

粘土瓦へのフライアッシュの活用

山本 紀一 福永 均 伊藤 征幸 森川 泰年[※]

Utilization of Fly Ash to Clay Roofingtile

by

Kiichi YAMAMOTO, Hitoshi FUKUNAGA, Tatsuyuki ITO

and Hirotoshi MORIKAWA

フライアッシュを粘土瓦の原料として活用することにより、廃棄物の有効利用及び窯業建材用原料の安定供給を図る目的で試験した。その結果、1) フライアッシュは燃焼する石炭の産地や集塵機の運転条件等により品質変動する。諸性状の変動を明らかにし、実用化のための手がかりが得られた。2) フライアッシュを粘土瓦の原料として使用すると乾燥性や焼結性及び寸法精度の向上が可能となる。3) フライアッシュを添加して試作した粘土瓦の品質は、三河地方の平均的な値を示したが、寸法精度は著しく向上した。4) 粘土瓦用配合土の製土工程における水分調整がコストアップ要因となっているが、フライアッシュの利用により、調整が容易となりコストダウンできる。

1. ま え が き

愛知県下の粘土瓦等の窯業建材品用原料の年間使用量は約 200 万トンにもおよび、良質な原料の枯渇化もあって、その確保と安定供給が重要な課題である。

一方、石炭火力発電所から発生するフライアッシュ量は、100 万 kW の発電所で年間 30~40 万トンにもおよび、その処理対策に苦慮している。

本研究は、このような背景のもとに、フライアッシュを粘土瓦等の原料として活用することにより、廃棄物の有効利用及び窯業建材用原料の安定供給を図ることを目的として、フライアッシュの基礎性状をはじめ、粘土瓦用粘土との配合試験を実施するとともに、粘土瓦の試作試験と品質試験を行った。

2. 試 験 方 法

2.1 フライアッシュの基礎性状

2.1.1 試料としたフライアッシュ

石炭火力発電所で使用する石炭は、産炭地やその種類により異なるが、一般的に 15~25% 程度の“灰分”が含まれている。石炭を燃焼させると“灰”が発生するが、大気汚染防止対策のためこれらを回収している。

図 1 に石炭灰の回収機構の 1 例を示す。石炭灰の種類としては、ボイラーから発生する“クリンカーアッシュ”、節炭器と空気予熱器の間で発生する“シンダーアッシュ”電気集塵機から発生する“EP 灰”の 3 種類に分類されている。

広義にフライアッシュと言うとシンダーアッシュと EP 灰の両者を総称して呼んでいるが、狭義には EP 灰のみを呼んでいる。

ここでは、EP 灰を研究対象物としているので、EP 灰のみをフライアッシュと呼ぶことにする。

試料としたフライアッシュの概要を表 1 に示す。

表2 フライアッシュの化学分析値

(%)

種 類	電 源 開 発 (株)							東 北 電 力 (株)		
	磯 子			竹 原		松 島		仙 台		
	原粉	粗粉	細粉	粗粉	細粉	原粉	細粉	原粉	粗粉	細粉
SiO ₂	55.3	57.4	53.6	51.8	51.8	57.2	54.8	60.7	58.9	58.5
Al ₂ O ₃	23.0	22.5	23.0	21.2	23.1	18.0	18.0	25.5	24.4	25.0
Fe ₂ O ₃	4.79	4.31	4.91	5.17	6.65	12.3	13.9	2.56	3.01	2.75
TiO ₂	1.05	1.11	1.01	1.22	1.28	0.84	0.69	1.54	1.40	1.39
CaO	7.58	6.61	7.85	5.49	6.05	3.98	3.37	1.59	1.98	2.00
MgO	2.39	1.24	2.83	1.14	2.28	1.02	1.65	0.96	1.27	1.25
Na ₂ O	1.15	1.31	1.08	1.68	1.77	0.18	0.17	0.41	0.55	0.54
K ₂ O	1.68	1.57	1.69	1.58	1.69	1.29	1.25	1.20	1.51	1.53
SO ₃	0.44	0.20	0.53	0.35	0.98	0.40	0.38	0.09	0.16	0.15
Ig・Loss	2.59	2.45	2.60	8.40	4.31	3.24	5.45	4.95	6.52	6.66
Total	99.95	98.70	99.10	98.03	99.91	98.45	99.66	99.50	99.70	99.77
SO ₄ ²⁻ (溶出)	0.36	0.18	0.44	0.27	0.98	0.45	0.36	0.08	0.16	0.16

表3 フライアッシュの粒度分布

(%)

粒 径 (ストークス径) (μm)	電 源 開 発 (株)							東 北 電 力 (株)		
	磯 子			竹 原		松 島		仙 台		
	原粉	粗粉	細粉	粗粉	細粉	原粉	細粉	原粉	粗粉	細粉
20 >	12.5	1.6	11.7	6.0	28.5	2.0	40.0	24.2	6.6	44.5
20~44	63.1	41.7	65.0	17.4	54.7	74.1	52.8	35.0	62.6	21.4
44~250	24.0	50.0	23.3	74.8	16.7	23.2	7.2	40.8	31.2	33.8
250 <	0.4	6.7	0.0	1.8	0.1	0.7	0.0	0.0	0.2	0.3

表4 粘土の化学分析値と耐火度

種 類	三 河 粘 土	山 土 粘 土	頁 岩 粘 土	山 砂 利 廢 土 (藤 岡)	山 砂 利 廢 土 (瀬 戸)
化 学 組 成 (%)	SiO ₂	64.9	68.5	67.8	67.4
	Al ₂ O ₃	19.8	17.1	16.2	20.2
	Fe ₂ O ₃	3.58	3.50	4.26	1.81
	TiO ₂	0.69	0.82	0.64	0.60
	CaO	0.52	0.16	0.70	0.07
	MgO	0.52	0.88	0.68	0.41
	Na ₂ O	0.88	0.53	1.27	0.26
	K ₂ O	1.93	2.81	2.51	2.05
	Ig. loss	6.84	5.57	5.16	6.71
	Total	99.66	99.87	99.22	99.51
耐 火 度 (SK)	19	17	16	28	30

試料名		温 度 (℃)											
		押入時	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600
磯子	原粉												
	粗粉												
	細粉												
竹原	粗粉												
	細粉												
松島	原粉												
	細粉												
仙台	原粉												
	粗粉												
	細粉												

図2 フライアッシュの高温顕微鏡観察結果

図2に高温加熱顕微鏡の観察結果を示す。

軟化点は1250°C付近のものと1400°C付近のものに大別できるが、電源開発の各発電所のフライアッシュは1250°C付近の軟化点を示し、仙台のフライアッシュは1400°C付近の軟化点を示した。

