

論文 石炭ガス化スラグに含有される炭素がコンクリートに及ぼす影響

大林 誠司*1・石川 嘉崇*2・西 祐宜*3・猪瀬 亮*4

要旨: 炭素含有率の異なる 3 種類の石炭ガス化スラグ(CGS)を用い、CGS 中の炭素がモルタルおよびコンクリートに及ぼす影響を評価するため、種々の検討を行った。モルタルおよびコンクリート中に含まれる炭素含有量が多いほど、所要のフレッシュ空気量を得る AE 剤添加率は増加した。コンクリートにおいて、炭素含有量が多くなるとフレッシュ時に連行した空気泡は硬化時には減少しており、気泡間隔係数も大きくなる傾向を示した。また、既往の文献より、耐凍害性を確保できる気泡間隔係数を閾値として設定し、炭素含有量の指標を試算した。

キーワード: 石炭ガス化スラグ, 細骨材, 炭素含有量, 空気連行性, 気泡間隔係数, 耐凍害性

1. はじめに

石炭ガス化複合発電(以下、IGCC)は、現在主流の超々臨界圧微粉炭火力発電に比べ6%以上発電効率が上がり、その分CO₂排出量が低減できる次世代高効率石炭火力発電システムである。IGCCは、発生した石炭ガスをシフト反応器でCO₂と水素に変換しCO₂を分離回収することにより、系外にCO₂をほとんど排出させないことも可能である。IGCC発電所は空気吹と酸素吹の2方式があるが、空気吹の常磐共同火力(株)勿来発電所10号機が2013年から運転開始(2020年11月廃止)し、勿来IGCCパワー(出力525MW)が2021年4月、広野IGCCパワー(出力543MW)が2021年11月から運転開始した。酸素吹の大崎クールジェン(以下、OCG)は、2017年3月より広島県大崎上島で実証試験が行われている。

IGCCの副産物として石炭の灰分がガラス状のスラグ(以下、CGS)として排出され、CGSを用いたコンクリートは、通常の天然砂を用いたコンクリートと同等以上の力学的性能を有していることが確認されており¹⁾、2020年10月にJIS A 5011-5(コンクリート用スラグ骨材-石炭ガス化スラグ骨材)として制定された。

OCGのCGSは比較的炭素含有率が高いことが課題となっており、AE剤が炭素に吸着することにより空気連行性に大きな影響を与え、耐凍害性に支障を及ぼす可能性があると考えられている^{2,3)}。また、モルタル試験において、CGSを混合することでフレッシュ時に連行した空気泡が硬化後まで保持できず、無混合と比べ気泡間隔係数が大きくなる報告⁴⁾もされている。

そこで本研究では、炭素含有率の異なる3種類のOCGのCGSを用いてモルタルおよびコンクリート試験を行い、フレッシュ性状および硬化後の気泡組織を確認することでCGS中の炭素が及ぼす影響を検討した。

2. 試験概要

2.1 使用材料

表-1に使用材料、表-2に細骨材の物性値、表-3にCGSの炭素含有率、図-1、2に細骨材の粒度分布を示す。OCGのCGSは天然砂と比較し、密度は大きく、吸水率は少ない。摩砕処理を行うことで粒度分布はJIS A5308の規格

表-1 使用材料

材料	記号	種類・物性
水	W	つくば市上水道
セメント	C	普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm ³)
細骨材	S1	掛川産山砂
	S2	CGS-A
	S3	CGS-B
	S4	CGS-C
粗骨材	G	青梅産硬質砂岩碎石(表乾密度: 2.65g/cm ³ , 実積率: 58.1%)
混和剤	Ad	リグニンスルホン酸塩, オキシカルボン酸塩
	AE	樹脂酸塩系界面活性剤

表-2 細骨材物性値

種別	表乾密度 [g/cm ³]	吸水率 [%]	実積率 [%]	粗粒率
S1	2.56	1.97	68.8	2.69
S2	2.94	0.89	68.3	2.72
S3	2.65	0.17	67.0	2.82
S4	2.96	1.35	66.1	2.54

