総 説

無機系スラッジの固化・焼結処理技術

河 村 光 隆* 外 山 茂 樹*

Mitsutaka Kawamura Shigeki Toyama

まえがき

スラッジは各種製造工程、廃水処理などで発生し、液固懸濁液から沈殿、濃縮、脱水されケーキ状となって最終処理プロセスにまわされる。めっきスラッジ、柔皮スラッジ、下水汚泥などは、フィルタープレスなどの機械的脱水においても80～85%の含水率を有している。この水分を減ずることがスラッジ固化の目的の一つである。一般にスラッジ中の水は図1¹⁾のような存在形態があり、液性限界以下の重力水に対してはセメント類による直接固化処理方法がとられ、毛管重力水以上の水は生石灰など脱水材添加により処理される。脱水されたスラッジは乾燥・焼成されて有効利用されるか、または固化あるいはそのまま埋立にまわされることが多い。スラッジに有害物質が含まれていれば、無害化処理法の選択も一つの課題である。

スラッジの固化処理技術については橋本の成書²⁾があり、また有効利用プロセスについても数多くの例が報告されている。

脱水したスラッジを固化・焼結する目的は、i) スラッジのハンドリングを容易にする。ii) 有害物質を閉じ込める。iii) スラッジの有効利用をはかるなどである。

スラッジ固化法は

- 1) 密閉法
- 2) 結合材添加固化法
- 3) 焼成固化法
- 4) 熔融固化法

と分類されており、密閉法、熔融固化法は主に放射性廃棄物や有害物質を含むスラッジの処理に適用されている。結合材添加法と焼成固化法はより一般的な処理法でスラッジ一般を対象としている。結合材添加法には、アスファルト固化法、プラスチック固化法、薬品添加法、

相当張力 pH	水柱 (cm) 気圧 (atm)		水の形態	アッターベルグ限界値	ヘドロおよび含水スラッジ領域	処理方法の領域	充てん構造
			化 合 水				
7	10 ⁷	10 ⁴		105℃乾燥状態			
6	10 ⁶	10 ³	吸 湿 水	↑風乾状態			懸垂域
5	10 ⁵	10 ²	膨 潤 水				繊維条域
4	10 ⁴	10 ¹	毛 管 水	42外力 16kg/cm ²			
3	10 ³	1		ω _p	軟弱地盤	脱水固化	毛管域
2	10 ²	10 ⁻¹	毛管重力水	I _D			
1	10 ¹	10 ⁻²	重 力 水	ω _L	高へ含ド スラッジ水ロ	直接 固化	流動域

図1 水の形態によるスラッジまたはヘドロの領域と処理方法の領域¹⁾

セメント固化法などがあり、焼成固化法は酸化焼成法および還元焼成法がある。脱水・乾燥スラッジを固化する場合、通常とられる処理は混練—成形または造粒操作を含んでいる。たとえばめっきスラッジ、下水汚泥焼却灰、浄水場スラッジなどをセメントで固化する処理システムのブロックダイアグラムを図2³⁾に示す。碎石スラッジ、浄水場スラッジなどから焼成固化法で骨材や建材を製造するプロセスフローを図3⁴⁾に示す。またスラッジの固化処理に関する具体例を表1に示す。ここでは固化・焼結処理技術における単位操作とスラッジ物性との関係について問題点を概括し、固化技術の現状について言及することにする。

昭和53年2月10日受理

* 東京工業試験所 (〒151 東京都渋谷区本町1-1)
TEL 03-377-5211)

図2 セメント固化法廃棄物、汚泥処理システムのブロックダイアグラム³⁾

混練

混練はスラッジ処理の場合、粉体を造粒あるいは成形するための前処理として、粉体同士を結びつける結合材を均一に効果的に、しかも必要最小限粉体のまわりにコーティングすることのみならず、スラッジ粒子間空隙中の水分を固定化することを目的としている。橋本²⁾による各種混練操作の分類は

