

# 酸化チタン焼却灰のタイル素地への活用

山崎 達夫

Utilization of Titanium Dioxide Fire Ash for Tile Body

by

Tatsuo YAMAZAKI

産業廃棄物として排出する酸化チタンが多く含まれている塗料焼却灰をタイル素地に添加して素地の強度及び着色効果について調べた。焼却灰は $TiO_2$ を60~70%含んでいるため、少量の添加で黄色に発色した。未粉碎焼却灰を添加した場合、焼結温度は低下し、強度が若干向上した。粉碎焼却灰を添加した場合には、焼結温度の低下と強度の大幅な向上が認められた。焼却灰をタイル素地に添加することにより、着色及び高強度化が図れた。

## 1. まえがき

産業廃棄物として、N社は酸化チタンが多く含まれている塗料焼却灰を月当たり数トン排出している。陶磁器において高強度化するためにアルミナなどを添加する方法が取られ、食器では実用化されているところである。タイル素地の高強度化を図る場合、コストの面を考えるとアルミナの使用は困難である。ここでは産業廃棄物である焼却灰に含まれている酸化チタンが強度向上に及ぼす影響について調べた。また、酸化チタンは黄色に発色させる効果があることは良く知られており、焼却灰の着色効果についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用原料

使用原料として磁器タイル用顆粒粉、塗料焼却灰を用いた。焼却灰は未燃分があり、ポーラスな状態で3~4mmの塊が多く存在する。そこで、ミル粉碎処理した試料の粒度をレーザ回折散乱法により測定した結果が図1である。平均粒子径は $2\mu m$ である。粒度分布上二つの山がみられた。 $0.4\mu m$ を中心とした山はルチル型の酸化チタンによるもので、 $5\sim 6\mu m$ を中心とした山はその他の成分や未燃分によるものと考えられる。鉱物組成はX線回折によれば、ルチル型の酸化チタンが主成分で、化学組成は表1に示したように、ロットによりばらつきがみられるが $TiO_2$ を主体としたものである。特に焼却条件により、未燃分が大きく変化するので注意する必要がある。

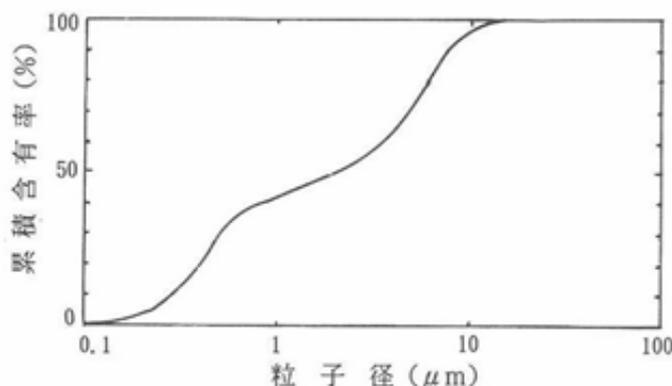


図1 粉碎焼却灰の粒度分布

表1 塗料焼却灰の化学組成

化学成分	含有量(%)
$SiO_2$	5~8
$Al_2O_3$	10~12
$Fe_2O_3$	2~4
$TiO_2$	60~70
$CaO$	5~8
$MgO$	1~2
$K_2O$	0~1
$Na_2O$	0~1
$BaO$	3~4
$Cr_2O_3$	0~1
I g. L o s s	2~8

### 2.2 素地調合試験

顆粒粉と焼却灰をらいかい機で1時間混合した後造粒し、インバータープレスで成形した。成形圧は30MPaで

表2 素地調合 (%)

試料名	顆粒粉	塗料焼却灰	粉碎塗料焼却灰
S	100	0	0
R 2	98	2	0
R 5	95	5	0
R 10	90	10	0
R 20	80	20	0
R 30	70	30	0
R 50	50	50	0
F 2	98	0	2
F 5	95	0	5
F 10	90	0	10
F 20	80	0	20
F 30	70	0	30
F 50	50	0	50

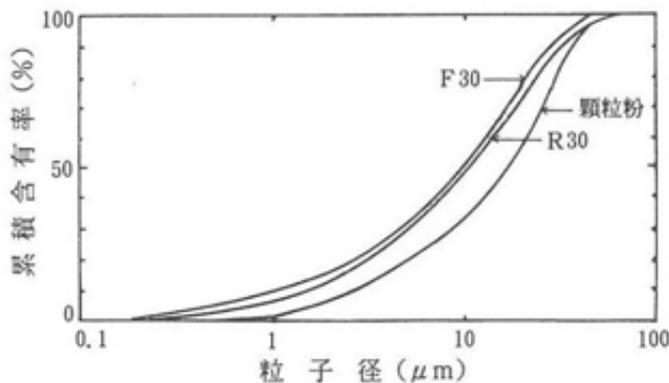


図2 調合試料の粒度分布

ある。成形体の大きさは10×10×50mmである。焼成条件は100℃/hで昇温し、最高温度1100、1150、1200、1250、1300℃で1時間保持とした。素地調合を表2に示す。

