

論文 コンクリート混和用石炭灰の品質について

田野崎 隆雄^{*1}・野崎 賢二^{*2}・白坂 優^{*2}・曾根 徳明^{*1}

要旨:コンクリート混和用石炭灰(フライアッシュ)の品質管理方法として、スラリー pH の測定が重要である。近年わが国で発生する石炭灰を分析した結果、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 量と SO_3 量の溶出バランスにより、pHが酸性を呈する灰がみられた。酸性の石炭灰は、モルタル及びコンクリートの中性化進行度の増大、減水剤使用量の増加、硫酸アンモニウム(硫安)の付着等懸念させる。しかし事前にpHをチェックし、単位セメント量の確保、水/セメント比の低減等、配合上の配慮を行うことにより、対応可能なことが判明した。

キーワード:石炭灰,フライアッシュ,混和材,pH,酸性,中性化,減水剤,硫酸アンモニウム

1. はじめに

わが国ではエネルギー源の多様化を推進する必要性から、石炭の利用拡大に取り組んでおり、それに伴い石炭灰の発生量が増加しつつあり、その有効利用が望まれている。石炭灰のセメント及びコンクリート分野への利用に当たっては、品質ばらつきの影響が懸念されるため、筆者らはBET比表面積値及び粒度に注目し、単位水量比やAE剤吸着量等を、これらの項目に拠って管理する方法を提案してきた¹⁾。しかしこれは石炭灰の性質のうち、形状や表面状態といった物理的特性のみに着目したものであり、化学的特性とコンクリート諸性状との関連性については明確にされていなかった。わが国における石炭灰の化学的特性に関する研究は、地盤安定材への適用例があるものの²⁾、コンクリート混和用石炭灰の規格(JIS A 6201-1996)に関しては SiO_2 含有量のみであり、他の化学的特性についての報告は殆どなされていなかった。

そこで本研究においては、近年わが国の石炭火力発電施設より発生した100サンプル以上の石炭灰について分析し、各化学成分量のばらつき範囲を把握すると共に、これら成分のうちコンクリート混和用石炭灰の品質を代表し、配合或いは耐久性に影響する因子について考察し、石炭灰の簡便かつ迅速な評価方法を検討した。なお本報告でいう[石炭灰]とは、石炭火力発電施設において微粉炭燃焼時に発生する[ばいじん]を、電気集塵機にて捕集した粉体—いわゆる[原粉]をさし、これより分級等して得られるJIS適合品[フライアッシュ]も対象として含む。

2. 使用材料

評価対象とした石炭灰は、日本国内40ヶ所の石炭火力発電施設から発生した160サンプルの試料(1993年1月~1995年12月の通常運転時に発生した電力130サンプル、一般産業30サンプル:使用原炭-豪州炭50%,国内炭20%,北米炭11%,中国炭6%他)であり、これに試運転時発生灰及び海外発電施設発生灰80サンプルを加えた、計240サンプルの評価を行った。空気分級および水洗処理を施した試料と、国内炭専焼及び海外炭専焼発電所各1ヶ所に過去2年間に発生した石炭灰についても別途評価した。

^{*1} 秩父小野田(株) 資源リサイクル研究所(正会員)

^{*2} 秩父小野田(株) 資源リサイクル研究所

石炭灰の各評価方法を表-1に示す。化学成分については C 及び SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , TiO_2 の計10成分量を測定し、この総含有量を $100 \pm 1\%$ とした(表-7)。

モルタル及びコンクリートへの混和比率を考慮し、20℃に於ける

30%スラリー抽出液のpH、電気伝導度(以下ECと称す)、表-2 中性化試験のモルタル配合I
NH₃含有量を測定した。一部比較のために、比表面積、メチ
レンブルー吸着量、単位水量比等についても併せ測定した。

セメント置換量	セメント	石炭灰	標準砂	水
30%	364g	156g	1040g	338g

耐久性評価として行った中性化試験のモルタル配合を表-2、表-3に、コンクリート配合を表-4に、試験に用いた石炭灰の性状を表-7に挙げる。硬化体の透気性が近いもので比較するため、平均粒度・モルタル圧縮強度比が±15%の石炭灰を選び評価した。モルタル及びコンクリート試験は、2ℓホバートミキサーと50ℓ強制パン型ミキサーにて、それぞれ180秒間混練後成形し、28日間20℃で水中養生した。