- (1) 粉体のまわりに液体をコーティングする
- (2) 粉体のまわりに微粉と液体をコーティングする
- (3) 多孔質体へ液体の浸透とコーティングを行なう
- (4) 粉碎しながら液体をコーティングする
- (5) 微粉に多量の液体あるいはペーストを配合しコーティングする

としている。スラッジは粒度が細かく、固化処理では(3)、(4)の例は少ない。混練ではコーティングすることが一つの目的であるが、コーティング層の厚みを Δr とすると

$$\Delta r = \left[\left(\frac{W_c}{aW_p} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] r_1 \quad \dots\dots (1)$$

で与えられる。ここで W_c は結合材の重量、 W_p は粉体の重量、 r_1 は粒子を球と仮定した場合の厚さ、 $a = \rho_c / \rho_p$ で、 ρ_p 、 ρ_c はそれぞれ粒子、結合材の比重である。

結合材の量は、混練度およびスラッジと結合材の相互作用で異なり、一義的には定められない。しかしセメント固化で陸上埋立の場合、コンクリート 1m^3 当りセメント 150kg 以上の規準が環境庁より示されている。

脱水材に生石灰を使う場合、化学反応式

で表わされる生石灰の消化吸収と反応熱を混練過程でスラッジの脱水に利用できる。この時スラッジの含水比低下量 Δw は

$$\Delta w = \frac{1.32w_n + 0.77}{1 + 1.32A_w} \cdot A_w \quad \dots\dots (2)$$

となる。ここで A_w は生石灰の重量混入率、 w_n はスラッジの含水比である。

混練機は通常圧縮混合、剪断混合、移動混合の作用を持ち、粉体と添加材の分散を均一化する。スラッジを構成する一次粒子が凝集性の強いものであれば、均一なコーティング層を有する粒子を得るには、一次粒子凝集構造を破碎する力が必要で、それには圧縮力や剪断力を働かせることが有効である。

混練の進行度についての解析は混合操作と類似した操作にもかかわらず、実験・理論とも不充分であるが実験

図3 焼成固化法によるスラッジの有効利用⁴⁾

表1 スラッジ固化処理例

固 化 法	ス ラ ッ ジ	処 理 利 用	文献番号
密 閉 法	40%以下水分汚泥	圧縮梱法埋立	7
結 合 材 添 加 固 化 法	アスファルト法 廃釉	アスファルト骨材	44
	放射性廃棄物	アスファルト乳材保存	35
	セメント固化法 めっきスラッジ	コンクリート固化処理埋立	40, 29, 45
	コンクリート 製品工場廃水スラッジ	コンクリート混和	46
	生コンクリート工場スラッジ	コンクリート混和	18
	下水汚泥焼却灰	ソイルセメント	14
	ヘドロ	生石灰混和、路床材	8
	放射性物質	モルタル保存	35, 36, 38
	焼 結 固 化 法 下水汚泥	骨材	26, 27
	足尾廃泥	建築陶磁器	22
溶 融 固 化 法	めっきスラッジ	人工軽量骨材、人工砂利、瓦類	40
	赤泥	人工軽量骨材	33
	下水汚泥焼却灰	普通レンガ、軽量骨材	41, 42
	碎石廃泥	人工軽量骨材	32
	ケイ砂、山砂利水洗廃泥	人工軽量骨材	37
	染色廃水スラッジ	還元焼成投棄	39
	クロムめっきスラッジ	還元焼成投棄	21
	浄水場スラッジ	レンガ、軽量骨材	4
	放射性高レベル廃棄物	ガラス化、セラミックス化、仮焼体化	23

例として水銀マッドとセメント、溶出防止剤を均一に分散させる場合、シンブソンミルによる混練時間とモータ電流との関係を図4²⁾に示す混練時間の経過に従ってモータ電流が減少する傾向は、混練物の流動性が改善されていることを示している。この例では3～4分で電流値が一定となり均一な混練が達成されたと判断される。

混練操作において定性的には固化体の圧縮強さ、かさ密度、気孔率、吸水率などを測定し、前2者が大きい程、後2者が小さい程混練効果が良い²⁾とされているが、粒子コーティング状態や割合などの一次粒子に関する状態量と、かさ密度、気孔率、吸水率などの巨視的性質との

