

製糖工場廃棄灰の窯業的利用に関する研究

与座 範 弘 照 屋 善 義
山入端ミルトン* 山入端 義 政*

1. はじめに

県内の陶器業界では、釉薬の灰原料としてモミ灰、土灰などを使用している。しかし、モミ灰は近年の稲作の減少によって量的確保が困難になりつつあることや、土灰は廃材を使用しているために組成が変動しやすいなどの問題点を抱えている。

そこで、これらに代わる原料として県内の製糖工場より生じる廃棄灰に着目した。

製糖工場ではバガス、フィルターケーキ、糖みつ等の廃棄物を生じ、このうちバガスは燃料として使用されることからキビ灰やクリンカーなどの廃棄灰を生じる。その量はキビ生産量の0.3%にあたり、昭和58/59年を例にとるとキビ生産量の約171万3千トンに対し、キビ灰とクリンカーの量はおよそ5千トンと推定される¹⁾。現在、その一部は堆肥等に利用されているが、ほとんどが廃棄されている状況にある。

このようにキビ灰やクリンカーは大量にある原料でありながら窯業的利用度も低く、釉原料としてあまり使用されていない。

本研究では、キビ灰やクリンカーの有効利用による新規釉の開発について検討したので報告する。なお、当該研究は昭和61年度県製品開発費補助事業として実施した指導事例研究である。

2. キビ灰、クリンカーの特性

2.1 キビ灰、クリンカーの生性状

試験に供したキビ灰およびクリンカーを写真1と写真2に示す。キビ灰は灰色の粗粒ないしは固まった状態を呈し、クリンカーは灰白色～黒色の焼固した状態で得られる。両者とも中部製糖工場（西原町字嘉手刈117-2）にて採取した。ちなみに、当工場での昭和59年度におけるキビ処理量はおよそ18万トン、それから生じるキビ灰やクリンカーは約540トンと見込まれる。



写真1 キビ灰



写真2 クリンカー

*朝日陶器有限会社

キビ灰及びクリンカーの化学組成を表1に示す。両者を比較すると、キビ灰はカルシウム分やIg. Loss (灼熱減量)の値が高く、クリンカーは珪酸分、ナトリウム分が多い。また、鉄分はキビ灰の方が若干多く含んでいる。

表1 キビ灰、クリンカーの化学組成

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss
キビ灰	60.0%	1.48%	1.23%	0.11%	8.94%	6.04%	11.1%	3.03%	8.31%
クリンカー	68.8	1.31	0.91	0.08	4.99	6.15	11.8	5.28	1.52

2.2 キビ灰の脱鉄処理

釉中の鉄分はその量が増えると、透明釉が着色したりするなどの影響を与える。今回使用したキビ灰やクリンカーの鉄分量は各々1.23%と0.91%であるが、他のキビ灰では2.4%という例もある²¹。そこで、キビ灰やクリンカーの処理法として脱鉄処理について検討した。

使用した装置の概要を図1に示す。脱鉄器は脱鉄装置(HARUTA-RF1000型)、ポンプは投込式ポンプ(ツルミOM-2型)を使用した。図2と図3にその結果を示す。図2にはキビ灰の濃度と流量を変えて連続的に脱鉄した時のキビ灰中の鉄分の変化、図3には1回の脱鉄時間を5分間とし、その都度磁石から鉄分を除去する操作を5回繰り返した時の鉄分の変化について示した。これらの実験から次の結果が得られた。

- 流量が0.45 (ℓ/sec)、1.1 (ℓ/sec)の条件では、各濃度において、脱鉄可能な鉄分の殆んどが最初の5分間で除去される。この条件で60分間脱鉄した時の脱鉄効率は33%~40%で、キビ灰中の鉄分は0.73%~0.88%を示した。
- 流量を0.45 (ℓ/sec)、濃度45%の条件で5分間の脱鉄処理を5回繰り返すと、脱鉄率は46%、キビ灰中の鉄分は0.66%を示した。

