下水汚泥焼却灰とフライアッシュの混合物からの発泡多孔体セラミックスの作製[†]

竹 内 信 行^{*} 陵 本 侑里衣^{**} 小 林 久 芳^{**}

Fabrication of Foamed Porous Ceramics from Mixtures of Fly Ash and Incinerated Ash of Sewage Sludge

by

Nobuyuki TAKEUCHI^{*}, Yurie OKAMOTO^{**} and Hisayoshi KOBAYASHI^{**}

The foaming mechanism of mixtures of fly ash (FA) and incinerated ash of sewage sludge was investigated in relationship with the chemical states of iron in the sintered bodies. The FA content was 20mass% of the total weight of the mixtures. The mixtures were pressed in a disc body (3cm in diameter), which was fired at 1000~1100°C for 1 h in air or nitrogen. In the case of firing in nitrogen, the lowest apparent density for each fired body with 20mass% FA was 0.82 g cm⁻³. The large foaming was observed during firing in nitrogen but not during firing in air above 1050°C. The results of diffuse reflectance spectra and electron spin resonance measurements indicated that most of the ferric oxide in the samples fired above 1050°C in nitrogen atmosphere was reduced to ferrous oxide. The large forming was probably due to the evolution of oxygen from iron (III) oxide and the oxidation of residual carbon inside the samples after melting of the surface at high temperatures in nitrogen.

Key words: Porous ceramics, Bloating, Sewage sludge, Fly ash, Atmosphere

1 緒 言

都市下水道の普及率は年々増加し、平成24年3月末で76%に達している。下水道の普及に伴って下水汚泥の発生量が増加している。下水汚泥の約80%は、減容のために焼却または溶融される。溶融物はほとんど埋め立て処分されているが、処分場の確保が年々難しくなっている。焼却物はセメント原料として再利用されているが、セメント生産量が年々減少しており、再利用率も減少傾向にある。焼却物はセメント原料以外に種々の建設材料として再利用されているが、汚泥を焼成するための設備や燃料費の高騰により、市販品との競合に対して必ずしも優位であるとは限らない。このような現状から、下水汚泥焼却灰（以下 焼却灰と呼ぶ）の有効利用、用途開発のための高機能化が強く望まれている。

一方、フライアッシュ（以下 FAと呼ぶ）も石炭火力発電所から排出される廃棄物である。最近の重油の高騰や原子力発電所の停止により、石炭火力発電所の増設や発電量の増加により、フライアッシュの排出量も増加している。フライアッシュも主としてセメントの原料や建設材料として再利用されているが、排出量の増加に対して、新規な用途開発が要請されている。

著者らはこれまでに焼却灰焼結体の膨張現象に関して報告してきた。^{1)~5)} 石炭灰であるフライアッシュには約2mass%の残留炭素を含んでいる。従って、フライアッシュを添加した焼却灰を焼結させた時に、この残留炭素が残存していた場合、内部でCOまたはCO₂が生成して

焼結体を発泡多孔体化させることが予想される。大きな発泡が生じれば、密度が低下し、断熱性などの新たな機能を持った発泡多孔体セラミックスを得ることが期待できる。発泡源となる残留炭素が高温まで残存するには、焼成雰囲気の影響が重要であるため、本研究では、フライアッシュを添加した焼却灰焼結体の発泡多孔体化に及ぼす焼成雰囲気の影響を焼結体中の酸化鉄の化学状態変化から検討した。

2 実 験 方 法

原料として用いた焼却灰は京都市下水道局より提供されたもので化学組成はTable 1に示す通りである。生体由来のCaOやP₂O₅を多く含み、着色源となる遷移金属としてFe₂O₃を約6mass%含んでいる。

本研究で使用したFAは、愛知県の中部電力碧南火力発電所から排出され、JIS II種フライアッシュとして市販されているものである。その化学組成をTable 2に示した。フライアッシュはSiO₂とAl₂O₃で約90mass%となり、次に多いのはFe₂O₃で約6mass%、この表の分析値以外に炭素が1.8mass%含まれていることが分かっている。

焼却灰とFAを所定の重量比となるように秤量し、ピーカー内で水を適量加えて20分間かくはんした。混合試料は80°Cのエアバス中で乾燥させた。乾燥試料約3gに成形助剤としてPVA（ポリビニールアルコール）を適量添加して乳鉢で混合し、直径4cmの金型を用いて、10MPaの圧力で一軸加圧成形を行った。

[†] 原稿受理 平成24年10月19日 Received Oct. 19, 2012 ©2013 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 京都工芸繊維大学 〒606-8585 京都左京区松ヶ崎御所海道町, Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

^{**} 京都工芸繊維大学 〒606-8585 京都左京区松ヶ崎御所海道町, Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

Table 1 Composition of incinerated ash of sewage sludge.