2.1.5 鉱物組成

フライアッシュのX線回折を行った結果、全てのフライアッシュは α -石英とムライトが含有されている。

仙台のものは電源開発の各発電所と比較してムライトが含有量がやや多い。

2.2 粘土の基礎性状

現在、三河地方で、瓦やれんがに使用されており、配合試験に使用した粘土の種類を下記に示す。

三河粘土 (安城市古井, 桜井)

山土粘土 (豊田市, 三好町)

頁岩粘土 (常滑市周辺)

山砂利廃土 (藤岡市, 瀬戸市)

2.1.1 化学組成と耐火度

粘土の化学分析値と耐火度を表4に示す。

2.2.2 粒度分布

粘土の粒度分布を表5に示す。

2.2.3 鉱物組成

粘土のX線回折図を図3に示す。

表5 粘土の粒度分布

粒 径 (ストークス径) (μm)	三河 粘土	山土 粘土	頁岩 粘土	山砂利 廃土 (藤岡)	山砂利 廃土 (瀬戸)
0~2	37.2	28.6	10.4	44.1	39.9
2~10	15.3	26.0	29.9	27.0	27.1
10~20	7.7	11.7	13.0	10.4	10.9
20~44	6.6	17.4	11.7	8.6	7.8
44~250	20.4	15.6	32.4	9.9	14.3
250<	12.8	0.7	2.6	0.0	0.0

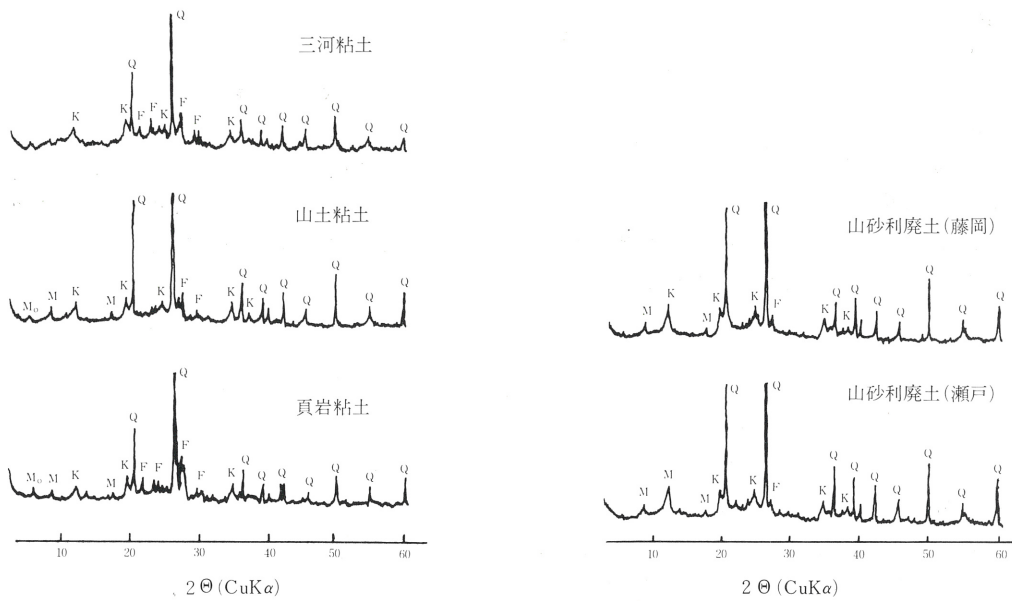


図3 粘土のX線回折図

Q: α-石英 M: 雲母粘土鉱物
F: 長石 Mo: モンモリロナイト鉱物
K: カオリナイト鉱物

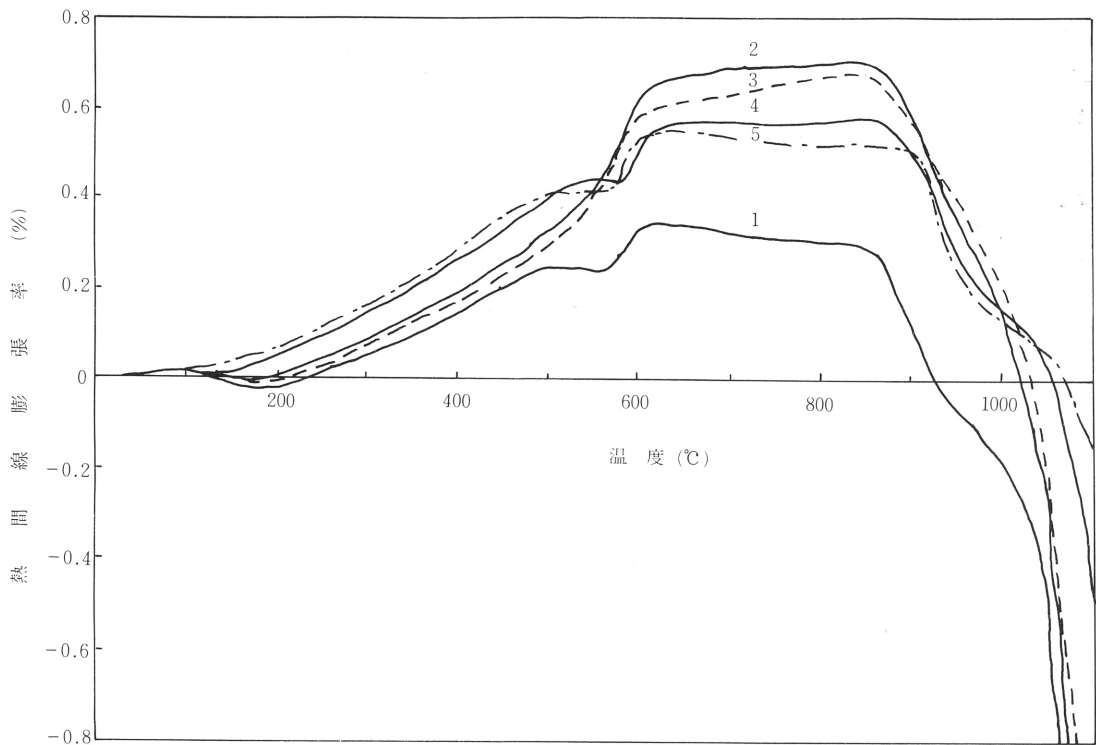


図4 粘土の熱膨張曲線図

1: 三河粘土 2: 山土粘土 3: 頁岩粘土
4: 山砂利廃土(藤岡) 5: 山砂利廃土(瀬戸)

