

研究論文

汚泥焼却灰を活用した低温焼成建材の開発

福原 徹*¹、永縄 勇人*¹、松下福三*¹、棚橋 伸仁*²

Development of Low-Temperature Firing Building Materials Using Sludge Incineration Ash

Toru FUKUHARA*¹, Hayato NAGANAWA*¹, Fukuzo MATSUSHITA*¹
and Nobuhito TANAHASHI*²Tokoname Ceramic Research Center*¹, Research Support Department*²

下水道汚泥焼却灰を活用し、900～950℃で焼成可能な低温焼成建材を開発した。汚泥焼却灰30wt%—本山木節粘土40wt%—廃ガラス（ガラスびん）30wt%配合物にマンガン酸化物10wt%添加し、900℃焼成すると吸水率が9.2%となった。また、炭酸リチウム1wt%添加の場合は、900℃焼成で吸水率が7.7%とさらに小さくなり、焼き締まりが進んだ。

1. はじめに

大量生産、大量消費に伴う環境問題の顕在化から、3R（廃棄物の発生抑制、再使用、再利用）活動に代表される循環型社会の実現を目指す取り組みが行われている。しかし、比較的リサイクルが進んでいるガラスびんでさえも、青や緑などの色付きのガラスびんは再生利用が難しく、その多くが埋め立て処分されているのが現状である。建築物の解体においてもコンクリートくずや木くずのリサイクルは進んでいるが、ガラス・陶磁器くずは発生量が多く、リサイクルもあまり進んでいない。一方で、下水道整備が進み、終末処理場で発生する汚泥焼却灰は増えており、その処分方法が検討課題となっている。

そこで本研究では、汚泥焼却灰を活用した建材の開発を目的とし、ガラスくず（ガラスびん、CRTパネルガラス、Li系結晶化ガラス）、添加剤（遷移金属酸化物、Li系化合物など）を使用した低温焼成建材の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 汚泥焼却灰

下水道汚泥焼却灰は、名古屋市上下水道局山崎汚泥処理場より入手した。名古屋市下水道処理では、一般家庭からの排水は下水道管を通り、水処理センターで浄化され、汚泥処理場で焼却灰にしている。汚泥焼却灰の結晶相の同定をXRDにより行った。汚泥焼却灰は硫黄SO₃を多く含むこと¹⁾から、低温焼成素地にすると白華（硫酸カルシウムCaSO₄の生成）の恐れがある²⁾。そこで、硫黄SO₃を除去するため水洗処理を検討した。水洗処理前後の汚泥焼却灰の化学分析を蛍光X線分析装置で測定

した。

2.2 低温焼成素地の作製方法

昨年度は1000～1100℃の温度で焼成可能な低温焼成素地を開発したが¹⁾、本年度はさらに低い800～950℃の焼成温度での試験を行った。汚泥焼却灰、ガラスくず、本山木節粘土に各種添加剤を加えた。ガラスくずは、ガラスびんの微粉碎処理品³⁾（高浜工業(株)）、CRTパネルガラス（トーエイ(株)）及びLi系結晶化ガラス（鳴海製陶(株)）を使用した。添加剤⁴⁾⁵⁾は、酸化亜鉛、石灰石、マンガン酸化物、ペタライト及び炭酸リチウムを用いた。上記配合物を自動乳鉢で乾式混合した後、水を加え、混練して坏土を調整した。そして、石膏型にて型押成形、乾燥後、所定温度で焼成した。各種坏土を成形した後、乾燥時及び焼成時に押出方向の長さを測定し、乾燥収縮率、焼成収縮率及び全収縮率を求めた。焼成体の吸水率は3h煮沸法により測定し、焼き締まりの状況を確認した。

3. 実験結果及び考察

3.1 汚泥焼却灰の特性評価

3.1.1 汚泥焼却灰の結晶相

汚泥焼却灰のXRD結果を図1に示す。主構成相としてリン酸三カルシウムCa₃(PO₄)₂、リン酸アルミニウム—リン酸鉄固溶体(Al,Fe)PO₄が認められ、クリストバライトSiO₂、硫酸カルシウムCaSO₄、アノーサイトCaAl₂Si₂O₈、メリライトCa₂(MgSi,Al₂)SiO₇、ヘマタイトα-Fe₂O₃も同定された。また、回折角20～25degにブロードなピークが認められることから、Al₂O₃-SiO₂系非晶質相を含むと考えられる。

