



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	下水汚泥溶融スラグの結晶化と有効利用に関する研究
Author(s)	富澤, 千里; 緒方, 孝次; 金子, 拓己
Description	第1回衛生工学シンポジウム (平成5年11月17日 (水) -18日 (木) 北海道大学学術交流会館) . 5 有効利用、高度処理、廃棄物処理 . 5-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 1, 161-167
Issue Date	1993-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7442
Type	departmental bulletin paper
File Information	1-5-3_p161-167.pdf



下水汚泥溶融スラグの結晶化と 有効利用に関する研究

富澤千里・緒方孝次（東京都下水道局）・○金子拓己（月島機械株式会社）

1. はじめに

近年、環境保全や省資源に対する関心が高まっており、下水汚泥の処理・処分法においても汚泥を資源化し、社会に還元するリサイクル・システムの確立が重要な課題となっている。また、下水道の普及に伴い、汚泥の発生量も急増してきた。これらに対応するために昭和50年代の汚泥の発酵処理によるコンポスト化や焼却灰の軽量骨材化などの実現に引き続き、最近では、焼却灰を100%原料とする圧縮・焼成レンガや汚泥の溶融スラグを用いた透水性ブロックの製造技術の開発にも成功している。

下水汚泥の有効利用法には、汚泥の持つ有機分を利用する方法と、無機分を利用する方法がある。有機分の利用法には、コンポスト、消化ガス、固形燃料等がある。無機分の利用方法としては、焼却灰を用いた軽量骨材、スラグ及び圧縮・焼成レンガ等がある。

近年新しい汚泥の減容化及び資源化法としてスラグ化技術が実用化され、内外の注目を浴びている。この技術は、汚泥を1300℃～1500℃の高温で焼却すると同時に、灰分を溶かしスラグ化して取り出す方法である。しかし、このスラグは、ガラス質であることが多く、セメントとの親和性や強度などいくつかの課題を抱えている。スラグを骨材や路盤材として利用するには、ガラス質を天然石と同等の結晶質に変える技術の開発が望まれていた。

本研究では、ガラス・セラミックス分野における結晶化ガラスの製造方法に着目し、これを応用することでスラグの結晶化に成功した。このことでスラグの品質は天然石並に向上し、付加価値の高い利用への道も開けてきた。

以下に基礎実験と製品の評価を実施した結果について述べる。

2. 基本技術

2.1 結晶とガラス

固体である物質が結晶質であるかガラス質であるかはその物質を構成する原子の配列状態によって決まる。すなわち、結晶質を構成する原子の配列状態が図1(a)に示すように規則的であるのに対し、ガラス質では図1(b)のように不規則な配列となる。

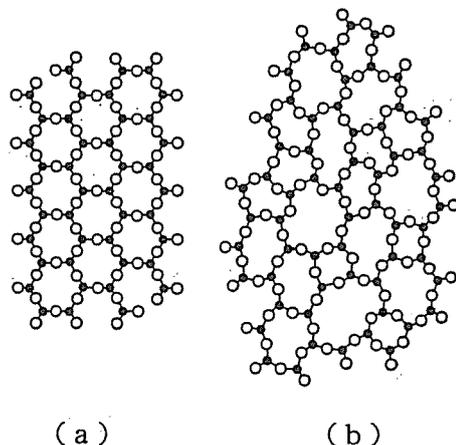


図1 結晶(a)とガラス(b)の原子配列¹⁾

2.2 結晶化ガラス

結晶化ガラスはガラス中に多数の微小な結晶が均一に析出しており、ガラスに比べ、

- ① 機械的強度が大きい
- ② 熱膨張が小さい
- ③ 耐熱温度が高い

などの特長を持っていることから、1957年に米国コーニング社によって主に超耐熱食器として初めて実用化された。その後、

④ 耐酸性に優れ、酸性雨に強いことから、建材としても実用化され、大理石や御影石に代わる「人工大理石」として店舗、マンションなどの建築物の外装材に使用されるようになった。さらには、

⑤ 光をあらゆる方向に拡散反射する特長から、地下街や地下鉄構内などにも使われている。この他にも人工骨やハードディスク基盤が開発中であるなど、その用途は多岐にわたっている。

通常、ガラスを製造する場合に結晶が析出してしまう現象を失透と呼び、そのガラス製品は不良品となってしまふ。それに対して結晶化ガラスは用途に応じた性能を持たすために意図的に結晶を析出させている。

