

非硬化ジオポリマーの固化に用いる材料について Materials for solidification of non-hardening geopolymer

○米倉英史* 近藤文義**

○YONEKURA Hideshi* KONDO Fumiyoshi**

I. はじめに 火力発電所から産業副産物として出されるフライアッシュ(石炭灰)の有効利用として、セメントに代わる材料としてフライアッシュを用いたジオポリマーの利用・研究がなされてきた。ジオポリマーは、セメントおよび石灰と比較してその製造過程においてCO₂の排出量が少なく、近年は特にポルトランドセメントの代替物としての利用が注目されている新しい材料である¹⁾。

ジオポリマーは、一般にアルカリシリカ溶液(アクティベータ)とアルミノシリカ粉末(フィラー)との反応によって形成された非結晶の縮重合体(ポリマー)の総称である(池田,1998)。その固化および硬化機構については、解明されつつあり、アルミノシリカ粉末として用いられるフライアッシュによっては大きな一軸圧縮強さを得るものもある²⁾。

しかし、本論で用いるフライアッシュのようにジオポリマーとして固化しにくく、圧縮強さも得られないものもあり、このようなフライアッシュにおいても土木材料として有効利用できるように、ジオポリマー作製上必要な添加材料や作製方法を検討した。

II. 非硬化ジオポリマーに用いるフライアッシュおよびその成分

II.1 フライアッシュの化学成分

長崎県松浦市の九州電力松浦発電所の微粉灰燃焼ボイラの燃焼ガスから集塵器で採取されたフライアッシュのうち、原粉を分級選別した細粉でJIS A 6201に適合するものを松浦JIS灰(以下MAJとする)と称し本研究に用いた。

表-1に示した松浦JIS灰の成分とジオポリマーとして固化、硬化する九州電力荊田発電所から採取された荊田灰【原粉(以下KAとする)】の組成で大きく異なることは松浦JIS灰がKAに比べ①SiO₂が多い、②CaOが少ない、③SO₃が少ない。この3点である。

II.2 一軸圧縮試験による圧縮強さ比較

図-1では、MAJおよびKAにおいて、それぞれの灰とアルカリシリカ溶液として水(水道水)と混ぜて用いるメタケイ酸ソーダ粉末を15:1の割合で³⁾用い、一軸圧縮試験用の供試体とした。供試体は材令7日、14日、28日に圧縮強さを求めた。なお、供試体は内径φ50mm、高さ100mmのプラスチック型枠を用い、底部に水を張った湿潤箱に室温で保管した。

図-1においてMAJで作製したジオポリマーは含水比にかかわらず、KAのものよりはるかに圧縮強度が脆弱であり、MAJジオポリマーは材令初期から圧縮強さが低いことがわかる。

表-1 松浦灰と荊田灰の組成

	松浦JIS灰 荊田灰	
	重量%	重量%
SiO ₂	63.31	38.76
CaO	3.76	19.45
Al ₂ O ₃	22.84	24.25
Fe ₂ O ₃	3.67	1.62
SO ₃	0.50	6.62
K ₂ O	1.00	0.05
MgO	0.79	0.54
TiO ₂	0.76	0.74
P ₂ O ₅	-	-
MnO ₂	0.12	0.03
V ₂ O ₅	0.11	-
ZnO	0.30	0.29
Cl	0.03	0.13
Others	2.68	7.52

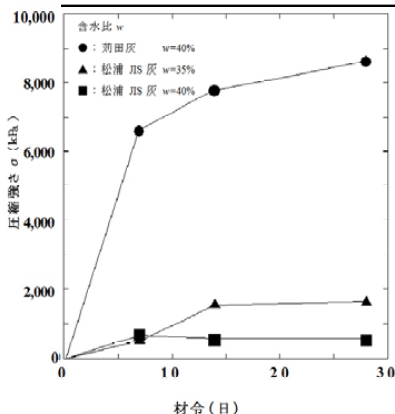


図-1 MAJとKAジオポリマーの圧縮強さ比較

*佐賀大学大学院農学研究科 (Graduate School of Agricultural Sciences, Saga University) **佐賀大学農学部 (Faculty of Agriculture, Saga University)

キーワード:フライアッシュ, ジオポリマー, ケイ酸ソーダ粉末

II.3 松浦JIS灰とpH

表-2はMAJに水分を加え攪拌した場合のpH値を時間経過とともに示す。MAJに加える水のpHが異なっても、時間が経過してもほぼ同じ値になった。

II.4 ケイ酸ソーダ粉末と水の吸熱反応

ケイ酸ソーダ粉末は水と混ざり吸熱反応を起こす。その温度変化を知るために材料(II.2で示した量の配分で実施)を順次混合し攪拌した温度変化を表-3に、同時に混合攪拌した温度変化を表-4で表した。

