

論文 バイオシリカのコンクリート混和材としての利用に関する研究

森脇 慶幸*1・周藤 将司*2・梅田 純子*3・道浦 吉貞*4

要旨：農業副産物である籾殻は、 SiO_2 を多分に含むことが知られている。近年では、籾殻を加工処理することで籾殻灰よりも SiO_2 純度の高いバイオシリカが開発されている。本研究では、バイオシリカを混和材として利用したコンクリート二次製品を製造することを目的とし、バイオシリカの基本的性質とモルタルによる力学特性の検討を行った。併せて、モルタルバー法による ASR 抑制効果の検討も行った。その結果、バイオシリカは良質なコンクリート混和材として利用できることが確認された。

キーワード：バイオシリカ, 籾殻, 混和材, コンクリート二次製品, 促進養生, ポズラン反応, ASR 抑制

1. はじめに

籾殻は農業副産物として日本国内で年間 192 万 t が排出されている¹⁾。その多くは土壌改良資材、堆肥、畜産敷料として用いられているものの、一方で約 20% の量は廃棄されている。籾殻の構成成分は約 70% がセルロース、ヘミセルロースからなる有機物である。また、 SiO_2 含有量が約 15~20% であり、他の植物と比較して SiO_2 含有量が非常に高いという特徴がある²⁾。この特徴を活かし、籾殻を焼成して得られる籾殻灰をコンクリート混和材として利用する研究はこれまでに多く行われてきた³⁾。

籾殻灰の SiO_2 含有量は 90% 程度となるが、籾殻自体はアルカリ金属を有しており、これが焼成の際にシリカとの複酸化物を形成するためにシリカの更なる高純度化を妨げる要因となっている。より高純度のシリカを有する焼成物を得るためには、アルカリ金属の除去が不可欠となる。そこで、籾殻に対して酸による洗浄処理を行った後に焼成して得られるバイオシリカ(以下、BS と表記)が開発された⁴⁾。酸による洗浄処理にはアルカリ金属などの不純物を除去する効果がある。また、その後の開発により、酸を用いずに温水のみでの洗浄処理であっても、酸処理と同様に高純度の非晶質シリカを有する BS が得られることが確認されている⁵⁾。

ここで、焼成して得られる BS は多孔質体である。混和材として用いる場合には、籾殻灰が練混ぜ水を吸水し、コンシステンシーが大きくなることが考えられる。これを解消するためには、単位水量を増大させる必要があり、これはコンクリートにとって負の効果であると言える。そこで本研究では、BS の表面積を小さくして吸水量を減じることを目的として、球状化处理した試料を作製して検討を行う。球状化处理は、酸処理した BS に対してと、直接籾殻灰に対して行う 2 種類の試料を製造する。

本研究では、多孔質体である従来の酸処理 BS と温水処理 BS に加えて、前述の 2 種類の試料を用いてコンクリート二次製品の製造に資する材料であるのかを検討する。検討項目は、モルタルフロー試験などのフレッシュ性状と力学特性である。

また、 SiO_2 含有量が多いフライアッシュや籾殻灰などの材料は、コンクリートに混入することでコンクリート内部に C-S-H を形成することが明らかになっている。この C-S-H によるアルカリの吸着がもたらす細孔溶液の pH 低減作用は、ASR を抑制することに大きく関与していると考えられている⁶⁾。本研究で用いる試料にも ASR 抑制効果があると考えられるため、モルタルバー法による検討も併せて行う。

2. 研究概要

2.1 試料の製造方法

本研究では、酸処理バイオシリカ (Acid Bio-Silica, 以下、ABS と表記)、温水処理バイオシリカ (Warm Water Bio-Silica, 以下、WWBS と表記)、球状体酸処理バイオシリカ (Conglobation Acid Bio-Silica, 以下、CABS と表記) および球状体籾殻灰 (Conglobation Rice Husk Ash, 以下、CRHA と表記) の 4 種類の試料を用いて試験を行った。

