

# 石炭灰の利用技術に関する開発研究 — 石炭灰のプレス成形品への利用に関する研究 —

開発研究部 中村英二郎、与座 範弘  
宮城 雄二、比嘉 眞嗣  
技術支援部 花城 可英

## 1. 緒言

石炭灰は沖縄電力具志川火力発電所において年間約7万トン発生しており、産業廃棄物としてではなく新素材としての利用が期待されている。現在、土壌改良材や路盤材等<sup>1)</sup>に有効利用が拡大されつつあるが、更なる有効利用の増大のためには、その利用技術を多岐にわたり確立する必要がある。そこで、当センター（旧：沖縄県工業試験場）では、平成8年度より平成10年度までの3年計画で沖縄電力の受託研究「石炭灰の有効利用に関する開発研究」を行っており<sup>2) 3)</sup>、今年度はこの最終年度に当たり、石炭灰のプレス成形品への応用の研究を行った。

一般的にプレス成形品は押し出し成形品と比較をすると、寸法精度が優れており、さらに水分量を少なくした半乾式プレス法は、製造時乾燥収縮が小さく乾燥時間が短い等の利点を持つ<sup>3)</sup>。県内で生産されている窯業建材（タイル、レンガ等）は押し出し成形による陶器質のものが大方を占めており、半乾式によるプレス成形品の生産は行われていない。

そこで、今回の研究では、既存の陶器質建材より優れた寸法精度、吸水率、耐摩耗性などの特性を持った、磁器風タイル製品の製造を目的として、石炭灰と廃ガラス粉<sup>5)</sup>のプレス成形技術の開発について検討した結果、いくつかの知見を得たので報告する。

## 2. 原料および実験方法

### 2-1 原料の種類

- (1) 石炭灰……………1998年5月8日に沖縄電力具志川火力発電所で採取した、ブレアゾール炭のフライアッシュをそのまま使用した。
- (2) 廃ガラス粉……透明ガラスのみを粉砕したカレットを県内業者より購入後、589 $\mu$ mの篩い分けを行い、篩い下の粒子を使用した。
- (3) 添加材……………市販の $\alpha$ 化デンブンを使用した。

### 2-2 原料の性状の測定方法

#### (1) 化学組成

石炭灰を105℃にて恒量まで乾燥後、白金るつばに量りとり1,050℃で強熱減量を測定した。強熱減量測定後の試料、溶剤として四ホウ酸リチウム（無水）、剝離剤としてヨウ化リチウムをそれぞれ適量ばかりとりビードサンプラーでガラス化した後、蛍光X線装置（株）リガク・RIX-3000）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（株）島津製作所 XD-D1）を用いて、Cu管球、20mA-30kV、アルミ板粉末試料法にて測定を行った。

#### (3) 真比重

105℃で乾燥した試料（石炭灰、廃ガラス粉）について真比重測定装置（株）セイシン企業 MAT-7000）を用い、n-ブチルアルコールを溶媒として測定した。

(4) 粒度分布

ヘキサメタリン酸ナトリウム0.2%溶液を分散剤として、レーザー回折式粒度分布測定装置(株島津製作所 SALD-3000)を用い、試料(石炭灰、廃ガラス粉)の粒度分布を測定した。

2-3 大型テストピースでの実験方法および条件

石炭灰は、高温で処理されて排出される灰であるために、成形性および保形性を改善するため、粘結材として $\alpha$ 化デンプンを用い、図1に示す工程で大型テストピースの作製を行った。

この工程の適当な条件を求めるために、実験計画法(L16)を用いた大型テストピースの諸特性値の分散分析を行い、主要な因子の割り出しを行った。その後に、それぞれの工程における適当な条件の設定を行い、石炭灰を含んだプレス成形タイル製品の生産条件とした。

そのために、まず図1の工程より、配合比、 $\alpha$ 化デンプン添加量、水配合量、成形圧、昇温速度、焼成温度、ねらし時間の合計7因子を抽出し、5交互作用とともに図2の線点図に対応させ、L16への割り付けを行った。また、因子の水準は表1の様に設定を行ったが、予備試験で焼成温度には交互作用が認められたので、それぞれの配合で適切な焼成温度の設定を行った。

