

論文 異なる石炭火力発電所から排出されたフライアッシュの品質がジオポリマーの流動性および圧縮強度に及ぼす影響

坪内 徹朗*1・三島 直生*2・畑中 重光*3・小池 良洋*4

要旨: 合計15種類のフライアッシュを単体で用いてジオポリマーのペーストを作製し、フライアッシュの品質がフロー値および圧縮強度に及ぼす影響を検討した。実験の結果からは、フライアッシュの品質により、練混ぜに必要な溶液量、フロー値、圧縮強度が大きく異なることを確認した。また、フロー値および圧縮強度とフライアッシュの化学的・物理的性質との間には明確な相関が得られなかったが、加温養生供試体の初期圧縮強度と常温養生供試体の長期圧縮強度との間に相関が得られたことから、加温養生供試体の圧縮強度による、ジオポリマーに適するフライアッシュの早期判定手法の確立の可能性を示した。

キーワード: ジオポリマー, フライアッシュ, JIS 灰, 原粉, フロー値, 圧縮強度, 早期判定手法

1. はじめに

1.1 ジオポリマー

ジオポリマー（以下、GP）とは、一般にアルミノシリケート粉末とアルカリシリカ溶液との反応によって得られる硬化体の総称である¹⁾。日本コンクリート工学会ではGPについて、「セメントクリンカーを使用せず、非晶質のケイ酸アルミニウムを主成分とした原料（活性フィラー）とアルカリ金属のケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物の水溶液（アルカリ溶液）の少なくとも1種類を用いて硬化させたもの」と定義している²⁾。

GPは、CO₂ガス排出量が少なく、産業副産物の有効活用が可能であることから、セメント代替材料として期待されており³⁾、近年研究が活発化しつつある。

1.2 既往の研究

フライアッシュ（以下、FA）の品質は、原産地や炭種により異なる石炭の品質そのものの違いや、火力発電所の燃焼方法や燃焼炉の形式による違いなどから、各種の化学的性質や物理的性質に差異が生じるものと考えられる。

GPに適用するFAの品質に着目した検討は、これまでも海外を主としてなされており、いくつかの知見が得られている。GPの物性に影響を及ぼす性質には、化学的性質として、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、非晶質量、強熱減量、物理的性質として比表面積および粒径が挙げられるが、それらとGPの性質との相関は必ずしも高いものばかりではない^{4~8)}。

筆者ら⁹⁾も、粉体として、同一の石炭火力発電所から排出されたJIS II種のFAを6種類用いて、同一の配（調）合および養生条件でGPのペーストを作製し、FAの品質の

表-1 要因および水準

要因	水準
粉体種類	JIS I種 1種類, JIS II種 10種類 JIS IV種 3種類, 原粉 1種類
養生条件	封かん養生 (20℃), 加温養生 (60℃, 27時間) + 封かん養生 (20℃)

違いがその流動性および圧縮強度に及ぼす影響についての検討を行った。その結果からは、フロー値および圧縮強度において最大で50%のほどの差が生じ、SiO₂/Al₂O₃比、強熱減量、平均粒径による影響が認められた。これより、比較的高品質とされるJIS II種のFAを用いてGPを作製した場合、FAの品質のばらつきがGPの物性に影響を与えることを確認し、GPに適用すべきJIS A 6201に替わるFAの品質基準の必要性を改めて認識した。

本研究においては、既報⁹⁾より対象をさらに拡大し、異なる石炭火力発電所から排出された、JIS II種を主とした様々なFAを用いたGPのペーストを作製し、その流動性および圧縮強度に及ぼす影響を検討することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 実験の要因および水準

表-1に、本研究の要因と水準を示す。本研究における粉体はFAを単体で使用したものであり、全国の10か所の発電所から排出された合計15種類を用いた。その粉体の種類として、JIS I種を1種類、JIS II種を10種類、JIS IV種を3種類、原粉を1種類とした。それらのJIS等級は粉体に添付された試験成績表に基づいた表記である。また、GPの養生条件として、打込み後から所定の材齢まで20℃で

*1 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 修了生 (現:株式会社 竹中工務店) (正会員)

*2 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻教授 工博 (正会員)

*4 中部電力株式会社 電力技術研究所 研究副主査 修士 (工学)

