

論文 段別採取したフライアッシュの混和材としての適用性に関する研究

大賀宏行*¹・大原隆司*²・國府勝郎*³

要旨：段別採取したフライアッシュを混和したモルタルの流動性、圧縮強度特性および断熱温度上昇特性についてフライアッシュの特性と関連させ検討を加えた。高性能 A E 減水剤を用いたモルタルの流動性は、フライアッシュの種類や混和剤の種類に影響を受け、特に比表面積の大きなフライアッシュを用いた場合には混和剤に対する吸着特性に大きく影響を受けた。モルタルの圧縮強度は、物理的特性のみならず化学的特性にも影響を受けることが明らかとなった。モルタルの断熱温度特性は、フライアッシュの比表面積により温度上昇速度および最高温度が異なる結果となった。

キーワード：フライアッシュ、比表面積、流動性、強度特性、断熱温度上昇特性

1. はじめに

石炭火力発電所から副産されるフライアッシュは、発電にともない発生する排気ガス中の灰を電気集塵装置により捕集したものであるが、フライアッシュの粒径範囲は集塵ホップの位置により異なり、煙道排気方向に向かってフライアッシュの比表面積は順次大きくなり、このようにして得られた比表面積の大きなフライアッシュはコンクリート用混和材として優れた特性を有する可能性のあることを報告した[1]。しかし、混和剤の吸着特性はフライアッシュの表面形態、比表面積および化学成分に影響を受ける可能性があり、高流動コンクリートにこの種のフライアッシュを用いた場合には、混和剤との相性などの問題が生じる可能性がある。さらには、比表面積の増大に伴い、フライアッシュによるコンクリートの断熱温度上昇量の制御が適切に行えない可能性もある。そこで、本研究は日本における6か所の石炭火力発電所において電気集塵装置の集塵ホップごとに段別採取したフライアッシュを混和したモルタルの流動性、強度特性および断熱温度上昇特性を、フライアッシュの特性および石灰石微粉末の結果と関連させ検討を加え、段別採取したフライアッシュの混和材としての適用性を明らかにすることとする。

2. 実験概要

日本における6か所の石炭火力発電所から3段階に段別採取した計27種のフライアッシュを用いた。なお、一部同一発電所において発電負荷および使用炭種を変化させた場合に段別採取したフライアッシュも含まれている。煙道排気方向に向かって手前の集塵ホップから採取したフライアッシュに順次1、2、3の記号を付けた。フライアッシュの物理化学的性質を表-1に示す。セメントは、鉱物質微粉末による置き換えをしていない研究用セメントを用いた。石灰石微粉末は、同一試料で比表面積を3500 cm²/gから20000 cm²/gと変化させたものを用いた。細骨材は、ISOに準拠したセメントの強さ試験用の細骨材を用いた。高性能 A E 減水剤は、製造会社の異

*1 東京都立大学大学院助教授 工学研究科土木工学専攻、工博（正会員）

*2 大林組

*3 東京都立大学大学院教授 工学研究科土木工学専攻、工博（正会員）

表-1 フライアッシュおよび石灰石微粉末の特性

フライアッシュ 記号	発電所	強熱減量 (%)	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	フライアッシュ 記号	発電所	強熱減量 (%)	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
A-1	CFPS1	1.0	2.06	2760	F-1	CFPS4	3.0	2.13	3910
A-2		1.5	2.22	4180	F-2		2.7	2.27	5390
A-3		0.4	2.42	7360	F-3		1.7	2.36	6890
A'-1	CFPS1	1.6	2.08	3580	G-1	CFPS5	1.3	2.13	2820
A'-2		1.9	2.23	4920	G-2		2.0	2.25	4170
A'-3		1.7	2.40	7290	G-3		1.8	2.32	5470
B-1	CFPS1	1.2	2.24	2640	H-1	CFPS6	2.9	2.17	3330
B-2		1.2	2.33	4490	H-2		2.1	2.32	6940
B-3		1.2	2.48	9010	H-3		1.2	2.49	9500
C-1	CFPS2	1.8	2.07	2550	石灰石微粉末				
C-2		1.7	2.23	4265					
C-3		1.1	2.43	7240	記号	発電所	強熱減量 (%)	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
D-1	CFPS3	3.0	2.18	3570	LP-A	—	—	—	3500
D-2		3.1	2.27	5230	LP-B	—	—	—	4700
D-3		0.7	2.35	7290	LP-C	—	—	—	8900
E-1	CFPS1	0.7	2.24	2570	LP-D	—	—	—	11000
E-2		0.8	2.33	4510	LP-E	—	—	—	20000
E-3		0.4	2.51	10460					

