

石炭灰によるポーラスセラミックスの研究開発

窯業室 宜野座 俊 夫
与 座 範 弘
花 城 可 英
照 屋 善 義

1. はじめに

石炭灰の発生量は年間380万トン見込まれ、主に火力発電所から排出されている。県内でも電源開発石川火力発電所から年間約7万トン排出されている。

石炭灰は全国的にも県内においても約40%が有効利用されているが、ほかの60%は埋土として投棄されている。

石炭灰の有効利用のほとんどがセメント原料、ケイ酸カリ肥料、軽量骨材等であるが、県内では土壌改良材として試験的に使用されているが殆どセメント原料である。

石炭灰についての総説^{1)~3)}や基礎研究^{4)~6)}または利用技術に関する報告^{7)~12)}がある。

石炭灰は輸入炭の種類や燃焼方式（特に燃焼温度）によって品質の違いが見られることから、セラミックス原料としては不安定な原料とも言われている。

石炭灰は SiO_2 と Al_2O_3 分を主成分とするためセラミックス原料として検討する場合、粘土代替原料に位置づける場合が多い。

本研究では沖縄産石炭灰の基礎性状を明らかにしながら石炭灰を粘土代替資源として捉え「石炭灰によるポーラスセラミックスの研究開発」について検討した。

なお石炭灰が産業廃棄物であることから、他の副原料もなるべく廃棄物を利用することとして、他の廃棄物の有効利用への波及効果もねらった。

2. 試 料

- ① 石 炭 灰 : 平成元年9月石川火力発電所から排出した20kg詰フライアッシュ (FA) である。
- ② 製紙スラッジ : 再生紙工場から廃出されるスラッジである。スラッジ中のパルプ材の可燃によってポーラス形成材として使用した。
- ③ ガラス粉 : 焼結過程における焼結バインダーの効果を期待して使用した。廃瓶ガラスをポットミル粉碎して用いた。
- ④ ベントナイト : 市販Na型ベントナイトを使用した。成形助材として有効である。
- ⑤ 有機バインダー : 成形助材として特に生強度の向上が期待できる。

3. 原料配合と試料調製

① 原料配合

試験体の原料配合を表-1に示す。配合比は風乾ベースの重量比である。

表-1 試験体の配合

原料名 配合No.	石炭灰	製紙スラッジ	ガラス粉	ベントナイト	有機バインダー
N o . 1	10	0	外割5%	外割3%	対石炭灰5%添加
N o . 2	9	1	外割5%	外割3%	対石炭灰5%添加
N o . 3	8	2	外割5%	外割3%	対石炭灰5%添加
N o . 4	7	3	外割5%	外割3%	対石炭灰5%添加
N o . 5	6	4	外割5%	外割3%	対石炭灰5%添加
N o . 6	5	5	外割5%	外割3%	対石炭灰5%添加

② 試験体の作成

表-1に示した配合比にしたがって原料を秤量しポットミルで4時間混合攪拌し、風乾後試験体を作成した。

円盤状試験体： $\phi 40\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、金型成形、プレス圧 $800\text{kgf}/\text{cm}^2$

角状試験体： $100\text{mm} \times 15\text{mm} \times 15\text{mm}$ 、金型成形、プレス圧 $800\text{kgf}/\text{cm}^2$

4. 試験体の焼成

試験体は風乾後、 $1,050^\circ\text{C}$ 、 $1,100^\circ\text{C}$ 、 $1,150^\circ\text{C}$ 、 $1,170^\circ\text{C}$ 、 $1,200^\circ\text{C}$ の焼成試験に供した。焼成は $0.2\text{m}^3\text{L.P.G}$ ガス窯で行った。

5. 試験法

- ① 粒度組成：ふるい分け試験法（湿式法）で行った。
- ② 化学組成：理学ガイガーフレックスを用いて蛍光X線分析法により定量した。水分、I_g.Lossは重量法である。
- ③ X線回折：原料及び焼成体の粉末試料について島津X線回折装置XD-D1により測定した。
- ④ 熱分析：原料の示差熱、熱天秤を真空理工TGD-7000型により測定した。
- ⑤ 焼成性状：焼成体の諸性状についてJIS R 2205に準拠して測定した。
- ⑥ 曲げ強度：スパンを80mmとし島津オートグラフDSS-2000型を用いて3点曲げ法により測定した。
- ⑦ 細孔分布：焼成体の細孔分布を水銀圧入式島津Pore Sizer 9310により測定した。
- ⑧ 比表面積：BET法島津Flow Sorb II 2000型により比表面積を測定した。

6. 結果及び考察

① 石炭灰の粒度組成

石川火力発電所から排出する石炭灰の粒度組成は表-2のとおりである。

石炭灰は45 μm以下の粒子が75%もありかなり細かい粉体である。

表-2 石炭灰の粒度組成

石炭灰 \ 粒度	250 μm <	250 μm ~ 150 μm	150 μm ~ 106 μm	106 μm ~ 75 μm	75 μm ~ 45 μm	45 μm >
粒度組成	0.75%	2.19%	2.79%	4.31%	9.88%	75.0%

