石炭灰と排煙脱硫スラッジの有効活用*

—新しい土木材料ポゾテックの製造とその応用—

菅 原 勝 彦**・中 西 達 夫***

長 屋 洋 司****・斉 藤 義 明*****

Practical Use of Fly Ash and Flue Gas Desulfurization Sludge

—Manufacture of a new construction materials: Poz-O-Tec and applications—

katsuhiko SUGAWARA, Tatsuo NAKANISHI

Hiroshi NAGAYA, Yoshiaki SAITO

1. 結 言

この研究は石炭利用総合センターによって石炭生産・利用技術振興補助事業の1つとして実施されてきた試験研究^{1)~4)}である。研究成果の1部を紹介し、石炭灰と排煙脱硫スラッジの活用技術について概説する。

一般炭の需要の増加と共に石炭灰の発生も年々増加している。2000年における一般炭の需要は約8000万トンと見込まれるが、灰の発生率を16%として計算すると、石炭灰は1280万トンに達する。現在、火力発電に伴う石炭灰は40~45%が有効利用されているが、残りは埋立管理されており、埋立地の確保が難しい問題になっていることは周知のとおりである。

既往の石炭灰の利用技術は大略つぎのようである。まず、セメント分野ではセメント製造用原料、混合材、混和材として実用化されている。骨材分野では、細骨材の代替として、また、人工軽量骨材、人工骨材としての利用が研究され、建築材料分野では、粘土の代替えとして瓦やレンガの製造に利用され、セメントと混合したブロック製造、気泡コンクリート製造などの実績もある。土木分野ではアスファルトフィラ、路盤材、路床材、埋戻材、充填材としての利用が進められている。そして、農

業水産分野では、肥料として製品化がなされている⁵⁾。

このように多様な利用技術が研究、開発されてきたが、莫大な発生量に対処するには、エネルギーコストが低く、かつ、環境にやさしい大規模利用を考えねばならないであろう。このような視点に立つと、確実性のある常温処理技術の開発が待たれていると言える。

本研究はポズラン系の水和反応を促進して常温環境下で固化体を製造し、これを主に土木材料として活用する技術を確立しようとするものであり、石炭灰の大規模利用という点で工業的に有望な方法であると考えられる。

2. 素 材

素材は石炭灰と脱硫スラッジである。石炭灰は燃焼方式の違いにより微粉炭燃焼ボイラからの灰と流動床ボイラからの灰に分類される。現在、わが国の石炭火力発電所の殆どが微粉炭燃焼方式を採用している。微粉炭燃焼の灰はボイラのボトムから排出されるクリンカアッシュ(10~20%)、エコノマイザ下部で採取されるシンダアッシュ(5%)、電気集塵器で捕集されるEPアッシュ(70~85%)に分類され、シンダアッシュとEPアッシュを併せてフライアッシュ(Fly ash)と呼ぶ。

フライアッシュは浮遊状態で燃焼、冷却されるために、灰が熔融された場合はFig. 1(a)に例示するように球形である。灰の形は融点と燃焼温度の影響を強く受ける。そして、真比重は2.0~2.2、ブレン値は1500~4000 cm²/gである。また、化学組成は石炭の種類によって大いに変化する。後述する室内固化試験に用いたフライアッシュの化学組成と平均粒径はTable 1のようである。

* 平成7年11月9日日本会第95回例会において発表

** 熊本大学工学部材料開発工学科教授

*** (財)石炭利用総合センター

**** 三井建設(株)

***** 三井鉱山(株)

平成7年8月10日受理

Table 1 Chemical composition, particle size and pH of raw materials

Raw materials	Chemical composition in weight percentages								Ignition loss	Particle mean size in μm	pH of solution
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Other oxides	CaSO ₃	CaSO ₄	CaCO ₃	Ca(OH) ₂		
Fly ash No.1	52.4	24.9	6.1	8.7	6.3				1.6	14.5	12.4
Fly ash No.2	54.4	22.3	6.6	7.8	7.3				1.6	14.6	12.3
Fly ash No.3	64.5	15.7	6.6	6.5	5.9				0.8	13.8	12.3
Fly ash No.4	60.0	24.7	8.0	2.9	4.0				0.4	13.7	10.2
FGD sludge						42.8	9.3	4.6	26.4	14.3	8.7
FBC ash	40.5	17.0	1.4	29.0	3.0				9.1	11.9	12.5

