

廃鋳物砂と炭酸カルシウムスラッジを用いた水熱固化

星 幸二^{*1} 加藤 勝正^{*1} 久野 徹^{*1}

Hydrothermal Reaction Solidification of Waste Molding Sand and Calcium Carbonate Sludge

Koji HOSHI, Katsumasa KATO and Toru KUNO

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

鋳物工場から排出する鋳物砂及びダストと、食品工場から排出する炭酸カルシウムスラッジを用い、100%リサイクル原料による水熱固化体を得た。焼成した建材にはない多孔性を生かした機能性建材への応用を検討した。砂及びダストに付着したバインダーは、水ガラス系では水洗により取り除き、ベントナイト系では熱処理により粘着性を除去した。炭酸カルシウムスラッジは1000℃で熱処理し、水和により消石灰として利用した。廃砂及びダストに消石灰を内割10～30wt%、水を外割10wt%添加し、混合した。30MPaの加圧力でプレス成形し、オートクレーブで水蒸気圧1MPaで水熱固化した。固化体の曲げ強さは、消石灰20wt%添加で10MPa以上あり、特にベントナイト系ダストでは22MPaと高くなった。かさ密度は、廃砂で1.69～1.91g/cm³、ダストで1.51～1.75g/cm³であった。XRDとSEM観察から、廃砂、ダスト粒子が作る空隙に珪酸カルシウム水和体C-S-H、トバモライトが生成し、ナノサイズの細孔を形成していた。この細孔を持つ多孔体の用途として、保水性と調湿性を評価した結果、良好な結果を示した。

1. はじめに

産業廃棄物の最終処分場の立地難に伴い、リサイクル化が強く求められている。そこで三河地区の鋳物工場から排出する鋳物砂及びダストと、食品工場から排出する炭酸カルシウムスラッジを組み合わせ、100%リサイクル原料による水熱固化体を開発し、既存の焼成した建材にはない多孔性を生かした機能性建材へ応用することを検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

水熱固化の珪酸原料として、水ガラス及びベントナイトをバインダーに用いた三河地区排出の鋳物砂廃棄物を用いた。あわせて鋳型の型ばらしや鋳物砂再生工程で発生する集塵ダストも使用した。廃砂の粒度分布を表1に、ダストの粒度分布を表2に示す。

廃砂及びダストの表面に付着しているバインダーは、水熱反応の際に固化妨害因子となるので、水ガラス系は水洗で、

ベントナイト系は加熱で前処理した。ただ、水ガラス系廃砂はそのまま水熱固化できたので、水洗処理は行わなかった。

カルシウム原料には、食品工場から排出する炭酸カルシウムスラッジを乾燥し、1000℃に加熱し、生石灰に変え、さらに気中で水和させた消石灰を用いた。炭酸カルシウムスラッジの粒度分布を表2に示す。

建材としての色付けのため、ベントナイト系は前述の前処理プロセスでの熱処理温度を500～1100℃に変化させ、ベントナイトに含有する鉄分の酸化によって、原料そのものを各種の色に着色した。水ガラス系は熱処理が困難で、着色できないので、成形体の表面層に別の着色原料を用い、2層プレスで表面加飾することにした。その着色原料には愛知県陶器瓦工業組合製のいぶし瓦シャモット1mm以下品を、ベントナイト系と同じ温度で熱処理し、各種の色に呈色したものを用いた。いぶし瓦シャモットの粒度分布を表1に示す。

2.2 成形、水熱固化

廃砂及びダストに消石灰10～30wt%を内割添加し、水を10wt%外割添加して混合した。また、廃砂単独では粒度がやや粗く、固化体の曲げ強さ、硬度等を改善する必要があるの

^{*1} 常滑窯業技術センター三河窯業試験場

表1 廃砂及びシャモットの粒度分布 (wt%)

試料	粒子径 (μm)					
	<45	45~63	63~125	125~250	250~500	500<
水ガラス系廃砂	4.1	0.2	1.7	14.3	61.4	18.3
ベントナイト系廃砂	9.6	0.2	3.9	52.2	34.0	0.1
いぶし瓦シャモット	17.3	1.7	7.4	13.2	19.2	41.2

表2 ダスト及び炭酸カルシウムスラッジの粒度分布 (wt%)

試料	粒子径 (μm)					
	<5	5~15	15~25	25~35	35~45	45<
水ガラス系ダスト	5.3	19.6	16.3	10.5	4.4	43.9
ベントナイト系ダスト	19.5	22.2	9.6	5.6	1.9	41.2
炭酸カルシウムスラッジ	20.6	67.3	10.9	1.2	—	—

