

論文 分級した木質バイオマス燃焼灰および廃棄貝殻類を用いたセメントレス材料の物性

澤田 周一郎*1・近藤 拓也*2・横井 克則*2・児玉 友和*3

要旨: 木質バイオマス発電所から排出される燃焼灰, 火力発電所から排出されるフライアッシュ, そして消石灰の代替品として貝殻石灰を用いたセメントレス材料の基礎的物性の検討を行うため, 圧縮強度試験, 割裂引張試験, 静弾性係数試験, 長さ変化試験, 質量測定を実施した。試験配合は水結合材比 70%, 消石灰置換率 26%, フライアッシュ置換率 10%一定とした。試験結果から, 貝殻石灰を用いることで消石灰との基礎性状に違いが見られた。また, これまで課題であった気中養生における強度の面で一部改善が見られた。

キーワード: 木質バイオマス燃焼灰, 消石灰, カキ, ホタテ, フライアッシュ

1. はじめに

近年, 世界的に地球温暖化が問題視されており, 温室効果ガスを削減する取り組みが行われている。その一環として再生可能エネルギーの活用が進められており, 中でも森林資源を有効活用できる木質バイオマス発電に注目が集まっている。木質バイオマス発電とは, 未利用間伐材などを原料としたチップを燃焼し, 蒸気でタービンを回転させることによって発電する方法である。その燃焼プロセス中には, 木質バイオマス燃焼灰(以下, 燃焼灰)が発生している。しかし, 産業廃棄物である燃焼灰の処分はコストが高く, 発電所の採算性を悪化させている。そのため, 燃焼灰の有効活用手段を早急に確立する必要がある。

燃焼灰の有効活用法として, 建設資材であるセメントの原料に用いられる事例がある¹⁾。また, 燃焼灰成分の特徴としてカルシウムが多く含まれている点があり²⁾, セメントとの類似点がある。すなわち, 燃焼灰をセメントの代替品として利用できる可能性がある。そのため弘瀬らは燃焼灰, 消石灰およびフライアッシュを結合材とした供試体を作製し, 強度検討を行った結果, 最大で約 10N/mm²の圧縮強度が発現した²⁾。しかし, 建設用資材として使用するには安全性が懸念点となる。また使用された材料のうち, 消石灰のみが自然由来である。環境に配慮したセメントレス材料の開発を目標としているため, 使用する材料が廃棄物であれば, 環境負荷低減にさらに貢献できると考えられる。

消石灰の代替品になる廃棄物としてカキおよびホタテの貝殻(以下, 貝殻類)が挙げられる。この貝殻類は年間約 40~50t 廃棄されており, 焼却処理をするにあたっての CO₂ 排出が課題となっている³⁾。この貝殻類にはコンクリートの性能向上に寄与する炭酸カルシウムを

90%以上含んでいる⁴⁾。そのため, 消石灰の代替品として使用することで, 循環型社会の構築に寄与できるものと考えられる。

そこで本研究では, 廃棄物のみを結合材としたセメントレス材料の開発を目的として, 消石灰の代替品として貝殻類を使用する。また, 貝殻類を用いた際の基礎性状の変化を調査するため, 消石灰との比較を行う。

2. 実験内容

2.1 使用材料の概要

本研究で使用した燃焼灰は, 高知県の木質バイオマス発電所から排出されたものとした。燃焼種には樹皮や端材を含む未利用木材のみを使用している。

燃焼灰は燃焼過程により 3 種類に分類される。既往の研究より⁵⁾, 燃焼中にボイラー内で舞い上がった灰である飛灰と消石灰が水と最も反応し, 強度発現に寄与している傾向が得られている。そのため, 本研究では飛灰を使用した。飛灰の特徴として, 吸水率が高く, 全体の約 3 割が水分である²⁾。なお, 本研究で使用した燃焼灰の吸水率は約 38%である。そのため, そのまま使用すると水結合材比やフレッシュ性状に影響を与える可能性がある。そこで, 本研究では飛灰を 110℃で 24 時間炉乾燥を行った。更に初期強度増進を目的として, 乾燥させた燃焼灰を 0.15mm のふるいにかけて, 通過したものを使用した。

