

論文 非イオン系界面活性剤と高分子系分散剤を添加した フライアッシュセメントペーストの流動性

濱本 浩明*¹・川上 晃*²・坂井悦郎*³・大門正機*⁴

要旨：大きな比表面積を有する未燃カーボンがフライアッシュ中に多量に含まれると、それに多くの分散剤が吸着され、フライアッシュセメントペーストの流動性改善に有効に作用しない。そこで未燃カーボンに吸着しやすかつポリカルボン酸塩系分散剤よりも吸着平衡に速く達する非イオン系界面活性剤を用い、ポリカルボン酸塩系分散剤との併用について検討を加えた。その結果、これらの併用により未燃カーボンの多いフライアッシュを添加したセメントペーストの流動性を改善できる可能性を見出した。

キーワード：未燃カーボン、フライアッシュ、流動性、界面活性剤

1. はじめに

近年、石炭への燃料転換および新規火力発電所建設により、フライアッシュの発生量は大幅に増加している。従来、フライアッシュは、そのポゾラン反応性、低発熱性や流動性向上などの特徴を活用して、大型建造物、水理構造物やアルカリ骨材反応抑制対策などに用いられてきた¹⁾⁴⁾。さらに最近では、高流動コンクリートやハイペーストダムコンクリートあるいは地盤固化処理用の混和材としての利用が期待されている。このような場合には、骨材事情の悪化とも関連して、骨材の微粒分代替としての利用なども検討されている。しかしながら、最近の、多種類の海外炭の使用やボイラー燃焼温度の低下、燃焼調整により、フライアッシュの品質は悪化する傾向にある²⁾。JISの改正により、未燃カーボン量の多いフライアッシュも認められるようになってきている。灰捨て場の確保が困難な状況にあることや資源有効利用の観点からは、未燃カーボン量の多いフライアッシュを有効に利用することは重要なことである。しかし、有

機系の混和剤を用い、フライアッシュを混和した場合にコンクリートの流動性の制御が困難であるなどの問題が生じている。これはフライアッシュ中の未燃カーボンが他の粒子に比べて多くの有機混和剤を吸着し、その結果未燃カーボン量が多いフライアッシュを混和したペーストほど飽和吸着に達するための混和剤の添加量が大きくなることなどが原因であると考えられている³⁾。前報²⁾において、未燃カーボンを多く含むフライアッシュへの高性能 AE 減水剤の吸着現象を検討し、ほとんどの高性能 AE 減水剤が未燃カーボンに吸着すること、および低温焼成して脱炭素処理することによりフライアッシュの品質が改善されることや高性能 AE 減水剤の吸着挙動を明らかにした。しかしながら、実用的な観点からは、さらに簡易な流動性改善や制御方法の提案が必要である。

以上より、未燃カーボンを多量に含有するフライアッシュも含めて、石炭灰を有効に利用するための基礎的な研究として、ポリカルボン酸塩系分散剤と非イオン系界面活性剤の併用によ

*1 東京工業大学 工学部無機材料工学科 (正会員)

*2 東京工業大学大学院 理工学研究科 材料工学専攻

*3 東京工業大学大学院 理工学研究科 材料工学専攻助教授 工博 (正会員)

*4 東京工業大学大学院 理工学研究科 材料工学専攻教授 工博 (正会員)

り、フライアッシュセメントペーストの流動性を改善する方法について検討した。

2. 実験

2.1 実験材料

実験に使用したフライアッシュは、わが国の5カ所の石炭火力発電所から採取した計6種類のフライアッシュを用いた。JISに適合するE(III種)およびF(II種)の他に、強熱減量がJIS規格に適合しない8%以上のものも含めて検討を加えた。未燃カーボン量が多いものから順にA,B,C,D,E,Fとした。また、フライアッシュを電気炉で500°C、3時間保持し脱炭素処理(未燃カーボンを除去)したフライアッシュ(A',B',C',D',E')もあわせて用いた。表-1にフライアッシュの物理化学的性質を示す。

セメントはセメント協会の研究用ポルトランドセメント(ブレン比表面積:3560cm²/g,密度:3.15g/cm³)を用いた。

分散剤には、ポリエチレンオキシドをグラフト鎖とする無水マレイン酸系共重合体のポリカルボン酸塩系高性能AE減水剤を用いた。なお、グラフト鎖の重合度は34である(以下PC34と表記)。界面活性剤は、図-1に化学構造を示すポリエチレンオキシドを持つポリエチレングリコールステアリルアミン(以下PSAと表記、N社製)を用いた。ここでアルキル基はR=C₁₈H₃₇-,ポリエチレンオキシドの重合度はX+

