

令和元年6月26日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04391

研究課題名(和文)木質バイオマス燃焼灰の無害化技術の開発と建設材料としての再資源化システムの提案

研究課題名(英文) Development of detoxification method of woody biomass combustion ash and recycling system as construction materials

研究代表者

山口 明伸 (YAMAGUCHI, TOSHINOBU)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：50305158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：燃焼灰のコンクリート用混和材としての活用方法や、人工軽量骨材としての活用方法、さらに、焼成時に酸化アルミニウム等を添加することで反応鉱物を含有した新たな機能性人工軽量骨材を製造する方法を確立した。さらに、これらのバイオマス燃焼灰を再資源化した材料を単独あるいは他の材料(シラスやメタカオリン等)と複合的に用いることで、コンクリートの遮塩性を向上させ、特に海洋構造物の耐久性を改善する効果があることを明らかとし、燃焼灰の再資源化システムのモデルを提示することができた。

なお、本研究での検討を踏まえ、特許出願中の「人工原料の製造方法、人工原料、及び粉体組成物」に対する審査請求手続きを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーとして積極的活用が期待されている木質バイオマス発電技術であるが、大量に発生する燃焼灰の活用方法は未だ限定的であり、多くは産業廃棄物として処理される。しかも、燃料である木質ペレットの原料種類や製造過程、または発電設備性能によっては、排出される燃焼灰に高濃度な有害化学物質が含まれることも懸念されている。本研究の最も大きな成果は、この燃焼灰を無害化するだけでなく、新たな機能を有する建設材料として再生させるための複数の手法を構築、提案した点にあり、バイオマス発電における新しい資源循環システムに繋がるのが期待される。

研究成果の概要(英文)：As a result of this research project, we have proposed new recycling system to utilize woody biomass combustion ash as a concrete admixture or artificial light weight aggregate. By using those recycling materials, significant improvement effect on durability can be expected, especially for concrete structures in marine environmental condition.

Basing on the results confirmed in this research project, we have requested the examination of our pending patent "METHOD FOR PRODUCING ARTIFICIAL RAW MATERIAL, ARTIFICIAL RAW MATERIAL, AND POWDER COMPOSITION".

研究分野：建設材料、複合材料

キーワード：木質バイオマス燃焼灰 無害化処理 再資源化 ポゾラン材料 Gehlenite

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

福島第一原発の事故以来、再生可能エネルギーの活用に関する国民的期待の高まりと社会的要請により、当時から全国各地で様々な取り組みが進められていた。平成13年の「新エネルギー法施工令」改正によって新エネルギーとして位置づけられたバイオマス燃料を用いた発電技術もその一つであり、カーボンニュートラルや林地残材等の廃棄物有効活用の観点からも近年各地で導入され始めた。研究代表者らの研究活動拠点である鹿児島県でも、県による「鹿児島県新エネルギー導入ビジョン」や、「鹿児島県バイオマスエネルギー利活用指針」の策定、それを受けた県内各市町村による「バイオタウン構想」の策定など、行政の積極的な利用推進活動が進められていた。

しかし、一見「環境にやさしい」と考えがちなこの木質バイオマス発電も、実は、排出される燃焼灰が六価クロムやセレンなどの極めて有害な化学物質を含みやすいという欠点がある。これは、木材自体が地中から吸収して蓄積していた微量の重金属類だけでなく、伐採、破碎、製粉などの木質ペレット製造過程で混入した物質が、濃縮や酸化を起こすことが原因と考えられている。バイオマス発電による発電量が増加するということは、この有害な産業廃棄物である燃焼灰も増加することを意味し、その処理コストや長期的な環境負荷が今後の大きな課題となっている。

一方、国は、この木質バイオマス燃焼灰の取り扱いについて、平成25年6月28日付けの環境省通知『「規制改革実施計画」(平成25年6月14日閣議決定)において平成25年6月中に講ずることとされた措置(バイオマス資源の焼却灰関係)について(通知)』の中で、「有効活用が確実で、かつ不要物と判断されない焼却灰は、産業廃棄物に該当しない」との新しい解釈を示した。これを受け、これまでバイオマス発電事業のネックとなり、処理に苦慮していた木質バイオマス燃焼灰を、有用な資源として地域で有効活用するための取り組みが活発化した。

とは言え、その後の取り組みの多くは燃焼灰の主要成分であるカリウムやリン、マグネシウムに着目した肥料や土壌改良剤としての活用を検討したものであり、六価クロムやセレン等の環境汚染物質の溶出に対する抜本的な対策は示されていないままであった。つまり、資源の有効利用における第一条件であるべき環境安全性に対する懸念が未だ払拭されていないのが、当時の重大な問題であり、早急に対応する必要があった。