また既往の研究により⁶⁾, 燃焼灰は重金属含有量が高く, 建設資材に用いるにあたって重金属の溶出が懸念点となる。そのため, 燃焼灰に含まれる金属物質を事前に調査した結果, 重金属の溶出による環境面への悪影響は小さかったため, 問題ないとした。

使用した燃焼灰の蛍光 X 線分析結果を表-1, フライアッシュ(JIS A 6201 の II 種相当)の成分表を表-2 に示

*1 高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学専攻 (学生会員)

*2 高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学科教授 博士(工学) (正会員)

*3 極東興和(株) 技術本部技術開発部技術開発課 (正会員)

表-1 燃焼灰の蛍光 X 線分析結果

MgO	2.298	MnO	0.468
Al ₂ O ₃	11.803	Fe ₂ O ₃	12.002
SiO ₂	35.319	NiO	0.017
P ₂ O ₅	1.488	CuO	0.04
SO ₃	2.848	ZnO	0.11
Cl	1.068	Br	0.007
K ₂ O	9.184	Rb	—
CaO	20.873	SrO	0.119
TiO ₂	0.855	BaO	0.264
Cr ₂ O ₃	0.259	(unit : mass%)	

表-2 フライアッシュの成分表

品質		試験値	
SiO ₂	%	63.3	
湿分	%	0.11	
強熱減量	%	1.9	
粉末度	cm ² /g	3050	
フロー値比	%	102	
活性度指数	材齢 28 日	%	80
	材齢 91 日	%	93

表-3 使用材料の密度

種類	材料名	密度 (g/cm ³)
粉体	燃焼灰	2.43
	消石灰	2.21
	カキ	2.21
	ホタテ	2.29
	フライアッシュ (JIS II種)	2.20
流体	水	1.00

表-4 石灰類の蛍光 X 線分析の結果

石灰類	化学成分 (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
消石灰	0.34	0.07	0.10	98.5	0.60
カキ	0.11	0.05	0.04	97.7	0.49
ホタテ	0.03	-	-	98.3	0.17

す。今回使用する燃焼灰成分の特徴として、ケイ素とカルシウムが多く含まれている。しかし、普通セメントと比較すると割合が少ない。また、既往の研究により⁷⁾、燃焼灰に含まれる SiO₂ はピーク強度が高いとされており、結晶質である可能性がある。そのため、ポズラン反

表-5 試験パラメータ

試験要因	水準
石灰類	消石灰, カキ, ホタテ
養生方法	気中養生 (20°C室内, 60%R.H.) 水中養生 (20°C室内)

表-6 配合表

石灰類	単位量 (kg/m ³)			
	水	燃焼灰	石灰類	フライアッシュ
消石灰	621	568	231	89
カキ	621	568	231	89
ホタテ	623	570	231	89

応はあまり期待できないと考えられ、強度発現の面で懸念点となる。

本研究の使用材料の密度を表-3 に示す。なお密度の測定については、セメントの密度試験 (JIS R 5201) に準じて行った。貝殻類の密度を測定した結果、消石灰と同等程度であった。また、燃焼灰は粒子形状が粗く、練り混ぜ直後の流動性が低下することが明らかとなっている⁷⁾。そのため、ケイ素成分の補填および流動性改善を目的としてフライアッシュ II 種を使用した。

消石灰、カキおよびホタテ (以下、石灰類) の蛍光 X 線分析結果を表-4 に示す。いずれの石灰においてもカルシウムが 90%以上含まれていた。なお、使用した貝殻類は事前に燃焼および粉砕を行っている。燃焼温度については、カキが 1000°C、ホタテが 100°Cである。また、本研究で使用した貝殻類は生石灰の状態であり、消石灰と同等の量を混入すると供試体が大きく膨張した。そのため、貝殻類と水を 1:1 の割合で混合させ、消石灰にしたもの (以下、貝殻石灰) を実験で使用した。

