

氏名	いまい としお		
授与学位	今井 敏夫		
学位授与年月日	博士(工学)		
学位授与の根拠法規	平成12年9月13日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項		
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科(博士課程)地球工学専攻		
指導教官	フライアッシュを原料とする人工骨材の製造技術に関する研究		
論文審査委員	東北大学教授 中塚 勝人		
	主査 東北大学教授 中塚 勝人	東北大学教授	千田 信
	東北大学教授 斎藤 文良	東北大学助教授	土屋 範芳

論文内容要旨

1. 背景および目的

近年、地球環境保護の立場から様々な廃棄物を再資源化する試みがなされている。そのような廃棄物のひとつに本研究のフライアッシュがある。フライアッシュは石炭を燃料とする火力発電所から発生する産業副産物であるが、シリカとアルミナを主成分とするガラス質粒子、石英およびムライトなどの鉱物質粒子、未燃焼の炭質物などの集合体である。発生したフライアッシュの約70%は有効利用されているが、残りの30%は今日もなおその最終処分を埋め立て廃棄に依存している。しかしながら、処分地の確保は今後ますます困難となることが予想されている。一方、セメントコンクリートの分野では、コンクリートを構成する材料のひとつである天然の骨材の枯渇が懸念されている。フライアッシュを原料として、天然の骨材を代替できる人工骨材を得ることができれば、地球環境の保護に大きく貢献することができる。

フライアッシュを原料とする人工骨材化の研究の歴史は古いが、初期の研究はその加熱時の発泡特性を利用した軽量骨材を指向するものであった。しかし、単一の製造条件では品質の安定した骨材を得難いこと、市場規模が小さいことなどから、人工骨材としての有効利用は進展していないのが実状である。

本研究の目的は、フライアッシュの化学組成、鉱物組成および物理的性状のばらつきを把握し、加熱時の緻密化、発泡および溶融などとの関係を明らかにすることにより、低吸水性かつ高強度のフライアッシュ質人工骨材の製造技術を確立することにある。

2. 研究内容

(1) フライアッシュの基礎性状と高温加熱挙動

石炭の種類および燃焼条件の異なる24種類のフライアッシュについて組成および物理性状のばらつきを把握するとともに、それらを円柱状のタブレットとして焼成実験を行った。焼成実験では、加熱時の緻密化や溶融挙動を表す指標としてフライアッシュごと的高密化温度、最高比重および半球化温度などを決定した。また、原料フライアッシュの粉碎操作が緻密化に及ぼす影響、加熱に伴う鉱物相の変化、フライアッシュの圧縮強度についても調べた。

粉碎を行わないままのフライアッシュの緻密化はタブレットの充填状態により大きく影響を受けたが、粉

砕したフライアッシュの緻密化は組成を反映した。粉碎したフライアッシュは、1200°C以下で高密度化する低温タイプと1250°C以上で高密度化する高温タイプとに大別することができた。低温タイプのフライアッシュの緻密化は主として一価のKがフラックスとなり液相を形成することで進行し、加熱冷却過程を経て斜長石が析出した。高温タイプのフライアッシュの緻密化は主として二価のCaがフラックスとなり液相を形成することで進行し、加熱冷却過程を経てβクリストバライトが析出した。タブレットの半球化温度は1100°Cで加熱したフライアッシュ中のムライト含有量と対応し、フライアッシュの熔融挙動は鉱物組成を考慮することが重要であることが明かとなった。高温での発泡源となる未燃焼の炭質物はガラス質粒子の内部にも微量ながら存在するため、焼成物の最高比重はガラス相の量と対応した。フライアッシュの圧縮強度は比重の増加とともに高くなったが、十分に緻密化したものは天然の骨材を代替できることが判明した。

(2) 人工骨材の発泡機構

フライアッシュは個々の無機質粒子の内外に未燃焼の炭質物を含んでいる。加熱時にはこれらの未燃炭が酸化あるいは熱分解してガス化するため、フライアッシュを原料とする焼成型の骨材は発泡することになる。高強度の骨材を得るためにはこの発泡を制御する必要があるが、その発泡機構については十分明かとなってはいなかった。

