

論文 石炭ガス化スラグの炭素がコンクリートの耐凍害性に及ぼす影響

大林 誠司*1・野崎 渉太*2・西 祐宜*3・猪瀬 亮*4

要旨：前報告では炭素含有率の異なる石炭ガス化スラグ骨材を用いて、炭素含有量が多いコンクリートの基本性状を示した。本研究では、コンクリート中の炭素含有量と気泡間隔係数、気泡数量、平均気泡径および硬化後空気減分量の関係を整理するとともに、凍結融解試験を実施して、耐凍害性を確保できるコンクリート中の炭素含有量の上限值を推定した。また、石炭ガス化スラグ骨材のゼータ電位を測定し、電気化学的な性質から同スラグ骨材が AE 剤を吸着する理由について検討した。

キーワード：石炭ガス化スラグ、炭素含有量、気泡間隔係数、耐凍害性、ゼータ電位、電気化学的な性質

1. はじめに

石炭ガス化複合発電(以下、IGCC)は、現在、福島県で勿来 IGCC パワー (出力 525MW) および広野 IGCC パワー (出力 543MW) の 2 発電所が商用運転しており、広島県大崎上島で大崎クールジェン(出力 166MW) (以下、OCG)が実証試験を実施している。

IGCC の副産物である石炭の灰分由来のスラグ(以下、CGS)は、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。スラグ中の炭素含有率が高いと空気量を確保するために AE 剤を多量に投入する必要があるなどの課題があることから、炭素含有率が 0.1%を上限值として規定された。CGS の炭素成分は、石炭ガス化炉底部のスラグタップから溶融したスラグがチャンバーに落下した際にスラグ表面に付着したためと考えられている。

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、コンクリート中の炭素含有量がコンクリート中に及ぼす影響は不明瞭な点があるため、継続的に試験を行った。前報告¹⁾において、OCG の CGS を使用したコンクリート試験を行い、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 剤添加率は高くなるが CGS ごとにその傾向は異なること、フレッシュ時に連行した空気泡は硬化時には減少し気泡間隔係数も大きくなる傾向を示したことを報告した。

本研究では、前報告を含む炭素含有率の異なる OCG の CGS を用いてコンクリート試験および凍結融解試験を行った。フレッシュ性状および硬化後の気泡組織の確認および耐久性指数と比較することで CGS 中の炭素が耐凍害性に及ぼす影響を確認した。

更に、AE 剤吸着力が異なる 3 種類の OCG の CGS のゼータ電位²⁾を測定し、電気化学的な性質から CGS が AE 剤を吸着する理由について検討した。

2. コンクリート試験概要および結果

2.1 使用材料、配(調)合および試験概要

表-1 に使用材料、表-2 に細骨材の物性値、表-3 に CGS の炭素含有率を示す。OCG の CGS は天然砂と比較し、密度は大きく、吸水率は小さい。CGS に含有されて

表-1 使用材料

材料	記号	種類・物性			
水	W	つくば市上水道(表4C1-C21), 東松山市上水道(表4C22-C26)			
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	S5	CGS-D	
	S3	CGS-B	S6	CGS-E	
	S4	CGS-C	S7	CGS-F	
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%)表4C1-C21 (表乾密度: 2.66g/cm ³ , 実積率: 60.4%)表4C22-C26			
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
S5	3.04	0.57	67.1	2.55
S6	3.05	0.76	—	2.46
S7	3.04	0.53	—	2.86

表-3 CGS の炭素含有率

種別 \ CGS処理	イ	ロ	ハ	ニ
S2(CGS-A)	0.09%	0.01%未満	0.10%	0.53%
S3(CGS-B)	0.23%	0.13%	0.20%	1.74%
S4(CGS-C)	0.35%	0.24%	0.27%	2.09%
S5(CGS-D)	0.25%	0.15%	0.23%	1.36%
S6(CGS-E)	0.30%	0.21%	0.17%	1.63%
S7(CGS-F)	0.28%	0.12%	—	0.86%

(イ)CGSはふるい処理を行わない原砂、(ロ)0.075mmのふるいに通すことにより微粒分を除去したものを、(ハ)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を、(ニ)微粒分

*1 電源開発(株) 技術開発部 研究推進室 (正会員)

