論文　異なる燃焼温度で作製したヨシ灰のポゾラン反応に関する研究

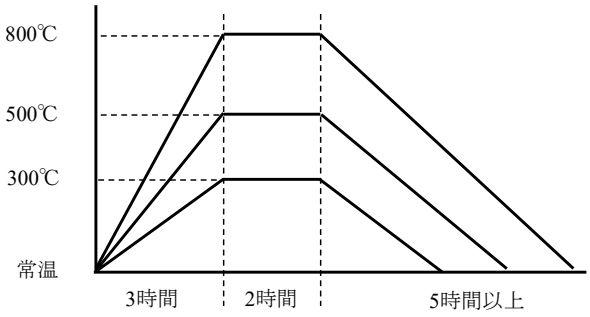
兵頭　正浩[*1]・緒方　英彦[*2]・原　一生[*3]

要旨：持続可能な水質浄化および未利用資源の有効利用を目的に，著者らはヨシ灰のコンクリート用混和材としての利用性について検討している。これまでの結果として，ヨシ灰はポゾラン材料になりうる可能性があることを示したが，ヨシ灰作製時の燃焼温度の観点からの検討は不十分であった。そこで，本研究ではヨシ灰の燃焼温度に着目し，作製したヨシ灰の化学成分とモルタルに配合した際の強度特性について検討した。その結果，300℃および800℃での燃焼では未燃カーボンと非晶質な SiO_2 の割合が不十分となることがわかった。しかし，500℃での燃焼では非晶質な SiO_2 が多くなり，さらには未燃カーボンが少なくなるためにコンクリート用混和材として利用できることを明らかにした。

キーワード：ヨシ，灰化，燃焼温度，ポゾラン反応，強度発現特性

1. はじめに

精米時に排出する籾殻を灰化した籾殻灰は，ポゾラン反応を有するコンクリート用混和材として利用できることが知られている[例えば 1-5)]。一方で水域における水質浄化能力の向上を図る目的でヨシ原再生事業が数多く実施されている。例えば，ヨシの生育面積 50ha，1m^2 あたり平均ヨシ数 52 本を刈り取ることで，1 年間に窒素除去量 16.4t，リン除去量 2.3t との報告がある[6)]。さらにヨシ群落は，稚魚や稚貝の生息環境となることから水域全体の自浄能力を向上させるといわれている。しかしながら，ヨシは窒素やリンなどの栄養塩類を吸収することで生長するが，多年生植物であるため刈取りがなされなければ，立ち枯れしたヨシから栄養塩類が水中に回帰するといった問題がある。この課題を解決すべく，刈り取ったヨシの有効利用に関して，これまでにいくつかの取り組みがなされている。例えば，ヨシ紙や土壌のすき込み資材などが挙げられ，このような利用方法の検討は，今後も継続して行われる必要がある。しかし，ヨシ群落は，日本の各地でみられることもあり，継続したヨシの刈取りを持続するためには，安定したヨシの供給先を確保する必要がある。この背景のもとで，著者らは灰化したヨシのポゾラン材料としての性能を検討しており，ヨシ灰の主成分は，籾殻灰と同様に SiO_2 であることを確認している[7)]。また，汽水域に生息するヨシは，塩化物の含有量が高いことが懸念されるが，単位セメント量を 270kg/m^3，灰配合率を 5%とした場合の塩化物総量は，JIS 等（例えば，JIS A 5308-2014：レディーミクストコンクリート）で規定されているコンクリート中の塩化物総量の基準値 0.3kg/m^3 の 1/1,000 のオーダーであり，ヨシ灰配合による塩害の影響はほぼ無いことを確認している[7)]。さらに，



図－1 ヨシ灰作製時の温度条件

ヨシは葉と茎に分類されるが，ヨシの葉と茎の分離処理の観点からポゾラン材料としてのヨシ灰を検討した結果としては，両部位における化学成分に大きな違いがないことを著者らの研究や既往の研究から確認している[7,8,9)]。