2.2 試験配合

本研究のパラメータを表-5、配合表を表-6 に示す。水結合材比は 70%であり、結合材は燃焼灰+石灰類+フライアッシュとした。水結合材比は予備試験により、十分な流動性を得ることができる最低限の値とした。また、予備試験により燃焼灰+水では十分に反応せず、強度が発現しなかった。そのため、初期強度の獲得を目的として石灰類を使用した。また同様の予備試験により、全結合材質量に対して石灰類を 26%置換、そしてフライアッシュを 10%置換した配合において、材齢 28 日強度が最も発現した。そのため本試験では全結合材質量に対して石灰類を 26%置換、フライアッシュを 10%置換で固定した。

表-7 試験方法

試験名	試験方法
圧縮強度試験	JIS A 1108
割裂引張試験	JIS A 1113
静弾性係数試験	JIS A 1149
長さ変化試験	JIS A 1129
質量測定	—

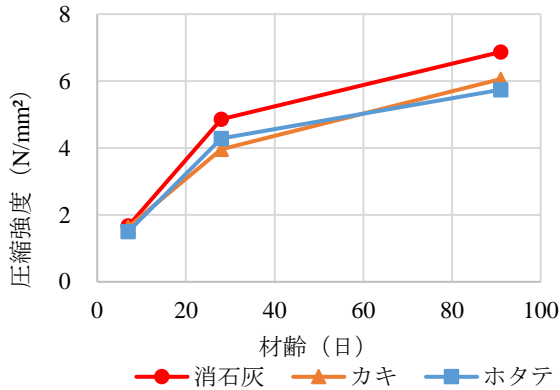


図-1 圧縮強度試験 (水中養生)

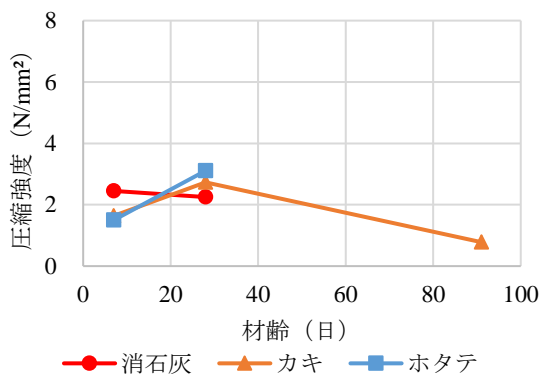


図-2 圧縮強度試験 (気中養生)

2.3 供試体作製および養生条件

圧縮強度試験で用いる供試体の練り混ぜは、15L のバケツとハンドミキサーを用いて行った。練混ぜ順序としては、予めバケツに投入した 5L 分の燃焼灰、石灰類およびフライアッシュをハンドミキサーで 1 分程度かき混ぜた。その後水を投入し、だまがなくなるまで練混ぜを行った。練混ぜ後は $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱型枠および $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の角柱型枠に打込みを行った。また、いずれの供試体も 3 日後に脱型を行った。理由として、予備試験における普通セメントペーストとの比較により、凝結開始時間および強度発現が遅い傾向が得られたためである。また、養生中における水分条件が供試体の基礎性状に与える影響を調査するため、養生方法は 20°C 環境下中の気中 ($60\% \text{R.H.}$) と水中、2 水準とした。

既往の研究²⁾により気中養生を行った供試体は材齢の経過に伴い崩壊する傾向が見られた。そのため、気中養生を行う供試体については、材齢 7 日目まで水中養生を行った。また、長さ変化試験で用いる供試体は材齢 3 日から気中養生を行った。

2.4 試験項目

(1) 圧縮強度試験

本研究における試験方法を表-7 に示す。試験実施材齢は 7, 28, および 91 日とした。また、1 要因につき供試体を 3 本とし、その平均値を圧縮強度値とした。

(2) 割裂引張試験

試験実施材齢は 7, 28 日とした。また、1 要因につき供試体を 3 本とし、その平均値を引張強度とした。

(3) 静弾性係数試験

試験実施材齢は 28 日のみとした。圧縮強度試験で使用する供試体 3 本の内、1 本の弾性係数を測定した。供試体にゲージ長 30mm のひずみゲージを貼り付け、圧縮強度試験時にデータロガーで縦ひずみを計測し、応力ひずみ曲線を作成した。なお、静弾性係数は JIS A1149 に準じて算定した。

