

論文 未燃カーบอนを多量に含んだフライアッシュと高性能 AE 減水剤の作用

川上見*1・李昇憲*2・坂井悦郎*3・大門正機*4

要旨：石炭火力発電所において副産されるフライアッシュを高流動コンクリートへ有効利用することを目的として、未燃カーบอนを多量に含む新たに制定予定の JISIII種と JIS に適合しないフライアッシュを用いて、フライアッシュ中の未燃カーบอนが高性能 AE 減水剤の吸着や、フライアッシュを混和したセメントペーストの流動性に与える影響について明らかにする。併せて未燃カーบอนを多量に含むフライアッシュの脱炭素処理による品質改善について検討する。

キーワード：フライアッシュ, 高性能 AE 減水剤, 流動性, 未燃カーบอน

1. はじめに

近年、エネルギー事情の変化により、石炭への燃料転換および新規火力発電所建設の気運が高まり、海外炭の導入とあいまってフライアッシュの発生量は、今後大幅に増加することが予想されている。埋め立て処分場の確保が困難になることや資源リサイクルの観点から、フライアッシュの有効利用を図るための技術開発が求められている¹⁾²⁾。従来より、フライアッシュのボゾラン反応性、低発熱性や流動性向上などの特徴を活用して、大型構造物、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³⁾⁴⁾。さらに最近では、新しい用途として高流動コンクリートの混和材としての利用が期待されている⁵⁾。しかしながら、高流動コンクリートにフライアッシュを混和した場合に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บอน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บอน量が多いフライアッシュを混和したペーストほど飽和に達するための混和剤量は多くなることなどが原因であると考えられ

ている⁶⁾。高流動コンクリート用混和材としては、フライアッシュの品質安定とより優れた流動性を確保できるものが切望されている⁷⁾。又、フライアッシュの有効利用の拡大を目的に、従来のものより未燃カーบอน量の多いものも JIS 化されつつある。さらに、骨材事情の悪化より、骨材微粒分として、JIS をはずれるようなフライアッシュも利用される可能性がある。

以上より、本研究ではフライアッシュを有効に利用するための基礎的な研究として、未燃カーบอนを多量に含む新たに制定予定の JISIII種と JIS に適合しないフライアッシュを用いて、フライアッシュの特性が高性能 AE 減水剤の吸着やフライアッシュを混和したセメントペーストの流動性に与える影響について検討した。また、低温焼成により脱炭素処理し、フライアッシュの品質改善についても検討を加えた。

2. 実験

2.1 実験材料

実験に使用したフライアッシュは日本における4か所の石炭火力発電所から採取した計5種

*1 東京工業大学大学院 理工学研究科 無機材料工学専攻 (正会員)

*2 郡山大学校工科大学 材料工学科副教授 工博 (正会員)

*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)

表1 フライアッシュの物理的性質

Fly ash	JIS	密度 (g/cm ³)	粉末度		フロー値比 (%)	活性度指数 SAI(%)	
			Blain (cm ² /g)	BET (m ² /g)		28日	91日
B	不適合	2.13	3048	7.86	90	84	105
C	不適合	2.16	3953	5.88	85	90	105
D	不適合	2.06	3312	4.09	85	90	105
E	JISIII種	2.09	3697	4.04	98	90	102

表2 フライアッシュの化学組成

Fly ash	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	C	Ig.loss(%)
A	56.76	2.56	19.13	1.52	0.47	0.42	0.65	0.22	0.77	16.47	17.46
B	55.21	7.52	19.01	3.90	0.93	0.29	0.62	0.57	1.02	10.50	10.98
C	60.95	2.96	20.91	2.35	0.31	0.41	0.75	0.51	1.14	9.54	10.30
D	47.94	5.18	34.42	0.87	0.16	0.34	1.16	0.57	0.52	8.63	9.08
E	50.43	6.29	23.63	6.49	0.93	1.09	1.22	1.99	0.78	6.09	6.57