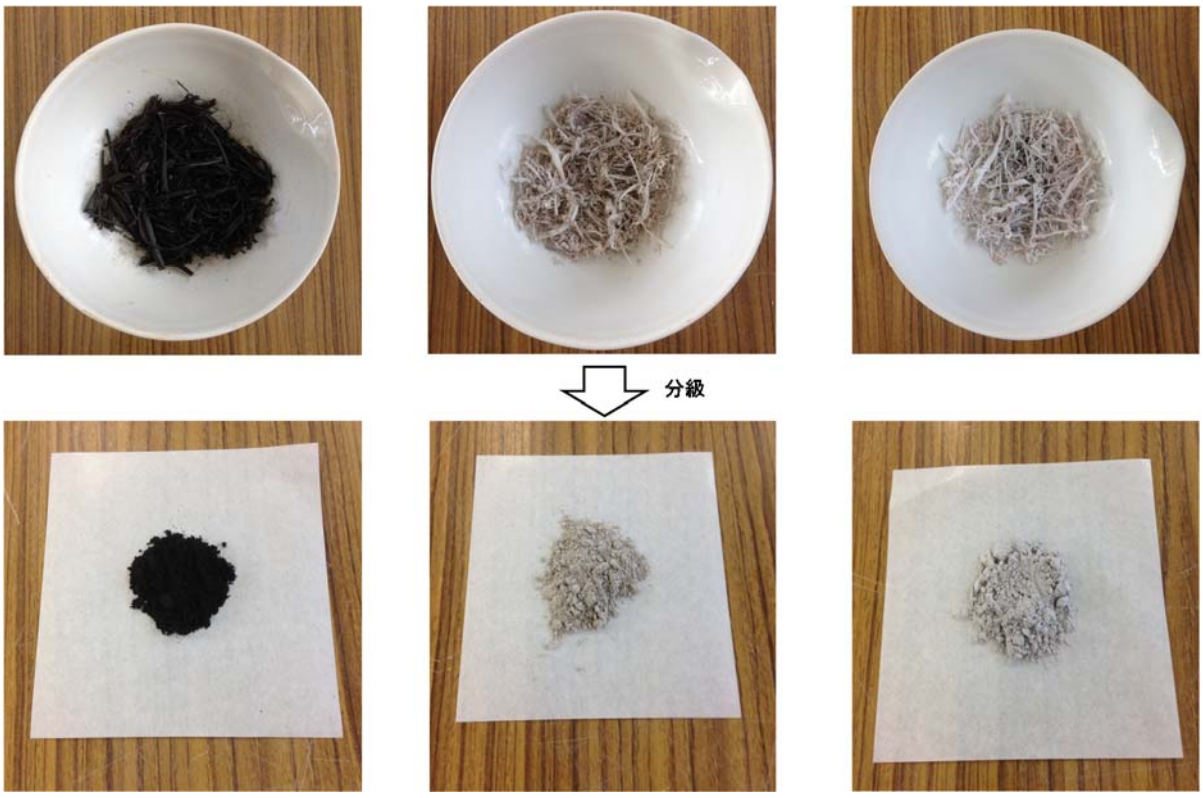
しかしながら，ヨシ灰は燃焼により作製されることもあり，作製時の燃焼温度がヨシ灰の化学成分やモルタルに配合した際の強度発現に及ぼす影響については明らかにしていない。つまり，燃焼温度によりヨシ灰に含有される SiO_2 の結晶性が異なることが考えられ，これを明らかにすることが必要である。そこで，本研究では，ヨシ灰作製時の焼燃温度が SiO_2 の結晶性にどのような影響を及ぼすのかということを明らかにし，ヨシ灰をモルタルに配合した際の強度発現特性について評価する。

2. 実験方法

2.1 ヨシ灰の作製方法

本実験で用いたヨシは，鳥取県鳥取市に位置する湖山池（汽水域）に植生していたものである。刈取り後のヨシは，晴天時に連続して 1 週間の自然乾燥を行った。その後，葉および茎の長さを約 20cm に裁断し，**図－1** に示

*1 鳥取大学　農学部生物資源環境学科助教　博士（農学）　（正会員）
*2 鳥取大学　農学部生物資源環境学科教授　博士（農学）　（正会員）
*3 鳥取大学　農学部生物資源環境学科学部学生　（非会員）



