

機関番号：27101  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20560532  
 研究課題名(和文) フロス制御によるフライアッシュの品質管理とこれを使用したコンクリートの特性  
 研究課題名(英文) Quality control of fly ash by ore flotation and properties of the concrete using controlled fly ash slurry  
 研究代表者  
 松藤 泰典 (MATSUFUJI YASUNORI)  
 北九州市立大学・国際環境工学部・教授  
 研究者番号：20037922

研究成果の概要(和文)：浮遊選鉱法によるマイクロバブルを使用した循環式未燃カーボン除去装置を小型機(容量5ℓ)から中型機(容量130ℓ)まで段階的に開発してその装置の性能を評価した結果、中型未燃カーボン除去装置は未燃カーボンの除去に効果的であり、未燃カーボン除去後の灰の成分は、未燃カーボン量の減少以外、原粉とほとんど変化しなかった。また、未燃カーボンを除去したフライアッシュを使用したフライアッシュスラリーコンクリートの力学性状は、通常のフライアッシュを使用したコンクリートの力学性状と同様の傾向を示した。

研究成果の概要(英文)：

In this study, we developed gradually from a small device to a medium device to remove unburnt carbon from fly ash by ore flotation and checked the performance of the device by experiments. The conclusions are as follows. The medium device can effectively remove unburnt carbon from fly ash, and other elements in fly ash have not changed. The mechanical properties of concrete using the controlled fly ash slurry showed similar to that using fly ash specified type II per JIS.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：建築材料学・施工学

科研費の分科・細目：建築学 建築構造・材料

キーワード：フライアッシュ, 外割調合, 品質管理, フロス制御, 未燃カーボン, 強度性状

#### 1. 研究開始当初の背景

コンクリート用混和材として使用されるフライアッシュは、JIS A 6201:1999に適合するフライアッシュⅡ種以上の使用を規定している。火力発電所から発生するフライアッシュは、JIS相当の品質を有するものばかりではなく、大部分が非JIS相当の品質である。低品質なフライアッシュをコンクリート用混和材として有効利用できれば、火力発電所が抱えている灰処理問題の一部を改善することができる。低品質なフライアッシュは、通常、未燃カーボン、及び遊離CaO

を多く含有している。非JISフライアッシュをJISフライアッシュと同様に大量にコンクリート用混和材として使用するには、①pHが中性の範囲にあること、②未燃カーボンの含有率が多いと空気連行性やフレッシュコンクリートの流動性を阻害するので規定値以下であること、③遊離CaOの含有量が多いとその消化膨張に伴うクラック並びに強度低下の原因になるので規定値以下であること、などが要求される。

研究代表者らは、フライアッシュ中の未燃カーボン、遊離CaO、マグネタイトの回収を

行う技術に関して、浮遊選鉱法をベースとするフライアッシュの安定化処理技術を提案しているが、装置の詳細な設計と改質されたフライアッシュを使用したコンクリートの性状は未だ検証されていない。

## 2. 研究の目的

(1) 中型未燃カーボン除去装置における前処理及び浮遊選鉱時間の短縮、装置の処理能力の検討、薬剤添加率の最適条件を検討した。これらを明らかにすることにより、経済面、環境面を考慮し実用化に役立てることを目的とした。

(2) 未燃カーボン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フライアッシュスラリーコンクリートの力学性状及び耐久性状を確認した。

## 3. 研究の方法

(1) 浮遊選鉱装置の最適処理条件の検討

### ① 使用材料

表1に使用したフライアッシュの物性を示す。今回の実験に使用したフライアッシュは、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種に適合するものである。

表1 使用したフライアッシュの物性

強熱減量(%)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	比表面積(cm <sup>2</sup> /g)
2.81	2.11	3470

