

## 資 料

## 洗浄フライアッシュの品質評価—その2

江木 俊雄\*・吉岡 尚志\*・藤本 栄之助\*\*・神門 誠\*\*

## 1. 目 的

全国の石炭火力発電所から発生する石炭灰量は、平成23年度には約860万トンとなり<sup>1)</sup>、その内、約500万トンがセメント原料として用いられ、発生量の約60%を占めている。電気集塵機で捕集され、JIS規格に合格し販売されたフライアッシュ（以後、FAと表記）量は約38万トンとなり<sup>2)</sup>、コンクリート用の混和材として約25万トンが利用された<sup>3)</sup>。JIS規格（JIS A 6201:2015）に合格したFAは4種類に分類され、強熱減量の指標では3.0%以下（Ⅰ種）、5.0%以下（ⅡおよびⅣ種）、8.0%以下（Ⅲ種）の3区分で分類されており、すなわち強熱減量が8.0%を超えるFAはコンクリート用混和材として利用できない。さらに日本建築学会ではJIS規格のⅡ種FAを2つに区分し、強熱減量が4.0%以下をJASS 5M-401と定めている。

これらのことからFAの混和材としての利用を拡大するためには、少なくとも強熱減量を8.0%以下に低減することが不可欠であり、さらに日本建築学会のJASS 5M-401を満足する4.0%以下にすることが必要と考えられる。著者らは、2013年度より松藤らが開発した洗浄技術<sup>4)</sup>を基にしたFA中の未燃焼カーボン除去の研究に着手した。その結果、洗浄方法を改良することにより、FA中に3～6 mass%程度含まれる未燃焼カーボン量を0.5mass%前後に低下することができた。これらの比表面積、粒度分布については前報<sup>5), 6)</sup>で報告した。

本資料では、強熱減量がJIS規格外となる14%程度のFAを洗浄し、洗浄後のFAの品質を洗浄前のFAと比較するとともに、洗浄後のFAを配合したフレッシュコンクリートおよびコンクリートの品質を調べた。以下に、それぞれの結果について報告する。

## 2. 方 法

## 2.1 FAの洗浄

実験には国内の石炭火力発電所から排出され、特に強熱減量が高いFAを用い、既報<sup>5)</sup>の2.2.1に示した方法で洗浄を行った。

## 2.2 FAのJIS A 6201外試験項目

メチレンブルー吸着量測定は、セメント協会標準試験方

\*無機材料・資源科, \*\*株式会社 藤井基礎設計事務所

法 JCAS I-61 メチレンブルー吸着量に従った。粒度分布測定は、日機装機製レーザー回折・散乱式粒度分析装置（Microtrac MT3300EX II）を用い、粒子の形態観察と定性分析には、Hitachi製走査電子顕微鏡（S-3500N）とHORIBA製エネルギー分散型X線検出器（EMAX-1000）を用いた。コンクリートの細孔分布測定は、Micromeritics製水銀圧入式ポロシメーター（AutoPore IV）を使用し、標準水中養生が28日と91日を120日まで継続した供試体について行った。測定に用いた試験体は以下の方法で準備した。まず、コンクリート円柱供試体（直径10cm、長さ20cm）から湿式ダイヤモンドカッターにより、長さ方向の中央付近から厚さ5mm程度の円盤状片を切り出し、アセトンに1日以上浸漬し水和を停止した。これらの外周5mm程度をニッパで取り除いた後、モルタル部分を回収し、それらを5mm角程度の小片に加工し、凍結乾燥機で1週間乾燥した。

## 2.3 FAのJIS A 6201試験項目

コンクリート用フライアッシュ JIS A 6201:2015 8.4に従いFAの密度、同8.5.2に従いFAの比表面積、同8.6に従いFA配合モルタルのフロー値比、同8.7に従い活性度指数を求めた。なお、比表面積の測定は、JIS A 6201で規定するセメントの物理試験方法JIS R 5201 8.1比表面積試験に従ってブレーン空気透過法により行った。FAの強熱減量は、110℃で2h以上乾燥させた試料を1g程度量り取り、

