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

EXPERIMENTAL STUDY ON REMOVAL OF UNBURNT CARBON IN FLY ASH BY FLOTATION METHOD AND PROPERTIES OF CONCRETE WITH THE FLY ASH SLURRY

高 巢 幸二*, 陶 山 裕 樹**, 小山田 英弘*

Koji TAKASU, Hiroki SUYAMA and Hidehiro KOYAMADA

In this study, we developed the device to remove unburnt carbon from fly ash that applied flotation method, and experimentally examined the operating condition of the device. After we scaled up to the full scale device, we experimentally examined strength properties of concrete with fly ash removed unburnt carbon by it. According to the results, it was effectively able to removed unburnt carbon from fly ash by the device that installed micro bubble nozzles and a whirl type pump. The removal efficiency of unburnt carbon improved when prior forced stirring was carried out by a concrete mixer for 30 minutes, and scavenger in fly ash slurry of about 60 wt% in the density was added to. The compressive strength of concrete with fly ash slurry that removed unburnt carbon by the full scale device showed a tendency similar to the concrete with fly ash as specified in JISA 6201 class II.

Keywords : *Flotation Method, Fly Ash, Unburnt Carbon, Slurry, Compressive Strength, Static Modulus of Elasticity*

浮遊選鉱法, フライアッシュ, 未燃炭素, スラリー, 圧縮強度, 静弾性係数

1. はじめに

現在の電力供給には、再生可能エネルギー、火力、原子力等があるが、地球環境問題や最近の電力供給事情を鑑みると、再生可能エネルギーに対する期待が最も大きいと言えよう。しかしながら、再生可能エネルギーによる供給割合が高まるには時間を要することが予想され、当面は火力発電への依存度が高いと思われる。

ここで火力による発電の中で、石炭火力発電は液化天然ガス発電に次ぐ利用率となっているが、課題の一つに発生する石炭灰の処理がある。我が国の電気事業および一般産業を合わせた石炭灰の発生量は、2004年に初めて1,000万tを超え、2011年度の発生量は1,157万tとなっている¹⁾。2009年の統計では、97.4%が有効利用されているものの、その内訳を見ると、全体の63.7%が原材料としてセメント産業に依存している。石炭灰の中でもフライアッシュが高性能なコンクリート用混和材であることが認められているにも関わらず²⁾、単独での利用はセメント混合材に2.32%、コンクリート用混和材に0.52%と、極端に低い利用率に留まっている³⁾。これはフライアッシュの品質安定性に一因があると考えられる。

一方、フライアッシュはJISによりI種からIV種まで分類されており、フライアッシュをコンクリート用混和材として使用する際、その品質を考慮する必要がある。日本建築学会では、フライアッ

シュをセメントに対して内割置換で使用する場合、I種またはJASS5 M-401³⁾に適合するもの、細骨材の一部として外割置換で使用する場合は、II種またはIV種と規定している⁴⁾。つまり、コンクリート用混和材として使用する場合は、強熱減量が5.0%以下であることが要求されている。これは、フライアッシュ中の未燃炭素含有率が5.0%以上のものはセメントの凝結不良を引き起こす可能性が有り、3.0%以上のものは混和剤を吸着し、フレッシュコンクリートの流動性および空気連行の障害となり、コンクリートの品質に悪影響を与えることが明らかにされているからである⁵⁾。

また、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュの中には、強熱減量が5.0%を超えているが、その他の品質はJIS II種に適合するものも多い。特に、筆者らが複数サンプル調査したところ、発電容量の小さな自社用火力発電でこの傾向が強いようである。また、強熱減量が5.0%未満のフライアッシュであっても未燃炭素量の少ない方がコンクリートのフレッシュ性状に与える影響が小さくなることが示されている⁶⁾⁷⁾。そこで、フライアッシュから未燃炭素を除去する技術は、コンクリート用混和材としての有効利用の拡大に寄与できると考えられ、これまでに幾つかの検討が行われている。例えば、山本ら⁸⁾⁹⁾は粉碎分級法や静電分級法により未燃炭素を除去して改質する手法を提案し、佐藤ら¹⁰⁾は焼成工程を備えた風力微粉砕

本論文は、文献21)～25)を再構成し、加筆・修正したものである。

* 北九州市立大学国際環境工学部建築デザイン学科
准教授・博士(工学)

** 北九州市立大学国際環境工学部建築デザイン学科
講師・博士(工学)

Assoc. Prof., Dept. of Architecture, Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, Dr. Eng.

Lecturer, Dept. of Architecture, Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, Dr. Eng.

処理システムにより未燃炭素除去とフライアッシュ粒子の粒径を整える手法を開発している。松藤ら¹¹⁾も小規模な装置でエネルギー負荷が少ないと予想される新たな手法として浮遊選鉱法に着目し、フライアッシュ中から未燃炭素を除去する手法を試みている。浮遊選鉱法とは、主に石炭の選炭や鉱石の選鉱および古紙の脱墨等に利用されている従来からある技術で、水中で疎水性粒子を泡の表面に付着させて浮上させ、親水性粒子を下部から回収する方法であり、分離の効果を上げるため泡立ちをよくする起泡剤と気泡への付着性をよくする捕集剤が加えられることが多い¹²⁾。松藤らの検討¹¹⁾では、試行的に浮遊選鉱法によりフライアッシュ中から未燃炭素を除去できることを確認しているが、除去を効率的に実現できる装置の開発および様々なフライアッシュに対する除去効果を確認するまでには至っていない。また、石炭の選炭や鉱石の選鉱を対象にした既存の浮遊選鉱装置は、円筒形容器の底部から散気管によって気泡を吐出し、炭素分を装置上部から溢水させる方式であるが、フライアッシュ中に含まれる未燃炭素の除去に本装置を適用するには、気泡径の影響、未燃炭素を除去されたフライアッシュおよび未燃炭素を多く含んだフライアッシュの回収方法、フライアッシュスラリーの搅拌方法、装置の運転条件等を検証して、効率的に未燃炭素を除去できる実機レベルを視野に入れた装置を開発する必要がある。

