石炭灰の反応性†

内田清彦* 福林幸雄**
 斉藤光正** 加藤昌宏**

Reactivities of Two Kinds of Coal Ashes

by

Kiyohiko UCHIDA, Yukio FUKUBAYASHI, Mitsumasa SAITO
 and Masahiro KATO

(Central Research Laboratory, Sumitomo Cement Co., Funabashi)

Two kinds of coal ashes were investigated about their reactivities. One was fly ash discharged from a pulverized coal combustion boiler and the other was FCB ash discharged from a fluidized-bed combustion boiler. Both of these ashes have similar chemical compositions because their origins are inorganic substances such as clay minerals, quartz and feldspars contained in coal. However, these ashes have considerably different structures and characteristics depending on the combustion temperature of the boilers.

The results of the investigations for practical utilization of these ashes are as follows.

(1) The formation of C_2AS from FCB ash and limestone, as well as the decomposition of C_2AS to C_2S and C_3A occurred rapidly up to 1250°C. But the production rate of C_3S from both of the ashes at higher temperatures didn't differ from that from clay generally used in cement production.

(2) Higher strength was obtained when FCB ash was used as a pozzolan in steam curing. But fly ash was superior in strength to FCB ash as a pozzolan in autoclave curing.

(3) The rate-determining step of the pozzolanic reaction of fly ash was the ionic diffusion through the inner hydrate layer.

(4) FCB ash showed higher reactivity in low temperature synthesis of molecular sieve, Na-A type zeolite. Fly ash gave only a small amount of Na-P type zeolite rather than Na-A type zeolite under the same condition.

(Received July 5, 1983)

キー・ワード：流動層式燃焼炉灰，フライアッシュ，反応性，ゼオライト

1 緒 言

最近のエネルギー事情から石炭の消費量が急増し、石炭灰排出量の増加が著しい。石炭燃焼方法も公害防止および石炭利用の観点から新技術の開発が進められている。この新技術の中で石炭微粉の流動層式燃焼炉は、①広範囲の炭種の変化に対応が容易である、②低 NO_x 燃焼が容易で炉内脱硫も可能であり特別な排煙脱硝および脱硫装置が不要である、③高熱伝達であるため装置を小型にできる、^{3,4)}などの特徴をもつため最近著しく普及しつつあり、今後石炭燃焼ボイラーの主流になることが予想される。従来の微粉炭燃焼の石炭灰（いわゆるフライアッシュ）が1600℃もの高温にさらされるのに対して、この炉から出る石炭灰（FCBアッシュ

と略す）は、800～900℃という比較的低温で燃焼されているため、二つの石炭灰の間に著しい性質の差があることが予想される。そこで本論文では今後の石炭灰の処理法、利用法を考える際に重要と思われるこれら2種類の石炭灰の反応性をいくつかの条件下で比較検討した。

2 使用材料および実験方法

2・1 FCB アッシュとフライアッシュ

FCB アッシュは住友石炭赤平鉱業所のボイラー灰を、フライアッシュは市販品を用いた。

化学成分を Table I に示す。両者とも石炭中の粘土鉱物などが焼成されたものであるため著しい差は認められない。

粉末X線回折図を Fig. 1 に示す。FCB アッシュは石英と少量の長石、粘土鉱物の(hk-)反射が認められる。この反射は粘土鉱物の構造が加熱により失われ

† 原稿受理 昭和58年7月5日

* 正会員 住友セメント(株)中央研究所 船橋市豊富町

** 住友セメント(株)中央研究所 船橋市豊富町

Table I. Chemical compositions of FCB ash and fly ash.

	FCB ash	Fly ash
SiO ₂	54.84	53.42
Al ₂ O ₃	22.04	26.08
Fe ₂ O ₃	4.65	6.50
CaO	3.13	7.97
MgO	1.37	1.02
SO ₃	0.21	0.35
Na ₂ O	1.25	0.96
K ₂ O	2.52	1.14
Ig. loss	5.76	2.21
Total	99.77	99.65

Fig. 1. X-ray powder diffraction of FCB ash and fly ash.