*2 電源開発(株) 技術開発部 茅ヶ崎研究所 (正会員)

*3 (株)フローリック 技術本部コンクリート研究所 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)

いる炭素は微粒分に多く存在する。炭素含有率の測定は JIS A5011-5 に準拠した。

表-4 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±3°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 に準拠した。

気泡組織の観察は ASTM C457 に準じて行い, 材齢 28 日まで水中養生を行った φ10×20cm を用い, 高さ方向半分のところを切断し, 研磨処理したものを試料とした。トラバース長は 2522mm とし, 2000μm 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。

凍結融解試験は JIS A 1148 に準拠し, 材齢 28 日まで水

中養生を行い, 材齢 28 日に A 法にて試験を開始した。

2.2 コンクリート試験

表-5 にフレッシュコンクリート試験の結果を示す。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。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 ごとに傾向は異なることが確認された。

図-1 にコンクリート中の炭素含有量とフレッシュ空気量と硬化後空気量の差分量, 図-2 に炭素含有量と硬化後の気泡数量, 図-3 に炭素含有量と平均弦長, 図-4 に炭素含有量と気泡間隔係数の関係を示す。コンクリート中の炭素含有量と気泡状態には高い相関があり, 炭素含有量が大きいほどフレッシュ時から硬化後の空気量減少量(硬化後空気減分量)は大きく, 気泡数量は小さく, 平均弦長は大きくなり, 結果として気泡間隔係数は大きくなる傾向が確認された。これまでの検討においても, 同様の傾向を確認しており, 耐凍害性に問題が生じる可能性は高い。

界面活性剤の一種である AE 剤は表面張力を低下させるため, Young-Laplace の式 ($\delta P = 2\gamma/r$, δP : 気泡の過剰圧,

表-4 コンクリートの配(調)合

No.	水準 細骨材-混合率	CGS 処理	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	S5	S6	G	Ad	AE		
C1	S1-100	-	55.0	0.60	48.6	175	318	845						925	1.0	任意		
C2	S2-50	イ	55.0	0.60	48.6	175	318	422	485					925	任意			
C3	S2-50-W				49.3	169	307	435	500						1.0			
C4	S2-100				48.6	175	318		970						任意			
C5	S2-100-W				50.0	163	296		1026						1.0			
C6	S2-100	ハ			48.6	175	318		970						任意			
C7	S3-50	イ	55.0	0.60	48.6	175	318	422		437				925	任意			
C8	S3-50-W				49.1	171	311	431		447					1.0			
C9	S3-100				48.6	175	318			875					任意			
C10	S3-100-W				49.6	167	304			909					1.0			
C11	S3-100	ハ			48.6	175	318			875					任意			
C12	S4-50	イ	55.0	0.60	48.6	175	318	422			488			925	任意			
C13	S4-50-W				49.1	171	311	431			499				1.0			
C14	S4-100				48.6	175	318				977				任意			
C15	S4-100-W				49.3	169	307				1006				1.0			
C16	S4-100	ハ			48.6	175	318					977			任意			
C17	S5-50	イ	55.0	0.60	47.0	175	318	413				485		954	任意			
C18	S5-50-W				47.4	172	313	420				492			1.0			
C19	S5-100				47.0	175	318					970			任意			
C20	S5-100-W				47.8	169	307					1000			1.0			
C21	S5-100	ハ			47.0	175	318						970		任意			
C22	S6-50	イ	55.0	0.60	46.7	175	318	410					485	963	任意			
C23	S6-50-W				47.1	172	313	415					491		1.0			
C24	S6-100				46.8	175	318						967		任意			
C25	S6-100-W				47.5	169	307						997		1.0			
C26	S6-100	ハ			48.6	175	318							967	任意			

スランプ : 18.0±2.5cm, 空気量 : 4.5±1.0%

表-5 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 ³]	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
C17	1.213	16.0	4.6	0.162	3.69	5:55	7:42
C18	1.230	18.0	5.5	0.140	3.32	6:01	8:03
C19	2.425	17.8	5.1	0.291	6.72	6:23	8:05
C20	2.500	17.1	5.0	0.334	7.71	6:41	8:49
C21	2.231	19.0	3.9	0.681	15.32	7:14	9:07
C22	1.455	19.0	5.6	0.106	2.43	7:55	9:50
C23	1.473	18.0	4.6	0.096	2.32	10:05	11:55
C24	2.901	19.0	4.6	0.371	8.58	10:00	12:05
C25	2.991	19.0	6.1	0.249	5.97	11:30	13:35
C26	1.644	19.0	4.8	0.388	8.91	9:45	11:40

