

論文 木質系バイオマスボイラー燃焼灰の混和材利用に関する基礎的検討

堀江 亮介*1・福永 隆之*2・山口 明伸*3・武若 耕司*4

要旨：本研究では、木質系バイオマスボイラー燃焼灰を混和材として用いたモルタルの重金属溶出特性、物理化学的特性、反応性および電気泳動試験による塩害抵抗性の評価を行った。その結果、燃焼灰をセメントに置換することにより重金属の溶出を抑えることが確認できた。また燃焼灰はポゾラン反応性を有しており、強度への影響は現れなかったが、置換率の増加と共に拡散係数が減少することが明らかになり、塩化物イオン浸透抵抗性は高いことが確認された。

キーワード：木質系バイオマスボイラー燃焼灰、ポゾラン反応、拡散係数

1. はじめに

森林から用材を取り出す際に発生する枝葉や端材などは、収集や運搬するコストがかかることから森林にそのまま放置されており、林地残材となっているケースが多くある。この林地残材となる木材の量は、木材を切り出す際の約40%にも及んでいる。このような中、林地残材を利活用する目的で、燃焼効率の高い木質バイオチップに加工し、その木質バイオチップをボイラー内で燃焼させる火力事業が盛んに行われている。この火力発電プロジェクトは、バイオマスエネルギー事業として着目されており、化石燃料を一切使用しないため、地球温暖化の防止となることから、新たなエネルギー生産方法として期待されている。しかしながら、木質バイオマスチップをボイラーで燃焼させた場合、産業副産物として、木質系バイオマスボイラー燃焼灰（以下、燃焼灰と称す）が発生する。燃焼灰の発生量は年に6万tのチップを燃焼させる5MWのバイオマス発電所からは数千tの燃焼灰が排出される¹⁾。この燃焼灰から六価クロムやセレンなどの重金属の溶出が懸念されている。クロムの含有の由来としては、チップやペレット製造時に使用されるステンレス製の粉砕装置やローラーなどや、ステンレス部材が使用されている燃焼装置などからの汚染によると考えられている²⁾。これらの重金属が燃焼灰から検出された場合、管理型処分場等で廃棄処理する必要がある。また、その処理方法も埋立て処理のため、環境負荷が大きくコストもかかり、バイオマス事業の妨げとなる可能性がある。また、持続可能なエネルギーシステムを構築するためにも、燃焼灰の有効活用手段の確立が早急に求められている現状にある。一方で、建設分野では、産業廃棄物を建設材料に使用する研究がこれまでに進められている^{3) 4)}。これらの研究の中には、六価クロムなどの重金

属が含まれているものもあるが、これらを固定するための研究も多くなされている^{5) 6) 7)}。

そこで本研究では、燃焼灰をコンクリート用混和材として用いることを目的として、重金属の溶出特性、燃焼灰の反応性、強度特性および遮塩性を実験的に把握することで、燃焼灰の利活用の可能性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用した燃焼灰は、木質バイオマスボイラー発電所から排出されたものである。発電所では、間伐材を発電用のチップに加工したものを原料とし、これを800℃付近で燃焼し発電を行なっている。また、発電効率を高めるため、発電用の木質チップに加え、珪砂を混合し燃焼させている。発電後に排出された燃焼灰は産業廃棄物として、珪砂は、バイオマス発電に再利用されている。本実験で使用した燃焼灰を写真-1に示す。色は全体的に灰色であり無臭である。焼成からの冷却過程において燃焼灰が凝集したことに起因すると見られる3cm程度の固まりも見られた。本実験では、産業廃棄物として



写真-1 燃焼灰(原料)

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 (学生会員)

*2 鹿児島工業高等専門学校 技術室 博士(工学) (正会員)

*3 鹿児島大学学術研究院 理工学域工学系教授 博士(工学) (正会員)

*4 鹿児島大学学術研究院 理工学域工学系教授 工博 (正会員)

排出された燃焼灰の中から、粒径が 150 μm 以下のものを混和材として利用した。

2.2 配合

実験にはペースト供試体およびモルタル供試体を作成した。表-1 にペースト供試体、表-2 にモルタル供試体の配合を示す。いずれの配合も水結合材比を 50% とし、普通ポルトランドセメントのみを用いたもの(OPC)と、セメントに燃焼灰を内割で 10%、20%、30% 置換した配合(燃焼灰 10%、燃焼灰 20%、燃焼灰 30%) の計 4 水準を作製した。また、モルタル供試体はペースト容積比を 45% とした。