表-3 ふるい処理毎の炭素含有率

種類	記号	炭素含有率
S2 (CGS-A)	イ	0.09%
	ロ	0.01%未満
	ハ	0.10%
S3 (CGS-B)	イ	0.23%
	ロ	0.13%
	ハ	0.20%
S4 (CGS-C)	イ	0.30%
	ロ	0.29%
	ハ	0.27%

*1 電源開発(株) 技術開発部 研究推進室 (正会員)

*2 明治大学 専門研究員 博士(工学) (正会員)

*3 (株)フローリック 技術本部コンクリート研究所 所長代理 博士(工学) (正会員)

*4 (株)フローリック 技術本部コンクリート研究所 (正会員)

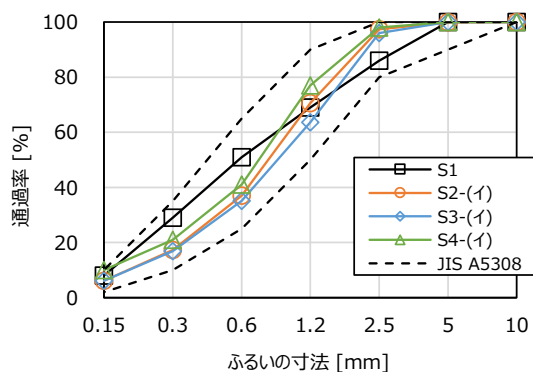


図-1 細骨材粒度分布(通過率)

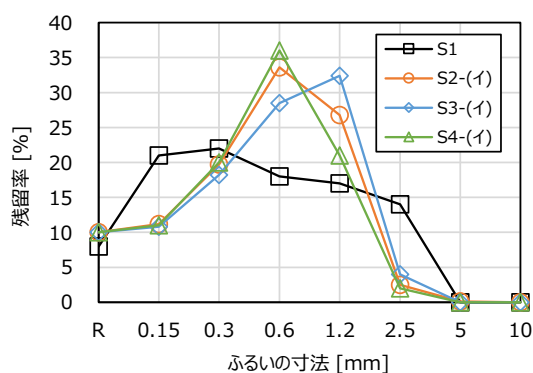


図-2 細骨材粒度分布(残留率)

表-4 モルタル配(調)合

No.	水準	処理状態	単位量 [g/L]					
			W	C	S1	S2	S3	S4
M1	S1-100	-	272	552	1384			
M2	S2-50	イ	287	574	667	766		
M3		ロ						
M4	S2-100	イ	297	594		1489		
M5		ロ						
M6	S3-50	イ	278	557	685		709	
M7		ロ						
M8	S3-100	イ	281	563		1406		
M9		ロ						
M10	S4-50	イ	288	576	671		769	
M11		ロ						
M12	S4-100	イ	298	596		1490		
M13		ロ						

表-5 コンクリートの配(調)合

No.	水準	記号	W/C [%]	かさ容積 [m³/m³]	s/a [%]	単位量 [kg/m³]						添加率 [%/C]		
						W	C	S1	S2	S3	S4	G	Ad	AE
C1	S1-100	-	55.0	0.60	48.6	175	318	845				925	1.0	
C2	S2-50	イ	55.0	0.60	48.6	175	318	422	485			925	任意	任意
C3	S2-50-W				49.3	169	307	435	500					
C4	S2-100				48.6	175	318		970					
C5	S2-100-W				50.0	163	296		1026					
C6	S2-100				48.6	175	318		970					
C7	S3-50				イ	55.0	0.60	48.6	175	318	422			
C8	S3-50-W	49.1	171	311				431		447				
C9	S3-100	48.6	175	318						875				
C10	S3-100-W	49.6	167	304						909				
C11	S3-100	48.6	175	318						875				
C12	S4-50	イ	55.0	0.60				48.6	175	318	422			488
C13	S4-50-W				49.1	171	311	431			499			
C14	S4-100				48.6	175	318				977			
C15	S4-100-W				49.3	169	307				1006			
C16	S4-100				48.6	175	318				977			

