

平成29年度環境研究総合推進費 [委託費]
環境問題対応型研究 資源循環部会
課題番号：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**

令和元年度終了課題成果報告会

研究代表者：高巢 幸二（教授）
北九州市立大学 国際環境工学部



研究実施期間：平成29年度～令和元年度
研究経費（累計額）：102,911千円

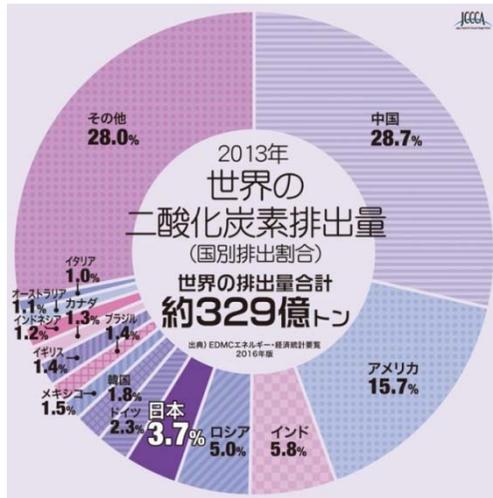
【目次】

1. 研究の背景・目的
2. 研究成果
3. 科学的・技術的意義、環境政策への貢献
4. 国民との科学・技術対話



1. 研究の背景・目的

【建設業の二酸化炭素排出量】



出展: 全国地球温暖化防止活動推進センター: 世界の二酸化炭素排出量 (2013年)、http://www.jccca.org/chart/chart03_01.html



出典: [The Cement Sustainability Initiative (March 2007)] (WBCSD Cement Sustainability Initiative)

コンクリート構成材料	環境負荷物質排出量		
	CO ₂ (kg/kg)	SO _x (g/kg)	NO _x (g/m ³)
普通ポルトランドセメント	0.767	0.189	1.390
砕石	0.008	0.013	0.047
砂利	0.012	0.016	0.057

コンクリートのCO₂排出量

$$= \text{セメント} + \text{粗骨材} + \text{細骨材}$$

$$= 218.5 (92.3\%) + 7.8 (3.4\%) + 10.0 (4.3\%)$$

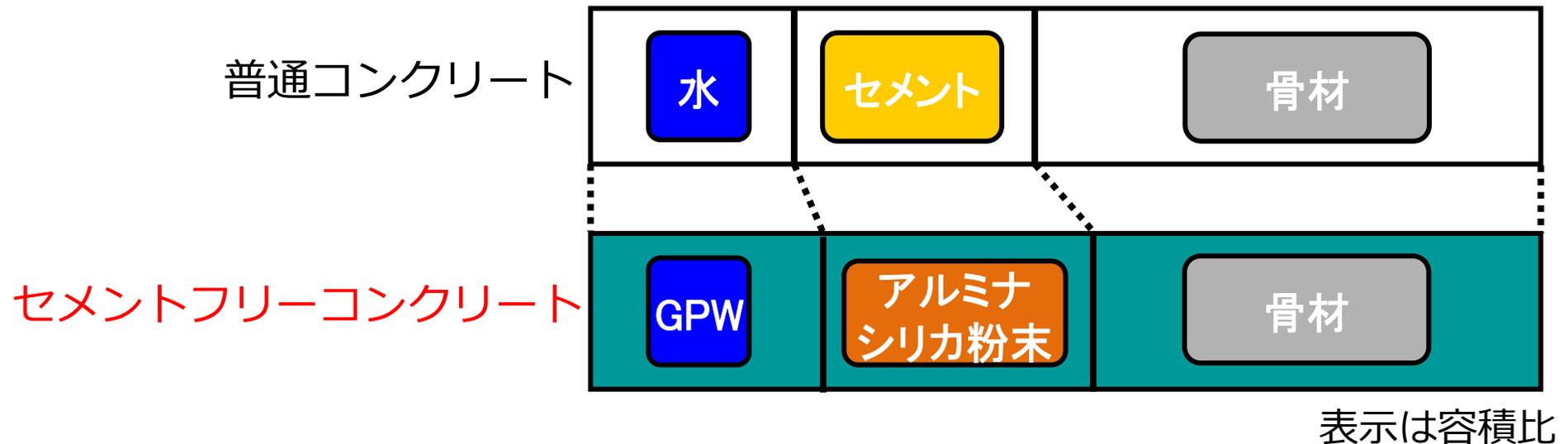
$$= 236.6 \text{kg/m}^3$$

コンクリートのCO₂排出量：
セメントの使用量に大きく依存
セメントフリーコンクリートが実現
できれば建設分野におけるCO₂排出
量抑制に大いに貢献可能

セメント製造時のCO₂排出量：全世界の約6%
日本においては総排出量の約5%

【セメントフリーコンクリート】

ジオポリマー：1978年にフランスのDavidovitsが提唱したアルカリシリカ溶液とアルミナシリカ粉末との反応によって形成される非晶質のポリマー（縮重合体）の総称



アルカリシリカ溶液 (GPW)

珪酸ナトリウム (水ガラス)

水酸化ナトリウム (苛性ソーダ)

アルミナシリカ粉末

フライアッシュ (FA)

高炉スラグ微粉末 (BFS)

【フライアッシュの活用】

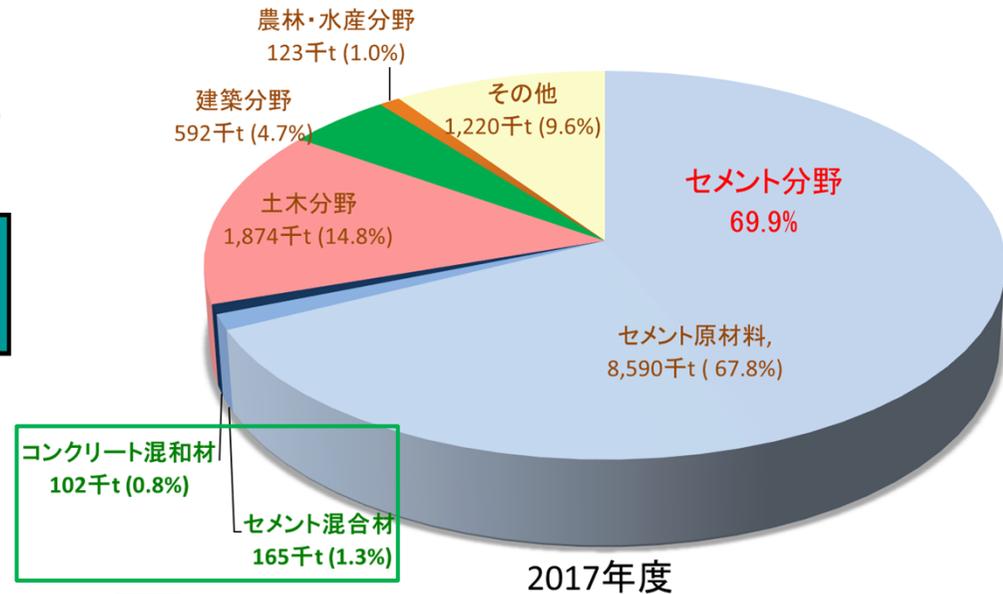
セメントフリーコンクリートの構成



アルミナシリカ粉末

フライアッシュ (FA)

高炉スラグ微粉末 (BFS)

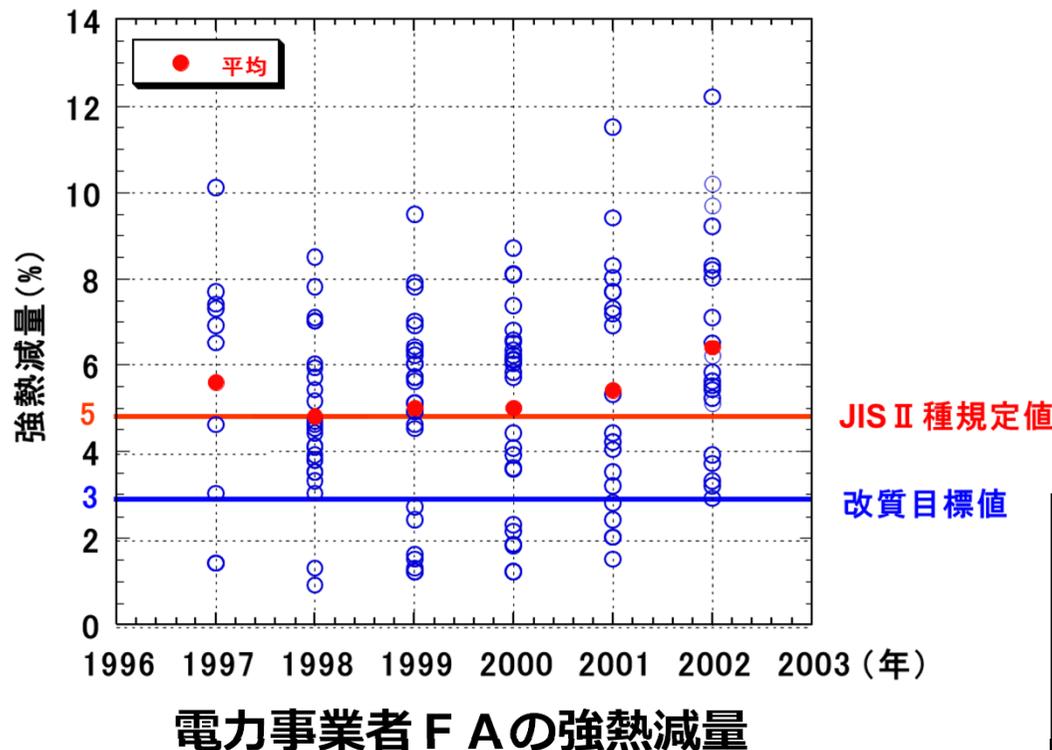


高品位FAの有効利用 : **2.1%**

ほとんどが低品位FAで実質産廃処理

【フライアッシュの品質】

- ・ 強熱減量（未燃カーボン量）が3%を超えるとコンクリートの凝結不良、AE剤の吸着が問題となり、コンクリートへの利用が難しい。
- ・ 企業発電 F A は強熱減量5%を越えるフライアッシュが圧倒的に多い。



