

# 論文 ジオポリマーモルタルの練混ぜ方法と模擬乾燥スラッジ粉の混入率が圧縮強さに及ぼす影響

後藤 壮<sup>\*1</sup>・犬飼 利嗣<sup>\*2</sup>・前川 明弘<sup>\*3</sup>・廣瀬 貴<sup>\*4</sup>

**要旨:** 本研究では、メタけい酸ナトリウムの粉体添加法と水溶液添加法による練混ぜ方法と模擬乾燥スラッジ粉の混入率が、ジオポリマーモルタルの圧縮強さに及ぼす影響について検討した。その結果、フロー値、空気量、および圧縮強さには、フライアッシュの品種に関わらずメタけい酸ナトリウムの添加方法や練混ぜ方法による影響はみられないことを確認した。また、比表面積が7000cm<sup>2</sup>/g程度のフライアッシュを用い模擬乾燥スラッジ粉の混入率を10%までとし、メタけい酸ナトリウムの濃度を3mol/Lとすることで、常温養生であっても、約40N/mm<sup>2</sup>の圧縮強さを呈するジオポリマーモルタルが得られることを示唆した。

**キーワード:** ジオポリマー、メタけい酸ナトリウム、練混ぜ方法、スラッジ、無水クエン酸、圧縮強さ

## 1. はじめに

国内の石炭火力発電所から発生する石炭灰の発生量は年々増加しており、ここ数年は年間1200万トンを超えている<sup>1)</sup>。この石炭灰を有効利用することは重要な課題の一つであり、飛灰であるフライアッシュ(以下、FA)については、これまでにコンクリート用混和材として利用する研究が数多く行われてきた。しかし、実際に利用された実績は、排出される石炭灰の僅か3.5%程度に留まっている<sup>2)</sup>。一方、戻りコンクリートの処理などにより年間30万トンを超えて発生していると推測されているコンクリートスラッジも、これまで多岐にわたって有効利用が検討されてきたが、その大半は産業廃棄物として埋立処分されているのが現状である<sup>3)</sup>。したがって、コンクリートスラッジの有効利用に関する試みも重要な課題である。

このような背景のもと、CO<sub>2</sub>の排出量削減と産業副産物の有効利用を促進する上で、アルミナシリカ粉末(活性フィラー)とアルカリ溶液との縮重合反応によって硬化体を得るジオポリマー(以下、GP)に関する研究<sup>4)</sup>が注目されている。犬飼らも、FAや模擬乾燥スラッジ粉(以下、DSP)によるコンクリートスラッジ(以下、単にスラッジ)の模式的な有効利用の検討、ならびにGPモルタルに関する基礎的な研究を進めており、GPモルタルについては微粉砕したFAと高濃度のメタけい酸ナトリウム(以下、NS)水溶液を用いれば、常温養生であっても圧縮強さの増大が図れることなどを報告している<sup>5-8)</sup>。しかし、その一方で、NS水溶液は密封状態であっても比較的短時間で固化することもあり、その添加方法を含めた練混ぜ方法については、より詳細な検討をする必要があることを指摘している<sup>7)</sup>。また、GPにスラッジを有効利用した研究は数少な

く<sup>5,9)</sup>、その混入率についてもより詳細に検討をする必要がある。

そこで本研究では、NSを粉体で添加するPM法とNSを水溶液で添加するAW法により、まず実験1として、FAの品種と練混ぜ方法がGPモルタルの圧縮強さに及ぼす影響について検討した。つぎに実験2として、カルシウムを多く含むスラッジの有効利用を拡大する観点から、DSPの混入率がGPモルタルの圧縮強さに及ぼす影響について検討した。さらに実験3として、凝結遅延剤とした無水クエン酸(以下、ST)の添加率がGPモルタルの圧縮強さに及ぼす影響について検討した。

## 2. FAの品種と練混ぜ方法がGPモルタルの圧縮強さに及ぼす影響(実験1)

### 2.1 実験概要

#### (1) 実験要因

表-1に、実験要因を示す。実験要因は、FAの品種と練混ぜ方法とした。図-1に、練混ぜ方法を示す。

#### (2) 使用材料および配合

表-2に使用材料を、表-3にX線による使用材料の分析結果を示す。なお、使用材料の化学組成は蛍光X線分析装置により測定した。また、FAのガラス相量は、粉末X線回折装置(以下、XRD)を用いて作成した検量線から結晶鉱物(石英およびムライト)を定量し、残分を非晶質相として算出した。表-3から分かるように、FA IはFA IIと比較して、SiO<sub>2</sub>が6~10%程度少なく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が4~6%程度多い組成となっている。また、FAの品種によるガラス相量には、あまり差はみられない。

