

論文 電気集じん装置から採取した石炭灰の特性

坂井 悅郎^{*1}・渡辺賢三^{*2}・李 昇憲^{*3}・大門 正機^{*4}

要旨: 炭種の異なる石炭灰の電気集じん装置における集じん箇所別に採取した石炭灰の性状を調べ以下のようなことを明らかにした。石炭灰の化学組成で、CaOなどの修飾酸化物が多いものはガラス相の量が大きな値を示した。後段になるほど、平均粒径は小さく、ガラス相の量は多く、石炭灰のポゾラン反応性には $45 \mu\text{m}$ ふるい残分とガラス相の量が関係していた。後段で採取したものはセメントの初期水和を遅延させるが、約一日後の単位セメント量当たりの発熱量は大きな値を示した。1段から3段にいくほど断熱温度上昇量は増加するが、3段のものを用いても無添加のものより断熱温度上昇量は低い値を示した。

キーワード: 石炭灰、電気集じん装置、炭種、水和、ポゾラン反応性、断熱温度上昇

1. はじめに

前報において、石炭灰の有効利用の観点から、石炭火力発電所の電気集じん装置内に設置された複数の集じん段の各々のホッパから採取された石炭灰の特性について明らかにするとともに、電気集じん装置自体を分級機として利用する新たな技術の可能性について報告した[1]。その中で、火力発電所の運転条件を変化させ、石炭燃焼ボイラの負荷を通常運転条件とその半分で作動させた場合に各々のホッパに捕集された石炭灰の特性を検討し、運転条件に関係なく集じん段が後段になるほどブレーン比表面積が大きくなり、ガラス量も多くなるなど石炭灰の性状が異なり、後段で採取される石炭灰は高流動コンクリート用の無機粉体として優れた性能を示す可能性があることも指摘した。

従来大部分の火力発電所で各々のホッパに捕集された石炭灰が一つのラインで輸送され原粉サイロに貯蔵され、さらに必要量を分級装置系統で分級してフライアッシュとして供給されており[2]、これは予め分級されているものを混合し、さらに再分級していることになる。これに比べて筆者らの提案する電気集じん機自体を分級機として利用する方法は効率的であると云えよう。

しかしながら、電気集じん装置自体を分級機として利用したプロセスを確立するためには、石炭燃焼ボイラの運転条件や炭種など各種要因の影響を検討していく必要がある。これら要因は火力発電所ごとに異なるものであるが、特に海外炭に頼らざるを得ない我が国においては、石炭の炭種の影響は共通した問題である。

以上より、本研究では、最新の火力発電所において、運転条件を通常運転とし、前報と異なる炭種の石炭を用いた場合に、電気集じん装置の各々の集じん段から採取した石炭灰の物理的、化学的、鉱物的性状について調べ、炭種を変化させても電気集じん機が分級機として利用可能かどうかについて検討を加えた。さらに前報で物理化学的、鉱物学的性状を明らかにした石炭灰と合わせて、特にセメントの水和反応への影響、やポゾラン反応性あるいは断熱温度上昇特性と石炭灰の特性との関連について検討を加えた。

* 1 東京工業大学 助教授 工学部 無機材料工学科、工博（正会員）

* 2 東京工業大学 工学部 無機材料工学科

* 3 群山大学 副教授 工学部 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. 実験方法

2. 1 使用材料

実験に用いた石炭灰は最新の火力発電所の石炭燃焼ボイラ (600MW) の負荷を通常運転条件(600MW)で作動させた場合、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た3種類(Bシリーズ)である。また、前報で同様に採取したBシリーズとは炭種および運転条件の異なる石炭灰(AとA'シリーズ)についてもセメント水和への影響やポゾラン反応性の評価や断熱温度上昇量の検討に使用した。ポゾラン反応性の評価には特級試薬の水酸化カルシウムを、水和反応への影響や断熱温度上昇量の測定には、表-1に物理・化学的性質を示すセメント協会の研究用ポルトランドセメントとISO標準砂を使用した。

表-1 研究用ポルトランドセメントの物理・化学的性質

比重	比表面積 (cm ² /g)	化学組成(%)											
		Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
3.17	3320	0.6	0.1	21.0	5.3	2.6	64.6	2.0	2.0	0.21	0.56	0.30	0.32