企業発電 F A の強熱減量

排出元	強熱減量(%)
A企業発電 A工場	12.8
同 B工場	11.8
同 C工場	9.8
同 D工場	5.5
同 E工場	5.2
B企業発電	9.6

企業発電灰の産廃としての引き取り価格が、10年で4倍以上に上昇している。
→企業の処理費が逼迫。

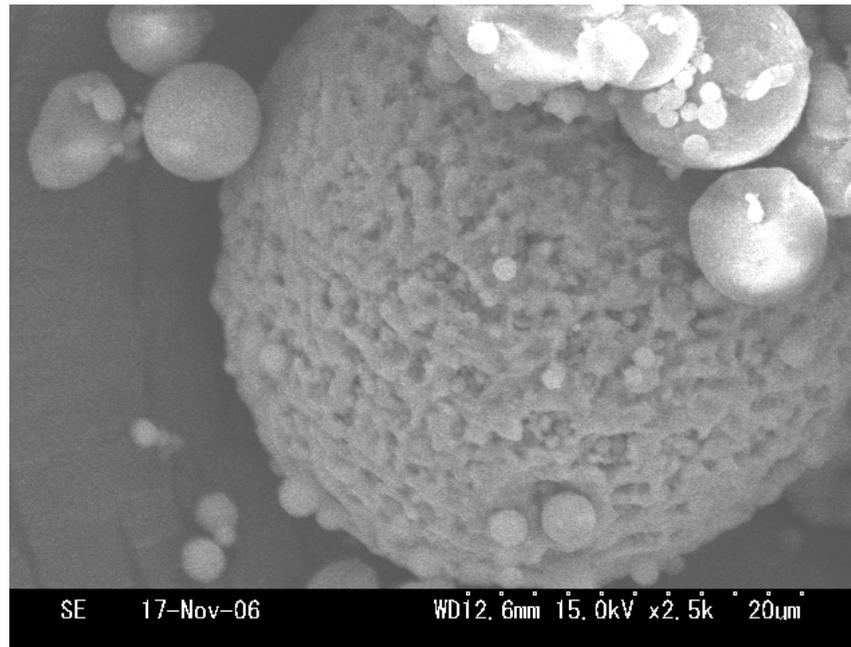
現状、およそ10千円/ton

【MFAS（改質フライアッシュスラリー）】

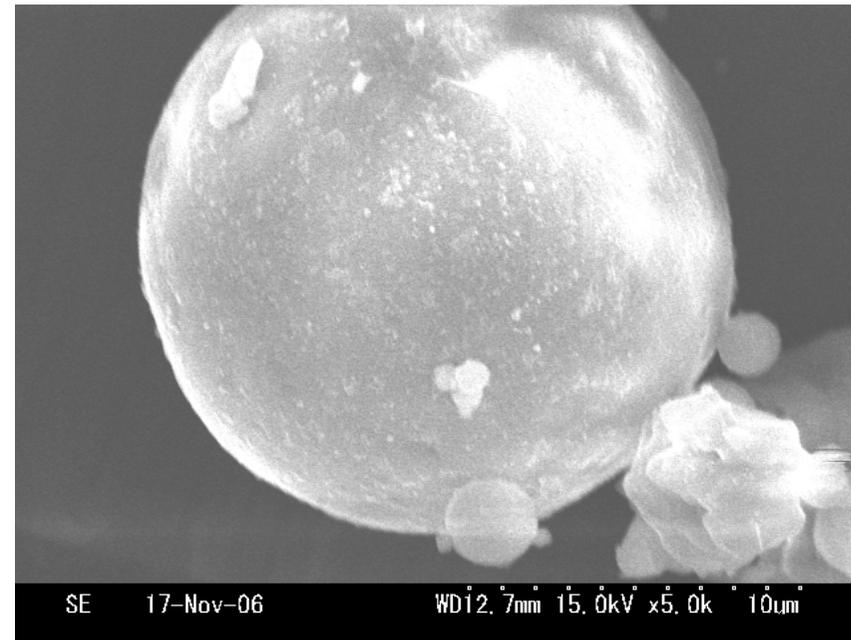
特許 第4802305号（浮遊分離装置及び方法並びにその利用製品の製造方法）

本技術は、浮遊選鉱法のシステムで、フライアッシュを改質して強熱減量2%以下の改質フライアッシュスラリー・MFAS (Modified Fly Ash Slurry) を製造し、低炭素で高性能なジオポリマーコンクリートを実現する。

フライアッシュの電顕画像



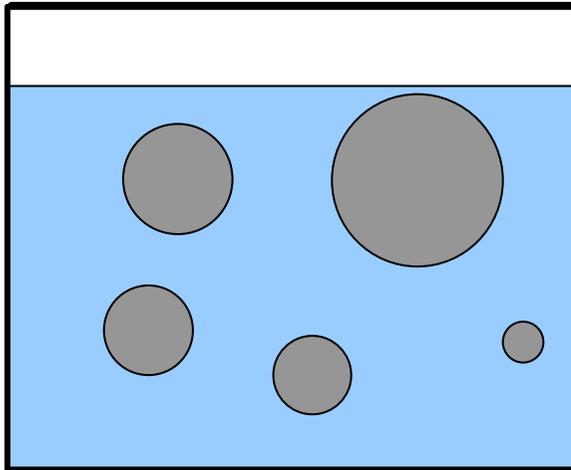
フライアッシュ原粉



MFAS
(Modified Fly Ash Slurry)

【浮遊選鉱装置】

【未燃カーボン除去原理】



- ⑥ フロスを分離して、未燃カーボンを低減したテール灰を得る。



※本デバイスは未燃分離器の回路に取り付ける循環ポンプのみを動力源としており、省エネ型でコンパクトな低価格プラントである。

【研究目的】

本研究開発では、フライアッシュ改質プロセスを安価で大量生産可能な実用化レベルに最適化し、フライアッシュの高度資源化を実現するとともに、改質に伴う廃棄物を完全に利用可能とする**フライアッシュ改質リサイクルシステムを開発して、最終的に改質フライアッシュを使用したセメントフリー（ジオポリマー）コンクリートの製造を目的とする。**

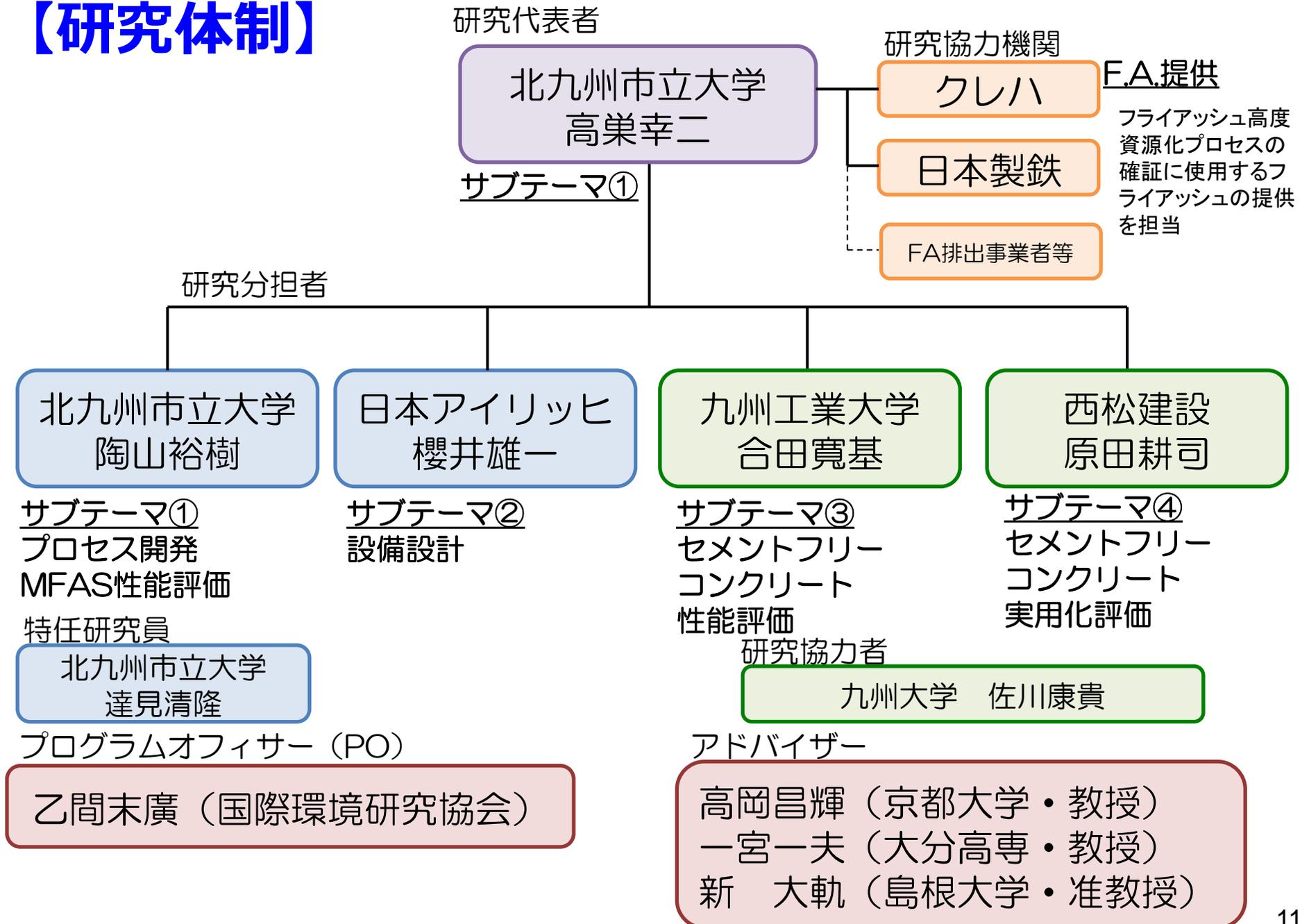
I フライアッシュ改質リサイクルシステムのプロセス最適化（サブテーマ①、②）

- ・浮遊選鉱前のスラリー化プロセスと浮遊選鉱後の、MFASの濃縮処理プロセスの高度化を研究し、**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と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ラボレベルで構築する。**
- ・フライアッシュの廃棄物としての処理費用が1ton当たり10,000円程度かかっている現状に鑑み、**本プラントでの処理コストは8,000円/ton以下**、小型石炭自家発電設備から排出されるフライアッシュは、年間10,000ton程度であることから、**10,000ton/年の処理システムの設計原案を作成する。**