2.2.5 熱膨張試験

粘土の熱膨張曲線図を図4に示す。

2.3 配合試験

フライアッシュを粘土瓦の原料として使用した場合の適応性を検討するため配合試験を行った。

粘土瓦用配合土をベースにして、フライアッシュの種類や添加量を変化させ、次の3グループの配合試験を行った。

2.3.1 配合割合

A グループ；仙台のフライアッシュの原粉を用いた。このフライアッシュは供試試料のなかでは比較的焼結性が悪く、しかも未燃分が多いと判断されたが、 SO_4^{--} の含有率が小さく白華の危険性が少ないと思われるのでAグループの試料として取り上げ図5と表6に示した調合割合で配合試験を実施した。

B グループ；礫子のフライアッシュの粗粉を用いた。細粉と同様に焼結性が良好であるが、 SO_4^{--} や未燃分の含有率も小さく、しかも、粒度も $44\sim 250\mu\text{m}$ のものが多くフライアッシュで、乾燥収縮率を小さくする効果が大いと思われるのでBグループの試料として取り上げ表7に示す調合割合で配合試験を実施した。

C グループ；礫子のフライアッシュの細粉を用いた。このフライアッシュは比較的焼結性が良好

で未燃分が比較的少なく、しかも、現在すでに原料として供給可能な状況にあるので、Bグループの試料として取り上げ表8に示す調合割合で配合試験を実施した。

しかし、このフライアッシュには SO_4^{--} とCaOが多く含まれており、白華の危険性があるので、その防止法についても検討した。

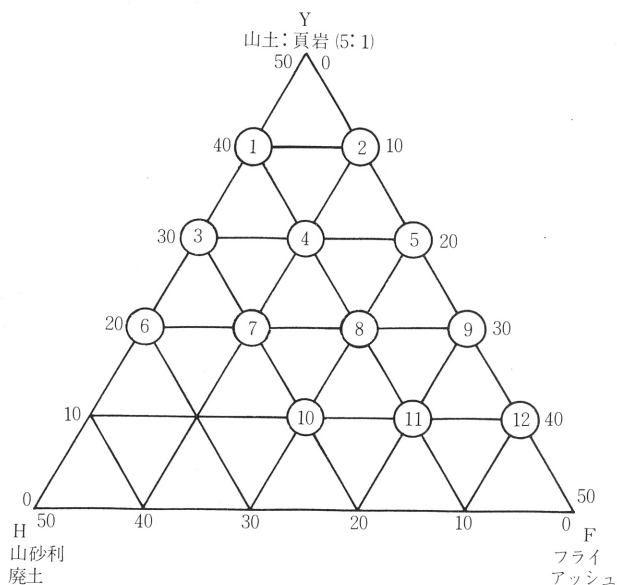


図5 三角図による割付番号

表6 Aグループの調合割合

(%)

調合番号	三河粘土	山土粘土: 頁岩粘土 (5: 1)	山砂利 廃土 (藤岡: 瀬戸 = 1: 1)	フライアッシュ (仙台 原粉)
1	50	40	10	0
2	50	40	0	10
3	50	30	20	0
4	50	30	10	10
5	50	30	0	20
6	50	20	30	0
7	50	20	20	10
8	50	20	10	20
9	50	20	0	30
10	50	10	20	20
11	50	10	10	30
12	50	10	0	40

表7 Bグループの調合割合

(%)

調合番号	三河粘土	山土粘土：頁岩粘土 (5：1)	山砂利廃土 (藤岡：瀬戸=1：1)	フライアッシュ (磯子粗粉)
1	50	40	0	10
2	50	30	10	10
3	50	30	0	20
4	50	20	20	10
5	50	20	10	20
6	50	20	0	30

表8 Cグループの調合割合

(%)

調合番号	1	2	3	4	5 (注1)
三河粘土	44.2	39.3	34.4	29.5	36.8
山土粘土	38.6	34.3	30.0	25.7	32.2
頁岩粘土	7.2	6.4	5.6	4.8	6.0
磯子フライアッシュ (細粉)	10.0	20.0	30.0	40.0	—
山砂利廃土 (藤岡：瀬戸=1：1)	—	—	—	—	25.0

注1 現行の配合土

2.3.2 試験体の成形方法

真空押し出し成形機(30～40 kg/時、無段変速機付)を用いて、約30×15×140 mmの大きさの試験体を成形した。

なお、真空度は760 mm Hg(ゲージ圧)である。

2.3.3 乾燥性

上記の方法で作成した試験体を約90秒で1回転するターンテーブルに載せ、赤外線ランプ(250 W×5)との距離を25, 40, 55及び70 cmとした。

そのときのターンテーブル上の温度は、それぞれ、54, 39, 33及び27℃であった。

2.3.4 表面あらさ

JIS B 0601に規定されている中心線平均粗さ(Ra)を μm 単位で表した。ただし、カットオフ値(λc)は0.8 mmである。

3. 試験結果と考察

各グループについて、いろいろな物理的性質を測定したが、主要なものについて検討した結果を以下に述べる。

3.1 Aグループ

(a) 収縮率に及ぼす影響

- ① 乾燥収縮率；図6に測定結果を示す。フライアッシュの添加量が増加するほど減少している。
 ② 焼成収縮率；図8に測定結果を示す。フライアッシュの添加量が増加するほど減少し、焼成温度が高くなるほど大きくなる。

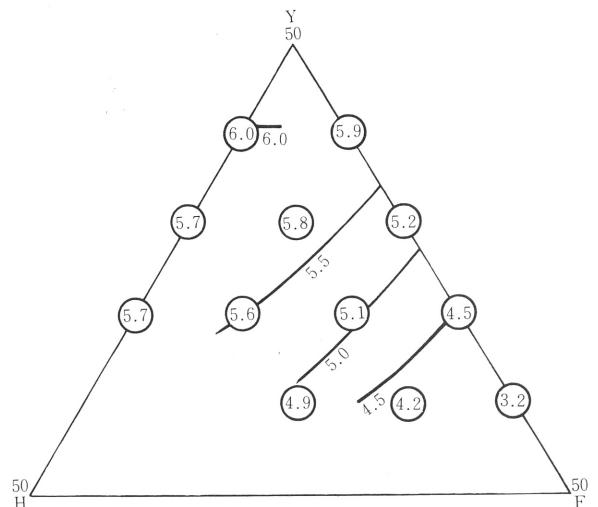


図6 乾燥収縮率に及ぼす影響

㊦ 全収縮率；図8に測定結果を示す。傾向は焼成収縮率と同じである。

(b) 吸水率に及ぼす影響

図9に測定結果を示す。フライアッシュの添加量が増加するほど大きくなっている。しかし、焼成温度を高くすると、その増加率が小さくなる傾向を示している。

(c) 曲げ強度に及ぼす影響

㊧ 乾燥曲げ強度；図7に測定結果を示す。フライアッシュの添加量が増加するほど弱くなるが、10%前後の添加であればその影響は小さい。

㊨ 焼成曲げ強度；図9に測定結果を示す。フライアッシュの添加量が増加するほど小さくなる。しかし、焼成温度を高くするとその減少率が小さくなる傾向を示している。

(d) 白華に及ぼす影響

乾燥品と焼成品の両者とも、肉眼観察による白華現象は認められなかった。

(e) 乾燥性に及ぼす影響

㊩ 乾燥速度と含水率の関係；代表的な試験結

果を図10に示す。フライアッシュの添加量が増加すると、全般的に乾燥速度が速くなり、かつ限界含水率が小さくなる。この傾向は乾燥条件をきびしくするほど（ランプ距離を近くして温度が高くなる）顕著である。これらのことから、フライアッシュの添加は乾燥性が改良され、迅速乾燥化が可能であると考えられる。

