

論文 湿式動圧ろ過分級によって改質されたフライアッシュのモルタル試験による基礎的性能の評価に関する研究

宍道 亮太*1・周藤 将司*2・高田 龍一*3・神門 誠*4

要旨: フライアッシュ (以下, FA) には, 産炭地の多様化などの観点から, 品質の安定性に対する懸念が存在し, FA の高品質化や品質の安定化に関する研究が複数行われている。ここでは, 近年開発された改質方法であり, 分級・pH 値の調整・マグネタイトの除去を行う湿式動圧ろ過分級に着目した。本研究では, 湿式動圧ろ過分級によって改質された FA のモルタルへの混用効果を評価し, 改質によって得られる効果を明らかにすることを目的とした。その結果, 改質した FA は, 流動性・強度発現性・減水剤の減水効果・ASR によって生じる膨張の抑制効果の面で改質効果が得られることが明らかになった。

キーワード: フライアッシュ, 湿式動圧ろ過分級, 酸性フライアッシュ, マグネタイト, ポゾラン活性

1. はじめに

フライアッシュ (以下, FA ; Fly Ash) は, 石炭火力発電によって生じる副産物である。その粒子は球形であり, ガラス質シリカを多分に含んでいることから, FA はコンクリート用混和材として用いられる。混用効果としては, 球形粒子のボールベアリング効果による流動性の向上や, ポゾラン活性に起因する各種耐久性の向上などが挙げられる。しかし, これらの混用効果を有しているにもかかわらず, FA のコンクリート用混和材としての使用は限定的である。これは, 産炭地の多様化やボイラーの燃焼温度の違いから, 生成される FA の品質が安定していないことが要因である。特に, FA が含有する未燃カーボンは, AE 剤などの化学混和剤を吸着し, 必要混和剤量が増加する傾向にあることが知られている。また, 原料の石炭の性質によって, 生成される FA の pH 値は, JIS の同一規格品であっても, 異なる場合がある。低 pH 値の FA は, 基本性能の粗悪さや, 減水剤の機能を著しく低下させることが報告されている^{1), 2)}。

これらの背景から, FA の高品質化や品質の安定化に関する検討・研究がこれまで多く行われている^{例えば 3), 4), 5)}。しかし, 改質コスト高や酸性 FA の問題から本格的な採用には至っていない。そこで新たな改質方法として, 品質の安定化を比較的安価に実現できる湿式動圧ろ過分級⁶⁾が開発された。この改質方法は, 分級・pH 値の調整・マグネタイトの除去の3点に着目した方法である。分級過程は, スリット幅 50 μ m のスクリーンプレートを用いた動圧ろ過で, 粗い粒子と濾液に分離させる方法で行われる。粗い粒子として未燃カーボンを含む粗悪な FA が取り除かれ, FA の性能向上に寄与する。pH 値調整過程

では, 湿式法により FA の pH 値が中性領域となるように調整を行う。中性の性質を付与することで, 酸性 FA による減水剤の機能低下や, 酸性 FA のシリカゲル化, アルカリ性 FA におけるゼオライトの生成を妨げることができる。マグネタイト除去過程では, 電磁石を用いてマグネタイトの除去を行う。マグネタイトは磁性による凝集効果を有する物質であるため, 除去することで, FA の流動性向上効果に寄与すると考えられる。また, FA 特有の黒みがかった意匠性を改善できることが期待される⁶⁾。

本研究では, 湿式動圧ろ過分級によって改質される FA の改質効果を明らかにすることを目的とした試験を行った。FA には灰性状の異なる3種類の FA を使い, 改質前後の FA をそれぞれモルタルに混和して, 各種の試験を実施し, 混用効果の違いについて比較検討を行った。

2. 本研究で使用する FA の材料特性

本研究で扱う FA は, 性状の異なる3種類 (それぞれ a, b, c とする) の原粉 FA (以下, OFA ; Original Fly Ash) とそれぞれを改質して得られた細粉 FA (以下, MFAU ; Modification Fly Ash 50 μ m Under) である。まず, 全ての FA について, スラリー状態での pH 値の確認を行った。その結果を表-1に示す。OFA については, FA (a) は酸性, FA (b) は中性, FA (c) はアルカリ性の性質を有していることが確認された。MFAU の pH 値はいずれも中性領域にあり, このことは, pH 値の調整が, OFA の pH 値にかかわらず可能であることを示している。また, 表-1には改質前後の FA の物理的性質の変化を, JIS A 6201 「コンクリート用フライアッシュ」に示される FA の品質規格の一部と共に示している。表より OFA はいずれも