なる（A社およびB社）ポリカルボン酸系の高性能A E減水剤を2種用いた。配合は、水結合材比を50%、砂結合材比を3.0一定とし、フライアッシュの置換率を0および25%とするJIS R 5210およびJIS A 6201に準拠した系（以下JISモルタルとする）と水結合材比を35%、砂結合材比を容積比で1一定とし、0打フロー（フローコーンを引き上げた直後のフロー）が270~280となるように高性能A E減水剤を添加した系（以下SPモルタルとする）について検討を加えた。なお、フライアッシュを混和した場合には、高性能A E減水剤の添加量を無混和と同量とした系と、結合材量に対する質量%を同一とした系に対して流動性の検討を加えた。JISモルタルのフローおよび圧縮強度はJIS R 5210およびJIS A 6201に準拠した。断熱温度上昇量測定試験は、JISモルタルを用いて行った。吸着量は、モルタル練混ぜ直後および10分後において吸引濾過により採取した溶液中の有機炭素量を測定することにより算出した。

3.モルタルの流動性

図-1および2にフライアッシュの比表面積とJISモルタルのフローとの関係を示す。既往の研究結果[1]と同様に比表面積の増大とともにモルタルのフローは増大する傾向を示している。ただし、発電所の違いや石炭の種類、発電負荷などの影響により、流動性改善効果はフライアッシュのシリーズにより異なり、同一比表面積でもモルタルのフローは大きく異なっている。A'シリーズはAシリーズの半分の負荷で発電した際に採取したフライアッシュであるが、段別採取により得られた細かいフライアッシュであれば発電負荷の影響はほとんど認められず、優れた流動性改善効果を示した。

フライアッシュによる流動性改善の機構として主に以下のことが考えられる[2][3]。

- 1) フライアッシュの密度がセメントに比べ小さいことから、質量比でセメントの一部をフライアッシュで置き換えた場合に混合体中のペーストの容積が増大すること。
- 2) フライアッシュのような微粉体がセメントのフロックの形成を抑制すること。

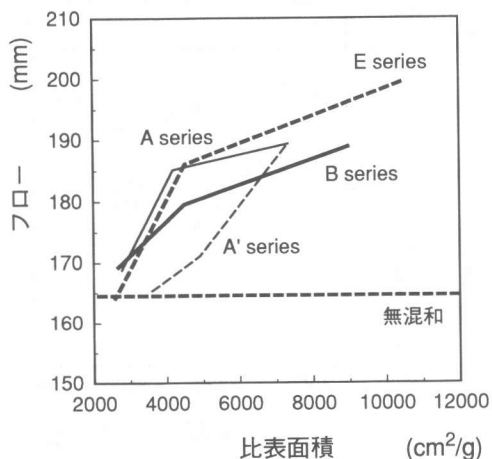


図-1 モルタルのフローに及ぼす
フライアッシュの比表面積の影響
(発電所：CFPS 1)

