

石炭ガス化溶融スラグのポゾラン材としての活用

河合 研至¹

¹広島大学 大学院先進理工系科学研究科.

石炭ガス化複合発電より排出されるスラグ（石炭ガス化溶融スラグ）は、コンクリート用骨材としての利用が検討されているものの、ポゾラン反応性を示すことも示唆されている。本研究では、このスラグの有効利用を図るため、ポゾラン材としてのコンクリートへの活用可能性ならびに結合材、骨材の両者への活用の有効性について検討した。その結果、石炭ガス化溶融スラグはフライアッシュと類似のポゾラン反応性を示し、コンクリートに用いる場合、結合材および骨材の両者に活用できる可能性が示唆された。

キーワード：石炭ガス化溶融スラグ、ポゾラン反応性、API法、結合材、骨材

1. はじめに

石炭火力発電は、用いる石炭の埋蔵量が多く安価である一方、他の発電方式と比べ発電効率が悪くCO₂排出量が多いことから、石炭火力発電を縮小して再生可能エネルギーへ転換することが国内外から強く求められている。この中で、石炭火力発電の中でも、発電効率を高めCO₂排出量を低減する発電方式として石炭ガス化複合発電（IGCC）が注目されている。この石炭ガス化複合発電では、従来の石炭火力発電のような石炭灰ではなく、ガラス状のスラグ（石炭ガス化溶融スラグ、以下、IGCCスラグ）が排出される。

このIGCCスラグの有効利用を図るため、コンクリート用骨材として利用した場合の諸特性について検討が行われている。その中で、コンクリートへの空気連行が行いにくい点が指摘されているものの、フレッシュ性状や圧縮強度等の力学特性、中性化抵抗性等の耐久性において、普通骨材を用いた場合と比較して同等あるいは向上するといった研究報告がなされており、IGCCスラグがコンクリート用骨材として十分に利用されることが期待され、またこれを推進する形で、コンクリート用スラグ骨材としてのJIS化（JIS A 5011-5 コンクリート用スラグ骨材—第5部：石炭ガス化スラグ骨材）も図られている。しかしその一方で、既存の他のスラグ骨材で見られるとおり、コンクリート用骨材としての適性を十分に有しつつも、容易には普及しないことが懸念される。

著者らは、IGCCスラグを用いたこれまでの研究において、このスラグを微粉碎したときのAPIが、フライアッシュのAPIと遜色のない値を示す知見を得た。APIとは、ポゾラン反応性を評価する促進化学試験から得られる数値で、この結果は、IGCCスラグを微粉碎することにより、

フライアッシュ同様のポゾランとしての活用が期待できることを示すものである。もしこの有効性が確認できれば、IGCCスラグを骨材として利用するだけでなく、セメントに置換する結合材としての活用も可能となり、他のスラグ骨材とは異なる優位性を示せるとともに、IGCCスラグをより多く活用できることにもつながる。現状でIGCCスラグの排出が見込まれるのは、国内において福島県と広島県のみであり、この課題は中国地方において積極的に解決すべき課題となっている。

以上のことから、本研究では、IGCCスラグのポゾラン反応性について明らかにすることを目的として、ポゾラン材としてのコンクリートへの活用可能性ならびに結合材、骨材の両者に活用した場合の有効性について検討した。

2. API法によるポゾラン反応性の評価

(1) 使用材料および試験方法

IGCCスラグのポゾラン反応性について、API法を用いて評価した。セメントには普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³、比表面積：3390cm²/g）を使用し、IGCCスラグには2種類のIGCCスラグ（IGCCスラグ1：広島県大崎発電所産、IGCCスラグ2：福島県勿来発電所産）を使用し、それぞれのIGCCスラグを粒度が2.5mm以上、2.5～1.2mm、1.2～0.6mm、0.6～0.3mm、0.3～0.15mm、0.15～0.075mm、0.075mm以下となるようにふるい分け、各粒度についてAPI法を実施した。また、比較のためにフライアッシュⅡ種（FAⅡ）についても同様に試験を行った。使用したIGCCスラグ1、IGCCスラグ2、FAⅡの物理

