論文

フライアッシュ人工骨材の発泡機構^{*} — フライアッシュ人工骨材 (第2報) —

今井 敏夫¹ 南部 正光² 中塚 勝人³

The Expansion Mechanism of Artificial Aggregate from Coal Fly Ash

Artificial aggregate from fly ash (2nd Report)

by Toshio IMAI¹, Masateru NAMBU² and Kastuto NAKATSUKA³

1. Taiheiyo Cement Corporation, Engineering & Technology Department, Kumagaya shi, Saitama 360 0843
2. Taiheiyo Cement Corporation, Central Research Laboratory
3. Department of Geoscience and Technology, Graduate School of Engineering, Tohoku University

To produce an artificial aggregate of stable quality, investigations of the expansion / sinter mechanism of coal fly ash are required. The purpose of this study is to clarify the influence of carbonecious substances on pellet expansion by firing, especially related to the atmospheric conditions.

The study revealed two types of expansion. One relates to unburned coal fragments which exist separately from ash particles. In this case, large pores are formed around an oxidization front in the expanded pellet, accompanied by a macroscopic double core structure in the sintered zone proceeding from outside. The other relates to very small coal fragment trapped in glassy spheres. Because the spheres in the pellet are distributed homogeneously, small pores are also inflated homogeneously with producing CO₂ and CO. These gasses are generated by a reaction of the unburned coal fragments and oxygen in the glassy structure.

KEY WORDS : Fly Ash, Unburned Coal, Firing Atmosphere, Expansion, Oxidization, Glassy Structure

1. 緒 論

秩父小野田(株)(現太平洋セメント(株))はロータリーキルン焼成法によりフライアッシュからの人工骨材(比重は約2.0)の製造実験ならびにこの骨材を使用したコンクリートの物性測定を行った。その結果、この骨材はほぼ球形を呈し高強度であるため、コンクリートを調合する際の作業性は向上し、硬化したコンクリートは、天然の骨材を使用したものよりも軽量で高強度となることを明らかにした(Sakai et al., 1995; 曾根, 1998a; 曾根, 1998b)。このコンクリートは、調合時のセメントやその他の界面活性剤の使用量を減らすことができるし、プレキャスト部材の輸送時の積載容量を増加させることも期待できる。しかしながら、高性能フライアッシュ骨材の開発において、フライアッシュ中の未燃焼の炭質物の挙動を把握することが重要であった。

フライアッシュは、ガラス質粒子や鉱物質粒子のほか、これらとは独立して存在する未燃焼の炭質物(以下未燃炭)を1%から10%程度含有している。焼成時には、この未燃炭の燃焼により炉内の酸素濃度が低下する。今のところ酸素濃度がフライアッシュ骨材の物性にどのような影響を与えるかについては明らかにされていない。これが明らかになれば、製造工程の管理、品質の設計に当たり意義が大きい。

前報(今井ら, 1998)では、フライアッシュの化学組成および鉱物組成と焼成したときの高密化温度や溶融挙動との関係、発泡と粘性の関係を反映した焼成ペレットの最高比重はガラス量に対応することなどを報告した。

本論文では、異なる雰囲気条件下で焼成したペレットの評価結果とこれらの機器分析の結果とから、未燃炭が骨材の発泡に与える影響を発泡機構を中心として報告する。

2. 実験方法

2・1 原料の加熱特性

2・1・1 加熱ステージ 加熱ステージを用いて火山ガラス粒子の発泡の様子を報告したものに木村・浜野(1976)がある。本研究でも、個々の粒子を加熱下で観察するため顕微鏡加熱ステージを使用した。加熱ステージは、Arce and Nambu(1989)が使用したものに若干の改良を加えたものである。本研究で使用したフライアッシュの化学組成および高密化温度をTable 1に示す。ここでの観察には、電気炉(大気雰囲気)中650℃で5時間加熱することで、あらかじめ未燃炭を除去した試料番号9のフライアッシュを用いた。試料の一部を発熱体を兼ねた白金プレート上に載せ、顕微鏡下で1,000℃から1,500℃までの温度範囲の観察を行った。

2・1・2 TG-DTA 高密化温度の異なる8種類のフライアッシュを選び、常温から1,400℃まで昇温速度15℃/minで示差熱分析を行った。ここでの分析にも未燃炭を除去したものをを用いた。測定には、マックサイエンス社製TG DTA2020Sを使用した。

2・1・3 フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析(FT-IR) フライアッシュを構成するガラス質粒子の中には、中空球を

