

石炭灰の利用技術に関する開発研究

— 石炭灰の建築材料への利用 —

窯業室 ○中村英二郎・与座 範弘
花城 可英・宮城 雄二

1. 緒 言

前年度は「石炭灰の利用技術に関する研究」の初年度として石炭灰の諸性状（化学組成、鉱物組成、粒度分布、示差熱）を明らかにし、石炭灰の陶磁器原料への利用の検討を行った¹⁾。この研究の成果を基に、今年度は石炭灰の建築材料への利用技術について検討を行った。

石炭灰は、セメント原料、土壌改良材などに利用されているものの、その多くは発電所内の処分場に廃棄されている²⁾。現在、県内では2カ所の石炭火力発電所から、年間約15万トンの石炭灰が発生しており、さらに新規の石炭火力発電所の建設により石炭灰発生量の増加が見込まれている。そのため、処分地の確保や環境問題など、火力発電所の負担が大きくなると予想されることから、更なる石炭灰の利用度の向上が求められている。

また、本県は日本で唯一の亜熱帯気候に属しており、年間平均気温22.4℃、年間平均湿度76%と高温多湿の海洋性気候を特徴としている。そして、台風が多く通過するため、丈夫で風に強いコンクリート住宅がほとんどを占めるようになっているが、このコンクリート住宅は熱を貯めやすいため、夏季の夜間にあっても室内の温度は下がりにくく、住生活を不快にする原因となっている。

そのため、コンクリート住宅では快適性向上及び省エネルギーのために、断熱材の使用は不可欠であり、特に断熱性に優れたセラミックス系外壁材（タイル、屋根材）は、景観性とともその利用が広がっていくものと考えられる。一般に、断熱性を有するセラミックス外壁材は多孔質で密度の小さいものとされており³⁾、気候特性に即した製品の開発が望まれている。

そこで本研究では、石炭灰—廃ガラス粉—クチャ配合系による発泡現象を利用した多孔質素地の開発について検討した。また、石炭灰、廃ガラス粉を配合した素地は成形に必要な粘度及び乾燥曲げ強度に乏しいことから、有機系の添加材効果について併せて検討したのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 原材料の種類と処理方法

- (1) 石炭灰・・・1997年8月20日に沖縄電力具志川火力発電所で採取した、プレアゾール炭の灰をそのまま使用した。
- (2) 廃ガラス粉・・・板ガラス廃材を図1に示す工程で処理したものを使用した。

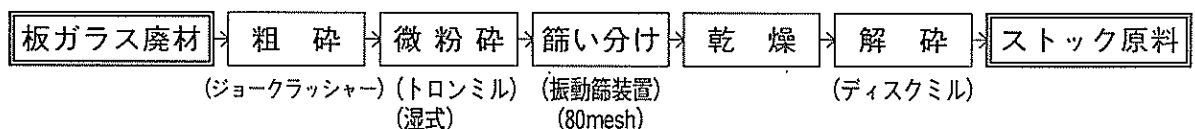


図1 廃ガラス粉の前処理

- (3) クチャ・・・・・・沖縄県赤瓦事業協同組合の提供による、大里村字古堅で採取したクチャを乾燥後粉砕して用いた。
- (4) 添加材・・・・・・使用した添加材の種類を表1に示す。糊化した廃デンプンは、(名)沖縄製麩提供の廃デンプンを105℃にて乾燥しディスクミルで粉砕した後に、水を加え一定時間加熱して糊化したものである。また、他の高分子系の添加材は市販品をそのまま使用した。

表1 添加材の種類

添加材		
1	アミコールK	日澱化学(株)製
2	CMC	ニチリン化学工業(株)製
3	クラホパール	(株)クラレ製
4	ホリビニルアルコール#500	関東化学(株)製
5	糊化した廃デンプン	(名)沖縄製麩排出の廃デンプンを糊化

2-2 測定方法

(1) 化学組成

試料(石炭灰、クチャ)を105℃にて恒量まで乾燥後、めのう鉢にて粉砕し、白金るつぽに量りとり1050℃で強熱減量を測定した。強熱減量測定後の試料と四ホウ酸リチウム(無水)とヨウ化リチウムを適量はかりとり、ビードサンプラーでガラス化した後、蛍光X線装置(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

試料(石炭灰、廃ガラス粉、クチャ)をX線回折装置(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

試料(石炭灰、廃ガラス粉、クチャ)を105℃で乾燥させ、真比重測定装置(セイシン企業 MAT-7000)でn-ブチルアルコール溶媒で測定した。

(4) 粒度分布

試料(石炭灰、廃ガラス粉、クチャ)を2%ヘキサメタリン酸Na水溶液に攪拌し、遠心沈降式粒度分布測定装置(島津製作所 SA-CP3L)により粒度分布を測定した。

(5) 廃デンプンの加熱時間と粘度の関係

廃デンプンを105℃で乾燥させ、これをディスクミルにて粉砕後、試料として用いた。6%の濃度になるように水分を加え、0、10、20、30、45、60分それぞれ90℃のウォーターバスで加熱した後、放冷しB型粘度計を用いて粘度を測定した。

(6) 添加材の粘度

表1に示されている5種類の添加材を、2、6、10%水溶液にそれぞれ調整した。室温で融けないものには、ウォーターバスで加熱しながら完全に溶かした。その後室温まで放冷しB型粘度計を用いて粘度を測定した。

(7) 添加材を配合した石炭灰の乾燥曲げ強さ

5種類の添加材を石炭灰に外割重量比で2wt%及び5wt%になるように配合し、適当

な水分を加え混練した後に、セラローラによりたたらを成形した後、30×120×10mmの曲げ試験用のテストピースを切り出した。この乾燥後、オートグラフ（島津製作所 AG-50kND）を用いて、乾燥曲げ強さを測定した。スパン100mm、応力速度0.01kN/sの条件で行い、計算により乾燥曲げ強さを求めた。

また、乾燥曲げ強さに関して比較のため、赤土及びクチャ単味の乾燥曲げ強さを併せて測定した。

(8) かさ比重・吸水率

焼成物を3時間以上煮沸した後、水中重量と飽水重量を測定し、その後105℃で24時間乾燥し乾燥重量を測定した。計算により、かさ比重・吸水率を求めた。

2-3 配合試験及び試験体の作成

石炭灰-廃ガラス粉-クチャ配合系について、図2に示す三角座標を用いて配合し、添加材及び適量の水分を加え混練した後、セラローラでたたらを成形し、40×30×10mmの試験体を成形した。図3に配合素地の処理方法及び試験体の作成方法を示す。

