

# 石炭灰の常温処理と有効利用技術

## COAL ASH STABILIZATION UNDER NORMAL TEMPERATURE AND PRACTICAL USE TECHNOLOGY

菅原 勝彦\*・長屋 洋司\*\*・斎藤義明\*\*\*

by Katsuhiko SUGAWARA, Yoji NAGAYA,

and Yoshiaki SAITOW

### 1. 緒言

一般炭の需要の増加と共に、石炭灰の発生も年々増大している。2000年における一般炭の需要は約8000万トンと見込まれているが、灰の発生率を16%として計算すると、石炭灰の発生量は1280万トンに達する。現在、火力発電に伴う石炭灰は40~45%が有効利用されているが、残りは埋立処分されており、埋立地の確保が益々難しい問題となっている。

石炭灰の有効利用技術を概観すると次のようである<sup>1)</sup>。まず、セメント分野では、セメント製造用原料、混合材、混和材として実用化が計られている。骨材分野では、細骨材の代替として、また、人工軽量骨材、人工骨材としての利用が研究され、建築材料分野では、粘土の代替として瓦やレンガの製造に利用され、セメントと混合したブロック製造、気泡コンクリート製造などの実績もある。また、土木分野では、アスファルトフィラ、路盤材、路床材、埋戻材、充填材としての利用が進められている。そして、農業水産分野では、肥料として製品化がなされている。

上述のように多様な有効利用技術が研究、開発されているが、莫大な発生量に対処するには、エネルギーコストが低く、かつ環境にやさしい大規模利用方法を考えねばならないであろう。このような視点に立つと、確実性のある常温処理技術の開発が待たれていると言えよう。

筆者らは、上記の視点に立つて、ポゾラン系の水和反応を利用する常温高強度固化体の製造技術と、これを利用した石炭灰の大規模利用技術の確立を目指して、協同研究を進めてきた。以下に、研究成果の一部を報告する。なお、協同研究は室内固化・溶出試験による基礎研究<sup>2)</sup>と、路盤・盛土への利用を中心とした実用化研究<sup>3),4)</sup>からなる。

### 2. 石炭灰の特徴

石炭灰は燃焼方式の違いにより微粉炭燃焼ボイラからの灰と流動床ボイラからの灰に分類される。現在、我が国の石炭火力発電所の大半は微粉炭燃焼方式を採用している。微粉炭燃焼の灰はボイラのボトムから排出されるクリンカアッシュ(10~20%)、エコノマイザ下部で採取されるシンダアッシュ(5%)、および電気集塵器で捕集されるEPアッシュ(70~85%)に分類され、シンダアッシュとEPアッシュを併せてフライアッシュ(Fly ash)と呼ばれる。

フライアッシュは浮遊状態で燃焼、冷却されるために、灰が溶融された場合はFig.1に例示するように球形である。灰の形は写真のような球型のものから、不定形のものまで様々であり、融点と燃焼温度の影響を強く受ける<sup>5)</sup>。そして、真比重は2.0~2.2、ブレン値は1500~4000cm<sup>2</sup>/gである。

また、化学組成は石炭の種類によって変化する。後述する室内固化試験に用いたフライアッシュの化学組成と平均粒径はTable 1のようである。主成分はSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であるが、その重量百分率は産地で異なる。とくに、CaOの値に変動が大きいことに注目されたい。

流動床燃焼方式による石炭灰(以下、流動床石炭灰:FBC ashと呼ぶ)は、フライアッシュより燃焼温度が低いので未燃炭素が多い。独立した球形粒子は少なく、不定形粒子と複数の球の固まりである。化学組成はフライアッシュのそれに似ているが、炉内に石灰石を投入して炉内脱硫を行なうために、Table 1に示すように、CaO含有率が高い。なお、後述する室内固化試験に用いた排煙脱硫スラッジ(FGD sludge)の主成分はCaSO<sub>3</sub>であり、主に板柱状の粒子からなる。これはもともと含水率が高いものであるが、室内実験では天日乾燥後、乾燥器によって強制乾燥して用いた。

