

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

セメントフリーコンクリートを実現するフライアッシュの
高度資源化技術の開発
(3-1703)

平成29年度～令和元年度

Development of Advanced Recycling Technology for Fly Ash to Enable Cement-free Concrete

〈研究代表機関〉
北九州市立大学

〈研究分担機関〉
日本アイリッヒ(株)
九州工業大学大学院
西松建設(株)

〈研究協力機関〉
(株)クレハ
(株)日本製鉄

令和2年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発の方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 フライアッシュ改質プロセスの開発および改質フライアッシュの性能評価 （北九州市立大学）	16
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-2 フライアッシュ改質プロセスの設備開発 （日本アイリッヒ株式会社）	40
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-3 ジオポリマーの硬化制御技術開発・ジオポリマーコンクリートの性能評価 （九州工業大学大学院）	63
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	

4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

II-4 改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価 89
(西松建設株式会社)

要旨

1. はじめに
2. 研究開発目的
3. 研究開発方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

III. 英文Abstract 104

I. 成果の概要

課題名 3-1703 セメントフリーコンクリートを実現するフライアッシュの高度資源化技術の開発
 課題代表者名 高巢 幸二 (北九州市立大学国際環境工学部 教授)
 研究実施期間 平成29～令和元年度
 研究経費(累計額) 102,911千円
 (平成29年度:34,885千円、平成30年度:33,141千円、令和元年度:34,885千円)

本研究のキーワード フライアッシュ、浮遊選鉱法、デカンタ式遠心分離、ハイドロサイクロン、重金属、ジオポリマー、ケーキ、常温硬化、コンクリート二次製品

研究体制

- (1) フライアッシュ改質プロセスの開発および改質フライアッシュの性能評価(北九州市立大学)
- (2) フライアッシュ改質プロセスの設備開発(日本アイリッヒ株式会社)
- (3) ジオポリマーの硬化制御技術開発・ジオポリマーコンクリートの性能評価
(九州工業大学大学院)
- (4) 改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価(西松建設株式会社)

研究協力機関

株式会社クレハ、株式会社日本製鉄

1. はじめに(研究背景等)

建設業の基幹材料であるコンクリートのCO₂排出量は、その90%以上がセメント由来により、我が国のセメントのCO₂排出量は約5.4%(2008年ベース)を占めている。近年オーストラリアやドイツにおいてセメントに代わる結合材としてジオポリマーが開発されている。ジオポリマーのCO₂排出量はセメントの約20%程度しかなく、セメントに比べて極めて環境負荷の小さな材料である。ジオポリマーは珪酸錯体の縮重合により硬化する無機高分子で縮重合を起こすにはフライアッシュや高炉スラグ微粉末のような活性フィラーが必要である。フライアッシュを活性フィラーとして使用するには、コンクリートの流動性に悪影響を及ぼすので未燃炭素を3%以下にする必要がある。

近年、石炭発電設備の増設に伴い、国内で発生するフライアッシュは年々増加しているが、燃焼管理の問題から未燃炭素含有量が低い高品位なフライアッシュを得ることが難しいため、その約70%がセメント原料として廃棄物処理されている。今後、さらに発生量が増大すると予想されるフライアッシュの処理をこのままセメント産業に依存せず、ジオポリマーの活性フィラーとして大量に使用できれば、CO₂排出量の大幅な削減とフライアッシュの有効利用に寄与できる。

この問題を解決するために、課題代表者らは、独自の浮遊選鉱技術を利用してフライアッシュから効果的に未燃炭素を除去する改質技術および装置を研究開発し、テストレベルでのフライアッシュの改質に成功している。本処理プロセスは、フライアッシュに水を加えてスラリー化したのち、未燃炭素を多く含むフロス灰を発生させ、浮遊選鉱の原理を用いてフロス灰を分離して回収するという基本技術を用いるものである。本処理プロセスは湿式処理プロセスであり、使用する水はプロセス内で循環使用されるクローズドシステムである。また気化、燃焼用の熱源を使用しないことから消費エネルギーが少なく環境負荷の小さな設備となる。副産物であるフライアッシュから分離回収された未燃炭素はリサイクル燃料として再利用することを開発目的の1つにしており、開発に成功すれば資源のリサイクル化に貢献できる。

セメントフリーを実現するジオポリマーはオーストラリアで数例の実用例が見られるが、我が国においては研究開発段階であり、その実用化にはジオポリマーの硬化時間を制御するためのブレークスルーが必要不可欠である。

2. 研究開発目的

本研究開発では、研究機関としての大学、フライアッシュ浮遊選鉱前処理と改質フライアッシュスラリー濃縮技術の提供およびセメントフリーコンクリートの施工を実現する実用化支援企業が一体となって、低品位フライアッシュの高度資源化システムを安価で大量生産可能な実用化段階まで推進させ、それを利用したジオポリマーコンクリートを実用化してコンクリートのCO₂排出量を現状の80%低減することを目標とする。

3. 研究開発の方法

(1) フライアッシュ改質プロセスの開発および改質フライアッシュの性能評価

2017年度は消費エネルギーと初期投資の少ない改質フライアッシュスラリー濃縮プロセスを検証する目的で、ハイドロサイクロンを用いた濃縮および分級処理の適用を試みた。装置の運転条件は、Apex Tipから取り出されるスラリーの水分濃度が最も低くなる設定として、Vortex Finder径を0.8 inch、Apex Tip径を0.187 inchおよび給液速度を120 L/minとした。分級後に得られた成分に対して、粒度分布（レーザー回折式粒度分布計）、活性度指数およびフロー値比（JIS A 6201）を測定した。さらに、改質フライアッシュ（MFAS）の重金属含有量を測定して改質工程におけるマテリアルバランスを検討した。重金属成分の溶出試験および水質試験はJIS K 0102（水銀のみ環告59号付表1）濃度測定は底質調査方法IIに基づいて、カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、砒素、総水銀、セレン、ふっ素およびほう素を対象に実施した。

2018年度は新たなMFAS濃縮手法としてデカンタ式遠心分離機を適用し、濃縮処理前後の粒子径の変化、および原料フライアッシュの粒子径が処理プロセスに与える影響について検討するとともに、フライアッシュ中の未燃炭素を除去する浮遊選鉱処理条件の最適解を導出した。浮遊選鉱処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の移動についても検討を行った。1バッチの処理の前後で重金属成分のマテリアルバランスを取得し、処理水を最大16回まで再利用した場合のテール灰の物性および重金属成分の溶出・蓄積状況を検討した。

2019年度はラボ上フライアッシュ改質リサイクルシステムを構築し、構築された一貫プロセスで製造されたMFASケーキおよびUFスラリーの特性を、セメントモルタルに混合した供試体の15打フロー値（JIS R 5201）および圧縮強度（JIS A 1108）を測定することで把握した。

(2) フライアッシュ改質プロセスの設備開発

浮遊選鉱法による未燃カーボン除去プロセスは、容易で安価なプロセスであるが、その実現には事前のスラリー化処理および製品である改質フライアッシュスラリー（MFAS）の脱水濃縮が必要である。

脱水濃縮プロセスでは、実験ではフィルタープレスを用いて脱水していたMFASを、水分80%超から40%以下に確実に脱水ができることがジオポリマーコンクリートを製造するうえで必須の条件である。また実機化を見据えた場合、設備費、運転費とも安価なものが求められる。**2017年度**は消費エネルギーと初期投資の少ない改質フライアッシュスラリー濃縮プロセスを開発した。

スラリー化処理プロセスでは重量比1%前後の灯油をフライアッシュに均一に混合攪拌する能力が求められるが、実験では時間の要するパン型ミキサやジューサミキサーを使用していた。本プロセスにおいても実機化を見据えたときに産業用のコンパクトで高い均一混合性能を有するミキサが求められる。

2018年度は高効率な未燃炭素の剥離が可能な浮遊選鉱前のスラリー化プロセスを開発した。

2019年度は、脱水濃縮プロセスおよびスラリー化処理プロセスの個別プロセスの機器選定とプロセスの確立を行い、その上で上記3つのプロセスを連続化させた一貫プロセスをラボ上で構築し、実機化に向けたプラントイメージを作り上げ、実機フライアッシュ改質リサイクルシステムを設計した。

(3) ジオポリマーの硬化制御技術開発・ジオポリマーコンクリートの性能評価

ジオポリマー(以下、GP)は、J.Davidovitzによって提唱されたセメント(カルシウム)フリーの結合材料である。現在、写真3.3.1に示す実用的なGP製品ではJIS品のフライアッシュ(以下、FA)が使用されており、中小の火力発電施設から未燃カーボンを多く含むFAは有効活用されていない。そこで、浮遊選鉱法に着目し、未燃カーボンを1%以下に低減させたFAをケーキとして使用した常温硬化型ジオポリマーの材料特性について種々の測定を行った上で、セメントコンクリートと同等の性能を有するGPを提案する。

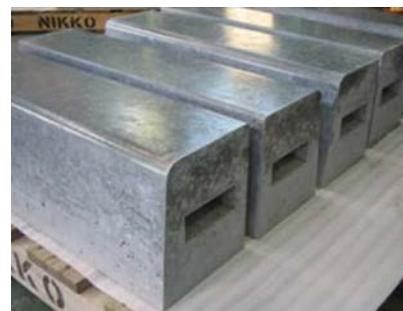


写真3.3.1 JIS品フライアッシュ

以上より、本サブテーマの目的は、「改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの性能評価」とする。

2017年度は、サブテーマ1のプロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーコンクリートを開発した。

2018年度は、改質されたフライアッシュを常温硬化型フィラーの一部として使用したジオポリマーコンクリートの性状を検証し、現場打込および大型二次製品の製造を可能とする技術を開発した。**2019年度**は、ケーキ状にした改質フライアッシュを常温硬化型フィラーの一部として使用したジオポリマーコンクリートについて、実用化を前提とした大型ミキサで製造し、耐久性状を確認した。

表3.3.1に使用材料を、表3.3.2に実用性を検討した大型ミキサ(500L)使用時の配(調)合を示す。FAはケーキ状(絶乾灰に対する含水比約25%)で使用した。自公転式ミキサによる練混ぜは、FAと細骨材を混ぜた後、アルカリ溶液と粗骨材を順次投入し、最後に高炉スラグ微粉末を混和した。各種試験の型枠にGPを打込み後、打込み表面をラップで被覆し、常温硬化型では試験材齢まで20°C60%RHで養生した。試験項目は、表3.3.3に示す達成目標に対して、GPコンクリートを対象にフレッシュ性状(空気量、フロー)、硬化GPの重金属溶出特性(環告46号)、強度特性(圧縮強度、静弾性係数)、耐久性(自己収縮、耐硫酸抵抗性、中性化)について実施した。

表3.3.1 使用材料

材料種別	略号	材料説明	密度 g/cm ³
アルカリ溶液	GPS-A	汎用品(夏期)	1.40
FA(原灰)	FA	強熱減量9.7%	2.09
FA(改質灰)	FA-R	強熱減量0.9%	2.16
高炉スラグ微粉末	BFS	NS産	2.91
細骨材	S(GP)	北部九州海砂	2.56
粗骨材	G(GP)	北部九州砕石	2.70

表3.3.2 配(調)合表(300L打込み用)

Sol/P	BFS/P	W	GPW	FA-b	BFS	S	G
%		kg/m ³					
48	30	87	165	369	158	550	878

表3.3.3 達成目標

項目	目標値	評価方法
スランプフロー	600±100mm	JIS A 1150:2014
空気量	1~5%	JIS A 1128:2014
可使時間	30分以上	スプーン法
圧縮強度	30MPa以上	JIS A 1108:2006
静弾性係数	15GPa以上	JIS A 1149:2010
重金属溶出	基準上限未満	環告46号
自己収縮	0.1%	JIS A 1129
耐硫酸抵抗性	質量容積変動 3%以内	20°C5%硫酸 56日浸漬

(4) 改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価

現在、実用的なジオポリマー製品では、JIS製品のフライアッシュが使用されており、中小の火力発電施設から未燃カーボンを多く含むフライアッシュは有効活用されていない。そこで、循環型社会の構築を目指して、浮遊選鉱法により未燃カーボンを1%以下に低減させた改質フライアッシュを使用したジオポリマーの実用化評価を行うことを目的とした。

本サブプロジェクトの達成目標は、**2017年度**は本プロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーコンクリートの優位性を示すこと、**2018年度**は生コン工場及び大型二次製品製造を可能とするジオポリマーコンクリートの最適構成則を導出すること、**2019年度**は生

コン工場での練混ぜおよび大型二次製品製造に必要な条件を整理することであった。

具体的には、**2017年度**は改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーと、セメントコンクリートの環境面、性能面での比較検討を行った。**2018年度**はスラリー状の改質フライアッシュを乾粉にするにはエネルギーと手間がかかるため、ジオポリマーとして使用できる形態の検討を行った。**2019年度**は、実機レベルのミキサを用いて、ジオポリマーの製造を行い、ジオポリマーコンクリートの製造に必要な条件を整理した。

4. 結果及び考察

(1) フライアッシュ改質プロセスの開発および改質フライアッシュの性能評価

一連の実験結果から、ハイドロサイクロンでMFASをジオポリマーコンクリートの要求水準まで濃縮することが困難と判断された。そこで、ハイドロサイクロンはMFASの高品位化プロセスの装置として組み直し、濃縮プロセスには、新たにデカンタ式遠心分離機を適用し、水分濃度90%以上のMFASを水分濃度30%以下の水準まで濃縮できることを検証した(2017年度目標)。その後、サブテーマ1では高品位化および濃縮プロセスを経たMFASの物性変化の把握を試みた。

ハイドロサイクロンで分級処理されたMFASの粒度分布を図4.1.1に示す。得られたUF成分およびOF成分の粒径は、処理前のMFASに関わらず、概ね同等の値を示した。この実験結果から、ハイドロサイクロンを用いてMFASを分級することで、UF・OFごとに取り出される成分の粒度分布を概ね均一化できることが示唆される。MFASのフロー値比は、図4.1.2の通り、原料より高く、JIS I種相当の水準まで向上する場合があることが認められた。MFASを使用することでジオポリマーコンクリートのフレッシュ性状が向上することが示唆される。一方、ハイドロサイクロンで分級処理されたMFASのフロー値比が、処理前のMFASから増加する傾向は認められなかった。しかしながら、UF成分とOF成分に分級することで、ジオポリマーコンクリートの構成材料の粒度分布が調整できるため、流動性の管理が可能になるといえる。MFASの28日活性度指数は、図4.1.3の通り、原料より高い値を示した。そのうえで、ハイドロサイクロンで分級処理されたMFASのOF成分の28日活性度指数は増加傾向を示し、UF成分の28日活性度指数は分級処理前から減少するものの、JIS II種相当の水準を保った。

デカンタ式遠心分離機で濃縮される前後のMFASの粒度分布の変化を図4.1.4(実験ID: I-a)に示す。粒径の小さい粒子が分離液に混じって排出されたことが確認された。しかしながら、分離液に含まれる粒子の量が、MFASの脱水ケーキとして分離された成分に対して顕著に少ないため、MFASの粒度分布は処理前後で殆ど変化しなかった。

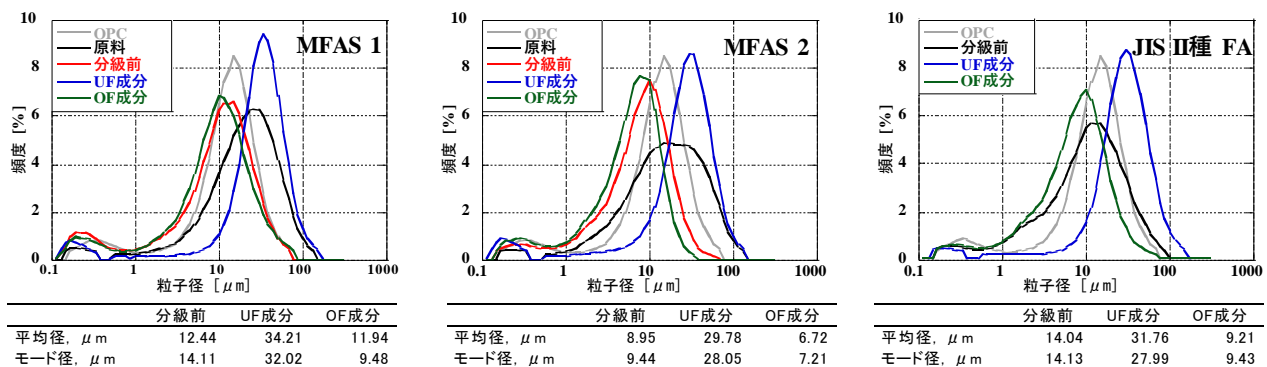


図4.1.1 ハイドロサイクロンで分級処理されたMFASの粒度分布

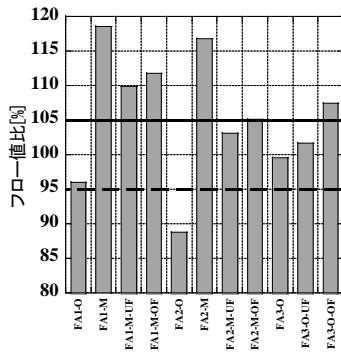


図4.1.2 分級前後のフロー値比

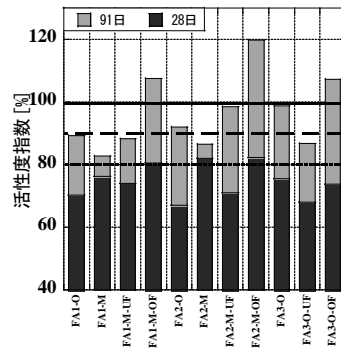


図4.1.3 分級前後の28日活性度指数

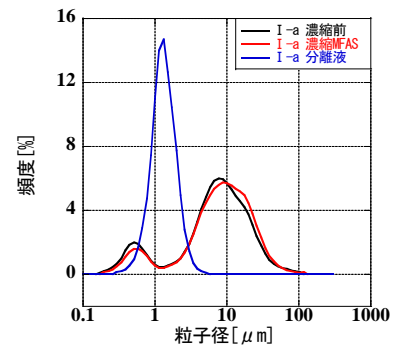


図4.1.4 濃縮処理前後の粒度分布

浮遊選鉱処理前後の重金属成分を測定し、得られたマテリアルバランスを図4.1.5に示す(2017年度目標)。なお、カドミウム、全シアンおよび六価クロムについては、原料の濃度が定量下限未満であった。浮遊選鉱処理を通じて原料フライアッシュが約85%のテール灰と15%のフロス灰に分離された。これに対して原料中の鉛は、発生割合とほぼ同じ割合でテール灰とフロス灰に分離され、液系(テール水およびフロス水)にほとんど溶出しなかった。砒素、総水銀およびセレンについては、フロス灰の含有量が発生割合を超えて増加し、テール灰の含有量が減少した。これら3成分は、フロス灰に選択的に分離されることで、製品となるテール灰から減少したといえる。ふっ素およびほう素は、40%~58%が液系に移動していた。両成分は処理水に溶解することでテール灰から減少したといえる。処理水を繰返し再利用した場合、図4.1.6、図4.1.7の通り、サイクル数が製品(テール灰)の強熱減量に与える影響が認められず、MFASからの重金属成分の溶出量は基本的に原料より抑制された。重金属成分の処理水中の濃度の推移を図4.1.8に示す。同図では横軸にサイクル数の平方根をとり、縦軸に環境基準(環告59号)に対する濃度の比をとっている。六価クロム、セレン、ふっ素およびほう素の濃度はサイクル数を重ねるごとに増加し、その増加量はサイクル数の平方根と比例関係にあった。このことから、処理水をリサイクルするとき、サイクル数を大きく設定するほど、1回の処理あたりの重金属成分の濃度の増加量を低減できるといえる。例外的に、N灰から溶出した砒素の濃度は、1サイクル目で増加した後、減少し続ける傾向を示した。以上の実験結果から、処理水をなるべく繰返し再利用し続けることがコスト面から望ましく、システム外に処理水を排出しないことが最良の処理方法として結論づけられる(2018年度目標)。

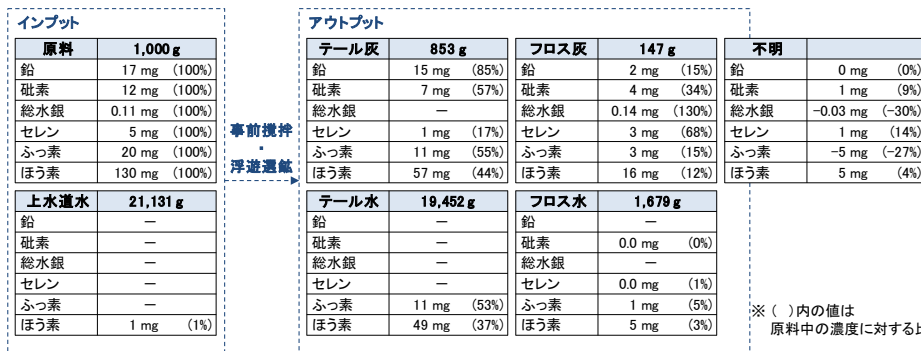


図4.1.5 浮遊選鉱処理前後の重金属成分のマテリアルバランス

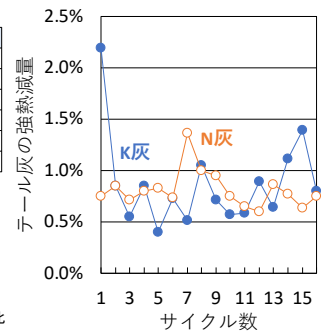


図4.1.6 テール灰の強熱減量

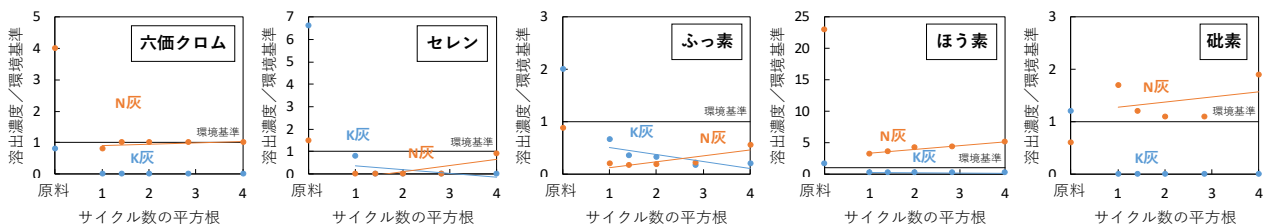


図4.1.7 テール灰の重金属成分の溶出濃度

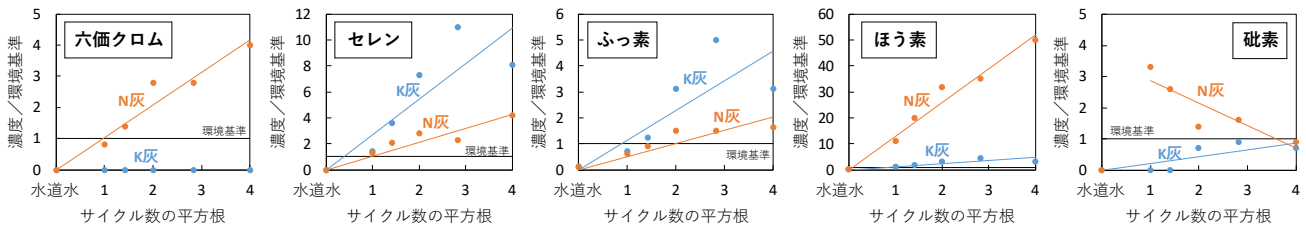


図4.1.8 処理水の重金属成分の濃度

ラボ上の一貫プロセスとして、後述の図4.2.1のシステムを構築した(2019年度目標)。同システムで製造したMFASケーキおよびUFスラリーをセメントモルタルに混合し、得られた15打フロー値および圧縮強度を図4.1.9に示す。MFASを混合していないFA0と比較し、MFASケーキを混合したFA15-MFASおよびFA30-MFASのフロー値が増加した。MFASケーキは hidroサイクロンの分級過程でOF成分として分離されたため比較的粒径が小さい成分が多く、OPCの粒子の隙間を充填することでモルタルの流動性を向上させたと考えられる。

一方、比表面積の大きいMFASケーキを混合した方が、比表面積の小さいUFスラリーを混合するよりも高い圧縮強度が得られた。両者とも若材齢の強度発現がFA0より低くなるものの、材齢28日以降の強度増進が大きく、いわゆる原料となったFAのポズラン活性が伺えた。

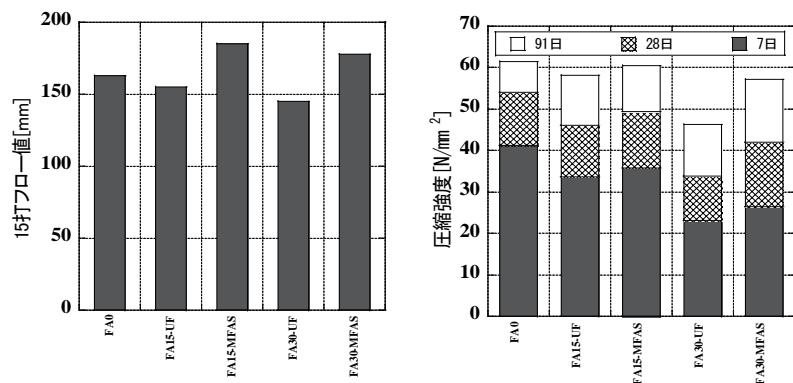


図4.1.9 一貫プロセスで製造したMFASを用いたセメントモルタルの流動性および圧縮強度

(2) フライアッシュ改質プロセスの設備開発

本サブテーマにおける各年度の達成目標および研究内容を以下のとおりとする。

1) 2017年度達成目標：脱水濃縮プロセスの確立

水分80%のスラリーを35~40% (フライアッシュ性状による) 水分までの濃縮性能を有し、かつ設備のインシヤルコストと消費エネルギーを低く抑えられる脱水濃縮プロセスにおいて、上記濃縮性能を実現する最適な処理条件を見出す。安価な脱水処理設備として写真4.2.1に示す hidroサイクロンを用いて検証したが、脱水性能としては目標の40%以下は達成したものの、回収率が極端に低く(40~60%程度)、脱水濃縮設備としては採用に至らなかった。ただしジオポリマーコンクリート製造において粒径がある程度揃った方が性状が向上する可能性があるため、 hidroサイクロンは分級機能に特化して使用することとした。一方 脱水濃縮設備として、次なる候補であるデカンタ式遠心分離機(写真4.2.2)について検討したところ、高い脱水性能および固形分回収率を達成したことから、本機械をプロセスに組み込むこととし、運転条件の適正化を図った。

2) 2018年度達成目標：スラリー化プロセスの確立

高効率な未燃炭素の剥離が可能な攪拌装置と条件を研究開発し、攪拌時間を短縮するプロセスを計画し検証する。3分以下の事前攪拌で強熱減量3%以下の性能を達成することを目標とする。高い均一攪拌能力を持つアイリッシュインテンシブミキサー(写真4.2.3)を用いて検証したところ、3分以下の短時間で十分な灯油の混合ができることを確認できた。さらに浮遊選鉱プロセス全体の中で比較的高価な添加剤である灯油の削減を目的として、2種のフライアッシュに対して灯油添加量を最小限に抑えられるミキサ運転条件を見出した。またこれらは原料であるフライアッシュの何らかの正常に影響されることもわかった。



写真4.2.1 ハイドロサイクロン外観



写真4.2.2 デカンタ式遠心分離機外観



写真4.2.3 ミキサー外観

3) 2019年度達成目標：一貫プロセスの構築と検証

先行研究によって確定している未燃炭素除去工程である浮遊選鉱プロセスによる基本改質部と今回の研究により高度化および開発する前記スラリー化プロセスと脱水濃縮プロセスを連続したプラントとしてラボレベルで構築し、一貫プロセスとして実現性があることを検証する。構築したラボ一貫プラントを写真4.2.4に、プロセスフローを図4.2.1に示す。ラボ上で構築した一貫設備は基本的に手動での操作となっているが、各プロセス個別の機能やプロセス間の接続に大きな問題はなかった。また実機化を見越した自動化を視野に入れてレベル計や流量計を組み込んで検証したが、いずれも正しい数値を安定的に示しており、自動化への目処も立てることができた。

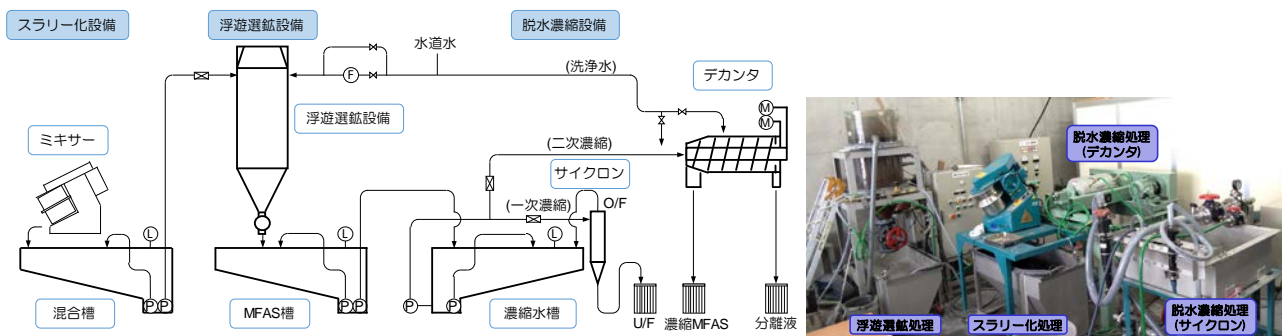


図4.2.1 ラボ一貫プロセスフロー

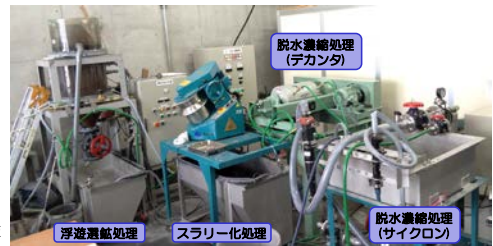


写真4.2.4 ラボ一貫設備外観

以上の検討により、まずはパイロットプラント（ラボ一貫プロセスのおよそ10倍の規模）の建設を見越し、プロセスフローを構築した。図4.2.2にパイロットプラントでのプロセスフローを示す。プロセス間の接続や機器の構成は基本的に変更はしておらず、レベル計による給液制御および各原料の移送自動化を図った。

処理コストについては、プラントのメンテナンスとして処理水を1月に1度入れ替えた場合、排水処理コストは約2,500円/tonと見積もられた。これに、電気や灯油などの原料コストを積み重ねると、処理コストとして6,223円/tonが見積もられ、当初の目標値である8,000円/ton以下を設計上達成できた。

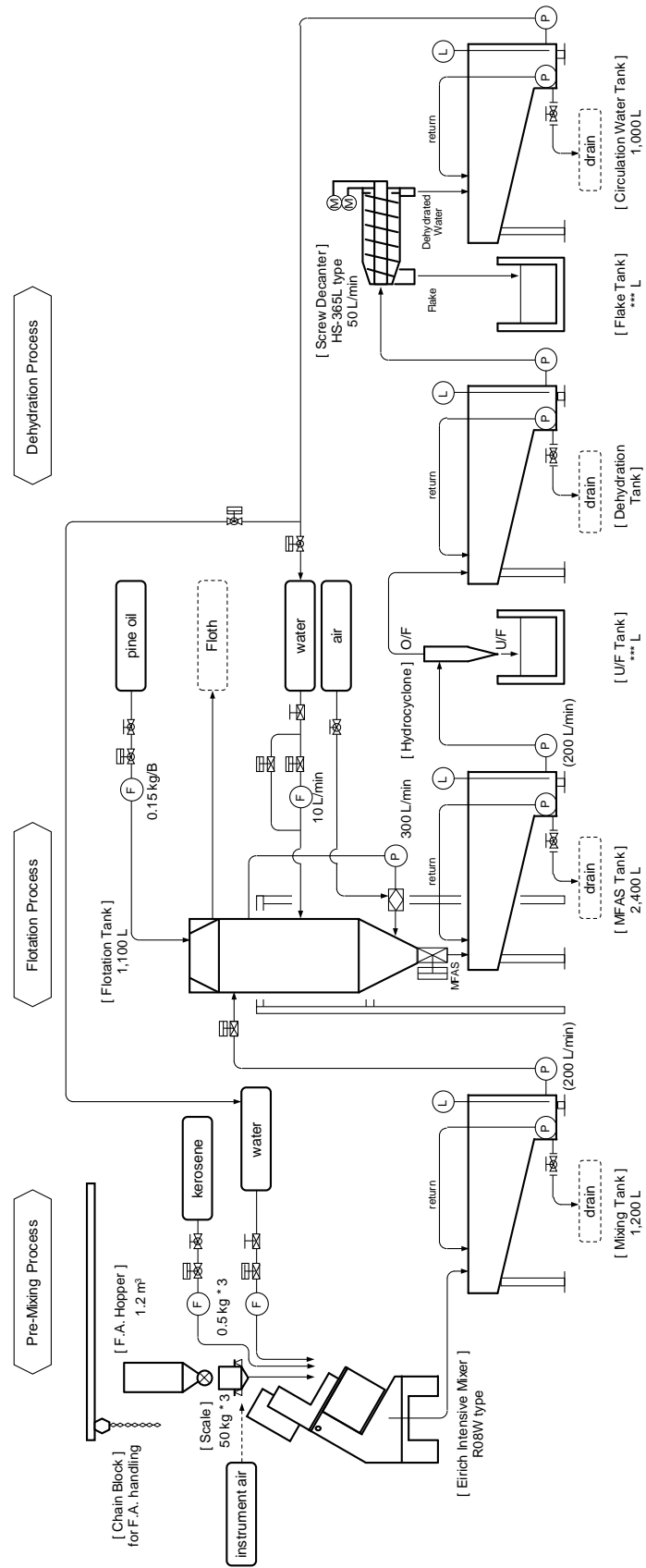


図4.2.2 バイロットプラントプロセスフロー

(3) ジオポリマーの硬化制御技術開発・ジオポリマーコンクリートの性能評価

2017年度は、改質フライアッシュを熱硬化型ファイラーとして使用した際のジオポリマーについて、フレッシュ性状(可使用時間30分以上)、強度特性(30MPa以上)、重金属溶出特性について検討した。同試験では、円柱供試体を円盤状に切り出した試験片を対象に浸漬期間28日のタンクリーチング試験を実施し、浸漬後の溶液を環告46号に準じて測定した。熱硬化型では、セレンのみ基準上限値を1.4倍超過した。2018年度は、常温硬化型ファイラーとして、フレッシュ性状、強度特性、重金属溶出特性について検討した。表4.3.1に重金属溶出試験結果を示す。常温硬化型では、全ての重金属で基準上限値未満であった。一方、70°C18時間の養生により作製した加温硬化型では、砒素を除いた7種の重金属で基準上限値未満であった。砒素(別試験体ではセレン含む)については若干量ながら基準上限値以上となっているが、製造した部材を直ちに解体することなどがあれば注意が必要になるが、実部材の供用においては実質上問題とはないと考えられる。以上より、常温硬化型では、重金属溶出特性について達成目標を満足し、大型二次製品を作製する際の配合と製造法の提案が可能であることが示された。

2019年度は、500Lミキサで300Lの常温硬化型ジオポリマーを作製した際の材料特性について検討した。ここで、改質フライアッシュについては、スラリー、ケーキ、乾粉の3状態のうち、環境性と材料特性を勘案した上で、ケーキの状態で使用することが最良であることが分かった。作製段階では、大型供試体を想定した配合について、300Lのコンクリートを冬期開放屋内にて作製した。練混ぜ時の気温は14°Cであった。表4.3.2に、フレッシュ性状に関わる試験結果を示す。フレッシュ性状は、空気量が1.8%、スランプフローが607mm、可使用時間が35分を示し、いずれも目標値を満足した。ここで、スランプフローでは、材料分離は確認されず、空間的に均質であった。

図4.3.1は、材齢7日、14日、28日における圧縮強度と静弾性係数試験結果を示す。同図より、圧縮強度、静弾性係数ともに、7日時点で達成目標の30MPa、10GPaをそれぞれ満足した。圧縮強度については、28日時点で約50MPaを示し、現場打ちセメントコンクリートの要求性能を十分に満足する成果が得られた。

図4.3.2は、自己収縮試験結果を示す。同図より、加温硬化型については、いずれも加温養生終了後の収縮はほとんど見られない。一方、常温硬化型では、材齢28日にかけて徐々に収縮していることがわかる。加温、常温硬化型ともに、いずれも目標値の0.1%未満となった。耐硫酸抵抗性では、浸漬後の質量、容積変化は2%以内、圧縮強度は浸漬前の約80%であった。いずれも目標を達成した。中性化試験では、56日時点の中性化深さが、常温養生で45mm(90%)を示したことから、目標の5%を満足しなかった。中性化抑制の向上のために、表面含浸材の塗布等が挙げられる。

以上より、ケーキ状改質フライアッシュを用いた常温硬化型ジオポリマーは、中性化のみ目標値を満足しなかったが、フレッシュ性状、強度特性、自己収縮、硫酸抵抗性について目標を達成した。

表4.3.1 重金属の溶出試験結果(単位mg/L)

試料名	常温硬化型	加温硬化型	基準上限値
カドミウム	0.005未満	0.005未満	0.01
全シアン	0.1未満	0.1未満	不検出
鉛	0.005未満	0.005未満	0.01
六価クロム	0.02未満	0.02未満	0.05
砒素	0.006	0.013	0.01
総水銀	0.0005未満	0.0005未満	0.0005
アルキル水銀	0.0005未満	0.0005未満	不検出
セレン	0.005未満	0.005未満	0.01

表4.3.2 フレッシュ特性

項目	空気量 (%)	フロー (mm)	可使用時間 (分)
300L	1.8	607	35

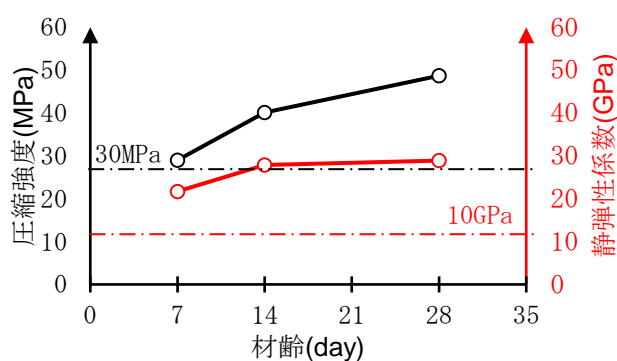


図4.3.1 圧縮強度、静弾性係数試験結果

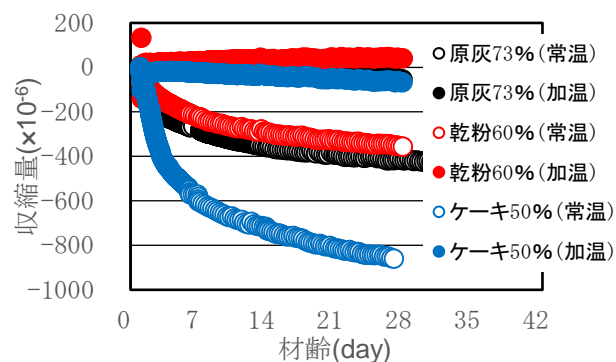


図4.3.2 自己収縮試験結果

(4) 改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価

2017年度の達成目標は、本プロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーコンクリートの優位性を示すことであった。

そこで、環境面および各種耐久性の検討を行い、圧縮強度30N/mm²レベルの配合では、図4.4.1に示すように、ジオポリマーのCO₂排出量は、セメントのCO₂排出量に比べ約50%削減効果があることを確認した。また、ジオポリマーは、セメントに比べ耐酸性に優れ、アルカリ骨材反応のひび割れを抑制する効果があることがわかった。したがって、酸性環境下などのジオポリマーの耐久性状の特長を活かせる特殊な環境下では、長期的なコストはセメントコンクリートより削減できる可能性があることが分かった。

2018年度の達成目標は、生コン工場及び大型二次製品製造を可能とするジオポリマーコンクリートの最適構成則を導出することであった。当初、本プロセスで製造される改質フライアッシュはスラリー上のため、ジオポリマーコンクリートの材料としては使用が困難であることが分かった。そこで、2017年度はスラリー上の改質フライアッシュを乾燥させ乾粉にして使用していたが、スラリー状の改質フライアッシュを乾粉にするにはエネルギーと手間がかかるため、ジオポリマーとして使用できる形態の検討を行った。その結果、含水率30%以下のケーキ状の改質フライアッシュが適していることを確認した。また、従来技術の重金属固定化技術を調査し、ジオポリマーへの適用可能性の評価を机上レベルで実施した。さらに、ケーキ状の改質フライアッシュを材料とするジオポリマーの製造に適したミキサの選定試験を行い、表4.4.1に示すようにプラネタリーミキサが適していることを確認した。

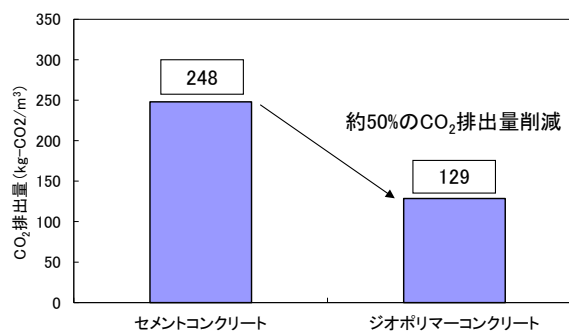
図4.4.1 CO₂排出量の試算結果

表4.4.1 ミキサの比較試験結果

バッチ	ミキサ種別	スランプフロー	空気量	可使用時間	温度	圧縮強度
		mm	%	min	℃	N/mm ²
Batch1	平型パン	455	3.0	30↑	9.9	34.7
Batch2	強制二軸	458	4.3	30↑	9.2	23.4
Batch3	プラネタリー	570	1.1	30↑	9.2	31.2

2019年度の達成目標は、生コン工場での練混ぜおよび大型二次製品製造に必要な条件を整理することであった。そこで、実規模のミキサでのジオポリマーの練混ぜを行い、課題等の検討を行った。



写真4.4.1 実験に用いた実規模のミキサ



写真4.4.2 ジオポリマー製ブロックの設置状況

改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価を目的として活動した結果、実規模のミキサを用いた改質フライアッシュを材料とするジオポリマーコンクリートの二次製品を製造して原灰排出元の工場に施工し、実用化が可能であることを確認した。

採算性については、流通量が少ない条件下(年間100 t以下程度)であれば、明らかにコスト高と考えられる。耐酸性および環境性評価、特にCO₂の削減さらにはセメントコンクリートでの使用が困難とされる反応性骨材について、使用の可能性が高まることから、地産地消や天然資源の有効活用の点で優位性が期待できる。今回の事業では検討していない耐火性についても、コンクリートよりも明らかに優位性があることから、二次製品の实用化では十分に採算を見込める余地が存在すると考えられる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