る際に最後まで残る反射であるが、非常に弱く、この灰中では粘土鉱物の構造がほとんど失われている状態であることを示している。これに対してフライアッシュは、ガラス化していることを示すハローの他に、少量の石英とムライトの回折ピークが認められる。

DTA では両者の間にはほとんど違いはみられなかった。しかし、FCB アッシュは500℃付近の発熱が若干多く、未燃カーボンを多く含んでいることを示している。

SEM 写真を Fig.2 に示す。FCB アッシュはもとの粘土鉱物の板状粒子の形態を残している。一方、フライアッシュは一度溶融してから燃焼ガス中で急冷されているため表面張力により球状をしている。

X線透過法による粒度分布を Fig.3 に示す。FCB

Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) FCB ash (b) fly ash.

Fig. 3. Particle size distribution measured by X-ray transmission method.

アッシュはもとの粘土鉱物の形態を保っているので細粒部分が多い。窒素吸着により求められた比表面積は、FCB アッシュは 6.019 m²/g、フライアッシュは1.424 m²/g で FCB アッシュ粒子の形状が不規則であり細粒部分が多いことに対応している。

可溶分析では溶出シリカ、溶出アルミナはそれぞれ FCB アッシュでは22.45%、1.73%、フライアッシュでは 17.59%、0.90%であった。これはセメント用混和材として FCB アッシュの方が活性で良質であることをある程度示唆している。

2・2 石炭灰と石灰石との高温反応性

セメント用粘土代替原料として石炭灰の利用を検討するため、石灰石との高温反応性を比較した。

はじめに、粘土としての性質を調べるため、可塑性試験と造粒試験を行った。可塑性試験はDavis, Green および Donelly の方法により可塑性値を、また造粒試験は宮沢、鎌尾の方法により造粒物の熱衝撃性、摩耗損失および加熱強度を測定した。

高温反応性試験の原料は、2種類の石炭灰と石灰石の他に反応性比較のために粘土を、成分調整用に無水ケイ酸、ボーキサイトを使用した。

石炭灰は粘土に比べてアルミナ成分が多く、これを有効に利用するには 3CaO・Al₂O₃(C₃A と略す) 成分の高いセメントを考える必要がある。したがって配合設計は 3CaO・SiO₂(C₃S と略す) 56%、C₃A 18%とした。原料原単位を Table II に示す。このような高 C₃A セメントは石こうを適量添加すれば、短期

Table II. Mix proportion of raw materials for burning clinkers (kg/ton).

	No. 1	No. 2	No. 3
FCB ash	350.66		
Fly ash			304.98
Clay		360.51	
Lime stone	1 187.76	1 180.27	1 169.52
Bauxite		37.63	
Quartz			42.51

材令から長期材令まで順調に強度が伸び、普通ポルトランドセメントを上回ることがわかっている。⁸⁾

混合原料は $\phi 16 \text{ mm} \times h 16 \text{ mm}$ のペレットに 125 kg/cm^2 で加圧成型し、 600°C で1時間加熱前処理を行った。この試料をあらかじめ所定の温度に保ったシリコニット電気炉内に投入し、30分後直ちに炉外に取り出し大気中で急冷した。焼成は 900°C から 50°C 間隔で 1450°C まで行った。焼成した試料の体積変化、遊離石灰量、強熱減量の測定、粉末X線回折およびSEMによる焼成状態の観察を行った。

2・3 石炭灰と石灰との蒸気養生、オートクレーブ養生での反応性

石炭灰のセメント用混和材としての反応性を検討するための試験は、石炭灰と普通ポルトランドセメント(PCと略す)または消石灰(CHと略す)と混合して、所定の温度で硬化させ強度測定をすることにより行った。配合を Table V に示した。これを 30 kg/cm^2 の圧力で $\phi 20 \text{ mm} \times h 30 \sim 40 \text{ mm}$ の円柱体に成型し、 60°C 、8時間の蒸気養生と 200°C 、8時間(前養生として 40°C 、13時間)のオートクレーブ養生を行った。