範囲内に調整されているが、ふるいの寸法 0.6mm および 1.2mm に残留する比率が高い特徴を持つ。また、含有されている炭素は微粒分に多く存在する。そのため、同じ CGS 種別でも炭素含有率や粒度が異なることで、空気連行性に影響を及ぼすことが考えられる。CGS はふるい処理を行わない原砂(イ), 0.075mm のふるいに通すことにより微粒分を除去したもの(ロ), それぞれの CGS 容積混合率 50%と同程度の粒度分布に調整したもの(ハ)を用意した。モルタル試験では(イ),(ロ), コンクリート試験では(イ),(ハ)を使用した。3 種類の CGS は全て石炭の種類が異なるものを使用, 炭素含有率の測定は JIS A5011-5 に準拠した。

2.2 モルタル試験

表-4 にモルタルの配(調)合を示す。W/C=50.0%, S/C=2.50 とし, CGS の種類および処理状態と, S1 に対する CGS 容積混合率を 0.50,100%と変化させた。AE 剤添加率を変化させ, 空気連行性の関係を取得した。

試験は温度 20±3°C, 湿度 60%以上の環境下にて行った。練混ぜはハイパワーモルタルミキサーを用い, 練混ぜ水を投入して低速で 30 秒間, 高速で 90 秒間の攪拌を行った。コンシステンシーの違いによって空気連行性に影響を及ぼさないよう, AE 減水剤を用いて一定のコンシステンシーとなるよう調整を行った。コンシステンシーの評価は JIS A1171 に準拠するスランプ試験, 空気量の測定は φ7.6×8.8cm の容器を用いて単位容積質量法によって実施した。

2.3 コンクリート試験

(1) フレッシュコンクリート

表-5 にコンクリートの配(調)合を示す。W/C=55.0%, かさ容積 0.60m³/m³, スランプ 18.0±2.5cm および空気量 4.5±1.0%を共通条件とした。CGS を混合することで S1 単独で使用するよりもスランプが大きくなることが