図4 ミックスマラーによる混練のモータ電流値の変化²⁾

関係、混練度の表示方法、固化・焼結機構と混練度との関係や混練動力と混練物のレオロジーの性質との関係などについては今後検討すべき課題である。

成形

成形方式としては含水率の小さい順に

1) 乾式成形, 2) 半湿式成形, 3) 湿式成形, 4) 鋳込成形があり、乾式、半湿式では、粉体充てん域は懸垂域または繊維域にあって成形は充てん構造が変化して達成される。湿式成形は毛管域にあり、鋳込成形は泥漿流動域にある。成形と粉体のレオロジーの性質の関係については梅屋³⁾の総説が詳しい。

乾式成形：繊維域粉体-液体系は圧縮開始とともに粒間滑動による流動が表われるが、流動量が刻々少なくなり、一つの弾性構造に落ち着く、その後は粒接点で破壊を伴う構造の弾性的変形が進行する。粒子拡散能の大きな粉体の圧縮機構では応力-歪曲線について

$$\sigma = k\varepsilon^n \quad \dots\dots (3)$$

で示され、定数 k を圧縮係数、定数 n を圧縮指数と定義されている。

乾式成形の造形能の指標は内部摩擦係数 μ_i と型枠壁と粉体との摩擦係数 μ_s であり、保形能の尺度は毛管圧力、

$$f \propto \frac{2\pi T}{r(+\tan(\theta/2))} \quad \dots\dots (4)$$

と溶解イオンによる電氣的引力で、成形能は保形能と造形能との積で表わされる。

湿式成形：毛管域粉体—液体系の歪—歪力曲線で、造形能の尺度は破壊歪値であり、保形能は降伏値が適当である。この系の変形機構は粘弾性モデルであらわすことができ、その時のクリープ分布関数 ϕ の値は大きく、 τ の値は $10 \sim 10^2$ の範囲にある。この系を対象とする成形法は湿圧成形が中心で、圧縮に対する変形のタイムスケールはこて作業でおおよそ $120 \sim 0.2$ 秒の範囲である。

鑄込成形：流動域粉体—液体系は Ostwald 流動を示す。鑄込成形を規定する要因の中で、限界造形粘性 μ_d 、保形限界を表わす降伏値、揺変効果が重要である。実際的な値としては、限界造形粘性値は、 $1,000 \sim 3,200$ C. P.、保形限界としては $10^2 \sim 10^3$ dyne/cm² が妥当とされている。

スラッジのレオロジー的性質に関して、梅屋⁹⁾、長瀬ら⁶⁾の報告がある程度で多くのスラッジについてデータの蓄積が必要である。

乾式成形は寸法性が厳しく要求されるタイルなどの成形に適用される。半乾式成形法は軽量骨材用造粒物を造粒する場合に採用され、また湿式成形にはタイルや陶管、レンガ、骨材造粒物を製造する時の抜出成形、オーガ抜出成形などがある。鑄込法はセメント固化法で広く採用されている。

固化・焼結処理技術

スラッジ固化体を軽量骨材、タイルあるいは路床材などとして有効利用を計る場合 JIS に規定されている品質以上のものでなければならず、一方埋立処分するとすれ

表2 環境庁水質保全局通達のコンクリート
固型化基準の概要

	陸内埋め立ての場合	海洋投入の場合
結 合 材	水硬性セメント	水硬性セメント
一 軸 圧 縮 強 さ (試験方法)	10kg/cm ² 以上 (JIS A 1137およびJIS A 1108)	100kg/cm ² 以上 (JIS A 1132およびJIS A 1107)
コンクリート固 型化物の大きさ および形状	体積(cm ³)と表面積 (cm ²)との比は1以 上、その最大寸法 と最小寸法との比 を2以下、その最小 寸法を5cm以上	体積(cm ³)と表面積 (cm ²)との比を5以 上、その最大寸法 と最小寸法との比 を3以下、さらに最小 寸法を30cm以上
結 合 材 の 量	コンクリート固型 化物1m ³ 当たり150 kg以上	———