一般に BS は、籾殻を有機酸または温水で洗浄して焼成し、その後微粉碎して製造される。本研究では、有機酸による洗浄は、0.5% 有機酸水溶液による酸浸漬処理によって行った。有機酸には、クエン酸を使用した。一方、温水処理では酸を一切使用しないため、製造過程の管理や作業を一つ省くことができる。焼成は、非晶質な SiO_2 を得るため 800℃で行った。

CABS は、ABS の製造後に球状化处理して製造したものを用いた。球状化处理は、BS を火炎内で熔融し、BS

*1 松江高専 生産・建設システム工学専攻 (学生会員)

*2 松江高専 環境・建設工学科助教 博士 (農学) (正会員)

*3 大阪大学 接合科学研究所助教 博士 (工学)

*4 株式会社 栗本鐵工所 鉄管事業部 事業企画部 博士 (工学)

自身の表面張力によって球状化させるものである。ここで、球状化処理には、有機物質などの不純物を除去する効果があることが知られている⁷⁾。そこで本研究では、籾殻を洗浄処理せずに、焼成、粉碎して造られた籾殻灰に対して球状化処理する CRHA を製造して試験試料の一つとした。

2.2 試料の物理的試験

モルタルの流動性には、多孔質体と球状体という試料の形状の違いが影響を及ぼすことが考えられる。そこで、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面形状の観察を行った。また、コンクリートの化学反応には混和材の粒径も影響を及ぼす。したがって本研究では、粒度分布の測定も行った。粒度分布の測定は、レーザー回折 (HORIBA, LA-950 を使用) により行った。

併せて、配合設計で必要となる試料の密度の測定も行った。試験は、細骨材の密度及び吸水率試験方法 (JIS A 1109-2006) に準じて ABS についてのみピクノメーターによって測定を行った。測定の結果は、 1.91 g/cm^3 であった。

2.3 試料の化学成分

シリカ純度が高い試料からは、長期材齢で緩慢に強度発現するポゾラン反応が期待できる。ポゾラン反応の程度を推測するためには、試料に含まれる SiO_2 成分の同定が必要となる。そこで、本研究で用いる 4 種の試料の化学成分の分析を行った。なお、分析には C, S に対して赤外線吸収法を、Na, Cr に対して ICP 質量分析法を、その他の成分に対して ICP 発光分光分析法をそれぞれ用いた。

2.4 試料の結晶性評価

ポゾラン反応を期待するためには SiO_2 の含有量の他に、結晶性の評価が必要となる。ポゾラン反応を期待するためには、 SiO_2 が非晶質でなければならない。そこで、本研究では、4 種の試料について X 線回折による結晶性の評価を行った。

2.5 モルタルのフレッシュ性状と力学特性の評価

4 種の試料を混和材として用いたモルタルによる、フレッシュ性状と力学特性の評価を行った。試験は、セメントの物理試験方法 (JIS R 5201-1997) に準じて行った。モルタルの配合は、W/C 50%、セメント骨材比 1:2.5 とした。セメントは普通ポルトランドセメント (密度 3.14 g/cm^3)、細骨材にはセメント強さ試験用標準砂 (密度 2.64 g/cm^3) を用いた。混和材には ABS, WWBS, CABS, CRHA をそれぞれ用いた。配合を表-1 に示す。混和材の混入率はいずれもセメント体積内割りで 10, 20, 30% の 3 水準とした。計算に用いる試料の密度は、2.2 節で測定した ABS の結果を他の試料にも適用した。また、併せて混和材を使用しない基準モルタル (Cont.) も作製した。

表-1 フレッシュ性状、強度特性配合表

試料の 混入率(%)	試料(g)	セメント (g)	標準砂 (g)	水 (ml)
0	0	540	1350	270
10	32.7	486	1350	270
20	65.5	432	1350	270
30	98.2	379	1350	270

