

北海道工業開発試験所技術資料

第 8 号

フライアッシュについて

昭和 54 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

目 次

フライアッシュについて

1. はじめに	1
2. フライアッシュの沿革	1
3. 組 成	1
4. 比 重	1
5. 粉末度	1
6. 色, 形状	3
7. 単位水量比	3
8. 採取方法	3
9. フライアッシュ生産設備	3
10. フライアッシュ設備の摩耗	4
11. 粉塵の飛散防止	4
12. フライアッシュ中の未燃炭素分	5
13. フライアッシュの固結	5
14. フライアッシュの生産量と使用石炭	6

フライアッシュセメントについて

1. 概 要	8
2. ポゾラン	8
3. ポゾラン反応	10
4. 強 度	11
5. 耐久性	12
6. フライアッシュの規格	13
7. フライアッシュセメントの規格	16
8. フライアッシュの複合特性	16
9. フライアッシュセメントにおける問題点	18
参考資料	23

フライアッシュの肥料化について

1. まえがき	43
2. 我が国の農地土壌の現状	43
3. 肥料の沿革	43
4. 肥料の種類	43
5. 塩化カリ肥料	45
6. カリウムの生理作用	45
7. 珪酸カリ肥料	46
7.1 珪酸カリ肥料研究の概要	46
7.2 珪酸カリ肥料の製造法	46
7.3 原料上の利点	47

8. 珪酸カリ肥料に必要なカリ源について.....	47
9. 珪酸カリ肥料の肥効と特長.....	48
10. 北海道工業開発試験所におけるフライアッシュの利用に関する研究の概要.....	48
10.1 経緯.....	48
10.2 フライアッシュの利用研究.....	48
10.3 フライアッシュ造粒物の新焼成法.....	48
11. おわりに.....	48
参考資料.....	51

フライアッシュについて

北海道工業開発試験所 技術相談所 稲田 武

1. はじめに

今日、わが国は産業技術の開発により経済大国と称されている。

一方、産業成長の高度化にともなう環境問題や、輸出の行き過ぎによる国際的なトラブル、また最近ではオイルショックが契機となり、エネルギーや食糧問題、更に資源の有限などに重大な関心をもたれるようになってきているのが現状である。

このような動向に対して、工業技術院及び所属の試験研究機関は、公害防止に関する研究、クリーンエネルギーを確保するためのサンシャイン計画、省エネルギーのためのムーンライト計画、省資源・省エネルギーと環境保安の両面から、資源再生利用技術システムの研究開発と、時代の要望にしたがってその性格、研究内容、名称も変化した科学技術、産業技術の振興にその役割を果たしている。

当試験所も設立以来、民間産業の技術育成のため共同研究、受託研究、技術指導等を積極的に行い数多くの成果を上げているが、今回その中から当所の研究テーマであり、現在技術指導を行っているフライアッシュについて、その内容とこれまでの調査結果をとりまとめ、当相談所の業務の一端を紹介する。

2. フライアッシュの沿革

フライアッシュが初めて使用されたのは1938年シカゴ北部の道路工事に用いられたのが最初のもので、1908年 Cottrel* によって電気集塵装置が実用化されてから30年目のことである。

わが国では終戦後間もなく研究が始められ最初に使用されたのは、1952年頃東京電力の須田貝ダムである。フライアッシュとは火力発電所の微粉炭燃焼により生じた石炭灰分が熔融して高温燃焼ガスと共に煙道に運ばれ急激に冷却され表面張力によりガラス質の球状となって集塵機に捕集された微粉灰で、その主成分は SiO_2 である。

3. 組成¹⁶⁾

フライアッシュの化学成分はボイラに使用する石炭の種類によって多少の差があるが、一般に SiO_2 が50%前

後を占め、つぎに Al_2O_3 が多い、ここで平均的なフライアッシュの化学組成及び物理的性質を表1に示す。

4. 比重¹⁰⁾

フライアッシュの比重は大体2.0~2.3の範囲にあり、平均して2.1である。比重がフライアッシュの性質に及ぼす影響について明らかではないが化学成分がほぼ同一の場合比重が小さいフライアッシュは粉末度が粗く、セメントに混ぜた場合所期の強度が出ない。

5. 粉末度^{3,5,10)}

粉末度はフライアッシュの性質のうち最も重要なものでこれはフライアッシュセメントに使用した場合強度と密接に関係するからである。

粉末度の測定方法としては、ふるいによる方法と、ブレーン透過法**により比表面積を測る方法がある。ふるいによる場合は一般に200メッシュ通過残分(88 μ ふるい)と325メッシュ通過残分(44 μ ふるい)の両方について測定する。(表1参照)

普通 Cottrel で得られるフライアッシュの粉末度は大体3,000 cm^2/g 内外だが最近では機械式集塵器で得られる粗いフライアッシュを混ぜたり、Cottrel に機械集塵器を通さない排ガスを導いたりして粉末度を適宜増減することも行われている。

比表面積による粉末度¹⁰⁾とフライアッシュセメントの強度を見る場合、同一のフライアッシュでは比表面積が少なくなるほど、コンクリート強度が減少するが、異なったフライアッシュを比べると、比表面積が少ないほうが必ずしも低いとは限らない。

これは比表面積は強度について一つの要素ではあるがフライアッシュセメントの強度は他の要素によってもかなり影響を受けることを示すものである。

その他未燃炭素量が多いとフライアッシュが多孔質になるので、フライアッシュの粒子の平均径が大きくても、比表面積が多くなり、このようなフライアッシュは当然強度が低下する。それ故比表面積のみでは粉末度を知るのに十分ではなく、このためふるいによる方法を併用する。

*コットレル集塵機の発明者

** JIS による比表面積測定法

表1 JIS A 6201による試験を主体とした各発電所のフライアッシュ品質一覧¹⁹⁾ (昭和33年)

試験項目	フライアッシュ JIS A 6201	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
水分	%	0.06	0.3	0.46	0.40	0.08	0.18	0.20	0.10	0.4	0.3	0.2	0.21	0.21
強熱減分	%	1.23	2.4	2.06	1.71	0.29	1.52	0.65	0.30	0.8	0.9	2.5	0.50	0.32
不溶残分	%	—	—	—	—	—	—	—	—	34.9	41.9	40.7	—	—
シリカ	%	62.1	56.5	55.12	59.06	60.91	58.01	59.72	59.58	58.6	60.1	58.1	62.07	58.99
ナリ	%	—	26.3	27.58	26.33	27.22	26.99	29.36	29.05	27.3	31.1	30.2	25.47	27.30
酸化第2鉄	%	—	4.7	4.50	6.53	9.36	6.39	4.16	4.49	6.0	4.2	3.5	3.53	5.15
酸化カルシウム	%	—	5.7	5.83	3.58	2.69	3.60	2.29	3.18	2.6	1.9	2.3	5.65	4.24
マグネシア	%	—	1.6	1.87	1.60	1.01	1.15	0.79	0.57	2.2	0.8	1.1	1.13	0.95
無水硫酸	%	—	0.5	0.46	0.75	0.56	0.40	0.16	0.16	0.5	0.3	0.3	0.68	0.77
比重	%	2.17	2.17	2.16	2.15	2.18	2.14	2.89	2.00	2.23	2.04	2.06	2.20	2.09
比表面積	cm ² /g	3,510	3,820	3,590	3,270	4,370	3,250	3,460	3,050	3,300	3,150	2,950	3,780	3,410
44μ残分	%	12	9.8	9.8	7.0	7.8	17	1.42	16	13	18	16	2.9	12.1
88μ残分	%	—	2.5	2.5	1.5	2.5	3.1	3.8	5.5	3	8	5	0.5	1.9
単位水量比	%	96	96	93	93	97	96	94	92	93	98	99	92	—
モルタル強度比	%	—	—	65	78	—	74	—	—	95	86	70	85	—
7日	%	—	—	104	83	—	81	—	—	94	85	75	88	—
28日	%	—	—	114	87	—	91	—	—	110	97	90	99	—
91日	%	78	73	66	69	—	64	—	73	78	66	60	86	87
7日	%	80	78	105	73	—	72	71	81	87	72	65	88	95
28日	%	98	102	118	99	—	90	—	109	108	92	84	110	—
91日	%													

注1 試料は次の各発電所の製品である。

- (1) 東北電力株式会社 八戸火力発電所
- (2) 東京電力株式会社 新東京、千葉各火力発電所
- (3) 中部電力株式会社 各港、三重各火力発電所
- (4) 関西電力株式会社 尼崎第二火力発電所
- (5) 中国電力株式会社 宇部、小野田各火力発電所
- (6) 九州電力株式会社 築上、大村、戸畑各火力発電所
- (7) 常盤共同火力株式会社 勿来発電所
- (8) 宇部興産株式会社 宇部壱素工場、自家用発電所

2 試験方法は JIS A 6201-1958による。



図1 フライアッシュ粒子の顕微鏡写真(1,000倍)

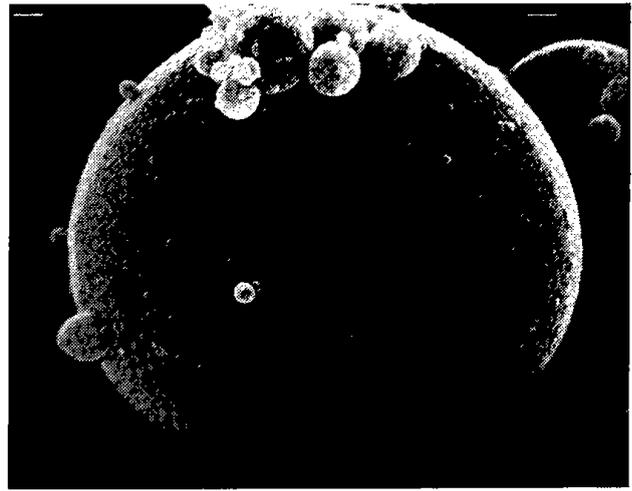


図2 (5,000倍)

6. 色, 形状¹⁰⁾

フライアッシュの色は白色のものから、黒色に近いものまでいろいろあるが、一般に灰白色が多い。

形状は、図1及び図2に示すごとく、ほぼ完全な球状をしているものが大部分で、これがモルタル、又はコンクリートのワーカビリチー*を増す上に役立っている。

7. 単位水量比

フライアッシュセメントの単位水量比**は普通100以下で、単位セメントに比べ少ない水量で同じフロー***又はスランプを得ることができる。このことからフライアッシュセメントは流動性が良いことがわかる。これはフライアッシュがほぼ完全な球状をしているためと考えられる。

8 採取方法^{4,8,9)}

我が国のフライアッシュ採取プラントには既設の微粉炭燃焼ボイラの集塵器を利用し、これに適合するように建設したものと集塵器をも含め全体を最初から計画して建設したものがある。又採集プラントには灰分の特に多い低質炭使用のボイラに付設するもの、普通石炭を使用するボイラに付設するもの、負荷変動の極めて少ないボイラに付設するものと、負荷変動のあるボイラに付設するものなどがある。したがって採取プラントの内容も一様ではないが、設備内容から見ると次の3つに分類される。

- (1) 集じん器→サイロ→(サービスタンク)→袋詰機
(コットレル) およびばら積み装置

- (2) 集じん器→分級器→サイロ→(サービスタンク)→
(コットレル) 袋詰機およびばら積み装置

- (3) 集じん器→混合器→サイロ→(サービスタンク)→
(コットレル) ↑ 袋詰機およびばら積み装置
集じん器→分級器
(サイクロン)

- (1) は集塵器ホッパーから取出されたフライアッシュがそのまま合格する粉末度の場合に用いる方式。
(2) は粗粒を取除かなければ規格に合格する粉末度とならない場合に用いる方式。
(3) は集塵装置としてサイクロン・コットレル組合せ集塵器が使用される場合に、サイクロン式集塵器で捕集されたものを分級し、細粉のほうをコットレル集塵器で捕集されたものに混合するようにした方式で、この方式によると規格フライアッシュの回収率を高めることができ同時に、製品に対する粉末度の調整が比較的容易にできる。

9. フライアッシュ生産設備^{6,7)}

フライアッシュ生産に採用されている主な設備について見ると集塵器は次のとおりである。

(1) サイクロン式集塵器

集塵器としてサイクロン式のもののみを設置する場合、集塵効率のよい多筒式(マルチサイクロン・マルチクロン・ローテミューレなど)のものでも、微粉炭が火力発電所などで一般に使用される200メッシュ通過75%内外のものである場合捕集されるフライアッシュ

* 流動性

** モルタルまたはコンクリートのフロー、スランプを同一にしたときの単位セメントの必要水量を100とした場合のフライアッシュセメントの必要水量の割合。

*** JISによる物理試験法の一つで、フローテーブルを用いて行う試験をいう。

ユの平均粉末度は規格値をはるかに下回る。

(2) コットレル集塵器

この方式は比較的良好に規格粉末度のものが捕集できるが、ボイラ負荷が変動する場合捕集されるフライアッシュの粉末度が変化して規格値に達しない場合も生じることがある。ボイラが経済的負荷付近で運転している火力発電所設置のコットレル集塵器について、捕集フライアッシュの粒度分布及び粉末度を調べると、大体においてブレン値*は $3,000\text{cm}^2/\text{g}$ 内外で、ボイラ負荷の適当でない場合は、適当な処置を必要とするが、ボイラ負荷が一定であり且使用する石炭が一定している場合はコットレル集塵器で捕集するフライアッシュは常に規格粉末度内にあるようである。

(3) サイクロン・コットレル組合せ集塵器

煙道を通るフライアッシュ中の粗粒分をサイクロン式集塵器で捕集し、残余の微粒アッシュをコットレル集塵器で捕集するようにしたもので、集塵効率を高め、あわせて規格フライアッシュをできるだけ多く採取するように考慮したボイラプラントにおいてはすべてこの組合せの集塵器が採用されている。

(4) 分級器

分級器は、集塵器で捕集されるフライアッシュが規格粉末度に達しない場合にそれから粗粉を取除いて規格粉末度のものを採取しようとする場合、あるいはサイクロン・コットレル組合せ集塵器においてコットレル集塵器で捕集されるものが微細に過ぎ、収量も少ない場合にサイクロン集塵器で捕集されるものうち細粉のほうのみを捕集し、これをコットレル集塵器で捕集されたものに混合して規格範囲の粉末度のものとし、収量を高めたい場合などに使用される。最近の発電所は集塵器として、機械式のものや電気式のものやを直列に併用する傾向にある。そして、いわゆるフライアッシュとしては従来電気集塵器で採取されたもののみがその対象とされてきた。

しかしながら、機械式集塵器においてもかなり粒子の細かい灰まで採取できるので、近ごろでは機械式集塵器で採取した粗粒灰を分級器にかけて比較的粗粒の灰と微粒の灰とに分け、この微粒灰をフライアッシュとする方式がかなり実用に供されている。また最近においてはボイラの煙道出口近くに前置サイクロンを置いて、まず粗粒灰を取り除き、ここを通過した煙道ガスをいわゆる機械式及び電気式集塵器に入れて、これらの両方で採取した灰を一括フライアッシュとする方式

のものや、あるいは空気予熱器下部ホッパ、機械式集塵器及び電気式集塵器からの採取灰を1ヶ所に集め、それぞれ混合の上、これを分級器にかけ、粗粒灰と微粒灰とに分別して、この微粒灰をフライアッシュとして採取する方式のものがある。いづれも集塵効率を高める点に変わりはない。

現在採用されている分級器としては、粉体の遠心力または慣性を利用したものに限定されている。分級器については、我が国では使用経験も比較的浅く、その上非常に凝縮性の強い細粉灰を処理する関係で分級時における環境ガスの温度が大きく影響するので、できるだけ灰の温度の高い間にかけるのが肝要である。したがって分級器の灰の採取系統中における配置場所の問題は分級器の性能を大きく左右する因子としてそれ自身の設計、構造と共になお研究の余地が残されている。

10. フライアッシュ設備の摩耗

フライアッシュはその成分にシリカが半分程度含まれているので、固い物質である。そのためフライアッシュの設備は摩耗に対して、はなはだ苛酷な状態にさらされるので、設備の補修度も多く、又補修にかなりの時間と費用を要する。その中でも輸送装置の摩耗が目立ち、なかんづく空気輸送方式においてはその輸送系統の曲管部、ロータリ弁、ターボファンの翼車及びケーシング類は、一般に取り替えの頻度が大である。またスクリーコンベヤ式の場合はフィダーの摩耗が著しく、一方チェーンコンベヤを使用している所では、チェーンローラ、ブッシュの摩耗がはなはだしいのでこれらは短時間で取り替えているのが実状である。現状では、輸送方式は輸送距離にもよるが、空気輸送方式又はスクリーコンベヤ式を採用するのが妥当と考えられる。しかし、空気輸送方式においても前に述べたとおり、その設備の摩耗度はかなり大きいので、最近ではゴム管を使用して摩耗の障害を防ぐことが考えられているようであるが、この方式にしても研究の余地が多分に残っている。

11. 粉塵の飛散防止⁴⁾

フライアッシュ設備の中で最も注意を要するのはバックフィルター又はサイクロンから排出される含塵空気の放出である。これを防止するには水洗方式が最も効果的であると言われている。しかし、この方式では設備が比較的複雑になることは言うまでもない。

バックフィルターについては、現在フィルターそのものの材質、構造について種々の意見がある。今日まで広く採用されている型式は円筒型のものやプレート型のもの

* 粉末度は JIS によりブレン方法で比表面積によって決めるが使用器具はブレン空気透過装置による。

ので、その材質は合成繊維製品のものが多いようであるが、保守管理がたいへんであり今後この対策を含め、袋詰機により、フライアッシュの袋詰を行う場合、あるいはばら積みに際して、外気へ飛散する粉塵を防止することについてはなお十分研究の余地がある。

12. フライアッシュ中の未燃炭素分

現在各所で生産されているフライアッシュの未燃炭素分は、いずれもフライアッシュ日本工業規格に規定された数値、すなわち5%以下に保たれているが、一般にボイラの型式、容量、燃焼装置等が異なるほかに、使用石炭の種類も広範にわたっている関係上、フライアッシュ中の未燃分の含有率にはかなりの差が見られる。むろんフライアッシュとしては、未燃分が少なく、かつその含有率の変動の少ないものが望ましいが、これはボイラ炉内において、石炭の燃焼が満足に行われることによって得られるものである。そのためにはボイラ炉内において負荷変動ができるだけ少ないことが望ましく、又ボイラ本来の仕様にかなうよう、石炭の燃焼操作方法来に十分な注意が向けられているものの、これだけでは未燃炭素分の減少はなかなか困難である。

一方これまで、フライアッシュ中の未燃炭素分を減少させるためには、重油混焼率を適当に加減すること、あるいは機械式集塵器で採取した灰を分級器にかけた場合、炭素粒子の大きさの関係で灰の性質によっては、後者の方が比較的效果があるようである。しかしボイラの構造研究も、分級器の使用もフライアッシュ中の未燃炭素分の減少にはいくらかの効果があったとしても、フライアッシュ中の未燃炭素分減少の根本的な技術の確立にはなり得ないのである。当所はこの点に着目し昭和53年当初より未燃分除去のため研究を開始し最近、技術的対策の見通しがつき現在試験中である。

一方未燃炭素分の比較的多いフライアッシュについては、これを軽量骨材としての積極的な利用方法が考えられている。我が国では未だ実用化はされていないようであるが、米国においては既に実用に供されていると報ぜられている。フライアッシュを焼成して軽量骨材とするに際しフライアッシュ中の未燃分が燃焼するので焼結のための燃料が節約されるとのことである。

我が国においてもフライアッシュの新しい用途として、この利用方法を検討すべきであろう。また、オーストラリアにおいては断熱材として未燃炭素分を含むフライアッシュをベースとして、ソーダ灰とカタライト(15~17%の酸化ほう素を添加した材料)を添加した混合物のスラグ相は、共晶組成を有しその融点は1,250℃であると報告されている。

オーストラリアでは建築材料として総生産量の約30%も利用され、セメント用の10~15%に比べ、2~3倍になっていることには注目する必要がある。

13. フライアッシュの固結

フライアッシュの中には、比較的さらさらしたものと、また固りができ易いものがある。一般に固りができ易いものは色が白っぽく、未燃分も少なく、フライアッシュそのものとしては良質の部類に属するものに多いようである。固りができ易いことは、フライアッシュのセメント混和材としての性質にはなんら有害な影響を及ぼすものではないが、外観が悪くまた大量にフライアッシュを取扱う工場現場で、セメント、フライアッシュの輸送に空気輸送方式を採用している所では、取扱いの点からは、できれば固結しないものが望ましい。またフライアッシュの貯槽としてのサイロ内の下部周辺は、元来設計構造上、概して灰が付着し易く、局部的に流動性を欠いて灰が累積し、その結果固結するおそれがある。したがって、それだけサイロ内の有効容積が減るので、サイロは同一箇所に灰が長時間停滞するのをできるだけ避けるような構造にしなければならない。一般に粉体類は粒子の細いものほど、また表面形状の粗いもの、あるいは湿分が多いものほど凝集し易い性質を持つ。フライアッシュの場合は一概にこれが固結の原因となっているとは思われない。フライアッシュ固結の主な原因として次のことが考えられる。

(1) 電気集塵作用による影響²⁾

電気集塵器内では灰の微粒子は荷電粒子となり、強電場作用により強い力で電極面に付着させられ、単に衝突によって付着した場合や沈降により付着した場合に比べ、遙かに大きな力が加わるわけで、初めに付着した粒子とつぎつぎに付着してくる粒子とが互に固着する傾向がある。そのため、ハンマーによりこれを脱落させる際に、当初の微粒子に分解するものは少なく、大部分のものはかなり大きな塊となって落下する。このことは一面集塵のガス流による再飛散をかなり防止しているわけである。また一方集塵器内に入った微粒灰は凝集作用を受ける。これは電氣的な力によるもので、その結びつきはかなり強いものであり、これら両作用があいまって電気集塵器で捕集された微粒子は集塵作用を受ける前に比べてかなり大きな粒子になる。しかもフライアッシュは乾いた状態ではかなり高い絶縁性を有するので、その荷電の保持が良く、なかなか元の微粒に戻らない。これがフライアッシュの固りができる1つの理由だという説がある。

(2) 湿分の吸収による影響

フライアッシュは元来粉体であるので、採取後大気中の湿分の影響を受けることは容易に考えられる。

また粒子の細いものほどこの影響が大きいものと思われる。電子顕微鏡による観察から、粒の形状が揃いかつ単体丸味のものには一般に固結性が少ないと言われているが、これは形状が揃いで表面の粗い粒子に比べ湿分の吸収による粒子間の付着性にかなりの影響があるものと思われる。また未燃炭素の比較的多い微粒灰に固結の少ないのは炭素の強い吸湿性とその潤滑性の影響があるためと考えられる。したがってフライアッシュの形状並びに粒度分布はその固結性に影響があるということは容易に想像される。ボイラ内で生成される微粒灰の形状及び大きさは、ミルによる微粉度、燃焼速度、炭質、燃焼室内の温度等によって影響を受けるものと思われ、いわゆる微粉炭の燃焼条件と微粒灰の形状、大きさとの関係に対する研究は今後検討されるべきである。

(3) 重油混焼による影響

一般に重油を混焼した場合には、採取されるフライアッシュは固結し易いという意見がある。この理由については、重油はその成分的特性によって燃焼の際に生ずるガス中の水蒸気が一般に石炭に比較して多いためだと言われ、また一説には燃焼ガス中の亜硫酸ガスの濃度が増すことにも影響があると言われている。

(4) 煙道ガスの露点上昇による影響

煙道ガスはガス中、亜硫酸ガスの濃度によって露点

が大幅に変動する。露点が増ると一般にフライアッシュの湿分が増加する。

(5) 微粒灰の化学成分の影響

フライアッシュ中にアルカリ分が存在すると、これが原因となって吸湿凝固が起る。したがってこの見地からは灰は中性であることが望ましい。

以上のようにフライアッシュの固結の問題については、さまざまな理由が考えられるが、元来種類の広範な石炭と種々形式の異ったボイラを対象にしての論議であり、同一種類の石炭を使用してもボイラの型式によっては生ずる微粒灰の形状、大きさに差異を生じ、また性質にもかなりの相違ができるのが実状である。フライアッシュの固結の問題解明はなお今後も研究をする必要がある。

14. フライアッシュの生産量と使用石炭

現在フライアッシュは火力発電所のいわゆる二次製品であるため一般的にその生産量は発電電力量、あるいは石炭消費量と比例的な関係にあるように考えられているが、我が国の燃料事情にあつては、常に同一銘柄の石炭を使用することは困難であり、一方重油の専焼あるいは混焼を行う場合も多く、必ずしも発電電力量、あるいは石炭消費量とフライアッシュの採取量とは比例的な関係にないのが実情である。表2は代表的な発電所におけるフライアッシュ採取量と石炭消費量を示す。

また発電所は、それぞれの発電計画に基づいて運転を行っているので、季節的にフライアッシュの生産量にかなりの変動があり、またフライアッシュの生産量は採取

表2 フライアッシュ採取量と石炭消費量

発電所	消費炭			(2) 灰量 (t)	(3) フライアッシュ 採取量(t)	採取率		
	発熱量 Kcal/Kg	灰分 (%)	(1) 消費量(t)			(3)/(1)	(3)/(2)	
A	5,990	21.3	121,384	25,854	2,069	1.7	8.0	重油燃焼設備あり(下半期分)
B	3,727	36.2	153,603	55,604	13,894	7.4	25.0	〃
C	5,948	21.0	382,542	80,333	14,718	3.8	18.3	〃
D	5,865	20.0	551,862	110,372	39,833	7.2	36.0	〃
E	6,105	22.2	118,661	26,343	1,492	1.25	5.7	〃
F	6,126	22.3	71,593	15,965	1,061	1.3	6.6	〃
G	6,030	22.4	550,094	123,221	17,561	3.2	14.3	〃
H	3,632	45.8	295,708	118,946	4,939	1.7	4.2	〃
I	3,537	42.2	74,294	31,352	3,876	5.2	12.4	〃
J	3,305	46.7	287,355	134,194	43,205	15.0	32.2	〃
K	5,342	30.3	176,892	53,598	8,079	4.6	15.1	〃
L	4,476	39.8	642,980	255,906	1,413	0.2	0.6	〃
M	5,166	33.5	248,311	83,184	13,131	5.3	15.8	〃
N	5,380	30.0	165,281	49,584	7,214	4.4	14.5	〃

