

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第37号

昭和60年12月

石炭灰の燃焼過程における残渣の活性化処理技術に関する研究

目 次

序 章	(1)
第1部 石炭灰の基礎性状	
1. 高周波プラズマ分析装置を用いる石炭灰の迅速分析法	(3)
2. 石炭灰の加熱過程における物性	(6)
3. 石炭灰の溶融性	(13)
4. フライアッシュの加熱過程における基礎性状	(16)
5. 石炭灰の高温反応についての研究	(20)
第2部 珪酸カリ肥料の製造	
1. 石炭のガス化プロセスにおける珪酸カリ肥料の製造	(26)
2. 種々のフライアッシュを原料とする肥料の製造	(30)
3. 珪酸カリ肥料の肥効試験	(35)
4. 塩化カリウムと石炭灰を原料とする肥料製造試験	(37)
第3部 ガラス質建材の製造試験	
1. フライアッシュの発泡化試験	(40)
2. フライアッシュの繊維化試験	(49)
3. 石炭灰を原料としたガラスの耐アルカリ性試験	(54)

工業技術院

北海道工業開発試験所

石炭灰の燃焼過程における残渣の活性化処理技術に関する研究

伊藤三郎・佐山惣吾・鈴木良和・鶴江 孝・武田詔平・山田勝利・鶴沼英郎

序 章

なお、本研究は昭和56～59年度環境庁公害特別研究として行われたものである。

1. 本研究の目的

我が国における石炭エネルギーの利用は、昭和30年代から始まる高度成長期には石炭から石油へのエネルギー転換が行われ減少したが、昭和48年の第一次石油危機、昭和54年の第二次石油危機を経て、石油入手事情の困難、原子力開発の伸び悩みなどによって再び急速に増大するものと予測がなされている。これに伴って石炭灰が排出され、昭和60年度 378万トン、昭和65年度 498万トンに達すると予測されている。これらのうち、現在約30%が主にセメント関係に利用され、残りの大部分は埋め立て廃棄処理されている。しかし近年石炭灰の大量投棄と長期にわたる埋め立てに対して、種々の社会環境的制約が厳しくなり、その増大に関し、石炭灰の処理対策が強く望まれるようになってきた。

本研究は、石炭を燃焼する過程において添加物を加え燃焼エネルギーを利用して、珪酸カリ肥料、ガラス質建材等の素材に加工することにより有効利用を図り灰処分地の確保難に対処し、石炭利用増大に係る障害の排除に努めようとするものである。

肥料化ならびにガラス材料化のいずれの研究も、火力発電所等から排出された不活性な石炭灰を対象とするだけでなく、石炭のエネルギー転換である水素、一酸化炭素などへ素原料化する際のガス化プロセス中において処理を行い、より省エネルギー的に性能の良い珪酸カリ肥料の製造法開発を研究の一つの大きな目標とした。また、石炭灰を建築や土木材料として利用し得るガラス質新原材料の省エネルギー的製造法開発研究を加え、将来石炭利用に伴い、急増する石炭灰の処理利用拡大の基礎の確立を目標としている。

2. 本研究の成果の概要

石炭灰の有効利用法として、骨材、セメント、硬化体、土木材料等への利用が行われており、それ等の利用量は有効利用量の大半を占めている。本研究の内容は石炭灰のより高度の利用を目指すものであり、付加価値の高い製品を製造することを目的とした。また製造プロセスにおいて石炭の燃焼エネルギーを有効に使い、省エネルギーを図ろうとするものである。本研究は石炭灰を原料とし、ク溶性珪酸カリ肥料及びガラス質建材（発泡ガラス、ガラス繊維）を製造する際の基礎的諸問題の解決を目標とし、以下に述べる成果を得た。

(1) ク溶性珪酸カリ肥料

カリ成分は石炭のガス化反応に対して触媒効果を示す。従って、石炭のガス化プロセスにカリ塩を添加することはガス化反応を促進させることはもとより、反応残渣である石炭灰がカリ肥料として得られないかという考えで実験を行った。その結果ガス化反応は約10倍も早く進行することが明らかになった。またカリ成分は石炭灰と反応し残渣は珪酸カリ鉱物として得られた。この残渣の組成はク溶性珪酸カリ肥料の成分と同じであり、石炭のガス化プロセスにおいて同時に肥料を製造することが可能であった。肥料成分としてク溶性カリは約18%、可溶性珪酸は約23%のものが得られた。

ク溶性珪酸カリ肥料はI発電所のフライアッシュを原料として製造されている。しかるにI発電所以外のフライアッシュからは肥料規格（ク溶性カリ20%、可溶性珪酸25%）を満足する肥料を製造することが困難であった。従ってフライアッシ

(2)

ユの種類を問わず肥料を製造する方法を確立することを目標として検討を行った。まず生成する珪酸カリ鉱物の詳細な同定を行い、ク溶性を示す珪酸カリ鉱物は KAlSiO_4 , $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})\text{SiO}_4$, K_2MgSiO_4 , K_2CaSiO_4 であることを見出した。一般のフライアッシュと K_2O よりこれら鉱物を生成させるためには、フライアッシュの分析値から見て Al , Fe , Mg , Ca の酸化物成分が不足しており、このことがこれ等のフライアッシュの肥料化を困難にしていることが明らかになった。したがってさらに適量の Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO あるいは CaO を添加し加熱することにより肥料を製造したところ、肥料成分であるク溶性カリ20%以上、可溶性珪酸25%以上のものがフライアッシュの種類を問わず得られた。

次にカリ塩として廉価な塩化カリウムを用いてク溶性珪酸カリ肥料を製造する方法について検討した。この結果フライアッシュと塩化カリウムを水蒸気中で加熱することにより、 Cl 分を HCl として取り出し化学種 K_2O を生成させ得ることを見出した。この K_2O 成分はフライアッシュと反応し珪酸カリ鉱物が生成した。この肥料成分はク溶性カリ約10%、可溶性珪酸約17%であり、この肥料製造法の有効性が明らかになった。

(2) 発泡ガラス

軽量建材の製造を目的とし、フライアッシュ、屑ガラス、水ガラスを原料とする発砲ガラス製造の研究を行った。原料の配合と加熱条件により色々なかさ密度、圧縮強度の製品を得ることができ、発泡ガラスの製造条件を明らかにした。断熱材として有効なものはかさ密度 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のものであり、この熱伝導率は $0.1\text{Kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$ 以下であった。この材料は住宅の断熱材、LNG タンクの断熱材としての利用が考えられる。

(3) ガラス繊維

強化材料用ガラス繊維の製造研究を行った。フ

ライアッシュに融点降下剤として CaO 及び MgO を加え加熱熔融し、約 $1,200^\circ\text{C}$ で長繊維のガラスを紡糸し、その製造条件を明らかにした。得られたガラス繊維の直径は最小で約 $10\mu\text{m}$ 、引張強度約 $200\text{kg}/\text{mm}^2$ 、弾性率約 $7,000\text{kg}/\text{mm}^2$ であり、一般ガラス繊維のそれらの値と同等のものもあった。このガラス繊維の用途の一つとして繊維強化コンクリート (GRC) 用の強化材があり、その特性を調べるため耐アルカリ性試験を行った。苛性ソーダ水溶液による試験の結果、ガラスの組成により市販の耐アルカリガラス繊維と同等の耐アルカリ性能を示すものがあった。

(4) 石炭灰の分析法

ICP を用いる石炭灰の迅速分析法を確立した。この方法は他の一般の珪酸塩化合物 (鉱石など) の分析に応用できる。

(5) 石炭灰の基礎性状

24種の石炭をプラズマアッシャーで低温灰化あるいは 800°C で灰化した石炭灰、および石炭火力発電所より採取したフライアッシュ12種を試料とし、常温から加熱熔融に至る石炭灰の性状について検討した。すなわち X線回折、TG-DTA、軟化点、融点、溶流点測定、光学顕微鏡、電子顕微鏡、XMA 観察、熱膨張、焼結性などについて測定を行った。その結果に基づき石炭灰自体の性質ならびに高温における灰処理過程の解析を行い、石炭灰有効利用のための処理方法について有用な指針を得た。

謝 辞

本研究を進めるにあたり御協力を頂きました北海道電力株式会社技術研究所の方々に厚く御礼申し上げます。

第1部 石炭灰の基礎性状

1. 高周波プラズマ分析装置を用いる石炭灰の迅速分析法

伊藤三郎・桶屋光雄（道工試）

1.1 緒言

石炭灰の研究を円滑に進捗させるためには、最も基本となるデータである化学組成を与える石炭灰ならびに改質した石炭灰の迅速な化学分析法の確立を要する。本研究においては高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いる主成分と微量成分の多成分同時迅速分析法の確立をはかった。

石炭灰のような珪酸塩化合物は従来の化学分析法で分析を行う場合、主成分のみを対象としても時間と熟練を要し、各種の石炭灰及び処理を加えた石炭灰の化学組成を迅速に知ることは難しい。

そこで、分析濃度範囲が広くかつ多成分の同時定量が可能な高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下ICPと略記）を用いる石炭灰系珪酸塩化合物の迅速分析法を確立させることを目的に以下の研究を行なった。¹⁾

1.2 実験方法

分解容器：ユニシール製テフロン分解ルツボ（内容積23cm³）を用いた。

ICP分析装置ならびに運転条件：島津製ICP装置GVM-1000Pを用い、Table 1に示した条件で運転、分析を行った。

標準液：珪素以外の元素の標準液は市販原子吸光分析用標準液を用いた。水ガラスを溶解して作成された珪素標準液はナトリウムの同時定量が不可能となるため用いることができない。そこで、市販高純度シリカを後述する酸分解法で溶解したものをを用いた。

1.3 実験および結果

1.3.1 試料の分解法

ICPに供する試料は水溶性でなければならない。珪酸塩化合物の分解法としてはアルカリ溶融法、酸分解法があるが分解に時間がかかる上アルカリ溶融法はアルカリの同時分析が不可能となるため、密閉したテフロンルツボを用いる酸分解法が適当であると思われる。そこでテフロンルツボ（ユニシール製内容積23cm³）を用いる酸分解法について酸の種類、分解温度および分解時間について検討した。石炭灰には未燃炭素分が若干含まれており、分解に用いる酸としては、この炭素を分解する可

Table 1. Apparatus and operating conditions of inductively coupled plasma emission spectrophotometer (ICP)

Apparatus	Shimazu	GVM-1000P
Frequency	27.12MHz	
Rf power	1.3KW	
Coolant gas	Ar 1.4l/min.	
Plasma gas	Ar 1.5l/min.	
Carrier gas	Ar 1.0l/min.	
Sample uptake	2.35cm ³ /min.	
View point	13mm above work coil	
Integration time	20 sec.	
Washing time	70 sec.	

Table 2 Comparison of decomposition procedures

	NBS std. fly ash	HCl+NO ₃ +HF	HClO ₄ +HNO ₃ +HF
SiO ₂ (%)	48.8±17	48.7	37.6
Al ₂ O ₃	26.5	25.9	6.13
Fe ₂ O ₃	13.4±0.94	14.1	10.1
MgO	0.76±0.016	0.67	0.02
CaO	1.55±0.014	1.37	0.12
K ₂ O	2.26±0.072	2.12	1.55
Na ₂ O	0.23±0.014	0.27	0
TiO ₂	1.34	1.32	1.39
Ig. loss		3.44	3.44
Total		99.26	60.35
Mn (μg/g)	190	182	166
Cu	118±3	107	107
Zn	220+10	227	227
V	300	304	363
Cd	1.0+0.15	0	0
Be	12	13	0
Cr	196±6	207	192
Ni	127±4	113	132

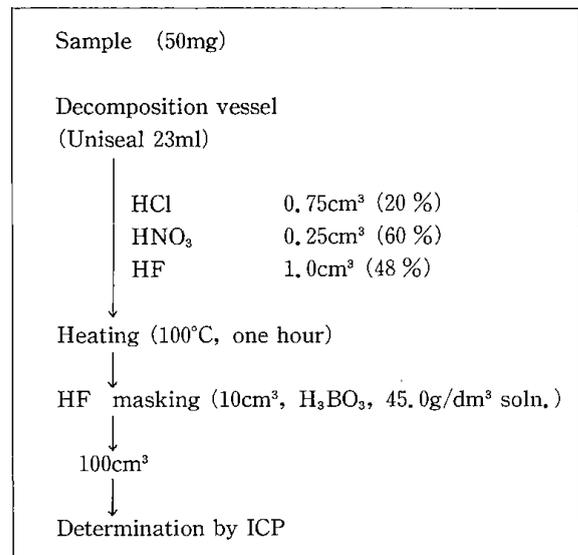
能性のある過塩素酸と沸化水素酸の混酸を用いる方法と、未燃炭素は分解しないが珪酸塩化合物の分解を迅速に行う可能性のある王水-沸化水素酸の混酸を用いる方法について検討した。NBSフライアッシュスタンダード1,633 a, 50mgを試料とし、過塩素酸系酸分解の場合、過塩素酸 2 cm³と硝酸 1 cm³、沸化水素酸 1 cm³用い、王水系の場合は王水 1 cm³、沸化水素酸 1 cm³を用いて分解した。

試料は分解後ホウ酸溶液 (45g/dm³) 10cm³を加え沸化水素酸をマスクし、100cm³一定量とした溶液をICP装置で分析した。対象として用いる標準液は、シリカをそれぞれ同じ酸を用いて酸分解した溶液に他の元素の原子吸光用標準液を加えて作成した。分析結果を Table 2 に示す。

過塩素酸系混酸の場合は未燃炭素が分解される点は優れているが、200°C 4時間の分解時間でも分解は不完全で完全分解には少なくとも24時間以上は必要と思われ迅速性に欠ける。

王水系混酸の場合は未燃炭素は分解されないため、未燃炭素を含む灰の場合には分解前に一度加熱 (800°C, 1時間) して未燃炭素を除去する必要がある。しかし分解は主成分微量成分とも105°C, 1時間で完全に行われた。ただし王水 (35%塩酸 3 : 60%硝酸 1) はガスが発生して一定量を正確に分取することが困難な上、時々テフロンルツボより漏れを生じ、シリカの分析値が低くなる欠点

Fig. 1 Scheme



があった。以上の欠点は20%塩酸0.75cm³と60%硝酸、0.25cm³を別々にルツボに加え、分解温度を115°Cにすることにより解決した。

1.3.2 分析結果

最終的に定めた分解法 (Fig. 1) ならびにICP動作条件 (Table 1) により、NBS標準試料 (1,633 a) ならびに北海道内の火力発電所より排出される石炭灰を分析した結果をTable3に示す。分析成分は主成分としてSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO,

Table 3 Analysis of coal ashes

	NAIE		EBETSU		NBS, std, 1633a
	C.A.	ICP	C.A.	ICP	ICP
SiO ₂ (%)	59.0	60.4	60.3	61.5	49.1
Al ₂ O ₃	23.8	23.6	22.5	21.5	25.8
Fe ₂ O ₃	4.8	4.43	5.92	5.35	14.2
MgO	1.83	1.53	2.07	1.84	0.67
CaO	2.52	2.55	3.60	3.57	1.45
K ₂ O	2.57	2.41	2.20	2.13	2.16
Na ₂ O	0.90	0.91	1.19	1.20	0.25
TiO ₂	0.97	0.85	0.75	0.74	1.40
Ig. loss	2.90	2.60	1.17	1.17	3.44
Total	98.99	99.28	99.70	99.00	98.47
Mn ($\mu\text{g/g}$)	500	415	600	532	193
Cu		47.3		42.0	119
Zn		88.4		33.2	225
V		189		160	340
Cd		5.8		8.6	0
Be		0		0	13
Cr		74.6		127	193
Ni		26.3		34.6	130

CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, TiO₂の9成分, 微量成分はMn, Cu, Ni, V, Cr, Zn, Cd, Beの8成分である。NBS標準試料については保障値と, 火発フライアッシュについては化学分析値(一部蛍光X線分析値, 原子吸光分析値を含む)とほぼ良い一致を示している。

1.4 結 論

ICP分析法が広い濃度範囲の分析が可能なことを利用し, 石炭灰ならびに処理を加えた石炭灰(ガラス, 肥料を含む)の多元素迅速分析法を確立した。本分析法は試料の前処理に約3時間, ICPによる分析時間は一試料4分間で17元素(さらに増

加させることが可能)の同時定量が可能な, 極めて優れた分析法である。

第一の主成分であるシリカについてはICP分析法は他元素に比して偏差が若干大きく±2%程度であり, 精密分析法としては検討課題があると思われるが, 本研究の様に石炭灰ないし類似物質の迅速分析法としては全く問題がなく総体的に見ると, むしろ極めて優れた分析法と思われる。

参考分献

- 1) 伊藤三郎, 桶屋光雄:
日化・分化北海道支部大会要旨集(1982), P.10

2. 石炭灰の加熱過程における物性

武田詔平・鶴沼英郎・鶴江 孝・佐山惣吾・伊藤三郎

2.1 緒 言

我が国におけるエネルギー事情の変化に伴い、石炭のガス化、液化、発電などの工業における石油離れから一般炭の消費量が急増している。そのために海外炭の輸入も増加し、その輸出国も多様化している。これら海外炭の性状については未知な点が多く、その使用に当たっては十分な検討が必要となっている。本報は国内炭と海外炭、全24種の石炭試料を用い、その灰分の化学組成、X線回折、TG・DTA、軟化・溶融性などの基礎性状に

ついて検討したものである。また、加熱過程における灰の性状を明らかにするため、低温で灰化した灰試料についても併せて検討した。¹⁾

2.2 試料及び試料調製

実験に使用した24種類の石炭は炭質の異なる褐炭から無煙炭までのものである。その工業分析(一部の試料は恒温ベースで分析したが、他は気乾ベースである)及び元素分析値を Table 1 に示したが灰分含有量も5~50%と品位の異なるものを選んだ。国内炭は9種類、海外炭は15種類であり、

Table 1. Proximate analyses and Ultimate analyses of raw coals

No.	Samples name	Proximate analyses, wt %				Ultimate analyses, dry wt %				
		Mois.	Ash	V. M.	F. C	C	H	O	N	S
1	Sunagawa	2.4	29.4	32.0	36.2	54.8	4.4	9.2	—	—
2	Ashibetsu	2.1	31.5	31.1	35.3	55.6	4.1	8.1	—	—
3	Horonai	2.6	32.1	33.6	31.7	52.1	4.1	10.7	—	—
4	Akabira	2.7	48.9	24.6	23.8	38.7	3.1	8.1	—	—
5	Taiheiyo A	5.3	22.0	40.2	32.5	56.0	4.7	14.3	—	—
6	Taiheiyo L. G.	3.9	36.6	33.2	26.3	44.6	4.0	12.7	—	—
7	Miike	1.4	18.1	39.7	40.8	67.3	5.0	7.3	—	—
8	Miike L. G.	1.4	23.4	41.1	34.1	61.0	4.9	8.2	—	—
9	Takasima	1.7	8.1	42.4	47.8	75.5	5.6	8.8	—	—
10	China	2.6	12.9	27.8	56.7	70.8	3.9	9.9	—	—
11	Mafty	1.4	18.4	11.9	68.3	74.2	3.2	2.7	—	—
12	Lithgow	1.8	20.9	28.7	48.6	66.0	3.8	7.2	1.1	0.6
13	New Hope	2.0	18.9	29.1	50.0	74.4	4.8	9.6	—	—
14	New Castle	2.5	12.5	30.7	54.3	72.3	4.3	9.4	—	—
15	Hunter Valley	3.2	8.3	35.4	53.1	65.5	4.3	8.9	—	—
16	Austraria A	7.7*	10.3	25.3	56.7	74.1	4.0	8.9	1.5	0.4
17	U. S. A. A	6.0*	9.2	39.9	44.9	72.1	5.1	10.9	1.4	0.8
18	U. S. A. B	18.9*	11.7	42.0	27.4	60.2	4.6	19.7	1.0	0.2
19	U. S. A. C	3.6*	8.2	4.4	83.8	85.6	2.6	1.6	1.2	0.5
20	U. S. A. D	9.1*	5.2	37.4	48.3	73.0	4.8	14.8	1.5	0.4
21	Canada A	3.3*	13.2	30.2	53.3	70.8	4.2	9.0	1.7	1.0
22	Canada B	1.2*	17.1	26.2	55.5	70.4	4.0	7.1	1.0	0.3
23	South Africa	6.6*	10.0	33.8	49.6	70.5	4.5	13.2	1.0	0.3
24	Mt. Klappan	1.9	5.4	8.0	84.7	85.6	2.5	3.4	0.6	0.5

* wet best

その輸出国は米国，オーストラリア，カナダ，中国，ソ連および南アフリカの6ヶ国である。

これらの石炭から以下に述べる2通りの方法で

灰分を得た。第一のものは，それぞれの石炭を60メッシュ以下に粉砕した試料をマッフル炉中で室温から昇温し800°Cに1時間保って燃焼させて得

Table 2. Chemical composition of ash samples used

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Name	Suna-gawa	Ashi-betsu	Horo-nai	Aka-bira	Taihei-yo A	Taihei-yoL.G.	Miike	Miike L.G.	Taka-shima	China	Mafty	Lith-gow
SiO ₂ (wt %)	58.37 62.76	61.94 63.08	63.89 66.89	63.22 63.41	57.31 58.62	58.03 57.96	46.57 48.70	51.29 46.92	44.75 46.92	63.01 63.73	56.26 63.20	67.11
Al ₂ O ₃	22.54 20.55	19.68 17.92	22.84 20.51	21.25 18.98	25.88 20.58	27.17 24.56	20.36 17.28	24.09 22.65	26.18 16.90	19.63 16.90	20.29 18.85	25.17
Fe ₂ O ₃	4.78 4.41	4.78 4.43	3.16 2.91	5.60 5.05	3.51 2.51	2.42 2.28	9.94 8.14	7.04 6.11	6.85 6.11	9.57 8.40	4.71 4.46	0.78
MgO	1.92 1.77	2.02 1.85	1.43 1.31	2.12 1.91	1.34 1.06	0.70 0.64	1.45 1.25	1.30 1.25	1.95 1.72	0.49 0.41	1.79 1.66	0.30
CaO	2.63 2.49	4.65 4.31	3.30 3.17	2.38 2.26	5.82 4.73	3.36 3.10	9.44 8.13	7.34 8.13	7.07 6.25	2.13 1.84	4.64 4.24	0.42
K ₂ O	2.21 2.03	1.62 1.54	2.10 1.83	2.34 2.16	1.26 1.11	1.37 1.23	1.00 0.88	1.65 0.88	0.91 0.88	1.56 1.38	2.94 2.60	2.72
Na ₂ O	1.36 1.49	2.17 2.04	0.72 0.73	1.43 1.62	1.16 1.29	0.95 1.03	2.09 1.99	1.91 1.99	1.56 1.44	0.23 0.52	0.51 0.59	0.09
TiO ₂	0.87 0.78	0.77 0.71	1.06 0.98	0.80 0.73	1.15 0.92	1.08 0.99	1.15 0.99	1.43 1.26	0.94 0.82	0.98 0.95	1.29	
SO ₃	1.56 4.01	1.58 2.50	0.71 1.62	1.28 3.69	1.75 1.82	0.97 1.53	5.61 15.96	6.96 9.05	5.32 9.05	1.96 5.91	2.71 0.67	0.42
Total	96.24 100.29	99.20 98.38	99.21 99.95	100.32 99.81	99.28 92.64	96.05 95.12	97.61 103.32	102.73 96.28	96.02 96.28	99.52 99.91	94.83 97.22	98.30
M. P. (°C)	1410	1300	1470	1380	1440	1500<	1300	1320	1355	1425	1335	1500<
No.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Name	New Hope	New Castle	Hunter Valley	Austral ia A	U.S.A. A	U.S.A. B	U.S.A. C	U.S.A. D	Canada A	Canada B	South Africa	Mt. Klappan
SiO ₂	61.78 61.32	61.35 61.36	57.02 58.02	61.62 61.09	64.02 65.69	48.02 45.69	45.52 56.61	44.19 45.80	55.58 57.22	37.84 41.11	43.52 45.92	55.05
Al ₂ O ₃	29.63 25.35	31.74 28.52	22.04 19.67	33.68 30.13	18.80 16.35	29.59 24.04	28.81 26.55	23.19 17.97	18.70 15.91	25.94 20.98	31.34 24.60	27.28
Fe ₂ O ₃	2.64 2.23	2.81 2.42	7.14 5.47	4.11 3.52	3.67 3.14	5.98 4.97	6.50 6.09	7.54 5.22	4.49 3.61	2.42 1.93	6.62 5.45	4.45
MgO	0.45 0.40	0.68 0.60	1.11 0.96	0.42 0.38	1.30 1.09	1.52 1.25	1.47 1.42	1.69 1.32	1.08 0.92	3.02 2.28	2.84 2.12	1.77
CaO	0.94 0.87	0.58 0.52	2.93 2.59	0.59 0.59	4.72 3.87	9.71 7.91	4.79 4.41	8.35 6.66	8.56 6.87	21.06 16.17	8.62 7.34	2.26
K ₂ O	0.50 0.46	0.91 0.85	1.23 1.02	0.92 0.90	1.08 1.00	0.89 0.77	1.60 1.47	0.93 0.58	0.60 0.40	0.61 0.11	0.82 0.41	1.36
Na ₂ O	0.15 0.31	0.37 0.39	0.79 0.93	0.50 0.70	0.78 0.83	0.53 0.58	0.71 0.98	2.73 2.17	0.59 0.58	0.66 0.58	0.43 0.34	1.69
TiO ₂	2.17 1.95	1.28 1.18	1.15 1.07	1.43 1.29	0.95 0.84	0.89 0.79	1.68 1.58	0.96 0.75	0.77 0.66	1.46 1.16	1.31 1.11	1.97
SO ₃	0.61 1.19	0.24 1.10	2.00 5.47	0.01 3.66	3.18 10.30	1.85 1.79	3.15 3.09	4.62 3.17	3.17 1.92	1.92 3.17	3.17 0.93	0.93
Total	98.87 94.08	99.96 96.94	95.51 95.20	103.28 102.26	98.50 103.11	98.98 87.79	94.33 102.20	94.20	93.54	94.93	98.67	96.76
M. P. (°C)	1500<	1500<	1440	1500<	1375	1400	1485	1295	1325	1380	1410	=1500

L. G. stands for low grade

Upper values show analyses of coal ash produced at 800°C

Lower values show that of LTA

た灰分である。以下ではこれを800°C灰と記述する。第二のものは、柳本製酸素プラズマ式低温灰化装置を用いて得た灰分であり、以下にこれを低温灰 (LTA) と記述する。低温灰化装置による低温灰の調製条件は、酸素流量毎分105ml、高周波出力110wであり、試料約1~2gを8×3cmのパイレックス製角型試料皿に薄く広げて灰化した。低温灰は試料の減量が無くなるまで繰り返し灰化を継続して得た。

2.3 実験装置および方法

2.3.1 X線回折

800°C灰、及び低温灰 (LTA) は誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP) を用いて分析した。その分析結果は Table 2 に示したが、数字の上段は800°C灰の結果であり、下段は低温灰の値である。また、表中には後述する融点 (M.P.) の値も示した。

灰試料の加熱過程での鉱物組成変化をX線回折により調べた。600°Cまでの加熱による変化はLTAを試料とし200°Cごとに高温X線法により測定を行った。800°C以上の鉱物組成変化は800°C灰をさらに1,000°C、1,200°Cで1時間ばい焼したものを試料としてX線回折を行った。線源にはCuK α 線を用い、出力35Kv-20mA、時定数1の条件で測定した。

なお、800°C以上の組成変化について800°C灰を用いた理由は、LTAと800°C灰を800~1,200°Cでばい焼した試料について回折結果を比較したところ、大きな差がなかったことによる。

2.3.2 TG・DTA

加熱過程におけるLTAおよび800°C灰の重量変化と示差熱変化を、理学電機製高温型TG・DTAにより測定した。TA・DTAは毎分10°Cの昇温速度で1,500°Cまで測定した。このときの試料重量はTA・DTA曲線の比較のため19.90~20.20mgで精秤した。

2.3.3 軟化・溶融試験

2種の灰の軟化点・融点・溶流点の測定はJIS M8801に従い酸化性雰囲気中で行った。測定試料は、高さ19mm、底辺長6.4mmの大型三角錐形に成形したものである。

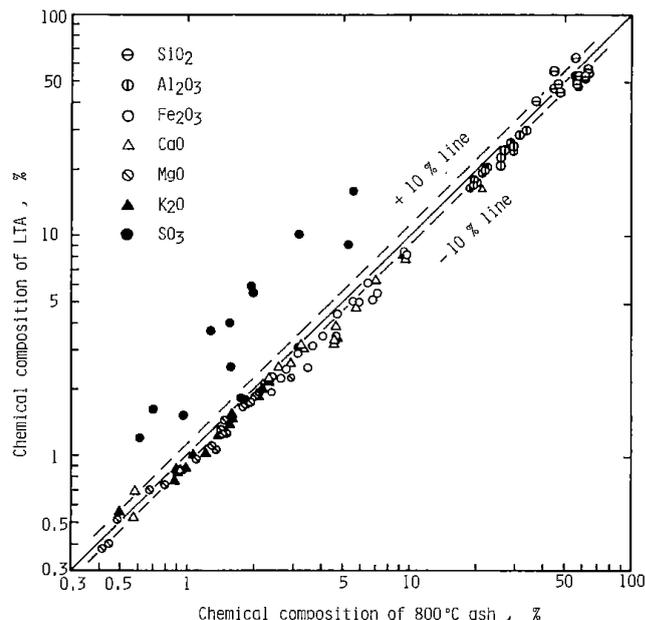


Fig. 1 Correlation between chemical composition of 800°C ash and that of LTA

2.4 実験結果

2.4.1 灰の化学組成

灰の化学組成は産出する地域により異なるが、同一地域であれば炭種による差は少ない。例えば Table 2 に示した日本炭について、灰中に多いSiO₂の含有量は北海道で産出する砂川、芦別、幌内、赤平及び太平洋炭が58~63%程度の類似の値を示しているのに対し、九州で産出する三池、高島炭は44~46%と差がある。このことは他のFe₂O₃、CaO、SO₃などの成分についても同様である。

