加湿および添加物混合による石炭灰の固化防止方法の検討

Method of Preventing Coal Ash Hardening by Humidifying or Mixing with Additives

岸 吉宏^{a*}, 神田 英輝^a, 白井 裕三^a, 大上 吉道^b

Yoshihiro Kishi, Hideki Kanda, Hiromi Shirai, Yoshimichi Daijo

Received 10 December 2004 ; Accepted 21 February 2005

The aim of this study is to prevent the hardening of coal ash during transportation from power plants and storage. In order to prevent the coal ash from hardening, humidification and mixing with additives were applied.

As a result, (1) humidification of coal ash at 40 °C with air of 50–90%RH, the hardenability of coal ash greatly decreased because sulfur trioxide on the surface of the coal ash reacted with alkaline components such as calcium carbonate by humidification, (2) mixing coal ash with lime stone is the most effective method in reducing the hardenability because it reacts with the sulfur trioxide. The addition of 1–10% lime stone is necessary to prevent hardening.

Keywords : Coal ash, Hardening, Humidifying, Additive mixture, Sulfur trioxide

1. 緒 言

近年、火力発電所から排出された石炭灰を有効利用のため海上輸送し、セメント工場等で陸揚げする際、石炭灰が船倉内で凝集固化し、通常の空気搬送では払い出せなくなる事例が発生している。

前報¹⁾では、石炭灰を貯蔵する際の温湿度条件が石炭灰の固化現象に及ぼす影響について検討し、無水硫酸が多く付着した石炭灰が高湿度雰囲気下で吸湿することで、固化現象が発現することを明らかにした。これにより、石炭灰に接する空气の相対湿度を低く管理し、石炭灰の吸湿を抑えることで、船倉内での固化を防止できる見通しを得た。

一方、石炭灰を分級し微細粒子を選別した細粉は、

需要の変動に対応するため、中継サイロ等で長期間保管される場合がある²⁾。固化防止のため保管中も除湿処理を継続することは、経済的負担が大きいことから、石炭灰を高湿度雰囲気下でも固化しないよう、石炭灰を事前に改質する技術が望まれる。

この課題に対し、前報¹⁾において、石炭灰を加湿・乾燥し、一度固化させた後に解砕したものは、石炭灰表面の無水硫酸が減少し、固化しにくいことが示されている。この方法は高湿度雰囲気下でも石炭灰の固化を防止できる有効な手段と考えられる。また、粉体の流動性向上や吸湿、凝集、固結防止のため、添加物を混合する方法が用いられることがあり³⁾、石炭灰の固化防止に対しても、その効果が報告されている⁴⁾。

本報告では、高湿度雰囲気下でも石炭灰が固化しないよう、石炭灰を事前に加湿・乾燥する方法および石炭灰に他の物質を添加する方法について、その有効性を明らかにした。さらに、その際の湿度や添加物の混合割合等、固化抑制に必要な操作条件について詳細に検討した。

2. 供試石炭灰性状

本検討には、これまでに石炭灰の固化現象の経験がある発電所の電気集じん装置 (ESP) で採取された、3種類の石炭灰を試験に用いた。

^a (財) 電力中央研究所 エネルギー技術研究所
(〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-6-1) TEL 046-856-2121
Energy Engineering Research Laboratory, Central
Research Institute of Electric Power Industry
(2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196)

^b 電源開発 (株) 技術開発センター
(〒253-0041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎1-9-88)
TEL 0467-87-1211
Chigasaki Research Institute, Technology Development
Center, Electric Power Development Co., Ltd.
(1-9-88, Chigasaki 1-Chome, Chigasaki Kanagawa 253-0041)