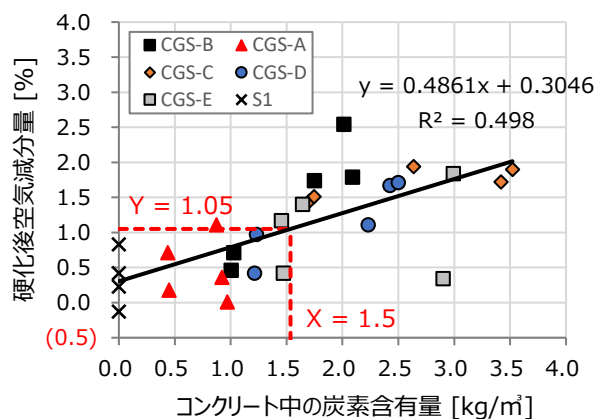


図-1 炭素含有量と硬化後空気減分量の関係

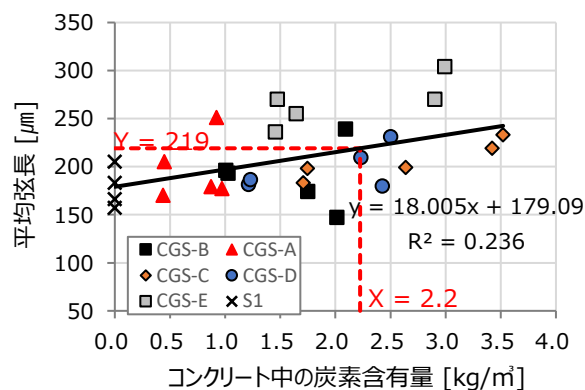


図-3 炭素含有量と平均気泡径の関係

γ : 表面張力, r : 気泡半径) より AE 剤の添加量が多いほど生成される気泡の大きさは小さくなる。そのためコンクリートの練り混ぜ過程で取り込まれた空気は、気泡表面に AE 剤の分子が吸着して微細化され気泡を安定化させ、かつ、気泡表面の AE 剤の疎水基の働きにより、気泡がコンクリート中に均一に分散される。しかしながら、炭素含有量が増加すると、AE 剤が CGS に吸着されて有効な AE 剤量が減少し相対的に気泡径は大きくなり、大きい空気泡は相対的に不安定で壊れやすく空気泡の数は減少していくと考えられる。つまり、コンクリート中の炭素含有量が多いほどコンクリート中の空気量が抜けやすくなる、ということを示している。

2.3 凍結融解試験

図-5 に凍結融解試験から得られた耐久性指数 DF と硬化後空気減分量, 図-6 に耐久性指数 DF と気泡数量, 図-7 に耐久性指数 DF と平均弦長, 図-8 に耐久性指数 DF と気泡間隔係数の関係を示す。決定係数は必ずしも大きくないが、一定の傾向は示していると考えられる。

これらの結果から、安全側を考慮し耐久性指数 DF が 70 を閾値とした場合、近似直線が対応する硬化後空気減分量, 気泡数量, 平均弦長および気泡間隔係数の限界値はそれぞれ 1.05%, 505 個, 219 μ m および 288 μ m との結果が得られた。

