石炭灰の前処理が水熱処理ケイ酸カルシウム硬化体の 強度に及ぼす影響[†]

芦 田 利 文* 中 林 一 朗**

岡 本 照 彦*** 平 島 康****

Properties of Calcium Silicate Briquette Improved by Pretreatment of Raw Materials of Coal Ash

by

Toshifumi ASHIDA*, Ichiro NAKABAYASHI**, Teruhiko OKAMOTO***

and Yasushi HIRASHIMA****

Calcium silicate briquettes were hydrothermally made from the raw materials of waste coal ash which were activated by pretreating with 0.05 mol/l-HCl solution or 0.1 mol/l-NaOH solution at 80°C for 4 hours. After curing for 72 hours, the briquette consisted of hydrogarnet, C-S-H, and tobermorite. The briquette made from the pretreated coal ash had lower bending strength and lower bulk density than those made from untreated coal ash. To improve the strength, waste silica containing 85 wt% α -quartz was added with the pretreated coal ash. The pretreatment of coal ash indirectly improved the reactivity of waste silica, since hydrothermal solution easily invaded into the briquette through pore developed by the reaction of coal ash. The briquettes having bending strength of 18.7 MPa and bulk density of 1.42 Mg/m³ were obtained.

Key words: Calcium silicate briquette, Pretreated coal ash, Hydrothermal treatment

1 緒 言

現在日本国内において、毎年数百万トンの石炭灰が石炭ボイラーから発生している。石炭灰の主成分は SiO_2 、 Al_2O_3 などであるため、 SiO_2 成分比が高く強熱減量値 (Ig. Loss) が低い石炭灰は、“フライアッシュ”としてセメント工業等に有効利用されている。一方、低品位の約 60% の石炭灰は、資源としては有効利用されことなく、海面埋立、陸上埋立と称して投棄されている。しかしながら、近年発生する石炭灰の増加、粉塵公害などの問題から投棄場所の確保が困難となり、低品位の石炭灰を資源として有効再利用することが望まれている。

私たちは、未燃焼カーボンを多量に含む Ig. Loss の大きな石炭灰を用いても、適当な石英質原料の添加、ならびに水熱処理を施すことによって、十分な強度を有するケイ酸カルシウム硬化体が作製できることを報告した¹⁾。この場合硬化体は、石英とハイドロガーネット、非晶質ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) を主成分とし、結晶性のケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトなどはほとんど見られなかった。硬化体の強度が石英質原料の添加により向上したのは、石英粒子表面に生成した C-S-H によって結合した未反応石英が、骨材として機能したためと推測された。

硬化体中の石炭灰の反応性が低い原因として、石炭灰中のガラス粒子の表面を硬石膏（無水硫酸カルシウム）、炭酸カルシウム、カルシウム成分に富むガラス相などが覆い、ガラスの溶出が妨げられること、これらの相は HCl 溶液あるいは NaOH 溶液により除去できることが報告されている^{2),3)}。この研究では、石炭灰の反応性を向上させることを目的として、HCl 溶液あるいは NaOH 溶液でそれぞれ前処理した石炭灰を原料に用い硬化体を作製した。得られた硬化体は、粉末 X 線回折法により生成相の同定を行った。また、曲げ強度、かさ密度などの特性について評価した。

2 実 験 方 法

本実験で用いた石炭灰は、既報¹⁾と同じく鳴門塩業(株)微粉炭流動床ボイラーから産したものである。この石炭灰の化学組成を Table I (a) に示す。表中の Ig. Loss の大半は、CHN 分析の結果から未燃焼カーボンであった。表中にみられるように石炭灰の主成分は SiO_2 と Al_2O_3 であり、水熱反応に関与しない未燃焼カーボンを除いて考えると、 SiO_2 と Al_2O_3 の含量は 70 wt% 以上となる。これらの成分は粉末 X 線回折から観測される結晶相が少ないことから、大半はガラス相として石炭灰中に存在しているものと考えた。