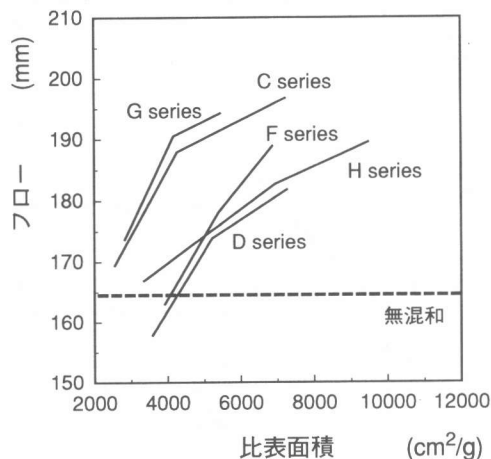


図-2 モルタルのフローに及ぼす
フライアッシュの比表面積の影響
(発電所：CFPS 2～6)

3) フライアッシュがセメントの水和を遅延させること。

4) フライアッシュが多くの球形粒子で構成されていること。

そこで、フライアッシュの細かさがモルタルの流動性に及ぼす影響を検討するため、それ自身著しく反応性が低いとされている石灰石微粉末を用いて同様の検討を加えた。

図-3は、石灰石微粉末の比表面積とJISモルタルのフローとの関係を、図-1および2の結果とともに示す。石灰石微粉末を用いた場合にも、比表面積が9000 cm²/g程度まではモルタルのフローは増大しているが、比表面積が4000 cm²/g程度以上においては、フライアッシュに比べ流動性改善効果は小さくなっている。石灰石微粉末とフライアッシュの粒子形状の違いを考慮すると、モルタルの流動性改善効果はフライアッシュ粒子の形状の効果も一部寄与しているものと考えられる。その他の要因としては、粒子表面の電気化学的な影響も考慮する必要があると思われる。なお、石灰石微粉末の比表面積が9000 cm²/g程度以上になるとフローは低下し始め、15000 cm²/g程度以上では無混和よりも小さなフローを示している。シリカフュームの場合と同様に超微粉末の混和により混合体の粘性が増大していることが認められた。

図-3において大きな比表面積を有する石灰石微粉末がモルタルの流動性を著しく低下させることを明らかにしたが、混合体全体としての粉末度を増大させた場合の流動性を検討する目的で、フライアッシュの置換率を増大させた場合のモルタルのフローについて検討を加えた。A-3およびB-3フライアッシュの置換率とJISモルタルのフローとの関係を図-4に示す。両者とも置換率が25%までは著しく流動性改善効果を示すが、25%以上では更なる流

