

フライアッシュとセメント混合率を調整し長期養生した石炭灰造粒物の化学組成評価

中国電力（株）エネルギー総合研究所	○正会員	中本 健二，井上 智子
中国電力（株）電源事業本部	正会員	樋野 和俊
広島大学大学院 工学研究院	正会員	日比野忠史

1. 研究目的

石炭灰造粒物（写真-1）は、海砂代替材として石炭火力発電所から発生するフライアッシュ（FA）とセメントを造粒・固化して製造される砂礫状のリサイクル材である。セメントをバインダーとした造粒物のため、水和反応等の進展に伴い結晶組成物が経時的に変化すると考察される。

既往の研究で FA とセメントの配合比率を変化させ造粒物の化学特性が評価¹⁾されているが、製造後 6 ヶ月程度のもので長期養生後の化学組成を評価した事例はない。本研究の目的は、FA とセメントの配合比率を変化させ長期にわたり養生した造粒物の化学的な組成変化を確認・評価することである。



写真-1 石炭灰造粒物の外観

2. フライアッシュとセメントの混合比率を変化した造粒物

石炭灰造粒物は、FA と高炉セメント B 種（JIS 規格品）および結合水の化学反応（水和反応とポゾラン反応）によって生成される化合物であり、FA とセメントの混合比率および養生期間により結晶組成物質が変化することが想定される。混合率の変化による造粒物の組成変化を把握するために、FA の添加率（表-1）を変化させ、小型パン型造粒機を用いて加水転動造粒方式により造粒物を試験製作した。造粒物を長期間養生し、組成物質の同定と定量評価を試みた。

表-1 長期養生した造粒物の製作配合

造粒物 製作配合	石炭灰（FA）添加率 （重量比）	高炉セメントB種添加率 （重量比）
ケース1	95.0%	5.0%
ケース2	87.0%	13.0%
ケース3	70.0%	30.0%
ケース4	40.0%	60.0%
ケース5	0.0%	100.0%

3. 長期養生した造粒物の化学特性評価方法

造粒物製作後に 30 ヶ月の長期間養生を施し、その化学的特性を評価した。造粒物は 2013 年 6 月に製造し、1 ヶ月間の湿潤養生の後に自然状態で気中養生している。これまでに 6 ヶ月間養生後の結晶組成物、比表面積を分析している。本研究では、30 ヶ月間の養生を施し、2015 年 12 月に配合調整した試料について、元素構成、結晶組成物、比表面積を分析すると共に、SEM 画像観察により結晶組成物を観察した。分析方法は表-2 に示すとおりである。XRF(蛍光 X 線分析)および XRD 回折による定性・簡易定量分析では、試料を粉碎し均質化させて偏りが無くなる様に調整した。

表-2 配合調整した造粒物の分析項目と分析方法

項 目	分析対象：長期養生した5試料
元素構成比の評価	蛍光X線分析（XRF）による簡易定量評価
結晶組成物の評価	XRD回折による簡易定量分析
比表面積	気体吸着法（窒素吸着，BET多点法）
結晶組成物の観察	SEM画像観察（試料を2分割し中心部を観察）

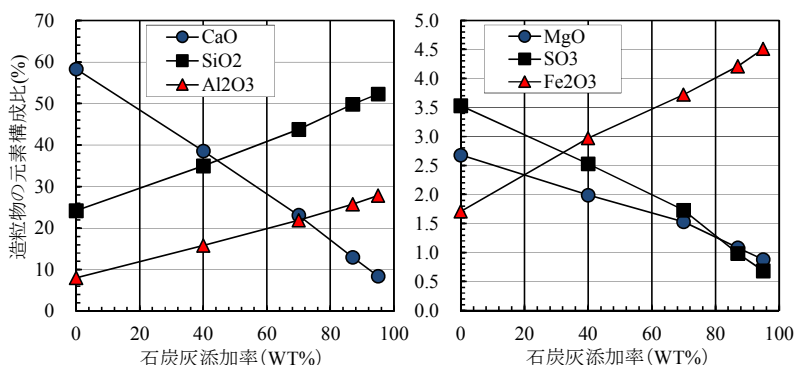


図-1 配合を変化した造粒物の元素構成比

キーワード 石炭灰造粒物，フライアッシュ，石炭灰有効活用，結晶組成物質，セメント水和物

連絡先 〒739-0046 東広島市鏡山 3-9-1 中国電力（株）エネルギー総合研究所 TEL050-8202-5270

4. 結果と考察

(a) 配合を調整した造粒物の組成物質変化

蛍光 X 線分析による造粒物の元素構成分析結果を図-1 に示す。Si, Al, Fe 元素は、石炭灰の添加率に応じて増加している。また、Ca, Mg, S 元素は、高炉セメントの低減量に併せて減少しており、配合比率に応じた元素構成比が分析結果として得られている。

XRD 回析による定量分析結果を図-2 に示す。Mulite ($Al_6Si_2O_{13}$) および、Quartz (SiO_2) は FA 添加率に伴い増加している。Hatrrurite (Ca_3SiO_5)、Calcite ($CaCO_3$)、Portlandite ($Ca(OH)_2$) は、高炉セメント添加量の低下に伴い減少している。これら結晶組成物は養生期間により組成比率が大きく変化しており、長期的な反応に伴う組成変化が確認された。