の封かん養生を施したもの（以下、常温）と、打込み直後から27時間後まで60℃の加温養生を施した後、所定の材齢まで20℃での封かん養生を施したもの（以下、加温）の2水準とした。

本来であれば、配（調）合における溶液／粉体比（質量比）を一定として実験を行うのが好ましいが、本研究に用いるFAは品質のばらつきが大きく、練混ぜに必要な溶液量が大きく異なるため、本研究においては溶液／粉体比を一定とせず、溶液を順次加えながら検討を行った。

2.2 実験材料

表-2に、本研究で用いたFAの品質を示す。密度は試験成績表に基づくものであるが、密度以外は新たに計測したものを記載している。表-3に、本研究で用いたアルカリ溶液の使用材料を示す。アルカリ溶液は、水ガラス2号（以下、WG2）および10mol/Lの水酸化ナトリウム（NH）を練混ぜ前日に質量比2：1で混合し、練混ぜ直前まで室温20℃の環境下で静置したものである。

2.3 練混ぜ方法

練混ぜにはモルタル用ハンドミキサーを使用し、必要溶液量が不明であることから、順次溶液を加えながら均一となるまで練り混ぜた。なお、練混ぜ時の環境は室温25℃、相対湿度80%であった。

2.4 実験方法

FAの粒度分布は、湿式粒度分布測定装置を用いて計測し、練混ぜ直後のフレッシュ性状は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠したフロー試験を行った。

養生については、GPを練混ぜ後にΦ50×100mmの供試体型枠に打ち込み、型枠上部をビニルシートで密閉し、それぞれの温度条件で養生を行った。

圧縮強度試験は、万能試験機を使用し、材齢7、28、91日において行った。なお、圧縮強度試験の結果として記される値は3本の供試体の圧縮強度の平均値である。

3. 実験結果および考察

3.1 FAの粒度分布

図-1に、FA粒子の粒度分布を示す。図より、I種の粒子は7μm付近にてピークが現れ、幅が狭い分布であるのに対して、II種の粒子は10μm付近に比較的高い頻度を示すものの、幅が広い分布であった。これより、I種は比較的細かな粒子で構成されており、II種はI種より粒の大きいものが主であるが、粒径の分布範囲が広く、多様な粒径の粒子で構成されていることが確認された。IV種および原粉はIV-2を除き、幅が広い分布であり、II種では少ない100μm付近においても一定数の頻度が得られていることから、粒が比較的大きめで粒径の分布範囲が広い粒子で構成されていると言える。IV-2のみ、比較的幅が狭い分布であり、ほとんどが40～120μmの粒径の大きな粒子

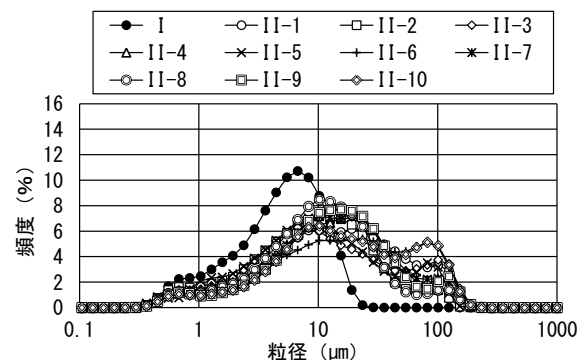
表-2 フライアッシュの品質

略号	密度 (g/cm ³)	平均粒径 (μm)	強熱減量 (%)	主要な化学組成 (wt%)					
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
I	2.41	4.0	2.6	60.2	25.0	0.2	4.5	2.4	0.4
II-1	2.32	12.2	3.2	55.2	25.3	0.4	6.6	3.2	0.7
II-2	2.36	7.9	2.8	58.7	26.4	0.2	4.4	2.1	0.5
II-3	2.29	10.0	3.1	60.5	23.6	0.5	4.7	2.9	0.5
II-4	2.25	9.9	2.7	64.3	20.9	0.2	5.2	2.0	0.3
II-5	2.33	8.5	1.8	64.1	20.1	0.1	6.2	1.5	0.2
II-6	2.25	13.2	4.4	60.9	23.0	0.2	4.6	2.4	0.4
II-7	2.27	11.0	2.6	64.6	19.7	0.3	4.7	3.0	0.7
II-8	2.27	8.7	4.3	64.8	21.0	0.3	3.9	1.1	0.3
II-9	2.21	11.3	3.7	56.1	23.2	0.2	5.7	5.5	0.6
II-10	2.18	13.9	2.5	65.8	21.9	0.2	3.8	1.5	0.4
IV-1	2.17	33.5	2.0	62.1	24.0	0.1	5.2	2.5	0.3
IV-2	2.03	67.1	1.0	66.0	21.3	0.2	4.9	3.0	0.4
IV-3	2.22	21.7	2.2	60.6	21.0	0.5	4.9	5.9	0.6
原粉	2.19	17.8	3.2	56.0	24.6	0.4	5.8	4.8	0.6