2. 2 石炭灰の特性

石炭灰の化学的性質として、前報と同様に化学成分、全炭素量(クーロマチック-C)、強熱減量およびメチレンブルー吸着(電源開発法)を測定した。物理的性質としてブレーン比表面積、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。また、前報と同様に粉末X線回折(XRD)の内部標準法により鉱物組成を調べた。内部標準としては特級試薬の萤石、稀釀剤はアルミニノシリケートガラスを使用した。α-石英、マグネタイト、ヘマタイト、ムライト、CaOを定量し、SO₃は無水セッコウとして存在するとした。

2. 3 水和反応

セメントの20wt%を石炭灰で置き換え、水結合材比を50%とし、多点式コンダクションカロリメーター(東京理工(株)製)により、水和発熱速度曲線および発熱量を求めた。なお、反応温度は20°Cおよび40°Cとした。

2. 4 ポゾラン反応性

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た後、直径10 mm 厚さ5 mm に成形し、40°Cの恒温槽中で3、7、28および56日間養生した。所定時間に達した試料は、アセトンに1日浸漬後110°Cで24時間乾燥した。乾燥した試料について、TG-DTAにより未反応Ca(OH)₂量を窒素ガス雰囲気で測定した。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. 5 モルタルの断熱温度上昇特性

セメントの20wt%を石炭灰で置き換え、水結合材比を50%とし、砂セメント比を3としたモルタルの断熱温度上昇を断熱熱量計(東京理工(株)製SAC120)により測定した。

3. 結果と考察

表-2と表-3に、それぞれ石炭灰の物理・化学的性質および化学組成を示す。また、XRDで定量した石炭灰の鉱物組成を表-4に示す。第一集じん段、第二集じん段および第三集じん段から採取したものを、それぞれ前報と同様の順番にB-1、B-2およびB-3とした。

3. 1 石炭灰の物理的特性

前報で報告した運転条件の異なる A(負荷 600MW)および A'(負荷 300MW)シリーズでは、後段に行くほどプレーン比表面積は 2760(A-1)、4180(A-2)、7360(A-3)および 3580(A'-1)、4980(A'-2)、7920(A'-3)cm²/g としたが、炭種の異なる B シリーズでも同様に、後段に行くほどプレーン比表面積は大きな値を示している。特に運転条件が同一の A シリーズとほぼ同様の値を示し、炭種が変化しても電気集じん機を分級機として利用できることが明らかになっており、石炭燃焼ボイラーの運転条件が決まれば、電気集じん機の集じん段の利用によりほぼ比表面積の等しい石炭灰の採取が可能であると思われる。

表-2 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)	45um 残分(wt%)	強熱減量 (wt%)	MB吸着量 (mg/g)	平均粒径 (μm)
B-1	第1段	600	明るい 灰色	2.24	2640	22.6	1.0	0.45	28.1
B-2	第2段	600	黄色い 明灰色	2.33	4490	6.5	1.1	0.45	12.5
B-3	第3段	600	黄色い 薄灰色	2.48	7290	0.4	0.5	0.25	3.7

MB:メチレンブローラー

表-3 石炭灰の化学組成(wt%)

種類	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	全炭素
B-1	61.9	5.5	18.2	7.5	2.2	0.6	0.8	1.6	0.6	1.0
B-2	58.5	5.1	20.3	8.1	2.4	0.8	0.9	1.9	0.7	1.1
B-3	55.7	5.7	22.0	7.9	2.2	1.4	1.0	2.1	0.7	0.5

表-4 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	Free-CaO	ガラス相
B-1	15.8	6.8	-	1.5	1.0	1.5	72.2
B-2	9.7	6.6	-	1.0	1.4	2.0	78.1
B-3	7.1	6.6	-	0.6	2.4	1.3	80.8

図-1に B-1、B-2 および B-3 の粒度分布を示す。平均粒径は表-2に示したが、A および A'シリーズと同様に 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ようになる。なお、B-3 の平均粒径は A-3 および A'-3 よりさらに小さな値を示している。粒子の大きさが異なるので 1 段から 3 段にいくほどプレーン比表面積は大きく、45 μm 残分は少なくなる。なお、B-1 と B-2 は A および A'シリーズよりも粒度分布は広くなっているが、粒度分布まで管理した分級を電気集じん機に期待するのは無理があると思われる。

