

論文 石炭灰をコンクリートに大量使用するための安定化処理に関する研究

松藤泰典*1・磯部敏幸*2・小山智幸*3・重富光人*4

要旨：沖縄電力産石炭灰をコンクリートに大量使用することを目的として、未燃カーボンの除去、有害成分の安定化処理、並びにフライアッシュマグネタイトの分離を行った。まず浮選器によりスラリー化した石炭灰中の未燃カーボンを濃縮・分離した結果、JISで定めるII種の強熱減量5%以下をクリアすることができた。また遊離石灰を多量に含む石炭灰を大量使用したコンクリートには顕著な膨張ひび割れが生じるが、その処理の目標値をコンクリート中の含有率の上限値として示した。更にフライアッシュマグネタイトの分離方法、含有率を示し、その発生メカニズムを考察した。

キーワード：石炭灰、大量使用、安定化処理、フライアッシュマグネタイト、遊離石灰、未燃カーボン

1. はじめに

沖縄県内の石炭火力発電所から1年間に発生する石炭灰の量は、97年度、沖縄電力具志川火力発電所から約85,000ト、電源開発石川火力発電所からもほぼ同程度で合計約17万ト前後である¹⁾。一方、同年の沖縄県における生コ出荷量は約240万m³であり²⁾、単純計算すれば生コ1m³当たり70kg程度混合すればよいことになる。但し、全ての生コに石炭灰を使用することは種々の問題により難しいこと、今後も発電所の建設・増設が予定されており石炭灰発生量の更なる増大が予想されること、また輸送コストの制約上、本島内のみでの消費が現実的であることなどを考慮すると、1m³当たりの使用量はこの数倍となることが予想される。

また発生する石炭灰の内、比較的良質なもののみをコンクリート用混和材として少量使用する現状の利用形態の中では殆ど問題視されていないが、将来石炭灰の大量あるいは全量使用が求められるようになった場合に深刻な問題となると予想される項目として、例えば、石炭灰中に含まれる未燃カーボンが、通常の石炭灰使用量では問題とならない含有量であっても空気連行の障

害となりうること、また遊離CaOの含有量が多いとその消化膨張に伴うクラック並びに強度低下の原因となること³⁾等の問題がある。一方、石炭灰中には、マグネタイト(磁鉄鉱, magnetite)の形で重量比数%~十数%もの鉄分が含有されており、その有効利用が望まれる。

日本建築学会九州支部では、沖縄電力産石炭灰のコンクリートへの大量有効利用を可能とするため、特別研究委員会として検討を行うこととした。研究項目を以下に示す。

- ①石炭灰の安定化処理技術の確立
- ②石炭灰の大量使用調合則の確立
- ③石炭灰コンクリートの試験施工調合計画
- ④石炭灰コンクリートのアルカリ消費特性の把握
- ⑤石炭灰コンクリート中の未燃カーボンの挙動把握
- ⑥塩害による鉄筋の腐食性状の把握
- ⑦ASR骨材を用いた石炭灰コンクリートの膨張性状の把握
- ⑧石炭灰残分の用途開発

本論は本研究プロジェクト中、①石炭灰の安定化処理に関して得られた成果を報告する。

*1 九州大学教授 大学院人間環境学研究院 工博(正会員)

*2 九州大学教授 大学院比較社会文化研究院 理学博士

*3 九州大学助教授 大学院人間環境学研究院 工博(正会員)

