ゼオライト高含有硬化体に及ぼす灰の品質の影響†

杉山 友明* 井野場 誠治*** 大塚 拓**
日恵井 佳子**** 山本 武志**

The Influence of Fly Ash Properties on Zeolite Composed Hardened Material

by

Tomoaki SUGIYAMA*, Seiji INOBA***, Taku OTSUKA **,
Yoshiko HIEI**** and Takeshi YAMAMOTO**

The discharge amount of coal ash was around 10 million tons every year from pulverized coal-fired steam plants in Japan. Alkali activated aluminosilicate material, i.e. fly ash, attracts attention as a new usage for building material. Authors produced zeolite composed hardened material by mixing fly ash with sodium hydroxide solution and curing under hydrothermal condition at 180°C. This material has high strength and cation exchange ability against cesium. This paper discusses the influence of variation in physicochemical property of fly ash on mechanical property and mineralogical aspects of hardened materials. There are suitable range of Si/Al ratio of glassy phase and preferable grain fineness of fly ash to obtain enough strength and production amount of zeolite under constant mixing ratio of fly ash and sodium hydroxide. Gmelinite was the main products in any cases. On the hand, production amount of Zeolite NaP1, Hydroxysodalite and unidentified product with 9-10° broad peak in XRD depended upon the properties of fly ash. Strength showed good correlation with pore size distributing property of hardened materials. The low strength specimen had much porosity at diameter of 1-10µm. On the other hand, high strength specimen showed less porosity in 1-10µm and much porosity in 0.01-0.1µm. Cation exchange capacities of powderized hardened materials were 80-150 cmol/kg, the higher reaction rate of fly ash, the higher cation exchange capacity. The partition coefficients for cesium were 33-71L/g.

Key words:

Fly ash, Sodium hydroxide, Zeolite, Alkali activation, Hydrothermal reaction, Cation exchange ability, Cesium

1 緒 言

石炭火力発電施設から発生する石炭灰は、日本国内で年間約 1000 万 t に達している。石炭灰の有効利用量拡大が課題となっており、特に、セメント・コンクリート用の混和材として利用できない、粗いフライアッシュに対して新たな有効利用用途の開拓が求められている。近年、セメントに代わる構造材料として、アルミナ-シリカ質の非晶質材料に水ガラスおよび水酸化アルカリを混練し、蒸気養生により固化体を作製する技術、ジオポリマーが注目され、フライアッシュの有効利用用途としても期待されている^{2),3)}。

筆者らは、水ガラスを用いずに水酸化アルカリとフライアッシュを混練し、水熱合成を施すことでゼオライト

を多量に含有する硬化体を作製し⁴⁾、これは優れた強度と陽イオン交換能、特にセシウムに対し良好な吸着性能を有することを報告している⁵⁾。また、使用する水酸化ナトリウム濃度とフライアッシュの質量比が硬化体の強度および生成物、陽イオン交換能に影響を及ぼすため、利用目的に沿った配合設計が必要であるとしている⁶⁾。

一方で、フライアッシュを含めた石炭灰は発電所の施設および炭種によって品質が異なり、物理学的特性の変更幅が比較的大きくなる。このように品質変動幅が大きいフライアッシュを原料とした場合、粉末状の人工ゼオライトを製造する仮定での反応機構と生成物量に影響を及ぼすことが報告されている⁷⁾⁹⁾。ゼオライト高含有硬化体の諸性状も同様に变化する可能性があるため、化学的

本報を「水熱合成によるフライアッシュを主原料としたゼオライト高含有硬化体(第3報)」(Zeolite composed hardened material using fly ash cured under hydrothermal condition. III)とする。また、第1報は材料64巻8号634頁(2015)に、第2報は材料64巻8号641頁(2015)に掲載済である。

† 原稿受理 平成26年6月25日 Received June 25, 2014 ©2015 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 電力中央研究所 地球工学研究所 〒270-1194 我孫子市我孫子

Civil Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, Abiko, Abiko 270-1194.

