

石炭灰の有効利用

—石炭灰・未利用資源系の焼成煉瓦—

恒松 絹江・木村 邦夫・山田 則行

産業技術総合研究所 基礎素材研究部門, 841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1

1. はじめに

国内の火力発電所から排出される石炭灰の量は年間 800 万トンにもなっている。石炭灰の一部はセメント原料として利用されているが、大部分は未利用のまま廃棄されており、石炭灰の有効利用技術が望まれている。また、一方では未利用資源として山積みされている低品位陶石や廃泥シラス等の有効利用技術についても期待が寄せられている。

当所では、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究「セラピューティック煉瓦造住宅条件整備に関する研究」に参画し、「石炭灰を用いたセラピューティック煉瓦の開発」研究を行っている。本研究では、石炭灰を主原料とし、低品位陶石、廃泥シラス等を配合した色調豊かな焼成煉瓦の開発を試みた。ここでは、各種配合試料を作成・焼成し、焼成煉瓦の色調に着目しながら、諸物性について調べた結果を報告する。

2. 試料と実験方法

原料として松浦火力発電所から排出される石炭灰 (FA), 赤煉瓦用粘土 (CL), 低品位天草陶石 (PS) および新城廃泥シラス (SI) を用いた。各原料は 1190 μ m でふるい分け、ふるい下を試料として実験に供した。試料の化学組成と耐火度

を表 1 に、X線粉末回折図を図 1 に示す。表からわかるように、色調に影響を与えられる Fe_2O_3 含有率は、CL の 6.99% に対し、FA, PS, SI はそれぞれ 3.15%, 0.93%, 2.38 % と小さくなっている。SK は FA の 28- (1623 $^{\circ}C$) が最も高くなっている。また、図から FA にはムライト、石英, CL には石英, 長石およびカオリナイト, PS には石英, セリサイト, 長石およびカオリナイトが含まれており, SI はガラス特有のパターンを示している。なお, FA, CL, PS および SI の 45 μ m ふるい下試料の平均粒子径は, それぞれ 7.6 μ m, 6.5 μ m, 6.2 μ m および 8.4 μ m であり, SI の値が最も大きくなっている。

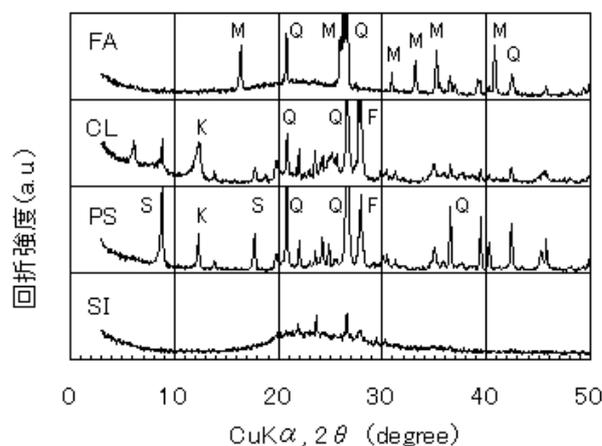


図 1 試料の X 線粉末回折図 (M: ムライト, Q: 石英, K: カオリナイト, F: 長石, S: セリサイト)

表 1 試料の化学組成 (wt%) と耐火度 (SK)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg.loss	Total	SK
FA	59.62	30.82	1.77	3.15	0.58	0.60	0.99	0.40	0.97	99.20	28-
CL	57.19	20.58	0.87	6.99	0.83	1.51	2.13	2.80	5.56	98.46	11+
PS	75.67	15.36	0.03	0.93	0.07	0.49	2.17	2.64	2.17	99.53	18-
SI	71.02	13.31	0.25	2.38	1.46	0.75	2.78	2.82	5.18	99.94	12+

実験方法を図2に示す。所定割合(表2)で配合した各試料2gに水を0.2g添加し乳鉢混合した。混合試料は、内径20mmのステンレス鋼製円筒中に充填後、圧力20MPaで1分間保持し、厚さ2~3mmの成形体を作成した。成形体は50℃で一昼夜乾燥後、昇温速度10℃/min.一定とした電気炉中に入れ、1100℃、1150℃および1200℃で4時間保持した。得られた焼成体は色調、吸水率等の測定を行い、焼結状態についてはSEM観察を行った。

