

## 未燃焼炭素を含むフライアッシュを 骨材とするモルタルの作製

PREPARATION OF MORTAR WITH FLY ASH RICH IN UNBURNED CARBON

小島 昭\*・古川 茂\*\*・矢那瀬貴生\*\*\*・福島 徹\*\*\*\*

Akira KOJIMA, Shigeru FURUKAWA, Yoshio YANASE  
and Touru FUKUSHIMA

### 1 目的

フライアッシュは、火力発電所で微粉炭を燃焼した際に生じた石炭灰が溶融し、それが高温燃焼ガスと共に煙道へ運ばれる途中、急激に冷やされ、表面張力によりガラス質の球状となったものである。フライアッシュは、セメント粒子よりも微細な球状微粒子であるので、これをモルタル・コンクリート中に混和すると、微粒子がボールベアリング的な作用をし、流動性が増して混練および施工が容易となることや、単位水量を少なくすることなどができる。また、フライアッシュは、ポラゾン反応をおこすことから長期強度の増加も期待できる。

フライアッシュの性質は、原料である国内炭と外国炭とによって異なっている。特に外国炭の場合には、その中に含まれている灰分が多いことから、特別の条件で燃焼しなければならない。また、排出されるガス中のNO<sub>x</sub>量を、環境基準内にするところから、燃焼条件を厳密に調節しなければならない。これらのことから、未燃焼炭素分を多く含むフライアッシュの生成量は、増加する傾向にある。

未燃焼炭素を含まないフライアッシュは、モルタル・コンクリート用の骨材として使用されているが、未燃焼炭素分を多量に含むものは、埋立にしか利用されていない。しかし、未燃焼炭素を多量に含むフライアッシュでも、建設用原料あるいは建設用材料として利用できるならば、資源の有効利用になる。これまでに未燃焼炭素を含むフライアッシュを、コンクリート用の骨材として利用しようとの検討もなされたが、積極的に用いられた例はない。その大きな理由は、炭素分を含み色が黒色に近いことから、建造物の色が黒くなることである。

また、炭素を含むフライアッシュを、セメントの製造用原料として使用する検討もなされた。その際の炭素分は、製造時の燃料として役立つことになる。しかし、火力発電所とセメント製造工場との立地関係から、実現化には致っていない。

本報告は、これらのことを踏まえ、未燃焼炭素を多量に含むフライアッシュでも、モルタル用の骨材として使用できるかどうか検討したものである。

\*群馬工業高等専門学校 工業化学科教授 (〒371 前橋市鳥羽町580)、\*\*群馬工業高等専門学校 土木工学科助教授、\*\*\*群馬工業高等専門学校 工業化学科、\*\*\*\*群馬工業高等専門学校 土木工学科

### 2 未燃焼炭素含有フライアッシュの特性

#### 2.1 実験方法

未燃焼炭素を含むフライアッシュは、黒色微粉末である。これの諸特性を知るために次の分析および観察を行なった。

(1) 熱分析：熱分析装置（理学電機KK製、サーモフレックス）を用い、空气中1000℃まで10℃/minの速度で加熱し、熱重量分析および示差熱分析を行なった。

(2) X線回折分析：X線回折装置（理学電機製KK、ガイガーフレックス 2012）を使用して、フライアッシュ中に含まれる化合物の定性分析を行なった。

(3) 赤外線分光分析：赤外線分光分析器（日本分光 A-102）を用い、KBr錠剤法で赤外線吸収スペクトルを測定した。

(4) 走査電子顕微鏡観察：走査電子顕微鏡（日立製作所、S2050）を使用して、未燃焼炭素を含むフライアッシュの形状および大きさを観察した。

#### 2.2 実験結果

未燃焼炭素を含むフライアッシュの熱重量曲線および示差熱曲線を図1に示す。熱重量曲線（図1の1）では、440℃付近まではほぼ一定であったが、それから690℃付近までは、徐々に減量した。熱減量は、二段階にわたって生じ、第一段は440～620℃でその減少量は約12.5%、第二段は660～690℃で1.5%程度の小さな減少であった。