### 3. 室内固化試験の方法

フライアッシュ、排煙脱硫スラッジ、および流動床石炭灰の加水混合物は、常温・高アルカリ状態で、ポゾラン系の水和反応を起こし固化する。この固化体の強度特性を室内実験によって調査した。試験方法の概要を示す。

室内試験は加水混合、圧縮成形、恒温養生、強度試験からなる。ただし、乾燥重量Fのフライアッシュ、乾燥重量Sの排煙脱硫スラッジ、乾燥重量Bの流動床石炭灰、および重量Wの水が混合されるものとし、配合条件はそれぞれの重量百分率： $f=100F/M$ ,  $s=100S/M$ ,  $b=100B/M$ ,  $w=100W/M$ で表示する。ここに、 $M=F+S+B$ は粒子の全重量である。

混合方法は種々考えられるが、本実験では、まず3種類の乾燥粉末を良く攪拌し、その後で水を加えて再び攪拌する方



10 μ

Fig.1 Micro-photograph of fly ash

\*熊本大学工学部(材料開発)教授

(〒860 熊本市黒髪2-31-1)

\*\*三井建設株式会社、技術開発推進部部长

\*\*\*三井鉱山株式会社、事業開発部担当部長

Table 1  
Chemical composition, particle size and pH of raw materials

Raw materials	Chemical composition in weight percentages									Ignition loss	Particle mean size in $\mu\text{m}$	pH of solution
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Other oxides	CaSO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>			
Fly ash No.1	52.4	24.9	6.1	8.7	6.3					1.6	14.5	12.4
Fly ash No.2	54.4	22.3	6.6	7.8	7.3					1.6	14.6	12.3
Fly ash No.3	64.5	15.7	6.6	6.5	5.9					0.8	13.8	12.3
Fly ash No.4	60.0	24.7	8.0	2.9	4.0					0.4	13.7	10.2
FGD sludge						42.8	9.3	4.6	16.9	26.4	14.3	8.7
FBC ash	40.5	17.0	1.4	29.0	3.0					9.1	11.9	12.5

法を採用した。つぎに加水混合物の試験片を製作する訳であるが、攪拌後直ちに高密度の試験片を作ると、生石灰の発熱に伴う膨張によって試験片が破損する場合があるので、加水混合物を24時間、密閉恒温保管してから用いた。

試験片は直径3.5cm、高さ5~7cmの円柱である。製作方法としては突き固め法なども考えられるが、本実験では円筒容器とピストンを用いるプレス成形法を採用した。つぎに、円柱試験片を所定の温度で所定の期間に渡り養生する。ただし、養生中の水分条件を一定に保つために、ゴムシールによって防水し、外部との水の出入りを遮断した。

養生後の円柱試験片は、端面成形後、水中に24時間置いて飽和させ、1軸圧縮試験に供した。したがって、以下に示す室内試験の強度は全て含水飽和時のそれである。また、結果は5~10の試験片による平均値である。

初期条件を表示するために、初期空隙率  $\phi_0$ 、初期含水率

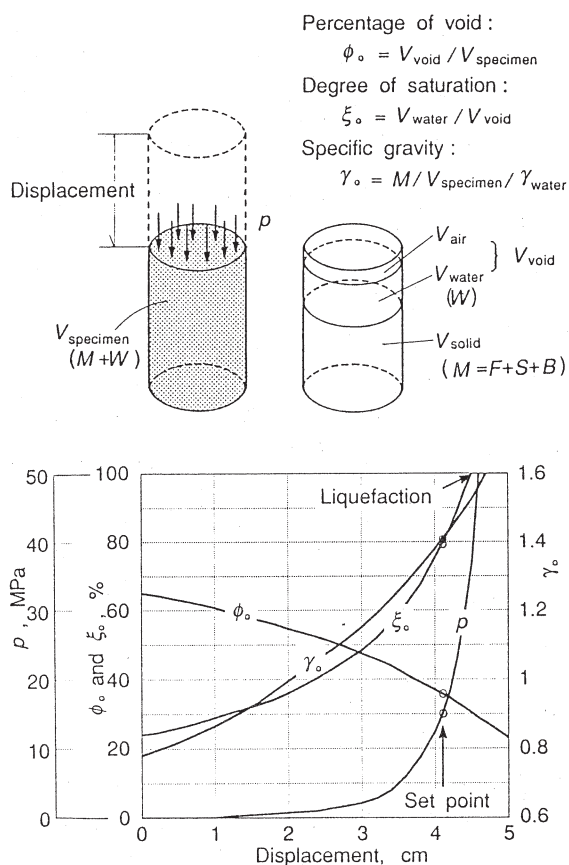


Fig.2 Consolidation procedure.