㊪ 乾燥条件と恒率乾燥速度の関係；種々の乾燥条件で恒率乾燥速度を求めたものを図11に示す。

現行配合土（試料番号3）と比較して、フライアッシュを添加すと恒率乾燥速度は速くなる。その傾向はフライアッシュの添加量が多くなるほど大きく、また、乾燥条件がきびしくなるほど顕著である。

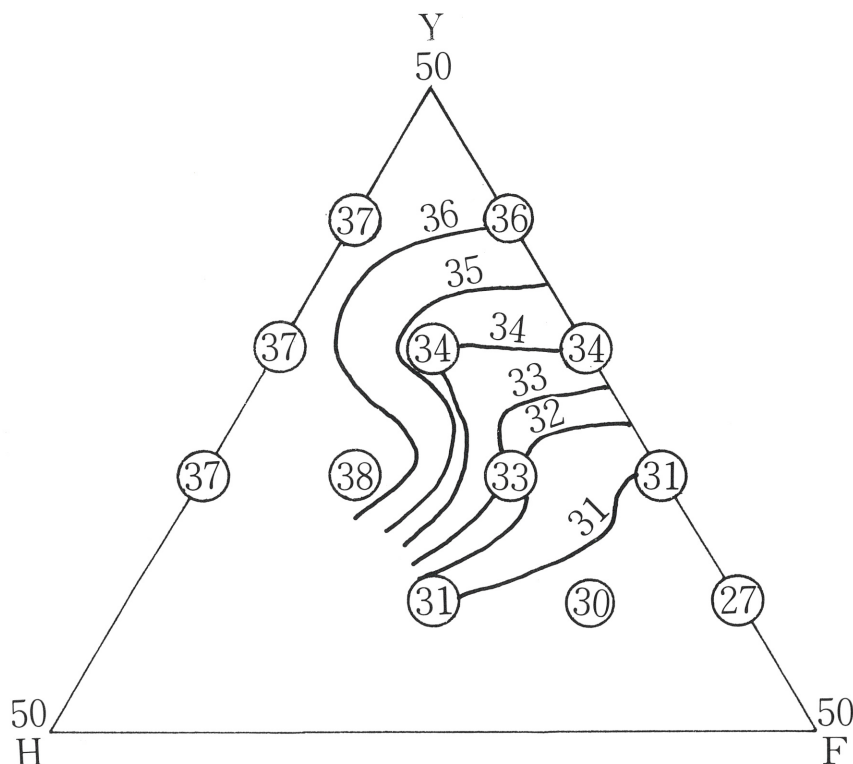


図7 乾燥曲げ強度に及ぼす影響

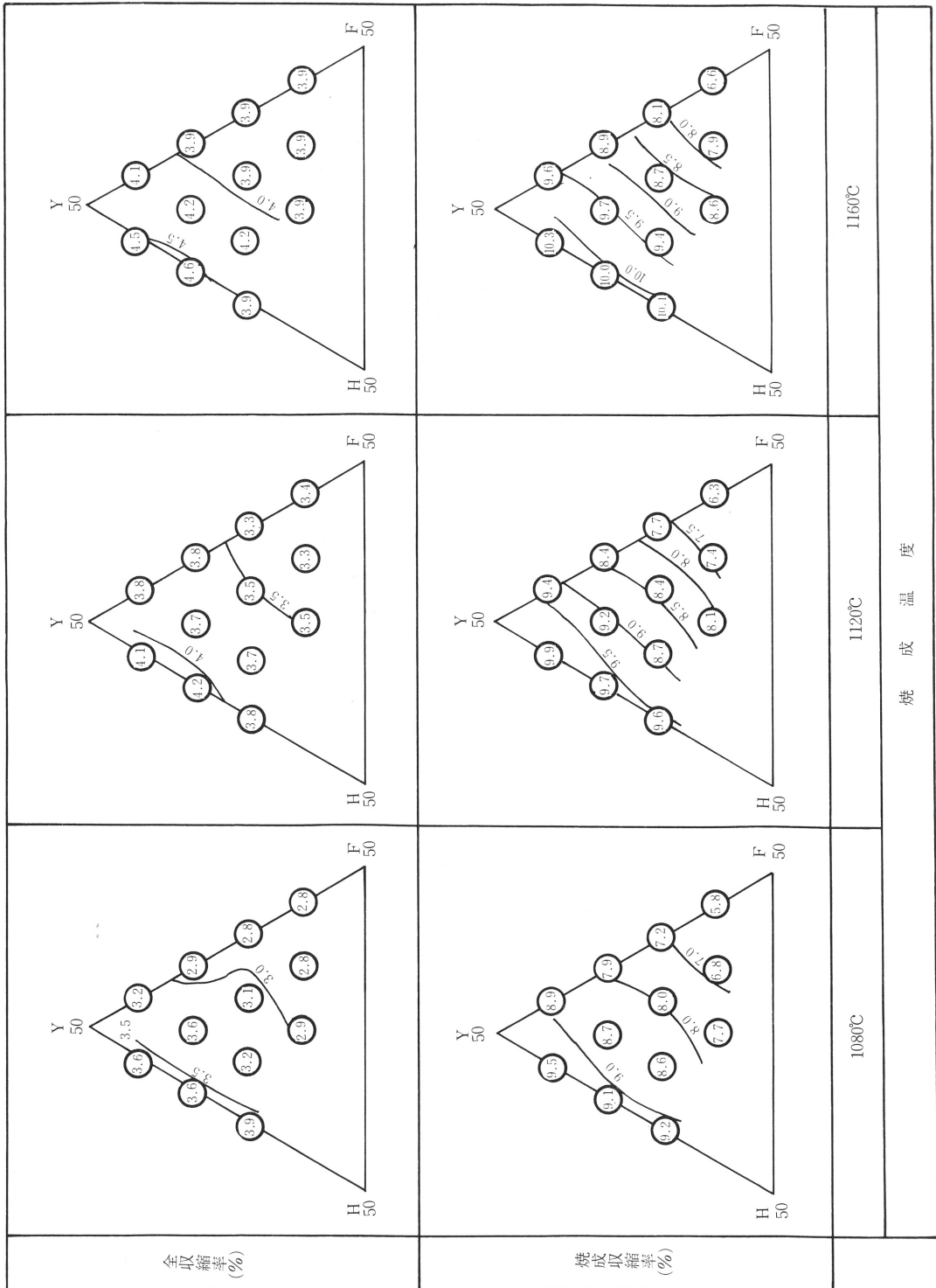


図 8 焼成性状に及ぼす影響

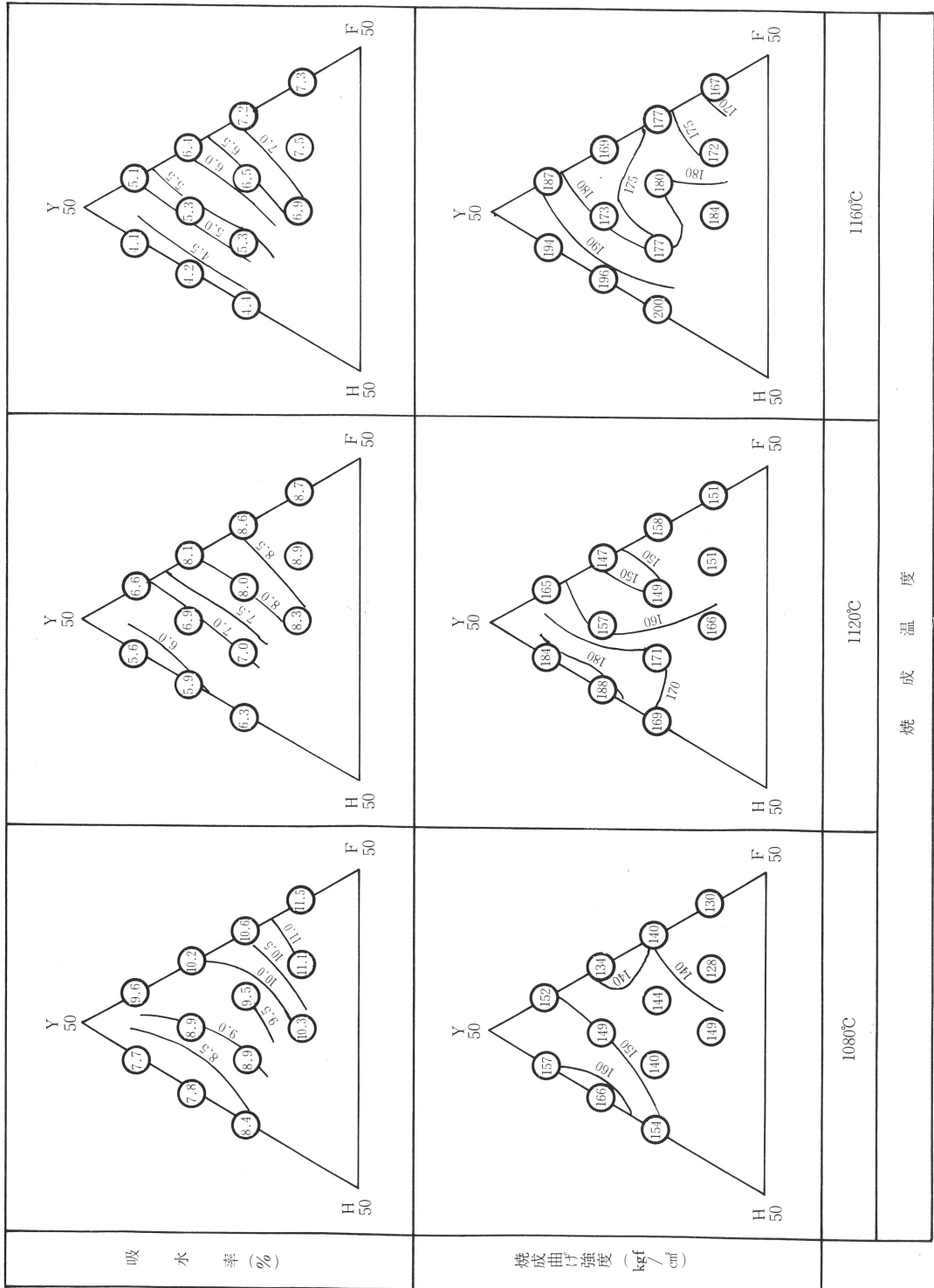


図 9 焼成性状に及ぼす影響

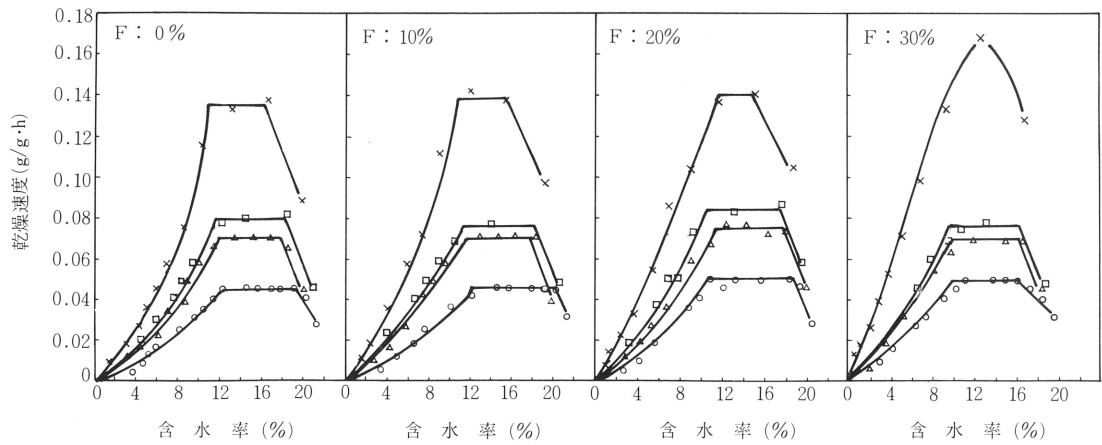


図10 フライアッシュの添加量と乾燥速度の関係

	温度 (°C)	ランプ距離 (cm)