表1 使用した材料

材料	種類	記号	特性
セメント	普通ポルトランドセメント	NC	密度：3.16g/cm <sup>3</sup> , 比表面積：3,350cm <sup>2</sup> /g
混和材	洗浄したフライアッシュ	FA	密度：2.19g/cm <sup>3</sup> , 比表面積：3,800cm <sup>2</sup> /g, 強熱減量：0.9mass%
	砕砂（益田市津田町）	S1	表乾密度：2.57g/cm <sup>3</sup> , FM：3.20
細骨材	陸砂（益田市高津町）	S2	表乾密度：2.58g/cm <sup>3</sup> , FM：1.60
	山砂（益田市喜阿弥町）	S3	表乾密度：2.55g/cm <sup>3</sup> , FM：2.70
粗骨材	安山岩（2005） （益田市津田町）	G1	表乾密度：2.60g/cm <sup>3</sup> , FM：6.60
混和剤	高機能AE減水剤	SV	フローックSV10
	フライアッシュ用AE剤	AE	フローックAE9B

細骨材容積混合比 S1:S2:S3=35:15:50  
FM:粗粒率

表2 コンクリートの示方配合

配合記号	内外置換率 FA/(C+FA) (%)	水セメント比 (W/C) (%)	水結合材比 (W/B) (%)	空気量 (%)	細骨材率 (s/a) (%)	W (kg/m <sup>3</sup> )	C (kg/m <sup>3</sup> )	FA (C置換) (kg/m <sup>3</sup> )	FA (S置換) (kg/m <sup>3</sup> )	S (kg/m <sup>3</sup> )	G (kg/m <sup>3</sup> )
FA0	0	55.0	55.0	4.5	46.3	164	298	0	0	827	972
FA10	10	58.0	52.2	4.5	45.6	164	283	15	16	802	972
FA20	20	61.2	49.0	4.5	44.6	164	268	30	37	771	972
FA30	30	64.8	45.4	4.5	43.4	164	253	45	63	735	972

W:水, C:セメント, FA:フライアッシュ, S:細骨材, G:粗骨材

100℃で2h熱処理した後に、熱処理前後の重量変化から算出した。

### 2.4 FA配合コンクリートの作製と強度試験

表1に示す材料を用いてコンクリートの作製を行った。混和材は2.1の方法で洗浄し、従来は利用していないポンプと洗浄槽間の配管に残存したFAも合わせて利用した。

表2にコンクリートの示方配合を示す。FAの配合は、FA無配合(FA0)のセメント量の5, 10, 15%をFA(C置換)で置換するとともに、さらに総粉体量B(B=C+FA)に対してC置換とS置換を合算したFA量が10, 20, 30%となるように細骨材の一部をFA(S置換)で置換した<sup>7)</sup>。表3に1m<sup>3</sup>当たりのAE減水剤(SV10)とAE剤(AE9B)の配合量を示す。フローリックSV10とAE9Bはそれぞれ総粉体量Bに対して一定の割合0.9%と0.002%を乗じた量を配合した。

フレッシュコンクリートは、JIS A 1138:2005に従って作製した。具体的には、停止状態の強制二軸コンクリートミキサーに計量した粗骨材の半分、細骨材、セメント、FA、残りの粗骨材の順で投入し15sec空練した後に、練り混ぜ水と混和剤を投入し120sec攪拌した。攪拌終了後、ミキサー内からフレッシュコンクリートを排出し、JIS A 1101:2005に従ってスランブ量、JIS A 1128:2005に従って空気量の測定を行った。スランブ量と空気量が所定の値(スランブ量:8.0±2.5cm, 空気量:4.5±1.5%)となっていることを確認した後に、JIS A 1132:2014に従って円柱供試体(直径10cm, 長さ20cm)を合計9本作製した。コンクリートの圧縮強度試験はJIS A 1108:2006に従い、標準水中養生を7, 28, 91日間実施した円柱供試体について行った。ただし、養生期間が28, 91日の圧縮強度試験は2

本の円柱供試体で行い、2本の平均値を圧縮強度試験結果とした、残りの各1本の供試体は細孔分布測定に用いた。

## 3. 結果

### 3.1 洗浄前後のFAの電子顕微鏡による形態観察

図1に洗浄前FAの電子顕微鏡写真を示す。粒径が異なる球状粒子と矢印で示す空隙を多く含む異形の粒子が認められる。他の観察像で同様の形態の粒子について定性分析を行ったところ、ほぼ炭素しか検出されなかったことから、図1中の矢印で示した形態の粒子は未燃焼カーボンと考えられる。