Table 2の分析結果について、800°C灰とLTAの相関を示したのが Fig. 1である。図から明らかのように、石炭中の灰分含有量が5~50%と大きく異なるが国内外の各石炭の灰中の成分はSiO₂が最も多く次いでAl₂O₃の順となっている。これ以外の成分は炭種により含まれる割合が異なる。各成分の中でSO₃は2、3の例を除き800°C灰に比べLTAの方が高い値を示した。この理由はLTAではPyriteの分解が起こっていないためと思われる。SO₃以外の成分は多少のバラツキがあるものの-10% lineで相関しており、この結果はSO₃の含有量の差を反映しているものと思われる。なお、図中には煩雑化をさけるため、Na₂OとTiO₂の結果をのせていないが同様な相関結果である。

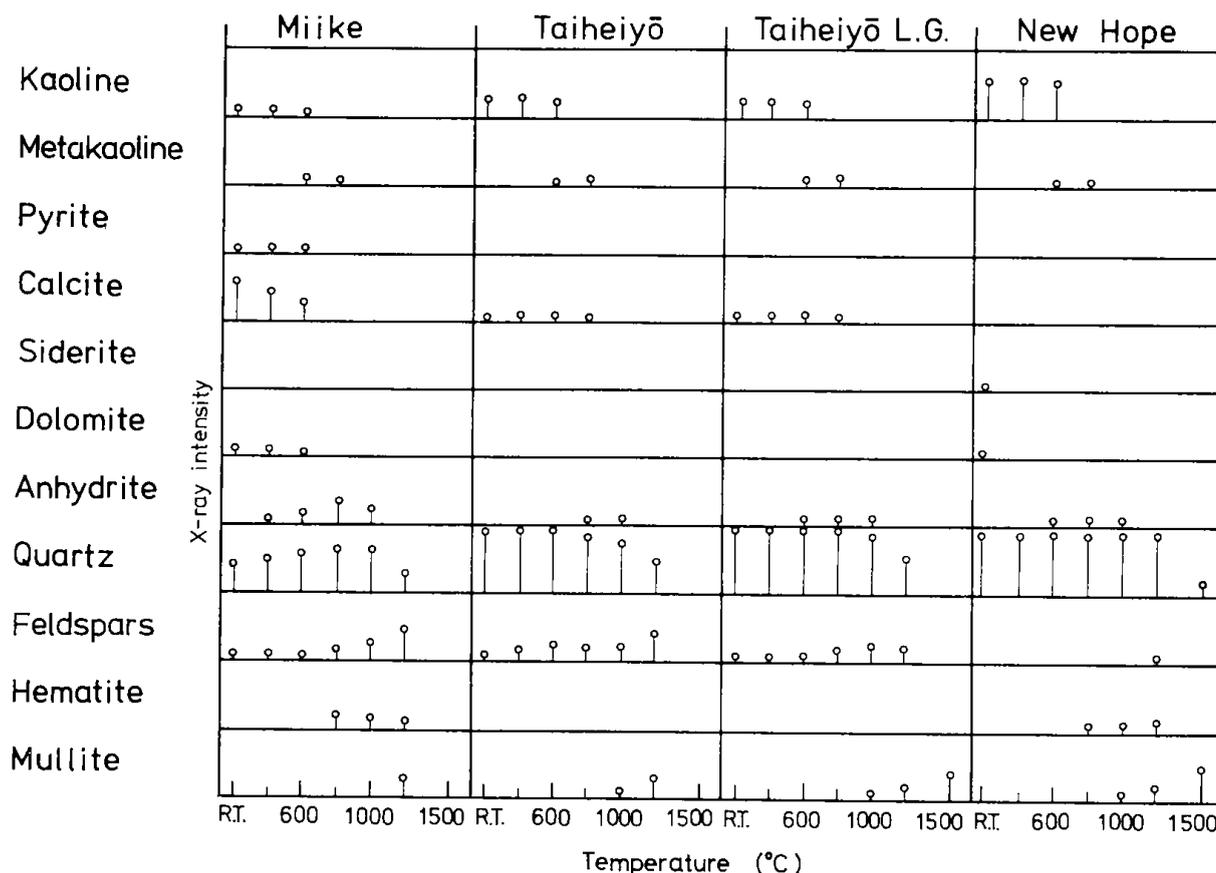


Fig. 2 Change of X-ray diffraction intensities of various minerals in selected four coal ashes at various temperatures

2.4.2 X線回折結果

LTA と800°C灰を1,500°Cまで加熱する過程で11種の鉱物を検知できた。Fig. 2にはX線回折した結果を代表的な4種類の例について示した。代表的に選んだ石炭はアルカリ成分を多く含み融点と比較的低いもの(三池), アルカリ成分の量が少なく融点が1,500°C以上のもの(New Hope), 互いに似た組成であるが, 1,500°Cまでに溶けるものと溶けないもの(太平洋A, 太平洋L.G.)の代表としてとりあげた。縦軸は各鉱物について加熱過程で変化する様子を各温度ごとに鉱物の主ピークの回折強度を示したものである。全体的に共通して見られる傾向を以下に述べる。

- (a) Kaoline 族粘土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) はすべての低温灰に含まれている。Kaoline 族粘土は600°Cまでに脱水して metakaoline ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) になり, 1,000°C以上で mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を生成する。高融点の灰ほど Kaoline 族, illite 族のピークは認められなかった。
- (b) quartz (SiO_2) もすべての低温灰に含まれている。純 quartz の融点は1,700°C以上であるが,

灰中では800°C以上になるとしだいにX線回折強度が弱くなっていく。これは quartz とアルカリ成分とが反応するためであろうと思われる。

- (c) feldspars (長石類) には, すでに低温灰中にそれを含んでいる灰と1,000°Cをこえてから生成が観測される灰とがある。feldspars の中には anorthite, cordierite ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$), カリ長石, 曹長石等が含まれていると思われるが, それらのX線回折線は互いに重なるので個々の鉱物の判別は困難である。
- (d) 鉄を含む化合物としては, pyrite (FeS_2), siderite (FeCO_3) が多数の低温灰中に認められた。これらは500°Cから700°Cの間に分解・酸化されて hematite (Fe_2O_3) になるとと思われる。hematite は800°Cくらいから生成はじめる, 1,200°Cにおいても存在している。
- (e) これらの他には calcite (CaCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), anhydrite (CaSO_4) などが多くの低温灰に見られる。calcite, dolomite は600~700°C, anhydrite は1,000°C前後で分解し, 残った CaO や MgO は1,000°Cをこえてから粘土鉱物と反応して長石類を生成する。

(f) 低温灰を800°Cで焼成したもののX線回折パターンは800°C灰のものと同じである。
以上の結果を化学成分ごとに総括すると次のようになる。

- (1) SiO₂分は quartz, Kaoline 族粘土 (以下単に粘土という) および長石類に含まれる形で存在している。
- (2) Al₂O₃分は粘土および長石類の形で存在しており, アルミナ単体としては存在していない。
- (3) Fe 分は低温灰中ではおもに pyrite, siderite 等の 2 価の形で存在している。実際, 低温灰は灰白色を呈しており, 3 価の鉄に特有な赤色をおびていない。また, これら 2 価の鉄は酸性性雰囲気下で加熱されるとほとんどが 3 価になると思われる。なお, 還元性雰囲気中では 2 価の鉄は ironcordierite (FeO·Al₂O₃·2.5SiO₂) 等の低融点化合物を作り, 融点降下に寄与すると思われる。
- (4) Ca, Mg, Na, K 成分は初期には様々な形で存在しているが, 1,000°C 以上では長石類の形で存在するようになる。灰によっては長石になるこれらのアルカリ成分をさし引いてもなお余剰のアルカリ分が残るものもある。

2.4.3 TG・DTA 結果

Fig. 2 に示した 4 炭種の 800°C 灰および LTA の TG・DTA 結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。

全試料の 800°C 灰および LTA の TG・DTA を考察し, 共通してみられる現象と相違点は以下に示す。

- (a) 800°C 以上における LTA の TG・DTA 挙動は 800°C 灰の TG・DTA 挙動と同一である。
- (b) LTA は 500°C 付近に発熱, すぐに続いて吸熱反応があり, これに伴って減少がおこる (図中 A)。このうち発熱反応は主として未燃炭素分の燃焼であると思われるが, その他に Pyrite もこの温度領域で酸化を受ける。Kaoline 族粘土はこの温度領域で脱水し metakaoline になるので, 吸熱反応はそれによるものと思われる。
- (c) 500~700°C に小さな吸熱と減少が見られるものがあるが, これは CaCO₃ などの炭素塩の分解によるものと思われる。これらの炭素塩は純粋な状態であれば分解はもっと高い温度でおこるが, 灰中ではここに見られるように分解温度が下がるようである (図中 B)。この温度領域にお

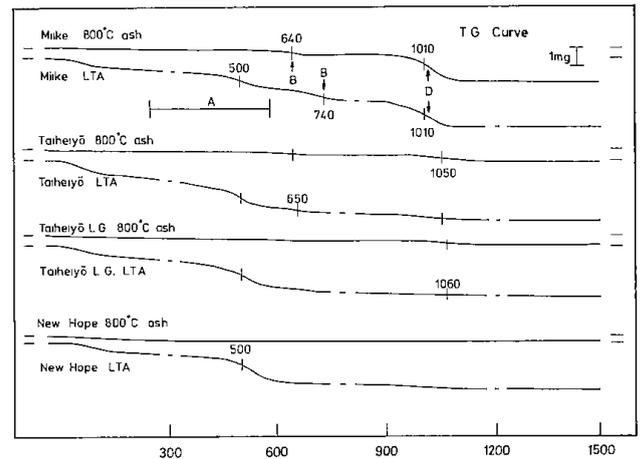


Fig. 3 Thermogravimetric curves of four coal ash samples

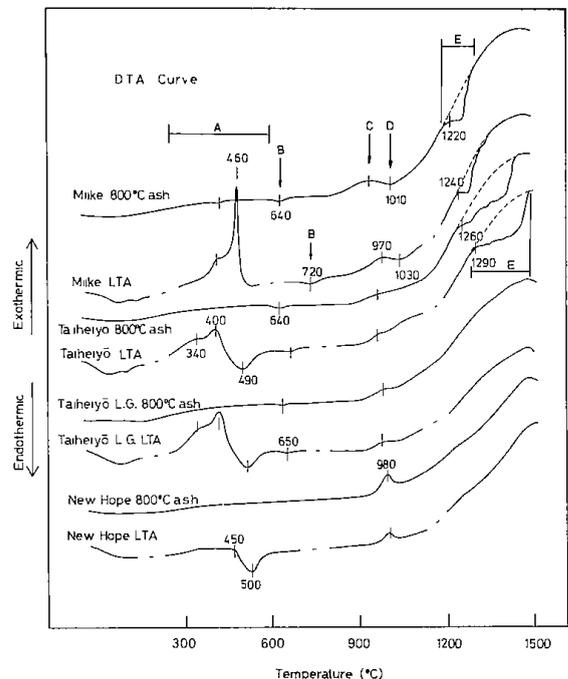


Fig. 4 Differential thermal curves of four coal ash samples

ける 800°C 灰の小さな減量は試料調製時のばい焼により最終的に Ca(OH)₂, CaCO₃ が生成し, それ分解することによる減量と考えられる。

- (d) 950~1,000°C に減量を伴わない発熱がある (図中 C)。これは Metakaoline から Mullite への転移に対応しているものと思われる。
- (e) 1,000°C 前後で吸熱と減量が見られる灰があるが (図中 D) これは anhydrite の分解によるものと思われる。
- (f) 1,000°C を過ぎると灰試料の焼結が進み, その結果試料の見掛けの熱容量が減少するために DTA のベースラインが上昇してくる。溶融す

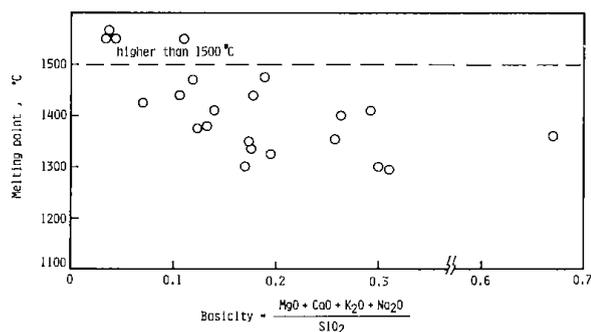


Fig. 5 Melting points against basicity of various coals ash

る灰はその融点前に複雑な吸熱を示す(図中E)。溶融しない灰ではここに吸熱が見られない。

(g) 1,500°Cで溶融しない4種の800°C灰(Fig. 3に太平洋L.G.およびNewHope炭の例を示した)は加熱中にほとんど減量しない。

2.4.4 軟化溶融試験結果

800°C灰とLTAを用いて軟化点、融点、溶流点を測定したが、両者の間の温度はほとんど差がなかった。800°C灰について1,500°C以下で溶融する試料の軟化点は1,180~1,250°Cの範囲にあるが、溶融しない試料では軟化点の範囲が1,475°Cまで広がる。

融点(Table 2中)は1,285~1,500°C以上の温度範囲にわたっている。化学組成と融点との相関を示す一つの指標として酸性成分とアルカリ成分との比率(塩基度)があるが、それと融点とを比較した結果が、Fig. 5である。全体的にアルカリ成分の少ない灰は融点が高くアルカリ成分の多い灰ほど融点が高いというおおまかな傾向が見られる。しかし、その相関は例えば同じ塩基度でも融点が200°C近くも違うというように、あまり良いものではない。また、塩基度が0.67と高いコールマウンテンの融点は1,360°Cであり、塩基度のみでは融点との相関について十分な説明ができない。塩基度の決め方は人によって異なるが、Fe, Al成分を加え、塩基度 = $(MgO + CaO + K_2O + Fe_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ として整理しても類似の相関結果である。軟化溶融試験を行った後の試料を炉内から取り出し、耐火物製皿上の灰が溶けた状態を観察すると次のような例が見られる。

- (a) 灰が滑らかに溶けガラス光沢がある。
- (b) (a), (c)の中間的な状態でガラス質の中に異

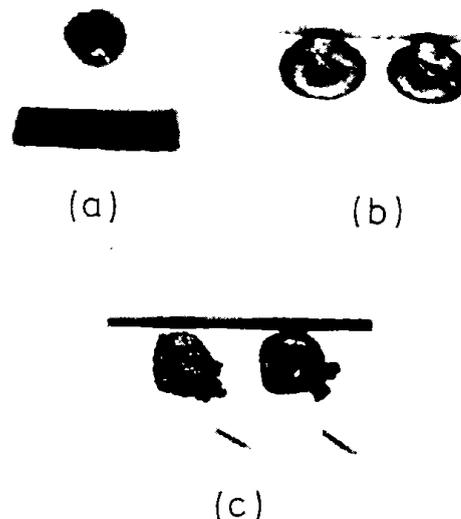


Photo. 1 Samples after heat treatment of melting test

物が混ざっているもの。

(c) 灰の溶融表面が非常に粗く光沢がない。上記三例の様子をPhoto 1, (a), (b), (c)に示した。これらに結晶質鉱物が混ざっているかどうか確かめるため、溶け落ちた部分を削り取りX線回折を行った。その結果(a)のようなガラス光沢のあるものは結晶質が認められなかったが、(c)のような非常に表面が粗い状態で溶けたものにはFeldsparsが残存していることが認められた。この鉱物が溶流点に到達しているにもかかわらず溶けずに残っているものなのか、あるいは冷却過程に再結晶化したものなのかを明かにするため次に述べる実験を行った。

800°C灰の各試料について、融点直前で加熱を中止したときの結晶質鉱物の有無をX線回折により求めた。その結果、全試料について結晶質が認められ、それは(1) Mullite, (2) Feldspars, (3) Quartzの三種類であった。一方、融点直後の試料をX線回折した結果では完全なガラスあるいはmulliteまたはquartzの微結晶をわずかに取り込んだガラスとなることがわかった。1,500°Cで溶融しない試料については1,500°Cまで加熱後試料を取り出しX線回折した結果、残存している結晶質鉱物は以下の例が見られた。

- (1) Mullite + β -SiO₂の二成分があるもの。
- (2) Mulliteのみ観察されるもの。
- (3) Feldsparsのみ観察されるもの。

以上のことから1,200°C以上の温度で残存する結晶質鉱物は β -Quartz, Mullite, Feldspars であるが、これらの鉱物は融点直後に大部分ガラス質となる。

2.5 軟化溶融に関する考察

JIS 法による融点の試験に関し、それぞれの測定温度の示す物理化学的意義は次のようなことが考えられるであろう。

(1) 軟化点

- (イ) 灰の焼結収縮が急速に進み始める温度。
- (ロ) 灰中の結晶質粒子の間にガラス質融体が生成し始める温度。

(2) 融点

- (イ) 灰の構成鉱物の全てがガラス質になった温度。
- (ロ) 灰中の結晶質粒子は残っているが、相対的に融体物質が多くなり見掛け上溶けたように見える温度。

(3) 溶流点

- (イ) ガラス質の粘度が下がり溶け落ちる温度
- (ロ) 結晶質が残っているが、粘度は減少し融液状となり全体が溶け落ちたように見える温度。

以上のような場合が考えられ JIS 法により測定されたそれらの温度の示す意義というものが今一つ釈然としない点が多い。石炭灰の軟化、溶融性について研究するにあたっては上記について十分にディスカッションする必要があると感じている。

2.6 結 論

国内外の24種類の低温灰化した灰と800°Cで灰化した灰の基礎性状について検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 24種類の低温灰を用いたX線回折と化学分析からそれらに共通して見られる初期の鉱物構成がわかった。すなわち、主要鉱物は quartz, Kaoline 族粘土, アルカリ金属・アルカリ土類の炭酸塩・硫酸塩・硫化鉄等の鉄化合物および長石等である。
- (2) TG-DTA と X線回折から石炭中の鉱物の加熱変化がわかった。すなわち、CaCO₃, FeCO₃, FeS₂などの炭酸塩および硫化物は約800°Cまでに分解し、硫酸塩は約1,000°Cで分解する。また、アルカリ成分は粘土と反応して長石類となり、鉄化合物は酸化第二鉄になる。
- (3) 軟化溶融過程における灰中の結晶質鉱物についてX線回折した結果から次のことがわかった。軟化点では多種の結晶質鉱物が存在するが、融点直前では mullite, quartz および feldspars の3種類となり、融点後では完全なガラスあるいは mullite または quartz の結晶をわずかに取り込んだガラスとなる。
- (4) 化学組成から求めた塩基度の相関は、ほぼ同一の組成を有する灰の融点が約200°Cの差があることから、灰の化学組成からのみ融点を推測することは不十分である。

参考文献

- 1) 武田詔平・鶴沼英郎・佐山惣吾・伊藤三郎
第19回石炭化学会議予稿集, P.98(1982)

3. 石炭灰の溶融性

鵜沼英郎・武田詔平・佐山惣吾・伊藤三郎

3.1 緒言

前章では石炭灰の化学組成、鉱物構成とその温度変化および融点について調べ、報告した。これらのうち石炭高度利用プロセスにおいて特に求められているのは、化学組成と溶融性との相関である。例えば石炭ガス化等の分野において灰の溶融性に関する知見が不十分であることは、クリンカートラブル等種々の操業上の支障の原因になる。

しかし、灰の溶融性を支配する因子についてはこれまでにも多くの研究がなされてきたにもかかわらず十分に解明されていない。これまではその因子として、例えば酸-塩基度などが考えられてきたが、それと融点との良好な相関もまだ得られていない。

本報ではまず、国内外24炭種の灰のモデル試料の示差熱分析結果から、石炭灰の融点付近の物理および化学的变化を推定した。また鉱物組成を考慮することによって石炭灰の融点を予測するための指針を得た。

3.2 試料および実験方法

国内外24炭種の石炭を JIS M8812 に準じて灰化し、それを灰試料とした（以下800°C灰）。各灰試料の化学組成は前章 Table 2 にあげた。化学分析は、プラズマ発光分光装置を用いて行い、示差熱分析は1,500°Cまで行った。また、融点測定は JIS M8801 に従い酸化性雰囲気中で行った。24炭種の灰の中から融点の異なる6種を選び、以下のような2通りのモデル試料を作製した。すなわち前章2.4の実験結果から灰中の Al₂O₃ 分はすべてカオリン族粘土および長石類の形で存在することがわかっているので、6種の灰それぞれの化学組成と等しくなるように、1) SiO₂, Kaoline, anorthite, MgO, Fe₂O₃, K₂CO₃, Na₂CO₃ を混合した試料（以下鉱物モデル）と、比較のために

用いた2) SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgO, Fe₂O₃, K₂CO₃, Na₂CO₃ の各試薬を混合した試料（以下試薬モデル）である。鉱物モデルに用いた Kaoline は、白老産精製品であり、anorthite は同 Kaoline と CaCO₃ とを等モル混合し、1,200°C で30分間焼成した後、X線回折で定量的な生成を確認したものである。これらについても、示差熱分析と融点測定を行った。

3.3 実験結果と考察

Fig. 1 は、代表的な塩基度 $((CaO + MgO + Na_2O + K_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3))$ （重量割合）と融点との関係をプロットしたものである。ここには右さがりの相関性が見られるものの、ばらつきが大きいために塩基度から融点の予測ができるまでには至っていない（相関係数 = -0.67）。過去の研究には、酸-塩基の比率と灰の粘度との相関を求めた例もあるが^{1),2),3)}、それらも同様にばらつきが大きい。

JIS で定義された融点は、単に外観上の変化の

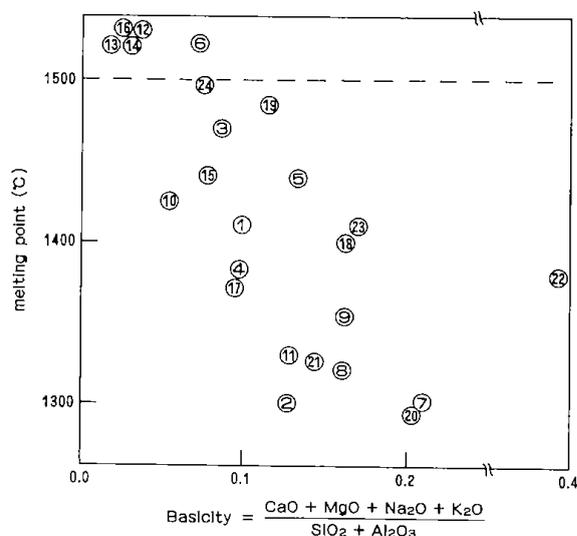


Fig. 1 Relation between basicity and melting point

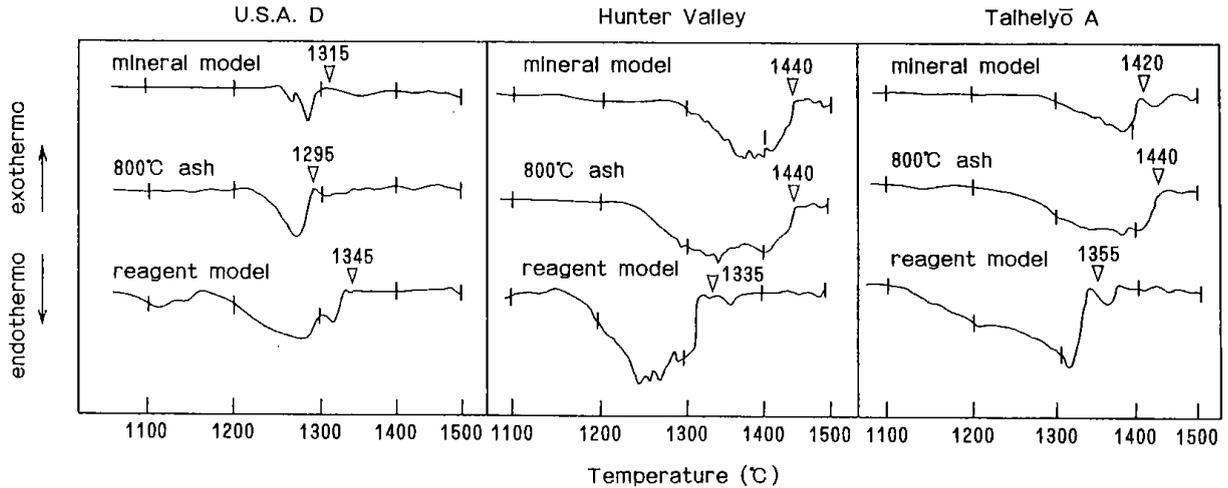


Fig. 2 DTA curves of mineral model, 800°C ash and reagent model for 3 samples

みから決められるものであって、灰のどのような物理・化学的变化が反映されているのかが明確ではない。そこで、それを推定するために、まず示差熱曲線と JIS の融点とを対応させてみた。Fig. 2 には 3 例の鉱物モデル、800°C 灰、試薬モデルの融点と示差熱曲線を示した。800°C 灰の融点(▽印)の位置をみると、吸熱反応の後期に示差熱曲線がベースラインに復帰する前後に比較的良く対応している。これはモデル試料および他の灰試料についても同じである。次に融点測定後の灰を X 線回折で調べてみると、溶けた灰はすべて完全なガラス、あるいは Mullite または Quartz の結晶をわずかにとりこんだガラスになっていた。以上の結果から、示差熱曲線に見られる吸熱反応は鉱物がガラス化する反応であり、JIS 法の融点はガラス化が完了する前後の温度に対応しているものと解釈できる。Fig. 2 を見ると、試薬モデルよりも鉱物モデルの方がより良く実際の灰の熱挙動をシミュレートしている様子がわかる。

Fig. 3 は試薬モデルと鉱物モデルの融点を 800°C 灰の融点に対してプロットしたものであるが、試薬モデルの融点は 800°C 灰の融点から大きくはずれるのに対し、鉱物モデルの融点はすべて 800°C 灰の融点の誤差範囲内 ($\pm 20^\circ\text{C}$) に入る。

以上の結果から、石炭灰の融点の指標として鉱物組成に着目することが有効であるとわかったので、次に灰中に比較的多く含まれている SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO の化学分析結果から SiO_2 (珪石)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$ (長石類) の存在比を計算して求め、それらの総和を

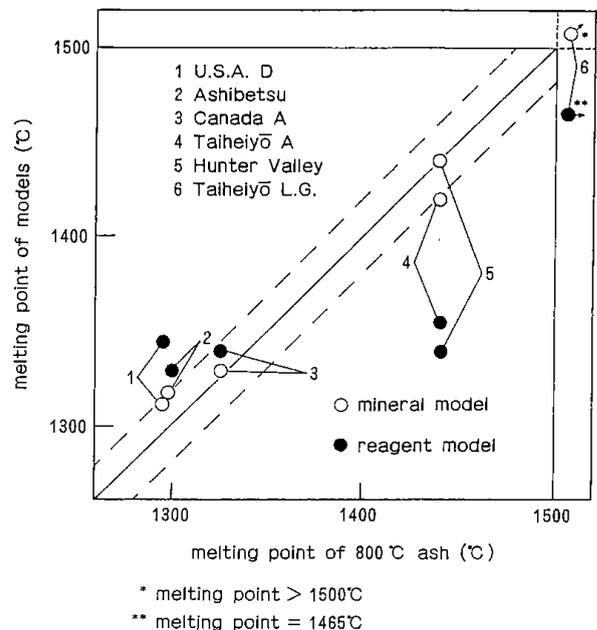


Fig. 3 Comparison of melting point between models and 800°C ash

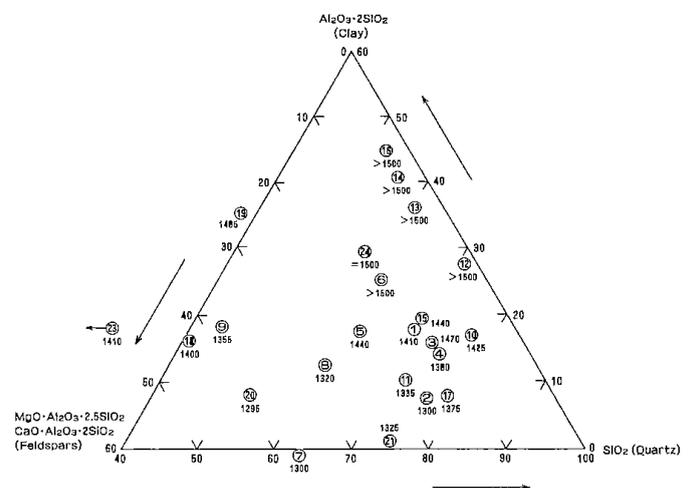


Fig. 4 Ternary diagram

100%に規格化して珪石, 粘土, 長石類を極とする三角図を作り, その上に各灰試料の融点をプロットした(Fig. 4)。ここでは Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O は第1次近似として除外した。その理由は, 全試料にわたってそれらの成分の含有量がほぼ同程度であること (Fe_2O_3 にはばらつきがある), また上記成分を考慮するには, その存在形態と融点に対するそれらの成分の結果を調べるための実験がもっと必要であることによる。また, No.22の Canada Bはこれらの試料の中では特異的な組成をもつものでこの図に入らない。このような灰については別の考察が必要である。