顆粒粉、粉碎焼却灰30%添加試料 (F 30) 及び未粉碎焼却灰30%添加試料 (R 30) の粒度分析結果を図2に示す。顆粒粉の平均粒子径は17.1μmである。F 30は9.6μm、R 30は10.4μmとなった。顆粒粉の粗粒がらいかい機で粉碎されたこと及び焼却灰の添加により平均粒子径が小さくなった。R 30のように未粉碎焼却灰添加の場合、微粒の酸化チタンをらいかい機が十分にほぐすことができないため、平均粒子径が大きくなった。

### 2.3 物性試験

焼成試験体の吸水率はJIS R 2205により求めた。焼成収縮率は寸法により求めた。曲げ強度は支点間距離30mm、クロスヘッド速度0.5mm/minで測定した。鉱物組成はX線回折により求めた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 未粉碎焼却灰添加の場合

未粉碎焼却灰を添加したときの焼結性状を図3、4、5に示す。吸水率および焼成収縮率の面からみると、顆粒粉の場合、1200℃で焼結し1300℃で発泡している。未粉碎焼却灰2%添加 (R 2) の時、顆粒粉の場合と同様に1200℃で焼結し1300℃で発泡している。未粉碎焼却灰10%添加 (R 10) の時、1150℃で焼結し1200℃で発泡し始める。未粉碎焼却灰30%添加 (R 30) の場合も同様である。

表3によれば、R 30の場合、1200℃までルチル量は変化していない。また、長石も1200℃まで残存している。石英は1200℃で大きく減少している。焼却灰の中に含まれているCaOやMgOなどのガラス化成分が石英と反応している。顆粒粉単独の場合、石英や長石は焼成温度の上昇と共に減少し1200℃でほとんどなくなっている。この場合は長石が石英と反応してガラス化している。

顆粒粉の場合、1200から1250℃で約40MPaの曲げ強度がある。R 2は1200℃で48MPaの曲げ強度がある。これには、らいかい機による粉碎の効果が加味されており、焼却灰の効果だけによるとは言えない。R 10の時、1150℃で42MPaの曲げ強度がある。R 30の場合は1150℃で51MPaの曲げ強度がある。焼却灰の添加は焼結温度の低下をもたらす、強度が向上した。らいかい機により混合し

表3 焼成体の鉱物組成

試料名	温度	α-石英	長石	ルチル	ムライト
S	1100	+++	+		
	1150	+++	+		±
	1200	+++			+
	1250	+++			+
R 30	1100	++	+	++	
	1150	++	+	++	
	1200	+	+	++	
F 5	1100	+++	+	+	
	1150	+++	+	+	±
	1200	+++		+	+
F 30	1250	+++		+	+
	1100	++	+	++	
	1150	++	+	++	
	1200	+	+	+	