*1 常滑窯業技術センター 材料開発室

*2 共同研究支援部 計測分析室

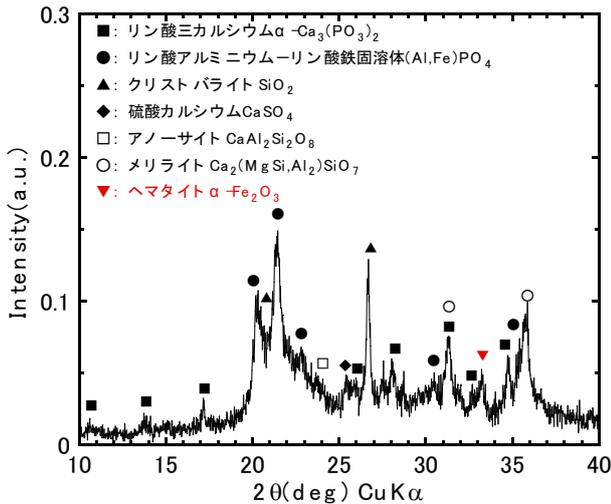


図1 汚泥焼却灰のXRDパターン

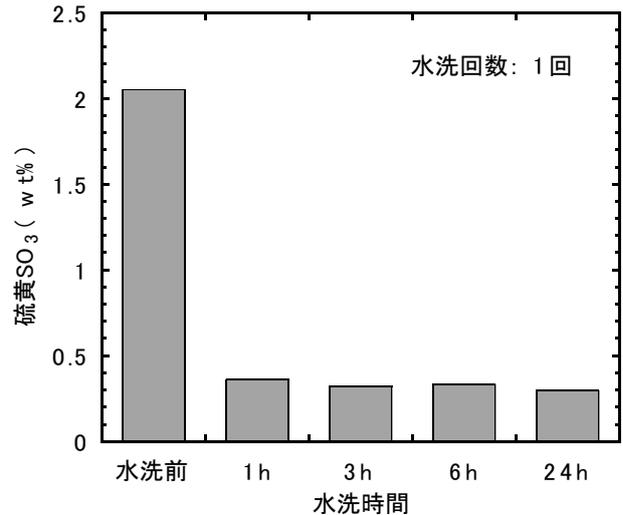


図3 水洗試験②前後の硫黄分析結果

3.1.2 汚泥焼却灰の水洗処理

汚泥焼却灰の蛍光X線分析結果を表1に示す。硫黄SO₃量が2.05%と多いことが確認された。

表1 下水道汚泥焼却灰の分析値 (wt%)

成分名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
成分量	20.47	20.86	3.34	0.72	9.00	3.73	1.17	3.34	28.36	2.05

この硫黄SO₃は、水に溶け出す可能性が高いため、汚泥焼却灰を水に分散した時の溶出状況を調べた。具体的には、汚泥焼却灰20gに蒸留水200mLを加え、1時間水洗後、

