

論文 モンゴル産高カルシウムフライアッシュを使用したコンクリートの強度特性に関する研究

鹿島 大雄*1・鈴木 敦詞*2・プシュパラル ディニル*3

要旨: 本論では、モンゴル産の品質の異なる 4 種類のフライアッシュを混和材として使用し、コンクリートの強度特性に与える影響について検討を行い、Anhydrite の有無が圧縮強度に与える影響及び、最も高い圧縮強度を実現するための Anhydrite の量についての解明を試みた。その結果、Anhydrite を含むフライアッシュを混和材として使用した場合、圧縮強度は Anhydrite を含まないフライアッシュを混和材として使用した場合よりも、全ての材齢において高い強度を示し、その Anhydrite の最適量はコンクリート 1m³ 当たり 1.5-2.5kg/m³ であった。

キーワード: モンゴル, Anhydrite, 高カルシウムフライアッシュ, 圧縮強度

1. はじめに

モンゴルは石炭の主要生産国であり、特に石炭火力発電の割合が高く、約 93% を占め、国内のエネルギーのほぼ全てが石炭によるものである¹⁾。さらにモンゴルの石炭の国内消費量は 2025 年には 1,900 万トンに達することが予想されており (図-1 参照)²⁾、加えてモンゴル南部にあるタバン・トルゴイ炭田は、平成 25 年 5 月に開催された日本・モンゴル鉱物資源開発官民合同会議でも日本からの投資対象として議題に上がるなど³⁾、今後さらに炭田開発は加速し、それに伴い石炭消費量も増加していくと考えられる。

石炭火力発電では副産物として大量のフライアッシュが発生し、2025 年には約 630 万トンに達すると予測されている (図-1 参照)⁴⁾。しかし、現在のモンゴルにおいて、フライアッシュは適切な処理が行われておらず、首都ウランバートルから離れた草原に積み上げられているのが現状である⁵⁾。WHO が定めたガイドライン⁶⁾

によると微小粒子状物質 (PM2.5)、浮遊粒子状物質 (PM10) の年平均値はそれぞれ 10µg/m³、20µg/m³ である一方、首都ウランバートル市内の微小粒子状物質、浮遊粒子状物質の年平均値は 68µg/m³、148µg/m³ であり⁷⁾、約 7 倍程度も高い値となっている。そのため、フライアッシュを吸引することによる塵肺や珪肺症等の健康被害や近隣地域の汚染に加え、他国への長距離越境汚染の可能性も示唆されており、その処理や有効利用法を開発することは重要な課題となっている。

著者らはこれまでに建設ラッシュが進むモンゴル国内において、建築物へのフライアッシュの有効利用促進を目指し、モンゴルの火力発電所から採取したフライアッシュの特性の把握やフライアッシュを混和材として多量に使用したコンクリートの圧縮強度試験等を実施してきた。その結果、フライアッシュの特性の変動が大きく、圧縮強度に及ぼす影響が高いこと、フライアッシュ中の CaO 含有量が 10% 以上の高カルシウムフライアッシュであること、一部 Anhydrite を含有するものが存在することを明らかとした^{4), 8)}。

モンゴル産フライアッシュに関する先行研究として Narantuya Batmunkh らは現地から採取したフライアッシュに対して、化学的検討を行った上で、モルタル試験体を作製し、圧縮強度特性について報告した⁹⁾。高カルシウムフライアッシュを混和材として使用した先行研究としては、Ravina らによる CaO 含有量が 10% 以上 (ASTM, Class C)、10% 以下のフライアッシュ (ASTM, Class F) をコンクリート混和材としてそれぞれを多量に使用した際の強度に及ぼす効果についての研究がある¹⁰⁾。その他に Zhang らは CaO、SO₃ 含有量の高いフライアッシュを多量に混和材として使用したコンクリートに関する