^{*} 1999年5月31日受付 9月27日受理 資源・素材学会平成7年度春季大会ならびに平成7年度資源・素材関係学会合同秋季大会において一部発表

1. 正会員 太平洋セメント(株)設備技術部

2. 正会員 工博 太平洋セメント(株)中央研究本部

3. 正会員 工博 東北大学教授 工学研究科地球工学教室

[著者連絡先] FAX 0485-33-3460(太平洋セメント・設備技術部)

キーワード: フライアッシュ, 未燃炭, 焼成雰囲気, 発泡, 酸化反応, ガラス構造

Table 1 Chemical composition of coal fly ashes used in this study

sample No.	Chemical composition (wt%)									Temperature to obtain maximum density ()
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	
1	53.7	19.5	10.9	8.4	1.8	2.2	1.6	0.8	1.3	1100
2	62.6	23.6	8.7	2.3	0.3	0.3	1.0	1.0	0.2	1120
3	49.2	26.8	5.3	12.3	1.8	2.2	0.9	1.0	0.5	1160
4	48.4	37.9	6.1	4.8	0.8	0.2	0.3	1.1	0.4	1200
5	48.7	40.6	4.1	3.3	0.6	0.2	0.3	1.2	1.0	1250
6	50.9	37.6	7.2	1.5	0.7	0.4	0.5	0.8	0.3	1290
7	64.1	23.8	8.1	0.8	0.8	0.1	0.8	0.8	0.8	1320
8	67.9	20.8	8.6	0.1	0.6	0.1	0.8	0.7	0.4	1370
9	58.3	35.3	2.9	0.6	0.4	0.3	0.5	1.5	0.1	1380

Sample No.1 and 3 : domestic coal Sample No.2 and No.4~No.9 : imported coal
Fe is expressed as Fe₂O₃

形成するものがある。また、加熱により発泡してバルーンとなる粒子もある。これらの中空球の中に CO₂、CO および H₂O が生成するならば、FT IR 法による検出が可能である。

試料番号9のフライアッシュとそれを 600 ~ 1,400 °C (大気雰囲気) の範囲内の所定の温度で 10 分間加熱したものを分析した。各試料が 30 wt% となるように KBr 助材と混合し、測定雰囲気中の CO₂ の影響を除去するために、窒素ガスを 5 l/min でフローしながら、拡散反射法により 400 cm⁻¹ から 4,000 cm⁻¹ の範囲内、分解能 2 cm⁻¹、積算回数 200 回の条件で測定した。分析装置には、日本分光(株)の FT/IR 5300 を使用した。

2・1・4 ガスクロマトグラフ 中空球の殻を構成するガラス質粒子が加熱により溶融すると、内部に捕獲されていたガスは外部に放出されるので、ガスクロマトグラフにより検出できる可能性がある。前述の加熱条件とは異なるが、前処理量が少量である場合には 800 °C で 1 時間の加熱であっても十分に未燃炭分を除去できることが確認できた。ここでは、ガラス含有量が最も高く高密度化温度と半球化温度が低い試料番号1のフライアッシュを用いたが、未燃炭の影響を除去するための前処理条件は、大気雰囲気中 800 °C で 1 時間の加熱とした。その試料の 5 g を磁性的な燃焼ボートに秤量し、窒素気流中(流量は 0.1 l/min)で再度加熱し、800 °C から 1,100 °C の温度範囲で捕集したガスの定性分析を行った。分析には、HITACHI, G 5000A 形ガスクロマトグラフを用いた。

2・2 造粒ペレットの加熱特性

2・2・1 試料 ペレットの加熱実験に使用したフライアッシュは前述のコンクリート試験に使用した骨材の原料であり、電源開発(株)竹原火力発電所で回収されたプレアソール炭由来のものである(試料番号9)。予備実験の結果、このフライアッシュ単味では高密度化温度が高温となり、かつ比重 2.0 以上の骨材を焼成することが困難であることが判明している。あらかじめ原料を粉碎したり緻密化促進材(フラックス)を添加するなどの方法により、緻密化を促進することができるが、平戸ら(1986, 1989)、西野ら(1994)は、フラックスとして炭酸カルシウムの添加が効果的であること報告している。

はじめに、フライアッシュをボールミルで平均粒径約 6 mm にまで粉碎し、これにフラックスとして炭酸カルシウム(1級試薬)を 13.10 %、造粒粘結材としてウェスタンベントナイトを 5.95 % 添加、混合して調製した。この調製原料は、未燃炭を含んだままのものである(以下未処理原料)。一方、未燃炭の影響を知るための比較試料として、電気炉(大気雰囲気)中 650 °C で 5 時間加熱することで、あらかじめ未燃炭を除去した原料(以下処理原料)を準備した。未処理、処理原料とも、約 36 % の水を添加・混練し、

約 4 g を手で球状に造粒したものを焼成実験用のペレットとした。乾燥後のペレットの密度はそれぞれ 1.55 g/cm³ および 1.48 g/cm³ であった。

