

論文 加圧流動床石炭灰混入コンクリートの水和発熱特性

近藤 慎也*1・中下 明文*2・佐藤 良一*3・田中 雅章*4

要旨：本研究は加圧流動床石炭灰の有効利用を図ることを目的として，加圧流動床石炭灰混入コンクリートの水和発熱特性について灰の置換率および水結合材比をパラメータとした断熱温度試験結果をもとに検討を行った。また，岸らの複合水和発熱モデルの概念に基づき，クリンカー鉱物と加圧流動床石炭灰の相互依存性の観点から検討を行い，その結果，加圧流動床石炭灰混入コンクリートの断熱温度上昇量を低水結合材比の場合は比較的精度よく予測したが，普通強度のコンクリートでは初期の温度上昇を過小に評価した。

キーワード：加圧流動床石炭灰，水和発熱特性，断熱温度上昇試験，複合水和発熱モデル

1. はじめに

加圧流動床形式の石炭火力発電所は，発電効率の向上および環境負荷の低減のために開発された新しい方式の発電所であるが，ここから排出される石炭灰（以下，PFBC 灰）の有効利用が重要な課題となっている。

PFBC 灰はフライアッシュに比べ SiO_2 を少なく， CaO および SO_3 を多く含有しているためエトリンガイト， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が特徴的である。この PFBC 灰を混入したコンクリートは，初期に高温履歴を受けた場合に細孔構造が緻密化し強度が改善されることから，著者らはこれまでに PFBC 灰混入コンクリートのマスコンクリートおよび工場製品への適用を提案し，高温履歴を外的に与えた場合の検討を行っており，PFBC 灰が高い温度依存性を有することを明らかとしてきた^{1),2)}。しかし，実際に PFBC 灰混入コンクリートの有する水和発熱特性に関して行われた研究は少なく³⁾，灰の有する物理・化学的成分の観点から水和発熱特性を検討したものはない。

岸らの提案している複合水和発熱モデル⁴⁾は，クリンカー鉱物と高炉スラグ及びフライアッシュとの相互依存性を考慮した水和発熱モデルであり，ポルトランドセメントに関してのみ検討した他の

多くの水和反応モデルと比較し，一般性が高いモデルと考えられる。

そこで本研究では，種々ある水和発熱モデルの中から複合水和発熱モデルが混和材との相互依存性を最も適切に表現でき得ると考え，断熱温度上昇試験の結果をもとに，PFBC 灰混入コンクリートの水和発熱特性に影響を及ぼす要因について，複合水和発熱モデルの概念に基づいて検討を行う。PFBC 灰の有する基準発熱速度および温度活性，および灰の有する SO_3 の高含有によるエトリンガイトの生成による反応熱を考慮し，また，PFBC 灰と鉱物反応間の相互に及ぼす影響を，熱重量分析による水酸化カルシウムおよび結合水量の結果とあわせて検討する。

最後に断熱温度上昇試験および擬似断熱温度試験の実験結果と解析結果の比較検討を行う。

2. 実験概要

2.1 断熱温度上昇量

空気循環式の断熱温度上昇試験機を用いて測定した。コンクリートの容量は約 50L である。コンクリートの打込み温度は 20 ± 1 とした。

2.2 熱重量分析

所定の材齢において示差熱重量分析装置

*1 広島大学 大学院工学研究科 社会環境システム専攻 (正会員)

*2 中国電力株式会社 技術研究センター 土木・構築担当副長 工修 (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科専攻教授 社会環境システム専攻 工博(正会員)

*4 広島大学 大学院工学研究科 社会環境システム専攻 (正会員)

(DTA-TG)による測定を行い,得られた試料減量より結合水量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を求めた。試料はコンクリートと同様の水結合材および灰置換率のペースト供試体とし,材齢初期に高温履歴を与えた場合に関しても同様の測定を行った。

3. PFBC 灰混入コンクリートの水和発熱特性の検討とモデル化

3.1 モデルの基本概念と一般式

本研究では,PFBC 灰の物理・化学成分および断熱温度上昇試験結果に基づき,クリンカー鉱物と PFBC 灰の相互依存性を考慮した水和発熱特性の検討を行う。表 - 1 および表 - 2 に普通ポルトランドセメント(OPC)及び PFBC 灰の物理・化学的性質を示し,また表 - 2 にはフライアッシュの化学成分の例をあわせて示す。

