

# 論文 耐硫酸性を有する PFBC 灰硬化体の圧縮強度

堀口 至<sup>\*1</sup>・市坪 誠<sup>\*2</sup>・田中 雅章<sup>\*3</sup>・福本 直<sup>\*4</sup>

**要旨**：本研究では、加圧流動床複合発電方式の発電プラントから発生する PFBC 灰を主結合材として用いた PFBC 灰硬化体の圧縮強度および耐硫酸性について検討を行った。試験結果より、水結合材比 30%、PFBC 灰に対する高炉スラグ微粉末の置換率を 30~40%、温度 60~80℃の高温水中養生とすることで、PFBC 灰硬化体がセメントコンクリートに匹敵する圧縮強度を示すことが分かった。また、硫酸浸漬後の PFBC 灰硬化体の質量変化率は濃度によらずセメントコンクリートよりも小さい値となった。硫酸浸透深さについては濃度 5%の硫酸浸漬では同程度になったが、濃度 10%ではセメントコンクリートの約 70%と小さい値を示した。

**キーワード**：PFBC 灰，圧縮強度，耐硫酸性

## 1. はじめに

加圧流動床複合発電(PFBC: Pressurized Fluidized Bed Combustion)は、石炭の高効率利用を目指した火力発電方式の一つである。PFBC 方式は、脱硫のために石炭と石灰石を混合して比較的低温(約 860℃)、高压(約 1MPa)で燃焼させ、蒸気タービンとガスタービン発電を組み合わせることで発電を行っていることから、発電率の向上や環境負荷の改善が期待される。既に 10 年以上の運転実績を有する信頼性の高い技術であり、日本では苫東厚真(北海道電力)、大崎(中国電力)、荊田(九州電力)の 3 ケ所で商用機が運転を行っている<sup>1)</sup>。この PFBC 方式の発電プラントから発生する石炭灰(PFBC 灰)は従来のフライアッシュとは異なり、CaO、SO<sub>3</sub>成分が多く SiO<sub>2</sub>成分が少なく、不定形な粒子形状を示しており、自硬性を有するという特徴を持つ。

PFBC 灰のコンクリート材料への利用に関する研究<sup>2),3),4)</sup>は既にいくつか行われているが、いずれの場合においても強度確保のためにセメントと併用するのが常であった。著者らは PFBC 灰の自硬性に着目し、セメントを全く使用せずに PFBC 灰を主結合材として用いた硬化体(以下、PFBC 灰硬化体)の開発を行っている。これまでの研究より、結合材としての高炉スラグ微粉末の併用、

水結合材比の低減および養生温度の高温化による強度の増加、セメントコンクリートよりも高い耐硫酸性などが明らかになっている<sup>5)</sup>。また、PFBC 灰硬化体の収縮ひずみや細孔構造の測定より、結合材に対する高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるほど乾燥収縮が増大することも分かっている<sup>6)</sup>。

PFBC 灰硬化体がセメントコンクリートに匹敵する強度を発現するためには、水結合材比の低減が必要であるが、硬化体中の粉体量が増加するために粘性が非常に高くなり施工性が悪くなるという問題が顕在化してきた。本研究では PFBC 灰硬化体の施工性改善のために、セメントコンクリートの高流動化手法を基に PFBC 灰硬化体の高流動化を行った。

以上のことより、本研究では高流動化した PFBC 灰硬化体の圧縮強度と耐硫酸性について明らかにすることを目的として、PFBC 灰硬化体について圧縮強度および硫酸浸漬試験を行った。

