

V-10 加熱圧縮成型法によるフライアッシュ固化における結晶構造の変化

阿南工業高等専門学校 正会員 西岡 守
阿南工業高等専門学校 学生会員○村野智嘉
西野建設(株) 正会員 西野賢太郎
阿南工業高等専門学校 正会員 天羽和夫

1. はじめに

徳島県阿南市に建設中の橘湾火力発電所が、本格稼動すると年間620万トンの石炭が使用され、86万トンの石炭灰が発生することになる。この石炭灰の大半は埋め立て処分されることになっており、環境への影響が懸念され、埋め立て以外の処分あるいは有効利用法の確立が望まれている。

加熱・圧縮成型法によるフライアッシュの固化に関する研究は、4年間にわたり継続中であり、高炉スラグ、シリカフュームなどを配合した場合の成型体の強度と固化条件との関係等について報告している。本研究では、フライアッシュの固化と同時にゼオライト化を念頭におき、フライアッシュとゼオライト混合物の固化、添加剤として有望な高炉スラグの結晶層の変化について検討した。

2. 実験概要

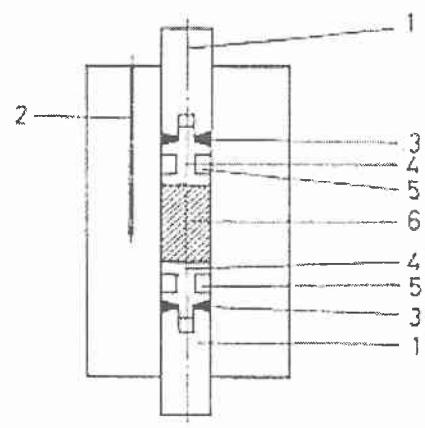
原料となるフライアッシュは、JIS灰を使用し、固化の添加剤として天然ゼオライトを使用した。実験の手順は、フライアッシュとゼオライトの混合粉末を作り、4molの水酸化ナトリウム溶液を混合粉末の15wt%添加し、乳鉢内で十分混練する。その後、混練したものを図1に示す圧力容器に充填し、試料に所定の圧力(12.5MPa)で加圧し10分間仮押しする。その後試料に所定の圧力(10MPa)で加圧しながら所定温度(250°C)まで昇温し、所定時間(15分間)保持し成型体を作製した。高温高圧水によるフライアッシュあるいは高炉スラグの結晶相の変化は、高温高圧状態に保つことのできるテフロン製の容器内に水酸化ナトリウム水溶液とフライアッシュあるいは高炉スラグを充填後、攪拌しながら、所定の温度(100°C, 150°C, 200°C)で所定時間(30分間, 60分間)保持した。反応後の粉末試料をろ過、乾燥した後、粉末X線回折装置によって結晶相の同定を行った。

3. 実験結果と考察

フライアッシュと天然ゼオライト混合物の圧縮強度と配合比の関係、成型体の乾燥前後の密度を図2、図3にそれぞれ示す。固化温度は250°Cとし4molの水酸化ナトリウム溶液を粉体量の15wt%添加した。固化時間は15分間、圧縮圧力は10MPaとしフライアッシュの配合比を変化した。成型体の乾燥は、60°Cのオーブン中で24時間行った。

フライアッシュの配合比が高くなると、成型体の圧縮強度は高くなる傾向が見られるが、配合比が80%で強度は低下した。最高強度は、フライアッシュの配合比が70%のときに33MPaを示した。配合比が高くなると強度が減少する現象は、フライアッシュ単独あるいはゼオライト単独では固化しないことから、本成型法におけるゼオライトとの最適な配合率が存在することを表している。

成型体の密度は、圧力容器から取り出し直後と60°Cで24時間乾燥後に測定した。密度は、フライアッシュの配合比に関わらず、乾燥後に減少した。これは、乾燥による成型体内部の水分の蒸発に