### ② 実験方法

前処理時間及び浮遊選鉱時間を検討した。フライアッシュスラリー濃度 6.6%で、薬剤添加率は変更せずに(フライアッシュ質量に対して灯油 5%、パイン油 0.3%)、パン型ミキサー(30回転/分)での攪拌時間を、60分と180分の2水準の前処理時間とした。次に、前処理したフライアッシュを装置上部から投入し、ポンプ流量 30(l/min)で装置内に渦を発生させ浮遊選鉱を60分間行った。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た。また、全排出のテール灰は浮遊選鉱後に装置を停止させ、30分間沈殿させてテール灰回収口から回収した、テール灰は24時間以上電気炉にて乾燥させた後、強熱減量を測定した。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。次に、前処理時間をさらに短く15分、30分(30回転/分)として浮遊選鉱を30分間行った。また、浮遊選鉱開始から30分までの区間における処理効果を確認するため、浮遊選鉱中の5分、10分、15分、20分、25分、30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た。

(2) フライアッシュスラリーコンクリートの諸性状

### ① 使用材料及び調合

表2に改質によるフライアッシュの物性変化、表3に使用材料、表4に調合及びフレッシュ性状を示す。単位水量を JASS5 の上限値である 185 kg/m<sup>3</sup> 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%、10%で細骨材代替による外割混合とした。フライアッシュは表1に示す原灰を未燃カーボン除去装置で処理した後、スラリー状態のまま使用した。フライアッシュスラリー濃度は、赤外線水分計により測定し、59.8~63.2%であった。

### ② 実験方法

スラリーの攪拌にはハンドミキサーを使用し、スラリー濃度が均一になるまで攪拌を行った。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定し、単位水量を満足するように不足分の水を投入した。練混ぜはオムニミキサを用いた。細骨材とセメントを空練した後、スラリーと水を加えて練混ぜ、さらに粗骨材を投入し練混ぜを行った。練混ぜ時間は120秒

表2 処理フライアッシュの物性変化

	強熱減量 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
原粉	3.36	2.26	3280
テール灰	1.54	2.32	3120

表3 使用材料

項目	種類	特徴	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm <sup>3</sup>	C
水	上水道水	—	W
細骨材	海砂 北九州市岩屋沖	絶対密度 2.54g/cm <sup>3</sup> 表乾密度 2.58g/cm <sup>3</sup> 吸水率 1.55%	S
粗骨材	碎石 岡垣町上畑	絶対密度 2.72g/cm <sup>3</sup> 吸水率 1.06% 実積率 62.21% 粗粒率 6.81%	G
混和剤	AE減水剤	リグニンスルホン酸化合物	①
	高性能減水剤	ポリカルボン酸系	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 非イオン界面活性剤の複合	④
	AE剤 (消泡剤)	ポリアルキレングリコール 誘導体	⑤

表4 調合及びフレッシュ性状

調合記号	W/C (%)	W/B (%)	単位質量(kg/m <sup>3</sup> )						含水率 (%)	混和剤-B(%)		
			W	C	FA	S	G	AE減水剤		高性能減水剤	AE剤	
65-65	65	185	285	0	747	1049	-	0.1 ①	-	0.006 ③		
S65-54	54			57	683	1049	36.68	0.1 ①	-	0.018 ③		
S65-47	47			113	699	965	-	0.2 ①	-	0.06 ④		
S65-36	36			226	643	931	40.62	-	0.4 ②	0.005 ⑤		
55-55	55	185	336	0	711	1049	-	0.1 ①	-	0.008 ③		
S55-47	47			57	724	965	40.62	0.15 ①	-	0.015 ③		
S55-41	41			113	660	965	-	0.1 ②	-	-		
S55-33	33			226	604	931	37.65	-	0.45 ②	-		
45-45	45	185	411	0	727	965	-	0.2 ①	-	0.01 ③		
S45-40	40			57	663	965	-	0.3 ①	-	0.005 ③		
S45-35	35			113	671	931	37.65	-	0.4 ②	0.004 ⑤		
S45-29	29			226	543	931	-	-	0.55 ②	-		

