

論文 環境影響を考慮してマグネシア系化合物を用いた石炭灰固化体に関する基本特性試験

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、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。筆者らは、既往の研究において、環境負荷の少ないマグネシウム化合物を用いて、フライアッシュの固化体を製造し、固化体の基本的特性を実験により確認した。本報では、マグネシウム系化合物と石炭灰の調配合設計の検討を行うとともに、固化体の初期段階における溶出特性を把握した。

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 1,115 万トンの発生量(平成 17 年度)があり年々増加してきている。有効利用分野としては、セメント分野 69% (そのうちセメントの原材料としての利用が 66%) と多く、続いて土木分野 12%となっている。近年セメントの減産や公共工事の縮小から、多量にかつ安全性を確保しての有効利用先が求められている¹⁾。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。フライアッシュを大量に有効利用する一方法として、埋め戻し材および炭鉱等の跡地の充填材等としてフライアッシュを固化して用いる場合が考えられるが、その場合の固化体としては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。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。

筆者らは、前報において環境影響負荷が少ないマグネシアセメントを用いて石炭灰を多量に固化することの可能性を見い出した²⁾。マグネシアセメントとは、酸化マグネシウム (MgO : マグネシアという) と塩化マグネシウムの (MgCl₂・6H₂O) を原料とするものである^{3),4),5)}。

本報では、前報に続き、マグネシアセメントの水和反応特性について、反応熱、凝結時間、さらには初期強度発現性について検討した。また、調配合の中で、実施工に応用

表-1 使用したフライアッシュの物理特性

項 目		単位	Ⅱ 種	原粉
湿分		(%)	0.02	0.2
強熱減量(未燃炭素)		(%)	1.7	0.48
密度		(g/cm ³)	2.28	2.14
比表面積(ブレーン方法)		(cm ² /g)	3440	2400
フロー値比		(%)	105	104
活性度指数	材齢 28 日	(%)	82	78
	材齢 91 日	(%)	95	94
粒度分布 (注)	平均値	μ m	11.0	33.9
	10%	μ m	1.9	5.8
	60%	μ m	17.5	60.3
	90%	μ m	50.9	121.4

注) 項目の%に対する値は、加積粒度分布での各%での粒子径を示す。

可能な経済的で強度特性の良いものを選択し、JIS Ⅱ 種フライアッシュと原粉を用い、混合方法を変えて(ドライ混合とスラリー混合)固化実験を行い、固化体の強度特性と溶出特性について調べた。

2. 使用材料

試験に使用した材料は、以下のとおりである。

- (1) マグネシア (MgO) : 工業用軽焼マグネシア粉末 (純度 92.1%, 粒度 0.045mm 以下 97.0%)
- (2) 塩化マグネシウム (MgCl₂・6H₂O) : 工業用塩化マグネシウム (純度 99.5%以上, 顆粒状)
- (3) フライアッシュ : フライアッシュ Ⅱ 種灰と原粉を使

*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

表－２ 使用したフライアッシュの化学成分

化学成分	Ⅱ種	原粉
Na ₂ O (%)	-	1.7
MgO (%)	-	1.6
Al ₂ O ₃ (%)	31.7	26.1
SiO ₂ (%)	52.7	54.8
SO ₃ (%)	0.7	0.5
K ₂ O (%)	1.3	1.2
CaO (%)	5.2	8.0
TiO ₂ (%)	1.9	1.4
Fe ₂ O ₃ (%)	-	-



写真－１ 簡易断熱温度測定試験

用した。表－１にそれらの物理特性を、表－２に化学成分を示した。原粉とは石炭火力発電所の電気集塵器で捕集したままのフライアッシュで、分級する前のものである。原粉はⅡ種に比較して粒子が粗くアルカリ成分を含有している。

