

## 研究成果報告書

研 究 題 目		アミン系水和活性剤を使用した初期強度増進型フライアッシュ混合セメントの開発	実 施 年 度 H29、H30 年度
代 表 研 究 者	所 属	島根大学 学術研究院 環境システム科学系	
	氏 名	新 大 軌	印
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>現在、石炭灰は年間 1200 万トン発生し、そのうち 65%以上がセメント分野で有効利用されているが、その内訳のほとんどはセメント原料としての利用である。石炭灰はポルトランドセメントクリンカーに比べて <math>Al_2O_3</math> を多く含み、原料として使用する場合クリンカー中のカルシウムアルミネート (<math>C_3A</math>) が増加し、セメントの流動性の低下や水和発熱の増大を招き、乾燥収縮や温度ひび割れを助長することが懸念される。現在セメント原料としての石炭灰の利用はほぼ飽和状態にあり、今後セメントの生産量が減少した場合、セメント産業において石炭灰をセメントクリンカーの製造原料として受け入れることは難しくなる。</p> <p>一方、セメント産業は年間約 4000 万 t の <math>CO_2</math> を排出しているが、これは全産業の 3~4% を占めている。これに対して石灰石微粉末や廃棄物・副産物であるフライアッシュあるいは高炉スラグなどを混合材として利用する混合セメントの生産量を増加させることが今後セメント産業からの <math>CO_2</math> 排出量を削減する上で重要である。また石炭灰の 85~95% 占めるフライアッシュを混合材として利用することは、石炭灰の有効利用方法を確立する観点からも極めて重要である。しかし、混合セメントの問題点は混合材置換率の増大によって初期強度が低下することであり、特に初期水和活性の低いフライアッシュを混合材として用いるフライアッシュセメントでは強度低下が大きい。結果として、高炉セメント B 種がセメント全体の 20% 程度のシェアを占めているのに対して、フライアッシュセメントは置換率 10% 程度の A 種フライアッシュセメントでさえ現在実用的にはほとんど使用されていない。</p> <p>セメント中の <math>C_3A</math>、フェライト (<math>C_4AF</math>) などの間隙相は水和活性が高く、注水直後に水和反応することがよく知られているが、<math>C_4AF</math> はシリケートイオンの存在下では水和反応が <math>C_3A</math> と比較して遅くなることが指摘されている。これに対してアミンの一種であるトリイソプロパノールアミンを粉砕助剤として利用したセメントでは初期水和活性が向上し初期強度が増加することが指摘されている。これはセメント中の <math>C_4AF</math> の水和反応がトリイソプロパノールアミンによって促進されるためであると考えられている。トリイソプロパノールアミンのようなアミン系水和反応活性剤を従来のような粉砕助剤としてではなく強度増進を目的とした化学混和剤として適切に使用すれば、フライアッシュセメント中の間隙相の初期水和反応を活性化させることで初期強度低下を改善することができると考えられ、アミン系水和活性剤を使用した初期強度増進型フライアッシュ混合セメントの開発することが今後低炭素・資源循環型社会の構築のために重要となる。</p>			

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

申請時の計画に従い、まず①アルカノールアミンがセメントの水和反応に及ぼす影響について詳細に検討を行った。

各種アルカノールアミンを添加したフライアッシュセメントは 12 時間付近で水和反応速度の変化が確認され、アルカノールアミン無添加の場合と比較して増加する傾向が確認された。アルカノールアミン無添加のフライアッシュセメントとアルカノールアミンを添加したフライアッシュセメントの積算水和発熱量は 24 時間まで同等であったが、24 時間後以降ではアルカノールアミンを添加した場合、積算水和発熱量はアルカノールアミン無添加のフライアッシュセメントと比較して大きくなり、このような傾向は材齢 7 日まで続いた。普通ポルトランドセメントで 24 時間後の水和発熱は一般的に AFt から AFm の変化が生じる時の発熱と知られている。よって、アルカノールアミンの添加による 24 時間以降の積算水和発熱量の増加は間隙相の反応促進及び AFm の生成促進によるものと考えられる。

アルカノールアミン無添加のフライアッシュセメントでは  $C_4A$  の反応率は材齢 1 日では約 6%、材齢 7 日では約 34% であり  $C_4AF$  の反応率は非常に低い。一方、アルカノールアミンを添加した場合は材齢 1 日で 20% 以上、材齢 7 日では 70% 以上でアルカノールアミン無添加のフライアッシュセメントと比較して大きく増加した。また、材齢 1 日におけるジエタノールイソプロパノールアミンもしくはメチルジエタノールアミンを添加したフライアッシュセメント中の  $C_4AF$  の反応率はトリイソプロパノールアミンを添加したフライアッシュセメントより高い結果となった。既往の研究によるとセメント中の  $C_4AF$  の反応率はトリイソプロパノールアミンの添加によって大きく増加する傾向を示すことが知られており、本研究でもこのような傾向が確認された。また、トリイソプロパノールアミンだけではなくジエタノールイソプロパノールアミンもしくはメチルジエタノールアミンを添加した場合でも  $C_4AF$  の反応性は増加する傾向が確認された。