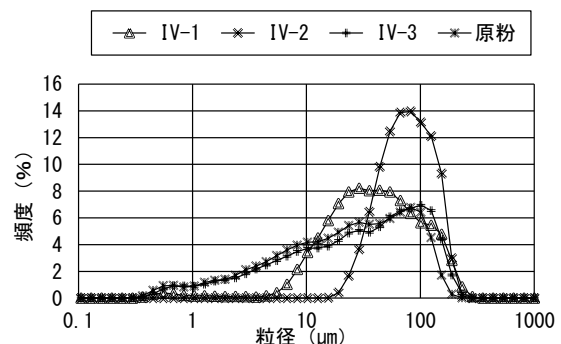
表-3 溶液の使用材料*

略号	材料名	密度 (g/cm ³)
WG2	水ガラス2号原液 (Na ₂ O/SiO ₂ モル比：2.5)	1.45
NH	水酸化ナトリウム水溶液 (10mol/L)	1.35

* : WG2:NH=2:1



(a) I種およびII種



(b) IV種および原粉

図-1 FA粒子の粒度分布

で構成されていることが確認された。

3.2 フロー試験

練混ぜおよびフロー試験の最中においては、急結等の異常な凝結は認められなかった。

図-2に、各FAを用いたGPのフロー値と溶液/粉体比の関係を示す。I種およびほとんどのII種が溶液/粉体比0.4~0.5の範囲で練混ぜが可能であった。しかしながら、II-8を用いたGPは、溶液/粉体比0.575でフロー値が130mm程度であり、練り混ぜに必要な溶液量が多くなるII種も存在することが分かった。IV-3および原粉は、練混ぜ可能な溶液/粉体比が0.4~0.5の範囲であったが、IV-1は溶液/粉体比0.55、IV-2は溶液/粉体比0.7であったことから、IV種および原粉においても、練混ぜに必要な溶液量がFAの品質によって大きく異なることが確認された。

図-3に、溶液/粉体比が0.5で練混ぜ可能であったFAを用いたGPのフロー値を示す。溶液/粉体比が0.5で練混ぜ可能なFAを用いたGPにおいては、そのほとんどがフロー値250mmを超える流動性を持つが、II-6、II-7、II-9を用いたGPのフロー値は低く、ばらつきが認められた。また、IV種であるIV-3および原粉を用いたGPは、I種およびII種の流動性が良好なFAを用いたGPとほぼ同程度の流動性を持つことが確認され、IV種および原粉であっても品質によっては、実用可能な流動性を持つものも存在すると言える。

図-4に、フロー値が150±50mmの試料における、溶

液/粉体比とFAの各性質との関係を示す。

SiO₂/Al₂O₃比は反応性に関係し、凝結時間や圧縮強度、最適なアルカリ溶液の濃度に影響を及ぼすとの報告がなされている⁹⁾。既報においては、SiO₂/Al₂O₃比が大きくなるとともにフロー値が低くなる傾向を確認した⁹⁾。図-4(a)より、SiO₂/Al₂O₃比が大きいGPにおいては、溶液/粉体比が大きくなる傾向にあり、練混ぜに多くの溶液が必要になると考えられるが、ばらつきが大きく、相関は良くなかった。

強熱減量と強い相関を持つ未燃カーボン粒子はいびつな形状をしており、なおかつ多孔質であることから、練混ぜおよびフレッシュ性状に影響を与えるとされている⁹⁾。図-4(b)より、本研究の範囲内では強熱減量と溶液/粉体比との関係においては、ばらつきが非常に大きく、明確な相関は得られず、練混ぜに必要な溶液量については他の要因による影響が大きいと言える。