表-1 IGCCスラグ1, IGCCスラグ2, FAIIの物理特性および化学成分

材料	密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	化学成分 (%)													
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	SO ₃	SrO	MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Ig. loss
FAII	2.24	-	61.4	24.07	3.03	5.69	1.19	-	1.11	0.38	-	-	-	-	0.66	2.2
IGCC スラグ1	3.06	0.34	35.4	14.2	21.8	13.3	1.1	0.97	9.3	1.2	0.18	0.16	0.01	0.12	0.53	1.7
IGCC スラグ2	2.80	0.22	31.2	19	16.6	5.0	0.66	1.5	3.2	0.79	1.1	0.06	<0.01	0.31	10.5	10.1

特性, 化学成分を表-1に示す.

API (Assessed pozzolanic-activity index, ポゾラン活性度評価指数) 試験は, フライアッシュのポゾラン反応性を迅速に評価する促進化学試験法として, 山本ら¹⁾によって開発, 提案された方法である. 所定量のポルトランドセメント, フライアッシュ, イオン交換水を混ぜた懸濁液を80℃で18時間反応させ, 反応後の溶液中のCa²⁺濃度 ([Ca(F+C)]) を測定し, フライアッシュを混ぜずに反応させた場合の反応溶液中のCa²⁺濃度 ([Ca(C)]) から, API値を以下の式により求める.

$$API(\%) = \frac{[Ca(C)] - [Ca(F+C)]}{[Ca(C)]} \times 100 \quad (1)$$

ここで, API値が100%に近いほど, セメントの水和反応によって生成されたCa²⁺の多くがポゾラン反応によって消費されたことを示す. これをフライアッシュのほか, IGCC1, IGCC2にも適用して試験を実施した.

(2) 試験結果および考察

API試験の結果を図-1に示す. IGCCスラグ1とIGCCスラグ2については, 粒径が2.5mm以下の場合, API値は正の値を示し, ポゾラン反応によるCa²⁺の消費が確認できた. 広島県産のIGCCスラグ1は0.3mm以下の粒径で, 福島県産のIGCCスラグ2では0.075~1.2mmの範囲の粒径で, 30%程度のAPI値を示した. また, 粒径が小さくなるにつれてAPI値が大きくなる傾向が見られた.

なお, IGCCスラグ1と比べ, IGCCスラグ2のAPI値が大きくなった. これは, 表-1に示すとおり, IGCCスラグ1のCaO含有率がIGCCスラグ2よりも高く, 反応液中のCa²⁺

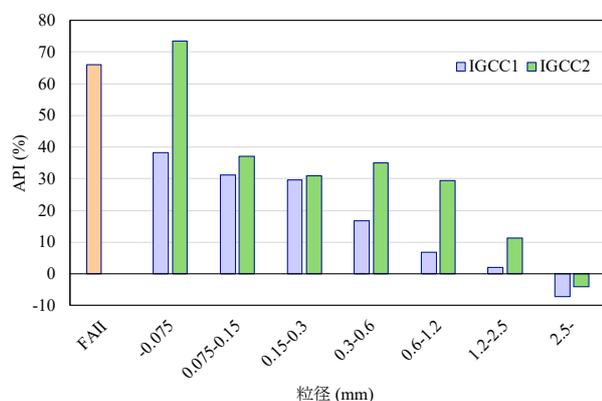


図-1 API 試験結果

がIGCCスラグ2と比べ高いためと考えられる. ただし, API試験中のIGCCスラグからCa²⁺が溶出している可能性があり, 反応性を低く見積もっている可能性もある.

3. モルタル供試体によるポゾラン反応性の評価

(1) 使用材料および試験条件

モルタル供試体の作製には, 2.と同じ材料を使用し, 練混ぜ水には水道水を使用した. ふるい分けを行った2種類のIGCCスラグについては, 粒径が0.15~0.3mm, 0.3~0.6mm, 0.6~1.2mmのものを使用した. 配合は表-2に示すとおり, 水セメント比を0.30とし, セメントとIGCCスラグの質量比を10:3とした. 比較のため, FAIIをセメントに対して30%の外割置換したペースト供試体 (FA) を作製した. さらに, 普通ポルトランドセメントのみを結合材として用いた, 水セメント比0.30のペースト供試体 (N) も作製した.