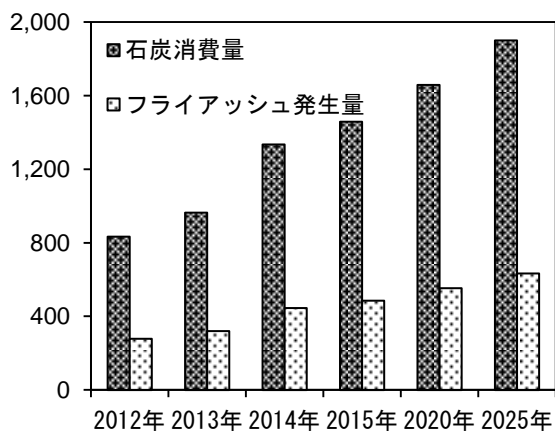


図-1 モンゴルの石炭消費量とフライアッシュ発生量²⁾

*1 東北大学大学院 国際文化研究科国際資源政策論講座 (学生会員)

*2 東北大学大学院 国際文化研究科国際資源政策論講座

*3 東北大学大学院 国際文化研究科教授 博士 (工学)

研究¹¹⁾、Poonらは刺激剤として Anhydrite を添加し、促進養生を行ったモルタルの特性について検討した研究がある¹²⁾。

しかし、モンゴルにおいて、排出されるフライアッシュに着目した研究は未だ少なく、加えてその中でも高い CaO 含有量並びに、Anhydrite の有無がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響に焦点を当てた研究は存在しない。

本論では、モンゴル産の品質の異なる4種類のフライアッシュを混和材として使用し、コンクリートの圧縮強度特性に与える影響について検討した。さらに、Anhydrite の有無が圧縮強度に与える影響について考察した後、Anhydrite を有する場合について検討を深め、最も高い圧縮強度を実現するための Anhydrite の量についての解明を試みる。以上を通じて、モンゴルにおける建築物へのフライアッシュの有効利用促進の一助とすることを主な目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) セメント, 骨材, 混和剤

本研究の使用材料を表-1に示す。セメントは中国産の42.5普通セメントを使用した。使用したセメントの化学組成を表-2に示す。セメントの化学分析はSiO₂, Al₂O₃, CaO, SO₃, 不溶残分, 強熱減量 (LOI) は JIS R 5202 セメントの化学分析法, Fe₂O₃ は JIS K 0102 工業廃水試験法中のフェナントロリン吸光光度法に準拠し, 実施した。表-3にボーグ式によって算出した鉱物組成の結果を示す。遊離 CaO (f-CaO) は、JCAS-I-01:1997 遊離酸化カルシウムの定量方法 A 法に準拠し, 実施した。細骨材は粒径 5mm 以下, また粗骨材は粒径 20mm 以下にふるい分けした後, 使用した。高性能減水剤はポリカルボン酸エーテル系を使用した。

(2) フライアッシュ

本研究で使用したフライアッシュはモンゴルの Shivee-Ovoo 炭鉱の石炭からのフライアッシュ (FA-1, FA-2), Baganoor 炭鉱の石炭からのフライアッシュ (FA-3, FA-4) の計4種類, すべて原粉を使用した。また, いずれのフライアッシュも CaO 含有量が 10%以上であるため, 文献¹⁰⁾と同様に Class C フライアッシュに分類される。表-4にフライアッシュの特性を示す。

密度, 湿分は JIS A 6201 コンクリート用フライアッシュ, 不溶残分は JIS R 5202 セメントの化学分析方法に準拠して測定を行った。

平均粒径はレーザー回折・散乱法により求めた。ただし, 山本・金津らはレーザー回折・散乱法の測定結果は使用する機種, 測定条件, 分散溶媒等の影響を受けると報告している¹³⁾。そこで本研究では同一機種を使用し,

表-1 使用材料

種類	名称	品質
セメント	42.5 普通セメント	密度 3.00g/cm ³
細骨材	Bayan Sumber Bogd (モンゴル産)	密度 2.60g/cm ³
		粗粒率 3.10
粗骨材	Bayan Tortsog Khairhan (モンゴル産)	密度 2.65g/cm ³
		粗粒率 3.01
高性能減水剤	ポリカルボン酸エーテル系	—