† 原稿受理 平成 7 年 7 月 11 日 Received July 11, 1995

* 正 会 員 近畿大学工学部工業化学科 〒739-21 東広島市高屋うめの辺, Dept. of Indust. Chem., Kinki Univ., Umenobe, Higashihiroshima, 739-21

** 正 会 員 徳島大学工学部化学応用工学科 〒770 徳島市南常三島町, Dept. Chem. Sci. and Tech., Tokushima Univ., Minami-Josanjima-cho, Tokushima, 770

*** 鳴門塩業(株) 〒772 鳴門市撫養町黒崎字松島, Naruto Salt Mfg. Co. Ltd., Muya-cho, Naruto, 772

**** 正 会 員 徳島県工業技術センター 〒770 徳島市雑貨町西開, Tokushima Pref. Indust. Tech. Center, Saika-cho, Tokushima, 770

Table I. Chemical compositions of raw materials.

(a) Chemical compositions of coal ash/wt%.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Ig. Loss
35.9	23.8	8.0	7.4	1.7	1.6	1.7	19.9

(b) Chemical compositions of waste silica/wt%.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	Ig. Loss
85.5	6.2	3.6	1.2	0.7	0.3	0.3	2.5

硬化体特性の改善のためケイ石廃泥を添加した。ケイ石廃泥は徳島県勝浦川流域の碎石場から産したもので、その特性値は既報と同様、平均粒子径 $5.6 \mu\text{m}$ の石英粒子を約 85 wt% 含有する⁴⁾。ケイ石廃泥の化学分析値を Table I(b) に示す。

石炭灰の前処理には 0.05 mol/l の HCl 溶液あるいは 0.1 mol/l の NaOH 溶液を用いた。石炭灰を 10 倍量の溶液中で、 $80^\circ\text{C} \cdot 4$ 時間加熱し前処理とした。それぞれの前処理した石炭灰をろ過後、カルシウム成分が炭酸化されることを防ぐため真空乾燥し硬化体原料に供した。前処理後の石炭灰の粉末 X 線回折図を比較すると、HCl 処理のものでは硬石膏の主ピークが原料に比べて 10 % 弱くなったが、その他のピークには変化はなかった。NaOH 前処理した場合は、硬石膏および石英の回折線に変化は認められなかった。それぞれの前処理前後の石炭灰の比表面積値、ならびに石炭灰粒子の SEM 観察結果からも、石炭灰粒子の形状に変化は認められなかった。

さらにろ液中の溶脱成分を ICP 発光分析により分析した。HCl 処理では Ca の溶脱量が最も高く石炭灰 1 g に対して CaO として 11 mg 検出されたが、Si, Al などは 0.2 mg 以下であった。NaOH 処理では Al の溶脱量が最も高く、 Al_2O_3 として 2 mg 検出されたが、他成分は 0.2 mg 以下であった。恒松らも種々の石炭灰に同様な処理を行い、今回と同程度の Al, Si の溶脱を報告している³⁾。HCl 処理、NaOH 処理それぞれの処理によって溶脱する成分は異なるが、溶脱量は硬化体原料全体に対しては微量であると判断し、硬化体原料として混合する水酸化カルシウムおよび特性改善のため添加するケイ石廃泥の石炭灰に対する分量は、石炭灰の前処理前の化学分析値 (Table I) から算出した値を用いた。

前処理後の石炭灰と試薬水酸化カルシウムとをカルシウムとシリカの物質量の比 (モル) として、 $\text{Ca/Si} = 1.0$ を中心に所定の比率で混合し硬化体原料とした。ケイ石廃泥を添加する場合には、この段階で硬化体原料中の全 Si 成分に対して 0.25 となるように添加し、それに応じて Ca/Si 比が所定の比率になるように水酸化カルシウムを添加した。