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。コンクリート練混ぜ直後に、スランプ、空気量を測定した。圧縮強度試験用供試体は、 $\phi 100 \times 200 \text{mm}$  のプラスチック製の円柱型枠を使用し、打設後直ちに養生室に搬送した。材齢 1 日で脱型した後、所定材齢まで  $20^\circ\text{C}$  環境で水中養生を行った。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。乾燥収縮試験用供試体は、JIS A 1132 の「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準拠して作成し、 $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$  の鋼製型枠を使用した。材齢 1 日で脱型後  $20^\circ\text{C}$  環境で水中養生を 7 日間行い、材齢 7 日目にステンレス製チップ ( $10 \times 10 \text{mm}$ ) を供試体の両端面に貼り付けた後両端面をエポキシ樹脂でシールし、JIS A 1129 「モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法」に準拠し基長を測定した。基長の測定が終わった供試体は、温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度  $60\% \pm \text{RH}$  の恒温室で養生を行った。長さ変化は、基長測定時以降、材齢 7 日毎に測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 浮遊選鉱装置の最適処理条件の検討

##### ① 処理条件および処理時間の検討

写真 1 に中型未燃カーボン除去装置を示す。予備実験の結果から中型未燃カーボン除去装置は、浮遊選鉱を長時間行えば強熱減量を低減でき、最も大きく強熱減量が低減する処理時間は、浮遊選鉱開始から 30 分までの区間であり、それ以降は非常に緩やかに強熱減量が低減する結果を得た。さらに、フライアッシュに付着している未燃カーボンをはぎ取るために前処理時間をある程度確保した方が、強熱減量が低減する結果を得た。予備実験で設定された処理条件は、前処理時間が 180 分 (30 回転/分)、浮遊選鉱時間が 60 分であり、薬剤添加率はフライアッシュ質量に対して灯油 5%、パイン油 0.3% であった。

図 1 に前処理 60 分、180 分における浮遊選鉱時間 60 分時の強熱減量の経時変化を示す。図 2 に前処理時間 15 分、30 分における浮遊選鉱時間 30 分時の強熱減量の経時変化を示す。図 1 より、前処理 60 分と 180 分における全排出のテール灰の強熱減量の差異は 0.31% しかなく、前処理時間による強熱減量低減に関する影響は小さかった。また予備実験と同様に、浮遊選鉱開始から 30 分までの区間で、非常に大きな強熱減量の低減の後、緩やかに強熱減量に変化した。従って、前処理時間を短縮しても、強熱減量の低減には影響が小さいことが明らかになった。図 2 より、浮遊選鉱開始から 10 分までの区間で、大きな強熱減量の低減があることが示された。従って、これまでは浮遊選鉱開始から 30

分までの区間でしかサンプリングしておらず、今回の実験で浮遊選鉱開始から 10 分までの区間で大きな強熱減量の低減が起きていたことが示された。また、前処理時間を 15 分、30 分と短く変化させても、強熱減量の低減に大きな差はなく、前処理時間をさらに短縮出来る可能性が示された。最終的に全排出を行う際に強熱減量がわずかに増加を示したのは、全排出を行う際に、回収しきれなかったフロス灰が混ざってしまうためであると考えられる。以上の結果から、前処理時間は 30 分間程度を確保する必要があると考えられる。従って、以降の実験は前処理 30 分、浮遊選鉱 30 分とした。