表-2 セメントの化学組成

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	不溶残分 (%)	LOI (%)	合計 (%)
16.5	7.6	2.3	54.3	3.0	9.1	4.4	97.2

表-3 セメントの鉱物組成

C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	CaSO ₄ (%)	f-CaO (%)	合計 (%)
41.7	15.8	16.2	7.0	5.8	0.5	87

表-4 フライアッシュの組成

項目 / 種類	FA-1	FA-2	FA-3	FA-4	
密度 (g/cm ³)	2.5	2.6	2.5	2.5	
湿分 (%)	0.0	0.2	0.1	0.1	
不溶残分 (%)	48.6	38.6	56.6	64.6	
平均粒径 (μm)	35.9	18.4	19.8	8.1	
比表面積 (cm ² /cm ³)	15,409	31,441	26,096	45,943	
化学組成 (wt%)	SiO ₂	51.9	44.8	52.3	57.8
	Al ₂ O ₃	17.1	13.0	14.5	15.0
	Fe ₂ O ₃	3.9	6.7	11.0	10.7
	CaO	14.2	24.7	15.9	11.4
	SO ₃	0.6	0.9	0.2	0.2
	MgO	7.4	5.5	2.0	1.6
	Na ₂ O	2.4	1.1	0.4	0.4
K ₂ O	0.7	0.9	1.0	1.2	
強熱減量 (%)	0.8	0.8	1.5	0.5	
合計 (%)	99.0	98.4	98.8	98.8	

分散溶媒に0.2wt%ヘキサメタリン酸溶液を用い, フライアッシュをレーザー回折粒度分布装置の分散槽に投入し, 5分間超音波を照射することで完全に分散させた後, 測定を行った。

$$A_{FAi} = \frac{\pi \cdot a_i^2}{\frac{\pi \cdot a_i^3}{6}} = \frac{6}{a_i} \quad (1)$$

$$A_{FA} = \sum \frac{x_i}{100} \cdot A_{FAi} = 6 \sum \frac{x_i}{100 \cdot a_i} \quad (2)$$

ここで,

A_{FA} : フライアッシュのレーザー比表面積 (cm²/cm³)

x_i : l_i と l_{i+1} の間の百分率 (%)

a_i : l_i と l_{i+1} の算術平均による平均粒径 (cm)

A_{FAi} : i 番目の粒径 l_i と $i+1$ 番目の粒径 l_{i+1} の間の体積基準比表面積 (cm²/cm³)