図2に洗浄後FAの電子顕微鏡写真を示す。洗浄後FAに

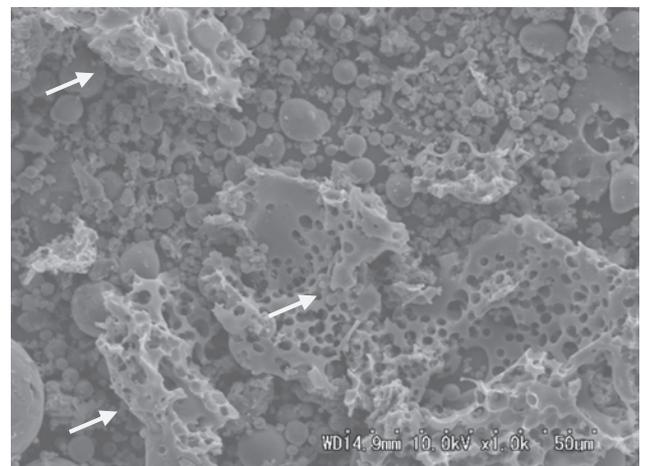


図1 洗浄前FAの電子顕微鏡写真

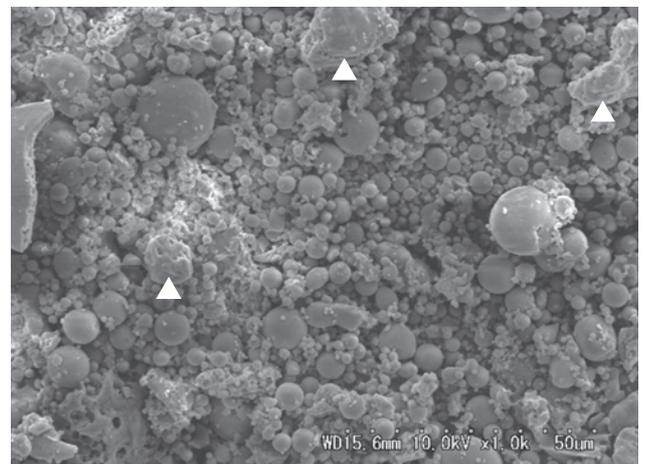


図2 洗浄後FAの電子顕微鏡写真

表3 単位量当たりの混和剤配合量

配合記号	SV10 (kg/m <sup>3</sup> )	AE9B (kg/m <sup>3</sup> )
FA0	2.68	0.00596
FA10	2.83	0.00628
FA20	3.02	0.00670
FA30	3.25	0.00722

は球状粒子と三角印で示した少量の非球状粒子が主に観察され、図1の矢印で示した未燃焼カーボンの粒子は認められない。すなわち、本洗浄により図1で観察される異形の数十 $\mu\text{m}$ 程度の未燃焼カーボンはほぼ除去されることが確認された。

### 3.2 洗浄前後のFAのJIS A 6201外試験結果

#### 3.2.1 粒度分布測定結果

図3に洗浄前後のFAの粒度分布測定結果を示す。洗浄により、粒子径が $0.4\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の粒子がわずかに増加した。この測定結果は前報<sup>6)</sup>と同様である。

#### 3.2.2 メチレンブルー吸着量試験結果

表4に洗浄前後のFAのメチレンブルー吸着量を示す。洗浄により未燃焼カーボン粒子が除去されたため、吸着量が低下した。

### 3.3 洗浄前後のFAのJIS A 6201試験結果

表5に洗浄前後のFAのJIS A 6201：2015に基づく品質試験結果を示す。この表から洗浄前FAは強熱減量が14.1 mass%と高いことから、JIS規格外品となり、他方、洗浄

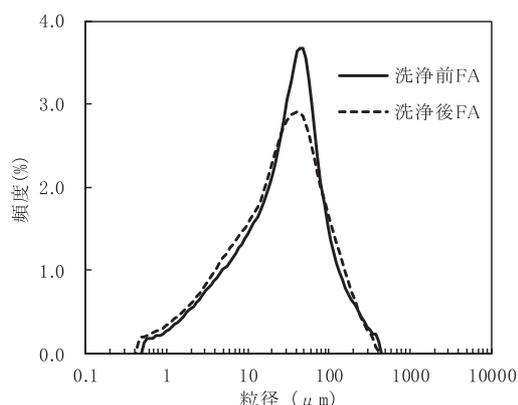


図3 洗浄前後のFAの粒度分布

表4 洗浄前後のFAのメチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量(mg/g)	
洗浄前FA	0.97
洗浄後FA	0.10