2・2・2 異なる酸素濃度条件下での加熱 ペレットの焼成には、外熱式管状炉(炉芯管:高純度アルミナ製、内径 60 f、長さ 1 m)を使用した。あらかじめ均熱帯を確認したうえでその均熱部にペレットを置き、雰囲気条件と焼成温度を変化させて焼成した。焼成雰囲気には酸素およびアルゴンを使用した。酸素濃度が 20、10、5、2 および 1 % となるような混合ガスを調製した。焼成中の雰囲気ガスの流量は 0.5 l/min とした。焼成温度は、1,300、1,325、1,350、1,375 および 1,400 °C とし、各温度までの昇温速度は 20 °C/min、保持時間は 10 min とした。500 °C までの冷却速度は 20 °C/min としたが、冷却時の炉内温度が約 900 °C まではプログラムに追従できるが、それ以下では自然放冷となる。また、昇温の途中に雰囲気条件を変化させた焼成実験も併せて行った。焼成した骨材は、アルキメデス法により絶対比重、吸水率(24hr)を測定した。また、圧縮試験後の試験片の内部の発泡状態を、目視、SEM などにより観察した。

2・2・3 酸化フロントの変化 加熱途上にあるペレットの断面には、白色の外殻層と黒色の内核とからなる二重構造を明瞭に観察することができる。このような二重構造組織は、土屋ら(1982)にも掲載されている。この二重構造の境界は、未燃炭の酸化反応により形成されると考えられるので、この境界を以下酸化フロントと呼ぶことにする。この酸化反応に対して矢木・国井(1953)の未反応殻モデルが適用できるとすると、酸化フロントの進行は、焼成雰囲気中の酸素濃度、未燃炭の濃度、ペレット径、拡散定数あるいは反応定数により影響される。そこで、焼成雰囲気中の酸素濃度、ペレット径、加熱温度および加熱時間などを変化させて、酸化フロントの進行状態を観察した。加熱条件の終了時までには 2・2・2 と同じ方法によるが、加熱条件の終了と同時に雰囲気を全量アルゴンに切り替え、冷却時の酸化フロントの進行を止めた。冷却後、管状炉からペレットを取り出しペレットの中心を通るように切断した。その切断面に観察される未燃炭が残留する部分の体積から反応率を算出し反応時間との関係について調べた。

2・2・4 残留したカーボンと FeO 濃度分析 2・2・2 および 2・2・3 で焼成した一部の試料に加えて、800 °C、1,000 °C および 1,200 °C で焼成したペレットに残留するカーボン濃度を、堀場社製金属炭素分析装置(EMIA 110)により測定した。また、雰囲気中の酸素濃度とペレットの酸化状態を確認するため、一部の試料については化学分析により FeO 濃度の測定を行った。

3. 結果

3・1 機器分析

加熱ステージにより、個々の粒子が膨張の様子を確認することができた。観察の一例として、同一視野の 1,050℃ と 1,260℃ の写真を Fig.1 に示すが、複数の粒子が膨張していることが分かる。この膨張は前報で示した微細な未燃焼の炭質物を有するガラス質粒子であり、未燃焼の炭質物の熱分解や酸化などにより発生したガスで膨張したものと考えられる。膨張は 1,350℃ から顕著となり、その成長は 1,500℃ まで確認することができた。1,390℃ において粒子の大半が溶融したが、加熱ステージ上で粒子の大半が溶融する温度は、ペレットを加熱したときの高密化温度とほぼ一致した。

TG DTA 分析から、温度と重量減少率との関係を Fig.2 に示すが、重量減少曲線は上段より下段に向かってつれて高密化温度が高くなる順に記してある。試料番号 1 から試料番号 5 のフライアッシュは、700℃ 前後と 1,000～1,200℃ の温度範囲の 2 か所に顕著な重量減少が認められた。試料番号 6 から試料番号 8 のフライアッシュは、1,400℃ まで緩やかな重量減少が継続した。700℃ 前後の重量減少は、外部に露出する未燃炭の燃焼によるものと思われる。

Fig.1 Microphotographs of the fly ash particles on heating stage (a) at 1,050 (b) at 1,260 (Sample No.9).

Fig.2 Weight loss of fly ashes.

Fig.3 FT-IR spectra of the fly ash heated at the different temperatures (Sample No.9).

Table 2 Results of gas chromatograph analysis (Sample No.1).