一方、アルカノールアミンを添加したフライアッシュセメントの  $C_3A$  の反応率は材齢 1 日から材齢 7 日までアルカノールアミン無添加のフライアッシュセメントと比較して増加したが、 $C_4AF$  の反応率と比較して増加率は低い結果となった。 $C_4AF$  及び  $C_3A$  の反応促進にはアルカノールアミンの影響が大きいことが明らかとなった。また、フライアッシュセメント中の  $C_3S$  の反応率は、全ての材齢でアルカノールアミンを添加しても無添加とほぼ同等であった。水和初期に  $C_3S$  の反応率に及ぼす影響は非常に少ない結果となった。

次に②アルカノールアミンがフライアッシュのポズラン反応に及ぼす影響について検討を行った。アルカノールアミン無添加および各種アルカノールアミンを添加したフライアッシュセメントの反応率は材齢 28 日で 10% 以下であり、フライアッシュの反応性に及ぼすアルカノールアミンの影響は非常に少ないと考えられる。

以上の結果から、アルカノールアミンの添加によるフライアッシュセメントの強熱減量及び積算水和発熱量の増加はセメント中の間隙相の反応性の増加によるものであり、特に、 $C_4AF$  の反応促進の影響が大きいと考えられる。アルカノールアミンを添加したセメントで

は初期強度増進が期待され、モルタルを用いた検討でもアルカノールアミンを添加したフライアッシュでは無添加に比べ、初期強度発現性が向上することが明らかとなった。

特に、アルカノールアミンの中でジエタノールイソプロパノールアミンは  $C_4AF$  及び  $C_3A$  の反応促進の影響が大きく、フライアッシュセメントの初期水和反応促進の効果が大きいいため、③フライアッシュセメントの初期強度改善に最適なアミン系水和活性剤の分子構造としては、ジエタノールイソプロパノールアミンを使用することが有効であると考えられる。

また、④アルカノールアミンを添加したフライアッシュセメントの特性についても検討を行い、アルカノールアミン無添加のフライアッシュセメントと比較して水酸化カルシウム生成量に大きな差がないことを確認した。

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

当初は、『装置設営のための施設電源工事；70万円』、『ガラス器具；20万円』、『試薬；20万円』、『消耗品；60万円』、『間接経費10万円』として申請しており、『装置設営のための施設電源工事』、『ガラス器具』、『試薬』については、当初予定通りの使途で経費を使用した。『消耗品』は申請当初より2年目の使用額が減少したため、学会発表や試料分析のための旅費として使用した。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究の成果によりアルカノールアミンを有効利用した初期強度増進型フライアッシュセメントが開発され、フライアッシュのさらなる有効利用方法が確立されれば、石炭灰の有効利用方法の確立、セメント産業の  $CO_2$  排出量の大幅に削減することにつながり、低炭素・資源循環型社会の構築にこれまで以上に貢献することが可能になる。さらに本研究により開発された技術は諸外国にも移転可能であり、来る低炭素化社会における海外の  $CO_2$  排出権の獲得に対しても非常に重要である。

### 5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

#### 投稿論文

・宋玄眞、新大軌、細川佳史、宮川美穂；フライアッシュセメントの初期水和反応に及ぼすアルカノールアミンの影響、セメント・コンクリート論文集、投稿中

#### 学会発表

・宋玄眞、新大軌、細川佳史、宮川美穂；FAセメント中のFA及びクリンカー鉱物の水和反応に及ぼすアルカノールアミンの影響、第73回セメント技術大会（2019）

・宋玄眞、新大軌、尾沢大地、大崎修也、細川佳史、宮川美穂；アルカノールアミンを添加したFAセメントの水和反応、セラミックス協会2019年年会（2019）

・新大軌、宋玄眞、大西雄大、宮川美穂；フライアッシュセメントの初期水和活性およびポゾラン反応に及ぼすアルカノールアミンの影響、第72回セメント技術大会（2018）

・大西雄大、新大軌、宋玄眞、宮川美穂、小山智幸；フライアッシュセメント中のセメントおよび混合材の反応特性に及ぼすアルカノールアミンの影響、セラミックス協会2018年年会（2018）