$\xi_0$ 、および初期乾燥密度  $\gamma_0$ を用いる。これらのパラメータは、Fig. 2に示すように、プレスによる圧密過程で変化する。初期空隙率  $\phi_0$ は変形制御によって所定の値に揃えられ、初期含水率  $\xi_0$ は計算で求められる。Fig. 2からわかるように、過度の圧密は液状化を結果するので、初期試料を完全に含水飽和させることはできない。その結果、初期含水率は  $\xi_0=50\sim 80\%$ の範囲で、初期乾燥密度は  $\gamma_0=1.3\sim 1.5$ の範囲で実験が行なわれた。なお、成形圧力  $p$ と初期空隙率  $\phi_0$ の関係は粒子形状に強く支配される。フライアッシュに球形粒子が多く含まれると成形圧力は小さく、角のある粒子が増すと成形圧力が高まる。

#### 4. 固化体の強度特性

本章では、フライアッシュと排煙脱硫スラッジを加水混合した場合の固化体（一般にポゾテックと呼ばれている）について、その強度試験結果を示す。最適配合条件を検討する前に、養生温度の影響について分析する。養生温度を一定にすると、混合物の強度は時間とともに増加し、本実験のように外部との水の出入りを遮断している場合、安定な最大強度に達する。そして、最大強度は養生温度に依存する。

Fig. 3に明らかなように、20℃以下の固化は十分でない。これは試験片が水和反応に伴って膨張するためである。X線回折によると、原因はエトリンガイトの成長にあると考えられる。Fig. 3の実験において、最大強度に達する時間が最も短いのは養生温度60℃における2週間である。これに着目し、以下の実験はすべて60℃、2週間という条件で行なわれた。

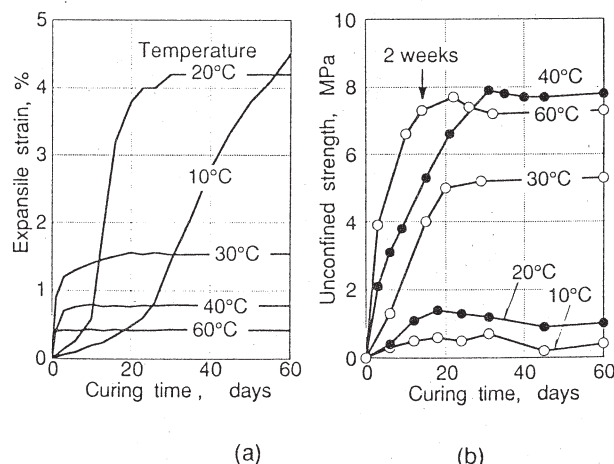


Fig.3 Time-dependent characteristics:  
(a)dilation profiles, (b) curing curves.



配合率  $s/f$  は重要なパラメータである。フライアッシュと排煙脱硫スラッジの粒子形状の違いから、配合率  $s/f$  によって微視構造が変化し、反応形式も変動すると予想される。

Fig. 4 (a) の結果は排煙脱硫スラッジが体積膨張の抑制に効果的であることを明らかにしている。この場合の最適条件はピーク強度を与える配合比によって、 $s/f=1/3$  と書ける。

固化体の強度は、Fig. 4 (b) に示すように、圧縮成形条件によって大幅に変化する。初期含水率  $\xi_0$  を一定値に揃えると、固化体の強度は初期乾燥密度  $\gamma_0$  の大きいものほど高い。一方、初期乾燥密度  $\gamma_0$  を一定にすると、強度は初期含水率  $\xi_0=65\%$  の付近でピーク値を示す。65%以降の領域における強度低下は試料内の初期空隙が固化過程で重要な役割をもっていることを示唆している。

