

II-637 下水汚泥溶融スラグの結晶化と化学的耐久性

長岡技術科学大学 学生員 ○橋本康弘

同 正 員 桃井清至 原田秀樹

ダウエル・シュルンベルジェ 姉崎 正幸

1. はじめに

現在、大量に発生する下水汚泥の処分は、処分地の確保が困難であること、などから、下水汚泥の減容化・再資源化を目的として溶融処理が各地でおこなわれつつある。溶融処理から得られるスラグは溶融操作の違いから、ガラス質、結晶質のいずれかに分けられるが、リサイクルの観点からはスラグの結晶化が望まれ、また有効利用時の問題点としてはスラグの化学的耐久性（重金属の溶出）の把握が重要となる。

2. 実験方法

実験は以下の二系列で行った。

〔系列 I〕スラグの結晶化機構の解明：核形成速度の温度分布測定および核形成温度域の粘性の把握

結晶化は核形成、結晶成長という2つのステップを経て進行する。そこで本系列では、核形成速度の温度分布と組成および核形成温度域の粘度と組成の関係について検討した。実験に供した試料は、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 の3成分からなる人工調質灰（G1～G8）、実スラグであるA市水砕スラグ及び、実灰であるB市焼却灰を選定し、これを1400℃で2h溶融し、これを急冷して得たガラス質スラグとした（表1、表2）。核形成速度の温度分布測定は示差熱分析（DTA）法によった。核形成成温度域に対応する高粘度域（約 $\text{LOG } \eta = 10^{14} \sim 10^{15}(\text{POISE})$ ）の粘度の把握は、ガラス平行板高温粘度計を用いた。

表1 人工調質灰 組成

	mol %			
	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	BASICITY (mol%)
G1	60	30	10	0.50
G2	50	40	10	0.80
G3	45	45	10	1.00
G4	40	50	10	1.25
G5	64.5	34.5	1.0	0.53
G6	54.5	44.5	1.0	0.82
G7	49.5	49.5	1.0	1.00
G8	44.5	54.5	1.0	1.22

表2 実灰 組成

	A市水砕スラグ mol %	B市焼却灰 mol %
SiO_2	65.9	37.2
CaO	5.7	26.9
Fe_2O_3	4.1	1.4
MgO	5.5	8.3
Al_2O_3	9.8	11.1
NaO	1.7	9.3
K_2O	1.4	3.5
P_2O_5	5.8	2.2
BASICITY (%)	0.066	0.723

*A市水砕スラグ

Zn=730 (mg/kg)

〔系列 II〕スラグの化学的耐久性の把握：スラグ中の金属イオンの溶媒中への経時的溶出量の測定

実験に供した試料は、系列Iを受けて、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 の3成分を主成分として、これにZnを一定量投入して調質した人工調質灰（表3）と実スラグ（A市水砕スラグ）である（表2）を1400℃、2h溶融し作成した。冷却方法を操作して得た結晶質、ガラス質スラグを粒径調整した後、ジャーテスターを利用して、耐アルカリ性の検討には0.5N-NaOH（pH=13.6）、耐水性の検討には蒸留水（pH=5.5～5.8）、耐酸性の検討には0.5N- H_2SO_4 （pH=0.4）をそれぞれ溶媒として用いた。溶媒の採取は1、2、3、5、7、9日目にそれぞれ行い、溶媒中の各金属イオン量の測定は原子吸光法、分光光度法でおこなった。