フライアッシュから未燃カーボンを除去する技術は、本研究で対象とした浮遊選鉱法の他に、静電法や自然法などがある。浮遊選鉱法の特徴は、燃料による焼成過程を有さず循環ポンプの動力と浮選剤のみを使用する技術であり極めて環境負荷が小さく処理費が比較的安価である反面、改質後のフライアッシュが水と混合したスラリー状態で得られる点にある。従来技術として、電力プラントで発生直後の乾粉状態のフライアッシュを風力分級によって高品位化する手法があるが、スラリー状態のフライアッシュの分級を検討した研究は限定的である。本研究の科学的意義のひとつは、ハイドロサイクロンを用いることでフライアッシュスラリーを高品位化できる可能性を示唆した点にある。また、水分濃度90%前後のフライアッシュスラリーをジオポリマーコンクリートに利用可能な水分濃度25%前後まで濃縮する技術を確認した点も、科学的意義のひとつといえる。フライアッシュスラリーを従来のセメントコンクリートの混和材として利用する際にも水分量が問題になるが、その要求水準はジオポリマーコンクリートより緩いため、本研究の技術によって十分解決可能である。これらの手法は、浮遊選鉱法によって得られる改質フライアッシュ(MFAS)のみに限らず、飛散防止のために水分を与えて保管されたフライアッシュなどにも適用できる可能性を有する。さらに、原灰に含まれている重金属を改質によって砒素以外は大きく低減可能であり、処理工程で使用する水を16回再利用しても製品(MFAS)に重金属が蓄積されないことを実験により確認し、改質工程がフライアッシュ中の重金属除去の一翼を担う機能を明らかにした点も科学的意義のひとつといえる。低品位フライアッシュの改質リサイクルシステムをラボ装置で構築した点は、本技術の今後の社会実装を進めるための重要な前段階であり、科学的意義は非常に高い。

ジオポリマーコンクリートの研究は世界中で実施しているが、施工実績としてはオーストラリアの空港の滑走路での実績があるのみで、そのほとんどが研究段階である。我が国においては、枕木や縁石などのコンクリート二次製品で数例の研究実績があるのみであったが、本研究開発によってMFASを使用した常温硬化型ジオポリマーコンクリートの開発可能性が示唆でき、コンクリート二次製品より遙かに

使用量が多い生コンクリートタイプのジオポリマーコンクリートの実現に向けての基礎データが収集できた。さらにケーキ状のMFASを用いたジオポリマーコンクリートの製造設備に関する貴重なデータを得て、製造設備のシステムフロー案を提示できた点も科学的意義は非常に高い。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

フライアッシュが有価物として取り扱われている割合はわずか2.1%であり、その他は質的な問題から処理費を排出側が支払う産廃として処理されている。本研究開発によって産業副産物を焼却処理を必要としないコンクリート混和材として大量に使用できる可能性が示唆でき、新たな価値創出により地域に根ざす生コン産業およびコンクリート二次製品産業の活性化貢献できると考えられる。建築・土木材料は天然資源を膨大に消費する産業であり、天然資源枯渇の危惧されており、既に西日本地区ではコンクリート用細骨材の確保が難しい状況であるが、本技術開発の製品対象であるMFASは、細骨材の代替として最適な材料であり天然資源の消費抑制に対する政策に適用可能であると考えられる。

本研究開発によって低品位フライアッシュから未燃炭素を除去・改質することによってジオポリマーコンクリートの活性フィラーとして利活用およびCO₂排出量50%削減の可能性が示唆できた。MFASをセメントフリーコンクリートに適用し、普通コンクリートの30%をセメントフリーコンに置換できれば日本の年間CO₂排出量を0.75%削減可能であり、本技術開発によってフライアッシュの高度資源化利用とコンクリートのCO₂排出量を抑制し地球温暖化の抑制に貢献できると共にパリ協定の削減目標の一部となし環境政策への貢献が示唆できた。ただし、コンクリートのCO₂排出量を80%削減するには、配(調)合を含めてさらなる研究開発が必要となる。

フライアッシュを改質する技術およびジオポリマーコンクリートは今後も石炭火力発電が見込まれるアジア地域の適用がさらに有望であり、本技術の適用によってジオポリマーコンクリートおよびフライアッシュの改質技術を発展途上国地域に輸出可能になると考えられる。特に日本の47倍のフライアッシュを排出し、世界のセメント生産量の57%を占める中国に本技術の輸出が効果的である。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 小野本憲人, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: セメント・コンクリート論文集, 73(Vol), 118-125(2020.3), 養生温度が改質したフライアッシュを用いたセメントペーストの水和反応と細孔構造に及ぼす影響
- 2) 小野本憲人, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会構造系論文集, 85, 769(Vol, No), 311-320(2020.3), 再生骨材とフライアッシュを複合混合したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 3) 保木和明, 高巢幸二, 陶山裕樹, 城戸将江, 小山田英弘: 日本建築学会技術報告集, 26, 62(Vol, No), 130-135(2020.2), 浮遊選鉱法により未燃炭素を除去した改質フライアッシュ混合RC梁部材の構造性能に関する基礎性状
- 4) Nakao R., Takasu K., Koyamada H., Suyama H.: International Journal of Innovation for Sustainable Maritime Architecture Research and Technology, 227-230 (2019.10), Study on the Effect of Wet Surface Modification of Fly Ash on Characterization
- 5) Onomoto K., Takasu K., Koyamada H., Suyama, H.: Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 1-10 (2019), THE INFLUENCE OF

PROPERTIES AS ADMIXTURE FOR CONCRETE ON THE PRESERVATION STATE OF THE MODIFIED FLY ASH CAKE BY THE FLOATATION METHOD

- 6) Endo A., Takasu K., Koyamada H., Suyama H.: Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 1-10 (2019). A STUDY ON WET CLASSIFICATION METHOD OF FLY ASH AND PHYSICAL PROPERTY OF CLASSIFIED FLY ASH
- 7) 姜優子, 城戸將江, 陶山裕樹, 高巢幸二: 日本コンクリート工学会年次論文集, 41, 2(Vol, No), 1129-1134(2019.7), 改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いた円形CFT 短柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 8) 小出水翔平, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: セメント・コンクリート論文集, 72(Vol), 91-98(2019.3), 粒度調整した砕砂の物性値がモルタルの流動性に与える影響
- 9) K. Onomoto, K. Takasu, H. Koyamada, H. Suyama: Journal of Asian Institute of Low Carbon Design, 6(Vol), 229-223(2019.2), A Study on Pozzolanic Reaction and Strength Development of Mortar Using Modified Fly Ash by Changed curing temperature
- 10) Keita Goshima, Hiroki Goda, Koji Harada, Koji Takasu: Journal of Asian Institute of Low Carbon Design, 6(Vol), 263-266(2019.2), Properties of Geopolymers Prepared Using Fly Ash Containing Unburned Carbon
- 11) H. Matsuo, K. Takasu, H. Koyamada, H. Suyama: Streamlining Information Transfer between Construction and Structural Engineering, MAT01, 1-6(2018.12), Study on The Influence of Curing Temperature on Mechanical Properties of Modified Fly Ash Mortar
- 12) R. Takehara, H. Suyama, K. Takasu, H. Koyamada: Streamlining Information Transfer between Construction and Structural Engineering, MAT17, 1-6(2018.12), Unburned Carbon Removed from Fly Ash by Flotation Method
- 13) S. Koizumi, K. Takasu, H. Koyamada, H. Suyama: Streamlining Information Transfer between Construction and Structural Engineering, MAT03, 1-6(2018.12), A Study on The Fluidity of Mortar with Fine Aggregate Adjusted Grain-size and Powder
- 14) 小出水翔平, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 日本コンクリート工学会年次論文集, 40, 1(Vol, No), 1419-1424(2018.7), 普通強度領域の粉体系中流動コンクリートにおける材料特性及び配(調合条件)に関する研究
- 15) 姜優子, 城戸將江, 陶山裕樹, 高巢幸二: 日本コンクリート工学会年次論文集, 40, 1(Vol, No), 1135-1140(2018.7), 改質フライアッシュスラリーを内割・外割混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT 柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 16) Y. TAKAGI, K. TAKASU, H. KOYAMADA and H. SUYAMA: International Journal of GEOMATE, 14, 42(vol, issue), 146-150 (2018.2), A BASIC STUDY ON FLUID PREDICTION OF MORTAR WITH VARIOUS POWDERS

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 高巢幸二: 青島農業大学土木工程学院特別講演(2019.12), Development Study on Low Carbon Concrete with The Modified Fly Ash Slurry
- 2) 高巢幸二: 日本コンクリート工学会九州支部フライアッシュの大量使用を実現する高度資源化技術開発に関する講習会(2019.11), フライアッシュ中の未燃炭素除去技術
- 3) 高巢幸二: 日本粉体工業技術協会造粒分科会2019年度施設見学会基調講演(2019.11), 浮遊選鉱法によるフライアッシュの高度資源化技術とこれを用いたコンクリート特性
- 4) Nakao R.: The 1st Academic Forum on Future of Coastal Cities Smart·Healthy·Livable (2019.10), Study on the Effect of Wet Surface Modification of Fly Ash on Characterization
- 5) JI Xiangnan: 日本建築学会大会(北陸)学術講演会(2019.9), A Study on Properties of

Concrete with Dry Fly Ash and Fly Ash Slurry Stored with StirringPart1 Summary of Experiments and Fresh Properties

- 6) 高巢幸二：日本建築学会大会（北陸）学術講演会（2019.9），フライアッシュの投入状態を変化させたコンクリートの諸特性に関する研究その2硬化性状および耐久性状
- 7) 天野幹久：日本建築学会大会（北陸）学術講演会（2019.9），フライアッシュを内割置換したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 8) 遠藤彩乃：日本建築学会大会（北陸）学術講演会（2019.9），浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの湿式サイクロンを用いた濃縮処理方法に関する研究
- 9) 陶山裕樹：日本建築学会大会（北陸）学術講演会（2019.9），浮遊選鉱処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の分離に関する検討
- 10) 小野本憲人：日本建築学会大会（北陸）学術講演会（2019.9），浮遊選鉱法による改質フライアッシュを混合したセメントペーストの鉱物組成に養生温度が与える影響
- 11) 姜優子：日本建築学会大会（北陸）学術講演会（2019.9），改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いた円形CFT短柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 12) 保木和明：日本建築学会大会（北陸）学術講演会（2019.9），浮遊選鉱法により未燃炭素を除去した改質フライアッシュ混合RC梁部材のせん断性状に関する基礎的実験
- 13) Onomoto K.: Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies(2019), THE INFLUENCE OF PROPERTIES AS ADMIXTURE FOR CONCRETE ON THE PRESERVATION STATE OF THE MODIFIED FLY ASH CAKE BY THE FLOATATION METHOD
- 14) Endo A.: Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies(2019), A STUDY ON WET CLASSIFICATION METHOD OF FLY ASH AND PHYSICAL PROPERTY OF CLASSIFIED FLY ASH
- 15) 姜優子：コンクリート工学年次大会2019（北海道）（2019.7），改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いた円形CFT短柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 16) 高巢幸二：青島理工大学土木工程学院特別講演（2019.6），Development Study on Low Carbon Concrete with The Modified Fly Ash Slurry
- 17) 小野本憲人：第73回セメント技術大会（2019.5）、浮遊選鉱法により改質したフライアッシュを用いたセメントペーストの水和反応と養生温度の検討
- 18) 松尾浩孝：日本建築学会九州支部研究発表会（2019.3）、養生温度が改質フライアッシュセメントペーストの力学特性と細孔構造に及ぼす影響に関する研究
- 19) 福田大：日本建築学会九州支部研究発表会（2019.3）、フライアッシュの投入状態がコンクリート諸特性に与える影響に関する研究
- 20) 遠藤彩乃：日本建築学会九州支部研究発表会（2019.3）、浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの濃縮処理方法に関する研究
- 21) 武原凜太郎：日本建築学会九州支部研究発表会（2019.3）、フライアッシュの浮遊選鉱処理に伴う重金属成分の溶出に関する研究
- 22) 林俊介：日本建築学会九州支部研究発表会（2019.3）、改質フライアッシュを内割混合したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 23) 姜優子：日本建築学会九州支部研究発表会（2019.3）、改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT柱の径厚比を考慮した圧縮挙動に関する実験的研究
- 24) K. Onomoto: International Conference AILCD2019(2019.2), A Study on Pozzolanic Reaction and Strength Development of Mortar Using Modified Fly Ash by Changed curing temperature
- 25) H. Matsuo: The Fourth Australia and South-East Asia Structural Engineering and Construction Conference(2018.12), Study on The Influence of Curing Temperature on Mechanical Properties of Modified Fly Ash Mortar
- 26) R. Takehara: The Fourth Australia and South-East Asia Structural Engineering and

Construction Conference(2018.12), Unburned Carbon Removed from Fly Ash by Flotation Method

- 27) S. Koizumi : The Fourth Australia and South-East Asia Structural Engineering and Construction Conference(2018.12), A Study on The Fluidity of Mortar with Fine Aggregate Adjusted Grain-size and Powder
- 28) 武原凜太郎：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2018.9)，浮遊選鉱法によるフライアッシュの改質工程における原料物性と薬剤添加量の関係
- 29) 福田大：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2018.9)，浮遊選鉱法による改質フライアッシュ保存状態の影響に関する研究その1フライアッシュスラリー攪拌保存期間の影響
- 30) 中田勇次：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2018.9)，浮遊選鉱法による改質フライアッシュ保存状態の影響に関する研究その2フライアッシュスラリー攪拌保存濃度の影響
- 31) 松尾浩孝：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2018.9)，浮遊選鉱法による改質フライアッシュの保存状態の影響に関する研究その3改質フライアッシュケーキの物性及びモルタルの力学特性に及ぼす影響
- 32) 遠藤彩乃：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2018.9)，湿式遠心力法により分級した改質フライアッシュの物性に関する研究
- 33) 小野本憲人：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2018.9)，浮遊選鉱法により未燃炭素を除去したコンクリート用フライアッシュの特性に関する研究その7養生温度の違いによる圧縮強度とボゾラン反応率の関係
- 34) 姜優子：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2018.9)，改質フライアッシュスラリーを内割・外割混合した環境配慮型コンクリートを用いた CFT柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 35) 小出水翔平：コンクリート工学年次大会2018（神戸）(2018.7)，普通強度領域の粉体系中流動コンクリートにおける材料特性及び配（調）合条件に関する研究
- 36) 姜優子：コンクリート工学年次大会2018（神戸）(2018.7)，改質フライアッシュスラリーを内割・外割混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT 柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 37) 高巢幸二：第73回セメント技術大会（2018.5）、粒度調整した砕砂の物性値・粒子形状・微粒分がモルタルの流動性に与える影響
- 38) 五島敬太：土木学会西部支部研究発表会（2019.3），フライアッシュ中の未燃カーボンに注目したジオポリマーモルタルのフレッシュ性状
- 39) Keita Goshima : International Conference AILCD2019(2019.2), Properties of Geopolymers Prepared Using Fly Ash Containing Unburned Carbon
- 40) 五島敬太：第6回九州橋梁・構造工学研究会シンポジウム（2018.12），未燃カーボン除去のフライアッシュを用いたジオポリマーの特性

7. 研究者略歴

研究代表者

高巢 幸二

九州大学工学部卒業、博士（工学）、現在、北九州市立大学国際環境工学部 教授

研究分担者

1) 陶山 裕樹

九州大学工学部卒業、博士（工学）、現在、北九州市立大学国際環境工学部 准教授

2) 櫻井 雄一

大阪府立工業高等専機械工学科卒業、現在、日本アイリッヒ株式会社Mixing Technology Unit Deputy General Manager

3) 合田 寛基

九州大学工学部卒業、博士（工学）、現在、九州工業大学大学院工学研究院 准教授

2) 原田 耕司

東京理科大学理工学部卒業、博士（工学）、現在、西松建設株式会社技術研究所 主席研究員

II. 成果の詳細

II-1 フライアッシュ改質プロセスの開発および改質フライアッシュの性能評価

北九州市立大学

国際環境工学部

<研究協力者>

北九州市立大学

国際環境工学部

高巢 幸二・陶山 裕樹

達見 清隆

平成29年度～令和元年度研究経費（累計額）：55,802千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：19,181千円、平成30年度：17,714千円、令和元年度：18,907千円）

[要旨]

ジオポリマーコンクリートの材料としてフライアッシュを使用する際に、内在する未燃カーボンが品質に悪影響を与えることが懸念される。本研究では、フライアッシュ中の未燃カーボンを除去する技術として浮遊選鉱法を適用し、改質されたフライアッシュスラリー（MFAS）の製造プロセスについて下記の検討を行った。

MFASの高品位化：ハイドロサイクロンを用いることで、フライアッシュの粒度分布を均一化できる可能性が示唆された。また、ハイドロサイクロンによってUF成分とOF成分に分離することで、ジオポリマーコンクリートの成分の粒度分布が調整できるため、流動性の管理が可能になる。

MFASの濃縮：デカンタ式遠心分離の特徴として、処理前後でMFASのメジアン径が微増するが、粒度分布に大きな変化がないことなどが確認された。また、投入するMFASのメジアン径が大きいほど処理後のMFASの水分濃度および回収率が共に増加する傾向が認められた。

原料フライアッシュからの重金属成分の分離：原料フライアッシュ中の重金属成分は、浮遊選鉱処理によって、鉛を除いて基本的に製品となるテール灰から除去される傾向が示された。処理水を繰り返し再利用した場合、サイクル数が製品（テール灰）の強熱減量に与える影響は認められず、処理水中の重金属濃度は、サイクル数の平方根と比例関係にあった。このことから、処理水をなるべく繰り返し再利用し続け、システム外に処理水を極力排出しないことが最良の排水処理になると考えられる。

一貫プロセスで製造されたMFASの性能：構築したラボ上の一貫プロセスで製造されたMFASケーキをセメントモルタルに混合したとき、流動性がセメント単味より向上した。MFASケーキを混合したモルタルの圧縮強度は、UFスラリーを混合したものより大きく、材齢91日でセメント単味とほぼ同等になることが確認された。

[キーワード]

フライアッシュ、浮遊選鉱法、デカンタ式遠心分離、ハイドロサイクロン、重金属

1. はじめに

フライアッシュ中の未燃カーボンは、セメントコンクリートのフレッシュ性状を悪化させることが知られ、ジオポリマーコンクリートの材料として使用する際にも製品の品質に悪影響を与えることが懸念される。現在、電力会社を除く企業の発電所から発生するフライアッシュは、未燃カーボン量が比較的大きく、その他の品質も安定しないため、利用用途が限定されている。これまでに筆者らは、フライアッシュ中の未燃カーボン量を浮遊選鉱によって低減し、品質を安定化する技術を開発した²⁾。この技術は、フライアッシュを水中で攪拌してスラリーとし、灯油およびパイン油を添加した後に水槽内で気泡を取り込みながら循環させることで、未燃カーボンを多く含有する成分を浮遊させて除去するものである。サブテーマ1では、フライアッシュの浮遊選鉱技術で得られる改質フライアッシュスラリー

(MFAS) の高品位化による物性変化および濃縮を検討し、処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の分離状況を把握した。さらに、サブテーマ2で検討された浮遊選鉱処理前のフライアッシュスラリーの事前攪拌方法を加味し、従来手法より効率的といえるMFASの製造プロセスをラボレベルで構築した。

2. 研究開発目的

最適化されたMFASの製造システムをラボ上で構築することを最終目的とした。その要素課題として、2017年度にMFASの濃縮プロセスおよび重金属成分の移動に加えて、MFASの高品位化プロセスについて検討した。研究着手時には、ハイドロサイクロンを用いてMFASをジオポリマーコンクリートの要求水準まで濃縮することを期待したが、一連の実験結果からハイドロサイクロンの適用が困難と判断された。そこで、2018年度にハイドロサイクロンをMFASの高品位化プロセスの装置として組み直し、濃縮プロセスには、新たにデカンタ式遠心分離機を適用した。2019年度でハイドロサイクロンによる高品位化およびデカンタ式遠心分離機による濃縮プロセスを経たMFASの物性変化を把握し、ラボレベルで構築された一貫プロセスを経て製造されたMFASの物性を確認した。

(1) ハイドロサイクロンを用いたMFASの高品位化

ハイドロサイクロンを用いた分級を適用することで、MFASの高品位化および用途拡大が期待できる。しかしながら、MFASをハイドロサイクロンで分級する試みは行われておらず、得られる成分の物性についても明らかにされていない。本研究の目的は、ハイドロサイクロンで分級されたMFASのジオポリマーコンクリートへの適用可能性を示すことである。しかしながら、ジオポリマーコンクリートの構成材料に求められる品質基準が明確でないため、従来のセメントコンクリート用混和材の品質基準を参考に、ハイドロサイクロンで分級されたMFASの物性について検討した。

(2) デカンタ式遠心分離機を用いたMFASの濃縮

浮遊選鉱法によって処理されたMFASをジオポリマーコンクリートの材料として使用するためには、水分量を減少させる工程（濃縮工程）が必要である。従来のセメントコンクリートへの利用時の濃縮工程は、MFASを数時間静置し、自然沈降によって生じた上澄み液が除去するものである。今後、実機におけるフライアッシュの大量処理を考慮すると、自然沈降を待たない、より短時間で処理可能な濃縮方法が求められる。本研究では、MFASの濃縮にデカンタ式遠心分離機を適用し、濃縮処理前後の粒子径の変化、および原料フライアッシュの粒子径が処理プロセスに与える影響について検討した。

(3) 浮遊選鉱処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の分離

また、浮遊選鉱法によってフライアッシュを改質することの利点として、フライアッシュ中の重金属成分が処理水に溶出し、製品（MFAS）中の重金属濃度が減少するため、比較的多用途に利用できることが挙げられる。その一方で、処理水の環境基準を満たした廃棄方法を考える必要がある。本章では、排水処理を計画する際の基礎データの収集を目的とし、製品となるテール灰・フロスからの重金属成分の溶出試験および処理水の水質試験を実施し、浮遊選鉱処理における重金属成分の移動の傾向を明らかにした。さらに、次バッチに処理水を再利用することが与える影響についても検討したうえで、処理水を循環利用することを提案した。

(4) 一貫プロセスで製造されたMFASの性能

サブテーマ2で上記の研究で得られた知見を反映したMFAS製造の一貫プロセスをラボレベルで構築した。構築された一貫プロセスで製造されたMFASケーキおよびUFスラリーをセメントモルタルに混合し、その流動性および圧縮強度を把握した。

3. 研究開発方法

(1) ハイドロサイクロンを用いたMFASの高品位化

MFASの高品位化を目的とした分級処理の実験には、ハイドロサイクロン（FLSmith KREBS製）を使用した。用いた装置を写真3.1.1に示す。本装置はVortex Finder と Apex Tip の2つの排出口を持ち、粗粒子と細粒子の二つに分けることができる。分級実験の運転条件は、Apex Tipから排出されるスラリーの水分濃度が最も低くなる設定として、Vortex Finder径0.8inch、Apex Tip径0.187inchおよびポンプインバー

タ指示60Hz（スラリー流量120L/min）とした。使用したFA1およびFA2は異なる自家火力発電所から排出された企業発電灰であり、FA3はJIS II種認定フライアッシュ（JIS A 6201 コンクリート用フライアッシュ）である。分級・濃縮試験実施前に、FA1およびFA2は、強熱減量が1.0%以下となるように浮遊選鉱法を用いて改質を施された。改質後の試料をそれぞれFA1-M、FA2-Mと呼称する。また、分級によりVortex Finder側から排出された試料を-OF、Apex Tip側から排出された試料を-UFと呼称する。FA3については、フライアッシュ10kgに対して水90kgを混合・攪拌したものを装置に投入した。

分級後、得られた成分のスラリー水分濃度を赤外線水分計で測定した。その後、各成分を電気乾燥器によって乾粉まで乾燥させ、レーザー回折式粒度分布計で粒度分布および球換算比表面積を測定した。また、JIS A 6201に準拠して密度、ブレン比表面積、活性度指数およびフロー値比を測定し、BET比表面積、X線分析による鉱物組成、走査電子顕微鏡によるSEM画像を得た。

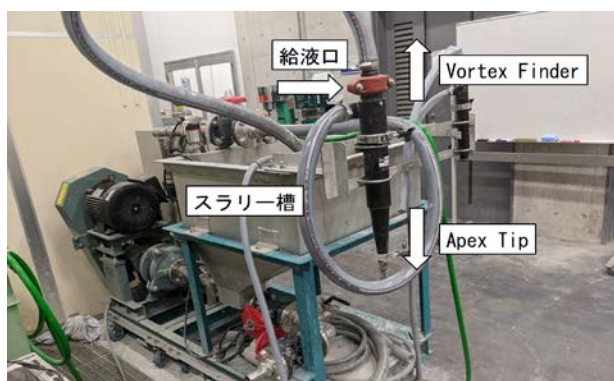


写真3.1.1 ハイドロサイクロン装置の外観

(2) デカンタ式遠心分離機を用いたMFASの濃縮

デカンタ式遠心分離機に投入されるMFASの粒度分布が、濃縮性能与える影響について検討した。実験には写真3.1.2に示す装置を使用した。前節で用いたハイドロサイクロンを使用し、デカンタ式遠心分離機に投入される前のMFASを分級した。ハイドロサイクロンの排出口の口径は、Apex Tip径を0.187 inch、Vortex Finder径を0.8または0.5 inch（2水準）に設定した。また、全体の処理プロセスに循環系とバッチ系の2水準を設けた。循環系では、ハイドロサイクロンのVortex Finderから排出されるオーバーフロー水を繰り返しハイドロサイクロンに投入し直して循環させ、1分間の運転を行った。バッチ系では、オーバーフロー水をデカンタ式遠心分離機で処理した。

処理後の測定項目は、得られたMFASの水分濃度、回収率および粒度分布とした。なお、実験に使用したMFASは、原料時点での強熱減量は8.36%、密度は2.13 g/cm³、ブレン比表面積は4720 cm²/gであった。浮遊選鉱処理によって強熱減量を1.0%以下に改質されたMFASを実験に使用した。

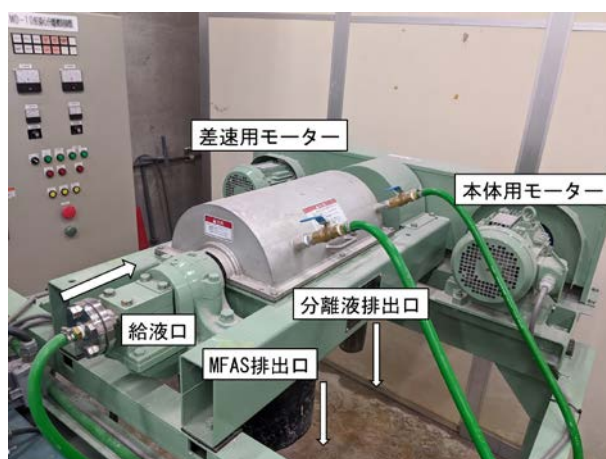


写真3.1.2 デカンタ式遠心分離機の外観

(3) 浮遊選鉱処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の分離

(3.1) 1バッチの重金属成分の溶出の検討

1バッチの浮遊選鉱処理プロセスにおける原料・製品間の重金属の移動を確認した。処理プロセスの前後において固系と水系に分けて重金属の溶出試験および水質試験を実施したうえでマテリアルバランスを確認した。1バッチの実験に用いた原料フライアッシュはI灰（2017年クレハ灰、強熱減量8.1%、密度2.18 g/cm³）とし、1バッチで1,000 gを処理した。実験フローを図3.1.1に示す。事前攪拌として、アイリッヒミキサーR02型（攪拌子はピン型ロータ）を用いて3,000 rpmで3分間の攪拌を行った。薬剤として原料に対して1.0wt%の灯油および0.20wt%のパイン油を添加し、容量17 Lの装置で30分間の浮遊選鉱を実施した。その後、テールスラリーをフィルタープレスで、フロススラリーを重力濾過で脱水した。以降、テールスラリーの脱水時に生じた濾液をテール水、フロススラリーの脱水時に生じた濾液をフロス水と呼ぶ。テール水およびフロス水は水質試験の試料とした。テール灰およびフロス灰の脱水ケーキは、105℃の電気乾燥器を用いて乾粉にし、重金属成分の溶出試験および濃度測定のための試料とした。溶出試験および水質試験では、カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、砒素、総水銀、セレン、フッ素およびホウ素を測定対象とし、表3.1.1の方法で測定した。

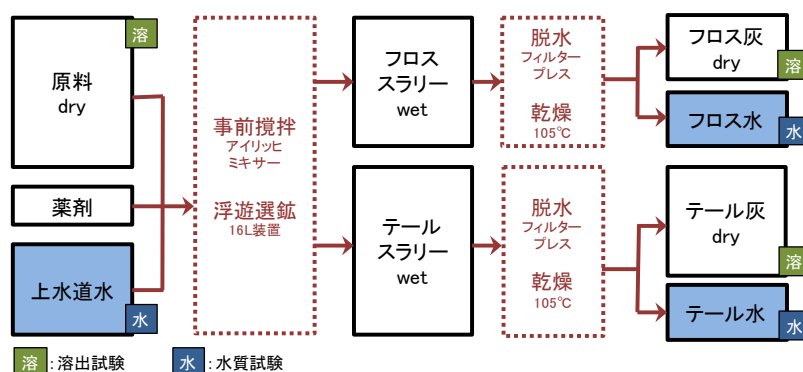


図3.1.1 浮遊選鉱処理工程における重金属溶出状況の確認（1バッチ）の実験フロー

表3.1.1 重金属に関わる溶出試験および水質試験の概要

項目	溶出試験・水質試験	濃度測定
カドミウム	JIS K 0102 55.4	底質調査方法II 5.1.4（カドミウム又はその化合物）
全シアン	JIS K 0102 38.1.2/38.3	底質調査方法II 4.11.1（シアン化合物）
鉛	JIS K 0102 54.4	底質調査方法II 5.2.4（鉛又はその化合物）
六価クロム	JIS K 0102 65.2.5	底質調査方法II 5.12.3（六価クロム化合物）
砒素	JIS K 0102 61.4	底質調査方法II 5.9.2（ひ素又はその化合物）
総水銀	環告59号 付表1	底質調査方法II 5.14.1.2（水銀又はその化合物、総水銀）
セレン	JIS K 0102 67.4	底質調査方法II 5.10.1（セレン又はその化合物）
ふっ素	JIS K 0102 67.4	底質調査方法II 4.12.1.1
ほう素	JIS K 0102 47.3	底質調査方法II 5.13.3

(3.2) 処理水を再利用した場合の検討

前述の1バッチの検討結果を踏まえて、処理水を最大16回まで再利用した場合のテール灰・フロス灰の物性および重金属成分の溶出・蓄積状況を検討した。複数バッチ繰返しの検討に用いた原料フライアッシュは、N灰およびK灰（2018年クレハ灰）とした。両フライアッシュの物性および主な重金属成分の含有量を表3.1.2に示す。N灰の処理では2.0wt%の灯油および0.20wt%のパイン油を、K灰の処理では0.75wt%の灯油および0.075wt%のパイン油を添加した。実験の手順は、図3.1.2に示す通り、1バッチの検討と概ね同じとした。浮遊選鉱時に投入する水については、1バッチ目において全て水道水を投入し、2バッチ目から前バッチのテール水を投入し（前バッチの投入量に対して80%～90%）たうえで不足分を水道水で

補った。測定項目は、テール灰・フロス灰の強熱減量、再利用できた回収水の質量、テール灰のpH、テール灰・フロス灰からの重金属成分の溶出量、テール水・フロス水中の重金属成分の濃度およびテール水の油類含有量とした。溶出試験および水質試験は、表3.1.1示した手法と同様に実施した。

表3.1.2 原料フライアッシュの物性および重金属含有量

測定項目	(単位)	N灰	K灰	定量下限値	測定方法	
強熱減量	—	9.0%	11.3%	—	JIS A 6201 8.3	
密度	g/cm ³	2.06	2.04	—	JIS R 5201 6.	
比表面積	cm ² /g	3430	4020	—	JIS R 5201 7.1	
含有量	カドミウム	mg/kg	0.7	0.6	0.1	底質調査方法II 5.1.4
	シアン化合物	mg/kg	0.5未満	0.5未満	0.5	底質調査方法II 4.11.1
	鉛	mg/kg	13	18	0.5	底質調査方法II 5.2.4
	六価クロム	mg/kg	2	1未満	1	底質調査方法II 5.12.3
	砒素	mg/kg	18	11	1	底質調査方法II 5.9.2
	総水銀	mg/kg	0.11	0.26	0.02	底質調査方法II 5.14.1.2
	セレン	mg/kg	2	6	1	底質調査方法II 5.10.1
	ふっ素	mg/kg	23	28	2	底質調査方法II 4.12.1.1
	ほう素	mg/kg	360	36	10	底質調査方法II 5.13.3

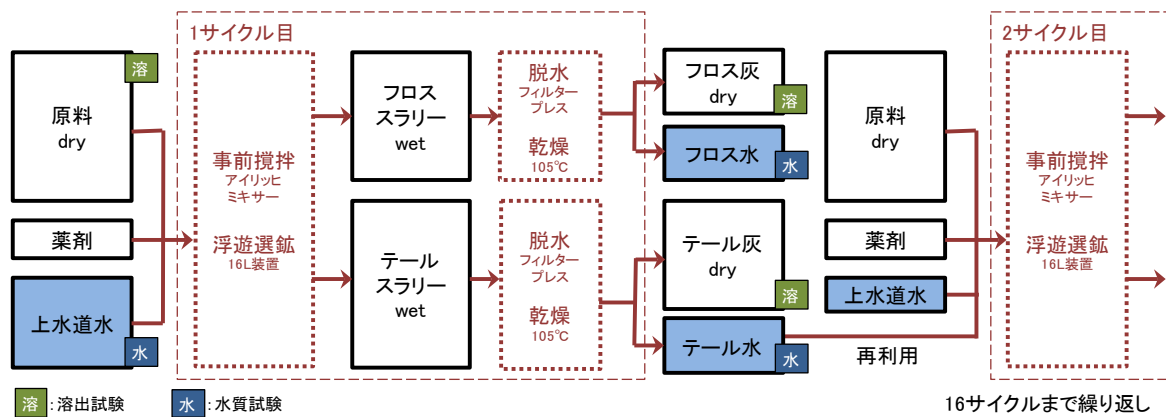


図3.1.2 処理水を再利用した実験のフロー

(4) 一貫プロセスで製造されたMFASの性能

サブテーマ2で構築した一貫プロセス（図3.4.19）でMFASケーキおよびUFスラリーを製造し、セメントモルタルに混合したものを供試体とした。モルタル供試体の使用材料を表3.1.3、調合を表3.1.4に示

表3.1.3 モルタル供試体の使用材料

項目	種類	物性
セメント, C	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm ³ 球換算比表面積 20317cm ² /cm
水, W	上水道水	—
細骨材, S	海砂	表乾密度 2.74g/cm ³ 吸水率 0.75% 実積率 61.5% 粗粒率 2.4
混和材, FA	フライアッシュ	強熱減量 0.88% 密度 2.07g/cm ³ 球換算比表面積 20833cm ² /cm ³ スラリー濃度 60.6%
		強熱減量 0.60% 密度 2.25g/cm ³ 球換算比表面積 30721cm ² /cm ³ スラリー濃度 29.0%

表3.1.4 モルタル供試体の調合

調合記号	W/C [%]	W/B [%]	s/a [%]	単位量 [kg/m ³]				
				W	C	FA	S	G
FA0	50.0	50.0	45.0	180	360	0	770	982
FA15	58.8	50.0	45.0	180	306	54	761	969
FA30	71.4	50.0	45.0	180	252	108	751	957

す。セメントには普通ポルトランドセメント、細骨材には海砂を使用し、単位水量を180kg/m³、水粉体比W/Bを50%で一定とした。MFASケーキおよびUFスラリーは、セメントの15%もしくは30%と置換して混合し、併せてセメント単味のFA0供試体を作成した。

練混ぜにおいては、MFASケーキおよびUFスラリーともに、事前に加水することなく、製造時の水分量のままミキサーに投入した。このとき、事前に赤外線水分計で水分量を測定し、調合の単位水量を満たすように練混ぜ水を調整した。使用したミキサーは、セメントの物理試験（JIS R 5201）に用いるパンミキサーである。練混ぜ完了後、供試体の15打フロー値（JIS R 5201）を測定し、流動性を把握した。また、Φ50x 100 mmの型枠に打ち込んだ後、所定材齢まで標準養生（20℃水中養生）し、圧縮強度試験（JIS A 1108）を実施した。

4. 結果及び考察

(1) ハイドロサイクロンを用いたMFASの高品位化

(1.1) 水分量、粒度分布および物理特性

処理前後の水分濃度およびフライアッシュ回収率を表4.1.1に、各成分の物性を表4.1.2に示す。3種類のフライアッシュを用いた実験結果において、OFの成分の強熱減量が処理前より高くなった。比較的密度

表4.1.1 処理前後のスラリーの濃度およびFA回収率

処理前スラリー	水分濃度		処理後スラリー	水分濃度	FA回収率
FA1-M	92.3%	→	FA1-M-UF	37.2%	32.6%
			FA1-M-OF	94.6%	67.4%
FA2-M	93.0 %	→	FA2-M-UF	58.1%	25.4%
			FA2-M-OF	95.6%	74.6%
FA3-O	90.7 %	→	FA3-O-UF	36.4 %	34.0%
			FA3-O-OF	96.6 %	61.5%

表4.1.2 各成分の粒度分布および物理特性

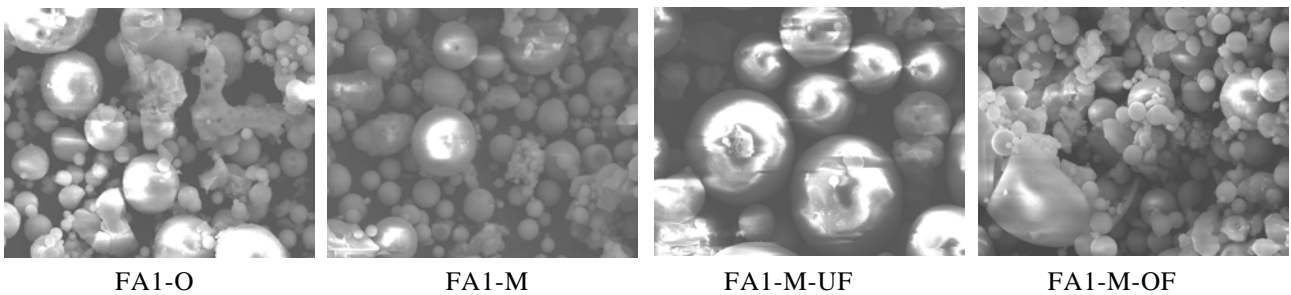
	強熱減量	密度, g/cm ³	ブレン 比表面積, cm ² /g	BET 比表面積, m ² /g	球換算 比表面積, cm ² /cm ³	平均粒径, μ m	モード径, μ m
FA1-O	7.50%	2.05	2930	6.3	14325	25.28	24.42
FA1-M	0.64%	2.10	3230	2.0	32247	12.44	14.11
FA1-M-UF	0.35%	2.06	1350	0.7	18015	34.21	32.02
FA1-M-OF	0.74%	2.10	4390	0.7	29149	11.94	9.48
FA2-O	12.27%	2.11	3620	11.5	13681	21.96	14.20
FA2-M	0.44%	2.19	4650	1.5	25230	8.95	9.44
FA2-M-UF	0.90%	2.08	1130	0.5	20755	29.78	28.05
FA2-O-OF	0.63%	2.23	5480	1.2	30755	6.72	7.21
FA3-O	2.10%	2.20	3270	0.9	20276	14.04	14.13
FA3-O-UF	1.74%	2.15	870	1.5	12491	31.76	27.99
FA3-O-OF	2.68%	2.21	4360	2.1	23587	9.21	9.43

の小さい未燃カーボンが、遠心力によってOF側から排出されたことが原因と考えられる。また、UF成分の密度およびブレン比表面積は、原料から減少したのに対し、OF成分では増加した。UF成分の球換算比表面積はOF成分より低かった。FA2-MおよびFA3-OにおいてはOF成分のBET比表面積がUF成分より高かったが、FA1-MではUF成分とOF成分とが同程度の値を示した。

FA1-O、FA1-M、FA1-M-UF、FA1-M-OFのSEM画像（倍率3000倍）を写真4.1.1に示す。FA1-Mでは浮遊選鉱法によって未燃カーボンが除去され、表面が平滑な粒子の割合が増えた様子が確認できる。その後、 hidroサイクロンによって処理されたUF成分は処理前より粒径が大きく、OF成分は処理前より粒径が小さくなることを確認された。

原料フライアッシュの平均粒径とUF成分の水分濃度との関係を図4.1.1に示す。両者の間には負の相関関係が確認された。hidroサイクロンによって分離される成分の割合は、原料フライアッシュの粒径の影響を受けると考えられる。

各成分の粒度分布を図4.1.2に示す。処理前の粒度分布に関わらず、処理後の平均粒径およびモード径は概ね同等の値を示した。この実験結果から、hidroサイクロンを用いてフライアッシュスラリーを分級することで、浮遊選鉱法による改質の有無にかかわらず、UF、OFごとに排出される成分の粒度分布を概ね均一化できることが示唆される。



FA1-O

FA1-M

FA1-M-UF

FA1-M-OF

写真4.1.1 処理前後のSEM画像

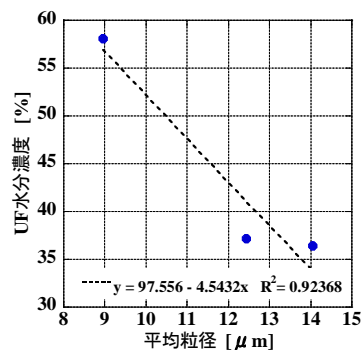


図4.1.1 原料フライアッシュの平均径とUF成分の濃度との関係

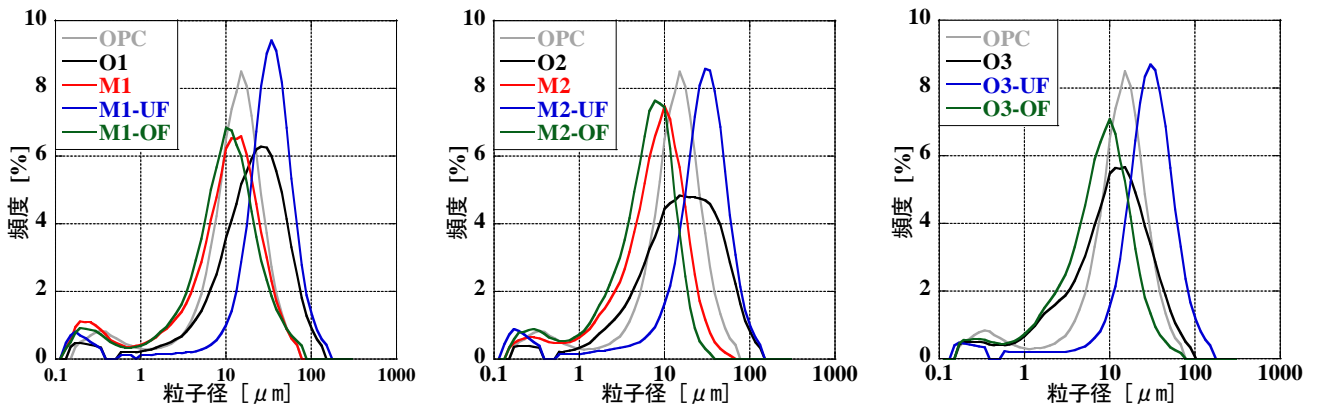


図4.1.2 処理前後の粒度分布の変化

(1.2) 鉱物組成

各成分の鉱物組成を図4.1.3、メジアン径とガラス相量との関係を図4.1.4に示す。粒径の小さいFAほどガラス相量が多い傾向が確認された。中居ら³⁾が報告している通り、FAの生成プロセス時に粒径によって粒子の冷却速度が異なるため、微粒子では結晶相が生成しにくかったことが原因と考えられる。

