

石炭灰の利用技術に関する開発研究

— 石炭灰の陶磁器原料への利用 —

窯業室 中村英二郎・与座範弘・柳田憲俊・宜野座俊夫

1. はじめに

電気事業における火力発電は、オイルショックを契機に石油から石炭火力へシフトしている¹⁾。県内においても、現在、沖縄電力具志川火力発電所と電源開発石川火力発電所があり、また金武町にも石炭火力発電所が計画されている。このように、今後の電力消費の増加と石油から石炭へのシフトにより石炭火力発電所のウェイトが大きくなるものと予想される。しかし、石炭は石油とは異なり燃えた後に石炭灰を排出し、県内においては年間約14万トン発生している状況である。

石炭灰には、電気集塵機で捕集されるフライアッシュと炉内に付着するクリンカアッシュがあるが今回の研究では排出量が格段に多いフライアッシュの有効利用について検討した。フライアッシュの化学成分は、県内陶器用粘土（クチャ、赤土）と類似しており、粘土の代替原料として利用可能であるとの報告^{2) 3) 4)}があり有効利用が期待されている。また、沖縄は島嶼県であり窯業資源には限りがあるため原料の延命化と安定供給のためにも石炭灰の利用は必要である。

沖縄県内には壺屋焼、琉球焼をはじめ陶磁器製造業者が約140件立地しており、年間およそ2,000tの粘土を使用している。県内における陶磁器の成形方法は一部の業者が鋳込み成形を行っているが、ほとんどの業者はろくろ成形である。

そこで、本研究ではフライアッシュの陶磁器原料への利用を目的としてフライアッシュ及び原料の基礎性状を測定し、粘土とフライアッシュとの配合による素地の特性について試験を行った。

また、フライアッシュの配合比を高めるために可塑性材として蛙目粘土、ベントナイト、製糖工場より排出されている廃糖蜜の添加について検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 原料

フライアッシュ……沖縄電力株式会社具志川火力発電所より採取したワンボ炭の灰。

ク　　チ　　ャ……大里村字国原で採取した瓦原料として使用されている泥岩。

赤　　　　土……壺屋陶器組合製土工場より購入した陶器用赤土。

蛙　目　粘　土……市販品を購入。

ベントナイト……市販のNa型ベントナイトを購入。

廃　　糖　　蜜……翔南製糖株式会社より採取。

2.2 実験方法

① 原料の基礎性状

1) 化学組成 J I S R 2216「耐火れんが及び耐火モルタルの蛍光X線分析方法通則」に準拠し蛍光X線測定装置（リガク製 RIX3000）を用いて、化学組成を求めた。

- 2) 鉱物組成 X線回折装置(島津製作所製 XD-D1)を用いてアルミ板粉末試料法、Cu管球、20mA-30kVの条件で測定した。
- 3) 粒子観察 走査型電子顕微鏡(日本電子製 JSM-6301F)で、白金蒸着によりフライアッシュの粒子形状を観察した。
- 4) 粒度分布 遠心沈降式粒度分布測定装置(島津製作所製 SA-CP3L)によりフライアッシュ、クチャ、赤土、蛙目粘土の粒度分布を測定した。解膠剤は、ヘキサメタリン酸ナトリウム2wt%水溶液を用いた。
- 5) TGD 熱分析装置(真空理工製 TGD-7000RH)により石炭灰中の未燃焼炭のDTA及びTGを昇温速度20°C/minで室温から1000°Cまで測定した。

② 配合素地の特性測定試験

- 1) 原料の前処理 フライアッシュとクチャ中には硫酸イオン(SO₄²⁻)等の可溶性イオンや未燃炭等の不純物を多く含むことが予想されるため⁵⁾、図1に示す工程により処理した。赤土は乾燥してストック原料とした。

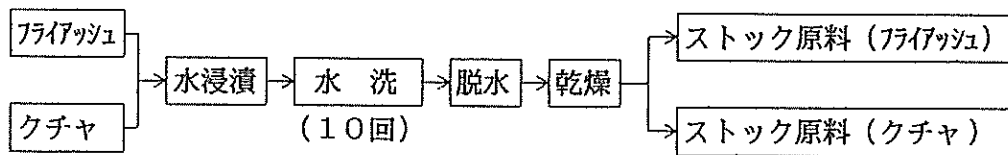


図1 原料の前処理工程

- 2) フライアッシュ配合 ストック原料(クチャ、赤土、フライアッシュ、蛙目粘土)をそれぞれ表1の配合比に従ってはかり取り、ディスクミルにて粉碎し、適当な水分を加え坏土として調整した。フライアッシュは県内原料のクチャと赤土に対して0~70%内割配合し、それに可塑性原料として蛙目粘土を外割で0, 10, 20%配合して坏土とした。

表1 配合表

クチャ系列					赤土系列				
	クチャ	F	A	蛙目		赤土	F	A	蛙目
KZ1	100	0	0	0	AZ1	100	0	0	0
KZ2	90	10	0	0	AZ2	90	10	0	0
KZ3	80	20	0	0	AZ3	80	20	0	0
KZ4	70	30	0	0	AZ4	70	30	0	0
KZ5	60	40	0	0	AZ5	60	40	0	0
KZ6	50	50	0	0	AZ6	50	50	0	0
KZ7	40	60	0	0	AZ7	40	60	0	0
KZ8	30	70	0	0	AZ8	30	70	0	0
KJ1	100	0	0	10	AJ1	100	0	0	10
KJ2	90	10	0	10	AJ2	90	10	0	10
KJ3	80	20	0	10	AJ3	80	20	0	10
KJ4	70	30	0	10	AJ4	70	30	0	10
KJ5	60	40	0	10	AJ5	60	40	0	10
KJ6	50	50	0	10	AJ6	50	50	0	10
KJ7	40	60	0	10	AJ7	40	60	0	10
KJ8	30	70	0	10	AJ8	30	70	0	10
KN1	100	0	0	20	AN1	100	0	0	20
KN2	90	10	0	20	AN2	90	10	0	20
KN3	80	20	0	20	AN3	80	20	0	20
KN4	70	30	0	20	AN4	70	30	0	20
KN5	60	40	0	20	AN5	60	40	0	20
KN6	50	50	0	20	AN6	50	50	0	20
KN7	40	60	0	20	AN7	40	60	0	20
KN8	30	70	0	20	AN8	30	70	0	20

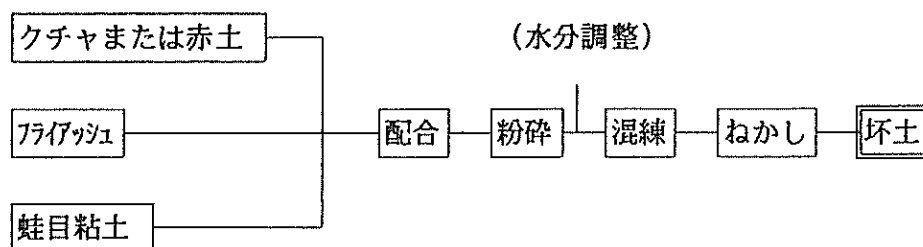


図2 原料の配合工程

- 3) 成 形 1.5cm×1.5cm×12cmの試験体及び色見本用試験体を石膏型を用いて成形した。
- 4) 焼 成 赤土配合系はSK6a、SK7、SK8において酸化 (OF) 及び還元 (RF) 焼成した。またクチャ配合系については、SK4a、SK5a、SK6a及びSK3a (かさ比重、吸水率のみ) において酸化及び還元焼成した。なお、焼成はLPG炉 (大和工業製 0.15m³) を用いた。
- 5) 焼成性状測定 焼成試験体を用いて吸水率、焼成収縮率、かさ比重の特性値について測定し、焼成性状を評価した。
- 6) 表面観察 焼成試験体の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した。
- 7) ろくろ成形試験 「ぐいのみ」 (口径約6cm、高さ約4cm) をろくろ成形し、のび、こし、ねばりの3項目を4段階評価し、ろくろ成形のしやすさを判断した。