で、粒度が細かいダストを添加する調合試験を行った。調合は消石灰添加量を内割20wt%に固定し、廃砂添加量をダストで20wt%刻みで置換した。

水ガラス系の2層プレスの調合は、表層がいぶし瓦シャモットの熱処理物80wt%、消石灰20wt%、ベース層が水ガラス系廃砂及びダストが80wt%、消石灰が20wt%とした。

これらを60×60mmの金型で約15mmの厚さに、また、100×100mmの金型で約30mmの厚さになるように30MPaの圧力でプレス成形した。2層プレスでは表層とベース層との厚さの比が1：4になるようにプレスした。これらの乾燥体を外熱式オートクレーブで1MPaの水蒸気圧で24h保持し、固化させた。

2.3 建材物性の評価試験

建材物性評価には寸法W60×D60×H15mmの固化体を60℃で恒量になるまで乾燥したものを用いた。ただし、成形体の物性評価には110℃乾燥品を用いた。成形体の乾燥収縮率及び固化反応収縮率、成形体及び固化体のかさ密度、固化体の3点曲げ強さ、48h浸漬後の自然吸水率、モース硬度を測定した。耐凍害性試験は寸法W100×D100×H30mmの固化体を用いJIS A 5209により行った。

また、粉末X線回折で固化体の生成結晶相を同定し、走査電子顕微鏡で破断面の微構造観察を行った。

2.4 試作品の多孔性評価

建材物性の良好な調合の中から、ベントナイト系ダストを900℃で熱処理した原料に消石灰を20wt%添加したものを選択し、寸法W100×D100×H30mmの固化体を作製し、多孔性評価試験に用いた。

保水性評価として、固化体を48h自然吸水させたのち、20～25℃の室内に放置し、乾燥による減量を測定し、乾燥速度を求めた。

調湿性評価として25℃、相対湿度50%に保持した密閉容器の中に試料を恒量になるまで保持した後、100×100mmの1面を残して、他の面をアルミテープでシーリングし、相対湿度90%の容器中に移し、24h保持したのち吸湿重量を測定した。次に再び相対湿度50%の容器中に移し、24h保持し、放湿重量を測定した。この吸放湿サイクルを3回繰り返し、評価した。

透水性評価はJIS A 1218 5.4「定水位透水試験方法」で行った。熱伝導率は非定常熱線法により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 廃砂及びダストと消石灰との混合試験

水ガラス系の廃砂及び水洗ダスト、ベントナイト系の100℃で熱処理した廃砂及びダストへの消石灰添加量を変えた時の成形体かさ密度を図1、図2に示す。消石灰10%添加では、かさ密度が低く、どの系でもダストの方が低密度になった。固化後のかさ密度は成形体密度とほぼ同

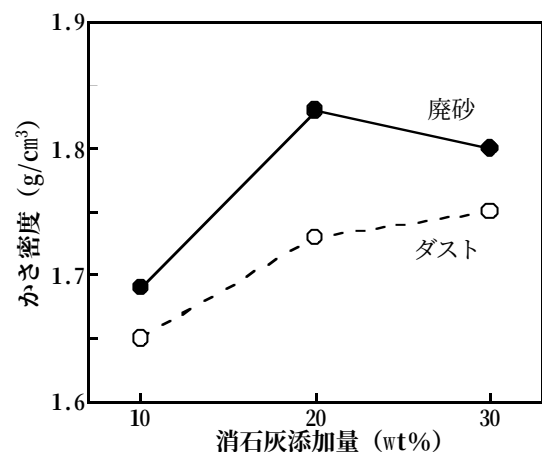


図1 水ガラス系成形体のかさ密度 (廃砂：前処理なし、ダスト：水洗)

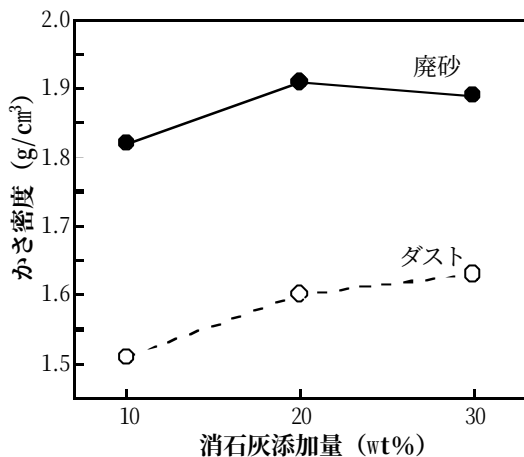


図2 ベントナイト系成形体のかさ密度
(熱処理温度：1100°C)