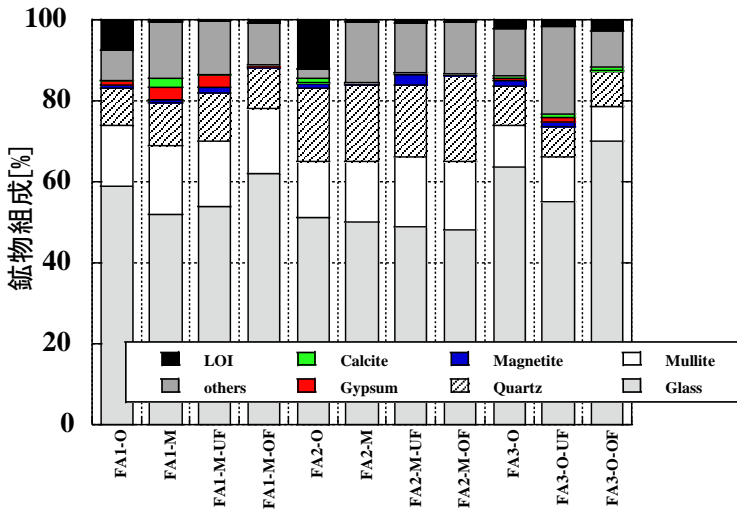


図4.1.3 処理前後の化学組成の変化

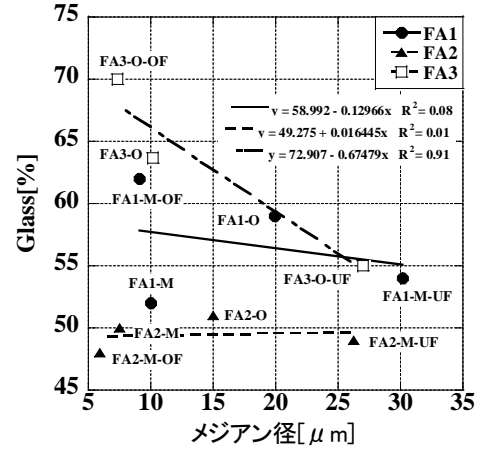


図4.1.4 メジアン径とガラス相量との関係

(1.3) フロー値および活性度指数

各成分のフロー値比を図4.1.5に示す。図中破線はJIS FA II種、実線はJIS FA I種規準の下限値を示す。浮遊選鉱処理後のMFAS (FA1-M、FA2-MおよびFA3-M) のフロー値比が、原料より高く、特にFA1-MおよびFA2-Mのフロー値比は JISI種相当の値まで改善された。浮遊選鉱処理によって、ジオポリマーコンクリートのフレッシュ性状が向上することが示唆される。ハイドロサイクロンによって分級された成分のフロー値比は、FA1-MおよびFA2-Mにおいて、UF成分よりOF成分の方が2%程度高かったが、どちらも分級前の成分から減少した。ハイドロサイクロンの分級によるフレッシュ性状の改善は、FA3を除いて確認できなかった。JIS A 6201に基づくフロー値比は、同時に用いるポルトランドセメントとの粒度分布の違いによる影響を受けるため、分級がフレッシュ性状を単純に改善するものではない。しかしながら、UF成分とOF成分に分離することで、ジオポリマーコンクリートの成分の粒度分布が調整できるため、流動性の管理が可能になるといえる。

強熱減量とフロー値比との関係を図4.1.6に示す。FAのフロー値比と代表的な物性値との関係を検討した結果、フロー値比は強熱減量との間に高い相関関係を示した。特に強熱減量が約2%以下の範囲で減少

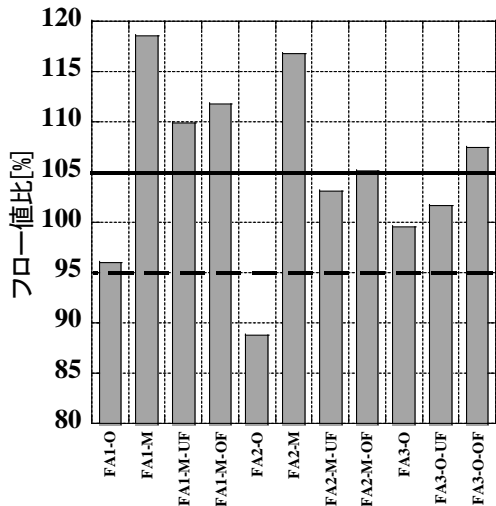


図4.1.5 処理前後のフロー値比の変化

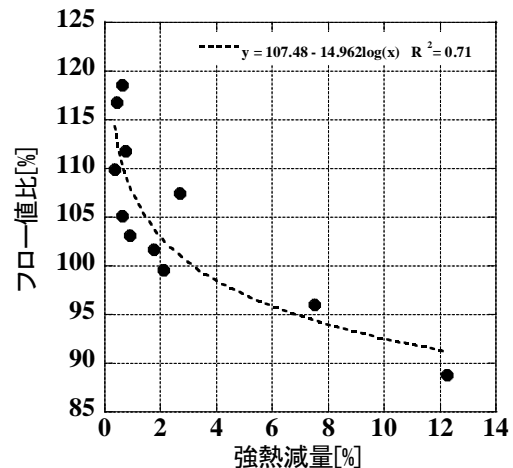


図4.1.6 強熱減量とフロー値比の関係

するとき、フロー値比が顕著に増加する傾向が確認された。

各成分の活性度指数を図4.1.7示す。今回の実験結果では、浮遊選鉱処理によって28日および91日活性度指数が増加した。そのうえで、ハイドロサイクロンによる分級後に得られたOF成分の活性度指数が、増加する傾向が確認された。特にFA1M-OFの28日活性度指数は、80.5%となり、JIS II種相当の値まで改善された。FA1M-UFおよびFA2M-UFの28日活性度指数は、分級前から減少したが、JIS II種認定品であるFA3Oと同等の値であった。

球換算比表面積（FAの活性度指数は、ポズラン反応が生じる粒子表面の面積に配慮した球換算比表面積と相関関係にあることが指摘されている⁴⁾）と活性度指数との関係を図4.1.8に示す。材齢28日において球換算比表面積と活性度指数とは正の相関関係にあり、両者は直線で近似された。材齢91日においてはFA1-MとFA2-Mのデータを除くと球換算比表面積と活性度指数の線形関係が認められたものの、両データを含めると線形関係が認められなくなった。

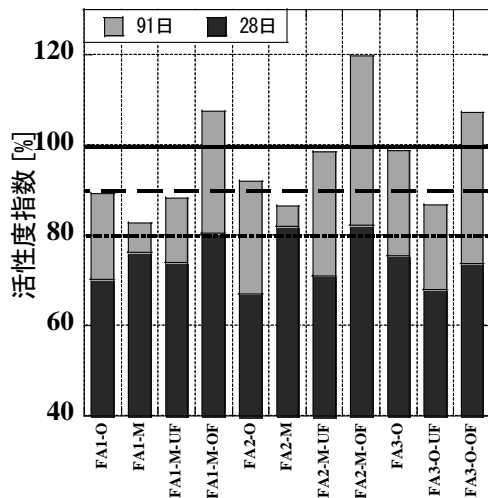


図4.1.7 処理前後の活性度指数の変化

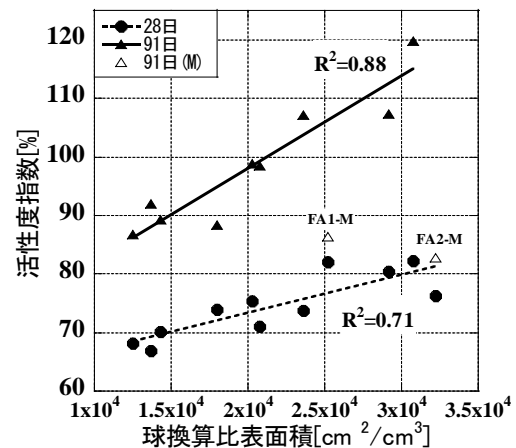


図4.1.8 球換算比表面積と活性度指数との関係

(1.4) 小括

MFASの高品位化プロセスにハイドロサイクロンを組み込み、同プロセスを経たMFASの物性変化を把握した（新たな課題）。ハイドロサイクロンを用いることで、フライアッシュの粒度分布を均一化できる可能性が示唆された。また、このときの分級および濃縮の度合いは、原料フライアッシュの粒径の影響を受けることが確認された。浮遊選鉱処理によるフレッシュ性状改善の効果は確認されたが、ハイドロサイクロンによるフレッシュ性状の改善効果は認められなかった。しかしながら、ハイドロサイクロンによってUF成分とOF成分に分離することで、ジオポリマーコンクリートの成分の粒度分布が調整できるため、流動性の管理が可能になる。なお、ハイドロサイクロンを通して得られるOF成分の28日活性度指数が増加し、UF成分の28日活性度指数が減少する傾向にあることを付記する。

(2) デカンタ式遠心分離機を用いたMFASの濃縮

デカンタ式遠心分離機に投入した原料の粒度分布を変動させたときの実験結果は、表4.1.3に示す通りである。装置に投入する前のMFASのメジアン径（D50）が、処理後に得られるMFASの水分濃度および回収率に与える影響を図4.1.9-10に示す。投入されたMFASのメジアン径が大きいほど、処理後のMFASの水分濃度および回収率が共に増加する傾向が確認された。回収率の増加に関しては、遠心力によって分離されやすい粗大粒子の割合が増えたためと考えられる。

表4.1.3 粒度分布の影響を検討した際の実験因子・条件・結果

ID	Vortex Finder 径, inch	プロセス	処理前	処理前	処理後	処理後	処理後	処理後	処理後	処理後	処理後
			水分濃度	メジアン 径, μm	MFAS 水分濃度	MFAS 強熱減量	MFAS メジアン 径, μm	分離液 水分濃度	分離液 強熱減量	分離液 メジアン 径, μm	MFAS 回収率
I-a	0.8	循環系	95.0%	7.10	24.8%	0.33	7.98	98.3%	6.27%	1.22	99.1%
I-b	0.8	バッチ系	95.8%	6.80	26.2%	0.25	7.04	99.1%	3.22%	1.26	98.5%
II-a	0.5	循環系	96.2%	5.00	23.2%	0.30	6.39	99.7%	6.92%	1.39	92.5%
II-b	0.5	バッチ系	97.1%	6.13	21.4%	0.38	5.73	99.8%	5.70%	1.24	93.3%

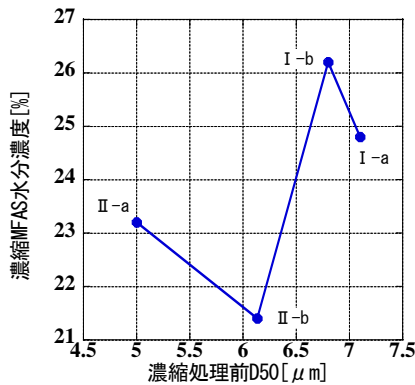


図4.1.9 処理前のMFASのメジアン径と処理後のMFASの水分濃度との関係

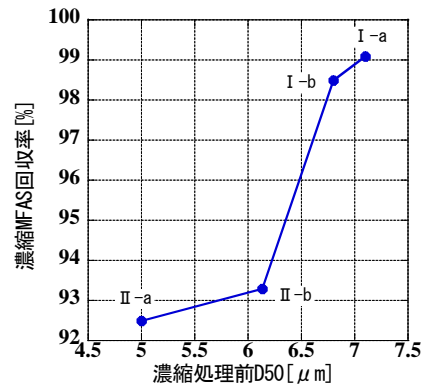


図4.1.10 処理前のMFASのメジアン径と回収率との関係

処理前のMFASのメジアン径と処理後のMFASと分離液のメジアン径の比との関係を図4.1.11に示す。処理前のメジアン径が大きいほど、処理後のメジアン径の比が増加する傾向を示し、濃縮工程で高い分級効果が生じたといえる。ここで、処理前後の粒度分布の変化(図4.1.12、実験ID: I-a)に着目すると、粒径の小さい粒子が分離液に混じって排出されたことが確認される。デカンタ式遠心分離の特徴的なプロセスとして、分離液に混じる微小粒子の粒径がおよそ決まっており、残された粒径の比較的大きい粒子がMFASとして取り出されると考えられる。一方、分離液に含まれる粒子の量が、MFASとして分離された成分に対して顕著に少ないため、MFASの粒度分布は処理前後で殆ど変化しないことが確認された(図4.1.13)。

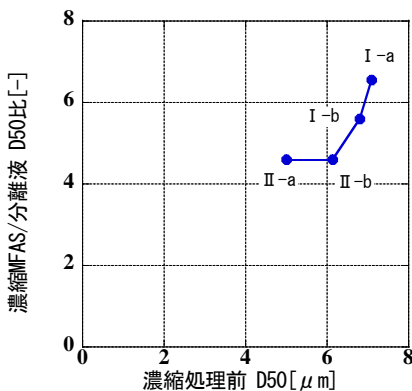


図4.1.11 処理前のMFASのメジアン径と処理後の成分のメジアン径の比の関係

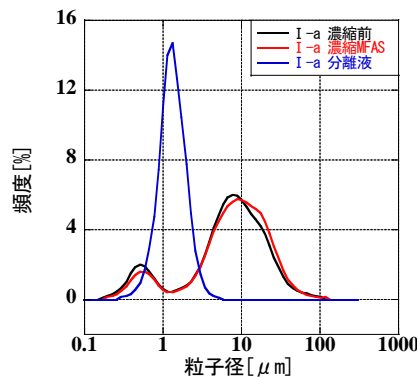


図4.1.12 処理前後の粒度分布の変化

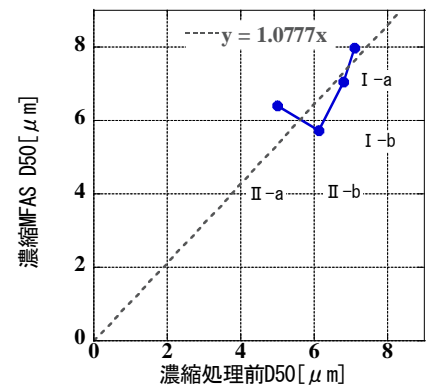


図4.1.13 MFASのメジアン径の処理前後の変化

処理前のMFASの水分濃度と処理後のMFASのメジアン径との関係を図4.1.14に示す。投入されたMFASの水分濃度が大きいほど、処理後のMFASのメジアン径が減少する傾向が認められた。投入された

成分が濃いと、分離液に混じる微小粒子の量が増えるためと考えられる。

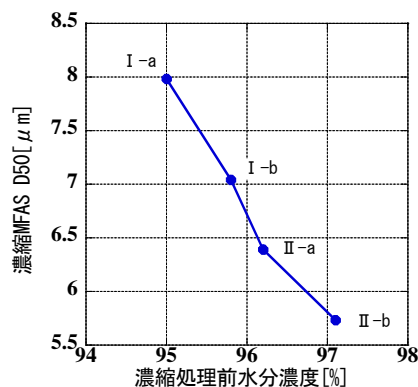


図4.1.14 処理前のMFASの水分濃度と処理後のMFASのメジアン径との関係

以上、濃縮プロセスにデカンタ式遠心分離機を適用し、同プロセスを経たMFASの物性変化を把握した（2017年度目標）。

(3) 浮遊選鉱処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の分離

(3.1) 1バッチにおける結果

1バッチにおける検討で実施した浮遊選鉱の結果、得られたテール灰の強熱減量は0.45%、フロス灰の強熱減量は49.25%であった。テール灰の強熱減量が、JIS A 6201（コンクリート用フライアッシュ）のI種の基準値以下まで減少したことから、コンクリート用混和材として利用可能な品質の高いMFASが生成できたといえる。

固系試料に対して実施した溶出試験の結果を表4.1.4に、液系試料に対して実施した水質試験の結果を表4.1.5に示す。表中では環境基準を超えた値のセルを赤色にしている。今回の実験結果において原料の溶出量が環境基準を超えた成分は、砒素、セレン、ふっ素およびほう素であった。これら成分のうちセレンについては、浮遊選鉱後のフロス灰からの溶出量が増加し、テール灰（製品）からの溶出量が減少した。浮遊選鉱の処理プロセスにおいて、セレンは主にフロス灰の方に分離されるといえる。一方、ふっ素およびほう素については、フロス灰・テール灰からの溶出量が共に減少した。両成分のフロス水・テール水の濃度が処理前の上水道水と比較して大きいことから、原料中のふっ素およびほう素は、処理プロセスにおいて液系に溶けることで固系の溶出量が減少したと考えられる。砒素については、フロス水・テール水からの溶出量が共に増加した。砒素がシステム外から混入したとは考えられないため、処理プロセスを経て砒素が溶出しやすくなったと考えられる。なお、今回の実験で用いたI灰からはカドミウム、全シアン、鉛、六価クロムおよび総水銀の溶出が検出されなかった。

表4.1.4 原料および生成物の溶出試験結果

項目	単位	原料 (I灰)	フロス灰	テール灰	環境基準 (環告46号)
カドミウム	mg/L	0.005未満	0.005未満	0.005未満	0.01以下
全シアン	mg/L	0.1未満	0.1未満	0.1未満	検出されないこと
鉛	mg/L	0.005未満	0.005未満	0.005未満	0.01以下
六価クロム	mg/L	0.02未満	0.02未満	0.02未満	0.05以下
砒素	mg/L	0.017	0.046	0.053	0.01以下
総水銀	mg/L	0.0005未満	0.0005未満	0.0005未満	0.0005以下
セレン	mg/L	0.051	0.12	0.020	0.01以下
ふっ素	mg/L	0.87	0.62	0.44	0.8以下
ほう素	mg/L	5.7	1.6	0.28	1以下

表4.1.5 原料および生成物の水質試験結果

項目	単位	上水道水	フロス水	テール水	環境基準 (環告59号)
カドミウム	mg/L	0.0003未満	0.0009	0.0003未満	0.003以下
全シアン	mg/L	0.1未満	0.1未満	0.1未満	検出されないこと
鉛	mg/L	0.005未満	0.005未満	0.005未満	0.01以下
六価クロム	mg/L	0.02未満	0.02未満	0.02未満	0.05以下
砒素	mg/L	0.005未満	0.014	0.005未満	0.01以下
総水銀	mg/L	0.0005未満	0.0005未満	0.0005未満	0.0005以下
セレン	mg/L	0.005未満	0.025	0.005未満	0.01以下
ふっ素	mg/L	0.08未満	0.55	0.54	0.8以下
ほう素	mg/L	0.06	2.7	2.5	1以下

固系試料について別途実施した濃度試験で重金属の含有量を測定した結果および液系試料の水質試験(表4.1.5)の結果を用いて、鉛、砒素、総水銀、セレン、ふっ素およびほう素のマテリアルバランスを算定した。結果を図4.1.15に示す。なお、カドミウム、全シアンおよび六価クロムについては、原料の濃度が定量下限未満であった。浮遊選鉱処理を通じて原料フライアッシュが約85%のテール灰と15%のフロス灰に分離された。これに対して原料中の鉛は、発生割合とほぼ同じ割合でテール灰とフロス灰に分離され、処理水にほとんど溶出しなかった。砒素、総水銀およびセレンについては、フロス灰の含有量が発生割合を超えて増加し、テール灰の含有量が減少した。これら3成分は、フロス灰に選択的に分離されることで、製品となるテール灰から減少したといえる。ふっ素およびほう素は、40%~58%がフロス水とテール水に移動していた。両成分は、処理水に溶けることでテール灰から減少したといえる。

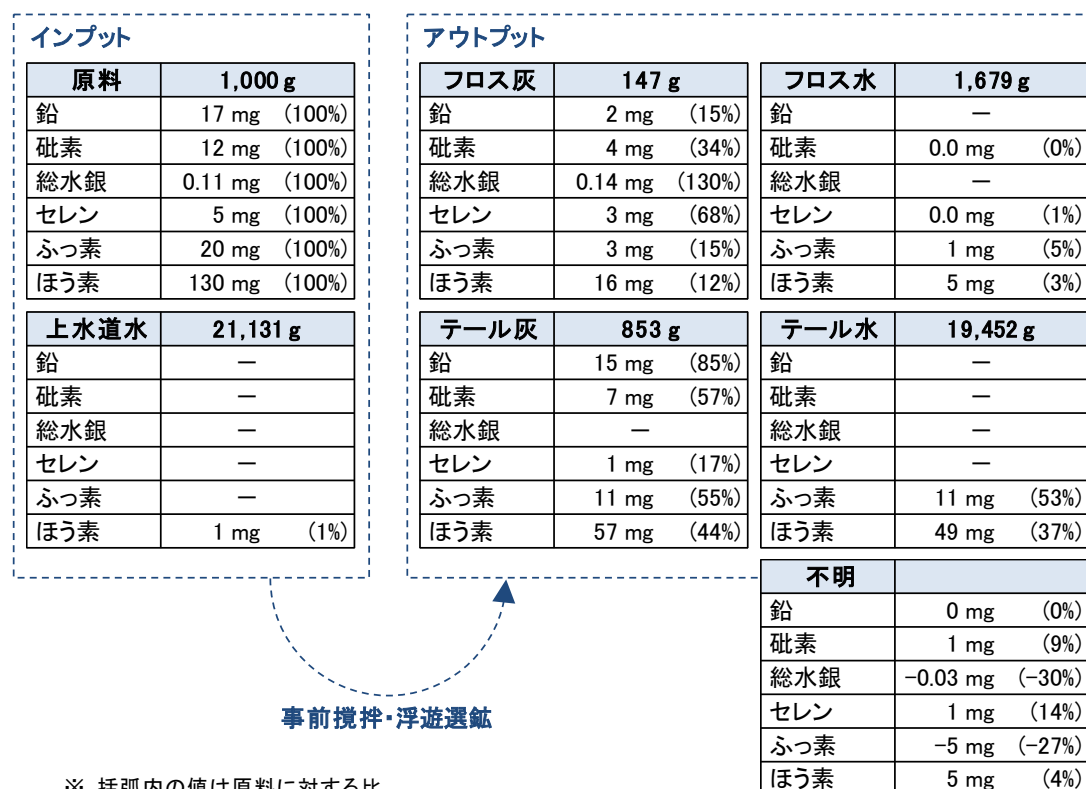


図4.1.15 処理前後の重金属成分のマテリアルバランス (1バッチ)

(3.2) 処理水を再利用した場合の結果

処理水を再利用し、浮遊選鉱処理を複数回繰り返したときのテール灰およびフロス灰の強熱減量の推移を図4.1.16に示す。テール灰およびフロス灰の強熱減量は、ともに多少ばらつきがあるものの、ほぼ一

定値を推移した。処理水を再利用は、テール灰およびフロスの強熱減量（製品の品質）に悪影響を与えないといえる。

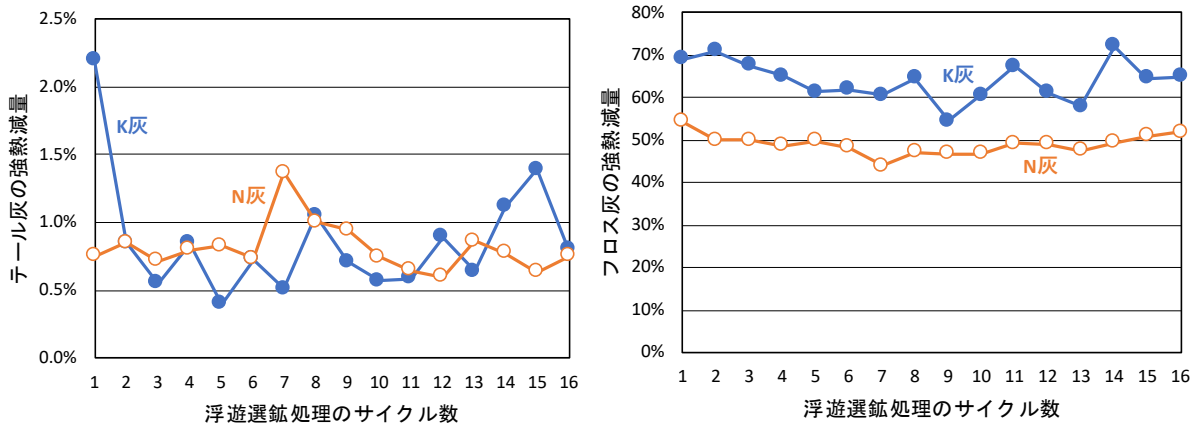


図4.1.16 テール灰およびフロス灰の強熱減量の推移

再利用した回収水の推移を図4.1.17に示す。テール灰およびフロス灰の脱水ケーキ中に含まれる水分がシステムから失われたため、100%の回収はできなかったが、全体を通じて8~9割の処理水を回収することができた。

30分間の浮遊選鉱処理が完了した直後に測定したテール灰のpHの推移を図4.1.18に示す。K灰から得られたテール灰のpHはサイクル数を重ねるにつれて減少する傾向にあり、N灰のpHが増加する傾向にあった。Kからは酸性成分が溶出し、N灰からはアルカリ成分が液系に溶出したといえる。なお、K灰で15サイクル目のpHが大きく変化した理由は、装置のパイプに不具合が生じ、処理中のスラリーに大きなロスが生じたためである。

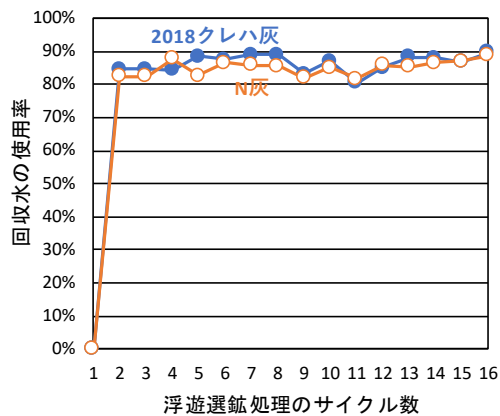


図4.1.17 回収水の推移

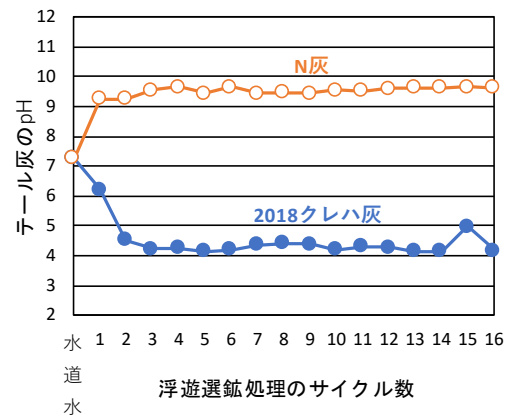


図4.1.18 テール灰のpHの推移

テール灰およびフロス灰からの重金属成分の溶出濃度のバッチ数の経過に伴う推移を図4.1.19-20に示す。同図では、横軸にサイクル数の平方根をとり、縦軸に環境基準（環告46号）に対する溶出濃度の比をとった。なお、定量下限未満の溶出濃度は0としてプロットした。テール灰からの六価クロム、セレン、ふっ素およびほう素の溶出濃度は、1バッチ目の処理で原料の溶出濃度以下に減少し、その後、原料の溶出濃度以下の水準で推移した（N灰で増加傾向、K灰で減少もしくは一定傾向）。フロス灰からの六価クロムおよびほう素の溶出量はテール灰と同様の推移を示したが、セレンについては1サイクル目の後に一旦増加した後に減少する傾向を、ふっ素については1サイクル目からサイクル数を重ねる毎に増加する傾向を示した。砒素の溶出濃度は、テール灰・フロス灰ともに、N灰において1バッチ目の処理で原料

の溶出濃度より高い値を示した後に一定傾向を示し、K灰において1バッチ目の処理から単純に減少し続けた。別途実施した測定で、N灰のスラリーがアルカリ性を示したのに対し、K灰のスラリーは酸性を示した。砒素は周囲のpHによって溶出形態が変化するため⁵⁾、pHの違いが砒素の溶出濃度の傾向に違いをもたらしたと考察される。

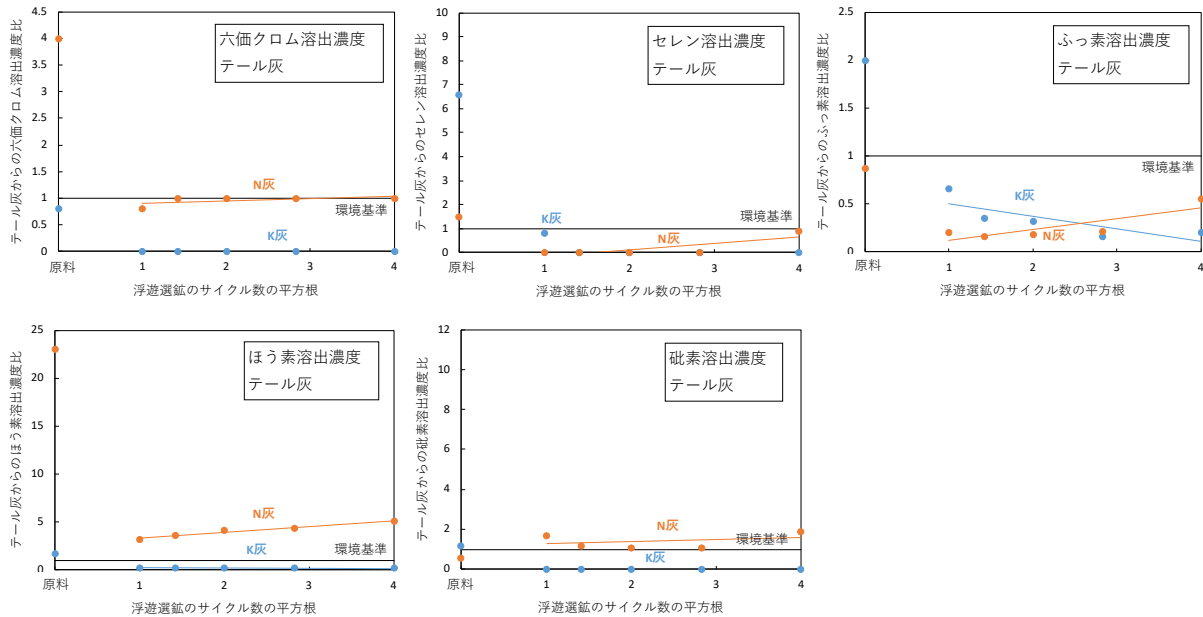


図4.1.19 テール灰からの重金属

成分の溶出濃度の推移 (16サイクル)

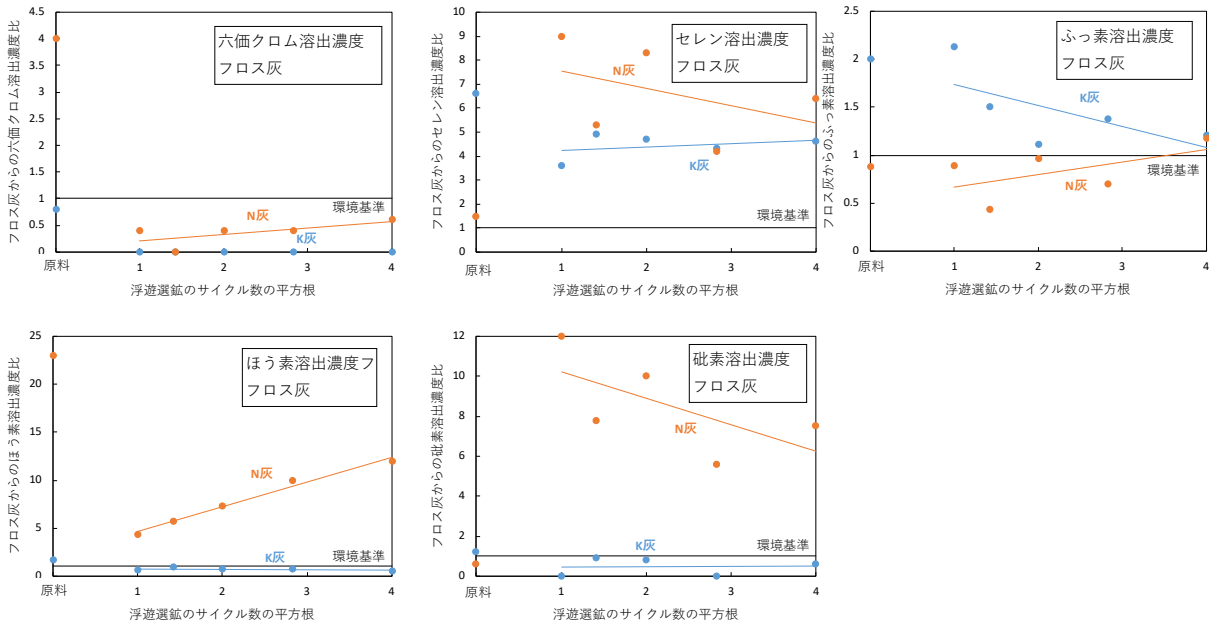


図4.1.20 フロス灰からの重金属成分の溶出濃度の推移 (16サイクル)

重金属成分のテール水中およびフロス水中の濃度の推移を図4.1.21-22に示す。同図では横軸にサイクル数の平方根をとり、縦軸に環境基準（環告59号）に対する濃度の比をとった。基本的に重金属の濃度の推移は、テール水中とフロス水中とでほぼ同じ値を示し、両者をほぼ同じ試料とみなせる結果であった。浮遊選鉱に用いられる処理水は、水槽中で常に均一であったと考えられる。

六価クロム、セレン、ふっ素およびほう素の濃度はサイクル数を重ねるごとに増加し、その増加量はサイクル数の平方根と比例関係にあった。このことから、処理水をリサイクルするとき、サイクル数を

大きく設定するほど、1回の処理あたりの重金属成分の濃度の増加量を低減できるといえる。例外的に、N灰から溶出した砒素の濃度は、1サイクル目で増加した後、減少し続ける傾向を示した。N灰の浮遊選鉱で得られた各成分の砒素濃度を底質調査方法II 5.9.2に基づいて測定すると、図4.1.23に示す通り、フロス灰の砒素濃度はサイクル数の増加にともなって増加する傾向を示したのに対し、テール灰、テール水およびフロス水の砒素濃度は減少する傾向を示した。アルカリ性のフライアッシュを原料に浮遊選鉱を繰り返すとき、フロス灰に移動する原料由来の砒素の量が増加し続けるため、液系への溶出が妨げられるといえる。

なお、全シアン、鉛および総水銀に関しては、テール灰からの溶出濃度およびテール水中の濃度ともに、1～16バッチの繰返し範囲において検出限界以下であった。カドミウムに関しては、K灰を16バッチ繰返し処理した後のテール水（0.025mg/L）から環境基準（環告59号）を超えて検出されたが、それ以外では検出されなかった。

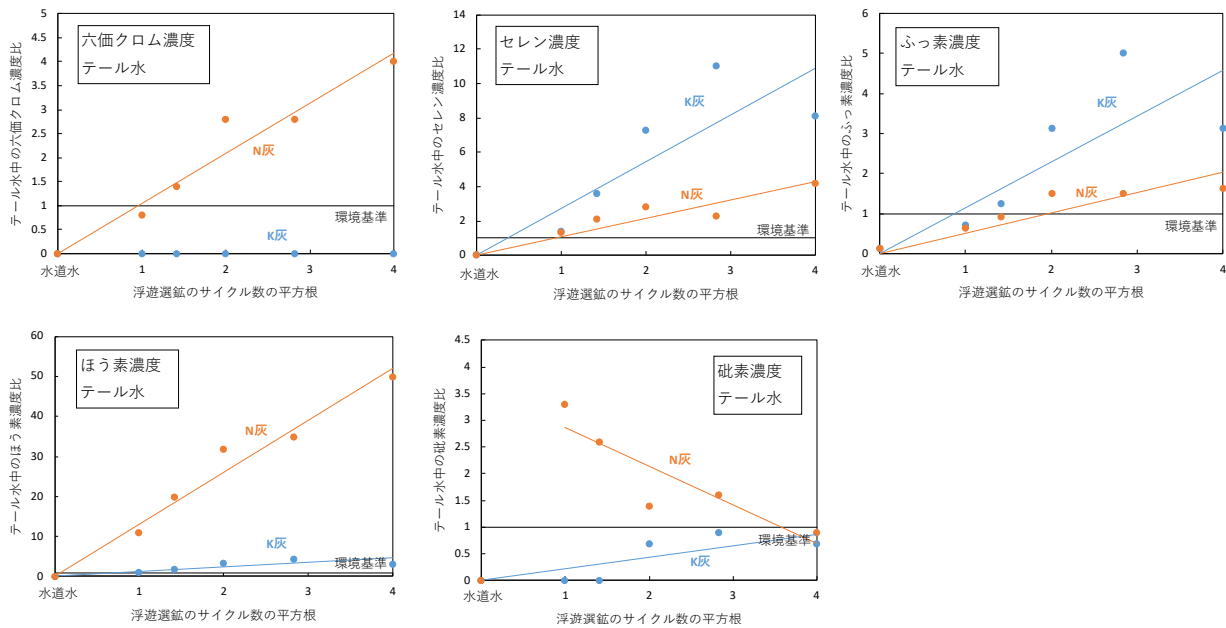


図4.1.21 テール水の重金属成分の濃度の推移（16サイクル）

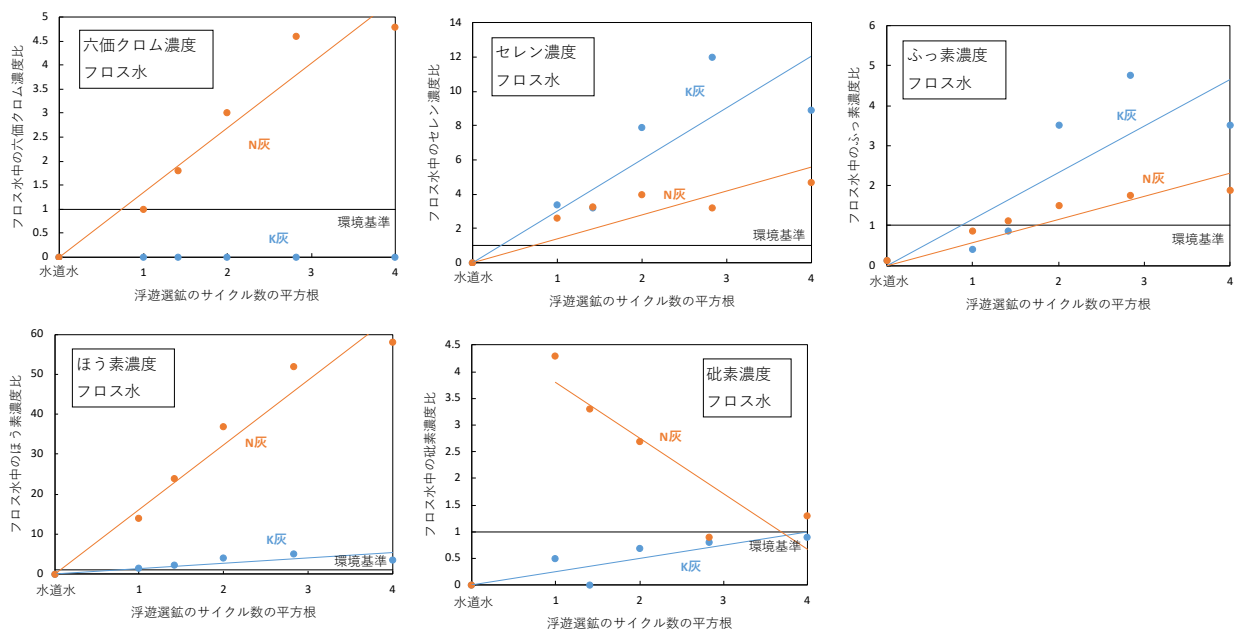


図4.1.22 フロス水の重金属成分の濃度の推移（16サイクル）

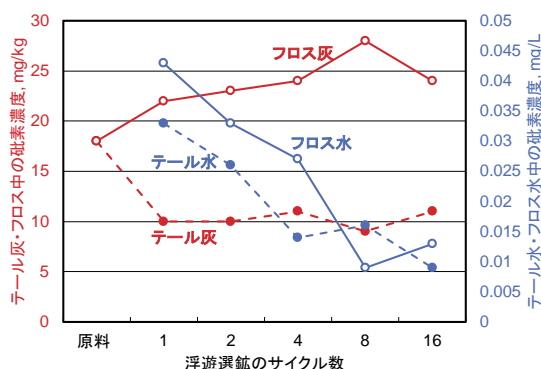


図4.1.23 各成分の砒素濃度の推移（16サイクル、N灰）

16回の浮遊選鉱処理の後に得られたテール水中の鉱物油類含有量および動植物油脂類含有量の測定結果を表4.1.6に示す。K灰およびN灰のテール水からパイン油の芳香が感じられたものの、灯油・パイン油の含有量は定量下限値以下であった。K灰の場合、浮遊選鉱時のパイン油の濃度に対して定量下限値が2.1%（N灰の場合0.8%）に相当することから、テール水には殆ど灯油・パイン油が残留しておらず、テール水を再利用することによる薬剤添加量の削減は期待できないといえる。

表4.1.6 16回繰り返し後のテール水の油類含有量

項目	(単位)	K灰	N灰	定量下限値
ノルマルヘキサン抽出物質含有量（鉱物油類含有量）	mg/L	1未満	1未満	1
ノルマルヘキサン抽出物質含有量（動植物油脂類含有量）	mg/L	1未満	1未満	1

(3.3) 小括

浮遊選鉱処理前後の重金属成分の移動をマッピングした（2017年度目標）。フライアッシュ中の重金属成分は、浮遊選鉱処理によって、鉛を除いて基本的に製品となるテール灰から除去される傾向にあることを明らかにした。砒素、総水銀およびセレンはフロスに選択的に分離され、ふっ素およびほう素は処理水に溶けてテール灰から除去される。

重金属の移動を鑑みた処理水の排出方法について検討した（2018年度目標）。処理水を繰返し再利用した場合、サイクル数が製品（テール灰）の強熱減量に与える影響は確認できなかった。また、テール灰からの六価クロム、セレン、ふっ素およびほう素の溶出濃度は、1サイクル目の処理で原料からの溶出濃度以下の水準に減少した後、同水準の範囲内を推移した。処理水中の濃度は、砒素を除いて、サイクル数を重ねるごとに増加し、その増加量はサイクル数の平方根と比例関係にあった。以上の実験結果を鑑みると、処理水をなるべく繰返し再利用し続けることがコスト面から望ましく、システム外に処理水を排出しないことが最良の処理方法になると考えられる。

(4) 改質プロセスの検証

構築したラボ上の一貫プロセスで製造したMFASケーキおよびUFスラリーをセメントモルタルに混合し、得られた15打フロー値を図4.1.24に示す。MFASを混合していないFA0と比較し、MFASケーキを混合したFA15-MFASおよびFA30-MFASのフロー値が増加した。MFASケーキはハイドロサイクロンの分級過程でOF成分として分離されたため比較的粒径が小さい成分が多く、OPCの粒子の隙間を充填することでモルタルの流動性を向上させたと考えられる。一方、15打フロー値はセメントモルタル製造時の練混ぜ水量とも正の相関を示した（図4.1.25）。UFスラリーは水分量が大きく、調合上練混ぜ水を減らす必要があった。このとき、練混ぜ時に自由にふるまえる水が少なくなり、限られた練混ぜ時間ではMFASを十分に分散できなかった可能性が考えられる。