** 電力中央研究所 地球工学研究所 〒270-1194 我孫子市我孫子

Civil Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, Abiko, Abiko 270-1194.

*** 電力中央研究所 環境化学工学研究所 〒270-1194 我孫子市我孫子

Environmental Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, Abiko, Abiko 270-1194

**** 電力中央研究所 エネルギー技術研究所 〒240-0196 横須賀市長坂

Energy Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, Nagasaka, Yokosuka, 240-0196

Table 1 Chemical compositions of fly ash (mass%).

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	lg.loss
A	62.9	20.0	4.5	1.3	1.1	1.7	0.1	1.3	0.7	2.0
B	58.0	24.2	7.7	1.2	1.3	2.6	0.7	1.8	0.6	1.5
C	60.7	24.4	4.6	1.6	2.0	3.5	0.01	0.6	0.5	1.9
D	67.1	22.0	3.0	1.3	0.5	1.7	0.02	0.9	0.3	3.0
E	62.1	20.2	7.3	1.2	1.8	2.5	<0.01	1.4	0.5	2.5
F	54.1	31.7	2.8	1.9	1.3	3.4	0.9	0.5	0.2	5.0
G	59.1	21.0	6.3	1.3	0.6	1.8	0.5	1.1	0.2	7.6
H	54.8	25.3	7.4	1.6	1.4	3.9	0.9	1.3	0.8	2.2
I	55.9	25.8	5.4	1.6	0.9	2.0	0.6	1.2	0.3	6.1
J	53.9	28.0	4.7	1.7	1.0	1.9	0.6	1.1	0.3	6.7
K	61.2	22.3	6.4	1.3	1.2	2.4	0.6	1.3	0.4	2.7
L	64.6	20.9	6.0	1.1	0.9	1.5	0.6	1.3	0.3	2.5

Table 2 Mineralogical contents and Si/Al ratio in glassy phase of fly ash.

No.	Mullite (mass%)	α-Quartz (mass%)	Magnetite (mass%)	glass (mass%)	Si/Al(mol) in glass
A	7.1	8.5	3.6	78.8	3.0
B	11.1	17.9	1.4	68.1	1.9
C	14.6	14.4	0.7	68.5	2.6
D	12.0	17.1	0.9	67.0	3.0
E	11.2	21.6	4.5	60.2	2.6
F	20.3	9.7	0.1	70.0	1.9
G	14.6	18.1	3.5	63.7	3.0
H	13.8	11.0	1.8	73.4	2.2
I	18.3	14.8	1.2	65.7	2.4
J	20.8	12.1	0.3	66.7	2.3
K	12.8	14.7	2.8	69.6	2.8
L	11.3	15.2	2.4	71.1	3.1

Table 3 Physical properties of fly ash.

No.	Density (g/cm ³)	Specific area (cm ² /g)	Median size (μm)
A	2.31	3610	9.9
B	2.28	2930	15.9
C	2.10	3280	28.4
D	2.18	2830	27.5
E	2.31	3170	16.7
F	2.16	3930	21.3
G	2.12	2522	18.2
H	2.18	2612	13.2
I	2.14	2976	18.6
J	2.22	3192	17.9
K	2.19	2633	17.1
L	2.16	2890	17.4

性質および物理的性質の異なる複数の FA を対象にした検討を行い、ゼオライト高含有硬化体に適した石炭灰を選定する手法が必要である。

そこで、本研究では JIS 規格外の複数の原粉フライアッシュを用いて作製したゼオライト硬化体の強度特性およびセシウムの吸着特性と陽イオン交換容量について検討を行った。

2 実験方法

2・1 使用材料

国内複数個所の火力発電所で発生した原粉フライアッシュ（以下 FA）を使用し、それぞれの化学組成を Table 1 に、鉱物組成およびガラス化率、ガラス質の Si/Al（mol 比）を Table 2 に、物理的性質を Table 3 に示した。石炭の燃焼温度はおおよそ 1400～1500℃で、原粉フライアッシュはボイラー下流の電気集塵機で集められた飛灰（フライアッシュ）を集積、貯蔵する原粉サイロから採取した。化学組成は波長分散型 XRF（島津製作所製 XRF-1500）に