図－2　各温度における燃焼後のヨシ

すようにマッフル炉にて所定の温度(300℃, 500℃, 800℃を 2 時間保持）で燃焼し灰化した。このとき，温度および保持時間の決定は，既往の研究 [10] において籾殻灰のポゾラン活性を期待するためには, 500℃付近で 2 時間の保持時間が適切との報告があり, その条件を参考にした。灰化後は，微粉砕機（ワンダーブレンダー：WB-1，大阪ケミカル)にて 20 秒間粉砕し, 夾雑物を取り除くために, 目開き 0.3mm のふるいで分級した。燃焼後と分級後のヨシを**図－2** に示す。

2.2 ヨシ灰の化学成分

ポゾラン反応を期待するためには，ヨシ灰に含まれる SiO_2 成分の同定が重要となる。各温度条件で燃焼したヨシ灰に含まれる SiO_2 の割合は蛍光 X 線分析(ZSX Primus, RIGAKU）を用いた散乱線 FP 法で分析し，酸化物換算時の含有割合として求めた。なお，蛍光 X 線分析では，電磁波エネルギーが低い炭素の測定が困難であるため，炭素量は全自動元素分析装置（Vario EL cube，エレメンタール社）を用いて分析した。

2.3 ヨシ灰のポゾラン反応性評価

ヨシ灰に含まれる SiO_2 がポゾラン反応を起こすためには，非晶質であることが望まれる。そこで各条件で燃焼したヨシ灰の結晶性を X 線回折(Ultima IV, RIGAKU）により評価した。また，既往の研究 [11]から簡易的な手法ではあるが，実現象に近い環境でポゾラン反応性の評価

表－1　電気伝導率差 Δ_0（mS/cm）の評価

Non	Variable	Good
$\Delta_0 < 0.4$	$0.4 \leqq \Delta_0 \leqq 1.2$	$1.2 < \Delta_0$

杉田・庄谷（1995）より引用

表－2　供試体の配合　　(g)

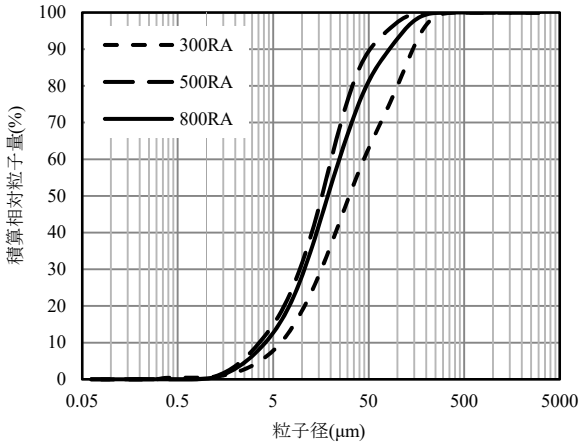
供試体	結合材		細骨材	水
	セメント	灰		
	C※1	A※2	S※3	W※4
Norm	450	0	1350	225
RA3	436.5	13.5	1350	225
RA5	427.5	22.5	1350	225

※1：普通ポルトランドセメント，※2：ヨシ灰，※3：標準砂，※4：水道水

ができる LUXAN 法によっても併せて評価を実施した。LUXAN 法は，以下の手順である。まず 40℃条件下における $Ca(OH)_2$ 飽和溶液 200ml の電気伝導率を測定する。この値を初期値 Δ_1 として, 乾燥したヨシ灰 5g を投入し, 2 分後の電気伝導率を測定したものを Δ_2 とする。この電気伝導率の差 $\Delta_0 = \Delta_1 - \Delta_2$ の値がポゾラン活性の大きさを示すものである。その指標は既往の文献 [12] に整理されており，**表－1** に示す。

2.4 供試体の作製方法

供試体の配合を**表－2** に示す。作製方法は，セメントの物理試験方法（JIS R 5201-1997）に準じて練り混ぜ,



図－3 各温度条件で燃焼したヨシ灰の粒度分布

モルタル供試体成形用型枠（40×40×160mm）に充填し，テーブルバイブレータで締め固めした後に成形した。その後，24 時間の湿布養生を実施し，脱型した後 20℃一定の恒温水槽内で標準水中養生を行った。ポゾラン反応を確認することが目的であったことから，試験材齢は 28 日，56 日，91 日とし，各材齢で曲げ強度，圧縮強度を測定した。なお，供試体の名称は標準供試体を Norm，ヨシ灰（Reed Ash）を配合した供試体を RA と表記する。なお，表中にある RA 右側の添え字は，内割での配合割合（%）を示している。ヨシ灰の配合割合は，同様のセメントの物理試験方法にあるモルタルフロー試験に準拠し決定した。なお本試験では，後述する試験結果を踏まえて 500℃で燃焼したヨシ灰を用いた。供試体はそれぞれの条件で 3 本ずつ作製し，曲げ強度に関しては燃焼温度 1 条件につき 3 回の試験を実施し，圧縮強度に関しては燃焼温度 1 条件につき 6 回の試験を実施した。試験結果は，単純平均として整理した。