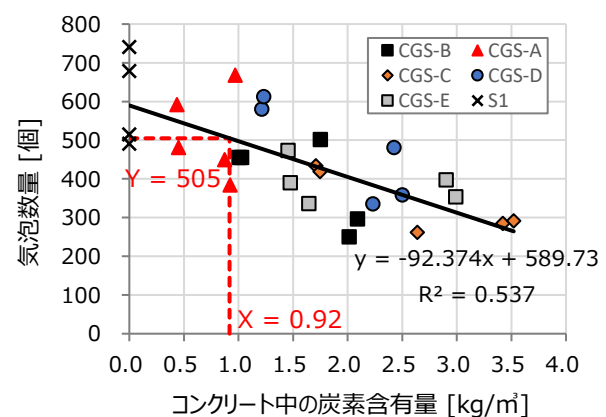


図-2 炭素含有量と気泡数量の関係

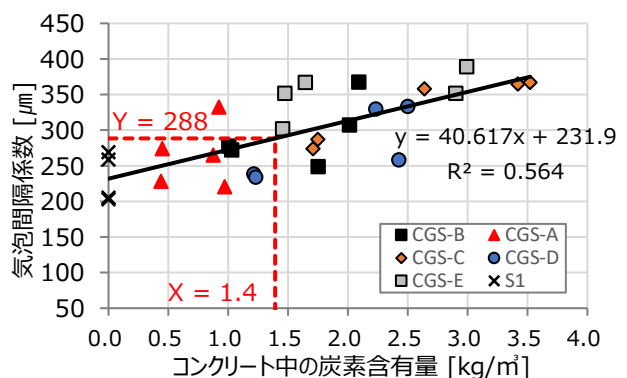


図-4 炭素含有量と気泡間隔係数の関係

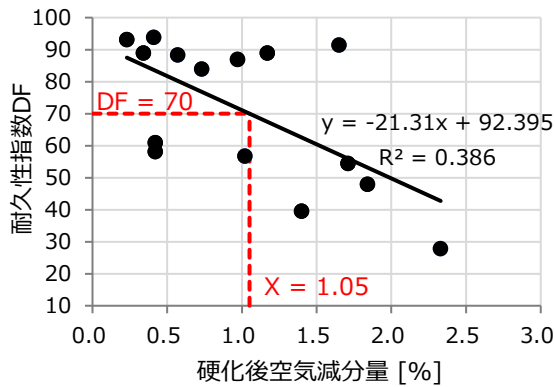


図-5 耐久性指数と硬化後空気減分量の関係

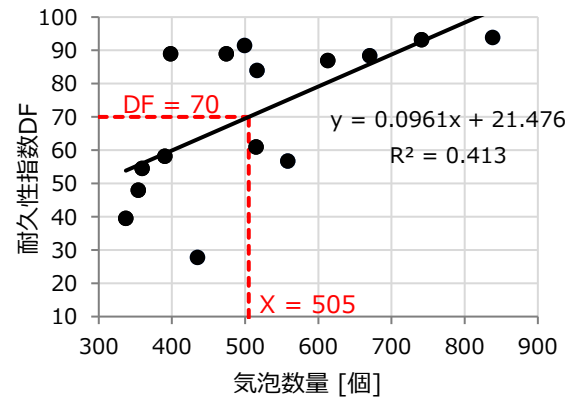


図-6 耐久性指数と気泡数量の関係

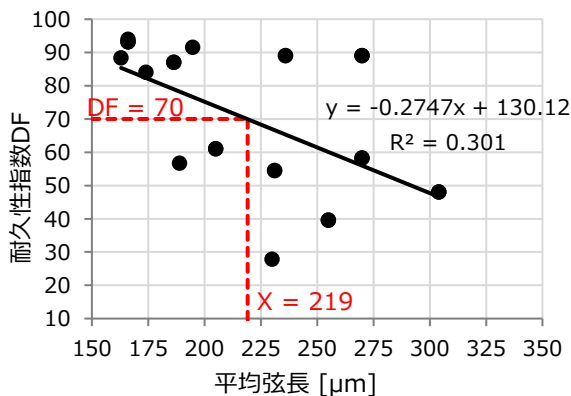


図-7 耐久性指数と平均気泡径の関係

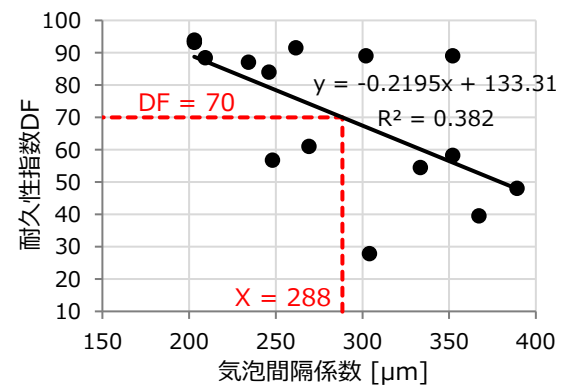


図-8 耐久性指数と気泡間隔係数の関係

2.4 コンクリートの炭素含有量と耐凍害性

凍結融解試験結果に基づく前述の限界値に対し、コンクリート試験から得られたコンクリート中の炭素含有量に対する硬化後空気減分量、気泡数量、平均気泡径および気泡間隔係数との関係から得られた近似直線から、炭素含有量の限界値を推定し、図-1～4に併記した。コンクリート中の炭素含有量の限界値は、それぞれ 1.5 kg/m³、0.92kg/m³、2.2kg/m³および1.4kg/m³以下であった。このうち、耐凍害性の指標として使用される気泡間隔係数の結果 1.4kg/m³が目安となると考えられる。

図-9にコンクリート中の炭素含有量と耐久性指数

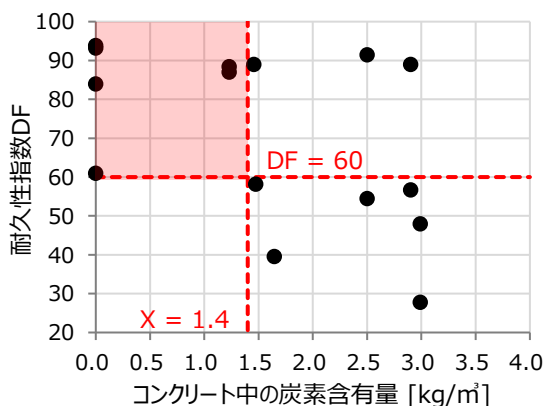


図-9 耐久性指数と炭素含有量の関係

DF の関係を示す。コンクリート中の炭素含有量が 1.4kg/m³ 以下であれば、一般的に耐凍害性を有するとされる耐久性指数 DF は 60 を確保できた。

以上の結果より、コンクリート中の炭素含有量は、概ね 1.4kg/m³ 以下を目安とすれば耐凍害性が確保できる見通しが得られた。今後も試験を継続しデータを集め精度を上げる計画である。

3. スラグの AE 剤吸着力

3.1 モルタル試験

