

フライアッシュをベースとしたジオポリマーによるバンコック粘土の 固化について

甲本 達也

(環境地盤学教室)

平成20年11月5日 受理

Solidification of Bangkok Clay by Fly Ash-Based Geopolymer

Tatsuya Koumoto

(Laboratory of Environmental Geotechnics)

Received November 5, 2008

Summary

Portland cement, an essential material for infrastructures like building and bridge construction is said to discharge about 1 ton of carbon dioxide (CO₂) to produce 1 ton of cement. Lime which is also essentially used to improve an agricultural soil and is also a construction material, discharges huge amount of CO₂ in the production process. An effort is desired to find and to make an effective use of an alternative construction material which enables the decrease in the use of cement and lime, and hence lowers CO₂ emissions, being a major source of environmental concern.

Geopolymer which is a term covering a class of synthetic aluminosilicate materials has been recently developed to use predominantly as a replacement for Portland-based cement and to solidify sludge polluted by heavy metals.

Geopolymer is generally formed by reaction of an aluminosilicate powder with an alkaline silicate solution at roughly ambient conditions and is solidified by polymerization as the metal ion (M^{m+}) liquidated out from the filler, bonds with the acetic acid silicate by the reacting with the components of water glass (Si, O, H). Sodium silicate is used as an alkaline silica and the fly ash is used as the filler. Fly ash which is known to be pozzolanic in nature and reacts with calcium hydroxide (Ca (OH)₂) and alkali to form calcium silicate hydrates (CaSi) and other cement like compounds.

The fly ash-based geopolymer is developed by mixing fly ash with an activator which is a solution made by sodium silicate (law of water glass) and caustic soda.

In this paper, the development of the fly ash-based geopolymer is described and the mechanical and chemical characteristics of the stabilized Bangkok clay by the geopolymer are clarified.

The fly ash is an industrial waste material from power station. This paper aims to propose an effective use of fly ash as a resource.

はじめに

近年, ため池底や湖底に周辺都市・農村・工場からの生活排水や農畜産廃水, 工場排水により運ばれた化学物質, 重金属などの沈積による汚染堆積土が社会問題化するに至り対策が求め

られている。現在、種々講じられている対策の主なものは浚渫した汚染土壌をセメント系改良材や石灰で処理して固化させるものである。

しかし、一方で、セメントや石灰などの改良材の使用は、これらの改良材を製造するのに大量の燃料が必要で、セメントを1トン製造するのに1トンのCO₂を排出するといわれている¹⁾ また、石灰も、製造時には大量の燃料を要し、製造過程の化学反応と相俟って大量のCO₂を排出することになる。環境保全上、セメントや石灰の使用量を減じる代替の材料開発が求められている。本研究の目的はセメントや石灰に頼らないジオポリマーと呼ぶ高分子材料を用いた汚染土壌の安定化技術の確立である。

ジオポリマーとは

ジオポリマーとは、一般にアルミノシリカ粉末とアルカリシリカ溶液（水ガラス）との反応により形成された非晶質の縮重合体（ポリマー）全体を指すものであり、近年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ものである。ジオポリマーという名称は、1970年代にフランスのジョゼフ・ダヴィドヴィッツにより初めて与えられたが、1950年代の旧ソヴィエト連邦ではソイルセメントとして開発されていたものである。

ジオポリマーは、酸や高温に対して抵抗性があり、熱を必要とせず短時間に作成され、しかもCO₂を排出せず環境に優しい材料といえる。

ジオポリマーの生成過程は多段階で以下のようなものである：

- 1 段階：フィラー（充填材）中のシリコン（Si）及びアルミニウム（Al）原子が溶液中の水酸化物により溶解し、
- 2 段階：溶液中にて前駆物質が再構築され、
- 3 段階：縮重合反応により非有機質の重合体（ポリマー）となる。