2.3 実験方法

2.3.1 燃焼灰の諸特性の把握

燃焼灰の物理化学特性を確認するため、粒度分布、密度、ブレーン試験、蛍光エックス線による化学組成の測定および粉末エックス線回析(以下、XRD と称す)を実施した。なお、いずれの試験も試料は粒径 150 μm 以下に粒度調整したものを用い、XRD では内部標準試料として MgO を内割で 10mass% 置換した試料を用いた。

2.3.2 六価クロムの溶出量の測定

燃焼灰自体と作製したモルタル供試体の六価クロムの溶出量を確認するため、環境省の土壤環境基準の指針(環告 13 号)に基づき検液を作製し、測定した。燃焼灰自体は、選別を行っていない燃焼灰、粒径 150 μm 以下にした燃焼灰、粒径 150 μm 以上にした燃焼灰の 3 種類に分類した。モルタル供試体は $\phi 5\text{cm} \times 10\text{cm}$ の円柱を用い、供試体からの六価クロムの溶出を避けるため打設後、型枠上面に封を施し、封緘養生を行った。測定材齢は 7 日、28 日および 91 日とし、所定の材齢を迎えたものを粒径 150 μm 以下に粉砕したものをを用いて検液を作製し測定した。なお、土壤環境基準では、検液は試料の粒径が 5mm 以下で作製をすることになっているが、本実験では過酷な条件下での溶出を確認するため、試料の粒径を 150 μm 以下にしたものを用いた。粉体と蒸留水を 1(g):10(ml) の割合で混合し、6 時間攪拌した後、上澄み液をろ過したものを検液とし、吸光光度計を用いて測定した。

2.3.3 供試体の反応生成物の測定

反応生成物の経時変化を測定するため、ペースト供試

体を作製し、XRD を実施した。供試体は、PP ボトルに練混ぜたペーストを打設し、24 時間攪拌させた後、所定の材齢まで室温 20 $^{\circ}\text{C}$ の部屋で封緘養生を行った。測定材齢は 7 日、28 日、91 日、182 日および 365 日とした。所定の材齢を迎えた供試体はアセトンによる水和停止を実施し、その後、150 μm 以下に粉砕した。試料の調整は 2.3.1 と同様に実施した。

供試体中の水酸化カルシウム(以下、CH と称す)量を測定するために、粉砕した試料に対し、示差熱分析(TG-DTA)を行った。測定材齢は XRD と同じである。

非晶質の生成物の確認を行うために、FT-IR を行った。測定方法は、ATR 法である。なお、測定試料は、材齢 1 年の供試体と、比較用として材齢 0 日の OPC(以下、OPC(0 日)と記す)および粒径 150 μm 以下の燃焼灰とした。

2.3.4 フレッシュ性状の確認

表-2 に示す配合を用いて、フロー試験を実施した。

2.3.5 供試体の圧縮強度

所定の材齢を迎えた供試体を用い、JIS のセメント強さ試験に準拠し試験を実施した。供試体は 4cm \times 4cm \times 16cm の角柱とし、所定の材齢まで水温 20 $^{\circ}\text{C}$ の水中養生を行った。なお、測定材齢は、XRD 測定に使用した日数と同じである。

2.3.6 塩化物イオンの拡散係数の測定

塩化物イオンの拡散係数を測定するために、JSCE-G571-2013 に従い電気泳動試験を行った。供試体は、 $\Phi 10\text{cm} \times 5\text{cm}$ の円柱供試体を用い、養生期間は 28 日、91 日、182 日および 365 日とし、脱型後、水温 20 $^{\circ}\text{C}$ の水中養生を行った。所定の期間養生に達した後、約 30 日間試

表-1 ペースト供試体の配合

供試体名	燃焼灰置換率 (%)	水結合材比 (%)	単位量(kg/m ³)		
			水	セメント	燃焼灰
OPC	0	50	612	1223	0
燃焼灰10%	10		604	1208	121
燃焼灰20%	20		597	1193	239
燃焼灰30%	30		589	1179	354

表-2 モルタルの配合

供試体名	燃焼灰置換率 (%)	水結合材比 (%)	ペースト容積比 (%)	単位量(kg/m ³)			
				水	セメント	燃焼灰	細骨材
OPC	0	50	45	275	550	0	1463
燃焼灰10%	10			272	489	54	
燃焼灰20%	20			268	429	107	
燃焼灰30%	30			265	371	159	

