

論文 炭酸カルシウム生成量が木灰コンクリートの強度に及ぼす影響

山地 陽大*1・鈴木 麻由*1・大内 雅博*2

要旨: 木質バイオマス発電の副産物である木灰から成る木灰コンクリートの硬化が炭酸化反応によるものと仮定し、生成した炭酸カルシウム量を定量化し、強度発現への影響を調べた。熱重量測定による木灰コンクリートの炭酸カルシウム生成量から、消石灰置換率が高いものほど生成量が増加した。しかし、炭酸カルシウム生成量が小さいときには木灰コンクリートの圧縮強度は増加したが、ある限度を超えると生成量との間には負の相関が見られた。比較的密度の低い水酸化カルシウムから高い密度の炭酸カルシウムが生成される過程において、体積が減少し収縮し、強度の低下につながったと考察した。

キーワード: 木灰, 圧縮強度, 炭酸化, 炭酸カルシウム, 木質バイオマス発電

1. はじめに

高知工科大学コンクリート研究室は、共に土に還ることが可能な木材の燃焼灰に、消石灰を加え、水と練混ぜることで、セメントを使用せずに常温常圧下で硬化する木灰コンクリートを2015年に開発した。現在のコンクリートは自然エネルギーによる分解が不可能であり、物質循環の行き止まりである。一方、木灰コンクリートは、肥料としても使用可能な木灰と消石灰を用いるため、自然エネルギーによる物質循環サイクルを構築することが可能である(図-1)。

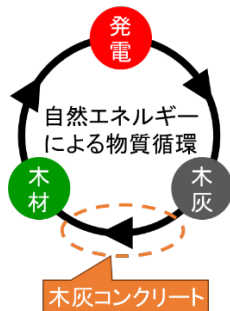


図-1 木灰コンクリートによる物質循環サイクル

木灰コンクリートは林道などの舗装を目的としたブロックとして活用し、使用後は樹木育成促進の肥料として用いることを想定している。

2. 使用する木灰について

本研究で使用する木灰は、宿毛バイオマス発電所(高知県宿毛市)から産出されるものを使用した(写真-1)。この木灰は発生過程により3種類に分類され、成分はセメントとフライアッシュの中間に位置している(図-2)。燃焼時に舞い上がり、集塵機で回収されるものが飛灰、炉の隙間から落下した木灰がリドリング灰、そして、燃え残りが主灰である。それぞれ発生比率は15:15:70であり、飛灰は集塵機で回収し、主灰とリドリング灰は混合し回収されている。

既往研究により、木灰3種+消石灰+水または飛灰+消石灰+水では強度発現したことから、3種類の木灰の中で飛灰のみが強度発現に寄与していることが明らかとなっている¹⁾。



写真-1 3種類の木灰写真(現在では主灰とリドリング灰は産出後、混合して回収されている)

*1 高知工科大学大学院修士課程 工学研究科基盤工学専攻社会システム工学コース(学生会員)

*2 高知工科大学教授 システム工学群(正会員)

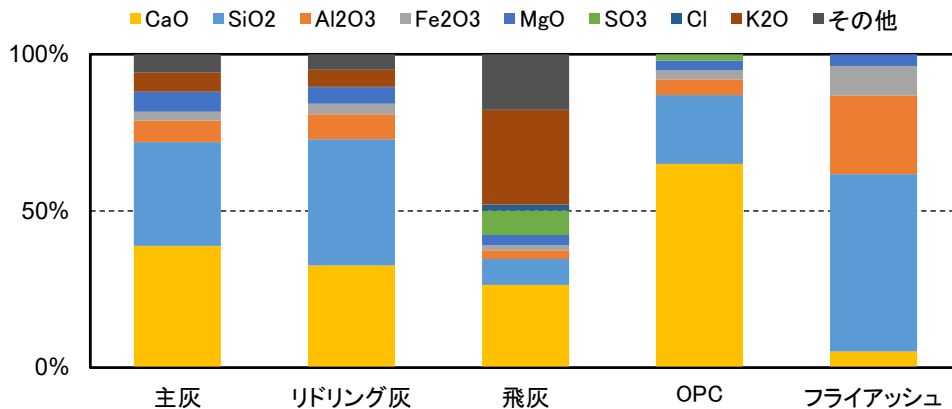


図-2 3種類の木灰の化学組成 (OPC: 普通ポルトランドセメント)