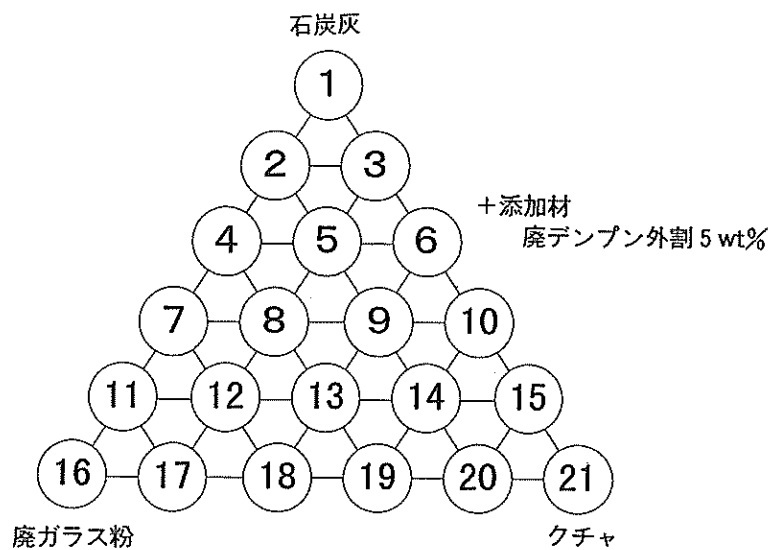


図2 石炭灰-廃ガラス粉-クチャ配合割合

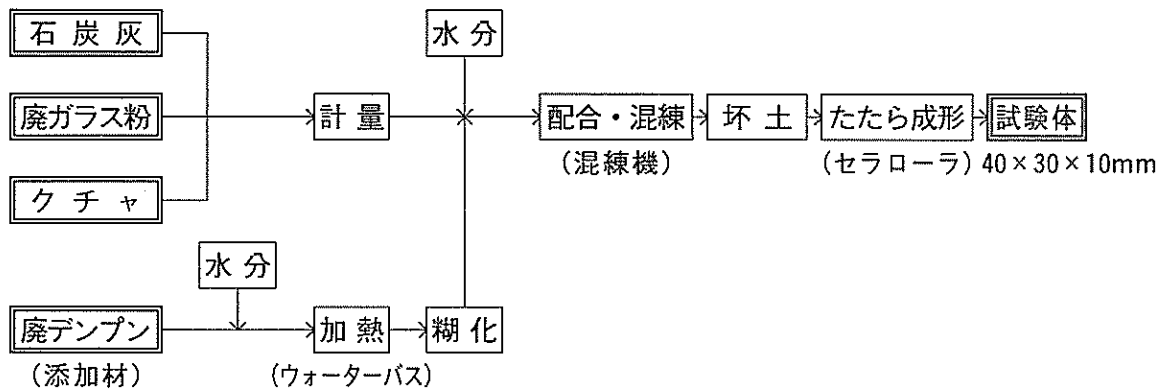


図3 配合素地の処理方法及び試験体の作成方法

2-4 焼成方法

プログラム式電気炉（ヤマザキ電気 TSY-18）を用いて以下の条件で焼成した。

酸化焼成・・・ 900℃, 950℃, 1000℃, 1050℃

還元焼成・・・ 1100℃, 1150℃, 1200℃

昇温速度は200℃/hourで一定にし、最高温度保持時間は30minにて行った。また、還元焼成時は、900～最高温度～900℃まで還元バーナーを用いて還元雰囲気とした。

2-5 試作品の作製

添加材の性状試験や配合試験、焼成試験の結果をもとに図4に示す工程で、210×100×10mmのタイル状製品の試作試験を行った。

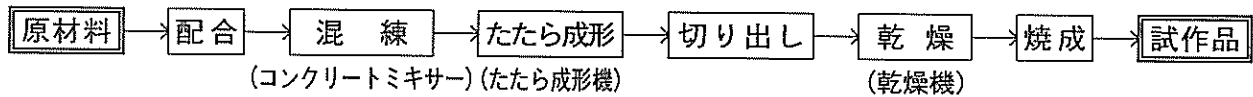


図4 試作品の工程

3. 結果及び考察

3-1 原材料の性状

(1) 化学組成

今回用いた原料の化学成分を表2に示す。

表2 原料の主要化学成分

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	lg. Loss
石炭灰(977'レ77'-A)	58.5	30.2	1.66	1.86	2.14	0.35	0.00	0.53	0.009	6.88
石炭灰(97ハンターバレー)	68.3	18.9	2.92	0.96	1.31	0.54	0.30	0.95	0.039	6.42
石炭灰(96ハンターバレー)	65.2	18.2	3.75	1.00	1.52	0.44	0.20	1.03	0.109	7.99
クチャ(97)	54.6	16.8	6.63	0.89	4.63	2.77	1.18	3.23	0.118	8.91
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。

石炭灰は、原炭の種類によって化学成分が異なり、また同じハンターバレー炭の石炭灰でも採取年度によって若干の化学成分の違いが認められた。今回、使用したオーストラリア産ブレアゾール炭の灰は、アルカリ成分が少ない特徴があった。