図-2にFAの粒度分布を、写真-1に3000倍で撮影し

\*1 岐阜工業高等専門学校 専攻科先端融合開発専攻 (学生会員)

\*2 岐阜工業高等専門学校 建築学科教授 博士(工学) (正会員)

\*3 三重県工業研究所 ものづくり研究課主幹研究員 博士(工学) (正会員)

\*4 株式会社丸治コンクリート工業所 取締役研究開発部長

表-1 実験要因(実験1)

因子	水準
FAの品種	FA I, FA II, FA II 5, FA II 7
練混ぜ方法	PM1, PM2, PM3, PM4 PM5, PM6, AW1, AW2

表-3 X線による使用材料の分析結果(実験1~3)

材料名	主な化学組成						ガラス相量 (%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	I.g. loss	
FA I	56.0	26.2	6.0	3.3	1.1	3.3	60.3
FA II	65.6	20.9	4.1	2.3	1.2	2.9	59.5
FA II 5	62.1	22.5	4.6	2.7	1.4	2.5	62.3
FA II 7	61.8	22.5	4.8	2.7	1.4	2.5	61.2
DSP	18.1	4.5	1.5	54.1	1.3	19.4	-

表-2 使用材料(実験1~3)

材料名	記号	品種	備考
フライアッシュ	FA I	A発電所 振動ミルによる	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g): 5360
		JIS I種 微粉砕なし	密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 2.43
	FA II	A発電所 振動ミルによる	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g): 3980
		JIS II種 微粉砕なし	密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 2.26
	FA II 5	A発電所 振動ミルによる	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g): 5213
		JIS II種 微粉砕あり	密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 2.47
	FA II 7	A発電所 振動ミルによる	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g): 7088
JIS II種 微粉砕あり		密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 2.52	
細骨材	S	乾燥珪砂(4号, 5号)	絶乾密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 2.54 混合比率1:1
水	W	上水道水	-
アルカリ添加剤	NS	メタけい酸ナトリウム	密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 2.61
凝結遅延剤	ST	無水クエン酸	密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 1.66
混和剤	DSP	模擬乾燥スラッジ粉	密度 (g/cm <sup>3</sup> ): 2.70