*1 松江工業高等専門学校 専攻科 生産・建設システム工学専攻 (学生会員)

*2 松江工業高等専門学校 環境・建設工学科 准教授 博士 (農学) (正会員)

*3 松江工業高等専門学校 名誉教授 農学博士 (正会員)

*4 (株) フジイ・ケミカルズ

表-1 改質による物性値の変化

項目	FA (a)		FA (b)		FA (c)		JIS A 6201 品質規格	
	原粉 OFA	改質 MFAU	原粉 OFA	改質 MFAU	原粉 OFA	改質 MFAU	I 種	II 種
pH 値	4.8	8.2	8.3	6.9	12	8.6	-	-
密度 (g/cm ³)	2.15	2.32	2.21	2.28	2.22	2.30	1.95 以上	
ブレン値 (cm ² /g)	2910	4380	3280	4560	3580	5250	5000 以上	2500 以上
強熱減量 (%)	3.4	3.0	2.8	2.3	3.7	3.1	3.0 以下	5.0 以下
フロー値比 (%)	108	123	104	114	107	116	105 以上	95 以上
活性度指数 28 日 (%)	78	80	75	80	83	88	90 以上	80 以上
活性度指数 91 日 (%)	90	92	89	92	92	94	100 以上	90 以上

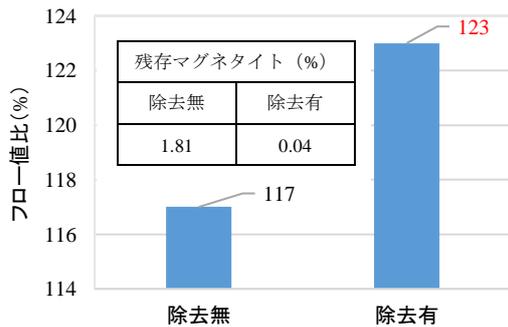


図-1 マグネタイト除去の有無によるフロー値比の差

JIS II種に相当するものであることがわかる。MFAU の密度とブレン値は、分級に伴い粗悪で粒径の大きなFA が取り除かれたため、値が大きくなっている。また、強熱減量は、いずれの MFAU でも減少している。ここで、湿式動圧ろ過分級は未燃カーボンの除去を積極的に行うものではない。しかし、分級過程において、粒径が 50 μ m よりも大きい未燃カーボンは除去されており、その結果として強熱減量が低下したと考えられる。

JIS A 6201 付属書 C「フライアッシュのモルタルによるフロー値比及び活性度指数の試験方法」に準拠して行った測定結果より、表-1 に示す MFAU のフロー値比は OFA と比較して向上していることがわかる。これは、ボールベアリング効果を有する球形粒子が比較的微小である⁷⁾ため、分級によって MFAU では、微小な球形粒子が相対的に増加したことが要因であると考えられる。また、さらなる要因として、磁性を有するマグネタイトを除去した効果がうかがえる。図-1 は、FA (a) において、磁性物除去の有無によるフロー値比の違いを示したものである。「除去無」のモルタルは、原粉 FA (a) の改質過程で磁性物除去過程のみを省いて製作した FA を使用したものである。ここで、双方の FA について磁性物の含有量測定⁴⁾を行ったところ、「除去無」では 1.81%、「除去有」では、0.04%であった。図-1 より、フロー値比を比

表-2 FA (a) の蛍光 X 線分析結果

項目	OFA	MFAU
SiO ₂	58.88	58.31
TiO ₂	1.60	1.67
Al ₂ O ₃	29.66	29.92
Fe ₂ O ₃	3.87	3.59
MgO	0.56	0.60
CaO	1.73	1.71
K ₂ O	0.65	0.77
P ₂ O ₅	0.39	0.48
その他	0.05	0.05