(2) 供試体概要および試験項目

40×40×160mmの角柱供試体を作製し, 材齢1日で脱枠し, 試験材齢まで20℃の水中養生を行った. 試験項目は, 選択溶解法による反応率測定, 示差熱重量分析によるCa(OH)₂の定量であり, 材齢28日, 56日, 91日, 126日に実施した. また, 試料採取については, 供試体の端部から20mmを切断後, 幅5mmで断面をスライスしたサンプルを2つ採取し, アセトンによる水和停止を行って24時間真空で乾燥させた.

(3) 試験方法

IGCCスラグ, フライアッシュの反応率の試験方法として, 大沢ら²⁾による, 塩酸と炭酸ナトリウムを用いた選

表-2 供試体の配合

記号	W/C	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	IGCC スラグ1	IGCC スラグ2	FAII
N	0.30	487	1622	0	0	0
FA		400	1333	0	0	400
IGCC1		420	1400	420	0	0
IGCC2		415	1382	0	415	0

択溶解法を用いた。これは、試料を2mol/L塩酸と反応させたのちに5%炭酸ナトリウムと反応させる方法であり、フライアッシュの場合には、未反応のフライアッシュが上記により溶解しないことを利用してフライアッシュの反応率を算出する方法である。この方法のIGCCスラグへの適用性を確認するため、各材齢での測定のほかに、セメントとIGCCスラグを混練した材齢0日の試料をブランク試験として実施した。

示差熱重量分析 (TG-DTA) では、採取した試料をメノウ乳鉢で粉砕し、150 μ mのふるいを全通したものを分析試料とした。昇温速度は20 $^{\circ}$ C/minとし、室温 (約20 $^{\circ}$ C) から昇温、100 $^{\circ}$ Cで30分間保持した後、1000 $^{\circ}$ Cまで昇温させた。450~500 $^{\circ}$ C付近のDTAピークを参考にCa(OH)₂の脱水反応を判断し、この範囲の質量減少量から式(2)のとおりCa(OH)₂含有量を算出した。さらに、式(3)を用いてCa(OH)₂消費量を算出した。

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{含有量}(\%) = \frac{\text{Ca(OH)}_2 \text{量}(\text{mg})}{105^{\circ}\text{Cにおけるサンプル量}(\text{mg})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{消費量}(\%) = N \text{ のCa(OH)}_2 \text{含有量}(\%) \times \frac{1}{1.3}$$

$$-\text{IGCC スラグのCa(OH)}_2 \text{含有量}(\%) \quad (3)$$

セメントの水和に加え、ケイ酸カルシウム水和物やアルミン酸カルシウム水和物といった、ポゾラン反応により生成される水和物の量によって結合水量は変化する。ポゾラン反応率が大きくなると結合水量も増加する傾向にある。そのため、式(4)により結合水量を算出した。

$$\text{結合水量}(\%) = \frac{105 \sim 1000^{\circ}\text{Cの質量減少量}(\text{mg})}{\text{初期のサンプル量}(\text{mg})} \times 100 \quad (4)$$

(4) 試験結果および考察

反応率を測定するために実施した選択溶解法において、フライアッシュの場合とは異なり、未反応のIGCCスラグは選択的に溶解してしまうことが明らかとなった。

各配合の供試体におけるCa(OH)₂含有量およびCa(OH)₂消費量を、それぞれ図-2および図-3に示す。Nでは、材齢が経過するにつれてCa(OH)₂含有量が大きくなっているのに対して、FA、IGCCスラグ1の粒径0.15~0.6mm、IGCCスラグ2の粒径0.15~0.3mmについては、材齢28日から56日にかけてセメントの水和反応によりCa(OH)₂含有量は増加するものの、材齢91日から126日にかけては減少する傾向が見られた。長期材齢においてポゾラン反応が進行し、ポゾラン反応によるCa(OH)₂の消費が、水和反応によるCa(OH)₂の生成を上回ったためと考えられる。しかし、IGCCスラグ1の粒径0.6~1.2mm、IGCCスラグ2の粒径0.3~0.6mmについては、材齢ごとにばらつきが見られる結果となり、一定の傾向は得られなかった。なお、Ca(OH)₂消費量は、全ての材齢においてFAが最も高い値を示した。FA、IGCCスラグ1の粒径0.15~0.6mm、IGCCスラ