表-2 モルタルバー法配合表

試料の 混入率(%)	試料(g)	セメント (g)	鋳物廃砂 (g)	水 (ml)	NaOH (ml)
0	0	600	1350	233.9	66.1
10	36	540	1350	229.1	70.9
20	73	480	1350	224.1	75.9
30	109	420	1350	219.3	80.7

フレッシュ性状の評価では、フロー値と空気量 (丸東製作所、モルタルエアメータ C-13 を使用) の測定を行った。力学特性の評価では、圧縮強度の測定を行った。試験材齢は、7, 14, 28, 91 日とした。

既往の研究⁸⁾より BS を混入したモルタルの基本特性は確認されており、BS を混入したモルタルについて標準水中養生を施すと、酸、温水による処理方法の違いによらず同等の強度発現があり、長期強度も同等に増進することが確認されている。そこで、本研究の養生方法は、コンクリート二次製品への適応を考え、促進養生とした。促進養生は、温度 40°C 、湿度 95% で 2 時間保持し、その後温度 60°C 、湿度 95% で 4 時間保持するという条件で行った。

2.6 試料の ASR 抑制効果の検討

試験は骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法) (JIS A 1146-2007) に準じて行った。配合は水セメント比 50%、セメント骨材比 1:2.25 とし、セメントはアルカリシリカ反応性試験用普通ポルトランドセメント (密度 3.14 g/cm^3) を用い、骨材は水ガラスを多量に含む鋳物廃砂 (密度 2.64 g/cm^3 , F.M.=1.50) を全置換して用いた。既往の研究により鋳物廃砂は、モルタルバー法によって、膨張性があり ASR について「無害でない」と判定されることが示されている⁹⁾。混和材は、WWBS, CRHA の 2 種とした。これは、製造コストが、多孔質体であれば $\text{ABS} > \text{WWBS}$ であり、球状体であれば $\text{CABS} > \text{CRHA}$ であることから、製造コストの低い試料で試験するためにこの 2 種を選定した。

配合は表-2 に示すとおりである。混和材の混入率はセメント体積内割りで 10, 20, 30% の 3 水準とし、併せ

表－3 各試料の化学成分表 (%)

試料名 \ 元素	C	S	MgO	SiO ₂	CaO	MnO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Al ₂ O ₃
ABS	0.082	0.072	0.09	92.6	0.51	0.02	0.026	0.0006	0.069	0.052	0.03
WWBS	0.081	0.110	0.37	95.1	1.05	0.10	0.054	0.0003	0.066	0.23	<0.01
CABS	0.026	0.006	0.17	99.3	0.67	0.04	0.020	0.0009	0.090	0.04	0.04
CRHA	0.024	0.004	0.15	98.9	0.79	0.04	0.020	0.0013	0.190	0.12	0.14
RHA-T ¹⁰⁾	-	-	0.3	92.1	0.7	-	0.03	-	0.5	1.21	1.1

て混和材を使用しない基準モルタル (Cont.) も作製した。試料の密度については、2.5 節と同様に対応した。

また、表－2 の NaOH の量は、セメント量によってモルタル内のアルカリ量が増減しないようにするため、配合によって異なっている。モルタル内の全アルカリはいずれの配合でも Na₂O_{eq} で 1.2% となるように調整した。

3. 結果と考察

3.1 試料の粒度分布

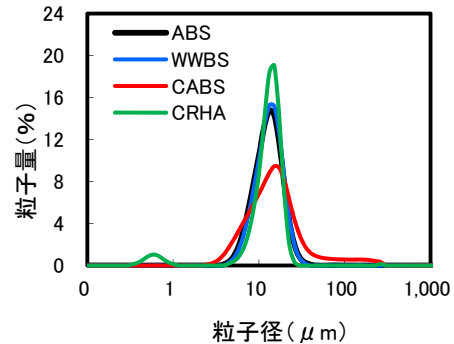
作製した 4 種類の試料の粒度分布を図－1 に示す。平均粒径は、ABS が 12.2 μm, WWBS が 12.5 μm, CABS が 13.6 μm, CRHA が 12.5 μm となり、本試験で用いた 4 種類の試料はほぼ同等な粒径となることが確認された。また、CABS では、球状化処理前の ABS と比べ粒径がばらつく結果となった。これは、火炎熔融の際に粒径が小さくなるものや、複数の粒子が結合するものがあるためであると考えられる。