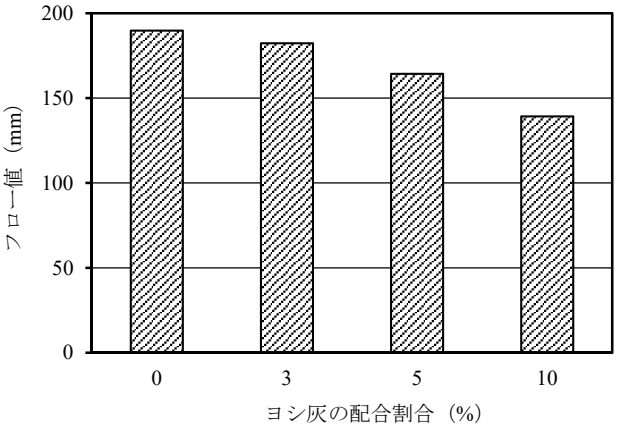
2.5 ヨシ灰の表面形状の観察方法

モルタルのフロー値は，配合する材料の表面状態の影響を受ける。つまり，混和材以外は同じ材料を用いているため，ヨシ灰の表面状態がフロー値に影響を及ぼすことが考えられた。そこで，表面状態の観察は，走査型電子顕微鏡（SEM）（S-480，HITACHI）にて行った。なお，観察には，実際に使用するヨシ灰を用いた。

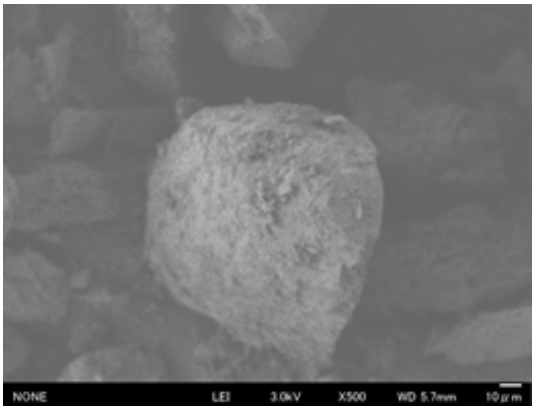
3. 結果と考察

3.1 ヨシ灰の粒度分布

作製した灰の粒度分布を**図－3** に示す。中央粒径（D_{50}）は，300℃で燃焼したヨシ灰（以下，300RA：Reed Ash）が 31.4μm，500℃で燃焼したヨシ灰（以下，500RA）が 16.2μm，800℃で燃焼したヨシ灰（以下，800RA）が 18.7μm となり，300RA は 500RA および 800RA と比較して若干粒径が大きくなるが，同じオーダーの粒子径となることを確認した。



図－4 配合割合に対するモルタルのフロー値



図－5 ヨシ灰の表面形状

なお，本実験では正確な質量変化について測定はしていないが，ヨシの乾燥質量に対して 300℃で燃焼した灰の質量は約 1/5 倍，500℃で燃焼した灰の質量は約 1/15 倍，800℃で燃焼した灰の質量は約 1/20 倍となり，ヨシ灰の作製にあたり多量のヨシを使用できることがわかった。そのため，全国に分布するヨシ帯の受入先として十分の可能性を見込めると考える。

3.2 ヨシ灰の配合割合の検討

ヨシ灰の配合は，セメント量の内割 3%，5%，10%としたフロー試験の結果から決定した。**図－4** に示すように 0%では 190mm，3%では 182mm，5%では 164mm，10%では 139mm となった。本研究では，フロー値の下限値を 150mm と設定していることから，最大配合割合を 5%とした。また，使用するヨシ灰の粉砕条件などによって異なるが，本実験で用いたヨシ灰を配合した場合は，フロー値とヨシ灰の配合割合の関係は以下の式(1)で表すことができる。

$$F = -5.3RA + 192.6 \quad (1)$$

F：フロー値（mm），RA：ヨシ灰の配合割合（%）

この近似式から最大配合割合を算出すると 8.1%となることがわかる。また，配合量の増加に伴うフロー値の低下理由は，ヨシ灰は**図－5** に示すように凹凸があり多

