

## 論文 加圧流動床発電所から発生する石炭灰の有効利用に関する研究

佐々木肇\*<sup>1</sup>・新谷登\*<sup>2</sup>・喜多達夫\*<sup>3</sup>・福留和人\*<sup>1</sup>

要旨：加圧流動床発電所は、発電効率の改善および環境負荷の低減を目的に開発された石炭火力発電所であり、従来に比べて燃焼温度く、また、石灰石微粉末と混合燃焼することから、産出する石炭灰の物理化学的性質は、従来のフライアッシュと異なる。本研究では、これらの石炭灰のコンクリート用混和材への適用性を検討した。検討の結果、2次サイクロンと呼ばれる集塵設備から採取される石炭灰は、流動性改善効果は見られないが、強度改善効果を有していることが明らかとなった。また、各種耐久性試験および長さ変化試験の結果、実用上十分な耐久性を有していることが明らかとなった。

キーワード：加圧流動床発電所、石炭灰、混和材、圧縮強度、耐久性、長さ変化

## 1. はじめに

近年電力需要の増加に伴い、発電所の建設が促進されているが、石油燃料の大量消費、原子力発電所の建設用地確保の問題から石炭火力発電所が見直されつつある。加圧流動床発電所は、発電効率の改善および環境負荷の低減を目的に開発された石炭火力発電所であり、資源の有効利用および環境保全の観点から、今後石炭火力発電所の主流になることも予想される。この発電システムは、加圧状態で燃焼するため従来の発電システムに比べて燃焼温度が低いこと、脱硫のために石灰石微粉末を混合して燃焼させることが特徴であり、産出される石炭灰の物理化学的性質は、従来のフライアッシュと異なっている。現在、加圧流動床発電システムの導入を計画している発電所が建設中であり、産出する石炭灰の有効利用方法を開発することが大きな課題となっている。

以上のような背景から、本研究では、加圧流動床発電所から産出される石炭灰のコンクリート用混和材への適用性を検討するために、セメントの一部に置き換えたモルタルおよびコンクリートの強度発現特性、長さ変化特性および長期耐久性に関する試験を行った。

## 2. 加圧流動床発電所から産出する石炭灰の物理化学的性質

加圧流動床発電所から発生する石炭灰（以下、流動床石炭灰と呼ぶ）の内、サイクロン（1次および2次）と呼ばれる集塵設備から採取される石炭灰を用いた。流動床石炭灰の物理化学的性質を表-1に示す。いずれもフライアッシュに比べてCaOおよびSO<sub>3</sub>の比率が高く、SiO<sub>2</sub>の含有量が低い。これは、石灰石微粉末の混入および硫黄酸化物の脱硫時に生成する石膏の影響である。比重は、フライアッシュに比べて大きい。粒子形状は、比表面積および走査型顕微鏡写真（写真-1）からわかるように、採取箇所によって異なっており、1次サイクロンから採取される石炭灰（以下、1次サイクロン灰）は、粒子径はやや大きく、2次サイクロンのもの（以下、2次サイクロン灰）は、細かい。また、いずれも不定形な粒子が多く、球形粒子はほとんど見られない。

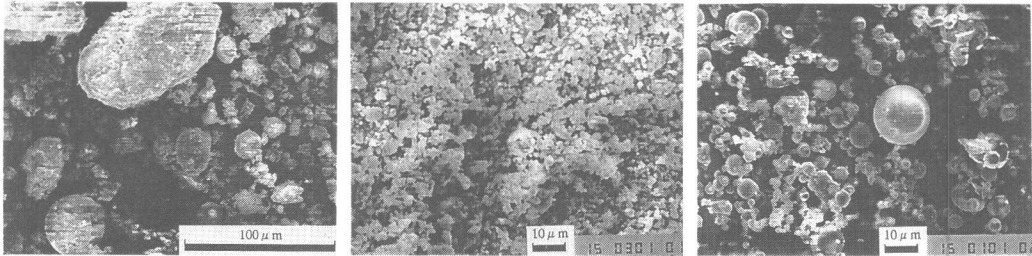
\* 1 (株) 間組技術研究所技術研究部第2研究室 (正会員)

