

# 無機系廃棄物を用いた発泡セラミックスの開発

堀川 弘善, 勝世 敬一, 内田 典昭, 板橋 孝至

## Development of the foamed ceramic ball using inorganic wastes

Hiroyoshi HORIKAWA, Keiichi KATSUSE, Noriaki UCHIDA, Kouji ITABASHI

### 抄 録

フライアッシュ、道路掘削残土脱水ケーキなどの無機系廃棄物を用いて、比重が0.3~1.0の粒状発泡セラミックスを開発した。フライアッシュ58%、道路掘削残土脱水ケーキ、パルプスラッジ焼却灰、及び鑄物廃砂14%、焼成温度1150℃の条件で発泡することがわかった。この組成で流動層焼成炉を用いて、温度1150℃、流速  $3 \times 10^{-2} \text{m/sec}$ 、流動媒体ありの条件にて焼成した結果、良好な発泡セラミックスが得られた。また、道路掘削残土脱水ケーキを原料とし、ロータリーキルンを用い、酸素ガス濃度をそれまでの21%から10%以下まで下げたところ、焼成温度1130℃の条件で発泡セラミックスが得られた。

**キーワード：**発泡セラミックス、フライアッシュ、道路掘削残土脱水ケーキ、パルプスラッジ焼却灰、鑄物廃砂、焼成、流動層、ロータリーキルン

### Abstract

The formed ceramic ball with 0.3~1.0 specific gravities were developed using the inorganic wastes, such as fly ash and dehydrated cake from road digging residue. It was found that the foaming phenomenon occurred in when the mixtures of 58% fly ash, 14% dehydrated cake from road digging residue, 14% burning ash of pulp sludge, and 14% waste casting sand were calcined at 1423K. The excellent foamed ceramic balls were obtained by the calcination at 1423K under a flow rate of  $3.0 \times 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  in a fluidized bed furnace. Similarly, the foamed ceramic balls were obtained by the calcination at 1403K under an oxygen partial pressure of 10% in a rotary kiln using only the dehydrated cake from road digging residue.

**KEY-WORDS :** Foamed ceramic ball, Fly ash, Dehydrated cake from road digging residue, Burning ash of pulp sludge, Waste casting sand, Burning, Fluidized bed, Rotary kiln

## 1. はじめに

北海道内には、フライアッシュ、道路掘削残土脱水ケーキなど年間の発生量が数万トンから数十万トンに及ぶ無機系廃棄物が大量に存在している。なかでも年間の発生量が数十万トンのフライアッシュと年間数万トンの札幌市道路掘削残土

脱水ケーキの有効利用は緊急の課題となっている。

一方発泡セラミックスは、比重が0.3以上1.0以下のセラミックスで、水に浮く軽さと数十キロの圧壊強度をもつ固さをあわせ持つもので、ビル庭園人工土壌、水耕栽培支持材料、内装材充填材に利用される。本研究はこれらの用途を想定して、フライアッシュ、道路掘削残土脱水ケーキなど無機系廃棄物のみを利用した、粒状発泡セラミックス（以下、発泡セラミックス）を安価に製造することを目的とし、発泡条件、焼成や雰囲気、得られたセラミックスの物性等を検討した。

事業名：一般試験研究

課題名：無機系廃棄物の有効利用に関する研究(平成11~13年度)

従来からあるシラスパルーン、発泡パーライト、人工軽量骨材、およびハイドロボールと発泡セラミックスを比較（表1参照）するとシラスパルーン、発泡パーライトは約100円/kgと高いが、色は白く、また比重も0.1から0.2と非常に軽い。また人工軽量骨材は比重が約1.3と重い、色が茶で値段が約10円/kgと安い。ハイドロボールとはオランダからの輸入品であるが、比重が0.83、色は茶色と発泡セラミックスとほぼ同じであるが、価格が630円/kgと非常に高い。そこで発泡セラミックスはシラスパルーン、発泡パーライトと人工軽量骨材との中間価格約30円/kg程度を目標とした。