そのため、結晶化ガラスの製造方法には次のような特徴がある。

(1) 結晶の種類

結晶化ガラスの性能は析出する結晶の種類とその析出状態によるところが大きく、結晶化ガラスの用途によって特定の結晶を析出させる必要がある。

特定の結晶を析出させる上で最も重要な因子は原料の化学組成である。

(2) 核形成物質

結晶は図2(b)に示すように製品の表面に析出しやすい性質があるので、核形成物質

と呼ばれる添加物を加えて、図2(a)のように結晶を製品全体に均一に析出させている。

(3) 熱操作

結晶が析出する過程は最初に結晶核と呼ばれる極めて小さな結晶が形成され、次にこれを中心として結晶が成長する。また、結晶核形成と結晶成長が進行する速度は図3に示すようにそれぞれ最適温度が存在する。

よって、結晶を効率よく析出させるための熱操作として、熔融物を一度冷却してから結晶核形成と結晶成長の速度がそれぞれ最大になるように再加熱している。

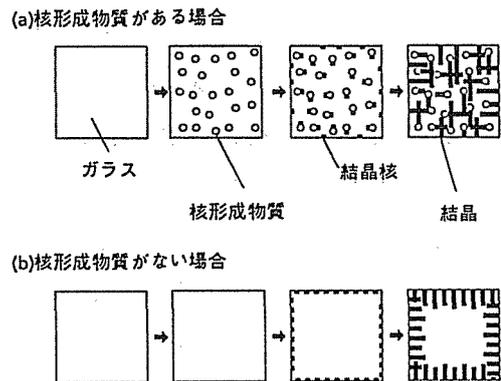


図2 結晶の析出過程

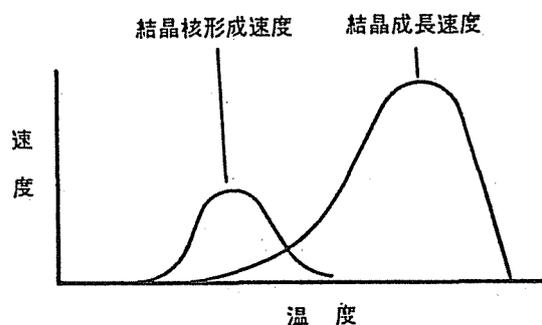


図3 結晶核形成速度と結晶成長速度の温度変化モデル²⁾

3. 熔融スラグ結晶化への適用

結晶化ガラスの製造方法を熔融スラグの結晶化に適用するには前述したように、まず用途に適した結晶の種類などを設定する必要がある。よって、熔融スラグの用途を土木・建築資材とし、以下のような基本方針を設定して基礎実験を実施した。

(1) 原料

汚泥の無機分（焼却灰）は化学組成の面から分類すると、脱水時に添加する薬品として高分子凝集剤を用いるもの（以下、高分子系）と石灰および塩化第二鉄を用いるもの（以下、石灰系）に大別される。

本実験ではそのうち結晶化ガラスの必須成分である SiO_2 をより多く含有している高分子系焼却灰を主原料として採用した。

(2) 結晶の種類

高分子系焼却灰の主成分は表1に示すように $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ である。一方、熔融スラグの用途を土木・建築資材とするには強度を大きくする結晶を析出させる必要があり、また廃棄物の有効利用という観点からは組成調整用の添加物量が少ないことが望ましい。

よって、これらの条件を満たすものとして針状結晶であるアノーサイト（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）を析出させることとした。アノーサイトは鉱物としては長石に分類され、火成岩や変成岩等の一般的な石にも見られる結晶である。組成調整は図4に示すように安価な石灰を添加し、 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 比をアノーサイト析出範囲内に調整する。