図-4(c)より、平均粒径が大きくなるとともに溶液/粉体比が大きくなる傾向があり、その相関関係は比較的良好であった。フライアッシュの粒子が大きい場合、粒子間の隙間も大きくなり、その隙間を充填するために必要な溶液量が大きくなるとされており⁹⁾、溶液/粉体比が増加すると考えられる。

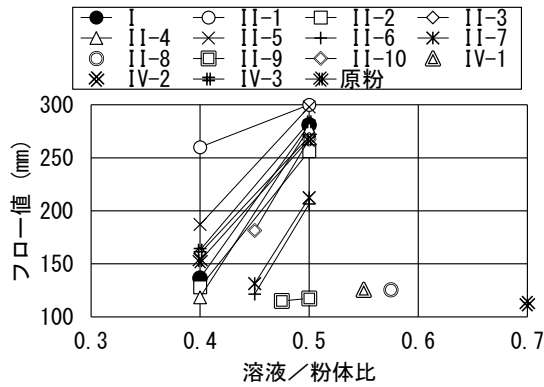


図-2 フロー値と溶液/粉体比の関係

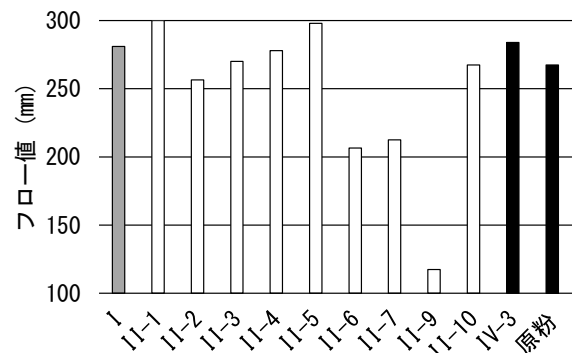


図-3 各FAを用いたGPのフロー値
(溶液/粉体比 : 0.5)

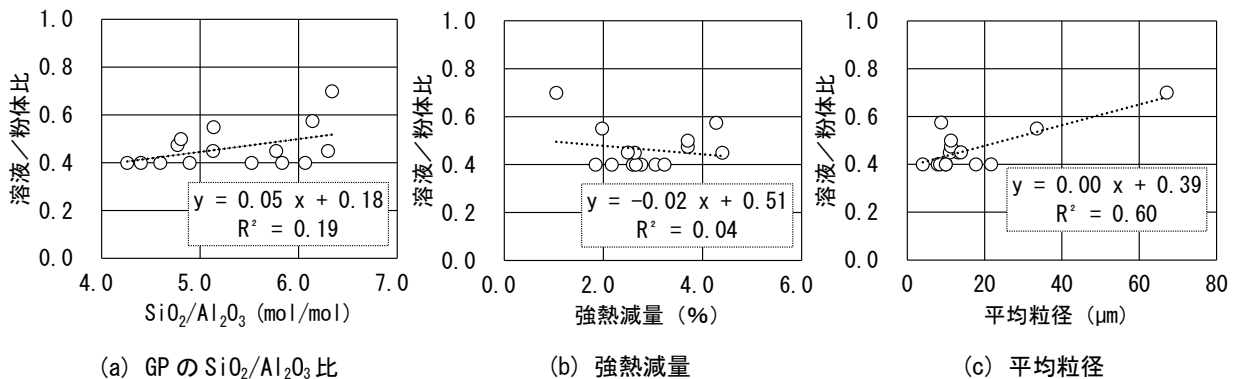


図-4 溶液/粉体比と各性質との関係
(フロー値 : 150±50mm)