3.2 試料の化学成分

各試料の化学成分を表－3 に示す。なお、表の最下段に既往研究¹⁰⁾で発表されている珪灰の化学成分を一例として付記している。

表－3 より、全試料において、92%以上が SiO₂ で構成されていることが分かる。また、ABS と WWBS の比較では、SiO₂ 含有率の差は 2% 程度であることが分かった。著者らの既往の研究⁸⁾においても、処理方法による強度の差が少ないことから、90%以上の SiO₂ を有する BS において、含有率 2% 程度の差は強度発現には影響を及ぼさないと考えられる。これより、促進養生を施す本研究においても、酸処理と温水処理による強度試験結果に大きな差が生じないことが予想される。次に、球状化処理を施した CABS, CRHA では両試料とも SiO₂ 含有率が約 99% となっており、多孔質体の BS より高い値となった。これは、処理前の状態に関わらず球状化処理によって不純物が十分に取り除かれた結果であるといえる。

ここで各試料の塩基度を式(1)によって求めた。



図－1 粒度分布

$$h = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \quad (1)$$

ここで、 h : 塩基度

CaO : 試料中の CaO 含有率 (%)

MgO : 試料中の MgO 含有率 (%)

Al₂O₃ : 試料中の Al₂O₃ 含有率 (%)

SiO₂ : 試料中の SiO₂ 含有率 (%)

各試料の塩基度は、ABS で 0.00680, WWBS で 0.0150, CABS で 0.00886, CRHA で 0.0109 であった。一般に塩基度が高いほどポゾランの反応性は良好である。ここでは、多孔質体、球状体共に製造コストの低い試料の方がポゾラン活性の面ではやや有利であることが確認された。

未燃炭素である C に着目すると、全ての試料において 0.1% 未満である。本研究で用いた試料は、イネ科の植物である。同じイネ科由来のヨシ灰を用いた既往の研究では、未燃炭素は高温で焼成することで減少できることが確認されている¹¹⁾。本研究で使用する試料も焼成過程を経るため、その過程で未燃炭素が除去されて値が小さくなったと考えられる。

また、球状化処理した CABS, CRHA は、火炎内での熔融によってさらに未燃炭素量が減少し、0.03% 未満となっている。未燃炭素は、混和剤を吸着することが知られており、混和剤の使用量を多くする原因となっている¹²⁾。球状化処理は、処理前に比べて SiO₂ 含有率を高めるとともに、未燃炭素量を減少できることが明らかとなり、球状化処理した試料はより良質な混和材となり得ることが示唆された。