Fig. 4 から以下の傾向がわかる。1) 粘土分率が低い灰ほど融点が高い。2) 同程度の粘土率を持つ灰を比較すると, 長石類に富んだ方が低融点を示す。

これらの傾向から考えて, 鉱物組成比 (化学組成と1対1に対応) と融点との相関を得るために次の指数を考えた。

$$\text{指数}(x) = (\text{粘土分率}) + a \times (\text{長石類分率}) + b \times (\text{珪石分率})$$

ただし,

$$(\text{粘土分率}) + (\text{長石分率}) + (\text{珪石分率}) = 100\%$$

a と b の値を独立に変えながらこの指数と融点とをプロットし, 最小二乗法の残差二乗和が最小となるような a と b の値を求めたところ, a =

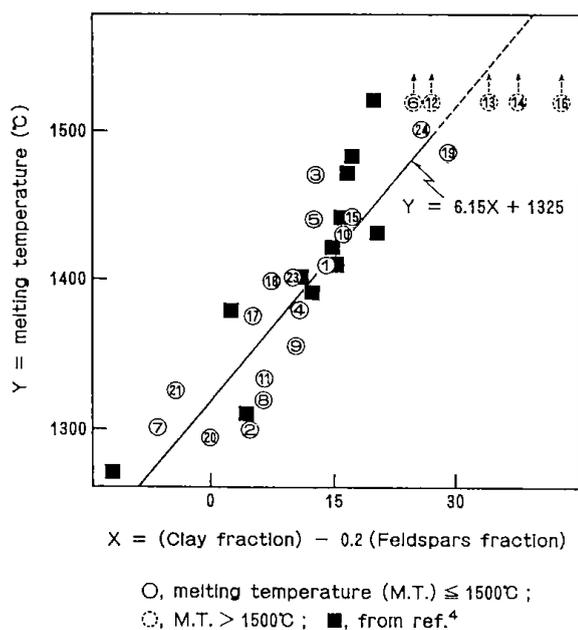


Fig. 5 Relation between a factor based on mineral fractions and melting temperature

-0.2, b = 0 であった。各鉱物組成成分が融点に及ぼす影響を考えると, a と b の値は妥当であるように思われる。こうして求めた指数と融点とをプロットしたものが Fig. 5 である。ここに見られるように従来の塩基度に基づくプロットよりも精度の良い相関性が得られた (相関係数=0.85) この指数の妥当性を調べるために文献⁴からのデータ (■印) も併せて示したが, それらも同様な相関を示すことがわかる。Fig. 5 における50°C程度のばらつきは今後 Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O 等の成分の効果を考慮することにより改善できる可能性があると思われる。

この指数は鉱物組成から導いたものであるが, 計算を簡単にするために化学組成成分の重量割合に書き直すと次式のようなになる。

$$\text{指数}(x) = (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.19\text{CaO} - 3.04) / (1.7\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.26\text{MgO}) \times 100; (\text{重量割合})$$

なお, この指数が適用できるのは, 珪石, 粘土, 長石類の混合物に近似することが可能で, Fe_2O_3 を約1~9%, Na_2O , K_2O を合計約1~4%含む平均的な組成を持つ石炭灰に限定されることをつけ加えておく。

今後, 示差熱分析や粘度測定等の結果についてさらに深く検討することにより, より詳細な溶融挙動の解析の可能性, 新たな灰の溶融パラメータ (疑周開始点, 溶流点等) の設定, および簡易な測定法の開発等の余地があると考えられる。

引用文献

- 1) Sage, W.L., McIlroy, J.B., J.Eng. for Power, 82, 145, (1960)
- 2) Watt, J.D., Fereday, F., J.Inst.Fuel, 42,99, (1969)
- 3) Winegartner, E.C., Rhodes, B.T., J.Eng. for Power, 97, 395. (1975)
- 4) 深沢, 谷口, 小林, 山根, 北大工学部研究報告, 53, 95, (1969)

5. フライアッシュの加熱過程における基礎性状

鶴江 孝・佐山惣吾・武田詔平・鈴木良和

4.1 緒 言

石炭灰を加工利用する場合、加熱処理することが多い。従って、石炭灰の加熱過程における基礎性状を把握することが重要である。本報告は、石炭灰（フライアッシュ）を断熱材（発泡ガラス、ガラス繊維）、骨材等に加工することを目的として行った基礎的な試験（熱膨張試験、焼成試験、溶融試験）の結果について述べる。¹⁾

4.2 実験方法

4.2.1 実験試料

実験に使用した石炭灰（フライアッシュ）は北海道電力㈱の5,000Kcal 石炭燃焼を行っている4発電所から提供をうけたもの（A～D11種）および6,000Kcal 石炭燃焼の発電所のもの（E）でこれらの化学組成、工業分析、平均粒径を Table 1 に示す。A～Dの化学組成には発電所による差、採取位置による差は認められないが、EはA～Dに比較してSiO₂がやや少なくCaO、未燃炭素分が

多い。また、平均粒径に発電所による差、採取位置による差が認められる。

4.2.2 軟化点、融点、溶流点

各試料の軟化点、融点、溶流点はJIS M8801に準じて測定した。

4.2.3 熱膨張率

乳鉢で粉砕した試料0.7gに蒸留水10wt%を添加して試験片（直径7mm、高さ約10mm）を成形乾燥後、熱膨張率計（真空理工製）により測定した。

4.2.4 焼成試験

播潰機により緩やかに粉砕した試料3gに蒸留水10wt%を添加して円柱試験片（直径14mm、高さ約14mm、成形圧力1,000kg）を成形乾燥後、次の条件で焼成し、かさ密度、吸水率、圧縮強度を測定した。

加熱速度：10°C/min

焼成温度：800～1,460°C

保持時間：60min

冷 却：電気炉の電源を切り炉中冷却

Table 1. Chemical composition and particle size of flyashes.

Sample	Chemical composition (wt %)									Mois- ture	Residual carbon	Particle size(mm)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O			
A-1	60.32	22.47	5.92	3.60	2.07	0.06	0.75	1.19	2.20	0.04	0.63	0.125
-2	59.74	22.70	5.10	3.48	1.90	0.04	0.88	0.78	2.34	0.03	1.52	0.091
-3	59.52	23.50	4.84	3.04	1.66	0.04	1.11	0.90	2.48	0.11	1.55	0.051
B-1	61.96	21.29	6.56	4.10	2.09	0.07	0.68	1.33	2.24	0.14	0.72	0.100
-2	59.72	22.80	5.84	3.08	1.74	0.04	0.94	0.85	2.38	0.06	1.86	0.065
-3	60.18	23.00	4.33	2.10	1.59	0.04	0.95	0.88	2.64	0.06	1.13	0.053
C-1	61.44	21.77	6.20	3.30	1.94	0.06	0.74	1.15	2.34	0.15	1.51	0.130
-2	59.01	23.77	4.80	2.52	1.83	0.05	0.97	0.90	2.57	0.07	2.04	0.068
-3	61.21	22.85	4.76	2.39	1.74	0.04	0.97	0.98	2.54	0.12	1.60	0.057
D-1	59.94	23.30	5.64	2.68	1.84	0.05	1.06	0.82	2.72	0.03	0.28	0.072
-2	61.20	24.17	5.31	2.80	2.04	0.05	0.98	1.22	2.87	0.01	0.48	0.057
E-1	56.22	24.40	4.01	7.30	2.00	0.04	1.17	1.19	1.67	1.42	4.77	0.072

Table 2. Thermal point of flyashes.

Sample	Softening point (°C)	Melting point (°C)	Fluid point (°C)
A-1	1225	1335	1400
-2	1210	1405	1460
-3	1210	1380	1490
B-1	1230	1300	1350
-2	1210	1350	1450
-3	1210	1410	1495
C-1	1225	1320	1395
-2	1230	1400	1475
-3	1245	1375	1480
D-1	1200	1390	1465
-2	1155	1395	1465
E-1	1225	1280	1330

かさ密度：試験片の質量，体積から計算した。

吸水率：焼成後の試験片を蒸留水に浸漬して5時間減圧脱気後大気中に戻し表面の水分を軽くふきとり，浸漬前後の質量差から求めた。

圧縮強度：焼成後の試験片を，そのまま加工せず，縦方向について圧縮強度(圧縮速度2 mm/min)を測定した。

4.2.5 溶融，溶流試験

フライアッシュの繊維化に際し，融点降下剤，ガラス化，溶流性について基礎データを得る目的で加熱試験を行った。試料 A-3 に融点降下剤とし

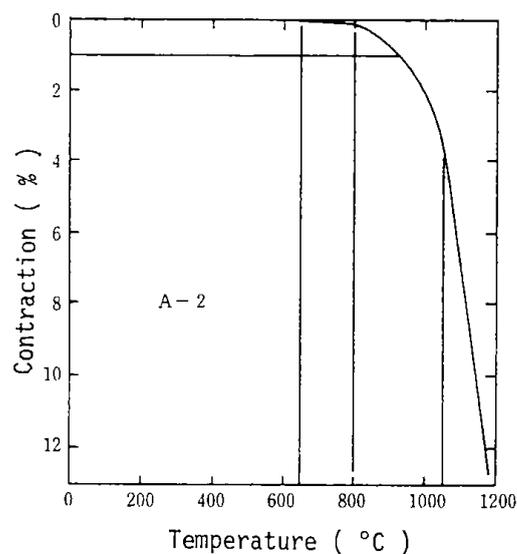


Fig. 1 Thermal contraction of flyash.

て水酸化カルシウム(試薬)，炭酸マグネシウム(試薬)を調合した後，アルミナルツボ(容量：50ml)に軽く圧入して加熱し，各加熱温度に1時間保持後鋼製アングル上に流し出して，溶流性，カレット状態，ルツボ残渣状態，ふきこぼれの有無等を観察した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 軟化点，融点，溶流点

各試料の酸化雰囲気中の軟化点，融点，溶流点を Table 2 に示す。同一発電所の試料においても

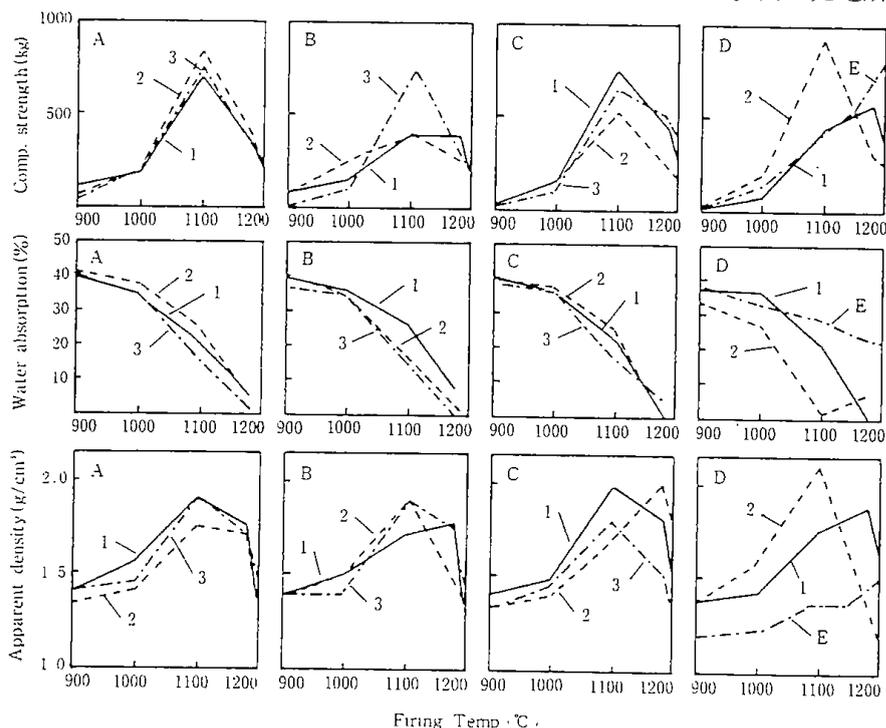


Fig. 2 Physical properties of fired flyash briquets.

Table 3 の記号：

- Fig. 3 の各記号 WXYZ は以下の状態を表わす。
- W : ふきこぼれの有無, ルツボ内壁のぬれの状態
 A : ふきこぼれない, ルツボの内壁ぬれない
 B : ふきこぼれない, ルツボの内壁上部ぬれない部分あり
 C : ふきこぼれない, ルツボの内壁全面ぬれ
 a : ふきこぼれあり (少量)
 b : ふきこぼれあり
- X : 溶流性
 A : 流動性極めてよい
 B : 流動性良好
 C : 流動性あり, 鑄込可能
 a : 鑄込不可能
 b : 発泡
 c : 焼結, 収縮
- Y : カレット状態
 A : カレット黒色, ガラス光沢を有し泡残ない
 B : カレット黒色, ガラス光沢を有し泡残あり
 a : カレット黒色, ガラス光沢なし
 b : 上記以外の状態
- Z : ルツボ残の状態
 A : ルツボ残黒色, ガラス光沢を有し泡残ない
 B : ルツボ残黒色, ガラス光沢を有し泡残少量あり
 C : ルツボ残黒色, ガラス光沢を有し泡残あり
 a : ルツボ残黒色, ガラス光沢なし
 b : 上記以外の状態

の測定はできなかつた。加熱による質量減少は約 1,180°C まで 2.5% 以下 (試料 E は 5.5%) であった。成形試験片の乾燥時のかさ密度は試料 A~D が 1.31~1.45 g/cm³ で, 900°C までほとんど変化せず (熱膨張率測定では 900°C までの収縮率は 1% 以下), 900°C 以上で収縮が開始し, 1,090~1,180°C で飽和点に達し (その時のかさ密度 1.75 g/cm³ 以上), 1,200°C 以上で膨張 (発泡) が開始した。試料 E の乾燥時のかさ密度は 1.27 g/cm³ で, 他の試料より小さい。これは, E 発電所は公害防止のため低温燃焼操業を行っており, 他の試料の灰と比較して残留炭素が多いことに起因しているものと考えられる。また, 900°C までの質量減少が 5.5% と多く, わずかであるが体積膨張が認められるが, この原因も残留炭素分によるものと推定される。吸水率は 900°C で約 40% であったが, 最大収縮を示す温度で最小または零となり, それ以上の温度で膨張 (発泡) が起こるため, 再び増加し始める。

圧縮強度は加熱収縮に伴って増加し, 最大収縮時で最大となりそれ以上の温度で再び減少する。

D-2 は他の試料に比べてかさ密度が大きく, また圧縮強度が大きいが, これは D-2 の軟化点

が他の試料より低いため収縮 (焼結) が良く進行したものと考えられる。

4.3.4 溶融・溶流試験

フライアッシュ Xwt %, CaO Ywt %, MgO Zwt % の配合組成の試料を (X-Y-Z) と表わす。各組成の試料の実験結果を Table 3 に示す。

溶流性およびカレット状態：フライアッシュ単味, フライアッシュ 95wt % の試料は 1,500°C においても溶流性が悪く, 溶流によるカレットは得られなかった。これらの試料について 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C 加熱後, 溶流試験時に強制的にサンプリングしたが, フライアッシュ単味は 1,500°C においてガラス化しなかった。これに対してフライアッシュ 95wt % の各試料は 1,400°C で泡残は多いがガラス化状態にあり, 1,450°C, 1,500°C と高温になるにつれて良質のガラス化試料が得られた。フライアッシュ 90wt % から (65-15-20) までの試料は 1,500°C 以下で溶流によるガラスカレットが得られ, フライアッシュ 70wt % の試料までフライアッシュの割合が減少するほど低温度で溶流, ガラス化が可能であり, フライアッシュ 70wt % の試料では, 1,250°C まで低下した。また, フライアッシュ 80wt % 以下について同一フライアッシュ割合の試料を比較すると, CaO が減少して MgO が増加するほど溶流温度が高くなる傾向が認められた。

ふきこぼれの有無：フライアッシュ単味, フライアッシュ 95wt % の試料および (90-10-0), (90-0-10) の試料は 1,500°C まですべてふきこぼれが観察された。これに対して (90-5-5) は 1,400°C 以上でふきこぼれが観察されなかった。フライアッシュ 85wt % の試料は CaO の多い (85-15-0), (85-10-5) が 1,350~1,500°C でふきこぼれが起こったが, (80-7.5-7.5), (85-5-10), (85-10-5) は各温度でふきこぼれが起こらなかった。また, フライアッシュ 80wt % 以下の試料は (80-20-0) のみが 1,350°C 以上で観察されたが他の試料はフライアッシュ 65wt % まですべてふきこぼれは起こらなかった。

参考文献

- 1) 鶴江 孝・佐山惣吾・武田詔平・鈴木良和：
窯業協会東海支部学術研究発表会要旨集 (1982)

5. 石炭灰の高温反応についての研究

鈴木良和・鶴江 孝・山田勝利・武田詔平・鶴沼英郎・佐山惣吾・伊藤三郎・山元正継(北大理)

5.1 緒 言

石炭灰には、シリカとアルミナで約75%前後のほか、鉄、カルシウム、マグネシウム、アルカリ金属の酸化物が数%オーダーで含まれている。このような組成の物質を珪酸カリ肥料、あるいは溶融して建材、土木材料として有効な材料に改質するためには、添加剤を加えて加熱処理する必要がある、それ故高温におけるこれらの化学的性質を把握しなければならない。

本研究は、現在稼働中の火力発電所から排出されている石炭灰、ならびにこの灰に加熱処理を加えた物質について、光学(偏光)顕微鏡で観察し、さらに微少領域の分析をX線マイクロアナライザー(EPMA)とオージェ走査顕微鏡(SAM)を用いて行い、石炭灰の性質とともに高温における灰の処理条件を探索し、石炭灰の有効利用のための処理方法について指針を得たものである。

5.2 実験方法

試料は、北海道内の火力発電所から排出された代表的な石炭灰2種類を用いた。これらの試料をそのまま、または圧縮成形後大気中で加熱処理(～約1,400°C)したものを樹脂に詰め込み厚さ約30～40 μm の薄片にした。

これらの試料中の個々の粒子の溶融状態、多孔質系組織の変化、結晶の非晶化状態等を調べるために、偏光反射ならびに透過両用の顕微鏡を用いて観察した。

これらの試料について、EPMA分析には試料表面にカーボン蒸着を行い、定性ならびに定量分析を行った。また、オージェ分析用には試料のチャージングを防ぐためにあらかじめ傾斜した台に試料をのせて分析し、石炭灰のガラス化過程における主成分の挙動を調べ、石炭灰のガラス化ならびに肥料化する場合の諸条件を明らかにした。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 石炭灰中の鉄酸化物について

道内の代表的な石炭灰である江別火力発電所(北海道電力(株))より排出された石炭灰(高温灰; 約1,800°Cで燃焼)をみると、球状のガラス質のものと球状のマグネタイトが観察される。これを小型の磁選機で選別すると、約4 wt%のマグネタイトが分離される。これを光学顕微鏡で観察すると、Photo. 1 (a, b, c)にそれぞれみられるように、(a)不定形をした塊状のもの、(b, c)球状のものがあり、後者には規則的な角度をもつ結晶化のみられるもの(b)と、一度溶融した後晶出したと思われる組織を示すもの(c)に大別される。これらの試料についてそれぞれの分析点(1, 2, 3)でEPMAによりBence and Albee法²⁾に基づいて定量分析した結果をTable. 1に示す。分析値から、不定形のもの(a)や規則的な結晶粒子内部(b)はSiO₂が極めて少ないマグネタイトベースであり、

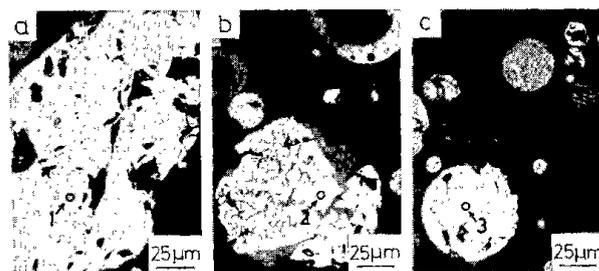


Photo. 1 Three types of magnetite particles in coal ash. (a) Massive type. (b) Crystal type. (c) Dendroid type.

Table 1. Composition of magnetite particles analyzed with EPMA.

Sample	Composition (wt %)						
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
(a)	0.04	6.63	4.54	52.70	32.72	3.46	0.03
(b)	—	—	1.79	75.60	12.12	12.38	0.85
(c)	6.86	0.04	0.52	51.75	40.00	0.02	0.07

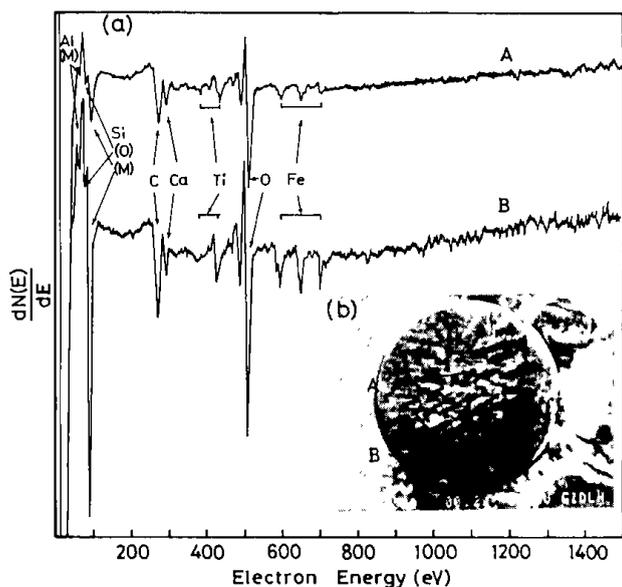


Fig. 1 Auger spectra(a) at two positions(A,B) shown in a SEM image(b) of magnetite particle.

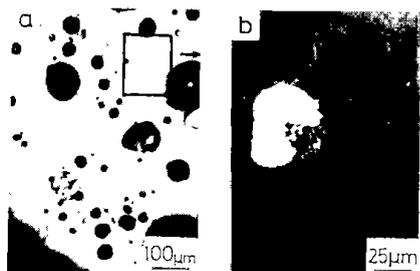


Photo. 2 Magnetite particle melted in coal ash compact.

(b)の結晶質の部分は MgO が幾分多いことから、融点がまわりよりも高いことがわかる。また、晶出組織(c)については、微細な組織の平均値であるが、前二者にくらべて SiO₂ が多く、MgO は極めて少ない。EPMA による分析の場合、ビーム径 1 µm 以上の範囲から X 線が検出されるので、微細な組織では数 µm の範囲にわたって平均化される。また、特に Si と Al に金属質の成分を含む場合、分光結晶による成分元素のピーク位置が多少シフトするので分析値に誤差が生じる。従って、これらのことを補う意味で、次に 0.1 µm 程度までビーム径が絞れるオージェによる分析から、Photo. 1 (c) にみられた微細組織の晶出部分とマトリックス部分を区別して点分析したオージェピークと SEM 像を Fig. 1 (a, b) にそれぞれ示す。A 点と B 点のオージェピークの比較から、微細組織の白い部分(A)に比べ灰色のマトリックス(B)には金属質の Si の多いことが認められる。

Table 2. Composition of magnetite particles melted in coal ash compact.

Composition (wt %)						
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO
9.35	1.51	10.76	0.04	27.72	44.04	0.62

以上の結果を考察すると、石炭灰に含まれているマグネタイト成分には 3 種類の形態があり、(1) まわりの成分にほとんど反応しないで原形を保っているもの、(2) 石炭の燃焼過程の還元雰囲気中で灰中の SiO₂ と反応しながら一度溶融したものが、球状のまま急冷されて微細組織に晶出したもの、(3) さらに一度溶融したものが、ゆるやかな冷却速度のために規則的なマグネタイトの結晶形に発達したものとに分けることができる。これらは一連の発達過程の各段階のものが一度に観察されたものと思われるが、これらのマグネタイト成分が石炭灰になる前にどのように存在し、またどのような経路で混入されたかは、この結果からは明らかでない。

次に、これらの球状マグネタイトガラスを含んだ石炭灰を溶融し易く粉碎した後、ペレットにして加熱溶融したものについて、Photo. 2 に示す。加熱温度 1,340~1,360°C のものであり、その分析結果は Table. 2 に示すとおりである。球状のマグネタイトがマトリックスに溶け出して変形し始めており、Table. 1 に示した Photo. 1 (c) の分析値に

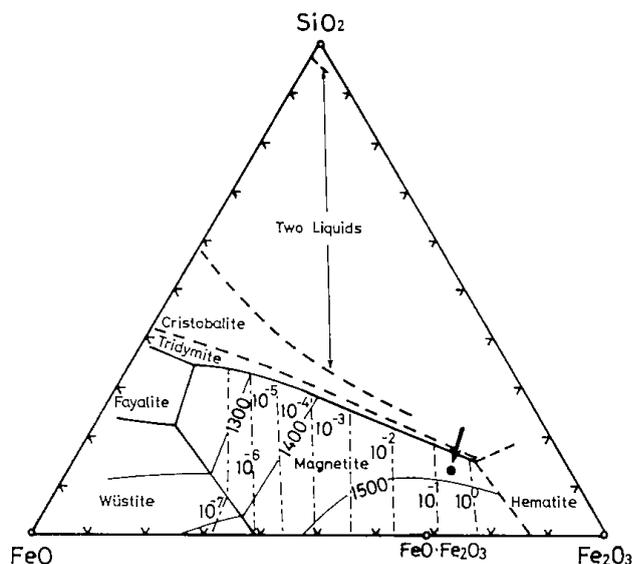


Fig. 2 Phase composition of magnetite particle in the SiO₂-FeO-Fe₂O₃ system.

比べて Si 分の増加と、Fe 分の減少しているのがこの事実を示している。なお、この成分を 3 成分系平衡状態図⁹⁾、(SiO₂-FeO-Fe₂O₃系)に近似的にプロットしてみたのが Fig. 2 である。図から、大気中では SiO₂が融点を下げる役割を果たすことがわかる。従って、Fe の多い球体を、より低い温度で溶かすためには SiO₂を加える必要があり、また石炭灰の微細化や長時間の加熱、さらに還元状態で溶かすことが必要となる。

5.3.2 石炭灰の溶融組織変化

5.3.2.1 融点降下剤無添加の場合

石炭灰のガラス材料化の基礎試料を得るため、代表的石炭灰である江別火力発電所の石炭灰について、975°C、1,150°C、1,340°Cにおいて1時間加熱処理を加えたものについて光学顕微鏡観察を行った。これらの結果を Photo. 3 (a, b, c) に示す。Photo. 3-a の加熱温度が低い場合は、圧縮成形前に加えた粉碎による粒径がほぼ維持されているが、高温になるにつれて (Photo. 3 (b,c)), 各粒子間における物質移動が認められる。特に 1,340°Cまで加熱されると、石炭灰は溶融してガラス化を開始し、粒子間の粒界は消失すると同時に気泡の発生が観察され、発泡化反応が生じていることが認められる。

北電滝川火発灰についても同一処理を加えた場合には明かに発泡化が認められ (Photo. 4),

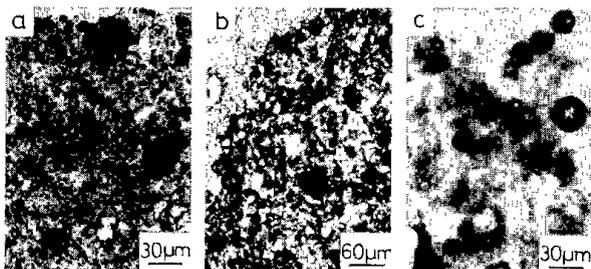


Photo. 3 Structures of coal ash compacts changed with heating temperature.
(a) 975°C, 1 hr. (b) 1150°C, 1 hr. (c) 1340°C, 1 hr.

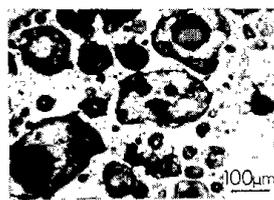


Photo. 4 Pore structure of coal ash compact after heating.

1,250°C程度加熱処理により一部ではあるがガラス化反応が開始すると同時に発泡化反応も進行することが確認された。

次に、石炭灰にガラス化処理を行った素材をガラス繊維の原材料に用いる場合、当然のことながらできるだけ均一なガラス質物質となっていることが望ましく、省エネルギー的観点と紡糸条件との関連から、実用的なガラス化条件を見いだす必要がある。従って、ここでは江別火発灰を1,350°Cまで加熱処理した試料について、溶解しない結晶性のシリカ周辺の成分変化を EPMA による分析結果から検討した (Fig. 3)。Fig. 3 (b)にみられるように SiK α と AlK α のラインプロファイルの変化から、両者の濃度に逆相関関係のあることが

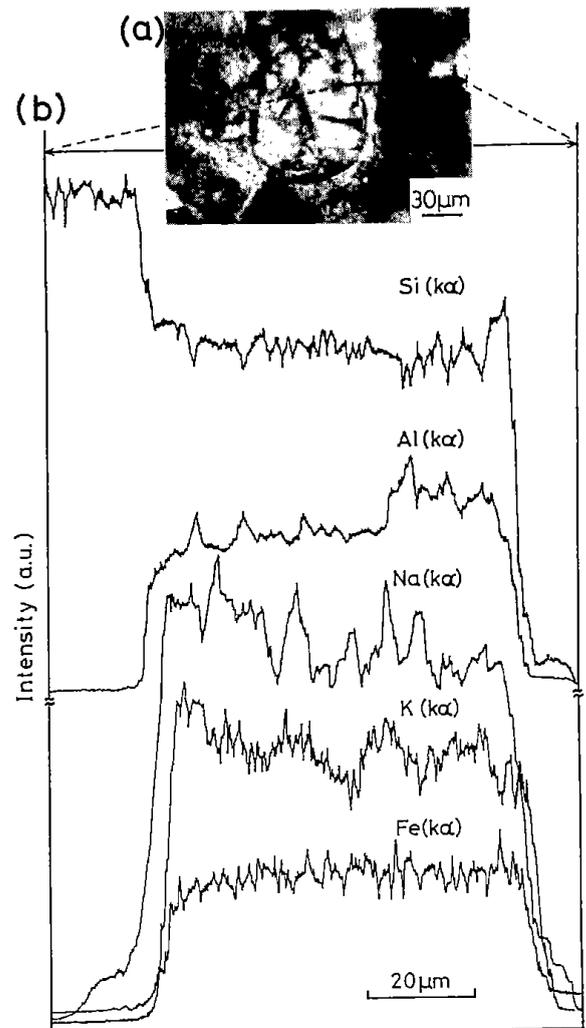


Fig. 3 Result of linear analysis of Si, Al, Na, K, Fe around a quartz in melted coal ash compact with EPMA.

