

論文 電気集じん装置から採取した石炭灰の特性

李 昇憲*¹・星野 清一*²・坂井 悦郎*³・大門 正機*⁴

要旨: 電気集じん装置における集じん箇所および運転条件別に採取した石炭灰の性状を明らかにし、それらと石炭灰と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系の反応性、石炭灰—セメント系の流動性との関係を考察した。石炭燃焼ボイラから離れるほど、石炭灰中のガラス量は多く、 Al_2O_3 量は若干増加し、 SiO_2 量は減少し、粒子の平均粒径は小さく、比重とブレン比表面積は大き値を示した。40℃での石炭灰と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応は、ブレン比表面積や SO_3 量との間に相関性が認められた。オートクレーブ反応では、ブレン比表面積、ガラス質量、 Al_2O_3 量の値が大きいほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量は増加した。

キーワード: 石炭灰、電気集じん装置、ガラス質、反応性、流動性

1. はじめに

石炭火力発電所では石炭燃焼ボイラを通り出てきた石炭灰は電気集じん装置内に入ると集じん極に捕集されてホッパ内へ落下する。電気集じん装置はガスの流れ方向に複数の集じん段を設け各々ホッパが設置されている。大部分の火力発電所では各々のホッパに捕集された石炭灰は一つのラインで輸送され原粉サイロなどに貯灰され必要量が分級装置系統に供給される。供給された源粉は分級機に搬送され、その際に生じる遠心力によって粗粉と細粉に分離され粗粉サイロと細粉サイロに貯灰される[1]。しかし、各々のホッパに捕集された石炭灰は集じん段が後段になるほどブレンが大きくなるなど石炭灰の性状が異なるので、電気集じん装置内のホッパ位置自体に分級の効果があると思われる。

以上のような背景のもと、本研究では、石炭燃焼ボイラの負荷を通常運転条件と、その半分に作動させた場合に、電気集じん装置の各々の集じん段から採取した石炭灰について物理的、化学的、鉱物的性状について調べ、このような諸性状と石炭灰と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系の反応性、石炭灰—セメント系の流動性との関連について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 使用材料

本実験には、最新の火力発電所石炭燃焼ボイラ(600MW)の電気集じん装置において、ガスの流れ方向に第一集じん段、第二集じん段、第三集じん段別に採取し、燃焼ボイラの運転条件を600MW(昼間)と300MW(夜間)別に作動させた6種類の石炭灰を使用した。石炭灰の反応性評価には、特級試薬の水酸化カルシウムを、また、流動性の評価にはセメント協会の研究用ポルトランドセメント(ブレン比表面積: $3560\text{cm}^2/\text{g}$ 、比重: 3.15)とポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。

-
- *1 群山大学副教授 工学部 材料工学科、工博(正会員)
 - *2 東京工業大学 工学部 無機材料工学科
 - *3 東京工業大学助教授 工学部 無機材料工学科、工博(正会員)
 - *4 東京工業大学教授 工学部 無機材料工学科、工博(正会員)

2.2 石炭灰の特性

石炭灰の化学的性質として化学成分、全炭素量(クーロマチックーC)、強熱減量およびメチレンブルー吸着量(電源開発法)を測定した。物理的性質としてブレン比表面積、粒度分布(レーザー回折式)、45 μm ふるい残分および比重の測定を行った。石炭灰中の鉱物定量は内部標準を用いた粉末 X 線回折により求めた。検量線作成には α-石英、マグネタイト、ヘマタイトは特級試薬、ムライトは高純度焼結体を粉砕して用いた。内部標準としては、特級試薬の螢石、稀釈剤はアルミノシリケートガラスを使用して、検量線から結晶質を定量した。

2.3 反応特性

石炭灰と Ca(OH)₂ を Ca / (Si + Al) = 1 の組成に配合し、配合物に水/粉体重量比 0.6 になるように水を加えて練り混ぜ後、直径 10 mm、厚さ 5 mm に成形した。その試料を 40℃ の恒温槽中で 3、7、28、56 日間養生し、またオートクレーブ養生では、181℃ 飽和水蒸気圧下で 3、12、24、48 時間実施した。所定時間に達した試料は、アセトンに 1 日浸漬後 110℃ で 24 時間乾燥した。乾燥した試料について X 線回折により生成物を同定し、TG-DTA により未反応 Ca(OH)₂ 量を窒素ガス雰囲気中で測定した。そして、その値と強熱減量から Ca(OH)₂ の反応量を求めた。