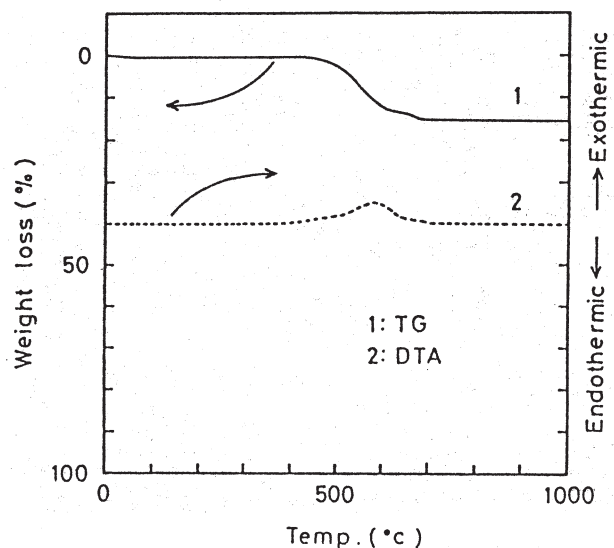


図1 未燃焼炭素を含むフライアッシュの熱分析  
1：熱重量分析、 2：示差熱分析

1000℃までの全重量減少量は、約15%であったので、未燃焼炭素分は約15%と言える。

また、示差熱曲線(図1の2)では590℃付近に発熱ピークが見られた。これは未燃焼炭素の燃焼によるものである。分析後の試料皿中に残った灰分は、少し赤みを帯びた白色粉末であった。

次に、X線回折図形を図2に示す。この回折線は、大部分が未燃焼炭素を含むフライアッシュ中の $\text{SiO}_2$ ( $\alpha$ -Quartz)で、それ以外に $\beta$ -Quartzと $\text{CaCO}_3$ が僅かに認められた。しかし、未燃焼炭素に関する回折線図形はなかった。

また、赤外線吸収スペクトルの測定では、 $\text{Si-O}$ に関する吸収のみで、炭素や水素に基づく吸収はなかった。従って、未燃焼炭素分は、炭素化の進行した無定形炭素となっているが、炭素層構造を形成するまでには致っていない。

走査電子顕微鏡で観察した未燃焼炭素を含むフライアッシュの形状を、写真1および写真2に示す。各粒子の中には、市販フライアッシュのように(写真3)、球形に近いものもあったが、特定の形状はなく、円盤状、楕円状、棒状、長方形など種々雑多であった。それらの大きさは、5~10 $\mu\text{m}$ 程度が多く見られ、通常のフライア

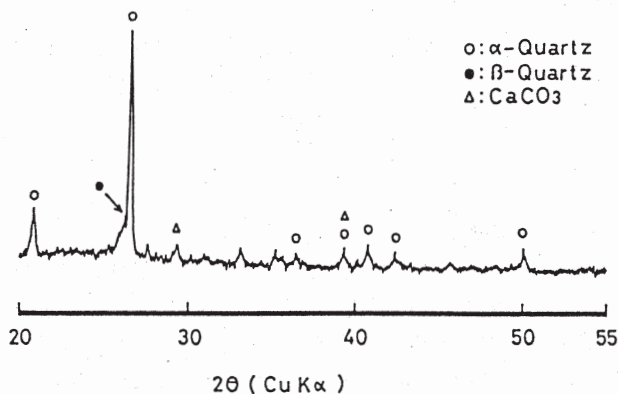


図2 未燃焼炭素を含むフライアッシュのX線回折図形

ッシュとは明らかに異なっていた。

未燃焼炭素を含むフライアッシュの表面は、炭素被覆が行われていると思われる。従って、フライアッシュとセメントとの濡れ性は、炭素の存在によって著しく影響を受けることになる。しかし、そのことは走査型電子顕微鏡ではそのことは観察できなかった。

### 3 フライアッシュと砂を骨材とするモルタルの作製

#### 3.1 実験方法

骨材(砂)の一部をフライアッシュに置き換えた場合の、モルタルの製造とその特性について検討した。

セメントには、普通ポルトランドセメントを、砂には豊浦産の標準砂を用いた。フライアッシュは、未燃焼炭素を15%程度含んでいるものと、比較のために市販フライアッシュも使用した。