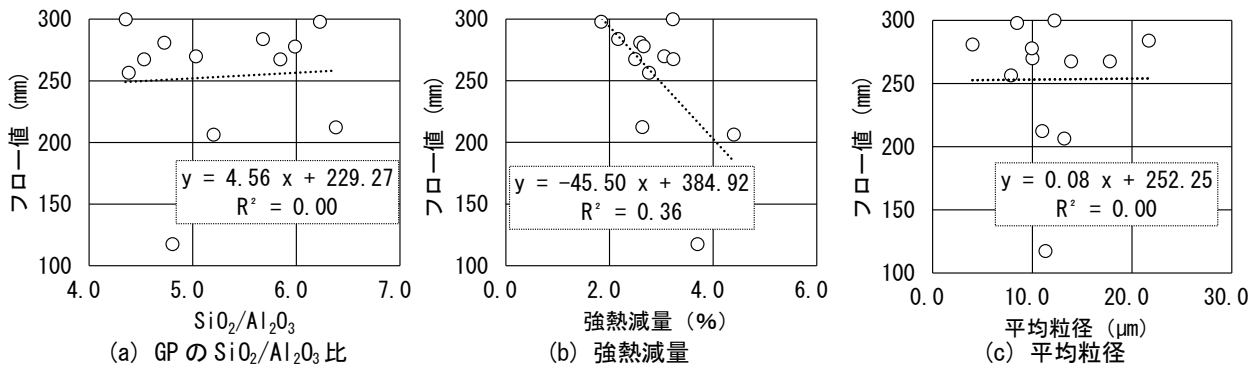


図-5 フロー値と各性質との関係 (溶液/粉体比: 0.5)

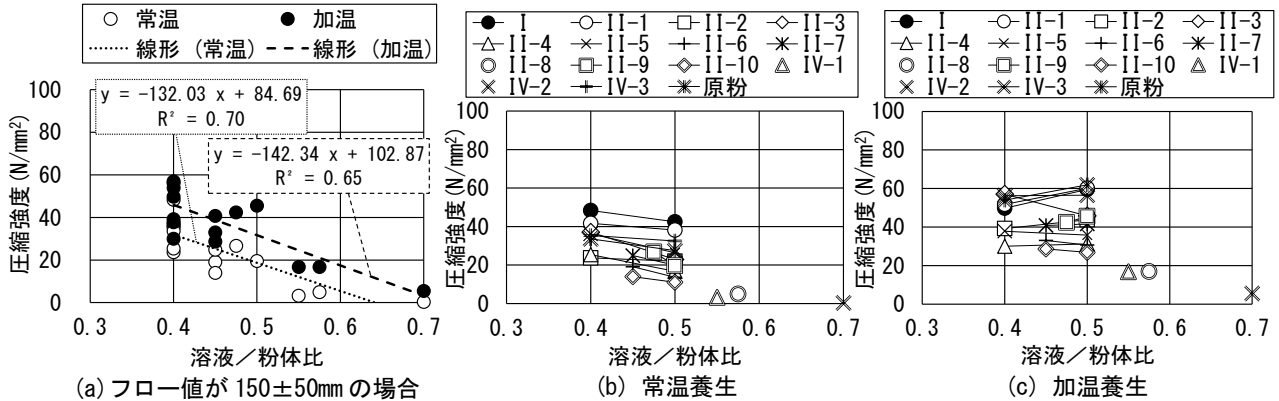


図-6 GPの圧縮強度と溶液粉体比の関係 (材齢28日)

図-5に、溶液/粉体比が0.5で練混ぜ可能であったFAを用いたGPのフロー値と各性質との関係を示す。

図-5 (a) のSiO₂/Al₂O₃比については、ばらつきが非常に大きく、相関関係は明確ではなかったため、他の要因による影響が大きいと考えられる。

図-5 (b) の強熱減量については、ばらつきはあるが、弱いながらも相関関係が認められ、同一の溶液/粉体比の場合、強熱減量がフロー値に影響を及ぼすと言える。

図-5 (c) の平均粒径については、非常にばらつきが大きく、相関関係は認められず、平均粒径が20μmまでの範囲であれば、フロー値には影響しないと言える。

3.3 圧縮強度試験

図-6に、材齢28日におけるGPの圧縮強度と溶液粉体比の関係を示す。図-6 (a) は、フロー値が150±50mmの試料における、溶液/粉体比の結果を示している。同程度のフロー値の場合、いずれの養生においても、溶液/粉体比が大きいGPは圧縮強度が低下する傾向にあった。図-6 (b), (c) において、複数の溶液/粉体比で練混ぜたFAを用いたGPは、常温養生では溶液/粉体比が大きくなるとともに圧縮強度が低下する傾向を示すが、加温養生ではその傾向は認められなかった。溶液/粉体比が極端に大きいGP (II-8, IV-1, IV-2) は加温による化学反応促進により、常温養生供試体と比較して圧縮強度が増加しているが、他のGPと比較すると大幅に低い結果となった。