③ 可塑性の添加試験

- 1) 可塑性の添加 配合比は表2のようにクチャ系列及び赤土系列を配合し、それに対し可塑性の蛙目粘土、ベントナイト、廃糖蜜を外割で表3のとおりそれぞれに添加した。

表2 配合表

クチャ系列		赤土系列	
クチャ	F A	赤土	F A
100	0	100	0
80	20	80	20
60	40	60	40
40	60	40	60
20	80		

表3 添加材の配合表

蛙 目 粘 土		ベントナイト		廃 糖 蜜	
G	0	B	1	H	2
	0%		1%		2%
G 1	10%	B 3	3%	H 5	5%
G 2	20%	B 5	5%	H 10	10%

- 2) 乾燥曲げ強度試験 石膏型により1.5cm×1.5cm×12cmの棒状のテストピースを成形し乾燥後に、オートグラフ (島津製作所製 AG-50kND) を用いて、スパン80mm、応力速度0.01kN/sで測定した。
- 3) 焼成試験 クチャ配合系はSK3a、赤土配合系はSK8で酸化焼成した。焼成後、吸水率及びかさ比重を測定した。

3. 結果及び考察

① 原料の基礎性状

1) 化学組成

実験に用いた原料の化学分析値を表4に示す。炭種の異なるフライアッシュを比較をすると、シリカ分、アルミナ分など化学組成が異なることが分かった。また、他の粘土質原料と比較すると赤土粘土の化学成分が近似していると考えられる。

表4 原料中の主要化学組成 (%)

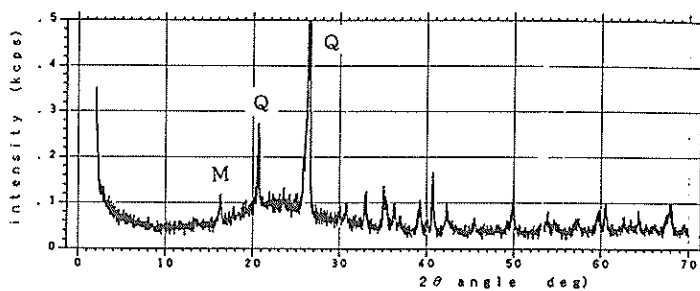
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	Ig. Loss	Total
フライアッシュ(ワンボ [*])	62.5	21.6	6.27	0.27	1.92	1.49	0.82	1.29	0.025	4.33	100.5
フライアッシュ(ハンターハ [*] レ)	68.5	18.2	4.04	0.20	0.76	0.63	0.17	1.17	0.058	7.73	101.5
クチャ	58.6	14.8	6.00	0.63	4.49	2.64	1.23	2.86	0.084	8.42	99.8
赤土	63.3	22.0	4.73	0.18	0.75	0.91	0.16	2.23	0.029	6.95	101.2
蛙目粘土	50.0	33.7	1.58	0.18	0.82	0.91	0.31	2.03	0.018	12.6	102.1

2) 鉱物組成

フライアッシュ(ワンボ炭)、クチャ、赤土、蛙目粘土のX線回折図を図3～7に示す。

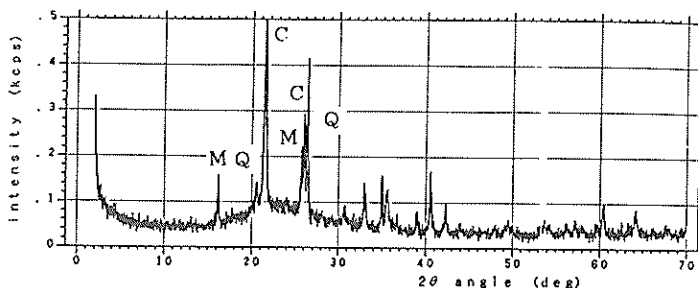
フライアッシュには石英、ムライトが認められる。ムライトの存在が認められるのは、高温で燃焼されたため生成したと考えられる。また、フライアッシュを1,250℃に加熱をすると石英のピークが小さくなりクリストバライトのピークが観察された⁶⁾。

クチャは、雲母粘土鉱物、緑泥石の他石英、カルサイトからなり、赤土粘土は、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物、石英の存在が認められた。蛙目粘土では石英、カオリン鉱物が認められた。



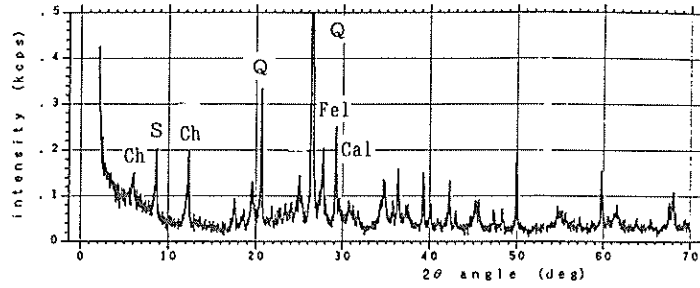
Q : 石英
M : ムライト

図3 フライアッシュ(ワンボ炭)のX線回折図



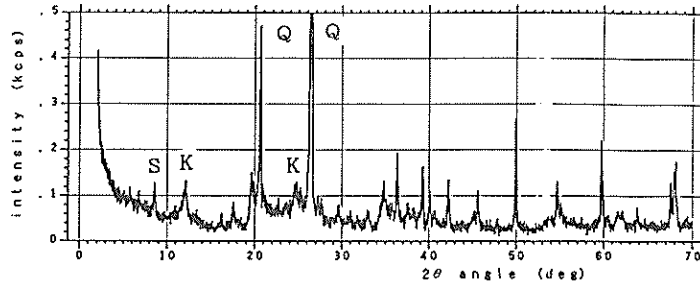
Q : 石英
M : ムライト
C : クリストバライト

図4 1250℃加熱後のフライアッシュ(ワンボ炭)のX線回折図



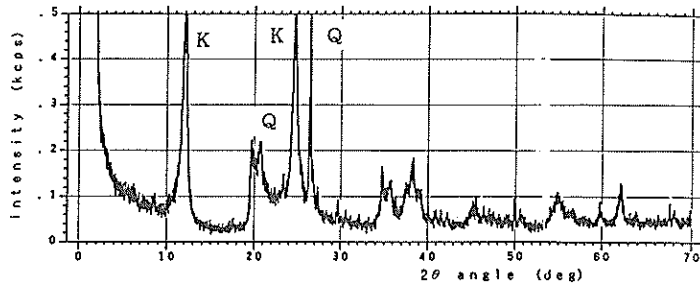
Q : 石英
 Ch : 緑泥石
 S : 雲母粘土鉱物
 Fel : 長石
 Cal : カルサイト