注：重油点火設備は各発電所とも所有

設備そのものの能力ばかりでなく前述のように多くの因子によって異ってくるので、その見通しを正確に定めることは甚だ困難である。電力事情及び燃料の種類を考慮せずにフライアッシュの生産量を算定することは無理であるが、かりにボイラが最大負荷で連続運転を行っている場合をとれば、現在設備されているフライアッシュ設備の能力にあっては使用石炭の灰分の約20~30%のフライアッシュが採取される。

なお我が国の昭和50年度の石炭火力発電所の出力は455万KWで石炭の消費量は約720万t、昭和52年度は925万tで内輸入炭は約50万tである。

参 考 文 献

- 1) Fly-Ash hits the Road (Etc)
John I.& Bright Jr.
Power Engineering Oct. (1954)
- 2) Fly-Ash Abatement on an Electric
Combustion Sept. (1954)
- 3) Fly-Ash Refiring
Wallace.W.Moul
Combustion Nov. (1956)
- 4) Dust Collectors for Central Station Steam Power
Plants M.J.Arehbold
Combustion Aug.(1956)
- 5) Fly-Ash Refiring
F.G.Feely Jr.
Mechanical Engineering P.268 (1956)
- 6) Filter-Type Dust Collector (A)
Briefing the Record
Mechanical Engineering P.762 (1957)
- 7) High-Efficiency Fly-Ash Collectors (A)
Briefing the Record
Mechanical Engineering P.867 (1957)
- 8) Ash and Dust-Handling Equipment
Committee Statement
Edison Elect.Inst. No.1-4 (1941)
- 9) Fly-Ash Collectors And Ash Handling
Statement by Operating Companies
Edison Elect. Inst. (1936) No.G-3, (1939)
- 10) Fly-Ash Changes from Liability to Asset
Editorials
Electrical Word Aug. 27 (1956)
- 11) Verify Quality of Fly-Ash before Using
Harry F.Thomson
Pit & Quarry June (1956)
- 12) 舗装用コンクリートの性質におよぼすフライアッシュの影響
青木完雄
セメント技報 232 (1956)
- 13) 混和材特にフライアッシュに関する実験
渡辺幸三郎 外
セメント技報 127 (1954)
- 14) フライアッシュ
火力発電技術協会 (S.35.8)
- 15) 我が国におけるフライアッシュ利用の現状
西村, 小副川
- 16) フライアッシュの文献集, No. 1, 2, 5
フライアッシュ協会 (S.37.4)
- 17) 混和剤としてのフライアッシュに関する研究
吉越盛次
土木学会論文集 No.31 (S.30.11)

フライアッシュセメントについて

北海道工業開発試験所 技術相談所 稲田 武

1. 概 要

火力発電所から発生するアッシュをコンクリートに利用する着想は意外に古く、1914年頃のことである。

アッシュの利用は、アッシュ中の良質な微粉分即ちフライアッシュがコンクリートの混和材として優れた効果があることが明らかにされてからのことである。

フライアッシュをコンクリートに用いるための研究は1937年頃から米国で行われ、ダム及び水理構造物のコンクリート混和材として利用されるようになった。

その後日本並びにヨーロッパ諸国においても調査研究が行われ、フライアッシュセメントが、コンクリート長期材令における強度及び水密性が改善されること、硬化熱が緩和され乾燥収縮が少なくなること及び高温度養生を行うコンクリートに好適であること等が、広く各国に認識され、1960年頃からフライアッシュはコンクリートの混和材として、また混合セメントの原料として重要な材料であることが認められるようになった。

フライアッシュをコンクリートに利用する場合、予めセメントに混合し、フライアッシュセメントとして用いるのが良いか、又はコンクリートの練り混ぜのときに混和材として用いるのが良いかは、構造物の種類・工事の規模・フライアッシュセメントの市販事情・その他によって相違するので、その優劣を断定することは困難である。コンクリートの性質は工事ごとにその内容によって異なるので工事の目的に最も適合したコンクリートを作るには、適当な品質のフライアッシュを選択すると共に、用いるセメントの特性・コンクリートの養生状態・その他に応じてフライアッシュの混合量を定める必要がある。大規模なコンクリート工事の場合はコンクリート混和材として採用する方が有利である。

しかし一般のコンクリートの場合には、フライアッシュセメントを用いる方が計量作業が簡易化され、コンクリートの均等性を確保する上からも便利である。

一方世界各国は火力発電所の増設と出力増大で火力発電所から発生するアッシュの量は著しく増加し、例えば米国では年間発生量が4,500万t⁵⁾、ソビエトでは8,000万t⁶⁾に達している。このため火力発電所から発生する大量のアッシュの使用分野に対する変革の起ることは当然のことと従来一部だけを利用し残部は棄ていたのが最近で

は全てを利用するための研究が活発になってきている。この理由の一つとして環境保全の問題もあるが、火力発電所から発生するアッシュは廃棄物ではなく、重要な原材料になりつつある。

また、各国の利用状況を見ると混合セメントが主なようである。次に各国のフライアッシュセメント標準規格例を表1に示す。

アッシュのその他の用途としては、各種セメントの原料及びコンクリート用混和材の他、一般コンクリートの細骨材（微粒分の不足を補う）、注入コンクリート用材料、コンクリートブロック、石こうモルタル、れんが、断熱等の材料、道路の防凍層材、舗装用アスファルトフィラー、土質安定材、築堤その他耐荷構造物の充てん剤、廃坑の充てん剤、鑄物砂、肥料、廃水処理用吸着材、化学プラントの触媒、鉱物繊維の原料等がある。

2. ポゾラン

ポゾランの語源は約2,000年前、イタリアでベスヴィヤスなどの活発な火山活動によって降り積った火山灰を石灰と混ぜたモルタルでポゾラン（Pozzolan）地方の水路橋に基礎材として利用されていることが発見されたことに始まったようである。今日に残るポンペイの廃墟やコロセウム等にも利用された様子がはっきりと残されている。

現在ポゾランとは、天然産及び人工石材（工業副産物が多い）のシリカ質のものでセメントの混和材として用いるものを総称してポゾランという。

ポゾラン自身は硬化する性質を持たないが、水の存在で水酸化カルシウムと容易に化合して不溶性かつ、硬化性を有する化合物を生成する成分（主としてSiO₂）を多量に含有するものである。このような性質を有するものは非常に多く、天然物としては、各種の火山灰、火山岩の分解物、風化物、珪藻土など、人工のものとしては煅焼された粘土、石炭灰などがある。しかしこれらの中で限られた性質のものがポゾランとしてセメントに混合使用されるのであるが、現在我が国における天然産の代表的なものとして²⁵⁾、別府白土（大分県）、寄居白土、松山白土（埼玉県）、樺山白土（栃木県）、灰石（大分県）などがある。これらの白土はいづれも火山岩質の分解、風化によって生成したもので、非晶質または微晶質の珪酸鉱物

表1 各国フライアッシュセメント標準規格の抜粋¹⁵⁾

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
国名	規格番号	名称	略号とクラス	フライアッシュ含有量(%)	強熱減量 max. %	MgO max. %	SO ₃ max. %	比表面積 min. cm ² /g	凝結始発 minutes	凝結終結 hours
France	NF P 15-302 (1964)	Fly ash cement	CPAC 250 325 400	15±5 15±5 7.5±2.5	6.5 6.5 5	— — —	3.5 3.5 3.5	— — —	≥30	—
India	IS: 1489-1968	Portland pozzolane cement	POZ	10~25	5	5	2.75	3,000	≥30	≤10
Japan	JIS R 5213 (1969)	フライアッシュセメント	Class A B C	10をこえ、 20をこえ、 20をこえ、 30をこえ、	4 — —	5 5 5	3 3 3	2,700 2,700 2,700	≥60	≤10
Rumania	STAS 6634-68	Fly ash portland cement	PC 300 400 500	≤15	5	4.5	3	—	≥60	≤10
U. S. A.	ASTM C 595-72	Portland-pozzolan cement	Type IP IP-A Type P P-A	15~40	5	5	4	2,600	≥45	≤7
U.S.S.R.	GOST 10178-62	Puzzolanovy portland cement	POZ 1 200 250 300 400 450	25~40	—	(clinker) 5	3.5	—	≥45	≤12
Yugoslavia	JUSB.C 1,011	Pucolan-ski cement	P-np 250 350 450	≥30	5	5	3.5	約 2,400 約 2,400 3,250	≥90	≤10
France	NF P 15-302 (1964)	Blast-furnace slag and fly ash cement	CPALC 250 325 400	(スラグとフライアッシュの含有量) 15±5 15±5 7.5±2.5	5.5 5.5 4.75	— — —	3.5 3.5 3.5	— — —	≥30	—

表2 ポゾランの全分析および可溶分析の結果 (混合材委員報告, N-1)¹⁵⁾

品名	強熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	計	可 溶	
								SiO ₂	Al ₂ O ₃
別府白土	3.15	92.85	1.99	0.89	0.61	0.39	99.86	82.98	1.88
寄居白土	7.29	71.68	12.89	2.38	2.00	1.19	97.43	48.37	7.60
樺山白土	7.09	70.73	13.90	1.83	2.33	0.90	96.78	52.60	9.57
松山白土	8.30	70.54	12.69	3.33	1.37	0.84	97.08	42.02	7.69
灰石	2.38	65.98	17.05	4.38	2.76	1.79	94.35	33.81	8.35

表3 ポゾランの比重 (混合材委員報告, N-1)

品名	別府白土	寄居白土	樺山白土	灰石
比重	2.17	2.31	2.28	2.47

表4 ポゾランの粉末度 (混合材委員報告, N-1)

品名	88μ (%)	44μ (%)
別府白土	0.4	0.5
寄居白土	0.7	5.2
樺山白土	2.7	8.1
灰石	0.7	4.9

表5 ポゾランの粉末度 (網フルイ法) (混合材委員報告, N-1)

品名	ブレーン法 (cm ² /g)	44μ フルイ法 (%)
別府白土	14,440	8.6
樺山白土	10,710	4.3

を主成分としその他の鉱物より成っている。

我が国の天然ポゾランの化学成分を表2に、比重を表3に、粉末度を表4及び表5に示す。

3. ポゾラン反応

ポゾランの主成分は SiO_2 で、例外はあるが Al_2O_3 を相当含む。この成分は表2に示すように可溶性の部分が多量に含む。可溶性は SiO_2 、可溶性 Al_2O_3 は水酸化カルシウム及び硫酸カルシウムと容易に反応して不溶性のカルシウム塩を生成する。この反応生成物については、まだ十分に明らかにされていないが、これまでの研究によれば、水酸化カルシウムのみの場合にはゲル状の CSH^* (1) $[\text{1.0} \sim \text{1.5CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]^{23)}$ を生成し、 Al_2O_3 はこの中に固溶され、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の水和物は認められない。水酸化カルシウムと硫酸カルシウムが同時に存在するときは、 SiO_2 は CSH (1) を、 Al_2O_3 は結晶状の Ettringite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ を生成する。そして $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度が減少すると反応は低下する。このように、セメントの水和によって生成する可溶性の水酸化カルシウムを不溶性化合物とすることによってセメントの硬化を助長し、強度と耐久性を増進し、セメント混合材としてのポゾランの性質が生まれてくるのである。

フライアッシュのポゾラン活性の最も有力な試験方法は、コンクリートあるいはセメントモルタルの強度による方法であることは当然であるが、ポゾラン反応が効果を発揮する時期は、長期にわたるので、促進養生試験を行う必要がある。しかし促進養生した場合の強度と、常温におけるコンクリートまたはモルタルの長期強度との関係は未だ十分解明されていない。

Carles-Gibergues¹⁾ は、石灰溶液中にフライアッシュを混和した場合における溶存生成物の濃度変化の試験結果に基づきフライアッシュは急速に石灰を吸着することを明らかにしている。なお、前もって水で洗い硫酸塩を除去したフライアッシュを用いる場合には、フライアッシュから遊離したシリカは除々に石灰と反応し、トバモライトがフライアッシュ表面に生成する。しかし、生のままのフライアッシュを用いる場合には硫酸性を含んでいるので、最初にエトリンガイトが生成され、その後除々にトバモライトの生成が認められ、約3ヶ月後にはエトリンガイトの生成は抑制されると報告している。

前記のような研究成果を総合すると、フライアッシュのポゾラン反応は、かなり早期にはじまっているのであるが、ポゾラン反応が強度に寄与するようになるまでに

は、若干の期間が必要に思われる。

コンクリート中におけるフライアッシュのポゾラン反応の過程は、先ずセメントの水和によって生成された水酸化カルシウムがフライアッシュ粒の表面に吸着されることから始まる。これは、セメントペースト中で生成された水酸化カルシウムが骨材粒の表面に沈積し、被膜を形成することを観察している結果から推定できる。なお被膜は骨材の種類にかかわらず24時間以内に形成されるようである。

Terrier 及び Moreau は²⁾顕微鏡観察によって、フライアッシュ粒の表面が水酸化カルシウム被膜によって覆われていることを確かめている。更に佐治は⁴⁾電子顕微鏡写真に基づいて、フライアッシュ粒とこの種の被膜との間には水隙のような薄い境界層が存在することを推定している。川田らは³⁾単位セメントフライアッシュ量 272 kg/m^3 、フライアッシュの置き換え率25%、単位水量 146 kg/m^3 のコンクリート供試体を外気中に放置した場合における材令3年6ヶ月の供試体の破面の走査型電子顕微鏡写真(図1)について説明を加え水和水物被膜とフライアッシュ粒との間における水隙の存在を認め、水隙の厚さが $0.5 \sim 1\mu$ 程度であることを述べている。なお養生状態が良い場合にはこの水隙を介してカルシウムイオンが供給され、フライアッシュ粒の表層部が穴状に除々に侵蝕され、水隙の中にポゾラン反応生成物が折出すると述べている。更にフライアッシュセメント(フライアッシュの混合率約20%)を用いた水やセメント比45%のペースト供試体を水中養生した場合の材令2年における供試体破面の電子顕微鏡写真(図2)について論じ、図2のフライアッシュ粒を取り囲むポゾラン反応生成物の厚さは約 1μ で水隙の厚さに相当すること、フライアッ

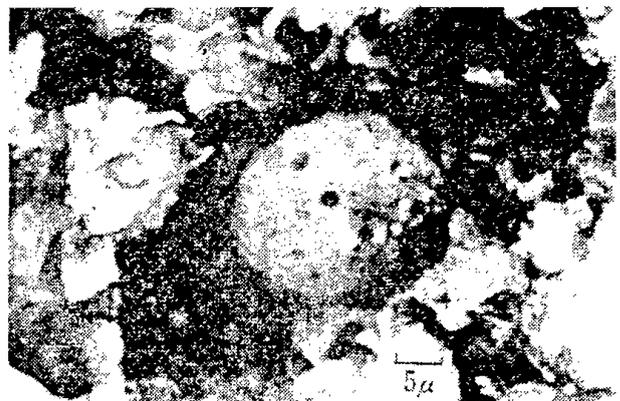


図1 戸外に3年6ヶ月放置したコンクリート供試体破面の走査型電子顕微鏡写真 (C+F=272kg/m³, F/C+F=25%)

* C=CaO, S=SiO₂ H=H₂Oの略記号

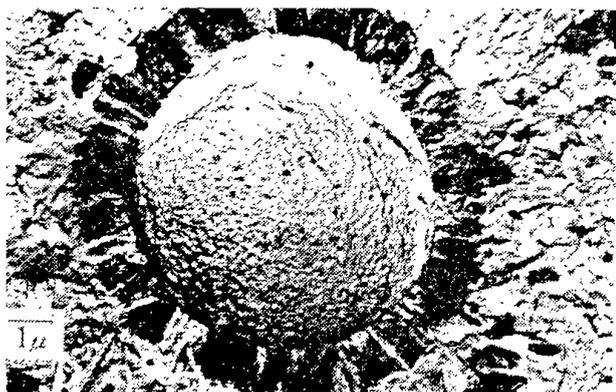


図 2 材令 2 年硬化フライアッシュセメントペースト破面の電子顕微鏡写真 (W/C=0.45)

粒子表層部のガラス質部分が反応し次第に侵蝕されることなどを述べている。

ポゾラン反応による生成物としては、最初にカルシウムサルファアルミネート水和物が生成され、続いてカルシウムアルミネート水和物やカルシウムシリケート水和物が生成され、時にはカルシウムアルミノシリケート水和物結晶の析出があるものと思われる。この種のポゾラン反応生成物によって水隙が充たされると、フライアッシュ粒とセメント水和物が強固に結合され、コンクリート強度が増加するものと思われる。しかし水隙が充たされるまでの間は、ポゾラン反応は進行しているが強度増加には余り寄与していない時期である。フライアッシュを用いたコンクリートは、養生状態が特に悪くない限り、長期材令になっても強度増進を継続する。しかし長期材令においては非揮発性水分の増加や水和熱の増加を測定すると意外に少ない値が得られ、ポゾラン反応が微弱であることが示される。このように微弱なポゾラン反応であっても、この反応生成物によって水隙が充たされセメント水和物とフライアッシュとの結合に寄与するので、コンクリートの強度、特に引張強度が増加するのである。

図 3 及び図 4 は、単位セメントフライアッシュ量 190 kg/m^3 、フライアッシュの置き換え率 30%、水・セメント・フライアッシュ比 50% として打込んだホローグラビチーダムのコンクリートの材令 10 年後の破面の電子顕微鏡写真である²⁾¹⁾。粒径が大きくち密なフライアッシュ粒では 10 年を経ても表層部 2μ 程度だけが反応していることが多いが、図 4 に示すように小さな粒の場合には、粒の中心部まで完全に反応し中心にむかってポゾラン反応生成物が伸びている。これは、微粒なフライアッシュほどガラス相の含有割合が増加すること、その他の理由によってポゾラン反応が活動的となることを示すものと思われる。中空なフライアッシュ粒や中空部に微粒を包含した粒における外表皮の厚さは、薄いものでは 300 \AA 、厚いも

ものでは粒径の $\frac{1}{4}$ 程度で、種々に変化しているが、コンクリート中ではこの種の粒の中空部にセメント水和物が充満している。図 3, 4, はその一例であって、外表皮はポゾランによって周りのセメント水和物と同化し、ポゾラン反応生成物の層が不明瞭となっているが、中空部に在る微粒フライアッシュは未反応のまま残っている。以上ポゾラン反応について説明した。ポゾラン反応は複雑であるので、未だ不明瞭な点が多いが、何れにしても、シリカと石灰を含む水熱合成反応が徐々に進行していることは明らかである。

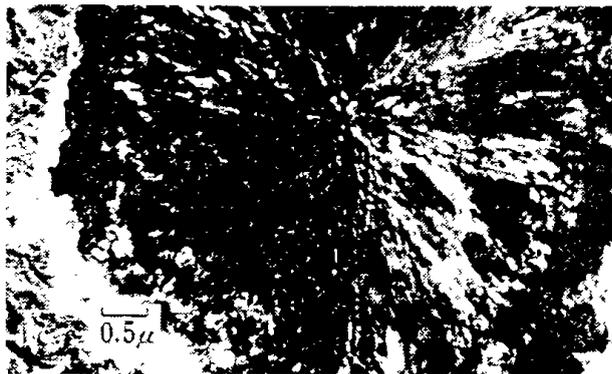


図 3 材令 10 年において中空式重カラムより切り出したコンクリートの電子顕微鏡写真、稠密なフライアッシュ粒子を示す。(高さ 58 m, コンクリート量 $94,000 \text{ m}^3$) (C+F=190 kg/m³, F/C+F=30%, W/C+F=0.5)

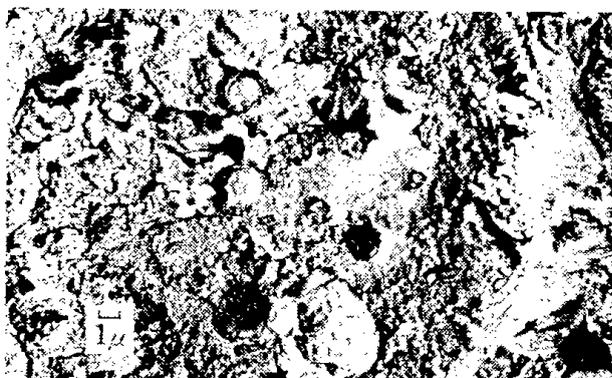


図 4 ダムコンクリートの電子顕微鏡写真、内部に微細粒子を入れこんだ中空のフライアッシュ粒子を示す。

4. 強 度

フライアッシュがコンクリートの強度に及ぼす影響はフライアッシュの品質及び使用量、ならびにセメントの品質、コンクリートの配合、コンクリートの養生状態等によって相違がある。フライアッシュの品質は化学成分及び相組成、粉末度ならびに粒の形状、及び表面性状等に支配されるので、フライアッシュセメントの製造に当っては、先ずこれらの諸要素について慎重に考慮することが大切である。

セメントの一部をフライアッシュで置き換える場合、置き換え率が增大するに従ってコンクリートの短期強度は低下する。しかし短期材令においても、フライアッシュを不活性な材料であるとして、空隙は大きくなる。この原因はポゾラン反応によるものではなく、フライアッシュの微粉末効果によることが明らかにされている。

微粉末効果とは、セメント粒子によって構成されるブロック構造の中に微粉末が進入したためセメント粒子周辺の水和物を析出し得るスペースが広げられ、セメントの水和量が増加することである。この効果はフライアッシュの置き換え率が小さい場合には無視される程度となることもあるが、初期強度が弱いというフライアッシュセメントの弱点をある程度まで補うものである。

いずれにしても、養生状態が適当であるコンクリートの場合には、フライアッシュのポゾラン反応の寄与は圧縮強度よりも曲げ強度及び引張強度の増加に対して著しい。これは、フライアッシュの利点であって、この点を考えればフライアッシュセメントはポルトランドセメントの欠点を補ったセメントである。フライアッシュを用いたコンクリートの長期強度試験の結果について以下に述べる。田代、堤石¹¹⁾、フライアッシュを用いた高さ130mのアーチダム及び、高さ58mの中空重力ダムにおいて各部のコンクリートから採取し、材令10年における実在ダムのコンクリートの強度を求めている。コンクリートの単位セメントフライアッシュ量はこのアーチダムでは240kg/m³、中空重力ダムでは190kg/m³であり、フライアッシュによるセメントの置き換え率は、いずれも30%であったが、材令10年における圧縮強度は材令3ヶ月の強度の1.44倍及び1.43倍になったと報告されている。また図5は、これらのダムコンクリート中のフライアッシュ粒の電子顕微鏡写真の一例である。図5に示したフライアッシュ粒は、高密度の粒の一例であって、層厚1 μ 程度のポゾラン反応生成物によって取りまかれており、



図5 材令10年のダムコンクリート中にあるフライアッシュ粒子(稠密な部分)の電子顕微鏡写真

長期に亘る、ポゾラン反応の進行が明示されている。

また、塚山¹²⁾、フライアッシュでセメント約27%を置き換えて造ったフライアッシュコンクリート試験舗装板から材令3ヶ月～15年におけるコア供試体ならびにビーム供試体を切り採って試験し、その強度とフライアッシュを用いないコンクリート舗装試験板における強度との比が、圧縮強度においては材令3ヶ月で100%、15年で120%となり、曲げ強度においては3ヶ月で80%、15年で135%となったと報告している。

この試験においてもフライアッシュの効果が圧縮強度よりも、曲げ強度において著しいことが示されている。

さらに、フライアッシュでセメント30%を置き換えて造ったある国道の舗装コンクリート板から切り採ったコア供試体の圧縮強度試験を行い、材令3ヶ月で372kg/m²、材令9年6ヶ月で610kg/m²の強度、15年で655kg/m²に達したとも報告されている。

フライアッシュのポゾラン反応が水理構造物において活発であるのは当然であるが、舗装コンクリートの場合にもポゾラン反応が長期に亘って継続することを立証した前記の試験結果は、一般のコンクリート部材においても養生状態が特に劣っていない限り、ポゾラン反応の効果が期待できることを示唆するものであって、フライアッシュセメントの特筆すべき長所であろう。

フライアッシュがコンクリートの強度に及ぼす寄与はコンクリートの養生温度によって著しく相違し、温度が高いほど強度が大きくなる。Phat⁴⁾も5～60℃の4種の温度で養生したモルタルの強度を比較し、同様の結果を得ている。フライアッシュセメントはダムコンクリートに適しているが、常圧蒸気養生ならびに高压蒸気養生を行うコンクリートにも好適であることが実証されている。これは蒸気養生によって初期強度の低下を補うことができるからであり、また、高温がコンクリートに及ぼす悪影響がフライアッシュの混和によって緩和されるからでもある。

5. 耐久性

コンクリートの気象作用に対する耐久性を判定するためには、促進凍結融解試験が広く行われている。

フライアッシュセメントを開発する場合にも原料とするフライアッシュの選定、フライアッシュ処理方法の決定、フライアッシュ混和量の決定、その他使用目的によってそれぞれの試験を実施し、判定資料^{44,45)}を作成している。慎重な計画のもとに良質のフライアッシュを用い、品質管理の行き届いた工場で製造されたフライアッシュセメントと安定な骨材とを用いて、適当な水、セメント比及び空気量によったコンクリートを充分入念に打込み

養生すれば十分に耐久なコンクリートが得られる。このことは、アメリカ及びヨーロッパの国々の20年以上を経過した構造物の試験によっても実証されている。

セメントの一部をフライアッシュで置き換えてコンクリートを造ると、硫酸塩に対する抵抗が増大する。この原因について Hansen²⁴⁾ は次のように述べている。即ち、セメント中の、 C_3S^* 及び C_2S^{**} の水和によって生ずる $Ca(OH)_2$ の量は、元来フライアッシュを用いない場合よりも少ない上に、生成された $Ca(OH)_2$ はフライアッシュ中のシリカと反応してカルシウムシリケート水和物となるので $Ca(OH)_2$ と硫酸塩との反応によって生成されるエトリングガイド及び鉄置換型エトリングガイドの量が少なくなる。これが硫酸塩抵抗性向上の原因である。