II 改質フライアッシュを使用したセメントフリーコンクリートの開発（サブテーマ③、④）

- ・蒸気養生無しに生コン工場で製造可能なジオポリマーコンクリートの実現を目指し、コンクリートの**CO₂排出量を80%削減**することを目標とする。コンクリートの目標性能は**設計基準強度24N/mm²以上、収縮率10x10⁻⁴以下、計画供用期間65年を満足する耐久性**を有することとする。

【研究体制】





2. 研究成果

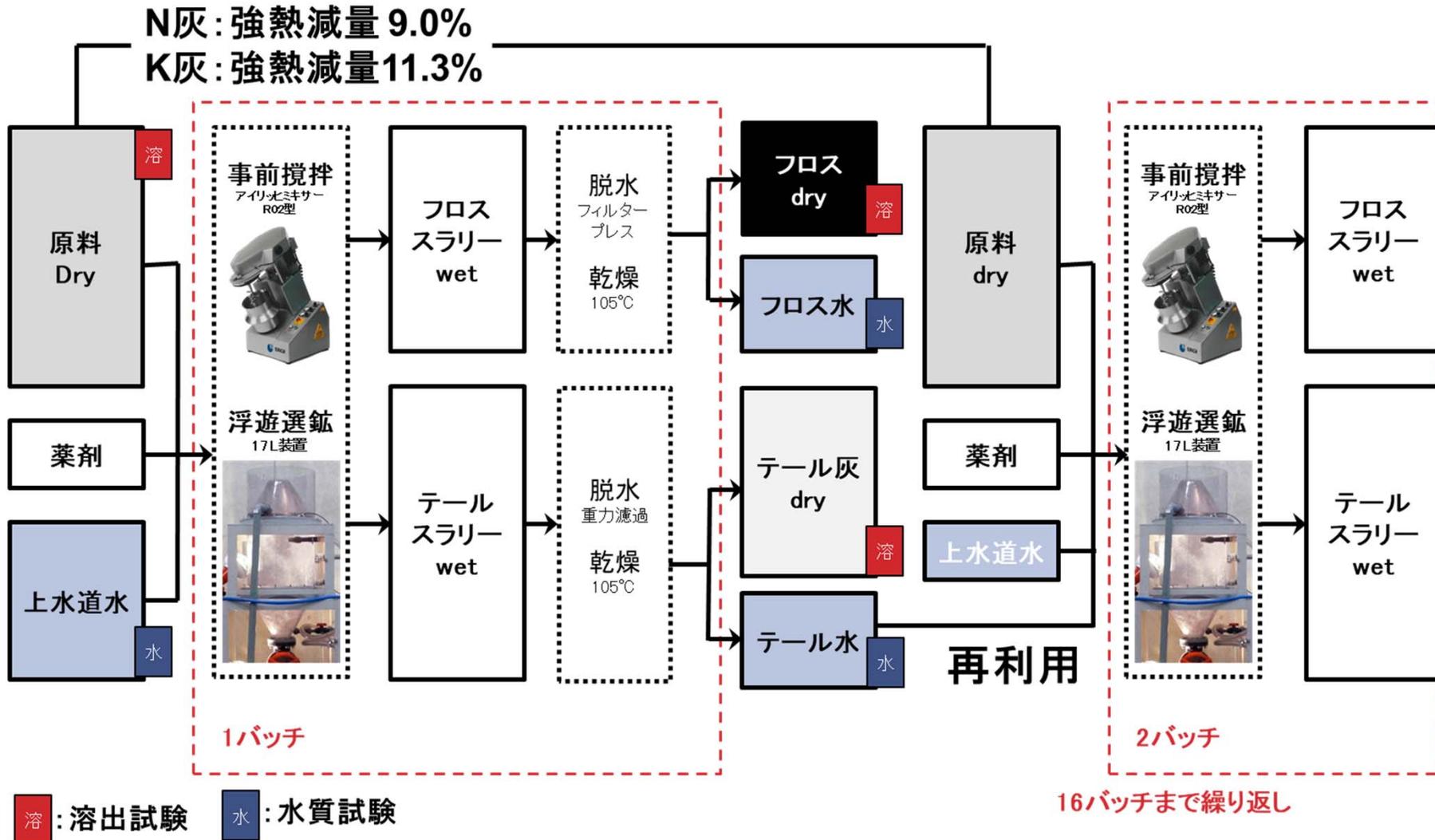
サブテーマ①: 北九州市立大学 フライアッシュ改質プロセスの開発および改質フライアッシュの性能評価

研究内容: 最適化した状態をラボシステム上で構築し、スラリー化プロセス、浮遊選鉱プロセス、濃縮処理プロセス、フロス灰処理プロセス、循環水利用までの処理をラボシステムで検証する。各プロセスの能力と製品となる改質フライアッシュの性状を検証する。