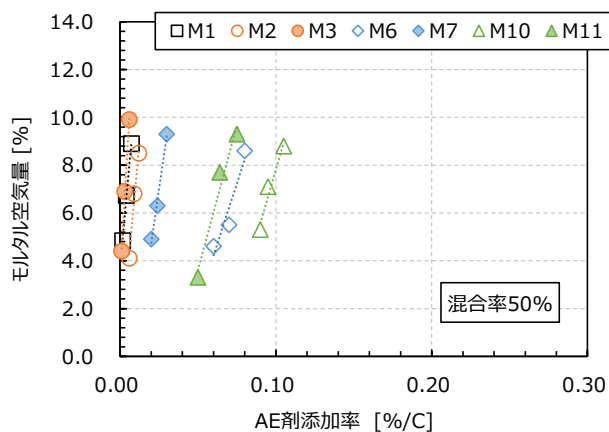


図-3 AE 剤添加率とモルタル空気量の関係
CGS 混合率 50%

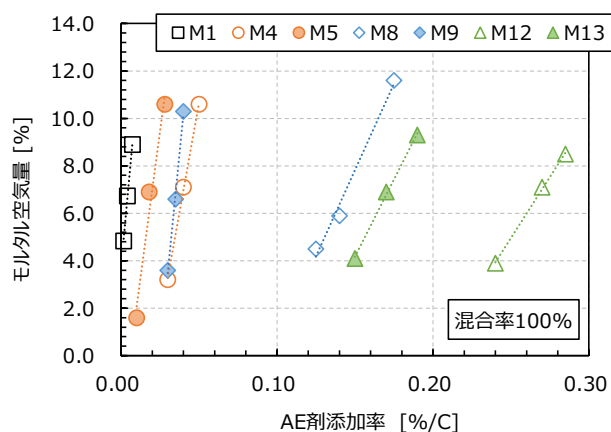


図-4 AE 剤添加率とモルタル空気量の関係
CGS 混合率 100%

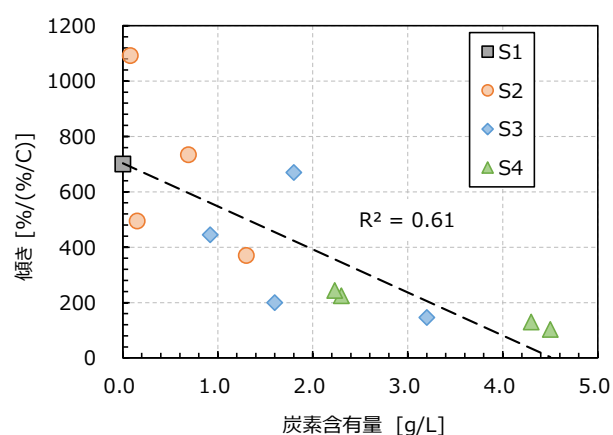


図-5 炭素含有量と傾きの関係

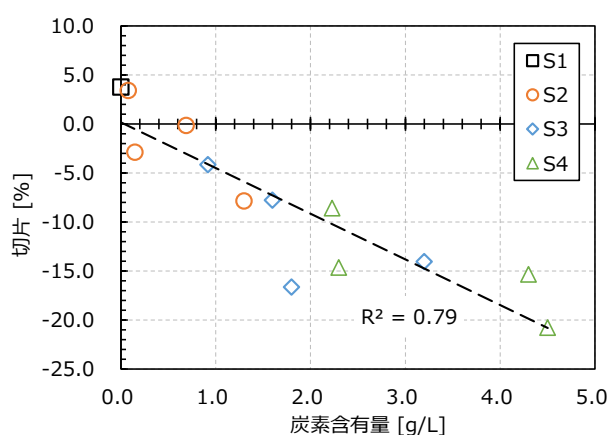


図-6 炭素含有量と切片の関係

予想されていたため、Ad の添加率で調整(たとえば C2,4)もしくは単位水量を減じる(末尾に「-W」と記載,たとえば C3,5)ことで、スランプおよび空気量の共通条件を満たすよう調整を行った。フレッシュコンクリートの試験は全て温度 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 60%以上の環境下にて行った。スランプ試験は JIS A1101、空気量試験は JIS A1128、凝結時間の把握は JIS A1147、ブリーディング試験は JIS A1123 に準拠した。

(2) 硬化コンクリート

$\phi 10 \times 20\text{cm}$ の型枠に試料を採取し、注水から 24 時間後に脱型、材齢 28 日まで水中養生を行った。圧縮強度試験は JIS A1108 に準拠して行った。気泡組織の計測は、供試体の高さ方向半分のところを切断し、研磨処理したものをを用い、ASTM C457 に準じて行った。トラバース長は 2522mm とし、2000 μm 以上の弦長を持つ気泡はカウントせず、得られた総弦長をトラバース長で除した値を硬化空気量とした。

3. 試験結果および考察

3.1 モルタル試験

図-3, 4 に AE 剤添加率とモルタル空気量の関係を示

す。混合率や CGS の種別に関わらず、ふるい処理を行った(ロ)を用いた場合、ふるい処理を行わない原砂(イ)を使用するよりも、同一の空気量を得るための AE 剤添加率は小さくなった。また、CGS 混合率を増やすことで、所

表-6 フレッシュコンクリートの試験結果

No.	炭素含有量 [kg/m ³]	SL [cm]	Air [%]	ブリーディング		凝結時間 [h:m]	
				量 [cm ³ /cm ²]	率 [%]	始発	終結
C1	0	17.5	4.3	0.100	2.55	5:55	7:40
C2	0.437	18.0	4.7	0.180	4.17	5:50	7:50
C3	0.450	18.5	4.1	0.140	3.28	6:30	8:20
C4	0.873	19.0	4.3	0.373	8.33	6:10	8:10
C5	0.923	18.5	4.2	0.689	17.08	8:10	10:10
C6	0.970	18.0	4.7	0.481	10.95	6:55	8:55
C7	1.005	17.5	4.0	0.156	3.54	6:00	8:00
C8	1.028	18.5	4.2	0.128	2.92	6:25	8:10
C9	2.013	19.0	4.0	0.581	13.10	6:55	8:50
C10	2.091	18.0	4.6	0.576	13.74	8:55	11:00
C11	1.750	17.5	5.2	0.350	7.84	7:10	9:10
C12	1.464	18.0	4.6	0.169	3.91	5:50	7:40
C13	1.497	18.0	4.8	0.143	3.34	5:55	7:45
C14	2.931	18.0	4.2	0.222	5.00	5:50	7:35
C15	3.018	18.0	4.6	0.183	4.39	6:30	8:30
C16	2.833	16.0	4.0	0.454	10.49	6:15	8:05