木村らは²⁵⁾各種セメントを用いたコンクリート供試体を海水中に浸し、海水による浸蝕ならびにコンクリートに埋込んだ鉄筋の発錆についての長期試験を実施中であるが、中間発表によると、10年を経過した結果についてフライアッシュを用いたコンクリートが海水に対する抵抗が最も優れ、高炉セメントを用いた場合よりも良好な結果が得られている。また鉄筋の発錆もフライアッシュセメントを用いたものが最も少なかったと報告している。近年海水の淡水化が重要な問題のひとつになっているが、これを実施する装置を経済的に行うために蒸発缶体の材料としてコンクリートを使用することが計画されている。この缶体のコンクリートは約 120℃ の高温海水及び熱蒸留水に曝されているのであるが、セメント 20% 程度をフライアッシュで置き換えたコンクリートを用いている。フライアッシュを混和すると、コンクリートの炭酸化が促進され、コンクリート中の鋼材が錆るおそれがあるという議論があった。これが事実かどうかを確かめるために日本土木学会では長期試験を実施している。即ち鉄筋を埋めこんだ多くのフライアッシュコンクリート供試体を、通常の外気中、冬期に寒さの厳しい地域の外気中、海水中等に曝し、コンクリート表面の炭酸化ならびに鉄筋の発錆を試験すると共に、フライアッシュを用いた材令 5～13年の港湾構造物について詳細な調査を行い 5 年経過の報告が公表されている。現在 10 年を経過しているが、コンクリートが炭酸化される深さはそのコンクリートが外気に曝された時の強度に反比例すること、鉄筋コンクリートの設計及び施工に関する原則を守って造った部分ではフライアッシュを用いても特別な考慮の必要はないことが明らかにされた。

6. フライアッシュの規格

フライアッシュについて規格を設けている国は英国、西ドイツ、インド、日本、ルーマニア、米国、ソビエトユーゴスラビア等⁶⁾である。これらの国の規格は、フライアッシュの化学成分と共に物理的諸性質についても規定している。規定の対象は国によって異なっているが、化学成分としては湿分、強熱減量、 SiO_2 、または $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \cdot MgO \cdot SO_3 \cdot$ アルカリ等が規定されており、物理的性質としては比重、粉末度、ガラス相の量、安定性、乾燥収縮、炭酸化、単位水量比、圧縮強度比、所要 AE 剤比、ポゾラン活性度、セメント中のアルカリとの反応性、フライアッシュの均一性等が規定されている。表 2 及び表 3 は JIS 及び米国 ASTM を示す。

これらの規定における主要な制限値も国によって相違し、湿分 1～3% 以下、強熱減量 5～12% 以下、 SiO_2 40～45% 以上、 SO_3 2.5～5% 以下、比表面積法による粉末度 1,250～4,250 cm^2/g 以上、単位水量比 100～105% 以下、材令 28 日における圧縮強度比 63～85% 以上、比表面積の均一性 15% 以下、比重及び単位水量の均一性 5% 以下等の範囲において規定している。粉末度規定では、英国において A ゾーン 1,250～2,750 cm^2/g 、B ゾーン 2,750～4,250 cm^2/g 、C ゾーン 4,250 cm^2/g 以上の 3 区分に分けて規定されている。なおガラス相の量、凝結、炭酸化等は西ドイツにおいてのみ規定されている。

表 2 フライアッシュの日本工業規格

1. 定義 フライアッシュとは、微粉炭燃焼ボイラの煙道ガスから集じん器で採取するアッシュをいう。

2. 品質

2・1 フライアッシュの化学成分

シリカ (%)	45 以上
湿分 (%)	1 以下
強熱減量 (%)	5 以下

2・2 フライアッシュの物理的性質

比重	1.95 以上	
粉末度	比表面積 (ブレン方法) (cm^2/g)	2700 以上
	標準網フルイ 44 μ 残分 (網フルイ方法) (%)	25 以下
単位水量比 (%)	100 以下	
圧縮強度比 (%)	28 日	63 以上
	91 日	80 以上

注 粉末度は、ブレン方法または網フルイ方法によってきめる。

*, ** P18の9(1)を参照

表 3 FLY ASH SPECIFICATIONS IN U.S.A

ITEMS	ASTM DESIGNATION(1) C 350-54 T	INTRUSION PREPAKT, INC.	BUREAU (2) OF RECLAMATION	BOSTON ARMY BASE CORPS OF ENGRS.
CHEMICAL REQUIREMENTS				
Silicon Dioxide (SiO ₂)	40.0% min.	40.0% min.	SiO ₂ } 75.0% min. Al ₂ O ₃ } Fe ₂ O ₃ } 3.0% max.	40.0% min.
Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃)	3.0% max.	15.0% min.		15.0% min.
Magnesium Oxide (MgO)	3.0% max.	3.0% max.		3.0% max.
Lime (CaO)	3.0% max.	3.0% max.	4.0% max.	3.0% max.
Sulfur Trioxide (SO ₃)	12.0% max. (4)	5.0% max. (5)	5.0% max.	5.0% max. (4)
Loss on Ignition	3.0% max.	2.0% max.	3.0% max.	3.0% max.
Moisture Content				
Carbon Content Ignition Loss at 1500°F, (812°C)				
Available Alkalies as Na ₂ O	1.5% max.			3.0% max.
PHYSICAL REQUIREMENTS				
Fineness				
Blaine Method	2800cm ² /gm min.	3000cm ² /gm min.	3000cm ² /gm min	3000cm ² /gm min.
Retained on No. 325 Sieve		12.0% max.	12.0% max.	10.0% max.
Compressive Strength of Mortar Cubes				
percent of control at 7 days	100.0% min.			
percent of control at 28 days	100.0% min.		85.0% min.	
Drying shrinkage at 28 days	0.10% max.		0.03% max.	
Autoclave expansion	0.50% max.			
Specific Gravity				
Water requirement		2.3% min.		
Lime reactivity test at 7 days		103% max.		
		800 psi min.	Air entraining admixture Ratio to control-2% max.	

NOTE: (1) Please consult the complete specification for additional information on physical requirements for fly ash. See Also ASTM Specification C 311-53T-Tentative Methods of Test for Fly Ash as an Admixture for Portland Cement Concrete and C 340-55T-Tentative Specifications for Portland-Pozzolan Cement, and C 379-56T-Tentative Specifications for Fly Ash for Use as a Pozzolan Material with Lime.

(2) For complete details see specification by U.S. Dept. of Interior, Bur. of Reclamation Building 53, Denver Federal Center, Denver 2, Colorado.

(3) For complete bituminous details, request specifications from State of New York, Department of Public Works, Division of Operation and Maintenance (Highways) Albany, New York.

(4) Burn to 700°C to 800°C (ASTM Specifications) (5) Burn to 900°C to 1000°C (Federal Specifications)

CITY OF DETROIT	CITY OF CHICAGO	CITY OF PHILADELPHIA	CITY OF NEW YORK	NEW YORK STATE (3)
(No specifications for concrete-fol- lowing specifications refer only to asphalt)	42.0% min. 15.0% min. 3.0% max. 6.0% max. 3.0% max. 6.0% max. 1.0% max. evaporated at 105° F 1.5% max. (Temp. not specified)	(No chemical specifications written)	35.0% min. 15.0% min. 3.0% max. 3.0% max. 12.0% max.	(No chemical requirements listed for concrete or bituminous applica- tions.)
7-12% (asphalt specification)				
(Must be collected by electrostatic precipitation dry, lump free 100% through No. 40 sieve, not less than 80% through No. 200 sieve)	3000cm ² /gm. min. (ASTM 204-46T) 12% max. by wt. (ASTM C115-42)	Building code permits use of Class II admixtures providing they do not adversely affect the strength, durability or nor- mal characteristics of the con- crete. Use is subject to ap- proval by Dept. of Licenses and Inspection. For details see pp. 197-8 of Philadelphia build- ing code.	3000cm ² /gm min.	MINERAL FILLER-- The mineral filler shall consist of limestone dust portland cement, diatomaceous earth, fly ash, or oth- er approved material, and shall be free from foreign or other objec- tionable material. It shall be dry and free from lumps, and when tested by means of Laboratory si- eves, the mineral filler shall meet the following grading requireme- nts: 100%--30 mesh, 85% min.-- 80 mesh, 65 to 100%--200 mesh.
Type I and Type II asphaltic concrete may contain 3 to 8% filler passing No. 200 sieve	Water Cement Ratio(ASTM C87-47)no greater for blend mortar than for st. Type II Portland Cement Mortar at same flow. Weight-assumed wt. 75 lbs/sack containing 0.485 cu ft.			
Sheet asphalt may contain 8-15% mineral filler passing No. 200 sieve.				That portion of the approved agg- regates which passes a 200 mesh sieve will be considered as filler. (3)

7. フライアッシュセメントの規格

フライアッシュセメントの規格が設けられている国ならびに、ポゾランセメントの規格においてフライアッシュセメントであると判別できる規定を設けている国はフランス、インド、日本、ルーマニア、米国、ソビエト、ユーゴスラビア等である。

これらの規定を要約すると次のようである。

- (1) フライアッシュの混合量:ほとんどの国において7.5~40%以下と規定されているが、ユーゴスラビアのポゾランセメントは30%以上と規定されている。
- (2) 化学成分:各国の規格は概ね一様であって、MgOは4.5~5%以下、SO₃は2.75~4%以下、不溶残分8~19%以下、ユーゴスラビアでは2%以下、強熱減量は4~6.5%以下である。
- (3) 物理的性質:比表面積による粉末度は2,400~3,250 cm²/g以上、凝結時間として始発は30~90分以上、終結は7~12時間以下、強度は国によって砂の混合割合、水・セメント比等によって定めている。

8. フライアッシュの複合特性

コンクリートにおけるフライアッシュのポゾラン反応性はフライアッシュの粉末度、化学成分、相組成、特にガラス相の割合等によって著しく影響される。

(1) 粉末度の及ぼす影響

フライアッシュのポゾラン反応性はその細かさと密接な関係があり、微粒でカーボン量の少いフライアッシュでないと良好な成果は挙げられないという報告が多い。また、7 μ 以上の大きさの粒子は材令6ヶ月までコンクリート中で余りポゾラン反応をしめさず、微粒分の重要性を示している。従って、フライアッシュをコンクリートの混和材として用いる場合には勿論のこと、フライアッシュセメントの原料として用いる場合にもその粉末度について規定する必要が起ることがある。

各国におけるフライアッシュの粉末度の規定は、一般に比表面積が2,700~4,000cm²/g以上になっているので微粒分を尊重していることがわかる。これはポゾラン反応だけでなくコンクリートのワーカビリティに及ぼす影響をも考慮した規定である。

フライアッシュの粉末度の大小がこれを用いたコンクリートの諸性質に及ぼす影響を推定するため、本間ら¹⁴⁾はある火力発電所において粉末度が1,000~4,150cm²/gの間で変化している14種のフライアッシュを採取し、これらを用いてセメントフライアッシュ量を一定に保ちながらフライアッシュでセメントの25%を置きかえ、同一のコンシステンシーとなるように単位水量を定めたモルタルの試験を行った。即ち化学成分はほとんど同様に、

粉末度だけが相違するフライアッシュの効果を比較検討したのである。図6、及び図7はそれぞれ単位水量比及び曲げ強度比ならびに圧縮強度比の試験結果の一例である。図6には粉末が細くなるにしたがって単位水量が減ること、2,000cm²/g以下の比表面積の場合には単位水量比は100%を越えワーカビリティに対する効果が殆んど認められなくなること等が示されている。図7によると、比表面積の増加に伴って、曲げ強度比も圧縮強度比も直線的に増加するが、その増加率は経過材令91日のものが著しく大きくなっている。これらの図から28日経過程度においてはポゾラン反応の効果は軽微であるが、3ヶ月以後には顕著となり、なお粉末が細かいものほどポゾラン反応が活発であることが推定される。

フライアッシュの粉末度を現わすのに比表面積が広く用いられている。しかし、フライアッシュには若干の未燃焼カーボンを含むことは避けられないので、これが粉末度の空気透過法による試験値に誤差を及ぼすことがある。カーボンの含有量は粒径によって異なり、90 μ 以下の粒径の部分に含まれるカーボン量は少ないが、90~200 μ の粒径の部分ではカーボン量は15%にも達することもあると報告⁴⁹⁾されている。これに反し、ブレン法による比表面積と強熱減量の試験値との関係については、強熱減量の増加と共に比表面積が漸増し、強熱減量が18

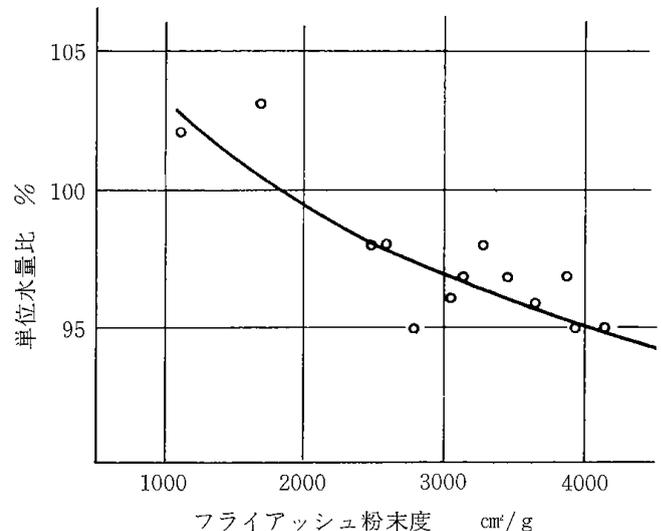


図6 粉末度の異なるフライアッシュを用いたモルタルの単位水量比

一定量のセメント、フライアッシュ及び細骨材を計量し、所定のフローが得られるように水を加えてモルタルを作った。(フライアッシュ置き換え率25%、セメントとフライアッシュの含量にたいする砂量の比率は1:2) 単位水量比にはモルタルの単位容積重量を測定して求めたモルタル単位水量の比率であり、フライアッシュを用いたモルタルにたいするものである。

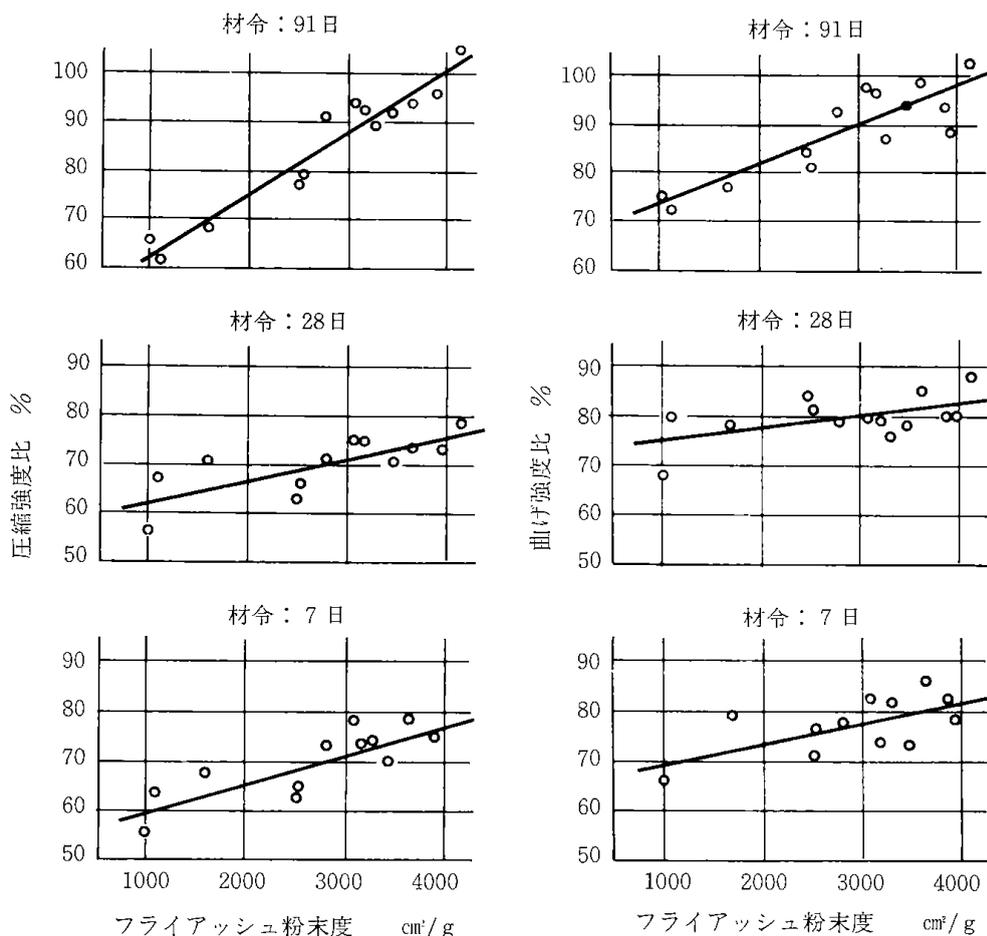


図7 粉末度の異なるフライアッシュを用いたモルタルの圧縮及び曲げ強度比
 (フライアッシュを用いないモルタルにたいする強度比を算出するため、図6と同じ方法で使ったモルタル強度を試験した)

%のときには、 $7,000\text{cm}^2/\text{g}$ の比表面積になったという結果を述べているものもある⁴²⁾。これは特殊の例と思えるが、空気透過法による比表面積試験値の信頼性に対する疑問を提示するものである。したがって空気透過法による比表面積試験方法の適用を強熱減量が5%以内の場合のみに限定するか、又はふるい残分の規定を併用することが必要と考えられる。

(2) 化学成分及び相組成の及ぼす影響

フライアッシュの化学成分、即ち SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 C 、その他の含有量は、各国ごとに相当に異なり、一国内でも発電所によって相違している。

これは石炭の炭質、微粉炭の粉末度、燃焼条件等の相違によるものであろう。しかし各国のフライアッシュ規格における化学成分の規定は概ね一様であり、例えば SiO_2 含有量は、40~45%以上としている。これは強度の規定によってもポゾラン反応性をチェックできるので化学成分としては実用上の下限を示したものであろう。

現在の規格における化学成分の数値は、フライアッシュの品質のごく大体の目安を示すだけのものとなっている。フライアッシュを構成する鉱物の各相には、石灰に対して安定であるものと不安定であるものがある。比較的近年になってフライアッシュのガラス相の重要性が指摘²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾されてきたが、フライアッシュはガラス、ムライト、石英、赤鉄鉱、磁鉄鉱、カーボン等の相から成っているが、最も多量の相はガラス相であり、この相がポゾラン反応に密接な関係を持っているのである。フライアッシュを用いたモルタルの強度と、ガラス相の比表面積の計算値(フライアッシュの比表面積にガラス含有割合を乗じて、求めた)とが、密接な関係をもつことを示した報告もある⁴⁰⁾。なお外国ではカオリナイト系材料その他を熱処理したものを噴出させて、球状フライアッシュ粒を合成し、この合成フライアッシュの物理的ならびに化学的特性と検討した例⁴¹⁾もある。

フライアッシュの中には複雑な相組成から構成されて

いる粒も少なくないし、外形が不規則な粒もあるので、フライアッシュ中のガラス量の定量を顕微鏡観察によって実施することは困難である。このための手段としてはX線定量法³⁷⁾またはX線定量法とフッ酸溶液による化学処理法とを組み合わせる方法が最も便利であると思われる。これらの方法による場合、フライアッシュを化学分析して求めた各成分値の総和から、カーボン量及び結晶物の定量値を差引けば、ガラス相の量が求められる。したがって、ガラス相の化学組成も計算できるのである。

日本の代表的フライアッシュ及び粗粒フライアッシュについて実施した計算例を第4表、第5表、第6表に示した。Saumanは³⁹⁾計算で求めたSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、K₂O及び、Na₂Oの成分量を用いてガラス相を合成し、これに対するCa(OH)₂の反応を検討している。なお、フライアッシュサンプルの表面をHFの2%溶液でエッチング処理すれば石英及びムライトの結晶状態を明らかにすることができると述べている。

9. フライアッシュセメントにおける問題点⁶⁾

フライアッシュセメントにおける問題点としては、原料として用いるフライアッシュの品質、セメントクリンカーの品質、フライアッシュの混合率、フライアッシュの粉砕等が挙げられる。これらの中には、既に述べているものもあるが、未だ述べていない問題点について総括する。

(1) フライアッシュの品質

フライアッシュセメントの原料として用いるフライアッシュの品質、即ち化学成分及び相組成ならびに粉末度については既に述べてあり、これらについては各国の規

格も紹介してある。しかしセメントの原料の場合には、フライアッシュの細かさは製造方法によって異なる。したがって粉末度について規定している国が少ないのは当然である。従来は歴青炭灰のみをフライアッシュセメントの原料として使用する傾向が強かったが、近年は褐炭灰の利用も広く研究されている。褐炭灰をアルミノシリケートアッシュ、酸性アッシュ等に分類して報告されているものが多いが、塩基性アッシュはSiO₂の含有量が少ない上に遊離CaOの含有量も多いので適当でないという発表もある^{36,37,38)}。しかしフライアッシュを粉砕して使用する場合には塩基性アッシュも有効であろうと示唆している学者もある³⁶⁾。

(2) クリンカーの品質ならびにフライアッシュの混合率

フライアッシュセメントはポルトランドセメントの欠点を補ったセメントであると言うこともできるが、その発達の経過を見ると、工業副産物の利用から始まったことは明らかである。したがってフライアッシュの混和を考慮してポルトランドセメントクリンカーの品質を特に変更したという例はほとんどない。しかしフライアッシュの効果がセメントクリンカーによって異なるのは当然である。これらについての諸報告としては、普通ポルトランドセメントの方が中庸熱ポルトランドセメントよりも有効であること³⁵⁾、初期間においてはセメント中のアルカリによってセメントとフライアッシュとの反応が促進されることもあるが長期間においてはC₃Sの含有量の多いものほど強度が高いこと³³⁾、強度及び耐久性に及ぼすフライアッシュの効果はアルカリ量によって異ったこと等³⁴⁾を論じたものがある。Valorは蒸気養生を行ったモルタル

表4 日本における代表的フライアッシュと粗粒フライアッシュの化学成分¹⁵⁾

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	比表面積 cm ² /g	化 学 成 分 %									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C	Total
代 表 的 フライアッシュ	2,900	51.3	27.1	5.5	9.1	2.6	1.43	1.22	0.3	0.71	99.3
粗 粒 フライアッシュ	1,370	52.8	26.7	5.4	8.6	2.1	1.01	1.18	0	0.83	98.6

表5 フライアッシュの相組成(%)

	1	2	3
	ガラス	石 英	ム ラ イ ト
代表的フ ライア ッシュ	83.1	7.5	8.0
粗粒フ ライ ア ッシュ	71.5	13.1	13.2

表6 フライアッシュのガラス相の化学成分計算値(%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
代表的フ ライ ア ッシュ	50.2	25.9	6.6	11.0	3.1	1.73	1.47	100.00
粗粒フ ライ ア ッシュ	50.4	24.1	7.6	12.0	2.9	1.41	1.65	100.06

供試体について C₃A 含有量が、12%のセメントと6%セメントとを比較し、6%のものの方がフライアッシュの混和に適していると報告^{6,32)}している。

また、高炉セメントの一部をフライアッシュで置き換えても所要の強度が得られたという報告³¹⁾もあり、高炉セメントにフライアッシュを混和することを規定した規格もある。フライアッシュを対象とする場合の最も適当なセメントクリンカーの化学組成を明らかにすることは現在の所困難である。

フライアッシュの混合率を増加すれば、そのフライアッシュセメントを用いたコンクリートのワーカビリティは混合率の増加に伴って改善されるが、これを用いたコンクリートの材令28日迄の強度、特に初期強度は減少する。それでフライアッシュの混合率は初期強度ならびに長期強度を慎重に検討して適当に定める必要がある。即ち、それぞれの国のフライアッシュセメントの規格に合格するようフライアッシュの混合率を定めているのである。粉末度、化学組成によって異なるのであるが、フライアッシュの混合率が10%³⁰⁾以下の場合には、実用的に、普通ポルトランドセメントと同等の強度が得られるものと考えて良いようである。しかしフライアッシュセメントの特徴は15~30%の混合率によって発揮されるのである。

(3) フライアッシュの粉砕

粗粒フライアッシュであってもこれを適当な細かさに粉砕すればフライアッシュセメントの原料となる。これを確かめるため、高野ら¹⁵⁾はブレン方法による比表面積1,400cm²/gの粗粒フライアッシュをボールミルで粉砕し、3,000cm²/g、6,000cm²/g、10,000cm²/gの3種の粉末度のフライアッシュとし(図8、図9、図10参照)これらを用いてそれぞれ、単位セメントフライアッシュ量300kg/m³、置き換え率20%のコンクリートを造り、コンクリートの圧縮強度及び曲げ強度を試験し、2,900cm²/gの粉末度の市販フライアッシュ(粉砕しないもの)を用いたコンクリートと比較した。その結果、コンクリートの強度は市販フライアッシュを用いた場合に比べて、3,000cm²/gの場合は若干弱くなるが6,000cm²/g以上の場合には7~91日のいずれの材令においても強くなり、粗粒フライアッシュを用いた場合の強度より著しく向上したことを示している。また、所要のワーカビリティのコンクリートを得るに必要な単位水量を実験した結果、単位水量は市販フライアッシュを用いた場合より5%程度増加するが、微粉化に伴って単位水量が増加する傾向は認められなかったと報告している。図8、図9、及び図10を検討すると粉砕されるのは主として粗大で不規則

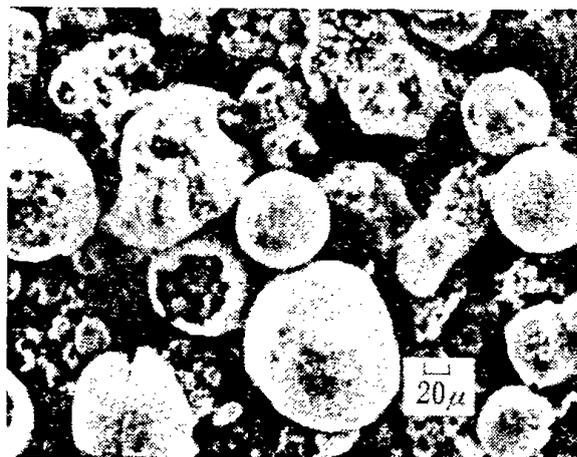


図8 粗粒フライアッシュの走査型電子顕微鏡写真(1,400cm²/g)

