

II-335 下水汚泥溶融プロセスにおける結晶化スラグの結晶化と強度発現因子に関する研究

長岡技術科学大学 学生員 ○姉崎 正幸 正員 桃井 清至 正員 原田 秀樹
株式会社 クボタ 正員 林 雅樹
日本道路公団 正員 元重 浩

1. はじめに

下水汚泥の溶融処理プロセスにおいて、生成されるスラグを建設資材として有効利用する場合、普通骨材と同等の材料的強度を有することが望まれる。そのため、溶融処理によって得られるスラグを結晶質スラグとして回収する研究が行われているが、本研究では、結晶化に関して（１）組成成分が核形成に及ぼす影響（２）結晶化スラグの強度発現因子について検討した。

2. 実験方法

実験1 組成成分の核形成速度分布への影響

結晶化は、結晶核形成とその後の結晶成長という過程を経て進行するので、結晶核形成機構を把握する必要がある。今回は、平均的な有機汚泥焼却灰の核形成温度域を測定し、その組成成分の核形成速度への影響を検討した。

試料としてA処理場焼却灰を塩基度調整（ $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.5, 1.0$ ）したものを用いた。その組成を表-1に示す。最大核形成温度は、以下の手順により求めた。塩基度調整した灰を1400℃の電気炉内で2時間溶融後水冷して急冷ガラス試料を得る。この試料を加熱速度一定でDTA（示差熱分析）にかけ、結晶化に伴う発熱ピーク温度： T_p^0 を測定する。一方、同じ急冷ガラス試料に、種々の温度で所定時間熱処理（温度保持）を行って結晶核を発生させ、その後同様に加熱速度一定でDTAを行うと、熱処理による結晶核の発生数の多い試料ほど結晶化に伴う発熱ピーク温度： T_p は低温側へ移動する。熱処理を施した試料の発熱ピーク温度： T_p と熱処理を施していない試料の発熱ピーク温度： T_p^0 の各々の逆数の差（ $1/T_p - 1/T_p^0$ ）を各熱処理温度に対してプロットすると曲線が得られ、この曲線のピークを与える温度は最大核形成温度にはほぼ等しくなる。ガラス試料は、バルク状に粉砕し60mg±10mgをDTAに供した。所定温度は400～900℃までの50℃刻みとし、1時間熱処理（核形成）後、加熱速度を30℃/min（結晶成長）とした。

実験2 スラグの強度発現因子の解明

現行の溶融処理より得られるスラグを骨材など建設資材に用いた場合、スラグ自身の内部歪、コンクリートベーストとの付着性の悪化などが建設資材の強度低下をまねく。

今回は、人工灰を用いて結晶化スラグを作製しこの結晶化スラグについて、①ビッカース硬度試験、②すりへり減量試験を行って組成成分と結晶化スラグの強度について検討した。試料はCaO、SiO₂を主成分とし、これに核形成剤であるFe₂O₃を添加したFe₂O₃-CaO-SiO₂3成分人工灰を選定した。実験に用いた人工灰の組成分表（wt%）を表-2に示す。

試料は、めのう乳鉢で十分に混合した後角型こう鉢に均質に充填し、電気炉内で1400℃で2時間溶融

表-1 A処理場
焼却灰組成

SiO ₂	47.03
CaO	5.16
Fe ₂ O ₃	10.66
Al ₂ O ₃	16.25
MgO	3.58
Na ₂ O ₃	1.40
K ₂ O	2.63
P ₂ O ₅	10.32
塩基度	0.11

（Wt%）

表-2 人工灰組成 （mol%）

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
20	50	30
20	40	40
20	30	50
20	20	60

表-3 最大核形成速度および最大結晶成長速度
となる温度

塩基度	核形成速度最大 となる温度 (℃)	結晶成長速度最大 となる温度 (℃)
無調整	700	1100
0.5	675	950
1.0	750	1100
1.8	700	1100

後、冷却速度（ $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）一定により結晶質スラグを作成した。ビッカース硬度試験は、JIS Z-2244に従った。すりへり減量試験はJIS A-1121に準じて、試料約10gについて行った。