これに対し板ガラスは一般的に、Na, K, Caを比較的多く含み、Alは少ない。

(2) 鉱物組成

試料のX線回折の測定結果を図5～7に示す。

石炭灰は、ムライトと石英のピーク及びガラス質の存在が認められた。

クチャには、緑泥石や雲母粘土鉱物の他、石英、長石、カルサイトのピークが認められた。

また、廃ガラス粉にはガラス質のみが認められた。

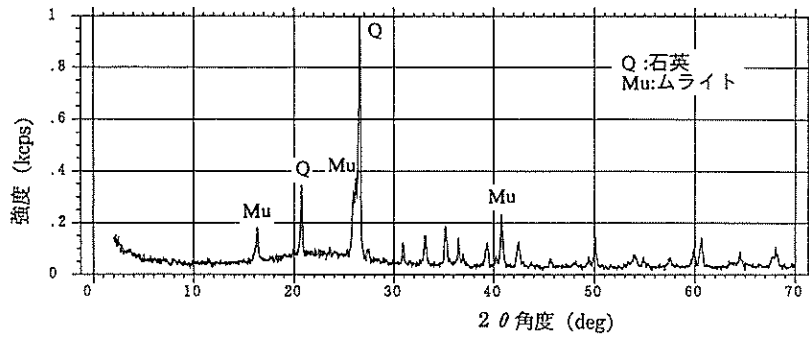


図5 石炭灰(97プレアゾール炭)のX線回折

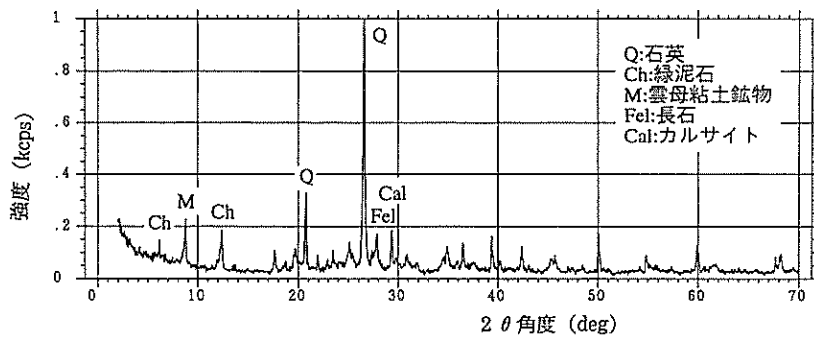


図6 クチャのX線回折

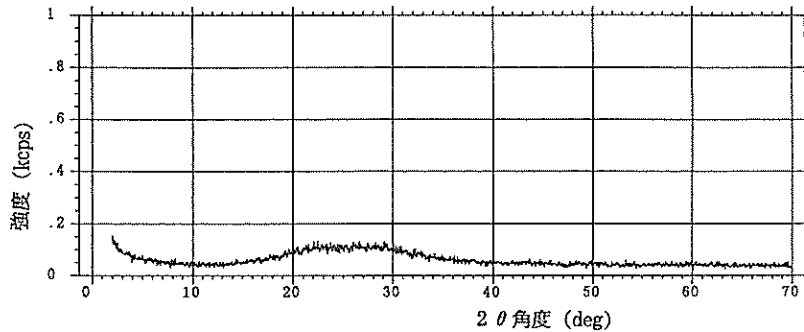


図7 廃ガラス粉のX線回折

(3) 真比重

原料の真比重の測定結果を表3に示す。真比重はクチャ、廃ガラス粉、石炭灰の順に大きく、石炭灰3種は2.33～2.40と同様な値を示した。

表3 原料の真比重

	真比重 (g/cm ³)
石炭灰(97プレアゾール)	2.40
石炭灰(97ハンターハレー)	2.33
石炭灰(96ハンターハレー)	2.36
クチャ(97)	2.89
廃ガラス粉	2.57

(4) 粒度分布

原料の粒度分布の測定結果を図8に示す。

クチャが一番微粒子の多い原料であり、平均粒径は約4 μm であった。また、石炭灰(3種類)と廃ガラス粉は同様な粒度分布をとり、平均粒径は約10 μm であった。石炭灰について今回の測定では、石炭灰の炭種が異なっても同じ様な粒度分布を示した。

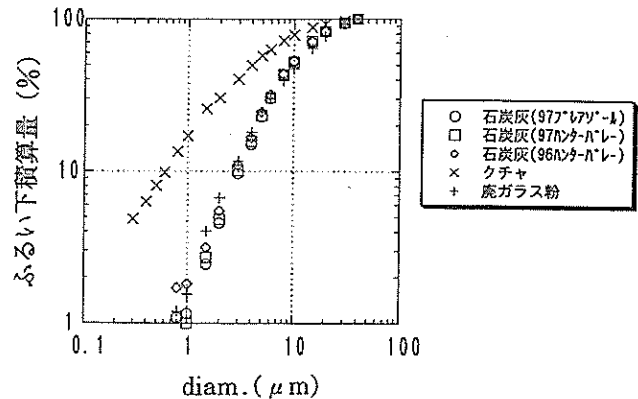


図8 原料の粒度分布

3-2 添加材の性状

(1) 廃デンプンの加熱時間と粘度

廃デンプンを添加材として用いるためには、糊化をして粘性を出さなければならない。デンプンを糊化するためには水分を加えて、一定時間加熱をする必要がある。そこで、廃デンプンを糊化させたときの加熱時間と粘度の関係を測定した。

加熱しない状態のときは粘度は0 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ に近い値を示したが、10分以上加熱をすると粘度は著しく増大し、その値は200~400 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ に示される範囲の値を示した。

このことから、10分以上の加熱によりデンプンは糊化されていると考える。以下の試験では廃デンプンを十分糊化させるために、加熱時間を30分とした。

(2) 添加材の種類による粘度の変化

糊化した廃デンプンと4種類の市販高分子系添加材の濃度の違いによる粘度の変化を図9に示す。

各添加材とも濃度が高くなるにしたがって粘度は指数関数的に増加する傾向があり、いずれの濃度でもCMCが最も高い粘度を示した。また、濃度が6%及び10%ではCMCについて糊化した廃デンプン、アミコールK、クラレポパール、ポリビニルアルコール

#500の順に高い粘度を示すが、濃度が2%ではあまり大きな差が認められなかった。

各々の添加材は水に対する溶解性が異なり、ウォーターバスによる加熱では、CMCが最も溶けやすく、またクラレポパールは最も水に溶けにくく2時間以上の加熱・攪拌を必要とした。

(3) 添加材の添加量の違いによる乾燥曲げ強さの変化

添加材の添加量と乾燥曲げ強さの関係を図10に示す。また、比較として粘土(クチャ、赤土)の乾燥曲げ強さの結果を表4に示す。

2 wt%の添加ではクラレポパール、CMC、アミコールKが近い値を示し、次にポリビニルアルコール#500、糊化した廃デンプンの順序となった。また、添加量が増えると、すべての