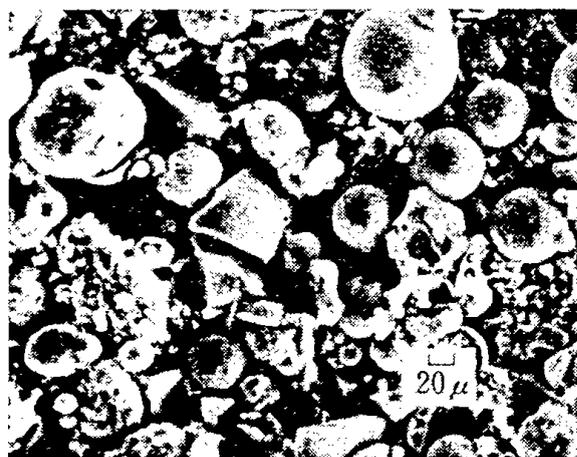


図9 比表面積約3,000cm²/gに粉砕したのち粗粒フライアッシュの走査型電子顕微鏡写真

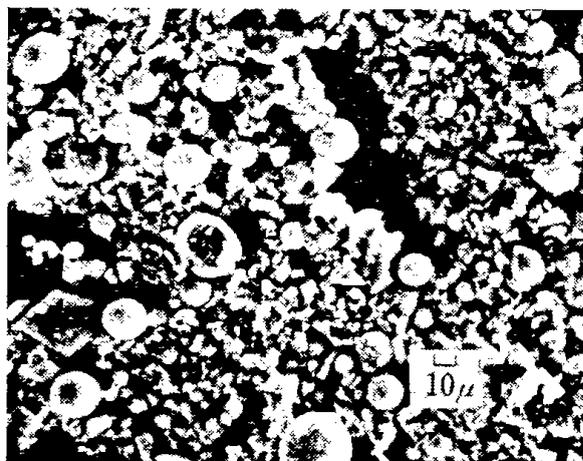


図10 比表面積約6,000cm²/gに粉砕したのちの粗粒フライアッシュの走査型電子顕微鏡写真

形状の粒であり微細な球状粒は破碎されずに残っていることが判る。

笠井ら¹⁰⁾も粗粒フライアッシュを粉碎した結果から同様なことを報じている。即ち粗粒フライアッシュを粉碎する場合、滑らかな球状粒の減少に伴うコンクリートのワーカビリチーの劣化はあまり考慮する必要がない。

粗粒フライアッシュの粉碎がコンクリートの強度増進に寄与する理由としては微粉末効果も挙げられる⁹⁾が、粉碎に伴って粗大粒の中のガラス相が露出されガラス相の比表面積が増加してポゾラン反応が活発化することが挙げられる¹⁾。粗粒フライアッシュを用いてフライアッシュセメントを製造する場合の大きな問題点は、予め粉碎してからフライアッシュをポルトランドセメントに混合する方式を採るか、又はフライアッシュとクリンカーとを混合して同時粉碎する方式を採るかという点にある。これについて多くの研究者によって検討されているが、フライアッシュ中の微小球状粒の残存率が高いこと、製品の均等性が向上することの理由を挙げてフライアッシュとクリンカーと石膏とを同時粉碎する方式を推奨する報告^{14,15,16)}が多い。Krause²⁸⁾は大規模な試験を行って、混合よりも同時粉碎の方がフライアッシュセメントの均等性ならびに強度の向上が認められるので優れていること、分離粉碎の方式を採る場合には、更に混合の設備が必要となるので、同時粉碎方式の方が結局は経済的になること等を実証している。

この研究は直径2.4m長さ13mのミルを用い、操業規模で行った試験研究である。前記の結論を導いただけでなく、更に進んで同時粉碎方式の諸設備特にミルに材料を投入する方法その他についても検討を重ねている。例えば、全材料を同時投入する方法、クリンカー及び石膏の粉碎ミルの微粉碎室にフライアッシュを投入する方法、二段粉碎方式における、二次ミルにフライアッシュを投入する方法等を比較し、工業的には最後の方法が最も実用的であると報告²⁹⁾している。

(4) その他

石炭は硫黄分を含むので、大気汚染対策の見地から、火力発電所において微粉石炭燃焼時に石灰石又はドロマイト粉末を吹込み硫黄分を除去する方法²⁹⁾が研究されている。しかしこの方法で回収したフライアッシュについては、コンクリートに対する有害成分を含むという論議もあるので、これをフライアッシュセメントの原料として利用するためには今後一層の研究が必要である。

また最近火力発電所で消費される炭質及び燃焼管理に

問題があるのか、セメント用に供給されるフライアッシュの未燃炭素分が多くなっていることが指摘されている。このことは、フライアッシュ中の残存カーボンがA・E剤*を吸着することによって起るA・Eコンクリートの空気量の変動によりカーボンの活性化の程度によって支配されることが判る。これまで火力発電所の廃棄物から、二次原料としてセメントによって利用され、今日のような重要資源として扱われるようになった経過を認識し品質の向上により以上の努力をばらう必要がある。

参 考 文 献

- 1) Sur l'importance des sulfates dans le caractere Pouzzolanique d'une cendre volante silicoalumineuse de centrale thermique
Vaquier, A., and Chales-Gibergues A.,
Rev. Mater. Construct. Trav. Publics [662] 331-337 (1970)
- 2) Recherche sur le mecanisme de l'action Pouzzolanique des cendres volantes dans le ciment
Terrier, P., and Moreau, M.,
Rev. Mater. Construct. Trav. Publics [613] 379-396 (1966) and [614] 440-451 (1966)
- 3) セメントとフライアッシュの複合作用
川田尚哉, 佐藤 健, 橋本匡史
第6回複合材料シンポジウム (1973)
- 4) La durite de betons de ciments aux cendres
Phat, T.T.,
Rev. Mater. Construct. Trav. Publics, [676] 10-20 (1973)
- 5) 耐海水性に関するコンクリートの5年及び10年試験
木村恵雄, 鈴木 昇, 野崎貞澄, 葛城浩三, 住吉 宏,
セメントコンクリート [289] (1971)
- 6) Fly-Ash and Fly-Ash cement
Kokubu, M.,
Proc., 5th Inter. Sympo. on chem. of cement, Tokyo, Part IV, 75-105 (1968)
- 7) PFA utilization in the United Kingdom
Wilson, A., and Barber, E.G.,
Proc. 2nd Ash Utilization Sympo., 144-150 (1970)
- 8) 大寸法碎石を用いたプレバッドコンクリートの大型実験体による注入実験
田中行男, 野口 功, 櫻井紀明
コンクリートジャーナル 9 [7] (1971)

* air-entraining agent の略, コンクリート打込みの際空気と共に使用する薬剤

- 9) 鉱物質微粉末がコンクリートの強度におよぼす効果に関する基礎研究
山崎寛司
土木学会論文集〔85〕(1962)
- 10) フライアッシュを添加した時のポルトランドセメントの初期の水和過程
川田尚哉, 根本明洋
セメント技術年報 (1968)
- 11) マスコンクリートの長期材令における鉱物・化学的諸性状について
田代信雄, 是石俊文
コンクリートジャーナル **10**〔11〕(1972)
- 12) フライアッシュを用いた舗装コンクリートの15年試験
塚山隆一
セメントコンクリート (1974)
- 13) 舗装コンクリートにおける各種セメントおよびフライアッシュの実用試験について
国分正胤, 伊東茂富
セメントコンクリート〔269〕(1969)
- 14) 粉砕による粗粉フライアッシュの品質変化
本間栄五郎, 滝本久雄
セメントコンクリート (1974)
- 15) 粗粒アッシュの混和材としての利用に関する研究
高野俊介, 小林正几, 大森淑孝
セメント技術年報 (1972)
- 16) フライアッシュの混合と混合粉砕によるポゾランセメント
笠井伍郎, 佐々木滋郎, 田中 尚
セメント技術年報 (1956)
- 17) Effect of the hydration products on the properties of fly-ash cements
Kovacs,R.,
Cem Concr Res **5**〔1〕73-82 (1975)
- 18) Properties and pozzolanic behaviour of Australian fly ash
Beretka,J., Brown,T.,
J Aust Ceram Soc **12**〔1〕13-19 (1976)
- 19) L'utilisation des cendres volantes en cimenterie
Venuat,M.,
Ind Miner **58**〔5〕217-224 (1976)
- 20) Reaktionsablauf bei einer osterreichischen flugasche mit kalkhydrat
Lukas,W.,
Tonid ztg keram rundsch **100**〔10〕358-362 (1976)
- 21) Physical properties of fly ash amended soils
Chang,A.C., Lund,L.J., Page,A.L., Warneke,J.E.,
J Environ Qual **6**〔3〕267-270 (1977)
- 22) 灰分をベースとする断熱混合物の物理的性質
BOPEBCKNN,B.M., BOPOHOB,B.A., MAHOM-KNH,B.A.,
Izv Akad Nauk SSR Met〔3〕237-239 (1976)
- 23) セメント・石膏・石灰
中原万次郎, 村上恵一
日刊工業新聞 1960
- 24) Concrete for long-time service in sulfate environment
Hansen,W.C.,
A discussion of the paper Cement and Concrete Research **2**〔4〕487-498 (1972)
- 25) Investigation relating to the use of fly ash as a pozzolanic material and as an admixture in portland cement concrete
Minnick,L.J.,
Proc. ASTM. **54** 1129-1158 (1954)
- 26) An X-ray study of pulverized fuel ash
Simmons,H.S., and Jeffery,J.W.,
Journal of Applied Chemistry, **10**〔8〕328 (1960)
- 27) The composition and pozzolanic properties of pulverized fuel ashes
Watt,J.D., and Thorne,D.J.,
Journal of Applied Chemistry, **15** 585-594 (1965), **15** 595-604 (1965) and **16** 33-39 (1966)
- 28) Braunkohlenfilteraschen der DDR als Zumahlstoff in der Zementindustrie
Krause,M.,
Baustoffindustrie, **14**〔1〕19-23 (1971)
- 29) The new fly ash
Minnick,L.J., Proc. 2nd Ash Utilization Sympo., 269-281 (1970)
- 30) Fly ash as an admixture for cement
Kuzunetsova,T.V., Krasnov,E.A., Grigoriv,G.P., and Vladimirov,N.N.,
Tsement,〔4〕14 (1972) (in Russian)
- 31) Replacement of slag with ash from thermal power plant
Tolochkova,M.G., Berezovoi,V.F., Alimova,N.V., Nikchlina,L.E., and Pedchenko,L.E.,
Tsement,〔7〕19-20 (1970) (in Russian)
- 32) Laboratory evaluation of fly ash and other pozzolans for use in concrete products
Valor,Jr.R.C.,
Proc. 2nd Ash Utilization Sympo., 171-192 (1970)
- 33) Studies relating to the testing of fly ash for use in concrete
Brink,R.H., and Halstead,J.W.,
Proc. ASTM, **56**, 1161-1206 (1956)
- 34) Use of fly ash in concrete
Timms,A.G., and Grieb,W.E.,
Proc. ASTM, **56** 1139-1157 (1956)

- 35) Use of fly ash as admixture in an experimental pavement in Kansas
Stingley, W.M., and Peyton, R.L.,
Highway Research Record, [73] Sympo. on Fly Ash in Concrete, Highway Research Board 26-31 (1965)
- 36) Utilization of fly ash and slag in the production of construction materials
Boldyrev, A.S.,
Stroit Mater, [2] 12-15 (1972) (in Russian)
- 37) Über den Pozzolancharakter von Braunkohlenfilteraschen
Lang, E.,
Baustoffindustrie, **13** [6] 197-201 (1970)
- 38) Fly ash as a bituminous filler, F.V.,
Proc. 2nd Ash Utilization Sympo 49-76 (1970)
- 39) Significance and character of the glass phase of power station fly ashes
Saumann, Z.,
11th Conf. on the Silicate Industries, Budapest, 461-473 (1973)
- 40) フライアッシュのポゾラン反応
櫻井敏生, 佐藤 健, 橋本匡史, 福永 誠
セメント技術年報 (1967)
- 41) Pozzolanic reactions in synthetic fly ash
Rosauer, E.A.,
PB 194906 (1970)
- 42) Properties and use of fly ash from a steam plant operating under variable load
Clendenning, T.G., and Durie, N.D.,
Proc. ASTM, **62** 1019-1037 (1962)
- 43) Verwertung von Stein- und Braunkohlenaschen
Schmidt, H.,
Sprechsaal, **105** [10] (1972)
- 44) Untersuchungen über die Frostbeständigkeit von Zementmörtel mit Flugaschezusätzen
Beckum, H. J. W.,
Beton **20** [6] 233-246 (1970)
- 45) Beitrag zur Untersuchung von Braunkohl enfilteraschen der DDR als Zuschlagstoffe in der Zementindustrie
Oelschlager, A.,
Baustoffindustrie, **15** [3] 8-12 (1972)
- 46) Zur Elektronenmikroskopie erhärtender Zementpasten' Saji, K.,
Zement-Kalk-Gips, **12** [9] 418-422 (1959)

参 考 資 料

○セメントの物理的試験方法

JIS R 5201-1977

○ポルトランドセメントの化学分析方法

JIS R 5202-1977

日本工業規格
セメントの物理試験方法

JIS R 5201-1977
Physical Testing Methods of Cement

1. 適用範囲 この規格は、セメントの物理試験方法について規定する。

備考 この規格の中で { } を付けて示してある数値及び単位は、国際単位系 (SI) によるものであって、参考として併記したものである。

2. 試験項目 この規格で規定する試験項目は、次のとおりとする。

比重試験

粉末度試験 (比表面積試験及び網ふるい試験)

凝結試験

安定性試験

強さ試験 (圧縮強さ及び曲げ強さ)

3. 試料

3.1 試料は、検査単位について平均品質を表すように、適当量¹⁾のセメントを採取し縮分する。

その採取方法及び縮分方法は、当事者間の協議により定める。

3.2 採取した試料は、JIS Z 8801 (標準ふるい) の標準網ふるい 840 μm でふるって雑物を除去し、防湿性の気密な容器に密封して保存する。試験に際しては、あらかじめ試験室内に入れ、室温と等しくなるようにする。

注¹⁾ 適当量とは、縮分後の試料が 5 Kg 以上になる量をいう。

4. 試験用水 試験用水は、すべて淡水とする。

5. 比重試験

5.1 試験用機械器具

5.1.1 ルシャテリエ比重びん (参考図 1 参照) ガラス製とし、20℃における容積は次のとおりとする。

単位 ml

目盛 0 と 40 との間の容積 40 ± 0.05

目盛 0 と 29 との間の容積 29 ± 0.05

1 目盛間の容積は、すべて 0.025 ml 以上の誤差があってはならない。

目盛 0 以下の容積 250 ± 5

5.1.2 はかり ひょう量 200 g で、感量 100 mg のものを標準とする。

5.2 鉱油 鉱油は、JIS K 2203 (燈油) の燈油又は JIS K 2204 (軽油) の軽油を完全に脱水して使用する。

5.3 操作 比重びんの目盛 0 ~ 1 ml の間まで鉱油を入れ、比重びんを水タンク中に静置して、鉱油の液面がほとんど変化しなくなったとき、その液面の目盛を読む。

次に試料 100g をはかりとり、少しずつ静かに比重びんに入れる。全部の試料を入れ終わったならば、適当に振動して空気を十分に追い出し、再び比重びんを水タンク中に静置して、鉱油の液面がほとんど変化しなくなったとき、その液面の目盛を読む。

備考 比重試験中の水タンクの水温の差は、0.2℃を超えてはならない。

5.4 計算 比重は、次の式によって算出する。

$$\rho = \frac{w}{v}$$

ここに ρ : 試料の比重

引用規格: JIS K 2203 燈油

JIS K 2204 軽油

JIS P 3801 ろ紙 (化学分析用)

JIS Z 8801 標準ふるい

関連規格: JIS Z 8203 国際単位系 (SI) 及びその使い方

v : 鉱油液面の読みの差 (ml)

w : はかりとった試料の質量 (g)

比重試験は、2回以上行い0.01以内で一致したものの平均値をとって小数点以下2けたに丸める。

6. 粉末度試験 粉末度は、比表面積試験又は網ふるい試験によって求める。

6.1 比表面積試験

6.1.1 試験用機械器具 試験用機械器具は次による。

(1) プレーン空気透過装置 (参考図2参照)

(a) プレーン空気透過装置の寸法は、次のとおりとする。

	単位 mm
A 標線と B 標線間の距離	40±1
B 標線と C 標線間の距離	55±0.2
C 標線と D 標線間の距離	15±1
セルの内径	12.7±0.7
セルの上縁と突起座上縁間の距離	50±3
セルの内径とプランジャーの外径との差	0.1以下
プランジャー側面の通気孔の幅	3±0.5
有孔金属板の厚さ	0.9±0.1
有孔金属板の直径とセルの内径との差	0.5以下
穴の直径	1±0.2

なお、つばの下面からのプランジャーの長さは、ベッドの高さを15±1 mm に作ることができる長さとする。

(b) セル、プランジャー及び有孔金属板の材質は、セメントにおかされない金属とする。

(c) セルの内面はみがき仕上げとし、セルとマンメーターとは、すりあわせ仕上げで密接させる。

(d) 有孔金属板の穴の数は25～35とし、円板の全面に均等に穴をあける。

(e) ろ紙は、JIS P 3801 [ろ紙 (化学分析用)]に規定する5種Aを使用し、その大きさは、セルの内径と等しくする。

(f) マンメーター液は、ジブチルフタレート又は軽質鉱油のような不揮発性、不吸湿性で、低粘性、低密度のものとする。

(2) はかり ひょう量100 g で、感量1 mg のものを標準とする。

6.1.2 装置の標準化試験 装置の標準化試験は次のとおり行う。

(1) 装置の標準化試験には、粉末度測定用標準試料を使用する。

標準試料の比重は3.15、ベッドのポロシティーは0.500±0.005として試験を行う。試験方法は、6.1.3 操作の項に準じ、6.1.4 計算の項の w_0 を求める。測定は毎回新しくベッドを作り3回以上行い、その平均値を求める。

(2) 標準化試験は、次の場合その都度行う。

(a) セル、プランジャーが摩耗したとき。

(b) マンメーター液の汚染及び増減があったとき。

(c) 試験用ろ紙の大きさ、又は品質に変化があったとき。

(d) 試験用の試料及び装置の温度があらかじめ行った標準化試験時の温度と±3℃以上の差があったとき。

6.1.3 操作 試料約10 g を約50 ml のびんにとり、密せんし、約1分間激しくふり動かしてよくほぐす。

この中から次の式によって算出された試料を0.005 g まで正確にはかりとる。

$$w = \rho v (1 - e)$$

ここに w : はかりとる試料の質量(g)

ρ : セメントの比重

v : セル中のセメントベッドの占める体積 (cm³)

e : セメントのベッドのポロシティー

	ρ	e
普通ポルトランドセメント	3.15	0.500±0.005
早強ポルトランドセメント	3.12	0.520±0.005
超早強ポルトランドセメント	3.11	0.540±0.005

中庸熟ポルトランドセメント	3.20	0.500±0.005
高炉セメント (A種, B種, C種)	実測値 ²⁾	0.510±0.005
シリカセメント (A種, B種, C種)	実測値 ²⁾	0.510±0.005
フライアッシュセメント (A種, B種, C種)	実測値 ²⁾	0.510±0.005

注²⁾ 比重(ρ)は JIS R 5201の5.によって決定する。

セルをマンメーターから取りはずし、その底部に有孔金属板及びろ紙を正しくおき、その上にはかりとった試料を入れ、セルの側面を軽くたたいて試料をならす。更に別のろ紙を試料の上面においてプランジャーで静かに押し、そのつばをセルの上縁に密着させた後、プランジャーを静かに抜きとる。

次にセルをマンメーターに密着させ、コックを開きゴム球を用いてU字管内のマンメーター液の液頭をA標線まで上げ、コックを閉じる。液頭がB標線からC標線まで降下する時間をストップウォッチを用いて0.5秒まで正確に測定する。

6.1.4 計 算 比表面積は、次の式によって算出する。

$$S = S_0 \frac{\rho_0}{\rho} \sqrt{\frac{t}{t_0}} \frac{1 - e_0}{\sqrt{e_0^3}} \frac{\sqrt{e^3}}{1 - e}$$

ただし、次のセメントについては、それぞれ次の式によって算出する。

(1) 普通ポルトランドセメントの場合

$$S = S_0 \sqrt{\frac{t}{t_0}}$$

(2) 早強ポルトランドセメントの場合

$$S = 1.115 S_0 \sqrt{\frac{t}{t_0}}$$

(3) 超早強ポルトランドセメントの場合

$$S = 1.236 S_0 \sqrt{\frac{t}{t_0}}$$

(4) 中庸熟ポルトランドセメントの場合

$$S = 0.984 S_0 \sqrt{\frac{t}{t_0}}$$

(5) 高炉セメント、シリカセメント及びフライアッシュセメントの場合

$$S = 3.310 \frac{S_0}{\rho} \sqrt{\frac{t}{t_0}}$$

ここに S : 試料の比表面積 (cm^2/g)

S_0 : 標準試料の比表面積 (cm^2/g)

t_0 : 標準試料をベッドとして使用したときにマンメーター液頭がB標線からC標線まで降下する時間 (s)

t : 試料をベッドとして使用したときにマンメーター液頭がB標線からC標線まで降下する時間 (s)

e_0 : 標準試料のベッドのポロシチー (0.500とする)

ρ_0 : 標準試料の比重 (3.15とする)

比表面積試験は、毎回新しくベッドを作り、2回以上行い、2%以内で一致したものの平均値をとり、整数1位を丸めて0とする。

6.2 網ふるい試験

6.2.1 試験用機械器具 試験用機械器具は次による。

(1) 標準ふるい88 μm 標準ふるい88 μm は、JIS Z 8801 (標準ふるい)に規定するものを用い、ふるいわくは直径150 mm又は200 mmで、深さ60 mmとする。

(2) はかり ひょう量100 gで、感量50 mgのものを標準とする。

6.2.2 操 作 試料50 gをふるいに入れ、静かにふるいを回しながら微粉末を通過させたのち、片手で1分間150回の速さでふるいわくをたたく。25回たたくごとにふるいを約 $\frac{1}{6}$ 回転させる。粉末の凝集したものは指サックをはめた指でふるいわくに軽くすりつけてつぶす。このようにして1分間のふるい通過量が0.1 g以下となったとき、ふるいのをやめて、ふるい上の残分をはかる。

ふるい分け試験は機械ふるいを使用してもよいが、ふるい終わりは手ふるい方法によらなければならない。

6.2.3 計 算 ふるい分け残分は次の式によって算出し、小数点以下1けたに丸める。

$$f = \frac{w_2}{w_1} \times 100$$

ここに f : 試料の粉末度 (%)

w_1 : 試料の質量(g)

w_2 : ふるい上残分の質量(g)

7. 凝結試験

7.1 試験用機械器具

7.1.1 ビカー針装置 ビカー針装置は次による (参考図3 参照)

(1) ビカー針装置の寸法は、次のとおりとする。

	単位mm
標準棒の直径	10±0.2
始発用標準針の直径	1.13±0.05
終結用標準針の直径	1.13±0.05
終結用標準針附属小片環の直径	3±0.2
終結用標準針の環からの突出長さ	0.3±0.05
セメントペースト容器上縁の内径	75± 3
セメントペースト容器下縁の内径	85± 3
セメントペースト容器の高さ	40±0.5

目盛板の目盛は、0.1 mm の範囲内に正確な標準尺と比較したとき、すべての点で0.25 mm 以上ずれていてはならない。

(2) ビカー針装置の降下するものの質量は、次のとおりとする。

	単位 g
降下するものの全質量	300± 1
標準棒の質量	35±0.5
すべり棒の質量	265±0.5
始発用標準針の質量	7±0.2
終結用標準針の質量	7±0.2
すべり棒の上に載せる円板の質量	28±0.2

7.1.2 セメント練り混ぜ用のはち及びさじ セメント練り混ぜ用のはち及びさじは次による (参考図4 参照)。

(1) 練り混ぜ用のはち及びさじの材質は、ステンレス鋼又は鉄とし、その寸法は次のとおりとする。

	単位mm
はちの直径	300± 5
はちの深さ	100± 3
はちの厚さ	0.8以上
さじ頭部の長さ	90± 3
さじ頭部の幅	60± 3
さじの頭部の深さ	10±1.5
さじ頭部の厚さ	1.3~1.5

(2) はちの上縁は、折りまげる。

(3) はち及びさじの内面は、ペーストが付着しない程度に仕上げる。

7.1.3 はかり ひょう量1Kg で、感量1g のものを標準とする。

7.2 温度と湿度 試験室の温度は20± 3℃とし、湿度は80%以上とする。

7.3 操 作

7.3.1 標準軟度のセメントペーストの作り方 セメント400g を練り混ぜ用のはちに入れ、標準軟度を得るのに必要と思われる量の水を注ぎ入れ、3分間さじで十分に練り混ぜて、手早くセメントペースト容器の中に入れ、ナイフ又は適当な定規で過剰のセメントペーストを除き、表面を平滑にする。このペーストの中にすべり棒につけた標準棒を徐々に降下し、標準棒の先端と底板とのへだたりを読む。このへだたりが6mm になったセメントペーストが標準軟度ペーストである。

備 考 供試セメント、水、練り混ぜ用のはち、さじ、セメントペースト容器及び底板はあらかじめ試験室に準備しておく。

7.3.2 凝結の始発の測り方 凝結の始発を試験するには軟度計の標準棒を始発用標準針に換え、すべり棒の上端に円板をのせ、降下するものの全質量を300gとし、セメントペースト中に徐々に降下させる。始発用標準針の先端が底板の上面からおよそ1mmのところにとまるときを始発とし、セメントに注水したときから始発までの時間をもって始発時間とする。

