN. 20: 再加熱条件>

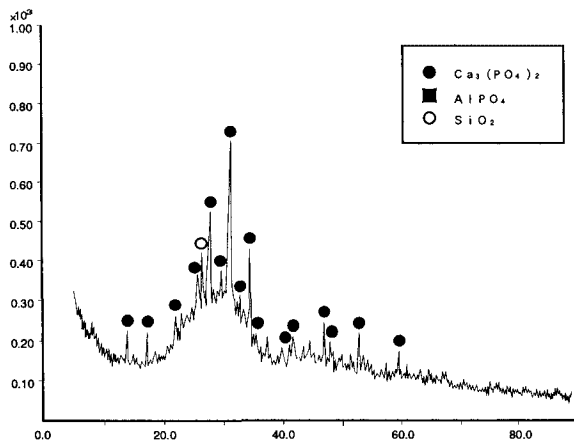


図-6 X線回折によるスラグの結晶化評価
<RUN. 22: 急冷条件>

③ 溶出試験

スラグの溶出試験方法は、土壤環境基準が適用されることを考慮して環境告示46号法を採用した。溶出試験結果は、土壤環境基準で規定されている6種の重金属に対して、すべて定量限界以下であり、基準値を満たすことを確認した。

(2) スラグコンベヤ運転条件

表-5に示す運転条件により実験を行った結果、基礎実験で設定した熱処理温度パターン (700℃-60分/900℃-60分) に近い温度変化を確認した。

スラグコンベヤ内のスラグ (内部) 温度およびスラグ付近の雰囲気温度の時間変化を図-7に示す。ここで、スラグ (内部) 温度の測定は、被覆熱電対の先端部を熔融状態のスラグに直接挿入して行った。また、雰囲気温度の測定は、コンベヤ内流れ方向10箇所を設置した温度計 (熱電対) で行った。

表-5 スラグコンベヤ運転条件

コンベヤ送り速度	10~15分
コンベヤバーナ本数	予熱バーナ：1本（バーナ座Ⅰ） 再加熱バーナ：3本（バーナ座Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ）
バーナ1本当たり熱量	$4.5 \times 10^4 \text{ kcal/h}$ （燃料：灯油）

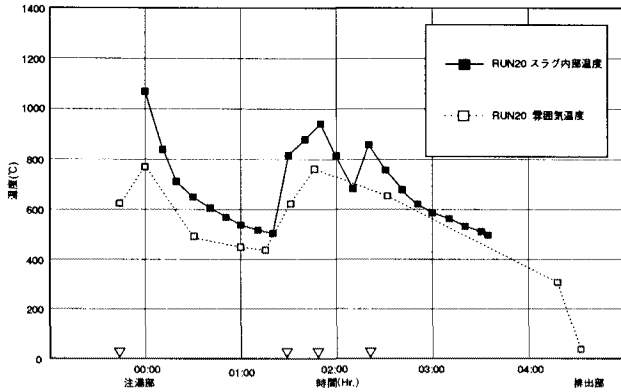


図-7 スラグ温度および雰囲気温度 (RUN. 20)

＜運転条件の多様性＞

図-8にRUN. 21（再加熱なしの条件）のスラグ温度および雰囲気温度を示す。スラグ温度は、最初の1時間は600℃以上であり、次の1時間は400℃程度となっていた。スラグの結晶化率および土木試験結果より判断すると、再加熱処理のスラグ（RUN. 20）と近い性状のものが得られており、再加熱せず一方向の徐冷パターンでも、コンベヤの保温性能から結晶核形成・成長温度を部分的に保持し、結晶化が進んだものと考えられる。このことより、用途によっては再加熱なしでも充分利用できるので、需要に合わせた運転によって省エネ化を図ることが可能であると考えられる。

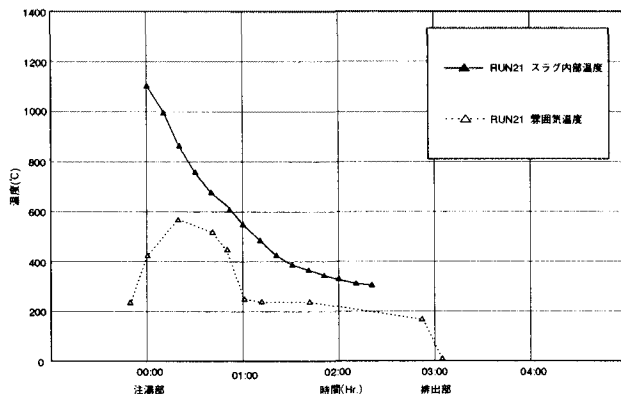


図-8 スラグ温度および雰囲気温度 (RUN. 21)

3.1.4 他処理場灰試験

柳島管理センター以外の県内2処理場（四之宮管

理センター、酒匂管理センター）で発生する焼却灰について熔融特性、スラグ性状を調査した。

四之宮灰、酒匂灰をそれぞれ用いて塩基度を1.0に調整し熔融実験を行った。その結果、柳島灰とほぼ同様の炉内温度1390~1430℃程度で良好な出場状態は維持できた。また、スラグ化率は平均73%であり、すべての灰ではほぼ同様の結果を得た。

しかし、結晶相、結晶化率について比較（表-6参照）すると、酒匂灰は主成分の組成が大きく異なるため、析出する結晶相が異なっていた。また、結晶化率についても柳島・四之宮灰が95%以上であるのに対し酒匂灰では40%程度と低い結果であった。このため、酒匂灰については単独での結晶化スラグ製造は難しいものと判断され、発生量の多い灰との混合使用が望ましいと考えられる。