ば環境庁の有害な産業廃棄物に係る判定基準(昭和48年2月17日、総理府令第5号、改正昭和52年3月14日総理府令第3号)を満足せねばならない。特にコンクリート固型化を行なう場合環境庁水質保全局通達(表2)をも充たす必要がある。したがってスラッジ固化技術は上記の基準を満足させるような処理を行なう体系となっている。

主な固化技術について簡単に記述する。

圧縮梱己法⁷⁾：密閉法、結合材添加法を合わせた固化技術である。この場合、スラッジの含水率は成形体の強度上の問題から40%以下にせねばならない。しかしスラッジ粒子が微粒子である場合脱水は不可能なので、固化材などを混合して圧縮成形し、内部においても化学結合力を作用させ、強度を高める必要がある。または含水率を40%以下に落すため、水分の吸収材としてガレキ、砂、レンガ屑、鋳滓などを使用し、固化剤はセメント、石灰などを混合して圧縮梱包する。特に有害物質含有の場合は圧縮梱包ブロックに厚肉コンクリートを施し封じ込める。この技術で、圧縮圧力と固化体強度、有害物質の溶出性、結合材の量などについての定量的な関係は明らかでない。

結合材添加固化法：結合材の種類は、セメント類、生石灰、水ガラス、粘土、ベントナイト、タール、アスファルト類が多く使用されている。特にセメント類は固化能力にすぐれており多用されている。

セメント固化：セメントの固化機構については、セメントの種類と対象とするスラッジで異なるが、スラッジはセメント中のエトリンガイト、アルミン酸—硫酸カルシウム水和物によって構成される水和硬化体組織内に取り入れられて固型化する。

セメントによるヘドロの固化機構については世良ら⁸⁾報告があり、次のようにして進行する。すなわちヘドロ中に存在する粘土鉱物とセメントが反応し、非晶質の反応生成物が生じる。反応によって溶出する粘土鉱物中のAl分は、粘土類の小さな粒を中心としてエトリンガイトを放射状に生成する。この時圧縮強度が材令28日で3kg/cm²近くに達し、ヘドロの安定処理に十分な強度を発現する。ヘドロ中の粘土鉱物とセメントとはSO₄²⁻イオンの存在下で初期材令から反応し、Al³⁺、Ca²⁺、SiO₃²⁻イオンを長期にわたって溶出し続ける。

有害物質の固定機構はキレート剤との反応によるキレート化合物生成による固定、添加混合材またはそれらとの反応生成物への吸着による固定、添加混合材中の元素との置換固溶による固定、極難溶性物質の生成による捕捉、密実な組織を持つ固体内部への封じ込めに大別する

表3 セメントの有害物質固定能力 (有害物質 mg/処理材 kg)³⁾

有害物質名	超速硬セメント		普通セメント	
	超速硬セメント1kg当りの固定能力(mg)	材令(日)	普通セメント1kg当りの固定能力(mg)	材令(日)
総水銀 T-Hg	100	28	50	28
カドミウム Cd	5000	3	3000	28
鉛 Pb	1000	3	500	28
6価クロム Cr ⁶⁺	5000	7	300	28
ヒ素 As	50	28	30	28
シアン CN ⁻	50	7	10	28

ことができる。

内川⁹⁾は超速硬セメントの有害物質固定機構を追究した。それによるとセメントの固定機能は3つ有り、第一はエトリンガイトのAl原子が、Ti, Cr, Mn, Feなどと、SO₄²⁻がCrO₄²⁻, AsO₃³⁻, AsO₄³⁻などと容易に置換固溶する。またアルミン酸一硫酸カルシウム水和物結晶骨格構造の空位にOH⁻、Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、AsO₃³⁻、AsO₄³⁻などが入りAl³⁺とCr, Mn, Tiなどが置換固溶する。さらにケイ酸カルシウム水和物〔CSH(I)〕による有害物質の表面吸着が起こる。第二は超速硬セメント水和硬化体のCSH(I)ジェル空隙の径は18Å程度で有害物質が遊離イオンの状態にある場合でも移動しにくい。第3は超速硬セメント硬化体は水酸化カルシウム飽和のアルカリ性(pH=12.8)を持っており遊離水溶金属は固化体中に極難溶性化合物として沈積する。ポルトランドセメントの固定機構も超速硬セメントと殆ど変わらない。

