

フライアッシュを用いた高強度ゼオライト硬化体製造技術の開発

(財)電力中央研究所 正会員 ○山本 武志

1. 目的

水酸化アルカリ水溶液を使用してフライアッシュを硬化させ、建材パネル材等として使用し得る強度を確保し、さらに環境汚染物質に対する吸着性能を高めるために硬化体中にゼオライトを短時間で生成させる手法を開発する。

2. 実験概要

(1) 試験体の製造

使用したフライアッシュは、JIS A6201 規格で II 種相当品であるが、 Fe_2O_3 量および CaO 量が比較的多い品質である(表-1)。そのフライアッシュを表-2 に示す水酸化アルカリ溶液で練混ぜ、 $200 \times 200 \text{ mm}$ の断面を有するステンレス製容器内に投入、振動締固め後、バネにより 0.13 N/mm^2 程度の拘束圧力を加えた状態で水熱合成処理(オートクレーブ養生、 $160, 180, 200, 220^\circ\text{C}$ -24 時間)を施す。なお、硬化体製造の過程で余剰練混ぜ水が発生せず、練混ぜに用いたアルカリ水溶液の廃水処理を必要としないことを確認した。

表-1 フライアッシュの化学組成(単位: %)

強熱減量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO
3.1	52.4	22.8	10.9	5.9	1.8	0.29	1.27	0.87	0.6	0.09

表-2 配合(単位: g)

	配合 1	配合 2	配合 3	配合 4
フライアッシュ	1000	1000	1000	1000
練混ぜ水	248.4	248.4	248.4	248.4
NaOH	110 (11.1)*	125.6 (12.6)*	—	—
KOH	—	—	88.1 (6.3)*	176.2 (12.7)*

注) 各濃度に調整した NaOH, KOH 溶液は、練混ぜ水として用いた。
また、各溶液の濃度を mol/l で () 内に併記した。

(2) 評価項目

$200 \times 200 \times 150 \text{ mm}$ の硬化体から $\phi 35 \times 70 \text{ mm}$ の円柱試料を切り出し、圧縮強度を測定した。また、 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ の柱状試料を切り出

し、曲げ強度を測定した。残りの部位から試料片を採取し、生成鉱物を同定するために粉末 X 線回折分析(XRD)を行った。硬化体中の細孔径分布を水銀圧入式細孔径分布測定装置により測定し、生成鉱物の形態を電子顕微鏡により観察した。なお、硬化体表層部と中心部では、水熱合成処理の過程で反応の進行が異なることが予想されたので、諸分析に供する試料片はブロック状硬化体の表層部から離れた部位から採取した。

3. 実験結果

(1) アルカリ溶液の種類と溶液濃度の影響

諸特性の評価結果を表-3 に示す。オートクレーブ養生条件を 180°C -24 時間とした場合、NaOH 濃度が高い配合 2 の方が配合 1 に比べて圧縮強度ならびに曲げ強度が僅かに高まった。これは、総細孔量の低下の影響も受けていると考えられる。生成鉱物相は、配合 1 では Gmelinite-Na 類と共に Zeolite K-I が僅かに生成したが、配合 2 では Gmelinite-Na 類と共に Analcime-C が僅かに生成した。

オートクレーブ養生条件を 220°C -24 時間とした場合、配合 4 では、主要生成鉱物が Perlialite であるが、配合 3 では Zoisite 類が僅かに生成する程度であり、フライアッシュに含まれるクォーツ、ムライト等の結晶相はほぼ残存することを確認した。配合 4 では、配合 3 に比べて圧縮強度が 60%程度高まり、約 85 N/mm^2 であった。配合 3 と配合 4 における KOH 濃度の違いは硬化体の強度と構成鉱物相に大きな差異をもたらした。

キーワード フライアッシュ、ゼオライト、アルカリ、硬化体、オートクレーブ

連絡先 〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646 (財)電力中央研究所 地球工学研究所 TEL 04-7182-1181

表-3 アルカリ溶液の種類と溶液濃度が硬化体特性に及ぼす影響

配合／養生条件	圧縮強度 (N/mm ²)	曲げ強度 (N/mm ²)	pH	総細孔容積率 (Vol%)	主要生成鉱物
配合 1／180℃・24 時間	75.9	9.5	11.9	25.2	○Gmelinite-Na 類/△Zeolite K-I
配合 2／180℃・24 時間	87.0	11.2	12.7	22.6	○Gmelinite-Na 類/△Analcime-C
配合 3／220℃・24 時間	48.9	12.7	11.6	38.1	△Zoisite 類
配合 4／220℃・24 時間	84.9	6.6	12.0	29.9	◎Perialite