Detected Gas	Temperature range				
	800 ~ 900°C	900 ~ 1000°C	1000 ~ 1050°C	1050 ~ 1100°C	1100 ~ 1130°C
C O ₂	0.29	0.22	0.38	2.10	0.48
H ₂	ND	0.18	ND	ND	ND
C H ₄	0.01	0.06	0.05	ND	ND

(ml)

1,000℃ 以上での重量減少は、中空のガラス質粒子の溶融に伴い内部に捕獲されていたガスが外部へ拡散することによるものと考えられる。

Fig.3 には、FT IR 吸収スペクトルの測定結果を示す。加熱処理をしない試料では、2,350 cm⁻¹ に中心を持つ浅い吸収が認められた。この吸収は CO₂ の吸収に対応する。加熱温度の上昇に伴い 900℃ までこの吸収が増加し、1,000℃ および 1,100℃ でいったん減少したが、1,200℃ および 1,300℃ で再び増加した。これは、新たな CO₂ の発生を示唆する。しかし、1,350℃ まで加熱した試料ではこの吸収は消失した。また、700℃ 以上で加熱した試料では、2,130 cm⁻¹ から 2,150 cm⁻¹ の範囲にも浅い吸収が認められたが、この吸収は CO の吸収である。この吸収も 1,000℃ および 1,100℃ でいったん減少したが、1,350℃ で加熱した試料には確認することができた。さらに、加熱処理をしない試料と 1,000℃ および 1,200℃ で加熱した試料には 3,600 cm⁻¹ から 3,800 cm⁻¹ の範囲に大きな吸収が認められた。この吸収は OH の吸収である。1,250℃ 以上で加熱した試料では、この OH の吸収は減少した。複数のフライアッシュについても同様の結果を得ているので、測定雰囲気中の水分の影響はないと考えられる。加熱処理をしない試料に観察される OH の吸収は、無機質粒子や未燃炭粒子に付着する水分の影響と思われるが、1,000℃ および 1,200℃ で加熱した試料で認められる吸収は、中空のガラス質粒子の中での新たな H₂O の生成の結果であると考えられる。

ガスクロマトグラフの分析結果を Table 2 に示すが、800℃ から 1,130℃ までの温度範囲で、特に 1,050℃ から 1,100℃ では約 2 ml の CO₂ を検出した。この温度は、先の TG DTA 分析において顕著な重量減少が起こった温度にほぼ一致した。また、900℃ から 1,000℃ で約 0.2 ml の H₂ を、900℃ から 1,050℃ で約 0.05 ml の CH₄ を検出した。

3・2 ペレットの加熱

3・2・1 比重および吸水率 焼成温度と絶対比重との関係を、焼成雰囲気中の酸素濃度条件ごとに Fig.4 および Fig.5 に示す。処理原料では酸素濃度に関係なく、1,325 ~ 1,350 °C で最高比重 (2.00 ~ 2.15) となり、それより高温では、焼成雰囲気中の酸素濃度が高いほど比重の低下が大きくなった (Fig.5)。吸水率はいずれの酸素濃度条件で焼成した骨材も 1,350 °C で 0 % となった。一方、未処理原料についてみると、酸素濃度が 20 ~ 5 % では処理原料の緻密化挙動と同様であった。酸素濃度 1 % の条件で焼成した骨材は 1,325 °C で最も緻密化した、最高比重は 1.76 にとどまりその後低下した (Fig.4)。吸水率は 1,350 °C で 4.4 % まで減少したが、その後増加に転じた。アルゴン雰囲気中で焼成した骨材の比重は、1,400 °C まで単調に増加を続け 2.17 まで達した。吸水率は単調に減少を続け 0 % となった。

3・2・2 発泡構造 未処理原料および処理原料を用いて、異なる酸素濃度条件下で 1,375 °C ないしは 1,400 °C で焼成した骨材の圧潰強度測定後の破断面の様子を Fig.6 に示す。また、発泡気孔の様子を Fig.7 に示す。処理原料による骨材では、酸素濃度にかかわらずその内部は様々に褐色を呈し、球状に小さく発泡した気孔が均一に分布した。この気孔のサイズは、酸素濃度が低いほど小さくなった。未処理原料による骨材では、酸素濃度 20 % および 5 % の場合には処理原料のそれと同様、破断面には褐色の小さな発泡気孔が均一に分布した。1 % で焼成した骨材は、褐色を呈する外殻と黒色を呈する内核とからなる二重構造となった。この酸化フロントに沿って局所的に発泡し大きな空隙を形成した。褐色の外殻層には、処理原料で観察されたような球状の微細な気孔が分布した。未処理原料によるアルゴン雰囲気の場合には、全体が黒色で局所的な空隙も球状の気孔のいずれも観察されなかった。

Fig.4 Relation between firing temperature and specific gravity (before preheating).

Fig.5 Relation between firing temperature and specific gravity (after preheating).