要のフレッシュ空気量を満足させるための AE 剤添加率は増加することを確認した。この関係を最小二乗法で回帰し、傾きと切片を算出し、モルタル中に含まれる CGS 由来の炭素含有量と整理した。ここで、傾きは単位添加率あたりの空気連行性、切片は有効添加率(空気連行が始まるまでの添加率)のポテンシャルとなる。図-5 に炭素含有量と傾き、図-6 に炭素含有量と切片の関係を示す。どちらも炭素含有量と線形関係があり、炭素含有量が多いほど傾きおよび切片は小さくなる傾向が確認された。特に切片の決定係数($R^2=0.79$)は傾きの決定係数($R^2=0.61$)よりも大きく、モルタル中に炭素が含まれると負の値をとり、あたかも消泡剤が添加されているような挙動をとることを示した。換言すると、炭素含有量を減らすことで、フレッシュ時の空気連行性を改善することが可能となる。

3.2 コンクリート試験

表-6 にフレッシュコンクリート試験の結果、図-7 にコンクリート中に含まれる炭素含有量と AE 剤添加率、の関係を示す。一定のコンシステンシーにおいて、同程度のフレッシュ空気量が得られたことを確認した。モルタル試験の傾向と同様に、CGS 混合率が高く、炭素含有量が多いほど AE 剤添加率は多くなり、CGS 種別ごとに傾向は異なることが確認された。

図-8 にブリーディング率と凝結始発時間の関係を示す。ブリーディングと凝結始発時間に線形関係が見られ、ブリーディングが増加すると凝結時間は増加する傾向が確認された。水和反応の進行に伴い、セメント粒子同士の接触面積は増加し、凝集を破壊するために必要なエネルギーは大きくなる。過剰なブリーディングは凝集を破壊するエネルギーを有し、再凝集までに時間を有したものである。

図-9 にブリーディング率と圧縮強度の関係を示し、各 CGS の処理状態(イ)のみを最小二乗法で回帰した際の決定係数を表記した。S2,3-(イ)はブリーディング率が増加すると圧縮強度は低下し、S4-(イ)は同程度となった。S2,3-(ハ)ではその傾向は顕著となり、より圧縮強度は低下した。構造体コンクリートのようにある程度の高さが存在する場合、ブリーディングによる水分上昇で下部と上部で水セメント比が変化し、強度分布が生じる可能性はある。本検討のように $\phi 10 \times 20\text{cm}$ でその影響は生じにくいと思われると同時に、水セメント比の変化では説明できないほどの強度低下が確認されており、欠陥部が形成されたと考える方が自然である。粗骨材下面や水みちによって空隙構造が増加し、強度低下につながったと考えられる。ただし、S4 では強度低下がみられないため、どの骨材物性に影響を受けているか今後照査していく。