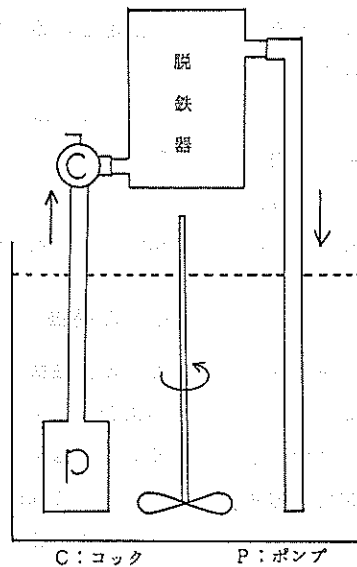


図1 脱鉄試験装置の概要

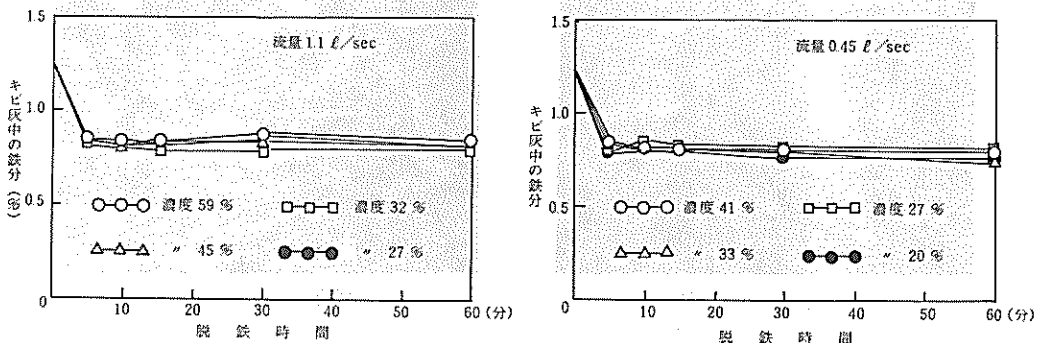


図2 脱鉄時間とキビ灰中の鉄分の変化

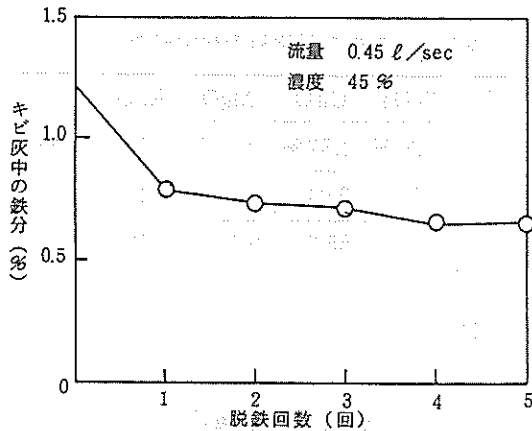


図3 脱鉄処理を繰り返し行った時のキビ灰中の鉄分の変化

以上のことから、連続処理よりも繰り返し行う方が脱鉄効率が良いことがわかった。

また、処理後のキビ灰及び同じ方法で脱鉄したクリンカーの化学組成を表2に示す。鉄分その他、Ig. Lossやアルカリ成分はナトリウム分を除いて減少し、珪酸分が若干増えている。キビ灰の耐火度はSK01a (1,080℃) と低い。

表2 脱鉄後のキビ灰とクリンカーの化学組成

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss	耐火度
キビ灰	63.6%	1.47%	0.66%	0.08%	8.41%	5.42%	9.62%	4.52%	6.30%	1,080℃
クリンカー	69.2	1.29	0.59	0.07	4.09	6.27	10.2	5.76	1.71	—

3. 釉原料の処理

釉薬の調配合試験に供した原料の処理工程を図4、具志頭白土、喜瀬粘土及び石灰石の化学組成を表3に示す。石灰石はセメントや骨材の原料である本部石灰岩を使用した。

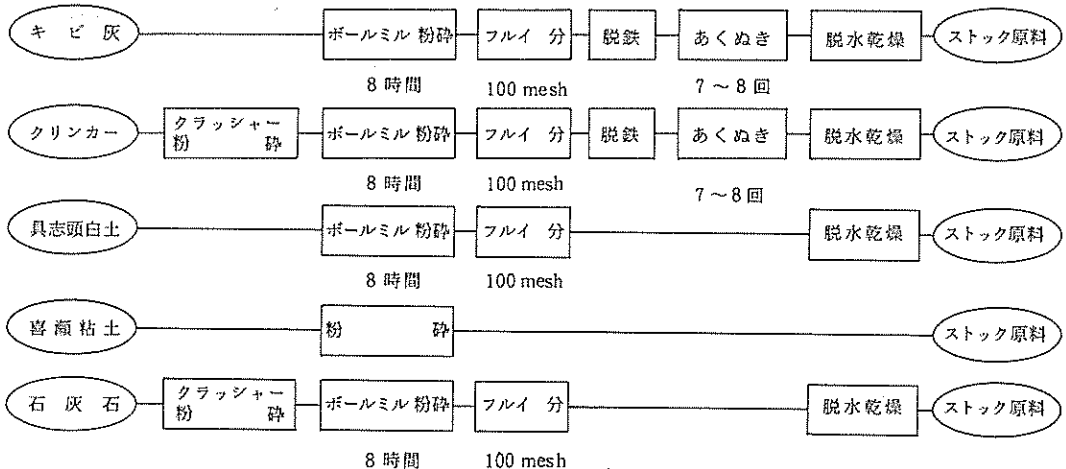


図4 原料の処理工程図

表3 その他の釉原料の化学組成

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss	耐火度
具志頭白土	71.3%	11.8%	1.43%	0.20%	1.32%	0.67%	3.59%	1.81%	5.56%	1,160℃
喜瀬粘土	72.0	19.3	1.10	0.58	0.04	—	1.46	—	6.02	1,520℃
石灰石	0.2	0.14	0.05	—	55.0	0.53	0.02	0.01	43.2	—

4. 基礎釉の調配合試験と釉性状

4.1 釉原料配合系の検討

ストック原料を用いて灰原料や配合比の違いによる基礎釉の性状について検討した。試験は、次の二つの配合系について図5に示す範囲で行った。

- (1) キビ灰配合系 具志頭白土-キビ灰(1)・石灰石(1)-喜瀬粘土系
- (2) クリンカー配合系 具志頭白土-クリンカー(1)・石灰石(1)-喜瀬粘土系

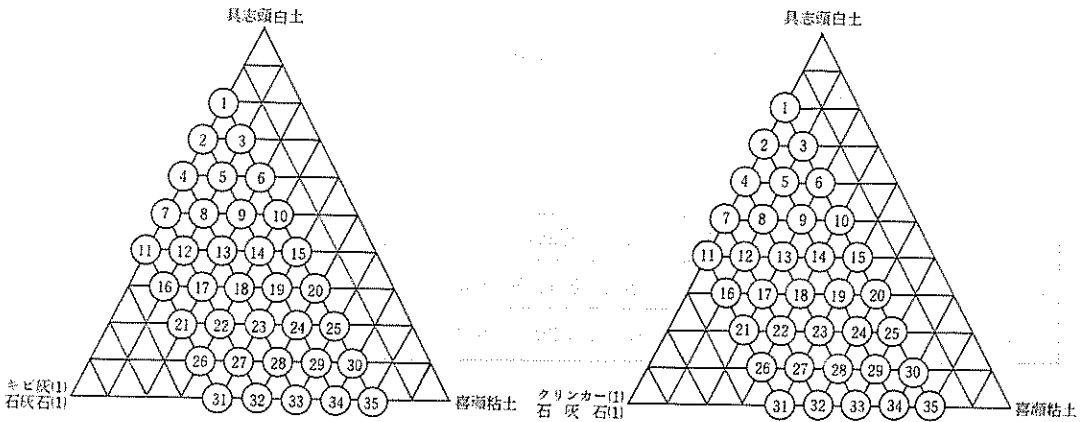


図5 釉薬原料の配合系と配合比

釉泥漿の調製は図5に示す配合割合を重量法により調合し、攪拌後、試験体に施釉した。試験体は赤土素地を石膏型で35×45×5mmに押し型成形し、半素地-半化粧した後に素焼して試験に供した。また、焼成は電気炉（北村電気炉製 20KW）により1,230℃において酸化及び還元焼成した。焼成曲線の1例を図6に示す。