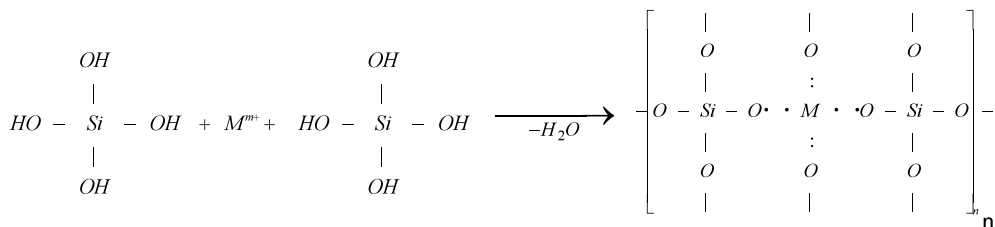


図1 フィラーからの金属イオンの溶出とブリッジ構造²⁾

もしフィラー中に重金属などを含む場合には、図1に示すようにフィラーから溶出した金属イオン（M^{m+}）が水ガラス成分（Si, O, H）と反応してお互いを連結（架橋）して固化する。これより、重金属を含むスラッジを上記ジオポリマーで固化改良した場合、重金属は化学的に改良体中に取り込まれることになり、コンクリートを用いてスラッジを単に固化した場合よりは安全かつ安定であるといえる²⁾。

実験及び結果⁴⁾

①フライアッシュをベースとしたジオポリマーの作成：カセサート大の Konggaew ら³⁾は、アクティベーター（活性剤）として10モルの水酸化ナトリウム（NaOH）と30%の珪酸ナトリウム（Na₂OSiO₃OH）溶液を重量比で1：1の割合で混合したものをを用い、フィラー（充填材）

としてフライアッシュを用い，両者を重量比で45 / 55で混合して作成したジオポリマーは各種混合割合の中で圧縮強さがピークを示すことを明らかにしている．したがって，本研究では，Konggaew らの仕様に基づいてフライアッシュをベースとしたジオポリマーを作成した．使用したフライアッシュの化学組成を表 1 に示す．

表 1 フライアッシュの化学組成

化学組成	重量%
SiO ₂	48.07
CaO	17.14
Al ₂ O ₃	13.26
Fe ₂ O ₃	12.66
SO ₃	2.72
K ₂ O	2.43
MgO	1.58
P ₂ O ₅	0.12
MnO ₂	0.11
ZnO	0.05
Cl	0.03
Cr ₂ O ₃	0.02
その他	1.81

②混合土供試体の作成：バンコック粘土は，バンコック

市南東部にあるスワナプミ新国際空港近くにおいて建設中のバンコック東部排水路の掘削現場（写真 1）にて採取した．粘土の採取は写真 2 に示すように油圧ショベルを用い，地表面下 3 ~ 4 m の地点の粘土を採取した．バンコック粘土とその採取深さを写真 3 に示す．採取した直後の粘土は有明粘土と同様青色をしている．



写真 1 バンコック東部排水路の掘削現場



写真 2 バンコック粘土の採取状況



写真 3 バンコック粘土と採取深さ

表2 バンコック粘土の物理的性質

液性限界, w_L (%)	
カサグランデ法	94.0
フォールコーン法	94.0
塑性限界, w_P (%)	43.8
塑性指数, I_P	50.2
自然含水比, w (%)	89.0 - 91.0
湿潤密度, ρ_t (kN/m^3)	14.3 - 15.1
土粒子密度, ρ_s (kN/m^3)	26.8

バンコック粘土の物理的性質を表2に示す。有明粘土の液性限界は100%前後、塑性限界が50%前後であることから両粘土はほぼ似通った性質の粘土である。

混合供試土は液性限界状態のバンコック粘土に上述のジオポリマーを混合比 δ (= ジオポリマー (G) / バンコック粘土 (B), 重量%) = 0% (G0), 10% (G10), 20% (G20), 30% (G30), 50% (G50), 100% (G100) にて混合して作成した。供試体は内径 $\phi 40\text{mm}$ 、高さ100mmの塩ビ管製の型枠に充填して作成した。混合供試体の作成状況を写真4に示す。

養生期間 (材令) は3日, 7日, 14日, 28日, 56日の5段階とし, 各材令で3個 (2個は一軸圧縮試験用, 1個はpH測定用) の供試体を準備した (合計で90個準備)。作成した供試体の内, 一軸圧縮試験用の供試体は室温で湿潤養生し, pH試験用の供試体は水中に浸漬した。



写真4 混合供試体の作成状況

作成した混合供試体の名称及び初期状態を表3に示す。

表3 混合供試体の名称及び初期状態

供試体名	δ (重量%)	湿潤密度 ρ_t (kN/m^3)	含水比 w (%)
G0	0	15.0	91.0
G10	10	15.1	87.5
G20	20	15.6	74.2
G30	20	15.6	68.9
G50	50	16.1	67.3
G100	100	18.9	24.8