表1 発泡セラミックスと従来品の比較

品名	発泡セラミックス	シラスパルーン	発泡パーライト	ハイドロボール	人工軽量骨材
比重	0.83	0.1	0.18	0.83	1.3
吸水率(%)	13.8	0.3	23.3	24.4	10.0
原料	すべて廃棄物	ガラス質白土	パーライト黒曜石	凝灰岩	膨張頁岩
用途	内装材充填物 水耕栽培 支持材料	内装材充填物	人工土壌	水耕栽培 支持材料	コンクリート 骨材
メーカー販売価格(円/kg) (目標製造原価)	30	120	80	630 (市販価格)	10

## 2. 実験方法

### 2.1 原料

発泡セラミックスに使う原料を調査した。フライアッシュは苫小牧東地区厚真発電所から排出されるものを、道路掘削残土脱水ケーキ（以下、脱水ケーキ）は札幌市中沼にある札幌道路維持公社から排出されるものを、パルプスラッジ焼却灰は苫小牧市にある北陽製紙から排出されているものを、鋳物廃砂は札幌市にある札幌高級鋳物株式会社のもをサンプリングし、それぞれ蛍光X線分析等の手法で組成、成分値などを調べた。

### 2.2 流動層を用いた発泡セラミックス

#### 2.2.1 配合試験

フライアッシュ、脱水ケーキ、パルプスラッジ焼却灰、及び鋳物廃砂を発泡セラミックスの原料とした。まず、105℃で乾燥してある原料を混合した。混合は振動ミルを用い、3分間行なった。次いで水を添加し、成型した。成型は約20φの球形とし、混合と同様に振動ミルを用い行なった。さらに、105℃で再度乾燥し、所定の温度まで1時間かけて昇温し、30分間この温度をキープし焼成した。焼成温度は1150℃、1180℃、および1200℃とした。この場合の焼成炉としてはカンタルスーパー電気炉を用い、焼成後の比重によって発泡の状態を評価した。

#### 2.2.2 流動層による焼成実験

流動層焼成炉での焼成の可能性を調べた。まず流動層焼成炉のモデルとして50φのアクリル性流動層で燃焼モデル試験を実施して、発泡セラミックス未焼成品、発泡セラミックス、ならびに流動媒体としてアルミナの流動性について検討した。

ついで外径70φ×内径60φ外側管と外径25φ×内径20φの内側管の構造をもつ焼成試験管で1200℃の温度条件にて流動媒体と発泡セラミックスの焼成の可能性を検討した<sup>1)</sup>。

#### 2.2.3 評価方法

得られた発泡セラミックスを細かく碎き、空気などの侵入を防ぎながらピクノメーター法により真比重を測定した。またJIS A1134 構造用軽量骨材の比重及び吸水率試験方法に基づき、表乾比重などを測った。表面pHは10gのサンプルを100gの蒸留水に入れ、80℃にて2時間保温したのち室温まで放置し測定した。

また、発泡のメカニズムを検討するため、ESCAによって焼成温度による状態変化を調べ、さらに、焼成時間の影響も検討した。

### 2.3 ロータリーキルンによる焼成実験

焼成雰囲気の影響を調べるために、脱水ケーキを原料とし、ロータリーキルンを用いサンプル出口側酸素ガス濃度を21vol%、11.3vol%及び5.0vol%と変化させ、サンプル入口側酸素ガス濃度を9.8vol%、1.6vol%及び1.1vol%と変化させて焼成した。また、キルン外側温度は1050℃から1300℃まで変化させ、サンプルの発泡状態を確認した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 原料の分析結果

#### 3.1.1 フライアッシュ

フライアッシュは石炭灰であり、年間約600万トン（全国）、北海道で約70万トンも排出している。ここでは厚真発電所から排出されるフライアッシュのうち中国の大同産の石炭に由来するフライアッシュを選んだ。フライアッシュの化学成分を表2に示す。フライアッシュはガラス成分が多い。また、大同産のものは鉄が多いといった特徴がある。