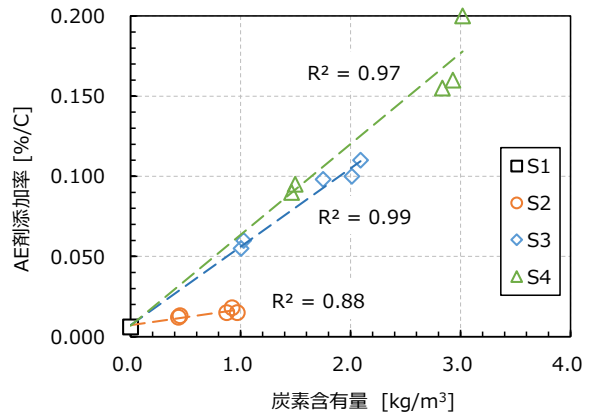


図-7 炭素含有量と AE 剤添加率の関係

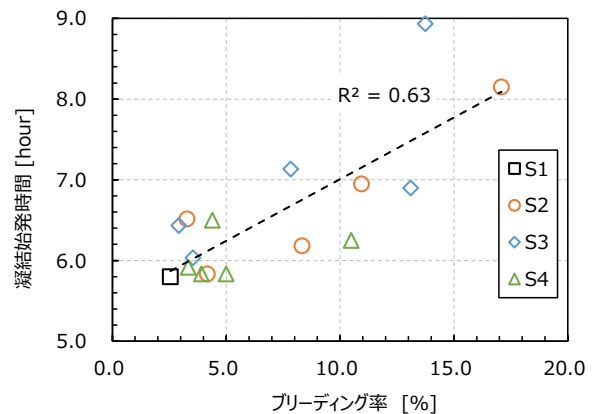


図-8 ブリーディング率と凝結始発時間の関係

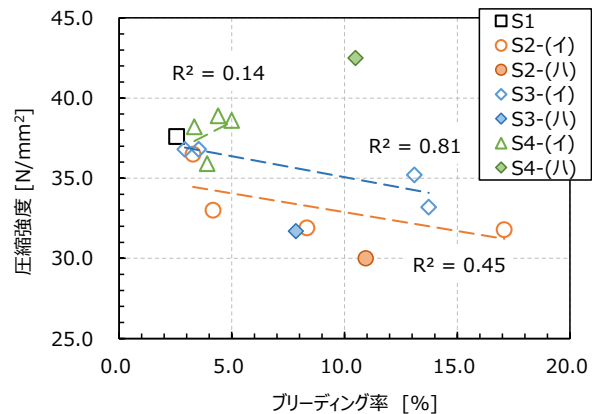


図-9 ブリーディング率と圧縮強度の関係

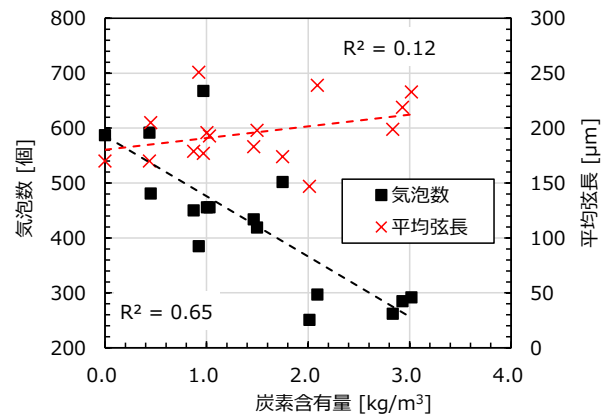


図-10 炭素含有量と気泡数および平均弦長の関係

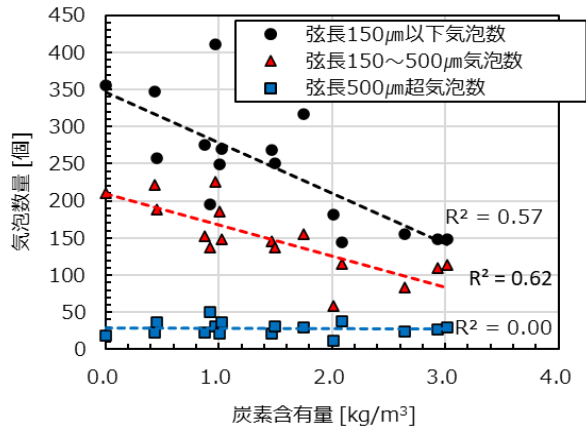


図-11 炭素含有量と気泡数分布の関係

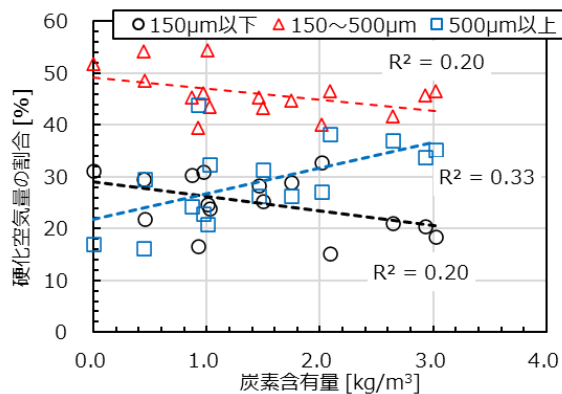


図-12 炭素含有量と硬化後空気量割合の関係

図-10 に炭素含有量と気泡組織の計測によって得られた気泡数および平均弦長を示す。炭素含有量の増加に伴い、検出された気泡数は減少する傾向が確認された。決定係数は小さいものの、炭素含有量の増加に伴って平均弦長は大きくなる傾向を示した。コンクリート中に炭素が含まれることで、フレッシュ時に連行された空気泡の安定性は低下し、合一作用に伴い粗大な気泡が形成されることが確認された。

図-11 に炭素含有量と気泡の弦長の違いによる気泡数量の関係、図-12 に炭素含有量と気泡の弦長の違いによる空気量の関係を示す。耐凍害性に効果があると言われる弦長 150 μm 以下の気泡は、炭素含有量の増加に伴い、気泡数および硬化後空気量の割合は線形的に減少する。一方、弦長 500 μm 超の気泡は、炭素含有量が増加しても気泡数はあまり変化しないが、炭素含有量の増加に伴い、硬化後空気量の割合は増加する傾向が見られた。

図-13 にブリーディング率と気泡間隔係数およびフレッシュ空気量から硬化空気量を引いた差分の値の関係を示す。ブリーディング率と気泡間隔係数に関係性は認められなかった。空気量の差分はブリーディング率 5% までブリーディング率の増加に伴い差分値は直線的に増加し、5% 以上では差分空気量 1.5~2.5% の範囲に分布したため、全体としての決定係数($R^2=0.04$)は小さくなった。