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Total
Content / mass%	41.6	17.4	2.6	10.0	19.0	0.7	2.4	6.2	99.9

Table 2 Composition of fly ash.

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Total
Content / mass%	57.9	30.4	0.9	2.8	0.9	1.2	5.8	99.9

成形後、管状電気炉内に設置し、空気またはN₂ガスを流しながら、1000～1100℃までの所定の温度で1時間焼成した。昇降温速度は毎分5℃であった。焼成試料に対してアルキメデス法による密度測定、焼成物中の鉄の化学状態を調べるために拡散反射スペクトル測定および電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った。ESRは日本電子製TE-300を使用し、X-bandで室温にて測定した。

3 結果および考察

3・1 焼成物の密度に及ぼす焼成雰囲気の影響

Fig. 1 (a)にFA無添加試料をN₂中で焼成した場合の写真を示す。1050℃以上で表面が溶融したように見られ、1100℃で試料全体が溶融して収縮したことが分かる。しかし、どの焼成温度の場合も、大きな発泡は観察されなかった。

Fig. 2にFA無添加試料をN₂中で焼成した場合の嵩密度と見かけ密度を示す。嵩密度と見かけ密度ともに1075℃までは焼成温度の上昇とともに低下する傾向を示した。焼却灰には乾燥工程で添加された有機高分子材料由来の1mass%未満の残留炭素を含んでいる。¹⁾高温で焼成物表面が溶融した後、内部で残留炭素からCOやCO₂

Fig. 2 Apparent and bulk density of samples without fly ash after firing in nitrogen.

が生成して内部に閉気孔を形成し、低密度化したと考えられる。焼成温度が1100℃まで上昇すると、嵩密度はわずかに減少したが、見かけ密度は増加した。試料の写真からも分かるように、1100℃の場合、試料全体が溶融したため、内部で生成した気泡が開気孔を形成したためと考えられる。³⁾

Fig. 1 (b)とFig. 1 (c)はそれぞれ、20mass% FA添加試料を空气中焼成した場合とN₂中焼成した場合の写真である。そして、Fig. 3にそれらの試料の嵩密度および見かけ密度を示す。空气中焼成試料の場合、Fig. 1 (b)から異常膨張は観察されず、Fig. 3の嵩密度、見かけ密度ともに焼成温度の上昇に伴って低下した。この低下傾向はFig. 1に示したFA無添加試料と同程度であった。一方、N₂中で焼成試料の場合、Fig. 1 (c)より1050℃と1075℃で焼成した試料で大きな発泡が観察され、Fig. 3において、空气中試料と比較して、それらの焼成温度で、嵩密度および見かけ密度が著しく低下した。特に、1075℃で焼成した試料の密度が最も低くなり、嵩密度と見かけ密度は、それぞれ0.81、0.82gcm⁻³であった。見かけ密度が1gcm⁻³未満であることは、この試料が水に浮く発泡多孔体セラミックが作製できたことを示す。このように、試料中に大きな発泡が生じ、著しい低密度化が生じたのは、1050℃以上で表面が溶融した後、添加したFAに含まれていた炭素に基づくCOやCO₂が大量に生成して大きく膨張したためと考えられる。空气中焼成でこのような現象が生じなかったのは、試料表面が溶融するまでに、FAに含まれていた炭素が酸化されてほとんど消失したためと考えられる。また、N₂中焼成した試料

Fig. 1 Photographs of samples fired at various temperatures.

- (a) Without FA, fired in N₂.
- (b) With 20 mass% FA, fired in air.
- (c) With 20 mass% FA, fired in N₂.

Fig. 3 Bulk and apparent density of samples containing fly ash after firing in air or nitrogen.

の場合、1100℃焼成では密度が増加した。これは、1100℃で試料全体が熔融して収縮する時に、内部に生成していた気体が外部に放出されたためと考えられる。

3・2 Fe の化学状態に及ぼす焼成雰囲気の影響

Fig. 4 に焼成試料の拡散反射スペクトルを示す。空气中焼成試料の場合、600nm 以下の幅広い吸収の強度が焼成温度の上昇につれて減少した。これは、焼成試料中の Fe³⁺ が減少したことを示唆する。⁶⁾一方、N₂ 中で焼成試料の場合、1000℃焼成試料と 1050℃以上で焼成した試料でスペクトルが大きく異なった。1000℃焼成試料では Fe³⁺ に由来する 600nm 以下の吸収が認められたのに対して、1050℃以上で焼成した試料ではその吸収がほとんど消失していた。これは、1050℃以上で Fe³⁺ の大部分が Fe²⁺ に還元されたことが示唆された。