所定重量のセメント、標準砂およびフライアッシュをはかり、ミキサーで空練りした後、所定水/セメント量に相当する水(水/セメント=0.65)を加えた。その際の骨材とセメントの比(S/C)は2.0とし、砂量の10%~

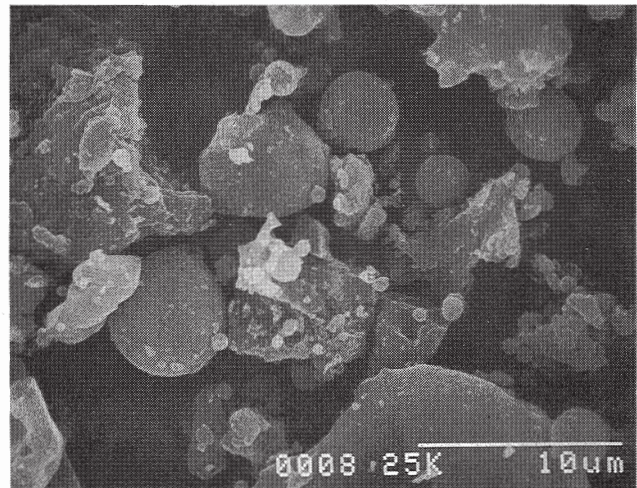


写真2 未燃焼炭素を含むフライアッシュの走査型電子顕微鏡観察

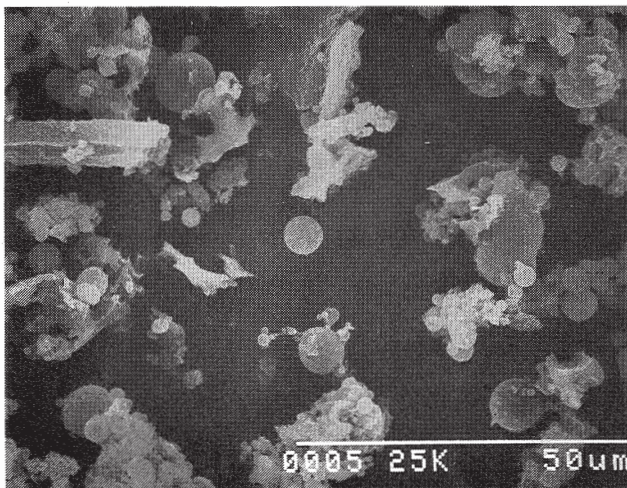


写真1 未燃焼炭素を含むフライアッシュの走査型電子顕微鏡観察

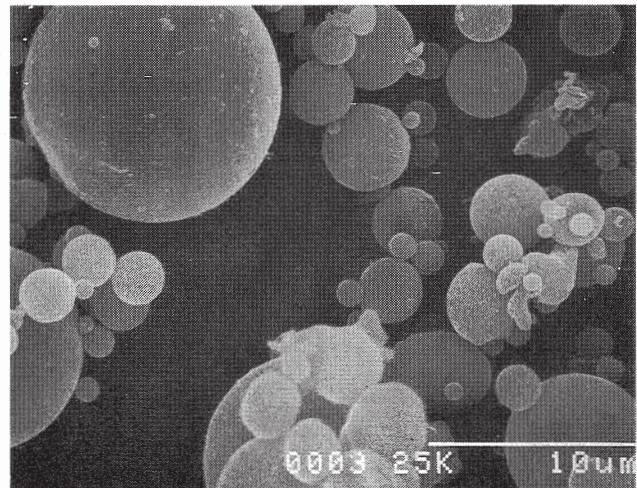


写真3 市販フライアッシュの走査型電子顕微鏡観察

50%をフライアッシュで置き換えた。モルタルミキサーで充分に混合した後、型枠(4cm X 4cm X 16cm)中に流し込み、1日後に脱型して所定期間(7日、28日、91日)水中養生を行なった。作製した供試体は、単位容積重量を求めるとともに、曲げ強度および圧縮強度を、JIS A 5201によって測定した。