\* 2 中国電力(株) 土木部課長

\* 3 (株) 間組技術研究所技術研究部第2研究室室長、工修 (正会員)

表-1 流動床石炭灰の化学組成

石炭灰種類		比重	フレン比 表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	45 $\mu$ フル イ残分 (%)	化学組成 (%)							
					SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
流動 床石 炭灰	1次サイクロン灰	2.67	2,550	52.8	32.7	25.5	7.6	22.0	0.4	8.6	0.0	0.2
	2次サイクロン灰	2.72	15,780	0.0	37.0	31.1	6.6	13.8	0.4	6.9	0.0	0.2
フライアッシュ		2.28	4,360	—	59.6	31.2	2.3	1.4	0.5	0.2	0.7	0.5



(1次サイクロン灰) (2次サイクロン灰) (フライアッシュ)  
写真-1 流動床灰およびフライアッシュの走査型電子顕微鏡写真

### 3. モルタルによる適用性の検討

コンクリート用混和材としての適用性を検討するためにモルタルの強さ試験を実施した。試験は、JIS A 5201に準じた。ここで、比較のために表-1に示すフライアッシュについても試験を行った。また、硬化過程における安定性を検討するために、水中養生時の長さ変化を測定した。

フロー値比（無添加に対する比）は、それぞれ88および92%であり、流動性改善効果は見られない。これは、粒子形状の影響であると考えられる。

図-1に材齢と活性度指数の関係を示す。1次サイクロン灰は、長期材齢においても基準モルタルの強度を下回っているが、2次サイクロン灰は、良好な強度発現性を有しており、いずれの材齢においても基準強度を上回っている。

図-2に水中養生時の長さ変化特性を示す。材齢初期は、基準モルタルと同程度の長さ変化を示しているが、材齢4週程度以降長さ変化は見られず、最終的には150 $\mu$ 程度と基準モルタルに比べて小さい膨張量となっている。基準モルタルと若干傾向は異なるが、異常膨張・収縮は、生じていないと言える。

以上のように流動床石炭灰は、いずれもフライアッシュの特徴である流動性改善効果は見られないが、2次サイクロン灰は、強度改善効果が顕著であり、コンクリート用混和材への利用に関して検討する価値は、十分高いと考えられる。

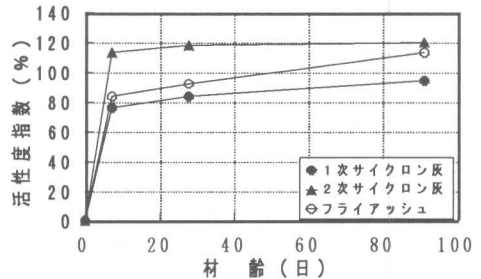


図-1 材齢と活性度指数の関係

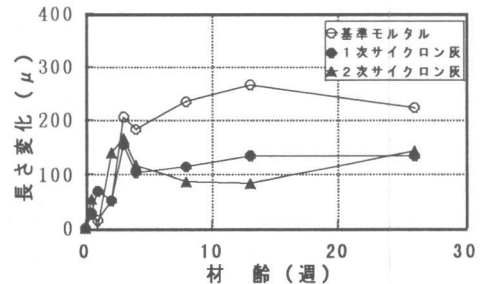


図-2 長さ変化特性（水中養生）

4. コンクリートへの適用性の検討  
モルタル試験の結果、強度改善効果が見られた2次サイクロン灰のコンクリート用混和材への適用性を検討することとした。

4. 1 使用材料および配合

表-2に使用材料の一覧を、表-3にコンクリートの配合を示す。水結合材比(W/(C+F))は、50、40および30%の3水準とし、2次サイクロン灰の置換率(F/(C+F))は、15および30%とした。また、単位水量および粗骨材量は一定とし、スランプおよび空気量は、高性能AE減水剤およびAE剤の添加量により調整した。