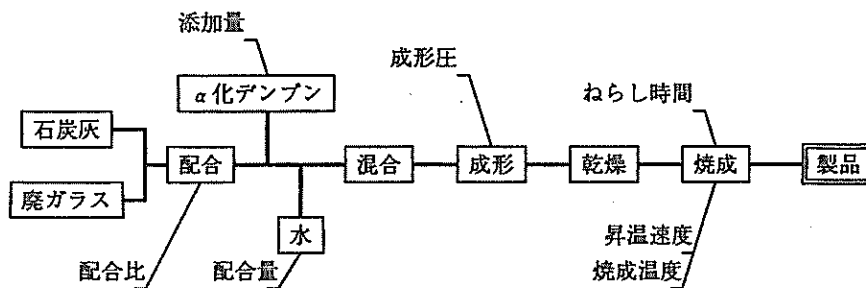


図1 大型テストピースでの工程と因子

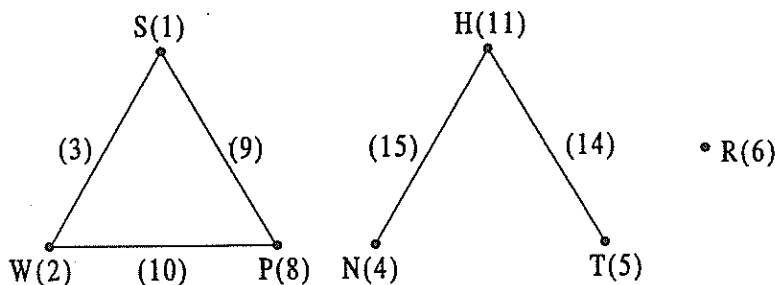


図2 L16の線点図

表1 因子と水準

記号	因子	水準1	水準2
S	デンプン添加量(外割%)	3	5
W	水配合量(外割%)	1 2	1 4
P	プレス成形圧(MPa)	19.6	24.5
H	石炭灰:廃ガラス粉	50:50	40:60
T	焼成温度(℃)	50:50	1,110
		40:60	1,060
R	昇温速度(℃/hr)	100	150
N	ねらし時間(min)	30	60

大型テストピースは図 3 に示すように、実際の製品に近い大きさであり、大型プレス機（株式会社 藤鉄工所 GHT-250）を使用して、1 条件につき 6 個の大型テストピースを作製した。試験体の吸水率、幅 1cm 当たりの曲げ強さ、寸法（長さ）、寸法（厚さ）、反り、ねじれ、耐摩耗性を JIS A 5209「陶磁器質タイル」<sup>7)</sup> に準じて測定を行い、評価した。また、実際の生産においては、特性値の大きさとともに、製品のばらつきが問題になることから、それぞれの特性値を S/N 比に変換した後に、分散分析を行った。

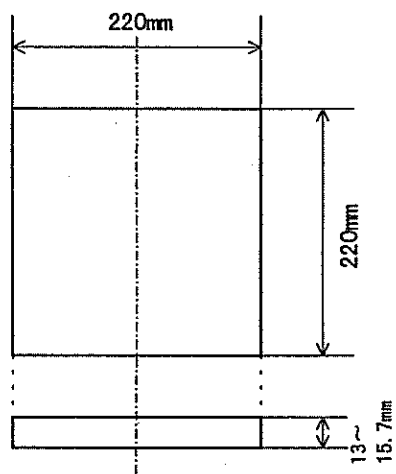


図 3 大型テストピースの形状

#### 2-4 焼成温度決定の実験方法

大型テストピースを用いた分散分析の結果を受けて、石炭灰：廃ガラス粉の配合比 4 : 6 の試験体について焼成温度の検討を行った。

焼成温度を求めるために、焼成温度を 1,060~1,090℃まで 10℃刻みで設定し、各特性値（長さ、厚さ、反り、ねじれ、吸水率、かさ比重、幅 1cm 当たりの曲げ破壊荷重、摩耗減量）が、どの様に変化するかをみた。焼成温度以外の条件については、大型テストピースでの実験で求めた表 2 に示す条件を用いて、1 条件につき 6 個の試験体を作製した。

表 2 焼成温度以外の実験条件

デンプン添加量	外割 3%
水配合量	外割 12%
プレス成形圧	24.5MPa
ガラス粉の粒子径	589 μm 以下
昇温速度	100°C/hour
ねらし時間	60min

### 3. 実験結果及び考察

#### 3-1 原料の性状

##### (1) 化学組成

石炭灰の化学組成と板ガラスの文献値を表 3 に示す。石炭灰は、原炭の種類によって化学成分が異なり、今回使用したブレアゾール炭（オーストラリア産）の灰は、アルカリ成分が少ない灰であることが認められた。これに対し板ガラスは一般的に、Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO 等のアルカ

り及びアルカリ土類金属を比較的多く含み、 $Al_2O_3$ は少ない。

表3 原料の主要化学成分

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	lg. Loss
石炭灰(98ブレアゾール炭)	62.4	23.5	3.30	1.43	0.75	0.51	0.35	0.61	0.020	5.23
板ガラス(文献値)	72.0	1.5	0.1		8.0	4.0	14.0			