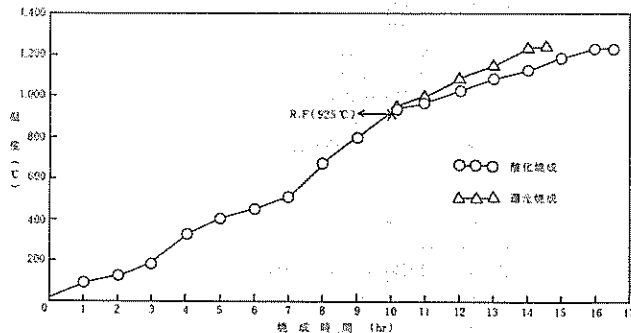


図6 焼成温度曲線（1,230℃）

4.2 キビ灰配合系の釉性状

キビ灰配合系の 1,230 ℃ における釉性状の変化を図 7 に示す。

酸化焼成での釉調は不溶—半溶—失透—透明と変化し、透明釉では18#、23#釉が良好である。キビ灰(1)・石灰石(1)の配合割合が増えるにつれて貫入が多くなり、喜瀬粘土が0%~10%の配合領域で失透釉になる傾向がある。

還元焼成では不溶—半溶—半透明—失透—青磁と釉調が変化し、青磁釉の領域では素地部が緑色、化粧部は灰色の青磁釉を呈する。青磁釉として23#釉が良好である。

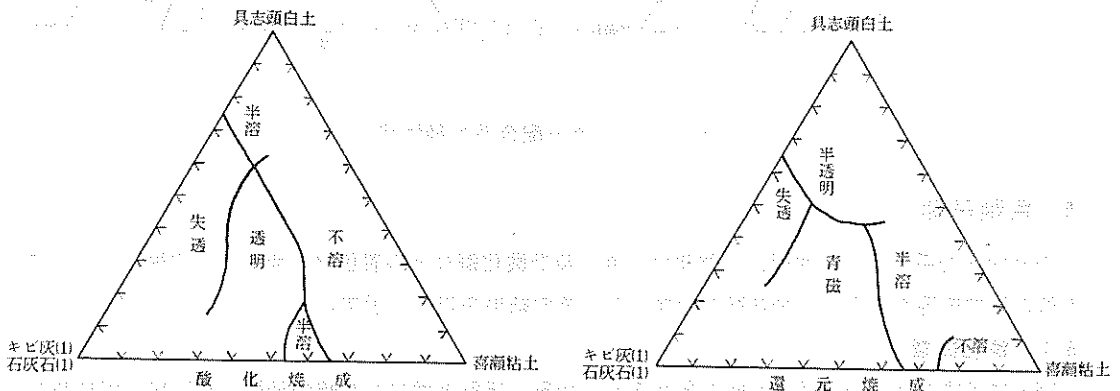


図7 キビ灰配合系の釉性状

また、具志頭白土 0%~50%、キビ灰(1)・石灰石(1)30%~60%、喜瀬粘土20%~60%の配合領域に亜鉛華を2%、5%、10%、15%、20%添加した時の釉性状を検討した。亜鉛華5%添加の例を図8に示す。貫入は亜鉛華5%以上の添加で減少する傾向がみられたが、15%以上の添加で釉が溶けすぎたり、20%添加で色調がよくないなどの欠点が見られる。また、亜鉛華10%添加では、具志頭白土30%、キビ灰(1)・石灰石(1)50%、喜瀬粘土20%の釉が乳白失透釉として良好である。

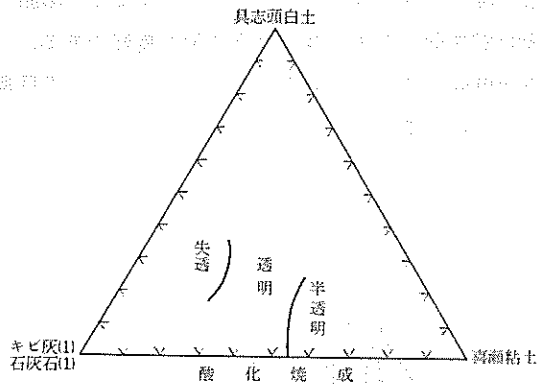


図8 亜鉛華5%添加による釉性状の変化

4.3 クリンカー配合系の釉性状

クリンカー配合系の釉性状の変化を図9に示す。酸化焼成では不溶—半溶—やや失透—失透—透明と釉調が変化する。キビ灰配合系と比較して失透釉領域が広く、透明釉領域が狭いのが特徴である。