中性化試験は、20℃湿度60%-CO₂濃度5%の恒温槽中で行った促進試験であり、試験時間はモルタル供試体(φ5x10cm)は24時間、コンクリート供試体(10x10x10cm)は168時間である。所定時間経過後、耐圧試験機で割裂した面にフェノールフタレイン1%液を噴霧し、未着色部分を中性化進行部分として平均中性化深さを算出した。

減水剤添加試験は、同一の水/(セメント+石炭灰)比で行った。配合を表-5に示す。石炭灰無添加のモルタルフローと同一のフロー値(210mm)を得るために必要な減水剤量を、添加倍率として示した。

表-4 中性化試験のコンクリート配合

砂:表乾比重2.59,吸水率1.48%,實積率68.2%,粗粒率2.75
碎石:表乾比重2.64,吸水率0.78%,實積率61.5%,粗粒率6.66

表-5 減水剤試験のモルタル配合

*減水剤
希釈分
含む

使用石灰種	化			学			的			特			性			物			理			的			特			性			ミナル特性		
	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO%	MgO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	SO ₃ %	TiO ₂ %	C%	強熱減量 750℃	pH	EC mS/cm	NH ₃ ppm	逆離 CaO%	真 比重	粒度 μm	45μ 残%	BT m ² /g	フレン cm ² /g	球率 %	形状 μm/g	生	ミナル 水量 %	強 度%								
1 日本歴青炭1種*	53.8	19.5	9.9	8.1	1.8	2.2	1.6	1.3	0.8	1.0	1.3	1.9	12.0	5.21	2	0.6	2.30	16.5	28	1.28	3380	96	0.22	95	77								
2 日本歴青炭2種*	50.8	25.0	5.7	10.0	2.1	2.3	1.0	0.4	1.1	1.6	1.3	1.7	12.1	5.32	6	1.0	2.20	18.5	30	2.46	3420	85	0.52	99	72								
3 中国歴青炭1種*	50.4	31.1	5.3	8.2	0.9	0.2	0.8	0.5	1.0	1.6	0.8	1.6	12.7	7.07	10	1.8	2.31	19.0	25	1.34	3250	93	0.12	99	73								
4 豪州+7/10歴青炭*	55.1	32.5	3.7	4.1	1.2	0.4	0.5	0.5	0.9	1.1	1.2	1.6	11.8	4.87	7	0.2	2.18	16.6	27	1.36	3460	84	0.24	97	66								
5 アメリカ歴青炭*	62.2	19.7	4.6	5.5	2.6	0.7	0.9	1.3	1.0	1.5	1.6	1.8	10.6	1.09	3	0.1	2.30	17.2	22	1.72	3150	91	0.15	98	69								
6 豪州歴青炭2種*	50.6	36.4	5.8	1.5	0.7	0.4	0.5	1.0	0.9	2.2	2.1	2.4	9.5	0.67	4	0.0	2.16	20.3	28	1.87	3460	80	0.47	99	67								
7 6の空気分級細粉	51.0	36.6	6.2	0.8	0.5	0.5	0.4	1.0	0.8	2.2	2.0	2.6	8.8	0.66	4	0.0	2.21	5.0	0	2.21	4740	93	0.56	90	98								
8 6の空気分級粗粉	49.6	37.5	5.8	1.8	0.3	0.6	0.6	1.0	2.0	0.8	0.7	1.0	11.2	0.79	2	0.1	2.20	24.5	36	1.22	1950	93	0.34	100	62								
9 豪州歴青炭1種*	57.9	32.6	2.8	0.7	0.5	0.3	0.5	0.6	1.6	2.5	2.4	2.6	7.4	0.22	13	0.0	2.05	16.7	15	2.83	3390	82	0.53	97	67								
10 豪州歴青炭1種*	64.3	24.2	4.0	0.9	1.3	0.4	0.7	0.2	0.9	3.0	2.7	3.0	6.8	0.74	24	0.0	2.08	18.4	24	1.50	3010	78	0.32	101	67								