## 2. 試験概要

### 2.1 使用材料および配合

表-1 に試験で使用した材料を示し、表-2 に PFBC 灰(PFBC)と普通ポルトランドセメント(OPC)の化学成分の

表-1 使用材料

記号	材料	物理的性質
PFBC	PFBC灰	密度=2.61g/cm <sup>3</sup> , 比表面積=4580cm <sup>2</sup> /g
BF	高炉スラグ微粉末	密度=2.91g/cm <sup>3</sup> , 比表面積=5950cm <sup>2</sup> /g
OPC	普通ポルトランドセメント	密度=3.16g/cm <sup>3</sup> , 比表面積=3340cm <sup>2</sup> /g
S	川砂	密度=2.55g/cm <sup>3</sup> , 吸水率=1.80%, F.M.=2.71
G	碎石	密度=2.66g/cm <sup>3</sup> , 吸水率=0.99%, 最大骨材寸法=20mm
SP-U	高性能減水剤	超高強度コンクリート用, ポリカルボン酸系
SP-H		高強度・高流動コンクリート用, ポリカルボン酸系

\*1 呉工業高等専門学校 環境都市工学科助教 工博 (正会員)

\*2 呉工業高等専門学校 環境都市工学科教授 工博 (正会員)

\*3 中国電力(株) 電源事業本部 工修 (正会員)

\*4 (株)エネルギー・エコ・マテリア 技術部

表-2 PFBC と OPC の化学成分

材料	化学成分								
	ig loss	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
PFBC	3.10	44.60	10.00	4.15	26.36	2.42	5.88	0.60	0.76
OPC	1.89	20.83	5.03	2.98	64.11	1.38	2.15	0.27	0.45

表-3 配合表

	W/B (%)	BF/B (%)	V <sub>G</sub> (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					SP		500mm フロー (sec)	スランプ フロー (mm)
				W	PFBC	BF	S	G	タイプ	(B×%)		
30-BF20	30	20	0.32	175	467	117	676	851	SP-U	1.00	13.9	700
30-BF30		30			408	175	682			0.85	9.1	625
30-BF40		40			350	233	688			0.80	6.7	615
30-BF50		50			292	291	693			0.75	5.1	655
35-BF20	35	20			400	100	755		SP-H	1.80	10.3	665
35-BF30		30			350	150	770			1.40	6.8	630
35-BF40		40			300	200	765			1.20	6.5	620
35-BF50		50			250	250	760			1.00	5.3	625
PC	50	—	0.36	186	372 (OPC)		744	952	0.01 (AE剤)		スランプ6.0cm 空気量4.8%	

一例を示す。

本研究での PFBC 灰硬化体の高流動化は、粉体系高流動コンクリートの配合<sup>7)</sup>を参考にして配合設計を行った。なお、目標とした自己充てん性は、通常の RC 構造物や複合構造物が対象であるランク 2 とした。事前に行った試験練りの結果より、単位水量を 175kg/m<sup>3</sup>、単位粗骨材絶対容積(V<sub>G</sub>)を 0.32m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>一定とした。自己充てん性は混和剤で調整を行い、500mm フロー到達時間およびスランプフローにより評価を行った。空気量は試験練りの際に AE 剤添加量を増加してもほとんど変化しなかったため、本研究では AE 剤による空気量の調整は困難であると判断し、調整を行わなかった。恐らくこれは PFBC 灰による AE 剤吸着が原因と考えられる。

表-3 に本研究で作製した供試体の配合表を示す。水結合材比 W/B は 30, 35%の 2 水準とし、主結合材の PFBC 灰に対する高炉スラグ微粉末(BF)の置換率 BF/B は結合材の質量の内割りで 20~50%とした。W/B=30%の硬化体の粘性は高く、W/B=35%に使用した高強度・高流動コンクリート用の高性能減水剤 SP-H では目標とする自己充てん性を満足できなかったため、より強力な分散性能を持つ超高強度コンクリート用の高性能減水剤 SP-U を用いた。表-3 には 500mm フロー到達時間とスランプフローの測定結果を併記しているが、全ての配合においてランク 2 の充てん性(500mm フロー: 3~15sec, スランプフロー: 600~700mm)を満足している。PFBC 灰硬化体の目標強度を 7 日で 30N/mm<sup>2</sup>以上に設定したため、同程度の強度を示す OPC を使用した水セメント比 50%のセメントコンクリート(PC)も比較用として作製した。