7.3.3 凝結の終結の測り方 凝結の終結を試験するには7.3.2の始発用標準針を終結用標準針に換え、セメントペーストの表面に徐々に降下させ、ペースト表面に針の跡を止めるが、附属小片環による跡を残さないようになったときを終結とし、セメントに注水したときから終結までの時間をもって終結時間とする。終結を測る場合、供試体の表面に外皮を生じて測定の結果が疑わしいときには、底板をはずしてセメントペーストの裏面で測ってもよい。

8. 安定性試験 安定性は、煮沸方法によって判定する。

8.1 試験用機械器具

8.1.1 セメント練り混ぜ用はち及びさじ セメント練り混ぜ用のはち及びさじは、7.1.2で規定したものを使用する。

8.1.2 はかり ひょう量1Kgで、感量1gのものを標準とする。

8.2 温度と湿度 パットを養生する湿気箱内の温度は 20 ± 3 ℃とし、湿度は80%以上とする。

8.3 パットの作り方 パット2個分としてセメント200gに適量の水を加えてよく練り混ぜて、セメントペーストとし、これを約130mm平方のガラス板上にとり、ナイフで外側から内側へ軽くなでて直径約100mmの円形とし、中心の厚さが約15mmで周辺に向かって薄くなるように作る。パットを作ったならば、直ちに湿気箱に納めて24時間養生する。

8.4 操 作 湿気箱に24時間養生したパット2個をガラス板のついたまま煮沸容器内の水中に沈め、徐々に加熱して90分間沸とうさせ、自然に冷却したのち膨張性のひびわれ又はその有無を検査する。

8.5 結果の表示 試験結果の表示は、膨張性のひびわれ又はその認めないものを良、認めたものを不良とする。パット2個のうち1個が良で、他の1個が不良の場合は再試験を行う。

9. 強さ試験 強さ試験は、セメントモルタル供試体によって行う。

圧縮強さは、標準として油圧式ペンジュラム・ダイナモメータ形を使用して求め、曲げ強さは、標準としてミハエリス二重てこ形を使用して求める。

モルタルの練り混ぜは、原則として機械練りによって行う。機械練りによることができないときは、手練りによることができる。

9.1 試験用機械器具

9.1.1 練り混ぜ機 練り混ぜ機は次による。

(1) **本 体** 本体は、パドルに1分間当たりの自転が 140 ± 5 回及びそれと逆方向に1分間当たりの公転が約62回の回転運動を与える電動式のものとする。練りはちが混合位置にあるとき練りはちの底部とパドルの下端との間隔は、0.8mmから2.5mmの範囲になくてはならない。

(2) **パドル** パドルは、表面平滑なステンレス鋼又は鉄製とし、取りはずしが容易で図1に示す形状と寸法を有していなければならない。

なお、混合位置にある練りはちとパドルが最も接近したとき、パドルの外郭と練りはちの内壁は並行しており、そのすきまは約4mmで一番せまいところでも0.8mmより小さくしてはいけない。

(3) **練りはち** 練りはちは、ステンレス鋼又は製鉄で図2に示す形状と寸法を有していなければならない。

なお、練りはちは、練り混ぜ操作中固定した位置で本体にしっかり保持されるようになっていなければならない。

図1 練り混ぜ機のパドル

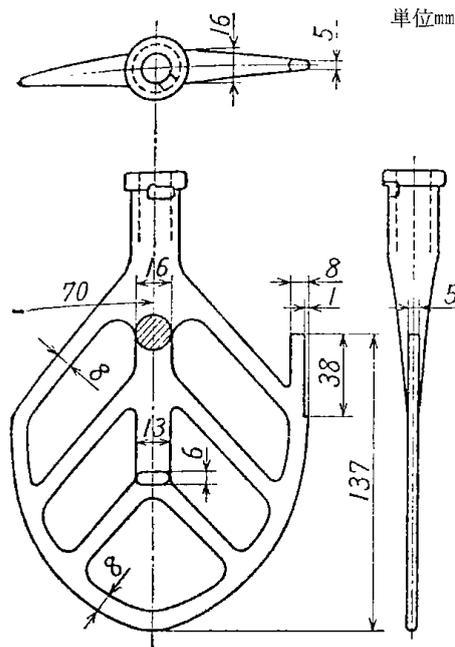
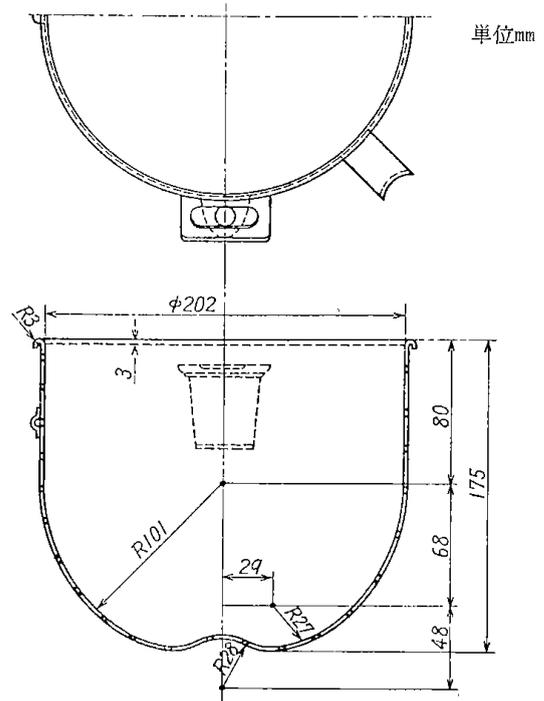


図2 練り混ぜ機の練りはち



9.1.2 モルタル供試体成形用型及び突き棒 モルタル供試体成形用型及び突き棒 (参考図5 参照)

- (1) 型わく各部の材質は、鋼、底板の材質は、鋳鉄とする。
- (2) 型わく各部の面及び底部の上面はみがき仕上げとし、その接触部分はすりあわせとする。
- (3) 成形用型の寸法は、次のとおりとする。

単位mm

両端わく間の距離	160±1
両端わくの厚さ	11.5±0.5
両端わくの高さ	40±0.2
仕切わくの長さ	166±1
仕切わくの厚さ	8±0.1
仕切わくの高さ	40±0.2
仕切わく間の距離	40±0.1

- (4) 底板の型わく留金及び締付け用金具の支柱は、底板と一体につくるものを標準とするが、横方向の型わく留金は、底板のみがき仕上げ後底板に固定してもよい。
- (5) 締付け用金具の先端は、ソケット継手で取り付け、締め付けるとき回転しない構造とする。
- (6) 締付け用金具の心は、型わくを直角に押す構造とする。
- (7) 底板はその下面にリブを付ける。リブの下面は、がたつかないように仕上げる。
- (8) 底板の上面及び組立後の型わく上面は、水平となる構造とする。
- (9) 縦横の両留金は相互にも、また底板上にも直角とする。
- (10) 両端わくのみぞ幅と仕切わくのはめこみ部分とは、よく接触する構造とする。
- (11) 供試体制形用突き棒の材質は、軟鋼とする。
- (12) 突き棒の寸法及び質量は、次のとおりとする。

突き部分の縦横の寸法	35±1 mm
質 量	1000±5 g
- (13) 突き部分の各かどは、直角とする。
- (14) 突き部分はみがき仕上げ、握り部分はななこめ仕上げとする。

9.1.3 強さ試験機 強さ試験機は次による。

- (1) 圧縮強さ試験機

- (1.1) 圧縮強さ試験機は、その呼び容量を次の4種類に変更できる油圧式ペンジュラム・ダイナモメーター形を標準とする。

20 t, 10 t, 5 t, 2 t

- (1.2) 目盛の許容差は、呼び容量 20 t, 10 t, 5 t の場合は、それぞれの呼び容量の±1/100, 2 t の場合はその呼び容量の±1/200とする。
- (1.3) 試験機の圧縮板は焼入硬鋼にみがき仕上げを施したものとし、その硬さは H_s³⁾ 70以上とする。
- (1.4) 圧縮板には球面座を付け、荷重のとき上下両圧縮面が平行となる構造とする。
- (1.5) 圧縮板又は荷重用加圧板は供試体に (40±0.1 mm)²の面積で正しく荷重できるものとする。
- (1.6) 荷重用加圧板は、焼入硬鋼にみがき仕上げを施したものとし、その硬さは H_s70 以上とする。

注³⁾ H_s は、ショア硬さを示す。

(2) 曲げ強さ試験機 (参考図 6 参照)

- (2.1) 曲げ強さ試験機は、ミハエリス二重てこ形を標準とする。
- (2.2) 曲げ強さ試験機の容量は 500 kgf {4.9 kN} とし、許容差はその容量の±1/500とする。
- (2.3) 荷重用及び支持ロールの材質は、焼入硬鋼とし、その硬さは H_s 70 以上とする。
- (2.4) 荷重用及び支持用アタッチメントの寸法は、次のとおりとする。

単位mm

荷重用ロールの直径	8±0.5
支持用ロールの直径	8±0.5
支持用ロールの中心距離	100±0.2
支持用フレームの厚さ	25±1
支持用フレームの幅	20±1

- (2.5) 荷重用及び支持用ロールは互いに平行とし、荷重用ロールは、左右の支持用ロールから等しい距離にあるものとする。
- (2.6) 支持用フレームの上部支持点の材質は、焼入硬鋼とする。
- (2.7) 曲げ強さ試験機は、供試体の切断と同時に荷重を止めるような装置とする。
- (2.8) 曲げ強さ試験機のすえつけは、てこと直角に力がはたらくように支柱を直立させ、てこの中心線を水平とする。

9.1.4 フローテーブル、フローコーン及び突き棒 フローテーブル、フローコーン及び突き棒は次による (参考図 7 参照)。

- (1) テーブル、支柱及びコーンの材質は鋳鉄、縦軸の材質は軟鋼とする。縦軸ロール及びカム材質は焼入硬鋼とし、その硬さは H_s 70以上とする。
- (2) テーブル及びコーンの寸法は次のとおり、テーブルの質量(縦軸を含む)は、8600±30 g とする。

単位mm

テーブルの直径	300±1
縦軸の直径	24±1
縦軸の長さ	103±2
縦軸のロールの外径	22±0.5
縦軸のロールの軸径	10±0.5
カムの偏心	12±0.5
テーブルの落差	10±0.5
支柱の高さ	280±3
コーンの上部内径	70±0.5
コーンの下部内径	100±0.5
コーンの高さ	60±0.5

- (3) テーブル上面とコーン下面とは、すりあわせて密接させ、縦軸はみがき仕上げとする。
- (4) テーブルの上面にはコーンすえつけの位置を指示するため、コーンの外縁に相当する位置に長さ 10 mm の 4 本の接線を刻む。
- (5) テーブルの下面と支柱の上面とは密接することを要する。
- (6) 縦軸のはめこみは容易に離れないようにし、かつ、テーブルの上面と直角をなすことを要する。
- (7) カムの形体は、有効接触角度を 270° とし、36° を起点とし 27° ごとに 1 mm ずつ半径を増す。

(8) ハンドルは、外径250mmのもの、握りは、外径25mmのものを用いる。

(9) テーブルのすえつけは、その上面を水平にし、基礎を確実に固定することを要する⁴⁾

注⁴⁾ テーブルは、150kg以上のコンクリート台に、すえつけ用基礎ボルトで一体となるように固定する（参考図7参照）。

(10) フロー試験用突き棒の材質は、軟鋼とする。

(11) 突き棒の寸法及び質量は、次のとおりとする。

直 径	20±1 mm
質 量	500±3 g

(12) 突き棒の底面は、その側面と直角をなすものとする。

(13) 突き部分は、みがき仕上げ、握り部分はななこめ仕上げとする。

9.1.5 はかり ひょう量 2 kg で、感量 1 g のものを標準とする。

9.2 標準砂 強さ試験には、豊浦標準砂を用いる。豊浦標準砂は、山口県豊浦郡豊浦町産の天然けい砂からきょう雑物を除き去り、次の粒度に調製されたものである。

標準網ふるい297 μm 残分	1%以下
標準網ふるい105 μm 残分	95%以上

9.3 温度と湿度 供試体の成形から浸水までの室温は20±3°Cとし、水タンクの水温は20±2°Cとする。湿気箱内の温度は20±3°Cとし、湿度は80%以上とする。

9.4 供試体の作り方

9.4.1 供試体の大きさ 曲げ試験の供試体は断面40 mm 平方、長さ 160mmの角柱を用い、圧縮試験用の供試体は曲げ試験に用いた供試体の両折片を用いる。

9.4.2 モルタルの配合 モルタルの配合は質量比でセメント 1、標準砂 2、水セメント比 0.65とする。1回に練り混ぜるセメント、標準砂、水の規定採取量は次のとおりとする。

なお、これは供試体 3 個分又はフロー試験 2 回分のモルタル量に相当する。

セメント	520 g
標準砂	1,040 g
水	338 g

9.4.3 練り混ぜ方法 練り混ぜ方法は次による。

(1) 機械練りによる方法 9.1.1 で規定した練り混ぜ機を使用する。練りはち及びパドルを混合位置に固定し規定量の水を入れる。次に練り混ぜ機を始動させパドルを回転させながら30秒間に規定量のセメントを入れる。練り混ぜを続けながら次の30秒間で規定量の標準砂を入れる。引続いて60秒間練り混ぜたのち20秒間休止する。休止のあいだにさじ⁵⁾で練りはち及びパドルに付着したモルタルをかき落とす。更に練りはちの底のモルタルをかき上げるように2ないし3回かき混ぜる。休止が終わったら再び始動させ 120秒間練り混ぜる。

練り混ぜが終わったら練りはちを練り混ぜ機から取りはずし、10回さじでかき混ぜる。

(2) 注⁵⁾ さじは、7.1.2 に規定されているものを用いる。

(2) 手練りによる方法 モルタル練り混ぜ用のはち及びさじは、7.1.2 に規定されているものを用いる。

はちに規定量のセメントと標準砂を入れ、さじで2分間よく混ぜ、次に規定量の水を加え、さじで3分間十分によく練り混ぜる。

9.4.4 成 形 モルタルは、型わくに2層に詰める。モルタルを型わくの高さの $\frac{1}{2}$ まで詰め、突き棒を用いてその先端がモルタル中に約4 mm 入る程度に、全面にわたって突く。次にモルタルを型わくの上端まで詰め、前と同様に突き棒を用いて突き、最後に残りのモルタルをもって約5 mm 盛り上げをし湿気箱に入れる。

突き数は、9.7 のフロー試験の結果によって、次の表に示す回数を標準とする。

フロー値範囲	169以下	170~199	200~209	210以上
突 き 数	20	15	10	5

モルタルを詰めてから5時間以上を経た後、供試体をいためないように注意して型の上の盛り上げを削りとり、押しつけないで軽くなでてその上面を平滑にする。型詰りを終わってから20時間以上を経た後、ていねいに型わくから取りはずし水そうに入れ完全に水中に浸す。

備 考 1. 型わくは、水漏れのないようにグリースを塗布して締付ける。

2. 供試セメント、標準砂及び水は、室温と等しくなるよう、あらかじめ試験室内に準備しておく。

9.5 測定 強さ試験の供試体は、成形後1日（湿気箱中24時間）、3日（湿気箱24時間、水中2日間）、7日（湿気箱中24時間、水中6日）及び28日（湿気箱中24時間、水中27日間）を経たのち、曲げ試験は、各材令とも3個の供試体について行い、圧縮試験は、各材令とも曲げ試験によって切断された6個の供試体の折片について行う。

曲げ試験は、供試体を水中から取り出した直後に行うものとし、支点間の距離を100mmとし、供試体を成形したときの側面の中央に、毎秒5kgf {49N} の割合で載荷して最大荷重を求める。圧縮試験は曲げ試験の直後に行うものとし、供試体を成形したときの両側面を加圧面とし、荷重用加圧板を用いて供試体中央部に、毎秒80kgf {785N} の割合で載荷して最大荷重を求める。

9.6 計算

9.6.1 圧縮強さ 前項で求めた最大荷重から次の式によって、圧縮強さを算出し整数に丸める。

$$c = \frac{w}{16}$$

ここに c : 圧縮強さ [kgf/cm² {MPa}]

w : 最大荷重 [kgf {N}]

9.6.2 曲げ強さ 前項で求めた最大荷重から次の式によって、曲げ強さを算出し整数に丸める。

ここに $b = w \times 0.234$

b : 曲げ強さ [kgf/cm² {MPa}]

w : 最大荷重 [kgf {N}]

9.7 フロー試験 モルタルのフロー値は、フロー試験によってきめる。フロー試験は、フローテーブルを用い、引き続き2回の試験を行い、その平均値を求めフロー値とする。フロー試験に用いたモルタルは、強さ試験に用いてはならない。

機械練り又は手練りで練り混ぜたモルタルを、乾燥した布でよくぬぐったフローテーブル上の中央の位置に正しくおいたフローコーンに2層に詰める。各層は、突き棒の先端がその層の約 $\frac{1}{2}$ の深さまで入るよう、全面にわたっておのおの15回突き、最後に不足分を補い表面をならす。

詰めたのち、フローコーンを正しく上の方に取り去ってから、15秒間に15回落下運動を与え、モルタルがひろがったのちの径を最大と認める方向と、これに直角な方向とで測定し、その平均値をmmを単位とする無名数の整数で表し、これをフロー値とする。

日本工業規格

ポルトランドセメントの化学分析方法

JIS R 5202-1977

Method for Chemical Analysis of Portland Cement

1. 適用範囲 この規格は、ポルトランドセメントの化学分析方法について規定する。

なお、この分析方法は、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント及び高炉セメントの製造に用いる高炉スラグの化学分析にも準用することができる。

2. 分析項目 この規格で規定する分析項目は、次のとおりとする。

強熱減量	(ig. loss)
不溶残分	(insol.)
二酸化けい素	(SiO ₂)
酸化アルミニウム	(Al ₂ O ₃)
酸化第二鉄	(Fe ₂ O ₃)
酸化カルシウム	(CaO)
酸化マグネシウム	(MgO)
三酸化硫黄	(SO ₃)
酸化ナトリウム	(Na ₂ O)
酸化カリウム	(K ₂ O)
硫化物硫黄	(S)

3. 試料 試料は、JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) の3.によって採取、調製したものをを用いる。

4. 分析についての共通事項 化学分析についての共通事項は、原則として JIS K 0050 (化学分析通則) の規定に従う。

5. 分析結果のまとめ方 分析値は百分率で表し、次のようにまとめる。

- (1) 酸化ナトリウム及び酸化カリウムを除く他の9成分は、小数点以下1けたに丸める。
- (2) 酸化ナトリウム及び酸化カリウムは、小数点以下2けたに丸める。

6. 分析方法

6.1 強熱減量 強熱減量は、次によって求める。

- (1) 操作 試料約1gを白金るつぼ(15~25番)又は磁器るつぼ(15ml)に0.1mgまで正しくはかりとり、ゆるくふたをして950±50℃¹⁾に調節した電気炉で15分間強熱し、デシケーター中で放冷したのち質量をはかる。

なお15分間ずつ強熱を繰り返して恒量²⁾になったときの減量を求める。

- (2) 計算 強熱減量は、次の式によって算出する。

$$\text{ig. loss} = \frac{W}{S} \times 100$$

ここに ig. loss : 強熱減量 (%)

S : 試料の質量(g)

W : 減量(g)

注¹⁾ 高炉セメントの場合は、700±50℃とする。

²⁾ 恒量を求めるとき質量が増加した場合は、増加前の質量を採る。もし最初の15分間の強熱で質量が増加した場合は単に“+”と記載する。

6.2 不溶残分 不溶残分は、次によって求める。

引用規格：JIS K 0050	化学分析通則
JIS K 8005	容量分析用標準試薬
JIS R 3503	化学分析用ガラス器具
JIS R 5201	セメントの物理試験方法
関連規格：JIS Z 8203	国際単位系(SI)及びその使い方

- (1) **操 作** 試料約 1g を 0.1mg まで正しくはかりとり、乾燥した磁器蒸発ざら (120 mm) 又はビーカー (200 ml) に入れ、水約 20 ml を加え、かきまぜて試料を分散させながら塩酸 (1 + 1) 10 ml を加えて溶かす。このさい必要ならば溶液を少しあたため、未分解の塊はガラス棒の先でよくつぶし、可溶分を完全に溶かす。これに温水を加えて 50 ml とし、時計ざらでふたをして水浴上で 10 分間加熱したのち、ろ紙 (5 種 B, 11.0 cm) でろ過し、温水で 8 回洗浄する。ろ液はビーカー (500 ml) に受け、そのまま保存して三酸化硫黄の定量に用いる。

ろ紙を漏斗から取出してビーカー (200 ml) に入れ、炭酸ナトリウム溶液 (5 W/V%) 50 ml を加え、かきまぜてろ紙をよくほぐし、時計ざらでふたをして水浴上で 15 分間加熱する。次にメチルレッド指示薬 (0.2 W/V% エチルアルコール溶液) 1, 2 滴を加え、塩酸 (1 + 1) を少しずつ加えて中和し、溶液が赤色に変わってからなお、2, 3 滴過剰に加え、ろ紙 (5 種 B, 11.0 cm) でろ過し、温水で 10 回洗浄する。

残留物をろ紙に入れて乾燥し、徐々に加熱してろ紙を灰化したのち $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ に調節した電気炉で 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷したのち質量をはかる。

- (2) **計 算** 不溶残分は、次の式によって算出する。

$$\text{insol.} = \frac{W}{S} \times 100$$

ここに insol. : 不溶残分 (%)

S : 試料の質量 (g)

W : 残留物の質量 (g)

6.3 二酸化けい素 二酸化けい素は、次によって求める。

- (1) **操 作** 試料約 0.5 g を 0.1mg まで正しくはかりとり、乾燥したビーカー (50 ml) に入れ、過塩素酸 (60%) 5 ml を加え、ガラス棒でかきまぜて溶かす。砂浴上³⁾で加熱し、内容物がはね飛ばないように注意して蒸発させ、過塩素酸の白煙が出始めたなら時計ざらでふたをして、ビーカーの底を少し砂にうずめるようにして 5 分間加熱を続ける。

ビーカーを砂浴からおろして放冷したのち、時計ざらを水で洗って取り除き、塩酸 (1 + 1) 5 ml 及び温水約 20 ml を加えてかきまぜ、ゼリー状の大きな塊をよくつぶしてから、ろ紙 (5 種 B, 11.0 cm) でろ過し、温水で 10~12 回洗浄する。ろ液はビーカー (500 ml) に受け、そのまま保存して酸化アルミニウムの定量に用いる。

沈殿をろ紙に入れて乾燥し、徐々に加熱して炎の出ないように注意しながらろ紙を灰化したのち、 $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ に調節した電気炉で 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷したのち質量をはかる。

注³⁾ 砂浴の温度は、砂の中ほどに温度計をさし込んで約 200°C を示す程度に調節すればよい。

- (2) **計 算** 二酸化けい素の量は、次の式によって算出する。

$$\text{SiO}_2 = \frac{W}{S} \times 100 - \text{insol.}$$

ここに SiO_2 : 二酸化けい素の量 (%)

S : 試料の質量 (g)

W : 沈殿の質量 (g)

insol. : 6.2 で求めた不溶残分 (%)

6.4 酸化アルミニウム 酸化アルミニウムは、次によって求める。

- (1) **操 作** 6.3 (1) で保存したろ液に温水を加えて約 200 ml とし、煮沸し始めるまで加熱する。これにメチルレッド指示薬 1, 2 滴を加え、かきまぜながら溶液の色が赤から黄に変わるまでアンモニア水 (1 + 1) を徐々に滴加し、なお 1, 2 滴過剰に加える。引き続き約 1 分間煮沸したのち加熱を止め、沈殿が沈むのを待ってすぐにろ紙 (5 種 A, 11.0 cm) でろ過し、硝酸アンモニウム温溶液 (2 W/V)⁴⁾ で 8 回洗浄する。ろ液はビーカー (500 ml) に受け、そのまま保存して酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの定量に用いる。

沈殿をろ紙に入れて乾燥し、徐々に加熱してろ紙を灰化したのち、 $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ に調節した電気炉で 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷したのち質量をはかる。

注⁴⁾ 硝酸アンモニウム溶液にはメチルレッド指示薬 2, 3 滴を加え、溶液の色が赤から黄に変わるまでアンモニア水 (1 + 1) を滴加して用いる。もし、この溶液を加熱したとき色が赤にもどったならば、更にアンモニア水 (1 + 1) を滴加して黄色にして用いる。

- (2) **計 算** 酸化アルミニウムの量は、次の式によって算出する。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{W}{S} \times 100 - \text{Fe}_2\text{O}_3$$

ここに Al_2O_3 : 酸化アルミニウムの量(%)

S : 6.3(1)ではかりとった試料の質量(g)

W : 沈殿の質量(g)

Fe_2O_3 : 6.5 で求めた酸化第二鉄の量(%)

6.5 酸化第二鉄 酸化第二鉄は、次によって求める。

(1) 試薬の調整

- (a) **塩化第一すず溶液** 塩酸20 ml をビーカーに入れ、加熱しながら塩化第一すず10g を少しずつ加えて溶かし、水を加えて100ml とする。この容量の粒状金属すずを入れて保存する。
- (b) **ジフェニルアミンスルホン酸バリウム指示薬** 4-ジフェニルアミンスルホン酸バリウム0.3g を水 100 ml に溶かし、滴びんに保存する。
- (c) **重クロム酸カリウム標準液 (1 ml = 0.00200 g Fe_2O_3)** 重クロム酸カリウム⁵⁾1.228g を滴量の水に溶かして1l のメスフラスコに入れ、標線まで水を加えて振りまぜる。

注⁵⁾ JIS試薬の特級をめのう乳ばちで碎き、100~110°C に3~4時間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものをを用いる。

- (2) **操 作** 試料約1g を0.1 mg まで正しくはかりとり、乾燥した三角フラスコ(300 ml)又はビーカー(300 ml)に入れ、水30ml を加え、直ちに振りまぜて試料を分散させながら塩酸(1+1)15 ml を加えて溶かす。このさい必要ならば溶液を少しあたため、溶けない塊はガラス棒の先でおしつぶして完全に溶かす。