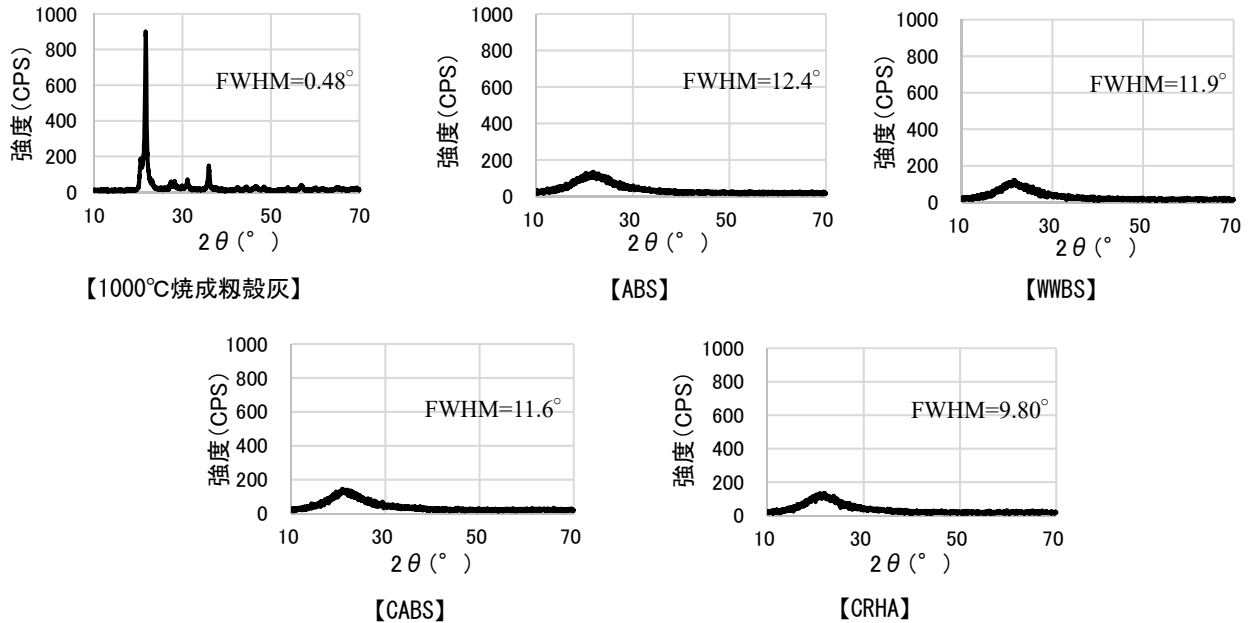


図-2 XRD 分析パターン

3.3 試料の結晶性評価

図-2 に 1000°C で焼成し結晶質シリカを有する粉殻灰と本研究で用いた 4 種の試料の XRD 分析結果を示す。 $2\theta = 21^\circ$ 付近が SiO_2 の評価となる。半値幅 (FWHM) は、1000°C 焼成粉殻灰で 0.48° 、ABS で 12.4° 、WWBS で 11.9° 、CABS で 11.6° 、CRHA で 9.80° であった。これより、本研究で用いる 4 種の試料は非晶質の SiO_2 を多分に有していることが確認された。

3.4 試料のフレッシュ性状

各試料を混和材として用いたモルタルのフロー値を図-3 に示す。図-3 より本試験結果の範疇では、フロー値は、混和材の混入率と線形関係にあることが分かる。球状体の試料 (CABS, CRHA) では、混入率が増加するごとにフロー値が大きくなることが分かった。ここで、球状の混和材では、ボールベアリング効果が期待される。本試験の結果にもボールベアリング効果が現れていると言える。一方、多孔質体の試料 (ABS, WWBS) では、混入率が増加するごとにフロー値が小さくなることが確認された。ここで、図-4 に各試料の表面形状を、図-5 に拡大した多孔質体と球状体の表面形状を示す。3.1 節で述べた通り各試料の平均粒径は同程度であったことに加え、図-4, 5 から、試料の比表面積は多孔質体 > 球状体と考えられる。したがって、ボールベアリング効果の有無に加え、比表面積の違いによって吸着する水分量にも差があることから、球状体と多孔質体でフロー値に差が生じたと推察される。