より分析し、鉱物相は内部標準法によって定量した。ガラス化率とガラス相の Si/Al は、鉱物相以外をガラス相として計算により求めた。水酸化アルカリ溶液は水酸化ナトリウム特級試薬をイオン交換水に溶解させ、室温まで冷却して作製した。

2・2 硬化体の作製

FA と水酸化ナトリウム、水は NaOH/FA=4.1～12.6mass%、water/FA=33.8mass%の割合で混合し、ミキサー（HOBART 製ミキサ N-50）で 5 分間練混ぜ、ペーストを作製した。ペーストは 40mm×40mm×160mm の型枠に流し込み成形し、テーブルバイブレータで 4 分間の振動を与えた。80℃湿潤環境で 24 時間養生し、オートクレープにて 180℃（1.0MPa）で 6 時間水熱合成を行った。なお、脱型は 80℃湿潤養生開始から 1 時間後に脱型可能な強度を有していることを確認して行った。また、硬化体中に吸着した水分量を統一するため、作成後に 60℃乾燥を 7 日間施した。

2・3 微細組織の分析

Fig. 1 Strength of hardened samples.

圧縮強度, 曲げ強度は強度試験機 (島津製作所製 UH-1000kNI) を用い, JIS R5201 に準じて測定した。生成物は XRD (リガク製 RINT2000) により同定し, 細孔径分布は水銀ポロシメータ (Micromeritics 製 auto pore IV 9510) により測定した。なお, 水銀ポロシメータ用の試料は, 硬化体を 5mm 角に切り出し, アセトンに 24 時間浸漬させ, 20℃風乾を 1 時間, D-dry を 24 時間施して作製した。

2・4 フライアッシュの反応率測定

FA の反応率 (α) は選択溶解法により測定した。まず, 粉碎した試料を 4N 塩酸溶液に浸漬させ, 60℃環境に湯浴させながら 15 分間の往復振とうを行った。遠心分離 (3000rpm) により固液分離した後に上澄み液を除去し, およそ 80℃の湯による洗浄と遠心分離, 上澄み液の除去を 3 回繰り返した。次に, 先ほどの処理の不溶残分を 5mass% Na₂CO₃ 溶液に浸漬させ, 80℃環境に湯浴させながら 20 分間の往復振とうを行った。遠心分離 (3500rpm) により固液分離した後に上澄み液を除去し, およそ 80℃

Fig. 2 Relation among physicochemical properties of fly ash, Si/Al ratio and median particle size and NaOH/FA value that mortars showed higher strength than ordinary concrete (compressive strength=30N/mm², bending strength=5N/mm²)

の湯による洗浄と遠心分離，上澄み液の除去を再び 3 回繰り返した。粉体の初期重量に対し，各操作の固液比は 1g:30ml とした。選択溶解処理後のサンプルの固形残分量 (R_s) と原料 FA の固形残分量 (R_{FA}) を測定した。110℃ から 950℃ にかけての強熱減量 (I) と，XRF によるサンプル中 Na 含有率 (M_{Na}) の定量を行い，反応率を以下の式(1)により算出した。

$$\alpha = 1 - \frac{R_s}{(1 - I - M_{Na}) \cdot R_{FA}} \quad (1)$$

2・5 陽イオン交換能の測定

セシウムの分配係数の測定は「福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース」¹⁰⁾を参考に行った。粉砕した硬化体のうち，0.425mm 篩通過分を脱イオン水で水洗し，40℃ 乾燥を 24 時間施して供試体とした。塩化セシウムを用い，カドミウムのイオン溶液を 1.0mg/L かつ pH5~6 に調整した。なお，pH の調整には NaOH および HCl を使用した。粉砕試料 1g をセシウムイオン溶液 100ml に浸漬，120rpm の往復振とうを 24 時間行い，振とう後に 24 時間静置した。上澄液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し，セシウムの吸着量は，ろ液 10ml に対し conc.HNO₃ を 2ml 添加して検液として，ICP-MS (Agilent Technologies 製 Agilent 7500Ce) を用いて定量し，吸着量から分配係数を 1 点法により算出した。なお，前報⁵⁾においてゼオライト高含有硬化体は 3.0mgCs/L 以下の溶液に対する吸着等温線がヘンリー型となることを報告している。陽イオン交換容量 (CEC) は和田・原田の方法¹¹⁾に準拠し，JIS K 1478 の振とう・カリウム法 (pH10) を用いて測定した。