Yの平均値がそれぞれ10,15,20の3種類を用いた。以下それぞれS-210,S-215,S-220と表記する。また、消泡剤としては、脂肪酸ポリエーテルエステル系の消泡剤を用いた。

2.2 実験方法

(1) ペーストの粘度測定

セメントおよびセメントをフライアッシュ置換率[F/(C+F)](質量比)が20mass%となるようにフライアッシュで置き換え、水粉体体積比[water/(cement+flyash); W/(C+F)]が所定の値となるようにし15分間練り混ぜたペーストを試料とした。このペーストを応力制御式回転粘度計(HAAKE社製)を用いて、ずり応力0Pa→200Pa→0Pa(1サイクル:15min)の粘度測定を行い、ずり応力200Paにおける見かけ粘度を評価した。なお測定温度は20°Cとした。混和剤は、粉体質量に対して、PC34のみおよびPC34とPSAを組み合わせたものの2種類を用いた。なお、消泡剤の影響についても検討を加えた。また、容積30mlの質量の測定からペースト中の空気量の測定を併せて実施した。

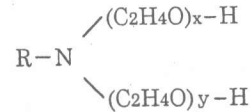


図-1 界面活性剤の化学構造

表-1 フライアッシュの物理化学的性質

FA	密度(g/cm ³)	Blain(cm ² /g)	BET(m ² /g)	Ig.loss(%)	未燃C(%)	SiO ₂ (%)
A	2.15	4350	17.42	17.46	16.47	56.76
B	2.13	3048	7.86	10.98	10.50	61.25
C	2.16	3953	5.88	10.30	9.54	60.96
D	2.06	3312	4.09	9.08	8.63	47.94
E	2.09	3697	4.04	6.57	6.09	50.43
F	2.08	3580	1.52	2.1	1.5	62.50
A'	2.44	6348	2.26	1.62	1.47	55.21
B'	2.38	2829	1.05	2.22	2.09	68.19
C'	2.46	5258	1.13	0.70	0.48	67.34
D'	2.34	4531	0.86	0.91	0.70	52.68
E'	2.27	4398	0.84	1.26	0.67	53.48

(2) フライアッシュへの混和剤の吸着量

界面活性剤溶液とセメント、フライアッシュ A~F, A'~E' をそれぞれ水粉体体積比 2.0 で混合し、温度一定(20°C)のもとで 10 分間吸着させた。これらの混合溶液を遠心分離機で固相と液相に分離した。最初の界面活性剤濃度と遠心分離した分散剤濃度を T.O.C(全有機炭素分析計,島津製作所製)により求め、両者の差と BET 比表面積値より粉体表面 1m² 当りの吸着量を算出した。既に、PC34 のフライアッシュへの吸着量については、前報⁷⁾で報告しているので、ここでは、界面活性剤である PSA の吸着量についてのみ測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 フライアッシュセメントペーストの流動性

図-2 に PC34 および PC34 と S-220 を組み合わせたものを添加した場合のフライアッシュセメントペーストの粘度と未燃カーボン量の関係を示す。未燃カーボン量の増加とともに粘度は増加する傾向を示している。B は未燃カーボン量の多い割には粘度は低い値を示しており、前報における PC34 の吸着量と未燃カーボン量の間には、特異な関係は見いだせなかったことより、フライアッシュの粒度分布が広いなど粉

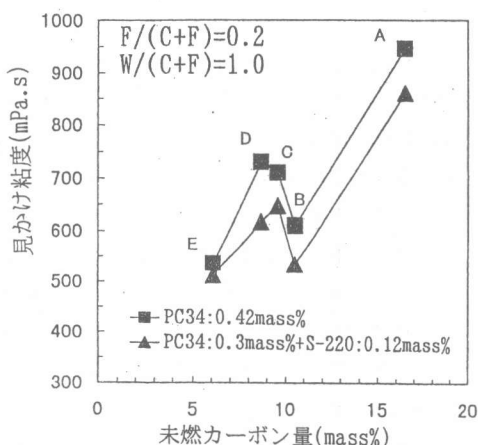


図-2 未燃カーボン量と見かけ粘度の関係

体特性の影響により拘束水量が異なるものと思われる⁷⁾。いずれのフライアッシュを用いても、PC34 に S-220 を併用することで、粘度は小さな値となっており、流動性は改善されている。なお、この系において、S-220 のみを添加しても流動性は改善されない。

