

論文 マグネシウム化合物を用いたフライアッシュ固化体による 環境影響低減手法の開発

石川 嘉崇^{*1}・檜垣 貫司^{*2}・雨谷 俊彦^{*3}

要旨：フライアッシュの固化材としては、セメント系および石灰系固化材が比較的安価で供給体制が整っていることから、安定的に使用でき信頼性の高い材料として従来から用いられている。これらの材料は、その材料特性から水に触れることにより主として水酸化カルシウムを溶出して高アルカリ性を呈し、周辺環境に対して大きな影響を与える場合が少なくなかった。このような背景から、より環境負荷の少ないマグネシウム化合物を用いて、フライアッシュを固化し、従来のセメント系固化材に比して環境影響が低減できることを、調配合と混合法をパラメーターとし実験により確認した。

キーワード：フライアッシュ，固化材，高アルカリ性，マグネシアセメント，環境影響

1. はじめに

石炭火力発電所から発生する石炭灰は、年間1,085万トンの発生量(平成16年度)があり年々増加してきている。石炭灰の約90%はセメントの原材料を中心に有効利用されているが、約107万トンもの石炭灰が埋め立て処分されている¹⁾。発生する石炭灰の約90%はフライアッシュ、約10%はクリンカーアッシュとして排出される。

フライアッシュを一般的な埋め戻し材および炭鉱等の跡地の充填材等として用いる場合には、固化体として適度な強度を要求されるとともに、粉体の飛散防止、アルカリ性の低減、重金属の溶出量の制限についての条件を満足しなくてはならない。従来、フライアッシュの固化材として、セメント系および石灰系固化材が比較的安価で供給体制が整っていることから、安定的に使用でき信頼性の高い材料として従来から用いられている。これらの材料は、その材料特性から、水に触れることにより主として水酸化カルシウムを溶出して高アルカリ性を呈し、このことが、周辺環境に対して大きな影響を与える場合が少なくなかった。

一方、マグネシアセメントは、広義にはマグネシア(酸化マグネシウム MgO)をマグネシウム塩水溶液中で反応させて硬化するものと言うが、通常は酸化マグネシウムと塩化マグネシウム($MgCl_2$)を原料として用いたものである²⁾。歴史的には、マグネシアセメントはポルトランドセメントと似た分野で使用されていたが、塩化物による金属の腐食、残存マグネシアによる膨脹、反応制御の難しさ、価格などの点から、現在では耐火煉瓦や砥石など建設分野から離れた分野で使用されている。

マグネシアセメントの成分は、マグネシアと塩化マグネシウムであり生態系に安全な物質である。その固化物は長期炭酸化の過程を経て自然に還っていく性質をもっている。また、人工的にも固化物を500℃以上で加熱すれば、容易に元の原材料に戻すことが可能である³⁾。

本研究では、環境負荷の少ないマグネシアセメントを用いて、フライアッシュを固化し、従来の固化材に比して環境影響が低減できる手法の提案をするとともにその効果を実験により確認することを目的としている。

*1 電源開発(株) 茅ヶ崎研究所 博士(工学) (正会員)

*2 大成建設(株) 技術センター 工博

*3 (有)笹野台テクノ 工博

2. 試験概要と目的

試験は次の3つに分けて実施した。それぞれの試験の概要と目的は、以下のとおりである。

(1) 予備試験：マグネシアセメントの反応特性を調べ、水和生成物を確認するとともに本試験での材料の調配合条件を選定する。

(2) 混合方法比較試験：予備試験結果をうけ、実際の現場施工を考慮して、固化材をなるべく少ない水量で混合し絞固めて固化する場合（以下、ドライ混合方法と称する）とスラリー状にして混合固化する場合（以下、スラリー混合方法と称する）について比較試験を実施する。

(3) 粒状化試験：さらに、現場での粉体の飛散防止等を考慮して粒状化して用いる場合（以下、粒状化方法と称する）についても試験を実施する。

3. 予備試験

3.1 試験内容

セメント化学的研究によれば、マグネシアセメントの水和生成物としては、 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （以下、MG-3・1・8と称す）や $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （以下、MG-5・1・8と称す）がその代表的なものである。図-1に示すとおり、Sorrellによれば、マグネシアセメントはポルトランドセメントと異なり、マグネシアと塩化マグネシウムが等質量でも水の構成%で水和生成物の組成が大きく変化する。図-1に示す点線上、左下がりに水が多くなるに従い、C I E H K Gと各領域の水和生成物がそれぞれ異なると言われている⁴⁾。また、マグネシア、塩化マグネシウム、水の三成分系にポゾランであるフライアッシュが加わった系での固化に関する研究報告は皆無であるため、始めに予備実験を行い、水和生成物を確認するとともに本試験での材料の調配合条件を選定した。