3. X線回折によるコンクリート硬化体の同定

3.1 概要

木灰コンクリートの硬化の主要因を特定するために、X線回折による同定を行った²⁾。

X線回折は、X線が強め合ってピークを生じるのが特定の角度であることを利用して解析し、既知のデータと比較し測定する方法である。定性分析において、個々の物質の検出力やバックデータの豊富さ等から考えて有用性は高いため、既往研究同様この手法を用いた。

3.2 木灰コンクリートの配合と測定手法

木灰コンクリートの使用材料を示す(表-1)。木灰は宿毛バイオマス発電所で発生する3種類の灰を、消石灰は特号消石灰を用いた。なお、木灰は5mmのふるいを通じたものを使用した。木灰コンクリートの配合を示す(表-2)。3種類の木灰の混合比率によって、2パターンを設定した。木灰3種を発生比率によって混合したもの(配合No.1~No.3)、および飛灰のみのもの(配合No.4~No.6)である。木灰コンクリートの水結合材比は、W/Bは結合材B(消石灰と飛灰を足し合わせたもの)に対する水Wの質量比、消石灰置換率は、CH/Bは結合材Bに対する消石灰CHの質量比、として定義した。水結合材はJIS A1171に規定されているミニスランプコーンを用いて測定した値を参考にし、締固めが可能な最低値として全ての配合で質量比80%に固定した。さらに、比較のため消石灰置換率をそれぞれ3種類ずつ設定した。練混ぜは、木灰と消石灰を30秒間空練りした後、水を投入し

120秒間練り混ぜ(図-3)、直径50mm、高さ100mmの円柱形のプラスチック製モールドに充填し、温度20°C、湿度60%RHの養生室に静置した。測定するサンプルは28日の養生の後、脱型し表面を鋸やすりで一部を削り取り、乳鉢ですり潰すことで粉末状にした。サンプルは試料ホルダーに表面が平坦になるようにならして詰め、X線回折装置(写真-2)にて測定を行った。また、硬化の際に生成された物質が分かるように比較対象として、硬化前の原料灰も同様に測定を行った。

表-1 使用材料

種類	記号	表乾密度(g/cm ³)	
木灰	飛灰	2.30	
	主灰及びリドリング灰	2.33	
消石灰	工業用消石灰特号	CH	2.21
水	上水道	W	1.00

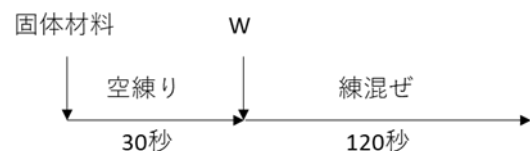


図-3 練り混ぜ手順

表-2 木灰コンクリートの配合 (水結合材比: 飛灰と消石灰を足したのものに対する水の質量比)

No.	ミニスランプ値 (cm)	水結合材比 (%)	消石灰置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
				水	主灰及びリドリング灰	飛灰	消石灰
1	0	80	0	218	1,545	273	0

2	0.5	80	5	263	1,380	244	85
3	2.5	80	10	303	1,233	218	161
4	0.9	80	0	648	0	810	0
5	2.7	80	26	645	0	594	210
6	3.5	80	43	644	0	459	346



写真-2 粉末X線回折装置

3.3 測定結果

材齢 28 日間における木灰硬化体の X 線回折法による測定結果のうち、配合 No.2 と No.5 を原料灰の測定結果と共に示す (図-4, 5)。各グラフとも見やすくするため、消石灰を加えたものの値を、測定値より 30000 だけ大きくして示した。硬化前の原料灰と比較すると配合 No.2 では、二酸化ケイ素や炭酸カルシウムのピークが目立って検出された。一方、配合 No.5 では炭酸カルシウムが主に検出された。二酸化ケイ素は硬化前と後でさほど変化がないことに対し、炭酸カルシウムは硬化後に生成されたものである可能性が十分高く、木灰コンクリートの硬化反応が飛灰に含まれる水酸化カルシウムと空気中の二酸化炭素が反応して起きた炭酸化硬化反応式(1)である可能が得られたと言える。