複合水和発熱モデルでは,セメントの反応を反応の基本単位と考えられるクリンカー鉱物 (C_3A , C_4AF , C_3S , C_2S) ごとに分解して取り扱うが,混和材の高炉スラグおよびフライアッシュに関しては両者とも反応に関与するのはガラス相であり,これらはほぼ均質な材料と考えられることから,単一の反応単位として取り扱い,ポルトランドセメントおよび混和材間の相互依存性は実験結果及び既往の知見を基に係数として与えている。これに対し,PFBC 灰はこれらの混和材と比較し SiO_2 含有率が小さく,一方で CaO および SO_3 含有率が大きいので,自硬性を有していると考えられる。そこで,本研究ではコンクリート中の PFBC 灰は灰の自硬性による反応とボゾラン反応の 2 反応が行われているとの仮説の下で,これらの重ね合わせにより水和反応を表現することとした。

混合セメント総体の発熱速度は複合水和発熱モデルで示される式⁴⁾に PFBC 灰の発熱速度を新たに加えたものとする。

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum p_i \bar{H}_i \\ &= p_{\text{C}_3\text{A}}(\bar{H}_{\text{C}_3\text{AET}} + \bar{H}_{\text{C}_3\text{A}}) + p_{\text{C}_4\text{AF}}(\bar{H}_{\text{C}_4\text{AFET}} + \bar{H}_{\text{C}_4\text{AFET}}) \\ &\quad + p_{\text{C}_3\text{S}}\bar{H}_{\text{C}_3\text{S}} + p_{\text{C}_2\text{S}}\bar{H}_{\text{C}_2\text{S}} \\ &\quad + p_{\text{PFBCc}}\bar{H}_{\text{PFBCc}} + p_{\text{PFBCs}}\bar{H}_{\text{PFBCs}} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで, i は各クリンカー鉱物,PFBC 灰を表す。 \bar{H} は混合セメント総体の水和発熱速度, p_i は鉱物 i の単位質量当りの組成質量比である。PFBC 灰は前述のように 2 成分 p_{PFBCc} および p_{PFBCs} に分離し,本研究では解析値が実験値と極力一致するように両者の比率を 1 : 1 と仮定した。

基準発熱速度と温度活性の 2 つの特性値を用いて定式化する^{4),5)}。

$$\bar{H}_i = \gamma_i \cdot \beta_i \cdot \lambda_i \cdot \mu_i \cdot s_i \cdot \bar{H}_{i,T_0}(Q_i) \exp\left(-\frac{E_i(Q_i)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (2)$$

$$\bar{Q}_i \equiv \int \bar{H}_i dt \quad (3)$$

ここで, E_i は鉱物の活性化エネルギー, R は気体定数で, $-E_i/R$ を温度活性と定義する。 \bar{H}_{i,T_0} は基準温度 T_0 における鉱物の基準発熱速度であり,積算発熱量 \bar{Q}_i の関数, γ_i は初期水和発熱過程におけるフライアッシュ及び有機混和剤による遅延効果を表す係数, β_i は自由水(析出空間)の減少による発熱速度の低減を表す係数, λ_i は液相中の水酸化カルシウム量に依存したフライアッシュの発熱速度の変化を表す係数, μ_i はポルトランドセメントの鉱物組成の相違による基準発熱速度の変化を表す係数, s_i は粉末度の相違による基準発熱速度の変化を表す係数である。なお,有機混和剤による遅延効果を表す係数 γ_i は,本研究における実験の全配合で使用した高性能 AE 減水剤の添加量が遅延効果を及ぼすほど大きくないと考えられるた

表 - 1 OPC 及び PFBC 灰の物理的性質

種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	MB 吸着量 (mg/g)	フロー値比 (%)
OPC	3.16	3380	-	-
PFBC 灰	2.61	4580	0.42	84