3.2 使用材料

本試験の使用材料は以下のとおりである。

(1) フライアッシュ

JIS 種品フライアッシュ、フライアッシュの

物理・化学試験結果を、表-1に示す。

(2) マグネシア

工業用軽焼マグネシア粉末（純度92.1%、密度 3.65 g/cm^3 、粒度は 0.045mm 以下が97.0%）

(3) 塩化マグネシウム

工業用塩化マグネシウム（純度99.5%以上、密度 1.57 g/cm^3 、顆粒状）

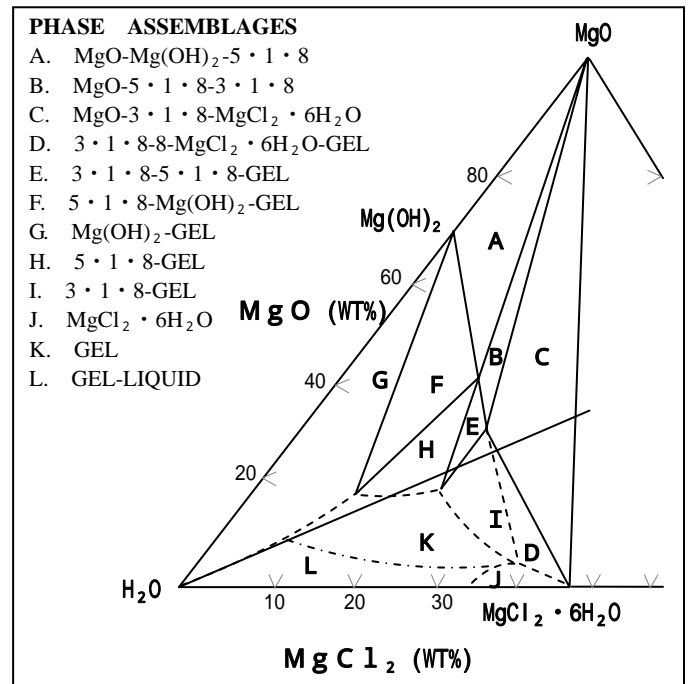


図-1 マグネシアセメントの水和生成物

表-1 フライアッシュの試験結果一覧

試験項目	単位	試験値
二酸化ケイ素	(%)	56.7
湿分	(%)	0.02
強熱減量(未燃炭素)	(%)	1.7
密度	(g/cm^3)	2.28
比表面積(ブレン方法)	(cm^2/g)	3440
フロー値比	(%)	105
活性度指数	材齢 28 日	(%) 82
	材齢 91 日	(%) 95
酸化アルミニウム	(%)	26.4
酸化カルシウム	(%)	1.2
酸化第二鉄	(%)	5.4
酸化マグネシウム	(%)	0.6
酸化ナトリウム	(%)	0.2
酸化カリウム	(%)	0.7
三酸化硫黄	(%)	0.2

3.3 試験方法

(1)既往の研究報告⁴⁾を参考として、表 - 2 に示すとおり、マグネシア、塩化マグネシウム、水が等質量であることを基本調配合とし、フライアッシュの添加量を変えて、容量4Lのアイリッヒミキサーで固化体を混合造粒した。

(2)1日後の粒子の固化の程度を指で潰すことにより簡易に確認し、3日後、5日後においても同様に固化の状況確認した。

(3)質量比で $MgO : MgCl_2 : 水 = 1 : 1 : 0.75$ となる水溶液を作成し、モールド (50mm × H100mm) に入れた状態で発泡スチロールの断熱容器に設置し、24時間継続して温度を測定する。