—x—	54	25
—□—	39	40
—△—	33	55
—○—	27	70

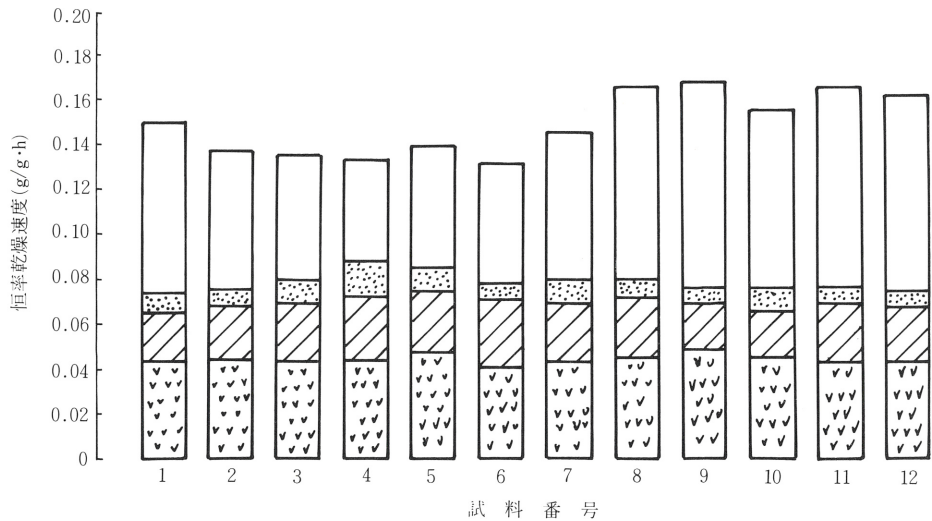


図11 乾燥条件と恒率乾燥速度の関係

	温度 (°C)	ランプ距離 (cm)		温度 (°C)	ランプ距離 (cm)
□	54	25	▨	33	55
⋯	39	40	▤	27	70

3.2 Bグループ

(a) 収縮率に及ぼす影響；図12に測定結果を示す。

① 乾燥収縮率；フライアッシュの添加量が増加するほど減少している。

② 焼成収縮率；フライアッシュの添加量を増加させると、1080℃では小さくなるが、1120℃では変化なく、1160℃では大きくなる。

③ 全収縮率；各焼成温度とも、フライアッシュの添加量が増加するほど減少している。

(b) 吸水率に及ぼす影響；図13に測定結果を示す。