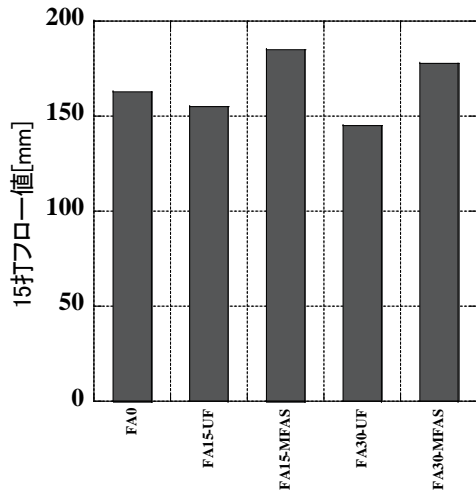


図4.1.24 一貫プロセスで製造したMFASを用いたセメントモルタルの流動性

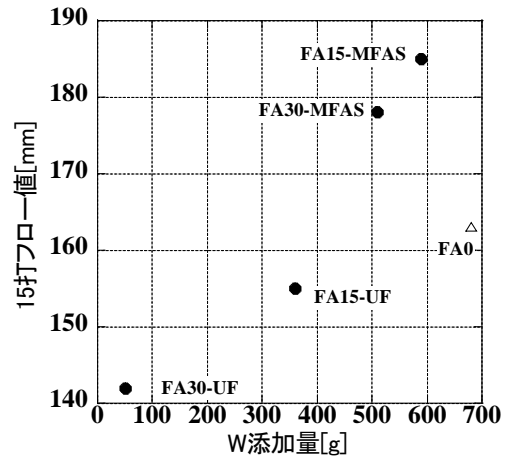


図4.1.25 練混ぜ水量と15打フロー値との関係

セメントモルタルの圧縮強度を図4.1.26に示す。MFASケーキを混合したモルタルの圧縮強度は、UFスラリーを混合したものより大きく、FA15-MFASの圧縮強度はFA0とほぼ同等であった。材齢28日に対する材齢7日および材齢91日強度比率（表4.1.7）に着目すると、MFASケーキおよびUFスラリーと混合したモルタルでは、若材齢の強度発現がFA0より低くなるものの、材齢28日以降の強度増進が大きく、いわゆる原料となったFAのポズラン活性が伺えた。使用したMFASの球換算比表面積と圧縮強度（材齢91日）との関係を図4.1.27に示す。両者が正の相関関係にあることから、比表面積の大きいMFASケーキを混合した方が、比表面積の小さいUFスラリーを混合するよりも高い圧縮強度が得られることが示唆される。

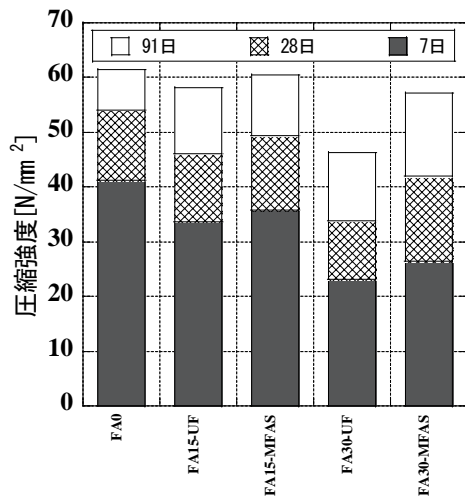


図4.1.26 一貫プロセスで製造したMFASを用いたセメントモルタルの圧縮強度

表4.1.7 材齢別の強度比率

	7日/28日 [%]	91日/28日 [%]
FA0	76.5	113.9
FA15-UF	73.3	126.3
FA15-MFAS	72.6	122.7
FA30-UF	67.9	135.9
FA30-MFAS	63.1	136.0

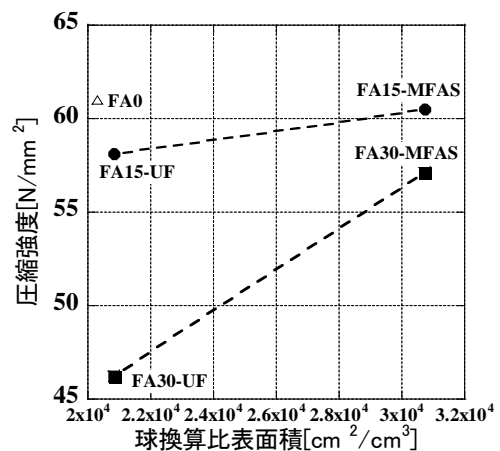


図4.1.27 球換算比表面積と圧縮強度との関係

以上、ラボ上の一貫プロセスを構築し、同プロセスで製造されたMFASの性状が確認された（2019年度目標）。また、一貫プロセスを用いて別途、強熱減量9.86%のフライアッシュから、強熱減量0.39%の

MFASを500kg製造した。得られたMFASを、をジオポリマーコンクリート用材料としてサブテーマ③④の実験および実証に使用している。本技術の社会実装を進めるには、ラボ装置の10倍規模のパイロットプラントでスケールアップ則を実証し、本技術の実用可能性を今後検証する必要がある。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

フライアッシュから未燃カーボンを除去する技術は、本研究で対象とした浮遊選鉱法の他に、静電法や自燃法などがある。浮遊選鉱法の特徴は、処理費が比較的安価である反面、改質後のフライアッシュが水と混合したスラリー状態で得られる点にある。従来技術として、電力プラントで発生直後の乾粉状態のフライアッシュを風力分級によって高品位化する手法があるが、スラリー状態のフライアッシュの分級を検討した研究は限定的である。本研究の科学的意義のひとつは、ハイドロサイクロンを用いることでフライアッシュスラリーを高品位化できる可能性を示唆した点にある。また、水分濃度90%前後のフライアッシュスラリーをジオポリマーコンクリートに利用可能な水準まで濃縮する技術を確立した点も、科学的意義のひとつといえる。フライアッシュスラリーを従来のセメントコンクリートの混和材として利用する際にも水分量が問題になるが、その要求水準はジオポリマーコンクリートより緩いため、本研究の技術によって十分解決可能である。これらの手法は、浮遊選鉱法によって得られる改質フライアッシュ（MFAS）のみに限らず、飛散防止のために水分を与えて保管されたフライアッシュなどにも適用できる可能性を有する。さらに、原灰に含まれている重金属を改質によって砒素以外は大きく低減可能であり、処理工程で使用する水を16回再利用しても製品（MFAS）に重金属が蓄積されないことを実験により確認し、改質工程がフライアッシュ中の重金属除去の一翼を担う機能を明らかにした点も科学的意義のひとつといえる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

フライアッシュが有価物として取り扱われている割合はわずか2.1%であり、その他は質的な問題から処理費を排出側が支払う産廃として処理されている。本研究開発によって産業副産物を焼却処理を必要としないコンクリート混和材として大量に使用できる可能性が示唆でき、新たな価値創出により地域に根ざす生コン産業およびコンクリート二次製品産業の活性化貢献できると考えられる。建築・土木材料は天然資源を膨大に消費する産業であり、天然資源枯渇の危惧されており、既に西日本地区ではコンクリート用細骨材の確保が難しい状況であるが、本技術開発の製品対象であるMFASは、細骨材の代替として最適な材料であり天然資源の消費抑制に対する政策に適用可能であると考えられる。

フライアッシュを改質する技術およびジオポリマーコンクリートは今後も石炭火力発電が見込まれるアジア地域の適用がさらに有望であり、本技術の適用によってジオポリマーコンクリートおよびフライアッシュの改質技術を発展途上国地域に輸出可能になると考えられる。特に日本の47倍のフライアッシュを排出し、世界のセメント生産量の57%を占める中国に本技術の輸出が効果的である。

6. 国際共同研究等の状況

協力案件名：中国・青島におけるフライアッシュ中の未燃カーボン除去技術移転

カウンターパート氏名・所属・国名：于徳湖・青島理工大学土木工程学院教授・副学長・中国

連携状況：対象とするFAの基礎物性と改質効果を確認し、共同研究と中国国内のプロジェクト予算申請の着手を実施している。今後、両大学において役割分担を明確にした後、実験室実験に着手して基礎データを収集し、華電電集団青島発電所内において実機プラントの建設に向けて協同する準備を開始している。研究分担機関の日本アイリッヒ(株)からラボ用改質実験装置の見積もりを提示しており、ラ

ボ装置を青島理工大学にセットする準備を開始している。併せて研究代表者は、青島理工大学土木工程学院の客員教授に就任している。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) 小野本憲人, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: セメント・コンクリート論文集, 73(Vol), 118-125(2020.3), 養生温度が改質したフライアッシュを用いたセメントペーストの水和反応と細孔構造に及ぼす影響
- 2) 小野本憲人, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会構造系論文集, 85, 769(Vol, No), 311-320(2020.3), 再生骨材とフライアッシュを複合混合したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 3) 保木和明, 高巢幸二, 陶山裕樹, 城戸将江, 小山田英弘: 日本建築学会技術報告集, 26, 62(Vol, No), 130-135(2020.2), 浮遊選鉱法により未燃炭素を除去した改質フライアッシュ混合RC梁部材の構造性能に関する基礎性状
- 4) Nakao R., Takasu K., Koyamada H., Suyama H.: International Journal of Innovation for Sustainable Maritime Architecture Research and Technology, 227-230 (2019.10), Study on the Effect of Wet Surface Modification of Fly Ash on Characterization
- 5) Onomoto K., Takasu K., Koyamada H., Suyama, H.: Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 1-10 (2019), THE INFLUENCE OF PROPERTIES AS ADMIXTURE FOR CONCRETE ON THE PRESERVATION STATE OF THE MODIFIED FLY ASH CAKE BY THE FLOATATION METHOD
- 6) Endo A., Takasu K., Koyamada H., Suyama H.: Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 1-10 (2019). A STUDY ON WET CLASSIFICATION METHOD OF FLY ASH AND PHYSICAL PROPERTY OF CLASSIFIED FLY ASH
- 7) 姜優子, 城戸將江, 陶山裕樹, 高巢幸二: 日本コンクリート工学会年次論文集, 41, 2(Vol, No), 1129-1134(2019.7), 改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いた円形CFT短柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 8) 小出水翔平, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: セメント・コンクリート論文集, 72(Vol), 91-98(2019.3), 粒度調整した砕砂の物性値がモルタルの流動性に与える影響
- 9) K. Onomoto, K. Takasu, H. Koyamada, H. Suyama: Journal of Asian Institute of Low Carbon Design, 6(Vol), 229-223(2019.2), A Study on Pozzolanic Reaction and Strength Development of Mortar Using Modified Fly Ash by Changed curing temperature
- 10) Keita Goshima, Hiroki Goda, Koji Harada, Koji Takasu: Journal of Asian Institute of Low Carbon Design, 6(Vol), 263-266(2019.2), Properties of Geopolymers Prepared Using Fly Ash Containing Unburned Carbon
- 11) H. Matsuo, K. Takasu, H. Koyamada, H. Suyama: Streamlining Information Transfer between Construction and Structural Engineering, MAT01, 1-6(2018.12), Study on The Influence of Curing Temperature on Mechanical Properties of Modified Fly Ash Mortar
- 12) R. Takehara, H. Suyama, K. Takasu, H. Koyamada: Streamlining Information Transfer between Construction and Structural Engineering, MAT17, 1-6(2018.12), Unburned Carbon Removed from Fly Ash by Flotation Method
- 13) S. Koizumi, K. Takasu, H. Koyamada, H. Suyama: Streamlining Information Transfer between Construction and Structural Engineering, MAT03, 1-6(2018.12), A Study on The Fluidity of Mortar with Fine Aggregate Adjusted Grain-size and Powder
- 14) 小出水翔平, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 日本コンクリート工学会年次論文集, 40, 1(Vol,

No), 1419-1424 (2018. 7), 普通強度領域の粉体系中流動コンクリートにおける材料特性及び配 (調) 合条件に関する研究

- 15) 姜優子, 城戸將江, 陶山裕樹, 高巢幸二: 日本コンクリート工学会年次論文集, 40, 1 (Vol, No), 1135-1140 (2018. 7), 改質フライアッシュスラリーを内割・外割混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT 柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 16) Y. TAKAGI, K. TAKASU, H. KOYAMADA and H. SUYAMA: International Journal of GEOMATE, 14, 42 (vol, issue), 146-150 (2018.2), A BASIC STUDY ON FLUID PREDICTION OF MORTAR WITH VARIOUS POWDERS

<その他誌上発表 (査読なし) >

- 1) 小野本憲人, 高巢幸二, 櫻井雄一, 陶山裕樹, 小山田英弘: 日本建築学会研究報告九州支部, 59.1 (Vol, No), 101-104 (2020. 3), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの濃縮処理方法に関する研究その2分級FAの物性およびモルタルの力学特性に及ぼす影響
- 2) 遠藤彩乃, 高巢幸二, 櫻井雄一, 陶山裕樹, 小山田英弘: 日本建築学会研究報告九州支部, 59.1 (Vol, No), 105-108 (2020. 3), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの濃縮処理方法に関する研究その3改質フライアッシュスラリーのデカンタ式濃縮とフライアッシュ改質システムの構成
- 3) JI Xiangnan, TAKASU Koji, SUYAMA Hiroki, KOYAMADA Hidehiro, ENDO Ayano: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), A-1, 55-56 (2019.9), A Study on Properties of Concrete with Dry Fly Ash and Fly Ash Slurry Stored with Stirring Part1 Summary of Experiments and Fresh Properties
- 4) 高巢幸二, 陶山裕樹, 小山田英弘, 遠藤彩乃: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), 材料施工, 57-58 (2019. 9), フライアッシュの投入状態を変化させたコンクリートの諸特性に関する研究その2硬化性状および耐久性状
- 5) 天野幹久, 高巢幸二, 陶山裕樹, 小山田英弘, 林俊介: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), A-1, 59-60 (2019. 9), フライアッシュを内割置換したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 6) 遠藤彩乃, 高巢幸二, 櫻井雄一, 陶山裕樹, 小山田英弘: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), A-1, 73-74 (2019. 9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの湿式サイクロンを用いた濃縮処理方法に関する研究
- 7) 陶山裕樹, 高巢幸二, 小山田英弘: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), A-1, 75-76 (2019. 9), 浮遊選鉱処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の分離に関する検討
- 8) 小野本憲人, 高巢幸二, 陶山裕樹, 小山田英弘, 中尾良平: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), A-1, 355-356 (2019. 9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュを混合したセメントペーストの鉱物組成に養生温度が与える影響
- 9) 姜優子, 城戸將江, 陶山裕樹, 高巢幸二: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), C-1, 1325-1326 (2019. 9), 改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いた円形CFT短柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 10) 保木和明, 城戸將江, 陶山裕樹, 高巢幸二: 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), C-1, 403-404 (2019. 9), 浮遊選鉱法により未燃炭素を除去した改質フライアッシュ混合RC梁部材のせん断性状に関する基礎的実験
- 11) 小野本憲人, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 第73回セメント技術大会講演要旨, 18-19 (2019. 5), 浮遊選鉱法により改質したフライアッシュを用いたセメントペーストの水和反応と養生温度の検討
- 12) 松尾浩孝, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹, 小野本憲人: 日本建築学会研究報告九州支部, 58, 1 (Vol, No), 29-32 (2019. 3), 養生温度が改質フライアッシュセメントペーストの力学特性と細孔構造に及ぼす影響に関する研究

- 13) 福田大, 高巢 幸二, 小山田 英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会研究報告九州支部, 58, 1 (Vol, No), 37-40 (2019.3), フライアッシュの投入状態がコンクリート諸特性に与える影響に関する研究
- 14) 遠藤彩乃, 高巢 幸二, 櫻井雄一, 小山田 英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会研究報告九州支部, 58, 1 (Vol, No), 49-52 (2019.3), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの濃縮処理方法に関する研究
- 15) 武原凜太郎, 陶山裕樹, 高巢 幸二, 小山田 英弘: 日本建築学会研究報告九州支部, 58, 1 (Vol, No), 53-56 (2019.3), フライアッシュの浮遊選鉱処理に伴う重金属成分の溶出に関する研究
- 16) 林俊介, 高巢 幸二, 小山田 英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会研究報告九州支部, 58, 1 (Vol, No), 117-120 (2019.3), 改質フライアッシュを内割混合したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 17) 姜 優子, 城戸 将江, 陶山裕樹, 高巢 幸二: 日本建築学会研究報告九州支部, 58, 1 (Vol, No), 385-388 (2019.3), 改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT柱の径厚比を考慮した圧縮挙動に関する実験的研究
- 18) 五島敬太, 合田寛基, 原田耕司, 高巢幸二, 日比野誠: 土木学会西部支部研究発表会概要集, 30, V-033 (Vol, Issue), 755-756 (2019.3)、フライアッシュ中の未燃カーボンに注目したジオポリマーモルタルのフレッシュ性状
- 19) 武原凜太郎, 陶山裕樹, 高巢幸二, 小山田英弘: 日本建築学会学術講演梗概集(東北), A-1, 155-156 (2018.9), 浮遊選鉱法によるフライアッシュの改質工程における原料物性と薬剤添加量の関係
- 20) 福田大, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会学術講演梗概集(東北), A-1, 157-158 (2018.9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュ保存状態の影響に関する研究その1フライアッシュスラリー攪拌保存期間の影響
- 21) 中田勇次, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹, 福田大: 日本建築学会学術講演梗概集(東北), A-1, 159-160 (2018.9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュ保存状態の影響に関する研究その2フライアッシュスラリー攪拌保存濃度の影響
- 22) 松尾浩孝, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会学術講演梗概集(東北), A-1, 161-162 (2018.9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュの保存状態の影響に関する研究その3改質フライアッシュケーキの物性及びモルタルの力学特性に及ぼす影響
- 23) 遠藤彩乃, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹, 福田大: 日本建築学会学術講演梗概集(東北), A-1, 167-168 (2018.9), 湿式遠心力法により分級した改質フライアッシュの物性に関する研究
- 24) 小野本憲人, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹, 松尾浩孝: 日本建築学会学術講演梗概集(東北), A-1, 671-672 (2018.9), 浮遊選鉱法により未燃炭素を除去したコンクリート用フライアッシュの特性に関する研究その7養生温度の違いによる圧縮強度とポゾラン反応率の関係
- 25) 姜優子, 城戸将江, 陶山裕樹, 高巢幸二: 日本建築学会学術講演梗概集(東北), A-1, 1393-1394 (2018.9), 改質フライアッシュスラリーを内割・外割混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 26) 小出水翔平, 高巢幸二, 小山田英弘, 陶山裕樹: 第72回セメント技術大会講演要旨, 108-109 (2018.5)、粒度調整した砕砂の物性値・粒子形状・微粒分がモルタルの流動性に与える影響

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 高巢幸二: 青島農業大学土木工程学院特別講演(2019.12), Development Study on Low Carbon Concrete with The Modified Fly Ash Slurry
- 2) 高巢幸二: 日本コンクリート工学会九州支部フライアッシュの大量使用を実現する高度資源化技術開発に関する講習会(2019.11), フライアッシュ中の未燃炭素除去技術

- 3) 高巢幸二：日本粉体工業技術協会造粒分科会2019年度施設見学会基調講演(2019.11)，浮遊選鉱法によるフライアッシュの高度資源化技術とこれを用いたコンクリート特性
- 4) Nakao R.：The 1st Academic Forum on Future of Coastal Cities Smart·Healthy·Livable (2019.10)，Study on the Effect of Wet Surface Modification of Fly Ash on Characterization
- 5) JI Xiangnan：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，A Study on Properties of Concrete with Dry Fly Ash and Fly Ash Slurry Stored with StirringPart1 Summary of Experiments and Fresh Properties
- 6) 高巢幸二：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，フライアッシュの投入状態を変化させたコンクリートの諸特性に関する研究その2硬化性状および耐久性状
- 7) 天野幹久：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，フライアッシュを内割置換したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 8) 遠藤彩乃：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの湿式サイクロンを用いた濃縮処理方法に関する研究
- 9) 陶山裕樹：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，浮遊選鉱処理に伴うフライアッシュからの重金属成分の分離に関する検討
- 10) 小野本憲人：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，浮遊選鉱法による改質フライアッシュを混合したセメントペーストの鉱物組成に養生温度が与える影響
- 11) 姜優子：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いた円形CFT短柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 12) 保木和明：日本建築学会大会（北陸）学術講演会(2019.9)，浮遊選鉱法により未燃炭素を除去した改質フライアッシュ混合RC梁部材のせん断性状に関する基礎的実験
- 13) Onomoto K.：Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies(2019)，THE INFLUENCE OF PROPERTIES AS ADMIXTURE FOR CONCRETE ON THE PRESERVATION STATE OF THE MODIFIED FLY ASH CAKE BY THE FLOATATION METHOD
- 14) Endo A.：Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies(2019)，A STUDY ON WET CLASSIFICATION METHOD OF FLY ASH AND PHYSICAL PROPERTY OF CLASSIFIED FLY ASH
- 15) 姜優子：コンクリート工学年次大会2019（北海道）(2019.7)，改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いた円形CFT短柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 16) 高巢幸二：青島理工大学土木工程学院特別講演(2019.6)，Development Study on Low Carbon Concrete with The Modified Fly Ash Slurry
- 17) 小野本憲人：第73回セメント技術大会（2019.5）、浮遊選鉱法により改質したフライアッシュを用いたセメントペーストの水和反応と養生温度の検討
- 18) 松尾浩孝：日本建築学会九州支部研究発表会(2019.3)、養生温度が改質フライアッシュセメントペーストの力学特性と細孔構造に及ぼす影響に関する研究
- 19) 福田大：日本建築学会九州支部研究発表会(2019.3)、フライアッシュの投入状態がコンクリート諸特性に与える影響に関する研究
- 20) 遠藤彩乃：日本建築学会九州支部研究発表会(2019.3)、浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの濃縮処理方法に関する研究
- 21) 武原凜太郎：日本建築学会九州支部研究発表会(2019.3)、フライアッシュの浮遊選鉱処理に伴う重金属成分の溶出に関する研究
- 22) 林俊介：日本建築学会九州支部研究発表会(2019.3)、改質フライアッシュを内割混合したコンクリートのクリープ特性に関する研究
- 23) 姜優子：日本建築学会九州支部研究発表会(2019.3)、改質フライアッシュスラリーを混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT柱の径厚比を考慮した圧縮挙動に関する実験的研究

- 24) K. Onomoto : International Conference AILCD2019(2019.2), A Study on Pozzolanic Reaction and Strength Development of Mortar Using Modified Fly Ash by Changed curing temperature
- 25) H. Matsuo : The Fourth Australia and South-East Asia Structural Engineering and Construction Conference(2018.12), Study on The Influence of Curing Temperature on Mechanical Properties of Modified Fly Ash Mortar
- 26) R. Takehara : The Fourth Australia and South-East Asia Structural Engineering and Construction Conference(2018.12), Unburned Carbon Removed from Fly Ash by Flotation Method
- 27) S. Koizumi : The Fourth Australia and South-East Asia Structural Engineering and Construction Conference(2018.12), A Study on The Fluidity of Mortar with Fine Aggregate Adjusted Grain-size and Powder
- 28) 武原凜太郎 : 日本建築学会大会 (北陸) 学術講演会 (2018.9), 浮遊選鉱法によるフライアッシュの改質工程における原料物性と薬剤添加量の関係
- 29) 福田大 : 日本建築学会大会 (北陸) 学術講演会 (2018.9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュ保存状態の影響に関する研究その1フライアッシュスラリー攪拌保存期間の影響
- 30) 中田勇次 : 日本建築学会大会 (北陸) 学術講演会 (2018.9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュ保存状態の影響に関する研究その2フライアッシュスラリー攪拌保存濃度の影響
- 31) 松尾浩孝 : 日本建築学会大会 (北陸) 学術講演会 (2018.9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュの保存状態の影響に関する研究その3改質フライアッシュケーキの物性及びモルタルの力学特性に及ぼす影響
- 32) 遠藤彩乃 : 日本建築学会大会 (北陸) 学術講演会 (2018.9), 湿式遠心力法により分級した改質フライアッシュの物性に関する研究
- 33) 小野本憲人 : 日本建築学会大会 (北陸) 学術講演会 (2018.9), 浮遊選鉱法により未燃炭素を除去したコンクリート用フライアッシュの特性に関する研究その7養生温度の違いによる圧縮強度とボゾラン反応率の関係
- 34) 姜優子 : 日本建築学会大会 (北陸) 学術講演会 (2018.9), 改質フライアッシュスラリーを内割・外割混合した環境配慮型コンクリートを用いた CFT柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 35) 小出水翔平 : コンクリート工学年次大会2018 (神戸) (2018.7), 普通強度領域の粉体系中流動コンクリートにおける材料特性及び配 (調) 合条件に関する研究
- 36) 姜優子 : コンクリート工学年次大会2018 (神戸) (2018.7), 改質フライアッシュスラリーを内割・外割混合した環境配慮型コンクリートを用いたCFT 柱の圧縮挙動に関する実験的研究
- 37) 高巢幸二 : 第73回セメント技術大会 (2018.5)、粒度調整した砕砂の物性値・粒子形状・微粒分がモルタルの流動性に与える影響

(3) 知的財産権

- 1) 高巢幸二, 陶山裕樹 : 北九州市立大学, 日本アイリッヒ株式会社 ; 「改質フライアッシュの製造方法」, 特開2020-11863, 2020年1月23日
- 2) 高巢幸二, 陶山裕樹, 原田耕司, 合田寛基 : 北九州市立大学, 西松建設株式会社, 九州工業大学 ; 「ジオポリマー組成物の製造方法」, 特願2019-090225, 2019年5月10日
- 3) 高巢幸二, 陶山裕樹 : 北九州市立大学 ; 「未燃カーボン回収方法および浮遊分離装置」, 特許第6411135号, 2018年10月5日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 北九州市立大学秋季オープンキャンパス2018公開講座「次世代の建築材料はどうなるの?」, 2018年11月11日、21名
- 2) 2019年度北九州市立大学公開講座「コンクリートはお嫌いですか?」第1回 (コンクリートが好き

になるはなし), 2019年6月29日, 25名

- 3) 2019年度北九州市立大学公開講座「コンクリートはお嫌いですか?」第2回(コンクリートテクノロジーのはなし), 2019年7月6日, 25名
- 4) 2019年度北九州市立大学公開講座「コンクリートはお嫌いですか?」第3回(コンクリート建築のはなし), 2019年7月13日, 25名

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊建設産業新聞(2020年3月23日、全国版、2頁、「低品位フライアッシュ浮遊選鉱法用い未燃カーボン除去」)
- 2) 建設通信新聞(2020年3月23日、全国版、3頁、「低品位フライアッシュジオポリマー用に処理実機ミキサーで製造成功」)
- 3) 日刊建設工業新聞(2020年3月23日、全国版、「低品位フライアッシュ処理方法確立、主材料に」)
- 4) 日刊工業新聞(2020年3月25日、全国版、16頁、「石炭灰ジオポリマーに製造システム開発」)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 環境技術協会, 日本フライアッシュ協会: 石炭灰ハンドブック(第2版), pp. II-50, 1995年
- 2) 高巢幸二ほか: 浮遊選鉱法によるフライアッシュ中の未燃炭素除去およびそのフライアッシュスラリーを使用したコンクリートの特性に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, 第79巻第697号, pp. 331-340, 2014年
- 3) 中居直人ほか: フライアッシュの反応性に及ぼす粒子特性の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol. 72, No. 1, pp. 70-76, 2018年
- 4) 石川嘉崇: フライアッシュの活性度指数についての基礎検討, セメント技術大会, Vol. 66, pp. 288-289, 2012年
- 5) 尾崎哲二ほか: 自然土壌からの鉛、砒素およびセレンの溶出事例について, 土木学会第57回年次学術講演会要旨集, VII-293, pp. 585-586, 2002年

II-2 フライアッシュ改質プロセスの設備開発

日本アイリッヒ株式会社

Mixing Technology Unit

櫻井 雄一

平成29～令和元年度研究経費(累計額):24,483千円(研究経費は間接経費を含む)
(平成29年度:7,194千円、平成30年度:7,231千円、令和元年度:10,058千円)

[要旨]

フライアッシュ中の未燃カーボンを除去する浮遊選鉱法は、そのプロセスの特性上、乾燥状態であるフライアッシュに灯油を均一に混合し、さらに水を加えてスラリー化しておく必要がある。浮遊選鉱プロセスの確証段階ではこのような混合およびスラリー化は特段の技術検討課題にはならず、時間をかけて準備することが可能であった。しかしながらパイロットプラント、更には実機プラントを見据えた場合、浮遊選鉱処理に見合った量を容易にスラリー化するプロセスが必要である。

また浮遊選鉱処理により未燃カーボンが除去された改質フライアッシュは水分を80%以上含むスラリー状のものであり、本研究で対象としているジオポリマーコンクリートとして使用するためには水分を40%以下に低減する必要がある。従来はフィルタープレスによって脱水していたが、これには時間を要する他、設備費や運転コストも大きくなるため、低コストの脱水濃縮プロセスが求められる。

このような背景のもと、スラリー化処理プロセス、脱水濃縮プロセスとも、それぞれ個別要素としてフライアッシュの処理に適した設備および設備構成を選定し、適した運転条件を見出した。

さらにラボ上で前記3プロセスを接続し、一貫プロセスとして問題なく運転ができる必要な改善策を検討し、パイロットプラント規模(ラボプラントのおよそ10倍の規模)のプロセスを構築した。

[キーワード]

フライアッシュ、浮遊選鉱法、スラリー化処理、ミキサー、脱水濃縮、ハイドロサイクロン、デカンタ式遠心分離機

1. はじめに

フライアッシュから未燃カーボン除去する浮遊選鉱法においては、その原理から、添加剤である灯油を十分かつ均一にフライアッシュ中に拡散、混合し、効率的な未燃カーボンへの吸着が必要である。従来使用していたパン型ミキサーでは十分に混合するために数時間要してした。また市販のジューサーミキサーでは短時間での処理が可能であったが、処理容量が小さく、回転刃の消耗も激しかった。実験レベルではこれらのミキサーでも用を為していたが、ラボベース、もしくは実機を見据えた際は、より高い処理能力を有するミキサーが必要である。

また浮遊選鉱処理後の改質フライアッシュは、その処理原理上、製品としておよそ80%以上の水分を含んだスラリー状のもの(改質フライアッシュスラリー、MFAS)が得られる。MFASをジオポリマーコンクリートへ使用する場合含水率を極力低位であることが望ましく、実験レベルではフィルタープレスを用いて脱水を行っていた。しかしながら実機化にあたっては設備費、運転費ともに安価であることが望ましく、かつ大きい処理量が望まれる。

このような背景のもと、浮遊選鉱プロセス前のスラリー化プロセスでは、高速で攪拌混合できるミキサーの適用と、浮遊選鉱プロセス後の脱水濃縮処理プロセスでは安価かつ高い脱水能力を持ち、大量処理が可能な脱水設備の選定が、本未燃カーボン除去プロセスを実現化するポイントとなる。

そこで本テーマではこの2点のプロセス要素について実験・検証を行い、フライアッシュからの未燃カーボン除去技術に適した設備構築を行う。

2. 研究開発目的

サブテーマ2では、前述のスラリー化プロセスと脱水濃縮プロセスのそれぞれのプロセスに加え、浮遊選鉱処理プロセスも含めた一貫プロセスについて、以下のような目的および単年度の達成目標を設定し取り組んだ。

【目的】

(1) スラリー化プロセス

浮遊選鉱法にて未燃カーボン除去するためには、原料であるフライアッシュ(FA)をスラリー化するとともに、カーボンを吸着する灯油を均一に混ぜ込む必要がある。そのため、高効率な未燃カーボンの剥離が可能な浮遊選鉱の事前攪拌プロセスを構築する。

(2) 脱水濃縮プロセス

湿式である浮遊選鉱法の製品である改質フライアッシュスラリーは、水分80%以上を含むスラリー状のものである。一方、ジオポリマーコンクリートとして使用するためには、水分を40%以下に低減する必要がある。また生産設備ではないためコストは極力小さくする必要があるため、所定の脱水能力を有し、消費エネルギーと初期投資の少ないMFAS濃縮プロセスをラボレベルで構築する。

(3) ラボ一貫プロセスの構築と検証

浮遊選鉱処理を含めた一貫プロセスをラボレベルで構築し、未燃カーボン処理プロセスの実現性の検証を行う。

【単年度達成目標】

① 2017年度 脱水濃縮プロセスの確立

水分80%のスラリーを35~40%(フライアッシュ性状による)水分までの濃縮性能を有し、かつ設備のイニシャルコストと消費エネルギーを低く抑えられる脱水濃縮プロセスにおいて、上記濃縮性能を実現する最適な処理条件を見出す。

② 2018年度 スラリー化プロセスの確立

高効率な未燃炭素の剥離が可能な攪拌装置と条件を研究開発し、攪拌時間を短縮するプロセスを計画し検証する。3分以下の事前攪拌で強熱減量3%以下の性能を達成することを目標とする。

③ 2019年度 一貫プロセスの構築と検証

先行研究によって確定している未燃炭素除去工程である浮遊選鉱プロセスによる基本改質部と今回の研究により高度化および開発する前記スラリー化プロセスと脱水濃縮プロセスを連続したプラントとしてラボレベルで構築し、一貫プロセスとして実現性があることを検証する。

3. 研究開発方法

3.1 脱水濃縮プロセスの確立

(1) 経緯と概要

当初、設備費、消費電力ともに安価なハイドロサイクロンによって検証を開始したが、脱水能力が十分でなかったことに加え、固形分回収率が極端に低いことから、ハイドロサイクロン単体による脱水濃縮プロセスの構築は断念した。

加えてジオポリマーコンクリート製造の際は改質フライアッシュの粒度の影響が少なからずあると思われることから、本ハイドロサイクロンは主の脱水濃縮目的ではなく、補助的な脱水機能に加えて分級機能を持たせることとした。

これにより当初研究目的として挙げていないフライアッシュの粒度分布によるジオポリマーコンクリート性状への影響を検証することが副次的に可能となったが、サブテーマ3および4では粒度に関わらずフライアッシュのジオポリマーへの適用可否が主題であり、粒度分布の性状への影響については別途テーマを設けて検証することとした。

なお本稿ではハイドロサイクロンでの分級効果だけではなく、これに至る脱水濃縮試験についても記載する。

(2) ハイドロサイクロンによる脱水濃縮性能の検証

ハイドロサイクロンの脱水原理を図 3.3.1 に示す。コーン形状を有するサイクロン本体に偏心した位置から投入された固液二相流体は、サイクロン本体の円周に沿って流れ、遠心力を生じる。この遠心力により比重が大きい粒子は外径に沿って下側へ移動し、アペックス下端の穴からアンダーフロー分として排出される。一方比重の小さい微粒分はサイクロンの中央に追いやられ、ボルテックスと呼ばれる上端の穴を介してオーバーフロー分として系外へ出る。

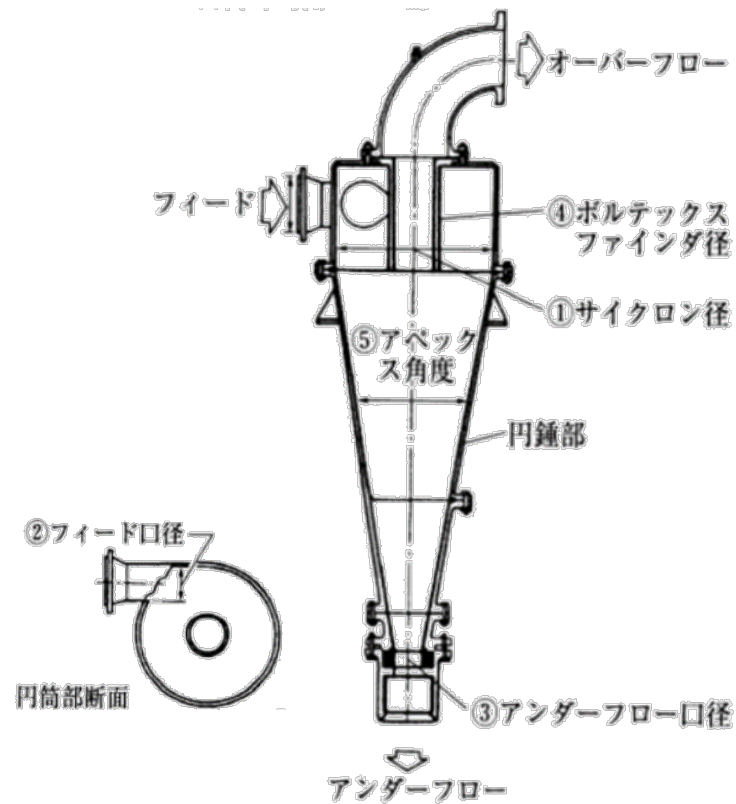


図 3.3.1 ハイドロサイクロン脱水原理

今回使用した試験設備の外観を写真 3.3.1 に、設備能力を表 3.3.1 に示す。ハイドロサイクロンは選定したメーカーの最小サイズのものに次に大きなものとの 2 種類を選定し、サイズによる脱水性能の検証を行った。サイクロンはその設備構成上、処理量アップはその本数の増加によって可能であるため、1 本あたりの処理量は検証項目対象から除外した。今回の設備構成では、水槽からポンプで抜き出したスラリーを管路で分岐し、異なるサイズのサイクロンに供給できるようにした。



写真 3.3.1 ハイドロサイクロン脱水濃縮設備外観

表 3.3.1 ハイドロサイクロン脱水濃縮設備仕様

項目	内容
ハイドロサイクロン	
メーカー	FLSmith KREBS
サイクロンサイズ	2種(2", 1")
2" サイクロン	型式:U2-1436
ボルテックス ファインダー (オーバーフロー出口径)	3種 (0.375", 0.5", 0.8")
アペックス チップ (アンダーフロー出口径)	3種 (0.187", 0.25", 0.375")
1" サイクロン	型式:U1-1434
ボルテックス ファインダー (オーバーフロー出口径)	1種 (0.281")
アペックス チップ (アンダーフロー出口径)	3種 (0.187", 0.25", 0.375")
水槽	
材質	SUS304
容量	130 L (有効 100 L)
ポンプ	
メーカー	古河産機システムズ
モータ容量	5.5 kW
吐出量	Max. 115 L/min
吐出圧	Max. 0.42 MPa

ハイドロサイクロンの脱水濃縮性能の確認のため、以下のフローで試験を実施した。

- 1) 原料として JIS 灰を用いた場合のサイクロン運転条件による脱水能力の確認
- 2) 原料として JIS 灰を用いた場合のオーバーフロー水再濃縮試験
- 3) 原料としてフライアッシュを用いた場合のサイクロン運転条件による脱水能力の確認
- 4) サイクロン運転条件による固形分回収率の確認

以下、本内容に関して記載する。

1) 原料として JIS 灰を用いた場合のサイクロン運転条件による脱水能力の確認 (第 1 回試験)

JIS 灰を使用し、ハイドロサイクロンで脱水濃縮が可能か否かの確認を行うとともに、サイクロンサイズ、ボルテックス出口径、アペックス出口径、流量を変更し、脱水能力の確認を行った。試験条件を表 3.3.2 に示す。

表 3.3.2 第 1 回試験 試験条件

供試原料	原液水分	サイクロンサイズ	ボルテックス出口径	アペックス出口径	流量
JIS 灰	90%	2"	0.375", 0.5", 0.8"	0.187", 0.25"	30~110 L/min
		1"	0.281"	0.187"	60 L/min

2) 原料として JIS 灰を用いた場合のオーバーフロー水再濃縮試験 (第 2 回試験)

サイクロンでは脱水された製品はアペックスを通過してアンダーフロー水として得られる。一方、水および濃縮されなかった微粒分はボルテックスを通過してオーバーフロー水として排出されるが、第 1 回試験で濃縮されたアンダーフロー水の量が少なく、固形分の約半分がオーバーフロー水として排出されており、結果として固形分回収率は低位となっていた。このためオーバーフロー水を再度サイクロンで濃縮することで固形分の回収率向上ができないか、確認した。

またこれに加え、脱水濃縮処理前のスラリーの濃度を変えた場合の影響についても確認した。

試験条件を表 3.3.3 に示す。

なお第 2 回試験では、第 1 回試験で最も濃縮できた運転条件を踏襲した。

表 3.3.3 第 2 回試験 試験条件

供試原料	原液水分	サイクロンサイズ	ボルテックス出口径	アペックス出口径	流量
JIS 灰	90%	2"	0.8"	0.187", 0.25"	110 L/min
JIS 灰	80%	2"	0.8"	0.187", 0.25"	110 L/min

ただしオーバーフロー水を再利用して脱水濃縮する。

- 3) 原料としてフライアッシュを用いた場合のサイクロン運転条件による脱水能力の確認（第 3 回試験）
 JIS 灰と改質フライアッシュとの違いを明確にするため、浮遊選鉱法で未燃カーボンを除去した改質フライアッシュを用いて前 2 回と同様の試験を行った。試験条件を表 3.3.4 に示す。

表 3.3.4 第 3 回試験 試験条件

供試原料	原液水分	サイクロンサイズ	ボルテックス出口径	アペックス出口径	流量
改質 FA*	90%	2"	0.8"	0.187", 0.25"	110 L/min

* FA：フライアッシュ

- (3) ハイドロサイクロンによる分級性能の検証

前項試験結果から、ハイドロサイクロンでは目標の水分 35～40%は達成したものの、固形分回収率は低く、実用に向くものではなかった。そこでサイクロンは分級機能に特化し、ジオポリマーコンクリート性能向上の研究に資することができるようにする。試験条件を表 3.3.5 に示す。

表 3.3.5 第 4 回試験 試験条件

供試原料	原液水分	サイクロンサイズ	ボルテックス出口径	アペックス出口径	流量
JIS 灰	90%	2"	0.8"	0.187"	110 L/min

- (4) デカンタ式遠心分離機による脱水濃縮性能の検証

ハイドロサイクロンでの脱水濃縮性能が不十分であったため、新たな脱水濃縮設備としてスクリーデカンタ式遠心分離機の採用可否を見極めた。

スクリーデカンタ式遠心分離機の脱水原理を図 3.3.2 に示す。フィードパイプから投入されたスラリー原液は、高速で回転する外胴ボウルの中で回転し、遠心力を与えられ、スラリーは外胴ボウル壁面に押し付けられる。ここに、外胴ボウルと速度差を持たせた内胴スクリーを配置し、スラリーを図の右方向に移動させる。この時、外胴ボウルは図の右方向に行くにつれて狭くなるようテーパが設けられているため、流動性の高い水分は外胴ボウルと内胴スクリーとの間をすり抜けて外胴ボウル壁面に押し当て続けられるが、固形分はスクリーの動きに物理的に拘束されたまま、スクリーの進行方向に移動させられる。外胴ボウルの右側には複数の開口が設けられており、固形分はこの開口から系外に排出される。一方 水分は外胴ボウルの左端からオーバーフローし、分離液として系外に排出される。