*4 太平洋セメント(株) 環境事業本部リサイクル資源事業部部长

2. 石炭灰の安定化処理

2.1 フライアッシュマグネタイトの分離

石炭灰中に含有されるフライアッシュマグネタイト(以下マクネタイト)の分離方法について事前に検討を行った結果、石炭灰を水とともに攪拌してスラリー化し、磁石に吸着させることにより容易に分離することができた。一方、粉体のままで分離を行うと、特にブレン値が高い場合に微粉分の付着が多くなり良好な結果が得られなかった。従って本研究では前者の方法を採用して以後の検討を行った。写真1に実験室で行った分離の状況を示す。マクネタイトスター上に置いたビーカー中に石炭灰約5g、水約150g、および攪拌磁石を入れ、5分間攪拌して吸着物が付着した磁石を取り出し、再び新しい攪拌磁石を入れて攪拌・除去と2回繰り返す方法により行った。含有率は、攪拌磁石に吸着される物質の乾燥質量を、スラリー化する前に計量した石炭灰質量で除して求めた。

図1に、後出の表1中の石炭灰1, 4, 11(い

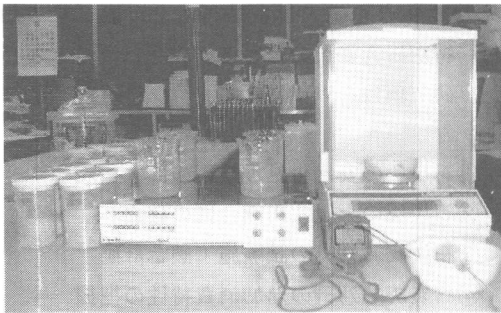


写真1 実験室におけるマクネタイトの分離

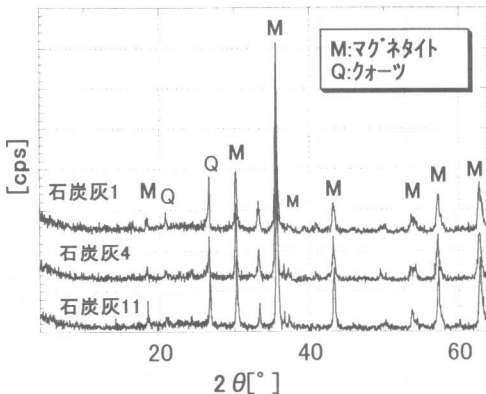


図1 磁石に吸着された成分のXRD分析結果

ずれもEP灰)から磁石で分離して得られた成分の粉末X線回折(以下XRD)測定結果を示す。同図より磁石に吸着された成分は、石炭灰のシカ分を不純物として若干含むものの、大部分がマクネタイトであることが確認された。

表1に沖縄電力具志川発電所産および他電力産の石炭灰において、磁石に吸着される物質の含有率を示す。いずれもサイロで採取されたEP灰を試料としている。分析を行った中では石炭灰4が4.5~6.3%と最も含有率が大きく、全体としては含有率3~4%前後のものが多い。表1右欄には本研究および沖縄電力の定期分析(表中斜体)において、JIS R 5202(ポルトランドセメントの化学分析方法)により測定された、Fe₂O₃換算の鉄分含有率を示している。更に、各欄とも()内にFeの質量に換算した含有率を併記している。

表1 EP灰(サイロで採取)中の鉄分含有率

石炭灰 (全て豪州炭)	含有率(%)		
	マクネタイト	Fe ₂ O ₃ * 2	
石炭灰1	3.7(2.7)	4.10(2.87)	
石炭灰2-1 石炭灰2-2 石炭灰2-3	4.3(3.1)	4.19(2.93)	
	3.4(2.5)	—	
	3.7(2.7)	5.5(3.8)	
石炭灰3-1 石炭灰3-2	3.1(2.2)	3.59(2.51)	
	3.7(2.7)	—	
石炭灰4-1 石炭灰4-2 石炭灰4-3	4.5(3.3)	5.40(3.77)	
	6.3(4.6)	—	
	5.9(4.3)	5.8(4.1)	
石炭灰5	4.5(3.3)	5.80(4.05)	
石炭灰6-1 石炭灰6-2	2.7(2.0)	4.2(2.9)	
	2.7(2.0)	—	
石炭灰7-1 石炭灰7-2	3.4(2.5)	3.4(2.4)	
	4.1(3.0)	—	
石炭灰8	5.0(3.6)	5.2(3.6)	
石炭灰9-1 石炭灰9-2	1.1(0.8)	1.6(1.1)	
	1.2(0.9)	1.7(1.2)	
他電力 産	石炭灰10	1,000	5.4(3.9)
	(数字は ブレン値)	2,700	5.4(3.9)
	4,000	2.0(1.4)	—
石炭灰11	1,000	5.2(3.8)	—