### 3.2 実験結果

モルタル作製時の各フロー値を表1に示す。市販フライアッシュを用いた場合(No.7~10)には、その置換率が大きくなるにつれてフロー値は210mmから290mmへと増加し、流動性は高くなった。それに対し、未燃焼炭素を含む場合(No.2~5)には、置換率が増加するにつれてフロー値は210mmから130mmへと低くなり、流動性は低下した。これらのことは、電子顕微鏡観察で見られたように、市販フライアッシュでは球状微粒子が大部分であることから、ボールベアリング効果を示すが、未燃焼炭素を含むフライアッシュでは、形状が不均一であるためにそのことを生じなかったものと思われる。

作製した各モルタル供試体の色は、置換率が30%程度までは、セメントの色と同じであるが、50%程度になるとやや黒色を帯びていた。

所定期間養生後の各供試体の単位容積重量、曲げ強度および圧縮強度を表1に示す。単位容積重量は、配合が同じであるならば、炭素分を含まないフライアッシュから作られた供試体の方が大であった。また、養生日数の増加にともなう単位容積重量の増加割合は、炭素を含む場合には $0.02\text{ton/m}^3 \sim 0.04\text{ton/m}^3$ 程度にすぎないが、市

販フライアッシュの場合には、 $0.05\text{ton/m}^3 \sim 0.06\text{ton/m}^3$ も大であった。

曲げ強度は、いずれの配合でもフライアッシュの置換率が増加すると低下した。しかし、未燃焼炭素を含むフライアッシュから作られたモルタルの強度は、市販フライアッシュの場合と比較すると、同程度あるいはそれ以上の曲げ強度を示した。

また、曲げ強度測定時の最大荷重時のたわみは、フライアッシュ置換率が増すにつれて、市販フライアッシュの場合には、標準砂だけの場合より1.3倍~1.6倍程度増加した。それに対し、未燃焼分を含むフライアッシュでは、そのたわみ量は0.13から0.11mmへと小さくなった。

圧縮強度は、フライアッシュの置換率が増えるにつれて低くなる傾向を示した。しかし、いずれの場合も、置換率10%では、無添加の場合よりやや高くなっていた。無添加に対する強度増加率を算出してみると、未燃焼炭素を含むフライアッシュの方が、市販品よりいずれの場合も大であった。

従って、炭素分を含むフライアッシュでも、骨材(砂)の一部として使うならば、機械的強度の点で市販フライアッシュと遜色つけがたいことがわかった。

次に、炭素分を含むことはフライアッシュとセメントとの界面に関係していると思われるので、事項ではフライアッシュのみを骨材とした場合について検討した。

## 4 フライアッシュのみを骨材としたモルタルの作製

### 4.1 実験方法

炭素分を含むフライアッシュのみを、モルタルの骨材

表1 未燃焼炭素を含むフライアッシュから作られたモルタルの機械的強度

No.	フライアッシュ 置換率 (%)	フロー 値 (mm)	単位容積重量 ( $\text{ton/m}^3$ )			曲げ強度 ( $\text{kgf/cm}^2$ )			圧縮強度 ( $\text{kgf/cm}^2$ )		
			7日	28日	91日	7日	28日	91日	7日	28日	91日
未燃焼炭素を含むフライアッシュ											
1	0	210	2.18	2.17	2.16	59	69	67	294	393	381
2	10	195	2.16	2.18	2.18	55	72	73	268	413	428
3	20	185	2.09	2.13	2.13	45	58	58	192	302	365
4	30	180	2.07	2.10	2.09	38	56	59	163	262	358
5	50	130	1.98	2.01	2.02	26	38	48	98	162	220
市販フライアッシュ											
6	0	210	2.16	2.16	2.19	49	62	67	317	399	493
7	10	245	2.13	2.20	2.19	47	67	65	287	449	523
8	20	250	2.12	2.18	2.18	44	59	57	246	675	487
9	30	275	2.10	2.14	2.16	52	55	57	202	301	416
10	50	290	2.05	2.08	2.10	32	37	46	100	154	237