11 豪州歴青炭1種	50.7	26.6	8.8	3.1	0.9	0.7	1.2	3.9	1.1	3.0	4.8	6.7	5.6	10.6	3800	0.0	2.39	17.4	16	2.43	3560	89	0.34	100	64								
12 11の水洗乾燥品	54.2	27.6	9.0	2.7	0.8	0.7	1.2	1.8	1.1	0.9	1.7	2.2	7.8	3.44	1400	0.0	2.44	16.4	18	2.35	3800	86	0.35	97	70								
13 豪州歴青炭1種*	69.3	20.6	3.0	0.0	0.9	0.4	1.0	0.8	1.0	3.0	2.6	3.2	4.1	0.78	32	0.0	2.21	21.8	26	2.70	3460	76	0.59	102	63								
14 豪州歴青炭1種*	63.0	24.3	6.8	0.0	0.5	0.1	0.2	0.3	1.0	3.8	3.7	4.0	1.9	1.54	45	0.0	2.18	20.5	28	2.92	3710	78	0.60	101	62								
15 英国無煙炭	53.8	28.2	9.6	1.9	1.0	0.1	0.1	1.5	0.9	2.9	2.0	3.1	4.9	0.66	—	0.0	2.39	9.0	10	1.41	5580	84	0.36	94	70								
16 4/10ミナ歴青炭	37.2	24.4	10.2	14.3	6.4	1.6	1.1	1.0	3.2	0.6	0.8	1.0	12.6	6.67	—	1.9	2.49	15.8	36	1.68	3440	88	0.23	98	74								
17 タイ燐炭	31.2	12.7	13.9	25.0	3.7	1.6	1.4	8.8	1.2	0.5	0.1	0.5	13.0	8.82	—	0.9	2.41	11.8	30	0.55	2430	91	0.03	96	75								
18 中国燐炭	25.9	17.7	6.7	30.4	2.6	0.1	1.0	3.7	0.8	11.1	12.8	13.3	13.6	1.31	—	6.6	2.43	29.2	56	9.66	2060	38	0.36	101	50								
高炉スラグ微粉末	32.9	16.0	0.4	42.3	6.2	0.1	0.2	0.3	1.2	0.4	0.6	0.7	11.2	1.90	0	0.0	2.90	9.9	8	1.17	3950	2	0.03	95	106								
石灰石粉末	0.4	0.3	0.1	55.9	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	43.0	43.0	43.4	8.3	0.04	0	0.1	2.73	6.9	12	1.69	4300	1	0.18	97	72								
普通熟石灰セメント	22.7	5.3	3.2	64.1	1.5	0.3	0.5	2.1	0.1	0.2	1.9	2.1	12.4	12over	0	0.4	3.15	14.3	11	0.75	3400	2	0.03	100	100								
土木学会共通7/17γ ₂ **	56.0	29.0	4.2	4.4	2.0	—	—	0.7	—	—	1.8	—	—	—	—	—	2.17	—	7	—	3500	—	—	95	78								

*160サンプル中に含まれる,**東京電力新東京火力発電所1982年度発生フライアッシュ,データは報告書「記載値の転記

4. 結果及び考察

表-6に石炭灰の品質ばらつき調査結果を、表-7に実験に用いた石炭灰の分析結果の一部と共に、高炉スラグ微粉末、石灰石粉末、フライアッシュ研究小委員会報告³¹に記載された共通フライアッシュのデータを併記した。表-6では未燃焼カーボンの多寡による、無機成分量の変動を避けるため、C分を除く9成分の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{TiO}_2 = 100\%$ となるように再計算した。本研究はこの再計算値で化学成分量を考察する。 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 量はアルカリ土類金属元素、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 量はアルカリ金属元素として、同様の化学的性質であるため合算量を示した。