表-2 使用材料

種類	仕 様
セメント	普通ポルトランドセメント 比重:3.16, 比表面積:3,280cm <sup>2</sup> /g
混和材	流動床石炭灰(2次サイクロン灰) 比重:2.72, 比表面積:15,780cm <sup>2</sup> /g
細骨材	川砂(大井川産) 比重:2.62, 吸水率:1.49%
粗骨材	砕石(Gmax:20mm) 比重:2.72, 吸水率:0.60%
混和剤	高性能AE減水剤
	AE剤

表-3 コンクリートの配合

配合 No.	粗骨材最大寸法(mm)	スランプ(c m)	水結合材比 W/(C+F)(%)	空気量 (%)	細骨材率 s/a (%)	2次サイクロン灰置換率 (%)	単 位 量 (k g / m <sup>3</sup> )							
							水 W	セメント C	2次サイクロン灰 F	細骨材 S	粗骨材 G			
F 0-55	20	12	55	4.5	45.0	0	165	300	0	823	1040			
F30-55					44.6	30						210	90	810
F 0-40		15	40	4.5	42.0	0						413	0	729
F30-40					41.5	30						289	124	712
F 0-30		20	30	2.0	40.4	0						550	0	680
F15-30					40.0	15						468	82	669
F30-30					39.6	30						385	165	658

4. 2 コンクリートの練混ぜ方法

容量50リットルのパン型強制練りミキサーを使用し、図-3に示す方法で練混ぜた。

4. 3 試験項目および試験方法

試験項目および試験方法を表-4に示す。ここで、細孔径分布の測定および示差熱重量分析には、ウェットスクリーニングしたモルタル試料を用いた。

表-4 試験項目および試験方法

	試験項目	試験方法
フレッシュコンクリート	スランプ	JIS A 1101に準拠
	空気量	JIS A 1128に準拠
	練上り温度	棒状温度計による。
硬化コンクリート	圧縮強度	JIS A 1108に準拠(材齢7, 28, 56および91日)
	ヤング係数	コンプレッションメータによる(圧縮強度試験時)
	中性化促進試験	30℃、60%RH、CO <sub>2</sub> :10%(材齢28日試験開始)
	凍結融解試験	ASTM C 666(材齢14日試験開始)
	長さ変化試験	JIS A 1129に準拠
	自己収縮試験	埋め込み型ゲージによる
	細孔径分布	水銀圧入式ポルシメータによる
	Ca(OH) <sub>2</sub> 含有量	示差熱重量分析による

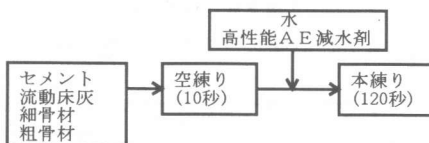


図-3 コンクリートの練混ぜ方法

4. 4 試験結果および考察

(1) フレッシュコンクリート

表-5に示すように、いずれも、高性能AE減水剤およびAE剤の添加量を調整することによって所要のスランプ、空気量を確保することができた。ただし、高性能A

表-5 フレッシュコンクリート試験結果

配合 No.	高性能AE減水剤添加量(%)	AE剤添加量*(A)	試験結果		
			練上り温度(℃)	スランプ(c m)	空気量(%)
F 0-55	0.5	1.0	22.0	14.0	4.3
F30-55	0.6	3.0	22.0	13.5	3.8
F 0-40	0.6	0.5	22.5	15.0	3.5
F30-40	0.8	1.5	22.5	15.0	4.0
F 0-30	1.2	—	24.0	19.5	2.0
F15-30	1.4	—	23.5	21.0	1.5
F30-30	1.5	—	24.0	21.0	1.9