較すると「除去有」モルタルの方がフロー値比が大きくなっており、これはマグネタイトの除去が FA の分散性向上に寄与した結果であると考えられる。

MFAU の活性度指数は、材齢 28、91 日ともに OFA と比較して向上していることがわかる。MFAU の活性度指数が大きくなった要因は、ブレン値の向上に伴った高ポズラン活性だと考えられる。表-2 より、改質による FA の化学組成に変化は生じておらず、SiO₂、Al₂O₃ の含有量は OFA と MFAU では同等である。このことから、ブレン値の大小が活性度指数に影響していると言える。また、Fe₂O₃ は、磁性物除去過程を経ているにもかかわらず、僅かな減少に留まっていることがわかる。このことから、磁性物除去過程で除去されたものの多くは、Fe₃O₄ で示されるマグネタイトであったと考えられる。

ここで、湿式動圧ろ過分級では、改質によって品質の安定した FA が得られることが期待されている。本研究で扱った OFA は、全て JIS II種相当のものを使用したため、品質は基本的には同等であったと言える。そのため、改質した MFAU の物性値の評価結果からは、現時点では、安定性について言及することは難しいと考える。改質による品質の安定化については、例えば品質が異なる OFA を用いるなどして、今後検討する必要がある。

表-3 セメント物理試験の配合表

FA 置換率 (%)	質量 (g)			
	W	C	FA	S
control	225	450	0	1350
10%		405	45	
20%		360	90	
30%		315	135	

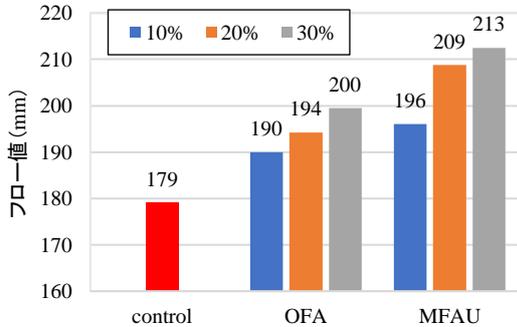


図-2 FA置換率とフロー値の関係

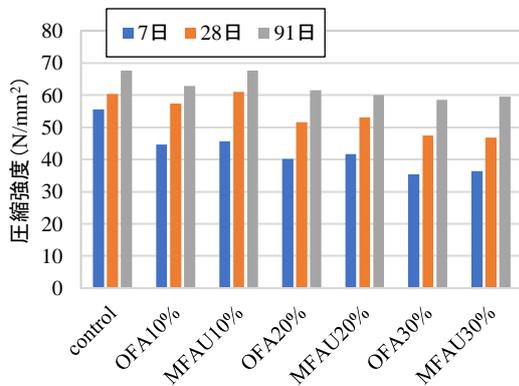


図-3 FA置換率と圧縮強度の関係

3. モルタルに用いた際のフレッシュ性状・圧縮強度

3.1 試験概要

前章で明らかになった FA の改質効果を、材料の使用性として確認するため、JIS R 5201 「セメントの物理試験方法」に準拠した試験を行った。本試験の使用材料は、セメント (C) は普通ポルトランドセメント (密度 3.14g/cm³)、水 (W) は上水道水、砂 (S) はセメント物理試験用標準砂である。FA は前章で特性を示した OFA (a)、MFAU (a) を使用した。配合表を表-3 に示す。基準となるモルタルの配合は W/C=50%、セメント骨材比 1 : 3 である。OFA と MFAU はそれぞれセメント内割り置換で 0~30% まで 10% 刻みで置換した。本試験では、FA 置換率 0% のものを control と呼ぶ。測定項目はフロー値と圧縮強度である。

3.2 試験結果

図-2 に OFA と MFAU を用いたモルタルの FA 置換率とフロー値の関係を示す。OFA モルタル、MFAU モルタルともに、FA 置換率の増加に伴ってフロー値は上昇することが確認された。また、双方のフロー値を比較すると、同置換率であれば、MFAU モルタルの方が常にフロー値が大きいことがわかる。この結果より、MFAU は、流動性を一定に保つ場合、単位水量を減ずることが可能であり、W/C を小さくすることにつながる。このことから、FA を利用する際に懸念される初期強度の低下を抑制できる可能性が高いことが示唆された。