* 現四国電力 (株) 火力本部 坂出発電所
(〒762-0064 香川県坂出市番の州町2) TEL 0877-44-5215

Table 1 Properties of coal ash

Coal			A		B	C
ESP sampling point			1st	2nd	2nd	2nd
Sample name			A-1	A-2	B-2	C-2
JIS measurement items	Moisture content	%	0.02	0.01	0.02	0.03
	Ignition loss	%	0.9	1.0	4.3	4.1
	Density	g/cm ³	2.09	2.18	2.32	2.18
	Oversize fraction of 45 μm	%	48.2	21.9	20.4	25.0
	Blaine surface area	cm ² /g	2090	3200	3840	4030
Chemical components	SiO ₂	%	67.8	67.0	48.8	58.6
	Al ₂ O ₃	%	22.6	22.4	30.8	24.3
	Fe ₂ O ₃	%	4.7	4.8	8.4	6.5
	CaO	%	1.5	1.5	4.1	2.5
	MgO	%	0.7	1.4	1.5	1.2
	K ₂ O	%	0.6	0.6	0.5	0.7
	SO ₃	%	0.3	0.3	0.5	0.8

本研究で用いた石炭灰の化学成分および JIS 管理項目の測定結果を **Table 1** に示す。A-1 と A-2 を比較すると分かるように、ESP で採取された石炭灰は採取位置が後段になるほど粒度が小さくなる傾向を示す。本検討は細粉を主対象としていることから、それぞれ ESP の入口より 2 番目のホッパーから採取した粒度の比較的小さな石炭灰を用いた。また、石炭灰 A については、粒度の影響を評価するため、ESP の 1 番目のホッパーから採取した比較的大きな石炭灰もあわせて用意した。

3. 実験方法

本実験のフローを **Fig. 1** に示す。事前に改質操作を行なった石炭灰を高湿度雰囲気中に静置した際の固化性を測定し、改質操作を加えない場合と比較することで、改質による固化の抑制効果を評価した。以下に詳細な実験方法について示す。

3. 1 加湿・乾燥による改質方法

石炭灰の加湿・乾燥操作は、石炭灰を内径 60mm 深さ 32mm の円筒容器に充填し、任意の温湿度に調整された恒温恒湿器内に静置することで行った。加湿条件は、発電所サイロ内での操作を想定し、温度 40℃、相対湿度 50% から 80% (以下 %RH と示す) の範囲とし、乾燥条件は 40℃ 50%RH とした。各条件での静置時間は、吸湿による質量変化が飽和する 12 時間とした。本実験では、加湿・乾燥操作により

Fig. 1 Flow of the experiment

石炭灰が容器内で固化するので、固化した石炭灰を一度袋に移し解砕した後、固化性の測定に供した。

3. 2 添加物混合による改質方法

石炭灰と添加物を混合する際には、石炭灰と添加物を密閉できる円筒容器に入れて、均一に混ざりよう加振機にて約 30 秒間攪拌した。

大量に発生する石炭灰に対して、固化防止のために添加物を混合することを想定した場合、添加物の必要

Table 2 Properties of the additives

Additives	Main content	50 % particle size (μm)
Lime stone	CaCO ₃	25.2
Gypsum	CaSO ₄ · 2H ₂ O	38.7
Cement	CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃	23.6
Glass	SiO ₂ , Na ₂ O, CaO	52.9

量が膨大になることが予想されるので、コスト面を考慮して適用可能な添加物を検討対象として選定した。本研究で選定した添加物の主成分および50%粒径を**Table 2**に示す。このうち、石灰石および石膏は、発電所の脱硫工程において使用または生成する物質であり、安価に利用可能である。特に石灰石は、無水硫酸を吸収する効果が期待できる。セメント（ポルトランドセメント）は、本研究で対象としている細粉の多くがセメントやコンクリートの混和材に使用されることから、添加による純度の低下が有効利用時に問題にならないことが期待できる。また、ガラスビーズについては、実設備への適用としては現実的でないものの、粒子が球形で流動性がよく、化学的にも安定していることから、比較対象として採用した。

3.3 石炭灰の固化性測定方法

まず、3.1項および3.2項で改質操作を加えた石炭灰および未改質の石炭灰を、3.1項で用いた円筒形容器に充填した。充填の際には、10mmの高さから10回タッピングすることで、石炭灰のかさ密度のばらつきが少なくなるよう留意した。

次に、充填した石炭灰を恒温恒湿器内に静置した。その際の温湿度条件は、固化現象が発生しやすい夏季の石炭灰保管環境を想定し、30℃ 80% RHとした。また、静置時間は、3.1項と同様、吸湿による質量変化が飽和する12時間とした。