炭酸化反応³⁾

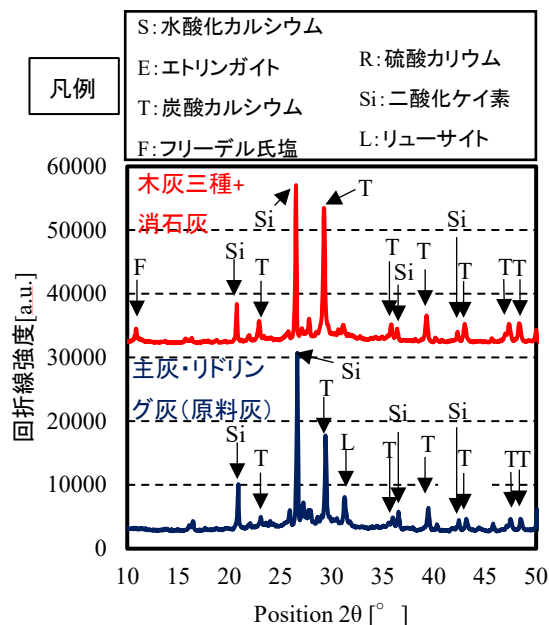
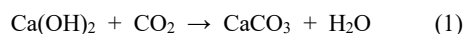


図-4 硬化体(配合 No. 2)と原料灰のX線回折測定結果
(「木灰三種+消石灰」は測定値に 30000 を加えた)

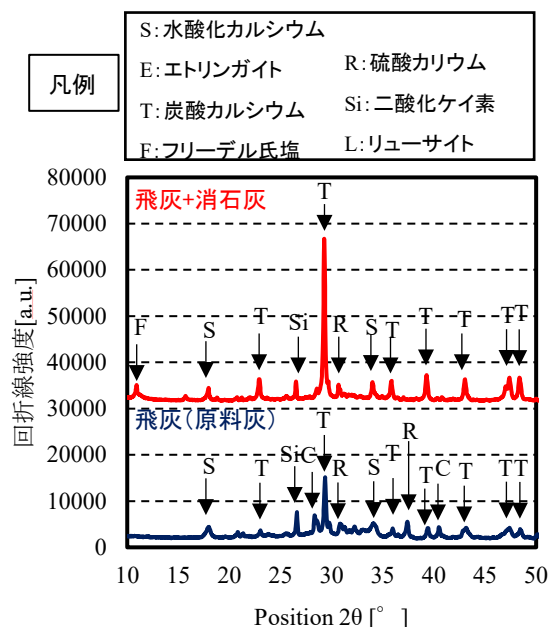


図-5 硬化体(配合 No. 5)と原料灰のX線回折測定結果
(「飛灰+消石灰」は測定値に 30000 を加えた)

4. 熱分析による炭酸カルシウムの定量化

4.1 概要

生成した炭酸カルシウムを定量化するため、熱分析法を用いた。炭酸カルシウムが熱によって分解される性質を利用したものである。本研究では熱重量測定を熱分析装置によって行った（写真-3）。



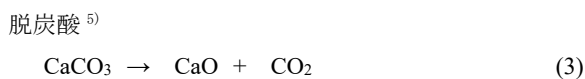
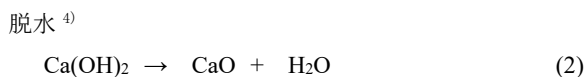
写真-3 粉末X線回折装置

4.2 測定条件と測定手法

測定条件は試料5 mgに対して、昇温速度を10 °C/min、雰囲気を窒素フロー80 mL/minとした。サンプルは28日以上養生した供試体を鋸やすりで表面を削り、採取した。

4.3 炭酸カルシウムの熱分解

木灰コンクリートの熱重量測定を行う前段階として、原料として用いている消石灰に水との質量比が60%程度となるように水と練り混ぜ、1週間養生したサンプルを測定することで、炭酸カルシウムの質量減少が起きる開始温度と終了時間の測定を行った（図-6）。消石灰と水を足して養生したもののTG曲線は400°C付近と600°C付近で質量減少が生じていることが分かる。400°C~450°Cでの質量減少は式(2)に示す脱水反応が生じており、反応しきらなかった水酸化カルシウムが残っていることを示している。さらに、600°C~730°Cでの質量減少が式(3)に示す脱炭酸反応が生じていることを示しており、炭酸カルシウムが生成されていることが分かる。この結果を参考に木灰コンクリートの炭酸カルシウムの質量減少が開始終了するときの温度の基準として用いた。炭酸カルシウムの算出には分子量を用いた式(4)により求めた。



炭酸カルシウム生成量の計算式⁴⁾

CaCO₃ の含有量 =

$$\text{減少量}(\%) \times \frac{\text{CaCO}_3 (\text{分子量: } 100.1 \text{ g/mol})}{\text{CO}_2 (\text{分子量: } 44.0 \text{ g/mol})} \quad (4)$$