図5 クチャのX線回折図



Q : 石英
 K : カオリン鉱物
 S : 雲母粘土鉱物

図6 赤土のX線回折図



Q : 石英
 K : カオリン鉱物

図7 蛙目粘土のX線回折図

3) 粒子観察

走査型電子顕微鏡にて測定した結果を図8に示す。フライアッシュは、大小さまざまな大きさの球状の粒子であることが観察できた。

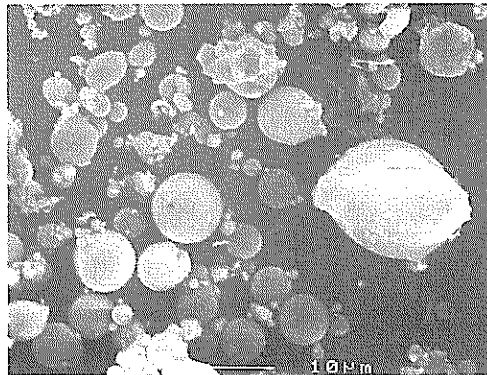


図8 フライアッシュの電子顕微鏡写真

4) 粒度分布

粒度分布の測定結果を図9に示す。小さな粒径の粒子が最も多いのが蛙目粘土で、ついでクチャと赤土が似たような粒度分布を示し、フライアッシュは粘土試料と比較をすると最も粗な粒子であった。

国際土壌学会では $2\mu\text{m}$ 以下の粒子を粘土と規定している⁸⁾が図9より $2\mu\text{m}$ 以下の粒子はフライアッシュで5.8%、クチャで30.4%、赤土で27.8%、蛙目粘土で52.3%であった。

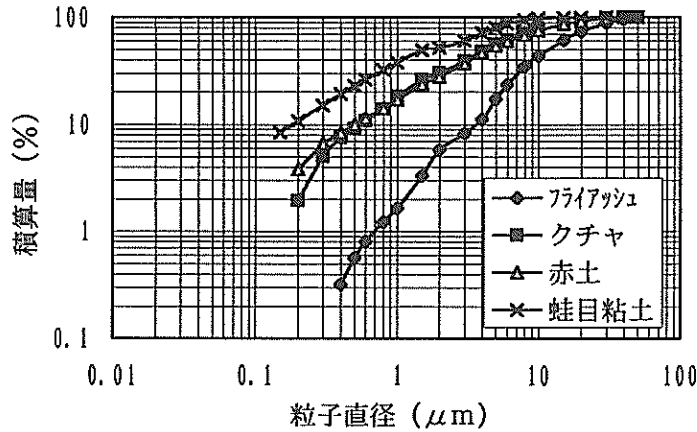


図9 原料の粒度分布

5) TGD (示差熱、熱重量変化) 測定

フライアッシュ (ワンボ炭) のTGD測定結果を図10に示す。また、フライアッシュの10回水洗後のTGD測定結果を図11に示す。

フライアッシュのTGDについては、 620°C 付近に減量を伴う発熱反応が認められた。これは、フライアッシュの中に残っている未燃炭の燃焼によるピークである⁹⁾。この反応の終了する温度、即ち未燃炭を完全に除去できる温度は 800°C 程度であることが分かった。

また、10回水洗した後のDTA曲線には約 550°C に新たなショルダーが測定されているが、 620°C のピークの変化がないことより、水洗による未燃炭の除去効果は認められなかった。

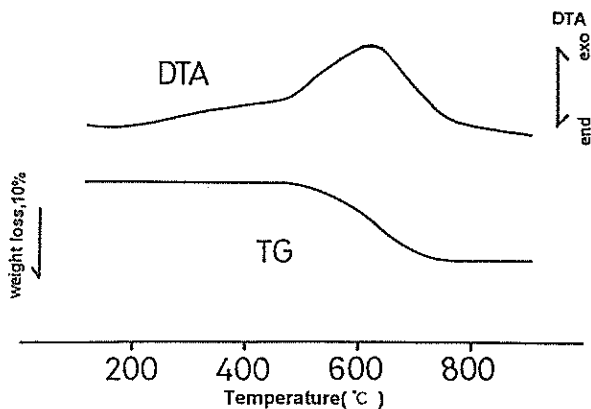


図10 フライアッシュ (ワンボ炭) のTGD

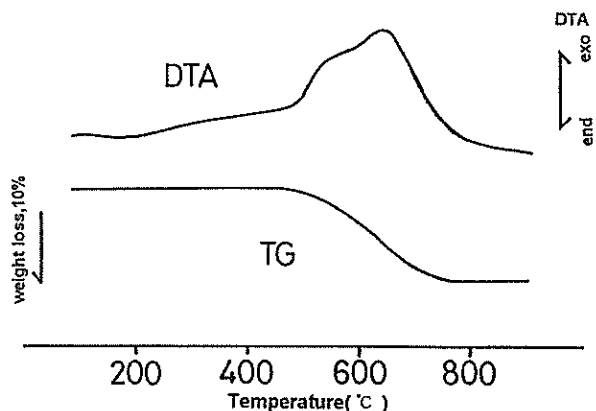


図11 フライアッシュ (ワンボ炭) 10回水洗後のTGD

② 配合素地の特性試験

1) 吸水率

焼成試験体の吸水率を図12に示す。

クチャ系列をSK3aあるいはSK4aで焼成すると焼成雰囲気や蛙目粘土の添加に関わらず、フライアッシュの配合割合の多い素地ほど吸水率が高くなる傾向があり、フライアッシュの多い素地を焼結させるにはSK5a以上の高い焼成温度が必要である。さらに、クチャ系列をSK6aで還元焼成すると膨化現象を生じ、高い吸水率を示した。

赤土系列では、クチャ系列と同様にフライアッシュの配合が多い素地ほど吸水率は高くなる傾向があるが、SK7の還元焼成ではフライアッシュ20~30%の配合が、吸水率の最大値を示している。