② 石炭灰など原料の化学組成

表-3に石炭灰の粒度別化学組成を示す。表-4には製紙スラッジの含水率、強熱減量、pH、表-5には副資材等の化学組成を示す。

石炭灰は粒度別化学組成にかなりの違いがみられる。最も特徴的なのは粒度の大きい方向にIg.Lossが増す傾向にある。このことは未燃炭が石炭灰中に取り込まれ冷却過程において団粒化をおこしたためによるものと考えられる。最も粒分の高い45 μm以下の化学組成は、SiO₂(61.8%)、Al₂O₃(27.5%)、Fe₂O₃(2.8%)、TiO₂(1.83%)を主成分とし、低品位粘土の化学組成と概ね一致し粘土の代替性が可能である。

製紙スラッジの基礎性状は別報¹³⁾に拠るが、Ig.Lossが88.9% (水分79.6%、可燃成分9.3%)と非常に高いゲル状スラッジである。

ガラス粉はソーダ石灰ガラスの一般的化学組成、ベントナイトは市販品の化学組成である。

表-3 石炭灰の粒度別化学組成

成分 \ 粒度	250 μm <	250 μm ~ 150 μm	150 μm ~ 106 μm	106 μm ~ 75 μm	75 μm ~ 45 μm	45 μm >
SiO ₂	16.1%	36.3%	46.0%	53.3%	62.1%	61.8%
Al ₂ O ₃	8.80	12.0	17.6	21.5	22.3	27.5
Fe ₂ O ₃	1.16	2.29	4.29	4.64	3.18	2.77
TiO ₂	0.53	0.56	0.57	0.59	0.69	1.83
CaO	0.26	0.35	0.46	0.53	0.57	0.64
MgO	0.00	0.00	0.20	0.14	0.11	0.42
K ₂ O	0.20	0.28	0.36	0.42	0.44	0.53
Na ₂ O	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Ig.Loss	62.9	48.1	30.6	18.9	10.6	4.50

表-4 製紙スラッジの含水率、強熱減量、pH

項目 試料	風乾含水率	110℃乾燥 含水率	110℃乾燥試料 の強熱減量	pH
製紙スラッジ	78.5%	79.6%	45.7%	7.5

表-5 副資材の化学組成

成分 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 (%)
ゲル状製紙スラッジ	4.92	2.84	0.09	0.13	2.05	1.07	-----	-----	88.9
Ig.Loss残分試料	44.3	25.6	0.81	1.16	18.5	9.61	0.01	-----	
ガラス粉	72.3	1.86	0.60	-----	10.63	0.17	0.54	SO ₄ 0.31	
ベントナイト	66.50	12.72	1.99	0.07	0.81	3.42	0.37	2.01	4.67

* 窯業工学ハンドブック、窯業協会 技報堂 P797 (1974)

** 日本の窯業原料、名古屋工業技術協会、正鶴堂 P715 (1978)

③ 石炭灰及び製紙スラッジのX線回折

石炭灰及び製紙スラッジのX線回折結果を図-1と図-2に示す

石炭灰中にはムライトと石英が確認できるほか、ベースラインのパターンからガラス質の存在を示唆している。

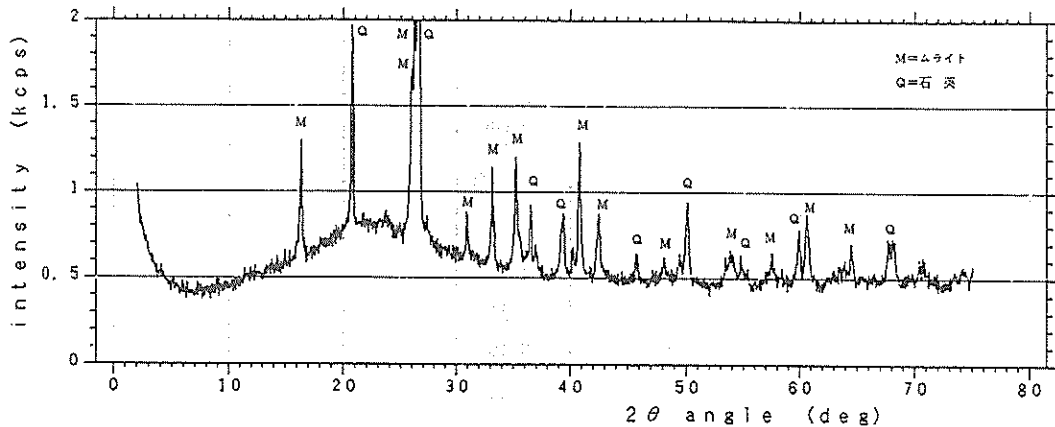


図-1 石炭灰のX線回折図

製紙スラッジ中には原材料に由来するフィラー用カオリン、タルク、炭酸カルシウム等が確認できる。これらの鉱物は、1,000℃の加熱によってアノーサイト、ジオブサイト、ゲーレナイト、スピネル等を合成する。