※石炭灰の括弧書きの中は、採取年と炭種を示している。

(2) 鉱物組成

石炭灰のX線回折結果を図4に、廃ガラス粉のX線回折結果を図5に示す。石炭灰には、ムライトと石英のピーク及びガラス質のハローが認められたが、廃ガラス粉にはガラス質のハローのみで、結晶は認められなかった。

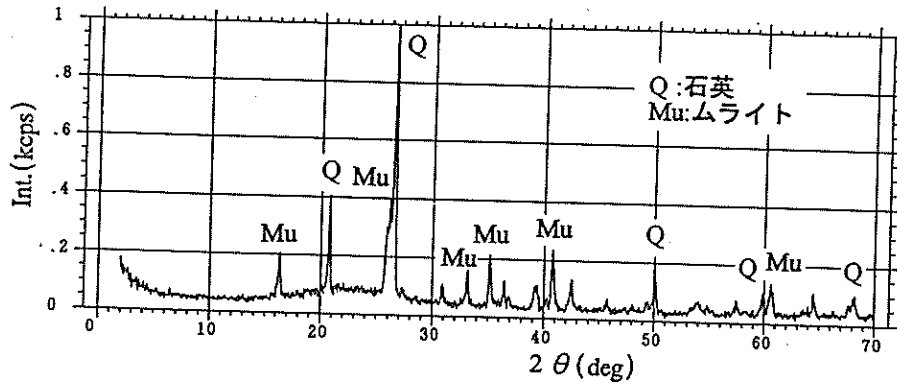


図4 石炭灰(98ブレアゾール炭)のX線回折

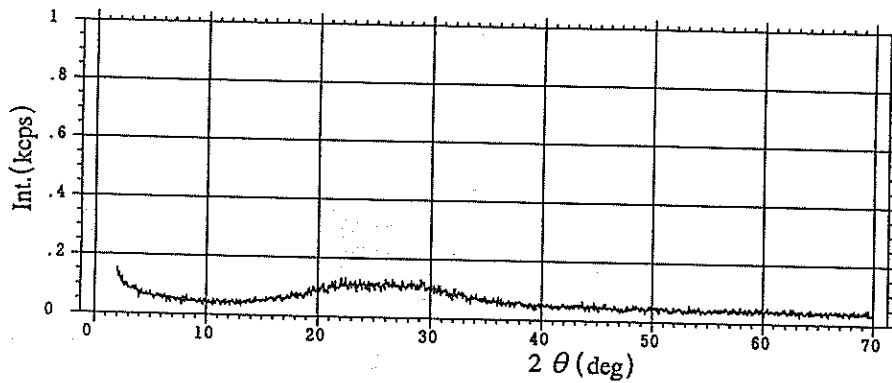


図5 廃ガラス粉のX線回折

(3) 真比重

原料真比重を表4に示す。石炭灰は2.39で廃ガラス粉と比べると真比重は小さいが、概ね近い真比重値をとっているため、混合攪拌には問題はないと推察される。

表4 原料の真比重

	真比重 (g/cm <sup>3</sup> )
石炭灰(98ブレアゾール炭)	2.39
廃ガラス粉	2.58

(4) 粒度分布

原料の粒度分布を図6に示す。石炭灰と廃ガラス粉のメディアン径は、石炭灰 $16.6\mu\text{m}$ 、廃ガラス粉 $302\mu\text{m}$ となっており、廃ガラス粉は石炭灰と比較をしてかなり粗な原料である。