のフライアッシュを用いた。これらのフライアッシュはいずれも未燃カーボンを多量に含み、改正予定の JISIII種、および JIS に適合しないもので、未燃カーボン量が 6.09~16.47%のものである。未燃カーボン量の多いものから順に A,B,C,D,E とした。表1 にフライアッシュの物理的性質を示す。フロー値比は、JIS A 6201「フライアッシュのモルタルによるフロー値比の試験方法」に準じて行った。ここでフロー値比とは試験モルタルのフロー値を基準モルタルのフロー値で除した値で、試験モルタルとは基準モルタルのセメントの 25%をフライアッシュで置換したものである。表2 にフライアッシュの化学組成、図1(a)に粒度分布を示す。

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(プレーン比表面積:3560cm²/g,比重:3.15)を用いた。

分散剤には、ポリエチレンオキドをグラフト鎖とした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(記号:SP), および末端スルホン基を有するポリカルボン酸基含有多元ポリマー(記号:HP)を用いた。

2. 2 実験項目

(1) フライアッシュの脱炭素処理

フライアッシュ中の未燃カーボンを除去するために、フライアッシュを電気炉で 500°C, 3

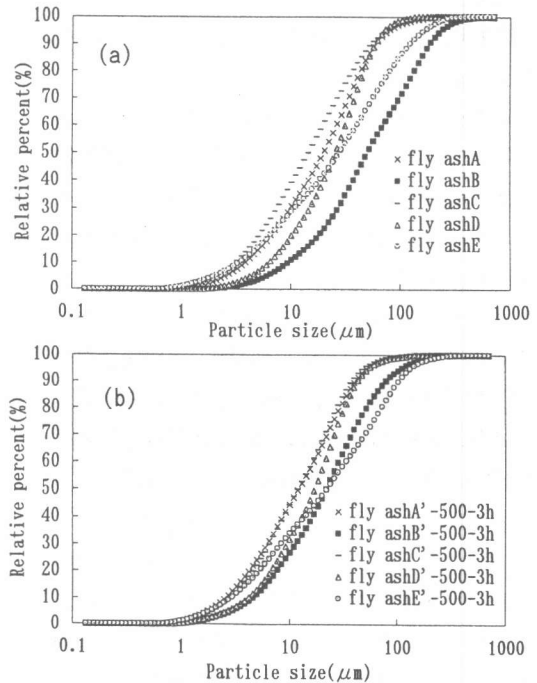


図1 脱炭素処理前後のフライアッシュの粒度分布

時間保持した。脱炭素処理したフライアッシュをそれぞれ A',B',C',D',E' とした。

(2) 吸着量測定

分散剤溶液と、セメント、フライアッシュ、脱炭素処理したフライアッシュをそれぞれ水粉体質量比 1.0 で混合し、温度一定 (20°C) のも

とで10分間吸着させた。ここで分散剤溶液は、粉体質量に対して0.5mass%になるように調製した。この混合溶液を遠心分離機で固相と液相に分離した。最初の分散剤濃度と遠心分離した液相の分散剤濃度をT.O.C.(全有機炭素分析計,ANATOC Organic Carbon Analyzer; SGE International Pty.Ltd.製)により求め、両者の差より粉体1g当たりの吸着量を算出した。

(3) 粘度測定

セメントを所定量のフライアッシュで置き換え、水粉体質量比[water/(cement + fly ash); W/(C+F)] 0.35 および 0.40 で3分間練り混ぜたペーストを試料とした。ここでフライアッシュ置換率[F/(C+F)](質量比)は、0~100mass%の間で変化させた。分散剤にはポリカルボン酸塩系高性能 AE 減水剤を用い、粉体質量に対して所定の濃度になるように添加した。このペーストをコーン & プレート型回転式粘度計(HAAKE 製 RT 20)を用いて、ずり速度 $0.3s^{-1} \rightarrow 1000s^{-1} \rightarrow 0.3s^{-1}$ (1 サイクル: 6min) の粘度測定を行い、ずり速度 $1000s^{-1}$ における見かけ粘度を評価した。なお測定温度は $20^{\circ}C$ とした。