表-3 粉体の密度、ブレン値および化学組成

試料名	密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)	化学成分(mass%)				
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
燃焼灰	2.38	2170	36.2	37.3	3.0	10.6	2.4
普通ポルトランドセメント	3.15	3370	14.9	75.2	3.5	0.6	4.0
フライアッシュ	2.29	3990	56.6	7.3	22.8	1.0	7.4

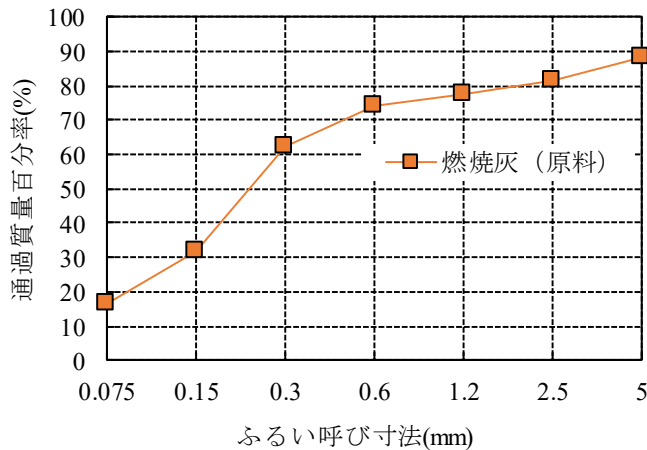


図-1 燃焼灰の粒度分布

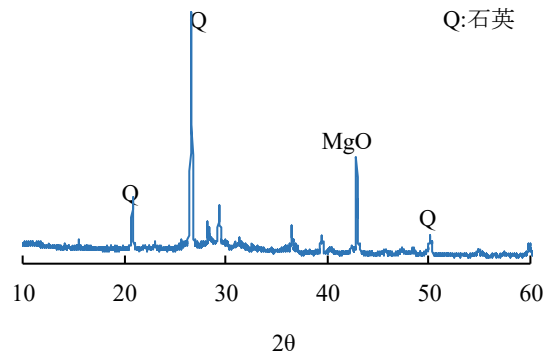


図-2 燃焼灰のXRDパターン

験を実施した。いずれの試験も20℃一定の室内で行った。

3. 実験結果および考察

表-3 に本実験で使用した燃焼灰の諸特性を示す。また、比較として、JIS II 種品のフライアッシュの物性も示す。表-3 より、燃焼灰のブレン値はフライアッシュよりも低い。これは、本実験では、燃焼灰に対して粉砕を実施せず、粒径 150μm 以下のものを直接使用したためである。化学組成を見てみると、燃焼灰の主成分は、SiO₂、CaO および K₂O であることが確認できる。特に、K₂O の値は、10%以上含有しており混和材として利用する際は、アルカリが高くなるため、注意が必要と考えられる。

本実験で使用した燃焼灰の粒度分布を図-1 に示す。粒径 0.3mm 以下が 60%程度占めていることが確認された。

XRD パターンを図-2 に示す。図より、燃焼灰は、石英を有していることが確認できる。これは、発電時に混合した珪砂が由来となっていると考えられる。また、2θ = 29° 付近にブロードが確認できるため、非晶質部を含有していると推察される。これより、セメントと反応する可能性が高いと考えられる。

図-3 に燃焼灰自体の六価クロムの溶出量を示す。図より、本実験で使用した燃焼灰の六価クロム溶出量は、土壤環境基準 0.05mg/l を大幅に超過することが確認できる。そのため、混和材として利用する際は、これらのこ