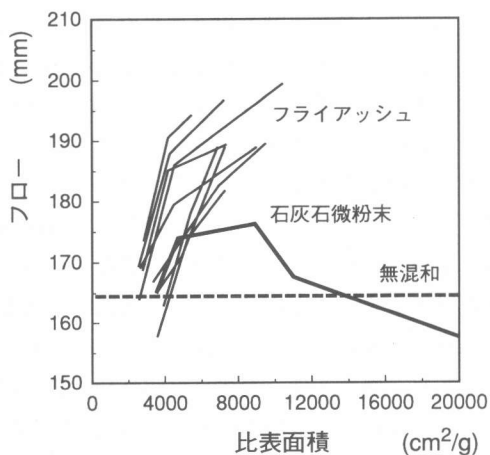


図-3 モルタルのフローに及ぼす
石灰石微粉末の比表面積の影響

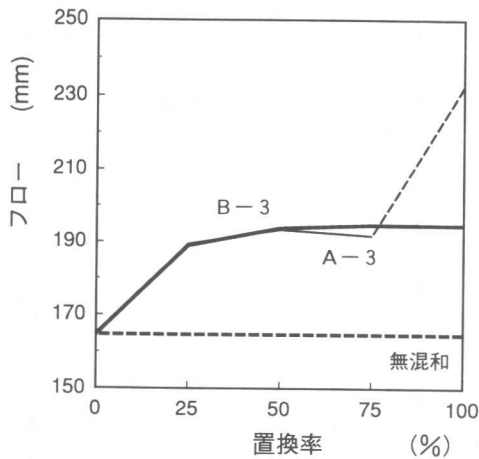


図-4 モルタルのフローに及ぼすフライアッシュの置換率の影響

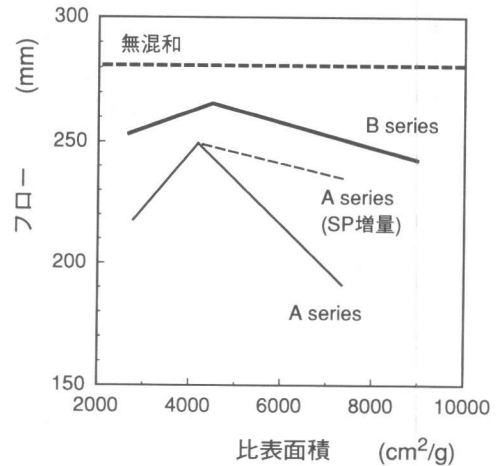


図-5 A社の高性能A E減水剤を添加したモルタルのフローに及ぼすフライアッシュの比表面積の影響

動性改善効果はほとんど認められない。したがって、比表面積の大きなフライアッシュの場合、置換による流動性改善効果にはある程度の置換率の限界があるものと考えられる。

フライアッシュの密度が小さいことによる粉体容積の増加の影響を検討するため、無混和の場合と砂結合材比が容積比で一定となるような配合のモルタル（SPモルタル）のフローに及ぼすフライアッシュの比表面積の影響を図-5および6に示す。図中の実線は結合材の質量に対して高性能A E減水剤量を一定とした場合であり、細破線は無混和の場合と同量の高性能A E減水剤を添加した場合である。A社およびB社の高性能A E減水剤を用いた場合の結果を図-5および6に示す。

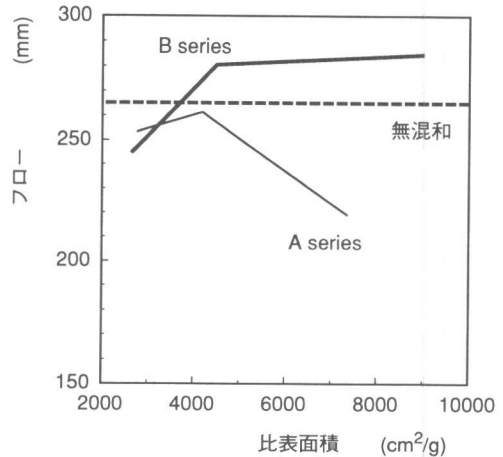


図-6 B社の高性能A E減水剤を添加したモルタルのフローに及ぼすフライアッシュの比表面積の影響

図-1および2に示した混和剤を用いないモルタルの結果とは異なり、比表面積が大きい場合には、フライアッシュの種類および混和剤の種類によっては比表面積が増大しても流動性改善効果を示さない場合が認められる。図-5においてA-3フライアッシュを用いた場合に、高性能A E減水剤を増量し無混和と同じ添加量とした場合についても検討を加えたが、フローは増大するものの無混和に比べ小さなフローを示した。したがって、高性能A E減水剤を用いた場合には、混和剤の吸着特性についても検討を加え、高性能A E減水剤の改質や添加量の増大を含む配合設計について検討を加える必要がある。

流動性改善効果の小さい図-5のモルタルに対し、高性能A E減水剤の吸着特性について検討を加えた。図-7は、粉体（混和材）の比表面積と無混和およびフライアッシュを25%置換したモルタルにおける高性能A E減水剤の吸着量との関係を示す。図中、主に粉体の比表面積の影響を検討する目的で、石灰石微粉末についても同様の検討を加えた。それ自身著しく反応性が低いとされている石灰石微粉末を混和した場合、比表面積の増大とともに吸着量は増大する傾向を