表-6 にモルタルの配(調)合を示す。W/C=50.0%、S/C=2.50 とし、コンクリートマトリックスを想定したときの空気量が 2.0～7.0%となる範囲において AE 剤添加率を変化させ、空気連行性を確認した。CGS の種類および S1 に対する CGS 容積混合率を 0.50,100%と変化させモルタル中の炭素含有量に対する AE 剤添加量の関係を取得した。試験は温度 20±3℃、湿度 60%以上の環境下で行った。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

表－6 モルタル配(調)合

No.	水準 標準配合率	CGS 処理	単位量 [g/L]								
			W	C	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
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									
M14	S5-50	イ	290	580	666				784		
M15		ロ									
M16	S5-100	イ	302	604					1510		
M17		ロ									
M18	S6-50	イ	291	581	665					786	
M19		ロ									
M20	S6-100	イ	303	605						1512	
M21		ロ									
M22	S7-50	イ	276	553	692						819
M24	S7-100	イ	276	553							1638

W/C=50.0%, S/C=2.50

気量の測定は $\phi 7.6 \times 8.8 \text{cm}$ の容器を用いて単位容積質量法によって実施した。

図－10 にモルタル中の炭素含有量と AE 剤添加量の関係を示す。コンクリート同様モルタル中の炭素含有量と AE 剤の添加量は高い線形関係にあるが、回帰係数（傾き）はスラグにより異なる。CGS-D, CGS-C, CGS-B, CGS-E, CGS-A, CGS-F の順にグラフの傾きは小さくなり、スラグの AE 剤吸着力の大きさは CGS-D が最も大きく、CGS-F が最も小さいと考えられる。

3.2 メチレンブルー吸着量・BET 比表面積

CGS のメチレンブルー吸着量、BET 比表面積の測定を行った。CGS は、全粒径、全粒径から微粒分（75 μm 以下）をふるいにより除去したもの、および微粒分について