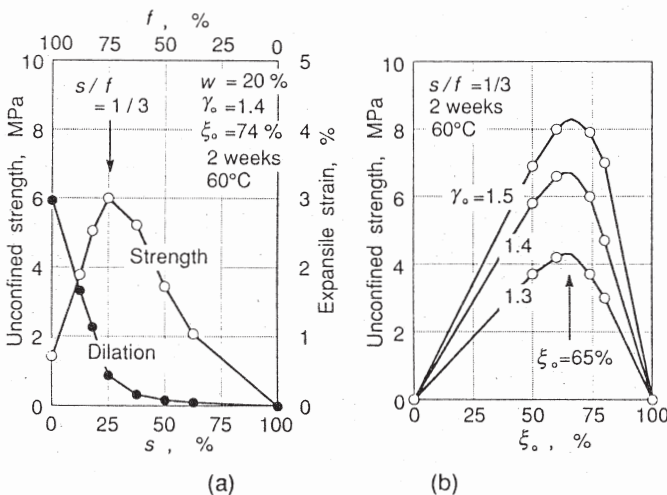


Fig.4 2 weeks strength of Poz-O-Tec at 60°C, (a) changes with the mixture condition, (b) changes by the consolidation condition.

配合比  $s/f$  と強度の関係はFig. 5に示すようである。流動床石炭灰の重量百分率  $b$  を一定にすると、強度ははじめ  $s/f$  の増加とともに増加するが、その後、最適比を過ぎると漸減する。このような関係の存在はFig. 4 (a) ですでに指摘したとおりである。

配合比  $s/f$  を一定にとると、強度は一般に流動床石炭灰の増加とともに増大する。しかし、Fig. 6に示すように、強度と重量百分率  $b$  の関係はフライアッシュの種類で大いに異なる。たとえば、フライアッシュNo.1の混合物はフライアッシュNo.4の場合より、明確に高い強度を示している。両者の相違はCaO含有率の差に対応すると予想される。

Fig. 7に2週間強度とCaO含有率の関係を示す。ただし、CaO含有率はTable 1の化学組成から計算で与えた。期待されたように、強度はCaO含有率の増加とともに増加している。また、種類の異なるフライアッシュを用いた実験値のプロットが重なっている。したがって、この実験結果は共通性のある関係の存在を十分に証明していると考えられる。

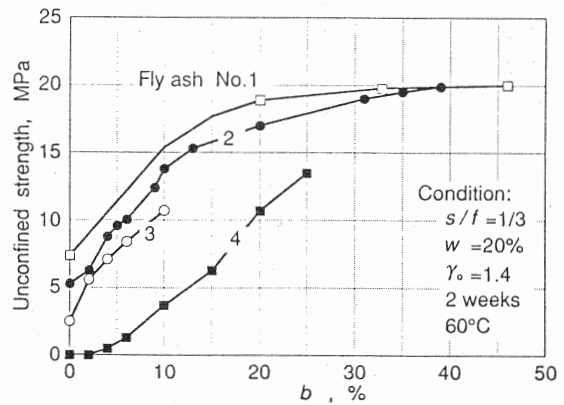


Fig.6 Strength changes by blending FBC ash.

5. 高強度化の可能性

ポズラン反応のキーマテリアルはCaOである。したがって、CaOの含有率が高い流動床石炭灰を利用すると、ポズテックの高強度化が期待できる。そこで、配合比  $s/f$  と流動床石炭灰の重量百分率  $b$  を段階的に変化させて固化試験を行なった。ただし、加水率  $w=20\%$ 、初期乾燥密度  $\gamma_0=1.4$ 、養生温度 60°C、養生時間2週間の実験である。

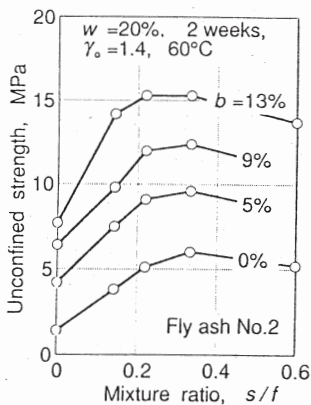


Fig.5 Relations between 2 weeks strength and the mixture ratio, depending upon the weight percentage of FBC ash.