示している。比表面積が $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度以上では無混和よりも吸着量は多くなっている。一方、フライアッシュを混和した場合には、練混ぜ直後において同一比表面積における吸着量は石灰石微粉末を混和した場合に比べ大きくなっており、フライアッシュの表面形態が高性能AE減水剤の吸着特性に影響を及ぼしていることが示唆される。このようにフライアッシュの高性能AE減水剤に対する吸着能が高いことから、図-5において流動性が低下したものと考えられる。しかし、練混ぜ直後においてフライアッシュの比表面積の増加とともに吸着量は低減していること、さらには、練混ぜ10分後では無混和とほぼ同等の吸着量を示すことから、経時的に吸着特性が変化していると考えられ、さらに詳細な検討が必要である。

4. モルタルの強度特性

フライアッシュを混和したコンクリートの圧縮強度は、ポズラン反応、微粉末効果などにより影響を受けることが明らかとなっているが、それ自身著しく反応性が低いとされている石灰石微粉末を混和した場合でも、初期におけるC₃Sの水和を促進するとの報告[4]もあることから、フライアッシュのモルタルの圧縮強度に及ぼす影響について石灰石微粉末を混和した場合と比較して検討を加えた。

図-8および9は、フライアッシュの比表面積と材齢7日および28日におけるJISモルタルの圧縮強度比を示す。比較のため石灰石微粉末を混和したJISモルタルの結果も示す。置換率はフライアッシュ、石灰石微粉末とも質量で25%とした。フライアッシュの比表面積の増大とともに圧縮強度比は増大しているが、7日程度の養生ではポズラン反応は未だ活発でないため圧縮強度比は80%程度となっている。石灰石微粉末を混和した場合に比べフライアッシュを混和した場合は小さな圧縮強度比を示している。図-9に示すように材齢が28日程度においてはポズラン反応も進行し、90%程度

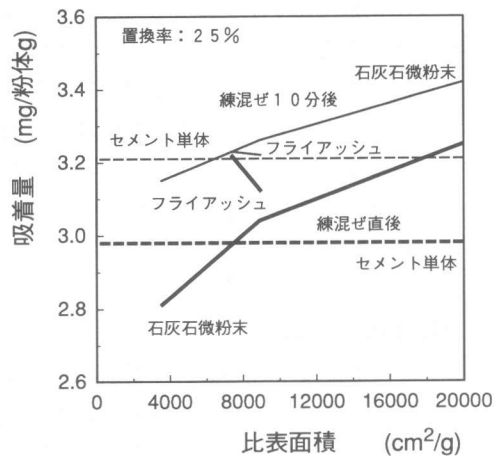


図-7 高性能AE減水剤の吸着特性

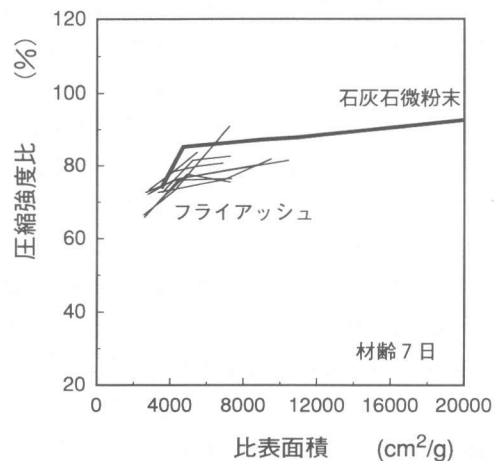


図-8 モルタルの材齢7日の圧縮強度比に及ぼすフライアッシュの比表面積の影響

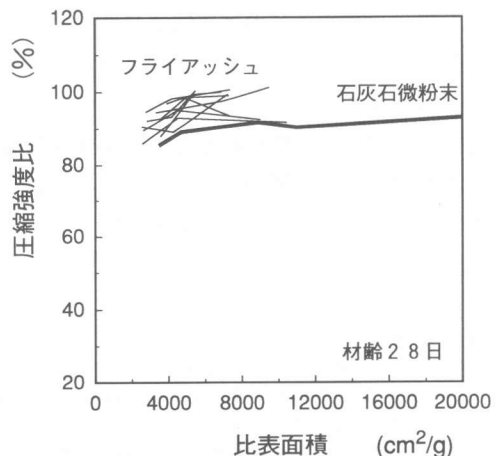


図-9 モルタルの材齢28日の圧縮強度比に及ぼすフライアッシュの比表面積の影響

以上の圧縮強度比を示すとともに、石灰石微粉末を混和した場合に比べても大きな圧縮強度比を示している。ただし、フライアッシュの種類によっては同一比表面積でも圧縮強度比は大きく異なることから、フライアッシュの物理的特性だけでなく化学的特性にも影響を受けるものと考えられる。