硬化体の供試原料に 11 wt% の水をバインダーとして添加し、油圧プレスを用い 34 MPa の圧力で $10 \times 7 \times 100 \text{ mm}$ の直方体に成形した。水熱処理溶媒には水を用い、NaOH などのアルカリの添加は行わなかった。成形体を内容積 1000 ml のテフロン製の内容器のオートクレイブを用いて、 180°C 、飽和水蒸気圧 1 MPa で

所定の時間水熱処理した。得られた硬化体を、 90°C で 12 時間乾燥し、粉末 X 線回折法によって構成物質を同定した。硬化体の特性値は、3 点曲げ試験による曲げ強度、JIS R2205 に基づく気孔率、吸水率、かさ密度の測定により評価した。

3 結果と考察

3・1 ケイ石廃泥無添加の硬化体

Fig. 1 に HCl 処理した石炭灰を用いた硬化体の、Fig. 2 に NaOH 処理した石炭灰を用いた硬化体の処理時間による粉末 X 線回折図の変化を示す。どちらの試料においても水酸化カルシウムは、水熱処理 4 時間ではほぼ消失しており、ハイドロガーネット、あるいは C-S-H の生成に用いられたと考えられる。また硬石膏は反応初期からほぼ恒量であり、水熱処理においてエトリンガイトなどの、硬石膏を原料とした相は生成していなかった。

ハイドロガーネットは、水熱処理 1 時間後から確認された。生成したハイドロガーネットは $2\theta = 17.7^\circ$ のピークから判断すると、既報の硬化体中に生成したものより、結晶性が良好であった¹⁾。以上のことから、石炭灰のハイドロガーネットへの反応性は極めて高いと考えられる。

ケイ酸カルシウム水和物についてはどちらの前処理についても、18 時間以後に $2\theta = 30 \sim 31^\circ$ 付近に幅の広いピークが確認され、C-S-H が生成していることがわかった。C-S-H は水酸化カルシウムが消失した 4 時間後の時点で生成していたと考えられるが、結晶性が低かったため粉末 X 線回折では確認されなかったものと推察される。さらにトバモライトに特徴的な 7.8° のピークの強度は、NaOH 処理の方が HCl 処理の試料よりも 36 時間以後増加した。したがって NaOH 処理の方が HCl 処理に比べ、石炭灰のケイ酸カルシウム水和物への反応性は高いと判断した。

Fig. 1. XRD patterns of the briquettes made from pretreated coal ash with HCl solution. Briquettes were cured from 1 to 72 h.

Fig. 2. XRD patterns of the briquettes made from pretreated coal ash with NaOH solution. Briquettes were cured from 1 to 72 h.

Fig. 3. Change of properties of the briquettes made from pretreated coal ash with HCl solution.

Fig. 3 に HCl 処理した石炭灰から作製した硬化体の特性値（かさ密度、曲げ強度）の処理時間による変化を示す。かさ密度は 30~40 時間までは、処理時間に応じて増加しているが、それ以上では低下した。このかさ密度の低下は、気孔率と吸水率の増加に対応していることから、処理時間 72 時間では硬化体に多くの空孔が発生したと考えられる。曲げ強度は水熱処理初期に急激に増加し、それ以降は緩やかに増加した。Fig. 1 の粉末 X 線回折の結果から、反応初期に硬化体の緻密化が進行し硬化体強度が上昇した領域は、ハイドロガーネットの生成する期間に対応しており、水熱処理初期にはハイドロガーネットの生成とともに緻密化が進行することが分かった。一方、かさ密度が低下する 30 時間以上の領域では、ハイドロガーネットの生成が終了し、結晶性の低い C-S-H からトバモライトの生成する期間に対応すること

Fig. 4. SEM micrograph showing the fracture surface of the briquette made from pretreated coal ash with HCl solution, after curing for 72 h.

Fig. 5. Change of properties of the briquettes made from pretreated coal ash with NaOH solution.