図-3は石炭灰中のムライトと石英について粒度別にX線強度の変化を示した結果である。

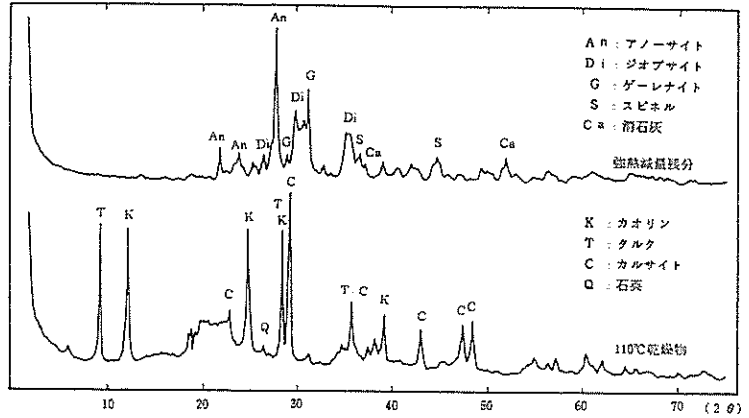


図-2 製紙スラッジのX線回折

ムライトは粒度組成の多い45μm以下と45μm~75μmに多く、粒度が大きくなるに従ってムライトが少なくなる現象が見られる。逆に石英は粒度の大きい方向により増大する傾向を示している。この傾向は石炭灰をムライト質セラミックスとして利用する場合、一つの原料処理方法として捉えることができる。

