

石炭灰の陶器素地への利用に関する研究

窯業室 与座範弘・赤嶺欣哉・宜野座俊夫

1. 緒言

石炭火力発電所から排出される石炭灰はセメント原料や路盤材、肥料などに利用されているが、その大半は廃棄物として海面や陸面の埋め立てに投棄されている状況にある。こうした中、石炭灰の利用技術に関する研究が電力会社や研究機関等で取り組まれており、軽量骨材、ポーラスセラミックス及び粘土瓦、その他に関して報告がなされている^{1)、2)、3)}。

本県においても石炭灰の利用度は低く、また、平成6年度には県内で2番目の石炭火力発電所の稼働が予定されており、石炭灰の廃棄量は約15万t/年になるものと見込まれている。当試験場では、昭和63年度から石炭灰の窯業利用技術に関する研究^{4)、5)}、を行っている。その結果、火力発電所から排出される石炭灰のうち、微粉炭燃焼ボイラにおいて集塵機により捕集されるフライアッシュは、ポーラスセラミックスや赤瓦素地などへの利用が可能であるとの成果を得ている。

今回、県内で使用されている代表的な陶器坏土とフライアッシュを配合した素地の開発や釉薬原料としてのフライアッシュの利用方法について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料の概要を以下に示す。

- (1) フライアッシュ……………石川火力発電所より得られたものを供試料とした。
- (2) 白土坏土……………陶器製品などの鑄込成形用の坏土として用いられている。
- (3) 赤土坏土……………壺屋製土工場で製土され、陶器製品などのロクロ成形用の坏土として用いられている。
- (4) 荒焼坏土……………荒焼と呼ばれる炆器製品の坏土として用いられている。

2.2 素地の調製方法

表1に示すように3種類の配合系について各々の素地を調製した。なお、フライアッシュは1週間水洗を繰り返し乾燥後に供試料とした。

表1 各配合系の配合割合

配合系及び素地の種類	配 合 割 合	
	坏 土	フライアッシュ
白土坏土-フライアッシュ配合系(鑄込み素地)	100	0
赤土坏土-フライアッシュ配合系(ロクロ素地)	90	10
	80	20
荒焼坏土-フライアッシュ配合系(ロクロ素地)	70	30
	60	40

2. 3 釉性状試験

図1に示す三角座標により、具志頭白土20%~70%、石灰石10%~40%、フライアッシュ0%~40%の範囲で基礎釉を調合し、また、各配合に弁柄を5%及び10%を各々添加し、1,230℃において酸化焼成した時の釉性状の変化を求めた。また、釉原料の具志頭白土と石灰石の化学組成を表2に示す。

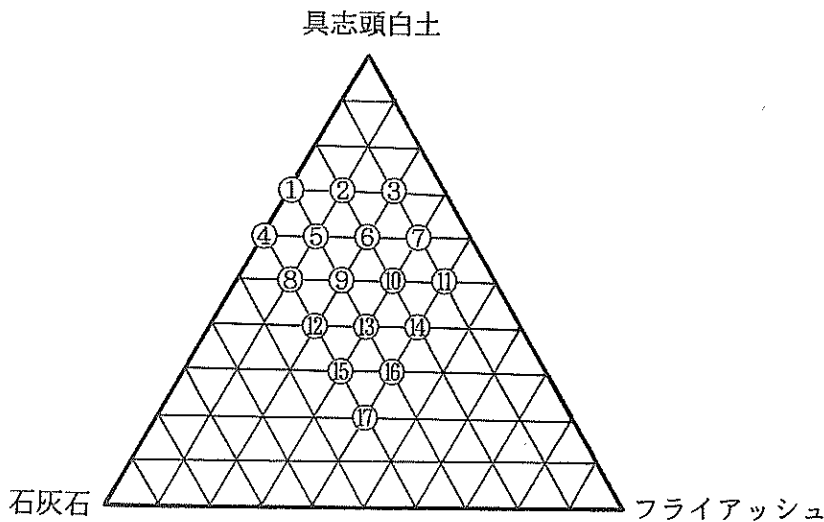


図1 三角座標による釉薬の配合

表2 釉原料の化学組成

	具志頭白土	石灰石
SiO ₂	74.2	0.61
Al ₂ O ₃	12.3	0.42
Fe ₂ O ₃	0.91	0.10
TiO ₂	0.15	—
CaO	0.74	54.5
MgO	0.19	0.38
K ₂ O	3.52	0.04
Na ₂ O	3.13	0.01
Ig・Loss	4.91	42.5