グ2の粒径0.15~0.6mmにおける材齢91日、126日のCa(OH)₂消費量が、材齢28日、56日の早期材齢よりも比較的に大きいことが確認できる。これは長期材齢になるにつれてポゾラン反応が進行し、Ca(OH)₂を消費しているためであると考えられる。

各配合の供試体における結合水量を図-4に示す。IGCCスラグ1について、粒径0.15~0.3mmにおいて全ての材齢においてFAと同程度またはそれ以上の数値を示した。また、その他の粒径についても材齢91日~126日の長期材齢になるにつれて結合水量が増加する傾向が見られる。IGCCスラグ2についても、粒径0.15~0.3mmの長期材齢ではFAを上回る結合水量を確認できた。また、その他の粒径、材齢においてもFAと同程度の数値を示した。IGCCスラグ1の粒径0.3~0.6mm、IGCCスラグ2の粒径0.15~0.3mm、0.6~1.2mmについて、Ca(OH)₂含有量は結合水量の結果と正の相関が見られた。この点から、今回の材齢28日以降の結合水量の増加は、主にポゾラン反応による水和物の生成によるものと示唆される。

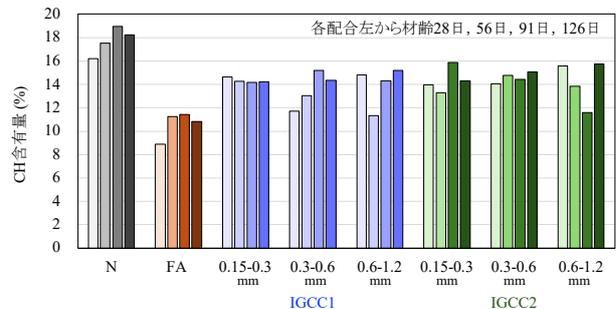


図-2 Ca(OH)₂含有量

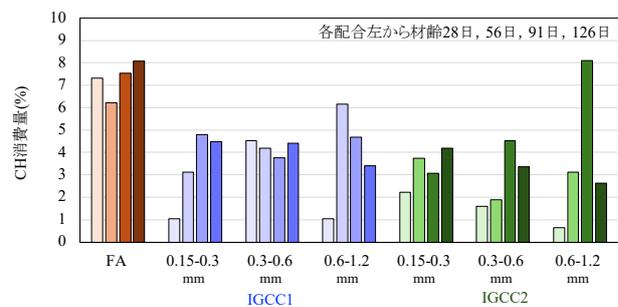


図-3 Ca(OH)₂消費量

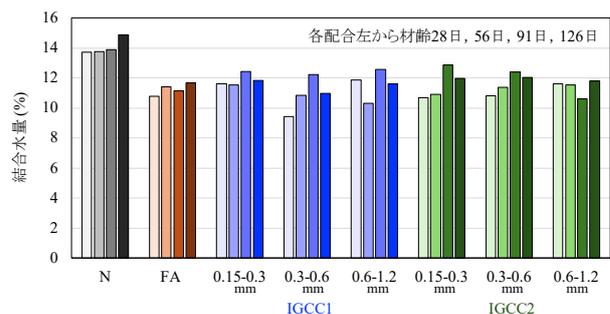


図-4 結合水量

4. IGCCスラグのポズラン反応性を活用した利用方法の検討

(1) 使用材料および試験条件

2.および3.の結果を踏まえ、IGCCスラグのポズラン反応性を活用する利用方法として、粒径0.3mm以下のIGCCスラグを結合材、粒径0.3mm以上のIGCCスラグを細骨材として使用することを検討した。2.および3.と同様に、普通ポルトランドセメント、2種類のIGCCスラグならびにフライアッシュを使用し、細骨材には砕砂（表乾密度：2.61g/cm³、吸水率：1.03%）を使用した。また、練混ぜ水は水道水とした。2種類のIGCCスラグについて、各ふるいの通過質量百分率を図-5に示す。粒度分布より、IGCCスラグ1、IGCCスラグ2ともに全体の20%を結合材として、残りの80%を細骨材として使用した。