図-7に、GPの圧縮強度と材齢の関係を示す。なお、

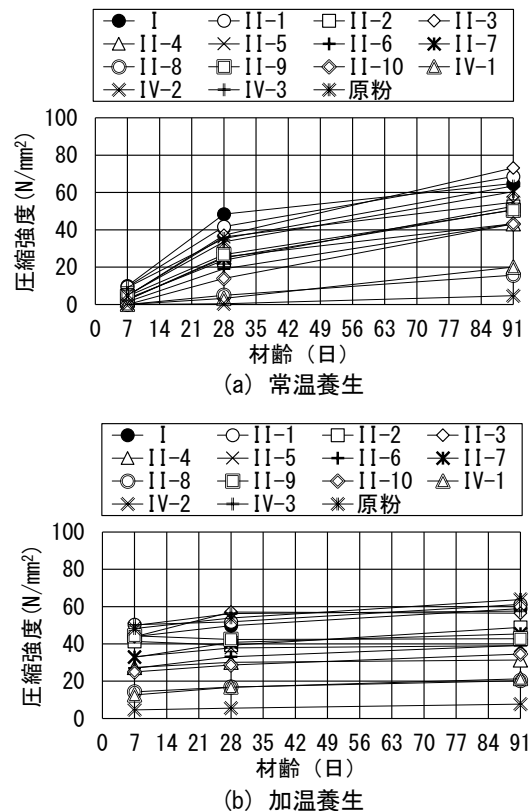


図-7 GPの圧縮強度と材齢の関係 (溶液/粉体比: 0.4~0.7)

複数の溶液/粉体比で練混ぜたFAにおいては、最も低い溶液/粉体比で作製したGPの圧縮強度を示している。常温養生供試体においては、いずれのFAを用いたGPも材齢を経るに従い、圧縮強度が増進することが確認された。