次にこれを加熱して煮沸させ、塩化第一すず溶液を1滴ずつ加え、溶液が無色となったのち、更に1,2滴過剰に加え、すぐに室温まで冷却する。容器の内側を水で洗い、塩化第二水銀溶液(5 W/V%)10 ml を一度に加えて振りまぜ、約5分間静置したのち、りん酸(1+1)10 ml を加え、水を加えて全量を約100 ml とする。これにジフェニルアミンスルホン酸バリウム指示薬2滴を加え、重クロム酸カリウム標準液で滴定し、最後に標準液1滴で紫色となり振りまぜても色が消えなくなったときを終点とする。

- (3) **計 算** 酸化第二鉄の量は、次の式によって算出する。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{V \times 0.002}{S} \times 100$$

ここに Fe_2O_3 : 酸化第二鉄の量(%)

S : 試料の質量(g)

V : 重クロム酸カリウム標準液使用量(ml)

6.6 酸化カルシウム及び酸化マグネシウム 酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの定量は、6.6.1又は6.6.2のいずれかの方法によって行う。

6.6.1 A 方法 酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの定量を EDTA 滴定によって求める。

(1) 試薬の調整

- (a) **カルシウム用指示薬** 2-ヒドロキシ-1-(2'-ヒドロキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸0.5 g と硫酸カリウム50 g とを混合して均一にすりまぜ、かっ色びんに保存する。
- (b) **EBT 指示薬** エリオクロムブラック T 0.2 g をトリエタノールアミン15 ml 及びエチルアルコール(95 V/V%) 5 ml に溶かし、スポイト付かっ色滴びんに保存する。
- (c) **水酸化カリウム溶液(約3 N)** 水酸化カリウム200 g を水に溶かして1l とする。
- (d) **緩衝液(pH 10)** 塩化アンモニウム70 g を適量の水に溶かし、アンモニア水570 ml を加え、水を加えて1l にうすめる。
- (e) **硫化ナトリウム溶液** 硫化ナトリウム($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 10 g を水に溶かして100ml とする。この溶液は長期間の保存に耐えないから、時々新しく作りなおす。
- (f) **M/50 亜鉛標準液** 亜鉛(標準試薬)⁶⁾約0.65 g を0.1 mg まで正しくはかってビーカー(200 ml)に入れ、塩酸(1+1)20 ml を加え、少し加熱し完全に溶解して500 ml のメスフラスコに洗い移し、室温まで冷却したのち標線まで水を加えて振りまぜる。次の式によってファクターを算出し、小数点以下4けたに丸める。

$$f = \frac{W \times a}{0.6537 \times 100}$$

ここに f : 亜鉛標準液のファクター

W : はかりとった亜鉛の量(g)

a : 亜鉛(標準試薬)に表示された含量(%)

- (g) **M/50 EDTA 標準液** エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム7.5 g を適量の水に溶かして1 l のメスフラスコに入れ、標線まで水を加えて振りまぜ、ポリエチレンのびんに保存する。この標準液は、次のようにして標定する。

亜鉛標準液 25ml をピペットでとってビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて約 100 ml とし、緩衝液を加えて pH を 9.5~10.0 に調節⁷⁾し、EBT 指示薬 2, 3 滴を加え、タングステンランプ照明器⁸⁾にのせて、EDTA 標準液で滴定する。赤紫色から赤みが全く消えて青色となったときを終点とする。この滴定値から次の式によって EDTA 標準液の酸化カルシウム相当量及び酸化マグネシウム相当量を算出し、小数点以下 7 けたに丸める。

$$E_1 = \frac{0.0011216 \times 25 \times f}{V}$$

$$E_2 = \frac{0.0008062 \times 25 \times f}{V}$$

ここに E_1 : EDTA 標準液 1 ml の酸化カルシウム相当量(g)
 E_2 : EDTA 標準液 1 ml の酸化マグネシウム相当量(g)
 V : EDTA 標準液使用量(ml)
 f : 亜鉛標準液のファクター

注⁹⁾ **JIS K 8005** (容量分析用標準試薬) に規定された亜鉛を塩化カルシウムデシケーター又は硫酸デシケーター中に 24 時間以上保ったのち使用する。もし亜鉛の表面が酸化しているおそれのあるときは、6 N 塩酸、水、アセトンで順次に洗ったのち、直ちに前記の条件で乾燥して用いる。

⁷⁾ 緩衝液を約 3 ml 加えれば、所定の pH となるはずである。

⁸⁾ タングステンランプ照明器は、30 W 程度のタングステンランプを用い、その光をガラス又はプラスチックの乳白板を通して、ビーカー中の溶液に透過させることができる装置とする。

- (2) **操 作 6.4 (1)** で保存したろ液⁹⁾ を室温まで冷却したのち、500 ml のメスフラスコに洗い移し、標線まで水を加えて振りまぜる。

- (a) この溶液をピペットで 50 ml ずつ 2 個のビーカー (300 ml) に分取し、それぞれに水を加えて約 200 ml とする。まずその一つにトリエタノールアミン (1 + 1) 2 ml 及び水酸化カリウム溶液を加えて pH を 12.7~13.2 に調節¹⁰⁾し、2~3 分間放置したのちカルシウム用指示薬 0.1 g を加え、タングステンランプ照明器⁸⁾にのせて EDTA 標準液で滴定し、概略の標準液使用量を求める。次にもう一つのビーカーにトリエタノールアミン (1 + 1) 2 ml を加えてかきまぜ、ビュレットから EDTA 標準液を注加し、先に求めた概略の使用量よりも 1~2 ml 少ないところで一度止める。これに前と同量の水酸化カリウム溶液を加えてよくかきまぜ、2~3 分間放置したのちカルシウム用指示薬 0.1 g を加え、タングステンランプ照明器⁸⁾にのせて引き続き EDTA 標準液で滴定し、赤紫色から赤みが全く消えて青色となったときを終点とする。
- (b) メスフラスコに残っている溶液をピペットで 50 ml 分取してビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて約 200 ml とする。これに硫化ナトリウム溶液 2, 3 滴及び緩衝液を加えて pH を 9.5~10.0 に調節¹¹⁾し、EBT 指示薬 3, 4 滴を加え、タングステンランプ照明器⁸⁾にのせて EDTA 標準液で滴定し、赤紫色から赤みが全く消えて青色となったときを終点とする。

注⁹⁾ 試料が高炉セメント又はスラグのときは、次の操作によってろ液からマンガンを除いたのち本文の操作に移る。ろ液を加熱して約 150 ml となるまで濃縮し、これに飽和臭素水 30 ml 及びアンモニア水 (1 + 1) 10 ml を加えて 5 分間以上煮沸し、沈殿が凝集して溶液が透明となったのち、ろ紙 (5 種 B, 11.0 cm) でろ過し、温水で 7, 8 回洗浄する。ろ液に塩酸 (1 + 1) を加えて酸性とし、煮沸して臭素を完全に除去したのち、メチルレッド指示薬 1, 2 滴を加え、水酸化カリウム溶液を滴加して中和し、以下本文に従って操作する。

もしマンガンの概量を知りたい場合は、ここで得た沈殿をつぼに入れ、徐々に加熱してろ紙を灰化し、1000 ± 50°C に調節した電気炉で強熱し、デシケーター中で放冷したのち質量をはかる。一酸化マンガンの量は、次の式によって算出する。

$$\text{MnO} = \frac{W \times 0.93}{S} \times 100$$

ここに MnO : 一酸化マンガンの量 (%)
 S : 6.3 (1) ではかりとった試料の質量 (g)
 W : 沈殿の質量 (g)

¹⁰⁾ このとき溶液の pH が 12.7~13.2 の範囲外では結果が不正確になる。水酸化カリウム溶液の量は約 7 ml で所定の pH となるはずである。

¹¹⁾ このとき溶液の pH が 9.5~10.0 の範囲外では結果が不正確になる。緩衝液の量は約 5 ml で所定の pH となるはずである。

- (3) 計 算 酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの量は、次の式によって算出する。

$$\text{CaO} = \frac{V_1 \times E_1}{S} \times 10 \times 100$$

$$\text{MgO} = \frac{(V_2 - V_1) \times E_2}{S} \times 10 \times 100$$

ここに CaO：酸化カルシウムの量(%)

MgO：酸化マグネシウムの量(%)

S：6.3(1)ではかりとった試料の質量(g)

V₁：6.6.1(2)(a)で求めた EDTA 標準液使用量(ml)V₂：6.6.1(2)(b)で求めた EDTA 標準液使用量(ml)E₁：EDTA 標準液 1 ml の酸化カルシウム相当量(g)E₂：EDTA 標準液 1 ml の酸化マグネシウム相当量(g)

6.6.2 B 方法 酸化カルシウムの定量は過マンガン酸カリウム滴定により求め、酸化マグネシウムの定量は EDTA 滴定により求める。

(1) 酸化カルシウムの定量

(a) 試薬の調製

過マンガン酸カリウム標準液 過マンガン酸カリウム5.64g を水に溶かして1 l とし、フラスコに入れて静かに一度煮沸したのち1夜暗所に放置し、ガラスろ過器(漏斗形又はブフナー漏斗形の G4)でろ過して¹²⁾ かつ色びんに保存する。この標準液は、次のようにして標定する。

しゅう酸ナトリウム(標準試薬)¹³⁾ 約0.8gを0.1mgまで正しくはかりとり、これをビーカー(500ml)に入れ、温水150mlを加えて溶かし、硫酸(1+4)50mlを加えて約70°Cに加熱し、熱いうちに過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。この滴定値から次によって過マンガン酸カリウム標準液の酸化カルシウム相当量を算出し、小数点以下5けたに丸める。

$$E_3 = \frac{W \times 0.4185}{V}$$

ここに E₃：過マンガン酸カリウム標準液 1 ml の酸化カルシウム相当量(g)

V：過マンガン酸カリウム標準液使用量(ml)

W：しゅう酸ナトリウムの質量(g)

注¹²⁾ もし一度に大量を作るとき煮沸及びろ過がめんどうな場合は、溶液をそのまま約1週間静置したのち、底に沈んだ沈殿をかき乱さないように注意して、サイホンを用いて上澄み液を分ける。

¹³⁾ JIS K 8005 (容量分析用標準試薬)に規定されたしゅう酸ナトリウムを300~350°Cに45~60分間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものを用いる。

- (b) 操 作 6.4(1)で保存したろ液⁹⁾に塩酸(1+1)1~2mlを加えて酸性とし、加熱して約250mlとなるまで濃縮する。これにしゅう酸アンモニウム温溶液(4W/V%)30mlを加え、煮沸に近い温度でかきまぜながら溶液の色が赤から黄に変わるまでアンモニア水(1+1)を滴加し、突沸しないように注意して1~2分間煮沸したのち、30分間温所に静置する。ろ紙(6種, 11.0cm)で上澄み液をろ過し、ビーカー中に残した沈殿を毎回温水20mlを用い、デカンテーションによって2回洗浄し、沈殿を全部ろ紙上に移してから温水で8回洗浄する。このさい洗液の合計が150ml以上になってはいけない。ろ液はそのまま保存して酸化マグネシウムの定量に用いる。

沈殿をろ紙とともにビーカー(500ml)に入れ、ろ紙を開いてビーカーの内側に密着させ、洗びんを用いて沈殿を洗い落とす。これに温水150ml及び硫酸(1+4)50mlを加えて約70°Cに加熱し、ガラス棒でかきまぜて沈殿を溶かし、熱いうちに過マンガン酸カリウム標準液で紅色になるまで滴定する。次にビーカーに付着しているろ紙をかき落して滴定を続け、紅色が10秒間消えないようになったときを終点とする。

- (c) 計 算 酸化カルシウムの量は、次の式によって算出する。

$$\text{CaO} = \frac{V \times E_3}{S} \times 100$$

ここに CaO：酸化カルシウムの量(%)

S：6.3(1)ではかりとった試料の質量(g)

V：過マンガン酸カリウム標準液使用量(ml)

E_3 : 過マンガン酸カリウム標準液 1 ml の酸化カルシウム相当量(g)

(2) 酸化マグネシウムの定量

(a) 試薬の調製 6.6.1(1)に同じ

(b) 操作 6.6.2(1)(b)で保存したろ液を室温まで冷却したのち、500 ml のメスフラスコに移し、標線まで水を加えて振りませ、このうちから 200 ml¹⁴⁾を分取してビーカー (300 ml) に入れる。これに硫化ナトリウム溶液5, 6 滴及び緩衝液を加えて pH を9.5~10.0に調節¹⁵⁾し、EBT 指示薬4, 5 滴を加え、タングステンランプ照明器⁸⁾にのせて EDTA 標準液で滴定する。赤紫色から赤みが全く消えて青色となったときを終点とする。

(c) 計算 酸化マグネシウムの量は、次の式によって算出する。

$$\text{MgO} = \frac{V \times E_2}{S} \times \frac{5}{2} \times 100$$

ここに MgO: 酸化マグネシウムの量(%)

S: 6.3(1)ではかりとった試料の質量(g)

V: EDTA 標準液使用量(ml)

E_2 : EDTA 標準液 1 ml の酸化マグネシウム相当量(g)

注¹⁴⁾ 試料が高炉セメントか又はスラグのときは 100 ml をとり、水を加えて約 200 ml とする。この場合には酸化マグネシウムの量は、次の式によって算出する。

$$\text{MgO} = \frac{V \times E_2}{S} \times 5 \times 100$$

ここに MgO: 酸化マグネシウムの量(%)

S: 6.3(1)ではかりとった試料の質量(g)

V: EDTA 標準液使用量(ml)

E_2 : EDTA 標準液 1 ml の酸化マグネシウム相当量(g)

¹⁵⁾ 緩衝液を 20 ml 加えれば、所定の pH となるはずである。

6.7 酸化マグネシウム (単独定量方法) この方法は、二酸化けい素、酸化アルミニウムなどの定量を省略して、酸化マグネシウムだけを定量したい場合に適用する。

(1) 試薬の調製 6.6(1)に同じ。

(2) 操作 試料¹⁶⁾約 0.25 g を 0.1 mg まで正しくはかりとり、乾燥したビーカー (300 ml) に入れ、水約 10 ml を加え、かきまぜて試料を分散させながら塩酸 (1+1) 5 ml を加えて溶かす。このさい必要ならば溶液を少しあたため、未分解の塊はガラス棒の先でよくつぶして溶かす。

これに温水を加えて約 100 ml とし、硝酸数滴を加えて数分間煮沸したのち、メチルレッド指示薬1, 2 滴を加え、かきまぜながら溶液の色が赤から黄に変わるまでアンモニア水 (1+1) を徐々に滴加し、なお、1, 2 滴過剰に加える。引き続き約 1 分間煮沸したのち加熱を止め、沈殿が沈むのを待って、すぐにろ紙 (5 種 A, 11.0 cm) でろ過し、温水で 8 回洗浄する。ろ液を室温まで冷却したのち 250 ml のメスフラスコに移し、標線まで水を加えて振りませる。以下 6.6.1(2)(a)及び(b)に従って操作する。

注¹⁶⁾ 試料が高炉セメントのときは、次のように操作する。

試料 0.25 g に水約 10 ml 及び塩酸 (1+1) 5 ml を加えて加熱溶解し、温水を加えて約 100 ml としたのち、飽和臭素水 30 ml を加え、アンモニア水 (1+1) を加えてわずかにアルカリ性とし、約 3 分間煮沸する。この間に溶液が常にアルカリ性に保たれるように注意する。沈殿が凝集して溶液が澄明となったのち、ろ紙 (5 種 A, 11.0 cm) でろ過し、温水で 8 回洗浄し、沈殿は捨てる。ろ液に塩酸 (1+1) を加えて酸性とし、煮沸して臭素を完全に除去する。このとき液量が多ければ 200 ml 程度になるまで濃縮する。これにメチルレッド指示薬 1 滴を加え、水酸化カリウム溶液を滴加して中和し、冷却したのち 250 ml のメスフラスコに洗い移し、標線まで水を加えて振りませる。以下 6.6.1(2)(a)及び(b)に従って操作する。

(3) 計算 酸化マグネシウムの量は、6.6.1(3)の場合と同様にして算出する。

6.8 三酸化硫黄 三酸化硫黄は、次によって求める。

(1) 試薬の調製

塩化バリウム溶液 塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 100 g を水に溶かして 1 l とする。

(2) 操作 6.2(1)で保存したろ液を水で約 200 ml にうすめ、加熱して煮沸しながら塩化バリウム温溶液 10 ml をピペットを用いて徐々に滴加し、なお数分間煮沸を続ける。次に煮沸に近い温度で約 3 時間静置する。この間に溶液の量がほぼ 200 ml に保たれるように注意し、このために必要ならば適宜温水を加える。沈殿をろ紙 (6 種, 11.0 cm) でろ過し、温水で 8~10 回洗浄する。

沈殿をろ紙に入れて乾燥し、徐々に加熱して炎の出ないように注意しながらろ紙を灰化し、 $800 \pm 50^\circ\text{C}$

の電気炉で30分間強熱し、デシケーター中で放冷したのち質量をはかる。

- (3) 計 算 三酸化硫黄の量は、次の式によって算出する。

$$SO_3 = \frac{W \times 0.343}{S} \times 100$$

ここに SO_3 : 三酸化硫黄の量(%)

S : 6.2(1)ではかりとった試料の質量(g)

W : 沈殿の質量(g)

6.9 酸化ナトリウム及び酸化カリウム 酸化ナトリウム及び酸化カリウムは、次によって求める。

- (1) 装 置 分光式又はフィルター式炎光光度計を用いる。炎光光度計は、ポルトランドセメントの酸化ナトリウム又は酸化カリウムの定量に必要で十分な感度と精度とをもち、正確な定量値が得られるようなものでなければならない。

備 考 光度計の精度及び正確さを検定するには、酸化ナトリウム及び酸化カリウムの含有量が既知の化学分析用セメント標準試料を使用すると便利である。標準試料を用いて6.9(4)に従い、同一人が日をかえて3回繰り返し測定を行ったとき、各々酸化アルカリ定量値の最高と最低との差は0.04%以下、またその平均値は標準値に対して±0.02%以内で一致することが望ましい。

(2) 試薬の調整

- (a) カルシウム原液 炭酸カルシウム¹⁷⁾ 114.3 g に水 300 ml を加え、かきまぜながら過塩素酸 (60%) 600ml を徐々に加えて溶かす。これを室温まで冷却したのち 1 l のメスフラスコに移し、標線まで水を加えて振りまぜ、ポリエチレンのびんに保存する。この溶液は64000 ppm の CaO を含む。
- (b) アルカリ原液 塩化ナトリウム¹⁸⁾ 1.886 g 及び塩化カリウム¹⁹⁾ 1.583 g を適量の水に溶かして 1 l のメスフラスコに移し、標線まで水を加えて振りまぜ、ポリエチレンのびんに保存する。この溶液は、それぞれ1000 ppm の Na₂O 及び K₂O を含む。
- (c) 標準液 表1に従って調整する。カルシウム原液及びアルカリ原液は、ピペット又はビュレットで正確にはかりとり、メスフラスコを用いて指定した量にうすめる。標準液を保存する必要がある場合は、ポリエチレンのびんに入れておく。

表1 標準液の調合割合

標準液の種類		調 合 割 合		
番 号	アルカリ濃度 (Na ₂ O, K ₂ O として) (ppm)	カルシウム原液 (ml)	アルカリ原液 (ml)	希釈後の全量 (l)
No. 1	100	100	100	1
No. 2	75	100	75	1
No. 3	50	100	50	1
No. 4	25	100	25	1
No. 5	10	100	10	1
No. 6	0	100	0	1
No. 7 ²⁰⁾	100	0	100	1

注¹⁷⁾ アルカリ分析用試薬を用いる。

¹⁸⁾ 特級試薬を500~650°C に40~50分間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものをを用いる。

¹⁹⁾ 特級試薬を110°C に2~3日間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものをを用いる。

²⁰⁾ フィルターを用いた装置の場合は No. 7 はいらぬ。

(3) 検量線の作り方

- (a) 試験を開始できる状態に装置を整備してバーナーに点火し、装置の使用書に従って必要な調整を行う²¹⁾ 次に波長をナトリウム測定波長589 nm にセットする。このとき必要ならば、標準液 No. 7 を用いて波長を確認する。
- (b) 標準液 No. 6 と No. 1 とを交互に使用し²²⁾ 0 合わせと100合わせを行う。次に標準液 No. 2 を受器に入れ発光させてメーターの読みを記録し、更に標準液 No. 1 及び No. 6 を用いて100及び0の読みを確かめる。このとき100及び0の読みは、いずれも1目盛以内で合わなければならない。もし1目盛以上の差を生じた場合は前の読みを捨て、もう一度メーターの0合わせと100合わせを行ったのち、標準液 No. 2 に対する正

しい読みを求める。同様にして標準液 No. 3, No. 4 及び No. 5 に対するメーターの読みを順次に求めて、これを記録する。

- (c) 装置をカリウムの測定波長 767 nm に切りかえ、(b)と全く同様にして標準液 No. 2, No. 3, No. 4 及び No. 5 に対するメーターの目盛を読み、これを記録する。
- (d) 方眼紙の縦軸にメーターの読みとり、横軸に酸化アルカリの濃度 (ppm) をとって、(b)及び(c)で求めたメーターの読みをプロットし、それぞれ酸化ナトリウム及び酸化カリウムに対する検量線をかく。

注²¹⁾ 可変スリットを備えた装置の場合には、スリット幅はなるべく狭くすることが望ましいが、波長幅で 10nm 程度以下ならば差し支えない。

注²²⁾ 試料溶液受器 (特に漏斗形受器の場合) は、溶液をとりかえるごとに、その溶液で 1 回ゆすぎ、しばらく噴霧したのちに読みとりを行う。

(4) 操 作

- (a) 試料²³⁾ 1,000 g を乾燥したビーカー (100ml)²⁴⁾ にはかりとり、過塩素酸 (60%) 6 ml を加え、かきまぜて溶かす。砂浴上で内容物がはね飛ばないように注意して加熱し、過塩素酸の白煙が出始めたなら時計ざらでふたをし、5 分間加熱を続ける。

ビーカーを砂浴からおろして放冷したのち、温水約 30 ml を加えてかきまぜ、ろ紙 (5 種 B, 11.0 cm) でろ過し、温水でよく洗浄する。ろ液を 100 ml のメスフラスコに受け、室温まで冷却したのち標線まで水を加えて振りまぜる。

- (b) 検量線を作るときと同様にして装置を準備し、波長を 589 nm にセットし、0 合わせと 100 合わせを行う。試料溶液を受器に入れて発光させ、メーターの読みを記録する。次に試料溶液に最も近い濃度の標準液を選んで発光させ、そのメーターの読みを見る。この値は検量線を作るときに得た値と 1 目盛以内で一致しなければならない。もし一致しない場合は、標準液で再調整を行う。引き続き試料溶液とそれに最も近い濃度の標準液とを交互に繰り返して発光させ、試料溶液の読みが 1 目盛以内で一致し、また標準液の読みが検量線を作ったときの値と 1 目盛以内で一致するようになったとき、試料溶液の最後の 2 回の読みの平均値を記録し、これを酸化ナトリウムに対する読みとする。

- (c) 装置を波長 767 nm に切りかえ、(b)と同様に操作して試料溶液の酸化カリウムに対する読みを求め、これを記録する。

注²³⁾ この方法は、ポルトランドセメント以外のセメントにはこのまま適用することはできない。ただし、高炉セメント中のアルカリは、次のようにして試料溶液のカルシウム濃度を補正することにより簡便に定量することができる。

(4)(a)によって試料溶液を調整し、この中から 5 ml をピペットでビーカーに分取し(溶液の残りが 95 ml になるようにし、ピペットを溶液でゆすぐことはしない)、水を加えて 50 ml とし、トリエタノールアミン (1 + 1) 2 ml 及び水酸化カリウム溶液 (約 3 N) 10 ml を加えてかきまぜ、カルシウム用指示薬を用いて M/50 EDTA 標準液で滴定し、次の式によって補正のためのカルシウム原液の添加量を算出する。

$$a = \frac{0.64 - \frac{V \times E \times 95}{5}}{0.064}$$

ここに a : 添加すべきカルシウム原液の量 (ml)

V : EDTA 標準液使用量 (ml)

E : EDTA 標準液 1 ml の酸化カルシウム相当量 (g)

メスフラスコの試料溶液に(2)(a)のカルシウム原液 a ml を正確に加え、水を加えて正しく 100 ml とする。この溶液を用いて本文のとおり発光光度測定を行い、その結果を 100/95 倍すればよい。

注²⁴⁾ ビーカーは JIS R 3503 (化学分析用ガラス器具) に規定する硬質 1 級を用いる。

- (5) 計 算 (b)及び(c)で求めたメーターの読みから、それぞれの検量線によって酸化ナトリウム及び酸化カリウムの濃度を求め、これを百分率に換算する。検量線の横軸で示される 1 ppm は、試料に対して 0.01% に相当する。