表－3　燃焼温度がヨシ灰に含まれる化学成分へ与える影響　（%）

条件	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	ZnO
300 RA	0.09	1.09	0.14	70.58	16.32	9.62	1.39	0.60	0.18
500 RA	0.76	2.28	0.15	83.28	8.83	4.06	0.39	0.19	0.08
800 RA	1.08	1.99	0.28	85.09	6.67	4.00	0.35	0.47	0.09

表－4　炭素の含有割合　（%）

条件	C	H	N
300RA	47.29	1.69	1.64
500RA	1.11	0.16	0.83
800RA	0.06	0.02	0.10

表－5　LUXAN 法によるポゾラン反応性（mS/cm）

	300RA	500 RA	800 RA
Δ_1	5.4	5.4	5.0
Δ_2	0.6	3.3	6.3
Δ_0※	4.8	2.1	-1.3

※$\Delta_0=\Delta_1-\Delta_2$

孔質体であることから，マトリックポテンシャルによる吸水作用と考えられた。

3.3 ヨシ灰中のシリカ（SiO_2）と炭素（C）の割合

各条件で燃焼したヨシ灰に含まれる酸化物を**表－3** に示す。主要成分は，SiO_2 が大部分を占めており，K_2O, CaO が比較的多く存在していることを確認した。燃焼温度がヨシ灰に含まれる化学成分への影響として，SiO_2 の割合が異なることが挙げられる。300RA では 70.58%, 500RA では 83.28%，800RA では 85.09%となっており，燃焼温度が上昇するにしたがって, SiO_2 の割合が大きくなることを確認した。しかし，この値は蛍光 X 線 FP 法で分析したものであり，未燃カーボンの含有量などについては考慮をしていない。そこで，全自動元素分析装置で測定した炭素の含有割合を**表－4** に示す。300RA では 47.29%の炭素が含まれているが，500RA および 800RA についてはほとんど未燃カーボンが存在しないことがわかる。この未燃カーボン（C），水素（H），窒素（N）を考慮すると，それぞれの燃焼条件にて含有する SiO_2 の割合の概算は，次のようになる。300RA は 34.9%（=（1-50.62/100）×0.7058), 500RA は 81.5%(=(1-2.10/100）×0.8328），800RA は 84.9%（=（1-0.18/100）×0.8509）と算出され，燃焼温度の上昇に伴い SiO_2 の割合が高くなることを確認した。この結果は，籾殻灰をコンクリート用の混和材として検討している既往の研究 [13]においても同様の傾向が確認されている。また，未燃カーボンは，他の粒子に比べて有機系の混和剤を吸着することから，混和剤の使用量を多くするという課題がある [14]。これらの結果を踏まえると，ヨシ灰にはコンクリート混和材としてヨシ灰を利用する際は, SiO_2 の割合を増加させ, かつ未燃カーボンの含有割合を低下させるためには 500℃以上での燃焼条件が望ましいことが伺えた。

3.4 ポゾラン反応性の評価結果について

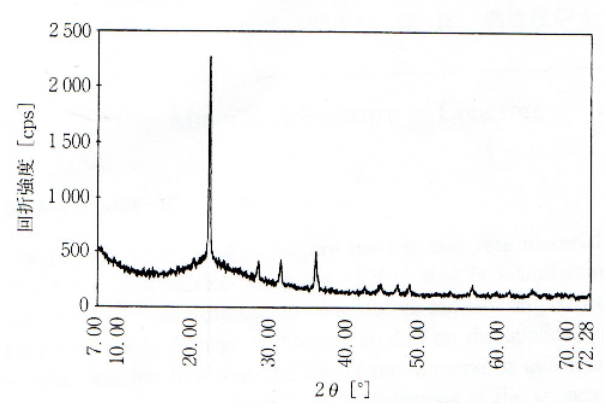
表－5 に LUXAN 法で測定したポゾラン反応性の評価結果を示す。300RA ではΔ_0=4.8 mS/cm，500RA ではΔ_0=2.1 mS/cm となった。また，800RA に関しては，Δ_0=-1.3 mS/cm となることを確認した。これらの値を**表－1** と比較すると，300RA および 500RA では Good となりポゾラン材料としての可能性があることがわかった。しかし 800RA に関しては, Non となりポゾラン材料としての利用性が困難と考えられた。そのため, 本評価では, 300℃から 500℃での燃焼が適切であると判断できた。