W/C: 水/セメント=0.65, S/C: 骨材/砂=2.0, 供試体形状: 4 cm X 4cm X 16cm

として使用した場合の硬化状況について検討した。所定 W/C (30%) の普通ポルトランドセメントのペースト中に、表 2 に示す所定配合 (フライアッシュ/セメント=0.54, 0.82, 1.20) の未燃焼炭素を含むフライアッシュを加え、十分に混合した。これを型枠 (4cm X 4cm X 16cm) 中に流し込み、1 日後に脱型し、所定期間 (7日、14日、28日) 水中養生を行なった。得られた各供試体は、単位容積重量を求めるとともに、曲げ強度および圧縮強度を JIS A 5201 によって測定した。

#### 4.2 実験結果

作製した各供試体の機械的強度を表 2 に示す。フライアッシュの含有率が増えると、単位容積重量は小さく、曲げ強度および圧縮強度はともに低くなった。また、いずれの配合でも、養生期間が長くなると単位容積重量は小さくなった。この値が低下することは、長期的にみると問題となる。このことは、フライアッシュの焼成温度が低いことから、水中養生中にフライアッシュ中の金属イオンが溶出していることを示しているのであろう。

一方、曲げ強度および圧縮強度は、養生期間が長くな

るといずれも高くなった。特に 28 日後の圧縮強度は、7 日養生品の 2 倍以上も高くなった。7 日強度に対する 28 日強度の増大率は、表 1 の場合よりも大であるように思える。

次に、市販品との比較として、市販フライアッシュ (C 種) を骨材として用いたモルタルの機械的強度を、表 2 の最下段に示す。この場合のフライアッシュ/セメントは、0.30 であるから、本実験の No. 13 に近い配合である。しかし、モルタルの曲げ強度および圧縮強度は、未燃焼炭素を含む本実験の方が、低いものであった。

これらのことから、未燃焼炭素を含むフライアッシュのみを、骨材として作られたモルタルは、セメントマトリックスと骨材との界面接着強度が低いことから、各強度は低下したものと考えている。

### 5 高性能減水剤によるモルタルの高強度化

#### 5.1 実験方法

前項の実験結果から、未燃焼炭素を含むフライアッシュは、セメントとの濡れ性が低く、それによってモルタルの機械的強度が低下したと考えた。そこで、これらの

表 2 未燃焼炭素を含むフライアッシュから作られたモルタルの機械的強度

No.	フライアッシュ セメント	単位容積重量 (ton/m <sup>3</sup> )			曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )			圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		
		7日	14日	28日	7日	14日	28日	7日	14日	28日
11	0.54	1.66	1.58	1.54	29	37	29	73	116	186
12	0.82	1.56	1.46	1.35	19	24	23	53	77	97
13	1.22	1.49	1.36	1.15	9	11	12	29	34	66
14	0.3	---	---	---	31	---	54	158	---	285

W/C:0.3 供試体形状: 4 cm X 4cm X 16cm

14: J I S フライアッシュセメント (C 種)

表 3 未燃焼炭素を含むフライアッシュから作られたモルタルの機械的強度 (高性能減水剤による影響)

水 セメント	フライアッシュ セメント	単位容積重量 (ton/m <sup>3</sup> )		減水剤の有無 曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		減水剤の有無 圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	
		無し	有り	無し	有り	無し	有り
0.67	0.5	1.64	1.86	48	80	380	720
1.05	1.0	1.51	1.59	35	93	223	465
1.70	2.0	1.43	1.42	32	82	181	270
2.45	3.0	1.30	1.37	25	28	122	140

水中養生: 14日、 供試体形状: 8.2cm X 5.2cm X 1.3cm

点を改善する方法がないかを検討した。その一つとして、高性能減水剤を使用し、濡れ性と分散性を改善することにした。

セメント、未燃焼炭素を含むフライアッシュおよび水の所定量を配合し、それを型枠（縦 8.2cm、横 5.2cm、高さ1.3cm）中に流し込んだ。また、高性能減水剤（花王、マイティFD）を、セメント重量の1%加えて、フライアッシュ含有モルタルを作った。各供試体は、1日後に脱型し、2週間水中養生を行なって、未燃焼炭素を含むフライアッシュを骨材とするモルタルを作った。使用した水量は、セメントとの混合ができる最小量で、これ以上少ないと手練りでは無理であった。得られた供試体について、単位容積重量、曲げ強度および圧縮強度を求めた。