が分かった。Fig. 4 に HCl 処理した試料の水熱処理 72 時間後の破断面の SEM 写真を示す。ハイドロガーネットおよび C-S-H ゲルの組織の中に数 μm の針状のトバモライトあるいは C-S-H が観察された。

Fig. 5 に NaOH 処理した石炭灰から作製した硬化体の特性値の処理時間による変化を示す。HCl 処理した硬化体と比較すると、かさ密度は、20 時間までに最大値を示し、それ以後は HCl 処理による硬化体と同様に低下した。曲げ強度は HCl 処理と同じく水熱反応初期に急激に増加し、36 時間で最大値 13.9 MPa を示したが、反応時間が長くなると大きく低下した。水熱反応初期のかさ密度の上昇、曲げ強度の増加は HCl 処理と同じくハイドロガーネットの生成によるものである。

Fig. 6 に水熱処理 72 時間の硬化体の破断面の SEM 写真を示す。破断面には大きな空孔が見られその周辺には針状あるいはりん片状の発達したトバモライト、C-S-H が見られた。また部分的に Fig. 6(b) の様にこれらのトバモライトが集合している部分も観察された。Fig. 2 の粉末 X 線回折図から硬化体中にはトバモライトが多く含まれているが、大半はこのような集合して生成していると考えられる。長時間の水熱処理によりトバモラ

Fig. 6. SEM micrograph showing the fracture surface of the briquette made from pretreated coal ash with NaOH solution, after curing for 72 h.

イトが生成したにもかかわらず強度が低下した原因は、硬化体の一部分に生成したトバモライトは強度の向上には寄与できず、逆に生成に伴い発生した大きな空孔が破壊の起点となったためと推定される。

以上のように前処理によって石炭灰の反応性が向上し、水熱処理 72 時間では硬化体内部にハイドロガーネットに加えトバモライトが生成することが明らかとなった。そこで以下のケイ石廃泥を添加した場合にも、水熱処理時間は 72 時間とした。

3・2 ケイ石廃泥を添加した硬化体

Fig. 7 にケイ石廃泥を添加した場合の硬化体の粉末 X 線回折図を示す。どの試料についても、ハイドロガーネットおよびトバモライトが生成していた。未反応石英も残存しているが、石英の $26.6^\circ (2\theta)$ の回折線強度より最も多く残存している $\text{Ca}/\text{Si}=0.7$ の場合 (Fig. 7 (b)), 添加量の約 60 % の残存量であり、既報で報告した前処理¹⁾をしない場合に比較して未反応石英量は減少していた。ここで定量には 4 wt% の Si を内部標準として添加し、それぞれの硬化体原料中の石英の回折強度との比から概算した。Ca/Si 比を上げると、未反応石英のピーク強度は減少し、Ca/Si=1.2 では添加量の約 20 % の残存量となった (Fig. 7 (d))。また石英の減少に対応してトバモライトのピーク強度が増加し、ハイドロガーネットはほとんど変化がないことから、反応した石英は主にトバモライトや C-S-H などのケイ酸カルシウム水和物を生成したと考えられる。NaOH 処理した場合、同じ Ca

(a) $\text{Ca}/\text{Si}=1.0$, HCl pretreatment, no waste silica.
 (b) $\text{Ca}/\text{Si}=0.7$, HCl pretreatment, 0.25 waste silica.
 (c) $\text{Ca}/\text{Si}=1.0$, HCl pretreatment, 0.25 waste silica.
 (d) $\text{Ca}/\text{Si}=1.2$, HCl pretreatment, 0.25 waste silica.
 (e) $\text{Ca}/\text{Si}=1.0$, NaOH pretreatment, 0.25 waste silica.
 ○: Hydrogarnet. △: α -quartz.
 □: CaSO_4 . ◇: Tobermorite.

Fig. 7. XRD patterns of the briquettes made from pretreated coal ash.

Fig. 8. Properties of the briquettes (bulk density vs. bending strength).