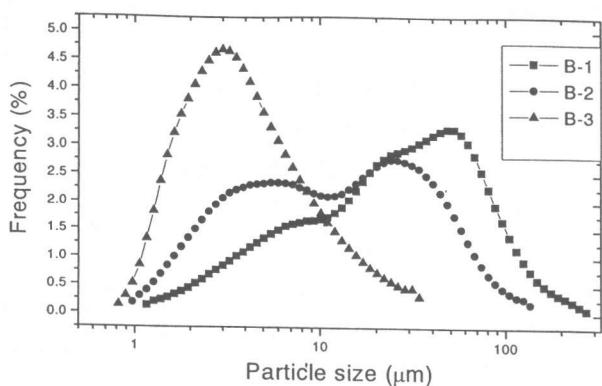


図-1 石炭灰の粒度分布

炭種を変えても、若干の差異はあるが、電気集じん機の同じ集じん段で採取すれば、平均粒径、ブレーン比表面積、 45μ m 残分は、前報の A および A' シリーズとほぼ同じ値を示し、また表-3 に見られるように全炭素量は約 1% 程度以下と低い値となっている。比重は 1 段から 3 段に行くほど大きくなり、前報の A および A' シリーズよりも 0.1 程度大きな値を示している。これは CaO やアリカリ成分が多いために B シリーズの方が溶融しやすく、中空球の粒子の生成が少なくなるためと思われる。

3. 2 化学的・鉱物学的特性

石炭灰の化学組成は炭種の影響を受け、B シリーズでは、前報のものに比べて CaO と SO₃ 量が大きな値を示している。また、SO₃ 量は A および A' シリーズと同様に 3 段目ほど大きくなっている。鉱物組成としては A および A' シリーズと比べてムライトの量が半分程度になっており、逆にガラス相の量が大きな値を示し、遊離 CaO を 1~2% 程度含んでいるのが特徴である。また、 α -石英は後段に行くほど少くなり、逆にガラス相の量は増加し、無水セッコウ量も増加している。無水セッコウは SO₃ がアルカリ硫酸とガラス中に溶解する場合も考えられるが CaSO₄ の形態で存在すると仮定して計算した。

結晶が化学量論的な組成を持つ

ていると仮定して、全体組成から結晶質の組成を引いて求めたガラスの化学組成を表-5 に示した。B シリーズは、前報の A および A' シリーズに比べて網目修飾酸化物である CaO、Na₂O や K₂O の含有量が大きく、それら

表-5 ガラス相の組成 (wt%)

種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
B-1	61.2	18.4	5.5	8.7	3.0	2.2	0.8	1.1
B-2	60.1	20.0	5.2	8.2	3.1	2.4	0.9	1.2
B-3	57.8	21.4	6.3	7.6	2.7	2.6	0.9	1.2

表-6 ガラス相の (Al₂O₃ + CaO + MgO + Na₂O + K₂O) / SiO₂ 比

種類	A-1	A-2	A-3	A'-1	A'-2	A'-3	B-1	B-2	B-3
	0.41	0.44	0.45	0.39	0.42	0.46	0.46	0.54	0.58

の合計と SiO₂ の比を表-6 に示したが、B シリーズの方が大きな値を示している。従って、B シリーズはガラス組成の点からもポゾラン活性の大きいことが予想される。

3. 3 セメントの初期水和反応への影響

図-2 にコンダクションカリメーターにより測定した 40°C における水和発熱速度曲線と発熱量を示した。両者とも単位セメント量当たりに換算してある。20°C の場合も、発熱量は小さな値を示すが、石炭灰の影響は、ほぼ同様な傾向を示している。3 段目で採取した B-3 を混和したものでは、セメントの水和反応が遅延している。但し、24 時間までの単位セメント当たりの発熱量は、無添加より大きな値を示している。これは混合セメントではエーライトの反応率が高くなることと一致している[3]。なお、3 段目で採取したものがセメント水和反応を遅延させている理由は、3 段目で採取したものの SO₃ 含有量が大きく、無水セッコウ量が増加しているためと考えることができるが、さらに詳細な検討が必要である。