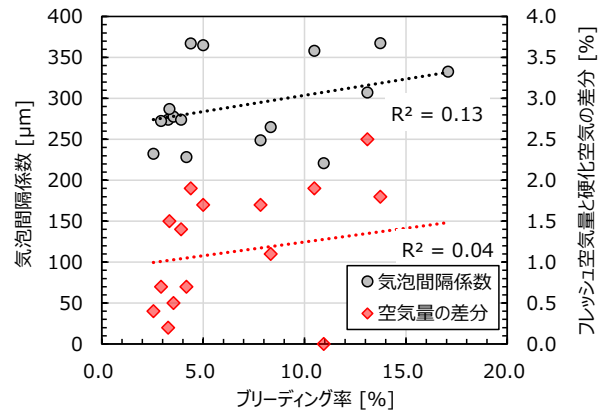


図-13 ブリーディング率と気泡間隔係数およびフレッシュ空気量と硬化空気量の差分の関係

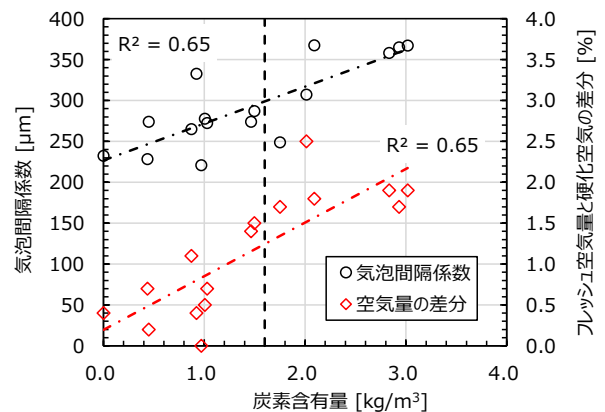


図-14 炭素含有量と気泡間隔係数およびフレッシュ空気量と硬化空気量の差分の関係

図-14 にコンクリート中に含まれる炭素含有量と気泡間隔係数およびフレッシュ空気量から硬化空気量を引いた差分の値の関係を示す。炭素含有量が多くなると、フレッシュ時に導入した空気泡は減少し、気泡間隔係数が大きくなる傾向を示した。硬化後に空気量が減少する理由として、ブリーディングと共に脱泡する可能性も考えられる。しかし、図-13 においてブリーディング率とフレッシュ空気量から硬化空気量を引いた差分の値に関係性がみられなかったことから、その可能性は低いと考えられる。谷口ら⁹⁾は CGS を 100% 混合したコンクリートの気泡組織の計測において、弦長が 1000 μm 以上となる粗大な気泡の割合が多かったことを報告している。今回の気泡組織の計測条件では、2000 μm 以上の弦長を持つ気泡はカウントしなかったため、同様の可能性も考えられる。以上より、液相中に存在する空気連行成分が炭素に吸着し、気泡膜の修正に使用される空気連行成分が枯渇したため、気泡が合一、粗大化しやすい状態になったと推察される。当然ながら粗大化した気泡は脱泡しやすいため、硬化空気量は減少する。

コンクリートの凍結融解試験において、高い耐久性指数が得られる気泡間隔係数は 300 μm 程度以下であり、気

泡間隔係数が 400 μm を下回ると耐久性指数が 60 未満となる^{6,7)}データが報告されている。ここで、気泡間隔係数 300 μm を閾値とし、試験結果を図-12 にプロットすると、炭素含有量は 1.6kg/m³ となる。つまり、設計空気量 4.5% のコンクリート中に含まれる炭素含有量が 1.6kg/m³ を下回れば、耐凍害性の確保が期待できることが示唆される。石炭ガス化溶融スラグ有効利用推進事業の成果報告書^リや谷口ら⁵⁾は、設計空気量を増やす、もしくはフライアッシュ用 AE 剤を用いることで、凍結融解 300 サイクルまで相対動弾性係数を 60 以上確保できることを確認している。コンクリート中に含まれる炭素含有量が 1.6kg/m³ を超える場合、同様の措置を講じることで、耐凍害性を確保できると推察される。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) モルタル試験において、AE 剤添加率とモルタル空気量の関係を直線回帰して得られた切片は、炭素含有量と相関関係が確認された。炭素含有量が多いほど切片は小さく、モルタル中の炭素量が多いと切片は負の値を示し、あたかも消泡剤を添加しているような挙動を示す。
- 2) コンクリート中に含まれる炭素含有量が多いほど、目標空気量を得るための AE 剤添加率は高くなり、CGS 種別ごとに傾向は異なることが確認された。
- 3) ブリーディング率と圧縮強度、気泡間隔係数およびフレッシュ空気量から硬化空気量を引いた差分の値に関係性は確認できなかった。
- 4) コンクリート中に含まれる炭素含有量が多くなると、フレッシュ時に連行した空気泡は硬化時には数および量共減少しており、気泡間隔係数も大きくなる傾向を示した。

- 5) 気泡間隔係数 300 μm を閾値とすると、設計空気量 4.5% のコンクリート中に含まれる炭素含有量が 1.6kg/m³ を下回れば、耐凍害性が確保できることが示唆された。

参考文献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：石炭ガス化スラグ有効利用推進事業，2019
- 2) 石川嘉崇，古川雄太，阿部道彦，友澤史紀：石炭溶融スラグ細骨材のコンクリート用細骨材としての有用性についての検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.127-132，2009
- 3) 古川雄太，石川嘉崇，阿部道彦，友澤史紀：品質改善した石炭溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの諸性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.77-82，2010
- 4) 今野聡，猪瀬亮，西祐宜，石川嘉崇，大林誠司：石炭ガス化スラグのコンクリート用細骨材としての適用検討(その 2 モルタル試験によるスラグの硬化気泡組織への影響の把握)，日本建築学会大会学術講演梗概集(東海)，pp.27-28，2021
- 5) 谷口円，齊藤辰弥，佐藤幸恵，小山明男，鈴木澄江，陣内浩：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状(その 7 気泡組織と凍結融解抵抗性)，日本建築学会大会学術講演梗概集(東海)，pp.43-44，2021
- 6) 日本コンクリート工学会：コンクリート中の気泡の役割・制御に関する研究委員会報告書，2016
- 7) 坂田昇，菅俣匠，林大介，橋本学：コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察，コンクリート工学論文集 23 巻 1 号，pp.35-47，2011