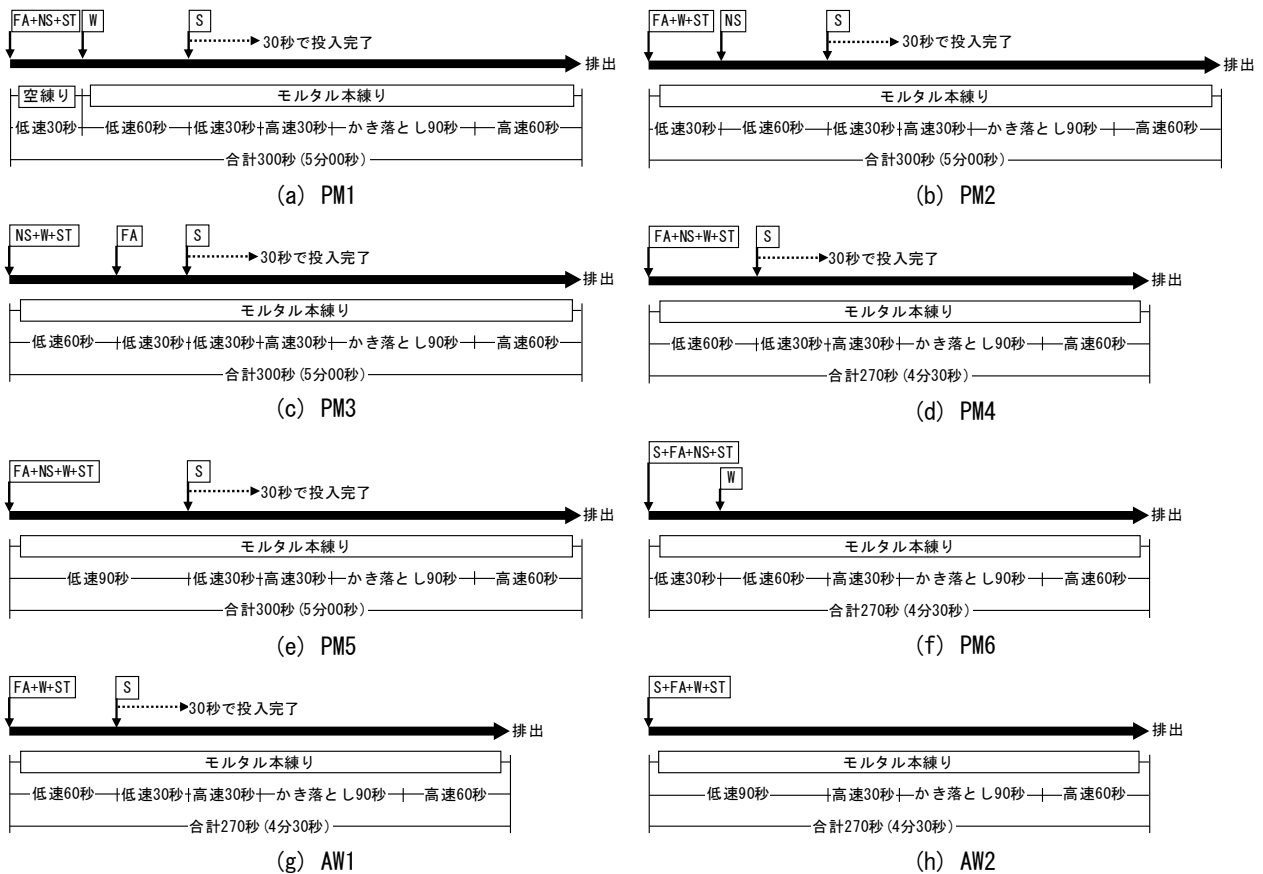


図-1 練混ぜ方法(実験1~3)

たFAの走査型電子顕微鏡(以下, SEM)画像を示す。図から分かるように, FA I, FA II 5, およびFA II 7の粒子は, 相対粒子量の分布幅は小さく6~10 $\mu$ m付近にピークが現れている。一方, FA IIの粒子は20 $\mu$ m付近にピークが現れ, 相対粒子量の分布幅も広く粒子径が100 $\mu$ m程度の粗粒も含まれている。このような傾向は, 比表面積(表-2参照)や写真-1からも確認できる。また写真から, FA IやFA IIは球状粒子が多く含まれていること, FA II 5やFA II 7は微粉砕により破砕された粒子も含まれていることが分かった。

表-4にPM法の配合を, 表-5にAW法の配合を示す。表-4のAWはW+NSを表記しており, AW/Fは50%, 設計空気量は2%とした。なお, NSの添加量は既報<sup>7)</sup>におい

て最も大きい圧縮強さを示した配合を参考にし, NS水溶液の濃度に換算して3.0mol/Lとした。また, NS水溶液の濃度も同様にして3.0mol/Lとした。さらに, STに関しても, 既報<sup>6-8)</sup>を参考にし, FAの外割で2.0%添加した。

### (3) 練混ぜおよびフロー試験

練混ぜは図-1に示した方法で, フロー試験はJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて行った。また, 1バッチあたりの練混ぜ量は1Lとした。なお, FA IIを用いた配合は, 既報<sup>6-8)</sup>の実験結果から, 図に示した練混ぜ時間では練混ぜが不可能になると考えられたので, いずれの練混ぜ方法においても練混ぜ時間を1分間延長した。

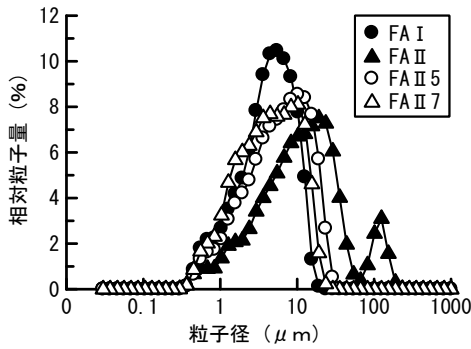


図-2 FAの粒度分布(実験1~3)

表-4 PM法の配合(実験1)