## 2.2 供試体作製方法

練混ぜには容量 10l のオムニミキサまたは 50l のパン

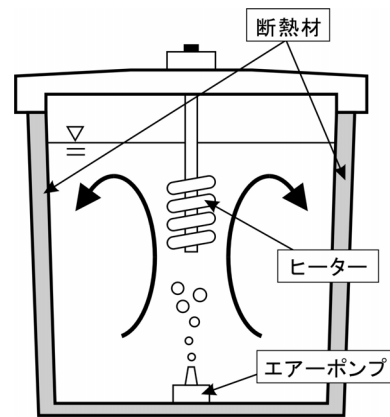


図-1 高温水中養生水槽

型ミキサを使用した。まず骨材と結合材を 30 秒間練り混ぜ、その後ミキサを動かしながら混和剤を添加した水を投入して、試料が均一になるように更に 4 分間練り混ぜた。供試体は圧縮強度および硫酸浸漬試験ともにφ100×200mm の円柱供試体を用い、高流動コンクリート施工指針<sup>7)</sup>に基づき供試体作製を行った。フレッシュ状態の PFBC 灰硬化体は、目標とする充てん性を満足しているので締固めは不要であったが、粘性が高めであるとの判断から B 法(2 層詰めめで各層 5 回突き固め)を用いた。また、硫酸浸漬試験用供試体については、耐硫酸性に対する締固めの影響を検討するために、B 法を用いた供試体と棒形振動機による振動締固めを行った供試体を作製した。なお、硫酸浸漬試験は 30-BF30, BF40 および PC の 3 種類の硬化体について行った。

供試体の養生は、水温 20℃の標準水中養生と水温 60 および 80℃の高温水中養生を行った。高温水中養生は図-1 に示す養生水槽を用いた。養生水槽は市販のポリペー

ルにヒーターを取り付け、鑑賞魚用のエアープンプを用いて水を循環させている。また、ポリパールの周囲には断熱材を巻いて水槽内の保温性を高めた。高温水中養生では供試体への熱衝撃の影響を考慮して、20℃の水温から5℃/hrの昇温速度で60または80℃まで上昇させ、所定の養生日数内は水温を保持した。水温60℃の高温水中養生については、強度発現に対する昇温速度の影響を検討するため、20℃/hrの昇温速度での養生も実施した。養生日数は7日を基本とするが、PFBC灰硬化体の圧縮強度に対する養生日数の影響を検討するために、標準水中養生においてのみ養生日数を7, 28, 91日と変化させた。

### 2.3 試験方法

圧縮強度試験はJIS A 118「コンクリートの圧縮強度試験方法」に基づいて試験を行った。なお高温水中養生を行った供試体は、養生終了後の供試体が乾燥しないように室内に静置して、供試体温度が室温程度に低下してから試験に用いている。

硫酸浸漬試験は、東京都下水道局がまとめたコンクリート改修技術マニュアルに基づいて行った。試験に用いた硫酸水溶液濃度は5および10%の2水準として、硫酸浸漬期間が濃度5%では28日間、濃度10%では56日間とした。1種類の配合について3体の供試体を作製し、1体当たりの試験液量を供試体表面積に100mmを乗じた量、すなわち7.9ℓとしたため、1配合毎に容量45ℓのポリプロピレン製容器に3体の供試体を適当な間隔を開けて浸漬した。図-2に試験状況を示すが、供試体を浸漬した容器は、温度20℃、相対湿度60%の養生室内に浸漬期間中は静置した。また、硫酸水溶液は1週間毎に全量交換した。