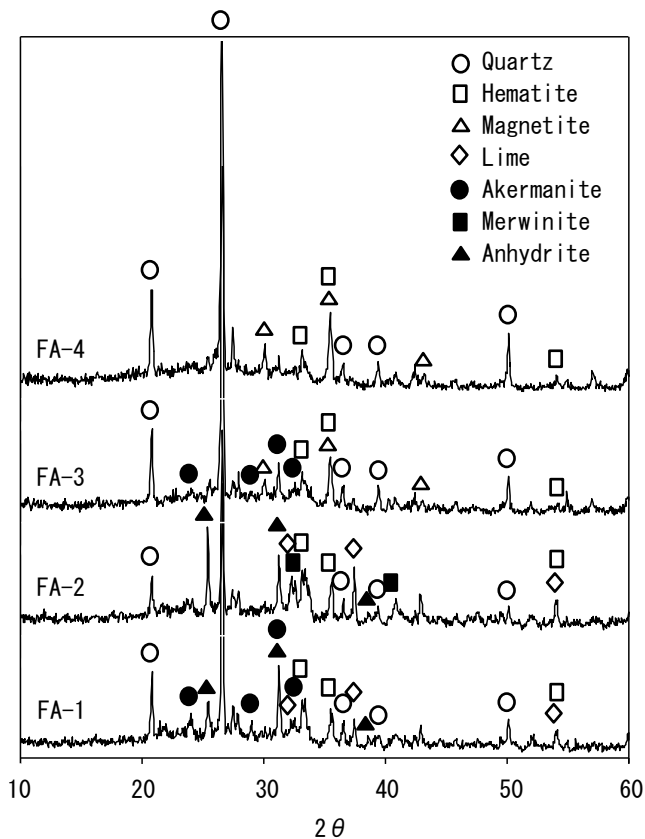


図-2 フライアッシュの粉末エックス線回折結果

比表面積は上述の方法で測定したレーザー回折・散乱法の結果から式(1), 式(2)により求めた¹⁴⁾。ブレン比表面積値は、川端・松下の微細な粉末に対するブレン値は、測定原理が成り立たず、精度の低下を招く原因となるという指摘を踏まえ、使用しなかった¹⁴⁾。また、ブレン空気透過装置により求めた比表面積は粉体自体の密度の影響を受けることも問題視されており、加えて BET 比表面積はフライアッシュに含有される未燃炭素量の影響を受け、未燃炭素量の増加に比例し、比表面積も増加すると述べている¹⁴⁾。以上の点から本研究では体積基準比表面積を採用した。

表-5 フライアッシュの鉱物割合

項目 / 種類	FA-1	FA-2	FA-3	FA-4	
鉱物割合 (wt%)	Quartz	13.4	8.4	18.4	21.2
	Hematite	4.5	3.6	1.7	1.6
	Magnetite	-	-	1.8	3.3
	Lime	0.7	1.9	-	-
	Akermanite	8.7	-	6.0	-
	Merwinite	-	6.9	-	-
	Anhydrite	2.8	5.7	-	-
	Glass Phase	67.1	72.7	70.6	73.4

化学組成は蛍光エックス線装置によって測定し、強熱減量は JIS A 6201 コンクリート用フライアッシュに準拠し、実施した。今回使用したフライアッシュの化学組成は SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ が主要な構成成分であり、中でもすべてのフライアッシュが CaO を 10% 以上含有している点が一番の特徴である。特に FA-2 フライアッシュは約 25% もの高い CaO 含有量を示した。また FA-1, FA-2 フライアッシュは MgO 含有量も高い値を示した。図-2 に粉末エックス線回折結果を示す。フライアッシュはメノウ乳鉢によって指で粒として感じなくなるまで微粉砕したものを測定試料とした。粉末エックス線回折の測定条件はターゲット CuK α , 管電圧 45kV, 管電流 40mA, 走査範囲 2 θ =10-60°, ステップ幅 0.05 の条件で行った。フライアッシュの化学組成の違いは粉末エックス線回折結果からも認められ、FA-1, FA-2 フライアッシュは Quartz, Hematite, Lime, Akermanite, Merwinite, Anhydrite など多数の結晶相から構成されているのに対し、FA-3, FA-4 フライアッシュは主に Quartz, Hematite, Magnetite であり、Anhydrite の存在は認められなかった。また表-5 にリートベルト解析によるフライアッシュの鉱物組成の定量結果を示す。フライアッシュの鉱物量の測定は内部標準物質としてコランダムを 20% 添加して行った。粉末エックス線回折の測定条件はターゲット CuK α , 管電圧 45kV, 管電流 40mA, 走査範囲 2 θ =10-60°, ステップ幅 0.05 の条件で行い、リートベルト解析ソフト

表-6 コンクリートの調合

No	FA	W/(C+FA) (%)	FA/(C+FA) (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					実測スランプ (mm)
					W	C	FA	S	G	
Normal	-	46	0	53	164	356	0	1001	878	200
FA-1-10	FA-1		10		164	320	36	999	878	225
FA-1-20	FA-1		20		163	284	71	996	875	210
FA-1-40	FA-1		40		162	212	141	991	871	205
FA-2-10	FA-2		10		164	320	36	999	878	230
FA-2-20	FA-2		20		164	284	71	997	876	225
FA-3-10	FA-3		10		164	320	36	999	878	210
FA-3-20	FA-3		20		163	284	71	996	876	205
FA-3-40	FA-3		40		163	212	141	992	871	190
FA-4-10	FA-4		10		164	320	36	999	878	215
FA-4-20	FA-4		20		163	284	71	997	876	220