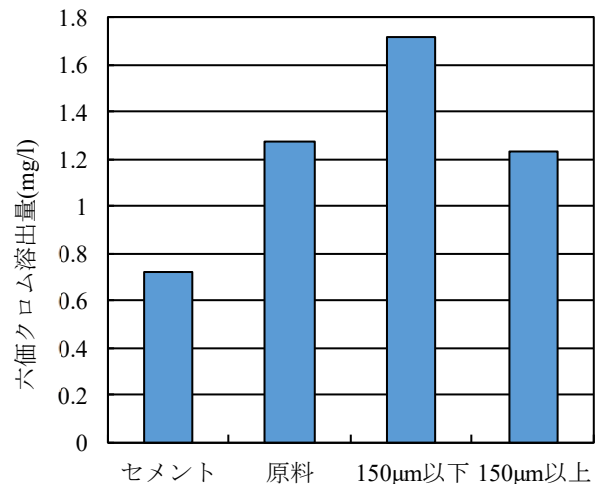


図-3 粉体の六価クロム溶出量

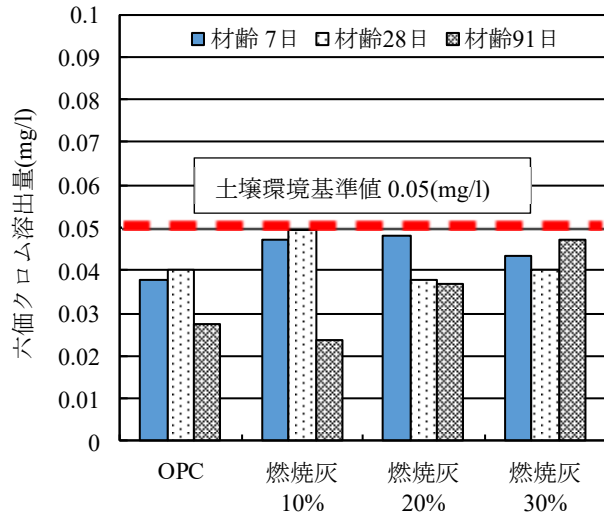


図-4 モルタルの六価クロム溶出量

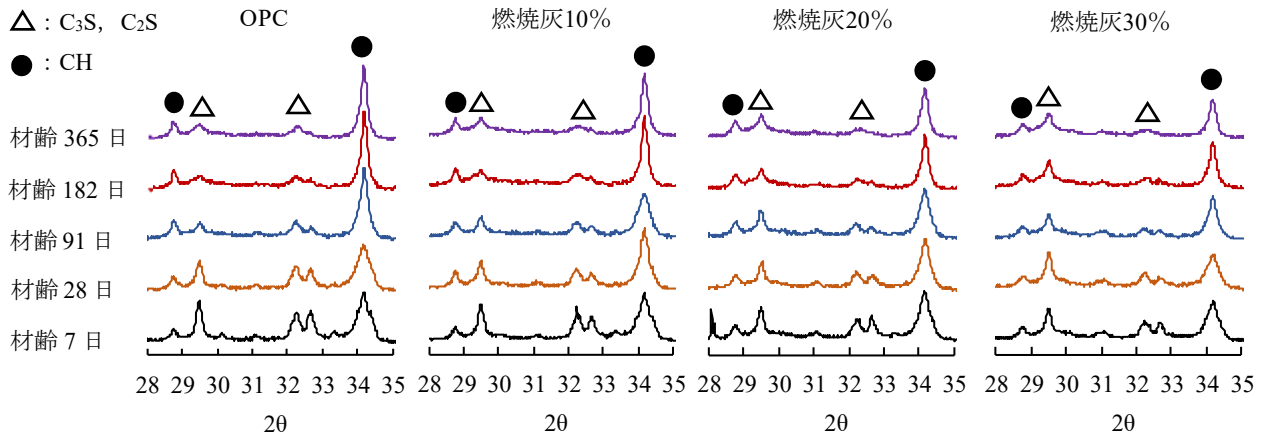


図-5 XRDパターン

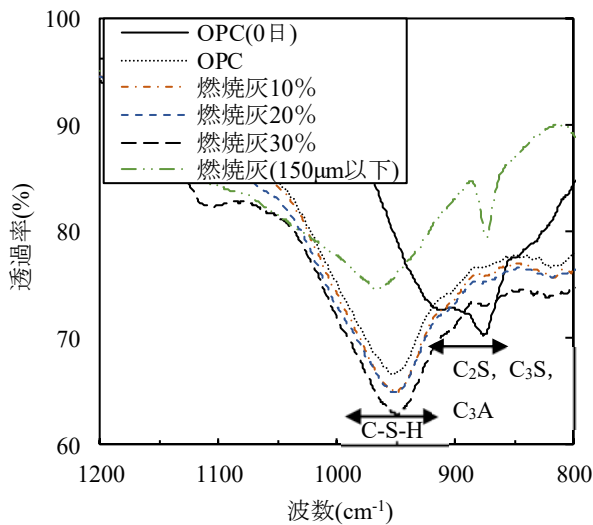


図-6 FT-IR測定結果

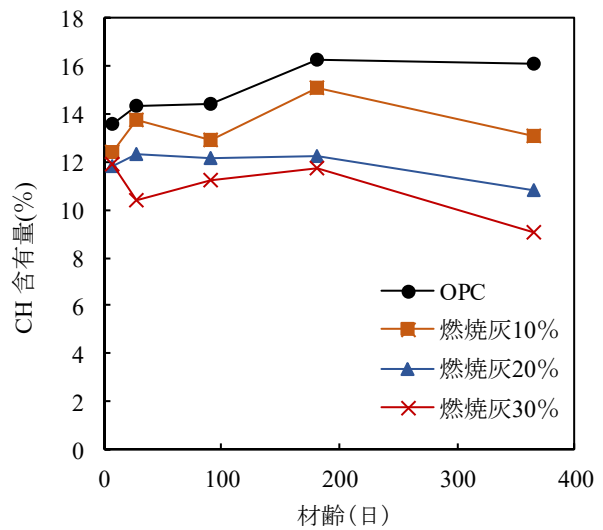


図-7 CH含有量

とも留意が必要である。

燃焼灰を混和材として使用して作製したモルタルの六価クロムの溶出量を図-4に示す。いずれの配合も各材齢において、六価クロム溶出量が土壌環境基準値を満足する結果となった。これは、燃焼灰をセメントと混合することにより、六価クロムがセメント硬化体の中に固定化されたことが考えられる。以上のことから、六価クロム溶出量の土壌環境基準値以下になったため、燃焼灰を混和材として利用できる可能性が示唆された。

図-5に作製した供試体のXRDパターンを示す。図より、OPC由来のピークの変化は確認できたが、燃焼灰の変化は確認できなかった。これは、燃焼灰の鉱物組成が石英と非晶質で構成されているためと推察される。

図-6にFT-IRの試験結果を示す。図より、OPC(0日)には、900 cm⁻¹付近にセメント由来の鉱物のピークがある。また、燃焼灰(150μm以下)には970 cm⁻¹付近にピークが現れており、これは非晶質のガラスだと推察される。一方、材齢1年の配合に着目すると、全ての配合におい