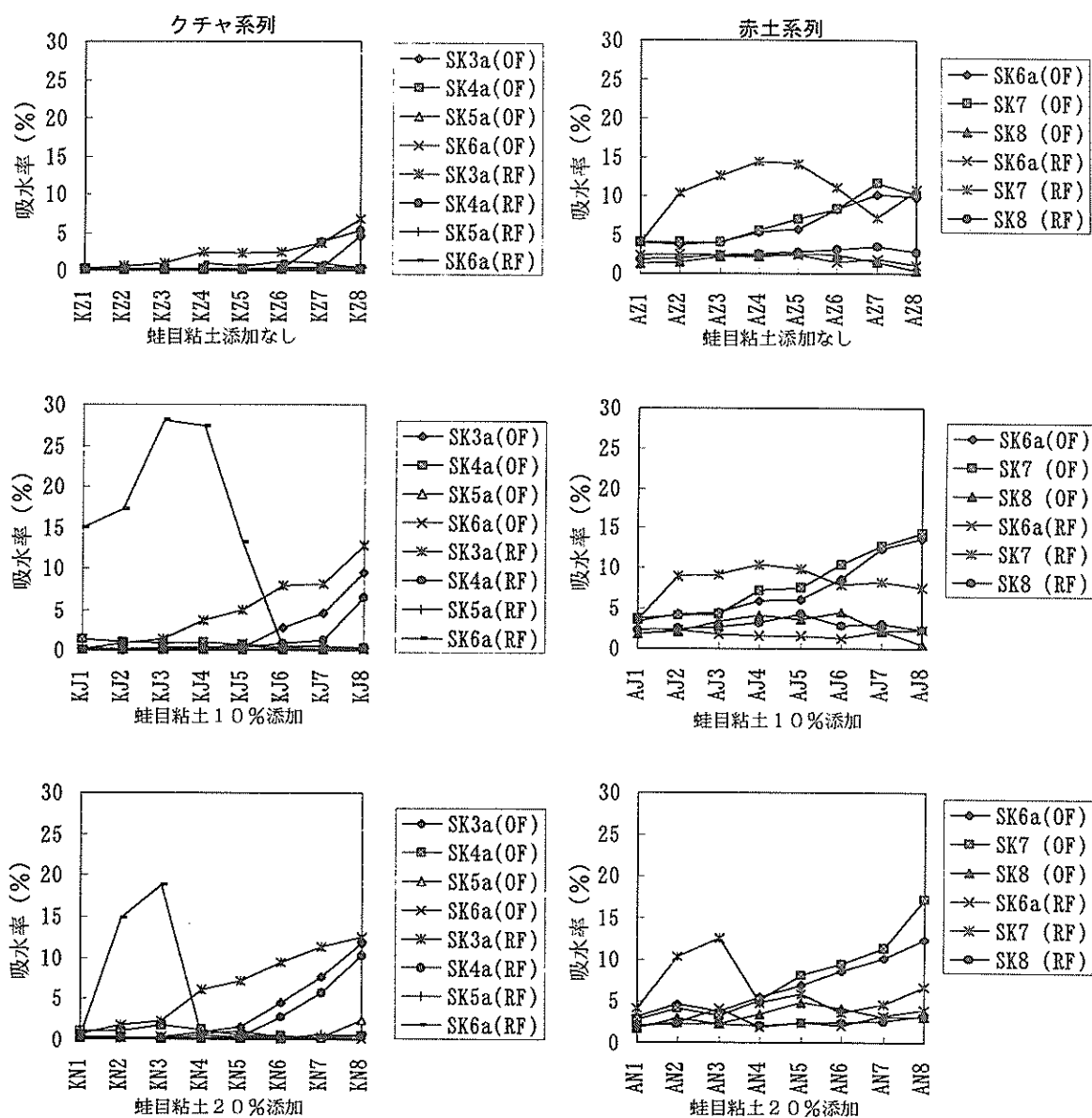


図12 焼成試験体の吸水率

2) 焼成収縮率

焼成収縮率の測定結果を図13に示す。フライアッシュを多く含む配合ほど焼成収縮率が大きくなる傾向があるが、クチャ系列のSK5a、SK6aで還元焼成すると膨化したために収縮率の測定は不可能であった。また、焼成温度の違いによる収縮率の変化はデータがばらついていいるため相関性は評価できない。この原因として焼成時のそりやねじれが考えられる。

クチャ系列と赤土系列とを比較すると、焼成温度は異なるがクチャ系列のほうがフライアッシュの配合の違いによる焼成収縮率の変化が大きくなる傾向がある。

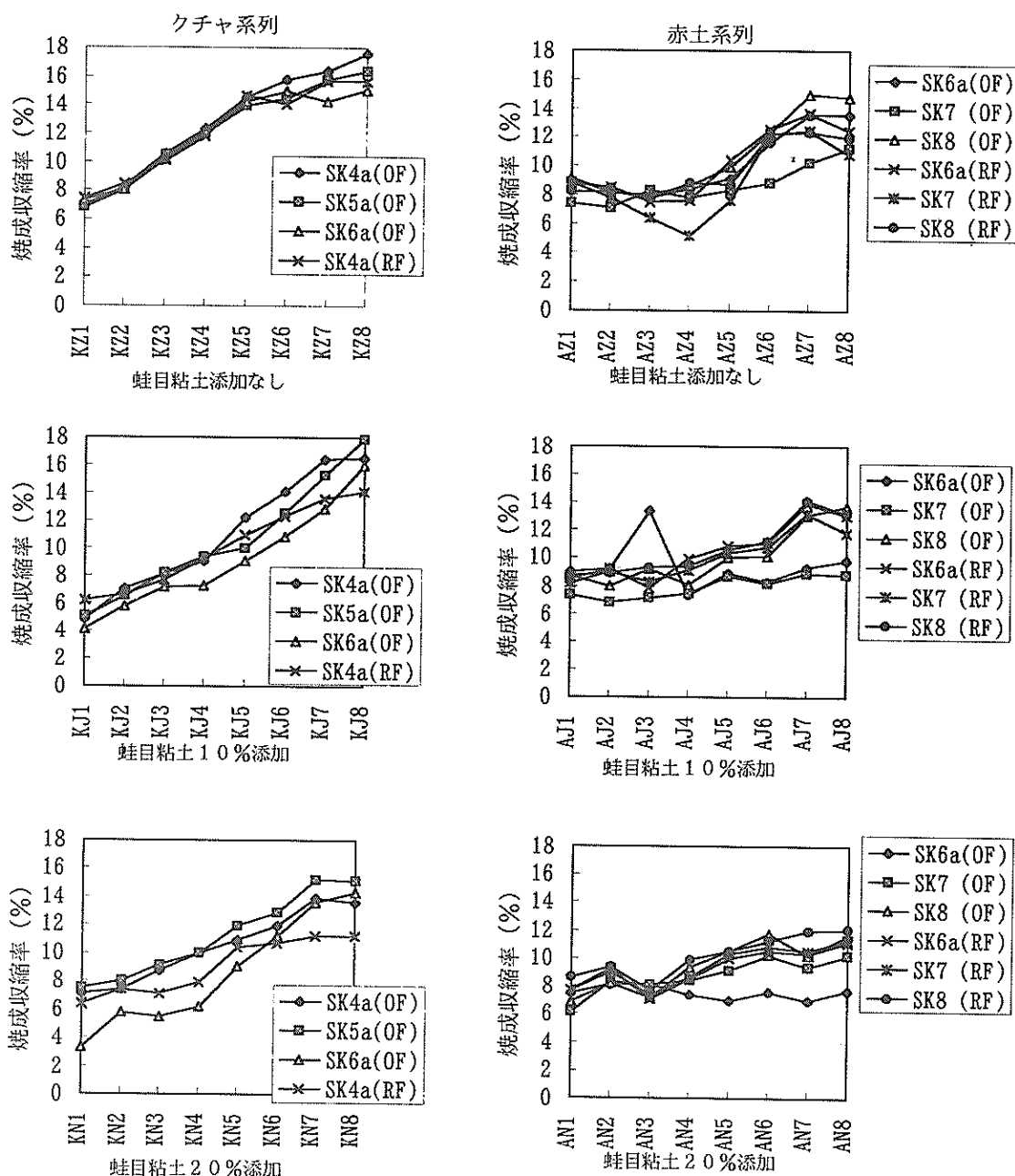


図13 フライアッシュ配合素地の焼成収縮率

3) かさ比重

かさ比重の測定結果を、図14に示す。

酸化焼成においてクチャ系列は、焼成温度の違いによるかさ比重の変化はほとんどないが、還元焼成ではSK5a以上の焼成で、かさ比重が小さくなった。このことは膨化現象がSK5aから生じていることを示唆している。

赤土系列では焼成温度や焼成雰囲気の違いによるかさ比重の変化は小さく、ほぼ同じような値を示しているが、フライアッシュの配合割合が多くなるとかさ比重が小さくなる傾向が認められる。