また、フライアッシュがオートクレーブ養生で良好な反応性を示すことに着目し、フライアッシュのボゾラン反応速度および反応機構を検討した。

フライアッシュと消石灰を 3:2 の割合に混合したものを円柱供試体にし、 50 、 80 、 100 、 160 、 200°C で3日から3カ月間蒸気養生またはオートクレーブ養生を行い、塩酸-メタノール溶液による選択溶解法⁹⁾により水和反応速度を測定し、さらに硬化体破断面のEDX-SEM観察より反応機構を推察した。

塩酸-メタノール溶液による選択溶解法とは反応フライアッシュをほとんど溶解させず、水和物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を選択的に溶解させて水和硬化体の不溶残分を測定し反応量を求める方法であり、フライアッシュのボゾラン反応¹⁰⁾のみに適用できる方法である。計算方法は近藤らの方法と同様である。

2・4 ゼオライトの合成

石炭灰をゼオライト合成原料として利用することを検討した。原料は石炭灰、廃アルミナゲルおよび NaOH を用いた。目的とするゼオライトは分子ふるい作用を有する Na-A 型である。このため配合はモル比

で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は 2.0 と一定とし、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1 \sim 4$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30 \sim 500$ と変化させた。原料は 90°C で24時間密閉容器内でかく拌反応させた。反応後試料を吸引ろ過し充分洗浄した後、 100°C で24時間乾燥し80%RHのデシケータ中に保存した。この試料をX線回折、DTA、SEM観察、水蒸気吸着、イオン交換能の測定に供した。

3 結果と考察

3・1 石炭灰と石灰石の高温反応性

Table III に可塑性値を示す。FCB アッシュは粘土より低いがフライアッシュより高い値を示した。Table IV に造粒試験の結果を示す。FCB アッシュは粘結剤として粘土より劣っているが、フライアッシュよりやや優れている。これらは FCB アッシュの粒子が扁平で微細であること、粒度分布が適当であること、吸湿性が大きく膨潤性があること等、フライアッシュより粘土に近い性質をもっていることを示している。

Table III. Results of plasticity tests obtained by Dative, Green and Donnelly's method⁶⁾.

	Cohesion limit (%)	Liquid limit (%)	Plasticity value
FCB ash	47	95	48
Fly ash	28	46.5	18.5
Clay	36	118	82

クリンカー焼成用混合原料のペレットの焼成前の体積を100%とした場合の各温度での体積を Fig. 4 に示す。体積はペレットの直径および高さをマイクロメータで測定し算出した。No. 2, No. 3 は温度が高くなるに従って単調に体積を減少している。一方 No. 1 は 1100°C にピークをもった特異な減少を示している。Fig. 5 に焼成温度による強熱減量の変化を示す。 900°C から 1000°C の間では No. 1, No. 2, No. 3 の順で大きくなり、この温度範囲では No. 1 が石灰石の脱炭酸量がいちばん大きいことを示している。Fig. 6 にグリセリン-エタノール法で測定した遊離石灰量の変化を示す。No. 1 は 950°C で遊離石灰量が最大になるのに対し、No. 2, No. 3 は 1000°C で遊離石灰量が最大となる。これは前述の強熱減量と同様、No. 1 の石灰石の脱炭酸が速いことを示している。

Table IV. Results of pelletizing tests.

	Added water (%)	Contained water (%)	Thermal shock test (%)			Wearing-out loss (%)	Strength on heating (kgf)				
			Resisted	Half-broken	Broken		45	200	400	600	800°C
FCB ash	15.5	12.1	88	10	2	100	0.7	0.8	1.0	1.1	2.0
Fly ash	15.8	11.3	98	2	0	100	0.3	0.4	0.3	0.3	1.0
Clay	14.0	10.4	100	0	0	84	1.8	1.9	2.6	3.4	2.0

Fig. 4. Volume change of clinker molded in cylindrical shape with burning temperature.