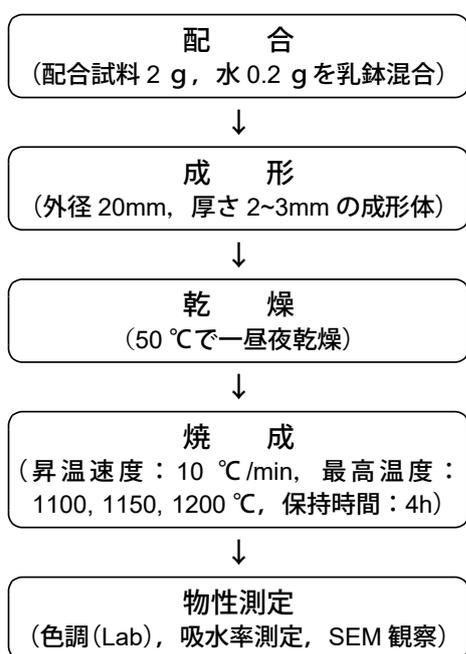


図2 実験方法

表2 試料の配合割合 (wt%)

試料名	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
FA	20	30	40	50	30	30	30	30
CL	40	35	30	25	35	17	—	—
PS	40	35	30	25	—	—	35	70
SI	—	—	—	—	35	53	35	—

3. 実験結果と考察

FAに赤煉瓦用原料として用いられるCLのみを配合し焼成すると、得られる焼成体は赤系統の色調を示し、その色調はCLの配合割合が増加するにつれ濃くなる。これは、Fe₂O₃含有率が高く

なるためと考えられる。そこで、Fe₂O₃含有率が最も低いPSをFA、CLに配合し焼成した。得られた焼成体の色調はLab表色系を用いて評価した。a値とb値を平面直角座標にとり、明度L値を縦軸に表したものである。なお、a値は+で赤の度合、-で緑の度合を示し、b値は+で黄の度合、-で青の度合を示す値である。L値の100は白色、0は黒色となる。今回の実験結果はa値もb値も+を示した。図3は、横軸に原点からa値とb値の交点までの距離を、縦軸にL値を示したものである。焼成温度が上昇するにつれ原点からの距離が短くなり、肉眼では赤系統の色が減少し、茶系統の色として観察された。また、CLの配合割合が減少するにつれ、L値が高くなり焼成体は少しずつ明るい色を示す傾向が認められた。これは、CL配合割合の減少およびPS配合によるFe₂O₃含有率の低下が影響している。

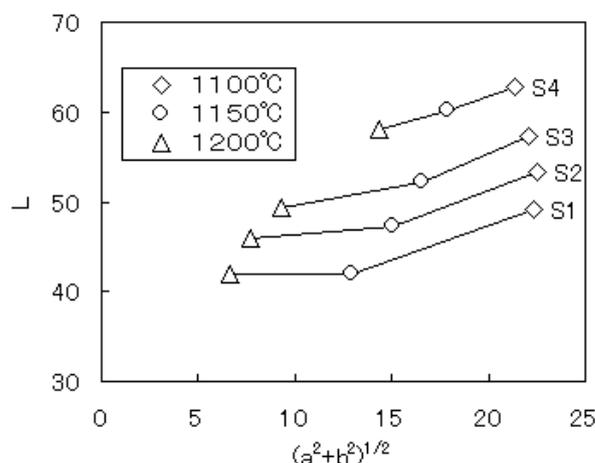


図3 焼成体の色調

図4に示す焼成体の吸水率は、温度の上昇とともに低下している。本プロジェクトの目標値である吸水率5%以下を考慮すると、焼成温度1150℃の場合、FAの量は40%までとなる。図中には示していないが、吸水率が低くなるほど線収縮率は大きくなっている。これらの結果から、高温になるにつれ焼成体のガラス化が進行していることが推察される。