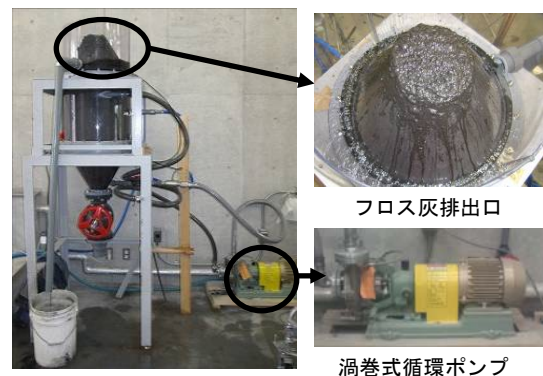


写真 1 中型未燃カーボン除去装置

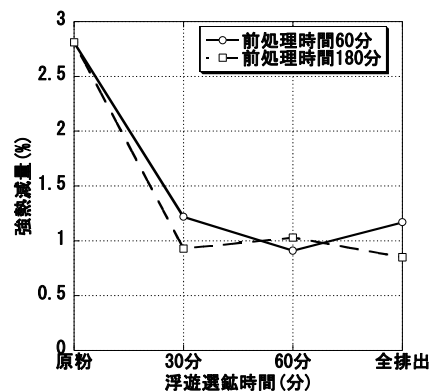


図 1 浮遊選鉱時間 60 分時の強熱減量の経時変化

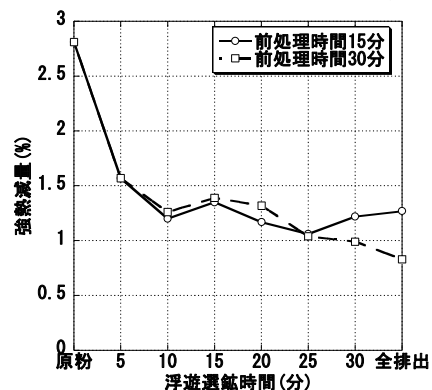


図 2 浮遊選鉱時間 30 分時の強熱減量の経時変化

### ②装置の処理能力の検討

薬剤添加率は変更せずに(フライアッシュ質量に対して灯油 5%, パイン油 0.3%), 処理するフライアッシュの濃度(フライアッシュスラリー濃度 6.60%, 13.3%, 20.0%)を変化させ, 前処理時間 30 分で浮遊選鉱を 30 分間行った. 浮遊選鉱中に 5 分毎と全排出のサンプリングを行い, テール灰の強熱減量を測定した. 図 3 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, 浮遊選鉱開始から 10 分までの区間で, 強熱減量の低減が大きかった. フライアッシュスラリー濃度 20%にしても, 装置の処理能力に悪影響を及ぼすことなく, 強熱減量の低減に有効であることが明らかになった.

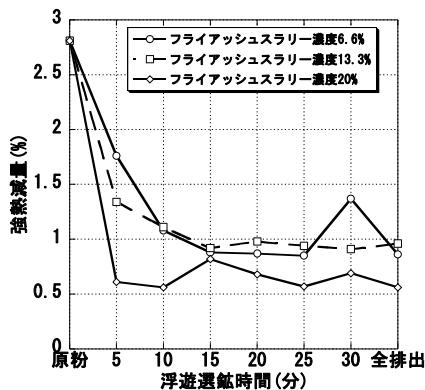


図 3 濃度の違いによる強熱減量の経時変化

### ③薬剤添加率

フライアッシュスラリー濃度を 6.60%として, 灯油の添加率をフライアッシュの質量に対して 1%, 3%, 5%として前処理を行った. また, パイン油の添加率はフライアッシュの質量に対して 0.1%, 0.2%, 0.3%とした. 灯油とパイン油のそれぞれの組み合わせで, 計 9 条件の薬剤添加率で浮遊選鉱を行った. 浮遊選鉱中に 5 分毎と全排出のサンプリングを行い, テール灰の強熱減量を測定した. 図 4 に灯油添加率と強熱減量の関係, 図 5 にパイン油添加率と強熱減量の関係を示す. 最も強熱減量が低減したのは, 灯油 3%, パイン油 0.3%であった. しかし, どの薬剤添加率の条件でも, 原粉に対して強熱減量の低減が見られた. 図 4 よりパイン油の添加率が減少すると, 強熱減量の低減は小さくなる傾向が見られた. また, 図 5 より灯油の添加率は, 高い添加率にしても強熱減量の低減が大きくなるわけではなかった. 今回の実験において, 灯油 3%が最も有効であり, 薬剤の添加率を減少させてもフライアッシュ中の未燃カーボンの処理が可能であると考えられる. 図 6 に呼び実験時の条件でフライアッシュ 10kg を処理するのに必要な薬剤コストを 1 とした時の, 各条件時の薬剤費用の割合と強熱減量の関係を示す. 薬剤コストと, 予備実験の条