主成分は SiO₂ と Al₂O₃ であるが、重量百分率は産地で異なる。とくに、CaO と pH の変動が大きいことに注目されたい。

流動床燃焼方式による石炭灰（流動床石炭灰：FBC ash）はフライアッシュより燃焼温度が低いので未燃焼炭素が多い。球形粒子は少なく、不定形粒子の固まりである。化学組成はフライアッシュのそれに似ているが、炉内に石灰石を投入して脱硫を行うので、CaO 含有率が高く、強アルカリ性である。

排煙脱硫スラッジ (FGD sludge) は、火力発電所、セメント工場、化学工場などでボイラ用燃料として石炭・石油などの化学燃料を使用した場合に発生する硫黄化合物の捕収生成物である。排煙脱硫の方法は主に石灰溶液

と反応させて石膏として硫黄酸化物を回収する湿式法（石灰石スラリー法）であり、この生成物が排煙脱硫スラッジである。

3. ポゾラン反応

ポゾラン (Pozzolan) は周知のように天然および人工のシリカ質混合材の総称である。ポゾランは水の存在によって水酸化カルシウムと常温で徐々に反応し、不溶性の緻密な水和化合物を形成する。この時の反応がポゾラン反応と呼ばれ、硫黄酸化物が加わった反応をサルホポゾラン反応と称する。

石炭灰は化学組成から明らかに人工ポゾランであり、つぎのような水和反応が期待される。

生成された水和化合物は Fig. 1 (b) に示すように石炭灰粒子の表面を覆いマイクロカプセルを形成するとともに石炭灰粒子相互を結びつける。排煙脱硫スラッジが加わると、つぎのような水和反応が生じる。

良く知られる生成物はエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) である。

4. 室内固化試験

4.1 試験方法

室内固化試験は混合加水、一定期間放置、圧縮成形、恒温養生、強度試験からなる。ただし、乾燥重量 F のフライアッシュ、乾燥重量 S の排煙脱硫スラッジ、乾燥重量 B の流動床石炭灰、および重量 W の水が混合されるものとし、配合条件はそれぞれの重量百分率：

Fly ash

Poz-O-Tec

Fig. 1 Microphotograph.

$f=100 F/M$, $s=100 S/M$, $b=100 B/M$, $w=100 W/M$ で表示する。ここに、 $M=F+S+B$ は粒子の全重量である。

混合方法は種々考えられるが、本実験では、まず、素材をすべて乾燥させた。そして、3種類の乾燥粉末をよく攪拌し、その後で水を加えて再び攪拌する方法を採用した。つぎに混合加水物の試験片を製作する訳であるが、攪拌後直ちに高密度の試験片を作ると、生石灰の発熱に伴う膨張によって試験片が破損する場合があるので、混合加水物を一定の時間、密閉恒温保管してから試験片を製作する。これは熟成をまつ重要な操作である。

試験片は直径 3.5 cm、高さ 5~7 cm の円柱である。製作方法としては突き固め法も考えられるが、円筒容器とピストンを用いるプレス成形法を採用した。つぎに、円柱試験片を所定の温度で所定の期間に渡り養生する。ただし、養生中の水分条件を一定に保つために、ゴムシールによって防水し、外部との水の出入りを遮断した。

養生後の円柱試験片は、端面成形後、水中に24時間置いて飽和させ、1軸圧縮試験に供した。したがって、この節に示す強度はすべて含水飽和時のそれである。また、結果は5~10の試験片による平均値である。

初期条件を表示するために、初期空隙率 ϕ_0 、初期含水率 ξ_0 、および初期乾燥比重 γ_0 を用いる。これらのパラメータは、Fig. 2 に示すように、プレスによる圧縮過程で変化する。初期空隙率 ϕ_0 は変形制御によって所定の値に揃えられ、初期含水率 ξ_0 は計算で求められる。

Fig. 2 Consolidation procedure.