#### 3.1.2 脱水ケーキ

脱水ケーキとは、道路掘削残土から砂利、砂等を回収した後、残ったシルトを称している。図1にリサイクルプラントの概略図を示す。ここで砂利、砂等は再利用されるが、脱水ケーキは一部盛土等に利用されるほか有効な利用法がない。札幌市における道路掘削残土は年間約80万トン発生するが、このうち年間約8万トンがリサイクルプラントにかかり、発

表2 原料の化学組成

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI	合計
フライアッシュ (%)	55.18	19.00	15.57	0.98	0.79	3.25	0.32	1.68	2.21	98.98
道路掘削残土脱水ケーキ (%)	59.31	16.86	6.88	2.00	0.55	3.46	0.86	1.75	7.16	98.83
パルプスラッジ焼却灰 (%)	40.08	21.84	11.01	8.38	1.03	16.20	0.22	0.05	2.55	101.36
鋳物廃砂 (%)	60.26	5.11	3.02	0.63	0	0.15	0.54	0.15	28.00	97.86

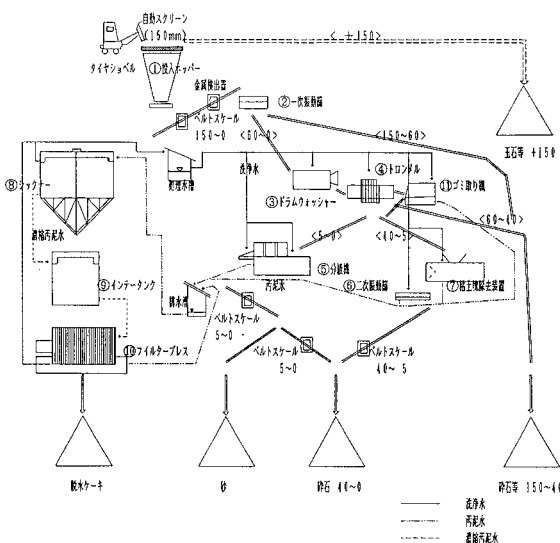


図1 道路掘削残土脱水ケーキの製造方法

表3 平成6年度脱水ケーキの水分

月	水分 (%)
4月	30.5
5月	31.5
6月	32.5
7月	31.5
8月	30.8
9月	31.2
10月	30.6
11月	30.5

年間加重平均水分 31.1%

生ずる脱水ケーキは年間約3万トンである。また脱水ケーキは可塑性があり、表3に1年を通じて水分が約30%であることがわかる。

### 3.1.3 パルプスラッジ焼却灰

パルプスラッジ焼却灰とは、製紙工場などで紙を再生するときに生じるパルプスラッジの焼却灰である。北陽製紙のみの発生量で年間2万トンであるので、北海道全体の発生量は数万トンになるものと推察される。パルプスラッジ焼却灰はマグネシウムの含有率が多く、約8%もある。

### 3.1.4 鋳物廃砂

鋳物廃砂とは鋳物を製造する際に使う鋳型（生砂型）の廃棄砂である。鋳物廃砂の排出量は莫大で日本では160万トン／年、北海道では2500トン／年もある。ここでの鋳物廃砂はフラン系廃砂を選択したが、SiO<sub>2</sub>が約60%、イグニッションロスが約30%である。

### 3.2 配合試験

フライアッシュ、脱水ケーキ、パルプスラッジ焼却灰を主成分とし、第4成分として鋳物廃砂、湿式法超微粉非晶質シリカ、乾式法超微粉非晶質シリカ、稚内珪藻土、及び粉碎珪砂を用いた系を、表4のごとく混合し、発泡実験を行なった。ここで湿式法超微粉非晶質シリカ、乾式法超微粉非晶質シリカ、粉碎珪砂はSiO<sub>2</sub>が100%のもので、稚内珪藻土はSiO<sub>2</sub>が約90%のものである。

表4の比重からフライアッシュ58wt%、脱水ケーキ14wt%、パルプスラッジ焼却灰14wt%、及び鋳物廃砂14wt%のものが発泡することがわかった。得られた発泡セラミックスの外観を図2に示す。また発泡セラミックスは色が茶色系であることもわかった。