作製したモルタル供試体の配合を表-3に示す。水結合材比は0.55と0.30の2種類を設定した。IGCCスラグを用いた配合では、結合材質量の20%が0.3mm以下のIGCCスラグとなるようにIGCCスラグ量を設定し、足りない細骨材体積分を砕砂で補った。また、混和材にFAⅡ、細骨材に砕砂を用いた配合（FA）およびFAⅡ、IGCCスラグを含まない配合（N）も同時に作製した。

(2) 試験項目および試験方法

φ50×100mmの円柱供試体を作製し、材齢1日で脱枠後、試験材齢まで20℃にて水中養生を行った。試験項目とし

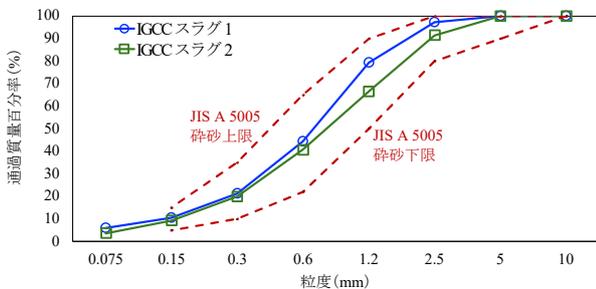


図-5 各ふるいの通過質量百分率

て、圧縮強度試験をJSCE-G 505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法」、塩水浸漬試験をJSCE-G 572「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法」、示差熱重量分析を3.(3)に示した方法にそれぞれ準拠して実施した。圧縮強度試験および示差熱重量分析はともに材齢28日、56日、91日にて実施した。なお、示差熱重量分析に用いる試料の採取については、円柱供試体の端部から45mmを切断後、幅5mmで断面をスライスしたサンプルを2つ採取し、アセトンによる水和停止を行って24時間真空で乾燥させた。塩水浸漬試験に関しては、材齢28日、56日、91日まで水中養生を行った供試体を、濃度10%の塩水に浸漬し、浸漬後28日、56日、91日経過時点で供試体を割裂して硝酸銀溶液を噴霧することで塩分浸透深さを測定した。塩水浸漬前の水中養生期間を材齢28日から91日まで、異なる期間で設定しているのは、ポズラン反応の進行が緩慢であることが予想されたためである。

(3) 試験結果および考察

水結合材比（W/B）0.55および0.30における、3つの供試体の圧縮強度平均値をまとめた結果を図-6に示す。なお、供試体の試験値のうち、平均値から10%以上離れたものは外れ値として除外し、残りの2つの供試体の平均値を取ることにした。FAやIGCCスラグの圧縮強度がNを上回ることにはなかった。Nは混和材を用いておらず、その分セメント量が他と比べて多いことが原因であると推測できる。しかし、IGCCスラグ1とIGCCスラグ2は、W/B=0.55では材齢91日、W/B=0.30では材齢56日の段階で、Nの材齢28日と同程度の圧縮強度が得られた。IGCCスラグ1およびIGCCスラグ2をFAと比較すると、W/B=0.55ではいずれの材齢においてもFAの圧縮強度を上回ることにはなかったが、W/B=0.30ではIGCCスラグ1、IGCCスラグ2ともに材齢91日においてFAの圧縮強度を上回る結果となった。長期材齢となったことで、FA、IGCCスラグのどちらにおいても、ポズラン反応の影響で硬化体が緻密化したこと