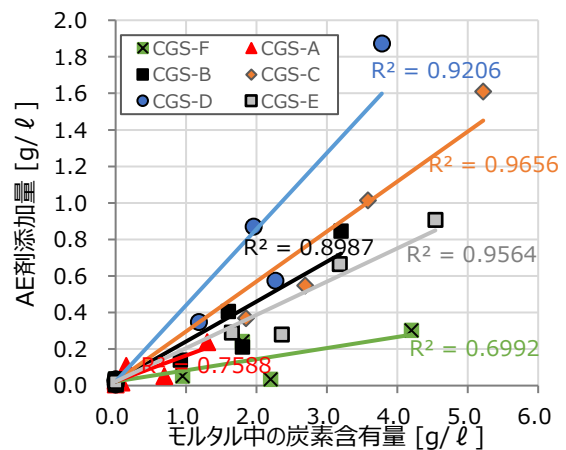
測定を行った。各試験の試験方法に関し、メチレンブルー吸着量は JCAS I-61-2008、BET 比表面積は窒素ガス吸着法で測定した。図－11 に炭素含有量とメチレンブルー吸着量の関係、図－12 に炭素含有量と BET 比表面積の関係を示す。

3.3 ゼータ電位および溶出イオン

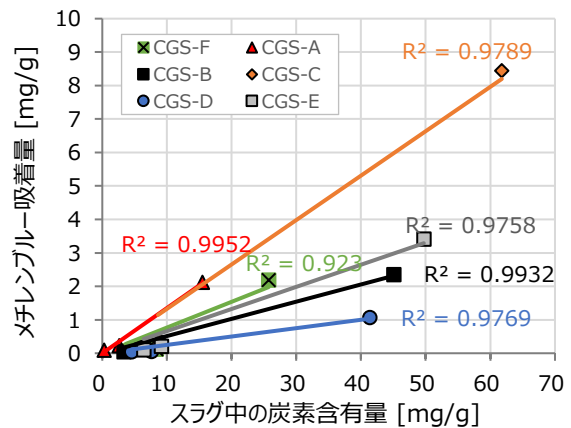
コンクリート（モルタル）中の炭素含有量と AE 剤添加量は高い相関があるので、AE 剤が吸着する原因は CGS に付着している「炭素」にあると考えられる。しかしながら、図－11 および図－12 より、CGS-D, CGS-E および CGS-F のメチレンブルー吸着量および BET 比表面積には大きな違いがないことから、AE 剤吸着力の違いは、活性炭の細孔のように炭素面の表面の物理的な凹凸形状によるものではないと考えられる。

そこで、CGS が持つ電気化学的な性質を調査するため、図－10 で最も AE 剤吸着力が大きい CGS-D、最も AE 剤吸着力が小さい CGS-F、およびその中間の CGS-E のゼータ電位を測定してみることにした。

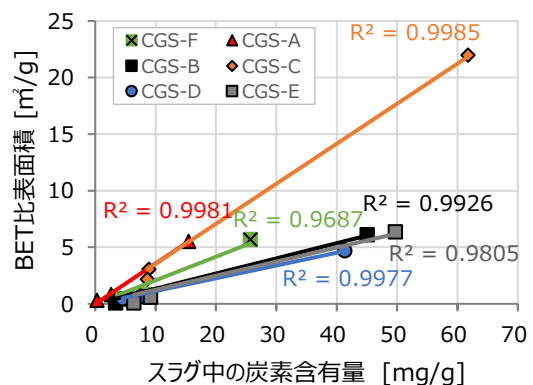
試験は、蒸留水を入れた容器に CGS（粒径 75～150 μm ）を入れ、pH が最大 13 程度になるまで KOH を加えてアルカリ度を変化させて発生するゼータ電位を測定（使用機器：超音波方式粒子径・ゼータ電位測定装置 DT-1210）した。測定結果を図－13 に示す。