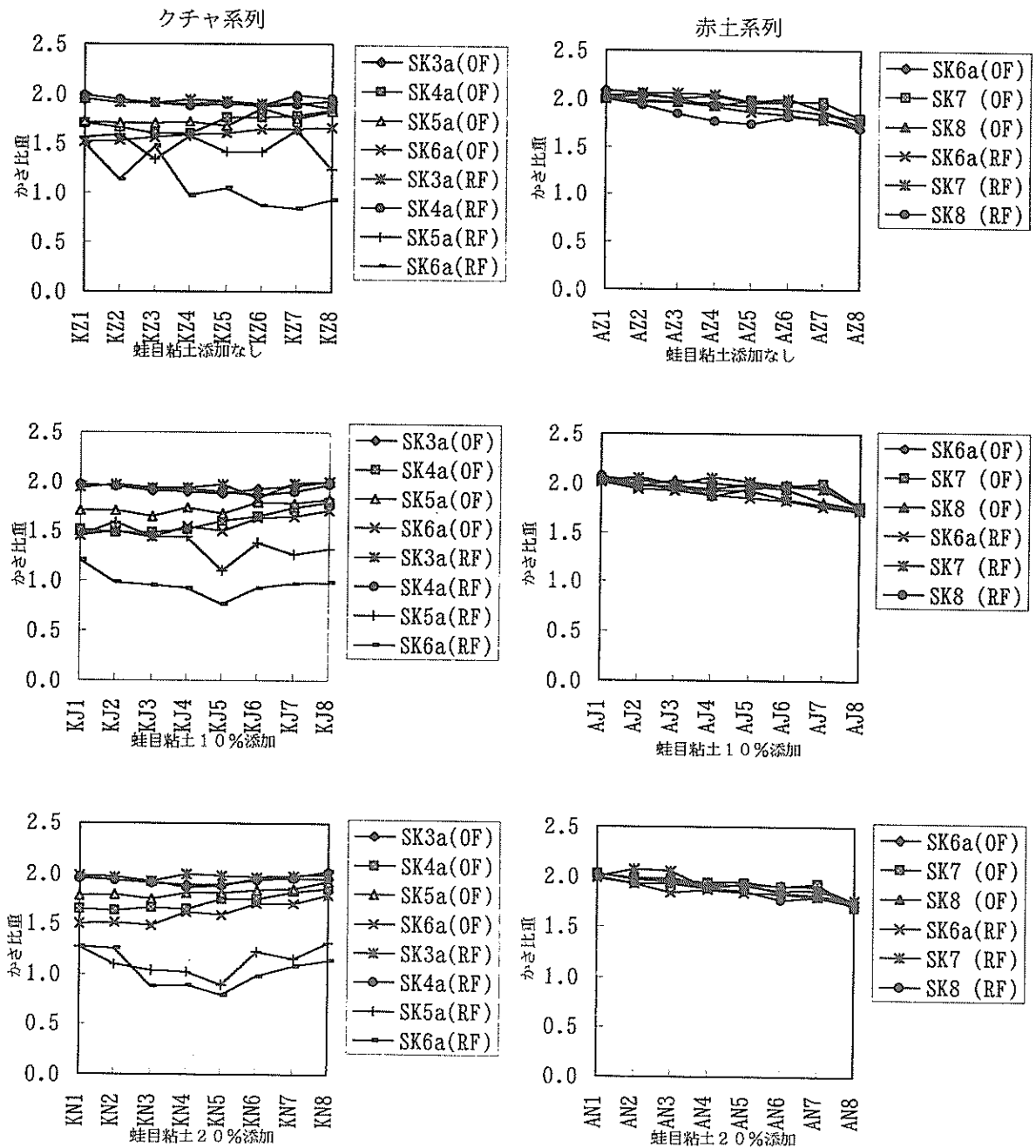


図14 焼成試験体のかさ比重

4) 表面観察

焼成試験体の表面を電子顕微鏡にて観察した結果を図15に示す。AZ1はSK6a焼成において焼結が進んでいることが観察できるが、AZ8のSK6a焼成ではフライアッシュの粒子が融けずに残っている。SK8焼成において融け始めているのが観察された。

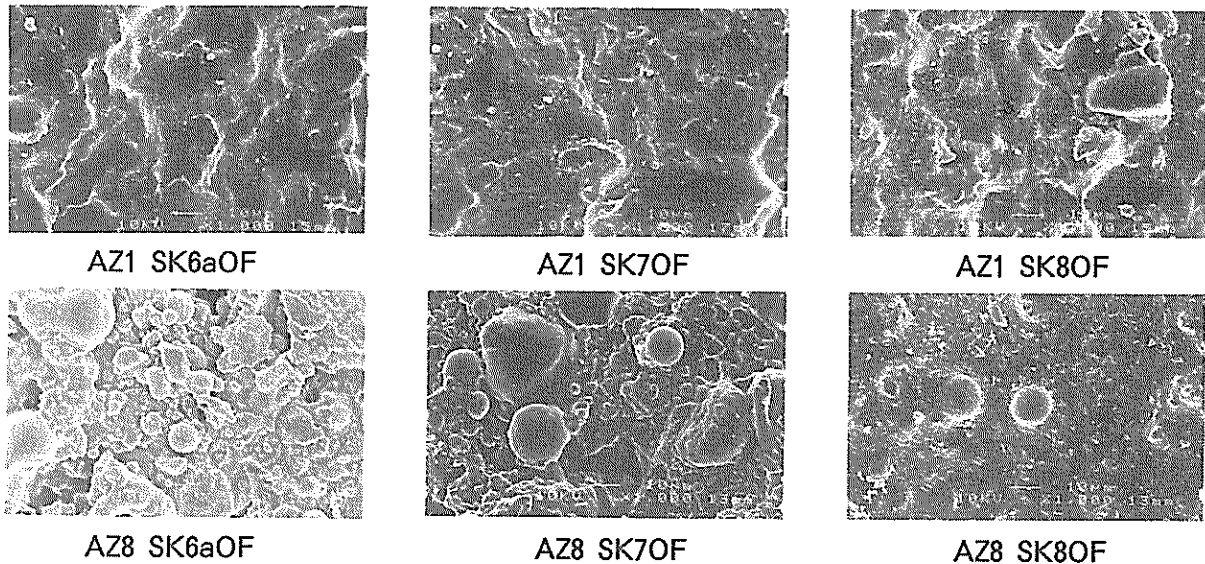


図15 焼成試験体の電子顕微鏡写真

5) ろくろ成形試験

素地のろくろ成形性を評価するため、配合土でぐいのみをろくろ成形（水挽）し、表5に示す3項目について試験を行った。その結果を表5に示す。

クチャ系列ではフライアッシュの配合割合が30%まで、赤土系列でも30%までろくろ成形が可能であり、蛙目粘土を20%外割で加えることによりクチャ系列60%、赤土系列50%までろくろ成形可能な範囲が広がった。

しかし、フライアッシュの配合が多くなればなるほど成形性が悪くなることから、実用的にろくろ成形に適したフライアッシュの配合割合はクチャ系列、赤土系列ともに20~30%程度までと思われる。

表5 ろくろ成形試験の結果

クチャ系列				赤土系列			
総合評価	のび	こし	ねばり	総合評価	のび	こし	ねばり
KZ1	◎	◎	◎	AZ1	◎	◎	◎
KZ2	◎	◎	◎	AZ2	△	△	△
KZ3	△	△	△	AZ3	△	△	△
KZ4	△	△	△	AZ4	△	△	△
KZ5	×	×	×	AZ5	×	×	×
KZ6	×	×	×	AZ6	×	×	×
KZ7	×	×	×	AZ7	×	×	×
KZ8	×	×	×	AZ8	×	×	×

KJ1	◎	◎	◎	AJ1	◎	◎	◎
KJ2	◎	◎	◎	AJ2	◎	◎	◎
KJ3	◎	◎	◎	AJ3	◎	◎	◎
KJ4	△	△	△	AJ4	△	△	△
KJ5	△	△	△	AJ5	△	△	△
KJ6	×	×	×	AJ6	△	△	△
KJ7	×	×	×	AJ7	×	×	×
KJ8	×	×	×	AJ8	×	×	×