2.4 粘度測定

普通ポルトランドセメントを石炭灰により 20 % (体積比) 置換し、ポリカルボン酸系高性能減水剤を粉体重量の 2.0 % まで変化させ、水粉体体積比 0.9 で 3 分間練り混ぜ試料とした。このペーストを応力制御型回転二重円筒粘度計を用いてずり応力 0Pa から 200Pa の間を上昇及び下降させ 200Pa における見かけ粘度を評価した。なお測定温度は 20℃ とした。

3. 結果と考察

表-1 に石炭灰の物理・化学的性質、表-2 に化学組成を示す。また、粉末 X 線回折で定量した石炭灰の鉱物組成を表-3 に示す。

3.1 化学的・鉱物学的特性

表-2 に示したように SiO₂ と Al₂O₃ 量の合計は 85% 以上で 1 段から 3 段にいくにつれて若干減少する傾向がある。石炭灰中の SiO₂, Al₂O₃, フラックス成分の傾向をみると、1 段から 3 段にいくほど SiO₂ 量は減少しているが Al₂O₃ 量は多くなっている。反面、石炭灰の熔融温度を低下させ

表-1 石炭灰の物理・化学的性質

記号	採取場所	負荷 (MW)	色調	比重	粉末度 (cm ² /g)	45μm 残分 (wt%)	強熱減量 (wt%)	MB吸着量 (mg/g)	平均粒径 (μm)
A-1	第1段	600	明るい 灰色	2.06	2760	22.8	1.1	0.35	34.6
A-2	第2段	600	黄色い 明灰色	2.22	4180	3.8	1.2	0.30	18.6
A-3	第3段	600	黄色い 薄灰色	2.42	7360	1.7	1.7	0.40	6.9
A-1	第1段	300	明るい 灰色	2.08	3580	16.6	2.1	0.50	30.4
A-2	第2段	300	黄色い 明灰色	2.23	4980	3.2	2.1	0.60	15.6
A-3	第3段	300	黄色い 薄灰色	2.40	7920	0.2	1.8	0.30	6.9

MB:メチレンブルー

る Fe_2O_3 , アルカリとアルカリ土類成分の合計は 10 %前後で 1 段から 3 段に行くにつれて若干増加する。表-3 は粉末 X 線回折で定量した鉱物組成である。ムライト、 α -石英、マグネタイト、ヘマタイトは内部標準法によって直接求めた。 SO_3 は硫酸アルカリとして、存在する場合も考えられるが、 CaSO_4 の形態で存在すると仮定した。ガラス量は全体から結晶質の合計量と強熱減量を引いた値を使用した。

表-3 に示したように鉱物組成を見ると 1 段から 3 段に行くほど主な結晶質であるムライトと α -石英の量は減少しているが、反面ガラス相は増加している。 α -石英は石炭中にもともと含有された物で燃焼過程中熱履歴などを受け表面が研磨され角張った形態をとり[2]、これは

球形粒子と比べて大きい。表-1 で見るように平均粒径は 1 段から 3 段に行くほど小さくなる。従って電気集塵装置の入り口側で採取した石炭灰の中には α -石英が多いと考えられる。ムライトは α -石英と異なって熔融物が冷却する時、結晶化された物で冷却速度と熔融物組成に依存する。熔融物組成という観点からみると石炭灰の化学組成は 1 段から 3 段に行くにつれて Al_2O_3 成分の量は増加している。同じ冷却条件であれば 3 段の方がムライト量は多くなると考えられる。これは定量の結果と異なるので熔融物組成よりも冷却速度に影響を受けると考えられる[3]。

全体組成から結晶質組成を引いて求めたガラスの化学組成を表-4 に示した。ガラスの化学組成は主にガラス構造を形成することが出来る SiO_2 成分(63.3-67.6 %)と Al_2O_3 成分(18.9-22.6 %)で構成されていて、修飾酸化物(アルカリ、アルカリ土類酸化物)成分の量は 10 %未満であった。