また、還元焼成では不溶—半溶—失透—半透明—青磁と釉調が変化する。

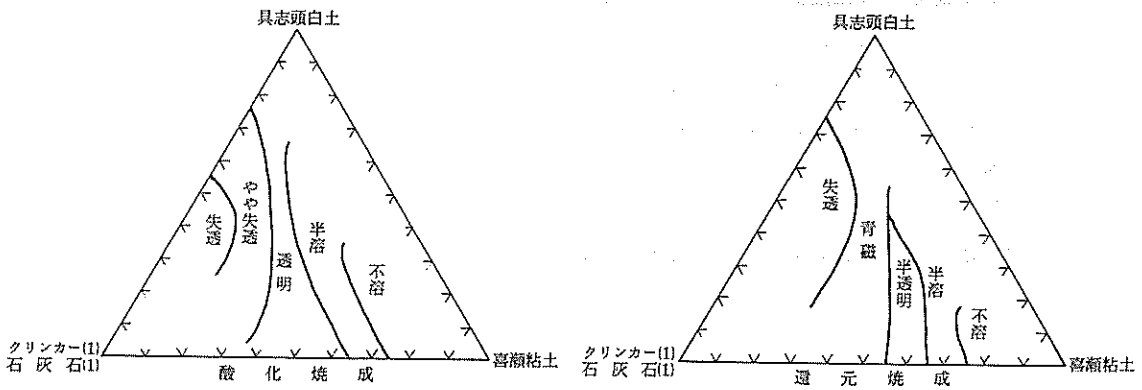


図9 クリンカー配合系の釉性状

5. 色釉試験

キビ灰配合系を中心に弁柄、二酸化マンガン及び酸化銅などの着色材、亜鉛華や炭酸バリウムその他の添加剤等を加えて色釉試験を行なった。その結果を以下に示す。

5.1 鉄釉試験

図3に示すキビ灰配合系に弁柄を各々5%、10%、15%と添加した時の釉性状を図10、図11及び図12に示す。また、任意の範囲に弁柄と亜鉛華や炭酸バリウムその他の添加剤を加えて釉性状の変化を試験した。その結果を図13～図17に示す。

(1) 弁柄5%添加による釉性状 (図10)

- 酸化焼成では不溶—半溶—マット—なまこ—黒釉—鉛釉と釉調が変化する。黒鉛釉で2#釉、鉛釉は27#釉、なまこ釉では8#釉が良好である。
- 還元焼成では不溶—半溶—マット—なまこ—天目調—暗緑色釉と変化する。8#釉はなまこ釉として良好である。

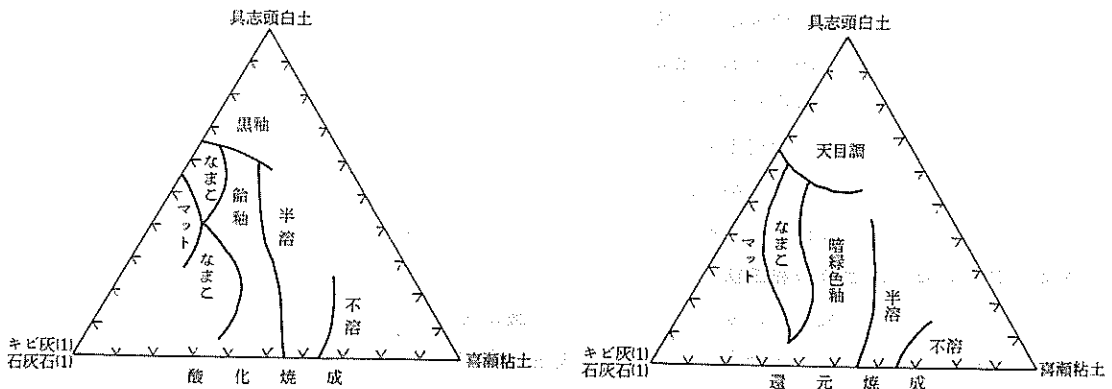


図10 弁柄5%添加による色釉の性状

(2) 弁柄10%添加による釉性状 (図11)

- ・酸化焼成では不溶—半溶—なまこ—伊羅保—柚子黒—飴と変化する。伊羅保釉はキビ灰(1)・石灰石(1)—喜瀬粘土の二成分系で得られる。柚子黒釉は1#及び3#釉、飴釉では22#釉が良好である。
- ・還元焼成では鉄砂—なまこ—マット—飴と釉調が変化し、鉄砂釉の領域が広いのが特徴的である。鉄砂釉では24#釉が良好である。

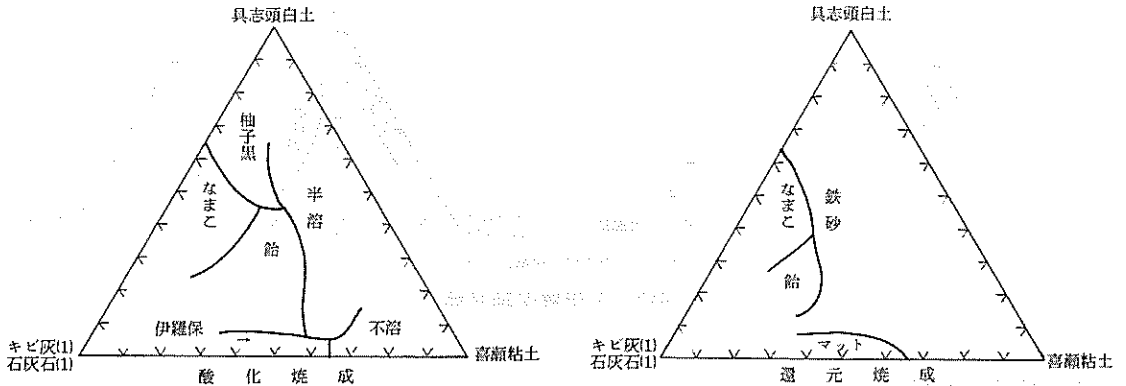


図11 弁柄10%添加による色釉の性状

(3) 弁柄15%添加による釉性状 (図12)

- ・酸化焼成では不溶—半溶—マット—なまこ—伊羅保—黒飴と変化する、4#及び7#釉がなまこ釉として良好である。
- ・還元焼成ではマット—ややマット—鉄砂—なまこと釉調が変化し、10%添加と比較して鉄砂釉の領域は狭い。