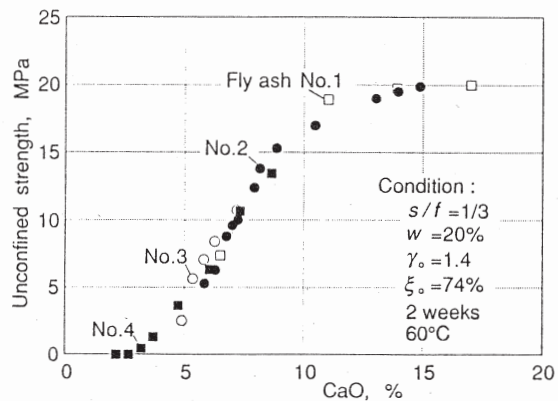


Fig.7 Strength vs CaO content.

強度零の領域がCaO 0%~3%の範囲にみとめられる。これは弱アルカリ配合に共通する現象であり、本実験では、強度発現が  $pH > 12$  で達成されることが確認された。4%~11%の範囲で、CaO含有率に対する強度の増加率はほぼ一定である。この増加率は当然に初期条件と養生条件などで変化するであろう。なお、12%以上で約20MPaの安定な強度が得られているが、これは各種の有効利用を可能にする値であると考えられる。

## 6.有効利用技術

工業化に成功した常温処理技術として、ポゾテックの製造と利用について述べる。ポゾテックはフライアッシュと排煙脱硫スラッジを主材とし、これに石灰および水を添加・混合したものである。したがって、その硬化反応や強度特性は前述の室内試験データから容易に推定できるものである。固化反応には強アルカリ状態（ $pH$ 12以上）が必要であること、また、カルシウム役割の重要性から、石灰が添加されており、石灰添加量は $pH$ を目安として決められている。

Fig.8にポゾテック製造プラントのフローシートを示す。フライアッシュは火力発電所からジェットバック車で搬入され、フライアッシュサイロに貯蔵される。一方、排煙脱硫スラッジはスラッジ貯蔵地からダンプトラックで搬入され、スラッジホッパに入れられる。また、消石灰は化学工場からトラックにより石灰サイロへ供給されている。フライアッシュはロータリーフィーダーにより払出され、テーブルフィーダーにより払出された消石灰と、フィーダー下の移送コンベアの上で合流する。そして、ミキサーへと送られる。排煙脱硫スラッジは別のベルトコンベアでミキサーへ送られ、前者と混合される。通常、排煙脱硫スラッジに含まれている水で必要な加水率が確保されるが、必要な場合にはミキサー内に設けられた散水設備によって水が供給される。最終の混合物はラジアルスタッカーでヤードに山積みされる。

前章までに、強度に重点をおいた議論をしてきたが、実際面から見ると、耐久性、環境への影響なども重要であり、これらを考慮に入れて利用方法を研究する必要があると考えられる。たとえば、耐久性に関しては、ポゾテックの弱点として、表面が風化しやすいことが指摘できる。したがって、ポゾテックの利用では、表面の保護が重要である。また、十分に硬化したポゾテックは水浸しても強度増加が続くので、初期の養生に注意すれば、長期的な安定性が得られる。

環境への影響に関しては、石炭灰に含まれている有害重金属の溶出が心配されるところであるが、ポゾラン反応によって石炭灰粒子の表面が水和化合物で覆われ、マイクロカプセルが形成されるので、硬化後のポゾテックからの有害重金属の溶出は環境基準値を完全にクリアし、問題はない。すなわち、溶出試験によって、カドミウム、六価クロム、鉛、全水

銀、ひ素、シアン化合物のいずれについても、溶出量が定量限界値以下であることが確認されている。

ポゾテックの $pH$ は製造時に12以上であるが、時間が経過すると低下する。たとえば、ポゾテック盛土試験では、製造後2年経過したポゾテックのコアの $pH$ は10.6、3年後のもので10.5という記録がある。また、盛土わきに集水ピットを設けて行なわれた水質試験によると、有害重金属類は定量限界値以下であり、 $pH$ は7.2~7.4、排水基準 $pH$ =5.8~8.6の範囲を外れることはなかった。