NSの添加量*	FAの品種	Flow	Air (%)	AW/F (%)	S/F	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				外割(kg)
						F	AW		S	
							W	NS		
3.0	FA I	190 ± 20	2	50	2.21	580	203	87	1283	11.6
	FA II				1.50	680	238	102	1021	13.6
	FA II 5				2.08	600	210	90	1250	12.0
	FA II 7				1.85	640	224	96	1181	12.8

\*NS水溶液の濃度(mol/L)に換算

表-5 AW法の配合(実験1)

NS濃度(mol/L)	FAの品種	Flow	Air (%)	AW/F (%)	S/F	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				外割(kg)
						F	AW		S	
							W	NS		
3.0	FA I	190 ± 20	2	50	2.21	580	290	1280	11.6	
	FA II				1.50	680	340	1021	13.6	
	FA II 5				2.08	600	300	1250	12.0	
	FA II 7				1.85	640	320	1181	12.8	

#### (4) 空気量試験

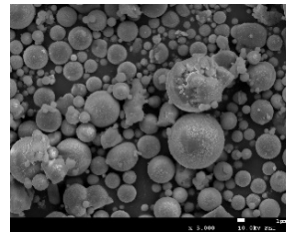
空気量は、JIS A 5002「構造用軽量コンクリート骨材(5.12.d.モルタルの単位容積質量の測定)」に準じて単位容積質量を測定し、JIS A 1116「フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法(質量方法)(6.2.空気量)」により算出した。ただし、試料は2層に分け、テーブルバイブレータで各層を30秒間締め固めた。

#### (5) 圧縮強さ試験

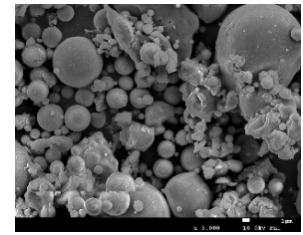
圧縮強さ試験は、JIS A 1142「有機不純物を含む細骨材のモルタルの圧縮強度による試験方法」に準じて行った。ただし、試料は2層に分け、テーブルバイブレータで各層を30秒間締め固めた。また、供試体は上面をラップした型枠内で、材齢28日まで20℃の封緘養生をした。

### 2.2 実験結果および考察

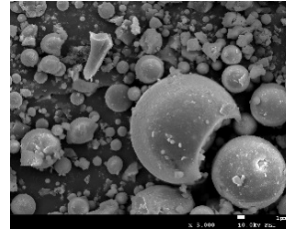
表-6に、フロー値と空気量の測定結果を示す。表から分かるように、フロー値には、練混ぜ方法による差はみられない。また、練混ぜ時間の異なるPM4とPM5を比較すると、概ね同程度のフロー値を示している。したがって本実験の範囲では、フロー値には相対的な練混ぜ時間による影響はないと考えられる。一方、FAの品種に着目してみると、FAの微粉砕の有無による極端な影響はみられないが、FA II 7を用いるとフロー値が大きくなる傾向がみられた。また、空気量についても、練混ぜ方法による差



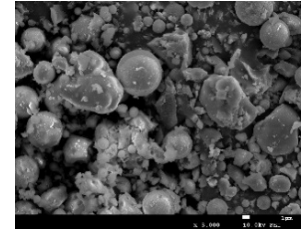
(a) FA I



(b) FA II



(c) FA II 5



(d) FA II 7

写真-1 3000倍で撮影したFAのSEM画像(実験1~3)

表-6 フロー値と空気量の測定結果(実験1)

練混ぜ方法	Flow				Air (%)			
	FAの品種				FAの品種			
	FA I	FA II	FA II 5	FA II 7	FA I	FA II	FA II 5	FA II 7
PM1	186	190	186	202	2.9	0.6	2.7	2.2
PM2	171	180	188	187	2.4	0.8	2.5	1.3
PM3	187	182	183	200	1.7	0.9	2.4	1.7
PM4	178	190	186	209	2.4	0.8	2.2	1.9
PM5	183	192	189	209	1.9	0.5	3.1	2.9
PM6	185	174	181	198	2.1	1.2	3.0	2.4
AW1	188	183	189	210	2.4	0.9	3.7	2.7
AW2	193	203	188	206	2.3	1.3	3.4	2.3

はみられない。しかし、FAの品種に着目してみると、比表面積が大きくなるとエンタラップドエアは増大する傾向にはあるが、比表面積が最も大きいFA II 7では一様に減少している。これは、比表面積が大きくなるとエンタラップドエアが増大する傾向を示した既報<sup>7)</sup>とは若干異なる傾向である。