達成目標: ラボ上でフライアッシュ改質リサイクルシステムを構築する。

【改質プロセス系における重金属成分の挙動】

目的：浮遊選鉱処理における原料・製品間の重金属の移動の把握

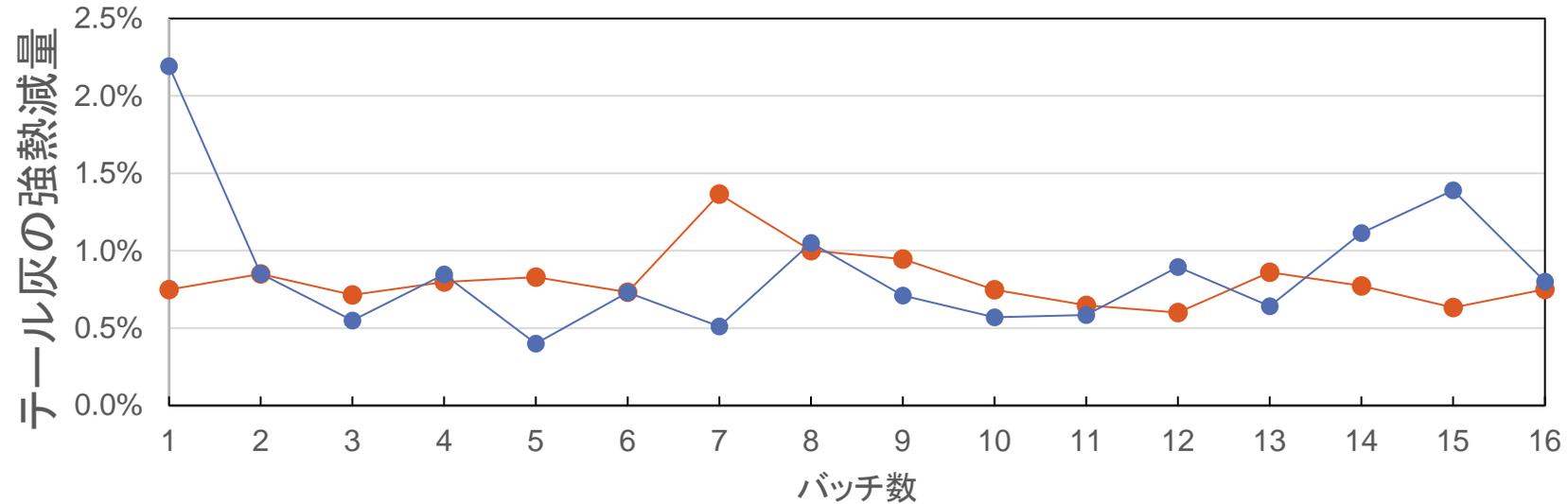


【改質プロセス系における重金属成分の挙動】

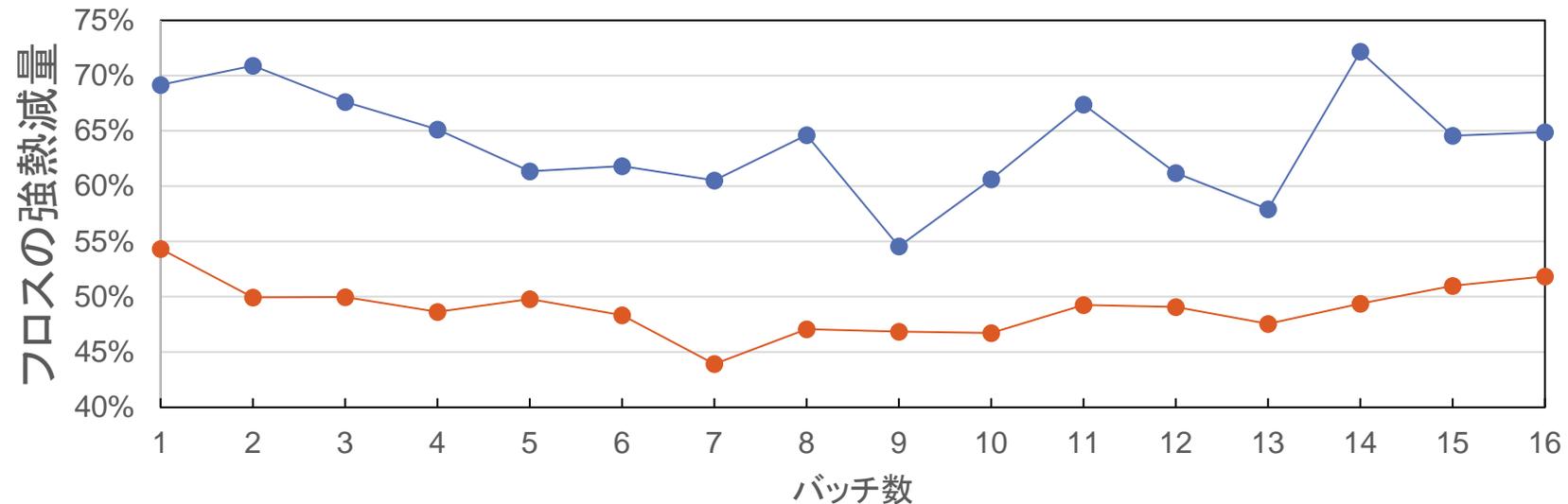
表 重金属成分の溶出試験の結果(1バッチ)

項目	単位	原料	テール灰	フロス	基準値
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	0.053	0.046	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	0.020	0.12	0.01以下
フッ素	mg/L	0.87	0.44	0.62	0.8以下
ホウ素	mg/L	5.7	0.28	1.6	1以下

【改質プロセス系における重金属成分の挙動】

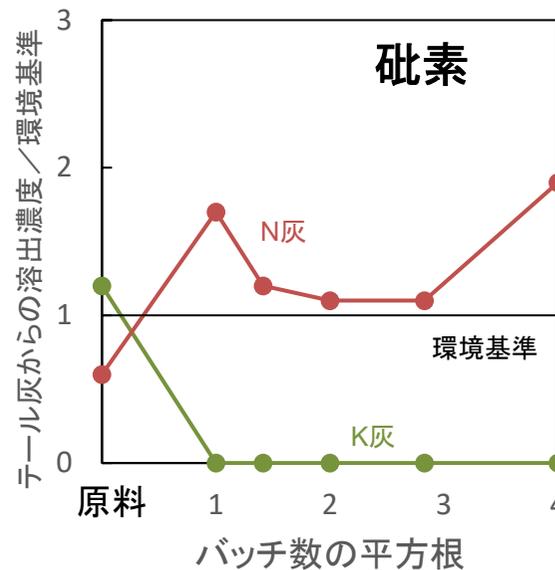
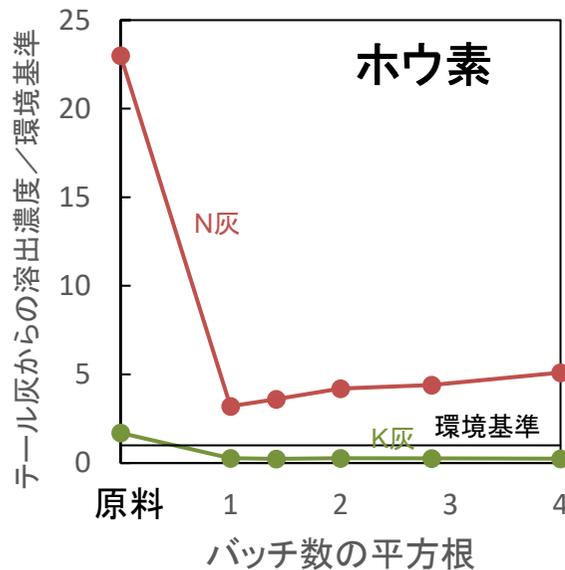
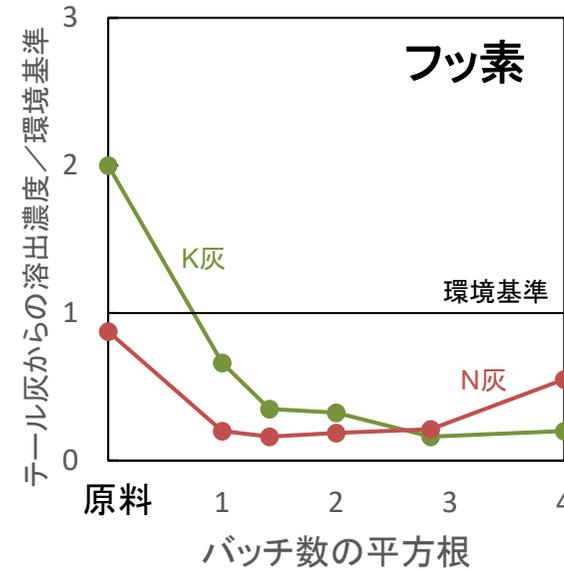
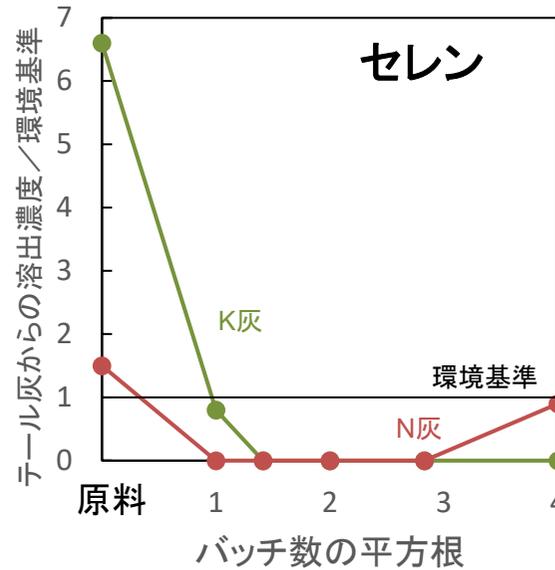
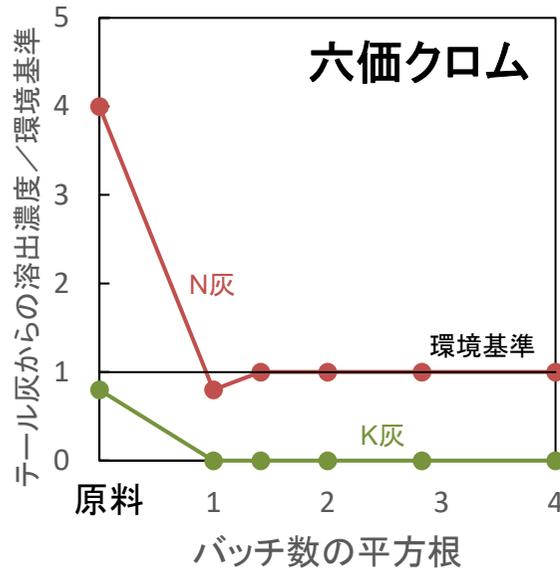


