

資 料

洗淨フライアッシュの品質評価

江木 俊雄*・中島 剛**・藤本 栄之助***・神門 誠***

1. 目 的

石炭火力発電所から排出される石炭灰の内、電気式集塵装置で回収された排気ガス中のばいじんは、フライアッシュ（以後、FAと表記）と称され、セメント製造時の粘土代替え原料として利用されている。また、コンクリートにFAを配合すると、セメント中の水酸化カルシウムとFAとが緩慢に反応し、不溶性のけい酸カルシウム水和物を形成して、コンクリートの強度を向上させる¹⁾ことから、コンクリート用の混和材としても利用されている。しかしながらFAに含まれる未燃焼カーボンは、フレッシュコンクリートの練り混ぜの際に使用される減水剤やAE剤等の混和剤を吸着することから、未燃焼カーボン量が多いFAの使用では所定のワーカビリティを得るために混和剤量が増加する²⁾、コンクリートの色が斑になる、等の問題があることから、混和材としての利用は限定的である。

混和材としての利用を拡大するためには、FAに含まれる未燃焼カーボンの除去が不可欠であると考え、2013年度より松藤らが開発した洗淨技術³⁾を基にしたFA中の未燃焼カーボンを除去する研究に着手した。その結果、洗淨方法を改良することにより、FA中に3～6mass%程度含まれる未燃焼カーボン量は0.5mass%前後に低下した。これらの比表面積、粒度分布については前報⁴⁾で報告した。

本資料では、改質した洗淨後のFAの品質を洗淨前のFAと比較するとともに、洗淨により得られた未燃焼カーボン中に含まれるFAの品質についてもJISおよびその他の試験により明らかにした。以下に、それぞれのFAの品質について報告する。

2. 方 法

2.1 FAの洗淨および熱処理方法

FAの洗淨は前報⁴⁾の2.2.1に示した方法で行った。洗淨により得られた未燃焼カーボンに含まれるFA（以後、未燃C中FAと表記）については、未燃焼のカーボンを除去するために、大気中600℃で12hの熱処理を行った。

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法JCAS I-61メチレンブルー吸着量に従った。粒度分布の測定は、レーザー回折・散乱式粒度分析装置（NIKKISO Microtrac MT3300EX II）を用い、粒子の形態観察と定性分析は、走査電子顕微鏡（Hitachi S-3500N）とエネルギー分散型X線検出器（HORIBA EMAX-1000）を用いて行った。

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比表面積測定に従ってブレーン空気透過法により行った。モルタルの空気量はJIS A 1128:2005フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法-空気室圧力方法に従って測定した。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、1000℃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。

3. 結 果

3.1 洗淨前後のFAの強熱減量とメチレンブルー吸着量

表1に洗淨前FA、洗淨後FAの強熱減量とメチレンブルー吸着量を示す。洗淨後FAは、洗淨により未燃焼カーボンが除去されて強熱減量が0.5mass%以下になり、それに伴いメチレンブルー吸着量も0.01mg/g未満に低下した。これらの値から洗淨後FAを配合したフレッシュコンクリートでは、練り混ぜに使用する混和剤の吸着は極めて少なく、混和剤の機能を低下させることは殆どないと考えられる。

表1 洗淨前後のFAの強熱減量とメチレンブルー吸着量

	強熱減量 (mass%)	メチレンブルー吸着量 (mg/g)
洗淨前FA	4.6	0.32
洗淨後FA	0.35	<0.01

*無機材料・資源科 **無機材料・資源科（現無機材料技術科）

***株式会社 藤井基礎設計事務所

3.2 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（マトリックス部）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に図1の中心部にある矢印で示した粒子の拡大図を示す。未燃焼カーボン粒子には表面だけではなく、その内部にも微粒の球状粒子が観察される。このことから、現行の洗浄方法では未燃焼カーボン内部の球状粒子の分離は極めて困難と思われる。