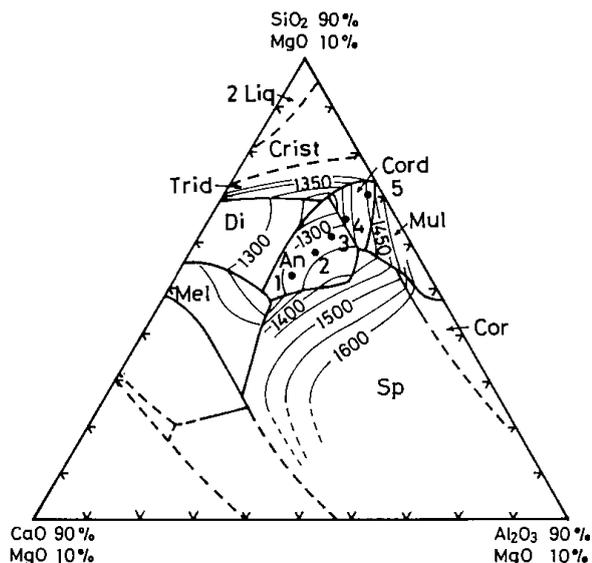


Fig. 5 Phase compositions of artificial samples(1,2,3,4, 5) in the $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}:10\%)$ system.

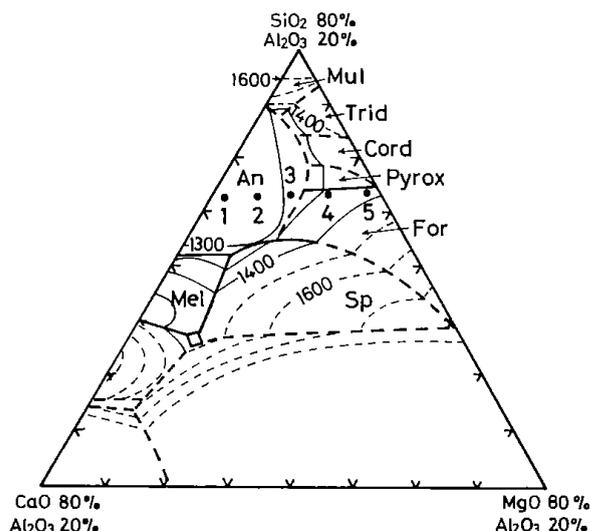


Fig. 6 Phase compositions of artificial samples(1,2,3,4, 5) in the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3:20\%)$ system.

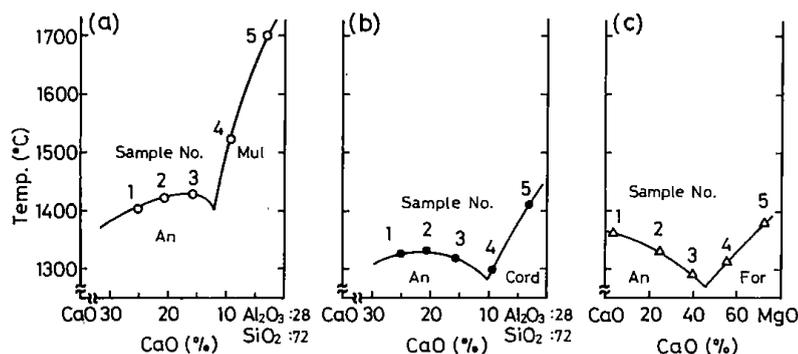


Fig. 7 Temperatures of artificial samples(1,2,3,4,5) on the liquid-solid phase separation line of the three system.

- (a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.
- (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}(\text{MgO}:10\%)$.
- (c) $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3:20\%, \text{SiO}_2:53\%)$.

り、この面上に最も近い組成は試料No.1に相当する。これはCaOによってコランダムからかなりのアノーサイト分をつくるので、その初相領域に入り熔融温度は1,400°Cになる。次に(2)の系の平衡状態図を Fig. 5 に示す。この面上に最も近い組成は試料No.2, 3, 4に相当し、2と3がアノーサイト、4がコージライトの共晶線上にある。図から2と3が1,300°Cより数10°C高いところにあり、4はそれよりも低温側に熔融点をもつ。(3)の系の平衡状態図は Fig. 6 になり、この面上に最も近いのは試料No.1, 2, 3, 4, 5である。1, 2, 3はアノーサイト、4, 5はフォルステライトとパイロキシン境界線近くにプロットされる。なお、

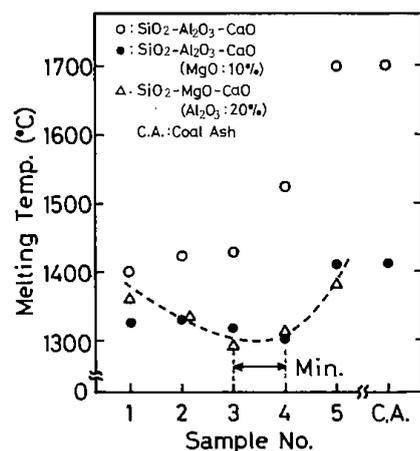


Fig. 8 Liquidus temperature of artificial samples(1,2,3,4,5) in the three systems.

- (a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.
- (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}(\text{MgO}:10\%)$.
- (c) $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3:20\%)$.

各々平衡状態図中に示した略語の説明は、章末にまとめた。

次に、それぞれ上に示した平衡状態図の試料の組成にそった断面をとり、Fig. 7 (a,b,c)にそれぞれの断面図を示す。図から各試料の組成範囲での近似的な熔融温度が得られる。これらの熔融温度については Fig. 8 のようにまとめることができ、合成試料の成分に近似した状態図が示す熔融温度を点線で結ぶと、最も低い融点をもつのは、試料No.3ならびに4の組成のものであることがわかる。

従って、江別火発灰(80wt%)にCaOとMgO

を加えて融点を下げる場合、 $1 < \text{MgO} / \text{CaO} < 3$ の範囲で添加するのが適当である。

5.4 結 言

石炭灰の有効利用を目的として、溶融処理による石炭灰の性状変化を調べ、ガラス化ならびに肥料化にむけて検討を行った。それらの結果をまとめると次のように要約できる。

- (1) 石炭灰に含まれる難溶融性のマグネタイトと石英は、比較的高温でもマトリックスに溶解し難いので、ガラス化試料を繊維化した場合に、これらはその強度を低下する要因になることが予想される。従って、溶融する前にこれらの難溶融物質を除去するか、または江別火発灰を80%使用する場合の添加剤としてCaOとMgOを1対1～1対3の割合で加えたり、さらにはアルカリ金属類の添加で低融化をはかることによりマトリックス成分を均一にすることが可能になる。
- (2) 石炭灰を肥料化するためには、カリウム塩の添加によりその付加価値を高める。その肥料が使用される状況との関連で、土壌に比較的溶けやすいもの、または溶けがたいものが必要となる場合、加熱処理条件で珪酸カリ塩のような反応生成物の量を調整して、目的とする肥料が得られることを溶融実験から予測できる。

参考文献

- 1) 鈴木良和・奥谷猛
：北海道工業開発試験所報告、
第36号（昭和60年3月）、P.8
- 2) A.E.Bence and A.L.Albee
：Journal of Geology,
vol.76, (1968) P.382
- 3) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie :
Phase diagrams for ceramists,
A.C.S, Inc. (1964), P.60, 219, 291
- 4) E.M.Levin, C.R.Robbins and H, F.McMurdie :
Phase diagrams for ceramists,
A.C.S.Inc. (1969), P.185

Abbreviations

- An : anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
 Cord : cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)
 Crist : cristobalite (high-temperature form of SiO_2)
 For : forsterite (Mg_2SiO_4)
 Mel : melilite, solid solution of akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) and gehlinitite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)
 Pyrox : pyroxene, solid solution largely of dopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) and clinoenstatite (MgSiO_3)
 Sp : spinel (MgAl_2O_4)
 Trid : tridymite (form of SiO_2)
 Di : diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)
 Cor : corundum (Al_2O_3)
 Mul : mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
 Pw : pseudowollastonite (CaSiO_2)
 Geh : gehlinitite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)

第2部 珪酸カリ肥料の製造

1. 石炭のガス化プロセスにおける珪酸カリ肥料の製造

武田詔平・鶴沼英郎・佐山惣吾・伊藤三郎

1.1 緒言

火力発電所より排出された石炭灰にカリ塩を添加，造粒，焼成し，ク溶性の珪酸カリ肥料を製造する方法は一応確立され，大量とは言えないが，商業化されている。

本研究は一旦冷却し，不活性化した灰を対象とする現肥料製造法のコスト高を解消することを目的に，石炭ガス化プロセス中にカリ塩を添加することにより生成する石炭灰を直接ク溶性珪酸カリ肥料として取り出し得る可能性があること，さらに添加したカリウム塩は石炭のガス化効率を高めるため，石炭ガス化プロセスにとっても利点があるという発想に基づき研究を開始した。

1.2 試料および試料調製

実験に使用した石炭試料は二種類の太平洋炭であり，その工業分析，元素分析値は Table. 1 に示

Table. 1 Analyses of raw coal and coal char

		Proximate analyses (%)			
		Moisture	Ash	U.M.	F.C.
Taiheiyo	coal-I	4.7	10.2	45.9	39.2
//	-II	5.3	22.0	40.2	32.5
Taiheiyo	cher-I	5.0	17.0	17.7	60.3
//	-II	2.4	27.6	14.4	55.6

		Ultimate analyses (dry base %)			
		C	H	O.N.S	Ash
Taiheiyo	coal-I	68.2	5.7	15.4	10.7
//	-II	57.3	4.8	14.7	23.3
Taiheiyo	cher-I	70.2	2.1	9.8	17.9
//	-II	62.5	1.9	6.7	28.3

した。太平洋原炭-Iは当所のガス化研究で使用されているものであるが，灰の含有量が低いため，含有量の多い-IIも用意した。

本実験に先立ち試料調製を行った。調製方法は太平洋原炭を0.25~2mmの粒度に整粒し，内径100mmの高さ1,000mmの電気炉に試料約90gを充填し，窒素ガス雰囲気下で流動乾留しチャーを製造する。乾留条件は10°C/minで500°Cまで昇温し，その温度に30分間保持した後放冷した。本実験で使用したカリ含浸チャーは，既定量のカリを添加した水溶液中に得られた乾留チャーを投入し，その後サンドバス上で乾燥して得た。

1.3 実験方法

ガス化プロセスに準じた回分式流動ガス化実験

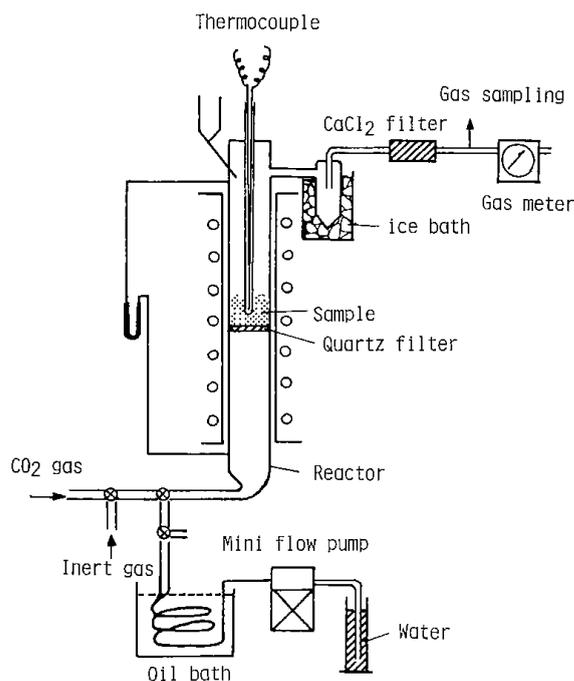


Fig. 1 Experimental apparatus

装置の概略を Fig. 1 に示した。予備実験で使用した反応管は径30mm, 長さ550mmの石英製であるが, 本実験では径40mm, 長さ600mmのものを使用した。反応管の概略の構造は, 中央部に石英製目皿フィルター, 温度測定のための4mm径の保護管が管上部より目皿直上まで装入してあり, 試料は反応管上部のピレックスガラス製のホッパーから管内に充填した。

反応ガスに水蒸気を使用する場合, 水蒸気は蒸留水を定量供給ポンプにより送りオイルバス中で加熱して送入した。また, 反応管までの送入パイプは水蒸気の凝縮を避けるためシーズヒーターをコイル状に巻いて加温した。反応率は未反応水蒸気を冷却トラップで回収した乾燥生成ガスをガスクロマトグラフにより分析した結果から求めた。

実験方法はあらかじめ反応管内にカリを含ませた試料約5gを充填し, 不活性ガスを送入して流動化状態を保持しながら目的とする温度まで昇温し, その温度に達した後, 水蒸気あるいは炭酸ガスを送入した。反応温度は800~900°Cであり, 反応が完結するまで実験を継続した。添加したカリ塩は水酸化カリウムと炭酸カリウムの二種類で, 添加量は反応前試料に対し, 2~10wt%である。この添加したカリウムの反応後の残渣灰に対する含有量は K_2O 換算で6~26%である。

〈分析方法〉

反応後の残渣灰の肥料試験は誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)により行った。分析項目は以下のものである。

- (1) ク溶性カリ (c- K_2O) ; 30°Cの2%クエン酸水溶液に溶出する K_2O
- (2) 水溶性カリ (w- K_2O) ; 30°Cの水に溶出する K_2O
- (3) 可溶性珪酸 (s- SiO_2) ; 30°Cの0.5N-HCl水溶液に溶出する SiO_2

1.4 実験結果

1.4.1 ガス化反応

ガス化反応は一般的に水性ガス反応と呼ばれる(1)式で表わされる反応と同時に(2)式に示したシフト反応も並発しているほか, 発生炉ガス化反応として知られる(3)式の反応がある。

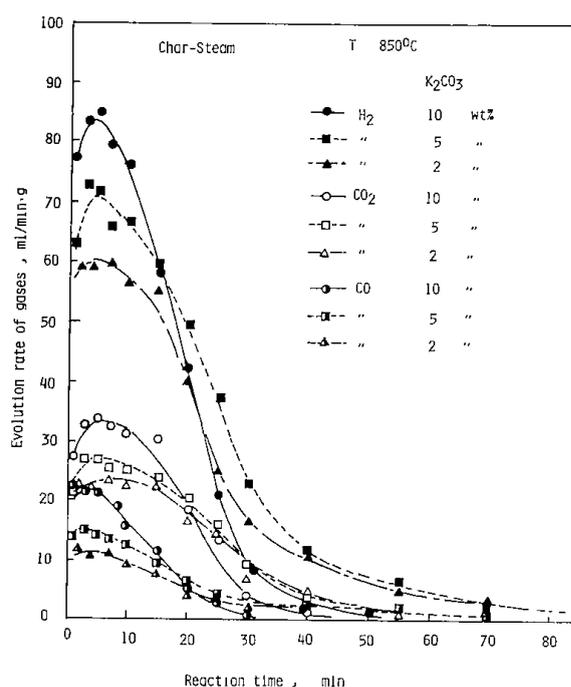
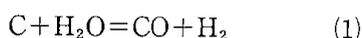


Fig. 2 Rate of gas evolution for the water-gas reaction



ガス分析結果から得られたガス発生量の経時変化の一例を Fig. 2 に示した。水素の発生に着目すると K_2CO_3 を10%添加した場合約70分で反応が終了している。一方5%および2%添加の場合は75分経過後でもなお水素の発生が認められる。(1)式のカーボンの反応率(x)は Fig. 2 に示した時間ごとに分析したガス濃度変化値から(4)式により求まる。

$$\frac{dx}{dt} (Wi/Mc) = Qi (y_{CO} + y_{CO_2}) / 22.4 \times 10^3 \quad (4)$$

石炭チャーと炭酸ガスを反応させた(3)式によるカーボン反応率(x)は Fig. 2 に示したと同様なガス濃度変化値から(5)式により求まる。

$$\frac{dx}{dt} (Wi/Mc) = Qi \cdot y_{CO} / 2 \times 22.4 \times 10^3 \quad (5)$$

Wi : チャー中残留カーボン質量, g

Mc : カーボン分子量, g/mol

t : 反応時間, min

Qi : 反応生成ガス量, ml/min

y_{CO} : 生成 CO ガス分率

y_{CO_2} : 生成 CO_2 ガス分率

この(4), (5)式から求められるガス化反応速度 dx/dt の実測結果を図示した例が Fig. 3, 4 である。

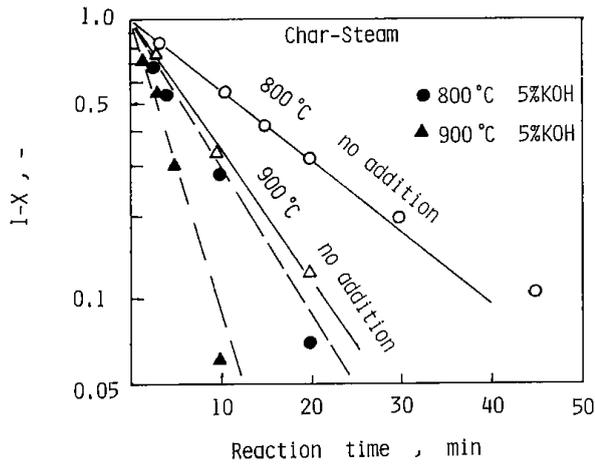


Fig. 3 Weight decrease of char-steam reaction with and without addition of KOH

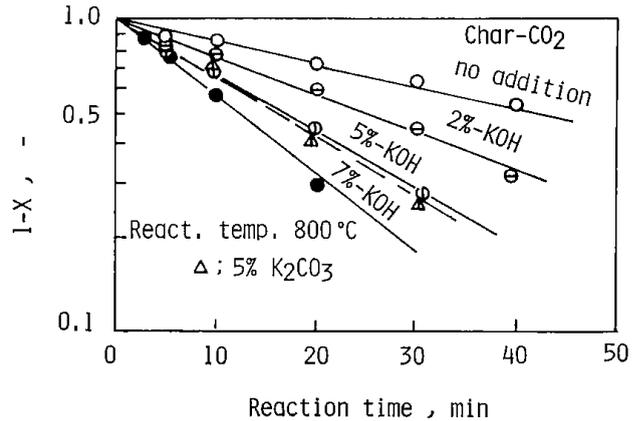


Fig. 4 Weight decrease of char during char-CO₂ reaction at various contents of potassic salt

Table. 2 Tests for fertilizer

	c-K ₂ O	w-K ₂ O	s-SiO ₂	c-MgO	w-MgO
Char steam					
800°C K ₂ CO ₃ - 2%	1.07	0.05	3.38	0.18	0
- 5%	6.58	0.11	12.48	0.30	0
-10%	15.90	0.55	20.64	0.83	tr
835°C -13%	14.34	0.11	18.87	0.66	tr
850°C - 2%	0.82	0.08	2.70	0.14	0.01
- 5%	7.14	0.08	11.50	0.22	0.01
-10%	15.63	0.16	24.73	0.14	0.02
900°C -10%	12.90	0.08	21.85	0.87	0.02
Char-CO ₂					
850°C K ₂ CO ₃ -13%	13.9	0.18	22.4	0.42	-
900°C -13%	18.4	0.30	23.4	0.60	-

c-K₂O : Citric acid soluble potassium
 w-K₂O : Water soluble potassium
 s-SiO₂ : Soluble silica component
 c-MgO : Citric acid soluble magnesium
 w-MgO : Water soluble magnesium

Fig. 3 は石炭チャーと水蒸気の反応について KOH を添加した場合と無添加の場合を比較した結果である。温度が800°Cのとき KOH を5%添加したときの反応速度定数は無添加の結果に比べ約2倍強の大きな値が得られた。この結果は反応温度が900°Cのときでもほぼ同じであった。

Fig. 4 はカリの添加量がガス化反応速度に及ぼす効果について示した結果である。反応ガスには炭酸ガスを用いたが、カリ塩は K₂CO₃の結果につ

いても示した。カリを多く添加するに従い反応は早く進行することが図から明らかである。このときの反応速度定数は無添加の結果に比べて2% KOH 添加のとき1.6倍、5%で2.4倍、7%で3.4倍となった。一方、K₂CO₃を5%加えた結果は5% KOH を加えた結果とほぼ同じであった。

Fig. 3, 4 から明らかなようにカリ塩が無添加のときの反応速度は炭酸ガスに比べ水蒸気の方が大きい。この無添加のときの各ガス種に対する反

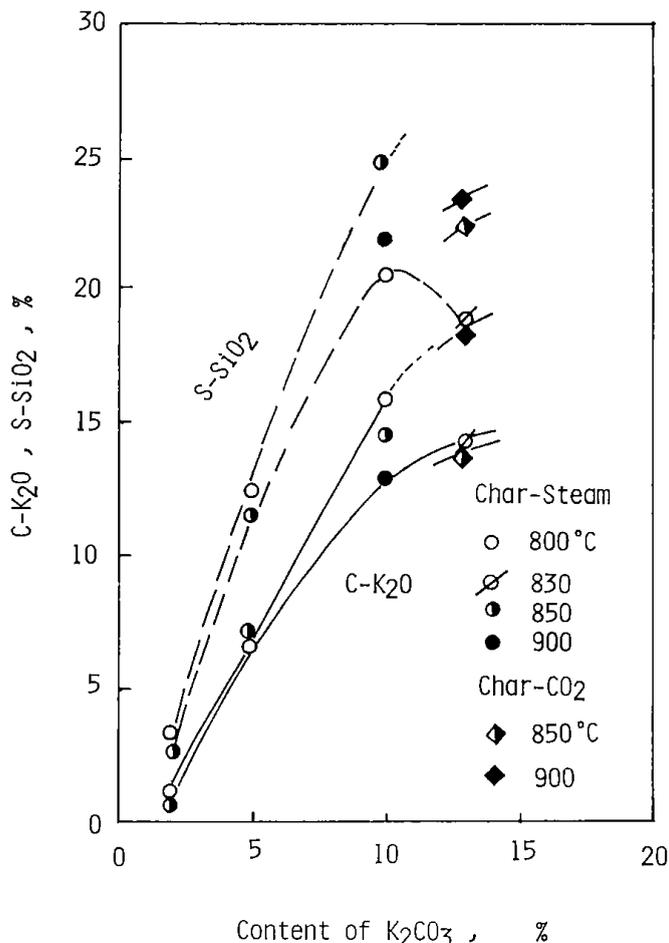


Fig. 5 Effect of K_2CO_3 addition on c- K_2O and s- SiO_2 of fertilizer at various temperatures for char gasification

反応速度を1として5% KOHを添加したときの反応速度定数の増加率を求め、比較した結果は両者ともほぼ2倍でありガス種による差は小さかった。

1.4.2 肥料化試験結果

チャーをスチーム雰囲気あるいは CO_2 ガス雰囲気下で反応させた時の残渣灰について5項目の肥料成分について試験した結果をTable 2に示す。また肥料成分中、ク溶性カリと可溶性珪酸については、カリ添加量との相関をFig. 5に示した。Table 2に示した結果について述べると水溶性カリは最大でも0.5%であり、添加したカリは大部分ク溶性カリとなっている。また、ク溶性、水溶性マグネシウムについては、最大で約1%程度であるが、本来灰中に存在する酸化マグネシウムが約

1.3%であることから考えると有効成分への転化率は高い。Fig. 5では、c- K_2O 、s- SiO_2 成分について実線および破線で大まかな傾向を示した。両成分ともカリ添加量が多くなるとその値はバラツキが少し大きくなる。ク溶性珪酸カリ肥料として規格化されている成分は、c- K_2O について20%以上、s- SiO_2 について30%以上である。

本実験結果ではまだ規格値にわずかに到達していないが、残渣灰に対する添加カリ量の13% (K_2O 換算にすると約20%に相当)をさらにふやすなど条件を選択していくことにより規格値の実現が可能であろう。

1.5 結 論

石炭のガス化プロセスへカリ塩を添加した回分式のガス化試験結果を以下に述べる。

- 1) カリ塩の添加は明かにガス化反応速度を高め、その速度は添加量に比例して大きくなり、本実験範囲では無添加のときに比べ約4倍の値を得た。また、反応速度は添加したカリ塩(KOH, K_2CO_3)の種類による差が小さい。
- 2) 肥料生成温度は約850°Cであり、従来のフライアッシュを原料とする製造法に比して約100°C低く、この温度は石炭ガス化に関しても有利な温度である。
- 3) 添加したカリ塩は一部未反応のまま系外へ放出されるが、系内に残留したカリ塩は灰と反応してク溶性珪酸カリあるいはわずかの不溶性カリ塩を生成するが、未反応のまま残留することはない。
- 4) 珪酸カリ肥料はカリ成分だけでなく、珪酸も溶解(0.5N塩酸により溶出する珪酸が30%)する成分を含むことが定められている。これまでの製造法では溶解性珪酸成分を規格値まで高めることが灰の種類により難しいとされてきた。しかし、本研究の結果、ガス化プロセスを利用する肥料製造法は石炭中の灰成分が高温の熱履歴を受けていないため、溶解性珪酸成分を生成させる上では極めて良い方法であることを示している。

2. 種々のフライアッシュを原料とする肥料の製造

佐山惣吾・鶴沼英郎・武田詔平・伊藤三郎

2.1 緒言

現在 I 発電所のフライアッシュを原料とし、ク溶性珪酸カリ肥料の生産が行われている。基礎調査実験結果によれば、I 発電所以外のフライアッシュから品質の良い肥料は製造できなかったと言われている。しかしながら数種の試料を用いた系統的な検討は進められていなかった。本研究はフライアッシュとカリ塩を原料とする肥料の製造における、フライアッシュと肥料の品質の改善に関するものである¹⁾。

2.2 実験肥料

フライアッシュ 3 種を試料とした。それらは I (本州)、T および E (北海道) でその化学組成を Table. 1 に示した。カリ肥料として緩効性を示す珪酸カリ鉱物は、Kalsilite, Kaliophlite ($\text{KAlSi}_4\text{O}_{14}$) であり、フライアッシュ中の SiO_2 , Al_2O_3 などと添加するカリ源 K_2O が固相反応で生成する。この鉱物は雨水には溶けず、植物の根が分泌するクエン酸に溶け、植物に効果的に吸収されるものである。

I 工場ではカリ源として KOH を用いている。しかしながら KOH は非常に吸湿性が強いいため、試料の調整が困難であった。従って今回の実験においては、カリ源として試薬 K_2CO_3 あるいは KCl を用いた。フライアッシュとカリ源の混合割合は KCl の場合 32.3wt%, K_2CO_3 の場合 26.1~34.8

wt% (K_2O 換算 19.4~26.7wt%) とした。 K_2CO_3 の他に Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, 赤泥 (Table. 1.R.M. 参照) を 5% 添加して実験を行った。また E 試料は I, T に比べ CaO 分が低いいため、それらの他に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 4.3% 添加した場合についても検討を行った。フライアッシュとカリ源およびその他の添加物との混合はらい碎機により行った。

2.3 実験方法

(1) 高温 X 線回折

混合試料約 0.2 g をとり、白金製の高温 X 線回折用試料ホルダーに保持させ、大気中あるいは CO_2 気流中 (100 ml/min) で加熱しながら X 線回折を行った。加熱昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。放冷後試料の分析を行った

(2) 製造試験

混合試料 1.5 g を金型を用い直径 14mm に圧縮成形し、横型管状炉を用い大気中で加熱し反応を行わせた。加熱方法は形成試料を室温で電気炉に入れ、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し所定の温度まで昇温し、一定温度で一定時間保持した。反応後の試料は速やかに炉外に取り出し、放冷後微粉碎し X 線回折および化学分析に供した。

c- K_2O (2% クエン酸に溶出する K_2O)、w- K_2O (水に溶出する K_2O) など肥料成分の分析の外、t- K_2O (全 K_2O) を分析しそれらの結果より計算で u- K_2O (不溶性 K_2O) を求めた。また、s- SiO_2 (0.5N HCl に溶出する SiO_2) を分析した。

Table. 1 Chemical Composition of Fly Ash (wt%).