テール灰の強熱減量



フロスの強熱減量

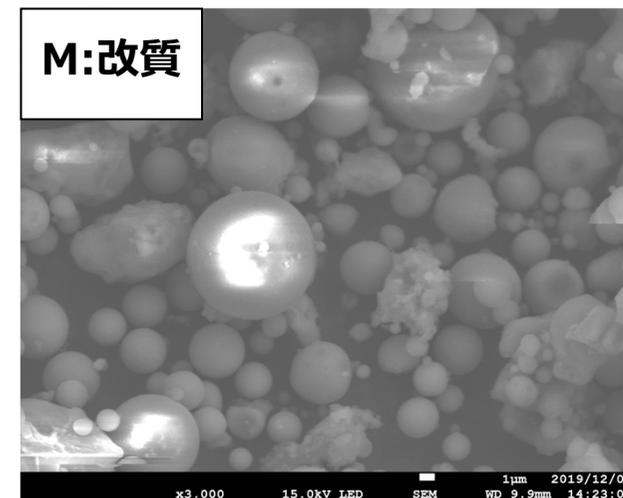
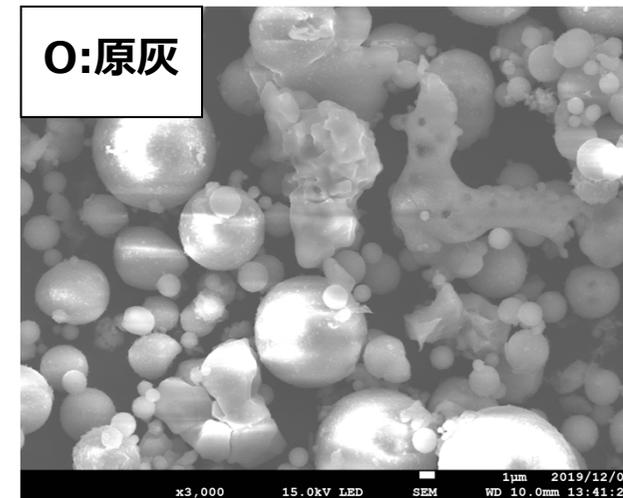
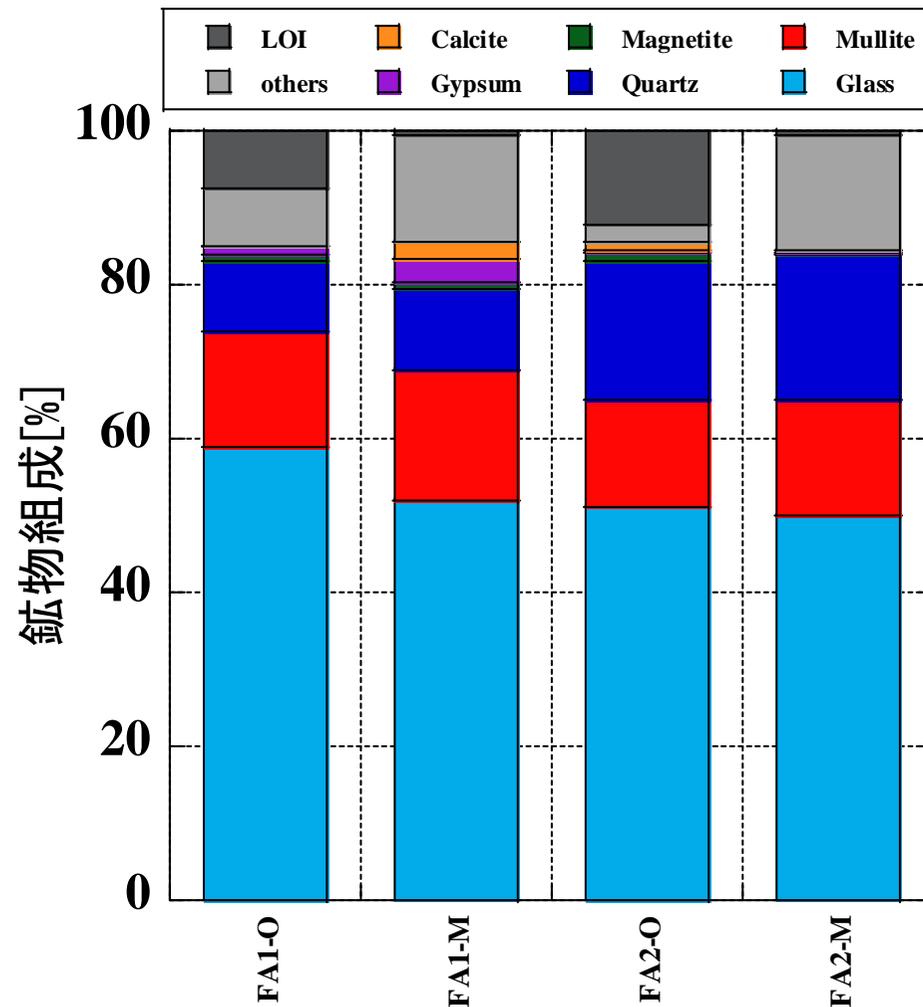
【改質プロセス系における重金属成分の挙動】



・ 16回処理水を再利用しても改質工程に影響はなく、テール灰にも重金属は蓄積されなかった。

→ 処理水を繰返し再利用し続け、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

【改質フライアッシュの特性】



- 改質によってLOIが減少するだけで**鉱物組成の変化は小さい**
- 改質により不定形粒子の未燃炭素が除去され**平滑な球形粒子が増加**

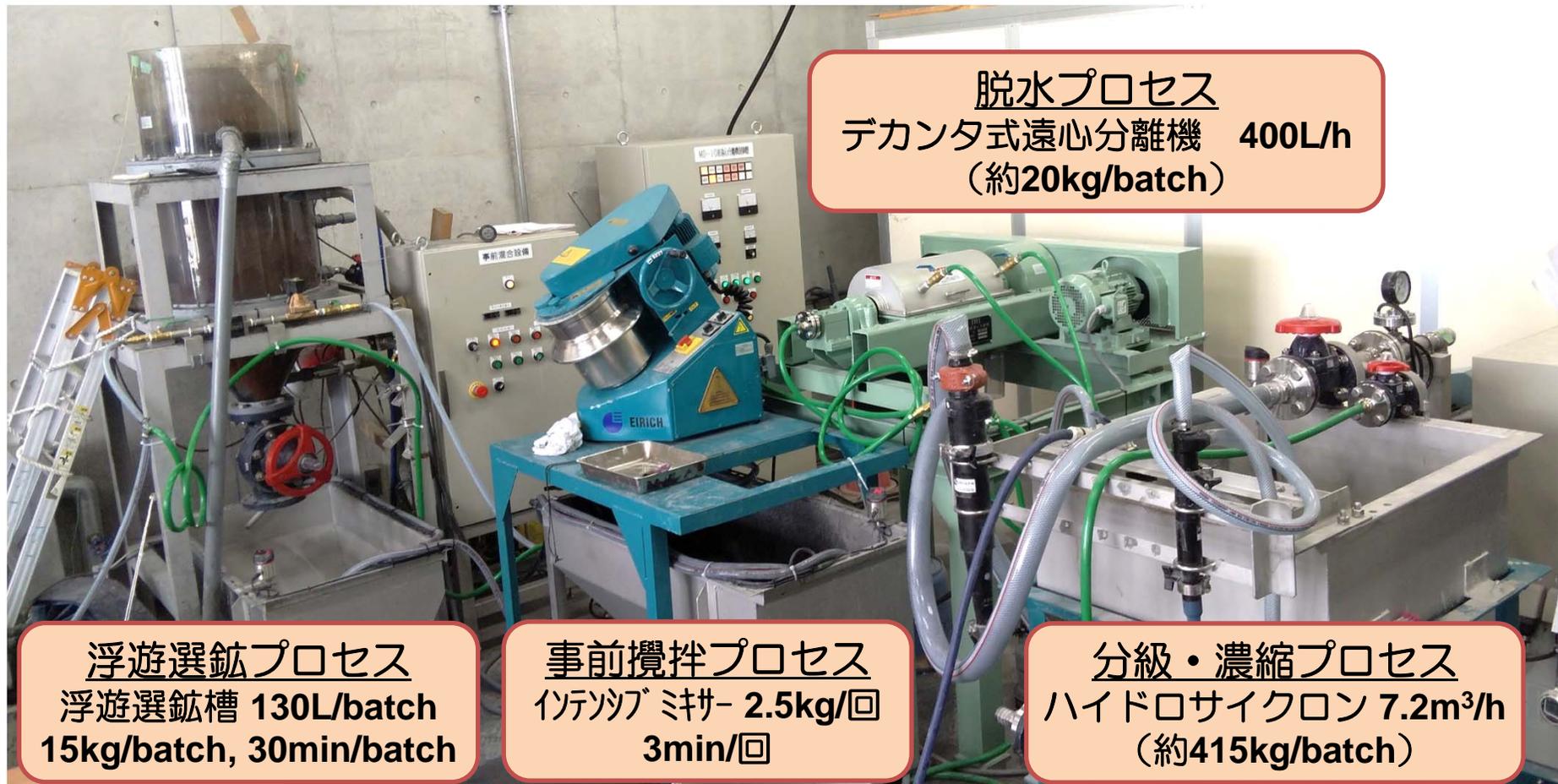
サブテーマ②: 日本アイリッヒ フライアッシュ改質プロセスの設備開発

研究内容：浮遊選鉱前のスラリー化プロセスと浮遊選鉱後の、MFASの濃縮処理プロセスの高度化を研究開発し、小型プラントとして発電所内に設置可能な設計原案を作成する。

達成目標：処理コストが8,000円/ton以下で、10,000ton/年の処理システムとする。

【ラボ一貫設備の構築】

15kg/batch (30分/batch) 規模の事前攪拌～脱水までの一貫プロセスをラボ上で構築した

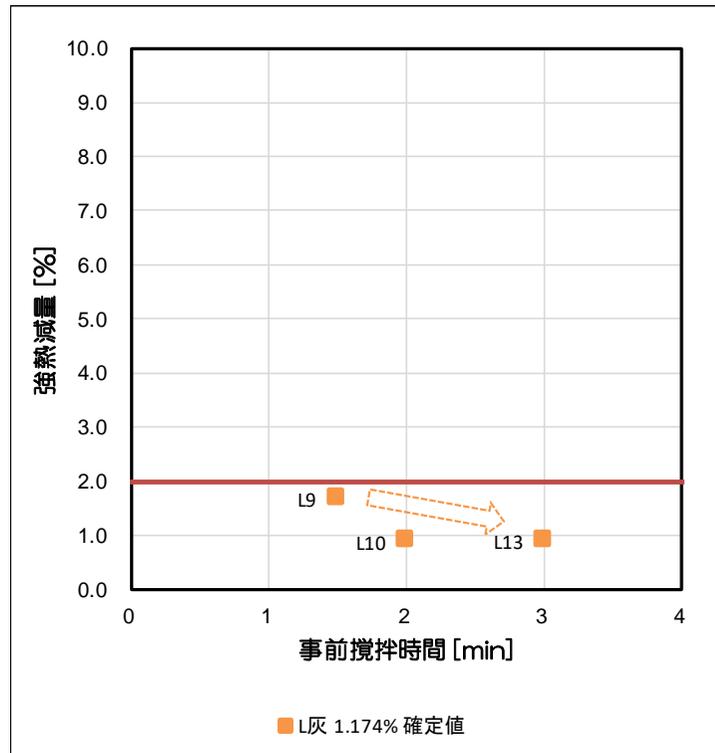


15kg/batch処理のラボ装置 (28.8ton/y)