*1: ()内はFeに換算した鉄分含有率

*2: JIS R 5202によりFe₂O₃として算定された値

*3: 斜体は沖縄電力定期分析結果

*4: 7-1, 7-2等は採取時期の違いを表す

各欄の()内を比較すると両者はかなり近い値となっており、EP 灰中に含まれる鉄分の大部分がマグネサイトであることが明らかである。

図2に具志川発電所で平成9～10年度にかけて発生した EP 灰とクワ灰の沖縄電力定期分析による Fe_2O_3 換算の鉄分含有率を示す。なお一部に本研究で測定した石炭、クワ灰の値を併記している。石炭灰6の燃焼石炭中には0.40% (Fe_2O_3 換算で0.57%)の鉄分が含有されており、この石炭を燃焼させると11.8%が灰として残り、灰中の鉄分含有率は3.40%(同4.86%)となることから、石炭灰中の鉄分は石炭に含まれていたことがわかる。また全体にクワ灰中にはEP 灰よりも多くの鉄分が含まれ、10%を超える含有率のものもある。しかしながら、石炭灰6-1において、発生場所とマグネサイト含有率の関係を示した図3で明らかなように、クワ灰中のマグネサイト含有率は低く、鉄分の多くがマグネサイト以外の状態で存在することが明らかである。石炭中からはマグネサイトは分離されなかった。以上のことから、EP 灰中のマグネサイトは、石炭の燃焼により生じた灰が熔融状態で空中を浮遊し冷却・固化する過程で、石炭中に含まれていた鉄分

が Fe_3O_4 に変化したものと考えられる。先の図3より、EP 灰中の鉄分はボイラに近い側で多く捕集される傾向がある。これはマグネサイトの比重が大きいことやその磁性によるものと考えられる。