/Si 比の HCl 処理した試料と比較すると、残存する石英は、HCl 処理した試料より減少していた。

カルシウム成分の比率が上がるとともに残存石英量が低下したことから、ケイ石廃泥の硬化体内の反応性は良好であると判断される。HCl 処理と NaOH 処理のどちらの前処理によっても石炭灰だけでなく、添加したケイ

Table II. Physical properties of the briquettes.

No.	Ca/Si ratio	Waste silica	Solution for autoclave	Pretreatment	Bending strength/MPa	Bulk density /Mg/m ³	Porosity/%	Water absorption/%
a	1.0	0	H ₂ O	no	14.4	1.42	4.2	31.7
b	1.0	0	NaOH	no	11.5	1.47	39.7	27.2
*c	1.0	0	H ₂ O	no	17.4	1.48	43.0	28.2
d	1.0	0.25	H ₂ O	no	14.8	1.52	41.6	27.8
e	1.0	0.25	NaOH	no	19.5	1.60	35.3	22.0
f	1.0	0	H ₂ O	HCl	12.0	1.32	45.9	33.9
g	1.0	0	H ₂ O	NaOH	9.8	1.32	44.7	32.7
h	0.7	0.25	H ₂ O	HCl	18.0	1.44	41.9	29.1
i	1.0	0.25	H ₂ O	HCl	18.7	1.42	43.4	30.5
j	1.2	0.25	H ₂ O	HCl	15.8	1.50	41.5	27.5
k	1.0	0.25	H ₂ O	NaOH	10.9	1.45	42.3	29.0

* Unburned carbon was removed by heating at 550°C for 12 h.

石廃泥の反応性も向上した原因を以下の様に考えた。水熱反応初期に石炭灰と水酸化カルシウムからハイドロゲナーゼが生成し、硬化体内部に空隙が生じる。生じた空隙を通じて、残存するカルシウム成分に富む溶媒が、硬化体内部に侵入し石英を溶出させる。溶出したシリカ成分がカルシウム成分と反応しC-S-Hとトバモライトが生成する。つまり、石英-カルシウム系の反応律速である石英の溶出が、硬化体に発生した空隙によって容易となり、結果的にケイ石廃泥の反応性が向上する効果が現れたと考えられる。

Table II に主要な硬化体の特性値を、Fig. 8 にかさ密度と曲げ強度で表した硬化体の特性値を、前処理をしない石炭灰を用いて作製した硬化体の特性値を含めて示す。また、未燃焼カーボンを取り除いた石炭灰を用いて作製した硬化体の特性値も合わせて示した (Table II (c), Fig. 8)。なお未燃焼カーボンは石炭灰を 550°C で 12 時間焼成し取り除いた。未燃焼カーボンを取り除いた石炭灰からなる硬化体は、曲げ強度 17.4 MPa、かさ密度 1.48 Mg/m³ を示し (Table II (c))、同様な処理をした未燃焼カーボンを含有する硬化体と比べると (Table II (a)), 未燃焼カーボンが破壊の起点となり強度を低下させていることが分かる。ケイ石廃泥の添加によって強度は向上するが、前処理をしない場合かさ密度の上昇も大

きく、ケイ石廃泥添加量 0.25 では曲げ強度 19.5 MPa、かさ密度 1.6 Mg/m³ となった。Fig. 8 よりケイ石廃泥を添加した場合、添加量の増加とともにかさ密度が増加し、強度も高くなる傾向にあることが分かる。

HCl 処理した石炭灰を原料とした硬化体では、ケイ石廃泥の添加によって大きく曲げ強度は向上した。特に、Ca/Si=0.7, 1.0 の硬化体では、未燃焼カーボンを取り除いた硬化体よりも、かさ密度は小さく曲げ強度は大きいという優れた特性を示した。これらの硬化体では、ケイ石廃泥から生成したトバモライト、C-S-H 等のケイ酸カルシウム水和物と、骨材として働く未反応石英が硬化体強度を向上させた原因と考えられる。Ca/Si

Fig. 9. SEM micrograph showing the fracture surface of the briquette made from pretreated coal ash with HCl solution and additive of waste silica.

a) 10 μm

b) 1 μm

Fig. 10. SEM micrograph showing the fracture surface of the briquette made from pretreated coal ash with NaOH solution and additive of waste silica.