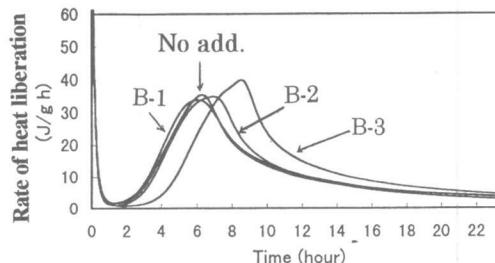


図-2 水和発熱速度 (40°C)

表-7 単位セメント量当たりの 24 時間までの発熱量 (40°C, J/g・セメント)

石炭灰の種類	無添加	B-1	B-2	B-3
発熱量	267	253	260	287

図-3 に A および A' シリーズも含めて、無添加の水和発熱速度曲線の主ピーク発現時間に対する石炭灰を混和した場合の主ピーク発現時間の比と石炭灰の平均粒径の関係を示した。20°C および 40°C とも、平均粒径の小さな後段のものほど、初期水和を遅延させる傾向を示している。従って、高性能 AE 減水剤を併用する場合には、種類や添加量などの影響の、さらに詳細な検討が必要である。

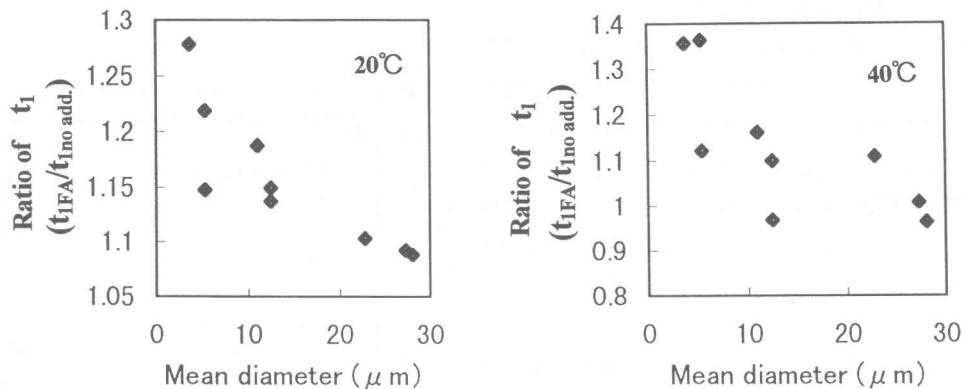


図-3 石炭灰の平均粒径とピーク出現時間比の関係

3. 4 ポゾラン反応性

図-4に40°CでのA、A'およびBシリーズの石炭灰に対する各養生期間における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量と45 μm残分の関係を示した。45 μm残分が多いほど、初期材齢での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量は低い値を示し、大きな粒子の含有量が初期のポゾラン反応性に影響を与えていている。しかし、45 μm残分が同じでも、特にBシリーズは、材齢28日以降での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量が他のものに比べて大きな値を示している。

図-5は材齢5~6日での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量と石炭灰のガラス相の量および45 μm残分の関係である。長期材齢では45 μm残分に加えて、ガラス相の量が影響しており、45 μm残分の少ないほど、また、ガラス相の量が多いほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量は大きくなっている。なお、修飾酸化物を多く含むBシリーズのものは、ガラス相の構造からも、ポゾラン反応性に優れていることが推察される。もし、ガラス相の量が少なくて、修飾酸化物量が多いものでは両者を併せて考える必要があるが、石炭灰の生成条件などから考えて、かなり起こり難く、一般には修飾酸化物量が多いと融点も下がるので、ガラス相の量も多くなるものと思われる。