図-3に、圧縮強さと練混ぜ方法の関係を示す。図から分かるように、いずれのFAも練混ぜ方法による圧縮強さの差はみられない。また、練混ぜ時間の異なるPM4とPM5を比較しても、概ね同程度の圧縮強さを示している。したがって本実験の範囲では、圧縮強さにも相対的な練混ぜ時間による影響はないと考えられる。これは、文献<sup>10)</sup>と同様の結果である。一方、FAの品種に着目してみると、比表面積の最も大きいFA II 7が最も圧縮強さが大きく、最大で約35N/mm<sup>2</sup>を示していた。また、その他のFAも、概ね比表面積にともなった圧縮強さを呈している。このような傾向は、既報<sup>7)</sup>と同様である。一連の実験結果から、明らかではないが、PM法では練混ぜ開始後、NSの溶解反応が優先すると考えられるので、材料の投入順序や練混ぜ時間による影響が小さくなったこと、PM法であってもNSは練混ぜ終了時には溶解すると考えられるので、AM法との差がみられなかったことなどが考察される。

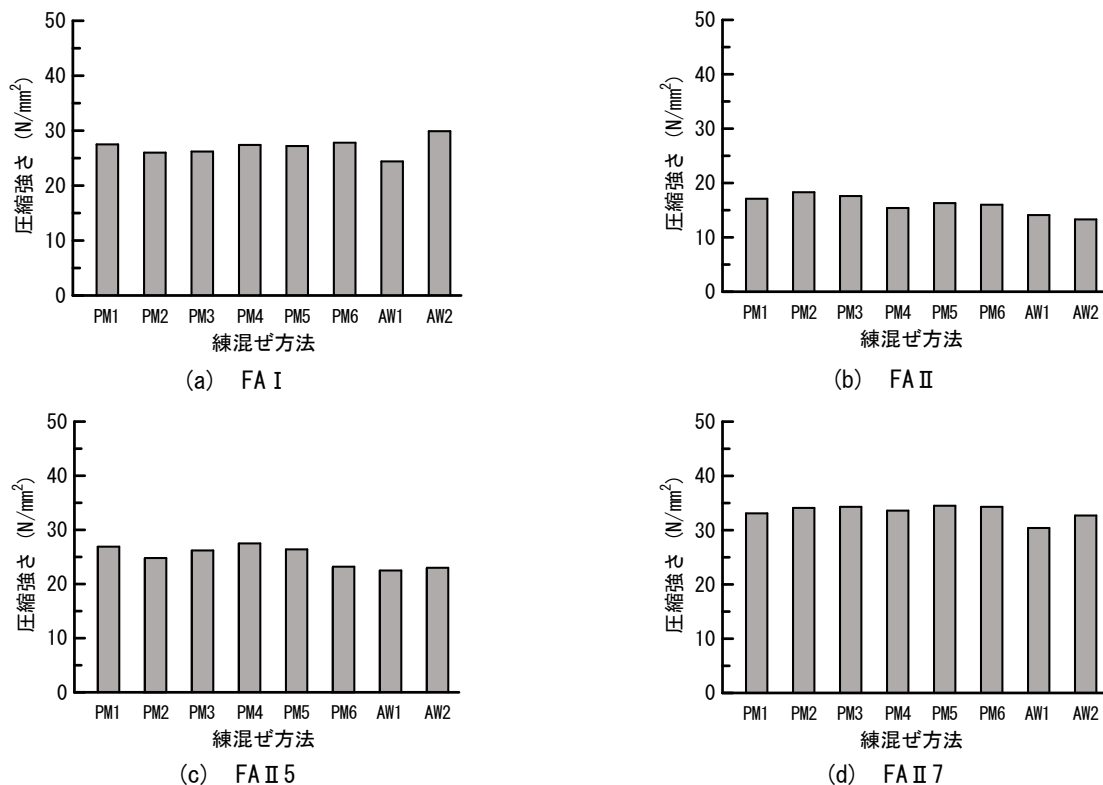


図-3 圧縮強さと練混ぜ方法の関係(実験1)