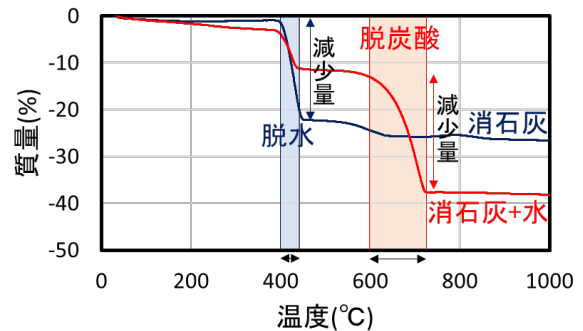


図-6 消石灰+水のTG曲線

4.4 木灰コンクリートの熱重量測定結果

配合 No.1, No.2 および No.3 についての熱重量測定結果をTG曲線として示す（図-7）。消石灰置換率を高くしたもののほど、600°C~730°Cにおける質量減少量が増加している。次に、全ての配合の炭酸カルシウム生成量を示す（図-8）。木灰三種と飛灰のみの配合で比較する、飛灰のみの配合の方が、炭酸カルシウムがより多く生成された。また、全ての配合において消石灰置換率を高くしたとき、炭酸カルシウムの生成量が多くなった。

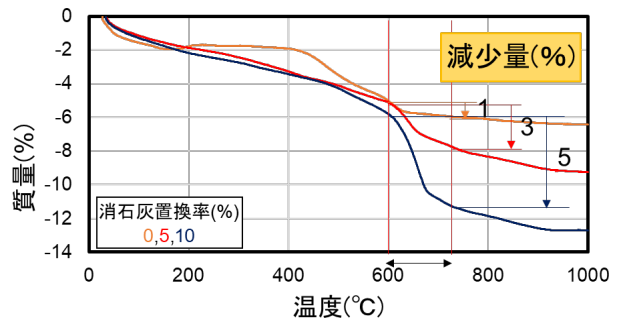


図-7 木灰コンクリートのTG曲線

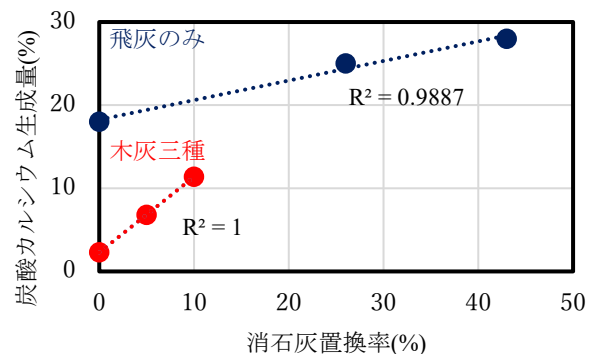


図-8 消石灰置換率と炭酸カルシウム生成量

5. 炭酸カルシウム生成量と強度との関係

表-2に示す配合の木灰コンクリートを練り混ぜ、28日間養生した後、圧縮試験を行った結果と炭酸カルシウム生成量との関係を示す(図-9)。木灰三種類の配合においては、消石灰置換率5%で強度が最大となり、消石灰置換率0%に比べ、炭酸カルシウム生成量、強度ともに増加した。しかし、消石灰置換率を5%から10%に増加させると強度は低くなった。一方、飛灰のみの配合の木灰コンクリートでは、消石灰置換率の増加により炭酸カルシウム生成量は増加したが、強度は低下する一方であった。

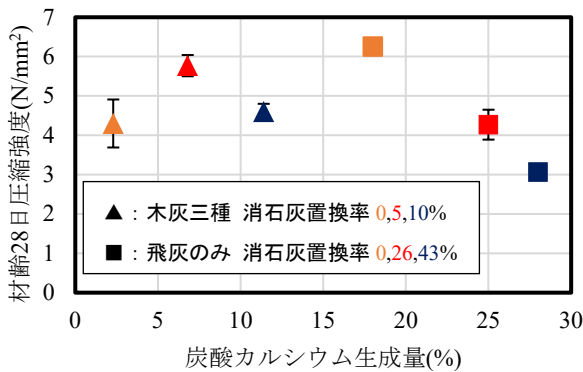


図-9 炭酸カルシウム生成量と強度の関係

6. 炭酸カルシウム生成量の増加による強度低下

当初、炭酸カルシウム生成量の多い方が強度が高くなると仮定していたが、結果として、炭酸カルシウム生成量が多い方が強度が低かったことが分かった。その理由について考察する。