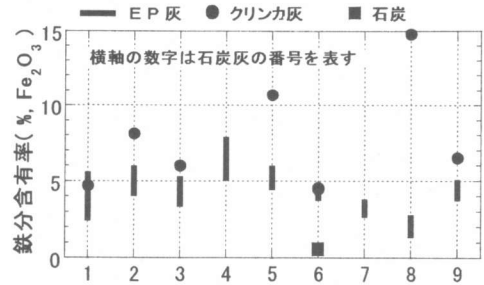


図2 炭種と Fe_2O_3 含有率の関係

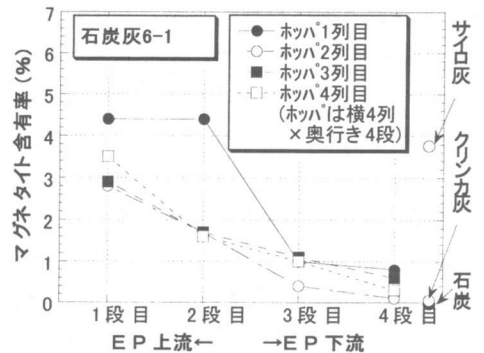


図3 石炭灰採取位置とマグネサイト含有率の関係

表2 石炭灰(サイロで採取したEP 灰)のpHおよび化学分析結果

石炭灰			pH		化学分析結果 (%)										*1	*2
番号	比表面積 cm^2/g	密度 g/cm^3	試験紙	pHメータ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO_3	TiO_2	P_2O_5	$\times 10^{-2}$	
1	4,440	2.18	9~10	10.7	59.3	23.6	4.1	2.0	0.9	0.68	1.00	0.0	1.06	0.22	7.98	1.48
2-1	5,000	2.29	3~4	3.07	63.45	18.78	4.19	0.50	0.0	1.23	0.55	0.28			3.46	
2-3	6,050	2.29		3.6	66.9	19.0	5.5	2.1	0.2	0.10	0.77	0.2	0.61	0.07	5.22	1.06
3-1	4,540	2.20	9~10	10.97	62.23	18.74	3.59	1.89	0.65	1.74	0.76	0.30			8.60	
3-2	4,720	2.21		11.2	62.9	19.0	5.1	4.2	0.9	0.42	0.83	0.1	0.70	0.20	11.3	1.14
4-1	4,250	2.31	12.6	12.77	50.9	23.1	5.4	11.7	1.6	0.13	0.22	0.8	1.19	0.45	25.3	2.81
4-3	4,300	2.27		12.2	54.7	22.0	5.8	6.5	1.6	0.39	0.56	0.7	1.00	0.41	16.8	2.41
5	4,950	2.31		5.5	47.5	30.4	5.8	3.4	0.0	0.4	0.6				7.4	
6-1	4,570	2.20		10.4	48.2	33.8	4.2	3.7	0.8	0.28	1.07	0.2	1.37	0.68	10.2	2.44
7-2	4,910	2.24		11.3	66.8	19.4	3.4	2.9	0.4	0.31	0.73	0.1	0.60	0.16	7.4	0.99
10-1,000	1.92	10~11	11.44	*1:CaO,MgO,Na ₂ O,K ₂ O 含有率を化学式量で除した値の合計, *2:SO ₃ ,TiO ₂ ,P ₂ O ₅												
10-4,000	2.24	6~7	9.77	含有率を化学式量で除した値の合計, *3:斜体は沖縄電力定期分析結果,												
11-1,000	2.24	12.6	12.82	*4:下線付きはアルカリール(ALB)pH 試験紙(pH11.0~13.6), *5:比表面積は cm^2/g												
11-4,000	2.36		12.7													

2.2 石炭灰含有成分の影響

石炭灰は pH10~12前後のアルカリ性を示すことが多い。筆者らは遊離石灰 (CaO) を多く含む石炭灰をコンクリートに大量使用した際に、遊離石灰の消化に伴ってコンクリートに顕著な膨張ひび割れや強度低下が生じること、またその対策として、石炭灰をスラリー化して炭酸ガスを吹き込むことにより遊離石灰を CaCO₃ に変化させる方法が簡易かつ効果的であることを示した³⁾。表2にサイロで採取したEP灰のpHおよび化学分析結果を示す。沖縄電力産石炭灰も pH10~12 前後のアルカリ性を示す灰が多いが、石炭灰4では pH13 に近い値となっている。一方で石炭灰2のように pH3 のかなり強い酸性を示す灰も存在する。表中、最右欄は石炭灰のアルカリ性に関与すると予測される CaO, MgO, Na₂O, K₂O をそれぞれの化学式量で除した値の合計を示しており、この値が大きい石炭灰はアルカリ性を示している。図4に XRD分析結果の一例を示す。表2の沖縄電力産石炭灰中で最も pHの高い石炭灰4 (同図a))で遊離石灰が同定された。また、セメント協会標準試験方法 (CAJS) 「遊離酸化カルシウムの定量方法 I-01-1981」に準じた分析により石炭灰4で 4.75%、石炭灰11-1,000で 6.63%、石炭灰11-4,000で 2.39%の遊離石灰が定量された。