(4)固化体の切片にアセトン溶液を加え、メノウ乳鉢で粉砕する。真空乾燥器の中で十分に乾燥した後再度粉砕し、X線回折装置で分析した。

3.4 予備試験結果と考察

(1)表 - 2 に示す簡易固化試験結果から、固化材としてのマグネシアセメントの相対量が多いほど固化し易い。また、フライアッシュに対するマグネシウム化合物の量は、A - 4 で用いたフライアッシュに対する相対質量比で 8%程度で

も固化が可能である。

(2)ピーク温度はモールドに設置して、720分後に約 120 に達した。このピークは、溶液(ゲル状物質)から水和生成物が析出固化する過程に対応していると考えられる。

(3)図 - 2 に A - 1 の水和生成物の粉末 X 線回折 (XRD) の結果を示す。図より、ASTM カードの 7-420 記載の水和物 $Mg \cdot 5 \cdot 1 \cdot 8$ と ASTM カード記載の 7-412 記載の水和物 ($Mg \cdot 3 \cdot 1 \cdot 8$) の生成が認められた。フライアッシュ起因の酸化ケイ素やアルミノシリケ - トも認められた。

表 - 2 予備試験調配合一覧・簡易固化試験結果

No.	組成*1			1日後の 固化程度*2	3日・5 日後の 固化程度*3	
	フライ アッシュ	MgO	MgCl ₂			水
A-1	100	33	33	33	A	-
A-2		22	22	22	B	X
A-3		11	11	28	C	Y
A-4		4.2	4.2	17	C	Z

*1 組成はフライアッシュ 100 に対する質量割合

*2 A: 強く押しても指で潰れない (一軸圧縮強さ $q_c = 50$ kN/m² 程度), B: 指で潰れない粒子もある, C: 指で強く押すと潰れる

*3 X: 3 日後は指で潰れない, Y: 3 日後潰れない粒子あり, Z: 5 日後潰れない粒子あり

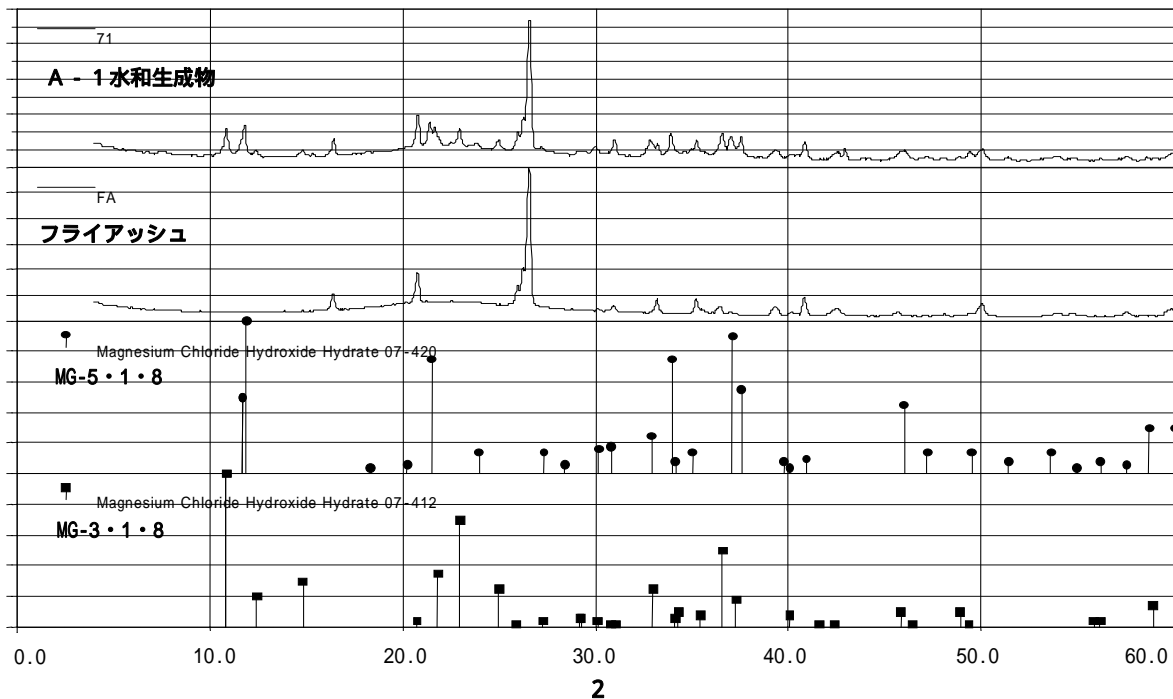


図 - 2 A - 1 の粉末 X 線回折測定結果 (縦軸は強度)