表-1 に見られるように強熱減量は 1.1-2.1 %範囲であり、最近の報告[4]による国内炭 1.2 %, 海外炭 2.4 %と比較すると採取場所、運転条件に関係なく海外炭平均より低く、また、負荷 600MW 運転時が 300MW 運転時よりも全炭素量と強熱減量は小さな値を示した。これはボイラの容量に適当な運転時が完全燃焼させる条件であると考えられる。全炭素量が一番大きい A'-1 と A'-2 は強熱減量とメチレンブルー吸着量とも大きな値を示したが、全般的には全炭素量、強熱減量とメチレンブルー吸着量の間には相関が認められなかった。

3.2 石炭灰の物理的特性

表-1 に見られるように色調は全般的に明るい灰色をし、1 段から 3 段に行くほど色調は明るく、A-3 と A'-3 が一番明るかった。なお、全炭素量と色調の間には関連が認められなかった。なお、全炭素量、強熱減量や運転条件に関係なく、同じ段で採取した石炭灰であれば同じ明るさを示している。同じ石炭から生産した石炭灰の色調は粒子の大きさが細くなるほどは明るくなると考えら

表-2 石炭灰の化学組成 (wt%)

種類	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	Na ₂ O	K ₂ O	全炭素
A-1	63.0	4.6	24.8	2.3	0.9	0.3	1.0	1.2	0.7	0.7
A-2	62.0	4.3	25.5	2.2	1.2	0.4	1.1	1.3	0.8	0.8
A-3	59.5	4.8	26.4	2.3	1.2	1.0	1.1	1.3	0.8	0.3
A'-1	62.1	4.2	24.9	2.0	1.1	0.5	1.1	1.2	0.8	1.5
A'-2	60.9	4.5	25.4	2.3	0.9	0.6	1.1	1.2	0.8	1.3
A'-3	59.6	4.3	26.4	2.3	1.1	1.0	1.1	1.4	0.8	0.4

表-3 石炭灰の鉱物組成 (wt%)

種類	α -石英	ムライト	ヘマタイト	マグネタイト	無水石膏	ガラス
A-1	10.9	15.4	0.6	0.9	0.5	70.6
A-2	8.7	12.4	0	0.4	0.7	76.6
A-3	7.2	12.6	0	0	1.7	76.8
A'-1	13.0	17.3	0.4	0.5	0.8	65.9
A'-2	11.3	16.5	0	0.4	1.0	68.7
A'-3	8.5	13.5	0	0.4	1.7	74.1

表-4 ガラスの組成 (wt%)

種類	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO_2
A-1	67.6	19.5	4.5	3.0	1.3	1.7	1.0	1.4
A-2	65.0	21.7	5.1	2.5	1.6	1.7	1.0	1.4
A-3	63.3	22.5	6.2	2.1	1.6	1.7	1.0	1.4
A'-1	66.7	18.9	5.3	2.6	1.7	1.8	1.2	1.7
A'-2	65.1	20.1	6.1	2.8	1.3	1.8	1.2	1.6
A'-3	64.0	22.6	5.3	2.2	1.5	1.9	1.1	1.5

れる。

比重は 2.06-2.42 の値で理論的 (α -石英:2.65、ムライト:3.03、マグネタイト:4.5-5.1、カーボン:1.2-2.0、アルミノシリケートガラス:2.5-2.7) に考えるよりも全般的に低い比重を示しているので、中空の形態と考えられる。運転条件に関係なく1段から3段にいくほど比重は大きくなっていく。石炭灰は粒子の粒径が小さいほど閉気孔の量は少ないので 比重に大きな影響を与えるのは閉気孔の量と考えられる。図-1の比重とブレン比表面積には良好な直線的な関係がある。また、図-2のように比重と45 μ m 残分は指数関数的相関がみられた。

図-3に粒度分布を示す。1段から3段に行くほど最大粒径、平均粒径は小さく粒度分布の範囲は狭く、頻度関数も正規分布を示す。1段から3段にいくほどブレン比表面積は大きく、45 μ m 残分は少なくなる。運転条件によって若干の差異はあるが同じ採取場所であれば粒度分布、ブレン比表面積、45 μ m 残分は大体同じ値を示している。これは集塵装置内の粒子の挙動は粒径に大きく依存するからである。

