



石炭灰の蒸気処理による固化・安定化技術に関する研究

柴田, 泰典

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1999-03-10

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2303

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002303>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	柴 田 泰 典 ^{しば た やす のり} （兵庫県）
博士の専攻分野の名称	博士（工 学）
学位記番号	博ろ第182号
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位授与の日付	平成11年3月10日
学位論文題目	石炭灰の蒸気処理による固化・安定化技術に関する研究

審査委員	主査 教授 片 岡 邦 夫	
	教授 薄 井 洋 基	教授 松 村 哲 夫

論文内容の要旨

我が国で実用化されている常圧流動層ボイラからの石炭灰、微粉炭だきボイラからの石炭灰および実用化間近の加圧流動層ボイラからの石炭灰を対象とし、ボイラ内での無機物の固相反応機構および水和反応を促進し、製品の品質と安全性を確保するための蒸気処理による固化・安定化技術、さらに破碎処理による粒状固化体の路盤材としての特性を検討し、石炭灰の大量利用技術を具体化した。

第1章では、常圧および加圧の流動層ボイラからの石炭灰を対象とし、ボイラ内での無機物の固相反応機構、蒸気処理による石炭灰の固化・安定化技術に関して次のことを明らかにした。

（1）石炭の灰分粒子と脱硫材として投入した石灰石粒子との混合物は、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系状態図で融点の低い Anorthite 域にあるため、ボイラ内温度である約850℃で、固相反応が進行し、粗大化するとともに、非晶性の水硬性物質が多く生成する。ただし、固相反応はボイラ内の圧力の影響を受けない。

（2）炭種、ボイラ運転条件により、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などの割合が変化し、石炭灰の CaO/SiO_2 モル比が1程度、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2程度で、非晶性の CaO 含有量が最大となり、固化体の圧縮強度も最大となる。

（3）固化体の反応生成物は Ettringite と C-S-H であり、それぞれの組み合わせにより、固化体強度が変化し、最適割合（300℃までの重量減少率（反応物による結晶水量）が7%程度）が存在する。

（4）石炭灰の有害物溶出特性において、利用のための判定基準となる土壤環境基準を超えるのは、 Cr^{6+} と Pb である。 Cr^{6+} 溶出量は CaO/CaCO_3 モル比が小さくなるに伴い、減少傾向を示し、Pb 溶出量は CaO 含有量が小さくなるに伴い減少傾向を示すが、いずれかが土壤環境基準を満足せず、石炭灰の未加工での利用は難しい。

（5）石炭灰を水で混練し、成形後、蒸気処理にて固化することにより、生成した Ettringite の構造内に Cr^{6+} が固定され、かつ石灰が Ettringite や C-S-H などの難溶物となって溶出液の pH、導電率が石炭灰よりも減少することで、Pb は安定化され、溶出量が土壤環境基準を満足する。

(6) 圧縮強度が7.5Mpa以上の固化体は、衝撃式破砕機で粒状体とすることにより、上層路盤材規格を満足する。

第2章では、常圧流動層ボイラからの石炭灰を用い、蒸気処理による路盤材の量産技術と品質制御・管理技術に関して、次のことを明らかにした。

(1) 石炭灰の塑性限界付近の水量での混練、角が丸い300 $\square$ ×100mmH成形体とする低圧振動成形、固化・安定化を促進するための蒸気養生、さらに粒度・粒形の適正化のための破砕の組み合わせよりなるシステムは、粒状固化体を量産できる。

(2) 石炭灰性状変化、プラント環境(温度)変化に対して、混練機の消費電力に基づいた混練水量の制御、混練水温度の制御を行うことにより、安定した品質の石炭灰を量産できる。

第3章では、常圧流動層ボイラからの石炭灰より製造した粒状固化体が、いくつかの道路の路盤部における2～10年間の実路実験により、代表的な路盤材である天然碎石と同等の施工性、供用性を有することを明らかにした。

第4章では、常圧流動層ボイラからの石炭灰より製造した粒状固化体が、湿潤状態で貯蔵することで安全性を保持すること、さらに路盤部環境(湿潤状態、大気などの流通が阻害されている状態)で長期的に安全性を保持することを明らかにした。