耐硫酸性の評価は質量変化率と硫酸浸透深さをを用いて行った。質量変化率は溶液交換時に供試体の質量を測定し、以下の式(1)を用いて算出した。硫酸浸透深さは、浸漬期間終了後の供試体をダイヤモンドカッターにより中央部で切断し、切断面にフェノールフタレイン1%溶液を噴霧して赤く呈色した範囲をノギスで測定し、以下の式(2)を用いて算出した。

$$R_w(t) = \frac{W(t) - W(0)}{W(0)} \times 100 \quad (1)$$

$$D_s = \frac{D_{ini} - D_{red}}{2} \quad (2)$$

ここで、 $R_w(t)$ は硫酸浸漬t日後の質量変化率(%),  $W(t)$ は硫酸浸漬t日後の質量(g),  $D_s$ は硫酸浸透深さ(mm),  $D_{ini}$ は硫酸浸漬前の供試体直径(mm),  $D_{red}$ は呈色部分の直径(mm)を示す。



図-2 硫酸浸漬試験

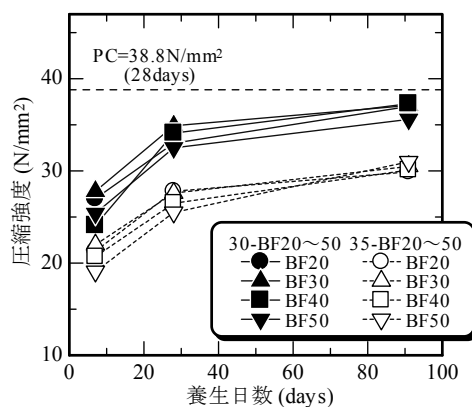


図-3 圧縮強度に対する養生日数の影響

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 圧縮強度試験結果

図-3に標準水中養生を行ったPFBC灰硬化体の圧縮強度に対する養生日数の影響を示す。図より、W/B=30, 35%の硬化体両者とも材齢の経過に伴い圧縮強度は増進していくことが分かる。しかし、養生日数91日を経過してもPFBC灰硬化体の圧縮強度は、セメントを使用したPCの28日強度を下回るという結果を示した。

図-4にPFBC灰硬化体の7日圧縮強度に対するBF/Bおよび養生温度の影響を示す。ただし、図-4a, 4bにはそれぞれW/B=30, 35%の硬化体の試験結果を示す。圧縮強度に対するBF/Bの影響については著しい差は見られないが、概ねBF/B=30%を頂点とした上に凸の関係を示すことが分かる。また、養生を60または80℃の高温水中養生とすることにより圧縮強度は約1.3~1.7倍に増加し、W/B=30%, BF/B=30および40%の硬化体はPCに匹敵する強度を示した。高温水中養生の最大温度の影響は、80℃で養生を行った硬化体の強度が60℃よりも幾分か大きくなる傾向を示したが、その差は非常に小さいものであった。

図-5に材齢7日までのPFBC灰硬化体、30-BF30の強度発現に対する高温水中養生の昇温速度の影響を示す。ただし、材齢1日の圧縮強度は脱型時強度を表し、材齢1~2日の間に水温を20℃から60℃へ昇温させ、それ以

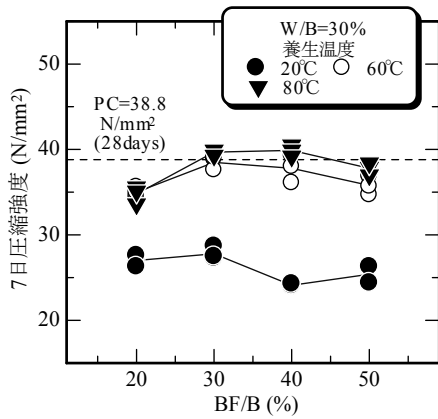


図-4a 7日圧縮強度に対するBF/B, 養生温度の影響 (W/B=30%)

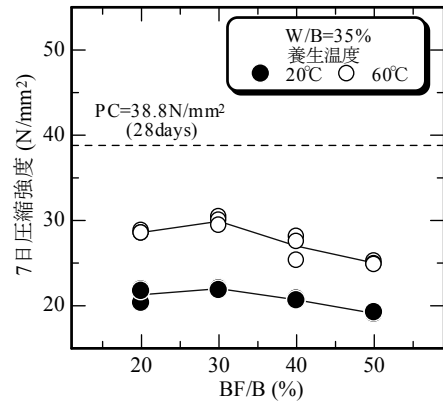


図-4b 7日圧縮強度に対するBF/B, 養生温度の影響 (W/B=35%)