は High Score Plus を使用した。解析対象鉱物はピークが確認された鉱物、すなわち Quartz, Hematite, Magnetite, Lime, Akermanite, Merwinite, Anhydrite を対象とした。またここで非晶質量は上述の結晶量及び表-4 の強熱減量を除いて算出した値とした。

2.2 コンクリートの調合条件

基準コンクリート及びフライアッシュコンクリートの調合を表-6 に示す。ここで、FA-2, FA-4 は採取日における火力発電所からのフライアッシュの持ち帰り制限が厳しく、十分な量を確保できなかつた為、代替率10%及び、20%のみ実施した。コンクリートの調合は水結合材比46%の一定とし、セメントの重量に対するフライアッシュの置換率は最大40%とした。目標スランブを200±20mm とし、減水剤の使用量は紛体比に対してすべて同一とし、水への内割として添加した。

2.3 供試体の作成と養生方法

コンクリートの練混ぜには水平一軸型ミキサを用い、粉体、細骨材、粗骨材を投入し30秒間空練りを行い、あらかじめ混和剤を溶解させた練混ぜ水を加え、90秒間練混ぜを行った。供試体はφ10×20cm円柱形型枠に成形した。基準コンクリート、フライアッシュコンクリート共に打設後2日で供試体を脱型し、水槽内に静置し、所定の材齢まで20±2℃の水中にて養生を行った。

2.4 圧縮強度試験

試験材齢及び圧縮強度試験は3日、7日、28日、91日にJIS A 1108 に準拠して実施した。

3. 実験結果及び考察

3.1 コンクリートのスランブ試験

図-3 に実測スランブ値とフライアッシュ置換率の関係を示す。FA-1, FA-2, FA-3 フライアッシュはいずれも置換率10%で最も高いスランブを示した。その後置換率の増加に伴いスランブが減少する傾向を示し、FA-1 フラ

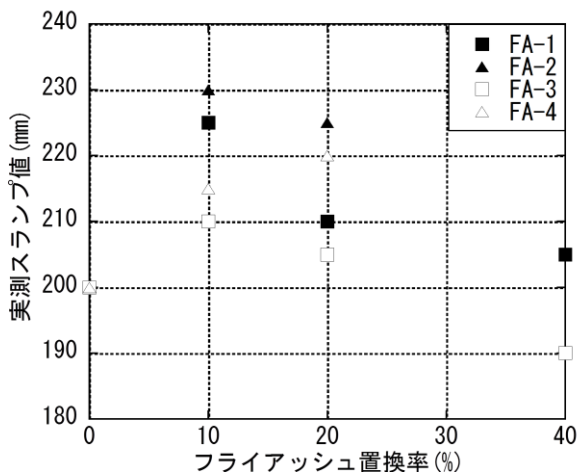
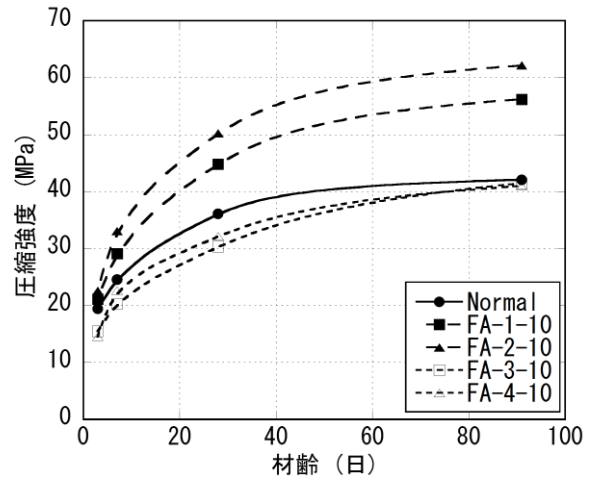
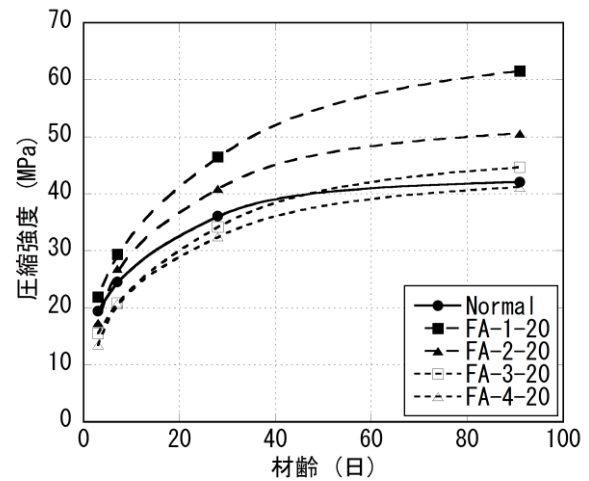