2. 4 測定方法

- (1) 化学組成・・・高周波プラズマ発光分析装置 (ICPS-1000Ⅲ) を用いて検量線法により測定した。
- (2) 鉱物組成・・・X線回折装置 (XD-D1) を用いてCu管球、20mA-30kVの条件で測定した。
- (3) 粒度分布・・・粒度分布測定装置 (SA-CP3L) で光透過法により測定した。
- (4) 流動性・・・鑄込泥漿50mlの流出時間 (秒) を求めて流動性とした。
- (5) 収縮率・・・テストピースの乾燥後及び焼成後の長さの変化を測定して収縮率を求めた。
- (6) 吸水率・・・テストピースを焼成後に3時間以上煮沸し、JIS R 2205に準じて測定した。
- (7) 曲げ強度・・・収縮率測定用のテストピースについてオートグラフ (DSS-2000) を用いてスパン60mm、3点曲げ法により測定した。

2. 5 焼成方法

焼成は小型電気炉を用い、白土坯土-フライアッシュ配合系と赤土坯土-フライアッシュ配合系については1,200℃、1,230℃及び1,250℃の各温度 (保持時間、30分) で、また、荒焼坯土-フライアッシュ配合系は1,080℃、1,100℃及び1,130℃の各温度 (保持時間、30分) で酸化焼成した。

3. 結果及び考察

3. 1 試料の基礎性状

各試料の化学組成を表3、X線回折図と粒度分布を図2と図3にそれぞれ示す。

フライアッシュは、他の粘土と比較してアルミナ分が29.1%と高い値を示している。組成鉱物はムライト、石英から成り、粒度分布において2 μ m以下の粒子が4.5%と低く、粗な原料である。

白土坏土は雲母粘土鉱物やカオリン鉱物、石英からなり、2 μ m以下の粒子が31.0%と比較的細かい原料である。赤土坏土は鉄分が多く、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物の他、緑泥石や石英などからなっている。荒焼坏土は鉄分が8.79%と試料中最も多く、緑泥石、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物、石英などからなっている。また、粒度分布は2 μ m以下の粒子が36.8%と最も細かい原料である。

表3 試料の化学組成

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
フライアッシュ	57.3	29.1	3.18	1.03	0.69	0.37	0.14	0.34	7.14
白土坏土	65.0	18.7	3.27	0.61	0.10	0.53	2.53	0.33	8.79
赤土坏土	62.9	22.2	6.39	0.77	0.30	0.69	2.01	0.29	4.97
荒焼坏土	56.4	20.9	8.79	0.92	1.16	1.71	2.70	0.76	6.21