ESR 測定結果を Fig. 5 に示す。ほぼすべての試料について 330mT 付近に幅広いシグナルが見られた。これは Fe₂O_{3-x} 組成の凝集状態の酸化鉄によるシグナルであり、これは焼成温度が高くなるほど弱くなり、ESR 吸収を示す Fe³⁺ が減少したことが分かる。⁷⁾これはどの試料においても、高温では Fe³⁺ は還元されていると考えられる。特に、大きな発泡が生じた試料においてこのシグナルが非常に弱くなり、同時に g 値の増加が観測された。これも、Fe³⁺ の還元を示唆する。また 160mT 付近の小さなシグナルは遊離状態の Fe³⁺ のシグナルであり、各試料の表面ガラス相中の Fe³⁺ のシグナルだと考えられる。⁸⁾

Fig. 4 Reflectance spectra of samples containing fly ash after firing in air or nitrogen.

Fig. 5 ESR spectra of samples containing fly ash after firing in air or nitrogen.

以上の焼成試料中の鉄の化学状態変化および酸化鉄を含む粘土の大きな発泡に関する過去の文献 9) ~ 12) を参考にして, 本研究におけるフライアッシュ添加下水汚泥焼却灰混合物の N_2 中焼成試料において発泡多孔体化機構に関して次のような推定ができる。

- (1) 1050℃以上で試料表面が溶融した後, 試料内部に存在する酸化鉄から酸素が脱離する。
- (2) 生じた酸素により, 残留炭素が酸化され, CO や CO_2 が生成して試料内部に密封気孔が生成する。
- (3) 多数の密封気孔が成長して大きな発泡を引き起こす。

4 結 言

FA 無添加試料や空气中焼成試料はほとんど発泡しなかった。また, 焼成温度の上昇および FA 添加により, 焼成物中の Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元反応が促進されたことがわかった。よって, 試料表面が溶融後, 内部において酸化鉄が関与して, 残留炭素から CO や CO_2 が生成して, 発泡多孔体化する機構が推定された。

参 考 文 献

- 1) H. Takahashi, S. Asada, S. Takahashi, S. Ishida, N. Takeuchi and M. Wakamatsu, "Formation mechanism of black core in sintered red brick using incinerated ash of sewage sludge", Journal of the Society of Materials Society, Japan, Vol.46, No.7, pp.834-838 (1997).
- 2) H. Takahashi, S. Takahashi, S. Ishida, N. Takeuchi and M. Wakamatsu, "Influence of firing atmosphere on color of sintered body from incinerated ash of sewage sludge", Journal of the Society of Materials Society, Japan, Vol.47, No.6, pp.545-549 (1998).
- 3) N. Takeuchi, H. Takahashi, S. Ishida, S. Takahashi and M. Wakamatsu, "Effect of firing atmosphere on extraordinary expansion of sintered brick from incinerated ash of sewage sludge", Journal of the ceramic Society of Japan, Vol.107, No.6, pp.551-554 (1999).
- 4) H. Takahashi, N. Takeuchi, S. Ishida and M. Wakamatsu, "Oxygen evolution and chemical state change of iron during firing of red clay bodies at low oxygen pressure", Journal of the ceramic Society of Japan, Vol.108, No.8, pp.705-709 (2000).
- 5) N. Takeuchi, T. Ohnishi and S. Ishida, "Fabrication of lightweight ceramics from fly ash and incinerate ash of sewage sludge", Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.13, pp.408-412 (2006).
- 6) M. Wakamatsu, N. Takeuchi, O. Maung, S. Ishida and K. Imai, "Influence of kiln atmosphere on color and sintering properties of red clay containing iron", Yogyo-Kyokai-Shi, Vol.93, No.7, pp.349-356 (1985).
- 7) S. Ishida, Y. Fujimura, K. Imai, N. Takeuchi, O. Maung and M. Wakamatsu, "ESR study of a red clay containing iron in high concentration and its fired bodies", Yogyo-Kyokai-Shi, Vol.92, No.6, pp.366-371 (1984).
- 8) N. Wakamatsu, N. Takeuchi and S. Ishida, "Effect of furnace atmosphere on color of iron glaze", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.95 & 96, pp.733-740 (1987).
- 9) F. Sandrolini and C. Palmonari, "Role of iron oxides in the bloating of vitrified", Transaction of the British Ceramic Society, Vol.75, pp.25-32 (1976).
- 10) K. J. D. MacKenzie and C. M. Cardile, "A Fe Mossbauer study of black coring phenomenon in clay-based ceramic materials", Journal of Materials Science, Vol.25, pp.2937-2942 (1990).
- 11) X. Elias, "The formation and consequences of black core in ceramic ware", Interceram, No.3, pp.380-384 (1980).
- 12) V. Beltran, A. Escardion and F. Negre, "Formation of black core during the firing of floor and wall tiles", Interceram, No.3, pp.15-421 (1988).