3. マグネシアセメントの調配合試験

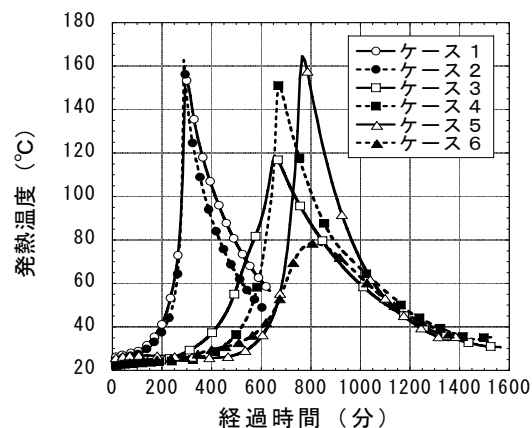
マグネシアと塩化マグネシウムを用いてセメントペーストを作成して、水和発熱特性、強度、固化体の結晶構造を試験しその基本特性を把握する。

3.1 調配合の水準

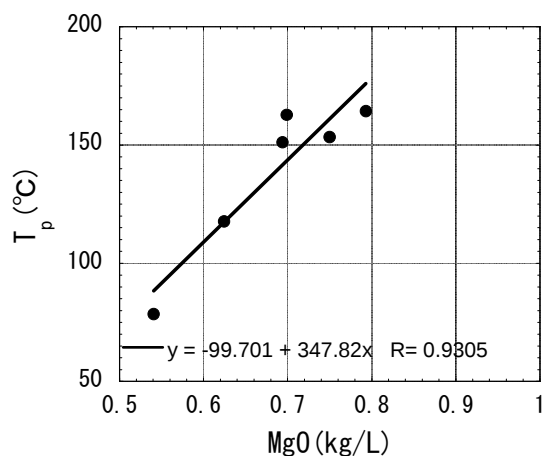
マグネシアと塩化マグネシウムの比、および水比を変化させた表－３に示す調配合を選択し、それらの発熱量や強度を調べた。

(1) 供試体作成・強度試験方法

塩化マグネシウムを所定の水（加水量）に溶解した、ミキサーに入れた粉体状の酸化マグネシウムに攪拌しながら添加した。１分程度攪拌後、φ50mm×H100mmのモールドに詰める。強度測定用供試体は、その状態のまま気温20℃・相対湿度100%で養生し、7日・28日材齢の時点で



図－１ 断熱温度上昇試験結果



図－２ ピーク温度と単位容積中 MgO の関係

表－３ マグネシアセメントの調配合（質量比）

ケース	MO	MCL	W	W/M
1	1	0.47	0.76	0.517
2	1	0.67	0.73	0.437
3	1	1	0.69	0.345
4	1	1	0.53	0.265
5	1	1	0.35	0.175
6	1	1.5	0.62	0.248

(凡例) MO:MgO, MCL:MgCl₂・6H₂O, W:水, M: MO+MCL

一軸圧縮強度を測定した。

(2) 簡易断熱温度測定試験

(1)で作成した供試体を、写真－１にみるような発泡スチロールで作成した断熱装置の中にセットし、銅コンスタンタン電熱センサーをセットし、発熱温度の経時変化を測定した。

3.2 試験結果

(1) 簡易断熱温度測定試験

簡易断熱温度測定試験の発熱温度測定結果を図-1に示す。MgOとMgCl₂・6H₂Oの水和反応は発熱反応であり、調配合によって発熱パターンが大きく変化することがわかった。初期温度は少々異なるが、ほぼ試験室内の室温（20℃）で、水和の進行に伴い供試体の温度は上昇していき、ピーク温度（Tp）に達したあとは漸次低下していった。

表-3に示す調配合の範囲では、Tpの値としては、約80℃から約170℃の幅を示した。発熱反応の傾向を表-3に示したマグネシアセメントペーストの調配合の観点から検討した。図-2に示すように、ピーク温度は単位容積中のMgOの質量に比例することがわかる。このことは、MgOが水和して水酸化マグネシウム（Mg(OH)₂）になる時の発熱量とほぼ同様の値になるものと考えられる。