図2 発泡セラミックスの外観

表4 配合試験の実験方法及び結果

実験番号	フライアッシュ (%)	道路掘削残土脱水ケーキ (%)	パルプスラッシュ焼却灰 (%)	第4成分	第4成分量 (%)	1150℃で焼成した比重	1180℃で焼成した比重	1200℃で焼成した比重
1	66.6	16.7	16.7	なし	なし	1.59	1.16	0.95
2	58.0	14.0	14.0	鋳物廃砂	14.0	0.81	0.76	0.80
3	60.0	15.0	15.0	湿式法超微粉非晶質シリカ	10.0	1.42	1.09	0.92
4	60.0	15.0	15.0	乾式法超微粉非晶質シリカ	10.0	1.49	1.01	1.26
5	60.0	15.0	15.0	稚内珪藻土	10.0	1.45	1.10	0.90
6	60.0	15.0	15.0	粉碎珪砂	10.0	1.65	1.31	1.01

3.3 流動層を用いた焼成実験結果

3.3.1 流動化実験

50φの亚克力筒を用いて流動層のモデル実験を行なった。流動化実験の様子を図3に示す。用いた粉体は発泡セラミックス未焼成品、発泡セラミックス、およびアルミナ粉末である。ここで亚克力筒の中の多孔板と筒の外部に発生する圧力損失と下から吹き上げる風速をプロットし、最小流動化速度を求めた。結果を表5に示す。これからわかるとおり、発泡セラミックス未焼成品、発泡セラミックスは流動層で焼成する場合は速い流速の空気が必要であるが、アルミナ粉末を流動媒体として用いる場合は、数十分の1の流速で十分である。

そこで発泡セラミックス未焼成品と流動媒体、発泡セラミックスと流動媒体を混合し、発泡セラミックス未焼成品及び発泡セラミックスの流動性を調べた。その結果を図4、図5に示す。これからわかるとおり、発泡セラミックス未焼成品

と流動媒体の混合物では発泡セラミックス未焼成品が流動せず下の方に偏析した。一方、発泡セラミックスと流動媒体の混合物は良好に流動し、最小流動化速度は $3.0 \times 10^{-2} \text{m/sec}$ であった。

発泡セラミックス未焼成品と流動媒体を流動層に入れ十分な熱を与えると発泡セラミックス未焼成品が発泡セラミックスに変わることがわかった。すなわち、発泡セラミックス未焼成品は流動層の下部に貯まっているが、順次焼成されていく間に流動層上部に上っていき、内側管から取り出されるの

表5 発泡セラミックスの流動化速度

	比重	流動化速度 (m/sec)
発泡セラミックス未焼成品	2.1	1.54
発泡セラミックス	0.56	1.19
アルミナ粉末	4.0	$3.9 \times 10^{-2}$