試験① 水を入れ替えて水洗

試験② 水を入れ替えず、続けて水洗

処理した。水洗処理前後の硫黄SO₃を蛍光X線分析により測定した。その結果を図2、図3に示す。

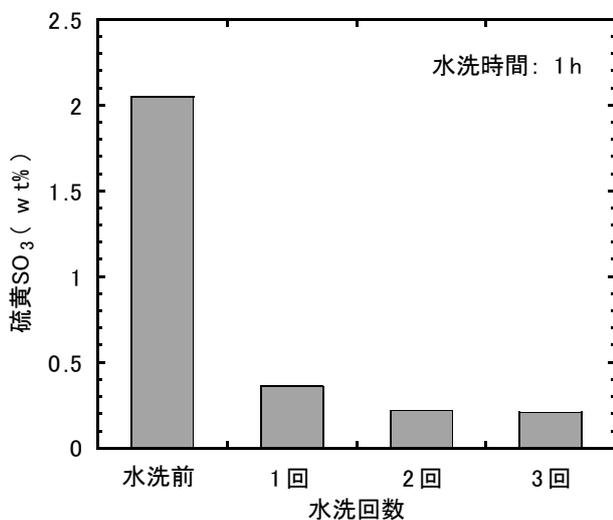


図2 水洗試験①前後の硫黄分析結果

まず、水洗試験①より、1時間の処理で硫黄SO₃量は2.05%から0.36%と80%以上も少なくなった。さらに水を入れ替えて水洗試験を行うと、2回目で0.22%、3回目で0.21%と少なくなる傾向があった。次に水洗試験②の結果より、1時間の処理で0.36%となった硫黄SO₃量は、24時間でも0.30%とあまり変化しなかった。以上のことから、汚泥焼却灰の水洗処理により、白華の悪影響を及ぼす硫黄量を減らすことができ、水洗時間を長くするよりも水を入れ替える方が有効であることが分かった。その他の成分では、P₂O₅、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃の量はほとんど変わらず、溶出は少なかった。水洗処理前後のアルカリ成分 (Na₂O、K₂O、CaO、MgO) の分析結果を図4、図5に示す。水洗試験①より、水洗回数が増えるとK₂O、CaO、MgOの量は減少し、水洗回数3回の処理で約90%まで減少し、Na₂Oの量は同じ処理で70%程度まで

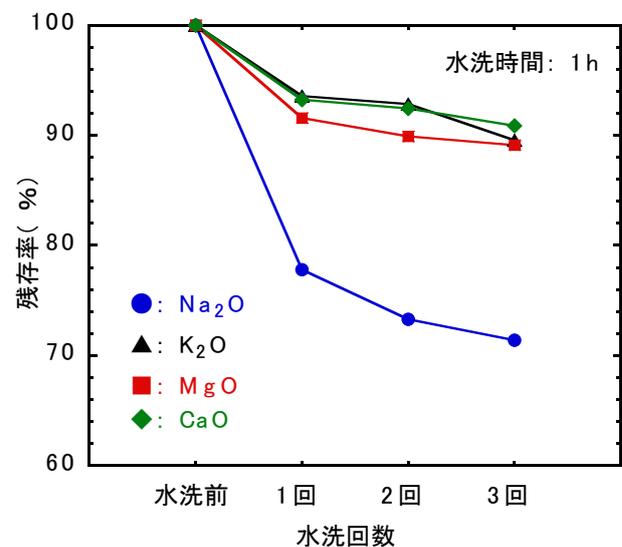


図4 水洗試験①前後のアルカリ成分分析結果

少なくなった。

水洗試験②の結果においても、アルカリ成分の K_2O 、 CaO の量は24時間×1回の処理で約90%まで減少し、 MgO の量は同じ処理で約84%、 Na_2O の量は68%程度まで少なくなった。以上のことから、水洗処理によりアルカリ成分、特に Na_2O が多く溶出することが分かった。

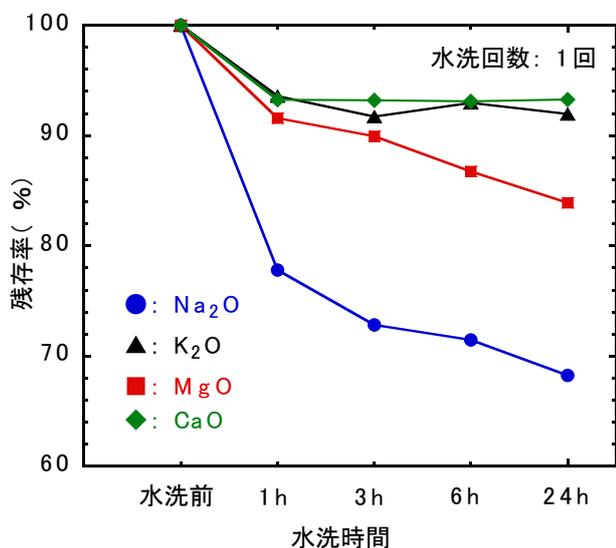


図5 水洗試験②前後のアルカリ成分分析結果

3.2 低温焼成素地

昨年度の報告¹⁾より、汚泥焼却灰50wt%－微粉碎廃ガラス20wt%－本山木節粘土10wt%－陶器瓦シャモット20wt%配合物は1000℃で焼成可能であった。また、三河粘土80wt%－微粉碎廃ガラス20wt%でも1000℃で焼成可能な素地を開発した³⁾。本年度はさらに低い800～950℃での低温焼成を実現するため、廃ガラスを30wt%に増量し、添加剤（遷移金属酸化物、Li系化合物など）を使用することとした。ここで使用する廃ガラスは、ガラスびんの他にCRTパネルガラス及びLi系結晶化ガラスである。