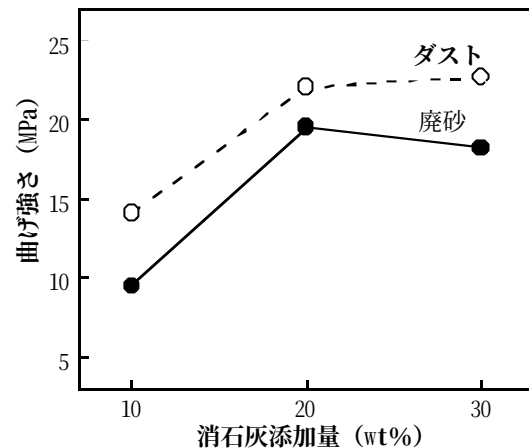


図4 ベントナイト系固化体の曲げ強さ
(熱処理温度：1100°C)

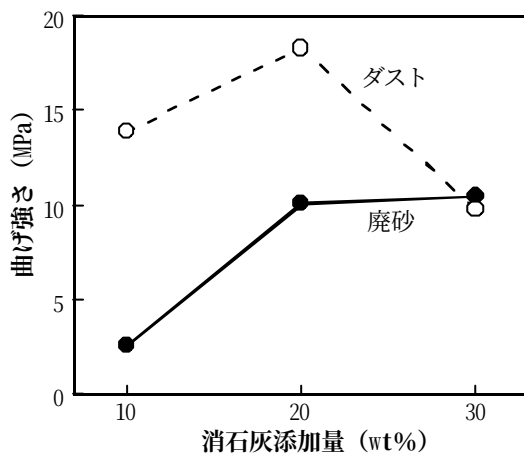


図3 水ガラス系固化体の曲げ強さ
(廃砂：前処理なし ダスト：水洗)

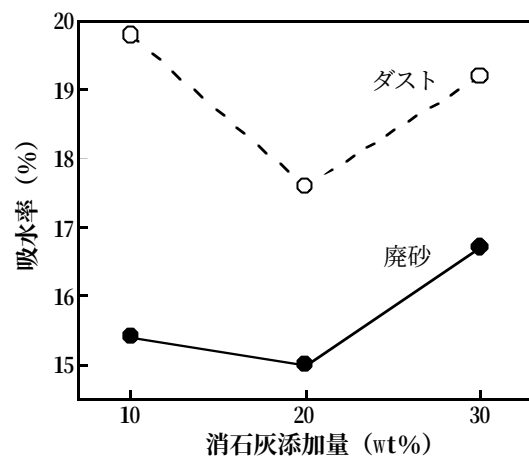


図5 水ガラス系固化体の吸水率
(廃砂：前処理なし ダスト：水洗)

じであった。また、成形時からの収縮は乾燥後及び固化後でもほとんどなかった。また、ベントナイト系での熱処理温度の違いによるかさ密度への影響はなかった。

反応過程で焼結と熔融で大きく収縮する焼成建材とは異なり、水熱固化反応で収縮がないのは、熱水で溶出したシリカとカルシウムが反応して珪酸カルシウム水和体を形成していく珪酸カルシウム水熱反応特有の挙動¹⁾とされている。

固化体の曲げ強さを図3、図4に示す。両方の系において、ダストの方が曲げ強さが高い傾向を示した。全般にベントナイト系の方が曲げ強さは高くなり、水ガラス系廃砂の曲げ強さはやや小さく、これは廃砂粒度が粗いことが影響していると思われる。

モース硬度はどの系でも3前後と小さかった。吸水率を図5、図6に示す。耐凍害性はJIS A 5209をクリアした。

3.2 砂とダストの混合物と消石灰との混合試験

水ガラス系の成形体かさ密度と固化体曲げ強さを図7に示す。ベントナイト系の成形体かさ密度と固化体曲げ強さを図8に示す。両方の系において、廃砂をダストで置

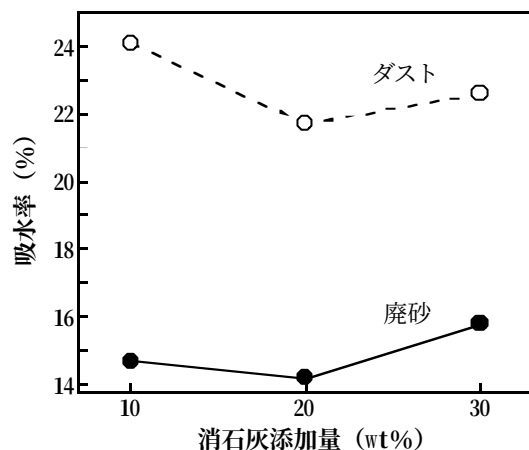


図6 ベントナイト系固化体の吸水率
(熱処理温度：1100°C)