本研究では、浮遊選鉱法を応用して、フライアッシュ中から未燃炭素を除去することを目的として、気泡の大きさに着目し改良した未燃炭素除去装置を試作し、装置の運転条件を変化させたときのフライアッシュ中の未燃炭素除去効果を検証することにより、除去効果の高い装置の設計条件を検討し、実機装置を開発した。さらに、実験室レベルでの実験から実機装置へスケールアップした際の未燃炭素除去効果、実機装置で未燃炭素を除去したフライアッシュを使用したコンクリートの強度性状について確認した。

2. 浮遊選鉱法による未燃炭素除去に関する基礎実験

2.1 実験概要

基礎実験の目的は未燃炭素除去効果に対する気泡径の影響および実機レベルの装置開発を目指した条件の検討であり、後述する実験を装置Ⅰから装置Ⅲまで段階的に行った。

表1に使用したフライアッシュの物性を示す。実験に使用したフライアッシュは2箇所の火力発電所から発生したものであり、a灰-2, a灰-3, a灰-5, a灰-6はJIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」に規定されているⅡ種, a灰-4, b灰-1, b灰-2, b灰-3はⅢ種, a灰-1はⅣ種に相当し, b灰-4は強熱減量がJIS規格を満足していない。なお、表1には第3章以降で述べるフライアッシュの物性を併せて示している。

(1) 装置Ⅰ（散気管による浮遊選鉱法）

装置Ⅰではa灰を使用し、写真1(a)に示した浮遊選鉱装置でφ70mm×L200mmの汎用の散気管を2本取り付けて実施した。これは、主として石炭の選鉱を目的として使用されている装置をベースとしている。装置の容量は80Lで装置底面近傍に2本の散気管を水平に取り付け、回転速度19rpmで搅拌するようになっており、散気管からの空気吐出量は165L/min、気泡径最頻値は約200μmである。添加薬剤には起泡剤としてバイン油、未燃炭素捕集剤として灯油を使用した。基礎実験では、文献11)を参考に暫定的にフライ

表1 フライアッシュの物性

記号	強熱減量(%)	密度(g/cm ³)	比表面積(cm ² /g)
a灰-1	0.72	2.30	1510
a灰-2	0.42	2.27	2970
a灰-3	1.30	2.29	2790
a灰-4	6.99	2.30	4640
a灰-5	3.86	2.24	4250
a灰-6	2.22	2.25	4200
b灰-1	5.87	2.12	4590
b灰-2	7.39	2.27	4890
b灰-3	7.85	2.37	4620
b灰-4	12.92	2.24	4890
c灰	7.25	2.3	5560
d灰	9.85	2.11	6060
e灰	2.81	2.11	3470
f灰	3.36	2.26	3280

(a) 散気管装置（装置Ⅰ） (b) マイクロバブル装置（装置Ⅱ）

(c) 循環式マイクロバブル装置（装置Ⅲ）

写真1 浮遊選鉱装置

アッシュ質量に対して捕集剤を5.0%、起泡剤を0.3%添加した。また、この装置は、散気管によるエアレーションにより、水面近くに浮いてくる未燃炭素を多く含んだフライアッシュ（以下フロス灰と呼ぶ）を取り除き、装置を停止して静置後、底面に沈殿したフライアッシュ（以後テール灰と呼ぶ）を回収する仕組みになっている。

実験手順は、添加薬剤と上水道水を装置内に投入、5分間搅拌し、スラリー濃度20wt%となるようにフライアッシュを加え、さらに5分間搅拌した後、エアレーションを開始して10分間フロス灰を回収した。その後、装置底面から回収したテール灰を24時間105℃の電気炉内にて乾燥させた後、強熱減量を測定し、未燃炭素の除去率を灰種ごとに比較検討した。強熱減量の測定は、JIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」に準拠して行った。

(2) 装置Ⅱ（マイクロバブル発生装置による浮遊選鉱法）

装置Ⅱは、気泡径の影響を検討したもので、a灰より強熱減量の大きいものを含むb灰を使用した。気泡径の影響に関する実験は、写真1(b)に示したプラスチック製で容量2Lの容器にフライアッシュを投入し、フライアッシュの沈殿を防止するため、回転速度250rpmの小型搅拌机で搅拌しながら、高速回転翼式マイクロバブル発生装置を使用した。マイクロバブルの気泡径最頻値は約40μm

である。また、装置Ⅱでは、ミキサによる事前攪拌を併用した。ここで事前攪拌とは、浮遊選鉱を実施する前に濃度約 60wt%のフライアッシュスラリーを捕集剤と共に高速ミキサで攪拌するいわば前処理のことである。事前攪拌を実施した場合の実験手順は、捕集剤と上水道水を容量 0.6L のミキサ（回転数 10,000rpm）に入れ、1 分間攪拌し、起泡剤を加えてスラリー濃度を 20wt%に調整後、エアレーションを開始して 10 分間フロス灰を回収した。薬剤添加率は装置Ⅰと同じである。その後、静置させた装置底面からテール灰を回収して試料を乾燥後、装置Ⅰと同様に強熱減量を測定した。