\* ) AE剤添加量: 1Aは、0.003%×(C+F)を示す。

E減水剤およびAE剤添加量は、いずれも2次サイクロン灰の置換によって若干増大する傾向が見られた。また、試験結果には現れないが、コンクリートの粘性が若干増大する傾向が見られた。これは、使用した2次サイクロン灰の粒径が細かいことによるものと考えられる。

### (2) 圧縮強度発現特性

図-4に材齢と圧縮強度の関係、図-5に材齢と圧縮強度比（無置換に対する比）の関係を示す。図に示すように水結合材比、材齢によって傾向は異なるが、2次サイクロン灰の置換による強度改善効果が見られる。特に、材齢別では28日、水結合材比別では40および30%で強度比が高くなっている。なお、水結合材比30%の場合では置換率15と30%でほぼ同等の効果がみられた。

以上のことから、2次サイクロン灰の高強度用混和材としての適用性は十分高いと考えられる。

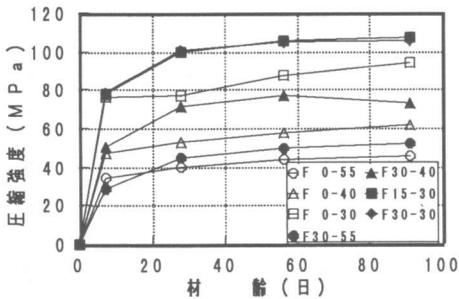


図-4 材齢と圧縮強度の関係

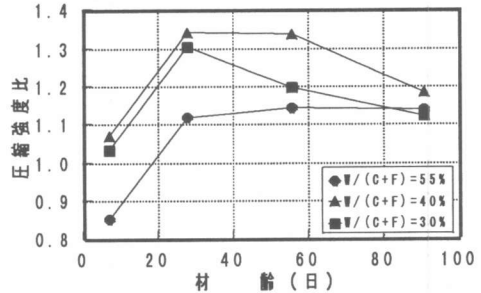


図-5 材齢と圧縮強度比の関係

### (3) ヤング係数

図-6に圧縮強度とヤング係数の関係を示す。

2次サイクロン灰を置換した場合、無添加と比べて同一圧縮強度に対するヤング係数は、若干小さい値となっている。しかしながらその差は小さく、実用上問題はないと考えられる。

### (4) 細孔径分布測定結果

図-7に水結合材比と細孔量の関係を示す。

2次サイクロン灰の置換の総細孔量への影響は小さいが、半径5nm以上の細孔量は、低減している。圧縮強度は、半径5~10nm程度以上の細孔量と相関があることが知られているが[1]、今回の結果でも図-8に示すように高い相関が見られる。このことから、強度改善効果の一つの理由として、微細な2次サイクロン灰の粒子がセメント粒子間を充填する効果（フィラー効果）が考えられる。

### (5) 中性化促進試験結果

図-9に水結合材比と中性化係数の関係を示す。ここで、中性化深さは、暴露材齢の平方根に比例すると仮定して中性化係数を算定した。表-6に材齢28日における水酸化カルシウムの定量結

