

アルミニウムスラッジを原料とするムライト質セラミックスの研究

窯業室 赤嶺欣哉・花城可英

1. はじめに

本県においても、経済活動の活発化にともない産業廃棄物の排出が増大している。産業廃棄物は排出者自身の責任に於て処分しなければならず、経済的な負担が増大している。

本県で排出される産業廃棄物の中にはアルミニウムスラッジ、石炭灰がある。アルミニウムスラッジはアルマイト処理工場から排出され、日に約6 t 廃棄処分されている。実験に用いた石炭灰は石炭火力発電所において微粉炭燃焼ボイラの煙道ガスから集塵機で採取される灰で、フライアッシュと呼ばれている。

ムライトとは $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Al_2O_3 :71.8%・ SiO_2 :28.2%) の組成を持つアルミノ珪酸塩であり、融点 1850°C 、かさ比重3のアルミナ・シリカ系の高温安定形相である。また、耐火度が高く、機械強度が大で、荷重軟化性にも優れ、耐酸性があるなどの特性があるため、理化学用あるいは点火栓ガイシなどムライト磁器、シリカ・アルミナ系耐火物として用いられている¹⁾。

今回、産業廃棄物の有効利用と高付加価値化を図るためアルミニウムスラッジとフライアッシュ及び市販の水酸化アルミニウムと微粒シリカを用いて直接反応焼結法によりムライトの合成を試みたので報告する。

2. 方法

2.1 供試試料

アルミナ源：水酸化アルミニウム（住友化学）

風乾アルミニウムスラッジ（金秀アルミ工業、成分 SiO_2 :0.99%、 Al_2O_3 :91.2%）²⁾

シリカ源：微粒シリカ（丸釜釜戸陶料）

フライアッシュ（石川火力発電所、成分 SiO_2 :61.8%、 Al_2O_3 :27.5%）

2.2 試料の調製

実験に用いた試料の配合割合と、加熱後のアルミナとシリカ組成比の計算値を表1に示す。各配合試料はアルミナ製ポットミルで8時間湿式混合し、 110°C 乾燥後、篩分けし0.425mm以下に調製した。各試料約5 gを25mmφの金型により一軸加圧（5t）成形した。成形試料は電気炉により 1400°C 、 1500°C 、 1600°C の各温度（保持時間1, 2, 3, 4時間）で加熱した。

表1 試料の配合割合

単位：g

| 配合系 | 微粒シリカ+水酸化アルミニウム系 | | | 微粒シリカ+アルミニウムスラッジ系 | | | フライアッシュ+水酸化アルミニウム系 | | | フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系 | | |
|--|------------------|------|------|-------------------|------|------|--------------------|-----|-----|---------------------|-----|-----|
| | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 4-1 | 4-2 | 4-3 |
| 番号 | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 4-1 | 4-2 | 4-3 |
| 微粒シリカ | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| フライアッシュ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 58 | 58 | 58 | 58 | 58 | 58 |
| 水酸化アルミニウム | 546 | 468 | 390 | 0 | 0 | 0 | 497 | 426 | 355 | 0 | 0 | 0 |
| アルミニウムスラッジ | 0 | 0 | 0 | 546 | 468 | 390 | 0 | 0 | 0 | 497 | 426 | 355 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (モル比) | 1.75 | 1.50 | 1.25 | 1.75 | 1.50 | 1.25 | 6.0 | 5.3 | 4.4 | 6.0 | 5.3 | 4.4 |

2. 3 測定方法

1) 吸水率

加熱後の試験体を3時間以上煮沸し、JIS R 2205に準じて測定した。

2) かさ比重

水置換法によりかさ比重を求めた。

3) 収縮率

加熱前後の試験体の長さを測定し、その差から収縮率を求めた。

4) 加熱減量率

試験体の加熱前後の重量を測定して求めた。

5) ムライト、 α -アルミナ、クリストバライトの測定

試験体のムライト、 α -アルミナ、クリストバライトは粉末X線回折（島津、XD-D1）法により測定した。ムライト、 α -アルミナ、クリストバライトのそれぞれの回折線 [110]、[024]、[101] の強度から各成分量を推定した。

6) 電子顕微鏡写真

ムライトの形態観察は、加熱体を粗粉碎し、共存するガラス相を溶出させるため5 wt%のフッ化水素酸を用い常温で24時間処理して、走査型電子顕微鏡（島津、EPM810V）によりムライトの形態を観察した。

3. 実験結果および考察

3. 1 吸水率、かさ比重、収縮率および加熱減量率について

表2に吸水率、かさ比重、収縮率および加熱減量率の結果を示した。

加熱減量率は各配合系内において、加熱温度および保持時間による差がほとんど認められなかった。水酸化アルミニウム配合系の加熱減量率は約30%、アルミニウムスラッジ配合系の加熱減量率は約35%と大きな値を示した。アルミニウムスラッジには水酸化アルミニウム以外に凝集剤等の不純物が含まれているために加熱減量率が大きいと考えられる。

かさ比重の加熱温度に対する結果の一例として各配合系を一つずつ図1に示した。かさ比重は微粒シリカ+水酸化アルミニウム系（試料1-3）では、加熱温度（1時間保持）による差は認められず、1600°C加熱において保持時間が長くなるにつれ大きくなる傾向を示し、4時間でも2.37の小さい値であった。微粒シリカ+アルミニウムスラッジ系（試料2-3）およびフライアッシュ+水酸化アルミニウム系（試料3-3）のかさ比重は1600°C加熱で急に大きくなり、また1600°Cでの保持時間が長くなることでも大きくなる傾向を示し、4時間でそれぞれ2.84、2.76になった。フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系では、1600°C 1時間保持で2.7になりその系でのかさ比重の最高値に近くなった。

加熱条件の変化に対する吸水率および収縮率の結果を図2、図3に示した。微粒シリカ+水酸化アルミニウム系以外の各配合は加熱温度が上がるにつれ吸水率が小さくなり、収縮率が大きくなった。微粒シリカ+水酸化アルミニウム系（試料3-3）は、加熱温度（1時間加熱）の上昇に対し収縮率はほとんど変化せず、1600°Cにおいて保持時間が長くなるにつれ大きくなる傾向を示し、加熱温度の上昇に対する吸水率の低下は小さかった。ムライトは K_2O 、 Na_2O が共存していると1300°C以