(3) 装置Ⅲ（循環式マイクロバブル発生装置による浮遊選鉱法）

装置Ⅲを使用した実験は、装置Ⅱの結果をもとに実機装置設計のための基礎データの収集および前処理の有効性の確認を目的として行った。材料には装置Ⅱと同じフライアッシュを使用し、写真 1(c)に示した容量 5L の金属容器の装置を使用した。この装置にはオフィス式マイクロバブル発生装置を組み込み、ローラーポンプによりフライアッシュスラリーを循環させることで、攪拌機を使用せずにフライアッシュの沈殿を防止することができる。実験手順は、基本的に装置Ⅱと同様であるが、事前攪拌の有無で比較した。

2.2 実験結果及び考察

図 1 に各装置を使用した場合の原灰とテール灰の強熱減量を示す。図 1(a)に示すように散気管を使用すると、本実験の範囲内ではすべてのフライアッシュのテール灰の強熱減量が原灰より若干大きくなり未燃炭素の除去効果を示さなかった。これに対して、図 1(b)の装置Ⅱの結果からマイクロバブル発生装置を使用すると強熱減量を低減することができ、フライアッシュ中から未燃炭素を除去できることが確認できた。装置Ⅰと装置Ⅱではフライアッシュ試料の関係から同一排出元の試料を使用して比較することができなかったが、強熱減量の低下傾向はフライアッシュの特質よりも装置の違いの影響の方が大きいと考えられる。この理由の一つは、散気管から発生する気泡径最頻値が約 $200\mu\text{m}$ とフライアッシュ粒子に対して 10 倍程度大きいいため、フライアッシュ中の未燃炭素を捕集して上昇させることが難しかったためと考えられる。これに対してマイクロバブルの気泡径最頻値は $40\mu\text{m}$ とフライアッシュ粒子の 2 倍程度の大きさであり、効率よく未燃炭素を捕集して上昇させることができたと考えられる。したがって、フライアッシュ中の未燃炭素を浮遊選鉱法で除去する場合は、マイクロバブルを使用すると効果的であることが分かった。

次に事前攪拌を実施した装置ⅡとⅢを比較する。使用した 4 種類の b 灰すべてにおいて、装置Ⅲの方が装置Ⅱより強熱減量が低くなった。特に装置Ⅲの循環式マイクロバブル発生装置を使用すると強熱減量を 3.0%以下まで低減することができ、JIS I 種相当まで改質できた。循環式は攪拌機なしでもフライアッシュが沈殿することなく、マイクロバブルがフライアッシュ粒子に均一に接することができるため、捕集剤に捕集された未燃炭素をマイクロバブルが取り込み、効果的に上昇させたためであると推察される。さらに、循環式マイクロバブル発生装置での事前攪拌による効果の有無を比較した。図 1(c)に示すように事前攪拌を実施しない場合、各フライアッシュのテール灰の強熱減量は原灰より低下する傾向が窺えたが、強熱減量を大きく低下させることができなかった。これに対して事前攪拌を実施した場合、全てのフライアッシュでテール灰の強熱減量が

図 1 原灰とテール灰の強熱減量

写真 2 b 灰-1 の SEM 画像の一例

3.0%以下になり、最大約 82%低減することができた。特に b 灰-4 においては、原灰は JIS に該当しなかったが、回収したテール灰は強熱減量が I 種相当となった。写真 2 に b 灰-1 の原灰とテール灰の SEM 画像の一例を示す。両者を比較すると原灰にはフライアッシュ粒子に未燃炭素等の付着物が取り付いており、テール灰はフライアッシュ粒子表面から物理的に未燃炭素が除去されていることが確認できる。事前攪拌を実施すると付着している未燃炭素分をフライアッシュ粒子から予め引き剥がす効果があると考えられる。これが事前攪拌を実施した方が強熱減量を大きく低減できる理由の 1 つと考えられる。したがって、マイクロバブル発生装置による浮遊選鉱

法を実施する場合、ミキサ等を用いて事前攪拌を実施すれば、フライアッシュ中の未燃炭素を効果的に除去できることが明らかになった。

また、回収したフロス灰の強熱減量を測定したところ、55～70wt%の範囲であり、未燃炭素分が多く含まれていた。フロス灰を脱水処理することにより補助燃料としての活用が期待できる。

3. 未燃炭素除去装置のベースモデル開発及び性能検証

3.1 ベースモデルの概要

前章で述べた基礎実験の結果を受けて、浮遊選鉱法による未燃炭素除去装置のベースモデルを開発した。写真3に装置のベースモデルと渦巻き式循環ポンプ、フロス灰除去の様子を示す。この装置の容量は130Lである。基礎実験ではフライアッシュスラリーの循環にローラーポンプを使用していたが、ベースモデルではより循環能力が高い渦巻き式循環ポンプを導入した。この機構のポンプは容量10m³以上の実機プラントでも使用可能である。また、ベースモデルでは、マイクロバブル発生装置を装置側面下部に偏心させて配置することにより渦流を発生させるようにし、装置上部を円錐形状とした。この渦流によりフロス灰を中心部に引き寄せ、装置上部からオーバーフローさせることで自動的に排出可能となった。マイクロバブルの気泡径最頻値は約40μm、ポンプ出力は0.4kW、ポンプ流量は30L/min、最大空気供給量は10L/minで運転した。

3.2 装置の性能検証

3.2.1 実験概要

実験では、表1に示した2箇所の火力発電所から発生したフライアッシュc灰、d灰を使用した。c灰はJISⅢ種相当であり、d灰は、JIS規格に適合していない。

実験手順は、基礎実験の装置Ⅲで事前攪拌を実施した場合と同様としたが、装置容量が130Lと投入試料が多くなったため事前攪拌では、0.6L高速ミキサでの容量不足の解消と併せて回転速度の影響を検討するため、50Lコンクリート用パン型ミキサ（回転数50rpm）を使用した。ただし、事前攪拌時間はミキサの総回転数が装置Ⅲの場合と同程度になるよう200分とし、浮遊選鉱時間は装置の容量が大きくなったことを考慮して30分とした。なお、薬剤添加率は基礎実験と同じである。