4-1. 各成分のばらつき範囲

表-6によれば、いずれのサンプル群にあっても $\text{CaO} + \text{MgO}$ 量及び SO_3 量の変動幅が大きい。 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 量が高くなるに従い $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 量が減少するが、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 量の変動の理由は原炭の性状に因る¹⁾。図-1に示すように、国内炭のように原炭生成年代の新しい石炭では、灰中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ 量が高いものが多く、大部分の豪州炭のように古いものでは低くなっている。地質年代が経るに従い、石炭中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ 成分が溶出し、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 成分と置換するためである。しかし $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 量は溶出・揮発し易く、また SO_3 量は、脱硫装置運転状況や重油混焼の有無等の影響も大きく、原炭の性状との関連性は明確にできない。

4-2. 石炭灰成分の水への溶出特性

無機化学成分の溶出特性を表すものとして、溶液硬度(GH)、電気伝導度(EC)或いは各種イオン濃度測定も有効であるが、測定の迅速容易性からスラリーpHが優れるため、代表特性とした。

石炭灰160サンプルにおけるpHは、図-2に示すように1.9～13.0(240サンプルでは1.0～13.6)と広範囲に分布している。このうち10～12のものが約半数あり、平均では10.5とアルカリ性であるが、pH7未満の酸性を呈する石炭灰も14サンプル(160サンプル全体の9%)確認された。

pHを低下させる成分として SO_4^{2-} イオンの溶出が考えられるが、 SO_3 量との相関は少ない(図-3)。 SO_3 量が0.3%にもかかわらずpH1.9であるサンプルがある一方で、褐炭灰(160サンプル中に含まれず)のように SO_3 量8.8%であってもpH13というサンプルもみられた。灰全体の SO_3 成分量が高くとも、陽イオンによる中和或いはガラス化により、 SO_4^{2-} イオンを溶出しないためである。

各成分の中でpHの変動と最も相関の高い成分は、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 量であり、図-4に示すように $\text{CaO} + \text{MgO}$ 量の減少と共に、pHの低下が確認される。しかし SO_4^{2-} イオンの中和は、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ イオン以外に、 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} のイオン等も関与し⁴⁾、pHが

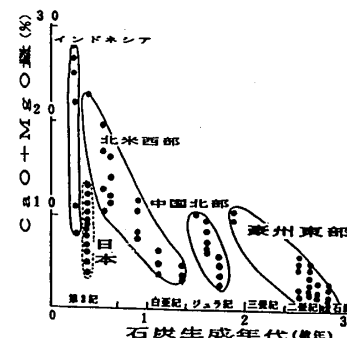


図-1 石炭の生成年代と灰中の $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 含有量の関係

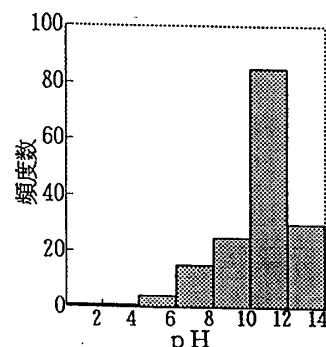


図-2 石炭灰160サンプルのスラリーpH

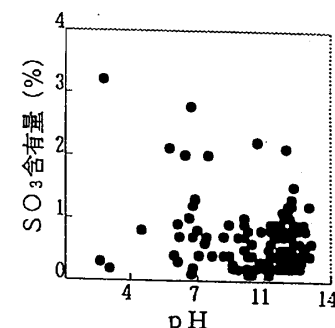


図-3 石炭灰の SO_3 含有量とスラリーpHの関係

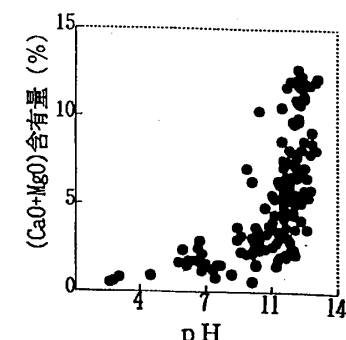


図-4 石炭灰の $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 含有量とスラリーpHの関係

酸性の石炭灰は、これらの陽イオン総量が不足するために生じると推測される。pH 4～10を示す石炭灰のスラリーECは、通常1 mS/cm以下と低い。スラリー中には陽イオン及び陰イオン共ごく少量しか存在せず、わずかな両イオン量の変動に因りpHが大きく変動するため、単一成分含有量から溶出特性を推定することは困難である。