表2 吸水率、収縮率、かさ比重および焼成減量率

| 配合系 | 試料番号 | 保持時間 | 吸水率 (%) | | | 収縮率 (%) | | | かさ比重 | | | 焼成減量率 (%) | | |
|-----------------------|------|------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | | 1400℃ | 1500℃ | 1600℃ | 1400℃ | 1500℃ | 1600℃ | 1400℃ | 1500℃ | 1600℃ | 1400℃ | 1500℃ | 1600℃ |
| 微粒シリカ +水酸化アルミニウム系 | 1-1 | 1 | 28.9 | 31.8 | 28.4 | 13.6 | 12.6 | 13.8 | 1.66 | 1.59 | 1.67 | 30.5 | 30.6 | 31.3 |
| | | 2 | 29.9 | 29.4 | 26.9 | 13.2 | 13.6 | 14.4 | 1.64 | 1.65 | 1.72 | 30.8 | 30.9 | 31.1 |
| | | 3 | 29.8 | 29.6 | 24.7 | 13.0 | 13.6 | 15.6 | 1.64 | 1.65 | 1.78 | 30.8 | 30.8 | 31.5 |
| | | 4 | 30.0 | 29.5 | 21.4 | 12.9 | 13.6 | 17.1 | 1.64 | 1.65 | 1.89 | 30.9 | 31.1 | 31.4 |
| | 1-2 | 1 | 26.4 | 27.9 | 25.3 | 13.8 | 13.2 | 14.2 | 1.71 | 1.68 | 1.75 | 30.6 | 30.7 | 35.2 |
| | | 2 | 27.1 | 27.3 | 23.1 | 13.6 | 13.6 | 15.0 | 1.70 | 1.70 | 1.82 | 30.8 | 30.8 | 34.3 |
| | | 3 | 26.8 | 26.9 | 21.1 | 13.9 | 13.8 | 16.3 | 1.71 | 1.70 | 1.89 | 30.9 | 30.8 | 30.5 |
| | | 4 | 27.8 | 26.9 | 16.3 | 13.6 | 14.0 | 18.1 | 1.68 | 1.70 | 2.07 | 31.1 | 31.0 | 30.6 |
| | 1-3 | 1 | 23.6 | 25.1 | 20.4 | 14.0 | 14.2 | 15.4 | 1.78 | 1.74 | 1.88 | 29.9 | 29.9 | 30.2 |
| | | 2 | 24.4 | 24.3 | 15.8 | 14.0 | 14.7 | 16.1 | 1.75 | 1.77 | 2.06 | 30.0 | 30.1 | 30.1 |
| | | 3 | 23.9 | 24.5 | 13.6 | 14.3 | 14.0 | 19.9 | 1.77 | 1.76 | 2.15 | 30.1 | 30.3 | 29.8 |
| | | 4 | 15.4 | 23.9 | 8.4 | 14.5 | 13.8 | 22.0 | 1.89 | 1.76 | 2.37 | 30.1 | 30.2 | 30.3 |
| 微粒シリカ +アルミニウムスラッジ系 | 2-1 | 1 | 27.9 | 26.7 | 15.4 | 20.1 | 20.6 | 25.5 | 1.68 | 1.71 | 2.11 | 35.9 | 35.9 | 36.4 |
| | | 2 | 27.8 | 25.1 | 12.1 | 20.0 | 21.2 | 27.0 | 1.67 | 1.76 | 2.25 | 36.2 | 35.6 | 36.5 |
| | | 3 | 28.1 | 24.2 | 10.6 | 20.6 | 21.7 | 28.9 | 1.66 | 1.79 | 2.33 | 35.5 | 35.8 | 36.3 |
| | | 4 | 28.0 | 23.7 | 7.4 | 20.0 | 22.0 | 30.3 | 1.67 | 1.80 | 2.50 | 35.9 | 35.7 | 36.1 |
| | 2-2 | 1 | 28.3 | 27.1 | 11.1 | 19.3 | 20.8 | 28.4 | 1.66 | 1.68 | 2.29 | 35.5 | 35.1 | 34.7 |
| | | 2 | 28.1 | 23.9 | 7.5 | 20.0 | 21.6 | 29.4 | 1.67 | 1.78 | 2.48 | 35.4 | 35.2 | 35.1 |
| | | 3 | 27.6 | 22.6 | 5.4 | 19.5 | 22.0 | 30.9 | 1.67 | 1.82 | 2.58 | 35.4 | 35.2 | 35.0 |
| | | 4 | 28.0 | 21.5 | 1.9 | 19.6 | 23.3 | 32.3 | 1.66 | 1.86 | 2.76 | 35.2 | 34.8 | 35.3 |
| | 2-2 | 1 | 25.4 | 21.5 | 5.1 | 20.0 | 21.4 | 30.2 | 1.71 | 1.82 | 2.55 | 33.0 | 32.8 | 33.1 |
| | | 2 | 25.6 | 19.2 | 1.7 | 19.6 | 22.6 | 31.5 | 1.70 | 1.90 | 2.72 | 32.9 | 32.5 | 32.6 |