③一軸圧縮試験及び結果：混合比供試体毎に，各材令に対する一軸圧縮試験を実施した．試験の実施状況を写真5に示す．結果をまとめて示したものが図2である．

なお， $\delta = 100\%$ の供試体については，強度の発現が大きく，コンクリート並みであったことから，コンクリートの耐圧試験機を用い最大圧縮強さのみを測定した．



写真5 一軸圧縮試験の実施状況

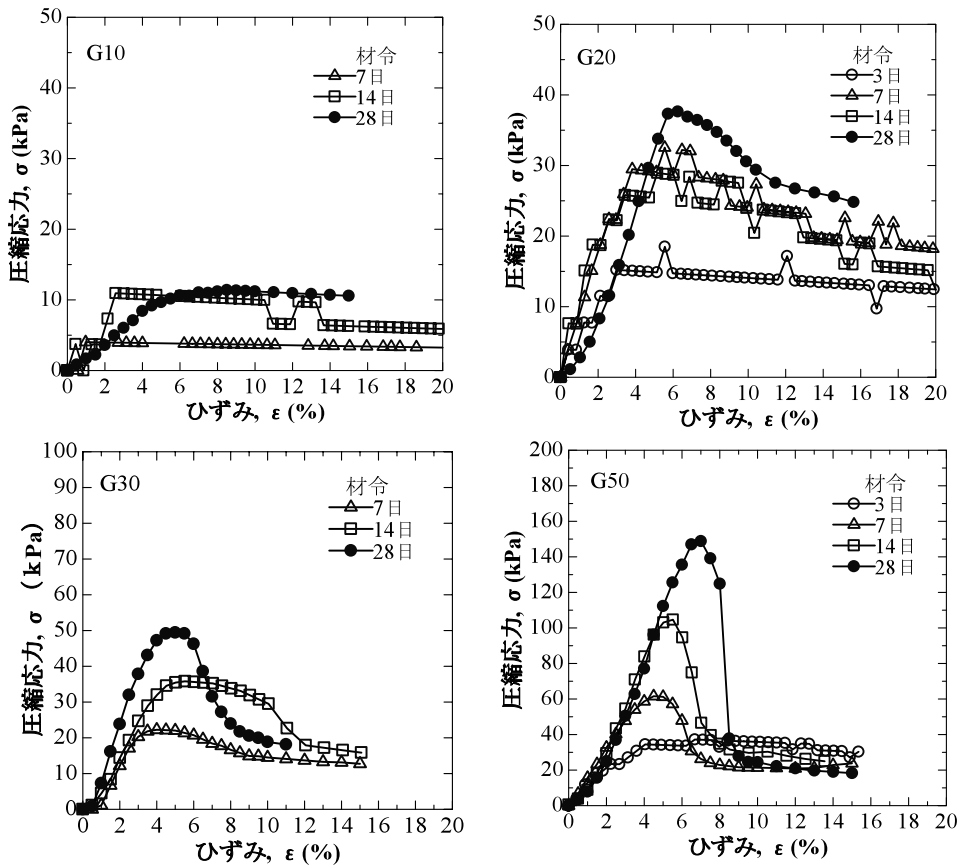


図2 一軸圧縮試験結果

考 察

(1) 圧縮応力 σ ~ ひずみ ε 関係： 図3によれば圧縮応力 σ ~ ひずみ ε 関係は，一般に応力はひずみの増加とともに増加し，ジオポリマーの混合比が低い場合は明瞭なピークを示さないが，混合比が増加するに連れて σ ~ ε は軟らかい土の性質から硬いコンクリートの性質へと変化し明瞭なピークを示すようになる．また，いずれも同一のジオポリマーの混合比では，材令が大きくなるに連れて圧縮強さの増加が顕著になり，供試体の性質も土の性質からコンクリートの性質を帯びるようになる．

(2) 一軸圧縮強さ q_u ~ 材令 t との関係： 一軸圧縮強さ q_u は σ ~ ε 曲線のピーク値とした．図3は供試体 G100の一軸圧縮強さ q_u と材令 t との関係を示したものである．図によれば， q_u は t に対して放物線的に増加しており相関よく次式で表わされる．

$$q_u (\text{kPa}) = 1839.1 + 9136.4 \ln(t : \text{日}) \quad (r = 0.969) \quad (1)$$