炭酸カルシウム生成量と木灰コンクリート供試体の体積減少率との関係を示す(図-10)。体積は供試体の幅と高さの寸法をノギスで計測し算出した。炭酸カルシウム生成量が多くなるほど体積減少率が高くなった。飛灰のみの配合では、体積減少は高さ100mmの供試体を見ても明らかで、充填されたコンクリートの上面がモールド上面の淵の高さよりも低くなったことが分かる(写真-4)。木灰三種類の配合での体積減少は強度に及ぼすほど変化していないが、飛灰のみの配合においては、体積減少率は大きいと考えられる(図-11)。体積が減少する原因としては、水酸化カルシウムの密度が2.21g/cm³に対して炭酸カルシウムの密度が2.71g/cm³と大きいため、その生成過程で体積が減少したものと考察した。

次に、供試体の表面に着目すると、体積減少率が高いものの表面にひび割れや剥離が顕著に見られた(写真-5)。各配合について、供試体表面(二酸化炭素に触れやすくするために練り混ぜ直後に薄く延ばして静置した

もの)と供試体内部の炭酸カルシウム生成量についての熱重量測定結果を示す(図-12)。二酸化炭素が触れやすく反応しやすい表面と反応しにくい内部において炭酸化の進行度が異なることが分かる。これが供試体表面と供試体内部での収縮率が異なる原因となり、ひび割れや剥離を引き起こし、木灰コンクリートの圧縮強度の低下につながったと考察した。炭酸カルシウムの生成による強度増進効果を打ち消すほどの体積減少によるひび割れや剥離が強度低下を引き起こした可能性があると言える。

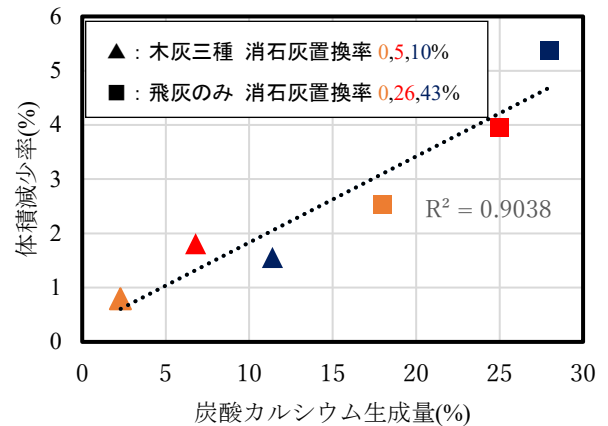


図-10 炭酸カルシウム生成量と体積減少率の関係

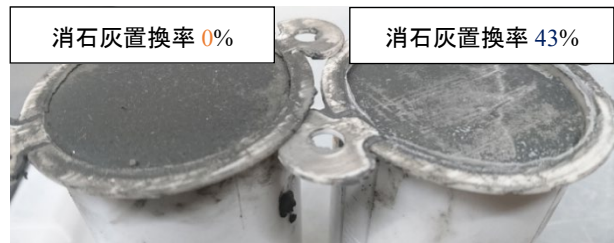


写真-4 体積が減少した供試体上面の様子
(左：配合 No. 4 右：配合 No. 6)

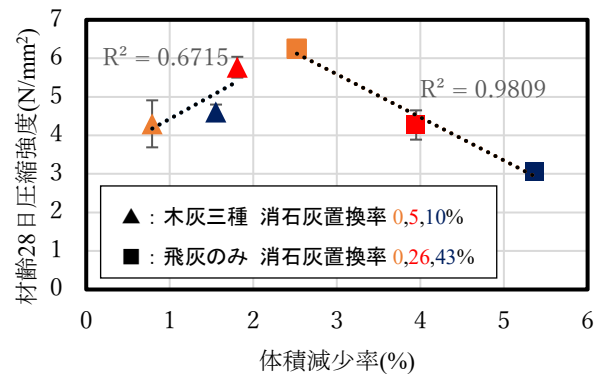


図-11 強度と体積減少率の関係

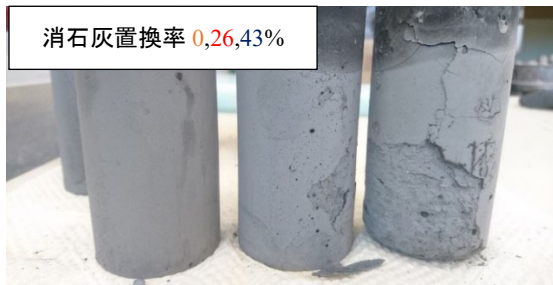


写真-5 ひび割れと剥離した供試体表面の様子
(左から配合 No. 4, No. 5, No. 6)