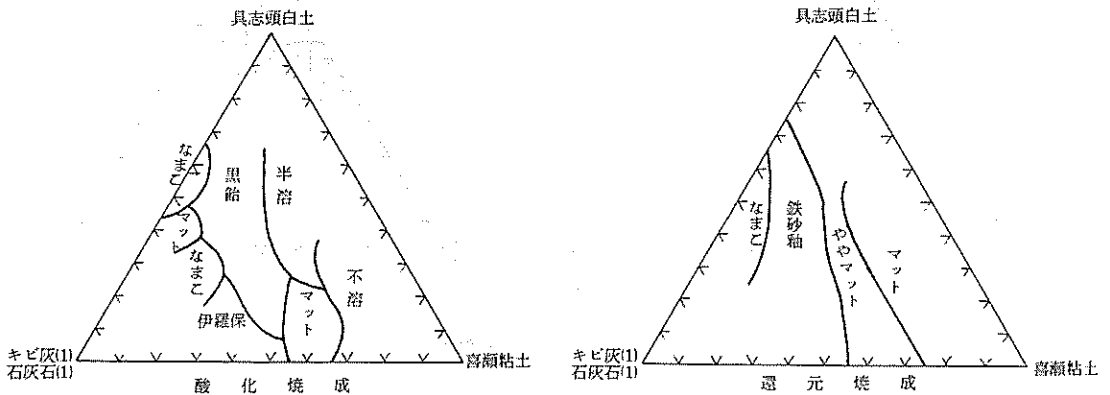


図12 弁柄15%添加による色釉の性状

(4) 黄伊羅保釉試験 (図13)

弁柄5%、亜鉛華及び炭酸バリウムを各々5%添加し酸化及び還元焼成した時の釉性状を図13に

示す。

酸化焼成での釉調はマットーなまこー黄飴ー黄伊羅保と変化し、キビ灰(1)・石灰石(1)の配合比が50%以上の領域では黄伊羅保釉、それ以下では黄飴釉が大半を占める。還元焼成ではほぼ同様な釉調の変化を呈するが、酸化焼成に比較して色調がやや暗い。

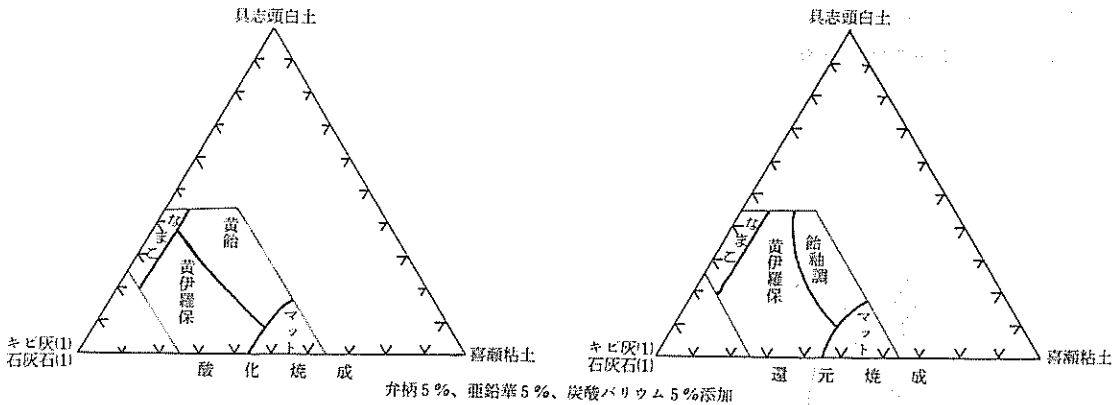


図13 黄伊羅保釉試験

(5) 柚子黒釉試験 (図14)

弁柄 8% 及び酸化コバルト 0.5% を添加し、酸化及び還元焼成した時の釉性状を図14に示す。酸化焼成では茶色マットーなまこー柚子黒ー黒飴と変化し、キビ灰(1)・石灰石(1)の配合比が20%の領域で良好な柚子黒釉が得られる。還元焼成では、素地部と化粧部とでは釉調が異なり、化粧部で柿ーなまこー黒天目ー飴と変化する。

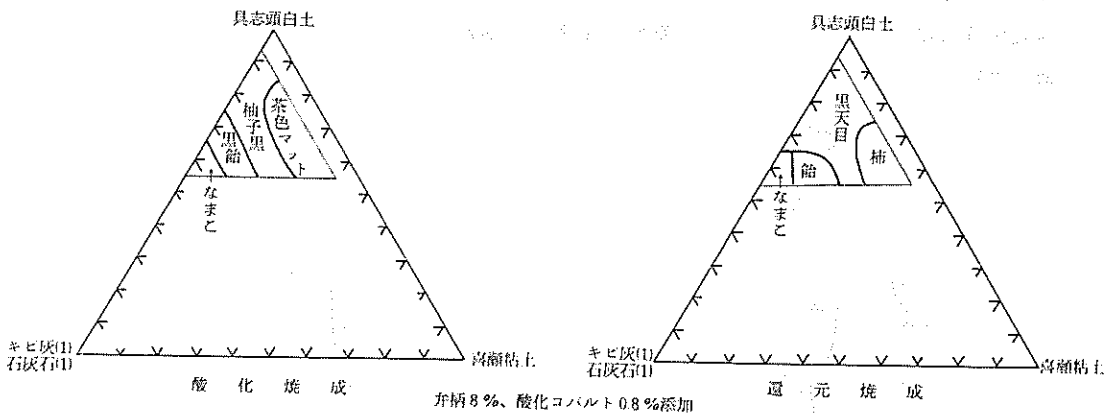


図14 柚子黒釉試験

(6) 鉄赤釉試験 (図15)

弁柄と骨灰を各々13%と炭酸バリウムとタルクを各々5%添加して酸化焼成した時の釉性状を図15に示す。釉調は斑文ーなまこー鉄赤と変化し、鉄赤釉としては具志頭白土80%、キビ灰(1)・石灰石(1)20%の配合が良好である。

(7) 柿釉試験 (図16)

弁柄及び炭酸バリウムを各々10%と酸化チタン3%及びタルクを5%添加し、還元焼成した時の釉性状を図16に示す。釉調は鉄砂一柿と変化し、良好な鉄砂釉が得られるのに対し、柿釉は釉調が不安定である。