3.3 反応性

40°Cにおける、石炭灰-Ca(OH)₂系でのCa(OH)₂の反応量と養生期間との関係を図-4に示す。養生期間が長くなるほどCa(OH)₂が多く反応しているが、28日以降はほとんど変化しない。採取場所と運転条件に関係なく反応曲線は同じ傾向が認められた。1段と3段の石炭灰を比較すると、3段で採取した石炭灰の場合に、Ca(OH)₂の反応量が大きな値となり、また、同じ段で採取した石炭灰では、Ca(OH)₂との反応量は300MWの方が600MWより若干大きな値を示した。

40°Cでの反応に影響を与える石炭灰の因子として比表面積、SiO₂とAl₂O₃成分の溶出量、SO₃量が考えられる。ブレン比表面積とCa(OH)₂の反応量の関係を図-5に示す。養生期間7日まではブレン比表面積の増加によるCa(OH)₂の反応量の増加幅が大きい、それ以降は緩慢になっている。これは初期材齢においては、比表面積の増加によるSiO₂とAl₂O₃成分の溶出量が大きい、反応が経過するにつれて石炭灰

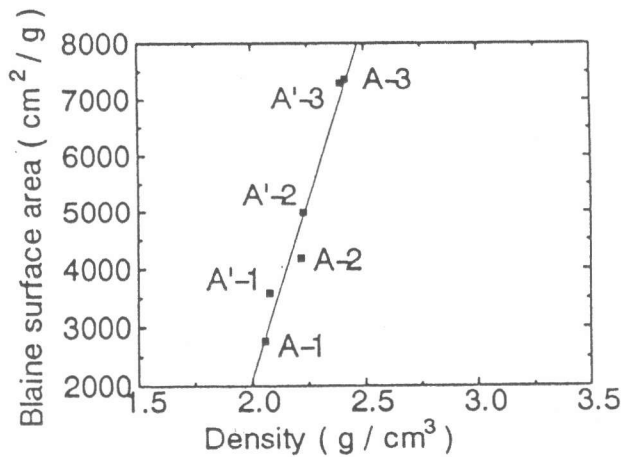


図-1 石炭灰の粉末度と比重の関係

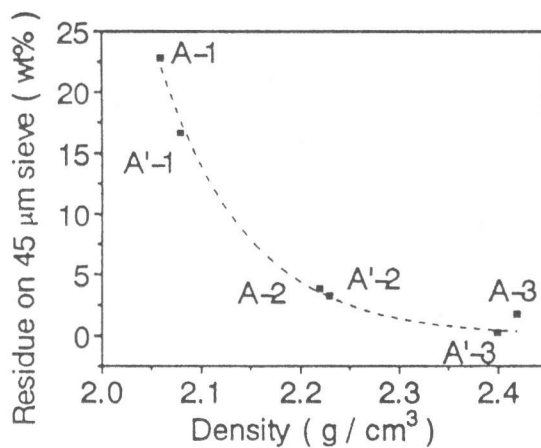


図-2 密度と45 μ m ふるい残分との関係

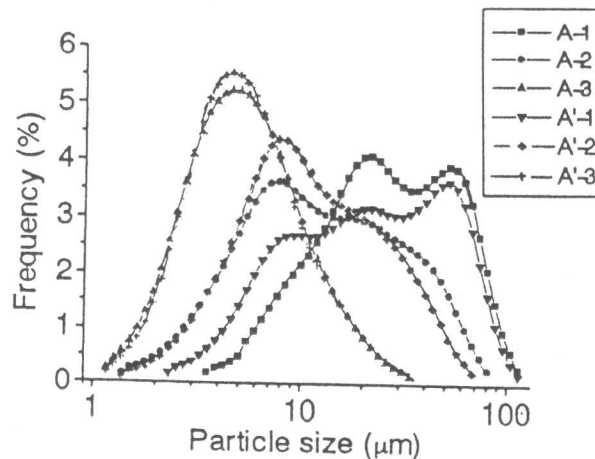


図-3 石炭灰の粒度分布

粒子表面は反応生成物で覆われて SiO_2 と Al_2O_3 成分の溶出を抑制し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量も増加しないと考えられる。従来の報告 [5] ではガラス質と結晶質が混在している石炭灰ではガラス質量が多いほど反応性が良好だとされているが、本実験では相関性は認められなかった。これは用いた石炭灰はプレーン比表面積の差が大きく、 40°C では、その効果が顕著に現れたものと考えられる。