3 結果と考察

3・1 強度

作製した硬化体の圧縮強度と曲げ強度を Fig. 1 に示す。第 2 報において配合比は NaOH/FA=8.2mass%，water/FA=33.8mass% が最適であり，最も高強度の硬化体が得られたことを報告とした (灰 C が相当)。同配合はほと

Fig. 3 XRD profiles in case of NaOH/FA=8.2mass%.

Table 4 Products in case of NaOH/FA=8.2mass%.

No.	Products
A	◎Gmelinite, △Hydroxysodalite, Ounknown (peak at 9-10°)
B	◎Gmelinite, ◎unknown (peak at 9-10°)
C	◎Gmelinite, ◎Zeolite NaP1, △unknown (peak at 9-10°)
D	△Zeolite NaP1
E	◎Gmelinite, OZeolite NaP1, △unknown (peak at 9-10°)
F	△Gmelinite, △Zeolite NaP1, △Hydroxysodalite
G	△Gmelinite, △Zeolite NaP1
H	◎Gmelinite, △Zeolite NaP1, △Hydroxysodalite, △unknown (peak at 9-10°)
I	◎Gmelinite, △Zeolite NaP1, △unknown (peak at 9-10°)
J	◎Gmelinite, OZeolite NaP1, ◎unknown (peak at 9-10°)
K	◎Gmelinite, ◎unknown (peak at 9-10°)
L	OZeolite NaP1, △unknown (peak at 9-10°)

*◎: large, O: medium, △: little

んどの灰を使用した場合でも，普通コンクリート (圧縮強度 30N/mm²，曲げ強度 5N/mm² を想定) と同等かそれ以上の値を示しており，汎用的に使用しやすい配合であると考えられる。ただし E, I, F 灰は 6.3mass% もしくは 10.1mass% とした場合に 8.2mass% よりも優れた値を示し，D, G 灰はいずれの配合でも普通コンクリートよりも強度が低かった。このことから，FA 毎に最適な NaOH 濃度が異なることと，原料に適していない灰があることを FA の材料選定において考慮する必要があると考えられる。また，NaOH/FA=12.6% と高濃度の場合にはすべての灰に共通して圧縮強度は大きい，曲げ強度は低い，もしくは誤差範囲が大きく値が安定しておらず，前報と同様の傾向がみられた。

Fig. 2 に，各灰が普通コンクリートよりも優れた強度を有する NaOH/FA の値を，Si/Al 比と Median 径に対し，分

Fig. 4 Pore size distribution in case of NaOH/FA=8.2mass%.

Fig. 5 Reaction ratio of fly ash in case of NaOH/FA=8.2mass%.

Fig. 6 Cation exchange capacity in case of NaOH/FA=8.2mass%.

Fig. 7 Partition coefficient of cesium in case of NaOH/FA=8.2mass%.

布中に記載した。なお、曲げ強度の最大値と最小値に倍以上の差がある誤差範囲の大きい配合は除外した。Median 径が $13\sim 20\mu\text{m}$ 程度の FA を比較した場合、Si/Al が $2.2\sim 2.6$ の FA はより低い NaOH/FA=6.3mass% でも良好な強度が得られた。これは生成物の Si/Al 比とガラス質の反応性によると考えられる。第一報において、EPMA の結果より生成相の Si/Al 比は約 3 となることを報告しているが、FA のガラス質が約 2 と低い場合、Si 成分が不足し易いためより多くのアルカリが必要になると推測される。逆にガラス質の Si/Al が大きい場合には、中間酸化物である Al_2O_3 成分が少ないことでアルカリによる影響を受けにくくなるため、反応性が低下していると考えられる。また、A 灰も 6.3mass% で良好な強度が得られた。これは FA 粒子が細かくいたため反応性が向上していると考えられる。逆に粗い灰では反応性が低下し、F 灰では最適な NaOH/FA が 10.1mass% となり、D、G 灰では Al_2O_3 が少ないことも重なることで、アルカリ濃度を調整しても高強度の硬化体が得られなかったと考えられる。