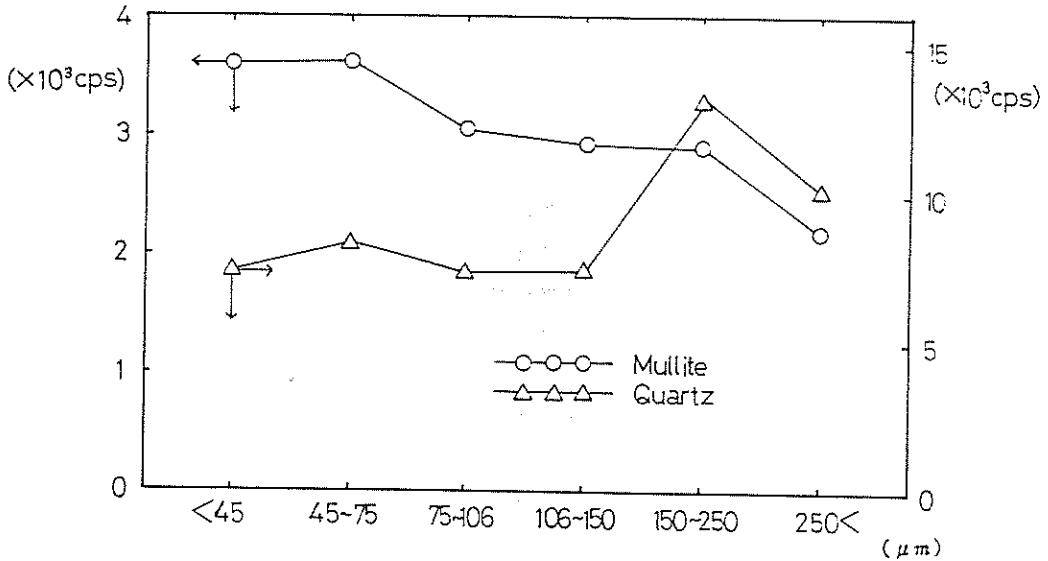


図-3 石炭灰の粒度別組成鉱物の変化

④ 石炭灰の熱分析

石炭灰のDTA-TG曲線を図-4に示す。

石炭灰は未燃炭の燃焼による632℃付近にブロードな発熱ピークが見られ、500℃付近からの重量減少はI_g.Loss値^{1,2)}と一致する。

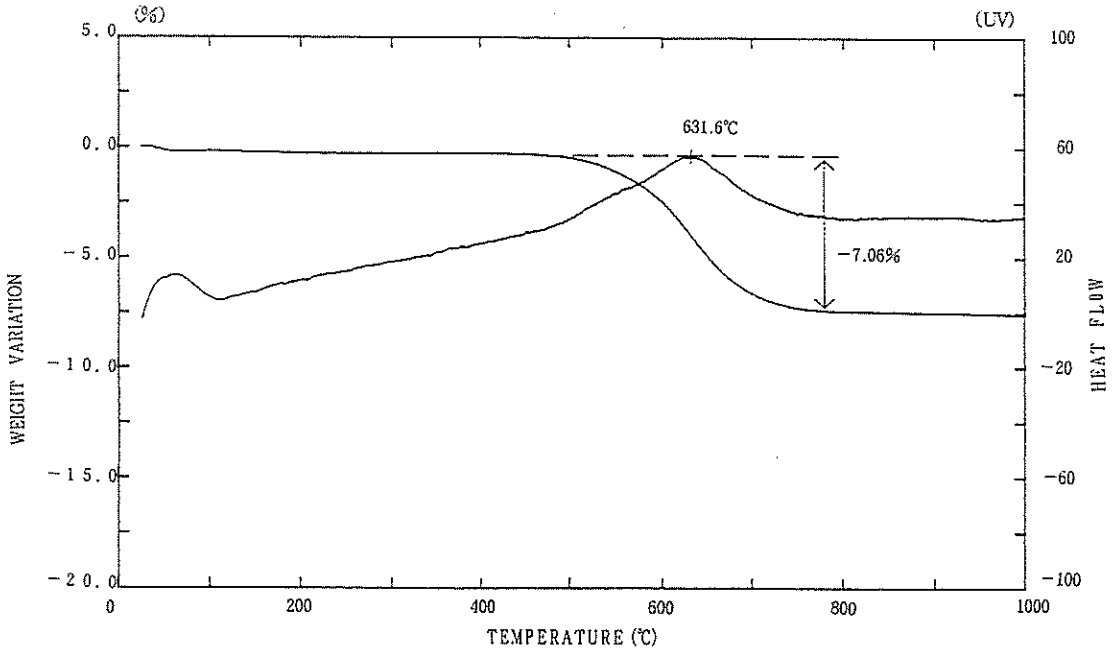


図-4 石炭灰のDTA-TG曲線

⑤ 焼成体の焼成性状と強度

焼成体の見掛比重、嵩比重、収縮率、気孔率、曲げ強度を図-5～図-9に示す。

これらの焼成性状は下記のことを示唆している。

ア. 見掛比重において同一配合では温度依存性はなく石炭灰単味焼成体が製紙スラッジ配合系より見掛比重が小さくなっている。この結果は石炭灰単味焼成体がより閉気孔が多く、製紙スラッジ配合によって焼結しやすいことを示している。

イ. 嵩比重においては、いずれの配合も1,150°Cまで温度依存性が小さく、1,170°C～1,200°Cと焼成温度の上昇によって嵩比重が大きくなる傾向を示している。
この結果は1,150°Cまでは開気孔を多く伴うが1,150°C以上の温度では急激に焼結することを示している。すなわち、嵩比重の傾向は1,170°Cまでは製紙スラッジの多い配合ほど嵩比重が小さくなりポーラスであることを示すが、1,200°Cにおいては焼結化による逆の傾向を示している。