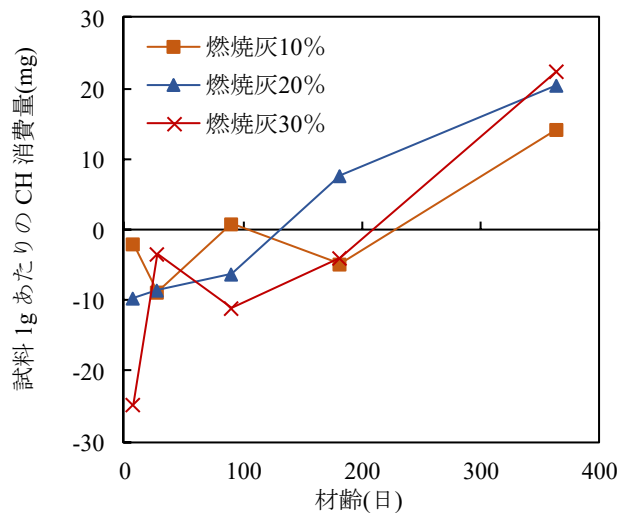


図-8 CH消費量

て、950 cm⁻¹付近を頂点とするピークがある。このピークは、C-S-HやSiO₄などのケイ酸塩由来のピークということが明らかになっている。しかし、燃焼灰の置換率が高

くなるに伴い、ピークが低くなる点や、原料である燃焼灰のピークの位置の波数が水和後に、低い位置にシフトしている点から、燃焼灰が供試体中の物質と反応していると推察される。

図-7にTG-DTAにより算出した各配合のCHの含有量の結果を示す。図より、いずれの材齢でも燃焼灰の置換率が増加するごとにCHの含有量が小さくなっている。これは、燃焼灰を置換することにより結合材中のセメントが占める割合が小さくなることが要因として考えられる。また、材齢182日までCHの含有量はいずれの配合においても同程度もしくは増加傾向にあるが、材齢182日以降からはOPCは同程度、燃焼灰を置換した配合は減少傾向にある。本実験で使用したペースト供試体は、封緘養生を行っていたためCHの溶脱および炭酸化は考えにくい。また、図-8に各配合のCH含有量の結果を基に算出したCH消費量を示す。初期材齢において負の値を示している。これは燃焼灰中のCa成分が反応したことが考えられる。その後、全ての配合において、材齢の経過に伴いCH消費量の増加が確認できる。図-6および図-8から、燃焼灰の非晶質部は供試体中のCHと反応し、ポズラン反応を起こしていることが示唆される。