なお、この問題に対して研究代表者らは、平成25~26年に掛けて獲得した外部資金(公益財団法人米盛誠心育成会)および鹿児島大学の競争的研究予算(大規模な共同研究開発に関する事前研究金)を活用し、焼却灰自体の材料特性の把握、ならびに2種類の有害物質の溶出抑制方法の効果に関する基礎的研究を実施している。

2. 研究の目的

上記のように、再生可能エネルギーとして積極的活用が期待されている木質バイオマス発電技術であるが、大量に発生する燃焼灰の活用方法は未だ限定的であり、多くは産業廃棄物として処理される。しかも、燃料である木質ペレットの原料種類や製造過程、または発電設備性能によっては、排出される燃焼灰に高濃度な有害化学物質が含まれることも懸念されている。そこで、本研究の目的は、この燃焼灰を無害化するだけでなく、新たな資源として再生させることで、バイオマス発電における新しい資源循環システムを提案することにある。具体的な検討課題は、下記の4項目である。

- (1) 再資源化の観点からみた燃焼灰の特性評価
- (2) 燃焼灰の特性に応じた無害化処理法の開発
- (3) 再資源化された燃焼灰の建設材料への適用性
- (4) 再資源化による資源循環システムの提案

3. 研究の方法

本研究では、産学官の研究チームが、それぞれの専門性を活かしつつ、以下の4つの検討課題を有機的に結合させることで研究を遂行した。【再資源化の観点から見たバイオマス燃焼灰の特性評価】では、鹿児島大学が主体となり、燃焼灰の物理化学特性を定量評価し、混和材としての活用方法と再資源化材料としての評価・分類方法を検討した。【燃焼灰の特性に応じた無害化処理法の開発】では、シラスの焼成発泡技術を有する鹿児島県工業技術センターが主体となり、無害化処理方法の改良とシステム検討を行った。【再資源化された焼成体の建設材料への適用性】では、材料および構造工学に実務的観点を加え、焼成体の建設材料としての適用性を多面的に検討した。最終的にこれらを取り纏めて【バイオマス発電における新しい循環システムの提案】に繋げた。

【課題1：再資源化の観点から見たバイオマス燃焼灰の特性評価】には、産業副産物や未利用資源の建設材料への適用に関する豊富な知見を有している審良、山口を主軸とし、木質ペレットの原料入手経路や製造方法に関する情報に詳しい米盛、福永がサポートした。【課題2：燃焼灰の特性に応じた無害化処理法の開発】は、粉体材料の造粒技術および焼成プロセスに関する多くのノウハウと特許技術を有する袖山ら(鹿児島県工業技術センター)が主体となった。

【課題3：再資源化された燃焼灰の建設材料への適用性】については、コンクリート材料を専門とする審良(3-1)、構造工学を専門とする木村(3-2)、実務経験と建材関連の知識を有する

馬庭(3-3)が、それぞれの得意分野を活かして各項目を分担した。最終的には、課題1~3の成果を、山口、武若、袖山、米盛が、産官学それぞれの立場の見地から検討を加えたうえで取り纏め、【最終目標：バイオマス発電における新しい循環システムの提案】に繋げた。なお、定期的な打合せを通じて情報の共有を図るとともに、結果の妥当性については相互に確認した。また、再現性の確認や得られた結果のフィードバックなど、必要に応じて計画を都度修正しつつ検討を進めた。

4. 研究成果

(1) 再資源化の観点からみた燃焼灰の特性評価

木質バイオマス燃焼灰の特性を明確にするために、密度、粒度分布、化学組成、ならびに各有害物質の溶出量を調査した。燃焼灰は、密度 2.49 g/cm^3 程度であり、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの混和材と同程度であること、粒度分布はこれらよりも粒径が大きい方向にスライドしてやや粗く、比表面積(ブレン値)が $2170 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度であること、シリカとカルシウムを同程度含み、アルミナが少ないことなどを明らかとした。加えて、セレンや六価クロムなどの有害成分も含んでおり、土壌環境基準と比較して、セレンで6倍、六価クロムでは30倍以上の溶出が認められた。一方、複数の木質バイオマス燃焼灰を入手し、その特性の違いについて検討した結果、生成プロセスに応じて、カルシウム、アルミナ、シリカの3成分のパランスが異なる可能性があることが分かった。