表-3 モルタル供試体の配合

	W/B	単位量 (kg/m ³)							
		W	C	混和材			細骨材		
				FAⅡ	IGCCスラグ1	IGCCスラグ2	IGCCスラグ1	IGCCスラグ2	砕砂
N	0.55	318	577	0	0	0	0	0	1305
FA		308	448	112	0	0	0	0	1305
IGCC1		317	460	0	115	0	460	0	913
IGCC2		315	457	0	0	114	0	457	879
N	0.30	243	811	0	0	0	0	0	1305
FA		234	623	156	0	0	0	0	1305
IGCC1		243	647	0	162	0	647	0	753
IGCC2		240	640	0	0	160	0	640	708

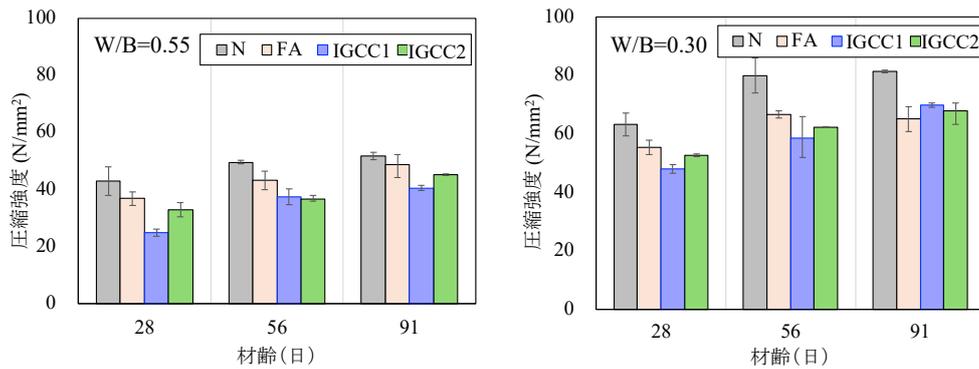


図-6 圧縮強度試験結果

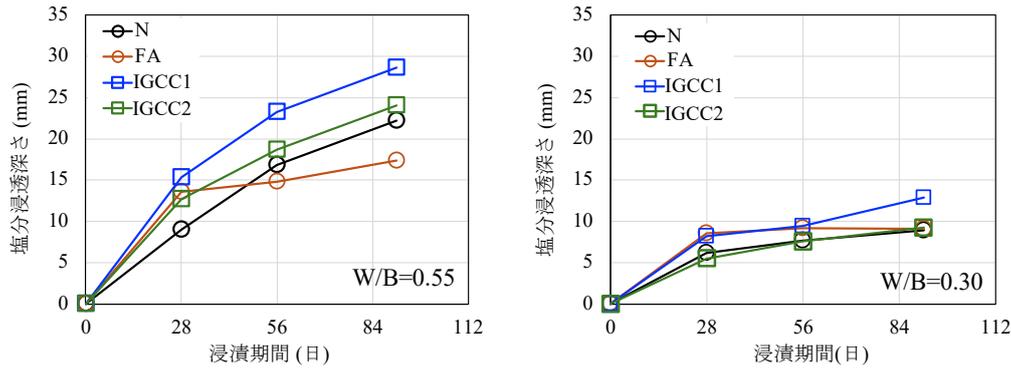


図-7 塩分浸透抵抗性結果

が考えられるが、IGCCスラグの方がより緻密化したと推察できる。W/B=0.55においても、さらに長期材齢では、W/B=0.30と同様にFA以上の圧縮強度を示す可能性があるため、今後明らかにしていく必要がある。

W/B=0.55およびW/B=0.30の塩分浸透抵抗性の結果を図-7に示す。W/B=0.30ではW/B=0.55より塩分浸透深さは小さく、塩分浸透抵抗性が向上していることがわかる。W/B=0.55では、FAと比べると、IGCCスラグ1およびIGCCスラグ2の塩分浸透深さが大きい傾向であった。一方、W/B=0.30では、IGCCスラグ1、IGCCスラグ2ともに、FAと同様の塩分浸透抵抗性があることが確認できた。IGCCスラグ1とIGCCスラグ2を比べると、IGCCスラグ1よりIGCCスラグ2の方が、いずれの水結合材比においても塩分浸透が抑制されていることが確認できた。