表5 洗浄前後のFAのJIS A 6201試験結果

試験項目	洗浄前FA	洗浄後FA
湿分(%)	0.3	0.0
強熱減量(mass%)	14.1	0.6
ブレン比表面積( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	6170	4570
45 $\mu\text{m}$ ふるい残分(mass%)	30.2	19.4
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.13	2.19
二酸化ケイ素(mass%)	46.8	50.3
フロー値比(%)	85	107
材齢28日の活性度指数(%)	79	82
材齢91日の活性度指数(%)	95	97

後FAは、洗浄により大幅に強熱減量が低下したことにより、フライアッシュII種の区分に入ることが分かった。

さらに、比表面積が $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上であることから、JASS 5 M-401の区分にも入ることが分かった。なお、比表面積が $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以下であるので、フライアッシュI種の区分には該当しなかった。これらの値から洗浄後FAを配合したフレッシュコンクリートでは、未燃焼カーボンによる混和剤の吸着は少なく、流動性や空気連行性の低下はほとんどないと考えられる。

### 3.4 洗浄後FAを配合したコンクリート試験結果

#### 3.4.1 フレッシュコンクリートの性状

表3に示した混和剤を配合した表2のそれぞれのフレッシュコンクリートのスランプ量と空気量とを図4および5に示す。スランプ量は総粉体量に対して一定の割合でAE

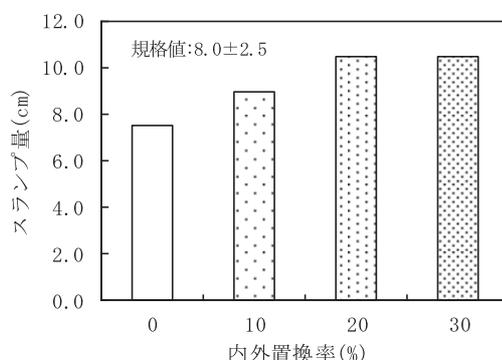


図4 作製したフレッシュコンクリートのスランプ量

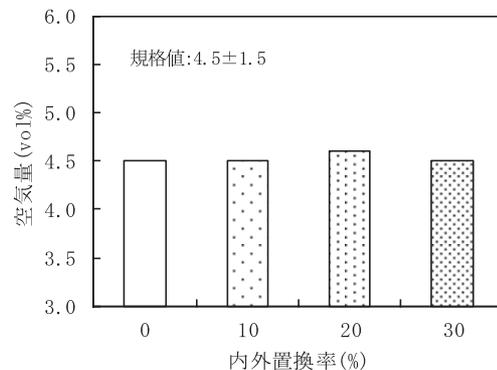


図5 作製したフレッシュコンクリートの空気量

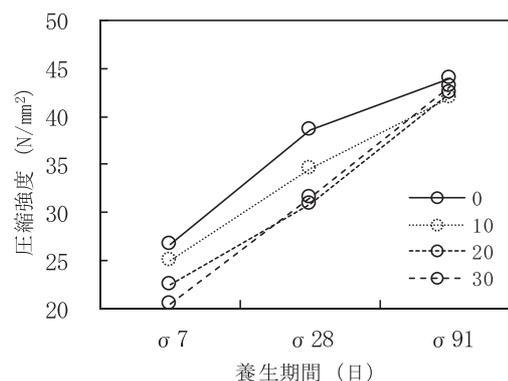


図6 異なる内外置換率の供試体の圧縮強度試験結果

減水剤を配合しているにもかかわらず、FAの増加とともに増加している。このことはFAの配合により流動性が向上することを示しており、AE減水剤の配合量は、総粉体量 $B=C+FA$ から算出せず、セメント相当量 $C'=C+FA$ (C置換)に一定の割合を乗じて算出するのが適切と思われる。空気量はFAの配合量と相関が認められず、ほぼ目標通りの4.5%となることから、総粉体量に一定の割合を乗じたフライアッシュ用AE剤の配合が望ましいことが分かった。

### 3.4.2 コンクリート供試体の圧縮強度試験結果

図6に材齢が7, 28, 91日のそれぞれの供試体の圧縮強度試験結果を示す。材齢7日ではFAの配合量の増加とともに圧縮強度は低下し、他方、材齢28日ではFA20とFA30の圧縮強度が逆転した。さらに材齢91日では、FA20とFA30がFA10の圧縮強度よりも高く、FA0に接近した。材齢28, 91日の圧縮強度の推移は、FAの混和率と養生期間の増加による圧縮強度向上の関係<sup>8)</sup>とよく一致した。