(2) 燃焼灰の特性に応じた無害化処理法の開発

無害化処理の一つとして、まずセメント硬化体とすることにより、セメント水和物中に有害物質を固定化する方法を検討した。また、モルタルに混和することにより、長期的な強度増進や組織の緻密化が認められたことから、ポゾラン活性を有している可能性も示唆された。さらに、地域の未利用資源であるシラスを加えて焼成することにより、有害物質を完全に固定化した新しい材料として再生する方法を見出した。この材料は、そのまま人工軽量骨材としても利用可能な物性を有しているが、さらに必要な成分を添加することで、反応性を高めた混和材の原料となる可能性がある。以下に、それぞれの無害化処理方法による具体的な成果を示す。

<セメント硬化体による無害化処理>

燃焼灰をモルタルに混和した場合の重金属溶出試験の結果から、六価クロム溶出量において、燃焼灰を混入していない OPC 供試体と燃焼灰を用いた供試体はほぼ同程度の溶出量となり、いずれも環境基準値以下となることが確認された。また、セレン溶出量に関しては、全ての水準で検出限界値以下となり環境基準値を下回ることが確認された。

<造粒焼成による無害化処理>

焼却灰を原料とする造粒焼成体の環境安全性を確認するために、造粒焼成体を $150 \mu\text{m}$ 以下に微粉碎した試料の六価クロムおよびセレン溶出量を測定した。溶出試験結果から、いずれも環境基準値以下であることはもちろん、焼却灰そのものの溶出量よりも大きく減少していることが確認され、造粒焼成の効果が確認された。

(3) 再資源化された燃焼灰の建設材料への適用性

再資源化された燃焼灰の建設材料としての適用性を検討するために、コンクリート用混和材あるいはコンクリート用人工軽量骨材としての適用性を検討した。以下に主な内容を示す。

<混和材としての適用性>

ここでは、燃焼灰を混和材として使用した場合の反応性の把握および耐久性の評価を行った。反応生成物の経時変化を測定するために、ペースト供試体を用いて熱重量・示差熱分析(TG-DTA)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を実施した。

図-1に Ca(OH)_2 (以下、CHと記す)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、燃焼灰に含まれる K_2O が多いためアルカリが高くなり、OPCに比べ反応が促進し多くCHを生成したと考えられる。その後、全ての配合において、材齢365日までCH消費量が増加し、それ以降同程度の値となっている。このことから、燃焼灰の非晶質部は供試体中のCHと反応していることが示唆される。

図-2にFT-IRの試験結果を示す。図より、OPC(0日)の測定結果には 900 cm^{-1} 付近にセメント由来の C_2S 、 C_3S のピークがある。また、燃焼灰($150 \mu\text{m}$ 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であると推察される。一方、材齢365日のペースト供試体の結果に着目すると、全ての配合において、 950 cm^{-1} 付近を頂点とするC-S-Hのピークがある。燃焼灰の置換率が高くなるに伴い透過率のピークが低くなる点や、原料である燃焼灰のピークが水和後になくなっている点から、燃焼灰が供試体中のCHと反応しポゾラン反応を起こしていると推察される。