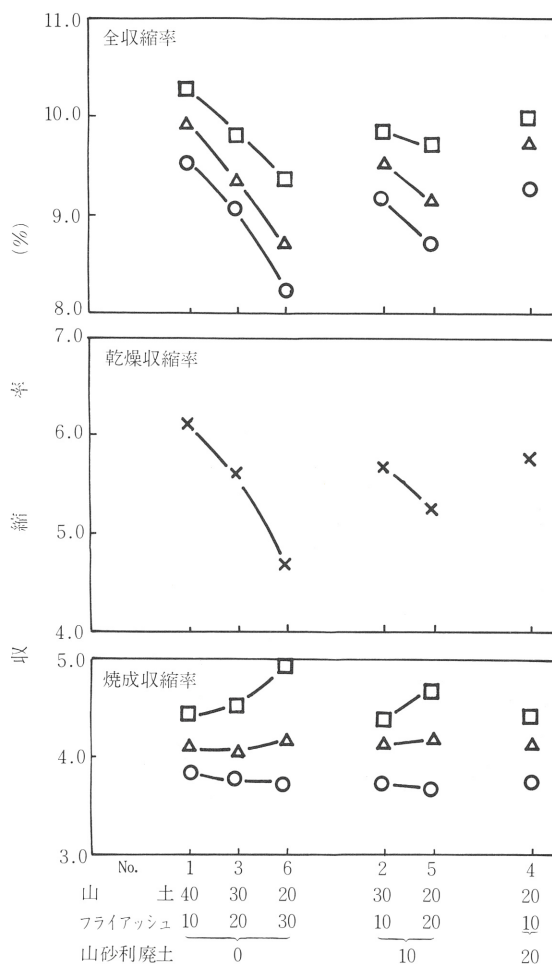


図12 収縮率に及ぼす影響

(-○- 1080℃ -□- 1160℃)
(-△- 1120℃ -×- 110℃)

各焼成温度とも、フライアッシュの添加量が増加すると吸水率は大きくなっている。

(c) 曲げ強度に及ぼす影響；図14に測定結果を示す。

乾燥曲げ強度はフライアッシュの添加量を増加すると弱くなる。

焼成曲げ強度もフライアッシュの添加量を増加すると弱くなるが、1160℃で焼成するとその割合が減少する。

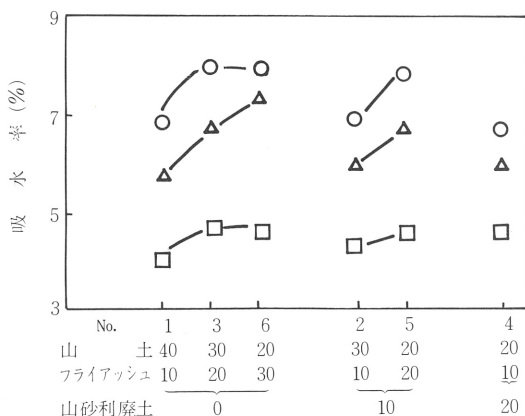


図13 吸水率に及ぼす影響

(記号は図12に同じ)

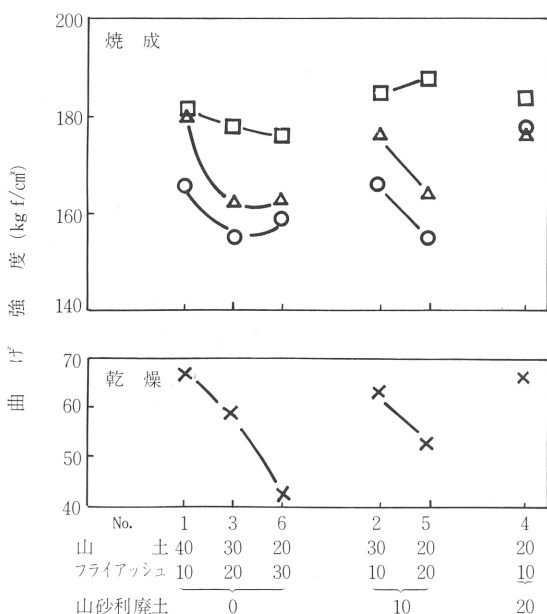


図14 曲げ強度に及ぼす影響

(記号は図12に同じ)