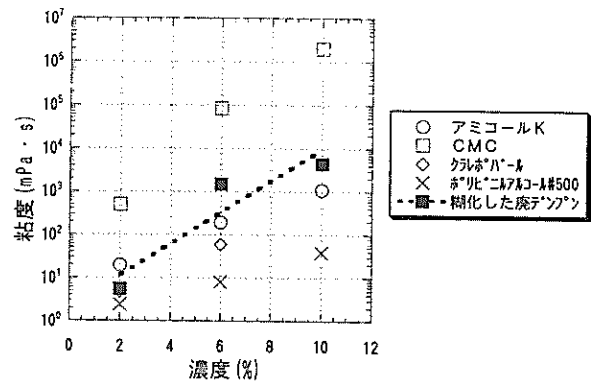


図9 添加材の濃度の違いによる粘度の関係

添加材で乾燥曲げ強さは大きくなる傾向があった。

糊化した廃デンプンを使用した場合、他の添加材の坏土に比べて低い乾燥曲げ強さの値を示したが、廃棄物である廃デンプンは他の添加材と比較して安価であること、乾燥体としては十分な強度であったこと等から、以下では廃デンプンの添加量を5 wt%で実験を行った。

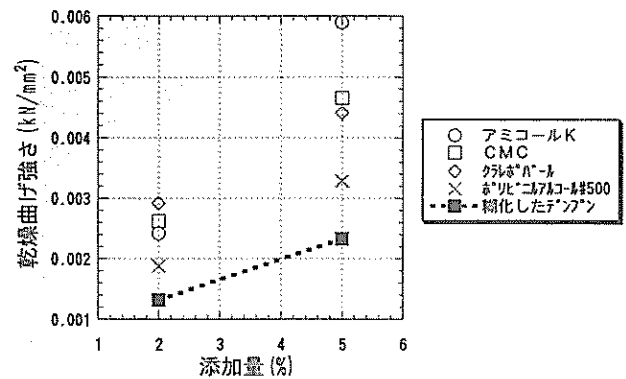


図10 添加材の添加量と乾燥曲げ強さの関係

表4 粘土の乾燥曲げ強さ

乾燥曲げ強さ (kN/mm²)	
クチャ	0.0056
赤土	0.0032

3-3 石炭灰-廃ガラス粉-クチャ配合系の焼成特性

(1) 試験体の外観について

焼成後の試験体を図11～17に示す。

廃ガラス粉を多く含む配合 (⑩, ⑪) は900℃と比較的低い焼成温度で大きく発泡し、更に温度が高くなると1150℃還元焼成で完全に溶融した。これは、廃ガラス粉の配合量が多いため、アルカリ分を多く含んでいるためと考えられる。

クチャを多く含む配合 (⑮, ⑯, ⑳) は1150℃以上の還元焼成により発泡現象を起こすが、試験体中央部が膨れる発泡をしており、廃ガラス粉を多く含む配合とは異なる現象を示した。

廃ガラス粉+石炭灰の二成分系による配合 (⑦) も1150℃RFにより発泡するがクチャを多く含む配合と比較をすると焼成前の形状を比較的とどめていた。また、石炭灰(プレアゾール炭)が80%以上の配合では、1200℃還元焼成でも発泡現象を示さなかった。

焼成後の呈色については、石炭灰または廃ガラス粉の配合割合が多いものほど白色又は白色に近い色を示した。クチャの割合の多い配合では低い焼成温度で茶色、高い焼成温度または還元焼成では褐色～黒色を呈した。これらの結果は、配合素地中の鉄分の含有量に影響されていると考えられる。

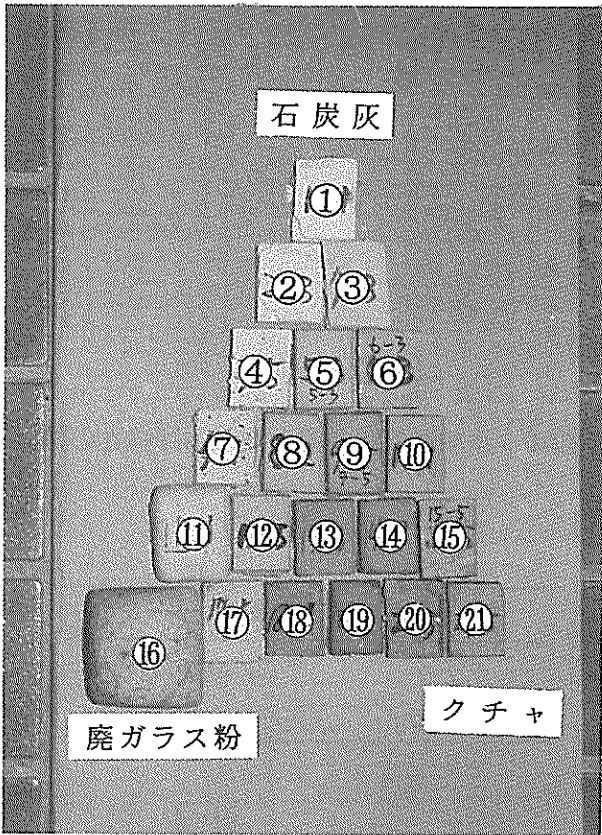


図11 900℃酸化焼成

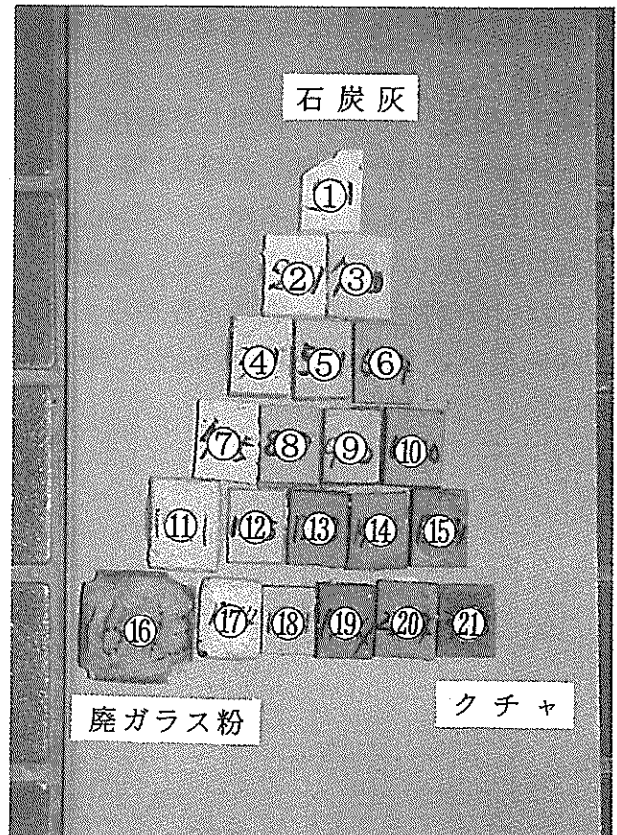


図12 950℃酸化焼成

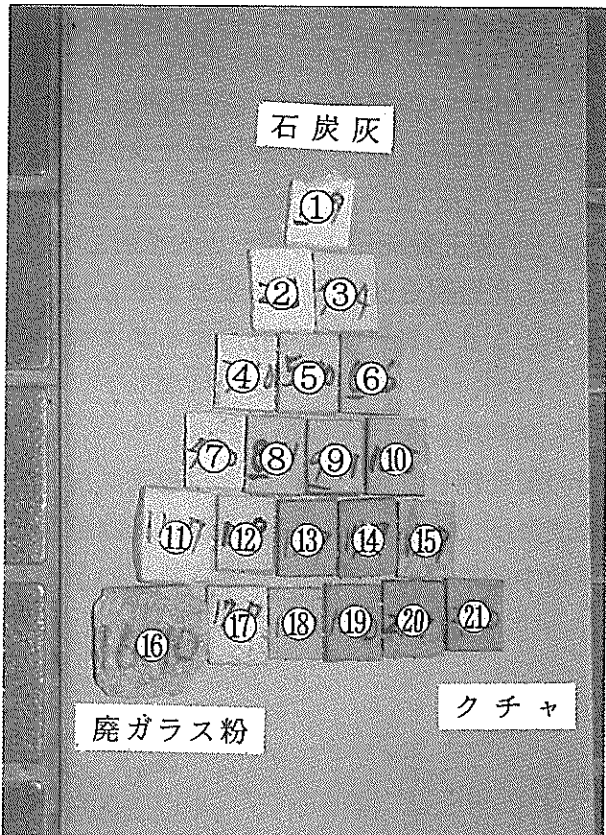


図13 1000℃酸化焼成

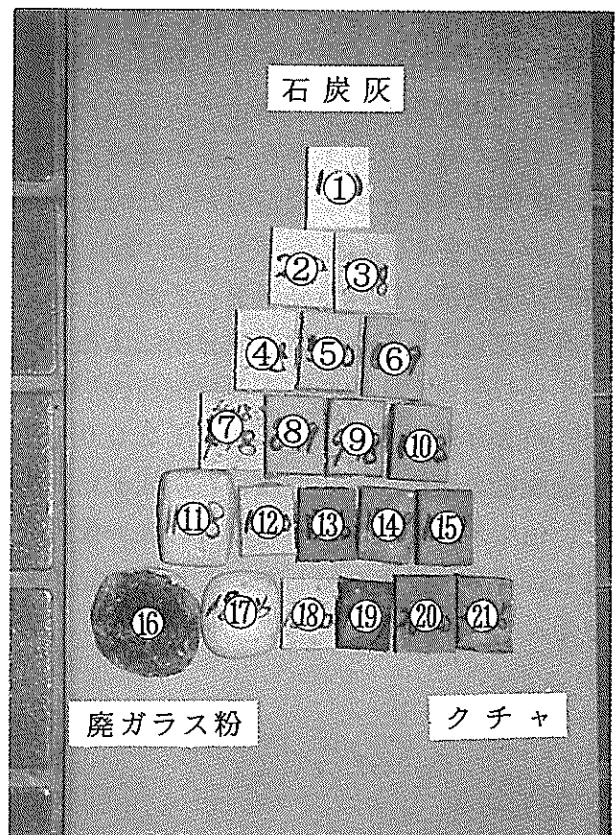


図14 1050℃酸化焼成

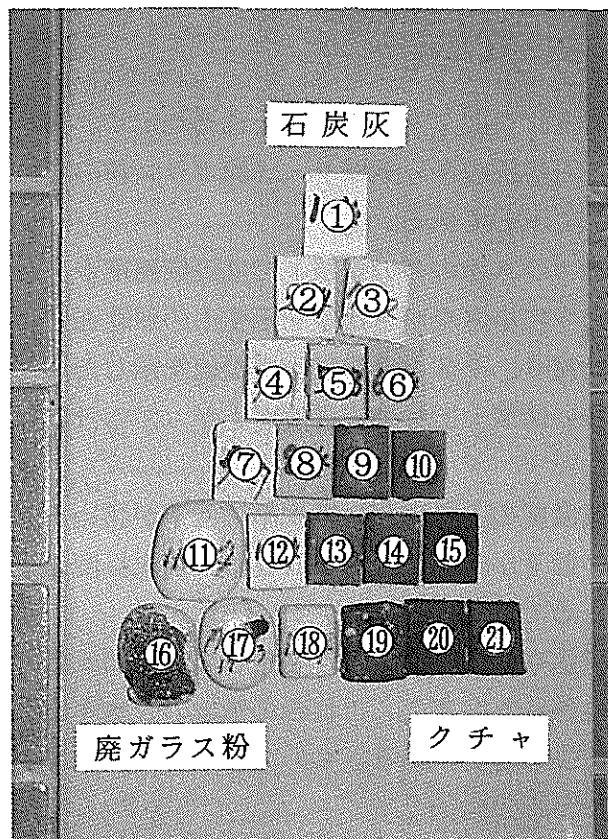


図15 1100℃還元焼成

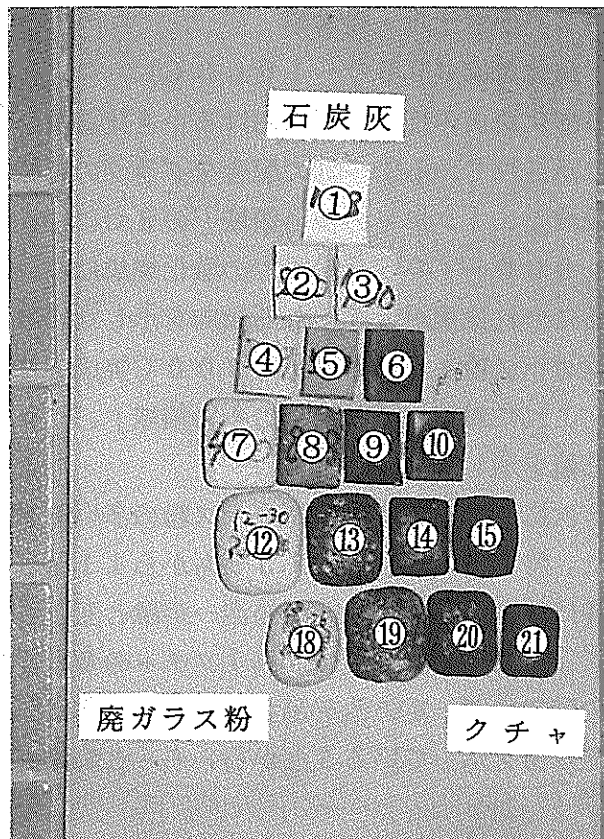


図16 1150℃還元焼成

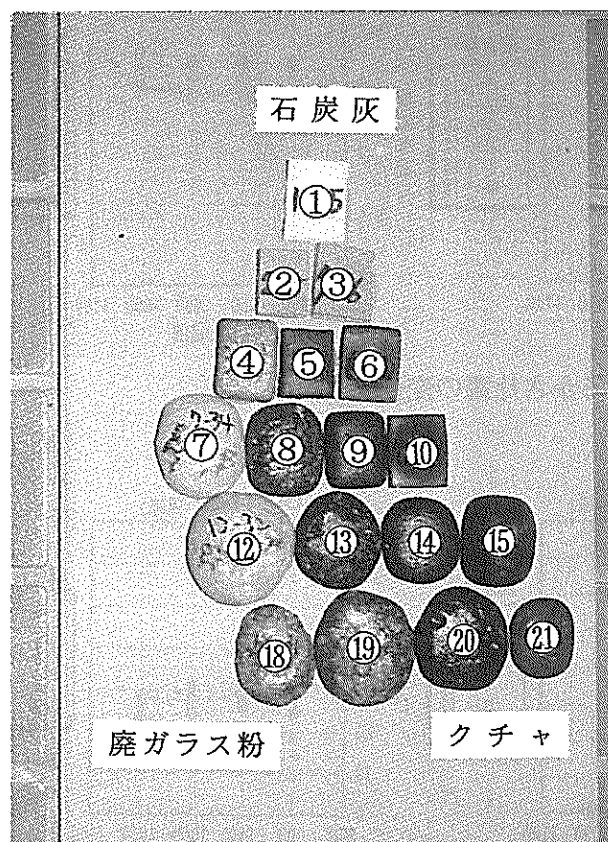


図17 1200℃還元焼成

(2) かさ比重・吸水率

・酸化焼成 (900~1050℃)