(2) 凝結時間の測定試験

マグネシアセメントペーストの凝結状態を測定するために、コンクリート試験と同様にASTM C 403「プロクター貫入抵抗針による凝結時間測定法」に準じて始発・終結時間を測定し、その時間とピーク温度（Tp）に至る時間（Ttop）を図-3に示した。Ttopと始発・終結時間とは相関があることがわかった。

ここで、水の質量（W）とマグネシウム化合物の質量（M：MO(MgO)+MCL(MgCl₂・6H₂O))比を水マグネシアセメント比と定義する。図-4にTtopと水マグネシアセメント比の関係を示す。Ttopと水マグネシアセメント比は負の直線関係があることがわかる。以上の試験結果から、水和反応に伴う温度上昇量は酸化マグネシウム量に比例し、始発・終結時間は水マグネシアセメント比に対して負の直線関係があることがわかる。

(3) 一軸圧縮強度試験

各調配合のケースでのセメントペースト強度を一軸圧縮強度（qu）で評価した。その結果を以下に示す。7日および28日材齢における一軸圧縮強度の値を表-4に、水マグネシアセメント比と強度の関係を図-5に示す。一部直線関係からはずれた調配合があるが、一軸圧縮強度は水マグネシウム比と負の相関関係が認められることがわかる。上の凝結時間との関係からすると、始発・終結時間が短いほど一軸圧縮強度が低いことがわかる。

(4) 硬化体の結晶構造

各調配合の7日材齢の供試体を用いて、X線回折分析を行った。その結果を図-6示す。

2θ=42.5付近のピークはMgOであり、溶解しないで残存したことを示す。調配合ケース6のように、MgOに比較してMgCl₂・6H₂Oの質量が相対的に大きいものは、このピーク値が低く、調配合ケース1のようにMgCl₂・6H₂O

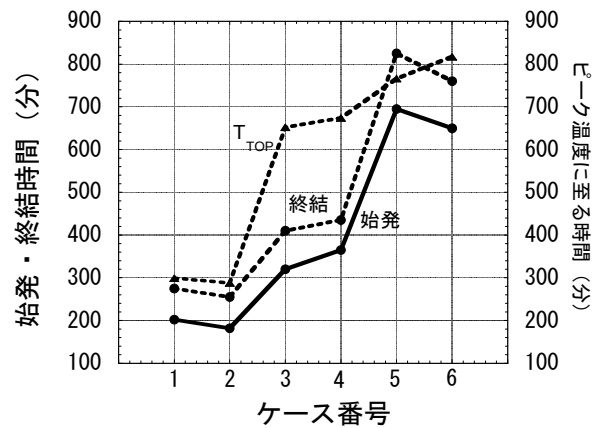


図-3 凝結時間とTtopとの関係

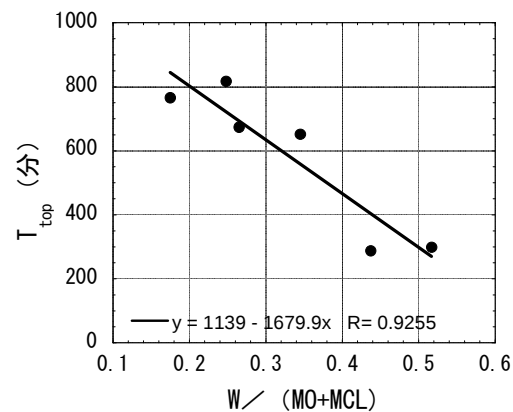


図-4 Ttopと水マグネシアセメント比の関係

表-4 強度試験結果

ケース	単位	1	2	3	4	5	6
qu7	MN/m ²	35.8	18.8	34.4	50.9	64.5	32.9
qu28	MN/m ²	36.3	19.5	48.6	77.6	100.5	37.3
γt	Kg/L	1.64	1.65	1.67	1.74	1.84	1.89