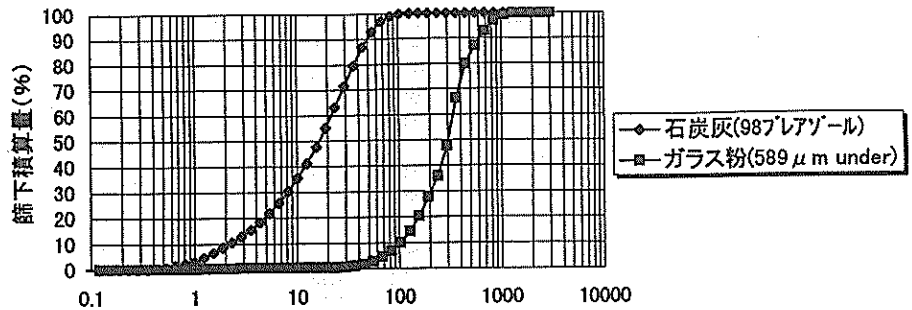


図6 原料の粒度分布

3-2 大型テストピースの分散分析結果

特性値の測定データとこれを望大、望小、望目特性に分けSN比換算した値を表5に示す。

次に、これらのSN比換算した値の分散分析の結果を表6に、また、この時の水準の関係を表7にそれぞれ示す。

表6に示すように、吸水率では、N（ねらし時間）、T（焼成温度）、R（昇温速度）が危険率1%で有意に、S×Wが危険率5%で有意となった。

曲げ強さについては、R（昇温速度）のみが危険率5%で有意となった。

寸法（長さ）は、S（デンブン）、S×W、S×Pが危険率1%で有意となり、寸法（厚さ）は、W（水）、T（焼成温度）、R（昇温速度）、S×Wで危険率1%で有意に、P（プレス圧）、W×P、H×Tが危険率5%で有意となった。

反りは、R（昇温速度）が危険率1%で有意、T（焼成温度）が危険率5%で有意となり、ねじれについては、S（デンブン）、R（昇温速度）が危険率1%で有意となった。

耐摩耗性は、N（ねらし時間）、T（焼成温度）、R（昇温速度）、S×Pが危険率1%で有意に、N×H、H×Tが危険率5%で有意となった。

寸法（長さ）と曲げ強さには、危険率1%で有意な因子が存在しなかったが、これはe（誤差）が大きいために原因である。因子として取り上げていないものの中に、大きなばらつきを与える要因があるために誤差が大きくなっている可能性がある。この原因については、実験条件の見直しを今後検討する必要がある。

次に、因子ごとの比較では、多くの特性値で有意となったのは、R（昇温速度）とT（焼成温度）であった。R（昇温速度）は寸法（長さ）以外のすべての特性値で、T（焼成温度）は曲げ強さ、寸法（長さ）、ねじれ以外のすべての特性値で有意となった。

R（昇温速度）は、表7より有意であったすべての測定項目において水準1が好ましい結果となった。これは、水準1の昇温速度が水準2よりも遅いため、炉内の温度が比較的均一になり、諸特性値に良い影響を与えていると考える。

次に、T（焼成温度）であるが、吸水率、厚さ、耐摩耗性については水準2が好ましい結果となったが、反りについては水準1が好ましい結果となった。このため焼成温度については、3-3でさらに条件を設定し測定を行った。

また、他の因子については、S（デンブン）は外割3%、W（水）は外割12%、P（プレス圧）は24.5MPa、N（ねらし時間）は60minのほうが、それぞれ適当であると、SN比の分散分析結果より求めたため、これらは適当な条件として設定した。

表5 特性値の測定結果及びSN比

No.	吸水率		曲げ強さ		寸法(長さ)		寸法(厚さ)		反り		ねじれ		耐摩耗性	
	(%)	SN比(db)	(N/cm)	SN比(db)	(mm)	SN比(db)	(mm)	SN比(db)	(mm)	SN比(db)	(mm)	SN比(db)	(g)	SN比(db)
1	6.85	-16.73	209.0	46.36	208.6	57.56	1.42	38.11	0.14	-0.17	0.079	20.75	0.126	18.00
2	8.83	-18.97	212.0	46.50	214.6	51.93	1.45	36.95	-0.11	6.12	0.088	19.64	0.152	16.31
3	2.85	-9.21	240.2	47.61	207.5	54.11	1.38	39.57	0.43	-5.21	0.386	5.05	0.069	23.22
4	1.88	-5.69	229.7	47.14	211.1	44.58	1.42	37.48	0.44	-6.73	0.081	21.14	0.080	21.80
5	7.62	-17.69	256.8	48.18	213.6	51.91	1.57	31.47	0.22	-2.11	0.072	22.20	0.139	17.12
6	7.98	-18.06	197.5	45.87	212.1	50.86	1.49	34.21	0.51	-8.82	0.211	12.71	0.159	15.82
7	0.67	2.43	242.6	47.68	207.3	53.21	1.50	38.18	-0.1	1.69	0.097	19.71	0.057	24.75
8	1.09	-0.87	284.3	49.07	205.1	60.16	1.43	43.87	0.27	-1.11	0.108	18.93	0.061	24.30
9	1.59	-4.39	219.7	46.83	208.4	45.75	1.38	41.49	0.08	3.13	0.123	17.68	0.069	23.10
10	1.34	-2.76	250.3	47.94	205.3	52.95	1.31	46.72	0.85	0.28	0.083	20.75	0.077	22.21
11	6.58	-16.44	192.3	45.62	213.8	50.67	1.43	38.47	0.66	-0.39	0.358	5.85	0.145	16.71
12	5.46	-14.77	193.5	45.66	210.8	55.94	1.35	35.31	-1.95	-9.28	0.580	1.64	0.102	19.80
13	5.07	-14.12	201.3	46.04	208.0	38.03	1.43	30.92	-3.93	-11.79	0.704	0.41	0.100	19.90
14	3.35	-10.55	211.5	46.33	209.9	46.46	1.43	32.09	-0.74	-14.40	0.984	-2.26	0.079	21.95
15	3.36	-10.65	275.2	48.78	207.3	49.15	1.45	30.43	-0.04	0.14	0.127	16.39	0.100	19.93
16	2.51	-8.29	247.0	47.84	209.3	48.99	1.46	36.79	0.05	2.48	0.146	14.49	0.095	20.30