(4) フライアッシュの嵩密度測定

フライアッシュの嵩密度は、JIS Z 2504「金属粉の見掛密度試験方法」に準じて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 フライアッシュの脱炭素処理

図2に脱炭素処理前後のフライアッシュ中の未燃カーボン量の変化を示した。 $500^{\circ}C$, 3時間の熱処理でほとんどの未燃カーボンが処理できたことが分かる。図1(b)に脱炭素処理後のフライアッシュの粒度分布を示した。脱炭素処理することで、どのフライアッシュも平均粒径が小さくなった。また脱炭素処理後のフライアッシュ A', B', C', D', E' の BET 比表面積(m^2/g)はそれぞれ 2.49, 0.81, 1.12, 0.99, 0.77 であった。処理前と比較すると BET 比表面積が大幅に減少している。また脱炭素処理後のフライアッシュの比重は大きくなった。

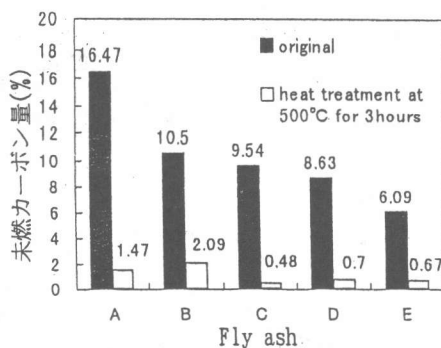


図2 脱炭素処理前後のフライアッシュ中の未燃カーボン量

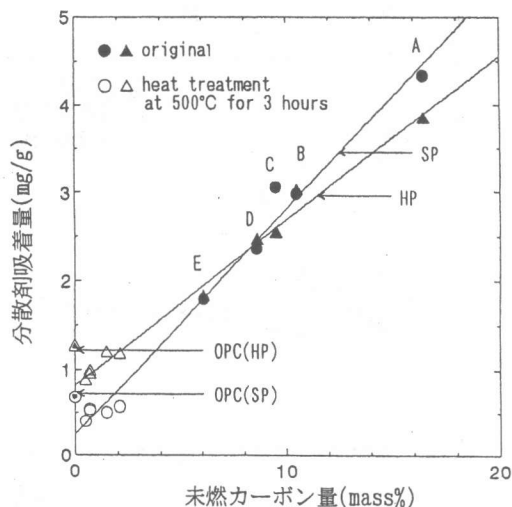


図3 フライアッシュ中の未燃カーボン量と分散剤吸着量の関係

これらの結果から、脱炭素処理により比重の小さなあるいは空隙構造を有する未燃カーボンが減少したことが分かる。

3.2 分散剤のフライアッシュへの吸着挙動

図3にフライアッシュ中の未燃カーボン量と、フライアッシュ1g当たりの分散剤吸着量の関係を示す。分散剤に SP, HP どちらを用いた場合にも、未燃カーボン量とともに、分散剤の吸着量は直線的に増加した。また脱炭素処理したフライアッシュへの分散剤吸着量は、original のフライアッシュと比べて大きく減少した。これは、分散剤がフライアッシュ中の未燃カーボンに多量に吸着することを意味してい