図-3 に OFA と MFAU を用いたモルタルの FA 置換率と圧縮強度の関係を示す。双方のモルタルで、置換率 20、30% の 28、91 日強度は、表-1 の活性度指数の結果から想定される範囲に大よそ収まっているため、強度発現における再現性が確認できたと言える。OFA モルタルと MFAU モルタルの圧縮強度を比較すると、MFAU モルタルの圧縮強度は、ほとんどのケースで OFA モルタルより高いことがわかる。これは、MFAU の平均粒径が OFA と比較して小さく、より緻密なモルタルになったためだと考えられる。ここで、置換率 10% の場合、OFA モルタルの強度は、いずれの材齢においても control の強度に届いていない。一方で、MFAU モルタルでは、材齢 28 日以降で control と同等の強度を示した。この結果より、MFAU はセメントに対する MFAU の置換率が 10% 程度までであれば、確実にコンクリートの強度増進に寄与できると考えられる。

4 改質された FA が減水剤の減水効果に与える影響

4.1 試験概要

FA コンクリートに用いる FA が酸性 FA である場合、陰イオン系の減水剤による減水効果が弱まる事例が報告されている²⁾。しかし、湿式動圧ろ過分級では、中和処理を施していることから、MFAU を用いる場合は、減水剤が有効に機能することが期待される。ここでは、MFAU を用いた場合の減水剤の減水効果を検証することを目的としてフロー試験を行った。配合表を表-4 に示す。基準となる配合やフロー試験方法は JIS R 5201 に準拠した。用いる FA は表-1 に示す 6 種類であり、セメントに対する FA の置換率は質量置換で 25% に固定した。減水剤には、陰イオン系 (ポリカルボン酸エーテル系) 減水剤を用いた。なお、減水剤はそのままでは微量であるため、100 倍希釈して使用した。減水剤の添加率は、粉体 (P) に対して 0~0.3% まで、0.05% 刻みとした。

4.2 試験結果

OFA を用いた試験の結果を図-4 に、MFAU を用いた試験結果を図-5 にそれぞれ示す。また、図-4・5 の回

表-4 減水剤試験の配合表

減水剤 添加率 (×P%)	質量 (g)				減水剤
	W	C	FA	S	
control	225	337.5	112.5	1350	0
0.05	225				0.225
0.1	225				0.45
0.15	224				0.675
0.2	224				0.9
0.25	224				1.125
0.3	224				1.3

表-5 図-4・5の回帰直線の傾き

水準	回帰直線の傾き (mm/×P%)
control	111
OFA (a)	54
MFAU (a)	119
OFA (b)	99
MFAU (b)	121
OFA (c)	88
MFAU (c)	134

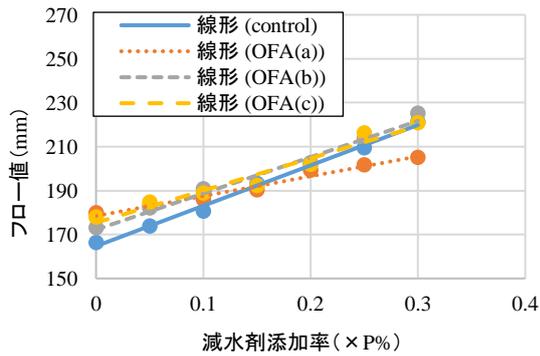


図-4 減水剤添加率とフロー値の関係 (OFA)

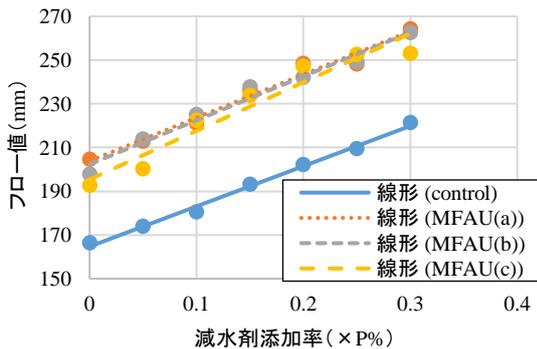


図-5 減水剤添加率とフロー値の関係 (MFAU)