| | | 3 | 25.0 | 17.1 | 0.7 | 19.4 | 24.0 | 32.0 | 1.71 | 1.98 | 2.79 | 32.7 | 33.1 | 32.7 |
| | | 4 | 25.3 | 14.2 | 0.5 | 19.6 | 25.0 | 32.4 | 1.71 | 2.10 | 2.84 | 33.1 | 32.8 | 32.8 |
| フライアッシュ+水酸化アルミニウム系 | 3-1 | 1 | 36.2 | 30.2 | 9.4 | 8.1 | 11.5 | 21.7 | 1.50 | 1.65 | 2.46 | 30.9 | 31.2 | 31.1 |
| | | 2 | 35.3 | 27.2 | 6.2 | 8.6 | 12.9 | 23.3 | 1.52 | 1.74 | 2.61 | 31.0 | 30.9 | 31.0 |
| | | 3 | 34.4 | 23.6 | 3.9 | 9.3 | 14.8 | 24.8 | 1.53 | 1.86 | 2.73 | 30.9 | 31.1 | 30.9 |
| | | 4 | 33.9 | 22.2 | 2.8 | 9.3 | 16.2 | 24.6 | 1.54 | 1.90 | 2.79 | 30.8 | 30.7 | 30.8 |
| | 3-2 | 1 | 35.7 | 31.1 | 7.9 | 8.1 | 10.7 | 21.8 | 1.50 | 1.62 | 2.48 | 30.3 | 30.1 | 30.2 |
| | | 2 | 35.4 | 26.4 | 4.9 | 8.7 | 12.2 | 22.9 | 1.50 | 1.73 | 2.62 | 30.1 | 30.1 | 30.0 |
| | | 3 | 34.1 | 24.1 | 3.1 | 8.9 | 14.0 | 23.5 | 1.52 | 1.82 | 2.70 | 29.8 | 30.1 | 30.3 |
| | | 4 | 34.8 | 20.0 | 2.6 | 9.1 | 15.1 | 23.9 | 1.51 | 1.94 | 2.71 | 30.1 | 30.3 | 30.1 |
| | 3-3 | 1 | 34.8 | 29.4 | 6.9 | 8.1 | 10.5 | 21.5 | 1.51 | 1.65 | 2.48 | 29.0 | 29.1 | 29.1 |
| | | 2 | 33.8 | 25.0 | 3.7 | 8.7 | 12.0 | 22.2 | 1.53 | 1.76 | 2.62 | 28.9 | 29.1 | 29.1 |
| | | 3 | 32.9 | 21.0 | 2.6 | 8.5 | 14.1 | 23.5 | 1.55 | 1.90 | 2.66 | 29.2 | 29.1 | 29.3 |
| | | 4 | 32.9 | 20.6 | 0.5 | 8.3 | 15.4 | 23.7 | 1.55 | 1.91 | 2.76 | 29.2 | 29.0 | 29.0 |
| フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系 | 4-1 | 1 | 25.9 | 20.2 | 0.3 | 19.2 | 21.5 | 31.1 | 1.74 | 1.93 | 2.85 | 35.5 | 36.5 | 36.9 |
| | | 2 | 25.6 | 18.0 | 0.2 | 19.0 | 22.5 | 32.3 | 1.75 | 2.01 | 2.91 | 35.7 | 37.0 | 36.6 |
| | | 3 | 24.6 | 16.7 | 0.2 | 19.0 | 23.6 | 31.1 | 1.77 | 2.07 | 2.91 | 36.5 | 37.2 | 37.0 |
| | | 4 | 25.6 | 15.5 | 0.2 | 19.0 | 24.2 | 31.2 | 1.75 | 2.13 | 2.92 | 36.1 | 36.8 | 37.4 |
| | 4-2 | 1 | 25.6 | 20.1 | 1.0 | 18.4 | 20.8 | 29.4 | 1.73 | 1.92 | 2.75 | 34.3 | 35.0 | 35.7 |
| | | 2 | 25.5 | 18.4 | 0.2 | 18.1 | 21.3 | 31.0 | 1.73 | 1.98 | 2.85 | 34.8 | 35.5 | 35.5 |
| | | 3 | 25.6 | 16.9 | 0.3 | 18.4 | 22.6 | 30.6 | 1.73 | 2.05 | 2.84 | 34.8 | 35.4 | 35.3 |
| | | 4 | 25.1 | 15.8 | 0.3 | 18.0 | 23.4 | 30.4 | 1.75 | 2.10 | 2.85 | 35.1 | 35.5 | 35.4 |
| | 4-3 | 1 | 24.9 | 17.8 | 2.4 | 17.4 | 21.4 | 29.0 | 1.74 | 1.99 | 2.70 | 33.8 | 34.8 | 34.8 |
| | | 2 | 24.9 | 16.0 | 0.2 | 17.5 | 22.3 | 30.4 | 1.74 | 2.07 | 2.79 | 34.0 | 34.8 | 34.6 |
| | | 3 | 24.8 | 14.6 | 0.2 | 18.0 | 23.2 | 30.2 | 1.75 | 2.13 | 2.80 | 34.0 | 34.9 | 34.8 |
| | | 4 | 24.6 | 14.2 | 0.2 | 17.5 | 23.7 | 29.2 | 1.76 | 2.15 | 2.80 | 34.2 | 37.3 | 35.1 |