図-9にフロー試験の結果を示す。図より、燃焼灰の置換率の増加に伴い、流動性が低下することが確認された。また、燃焼灰を20%以上置換した場合は、フロー値は同程度となることが確認された。

図-10に強度試験の結果を示す。初期強度は一般的なポズラン材料のようにOPCよりも低い値となった。また、いずれの配合も材齢182日までは強度は増加傾向にあったが、それ以降は強度の増進は無く同程度の値となっている。XRD、FT-IRおよびTG-DTAの結果から、材齢182日以降も燃焼灰を置換した配合は緩やかに強度が増加していくと思われたが、強度への影響は確認できなかった。これは、今後検討する必要がある。

図-11に電気泳動試験により算出したモルタル供試体の実効拡散係数の結果を示す。OPC、燃焼灰10%は養生期間91日まで実行拡散係数は減少しているが、それ以降は同程度の値となっている。燃焼灰20%、30%は養生期間182日まで減少しており、それ以降は同程度となった。配合別に見てみると、いずれの養生期間でもOPCに比べ燃焼灰を置換した配合が実効拡散係数は小さくなっており、特に燃焼灰30%が小さくなっている。これは燃焼灰の混合により、供試体内部の細孔構造が複雑になっていることが要因として考えられる。供試体の空隙量は明らかにしていないが、いずれにしても燃焼灰による実行拡散係数の低減が認められ、OPCに比べ高い塩害抵抗性を示すことが確認された。