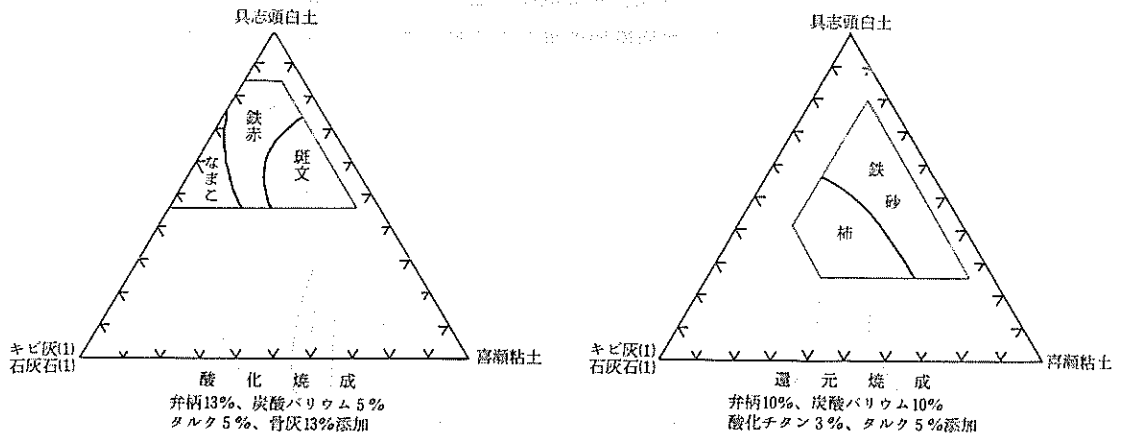


図15 鉄赤釉試験

図16 柿釉試験

(8) 青磁釉試験 (図17)

珪酸鉄2%、酸化スズ2%及び炭酸バリウム5%添加し、還元焼成した時の釉性状を図17に示す。釉調は不溶—半溶—青磁と変化し、青磁釉は緑色青磁釉を呈する。良好な青磁釉の配合は、具志頭白土50%、キビ灰(1)・石灰石(1)30%、喜瀬粘土20%である。

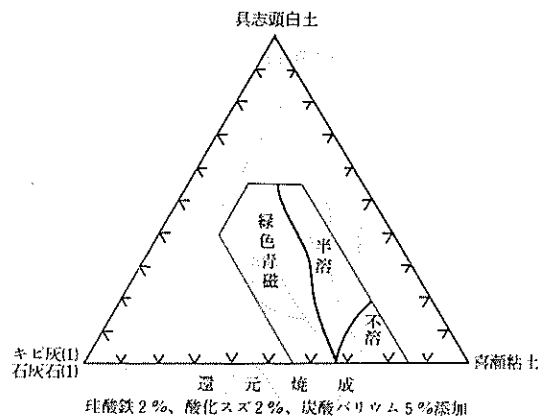


図17 青磁釉試験

5.2 マンガン釉試験

具志頭白土0%~60%、キビ灰(1)・石灰石(1)20%~60%、喜瀬粘土10%~80%の配合範囲に対して二酸化マンガン2%と弁柄3%、二酸化マンガン5%及び10%を各々添加して酸化焼成した時の釉性状を図18~図20に示す。

(1) 二酸化マンガン2%と弁柄3%添加 (図18)

釉調は半溶—マット—なまこ調—飴—黄瀬戸調と変化し、飴釉では具志頭白土60%、キビ灰(1)・石灰石(1)30%、喜瀬粘土10%の配合が良好である。

(2) 二酸化マンガン5%添加 (図19)

釉調は半溶—マット—なまこ—飴と変化、キビ灰(1)・石灰石(1)の多い配合で赤色を帯びた飴釉、少ない配合で黄色の飴釉が得られる。弁柄添加の場合と比較すると、全体的に釉の色調が明るい。

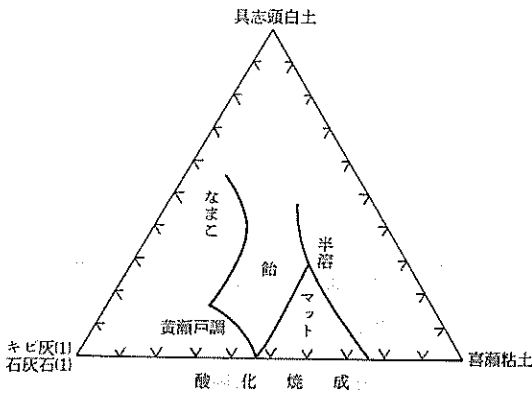


図18 二酸化マンガン2%、弁柄3%添加による色釉の性状

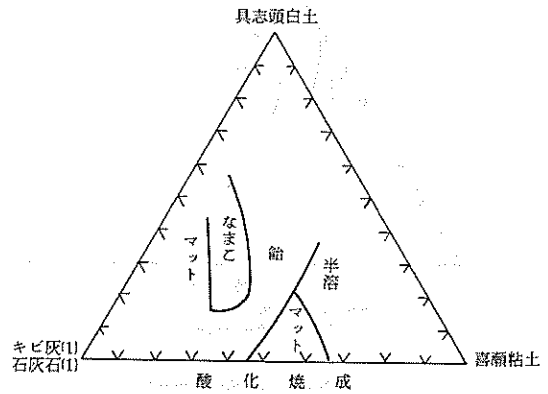


図19 二酸化マンガン5%添加による色釉の性状

(3) 二酸化マンガン10%添加 (図20)

釉調はマット—ややマット—半溶—なまこ—飴と変化するが、釉中に黒色の斑点を生じ、良好な釉は得られなかった。

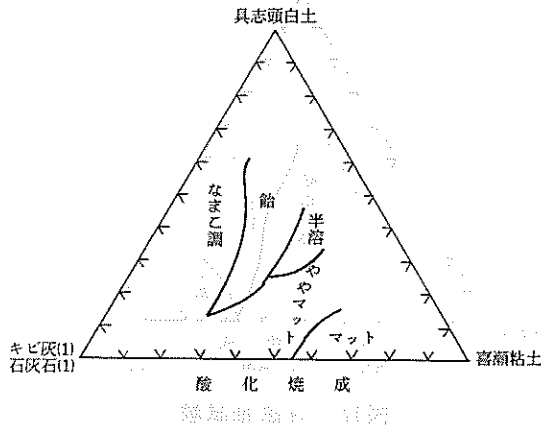


図20 二酸化マンガン10%添加による色釉の性状

5.3 銅釉試験

図3に示した基礎釉の配合範囲に対して酸化銅5%、または酸化銅5%と亜鉛華2%を各々添加し、酸化焼成した時の釉性状を図21に示す。また、織部釉や辰砂釉、均窯釉について試験した。そ

