

ボールミル混合法を利用したフライアッシュの 高活性化処理方法の探索に関する研究

日大生産工(院) ○青木 康平 日大生産工 鶴澤 正美

1. 緒言

フライアッシュ(石炭灰, 以下FAと略記)は石炭火力発電による燃焼灰であり, セメント分野などで再利用されている資源である. 現在, 東日本大震災の影響により原子力発電所の稼働率が大幅に低下しており, それを補うための火力発電所の稼働率が上昇している. また, 石炭火力発電は天然ガスに比べて安価な石炭を使用することから, 今後も増えていくことが予測される. 統計上でもFAは年々増加しており, 年間の排出量は概ね1100万tである. FAの使用用途は大きく2つに分かれており, セメント・コンクリート用混和材として23万t, セメントの原料として846万tである. また, FAはコンクリート混和剤として3つの特徴がある. まず, FAは球形のためコンクリートのワーカビリティを向上させる効果を持つ. また, セメントの水和反応によって生じた水酸化カルシウムがFA中のシリカ[SiO₂]とポゾラン反応を起こし強度を増進させる効果を持つ. その他に硬化時の水和発熱を抑える効果を持つ. しかし, FAには欠点もありポゾラン反応が起こる時期, つまり強度増進が起こる時期がかなり遅いこと, 石炭の種類や燃焼方法によって強度増進の程度に差異があることなどがある. 一方, 製鉄から副産される高炉スラグもコンクリート混和材として使用されている. 強度増進の時期が養生1ヵ月以内とかなり早い. 現状では, セメント出荷量の2割が高炉スラグセメントであり, セメント使用量も4割削減できる優れた材料でありFAよりもセメント分野の材料として優位な位置づけにある.

本プロジェクトはFAを高炉スラグ並みに高活性化することを最終目標としている. すなわち余剰のFAを高付加価値なセメント混和材化する手法を探索することである. これまでに著者らの研究チームは, 攪拌羽による混合法で高活性化を行ってきたが, 新たにセラミッ

クスボールによるボールミル混合法を見出した. これは, メカノケミカル反応を応用し特殊金属球でFAとCa(OH)₂水溶液, 無機粉末に衝撃エネルギーを加えることにより, FAの粉碎時に生じたガラス質面にCa(OH)₂が反応することで反応性が向上すると考えられ, 強度増進があるかについて検討を行った.

2. 実験方法および測定方法

本研究では普通ポルトランドセメントの質量25%をFAに置換したモルタルの圧縮強度を測定した. 使用材料は水道水(W)・普通ポルトランドセメント(C)・FA・飽和水酸化カルシウム溶液・JIS標準砂(S)とし, Table-1に配合表を示す. ボールミル混合法では, ボトル内に飽和水酸化カルシウム溶液・FA・砂・セラミックスボールを加え回転機を使用し混合を行った. 供試体は4×4×16cmの型枠を使用して作製を行い, 脱型後は28日間水中養生した. また, 圧縮強度試験はJIS A 6201 附属書2に準拠して測定し, 荷重速度は1.2kN/secで行った. なお供試体は6本ずつ測定を行い, その平均を測定値とした.

3. 試験結果および検討

3.1 ボール構成が圧縮強度に与える影響

混合時に使用する, セラミックスボールの構成を変化させることにより強度の差が生じるか検討した. 結果として圧縮強度は, セラミックスボールの構成がアルミナボール15mm 10個, 13mm 5個が最も高く, 次に25mm 3個となった. このことから, ボールが細密なこと

Table-1 Composition of FA mortar

FA/(C+FA)(%)	(kg/m ³)			
	W+Ca(OH) ₂	C	FA	S
0	225.0	450.0	0.0	1350.0
25	225.0	337.5	112.5	1350.0

Research on high activity method of fly ash using ball mill mixing method

Kouhei AOKI, Masami UZAWA

で混合中の FA に満遍なく衝撃エネルギーを与え、飽和水酸化カルシウム溶液との混合率が上昇し、最も高い圧縮強度を得る結果になったと考察した。従って、ボール構成はアルミナボール 15mm 10 個, 13mm 5 個と決定した。