ウ. 収縮率の傾向は嵩比重と同じ傾向を示し、製紙スラッジが多くなると10%程度となる。

エ. 気孔率は収縮率と逆の現象を示し、収縮率の大きいものほど気孔率は小さくなる。

オ. 曲げ強度は収縮率の傾向と一致するが、製紙スラッジの多い配合素地ほど強度も高く、気孔率の傾向とは必ずしも一致しない。

以上の焼成性状の結果から多気質建材として適当と考えられる配合比と焼成温度はFA7-S3またはFA6-S4の1,170°C焼成である。

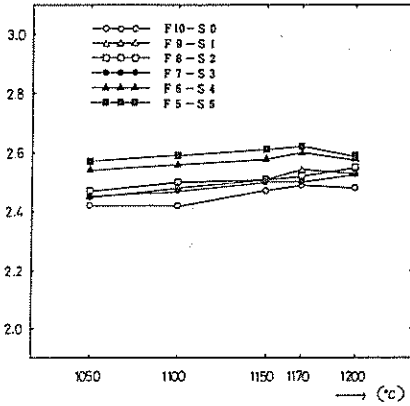


図-5 見掛比重

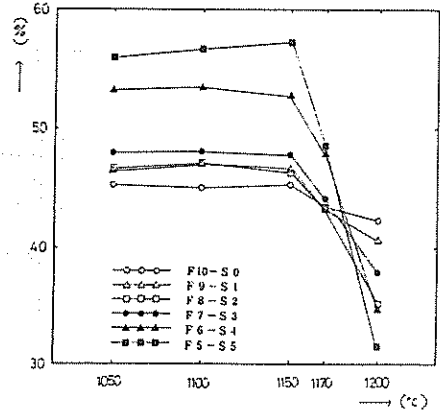


図-8 気孔率

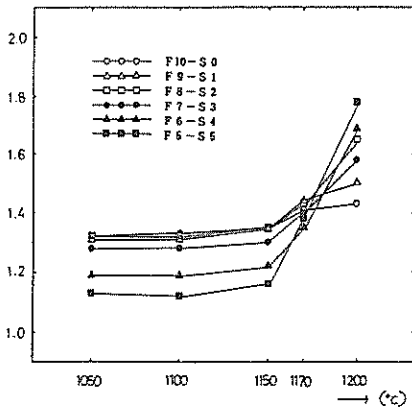


図-6 嵩比重

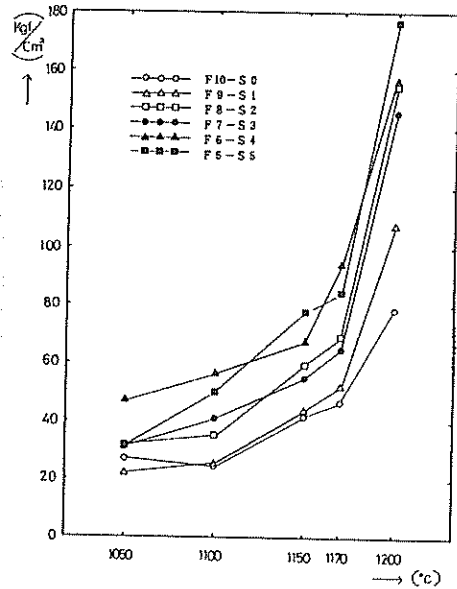


図-9 曲げ強度

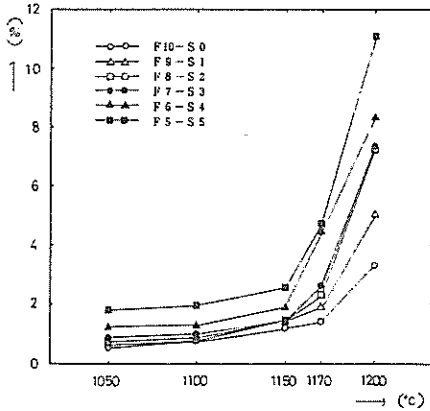
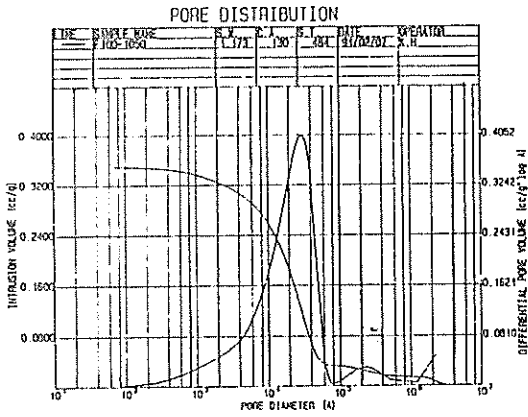


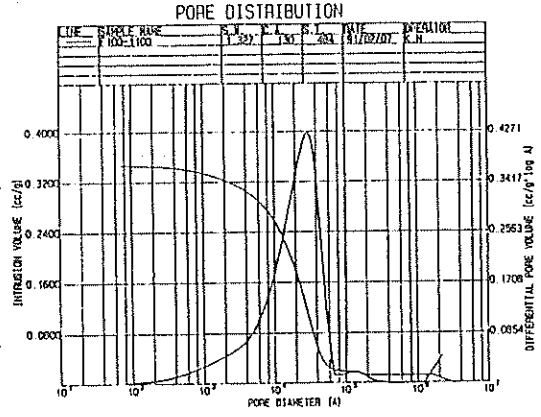
図-7 収縮率

⑥ 焼成温度の違いによる細孔分布の変化

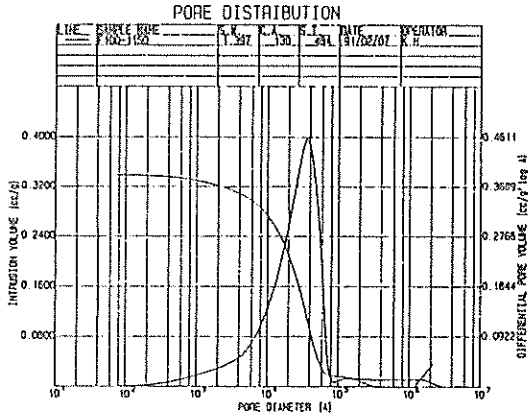
代表的配合のFA10-S0、FA7-S3およびFA5-S5について焼成温度の違いによる細孔分布の変化を調べた。それぞれの結果を図-10から図-12に示す。



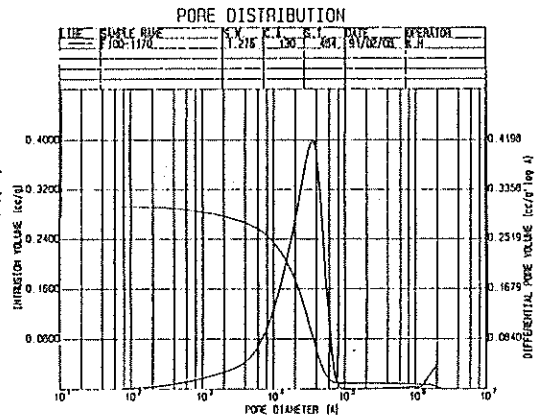
FA10-SO (1. 050°C)