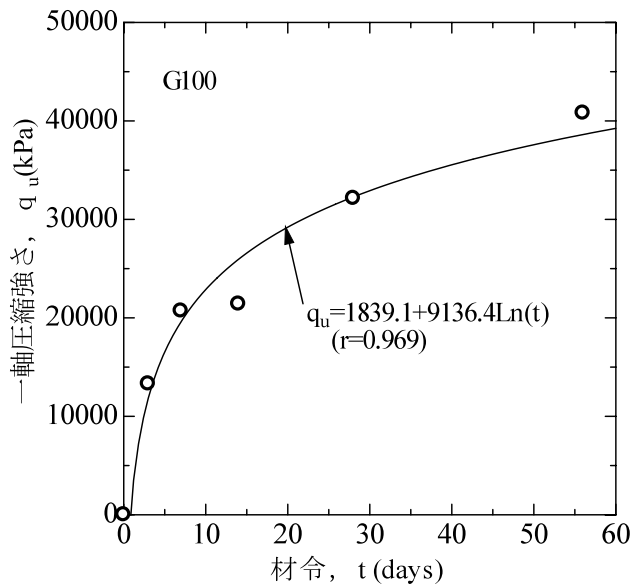


図3 供試体 G100の q_u と t との関係

(1)式より5000年後の供試体の強さを推定してみると， $t = 1.83 \times 10^6$ 日を(1)式に代入して， $\sigma_{\max} = 1.335 \times 10^5 \text{kPa}$ を得る．この値は，石灰岩の圧縮強さ $\sigma_{\max} = 5.0 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^5 \text{kPa}$ 及び花崗岩の $\sigma_{\max} = 8 \times 10^4 \sim 3.05 \times 10^5 \text{kPa}$ に匹敵するものとなるのは興味深い．

また，各混合供試体の q_u と t との関係をまとめて示したものが図4である．図によれば，G50は材令28日まで増加し続けるが，G30，G20およびG10はいずれの場合も q_u は材令とともに増加するが，増加の割合は供試体作成後7日までが大きく，7日以降の強さの増加割合は緩やかとなる．

(3)一軸圧縮強さ q_u ~ 混合比 δ との関係： 図5は材令28日(4週間目)における混合供試体の一軸圧縮強さ q_u ~ 混合比 δ との関係を示したものである．