Fig. 2 からわかるように、過度の圧密は液状化を結果するので、初期試料を完全に含水飽和させることはできない。その結果、初期含水率 $\xi_0=50\sim80\%$ 、初期乾燥比重 $\gamma_0=1.3\sim1.5$ の範囲で実験が行われた。なお、成形圧力 p と初期空隙率 ϕ_0 の関係は粒子形状に強く支配される。フライアッシュに球形粒子が多く含まれると成形圧力は小さく、角のある粒子が増すと成形圧力が高まる。

4.2 ポゾテックの強度

この項では、フライアッシュと排煙脱硫スラッジの加水混合物 (Poz-O-Tec: ポゾテック) について、その強度試験結果を示す。

混合加水後、直ちに圧縮成形すると、すなわち、放置時間をおかなく、Fig. 3 に明らかなように、20°C 以下の固化は十分でない。これは試験片が水和反応によって膨張するためである。X線回折によると、原因はエトリングタイトの成長にあると考えられる。実用面で膨張抑制は重要であり、放置期間と初期圧密条件の管理がキーポイントとなる。Fig. 3 の実験において、最大強度に達する時間が最も短いのは養生温度 60°C における2週間である。これに着目し、Fig. 4 と Fig. 5 の実験はすべて 60°C、2週間という条件で行われた。

配合率 s/f は重要なパラメータである。フライアッシュと排煙脱硫スラッジの粒子形状の違いから、配合率 s/f によって微視構造が変化し、pH や反応形式が変動するためである。Fig. 4 (a) の結果は排煙脱硫スラッジが体積膨張の抑制に効果的であることから明らかにしている。この場合の最適配合比は $s/f=1/3$ と書ける。

ポゾテックの強度は、Fig. 4 (b) に示すように、圧縮成形条件によって大幅に変化する。初期含水率 ξ_0 を一定値に揃えると、強度は初期乾燥比重 γ_0 の大きいものほど高い。一方、初期乾燥比重 γ_0 を一定にすると強度は初期含水率 $\xi_0=65\%$ の付近でピーク値を示す。65% 以降の領域における強度低下は試料内の空隙が固化過程で重要な役割をはたしていることを示唆している。

4.3 高強度化の検討

Fig. 3 Time-dependent characteristics.

Fig. 4 2 weeks strength of Poz-O-Tec at 60°C.

ポゾラン反応のキーマテリアルは CaO である。したがって、CaO の含有率が高い流動床石炭灰を利用すると、ポゾテックの高強度化が期待できる。そこで、流動床石炭灰の重量百分率 b を段階的に増加させて固化試験を行った。ただし、加水重量百分率 $w=20\%$ 、初期乾燥比重 $\gamma_0=1.4$ 、養生温度 60°C、養生時間 2 週間の実験である。

配合比 s/f を一定にとると、強度は一般に流動床石炭灰の増加とともに増大する。しかし、強度と重量百分率 b の関係はフライアッシュの種類で大いに異なる。たとえば、フライアッシュ No. 1 の混合物はフライアッシュ No. 4 の場合より、明確に高い強度を示した。

Fig. 5 に 2 週間強度と CaO 含有率の関係を示す。ただし、CaO 含有率は Table 1 の化学組成から計算で与えた。今回の実験強度は CaO 含有率の増加とともに増加している。とくに、種類の異なるフライアッシュを用いた実験値のプロットが重なっていることが注目される。

強度零の領域が CaO 0%～3% の範囲にみとめられる。これは弱アルカリ配合に共通する現象であり、本実験における強度発現条件は $\text{pH}>12$ であった。CaO 4%～11% の範囲で、CaO 含有率に対する強度の増加率

Fig. 5 Poz-O-Tec blended with FBC ash.

はほぼ一定である。この増加率は当然に初期条件と養生条件などで変化するであろう。なお、12%以上で約 20 MPa の安定な強度が得られているが、これは各種の有効利用を可能にする値であると考えられる。

5. 有効活用技術

室内固化試験から、固化には強アルカリ状態を作り出す活性をもった CaO の存在が不可欠であり、配合率 s/f 、加水重量百分率 W 、放置時間 t_0 、初期乾燥比重 γ_0 、初期空隙率 ξ_0 、養生時間 t 、養生温度 T という主に 7 つのパラメータによって発現強度が異なることがわかる。したがって、ポゾテックを活用する際には、素材を吟味し、高アルカリ環境で、上記の 7 つのパラメータを管理して、強度設計と品質の統一を達成しなければならないことになる。