図-3 実測スランブ値とフライアッシュ置換率の関係

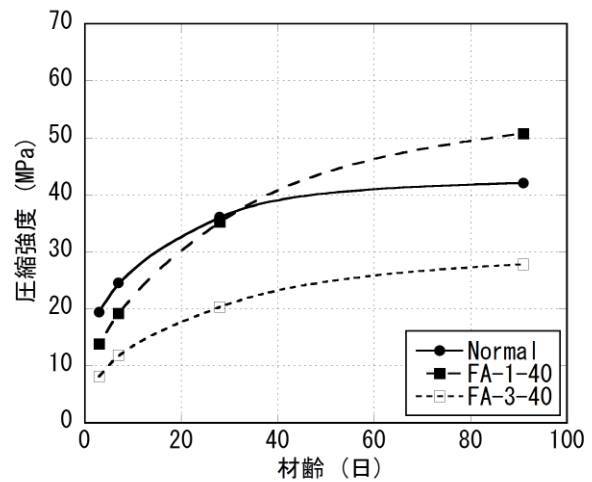
イアッシュの場合、置換率40%においてもNormal以上のスランブが認められたが、FA-3 フライアッシュは置換率40%においてNormalを下回った。この理由として表-



(a) フライアッシュ置換率10%



(b) フライアッシュ置換率20%



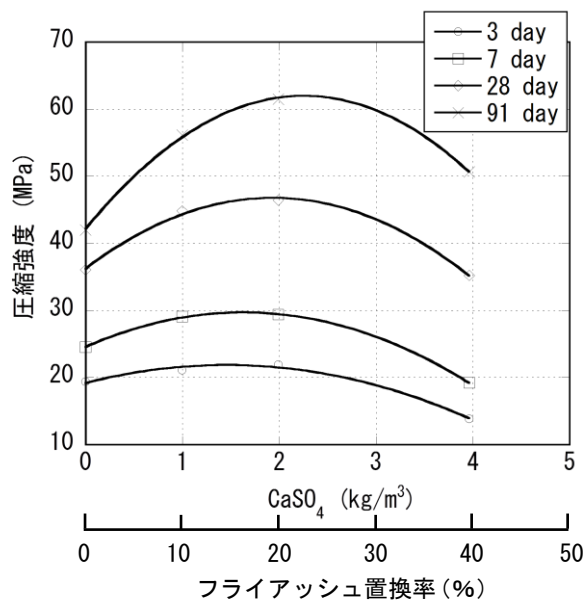
(c) フライアッシュ置換率40%

図-4 コンクリートの圧縮強度試験結果

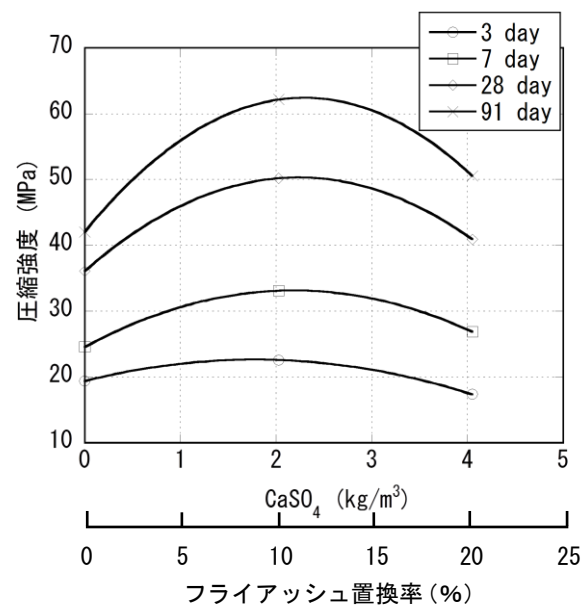
4 フライアッシュの組成に示した強熱減量が FA-3 では 1.5% といずれのフライアッシュと比較し高い値を示したためと考えられる。一方 FA-4 フライアッシュは平均粒径が 8.1 μm と非常に細かく、ボールベアリング効果による流動性の向上により、置換率 20% で最も高いスランブを示したと推測される。