図-3 に S-220 添加率とフライアッシュ D を用いて、置換率 20%としたペーストの見かけ粘度および空気量の関係を示す。なお、PC34 の添加率は 0.15mass%であり、さらに S-220 を添加している。S-220 添加率が約 0.08mass%までは、S-220 の添加によりペーストの粘度は低下し、流動性は向上している。それ以上、添加率を大きくしても、ほぼ粘度は同様な値を示している。また、これ以上の添加率においては、急激に空気量も増加している。

図-4 に PC34 の添加率が 0.15mass%で、S-220 が 0.1 mass%の場合、フライアッシュセメントペーストの見かけ粘度と空気量に及ぼす消泡剤の影響を示す。消泡剤の添加率とともに空気量は減少し、消泡剤添加率 0.007mass%で空気連行はほとんど生じない結果となっている。消泡剤の添加により、粘度は上昇するが、S-220 を添加しない場合より、低い値を示している。この際の S-220 の添加により粘度を低下させる効果は、約 100mPa.s が空気連行による効果で、

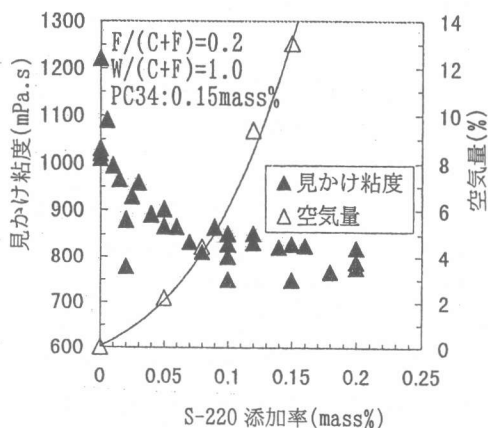


図-3 S-220 添加率と見かけ粘度、空気量の関係

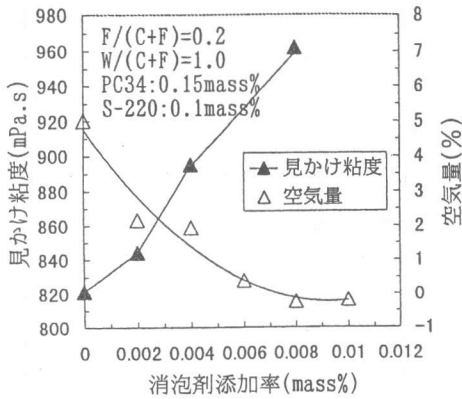


図-4 消泡剤添加率と見かけ粘度、
空気量の関係

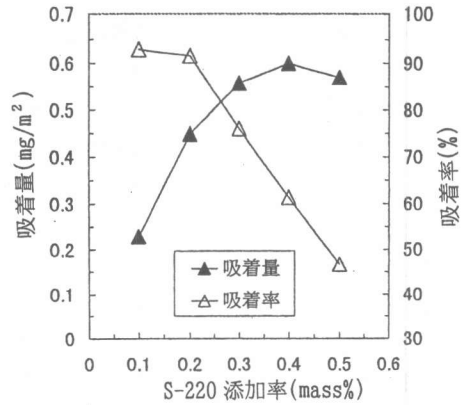


図-5 S-220 添加率と吸着量、吸着率
の関係

残り約 100mPa.s は S-220 が未燃カーボンへ吸着したことによる効果と考えられる。なお、実用的にはコンクリートには、3~5%程度の空気連行は必要とされることから、消泡剤の添加率が 0.002mass%程度で空気量は 2%程度であり、消泡剤無添加とほぼ同じ程度の粘度を示しており、PC34 に S-220 を併用することにより流動性の改善効果が期待される。なお、空気連行作用については、気泡間隔係数など耐久性の観点からの検討が必要である。なお、S-220 のみを添加しても流動性は改善されることはなく、特にセメントペーストに添加した場合には、空気量が著しく増加してしまう。

3. 2 PSA のフライアッシュへの吸着

図-5 に S-220 添加率とフライアッシュ D の表面 1m² 当りの吸着量と吸着率を示す。S-220 添加率に従い吸着量は増加し、添加率 0.3~0.4mass% で飽和に達している。また、この時の吸着率から、添加した S-220 のうち 3 割程度が液相に残存し、これが空気連行作用を示すと考えることができる。従って、実用的には飽和吸着に限りなく近く、液相残存量が少ない領域を選定するのが、空気量制御の点から有効と思われる。飽和吸着量を示す添加量を超えると空気量を連行させる作用が高くなっていることが明らかになっている。