Sam.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	C
I	56.84	23.67	5.03	1.98	6.70	1.46	1.23	1.11	1.92
T	56.22	24.40	4.01	2.00	7.30	1.67	1.19	1.17	4.77
E	59.52	23.50	4.84	1.66	3.04	2.48	0.90	1.11	1.55
R.M.	11.22	18.70	44.22	0.18	2.62	0.77	5.47	6.79	

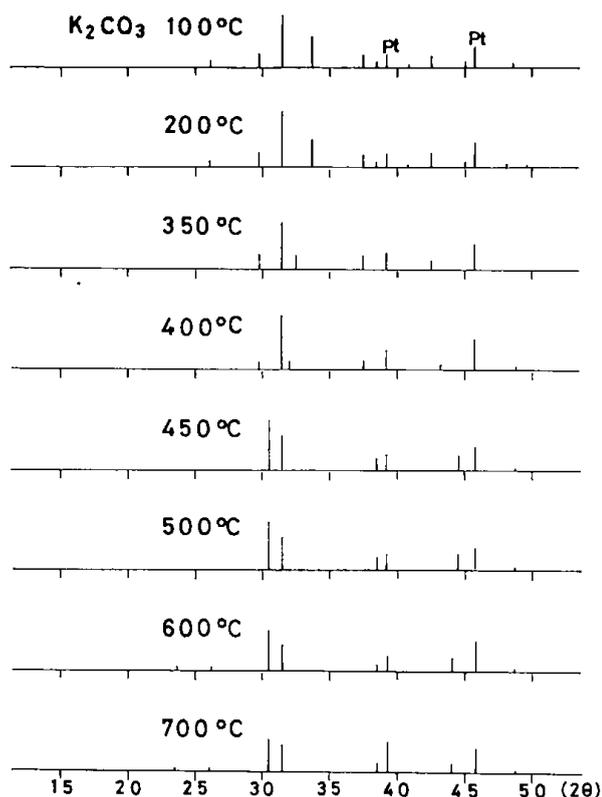


Fig. 1 Transition of K_2CO_3 observed by high temperature X-ray($Cu K\alpha$).

上記分析は高周波プラズマ分析装置を用いて行った。ク溶性珪酸カリ肥料の規格は $c-K_2O$ 20%, $s-SiO_2$ 25%以上である。

反応後の試料の化学分析で $w-K_2O$ の鉱物は K_2O , K_2CO_3 など, $c-K_2O$ の鉱物は $KAlSiO_4$ などである。一方不溶性カリ鉱物 ($u-K_2O = t \cdot K_2O - c \cdot K_2O - w \cdot K_2O$) 主なものは白りゅう石 Leucite ($KAlSi_2O_6$) であることが、クエン酸に不溶である残渣の X 線回折により明らかになった。

2.4 実験結果

(1) 高温 X 線回折

珪酸カリ鉱物の製造に先立ち K_2CO_3 の加熱過程における結晶構造の変化について、高温 X 線 ($Cu K\alpha$) を用い大気中で検討した。 K_2CO_3 は室温において水分を吸収し結晶水を持っているが、それは $100^\circ C$ の加熱でみられなくなる。さらに $700^\circ C$ までのピークの変化について観察を行った。その結果を Fig. 1 に示した。これによると K_2CO_3 は約 $400^\circ C$ で結晶構造は変化することが観察された。同様の方法で、 K_2CO_3 を 30.7wt % 添加した I, T および E 試料を用い、大気中あるいは CO_2 気流中

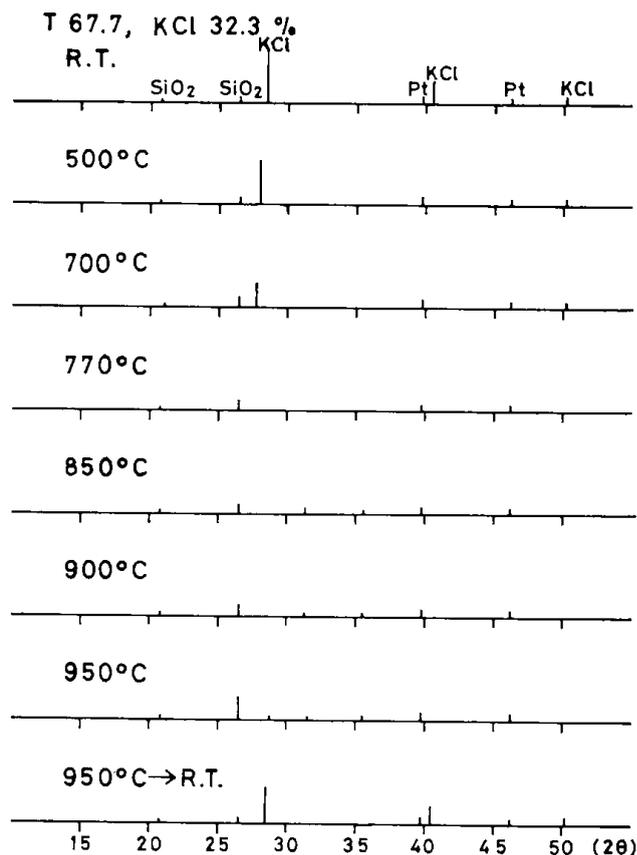
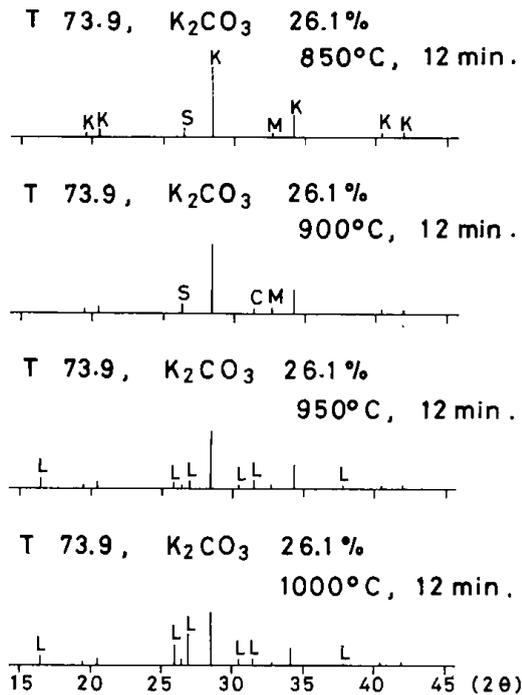


Fig. 2 Reaction of KCl with fly ash observed by high temperature X-ray.

(I 工場では燃焼ガスで加熱を行っているため) で加熱し観察を行った。その結果は次のとおりである。

$KAlSiO_4$ は約 $700^\circ C$ より生成し始める。また未反応の K_2CO_3 は $850^\circ C$ までに消滅する。 $900^\circ C$ では SiO_2 も消滅し、 $KAlSiO_4$ がさらに強く見られる。 $950 \sim 1,000^\circ C$ では $KAlSiO_4$ の他に、回折角 2θ 約 26.5° (SiO_2 の最強ピークのあったところ) に新しいピークが観察された。このピークは室温まで放冷すると 2 つのピークに分裂するもので、クエン酸に不溶の $KAlSi_2O_6$ であった。加熱雰囲気 (大気, CO_2) を変えた場合の X 線ピークに大きな相違は見られなかった。3 種のフライアッシュ試料の結果もほとんど同じ傾向であったが、特に T 試料 $900^\circ C$ まで加熱したものは混入物のない $KAlSiO_4$ のみのピークが観察された。放冷後の試料の分析結果の一例 (I 試料, $900^\circ C$ まで加熱, $c-K_2O$) は大気中: 21.1wt %, CO_2 気流中: 21.3wt % であった。

次に T 試料に KCl を 32.3wt % 混合したものを大気中で $950^\circ C$ まで加熱し、高温 X 線回折を行なった。その結果を Fig. 2 に示したが、 $KAlSiO_4$ の生成はほとんど認められず、 $2KCl + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 +$



K: KAlSiO₄, S: SiO₂, M: K₂MgSiO₄
C: K₂CaSiO₄, L: KAlSi₂O₆

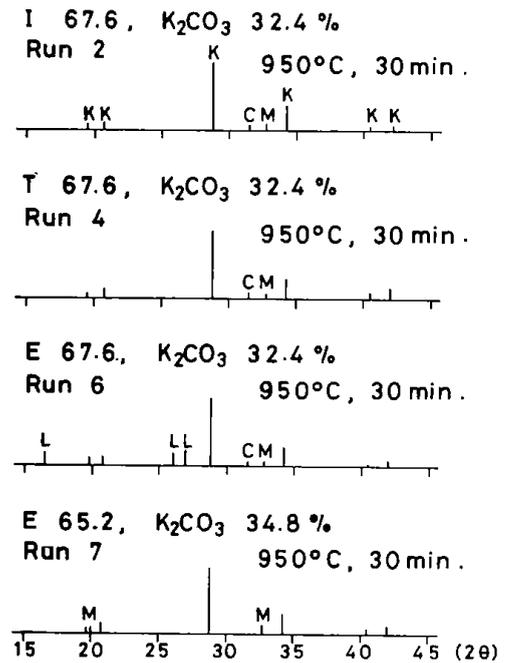
Fig. 3 Reaction of fly ash with K₂CO₃ at various temperature.

$\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow$ の反応は進行しなかった。従って、カリ源として KCl の添加は好ましくない。KCl を用いた別の新しい製造法については別報²⁾で述べてある。

(2) 製造試験

T 試料に K₂CO₃ を 26.1wt % 混合したものを、850~1,000°C の各温度で 12min 加熱した試料の放冷、粉碎後の X 線回折結果を Fig. 3 に示した。これによると高温になる程 KAlSi₂O₆ の生成が多く、従って u-K₂O 分も多くなる傾向がみられる。以上の結果より最適焼成温度は、900~950°C と考えられた。

続いて行った実験、試料 (I, T, E) に K₂CO₃ (32.4, 34.8wt %) を混合し、30 分間の焼成 (900, 950°C) した場合の、それぞれの試料の化学分析結果を Table. 2 に示した。Run 1~6 で焼成温度が 900°C と 950°C を比較すると、その温度範囲では肥料の特性 (溶解性) に相違は見られない。c-K₂O は T および I が高く、E はそれに比べ低い傾向がみられ、何れの試料も 20wt % には達していない。c-K₂O を高める目的で E 試料につき K₂



K: KAlSiO₄ M: K₂MgSiO₄
C: K₂CaSiO₄ L: KAlSi₂O₆

Fig. 4 Reaction of various fly ashes with K₂CO₃.

CO₃ を 34.8wt % にふやして焼成を行ったが、c-K₂O は増加せず w-K₂O (未反応 K₂O) が増加するのみであった。Fig. 4 に Run 2~7 の X 線回折結果を示したが、I および T は KAlSiO₄ の他に僅かの K₂MgSiO₄, K₂CaSiO₄ の生成がみられた。E についてはそれらの他に KAlSi₂O₆ の生成が見られた。

K₂CO₃ の混合量を 34.8wt % にふやした Run 7 では KAlSi₂O₆ の生成は見られなくなった。従って、Fig. 3 の結果をあわせると、K₂O が不足で温度が高いほど KAlSi₂O₆ の生成は多くなる傾向がある。c-K₂O, s-SiO₂ は、KAlSiO₄ が分解することにより可溶性になるものと考えられる。従って肥料としての特性を良くするためには、KAlSiO₄ を多く生成させ KAlSi₂O₆ を生成させないことが必要である。3 種のフライアッシュの化学分析値をみると、KAlSiO₄ を生成するためには Al₂O₃ 分がかなり不足している。また、Fig. 4 の結果 K₂MgSiO₄ の生成が見られたため、第二第三の添加物として Al₂O₃ または MgO を 5 wt % 添加した結果が Run 8~13 である。この結果それらの添加物は何れも c-K₂O, s-SiO₂ を増加させる効

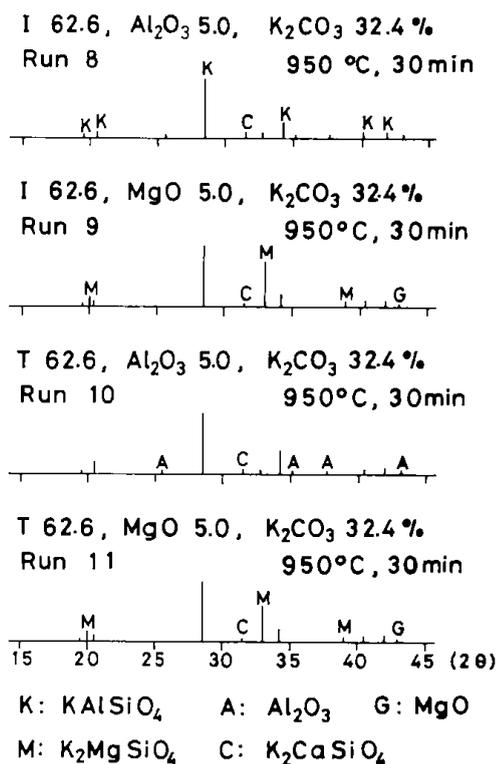


Fig. 5 Reaction of fly ashes containing Al₂O₃ and MgO with K₂CO₃.

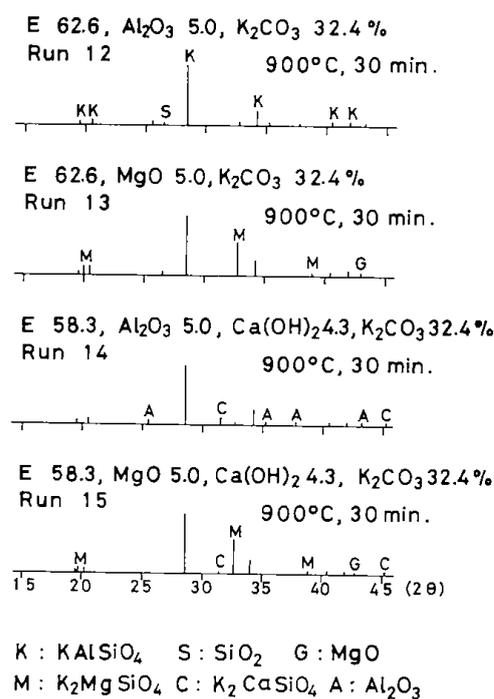


Fig. 6 Reaction of fly ashes containing Al₂O₃, MgO and Ca(OH)₂ with K₂CO₃.

Table. 2 Dissolubility of Fertilizer (wt%)

Run	Sam.	F.A.	Al ₂ O ₃	MgO	Ca(OH) ₂	Fe ₂ O ₃	R.M.	K ₂ CO ₃	F.T.	Time	c-K ₂ O	w-K ₂ O	u-K ₂ O	t-K ₂ O	s-SiO ₂
1	I	67.6%	%	%	%	%	%	32.4%	900°C	30'	18.7%	2.9%	0	21.6%	22.3%
2	I	67.6						32.4	950	30	18.8	1.8	0.9	21.5	23.9
3	T	67.6						32.4	900	30	17.9	4.3	0	22.1	22.5
4	T	67.6						32.4	950	30	19.6	3.5	0.5	23.4	24.1
5	E	67.6						32.4	900	30	16.7	4.4	1.9	23.0	18.3
6	E	67.6						32.4	950	30	16.3	3.0	2.8	22.1	18.2
7	E	65.2						34.8	950	30	15.8	11.9	2.1	29.8	23.8
8	I	62.6	5.0					32.4	950	30	21.0	2.5	0	23.6	23.8
9	I	62.6		5.0				32.4	950	30	22.4	1.7	0	23.5	26.8
10	T	62.6	5.0					32.4	950	30	21.7	2.5	0	23.7	23.4
11	T	62.6		5.0				32.4	950	30	22.5	1.1	0	23.6	28.9
12	E	62.6	5.0					32.4	900	30	17.7	3.9	1.5	22.9	18.5
13	E	62.6		5.0				32.4	900	30	20.3	2.1	1.4	23.8	22.5
14	E	58.3	5.0		4.3			32.4	900	30	21.3	2.2	0.6	24.1	20.4
15	E	58.3		5.0	4.3			32.4	900	30	21.3	1.9	0.8	24.1	25.8
18	T	62.6				5.0		32.4	900	30	22.5	2.0	0	22.4	25.5
19	T	62.6				5.0		32.4	950	30	23.6	1.3	0	23.6	26.9
20	T	62.6					5.0	32.4	900	30	22.2	1.7	0	22.0	25.0
21	T	62.6					5.0	32.4	950	30	21.5	1.5	0	21.8	26.9
28	T	58.6		1.7			5.2	34.5	950	30	25.6	1.6	0	26.2	29.7
29	T	58.6		1.7			5.2	34.5	950	60	26.4	1.3	0	26.4	30.6

果が認められ、特に MgO の効果が著しく、c-K₂O は20wt %以上、s-SiO₂は最高29wt %のものが得られた。これらのX線回折結果を Fig. 5. 6に

示した。これらによると Al₂O₃添加の場合に、僅かに未反応の Al₂O₃が見られることもあり得るが、KAlSi₂O₆の生成は見られない。MgO添加の場合

には、 K_2MgSiO_4 の生成が強く見られ、また、未反応の MgO の生成が見られることもある。さらに I, T では K_2CaSiO_4 の生成も認められた。

化学分析結果によると E 試料の CaO 分が他と比べて低いため、そのことが $c-K_2O$, $s-SiO_2$ が増加しない原因一つではないかと考えられた。これを確かめるため Al_2O_3 あるいは MgO の他に $Ca(OH)_2$ を 4.3wt % 添加して実験を行なった。その結果を Run14, 15 に示したが、 CaO 分の添加の効果が明らかに確かめられた。Fig. 6 のそれらの X 線回折結果からわかるように、 $Al_2O_3 + Ca(OH)_2$ 添加の場合には K_2CaSiO_4 の生成と僅かの未反応の Al_2O_3 が見られた。 $MgO + Ca(OH)_2$ 添加の場合には K_2MgSiO_4 の生成と僅かの未反応の MgO が見られた。

次にその他に第六の添加物として Fe_2O_3 を、さらに第七の添加物として赤泥 (主成分 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) の効果について検討した。それらの結果をも Table. 2 に示した。Run18, 19 は Fe_2O_3 を 5 % 添加下場合、Run20, 21 は赤泥を 5 % 添した場合であるが、何れも $c-K_2O$ は 20wt % 以上、 $s-SiO_2$ は 25% 以上に達した。

これまでの実験結果から、フライアッシュの成分を検討して不足成分を添加することにより、肥料の特性を改善できることが明らかになった。すなわちフライアッシュとカリ塩 (K_2O 分) から $KAlSiO_4$, $K(Al, Fe)SiO_4$, K_2MgSiO_4 あるいは K_2CaSiO_4 などの鉱物を生成させるために不足する成分、 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO あるいは CaO を添加して肥料を製造すると $c-K_2O$ および $s-SiO_2$ が向上する。またそれらの添加物成分を比較すると、分子量の小さいものほど同一重量の添加によるモル数が多くなるため、添加の効果が大きくなる。すなわち MgO , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 の順で効果が大きい。これを確かめた実験が Run28, 29 である。赤泥の他にさらに MgO を添加したところ、 $c-K_2O$, $s-SiO_2$ を飛躍的に増大させることができた。以上の結果よりフライアッシュを原料とする珪酸カリ肥料の製造に当たっては、 Fe_2O_3 , Al_2O_3 およびアルカリ土類金属酸化物 (MgO , CaO) の調整により、フライアッシュ原料の種類を問わず肥料規格をクリアーできる見通しを得た。さらにアルミ精練の産業廃棄物である赤泥の有効利用法についても一つの指針を得た。

2.5 結 言

3 種類のフライアッシュを試料としてク溶性珪酸カリ肥料の製造試験を行い、その品質の改善に効果のある添加物について以下のことを明らかにした。なお、カリ源としては K_2CO_3 を用いた。

- (1) フライアッシュに対し K_2CO_3 の混合のみでは、 $c-K_2O$ 20wt %, $s-SiO_2$ 25wt % の肥料規格には達しない。
- (2) ク溶性珪酸カリ鉱物 $KAlSiO_4$ を形成するためには、フライアッシュ中の Al_2O_3 分は不足しているため、 Al_2O_3 の添加はク溶性の改善に好ましい。しかし、 Al_2O_3 の添加のみで $c-K_2O$ は 20wt % に達するが、 $s-SiO_2$ は 25wt % に達しない。
- (3) アルカリ土類金属酸化物 MgO , CaO 分の添加も、ク溶性の改善に対して好ましい。特に MgO の添加が効果があり、 $c-K_2O$ は 22wt %, $s-SiO_2$ は 29wt % に達した。
- (4) ク溶性を示す鉱物は $KAlSiO_4$ の他に $K(Al, Fe)SiO_4$, K_2MgSiO_4 , K_2CaSiO_4 であることが明らかになった。このため Al_2O_3 , MgO , CaO 源として粘土、マグネシアクリンカー、石灰石などの添加により、肥料の改質が期待できる。
- (5) 次の添加物として Fe_2O_3 を用い試験を行ったところ、 Al_2O_3 添加と同様な効果が認められた。その結果に基づき、アルミ精練の廃棄物である赤泥の利用を考えて添加試験を行なったところ、 $c-K_2O$ は 22wt %, $s-SiO_2$ は 26wt % の肥料を製造することができた。
- (6) フライアッシュを原料とするク溶性珪酸カリ肥料の製造にあたっては、添加物 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO) の量および焼成条件 (温度、時間) の調整により、フライアッシュの種類を問わず肥料規格をクリアーできる見通しを得た。

参考文献

- 1) 佐山惣吾・鶴沼英郎・武田詔平・伊藤三郎：
公害, Vol.19, No.2, P.31 (1984-3)
- 2) 鶴沼英郎・武田詔平・佐山惣吾・伊藤三郎：
化学工学教室室蘭大会要旨集, P.83 (1983)

3. 珪酸カリ肥料の肥効試験

佐山惣吾・伊藤三郎・武田詔平・鶴沼英郎

3.1 緒言

北海道内の火力発電所より排出した石炭灰より製造した珪酸カリ肥料2種と市販品（I工場）の肥料1種の合計3種のク溶性珪酸カリ肥料を供試料とし、これらを施肥し作物を栽培しその肥効について比較検討した。肥効試験は北海道立天北農業試験場のガラス温室内で行った¹⁾。

3.2 実験試料

実験に供した3種の肥料は下記のとおりであり、何れも c-K₂O（2%クエン酸に溶出する K₂O）21~22%，s-SiO₂（0.5NHCl に溶出する SiO₂）25~26%である。

(F-1) 苫東 Fly Ash 69.6 g, MgO 6.4 g, K₂CO₃ 40.0 g, 920°C, 30min 加熱

(F-2) 苫東 Fly Ash 68.0 g, Red Mud 8.0 g, K₂CO₃ 40.0 g, 920°C, 30min 加熱

(F-3) 市販品（I工場）

3.3 実験方法

ガラス温室中で a/5,000ワグネルポットを用い、4種の作物（ラジノクローバ、オオムギ、キュウリ、トマト）につき各肥料の比較試験を行った。供試土壌は酸性褐色森林土である。

施肥に用いたものは K₂O 源として上記カリ肥

Table. 1 Amount of Fertilizer Applied

Plant	applied (kg/10a)		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
ladino clover	4	20	10
barley	12	20	14
cucumber	20	20	20
tomato	20	20	20

料を、P₂O₅源として過リン酸石灰 Ca (H₂PO₄)₂ · mCaSO₄ (m = 3~4) をN源として硫安 (NH₄)₂ SO₄あるいは硝酸石灰 Ca (NO₃)₂ · 4H₂O を用いた。施肥量は北海道施肥標準に基づき、栽植密度などを考慮して決定した。Table. 1 に供試作物と施肥量を示す。

3.4 実験結果

実験は1984年5月~7月に行われ、栽培経過は次の通りである。

5/24 播種および移植

5/28 ラジノクローバおよびオオムギ発芽

6/30 キュウリ, トマトの収穫

7/4 オオムギ収穫

7/6 ラジノクローバ収穫

Photo. 1 に一例としてキュウリの生育状況を示す。4種の作物は収穫後直ちに生重を測定し、これを70°Cで48時間通風乾燥した後乾物重 (DM)



Phot. 1 Cultivation test

No. 1 Tomatoh MgO

No. 2 Tomatoh Red Mud

No. 3 Isogo fertilizer

Table. 2 Dry Matter of Grown Shoot (g/pot)

Plant Fertilizer	ladino clover	barley	cucum- ber	tomato
	F-1 MgO	4.93	13.83	19.10
F-2 R.M.	5.34	13.73	17.29	22.42
F-3 I	5.02	13.91	19.24	21.90

Table. 3 DM (Dry Matter) Index

Fertilizer	ladino clover	barley	cucumber	tomato
F-1 MgO	98	99	99	97
F-2 R.M.	106	99	99	102
F-3 I	100	100	100	100

を測定した。Table. 2 に地上生育部のポット当たりの乾物重を、Table. 3 に F-3 を100とした場合の DM 指数を示した。

これらのデータから3種肥料の肥効を比較すると、まず、F-1 (MgO) と F-3 (市販品) にはほとんど差がない。F-2 (R.M.) では、ラジノクローバとキュウリで DM 指数に差があるが、このうちラジノクローバでは4検体の反復差が大きく、その違いの有意性は確かでないと考えられる。キュウリについては、作物体と土壌の分析結果をあわせて考える必要がある。

作物体の養分含有率を Table. 4 に示す。この結果によると、供試肥料の種類によらず養分はほぼ同等に吸収されており、肥料間の有意差は認められなかった。

3.5 結 言

現在 I 発電所のフライアッシュを原料とし、ク

溶性珪酸カリ肥料の生産が行われている。基礎調査実験結果によれば、I 発電所以外のフライアッシュから品質の良い肥料は製造できなかったと言われている。しかしながら数種の試料を用いた体系的な検討は進められていなかった。本研究は北海道内の火力発電所の石炭灰を原料として製造されるク溶性珪酸カリ肥料の肥効について確かめる目的を持って行われた。

実験に供した肥料は、(1) 苫東灰に MgO を添加して製造したもの、(2) 苫東灰に赤泥を添加して製造したもの、および比較のため(3) I 工場市販品の3種である。得られた結果は次の通りである。
 (1) 苫東灰から製造した肥料と市販品の肥効に有意差は認められなかった。
 (2) 産業廃棄物である赤泥の有効利用の一つとして、肥料への添加は効果があった。

謝 辞

本実験は昭和59年北海道立天北農業試験場で行われた。実験の御指導を頂いた土壤肥料科科長西宗昭氏、同研究員 宝示戸雅之氏に厚く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 佐山惣吾・鶴沼英郎・武田昭平・伊藤三郎：
日本鉱業会60年年会要旨集 (1985)

Table. 4 Nutrient Content

Plant	part	Fertilizer	Nutrient Content (%)				
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
ladino clover	shoot	F-1 MgO	2.88	0.58	5.65	3.89	0.57
		F-2 R.M.	2.95	0.59	5.63	3.68	0.53
		F-3 I	3.02	0.52	5.44	3.94	0.56
barley	shoot	F-1 MgO	1.94	0.54	5.13	0.72	0.25
		F-2 R.M.	2.02	0.57	5.09	0.70	0.23
		F-3 I	2.04	0.55	4.99	0.71	0.24
cucumber	stem	F-1 MgO	1.99	1.23	7.16	3.66	1.18
		F-2 R.M.	2.02	1.16	7.33	3.48	1.09
		F-3 I	2.17	1.17	7.11	3.86	1.18
	leaves	F-1 MgO	2.47	0.55	2.44	3.40	0.78
		F-2 R.M.	2.38	0.50	2.31	4.04	0.82
		F-3 I	2.36	0.51	2.21	3.76	0.76
tomato	stem	F-1 MgO	1.55	0.51	5.32	1.75	0.59
		F-2 R.M.	1.58	0.63	5.44	1.77	0.56
		F-3 I	1.57	0.65	5.37	1.93	0.63
	leaves	F-1 MgO	2.32	0.39	2.81	3.98	0.65
		F-2 R.M.	2.30	0.42	2.81	3.94	0.60
		F-3 I	2.35	0.45	2.81	4.21	0.66

4. 塩化カリウムと石炭灰を原料とする肥料製造試験

鷓沼英郎・武田詔平・佐山惣吾・伊藤三郎

4.1 緒言

現在、市販されているク溶性珪酸カリ肥料はカリウム源として水酸化カリウム・炭酸カリウム等を用いているため高価である。そこで、コスト低減を目的として、廉価な塩化カリウムを用いる製造方法に取り組んだ。本研究では水蒸気を主とする反応ガスを用いることにより、塩化カリウムをカリ源とした良好なク溶性珪酸カリ肥料の新たな製造方法を見いだしたのでそれを報告するとともに、条件の最適化に関する考察結果について述べる¹⁾。

4.2 実験方法

(1) 製造試験

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。反応管は内径38mm石英製流動床型反応装置である。水蒸気は約170°Cに加熱したオイルバス中に定量ポンプで水の供給量を調節して供給する。反応により生じたHClガスは水トラップで回収し、その計測はpHメーターにより行う。原料はフライアッシュと塩化カリウムの混合物（塩化カリウム添加量は K_2O 換算で22%）にセルロースのバインダーを加えて

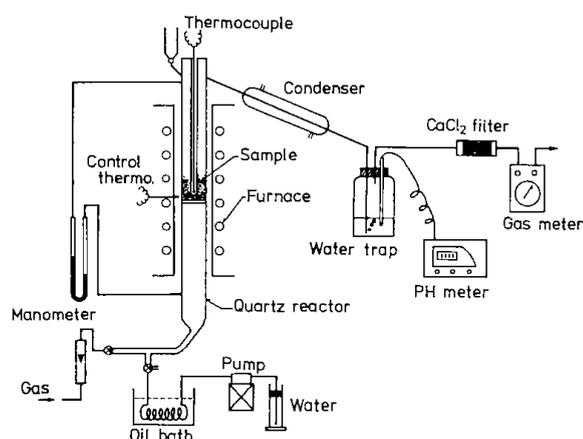


Fig. 1 Apparatus

直径0.25～1mmに造粒したものである。

実験方法は、まず原料15.0gを反応管に入れ、ガス導入口からガス（Ar, O_2 , CO_2 ）を流しながら電気炉で反応管を加熱していく。550°Cで水蒸気を管内に導入し反応を開始させる。さらに昇温を継続し、設定温度（730～900°C）に昇温した後一定時間反応を行わせる。反応管からでてくるガスは、水トラップと $CaCl_2$ フィルターを通してガスメーターに導かれる。反応終了時には水蒸気を止めて反応管を急冷し、試料を反応管から取り出して分析を行う。