+++ : 多い ++ : 普通 + : 少ない ± : 非常に少ない

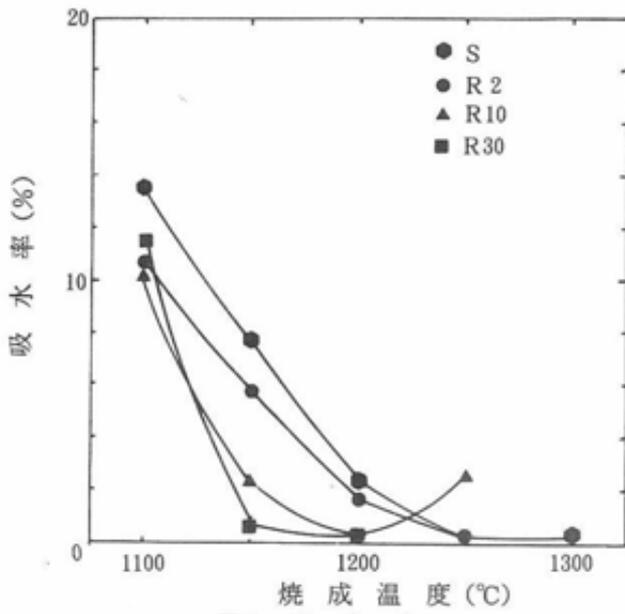


図3 吸水率

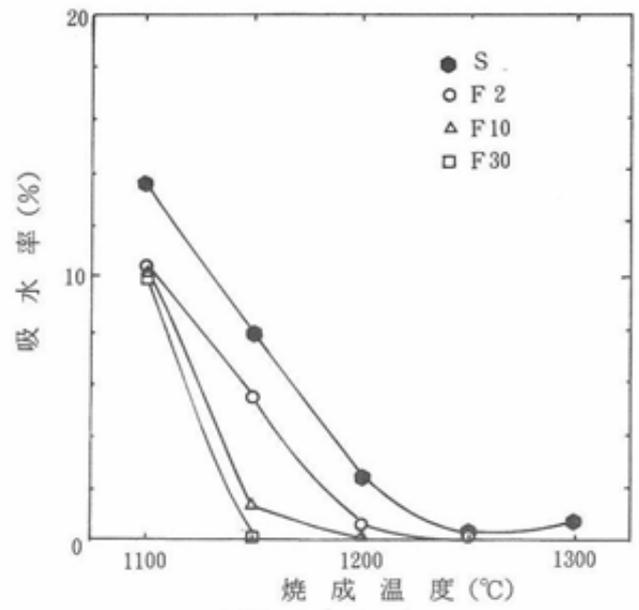


図6 吸水率

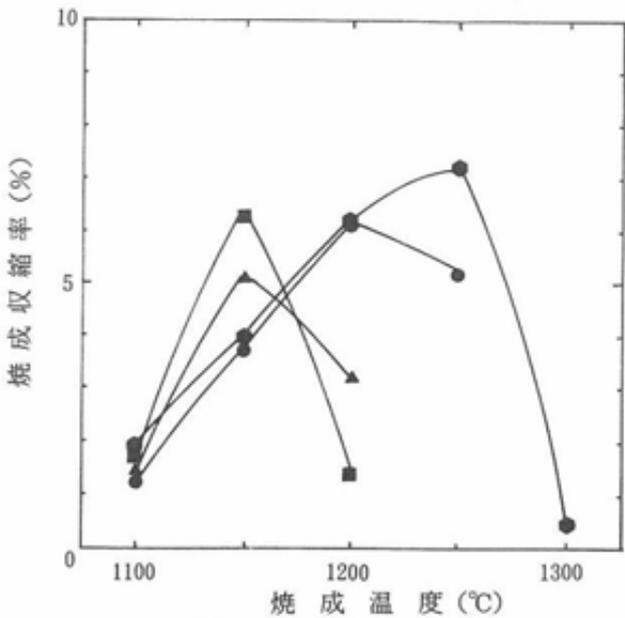


図4 焼成収縮率

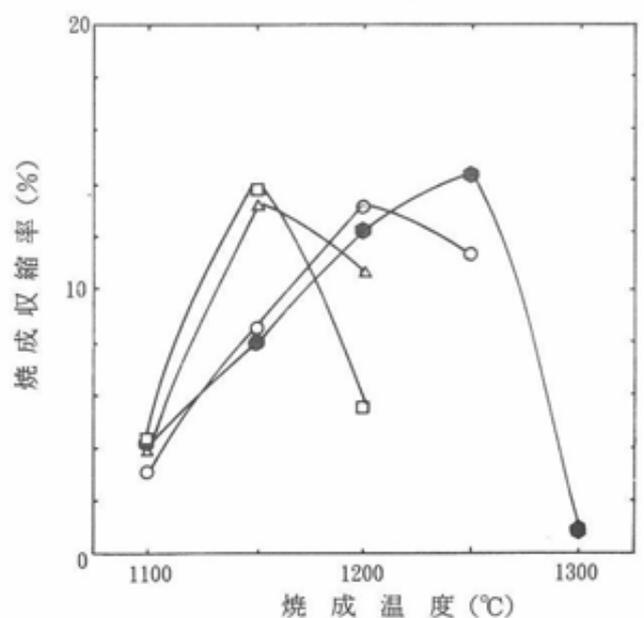


図7 焼成収縮率

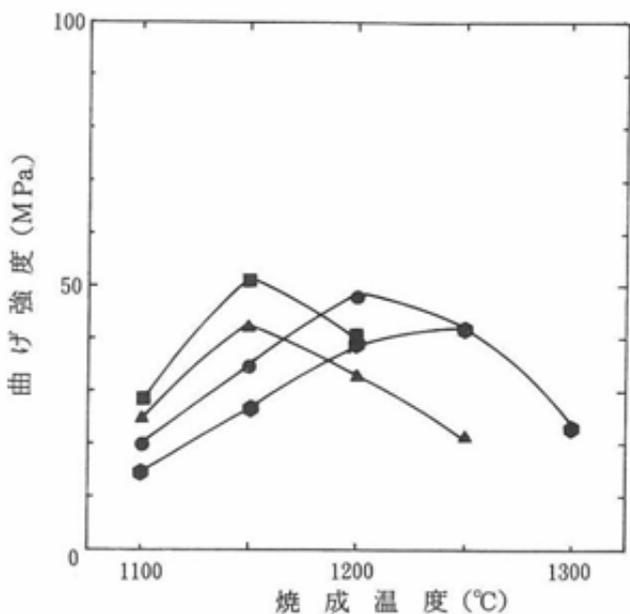


図5 曲げ強度

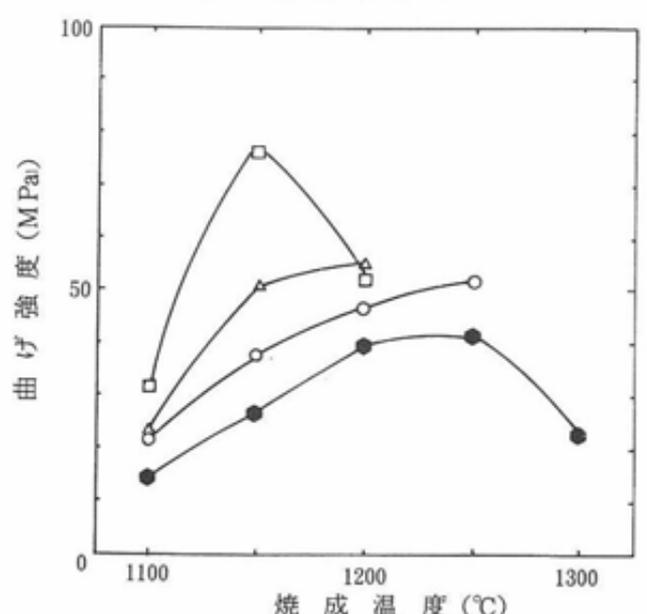


図8 曲げ強度

たため、焼却灰を十分に粉碎できないため、未燃物による気孔が多く存在すること及び酸化チタンが十分にほぐされずに凝集したまま残存したことにより、強度の大きな増加を妨げたものと考えられる。

未粉碎試料を2%添加したものでは発色が弱かった。5, 10, 20, 30%添加試料では黄色に発色した。

### 3.2 粉碎試料添加の場合

粉碎試料添加したときの焼結性状を図6、7、8に示す。吸水率および焼成収縮率の面からみると、粉碎焼却灰2%添加(F2)の時、1200℃で焼結しており、1300℃で発泡し始める。粉碎焼却灰10%添加(F10)の時、1150℃で焼結しており、1200℃で発泡し始める。粉碎焼却灰30%添加(F30)の場合も同様である。曲げ強度の面から考えると、F10は1150℃で51MPaの曲げ強度がある。F30は1150℃で76MPaの曲げ強度がある。粉碎焼却灰の添加量の増加に伴い曲げ強度も増加する。