その後、石炭灰を恒温恒湿器から取り出し、セメント等の凝結時間測定に用いられるビカー針装置を用いて、石炭灰の固化性を測定した。**Fig. 2**に示すよう

Fig. 2 Method of measuring solidification

Fig. 3 Influence of reforming conditions on solidification of coal ash

に、直径10mm 重さ300gのビカー針標準棒の底面を石炭灰層の上面に静止させ、そこから自然落下させた際の標準棒の石炭灰層への侵入深さを、固化性を表す指標とした。

4. 実験結果および考察

4.1 加湿・乾燥操作による固化抑制

4.1.1 加湿・乾燥操作による固化抑制の効果

改質操作時の加湿・乾燥条件を変化させた際の固化性測定結果を**Fig. 3**に示す。いずれの石炭灰についても、事前に加湿・乾燥操作を施すことで、高湿度雰囲気中に静置した際の固化性が大幅に減少することが確認された。また、加湿操作時の相対湿度を50% RHと乾燥条件と同じ状態にして、乾燥操作を実施しない場合でも、固化抑制効果が見られた。これより、石炭灰の固化抑制は、50% RH程度の低湿度での加湿操作で十分に効果が得られることが明らかになった。

4.1.2 改質操作による石炭灰の変化

改質により固化が抑制された原因を明らかにするため、改質前後での石炭灰の性状変化について検討した。

まず、固化現象には石炭灰の吸湿作用が関係していると考えられるので、改質操作を施した石炭灰および未改質の石炭灰について、30℃ 80% RHの高湿度雰囲気中に静置した後の水分量を測定し、試料質量に対する割合（水分含有率）を比較した。その結果、**Fig. 4**に示されるように、改質操作の有無に関わらず、石炭灰の水分含有率はほとんど変わらないことが分かった。このことから、改質による固化抑制効果には、吸湿量の影響はないといえる。

Fig. 4 Influence of reforming condition on moisture content

次に、固化現象の主な原因物質とされる¹⁾無水硫酸量の変化について調べた。改質前後での石炭灰に付着した無水硫酸量を比較する方法として、エタノールで、石炭灰表面の成分を抽出した溶液のpHを測定する方法¹⁾を用いた。エタノールは、無水硫酸は溶かすものの、カルシウム等のアルカリ成分や硫酸塩はほとんど溶かさない特性を有し、表面に付着した無水硫酸を比較するのに有効である。

エタノール 180ml に未改質の石炭灰および各条件で改質した石炭灰を 20g 投入し、30 分間攪拌した抽出液の pH を測定した結果を **Fig. 5** に示す。改質後の石炭灰は、改質前の石炭灰に比べて pH が 2 程度上昇していることから、改質により石炭灰中の無水硫酸が大幅に減少していることが明らかになった。また、湿度 50 % RH で加湿し、乾燥を伴わない場合において

Fig. 5 pH of liquid after extracting test with ethanol

(a) Sample : A-2

(b) Sample : B-2

(c) Sample : C-2

Fig. 6 Influence of kind of dispersants on measuring particle size distribution with laser diffraction and scattering method

も、他の改質条件と同程度まで pH は上昇することが確認された。このことから、50 % RH 程度の低湿度

での加湿操作によっても、無水硫酸の減少に十分な効果があることが示された。

さらに、改質前後での粒度分布の変化を調べるため、改質前後の石炭灰について、水およびエタノールの二つの流動媒体を用い、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置で粒度分布を測定した。Fig. 6 に、粒度分布を比較した結果を示す。A-2 および C-2 では、水で測定した場合は、改質前後で粒度分布に変化が見られなかったが、エタノールで測定した場合は、改質後の石炭灰の粒度分布は、大粒径側にシフトしていた。これは、水では改質により発生した微細粒子の凝集構造がなくなったが、エタノールでは、凝集構造が残っていることを示すものであり、加湿時の固化現象には、水に可溶でエタノールには溶けにくい物質が関与していると考えられる。この物質は、Table 1 に示す石炭灰の成分から判断すると、硫酸カルシウムなどの硫酸塩であると推察され、石炭灰を加湿することで無水硫酸がアルカリ成分と反応し、硫酸塩が生成されると考えられる。ただし、硫酸カルシウムの水への溶解度は $0.209\text{g}/100\text{g}$ (30°C) と小さく、また、石炭灰を長時間加湿しても低い水分含有率で飽和することから、無水硫酸に吸収された水分は硫酸塩の水和物として安定に存在し、吸湿した水分への硫酸塩の溶解による凝集の分解や再凝集は発生しないと考えられる。