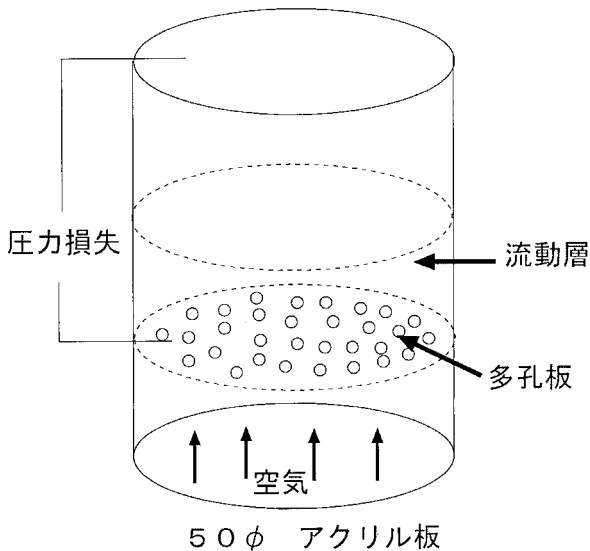


図3 流動化実験装置の模式図

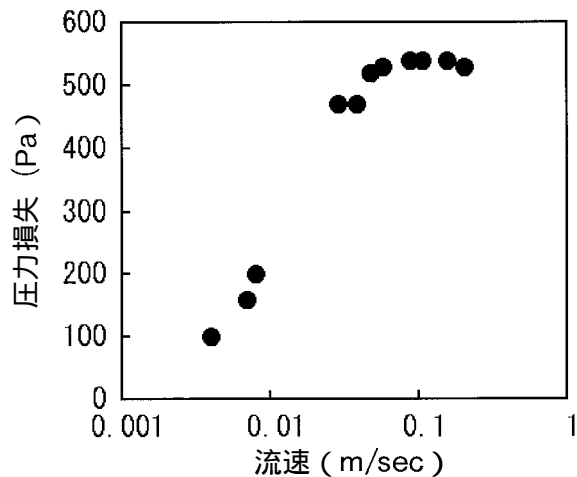


図4 発泡セラミックス未焼成品と流動媒体の流動性

である。ここで発泡セラミックス未焼成品は流動層に供給される目的で流動層上部から流動層に投げ入れられるのである。

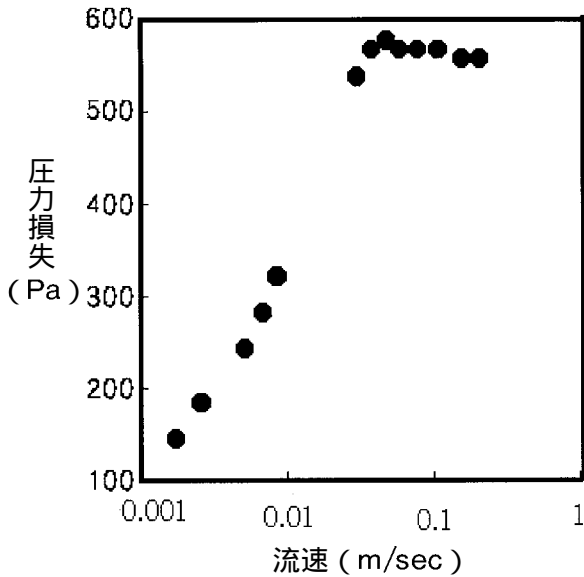


図5 発泡セラミックスと流動媒体の流動性

### 3.3.2 流動層を用いた発泡セラミックスの作製

次に流動層で発泡セラミックスを焼成する実験を行なった。実験炉を図6に示す。この実験炉は外径70φ×内径60φの外側管と外径25φ×内径20φの内側管の二重管構造を取っており、下から入ってきた空気は余熱部分を通り、流動層部分に入ってくる(図7参照)。また、この場合空気は上部へ逃げていくのである。



図6 流動層を用いた発泡セラミックス実験炉

得られた発泡セラミックスは焼成温度が1150℃、真比重が2.8、見かけ比重が0.83、圧壊強度は40Kg(粒径20mmのもの)と非常に強い。また原料はすべて廃棄物のみを利用している。このセラミックスの発泡状態は独立気泡が泡状に分布しており、吸水率は約10%である。また表面pHは8.08とほぼ中性であり、有害元素は再生利用基準合格であった(表6参照)。

焼成に必要な反応時間を検討した。その結果を図8に示す。これによると反応時間は3分あれば十分であることがわかる。

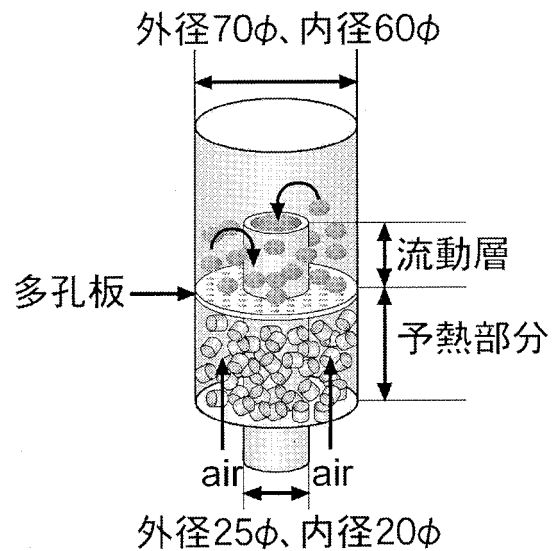


図7 流動層実験炉の概略

表6 発泡セラミックスの物性

発泡状態	独立気泡が泡状に分布
真比重	2.8
見かけ比重	0.3~1.0
空隙率	50~90%
圧壊強度(粒径20mm)	400 N
吸水率	10~40%
表面pH	中性
有害元素	再生利用基準合格