(d) 白華に及ぼす影響；肉眼による観察の結果は乾燥品と焼成品の両方とも認められなかった。

3.3 C グループ

(a) 収縮率に及ぼす影響；図 15 に測定結果を示す。

① 乾燥収縮率；フライアッシュの添加量が増加するほど減少している。添加量が20%で約0.4%小さくなっている。

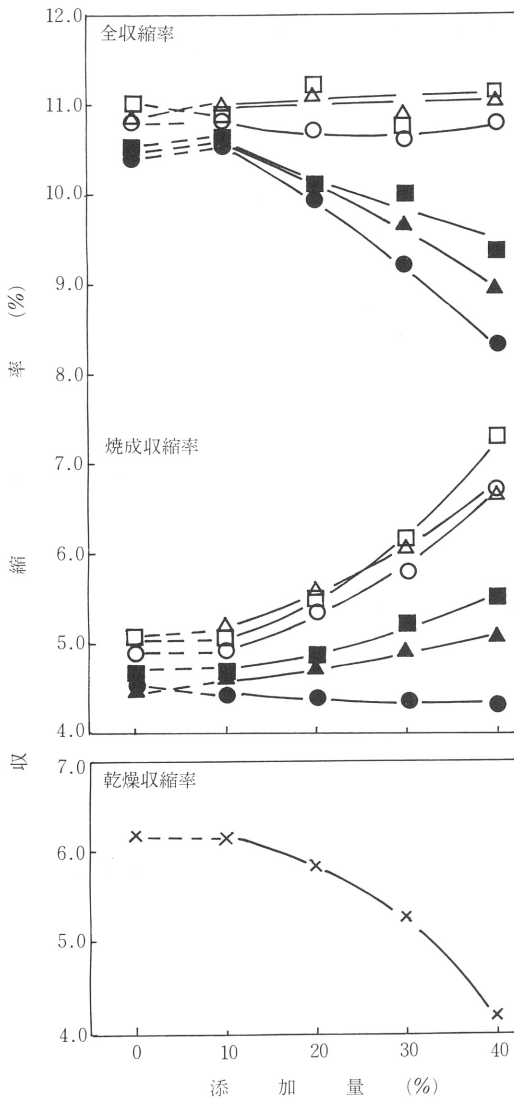


図15 収縮率に及ぼす影響

(● - 1080℃ ○ - 1140℃ -x- 110℃)
 (▲ - 1100℃ △ - 1160℃ -)
 (■ - 1120℃ □ - 1180℃ -)

② 焼成収縮率；焼成温度が1080℃では添加量が増加するとやや小さくなるが、それ以上の温度では、添加量が増加するほど大きくなり、焼結することを示している。

③ 全収縮率；焼成温度1120℃までは添加量の増加するほど小さくなるが、1140℃より高温では添加量による変化は少ない。

(b) 吸水率に及ぼす影響；図 16 に測定結果を示す。

焼成温度が1080℃では約20%程度フライアッシュを添加しても現行配合土と同じ吸水率を示した。それ以上の焼成温度では実験範囲内の添加量ではいずれも小さい吸水率を示した。

フライアッシュの添加量が増加しても焼結効果が表れて吸水率が小さくなるのは1120℃以上に焼成した場合である。

(c) ヤング率に及ぼす影響；図 17 に測定結果を示す。

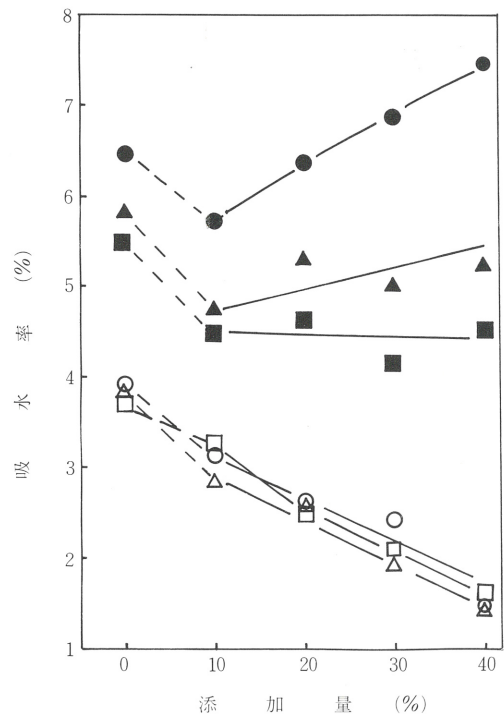


図16 吸水率に及ぼす影響
 (記号は図15に同じ)

焼成温度が1100℃では添加量が増加してもヤング率はあまり変化しないが、それ以上の温度になると添加量の増加に従って大きくなる。

ヤング率と曲げ強度は相関関係があるので、ここではヤング率で示した。ヤング率は非破壊で測定できるため試料のムダがないことや繰り返し測定できること等の多くの長所があり、有効な測定項目である。

(d) 白華に及ぼす影響

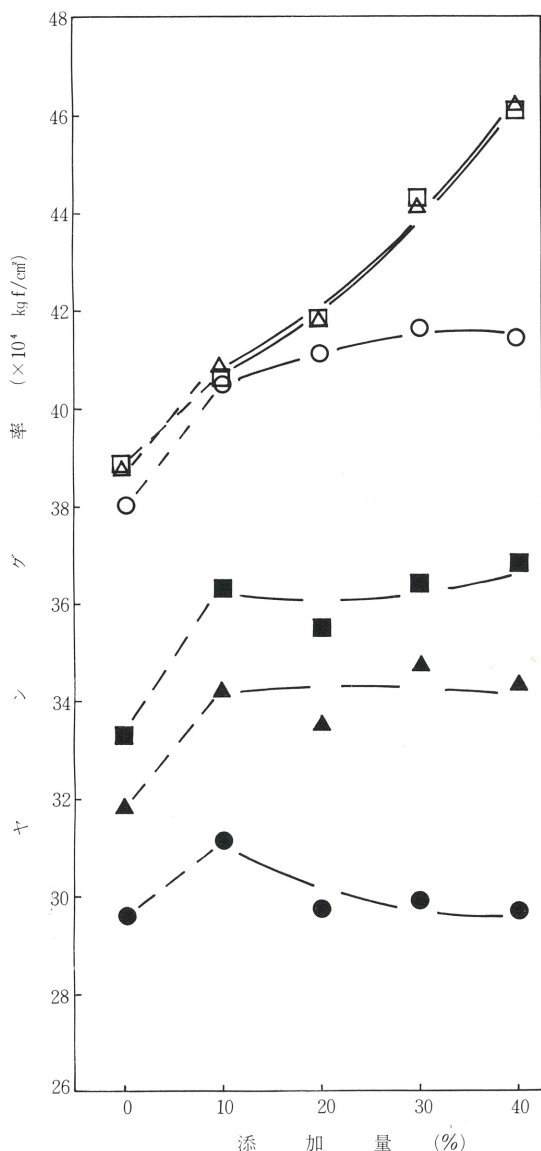


図17 ヤング率に及ぼす影響
(記号は図15に同じ)