表 - 2 OPC 及び PFBC 灰,フライアッシュの化学成分

種類	化学成分 (%)								
	強熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	2.00	20.65	5.15	2.96	64.63	1.03	1.93	0.30	0.36
PFBC 灰	5.90	42.40	12.60	3.96	24.10	1.21	5.71	0.49	0.68
Fly Ash	-	73.80	16.80	4.60	0.50	0.50	0.10	0.60	0.60

め、本研究では常に $\mu_i = 1.0$ とした。また、 μ_i は中庸熱ポルトランドセメントを使用する場合に考慮する係数であり、本研究では使用していないため同様に 1.0 とした。

3.2 PFBC 灰の基準発熱速度

PFBC 灰の基準発熱速度をフライアッシュとあわせて図-1 に示す。本研究では分

離した 2 成分について、それぞれ断熱温度履歴の結果を基に、自硬性を有する成分 (PFBC_C) とポゾラン反応成分 (PFBC_S) の基準発熱速度を図のように仮定した。PFBC_S についてはフライアッシュと同じ値となるよう、それぞれ仮定した。また、粉末度の相違による基準発熱速度の変化率は次式により表現される。

$$s_i = S_i / S_{i0} \quad (4)$$

ここで、 S_i は鉱物 i のプレーン比表面積 (cm²/g)、 S_{i0} は鉱物 i の基準プレーン比表面積である。PFBC 灰は本研究で使用した灰のプレーン比表面積を基準値としたため、 s_i は 1.0 とした。

3.3 PFBC 灰の温度活性

温度活性は鈴木ら⁵⁾が用いた 2 種類以上の打込み温度における断熱温度履歴より設定する方法が適切であるが、本研究では、打込み温度は一水準のみ行ったため、解析値が実験値と極力一致するように図-2 のように仮定した。PFBC 灰の温度活性は、著者らの研究より、高温履歴下で PFBC 灰混入セメントの反応が普通セメントに比べて促進し¹⁾、温度依存性が高いと考えられるため、本研究では温度活性-E/R を -29300 と仮定した。

3.4 エトリンガイトの生成反応

複合水と発熱モデルではエトリンガイトの生成反応による発熱をモデルの中で考慮している。PFBC 灰には SO₃ が多く含まれているため、ポルトランドセメント中の C₃A および C₄AF との反応によるエトリンガイトの顕著な生成が考えられる。また PFBC 灰中にも間隙質が含まれていると考えられることから、灰自体が水和によりエトリンガ

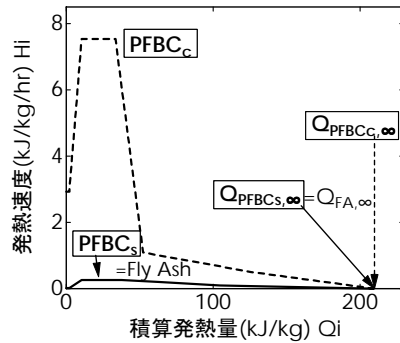


図-1 PFBC 灰の反応に設定した基準発熱速度

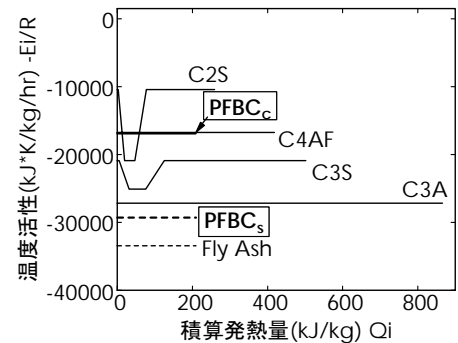


図-2 各鉱物反応に設定した温度活性

イトを生成することも考えられるが、本研究では灰自体と反応する成分はポルトランドセメントに比べ小さいとし、この影響は考えないこととした。

3.5 PFBC 灰の反応に消費される結合水率の検討

複合水と発熱モデルでは、自由水の減少による発熱速度の低減を次式により与えている⁵⁾。

$$\beta_i = 1 - \exp \left\{ -r \left\{ \left(\frac{\omega_{free}}{100 \cdot \eta_i} \right) / s_i^2 \right\}^s \right\} \quad (5)$$