換していくと、かさ密度が小さくなるが、曲げ強さは逆に高くなり、粒度の細かいダストの添加効果が認められた。モース硬度は3で添加効果は認められなかった。

3.3 固化体の生成結晶相と微構造

固化体の粉末X線回折の結果から、どちらの系でも廃砂及びダストの主成分であるα-石英のピークはほとん

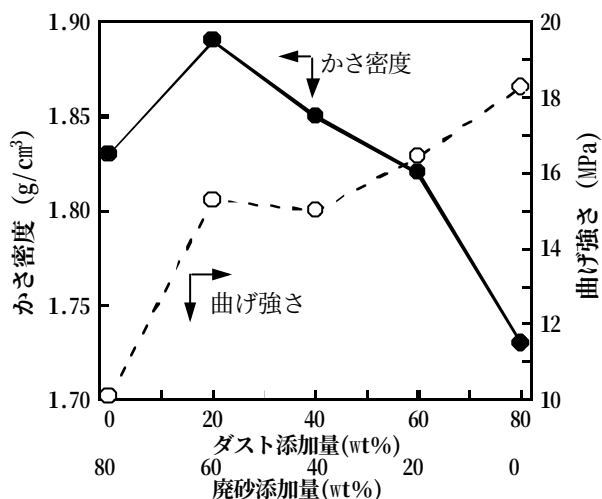


図7 水ガラス系廃砂とダストの混合試験結果
(廃砂：前処理なし ダスト：水洗)

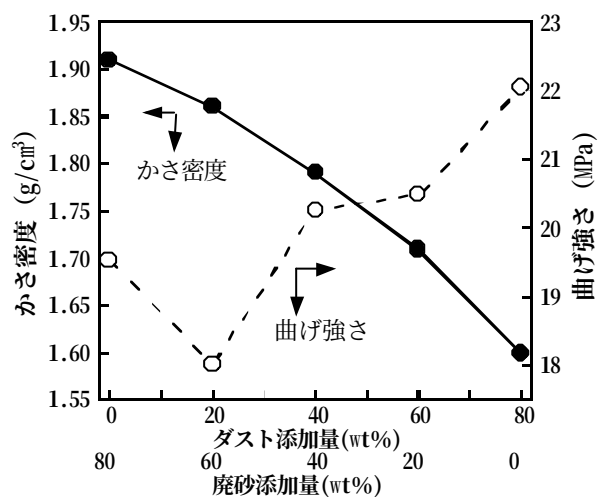


図8 ベントナイト系廃砂とダストの混合試験結果
(熱処理温度：1100℃)

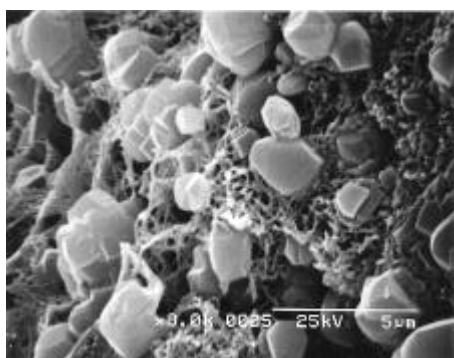


写真 固化体の破断面の SEM 写真
(水ガラス系廃砂 80wt% 消石灰 20wt%)

ど減少しなかったが、消石灰のピークは消失していた。珪酸カルシウム水和体の生成は、トバモライトは僅かで、C-S-Hがほとんどであった。消石灰添加量を増すとC-S-H

生成量が増加したがトバモライト生成量はほとんど変化なかった。

水ガラス系廃砂に消石灰を20wt%添加した固化体の破断面のSEM写真を写真に示す。丸みを帯びた廃砂の作る空隙に、珪酸カルシウム水和体が形成されており、XRDの結果と合わせて判断すると、砂表面から溶出したシリカが消石灰から溶出したカルシウムと反応して空隙にC-S-Hとトバモライトを生成するが、廃砂内部までは反応が進んでいない。その結果、廃砂の作る粒子空隙に結晶が成長し、微細な細孔が多く生成するものと考えられる。同じような多孔特性を示す瓦シャモットを用いた水熱固化体の気孔径分布²⁾から判断すると、固化体の細孔分布は5～15nm前後と推定される。この大きさの細孔が多くあると、多孔性を生かした機能性建材としての用途³⁾があると考えられる。