5. 断熱温度上昇特性

図-10にJISモルタルの断熱温度上昇特性を示す。フライアッシュの置換率が25%の場合、B-1、B-2、B-3と比表面積が大きくなるに従い、断熱状態におけるコンクリートの温度が急激に上昇し始める時間 (t_1) は遅くなる傾向を示すが、その後最高温度に達するまでの時間 (t_2) は早くなる傾向を示した。すなわち、断熱温度の急な立上りの後の断熱温度加速度は、比表面積が大きいフライアッシュ程大きくなっている。これは、圧縮強度結果でも同様の結果が得られたが、比表面積の大きなフライアッシュ程反応性が高いためであると考えられる。最高温度は無混和よりも低減するものの、比表面積の増大とともに若干ではあるが高くなっている。フライアッシュの比表面積の増大とともに t_1 が遅くなる理由としては、フライアッシュの比表面積の影響よりも化学成分の影響が大きいため、せっこうの添加効果と同様の効果が生じたものと考えられる。A-3とBシリーズの断熱温度上昇特性も異なることから、フライアッシュの化学成分および鉱物組成などについても検討を加える必要があると考えられる。B-3のフライアッシュをセメントの50%を置き換えた場合には、25%の場合と同様の要因にもよるが、 t_1 が2倍程度遅くなり、さらに断熱温度加速度が小さく、最高温度も低減している。

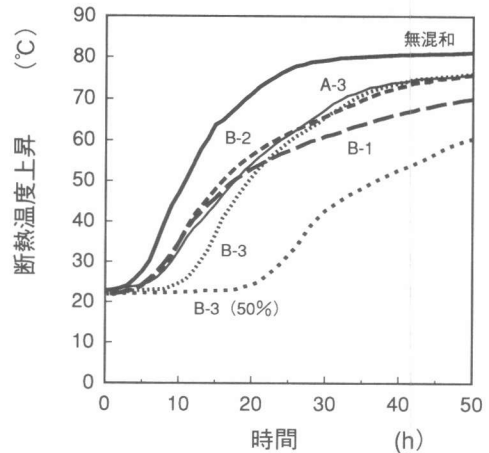


図-10 モルタルの断熱温度上昇特性

6. まとめ

石炭火力発電所における電気集塵器の集塵ホッパごとに採取したフライアッシュの特性は、集塵ホッパの位置により異なり、コンクリート用混和材として適した特性を有するフライアッシュを採取することが可能であることを明らかにした。しかし、フライアッシュの比表面積が増大することにより流動性や圧縮強度は改善されるが、比表面積の増大に伴い断熱温度上昇特性が異なることから、この種のフライアッシュを適用する構造物を適切に選定する必要がある。また、高性能AE減水剤との相性も認められることから、フライアッシュの物理化学的特性について詳細に検討を加える必要がある。

参考文献

- [1] 大賀、國府、坂井、大門：フライアッシュの潜在的品質とモルタルの諸物性、コンクリート工学年次論文報告集、第18巻、第1号、pp.339-344、1996.7
- [2] 山崎：鉱物質微粉末がコンクリートの諸性質に及ぼす影響、大ダム、Vol.8、pp.16-27、1958
- [3] R.Helmuth：Fly Ash in Cement and Concrete, Portland Cement Association, pp.76-79、1987
- [4] 浅賀、久我：ポルトランドセメントの水和反応速度に与える炭酸カルシウムの影響、セメント・コンクリート研究討論会論文報告集、第22回、pp.79-84、1995