qu7：7日材齢一軸圧縮強度，qu28：28日材齢一軸圧縮強度，
γt：単位容積質量

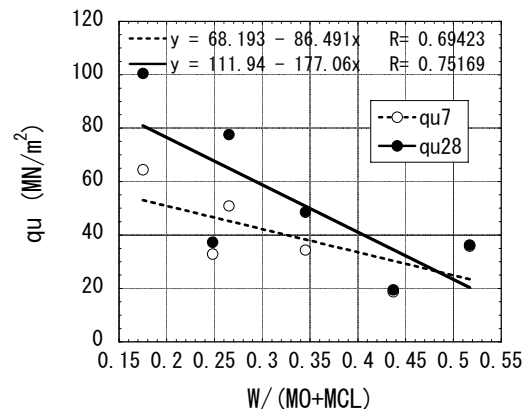
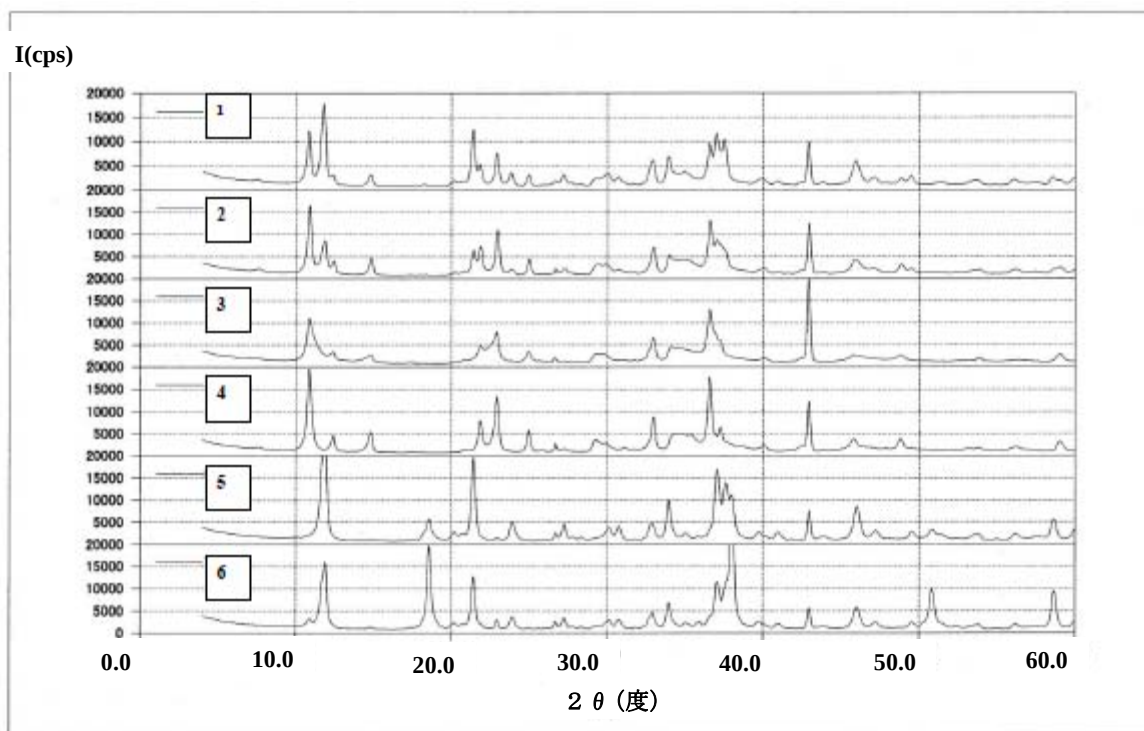


図-5 水マグネシアセメント比と強度の関係



図－6 調配合各ケースの粉末X線回折（XRD）測定

の質量が相対的に小さいものはピーク値が高い。この理由は、溶解方法にも依存するが、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の質量が水に溶解してしまうと MgO の溶解が抑制されてしまうためと考えられる。また、 MgO に比較して $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の質量が相対的に大きいもの（ケース6）は、 $2\theta = 12^\circ$ 付近と 18° 付近に特徴のあるピークが見出せる。これはMagnesium Chloride Hydroxide Hydrate ($\text{Mg}_3(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)である。それとは異なり、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の質量が相対的に小さいもの（ケース1、ケース2）では、 $2\theta = 11^\circ$ に特徴のあるピークが見出せる。このピークもMagnesium Chloride Hydroxide Hydrateであるが、化学式は $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ である別の化合物が生成されているものと考えられる。