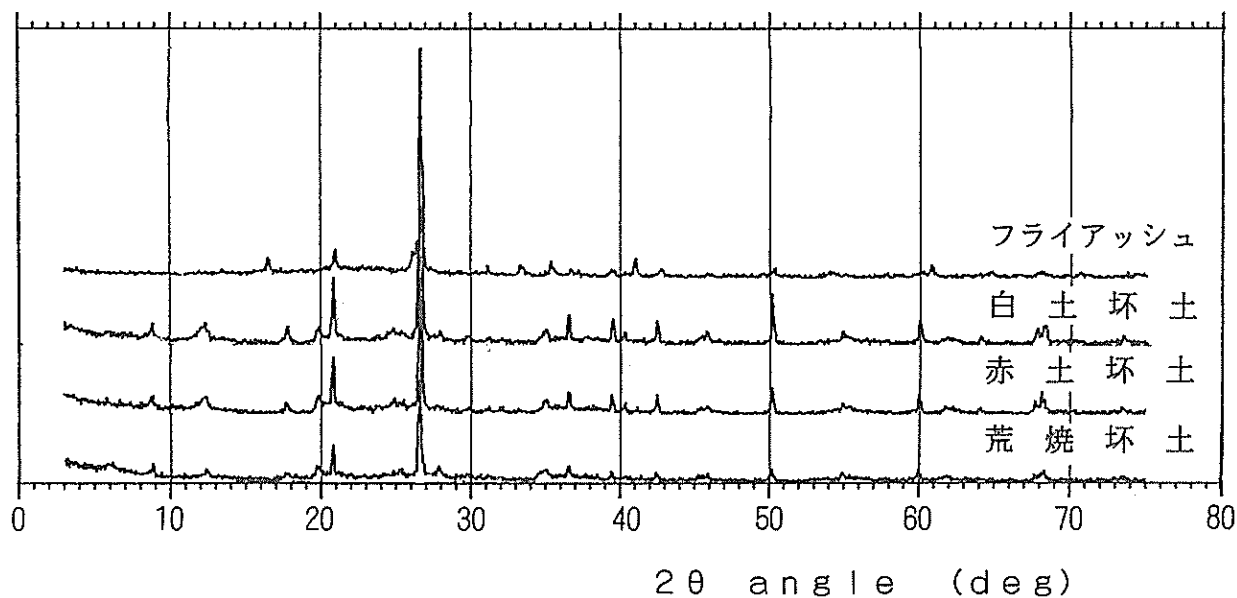


図2 試料のX線回折図

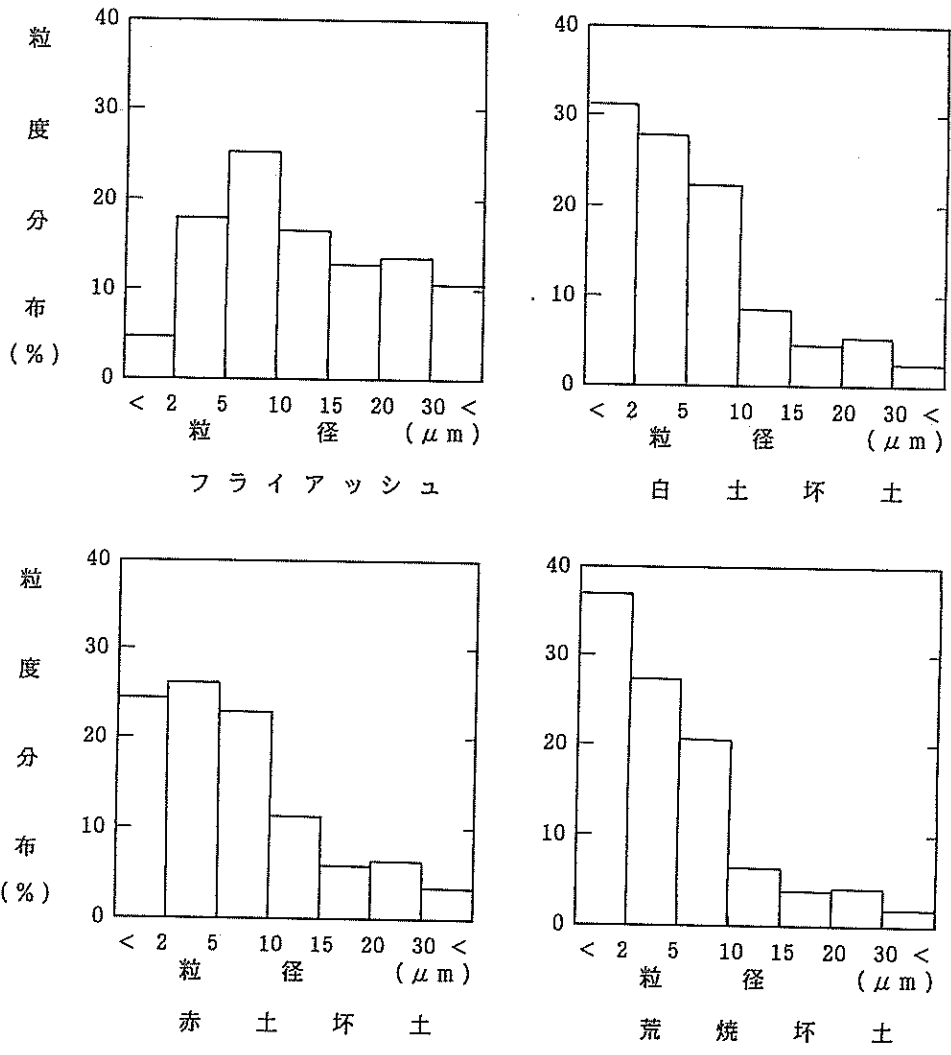


図3 試料の粒度分布

3. 2 白土坏土-フライアッシュ配合系の鑄込性状

図4に白土坏土単味の水ガラス添加量の違いによる流動性の変化を示す。流動性は鑄込泥漿50mlの流出時間で示した。

白土坏土単味が、良好な流動性を得るには水分添加量が42%以上、水ガラス添加量が1.0%と、比較的多くの添加量を必要とする。

そこで、水分添加量及び水ガラス添加量を減らすために他の解膠剤との併用について検討した。その予備試験の結果、水ガラスとトリポリリン酸ソーダの1:1混合物が良好であったので白土坏土-フライアッシュ配合系の鑄込性状試験の解膠剤として用いた。