ここで、 r, s は全ての鉱物に対して共通の材料定数であり、 $r = 5.0, s = 2.4$ である。 ω_{free} は正規化された自由水量、 η_i は正規化された鉱物 i の内部反応生成層厚であり、ここで ω_{free} は PFBC 灰の影響を取り込み、それぞれ次式で与える。

$$\omega_{free} = \frac{W_{total} - \left(\sum_{PC} W_i + W_{PFBCc} + W_{PFBCs} \right)}{C \cdot (p_{PC} + m_{PFBCs} \cdot p_{PFBCs})} \quad (6)$$

$$m_i = \eta_i / \eta_{i0} \quad (m_i < 1) \quad (7)$$

$$\eta_i = 1 - \left(1 - \bar{Q}_i / \bar{Q}_{i,\infty} \right)^3 \quad (8)$$

ここで、 W_{total} は単位水量、 W_i は各鉱物の反応により消費・固定された水量、 C は単位セメント量、 $\bar{Q}_{i,\infty}$ は鉱物 i の最終発熱量である。なお、水酸化カルシウムの不足により PFBC 灰の反応が停滞した場合の、ポルトランドセメントに対する自由水の減少の影響⁴⁾を m_{PFBCs} により評価する。

各反応に消費される各鉱物毎の結合水率は、クリンカー鉱物についてはモデルで採用している反応式より求めることができるが、混和材については鉱物組成が定かでない反応式から求めることができない。図-3 および図-4 に加圧流動床石炭灰

の水結合材比 30%および 45%の結合水率の経時変化を示す。実験結果は材齢によりバラツキがあり、配合間で逆転があるものの、PFBC 灰を混入したセメント (P30, P50) の結合水率は低下する傾向が見られる。また、高温履歴を受けた場合に材齢 10 日頃までの初期材齢でその傾向が比較的明確となっているが、これは高温化でポゾラン反応が促進されたことが考えられる⁶⁾。以上の結果と解析結果を通して、PFBC 灰の結合水率について、PFBC_Cは 0.20 とし、PFBC_Sは 0.10 と小さい値を仮定した。なお、化学的に結合する水のほかに物理的に拘束される水については 15%とし、水結合材比 30%の場合は 11%とした⁷⁾。

3.6 水酸化カルシウム量に依存する PFBC 灰の反応速度の評価

水酸化カルシウム量に依存する係数 λ_t は、複合水和発熱モデル⁵⁾と同様に PFBC 灰の影響を次式によって表す。

$$\lambda_t = 1 - \exp \left\{ -2.0 \cdot \left(\frac{F_{CH}}{R_{PFBC_SCH}} \right)^{5.0} \right\} \quad (9)$$

ここで、 F_{CH} は C₃S および C₂S の水和反応により

生成され、未だポゾラン反応により消費されていない Ca(OH)₂ 量 R_{PFBC_SCH} は Ca(OH)₂ が十分に存在する場合に PFBC 灰中の PFBC_S の反応に必要な Ca(OH)₂ 量である。PFBC 灰におけるポゾラン反応による Ca(OH)₂ の消費率については、ポゾラン反応による Ca(OH)₂ の消費と同時に PFBC 灰は CaO を含有しているため、Ca(OH)₂ の生成が考えられる。図 - 5 および図 - 6 に水結合材比 30%および 45%の Ca(OH)₂ の経時変化を示す。灰置換されたセメント (P30,P50) の水結合材比が大きいほど、養生温度が高いほど、材齢が経過するほど Ca(OH)₂ 量は小さくなる傾向が見られるが、生成量と消費量の関係は定かではない。しかしながら、本研究では PFBC 灰の Ca(OH)₂ の消費率は PFBC_S の反応量に対してフライアッシュと同様に 100%と仮定するとともに、PFBC 灰中の反応成分 PFBC_C に対して 15%の Ca(OH)₂ の生成率を仮定し、式(7)中の F_{CH} にこの生成量を加えることとした。

4. 断熱温度上昇試験との比較

使用した普通ポルトランドセメントの鉱物組成

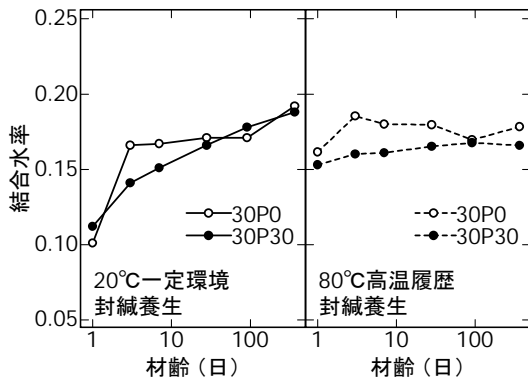


図 - 3 結合水量と材齢の関係 (W/B30%)