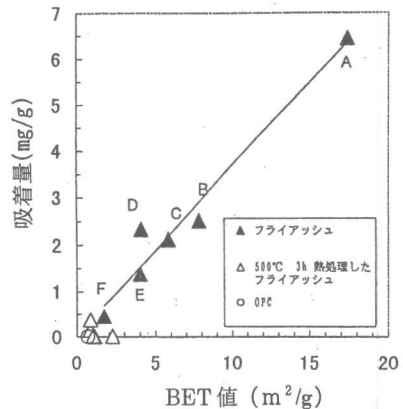


図-6 BET 値と S-220 飽和吸着量の関係

図-6 にフライアッシュの BET 比表面積値と粉体 1g 当りの S-220 飽和吸着量の関係を示す。BET 比表面積値とともに、S-220 飽和吸着量は直線的に増加している。セメントや脱炭素処理したフライアッシュへの S-220 吸着量は、ほぼゼロであり、フライアッシュやセメント粒子自身への S-220 の吸着は生じていない。従って、BET 比表面積の増加により、S-220 の吸着量が増加しているのは、フライアッシュに含まれる未燃カーボンに S-220 が吸着していると考えられる。すなわち、フライアッシュ中の未燃カーボンは S-220 により被覆されることにな

る。

3. 3 PSA のポリエチレンオキシドの重合度の影響

図-7に PSA におけるポリエチレンオキシドの重合度 (X+Y) の平均値と、フライアッシュ D および E への PSA の飽和吸着量から算出した PSA の有効吸着断面積の関係を示す。フライアッシュ D と E に対して、ポリエチレンオキシドの重合度の増加に伴い PSA の吸着断面積は大きな値となった。未燃カーボンへは PSA の疎水基が吸着し、親水基部分は液相へ延びている形態をとっており、親水基のポリエチレンオキシドの重合度が大きなものほど、親水基部分が横に広がった吸着形態をとり大きな吸着断面積を取るようになることが想定される。従って、吸着断面積の大きな PSA の方が効率的に未燃カーボンを被覆する可能性が示唆される。なお、さらに詳細な検討は必要であるが、フライアッシュの種類により、PSA の吸着断面積が異なり、含まれる未燃カーボンの種類が異なると、PSA の吸着形態も若干異なるものと推定される。

図-8にフライアッシュ D を混和したセメントペーストの分散剤全添加率と見かけ粘度の関係を示す。PC34 のみ、および PC34 を 0.15mass% と PSA を組み合わせたものを添加した。従ってここでの分散剤全添加率は、PC34

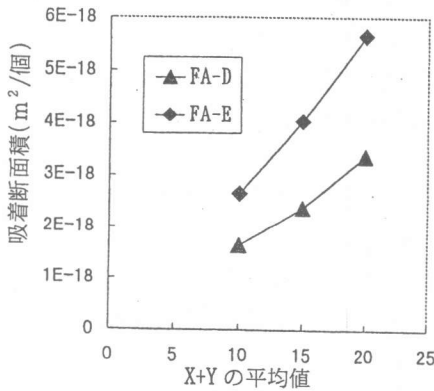


図-7 PSA 分子式における X+Y の平均値と吸着断面積の関係

のみでは PC34 の添加率を示し、PC34 と PSA を組み合わせた場合にはその中に 0.15mass% の PC34 が含まれている。PSA を併用することで粘度は著しく低下しているが、ポリエチレンオキシドの重合度が大きなものを併用した方が、ペーストの粘度は低下しており、流動性を改善する効果が大きくなっている。これは、図-7に示したように吸着断面積が大きな PSA を用いた方が、より効率的に未燃カーボンに吸着し、セメントやフライアッシュ粒子自体へは PC34 が吸着するようになることが推定することができる。