(b) 長期間養生した造粒物の比表面積

気体吸着法による造粒物の比表面積を図-3 に示す。養生期間が長期化することで、比表面積が増加している。また比表面積は FA 添加率 70% で大きい。著者らは、これまでに FA 添加率 70% でポゾラン反応率が高い事を報告しており、ポゾラン反応に伴い微細孔が発達し比表面積が増加すると考察できる。

(c) 長期間養生した造粒物の SEM 画像観察

FA (写真-2) の添加率を変化した長期養生試料の SEM 画像(写真-3) 観察により FA 添加率 70%, および 87% 試料で多数の針状結晶組成物とそれに伴う微細空隙の発達を確認された。この微細空隙は FA 添加率 0% (写真-3(c)) では確認されなかった。

5. 結論

本研究により配合比率を変化させ長期養生した造粒物の組成変化が確認された。FA を混合固化した造粒物のポゾラン反応は 6 ヶ月以降も継続し、針状結晶と微細空隙の発達に伴い比表面積を増加すると評価できる。

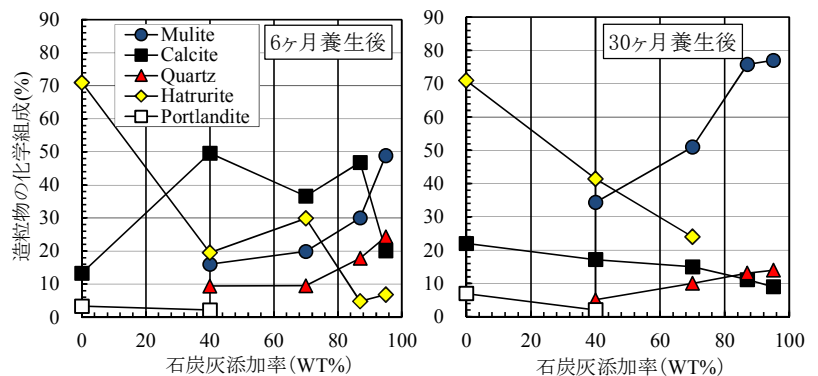


図-2 配合を変化した造粒物の結晶組成物

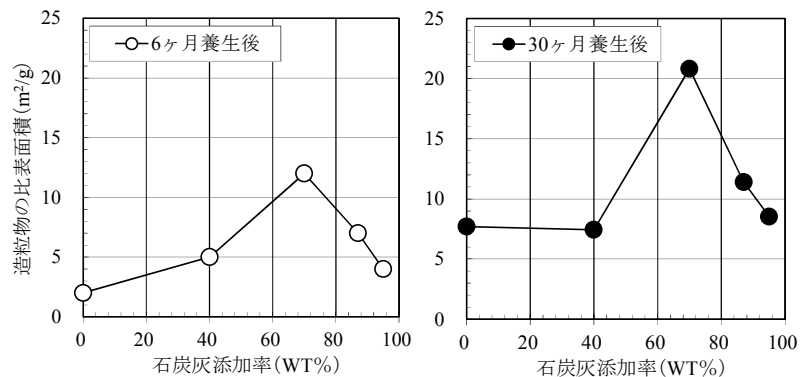


図-3 配合を変化し長期養生した造粒物の比表面積

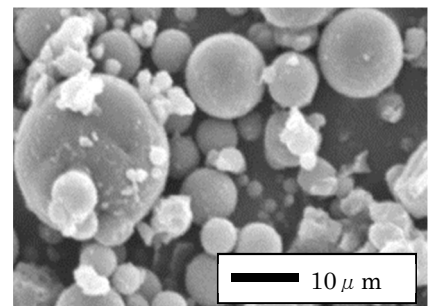
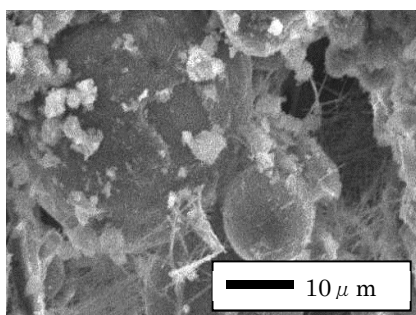
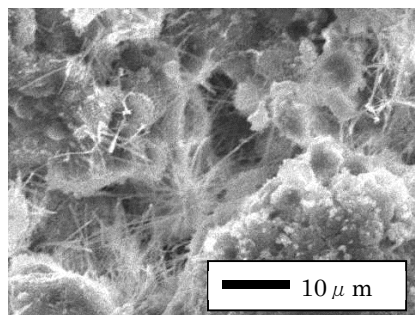


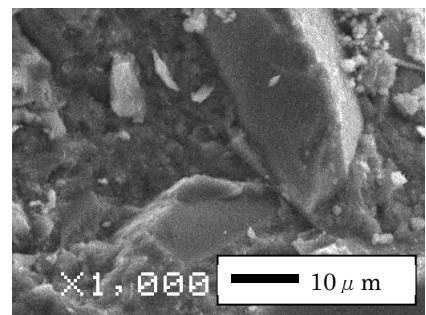
写真-2 造粒に用いた FA の SEM 画像



(a) ケース 2: 石炭灰添加率 87%



(b) ケース 3: 石炭灰添加率 70%



(c) ケース 5: 石炭灰添加率 0%

写真-3 配合調整した造粒物の SEM 画像

参考文献

- 1) 中本健二, 及川隆仁, 樋野和俊, 日比野忠史 (2015), 還元有機泥が堆積した海域の底質改善に用いられる石炭灰造粒物の生物親和性評価, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 71, No. 2, pp. 1459-1464, 2015.