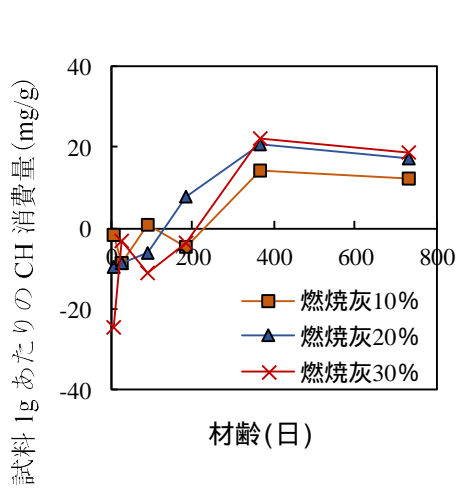


図-1 CH消費量

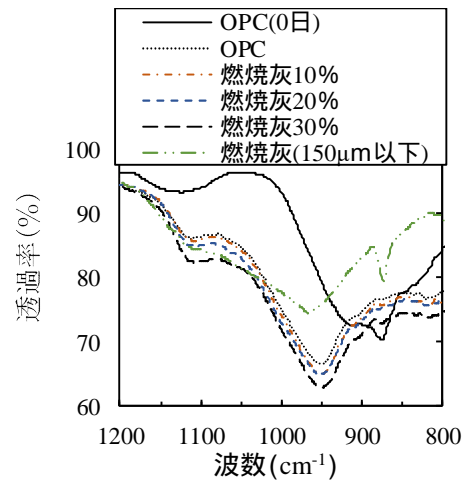


図-2 FT-IR測定結果

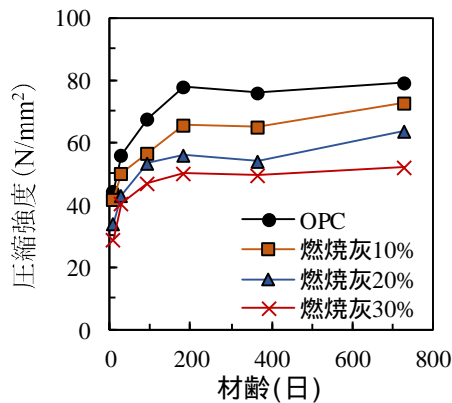


図-3 圧縮強度試験結果

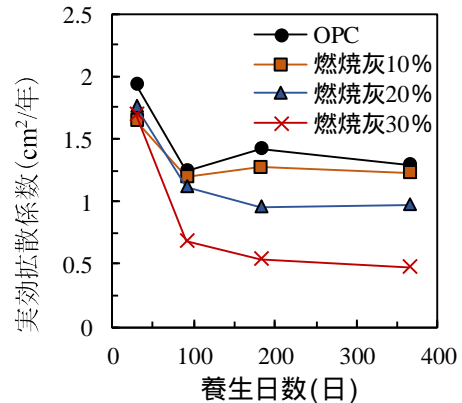


図-4 モルタル供試体の実効拡散係数

図-3 に強度試験の結果を示す。材齢初期からの強度発現性は一般的なポゾラン材料と同様に OPC よりも低い傾向にある。また、OPC は強度の増進が材齢 182 日までとなっているのに対して、燃焼灰を置換した配合は長期的に増進しており、特に、燃焼灰 10%、20% の配合が顕著に現れている。ただし、燃焼灰を使用することによる長期的な強度増加は認められるものの、材齢 730 日時点でも OPC より強度が低い。したがって、燃焼灰はポゾラン反応を有しているものの、強度増進に寄与する効果は小さいと推測される。一方、図-4 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 日まで実効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。一方、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% で顕著である。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。

また、図-5 に浸せき試験の結果を示す。OPC については、養生日数に関わらず見掛けの拡散係数は同程度の値となっている。一方、燃焼灰を置換した配合は養生日数の増加と共に見掛けの拡散係数は減少傾向にある。いずれの配合も、初期の養生では OPC より拡散係数の値が大きくなっているが、養生 182 日時点では OPC と同程度かそれよりも小さい値を示している。また、養生 365 日においては電気泳動試験と同様な傾向を示しており、燃焼灰の置換率を増加させるにしたがって見掛けの拡散係数は小さくなる傾向にあった。このことから、燃焼灰の混和によって遮塩性は向上するといえる。両試験の結果より、燃焼灰を混和したコンクリートは、OPC に比べ高い塩化物イオン浸透抵抗性を示すことが確認された。