KN1	◎	◎	◎	AN1	◎	◎	◎
KN2	◎	◎	◎	AN2	◎	◎	◎
KN3	◎	◎	◎	AN3	△	△	△
KN4	△	△	△	AN4	△	△	△
KN5	△	△	△	AN5	△	△	△
KN6	△	△	△	AN6	△	△	△
KN7	△	×	×	AN7	×	×	×
KN8	×	×	×	AN8	×	×	×

◎・・・良い、○・・・普通、△・・・やや悪い、×・・・悪い

6) 焼成後の試験体外観

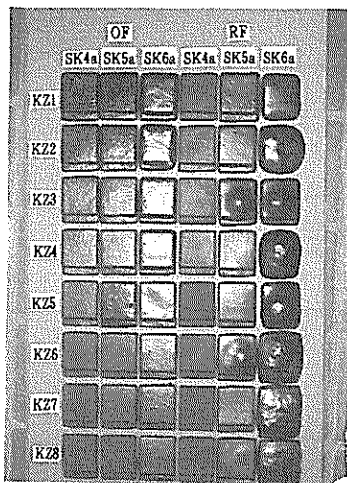
図16にクチャ系列、図17に赤土系列の焼成試験体の外観を示す。

クチャ系列を還元焼成するとSK5aから配合条件によっては膨化現象を起こし、SK6aではいずれの配合でも膨化現象を起こした。

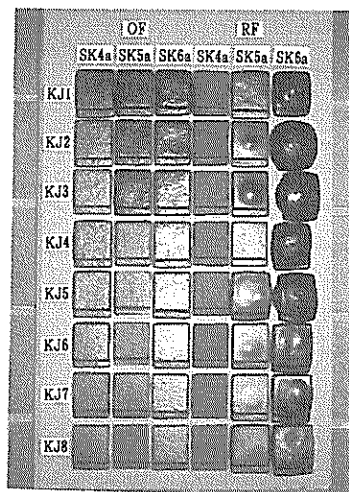
蛙目粘土の添加効果をKZとKN配合系について比較すると、蛙目粘土の多い配合素地ほど表面に溶化現象が見られず、耐火度の高い蛙目粘土の添加効果が現れているものと考えられる。

また、クチャ系列の酸化焼成の呈色は、フライアッシュの多い配合素地ほど茶色から黄土色へと変化した。還元焼成の場合、変化は見られなかった。

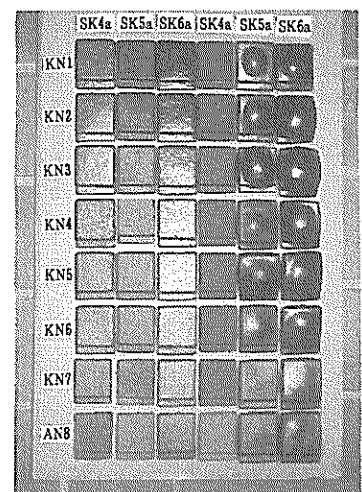
赤土系列では、膨化現象は観察されなかった。赤土系列の参加焼成の呈色はフライアッシュを加えるほど赤色の淡白化が見られ、還元焼成では石炭灰のいずれの配合割合によっても変化はなかった。



KZ

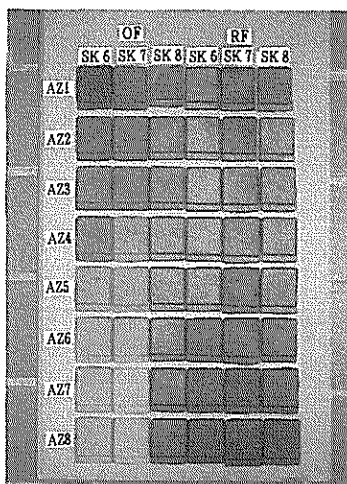


KJ

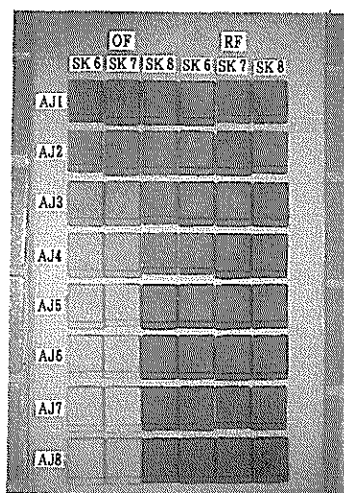


KN

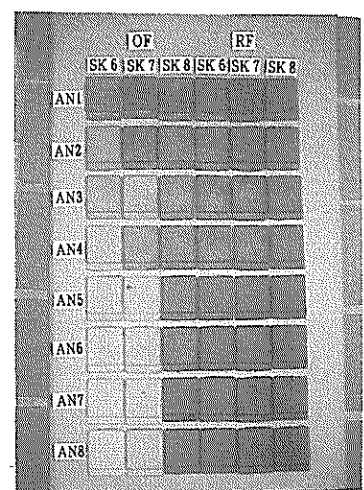
図16 クチャ系列焼成試験体



AZ



AJ



AN

図17 赤土系列焼成試験体

③ 可塑性材添加試験

1) 乾燥曲げ強度試験

フライアッシュを配合すると乾燥曲げ強度が低下する傾向があるため、蛙目粘土とベントナイトと廃糖蜜をそれぞれ外割添加して乾燥曲げ強度の変化を測定した。図18に蛙目粘土、ベントナイト、廃糖蜜の添加量の違いによる乾燥曲げ強度の変化を示す。

クチャ配合系列、赤土配合系列ともに蛙目粘土の添加量が増えるに従って乾燥曲げ強度は増加した。

ベントナイトを添加した場合、赤土配合系列ではベントナイトの添加量が増えると乾燥強度が大きくなるが、クチャ配合系列ではクチャ80%以上の配合素地がベントナイト1%添加で最大値を示す他は効果が認められなかった。