当初予想していたように、乾燥品と焼成品に白華現象がみられた。

白華の成分を分析するため、フライアッシュを水に懸濁して水溶性の成分を抽出させた上澄み液を蒸発乾固したものをX線回折した結果、下記に示す物質が検出された。

硫酸塩； $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4

炭酸塩； CaCO_3

これらのうち、硫酸塩が白華の主要物質だと言われている。白華を防止するためには、これらの硫酸塩を水あらいして取り除いたり、 BaCO_3 等のバリウム化合物を添加して不溶性の物質にする等の方法がある。

また、三河地方で比較的に生産量の多いハイシルバー、銀黒、黄金の3種類の釉薬を試験体に施釉して焼成したが、肉眼観察では釉薬の表面に白華の影響は認められなかった。

(e) 表面あらさに及ぼす影響；乾燥品の中心線平均粗さの測定結果を表6に、焼成品のそれを図18に示す。

表6 乾燥品の中心線平均粗さ

白地の種類	フライアッシュ添加量(%)				
	0	10	20	30	40
中心線平均粗さ(μm)	2.0	2.0	1.5	1.5	1.4

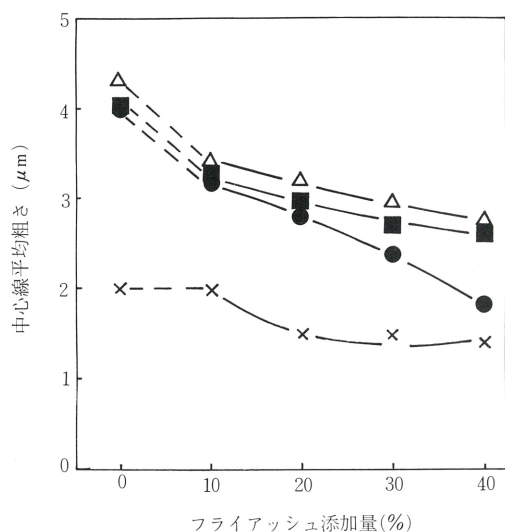


図18 焼成品の中心線平均粗さに及ぼす影響
(記号は図15に同じ)

乾燥品の表面あらさは現行配合土と比較して、フライアッシュの添加量が増加するほど小さくなっている。

焼成品も乾燥品と同様な傾向を示し、かつ、焼成温度が高くなると大きくなっている。

いずれにしても、フライアッシュは現行配合土と比較して表面が滑らかになっている。

4. 試 作 試 験

これまでの試験結果や生産ラインの都合等も考慮し、瓦用配合土を3種類調整し、粘土瓦を試作した。試作瓦については、JISによる品質試験を実施した。

4.1 粘土瓦の試作

使用したフライアッシュは磯子の原粉を用いた。これはフライアッシュの基礎性状の結果にあまり差がないこと、および、分級しないため安価で入手できる等のためである。

試作した粘土瓦の調合割合を表7に示す。

配合所で実際の製土ラインで坏土を調整し、瓦工場の生産ラインへ流し、成形→乾燥→施釉→焼成の各工程を経て棧瓦を試作した。

なお、混練の効果も試験した。混練回数1回というのは、押し出し成形した荒地をプレスしたものを用い、混練回数2回というのは押し出し成形した後に、もう一度押し出し成形機にもどし押し出し成形した荒地をプレスしたものをいう。

試作粘土瓦の諸性状を表8に示す。このうち、主要な項目について、昭和57年度の三河地方の品

質試験結果と比較してみる。

- 1) 全収縮率；三河地方の平均は9.5%であるが、これより小さい。
- 2) 曲げ破壊荷重(焼成)；三河地方の平均である 215 ± 29 (kg f) の範囲内である。
- 3) 吸水率；三河地方の平均である $6.8 \pm 0.7\%$ の中に2回混練のものは入っている。1回混練のものは0.1~0.5%多くなっている。
- 4) 凍害試験；JIS法により20回繰り返したが、どの試作瓦も異常は認められなかった。

なお、ハイシルバー、銀黒、青銅および黄金の4種類の釉薬を施釉して焼成した。釉薬の表面性状を観察した結果、黄金やハイシルバーにはピンホールが多少多くみられた。この原因の一つとして未燃炭素の影響が一応考えられるが、今後の検討課題である。

また、無釉粘土瓦には白華が認められた。

表7 試作粘土瓦の調合割合 (%)

試 作 番 号	1	2	3
三 河 粘 土	45	40	44
山 土 粘 土	27	24	27
頁 岩 粘 土	9	8	9
山 砂 利 廃 土 (藤岡：瀬戸=1:1)	9	8	0
磯子フライアッシュ (原 粉)	10	20	20

表8 試作粘土瓦の諸性状

試作 番号	混 練 回 数	水 分 (%)	収 縮 率 (%)			曲げ破壊荷重 (kgf)		吸 水 率 (%)	飽 和 係 数	凍 害* 試 験
			乾 燥	焼 成	全	乾 燥	焼 成			
1	1	19.2	5.6	3.6	9.1	80	217	7.0	0.66	異常なし
	2	19.2	5.7	3.6	9.1	75	200	6.9	0.66	〃
2	1	19.1	4.9	3.6	8.4	68	224	7.9	0.66	〃
	2	19.2	5.1	3.6	8.6	63	229	7.4	0.65	〃
3	1	19.3	5.4	3.6	8.8	74	211	7.6	0.66	〃
	2	19.1	5.4	3.6	8.8	78	227	7.3	0.64	〃

* JIS法により20回繰り返した。

5. ま と め

1. フライアッシュは燃焼する石炭の産地や集塵機の運転条件等により品質変動する。種々のフライアッシュを試験した結果、フライアッシュの諸性質の変動、例えば、焼結性に大きく影響する Al_2O_3 、 K_2O 及び Na_2O 等の含有率、白華の主因である SO_4^{--} の含有率等が明らかになり、実用化のための手がかりが得られた。
2. フライアッシュを粘土瓦の原料として使用すると乾燥性や焼結性及び寸法精度の向上が可能となる。
3. フライアッシュを添加して試作した粘土瓦の品質は三河地方の平均的な値を示したが、寸法精度は著しく向上した。
4. 粘土瓦用配合土の製土工程における水分調整がコストアップ要因となっているが、フライアッシュの利用により調整が容易となりコストダウンができる。