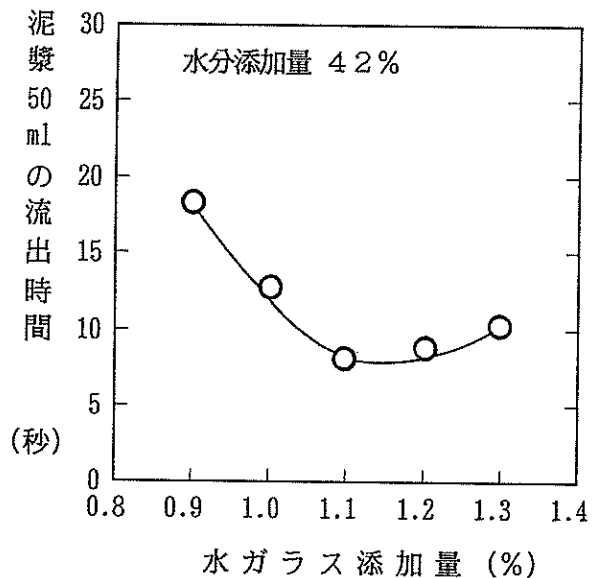


図4 白土坏土の水ガラス添加量の違いによる流出時間の変化

図5に白土坏土-フライアッシュ配合系の解膠剤（水ガラス：トリポリリン酸ソーダ=1：1）添加量の違いによる流動性の変化を示す。

白土坏土単味は、水分添加量が37%、解膠剤添加量は1.1%付近で最も良好な流動性が得られ、水ガラスの場合よりも水分添加量を減少させることができた。フライアッシュの配合割合が増えると、良好な流動性を得るのに必要な解膠剤の添加量は減る傾向にある。しかし、フライアッシュの配合割合が30%以上では脱型性が悪くなり、テストピースや試作品の成形が困難であった。

3.3 素地の乾燥性状

図6に各配合素地の乾燥収縮率及び乾燥強度の変化を示す。

いずれの配合素地もフライアッシュの配合割合が増えると、乾燥収縮率、乾燥強度ともに小さくなる傾向がある。これは、粒度組成が示すようにフライアッシュが粗な原料であるためと言える。

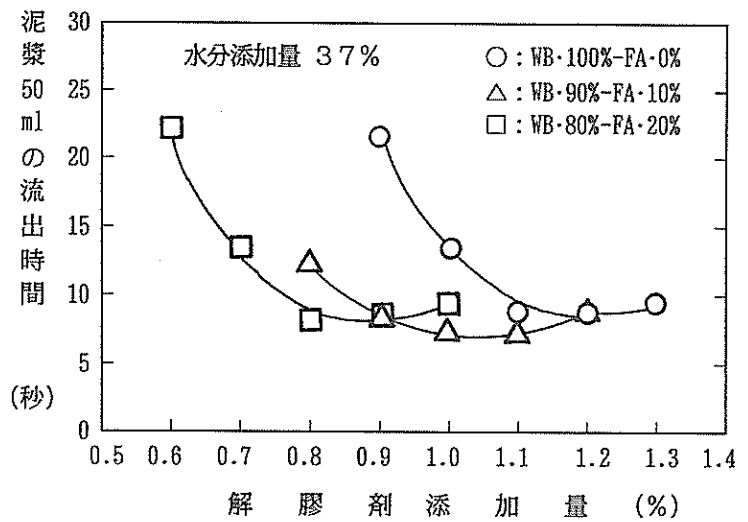
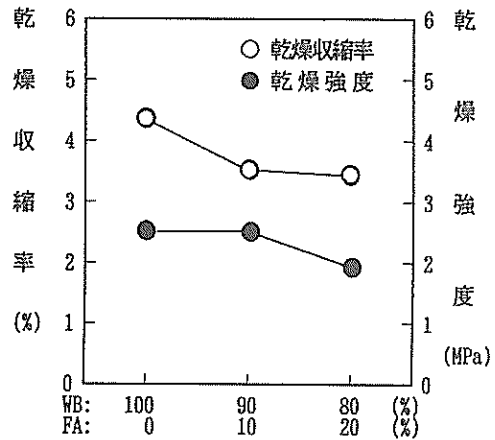
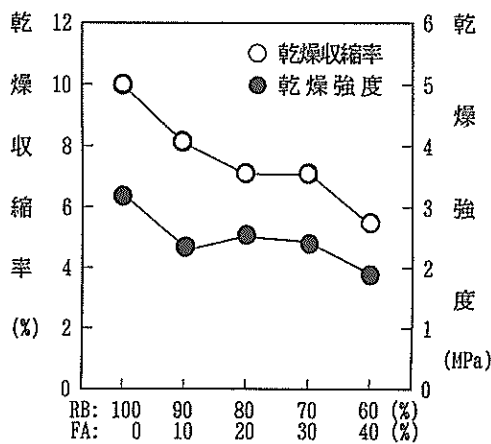