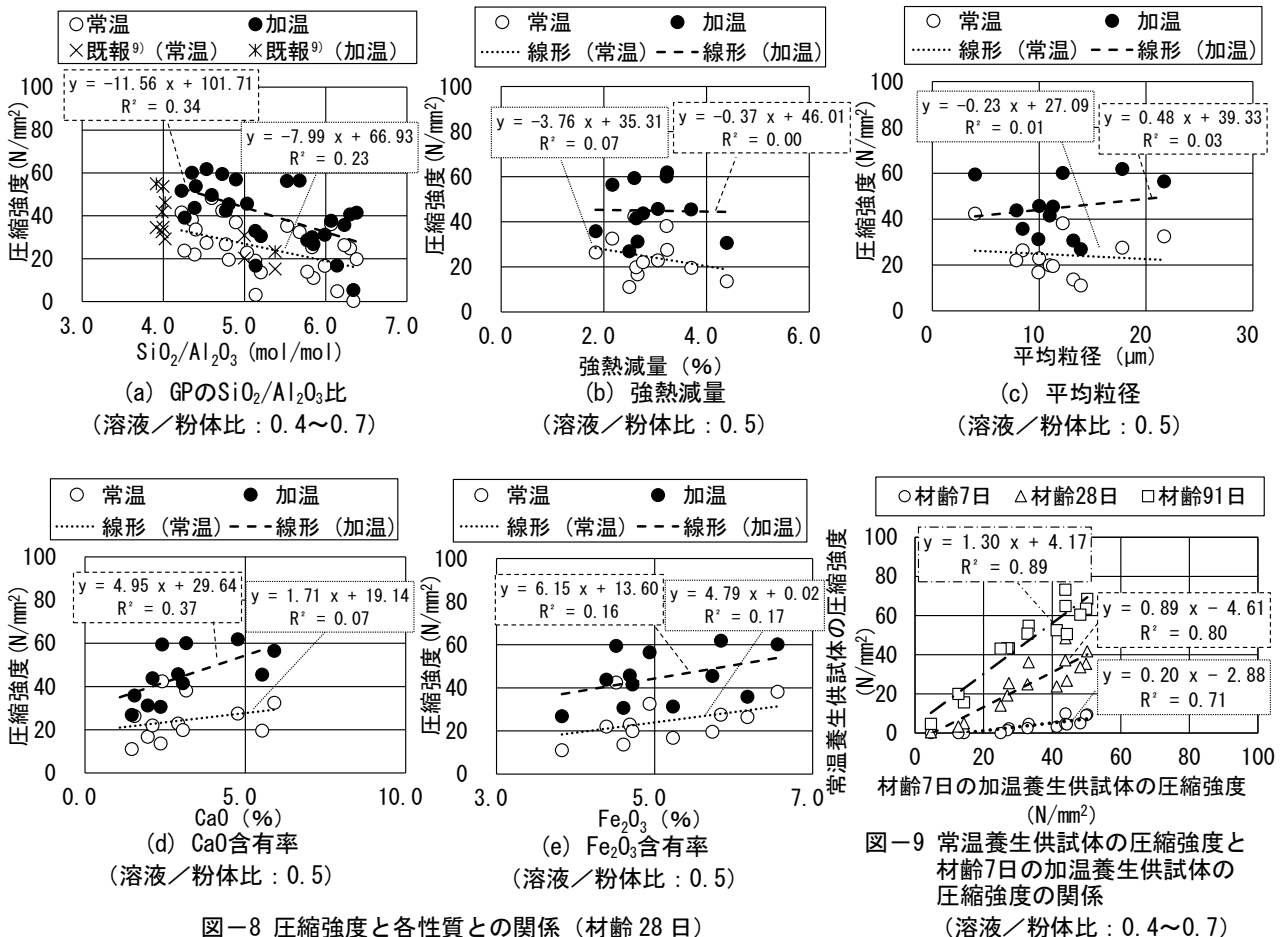


図-8 圧縮強度と各性質との関係 (材齢 28 日)

図-9 常温養生供試体の圧縮強度と材齢7日の加温養生供試体の圧縮強度の関係 (溶液/粉体比: 0.4~0.7)

加温養生供試体においては、材齢を経ても圧縮強度に大きな変化は認められなかった。なお、材齢91日の常温養生供試体の圧縮強度は、同材齢の加温養生供試体の圧縮強度と同程度以上の結果となった。また、材齢に関わらず、IV種の一部および原粉を用いたGPは平均的なII種とほぼ同程度の圧縮強度発現性をもつことを確認した。

図-8に、材齢28日のGPの圧縮強度と各性質との関係を示す。図-8 (a) には溶液中のSiO₂を考慮した、本実験全ての試料の結果を示す。その他は比較のため、溶液/粉体比が0.5で練混ぜ可能であった試料の結果を示す。

図-8 (a) のSiO₂/Al₂O₃比については、その値が大きくなるとともに圧縮強度が低下する傾向であったが、ばらつきは大きく、相関関係は明確でなかった。

図-8 (b), (c) の強熱減量および平均粒径については、非常にばらつきが大きく、本実験の範囲では同一配合における両者の圧縮強度に及ぼす影響はあまり高くないと言える。

図-8 (d), (e) のCaO含有率およびFe₂O₃含有率については、決定係数が低く、相関関係は弱いながらも、両者のいずれも、その含有率が高くなるにつれて圧縮強度も高くなる傾向であった。CaO含有率においては、養生条件によって決定係数が異なり、加温養生の方が常温養生よりも決定係数が高く、相関がより強い傾向であった。

CaO含有率においては、C-S-H、C-A-S-Hゲルの生成による強度増進⁴⁾⁷⁾、Fe₂O₃含有率においては、詳細は不明であるが、生成物や反応過程に何らかの影響を与えたと考えられる⁴⁾⁶⁾。

3.4 FAの品質の迅速判定

本研究の結果からは、FAの品質が圧縮強度に及ぼす影響については、明確な影響因子を抽出することができなかった。しかしながら、材齢による変化の少ない加温養生供試体の圧縮強度と、長期材齢における常温養生供試体の圧縮強度との間には相関関係があると考え、それらから、ジオポリマーに適したフライアッシュの迅速判定手法の開発を試みた。

図-9に、各材齢の常温養生供試体の圧縮強度と材齢7日の加温養生供試体の圧縮強度との関係を示す。いずれの材齢の常温養生供試体の圧縮強度も、材齢7日の加温養生供試体の圧縮強度との間に明確な相関関係が認められ、材齢7日における加温養生供試体の圧縮強度が低い場合には、常温養生供試体の圧縮強度も低いことが確認できる。これより、溶液/粉体比およびFAの品質が異なる場合であっても、材齢の経過による変化の少ない加温養生供試体の圧縮強度を把握することにより、常温養生供試体の圧縮強度を推定することが可能であり、GPへの使用に適したFAの迅速な選別が可能であると言える。

