

フライアッシュの建材への活用

深谷 英世 加藤 勝正 伊藤 征幸 伊藤 政巳

Utilization of Fly Ash for Building Materials

by

Hideyo FUKAYA, Katsumasa KATO, Tatsuyuki ITO and Masami ITO

フライアッシュを主原料としたセラミック建材への活用について検討した。フライアッシュは可塑性に乏しいため、配合量の増加により成形が困難となり、乾燥強度が低下した。フライアッシュ70%の乾燥強度はフライアッシュ50%の約30%に低下した。しかし、ペントナイト5%添加によりフライアッシュ60、70%の乾燥強度はいずれも約2倍に増加した。バインダー添加による乾燥強度の増加はわずかであったが、ペントナイトと共に添加すると乾燥強度の増加は顕著となった。フライアッシュ70%、瓦土25%、ペントナイト5%、バインダー0.5%成形体の乾燥強度は1.2MPa、その1150℃焼成体の吸水率は7.3%、曲げ強さは21.4MPaとなった。また、1125℃焼成体からの可溶性塩類の溶出はフライアッシュ配合量が多いほど大きくなったが、1150℃焼成体からの溶出はわずかであり、白華は起こらなかった。試作した欧風平瓦は耐凍害性（-20℃×8時間、10サイクル）も良好であった。

1. まえがき

三河地区の粘土瓦及び煉瓦製造業は粘土の多消費型産業であり、その粘土使用量は年間230万トンにも達する。このため、粘土の枯渇化が懸念され、その確保が急務とされている。一方、当地区の中部電力碧南火力発電所（出力210万kW）からは石炭燃焼に伴い、フライアッシュ（石炭灰）が年間70万トン排出されている。一部はセメント原料、道路路盤材として使用されているが、窯業原料としての資源化が望まれている。

前報¹⁾では煉瓦土をフライアッシュで最大50%置き換え、顆粒調製条件、プレス成形条件による成形体物性への影響を調べ、厚形で形状が複雑なデザイン煉瓦を開発することができた。

本研究ではフライアッシュ配合量を更に増やし、フライアッシュを主原料とし、煉瓦よりも薄い形状のセラミック建材の開発について検討した。フライアッシュは可塑性に乏しく、乾燥強度が小さいため、成形助剤、バ

インダーを添加し、成形性、乾燥強度の向上を図った。また、フライアッシュ中の可溶性塩類による白華、変色等への影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

使用した瓦土、フライアッシュ、ペントナイトの化学分析値と耐火度を表1に、粒度分布を表2に示す。

フライアッシュは炭種により化学組成、耐火度等が大きく異なる。瓦、煉瓦の焼成温度を考慮し、耐火度がSK7と比較的低いオーストラリア産キャンバウエル炭のフライアッシュを使用した。表1からフライアッシュはSO₃を0.65%含み、CaO、MgOも多い。強熱減量が1.73%あり、未燃の炭素分を含む。

写真1にキャンバウエル炭フライアッシュの電子顕微鏡写真を示す。フライアッシュは溶融状態の灰粒子が高温の燃焼ガス中を浮遊し、冷却によりガラス状の球状粒

表1 使用原料の化学分析値と耐火度

(%)

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Ig. loss	耐火度
フライアッシュ	52.2	24.5	5.54	1.56	7.84	2.86	0.76	1.22	1.15	0.65	1.73	7
瓦土	62.3	25.1	2.46	0.48	0.33	0.85	0.43	2.43	—	—	5.43	18
ペントナイト	66.0	15.5	1.48	0.12	3.36	2.48	2.52	0.95	—	—	6.99	3a

表2 粒度分析

(含有率: %)

試料名	粒 子 径 (μm)						
	< 2	2~5	5~10	10~20	20~45	45~250	250<
フライアッシュ	2.3	7.3	19.0	25.8	26.1	18.9	0.6
瓦土	14.7	22.8	19.9	15.6	7.1	16.3	3.6
ベントナイト	20.3	28.0	20.1	18.6	8.9	4.1	0