3・2・3 酸化フロントの変化 未処理試料の加熱途上にあるペレットの断面写真を、酸化フロントの観察の一例として Fig.8 に示す。加熱により酸化フロントがペレットの中心に向かって進行していく様子が、また、焼成雰囲気中の酸素濃度が高いほど酸化による未燃炭の消失が速いことが確認できた。

Fig.6 Cross section photographs of fired pellets.

Fig.7 Photographs of expanded pores.

Table 3 Residual carbon content in the sintered pellets

Atmosphere	Firing temperature			
	800℃	1000℃	1200℃	1400℃
O ₂ 20%	0.19	0.08	0.02	0.02
Argon	1.56	1.38	0.63	0.38

(wt%)

Fig.8 Progression of oxidation front under the different atmospheres.

3・2・4 カーボン分析および FeO 濃度分析 焼成したペレットに残留するカーボン濃度の測定結果を Table 3 に示す。酸素濃度 20 % で焼成したペレットでは、1,000℃ まででその大半が燃焼により消失した。一方、アルゴン雰囲気中で焼成したペレットでは、1,000℃ で 1.38 %、1,400℃ で 0.38 % のカーボンが残留した。

FeO の分析結果を Table 4 および Fig.9 に示すが、未処理原料を酸素濃度 20 % およびアルゴン雰囲気中で 1,300℃ まで加熱したペレット中の FeO 濃度は、それぞれ 0.09 % および 1.97 % であった。ちなみに加熱前のペレット中の FeO 濃度は 0.62 % であった。処理原料により、焼成雰囲気中の酸素濃度と FeO 濃度との対応を概観すると、酸素濃度 10 % では 0.61 %、アルゴン雰囲気では 0.89 % となり、酸素濃度が低いほど FeO 濃度が高いことが確認できた。また、酸素濃度 2 % の条件で焼成したペレットの外縁部と中心部の FeO 濃度の分析結果から、ペレットの中心部の FeO 濃度が高いことが確認できた。さらに、1,000℃ と 1,350℃ で焼成したものとを比較すると、温度の上昇により外縁から中心に向かう FeO の濃度勾配は減少した。

4. 考 察

4・1 発泡の様式

フライアッシュ人工骨材の焼結および発泡に関する研究報告には、東京工業試験所の一連の研究（例えば、外山ら、1967、1968；児玉ら、1970；Toyama and Kawamura, 1971 など）、近藤（1968、1970）、土屋ら（1982）などがある。児玉ら（1970）は、フライアッシュとパルプ廃液を原料とするペレットを異なる雰囲気条件下で

Table 4 Results of FeO analysis

Pre-heat	Atmosphere	Temperature (℃)	FeO (wt%)
No	Raw material		0.62
No	O ₂ 20%	1300	0.09
No	Argon	1300	1.97
Pre-heat	O ₂ 10%	1350	0.61
Pre-heat	O ₂ 5%	1350	0.65
Pre-heat	O ₂ 2%	1350	0.75
Pre-heat	O ₂ 1%	1350	0.79
Pre-heat	Argon	1350	0.89

Fig.9 Gradation of FeO content in cross sections (wt%).

firing condition

- (a) O₂ : 2%, heated at 1,000 for 21min
(b) O₂ : 2%, heated at 1,350 for 10min

焼成し、焼成雰囲気が発泡に及ぼす影響について報告した。同一原料でありながら雰囲気の違いにより発泡現象は異なり、二酸化炭素雰囲気では 1,100℃ から、大気雰囲気では 1,200℃ から発泡を開始した。前者の発泡は Fe₂O₃ と未燃炭との反応に、後者の反応は Fe₂O₃ の還元による酸素の解離によると説明した。近藤（1968、1970）は、Fe₂O₃ が酸素を解離するのは 1,400℃ 以上であり、FeO と SiO₂ との反応を考慮しても 1,200℃ 以下の低温では発泡の原因とはなりにくいとし、有機物その他還元性物質と Fe₂O₃ との反応によるとした。本研究の結果が示すように、焼成雰囲気中の酸素濃度が高い場合も、比較的酸素濃度が低い場合も共通して顕著な発泡が起きるため、既往の研究報告による解釈では発泡現象の説明が困難と思われる。

未処理原料および処理原料を用いて、異なる酸素濃度条件下で焼成した骨材の発泡状態の比較から、フライアッシュを造粒して焼成した骨材には 2 種類の発泡様式があると考えられる。そのひとつは焼成雰囲気中の酸素濃度が低い場合（Fig.6 中 1 % の例など）に未処理試料で顕著に起こる発泡であり、その骨材は褐色を呈する外殻層と黒色を呈する内核とから成る二重構造となる。既往の研究報告では、酸化雰囲気での加熱による前処理をしないままあるいは炭質物の添加を行うなどによって確かめられた結果が述べられており、これらの中に記載される発泡現象は、この未燃炭の残留による発泡である場合が多い。他のひとつは、本研究で述べているような焼成雰囲気中の酸素濃度が高い場合、あるいはあらかじめ未燃炭を加熱除去した処理原料をペレット化し焼成した場合に顕著となる発泡である。その骨材の断面には球形の気孔が均一に分布する。焼成した骨材の内部の発泡構造までは言及されていないが、前出の児玉ら（1970）が高酸素雰囲気で行った結果は本実験と類似の条件に属しており、彼らは Fe₂O₃ の解離でこの発泡を説明している。