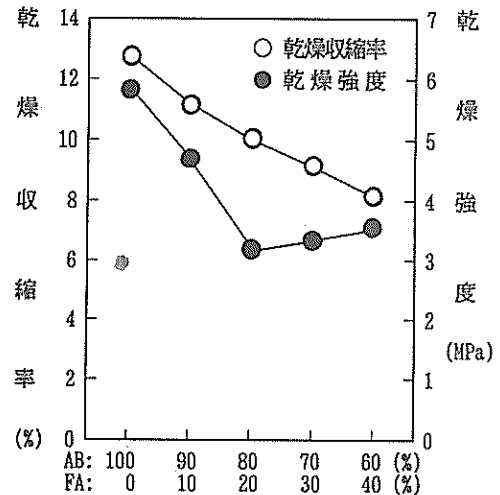
図5 白土坏土(WB)-フライアッシュ(FA)配合系における解膠剤添加量の違いによる流出時間の変化



白土坏土(WB)-フライアッシュ(FA)配合系



赤土坏土(RB)-フライアッシュ(FA)配合系



荒焼坏土(AB)-フライアッシュ(FA)配合系

図6 配合素地の乾燥収縮率と乾燥強度

3. 4 素地の焼成性状

図7に白土坏土-フライアッシュ配合系の焼成性状の変化を示す。

白土坏土単味の吸水率は、1, 230℃以下の焼成よりも1, 250℃焼成における値が大きく、膨化現象の可能性を示唆している。フライアッシュを配合した素地は、焼成温度や配合割合の違いによる焼成収縮率の変化が小さく、曲げ強度も配合割合の違いによる変化が小さい。吸水率は、フライアッシュの配合割合が増えるほど大きくなり、焼成温度が高くなるほど小さくなる傾向がある。