表-3ではジオポリマー材料をケイ酸ソーダ粉末と水または石灰水が反応した場合、水温が戻るのは2時間後であることがわかる。また、MAJと混ぜ合わせると材料の温度は上昇するが、2時間程度で初期水温に戻る。表-4の材料の同時混合攪拌でも、初期水温に戻るのは混合攪拌から2時間後となった。

また、短時間でケイ酸ソーダ粉末を水と混ぜる場合には、水温が15℃以上(20℃以上で短時間で良好に混ざる)で攪拌すれば粉末粒が残らない程度に混ぜることができた。

以上のことから、水温が15℃以上あればジオポリマー材料は同時に混ぜてもケイ酸ソーダ粉末の偏りは無いと考えられる。

III. 松浦JIS灰に添加する添加物の検討

MAJで作製したジオポリマーは現在の材料では圧縮強度の面で脆弱である。しかし、II.1の②でMAJでは少量のCaOを添加して作製したジオポリマーではCaO含有量が8~10%の場合圧縮強さが最大値を示した²⁾と報告がなされている。そこで、②のCaと③のSO₃に着目し、石膏(CaSO₄・2H₂O)を添加物として利用した。しかし、作製し固化したジオポリマーを室温で乾燥させた場合には、2~3日で写真-1のようにMAJの粉が混ざった結晶体のようなものが表面に排出され、風解状態となりジオポリマーを壊した。MAJに希硫酸(5%濃度)を加え、乾燥させ作製したジオポリマーも同様だった。但し、ジオポリマーを作製、観察の時期は冬季で、室温は15℃以下であった。ケイ酸ソーダ粉末が水に溶けにくい場合は水を温め使用した。



写真-1 石膏添加ジオポリマー

また、MAJに対し普通ポルトランドセメント15%(重量%)添加およびCaCl₂・2H₂OをMAJに対し1:10の質量割合で添加したジオポリマーは、石膏を添加しても風解状態にならなかった。

IV. まとめと考察

MAJに異なるpHの水を加えて混ぜてもpHは変わらない。ケイ酸ソーダ粉末は、15℃以上の水温がある場合、ジオポリマーの材料の同時攪拌でも材料の均一性は保てる。松浦JIS灰を用いたジオポリマーはCaOの添加によってその圧縮強さは大きくなるが、SO₃の代用として石膏を加えた場合は、固化はみられたが、後に風解状態になり崩壊した。(ただし、室温15℃以下で観察)。石膏を添加したジオポリマーでは、セメントやCaCl₂・2H₂Oの添加によって固化が確認できた。上記は、MAJの酸化物の組成をなるべく壊さないようにアルカリ溶液が必要であり、その酸化物が縮重合体(ポリマー)化していくのではないかと考えられた。また、ジオポリマー内外部の温度もしくは内部での物質の化学反応熱が、固化や硬化に大きく関わっていると推察した。

引用文献 1)池田 功(1998):資源と素材,114(7),497-500. 2)趙ら(2010):農業農村工学会論文集,270,1-7. 3)森山尚純ら(2009):第90回農業農村工学会九州支部講演集,pp254-257.

表-2 松浦JIS灰と水の攪拌後のpHの推移

水の種類	攪拌後経過時間(時間)	含水比w(%)とpH		
		100%	70%	50%
水道水(pH7.8)	0	12.8	12.8	12.8
	1	12.7	12.6	12.6
	3	12.6	12.6	12.6
	6	12.6	12.6	12.6
石灰水(pH12.4)	0	12.7	12.7	12.6
	1	12.7	12.7	12.6
	3	12.6	12.6	12.6
	6	12.6	12.6	12.6

表3 ジオポリマー作製に関する温度変化①

水種	水温(℃)および材料攪拌履歴(分)				備考	pH	
	初期水温	ケイ酸ソーダ粉末投入後	2時間後	MAJと攪拌			
水道水	15.0	11.0	15.0	16.5	17.0	15.0	13.1
石灰水	15.0	11.0	15.0	16.5	17.0	15.0	13.1

表4 ジオポリマー作製に関する温度変化②

水種	初期水温	MAJおよびケイ酸ソーダ粉末同時投入後			3時間後	pH
		1時間後	2時間後			
水道水	15.0	14.0	16.5	15.0	15.0	13.1
石灰水	15.0	14.0	16.5	15.0	15.0	13.0