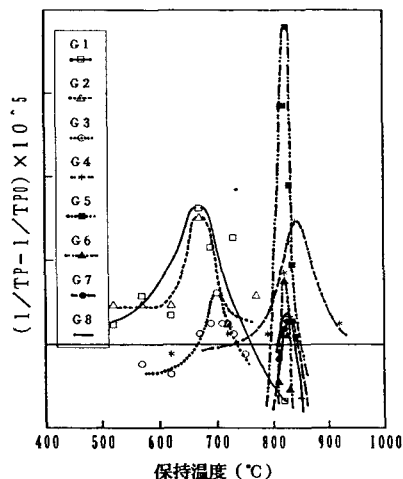


図1 核形成速度分布

3. 結果および考察

〔系列Ⅰ〕図1、図2にそれぞれ各組成における核形成速度分布の変化および粘性挙動の変化を示した。

組成の変化に対応して核形成速度が最大となる温度および粘度が低下を開始する温度の明確な変動を確認した。

また、塩基度が1.0 (mol%) より大きい組成域において核形成速度の温度分布および粘度が低下を開始する温度が高温側にシフトする。

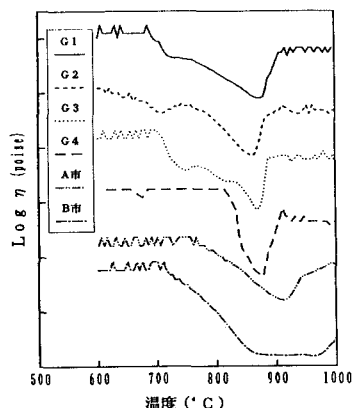


図2 粘性挙動

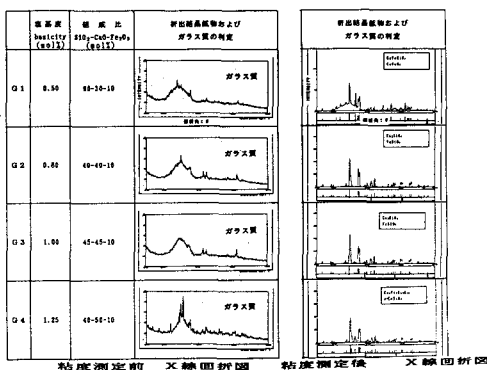


図3 粘性測定前・後のX線回折図

Fe_2O_3 の存在量の変化によって、核形成速度の温度分布の分布幅が変化する。 Fe_2O_3 存在量が1.0 (mol%) と一定のG1～G4の組成を有するスラグの核形成速度の温度分布が100℃～300℃と広い温度範囲に分布するのに対して、 Fe_2O_3 存在量が1.0 (mol%) と一定のG5～G8までの組成を有するスラグの核形成速度の温度分布は20℃～45℃ときわめて狭い温度幅にしか分布しない。この結果は、 Fe_2O_3 存在量の変化が核形成の頻度を左右することを示し、 Fe_2O_3 が核形成剤として働いていることを再確認させた。

図3は粘度測定前・後の試料の、X線回折結果を示したものである。粘度測定後はガラス質のスラグは結晶質に変化している。粘度低下後、再び粘度が回復するが、これは結晶化の進行によるものと推定される。即ち、下水汚泥溶融スラグの核形成および結晶成長粘度域は $\text{LOG } \eta = 1.0, 5 \sim 7.0$ (POISE) 近傍に存在する。

〔系列Ⅱ〕図4は各溶媒中に溶出した各金属イオンの経時変化を示したものである。

ガラス質スラグの方が結晶質スラグに較べて実験初期 ($t = 1, 2$ (day)) における溶出強度が高いことがわかる。加えて次のような知見を得た。

- ①下水汚泥溶融スラグの化学的耐久性の向上に結晶化がきわめて有効である。
- ②下水汚泥溶融スラグはアルカリには強いが酸には弱い。

4. おわりに

粘度と結晶成長の関係、結晶化によるエネルギーの出入りの定量的な把握、およびスラグ中の金属原子と化学的耐久性についてより詳細な検討が必要である。

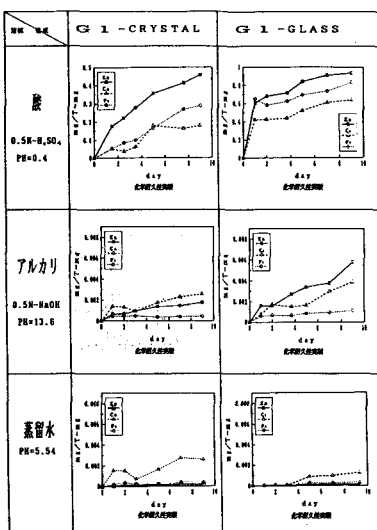


図4 溶出金属イオンの経時変化

表3 人工調質灰組成

成分 No.	mol%, (Wt%)				basicity (mol)
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Zn	
G1	31.88 (38.8)	35.91 (34.7)	8.82 (12.4)	12.81 (12.8)	0.58
G2	42.88 (31.7)	34.94 (31.2)	8.82 (12.4)	12.85 (12.4)	0.88
G3	38.88 (38.3)	38.78 (38.4)	8.88 (12.8)	12.85 (12.1)	1.00
G4	38.84 (21.8)	47.28 (41.1)	8.88 (12.1)	14.21 (12.8)	1.57