3.2.2 実験結果及び考察

表2にc灰、d灰の原灰とテール灰の物性を示す。いずれの灰も原灰に比べテール灰の強熱減量が減少し3.0%以下になり、また、比表面積が減少し密度が増加する傾向を示した。これらは、多孔質で不定形粒子である未燃炭素が除去されたためであると考えられる。図2に蛍光X線分析によるc灰の化学組成を示す。化学組成の分析は、未燃炭素除去の過程で原灰への化学的な影響の有無を確認するために行ったもので、強熱減量の低下によりテール灰の成分はそれぞれ若干増加傾向を示したが、成分が大きく変動することはない。従って本実験の範囲内において開発した浮遊選鉱法による未燃炭素除去装置は、フライアッシュ中の未燃炭素を除去する以外、フライアッシュの物性に影響を及ぼすことは少ないと考えられる。

4. 未燃炭素除去装置の処理条件の検討

4.1 実験概要

写真3 未燃炭素除去装置のベースモデル

表2 原灰とテール灰の物性

灰種	強熱減量(%)	密度(g/cm ³)	比表面積(cm ² /g)
c灰	原灰	7.25	2.30
	テール灰	2.31	2.31
d灰	原灰	9.85	2.11
	テール灰	2.88	2.20

図2 原灰とテール灰の化学組成

前章においてベースモデルを使用して強熱減量の高いフライアッシュから未燃炭素を除去できることを示したが、さらに、事前攪拌時間、浮遊選鉱処理時のフライアッシュスラリー濃度、浮遊選鉱処理時間、薬剤添加率等の最適な処理条件について検討を行った。実験には表1に示すフライアッシュe灰を使用した。e灰はJISⅡ種相当であるが、条件設定が未燃炭素除去に敏感に影響することを考慮し、強熱減量が比較的小さい原灰を選択した。実験は、はじめに事前攪拌時間及び浮遊選鉱処理時間について検討した。フライアッシュスラリーの濃度を約60wt%として50Lコンクリート用パン型ミキサ（回転数50rpm）を使用して事前攪拌を実施し、その後スラリー濃度6.6wt%に調整して浮遊選鉱を実施した。薬剤添加率は前章と同様（フライアッシュ質量に対して捕集剤5.0%、起泡剤0.3%）とした。次に適切な処理時間を確認した後、処理効率を検討するため浮遊選鉱処理時のスラリー濃度を変化させ、最後に薬剤添加率をそれぞれ変化させて実施した。マイクロバブル及び循環ポンプの運転設定は前章で示した通りとした。

4.2 実験結果及び考察

4.2.1 処理時間

図3(a)に事前攪拌時間60分、180分における浮遊選鉱処理時間60分までの強熱減量の経時変化を示す。浮遊選鉱処理時間経過

図3 強熱減量の経時変化

による強熱減量の変化を見るため 30 分、60 分の各時間に装置を停止させることなくテール灰排出口から少量のテール灰をサンプリングして強熱減量を測定した。事前攪拌時間 60 分と 180 分における 60 分後のテール灰の強熱減量は 0.12% の差であり、事前攪拌時間 60 分と 180 分による強熱減量低減への影響は小さかった。さらに、浮遊選鉱処理開始から 30 分の間で、大きな強熱減量の低減を示した後、60 分までは緩やかに変化した。したがって、浮遊選鉱処理時間を 30 分以下に短縮できることが確認された。

図 3(b) に事前攪拌時間 15 分、30 分における浮遊選鉱時間 30 分までの強熱減量の経時変化を示す。30 分までの間における処理効果を確認するため、5 分毎に装置を停止することなくテール灰をサンプリングした。浮遊選鉱処理開始から 10 分までに強熱減量が大きく低減された。また、事前攪拌時間を 60 分から 15 分に短縮させても強熱減量を低減できることがわかった。事前攪拌時間 15 分と 30 分では、ほとんど違いが無かった。従って、以降の実験では安全率を見込んで事前攪拌時間 30 分、浮遊選鉱処理時間 30 分とした。

4.2.2 装置の処理能力

浮遊選鉱処理を実施する際には、フライアッシュスラリーの濃度を大きくした方が 1 回の処理効率が上昇すると考えられる。そこで、スラリー濃度を変化させた時の強熱減量の経時変化を検討した。フライアッシュスラリー濃度は 6.6wt%、13.3wt%、20.0wt% の 3 種類とした。図 3(c) にフライアッシュスラリー濃度の違いによる強熱減量の経時変化を示す。フライアッシュスラリー濃度を上昇させても、処理開始から 10 分までの間で、強熱減量の低減が大きくなり、フライアッシュスラリー濃度 20.0wt% の時が最も低くなった。なお、本論では示していないが、スラリー濃度 25.0wt% の予備的な実験では、濃度 20.0wt% より強熱減量の低減率が悪化した。したがって、浮遊選鉱法では、スラリー濃度 20.0wt% で処理すると効率的であることが窺えた。

4.2.3 薬剤添加率

捕集剤と起泡剤の添加率は処理コストに影響するため、効率の良い条件を検討する必要がある。そこでこれらの混合割合をそれぞれ変化させた計 9 条件で浮遊選鉱処理を実施した。なお、ここではフライアッシュ試料の関係からフライアッシュスラリー濃度を 6.6wt% として実施した。図 4 に捕集剤 5.0%、起泡剤 0.3% の条件