件である灯油 5%, パイン油 0.3%で浮遊選鉱を実施した強熱減量よりも低減が大きいかを考慮すると, 灯油 3%, パイン油 0.2%の条件が, 最もバランスが取れていると考えられる. 既往の条件に対して, 灯油は 40%, パイン油は約 33%の薬剤添加量の低減になる. 以上のことを考慮すると, 最適な薬剤添加率は処理するフライアッシュ質量に対して, 灯油 3%, パイン油 0.2%であると考えられる. 次に, 今回の実験で明らかになった, 灯油 3%, パイン油 0.2%の条件で再度, フライアッシュスラリー濃度 20%でこれまでの実験と同様に浮遊選鉱を実施した. 図 7 に最適条件下の強熱減量の経時変化を示す. 浮遊選鉱開始から 10 分までの区間で, 強熱減量の低減が大きかった. また, 全排出の強熱減量は 0.88%

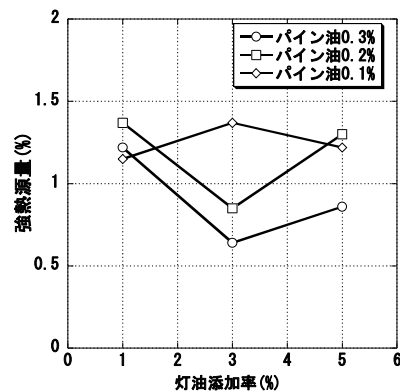


図 4 灯油添加率と強熱減量の関係

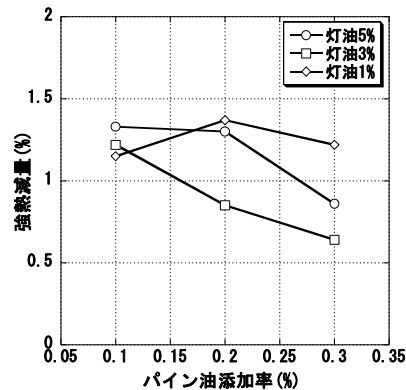


図 5 パイン油添加率と強熱減量の関係

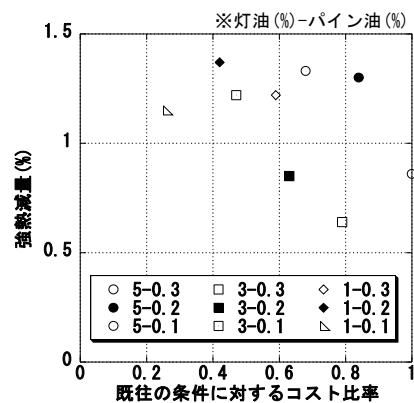


図 6 薬剤コストの割合と強熱減量の関係

となり、この条件による最適性を示したことが窺える。図8にフライアッシュを1t処理する時の条件の違いによる処理コストの比率を示す。実用化に向けて、フライアッシュを1t処理すると考えたとき、今回の条件を適用すると、薬剤コスト、電気使用量込みで、従来の条件に比べて処理コストを約40%削減できる。

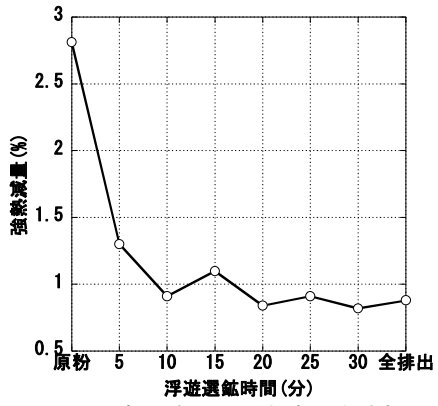


図7 最適処理条件下の強熱減量の経時変化

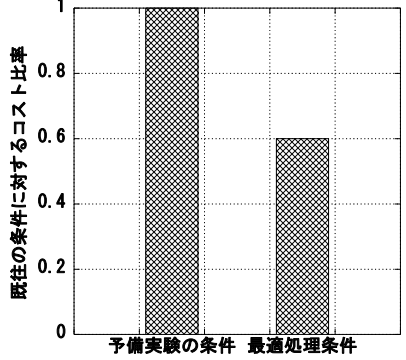


図8 処理コスト比

(2)フライアッシュスラリーコンクリートの諸性状

①圧縮強度

図9に圧縮強度の経時変化を示す。全ての調合において材齢の経過とともに圧縮強度が増進した。また、フライアッシュ無混合の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強度増進を示した。フライアッシュ無混合のコンクリートとフライアッシュスラリー混合コンクリートの初期強度にはそれほど大きな差はないが、材齢の経過とともにそれぞれの圧縮強度差が大きくなった。この原因はフライアッシュ混合による長期強度増進の影響であると考えられる。よってフライアッシュスラリー混合コンクリートは通常のフライアッシュコンクリートと同様な強度性状を示した。