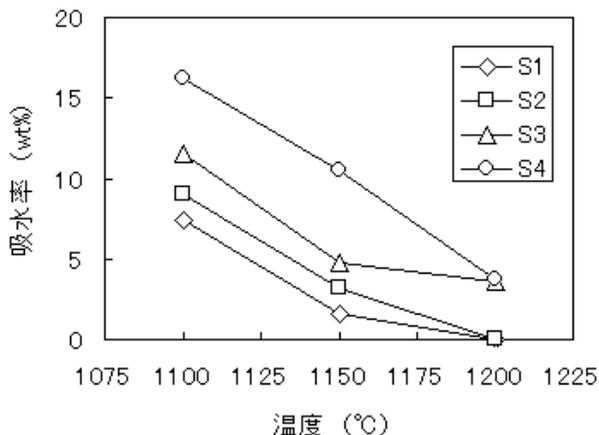


図4 焼成体の吸水率

確認のために、S2 の焼成前試料と各焼成体の X線粉末回折図を比較した。結果を図5に示す。1100 °Cで焼成した試料は、セリサイト、カオリナイトのピークが消失している。また、温度上昇に伴い長石のピークが消失し、石英のピーク強度が低下している。逆に、ムライトのピークは高くなっている。これは、CL、PS に含まれるカオリナイトがムライトに転移したためと考えられる。さらに、1150 °C以上ではガラス特有のブロードなパターンが明確に認められ、焼成体のガラス化が進行していることを示唆している。このことは吸水率の結果と一致している。

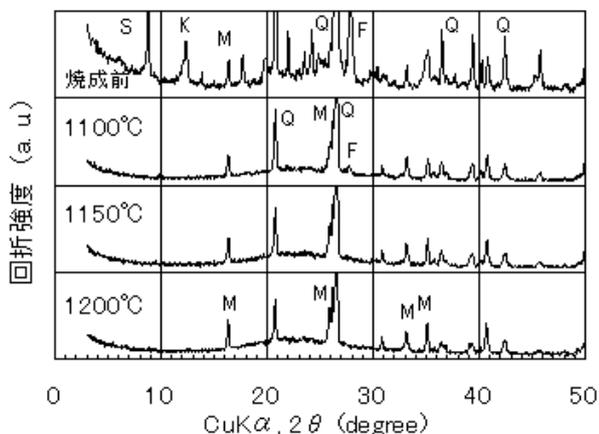


図5 試料のX線粉末回折図

(M:ムライト, Q:石英, K:カオリナイト, F:長石, S:セリサイト)

つぎに、FA を 30%一定とし CL、PS、および SI の配合割合を変化させその影響について調べた。試料は、S2、S5、S6、S7 および S8 の 5種類である。焼成体の色調は図3と同様に評価し、結果を図6に示した。図からわかるように、温度上昇とともに原点からの距離が短くなり、肉眼観察では、しだいに茶系統の色に変化している。最も L 値の高い S8 の焼成体は、薄いベージュを示した。

色調に影響を与える Fe₂O₃ 含有率、焼成時のガラス化に影響を与えるアルカリ (CaO、Na₂O および K₂O) 含有率を表3に示す。

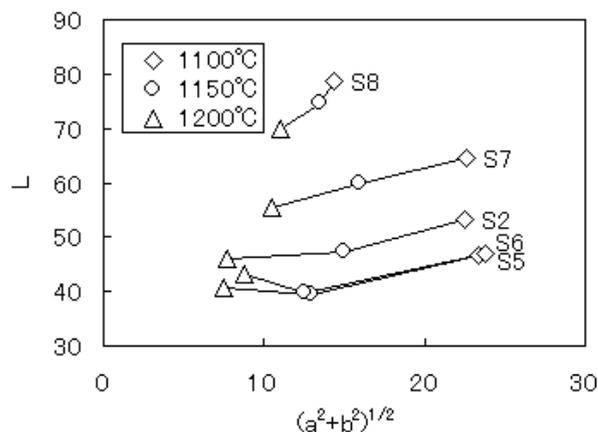


図6 焼成体の色調

表3 Fe₂O₃ 含有率とアルカリ含有率(wt%)

試料名	S2	S5	S6	S7	S8
Fe ₂ O ₃	3.72	4.23	3.39	2.11	1.65
アルカリ	4.32	4.20	5.31	4.76	4.01

焼成体の明るさは Fe₂O₃ 含有率の増加とともに低下する傾向にあるが、S6 と S2 は逆転している。S6 の Fe₂O₃ 含有率は 3.39%と S2 の 3.73%に比べ小さくなっているが、アルカリ含有率は 5.31%と S2 の 4.31%より大きくなっている。これらの結果については以下のように考察される。S6 は原

料自体がガラス化している SI を 53%も含有し、配合試料中のアルカリ含有率が 5.31%と最も大きくなっているため、焼成体はガラス化し易くなっていると考えることができる。ガラス化が進行すると焼成体表面での乱反射が少なくなり、肉眼ではその色が濃くなって観察される。つまり、S6 の場合も S2 よりガラス化が進行しているために茶系統の色が濃くなっていると考えられる。S5 と S6 の焼成体は同様な色調を示した。