図3に表面が滑らかな非球形状粒子の写真を示す。他の観察像においてもこの様な形状の粒子は多数観察され、それらの粒径は $50\mu\text{m}$ 程度以上を占めている。図3の粒子について定性分析を行ったところ、ケイ素が主成分であったが、他の非球形状粒子ではケイ素、アルミニウムが主成分であることもあり、非球形状粒子は、石英もしくはケイ酸塩ガラス、あるいはムライトと考えられる。

図4に洗浄後FAの写真を示す。洗浄後FAには球状粒子と図3に示した非球形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。本洗

浄により強熱減量が $0.35\text{mass}\%$ 程度まで低下した要因は、図1の未燃焼カーボンが除去されたためと考えられる。

3.3 洗浄前後のFAおよび未燃C中FAの粒度分布

図5に洗浄前FA、洗浄後FAおよび未燃C中FA（強熱減量： $0.20\text{mass}\%$ ）のそれぞれの粒度分布を示す。この図の洗浄前FAと洗浄後FAの頻度曲線から、洗浄により粒径の分布に大きな変化は無く、全体的に粒径が小さい方へシフトした分布になっていることが分かる。他方、未燃C中FAの頻度曲線は洗浄前後のFAのそれらとは大きく異なり、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粒子の頻度が高い。洗浄前FA、洗浄後FA、未燃C中FAのそれぞれのメディアン径（累積値が50%を示す粒径）は、 $26.1, 21.9, 9.44\mu\text{m}$ であることから、未燃C中FAは小さい粒径の粒子が多いことが分かる。未燃C中FAの粒子のメディアン径が洗浄前後のFAよりも小さい要因は、図1の未燃焼カーボンは粒径が小さい球状粒子を多数含有しており、それらが 600°C の熱処理によりカーボンが除去されたことにより単離され、レーザー回折式粒度分布測定で検出されたためと考えられる。