外胴ボウルと内胴スクリーとの速度差（差速）がゼロの場合、脱水濃縮は行われぬ。差速が大きいほど処理量は大きくなるが、脱水効果は低減する。

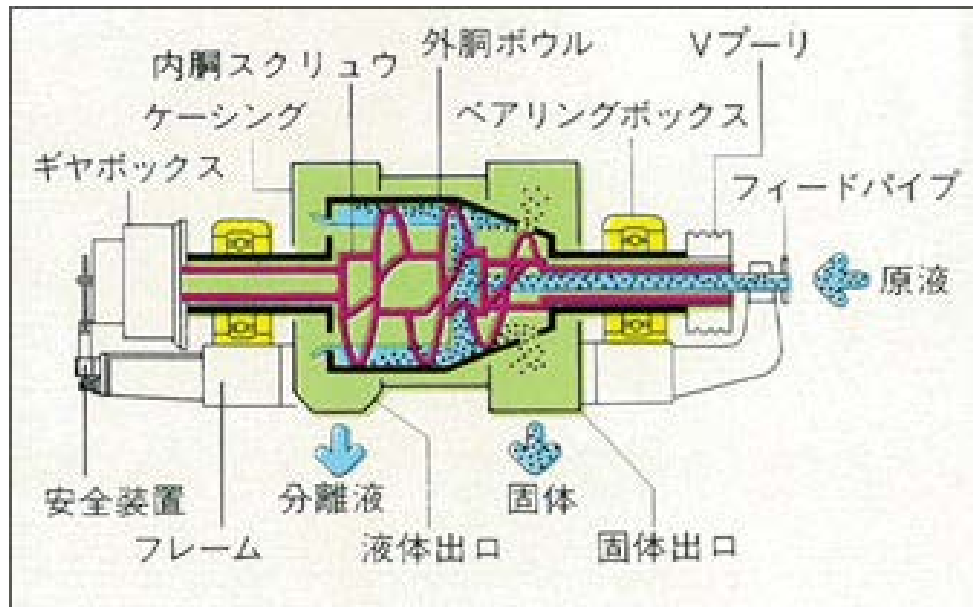


図 3.3.2 スクリューデカンタ式遠心分離装置 構造

今回使用した試験設備の外観を写真 3.3.2 に、設備能力を表 3.3.6 に示す。

デカンタ式遠心分離機はスラリーの性状を鑑みて型式を決定している。

またデカンタ式遠心分離機へのスラリーの給液は、前述の脱水濃縮設備の水槽およびポンプを用いて行った。



写真 3.3.2 スクリューデカンタ式遠心分離装置外観

表 3.3.6 スクリューデカンタ式遠心分離機仕様

項目	内容
メーカー	IHI 回転機械エンジニアリング
型式	MD-10
回転数	Max. 3,800 rpm
遠心効果	Max. 1,560 G
処理量	Max. 0.4 m ³ /h

デカンタ式遠心分離装置の脱水濃縮性能を検証するため、各種運転パラメータを調整した。試験条件を表 3.3.7 に示す。原液スラリーは目標値として 90%とした。

表 3.3.7 デカンタ脱水性能確認試験 試験条件

供試原料	原液水分	遠心効果	差速	流量
MFAS	90%	765, 1,560 G	10~28 rpm	5~18 L/min

3.2 スラリー化プロセスの確立

試験のために使用していた従来のパン型ミキサやジューサーミキサは、実機化を見据えた場合に処理量が小さく、設備が大きくなり、費用や設置エリアの制約になる。そこで、よりコンパクトで処理量が大いミキサが必要であり、アイリッシインテンシブミキサーが検討の候補として挙げた。

アイリッシインテンシブミキサーはその特徴的な混合原理から、混合・攪拌の処理時間が他のミキサに比べて極端に短く、かつ均一な混合が可能である。

本研究で使用したミキサの混合原理を図 3.3.3、外観を写真 3.3.3 に示す。

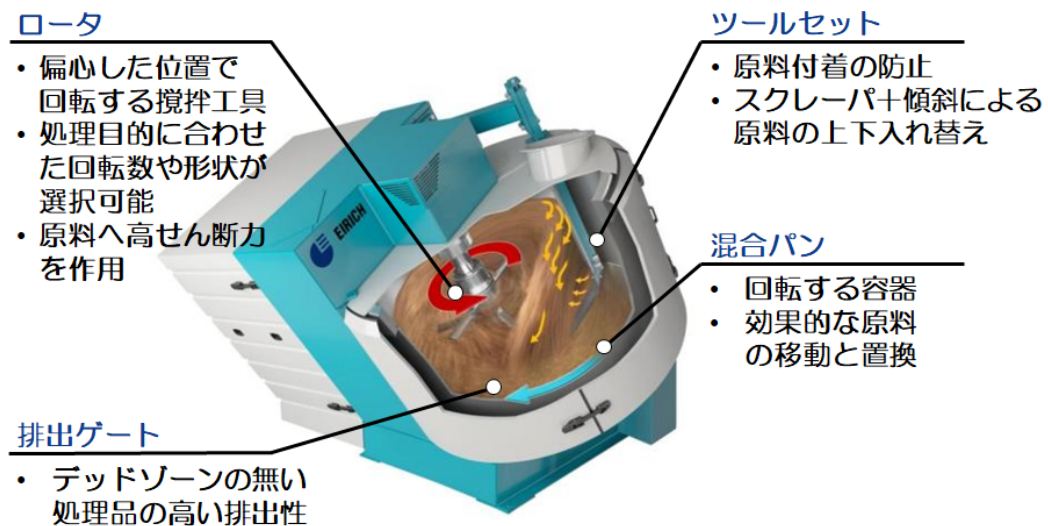


図 3.3.3 アイリッシインテンシブミキサー混合原理



写真 3.3.3 ミキサ外観

本プロセスの目的は、灯油を均一に混合し、かつ浮遊選鉱法に適した水分とすることである。水分を含まない乾燥したフライアッシュをミキサで混合し、その後水分調整を行う。

ミキサによる混合能力の確認のため、以下のフローで試験を実施した。

- 1) 各種フライアッシュに対するミキサ混合性能の確認
- 2) ミキサ運転条件による混合性能の検証と添加剤投入量適正化

なお混合性能の確認にのため、混合後のフライアッシュに水を添加し、浮遊選鉱装置にて浮遊選鉱を行い、MFAS の未燃カーボンが目標の 2% 以下まで低下していることで確認する。以下、本内容に関して記載する。

(1) 各種フライアッシュに対するミキサ混合性能の確認

実機化にあたっては多様な性状のフライアッシュを処理する必要があるため、複数の種類のフライアッシュに対してアイリッヒインテンシブミキサーでの混合が適用可能か否かを見極めた。

試験条件を表 3.3.8 に示す。供試原料としては、強熱減量の異なる 3 を種選定し、灯油の添加量は原料に対して重量比 1% で固定した。また混合攪拌効果は処理減量の粘性に関係することから、水分は約 25% を中心として±5% 程度増減させて実施した。

表 3.3.8 ミキサ適用確認 試験条件

供試原料	強熱減量	灯油添加量	混合水分
クレハ灰	8.14%	1%	25%前後
A 灰	11.07%		25%前後
B 灰	4.52%		25%前後

(2) ミキサ運転条件による混合性能の確認と添加剤投入量適正化

スラリー化処理におけるミキサでの混合工程では、前述の通りフライアッシュと、添加剤である灯油、および水の 3 種が混合される。このうち灯油は使用する原料のうちでも高価なものであり、使用量を極力下げることで運転コストを抑えることができる。このため、最小限の灯油添加量で十分な効果を発揮できる条件をミキサの運転パラメータを調整することで見出すこととした。ミキサの可変パラメータとしては混合時間、混合水分、ロータ（ミキサ内の高速攪拌子）回転数があり、2 種類のフライアッシュについて検証した。試験条件を表 3.3.9 に示す。

表 3.3.9 ミキサ運転条件による混合性能確認と添加剤投入量適正化 試験条件

供試原料	強熱減量	灯油添加量	混合時間	混合水分	ロータ回転数
クレハ灰	14.00%	0.6%~1.0%	2, 3 分	0~32 %	3,000, 3,600 rpm
L 灰	11.07%	0.6%~2.0%	1.5, 2, 3 分	27, 36 %	1,800, 3,600 rpm

3.3 ラボ一貫プロセスの構築と検証

ミキサを用いたスラリー化プロセス、および浮遊選鉱プロセスはバッチ運転であるのに対して脱水濃縮プロセスは連続処理である。個別に確認したスラリー化プロセスと脱水濃縮プロセスについて、すでに確立されている浮遊選鉱プロセスと併せて連続的な一貫プロセスとしてラボ上で構築し、連続的なプロセスの運転が成立するか否かの検証を行った。

構築したラボ一貫設備の外観を写真 3.3.4 に示す。スラリー化処理設備、脱水濃縮処理設備はいずれも前述の個別プロセス試験で使用した機械を流用した。

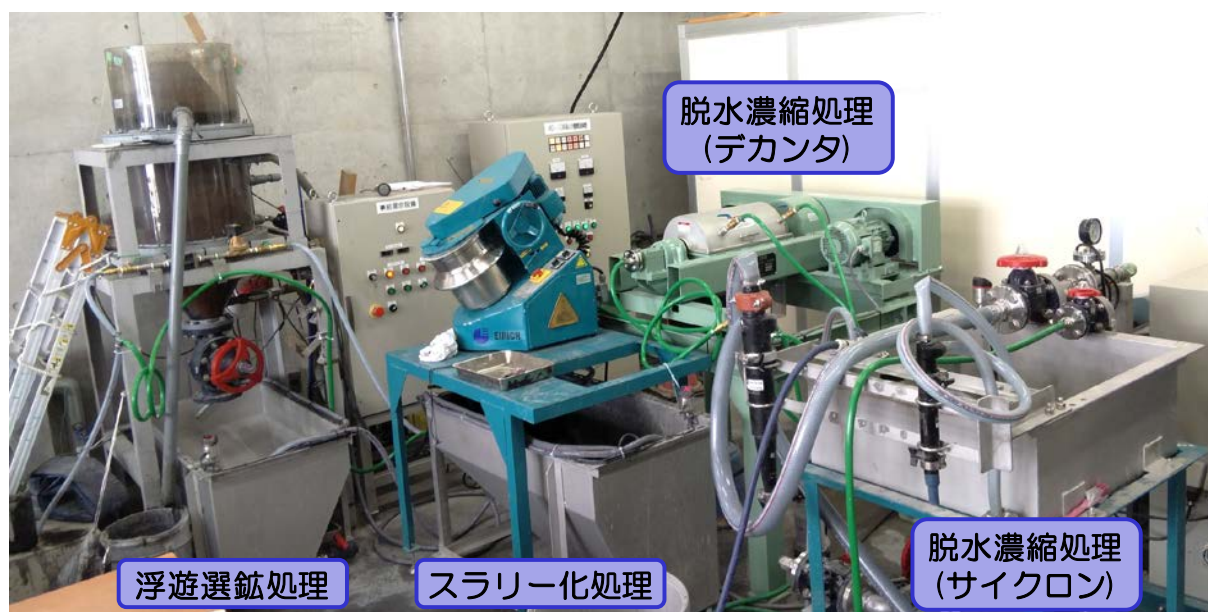


写真 3.3.4 ラボ一貫設備 外観

フライアッシュは図中央のスラリー化処理プロセスのミキサにて灯油および水を加えられて均一混合がなされる。混合されたフライアッシュはミキサ下の水槽に貯蔵され、ここで浮遊選鉱処理に適した水分に調整される。水分調整されたフライアッシュはポンプにより浮遊選鉱設備に移送され、ここで気泡剤であるパイン油を加えられて、一定時間 浮遊選鉱処理される。除去された未燃カーボンは浮遊選鉱槽上部のパイプから排出され、改質された MFAS は下部の水槽に払い出される。ここから脱水濃縮処理プロセスにポンプで移送され、脱水濃縮処理プロセスで一旦水槽で受けられる。機械の設置高さおよび面積が限られるため、浮遊選鉱処理設備および脱水濃縮処理設備の 2 つの水槽がバッチ処理と連続処理をつなぐバッファとして機能する。脱水濃縮処理設備の水槽からポンプによってサイクロンに送られ分級処理が行われ、その後 デカンタにて脱水が行われる。

系内から排出される製品および貯留方法は、表 3.3.10 に示す通りである。

表 3.3.10 一貫プロセス 系外排出物の貯留方法

プロセス	排出物	貯留方法
スラリー化処理	なし	
浮遊選鉱処理	フロス灰 (除去された未燃カーボン)	バケツ
脱水濃縮処理	サイクロン アンダーフロー	バケツ
	デカンタ 固形分(濃縮 MFAS)	バケツ
	デカンタ 分離液	バケツ

本設備を用いて連続処理を実際に行い、自動化できる点やその制御方法を検討し、プロセスフローを構築した。

4. 結果及び考察

4.1 脱水濃縮プロセス

(1) ハイドロサイクロンの脱水性能

1) JIS灰を用いたサイクロンの脱水性能

a) 流量の影響

図3.4.1にサイクロンへの投入スラリー流量と濃縮後のアンダーフロー水分との関係を示す。両グラフの違いはオーバーフロー分の出口であるボルテックスの径が異なるもので、青が0.375インチと小さく、赤が0.8インチと大きい。本図よりスラリー流量と濃縮後のアンダーフロー水分には一定の相関があることがわかり、また目標とする水分40%以下には、2インチサイクロンの場合はボルテックス0.8インチ（試験設備最大径）、アペックス0.187インチ（試験設備最小径）において流量75L/min以上が必要であることがわかる。

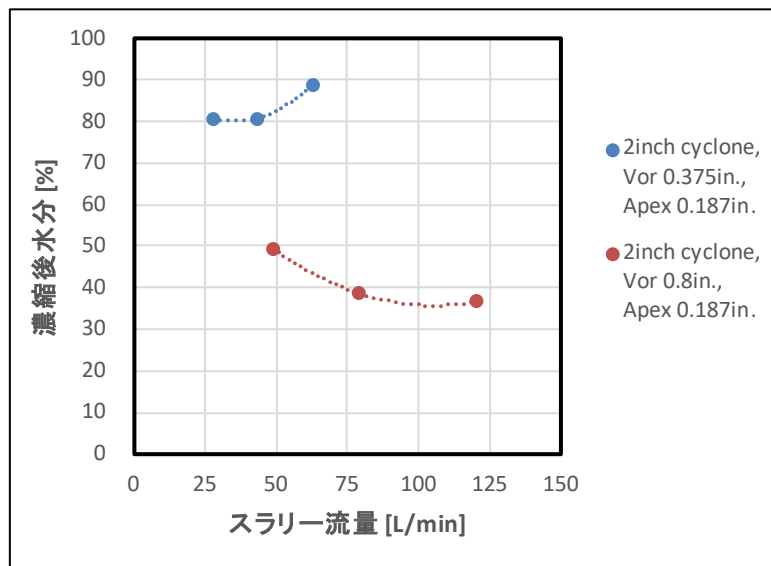


図3.4.1 スラリー流量と濃縮後水分との関係

b) ボルテックス・アペックスサイズの影響

次にボルテックスサイズと濃縮後水分との関係を図3.4.2に示す。本図からボルテックスのサイズが大きくなると濃縮後の水分が下がることが明確である。図3.3.1に示したサイクロンの脱水原理より、ボルテックス出口径を大きくすることで圧損の関係でオーバーフローへ排出される量が増加する、つまりアンダーアロー分の量が減ることがわかる。これにより水分は比較的に優先してオーバーフロー側へ流れやすくなるため、アペックスを通るアンダーフローの水分が下がる。同様にアペックスサイズと濃縮後

水分との関係を図3.4.3に示すが、両図よりボルテックスのサイズが大きくなるほど水分が下がることに加え、アペックスのサイズが小さくなるほど水分が下がることも言える。

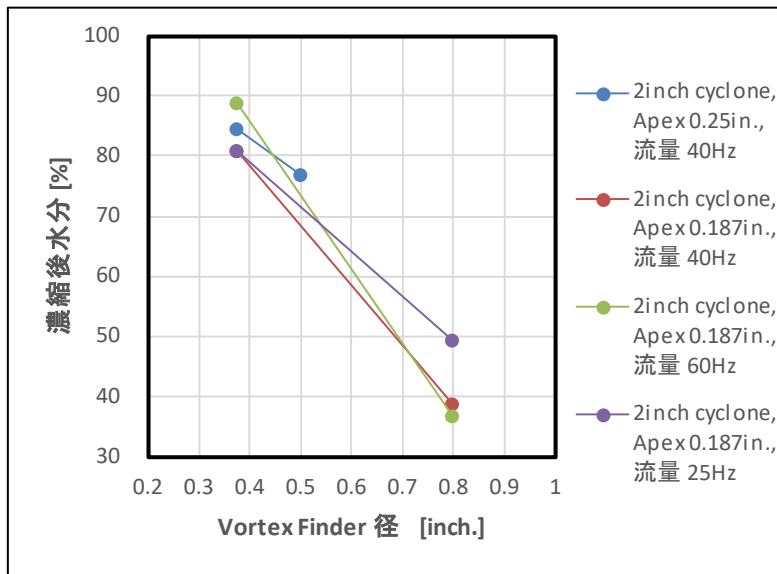


図3.4.2 ボルテックスサイズと濃縮後水分との関係

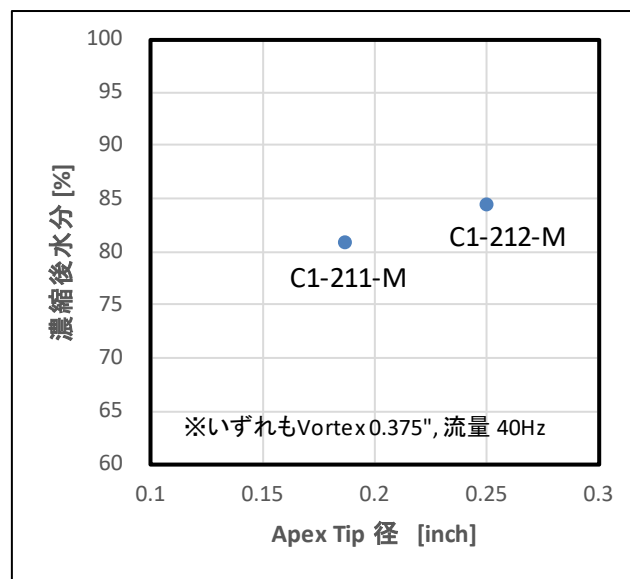


図3.4.3 アペックスサイズと濃縮後水分との関係

c) サイクロンサイズの影響

図3.4.4にサイクロンサイズと濃縮後水分との関係を示す。青丸が1インチ、赤丸が2インチのもので、いずれも流量は約80L/minである。2インチサイクロンのテストで、濃縮後水分を下げるためには、ボルテックスサイズが大きく、アペックスサイズが小さい方が良いので、1インチサイクロンではボルテックス最大、アペックス最小の組み合わせとした。

本図より、2インチのものは水分40%以下を達成した一方、1インチのものは80%を超えているため、2インチのサイクロンの方が脱水効果は高いことがわかった。

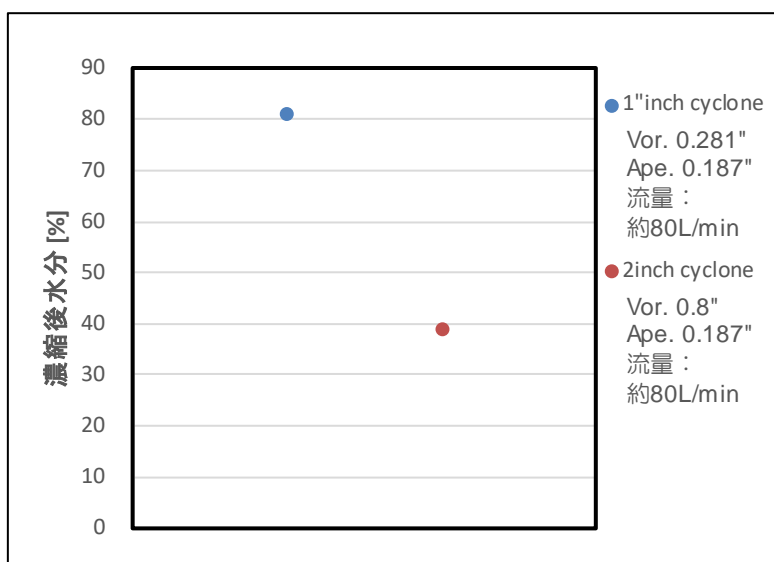


図3.4.4 サイクロンサイズと濃縮後水分との関係

以上の結果をまとめると、脱水性能は

- ・サイクロンサイズ : 2インチ > 1インチ
- ・ボルテックスサイズ : 大 > 小
- ・アペックスサイズ : 小 > 大
- ・スラリー流量 : 大 > 小

となった。また最も水分を脱水できたのは、以下の条件であった。

- ・サイクロンサイズ : 2インチ
- ・ボルテックスサイズ : 0.8"
- ・アペックスサイズ : 0.187"
- ・スラリー流量 : 120 L/min
- ・本条件での濃縮後水分 : 36.6% (目標40%未満)

なおこの時の固形分回収率(アンダーフローとして回収できる濃縮後スラリーの固形分)は23.3%前後であった。

2) ハイドロサイクロンオーバーフロー水の脱水性能

前項の試験により、脱水後水分の目標値としては達成したものの固形分の回収率が低かった為、更なる回収率の増加を目指し、オーバーフロー水を再度サイクロンに通し、再濃縮を行った。

図3.4.5に、スラリーの初期水分(80%および90%)毎の濃縮回数と濃縮後水分との関係、図3.4.6に濃縮回数と固形分回収率との関係を示す。準備したスラリーの原液を脱水したものを濃縮回数1回目とし、そのオーバーフロー分を再度同条件のもとでサイクロンで処理したものを2回目としている。(図3.4.7参照)

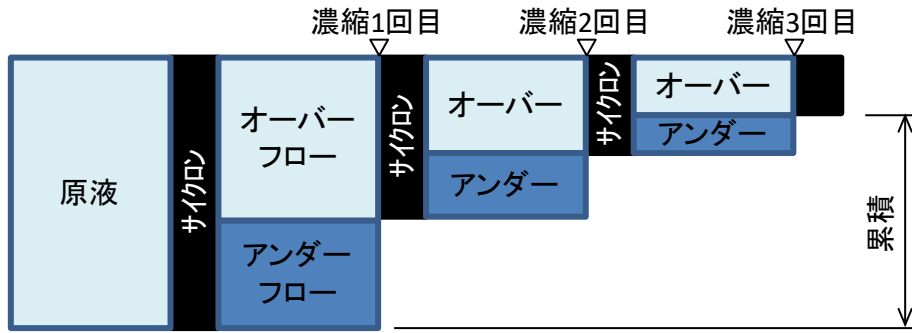


図3.4.7 試験の回数について

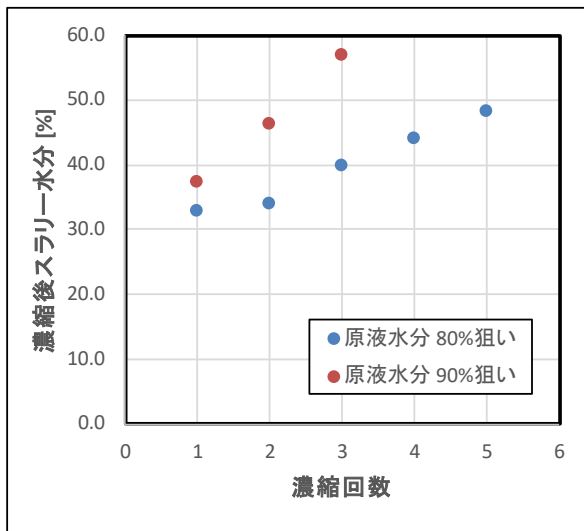


図3.4.5 濃縮回数と濃縮後水分

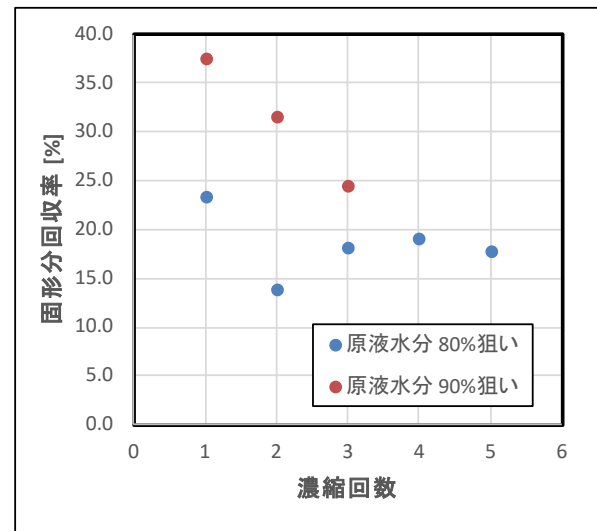


図3.4.6 濃縮回数と固形分回収率

原液水分80%と90%を比較すると、原液水分が低い方が、濃縮後のスラリー水分も低くなる傾向がわかった。このことより、オーバーフロー分は原液に比べて水分が多くなるので、濃縮回数が多くなるにつれて（サイクロン処理前の水分が増えるので）濃縮後の水分も上昇していくことが図からわかる。

また濃縮回数が増えるに従い、オーバーフロー分に含まれる固形分の割合も減っていくことから、アンダーフロー分の固形分回収率も徐々に低下していく。

回収されたアンダー分を累積し、混合して水分を均一にした場合の推移を図3.4.8に示す。濃縮回数が増加するに従い、固形分の回収量は増加するが、水分も増加するため、目標水分40%以下とするためには、固形分回収率の最大は、図より、

原液水分80% : 固形分回収率 60%

原液水分90% : 固形分回収率 40%

程度が限界と考えられる。

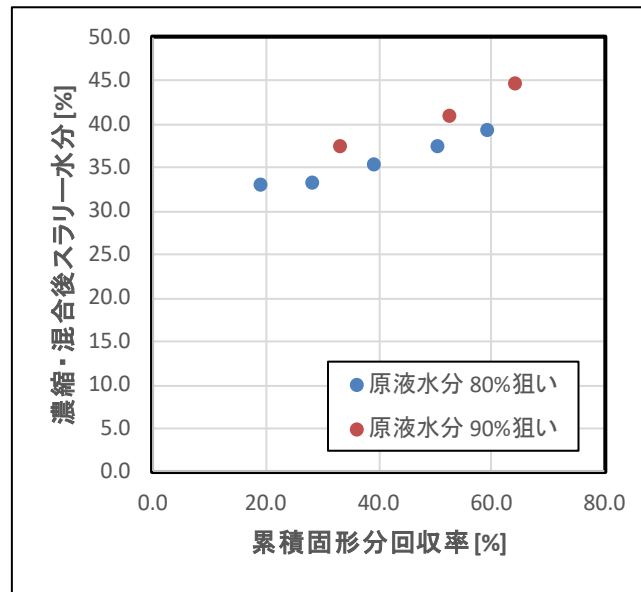


図3.4.8 累積固形分回収率と水分との関係

3) フライアッシュを用いた際の脱水性能

こまでは原料としてJIS灰を使用したのが、実際のMFASを使用した場合について確認した。

図3.4.9に名古屋灰を使用した際の濃縮後水分を示す。前項と同様、オーバーフロー水を複数回濃縮した試験を実施し、参考までに前項で示したデータも併記している。

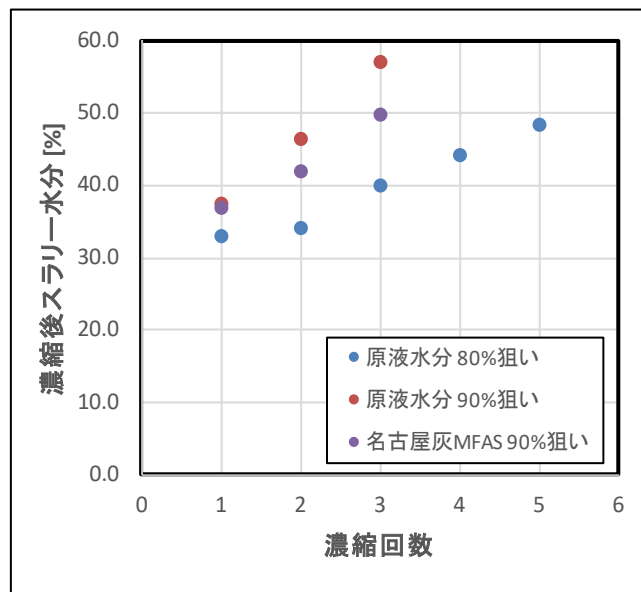


図3.4.9 MFAS使用時の濃縮回数と水分との関係

名古屋灰の場合、JIS灰を用いた水分90%原液のものより低い水分を示すことがわかった。これは水分が抜けやすい（脱水しやすい）ことを示唆しているが、その理由として、JIS灰はある程度粒径が揃っていることに対し、FAは粒度調整をしていないため、水を通る粒子間の隙間が小さいため、と推察される。

しかしながら原液水分80%から開始したJIS灰の脱水性には及ばず、前項で示した通り、固形分は最大でも60%程度しか回収できないことがわかった。

(2) ハイドロサイクロンの分級性能の検証

図3.4.10にサイクロンによるオーバーフロー分およびアンダーフロー分で回収された固形分の粒度分布を示す。凡例U- がアンダーフロー分、O- がオーバーフロー分を示す。またH1, H2 等の数字は、オーバーフロー分を再度濃縮する前項記載の再濃縮の濃縮回数を示す。(1回目の濃縮でU-H1, O-H1が製造される。O-H1が2回目の濃縮で処理され、U-H2, O-H2が製造される) なお縦軸の頻度は、1回目処理前の原液の量に対する頻度であるため、U-H1, U-H2, . . . と回を追うごとに発生量が少なくなっている。

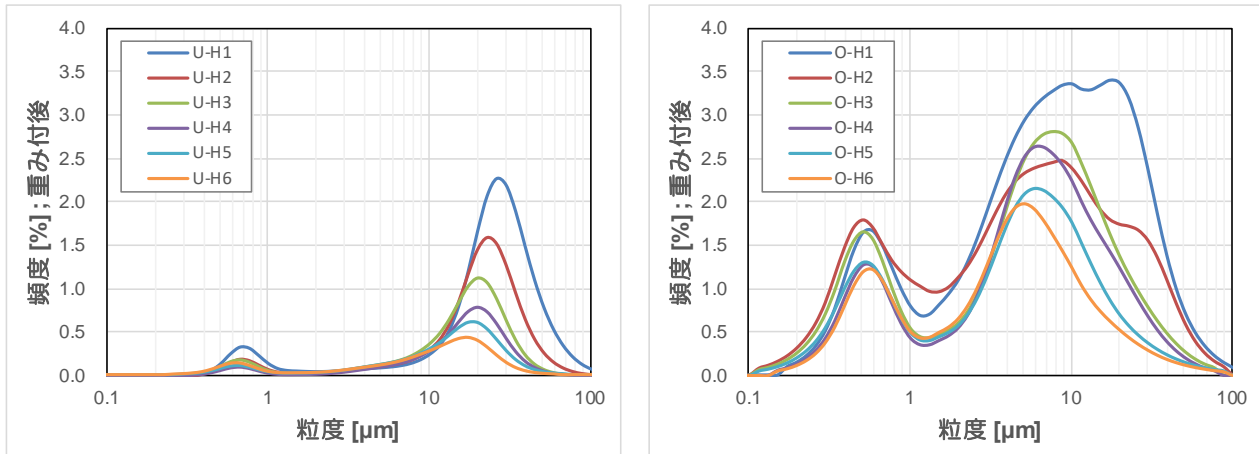


図3.4.10 アンダーフロー・オーバーフロー分 粒度分布

本図より、アンダーフロー分（左側図）では20～30 μm の粒子が優先的に抽出されるのに対し、オーバーフロー分（右側図）では20～30 μm を除く全粒度が平均的に減少していている。つまりアンダーフロー分に着目するとある一定の、かつ大粒径で狭い範囲の粒度分布が得られ。オーバーフロー分は微粒分が相対的に増加する分級効果が得られる。

(3) デカンタ式遠心分離機の脱水性能の検証

1) 遠心効果の影響

図3.4.11にデカンタの遠心効果（外胴ボウルの回転数）を変化させた時の濃縮MFAS（脱水物）の水分および固形分回収率を示す。図より、遠心効果が高い方が濃縮MFAS水分は下がり、固形分回収率は上がる。これは遠心効果が高いと固形分と液分との分離が進んだ結果と考えられる。

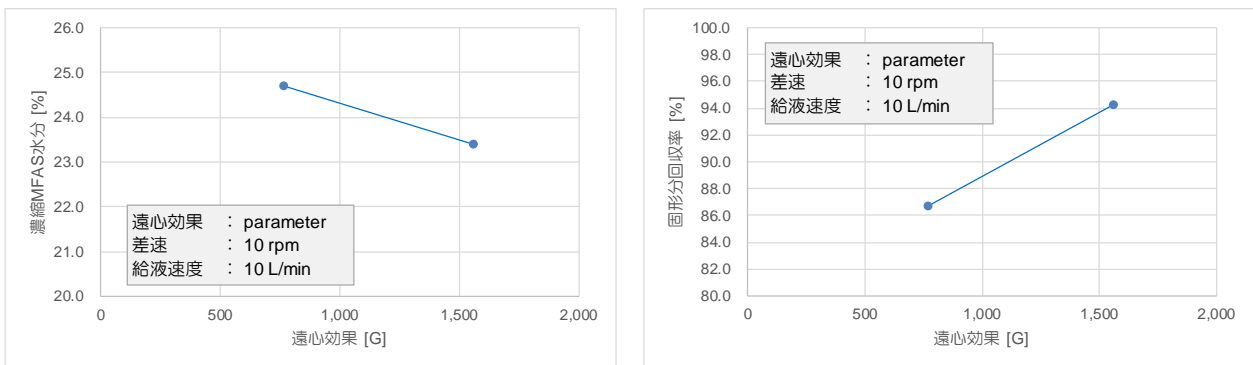


図3.4.11 デカンタ 遠心効果の影響

2) 差速の影響

図3.4.12にデカンタの差速（外胴ボウルと内胴スクリーとの回転数の差）を変化させた時の濃縮MFASの水分および固形分回収率を示す。図より、差速が大きいと、水分が上がり、固形分回収率は下がる傾向にある。これは遠心脱水が完了/もしくは十分に進む前にスクリーで掻き出されるためと考えられる。

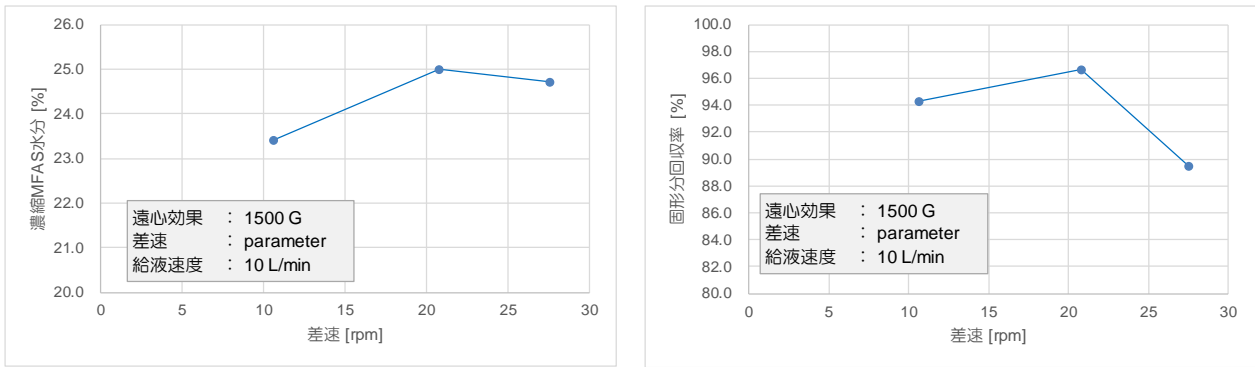


図3.4.12 デカンタ 差速の影響

3) 給液速度の影響

図3.4.13にデカンタへの給液速度を変化させた時の濃縮MFASの水分および固形分回収率を示す。図より、給液速度が大きいと、水分、固形分回収率ともに下がる傾向にある。水分の減少傾向については不明であるが、投入量が多いため回収されずに分離液に流れる固形分が多いため、固形分回収率の低下が起こるものと想定される。

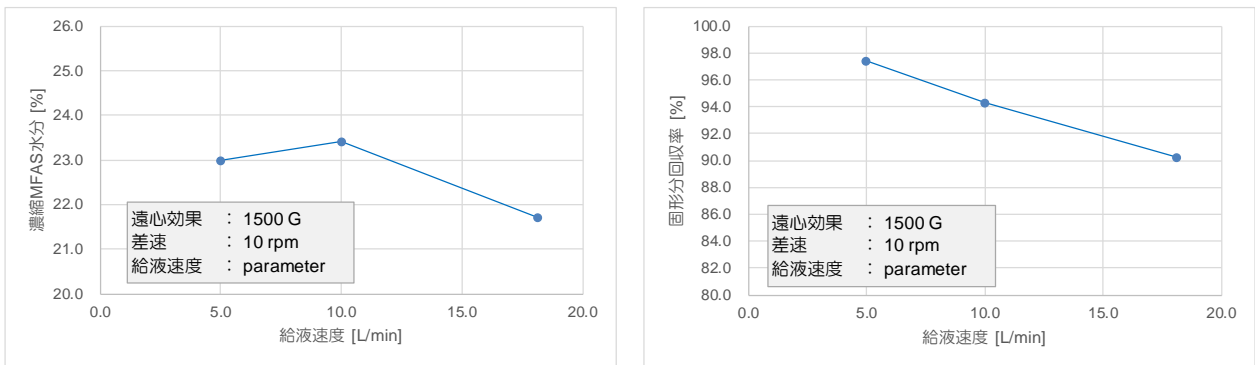


図3.4.13 デカンタ 給液速度の影響

以上のデカンタ式遠心分離機での試験により、サイクロンに比べて濃縮後の水分は目標40%を大きく下回る25%以下、固形分回収率はサイクロンの40%に対して67%と、高い脱水性能を有していることがわかった。

なお本試験結果より、デカンタ式遠心分離装置の適切な運転条件としては以下の通りとする。

遠心効果 : 1,500 G
 差速 : 10 rpm
 給液速度 : 10 L/min

4.2 スラリー化プロセス

(1) ミキサ混合性能

3種のフライアッシュを、水分を変えて混合し、その後浮遊選鉱処理した結果を図3.4.14に示す。いずれの試験においても、ミキサのロータ回転数は3,600rpm、混合時間は3分で固定している。原灰の強熱減量はクレハ灰8.14%、A灰11.07%、B灰4.52%であったものに対し、混合・浮遊選鉱後はすべての条件で目標値である2.0%を下回っており、本ミキサの適用が可能であることがわかった。

従来は30分以上 要していたものが3分で処理が可能であり、プロセスの実現可能性が大きく高まったといえる。

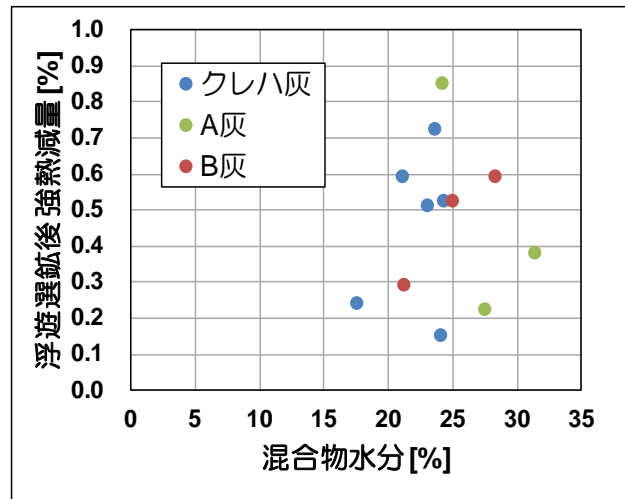


図3.4.14 混合物水分と強熱減量

また混合水分と処理後強熱減量との間には、顕著な相関は見られなかった。次項にてさらに広い範囲で水分を調整して確認することとする。

(2) ミキサ運転条件と添加剤最適化

a) 灯油添加量適正化

図3.4.15にクレハ灰、およびL灰を用いた場合の、灯油添加量と浮遊選鉱処理後強熱減量の関係を示す。グラフ中のマーカーは、灯油添加量以外のパラメータを合わせたものを示し、文字は試験No.を示す。

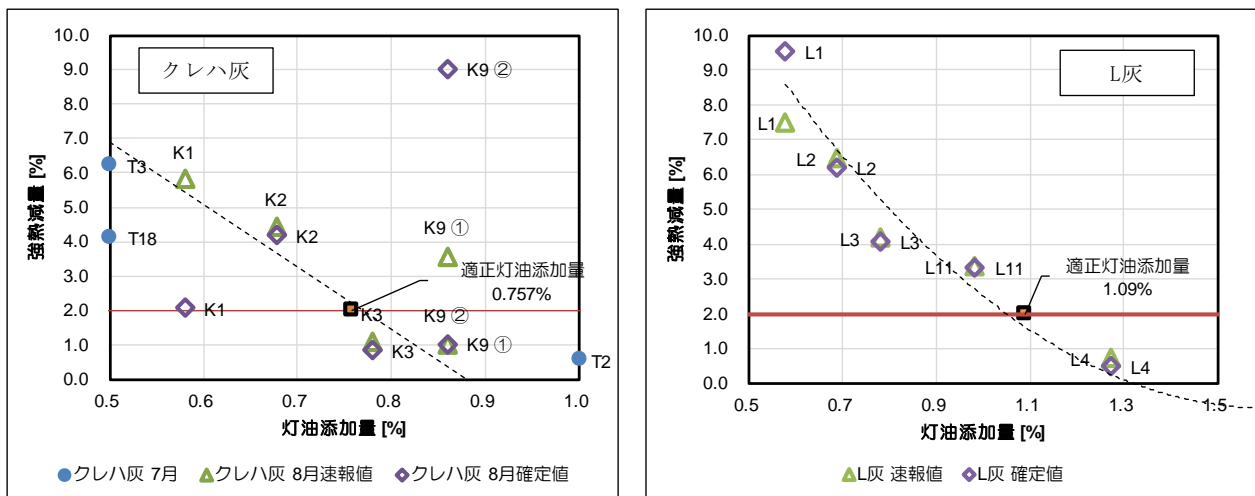


図3.4.15 灯油添加量と強熱減量

試験中に測定した強熱減量（速報値）と後日測定したもの（確定値）とで誤差があるものの、いずれの灰種においても右肩下りのグラフになっており、灯油添加量が増加するほど、浮遊選鉱処理後の今日持つ原料が下がることがわかる。またそれぞれの灰種において、処理後強熱減量目標値2.0%を達成するために必要な灯油添加量を見出すことができ、