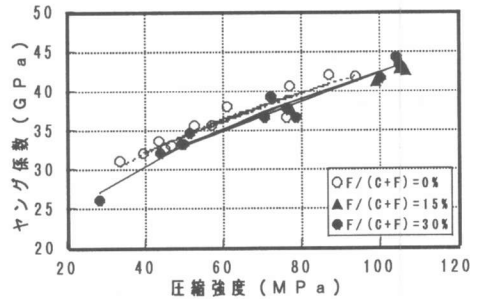


図-6 圧縮強度とヤング係数の関係

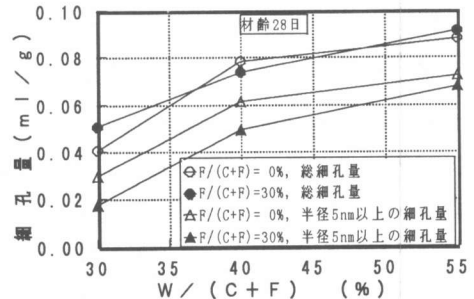


図-7 水結合材比と細孔量の関係

果を示す。図に示すように、2次サイクロン灰をセメントに置換することによって中性化速度は大きくなっている。これは、表-6に示すように2次サイクロン灰の置換により水酸化カルシウム量が低減しているためであり[2]、ポゾラン反応により水酸化カルシウムが消費されていることが推察される。なお、図-9から2次サイクロン灰の置換率30%は、水結合材比の10%程度の増大に相当すると読みとれる。このことを考慮して水結合材比を適切に選定すれば、鉄筋コンクリートへの適用も十分可能と考えられる。

表-6 水酸化カルシウム量の定量結果

流動床灰 置換率 F/(C+F)	水酸化カルシウム量 (%)		
	W/(C+F):55%	W/(C+F):40%	W/(C+F):30%
0	3.00	3.47	3.78
30	0.00	1.65	1.69

(6) 凍結融解試験結果

図-10および11に凍結融解試験結果を示す。図に示すようにいずれも良好な凍結融解抵抗性を有している。これは、2次サイクロン灰を置換したことによる若材齢時の強度発現の低下がないためであり、通常のコングリートと同様、空気量を適切に選定すれば所要の凍結融解抵抗性を確保できると言える。

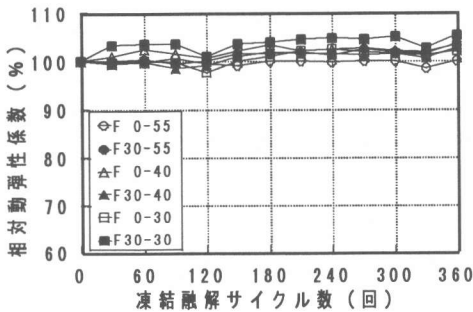


図-10 凍結融解サイクル数と相対動弾性係数の関係

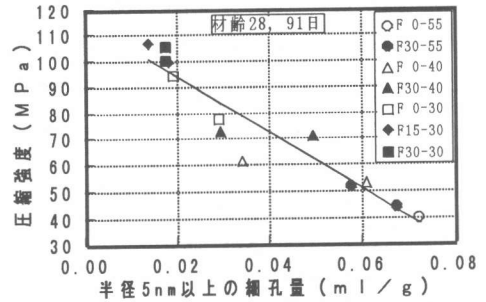


図-8 5nm以上の細孔量と圧縮強度の関係

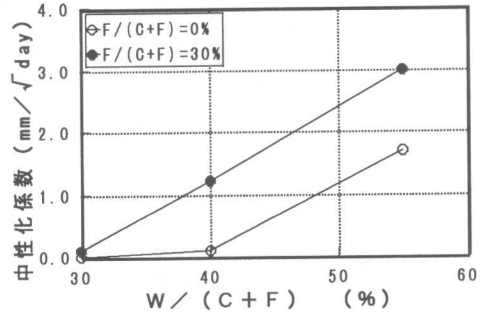


図-9 水結合材比と中性化係数の関係

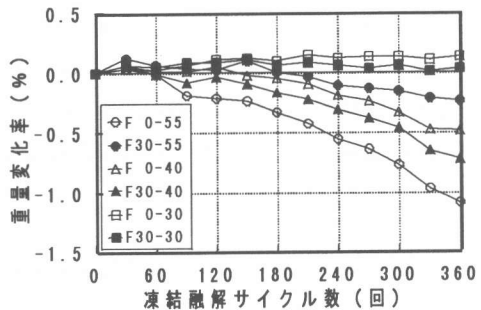


図-11 凍結融解サイクル数と重量減少率の関係

(7) 乾燥収縮試験結果

図-12に乾燥期間と長さ変化の関係を示す。図に示すように2次サイクロン灰の置換によって長さ変化が低減する傾向が見られる。図-13に重量減少率と長さ変化の関係を示すが、2次サイクロン灰を置換することによってこれらの関係が変化している。下村らにより重量減少率と長さ