本山木節粘土40wt%－汚泥焼却灰60wt%配合物を900℃焼成した場合の吸水率は25.5%であった。汚泥焼却灰をガラスくず30wt%に置換すると、吸水率は廃ガラスびんでは9.4%、CRTパネルガラスでは7.0%、Li系結晶化ガラスでは18.9%と小さくなり、素地の焼き締まりが進んだ。CRTパネルガラスが最も焼結が進んだが、原料供給に問題があるため、以後の試験には廃ガラスびんを使用した。また、800℃焼成では、本山木節粘土40wt%－汚泥焼却灰60wt%配合物の吸水率は27.1%で、汚泥焼却灰を廃ガラスびん30wt%に置換した場合の吸水率は17.6～19.3%であり、わずかに小さくなる程度で、素地の焼き締まりがかなり悪かった。そのため、以後の試験

は900～950℃とした。

本山木節粘土40wt%－汚泥焼却灰30wt%－廃ガラスびん30wt%配合物に対する添加物の配合試験を行った。900℃焼成品の焼成収縮率と吸水率の結果を表2に示す。焼成収縮率は、汚泥焼却灰30wt%－粘土40wt%－廃ガラスびん30wt%では5.8%で、ペタライト、炭酸リチウムでは収縮率が小さくなっていった。酸化亜鉛、マンガン酸化物、石灰石の添加により収縮率は大きくなった。

吸水率は、汚泥焼却灰30wt%－粘土40wt%－廃ガラスびん30wt%では9.4%で、酸化亜鉛、ペタライト、炭酸リチウム3及び5wt%、石灰石を添加すると吸水率が大きくなり、素地の焼き締まりが悪くなった。マンガン酸化物10wt%及び炭酸リチウム1wt%を添加すると、吸水率はそれぞれ9.2%、7.7%と小さくなり、素地の焼き締まりが進んだ。

表2 900℃焼成品の焼成収縮率と吸水率

添加剤	添加量 (%)	収縮率 (%)	吸水率 (%)
なし	0	5.8	9.4
酸化亜鉛(微粒)	1	7.2	10.4
	2	7.4	11.4
	3	7.2	12.4
	5	6.9	13.0
	10	7.4	15.0
石灰石	1	7.2	10.1
	3	6.9	11.1
	5	6.7	11.6
マンガン酸化物(MOX-Pu)	5	5.8	9.6
	10	6.2	9.2
ペタライト	5	5.3	11.1
	10	4.8	12.5
炭酸リチウム	1	5.7	7.7
	3	2.8	14.8
	5	2.1	22.5

次に、900℃と950℃焼成した時の酸化亜鉛、石灰石及びマンガン酸化物添加品の吸水率をそれぞれ図6、図7、図8に示す。酸化亜鉛を添加した場合、無添加と比較して吸水率が少し大きくなった。また、石灰石を添加した場合も、無添加と比較して吸水率が少し大きくなった。このことにより、酸化亜鉛あるいは石灰石の添加は、素地の焼き締まりを遅くする効果があることが分かった。

マンガン酸化物を添加した場合、900℃焼成では、添加量が3wt%までは吸水率が大きくなるが、5wt%以上の添加では吸水率が小さくなる傾向があった。950℃焼成では、添加量が3wt%までは900℃焼成の吸水率よりも小さくなり、特に1wt%添加の場合が顕著であった。しかし、5wt%以上の添加では、900℃焼成の吸水率とあまり