3.2 コンクリートの圧縮強度試験

図-4 (a), (b), (c) にそれぞれ各種フライアッシュ置換率 10%, 20%, 40% の圧縮強度試験結果を示す。FA-1 フライアッシュについては、フライアッシュ置換率 20% までは、材齢 3 日の段階で Normal の強度を上回り、中でも置換率 20% ではいずれの材齢においても最も高い強



(a) FA-1 フライアッシュ



(b) FA-2 フライアッシュ

図-5 Anhydrite 量と圧縮強度の関係

度を示した。しかし、置換率 40% ではセメント量も低下するため、置換率 20% までと比較した場合、いずれの材齢においても圧縮強度は減少したが、28 日強度は Normal とほぼ同等の値を示し、91 日では Normal の強度を上回った。FA-2 フライアッシュについては置換率 10% でいずれの材齢においても最も高い強度を示したが、置換率 20% では、FA-1 フライアッシュの強度を下回りかつ、材齢 3 日では Normal の強度を下回った反面、7 日以降は上回った。材齢初期から強度が高くなった理由として Poon らの報告¹²⁾と同様に、フライアッシュに含有された Anhydrite とポゾラン反応に起因すると推測される。

同様に FA-3, FA-4 フライアッシュの場合は FA-1, FA-2 フライアッシュの場合と比較し、各材齢における強度が低くなる傾向を示した。加えて、FA-3 フライアッシュ置換率 20% のみ 28 日以降で Normal の強度を上回ったが、それ以外では全て Normal の強度を下回った。この理由として、FA-3, FA-4 フライアッシュには Anhydrite が存在せず、ポゾラン反応のみであったためと考えられる。

3.2 圧縮強度とフライアッシュ中の Anhydrite 量の考察

前節の実験結果を踏まえ、コンクリート 1 m^3 に含まれるフライアッシュの Anhydrite 量の合計値と圧縮強度について考察を行う。コンクリート 1 m^3 中のフライアッシュの Anhydrite 量は式(3)によって算出する。Poon らの報告¹²⁾と同様にセメントに含まれる石膏は考慮しないものとした。

$$W_{\text{Anhydrite}} = FA \times (\% \text{Anhydrite}) \quad (3)$$

ここで、

$W_{\text{Anhydrite}}$: コンクリート 1 m^3 当たりの Anhydrite 量 (kg/ m^3)

FA : コンクリート 1 m^3 当たりのフライアッシュ量 (kg/ m^3)

$\% \text{Anhydrite}$: フライアッシュの Anhydrite 重量パーセント (wt%)

図-5 (a) に FA-1, 図-5 (b) に FA-2 フライアッシュについて式(3)によって求めた Anhydrite 量と各材齢における圧縮強度及びフライアッシュの置換率の関係を示す。FA-1 フライアッシュの場合、フライアッシュ置換率 10% ではコンクリート 1 m^3 当たり Anhydrite は 1kg/ m^3 含まれている。同様に置換率 20% では 2kg/ m^3 、置換率 40% では 4kg/ m^3 であり、FA-2 フライアッシュの場合、フライアッシュ置換率 10% ではコンクリート 1 m^3 当たり Anhydrite は 2kg/ m^3 含まれており、置換率 20% では 4kg/ m^3 であった。また、各図に 2 次関数によって回帰分析を行った結果、得られた回帰曲線を併記する。いずれにおいても、