4. まとめ

本研究においては、合計15種類のフライアッシュを単体で用いてジオポリマーのペーストを作製し、フライアッシュの品質がその流動性および圧縮強度に及ぼす影響の検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- 1) JIS II種およびIV種を問わず、フライアッシュの品質の違いにより練混ぜに必要な溶液量の変動を確認した。また、IV種の一部および原粉であっても平均的なII種と同程度の溶液量で練混ぜ可能なものがあることを確認した。
- 2) 溶液/粉体比は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比および平均粒径が大きくなるとともに大きくなる傾向であった。
- 3) 練混ぜ後のフロー値は、フライアッシュの品質の違いにより、ばらつくことが確認された。また、フロー値は、強熱減量が大きくなるとともに低下する傾向であった。
- 4) 同程度のフロー値の場合、養生条件によらず、溶液/粉体比が大きいくほど圧縮強度が低下する傾向であった。同一のフライアッシュを使用した場合、常温養生においては溶液/粉体比が大きくなるとともに圧縮強度が低下する傾向であったが、加温養生においては相関が認められなかった。
- 5) 常温養生供試体の圧縮強度は材齢を経ると圧縮強度が増加する傾向であったが、加温養生供試体では材齢経過に伴う圧縮強度の大きな変化は認められなかった。
- 6) 圧縮強度は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きくなるとともに低下し、 CaO 含有率および Fe_2O_3 含有率が大きくなるとともに増加する傾向は見られたものの、いずれも相関関係は明確ではなかった。
- 7) 加温養生供試体の圧縮強度と常温養生供試体の圧縮強度との間には明確な相関関係が認められるため、加温養生供試体の初期材齢における圧縮強度から常温養生供試体の長期材齢における圧縮強度を推定することが可能である。

一般に、FAの品質のばらつきは大きく、それらが練混ぜに必要な溶液量(溶液/粉体比)、フロー値および圧縮強度に大きな影響を及ぼすことが改めて確認された。また、混和材としてのFAに対するJIS規格は、必ずしもGP用のFAの品質基準に適合していないことも明らかとなった。GPの実用化に向けては、FAを選別する方法が不可欠である。筆者らのこれまでの研究結果からは、加温養生による初期強度の結果を用いることで、迅速かつ容易なGP用FAの品質判定が可能となると考えられるが、その

関係を定量化するにはさらなる検討が必要となる。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、稲田紀道氏(三重大学卒業生)の助力を得た。また、フライアッシュの粒度分布および化学組成の測定に際して、前川明弘氏(三重県工業研究所)のご助力を得た。本実験で使用したフライアッシュの一部は、常磐火力産業株式会社、株式会社関電パワーテック、四電ビジネス株式会社よりご提供いただいた。本研究費は国立大学法人三重大学と中部電力株式会社の共同研究経費によった。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Davidovits, J. : GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS 4th edition, Institut Géopolymère, pp.4-6, 2015. 11
- 2) 公益社団法人 日本コンクリート工学会 : 建設分野へのGP技術の適用に関する研究委員会報告書, pp.6-22, 2017. 9
- 3) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田功 : ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp. 1894-1899, 2011
- 4) Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A.: Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, Fuel, Vol.82, pp. 2259-2265, 2003
- 5) Chindaprasirt, P. et al. : Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems, Journal of Materials Science, Vol.47, pp.4876-4883, 2012
- 6) Gunasekara, M.P.C.M. Law, D.W. Setunge, S. : Effect of composition of fly ash on compressive strength of fly ash based geopolymer mortar, 23rd Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials (ACMSM23), pp.113-118, 2014
- 7) Diaz, E.I. Allouche, E.N. Eklund, S. : Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, Fuel, Vol.89, pp. 992-996, 2010
- 8) 上原元樹, 佐藤隆恒, 杉本行弘, フライアッシュの性状がジオポリマー硬化体の圧縮強度に与える影響, 第54回粘土科学討論会, pp.174-175, 2010. 12
- 9) 坪内徹朗, 三島直生, 畑中重光, 小池良洋 : フライアッシュJIS II種の化学的および物理的性質の違いがジオポリマーの流動性および圧縮強度に及ぼす影響に関する基礎実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.2071-2076, 2017.7