本装置による肥料化試験は水蒸気分圧、ガス線速度の影響を受ける。そこで、これらの影響を予備実験により検討した結果、実験条件はガスと水蒸気の流量比を1：2.5一定とし、線速度を各反応温度においてUmfの2倍とした。

(2) 分析方法

試料の分析は、農林省研究所発行「肥料分析法、（1967年版）等に記されているが、本研究においては、誘導結合プラズマ発光分光装置（ICP）を用いる迅速分析法により行った。本分析装置による分析法は伊藤²⁾らによって確立されている。

分析項目は以下のものである。(1)全ク溶性カリ：30°Cの2%クエン酸水溶液に溶出する K_2O 、(2)水溶性カリ（w- K_2O ）：30°Cの水に溶出する K_2O 、(3)可溶性珪酸（s- SiO_2 ）：30°Cの0.5NHCl水溶液に溶出する SiO_2

上記の分析結果から(4)ク溶性カリ（c- K_2O ）：全ク溶性カリから水溶性カリを差し引いたもの、(5)不溶性カリ（u- K_2O ）：試料の全カリウムから全ク溶性カリを差し引いたものをそれぞれ求めた。

4.3 実験結果

(1) 反応に関する考察

ク溶性珪酸カリ肥料は、フライアッシュの中の珪酸塩化合物と添加したカリ化合物とが反応する

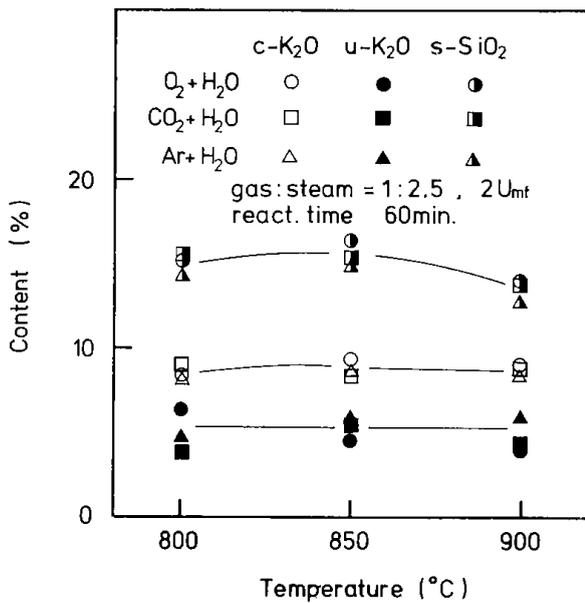
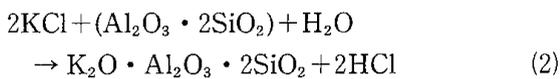
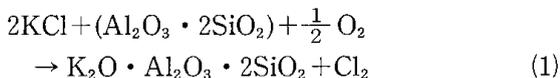


Fig. 2 Effect of ambient gas on the yield of c-K₂O, u-K₂O and s-SiO₂

ことによって生ずる。その正確な化学種は佐山ら³⁾によって研究されており、K₂O·Al₂O₃·2SiO₂という組成をもつ準長石族の一つであろうと考えられている。塩化カリウムをカリ源とする場合、次のような反応式が考えられる。



(1)の反応は反応温度を1,000°Cにしてもほとんど進行しないことを確認している。しかし(2)の反応は750°C以上で速やかに進行し、500°C付近でもわずかに脱HClが観察される。HClの生成に関し考え得る(3)の反応は1,000°Cでも単独では進行しない。

(2) 製造実験

本研究では、水蒸気が反応に不可欠であることを述べて来たが、実プロセスを想定した場合、水蒸気は空気あるいは燃焼廃ガスなどに同伴して供給されよう。そこで、同伴ガス種の影響について検討するため、O₂、CO₂ガスを使用した場合の肥料成分について求めた結果がFig. 2である。また、比較のためArガスを使用した場合についても同図に示した。

肥料成分であるc-K₂Oおよびs-SiO₂の試料

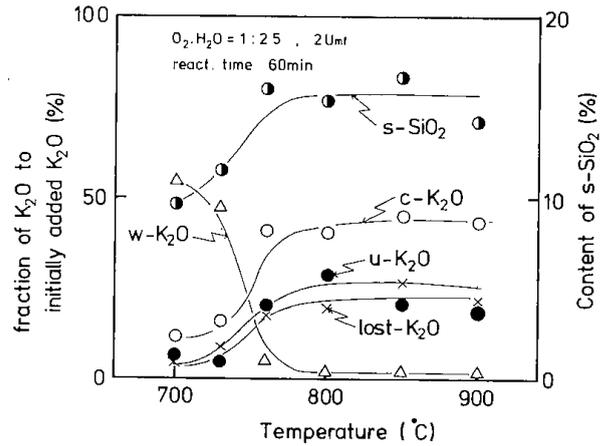


Fig. 3 Effect of temperature on the conversion of potassium and the yield of s-SiO₂

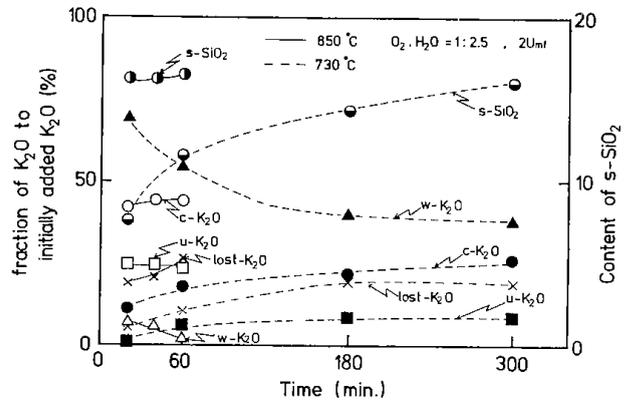


Fig. 4 Effect of reaction time on the conversion of potassium and the yield of s-SiO₂

重量に対する生成量は、Arガスの結果に対しO₂、CO₂ガスを使用した場合わずかに増加が見られる。また反応温度を800~900°Cと変えても同様な結果であった。この結果から、以下の実験ではガス種をO₂として比較検討した。

Fig. 3は反応温度に対する各種成分の生成量を求めた結果である。塩化カリウムの融点(776°C)に相当する約750°Cを境に、反応の様子は異なる。s-SiO₂は700°Cで約10%であるが、760°Cでは約16%に増加し、c-K₂Oは、同様に反応前に添加したカリ量に対し約10%から50%まで増加している。これらの成分の増加に対応して未反応のKClに由来するw-K₂Oの値は逆に急激に減少し、750°C以上の温度では反応が完結していることを示唆している。このことは、s-SiO₂およびc-K₂Oの生成量が750~900°Cの温度範囲でほぼ一定であることからわかる。しかし一方、系外に散逸するカリウムの量は増加し、さらに不溶性カリ化合物の量も約20%と増加している。c-K₂Oを効果的に生成させるためには、これらの量を減らす

必要がある。その目的で、反応温度に対する反応時間の影響について検討した結果が Fig. 4 である。

反応温度を850°Cとした場合、s-SiO₂およびc-K₂Oは反応時間が20分でそれぞれ約16%、42%の生成が見られ、さらに反応時間を延ばし60分とした場合その増加はわずかであった。未反応カリは反応時間20分で約7%と少なく、時間経過に対する減少率も小さい。また、不溶性カリ化合物と系外への散逸も20分でほぼ飽和している。

一方、730°Cの反応温度で行った場合、s-SiO₂の生成量は反応時間の経過とともに増加し、5時間で850°Cの結果と同程度であった。c-K₂Oについては同様の増加が見られるものの生成量の絶対値は小さく、5時間でも未反応のKClがかなり残留していることから反応が完結していないことがわかる。しかし、不溶性カリの生成量および散逸したカリ量は850°Cに比べ低くおさえることができた。

KClのク溶化率をさらに高める目的で添加物(MgO, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃等)を加えた実験を行った。KCl添加量を前の実験と同様K₂O換算で22%と一定にし、さらに添加物MgO, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, カオリンをフライアッシュとそれぞれ5%置き換えて造粒を行った。乾燥したか粒を水蒸気気流中、750°Cで180分加熱し反応を行った。生成した珪酸カリ肥料の成分の分析値は、添加物による差はほとんど見られず、t-K₂O約18%, c-K₂O約9%, w-K₂O約5%, u-K₂O約4%であった。この結果は添加物のないFig. 2に示した結果とほぼ同様であり、従って、カリ源としてKClを用いた場合は添加物の効果は小さかった。

カリ源としてK₂CO₃を用いた場合にはこれら添加物の効果は大きかった³⁾。この理由はフライアッシュよりク溶性珪酸カリ鉱物(K₂O・Al₂O₃・2SiO₂など)を生成させるためには、フライアッシュのAl₂O₃成分が不足気味であり、これを補うための添加物が効果があったのである。しかるにKClの効果小さかった理由は次の様に考えられる。

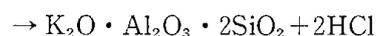
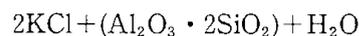
カリ源がKClの場合u-K₂Oすなわち不溶性鉱物(K₂O・Al₂O₃・4SiO₂)が多量に生成するこ

とがX線回折で観察される。この鉱物はK₂O成分が不足すると、ク溶性鉱物(K₂O・Al₂O₃・2SiO₂)と比べ生成し易い。KClは融点が低く加熱中に揮発する量が多く、従ってK₂O成分は不足してくる。この様な状況ではK₂O・Al₂O₃・2SiO₂の生成は制限され、添加物の効果は薄れてくる。しかしKClの過剰の添加は、粒子の融着が起こるため流動層式の装置では問題があり、運転操作の面から検討していく必要がある。

4.4 結 言

フライアッシュにカリウム源として廉価なKClを用いた新たなク溶性珪酸カリ肥料の製造試験を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) KClをカリ源としたク溶性珪酸カリは、反応ガスに水蒸気を使用することによって得られ、その反応は次式のように進行する。



- (2) ク溶性カリの生成量に対する水蒸気に同伴する反応ガス種(O₂およびCO₂)の影響は同程度であり、反応温度による差もほとんどない。
- (3) 本反応は750°C以上の反応温度で速やかに進行し、反応時間を1時間とした場合、ク溶性カリ、可溶性珪酸の生成量は反応温度の750~900°Cの範囲でほぼ一定であった。
- (4) 不溶性カリおよび系外へ散逸するカリ量は、反応温度が低いほど少ない。
- (5) 現在まで得られた肥料成分ク溶性カリは約10%、可溶性珪酸は約16%で肥料規格には達していないが、KClを用いてもク溶性珪酸カリ肥料の製造が可能である展望を得た。

参考文献

- 1) 鶴沼英郎・武田詔平・佐山惣吾・伊藤三郎：
化学工学協会室蘭大会要旨集，P.83 (1983)
- 2) 伊藤三郎・桶屋光男：
日化・分化北海道支部大会要旨集，1982年，P.10
- 3) 佐山惣吾・鶴沼英郎・武田詔平・伊藤三郎：
“公害”、Vol.19, No.2, P.31 (1984-3)

第3部 ガラス質建材の製造試験

1. フライアッシュの発泡化試験

鶴江 孝・佐山惣吾・鈴木良和

原料→調合→混練→乾燥→粉碎→成形→焼成
→試料(試験片)

1.1 緒言

本報告は石炭灰から発泡体を製造することによって石炭灰の有効利用に寄与しようとするものである。発泡ガラスについては多くの研究が行われ¹⁾、実用化されているものも多い。関ら²⁻⁶⁾はシラス(九州産火山灰)の発泡化について、シラス-水ガラスを基本成分として焼成すると発泡し、さらにリン酸塩($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, BPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等)が気泡の微細化、かさ密度の低下に対して有効であり、カーボンブラックも同様の効果があることを報告している。

石炭灰(フライアッシュ)の化学組成はシラスと比較的類似しているので、本研究はシラス-水ガラスの研究を参考にして、フライアッシュ-水ガラスによる発泡実験を行った^{7,8)}。

1.2 実験試料

石炭灰は基礎実験(第1部第4章)に使用した試料A~Eの中から代表値としてA-3を選び実験試料とした。ガラス、水ガラス、リン酸塩、カーボンブラックはそれぞれ、市販ガラス粉(SiO_2 71.01, Al_2O_3 1.78, Fe_2O_3 0.70, CaO 8.88, TiO_2 0.08, Na_2O 12.33, K_2O 0.09%), 珪酸ナトリウム溶液(JIS 1号, $\text{mNa}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, SiO_2 36~38, Na_2O 17~18, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.05\%$), リン酸ソーダ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 試薬を使用した。

1.3 実験方法

1.3.1 焼成試験

焼成試料は次に示す工程によって作成した。

(1) 調合, 混練

各配合組成についてフライアッシュ-水ガラス(固形分)の総量が80gになるようにフライアッシュ, ガラス分を秤量し, フライアッシュ-水ガラスの総量に対してリン酸ソーダ3.5wt%, カーボンブラック0.4wt%を添加し, 攪拌播潰機で10分間混練後, 所定量の水ガラスを加えて均一になるまで混練した。

(2) 乾燥

水ガラスを混練した試料はその割合が多いほど液状になるため70~80°Cで固化するまで乾燥した。

(3) 粉碎

乾燥固化した試料をチップ状に砕き, クロスビータミルまたは分析粉碎機で粉碎し, 450 μm ふるいによりアンダー部分を成形用試料とした。

(4) 成形

粉碎した試料10gまたは80gに成形用蒸留水10wt%を均一混合して, 成形用金型(円柱型:内径30mm, 角型:60×100mm)に入れ, 万能試験機で成形(成形圧20kg/cm², 1分間保持)後, 室温に12時間以上静置して焼成用試料とした。

(5) 焼成

耐火板上にアルミナ粉をしき, その上に成形試料をのせ電気炉(炉内寸法200×200×200mm)により, 次の条件で焼成した。

加熱速度	10°C/min
焼成温度	600~1,100°C
保持時間	10min

冷却速度 10°C/min (焼成温度
~500°C)
炉中冷却 (500°C~室温)

1.3.2 物性測定

各焼成条件の試験片について質量変化, 体積変化, かさ密度, 気泡径, 熱伝導率, 圧縮強度を測定した。

(1) 質量変化率

焼成前後の試料の質量から計算した。

(2) 質量体積

焼成前の試料体積は, 焼成直前の試料の厚さ, 直径から計算した。焼成後の試料体積は, 焼成によって試料が変形して不定形になるため, 試料の排水量を測定し試料体積とした。

(3) かさ密度

かさ密度は, 試料質量, 体積から計算した。

(4) 気泡径

焼成後の試料の気泡径は, 直径30mmで焼成した試料を2分割し, 分割面を実体顕微鏡で観察, 写真撮影して測定した。

(5) 熱伝導率

角形試料 (600×100mm) を焼成後, 表面を平滑に切り出し, その面について迅速熱伝導率計 (非定常熱線法, 昭和電工製 ShothermQTM-D) によって測定した。

(6) 圧縮強度

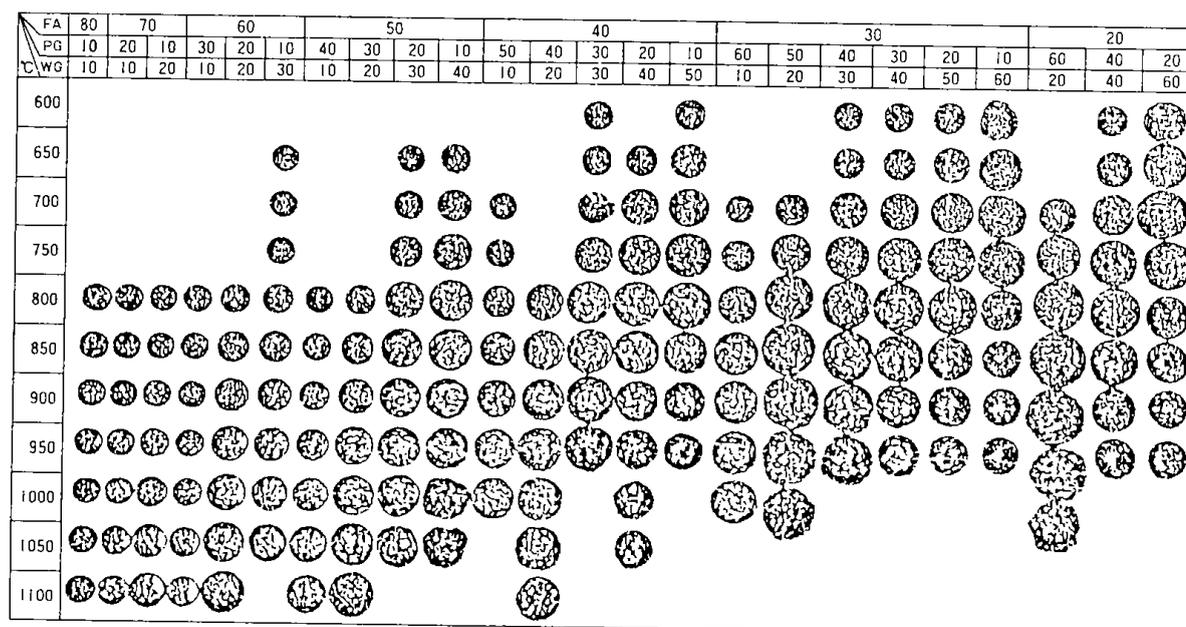
熱伝導率を測定した試料から厚さ方向に対して垂直に試験片 (10×10×10mm) を切り出し, 縦方向 (厚さ方向に垂直な面) および横方向についてインストロン材料試験機によって, 圧縮速度 5 mm/min で測定した。

1.4 実験結果および考察

1.4.1 焼成後の発泡状態

フライアッシュ (FA) Xwt %, ガラス粉 (PG) Ywt %, 水ガラス (WG) Zwt % の配合組成の試料を (X-Y-Z) と表わす。

フライアッシュ, ガラス粉, 水ガラスを10wt % 毎に配合した円柱試料 (直径30mm) の各焼成温度における発泡状態 (試料上面) を Fig. 1 に示す。試料 (80-10-10) の大きさは焼成前後であまり変化がなく, 各試料の焼成前寸法とほぼ一致する。



FA: Flyash (wt%) PG: Powder glass (wt%) WG: Water glass (wt%)

Fig. 1 Foaming condition of firing sample.

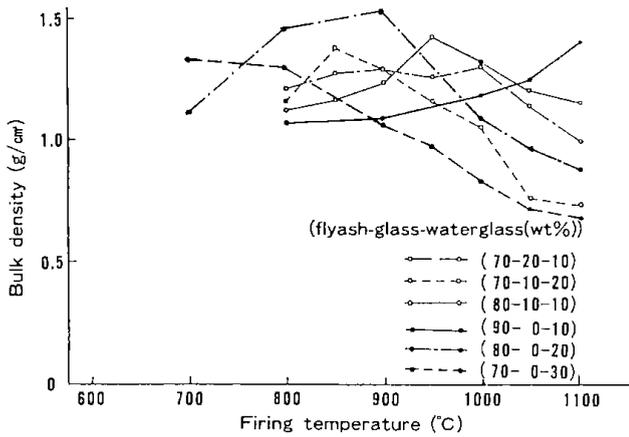


Fig. 2-a Relation between firing temperature and bulk density of firing sample.

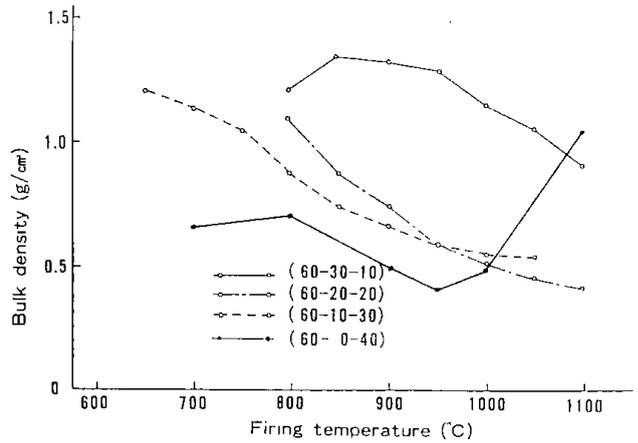


Fig. 2-b Relation between firing temperature and bulk density of firing sample.

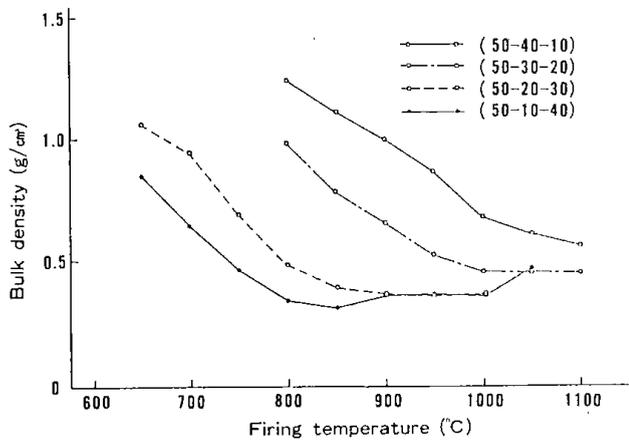


Fig. 2-c Relation between firing temperature and bulk density of firing sample.

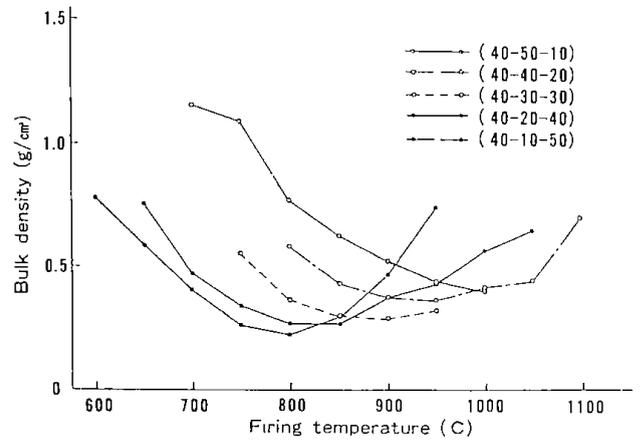


Fig. 2-d Relation between firing temperature and bulk density of firing sample.

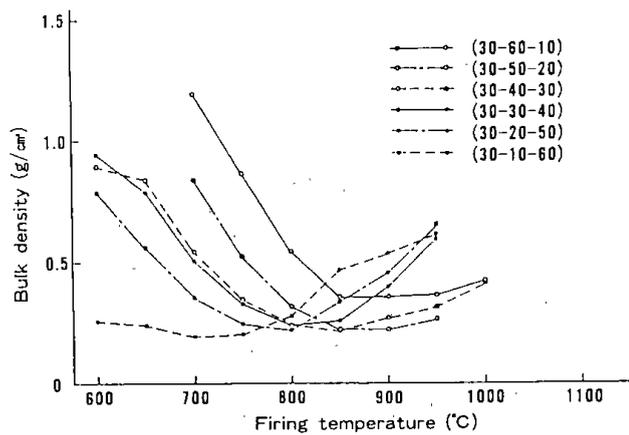


Fig. 2-e Relation between firing temperature and bulk density of firing sample.

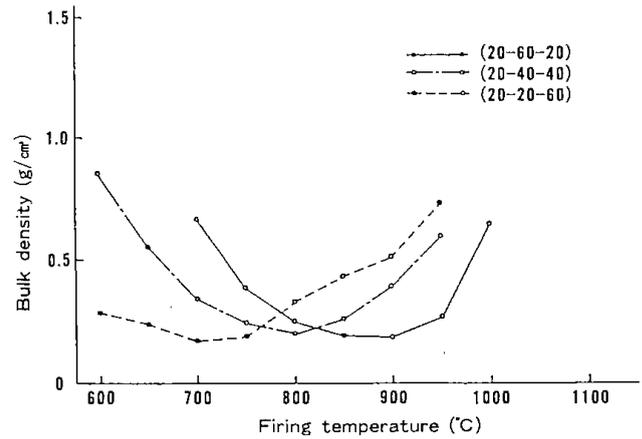


Fig. 2-f Relation between firing temperature and bulk density of firing sample.

フライアッシュの割合が多い試料 (80-10-10) 等は最高焼成温度 (1,100°C) までほとんど発泡が認められないが、フライアッシュの割合が減少するにしたがって発泡量が増加し、最大発泡量に達

する焼成温度が低温側に移行する傾向がある。同一のフライアッシュ配合割合についてみると水ガラスの割合が多いものほど低温側で発泡する傾向が認められる。

1.4.2 かさ密度

各試料の各焼成温度におけるかさ密度を Fig. 2(a)~(f)に示す。

試料 (90-0-10), (80-10-10), (80-0-20), (70-20-10), (70-10-20) (70-0-30), (60-30-10), (60-10-30), (50-40-10), (50-20-30), (40-50-10), (30-60-10) はそれぞれの最低焼成温度において収縮が認められるが, これら以外の試料もさらに低い温度で焼成すれば収縮が観察されると推定される。また各組成の試料は焼成温度の上昇に伴って, 最大かさ密度を経て, かさ密度が減少し, 膨張(発泡)が観察されるが, フライアッシュの割合の多い領域の試料 (90-0-10), (80-10-10), (70-20-10), (70-10-20), (60-30-10), (60-20-20), (60-10-30), (50-40-10), (50-30-20), (40-50-10) は, 各最高焼成温度まで膨張(発泡)が継続している。その他の試料は最大発泡量に達したのち, それ以上の焼成温度で収縮(溶融)過程が認められ, 再びかさ密度が増加する。収縮過程が認められない試料においてもフライアッシュの割合の少ない試料ほど飽和点に近く, 焼成温度をさらに高温にすれば収縮過程に移行すると推定される。従って, 各試料は焼成温度の上昇に伴って, 収縮→膨張(発泡)→収縮(溶融)過程をとり, それぞれ最大膨張(発泡)量に達する焼成温度があり, フライアッシュの割合が増大するほどその温度が高くなる傾向が認められる。フライアッシュをガラスに置きかえるとかさ密度が

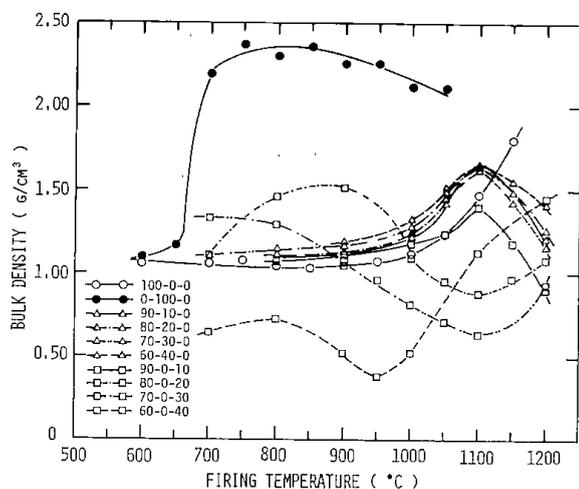


Fig. 3 Relation between firing temperature and bulk density of firing sample.

減少し最小かさ密度に達する焼成温度が低下する。

フライアッシュ単味, ガラス粉単味, フライアッシューガラス粉及びフライアッシュー水ガラスの各焼成温度におけるかさ密度を Fig. 3 に示す。フライアッシュは950°Cまで体積変化はほとんどなく, 950°C以上で収縮が起こりかさ密度が増大する。ガラス粉は650~700°Cで急激に収縮し, 750~800°Cでピークに達し, それ以上の温度では溶流変形する。フライアッシューガラス粉混合試料は1,100°Cまで収縮してかさ密度が増加し, 1,100°C以上で減少する。従って, フライアッシュ単味, ガラス粉単味, フライアッシューガラス粉混合試料は, いずれも600~1,000°Cにおいて発泡現象は認められない。フライアッシュー水ガラス混合試料は, 各組成とも, 最大かさ密度, 最小かさ密度に達する焼成温度があり水ガラスの割合が増加するほど低温側に移行し最小かさ密度が低下する傾向がある。これらのことから1,100°Cでの発泡は水ガラスに起因するものと推定される。

1.4.3 質量変化

焼成による質量変化率(焼成後の試料質量/焼成前の試料質量)の数例を Fig. 4 に示す。各試料とも各焼成温度で質量変化がほとんど認められないが, 他の試料も各焼成温度ですでに質量減少を終了しており, これらの温度域ではほとんど質量変化が認められない。試料 (30-50-20), (30-10-60) について, 室温~600°Cにおける質量変化を併せて Fig. 4 に示す。減量は室温から徐々に開始し, 600~650°Cまでに終了しているが, 他の試料も類似の傾向を示すものと推定される。Table. 1 に各試料の焼成による質量減少率および最小かさ密度とその時の焼成温度を示す。ガラス粉単味

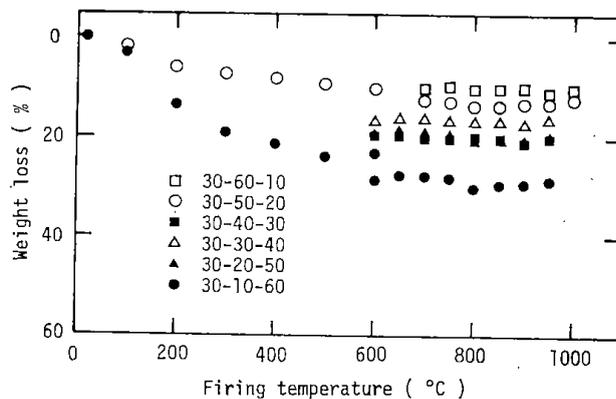


Fig. 4 Relation between firing temperature and weight loss of firing sample.

Table. 1 Weight loss, minimum bulk density and firing temperature of firing samples.