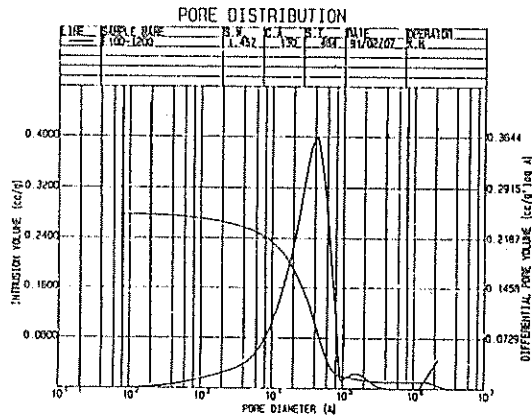
FA10-SO (1. 100°C)



FA10-SO (1. 150°C)

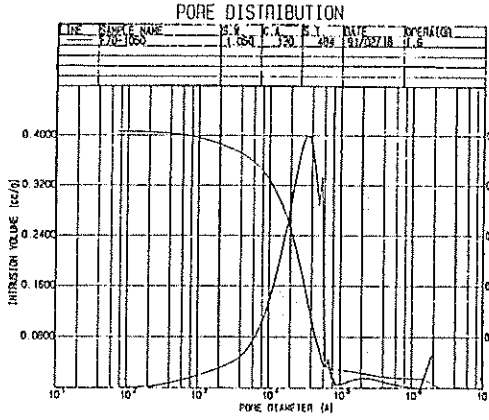


FA10-SO (1. 170°C)

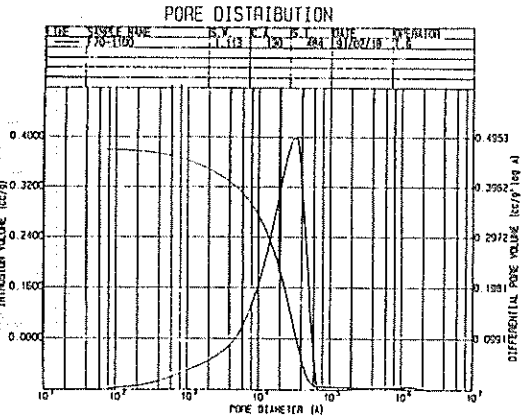


FA10-SO (1. 200°C)

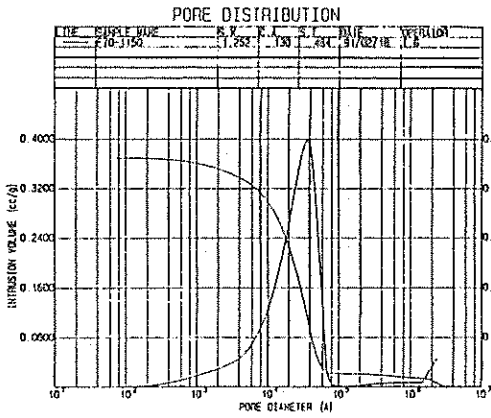
図-10 焼成温度の違いによる細孔分布の変化



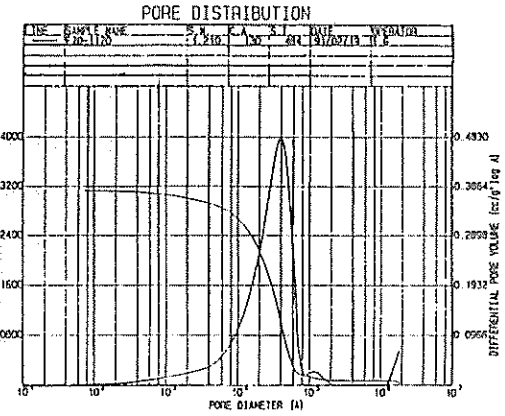
FA7-S3 (1.050°C)



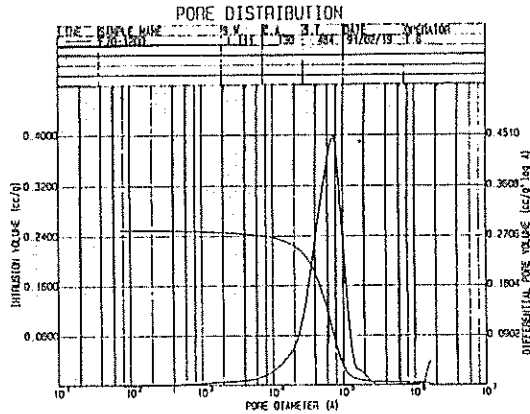
FA7-S3 (1.100°C)



FA7-S3 (1.150°C)

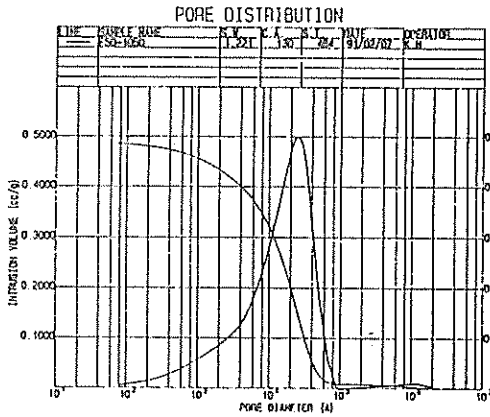


FA7-S3 (1.170°C)