### 3.4 発泡の機構

発泡セラミックスが発泡するためには①ガラス化成分が存在する、②ガス発生成分が存在する、の2つの条件が同時に起こることが必要である。この発泡セラミックスの色は赤から茶色にかけて変化する事から、鉄の色であると考え、焼成

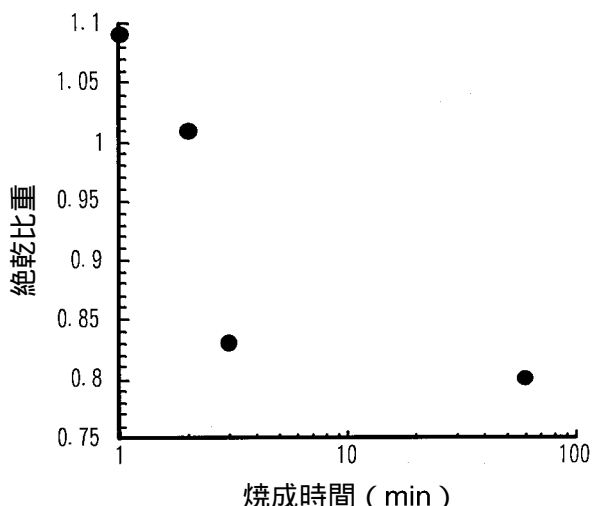
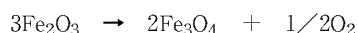


図8 流動層を用いた発泡セラミックスの焼成時間と比重の関係

温度を1000℃から1300℃まで振り、そのときのFeの価数を3価、2価、及び0価のいずれであるかをESCAで調べた(表7参照)。その結果、1000℃及び1100℃はまだ十分な温度がとれず、ガラス化していないことがわかった。1150℃及び1200℃は十分に発泡したが、1250℃及び1300℃のものはガス発生が起こらなかった。鉄の反応は



で表されるとすると、2価のFeは1000℃のとき22.8%とやや低く、それが1150℃から1200℃になると32.6%とほぼすべて変化していることがわかった。

表7 焼成温度と鉄の価数

焼成温度 (°C)	Feの価数 (%)		比重	状態
	3価	2価+0価		
未焼成	100	0	>1	—
1000	77.2	22.8	>1	ガラス化せず
1100	58.7	41.3	>1	発泡
1150	71.6	28.4	0.82	
1200	67.4	32.6	0.74	ガス発生せず
1250	67.8	32.2	>1	
1300	68.7	31.3	>1	

### 3.5 焼成雰囲気の影響

前節で述べたように、本研究の発泡セラミックスにおいて、発泡を支配する主な要因は酸化鉄の還元による酸素ガスの発生である。従って焼成時の雰囲気、特に酸素濃度によって発泡状態が影響を受ける可能性が大きい。

そこで雰囲気の影響を確かめるために、脱水ケーキを原料とし、図9、10に示した外熱式ロータリーキルンを用いて焼成雰囲気を変える実験を行なった。ロータリーキルンの炉心

管は70φ×60φ×1000、ムライト製である。酸素濃度は、サンプル中の可燃分の燃焼とキルン出口側からガスバーナーの火炎放射により、9.8%から1.1%まで変化させた。ロータリーキルンの運転条件は、回転速度3.2回/min、キルン角度3°とした。表8にロータリーキルンの雰囲気の一例を示す。