結晶質である SiO_2 の分析結果の波形（**図－6**[10]）と併せて，**図－7**，8，9 に XRD で分析した SiO_2 の波形を示す。2θ =21°付近が SiO_2 の評価となるが，300RA で半値幅（FWHM）が 8.98°，500RA で FWHM が 9.74°となることを確認した。しかし，800RA においては FWHM が 0.39°となり, 他の燃焼条件と比較してかなり FWHM の値が小さく，結晶質であることを確認した。また，結晶性の高い**図－6** の波形と比較すると，非常に類似した波形となっており，800RA に関してはポゾラン活性が小さいことが推察される。この結果から，コンクリート混和材としてヨシを利用する際は, 300℃もしくは 500℃での燃焼が望ましいことが伺えた。

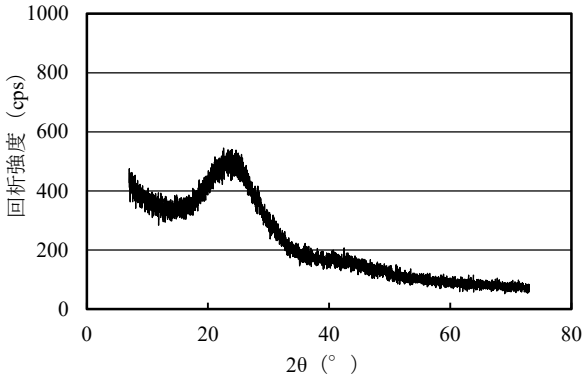
LUXAN 法および X 線回折の結果から，ヨシを灰化する際には 300℃から 500℃で燃焼することでポゾラン活性を得られることがわかった。

3.5 モルタルの曲げおよび圧縮強度について

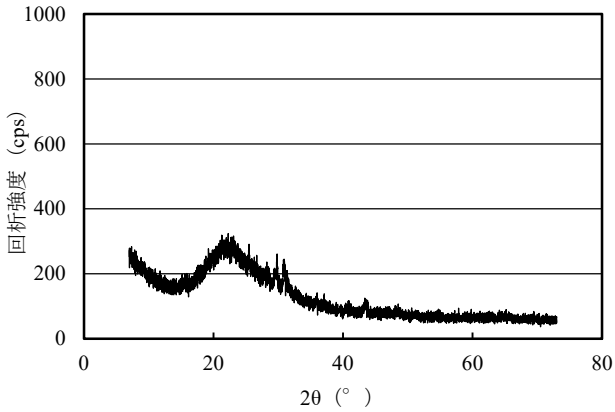
ヨシ灰中の SiO_2 および未燃カーボン（C）の含有割合と結晶性の観点から，強度試験の対象は 500℃で燃焼したヨシ灰を用いた。このヨシ灰を配合したモルタルの曲げ強度および圧縮強度試験の結果を**図－10**，11 に示す。材齢 28 日における Norm（ヨシ灰の配合割合 : 0%），RA3（ヨシ灰の配合割合：3%），RA5（ヨシ灰の配合割合：5%）に関しては, Norm が 9.2N/mm^2 と最も高い値を示し，続いて RA3 の 9.0 N/mm^2，RA5 の 8.6 N/mm^2 となった。材齢 56 日においては，RA3 が 9.5N/mm^2 と最も高い値を示し，続いて Norm の 9.2N/mm^2，RA5 の 9.1N/mm^2 とな



