

石炭灰造粒物 (Hi ビーズ) の自然仮置き状態での気中炭酸化による CO<sub>2</sub> 吸収量評価

中国電力

○香川 慶太, 田中 慎也, 玉井 孝謙

広島大学 石炭灰利用・環境保全技術共同研究講座

正会員 中本 健二, 川端 豊喜, 日比野 忠史

## 1. はじめに

近年, コンクリート中に含まれる水酸化カルシウム等を炭酸化させることにより, CO<sub>2</sub> を固定化し土木材料として活用するカーボンニュートラル技術の開発が進められている。

本研究グループでは, 石炭灰 (フライアッシュ (以下, FA)) に, 少量のセメントと水を混合して製造する石炭灰造粒物に関する技術開発に取り組んでいる。

石炭灰造粒物は, 中央粒径  $d_{50}=20\text{ mm}$  程度の礫状材料 (図 1) であり, 硫化水素の発生抑制, およびリン酸 (栄養物質) の吸着効果が確認され, ヘドロ等が堆積した沿岸域で底質改善材 (図 2) として活用されている。本報告では, FA とセメントの混合比率を変化させた石炭灰造粒物を試作し, 炭酸塩 (CaCO<sub>3</sub>) としての CO<sub>2</sub> 吸収量を把握した成果を紹介する。

石炭灰とセメントに含まれる Ca を元とする酸化カルシウム (CaO) が, 自然状態の仮置きにより CO<sub>2</sub> と反応し, 炭酸塩 (CaCO<sub>3</sub>) を生成することで CO<sub>2</sub> を吸収, 固定する評価を行った。自然状態で炭酸化が進行し, 炭酸塩を含んだ状態で安定して地盤材料として活用することで, CO<sub>2</sub> の固定源として評価されることを期待している。

## 2. 石炭灰造粒物の試験製造

小型パン型造粒機を用いて加水転動造粒方式により造粒物 (覆砂材: 粒径 10 mm) を試験製作した。なお, 比較試料として FA 添加率を可能な限り大きくした FA 固化体 (ケース 1), および FA を添加しないセメント固化体 (ケース 5) を試作した。

試作した造粒物は, 気中自然仮置き状態で養生し, 自然状態での炭酸化 (中性化) を図った。6ヶ月間気中仮置きした試料を用いて, 炭酸カルシウムの脱炭酸反応を熱重量・示唆熱分析 (TG-DTA 分析) により定量し CO<sub>2</sub> 吸収量を評価した。



図 1. 石炭灰造粒物 (Hi ビーズ) の外観



図 2. 沿岸域への石炭灰造粒物の敷設状況

表 1. 造粒物試作時の石炭灰とセメントの混合比率

海砂代替材 試作配合	石炭灰添加率 (重量比)	高炉セメントB種添加率 (重量比)
ケース1	95.0%	5.0%
ケース2	87.0%	13.0%
ケース3	70.0%	30.0%
ケース4	40.0%	60.0%
ケース5	0.0%	100.0%

石炭灰造粒物 1t 当たりの CO<sub>2</sub> 吸収量を算定するとともに, 炭酸塩化に影響を与えると想定される空隙率を示す比表面積, および反応性を評価する非晶質強度を定量的に評価した。

キーワード 石炭灰造粒物, 炭酸塩化, 石炭灰, フライアッシュ, CO<sub>2</sub> 吸収

連絡先 〒730-8701 広島市中区小町 4 番 33 号

中国電力株式会社 電源事業本部 石炭灰有効活用グループ TEL082-545-1543

### 3. 石炭灰造粒物の炭酸化評価方法

熱重量・示差熱分析 (TG-DTA 分析) は、試料を加熱した際に起こる質量変化 (TG) と熱的挙動 (DTA: 発熱や吸熱) を連続的に測定することで、その質量変化を基に、セメント水和物、ポゾラン反応生成物質量炭酸カルシウムの脱炭酸の定量化が可能である。分析条件は窒素ガス雰囲気中で還元状態とし、温度条件を 25 ~1000 °C、昇温速度を 10 °C/分とした。TG 曲線は熱重量分析結果であり、TG の下降は質量減少を示す。DTA 曲線は示差熱分析結果 (熱的挙動) であり、DTA の上昇は発熱現象を、下降は吸熱現象を示す。比表面積は、気体吸着法 (窒素吸着, BET 多点法) により測定した。併せて、XRD (X 線回折装置) により結晶組成物 (化合物) を同定し、同定された物質の半定量解析 (Reference Intensity Ratio 法) を実施した。非晶質量の評価は、結晶質と非晶質のピークを分離して非晶質強度を全強度 (非晶質含) で除すことで定性的に算出した。

### 4. 石炭灰造粒物の炭酸塩化と CO<sub>2</sub> 吸収量

図 3,4 において 25~300 °C は、付着水の脱離、セメント水和物や Ettringite 等の脱水分解による質量減少と吸熱が示されている。400~550 °C は、Ca(OH)<sub>2</sub> (Portlandite) の脱水分解による質量減少と吸熱、600 ~850 °C は、覆砂材に含まれる CaCO<sub>3</sub> (Calcite) の脱炭酸による質量減少と吸熱反応が主な反応である。

