

フライアッシュ造粒固化物への未焼成貝殻廃棄物の添加効果

(一財)電力中央研究所 正会員 ○日恵井 佳子
正会員 山本 武志
伊藤 茂男

1. 目的

我が国の石炭灰(FA)排出量は 1150 万ト(平成 23 年度実績^[1])を超え、今後も増大する傾向にある。当所は、土工材としての利用を目的に FA とその硬化に必要なカルシウム源として未焼成の貝殻廃棄物、石膏、石灰を用い、セメントの添加や加熱処理なく軽量骨材以上の強度が簡易に得られる固化物の製造技術について検討している^[2]。本研究では、FA 固化物の材料強度ならびに溶出特性におよぼす未焼成の貝殻碎粉の混合効果を明らかにする。

2. 実験

(1)原料

表-1 に試験に用いた FA 原粉の生成灰性状と物性を示す。FA の硬化に重要な Ca 源としては、FA 中の Ca のほかに、ホタテ貝殻(以下、貝殻)、石膏(硫酸カルシウム二水和物:CaSO₄・2H₂O)、消石灰(Ca(OH)₂)を用いた。貝殻は漁業系廃棄物の有効利用、また石膏については、エトリンサイトやモノサルフェートなどの水和反応生成物の形成に有効であるとともに、将来的に火力発電所から排出される脱硫石膏を利用することを念頭にそれぞれ原料の一つとして加えた。貝殻は、粉碎後 75μm 篩下を全量用い、焼成せずにそのまま混合した。用いた貝殻は、炭酸カルシウム(CaCO₃)を 90 質量%以上含み、中粒径 36μm、見かけ密度は 2.38g/cm³であった。

(2)FA 固化物の製造と物性評価方法

貝殻含有 FA 固化物の配合比は、とくに断らない限りは、既報^[2]をもとに安定した強度が得られる FA 原粉、未焼成の貝殻、石膏、消石灰を、70:15:4:11(表-2)、水分含有率は、25 質量%(水/原料比 35%)とした。混練物は、10mm φ の型枠で圧縮造粒した後すぐに脱型し、恒湿養生(7 日間)、水中養生(7 日間)、気中養生(14 日間)を経て材齢 28 日で圧縮強度や細孔分布等を測定した。圧縮強度は、固化物サイズ 10mm φ × 約 5mm の試験体を造粒物の圧壊試験方法(JIS Z8841)に則って、加圧速度 0.3mm/sec で測定した。溶出試験については、土壤環境基準 環境省告示第 46 号に則り、ホウ素(B)、ヒ素(As)、セレン(Se)、クロム(T-Cr)、フッ素(F)の 5 成分ならびに溶出 pH の測定を実施した。この溶出試験においては、2mm 以下の試験体を用いる必要があるため、恒湿養生中に試料を壊砕し、ふるい目 1.0~2.0mm で試験体とした。

表-1 FA の化学組成と物性

化学組成 [質量%]	SiO ₂	49
	Al ₂ O ₃	28
	CaO	6.5
	SO ₃	0.3
比表面積	[cm ² /g]	5402
強熱減量	[%]	5.1
平均粒径	D _{p50} [μm]	24

表-2 FA 固化物の主な配合比[質量%]

FA 原粉	貝殻※ ¹	石膏	消石灰※ ²
70	15	4	11

※1: 未焼成のホタテ貝殻

※2: 貝殻形態の強度への影響を検討する際は、生石灰を用いた。

FA 原粉: 未焼成の貝殻: 二水石膏: 生石灰
= 70:17:4:9

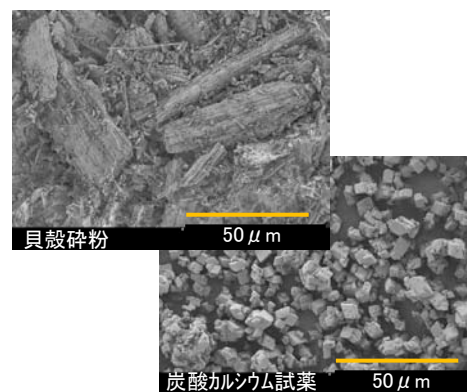


図-1 貝殻碎粉と炭酸カルシウム試薬の SEM 写真

キーワード: フライアッシュ, 廃棄物の有効利用, 貝殻

連絡先: 〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1 (一財)電力中央研究所 エネルギー技術研究所 TEL 046(856)2121

3. 貝殻の効果

貝殻砕粉の形態は、図-1 に示すような板状かつ層状の構造を有しており、一方、 CaCO_3 試薬は $10\mu\text{m}$ 角の立方体状を示し、同じ炭酸カルシウムを主成分とする原料であるが形状が大きく異なる。そこで、炭酸カルシウムの形態が FA 固化物の材料強度におよぼす影響を検討するために、市販の CaCO_3 試薬を同量含有する固化物を調製し、その強度を比較した。初期材齢では強度差が小さいが材齢 28 日では貝殻を含有する FA 固化物の強度が大きくなり(図-2)、貝殻の形態で炭酸カルシウムを混合することが強度増大に効果的であるとわかった。さらにその混合量を 70 質量%に増やすと FA 固化物の強度が 80N/mm^2 (図-3(b))とさらに大きくなることが示された。