3・2 生成物と微細組織

NaOH/FA=8.2mass% の場合における A~F 灰を使用した硬化体の XRD パターンを Fig. 3 に示した。また、他の灰も含めた生成物を Table 4 にまとめた。生成量の多寡はあ

るが、ほとんどの灰に共通して主要生成物は Gmelinite (e.g. $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) であった。他の生成物は灰毎に異なり、Zeolite NaP1 (e.g. $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、Hydroxysodalite (e.g. $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$)、 $9\sim 10^\circ$ のブロードピークの有無等が異なっていた。D 灰のみ Gmelinite の生成が確認されなかった。Zeolite NaP1 はガラス質の Si/Al がおよそ 2.6 の灰を用いた場合に生成しやすい傾向にあった。Hydroxysodalite は Si/Al 比が大きく異なる A 灰、F 灰で生成しており、これは 80°C 蒸気養生後の主要生成物である Hydroxysodalite⁴⁾ が水熱処理で反応せずに残存したものと考えられる。

細孔径分布を Fig. 4 に示した。なお、高圧縮強度のサンプルを左から順に示した。強度の低減に伴い、総細孔量が微増するのに加え、細孔径毎の頻度が異なっており、低強度の硬化体は $1\sim 10\mu\text{m}$ の粗大な細孔が、 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の微小な細孔が主体となっていた。そのため、ゼオライト硬化体の強度は細孔量だけでなく、細孔径分布にも大きく影響を受けると考えられる。

FA の反応率を Fig. 5 に示した。細孔径分布と同様に高強度の順に示した。H 灰より高強度の硬化体は反応率が $40\sim 50\%$ 程の値であるのに対し、より低強度の硬化体は反応率が低い傾向にあった。特に強度が 20N/mm^2 以下と低

い G, D, F 灰は反応率が 20%以下と低かった。一方で, L 灰は強度に対し反応率が著しく低く, E 灰は高い反応率に関わらず強度が低い。40N/mm² 以上の硬化体でも, 反応率が同程度でありながら強度に 10N/mm² 以上の差がある等, 強度と反応率には明らかな相関性は見られなかった。これらのうち, L 灰は Si/Al 比が比較的大きいために反応性が低下し, E 灰は NaOH/FA=6.3mass%を好適とすることから 8.2mass%の場合は過剰な濃度による強度低下と推測される。灰毎の強度の差については, 不明な点が多く, 特に蒸気養生後の主要生成物である Hydroxysodalite が残存した点や, 最適な濃度の差異の影響について, 今後より詳細な検討が必要である。

3・3 陽イオン交換能

陽イオン交換容量を強度の順に Fig. 7 に示した。反応率と高い相関性を有している傾向が見られ, D, F 灰を含めた高反応性の灰ほど陽イオン交換容量が大きかった。これは反応率の増加により陽イオンの吸着サイトの形成数が増加したためと考えられる。

セシウムに対する分配係数を Median 径の順に, Fig. 7 に示した。分配係数は 33~71L/g であり, 最も値が低い D 灰でも溶液のセシウムを 99.7%以上吸着していた。灰毎の違いが粒子径に対し僅かにみられ, Median 径が 10~20 μ m の場合に大きく, 粒子径が小さい A 灰と, 大きい C, D 灰の値が小さかった。一方で, Si/Al や反応率, 生成物の種類との相関性は全く見られず不明な点が多い。今後, 比表面積の変化やゲル生成物を含め, 詳細な検討が必要である。