養生条件と固化体強度および溶出性については、特に有害金属を対象とする場合について調べられている。重金属の溶出性は水・セメント比W/Cが小さくなる程小さくなり、また強度はスラッジセメント比S/Cが小さくなる程強くなる傾向を示す。高橋らはセメント固化体重

金属固着能(表3)を報告している。

焼成固化法：焼成固化は主にスラッジ固化体の有効利用という観点から進められているが、どのプロセスも経済性が問題となっている。焼成では成形物の乾燥、粉化、焼結、発泡現象などが観察される。

焼結過程では、粘性流動、体積拡散、表面拡散などの焼結機構による密化と結晶成長が起こるが、目的とする寸法の焼結体を得るには、この二つの現象を適切に制御する必要がある。焼結性のすぐれた粉体ほど、微細で成形密度は小さい。収縮率は一般に成形密度の増加に対してほぼ直線的に減少するので、成形密度が小さいと収縮率はかなり大きくなる。一般に成形体の密度は真密度の40~70%であるが、今成形体の相対密度 $\rho^*=0.6$ とすると真密度にまで焼結した時の収縮率 α は

$$\alpha = 1 - \sqrt[3]{\rho^*}$$

より16%となる。したがって成形密度のムラが1%存在すると焼結後の寸法ずれは0.3%に及ぶので、寸法性のよい焼結体を得るには、成形圧力を高め、密度が均一で大きな空孔が偏在していないことである。また成形物は焼成炉内の温度分布や温度のゆれなどに対して焼結挙動があまり敏感でないことが望ましい。

表4 スラッジ骨材

配 合			造 粒	焼 成		見掛比重	吸 水 率	コンクリート 4週間圧縮 強度kg/cm ²
スラッジ	添 加 材	結 合 材		時間(分)	温度(℃)			
浄水場 8		水 1	打錠	15~30	900	2.21	10.5	
下水汚泥焼却 1	粘土 1		皿型造粒		1120	1.72	3	245
下水汚泥 1					1140	1.52	20.68	204
採石廃泥 1	砕石廃泥 1				1300	1.32	2.56	310
採石廃泥		パルプ 20% 廃液 20% 水分 22~26%		15	1200	1.2~1.4	4~6	
ケイ砂廃泥 100	都市じん 15~20 芥焼却 15~20			20~23	1200	1.31~1.35	2.9~5.4	357~396
赤 泥 1	ゴミ焼却残渣 1 コークス 1.5%		押し出し	40~45	900~920	1.24	8.4	422
砕石廃泥	酸化鉄 4.0%		皿型	30~35	1200~1220	1.25	7.8	434

軽量骨材を製造する焼成処理では、焼結過程でガス発生反応がおこり、発生したガスが半熔融状態の素地に封じこめられる。軽量骨材となる原料組成や発泡機構については、Riley¹⁰⁾、爾見¹¹⁾、近藤¹²⁾、筆者ら¹³⁾の研究がある。原料スラッジは碎石廃泥、めっきスラッジ、下水汚泥焼却灰、浄水場汚泥、鉍滓などで、それと頁岩、都市ごみ焼却残渣など適切な混和材と粉碎・混合して軽量骨材原料に適した組成に調整し、造粒・焼成する。表4

にスラッジの骨材例を示した。

むすび

スラッジの固化処理技術および関連する単位操作、混練、成形とスラッジの性質についてレビューを試みた。特にスラッジのレオロジーの性質は混練・成形装置設計の基礎的データとなるもので、実験的検討が望まれる。