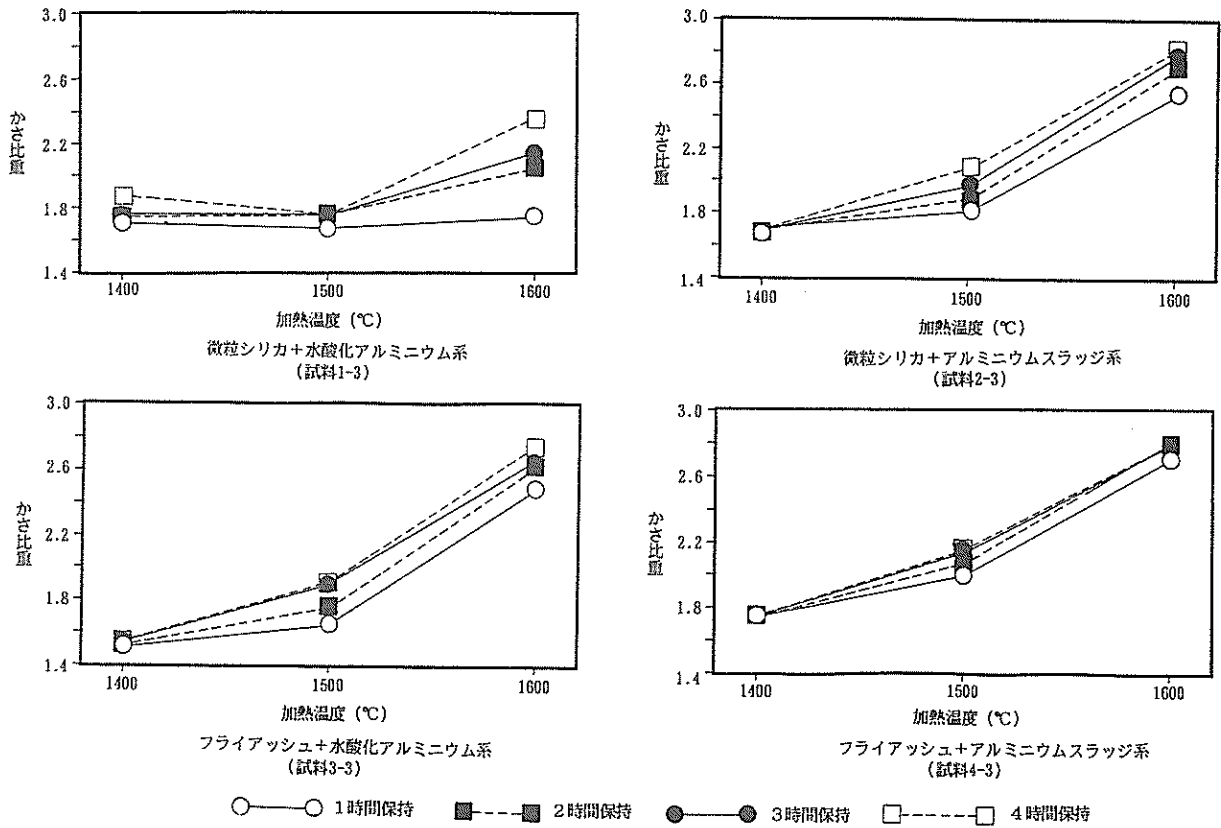


図1 かさ比重

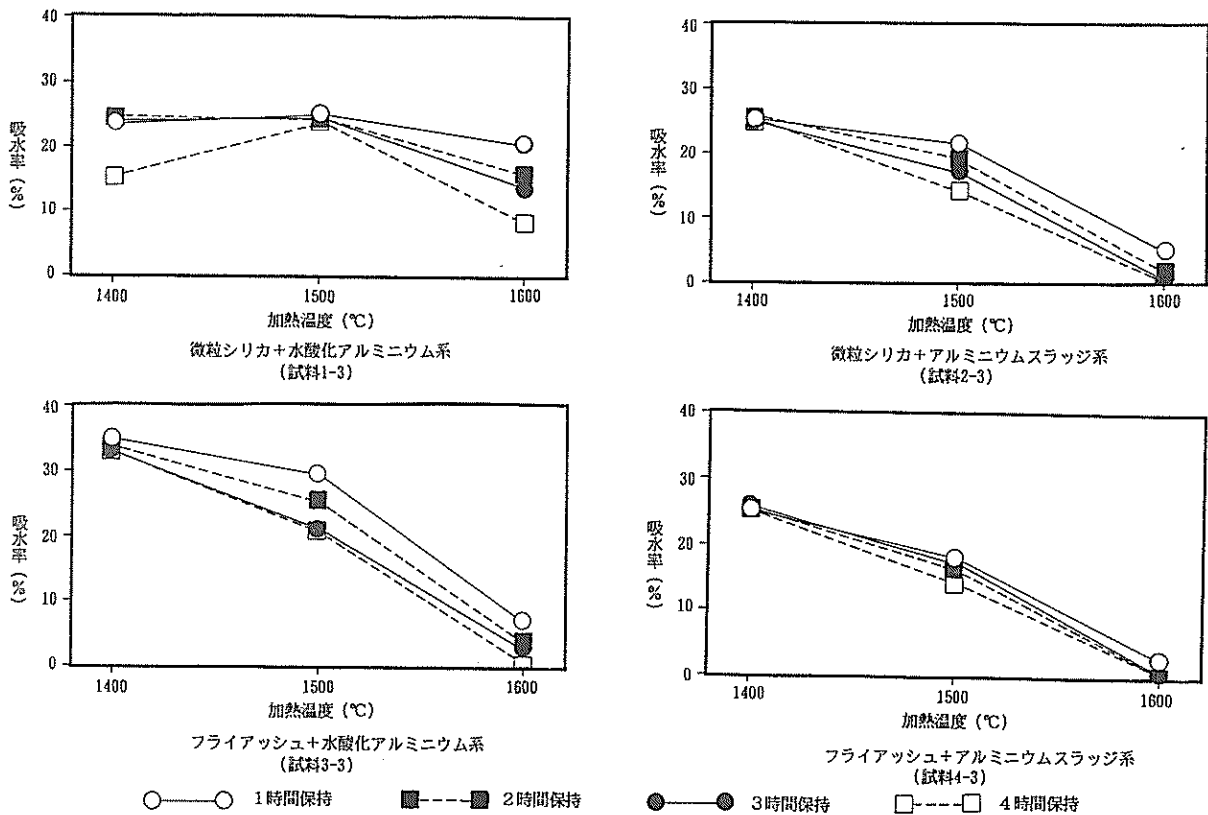


図2 吸水率

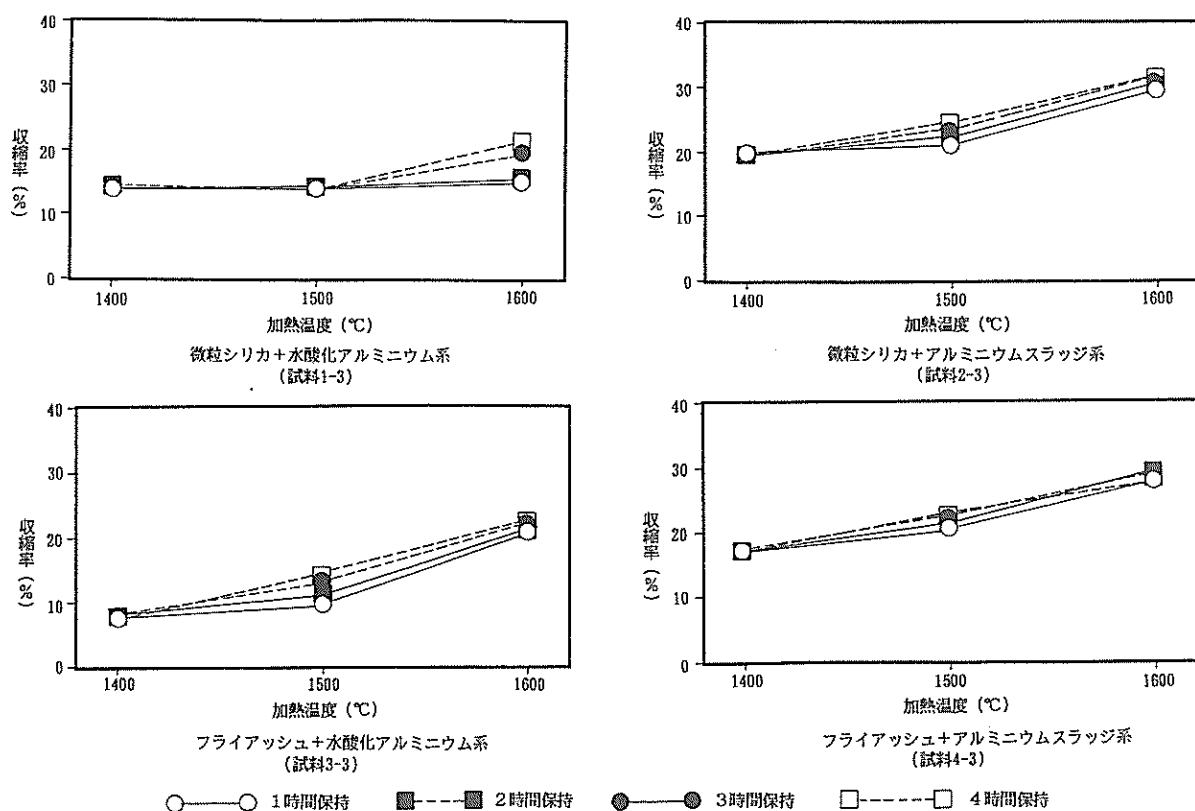


図3 収縮率

上になるとガラス相は溶融し易くなり、液相存在下でムライト結晶の成長が促進される³⁾とされているが、この配合系は他の配合系に比較して不純物が少ないためにガラス化が起こりにくく、ムライトへの反応が進行しないのではないかと考えられる。

図1、図2および図3から微粒シリカ+アルミニウムスラッジ系では1600°C, 4時間加熱で吸水率0.5%の最小値、収縮率32.4%およびかさ比重2.84とその系での最高値を示し、アルミナ源として水酸化アルミニウムよりもアルミニウムスラッジを配合した方が吸水率が小さく収縮率、かさ比重が大きい焼結体を得られた。

フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系では1600°C 1時間加熱でも吸水率3%以下、収縮率が約30%とかなり焼き締まった。

図4に各配合系のAl₂O₃/SiO₂比に対する吸水率および収縮率を示した。微粒シリカ+水酸化アルミニウム系および微粒シリカ+アルミニウムスラッジ系では加熱温度およびアルミナ比が小さくなると吸水率が小さくなり、収縮率が大きくなる傾向を示した。フライアッシュとの配合系では、加熱温度が上がるにつれ収縮率は大きくなり、吸水率は小さくなり、またアルミナ比の違いでは収縮率および吸水率はほとんど変化しなかった。特に、フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系のほとんどの配合は1600°Cで1%以下の吸水率になった。