表6 大型テストピースでの測定項目のSN比に対するF0(分散比)とρ(寄与率)

	S (デンプン)	W (水)	P (プレス圧)	N (ねらし時間)	H (配合比)	T (焼成温度)	R (昇温速度)	S×W	S×P	W×P	N×H	H×T
F0	吸水率	-	-	34.43**	-	127.22**	46.70**	10.20*	-	-	-	-
	曲げ強さ	-	-	-	-	-	6.38*	-	-	-	-	-
	寸法(長さ)	9.06*	-	-	-	-	-	6.43*	6.17*	-	-	-
	寸法(厚さ)	-	32.42**	5.41*	-	20.26**	27.00**	18.58**	-	7.27*	-	7.55*
	反り	-	-	-	-	5.78*	28.63**	-	-	-	-	-
	ねじれ	10.05**	-	-	-	-	15.75**	-	-	-	-	-
	耐摩耗性	-	-	59.04**	-	304.44**	34.68**	-	19.76**	-	8.45*	5.65*
寄与率(%)	吸水率	-	-	14.3	-	53.9	19.5	3.9	-	-	-	-
	曲げ強さ	-	-	-	-	-	21.2	-	-	-	-	-
	寸法(長さ)	16.9	-	-	-	-	-	11.4	10.8	-	-	-
	寸法(厚さ)	-	24.8	3.5	-	15.2	20.6	13.6	-	5	-	5.2
	反り	-	-	-	-	9.1	52.8	-	-	-	-	-
	ねじれ	22.5	-	-	-	-	36.7	-	-	-	-	-
	耐摩耗性	-	-	13.2	-	68.8	7.6	-	4.3	-	1.7	1.1

n=6, \*\*...危険率1%で有意, \*...危険率5%で有意

表7 水準1と水準2の関係

	S (デンプン)	W (水)	P (プレス圧)	N (ねらし時間)	H (配合比)	T (焼成温度)	R (昇温速度)
吸水率	-	-	-	/	-	/	/
曲げ強さ	-	-	-	-	-	-	/
寸法(長さ)	/	-	-	-	-	-	/
寸法(厚さ)	-	/	/	-	-	/	/
反り	-	-	-	-	-	/	/
ねじれ	/	-	-	-	-	-	/
耐摩耗性	-	-	-	/	-	/	/

左側が水準1、右側が水準2を示す。

### 3-3 焼成温度決定の測定結果

焼成温度以外の条件を固定した試験体(石炭灰と廃ガラス粉の配合比4:6)の焼成後の外観を図7に示す。焼成温度が上がるに従って、表面がガラス質になり焼結が進行しているのが観察された。

試験体の焼成温度の変化における1辺の長さ、厚さ、反り、ねじれ、吸水率、かさ比重、幅1cm当たりの曲げ破壊荷重、耐摩耗性の変化を、それぞれ図8~15に示す。

寸法についての特性値である長さ、厚さ、反り、ねじれについては、長さ、厚さの2項目が焼成温度の依存性が大きい特徴があり、長さ、厚さは、焼成温度が上がるに従って小さくなる挙動