図4 薬剤コストの割合と強熱減量の関係

で処理する場合に必要な薬剤コストを 1.0 とした各条件の薬剤コスト比と強熱減量の関係を示す。なお、薬剤コストは、実験室用薬剤として捕集剤を 18L、起泡剤を 1.8L 購入したときの単価であり、強熱減量は浮遊選鉱法で 30 分間処理した時の結果である。図より、強熱減量の管理値を 1.0% 以下と仮定した場合、捕集剤 3.0%、起泡剤 0.2% が、最も良い混合割合となる。これは当初の条件に対して、捕集剤は約 40%、起泡剤は約 33% の低減になる。ただし、強熱減量の管理値によって薬剤添加率が変わるため、運用段階において設定する必要がある。同様な実験を実施することで最適な混合割合を判断できる。また、本実験結果から、捕集剤を 3.0%、起泡剤を 0.3% 添加すると未燃炭素除去効果が高かった。捕集剤添加率が多くなるほど未燃炭素除去効果が高くなるわけではなかったが、起泡剤添加率は多くなるほど未燃炭素除去効果が高くなる傾向を示し、捕集剤と起泡剤の最適な添加率が存在する可能性があると考えられる。さらにフライアッシュの原灰が変化すると最適な薬剤添加率が変化することも予想されるため、一般化条件の設定は今後の検討課題としたい。

5. 実機未燃炭素除去装置の開発および性能検証

5.1 実機装置の概要

実験室装置から実機装置へスケールアップしたときの未燃炭素除去効果を確認するため実機装置を製作した。図 5 に実機装置のプロ

図5 実機未燃炭素除去装置のフロー

図6 強熱減量の経時変化（実機装置）

表3 実機装置によるテール灰の物性

	強熱減量 (%)	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
原灰	3.36	2.26	3280
テール灰	1.31	2.32	3120

表4 フライアッシュスラリーコンクリートの使用材料

項目	種類	物性	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm ³	C
水	上水道水	—	W
細骨材	海砂 北九州市岩屋沖産	絶乾密度 2.54g/cm ³ 表乾密度 2.58g/cm ³ 吸水率 1.55%	S
粗骨材	砕石 岡垣町上畑産	絶乾密度 2.72g/cm ³ 吸水率 1.06% 実積率 62.2% 粗粒率 6.81	G
混和材	フライアッシュテール灰	密度 2.32g/cm ³ 強熱減量 1.31% 比表面積 3120cm ² /g	FA
混和剤	AE減水剤	リグニンスルホン酸化合物 とポリオールとの複合体	①
	高性能減水剤	ポリカルボン酸エーテル系	②
	AE剤	アルキルエーテル系 陰イオン界面活性剤	③
		高アルキルカルボン酸系 陰イオン界面活性剤と	④
		非イオン界面活性剤の複合	⑤
	AE剤 (消泡剤)	ポリアルキレングリコール 誘導体	⑤

写真4 実機未燃炭素除去装置

一、写真4に実機未燃炭素除去装置を示す。実機装置も渦巻き式循環ポンプによりフライアッシュスラリーを循環させ、浮遊選鉱を行う方式であり、上部からフロス灰をオーバーフローさせることで自動的に除去する仕組みになっている。実験室用ベースモデルと同様に、マイクロバブル発生ノズルを装置側面に配置することにより渦流が発生する。実機装置は1回の処理で2tのフライアッシュの処理が可能である。マイクロバブルノズルの規定流量は1250L/min、渦巻き式循環ポンプの能力は300m³/h×15mとした。

5.2 実機装置の性能検証

実機装置で使用したフライアッシュは表1に示すf灰であり、これはJISⅡ種相当である。ここでは実機装置の試運転も兼ねていたため前章で示された最適条件を適用せず、薬剤添加率はフライアッシュ質量に対して捕集剤5.0%、起泡剤0.3%、事前攪拌時間は180分、浮遊選鉱処理時間は60分に設定し、基礎実験と同様とした。処理中の10分、20分、30分、60分の各時間に、装置を停止させることなくテール灰をサンプリングして強熱減量を測定した。

5.3 実験結果及び考察

図6に実機装置におけるテール灰の強熱減量の経時変化を示す。処理開始から10分までの区間で強熱減量が大きく低減し、実験室用ベースモデルと同様の傾向を示した。表3に実機装置によるテール灰の物性を示す。強熱減量は大きな低減を示したが、密度と比表面積に大きな変化は無く実機装置もフライアッシュ中の未燃炭素除去に有効であることが確認された。従って、実験室装置から実機装置

にスケールアップ可能であることが確認できた。

6. フライアッシュスラリーコンクリートの諸性状

6.1 実験概要

前章で未燃炭素を除去したフライアッシュをスラリー状態のまま使用して、コンクリートの強度性状を実験により確認した。

6.1.1 使用材料

表4に使用材料、表5に調合およびフレッシュ性状を示す。単位水量をJASS5の上限値である185kg/m³で一定とし、W/Cを65%、55%、45%の3水準とし、単位セメント量を決定した。フライアッシュの混合量については、容積比2.5%、5.0%、10%で細骨材代替による外割混合とした。使用したフライアッシュは、実機装置によ