後は水温を 60°Cに保持している。図より、昇温速度が速い 20°C/hr の養生の方が早期に高めの強度を示す一方、5°C/hr の養生では緩やかな強度発現の傾向を示すが、最終的な材齢 7 日の強度はほぼ同一の値となった。

以上の圧縮強度試験結果より、養生温度の高温化を行った PFBC 灰硬化体はセメントコンクリートに匹敵する強度を得られることが分かる。そのため PFBC 灰硬化体の対象構造物は二次製品を想定している。水温 20°C の水中養生でも W/B=30% の場合、32~35N/mm<sup>2</sup> 程度の 28 日圧縮強度を発現していることから、現場打ちコンクリートに対しても適用可能と考えられる。しかし、現時点ではまだ現場打ちコンクリートに要求されるフレッシュ性状を十分に満足しているとは言えない。通常の RC 構造物を対象とした高流動コンクリートは、材料分離抵抗性、流動性、間隙通過性の 3 点によって自己充てん性の評価を行うが、本研究では前者 2 つの性質を評価する 500mm フロー到達時間、スランプフローのみを測定した。この 2 つにおいては要求する性能を満足しているが、打設時のフレッシュ性状を観察したところ間隙通過性については若干の不安が残る。一般的に粉体系高流動コンクリートの単位粉体量は 0.16~0.19m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> であるが<sup>7)</sup>、流動性の点から PFBC 灰硬化体の単位水量を 175kg/m<sup>3</sup> と高めに設定したため、例えば 30-BF30 の単位粉体量は 0.216 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> と粉体が多く粘性が高い配合となっている。以上のことから、現場打ちコンクリートに対する PFBC 灰硬化体の適用については配合条件の再検討が必要であり、現時点ではオートクレーブによる高い温度での養生や、高いエネルギーを持った機械による締固めが可能な二次製品への適用が望ましい。

### 3.2 硫酸浸漬試験結果

図-6 に硫酸浸漬期間終了後の振動締固めを行った 30-BF30 および PC を示す。図より、濃度 5% の硫酸に浸漬した供試体の外観は 30-BF30 と比較して PC の劣化がやや進んだ状態であるが、濃度 10% になると PC は骨材が