(4) 長さ変化試験

長さ変化試験は JIS A 1129 に準じて行った。作製した $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の角柱供試体の打込み面を除く 2 側面に、標点間距離が 100mm となるようにコンタクトチップを貼り付けた。その後、コンタクト式ミクロン・ストレインゲージで初期値を測定し、材齢 7 日ごとに同様の方法で測定を行った。1 要因にあたり供試体 2 本ずつ測定し、その平均値を使用した。

(5) 質量測定

質量測定は 1 要因あたり供試体 1 本とし、打込み日から材齢 7 日ごとに測定を行った。脱型を行った直後に計測した質量の初期値とし、質量の変化量を求めた。

3. 試験結果および考察

3.1 圧縮強度試験

圧縮強度試験の結果について水中養生したものを図-1、気中養生したものを図-2 に示す。

水中養生下では、いずれの要因も材齢の経過に伴い圧縮強度が増加した。これは、強度発現に必要な水分が供給され、材齢初期には燃焼灰中の CaO および SiO_2 による水和反応、そして材齢の経過とともに石灰類とフライアッシュによるポズラン反応により、強度が発現したと考えられる。

気中養生下における材齢 7 日の圧縮強度は、水中養生のものと同程度になった。しかし、材齢 28 日目では水中養生のものを下回る結果となり、材齢 28 日以降では、いずれの要因においてもほとんどの供試体が崩壊していた。



写真-1 供試体断面 (気中養生材齢 28 日, ホタテ)

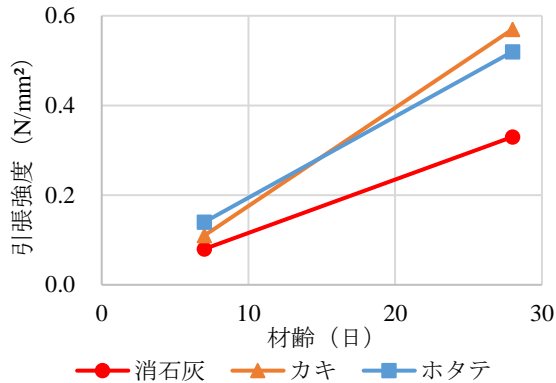


図-3 割裂引張試験 (水中養生)

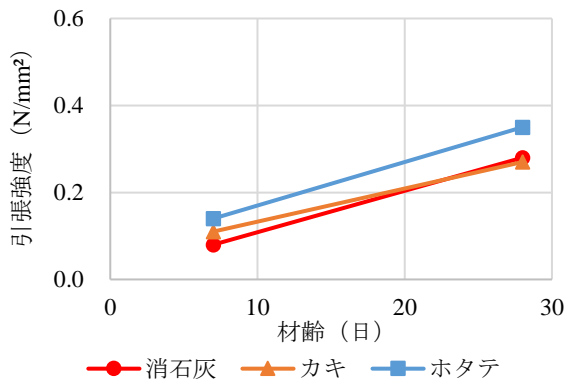


図-4 割裂引張試験 (気中養生)

これは、供試体内部と表面部での含水率の差が影響していると考えられる。気中養生材齢 28 日におけるホタテの圧縮強度試験後の供試体断面を写真-1 に示す。供試体内部では水分が残存することで膨張するのに対し、表面部では水分の逸散による収縮が発生する。そのため、供試体表面に拘束力が働くことでひび割れが発生し、崩壊に至ったと考えられる。

水中養生下では、消石灰の強度が貝殻類を上回る結果となった。これは、貝殻石灰中の不純物であるアルカリの影響と考えられる。既往の研究⁸⁾により、アルカリが石灰粒子に融着している場合、水和が遅れるとされている。また他の研究事例において、貝殻中にはアルカリが含有されていることが確認されている⁹⁾。これらの研究事例から、貝殻石灰中に含まれているアルカリによって、