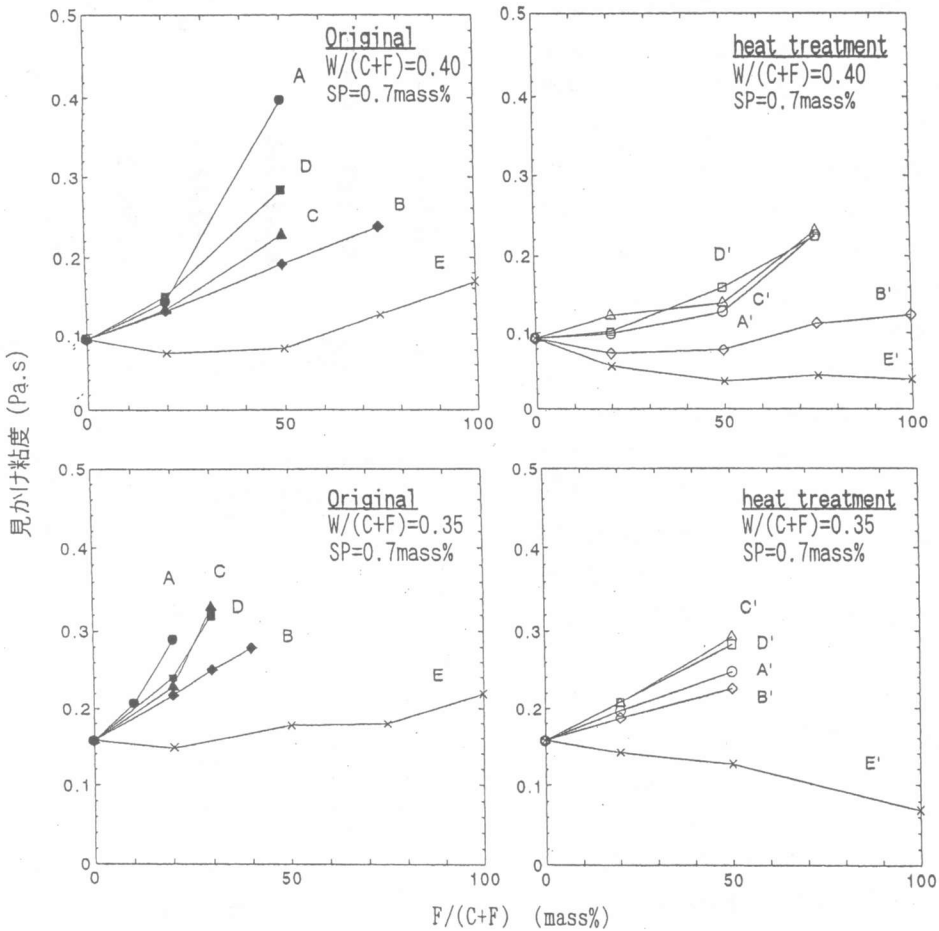


図4 フライアッシュの置換率と見かけ粘度の関係

ると考えられる。また、脱炭素処理したフライアッシュへの分散剤吸着量は、セメントへの吸着量の7~8割程度にまで減少した。従って脱炭素処理により未燃カーボンを減少させることで、セメントやフライアッシュ粒子に有効に吸着する分散剤量が増加し、流動性の改善が期待できると考えられる。

3.3 フライアッシュを混和したセメントペーストの流動性

(1) フライアッシュの脱炭素処理の影響

図4にフライアッシュの置換率とフライアッシュ混和セメントペーストの見かけ粘度の関係を示す。同じ水粉体質量比、同じフライアッシュ置換率、及び同種のフライアッシュと比較した場合、いずれの場合もフライアッ

シュを脱炭素処理することで流動性が向上した。これは脱炭素処理することで、分散剤を多量に吸着してしまう未燃カーボンが減少し、セメントやフライアッシュ粒子に分散剤が有効に吸着したことに起因すると考えられる。また未燃カーボンは多孔質で水を吸収する性質を持っていたり、形状が複雑であるため、衝突抵抗の増加や充填率の悪化といった流動性に悪影響を及ぼす因子を持っているが、脱炭素処理によりこれらの影響も低減できると考えられる。