## 5. 2 実験結果

測定した各試料の機械的特性を、表3に示す。供試体の単位容積重量は、減水剤を添加することにより高くなった。また、曲げ強度は、無添加のもより2.6倍、圧縮強度は2.0倍も増大した。このことは、高性能減水剤の添加により、フライアッシュとセメントとの濡れ性や分散性が向上したことによるためであろう。

これらの強度を市販フライアッシュセメント水和物の強度と比較した。試料形状が異なることから、明確なことは言えない。しかし、市販フライアッシュセメントの機械的強度は、それらの種類（A種、B種、C種）によって異なっていた。材令28日での強度は、A種では曲げ65kgf/cm<sup>2</sup>、圧縮396kgf/cm<sup>2</sup>、B種では曲げ62kgf/cm<sup>2</sup>、圧縮365kgf/cm<sup>2</sup>、C種では曲げ54kgf/cm<sup>2</sup>、圧縮285kgf/cm<sup>2</sup>である。本実験の未燃焼炭素を多量に含むフライアッシュから作られたモルタルであっても、材令14日でこれらの値を上回っている。これらのことから、未燃焼カーボンを多量に含むフライアッシュは、使用したセメント量と同量用いても、市販品と同程度の機械的強度を示すモルタルを作製できる可能性のあることがわかった。

## 6 まとめと考察

未利用資源である「未燃焼炭素を15%含むフライアッシュ」は、モルタル用骨材として使用できるかどうかを検討した。その結果、次のことがわかった。

- (1) 未燃焼炭素を含むフライアッシュから作られたモルタルの流動性は、添加率が増加すると低下した。
- (2) 未燃焼炭素を含むフライアッシュから作られたモルタルの強度は、高性能減水剤を添加することによって増大した。
- (3) 未燃焼炭素を多量に含むフライアッシュでも、市販品と同程度の機械的強度をもつモルタルが作製可能であった。

未燃焼炭素を多量に含むことは、焼成温度が低いこと

に基因している。この点を解決すれば、良質のフライアッシュが製造できることになるが、原料炭の品質やNOx規制など環境基準から、現状では困難である。

炭素分を多く含むフライアッシュから作ったモルタルの機械的強度は、それを骨材の一部として使用した場合には市販フライアッシュの場合と同程度であったが、そのみを骨材とした場合には低くなった。このことは、次の3つの理由によると考えている。

第1点は、フライアッシュの形状である。写真1および写真2に示したように、種々雑多な形態を示しており、フライアッシュ特有の球形は少ない。このことが、フロー値の違いにあらわれ、ボールベアリング的効果が発現しにくくなり、モルタルの流動性を左右したのであろう。しかし、この点による強度への影響は、比較的少ないように思える。

第2点は、フライアッシュの構造である。炭素分を多く含むフライアッシュについて、化学分析を行っていないので、定量的なことは言及できないが、焼成温度が低いことから活性なCaO含有量は少ないと思われる。フライアッシュ特有の自己水和性は、CaO量によって影響されるであろうから、ポラゾン活性が低くなっていると考えられる。それが強度の発現に影響しているのであろう。

第3点は、炭素分によるフライアッシュとセメントとの界面における接着強度である。当然のごとく、炭素成分は、水との濡れ性が低いので、両者の親和性は低いことになる。その結果、接着強度は低くなり、モルタルの機械的強度が低下したのであろう。

しかしながら、炭素分を多量に含むフライアッシュでも、高性能減水剤などの添加剤を加えることによって、機械的強度の向上は可能となった。高性能減水剤の添加効果は、次の3点によると考えている。

第1点は、使用する水量の低減化であり、第2点は骨剤などの分散性を高めたことによる、流動性の向上である。第3点は、高性能減水剤の添加による、濡れ性の向上である。高性能減水剤は、一種の界面活性剤であるから、これを添加することによって、フライアッシュとセメントとの界面接着強度が高くなり、モルタルの機械的強度が高められたのであろう。

本研究では、1種類の高性能減水剤についてしか検討しなかった。しかし、その他の減水剤の検討や、炭素との濡れ性を高めるような新しい減水剤の開発なども必要である。これらのことから、未燃焼炭素を多量に含むフライアッシュでも、建設用原材料として利用可能であると期待している。