図7に焼成体の吸水率を示した。S6 は 1150 °C で 0.5 % と最も小さな値を示した。1200 °C になると S8 以外の試料は吸水率 0%を示したことからガラス化していると考えられる。

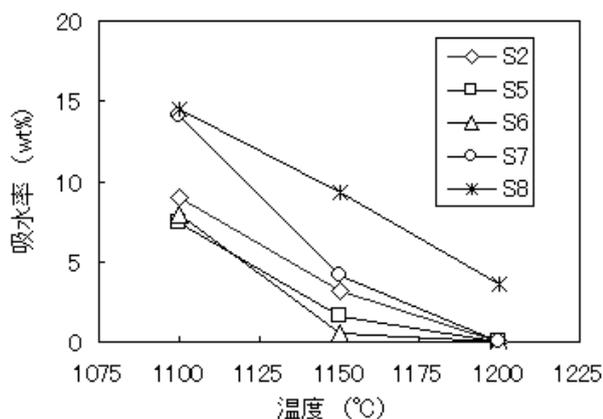


図7 焼成体の吸水率

色調に差がある焼成体について SEM 観察を行った。L 値が最も高い S8, 中間的な値を示した S2 および L 値が最も低い S6 である。写真を図8に示す。S8 の場合、1200 °C の焼成体からもまだ粒子形態が観察でき、それほどガラス化は進行していない。この理由として、アルカリ成分は 4.01%含有されているが、PS 原料に含まれる SiO₂ が 75.67%と他の原料に比べて高いことから、ガラス化の進行を妨げていると考えられる。S2 はアルカリ成分が 4.32%含有されているが、S8 と同様に PS 原料が 35%配合されている。S6 の焼成体は 1100 °C でガラス化傾向が観察され、1150 °C になると内部の気泡が集合し大きな気泡となっ

て、ガラス化の進行が確認できる。以上のように、FA に対し Fe₂O₃ 含有率、ガラス化に影響を与えるアルカリ含有率等を調整することにより、未利用資源を有効に活用した色調豊かな焼成体ができる可能性を見出した。

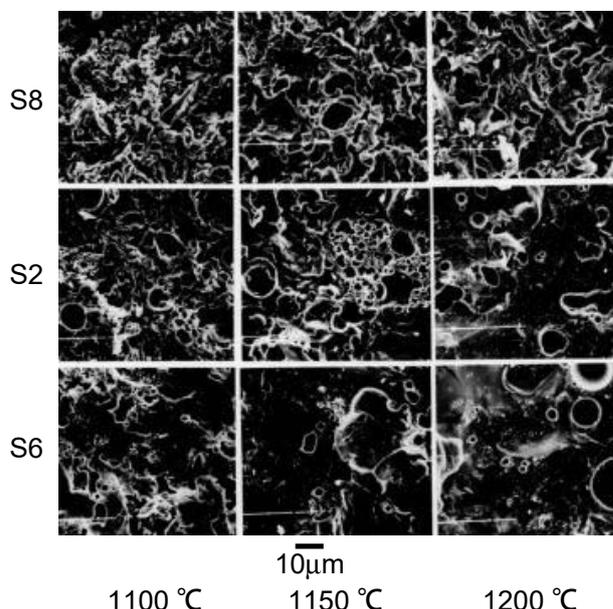


図8 焼成体の SEM 写真

4. おわりに

産業廃棄物である石炭灰に低品位陶石、廃泥シラス等の未利用資源を配合し焼成実験を行った。得られた焼成体について、色調に着目しながら吸水率測定、SEM 観察を行い、以下のことを明らかにした。

- 1) 石炭灰に粘土と陶石を配合・焼成した場合、粘土の配合割合が多いほど Fe₂O₃ 含有率が大きくなり、焼成体の色は濃くなった。
- 2) 石炭灰 30%に粘土、低品位陶石および廃泥シラス等を配合し焼成すると、温度上昇とともに長石、セリサイトのピークが消失し、石英のピークが低下した。また、Fe₂O₃ 含有率、ガラス化の促進に影響を与えるアルカリ含有率により焼成体の色調は豊富に変化した。
- 3) 石炭灰に未利用資源を配合・焼成した結果、吸水率 5 %以下の色調豊かな焼成体を得られ、未利用資源を十分に活用できる可能性を見出した。