さて、ポゾテックの利用方法について述べる。ポゾテックは路盤材、盛土材としての利用が進んでいる。この他、裏込め、充填材としての利用、軽量建材開発への応用、廃棄物の安定処理材としての利用などが研究されている。また、海外では、人工漁床用のブロック製造などの実績がある。以下に、路盤材、盛土材としての利用の概要を示す。

ポゾテックは基本的に締め固めて使用する。まず、路盤の施工方法をFig.9に示す。路床を仕上げた後、ポゾテックはダンプトラックで搬入され、ブルドーザ等で敷均される。つぎに、タイヤローラで転圧され、モータグレーダで最終整形が行なわれる。この間の締め固め管理は含水比、乾燥密度に

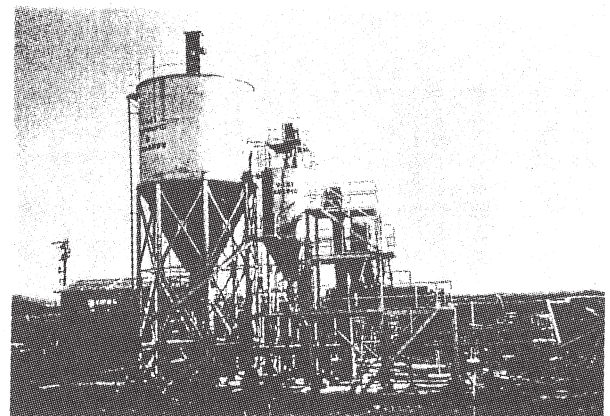
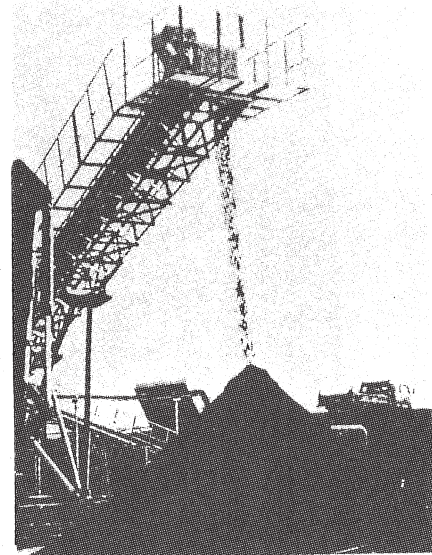
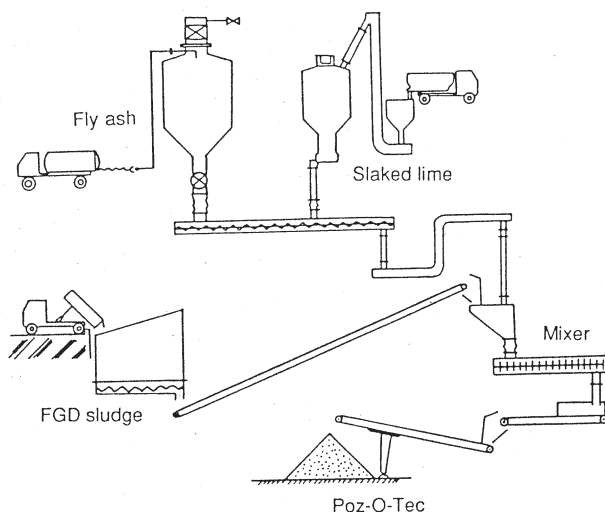


Fig.8 Manufacturing process of Poz-O-Tec.