4. 混合方法比較試験

本試験は、試験概要で述べたとおり、実施工を考慮した2つ方法（ドライ混合方法，スラリー混合方法）に関する試験より構成される。

4.1 試験概要

ドライ混合方法とは、フライアッシュとマグネシアを混合し、それに最適な水量に溶解した塩化マグネシウムを添加・混合し、締固めエネルギーを加えて固化体を形成する方法である。

一方、スラリー混合方法とは、フライアッシュとマグネシアを混合し、それに塩化マグネシウムの水溶液をミキサーで混合し、スラリー状にして供試体を形成する方法でありポンプ圧送を考慮したものである。本試験では、これらの2つの混合方法で供試体を作成し、強度とpH溶出に関して測定を行った。

4.2 使用材料

使用材料は3.2と同様である。

4.3 調配合一覧

表-3に本試験の調配合を示す。予備試験結果を参考として、フライアッシュに対してマグネシウム化合物の相対質量ができるだけ少なくなるように試し練りを行い、調配合を決定した。

4.4 試験方法

(1) ドライ混合方法の場合

フライアッシュに粉体状のマグネシアを加

え、よく混合したのち、JIS A 1210-78「突き固めによる土の締固め試験」に準じて決定した最適含水比に近い状態の水分を添加し、再度よく攪拌する。それを、50×H100mmのモールドの中に3層に、単位体積質量が一定になるように突き固めた。その後20 相対湿度100%で気中養生した。

(2) スラリー混合方法の場合

フライアッシュに粉体状のマグネシアを加え、よく混合したのち、試し練りより決定した所定量の塩化マグネシウム水溶液を、よく溶解した状態で、上記混合粉体に攪拌しながら添加する。粘稠性のあるスラリーとなった状態で、50×H100mmのモールドに入れ、20 相対湿度100%で気中養生した。

(3) pHの測定

蒸留水に固化体試料を質量比で3:1の割合で加え、マグネチックスターラーで10分間攪拌する。それを遠心分離機にかけて固形分と水分を分離する。その水分をpHメーターで測定した。

(4) 密度測定および強度測定

各材齢（7日，14日，28日）において、脱型時の供試体の大きさ（直径，高さ）を計測し密度 ρ (kg/L)を測定するとともに、JIS A 1216-77(JGS T16)の測定方法に準じて、一軸圧縮強さ q_u (kN/m²)の測定を行った。

表 - 3 混合方法比較試験の調配合一覧および試験結果

試験ケース	混合方法	フライアッシュ(g)	MgO(g)	溶液の組成(g)		q_u , kN/m ² (上数字)			pH	セメント系 pH ⁵⁾
						ρ , kg/L(下数字)				
				MgCl ₂	水	材齢(日)				
S-1	スラリー混合	2000	76	76	728	111.8 1.76	145.6 1.75	147.4 1.71	10.1	
S-2		2500	150	150	902	120.6 1.74	196.2 1.74	199.1 1.74	9.9	
S-3		2500	75	75	902	114.4 1.73	141.0 1.73	170.8 1.72	10.2	
D-1	ドライ混合	2000	80	80	400	158.3 1.34	192.0 1.34	336.6 1.34	10.1	11.3

4.5 試験結果と考察

表 - 3 に固化体の一軸圧縮強さと密度を、図 - 3 に一軸圧縮強さの経時変化を示す。

(1) 固化体の強度と密度

a) ドライ混合方法の固化体の一軸圧縮強さは、材齢 28 日まで、材齢とともに単調に伸び材齢 28 日で 336(kN/m²) となった。

b) スラリー混合方法の場合は、材齢 2 週以降の強度増加は見られない。また、材齢 28 日の一軸圧縮強さは、ドライ混合方法の場合と比較すると約 45% ~ 60% 程度の値となる。

c) スラリー混合方法の場合、フライアッシュに対するマグネシウム化合物の相対質量%が 2 倍に変化しても一軸圧縮強さの値は大きくは変化せず、6% 程度でも固化には充分である。

d) 密度に関しては、材齢により多少小さくなるものの、大きな変化はない。

(2) 固化体の pH

表 - 3 に pH 値を示す。pH は 10 前後の値を示し、水酸化マグネシウムの溶解度から求めた値にほぼ等しい。この値は純水中への溶解度から求めた値であり、地下水等への溶出は、地下水等が炭酸イオンを含有しているために、酸性側に移行し、この値よりも低い値となることが推定できる。また、セメント系での pH と比較すると、1 桁程度小さな値となることがわかる。