Fig. 5. Change of weight loss on ignition with burning temperature.

また、1000℃以上では No. 1 の遊離石灰量が最も少なく、反応が最も進行している。

X線回折の結果を Fig. 7 にまとめた。まず石英、石灰石が消失するにつれゲーレンナイト（以下 C_2AS と略す）の生成が始まる。この C_2AS が消失するにつれて、 C_3A 、 C_2S および $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ が増加する。このうち C_2S がさらに CaO と反応して C_3S となる。 C_2AS の生成量の変化はFig. 8のようになる。No. 1 は C_2AS の生成、消失が最も速い。しかし C_3S の生成は三者であまり相違はみられなかった。Fig. 9

Fig. 7. Change of crystalline phase in clinker with burning temperature.

Fig. 6. Change of free-lime content of clinker by glycerinethanol method.

に各温度で焼成したクリンカーの SEM 写真を示す。1250℃では No. 1 がいちばん焼結が進んでいる。しかし1350℃になるとほとんど違いはみられない。

以上の結果をまとめると、1250℃以下ではNo. 1 の焼結反応が最も速い。つまり C_2AS の生成、消失とも速く、遊離石灰量もいちばん少なく反応性がよいことを示している。しかし C_3S の生成にはあまり差は認められない。これは C_2AS からの C_2S と C_3A の反応は比較的容易であるが C_3S の生成反応が遅いためである。したがって比較的低温ではNo. 1 は C_2S と C_3A の生成までの反応は速く進行するので遊離石灰量が少ない。その後の C_3S の生成反応は C_2AS の分解反応に比べ非常におそいため、No. 1 で C_3S の生成が始まるまでに、No. 2, No. 3 も C_2AS の分解反応が完了し CaO を消費するため遊離石灰量の差は小さくなる。

No. 1 の反応が1250℃以下で活発な原因は、FCB アッシュは石炭中の粘土成分が800~900℃という比較的低温で焼かれており、粘土粒子の形態は残っているが、結晶構造はほとんど失われているため、表面積が大きくかつ反応性が高いことによる。このため石灰石の脱炭酸が完了する前に C_2AS を生成し始める。しかも粒界成長が速いために焼結時に気泡が残留しやすい。このことが体積変化でNo. 1 だけが特異な挙動を示し

Fig. 8. Change of X-ray intensity of gehlenite in clinker.

Fig. 9. Scanning electron micrographs of clinkers burned at 1250°C and 1350°C.

た原因である。

3・2 石炭灰と石灰との蒸気養生，オートクレーブ養生での反応性

3・2・1 強度試験 Table V に蒸気養生およびオートクレーブ養生で硬化させた供試体の圧縮強度を示す。蒸気養生ではセメント，消石灰とも FCB アッシュが高強度を示した。オートクレーブ養生ではセメントはフライアッシュが高強度を示したが，消石灰ではフライアッシュは膨張破壊を起してしまい比較ができなかった。

Table V. Compressive strength of cylindrical specimens (ash 80%+PC 20% and ash 90%+CH 10%) cured in steam (60°C) and autoclave (200°C, 16 atm).

	Additive	Compressive strength (kg/cm ²)	
		Steam 60°C	Autoclave 200°C
FCB ash	PC 20%	101.8	235
	CH 10%	18.4	74.5
Fly ash	PC 20%	58.0	302
	CH 10%	10.0	—

オートクレーブ養生では出発物質のシリカ源の結晶状態あるいは不純物の影響で生成物の種類と結晶状態が異なる。200°Cで生成する水和物は主にトバモライトとゾノライトである。また，原料にアルミナ成分が多い場合にはハイドロガーネットが多量に生成する。本実験の生成物をX線回折でみると，どの系もトバモライト，ゾノライト，ハイドロガーネットが共存し

ている。FCB アッシュは溶出するアルミナが多いためハイドロガーネットが最も多く生成し強度低下を引き起している。フライアッシュはトバモライトの生成が最も多く，ハイドロガーネットも生成しているが強度低下にはあまり影響ない。