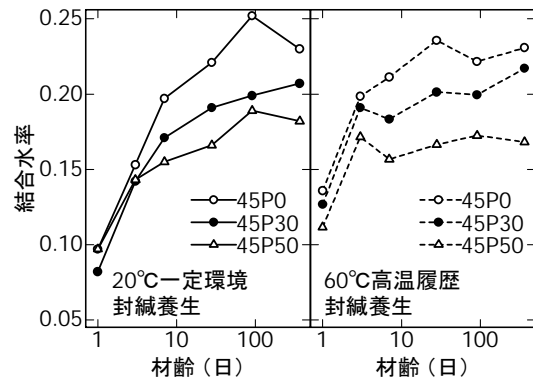


図 - 4 結合水量と材齢の関係 (W/B45%)

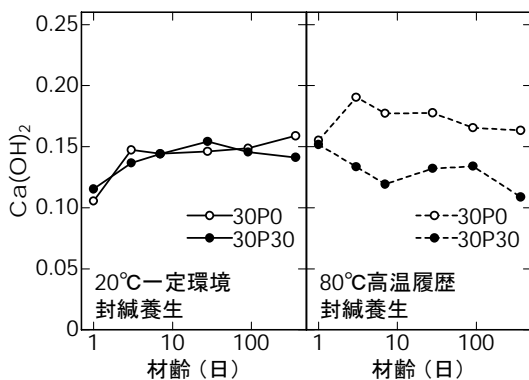


図 - 5 Ca(OH)₂ と材齢の関係 (W/B30%)

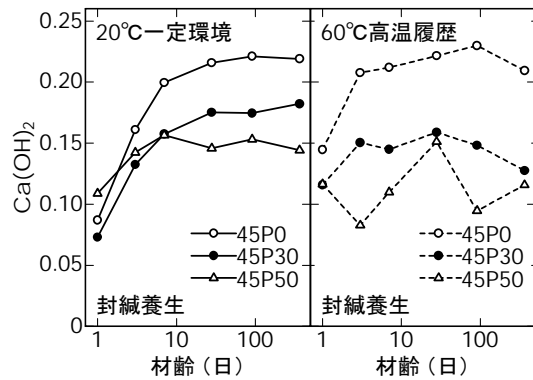


図 - 6 Ca(OH)₂ と材齢の関係 (W/B45%)

を表 - 3 に示す。また、使用材料およびコンクリートの配合を表 - 4 および表 - 5 に示す。水結合材比(W/B)は 30% および 45% とし、PFBC 灰の置換率はセメントの量に対し内割とした。実験結果および解析結果を図 - 7、図 - 8 に示す。また、解析の比較として同置換率のフライアッシュコンクリートの断熱温度上昇量を複合水和発熱モデルにより求めた解析結果をあわせて示す。

本研究で仮定した PFBC 灰の熱特性値は、本実験の断熱温度履歴に対して、解析値が実験値を再現するように設定されている。W/B 30% において、PFBC 灰を 2 成分に分離した解析値(P30)は実験値とほぼ一致したが、同置換率のフライアッシュの断熱温度上昇を複合水和発熱モデルにより予測した解析結果(F30)も実験値とかなり近い値となった。一方、W/B45% において、PFBC 灰の解析値は同置換率のフライアッシュの予測結果(F30, F50)と比較し、初期の温度上昇を高く評価できているものの、実験値と比べまだ過小評価している。この原因としては、自硬性により初期に反応する熱を過少に評価し、またポゾラン反応による反応熱を過大に評価していることが考えられ、この点に関しては、今後検討を重ね修正を行いたい。