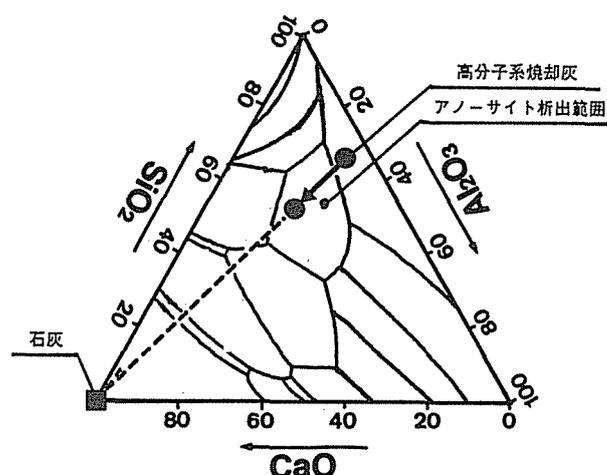


図4 アノーサイト析出のための組成調整

(3) 核形成物質

「抗火石の建材用結晶化ガラス製造技術³⁾」では黒鉛および芒硝を添加して抗火石中の Fe_2O_3 を FeS に変えて、これを核形成物質として利用している。

焼却灰の場合も Fe_2O_3 、C、およびSが含まれていることから、同様に FeS を核形成物質として利用することとした。

4. 組成調整に試薬を用いた実験

高分子系焼却灰の組成調整を行うために各種試薬を加え、その添加量を操作因子として、アノーサイト結晶化ガラス製造における化学組成条件および熱処理条件を調査した。

4.1 実験方法

高分子系焼却灰を主原料とし、これに石灰、ケイ砂、ソーダ灰、黒鉛、芒硝を添加したものを試料とした。

高分子系焼却灰は某下水処理場の流動炉より採取したもので、その化学組成を表1に示す。

表1 高分子焼却灰の化学組成

成分	wt%
SiO ₂	48.2
Al ₂ O ₃	18.7
Fe ₂ O ₃	3.6
Na ₂ O	0.6
K ₂ O	0.9
CaO	4.1
MgO	1.9
MnO ₂	0.4
TiO ₂	1.8
ZnO	0.5
CuO	0.2
P ₂ O ₅	5.6
C	0.3
S	2.6
その他	5.6

実験は試料を十分攪拌混合して130mlアルミナルツポに移し、電気炉中で図5に示すヒートパターンで溶融した。次に溶融した試料を1400℃で鉄板上の型枠に流し出し、60×60×15mmの大きさに成形した後、直ちに600℃に保持した電気炉内に移して固化させ、ガラスサンプルとして得た。そして、このガラスサンプルは図6に示すヒートパターンで熱処理し、結晶を析出させた。

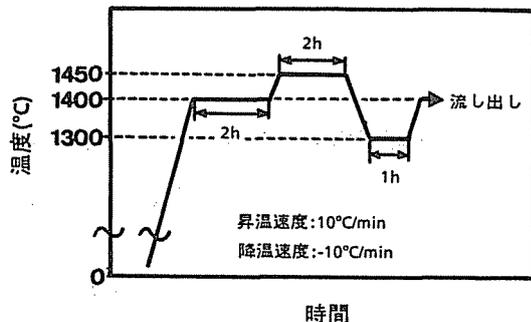


図5 溶融のヒートパターン

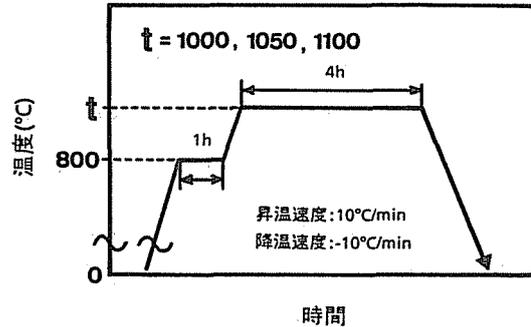


図6 熱処理のヒートパターン

4.2 実験条件

組成調整用の試薬を表2に示す条件で焼却灰に添加した。

また、結晶成長の最適温度を確認するために800℃で1時間保持した後に1000℃、1050℃、1100℃の3条件についてそれぞれ4時間保持した。

表2 調合条件

実験 No.	調合比(高分子系焼却灰100に対する添加重量比率;wt%)				
	石灰	ケイ砂	ソーダ灰	黒鉛	芒硝
1					
2	10				
3	20				
4	30				
5	40				
6	50				
7	50	10			
8	50	20			
9	30	20	10	1	
10	30	20	10	1	4
11	40	20	10	1	
12	40	20	10	1	4
13	50	20	10	1	

4.3 実験結果

本実験によって得られた結晶化ガラスサンプルについて、結晶の析出状況を表3に示す。

表3 結晶析出結果

実験 No.	熱処理条件		
	1000℃	1050℃	1100℃
1	x	x	x
2	x	x	x
3	x	△	○
4	x	○	○
5	x	△	◎
6	x	○	◎
7	x	◎	◎
8	x	◎	◎
9	x	○	◎
10	x	○	◎
11	x	◎	◎
12	x	◎	◎
13	x	◎	◎