フライアッシュ -CH 系で膨張による破壊が生じたのは，フライアッシュは球形で圧力成型のさい充てん性がよくほとんど空けなくつまるが，表面しか反応しないために水和物が析出できる空けが十分ないにもかかわらず，表面積の大きなトバモライトが多量に生成したことが原因であると思われる。

3・2・2 フライアッシュのボゾラン反応速度および反応機構 選択溶解法により求めた反応率と近藤ら¹²⁾により修正された Jander の反応速度式 $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^N = kt$ に基づいて表すと Fig.10 となる。式中 N は反応機構により異なる数値を示す。50°C，80°Cの反応で

Fig. 10. Modified Jander equation plots of pozzolanic reaction of fly ash.

Fig. 11. Scanning electron micrographs of fly ash reacted with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 100°C .

は水和物はゲル状であり, またイオンの活動が低いいため反応とともに拡散が遅くなる. 100°C および 160°C の28日までは水和物の結晶性がよいイオンが拡散しやすく通常のイオン拡散律速となっている. 160°C の28日以後および 200°C では, 水和物がち密になるためイオンの拡散が反応とともにおそくなることを示している.

フライアッシュ粒子が反応する様子を Fig. 11 に示す. EDX による元素分析から, (a)はフライアッシュ粒子表面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸着層を示し, (b)はその吸着層の内側の粒子表面で, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により表面がおかされ, シリケート, アルミネートが溶出したあとを示す(これを溶脱層と称する). (c)はかなり反応の進行した粒子断面で, 粒子間げきに析出した外部水和層, はじめの粒子表面より内側にできた内部水和層, 溶脱層, ガラス質の未反応層が観察される.

N 値および SEM 観察より反応機構を推察すると次のように考えられる.

- ① フライアッシュ粒子に Ca^{2+} が吸着し, 粒子表面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ となって析出する.
- ② フライアッシュはシリケート・アルミネートを溶出し, 表面の極く薄い部分は溶脱層となる.
- ③ 溶出したイオンは液相を拡散し外部水和物を析出する.
- ④ 粒子表面付近でもち密な内部水和層ができる.
- ⑤ 未反応部分は反応とともに小さくなり, 内部水和層は厚くなる. また, 溶脱層も未反応部分とともに内部に後退していく.
- ⑥ 内, 外部水和層は反応とともに厚くなり, ち密化してイオン拡散をさまたげる.

フライアッシュの反応全般にわたる律速段階は, 反応種であるイオンの拡散にあり, 特に内部水和層はち密になるので, ここでの拡散が律速となると思われる.

3・3 ゼオライトの合成

Fig. 12 にゼオライトの生成範囲を, また Fig. 13 に

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=100$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$ のときの合成ゼオライトの X線回折図を示す. FCBアッシュを原料にしたもの (ZFCB と略す) では, Na-A 型の生成範囲は $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=100$ のライン上にあり, 他のゼオライトの共存量は少ない. $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}<100$ では I 型が生成しやすく, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}>100$ では P 型が生成しやすい. このことは液相のアルカリ濃度が生成相に大きく影響することを示している.

フライアッシュを出発原料にしたもの (ZFA と略

Fig. 12. Products of reaction between ashes, alumina gel, NaOH and water for 24 hours at 90°C . Fig. 13. X-ray powder diffraction patterns of synthesized zeolites from FCB ash and fly ash with mole ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}=100$, $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$.

す)は、広い範囲で Na-A 型が生成するが量は少なく、P 型が主体である。しかも反応はあまり進んでいない。

この合成ゼオライトの水蒸気吸着による比表面積は、ZFCB は $126 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ZFA は $84 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、¹³ ショウレンベルジャー法によるイオン交換能は、ZFCB は $321 \text{ meq}/100 \text{ g}$ 、ZFA は $318 \text{ meq}/100 \text{ g}$ で差は認められない。これは Na-A 型にも Na-P 型にもイオン交換能があるためである。天然ゼオライトの交換能は、 $100 \sim 150 \text{ meq}/100 \text{ g}$ 程度であるので、合成ゼオライトのイオン交換能は天然のものに比べかなり高いことがわかった。

Fig. 14 に SEM 写真を示す。ZFCB は Na-A 型の立方体の結晶がみえる。しかし結晶はまだ小さい。ZFA は粒子表面に生成しており、内部まで反応していない。

Fig. 14. Scanning electron micrographs of synthesized zeolites from (a) FCB ash, (b) fly ash.