クレハ灰 : 0.757%

L灰 : 1.09%

となった。

b) 混合水分の影響

図3.4.16に混合水分と処理後強熱減量との関係を示す。灯油添加量は凡例に示したもので試験を実施した。

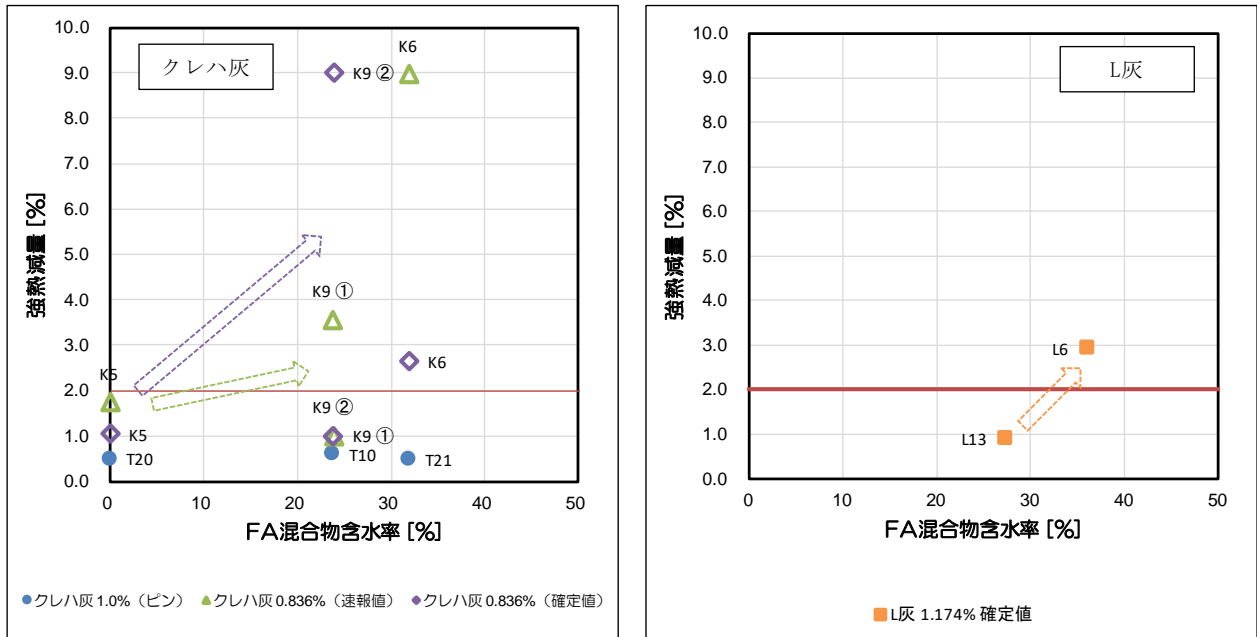


図3.4.16 混合水分と強熱減量

クレハ灰で灯油1.0%を添加したケースではいずれも1.0%を下回っているが、これは浮遊選鉱処理に十分な灯油量が入っていたため、水分による影響が出にくかったものと想定される。他のケースにおいては灯油添加量を適正值（前項参照）として実験しており、水分の影響が顕著に出ており、水分の増加に伴い、処理後の強熱減量が上昇する傾向がみられた。

L灰でも同様に水分の増加に伴い強熱減量の増加が見られる。

一方 水分の添加がないと、ミキサ内での粉塵発生によりシール部からの粉塵漏洩の懸念があり、環境上、粉塵が発生しない程度の水の添加は必要である。ただし添加水が多ければ多いほど混合容器の容量が大きくなり、機械サイズが大きくなるため、適正な添加水量の設定が必要である。

この2点より、クレハ灰では水分10～15%、L灰は25%程度が適正な水分と考えられ、加えてFAの種類によって水分の適正量も異なることがわかった。

c) ロータ回転数の影響

ミキサの混合攪拌子であるロータの回転数と浮遊選鉱処理後の強熱減量との関係を図3.4.17に示す。図より、ロータの回転数が大きいほど、処理後の強熱減量が下がっていることがわかる。これはロータ回転数の上昇により、より混合容器内の原料が攪拌され、灯油と均一に混ぜられたものと想定される。

ただしロータ回転数が大きいと、単純に原料とロータの接触頻度が高くなり、ロータの摩耗につながる。またロータが原料を跳ね飛ばすため、混合容器内壁に原料が付着し、混合されないことも考えられる。従い、一般的には回転数は早い方が均一混合に寄与するが、速過ぎても問題が発生するため、原料によって適切な回転数の設定が求められる。

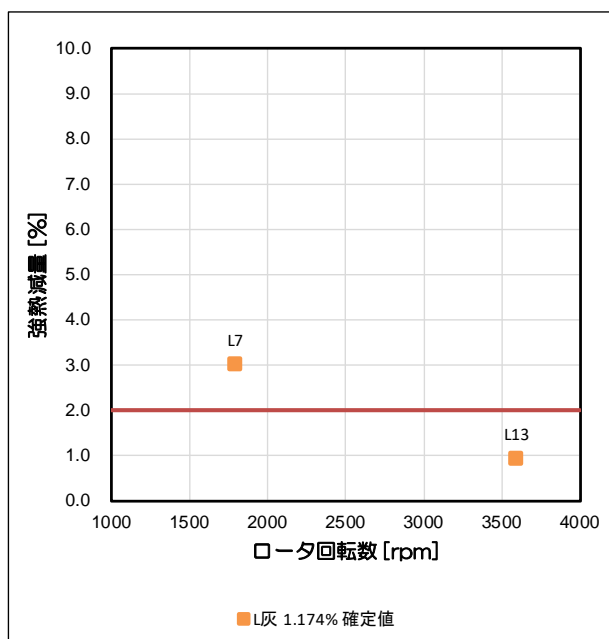


図3.4.17 ロータ回転数と強熱減量

d) 混合時間の影響

図3.4.18にミキサでの混合時間と強熱減量との関係を示す。原料によると思われるが、L灰の場合は混合時間2分と3分とで違いはほとんど見られず、2分以上の混合で十分な均一混合が達成していると考えられる。

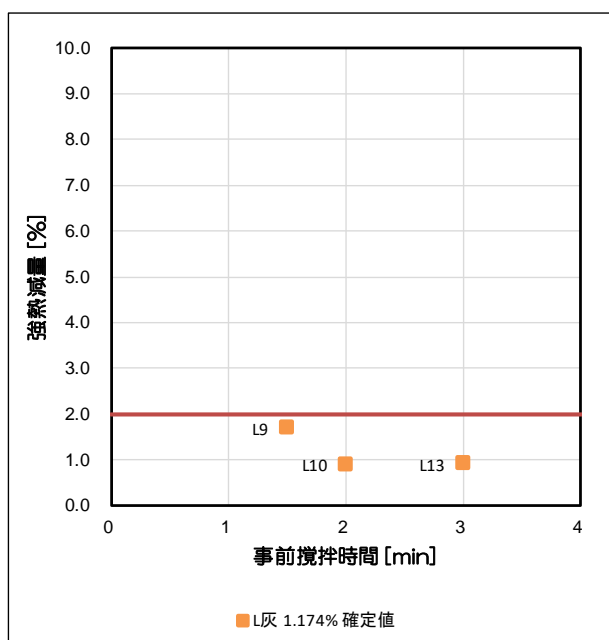


図3.4.18 混合時間と強熱減量

以上の混合試験において、添加灯油量、ミキサー運転条件の最適解は原料そのものに影響されると考えられるが、具体的に原料のどの性状がポイントとなるかは更に多くの原料種で試験、検証する必要がある。

しかしながら今回選定したアイリッヒインテンシブミキサーは浮遊選鉱処理前のスラリー化/均一混合に十分な能力を有していることは確認できた。

4.3 ラボ一貫プロセスの検証

ラボ上で構築した一貫プロセスのプロセスフローを図3.4.19に示す。構築されたプロセスは、加熱・燃焼を要しないのでランニングコストおよび環境負荷が抑制されている。また、低品質フライアッシュが原料であっても、ジオポリマーコンクリートの材料としてMFASの製造が可能である。製造されるMFASは、水分濃度35%~40%のスラリーおよび30%以下のケーキである。製品の輸送において、乾粉状態であればジェットパック車、スラリー状態ではアジテート車と制限が設けられるが、デカンタ式遠心分離機によってケーキして生産されたものはダンプカーでの運搬が可能であり、比較低コストでの輸送が可能になる。主な設備の役割は下記の通りである。

- ①スラリー化設備では、フライアッシュ、ケロシン（灯油）および水をミキサーで攪拌し、浮遊選鉱層にポンプアップする。
- ②浮遊選鉱設備は、浮遊選鉱層、循環ポンプおよびマイクロバブル発生装置で構成される。未燃炭素を多く含んだフロス灰が浮上して浮遊選鉱層の上部から排出され、底部から未燃炭素が除去された成分が回収される。
- ③脱水濃縮設備では、ハイドロサイクロンによって、浮遊選鉱処理後の成分を水分濃度35%~40%の粒子の粗いMFASと水分濃度90%以上の粒子の細かいMFASとに分離する。水分濃度90%以上のMFASは、デカンタ式遠心分離機にて水分濃度30%以下のケーキまで濃縮される。この工程で排出された分離液は、②浮遊選鉱設備で再利用される。

前項までに使用した核プロセスおよび浮遊選鉱プロセスを配管で接続し、かつ将来的に自動化が可能なよう、水槽にはレベル計を設けた。

各水槽内には槽内循環用のポンプをそれぞれ付属し、スラリーの沈降防止を図っている。

プロセス間のスラリーの移送はすべて手動運転によるポンプによって行われ、その他原料や灯油の投入はすべて手動である。

各機器の洗浄は、必要に応じて洗浄水の配管を敷設しているが、基本的に外部からの水道水による手洗いとしている。

本設備で試験を実施し、自動化への課題へ検討した。すべて手動での運転ではあるものの、機器単体での自動化は実績があり問題はない。またプロセス間のスラリー移送についても水槽のレベル計は、付着や誤動作なく正常に作動していたため、自動化も問題なく行われると考える。

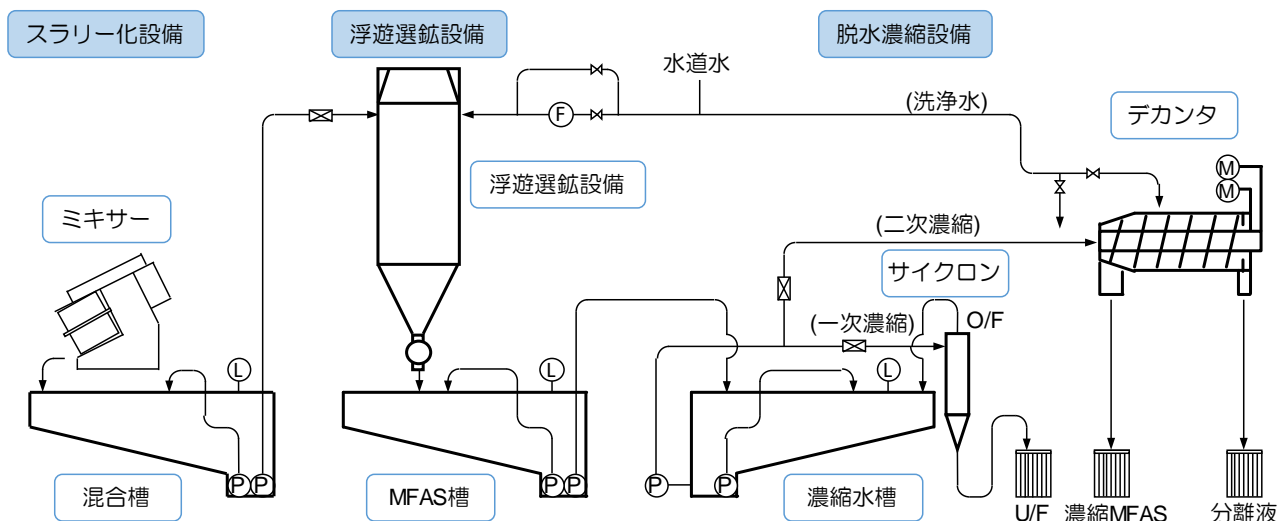


図3.4.19 ラボ一貫プロセスフロー

改善点や完全な自動化を行う上での必要な機器を検討したパイロットプラント規模のプロセスフロー案を図3.4.20に示す。プロセス間の接続や機器の構成は基本的に変更はしておらず、レベル計による給液制御および各原料の移送自動化を図った。

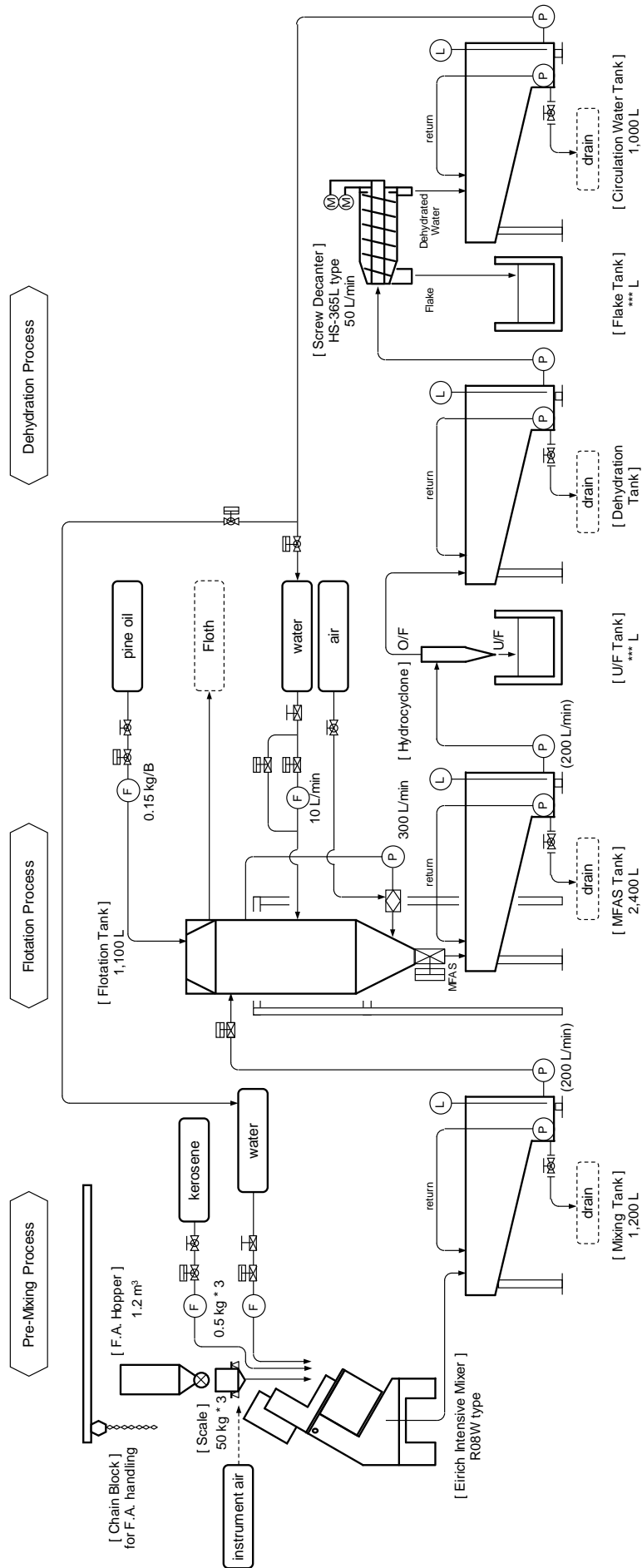


図3.4.20 パイロットプラントプロセスフロー

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

浮遊選鉱プロセスの上段および下段プロセスであるスラリー化処理プロセスおよび脱水濃縮プロセスの個別プロセスの機器選定および運転パラメータの最適化を図ることができた。またこれらを組み合わせた一貫プロセスをラボ上で構築し、パイロットプラントに向けた課題の抽出、改善を実施しパイロットプラントのプロセスフロー案を提示した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

フライアッシュを改質する技術は今後も石炭火力発電が見込まれるアジア地域の適用がさらに有望であり、本開発装置の適用によってフライアッシュの改質技術を発展途上国地域に輸出可能になると考えられる。特に日本の47倍のフライアッシュを排出し、世界のセメント生産量の57%を占める中国に本技術の輸出が効果的である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 遠藤彩乃, 高巢幸二, 櫻井雄一, 陶山裕樹, 小山田英弘: 日本建築学会研究報告九州支部, 59.1(Vol, No), 105-108 (2020.3), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの濃縮処理方法に関する研究その3改質フライアッシュスラリーのデカンタ式濃縮とフライアッシュ改質システムの構成
- 2) 遠藤彩乃, 高巢幸二, 櫻井雄一, 陶山裕樹, 小山田英弘: 日本建築学会学術講演梗概集(北陸), A-1, 73-74 (2019.9), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの湿式サイクロンを用いた濃縮処理方法に関する研究
- 3) 遠藤彩乃, 高巢幸二, 櫻井雄一, 小山田英弘, 陶山裕樹: 日本建築学会研究報告九州支部, 58, 1 (Vol, No), 49-52 (2019.3), 浮遊選鉱法による改質フライアッシュスラリーの濃縮処理方法に関する研究

(2) 口頭発表(学会等)

特に記載すべき事項はない。

(3) 知的財産権

- 1) 高巢幸二, 陶山裕樹: 北九州市立大学, 日本アイリッヒ株式会社; 「改質フライアッシュの製造方法」, 特開2020-11863, 2020年1月23日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

II-3 改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの性能評価

九州工業大学大学院

工学研究院建設社会工学研究系

合田 寛基

平成29年度～令和元年度研究経費（累計額）：14,732千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：6,223千円、平成30年度：5,497千円、令和元年度：3,012千円）

【要旨】

製造時のCO₂排出量の多いセメントコンクリートの代替材料として、産業副産物であるフライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとして使用したジオポリマーが注目されている。活性フィラーのうち、フライアッシュについてみると、中小規模の石炭火力発電施設から産出されるフライアッシュでは、未燃カーボンが多く、大部分が埋立て用あるいはセメントクリンカの粘土代替材料として使用されていることから、環境負荷低減性に優れた、より有効な活用方法が模索されている。そこで、浮遊選鉱法によって未燃カーボンを低減させたフライアッシュのジオポリマーへの適用性について、モルタルおよびコンクリートを対象に、フレッシュ性状、強度特性、耐久性、環境負荷について検討し、実用化が可能なジオポリマーコンクリートの開発を試みた。目標とする要求性能は、一般的なセメントコンクリートと同等程度の性能とした。

2017年度は、モルタルを対象としたジオポリマーのフレッシュ性能および強度特性について検討し、浮遊選鉱法によって20%以上の流動性の向上が確認されるとともに、圧縮強度の増加も確認された。さらに、浮遊選鉱法で得られた乾粉のフライアッシュをコンクリートに適用した検討より、目標強度である30MPaを達成可能であることが確認された。一方で、重金属溶出特性ではセレンが基準上限値を超過した。2018年度は、加温養生を要しない常温硬化型のジオポリマーについて、高炉スラグを全活性フィラーに対して30%以上混和し、高炉スラグ微粉末を最後に投入する練混ぜ方法とすることで、14日以上封緘養生で目標強度30MPaを達成するとともに、重金属溶出特性も満足するジオポリマーコンクリートを製造可能となった。2019年度は、より環境負荷低減性に優れたケーキ状の改質フライアッシュを使用し、実用化を考慮した大型ミキサでの練混ぜによって得られたジオポリマーについて、要求性能である600mmのスランブフローを満足するとともに、圧縮強度30MPa、自己収縮特性0.1%以下、耐硫酸抵抗性について、目標を満足する結果が得られた。一方、中性化についてのみ、目標に達していないことが確認された。

以上より、従来は有効な建設材料として使用されていなかった未燃カーボンを多く含むフライアッシュを浮遊選鉱法により精製し、ケーキ状にした上で常温硬化型活性フィラーとしてジオポリマーに適用することで、一般建材の要求性能としてあげられるフレッシュ性状、強度特性、耐久性を有し、環境負荷低減性に優れた建設材料の開発が可能であることを確認した。

【キーワード】

ジオポリマー、フライアッシュ、浮遊選鉱法、ケーキ、常温硬化

1. はじめに

ジオポリマーは、1980年代にフランスのJ.Davidovitzによって提唱されたセメント（カルシウム）フリーの結合材料である。開発当時は、メタカオリンを主たる活性フィラーとした開発研究が主流であったが、日本ではメタカオリンよりも活性度が小さいものの、Caの少ないフライアッシュを対象に、実用化を見据えた研究が進められてきた。フライアッシュを使用したジオポリマーについては、化学組成や配合、練混ぜ方法、フレッシュ性状、強度特性、耐久性といった基礎研究をはじめ、写真1.3.1に示すコンクリート二次製品等を見据えた実用研究にも着手がなされ始めている。



写真1.3.1 JIS品フライアッシュを使用したジオポリマー製品例

しかしながら、ジオポリマーの研究対象とされるフライアッシュは、ほとんどがJIS品となっている。ここで、国内におけるフライアッシュの産出状況を見ると、非電力系企業が保有する中小の火力発電施設から未燃カーบอนを多く含むフライアッシュが大量に産出されている一方、ほぼ全量がセメントクリンカ製造時の粘土代替材料もしくは埋立て材に使用され、環境負荷低減性の高い建設材料の原料としては使用されていないのが現状である。これらのフライアッシュは、未燃カーบอนが5%以上であり、通常、ジオポリマーに対して活性フィラーとして使用した場合には、極端に流動性が低下することから、原姿の状態では利用できない。また、活用が可能であったとしても、製造時に多少のCO₂を要し、材料単価の大きいアルカリ溶液を大量に使用することとなることから、不経済かつ環境負荷をとまなうこととなる。

そこで本テーマでは、浮遊選鉱法に着目し、未燃カーบอนを1%以下に低減させたフライアッシュを乾粉もしくはケーキとして使用する。同ケーキ状のフライアッシュを、加温あるいは常温で硬化させたジオポリマーを開発することで、産業副産物の有効利用を実現するとともに、CO₂を大幅に削減し、環境負荷低減性に優れた建設材料の開発が可能になると考えられる。これまでに国内外で、浮遊選鉱法によって未燃カーบอนを除去したフライアッシュを使用したジオポリマーに関する開発実績はなく、極めて独創的かつ優位性のある試みであると考えられる。

2. 研究開発目的

サブテーマ3では、「改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの性能評価」を目的とする。

3ヶ年度における達成目標を以下のとおりとする。

(2017年度-STEP1)

サブテーマ1のプロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーコンクリートを開発する。

(2018年度-STEP2)

ケーキ状の改質フライアッシュを常温硬化型フィラーの一部として使用したジオポリマーコンクリートのフレッシュ・力学性状を確認する。

(2019年度-STEP3)

ケーキ状にした改質フライアッシュを常温硬化型フィラーの一部として使用したジオポリマーコンクリートについて、実用化を前提とした大型ミキサで製造し、耐久性性状を確認する。

3. 研究開発方法

本サブテーマにおける研究開発について、図3.3.1に研究のフローを示す。

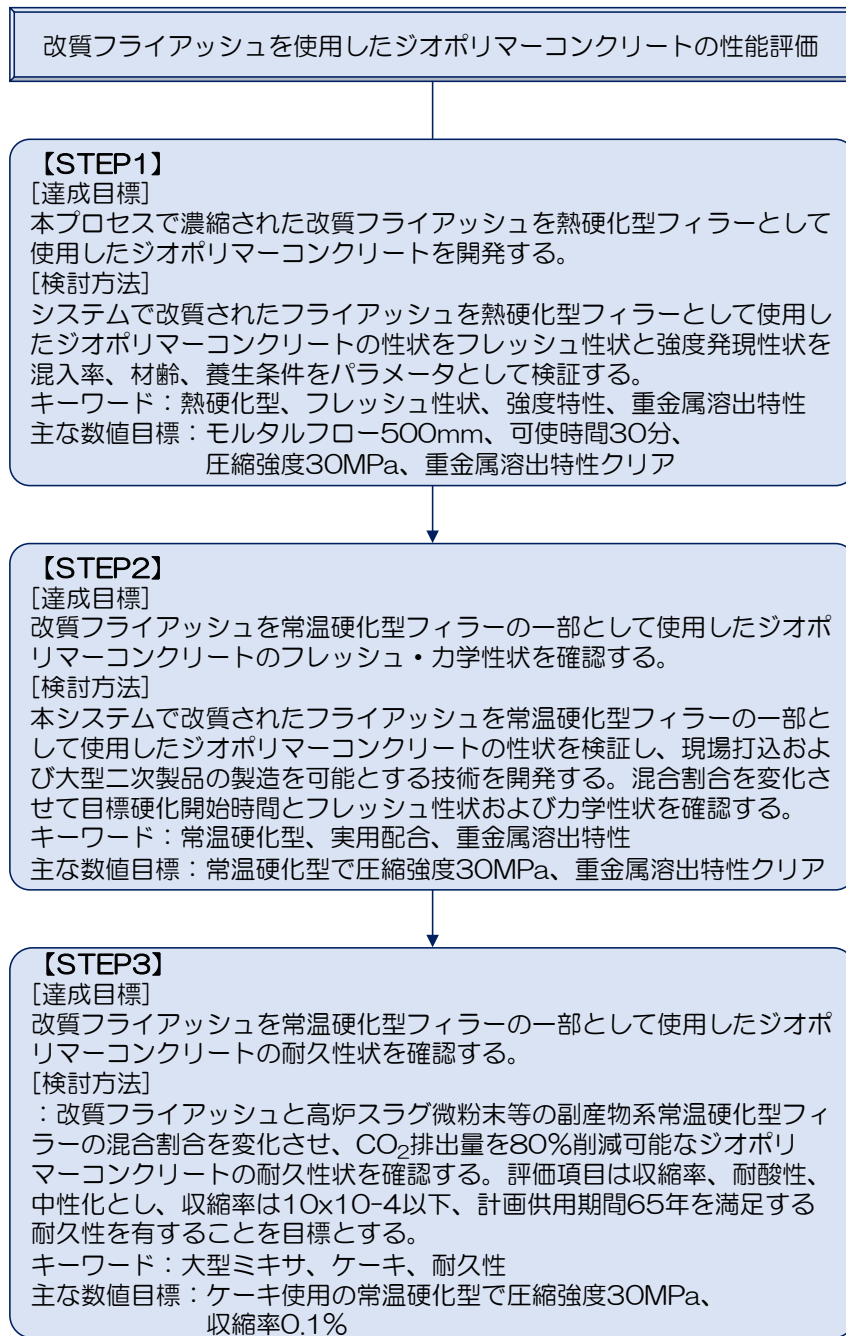


図3.3.1 サブテーマ3の開発フロー

(1) STEP1

STEP1では、最初にモルタルを対象とした基礎実験を実施し、改質フライアッシュを適用した場合の効果について検討した後、材料および配合を絞り込み、コンクリートを対象としたフレッシュ性状、強度試験、環境評価を実施した。

(ア) モルタル試験

表3.3.1に使用材料を示す。アルカリシリカ溶液については、夏期でも使用可能な汎用品を選定した。活性フィラーについては、相対的に強熱減量の多い（5%以上）フライアッシュ2種類および北部九州で入手可能な高炉スラグ微粉末（石膏なし）を選定した。細骨材ならびに粗骨材についても、北部九州で入手可能な海砂ならびに採石をそれぞれ採用した。

表3.3.2にジオポリマーモルタルの配（調）合を示す。改質フライアッシュの特性を把握するため、は

表3.3.1 使用材料

材料種別	略号	材料説明	比表面積	密度	強熱減量
			mm ² /g	g/cm ³	%
アルカリシリカ溶液	GPW	汎用品(夏期用)	-	1.40	-
フライアッシュa	FA-a	Na産	4600	原灰 2.21 改質灰 2.24	-
フライアッシュb	FA-b	Ku産	-	原灰 2.12 改質灰 2.17	原灰 8.4 改質灰 0.8
細骨材	S(GP)	北部九州産海砂	-	2.56	-
粗骨材	G(GP)	北部九州産砕石	-	2.73	-

表3.3.2 ジオポリマーモルタルの配合

(a) BFS無添加 (FA-a)

種別	GPW/P	GPW	FA-a	S
	%	kg/m ³		
原灰	85	393	462	1254
	87	397	456	1254
	89	401	450	1254
	91	405	445	1254
	93	408	439	1254
改質灰	85	395	465	1254
	87	399	459	1254
	89	403	453	1254
	91	407	447	1254
	93	410	441	1254

(b) BFS添加 (FA-a)

種別	GPW/P	GPW	FA-b	BFS	S
	%	kg/m ³			
原灰	93	395	424	47	1254
改質灰	80	371	464	52	1254
	93	397	427	47	1254

(c) BFS添加 (FA-b)

種別	GPW/P	GPW	FA-b	BFS	S
	%	kg/m ³			
原灰	80	380	428	48	1254
改質灰	65	349	483	54	1254
	80	384	432	48	1254

じめにBFSを添加しないジオポリマー(FA-aのみ)について検討した。次に、実用性の評価に関連するフロー性や強度特性を評価するため、BFSを添加したジオポリマーについて検討した。ペーストと細骨材の比率が約1:1となるように設定した。各材料は、練混ぜの24時間以上前に室温20°C±2°Cの養生室にて保

管した。FA-bに関する検討では、FA-bに加えてBFSを全粉体比で10%となるように混和した。

練混ぜは容量2Lのモルタルミキサを用いた。練混ぜは、室温 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ の養生室にて実施した。まず、ボウルにFA-a、細骨材の順に投入し低速で30秒間、空練りを行った。その後、GPSを投入し低速で1分間練り混ぜた。15秒の搔落しの後、再度低速で1分間練り混ぜた。

練混ぜ後、 $20^{\circ}\text{C}60\%\text{RH}$ の環境下において、直ちにフレッシュ試験を実施した。フレッシュ試験とともに、強度試験用の供試体を作製した。供試体は、 $\phi 50\times H100\text{mm}$ の円柱供試体とし、2層に分けてモルタル打ち込んだ。各層の打込み後、テーブルバイブレータによって10秒間締固めを実施した。表面成型の後、ラップにより表面被覆し、封緘状態としてから養生した。

養生方法について、FA-aでは図3.3.1に示す養生方法を採用した。ここで、活性フィラーとしてBFSを使用する昇温勾配が急であると、モルタル内部で発生したガスの影響を顕著に受ける傾向が大きいと考え、既往の研究と比較して昇温勾配を小さくし、ガスの発生を抑制しつつモルタルの固化を進めた。FA-bでは、BFSの混和により、大きい圧縮強度を有することが既知であることから、昇温時間を3時間とした。

加温養生後、各供試体を型枠から脱枠し $20^{\circ}\text{C}60\%\text{RH}$ の環境下にて、試験材齢まで静置した。

フロー試験は、室温 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ の養生室にて実施した。練り混ぜたモルタルを、フローテーブル中央に置いたフローコーンに充填した。モルタル充填後、直ちにフローコーンを上方に引き上げた。フローコーンを引き上げ後、モルタルの広がり収束した時点でのモルタル直径(フロー)を0打フローとした。ここで、フローとは、モルタル直径が最大と認める方向と、これに直角な方向とで測定し、その平均値を、mmを単位とする無名数の整数で表す。次に、0打フローを計測した直後のフローテーブルに15秒間で15回の落下運動を与え、モルタルの広がり収束した際のフロー値を15打フローとした。

フロー速度は、フローテーブル上に設置した定点カメラを用いて、(1)と同様の手法で0打フローを計測した。計測時刻はフローコーン引き上げ後から0秒、10秒、20秒、30秒、60秒、90秒、120秒、150秒、180秒とした。その後、縦軸をフロー、横軸を経過時間として各時間における傾きをフロー速度とした。

供試体は、 $\phi 50\times H100\text{mm}$ の円柱とした。材齢7日目に供試体の寸法・質量を計測した後、JISA1108:2006に準じて圧縮強度を実施した。供試体は1水準につき3本とし、平均を代表値とした。

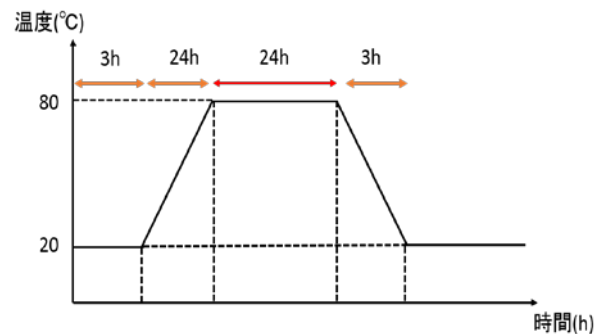


図3.3.1 養生条件(FA-aの場合)

(イ) コンクリート試験

使用材料は、表3.3.1に示すモルタルと同一とした。表3.3.3に、コンクリートの目標特性値を示す。各目標については、建設分野で使用される普通ポルトランドセメントコンクリートの一般的な諸性状をもとに、ジオポリマーの特長を考慮した上で決定した。

表3.3.4に配(調)合を示す。モルタルの配合をもとに、溶液粉体比(GPW/P)を決定した。BFSの混和率は、目標圧縮強度を得るためにモルタルの配(調)合と比較して10%大きくし、全粉体に対して20%に設定した。

ジオポリマーの練混ぜには、容量50Lのパン型ミキサを使用した。最初に粗骨材、細骨材、FA、BFSを入れて30秒間練り混ぜ、その後GPWを入れて1分間練り混ぜた。その後、搔落しを行い、さらに1分間練り混ぜた後、バケットに排出した。

ジオポリマーコンクリートをバケットに排出後、フレッシュ性状の試験として、スランプフロー試験、空気量試験を順次実施した。両試験と並行して、圧縮強度試験体の作製を行った。圧縮強度試験は、 $\phi 100\text{mm}\times H200\text{mm}$ の円柱試験体とした。コンクリートの打込みについては、3層に分けて実施し、各層10

回の突き固めの後、テーブルバイブレータによる10秒間の加振を実施した。打込み後、直ちに表面成型し、打込み面をラップで被覆した。

試験体の養生は、打込み後の前置き処置として、20°Cで3時間静置した。その後、3時間を要して80°Cまで昇温させた。保持環境は、80°Cの24時間静置とし、最後に3時間で20°Cまで降温した上で、脱型した。脱型直後に打込み面を研磨し、直径、高さ、質量を計測した。計測後、供試体は試験材齢まで20°CRH60%の環境下で気中養生した。なお、試験体は、1水準につき3本作製した。

ジオポリマーコンクリートの圧縮強度試験は、JIS A 1108:2006に準拠し、各水準につき、材齢7日、28日、91日で各3本ずつ試験し、3本の平均を代表値とした。

ジオポリマーコンクリートの静弾性係数試験は、JIS A 1149:2010に準拠し、材齢7日、28日、91日で各1本実施した。得られた試験結果を代表値とした。

前項に示したジオポリマーコンクリートの強度試験結果を踏まえ、本検討における目標水準を満足する試験体種別を対象に、材料の溶出試験を実施した。同コンクリートの溶出試験については、JIS K 0058-1に準拠した試料にて実施する。溶出対象となる重金属は、①カドミウム、②全シアン、③鉛、④六価クロム、⑤砒素、⑥総水銀、⑦アルキル水銀、⑧セレンとする。表3.3.5は、環告46号における各重金属の基準上限値を示す。なお、JIS K 0058-1に準拠した本検討のジオポリマーコンクリートでは、1水準あたり3kg以上の試料を対象とした。

溶出試験用の試料は、前項に示した圧縮強度試験用の円柱と同様に作製した。ここで、一般に普通ポルトランドセメント(OPC)コンクリートは材齢28日水中養生後に諸試験を実施することから、本検討では、材齢2日で脱枠後、高さ方向の中央部20mmを切り出し、約350gのウェハー形状にしてから、材齢28日まで室温20°C環境下で水中養生を実施した。なお、比較検討用のOPCコンクリート(材齢28日時点での圧縮強度32MPa)も同形状とした。溶出試験では、固体(GP):浸漬水=1:10とするタンクリーチング方式を採用した。28日間の浸漬後、表3.3.5に示す計量方法にて各種重金属を計測した。

表3.3.3 目標とする特性値（乾粉使用で加温養生適用時）

項目	目標値	評価方法
スランプフロー	600±100mm	JIS A 1150:2014
空気量	1～5%	JIS A 1128:2014
可使時間	30分以上	スプーン法
圧縮強度	30MPa以上	JIS A 1108:2006 材齢7日
静弾性係数	10GPa以上	JIS A 1149:2010 材齢7日

表3.3.4 ジオポリマーコンクリートの配(調)合

試験体 番号	溶液粉体比	GP溶液	フライ アッシュ	高炉 スラグ	海砂	砕石	混和剤
	GPW/P	GP	FA	BFS	S	G	M
	%	kg/m ³					
FA-b-80	80	377	381	93	529	840	0
FA-b-80R	80	377	390	93	529	840	0
FA-b-70	70	381	332	145	529	840	0
FA-b-70R	70	381	340	145	529	840	0

※改質FAを用いたケースについては、試験体番号の末尾にRを付記する

表3.3.5 環告46号の基準

環告46号	基準上限値	計量の 方法
カドミウム	0.01mg/L	JIS K 0102 55.4 (ICP/MS法)
全シアン	不検出	JIS K 0102 38.1.2及び38.3 (吸光光度法)
鉛	0.01mg/L	JIS K 0102 54.4 (ICP/MS法)
六価クロム	0.05mg/L	JIS K 0102 65.2.1 (吸光光度法)
砒素	0.01mg/L	JIS K 0102 61.4 (ICP/MS法)
総水銀	<0.0005mg/L	昭和46年環境庁告示第59号 付表1 (還元気化原子吸光法)
アルキル水銀	不検出	昭和46年環境庁告示第59号 付表2 (GC法)
セレン	0.01mg/L	JIS K 0102 67.4 (ICP/MS法)

(2) STEP2

STEP2では、浮遊選鉱法により未燃カーボンを含んだ改質フライアッシュを対象に、養生における温度環境を20℃とした常温硬化型ジオポリマーを対象とする検討を実施した。

常温硬化型の検討については、ジオポリマーへの改質フライアッシュの効率的な運用、すなわち、環境面について、スラリー状で生成される改質フライアッシュの効率的な活用方法の実験が期待される。そこで、浮遊選鉱後の脱水、乾燥過程で、改質フライアッシュはA：スラリー → B：ケーキ → C：絶乾灰 と加工することを踏まえ、絶乾灰よりも環境負荷に小さいケーキに着目し、ケーキを使用したジオポリマーのフレッシュ、力学特性についても検討した。

- ① スラリーもしくはケーキを使用したジオポリマーの作製可能性に関する検討
- ② 常温硬化型ジオポリマーの作製可能性に関する検討

まず、ケーキ状としたフライアッシュの常温硬化型ジオポリマーの開発可能性について、モルタルを対象とした実験を実施した。

表3.3.6に使用材料を示す。フライアッシュについては、STEP1で使用した2種のうち、改質灰の精製量を鑑みて、FA-bのみを使用した。その他の材料については、STEP1と同一とした。

表3.3.6 使用材料

材料種別	略号	材料説明	比表面積	密度	強熱減量
			mm ² /g	g/cm ³	%
アルカリシリカ溶液	GPW	汎用品(夏期用)	-	1.40	-
フライアッシュb	FA-b	Ku産	-	原灰 2.12 改質灰 2.17	原灰 8.4 改質灰 0.8
細骨材	S(GP)	北部九州産海砂	-	2.56	-
粗骨材	G(GP)	北部九州産砕石	-	2.73	-

表3.3.7に配(調)合を示す。フライアッシュはKu産のものを使用した。ここで、Solはアルカリ溶液(GPW)+水(W)を、Pはフライアッシュ(FA)+高炉スラグ微粉末(BFS)を示す。(※Sol/P, BFS/P, Sol/FAはすべて質量比, ペースト:骨材=1:1)

ここで、ケーキ①はSol/Pを絶乾灰と同一の65%で統一した。一方、ケーキ②は全粉体容積を絶乾灰と同一にした。

表3.3.7 GPモルタルの配合

改質灰	Sol/P	BFS/P	W/FA	GPW	W	FA	BFS	S
	%			kg/m ³				
絶乾灰	65	30	0	349	0	398	171	1250
ケーキ①			25	248	92	366	157	1250
ケーキ②	54			210	100	398	171	1250

練混ぜ方法を図3.3.2に示す。練混ぜ容積は3Lとし、排出後、直ちにフレッシュ性状の確認および供試体への打込みを行った。供試体は2層詰めとし、各層10回の突き棒と10秒間のバイブレータによる加振を行った。

養生方法は加温養生と常温養生の2水準とした。

(1)加温養生

ジオポリマーの型枠への打込み後、表面をラップで被覆し、20°C3時間の静置時間を経て、3時間で80°Cまで加温し、12時間80°C保持後、3時間かけて20°Cまで降温した。その後、試験材齢まで20°C60%RHの環境で封緘養生した。

(2)常温養生

ジオポリマーの型枠への打込み後、表面をラップで被覆し、20°C60%RHの環境下で試験材齢(最大28日)まで封緘養生とした。

ジオポリマーモルタルの圧縮強度試験は、JIS A 1108:2006に準拠し、各水準につき、材齢7日、28日で各3本ずつ試験し、3本の平均を代表値とした。ジオポリマーコンクリートの静弾性係数試験は、JIS A 1149:2010に準拠し、材齢7日、28日で各1本ずつ試験した。

次に、ケーキ状の改質フライアッシュ使用したジオポリマーコンクリートの常温硬化時における材料特性の実験方法について示す。

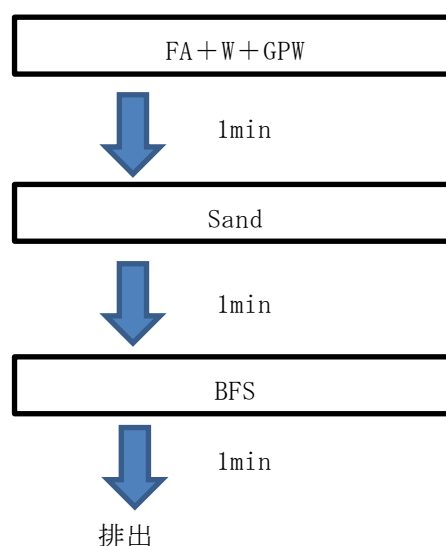


図3.3.2 GPモルタルの練混ぜ手順

表3.3.8に目標値を示す。目標値は汎用的な鉄筋コンクリート二次製品に準じて設定した。ここで、可使時間のヘラ法については、ヘラを用いてコンクリート表面に溝を入れ、加振せずに溝が埋まる状態を可使状態とみなし、同状態が継続する時間を可使時間と定義した。

表3.3.9、表3.3.10に使用材料および配合表を示す。フライアッシュはFA-bを使用した。配（調）合の選

表3.3.8 目標とする特性値

項目	目標値	評価方法
スランプフロー	400～600mm	JIS A 1150:2014
空気量	1～5%	JIS A 1128:2014
可使時間	30分以上	ヘラ法
圧縮強度	30MPa以上	JIS A 1108:2006 加温7日, 常温28日
静弾性係数	10GPa以上	JIS A 1149:2010 加温7日, 常温28日
重金属溶出	基準値未満	環告46号

定にあたっては、前述のモルタルの実験結果に基づいて決定した。

表3.3.9 使用材料

材料種別	略号	材料説明	比表面積	密度
			mm ² /g	g/cm ³
アルカリシリカ溶液A	GPW	汎用品(夏期用)	-	1.40
フライアッシュa(改)	FA-b	K産改質灰(1.1%)	-	2.16
高炉スラグ微粉末	BFS	NS産	4000	2.91
細骨材	S(GP)	北部九州産海砂	-	2.56
粗骨材	G(SP)	北部九州産碎石	-	2.70