Sample FA-PG-WG (wt%)	Weight loss (%)	Minimum bulk density (g/cm ³)	Firing temper- ature (°C)	Sample FA-PG-WG (wt%)	Weight loss (%)	Minimum bulk density (g/cm ³)	Firing temper- ature (°C)
0-100-0	0.3			50-40-10	≒11	<0.57	>1100
100-0-0	≒2			50-30-20	≒14	0.46	1000
90-10-0	2.5	1.22	1200	50-20-30	≒24	0.36	950
		<0.65	>1300	50-10-40	≒25	0.32	850
90-0-10	≒10	<0.91	>1200	40-50-10	≒11	<0.41	>1000
80-20-0	2.2	1.16	1200	40-40-20	≒13	0.37	950
		<0.99	>1300	40-30-30	≒15	0.29	900
80-10-10	≒11	<1.17	>1100	40-20-40	≒26	0.27	800
80-0-20	≒17	0.88	1100	40-10-50	≒21	0.23	800
70-30-0	2	1.26	1200	30-60-10	≒10	0.36	850
		1.30	>1300	30-50-20	≒13	0.22	850
70-20-10	≒12	<1.01	>1100	30-40-30	≒20	0.21	850
70-10-20	≒14	<0.64	>1100	30-30-40	≒17	0.24	800
70-0-30	≒19	0.63	1100	30-20-50	≒19	0.22	800
60-40-0	2	1.41	1200	30-10-60	≒28	0.19	700
		1.83	1300	20-60-20	≒13	0.19	900
60-30-10	≒10	<0.91	>1100	20-40-40	≒24	0.21	800
60-20-20	≒15	<0.42	>1100	20-20-60	≒27	0.18	700
60-10-30	≒13	<0.55	>1050				
60-10-40	≒11	0.38	950				

FA : Flyash, PG : Powder glass, WG : Water glass

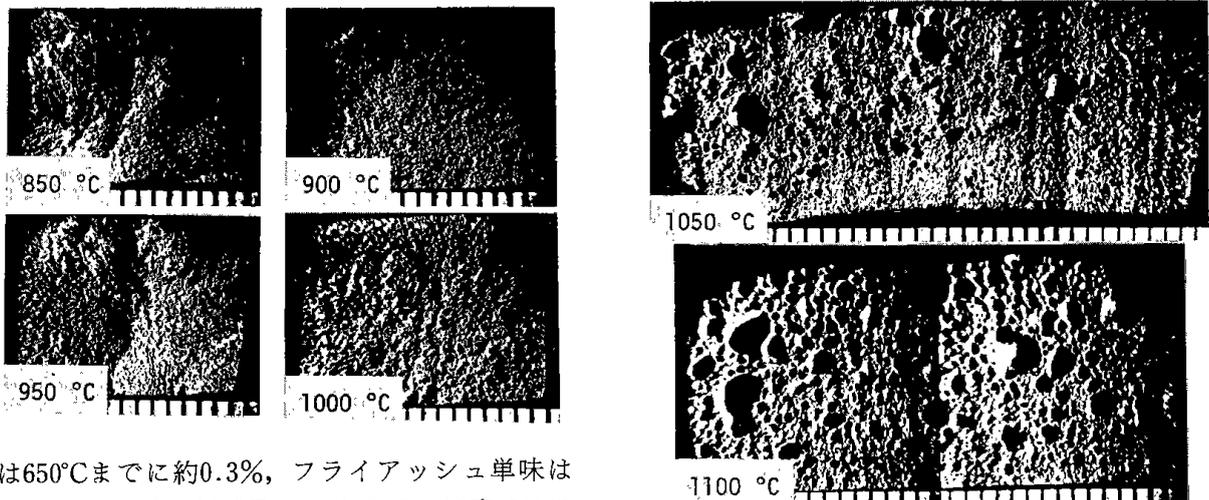


Fig. 5-a Relation between firing temperature and pore size of sample (flyash 70 wt %-powder glass 10 wt %-water glass 20 wt %), (scale : 1 mm)

は650°Cまでに約0.3%, フライアッシュ単味は650°Cまでに約2%減量し, それ以上の温度ではほとんど減量が認められず, フライアッシューガラス粉混合試料も700~1,300°Cで約2%の減量を示すので, 質量減少の大部分は水ガラスに起因している。また前述したように, ガラス粉単味, フライアッシューガラス粉混合試料は1100°Cまで発泡が観察されないの, 発泡現象は水ガラスによるガス発生に起因するものと推定される。Table. 1において, 水ガラス量と減量が対応していないが,

ガラス粉が含まれる場合ガラス粉が軟化し, 気泡の殻になって水ガラスによるガスを封じ込めるためと考えられる。またガラス粉が含まれない場合

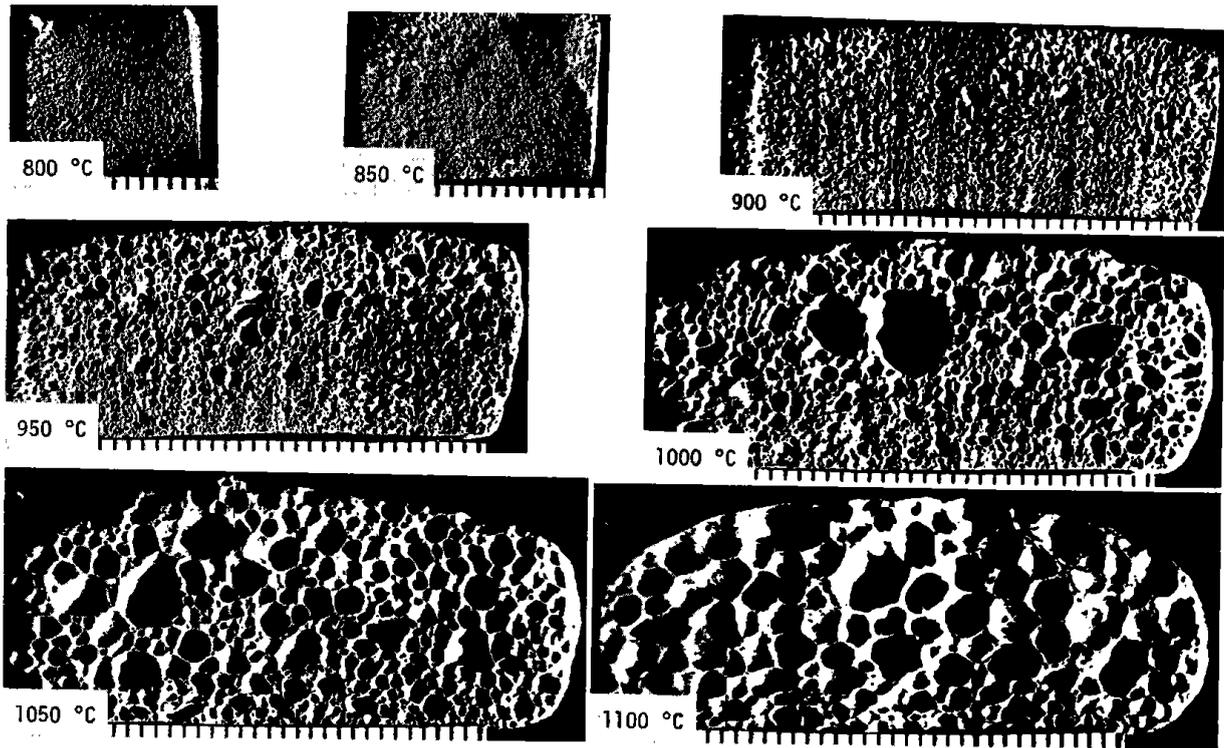


Fig. 5-b Relation between firing temperature and pore size of sample (flyash 60 wt %-powder glass 20 wt %-water glass 20 wt %), (scale : 1 mm)

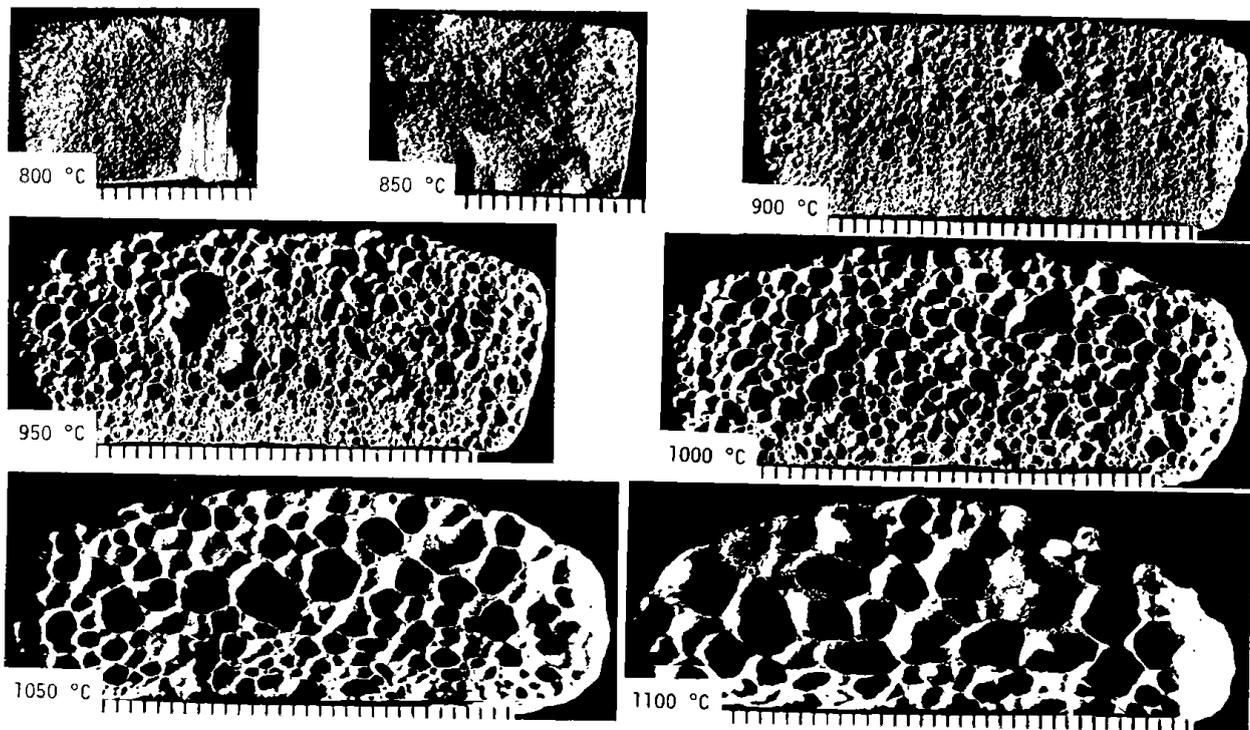


Fig. 5-c Relation between firing temperature and pore size of sample (flyash 50 wt %-powder glass 30 wt %-water glass 20 wt %), (scale : 1 mm)

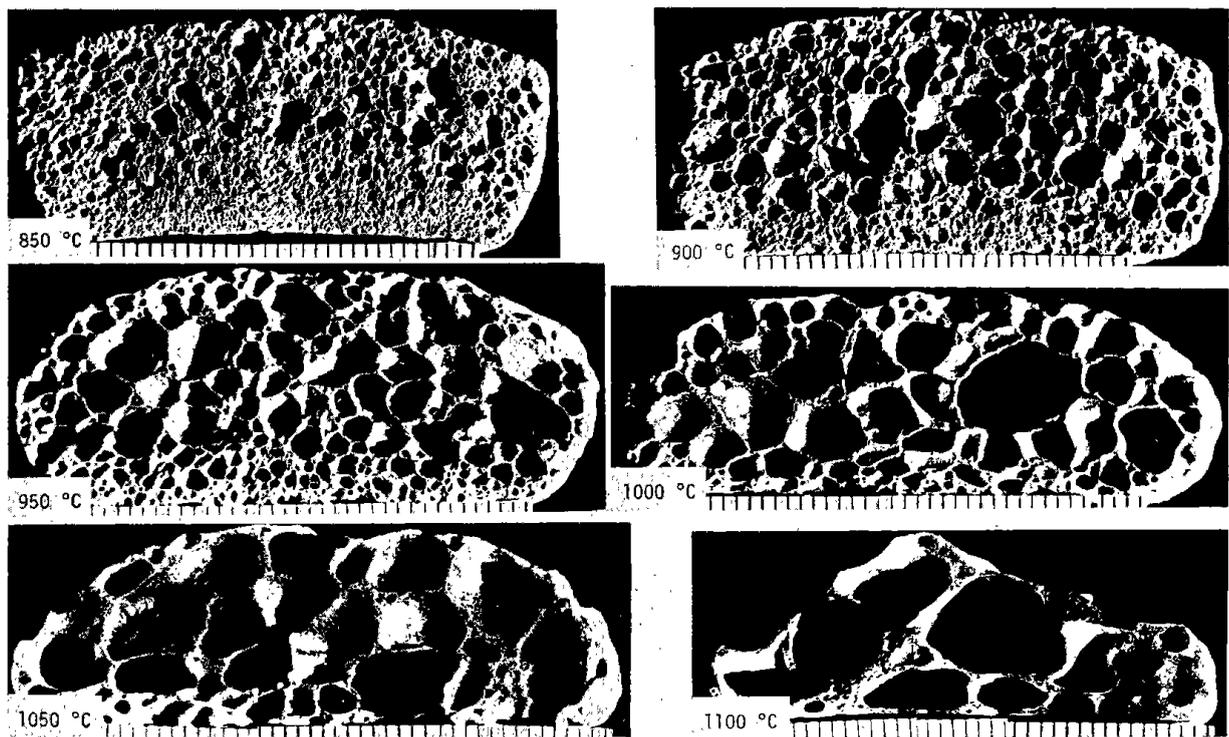


Fig. 5-d Relation between firing temperature and pore size of sample (flyash 40 wt %-powder glass 40 wt %-water glass 20 wt %). (scale : 1 mm)

Table. 2 Bulk density versus firing temperature for firing samples contained water glass 20wt%.

Sample FA-PG-WG (wt%)	Bulk density (g/cm ³)							
	Firing temperature (°C)							
	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
80-0-20		1.46		1.52		1.09	0.96	0.88
70-10-20		1.12	1.39	1.26	1.18	0.96	0.77	0.64
60-20-20		1.10	0.88	0.75	0.59	0.52	0.46	0.42
50-30-20		0.99	0.79	0.66	0.53	0.46	0.46	0.46
40-40-20		0.59	0.43	0.38	0.37	0.43	0.46	0.71
30-50-20	0.53	0.32	0.22	0.22	0.26	0.41		
20-60-20	0.39	0.26	0.21	0.19	0.27	0.65		

FA : Flyash, PG : Powder glass, WG : Water glass

でも水ガラス量が増加すると水ガラス中のガラス質が殻になって発泡が進行すると考えられる。

1.4.4 気泡径

試料 (70-10-20), (60-20-20), (50-30-20), (40-40-20) の各焼成温度における気泡状態, かさ密度を Fig. 5 (a)~(d), Table. 2 に示す (Table. 2 に試料 (80-0-20), (30-50-20),

(20-60-20) について併記)。 (70-10-20) は 950°Cまで微小な気泡が観察されるが, かさ密度はほとんど変化しない。 1,000°Cから気泡が拡大し, 焼成温度が高くなるにつれて気泡が融合拡大して体積が増加するため, かさ密度が低下する。この傾向はフライアッシュをガラス粉で置きかえるほど低温側に移行しかさ密度が低下する。(50-30-20) では1050°C, (40-40-20) では950°Cから融

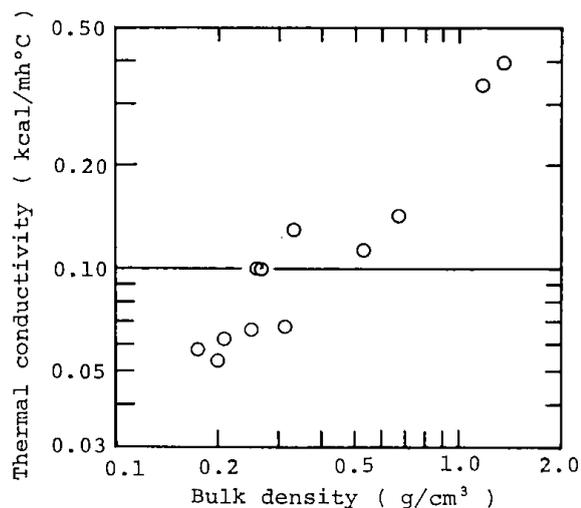


Fig. 6 Relation between bulk density and thermal conductivity of firing sample

着が進行する。

1.4.5 熱伝導率

60×100×10~20mmに成形後700~900°Cで焼成した試料のかさ密度と熱伝導率の関係を Fig. 6 に示す。かさ密度が小さくなるほど熱伝導率が低下し、断熱性が向上する。断熱材として熱伝導率0.1Kcal/mh°C以下のものが有効であり⁷⁾、本実験の場合かさ密度0.3 g/cm³以下の試料がこの範囲に入る。

1.4.6 圧縮強度

焼成試料のかさ密度と圧縮強さの関係を Fig. 7 に示す。フライアッシュの割合の多い場合1,000 kg/cm²と比較的高強度を示すが、発泡が進行して気泡が成長しかさ密度が低下するにつれて圧縮強度が減少する。かさ密度0.3 g/cm³以下の試料では20 kg/cm²以下の圧縮強度となる。

1.5 結 言

フライアッシュ・ガラス・水ガラスを基本成分として発泡化試験を行い、次の結果を得た。

- (1) 試料は焼成温度の上昇に伴い収縮→膨張(発泡)→収縮(溶融)の過程をとる。質量減少は約650°Cで終了する。従って各試料は焼成過程において最小かさ密度が存在する。
- (2) フライアッシュが減少するにつれて最小かさ密度が低下し、焼成温度が低くなる。
- (3) かさ密度が低下すると、熱伝導率、圧縮強度

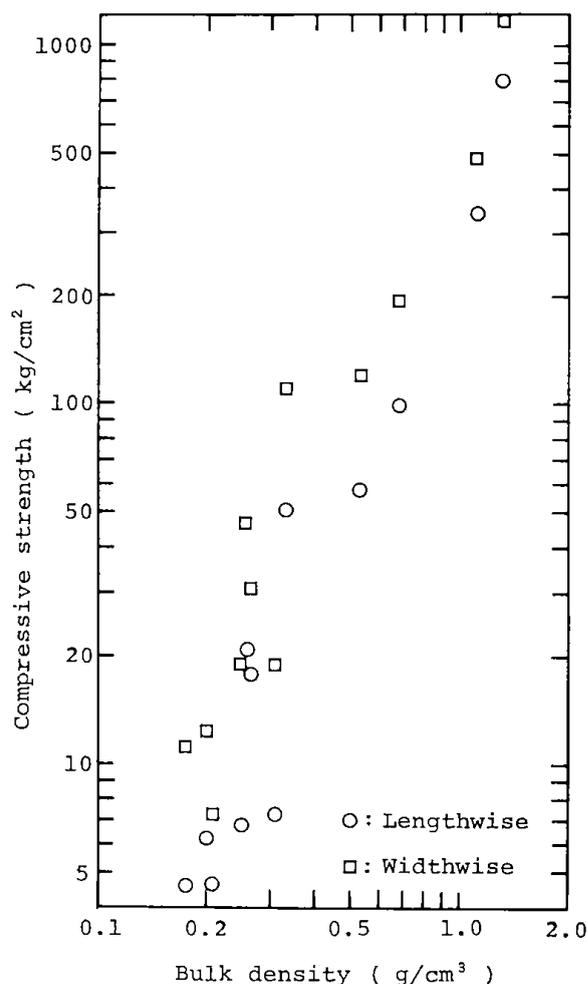


Fig. 7 Relation between bulk density and compressive strength of firing sample

が減少する。

- (4) 建築材料においては、熱伝導率0.1Kcal/mh°C以下のものが断熱材として有効とされているが、かさ密度0.3 g/cm³以下の試料がこの基準にはいる。原料であるフライアッシュ(石炭灰)、ガラス粉、水ガラスの混合割合を調節することによって0.2~1.0 g/cm³のかさ密度の発泡体を得ることが可能である。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、流動研究員としてガラスの発泡化について後指導いただいた大阪工業技術試験所 上野力第四部長(当時)、関八千穂主任研究官に感謝いたします。

参考文献

- 1) 宮崎雄一郎：窯協誌, 65, P.210 (1957)
- 2) 関八千穂, 上野 力：
大阪工業技術試験所季報, 29, P.174 (1978)
- 3) 関八千穂, 上野 力：
大阪工業技術試験所季報, 29, P.294 (1978)
- 4) 関八千穂, 上野 力：
大阪工業技術試験所季報, 30, P.81 (1979)
- 5) 関八千穂, 上野 力：
大阪工業技術試験所季報, 30, P.178 (1979)
- 6) 関八千穂, 上野 力：
大阪工業技術試験所季報, 30, P.285 (1979)
- 7) 鶴江 孝, 佐山惣吾, 鈴木良和：
窯業協会東北北海道支部研究発表会要旨集 (1984)
- 8) 谷口 博, 工藤一彦, 王昔奇, 小高信 (北大工),
鶴江 孝：
機械学会北海道支部研究発表会要旨集 (1984)
- 9) 優良断熱建材研究委員会編：
“省エネルギーのための建材”, 大蔵省印刷局, P.
104 (1980)

2. フライアッシュの繊維化試験

鶴江 孝・佐山惣吾・鈴木良和

2.1 緒 言

本報告は石炭灰を原料として繊維を製造し、石炭灰の有効利用に寄与しようとするものである。九州産火山灰（シラス）の繊維化については鹿児島県工業試験場、耐アルカリ性シラスガラス繊維については九州工業技術試験所¹⁾、北海道産火山灰の繊維化については北海道立工業試験場²⁾が報告している。

本実験では石炭灰（フライアッシュ）を利用してガラス繊維を製造することを目的として、フライアッシュに融点降下剤（アルカリ土類成分）を調合、熔融、ガラス化し、熔融灰の粘性、紡糸温度、紡糸速度、繊維の引張強度について検討した³⁾。

2.2 実験方法

2.2.1 ガラス繊維製造工程

ガラス繊維は次の工程によって作成した。

原料→調合→混練→熔融→铸込→ガラスカレット→熔融→紡糸→ガラス繊維

2.2.2 実験試料

石炭灰は、第1章で述べた発泡化実験に使用したフライアッシュ（A-3）を実験試料とした。融点降下剤は水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、試薬）、炭酸マグネシウム（ MgCO_3 、試薬）を使用した。

Table. 1 Composition of batches.

Component	Composition (wt%)									
Flyash	90	80	80	80	80	80	70	60	50	
CaO	5	20	15	10	5	0	15	20	25	
MgO	5	0	5	10	15	20	15	20	25	

2.2.3 ガラスカレットの製造

Table. 1 に示す組成になるようにフライアッシュ（FA）、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウムを調合、混練し、アルミナルツボ（SSA-H, 50ml）に圧入後、焼成用電気炉によって1,400~1,500°C, 60~120分間熔融し、軟鋼製アングル上に溶流、放冷してガラスカレットを作成した。

2.2.4 ガラスカレットの粘性試験

液体内における球体の運動に関する Stokes の法則に基づいた球引上式粘度天秤によってガラスカレットの粘度を測定した。Fig. 1 に粘性測定装置の概略図を示す。ガラスカレットを白金ルツボ（39 ϕ ×48H mm, 45cc）⑧に入れて熔融後、溶液中に白金球（10 ϕ mm）⑨を浸漬し、負荷分銅質量および球引上時間から粘度を測定した。粘度測定

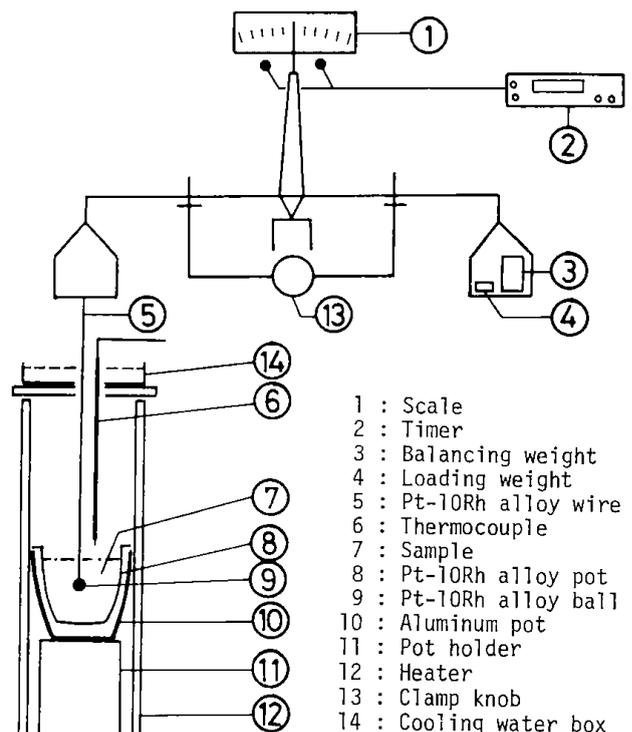
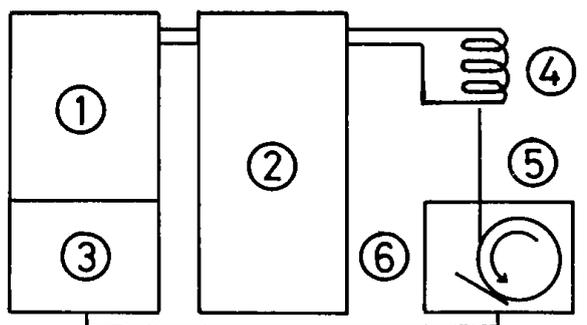


Fig. 1 Schema of viscosity balance equipment.



- 1 : Automatic controller
 2 : High frequency induction furnace
 3 : Winder controller
 4 : Work coil
 5 : Winder
 6 : Mirror for measuring sample temperature at nozzle

Fig. 2 Schema of melt-spinning equipment with high frequency induction furnace.

時の温度は試料融液面直上 7 mm の雰囲気温度を測定した。

2.2.5 繊維化試験

Fig. 2, Fig. 3 に高周波加熱式高温紡糸装置の概略図を示す。ワークコイル部の白金ルツボ (21 ϕ \times 70L mm, 直銅部 50mm, コーン部 20mm, コーン部先端ノズル孔径 1.5mm) Fig. 3 - ④ にガラスカレットを入れて熔融し, ノズル部の熔融試料を巻き取り機 (巻き取り速度 0 ~ 1,000m/min) によって引き出し紡糸した。紡糸中のノズル部の試料部分を電子式光高温計によって測定し紡糸温度とした。

2.2.6 繊維引張試験

ガラス繊維を 40mm に切断して, 中央部に穴をあけた台紙に固定し, 引張試験機に取り付けた後台紙を切断して引張部分の長さ 20mm について引張速度 5 mm/min で引張試験を行い, 引張強さ, 引張弾性率を測定した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 ガラスカレットの製造

フライアッシュ Xwt %, CaOYwt %, MgOZwt % の配合組成の試料を (X-Y-Z) と表わす。

(90-5-5) は 1,500°C 1 時間の加熱により, 泡残がほとんどなく, やや高粘度であるが鋳込可能

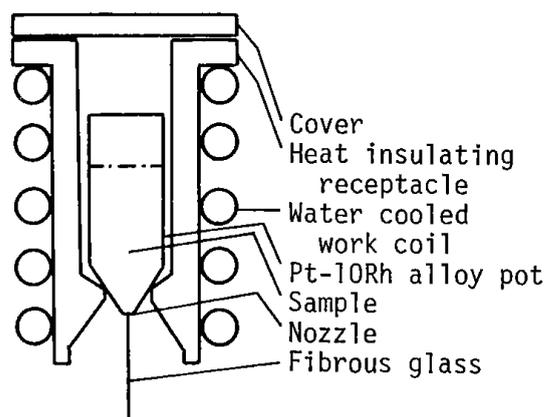


Fig. 3 Schema of work coil for melt-spinning equipment.

であり黒色のガラスカレットを得た。これに対して (50-25-25) は 1,400°C 1 時間, 1,450°C 1 時間の加熱後, わずかに黄褐色の固体を得たが, 表面が失透しガラス化しなかった。(80-20-0), (80-15-5), (80-10-10), (80-5-15), (80-0-20) は 1,450°C 1 時間の加熱で溶流性の良い黒色のガラスカレットを得た。(70-15-15), (60-20-20) は 1,400°C 1 時間の加熱でも溶流性が良く, 鋳込可能であり淡黒色のガラスカレットを得た。いずれの組成の試料も加熱中のふきこぼれがなくルツボの浸食はわずかであるが, (60-20-20), (50-25-25) のルツボ残渣にざらつき, 失透, (50-25-25) に冷却時ルツボ割れを観察した。

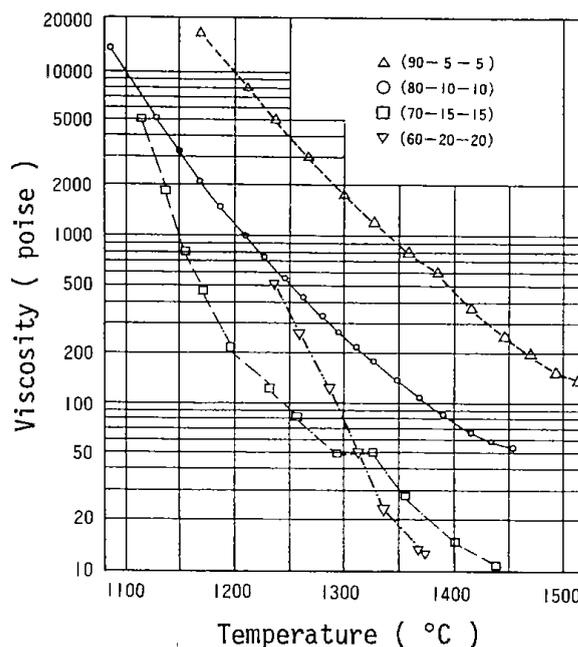


Fig. 4 Relation between viscosity and temperature of molten sample.