酸化焼成の焼成温度におけるかさ比重及び吸水率の変化を図18、19にそれぞれ示す。図2に示されている①~⑳の配合をグラフの特徴より、「石炭灰の多い領域」、「廃ガラス粉の多い領域」、「クチャの多い領域」の3つに便宜上分類して示してある。

900~1050℃までの酸化焼成において、「廃ガラス粉の多い領域」では焼成温度が上がるにつれ比重が大きくなる傾向を示した。特に、この中に小さなかさ比重を示すものが存在し、廃ガラス粉100%の⑯の900℃焼成では、かさ比重0.12と非常に小さな値を示した。

これに対し、「石炭灰の多い領域」、「クチャの多い領域」では焼成温度が上がってもほぼ同じ値を示した。

次に吸水率では、「廃ガラス粉の多い領域」で焼成温度の上昇に伴い吸水率の低下が認められた。特に⑯の配合では736%から11%への著しい低下が認められた。これは、焼成温度の上昇に伴い試験体の状態が発泡→熔融と変化しているためであると考えられる。

「石炭灰の多い領域」、「クチャの多い領域」の吸水率は、焼成温度が変化しても約15~45%の間ではほぼ一定の値を示し、大きな変化は認められなかった。また、これらの領域の吸水率は大きな値を示していることから、もっと焼成温度を高くする必要がある。