変化の関係は、コンクリートの微視的構造によって評価可能であることが示されている [3]。このことから、長さ変化率が低減する原因の一つとして2次サイクロン灰の置換による微視的構造の変化の影響が考えられるが、さらに詳細な検討が必要である。

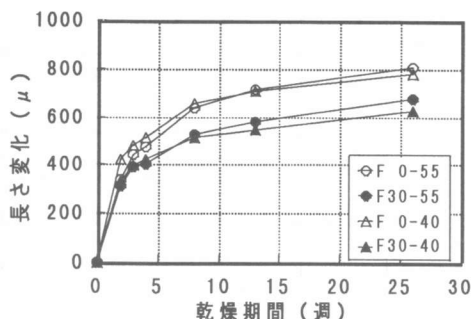


図-12 乾燥期間と長さ変化の関係

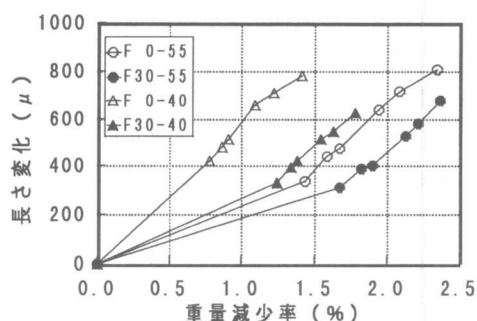


図-13 重量減少率と長さ変化の関係

#### (8) 自己収縮試験結果

図-14に材齢と自己収縮ひずみの関係を示す。図に示すように2次サイクロン灰の置換によって全体的に自己収縮ひずみが低減する傾向が見られる。この原因として、2次サイクロン灰の置換による微視的構造の変化、水和反応の変化等が考えられるが、詳細については不明である。いずれにせよ、2次サイクロン灰の置換による悪影響は見られず、実用上は問題ないと考えられる。

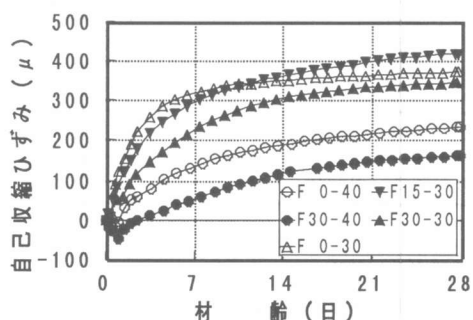


図-14 材齢と自己収縮ひずみの関係

#### 5. まとめ

加圧流動床発電所から産出される流動床石炭灰のコンクリート用混和材への適用性を検討した。その結果、2次サイクロンと呼ばれる集塵設備から採取される粒子径の細かい2次サイクロン灰は、強度改善効果を有し、また、実施した試験の範囲では耐久性上も問題は見られず、コンクリート用混和材としての適用可能性があることが確認された。ただし、含有している石膏の凝結遅延、長期安定性等に及ぼす影響、品質のばらつきの影響については検討していない。今後、これらの検討を加え、コンクリート用混和材としての利用可能性を調査する予定である。

#### 謝辞

実験に当たり石炭灰の提供および御指導を頂いた中国電力の関係各位に感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] 日本コンクリート工学協会：反応モデル解析研究委員会報告書（I）、pp.113～118、1996
- [2] 土木学会：フライアッシュを混和したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する長期研究、コンクリートライブラリー、第64号、1988
- [3] 下村匠、前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル、土木学会論文集、No. 520/V-28, pp. 35～46、1995. 8