フライアッシュの発泡機構を解明するため、球形に造粒したフライアッシュのペレットを異なる雰囲気条件で加熱し、特に雰囲気中の酸素濃度および未燃炭の有無が発泡に及ぼす影響について検討した。また、種々の機器分析および鉄成分を含有しないガラスを用いた加熱発泡実験も併せて行った。

ペレットの加熱実験の結果、フライアッシュを原料とする骨材の発泡は、個々の無機質粒子と分離して存在する未燃炭に起因する局所的な発泡と個々のガラス質粒子の内部に捕獲されて存在する未燃炭に起因する均一な発泡とにより起こることが明かとなった。

個々の無機質粒子と分離して存在する未燃炭に起因する局所的な発泡は、ペレットが比較的酸素濃度が低い条件で加熱される時に顕著となった。そのペレットは未燃炭の残留部である黒色の中心核と褐色の外殻とからなる二重構造となり、ペレットの表面から中心に向かう未燃炭と二価鉄イオンの濃度勾配が形成された。この未燃炭の酸化反応は、外殻層を介する雰囲気中の酸素の拡散により律速された。この時、未燃炭の酸化反応の完了時間は未燃炭の含有量、雰囲気中の酸素濃度、ペレット径および拡散定数により決定される。したがって、酸素濃度が低い条件で焼成されるペレットなどでは、未燃炭の酸化が完了しないうちに外殻層の緻密化が進行すると内部で発生したガスは逃げ場を失うことになる。その結果、未燃炭の酸化フロントの近傍で局所的な発泡が起こると考えられた。

個々のガラス質粒子に捕獲される未燃炭に起因する均一な発泡は、外部に露出する未燃炭が酸化消失したペレットで起こったが、焼成雰囲気中の酸素濃度が高いほどペレットの断面に観察される気孔のサイズは大きくなった。FeOの濃度分析の結果は、雰囲気中の酸素濃度がガラス構造中の平均的な酸素濃度を決定することを示した。また、FT-IR およびガスクロマトグラフなどの機器分析の結果は、フライアッシュの発泡に伴って生成するガス種がCO₂、H₂OおよびCOであることを示した。一方、鉄成分を含有しないガラスは主としてH₂の生成により発泡した。加熱ステージを用いた観察は個々の粒子が加熱により発泡することを示すとともに、FT-IRの結果は加熱前のフライアッシュ（中空球）中にH₂Oが存在することを示した。これらのことから、加熱時の個々のガラス質粒子の内部では、未燃炭と分子水あるいはガラス構造中のOH⁻イオンとの水蒸気改質反応およびシフト反応が起こると推定された。しかしながら、このメカニズムだけでは、フライ

アッシュのペレットの発泡が雰囲気中の酸素濃度と対応することを説明することができない。

個々のガラス質粒子の発泡により形成された気泡は、ガラス相の粘性の低下に伴い破壊と合一の過程を経て成長する。この時、気泡の内部の未燃炭やガス成分はより酸素濃度の高いガラスメルトと反応することができる。その結果、フライアッシュのペレットの内部で雰囲気中の酸素濃度と対応する均一な発泡が起こると考えられた。

(3) 人工骨材の比重の制御

フライアッシュのペレットを高密度化温度より高温で焼成すると、緻密化よりも発泡が優勢となりその比重は低下する。製造面からすると、焼成温度が低く焼成温度の変動に対する比重のばらつきが小さいことが望ましい。そこで、組成の大きく異なる2種類のフライアッシュを混合する効果、フラックスとしての炭酸カルシウムの添加が骨材の緻密化、発泡および強度などに及ぼす影響について検討した。

高温タイプのフライアッシュの一部を低温タイプのフライアッシュで置換することは、フラックスを添加するのと同様の効果があり、約20%を置換することにより高温タイプのフライアッシュの緻密化が大きく促進された。炭酸カルシウムの添加による緻密化の過程や生成する鉱物相などは、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系三元状態図により大略説明することができた。添加後の組成が状態図の中の共晶点付近となるように炭酸カルシウムを添加すると、低温での液相の形成が促進されフライアッシュの高密度化温度は効果的に低下した。しかし、もともとフラックス成分に富む低温タイプのフライアッシュに対しては、炭酸カルシウムの添加は有効ではなかった。