文

献

- 1) 下田正雄：産業公害，**13**，995 (1977)
- 2) 橋本建次：“産業廃棄物の造粒・成形と固化”，産業技術センター (1976)
- 3) 内川浩：セラミックス，**12**，103 (1977)
- 4) 崎村値賀良，小川清ほか：用水と廃水，**16**，597 (1974)
- 5) 梅屋薫：化学と工業，**18**，250 (1965)
- 6) 吉田哲夫，長瀬洋一：粉体工学研究会誌，**14**，515 (1977)
- 7) 鈴木末吉：産業公害，**9**，1138 (1973)
- 8) 世良昇，安藤哲也ほか：セメント技術年報，**30**，97 (1976)
- 9) 内川浩，槻山興一：*ibid*，**30**，92 (1976)
- 10) Riley, C. M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**，121 (1951)
- 11) 爾見，吉村：セメント技術年報，**19**，437 (1965)
- 12) 近藤連一，縄田信義：*ibid*，**18**，457 (1964)
- 13) 河村光隆，外山茂樹：*J. Chem. Eng. Japan*，**2**，46 (1971)
- 14) 川島力，穴戸薫ほか：セメント技術年報，**30**，101 (1976)
- 15) 玉井元治，森田孝文：*ibid*，**30**，105 (1976)
- 16) 高橋秀夫，新門正人ほか：*ibid*，**27**，91 (1973)
- 17) 福尾券一，引地康夫ほか：*ibid*，**25**，176 (1971)
- 18) 笠井伍朗，吉兼亨：*ibid*，**26**，310 (1972)
- 19) 高橋秀夫，新門昭人ほか：*ibid*，**28**，121 (1974)
- 20) 田代忠一，藤井武：*ibid*，**28**，125 (1974)
- 21) 産業公害防止協会：産業公害，**12**，1241 (1976)
- 22) 杉江伍一：セラミックス，**7**，943 (1972)
- 23) 寺井良平：*ibid*，**11**，226 (1976)
- 24) 荒木貞行，土屋安弘：用水と廃水，**16**，591 (1974)
- 25) 田中稔：セラミックス，**7**，504 (1972)
- 26) 早川二郎：下水道協会誌，**6**，(64)，79 (1969)
- 27) 野田信義：公害と対策，**3**，(11)，10 (1967)
- 28) 平岡正勝，武田信生ほか：用水と廃水，**15**，1312 (1973)
- 29) 池田豊，富田雄司：産業公害，**10**，1851 (1974)
- 30) 田代忠一，高橋秀夫ほか：セメント技術年報，**29**，74 (1975)
- 31) ，中井章，穴戸昭治ほか：用水と廃水，**17**，1521 (1975)
- 32) 大竹武，外山茂樹ほか：窯業協会誌，**81**，346 (1973)
- 33) 大竹武：建材開発研究発表会テキスト，**21** (1977)
- 34) 村田二郎，大塚茂雄：セメント技術年報，**28**，128 (1974)
- 35) 村田二郎，菊川浩治ほか：*ibid*，**26**，322 (1972)
- 36) 村田二郎，堺毅ほか：*ibid*，**27**，96 (1973)
- 37) 福尾卷一，引地康夫：*ibid*，**27**，122 (1973)
- 38) 村田二郎，菊川浩治ほか：*ibid*，**24**，356 (1970)
- 39) 毛利信幸，有馬純治ほか：用水と廃水，**18**，1223 (1976)
- 40) 今村雄一：産業公害，**12**，615 (1976)
- 41) 北村誠一：水道協会誌，**7**，(75)，29 (1970)
- 42) 北村誠一：*ibid*，**7**，(76)，40 (1970)
- 43) 山口喬：セラミックス，**9**，351 (1974)
- 44) 加藤孝司：ケミカルエンジニアリング，**22**，59 (1977)
- 45) 馬場利一：産業公害，**13**，729 (1977)
- 46) 重倉祐光，戸田靖彦ほか：セメント技術年報，**28**，185 (1974)