反応生成物として二水石膏が同定されたので、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量と SO_3 量との関係を見た。図-6 に示すように、 SO_3 量が多くなるにつれて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量は大きな値を示した。

図-7 に 181°C 飽和水蒸気圧のオートクレーブ反応における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量を示す。オートクレーブ処理時間が進むにつれて、反応量は増加している。300MW の石炭灰の場合は 12 時間で、80 % 以上の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応し、それ以降は徐々に増加する。600MW の石炭灰は 300MW の石炭灰よりも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量は少なく、1 段と 2 段の石炭灰は 24 時間まで反応量が増加して 24 時間以降は緩慢に増加する。全般的には石炭灰性状と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量とは相関性が認められなかったが、同じ運転条件であればプレーン表面積、ガラス質量、 Al_2O_3 成分が多ければ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量は大きく、 SiO_2 成分が多ければ反応量は減少する傾向を示している。

3.4 流動性

図-8 に石炭灰置換率量 20 %、 $V_w/V_p=0.9$ におけるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の添加量とペーストの見かけ粘度の関係を示す。いずれの石炭灰においても、減水剤の添加量が 1.6 % 程度までは添加量とともにペーストの見かけ粘度は減少する傾向を示した。それ以上添加量を増加させても、見かけ粘度はほぼ一定となった。石炭灰中の未燃カーボンは他の粒子に比べて多くの減水剤を吸着し、その結果未燃カーボンをおおく含む A'-1, A'-2 はいずれの減水剤添加量でも他の石炭灰と比べ高い見かけ粘度を示す。

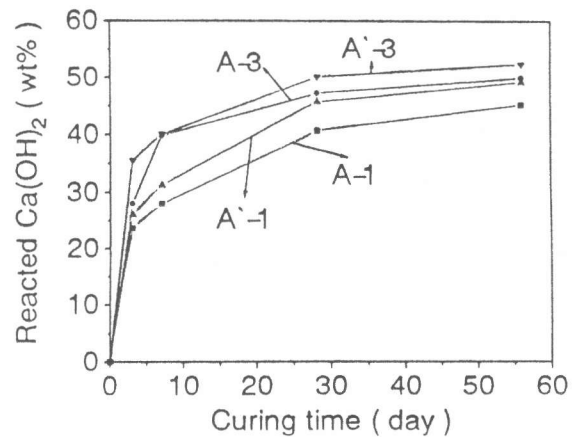


図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反応量と養生期間の関係(40°C)

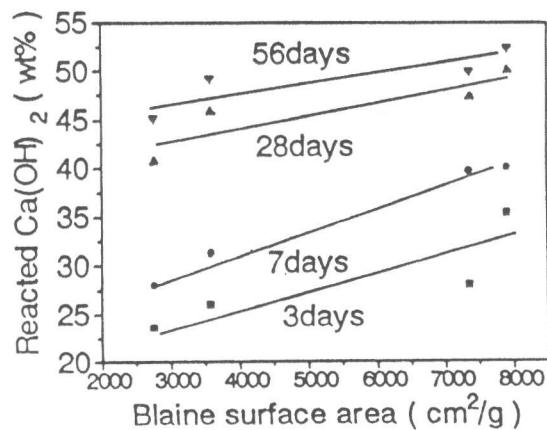


図-5 粉末度と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反応量の関係(40°C)

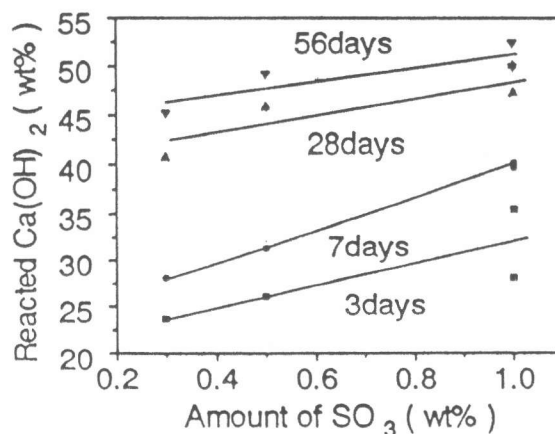


図-6 SO_3 量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反応量の関係(40°C)