回帰直線の傾きを表-5に示す。図-4のcontrolとOFAモルタルの回帰直線の傾きを比較すると、OFAモルタルの方が、減水剤の減水効果が低下していることがわかる。これは、OFAに含まれるマグネタイトが凝集効果を持ち、減水剤の分散作用を阻害したためであると考えられる。一方で、図-5に示すMFAUモルタルでは、同じ減水剤添加率であれば、OFAモルタルと比較してフロー値が大きく、回帰直線の傾きも大きいことがわかる。これは、改質過程でマグネタイトを除去した効果であると考えられる。MFAUを置換した場合は、減水剤の減水効果が阻害されないことが明らかになった。

また、図-4、表-4より、酸性FAであるOFA(a)モルタルでは、OFA(b)、(c)を用いたモルタルと比較して、減水剤添加量の増加に対するフロー値の向上度合が鈍いことがわかる。これは、酸性FAに内在する陽イオンが減水剤の荷電を打ち消す作用によって、減水剤が消費された²⁾ためであると考えられる。一方で、図-5に示すMFAU(a)モルタルでは、減水剤がMFAU(b)、(c)と同等に機能した。これは、pH値調整を施すことで、陽イオンが減水剤を消費する現象を抑制できたためであると考えられる。これらの結果より、酸性FAを用いた際に生じる減水剤の機能低下を、改質によって抑制できることが明らかになった。さらに、表-5に示すMFAUのそれぞれの回帰直線の傾きが近い値を示したことから、本試験の範疇では、湿式動圧ろ過分級によってpH値の調整が施されたFAを用いたFAコンクリートでは、減水剤の添加量を一律に管理できる可能性が示唆された。

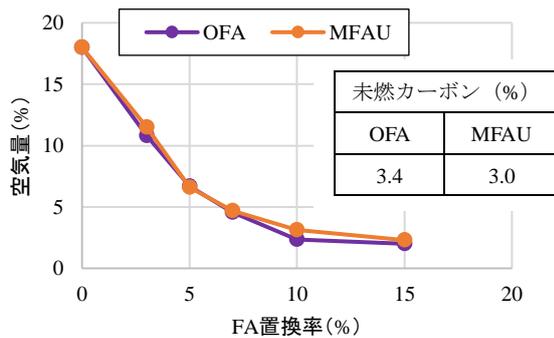
5 改質されたFAがAE剤の空気連行性に与える影響

5.1 試験概要

FAコンクリート・モルタルは、未燃カーボンの影響から、AE剤が作用し難く、空気連行性に劣ることが知られている⁸⁾。湿式動圧ろ過分級においては、改質の過程で、未燃カーボンが減少しているため、AE剤が作用しやすくなることが期待される。そこで、本章は、OFAとMFAUを用いたモルタルの空気連行性を比較することを目的として、連行空気量の測定を行った。配合表を表-6に示す。基準となるモルタルの配合はJIS R 5201に準拠した。使用するFAはOFA(a)とMFAU(a)である。AE剤には、陰イオン系(アルキルエーテル系)AE剤を用いた。なお、AE剤はそのままでは微量であるため、100倍希釈して使用した。AE剤の添加量は一定(粉体に対して0.013%)とし、FAの置換率をセメント質量置換で、0~15%の範囲で少量ずつ増加させ、その都度モルタルを製作した。連行空気量の測定はモルタル・エア・メーター

表一六 AE 剤試験配合表

FA 置換率 (%)	質量 (g)				
	W	C	FA	S	AE 剤
control	225	450	0	1350	0.059
3		436.5	13.5		
5		427.5	22.5		
7		418.5	31.5		
10		405	45		
15		382.5	67.5		