図11~14は酸素濃度21.1%、9.8%、1.6%、1.1%における発泡の様子を表乾比重で示したものである。図11の酸素濃度21.1%においては、発泡せずに溶融し、表乾比重は1.5以上であった。図12の酸素濃度9.8%の場合は、約1250℃で表乾比重1.0を下回り、発泡した。ただし、焼成温度はキルン外側温度であり、内側温度は表6から110℃程度低いとする



図9 ロータリーキルン炉の外観

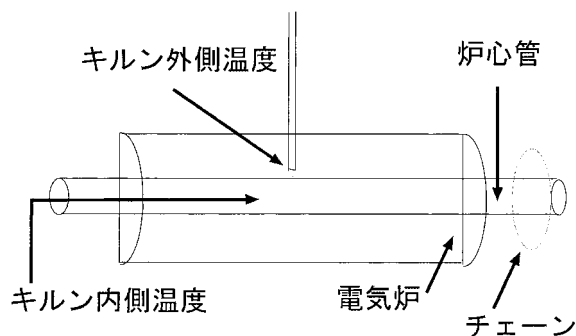


図10 ロータリーキルンの概略図

表8 ロータリーキルンのガス濃度

キルン補助燃焼炉	なし	バーナー1本	バーナー2本	
キルン外側温度 (°C)	1070	1070	1070	
キルン内側温度 (°C)	960	1002	1040	
サンプル出口側ガス濃度	CO2濃度	0	7.0	11.3
	CO濃度	0	0	0
	O2濃度	21.1	11.3	5.0
サンプル入口側ガス濃度	CO2濃度	13.0	19.5	19.8
	CO濃度	0.262	0.251	0.265
	O2濃度	9.8	1.6	1.1

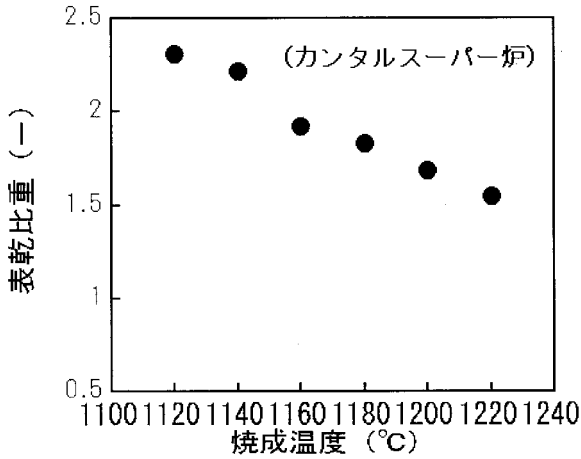


図11 発泡セラミックスの焼成温度と比重の関係  
(酸素濃度21.1%)

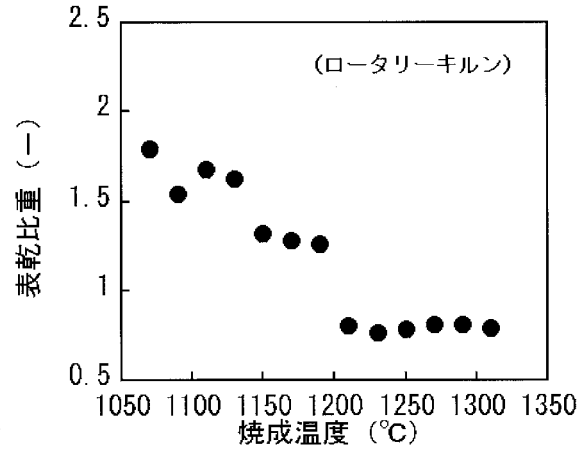


図13 発泡セラミックスの焼成温度と比重の関係  
(酸素濃度1.6%)