### 3. DSPの混入率がFA II 7・DSP-GPモルタルの圧縮強さに及ぼす影響(実験2)

#### 3.1 実験概要

##### (1) 実験要因

実験要因はFA II 7に対するDSPの内割混入率とし、0、2、4、6、8、および10%とした。

##### (2) 使用材料および配合

使用材料は実験1と同様(表-2参照)とし、表-7にPM法の配合を示す。また、図-4にDSPの製作方法を、図-5にDSPの粒度分布を示す。図-5から分かるように、DSPの粒子は相対粒子量の分布幅は小さく、30 $\mu$ m付近にピークが現れている。

##### (3) 練混ぜおよびフロー試験

練混ぜは、図-1(c)に示すPM3で行った。なお、DSPはFAと同時に添加した。また、フロー試験は、実験1と同様とした。

##### (4) 空気量試験

空気量は、実験1と同様に測定した。

##### (5) 圧縮強さ試験

圧縮強さ試験は、実験1と同様とした。

#### 3.2 実験結果および考察

表-8に、フロー値と空気量の測定結果を示す。表から分かるように、DSPの混入率によるフロー値および空気量の差はみられない。

図-6に、圧縮強さとDSPの混入率の関係を示す。図から分かるように、圧縮強さにはDSPの混入率による

影響はみられず、いずれも同程度の値を示している。これは、AW法による実験で得た、DSPの混入率が增大すると圧縮強さが減少する傾向を示した既報<sup>5)</sup>とは異なる傾向である。今後、詳細に検討する必要があるが、DSPに含まれるCaOの大小や、練混ぜ方法が異なることが影響していると考えられる。しかし、本実験結果の範囲からは、混入率が10.0%までの範囲であれば、DSPを効率良く有効利用できると考えられる。

図-7に、各種FAおよびDSPを用いて製作したGPペースト硬化体のXRDパターンを示す。各種GPペーストは、AW/F(+DSP)=50%の条件で製作し、材齢28日まで20°Cの封緘養生を施した。図から分かるように、FAのみを使用したXRDパターンには、石英(SiO<sub>2</sub>)、ムライト(Al<sub>6</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>2</sub>)に一致するピークが確認できた。しかし、これらは粉体のFAに含有するものであり、FA粒子が未反応な状態で残留していることを示している。このような傾向は、文献11)と同様であり、FAの微粉砕による影響は認められない。また、DSPを用いた試料のXRDパターンには、石英やムライトに一致するピークに加え、18°付近にもピークが確認できたが、これも粉体のDSPに起因するものである。また、全てのXRDパターンを比較しても、DSPの混入が圧縮強さに及ぼす影響を示唆するような情報は得られなかった。したがって、DSPの混入による影響を明らかにするには、混入率の大小によるXRDパターンについても比較検討する必要がある。

表-7 PM法の配合(実験2)

NSの 添加量*	FAの 品種	DSP (B**) × %	Flow	Air (%)	AW/B (%)	S/F	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					外割 (kg)	
							F	DSP	AW		S		ST
									W	NS			
3.0	FA II 7	0	190 ± 20	2	50	1.85	640	0	224	96	1181	12.8	
		1.89				627	13	224	96	1184	12.8		
		1.92				614	26	224	96	1179	12.8		
		1.95				602	38	224	96	1176	12.8		
		2.00				589	51	224	96	1176	12.8		
		2.04				576	64	224	96	1173	12.8		

\*)NS水溶液の濃度(mol/L)に換算

\*\*)B: (F+DSP)

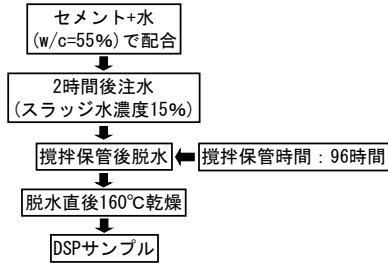


図-4 DSPの製作方法(実験2)

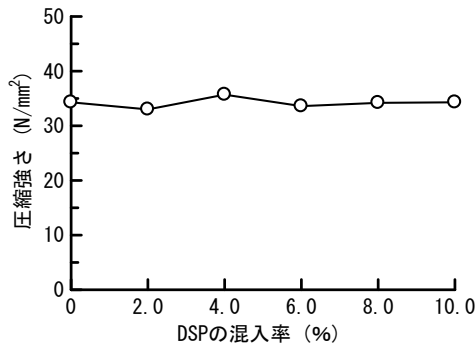


図-6 圧縮強さとDSPの混入率の関係(実験2)