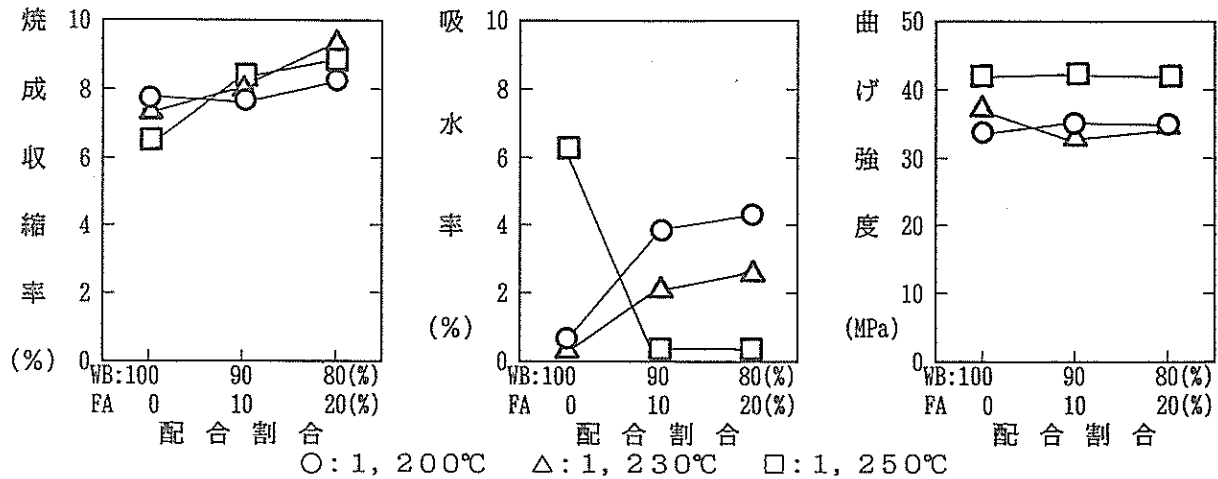


図7 白土坏土 (WB) -フライアッシュ (FA) 配合系の焼成性状の変化

図8に赤土坏土-フライアッシュ配合系の焼成性状の変化を示す。

この配合系では焼成温度が低くなるほど、また、フライアッシュの配合割合が増えるほど、焼成収縮率と曲げ強度は小さくなり、吸水率は高くなる傾向にある。フライアッシュの配合割合が30%以上の素地は、焼成温度が1, 230℃以下において吸水率が10%以上と高く、強度も著しく低下している。このことは、フライアッシュの配合割合が多い素地を焼結させるには焼成温度を高くする必要があることを示している。また、フライアッシュの配合割合が増えると、配合素地中の鉄分が相対的に減少するため、焼成呈色が茶褐色から黄褐色へ変化している。

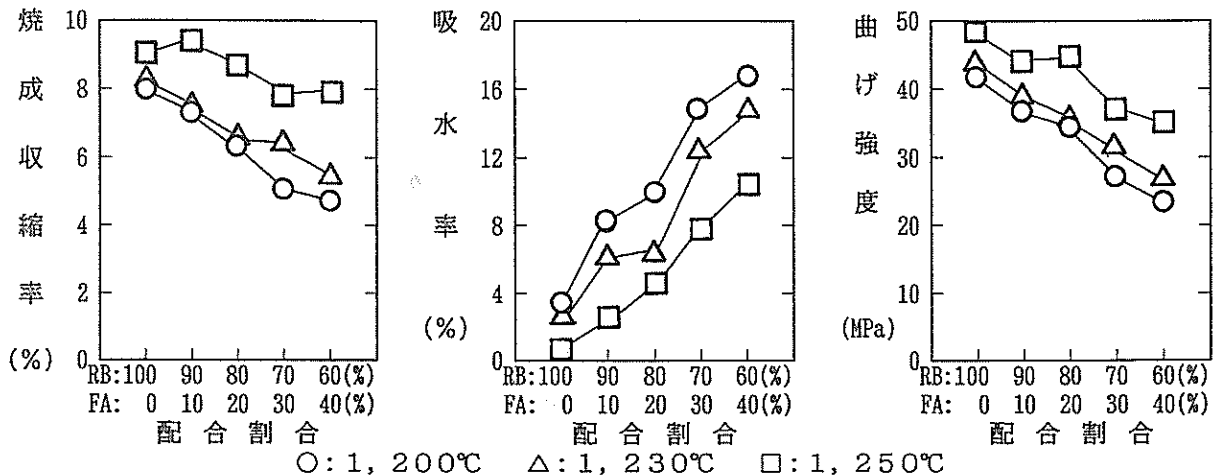


図8 赤土坏土 (RB) -フライアッシュ (FA) 配合系の焼成性状の変化

荒焼坏土-フライアッシュ配合系の焼成性状の変化を図9に示す。
 荒焼坏土単味とフライアッシュ10%配合素地の焼成収縮率と曲げ強度は、1,100°C以上の焼成よりも1,080°C焼成素地の方がより大きな値を示し、膨化現象が起きていることを示唆している。フライアッシュの配合割合が20%以上になると、焼成温度が高くなるほど、また、フライアッシュの配合割合が増えるほど焼成収縮率と曲げ強度が小さくなり、吸水率が高くなる傾向にあり、フライアッシュの配合割合が多い素地を焼結させるには焼成温度を高くする必要がある。また、フライアッシュの配合割合が増えると、焼成呈色が黒褐色から赤褐色へ変化している。