3.4 試作品の多孔性評価

ベントナイト系ダストを900℃で熱処理したものに、消石灰を20wt%添加した固化体の乾燥速度を図9に示す。比較のために用いた同じ大きさに切り出した赤レンガに比

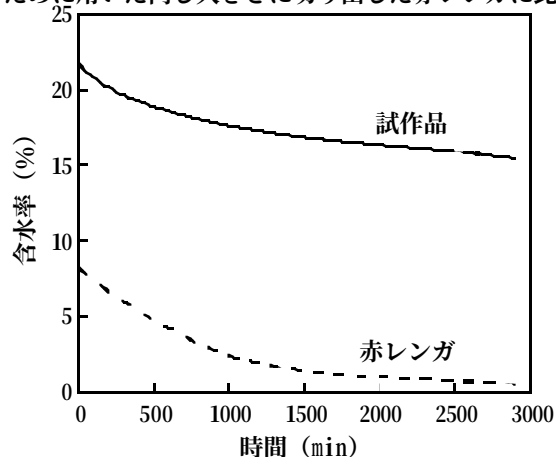


図9 試作品の保水性評価

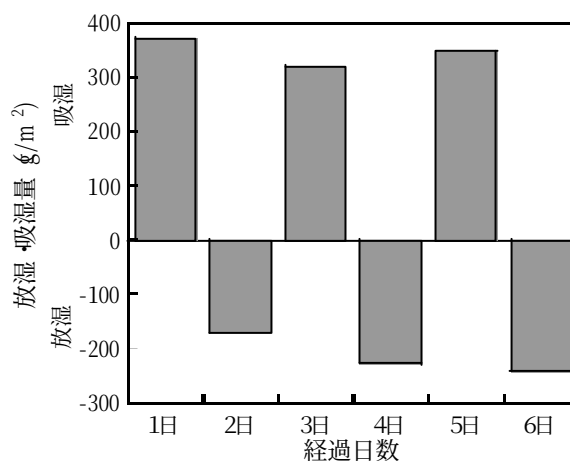


図10 試作品の調湿特性 50RH%～90RH%)

べ、大幅に乾燥速度が遅かった。このように乾燥速度が遅く、かつ吸水率も20%以上あるので、炎天下でも素地に含有している水分の蒸発潜熱で温度上昇を抑える保水性建材としての用途が考えられる。

25°Cでの相対湿度50%と90%との繰り返し吸放湿量を図10に示す。90%にした時の吸湿量は320~373g/m²で、50%にした時の放湿量は172~242g/m²で、やや放湿量が少ないヒステリシスを示したが、他の調湿素材と比較して十分な吸放湿量を示した。これを壁や床下の調湿建材として利用すれば、湿度が高い時には吸湿し、逆に乾燥したときには放湿して、適度な室内環境に自然調整できる。

熱伝導率は0.8w/mkで、赤レンガの0.9w/mkに比べて低く、断熱性は良好であった。透水率は、吸水率が20%以上あり、連通気孔になっているにもかかわらず、温度15°Cにおける透水係数は 2.3×10^{-6} cm/sと低く、ほとんど透水しない結果となった。これは細孔径がナノサイズと小さいので、透水抵抗になるためと考えられる。

4. 結 び

- (1) 廃鋳物砂及びダストと炭酸カルシウムを用いて100%リサイクル原料による水熱固化体を得た。

- (2) 水ガラス系廃砂は前処理なしで、ダストは水洗で、ベントナイト系廃砂及びダストは500~1100°Cで熱処理することにより水熱固化が可能であった。炭酸カルシウムスラッジは1000°Cの熱処理ののち水和させ消石灰として利用できた。
- (3) 廃砂及びダストに消石灰を内割10~30%添加で、プレス成形し、1MPaの水蒸気圧で水熱処理すると、かさ密度は1.51~1.91g/cm³、曲げ強さは2.5~22.9MPa、吸水率は15~24%の固化体を得た。
- (4) ベントナイト系は熱処理により固化体の着色が可能であり、水ガラス系は2層成形で表層にいぶし瓦シャモット熱処理物を使用することで加飾が可能であった
- (5) 固化体中の廃砂及びダストの作る空隙に珪酸カルシウム水和体が生成し、ナノサイズの細孔ができ、保水性と調湿性の機能を生かした建材開発の可能性を示した。

文 献

- 1) 光田武, 岩石鉱物鉱床学会誌, 特別号, 3, 317~329 (1982).
- 2) 星幸二, 加藤勝正, 久野徹, 日本セラミックス協会 年会講演予稿集, 123(2002).
- 3) 福永浩史, セラミックス, 37, 6~9(2002).