4. STの添加率がFA II 7-GPモルタルの圧縮強さに及ぼす影響(実験3)

#### 4.1 実験概要

##### (1) 実験要因

実験要因はFA II 7に対するSTの外割添加率とし、0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, および3.0%とした。

##### (2) 使用材料および配合

使用材料は実験1と同様(表-2参照)とし、表-9にPM法の配合を示す。

##### (3) 練混ぜおよびフロー試験

練混ぜは図-1(c)に示すPM3で行った。なお、フロー試験は、実験1と同様とした。

##### (4) 空気量試験

空気量は、実験1と同様に測定した。

##### (5) 圧縮強さ試験

圧縮強さ試験は、実験1と同様とした。

#### 4.2 実験結果および考察

表-10に、フロー値と空気量の測定結果を示す。表から分かるように、STの外割添加率によるフロー値および空気量に差はみられない。

図-8に、圧縮強さとSTの外割添加率の関係を示す。

表-8 フロー値と空気量の測定結果(実験2)

DSPの混入率 (%)	Flow	Air (%)
0	200	1.7
2.0	188	1.5
4.0	190	1.5
6.0	193	2.2
8.0	195	1.9
10.0	185	1.7

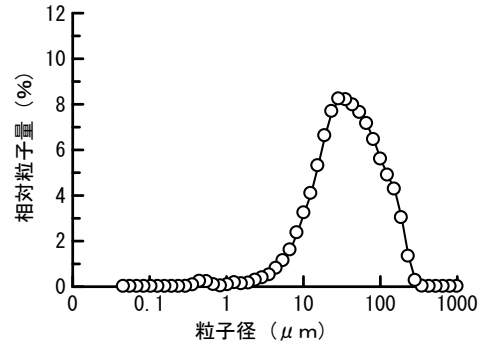


図-5 DSPの粒度分布(実験2)

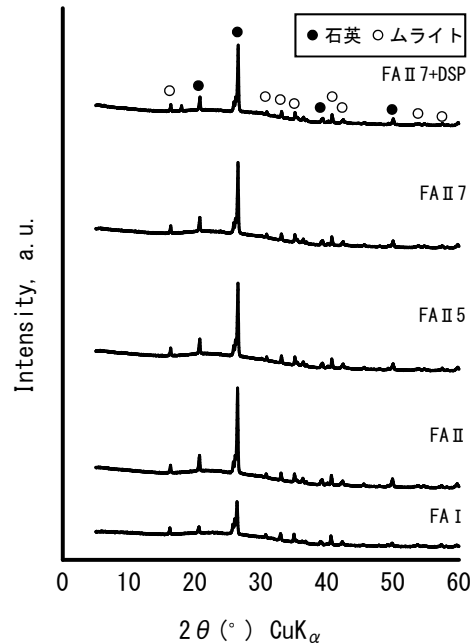


図-7 各種GPペースト硬化体のXRDパターン(実験1, 2)

図から分かるように、FA II 7に対するSTの外割添加率が大きくなると圧縮強さは減少する傾向にあり、STの外割添加率が3.0%になると0%と比較して、約10N/mm<sup>2</sup>ほど圧縮強さが低下している。しかし、文献6)でも述べているように、FAの品種によってはSTを添加しなければ、GPモルタルが瞬結することがある。したがって今後は、FAの品種を含めSTの添加率について、より詳細に検討する必要がある。

本実験結果の範囲では、STの添加率について課題を残した。しかし、練混ぜ方法やNSの添加方法に関わらず、比表面積が7000cm<sup>2</sup>/g程度のFAを用いDSPの混入率を10.0%までとし、NSの濃度を3.0mol/Lとすることで、

表-9 PM法の配合(実験3)

NSの添加量 <sup>*</sup>	FAの品種	ST添加率 (%)	Flow	Air (%)	AW/F (%)	S/F	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				外割 (kg)
							F	AW		S	
								W	NS		
3.0	FA II 7	0	190 ± 20	2	50	1.85	640	224	96	1181	0
		0.5				1.85	640	224	96	1181	3.2
		1.0				1.85	640	224	96	1181	6.4
		1.5				1.85	640	224	96	1181	9.6
		2.0				1.85	640	224	96	1181	12.8
		2.5				1.85	640	224	96	1181	16.0
		3.0				1.85	640	224	96	1181	19.2