膨張を生じさせる遊離 CaO の含有率の下限値を特定し、遊離 CaO 低減目標値、あるいは単位石炭灰量上限値を確定するために、以下に示す実験を行った。石炭灰は先の石炭灰4, 11-1,000, 11-4,000 を用い、表3に示す割合で混合して遊離 CaO 量を変化させた。試験体は上記調合のコンクリートから粗骨材を除いた部分とし、4×4×16 cmの型枠に打ち込んで24時間静置した後、材齢1日より20℃水中に浸漬した。材齢28日までの長さ変化と圧縮強度を測定した。長さ変化の測定には最小目盛0.1 mmのノギスを使用した。また比較のため、調合①および⑦では打込み直後から封緘養生を行った試験体を用いて強度試験を行った。

図5に膨張量の経時変化を遊離 CaO 含有量

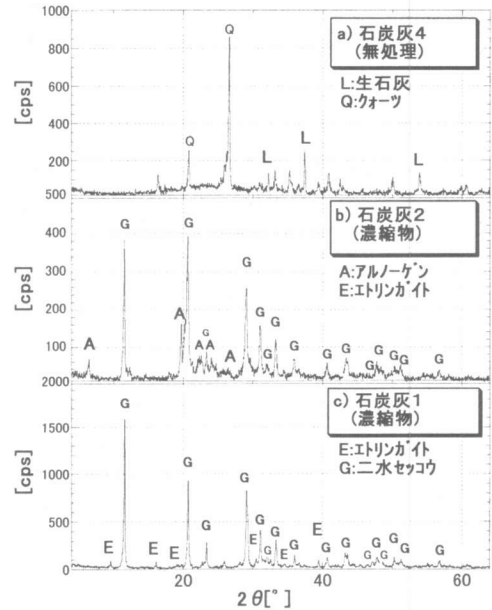


図4 石炭灰及びスラリー上澄濃縮物のXRD分析結果

表3 試験体の調合と遊離CaO量

No.	使用石炭灰	単位石炭灰量		遊離 CaO 量 (kg/m ³)
		11-1000	11-2000	
①	単位水量 185 kg/m ³	640	0	15.3
②		512	128	20.7
③	単位セメント量 285 kg/m ³	384	256	26.2
④		256	384	31.6
⑤	水結合材比 20%	128	512	37.0
⑥		0	640	42.4
⑦	使用石炭灰	石炭灰4		
	水結合材比 35%	244		11.6

との関係として示す。遊離 CaO 含有量の多い調合ほど膨張量が大きく、10%を超える膨張量を示すものもある。膨張量が約1%を超える時期、即ち、含有量の多い調合⑤、⑥では浸漬開始1日後から、②~④では2日目以降に、マッパ状のひび割れが確認された。写真2に材齢7日における調合①および⑥の状況を示す。調合⑥において目視で判断可能な量の膨張と、表面のマッパ状ひび割れが明瞭に見られる。こうした