3.2 最適固液比率・水量・砂量の検討

最適固液比率の検討では、前年度の研究を参考に FA と飽和水酸化カルシウム溶液の最適重量比率を 1:0.5 と固定し、水量と砂量を 50ml~110ml, 50g~110g と変化させ検討を行った。ボール構成は 3.1 からアルミナボール 15mm 10 個, 13mm 5 個を使用した。結果としては、水量 70ml, 砂量 50g の組み合わせで高い強度増進効果が得られた。水量に関しては量が増加するほど圧縮強度が上昇する傾向にあるが、70ml 以降は低下する傾向が確認された。一方、砂量に関しては量が増加するほど圧縮強度が低下する傾向が確認された。従って水量 70ml, 砂量 50g と決定した。

3.3 最適混合時間および回転数の検討

最適混合時間および回転数は前年度の研究を参考に 1 時間, 3 時間, 30rpm, 40rpm で検討を行った。ボール構成や固液比率などは 3.1, 3.2 を参考に最適な結果を使用した。結果としては、1 時間, 30rpm が最も高い強度増進効果が得られ、混合時間を長くするほど強度が低下する傾向が確認された。これは過度な衝撃エネルギーを FA に加えたことにより、比表面積が小さくなり $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応性が低下したことで強度増進効果が損なわれたと思われる。

4. 考察

本研究では FA を飽和水酸化カルシウム溶液で活性化処理して高炉スラグ含有モルタル並みに高める研究を行った。その結果, Fig-2 の通り, 未処理 FA (FA0) に比して処理 FA (FA1) は 148% の圧縮強度の増進が認められ、その強度は当初目標としていた高炉スラグ含有モルタルを上回った。これは、活性化処理によって生成した CSH を FA にうまく担持できたことで強度増進に繋がったと考えられる。また、FA に衝撃エネルギーを加えることで、粉碎時に生じたガラス質面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が瞬時に反応し CSH の生成が促進された可能性もある。反応機構や衝撃エネルギーの効果などの詳細は今後解明していく予定である。

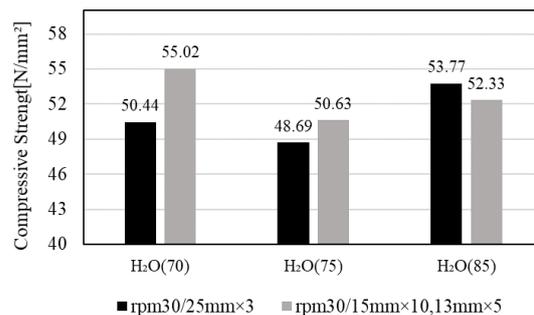


Fig-1 Relationship between H₂O, Ball composition, rpm and compressive strength

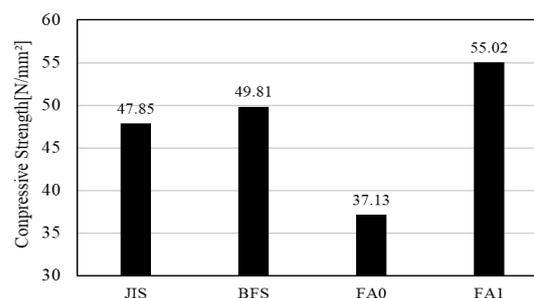


Fig-2 Comparison of compressive strength of mortar JIS, blast furnace slag (BFS), untreated FA (FA0) and FA after treatment (FA1)

5. 結言

- 1) FA を飽和水酸化カルシウム溶液で処理しセメントに 25 重量%置換することにより、圧縮強度が未処理に比べ高めることができた。FA と飽和水酸化カルシウム溶液の固液比は重量で 1:0.5, 混合時にアルミナボール 15mm 10 個, 13mm 5 個を使用し、水量と砂量はそれぞれ 70ml, 50g をボトル内に入れ、30rpm で 1 時間混合することが現状では最適である。
- 2) 未処理 FA (FA0) に比して処理 FA (FA1) は 148% の圧縮強度の増進が認められ高炉スラグ含有モルタルを上回った。

参考文献

- 1) 日本フライアッシュ協会：石炭灰ハンドブック-Coal Ash Handbook-(第 6 版) p.1-14
- 2) JIS A 6201:2008 コンクリート用フライアッシュ-日本工業規格の簡易閲覧
- 3) 増田翔平：フライアッシュの高活性化による強度比較と化学成分依存性に関する研究 土木工学専攻 修士学位論文(令和 1 年度) p.61-74 2020