(記号)
◎:内部まで析出し、かつ緻密 ○:内部まで析出
△:表面のみに析出 x:析出せず

なお、サンプル内部まで析出した結晶(表中◎および○)はX線回折分析によりアノーサイト固有のものと一致することを確認した。また、その析出状態は図7に示すように針状結晶が絡み合うように析出していることが走査型電子顕微鏡によって確認された。

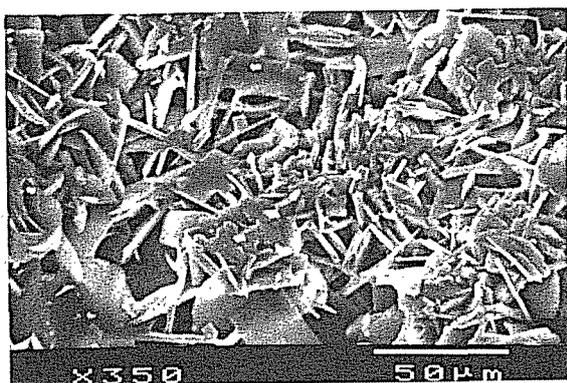


図7 アノーサイトの結晶形状

5. 組成調整に廃棄物を用いた実験

試薬を用いた実験結果をふまえて、下水道事業から発生する各種廃棄物を組成調整に利用することの可能性について調査した。なお、対象とした廃棄物は石灰の代わりとしてのコンクリート廃材および石灰系焼却灰、それにケイ砂の代わりとしての沈砂である。

5.1 実験方法

主原料である高分子系焼却灰は2ヶ所の下水道処理場から、また石灰系焼却灰は1ヶ所から採取した。沈砂は高分子系焼却灰と同一の下水道処理場から採取した。また、コンクリート廃材は道路工事現場より採取した。

沈砂は1mm以下に粉碎し、またコンクリート廃材は骨材を除いたものをさらに1mm以下に粉碎して、実験に供した。各原料の化学組成を表4に示す。

また、溶融および熱処理の方法についても試薬を用いた実験と同様である。

表4 各種廃棄物の化学組成

成分	(wt%)					
	A処理場 焼却灰	B処理場 焼却灰	C処理場 焼却灰	A処理場 沈砂	B処理場 沈砂	コンクリート 廃材
SiO ₂	37.4	39.7	13.6	56.0	70.1	28.2
Al ₂ O ₃	20.0	19.6	8.1	12.2	12.4	4.8
Fe ₂ O ₃	9.1	6.9	19.8	3.5	2.9	2.7
Na ₂ O	1.0	0.9	0.4	0.2	0.1	0.3
K ₂ O	1.7	1.6	0.4	0.2	0.2	0.6
CaO	5.4	7.6	49.5	2.7	2.6	55.9
MgO	2.5	2.3	2.2	0.8	0.7	1.7
P ₂ O ₅	6.4	4.0	0.7	0.5	0.3	0.0
備考	高分子系	高分子系	石灰系			

5.2 実験条件

各廃棄物を表5に示す条件で調査した。

また、結晶成長の最適温度を確認するために800℃で1時間保持した後に1050℃、1100℃の3条件についてそれぞれ4時間保持した。

表5 調合条件

実験 No.	調合比(AおよびB処理場の焼却灰100に対する添加比率,wt%)					
	A処理場 焼却灰	B処理場 焼却灰	C処理場 焼却灰	A処理場 沈砂	B処理場 沈砂	コンクリート 廃材
1	100			50		40
2	100			40		60
3	100			30		50
4	100					60
5	100					70
6		100			60	40
7		100			50	50
8		100			40	60
9	100		40			
10	100		50			

5.3 実験結果

本実験によって得られた結晶化ガラスサンプルは試薬を用いた実験と同様に結晶の析出状態によって評価した。その結果を表6に示す。

実験結果より、No. 9を除く全ての条件でサンプル内部まで一様に緻密な状態で結晶が析出しており、この結晶はアノーサイトであった。

このように、試薬を用いた実験と同様の結果が得られたことから、各種廃棄物は組成調整として利用可能であることが確認された。

表6 結晶析出結果

実験 No.	熱処理条件	
	1050℃	1100℃
1	◎	◎
2	◎	◎
3	◎	◎
4	△	◎
5	◎	◎
6	◎	◎
7	◎	◎
8	◎	◎
9	△	△
10	◎	◎