廃糖蜜を添加した場合、赤土系列は5%添加したときに最も強度が高くなり10%添加すると強度が低下した。また、添加した場合、表面が黒色化する傾向がある。

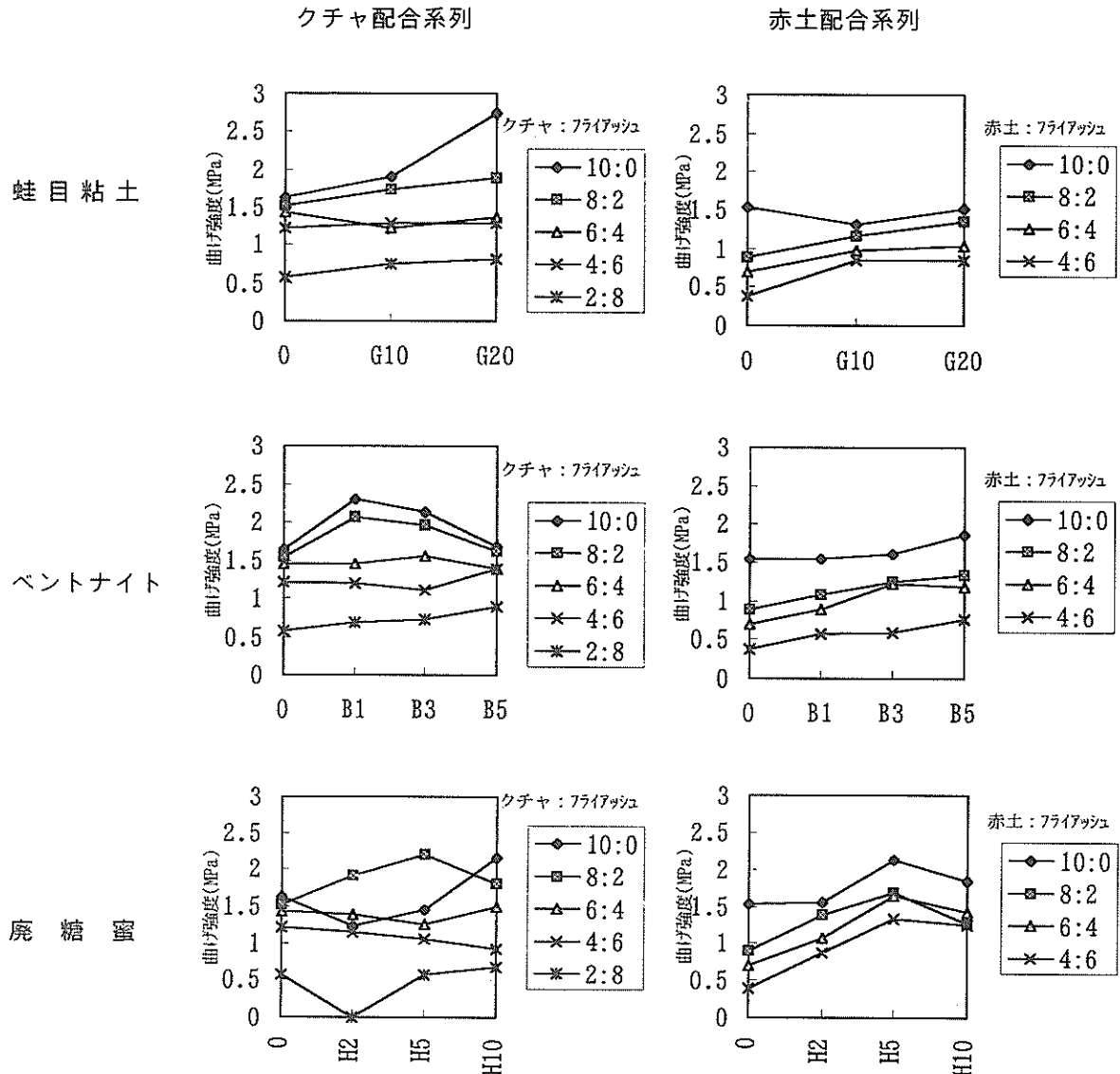


図18 可塑性材添加における乾燥曲げ強度試験

2) 可塑材による吸水率の変化

可塑材添加量の違いによる吸水率の変化を図19に示す。

クチャ配合系列、赤土配合系列ともにフライアッシュの配合比が大きくなるに従って、吸水率が高くなる傾向が認められた。

クチャ配合系列に蛙目粘土を添加すると、蛙目粘土の増加に伴い吸水率が大きくなった。

また、クチャ系列2:8、赤土系列4:6の配合比の廃糖蜜の添加では廃糖蜜の添加量が増すにつれ吸水率が低くなる傾向がある。

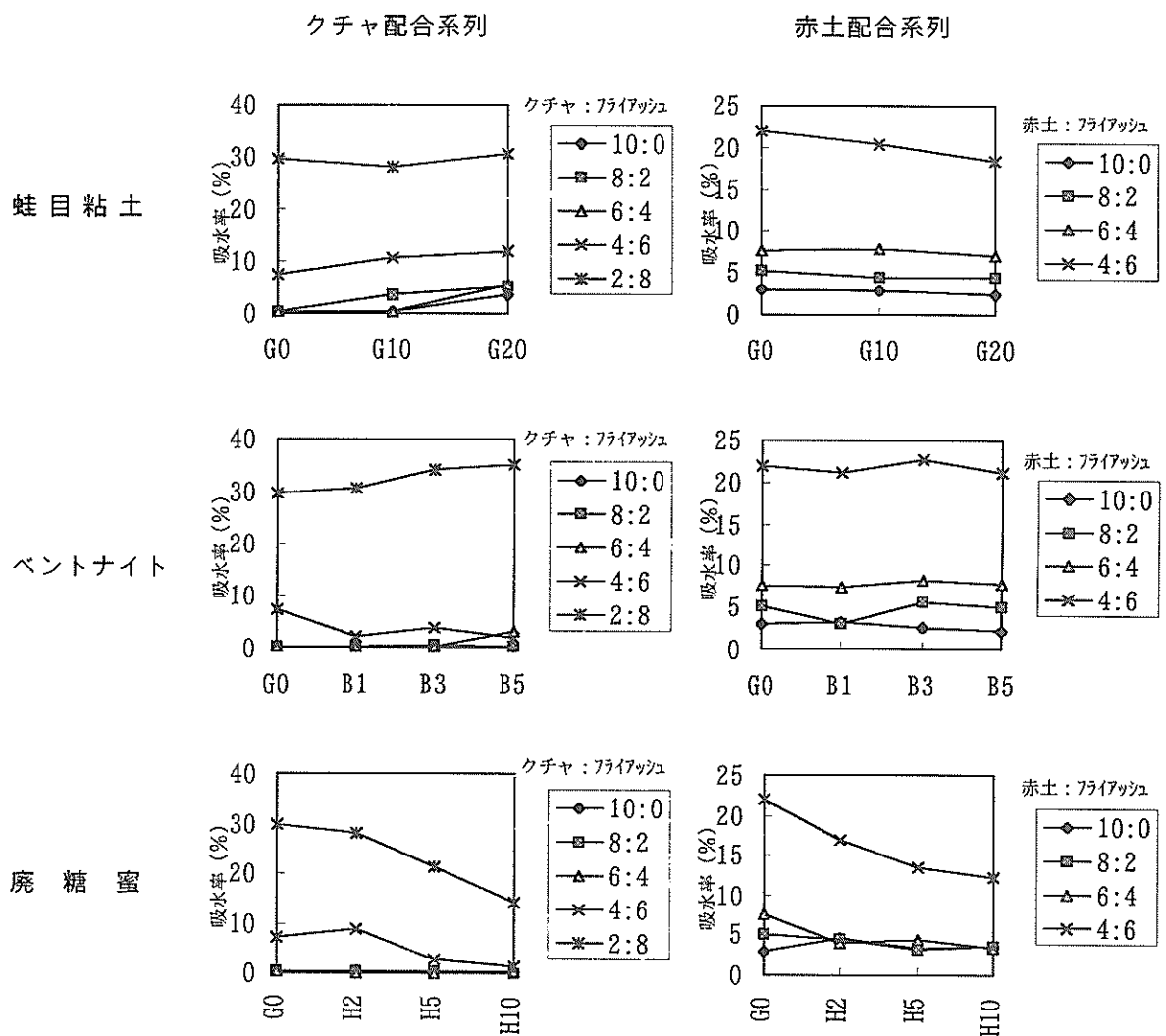


図 19 可塑材添加による吸水率の変化

3) 可塑材によるかさ比重の変化

可塑材の添加におけるかさ比重の変化を図20に示す。

かさ比重に関しては可塑材の添加量の違いによる大きな変化は認められなかった。クチャ配合系列、赤土配合系列ともに6:4の配合において、かさ比重は最も小さくなった。

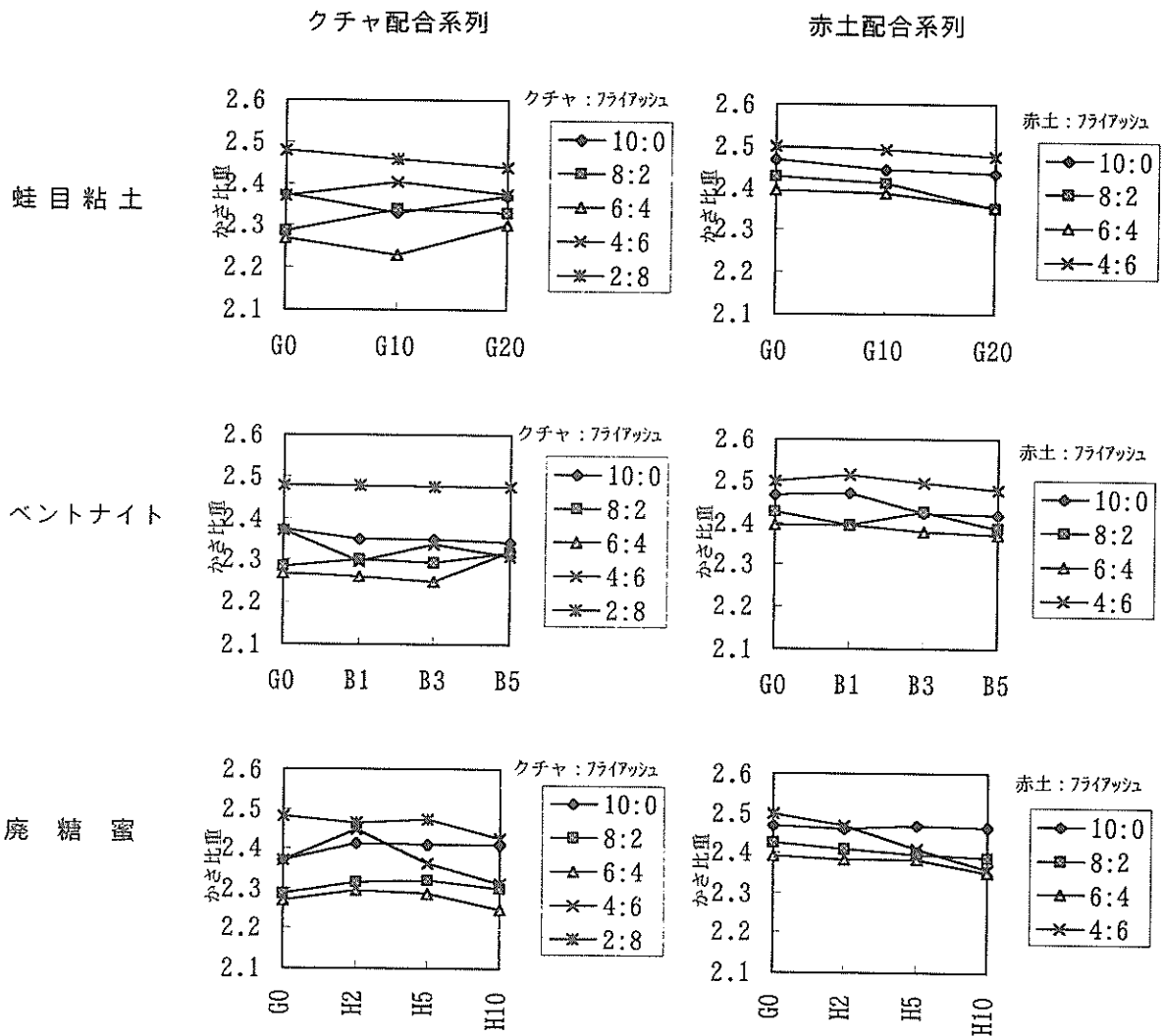


図20 可塑材添加におけるかさ比重の変化

4) 焼成後の試験体外観

可塑性添加による焼成呈色の変化は、添加材のない素地とほぼ同じ傾向があり、フライアッシュの配合量が増すと淡色化しフライアッシュの影響が大きいことを示している。

ベントナイトの添加については、色は未添加のものとはほとんど違いがなかった。

廃糖蜜の添加では、クチャ系列、赤土系列ともに、試験体がくすんで黒色化した。

④ 試作品の作成

フライアッシュ配合素地を用いて試作品を製作した。配合割合は測定結果より次の4配合とし、クチャ系列はSK3a、赤土系列はSK7で酸化焼成した。

① クチャ：フライアッシュ：蛙目粘土＝7：3：2

② 赤土：フライアッシュ＝8：2

③ クチャ：フライアッシュ：蛙目粘土＝4：6：2

④ 赤土：フライアッシュ＝5：5

①、②の配合は測定の結果より坏土として使用可能な範囲であり、③、④はより多くの石炭灰を配合した配合である。

その結果、①、②についてはシーサー、壺、雑器等に使用可能であると考えられるが、③、④の配合では成形性が悪く、乾燥割れが起こる等の問題が発生した。

図21に試作品の結果を示す。



図21 試作品の写真

4. ま と め

フライアッシュの陶器原料への利用（水挽ろくろ成形）について、各試験特性の測定結果について検討を行った。その結果は以下の通りである。

- 1) フライアッシュ（ワンボ炭灰）は、平均粒径約 $12\mu\text{m}$ の球状の粒子であり、鉱物組成はムライト、石英、ガラス質からできており、化学組成は粘土と類似している。