変化量を測定する擬似断熱温度上昇試験を行った⁵⁾。図 - 9 に試験装置の外観を示す。

5.2 温度解析

温度解析は熱伝導解析に水和発熱モデルを組み込むことにより行った⁷⁾。表 - 6 に解析に用いた熱定数を示す。断熱材の熱伝導係数および熱伝達係数は解析結果から決定した。実験結果および解析結果を図 - 10、図 - 11 に示す。いずれの水結合材比においても解析結果と実験結果を比較的精度よく再現しているが、W/B45% における P30 および P50 の解析値は断熱温度上昇と同様に初期の温度において実験結果と

表 - 3 セメントの鉱物組成

	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	CS2H
OPC	8.6	9.0	61.8	13.3	1.9

CS2H : CaSO₄ · 2H₂O

表 - 4 使用材料

使用材料	種類	物理的性質又は組成
セメント(C)	普通ポルトランドセメント(OPC)	表 - 1, 表 - 2 に示す
細骨材(S)	栃木県鬼怒川産川砂	密度 2.60g/cm ³ , 吸水率 1.78%, 粗粒率 2.78
粗骨材(G)	山口県産砕石	密度 2.62g/cm ³ , 吸水率 0.88%, 粗粒率 6.81, 最大寸法 20mm
PFBC 灰(P)	原粉, ワンボ炭	表 - 1, 表 - 2 に示す
混和剤	AE 剤(AE)	高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤と非陰イオン界面活性剤
	高性能 AE 減水剤(SP)	ポリカルボン酸エーテル系と分子内架橋ポリマーの複合体

5. 擬似断熱温度試験による検証

5.1 実験概要

検討した水和発熱モデルを検証するため、断熱材で被覆した供試体の温度

表 - 5 コンクリートの配合

配合名	水結合材比(W/B)(%)	置換率(%)	単位量(kg/m ³)					添加量(B × %)	
			水 W	セメント C	PFBC 灰 P	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤	
								SP	AE
30 P 0	30	0	165	550	-	707	989	0.85	-
30 P 30		30		385	165	679		1.15	-
45 P 0	45	0		367	-	792		0.50	-
45 P 30		30		257	110	773		0.75	0.002
45 P 50		50		184	184	760		0.95	0.006

※ B=C+P

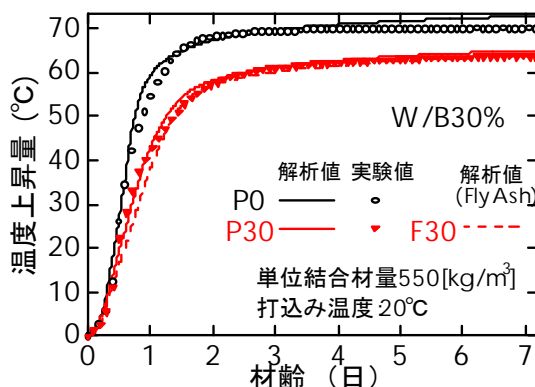


図 - 7 断熱温度上昇履歴と解析結果(W/B30%)

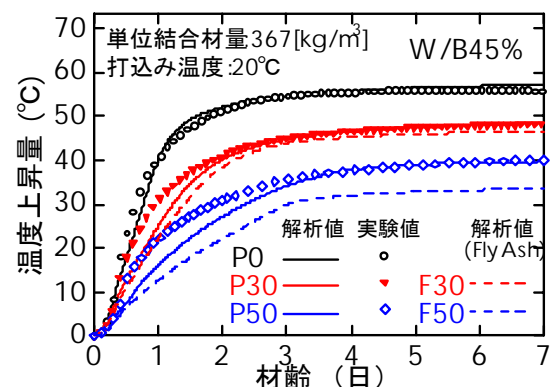


図 - 8 断熱温度上昇履歴と解析結果(W/B45%)