第5章では、流動層ボイラからの石炭灰の路盤材製造技術を微粉炭だきボイラからの石炭灰に展開するための研究を行った。微粉炭だきボイラからの石炭灰はCaO、CaSO₄の含有量が少なく、流動層ボイラからの石炭灰のように添加材なしでは高強度で安全な固化体とならない。そこで、石炭灰特性を踏まえ、石炭灰を固化・安定化させるための添加材(セメント、石灰、石膏)の種類・量の適正化、および多種灰対応方法の検討を行い、次のことを明らかにした。

(1) 石炭灰の塩基度(CaO/(SiO₂+Al₂O₃))が大きくなるに伴い、石炭灰からのSe、Asの溶出量が少なくなり、Cr⁶⁺溶出量が多くなる。

(2) 添加材として、セメント-石膏系よりも、消石灰-石膏系の方が、少ない添加量で高強度の固化体となる。

(3) 石炭灰の塩基度、ガラス化率と固化体の強度とは密接な相関がある。塩基度が大きくなるに伴い、ガラス化率が45～85%では小さくなるに伴い、固化体の強度は高くなる。

(4) 石炭灰の塩基度、ガラス化率と石炭灰スラリーのpHとは密接な相関があり、石炭灰スラリーのpHでもって、多種灰特性に対応し、添加材量を適正化できる。

(5) 石炭灰固化体は、路盤材へ展開ができる強度を有し、かつ安全性にすぐれている。

第6章では、石炭燃焼方式の異なるボイラ(常圧/加圧流動層ボイラ、微粉炭だきボイラ)からの石炭灰を対象とし、ボイラ内での燃焼条件、組成の違いが石炭灰特性に及ぼす影響の検討、さらに石炭灰特性が固化体製造条件、蒸気処理による固化体特性に及ぼす影響の検討を行い、次に示すことを明らかにした。

(1) CaO-Al₂O₃-SiO₂系状態図のAnorthite域にある常圧/加圧流動層ボイラ石炭灰は、ボイラ温度の約850℃で固相反応が進行し、相当量の水硬性物質を生成する。Mullite域にある微粉炭だきボイラ石炭灰は、ボイラ温度が石炭灰の融点以上であるため、より固相反応が進行し、相当量の水硬性物質が生成する。

(2) 石炭の燃焼条件(温度、圧力)により、石炭灰の形態が相当異なる。すなわち、温度が約850℃で、常圧付近の常圧流動層ボイラ石炭灰は多孔質の不定形粒子で、塑性限界が最も大きく、温度が約850℃で、高圧の加圧流動層ボイラ石炭灰は緻密な不定形粒子で、塑性限界が比較的小さく、温度

が約1500℃で、常圧付近の微粉炭だきボイラ石炭灰は緻密な球形粒子で、塑性限界が最も小さい。

(3) いずれの石炭灰も蒸気処理することにより、EttringiteとC-S-Hが生成し、高強度な固化体となる。最適な蒸気処理温度は、石炭灰が緻密となるに伴い高くなり、常圧流動層ボイラ石炭灰が約60℃、加圧流動層ボイラ石炭灰が約75℃、微粉炭だきボイラ石炭灰が約95℃である。

以上より、石炭の燃焼方式の違いにより、石炭灰特性が異なるが、石炭灰特性に応じて蒸気処理温度や混練水量などの固化体製造条件を調整することにより、同一システムで路盤材への展開が可能な高強度で、安全な粒状固化体を製造でき、蒸気処理をキーテクノロジーとして、多種の石炭灰に対して技術の共有化を図ることができ、石炭灰の大量利用に寄与できる技術を構築できたと考える。

論文審査の結果の要旨

枯渇が近い石油や天然ガスなどの資源の保全を目的として火力発電等の燃料を埋蔵量の多い石炭に転換する技術の開発・確立が急がれている。その水蒸気発生用流動層ボイラの技術の確立には排出するガスおよび灰の処理あるいは回収する技術の確立が必須条件である。流体燃料と違って石炭の場合、燃焼によって生じる多量の灰の安定化や再資源化技術の開発は重要であるが、経済性から考えると難問の一つである。