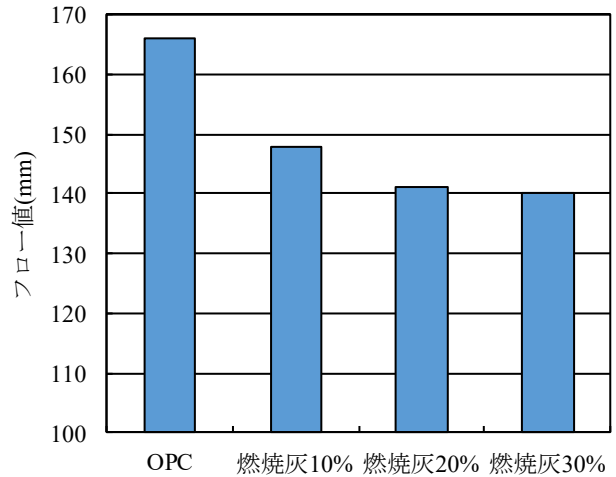


図-9 フロー試験結果

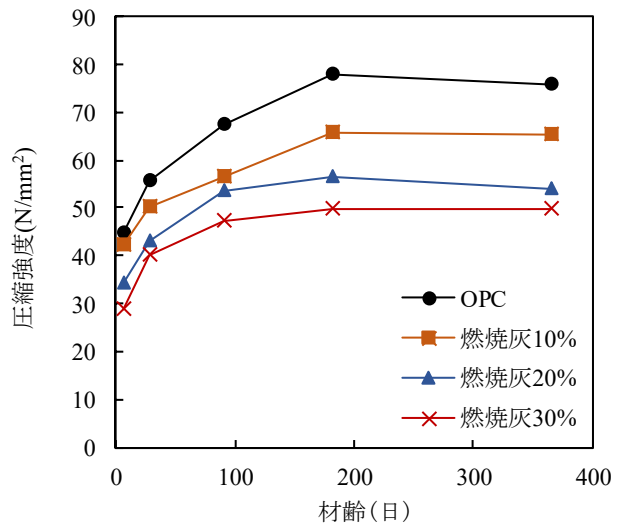


図-10 強度試験結果

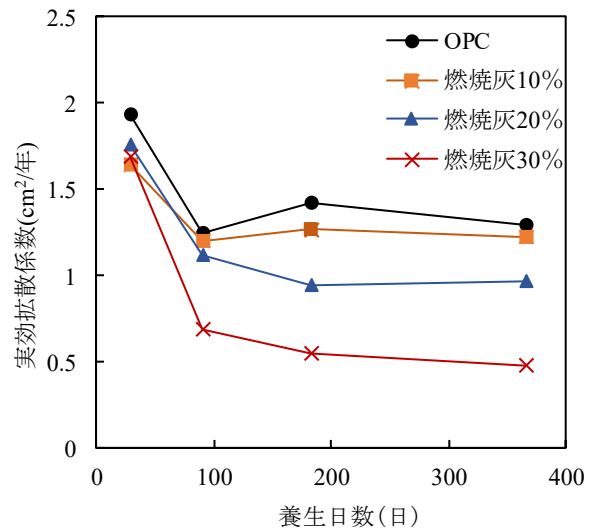


図-11 モルタル供試体の実効拡散係数

4. まとめ

本実験では、木質系バイオマス火力発電所由来の燃焼灰をコンクリート用混和材として活用するために、燃焼灰の諸物性および燃焼灰を用いて作製した供試体を用いて各種検討を行ない、以下の結果を得た。

- (1) 本実験で使用した燃焼灰は主成分が SiO_2 、 CaO および K_2O であることが確認された。また XRD において非晶質な部分が確認でき、セメントと反応する可能性が示唆された。
- (2) 六価クロム溶出試験においては、環告 13 号より過酷な条件で試験を行った。その結果、燃焼灰単体では土壤環境基準値を超える結果となるが、セメントに混合することで基準を満足した。
- (3) XRD では、いずれの配合も波形に明確な差は無く、燃焼灰特有の反応は確認できなかったが、FT-IR により、C-S-H の生成の確認ができた。また、燃焼灰を置換した場合が OPC よりも多くの C-S-H を生成しており、燃焼灰を 30% 置換したときが最も多い結果となった。
- (4) TG-DTA により、燃焼灰を置換すると材齢 182 日以降 CH が減少していたため、ポゾラン反応を生じている可能性が示唆された。
- (5) 強度試験では、いずれの配合も材齢 182 日まで強度は増加傾向に見られたが、それ以降は同程度の強度となった。反応生成物の測定結果より、燃焼灰の反応性が示唆されたが、強度への影響は確認できなかった。
- (6) 電気泳動試験では、燃焼灰を置換することにより実行拡散係数を低減することが確認され、置換率が増加するごとにその傾向は顕著に現れた。

以上のことより、燃焼灰をセメントに置換することにより六価クロムの溶出を抑えることが確認でき、燃焼灰は反応を有する材料で混和材として使用できる。また、強度は OPC に比べ低いことが確認されたが、塩化物イオンの浸透抵抗性は高く、耐久性を重視している構造物には使用できる可能性がある。しかし、耐久性については

他にも検討の余地があるので今後の課題としていきたい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、材料提供や実験協力頂いた関係各位に謝意を表します。また、鹿児島大学学術研究院 理工学域工学系教授准教授審良善和氏には多大なる協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

なお、本研究は科学研究費補助金 基盤研究 (B)16H04391 により行った研究の一部を取りまとめたものである。

参考文献

- 1) 一般社団法人日本木質バイオマスエネルギー協会：<https://www.jwba.or.jp/>(閲覧日：2018年1月10日)
- 2) 高橋徹ほか：木質系バイオマス燃焼灰の安全性評価および有効利用，第 19 回廃棄物学会研究発表会，C5-11，2008
- 3) 桐山和也，服部啓二，森嶋和博，梅原秀哲：微粒珪砂副産物のインターロッキングブロックへの活用に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.21，No.1，pp.187-192，1999
- 4) 桜井邦明，丸山久一，下村匠，木村仁：粉体状産業廃棄物を多量に混入したコンクリートの配合設計方法に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.1153-1158，2000
- 5) 村田純孝ほか：木質系バイオマスボイラー燃焼灰の特性とその有効活用に関する基礎的討検，土木学会第 70 回年次学術講演会，V-561，pp.1121-1122，2015
- 6) 坂井悦郎，大宅純一，高橋茂，大門正機： $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-CaCrO}_4$ 系の水和生成物，Journal of the Society of Inorganic Materials，12 巻，316 号，pp.179-183，2005
- 7) 大宅純一，山本賢司，三五弘之，坂井悦郎：六価クロムの AFm 相への固定化と溶出挙動，セメントコンクリート論文集，64 巻，1 号，pp.35-41，2010