空気量の測定結果を図-6 に示す。図-6 より多孔質体と球状体では、多孔質体の方が多くのエアを連行する傾向が確認された。ここで、図-7 にフロー値と空気

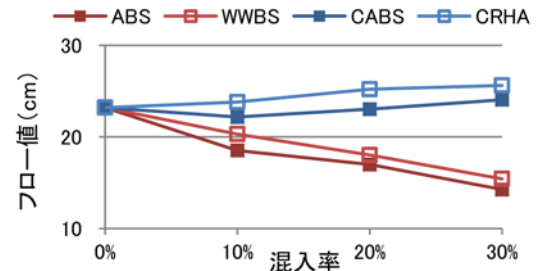


図-3 フロー値

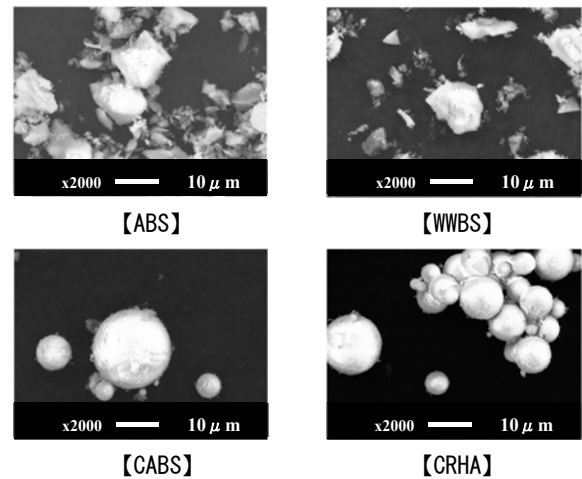


図-4 各試料の表面形状

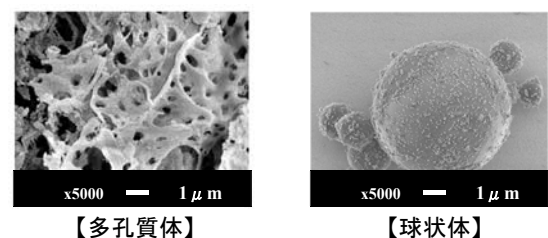


図-5 多孔質体と球状体の表面形状

量の関係を示す。図-7 より、空気量が増加するとフロー値が下がる傾向にあることが分かる。一般的に、空気量が増すとフロー値は大きくなるが、ここでは逆の傾向が現れた。これは、本試験で作製したモルタルの流動性が過度に大きくなったことが影響していると推察される。

3.5 試料を用いたモルタルの圧縮強度

促進養生を施した供試体の圧縮強度を図-8, 9 にそれぞれ示す。図-8, 9 より 7 日強度は多孔質体、球状体に関わらず全ての配合で Cont. と同等の強度となった。14 日強度では、多孔質体 (ABS, WWBS) は Cont. と同等であるのに対して、球状体 (CABS, CRHA) は Cont. よりも劣る結果となった。28 日強度でも 14 日強度と同様の傾向が確認された。これは、混和材の形状が影響していると考えられる。本試験では促進養生を施しているため、水酸化カルシウムも材齢初期の段階で生成されている。一般に、混和材の比表面積が大きいほど、ポゾラン反応が生じやすい¹³⁾。本試験の場合には、多孔質体の方が比表面積が大きいことが予想されるため、水酸化カルシウムと良好に反応すると言える。その結果、材齢 28 日までの段階では反応性に違いがあり、強度発現にも差が生じたと考えられる。

ここで、コンクリート二次製品では、材齢 14 日の強度で品質を管理することが多い。ABS と WWBS の SiO₂ 含有率には 2% ほどの差があったが、両者の 14 日強度は、同等であった。標準水中養生の試験結果⁹⁾と同じく、促進養生を行った場合にも強度発現に差が無いことが確認された。また、いずれの混入率でも Cont. と同等の強度発現が得られている。そのため、酸処理を必要としない、つまり、より製造が容易な WWBS を混和材として用いても強度を損なうことなく、促進養生を行う二次製品の製造ができると言える。

