

II-474

下水汚泥熔融スラグの結晶化と汚泥成分の影響

長岡技術科学大学大学院 元重 浩
 長岡技術科学大学 桃井 清至
 長岡技術科学大学 滝沢 智

1. はじめに

現在、大量に発生する下水汚泥を建設資材として利用するため、熔融処理の検討が進められている。熔融スラグは、融液の冷却方法によって水砕スラグ、空冷スラグ結晶化スラグに大別されるが、前二者はガラス質であるのに対し結晶化スラグは強度も強く、骨材としての利用範囲も広い。しかし、冷却方法や汚泥の組成と結晶化機構は未だ不明な点が多く、本研究では、汚泥成分の結晶化への影響について検討した。

2. 実験方法

実験は2系列で行った。実験1では供試汚泥として高分子凝集剤を使用している2ヶ所の下水処理場の汚泥を用いた。表-1にその焼却灰の組成を示す。A処理場汚泥はSiO₂を多く含有し、B処理場汚泥はFe₂O₃を多く含有しているが、共に主成分はSiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaOの4種類で全体の70%~80を占め、塩基度(CaO/SiO₂)は各々0.1, 0.2である。

実験2はFe₂O₃、SiO₂、CaOを3成分として、モル比で20~80%の範囲で混合した人工汚泥を供試汚泥とした。熔融スラグの作成は、電気炉で各試料を1400°Cで3時間熔融し、その後、炉冷(10.5°C/min)して得た。熔融スラグ中の結晶鉱物はX線回折を用いて同定した。表-2はX線回折の条件を示す。

3. 実験結果

実験1：図-1にA処理場汚泥(a)とB処理場汚泥(b)のX線回折パターン図を示す。また表-3に各スラグの析出結晶鉱物を示す。

A処理場汚泥の熔融スラグ(a)のX線回折パターンは、(b)に比べハローの部分が多く、大部分が主成分であるSiO₂を含めたガラス質であると推察される。熔融処理では汚泥の塩基度が重要な因子とあるが、ガラス形成酸化物SiO₂に対しアルカリ成分量比が高くなると融点は低下していく。また、塩基度が等しい場合、塩基度構成成分以外の成分量が結晶化へ影響を与える。A, B処理場汚泥の塩基度は共に0.11, 0.24と低いが、B処理場汚泥中にはFe₂O₃が多く、主成分であるFe化合物の結晶が析出している。しかし、A処理場の主成分であるSiO₂の析出はなかった。

表-3の析出結晶鉱物の構成モル比から、A, B処理場各々の汚泥の最大結晶量は、4.4%, 52.4%となった。

実験2：SiO₂含有量と他成分との構成比の影響を検討するため、Fe₂O₃、SiO₂、CaOを3成分とする人工汚泥を各モル比に調整し、熔融処理し、析出する結晶鉱物と結晶化度

表-1 A, B処理場焼却灰組成

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	MgO	CaO/SiO ₂
A処理場	10.66	47.03	1.40	2.63	16.25	5.16	10.32	0.05	3.58	0.11
B処理場	52.41	14.89	2.68	1.70	5.93	3.57	14.85	0.93	3.05	0.24

表-2 X線回折条件

管 球 : Cu
管 電 圧 : 40kV, 電 流 : 100mA
カンテラ角 : 0.01°
波 長 : 1.54056Å
Kα ₂ : 除去実行
結晶同定 : パウダー除去

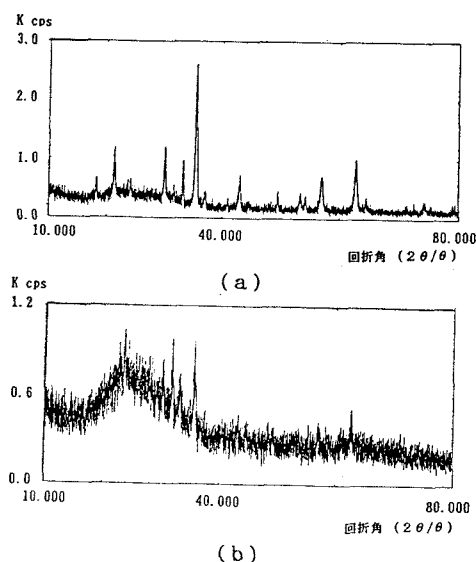


図-1 A, B処理場汚泥X線回折図

を検討した。表-4に結果を示す。結晶化の判定は、析出結晶の構成モル比が全体の50%を超える場合を基準に考えた。図-3に結果を示す。

2成分系の調質サンプルは、すべて溶解しなかった。また、添加したFe₂O₃は、そのモル%の大小にかかわらず溶解したすべてのサンプルに単体のFe₂O₃、γ-Fe₂O₃として析出が認められた。3成分系のサンプルについては、その構成モル比が異なるだけで析出してくる結晶鉱物も異なり、Fe₂O₃の存在下では、CaOは自体のモル比がSiO₂のモル比以下の場合、SiO₂の化合物としての結晶が析出した。