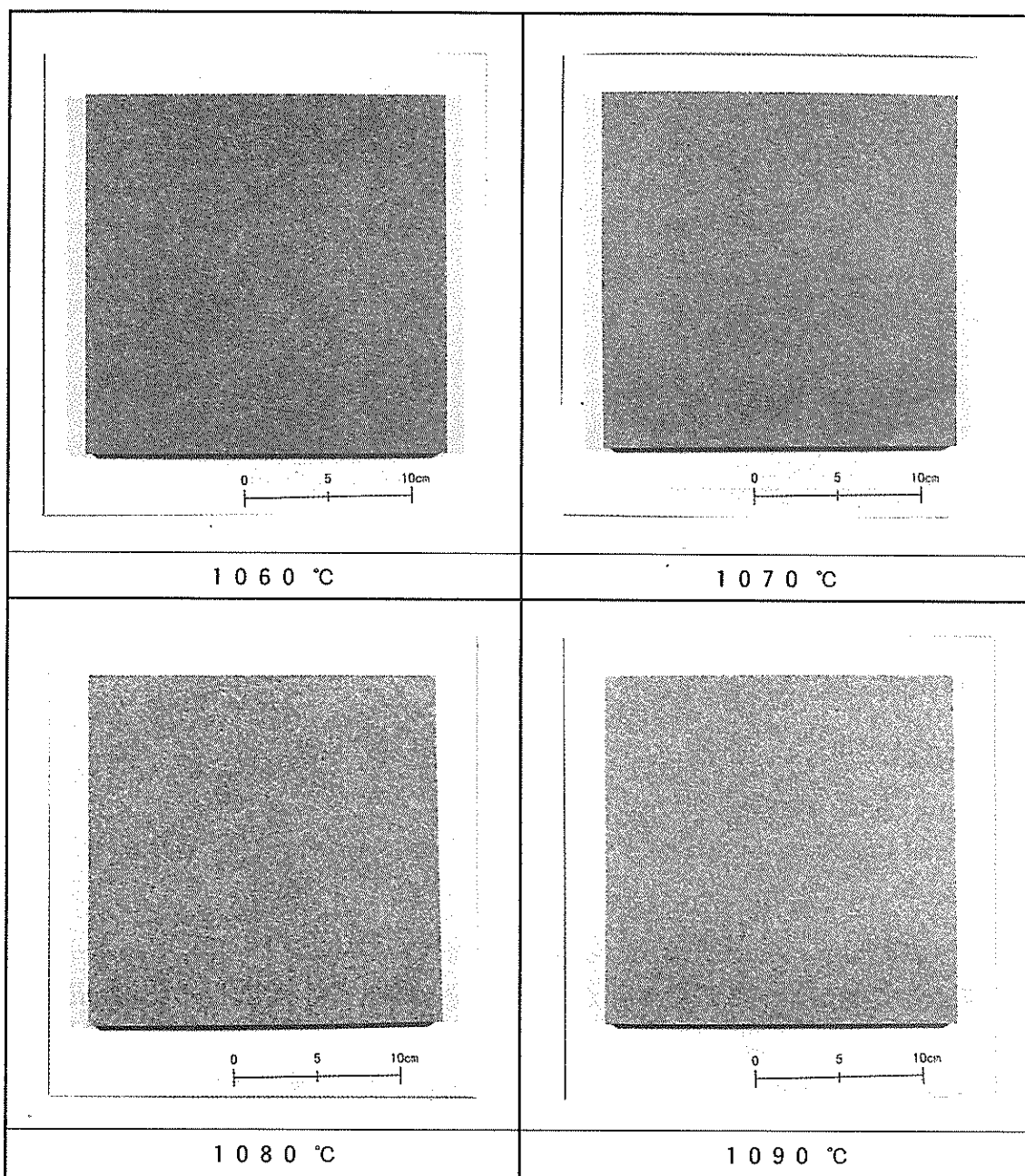


図7 石炭灰：廃ガラス粉 = 4 : 6 の焼成後外観

を示した。(図8, 9) 大型テストピースにおける分散分析では、寸法(長さ)で、T(焼成温度)は有意とはならなかったが、図8より10℃焼成温度が異なるだけでも長さで数mmの違いが認められることから、焼成温度の管理が重要であると考え。また、危険率5%を示す誤差範囲は1,090℃の焼成温度で一番狭くなっており、1,090℃で、ばらつきが小さくなることを示している。また、反りとねじれについては焼成温度には依存していないが、ねじれは1,090℃で値が若干大きくなっていることが観察された。(図10, 11) しかし、この時のねじれは平均0.26mmであり、J I Sの許容差1.5mm以下より十分に小さいため、寸法の観点からは、1,090℃の焼成温度が好ましいと考える。