表-4 オートクレーブ養生温度の影響（配合 2，オートクレーブ養生時間：24 時間）

処理温度 (℃)	圧縮強度 (N/mm ²)	曲げ強度 (N/mm ²)	pH	総細孔容積率 (Vol%)	主要生成鉱物
160	75.6	12.8	12.0	25.15	○Zeolite K-I/○Gmelinite-Na 類
180	87.0	11.2	12.7	22.6	○Gmelinite-Na 類/△Analcime-C
200	55.5	10.7	12.0	23.0	◎Gmelinite-Na 類/○Analcime-C /△Zeolite P1
220	15.4	4.0	11.2	31.3	○Gmelinite-Na 類/◎Analcime-C

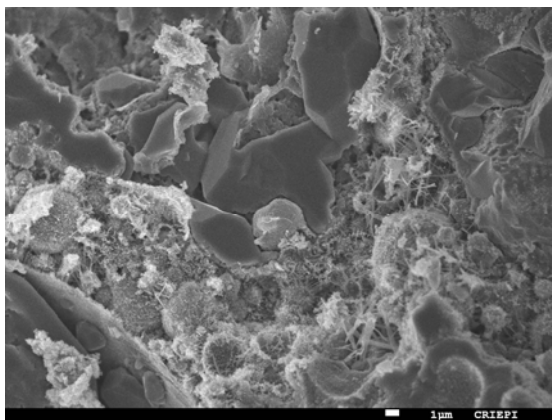


写真-1 配合 2 硬化体 SEM 像（220℃・24 時間）

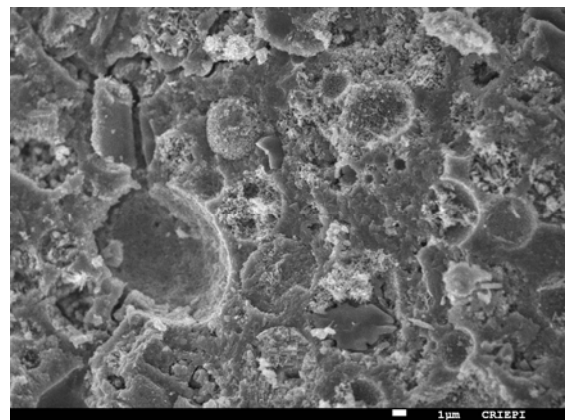


写真-2 配合 4 硬化体 SEM 像（220℃・24 時間）

220℃・24 時間の養生条件では、KOH 濃度が高まるほど反応相の生成が進行し、総細孔量の低下とともに圧縮強度が高まった。練混ぜ水として NaOH、KOH 水溶液を飽和状態に近い高濃度で使用した場合は、生成するゼオライトの種類が異なる（写真-1、写真-2）が、各々 180℃、220℃で水熱処理を施すことで、いずれの場合も圧縮強度は 80N/mm² 以上となり、高強度コンクリートと同程度の強度を確保できることを確認した。

（2）オートクレーブ養生温度の影響

NaOH を使用した配合 2 を適用し、オートクレーブ養生温度が硬化体の諸特性に及ぼす影響を表-4 に示す。反応の進行度が低いと考えられる 160℃では Zeolite K-I であるが、180℃では Gmelinite-Na 類、200℃ではさらに Analcime-C と Zeolite P1 が加わり、220℃では Analcime-C と Gmelinite-Na 類が主要生成鉱物であった。220℃では、Analcime-C を示すピーク強度が他の温度条件時に比べて強く、その結晶生成量が多くなった。圧縮強度ならびに曲げ強度と総細孔容積率との間には相関があることを確認した。総細孔容積率が最小となる 180℃で各強度値が最大となり、ゼオライト鉱物の生成量が最も多くなる 220℃の条件時に総細孔容積率が最大になり、圧縮強度ならびに曲げ強度が最小値を示した。

4. まとめ

- 1) フライアッシュと水酸化アルカリ溶液を用いて高強度コンクリートと同程度で 80N/mm² 以上の圧縮強度となるゼオライト硬化体を製造する技術を開発した。
- 2) アルカリの種類により生成するゼオライトの種類は異なるが、オートクレーブ養生温度の上昇、そしてアルカリ濃度の上昇に伴いゼオライト生成量が増大する。そして生成するゼオライト鉱物の種類が変化する。

謝辞 本研究で着目した水熱合成処理の過程で拘束圧力を保持する手法の検討は、南部正光氏（太平洋セメント(株)退職）の助言の下に進めたものである。謝意を表する次第である。