子となり、電気集塵機で捕集されたものである。フライアッシュは主にガラス相から成り、他に α -石英、ムライトを含む。フライアッシュは球状粒子のため流動性に富み、配合素地の成形能を向上させるが、可塑性に乏しいため、配合量を増すと成形が困難となり、乾燥強度が低下する。このため成形助剤としてベントナイトを内割で5~15%、バインダーとして焙焼デキストリンを0.5~2%添加した。

瓦土は瓦用配合土を乾燥後、粉碎し、1mm以下の分級物を使用した。

2.2 素地調製、成形及び焼成

瓦土をフライアッシュで最大70%置き換え、ベントナイト、バインダーを所定量添加後、アイリッヒミキサー(RO2型、混合パン回転数42rpm、アジテータ回転数6000rpm)により乾式で2分間混合後、外割で10~20%の水分を添加し、更に2分間混合した。調製した素地は室温で24時間ねかした。

試験体として二丁掛けタイル(Ⅱ200×D60×H14mm)を成形圧20MPaで成形し、昇温速度60℃/hにより1125℃、1150℃で1時間焼成した。

2.3 成形体、焼成体物性

成形体の乾燥曲げ強さと焼成体の曲げ強さをスパン10cm、クロスヘッド速度2mm/minで測定した。また、吸水率、かさ密度を測定した。

2.4 可溶性塩類の測定

試験体下部を蒸留水200mlに浸し、1週間浸せき後のCa、Mg、Na及びKイオン濃度を原子吸光光度法で測定し、硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィで測定した。また、導電率の経時変化を測定し、可溶性塩類の溶出挙動を調べた。また、試験体上部表面を観察し、白華の有無を調べた。

2.5 試作

二丁掛けタイルによる試験結果から最適配合割合を調べ、欧風平瓦(shingle型、Ⅱ135×D290×H12mm)を成形圧力20MPaで成形し、1150℃で1時間焼成した。試作した瓦の吸水率、曲げ強さを測定し、凍害試験(-20℃×8時間、10サイクル)を行った。

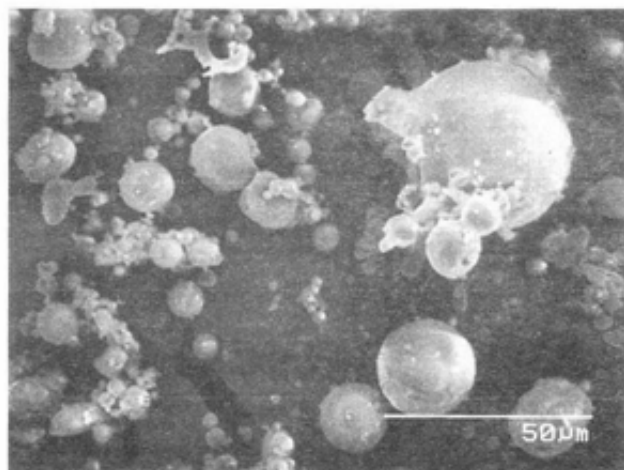


写真1 フライアッシュの形状

3. 実験結果及び考察

3.1 成形性、成形体物性

瓦土をフライアッシュで置き換えていくと、粘土分が少なくなり、成形体強度が小さくなる。このため、成形できても取り扱いが困難となり、特に薄形建材では破損し易くなり、問題である。

表3に配合割合と水分による成形体の乾燥強度、かさ密度への影響を示す。フライアッシュの増加により乾燥強度は低下し、瓦土単味の2.6MPaからフライアッシュ50%で1.5MPa、60%で1.2MPa、70%では0.5MPaとなり、瓦土単味の約1/5となった。

成形水分を10%から15%に増加させると成形性、充填性が向上するため、乾燥強度が大きくなった。フライアッシュ60%の乾燥強度は水分10%で0.5MPa、15%で1.2MPa、20%で1.6MPaとなった。フライアッシュ70%の場合も同様に、水分10%の0.2MPaから水分20%では1.2MPaへと乾燥強度が大きくなった。ベントナイトを内割で10%添加し、成形水分を10%から20%に増加させると乾燥強度が大きくなった。特に、フライアッシュ70%の乾燥強度は水分による影響が大きかった。しかし、水分20%では上型に付着し、一部にはがれが起ったため、水分15%が適当と考えられた。