4. フライアッシュ混合試験

フライアッシュは、2. 試験材料に示す2種類のものを使用した。フライアッシュを固化するために、表－3の調配合のうち、相対的に単位水量が多く、経済性および強度発現性からみて、試験ケース2と3を選択した。それらの調配合にフライアッシュを、マグネシウム化合物の10倍程度の質量比で混合した場合の強度および溶出特性を調べた。フライアッシュを混合した場合の調配合については、表－5に示すとおりである。表－5に示す灰添加倍率は、表－3に示すプレーン調配合の MgO と $\text{MgCl}_2(6\text{H}_2\text{O})$ を含まないを合わせた質量に対するフライアッシュの添加量の質量比を表したものである。試験は、現場での実施工

を想定してドライ混合方法とスラリー混合方法の2種類で行った。ドライ混合とは、固化材を最適含水比になる水量で混合し、締固めエネルギーを与えて固化する方法である。スラリー混合方法とは、現場でのポンプ圧送等を想定して、流動性を持たせてスラリーで施工することを想定した方法である。

4.1 試験方法

ドライ混合方法とスラリー混合方法の2種類の試験方法について実施した。既報²⁾に準じてそれぞれの試験方法は以下のとおりとした。

(1) ドライ混合

ミキサーにフライアッシュを所定量入れ、それに粉体のマグネシアを加え攪拌した。次に所定の水に溶解した塩化マグネシウムを攪拌しながら徐々に添加した。攪拌後、 $\phi 50\text{mm} \times \text{H}100\text{mm}$ のモールドに、2.5kgランマーを用い、JIS A 1210に準じて1層につき25回突き固めて3層で供試体を作成した。モールドに詰め終わると、上面はラップして気温 20°C ・相対湿度100%で気中養生した。

(2) スラリー混合

スラリー混合では、ドライ混合と同様に混合し、モルタルのフロー値が20cm程度となるように水量を予め決定する。攪拌が終了したら、ドライ混合と同様にモールドに詰め、養生した。

4.2 溶出試験方法

強度について、試験条件が一番厳しいと思われるスラリー混合のケース3の場合について実施した。測定にあつ

ては、pH（セメントに置換したケースも比較のため実施）、
「土壌の汚染に係る環境基準」（平成3年度環境省告示46号）に定められた主要項目について試験を実施した。

4.3 試験結果

(1) ドライ混合試験

マグネシウム固化体と2種類のフライアッシュを混合し、締固めエネルギーを与えたドライ混合の場合は、材齢7日において強度は十分に発現し、フライアッシュの添加倍率を10倍にしても500 kN/m²以上の値が得られた。

フライアッシュの種類については、原粉のほうがⅡ種より強度が高くなるケースが多いが、これは γ_t が原粉のほうがⅡ種より大きくなることに起因していると推察される。材齢については、28日強度は、7日強度の1.3倍から2.1倍となる。水マグネシアセメント比と7日材齢、28日材齢の一軸圧縮強度との関係を図-7に示す。ドライ混合においては両者の相関関係は見出せない。

(2) スラリー混合試験

マグネシウム系固化材と2種類のフライアッシュとを混合し、流動性（フロー値200mm）を一定とするように水量を調整した試験ケースでは、調配合ケースの1と3では、同一条件では調配合3の強度が高く、材齢による伸びも高い。調配合1と3の違いは、酸化マグネシウムに対して、塩化マグネシウムが、ケース1の方は等量であるが、