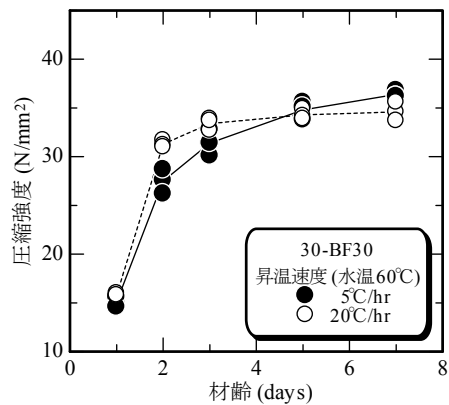


図-5 強度発現に対する昇温速度の影響

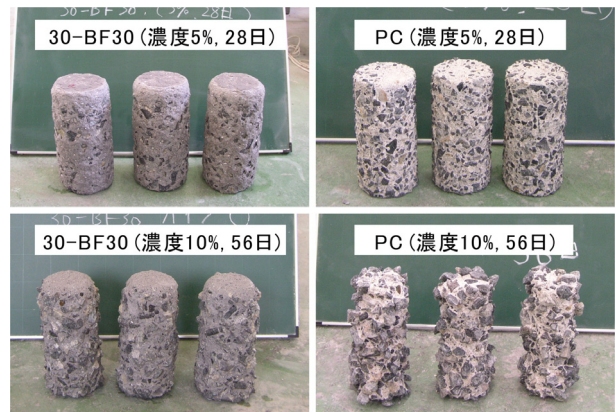


図-6 硫酸浸漬後供試体

剥き出した状態が激しくなり、明らかに PC の硫酸劣化が進んでいることが分かる。

図-7 に硫酸浸漬期間中の 30-BF30, BF40 および PC における質量変化率の経時変化を示す。ただし、図-7a, 7b にはそれぞれ濃度 5, 10% の硫酸浸漬試験結果を示す。図-7a より、濃度 5% の硫酸に浸漬した PC は浸漬日数の経過とともに質量が減少していくのに対し、PFBC 灰硬化体は一旦質量が増加した後に減少していくという傾向を示した。浸漬 28 日後の PFBC 灰硬化体の質量変化率は、PC に対して 30-BF30 は約 25%, 30-BF40 は約 15%

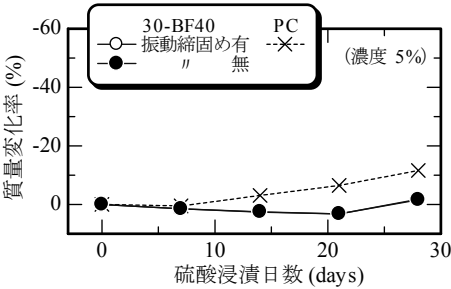
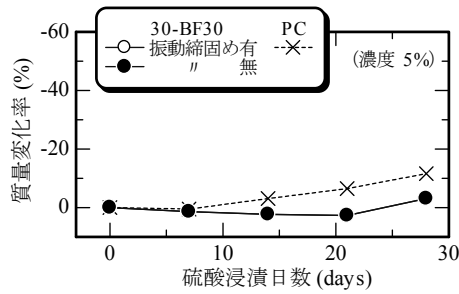


図-7a 質量変化率の経時変化 (濃度 5%)

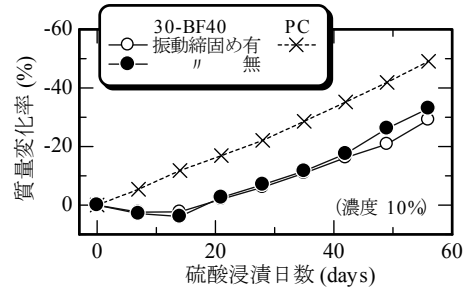
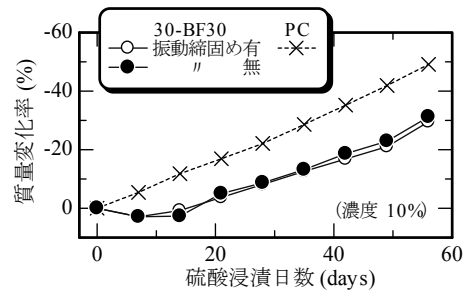


図-7b 質量変化率の経時変化 (濃度 10%)

と小さい値を示した。図-7b より、濃度 10%の試験結果でも同様の傾向を示すことが分かり、浸漬 56 日後の PFBC 灰硬化体の質量変化率は、PC に対して 30-BF30 は約 60%、30-BF40 は約 65%と濃度 5%の試験結果よりは大きくなったが、PC よりも小さい値を示した。また、PFBC 灰硬化体の質量変化に対する振動締固めの影響は、濃度 5%の硫酸浸漬ではほぼ値は変わらず、濃度 10%で振動締固めを行っていない供試体の質量変化率が大きくなったがその差は非常に小さく、質量変化率に対する振動締固めの影響は小さいと言える。

硫酸浸漬後の供試体外観や質量変化率の試験結果より、PFBC 灰硬化体の耐硫酸性はセメントコンクリートと比較して高いことが分かった。セメントコンクリートの一般的な硫酸劣化メカニズムは、セメント水和物である水酸化カルシウムと硫酸イオンとの反応により石膏が生成され、その石膏がセメント化合物の  $C_3A$  と反応して膨張性のエトリンガイトを生成して破壊に至るとされている。PFBC 灰の水和反応についてはまだ明らかではないが、結合材である PFBC 灰中に  $CaO$  が少ない(表-2 参照)ことから水酸化カルシウム生成量は少ないと考えられ、その結果、セメントコンクリートよりも硫酸劣化が抑制される。