図-9にはフライアッシュ E を混和したペーストの見かけ粘度と分散剤添加率の関係を示

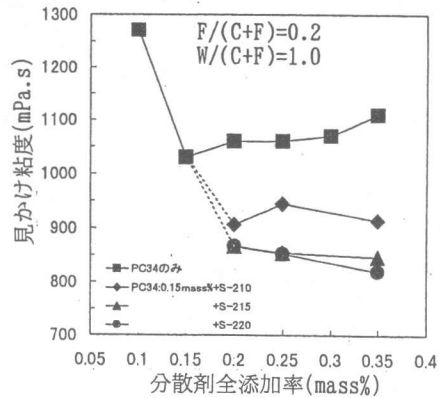


図-8 分散剤全添加率と見かけ粘度の関係

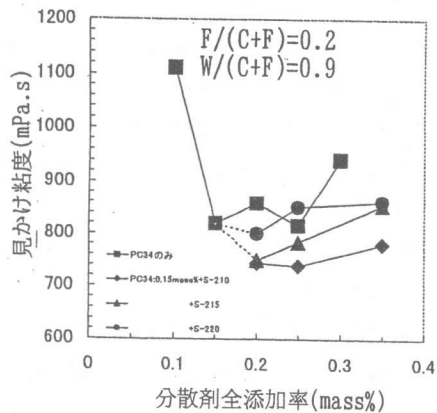


図-9 分散剤全添加率と見かけ粘度の関係

した。分散剤は前述と同様 PC34, 0.15mass% に PSA を組み合わせている。この場合には、図-8の結果と異なり、吸着断面積の小さな S-210 を用いた方が他の場合より流動性が改善されている。これは以下のように考えることができる。すなわち、未燃カーボンの構造は複雑で、大きさの異なる細孔の集合体と考えることができる。このような細孔も含めて界面活性剤により被覆する必要がある場合には、ある程度細孔内に入り込めるような最適な大きさの分子が存在するものと考えられる。フライアッシュ E の場合には、D の場合より小さな細孔が存在しており、小さな吸着断面積を有する S-210 が有効に作用したものと推定される。なお、PC34 はいずれの PSA よりも大きな分子であるが、そのような大きな分子の吸着特性が未燃カーボンの細孔にまで影響されるかどうかや、吸着形態についてはさらに詳細な検討が必要である。なお PC34 のみ添加した場合について、分散剤全添加率が 0.2mass% をこえると見かけ粘度が若干増加しているが、これは PC34 の粒子間架橋などが原因と考えられる。

4. まとめ

未燃カーボンを多量に含むフライアッシュを混和したセメントペーストにおいて、ポリカルボン酸塩系分散剤 (PC34) と非イオン系界面活性剤であるポリエチレングリコールステアリルアミン (PSA) の併用が流動性に与える影響について検討を加え、以下のような結果を得た。

- 1) PSA をポリカルボン酸塩系分散剤と併用することによりフライアッシュセメントペーストの流動性を向上させることができる。特にこれは、未燃カーボンを多く含むフライアッシュを用いた場合に有効である。
- 2) PSA の吸着量は未燃カーボンの増加に対して直線的に増加する。これに対して 500°C 熱処理して未燃カーボンを除去したフライアッシュへは全く吸着しない。従って、未燃カーボンへ PSA が優先的に吸着し、PC34 がフライアッシュセ

メント粒子へ有効に作用するものと考えられる。
3) 吸着していない PSA は AE 効果を示す。従って、その使用に際しては、未燃カーボンを含むフライアッシュへの PSA の飽和吸着量より、低い添加率で使用するか、消泡剤を添加する必要がある。

謝 辞 本研究は、東京電力(株)との共同研究の一環として実施されたものであり、電力技術研究所土木グループの河原忠弘主任研究員をはじめ関係各位に感謝致します。また、界面活性剤の利用に際し、ご助言いただいた日本油脂(株)油化事業部の本多進次長並びに油化学研究所の伊藤昭則研究員をはじめ関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1) 青木俊一, 鈴木昭三, セメント技術年報, 8,118(1954)
- 2) 川上俊器, 原稔明, 白閑茂治, 日野浩二, セメントコンクリート, No.538,50(1991)
- 3) E.E.Berry and V.M.Malhotra, Amer. Concrete Inst., 77(1),59(1980)
- 4) G.S.Ghosh, Canadian journal of civil Engineering, 3, pp.66-82(1976)
- 5) 李昇憲, 坂井悦郎, 渡辺賢三, 柳澤太一, 大門正機, 材料, Vol.48, No.8, pp.837-842, Aug.1999
- 6) S.Nagataki, E.Sakai, T.Takeuchi, Cement and Concrete Research, 14, pp.631-638(1994)
- 7) 川上晃, 李昇憲, 坂井悦郎, 大門正機, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.127-132, 1994
- 8) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, セメント・コンクリート論文集, No.50, 186 (1996)
- 9) 川上晃, 和瀬田芳正, 本多進, 伊藤昭則, 大門正機, Journal of the Ceramic Society of Japan 106 [11] 1110-1113(1998)