②乾燥収縮

図10に乾燥収縮率の経時変化を示す。全ての調合において乾燥収縮の超長期基準値である  $800 \times 10^{-6}$  以下の乾燥収縮率を示した。特にフライアッシュスラリーコンクリート

の乾燥収縮低率は小さな値を示し、乾燥収縮率低減に有効であることが明らかとなった。今回の実験では W/C 域が小さくなるほど乾燥収縮率は小さくなった。また W/C65%の調合において、単位フライアッシュ量の増加に伴い乾燥収縮低率が小さくなり、単位フライアッシュ量の増加に伴う乾燥収縮率低減効果が示された。しかし、W/C55%、W/C45%の調合においては、単位フライアッシュ量の増加と乾燥収縮率に関係性が見受けられず、単位フライアッシュ量の増加に伴う乾燥収縮率低減効果は示されなかった。

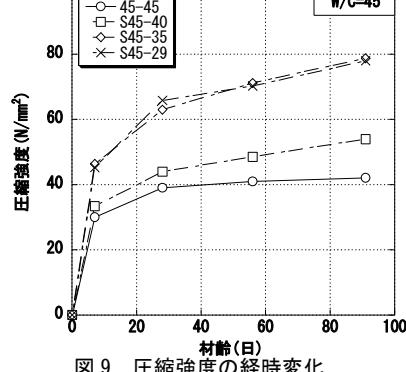
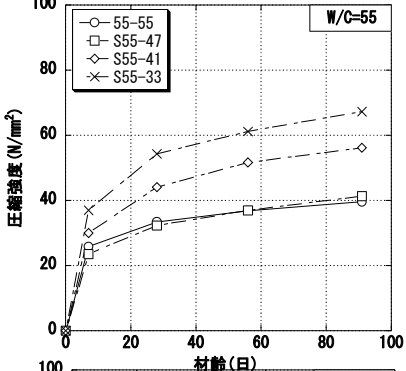
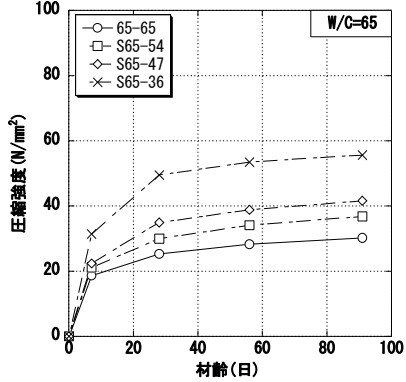


図9 圧縮強度の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- ① 坂本和也, 高巢幸二, 今井宏宣, 松藤泰典: 副産物系粉体を外割混合したコンクリートの諸特性に関する研究その1 混和材の違いによる力学性状の検討, 日本建築学会研究報告九州支部(鹿児島), 査読無, NO.50・1, 2011, pp53-56