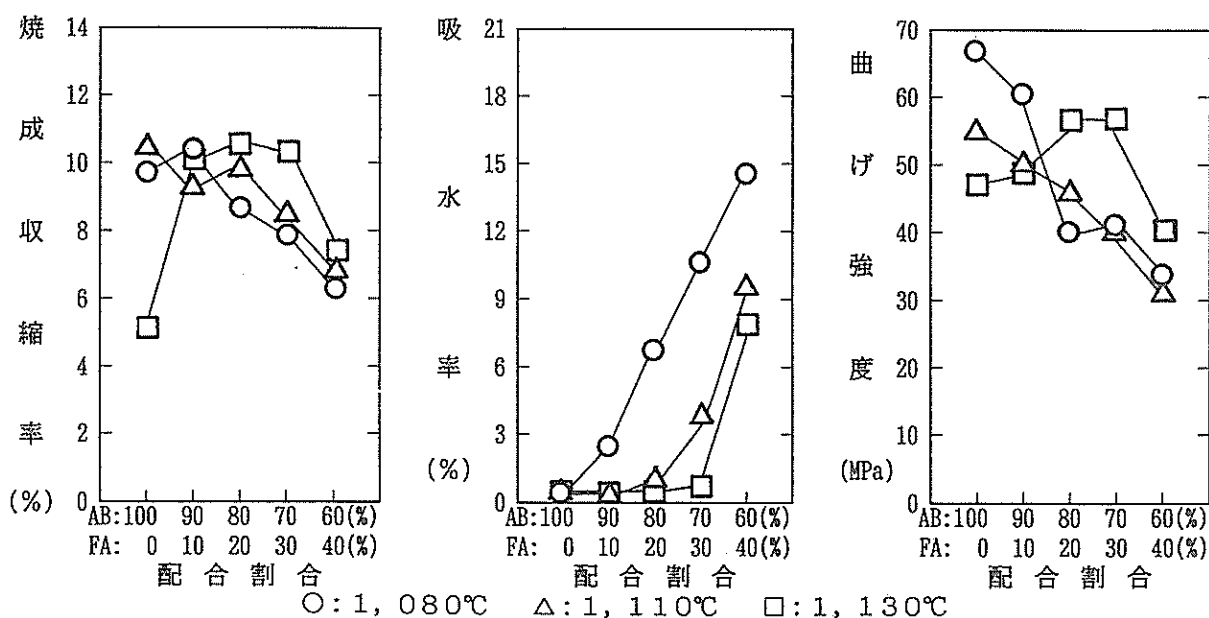


図9 荒焼坏土 (AB) -フライアッシュ (FA) 配合系の焼成性状の変化

3. 5 釉性状試験

図10に具志頭白土-石灰石-フライアッシュ配合系の1,230°C、酸化焼成における釉性状の変化を示す。

この配合系では、透明釉-半透明-ややマット-マット-半溶-不溶と釉調が変化している。透明釉は具志頭白土50%~70%、石灰石20%~30%、フライアッシュ0%~20%で示される範囲で得られ、良好な透明釉は2#及び9#の配合である。また、フライアッシュの配合割合が増えると溶けにくくなる傾向がある。

また、弁柄5%添加では鉛釉-ややマット-マット-半溶-不溶と釉調が変化し、鉛釉としては6#の配合が良好である。また、弁柄10%添加では鉛釉-黒鉛釉-ややマット-マット-半溶-不溶と釉調が変化し、2#の配合が黒鉛釉として良好である。