=1.2 の硬化体でかさ密度が増加したにもかかわらず強度が低下したのは、未反応石英量が約 20 % まで減少し、骨材として機能し難くなったためと考えられる。

Fig. 9 に HCl で前処理した石炭灰を原料とした硬化体の破断面の様子を示す。破断面には多くの針状のトバモライトの結晶が見られたが、トバモライトの結晶は小さく、Fig. 4 のケイ石廃泥を添加しない場合と同様にハイドロガーネットやゲル状の C-S-H の組織中に生成していた。

NaOH 処理した石炭灰を原料とする硬化体では、HCl 処理した硬化体と同様にかさ密度は低下したが、硬化体強度も低下した。吸水率、気孔率の値から判断すると HCl で前処理した硬化体と同等かむしろ緻密な硬化体が作製されていた。Fig. 10 に NaOH で前処理した石炭灰を原料とする硬化体の破断面の SEM 写真を示す。Fig. 9 と比較すると、針状あるいは柱状のトバモライトの結晶が発達し、低倍率でも柱状のケイ酸カルシウムが集合した組織が観察された。発達した柱状の結晶の周辺では、大きな空孔が存在した。HCl 処理した石炭灰を用いた硬化体に比べて曲げ強度が低下した原因として、未反応石英量が減少したことに加え、ケイ石廃泥を添加しない場合と同様に大きな空孔を有する組織となったためと考えられる。

4 結 言

未燃焼カーボンを含む石炭灰を HCl 溶液あるいは NaOH 溶液で前処理し反応性を向上させた石炭灰を原料として、水熱処理により硬化体を作製した。HCl 処理、NaOH 処理ともに石炭灰の反応性は向上し、ハイドロガーネットは、処理時間 1 時間で生成した。水熱処理初期のハイドロガーネットの生成とともに硬化体の緻密化が進行し、強度は急激に上昇した。30 時間以上の水熱処理により C-S-H、トバモライトが生成した。

HCl 処理した石炭灰を用いた場合、水熱処理 72 時間後の硬化体の特性値は、かさ密度 1.32 Mg/m³、曲げ強度 12.0 MPa であった。NaOH 処理した石炭灰を用いた場合、72 時間後の硬化体の特性値は、かさ密度 1.32 Mg/m³、曲げ強度 9.8 MPa であった。硬化体の強度を向上させるためケイ石廃泥を添加した。石炭灰の前処理によって間接的にケイ石廃泥の反応性も向上した。これは、前処理により石炭灰の反応性が向上し、硬化体に多くの空隙が発生し、溶媒の侵入が容易となるためと考えられる。かさ密度-曲げ強度の値にもとづき石炭灰の最適処理条件を考えると、HCl 前処理、Ca/Si=1.0 としケイ石廃泥を添加した場合であり、この時かさ密度 1.42 Mg/m³、曲げ強度 18.7 MPa を有する硬化体が得られた。これは未燃焼カーボンを取り除いた石炭灰を用いて作製した硬化体の値より優れていた。

最後に、この研究は徳島大学地域共同センターの共同研究プロジェクトの一つとして行われた。また精力的に実験に協力された、当時徳島大学工学部学生・橋本伊智郎君に感謝いたします。

(平成 7 年 4 月 19 日 日本材料学会高圧力部門委員会第 7 回公開シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 芦田利文, 越 一之, 中林一朗, 林 晋一, 材料, **44**, 170 (1995).
- 2) 恒松修二, 井上憲弘, 原 尚道, 石膏と石灰, **211**, 12 (1988).
- 3) 恒松修二, 井上憲弘, 原 尚道, 石膏と石灰, **212**, 11 (1988).
- 4) 平島 康, 郡 寿也, 鈴江俊二, 中林一朗, 材料, **37**, 1228 (1988).