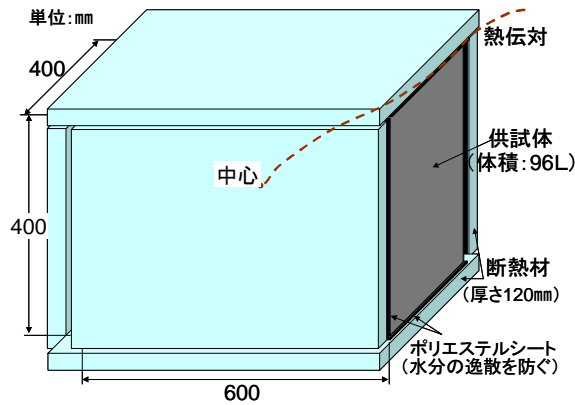


図 - 9 擬似断熱温度試験装置の外観

表 - 6 温度解析に用いた熱定数

コンクリートの熱伝導係数	2.6 [W/(m [*])]
コンクリートの比熱	1.2 [kJ/kg/]]
断熱材の熱伝導係数	0.064 [W/(m [*])]
熱伝達係数	0.0072 [W/(m ^{2*})]
断熱材の比熱	1.26 [kJ/kg/]]
断熱材の密度	18 [kg/m ³]

差があった。

6. まとめ

PFBC 灰の性質を考慮して検討した水和発熱モデルは、断熱温度上昇試験との結果と水結合材比 30%においては比較的精度よく一致したが、水結合材比 45%においては十分に再現することができなかつた。本研究では PFBC 灰の 2 成分の比率、発熱速度、温度活性、結合水率などは全て解析を通して仮定的に決定しており、今後これらの値を決定するために有用な精度の高い実験を行い、これらの値を再検討し改善を行うことが今後の課題である。

参考文献

- 1) 中下明文ほか：高温履歴を受けた加圧流動床石炭灰混入コンクリートの強度発現性,コンクリート工学年次論文報告集, Vo25, No.1, pp229-234, 2002
- 2) 近藤慎也ほか：高温履歴を有する加圧流動床石炭灰混入コンクリートの収縮特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.25, No.1, pp167-172, 2003
- 3) 喜多達夫ほか：加圧流動床石炭灰を混入したコンクリートの断熱温度上昇特性, 土木学会第 54 回年

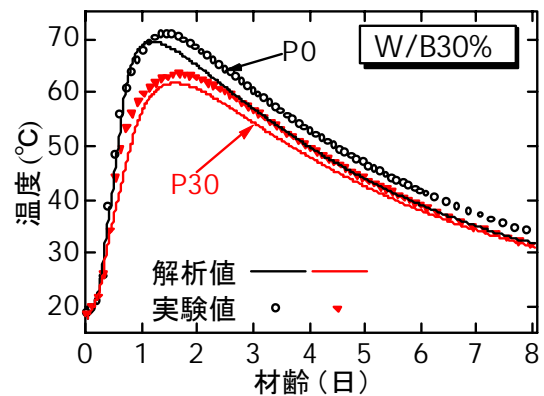


図 - 10 擬似断熱温度上昇試験による実験結果と解析結果 (W/B30%)

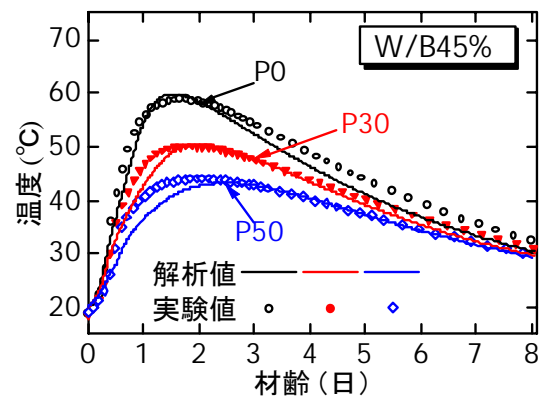


図 - 11 擬似断熱温度上昇試験による実験結果と解析結果 (W/B45%)

次学術講演会概要集, pp1044-1055, 1999.9

- 4) 岸利治：ポルトランドセメント及び高炉スラグとフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 東京大学学位論文, 1998.
- 5) 鈴木康範ほか：コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp155-164, 1990.
- 6) 小早川真ほか：水比, 混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol-21, No-2, pp121-126, 1999
- 7) 岸利治ほか：低水セメント比コンクリートの水和発熱速度と空隙内水分平衡との相互依存性, 土木学会論文集, No.690/V-53, pp45-54, 2001.11.
- 8) 鈴木康範ほか：温度依存性を有するセメントの水和発熱過程と熱伝導との練成を考慮した非線形温度解析, 土木学会論文集, No.426/V-14, pp167-178, 1991.