表3.3.10 GPコンクリートの配合

種別	Solid/P	BFS/P	GPW	FA-b ケーキ	W	FA-b	BFS	S(GP)	G(GP)
	%		kg/m ³						
K-30(cake)	65	30	226	416	83	333	143	559	875

※黄色部のWおよびK産FAはK産ケーキに含有される水分と絶乾FAの質量を示す。

乾粉FAに対する含水比(W/FA)=約25%

練混ぜ方法を図3.3.3、図3.3.4に示す。練混ぜ用のミキサは、サブテマ4で実施するミキサの性能試験のため、汎用性の高い平型パンミキサ、自公転ミキサ、強制二軸ミキサ(改良型)の3種とした。容積は50～55Lとし、養生方法は1次養生で加温(最高温度80℃、保持時間24h)と常温(20℃)の2種類、2次養生で14日(80℃養生のみ)、28日、91日の3種類とした。各養生方法で供試体本数は2本もしくは3本とし、計12本の供試体を作製した。供試体は2層詰めとし、各層10回の突き棒と10秒間のバイブレータによる加振を行った。打込み後、直ちにラップにより被覆し、封緘状態で各養生を行った。

なお、Batch2については、各養生のうち1本をタンクリーチング試験に供した。

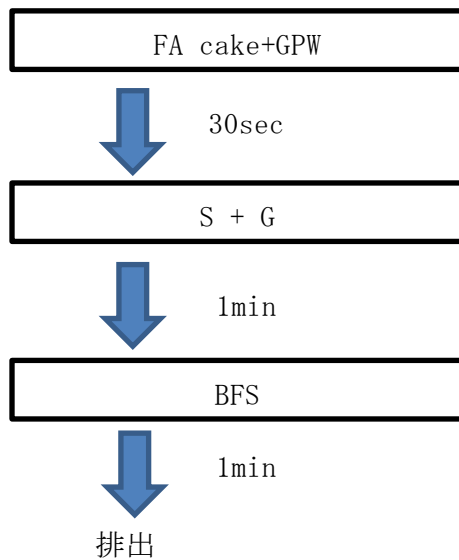


図3.3.3 練混ぜ手順1(溶液先添加)

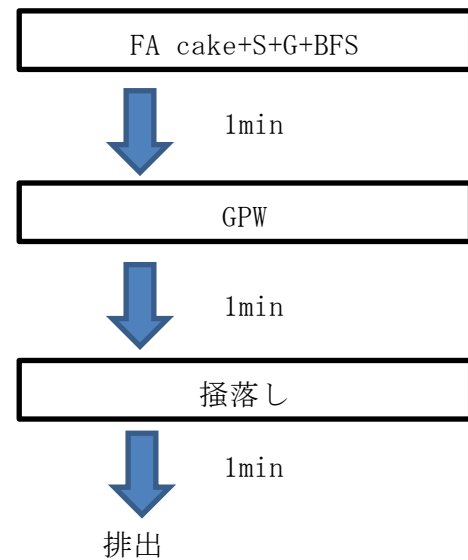


図3.3.4 練混ぜ手順2(溶液後添加)

環境性評価である溶出試験については、STEP1の溶出試験に順に準じ、加温養生については加温養生が終了した材齢2日目以降、常温養生については材齢14日以降、それぞれ材齢28日まで水中養生を行った。その後、供試体から切り出した写真3.3.1に示すウェハーをタンクリーチングに供し、溶出試験を実施した。



(a) Batch2-20°C

(c) Batch2-70°C

写真3.3.1 ウェハー形状のタンクリーチング試験片

(3) STEP3

STEP3における実験内容を以下に示す。

STEP3では、STEP2での結果をもとに、500Lの自公転式(プラネタリ)大型ミキサを用いて作製したジオポリマーコンクリート(300L分)を対象に、フレッシュ性状、圧縮強度試験に加え、自己収縮試験、硫酸浸漬試験、中性化試験を実施した。表3.3.11に耐久性に関する各試験の目標値を示す。

表3.3.12、表3.3.13に、それぞれ使用材料と配(調)合表を示す。

表3.3.11 目標値

項目	目標値	評価方法
自己収縮試験	0.1%以下	JASS5
耐硫酸抵抗性	質量, 寸法変動 3%以内	5%硫酸 20°C 4週間
	強度変動 20%以内	
中性化試験	1~5%	JIS A 1152

表3.3.12 使用材料

材料種別	略号	材料説明	比表面積	密度
			mm ² /g	g/cm ³
アルカリシリカ溶液A	GPS-A	汎用品(夏期用)	-	1.40
フライアッシュ(原)	FA-b	K産原灰(9.7%)	4600	2.09
フライアッシュ(改)	FA-bR	K産改質灰(0.9%)	-	2.16
高炉スラグ微粉末	BFS	NS産	4000	2.91
細骨材	S(GP)	北部九州産海砂	-	2.56
粗骨材	G(GP)	北部九州産砕石	-	2.70

表3.3.13 配(調)合表(500Lミキサ用)

種別	Solid/P	BFS/P	W	GPW	FA-b 乾粉	FA-b ケーキ	BFS	S	G
	%		kg/m ³						
500L	48	30	(87)	165	(369)	456	158	550	878

※赤字のWとFA-bR(乾粉)の合算をFA-b(ケーキ)とし、実験時にはケーキの状態で使用

フライアッシュFA-bについては、改質灰の製造過程で生成されるケーキ(密度:2.09g/cm³, 乾粉に対する含水比:21~25%)の状態を使用する。

練混ぜは、①フライアッシュケーキ、細骨材を投入した後に空練り30秒、②粗骨材、アルカリシリカ溶液(全溶液量の70%)を追加して練混ぜ60秒、③高炉スラグ微粉末とアルカリシリカ溶液(前溶液の30%)を追加して練混ぜ60秒、④排出とした。

供試体は、強度試験用、硫酸浸漬試験用がφ100mm×H200mmの円柱供試体、自己収縮試験用、中性化試験用が100×100×400mmの角柱供試体とした。

養生は、常温硬化型が20°C CRH60%で14日間、加温硬化型が高温養生中の保持温度70°Cで18時間の2水準とした。

ここで、写真3.3.2に示す自己収縮試験供試体では、中心に自己温度補正型埋込みゲージ(KM-100B)を設置した。型枠内部には、コンクリートと型枠の付着を低減するため、型枠内部の各面に厚さ0.1mmのテフロンシートをグリスで接着させた。写真3.3.3に自己収縮試験状況を示す。



写真3.3.2 自己収縮試験供試体用の型枠と埋込みゲージ



写真3.3.3 自己収縮試験状況

硫酸浸漬試験は、材齢14日時点の供試体を対象に、20℃環境下にて固液体比1:2の5%硫酸に8週間浸漬させ、外観変化、質量変化、寸法変化、圧縮強度の変化をそれぞれ計測した。

中性化試験は、JIS A 1152:2018に準じ、打込み時に側面となる2面を残し、残る4面をエポキシ樹脂とアルミ箔で被覆した材齢14日の角柱供試体を、20℃5%CO₂の環境下に8週間曝露させた。写真3.3.4に中性化試験状況を示す。曝露期間前後で、長手方向の端部から60mm離れた切断面を対象に、フェノールフタレイン溶液を用いて中性化深さを測定した。

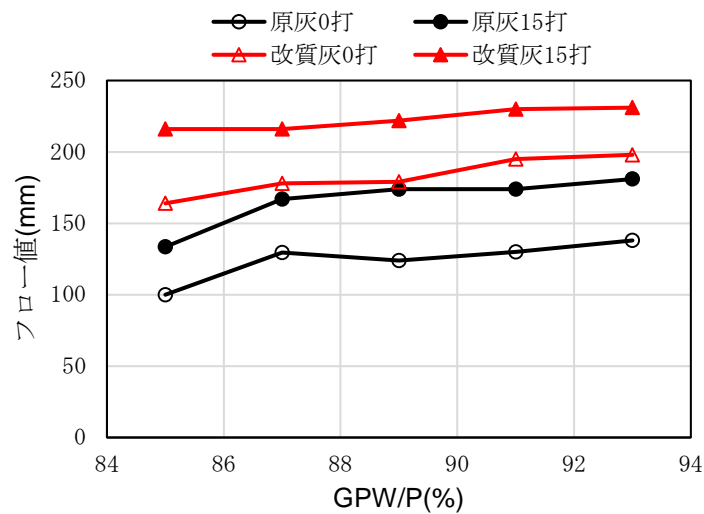


写真3.3.4 中性化試験状況

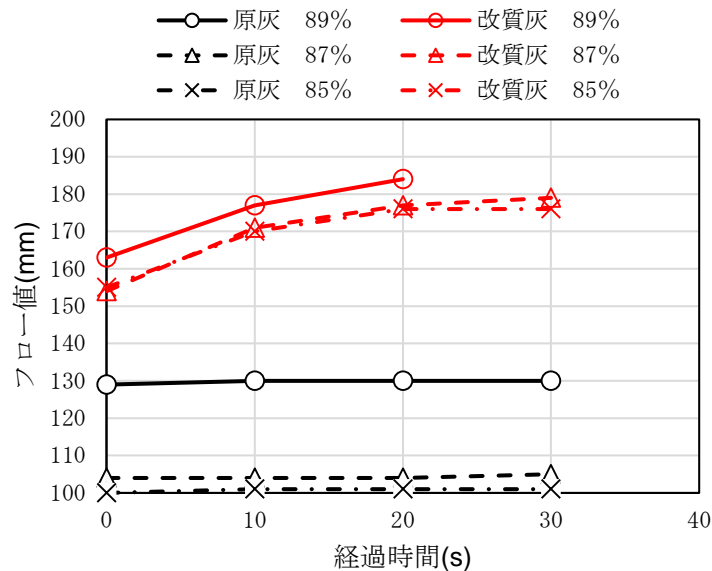
4. 結果及び考察

(1) 2017年度実施のSTEP1において、以下の知見が得られた。

モルタル試験について、図3.4.1、写真3.4.1は、FA-aを用いたBFS無添加ジオポリマーのフロー試験結果を示す。同図(a)より、同一GPWでは、原灰と比較して改質灰の方が、50~80mm大きい値を示した。改質灰の0打は原灰の15打よりも大きくなっていることから、浮遊選鉱法による未燃カーボンの除去により、ジオポリマーモルタルのフレッシュ性状が明らかに向上することが確認された。同図(b)より、フロー速度については、原灰ではフローの計測直後から広がりがみられない。一方、改質灰ではコーンの引抜き後から30~60秒かけてゆるやかにフローが増加している。改質灰とすることで、一定の粘性を有しつつ、流動性に富んだ結果を示すことが確認された。

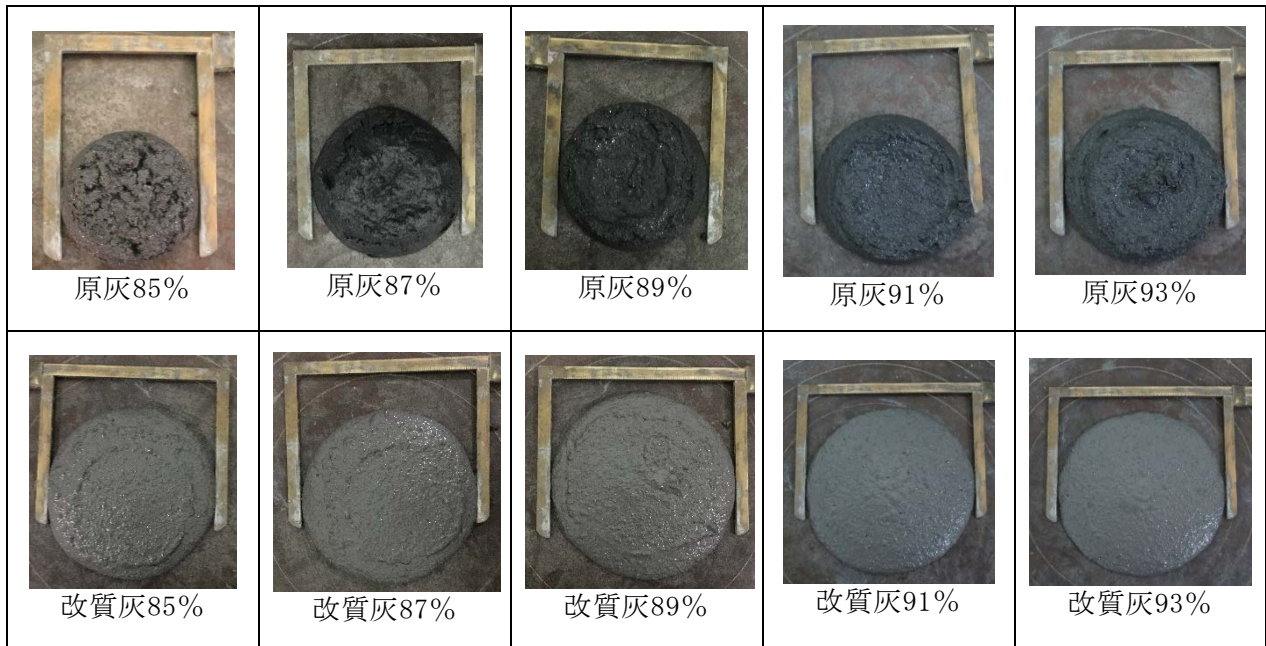


(a) フローと GPW/P との関係



(b) 0 打フローと経過時間との関係

図3.4.1 フロー性状(FA-a適用時)



(a) 原灰GPスランプフロー (b) 改質灰GPスランプフロー

写真3.4.1 スランプフロー試験状況(FA-a適用時)

図3.4.2は、FA-bを用いたBFS添加ジオポリマーのモルタルフロー試験結果を示す。高炉スラグ微粉末を混和した場合も無添加時と同様に、原灰と比較して改質灰のジオポリマーでは、同一GPWではフローが増加した。また、同一フローで比較すると、GPW/Pが約25%減少した。以上より、流動性および経済性の観点から、改質灰とすることが有意であることが確認された。

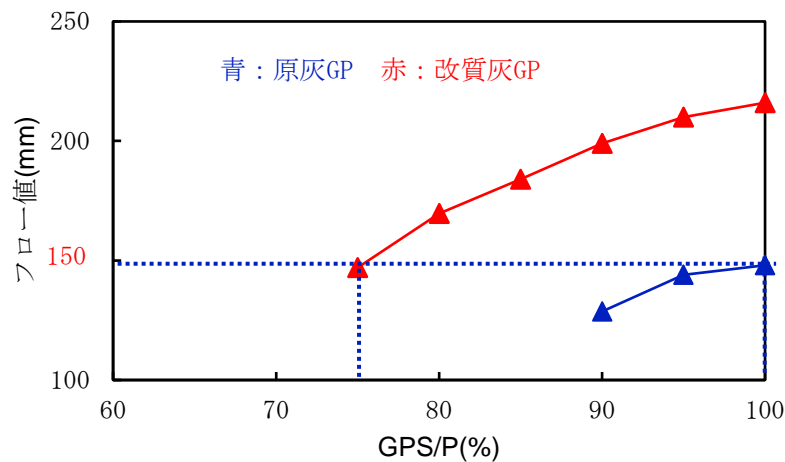
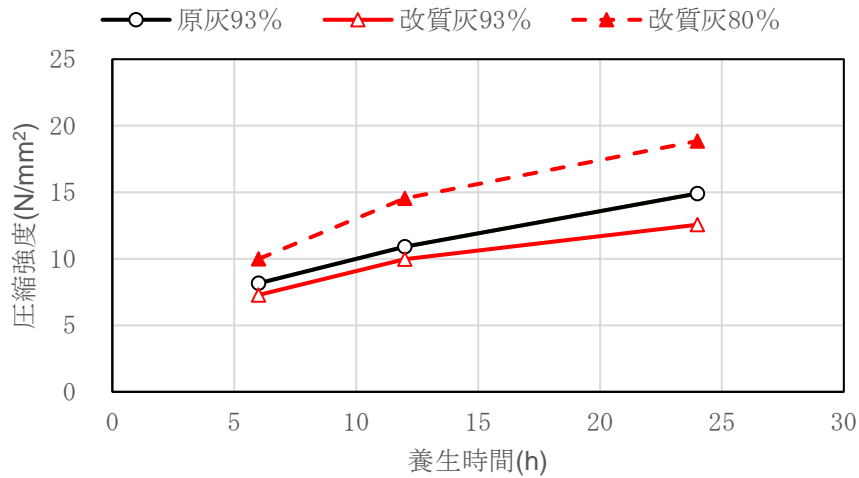


図3.4.2 フロー試験結果(FA-b)

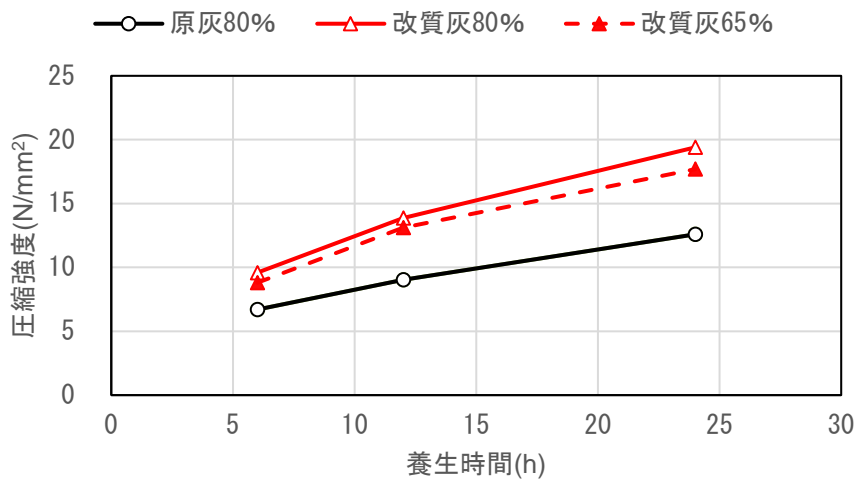
図3.4.3に、高炉スラグ微粉末を10%混和したFA-aおよびFA-bのジオポリマーモルタルの圧縮強度試験結果を示す。同図(a)より、FA-aでは、同一GPW/Pの場合、原灰と改質灰の圧縮強度は概ね同等であった。同一流動性を示す原灰93%と改質灰80%では、明らかに改質灰の方が大きい圧縮強度を示した。ここで、フロー試験結果にもとづいた流動性、すなわち施工性が同等程度であれば、単位GPWの小さい改質灰のジオポリマーの方が、高強度かつ経済性に優れることが確認された。一方、同図(b)より、FA-bを使用したジオポリマーでは、原灰の圧縮強度が小さく、改質灰では80%、65%とGPW/Pが異なっても同程度の圧縮強度を示した。

一般に、圧縮強度については、活性フィラーの中でも、フライアッシュより高炉スラグ微粉末の混和量に依存することが知られている。本検討では、圧縮強度への影響が小さいとされるフライアッシュの

種類および浮遊選鉱法による改質工程によって、種々の圧縮強度特徴を有することが確認された。実際にフライアッシュを改質する場合には、改質前後による圧縮強度の影響について確認しておくことが望ましい。



(1) FA-aにおける圧縮強度と養生時間の関係



(2) FA-bにおける圧縮強度と養生時間の関係

図3.4.3 圧縮強度試験結果

コンクリート試験について、表3.4.1は、空気量および可使時間の測定結果を示す。空気量は、原灰ジオポリマーと改質灰ジオポリマーともに1.8~2.0%と目標範囲内の結果を示した。また、可使時間についても、20℃環境下でいずれも35分を示し、目標値を上回った。表3.4.2および写真3.4.2に、スランプフロー試験の結果を示す。予め打込みに良好とされる500±50mmの範囲内に収めた原灰GPに対して、同一GPW/Pの改質灰GPは615mmと約20%増の結果を示した。モルタルと同様、粗骨材を含むコンクリートの場合でも、浮遊選鉱によるFAの改質によって、顕著な流動性の向上が確認された。

表3.4.1 空気量および可使時間試験結果

	原灰GP		改質灰GP	
	空気量 %	可使時間 分	空気量 %	可使時間 分
長さ(mm)	1.8	35	2.0	35

表3.4.2 スランプフロー試験結果

長さ方向	原灰GP		改質灰GP	
	長軸	長軸直交	長軸	長軸直交
長さ(mm)	510	490	620	610
平均値(mm)	500		615	



(a) 原灰GPスランプフロー



(b) 改質灰GPスランプフロー

写真3.4.2 スランプフロー試験状況

以上より、フレッシュ性状は原灰および改質灰のジオポリマーは目標値を達成することが確認された。表3.4.3は、圧縮強度試験結果、静弾性係数試験結果を示す。同表(a)より、原灰GPと比較して改質灰GPの圧縮強度は約90%の値を示した。この要因として、本配（調）合のGPW/P(=80%)が原灰の施工性を鑑みて設定しており、流動性が向上する改質灰GPでは材料分離が生じやすく、高さ方向において不均質なコンクリート(上部:モルタルリッチ, 下部:骨材リッチ)となったことが影響をしたものと考えられる。同表(b)より、静弾性係数について、原灰と改質灰のジオポリマーともに目標値の10GPaを超過した。原灰の方が改質灰よりも静弾性係数が大きくなった要因は、圧縮強度と同様に材料の空間的な不均質性が影響したものと考えられる。なお、浮遊選鉱時におけるフライアッシュの表面(非晶質部)研磨が及ぼす影響について、現段階では確認していない。

表3.4.4は、溶出試験結果を示す。同表より、原灰GPおよび比較用のOPCコンクリート(圧縮強度30MPa)

表3.4.3 強度特性

(a) 圧縮強度試験

供試体番号	原灰GP			改質灰GP		
	1	2	3	1	2	3
最大荷重(kN)	241.9	229.9	242.2	196.6	214.6	223.2
圧縮強度(MPa)	30.8	29.3	30.8	25.0	27.3	28.4
平均値(MPa)	30.3			26.9		

(b) 静弾性係数試験結果

	原灰GP	改質灰GP
静弾性係数 (GPa)	13.7	11.6

では、すべての重金属で基準上限値を下回っていた。一方、改質灰GPでは、セレンについてのみ基準上限値の1.4倍となった。改質工程で未燃カーボンを除去したことにより、細孔組織中で液相の水分に接触するフライアッシュの表面積が増加したことが一因と考えられる。

以上より、STEP1の検討から、改質灰を使用したジオポリマーは、原灰と比較して流動性が明らかに向上するあるいは、同一流動性を有する場合は溶液粉体比を低下させることが可能で、圧縮強度が増加するとともに、経済性にも優れることが確認された。

以上を踏まえ、加温硬化型のジオポリマーについて検討したSTEP1を発展させ、STEP2では常温硬化型のジオポリマーについて、フレッシュ性状、強度特性、環境性能について評価することとした。

表3.4.4 重金属の溶出試験結果

試料番号	原灰GP	改質灰GP	OPC	単位	基準上限値
試料名	①	②	③		
カドミウム	0.005未満	0.005未満	0.005未満	mg/L	0.01
全シアン	0.1未満	0.1未満	0.1未満	mg/L	不検出
鉛	0.005未満	0.005未満	0.005未満	mg/L	0.01
六価クロム	0.02未満	0.02未満	0.02未満	mg/L	0.05
砒素	0.005未満	0.007	0.005未満	mg/L	0.01
総水銀	0.0005未満	0.0005未満	0.0005未満	mg/L	0.0005
アルキル水銀	0.0005未満	0.0005未満	0.0005未満	mg/L	不検出
セレン	0.005未満	0.014	0.005未満	mg/L	0.01

(2) 次に、2018年度に実施のSTEP2の試験結果を以下に示す。

表3.4.5、写真3.4.3は、モルタルフロー試験結果を示す。同表より、ケーキ②では0打で絶乾灰と同程度のフロー値が得られたが、ケーキ①では15打フロー値が絶乾灰の場合よりも明らかに大きくなっていることから、粘性が小さくなっていると考えられる。また、ケーキ①では絶乾灰と同じSol/Pで行ったが、水が混ざっているケーキでは粘性の大きいアルカリシリカ溶液の一部が水に置換され、粘性が低下していることから、0打フローおよび15打ちフロー双方でフロー値が大きくなったと考えられる。

表3.4.5 GPモルタルフロー値

	0打フロー			15打フロー		
	mm			mm		
	L1	L2	平均	L1	L2	平均
絶乾灰	158	156	157	202	208	205
ケーキ①	222	226	224	276	280	278
ケーキ②	154	154	154	236	236	236



(a) 改質絶乾灰 0打フロー



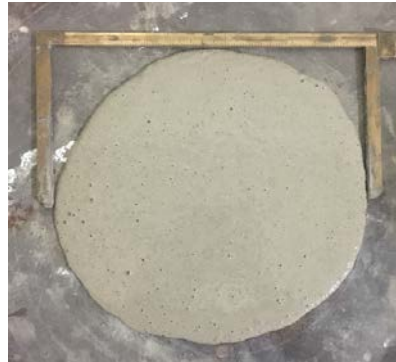
(b) 改質ケーキ① 0打フロー



(c) 改質ケーキ② 0打フロー



(d) 改質絶乾灰 15打フロー



(e) 改質ケーキ① 15打フロー



(f) 改質ケーキ② 15打フロー

写真3.4.3 フロー試験結果

表3.4.6および図3.4.4は、材齢28日時点における各モルタルの圧縮強度試験結果を示す。絶乾灰および

表3.4.6 モルタルの圧縮強度試験結果

圧縮強度	常温	加温
	MPa	MPa
絶乾灰	21.0	41.6
ケーキ①	31.3	26.4
ケーキ②	34.1	41.3

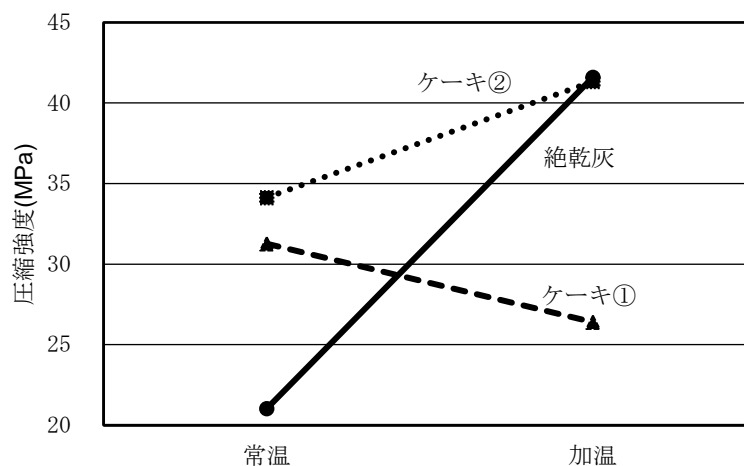


図3.4.4 養生条件と圧縮強度との関係

ケーキ②では、加温養生の方が常温養生よりも強度が大きくなった。一方、ケーキ①では常温養生が加温養生の圧縮強度を上回る結果となった。ケーキは溶液粉体比と溶液中の水量によって強度発現が異なる

ることが示された。常温硬化型の強度発現については、高炉スラグ微粉末が徐々に反応し、緻密な組織を形成することによって、強度が増加すると考えられ、高炉スラグの強度発現に適したアルカリ水比の環境となることが重要であると考えられる。

コンクリート試験について、写真3.4.4および表3.4.7は、コンクリートのフレッシュ試験の結果を示す。Batch1(黄色)は試験打設につき、評価を行わない。Batch2(写真-1)~Batch4についてみると、スランプフロー、空気量、可使時間ともに目標値を満足する結果が得られた。

ミキサタイプの相違に関しては、強制パン型ミキサ、自公転式ミキサ、強制2軸ミキサのうち、スランプフローが自公転型のミキサで最も大きく粘性が小さいジオポリマーが練り上がったことが明らかとなった。一方で空気量については、自公転型が最も少ない。これは、自公転型ミキサの攪拌力が大きく、比較的大きめのエントラップドエアが消失した可能性が考えられる。



写真3.4.4 フレッシュ性状試験状況(Batch2)

表3.4.7 コンクリートのフレッシュ試験結果

バッチ	ミキサ種別	スランプフロー	空気量	可使時間	温度	外観・備考
		mm	%	min	°C	
Batch1	平型パン	715	1.0	30↑	10.8	W/P=65% 練混ぜ手順1
Batch2	平型パン	455	3.0	30↑	9.9	W/P=48% 練混ぜ手順2
Batch3	自公転型	570	1.1	30↑	9.2	W/P=48% 練混ぜ手順2
Batch4	強制二軸	458	4.3	30↑	9.2	W/P=48% 練混ぜ手順2

表3.4.8は、コンクリートの圧縮強度試験結果を示す。ここで、Batch1は評価を行わない。20°Cの常温養生(黄色)では、28日でBatch2~Batch4の全てで目標値の圧縮強度30MPa、静弾性係数10GPaを満足している。ミキサの影響については、平型パンミキサで最も強度が大きい。一方、70°Cの加温養生では、Batch2のみが圧縮強度、静弾性係数ともに目標値を満足した。Batch3については、材齢14日で圧縮強度、静弾性係数ともに目標値を満足した。Batch4については、材齢28日時点においても圧縮強度の目標値を満足しなかった。

強度発現の特徴についてみると、常温では強度発現への影響の大きい高炉スラグ微粉末が少しずつアルカリを消費しながら、緩やかな潜在水硬性を示し、緻密な組織を形成していると推察される。このため、強度が長期にわたり増進し、高強度となりやすい。一方、70°Cの加温養生では、フライアッシュの縮合重合反応と高炉スラグ微粉末の潜在水硬性が短時間で進行することにより、アルカリが急激に減少

し、緻密な組織を構築できない上に硬化収縮等により、マイクロクラック等の生じるリスクも大きく、中長期材齢では強度の増進が期待できないものと考えられる。

以上より、環境負荷低減と材料特性の高水準化を鑑みると、環境負荷低減型ジオポリマーでは常温養生が適していると結論付けられる。

表3.4.8 コンクリートの圧縮強度試験結果

	圧縮強度 [MPa]			静弾性係数 [GPa]		
	14days	28days	f'_{c28day}/f'_{c14day}	14days	28days	E_{c28day}/E_{c14day}
Batch1-20°C	-	36.5	-	-	19.7	-
Batch2-20°C	-	51.0	-	-	25.9	-
Batch3-20°C	-	44.2	-	-	24.9	-
Batch4-20°C	-	43.6	-	-	23.3	-
Batch1-70°C	30.4	33.6	1.10	14.0	14.6	1.04
Batch2-70°C	30.0	34.7	1.16	18.6	21.2	1.14
Batch3-70°C	27.5	31.2	1.14	19.0	20.5	1.08
Batch4-70°C	21.9	23.4	1.07	14.8	18.4	1.24

表3.4.9 重金属の溶出試験結果

試料番号	常温硬化型	加温硬化型	単位	基準上限値
試料名	①	②		
カドミウム	0.005未満	0.005未満	mg/L	0.01
全シアン	0.1未満	0.1未満	mg/L	不検出
鉛	0.005未満	0.005未満	mg/L	0.01
六価クロム	0.02未満	0.02未満	mg/L	0.05
砒素	0.006	0.013	mg/L	0.01
総水銀	0.0005未満	0.0005未満	mg/L	0.0005
アルキル水銀	0.0005未満	0.0005未満	mg/L	不検出
セレン	0.005未満	0.005未満	mg/L	0.01

Batch2について、20°C常温および70°C加温の円柱供試体の中央部から、φ100mmH10~15mmのウエハーを切り出し、28日間のタンクリーチング試験を実施した。タンクリーチング試験方法については、2017年度の試験方法に準拠している。同試験終了後、浸漬溶液についてJIS K 0058-1に準拠し、①カドミウム、②全シアン、③鉛、④六価クロム、⑤砒素、⑥総水銀、⑦アルキル水銀、⑧セレンを対象とした分析を実施した。

表3.4.9より、常温硬化型のジオポリマーは、全ての重金属で基準上限値未満であった。加温硬化型については、砒素について基準上限値の1.3倍となったが、その他の重金属は基準上限値未満となった。以上より、ケーキ状のフライアッシュを使用した常温硬化型ジオポリマーは、重金属溶出に関して安全であることが確認された。

STEP2における検討より、フレッシュ性状、強度特性、重金属溶出特性(環境性評価)について、ケーキ状FAを用いたジオポリマーに関して、常温では種々のミキサを使用してフレッシュ性状、圧縮強度特性の目標値とともに満足する結果が得られた。また、強制パン型ミキサにより作製した試験体では、溶出試験も満足していることが確認された。

以上より、STEP2で目標とした、浮遊選鉱後のケーキ状改質フライアッシュを使用したジオポリマーの常温硬化コンクリートの開発について、作製方法を提案可能であることが示された。

(3) 2019年度に実施のSTEP3に関する結果を以下に示す。

表3.4.10は、コンクリートのスランプフロー試験結果を示す。50Lサイズの平型パンミキサ試験時では、503mmのスランプを示したが、500Lサイズの自公転式ミキサ使用時では約100mm大きい607mmを示した。見挿サイズが大きくなったこと及び、攪拌性能の高いミキサを使用したことから、相違が生じたものと考えられる。いずれも達成目標である600mm±100mmを満足した。写真-3.3.8は、スランプフロー試験時のコンクリートの状態を示す。同写真より、コンクリートは空間的に均質であり、材料分離を生じていない理想的なコンクリートであることが見て取れる。また、空気量については、500Lミキサ使用時で1.0%を示し、こちらも達成目標を満足した。

図3.4.5は、20°Cの常温養生を実施した材齢7日、14日、28日におけるコンクリートの圧縮強度および静弾性係数を示す。同図より、材齢7日以降、それぞれの達成目標である30MPa、10GPaを満足する結果を示した。特に材齢28日時点では、圧縮強度が49.2MPa、静弾性係数が29.4GPaとRCコンクリートに使用されるコンクリートの性能を十分に満足するものであることがわかる。

表3.4.10 コンクリートのスランプフロー試験

	長軸方向	短軸方向	平均値
	mm		
50Lミキサ試験時	515	490	503
500Lミキサ試験時	610	603	607



写真3.4.5 スランプフロー試験状況(500L)

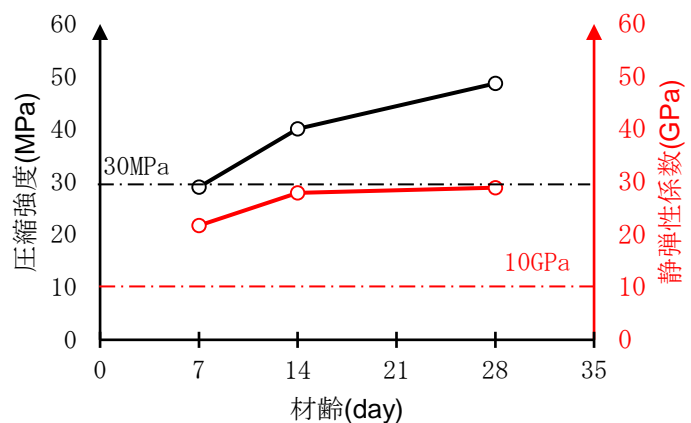


図3.4.5 圧縮強度および静弾性係数試験

図3.4.6は、5%硫酸浸漬試験時における、質量、容積、圧縮強度の変化を示す。同図より、質量および容積は、試験前後で変化がみられない。一般に、Caを含むバインダー(OPC含む)では、硫酸浸漬中にバインダー内のCaが硫酸と反応し、二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を生成することから、質量と容積ともにいったん増加するとともに、生成した二水石膏の膨張力により表面から剥落し、質量と容積の現象が進む。これを繰り返しながら、劣化が進行する。今回のジオポリマーでは、二水石膏の生成による膨張と剥離による劣化が顕著には見られない。

写真3.4.6は、硫酸浸漬試験中の供試体の外観および切断面の変化を示す。同図(a)～(d)より、浸漬期間の経過とともに、表面にざらつきとマイクロクラックが発生している。しかしながら、浸漬56日時点で、顕著な剥離はみられない。同図(e)、(f)より、切断面は外周表面から少しずつアルカリ性でなくなっていることがわかる。フェノールフタレインが呈色しない無色領域は、28日時点で8mm、56日時点で10mmとなった。一方、比較用のOPCコンクリートでは、56日時点で約71%の質量と74%の容積に減少していることから、ジオポリマーが高い硫酸抵抗性を有していることがわかる。以上より、耐硫酸抵抗性について、常温硬化型ジオポリマーは達成目標を満足する性能を有していることが確認された。

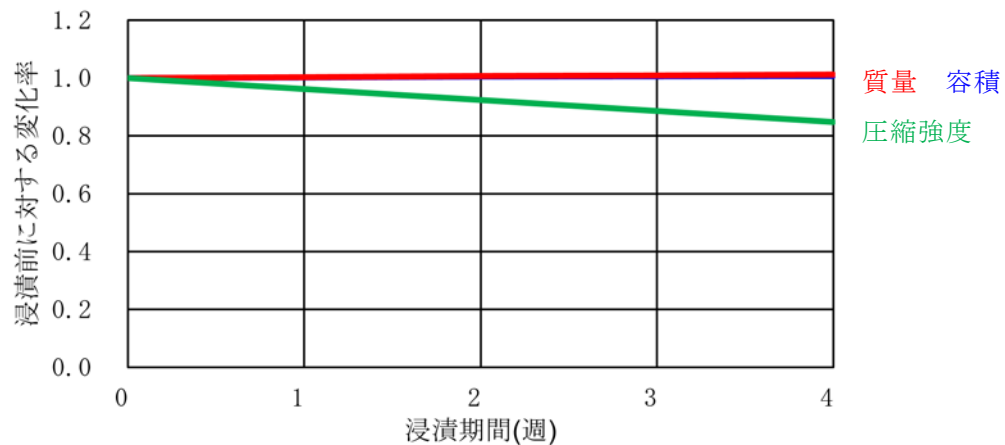


図3.4.6 硫酸浸漬試験における浸漬前との比較(質量、寸法、圧縮強度)

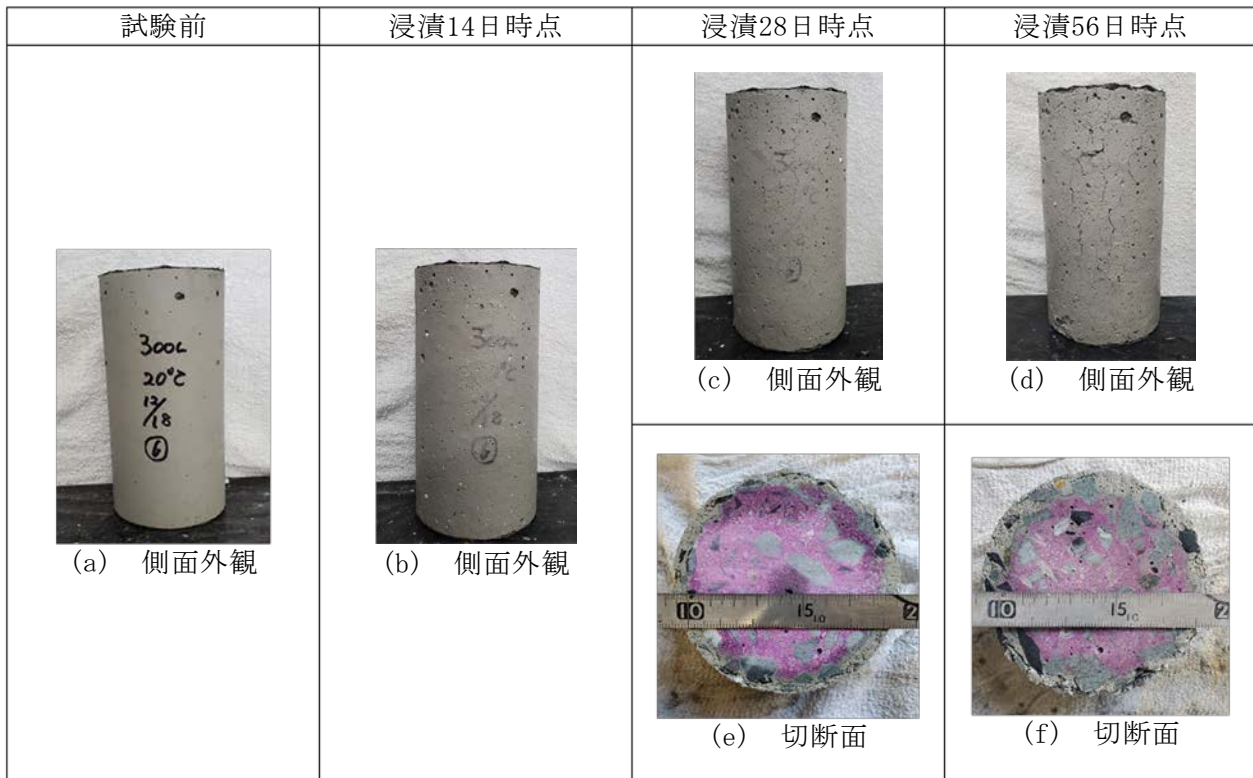


写真3.4.6 常温硬化型における硫酸浸漬試験時の外観および切断面

図3.4.7は、ジオポリマーの自己収縮試験結果を示す。加温養生については、原灰、絶乾灰、ケーキともに、加温養生終了後からの計測開始から顕著な長さ変化は見られない。加温養生中に硬化が十分に進行することから、加温養生終了以降は硬化に関わる反応もほとんど見られず、長さ変化を伴わないものと考えられる。一方、常温硬化型では、絶乾灰<原灰<ケーキの順に収縮量が大きくなった。これは、絶乾灰よりも原灰の溶液粉体比が大きいこと、ケーキはアルカリ溶液中の水分が相対的に多いことから、それぞれ収縮量が増加したのと考えられる。ただし、28日時点で、いずれも0.1%未満の収縮量であったことから、自己収縮特性について達成目標を達成していることが確認された。

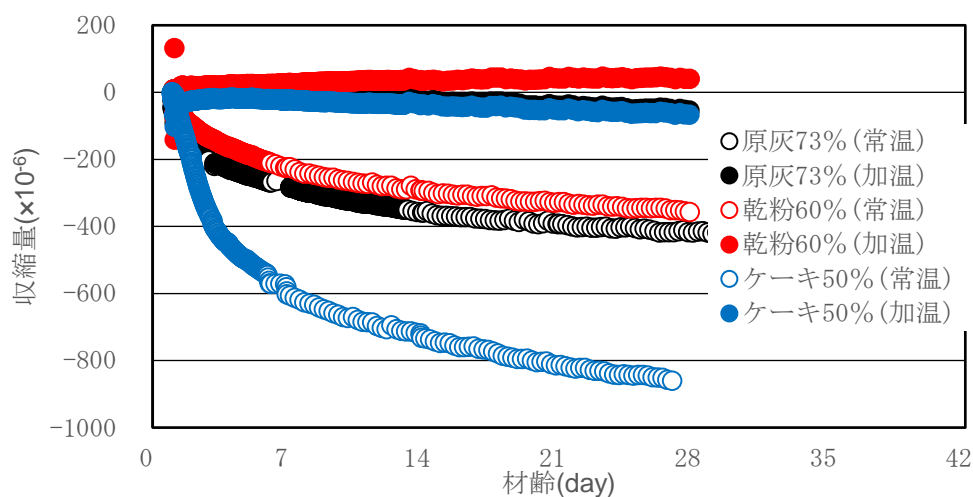
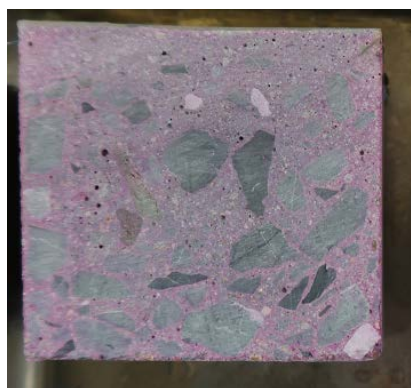