表5 フライアッシュスラリーコンクリートの調合およびフレッシュ性状

調合記号	W/C	W/(C+FA)	単位質量(kg/m ³)					混和剤×(C+FA)%			目標スランブ	目標空気量	スランブ	空気量
	(%)	(%)	W	C	FA	S	G	AE減水剤	高性能減水剤	AE剤	(cm)	(%)	(cm)	(%)
65-65	65	65	185	285	0	747	1049	0.1 ①	-	0.006 ③	18±2.5	4.5±1.5	18.5	3.0
S65-54		54			57	683	1049	0.1 ①	-	0.018 ③			18.5	3.2
S65-47		47			113	699	965	0.2 ①	-	0.06 ④	21±1.5		20.0	3.1
S65-36		36			226	643	931	-	0.4 ②	0.005 ⑤	40±5		43×40	2.9
55-55	55	55	185	336	0	711	1049	0.1 ①	-	0.008 ③	18±2.5	4.5±1.5	19.0	3.7
S55-47		47			57	724	965	0.15①	-	0.015 ③			19.0	4.8
S55-41		41			113	660	965	-	0.1 ②	-	21±1.5		18.0	3.4
S55-33		33			226	604	931	-	0.45②	-	40±5		53×50	3.4
45-45	45	45	185	411	0	727	965	0.2 ①	-	0.01 ③	21±1.5	4.5±1.5	21.0	4.4
S45-40		40			57	663	965	0.3 ①	-	0.005 ③			21.0	4.9
S45-35		35			113	671	931	-	0.4 ②	0.004 ⑤	40±5		40×40	2.6
S45-29		29			226	543	931	-	0.55②	-			41×41	4.2

り未燃炭素を除去した後、濃縮槽に排出して自然沈降法によって目標濃度 60.0wt%のフライアッシュスラリーになるように濃縮したものである。ここで、スラリー濃度を 60.0wt%にするとコンクリート中の単位水量を全てフライアッシュスラリーから供給する場合、コンクリート中に混入できる単位フライアッシュの最大値は 277kg/m³ となる。従ってフライアッシュをコンクリートに 230kg/m³程度まで混入するには、スラリーを濃縮して濃度 60wt%程度を管理目標とする必要がある。打設時に赤外線水分計により各容器に貯蔵されているスラリーの濃度を測定したところ、濃度 59.8～63.2wt%の範囲にあった。

6.1.2 実験方法

フライアッシュスラリーの攪拌にはハンドミキサーを使用し、濃度が容器内で均一になるまで攪拌した。フライアッシュスラリー濃度を赤外線水分計により測定した後、スラリー中の水量を算出し、単位水量を満足するように不足分の水を投入した。練混ぜにはオムニミキサーを用い、細骨材とセメントを空練した後、フライアッシュスラリーと水を加えて練混ぜ、その後粗骨材を投入して再度練混ぜを行った。練混ぜ時間は 120 秒から 270 秒の範囲で適正なフレッシュ性状が得られる時間とした。コンクリートの練混ぜ直後に、スランブ、空気量を測定した。圧縮強度試験用供試体の作製は、φ100×h200mm のプラスチック製円柱型枠を使用し、打設後直ちに養生室に静置した。材齢 1 日で脱型した後、所定材齢まで 20℃水中養生を行った。圧縮強度試験は JIS A 1108「コンクリートの圧縮試験方法」に準拠して行った。試験材齢は 7 日、28 日、56 日、91 日とした。静弾性係数測定は JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準拠して行った。試験材齢は 28 日、91 日とした。

6.2 実験結果及び考察

6.2.1 圧縮強度

図 7 に圧縮強度を示す。全ての調合において材齢の経過とともに圧縮強度が増大し、フライアッシュスラリーを外割混合しているのが材齢 91 日時点でフライアッシュ無混合コンクリートよりフライアッシュスラリー混合コンクリートの方が大きな圧縮強度を示した。圧縮強度は、単位フライアッシュ量が大きくなればより増大する傾向を示し、JISⅡ種フライアッシュを乾粉で使用したコンクリートと同様の結果であった¹³⁾。したがって、浮遊選鉱法によりフライアッシュ中の未燃炭素を除去したフライアッシュをスラリー状態のまま使用しても、本実験の範囲内ではコンクリートの圧縮強度に悪影

図7 圧縮強度

図8 (C+FA)/W と圧縮強度の関係

響を及ぼさないことが確認された。

図 8 に(C+FA)/W と圧縮強度の関係を示す。本実験の調合の材齢 91 日までにおいて(C+FA)/W と圧縮強度は概ね直線関係を示した。特に材齢 28 日の決定係数 (R^2) が最も 1.00 に近く、直線近傍上にデータが分布していた。本実験の範囲内において、未燃炭素を除去したフライアッシュをスラリー状態のまま使用したコンクリートの圧縮強度は、(C+FA)/W からある程度推定出来る可能性が示された。

図 9 にフライアッシュスラリー混入率とフライアッシュ無混合の

図9 フライアッシュスラリー混入率とフライアッシュ無混合の基準コンクリートとの圧縮強度比の関係

図10 圧縮強度の経時変化

基準コンクリートとの圧縮強度比の関係を示す。初期段階の材齢 7 日から混入率が増加すると概ね基準コンクリートに対して圧縮強度比の増加が認められ、特に混入率 10%の圧縮強度比はどの水セメント比でも 1.4 以上の値を示した。W/C=45%では、混入率 5%で圧縮強度比 1.5 を超えており、材齢初期からフライアッシュスラリーにより強度寄与が大きくなっている傾向が窺える。古賀¹⁴⁾は W/C=45~65%の範囲で、乾粉の JIS II 種フライアッシュを混入率 5%以下で実験したときの圧縮強度比が概ね 1.2~1.3 程度となったことを示している。これは、本実験結果と概ね同様の結果を示している。フライアッシュや石灰石微粉末のような微粉末を細骨材代替の外割で混合するとセメント粒子から多くの水和物が析出する効果¹⁵⁾と細孔組織の細分化による効果¹⁶⁾によって圧縮強度が増進することが示されている。材齢 7 日時点におけるフライアッシュ無混合コンクリートに対する圧縮強度の増加はこの 2 つの効果のためであると考えられる。混入率を 5%以上にするとこれらの影響がさらに顕著になることが窺えた。材齢 28, 91 日の混入率と圧縮強度比の関係は両材齢とも概ね同様の傾向を示し、材齢 7 日より圧縮強度比が大きくなり、混入率が増加するに従って圧縮強度比も大きくなった。材齢 28 日以降は微粉末混入による初期の強度増進に加えてポズラン反応¹⁷⁾が顕著になり、材齢初期よりもフライアッシュスラリーの強度寄与効果が発現したためであると考えられる。