ケース3は0.47倍となっている。また、原粉のほうがⅡ種より強度が低くなるケースについては、フライアッシュの活性度の影響等が考えられる。また、フライアッシュの添加倍率が大きくなると強度は低下する傾向があるが10倍程度でも最低の目標強度（数100 kN/m²）は満足しているといえる。フライアッシュの種類による強度の違いは、Ⅱ種の方が原粉よりも強度が高くなった。

水マグネシアセメント比と7日材齢、28日材齢の一軸圧縮強度との関係を図-8に示す。スラリー混合においては28日材齢では両者の間に相関関係を見出すことができる。

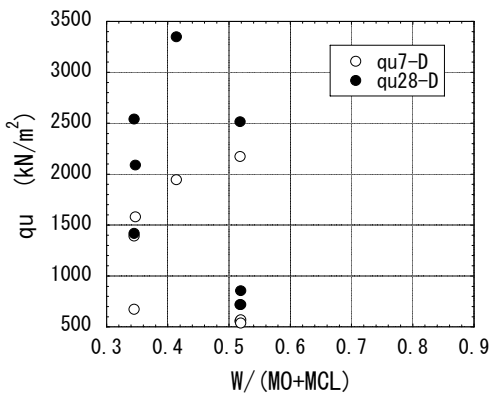


図-7 水マグネシアセメント比と強度の関係

表-5 フライアッシュ混合試験の調配合と試験結果

調配合 ケース	注) 灰 添加 倍率	単位	MO	MCL	W	FA	qu7	qu28	γ_t
		FA 種類	ton	ton	ton	ton	kN/m ²	kN/m ²	g/cm ³
ドライ混合 (ケース3)	10	FA Ⅱ種	0.045	0.045	0.031	1.199	675	1420	1.333
		FA 原粉	0.045	0.045	0.031	1.199	1393	2541	1.375
	7.5	FA Ⅱ種	0.053	0.053	0.037	1.267	1581	2090	1.367
		FA 原粉	0.054	0.036	0.037	1.283	1945	3349	1.419
ドライ混合 (ケース1)	10	FA Ⅱ種	0.054	0.025	0.041	1.201	557.8	721.3	1.309
		FA 原粉	0.053	0.025	0.041	1.190	2175	2516	1.339
	7.5	FA Ⅱ種	0.072	0.034	0.055	1.204	571.1	856.1	1.369
		FA 原粉	0.072	0.034	0.055	1.209	538	721	1.396
スラリー 混合 (ケース3)	10	FA Ⅱ種	0.053	0.053	0.063	1.685	177	585	-
		FA 原粉	0.051	0.051	0.055	1.642	161	267	-
	7.5	FA Ⅱ種	0.072	0.072	0.070	1.624	192.6	513.1	-
		FA 原粉	0.070	0.070	0.063	1.552	173.4	314.1	-
スラリー 混合 (ケース1)	10	FA Ⅱ種	0.059	0.027	0.074	1.599	234	838.8	-
		FA 原粉	0.058	0.027	0.067	1.526	168.9	672.4	-
	7.5	FA Ⅱ種	0.081	0.038	0.090	1.573	233	479.2	-
		FA 原粉	0.081	0.038	0.090	1.573	168.9	672.4	-

注) 灰添加倍率の値は、MgO と MgCl₂ を合わせた質量に対するフライアッシュの質量添加倍率。(凡例) MO : MgO, MCL : MgCl₂・6H₂O, W : 水, FA : フライアッシュ, qu7 : 7日材齢一軸圧縮強度, qu28 : 28日材齢一軸圧縮強度, γ_t : 単位容積質量

表－6 pHと溶出試験結果

分析項目	Ⅱ種			原粉			セメント	
	試験前	3日後	7日後	試験前	3日後	7日後	3日後	7日後
pH	12.3	11	10.4	12.7	11.9	10.8	12.3	12.1
Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-
Pb	N.D	N.D	N.D	0.01	N.D	N.D	-	-
Cr(VI)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-
As	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-
T-Hg	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-
Se	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-