反対に、上述の通り、球状体 (CABS, CRHA) では、Cont. に比べ 14 日強度が低い結果となった。しかし、3.4 節では、球状体の試料はフロー値が大きく流動性が高いことが確認されている。したがって、フロー値を Cont. と同等にするのであれば、球状体の混和材を用いる場合には、単位水量を減じることが可能である。したがって、W/C も小さくすることができる。W/C を調整することで、球状体の試料を混入した場合でも、初期強度の向上が期待できる。実際に CRHA について、W/C を 5% 減じて 45% として試験を行ったところ、フロー値は 19.3, 20.9, 21.8cm (混入率 10, 20, 30% の順) となり、材齢 14 日の圧縮強度は、48.0, 44.1, 36.6N/mm² (同上) であった。図-9 の CRHA の 14 日強度は、42.9, 37.9, 33.3N/mm² (同上) であり、Cont. の 14 日強度は 47.9N/mm² である。フロー値は Cont. と同等となり、圧縮強度も混入率 10% では Cont. を上回る結果を得ることができた。

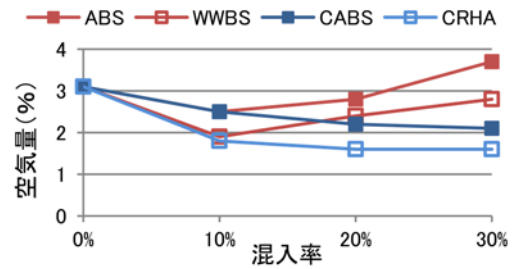


図-6 空気量

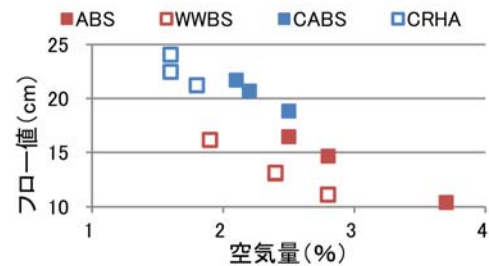


図-7 フロー値と空気量の関係

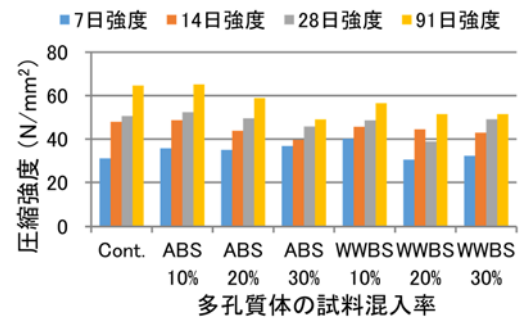


図-8 多孔質体の試料混入時の圧縮強度

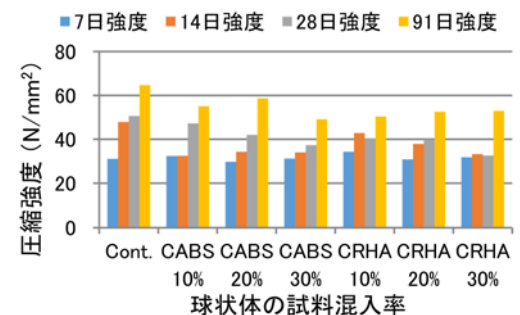


図-9 球状体の試料混入時の圧縮強度

91 日強度を比較すると、全ての配合で Cont. に劣っている。これは、促進養生によって材齢初期の段階で水酸化カルシウムが多く生成されたため、長期強度の発現に寄与しなかったためであると考えられる。球状体 (CABS, CRHA) では、材齢 28 日から 91 日にかけての強度増進が顕著であった。これは、初期の段階での反応の遅れによるものだとと言える。