表-6 灰・スラグ性状比較

		柳島灰	四之宮灰	酒匂灰
成分	SiO ₂	29~36%	30~39%	39~51%
	Al ₂ O ₃	12~18%	14~17%	12~21%
	CaO	8~16%	6~14%	4~6%
	Fe ₂ O ₃	3~8%	5~7%	2~3%
	P ₂ O ₅	17~24%	15~23%	9~17%
	Na ₂ O	0.6~1.8%	1.4%	0.5%
	K ₂ O	1.2~2.0%	2.2%	0.7%
スラグ	結晶化率	98.3%	95.2%	43.2%
	結晶相 ¹⁾	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (ホワイトロック) SiO ₂ (石英) AlPO ₄	SiO ₂ (石英) CaO(ライム) Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (ゲーレンナイト)	

1) 塩基度を1.0に調整したときに析出する結晶相

3.2 スラグ利用試験

製造した結晶化スラグの利用用途として、路盤材、骨材及び砂を対象として製品試験を行った。以下に得られた結果を示す。

3.2.1 路盤材

準連続運転および連続運転で製造した再加熱処理の結晶化スラグ約50tを（ジョークラッシャ+インペラクラッシャ）でRC-40を目標に破碎した。破碎したスラグを用いて基本的な土木試験を実施し、路盤材の実用範囲内にあることを確認した。

表-7に約50tのスラグを破碎して得られた製品に対する土木試験結果を示す。

また、細粒を含む路盤材としての使用を想定し、破碎材について溶出試験を実施した。試験方法は実用性を考慮しCO₂飽和法を採用した結果、土壤環境

基準で規定される有害物質について、全て基準を満
足した。さらに、試験舗装によって路盤材への適用
性を確認した。

表-7 スラグ路盤材の土木試験総括表

項 目	測 定 値	基 準
表 乾 比 重 (g/cm ³)	2.65	2.45以上*
吸 水 率 (%)	0.81	3.00以下*
単位容積重量 (kg/L)	1.79	1.5以上**
すりへり減量 (%)	22.9	35以下*
修 正 C B R (%)	66	30以上***

* JIS A 5001「道路用碎石」1種

** JIS A 5015「道路用鉄鋼スラグ」

*** アスファルト舗装要綱 クラッシュラン材

3.2.2 砂

砂化装置で処理することで、丸みのある砂が得ら
れた。また、CO₂飽和法(有姿)による溶出試験に
おいても、土壤環境基準に規定される有害物質の溶
出がなく砂としての利用可能性が明らかとなった。

3.2.3 骨材

(1) 透水性インターロッキングブロック

スラグ混合割合が50%(容積)で透水性能、強
度ともに規格を満たすブロックを試作することが
できた。

(2) コンクリート用骨材

コンクリート用骨材に対する評価として安定性
と圧縮強度試験を実施した。その結果、自然石の
90%程度の性能(圧縮強度)および安定性を確認
し、使用目的によっては充分利用可能であること
が明らかとなった。

3.3 流通手法の検討

溶融スラグの処分方法に関する情報収集を行い、
市場(神奈川県内)における需要状況、価格、流通
販路等について調査・検討を行った。

(1) 神奈川県における骨材需給状況は、県外移入に
依存しながら需給バランスを保っている。調査例
によれば、県内の砂利採取・碎石販売業者一社あ
たりの出荷量は1,000~4,000t/日であり、汚泥
スラグ生産量(=平成22年の汚泥焼却灰発生量)
158t/日の6~25倍にあたる。つまり、採取、販売
業者は、汚泥スラグの1週間~1ヶ月分の砂利・
碎石を1日で出荷している収支関係となり、潜在

需要量は大きいものと推定される。また、海岸侵
食に関する調査例によれば、海岸線後退対策とし
ての養浜砂需要も大きく、養浜砂としての利用も
考えられる。

(2) ケーススタディとして焼却灰処理量30t/日の
設備に対する検討を行い、製造コストについて試
算した。

4. まとめ

平成6年度から3ケ年度の実用化研究で明らかと
なった主な事項を以下にまとめる。

(1) 対象灰の性状

柳島管理センター灰と四之宮管理センター灰は
成分的に近く塩基度は0.2~0.4程度、P₂O₅が15~
20%程度含有していた。酒匂管理センター灰は
SiO₂が50%と高く、塩基度は年間を通して0.1程度
であった。

(2) 基礎実験

発生量の多い柳島管理センター灰で、結晶化を
促進する熱処理温度パターンとして「700℃-1時
間保持→900℃-1時間保持」を求めた。このとき
の主たる結晶はリン酸カルシウムであり、基本的
な評価試験(①破碎性:破碎粒子形状、粒度分布、
②すり減り試験、③圧潰強度、④比重・吸水率、
⑤アルカリ-シリカ反応試験、⑥水和反応試験)
から、実用に供せられることを確認した。

(3) 実証運転

実証設備を建設して、主に柳島管理センター灰
を試料に溶融・スラグ製造実験を行い、製造した
スラグの性状を調べて、溶融系およびスラグ結晶
化設備の運転特性を把握した。

(4) スラグ利用試験

用途として路盤材、骨材、砂に着目して加工お
よび試作を行い、概ね実用性を確認した。

(5) 流通手法の検討

神奈川県内の骨材に関する需給状況を調査した
結果、潜在的な骨材需要量は大きいものと推定さ
れた。また、養浜砂としての利用も考えられる。

(6) 実設備化に向けての留意事項

実設備の設計・建設に向けては、スラグ化率向
上に対する検討、およびスラグ利用技術に関する
データ蓄積を進めていく必要がある。

● この研究に関する問い合わせは

研究第一部長
研究第一部主任研究員
研究第一部研究員

山根 昭
鎌田 勝美
細谷 守生