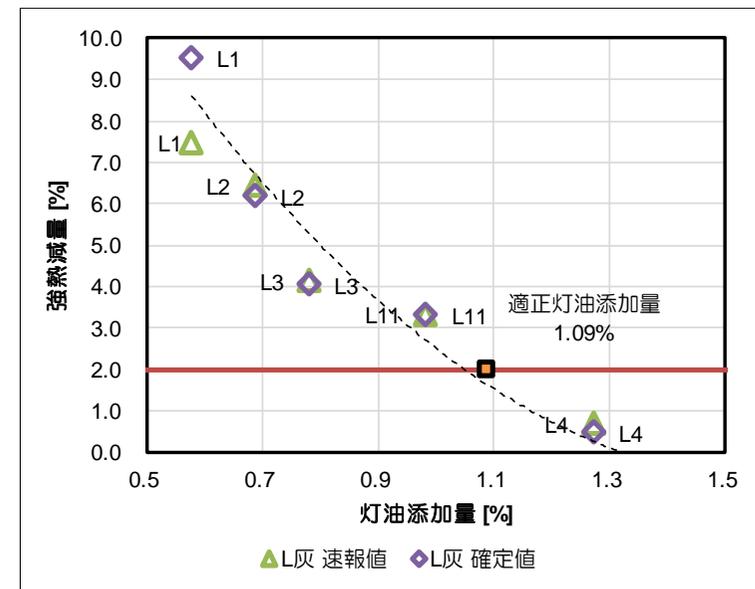
【事前攪拌処理の最適化】



事前攪拌時間の影響



添加剤投入量の最適化

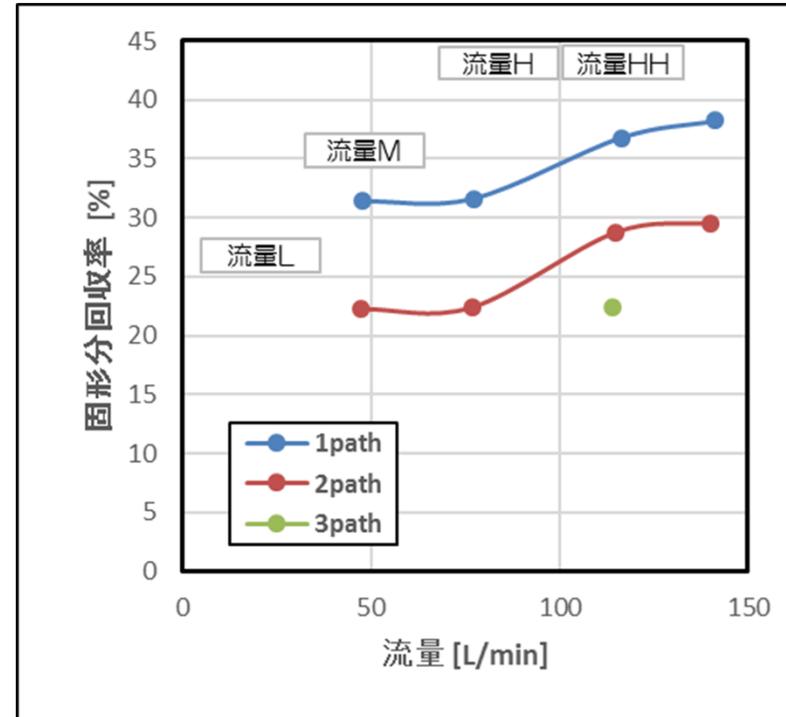
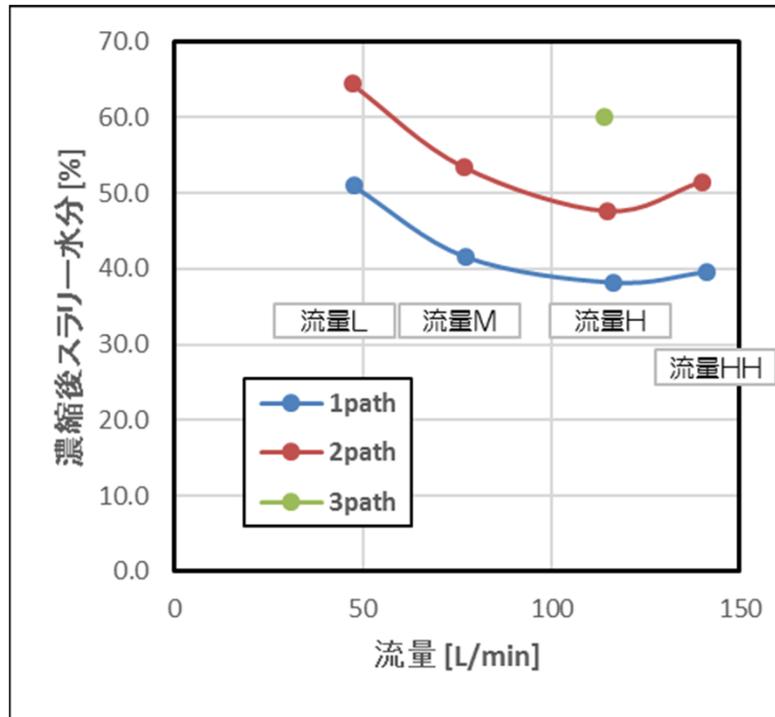


L灰

- 処理時間の大幅な短縮：従来の攪拌時間 3時間 ⇒ 3分
- 添加剤投入量の低減：従来の灯油添加量 5% ⇒ 1.1%

【分級・濃縮・脱水処理の最適化】

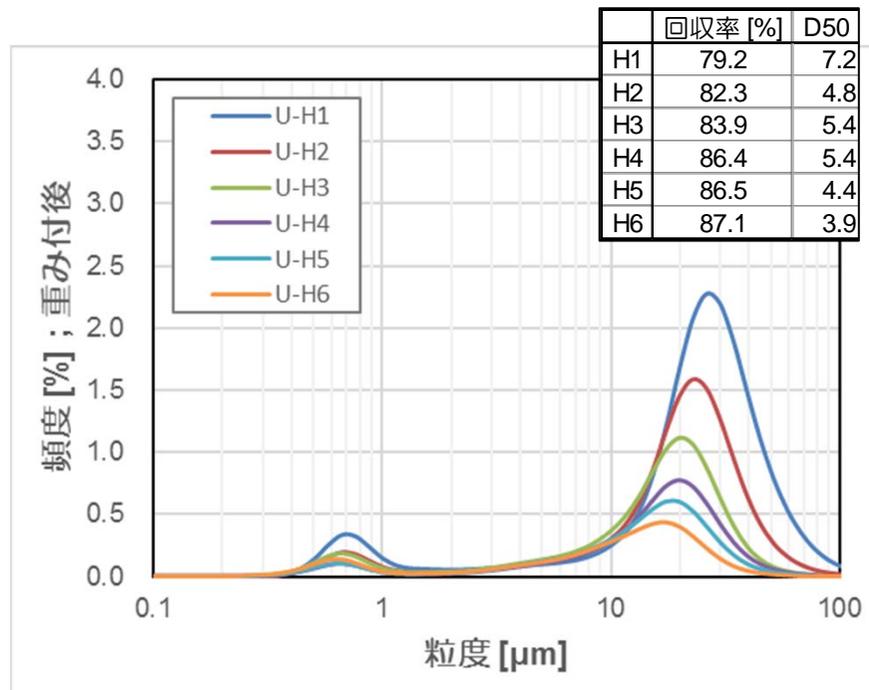
(1) ハイドロサイクロン ～ 濃縮



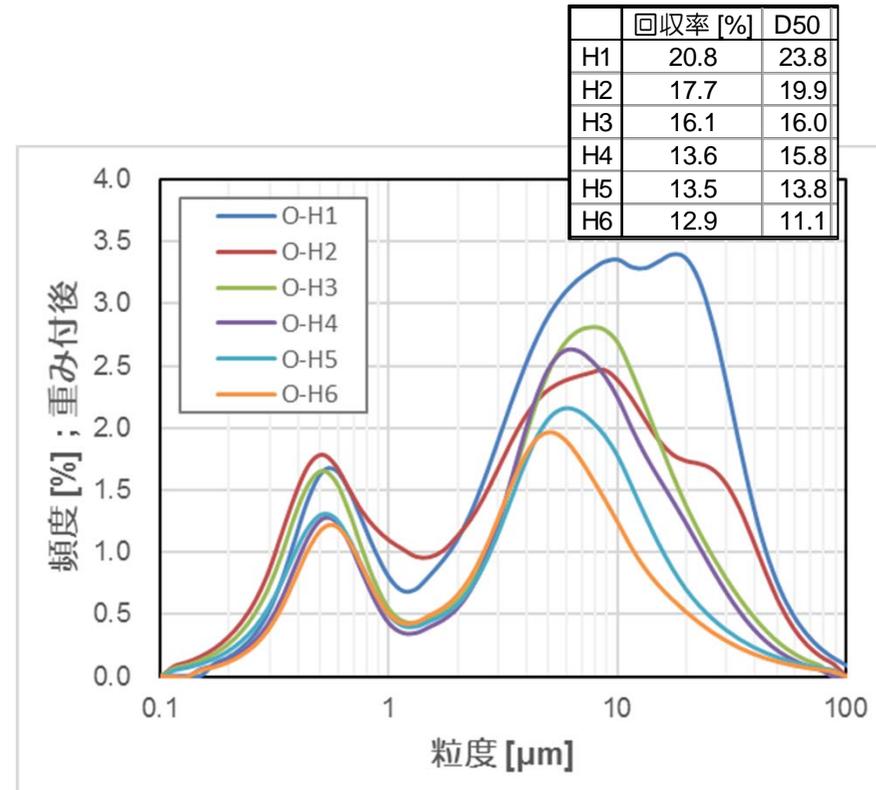
- ハイドロサイクロンでは
濃縮後スラリー水分 : 40%
固形分回収率 : 40%
と低く、**脱水プロセスとしては不適**