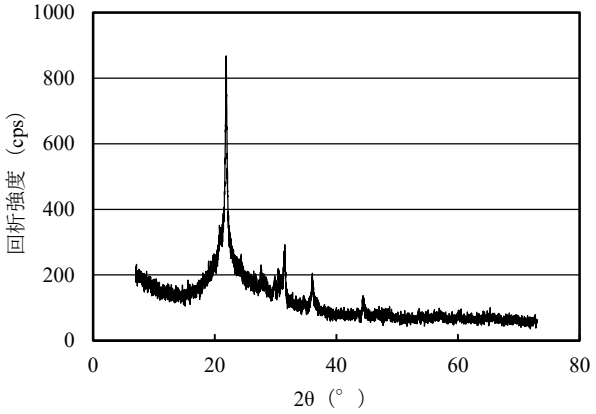
図－6　結晶性の高い SiO_2 の結果（迫井より引用）



図－7　300RA の XRD 分析パターン



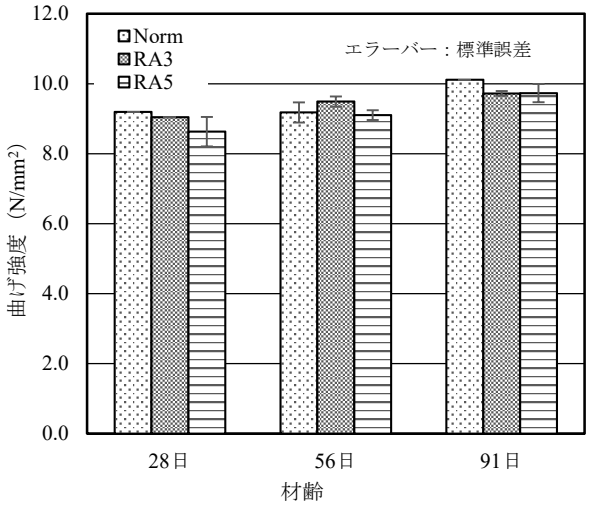
図－8　500RA の XRD 分析パターン



図－9　800RA の XRD 分析パターン

ることを確認した。材齢 91 日においては Norm が 10.1N/mm² と最も大きな値を示し，続いて RA3 が 9.7N/mm²，RA5 が 9.7N/mm² となった。ポゾラン反応が確認されるのは，主に材齢 56 日以降である。材齢 56 日と材齢 91 日の供試体（RA3，RA5）の曲げ強度発現特性を比較すると，材齢 56 日では RA3 の強度が高くなり，材齢 91 日では両者に同等の強度が得られていることがわかる。つまり，材齢 56 日では単位セメント量が 2%多い RA3 の強度が高くなる傾向にあり，材齢 91 日ではポゾラン反応の影響が単位セメント量の差の効果を上回ったと推察される。

圧縮強度は，材齢 28 日おいては，Norm が 51.2N/mm² と最も大きな値を示し，続いて RA5 の 49.8 N/mm²，RA3 の 48.4 N/mm² となることを確認した。材齢 56 日においては，Norm が 63.8N/mm² と最も大きな値を示し，続いて RA3 が 60.3N/mm²，RA5 が 57.6N/mm² を示した。材齢 91 日においては，RA3 が 62.1N/mm²，RA5 が 61.6N/mm² となった。材齢 56 日と材齢 91 日の供試体（RA3，RA5）の圧縮強度発現特性を比較すると，材齢 56 日では RA3 の強度が高くなり，材齢 91 日では両者に同等の強度が得られていることがわかる。曲げ強度の発現特性と同様であるが，材齢 56 日では単位セメント量が 2%多い RA3



図－10　各配合における曲げ強度の変化

の強度が高くなる傾向にあり，材齢 91 日ではポゾラン反応の影響が単位セメント量の差の効果を上回ったと推察される。さらに，フライアッシュの規定（JIS　A 6201-2008（コンクリート用フライアッシュの品質規定）を参照すると，最も品質の良いフライアッシュⅠ種は，材齢91日の段階での圧縮強度の活性度指数を100以上と

定めている。よって活性度指数は，RA3 で 101.6，RA5 で 100.8 と両者は 100 以上の値を示し，圧縮強度に関してヨシ灰はフライアッシュⅠ種に相当する混和材であることを確認した。

4. まとめ

本研究では資材の有効利用と水域の水質改善を持続的に行うことを目的とし，灰化したヨシの化学成分の分析とコンクリート用混和材としての利用性について検討した。得られた知見および結論を以下に整理する。