の結果を図22と図23に示す。

(1) 酸化銅5%添加による釉性状(図21)

釉調は不溶—半溶—マット—飴—なまこ—銅青磁—暗綠色釉と変化する。飴釉の呈色は具志頭白土及び赤土素地中に含まれる鉄分の影響と思われる。7#、8#及び12#釉は銅青磁釉として良好であるが、釉中に若干の黑色結晶が析出している。

(2) 酸化銅5%、亜鉛華2%添加による釉性状

釉調は不溶—半溶—マット—結晶性マット—飴—銅青磁と変化する。酸化銅5%添加と比較して、銅青磁の領域が広がっており、7#、12#釉が良好である。

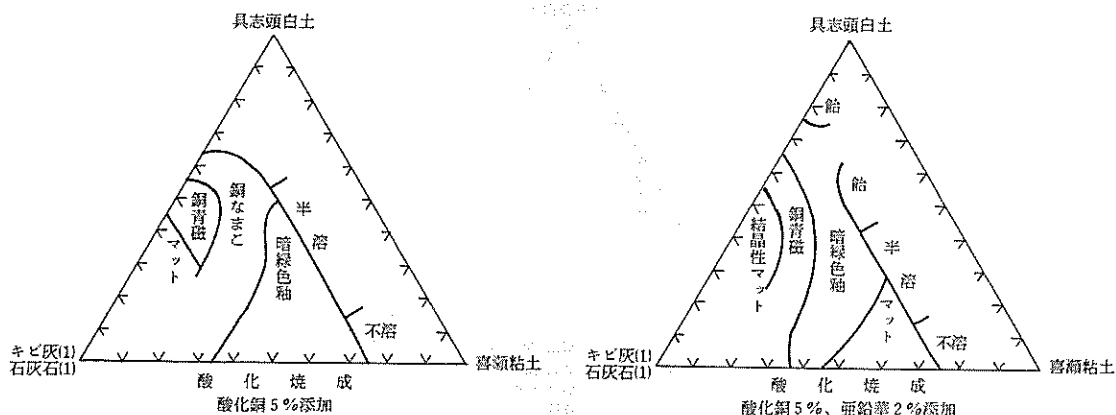


図21 銅釉試験

(3) 織部釉試験(図22)

酸化銅5%及び酸化ジルコン2%を添加し、酸化焼成した時の結果を図22に示す。赤土素地の場合、化粧部で織部釉を呈しキビ灰(1)・石灰石(1)80%、喜瀬粘土20%の配合が良好であるのに対し、素地部では飴釉を呈する。

(4) 辰砂釉及び均窯釉(図23)

今回の試験では窯詰め位置によって色調に大きな差がでており、焼成方法を含め更に検討する必要がある。

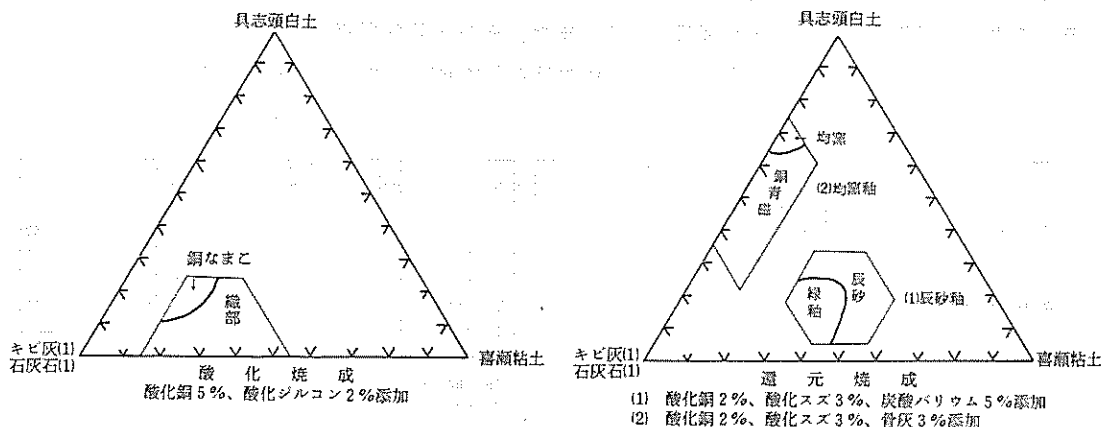


図22 織部釉試験

図23 辰砂釉及び均窯釉試験

5.4 乳白釉試験

具志頭白土30%~50%、キビ灰(1)・石灰石(1)50%~70%、喜瀬粘土0%~10%の配合範囲に亜鉛華10%の他、酸化チタンや骨灰を添加し、酸化及び還元焼成を行なった。その結果を図24に示す。

- 酸化チタン5%添加では全体的にややラスター調の乳白釉を呈する。
- 骨灰3%添加では、光沢に乏しい貫入のある乳白釉を呈する。
- 酸化チタンと骨灰2%添加では薄い乳白釉が得られる。