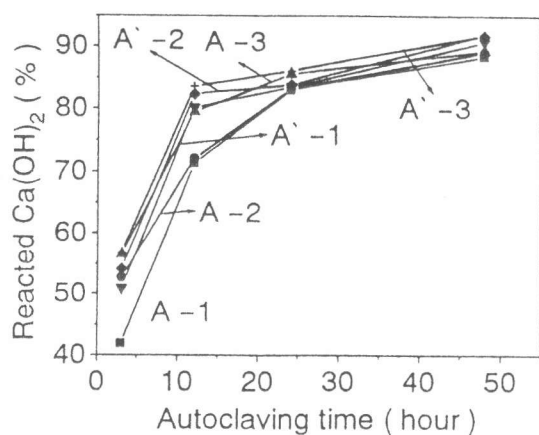


図-7 Ca(OH)₂の反応量
(オートクレーブ養生)

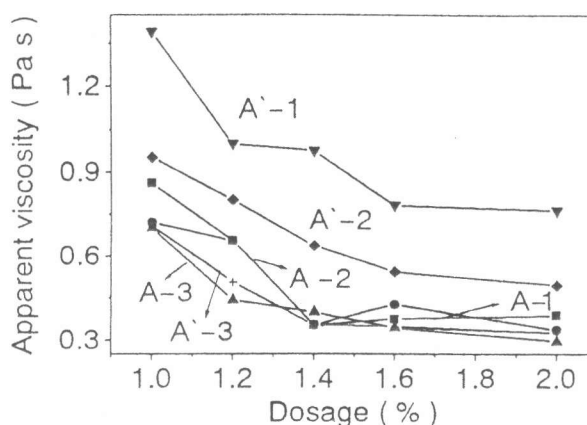


図-8 石炭灰-セメント系の流動性

4. まとめ

本実験の範囲内で得られた結果をまとめると以下の通りである。

- 1) 運転条件に関係なく1段から3段に行くほど色調は明るく、比重とプレーン比表面積は大きな値を示した。また、同じ段で採取した石炭灰は類似な比重と粉末度を示した。
- 2) 運転条件による化学組成の差は比較的少なく、1段から3段に行くほどAl₂O₃成分が若干増加しSiO₂成分は減少している。
- 3) 1段から3段に行くほどガラス質相の量は増加する。600 MWと300 MWの運転時を比較してみると300 MWの方がガラス質相の量は少なかった。
- 4) 40°Cにおける石炭灰とCa(OH)₂の反応ではCa(OH)₂の反応量とプレーン比表面積、SO₃量の中に相関性が認められた。オートクレーブ反応では、同じ運転条件であればプレーン比表面積、ガラス質量やAl₂O₃量が大きければCa(OH)₂の反応量は増加した。
- 5) 採取場所と運転条件に関係なく、石炭灰置換率20%におけるペーストの見かけ粘度は、高性能AE減水剤の添加量1.6%までは添加量とともに減少しそれ以降はほとんど変化しなかった。

本研究は土木学会コンクリート委員会フライアッシュ調査研究小委員会(委員長:長滝重義、東京工業大学教授)の活動の一環として実施したものであり、関係各位に感謝致します。

参考文献

- [1] 櫛田崇夫ほか:石炭灰ハンドブック、日本フライアッシュ協会、pp. II-7 - II-23, 1995
- [2] R.T. Hemming: Speciation in size and density fractionated fly ash MRS Symp. Proc. Vol.85, pp.81-98, 1986
- [3] 作花濟夫ほか:ガラスハンドブック、朝倉書店、pp. 865~903, 1975
- [4] 田野崎隆雄ほか:近年の石炭灰の性状について、秩父小野田研究報告、Vol.46, pp104-125, 1995
- [5] 桜井敏生ほか:フライアッシュのポズラン反応性、セメント技年、Vol. 21、pp.101~105、1967