図-8 に硫酸浸漬期間終了後の 30-BF30、BF40 および PC における硫酸浸透深さを示す。ただし、図-8a、8b にはそれぞれ濃度 5、10%の硫酸浸漬試験結果を示す。図より、質量変化率の結果とは異なり濃度 5%の硫酸に浸漬した 30-BF30、BF40 の硫酸浸透深さは PC と同程度になったが、濃度 10%では 30-BF30、BF40 の硫酸浸透深さが PC より小さくなり、その値は PC の約 70%であった。また、PFBC 灰硬化体の硫酸浸透深さに対する振動締固

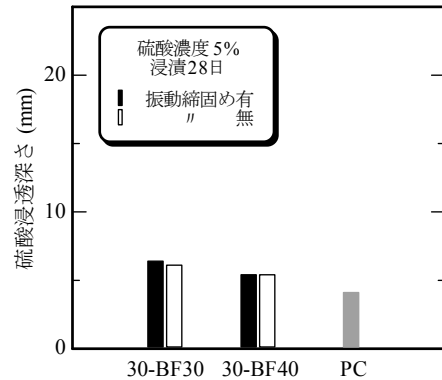


図-8a 硫酸浸透深さ (濃度 5%)

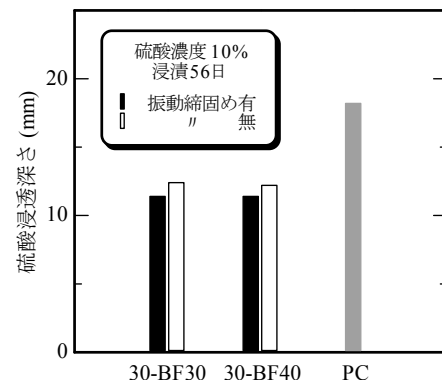


図-8b 硫酸浸透深さ (濃度 10%)

めの影響は、質量変化率の結果と同様に非常に小さいと言える。

濃度 5%の硫酸浸漬試験による PFBC 灰硬化体の中性化深さが PC よりも若干大きかったことから、フェノールフタレイン液により呈色した切断面の観察を行った。その一例として、図-9 に濃度 5%の硫酸に浸漬した 30-BF30 と PC の硫酸浸透状況の比較を示す。図より、PC においては切断面全体が赤紫色に呈色、すなわち劣化表面

と硫酸浸透フロントが同一であるが、30-BF30においては赤紫色に呈色した部分が劣化表面よりも内側にあることから、硫酸浸透が劣化表面よりも深く進んでいることが分かる。この原因として、PFBC 灰硬化体のち密性が PC よりも低いことが挙げられる。

セメントコンクリートの硫酸劣化は、セメント水和物と硫酸イオンとの反応だけによらず、硬化体の空隙構造にも影響を及ぼされる。既往の研究<sup>8)</sup>によれば、高い濃度の硫酸溶液に浸漬したセメント硬化体は、水セメント比が低い密実なものほど侵食が激しくなると報告している。この現象は、空隙構造が密な硬化体ほど硫酸による劣化生成物の膨張圧を受容できずに、早期にはく落・欠損が生じるためと説明している。本研究では PFBC 灰硬化体の空隙構造の検討は行っていないが、硫酸浸透深さの試験結果より PFBC 灰硬化体の空隙構造がセメントコンクリートよりも疎な可能性がある。ただし、試験に用いた供試体の浸漬前強度は、PC が 37.9~39.8N/mm<sup>2</sup>、30-BF30 が 33.8~38.8N/mm<sup>2</sup>、30-BF40 が 34.0~40.7N/mm<sup>2</sup> とほぼ同一であるため、一概に PFBC 灰硬化体のち密性が低いとは言えない。以上より、PFBC 灰硬化体の硫酸劣化メカニズム解明のためには空隙構造だけではなく、硫酸劣化生成物の膨張圧につながる水酸化カルシウム生成量といった PFBC 灰の水和生成物などについても併せて検討が必要である。