3. 結果および考察

実験1 表-3に、核形成速度および結晶成長速度が最大となった温度を示す。表-3の結果から試料としたA処理場焼却灰の核形成温度域は、 $700 \pm 50^{\circ}\text{C}$ であり、塩基度調整による明瞭な変化は見られなかった。試料が平均的な組成成分を有する有機汚泥焼却灰であることから、ほとんどの有機汚泥系焼却灰の核形成最大となる温度域が、 700 度付近にあることが示唆された。最大結晶成長温度は $950 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ であった。一方、結晶質スラグの作成方法は（1）融液の冷却速度を制御しゆっくり冷却しながら結晶化を進行させる。（2）融液の冷却過程で結晶化に最適な温度で一定時間保持し、結晶成長後冷却する。（3）ガラス質スラグ、水砕スラグを再加熱し核形成温度および結晶成長温度を個々に保持し結晶化させるという3つの方法がある。そこで、上記（2）の方法において結晶化に融液の保持温度が最大核形成温度と最大結晶成長温度のどちらが支配的であるかを検討するため、図-1に示したように1時間溶融処理し、2時間所定の温度で保持した後、冷却してスラグを回収した。図-2に得られたスラグのX線回折図を示す。X線回折図の結果は保持温度 1100°C で鋭いピークが得られ、結晶化が進行している事が観察され結晶成長温度域での保持が効果的であることが把握された。

実験2 表-4に実験結果を示す。また図-3（a）～（b）にビッカース硬度、すりへり減量と SiO_2 および塩基度との関係を示す。以上の結果から、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 3成分人工灰において（1）ビッカース硬度と SiO_2 含有量に比例関係が存在する。（2）すりへり減量と SiO_2 含有量、および塩基度の間には、極小値が存在する。換言すれば最適 SiO_2 含有量が存在する、という2つの示唆を得た。

4. おわりに

有機系汚泥の核形成は 700°C 前後、結晶成長は 1100°C 前後という結果、また結晶化するのには結晶成長域の温度という知見を得たが、組成成分の結晶化に及ぼす影響について詳細な検討が必要と思われる。

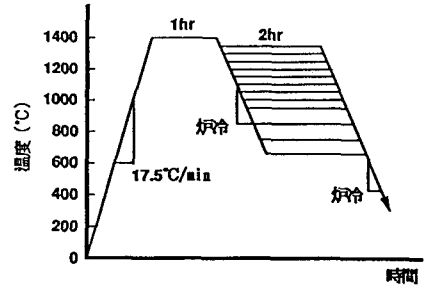


図-1 温度スケジュール

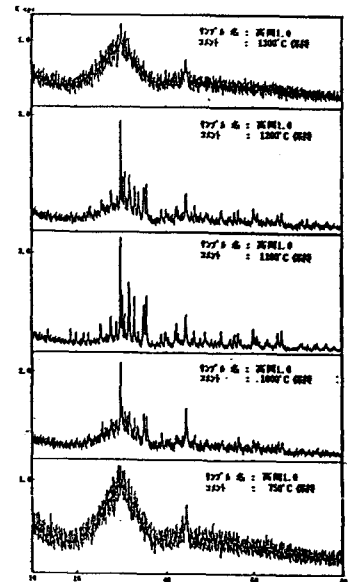


図-2 X線回折図

表-4 人工灰強度測定結果

Fe_2O_3	CaO	SiO_2	塩基度	硬度	すりへり減量
20	50	30	1.67	353	20.5
20	40	40	1.00	440	14.5
20	30	50	0.60	561	14.3
20	20	60	0.33	714	15.9

硬度：(kgf/mm²)

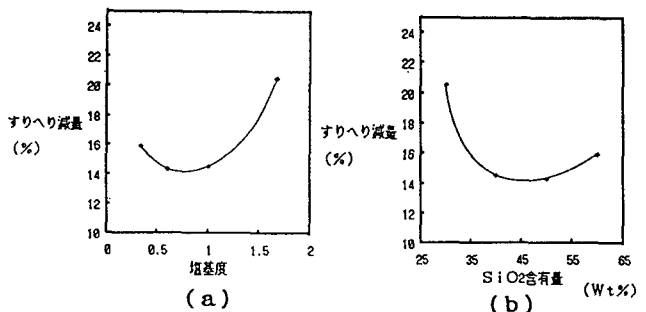


図-3 最適 SiO_2 含有量