【分級・濃縮・脱水処理の最適化】

(2) ハイドロサイクロン ～ 分級



アンダーフロー液



オーバーフロー水

- ハイドロサイクロンで粗粒を選択的に分級できることを確認した。
- ハイドロサイクロンは分級機として特化する。

【分級・濃縮・脱水処理の最適化】

サイクロン濃縮 スラリー



水分40%

デカンタ脱水 ケーキ



デカンタ脱水装置



サイクロン分級・濃縮装置

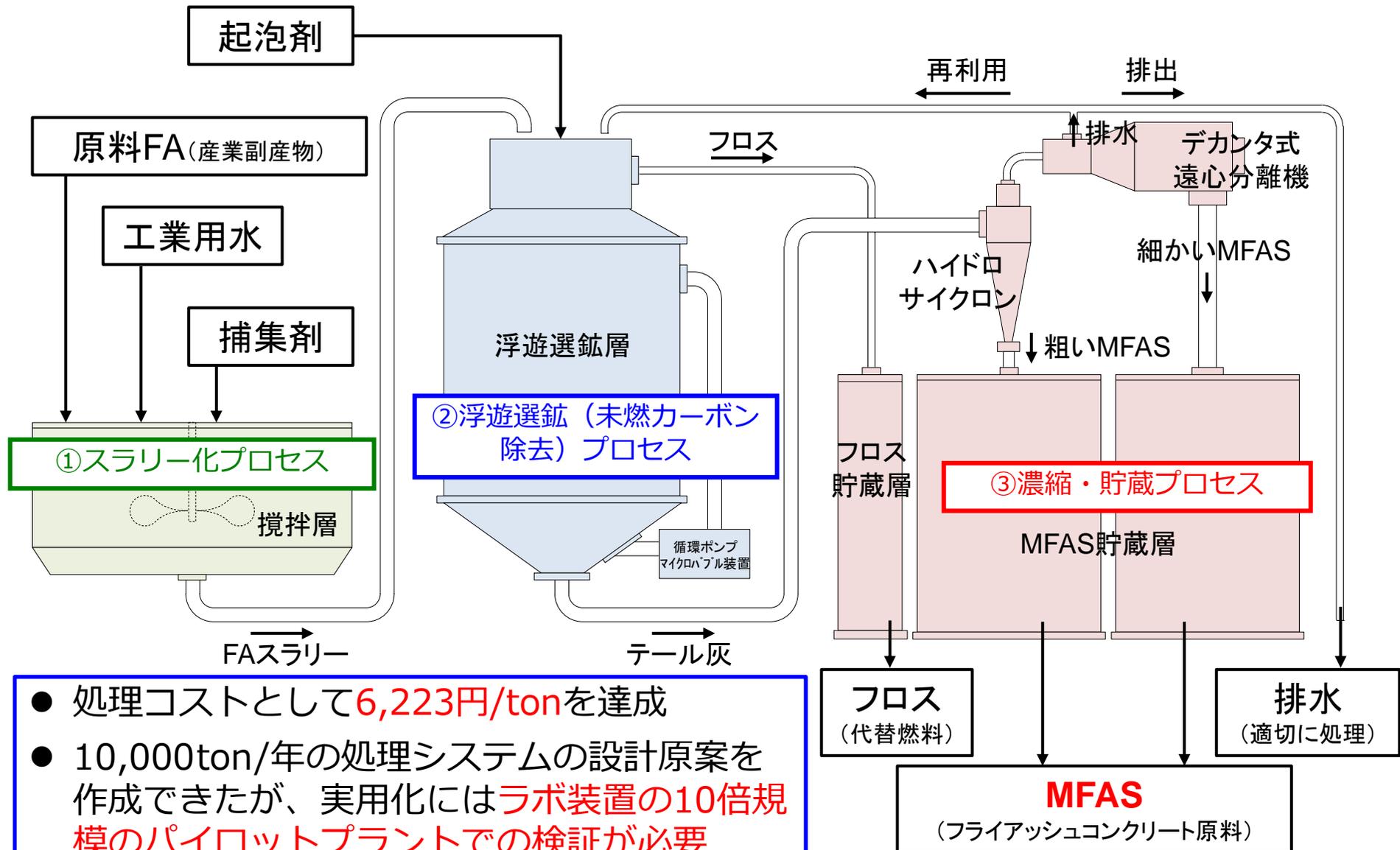
汚泥質 : 水分 23.6%

粉質 : 水分 24.2%

粉質、汚泥質で水分に大差はない
(むしろ粉質のものの方が水分が高い)

- サイクロンは分級機として粗粒・細粒を分離する。
- デカンタの脱水性能は高く、水分25%未満、回収率 94% 以上が可能。

【フライアッシュの改質プロセス】



- 処理コストとして**6,223円/ton**を達成
- 10,000ton/年の処理システムの設計原案を作成できたが、実用化には**ラボ装置の10倍規模のパイロットプラントでの検証が必要**

サブテーマ③:九州工業大学大学院 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

研究内容: 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・耐久性状を確認する。

達成目標: 収縮率は 10×10^{-4} 以下、計画供用期間65年を満足する耐久性を有することを目標とする。

【MFASジオポリマーコンクリートの特性】

種別	Solid/P	BFS/P	W	GPW	FA-b	FA-b ケーキ	BFS	S	G
	%		kg/m ³						
300L	48	30	87	165	369	456	158	550	878

【練混ぜ方法】

- ①事前準備：FAケーキの乾粉に対する含水率を24%に設定
- ①FAケーキ，細骨材(S)の順に投入し30秒間
- ②GPW(8割)を投入し1分間
- ③粗骨材(G)，BFS，GPW(2割)を投入し，さらに1分間

【養生方法】

- ☆常温養生：封緘状態で20℃静置
(強度試験体は試験材齢，中性化試験体は材齢28日まで)

【MFASジオポリマーコンクリートの特性】

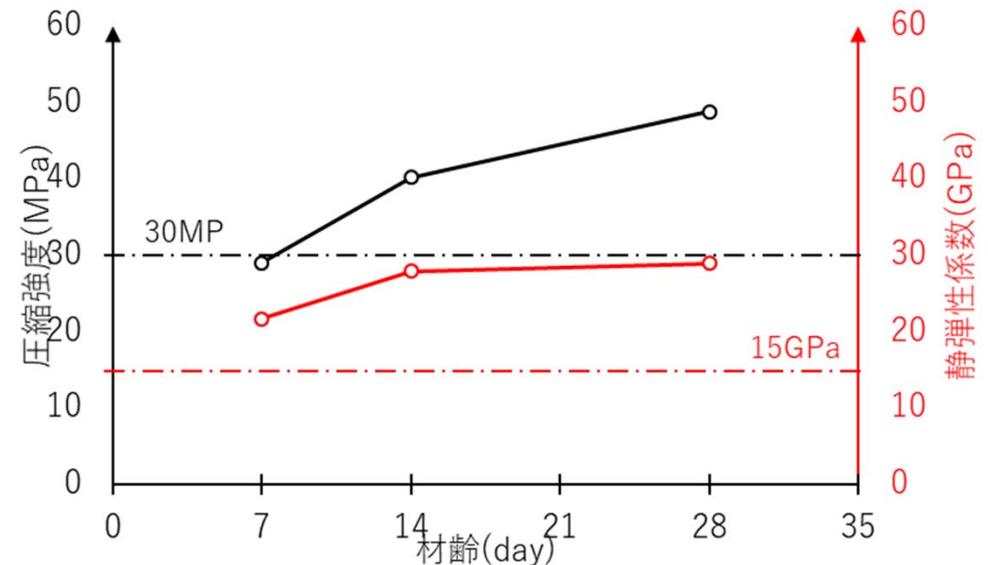
フレッシュ性状

- ・スランプフロー(JIS規格)
505mm
- ・空気量 1.0%
- ・可使用時間 35分
(全て許容範囲) を達成



圧縮強度

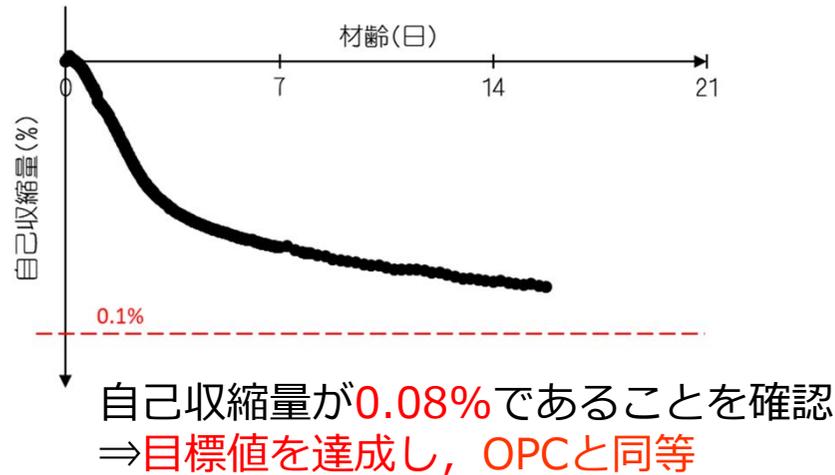
- ・28日材齢圧縮強度 49MPa
- ・28日材齢でヤング係数 29GPa
(全て目標値以上)を達成