5. 粒状化試験

粉体の飛散防止・砂代替材料に用いることを考慮して、マグネシウム化合物を用いて粉体のフライアッシュを粒状化し、その粒状化物の特性を試験し、フライアッシュをセメントで粒状化した既往の研究報告の場合⁵⁾と比較した。

5.1 試験材料および調配合

使用材料は 3.2 と同様であり、本試験での調配合は、予備試験における A - 3 の調配合条件を基本とした。

5.2 試験方法

フライアッシュに粉体マグネシアを添加し、容量 4L のアイリッヒミキサーを用いて低回転

速度で約 1 分混合する。その後、ミキサーに塩化マグネシウム溶液を滴下しながら粒状化する。粒状化したフライアッシュは平板型容器に入れ、20℃の室内で気中養生し、1 週間の養生後、JIS A 1202 に準じて粒子密度、JGS 0711「突固めによる土の締固め試験法」に準じて粒子の締固め特性を試験した。締固めエネルギーは、基本の 1.0Ec = 550kJ/m³ の他、サンドコンパクションパイルのような大きな衝撃の場合を想定して、締固めエネルギーが 6.0Ec での試験も行った。

5.3 試験結果と考察

(1) 粒子の密度

粒子密度を、セメント系で粒状化したものと比較して、表 - 4 に示す。粒状化粒子の密度は 2.25 g/cm³ とセメントの 2.38 g/cm³ より小さかった。このことは、固化材料の混合量にもよるが、一般的にマグネシウム系の水和物の密度がセメント系の水和物の密度に比較して小さいことに起因しているものと考えられる。

表 - 4 粒状化粒子の物理的性質

項目	記号	単位	Mg 系	セメント系
粒子密度	ρ_s	g/cm ³	2.25	2.38
最大密度	ρ_{smax}	g/cm ³	0.85	0.90
最小密度	ρ_{smin}	g/cm ³	0.68	0.72

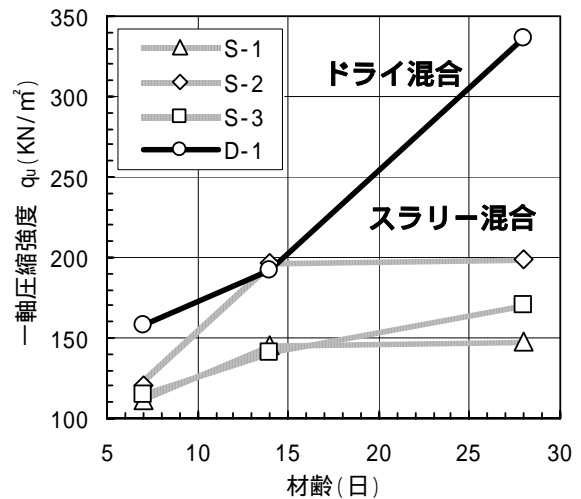


図 - 3 混合方法による一軸圧縮強さ経時変化

(2) 粒子の締固め特性

図 - 4 に締固めエネルギーを変えて、締固め試験を行った結果を示す。締固めエネルギーが小さい時は明確な最適含水比が現れなかったが、高エネルギーの時は明確に現れた。乾燥密度は、1.0Ec のとき 1.07 g/cm^3 、6.0Ec のとき 1.37 g/cm^3 となり大きな差として現れた。

(3) 粒子の破碎特性

締固めエネルギーを変えた時の粒度分布を図 - 5、図 - 6 に示す。1.0Ec では、もとの粒度よりも若干細粒分が増える程度でほとんど粒子破碎が生じていない。6.0Ec ではもとの粒度分布よりもなだらかな S 字カーブとなり、細粒分は最大 3% 増える程度である。サンドコンパクションパイルのような衝撃 (6.0Ec) に対してもほとんど細粒化しないことがわかった。