一方、B-2 はエタノールを流動媒体に用いた場合でも、他の試料にみられるような粒度分布の大きな差が確認できなかった。Fig. 3 に示したように、B-2 は他の試料に比べて未改質でも流動性の良い試料であることから、B-2 は改質操作においても硫酸塩の生成が少なく、凝集しにくかったと推定される。

一般に、粉体の流動性は粒度や空隙率に影響されることが知られており⁵⁾、4. 1. 1 節で明らかになった固化性改善の結果についても、上記の凝集や充填時のかさ密度の減少によるものとも考えられる。そこで、改質後の A-2 について、ボールミルを用いて未改質試料の粒度と同等になるまで粉碎した試料、および、充填時のタッピング高さを調整することで、未改質試料と同じかさ密度となるように充填した試料について、固化性を測定し比較した。その結果、Fig. 7 に示すように、粉碎や圧密により若干の固化性の悪化が見られるが、いずれの試料も未改質の試料と比較して大幅な固化性の改善効果が確認できた。これより、本検討における石炭灰の固化性改善効果は、粒子の凝集による粒度変化や充填時の空隙率の変化の影響は小さい

Fig. 7 Influence of the filling and crushing condition

といえる。

4. 1. 3 加湿による石炭灰改質のメカニズム

4. 1. 2 節の結果より、無水硫酸の付着量が多い石炭灰における高湿度雰囲気での固化現象、および、加湿による固化抑制のメカニズムは、以下のように推察される。

高湿度雰囲気下で石炭灰に付着した水分を媒体として、石炭灰表面に存在する無水硫酸と、石炭灰を構成するカルシウムなどのアルカリ成分が反応し、硫酸塩を生成する。この反応が石炭灰充填層内で進行した場合、硫酸塩がバインダーとなって、粒子同士が凝集する。これが吸湿による固化現象のメカニズムと考えられる。

硫酸塩の生成は、通常温度では不可逆的に進行するため、加湿により反応が進み無水硫酸が減少した石炭灰は、高湿度雰囲気下においても固化現象が抑制される。これが、加湿操作による固化抑制手法のメカニズムである。

本実験では、充填層での改質操作のため、改質後に解砕工程が必要であったが、実設備では石炭灰の輸送工程やブレンディング機能を持つサイロでの保管時等⁶⁾、石炭灰が常に流動している状態がある。そこで改質できれば、解砕工程が不要となり、少ない設備投資で対応でき、有望な改質方法といえる。

4. 2 添加物混合による固化抑制

4. 2. 1 固化抑制に効果的な添加物の選定

これらの添加物を石炭灰に混合する場合、高湿度雰囲気での添加物自身の固化性も影響が予想される。そこでまず、これら添加物単体を容器に充填し、 30°C $80\%RH$ の高湿度雰囲気中静置した際の固化性を測

Fig. 8 Characteristic of hardening additives

定した。その結果を Fig. 8 に示す。ガラスビーズは流動性に優れ、ビカー針侵入深さも高い値を示した。また、セメントは石炭灰と同程度の固化性を示した。

石炭灰に各添加物を 10wt % 混合した試料を、30℃ 80 % RH の高湿度雰囲気下に静置させた際の固化性測定結果を Fig. 9 に示す。石灰石を混合した場合は、固化が大幅に抑制されているのに対し、その他の物質では、固化が抑制されないことが分かった。特にガラスビーズは、単体では流動性に優れているが、石炭灰に 10wt % 程度混合した場合には、石炭灰の固化抑制に大きな結果は得られなかった。