Ca(OH)₂含有量の算出結果を図-8に示す。Ca(OH)₂含有量はFAのW/B=0.55が最も低くなり、その他は概ね同程度の結果を示した。FAとIGCCスラグのW/B=0.55は、材齢28日から56日にかけてCa(OH)₂含有量は増加するものの、材齢56日から91日にかけて減少する傾向が見られた。一方、W/B=0.30では、材齢56日から91日にかけてもCa(OH)₂含有量がやや増加する結果であった。W/B=0.55では、W/B=0.30よりもセメント量が少ないことから、生成されるCa(OH)₂量も少ないことが原因の一つとして考えられるが、W/B=0.55ではW/B=0.30よりも早い材齢でポズラン反応によるCa(OH)₂の消費が起きている可能性も考えられる。

Ca(OH)₂消費量の算出結果を図-9に示す。全ての試料に

おいてCa(OH)₂の消費を確認することができ、IGCCスラグにおけるポズラン反応性の可能性が示唆された。図より、FA、IGCCスラグ1、IGCCスラグ2ともに、Ca(OH)₂消費量はW/B=0.30よりもW/B=0.55の方が大きいことがわかる。この結果において、W/B=0.30よりもW/B=0.55の方が、ポズラン反応が起きやすい可能性がより強く示された。また、W/B=0.55では、いずれも材齢が経過するにつれ、Ca(OH)₂消費量が大きくなる傾向が見られた。一方、W/B=0.30については、材齢56日から91日にかけてCa(OH)₂消費量は減少した。この結果は、Ca(OH)₂含有量が材齢56日から91日にかけて増加する傾向と相関がある。また、IGCCスラグは、FA IIと比較してCaOが多いことが特徴である。それらが水和反応によりCa(OH)₂を生成していると仮定すると、その分Ca(OH)₂含有量は増えることとなり、ポズラン反応による消費としては小さな値が示されると考えられる。IGCCスラグに含まれるCaOが、ポズラン反応にどのように影響するかを検討することも今後の課題である。

結合水量の算出結果を図-10に示す。FA、IGCCスラグの各試料で、結果に大きな差は見られなかった。水結合材比の違いを比較すると、W/B=0.55よりもW/B=0.30の方が高い数値を示した。W/B=0.30の方がW/B=0.55よりもセメント量が多く、セメントの水和反応が進んだためであると考えられる。しかし、材齢の経過に伴う結合水量の変化には各試料でばらつきが見られ、一定の傾向が見られなかったことから、今回の結合水量の結果のみではポズラン反応の有無は明確に確認することはできなかった。