FA 混合率の増加とともに温度上昇に伴う TG の質量

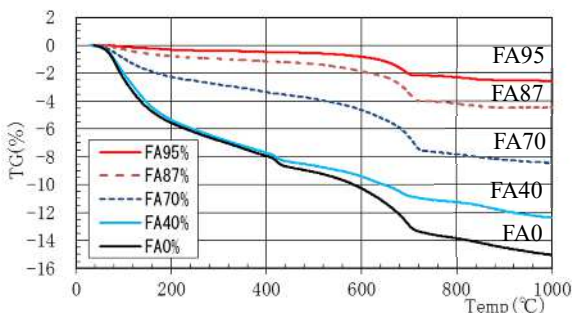


図 3. FA 混合率を変化した造粒物の TG 曲線

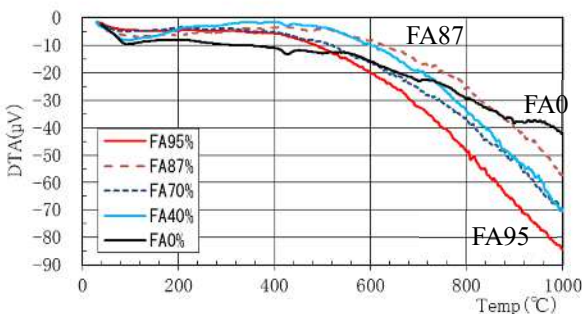


図 4. FA 混合率を変化した造粒物の DTA 曲線

減少率は、増加 (図 3) した。これは非晶質量が多いと相対的に結晶水和物が減少し、高温でも脱水分解量が減り TG が変化しないと考察できる。これは XRD 解析で確認された FA 混合率の増加とともに非晶質量が増加 (図 5, 表 2) する傾向と同様であった。

本分析により造粒物 1t 当りの CO<sub>2</sub> 吸収量を 10~17kg -CO<sub>2</sub>/t と算定 (図 6) した。石炭灰添加率 70% で最大 17kg-CO<sub>2</sub>/t となり比表面積と同じ傾向であった。炭酸塩化にはセメント量のみでなく反応を促進する造粒物の空隙 (比表面積) が影響すると考える。

### 5. おわりに

本稿では、6 ヶ月間自然仮置きした石炭灰造粒物の炭酸塩化による CO<sub>2</sub> 吸収量を評価した。自然仮置き期間の延長により CO<sub>2</sub> 吸収量は、更に大きく評価できると考察する。CO<sub>2</sub> 吸収固定に貢献できる材料として、その評価に取り組んでいく。

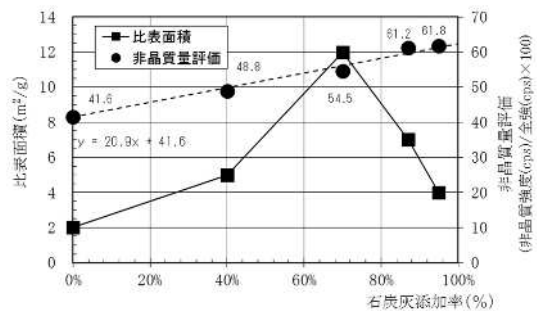


図 5. 造粒物の配合と比表面積・非晶質量評価

表 2. 配合比率を変化した造粒物の定量結果

相名 (結晶名称)	定量値 (wt%)				
	Case 1 FA95%	Case 2 FA87%	Case 3 FA70%	Case 4 FA40%	Case 5 FA0%
非晶質量評価	61.8	61.2	54.5	48.8	41.6
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> (Mullite)	48.9	30	19.9	16	0
SiO <sub>2</sub> (Quartz)	24.3	17.8	9.5	9.4	0
CaCO <sub>3</sub> (Calcite)	20.1	46.8	36.6	49.6	13.3
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> (Hatrurite)	6.8	4.8	13.6	19.5	34.4
Ca <sub>6</sub> A <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ·26H <sub>2</sub> O(Ettringite)	0	0.5	1.0	2.7	2
Ca(OH) <sub>2</sub> (Portlandite)	0	0	0	2.2	3.3
CaSiO <sub>3</sub> (Wollastonite)	0	0	2.9	0	6.8
β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0	0	0	0	36.6
γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0	0	16.3	0	0
Ca <sub>3</sub> A <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0	0	0	0	3.6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CaO <sub>4</sub> ·A <sub>1</sub> L <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3CaO·11H <sub>2</sub> O	0	0	0	0.6	0

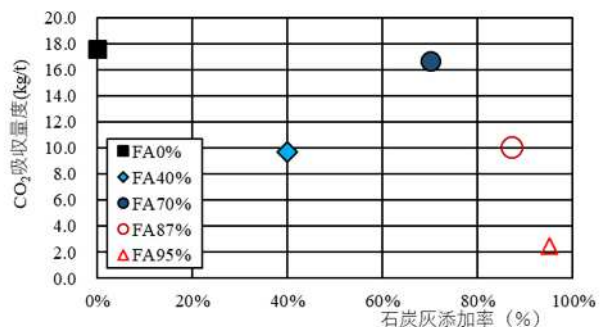


図 6. 造粒物の石炭灰添加率による CO<sub>2</sub> 吸収量変化