一方、石灰石を混合することで固化が抑制されたことについては、4 章で示した結果と同様に無水硫酸との反応が関与していると考えられる。そこで、石炭灰に石灰石を 10wt % 混合し、高湿度雰囲気に静置した試料について、エタノールで表面成分を抽出した液 (test A) の pH を測定した。また、エタノール中で石灰石と無水硫酸の反応が進む可能性があるので、エタノール中で石炭石と石灰石を混合した場合の抽出液 (test B) の pH も測定した。Fig. 10 に、測定された pH を示す。石灰石と石炭灰をエタノール中で混合した場合には、pH の大きな変化は見られないのに対して、石灰石を添加し高湿度雰囲気に静置した石炭灰は pH が大幅に上昇していることが分かる。このことか

Fig. 9 Influence of kinds of additive on characteristic of coal ash hardening

Fig. 10 pH of liquid after extracting test of mixing additives with ethanol

ら、石灰石を混合し攪拌することで、石炭灰表面の無水硫酸との反応が進み、固化が抑制されたものと考えられる。

4. 2. 2 改質に必要な添加量

石炭灰に対して、石灰石の添加率を変化させた際の固化性の変化を Fig. 11 に示す。その結果、粒径の大きな A-1 に対しては、1wt % の添加量で固化抑制効果が見られたが、A-2 に対しては、固化抑制には 10 wt % 程度の添加が必要であることが分かった。これは、ESP の 2 番目のホッパーより採取された石炭灰は、粒径が小さく比表面積が大きいので、遊離硫酸などの固化の原因となる物質が多く付着しているためと考えられる。

細粉に対して実際に石灰石を混合することを想定した場合、10wt % もの混合にはかなりのランニングコストが必要となるだけでなく、混合による石炭灰の化学成分の変化等も無視できなくなると考えられる。実用化のためには、石灰石をさらに細かく粉砕することで接触面積を大きくするなど、混合率低減に向けたさらなる検討が必要と考えられる。

5. 結 言

石炭灰の固化防止のために、石炭灰を予め改質する

Fig. 11 Influence of lime stone mixing ratio on hardening of coal ash

技術として、石炭灰を加湿する方法および石炭灰に添加物を混合する方法について検討し、以下の結論を得た。

(1) 加湿による石炭灰の改質

- ・事前に加湿操作を行なった石炭灰は、改質しないものに比べ固化性が大幅に改善されることが明らかになった。この効果は、加湿時の湿度を 50 %RH とし、乾燥操作を伴わない条件でも確認できた。
- ・無水硫酸の付着量が多い石炭灰における固化抑制効果は、付着した水分を媒体として無水硫酸が石炭灰中のカルシウムなどと反応し、硫酸塩を生成することで、無水硫酸が減少するために発現すると推定さ

れる。

(2) 添加物混合による石炭灰の改質

- ・石炭灰に添加することで固化性改善に効果のある物質は、石炭灰表面の無水硫酸と反応する物質であることが明らかになった。
- ・発電所で大量かつ安価に導入可能な物質としては、石灰石が最も有望であると考えられる。また、石灰石を添加する場合、石炭灰の固化抑制には約 1~10 wt % の添加が必要であること、比表面積の大きな石炭灰ほど必要な添加量が多くなることが明らかになった。

References

- 1) Higashiyama, K., H. Kanda, H. Shirai, H. Makino and R. Kurose: "Study on influential factor in hardening phenomena of coal ash bed", *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **41**, 508-513 (2004)
- 2) Kankyogizyutsu-kyokai and Nihon-flyash-kyokai: "Coal ash handbook", II - 21-23 (2000)
- 3) The Society of Powder Technology, Japan: "Handbook of powder technology 1st Edition", p. 153 (1986)
- 4) Koga, T. and T. Yamaguchi: "Preventing method of hardening flyash by moisture absorption", Japan Patent No. 2950331 (1999)
- 5) Jinbo, G., et. al. "Biryushi handbook", p. 219 (1991)
- 6) Kankyogizyutsu-kyokai and Nihon-flyash-kyokai: "Coal ash handbook", II - 16-17 (2000)