水や他の結合材との反応が遅れている可能性がある。そのため、水中環境下における貝殻類を混入した場合の強度発現メカニズムは検討課題になると考えられる。

気中養生下では消石灰の圧縮強度は経時的に減少するのに対し、貝殻類は圧縮強度の向上が見られた。また、消石灰が材齢 28 日以降すべて崩壊したのに対し、カキを使用した一部の供試体は崩壊しなかった。これは、上述した貝殻中にアルカリが含まれていることが要因と考えられる。既往の研究⁸⁾により、アルカリを含む石灰は吸湿量が多くなるとされている。そのため、貝殻石灰が水分を多く吸収し、保持することで水分の逸散が抑制されたことが影響していると考えられる。このことから貝殻石灰を用いることで、燃焼灰を用いたセメント系材料の課題であった気中環境下での強度低下を改善できる可能性がある。

3.2 割裂引張試験

割裂引張試験の結果について、水中養生したものを図-3、気中養生したものを図-4 に示す。

いずれの養生下においても材齢の経過に伴い引張強度が増加した。また貝殻類を用いた供試体において、材齢 7 日および 28 日における圧縮強度との比は約 1/10 となり、通常のコンクリートと同等の結果となった。一方、消石灰の圧縮強度比は約 1/14 となり、圧縮強度に対して引張強度の伸び倍率が小さくなる結果となった。これは、貝殻類に含まれる有機物が影響していると考えられる。既往の研究により、貝殻の主成分である炭酸カルシウムの結晶粒間で接着層の役割を果たしているタンパク質が存在するとされる¹⁰⁾。そのため、燃焼灰と炭酸カルシウムの粒子間でタンパク質が接着層の役割を担い、引張強度が大きくなったと考えられる。

水中養生下では、材齢初期に大きな差は見られなかったが、材齢の経過に伴い大きな差が生じる結果となった。これは、先に説明した貝殻に含まれるタンパク質が要因になっていると考えられる。

気中養生下では、水中養生下と異なり、材齢 28 日においても各石灰類で引張強度に明確な差は見られなかった。また水中養生と比較し、材齢 28 日での引張強度は低下していた。これは圧縮試験と同様に、表面部での水分逸散による収縮ひび割れが卓越し、その影響が引張強度に反映されたものと考えられる。

3.3 静弾性係数試験

作成した応力ひずみ曲線を図-5、求めた静弾性係数を表-8 に示す。なお、気中養生に関してはひび割れの発生によって試験が実施できなかったため、静弾性係数は測定しなかった。そのため、材齢 28 日における水中養生のみを測定した。

いずれの要因においても、普通セメントを用いたセメ

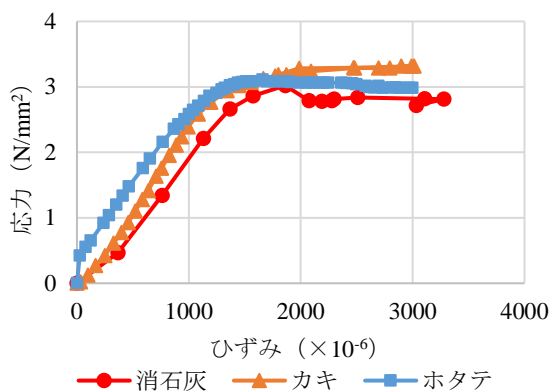


図-5 各石灰の応力ひずみ曲線

表-8 各石灰の静弾性係数

石灰	消石灰	カキ	ホタテ
静弾性係数 (N/mm ²)	1.75×10 ³	2.74×10 ³	2.16×10 ³

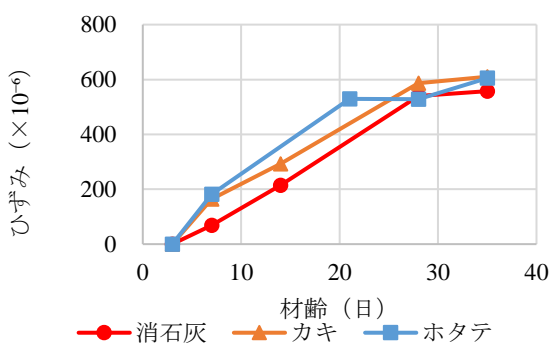


図-6 長さ変化 (水中養生)