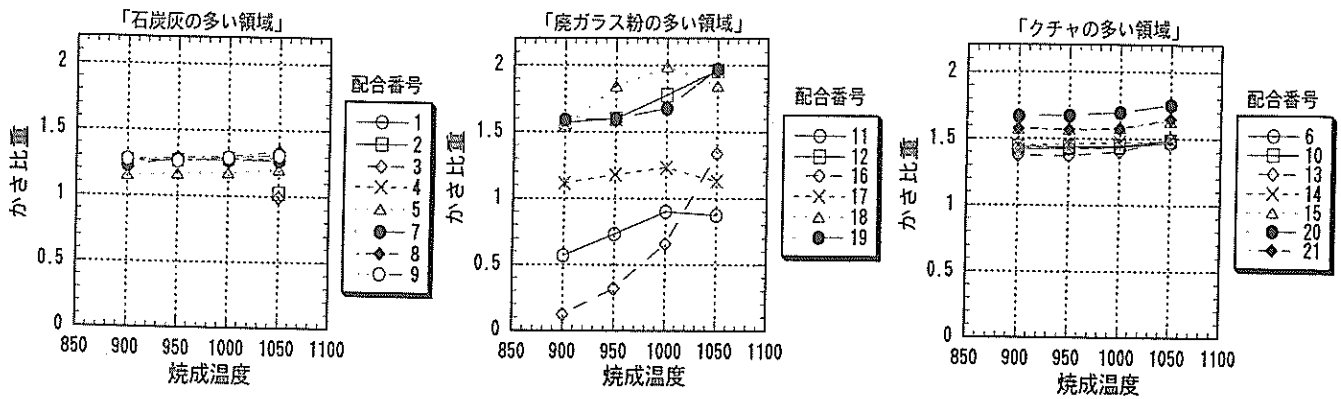


図18 酸化焼成におけるかさ比重の変化

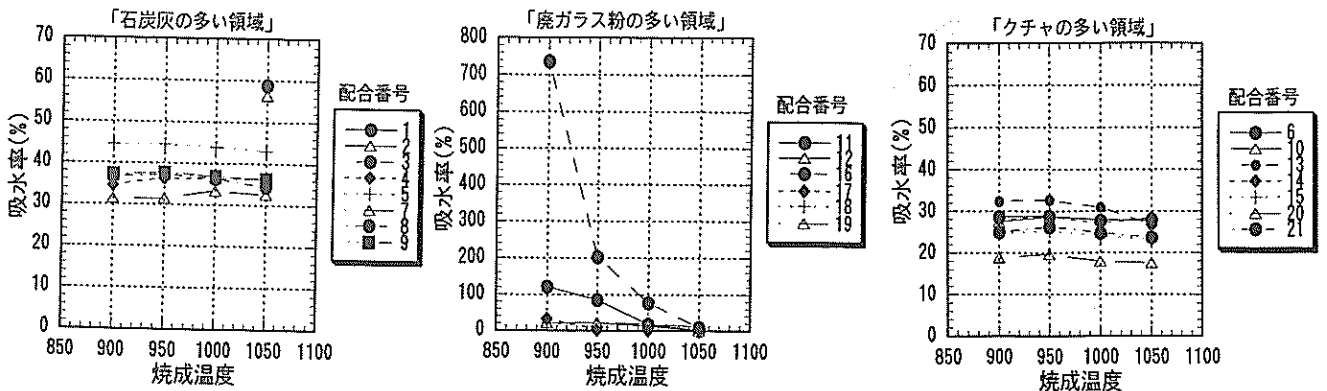


図19 酸化焼成における吸水率の変化

・還元焼成 (1100~1200℃)

還元焼成の焼成温度におけるかさ比重及び吸水率の変化を図20、21にそれぞれ示す。酸化焼成と同様に、「石炭灰の多い領域」、「廃ガラス粉の多い領域」、「クチャの多い領域」の3つに便宜上それぞれ分類して示した。

「石炭灰の多い領域」のかさ比重の変化は、②③は右上がり、④⑤は山形のグラフを示した。また、「石炭灰の多い領域」の吸水率は、焼成温度の上昇に伴い低下していることより、まだ焼結が進行途中であると考えられる。この領域では発泡は観察されなかった。

次に、「廃ガラス粉の多い領域」、「クチャの多い領域」のかさ比重の変化は、2つの領域ともに一部の例外を除き、焼成温度が上がるにつれかさ比重の小さくなる傾向を示した。しかし、2つの領域の吸水率の比較をすると、「廃ガラス粉の多い領域」では焼成温度の上昇に対し吸水率の大きくなる傾向を示したが、「クチャの多い領域」では焼成温度の上昇に対し吸水率の小さくなる傾向をほぼ示した。このことから、配合次第で吸水率をコントロールすることが可能であることが示唆される。

また、「廃ガラス粉の多い領域」と「クチャの多い領域」の中でかさ比重が1より小さな値を示した配合は、⑦⑧⑫⑬⑮⑰であった。この中から石炭灰をより多く含み、なおかつ焼成後の形状を図11~17で判断した結果、⑦の配合の1150℃還元焼成がかさ比重0.69で焼成後の形状もある程度維持しており適当である。したがって、試作品は⑦の配合で1150℃還元焼成にて行った。