3.4 洗浄前後のFAおよび未燃C中FAのJIS A 6201試験

表2に洗浄前FA、洗浄後FAと未燃C中FAに対する

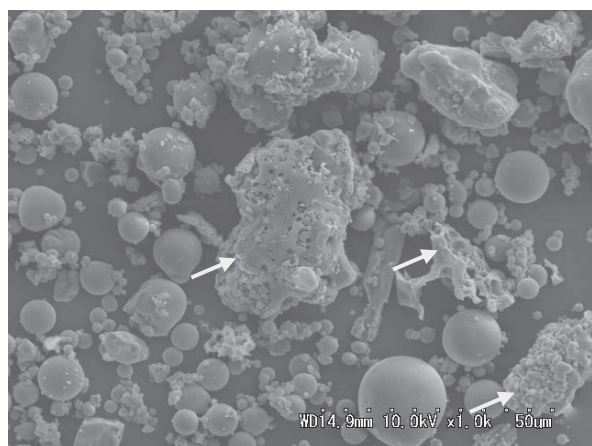


図1 洗浄前FAに含まれる未燃焼カーボン

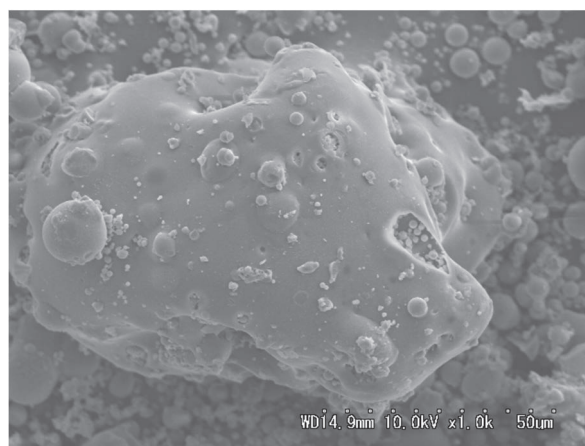


図3 洗浄前FAに含まれる非球形状の粒子

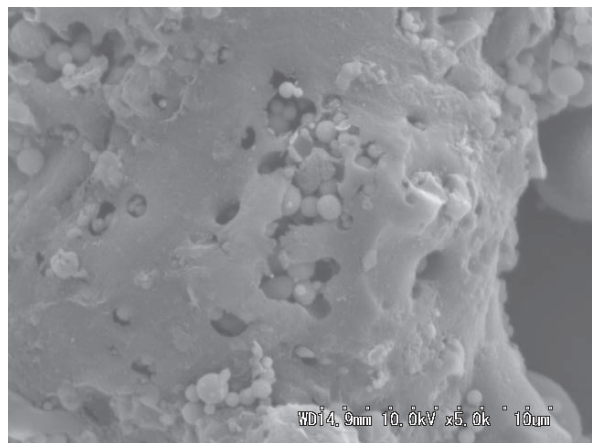


図2 図1中心の粒子の拡大像

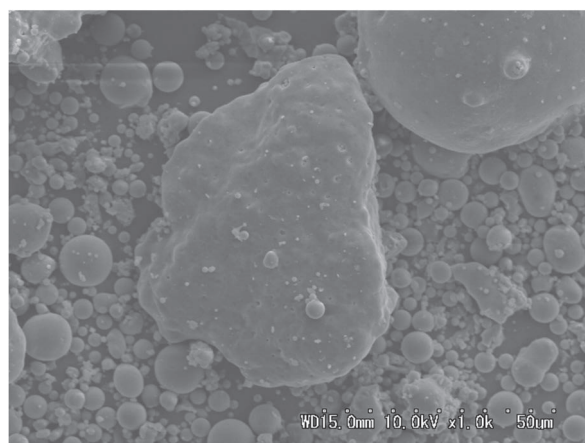


図4 洗浄後FAに含まれる非球形状の粒子

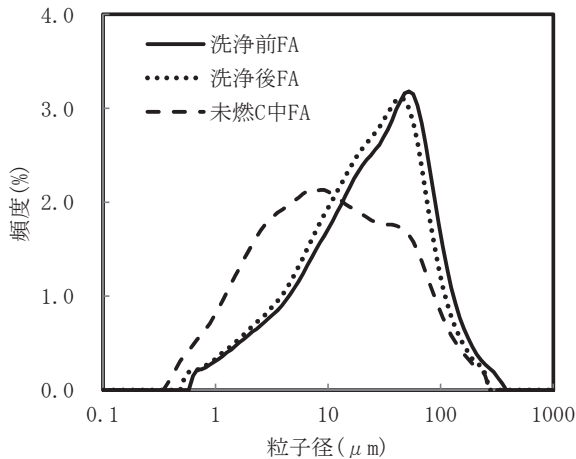


図5 洗淨前後のFA, および未燃C中FAの粒度分布

JIS A 6201:2015 に従ったフライアッシュの品質試験結果を示す。なお、材齢7日の圧縮強度および材齢28, 91日の活性度指数を算出する際に用いた圧縮強度も併せて示す。

表2からそれぞれのFAの密度は異なり、洗淨前FA、洗淨後FA、未燃C中FAの順で密度が増加した。洗淨前FAから洗淨後FAへの密度増加の要因は、未燃焼カーボンの除去によると考えられる。洗淨後FAよりも未燃C中FAの方の密度が高いことは、未燃C中FAの方が粒子径は小さく、密度測定時の空隙率が小さくなったためと推測される。

比表面積は、洗淨後FA、洗淨前FA、未燃C中FAの順で大きくなった。洗淨後FAの比表面積が最も小さくなった理由は、洗淨により粒子径が小さいFAが未燃焼カーボンと一緒に取り除かれたためと考えられる。

フロー値比は、洗淨前FAが基準セメントよりも低く、他方、洗淨後FA、未燃C中FAの順で基準セメントよりも大きくなった。この結果は、未燃焼カーボンを含むFAの配合は、モルタルの流動性を高める効果は低く、未燃焼カーボンを除去したFAの配合により流動性が高まることを示している。さらに、流動性は粒径が小さいFAの配合でより高まることが確認された。