5.1 ポゾテックの製造

ポゾテックはフライアッシュと排煙脱硫スラッジを主材とし、これに消石灰と水を必要に応じて添加・混合したものである。消石灰の量は pH を目安に決められる。

Fig. 6 にポゾテック製造プラントのフローシートを示す。フライアッシュは火力発電所からジェットバック車で搬入され、フライアッシュサイロに貯蔵される。一方、排煙脱硫スラッジはスラッジ貯蔵地からダンプトラックで搬入され、スラッジホップに入れられる。また、消石灰は化学工場からトラックにより石灰サイロへ供給されている。フライアッシュはロータリーフィーダーにより払出され、テーブルフィーダーにより払出された消石灰とフィーダー下の移送コンベアーの上で合流する。そしてミキサーへ送られ、スラッジと混合される。通常、排煙脱硫スラッジに含まれている水で必要な加水重量百分率 w が確保されるが、必要な場合にはミキサー内に設けられた散水設備によって水が供給される。最終の混合

Fig. 6 Manufacturing of Poz-O-Tec.

Fig. 7 Temperature with the Pozzolanic reaction.

物はラジアルスタッカーでヤードに山積みされる。

ポゾテックはヤードに山積み状態で、所定の時間、放置される。このとき、反応に伴って Fig. 7 に示すように内部温度が上昇する。放置期間が異なるポゾテックを締固めて作った円柱試験片の強度は Fig. 8 に例示するようであり、放置期間によって早期強度などが変化する。この関係は素材自身、素材の配合率、締固め条件、養生温度に影響される。したがって、ポゾテックは製造と出荷に先立って、一連の配合・強度試験によって品質が検査され、出荷時期ごとにヤードにおける最適な放置期間と現場における最適な締固め条件が決定される。

5.2 土木材料としての活用

土木材料としてのポゾテックの利用方法について述べる。ポゾテックは基本的に締固めて使用する。まず、路盤の施工法を Fig. 9 に示す。炉床を仕上げた後、ポゾテックはダンブトラックで搬入され、ブルドーザ等で敷均される。つぎに、タイヤローラで転圧され、モータグレー

Fig. 8 Effect of the leaving time.

ダで最終整形が行われる。この間の締固め管理は加水重量百分率 w と初期乾燥比重 γ_0 による。敷均、整形は従来の路盤材より容易であり、これが済むと上層路盤が従来工法によって施工される。

盛土の施工順序は路盤の場合と基本的に同じであり、複数の層に分けて、敷均、転圧、整形が繰り返される。仕上げ厚、施工機械は盛土構造、規模、要求品質に依存する。硬化後の強度に応じて急勾配の法面が許容できる点が長所であり、魅力でもある。ただし、硬化までの法面の保護が必要であり、一般に補強材：ジオグリッドと植生土のうの組合せ工法が採用されている。

上記の路盤材および盛土材としての有効性、優れた供用性は多くの実績から証明されつつある。施工現場ごとに実施された路床調査・試験、掘削基盤調査、ポゾテック施工管理のための素材の化学分析、室内配合・締め固め試験、強度試験、透水試験、ならびに施工後の品質を確認するためのコアサンプリング試験、路盤材としての供用性を評価するための舗装試験法に基づく平板載荷試験、路面の平坦性測量、わだち掘れ量測定、水平、鉛直

Fig. 9 Working system of Poz-O-Tec.

Fig. 10 Monitoring of temperature for banking.

変位計測などは文献 1) ~ 4) に詳しいので参照されたい。

5.3 施工実績

ポゾテックは、路盤材、盛土材としてばかりでなく、裏込め、充填材、軽量建材、埋立材としても活用された実績がある。最近では、産業廃棄物あるいは一般廃棄物の管理型最終処分場建設への活用、遮水シートを保護するライニング材としての活用に注目が集まっている。文献 6) 参照。また、海外では、人工漁床用のブロック製造などの実績がある。

石炭灰の大量消費という視点からみると、ポゾテック盛土の普及は極めて重要であると考えられる。ポゾテックの自固結性、長期安定性、軽量性、難透水性は盛土材料としての有用性を示している。自固結性を活かした盛土としては、まず、鉄道などを対象とした用地節約型の

Fig. 11 Long term strength: core sampling.