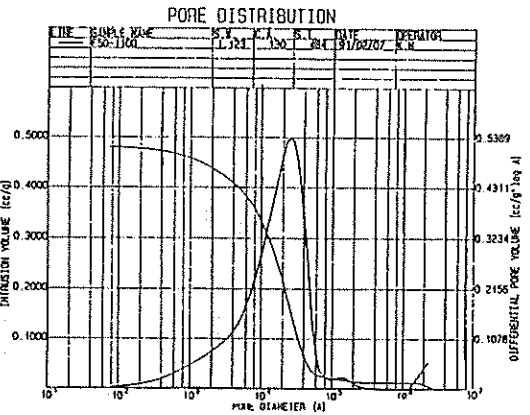


FA7-S3 (1.200°C)

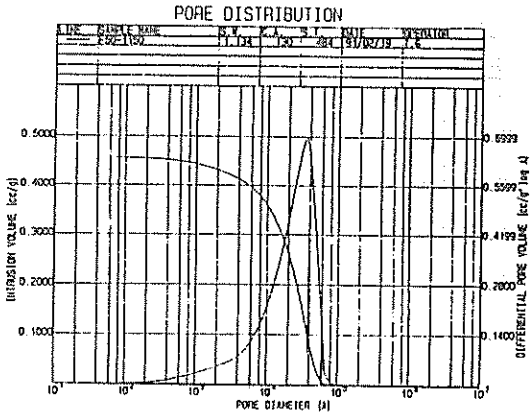
図-11 焼成温度の違いによる細孔分布の変化



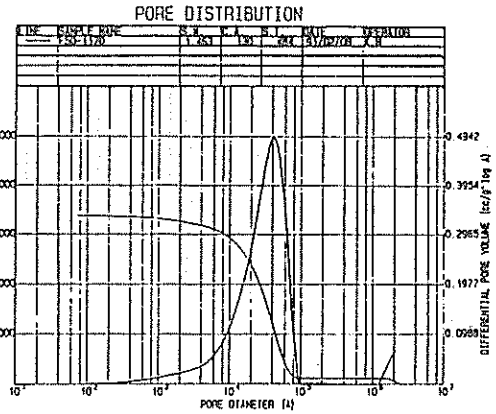
FA5-S5 (1. 050°C)



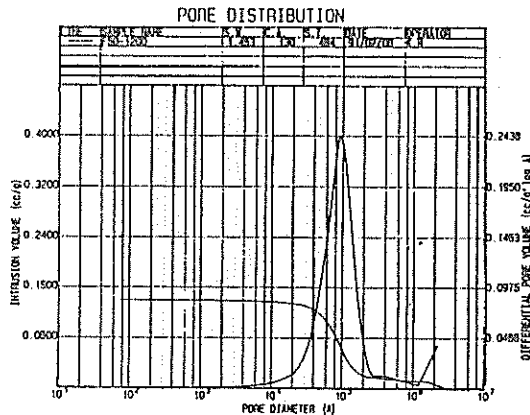
FA5-S5 (1. 100°C)



FA5-S5 (1. 150°C)



FA5-S5 (1. 170°C)



FA5-S5 (1. 200°C)

図-1 2 焼成温度の違いによる細孔分布の変化

FA10-S0 配合では平均細孔径が $2\ \mu\text{m}$ から $3\ \mu\text{m}$ まで分布し焼成温度が高いほど全細孔体積は $0.41\ \text{cc/g}$ から $0.25\ \text{cc/g}$ と小さくなる。

FA7-S3 配合では平均細孔径が $2\ \mu\text{m}$ ~ $6\ \mu\text{m}$ まで分布するが、全細孔体積は焼成温度によって $0.41\ \text{cc/g}$ から $0.25\ \text{cc/g}$ と変化する。

FA5-S5 配合では平均細孔径が $1.6\ \mu\text{m}$ ~ $9\ \mu\text{m}$ まで分布し焼成温度の違いによって小さい孔径から大きな孔径まで存在することを示している。

以上の結果をデータ処理して表-6 にまとめて示した。

表-6 焼成体の平均細孔径と全細孔体積の変化

FA10-S0			FA7-S3			FA5-S5		
焼成温度	全細孔体積	メディアン径	焼成温度	全細孔体積	メディアン径	焼成温度	全細孔体積	メディアン径
1050°C	0.35 cc/g	2.10 μm	1050°C	0.41 cc/g	2.58 μm	1050°C	0.49 cc/g	1.63 μm
1100°C	0.35 "	2.07 "	1100°C	0.38 "	1.95 "	1100°C	0.48 "	1.77 "
1150°C	0.34 "	2.64 "	1150°C	0.37 "	2.55 "	1150°C	0.42 "	2.36 "
1170°C	0.31 "	2.55 "	1170°C	0.31 "	3.00 "	1170°C	0.34 "	3.15 "
1200°C	0.28 "	3.15 "	1200°C	0.25 "	5.82 "	1200°C	0.14 "	9.28 "