粉碎焼却灰を5%添加した試料(F5)の場合、顆粒粉の場合と同じ様に温度の上昇と共にガラス化が進み、長石が減少し1200℃以上では長石が無くなっている。ムライトは1150℃以上で発生してくる。ルチル量は余り変化しない。30%添加の場合、ムライトの生成はみられない。長石は1200℃でも残存しているが、長石量は温度の上昇と共に減少している。1100及び1150℃ではルチル量は余り変化しないが1200℃では他の成分と反応してルチ

ル量は減少している。

粉碎焼却灰の添加は焼結温度の低下をもたらす、高強度化が図れた。粉碎焼却灰の添加により高強度化が実現した理由としては、あらかじめ、粉碎しておいたため、図1に明らかなように未燃物も微粉化し低温で酸化分解し、焼結が十分進んだことが関係しているものと考えられる。焼却灰添加素地は焼成幅が顆粒粉単独より狭いので焼成する場合注意しなければならない。粉碎焼却灰5%添加により、黄色に着色しており、着色効果がある。

## 4. まとめ

- (1) 塗料焼却灰はTiO<sub>2</sub>を60~70%程度含んでいるため、焼却灰を磁器タイル素地に添加した場合、黄色に着色する効果に優れており、5%の添加でも発色した。
- (2) 未粉碎焼却灰を磁器タイル素地に添加した場合、焼結温度は低下し、強度が若干向上した。
- (3) 粉碎焼却灰を添加した場合、焼結温度の低下と強度の大幅な向上が認められた。
- (4) 焼却灰はロットにより、化学成分が変化する。焼却灰を多量に添加する場合、その化学成分の変化は焼結性状を変化させるので、注意する必要がある。特に強熱減量は大きく変化する場合があります、焼結性状に与える影響が大きいものと考えられる。