1 Push rod
2 Thermocouple well
3 Gland packing
4 Piston
5 Space for water retreat
6 Sample

図1 加熱・圧縮成型用圧力容器

よると考えられる。乾燥後の成型体密度は、フライアッシュ配合比が高くなるにしたがって減少し、80%の配合比では1.60に達した。

高温高圧水によるフライアッシュのゼオライト化の結果を表1に示す。斜体字で表した条件において、ゼオライトが生成した。ゼオライト化には、反応時間が30分間では反応温度200°C、2mol以上の大酸化ナトリウム溶液が必要であり、反応時間が60分間では、150°C、2mol以上の条件が必要であった。また、表1に示す条件では、2種類の合成ゼオライトがそれぞれ単独あるいは同時に生成することも明らかになった。高温高圧水による高炉スラグの結晶相の変化について一例を図4に示す。4molの大酸化ナトリウムで反応温度200°Cにおける反応時間変化による結晶構造を検討した。原料の高炉スラグは、回折図から非晶質であり結晶構造を有していないことが分る。反応時間が30分間では、高炉スラグの主成分であるカルシウムを含む大酸化カルシウムの結晶相が見られる。反応時間が60分間では、大酸化カルシウムの結晶相がほぼ消失し、カルシウムアルミニウムシリケートが生成することを確認した。このことから、加熱圧縮成型法による固化においても、フライアッシュのゼオライト化および高炉スラグの結晶相の変化が生じることが予想できる。

4.まとめ

高温高圧水によるフライアッシュのゼオライト化と天然ゼオライトとフライアッシュ混合物の固化を行った。フライアッシュの配合比が70wt%のとき、最も高い圧縮強度を持つ成型体が得られた。ゼオライト化は、150°C以上の反応温度で生じ、2種類のゼオライトが生成することが分った。また、高炉スラグは200°Cで大酸化カルシウム、カルシウムアルミニウムシリケートが生成することが明らかになった。本研究は、科学技術庁の「地域研究開発促進拠点事業（RSP）事業」の拠点機関である（財）徳島県地域産業技術開発促進機構（TRIO）の可能性試験として実施したものである。

[参考文献]

- 西岡、他：加熱・圧縮成型法によるフライアッシュと高炉スラグ混合物の固化、第3回土木学会四国支部技術研究発表講演集、p364-365 1997
- 天羽、他：加熱・圧縮成型法によるフライアッシュの固化体の強度、第4回土木学会四国支部技術研究発表講演集、p379-380 1998

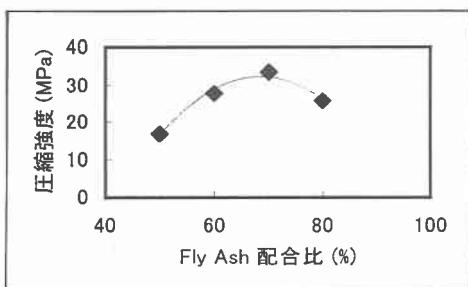


図2 圧縮強度とフライアッシュ配合比の関係
(固化温度250°C, 固化圧力10MPa)

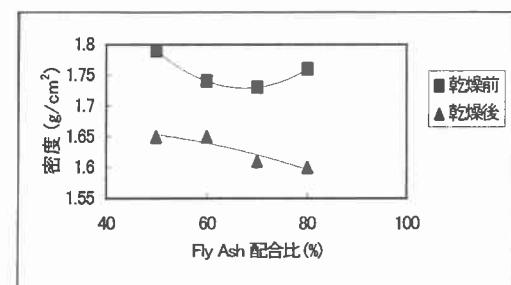


図3 フライアッシュ配合比と成型体密度の関係(固化温度250°C, 固化圧力10MPa)

表1 フライアッシュのゼオライト化

反応温度/時間		反応温度/時間	
100°C-30分	0.5モル	100°C-60分	0.5モル
	2モル		2モル
	4モル		4モル
150°C-30分	0.5モル	150°C-60分	0.5モル
	2モル		2モル
	4モル		4モル
200°C-30分	0.5モル	200°C-60分	0.5モル
	2モル		2モル
	4モル		4モル

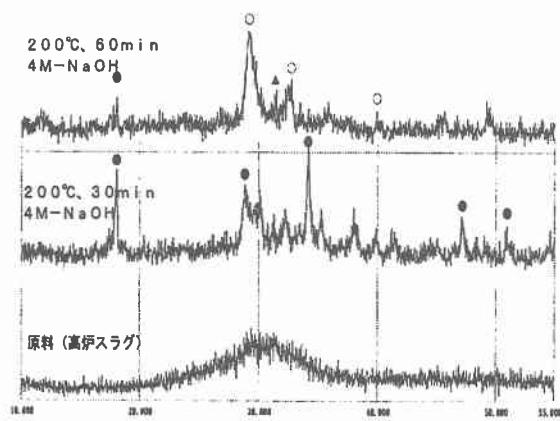


図4 高炉スラグの結晶相の変化

- 大酸化カルシウム、▲珪酸カルシウム
- カルシウムアルミニウムシリケート