図3.4.7 自己収縮試験結果

写真3.4.7は、中性化試験前後の断面写真を示す。同(a)、(b)より、試験前は、全面でアルカリ性を呈していることが見て取れる。一方、中性化試験56日目の同(c)、(d)では、常温硬化型で41.3mm、加温養生型で49.0mmを示した。ジオポリマーについては、多孔質であること、OPCと比較して硬化体のアルカリが少ないこと、材料の特性としてフェノールフタレインによる呈色反応が鈍感であることなどにより、中性化抵抗性が低い結果を伴いやすいことが報告されている。以上より、達成目標に対して満足する結果は得られなかった。ただし、表面含浸材等の塗布などの簡易な処置により、中性化抵抗性を向上させることが可能であると考えられる。



(a) 20°C常温硬化型試験前(0mm)



(b) 60°C加温硬化型試験前(0mm)



(c) 20°C常温硬化型試験後(41.3mm)



(d) 60°C加温硬化型試験後(49.0mm)

写真3.4.7 中性化試験結果

(4) 総括

初年度のSTEP1から最終年度のSTEP3までに得られた成果として、本報告で記載のスキームに基づいたケーキ状改質フライアッシュを常温硬化型フィラーとして適用したジオポリマーコンクリートは、大型二次製品を想定したミキサで作製した場合に、以下の達成目標を同時に満足することが確認された。

表3.4.11 目標を達成した特性値（ケーキ状FAを使用した常温硬化型GP）

項目	目標値	評価方法
スランプフロー	600±100mm	JIS A 1150:2014
空気量	1～5%	JIS A 1128:2014
可使時間	30分以上	スプーン法
圧縮強度	30MPa以上	JIS A 1108:2006 材齢7日
静弾性係数	15GPa以上	JIS A 1149:2010 材齢7日
重金属溶出	基準上限値未満	環告46号
自己収縮	0.1%	JIS A 1129
耐硫酸抵抗性	良好	20°C5%硫酸56日浸漬

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

ジオポリマーコンクリートの研究は世界中で実施しているが、施工実績としてはオーストラリアの空港の滑走路での実績があるのみで、そのほとんどが研究段階である。我が国においては、枕木や縁石などのコンクリート二次製品で数例の研究実績があるのみであったが、本研究開発によってMFASを使用した常温硬化型ジオポリマーコンクリートの開発可能性が示唆でき、コンクリート二次製品より遙かに使用量が多い生コンクリートタイプのジオポリマーコンクリートの実現に向けての基礎データが収集できた点が科学的意義のひとつといえる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究開発によって低品位フライアッシュから未燃炭素を除去・改質することによってジオポリマーコンクリートの活性フィラーとして利活用およびCO₂排出量50%削減の可能性が示唆できた。MFASをセメントフリーコンクリートに適用し、普通コンクリートの30%をセメントフリーコンクリートに置換できれば日本の年間CO₂排出量を0.75%削減可能であり、本技術開発によってフライアッシュの高度資源化利用とコンクリートのCO₂排出量を抑制し地球温暖化の抑制に貢献できると共にパリ協定の削減目標の一部となし環境政策への貢献が示唆できた。

フライアッシュを改質する技術およびジオポリマーコンクリートは今後も石炭火力発電が見込まれるアジア地域の適用がさらに有望であり、本技術の適用によってジオポリマーコンクリートおよびフライアッシュの改質技術を発展途上国地域に輸出可能になると考えられる。特に日本の47倍のフライアッシュを排出し、世界のセメント生産量の57%を占める中国に本技術の輸出が効果的である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Keita Goshima, Hiroki Goda, Koji Harada, Koji Takasu : Journal of Asian Institute of Low Carbon Design, 6(Vol), 263-266(2019.2), Properties of Geopolymers Prepared Using Fly Ash Containing Unburned Carbon

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 五島敬太, 合田寛基, 原田耕司, 高巢幸二, 日比野誠 : 土木学会西部支部研究発表会概要集, 30, V-033 (Vol, Issue), 755-756 (2019.3)、フライアッシュ中の未燃カーボンに注目したジオポリマーモルタルのフレッシュ性状
- 2) 五島敬太, 合田寛基, 原田耕司, 日比野誠 : 九州橋梁・構造工学研究会シンポジウム論文集, 6, 6(Vol, No), (2018.12), 未燃カーボン除去のフライアッシュを用いたジオポリマーの特性

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 五島敬太 : 土木学会西部支部研究発表会 (2019.3), フライアッシュ中の未燃カーボンに注目したジオポリマーモルタルのフレッシュ性状
- 2) Keita Goshima : International Conference AILCD2019(2019.2), Properties of Geopolymers Prepared Using Fly Ash Containing Unburned Carbon

- 3) 五島敬太：第6回九州橋梁・構造工学研究会シンポジウム（2018.12），未燃カーボン除去のフライアッシュを用いたジオポリマーの特性

(3) 出願特許

- 1) 高巢幸二，陶山裕樹，原田耕司，合田寛基：北九州市立大学，西松建設株式会社，九州工業大学；「ジオポリマー組成物の製造方法」，特願2019-090225，2019年5月10日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 2019年度北九州市立大学公開講座「コンクリートはお嫌いですか?」第4回(コンクリート橋のなし)、2019年7月20日、22名

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

II-4 改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価

西松建設株式会社
技術研究所

原田 耕司

平成29～令和元年度研究経費（累計額）：7,894千円（研究経費は間接経費を含む）

（平成29年度：2,287千円、平成30年度：2,699千円、令和元年度：2,908千円）

【要旨】

製造時のCO₂排出量の多いセメントコンクリートの代替材料として、産業副産物であるフライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとして使用したジオポリマーが注目されている。我が国では、JIS製品として販売されているフライアッシュI種およびフライアッシュII種を用いたジオポリマー製品の研究開発が盛んに実施されており、これまでに数件の施工実績報告されている。しかし、浮遊選鉱法によって未燃カーボンを低減させた改質フライアッシュをジオポリマーの材料に使用出来れば、循環型社会の構築により貢献できる。

そこでまず、改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーの優位性について検討を行い、圧縮強度30N/mm²レベルの配合では、ジオポリマーのCO₂排出量は、セメントのCO₂排出量に比べ約50%削減効果があることを確認した。また、ジオポリマーは、セメントに比べ耐酸性に優れ、アルカリ骨材反応のひび割れを抑制する効果があることがわかった。したがって、酸性環境下などのジオポリマーの耐久性状の特長が活かせる特殊な環境下では、長期的なコストはセメントコンクリートより削減できる可能性があることが分かった。

続いて、スラリー状の改質フライアッシュを乾粉にするにはエネルギーと手間がかかるため、ジオポリマーとして使用できる形態の検討を行い、含水率30%以下のケーキ状の改質フライアッシュが適していることを確認した。また、従来技術の重金属固定化技術を調査し、ジオポリマーへの適用可能性の評価を机上レベルで実施した。さらに、生コン工場及び大型二次製品製造を可能とするジオポリマーの最適構成則を導き出した。

最後に、改質フライアッシュを用いたジオポリマーに製造について、実際の生コン工場での練り混ぜおよび大型二次製品製造に必要な条件を整理するため、実規模のミキサでのジオポリマーの練混ぜを行い、改題等の検討を行った。また、改質フライアッシュを用いたジオポリマー製ブロックを製造して、原料のフライアッシュを排出した工場に設置した。

【キーワード】

ジオポリマー、フライアッシュ、浮遊選鉱法、製造、実用化

1. はじめに

ジオポリマーは、1980年代にフランスのJ.Davidovitzによって提唱されたセメント（カルシウム）フリーの結合材料である。開発当時は、メタカオリンを主たる活性フィラーとした開発研究が主流であったが、日本ではメタカオリンよりも活性度が小さいものの、Caの少ないフライアッシュを対象に、実用化を見据えた研究が進められてきた。フライアッシュを使用したジオポリマーについては、化学組成や配合、練混ぜ方法、フレッシュ性状、強度特性、耐久性といった基礎研究をはじめ、コンクリート二次製品等を見据えた実用研究にも着手がなされ始めている。



写真131 JIS品フライアッシュを使用したジオポリマー製品例

しかしながら、ジオポリマーの研究対象とされるフライアッシュは、ほとんどがJIS品となっている。ここで、国内におけるフライアッシュの産出状況を見ると、非電力系企業が保有する中小の火力発電施設から未燃カーボンを多く含むフライアッシュが大量に産出されている一方、ほぼ全量がセメントクリンカ製造時の粘土代替材料もしくは埋立て材に使用され、環境負荷低減性の高い建設材料の原料としては使用されていないのが現状である。これらのフライアッシュは、未燃カーボンが5%以上であり、通常、ジオポリマーに対して活性フィラーとして使用した場合には、極端に流動性が低下することから、原姿の状態では利用できない。また、活用が可能であったとしても、製造時に多少のCO₂を要し、材料単価の大きいアルカリ溶液を大量に使用することとなることから、不経済かつ環境負荷をともなうこととなる。

そこで本テーマでは、浮遊選鉱法に着目し、未燃カーボンを1%以下に低減させたフライアッシュを乾粉もしくはケーキとして使用する。同ケーキ状のフライアッシュを、加温あるいは常温で硬化させたジオポリマーを開発することで、産業副産物の有効利用を実現するとともに、CO₂を大幅に削減し、環境負荷低減性に優れた建設材料の開発が可能になると考えられる。これまでに国内外で、浮遊選鉱法によって未燃カーボンを除去したフライアッシュを使用したジオポリマーに関する開発実績はなく、極めて独創的かつ優位性のある試みであると考えられる。

2. 研究開発目的

サブテーマ4では、「改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価」を目的とする。

3ヶ年度における達成目標を以下のとおりとする。

④ 2017年度

サブテーマ1のプロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーコンクリートの優位性を示す。

⑤ 2018年度

生コン工場及び大型二次製品製造を目的とするジオポリマーコンクリートの最適構成則を導出する。

⑥ 2019年度

生コン工場での練混ぜおよび大型二次製品に必要な条件を整理する。

3. 研究開発方法

改質フライアッシュを使用したジオポリマーコンクリートの実用化評価



－2017年度－

【研究内容】本システムで改質されたフライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーコンクリートについて既存コンクリートに対して、環境、機能、コスト面からの優位性のあることを示す。

【達成目標】本プロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーで使用したジオポリマーコンクリートの優位性を示す。



－2018年度－

【研究内容】サブテーマ③の結果から生コン工場および大型二次製品製造での実用化が可能となる配（調）合を決定し、実機実験によってジオポリマーコンクリートのフレッシュ・力学性状を確認し、実用化における問題点の洗い出しを行う。また、重金属固定化技術を調査しジオポリマーコンクリートへの適用可能性を評価する。

【達成目標】生コン工場及び大型二次製品製造を可能とするジオポリマーコンクリートの最適構成則を導出する。



－2019年度－

【研究内容】生コン工場での練混ぜおよび大型二次製品製造に必要なジオポリマーコンクリートの性状を明らかにして、ジオポリマーコンクリート実機プラントに必要な設備の仕様および製造ラインの検討を行う。また、重金属固定化技術をジオポリマーコンクリートに適用して溶出量を評価する。

【達成目標】生コン工場での練混ぜおよび大型二次製品製造に必要な条件を整理する。

3. 1 本プロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーで使用したジオポリマーコンクリートの優位性

2017年度は、改質フライアッシュを熱硬化型フィラーとして使用したジオポリマーコンクリートについて、既存コンクリート（セメントコンクリート）に対し、環境、機能、コスト面から優位性のあることを明らかにすることが目標であった。

改質フライアッシュをスラリーの状態でも、ジオポリマーコンクリートとして硬化しないことが明らかになった。そこで、2017年度は改質フライアッシュのスラリーを乾燥させ乾粉として、検討を進めることとした。検討に用いたジオポリマーコンクリートの配(調)合を表4.3.1に、比較用のセメントコンクリートの配(調)合を表4.3.2に示す。なお、ジオポリマーコンクリートとセメントコンクリートの設定圧縮強度は、構造物で採用されることの多い30Mpaとした。

表 4.3.1 ジオポリマーコンクリートの配(調)合表

分類	溶液粉体比	GP 溶液	フライアッシュ	高炉スラ グ	海砂	碎石	混和剤
	GPS/P	GPW	FA	BFS	S	G	M
	%	kg/m ³					
ジオポリ マー	80	379	331	145	519	795	0

表 4.3.2 セメントコンクリートの配(調)合表

分類	水セメント 比	水	セメント	細骨材	粗骨材	AE 減水剤	AE 剤
	W/C	W	C	S	G	M	AE
	%	kg/m ³					
セメント	55	164	300	784	1020	0.600	0.018

3.2 生コン工場及び大型二次製品製造を可能とするジオポリマーコンクリートの最適構成則の導出

2018年度は、具体的にジオポリマーコンクリート製造のための最適構成則の検討を実施した。ジオポリマーコンクリートは、セメントコンクリートに比べ粘性が高くミキサの練混ぜ性能が、そのフレッシュ性状や硬化性状に大きく影響を及ぼすものと考えられた。そこで、ジオポリマーコンクリートの製造に適したミキサを選定することを目的として検討を行った。

1) 使用材料

実験に使用した材料を以下に示す。改質フライアッシュは含水率25%のケーキ状のものを使用した。

- ① GP溶液：東曹産業産（商品名GP2）
- ② ケーキ状改質フライアッシュ（含水率約25%）：
原灰⇒クレハいわき工場（オーストラリア産石炭）、原灰密度：2.17g/cm³、改質灰密度
2.24g/cm³
- ③ 高炉スラグ微細粉末：
日鉄住金高炉セメント製 石膏な（2.91g/cm³、比表面積4,080cm²/g）
- ④ 細骨材：福岡県北九州市産、表乾状態(2.58g/cm³)で使用
- ⑤ 粗骨材：福岡県北九州市産、表乾状態(2.58g/cm³)で使用

2) 配合

使用した配合を以下に示す。

表4.3.3 配合

種別	Solid/ P	BFS/P	GPW	FA	BFS	S	G
	%		kg/m ³				
ケーキ灰 GP	48	30	159	441	152	591	901

3) 使用ミキサ

実験に用いたミキサは、下記の3種類である。具体的には、小型のプラント等で採用されている平型パンミキサ（写真4.3.1）、一般の生コンプラントで最も実績のある強制二軸ミキサ（写真4.3.2）、そして、高粘性用のプラネタリーミキサ（写真4.3.3）の3種類である。いずれのミキサを最大容量は50リットルであるが、試験は30リットルの設定で行った。



写真4.3.1 平型パンミキサ



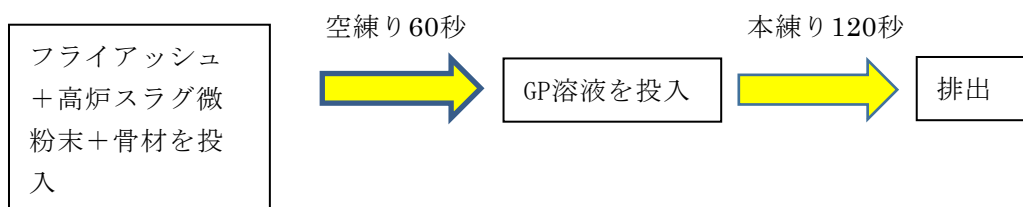
写真4.3.2 強制二軸ミキサ



写真4.3.3 プレネタリーミキサ

4) 練混ぜ手順

練混ぜ手順を以下に示す。なお、いずれのミキサにおいても羽の回転速度は、各ミキサの標準回転数を採用した。



5) 試験項目

試験項目を以下に示す。

- ① スランプフロー試験（スランプ試験）
- ② 練混ぜ中の電流値測定
- ③ 空気量

- ④ 温度
- ⑤ 圧縮強度

3. 3 生コン工場での練混ぜおよび大型二次製品製造に必要な条件の整理

改質フライアッシュを用いたジオポリマーコンクリートに関しては、これまで試験室レベルの小型ミキサを用いた練混ぜを実施してきた。2019年度では、実機レベルでの製造に必要な条件を整理するためには実機ミキサでの練混ぜ試験を行い、製造に必要な条件を整理した。

1) 使用ミキサ

使用ミキサは、これまでに練混ぜを実施したミキサの中で、改質ジオポリマーコンクリートの製造に適していた写真4.3.4、4.3.5および表4.3.4に示すプラネタリーミキサを用いた。ミキサの練り混ぜ容量は500リットルであり、これまでの試験室で用いたミキサの10倍の容量の実機レベルのものを用いた。



写真4.3.4 ミキサ全景



写真4.3.5 ミキサ内部

表4.3.4 ミキサ仕様

基本仕様		
容量	50	ℓ/ℓ
回転数	9.3/20Hz ~ 46.9/100Hz	min ⁻¹
動力	3.7kW 200V 4P 1/11	
質量	350kg	

2) 使用材料

使用材料を以下に示す。使用した改質フライアッシュは、含水比が24%になるように事前に攪拌して調整を行った。

表4.3.5 使用材料

No.	材料	記号	備考
1	改質フライアッシュ	MFAS	含水比24%に調整
2	高炉スラグ微粉末	BFS	石膏なし
3	GP溶液	GPW	GP-2 (市販品)
4	粗骨材	G	—
5	細骨材	S	—

表4.3.6 使用材料の物性

No.	材料	比重	比表面積	備考
1	改質フライアッシュ	2.16	4,600	乾粉でのデータ
2	高炉スラグ微粉末	2.91	4,000	石膏なし
3	GP溶液	1.40	—	GP-2溶液
4	粗骨材	2.70	—	北部九州産砕石
5	細骨材	2.58	—	北部九州産除塩海砂

3) 配合

配合を以下に示す。使用配合は、小型ミキサの試験練りで決定した。

表4.3.7 配合表

配合名	Solid/P	BFS/P	単位質量 (kg/m ³)				
			MFAS	GPW	BFS	S	G
実機	48	30	456	165	158	550	878

※MFASケーキ：絶乾粉体に対する含水比24%

4) 練混ぜ方法

練混ぜ方法を以下に示す。本実験では、ジオポリマーコンクリートの急結を防ぐ目的でBFS（高炉スラグ微粉末）を後添加した。また、実験設備の条件上、ミキサの負荷が上がりすぎブレードが落ちる可能性があったため、モルタルを製造後に粗骨材を投入した。なお、練混ぜ時間は、電力値の読みから判断した。

— 練混ぜ方法 —

<S+MFASケーキ>⇒（空練り30秒）⇒<GPW*5/6>⇒（60秒）⇒<G>⇒（60秒）⇒<BFS+GPW*1/6>⇒（170秒）⇒排出

5) 目標性能

改質フライアッシュを用いたジオポリマーコンクリートの要求性能を以下に示す。

- ① スランプフロー：600mm±100mm
- ② 空気量：1.0±0.5%
- ③ 圧縮強度（材齢 14 日，蒸気養生）：24N/mm² 以上
*蒸気養生条件：60°C，18hr

4. 結果及び考察

4. 1 本プロセスで濃縮された改質フライアッシュを熱硬化型フィラーで使用したジオポリマーコンクリートの優位性

1) 環境評価

表 4.4.1 にはジオポリマーコンクリートに使用する材料の CO₂ 排出量を，表 4.4.2 にはセメントコンクリートに使用する材料の CO₂ 排出量を示す。なお，表○のフライアッシュに関しては，乾燥させるエネルギーを考慮せず，市販のフライアッシュの CO₂ 排出量を用いた。

ジオポリマーコンクリートのアルカリシリカ溶液（表中の GP 溶液）としては，比重 1.40g/cm³ の市販の溶液を用いた。また，ジオポリマーコンクリートおよびセメントコンクリートの養生は蒸気養生として，蒸気養生による CO₂ の排出量はいずれも 12kg-CO₂/m³ とした。表 4.4.1 および表 4.4.2 よりセメントが，使用材料で CO₂ 排出量が最も大きな値を示している。ジオポリマーコンクリートは，セメントを全く使用しないため CO₂ 排出量が削減できる。

図 4.4.1 に試算結果を示す。圧縮強度 30N/mm² レベルの配合では，ジオポリマーコンクリートの CO₂ 排出量は，セメントコンクリートの CO₂ 排出量に比べ約 50%削減されるのが分かった。改質フライアッシュを用いることにより施工性が改善されるため，ジオポリマーコンクリートの材料で最も CO₂ 排出量が多いアルカリシリカ溶液をさらに低減できる。今後，配合の最適化を行うことによりさらに CO₂ 排出量を削減できるものと考えられる。

表 4.4.1 GP 材料の CO₂ 排出量(kg-CO₂/t)

材料	記号	CO ₂ 排出量
フライアッシュ	FA	19.6
高炉スラグ微粉末	BFS	26.5
天然細骨材	S	3.7
天然粗骨材	G	2.9
GP溶液	GPW	125

表4.4.2 コンクリート材料のCO₂排出量(kg-CO₂/t)

材料	記号	CO ₂ 排出量
ポルトランドセメント	C	766.6
天然細骨材	S	3.7
天然粗骨材	G	2.9
水	W	0

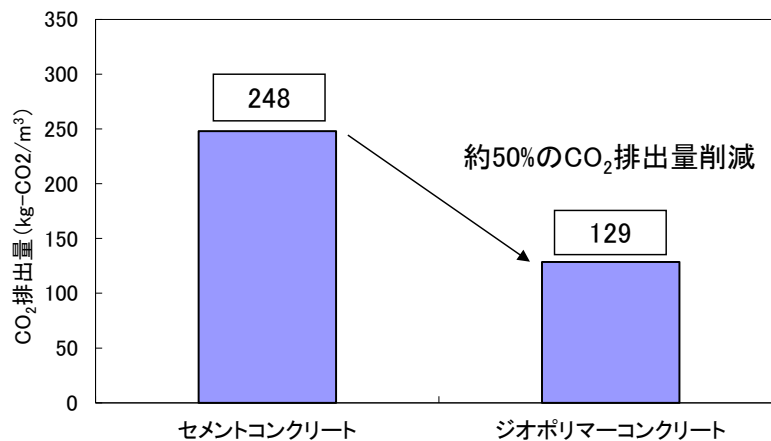


図 4.4.1 CO₂ 排出量の比較

2) 機能評価

ジオポリマーモルタルおよびセメントモルタルを、5%の硫酸溶液に浸漬した供試体の比較を写真4.4.1に示すように、セメントモルタルは酸による劣化により、供試体が小さくなっているのが分かる。一方、ジオポリマーモルタルは、硫酸浸漬により表面が若干粗くなっているが、セメントモルタルのように供試体が小さくなっておらず、耐酸性能が高いことがわかる。



写真 4.4.1 硫酸浸漬前後の外観の比較 (浸漬材齢 8 週)

写真 4.4.2 にアルカリ骨材反応試験後の供試体の状況を示す。セメントは材齢約 14 日でアルカリ骨材反応による亀甲状のひびわれが発生しているが、ジオポリマーにはひび割れも発生していないことがわかる。

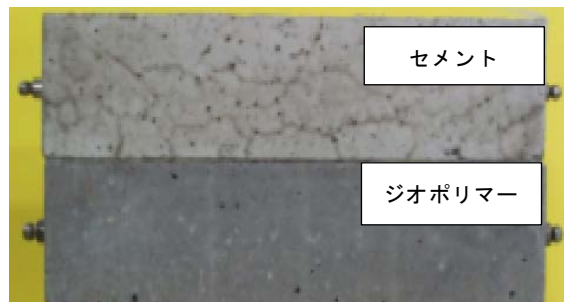


写真 4.4.2 アルカリ骨材反応試験後の供試体の状況

3) コスト

ジオポリマーコンクリートは、セメントコンクリートに比べ耐酸性およびアルカリ骨材反応などの耐久性に優れ、そのような特殊環境に採用した場合、セメントコンクリートに比べ長寿命化が図れる。したがって、長期に渡るコストでは、優れるものと考えられる。

現状では、本システムにより改質されたフライアッシュの価格および最適配合が未知のため、詳細な検討はそれらが明らかになってから行う予定である。

4. 2 生コン工場及び大型二次製品製造を可能とするジオポリマーコンクリートの最適構成則の導出

1) スランプフロー, 空気量, 圧縮強度について

表4.4.3に各ミキサの試験結果を示す。同じ配合でもミキサによって、練上り直後のスランプフロー値が異なっている。一般に材料分離が生じない範囲であれば、スランプフロー値は大きい方が施工性に優れる。したがって、今回の試験の範囲では、プラネタリーミキサのスランプフローが、他のミキサより20%程度大きくなっており、プラネタリーミキサがジオポリマーの練混ぜに適していることがわかる。

表4.4.3 試験結果

バッチ	ミキサ種別	スランプフロー	空気量	可使用時間	温度	圧縮強度
		mm	%	min	℃	N/mm ²
Batch 1	平型パン	455	3.0	30↑	9.9	34.7
Batch 2	強制二軸	458	4.3	30↑	9.2	23.4
Batch 3	プラネタリー	570	1.1	30↑	9.2	31.2

*圧縮強度は、材齢28日（24時間70℃養生後、20℃で気中養生）

2) 電流値について

各ミキサの電流値を以下に示す。GP溶液投入後、プラネタリーミキサは、他のミキサに比べ電流値が小さくなっており、練混ぜが効率的に行われていることがわかる。

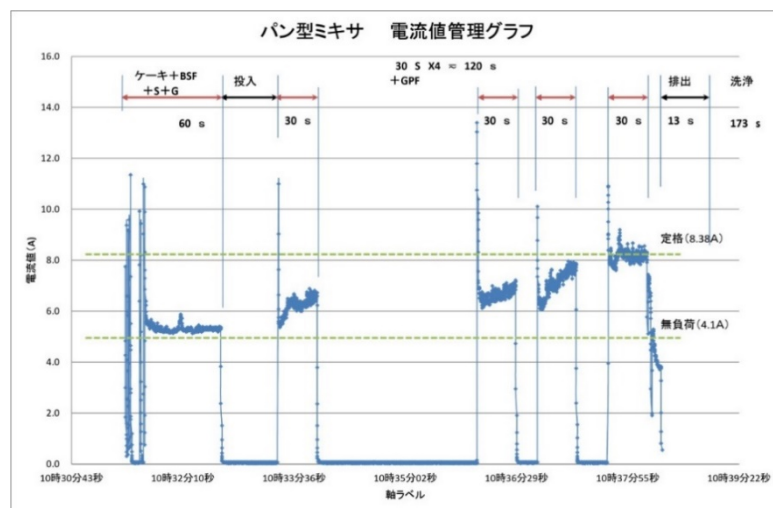


図4.4.2 パン型ミキサの電流値の変化

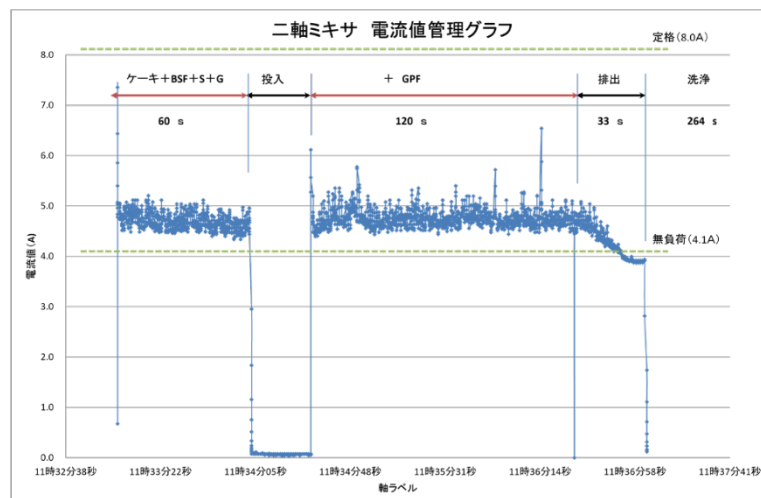
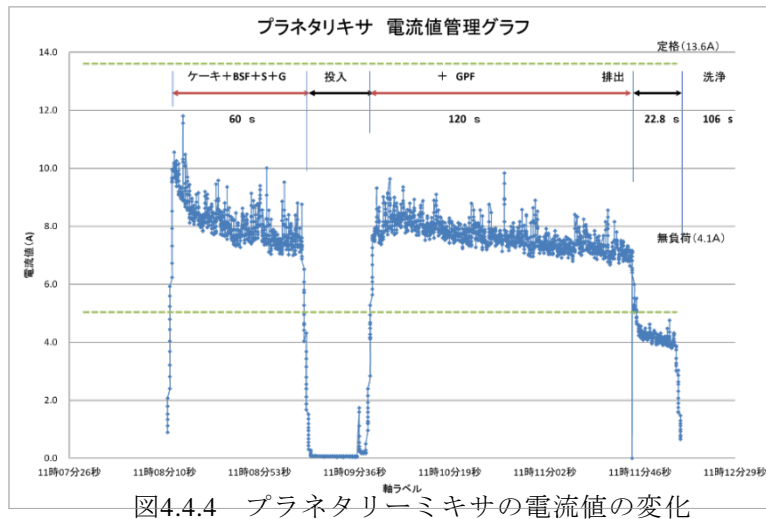


図4.4.3 強制二軸ミキサの電流値の変化



3) その他（砒素不溶化材）

表4.4.4に市販されている砒素の不溶化剤一覧表を示す。ジオポリマーコンクリートはアルカリ性のため、市販されている不溶化剤で適しているものがないことがわかった。

表4.4.4 市販されている砒素の不溶化剤一覧表

No.	種類	荷姿	添加量 (kg/m ³)	安定性		備考
				酸	アルカリ	
1	塩化第二鉄	液体	3	○	×	アルカリ性環境下での使用に適さない
2	酸化鉄系	粉体	18	○	×	〃
3	鉄系	液体	9	○	×	〃
	キレート系	液体	0.45			
4	無機系	液体	18	○	△	
5	酸化マグネシウム系A	粉体	27	△	△	
6	酸化マグネシウム系B	粉体	18	○	△	
7	酸化マグネシウム系C	粉体	18	×	△	酸性環境下では使用に適さない
8	カルシウム系	粉体	54	×	△	〃
9	キレート系	粉体	36	△	△	

*アルカリは、砒素・セレンを溶出させる傾向がある。

*ヒ素は鉄と結合しやすい（下水処理場で使用）

4. 3 生コン工場での練混ぜおよび大型二次製品製造に必要な条件を整理する。

1) スランプフロー試験

表4.4.5に示すようにスランプフロー値は、目標性能をクリアした。ただし、スランプフロー値の減少が激しく、練混ぜ後20分後には400mmを切っていた。GP溶液用の遅延材が開発されているので、今後、実機レベルでその効果を検証する必要がある。

表4.4.5 スランプフロー試験の結果

時間	フロー値 (mm)
直後	610×603 (607)
10分後	498×505 (502)
20分後	391×395 (393)
30分後	280×290 (285) *スランプ：18.5cm

*カッコ内は平均値を示す。

2) 空気量試験およびコンクリート温度

空気量は1.0%であり、小型ミキサとほぼ同じ値を示した。

3) 圧縮試験

表4.4.6に示すように材齢14日の蒸気養生の圧縮強度は、 45.1 N/mm^2 であり、要求性能を満足していた。なお、本実験では蒸気養生をメインとしたが、参考までに気中養生についても圧縮強度を求めた。

表4.4.6 圧縮強度試験の結果

養生方法	圧縮強度 (N/mm^2)			備考
	材齢7日	材齢14日	材齢28日	
蒸気養生	40.2	45.1	48.3	—
気中養生	28.8	40.7	49.4	—

(参考)

小型ミキサでの試験結果

- ① スランプフロー：515×495(505mm)
- ② 空気量：0.8%
- ③ 圧縮強度 (材齢 56 日) : 室温養生⇒ 67.1 N/mm^2
蒸気養生⇒ 57.2 N/mm^2 (70°C, 18hr)

4) ケーキ状改質フライアッシュを用いたジオポリマー製造について

以下に、ケーキ状改質フライアッシュを材料とするジオポリマーコンクリート製造設備に留意点を示す。

—ケーキ状の改質フライアッシュについて—

- ① ケーキ状の改質フライアッシュと乾燥フライアッシュを事前に混合し、ケーキ状フライアッシュの含水率を安定させるために、事前混合設備が必要になる。

—骨材について—

- ① 表面水率は、一定になるように管理する。

—混練ミキサについて—

- ① 排出完了後、直ぐに自動洗浄装置でミキサ内部を洗浄できる機構を設けた方が良い。
- ② 混練ミキサはミキサ排出ゲートとは別に、洗浄水を排出する為の洗浄水排出ゲートを設けた方が良い。
- ③ 混練ミキサは、せん断効果の高い自転・公転パドルを設けたミキサ内部に内筒等障害物の無いプラネタリーミキサを用いる。

—洗浄水について—

- ① 混練ミキサから排出された洗浄水は、洗浄水排出ゲート下方にある洗浄水受けホップに排出される設備が必要になる。

—その他—

- ① 各材料の温度を管理し、最適な配合を設定する機能を設けた方が良い。

5) ケーキ状改質フライアッシュを用いたジオポリマー製造設備（案）

以下に、ケーキ状改質フライアッシュを用いたジオポリマー製造設備のシステムフロー（案）を示す。ここでは、一般のセメントコンクリートの製造設備に、ケーキ状改質フライアッシュの事前混合設備、プラネタリーミキサの採用、自動洗浄装置、GP溶液の貯蔵タンクおよび洗浄水受けホップを追加・変更している。

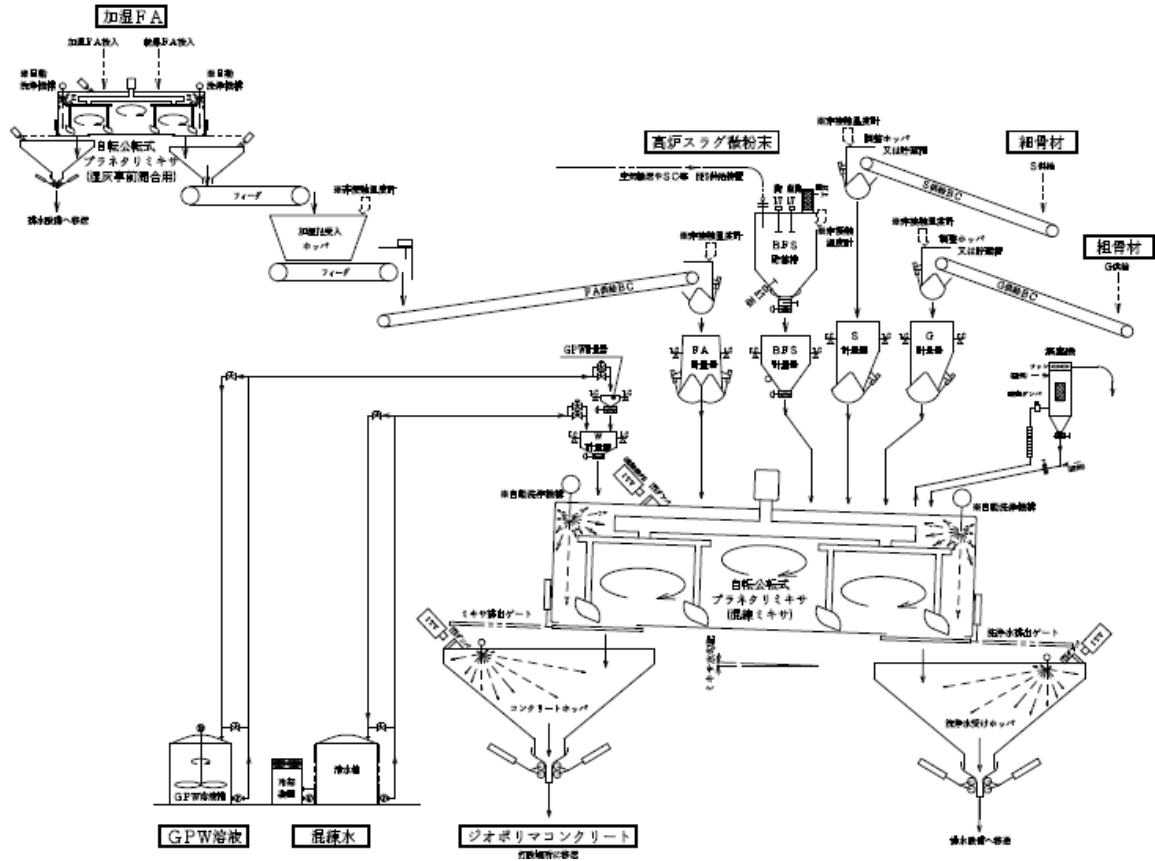


図4.4.5 製造設備フロー(案)

4. 4 ジオポリマー製境界ブロックの設置

ジオポリマー製境界ブロックを製造して、フライアッシュの排出元のクレハいわき工場へ設置した。



写真4.4.3 クレハ火力発電所



写真4.4.4 ジオポリマー製境界ブロック設置状況

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

ジオポリマーコンクリートの研究は世界中で実施しているが、施工実績としてはオーストラリアの空港の滑走路での実績があるのみで、そのほとんどが研究段階である。我が国においては、枕木や縁石などのコンクリート二次製品で数例の研究実績があるのみであったが、本研究開発によってMFASを使用した常温硬化型ジオポリマーコンクリートの開発可能性が示唆でき、コンクリート二次製品より遙かに使用量が多い生コンクリートタイプのジオポリマーコンクリートの実現に向けての基礎データが収集できた。さらにケーキ状のMFASを用いたジオポリマーコンクリートの製造設備に関する貴重なデータを得て、製造設備のシステムフロー案を提示できた点も科学的意義のひとつといえる。

(2) 環境政策への貢献

本研究開発によって低品位フライアッシュから未燃炭素を除去・改質することによってジオポリマーコンクリートの活性フィラーとして利活用およびCO₂排出量50%削減の可能性が示唆できた。MFASをセメントフリーコンクリートに適用し、普通コンクリートの30%をセメントフリーコンに置換できれば日本の年間CO₂排出量を0.75%削減可能であり、本技術開発によってフライアッシュの高度資源化利用とコンクリートのCO₂排出量を抑制し地球温暖化の抑制に貢献できると共にパリ協定の削減目標の一部となし環境政策への貢献が示唆できた。

フライアッシュを改質する技術およびジオポリマーコンクリートは今後も石炭火力発電が見込まれるアジア地域の適用がさらに有望であり、本技術の適用によってジオポリマーコンクリートおよびフライアッシュの改質技術を発展途上国地域に輸出可能になると考えられる。特に日本の47倍のフライアッシュを排出し、世界のセメント生産量の57%を占める中国に本技術の輸出が効果的である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Keita Goshima, Hiroki Goda, Koji Harada, Koji Takasu : Journal of Asian Institute of Low Carbon Design, 6(Vol), 263-266(2019.2), Properties of Geopolymers Prepared Using Fly Ash Containing Unburned Carbon

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 五島敬太, 合田寛基, 原田耕司, 高巢幸二, 日比野誠 : 土木学会西部支部研究発表会概要集, 30, V-033 (Vol, Issue), 755-756 (2019.3)、フライアッシュ中の未燃カーボンに注目したジオポリマーモルタルのフレッシュ性状
- 2) 五島敬太, 合田寛基, 原田耕司, 日比野誠 : 九州橋梁・構造工学研究会シンポジウム論文集, 6, 6(Vol, No), (2018.12), 未燃カーボン除去のフライアッシュを用いたジオポリマーの特性

(2) 口頭発表(学会等)

特に記載すべき事項はない。

(3) 知的財産権

- 1) 高巢幸二, 陶山裕樹, 原田耕司, 合田寛基 : 北九州市立大学, 西松建設株式会社, 九州工業大学 ; 「ジオポリマー組成物の製造方法」, 特願2019-090225, 2019年5月10日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 2019年度北九州市立大学公開講座「コンクリートはお嫌いですか?」第5回(新しいコンクリートのはなし)、2019年7月27日、25名

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊建設産業新聞(2020年3月23日、全国版、2頁、「低品位フライアッシュ浮遊選鉱法用い未燃カーボン除去」)
- 2) 建設通信新聞(2020年3月23日、全国版、3頁、「低品位フライアッシュジオポリマー用に処理実機ミキサーで製造成功」)
- 3) 日刊建設工業新聞(2020年3月23日、全国版、「低品位フライアッシュ処理方法確立、主材料に」)
- 4) 日刊工業新聞(2020年3月25日、全国版、16頁、「石炭灰ジオポリマーに製造システム開発」)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

III. 英文Abstract

Development of Advanced Recycling Technology for Fly Ash to Enable Cement-free Concrete

Principal Investigator: Koji TAKASU

Institution:

The University of Kitakyusyu
1-1 Hibikino, Wakamatsu-ku, City of Kitakyushu,
Fukuoka 808-0135, JAPAN
Tel: +81-93-695-3239 / Fax: +81-93-695-3396
E-mail: takasu@kitakyu-u.ac.jp

Cooperated by: Nippon Eirich Co., Ltd., Kyushu Institute of Technology,
NISHIMATSU CONSTRUCTION Co., Ltd.

[Abstract]

Key Words: Fly ash, Flotation method, Decanter type centrifugation, Hydrocyclone, Heavy metal, Geopolymer, Cake, Cold setting, Concrete secondary product

Approximately 5.4% of all CO₂ emissions in Japan are from concrete, and over 90% of CO₂ emissions from concrete are derived from cement. Compared with cement, geopolymers emit approximately 80% less CO₂ and have a much smaller environmental footprint. However, geopolymers require the use of an active filler such as fly ash or ground granulated blast-furnace slag. Because of the potential detrimental effects on concrete fluidity, the unburnt carbon content in fly ash must be 3% or lower when it is used as an active filler. The principal investigator has investigated and developed a novel flotation technique and equipment for improving fly ash quality by effectively removing unburnt carbon. This technique has been successfully used to improve fly ash quality under test conditions.

The objective of this R&D project was to further develop the system for generating high-grade material from low-grade fly ash so that the system reaches a level where it can be practically implemented and used to develop a geopolymer concrete with the ultimate goal of reducing CO₂ emissions from concrete by 80%.

Results of the R&D project suggest that modified fly ash slurry (MFAS) can be refined into high-grade fly ash using a hydrocyclone. Furthermore, in addition to establishing a method for reducing the moisture content of MFAS from around 90% to around 25% where the MFAS can be used in geopolymer concrete, we demonstrated that the improvement process also partially removes heavy metals in the fly ash. Based on those results, we developed a quality-improvement/recycling system for low-grade fly ash using laboratory equipment.

After discussing the potential for developing a geopolymer concrete that has a moderate curing temperature and uses MFAS, we compiled basic manufacturing

facility-related data and proposed a system flow for a plant to manufacture geopolymer concrete using MFAS cake.

We demonstrated that CO₂ emissions from concrete can be reduced by 50% by utilizing the novel technique that we developed to improve the quality of low-grade fly ash and then using this modified fly ash as active filler in geopolymer concrete. The technique developed through this R&D project will enable the reduction of CO₂ emissions from concrete and thereby contribute to environmental policies aimed at achieving the emissions reductions targets set out in the Paris Agreement.