発泡気孔の形状や分布状態および加熱時の液相量あるいは結晶組織を制御することにより、同一の比重でありながらより高強度の骨材を得ることができると判明した。すなわち、球形の気孔の均一な分布は破壊時の応力集中を緩和させることで、炭酸カルシウムの添加は、粒子間の結合力を高める液相の形成を促進するとともに柱状の Anorthite の結晶を析出させることで、フライアッシュ質人工骨材の高強度化が達せられた。

(4) 人工骨材の試験製造およびコンクリート試験

ロータリーキルンにより複数回の試験製造を行った。ペレットのキルン内での滞留時間が短い場合、雰囲気中の酸素濃度が低い場合などには、電気炉実験の結果が示すような二重構造の骨材の発生率が増加した。しかし、ペレットが高密度化温度に到達する以前に内部に残留する未燃炭を酸化消失させることにより、低吸水性かつ高強度のフライアッシュ質人工骨材を得ることができた。

パン型ペレタイザーを用いた製造では焼成された骨材の内部に同心円状の空隙を伴うことが多かったが、そのような空隙の存在は骨材自身のみならずそれを用いたコンクリートの強度を低下させた。

3. 結論

フライアッシュを原料とする人工骨材の緻密化および発泡は、化学組成、鉱物組成および物理的性状などにより大きく影響された。しかしながら、適切な前処理および焼成条件を選択することにより、低吸水性かつ高強度の優れた品質の人工骨材を得ることができた。そのような骨材を用いたフレッシュコンクリートは流動性に優れるほか、硬化したコンクリートは天然の骨材を用いたものよりも軽量でありながら高強度となり、天然の骨材を十分に代替できることが明らかとなった。

審査結果の要旨

石炭火力発電所の微粉炭燃焼ボイラから発生するフライアッシュ（石炭灰）は、一種の産業廃棄物であり、この処分は重要な環境課題のひとつとなっている。一方、コンクリート骨材として現在は、砂利および砕石などの天然資源が使用されているが、資源の枯渇と環境保全から、早晚必要量の調達が困難になることが予測されている。廃棄物としてのフライアッシュを有効に利用することが可能であれば、資源リサイクルに大きく貢献すると期待される。本論文は、フライアッシュの加熱特性と発泡現象を解明して、これらの知見を基礎にコンクリート用の人工骨材の試験製造を行ったもので、全文 6 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、フライアッシュの加熱時における緻密化について述べている。その結果、フライアッシュはガラス質の化学組成により最高比重に達する温度が異なること、また、ムライト含有量が高いフライアッシュは焼成比重が高く、焼成温度に対する比重の変動も小さいことを見だし、人工骨材として利用可能であることを明らかにしている。これは骨材利用に対するフライアッシュのキャラクターゼーションとして有効な成果である。

第 3 章は、加熱によるフライアッシュの発泡現象とその機構について述べている。フライアッシュの発泡は、残留する未燃炭の酸化による局所的な発泡と、ガラス質粒子内部に捕獲された炭質物に起因する均一な発泡に大別されることを明らかにし、高強度、低吸水性のフライアッシュ焼結体を得るための焼成条件を導いている。ガラス質粒子の発泡現象の理解に興味深い知見を与えるとともに、これらの結果は、均一でかつ安定な人工骨材を製造するうえで重要な知見である。

第 4 章は混合灰からの骨材製造の可能性と緻密化促進剤の効果について検討を加え、安定でかつ量産可能な人工骨材製造技術の可能性を明らかにしている。これらの成果は実用化技術に不可欠な重要な成果である。

第 5 章はフライアッシュ人工骨材の試験製造とこれを用いたコンクリートの特性を評価している。その結果、ロータリーキルンを用いた量産技術が可能であり、この人工骨材を用いたコンクリートは従来品と同等もしくはよりも軽量で高強度であることを実証している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、フライアッシュの加熱、発泡現象と高緻密化との関係を追跡し、人工骨材資源として有効であることを明確にし、さらに量産製造技術に指針を与えたもので、地球工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。