国内炭灰と海外炭灰のCaO+MgO量の違いが、pHの変動幅の違いを生じている(表-6)。表-7に併記した小委員会報告にある、共通試験石炭灰は、国内炭灰でありpHはアルカリ性と推測され、海外炭専焼が主となった近年とは、コンクリート混和用石炭灰の溶出特性は大きく異なっていたと予想される。

表-7には、空気分級(7,8)及び水洗(12)の加工処理を施した石炭灰のデータも併記する。CaO+MgO含有量の多い粒子は、比重が大きい分級に抛り粗粒側に集積し、細粒側のpHを変化させないが、水洗には SO_4^{2-} 除去の効果が有りpHが上昇している。また多量の遊離石灰分も、pH 12以上の灰に留意すれば検出し易い(表7-18)。

4-3. モルタル及びコンクリート特性

(1) 中性化試験:石炭灰のpHと、これを混和した表-2の配合のモルタルの中性化進行度を示したのが図-5である。いずれの石炭灰/(セメント+石炭灰)比=セメント置換量においても、石炭灰のpHが低い程中性化深さは大きく、この傾向はセメント置換量が大きな程顕著である。セメント置換量30%程度の場合、pHの低下による中性化の促進はそれ程明瞭ではないが、石炭灰を多用した場合には石炭灰の示すpHの低下による悪影響が顕在化する。従来石炭灰のpHがコンクリートの耐久性、特に中性化に及ぼす影響の詳細な検討報告は少なく尚今後の研究が必要であるが、中性化の特性の観点から、石炭灰を多用する配合において、石炭灰のpHに関しても配慮が必要であろう。

しかし図-5に用いたモルタル配合は、特殊な例、水/(セメント+石炭灰)比が0.65かつ細骨材に標準砂を用いた例であり、水/(セメント+石炭灰)比の減少(表-3配合)、もしくは砂等適切な粒度分布の配合或いはコンクリート(表-4配合)の場合には、図-6に示すように、石炭灰のpH低下による悪影響を緩和することができる。また単位セメント量の確保も有効とみられる。

(2) 減水剤添加試験:水/セメント比の減少は、減水剤を添加しても可能である。しかし図-7に示すように、モルタルフローを同一にするために必要な減水剤使用量は、減水剤の組成に関らず、石炭灰のpH低下に伴い増大する傾向にあり、特にpH 7未満にあって必要量が急増する傾向が伺えた。未燃焼カーボンによる減水剤吸着の効果或いは球形粒含有率等⁴¹⁾を考慮していないために単純な比較はできないが、減水剤使用量の増大する原因として、一般に市販の減水剤はアニオン系を主体とするものが多く、酸性を呈する石炭灰スラリーのように水中に陽イオンが大量に存在する場合には、その荷電を打ち消すために減水剤が消費される⁵¹⁾ためと考えられる。

(3) 硫酸アンモニウム付着石炭灰:石炭灰中の SO_4^{2-} イオンの中和には Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} 等の陽イオン総量が関与する⁴¹⁾が、未中和の SO_4^{2-} イオンが大量に残存する状態で、脱硝装置等より NH_3 ガスが供給されると、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [硫酸アンモニウム:以下硫安