図によれば，混合比が大きくなるに連れて q_u は指数的に増加するのがわかる．

ここで，粘土の非排水せん断強さ s_u は次式で与えられる．

$$s_u = q_u / 2 \quad (2)$$

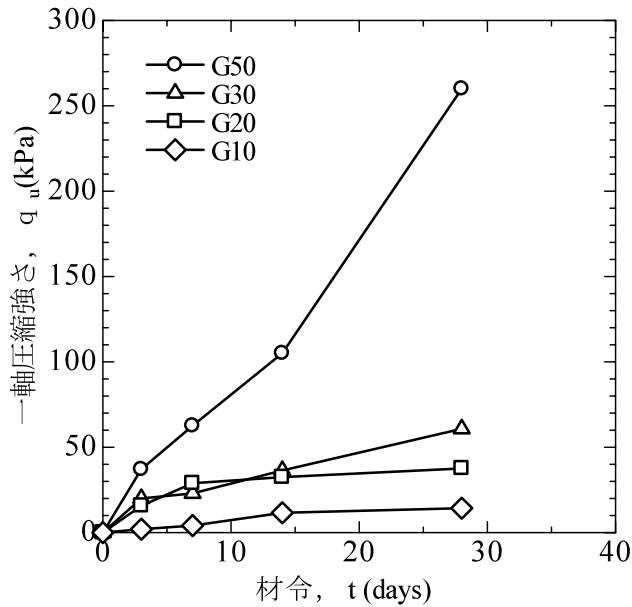


図4 混合供試体の q_u と t との関係

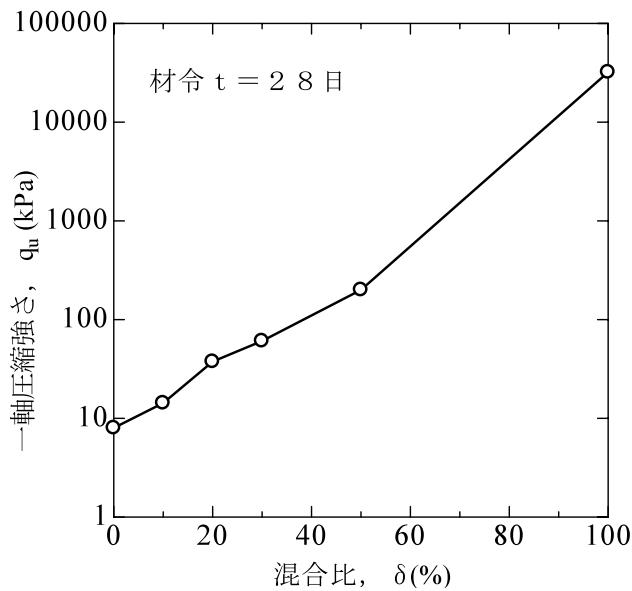


図5 混合供試体の q_u ~ δ 関係

軟弱なバンコック粘土のせん断強さは $s_u = 4$ kPa 程度 (つまり $q_u = 8$ kPa) であり, せん断強さをこの10倍程度に改善するために適当なジオポリマー混合割合は図5から δ は $\delta = 30 \sim 40\%$ となる。

ま と め

(1) 圧縮応力 σ ~ ひずみ ϵ 関係: ジオポリマー混合比 δ が $\delta = 20\%$ の場合および材令 t が $t = 7$ 日の場合は, σ は ϵ とともに緩やかに増加し軟らかい土の性質が卓越するが, $\delta = 30\%$ で t

14日では、 $\sigma \sim \varepsilon$ 曲線は明瞭なピークを持つ剛な材料へと移行するようになる。

(2)一軸圧縮強さ q_u と材令 t 関係： $\sigma \sim \varepsilon$ 曲線のピーク値を一軸圧縮強さ q_u とすると、 q_u と材令 t との関係は、 δ が50%以上では q_u は t とともに増大するが、 δ 30%では q_u は $t = 7$ 日までは急激に増加するが、それ以後は q_u の増加割合は緩やかである。

特に、ジオポリマー100% (G100) の場合、 q_u と t との間には相関よく次式が成立する。

$$q_u \text{ (kPa)} = 1839.1 + 9136.4 \ln(t \text{ : 日}) \quad (r = 0.969)$$

(3) q_u とジオポリマー混合比 δ 関係： 材令 $t = 28$ 日における q_u はジオポリマー混合比 δ が増加するに連れて指数的に増加する。バンコック粘土のせん断強さを $s_u = 40$ kPa 程度に改善するのに要する混合比は $\delta = 30 \sim 40\%$ である。

謝 辞

本研究は、平成19年度文部科学省海外先進研究支援事業による派遣研究者としてタイ国カセサート大学工学部環境工学科の Patcharaporn Suwanvitaya 助教授及び土木工学科の Prasert Suwanvitaya 助教授のもとでなされたものである。また本研究は平成19年度 Patcharaporn Suwanvitaya 助教授の下に留学中 (文部科学省派遣留学生) の本研究室の修士学生西田求美香氏の手伝いを受けた。それぞれ付記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1 . Ikeda, K and Mikuni, A. (2006): Recent development of geopolymers from viewpoint of carbon dioxide emission and waste management problems, *Trans. MRS-J.*, **31**, 319-324.
- 2 . Ikeda, K. (1998): Consolidation of Mineral Powders by the Geopolymer Binder Technique for Material Use, *Shigen-to-Sozai*, vol. **114**, 497-500
- 3 . Konggaew, B., Suwanvitaya, P., Suwanvitaya, P. (2007): Sludge based geopolymer, *12th National Convention in Civil Engineering*, Naresuan University, Thailand.
- 4 . Nishida, K., Koumoto, T., Suwanvitaya, P., Suwanvitaya, P., Kondo, F. (2008): Compressive Strength Characteristics of Soft Bangkok Clay Stabilized by Fly Ash-Based Geopolymer, *Proc. of the 2nd Technology and Innovation for Sustainable Development Conference*, 164-167.