これらの配合では、酸化または還元焼成でもほぼ同様な釉調が得られた。

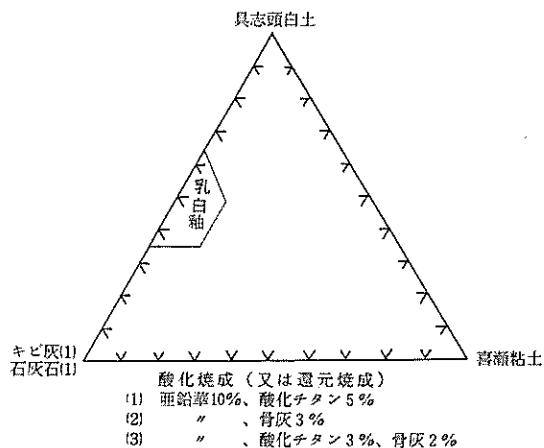


図24 乳白釉試験

5.5 クリンカー釉

キビ灰に関する5.1項~5.4項で得られた結果をもとに、良好と思われる配合範囲についてキビ灰をクリンカーにおきかえて試験した。その結果、キビ灰と同様な釉調が得られた。

6. 試作試験

4項及び5項での配合試験結果から良好と思われる釉を選び、その試作試験を行った。釉の配合割合を表4、試作化試験の概要を図25に示す。また、その結果を写真3~写真7に示す。テストピースと試作品の釉調はほぼ一致しており、新規釉として展開できるものとする。

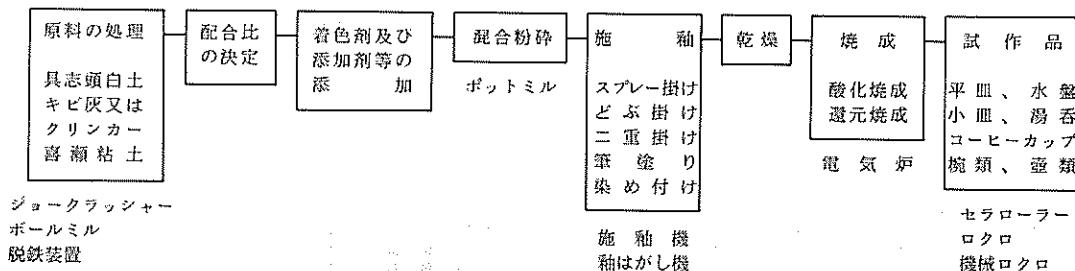


図25 試作化試験の概要

表4 試作化試験に用いた釉薬の配合表

釉名	具志頭 白土	キビ灰(1)・ねずみ石灰(1)	喜瀬 粘土	着色剤及び添加剤
透明釉	30	40	30	亜鉛華2%
"	50	(クリンカー) 30	20	—————
飴釉	20	40	40	弁柄5%
"	50	20	30	二酸化マンガン5%
"	20	40	40	"
黒飴釉	60	30	10	弁柄5%
柚子黒釉	70	20	10	弁柄10%
なまこ釉	60	40	0	弁柄5%又は弁柄15%
鉄赤釉	80	20	0	弁柄13% 炭酸バリウム5% タルク5% 骨灰13%
伊羅保釉	0	60	40	弁柄10%
柿釉	50	30	20	弁柄10% タルク5% 炭酸バリウム10% 酸化チタン3%
鉄砂釉	30	40	30	弁柄13% 骨灰12% 炭酸バリウム5%
青磁釉	50	30	20	珪酸鉄2% 酸化スズ2% 亜鉛華(又は炭酸バリウム)5%
銅青磁釉	20	60	20	酸化銅5% 亜鉛華2%
銅なまこ釉	70	20	10	"
織部釉	0	80	20	酸化銅5% 酸化ジルコン2%
"	0	60	40	酸化銅5% 亜鉛華2%
辰砂釉	30	40	30	酸化銅2% 酸化スズ3% 炭酸バリウム5%
均窯釉	50	50	0	酸化銅2% 酸化スズ3% 骨灰3%
乳白釉			20	亜鉛華10%
"	40	50	10	亜鉛華10% 酸化チタン5%
"	50	50	0	亜鉛華10% 骨灰3%
"	40	50	10	亜鉛華10% 骨灰2% 酸化チタン3%



写真3 透明釉



写真6 銅釉



写真4 鉄釉



写真7 乳白釉

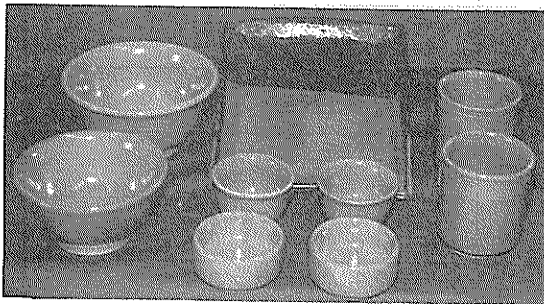


写真5 マンガン釉

7. まとめ

「製糖工場廃棄灰の窯業的利用に関する研究」を実施したところ、次の成果が得られた。

- (1) キビ灰及びクリンカーは年間 5,000 トン見込まれ、従来のモミ灰や土灰に較べて量的にも安定し、新規釉薬原料としてその利用開発が期待できる。
- (2) キビ灰及びクリンカー中の鉄分は脱鉄処理によって品質を高め、透明釉や色釉原料とすることができた。
- (3) キビ灰配合系、クリンカー配合系の基礎釉試験や色釉試験の結果から、新規釉を開発することができた。
- (4) キビ灰釉の試作試験の結果から、既存釉の釉調や色調が確保できたほか、新規釉による新製品の開発も可能となった。

8. あとがき

製糖工場廃棄灰の活用による新規のキビ灰釉やクリンカー釉が開発できたことは、既存製品の高級化と高付加価値製品の実現化を図る上で効果的であると考えられる。また、確保難をきたしつつある既存原料のモミ灰や土灰の代替原料として供給できる見通しであり、県内陶業界にも貢献するものと思われる。

本研究を実施するにあたっては、県技術アドバイザー森田四郎氏に御指導を賜りました。ここに深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 照屋輝一（1986）沖縄におけるバイオマス資源としての産業廃棄物、（財）地域産業技術振興協会編、P31
- 2) 宜野座俊夫、与座範弘、照屋善義（1982）、壺屋灰立釉の開発に関する研究、沖縄県工業試験場報告、P87～136
- 3) 森田四郎、色釉について

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。