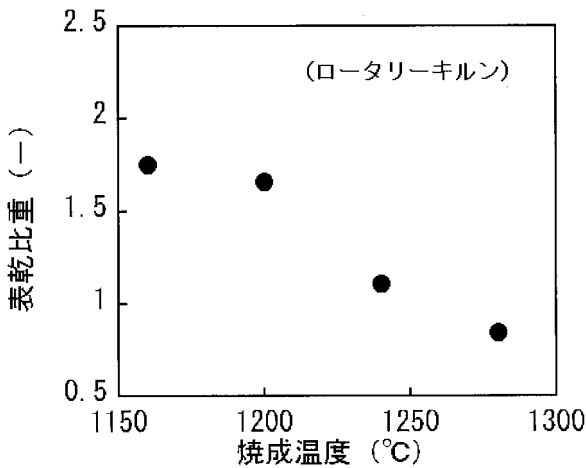


図12 発泡セラミックスの焼成温度と比重の関係  
(酸素濃度9.8%)

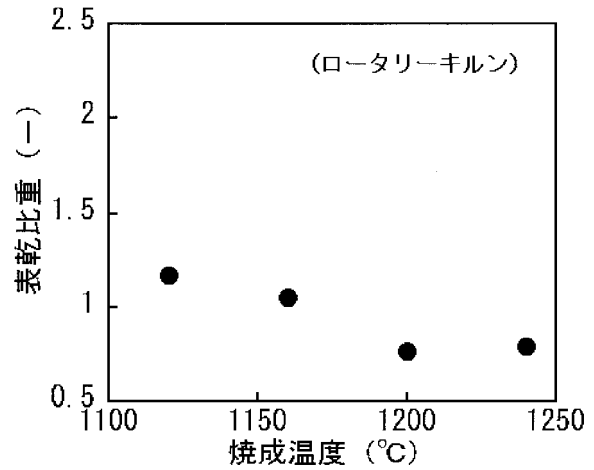


図14 発泡セラミックスの焼成温度と比重の関係  
(酸素濃度1.1%)

と、1140°C程度と推定される。

図13は同様に酸素濃度1.6%の場合であるが、外側温度約1200°C（内側温度約1130°Cと推定）で表乾比重1.0以下に発泡していることを示している。また図14は酸素濃度1.1%の場合を示した。図から外側温度約1170°C（内側温度約1130°Cと推定）で表乾比重1.0以下に発泡していることがわかる。

以上のように脱水ケーキは雰囲気酸素濃度が21.1%では発泡しないが、9.8%以下にすると発泡することが確かめられた。また、3.2節で検討した通常の大気中における発泡では、発泡セラミックスの内部ばかりでなく表面も熔融するため、お互いに融着してしまうが、酸素濃度9.8%以下で発泡させたものは表面が熔融しないため、ロータリーキルンで連続的に製造可能であることがわかった。したがって、実用化する際に工程が簡素化され、コストの大幅な低減が期待される。

#### 4.まとめ

フライアッシュ、道路掘削残土脱水ケーキなど無機系廃棄物を利用し、そこから発泡セラミックスを作ることを中心に検討し、以下のことがわかった。

- (1) フライアッシュ58wt%、道路掘削残土脱水ケーキ、パルプスラッジ焼却灰、鋳物廃砂14wt%を用い、カントルスーパー電気炉を用いると1150°C、30分の条件で発泡セラミックスが得られることがわかった。
- (2) この配合を用い、流動層焼成炉を用い焼成したところ、流動媒体と発泡セラミックス未焼成品の場合は良好に流動せず、発泡セラミックス未焼成品は流動層下部にかたまるが、焼成が進行するとともに流動してゆき、流動媒体と発泡セラミックスでは完全に流動し、またそのときの空気流量は $3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3 / \text{sec}$ であった。

- (3) この発泡セラミックスはガラス成分が生成することとガスが発生することの2条件が必要であり、1150℃以上1200℃以下でこの条件になることがわかった。また焼成に必要な時間について検討したところ、3分間であった。
- (4) 道路掘削残土脱水ケーキのみを原料にし、ロータリーキルン焼成炉を使用しサンプル入口側酸素ガス濃度を10vol%以下とした場合、約1130℃で発泡セラミックスが得られることがわかった。実用化する際に工程が簡素化され、コストの大幅な低減が期待される。

#### 引用文献

- 1) 堀川弘善, 勝世敬一: 1999年年会 講演予稿集 p.122  
(1999)