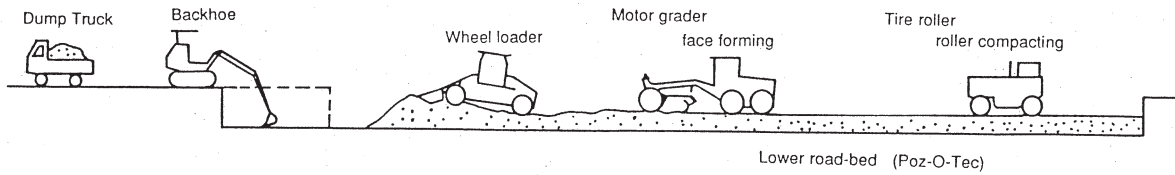
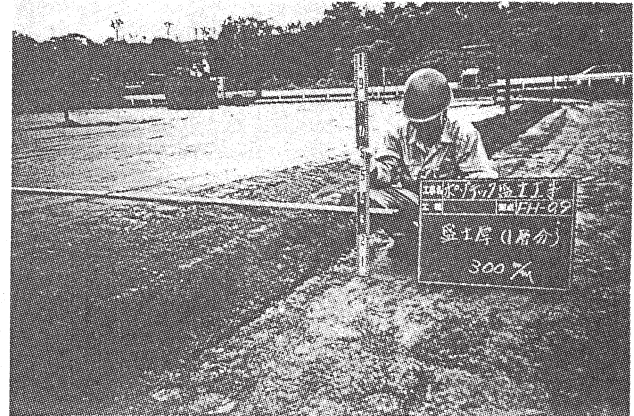


Fig.9 Working system of road-bed.

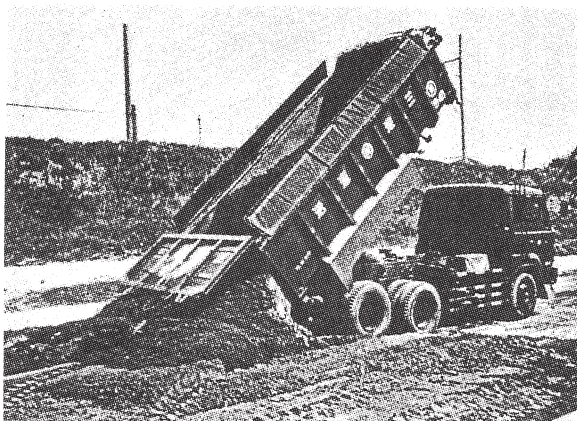
よる。敷均、整形は従来の路盤材より容易であり、これが済むと上層路盤が従来工法によって施工される。

盛土の施工順序は路盤の場合と基本的に同じであり、複数の層に分けて、敷均、転圧、整形が繰り返される。仕上げ厚、施工機械は盛土構造、規模、要求品質に依存する。硬化後の強度に応じて急勾配の法面が許容できる点が長所であり、魅力でもある。ただし、硬化までの法面の保護が必要であり、一般に補強材：ジオグリッドと植生土のうの組合わせ工法が採用されている。Fig.10参照。

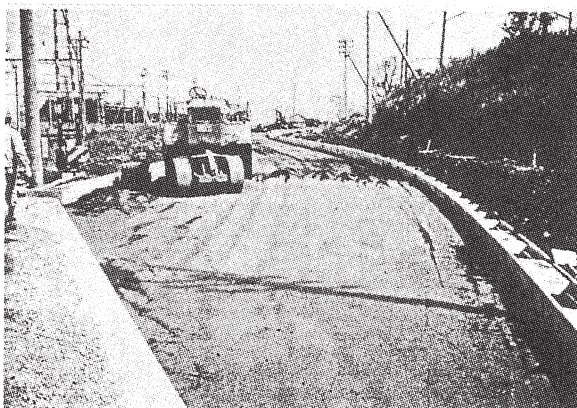
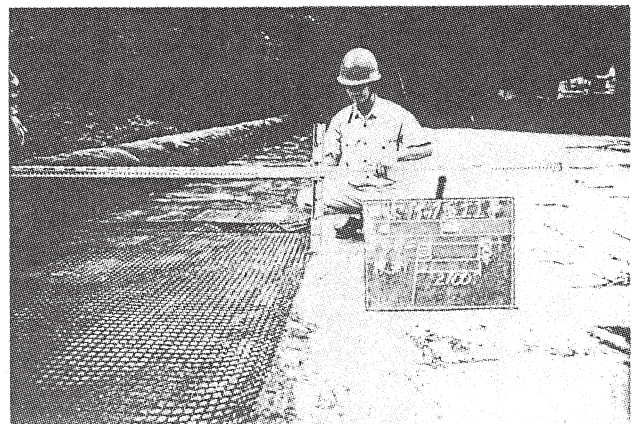
最後に、現場で採取されたポゾテックのコアの強度試験データをまとめてみると、Fig.11のようである。サンプリング