6.10 硫化物硫黄 硫化物硫黄は、次によって求める。

- (1) 装 置 図 1 の装置を用いる。ゴムせん及びゴム管は、あらかじめ温希塩酸でよく洗浄して用いる。

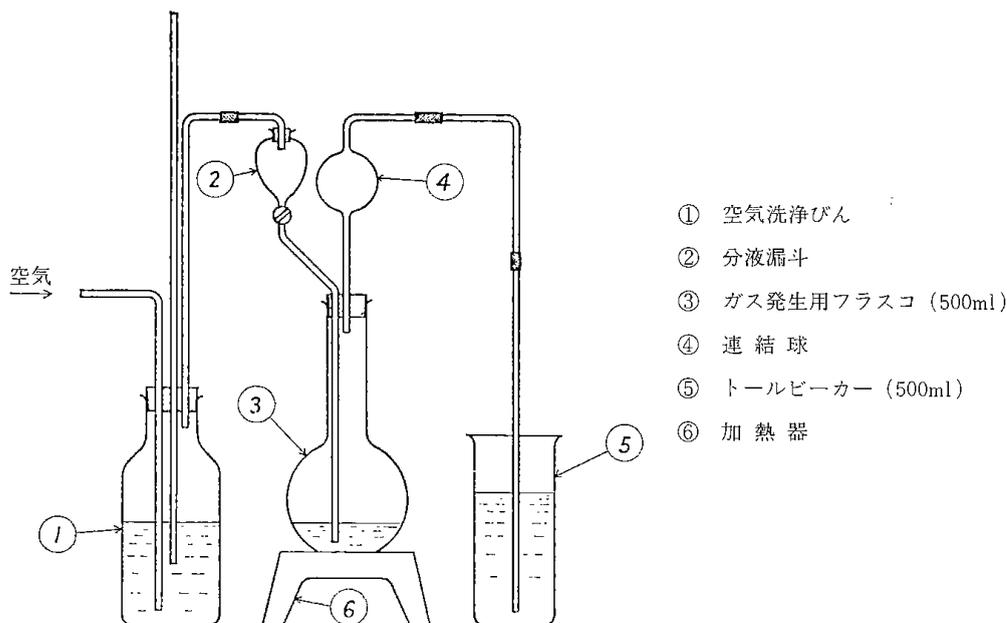


図 1

(2) 試薬の調整

- (a) **塩化第一すず溶液** 塩化第一すず10gを小さいフラスコに入れ、塩酸(1+1)7mlを加えて静かに加熱して溶かし、冷却したのち水95mlを加える。この溶液は使用するときを作る。
- (b) **硫酸亜鉛溶液** 硫酸亜鉛50gをアンモニア水(7+3)500mlに溶かし、1夜静置したのちろ過する。
- (c) **でんぷん溶液** でんぷん(溶性)1gを水5mlに懸濁させ、これを煮沸に近い熱水100ml中にかきまぜながら注入する。冷却したのち、水酸化ナトリウム1gを水10mlに溶かした溶液を加え、次により化カリウム3gを加えてよくかきまぜる。
- (d) **よう素酸カリウム標準液(1ml=0.00050g S)** よう素酸カリウム²⁵⁾1.112gとよう化カリウム12gとを水に溶かして1lのメスフラスコに入れ、標線まで水を加えて振りまぜる。

注²⁵⁾ 特級試薬を120~140°Cに90~120分間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものをを用いる。

- (3) **操 作** 試料約5g²⁶⁾を0.01gまで正しくはかりとり、乾燥したガス発生用フラスコに入れる。次にトールビーカー(500ml)に硫酸亜鉛溶液15ml及び水285mlを入れる。フラスコに水約20mlを加え、静かに振りまぜて試料をよく分散させ、フラスコのせんを気密にはめ、連結球に連なるガス導通管の下端をトールビーカーの溶液中に深く入れる。この操作は、フラスコ中の試料が固まらないように手早く行う。分液漏斗を通して塩化第一すず溶液25mlを注入し、直ちに漏斗のコックを閉じてフラスコの内容物を振りまぜる。次に塩酸(1+3)100mlを漏斗から注入し、直ちに漏斗のコックを閉じてフラスコ内容物を振りまぜる。漏斗の口を空気洗淨びん²⁷⁾に連結し、漏斗のコックを開いて静かに空気を通しながらフラスコを徐々に加熱し、内容物を5~6分間ゆるやかに煮沸したのち加熱を止め、引き続き3~4分間空気を通す。

ガス導通管をはずしてそのままビーカー中に残し(かきまぜ棒として用いる。)、ビーカーの溶液を20~30°Cまで冷却したのち、でんぷん溶液4ml及び塩酸(1+1)40mlを加え、直ちにより素酸カリウム標準液を用いて手早く滴定し、溶液が青色になったときを終点とする。

注²⁶⁾ 試料が高炉セメントの場合は1gとする。

²⁷⁾ 空気中に硫化水素又は亜硫酸ガスが存在する疑いのある場合は、空気洗淨びん中に酢酸鉛の溶液を入れておく。

- (4) **計 算** 硫化物硫黄の量は、次の式によって算出する。

$$S = \frac{V \times 0.0005}{s}$$

ここに S : 硫化物硫黄の量(%)

s : 試料の量(g)

V : よう素酸カリウム標準液使用量(ml)

フライアッシュの肥料化について

北海道工業開発試験所 技術相談所 稲田 武

1. まえがき

これまで火力発電所から排出された石炭灰は、大部分が土木用材として利用され、農業分野への利用としては、一部が土壤改良材として年間1.5～2.0万t程度利用されているに過ぎない。

今日、新たにフライアッシュを肥料として利用することが計画されている。これはカリ肥料^{2,3)}としてであって、前述の土壤改良材とは質的に全く異ったものである。

従来から苛性カリとシリカとを混焼すると、水に難溶性でクエン酸に溶解するく溶性物質(K_2SiO_3)を生成することは知られていたが、シリカを生産もしくは輸送したりすることが経済的に問題とされていた。

これに対し電力中央研究所³⁾は、昭和38年シリカ源として石炭灰に着目し、石炭灰から肥料を生産する研究を始めた。我が国は、地形からみても平野が少なくその大部分が丘陵及び山岳地帯で占められ、しかも気象的には温暖多雨型で、年間平均1,500～3,000mmもの降雨があり土壤中の肥料分が流出するため肥沃な土壤が保持し得ない。また一方では約一世紀にわたって、塩化物・硫酸塩等の肥料を多量に連用した為、土壤は酸性化しひへいしている。近年は尿素、溶燐、重焼燐、燐安等、無硫酸塩肥料が開発され実用化されているが、カリ質肥料について一向に改善を見ないまま今日に至っている。カリ肥料は塩化カリとして100%輸入されているが肥料として吸収されるカリは少く塩素は土に捨てているのと同じことでむしろ害を与えているのが現状である。

2. 我が国の農地土壤の現状

我が国の農地土壤は、地質、地形が複雑で且つ、その成因、堆積様式等が異っており、また降雨量の多いことから農地の98%は不良土壤であると見られている。昭和37年～47年の10年間の土壤調査によると、水田においては36%が、普通畑地においては65%が、また果樹園地においては71%が何らかの生産力阻害要因が存在する不良土壤となっており、特に畑地において不良性の甚しいのが注目される。

また、不良要因についてみると、水田においては、不良土壤中土壤の還元が強く、根ぐされ等を誘発し易い土壤が49%、転作困難なものが28%、養分欠乏のものが17%、漏水過多なものが16%を占めており、畑地において

は、不良土壤中瘦薄土は43%、養分欠乏のものは36%、過乾のものは28%を占めている。

表1に示すように農林省は昭和50年における地力実態調査の中間報告で次の様に述べている。

- (1) 土層が圧密、硬化、透水性不良化
 - (2) 作土が浅層化
 - (3) 全炭素、全窒素等の減少、土壤有機物含量の減少
 - (4) 土壤塩基類のアンバランス
- 等を指摘し、地力の低下に警告している。

また地力不全の原因については

- (1) 農業就業人口の減少により農業労働力が不足している。
- (2) 他産業部門の大幅な賃金、所得の向上に対応して農業収益の追及のみに集中したため、収益性のない土地作りを怠った。
- (3) 農業の機械化技術の進歩に伴い、役肉牛馬の飼養が減少し、堆きゅう肥等の有機物の投下が少なくなった。
- (4) 化学肥料(酸性肥料)の連用により土壤の酸性化を促し生産障害の発生を見るまでに至ったことをあげている。

3. 肥料の沿革

肥料といえば、現在では化学肥料を指すが、化学肥料の存在しなかった19世紀以前は動物質のものが大部分であった。人類が作物の栽培にあたって、肥料の施すことを知ったのは有史以前で最初は牧畜時代に牛馬やその他の動物の排泄物が肥料としての端緒となったものと推定されている。我が国でも古くから、自給肥料として下肥推肥、草木灰、きゅう肥などが用いられたが、販売肥料としては干鰯、鯨粕、その他魚肥類と菜種粕、大豆粕などがひろく用いられていた。

化学肥料が実際に商品化され農業に浸透してきたのは19世紀中頃からのことである。戦後各国の肥料の生産は量的にも質的にも大きな変化をみせ、優秀な新商品の生産も次々に行われて来た。

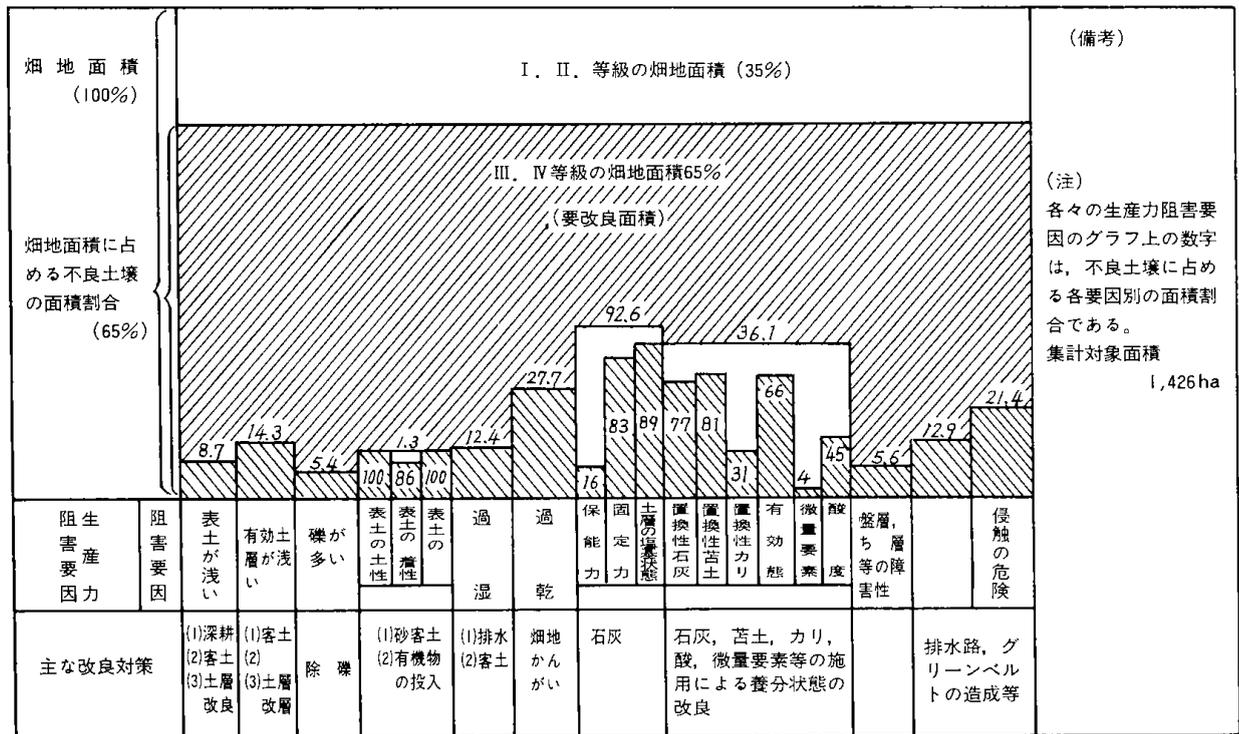
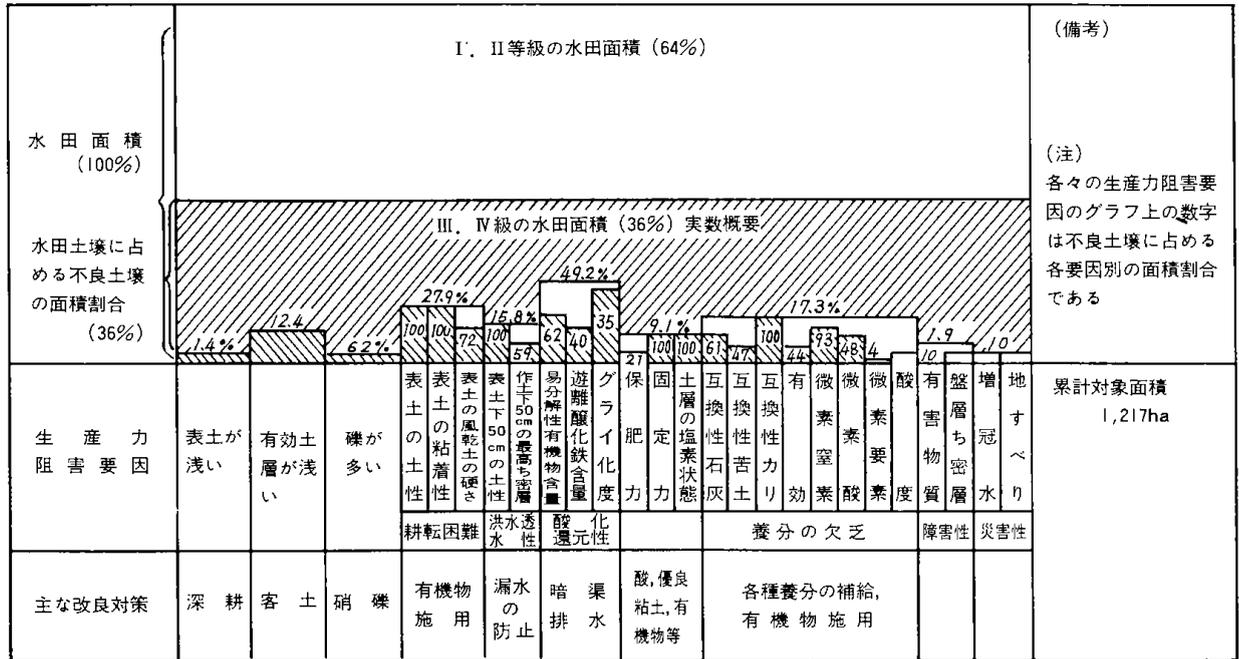
4. 肥料の種類⁶⁾

- (1) 窒素質肥料

旧来は硫安や石灰窒素を使用していたが、現在は尿素や塩安などの窒素肥料に代ってきている。

表1 地力保全基本調査(S.37～S.47)

(昭和50年農林省中間報告)



(2) 磷酸質肥料

従来の過磷酸石灰の他に、溶成肥料、焼成肥料、重焼燐肥などの新しい商品も生産されている。

(3) カリ肥料

カリ資源のない我が国では塩化カリ肥料が全量輸入利用されている。

以上の肥料は大別して、水溶性とく溶性に分けられ、これらを併せて可溶性と称している。新しい肥料の傾向としては、水溶性からく溶性への移行と、また硫酸根肥料から無硫酸根肥料への移行があげられる。

降雨量の多い我が国にとって、水溶性肥料は不向きであり、特に最近の農業労働人口の減少などから、肥効を持続させるための追肥を必要とするものは当然不適とされ、水に溶けにくい植物に吸収されるく溶性肥料が採り入れられるようになった。

5. 塩化カリ肥料⁶⁾

塩化カリウムを主成分とし、次のような特性がある。

- (1) 淡紅色または灰白色の結晶で水によく溶ける。
- (2) 純粋な塩化カリウムは吸湿性が少ないが、市販品は一般に塩化マグネシウムその他の不純物を含み、

やや吸湿性がある。

- (3) 化学的には中性であるが、カリウムの吸収が進むと土壌の酸性化を促す。
- (4) 硫酸根を含まないので水田の水稲肥料には適する。
- (5) 畑作には塩素イオンは不適とされている。
- (6) 有効カリ含有量は K_2O 換算で63.2%である。

$$\left(\text{有効カリ含有量} = \frac{K}{KCl} \times \frac{K_2O}{2K} \times 100\%\right)$$

近年無硫酸根肥料として、尿素、溶燐、焼燐などが実用化されその需要も大幅に増加していることはよろこばしいことであるが、カリ肥料については体質改善の動きが一向にないのは残念である。

カリ肥料の全量を輸入している我が国としては、塩化カリのうち、カリウムは肥料として必要であるが、塩素は肥料として無用無益のものであるので表2に示すように塩素に貴重な外貨を支払っていることになる。

従って塩素を含まないカリ肥料へと改める必要がある。

表2は塩化カリを肥料として使用した場合無駄になった金額の統計を示す。

6. カリウムの生理作用

フライアッシュの有効利用と密接な関係が生ずるカリ

表2 塩化カリ肥料の輸入の推移とその中の塩素について

(農林統計)

	塩化カリ(t)	K(t)	Cl(t)	元売り1トン当り Cl(塩素)価格(円)	無駄になった金額 (千円)
31	673,421	353,212	320,215	20,800	6,660
32	487,286	255,581	231,705	21,700	5,028
33	569,813	298,867	270,946	21,100	5,717
34	656,079	344,113	311,966	20,900	6,520
35	859,069	469,463	425,606	25,700	10,933
36	901,772	427,979	428,793	25,900	11,106
37	677,983	355,602	322,331	25,300	18,155
38	917,443	481,199	463,244	24,300	10,601
39	943,059	494,634	448,425	25,100	11,256
40	926,898	486,158	440,740	25,200	11,107
41	1,008,717	529,072	479,645	25,400	12,183
42	989,280	518,877	470,403	26,100	12,278
43	1,101,976	577,986	523,990	26,800	14,043
44	1,080,272	566,602	513,670	27,200	13,972
45	1,077,774	565,292	512,482	27,300	13,991
46	925,760	485,561	440,199	27,300	12,017
47	850,235	445,948	404,287	26,500	10,714
48	928,858	487,186	441,572	27,400	12,102
49	1,085,982	569,597	516,385	33,400	17,247
50	1,112,769	583,647	529,122	40,200	21,272
合計					226,906

ウムについてその生理作用を見ると、

(1) 植物体によるカリウムの吸収

カリウム (K) は、表 3 に示すように植物の正常な生長、分けつに欠くことの出来ない三要素の一つである。作物が圃場で生長するとき、K は土壌粒子から離れ、根の表面へ移動して吸着し、半透膜を通して根の内部へ移動し、さらに各部分に流入する。植物の根は栄養物の吸収に高度に選択的である。そのため土壌中にはカルシウムに比し、 $\frac{1}{10}$ しかない K をカルシウムの 10 倍も植物が吸収するので急速に土壌中から K はなくなる。

(2) 土壌におけるカリウムの量

土壌は平均 1.4% の K_2O を含んでいるといわれるが窒素やリン酸と異なり、有機態の K は土壌中には存在しない。土壌中の K は、化学的にみると、水溶性と交換性及び非交換性の三種類に分けられ、このうち作用に利用されるのは、水溶性の K と交換性の K であるされ、この両者を土壌の有効態 K と呼んでいる。しかし、この K は土壌が酸性になると容易に流失する性質がある。

表 3 植物に必要な主要無機元素

三要素															
六要素												元			
十要素										微量要素					
炭素	酸素	水素	窒素	リン	カリウム	カルシウム	マグネシウム	硫黄	鉄	マンガン	銅	モリブデン	ホウ素	ケイ素	塩素
植物必須 16 元素															
肥料															

正常な植物の葉の K 含量は、乾燥量の 1.66~2.75% であるが、K がこれ以下になると地下部の生育が著しく停滞し、細根、根毛の生育が悪くなり根腐れを起す。

K 欠乏の状態が軽いときは、呼吸は正常の場合より増大し、植物に貯えられた炭水化物の消費量が増大する。欠乏が深刻になってくると、呼吸は減少してくる。これは呼吸基質の減少によるものであり、軽い K 欠乏で増大する呼吸の内容は、 CO_2 放出より酸素吸収の方が急速に増大するので、 $(RQ = \text{放出 } CO_2 \text{ ml} / \text{呼吸 } O_2 \text{ ml})$ が減少するからである。その証拠に KCl を与えると 1 時間以内に

RQ は上昇して正常に近くなる。K は、植物体を強健にし、病害に対する抵抗性を高める性質のほか、稲では光照射がさえぎられ、日かげの状態になることによって生ずる減収量を、K 肥料増施によってカバーすることが出来る等の生理作用がある。

7. 珪酸カリ肥料

7.1 珪酸カリ肥料研究の概要³⁾

フライアッシュの成分については、成分の大半は珪酸によって占められているが、この珪酸は難溶性であるため作物に吸収される部分は 2.2~3.5% 程度である。

石炭の燃焼熱が非常に高いため、灰の成分は化学的に安定した形になっており、すぐには植物に吸収され難いのである。この難溶性の珪酸塩を溶解性にするためカリ塩を以ってアルカリ処理を試みたところ、水には難容であるが、クエン酸には可溶の珪酸カリを主成分とした物質が得られたのである。そこで、この物質の肥効が証明されるとフライアッシュを肥料にし得ると考えて、この物質を水耕栽培で実験した結果、

- (イ) 緩効性カリ肥料である。
- (ロ) 分ケツ総数には変りはないが、有効分ケツ率を高めた。
- (ハ) 茎稈を強剛にし倒伏を防止するほか、病虫害の抵抗性を増した。
- (ニ) 稔実を良好にした。
- (ホ) 根の發育を良くし、その機能を持続させた。
- (ヘ) K_2SiO_2 態の珪酸は、その濃度に比例して作物に吸収された等が判明した。

7.2 珪酸カリ肥料の製造法*

製造法には乾式と湿式があるが、原料の性質や処理工程からみると乾式が有利である。

(イ) 原料の調整と混合

フライアッシュを主原料とするので、粉碎工程の必要はないが、クリンカーや粗粉を含むアッシュを利用する場合は粉碎を必要とする。また作物に応じて、鉄、マグネシウム、マンガンその他の必要微量元素を加えることが出来る。これらの原料とカリ塩を必要とする成分割合に秤量し所定の組成をもつ製品が得られるように配合する。

次に混合機によって均一になるまで混合する。配合率を任意に定めるが、生成物中に遊離アルカリがあると、アルカリ性と吸湿性が増加するので留意が必要である。

(ロ) 加熱処理

* 荒井 (電力中央研究所) による珪酸肥料研究の概要

調整混合した原料を熔融焙焼炉を用い、連続的あるいは間欠的に電力、ガス、重油などによって加熱し、300～1000℃の高温で焙焼熔融する。この処理によって、カリ塩のカリ分は灰の主成分珪酸とアルミ、石灰の介添により反応して可溶性珪酸カリを生成する。

この反応は次のとおりである。



(ハ) 冷却処理

熔解生成物は次に冷却するが、一つは急冷法であって熔融物を直ちに水中に投入するか、または撒水して急冷する方法である。この急冷法によって非結晶珪酸の含量は富み、かつ易崩壊性となる。他の方法は徐冷法であるが、これは急冷法と反対に、非結晶質珪酸の生成を少くし、堅固に焼結するので、粉碎工程で時間を要し、作業の能率の低下をきたす。

(ニ) 粉碎

冷却後適宜粉碎機によって粉碎する。粉碎程度は任意であるが、比較的速効を望む場合は微粉とする。

7.3 原料上の利点

- (1) フライアッシュは本来火力発電所から多量に排出される廃棄物である。一部分が土木用材として利用され、他の大部分は埋立資材というより灰捨費をかけて処分されていたものが、珪酸肥料化技術の開発により価値の高い原料に変わったことになる。
- (2) フライアッシュは、そのまま原料として化学処理ができる。他企業で研究している石英粗面岩を原料とする場合に比較して、採掘、粉碎、整粒、乾燥等の前処理を必要としないためコストが低い。
- (3) 微粉炭灰は未燃炭素分を含んでいるが、この炭素は化学処理の際、還元剤及び燃料として利用できる。
- (4) フライアッシュには、植物に必要な無機質分が多種類含まれている。

8. 珪酸カリ肥料に必要なカリ源について⁶⁾

現在我が国では塩素の供給源は主として塩化ナトリウムに依存している。ソーダ工業はかつては苛性ソーダと併産される塩素の処分に腐心した時期があったが現在は急激な塩素利用工業の発展により、最近ではこの関係が逆になっているようである。即ち石油化学工業の急激な振興による塩素の需要の増加、塩化ビニルの大量な増産、チタン工業の台頭などによって塩素の需要は、苛性ソーダに比して一方的に増大したためこの両者間の需要のア

ンバランスは、広がる傾向にある。

塩素の需要はこのほか農業や工業薬品として、DO、EDB・PCP・プロピレングリコール・ポリカーボネート・ホスゲン・二酸化塩素・塩素酸ソーダ・ホワイトカーボン・メチレンクロライド・パークロールエチレン等新しい用途が続々と開拓されている。

一方ソーダ工業においては生産される苛性ソーダの需要は既に頭打ちの状態であって生産過剰気味であり、新用途が開発されなければ現状の状態から抜け出すことは困難であるとみられている。

ソーダ工業界では、このアンバランスを調整するために苛性ソーダの輸出カルテルの運営や電解法とアンモニア法との操業度の調整、苛性ソーダの新用途の研究などによって過剰ソーダの減少をはかっているが思うにまかせないようで、ここに現在のソーダ工業の苦悩があり、曲り角に直面しているといわれている所以がある。

最近ではソーダを併産しない塩素の製法として、塩化ナトリウム以外の塩化物から塩素をとる研究が進められているようである。

肥料用塩化カリに含まれる塩素は計算上年間40万t以上にもなり(表2参照)この塩素量は現在の需要塩素量の約50%に相当する量である。

一方塩素を大量にソーダを併産しないで製造する方法としては、塩化カリに硫酸を反応させて塩素と硫酸カリ肥料を製造する法がとられているが、硫酸カリ肥料は塩化カリ肥料の施用に不適当な特殊農作物にのみ限られているため、消費量も少なく最近年々減少してきている。これは我が国の農業の見地から硫酸根肥料は適当でないためである。一方米国⁶⁾に於いては、相当以前から塩素の不足がさげばれ、ソーダを併産せずに塩素を生産する方法が研究され、既に一部は工業化されている。この方法は塩化ナトリウム・塩化カリ・塩原鉱に硝酸を作用させて塩素と硝酸ソーダカリ肥料とを製造する方法で、苛性ソーダを併産しないのが特徴である。しかしこれは硝酸が安価であることと、硝酸ソーダカリ肥料の大きな需要があることが先決条件である。硝酸が安価に生産されるかどうかは別としても、我が国では少なくとも硝酸ソーダ、即ち、チリ硝石に当るものは、ある程度の需要があっても、普及性の高い肥料と見なすことは困難のようである。

なぜならば硝酸ソーダの特性から見て、我が国のような、水田様式の農業形態や多湿多雨の気象条件のもとでは農業的にも経済的にも有利でなく、危険物とみなされまた、吸湿性が大きく肥料として取扱い上不便である。さらに問題になるのは、流亡性が高く還元作用によって