モルタル中の空気量は、基準セメントが最も高く、未燃C中FA、洗淨後FA、洗淨前FAの順で小さくなった。FAの配合により練り混ぜ時の空気連行性は低下しているものの、未燃焼カーボンを含まない洗淨後FAや未燃C中FAは、未洗淨のFAよりも2倍程度空気連行性が高くなることが判明した。

圧縮強度は、材齢7日、28日、91日の全てで基準セメントが最も高く、この結果に伴い材齢28日、91日の活性度指数はFAを配合した全てで100以下となった。3種類のFAにおける活性度指数を材齢91日で比較すると、洗淨後FAが最も高く、洗淨前FA、未燃C中FAの順で低下した。コンクリート供試体の強度は、内在する空気量が多いと低下することから、3種類のFAを含むモルタルの空気量から材齢91日の活性度指数を推測すると、洗淨前FA、洗淨後FA、未燃C中FAの順での低下が予測される。実験結果では、洗淨前FAと洗淨後FAの順が逆転しており、これは図1の未燃焼カーボンが除去された効果による可能性がある。コンクリート用フライアッシュのJIS A 6201:2015に準拠した試験では、空気量を一定にしたモルタルを用いた比較は行えないため、今後、空気量を一定とする生コンクリートを用いた試験により強度の比較を行う予定である。

3.5 まとめ

FA洗淨システムを用いて強熱減量が4.6mass%のFAを洗淨し、強熱減量が0.35mass%のFAが得られた。この洗淨後のFAの品質を洗淨前のFAと比較するとともに、洗淨により得られた未燃焼カーボン中に含まれるFAの品質についてもJISおよびその他の試験により明らかにした。以下に、得られた結果を示す。

1) 攪拌処理を付加した洗淨システムを用いて洗淨したFAの強熱減量は0.5mass%以下となり、メチレンブルー吸着量は0.01mg/g未満となった。このことから洗淨後FAを混和材として用いた場合、フレッシュコンクリートの練り混ぜ時に使用する混和剤の吸着は極めて少ないと考えられる。

表2 洗淨前後のFAおよび未燃C中FAのJIS A 6201試験結果

試験項目	基準セメント	洗淨前FA	洗淨後FA	未燃C中FA
密度 (g/cm ³)	-	2.20	2.23	2.29
比表面積 (cm ² /g)	3300	3860	3380	5380
フロー値 (mm)	219	216	233	235
フロー値比 (%)	-	99	106	107
空気量 (%)	7.7	2.6	4.8	5.5
圧縮強度 (材齢7日) (N/mm ²)	47.6	34.7	35.5	35.0
圧縮強度 (材齢28日) (N/mm ²)	63.8	52.2	53.0	52.1
材齢28日の活性度指数 (%)	-	82	83	82
圧縮強度 (材齢91日) (N/mm ²)	70.5	68.6	69.3	66.5
材齢91日の活性度指数 (%)	-	97	98	94

2) 洗浄前 FA に含まれる未燃焼カーボンには、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の球状粒子が多数含まれている。これらは未燃焼カーボン粒子内に内在しているために、本洗浄システムでは未燃焼カーボンからの微粒の球状粒子の分離は極めて困難と考えられる。

3) 洗浄後 FA と未燃 C 中 FA は、洗浄前 FA よりもモルタルの流動性と空気連行性を高めることが判明した。さらに洗浄後 FA については、材齢 91 日の活性度指数は 98% と高く、コンクリート用の混和材としての品質が高いことが確認された。

謝 辞

本報告は、平成 27 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。実験で使用した FA は、中国電力(株)から提供を受けた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 小林一輔, “材料”. 最新コンクリート工学. 第 5 版. 森北出版株式会社, 2013, p.21.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 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.