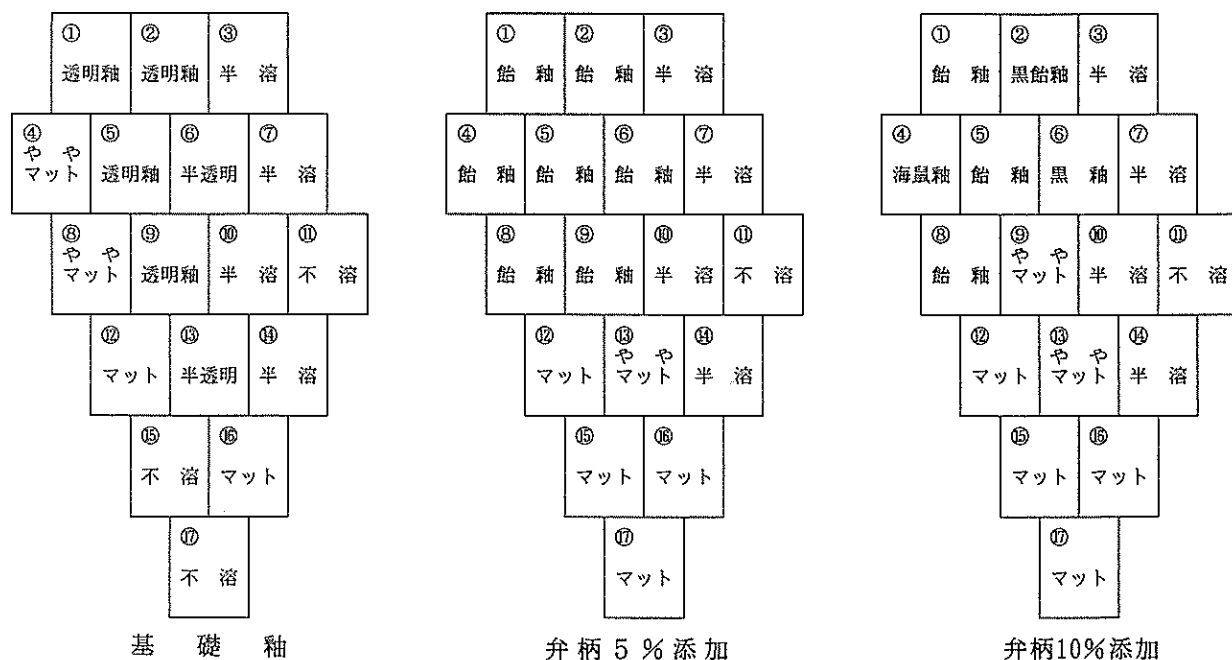


図10 具志頭白土-石灰石-フライアッシュ配合系の釉性状の変化

4. 試作試験

試作試験の結果を写真1に示す。

白土坏土-フライアッシュ配合系については鑄込性状の結果をもとに、フライアッシュの配合割合が20%以下の素地について鑄込成形を行った。

赤土坏土-フライアッシュ配合系及び荒焼坏土-フライアッシュ配合系の各素地についてロクロ成形を行ったところ、フライアッシュの配合割合が20%以下の素地では各坏土単味とはほぼ同様にロクロ成形を行うことができた。しかし、フライアッシュの配合割合が30%以上の素地では腰が弱く、伸びが悪い、などの欠点が現われるため、ロクロ成形には熟練度を要した。また、フライアッシュを粘土素地に配合すると乾燥速度が早くなることがいわれており⁴⁾、けずりのタイミングなど、成形後の工程に注意を要した。



白土坏土-フライアッシュ配合系



赤土坏土-フライアッシュ配合系



荒焼坏土-フライアッシュ配合系

写真1 試 作 品

5. ま と め

フライアッシュの窯業的利用技術について検討したところ、フライアッシュは陶器素地や釉薬原料として利用可能であることがわかった。

- (1) フライアッシュはアルミナ分が多く、陶器原料としては粗な原料である。
- (2) 各配合系ともフライアッシュの配合割合が増えると乾燥収縮率及び乾燥強度が小さくなる。
- (3) 白土坏土—フライアッシュ配合系では、フライアッシュの配合割合が20%まで鑄込成形が可能である。最適水分量と解膠剤（水ガラス：トリポリリン酸ソーダ=1：1）の添加量を以下に示す。

素地の種類	水分添加量	解膠剤添加量
白土坏土 90% フライアッシュ 10%	37%	1.0%
白土坏土 80% フライアッシュ 20%	37%	0.8%

- (4) 各配合系ともフライアッシュの配合割合が増えると焼成収縮率や曲げ強度が小さくなり、吸水率が大きくなる傾向がある。したがって、フライアッシュを配合した素地の焼成ではその配合割合に応じた焼成温度を検討する必要がある。
- (5) フライアッシュは釉薬原料としても利用可能である。良好な釉薬の配合を以下に示す。

釉の名称	配合番号	具志頭白土	石灰石	フライアッシュ	弁柄添加量
透明釉	2	70	20	10	0
	9	50	30	20	0
鉛釉	5	60	30	10	5
黒鉛釉	2	70	20	10	10

- (6) 赤土坏土—フライアッシュ配合系および荒焼坏土—フライアッシュ配合系では、フライアッシュの配合割合が20%まではロクロ成形が充分可能である。フライアッシュの配合割合が30%以上になると腰が弱い、伸びが悪い等の欠点が認められる。

参考文献

- 1) 九州電力株式会社、石炭灰利用による人工軽量骨材製造について、環境技術、Vol. 19、No. 2、p. 390、1990
- 2) 阿部久夫、福永昭夫、本田寿夫、フライアッシュを原料とする多孔質セラミックス製品の開発、長崎県窯業試験場報告、p. 33、1989
- 3) 山本紀一、福永均、伊藤征幸、森川泰年、粘土瓦へのフライアッシュの活用、愛知県常滑窯業技術センター報告、Vol. 10、p. 7、1984
- 4) 宜野座俊夫、フライアッシュ（石炭灰）の赤瓦素地への活用、沖縄県工業試験場技術情報、Vol. 12、No. 2、1988
- 5) 宜野座俊夫、与座範弘、花城可英、照屋善義、石炭灰によるポーラスセラミックスの研究開発、沖縄県工業試験場業務報告、vol. 18、p. 117、1990

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。