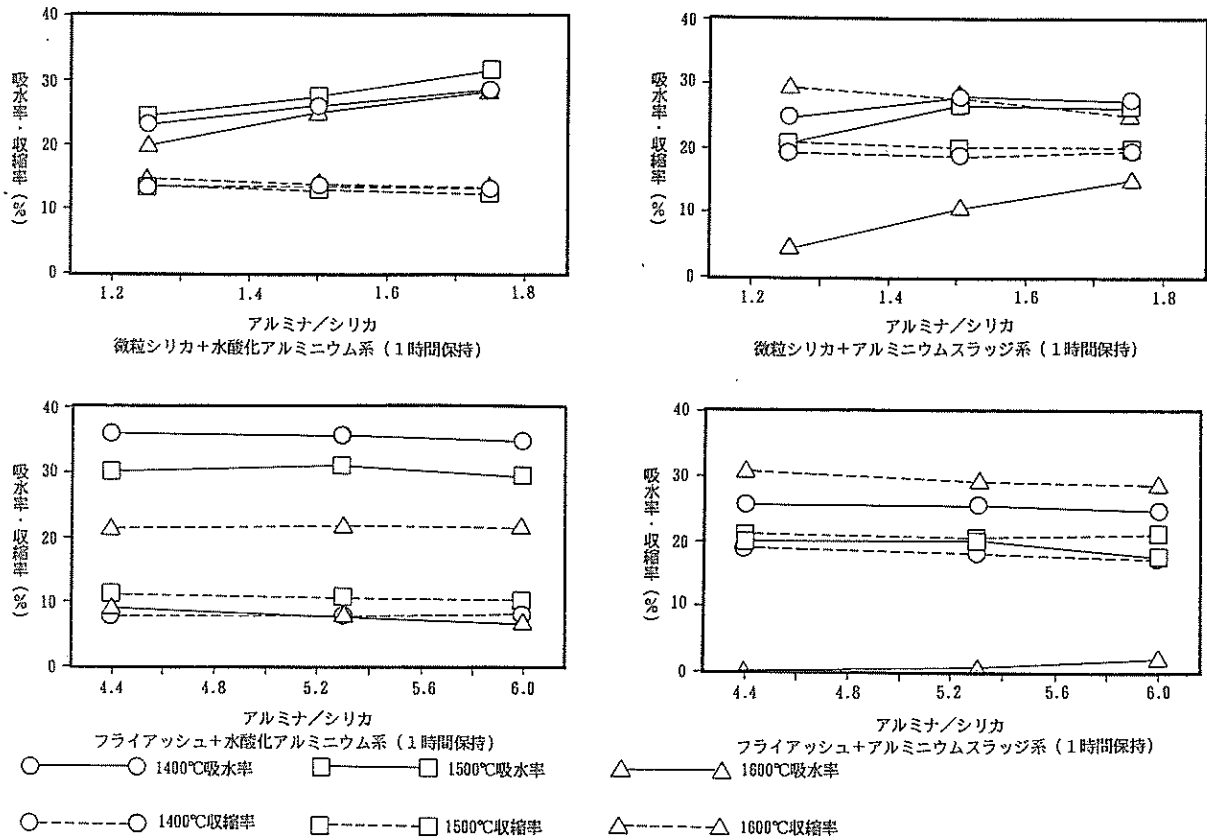


図4 アルミナ/シリカ比に対する吸水率および収縮率

3. 2 鉱物組成について

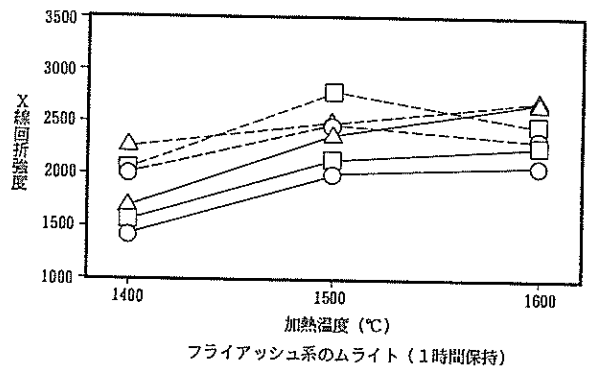
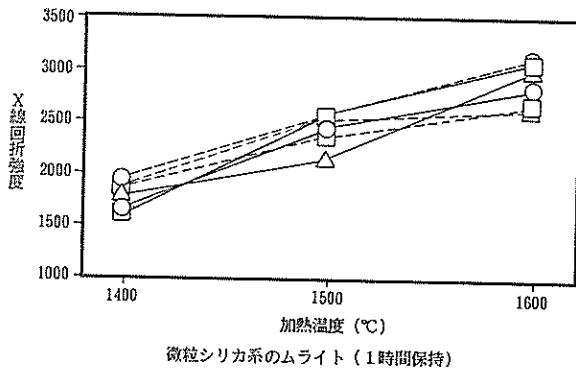
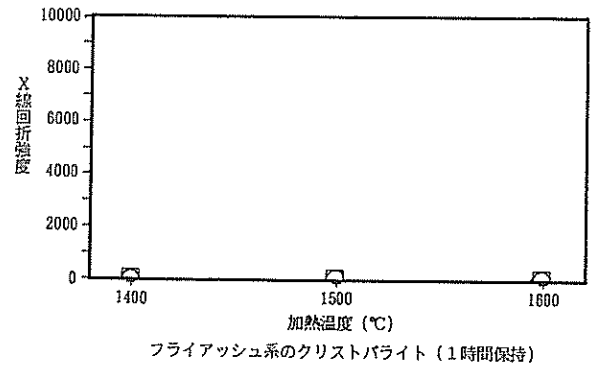
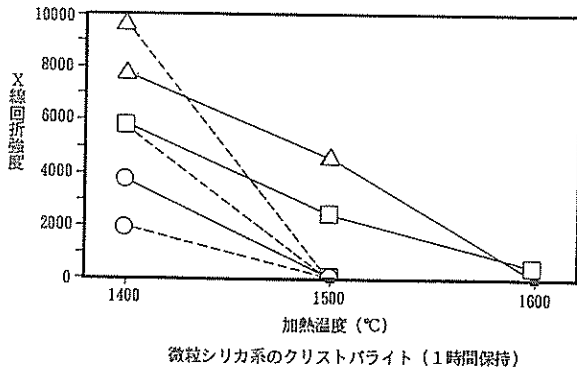
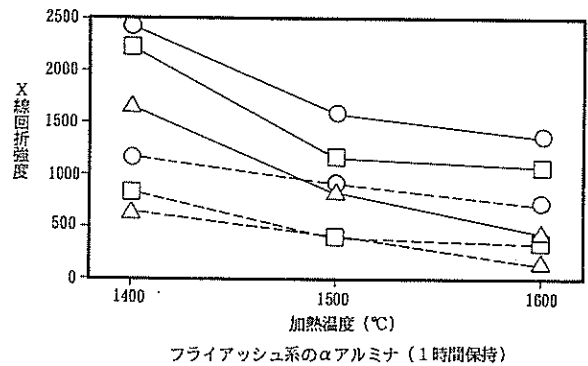
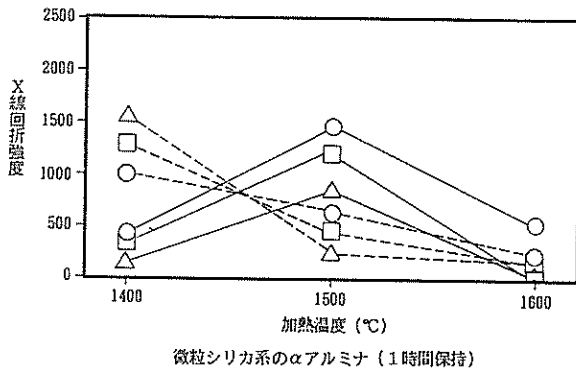
試験体中のムライト、 α -アルミナ、クリストバライトは粉末X線回折法によるそれぞれの回折線 [110]、[024]、[101] の回折強度の結果を表3に示し、図5および図6に1時間加熱のX線回折のそれぞれの回折強度を示した。

α -アルミナの回折強度は加熱温度に対し小さくなり、アルミナ比に対し大きくなる傾向を示した。微粒シリカ+水酸化アルミニウム系は1500°Cで α -アルミナの回折強度が最大値を示し、1600°Cになると減少した。フライアッシュとの配合ではアルミニウムスラッジの方が水酸化アルミニウムより α -アルミナの回折強度が小さくなる傾向を示した。

ムライトは各配合系において加熱温度の上昇にともない回折強度が増加する傾向を示した。微粒シリカとの配合系ではアルミナ源の違いによるムライトの生成に影響は認められなかった。また、フライアッシュとの配合系でも、アルミナ源の違いによるムライトの生成に違いは認められなかった。フライアッシュ配合系でムライトの生成が少ないのはアルミナ源に対し反応するシリカ源の量が少なかったからと考えられる。微粒シリカ系のAl₂O₃/SiO₂は1.25~1.75、フライアッシュ系ではAl₂O₃/SiO₂は4.4~6.0であった。フライアッシュ配合系で1600°Cにおいてフライアッシュ比が大きくなるにつれムライトの強度が大きくなる傾向を示しているため、Al₂O₃/SiO₂微粒シリカ系と同様の配合比で合成を行ったらムライトはかなり生成すると考えられる。