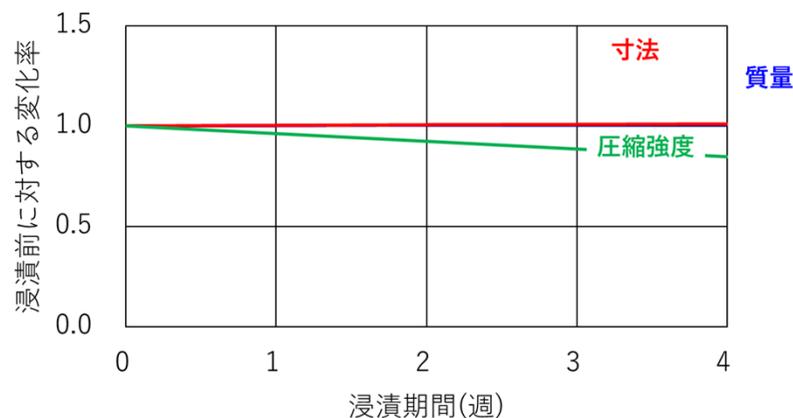
セメントコンクリートと同様にフレッシュ、強度の評価可能

【MFASジオポリマーコンクリートの特性】

自己収縮



耐硫酸抵抗



概ね浸漬前と同程度の材料特性を保持
⇒**高い硫酸抵抗性を確認**

MFASGP重金属溶出

試料番号	20°C常温硬化型	
試料名	試料1	試料2
項目名		
カドミウム	0.005未満	0.005未満
全シアン	0.1未満	0.1未満
鉛	0.005未満	0.005未満
六価クロム	0.02未満	0.02未満
砒素	0.007	0.006
総水銀	0.0005未満	0.0005未満
アルキル水銀	0.0005未満	0.0005未満
セレン	0.005未満	0.005未満

常温硬化型では金属の溶出
⇒**全ての重金属で基準上限値未満**

サブテーマ④: 西松建設

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

研究内容：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。

達成目標：既存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示す。大型二次製品製造に必要な条件を整理する。

【ジオポリマーコンクリートの実用化評価】

環境評価

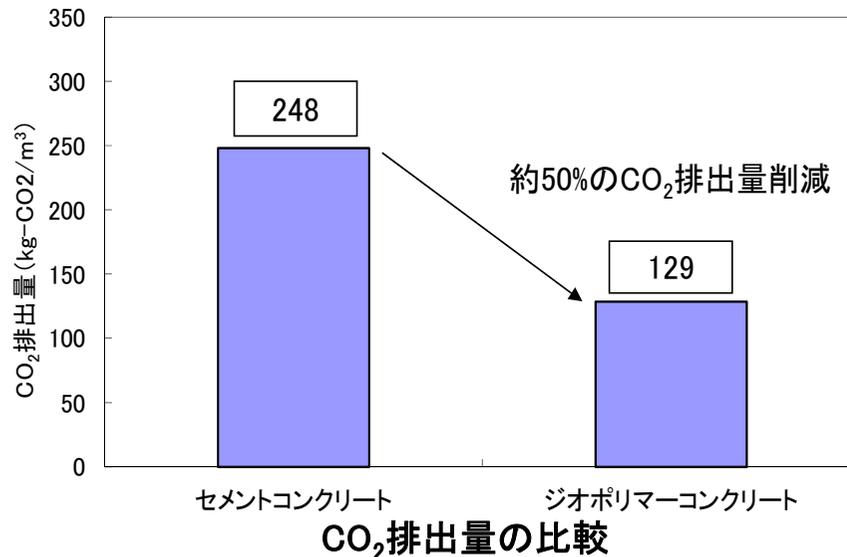
ジオポリマーコンクリートとセメントコンクリートの圧縮強度を同じ値 (30N/mm²) とした、配合を試算に使用。

ジオポリマー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
フライアッシュ	FA	19.6
高炉スラグ微粉末	BS	26.5
天然細骨材	S2	3.7
天然粗骨材	G	2.9
GP溶液	GPW	125

セメント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	S1	3.7
天然粗骨材	G	2.9
水	W	0



※配合の最適化により、さらに排出量の削減が可能

【ジオポリマーコンクリートの実用化評価】

機能性評価：アルカリ骨材反応



アルカリ骨材反応試験後の供試体の状況

5%の硫酸溶液に8週間浸漬して供試体の外観を比較

⇒ **アルカリ骨材反応によるひび割れ発生を抑制**する効果がある。

コスト評価

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などの耐久性能が優れるため、その特性を有効に利用できる環境下では、セメントコンクリートに比べ構造物の長寿命化が図れる。したがって、**ライフサイクルコストで評価するとコスト的に優れた構造物が建設できると考えられる。**

【実機装置によるMFASGPコン二次製品の製造】

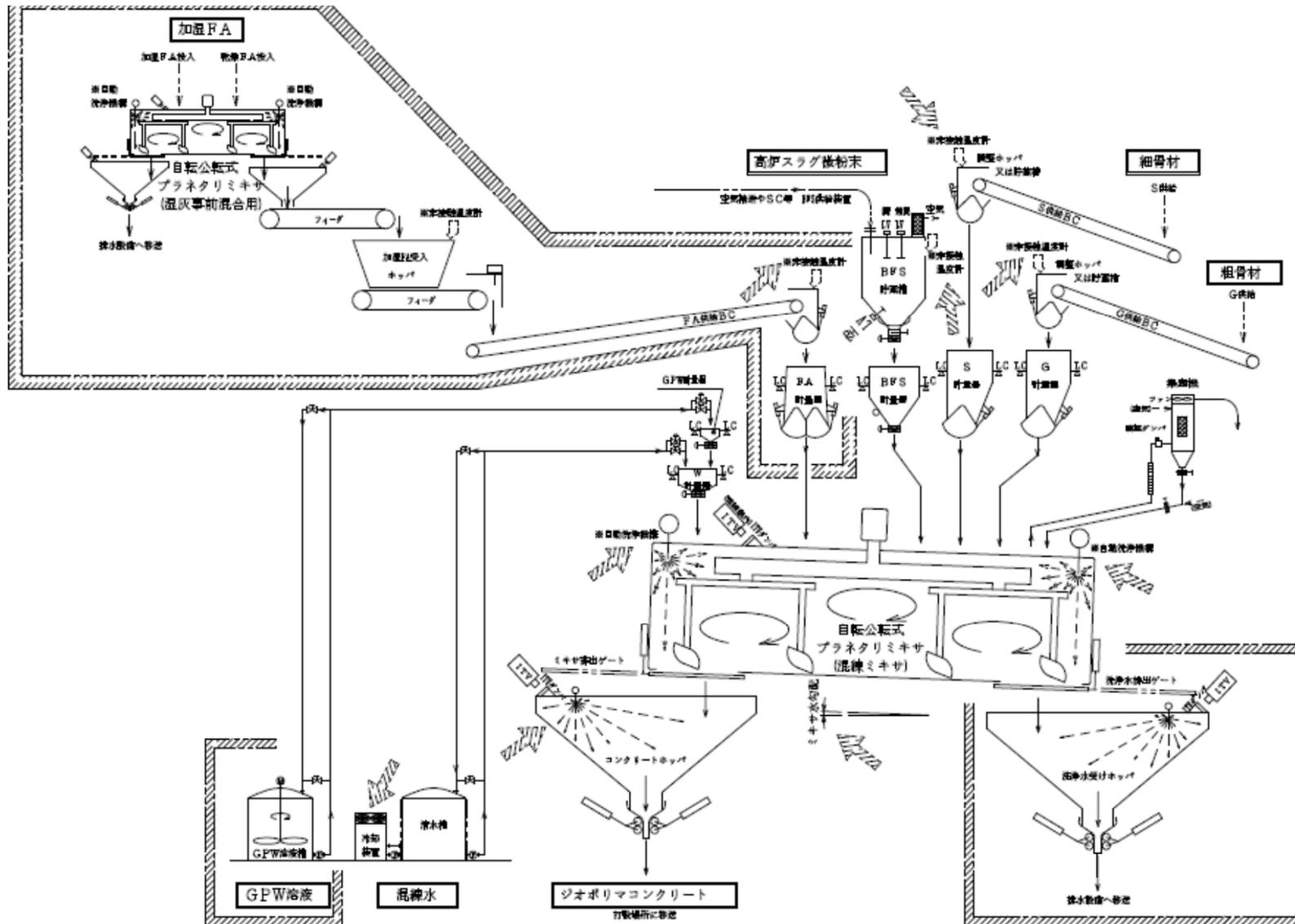
実機装置による縁石の製造



原灰排出元へ施工



【MFASGPプレキャスト製造システムフロー】





3. 科学的・技術的意義, 環境政策への貢献

【科学的・技術的意義】

- ・ 開発した浮遊選鉱技術は、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い。回収された未燃炭素も燃料としてリサイクル可能。
- ・ 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。
- ・ 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立
- ・ 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。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ることがないことを確認済み。
- ・ ジオポリマーコンクリートの研究は世界中で実施。オーストラリアの空港の滑走路での施工実績。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実績。
- ・ 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。
- ・ 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。



本研究開発によりセメントフリーコンクリートおよびフライアッシュの改質技術の**実用化の可能性**が実証でき、科学的・技術的発展に貢献した。

【環境政策への貢献】

- ・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。本研究開発により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使用可能性の示唆。
→ 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
- ・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。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。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。
→ 天然資源の消費抑制を示唆
- ・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。



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。



4. 国民との科学・技術対話

【公開講座の開催】

平成30年度

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?」, 高巢, 2018年11月11日、21名

令和元年度

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), 高巢, 2019年6月29日, 25名
- 第2回 (コンクリートテクノロジーのはなし), 高巢, 2019年7月6日, 25名
- 第3回 (コンクリート建築のはなし), 陶山, 2019年7月13日, 25名
- 第4回 (コンクリート橋のはなし), 合田, 2019年7月20日, 22名
- 第5回 (新しいコンクリートのはなし), 原田, 2019年7月27日, 25名



ご清聴ありがとうございました。