### 3.4.3 コンクリート供試体の細孔分布測定結果

セメント硬化体において、耐凍害性は数百～数千Åの径を持つ細孔量に影響を受け、該当径の細孔量が少ないほど耐凍害性が向上する<sup>9)</sup>ことから、各供試体の細孔径が50～760nm (500～7600Å)の合計細孔容積を求め、図7に示した。この図から、FA0の供試体では材齢28と120日の合計細孔容積は等しく、他方、FA10, 20, 30では材齢28日の合計細孔容積はFA0のそれよりも高く、材齢120日では、FA0と同等となった。図6のFA20および30の圧縮強度の推移から、養生期間の長期化により圧縮強度がさらに高まるとともに合計細孔量が低下し、耐凍害性がFA0よりも向上すると推測されることから、今後、実験により検証する予定である。

## 3.5 まとめ

強熱減量が14.1mass%のFAの洗浄前後の品質を比較するとともに、洗浄後FAを配合したフレッシュコンクリートの性状、および供試体の圧縮強度と細孔分布を調べた。以下に、得られた結果を示す。

1) 強熱減量が14.1mass%のFAを洗浄した結果、洗浄後

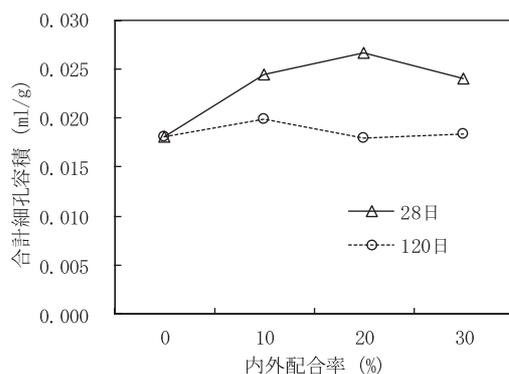


図7 セメント硬化体の合計細孔容積 (細孔径：50～760nm)

のFAの強熱減量は0.6mass%となり、JIS A 6201規格外FAがフライアッシュⅡ種区分となった。さらに比表面積が3000cm<sup>2</sup>/g以上であることから、JASS 5M-401の区分に入ることが分かった。

2) 洗浄後FAは混和剤の機能を阻害しないことが確認され、さらにFAの配合により、フレッシュコンクリートの流動性が向上することが確認された。

3) FA配合の供試体は、材齢28日ではFA未配合の供試体よりも圧縮強度が低く、細孔径50～760nmの合計細孔量は多いが、材齢91日ではFA未配合の供試体の圧縮強度に近づき、材齢120日では合計細孔量はほぼ等しくなった。材齢がさらに長くなると、FA配合供試体の圧縮強度はFA未配合のそれよりも高く、合計細孔量は減少すると予測される。

## 謝 辞

本報告は、平成28年度資源循環技術基礎研究実施事業による研究成果の一部である。コンクリート供試体の作製と品質試験は、(株)島根興産に実施して頂いた。ここに記して謝意を表します。

## 文 献

- 1) 矢島典明. 最近のフライアッシュ事情について. コンクリート工学. 2014, vol.52, no.5, p.393-398.
- 2) 日本フライアッシュ協会調査結果 (平成23年度)
- 3) 石炭灰全国実態調査報告書 (平成23年度実績). 一般財団法人石炭エネルギーセンター. 2013.3.
- 4) 松藤泰典, 小山智幸. セメント系組成物の製造方法. 特許第4028966号.2007-10-19.
- 5) 江木俊雄, 中島剛, 高橋青磁, 神門誠, 藤本栄之助. フライアッシュ洗浄技術の開発と洗浄フライアッシュの品質評価. 島根県産業技術センター研究報告. 2016, no.52, p.29-31.
- 6) 江木俊雄, 中島剛, 藤本栄之助, 神門誠. 洗浄フライアッシュの品質評価. 島根県産業技術センター研究報告. 2017, no.53, p.19-22.
- 7) 松尾暢, 江木俊雄, 福本直, 及川仁. “フライアッシュ洗浄技術によるコンクリートのワーカビリティ改善効果について”. 平成27年度土木学会全国大会第70回年次学術講演会講演概要集, 岡山, 2015-9-16/18. 公益社団法人土木学会, 2015.
- 8) 小林一輔. 最新コンクリート工学. 第5版 森北出版株式会社, 2013, p.66.
- 9) 鎌田英治. 凍結作用を受けたコンクリートの挙動と細孔構造. セメント・コンクリート化学とその応用. 第1版第4刷. 社団法人セメント協会, 2011, p.18.