4 結 言

フライアッシュと水酸化ナトリウム水溶液を混練し, 180℃の水熱処理により作成するゼオライト高含有型硬化体に対し, 発生施設の異なるフライアッシュを用い, 品質の違いが力学的特性や微細組織, セシウムに対する陽イオン交換能等の諸性状について検討を行い, 以下のことが明らかとなった。

- ・フライアッシュ毎に適したアルカリ濃度が異なり, 特に NaOH/FA=8.2mass%(NaOH 濃度 5.89mol/L)の場合に多くの灰で普通コンクリートよりも優れた強度の硬化体が得られた。但し, 高 Si/Al かつ粒度の粗い灰は適した配合が得られなかった。

- ・NaOH/FA=8.2mass%(NaOH 濃度 5.89mol/L)の場合に, 複数の灰に通じて Gmelinite が主要生成物であり, Zeolite NaPl, Hydroxysodalite, 9~10° のブロードピークの有無がフライアッシュ毎に異なっていた。

- ・硬化体の強度は細孔構造と相関性があり, 低強度の硬化体は 1~10 μ m の粗大な細孔が中心であり, 強度が増加するにつれて粗大な細孔が減少し, 0.01-0.1 μ m の微小な細孔が中心となった。

- ・陽イオン交換容量は 80-150cmol/kg で, フライアッシュの反応率が大きい程, CEC も大きな値を示した。セシウムに対する分配係数は 33-71L/g であった。

本研究は経済産業省資源エネルギー庁の石炭利用技術振興費書補助金「石炭灰の有効利用技術に関する研究」の援助の下に実施しました。経済産業省資源エネルギー庁の高倉寧氏, 大森洋平氏, 中山真氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. Hanai, "Nihon no sekitanbai riyou gijutsu joukyou to JCOAL no torikumi", JCOAL journal, vol. 21, pp. 31-33 (2012).
- 2) A. Palomo, M.W. Grutzeck and M.T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes A cement for the future", Cement and concrete Research, vol. 29, pp. 1323-1329 (1999).
- 3) C. Shi, A. F. Jimenez and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement", Cement and concrete research, Vol. 41 pp. 750-763 (2011)
- 4) T. Yamamoto, "Development of manufacturing method for fly ash used high strength zeolite block", Civil engineering research laboratory report, No. N08068 (2009)
- 5) T. Sugiyama, T. Otsuka, S. Inoba, Y. Hiei and T. Yamamoto, "Zeolite composed hardened material using fly ash cured under hydrothermal condition (1); microstructure and cation exchange ability", Journal of the society of materials science, Japan, submitting
- 6) T. Sugiyama, T. Otsuka, S. Inoba, Y. Hiei and T. Yamamoto, "Zeolite composed hardened material using fly ash cured under hydrothermal condition (2); the influence of alkali dosage", Journal of the society of materials science, Japan, submitting
- 7) M. Meguro, J. Haruna, T. Noda and K. Tatuya, "Study on the chemical composition of coal fly ash as a raw material for artificial zeolite", Journal of the Japan society of waste Management Experts, vol. 8, No. 6, pp. 280-287 (1997).
- 8) K. Fukui, M. Kinugawa, T. Nshimoto and H. Yoshida, "Effect of fly ash content on zeolite synthesis from coal fly ash prepared by hydrothermal treatment", Kagaku Kogaku Ronbun-shu, vol. 28, no. 2, pp. 155-160 (2002)
- 9) K. Fukui, H. Yoshida, H. Sakaguchi and M. Arita, "Zeolite synthesis from coal fly ash prepared by Hydro-thermal treatment method and effect of particle

size on its reaction mechanism”, Kagaku Kogaku Ronbun-shu, vol 25, No. 6 pp. 987-992 (1999).

- 10) NIMS, “Database of promising adsorbents for decontamination of radioactive substances”, <http://reads.nims.go.jp/>
- 11) K. Wada, “ Cation-and anion-exchange capacity measurements for clays”, Journal of the clay science society of Japan, vol. 21, pp. 160-163 (1981).