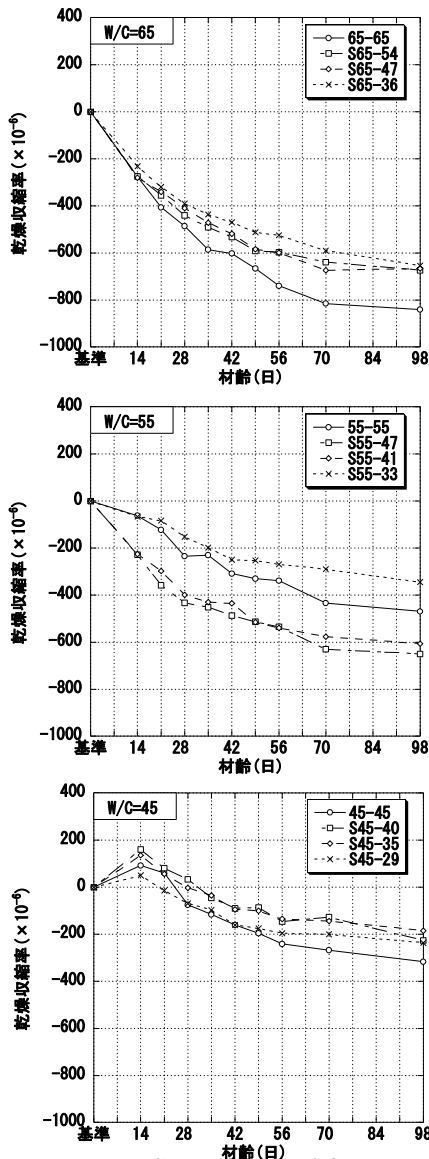


図 10 乾燥収縮率の経時変化

- ② 今井宏宣, 坂本和也, 高巢幸二, 松藤泰典: フライアッシュを大量外割混合したコンクリートの諸特性に関する研究その 1 高強度領域での単位水量の違いによる影響, 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), 査読無, A-1 分冊, 2010, pp739-740
- ③ 西本智雄, 高巢幸二, 松藤泰典, 坂本和也: コンクリートの力学特性を考慮した環境負荷物質排出量に関する研究その 2 単位圧縮強度あたりの CO<sub>2</sub> 排出量, 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), 査読無, A-1 分冊, 2010, pp585-586
- ④ 坂本和也, 高巢幸二, 松藤泰典, 西本智雄: コンクリートの力学特性を考慮した環境負荷物質排出量に関する研究その 1 環境負荷物質排出量と圧縮強度の関係, 日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), 査読無, A-1 分冊, 2010, pp583-584
- ⑤ Koji TAKASU, Yasunori MATSUFUJI :

Strength Property of Concrete Using High Volume Fly Ash as a Part of Fine Aggregate Under 40°C Air Curing, 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 査読有, No.3, 2010, pp1831-1841

- ⑥ 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, 日本建築学会学術講演梗概集 (東北), 査読無, A-1 分冊, 2009, pp527-528
- ⑦ Takahide ISHIYAMA, Koji TAKASU, Yasunori MATSUFUJI: Strength property of concrete using recycled aggregate and high-volume fly ash, Challenges, Opportunities and Solutions in Structural Engineering and Construction, 査読有, 2009, pp557-562
- ⑧ 石山貴英, 高巢幸二, 松藤泰典: エコセメントとフライアッシュを混合した再生骨材コンクリートの力学性状, コンクリート工学年次論文集, 査読有, No.31, 2009, pp1795-1800
- ⑨ ジュウエンウエン, 高巢幸二, 松藤泰典: 石炭灰中の未燃カーボン除去法とテール灰の性状に関する基礎的研究, 日本建築学会学術講演梗概集 (中国), 査読無, A-1 分冊, 2008, pp657-658
- ⑩ 高巢幸二: 石炭灰スラリーを外割大量混合したコンクリートの構造体強度特性, 日本建築学会技術報告集, 査読有, No.29, 2009, pp.1-4  
[学会発表] (計 3 件)

- ① Koji TAKASU : Strength Property of Concrete Using High Volume Fly Ash as a Part of Fine Aggregate Under 40°C Air Curing, 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 2010.6, Ancona Italy
- ② 三浦和侑: 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 (東北), 2009 年 8 月, 東北学院大学
- ③ ジュウエンウエン: 石炭灰中の未燃カーボン除去法とテール灰の性状に関する基礎的研究, 日本建築学会大会 (中国), 2008 年 9 月, 広島大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松藤 泰典 (MATSUFUJI YASUNORI)  
北九州市立大学・国際環境工学部・教授  
研究者番号: 20037922

### (2) 研究分担者

高巢 幸二 (TAKASU KOJI)  
北九州市立大学・国際環境工学部・准教授  
研究者番号: 60336948