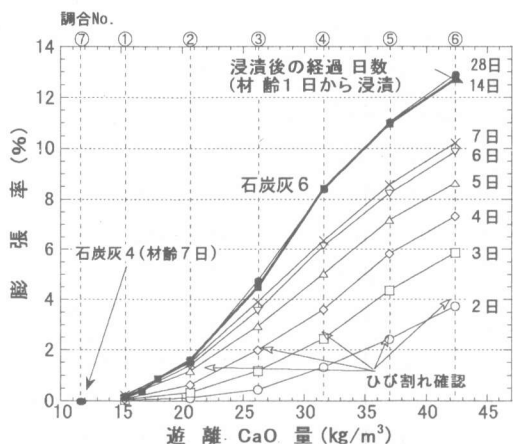


図5 膨張量の経時変化と遊離CaO含有量

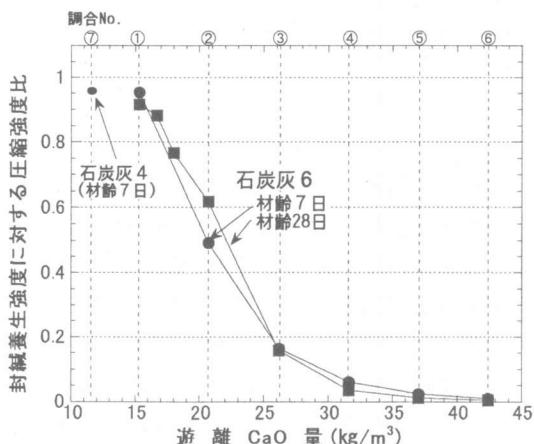


図6 遊離CaO含有量と圧縮強度

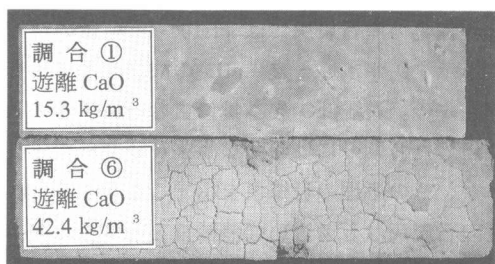


写真2 試験体の状況 (材齢 7日)

ひび割れが圧縮強度に及ぼす影響を図6に示す。同図は、調合①～⑥においては調合①の、調合⑦においては同じ調合の封緘養生試験体の圧縮強度に対する比率を示している。含有量が多く、従って膨張量の大きい試験体の強度低下が顕著である。図5および図6より明らかなよ

うに、コンクリート中の遊離CaOが 15kg/m^3 を下回ると、膨張や強度低下を生じていない。このことは石炭灰中の遊離CaO含有率は大きいと単位石炭灰量が小さいため含有量が 11.6kg/m^3 と小さい調合⑦でも同様であり、上記の値がコンクリート中の遊離CaO含有量上限値の目安と考えられ、またこれにより単位石炭灰量の上限値が定まる。

一方、酸性を示す石炭灰2は表2の SO_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 含有率からは直接説明できず、他の物質が低pHに関与していると考えられる。先の図4-b)に示すように酸性を示す石炭灰2からはスラリー化した上澄液を濃縮生成した物質を分析した場合にアルーゲン【 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 】が同定され、これが同灰が低pHを示す原因物質であると判断される。なお、同様に測定した石炭灰1(図4-c)および石炭灰3の濃縮物からはトリカバ付が検出された。これらの含有と炭種、燃焼条件、採取位置等の関係、並びにコンクリートに大量使用した場合の問題点に関しては今後更に検討を行う。

2.3 未燃カーボンの濃縮・除去

図7に今回分析を行った全E P灰(サイ10で採取)の強熱減量を示す。今回用いた沖縄電力産石炭灰は5%近い強熱減量を示すものが多い。

表4に、試作した小型浮選器を用いて、石炭灰中の未燃カーボンを濃縮・除去した結果を示す。浮選選鉱はスラリー化した石炭灰を入れた容器中に界面活性剤を添加し、空気を吹き込みながら攪拌して、容器上部より泡およびこれに付着した未燃カーボンを多く含む灰分(表中70ス)を溢れ出さ

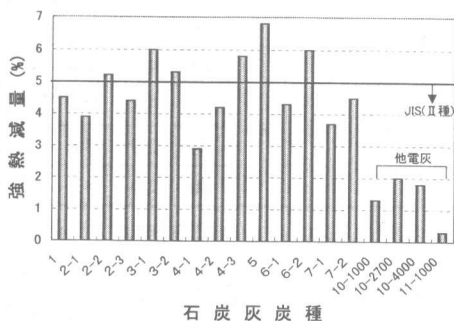


図7 石炭灰炭種と強熱減量の関係

表4 未燃カーボンの濃縮結果 (小型浮選器)

使用石炭灰		強熱減量 (%)	比重	比表面積 (cm ² /g)	pH	
石炭灰1	処理前	4.5	2.18	4,500	11.2	
	処理後	フロス	*2	5,760	9.2	
		テール	2.4	2.20	4,050	10.2
石炭灰3	処理前	6.0	2.20	5,070	11.3	
	処理後	フロス	7.7	2.22	6,100	9.7
		テール	4.5	2.19	4,640	10.0
石炭灰4	処理前	2.9	2.35	4,180	12.9	
	処理後	フロス	*2	5,130	12.7	
		テール	3.9	2.22	4,440	12.7