吸水率は図12に示すように、焼成温度が上がるに従って低下するのが認められた。陶磁器質タ

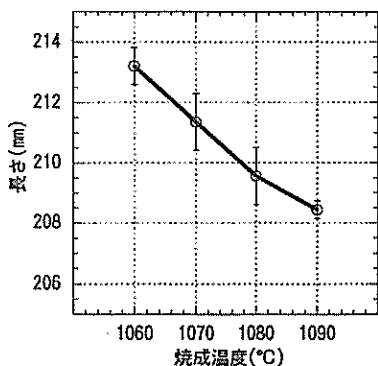


図8 4:6の焼成温度による長さの変化と危険率5%の範囲

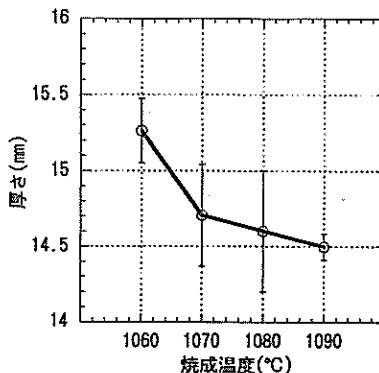


図9 4:6の焼成温度による厚さの変化と危険率5%の範囲

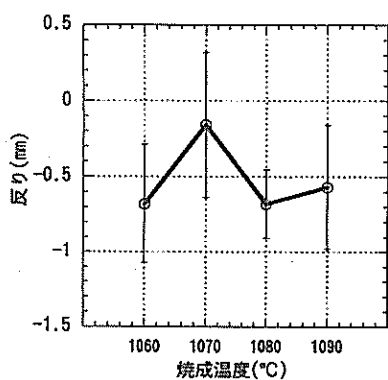


図10 4:6の焼成温度による反りの変化と危険率5%の範囲

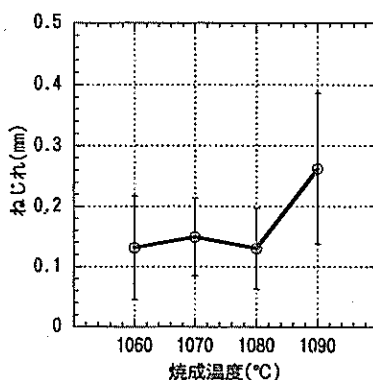


図11 4:6の焼成温度によるねじれの変化と危険率5%の範囲

イルのJIS規格において、吸水率はせ器質で5%以下、磁器質で1%以下となっていることから、今回の実験では吸水率は小さい方が望ましいと判断した。今回1,090°Cの焼成温度で吸水率が1%以下になることが認められた。

かさ比重は図13に示すように吸水率と逆の挙動を示し、焼成温度が上がるに従って値が大きくなった。これは、焼成温度の上昇に伴って焼結が進んでいるためと考えられ、1,080°Cにおいてもさらに焼結が進行していることを示している。

幅1cm当たりの曲げ破壊荷重は図14に示すように大型テストピースでの分散分析の結果と同様に焼成温度との関係が認められなかった。幅1cm当たりの曲げ破壊荷重については、1,060°Cの焼成温度でも強度が十分あることから、焼成温度は1,060~1,090°Cの間であれば問題がないと考える。

耐摩耗性は図15に示すように焼成温度の上昇に伴って摩耗減量の値が小さくなっている。JIS規格では、摩耗減量は0.1g以下であるので、1,080°C以上の焼成温度であれば、JIS規格を満たすことが可能である。