今回の実験条件下のゼオライトの生成は、Na-A 型の生成範囲やフライアッシュ表面への析出物 (Na-P 型が主体と考えられる) からも、溶解析出反応によるものと思われる。したがって、比表面積が大きい FCB アッシュは、アルカリ水溶液による溶解を受けやすく反応しやすい。さらに FCB アッシュは焼成された粘土粒子を多量に含んでいる。この粘土粒子は主にカオリンからなっている。カオリンはもともと $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ の組成をもっており、そのうち焼成されて構造をほとんど失っているのので、同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ の組成をもつ Na-A 型への転換は容易であると思われる。

一方フライアッシュは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3.5$ でガラス化しているので均質化している。このため溶解もこの比をほぼ保って起り、この比に近い Na-P 型が析出しやすい。この反応生成物は粒子表面をおおい、内部への反応の進行を妨げる。

Na-A 型の製造には、カオリンを仮焼して使用する

場合があり、Na-A 型の原料としては、粉碎などの前処理が必要ない FCB アッシュは適している。フライアッシュを原料として使用するには、粉碎やアルカリ溶融などの前処理が必要である。FCB アッシュから生成する結晶は市販されているものに比べまだ小さい。これは主に Fe イオンが結晶化を阻害するためで、脱鉄等の改善が必要である。このように石炭灰のゼオライト原料としての使用は、有望ではあるが解決すべき問題は多い。

4 結 言

二種類の石炭灰の種々の反応性の比較を行ったところ、両者の反応性はかなり異なることがわかった。これは両者の熱履歴の違いに起因するものである。FCB アッシュは比較的低温で焼かれ、粘土構造がほとんど失われた状態となっており、フライアッシュに比べ反応性は高い。フライアッシュは 1600°C もの高温で溶融されガラス化しており反応性に乏しい。

石炭灰をアルミノシリケート原料として使用するには、不純物の影響は避けられず、これを解決するためにさらに研究が必要である。

おわりに、試料の提供については、住友石炭(株)の川島勇氏、山吹清氏のご厚意によるものであり、また本研究に関し当社主席技師長田中弘文氏の指導を賜った。ここに謝意を表します。

(昭和57年9月22日 第26回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 玉貫 滋, 燃料協会誌, **58**, 815 (1979).
- 2) 玉貫 滋, 火力原子力発電誌, **30**, 581 (1979).
- 3) 三沢正道, 日本鉱業会誌, **96**, 712 (1980).
- 4) 中西 雄, 中井誠一, 門田 強, ボイラ研究, **181**, 19 (1980).
- 5) “窯業辞典”, p. 47 (1963) 丸善.
- 6) “粘土ハンドブック”, p. 513 (1967) 技報堂.
- 7) 宮沢 清, 鎌尾 博, セメント技術年報, **XVIII**, 135 (1964).
- 8) 奥田 徹, 石原義巳, 田中弘文, 内田清彦, 電力中央研究所報告, 380024 (1980).
- 9) 斉藤光正, 戸谷陽一, 内田清彦, 住友セメント中央研究所報告, **6-1**, 40 (1981).
- 10) 近藤連一, 大沢栄也, 窯業協会誌, **77**, 39 (1969).
- 11) “セメント協会標準試験方法”, p. 15 (1981) セメント協会.
- 12) 近藤連一, 李 卿喜, 大門正機, 窯業協会誌, **84**, 573 (1976).
- 13) “吸着剤”, p. 319 (1976) 経営開発センター出版事業部.