水分を15%一定とし、ベントナイトを内割で5~15%

表3 配合割合、水分による成形体、焼成体物性への影響

フライ アッシュ	配 合 割 合			曲げ強さ (MPa)			吸水率 (%)		かさ密度 (g/cm ³)		
	瓦土	ベント ナイト	水分	乾燥	1125℃	1150℃	1125℃	1150℃	乾燥	1125℃	1150℃
0	100	0	15	2.6	13.4	14.0	7.3	5.8	1.96	2.15	2.19
50	50	0	15	1.5	12.0	20.6	9.2	5.1	1.72	1.90	2.02
60	40	0	15	1.2	13.1	23.3	8.6	4.2	1.70	1.74	2.05
70	30	0	15	0.5	12.0	19.0	12.1	7.9	1.63	1.78	1.88
60	40	0	10	0.5	10.9	18.9	12.2	6.7	1.66	1.78	1.98
60	40	0	15	1.2	13.1	23.3	8.6	4.2	1.70	1.74	2.05
60	40	0	20	1.6	14.5	18.4	8.6	2.8	1.64	1.88	2.08
70	30	0	10	0.2	8.0	18.2	16.4	10.0	1.58	1.68	1.86
70	30	0	15	0.5	12.0	19.0	12.1	7.9	1.63	1.78	1.88
70	30	0	20	1.2	15.5	20.9	9.7	3.8	1.43	1.79	2.00
60	30	10	10	1.9	14.8	22.7	10.1	4.6	1.66	1.82	2.02
60	30	10	15	1.7	17.4	29.2	7.2	1.9	1.69	1.92	2.08
60	30	10	20	2.4	14.9	21.1	8.1	2.6	1.65	1.86	2.06
70	20	10	10	0.5	11.0	20.8	14.9	7.7	1.59	1.69	1.87
70	20	10	15	1.0	16.1	23.6	10.4	4.8	1.61	1.81	1.95
70	20	10	20	2.1	11.8	18.1	4.6	3.9	1.61	1.89	1.94

表4 配合割合による成形体、焼成体物性への影響 (水分15%一定)

フライ アッシュ	配 合 割 合		曲げ強さ (MPa)			吸水率 (%)		かさ密度 (g/cm ³)		
	瓦土	ベント ナイト	乾燥	1125℃	1150℃	1125℃	1150℃	乾燥	1125℃	1150℃
60	40	0	1.2	13.1	23.3	8.6	4.2	1.70	1.74	2.05
60	35	5	2.0	14.3	23.0	9.8	4.6	1.67	1.86	2.01
60	30	10	1.7	17.4	29.2	7.2	1.9	1.69	1.92	2.08
60	25	15	3.2	14.3	24.1	7.9	2.5	1.69	1.86	2.02
70	30	0	0.5	12.0	19.0	12.1	7.9	1.63	1.78	1.88
70	25	5	1.1	12.4	22.0	11.8	6.4	1.61	1.75	1.94
70	20	10	1.0	16.1	23.6	10.4	4.8	1.61	1.81	1.95
70	15	15	2.1	12.9	23.8	17.4	4.8	1.64	1.63	1.97

表5 バインダーによる成形体、焼成体物性への影響 (水分15%一定)

フライ アッシュ	配 合 割 合			曲げ強さ (MPa)			吸水率 (%)		かさ密度 (g/cm ³)		
	瓦土	ベント ナイト	バインダー	乾燥	1125℃	1150℃	1125℃	1150℃	乾燥	1125℃	1150℃
70	30	0	0	0.5	12.0	19.0	12.1	7.9	1.63	1.78	1.88
70	30	0	1	0.5	9.2	13.6	15.1	10.5	1.59	1.67	1.82
70	25	5	0	1.1	12.4	22.0	11.8	6.4	1.61	1.75	1.94
70	25	5	0.5	1.2	13.8	21.4	12.4	7.3	1.66	1.75	1.89
70	25	5	1	1.6	12.7	16.2	13.2	8.1	1.63	1.71	1.93
70	25	5	2	1.9	12.6	19.1	13.1	7.7	1.65	1.70	1.92
70	20	10	0	1.0	16.1	23.6	10.4	4.8	1.61	1.81	1.95
70	20	10	0.5	2.6	16.0	22.9	11.7	5.3	1.66	1.79	1.99
70	20	10	1	3.1	14.7	19.2	11.1	5.0	1.66	1.80	1.95
70	20	10	2	3.0	14.0	20.7	11.8	6.3	1.63	1.73	1.88