以下、これら 2 つの発泡を区別して、その発泡機構について考察する。

4・2 残留する未燃炭による発泡

未処理原料を用いて、酸素濃度 1 % の条件下で焼成した骨材は、褐色の外殻層と黒色の中心核とからなる二重構造となる。Fig.8 の結果より、加熱温度の上昇に伴い黒色の中心核の表面はペレットの外表面から中心に向かって進行していくこと、また、加熱雰囲気

気中の酸素濃度が高いほどその進行が速いことが分かる。更に、アルゴン雰囲気中で焼成した未処理原料による骨材は、黒色で未燃のカーボンが残留する。一方、処理原料による焼成骨材は、二重構造とならない。以上の事実から、二重構造の黒色の中心核は、未燃炭の酸化反応がペレットの表面から中心に向かって進行する過程で形成される未燃炭の残留部であることは明らかである。発泡は、両層の界面すなわち未燃炭の酸化フロントの外縁に沿って局所的に起こるとともに、褐色の外殻層の内部では均一な発泡が起こる。

Fig.9 に示す FeO 濃度分析結果から、二重構造となるような骨材では、表面から中心に向かって平均的な 2 価鉄イオンの濃度勾配ができる。また、二重構造の酸化フロントを酸化反応の完了部とみなしその進行を調べると、この未燃炭の酸化反応の完了時間はペレット径のほぼ二乗に比例する。これに対して矢木・国井 (1953) の未反応核モデルを適用すると、少なくとも未燃炭の熱分解反応が顕著となる 1,000℃ までの未燃炭の酸化反応は、既に酸化を被った外殻層を通して起こる雰囲気中の酸素の拡散により律速されられると考えられる。未燃炭の酸化反応は、雰囲気中の酸素濃度、未燃炭の含有量、ペレットの径および有効拡散係数に依存するので、雰囲気中の酸素濃度が比較的低い条件で骨材を焼成すると、その内部には未酸化の黒色の中心核が残ることになる。

未燃炭を窒素雰囲気中で加熱すると、900℃ 以上で明らかに H_2 や CH_4 などが発生する。また、酸素を含有しないアルゴン雰囲気での加熱であれば酸化反応は起こらないので、未燃カーボンは消失しないはずである。しかし実際には、Table 3 のカーボン分析の結果が示すように、未処理原料によるペレットをアルゴン雰囲気中で 1,400℃ まで加熱すると約 70% の未燃カーボンが消失する。これらのことは、フライアッシュ中に残留する未燃炭は炭化水素類を含んでおり、加熱によりその炭化水素類の熱分解が起こることを示唆する。低酸素雰囲気では、黒色の中心核の部分の FeO 濃度が加熱前の濃度より高くなることから、酸化フロントより内部では酸化反応は起こらずむしろ鉄成分の還元が起こっている。ここでは、未燃炭の熱分解ガスである H_2 、 CH_4 の発生があるとみてよい。しかし、1,200℃ 以上でのカーボン濃度はほぼ一定となっているので、未燃炭の熱分解は 1,200℃ まででほとんど完了していると考えられる。

4・2 および 4・3 の考察より、焼成過程で未燃炭の酸化がペレットの中心に到達する以前に既に酸化した外殻が溶融を開始すると、未燃炭とガラス構造中（既に酸化を被った外殻層）の酸素との反応により発生する CO_2 、 CO などは逃げ場を失うので、その結果、酸化フロントの外縁に沿って局所的な発泡が起こると考えられる。

4・3 個々の粒子による発泡

ペレットの中心まで未燃炭が酸化して消失するような骨材の内部、二重構造を有するような骨材でも既に未燃炭が酸化消失した外殻層には Fig.7 に示すような球状の発泡気孔が均一に分布する。同図より知られるように、この気孔のサイズは焼成雰囲気中の酸素濃度が高いほど大きくなる。一方、未処理原料ペレットをアルゴン雰囲気中で焼成した骨材の内部には、このような球状の発泡気孔は認められない。したがって、焼成雰囲気中の酸素が均一な発泡に関与することは明らかである。また、加熱ステージで観察されるように、均一な発泡は個々のガラス質粒子により起こるものと思われる。