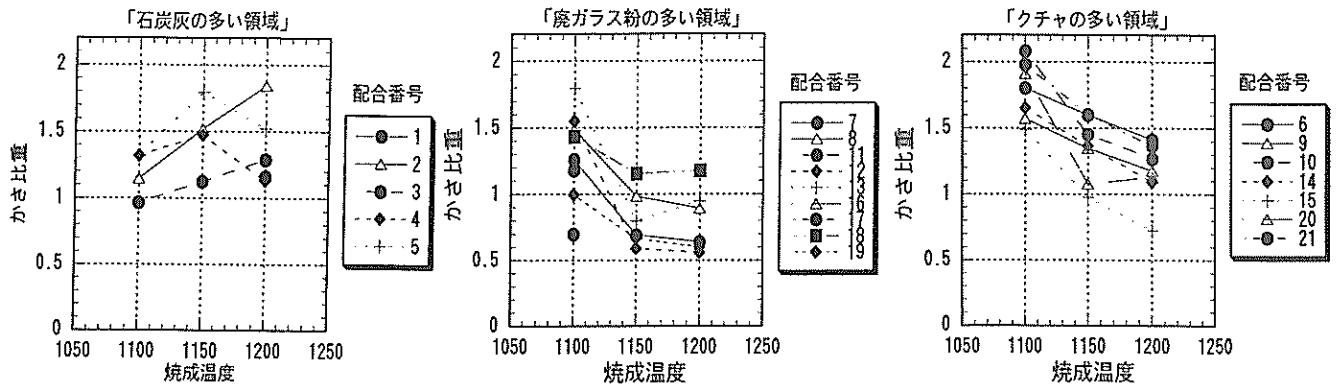


図20 還元焼成におけるかさ比重の変化

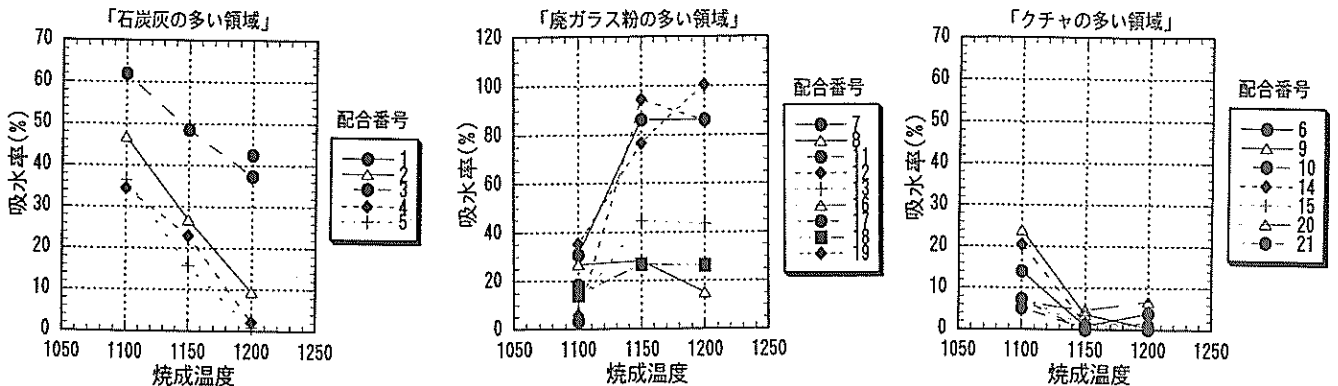
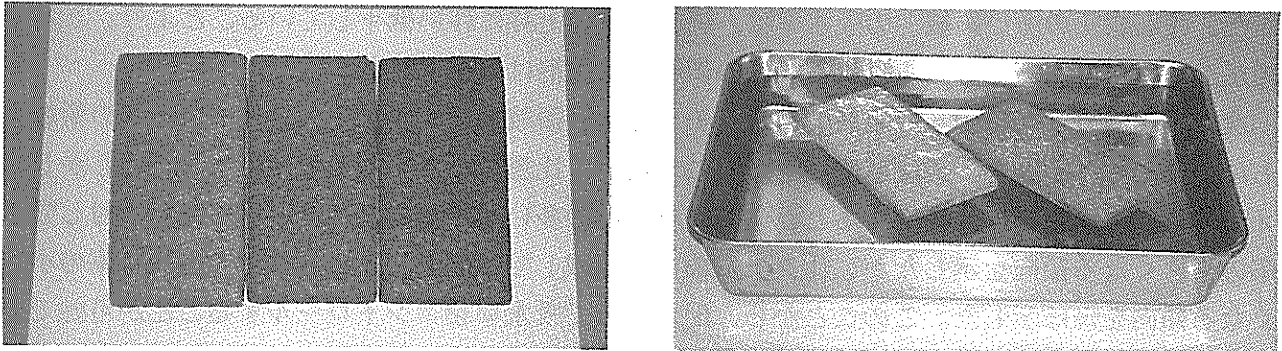


図21 還元焼成における吸水率の変化

3-4 試作試験

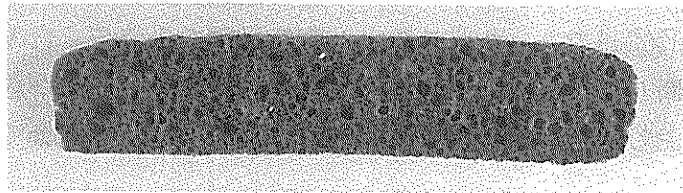
以上の試験結果より石炭灰（40%）、廃ガラス粉（60%）、廃デンプン（外割5 wt%）の1150℃焼成体が、かさ比重0.69、吸水率86.3%の値を示し、比較的原形をとどめた多孔体素地を得ることが出来た。

そこで、この配合についてたたら成形し、1150℃で還元焼成を行った。その結果を図22に示す。



a : 外観

b : 水に浮いている状態



c : 断面

図22 試作品

また、今回試作を行った素地及び原料とRileyの膨張範囲を図23に示す。Rileyの膨張範囲内に入る化学組成を持つ原料は、経験的に発泡・膨化しやすいことが知られている⁵⁾。

今回の実験で用いた原料はクチャのみが範囲内であり、他の原料は範囲外であった。しかしながら、石炭灰、廃ガラス粉（板ガラス）、クチャを配合することによりRileyの膨張範囲内へ調整することが可能であった。今回、試作を行った石炭灰（プレアゾール炭）：廃ガラス粉＝4：6も範囲内の組成であった。

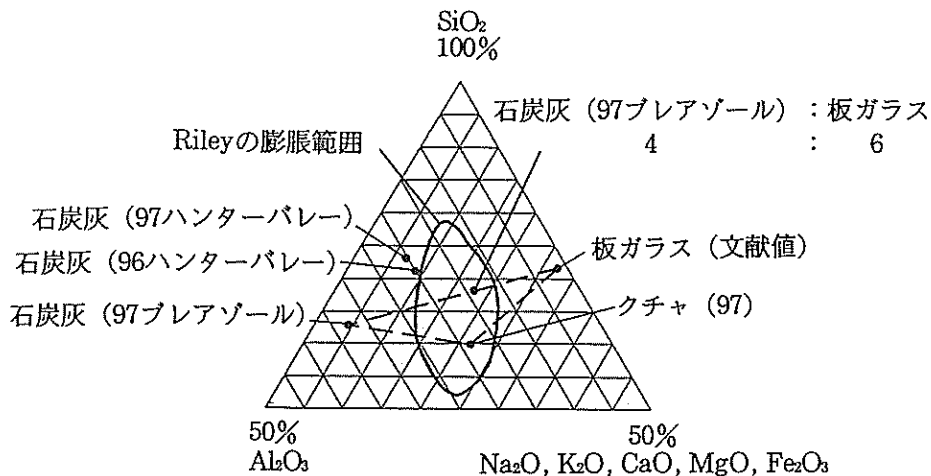


図23 原料の化学組成範囲

4. 結 言

石炭灰—廃ガラス粉—クチャ配合系の発泡する配合を求め、多孔質素地の開発を目指し検討を行い、以下の結果が得られた。

- (1) (名) 沖縄製麩より排出されているデンプンは糊化することにより、重量比5 wt%程度で石炭灰の添加材として使用可能である。
- (2) 石炭灰は炭種により化学成分を異にするが、発泡しにくい石炭灰でも廃ガラス粉及びクチャを配合することにより発泡させることができる。
- (3) 石炭灰と廃ガラス粉を配合して発泡させたものは、吸水率が大きな多孔質素地になり、クチャを配合した場合の発泡では、吸水率の小さな多孔質素地となる。配合する原料により特性の異なる多孔質素地を作ることが可能である。
- (4) 発泡タイル等の断熱性建築材料へ利用可能な石炭灰配合素地は、石炭灰（プレアゾール炭）：廃ガラス粉＝4：6で焼成条件が1150℃ R Fであった。この条件の時、かさ比重0.69、吸水率86.3%の多孔質素地が得られた。

参考文献

- 1) 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
- 2) 石炭灰ハンドブック (第2版) 平成7年度版, 1995
- 3) 多孔質セラミックスの開発と応用II, p136, シーエムシー, 1991
- 4) 窯業の事典, p304, 朝倉書店, 1995
- 5) 照屋輝一, 宜野座俊夫, 仲村三雄, 照屋善義, 沖工試業務報告昭和53年度, p84—97, 1979

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。