表3 X線回析強度

| 配合系 | 回析線 | | [110]ムライト | | | [024]アルミナ | | | [101]クリストパライト | | |
|-----------------------|-------|------|-----------|------|------|-----------|------|------|---------------|------|------|
| | 加熱温度℃ | | 1400 | 1500 | 1600 | 1400 | 1500 | 1600 | 1400 | 1500 | 1600 |
| | 試料番号 | 保持時間 | | | | | | | | | |
| 微粒シリカ +水酸化アルミニウム系 | 1-1 | 1 | 1623 | 2422 | 2815 | 420 | 1478 | 543 | 3676 | 0 | 0 |
| | | 2 | 1877 | 2463 | 3050 | 1039 | 1170 | 343 | 3805 | 0 | 0 |
| | | 3 | 2194 | 2671 | 3346 | 1032 | 866 | 251 | 3628 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2088 | 2587 | 3123 | 957 | 904 | 75 | 2999 | 0 | 0 |
| | 1-2 | 1 | 1549 | 2562 | 3054 | 325 | 1200 | | 5779 | 2396 | 410 |
| | | 2 | 1882 | 2503 | 2866 | 588 | 1082 | | 6154 | 2394 | 0 |
| | | 3 | 2089 | 2725 | 3183 | 640 | 746 | 183 | 4895 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2195 | 2844 | 3097 | 773 | 435 | | 4579 | 0 | 0 |
| | 1-3 | 1 | 1760 | 2130 | 2990 | 146 | 854 | 47 | 7718 | 4552 | 0 |
| | | 2 | 2046 | 2475 | 2864 | 482 | 623 | | 7882 | 3764 | 0 |
| | | 3 | 2302 | 2731 | 2959 | 590 | 500 | | 7054 | 2445 | 0 |
| | | 4 | 2327 | 2672 | 2832 | 583 | 210 | | 7159 | 0 | 0 |
| 微粒シリカ +アルミニウムスラッジ系 | 2-1 | 1 | 1912 | 2551 | 3126 | 1011 | 645 | 245 | 1884 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2289 | 2587 | 2926 | 913 | 548 | 131 | 0 | 0 | 0 |
| | | 3 | 2254 | 2786 | 3150 | 1001 | 75 | 25 | 0 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2350 | 2859 | 3130 | 982 | 197 | 24 | 0 | 0 | 0 |
| | 2-2 | 1 | 1814 | 2339 | 3654 | 1296 | 449 | 158 | 5687 | 0 | 0 |
| | | 2 | 1898 | 2668 | 2958 | 1167 | 288 | 252 | 4865 | 0 | 0 |
| | | 3 | 2001 | 2615 | 2897 | 1049 | 123 | 24 | 3594 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2078 | 2602 | 2992 | 967 | 124 | 46 | 3440 | 0 | 0 |
| | 2-3 | 1 | 1817 | 2495 | 2606 | 1555 | 249 | 166 | 9652 | 0 | 0 |
| | | 2 | 1937 | 2536 | 2735 | 1177 | 481 | 29 | 8788 | 0 | 0 |
| | | 3 | 2007 | 2486 | 2637 | 945 | 268 | 17 | 7424 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2002 | 2394 | 2819 | 975 | 130 | 14 | 7445 | 0 | 0 |
| フライアッシュ+水酸化アルミニウム系 | 3-1 | 1 | 1400 | 1987 | 2058 | 2345 | 1533 | 1315 | 0 | 0 | 0 |
| | | 2 | 1592 | 2035 | 2210 | 2321 | 1229 | 1126 | 0 | 0 | 0 |
| | | 3 | 1673 | 1983 | 2247 | 1878 | 1585 | 1096 | 0 | 0 | 0 |
| | | 4 | 1662 | 2086 | 2152 | 1962 | 1300 | 1123 | 0 | 0 | 0 |
| | 3-2 | 1 | 1542 | 2123 | 2264 | 2141 | 1123 | 1015 | 0 | 0 | 0 |
| | | 2 | 1676 | 2133 | 2569 | 1758 | 1124 | 922 | 0 | 0 | 0 |
| | | 3 | 1874 | 2289 | 2339 | 1693 | 1152 | 995 | 0 | 0 | 0 |
| | | 4 | 1805 | 2425 | 2565 | 1568 | 940 | 943 | 0 | 0 | 0 |
| | 3-3 | 1 | 1680 | 2362 | 2674 | 1595 | 794 | 419 | 0 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2073 | 2416 | 2717 | 1469 | 770 | 481 | 0 | 0 | 0 |
| | | 3 | 1852 | 2468 | 2716 | 1392 | 644 | 435 | 0 | 0 | 0 |
| | | 4 | 1788 | 2635 | 2815 | 1348 | 478 | 529 | 0 | 0 | 0 |
| フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系 | 4-1 | 1 | 1986 | 2466 | 2330 | 1137 | 886 | 685 | 0 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2162 | 2199 | 2367 | 879 | 698 | 798 | 0 | 0 | 0 |
| | | 3 | 2128 | 2352 | 2401 | 851 | 523 | 735 | 0 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2346 | 2481 | 2428 | 810 | 500 | 499 | 0 | 0 | 0 |
| | 4-2 | 1 | 2037 | 2781 | 2457 | 797 | 381 | 315 | 0 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2293 | 2436 | 2569 | 830 | 280 | 321 | 0 | 0 | 0 |
| | | 3 | 2374 | 2714 | 2706 | 596 | 208 | 299 | 0 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2385 | 2570 | 2585 | 556 | 281 | 290 | 0 | 0 | 0 |
| | 4-3 | 1 | 2242 | 2490 | 2688 | 624 | 392 | 130 | 0 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2413 | 2551 | 2774 | 599 | 186 | 82 | 0 | 0 | 0 |
| | | 3 | 2380 | 2621 | 2782 | 416 | 173 | 139 | 0 | 0 | 0 |
| | | 4 | 2359 | 2698 | 2660 | 424 | 176 | 158 | 0 | 0 | 0 |



○—○ 1-1 □—□ 1-2 △—△ 1-3
○- -○ 2-1 □- -□ 2-2 △- -△ 2-3

○—○ 3-1 □—□ 3-2 △—△ 3-3
○- -○ 4-1 □- -□ 4-2 △- -△ 4-3

図5 微粒シリカ系のムライト、α-アルミナ
クリストバライトのX線回折強度

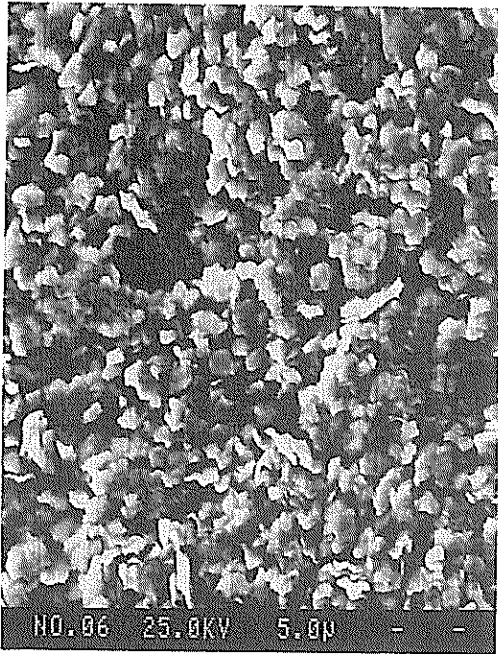
図6 フライアッシュ系のムライト、α-アルミナ
クリストバライトのX線回折強度

フライアッシュを配合した試料はクリストバライトが確認されなかった。また、微粒シリカを配合した系も加熱温度を1500、1600°Cと上げると、ほとんどクリストバライトが確認できないが、1400°Cではシリカ源が増えるとクリストバライトが増えた。微粒シリカとの配合系ではアルミニウムスラッジとの方がクリストバライトの生成量が少ない。