注) Cd～Seの単位については、Mg/L

(3) 溶出試験結果

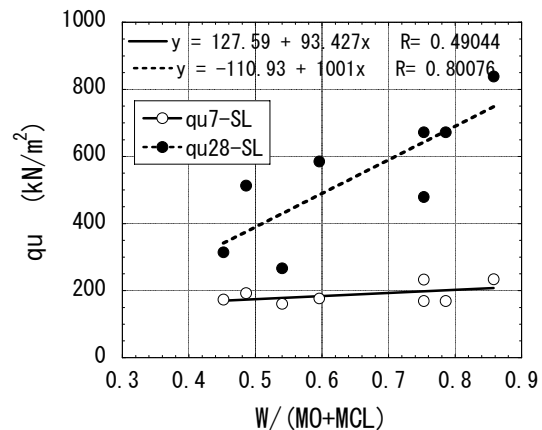
溶出試験結果を表－6に示す。弱材齢での pH の変化はほとんどセメント系が変化していないのに対して、マグネシア系は材齢に伴い低下していく傾向が認められる。また、溶出重金属に関しては、試験前にはフライアッシュ（原粉）から Pb の溶出量が測定されたが、3 日後の試験体からは溶出量が測定されなかった。

5.まとめ

マグネシアと塩化マグネシウムとを混合した新しい固化材（水硬性材料）の基礎的調配合試験と、それと 2 種類のフライアッシュと混合した時の強度特性と溶出特性について試験を実施した。

以下に、それらの結果を箇条書きで示す。

- (1) マグネシアと塩化マグネシウム混合体（以下、マグネ系固化材）は水と発熱反応をして、安定した水和鉱物を生成する。発熱温度や発熱ピーク時間はマグネシアの添加量に依存する。水和鉱物は Magnesium Chloride Hydroxide Hydrate で $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ である。
- (2) 水和発熱温度は、モルタル全質量に対するマグネシアの量の割合に比例する。
- (3) 発熱ピーク時間は MgO/MgCl_2 比に逆比例する。
- (4) マグネ系固化材の強度は、水の質量 (W) とマグネシウム化合物の質量 (M : $\text{MO}(\text{MgO}) + \text{MCL}(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) 比[水マグネシアセメント比]で扱うことができる。
- (5) ドライ混合方法においては、締固めエネルギーを大きくすると密度が上がり、一軸圧縮強さもそれに比例して大きくなる。フライアッシュの種類による相違はそれほど大きくはなく、マグネ系固化材調配合に依存している。
- (6) スラリー混合方法においては、フライアッシュの添加倍率を 10 倍程度でも最低の目標強度（数 100 kN/m^2 ）は満足している。フライアッシュの種類による強度の違いは、Ⅱ種の方が原粉よりも強度が高くなった。水マグネシアセメント比と材齢 7 日と 28 日の一軸圧縮強度の



図－8 水マグネシアセメント比と強度の関係

関係は 28 日材齢では両者の間に相関関係を見出せる。

- (7) 弱材齢での pH の変化は、セメント系がほとんど変化していないのに対して、マグネシア系は材齢に伴い低下していく傾向が明確に認められる。
- (8) 溶出重金属に関しては、試験前にはフライアッシュ（原粉）から Pb の溶出量が測定されたが、3 日後の試験体からは溶出量が測定されなかった。

今後は、さらに試験するフライアッシュの種類を増やして溶出特性と強度発現性についての実験を行うことを計画している。

参考文献

- 1) 石炭総合利用センター：石炭灰総合統計,2006.3
- 2) 石川嘉崇・檜垣貫司・雨谷俊彦：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；コンクリート工学年次論文報告集, Vol.29, No.2, pp.475-480, 2007.6
- 3) 笠井芳夫編：コンクリート総覧,技術書院,1993
- 4) 高宮陽一：工業材料, vol.53, No.2, pp.88-91,2005.2
- 5) Charles A. Sorrell, Charles R. Armstrong : JACS, Vol. 59, No. 1-2, pp.51,1976