#### 4. まとめ

本研究では、高流動化した PFBC 灰硬化体の圧縮強度および耐硫酸性について検討を行った。以下に本研究により得られた知見を示す。

- (1) PFBC 灰硬化体の BF/B を 20~50%の範囲で変化させたところ、圧縮強度の著しい差は見られないが、概ね BF/B=30%を頂点とした上に凸の関係を示すことが分かった。
- (2) 養生温度を 60 または 80℃の高温水中養生とすることで、PFBC 灰硬化体の圧縮強度は約 1.3~1.7 倍に増加し、W/B=30%、BF/B=30 および 40%の硬化体はセメントコンクリートに匹敵する強度を示した。
- (3) 硫酸浸漬後の PFBC 灰硬化体の質量変化率は、濃度 5%の硫酸浸漬ではセメントコンクリートの約 15~25%、濃度 10%では約 60~65%と、いずれの濃度でも小さい値を示した。
- (4) PFBC 灰硬化体の硫酸浸透深さは、濃度 5%の硫酸浸漬ではセメントコンクリートと同程度になったが、濃度 10%ではセメントコンクリートの約 70%と小さい値を示した。

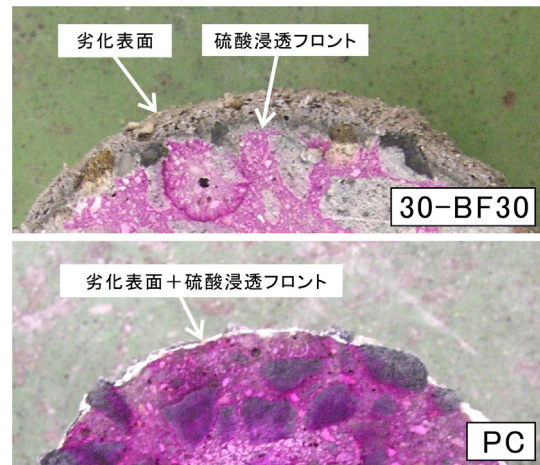


図-9 硫酸浸透状況の比較

**謝辞：**本研究を進めるにあたり、株式会社フローリックから混和剤を提供して頂きました。また研究を進める際に、中国電力株式会社の岩田数典様からは様々なご助言を頂き、実験を行う際には、呉高専環境都市工学科の友村圭祐君、井手野下渉君、島津邦彦君、田邊泰詩君、和田博文君に多大なご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 山田宏彰, 三沢信博, 高井真琴: 石炭燃焼発電技術, 日本エネルギー学会誌, Vol.82, No.11, pp.822-829, 2003
- 2) 佐々木肇ほか: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.19, No.1, pp.229-234, 1997
- 3) 岡本修一, 宇治公隆, 松村勘寿: 流動床灰を多量に使用したコンクリートに関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.109-114, 2000
- 4) 河合研至ほか: 加圧流動床灰を用いたコンクリートの強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.273-278, 2002
- 5) 堀口至, 市坪誠, 田中雅章: PFBC 灰を結合材として用いた硬化体の圧縮強度および耐硫酸性, セメントコンクリート論文集, No.61, pp.572-578, 2007
- 6) 田中雅章, 堀口至, 市坪誠: PFBC 灰を結合材として用いた硬化体の収縮特性, 第 61 回セメント技術大会講演要旨, pp.228-229, 2007
- 7) 土木学会: 高流動コンクリート施工指針, 土木学会, pp.39-68, 1998
- 8) 魚本健人: コンクリート構造物のマテリアルデザイン, オーム社, pp.186-207, 2007