(2) フライアッシュの置換率の影響

originalのフライアッシュを混和した場合、フライアッシュの置換率が増加する程見かけ粘度が増加した。これは、置換率増加により、粉

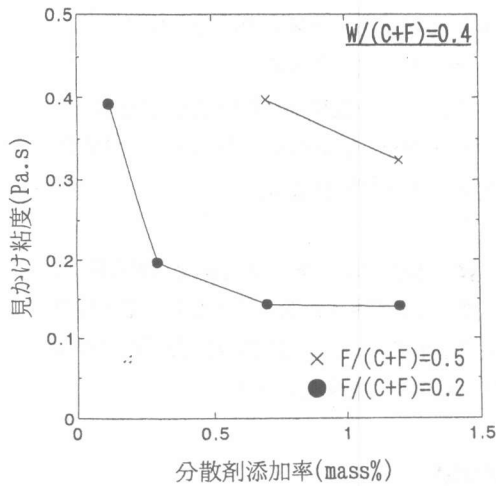


図5 フライアッシュAを混和したセメントペーストの粘度と分散剤添加率の関係

体中の未燃カーボン量が増加したことに起因すると考えられる。ここで水粉体質量比 0.4 で、未燃カーボン量の最も多いフライアッシュ A を混和した場合、フライアッシュ置換率が 20mass%から 50mass%に変化すると急激に粘度が上昇した。これは、図5に示すように、置換率 20mass%では分散剤添加率 0.7mass%以上で粘度一定となっており、未燃カーボンも含めたフライアッシュ粒子への分散剤の吸着が飽和に達していると考えられるのに対し、置換率 50mass%では分散剤添加率 0.7mass%以上でも粘度の減少が見られ、分散剤添加率 0.7mass%ではまだ吸着量が飽和に達していないことに関係していると考えられる。つまり分散剤添加率が、飽和吸着量に達する添加率に比べて不足してくると、急激に流動性が悪くなるということが考えられ、未燃カーボンを多量に含むフライアッシュを用いる場合、分散剤添加率とフライアッシュの置換率のバランスが重要になると考えられる。

一方脱炭素処理して未燃カーボンを除いておけば、フライアッシュの置換率が増加してもそれ程流動性に悪影響を及ぼしていない。また E'を混和した場合については、フライアッシュ