図11 圧縮強度と静弾性係数の関係

筆者ら¹³⁾¹⁸⁾は、これまでに乾粉の JIS II 種フライアッシュを外割混合した圧縮強度性状について報告している。そこで、未燃炭素の除去処理を実施したフライアッシュスラリーと乾粉の JIS II 種フライアッシュを使用した同程度の調査を選定して圧縮強度比較を実施した。図 10 に圧縮強度の経時変化を示す。使用フライアッシュ、その他の使用材料のロットおよび実験時期が異なるが、フライアッシュスラリーを使用した調合の圧縮強度は乾粉より高くなった。小山ら¹⁹⁾はフライアッシュをスラリー化することで、フライアッシュ粒子が均一に分散することによってモルタルフローが向上すること

を示している。フライアッシュ粒子の均一な分散が、強度寄与の一因をなしている可能性が考えられる。今後、同一材料によるフライアッシュ乾粉とスラリーの違いがコンクリート性状に及ぼす影響について検討する予定である。

6.2.2 静弾性係数

図 11 に材齢 28、91 日の圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。同図中に、フライアッシュ無混合コンクリートでは $\gamma=2.28$, $K_1=1.0$ (骨材による影響), $K_2=1.0$ (混和材による影響), フライアッシュスラリーコンクリートでは $\gamma=2.27$, $K_1=1.0$, $K_2=1.1$ としたときの RC 構造計算規準式²⁰⁾を併記している。同水セメント比と比較すると、フライアッシュスラリーを混入して無混合コンクリートより圧縮強度を増加させても RC 構造計算規準式のように圧縮強度に対して静弾性係数が増加する傾向を示さない調合が多く、混入率の増加によって圧縮強度が増加しても静弾性係数はそれほど増加しない傾向が窺えた。特に材齢 28 日の方がこの傾向が顕著であった。これは JIS II 種フライアッシュを乾粉で外割混合したコンクリートと同様な傾向を示した¹³⁾。本実験では、基準コンクリートであるフライアッシュ無混合コンクリートの静弾性係数は RC 構造計算規準式の推定値の上側に分布する結果となったので、フライアッシュスラリーを混合した調合の静弾性係数も概ね上側に分布したが、基準コンクリートが RC 構造計算規準式の推定値上に分布していれば、フライアッシュスラリー混合コンクリートの静弾性係数は若干下側に分布する傾向を示すと考えられる。したがって、浮遊選鉱法によりフライアッシュ中の未燃炭素を除去したフライアッシュをスラリー状態のまま使用したコンクリートの圧縮強度と静弾性係数の関係は、概ね RC 構造計算規準式で評価できると考えられるが、 K_2 の値を 1.1 より小さくした方がより適切に評価できると考えられる。

7. まとめ

本稿では、浮遊選鉱法を適用してフライアッシュ中から未燃炭素を除去するための装置を試作して、装置の運転条件を実験的に検討した後、実機装置にスケールアップして未燃炭素を除去したフライアッシュを使用したコンクリートの強度性状を実験的に検証した。以下に得られた知見を要約して示す。

- (1) フライアッシュ中の未燃炭素を除去するために浮遊選鉱法を適用するには、渦巻き式ポンプによる循環式としてマイクロバブル発生器を使用した装置を用いると効果的に未燃炭素を除去できることを確認した。
- (2) 本実験で使用したフライアッシュ (e 灰) では、濃度約 60wt% のフライアッシュスラリーに捕集剤を添加して 30 分間コンクリートミキサで事前攪拌を実施すると未燃炭素の除去効率が向上した。浮遊選鉱処理開始から 10 分までに熱熱減量が大きく低減され、処理時間を 30 分確保すれば十分であることが分かった。また、浮遊選鉱処理は事前攪拌を行った試料に水を加えてスラリー濃度 20.0wt% で処理すると効果的であることが窺えた。
- (3) 本実験で使用したフライアッシュではフライアッシュ質量に対して捕集剤 3.0%, 起泡剤 0.2% の条件が、効率とコストの両面で最もバランスが取れていた。薬剤添加量を多くしても熱熱減量の低下率が単純に大きくなることはなく、捕集剤と起泡剤の最適な添加率が存在する可能性を示した。

- (4) 実験室用の未燃炭素除去装置をベースモデルとして 1 度に 2t のフライアッシュを処理できる実機未燃炭素除去装置を開発した。実機装置で処理したテール灰の性状は、実験室用ベースモデルと同様の傾向を示し、今回開発した未燃炭素除去装置がスケールアップに対応できることを確認した。
- (5) 本実験の範囲内において未燃炭素を除去したフライアッシュをスラリー状態のまま外割で使用したコンクリートの圧縮強度は、JIS II 種のフライアッシュを乾粉で使用したコンクリートと同様の傾向を示し、材齢 7 日からフライアッシュ無混合の基準コンクリートよりも大きな圧縮強度を示した。フライアッシュスラリーの混入率が増加すると基準コンクリートに対する圧縮強度比が大きくなった。材齢 91 日までにおいて (C+FA)/W と圧縮強度は概ね直線関係で表すことができ、圧縮強度は、(C+FA)/W から推定出来る可能性が示された。圧縮強度と静弾性係数の関係は、概ね RC 構造計算規準式で評価できるが、 K_2 の値を 1.1 より小さくした方がより適切に評価できると考えられる。