本論文の成果は常圧流動層ボイラ、微粉炭ボイラ、加圧流動層ボイラから排出する石炭灰を蒸気処理により固化・安定化する技術および路盤材として再資源化する技術の長年に亘る開発的研究から得られたものである。石炭の燃焼方式により灰の特性は異なるが、その特性に応じて蒸気処理による固化体製造条件を調節することにより、路盤材等への再資源化が可能な高強度で安全な粒状固化体を製造できる汎用的システムとプロセス技術の開発の道を拓いたと評価できる。すなわち、本研究は化学工学の中の石炭燃焼に関するエネルギー工学および環境工学の新しいシステムとその中のプロセス技術の確立に貢献する価値ある工学的研究である。

本論文の構成は以下のとおりである。

序論

第1章 石炭灰の固化・安定化特性

第2章 石炭灰の蒸気処理による路盤材量産技術と品質制御・管理技術

第3章 石炭灰の蒸気処理による路盤材としての特性

第4章 石炭灰の蒸気処理による固化体の環境に対する長期安定性

第5章 微粉炭だきボイラからの石炭灰の固化・安定化特性

第6章 燃焼方式の異なる石炭だきボイラからの石炭灰、固化体の特性

総括

第1章は常圧と加圧の流動層ボイラ内で起きる無機質の固相反応の機構解析、蒸気処理による石炭灰の固化・安定化技術の有効性とその固化体の再資源化や環境に対する特性を明らかにしている。すなわち、灰分粒子と脱硫材として投入する石灰石粒子の混合物はボイラー温度約850℃で固相反応が進行し、非晶質の水硬化性物質を生成すること、モル比で $\text{CaO/SiO}_2 \cong 1$ 、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 \cong 2$ の時、固相の圧縮強度が最大となること、石炭灰の溶出有害物質は Cr^{6+} とPbであり、未加工では土壤環境基準を満足できないが、蒸気処理により解決できることなどを明らかにしている。

第2章は常圧流動層ボイラの石炭灰を路盤材として再資源化する量産技術と品質制御ならびに管理技術を開発し、その有効性を論じている。すなわち、混練－低圧振動成形－蒸気養生－破碎プロセス

により粒状固化体の量産が可能となること、混練水量と温度の制御により安定した品質の石炭灰が得られることなどを明らかにしている。

第3章は再資源化のための実路実験を行い、常圧流動層ボイラの石炭灰から製造した粒状固体が天然碎石と同程度の施工性、供用性に優れた路盤材になりうることを明らかにしている。

第4章はその粒状固体を湿潤状態で貯蔵することにより安全性を保持できること、路盤部環境（湿潤状態、大気などの流通が疎外されている状態）で長期的に安定で安全性を保持できることを明らかにしている。

第5章は流動層ボイラからの石炭灰の処理技術を微粉炭だきボイラからの石炭灰に応用するための研究を行い、その低いカルシウム分含有量のせいで強度や安全性の面の問題点を明らかにし、高強度で安定化するために適正な添加剤、多様な灰に対応できる処理方法を提案している。すなわち石炭灰の塩基度を大きくなるように調節、添加材に消石灰・石膏系を用いると高強度固化体を得られることを明らかにしている。

第6章は石炭燃焼方式の異なるボイラからの石炭灰を対象に総合的に考察し、燃焼条件、組成の違いが石炭灰に与える影響、さらに固化体製造条件、固化体特性に及ぼす影響について明らかにし、同一システムで各種石炭灰から路盤材に利用可能な固化体を製造できる蒸気処理技術を提案している。

以上のように、いろいろな燃焼方式により排出する大量で多様な石炭灰から高強度で安定な固化体を製造できる汎用性のあるシステムとプロセス技術を構築し、工学的に非常に重要な知見を得ており、環境工学的見地から今まで低温では困難であった路盤材などへの再資源化の可能性を示した点に関しても工学的に意義のある多大の貢献をしたものとして価値ある集積であると認める。

よって、学位申請者 柴田泰典 は博士（工学）の学位を得る資格があると認める。