貝殻は、緻密で硬い板状の炭酸カルシウムがタンパク質を主体とする微量の有機質によって積層した強度と靱性という相反する特徴を両有する配向材料である^[3]。電子顕微鏡観察の結果、この貝殻が固化物内で方向性をもって並び、貝殻砕粉間に生成する水和反応物によって拘束されている状態が観察された。このことから、材齢の経過とともに固化物が密実になることに加え、貝殻自身の強度と固化物中の細長い貝殻の方向性のため、FA 造粒固化物への貝殻の混合は FA 固化物の強度増大に効果的であると考えられる。

図-4 に貝を 15 質量% (FA70 貝 15 固化物) ならびに 70 質量% 含有する FA 固化物(FA15 貝 70 固化物)の溶出挙動を示す。縦軸は、各 FA 固化物からの溶出濃度を原粉からの溶出濃度で除した値を示す。溶出が考えられる 5 成分全てにおいて、貝殻含有量を増やすことによって溶出がさらに抑制されることがわかった。これは、貝殻含有量の増大に伴う細孔空隙の減少と溶出量の希釈効果によるものと推察される。

4. まとめ

貝殻または市販の炭酸カルシウムを同量含有する固化物を調製し、貝殻を混合することが強度増大に効果的であることが明らかになった。さらに貝殻の混合量 70 質量%では 80N/mm^2 の大きな強度が得られることがわかった。これは、材齢の経過とともに固化物が密実になることによる強度増大に加え、貝殻自身の強度、ならびに固化物中の細長い貝殻の配向のため、貝殻の混合が FA 固化物の強度を増大させたと考える。また、圧縮造粒により調製された本固化物の溶出量は、貝殻の混合、ならびにその混合量を増大させることにより低減できる可能性が示された。

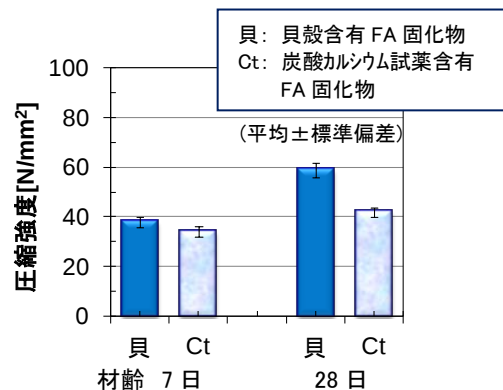


図-2 形態の異なる炭酸カルシウム原料の固化物強度への影響

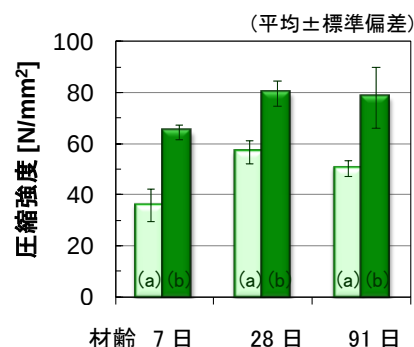


図-3 貝殻含有量の固化物強度への影響

(a) FA: 貝: 二水石膏: 消石灰 = 70: 15: 4: 11
(b) FA: 貝: 二水石膏: 消石灰 = 15: 70: 4: 11

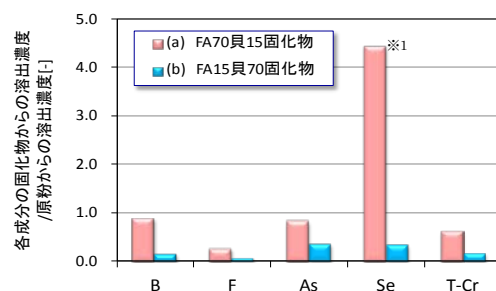


図-4 貝殻含有 FA 固化物の溶出挙動におよぼす貝殻含有量の影響

(a) FA: 貝: 二水石膏: 消石灰 = 70: 15: 4: 11
(b) FA: 貝: 二水石膏: 消石灰 = 15: 70: 4: 11

※1 溶出量は 0.01mg/L であり、環 46 号基準値を満足している。
※2 溶出試験用粒状試料の細孔空隙率(1-2mm): (a)39%, (b)23%

参考文献

- [1]財団法人 石炭エネルギーセンター, 石炭灰全国実態調査報告書(平成 23 年度実績), 2013 年 3 月。
- [2]日恵井, 布川, 伊藤, フライアッシュと貝殻副産物を用いた固化物製造法の基礎検討, 土木学会 第 65 回年次学術講演会 V448。
- [3]A.Yu M. Lin, Marc A. Meyers and K. S. Vecchio, Materials Science and Engineering, 2006, 1380-1389。