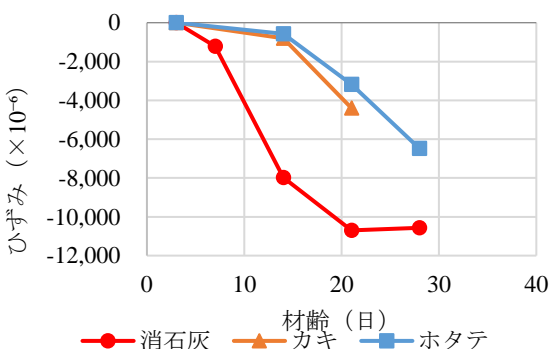


図-7 長さ変化 (気中養生)

ントペーストと比較して弾性係数が小さい結果となった。これは、強度が十分に発現されておらず、応力に対して供試体に変形しやすくなっていることが考えられる。そのため建設材料として使用するには、蒸気養生を行うなどして早期の段階で強度を発現させる必要がある。

消石灰と比較して貝殻類の弾性係数が大きくなる傾向が得られた。これは、貝殻石灰の自硬性が影響していると考えられる。先に述べたように、アルカリを含有して

いる貝殻石灰は水和が遅れるとされているが、水和が徐々に発生することで自硬性が生じるとされている⁹⁾。そのため、水和と同時に自硬性が生じることで耐圧力を有した硬化体になっていたことが可能性として考えられる。また、先に説明した貝殻石灰が骨材としての役割を果たした可能性も考えられる。そのため、貝殻石灰が骨材として機能し、応力に対する変形への抵抗性が増加することで、弾性係数が増加した可能性がある。

3.4 長さ変化試験

長さ変化試験の結果について、水中養生を行ったものを図-6、気中養生を行ったものを図-7に示す。

全体的な傾向として、普通セメントを用いたセメントペーストと比較して長さ変化量が大きくなる結果となった。これは、燃焼灰が多孔質材料で、吸水率が高いことが関係していると考えられる。水中養生下では、水和反応に必要な量よりも多くの水分を吸収するため、膨張量が増加したことが考えられる。気中養生下では、養生時に蓄えられていた燃焼灰中の余剰水が逸散したため、収縮量が増加したことが考えられる。

水中養生下における貝殻類は消石灰と比較して、膨張量が大きくなる結果となった。これは、先に述べた貝殻石灰の吸湿性が影響していると考えられる。写真-1に示すようにだまになった貝殻石灰が吸水することで膨張し、長さ変化量が大きくなったことが考えられる。

気中養生下における貝殻類は消石灰と比較して、収縮量が大きく減少する結果となった。これは水中養生のものと同様に、貝殻石灰の吸湿性が影響していると考えられる。吸湿性が大きい貝殻石灰が水分を保持し、供試体が硬化することで、収縮量を抑制したことが考えられる。

3.5 質量測定

質量測定の結果について、水中養生を行ったものを図-8、気中養生を行ったものを図-9に示す。

いずれの要因においても、水中養生下では供試体の質量が増加する結果となった。これは、燃焼灰の高い吸水率によって、水分を多く吸収したことが影響していると考えられる。一方、気中養生下では供試体の質量が大きく減少する結果となった。これは、燃焼灰の吸水率や高い水結合材比によって、供試体中の水分が逸散したことが影響していると考えられる。

水中養生下では、消石灰と比較して貝殻類の質量が増加する傾向が見られた。これは、貝殻石灰の吸湿量が高いために、質量が増加したと考えられる。

気中養生下では、消石灰と比較して貝殻類の質量減少の傾向が小さくなる結果となった。これは、圧縮強度試験で述べた吸湿量が関係していると考えられる。また、水和が遅れていることから、反応に使用される水分量が減少したことも影響している可能性がある。

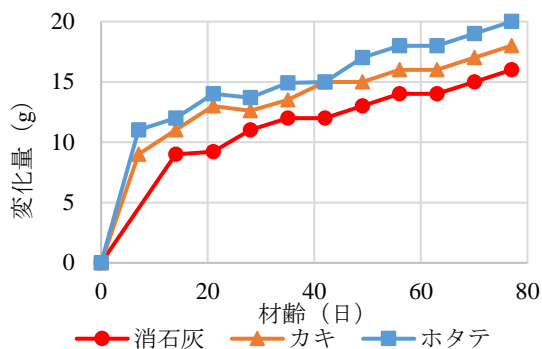


図-8 質量変化量 (水中養生)