添加し、成形体の乾燥強度、かさ密度への影響を調べた。その結果を表4に示す。フライアッシュ60%の乾燥強度はベントナイト5%添加により1.2から2.0MPaに大きくなった。フライアッシュ70%の乾燥強度はベントナイト5%添加により0.5から1.1MPaに大きくなった。ベントナイトを15%添加しても成形体のかさ密度への影響はほとんどなかったが、乾燥強度は3~4倍となった。

フライアッシュ70%、水分15%を一定とし、ベントナイトを内割で5、10%、バインダーを外割で0.5、1、2%添加し、成形体の乾燥強度への影響を調べた。その結果を表5に示す。ベントナイト無添加の場合、バインダーを1%添加しても乾燥強度は0.5MPaで、バインダー添加による効果はなかった。しかし、バインダーをベントナイトと共に添加すると乾燥強度の向上は顕著となった。即ち、バインダーを1%添加した場合、ベントナイト無添加で0.5MPa、5%添加で1.6MPa、10%添加で3.1MPaとなった。

3.2 焼成体物性

1125℃、1150℃焼成体の鉱物組成は灰長石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)と α -石英であった。フライアッシュの増加により焼成体の吸水率は大きくなり、かさ密度は小さくなった。表3から1125℃焼成体の吸水率は、瓦土単味の7.3%からフライアッシュ70%では12.1%となり、かさ密度は瓦土単味の1.96からフライアッシュ70%では1.63となった。また、成形水分が10%から20%に増加するとかさ密度は大きくなり、吸水率は小さくなった。即ち、フライアッシュ70%の場合、1125℃焼成体のかさ密度は1.68から1.79へ大きくなり、吸水率は16.4から9.7%へと小さくなった。

焼成体の曲げ強さは、1125℃焼成体ではフライアッシュ配合量による影響は小さかったが、1150℃焼成体ではフライアッシュ配合量による影響が大きくなった。また、焼成体の曲げ強さへの成形水分による影響を調べた結果、1125℃焼成体の曲げ強さは成形水分による影響が

大きかった。即ち、フライアッシュ70%の場合、成形水分10%で8.0MPa、20%で15.5MPaとなった。非可塑性で、保水性に乏しいフライアッシュ系調合物を半乾式プレス成形する場合、成形時の水分が成形体だけでなく、焼成体物性にも大きく影響するため、適正な水分量とその均一な混合が重要である。

3.3 可溶性塩類

フライアッシュには硫黄化合物、Ca塩、Mg塩等の可溶性塩類が含まれ、白華、変色等が懸念される。フライアッシュ配合量50、60、70%、ベントナイト添加量5、10、15%の1125、1150℃焼成体を蒸留水に浸せきし、表面状態を観察し、導電率、可溶性塩類の溶出挙動を調べた。その結果を表6に示す。

可溶性陽イオンとしてCaとMgの溶出が顕著であり、フライアッシュの増加により溶出量も増加した。1125℃焼成体の1週間浸せき後のCa溶出量は、フライアッシュ50%で26.7ppm、70%で130.4ppmであったが、1150℃焼成体ではいずれも1.8と1.6ppmに減少した。また、Ca溶出量はベントナイト添加により減少した。

可溶性陰イオンとして硫酸イオンが溶出し、フライアッシュの増加により溶出量も増加した。1125℃焼成体の1週間浸せき後の硫酸イオン溶出量はフライアッシュ70%で239ppmであったが、1150℃焼成体では0.6ppmに減少した。

導電率は陽イオンと陰イオンの溶出量の総和に比例して増加する。図1にフライアッシュ配合量50、60、70%の1125℃焼成体の導電率を示す。導電率は溶出時間と共に増加し、フライアッシュ配合量が多いほど大きくなった。図2に成形水分10~20%、フライアッシュ配合量60%の1125℃焼成体の導電率を示す。導電率は成形水分が多いほど小さくなった。成形水分は成形体物性、焼成体物性だけでなく、可溶性塩類の溶出挙動への影響も大きかった。