謝辞

本研究は、平成 21～25 年度科学技術振興機構研究成果最適展開支援事業「改質フライアッシュコンクリートの製造方法」課題番号 AS2113037B の助成を得て行ったものである。フライアッシュ中の未燃炭素除去における浮遊選鉱法の適用および実験方法に関して本学特任教授・松藤泰典博士から多くの助言を頂いた。実験に際しては、本学エンジニアリングアドバイザー・三倉英史氏、三浦和侑氏、研究当時本学大学院生・森山伸智氏 (現: (株) NTT ファシリティズ)、智原洋輔氏 (現: 西日本高速道路(株))、石炭灰総合研究所(株)・達見清隆氏の協力を得た。また、(株)梅谷コンクリートには実機プラントの一部を使用させて頂いた。

関係各位に末尾ながら記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 石炭エネルギーセンター・HP: 石炭灰の発生状況, <http://www.jcoal.or.jp/coalash/ash01.html>, (参照 2013-6-4)
- 2) 土木学会: 循環型社会に適合したフライアッシュコンクリートの最新利用技術―利用拡大に向けた設計施工指針試案―, pp.3-11, 2009.12
- 3) 日本建築学会: 建築工事標準仕様書・同解説 鉄筋コンクリート工事 JASS5, p.187, p.672, 2009.4
- 4) 日本建築学会: フライアッシュを使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説, pp.29-30, 2007.10
- 5) 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, p. II-50, 1995.10
- 6) 田野崎隆雄, 野崎賢二, 谷川公一, 芦谷原知, 真鍋賢治: 近年の石炭灰の性状について, 秩父小野田研究報告, 第 46 巻, 第 1 冊, 第 129 号, pp.104-125, 1995
- 7) 須藤由美子, 千歩 修, 鎌田英治: フライアッシュコンクリートの AE 剤使用量算定方法の提案, 日本建築学会構造系論文集, No.510, pp.1-6, 1998.8
- 8) 山本武志, 金津努: 静電ベルト式分級による未燃炭素除去処理を施したフライアッシュの諸特性評価, 電力中央研究所報告, pp.1-14, 2003.4
- 9) 山本武志, 金津努: フライアッシュの未燃炭素除去技術―破碎分級・自然灰還元法の開発と各種手法の適用性評価―, 電力中央研究所報告, pp.1-17, 2003.10
- 10) 李相培, 佐藤嘉昭, 岡田秀俊, 清原千鶴: 焼成工程を備えた風力微粉砕処理システムによる石炭灰の改質, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.183-188, 2007
- 11) 松藤泰典, 磯部敏幸, 小山智幸, 重富光人: 石炭灰をコンクリートに大量使用するための安定化処理に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22,

No.2, pp.115-120, 2000

- 12) 三澤忠則：新增補分級・選別，化学工業社，pp.70-71, 1998
- 13) 高巢幸二，松藤泰典，陶山裕樹：フライアッシュを外割大量混合したコンクリートの力学性状と強度推定，日本コンクリート工学会「混和材を積極的に使用するコンクリート」に関するシンポジウム，pp.13-20, 2011.12
- 14) 古賀善雄，船本憲治，藤本浩：フライアッシュを外割り使用したコンクリートの諸特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.1643-1648, 2006
- 15) 山崎寛司：鉱物質微粉末がコンクリートの強度におよぼす効果に関する基礎研究，土木学会論文集，第 85 号，pp.15-46, 1962
- 16) 陶山裕樹，小山智幸，伊藤是清，松藤泰典：各種粉体を外割混合したコンクリートにおける細孔組織を考慮した圧縮強度に関する検討，コンクリート工学論文集，第 24 巻，第 3 号，pp.89-100, 2013.9
- 17) 吉越盛次：混和材としてのフライアッシュに関する研究，土木学会論文集，第 31 号，pp.1-62, 1955
- 18) 菅祐亮，高巢幸二，松藤泰典，陶山裕樹，小山田英弘：再生骨材 M と L を複合混合したコンクリートの諸特性に関する研究 その 1 再生骨材の品質による圧縮強度と乾燥収縮の影響，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1, pp.231-232, 2013
- 19) 小山智幸，松本尚樹，伊藤是清，小山田英弘，松藤泰典：無機粉体スラリーを用いたコンクリートの流動性向上効果に関する研究 スラリーのゼータ電位とコンクリートの流動性に関する検討，都市・建築学研究 九州大学大学院人間環境学研究院紀要，第 10 号，pp.103-109, 2006.7
- 20) 日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算基準・同解説，pp.50-53, 2010
- 21) 三浦和侑，高巢幸二，松藤泰典，達見清隆：浮遊選鉱法による石炭灰中の未燃カーボン除去に関する基礎的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1, pp.527-528, 2009
- 22) 森山伸智，高巢幸二，松藤泰典，三浦和侑：浮遊選鉱法によるフライアッシュ中の未燃カーボン除去に関する実験的研究 その 1 中型未燃カーボン除去装置の開発，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1, pp.753-754, 2010
- 23) 三浦和侑，高巢幸二，松藤泰典，森山伸智：浮遊選鉱法によるフライアッシュ中の未燃カーボン除去に関する実験的研究 その 2 装置の性能検証とフライアッシュスラリーを使用したコンクリートの力学性状，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1, pp.755-756, 2010
- 24) 智原洋輔，高巢幸二，松藤泰典，森山伸智：フライアッシュ中の未燃カーボン除去に関する基礎的研究 その 3 装置の開発と中型未燃カーボン除去装置の最適処理条件に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1, pp.681-682, 2011
- 25) 森山伸智，高巢幸二，松藤泰典，智原洋輔：浮遊選鉱法によるフライアッシュ中の未燃カーボン除去に関する実験的研究 その 4 実機装置の性能検証とフライアッシュスラリーコンクリートの諸特性，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1, pp.683-684, 2011

(2013年8月9日原稿受理，2013年12月17日採用決定)