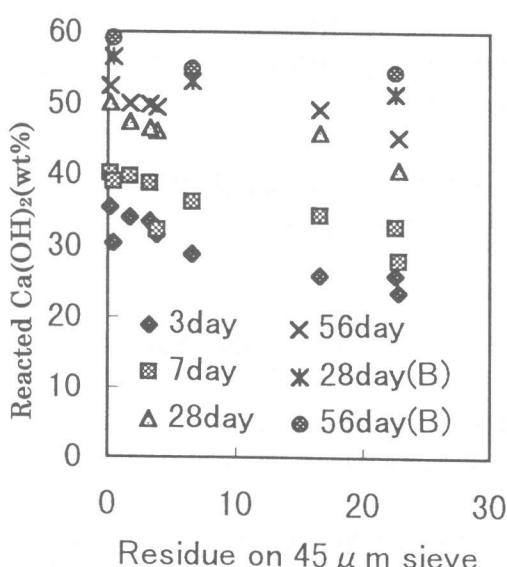


図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量と45 μm残分の関係

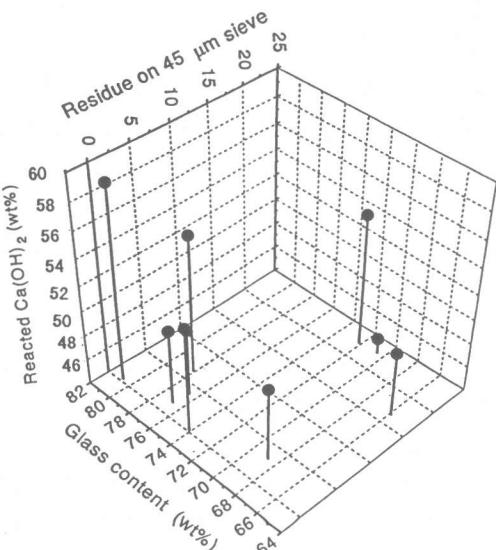


図-5 45 μm残分、ガラス量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量との関係

3.5 断熱温度上昇特性

図-6に断熱温度上昇量と石炭灰の平均粒径の関係を示した。いずれも無添加の場合より、石炭灰を混和したモルタルの方が断熱温度上昇量は低い値を示している。平均粒径の小さなものを用いるほど断熱温度上昇量は増加する傾向にあり、また、ポゾラン反応性の高いBシリーズの方が、AやA'シリーズより断熱温度上昇量は高い値を示している。しかし、後段で採取した石炭灰でも、ブレーン $8000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度の高炉スラグ微粉末[4]のように無添加のものより高くなることはない。後段で採取した石炭灰はポゾラン反応性も高く、セメントの発熱量も高めるものの、20%程度置き換えた効果はある程度維持されている。なお、後段で採取されたものでは、温度上昇の立ち上がりの遅延が観察され、セメント水和の遅延性や高性能AE減水剤が併用されたような場合を含めて、さらに詳細な検討が必要である。

4.まとめ

本実験の範囲内で得られた結果は以下の通りである。

- 1) 炭種を変化させても、石炭灰は電気集じん機の集じん段別に分級され、1段から3段に行くほど平均粒子の粒径は小さく、比重とブレーン比表面積は大きな値を示した。
- 2) 炭種により、石炭灰の化学組成は異なり、CaOなどの修飾酸化物が多いものはガラス相の量が大きな値を示した。1段から3段にいくほどガラス相の量は多く、石炭灰のポゾラン反応性には $45\mu\text{m}$ 残分に加えて、ガラス相の量が重要であることを明らかにした。
- 3) 1段から3段にいくほどセメントの初期水和を遅延させるが、一日後の単位セメント量当たりの発熱量は大きな値を示した。1段から3段にいくほど断熱温度上昇量は増加するが、3段のものを用いても無添加のものより断熱温度上昇量は高くなっていないことを明らかにした。

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：長瀧重義、新潟大学教授）の活動の一環として実施したものであり、関係各位に感謝いたします。

参考文献

- [1] 李昇憲ほか：電気集じん装置から採取した石炭灰の特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 1, No. 1, pp. 27-332, 1996
- [2] 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
- [3] 高橋茂ほか：ポルトランドセメントの鉱物組成と水和反応率の検討、セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集、pp. 1-6, 1996
- [4] 土木学会：コンクリートライブラリー86、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの施工指針、1996

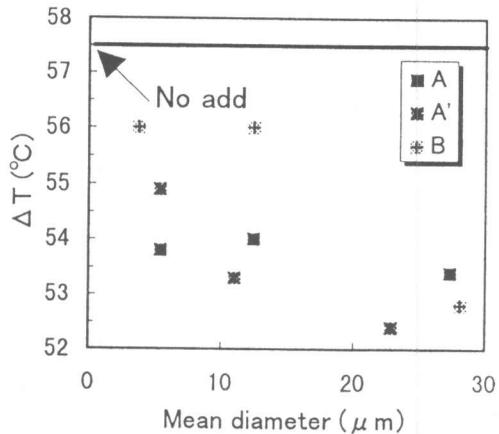


図-6 モルタル断熱温度上昇量と石炭灰の平均粒径の関係