⑦ 焼成体の焼成温度の違いによる比表面積の変化

図-13 に代表的配合の焼成温度の違いによる比表面積を示す。

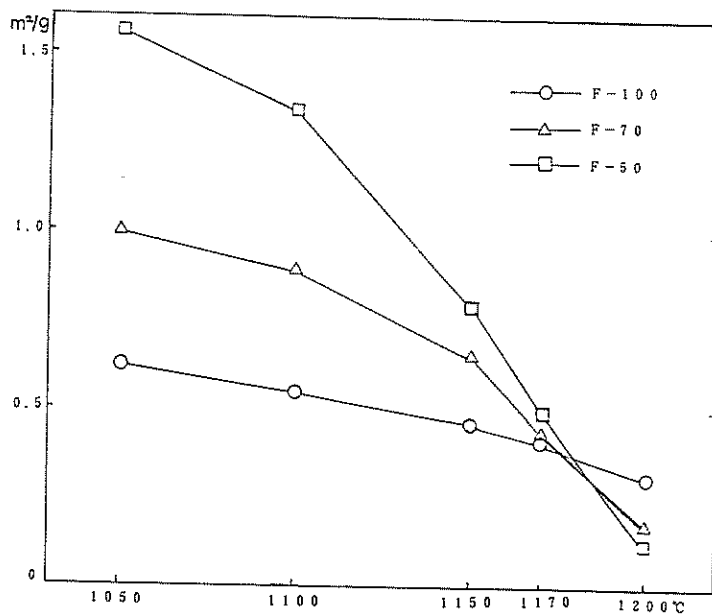


図-13 焼成体の比表面積の変化

図-13の結果は焼成温度が高くなるにしたがって表面積が小さくなり、その傾向は製紙スラッジの多い配合ほど温度依存性が大きくなる。比表面積は気孔率と大きな関係があるが、図-8と比較して焼成温度の違いによる気孔率の変化と比表面積の変化とは必ずしも一致しない。この結果は測定法の違いとポアの形状、形態などの影響によるものと考えられる。

7. ま と め

石炭灰等の産業廃棄物を利用してポーラスセラミックスに関する研究開発を行った結果次の成果が得られた。

- 1) 石炭灰の粒度組成、化学組成、組成鉱物等の基礎性状について明らかにした。
- 2) 製紙スラッジの活用法として石炭灰に対して0～50%配合を試みた結果、配合比によって興味のある特性値が得られた。今後、用途によって配合比を検討する必要がある。
- 3) 石炭灰(FA)と製紙スラッジの配合において、例えば建材などのポーラスセラミックスとして検討に値する配合比はFA7-S3およびFA6-S4である。
焼成は1,170℃の焼成温度が適当である。得られた特性値は下記のとおりである。

試料名	嵩比重	気孔率 (%)	曲げ強度 (kgf/cm ²)	平均細孔径 (μm)	比表面積 (m ² /g)
FA7-S3	1.40	31.5	93.8	3.0	0.33
FA6-S4	1.35	35.5	96.4	—	—

参 考 文 献

- 1) 清水達二郎：公害と対策、V01.16、No.1、75-80 (1980)
- 2) 鈴木隆雄：産業公害、V01.17、No.11、21-27 (1981)
- 3) 竹内正雄：公害、V01.18、No.6、1-16 (1983)
- 4) 大竹武、河村光雄、内田邦夫、神谷国男、伊ヶ崎文和：公害V01.18、No.1、27-35 (1983)
- 5) 大竹武、内田邦夫、神谷国男、伊ヶ崎文和、河内光雄：窯業協会誌、V01.92、[8]40-46 (1984)
- 6) 竹内正雄、北川浩、富島邦男、平沢信三、市川道雄、河村良雄：公害、V01.17、No.1、1-8 (1982)

- 7) 北川浩、竹内正雄、富島邦男、平沢信三、河村良雄：公害、V○1.19、No.5、63-68 (1984)
- 8) 山本博他7人：名古屋工業技術試験所報告、V○1.32、11・12号、266-276 (1983)
- 9) 山本紀一、福永均、伊藤征幸、森川泰年、：愛知県常滑窯業技術センター報告、No.10、7-22 (1983)
- 10) 福永昭夫、阿部久雄、都築宏、井関信：長崎県窯業試験場報告、41-51 (1987)
- 11) 榊原満他4人：愛知県常滑窯業技術センター報告、No.13、1-4 (1986)
- 12) 宜野座俊夫：沖縄県工業試験場技術情報誌、V○1.12、No.2、1-4 (1988)
- 13) 照屋善義、花城可英：沖縄県工業試験場技術情報誌、V○1.14、No.2、1-7 (1989)

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。