表6からフライアッシュ70%の導電率は1125℃焼成体

表6 配合割合による可溶性イオン濃度と導電率への影響

配 合 割 合			SO ₄ ²⁻ 濃度 (ppm)		Ca ²⁺ 濃度 (ppm)		Mg ²⁺ 濃度 (ppm)		導 電 率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
フライ アッシュ	瓦 土	ベント ナイト	1125℃	1150℃	1125℃	1150℃	1125℃		1125℃	1150℃
50	50		35.6	2.1	26.7	1.8	28.2		48	6.0
60	40		102	0.4	71.1	1.1	30.1		116	5.8
70	30		239	0.6	130.4	1.6	47.1		232	11.8
70	25	5	170		102.2	1.3	37.0		168	9.0
70	20	10	176		105.2	1.1	34.8		161	6.5
70	15	15	128		85.9	0.8	27.1		146	6.5

SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺：1週間浸せき 導電率：24時間浸せき

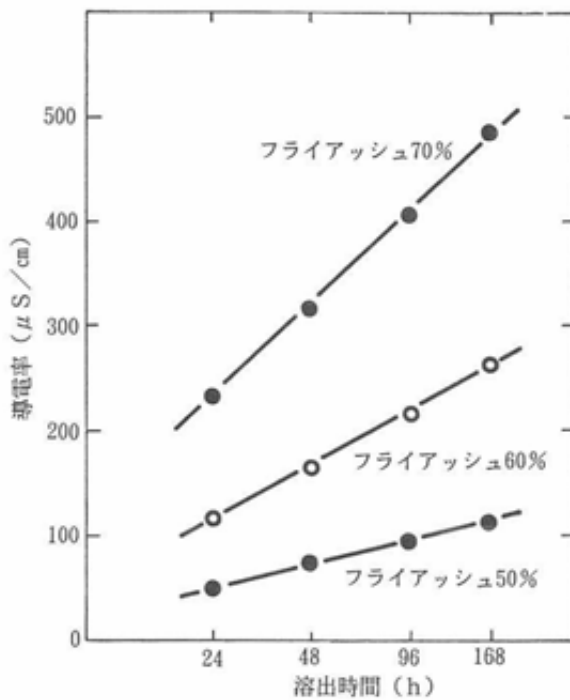


図1 フライアッシュ量による導電率への影響
(成形水分15%、1125℃焼成)

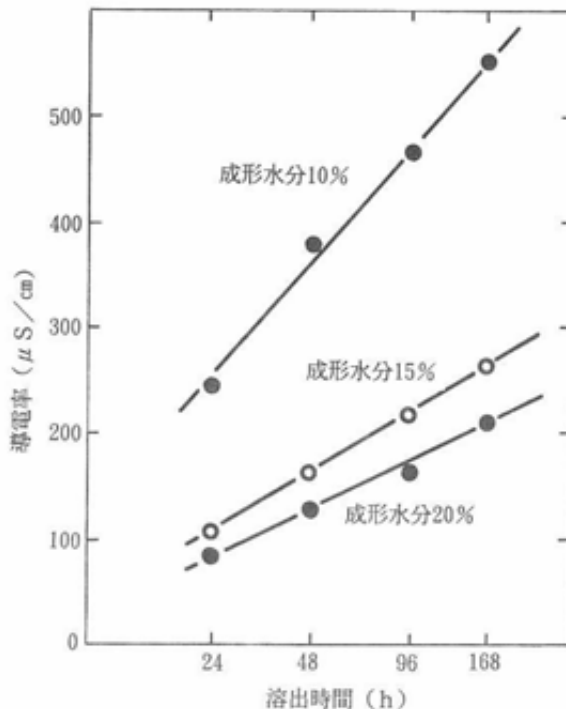


図2 成形水分による導電率への影響
(フライアッシュ：瓦土=60：40、1125℃焼成)

では $232 \mu\text{S}/\text{cm}$ であったが、 1150°C 焼成体では $11.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ と小さくなり、可溶性塩類の溶出が抑えられた。

可溶性塩類の溶出が顕著な 1125°C 焼成体の試験体上部表面には白い結晶が生成した。X線回折の結果、この結晶はフライアッシュに多く含まれるCa塩ではなく、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ であった。表7に示すように MgSO_4 の溶解度は CaSO_4 よりも大きく²⁾、溶解した MgSO_4 が毛細管現象により試験体上部表面に析出したと考えられる。