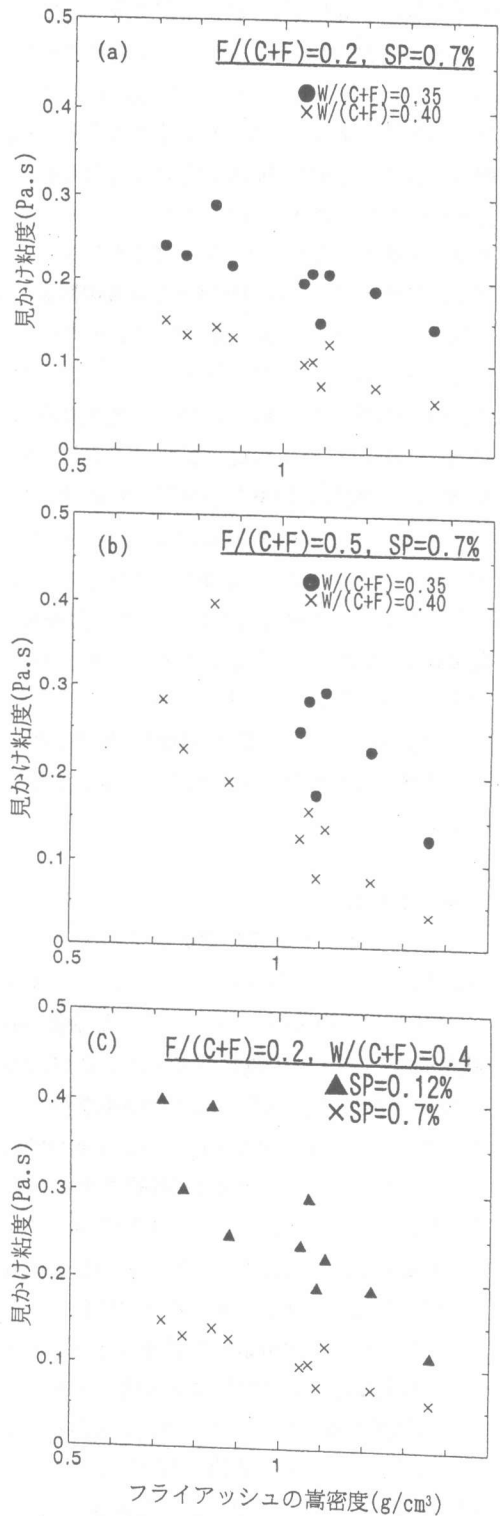


図6 フライアッシュの嵩密度と見掛け粘度の関係

の置換率が増加するにつれて粘度が減少した。これは、E'の粒度分布が広いために、置換率が増加するにつれ多モードな粒子が組み合され、充填性が高くなることに起因すると考えられる。即ち、粒子の充填性が高くなると団粒内部の拘束水量が少なくなり流動性に関与する水量が多くなるため流動性が向上すると考えられる¹⁰⁾。

(3) フライアッシュの嵩密度と粘度の関係

図6にフライアッシュの嵩密度と見かけ粘度の関係を示す。混和したフライアッシュの嵩密度が大きくなる程、見かけ粘度が直線的に減少した。従って水比、フライアッシュの置換率、分散剤添加率などが等しければ、フライアッシュ自体の嵩密度がフライアッシュ混和セメントペーストの流動性を判別する一つの指標になり得ると考えられる。しかしながら、図6(b)(c)に示すように、フライアッシュの置換率が大きい場合や、分散剤添加率が少ない場合には、未燃カーボン量が流動性に非常に大きく影響するためバラツキが大きくなると考えられる。

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、フライアッシュ中の未燃カーボンが、高性能 AE 減水剤やペーストの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) フライアッシュ中の未燃カーボン量が増加する程、分散剤吸着量は直線的に増加する。
- 2) フライアッシュを 500°C で 3 時間熱処理することで、ほとんどの未燃カーボンを処理することができる。またそれに伴い、フライアッシュへの分散剤吸着量はセメントへの吸着量の 7~8 割程度まで低減できる。
- 3) 脱炭素処理したフライアッシュを混和したセメントペーストの流動性は向上する。
- 4) 混和するフライアッシュの嵩密度とペーストの見かけ粘度の間には相関関係があり、フライアッシュの嵩密度がフライアッシュ

混和セメントペーストの流動性を判別する一つの指標になり得る。

- 5) 以上より、分散剤の吸着特性と嵩密度からフライアッシュを混和したペーストの流動性の評価が可能となる。

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、増田和機主任研究員をはじめ関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1) 石炭灰ハンドブック編集委員会編、石炭灰ハンドブック、日本フライアッシュ協会、pp.II-1(1995)
- 2) K.Wesche, Fly Ash in Concrete, RELEM, pp.160(1990)
- 3) 青木俊一、鈴木昭三、セメント技術年報、Vol.8, pp.118(1954)
- 4) 川上俊器、原稔明、白関茂治、日野浩二、セメントコンクリート、No538, pp.50(1991)
- 5) E.E.Berry and V.M.Malhotra, Amer. Concrete Inst., Vol.77, No.1, 59(1980)
- 6) G.S.Ghosh, Canadian Journal of Civil Engineering, vol. Vol.3, pp.66-82(1976)
- 7) 長瀧重義、コンクリートの高性能化、技報堂、pp.75-84(1997)
- 8) S.Nagataki, E.Sakai, T.Takeuchi, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.631-638(1984)
- 9) 小野寺収、名和豊春、萩原淳平、フライアッシュコンクリートシンポジウム論文報告集、土木学会、pp.77-82(1997)
- 10) 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, pp.186(1996)