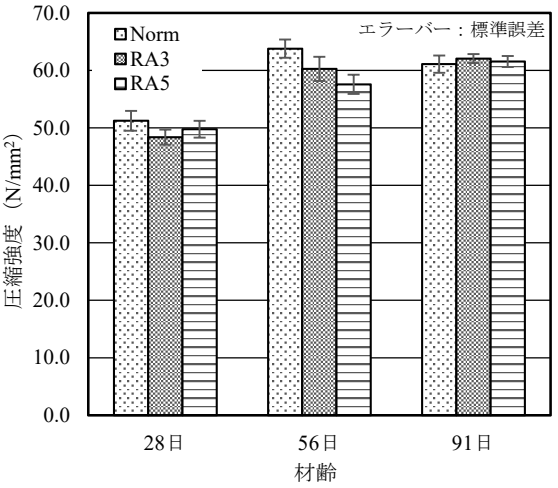
(1) ヨシ灰に含まれる未燃カーボンは500℃以上かつ2時間の温度保持時間を設けることで約 1%以下にできることがわかった。

(2) ヨシ灰を配合したモルタルのフロー値は，ヨシ灰の配合割合と線形関係にあることがわかった。

(3) ヨシ灰には，SiO_2が含まれており，焼却条件によって非晶質 SiO_2の割合が異なることがわかった。

(4) ヨシ灰作製の温度条件を 300℃，500℃，800℃とした場合は，ポゾラン反応性および未燃カーボン含有量の観点から 500℃が最も適していることがわかった。

(5) 材齢 91 日の圧縮強度に関しては，3%および 5%の内割配合で活性度指数（JIS A 6201-2008（コンクリート用フライアッシュの品質規定）が 100 以上となることを確認した。



図－11 各配合における圧縮強度の変化

参考文献

1) 石黒 覚：籾殻灰混合セメントを用いたモルタルの強度特性, 農業土木論文集, No.210, pp.83-88, 2000.12

2) 緒方英彦，服部九二雄，高田龍一：造粒した籾殻灰を混合したコンクリートの基礎的性質，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1， pp.1379-1384，2006.7

3) 月岡 存，高山幸伸：籾殻灰を混入したコンクリートの特性に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19，No.1，301-306，1997.6

4) 原田耕司，大矢一夫，松井健一：籾殻灰を混和したモルタルの基礎性状，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.15，No.1，pp.327-332，1993.6

5) 梶原教裕，上原匠，齊藤和秀，樋口祐治：火力発電所から排出される籾殻灰を用いたコンクリートの配合設計に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.63，pp.554-561，2009.3

6) 倉田亮：琵琶湖内湖における自然浄化のメカニズム，水環境学会誌，vol.17，No.3，p154-157，1994.3

7) 兵頭正浩，吉井莉菜，緒方英彦：ヨシ灰の化学成分の同定とコンクリート用混和材としての利用性に関する基礎的研究, 農業農村工学会論文集, No.298, pp.Ⅱ__83-Ⅱ__88，2015.8

8) Pagter, M., Bragato, C., Malagoil, M. and Brix, H. : Osmotic and ionic effects of NaCl and Na2SO4 salinity on Phragmites australis, Aquatic Botany , No.90 , pp.43-51，2009

9) Schaller, J., Brackhage, C., Paasch, S., Brunner, E., Baucker, E. and Dudel, E.G.: Silica uptake from nanoparticles and silica condensation state in different tissues of phragmites australis, Science of the Total Environment, No.442, pp.6-9，2013

10) 迫井祐樹：コンクリート用混和材としてのもみ殻灰の利用に関する研究事例, コンクリート工学, Vol.50, No.7， pp.628-633，2012.7

11) Luxan, M., Madruga, F. and Saavera, J.: Rapid Evaluation of Pozzolanic Activity of Natural Products by Conductivity Measurement, Cement and Concrete Reasarch, Vol.19, pp.63-68, 1989

12) 杉田修一，庄谷征美（1995）：ポゾラン材としてのもみがら灰の有効利用に関する基礎的研究，土木学会論文集，No.526，pp.43-53，1995.11

13) 梶原教裕，上原匠，齊藤和秀，樋口裕治：火力発電所より排出される籾殻灰の有効利用に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1873-1878，2009.7

14) 山田一夫：C^3 クリップボード〔セメント化学編〕，社団法人 セメント協会，pp.125-126，2008