Fe₂O₃-CaO-SiO₂系人工汚泥では、Fe₂O₃の含有量が多く相対的にSiO₂が少なくなれば、塩基度調整とは無関係にその結晶化は進行するといえる。

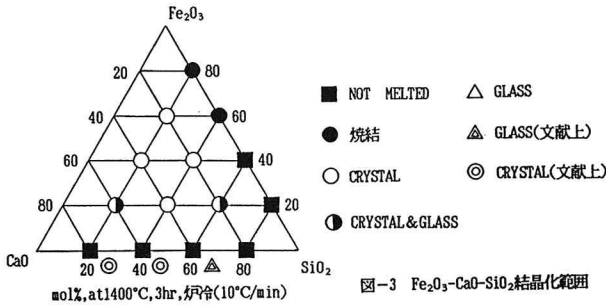


図-3 Fe₂O₃-CaO-SiO₂結晶化範囲

写真1は、塩基度0.5に調整したB処理場の汚泥をSiO₂が全体の40w%、Fe₂O₃が10w%になるように調質した熔融スラグのSEM写真であり、写真2は同じく塩基度0.5でSiO₂を40w%、Fe₂O₃を30w%に調質した熔融スラグである。写真1は、ガラス質としての特徴的な平滑な面が広がっているのに対し、写真2は多量の粒塊の存在が、X線回折からもFe₂O₃またはFe₂O₃化合物としての結晶が析出していることを示している。

4. まとめ

実際に、多成分からなる下水汚泥は、自体がガラス質でほぼ安定状態といえるSiO₂を結晶として析出させることは困難であり、スラグの結晶化率には、成分組成が大きく効いてくるといえる。

アルカリ酸化物またはアルカリ土類酸化物は、その添加により溶解性、結晶性に大きく影響を及ぼす。CaOもその一例に過ぎず、今後これらの添加物の使用による結晶化スラグの特性については、さらに検討していく必要がある。

表-3 A、B処理場熔融スラグの析出結晶鉱物

汚泥	熔融処理	析出結晶鉱物
A	1400°C, 3hr	Fe ₂ O ₃ , Ca ₄ (Fe,Mg) ₅ (PO ₄) ₆
B	冷却10.5°C/min	γ-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ , FeAl ₂ O ₄

表-4 人工汚泥のX線回折結果

サンプル試料	析出結晶	結晶化
Fe ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ (mol%)		
20-60-20	CaFe(SiO ₃) ₂ , Fe ₂ O ₃	●
20-40-40	CaFe ₂ O ₆ , Ca ₆ (SiO ₄) ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ , γ-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	○
20-20-60	γ-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaSi ₄ O ₈	●
20-80	NOT MELTED	■
40-40-20	CaFe ₄ O ₇ , γ-Fe ₂ O ₃	○
40-20-40	γ-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ca ₃ Si ₂ O ₇ , CaSi ₄ O ₈	○
40-60	NOT MELTED	■
60-20-20	γ-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ , Ca ₃ Si ₂ O ₇	○
60-40	NOT MELTED	●
80-20	NOT MELTED	●
CaO-Si系	NOT MELTED	■

写真1: 10%Fe₂O₃, 40%SiO₂

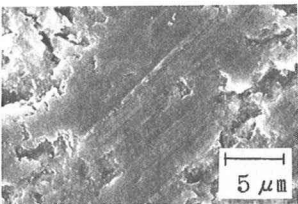
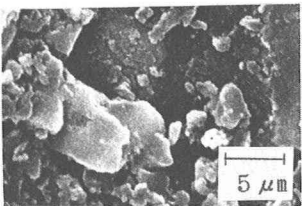


写真2: 30%Fe₂O₃, 40%SiO₂



SEM写真: B処理場調質汚泥熔融スラグ(CaO/SiO₂=0.5)