表7 溶解度

	0℃	10℃	20℃
MgSO_4	18.0	22.0	25.2
CaSO_4	0.176	0.193	0.205

3.4 試作瓦

二丁掛けタイルによる試験結果から、試作瓦用素地の配合割合をフライアッシュ70%、瓦土25%、ベントナイト5%、バインダー1%、水分15%とした。成形圧力20 MPaで成形し、 1150°C で1時間焼成した。試作した欧風平瓦の表面と裏面を写真2に、試作瓦の施工例を写真3に示す。試作瓦の表面には瓦の重ね部からの漏水対策としてU型の溝を設け、裏面には軽量化のための凹部を施し、上端には引っ掛け部が2か所ある。

フライアッシュの多い配合素地では可塑性が乏しくなるため、瓦のような薄形部材をプレス成形する場合、端にある引っ掛け部の成形性が懸念された。当初、脱型過程で引っ掛け部に亀裂を生じたが、引っ掛け部の金型の立ち上がり角度、丸みなどの修正により成形可能となった。

試作した瓦の吸水率は6.4%、曲げ強さは16.3 MPaであった。凍害試験の結果も良好であった。

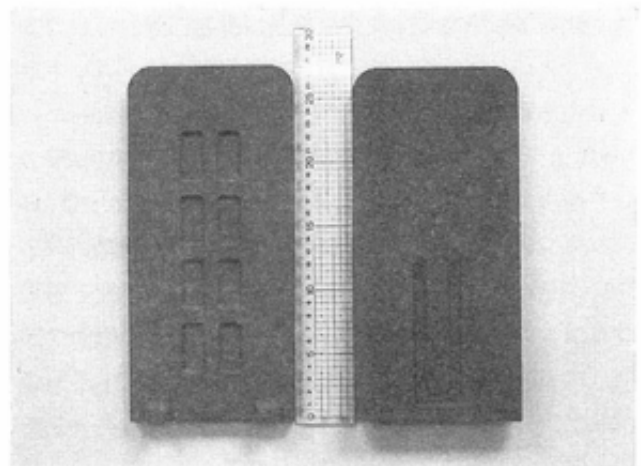


写真2 試作瓦の表面(右)と裏面(左)

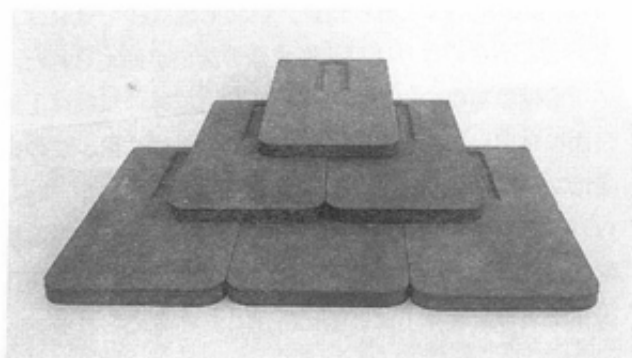


写真3 試作瓦施工例

4. まとめ

瓦土を非可塑性のフライアッシュ50～70%で置き換えた薄形セラミック建材について、成形性、強度、可溶性塩類の溶出などについて検討した。

- (1) フライアッシュの増加により乾燥強度が低下した。
バインダーによる乾燥強度の向上はベントナイトと共に添加すると効果的であった。

- (2) フライアッシュ系調合物は適正な成形水分によりち密な成形体が得られ、乾燥強度、曲げ強さも大きくなり、可溶性塩類の溶出を抑えることができた。
(3) 焼成温度を1150℃とすることにより可溶性塩類の溶出を抑えることができ、白華が防げた。
(4) フライアッシュ70%、瓦土25%、ベントナイト5%、バインダー1%で成形し、1150℃で焼成した試作瓦は吸水率6.4%、曲げ強さは16.3MPaで、耐凍害性も良好であった。

文 献

- 1) 福永均, 加藤勝正, 稲垣三喜男, 服部金司, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 22, 14～19(1995).
- 2) 化学便覧基礎編Ⅱ, 日本化学会編, 丸善(1984), p. 168.