図一六 AE 剤試験 結果

を用いて行った。測定は、同一モルタルに対して 2 回行い、その平均値を結果に用いた。

5.2 試験結果

連行空気量の測定結果を、図一六に示す。OFA, MFAU ともに、FA 置換率を増加させるほど、連行空気量が少なくなった。これは、FA に内在する未燃カーボンが、AE 剤を吸着するためである。双方の未燃カーボン量を比較すると、MFAU の方が未燃カーボンの割合は少ない。しかし、両者の連行空気量に差は生じなかった。ここで、湿式動圧ろ過分級は、大粒径の未燃カーボンであれば除去することができるが、粒径が小さいものは残留する。したがって、表一六に示す MFAU の未燃カーボンの差は、大粒径の未燃カーボンの差によって生じるものであり、MFAU には粒径の小さな未燃カーボンが残存していると考えられる。OFA と MFAU の空気連行性が同等だったことから、大粒径の未燃カーボンを取り除くだけでは、AE 剤による空気連行性が改善しないことが確認された。

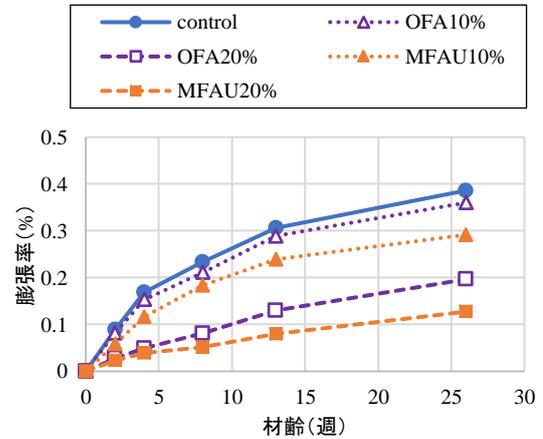
6 改質された FA の ASR 抑制効果

6.1 試験概要

FA には、ポズラン活性に起因したアルカリシリカ反応 (以下、ASR ; Alkali Silica Reaction) 抑制効果があることが知られている。MFAU ではブレン値の増大が確認されていることから、ASR によって生じる膨張への抑制効

表一七 モルタルバー配合表

FA 置換率 (%)	質量 (g)				
	W	C	FA	FS	2 規定 NaOH
control	235	600	0	1350	64.8
10	230	540	60		70
20	225	480	120		75.2



図一七 ASR 膨張抑制試験 結果

果の向上も期待される。本章では、MFAU の、ASR によって生じる膨張への抑制効果を確認するため、JIS A 1146 「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法)」に準拠し、OFA と MFAU をそれぞれ膨張抑制対策として用いたモルタルの膨張性試験を行った。配合表を表一七に示す。用いる FA は OFA (a) と MFAU (a) である。FA の置換率は 0, 10, 20% とした。使用したセメントは、アルカリシリカ反応性試験用普通ポルトランドセメント (セメント協会) であり、全アルカリ量が 0.48%、酸化カリウムと酸化ナトリウムの比率が 1.4 であった。アルカリ溶液は二規定の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。骨材には、水ガラスの付着により膨張性が確認されている鑄物廃砂 (FS ; Founding waste Sand)⁹⁾ を、全量置換で用いた。鑄物廃砂とは、鑄造で鑄型として用いられた鑄物砂の廃棄分である。本試験で用いた鑄物廃砂は、鑄型として利用されるときに、水ガラスを 5% 添加して用いられており、密度は 2.79g/cm³、粗粒率は 1.86 であった。作製した供試体は、温度 40°C、湿度 95% の環境で貯蔵し、材齢 26 週までの膨張量を JIS A 1129-3 「モルタル及びコンクリートの長さ変化測定方法」に準拠して計測した。

6.2 試験結果

試験結果を図一七に示す。本章では、OFA と MFAU の膨張抑制効果の比較を行うことを目的としている。この

ことから、膨張に対して「無害」と判定される閾値の0.1%を超えた後も測定を継続した。

controlの膨張率は、材齢26週の時点で、0.39%であった。OFA、MFAUを膨張抑制対策として用いたモルタルでは、controlと比較して膨張率は小さくなり、また、FA置換率が高いほど、膨張率が小さくなることが確認された。これは、FAの混和によるポゾラン活性に伴い、モルタル中のアルカリ分が消費されたためだと考えられる¹⁰⁾。