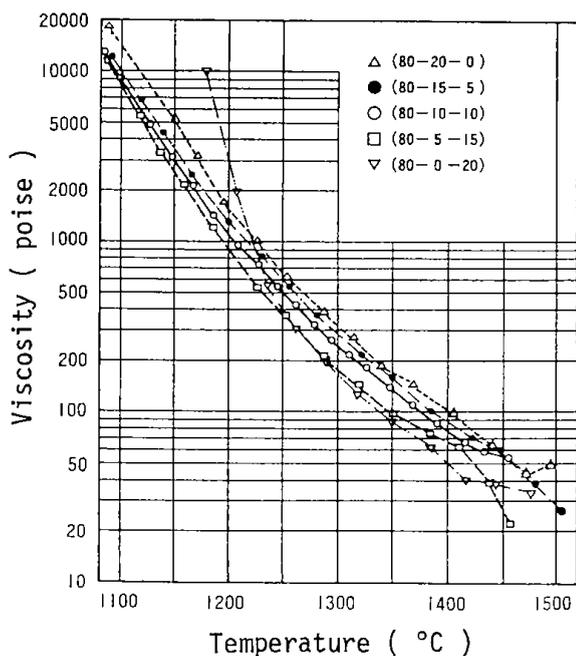


Fig. 5 Relation between viscosity and temperature of molten sample.

2.3.2 溶融灰の粘性

各試料の粘度と温度の関係を Fig. 4, Fig. 5 に示す。Fig. 4 は各フライアッシュの組成に対して CaO と MgO の重量比を等しくして調査, 溶融したガラスカレットについての結果であるが, フライアッシュの多い (90-5-5) の粘度が高く, フライアッシュ単味ではさらに高粘度になると推定される。(CaO+MgO)の添加によって粘度が低下するが, CaO+MgO=30wt %までその効果が顕著である。CaO+MgO>30wt %では1,350°C以上でさらにやや粘性は低下するが1,350°C以下では急激に増粘する傾向がある。Fig. 5 はフライアッシュを80wt %に固定し CaO と MgO の重量比を変えた試料についての結果であるが, (80-10-10) に対して CaO を増加し MgO を減少するとやや増粘し, CaO を減少し MgO を増加するとやや粘度が低下する傾向がある。CaO=0wt %の (80-0-20) では1,260°C以下で急激に増粘する。紡糸温度をガラスの粘度が1,000poise になる温度とすれば紡糸温度は組成によって異なるが, 1,150~1,350°Cの範囲となる。

2.3.3 繊維化試験

各組成の試料について, 紡糸条件 (温度, 巻き取り速度) を変えて繊維化試験を行った。その結果, FA90%, FA80%の試料が長繊維化可能であり, FA70%, FA60%の試料は本実験装置では長

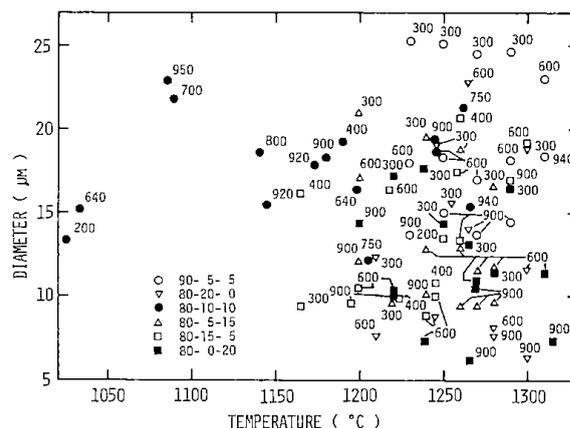


Fig. 6 Relation between diameter of fiber and spinning temperature for each composite sample (numerals in figure show the spinning speed(m/min)).

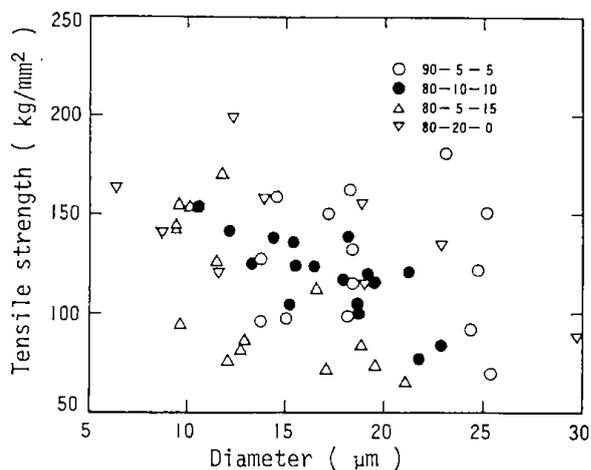


Fig. 7 Relation between tensile strength and diameter of glass fiber (easy case in spinning long fiber).

繊維化できなかった。長繊維化可能な試料において (90-5-5), (80-10-10), (80-5-15) は糸切少なく比較的安定して長繊維化可能であり, (80-20-0)はやや糸切多く, また, (80-15-5), (80-0-20)は直径10 μ m 前後の繊維が多いが糸切れが多く長繊維化は困難であった。

得られた繊維の直径と紡糸温度と巻き取り速度の関係を Fig. 6 に示す。(各プロットは各条件で紡糸した繊維から切り出した試験片10本の平均値を示す)。紡糸温度は組成によって異なるが, 1,165~1,315°C ((80-10-10)では1,025~1,265°C)の範囲にあり, 繊維直径に対する紡糸温度の影響は組成によって異なっているが, 結晶析出温度の差に関連するものと思われる。また, 取り巻き速度が速くなると直径が細くなり, その傾向は繊維化の容易な試料の方が顕著である

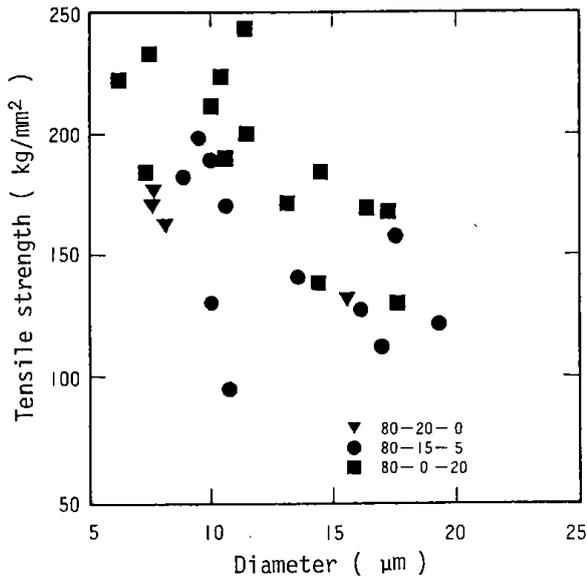


Fig. 8 Relation between tensile strength and diameter of glass fiber (difficult case in spinning long fiber).

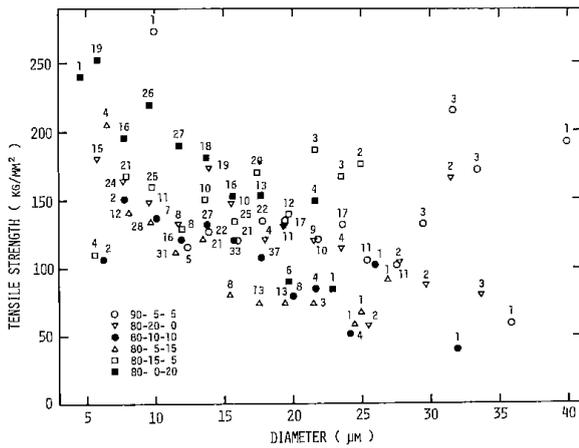


Fig. 9 Relation between tensile strength and diameter classified a 2 μm interval for fibers of each composite sample (numerals in figure show the number of data).

((80-10-10)は紡糸温度範囲が広いがその傾向は判然としない)。

各組成の試料について、各紡糸条件における繊維直径と引張強さの関係を長繊維化の難易に分けて Fig. 7, Fig. 8 に示す。バラツキが大きいが、繊維直径が細くなるほど引張強さが増加し、長繊維化しにくい試料の方が直径が細く、したがって高強度になる傾向がある。長繊維化の容易な試料についてみると、(90-5-5)は繊維直径が大きくなる傾向があり、(80-5-15)は細い繊維が得られるが、(90-5-5)より低強度である。(80-20-0), (80-10-10) はこれらの試料の中間傾

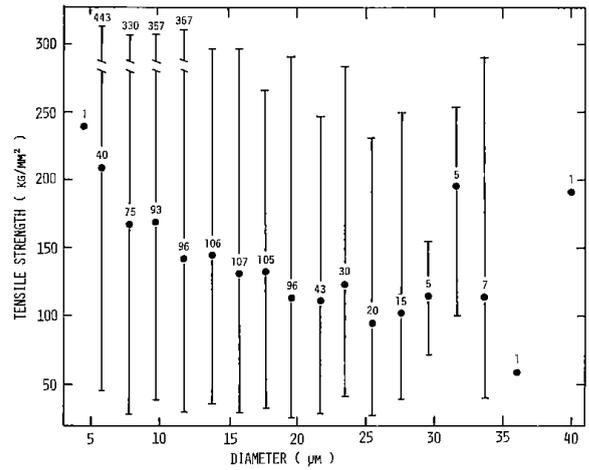


Fig. 10 Relation between tensile strength and diameter classified a 2 μm interval for all fiber of all sample (numerals in figure show the number of data).

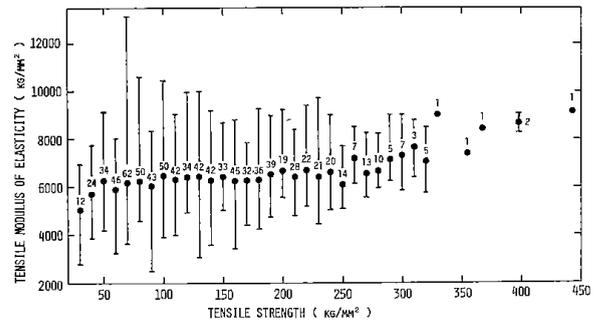


Fig. 11 Relation between tensile modulus of elasticity and tensile strength classified a 10 kg/mm^2 interval for all fibers of all samples (numerals in figure show the number of data).

域に入る。

Fig. 9 に、各組成の試料について、級別(直径 2 μm 間隔) に分類した繊維直径と引張強さの関係を示す(図中の数字はデータ数を表わす)。長繊維化の容易な試料についてみると、15 μm 以下では試料間の差は少ないが、15 μm 以上ではフライアッシュの多い方が高強度であり、同一フライアッシュでは CaO の多い方が高強度になる傾向がある。

Fig. 10 に全試料の繊維直径を級別(2 μm 間隔) に分類した場合の直径と引張強さの関係を示す(図中の数字はデータ数を表わす)。引張強さは直径の影響が大きい。

Fig. 11 に全試料の引張強さを級別(10 kg/mm^2 間隔) に分類した場合の引張強さと引張弾性率の関係を示す(図中の数字はデータ数を表わす)。引張強

Table. 2 Properties of glass fiber manufactured from flyash.

Specimen FA-CaO-MgO (wt%)	Fibrous temperature (°C)	Diameter (μm)	Tensile strength (kg/mm ²)	Modulus of elasticity (kg/mm ²)	Fibrous hardness
90- 5- 5 Average	1230-1310	13, 7-25, 4 20, 3	69, 7-180, 4 128, 5	5345-6775 6060	easy
80-20- 0 Average	1210-1300	6, 4-29, 8 14, 2	86, 6-198, 7 147, 3	5325-6935 6060	easy (fiber cut)
80-15- 5 Average	1165-1300	8, 8-20, 7 13, 6	95, 3-201, 0 151, 3	4780-8190 6435	difficult (fiber cut)
80-10-10 Average	1085-1265	12, 2-22, 9 17, 7	75, 9-140, 0 114, 2	5425-7000 5925	easy
80- 5-15 Average	1200-1280	9, 4-21, 1 13, 6	66, 6-170, 3 110, 0	5550-7120 6565	easy
80- 0-20 Average	1200-1315	6, 1-17, 7 12, 0	130, 9-245, 2 189, 9	6390-7610 7015	difficult (fiber cut)
Total average		15, 3	140, 4	6335	

FA : Flyash

さが増加すると引張弾性率が増加する傾向がある。

Table. 2 に各組成の試料について紡糸温度範囲および各紡糸条件における繊維直径, 引張強さ, 引張弾性率の平均値の範囲, 長繊維化の難易を示す。

2.4 結 言

フライアッシュ, 酸化カルシウム, 酸化マグネシウムを基本成分としてガラス化試験, 粘性試験, 繊維化試験を行い, 以下の結果を得た。

- (1) ガラス化は (50-25-25) を除く組成が可能であり, フライアッシュ80%, 70%の組成が容易であった。
- (2) 酸化カルシウム, 酸化マグネシウムの添加による粘性低下は約30%が最大であった。
- (3) 長繊維化は1,085~1,315°Cにおいてフライアッシュ90%, 80%の組成が可能であり, (90-

5-5), (80-10-10), (80-5-15) が容易であった。得られたガラス繊維の平均的特性を Table. 2 に示す。

謝 辞

本研究を進めるにあたり, 流動研究員として石炭灰のガラス化, 繊維化について御指導いただいた大阪工業技術試験所 上野力第四部長 (当時), 田中博史主任研究官に感謝いたします。

文 献

- 1) 諫山幸男, 陣内和彦, 今井耕治, 小林和夫, 梅林正気, 松田応作:
工業材料, 27(1), P.85~104 (1979)
- 2) 中里一英, 皿井博美, 庄谷幸夫, 萩原洋一:
北海道立工業試験場報告No281, P.141~148 (1982)
- 3) 鶴江 孝, 佐山惣吾, 鈴木良和:
窯業協会東北北海道支部研究発表会要旨集 (1985)

3. 石炭灰を原料としたガラスの耐アルカリ性試験

鶴江 孝・鈴木良和・佐山惣吾・伊藤三郎

3.1 緒 言

今後急増することが予想される石炭灰の処理対策の一つの方法は、石炭灰を原料として土木あるいは建築用材料あるいはその素材を作ることであると思われる。本研究では石炭灰を原料に改質処理を行い得られる組成の異なった多くのガラスの新しい用途を開発することを一つの目的とし、コンクリート強化用ガラス繊維としての可能性を調べるため耐アルカリ性試験を行い、ガラス化法(ガラス化のために加える添加剤の種類と量, ガラス化温度等の条件)と耐アルカリ性能の関係, 市販耐アルカリ性ガラスとの性能比較等を行った。

3.2 実験方法ならびに結果

3.2.1 石炭灰のガラス化試験

石炭灰としては北電江別発電所灰(フライアッシュ)を用い, アルカリ土類成分を添加したバッチを作製した。石炭灰と添加剤の割合は重量比で石炭灰:(CaO+MgO)が0:100~65:35とし, さらに, CaOとMgOの比も種々変化させた試料をアルミナルツボ内で加熱溶融しガラスカレットを作製した。ガラス化温度は添加する融点降下剤の量, 質により異なるが, 1,250~1,450°Cであった。融点降下剤(CaO+MgO)を25~30wt%加えた場合, 1,300°C前後で発泡ふきこぼれなく, ガラス化し, 流動性の良いカレットが得られた。

3.2.2 耐アルカリ性試験法ならびに結果

3.2.1で得られたガラスカレットを粉末とし耐アルカリ性試験に供した。耐アルカリ性試験はガラス粉末の粒子径, アルカリ濃度, 時間など試験条件の取り方で再現性が大きく左右される。本研究においては比較的溶出量が少ない条件下における試験結果が再現性に優れていることから, 粒子径を105~149 μ とし, 5% NaOH, 50°C, 1時間

における溶解量の測定により行った。

融点降下剤の量, 質(CaO/MgOの異なるもの)の溶融温度, および時間等, 作製条件の異なる試料約100種について上記耐アルカリ性試験を行った結果おおよそ以下のことがわかった。

- 1) 融点降下剤(CaO+MgO)の量が15~30%のガラス中に優れた耐アルカリ性を示すものが散見される。35%以上の添加量では耐アルカリ性は低下する。
- 2) CaOとMgOの割合は1:1かまたは若干CaOが多い場合に耐アルカリ性が高い傾向が見られる。しかし, CaO単独の場合は良い耐アルカリ性を示さない。
- 3) 融点降下剤が少ない場合は溶融温度より高い温度において1~3時間熟成させると耐アルカリ性が向上する傾向が見られるが, 融点降下剤が多い条件で熟成効果は見られない。
- 4) 耐アルカリ性を向上させる添加剤として知られる酸化ジルコニウム, 酸化亜鉛は石炭灰を原料とするガラスに添加した場合にもその効果が見られる。しかし, この様な添加剤を加えないガラスでもCaOとMgOの添加量を適性にした場合, 同等もしくはより優れた性能を示す場合が見られる。

3.3 結 言

融点降下剤(CaO+MgO)の添加量ならびにCaOとMgOの割合を変え, 石炭灰のガラス化条件の拡大を検討した。その結果, 融点降下剤の添加量が25~30%の場合1,250~1,300°Cで良好にガラス化できることを見いだした。またこれら各種のガラスについて耐アルカリ性試験を行い, ジルコニウム等耐アルカリ性を向上させる添加剤を特に加えなくても, 相当に性能の良いガラスがあることを見いだした。以上の結果から石炭灰を原料とするガラスの用途として, コンクリート強化用ガラス繊維の可能性が認められた。

Sophisticated Utilization of Coal Ash

The aim of this project is to establish the process to produce fertilizer and building material (glass fiber and foamed glass) from coal ash. This project entitled “Activated Treatment Techniques on Residue in Coal Combustion Process” was conducted under a support of Environment Agency.

Abstracts

Analys is of Coal Ash by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry

Saburo Ito, Mituo Okeya

An analytical method for the simultaneous multielement determination of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Mn , V , Cu , Ni , Co , Cd , Be and Zn in coal ashes and silicates is described.

Rapid decomposition of coal ashes is achieved in a vessel made of Teflon (Du Pont) without volatilization losses at 115°C , 1 hr with hydrofluoric acid, hydrochloric acid and nitric acid. The solutions were analyzed by inductively coupled plasma emission spectrometry.

The method was tested by analyzing coal ash standard sample (NBS 1633a) and several geological standards.

Chapter 2

Properties of Coal Ash in the Thermal Process

Shohei Takeda, Hidero Unuma, Takashi Tsurue,
Sogo Sayama and Saburo Ito

The basic properties and thermal behavior of 24 coal ash samples (nature countries : 6) were tested through chemical analysis, X-ray diffraction, TG-DTA and JIS melting test.

From these experiments, the following results were obtained :

- (1) The main mineral components of coal ash in initial state were quartz, kaoline, iron sulfides, feldspars, carbonates and sulfates of alkaline earth metals.
- (2) Carbonates and sulfides, such as CaCO_3 , FeCO_3 , and FeS_2 , were decomposed up to 800°C . Sulfates were decomposed at approximately 1000°C . In addition, following reaction took place during the heating process : alkaline components and clay reacted to produce feldspars and iron compounds were changed into Fe_2O_3 .
- (3) Various crystalline minerals presented in coal ash at softening point during heating. But only three kinds of mineral (mullite, quartz and feldspar) were detected in ash just before melting point. After melting point, some coal ash samples were perfectly melted into glassy substance, but in the other cases, the crystalline minerals such as mullite or quartz were recognized slightly included in glassy substance.

Chapter 3

The Fusibility of Coal Ash

Hidero Unuma, Shouhei Takeda, Takashi Tsurue,
Saburo Ito and Sogo Sayama

In order to investigate the relation between the fusibility of coal ash and its chemical composition, 24 ash samples were tested through chemical analysis, differential thermal analysis (DTA) and JIS melting test. In addition, ash model samples were prepared to discuss the fusibility in the view of mineral composition of coal ash.

From the experimental results, it was considered that the "melting point" defined by JIS method means the temperature at which most of crystalline mineral matters in coal ash melt into molten state.

The fusibility of coal ash was strongly dependent on the relative amount of mineral matter contained. From this fact, an empirical index to predict ash fusibility was established, which indicated the melting point of coal ash with satisfactory accuracy. The applicability of the index was furthermore confirmed by 9 additional data from a literature.

Chapter 4

Properties of Fly Ash in Heating Process

Takashi Tsurue, Sogo Sayama, Shohei Takeda,
and Yoshikazu Suzuki

This report describes about basic experimental results on the thermal expansion test by the dilatometer at 20~1150°C and firing shrinkage test at 800~1450°C for cylindrical specimen of fly ash, and fusibility test for the compound of fly ash flux (CaO and MgO). The results may be summarized as follows: The shrinkage for specimen C-2 started at about 600°C and was 12% at 1150°C. The maximum bulk density was above 1.75g/cm³ at 1090~1180°C. The maximum porosity was about 40% at 900°C. The compound of 70wt% fly ash and 30wt% flux was able to cast at 1250°C

Reactant Transfer in Coal Ash Compact at High Temperature

Yoshikazu Suzuki, Takashi Tsurue, Katsutoshi Yamada,
Shohei Takeda, Hideroh Unuma, Sogo Sayama,
Saburo Ito and Masatsugu Yamamoto*

In order to fuse coal ash (major oxides are alumina, silica, iron oxide and so on), a heating temperature higher than about 1350°C is necessary.

In this paper, the kinds and the amount of additives were investigated to lower the melting point of coal ashes in the production process of potassium silicate fertilizer and architectural glassy materials.

The results obtained are summarized as follows :

- (1) Coal ash particles contain about 4wt% magnetite particles, and there are three types in form ; they are massive, crystal and dendritic type.
- (2) Alkali elements such as K, Na transferred from matrices of coal ash base to adjacent quartz particle at high temperature and reacted into silicate compounds.
- (3) From referential research on the phase diagram, it is understandable that liquidus lines of coal ash come to near the lowest temperature when it contains 20 wt % CaO and MgO ; it's ratio (MgO/CaO) is between 1 and 3.

* Department of Geology and Mineralogy, Hoppaido Universioy

Production of Potassium Silicate Fertilizer in a Coal Gasification Process

Shohei Takeda, Hidero Unuma, Sogo Sayama
and Saburo Ito

The combined process described here is advantageous not only to a production of the potassium silicate fertilizer but to a coal gasification process. The ash produced in the gasification process by the addition of a potassium compound to coal, could be directly utilized as the potassium silicate fertilizer. Furthermore, the improvement of the coal gasification efficiency could be expected also.

The results of laboratory test were as follows :

- (1) The reaction rate of the coal gasification increased in proportion to the additional amount of the potassium compound. Maximum value of the rate constants were about 4 times larger than that of the no addition.
- (2) The optimum temperature of the fertilizer production was approximately 850°C. This temperature was lower compared to the production temperature of fertilizer from discharged fly ash which has been already commercialized.

Production of Fertilizer from Various Fly Ashes.

Sogo Sayama, Hidero Unuma, Shohei Takeda
and Saburo Ito

Using three kinds of fly ash samples, production test of the potassium silicate fertilizer which contained citric acid soluble K_2O were carried out. K_2CO_3 reagent was used as potassium additives. Fly ash was mixed with 26.1-34.8 % K_2CO_3 and respective additives (Al_2O_3 , MgO , $Ca(OH)_2$, Red Mud 4.2-5.0 %), and compacts of the powder mixtures were heated at 900-950°C in air. The roasted specimen was analyzed and the amount of citric acid soluble K_2O (c- K_2O) and HCl soluble SiO_2 (s- SiO_2) were determined. From the experiment we obtained following results :

- (1) Without special additive, the content of c- K_2O could not achieve the value of 20 % which was decided in the fertilizer quality standard.
- (2) The addition of a suitable amount of Al_2O_3 , MgO , CaO and Fe_2O_3 or Red Mud was favorable for the increase of c- K_2O .
- (3) It became clear that reaction product K_2MgSiO_4 , K_2CaSiO_4 and $K(Al,Fe)SiO_4$ are also citric acid soluble in addition to $KAlSiO_4$.

Chapter 3

Effect of Potassium Silicate Fertilizer on Some Crops.

Sogo Sayama, Sabro Ito, Shohei Takeda
and Hidero Unuma

The efficacy of potassium silicate fertilizer was investigated using three kinds of fertilizers. The weight of grown shoot was compared. They were F-1: made from Tomatoh (Hokkaido) ash with MgO addition, F-2: made from Tomatoh ash with Red Mud addition, F-3: Isogo fertilizer on the market. Four kinds of crops (ladino clover, barley, cucumber, tomato) applied fixed amount of those three fertdlizers were cultivated using Wagner pots in a glasshouse.

There was little significant difference between the weight of dry matter of each grown shoots applied various fertilizer. The analysis of the nutrient content of crops showed also same tendency. It was possible to produce fertilizer of sufficient quality from fly ash made in Hokkaido.

Production Test of Potassium Silicate Fertilizer from Fly Ash Using Potassium Chloride

Hidero Unuma, Shohei Takeda, Sogo Sayama
and Saburo Ito

Using fly ash and KCl, production test of the potassium silicate fertilizer which contained citric acid soluble K_2O were carried out. KCl which was cheaper than K_2CO_3 or KOH was used as potassium additives. Fly ash was mixed with KCl and respective additives (Al_2O_3 , MgO, $Ca(OH)_2$, Fe_2O_3 , Red Mud), and granules of the powder mixtures were heated at about $750^\circ C$ in steam by test apparatus.

From the experiment we obtained following results :

- (1) It was possible to produce the potassium silicate fertilizer by the following reaction ;
$$FA(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 2KCl + H_2O \rightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2HCl$$
- (2) The above reaction proceeded rapidly at a temperature above $750^\circ C$. The amount of citric acid soluble potassium (C- K_2O) and soluble silica component (S- SiO_2) in the product were approximately constant in the temperature range of about $750^\circ C$ to $900^\circ C$.
- (3) The amount of insoluble potassium (U- K_2O) and potassium scattered from reactor increased with increasing reaction temperature.
- (4) C- K_2O component obtained was about 10 % and S- SiO_2 was about 16 % in products.

Production of Foamed Glass from Fly Ash

Takashi Tsurue, Sogo Sayama and Yoshikazu Suzuki

Using mixtures of fly ash, waste glass powder and water glass as raw material, production test of foamed glass was conducted. The compact of mixtures expanded by heating at firing temperature of 700—1100°C. The bulk density of the foamed glass was 0.2—1.0 g/cm³. The thermal conductivity of the foamed glass produced at suitable condition was smaller than 0.1 Kcal/m.h.°C.

Chapter 2

Production of Glass Fiber from Fly Ash

Takashi Tsurue, Sogo Sayama and Yoshikazu Suzuki

Using fly ash and flux (MgO and CaO) as raw material, production test of glass fiber was conducted. The continuous fiber was spun for samples of the composition of (fly ash 90-CaO 5-MgO 5wt%), (fly ash 80-CaO 10-MgO 10wt%) and (fly ash 80-CaO 15-MgO 5wt%) at spin temperature of 1085~1315°C. The diameter, tensile strength and coefficient of elasticity of fiber were 12-20 μm , 110-190 kg/mm^2 and 6000~7000 kg/mm^2 , respectively.

Alkaline Durability Test of Glass Fibers Produced from Coal Ashes

Takasi Tsurue, Yosikazu Suzuki, Sogo Sayama
and Saburo Ito

The chemical durability of glass produced from coal ash toward alkaline was investigated because of its utilization for GRC (glass fiber reinforced cement).

Since, change in composition of a glass were effectively influence its durability, about 50 pieces of glass were produced with various mixing ratio of coal ash, calcium oxide and magnesium oxide. Durability tests of pulverized glass samples (105-149 μm) were run using 50°C, 1 hour, 5 % NaOH aqueous solution as attacking medium.

From the tests it was found that the glass produced from coal ashes without additives such as ZrO₂ or ZnO but CaO and MgO were favorable for the view point of the durability.

北海道工業開発試験所報告

第 37 号

昭和60年12月20日 発行

編集・発行

工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号

郵便番号 004

電話 011 (851) 0 1 5 1

印

刷

東日本印刷株式会社
札幌市中央区南6条西17丁目

電話 011 (551) 1 1 2 0

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No.37 Dec. 1985

SOPHISTICATED UTILIZATION OF COAL ASH

Contents

Introduction	(1)
Part 1	
Chapter 1 Analysis of Coal Ash by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry	(3)
Chapter 2 Properties of Coal Ash in the Thermal Process	(6)
Chapter 3 The Fusibility of Coal Ash	(13)
Chapter 4 Properties of Fly Ash in Heating Process	(16)
Chapter 5 Reactant Transfer in Coal Ash Compact at High Temperature	(20)
Part 2	
Chapter 1 Production of Potassium Silicate Fertilizer in a Coal Gasification Process	(26)
Chapter 2 Production of Fertilizer from Various Fly Ashes.	(30)
Chapter 3 Effect of Potassium Silicate Fertilizer on some Crops.	(35)
Chapter 4 Production Test of Potassium Silicate Fertilizer from Fly Ash Using Potassium Chloride	(37)
Part 3	
Chapter 1 Production of Foamed Glass from Fly Ash	(40)
Chapter 2 Production of Glass Fiber from Fly Ash	(49)
Chapter 3 Alkaline Durability Test of Glass Fibers Produced from Coal Ashes.....	(54)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-jo 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan