

フライアッシュと貝殻副産物を用いた固化物製造法の基礎検討

電中研 正会員 ○日恵井 佳子

電中研 布川 信

電中研 伊藤 茂男

1. 目的

当所では、フライアッシュのポゾラン活性を利用し、従来のようなセメントの添加やキルンによる焼成等に頼らず、フライアッシュを粒状に硬化する技術について検討を進めている。フライアッシュと同様に有効利用が望まれるホタテ貝殻等の漁業系副産物は、Ca 成分を多く含むとともに高白色度を有すなど、固化物原料に混合することで意匠性を向上させる可能性がある。そこで、本研究ではフライアッシュの有効利用を第一の目的として、貝殻を混合した高強度の固化物をセメントの添加や加熱処理なく製造する技術について検討する。

2. 原料物性

フライアッシュは、コンクリート用フライアッシュ品質として JIS II 種灰に相当するものを用いた(表-1)。フライアッシュ(FA)の硬化に重要な Ca 源としては、FA 中の Ca 成分のほかに、ホタテ貝殻副産物(以下、貝殻)、石膏(㈱関東化学製、硫酸カルシウム二水和物:CaSO₄・2H₂O)、生石灰(㈱和光純薬製、CaO)を卓上カッターミルで粉砕して用いた。貝殻は未焼成で用い、これは粉末 X 線回折(XRD)の結果から炭酸カルシウムを90%以上も含み、この炭酸カルシウム純度が高いことを確認した。石膏は、エトリンガイトやモノサルフェートなどの水和反応生成物の形成に有効であるとともに、将来的に火力発電所から排出される脱硫石膏を利用することを念頭におき原料の一つとして加えた。各 Ca 原料の平均粒径(中位径)を表-2 に示す。養生条件やフライアッシュ含有許容量の検討等には、固化物の出来上がり状態を迅速に評価できるかさ密度を用い、より詳細な物性情報が必要な試験体に対しては、Hg ポロシメーターを用いて、真密度等の測定を実施した。

表-1 FA の化学組成と物性

化学組成 [質量%]	SiO ₂	51
	Al ₂ O ₃	29
	CaO	6.5
	SO ₃	0.3
密度	[g/cm ³]	2.18
比表面積	[cm ² /g]	3296
強熱減量	[%]	4.2
平均粒径	D _{p50} [μm]	26

表-2 各種 Ca 源の平均粒径※ [μm]

貝殻	石膏	生石灰
172	35	37

※: 中位径

3. 貝殻副産物を用いた FA 固化物の製造

フライアッシュ固化物(FA 固化物)は、一軸圧プレス成型後、コンクリート等の養生方法を参考に高湿養生(前養生)、水中養生、気中養生を経て硬化させることとした。最適な養生期間等の条件検討では、フライアッシュ、未焼成の貝殻、石膏、生石灰の配合を質量比 60:23:4:13(水分含有率 30%)とした。固化物は、成型後、室温下、湿度 80%RH 以上の高湿槽にて高湿養生し、つづいて試料重量に対して 10 倍の蒸留水中で水中養生した。室温、大気中で静置した後、各種物性の評価を実施し、得られた製造フローを図-1 に示す。

フライアッシュの含有許容量について検討を実施した。FA 固化物の気中養生後のかさ密度に対する FA 含有量の影響を図-2 に示す。FA 固化物のかさ密度は、FA 含有量 30~80 質量%までは約 1.6g/cm³ が得られたが、FA 含有量 90 質量%を超えると

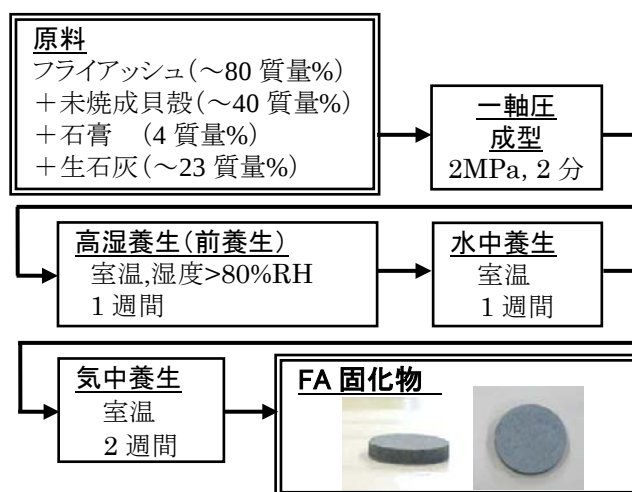


図-1 FA 固化物の製造フロー概略

キーワード：フライアッシュ、有効利用、固化物、貝殻副産物

連絡先：〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1 (財)電力中央研究所 エネルギー技術研究所 TEL 046(856)2121

かさ密度が小さくなるとともに、手で割れるほどの強度となった。この FA90% 含有固化物では、固化物内部に水和反応生成物の形成が少なく、フライアッシュの含有許容量としてはおよそ 80 質量%程度であることがわかった。また、参考強度として、FA70 質量%含有 FA 固化物の圧縮強度を材齢 28 日で測定したところ、80N/mm²(真密度 2.5g/cm³, サイズ 10mmφ×4.2mm)の高強度が得られることがわかった。