6. 結論と今後の課題

以上の試験結果から、次のような結論を得た。

(1) フライアッシュにマグネシア、塩化マグネシウムを混合して、安定したマグネシウム系水和鉱物が形成されることが明確になった。

(2) フライアッシュに対するマグネシウム化合物の相対質量は 6% 程度でも、固化は充分可能であり充分な強度が得られることがわかった。

(3) 硬化体溶出液の pH は水酸化マグネシウムの溶解度から求めた値とほぼ同程度であった。

(4) 粒状化した場合、破碎は 1.0Ec ではほとんど見られなかった。また、6.0Ec では細粒分が最大で 3% 程度増大した。

(5) pH 試験結果から、フライアッシュ固化に関してセメント系より環境影響の少ない手法が提案できた。今後は、混合方法の改良、重金属の溶出試験等に関して、より詳細な試験検討を実施することとしたい。

参考文献

- 1) 石炭総合利用センター：石炭灰総合統計, 2006
- 2) 笠井芳夫編：コンクリート総覧, 技術書院, 1993
- 3) 高宮陽一：工業材料, vol.53, No.2, pp.88-91, 2005

4) Charles A. Sorrell, Charles R. Armstrong : JACS, Vol. 59, No. 1-2, pp.51, 1976

5) 土木研究センター：ゼットサンド建設技術証明報告書, 2004

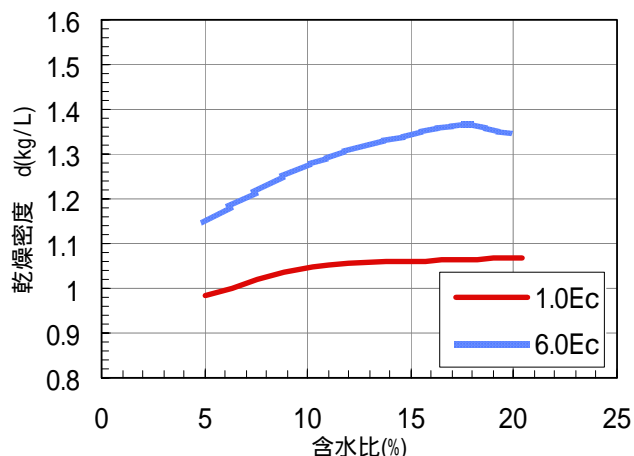


図 - 4 粒状化フライアッシュの締固め曲線

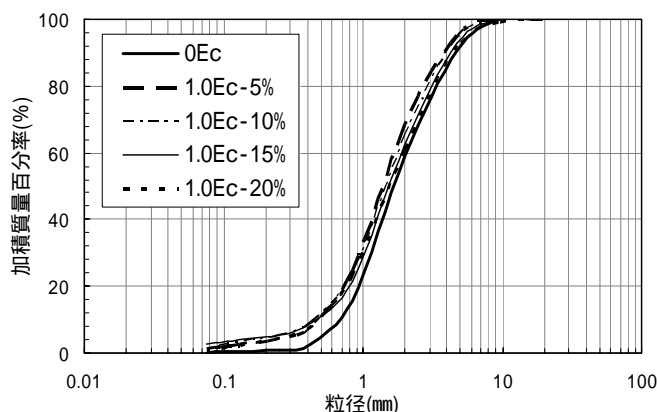


図 - 5 1.0Ec における粒度 (% : 含水比)

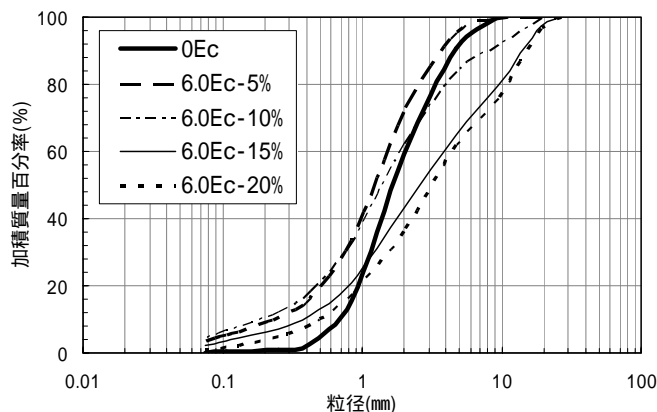


図 - 6 6.0Ec における粒度 (% : 含水比)