均一な発泡の原因としては、粒子内に捕獲される炭質物の熱分解により発生する H_2 および CH_4 、 Fe_2O_3 の酸素の解離、ヘマタイトなどのように単体粒子として存在する Fe_2O_3 と炭質物と

の反応、骨材の表面が溶融を開始してからの雰囲気中の酸素の固体内拡散、酸化鉄成分がアルミノシリケート中に存在する場合も含めたガラス構造中の酸素と炭質物との反応などが考えられる。

はじめに について考えてみる。個々のガラス質粒子とは独立に存在する未燃炭と粒子内に捕獲される未燃炭が同質であるならば、前節で考察するように個々の粒子が溶融するときに未燃炭の熱分解による H_2 および CH_4 の発生が予想される。しかし、ガスクロマトグラフの結果から 1,050℃ 以上でこれらのガスは検出されない。均一発泡を起こす段階では、 H_2 および CH_4 は酸素と反応して CO_2 、 CO および H_2O になると考えられる。FT IR の測定結果から、発泡が顕著となる 1,350℃ までには、熱分解に関与するガスの大半はガラス質粒子の溶融に伴い外部に拡散するものと思われる。

については、児玉ら (1970) は、均一な発泡は Fe_2O_3 の酸素の解離としたが、FT IR およびガスクロマトグラフの結果から、個々の粒子の中に存在するガスは主として CO_2 および CO なので、なんらかの酸素と炭質物との反応を考えざるを得ない。

については、 Fe_2O_3 は高温で容易に Fe^{2+} となり酸素を解離するので、酸素の供給源としての Fe_2O_3 の効果について検討してみる。Fig.10 にヘマタイトを添加 (5 wt%) したペレットと添加しないペレットを大気雰囲気中で焼成したときの比重の変化を示すが、ヘマタイトを添加することにより高密度化温度が 1,380℃ から 1,300℃ へおよそ 80℃ 低下しフラックスとしての効果が認められる。しかし、比重の低下の点において両者に有意な差は認められない。したがって、発泡に関与する酸素の供給源としての Fe_2O_3 の寄与は小さいものと思われる。

についてみると、ガラス質粒子が軟化すると酸素の拡散は大きくなるので、骨材の表面が溶融を開始してからのペレット外部からの酸素も供給源のひとつとして考えられる。ペレットの外部

Fig.10 Effect of Fe_2O_3 addition (5 wt%) on bloating property (Sample No.9).

Fig.11 Relation between firing temperature and specific gravity under different atmospheric conditions.

O_2 20 %
converted from O_2 20 % to Ar 100 % at 1,350
Ar 100 %
converted from Ar 100 % to O_2 20 % at 1,350

から拡散する酸素が供給源であるなら、ペレットの中心より縁部の方が先に発泡するので不均一な発泡となるはずである。しかし、実際には中心まで均一な発泡が行われている。また、昇温の途中で雰囲気条件（酸素濃度）を変化させたものと変化させずに 1,400℃ で焼成したペレットの比重を比較すると (Fig. 11), 高密度化温度より高温での雰囲気条件の操作は、ペレットの発泡にほとんど影響しないことが分かる。したがって、ガラス融体を介するペレットの外部からの酸素の供給は小さいものと思われる。

以上の考察から、均一な発泡のメカニズムは上記により最も合理的に説明することができる。すなわち、個々の粒子による均一な発泡は、熔融相が発生する以前に外部に露出部分をもつ未燃炭が酸化しきっている場合、粒子内部に捕獲される炭質物とガラス構造中の酸素との反応によって起こる。このとき生成するのは、主として CO_2 と CO ガスである。1,000℃ 程度まではペレットの表面から中心に向かって、ガラス構造中の酸素の濃度勾配が存在するが、未燃炭が酸化して消失すると焼成雰囲気中の酸素はガラス構造中の酸素濃度や 3 価の鉄を増加させるようになる。また、高温下ではガラス中の 2 価の鉄が安定となるので酸素を解離するようになる。その結果、1,300℃ 程度になると骨材断面には酸素や炭素の濃度勾配が減少するので、均一な発泡になると考えられる。更に、Fig. 5 に示すように酸素濃度が高い条件で焼成したペレットほど比重が小さくなっている。このことは、酸素濃度が高い雰囲気中で焼成したペレットほど、未燃炭の炭質物を捕獲しているガラス構造中の酸素分率が高くなっていることを示している。このことから、発泡源のひとつと考えられる CO_2 および CO の生成は、未燃炭の炭質物とガラス構造中の酸素との反応であると考えらるべきである。