4. 各種養生にともなう固化物の形態変化

高湿養生一日後(材齢 1 日), 高湿養生後(材齢 7 日), 水中養生後(材齢 14 日), 気中養生 7 日後(材齢 21 日)の FA 固化物表面の形態について検討した。図-3 に固化物表面の SEM 像を示す。高湿養生一日後(図-3(a))は, 部分的に水和反応の進行が観察されるものの, フライアッシュや貝殻がほぼ原形で存在する。しかしながら, 7 日後(図-3(b))の固化物表面は原料の原形をとらえることができず, 形態が大きく異なっていた。一方, 内部には依然, 未反応の原料が残っており, 表面のみが緻密な膜で覆われていることがわかった。水中養生後は, 図-3(c)に示すようにゲル状または網目状のケイ酸塩カルシウム水和物, 針状のエトリンガイト(AFt: 3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O), 板状のモノサルフェート(AFm: 3CaO・Al₂O₃・CaSO₄・12H₂O)などの水和反応生成物や微粒状の炭酸カルシウム(Ct)が観られた。気中養生後は, 図-3(d)に示すように固化物一面が数 10 μm の粒状の Ct に覆われていることが示された。気中養生後の固化物表面は, XRD による詳細検討の結果から Ct, AFt(△), AFt の炭酸塩型(▼): 3CaO・Al₂O₃・3CaCO₃・32H₂O, AFm の炭酸塩型(●): 3CaO・Al₂O₃・CaCO₃・11H₂O などで構成されていることがわかった(図-4)。そこで, 気中養生後の固化物断面を面分析したところ, 図-5 に示すように固化物表層に Ca の偏析が見られ, 高湿養生以降, 緻密なカルシウム炭酸塩で固化物表層が覆われていることが明らかになった。また, 固化物の真密度は養生毎に増大し, 気中養生後にはおよそ 2.4g/cm³(FA60 質量%含有)に達した。この細孔容積率の増大は, ゲル状ケイ酸塩カルシウム水和物の増大や AFt や AFm などの水和反応生成物の形成によるものと考えられる。

5. まとめ

(1)セメントの添加や加熱処理なく, 高強度の貝殻含有 FA 固化物(FA 含有率 70 質量%, 28 日強度 80N/mm², 真密度 2.5g/cm³)を製造できることがわかった。

(2)高湿および水中養生中に, 容積増大効果が大きい AFt や AFm などの形成に加え, ゲル状ケイ酸カルシウム水和物の形成が促進され, 養生を経るに従い固化物の真密度が大きくなる。また, 固化物表面は Ca 炭酸塩が偏析し, また緻密化していることから, 水和反応による固化物組織の緻密化と表層の炭酸塩形成が強度発現に寄与したと考えられる。

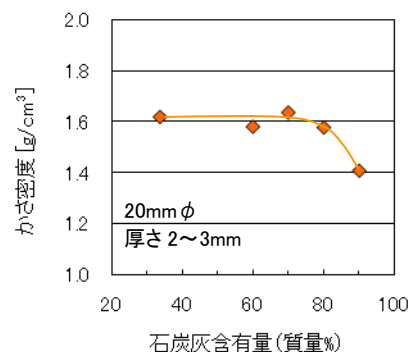


図-2 FA 固化物のフライアッシュ含有許容量

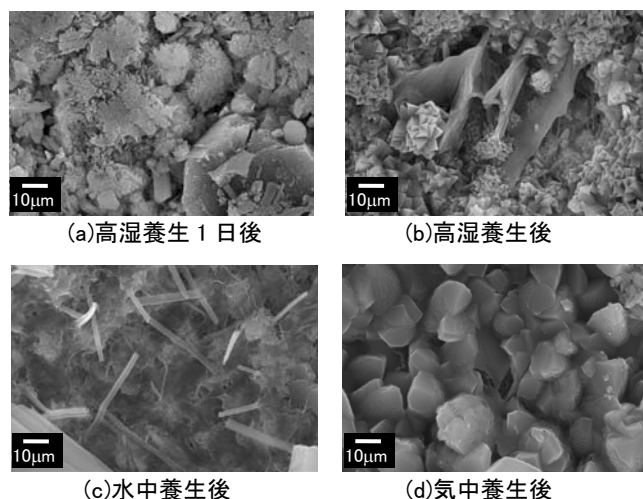


図-3 各種養生後の固化物表面の形態

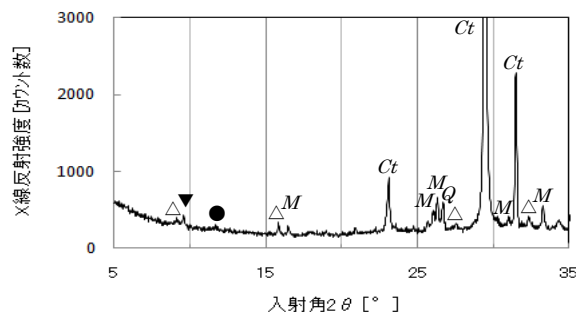


図-4 気中養生後の固化物断面の結晶構造
(FA60 質量%含有, 気中養生 7 日後: 材齢 21 日)
M: Mullite, Q: Quartz,

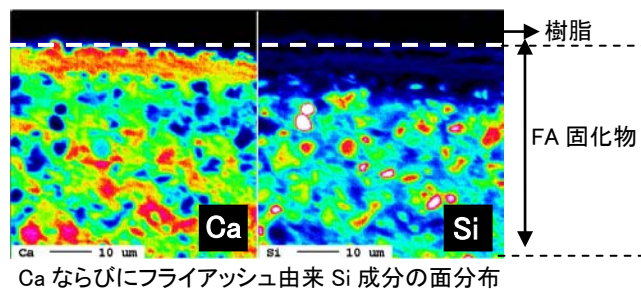


図-5 FA 固化物断面の元素分布
(FA60 質量%含有, 気中養生 7 日後: 材齢 21 日)