- 2) 吸水率、曲げ強度、成形性などの測定結果より、陶器原料として県内粘土原料（クチャ、赤土）へのフライアッシュの配合割合は20%程度が実用的であり、蛙目粘土を添加することにより成形性の向上が認められた。
- 3) フライアッシュ配合系列に可塑添加材としてベントナイトを加えると乾燥曲げ強度が増加し、ベントナイトは添加材としての効果が見られた。赤土配合素地に対してはベントナイトを5%加えることによって乾燥曲げ強度が増加したが、クチャ：フライアッシュが8：2の場合は1%の添加で最も高い乾燥曲げ強度を示した。したがって、ベントナイトは素地によって添加量の調整が必要である。
- 4) 廃糖蜜は有機分とアルカリ分を豊富に含むことから添加剤としての利用が期待されている。赤土系列では5%添加で最も高い乾燥曲げ強度を示した。クチャに関しては乾燥曲げ強度がばらついたので、さらに検討する必要がある。
- 5) クチャーフライアッシュ配合系列において、試作品の製作結果からクチャ：フライアッシュ（ワンボ炭灰）：蛙目粘土＝7：3：2配合SK3a焼成温度が実用に耐え得る素地と判断される。

また、赤土－フライアッシュ配合系列の場合、試作品の製作より赤土：フライアッシュ（ワンボ炭灰）＝8：2配合のSK7焼成が実用に耐え得る素地であると判断される。

しかしながら、フライアッシュは炭種により化学組成を異にすることから、フライアッシュの性状把握が利用開発するうえで重要であると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 石炭灰ハンドブック（第2版）平成7年度版，PI-1，1995
- 2) 与座範弘、赤嶺欣哉、宜野座俊夫，沖工試研究報告第21号，P55，1993
- 3) 与座範弘、花城可英、宜野座俊夫、照屋善義，沖工試研究報告第20号，P21，1992
- 4) 宜野座俊夫，沖工試技術情報（通巻第32号），Vol12，No2，1988
- 5) 地域鉱物資源の利用技術と開発研究，沖縄県工業試験場，P70，1990
- 6) 福永昭夫、阿部久雄、都築宏、井関信，長崎県窯業試験場業務報告，P41，1987
- 7) 陶芸セラミックス辞典，技報堂出版，1982
- 8) 粘土ハンドブック（第2版），技報堂出版，1987
- 9) 川谷芳弘、塩村隆信，島根県立工業技術センター研究報告第32号，P53，1995
- 10) 熱帯・亜熱帯の未利用植物資源の多目的高度利用システムに関する研究，
（財）地域産業技術振興会，1982
- 11) 中尾浩、寺崎信，佐賀県窯業技術センター業務報告書 平成3年度，P114，1991

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。