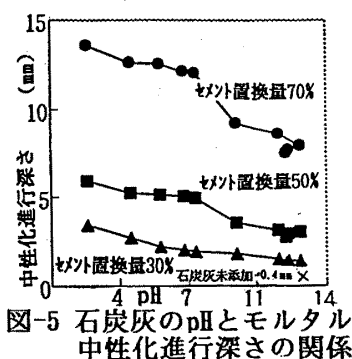


図-5 石炭灰のpHとモルタル中性化進行深さの関係

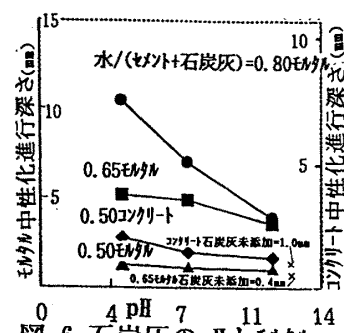


図-6 石炭灰のpHとモルタル・コンクリート中性化進行深さの関係

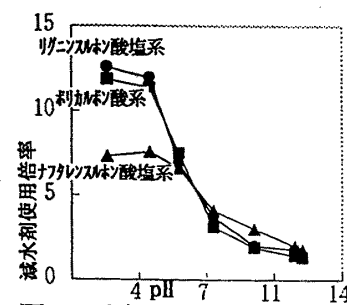


図-7 石炭灰のpHと減水剤使用倍率の関係

と称す]が生成する⁶⁾。硫安(一部は硫酸水素アンモニウム)が水溶液中に、0.02%程度存在すると凝結を遅延させ、モルタル強度を低下させる⁷⁾ことに加え、硫安は Ca^{2+} 等アルカリ・アルカリ土類金属イオンと接触した場合には、 NH_4^+ 分が気体アンモニアとなり、周囲に揮散するという問題を生じる。現行のJIS規格では石炭灰中の硫安の存在量についての規定はなく、表6-10のサンプルの例のように、1%程度の硫安が付着している石炭灰を識別できなかった。

しかしこの場合にもpH測定は有効である。すなわち硫安は水溶液中では解離してpH5程度の弱酸性を呈するので、石炭灰のスラリーpHの測定に拠って、硫安の付着の可能性を判断することができるからである。一般に NH_4^+ 或いは SO_4^{2-} イオン含有量の測定は、多大の労力を要するが、pH測定はリトマス試験紙でも測定可能な、簡単・迅速な評価方法である。

5. まとめ

本研究の結果を要約すると以下の通りになる。

- (1) 石炭灰の化学成分は、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 量及び SO_3 量を中心に大きくばらついており、これに相関してスラリーpHも大きく変化し、国内通常運転時発生灰160サンプルでpH1.9～13.0(平均10.5)となっている。
- (2) 石炭灰のpH低下に伴い、モルタル及びコンクリートの中性化進行度が大きくなる傾向が伺え、石炭灰を多用する配合においては、石炭灰のpH低下による影響が顕在化する可能性がある。またスラリーpHが酸性を呈する石炭灰の中には、減水剤使用量の増加、気体アンモニアの発生等生じるものもみられた。しかしスラリーpH7未満以下の酸性灰の割合は、全体の9%と少量であり、事前にpHをチェックし、単位セメント量の確保、水/セメント比の低減等の配合上の配慮を行うことにより、十分対応可能とみられる。
- (3) 従来石炭灰をコンクリート混和材として利用する場合、水/セメント比が同じならば、中性化の進行等対応できるとされてきたが、近年発生している $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含有量の低い海外炭灰の中には、従来から標準とされてきた国内炭灰と、化学的特性が大きく異なるものが存在することが確認された。今後の石炭灰の大量使用に備え、尚研究が必要と考えられる。

参考文献

- ¹⁾ 田野崎隆雄, 野崎賢二, 谷川公一, 芦谷原知, 真鍋賢治: 近年の石炭灰の性状について, 秩父小野田研究報告, Vol146(129), pp101-125, 1995
- ²⁾ 三輪維久, 杉 智光, 安田 稔, 田井文夫, 細田信道, 長瀧重義: 一般産業石炭灰の力学特性, 第2回石炭利用技術会議講演要旨, p58-73, 1990
- ³⁾ 土木学会コンクリート委員会フライアッシュ研究小委員会編: フライアッシュを混和したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する長期研究(最終報告), コンクリートライブラリ-64, 1988
- ⁴⁾ Theis, T. T., Wirth, J. L.: Sorptive Behavior of Trace Metals on Fly Ash in Aqueous Systems, Environmental Science & Technology, Vol11, pp1096-1100, 1977
- ⁵⁾ 森山 登: 分散・凝集の化学, p55, 産業図書刊, 1995
- ⁶⁾ Backes, H. P., Koch, H. J.: Eigenschaften von Beton mit NH_3 -befrachteter Steinkohlenflugasche, Betonwerk und fertigteil-technik, Vol154, pp71-76, 1988
- ⁷⁾ 黒井登起雄, 松村仁夫: 各種塩類を含む水で練り混ぜたモルタルの強度, 足利工業大学研究集録, Vol119, pp209-216, 1993