3.6 試料の ASR 抑制効果

図-10 にモルタルバー法の結果を示す。Cont., CRHA

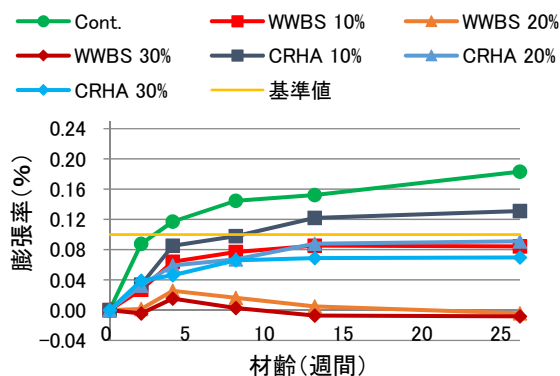


図-10 WWBS, CRHA の膨張率

10%を除く配合で基準値 (0.100%) を下回った。したがって、本研究で用いた反応性骨材に対しては、WWBSであれば10%以上、CRHAであれば20%以上混入することでASR抑制効果があることが明らかとなった。特に、WWBS 20, 30%混入した配合では、26週を通してほとんど膨張しておらず、顕著なASR抑制効果を示した。

4 まとめ

本研究では、農業副産物である籾殻の再利用を目的とし、前処理として酸および温水による洗浄処理を行ったBS、球状化处理したBSと籾殻灰の成分分析と、コンクリート用混和材としての利用性の検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 温水処理BSと酸処理BSのシリカ純度の差は2%程度であり、この差が強度発現に与える影響はないことが確認された。
- (2) 促進養生を施した場合の14日強度は、洗浄処理した多孔質体混和材では混入率0%の場合と同等であり、球状体混和材では0%よりも劣ることが確認された。
- (3) 球状化处理はシリカ純度を高めるために有効であることが明らかになった。また、ボールベアリング効果を有することから、単位水量を減じて強度発現も期待できる。これらのことから、球状化处理した試料は良質な混和材となり得ることが示唆される。
- (4) 温水処理BSと球状体籾殻灰にはASR抑制効果があることが明らかとなった。特に温水処理BSには、顕著な抑制効果が確認された。

謝辞

本研究の実施に際しては、大阪大学接合科学研究所 近藤勝義教授、松江工業高等専門学校 高田龍一名誉教授

から多大なるご協力を得た。ここに記して謝意を示す。

参考文献

- 1) 環境省：平成24年度廃棄物の広域移動対策検討調査及び廃棄物等循環利用量実態調査報告書，pp.5-7，2013.3
- 2) 農業水産省：「工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材等の開発」研究戦略～異分野融合研究～，pp.2-3，2014.5
- 3) 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，農業土木学会論文集，No.210，pp.83-88，2000.12
- 4) 道浦吉貞：もみ殻由来の高純度アモルファスシリカ「バイオシリカ/Bio-Silica®」，月刊JETI，vol.62，No.7，pp.1-2，2014.5
- 5) 梅田純子，高田龍一，道浦吉貞，近藤勝義：農作物非食部バイオマスから高純度非晶質シリカの抽出プロセスとコンクリート用混和材としての利活用，スマートプロセス学会誌，Vol.3，No.5，pp.323-327，2014.6
- 6) 広野真一，安藤陽子，大代武士，鳥居和之：フライアッシュと高炉スラグ微粉末によるASR抑制効果の比較，Cement Science and Concrete Technology，Vol.67，pp.441-448，2013.2
- 7) 火炎内処理設備 INFLAZ®，<https://chugai.co.jp/wp/wp-content/uploads/2016/07/cb-2150b.pdf>，2016年1月7日閲覧
- 8) 森脇慶幸，周藤将司，高田龍一，松崎靖彦：低品位バイオシリカのコンクリートへの利用に関する研究，第67回平成27年度土木学会中国支部研究発表会概要集，pp.399-400，2015.5
- 9) 高田龍一，周藤将司，野中資博：鋳物砂の細骨材としての有効活用に関する研究，農業農村工学会大会講演会講演要旨集，pp.652-653，2014.8
- 10) 石黒覚：コンクリートの耐久性に及ぼす籾殻灰の混入の影響，農業土木学会論文集，No.238，pp.425-433，2005.8
- 11) 兵頭正浩，緒方英彦，原一生：異なる焼成温度で作成したヨシ灰のポゾラン反応に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.1，No.1，pp.1767-1772，2016.7
- 12) 山田一夫：C³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
- 13) 川村政喜：C³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.107-108，2008