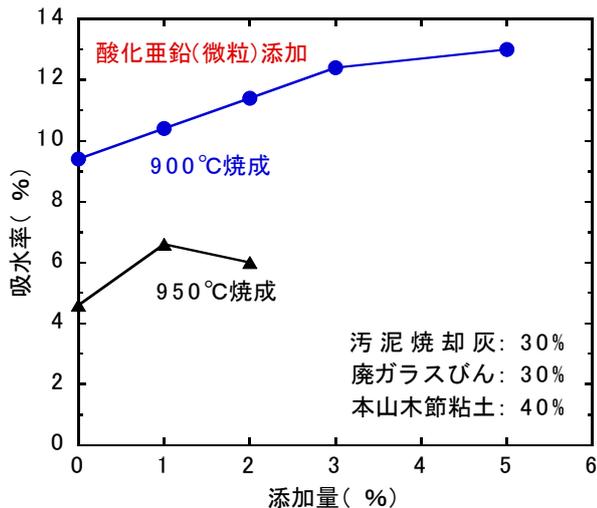


図6 酸化亜鉛添加品の吸水率

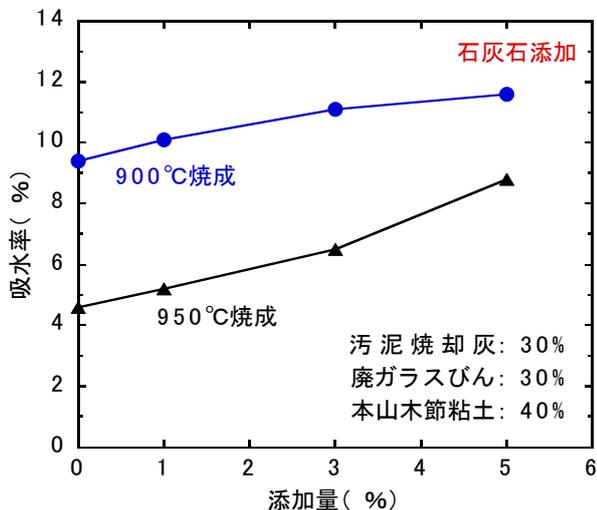


図7 石灰石添加品の吸水率

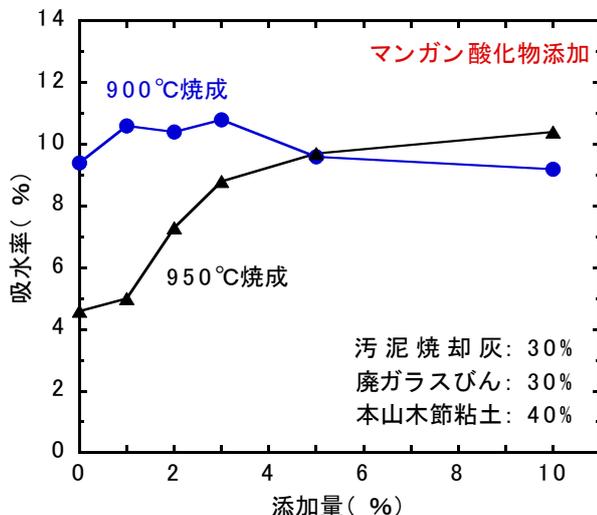


図8 マンガン酸化物添加品の吸水率

変わらなかった。このことにより、950°C焼成の場合には、マンガン酸化物3wt%以下の添加で素地の焼き締まりを遅くする効果があることが分かった。

4. 結び

名古屋市上下水道局山崎汚泥処理場より入手した汚泥焼却灰は、主構成相がリン酸三カルシウム、リン酸アルミニウム-リン酸鉄固溶体、クリストバライト、硫酸カルシウムであり、 Al_2O_3 - SiO_2 系非晶質相も含んでいた。汚泥焼却灰の水洗処理は、水洗時間を長くするよりも水を入れ替える方が有効であり、1h×3回の水洗処理により硫黄 SO_3 量は2.05%から0.21%に少なくなった。また、汚泥焼却灰の水洗処理では、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 量はほとんど変わらず、アルカリ成分 (Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO) 量は減少し、特に Na_2O 量が約70%となった。

本年度は1000°Cよりも低い800~950°Cの焼成温度での試験を行った。汚泥焼却灰30wt%-本山木節粘土40wt%-廃ガラス(ガラスびん)30wt%配合物では、800°Cでは焼き締まりが悪かった。900°C焼成では、マンガン酸化物10wt%及び炭酸リチウム1wt%を添加すると素地の焼き締まりが進んだ。950°C焼成では、酸化亜鉛、石灰石及びマンガン酸化物3wt%以下の添加で素地の焼き締まりを遅くする効果があることが分かった。

謝辞

原料の提供及び技術情報収集を行うにあたり名古屋市上下水道局、高浜工業(株)、トーエイ(株)、鳴海製陶(株)に協力いただきました。ここに深く感謝いたします。

付記

本研究の一部は、公益財団法人 LIXIL 住生活財団の2013年度調査研究助成により実施した。

文献

- 1) 棚橋伸仁, 永縄勇人, 福原 徹: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **3**, 48(2014)
- 2) 長谷川龍三: 愛知県常滑窯業技術センター報告, **3**, 62(1973)
- 3) 福原 徹, 棚橋伸仁, 稲吉辰夫, 鈴木一正: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **3**, 52(2014)
- 4) 片岡泰弘, 松下福三, 生浦京子, 愛知県産業技術研究所研究報告, **5**, 108(2006)
- 5) 片岡泰弘, 星 幸二, 生浦京子, 愛知県産業技術研究所研究報告, **6**, 84(2007)