遊離窒素となつてにげることである。

9. 珪酸カリ肥料の肥効と特長

珪酸カリ肥料の肥効については、開発、生産に関係した方々の並々な努力と熱意により、僅か2ヶ年の間に全国農業試験場及び農業団体の肥効試験を終え、珪酸カリ肥料の優秀さを証明されたことは、関係者の本肥料に対する姿勢と自信とを示すものとして敬意を表するものである。

試験の結果珪酸カリ肥料⁹⁾は次のような特長のあることを示している。

- (1) 濃度障害がない緩効性肥料である。
- (2) 土壤条件に左右されないので、どんな土地にも施肥できる。
- (3) 作物の根を丈夫に育て根群の發育を良くする。
- (4) 施設園芸や、追肥の困難なマルチ栽培に効果がある。
- (5) イモチ、ゴマハガレ病の発生を防ぎ、畑地の土壤伝染病や、ネコブセンチュウに対する抵抗性等に効果が期待される。
- (6) 野菜、果実、花卉等の作物体内の塩基性バランスを良くし、輸送中の「しおれ」や荷いたみを少なくする。

なお肥効性については、珪酸カリ研究会発表の試験結果を別に資料として掲げる。

また本珪酸肥料は昭和53年10月肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格の一部改正が告示されたので、その内容を、別に資料⁹⁾として紹介する。

10. 北海道工業開発試験所におけるフライアッシュの利用に関する研究の概要

10.1 経緯

当試験所は従来より流動層による石炭の燃焼、熱分解などの研究を行ってきたが、廃棄物工学研究所及び電発フライアッシュ株式会社よりフライアッシュ造粒物の焼成についての技術相談があり、技術指導として流動層による試験を行った結果、技術的には問題点があるものの比較的良い成績を示した。

これまでは電気炉及びキルンで焼成を行ったが、量的に制限され、また焼成物の品質にバラつきがあり、キルン炉では熱的条件等に問題が多く、このために技術的解決方策の検討を進めてきたものである。

10.2 フライアッシュの利用研究

当所におけるフライアッシュに関する研究としては、

- (1) フライアッシュ造粒物の流動層による焼成方法及び焼成条件の検討
- (2) 各種カリ源に対する適正な製造方法及び装置化の

検討

- (3) フライアッシュ中の未燃炭素分の除去について
- (4) 新しいフライアッシュ利用法の検討
などの研究を行っている。

これらの中で焼成並びに製造方法については、新しい技術が生み出され、来る昭和54年4月に化学工学協会に口頭発表を予定している。また特許申請中である。

10.3 フライアッシュ造粒物の新焼成法

これまでのように流動層内の高温を保持するため高温ガス吹き込み方式では、分散板などの材質に問題があり、また熱の経済性からも難点があったが、焼成原料の造粒の際、微粉炭を加えることにより流動焼成炉の炉内温度の保持が容易になり、一定の設定温度、滞留時間で極めて優秀な結果が得られるようになった。

得られた製品の分析値の一例を示すと、

全カリ	く溶性カリ	水溶性カリ	く溶性珪酸
21.65%	21.55%	1.46%	21.31%

カリく溶化率99.5%と極めて高い数字を示した。数年前から、電発フライアッシュ株式会社川崎工場において珪酸カリ肥料製造装置が試験的に運転されていたが、現在はテストプラントの段階を終了、既に年間4万t規模の工場建設に入っているようである。

11. おわりに

オーストラリアにおいて、下水処理場の汚泥とフライアッシュとの肥効比較試験の結果が発表¹⁴⁾されたことがあったが、下水処理場の汚泥により生育した作物にはフライアッシュを用いたものより重金属類が9元素も多いことを報告している。

このことは原料の品質が直ちに植物に影響のあることを示しているもので、今後珪酸カリ肥料を生産するにあたり、原料の品質並びに製品の品質管理に十分注意を払い、理想的な珪酸カリ肥料の製造技術を確認されることを望むものである。

今回の調査研究にあたり資料の提供をいただいた廃棄物工学研究所長三井茂夫、電発フライアッシュ株式会社瀬川常務取締役及び御指導をいただいた当所第1部長佐藤俊夫、第3部長山口弘の諸氏に心から謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) フライアッシュ
社団法人火力発電技術協会編
- 2) 珪酸カリを主成分とする高度複合肥料の製法
農電研究所
- 3) 微粉炭灰を利用した珪酸質肥料について
荒井泰治
- 4) Russells soil conditions and plant growth
Russell,E.W.,
- 5) カリ肥料
安川泰三
- 6) 石炭灰の有効利用に関する研究
電発フライアッシュ株式会社
- 7) 我が国に於けるフライアッシュ利用の現状
西村 博, 小副川 巖
- 8) 珪酸カリ肥料資料
珪酸塩肥料研究会
- 9) フライアッシュのポゾラン反応
櫻井敏生, 佐藤 健, 橋本匡史, 福永 誠
セメント技術年報 (1967)
- 10) Pozzolanic reactions in synthetic flyash
Rosauer,E.A.,
PB 194906 (1970)
- 11) セメントとフライアッシュの複合作用
第6回複合材料シンポジウム (1973)
- 12) 珪酸カリ肥料の肥効試験報告書
珪酸カリ肥料研究会 (1978)
- 13) 珪酸カリの特長と肥効
珪酸カリ肥料研究会 (1979)
- 14) Multielement uptake by vegetables and millet
grown in pots on fly ash amended soil
Furr,A.K., Kelly,W.C., Bach,C.A., Gutenmam,W.
H., Lisk,D.J.,
J agric food chem **24** [4] 885-888 (1976)

参 考 資 料

「珪酸カリ肥料研究会」資料（1978.11）より

「けい酸加里肥料の肥効特長

「けい酸加里肥料の肥効特長」資料

表1 作物別10a当りK₂O 推定施肥量・予想値・消費構成比

	各肥料年度(10a当り)施肥量と構成比								昭和60年度予想値				
	40		45		50		51		栽培面積 (千ha)	10a当り 収量 (kg)	生産量 (千t)	10a当り K ₂ O 施肥量 (kg)	K ₂ O需 要量 (千t)
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%					
水 稲	6.0	40.6	8.2	42.9	8.9	37.9	8.8	40.1	2,487	485	12,062	928	230.8
苗 代	13.1		13.3		13.6		13.3						
陸 稲	5.3		6.7		6.6		6.6		21	228	48	6.94	1.5
麦 類	5.1	10.1	6.0	5.1	6.8	2.2	7.0	2.3	434	332	1,443	6.98	30.3
甘 し ょ	6.5	4.0	7.7	1.9	8.8	1.0	8.0	0.9	206	2,392	4,927	12.5	25.7
ばれいしょ	7.8	3.2	9.4	2.7	13.8	2.8	12.9	2.9					
雑 穀	4.1		4.8		7.1		6.7						
豆 類	3.7	4.4	5.5	3.1	7.5	3.1	7.1	3.1	388	187	727	10.1	39.1
野 菜	9.8	11.9	13.9	15.6	17.7	17.8	17.1	17.8	666	3,020	20,136	21.7	144.8
工芸作物	6.8	9.5	11.7	9.0	15.0	9.5	14.7	10.8					
てんさい									77	5,000	3,850	22.0	16.9
さとうきび									38	9,800	3,724	15.0	5.7
たばこ	15.8		17.0		24.4		23.5						
茶	8.8		17.2		21.4		24.6		66	190	125	24.0	15.8
桑	8.6		10.1		11.9		12.4		176	78 (マユ)	137 (マユ)	11.3	20.0
飼料作物	4.0	6.2	6.2	7.0	7.4	4.0	6.8	3.8	1,469			9.3	136.4
草 地		0.5	3.4	1.3	9.2	8.7	6.9	6.7					
林 地				0.5		1.2		0.5	225			2.8	6.3
そ の 他		1.0		0.9		2.4		1.8	178			9.0	16.0
K ₂ O 需要量 (千t)				674.6		571.4		690.8					752.9

表2 玄米 150kg (1石) を生産するために水稻が吸収した肥料成分(kg/10a)

成分		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	玄米収量
調査事項		(チッ素)	(リン酸)	(カリ)	(石灰)	(苦土)	(マンガン)	(ケイ酸)	(kg/10a)
(1)肥料成分	農試	7.5	7.5	9.4	—	—	—	—	427.5
施用量	北原	20.1	14.3	21.5	74.3	22.9	0.5	155.3	1,023.9
(2)肥料成分	農試	9.1	4.6	14.2	3.2	2.0	0.4	85.5	—
吸収量	北原	19.5	10.0	33.3	6.4	—	1.0	204.8	—
(3)玄米 150kg	農試	3.2	1.7	5.0	1.1	0.8	0.14	30.0	—
当り吸収量	北原	2.9	1.6	5.0	0.9	—	0.15	30.0	—

(農試は14県農試平均, 北原は長野県北原昇氏 1958)

表3 水稻に対するカリの追肥

		ワラ	モミ	玄米	玄米収量比
		(反当貫)	(反当貫)	(反当石)	
(1) 無ケイ酸区	無カリ区	203	142	2.89	100
	カリ基肥区	263	145	2.93	101
	カリ3回分施肥区	251	167	3.45	120
(2) ケイ酸区	無カリ区	205	102	3.15	108
	カリ基肥区	287	142	3.21	111
	カリ3回追肥区	268	133	3.60	125

備考：施肥量(貫/反)はチッ素4.0, リン酸2.4, カリ3.5, カリは基肥(7月1日)1.5貫, 7月8日1.0貫, 8月4日1.0貫, 珪カルは60貫, 田植6月21日。

なお試験は2ヵ年つづけておこなったが、傾向は全く同じであるので、第1年目のものをしめた。

(東近農試, 山崎)

表4 水稻の挫折抵抗性におよぼすチッ素とカリとの関係

チッ素使用	K施用	稈基部のK ₂ O (%)	挫折荷重 (g)	ワラのK ₂ O (%)	ワラのN (%)
(1) 少量	少量	2.0	430	2.1	0.7
	中量	2.7	420	2.4	0.9
	多量	3.4	460	2.3	0.8
(2) 中量	少量	0.6	320	1.9	1.1
	中量	2.3	400	2.8	1.1
	多量	3.4	420	2.8	1.0
(3) 中量	少量	0.4	380	1.4	1.5
	中量	0.9	370	2.5	1.6
	多量	3.2	410	3.2	1.4

(農技研, 高橋, 河野)

表5

試験場所	年次	品種	無カリ区 玄米重 (kg/a)	玄米収量指数			
				無カリ区	塩化カリ区	同分施肥区	カリ燻燐区
東北農試(矢巾)	1970	レイメイ	68.5	100	103	—	101
	1971	トヨニシキ	63.5	100	98	107	103
岩手農試(本場)	1970	フジミノリ	36.9	100	104	113	130
	1971	フジミノリ	42.8	100	107	115	137
岩手農試(県北)	1970	フジミノリ	57.9	100	201	106	104
宮城農試(岩沼)	1970	ササニシキ	64.5	100	101	103	104
	1971	ササニシキ	53.6	100	108	104	106
秋田農試(本荘)	1970	トヨニシキ	66.1	100	103	102	100
山形農試(本場)	1970	ササニシキ	74.1	100	106	103	107
	1970	でわみのり	76.8	100	103	100	103
	1971	ササニシキ	71.3	100	101	100	105
山形農試(庄内)	1970	ササニシキ	54.1	100	103	107	107
	1971	ササニシキ	37.0	100	101	109	109
平均			59.0	100	103	106	109
岩手(本場)を除く平均				100	103	104	104

(連絡試験, とりまとめ 東北農試, 山下)

表6 関東における標準施肥量

種類	目標収量 t/10a	施肥量(kg/10a)			吸収量			施肥倍率			
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
果さい	トマト	7	37	29	35	23.5	7.3	35.9	1.6	4.0	1.0
	キュウリ	5	34	26	33	14.2	4.2	21.0	2.4	6.2	1.6
	ナス	4	33	19	28	16.8	4.0	26.4	2.0	4.8	1.1
	イチゴ	1.5	28	25	26	9.3	3.2	12.3	3.0	7.8	2.1
結球 葉物	ハクサイ	6	28	20	25	15.0	5.3	21.6	1.9	3.8	1.2
	カンラン	5	27	22	26	22.4	6.1	25.2	1.2	3.6	1.0
	レタス	3	24	20	22	7.8	3.0	11.2	3.1	6.7	2.0
	カリフラワー	2	28	20	28	27.7	9.5	35.3	1.0	1.9	0.8
	セルリー	4	59	37	51	9.4	9.7	4.4	9.4	9.7	4.4
葉物	ハウレンソウ	2	17	12	15	10.7	2.7	13.8	1.6	4.4	1.1
	コマツナ	1.5	16	10	15	9.6	2.7	13.5	1.7	3.7	1.1
	ネギ	3	28	24	25	6.4	1.4	7.2	4.4	17.1	3.5
根さい な ど	ダイコン	6	19	14	15	20.9	6.6	26.4	0.9	2.1	0.6
	カブ	4	21	16	19	22.4	10.0	31.2	0.9	1.6	0.6
	ニンジン	2.5	22	18	20	11.3	4.7	28.4	1.9	3.8	0.7
	ゴボウ	2	20	15	18	18.0	6.5	24.0	1.1	2.3	0.8
	エダマメ	1.5	6	12	12	10.5	2.1	6.1	0.6	5.7	2.0

* 目標収量×収穫物100kg当り成分吸収量(kg)

(関東東山土肥技連協資料より 昭41)

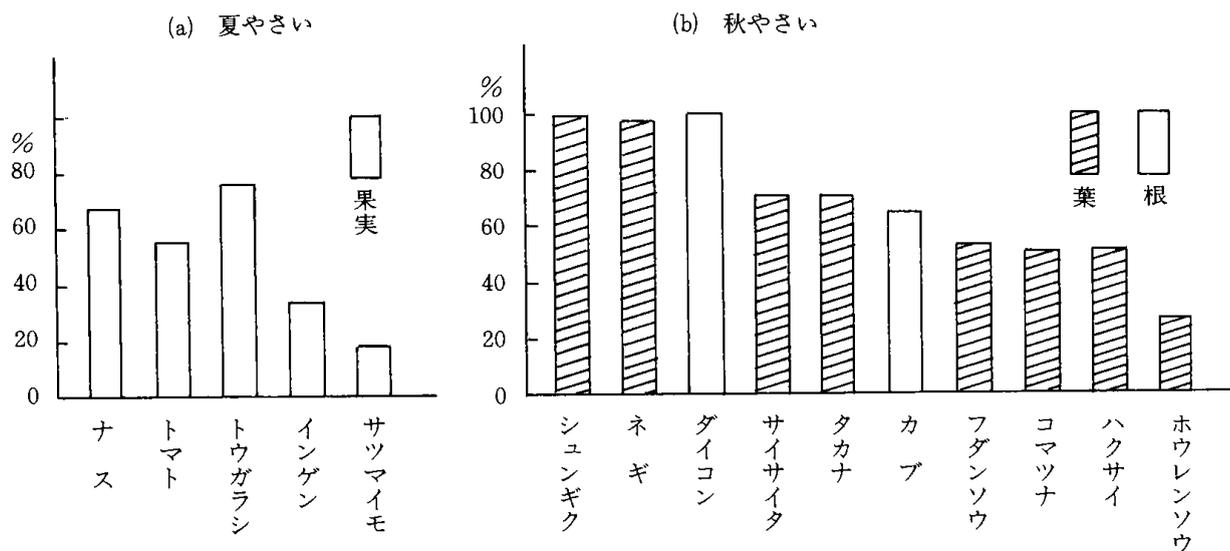


図1 加里不足土壌における各種やさいの生育比較 (三重大農, 位田ら)

表7 やさしいの養分吸収量と吸収比較

種類*	収量	吸収量 kg/a				吸収割合				吸収量100kgをあげるに要する吸収量kg						点数
		kg/a				割合				100kgをあげるに要する吸収量kg						
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	
キャベツ	A	366 ± 79	0.47	1.98	1.66	0.28	100	27	112	94	16	0.48	0.13	0.54	0.45	0.08
	B	457 ± 132	0.56	2.34	1.49	0.31	100	29	120	76	17	0.41	0.12	0.49	0.31	0.07
	C	372 ± 65	0.61	2.41			100	23	130			0.50	0.15	0.59		
ハクサイ	A	852 ± 482	0.75	2.20	1.76	0.25	100	35	103	83	12	0.25	0.09	0.26	0.21	0.03
	B	555 ± 173	0.80	2.53	1.26	0.28	100	33	107	53	12	0.43	0.14	0.46	0.23	0.05
	C		0.55	1.61			100	44	129			0.24	0.09	0.39	0.12	0.07
レタス	A	379 ± 174	0.34	1.49	0.47	0.28	100	37	164	52	31	0.24	0.09	0.39	0.12	0.07
	B	491 ± 156	0.43	4.08	0.73	0.33	100	20	189	34	16	0.44	0.09	0.83	0.15	0.07
	C		0.35	1.24	0.54	0.15	100	42	142	63	16	0.20	0.08	0.22	0.09	
タマネギ	A	462 ± 74	0.37	1.05	0.42		100	39	112	45	19	0.38	0.12	0.48	0.29	0.07
	B	462 ± 159	0.33	0.85	(0.40)		100	39	112	(48)	9	0.23	0.09	0.31	0.10	0.02
	C	397 ± 114	0.36	1.37			100	29	110			0.29	0.08	0.32		
ダイコン	A	427 ± 162	0.52	2.06	1.23	0.31	100	32	126	76	20	0.41	0.17	0.03	0.59	0.08
	B	547 ± 96	0.50	1.70	0.57	0.11	100	39	132	44	20	0.33	0.10	0.49	0.39	
	C	433	0.36	1.37			100	29	110			0.29	0.08	0.32		
ニンジン	A	157	0.27	1.61	0.93	0.13	100	42	248	143	20	0.41	0.17	0.03	0.59	0.08
	B	275	0.28	1.34	1.08		100	31	149	120	20	0.33	0.10	0.49	0.39	
	C		0.25	1.29	1.01	0.24	100	28	147	115	27	0.27	0.08	0.40	0.31	0.07
キュウリ	A	323 ± 162	0.71	3.36	2.90	0.63	100	38	167	146	33	0.24	0.09	0.40	0.33	0.08
	B	834 ± 350	0.59	2.31			100	29	110			0.19	0.09	0.35		
	C	656	0.38	1.46	0.85		100	54	209	121	20	0.39	0.21	0.81	0.47	
カボチャ	A	180	0.60	3.06	2.64	0.57	100	30	152	131	28	0.32	0.10	0.49	0.42	0.09
	B	630 ± 109	0.67	4.73	2.05	0.46	100	26	189	82	19	0.27	0.07	0.51	0.22	0.05
	C	932 ± 93	0.39	3.49			100	22	194			0.27	0.06	0.51		
トマト	A	679 ± 307	0.42	2.79	1.01	0.12	100	23	154	56	7	0.43	0.10	0.66	0.24	0.03
	B	423 ± 245	0.42	2.55	1.61	0.23	100	24	165	36	15	0.33	0.08	0.51	0.12	0.05
	C	504 ± 242	0.46	3.43			100	22	163			0.30	0.07	0.49		
ナス	A	698	0.34	2.20	0.75	0.27	100	19	128	43	16	0.58	0.11	0.74	0.25	0.09
	B	299 ± 179	0.28	1.09	0.68	0.22	100	34	131	82	27	0.62	0.21	0.82	0.51	0.07
	C	133 ± 32	0.46	1.30			100	45	129			0.31	0.14	0.40		
ピーマン	A	322 ± 273	0.59	1.59			100	50	134			0.47	0.23	0.63		
	B	253	0.30	0.56	0.18	0.13	100	35	66	21	15					
	C		0.30	0.56	0.18	0.13	100	35	66	21	15					
麦類平均																

注) A: 東京農試とりまとめ (関東主体, 昭40) (関東東山土肥技連協資料 No.5, 昭40)
 B: 東近農試とりまとめ (関西主体, 昭41) (そざいに関する土壌肥料研究集録 昭41, 全購連)
 C: 堀とりまとめ (作物生理講座 第2巻, 昭35, 朝倉書店)

50

表8 各作物の肥料感応性

	陸 稲	甘しょ	大 豆	あ わ	小 麦	裸 麦	なたね	夏作平均	冬作平均
-N	95	81	106	95	58	47	66	92	59
-P	90	86	24	37	14	10	5	64	10
-K	84	44	3	3	47	18	30	38	34
-Ca	103	109	38	71	70	67	85	86	75
	アルファ (1作)	" (2年)	アカク ローバ (1年)	" (2作)	ソルゴー	イタリア ンライグ ラス	テオシ ント	デントコ ーン	セブン トッブ
-N	41	108	127	117	75	17	40	33	22
-P	92	36	96	40	78	37	27	45	0
-K	108	68	68	32	67	77	24	19	2
-Ca	56	49	65	75	29	100	21	51	64
試験年次	1960 ~ 61				1962	1963			

(九州農試, 出井, 木下ら)

表9 各種作物のカリ吸収

	作物名	施肥量 kg/a	目的収穫物 kg/a	残存収穫物 kg/a	K ₂ O 吸収量 g/a			残存部 K ₂ O 含有率(%)
					全 量	略奪部	残存部	
冬 作 物	小 麦	N 0.87	20.5	17.0	516	458	57	0.34
	裸 麦	P ₂ O ₅ 0.63	21.5	16.3	332	226	66	0.41
	なたね	K ₂ O 0.95	14.3	18.8	612	362	251	1.33
	ルーピン	CaO 2.72	43.0	18.8	752	639	113	0.60
夏 作 物	陸 稲	N 1.02	48.9	22.2	478	423	55	0.28
	甘しょ	P ₂ O ₅ 0.51	99.6	14.9	860	836	23	0.18
	大 豆	K ₂ O 0.95	16.8	18.6	383	326	57	0.34
	あ わ	CaO 3.15	32.4	6.8	726	706	21	0.12
	そ ば		15.9	6.0	369	305	62	0.69

(九州農試, 出井, 木下ら)

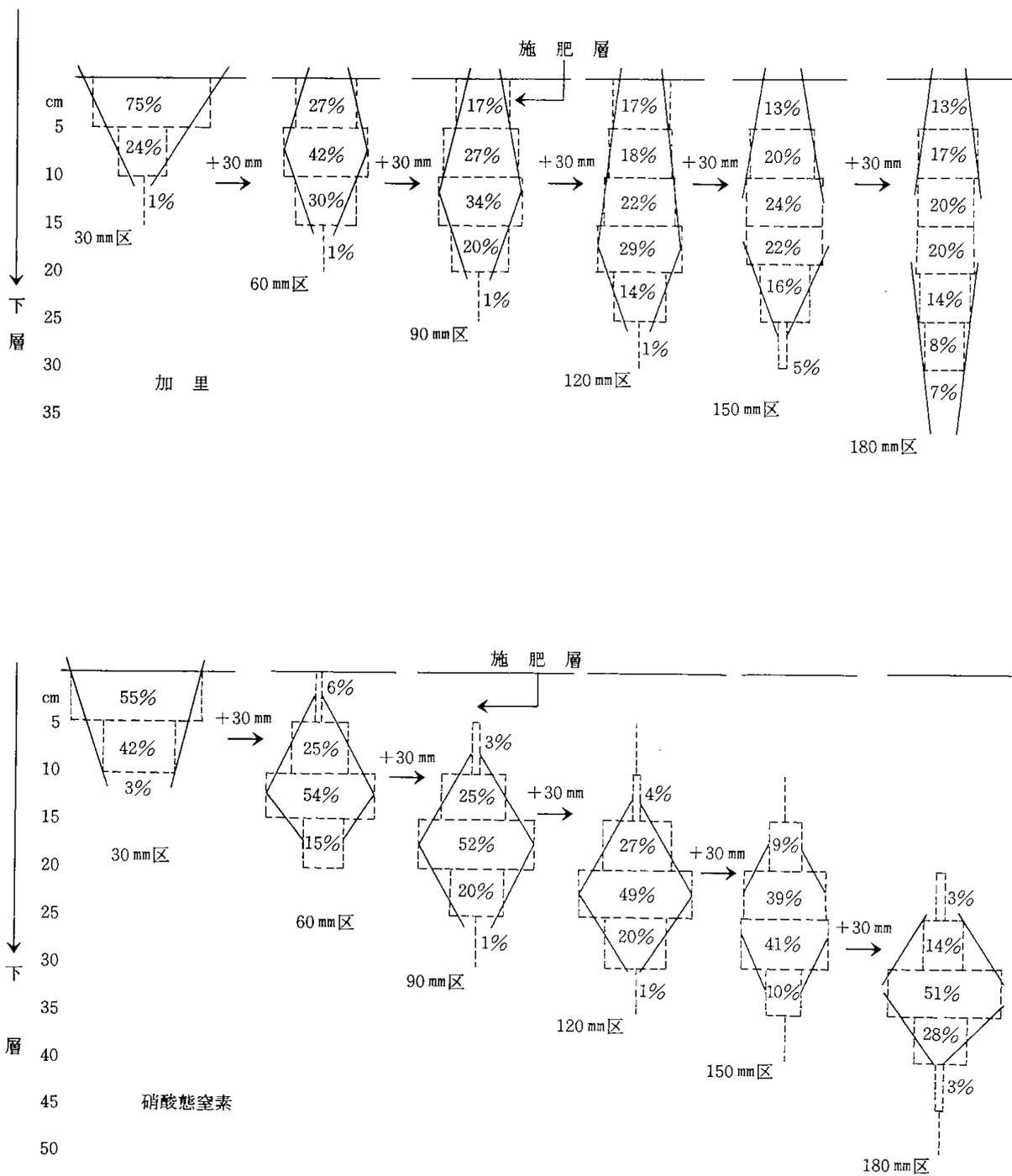


図2 かん水量の増加に伴う加里および硝酸態窒素の層別分布割合の変化
(鹿児島農試、野口)

北海道工業開発試験所技術資料

第 8 号

昭和54年 3月30日 印刷
昭和54年 3月30日 発行

発 行 所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区東月寒41-2
電 話 札幌 (851) 0 1 5 1

印 刷 所 株式会社正文舎印刷所
札幌市白石区菊水2条1丁目
電 話 札幌 (811) 7 1 5 1 ~ 3