OFAモルタルとMFAUモルタルを比較すると、MFAUモルタルの方が、膨張率が小さいことがわかる。置換率20%の場合、MFAUモルタルの材齢26週における膨張率は、OFAモルタルの3分の2程度である。また、MFAUを置換率20%で用いた場合、controlに対して、材齢26週時点での膨張量を約70%低減する結果が得られた。これらの結果は、MFAUの比表面積が、OFAと比較して大きく、ポゾラン活性がより活発であったためだと考えられる。以上の結果より、MFAUは、膨張抑制についてOFAよりも高い効果を発揮することが明らかとなった。

7.まとめ

本研究では、湿式動圧ろ過分級によって得られた改質FAであるMFAUの性能について、原粉FAであるOFAとの比較から評価した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) MFAUは、改質に伴って微細な球形粒子が相対的に増加するため、モルタルに混和することで、OFAよりも流動性を高められることが明らかとなった。この結果より、OFAを用いる場合よりも、単位水量を減ずることが可能であることが示唆された。
- (2) MFAUとOFAを比較すると、MFAUの方が粒径が細かく、比表面積が大きい。そのため、MFAUを用いたモルタルはOFAを用いたモルタルと比較し、圧縮強度が高くなることが確認された。また、MFAU置換率10%の場合、材齢28日以降では、FAを混和しないモルタルと同程度の圧縮強度を示した。
- (3) MFAUを用いたモルタルでは、マグネタイトの除去により、減水剤が有効に機能することが確認された。また、酸性FAを用いた際に生じる減水剤の機能低下は、湿式動圧ろ過分級によってpH値の調整を施すことで、抑制できることが明らかとなった。
- (4) MFAUの使用は、AE剤による空気連行性改善には寄与しなかった。OFAと比較してMFAUの強熱減量は減少しているが、これは大粒径の未燃カーボンが取り除かれた結果である。このことから、湿式動圧ろ過分級によって大粒径の未燃カーボンを取り除くだけでは、AE剤の空気連行性は向上しないことが確認

された。

- (5) 反応性骨材に鋳物廃砂を用いて、ASRによって生じる膨張への抑制効果の検証を行ったところ、MFAUはOFAと比較し、高い膨張抑制効果を有することが明らかとなった。

参考文献

- 1) 江藤弘之，赤塚剛，山本昇：フライアッシュの品質変動がコンクリートに及ぼす影響について，コンクリート工学年次論文集 Vol.24, No.1, pp.111-126, 2002.6
- 2) 田野崎隆雄，野崎賢二，白坂優，曾根徳明：コンクリート混和材用石炭灰の品質について，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18, pp.333-338, 1996.6
- 3) 高須幸二，陶山祐樹，小山田英弘：浮遊選鉱法によるフライアッシュ中の未燃炭素除去及びそのフライアッシュスラリーを使用したコンクリートの特性に関する実験的研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.79, No.697, pp.331-340, 2014.7
- 4) 松藤泰典，磯部敏幸，小山智幸，重富光人：石炭灰をコンクリートに大量使用するための安定化処理に関する研究，コンクリート工学年次論文集 Vol.22, No.2, pp.115-120, 2000.6
- 5) 橋本徹，参納千夏男，江田明孝，鳥居和之：北陸産分級フライアッシュを用いたコンクリートの配合と強度，コンクリート工学年次論文集 Vol.35, No.1, pp.133-138, 2013.6
- 6) 高田龍一，中村博，神門誠，周藤将司：湿式動圧ろ過によるフライアッシュ改質分級とその評価に関する研究，コンクリート工学年次論文集 Vol.41, No.1, pp.173-178, 2019.6
- 7) 土肥浩大，白濱暢彦，山下牧生：分級による粒度調整したフライアッシュの諸性質，セメント・コンクリート論文集，Vol.71, No.1, pp.626-632, 2017.3
- 8) 川上晃，李昇憲，坂井悦郎，大門正機：未燃焼カーボンを多量に含んだフライアッシュと高性能減水剤減水剤の作用，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21, No2, pp.127-132, 1999.6
- 9) 周藤将司，宍道亮太，別所啓一，吉岡眞一郎：水ガラスが付着した鋳物廃砂のコンクリート細骨材としての利用に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.42, No.1, pp.1828-1833, 2020.7
- 10) 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