Fig. 12 Permeability of Poz-O-Tec.

盛土が挙げられる。これはポゾテックによって急傾斜の法面をもつ盛土を経済的に施工できるためである。つぎに、自固結性に軽量性が加わって、軟弱地盤改良に威力を発揮する。たとえば、廃水機場建設（九地建武雄工事事務所）では、軟弱地盤を公共残土で置換し、上層部にポゾテック盛土を行っている。処理面積は 5543 m²、ポゾテック使用量は 1919 m³、3167 ton である。また、排水管路工事（熊本県菊池川川工事事務所）では、地表面から 1~2 m の部分をポゾテックで置換し、これを排水管の直接基礎として利用した。この他に、山間地の土地造成にも大量に利用されつつある。難透水性に着目すると、貯水用あるいは導水用の築堤にも利用できる。

盛土の品質管理においては、内部温度管理（Fig. 10 参照）が重要であり、夏期施工と冬期施工で状況が大いに異なってくる。これはコンクリートと同じように考えればよいと思われる。ただし、使用するフライアッシュによって特性が変化することに留意しなければならない。品質向上には、転圧した部分からサンプリングして加水重量百分率 w と初期乾燥比重 γ_0 を調査し、バラツキを最小化する方法が有望である。また、品質の確認には現場打設と同時に試験片を製作し、現場に準じた温度条件で養生曲線を調査する方法が有効である。この他に、現場でコアサンプリングを行い、コアの性状、変形性、強度、透水性などを試験する方法が考えられる。Fig. 11 の強度と経過日数の関係はコアサンプリングの実績であり、強度増加が長期間にわたることを示している。これはポゾラン反応の著しい特徴である。また、Fig. 12 の透水係数と養生日数の関係は室内試験データであるが、ポゾテックが時間の経過とともに難透水性になることを示している。

土木材料としての利用に際しては、環境への影響が重要である。石炭灰に含まれる有害重金属の溶出が心配さ

れるところであるが、ボゾラン反応によって石炭灰の粒子の表面が水和化合物で覆われ、マイクロカプセルが形成されるので、硬化後のボゾテックからの有害重金属の溶出は環境基準値を完全にクリアし、問題はない。すなわち、溶出試験によって、カドミウム、六価クロム、鉛、全水銀、ひ素、シカン化合物のいずれについても、溶出量が定量限界値以下であることが確認されている。文献1)～4)参照。また、ボゾテックのpHは製造時に12以上であるが、時間経過とともに低下する。たとえば、施工後2年経過したボゾテック盛土のコアサンプルのpHが10.6、3年後のコアサンプルで10.5という記録があるが、盛土の下流側に複数の集水ピットを設けて行われた水質試験(JIS K 0120)によると、有害重金属類は定量限界値以下であり、pHは7.2～7.4、排水基準5.8～8.6の範囲を外れることはなかった。

6. 結 言

石炭燃焼に伴い大量に発生する石炭灰と排煙脱硫スラッジを常温で混合すると、ボゾラン反応によって有用な固化体が得られることを述べ、室内固化試験から強度発

現条件、ならびに、影響因子を明らかにした。また、この混合物を土木材料として工業的に活用する技術の現状について概説し、路盤材、盛土材としての実績、さらに、遮水シートを保護するライニング材としての活用に言及した。

参 考 文 献

- 1) 石炭利用総合センター：石炭灰の有効利用技術，平成3年度試験研究成果報告書，(1992)。
- 2) 石炭利用総合センター：石炭灰の有効利用に関する研究，平成4年度試験研究成果報告書，(1993)。
- 3) 石炭利用総合センター：石炭灰の有効利用に関する研究，平成5年度試験研究成果報告書，(1994)。
- 4) 石炭利用総合センター：石炭灰の有効利用に関する研究，平成6年度試験研究成果報告書，(1995)。
- 5) 今西信之，他：石炭灰の特性と再資源加工技術，講習会テキスト，資源リサイクリング，資源・素材学会関西支部，(1993)。
- 6) Sugawara, K. and T. Morimoto: Effect of Fluidized Bed Combustion Ash on the Strength of Poz-O-Tec, Proc. of Int. Conf. on Advanced Materials, Tokyo, (1993)。