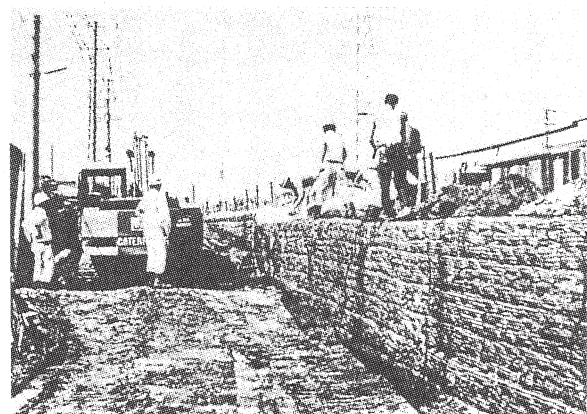
Banking (first layer)



Dumping of Poz-O-Tec



Roller compacting



Slope protection with Geo-grid

Fig.10 Profile of Poz-O-Tec operation .

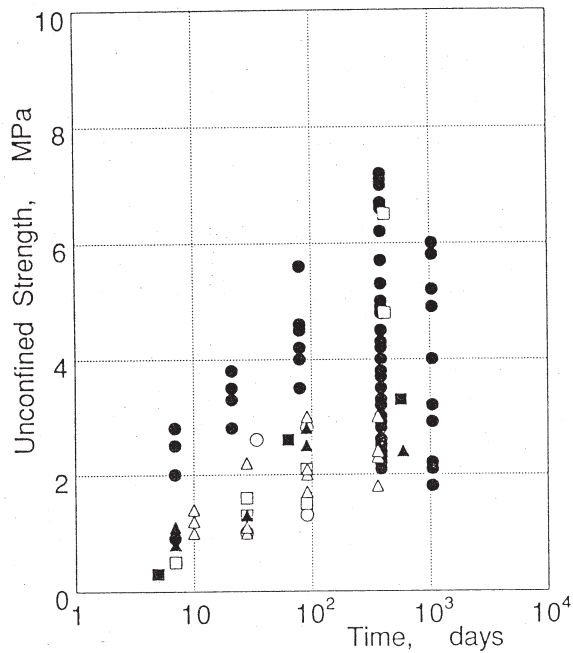


Fig.11 Long-range strength of Poz-O-Tec.

誤差に加えて、フライアッシュの種類、配合条件、加水条件、転圧条件、施工時の気温などの気象条件などがそれぞれ異なる現場データであるために、大きなバラツキがあるが、これらの試験結果は長期間にわたって確実に強度増加が期待できることを明らかにしていると考えられる。

## 7. 結言

石炭灰の常温処理と有効利用に関して、室内固化試験結果とポゾテック製造実績を報告し、石炭灰と排煙脱硫スラッジの加水混合物について、pHとCaO含有率を調整し、高密度に圧縮すると、常温下で、安定な高強度固化体が得られること、この固化反応を利用すると、石炭灰の路盤材、盛土材としての再資源化が可能であることを論じた。

## 参考文献

- 1) 今西信之、他：石炭灰の特性と再資源化加工技術、講習会テキスト「資源リサイクル」、資源・素材学会関西支部、(1993).
- 2) Sugawara, K. and T. Morimoto : Effect of Fluidized Bed Combustion Ash on the Strength of Poz-O-Tec, Proc. of Int. Conf. on Advanced Materials, Tokyo, (1993).
- 3) 三井鉱山(株)、三井建設(株)：ポゾテック説明資料、(1992).
- 4) 三井鉱山(株)：石炭生産・利用技術振興補助事業試験研究成果報告書(石炭灰の有効利用に関する研究、一般産業石炭灰利用技術)、(1993).
- 5) 電源開発(株)：石炭利用技術振興補助事業研究報告書「石炭灰の有効利用技術に関する研究」、(1984).