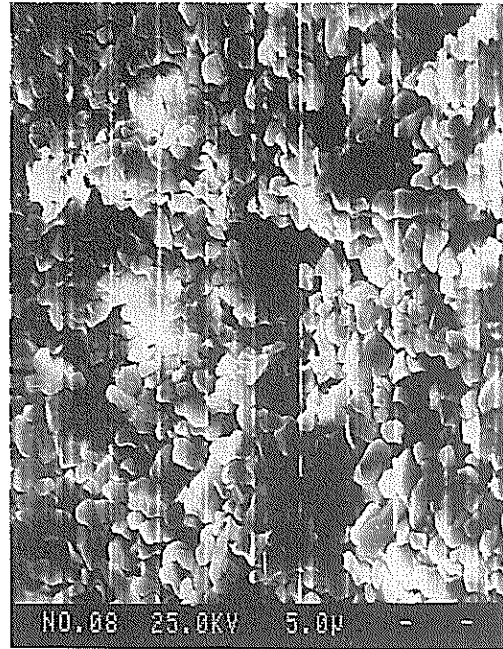
フライアッシュおよびアルミニウムスラッジに含まれる不純物のためフライアッシュおよびアルミニウムスラッジと配合した系の試料は、加熱によりガラス化が容易に起こるのでクリストバライトの生成は起きにくいと考えられる。

3.3 電子顕微鏡写真について

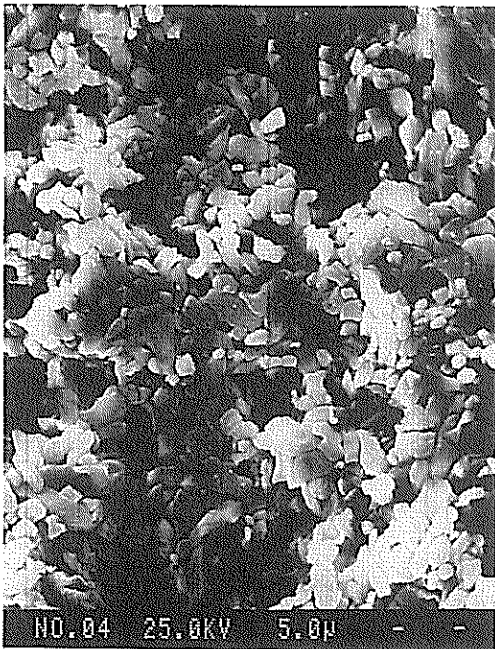
各配合系の顕微鏡写真の一例として、図7に試料1-3、2-3、3-3、4-3（1600℃1時間加熱）のSEM像を示した。SEM像を見ると試料4-3のフライアッシュ+アルミニウムスラッジ系でムライトと思われる大きな柱状結晶がよく確認できた。SEM像を見る限りフライアッシュ+アルミニウムスラッジ配合系がムライトの大きな柱状結晶の生成に適していると考えられる。



微粒シリカ+水酸化アルミニウム系（試料1-3）



微粒シリカ+アルミニウムスラッジ系（試料1-3）



フライアッシュ+水酸化アルミニウム系（試料3-3）



フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系

図7 電子顕微鏡写真

4. ま と め

産業廃棄物であるアルミニウムスラッジとフライアッシュ及び市販の水酸化アルミニウムと微粒シリカを用いてのムライトの合成を試みた。

加熱減量率は水酸化アルミニウムを配合した系が約30%で、アルミニウムスラッジを配合した系は約35%と大きかった。

かさ比重は微粒シリカ+水酸化アルミニウム系で1600℃加熱で保持時間が長くなると大きくなり、微粒シリカ+アルミニウムスラッジおよびフライアッシュ+水酸化アルミニウム系は1600℃加熱で急に大きくなり、また保持時間が長くなることにより、さらに大きくなった。フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系は1600℃1時間加熱でも最大のかさ比重に近くなった。

微粒シリカ+水酸化アルミニウム系は1600℃においてのみ保持時間が長く、アルミナ比が小さくなると、収縮率は大きくなり、吸水率は小さくなる傾向を示した。この系は他に比較して不純物が少ないため、ガラス化が起こりにくく、ムライトへの反応が進行しないためだと考えられる。微粒シリカ+アルミニウムスラッジ系は、加熱温度の上昇にともない、また1600℃において保持時間が長くなるにつれ、吸水率が小さくなり、収縮率が大きくなる傾向を示した。水酸化アルミニウムよりアルミニウムスラッジ配合の方が吸水率が小さく、収縮率が大きくなる傾向を示した。フライアッシュ+アルミニウムスラッジ系では1600℃1時間加熱でほとんどが1%以下の吸水率、収縮率が約30%となった。同一温度下ではアルミナ比の違いによる吸水率の変化は見られなかった。

フライアッシュ配合系において加熱温度1500℃と1600℃ではムライトの生成に違いはみられず、1600℃でも α -アルミナが確認できた。アルミナ源としてアルミニウムスラッジを用いると水酸化アルミニウム配合より未反応物として残る α -アルミナ量が少なく、アルミニウムスラッジはムライトの合成原料として十分可能であった。

今回、フライアッシュの配合割合が小さく、シリカ源が少なく未反応物として α -アルミナが残ったが、フライアッシュの配合比を大きくすると α -アルミナが少なくなり、ムライト量が多くなっていることから、今回よりフライアッシュの配合比を大きくすることによりムライトの生成を増やすことが期待でき、フライアッシュ+アルミニウムスラッジ配合系のSEM像でかなり大きなムライトと思われるの柱状結晶が確認できたことからフライアッシュもムライトの合成原料として利用できる可能性があると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 化学辞典、森北出版、p1252、1981
- 2) 照屋善義、花城可英：技術情報窯業編No.6. vol14、沖縄県工業試験場、1989
- 3) 勝木宏昭、古田祥知子、一ノ瀬弘道、中尾浩：日本セラミックス協会学術論文誌96, [11]1081-1086、1988

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。