アルゴン雰囲気中であっても、ガラス質粒子が熔融すると粉碎操作により破壊されていない中空球のなかの CO_2 および CO などは雰囲気へ拡散する。また、未燃炭の熱分解により H_2 および CH_4 などが生成するはずである。しかし、未処理原料によるペレットを焼成した骨材の内部には、均一な発泡気孔が認められない。これは、高密度化温度以前に未燃炭の熱分解ガスによりガラス構造中の酸素が消費され、ガラス構造中の酸素分率が低くなるためと考えられる。また、未燃炭が残留することにより緻密化が遅延するので、加熱により生成するガス種が 1,400℃ までに雰囲気へ拡散してしまう可能性もある。その結果、発泡による均一な気孔が形成されないものと思われる。

5. 結 論

フライアッシュを造粒・焼成して骨材を得ようとする場合、焼成した骨材の発泡現象についてより明快にする必要があった。

本研究において、未燃炭の有無、焼成雰囲気中の酸素濃度を制御して骨材を焼成し、発泡現象を比較検討した結果、以下の知見

を得ることができた。

(1) フライアッシュを主原料とする骨材の発泡は、残留する未燃炭に起因する局所的な発泡と、個々の粒子の内部に捕獲されている微量の炭質物に起因する均一な発泡との 2 種類に大別することができる。

(2) 残留する未燃炭による局所的な発泡は、その未燃炭の酸化が完了する以前に既に酸化を被った外殻層が熔融軟化するとき、骨材断面に酸素や炭素などの濃度勾配が生じ、酸化フロント付近で未燃炭とガラス構造（外殻層）中の酸素との反応により生成する CO_2 、 CO により起こる。

(3) 個々の粒子による均一な発泡は、熔融相が発生する以前に未燃炭が酸化しきっている部分で、粒子内部に捕獲されていた炭質物とガラス構造中の酸素との反応により起こる。焼成雰囲気中の酸素濃度がガラス構造中の酸素濃度や 3 価の鉄の存在比を決定するので、発泡の程度も焼成雰囲気中の酸素濃度の影響を受けることになる。また、高温下のガラス構造中では 2 価の鉄が安定となり、骨材断面の酸素と炭素の濃度勾配が減少するので均一な発泡となる。

(4) 未燃炭を含むフライアッシュを骨材の原料として用いる場合、より低酸素濃度雰囲気中で焼成するほど、骨材内部に未燃炭が残留するため緻密化が阻害される。

(5) 均一な焼結および発泡（すなわち高強度、低吸水性）を行わせるためには、高密度化温度より低温で未燃炭を燃焼させるか、あるいは未燃炭を燃焼させないような低酸素濃度条件で焼成する必要がある。

引 用 文 献

- Arce, O. and Nambu, M. (1989): 資源と素材, Vol. 105, No. 14, p. 1073 1078
 平戸瑞穂・二宮善彦・佐藤 玲 (1986): 燃料協会誌, Vol. 65, No. 8, p. 670 675
 平戸瑞穂・二宮善彦 (1989): 燃料協会誌, Vol. 68, No. 5, p. 393 398
 今井敬夫・田野崎隆雄・南部正光・中塚勝人 (1998): 資源と素材, Vol. 114, No. 13, p. 952 958
 木村邦夫・浜野健也 (1976): 窯業協会誌, Vol. 84, No. 2, p. 70 75
 児玉堅次郎・大竹 武・長田 清・藤井欽次郎 (1970): 窯業協会誌, Vol. 78, No. 1, p. 14 21
 近藤連一 (1968): セメント・コンクリート, No. 259, p. 55 62
 近藤連一 (1970): 別冊化学工業, Vol. 14, No. 6, p. 310 328
 西野善克・野尻拓男・西田直樹・浮田和明・石井光裕 (1994): 大阪セメント技報, Vol. 60, p. 75 78
 Sakai, K., Tomosawa, F., Noguchi, T. and Sone, T. (1995): International symposium on structural lightweight aggregate concrete, p. 640 649
 曾根徳明 (1998a): セメント・コンクリート, No. 618, p. 122 129
 曾根徳明 (1998b): コンクリート工学, Vol. 36, No. 12, p. 3 10
 外山茂樹・河村光隆・鈴木 篁 (1967): 化学工学, Vol. 31, No. 11, p. 1093 1100
 外山茂樹・河村光隆・鈴木 篁 (1968): 東京工業試験所報告, Vol. 63, No. 9, p. 351 539
 Toyama, S. and Kawamura, M. (1971): Journal of chemical engineering on Japan, Vol. 4, No. 3, p. 251 256
 土屋 脩・小野田守・末光利久 (1982): 浮選, Vol. 29, No. 1, p. 16 24
 矢木 栄・国井大蔵 (1953): 工業化学雑誌, Vol. 56, No. 3, p. 131 135