以上の測定結果より、石炭灰と廃ガラス粉の配合比4:6の試験体の焼成温度は1,090°Cが適当であると考えられる。



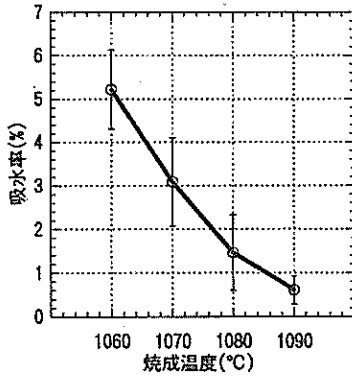


図12 4:6の焼成温度による吸水率の変化と危険率5%の範囲

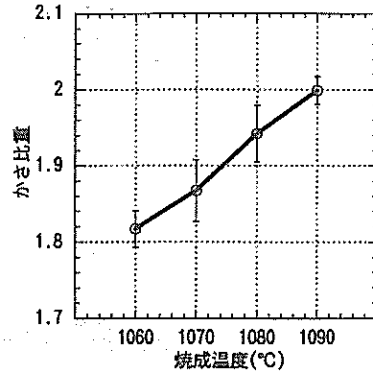


図13 4:6の焼成温度によるかさ比重の変化と危険率5%の範囲

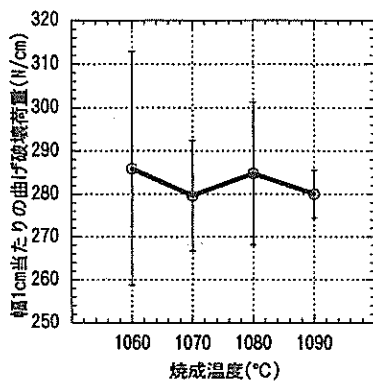


図14 4:6の焼成温度による幅1cm当たりの曲げ破壊荷重と危険率5%の範囲

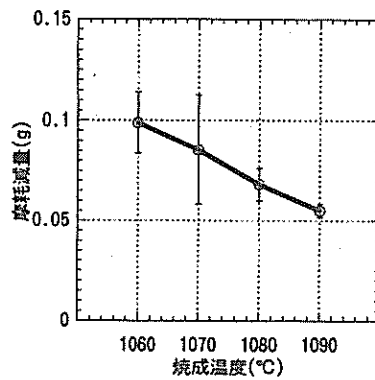


図15 4:6の焼成温度による摩耗減量の変化と危険率5%の範囲

以上の試験結果より石炭灰を含むプレス成形磁器風タイルの試作を行った。試作条件を、表8に示す。

また、今回試作した石炭灰を含むプレス成形磁器風タイルの特性値とJIS規格（JIS A 5209「陶磁器質タイル」<sup>1)</sup>）の比較を表9に示す。「石炭灰を含むプレス成形磁器風タイル」は、磁器質タイルのJIS規格の諸特性値を満たしていることから、生産設備、生産コスト等の問題がクリアできれば、製品化も可能であると考えられる。

表8 石炭灰を含むプレス成形磁器風タイル試作条件

デンプン添加量	外割3%
水配合量	外割12%
プレス成形圧	24.5MPa
ガラス粉の粒子径	589 $\mu$ m 以下
石炭灰:ガラス粉	40:60
焼成温度	1,090°C
昇温速度	100°C/hour
ねらし時間	60min

表9 石炭灰を含むプレス成形磁器風タイルとJIS規格の比較

石炭灰を含むプレス成形磁器風タイル製品	JIS A 5209「陶磁器質タイル」	
反り	-0.29mm	-1.5~+2.0mm
ねじれ	0.26mm	1.5mm以下
吸水率	0.608%	磁器質1%以下
耐摩耗性	0.055g	0.1g以下
曲げ強さ	280N/cm	120N/cm
長さの許容差	0.47mm*	±3.0mm
厚さの許容差	0.12mm*	±1.5mm
外観	異常なし	割れ、切れ、層はく離等がないこと

\*長さ、厚さの試作品の値は、平均値との一番大きな差。

JIS A 5209「陶磁器質タイル」は、1辺が155~355mmの床タイルの主な項目。

#### 4. 結 言

プレス成形磁器風タイルの開発のために石炭灰-廃ガラス粉配合系のプレス成形技術について検討し、以下の結果が得られた。

- (1) 大型テストピースのL16の実験計画法を利用した分散分析より、焼成温度と昇温速度が多くなる特性値に大きな影響を与えていることが認められた。
- (2) 石炭灰は可塑性がなく成形性が悪いが、 $\alpha$ 化デンプンを外割3%添加することで、20cm×20cm程度の大きさの試験体のプレス成形が可能である。
- (3) 焼成体の寸法は、焼成温度に大きく影響され、数10℃焼成温度が異なるだけで長さ方向に数mmの違いがでることから、焼成条件の管理が高品質の製品を作り出すために必要である。
- (4) 今回試作したブレアゾール炭のプレス成形磁器風タイルは、JIS A 5209「陶磁器質タイル」の磁器質床タイルの規格を満足しており、実用化が期待できる。しかし、石炭灰は炭種が異なると諸性状が異なることから、石炭灰のプレス成形磁器風タイルへの利用については、同じ性状の石炭灰の安定供給が必要不可欠であり、製品化へ向けては、他の炭種の灰での生産条件、製品の安全性、生産コスト等をさらに検討していく必要がある。

なお、この研究は沖縄電力からの受託研究の一環として行ったものである。

#### 参考文献

- 1) 石炭灰ハンドブック (第2版) 平成7年度版, 1995
- 2) 中村英二郎, 与座範弘, 柳田憲俊, 宜野座俊夫, 沖工試研究報告第24号, p25-40, 1997
- 3) 中村英二郎, 与座範弘, 花城可英, 宮城雄二, 沖工試研究報告第25号, p29-41, 1998
- 4) セラミックス製造プロセスII, 素木洋一, 技報堂出版, 1978
- 5) 永柳辰一, 福原徹, 小谷勇, 愛知県常滑窯業技術センター報告第25号, p7-13, 1998
- 6) 第3版実験計画法(上, 下), 田口玄一, 丸善, 1977
- 7) JIS A 5209「陶磁器質タイル」, 日本規格協会

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。