<sup>\*</sup>)NS水溶液の濃度(mol/L)に換算

常温養生であっても圧縮強さが約40N/mm<sup>2</sup>のGPモルタルが得られると考えられる。

5. まとめ

本実験結果をまとめると、以下のようになる。

- 1)フロー値, 空気量, および圧縮強さには, FAの品種に関わらず, NSの添加方法や練混ぜ方法による影響はない。
- 2)比表面積が7000cm<sup>2</sup>/g程度のFAを用いDSPの混入率を10.0%までとし, NSの濃度を3.0mol/Lとすることで, 常温養生であっても, 約40N/mm<sup>2</sup>の圧縮強さを呈するGPモルタルが得られる。ただし, STの添加率については, より詳細な検討が必要である。

今後は, FAの品種, DSPの混入率, およびSTの添加率が圧縮強さに及ぼす影響について, 反応メカニズムも含めより詳細に検討したいと考えている。

謝辞

本研究費の一部は, 平成27年度日本学術振興会学術研究助基金助成金・基盤研究(C)(課題番号:15K06317)および公益財団法人小川科学技術財団特定研究助成(いずれも研究代表者:犬飼利嗣)によった。また, 本実験で使用したフライアッシュは, 四電ビジネス株式会社よりご提供いただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1)石炭エネルギーセンター:平成28年度石炭灰全国実態調査報告書(平成27年度実績)
- 2)フライアッシュ有効活用小委員会:循環型社会に適合したフライアッシュコンクリートの最新利用技術-利用拡大に向けた設計施工指針試案-, 土木学会, 2009.12
- 3)生コンスラッジを原料としたコンクリート混和材研究委員会:生コンスラッジを原料としたコンクリート混和材研究委員会報告書, コンクリート技術支援機構, 2013.9
- 4)Joseph DAVIDOVITS:GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS, Institute GEOPOLYMER, 2011
- 5)芝 翔, 澤田 陽, 犬飼利嗣:ジオポリマーモルタ

表-10 フロー値と空気量の測定結果(実験3)

STの外割添加率 (%)	Flow	Air (%)
0	190	2.1
0.5	187	1.8
1.0	191	2.0
1.5	192	2.0
2.0	200	1.7
2.5	193	2.3
3.0	198	2.3

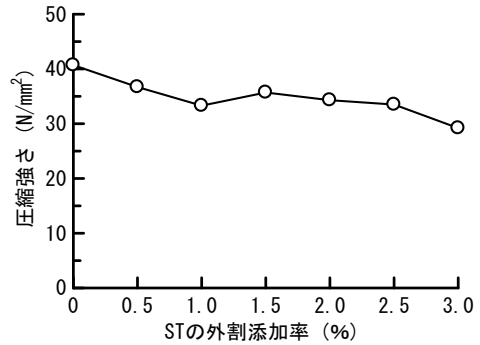


図-8 圧縮強さとSTの外割添加率の関係(実験3)

ルに関する基礎的研究(その1:アルカリ水溶液が圧縮強さ特性に及ぼす影響), 日本建築学会大会(九州)学術講演梗概集, A-1, pp.1495-1496, 2016.8

- 6)Batsuuri Ashidmaa, 犬飼利嗣, 関谷有紗加:フライアッシュを活性フィラーとしたジオポリマーモルタルの圧縮強さ特性とフロー値の経時変化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.2065-2070, 2017
- 7)後藤 壮, 犬飼利嗣, 上原義己, 廣瀬 貴:メタけい酸ナトリウムの添加方法と凝結遅延剤がジオポリマーモルタルの圧縮強さ特性とフロー値の経時変化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1821-1826, 2018
- 8)野村太地, 犬飼利嗣, 上原義己, 廣瀬 貴:フライアッシュの品種と凝結遅延剤の添加率がジオポリマーモルタルの圧縮強さ特性とフロー値の経時変化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1815-1820, 2018
- 9)前川明弘, 三島直生, 畑中重光:ジオポリマーの圧縮強度に関する基礎的研究(その1:使用材料の影響), 日本建築学会大会(北海道)学術講演梗概集, A-1, pp.1383-1384, 2013.8
- 10)一宮一夫, 津郷俊二, 原田耕司, 池田 攻:ジオポリマーモルタルの配合ならびに製造法に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.575-580, 2011
- 11)高橋みゆき, 前川明弘, 三島直生, 畑中重光:ジオポリマーペーストの圧縮強度に関する一実験, 日本建築学会東海支部研究報告書, Vol.52, pp.53-56, 2014.2