図－10 炭素含有量と AE 剤添加量の関係



図－11 炭素含有量とメチレンブルー吸着量の関係



図－12 炭素含有量と BET 比表面積の関係

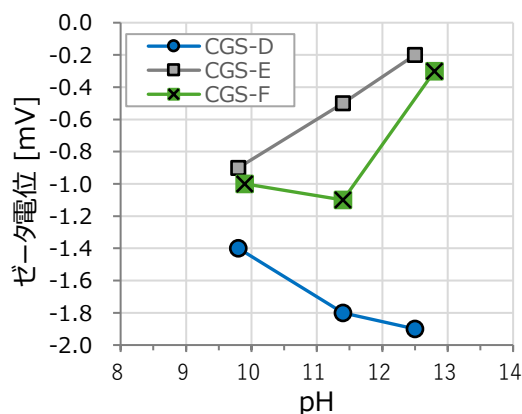


図-13 3種類のCGSのゼータ電位

CGS-F, CGS-D および CGS-E の初期 pH はそれぞれ 9.9, 9.8 および 9.8 であったが、アルカリ度を大きくしていくと CGS-E および CGS-F は電位が小さくなったが、CGS-D は大きくなった。これら 3 種類の CGS は、pH の変化に対して表面の電荷状態はそれぞれ異なった変化をする特性を有していることが判明した。なお、CGS は成分として塩基性酸化物 CaO を含んでおり、CaO の水和反応により OH⁻が生成したためアルカリ性を示したと考えられる。

CGS-F の溶出イオンをイオンクロマトグラフィー装置にて測定した。蒸留水に CGS-F を浸漬し、浸漬比率は質量比で蒸留水:CGS=5:5 として攪拌させながら 1 日経過した上澄み液をイオンクロマトグラフィー装置により採取して測定した結果、Na⁺が 57.4mg/L, K⁺が 11.6mg/L, Ca²⁺が 2.2mg/L 検出された。他の 2 種類の CGS は測定していないが、OCG の CGS は官能基が溶出しやすくコンクリート中では帯電していると考えられる。

ゼータ電位は、CGS 表面にごく近い層とその周囲の流体との間の電位差を表すため、CGS が液体中でどの程度の電荷を持っているかを示している。ゼータ電位が高い CGS-D は、イオン性の界面活性剤に対する吸着力が大きいことを示す。ただし、本研究で使用した AE 剤は、樹脂酸塩系の非イオン性 AE 剤であるので、吸着する原因は電荷相互作用によるものではない。

4. 考察

これまでの試験結果より、コンクリート中の炭素含有量と AE 剤添加量は高い相関があるので、AE 剤が吸着する原因は CGS に付着している「炭素」にあると考えられるが、炭素自体の物理的な形状によるものではない。一般的に炭素は炭素原子同士が強い共有結合で結びつき、その表面は電荷の偏りが小さい非極性であるため疎水性が高い。コンクリート中では非イオン性 AE 剤の疎水基は炭素との疎水相互作用やファンデルワールス力（非

共有結合的な相互作用）によりスラグの炭素に吸着すると考えられる。

しかし、それだけでは CGS の種類により必要な AE 剤添加量が大きく異なる理由が説明できない。CGS 粒子周囲に発生するゼータ電位が pH によって異なることが観測され、コンクリート中を想定した pH=12 で生じるゼータ電位に差異があることが判明した。CGS 本体自体が AE 剤の吸着に関係している可能性が示され、CGS 自体の電荷がゼータ電位と関係していると考えられるが、それがスラグの炭素とどう関係し、AE 剤添加量に違いをもたらすのかは不明である。今後もスラグの電気化学的な性質を調査し、スラグの炭素が AE 剤添加量に及ぼす影響を検討する計画である。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) コンクリート中に含まれる炭素含有量が多くなるほど、フレッシュ時から硬化後コンクリートの空気量減分量が大きくなり、硬化後コンクリートの気泡数量が少なくなる、といった現象が生じる。そのため気泡間隔係数が大きくなり、凍結融解抵抗性に問題が生じる可能性がある。凍結融解抵抗性試験結果から、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概ね 1.4kg/m³ 以下であれば耐凍害性が確保できることが示された。
- 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 剤添加量は多くなり、両者は高い線形関係にあるが、CGS ごとにその傾向は異なる。その差異はスラグに付着している炭素の物理的な性質ではなく、スラグ自体のゼータ電位等の電気化学的な性質によってもたらされた差異である可能性があることが確認された。

参考文献

- 1) 大林誠司, 石川嘉崇, 西祐宜, 猪瀬亮: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.70-75, 2022
- 2) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行: ゼータ電位—微粒子界面の物理化学, 株式会社サイエンス社, 1995