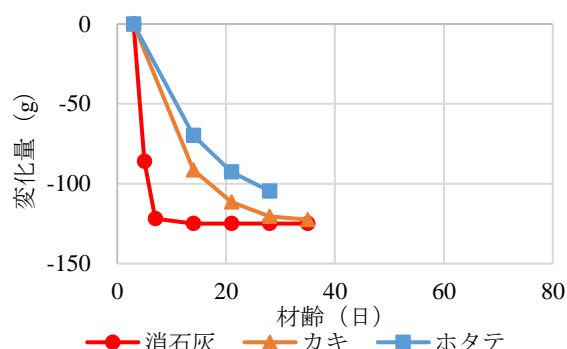


図-9 質量変化量 (気中養生)

4. まとめ

本研究では、木質バイオマス燃焼灰を用いた供試体の強度発現および貝殻類の建設資材への適用性の調査を目的とした。そのため、燃焼灰に石灰類およびフライアッシュを加えたセメントレス硬化体を作成し、消石灰と貝殻石灰の基礎性状の違いについて調査した。圧縮強度試験、割裂引張試験、静弾性係数試験、長さ変化試験および質量測定から得られた知見を下記に示す。

- (1) 圧縮強度試験において、水中養生下では、消石灰と比較して貝殻類の圧縮強度が低下した。しかし、気中養生下では消石灰の強度を上回った。
- (2) 割裂引張試験において、水中養生下では、貝殻類の引張強度が消石灰と比較して大きくなった。一方で、気中養生下では、要因間に明確な差は見られなかった。
- (3) 弾性係数については、一般的なモルタルと比較し小さい値を示した。その中で、消石灰と比較し貝殻類の使用により大きくなる傾向を示した。
- (4) 長さ変化について、水中養生下では石灰種類により差は見られなかったが、気中養生下では貝殻類の使用により、特に乾燥初期において収縮が抑制される可能性がある。
- (5) 質量変化量について、水中養生下では貝殻類が消石灰と比較し増加する傾向を示した。また気中養生下では消石灰と比較し低下する傾向を示した。

謝辞

本研究での試験実施にあたり、高知工業高等専門学校の志村幹太氏に協力をいただいた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 高岡昌輝ら：我が国におけるごみ焼却残渣および木質バイオマス燃焼灰の発生量，pp.40-47，2020.11
- 2) 弘瀬密樹ら：分級した木質バイオマス燃焼灰を用いたセメントレス材料の基礎性状，第32回プレストレストコンクリートシンポジウム年次論文集，pp.405-410，2023.10
- 3) 環境省：ホタテ（カキ）貝殻を都市ごみ焼却灰に添加した海洋保全型資材の開発，助成事業結果報告概要書，2001
- 4) 田中一郎：ホタテとカキの殻の有効利用と環境保護。環境技術研究，2020
- 5) 片山諒辰：木灰と消石灰を用いたコンクリートの強度発現，高知工科大学卒業論文，pp.1-2，2015.3
- 6) 裴芸蘭ら：木質バイオマス燃焼灰中有害金属含有量および溶出量の調査，第33回廃棄物資源循環学会研究発表会，pp.73-74，2022
- 7) 鈴木真理子ら：木質バイオマス燃焼灰を活用した植栽基盤ポーラスコンクリートの開発に向けた基礎検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.44，No.1，pp.1138-1143，2022.7
- 8) 笠井順一ら：アルカリ金属酸化物を含む生石灰の水和に関する研究，日本大学工学部，21号，pp.1-4，1957
- 9) 笠井順一ら：貝殻石灰の水和特性とその生成物，日本大学工学部工業化学科，No.35，pp.22-25，1958
- 10) 下野功ら：ホタテ貝殻から製造した副産石灰肥料の調在研究，北海道立工業技術センター研究報告，No.14，pp.46-50，2016