得られた頂点は 1.5-2.5kg/m³ に位置していることがわかる。Poon らは結合材量に対して Anhydrite 量を種々変化させた実験を行い、最適な Anhydrite の量が存在すると報告している¹²⁾。本実験においても同様に最適な Anhydrite 量が存在し、その量は 1.5-2.5kg/m³の間であることが分かった。

4. まとめ

本論では、モンゴル産フライアッシュを混和材として使用したコンクリートに対して Anhydrite の有無が圧縮強度に与える影響並びに Anhydrite の最適量について検討を行った。以下に得られた知見を記す。

- 1) Anhydrite を含むフライアッシュを混和材として使用した場合、圧縮強度は Anhydrite を含まないフライアッシュを混和材として使用した場合よりも、全ての材齢において高い強度を示した。
- 2) Anhydrite を含有するフライアッシュを混和材として使用した場合、最適量が存在することが明らかとなり、その量はコンクリート 1m³当たり、1.5-2.5kg/m³であることがわかった。また、この範囲にない場合、強度は低下することが確認された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 25303004 の助成を受けたものです。また、モンゴルの Premium Concrete 株式会社の O. Batmunkh 氏より多大なご助力を頂きました。付記して陳謝申し上げます。

参考文献

- 1) Purevsuren, D. and Drebenstedt C.:Actual Aspects of Lignite Mining in Mongolia, Proceedings of the Thirteenth International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection, pp.267-271, Sep.2004
- 2) 山下栄二：モンゴル石炭事情, JCOAL Journal, Vol.23, pp.16-19, 2012.9
- 3) 山下栄二：第 6 回日本・モンゴル鉱物資源開発官民合同協議会, JCOAL Journal, Vol.26, pp.28-29, 2013.9
- 4) Pushpalal, D.:An Investigation on Suitability of

Mongolian Fly Ash in Making Bricks for Environmental Friendly Future, Proceedings of International Concrete Conference and Seminar, Ulaanbaatar, Mongolia, pp.27-32, Jun.2012

- 5) Guttikunda, S. K. and Lodoysamba, S. and Bulgansaikhon, B. and Dashdondog, B.:Particulate Pollution in Ulaanbaatar, Mongolia, Air Quality, Atmosphere & Health, Vol.6, No.3, pp.589-601, May. 2013
- 6) WHO:Ambient (Outdoor) Air Pollution Database 2014, WHO, 2014
- 7) WHO Air Quality Guideline, WHO, 2014
- 8) Pushpalal, D. and Batmunkh, O. and Munkhbaatar, S. and Oyunbold, G. and Kashima, H.:Making Concrete Stronger and Greener with Mongolian Fly Ash (Part 1), Proceedings of 12th Annual Concrete Conference, pp.118-125, Jun.2013
- 9) Batmunkh, N. and Ishida, T. and Nikraz, H.:Performance Evaluation of Coal Ash Concrete as Building Materials in Mongolia, Proceedings of 2009 World of Coal Ash (WOCA) Conference, pp.1-17, May.2009
- 10) Ravina, D. and Mehta, P. K.:Compressive Strength of Low Cement / High Fly Ash Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.18, No.4, pp.571-583, Jul.1988
- 11) Zhang, Y. and Sun, W. and Shang, L.:Mechanical Properties of High Performance Concrete Made with High Calcium Sulfate Fly Ash, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.7, pp.1093-1098, Jul.1997
- 12) Poon, C. S. and Kou, S. C. and Lam, L. and Lin, Z. S.:Activation of Fly Ash / Cement Systems Using Calcium Sulfate Anhydrite (CaSO₄), Cement and Concrete Research, Vol.31, No.6, pp.873-881, May.2001
- 13) 山本武志, 金津努：レーザー回折・散乱法によるフライアッシュの粒度分布測定, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.262-266, 1998.12
- 14) 川端雄一郎, 松下博通：アルカリシリカ反応抑制の観点からのフライアッシュの品質評価に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.3, pp.379-395, 2007.7