(記号)
◎:内部まで析出し,かつ緻密
△:表面のみに析出

6. 製品の評価

6.1 品質

試薬を用いた実験における実験No. 5の試料を1100℃で熱処理したアノーサイト結晶化ガラスについて、曲げ強度・比重・モース硬度・耐酸性・熱膨張率を測定した。

試験結果は表7に示すように、アノーサイト結晶化ガラスの曲げ強度は500kgf/cm²で、大理石の4.5倍、御影石の3倍であった。また、耐酸性は大理石の100倍、御影石の10倍であった。

表7 結晶化ガラスの品質

項目	アノーサイト 結晶化ガラス	大理石	御影石
曲げ強度(kgf/cm ²)	500	110	150
比重(-)	3.0	2.7	2.7
モース硬度(-)	6~7	3	5~6
耐酸性(%)	0.1	10.3	1.0
熱膨張率(10 ⁻⁷ /℃)	67	80	83

* 大きさ15×15×10mmの試料を1%H2SO4に25℃で650時間浸漬後の重量減

6.2 コンクリート粗骨材試験

廃棄物を用いた実験における実験No. 4の試料を1100℃で熱処理したアノーサイト結晶化ガラスについて、コンクリート粗骨材試験を実施した結果を表8に示す。これより粗骨材の規格値を十分に満足することが確認された。

表8 コンクリート粗骨材試験結果

試験項目	試験方法 JIS	試験値	規格値 JIS A 1100
比重(γ)	A1100	3.00	2.5以上
吸水率(%)	A1100	0.2	3.0以下
単位容積重量(kg/l)	A1104	1.78	
すりへり(%)	A1121	13.8	40.0以下
安定性(%)	A1122	0.0	12.0以下
軟石量(%)	A1126	0.0	
洗い(%)	A1103	0.0	1.0以下
粘土量(%)	A1137	0.0	
比重1.95に浮くもの(%)	A5803	0.0	

6.3 用途

以上のようにアノーサイト結晶化ガラスは砕石と同等の品質を持つばかりか大理石や御影石と同等以上の性能を有していることから、これらの代替として以下のような用途が考えられる。

(1) 建築内外装材

鉄筋コンクリート建造物に高級感を持たすための仕上げ材として柱、壁、床などに大理石や御影石などの天然石材がよく用いられるが、プレート(タイル)状に成形したアノーサイト結晶化ガラスをこれらの代替として利用することが考えられる。

(2) テラゾータイル

テラゾータイルは大理石や御影石などの砕石を種石としてセメントで固め、天然石に似せて色調、仕上げを行ったものであり、天然石材と同様、鉄筋コンクリート建造物の仕上げ材に用いられる。

砕石状としたアノーサイト結晶化ガラスをテラゾータイルの種石として利用することが考えられる。

7. まとめ

本研究では結晶化ガラスの製造方法を熔融スラグの結晶化に適用させるために基礎的な実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 高分子系焼却灰に石灰等を添加し、化学組成を調整することでアノーサイト結晶ガラスを製造することができた。
- (2) アノーサイトを析出させるためには $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 比における組成調整が必要であり、焼却灰単独では困難である。
- (3) 核形成物質である FeS は焼却灰中の Fe_2O_3 、 C および S によって生成されると考えられる。
- (4) 下水道事業から発生する廃棄物(コンクリート廃材、石灰系焼却灰および沈砂)によっても高分子系焼却灰の組成調整が可能である。
- (5) アノーサイト結晶化ガラスは強度や耐酸性などの点で大理石や御影石と同等以上の性能を有する。
- (6) アノーサイト結晶化ガラスの用途は建築内外装材やテラゾータイルの種石など、大理石や御影石の代替が考えられる。

参考文献

- 1) 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明編, ガラスハンドブック(朝倉書店, 東京, 1975), 865.
- 2) 同上, 809.
- 3) 鈴木 蕃, 上部隆男, 向井敬一, "抗火石を主原料とした β -ウォラストナイト結晶化ガラス", 東京都立工業技術センター研究報告, 第20号, 49-52(1991).