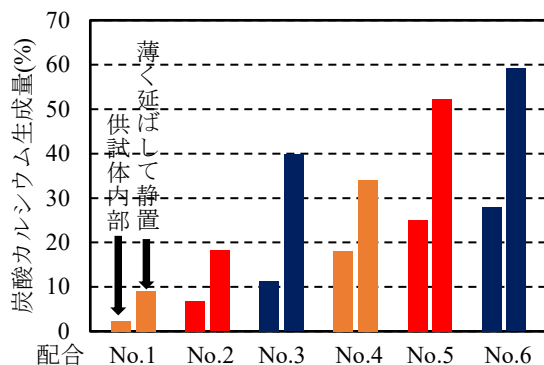


図-12 供試体表面と内部の炭酸カルシウム生成量の差
(左：供試体内部 右：薄く延ばして静置)

7. 結論

木灰、水酸化カルシウムおよび水を練り混ぜた硬化体について、X線回折によって多量の炭酸カルシウムの生成が確認されたことから、木灰コンクリートの硬化発現の主要因が炭酸硬化反応であると仮定し、硬化体に含まれる炭酸カルシウムを定量化し、強度との比較を行った。本研究の条件下で得られた知見を以下にまとめる。

(1) 炭酸カルシウム生成量の調整

X線回折によって炭酸カルシウムの検出が顕著であったことから、主要となる硬化反応が炭酸硬化反応であると仮定し、炭酸化を促進させる方法を試した結果、消石灰置換率を増やすことで、炭酸カルシウムの生成量を増やすことができた。

(2) 炭酸カルシウム生成量と強度の関係

3種類の木灰を混合した配合において、炭酸カルシウム生成量が多いものが強度が高くなっているものが存在した一方、飛灰のみの配合においては、炭酸カルシウム生成量が多いものほど、強度が低下する傾向にあった。水酸化カルシウムが炭酸硬化反応により炭酸カルシウムに変化する際に、密度が増加することから供試体全体の体積が減少することと、木灰コンクリート供試体の表面と内部で炭酸化の進行度に差が生じ、収縮率にも差が生じたことが、ひび割れや剥離の

原因となり、炭酸カルシウムの生成量が多いものほど、強度が低下した。炭酸カルシウムの生成による強度増進効果を打ち消しさらに上回るほどの体積減少が強度低下を引き起こした可能性を得たと言える。

謝辞

本研究にあたり、高知県工業技術センター 次長 河野敏夫氏と資源環境課 堀川 晃玄氏に木灰材料および硬化体のX線回折及び熱分析について御指導御協力を、高知工科大学技術指導員(株) CDR コンサルタンツ専務取締役) 曾我部 敏郎氏には実験全般について御指導頂きました。使用した木灰は(株)グリーン・エネルギー研究所宿毛バイオマス発電所より御提供いただきました。心より御礼申し上げます。

本研究の一部は(公社)カシオ科学振興財団研究助成第36回研究助成テーマ「地球環境を課題とする問題解決に向けた研究」の「物質循環サイクル確立による林業と木質バイオマス発電活性化のための地還型自己崩壊コンクリートの開発」により行ったものです。

参考文献

- 1) 片山諒辰：木灰と消石灰のみを用いたコンクリートの強度発現，土木学会第71回年次学術講演会概要集，V-254，2016年9月
- 2) 鈴木麻由：木灰を用いたバイオマスコンクリートの開発，土木学会第74回年次学術講演会概要集，V-254，2019年8月
- 3) 松田応作，山田英夫：消石灰の炭酸化硬化による建材の製造研究，Gypsum & Lime No.125，1973年
- 4) 日本建築総合試験所 熱分析(示差熱天秤(TG-DTA))：https://www.gbrc.or.jp/assets/test_series/documents/ma_d11.pdf (閲覧日：2020年8月14日)
- 5) 住化分析センター TG-DTAを用いた反応性解析：<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn446.pdf> (閲覧日：2020年8月13日)