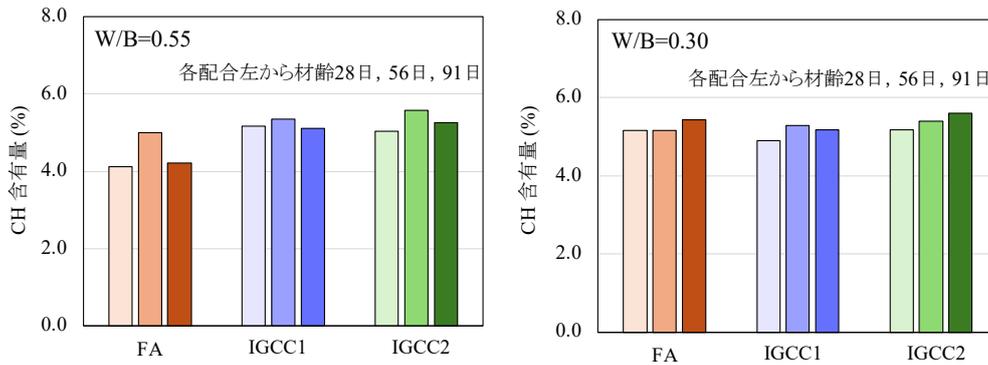


図-8 Ca(OH)₂含有量算出結果

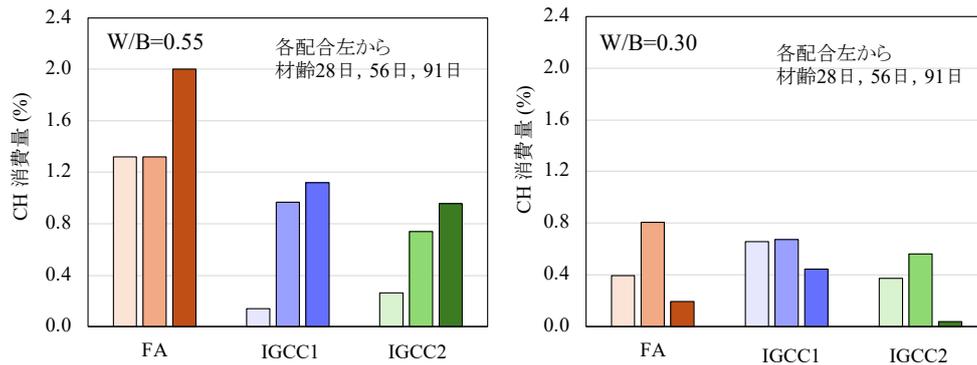


図-9 Ca(OH)₂消費量算出結果

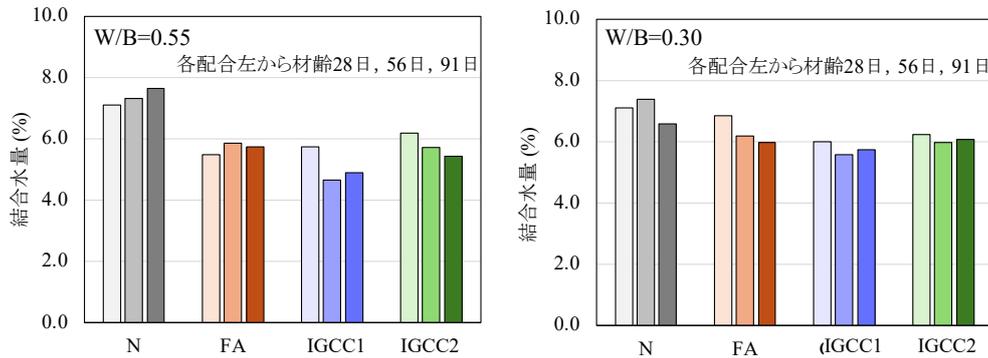


図-10 結合水量算出結果

5. おわりに

API法によりIGCCスラグのポズラン反応性について評価した結果、粒径0.3mm以下のIGCCスラグはフライアッシュの半分程度のAPI値（30%程度）を示し、ポズラン反応性が示された。また、粒径が小さいほどAPI値は高くなる傾向にあった。フライアッシュ反応率の定量方法として利用される選択溶解法は、IGCCスラグには適用できないことがわかった。フライアッシュと比較してIGCCスラグのポズラン反応性は低いものの、Ca(OH)₂消費量や結合水量の結果から、粒径の小さいIGCCスラグは結合材として使用できる可能性が見出された。粒径0.3mm以下を結合材として配合設計したモルタルは、フライアッ

シュを混和したモルタルと同程度の強度発現性を示したが、塩分浸透抵抗性の向上は見られなかった。また、特に長期材齢において、IGCCスラグの反応性が強度発現に貢献している可能性が示された。

以上のとおり、IGCCスラグはフライアッシュと類似のポズラン反応性を示し、結合材および骨材の両者に活用できる可能性があることが示唆された。

参考文献

- 1) 山本武志・金津努：フライアッシュのポズラン反応性を評価するための促進化学試験法(API法)の提案，土木学会論文集，Vol. 62, No. 2, pp. 320-329, 2006
- 2) 大沢栄也・坂井悦郎・大門正機：フライアッシュセメント系水和におけるフライアッシュの反応率，セメント・コンクリート論文集，No. 53, pp. 96-101, 1999.