*1:フロスは泡とともに排出される灰分, テールは残分

*2:試料の量の関係で測定不可

表5 未燃カーボンの濃縮結果 (中型浮選器)

番号	検討要因				浮選処理の効果			
	捕集剤 (%)	攪拌	空気量 (ℓ/分)	処理時間 (分)	強熱減量 (%)	低減量 (%)	低減率 (%)	
1-1	0.010	有	44	40	3.3	3.2	49.2	
1-2					0.050	3.8	2.7	41.5
2-1	0.025	無	40	40	4.1	2.4	36.9	
3-1	0.025	有	11	40	5.2	1.3	20.0	
3-2					22	4.9	1.6	24.6
4-1	0.025	有	22	10	5.5	1.0	15.4	
4-2					20	5.5	1.0	15.4
4-3					30	4.9	1.6	24.6
4-4					40	4.9	1.6	24.6
4-5	0.025	有	44	10	4.7	1.8	27.7	
4-6					20	3.8	2.7	41.5
4-7					30	2.9	3.6	55.4
4-8					40	2.4	4.1	63.1

*1 捕集剤は石油スルホン剤起泡剤(ハイン油)は一定(0.009%)

*2 処理前の石炭灰3の強熱減量は6.5%

*3 低減量(%): 処理前と処理後の強熱減量の差

*4 低減率(%) = 100 - (処理後/処理前) × 100

せる方法とした。容器中には未燃分の低減された灰分(同テール)が残る。浮選器の処理能力は 80 g/10min(槽容量 800cc, ハイン油濃度 10%)で、捕集剤として石油スルホン剤(0.25mg/g-FA)を、起泡剤はハイン油(0.09mg/g-FA)を使用した。表4に示すようにもともと強熱減量の低い石炭灰4を除いて処理の効果が確認され、いずれも JIS で定めるII種の強熱減量5%以下をクリアした。

これらの結果をもとに、10~15 kg/ハッチレベルの中型浮選器を試作し、強熱減量 6.5%の石炭灰3に関して、捕集剤量、攪拌の有無、空気挿入量、処理時間に関して検討した結果を表5に示す。条件を適切に設定することにより 60%強の未燃カーボン除去率を達成している。

3. おわりに

本論文では石炭灰をコンクリートに大量使用するための、石炭灰の安定化処理に関して得られた成果を報告した。以下にその概要を示す。

① EP 灰中に含まれる鉄分の大部分がマグネシウムであり、含有率3~4%の石炭灰が多い。EP 灰中のマグネシウムは、石炭の燃焼により生じた灰が溶融状態で空中を浮遊し冷却・固化する過程で、石炭に含まれていた鉄分が Fe₃O₄ に変化したものと考えられる。石炭およびリソライト中では鉄分はマグネシウム以外の形で含有されている。

② 沖縄電力産石炭灰には pH10~12 前後のアルカリ性を示す灰が多い一方、pH3 の酸性を示す灰も存在する。遊離CaO を多量に含む石炭灰を大量使用したコンクリートには顕著な膨張ひび割れが生じるが、その処理の目標値を示すことができた。

③ 同石炭灰は5%近い強熱減量を示すものが多いが、浮選器を用いて、スラリー化した石炭灰中の未燃カーボンを濃縮・分離した結果、いずれも JIS で定めるII種の強熱減量5%以下をクリアした。

参考文献

- 1) 沖縄電力資料, 1998
- 2) 沖縄県生コンクリート工業組合資料, 1988
- 3) 松藤泰典, 小山智幸, 伊藤是清: 石炭灰を大量に用いたコンクリートの初期性状に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.922~927, 1998.12