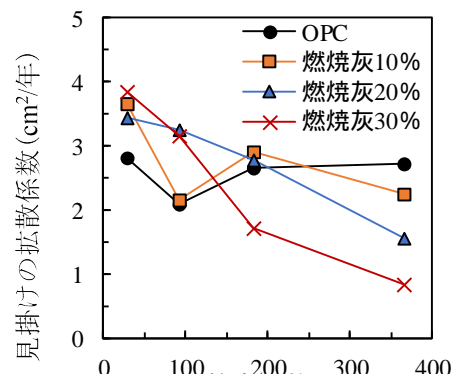


図-5 モルタルの見掛けの拡散係数

<人工軽量骨材としての適用性>

図-6 に CaO-Al₂O₃-SiO₂ 状態図における燃焼灰(IA)の位置と焼成目標を示す。焼成目標は Gehlenite(以下、C₂AS と記す)とした。C₂AS はアルカリ環境下で反応する鉱物とされており、骨材に含有させることで粗骨材とペーストの界面の結合が期待でき、強度増進や耐久性の向上に繋がると考えられる。焼成した骨材を用いて鉱物分析、六価クロム溶出試験、元素分析および物性試験を実施した。図-7 に焼成前後の XRD パターンを示す。焼成前には Quartz、CaCO₃ および Al₂O₃ のピークがあるが、焼成温度 1200 °C の波形にはいずれのピークも減少しており、C₂AS を生成していることが確認された。また、焼成後には Anorthite(CAS₂)や Cristobalite も確認された。Cristobalite を生成している場合は、アルカリ骨材反応の原因になるため注意が必要となる。図-8 に EDS の面分析結果を示す。Ca、Al については概ね一様に分布しているが、Si はばらつきがある。Si が多く含まれている場所は、燃焼灰が十分に焼成されていないか、または Cristobalite、Tridymite など生成している可能性がある。次に、図-8 の反射電子像に示す位置の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 状態を確認した。結果を図-9 に示す。XRD の結果と同様に C₂AS、CAS₂ および Cristobalite の生成が確認されたが、場所ごとにばらつきがあり一様には C₂AS を生成してはいない。以上のことから、均一な組成とするために焼成時間の変更などが必要であると考えられるが、目標となる C₂AS の生成を確認することができ、骨材製造の可能性を見出した。表-1 に作製した焼成骨材の物理・化学特性を示す。比較用として天然骨材である石灰岩、堆積岩の結果も併せて示す。焼成骨材の密度は小さく、吸水率が大きい。これは、混合した CaCO₃ が焼成の際に脱炭酸し発泡したことにより空隙が多くできたことが要因として考えられる。焼成骨材のビッカース硬さについては堆積岩よりも小さいものの、骨材として使用されている石灰岩よりも大きい結果となった。高温焼成によりセラミック化した骨材になることで、石灰岩よりも大きい値になったと推察される。現段階では、密度は小さいが、ビッカース硬さはある程度の値であるため、人工軽量骨材として利用できる可能性がある。

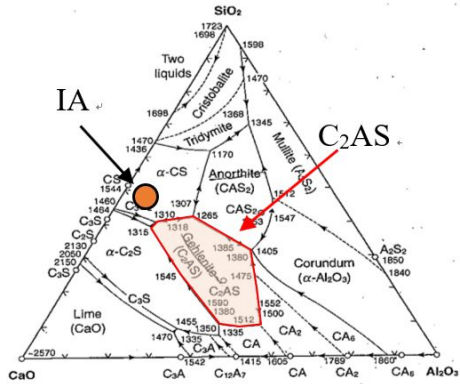


図-6 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 状態図

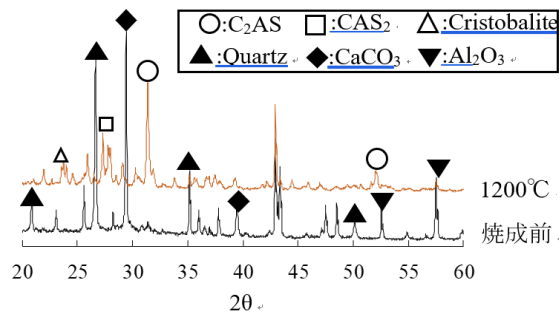


図-7 焼成骨材の XRD パターン

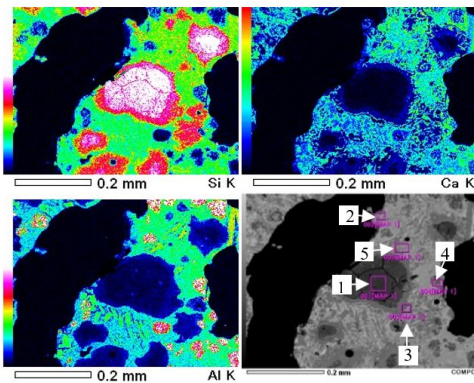


図-8 EDS 面分析測定結果

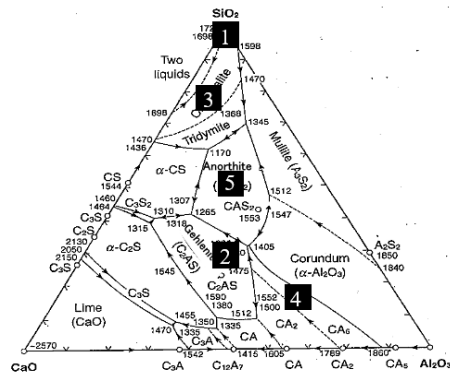


図-9 各測定位置の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 状態

表-1 焼成骨材の物理・化学特性

試料名	表乾密度 (g/cm ³)	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	ビッカース硬さ	化学成分(mass%)				
					SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
焼成前					25.2	37.4	18.6	7.8	1.7
焼成骨材	2.07	1.64	20.77	507.6	42.8	24.7	20.8	6.0	1.6
石灰岩	2.70	2.69	0.23	136.2	0.9	97.7	0.3	—	0.2
堆積岩	2.64	2.59	1.82	778.7	71.9	3.1	12.2	1.4	5.4

(4) 再資源化による資源循環システムの提案

上記の検討の結果から、燃焼灰のポゾラン反応性に着目したコンクリート用混和材としての活用方法や、焼成加工による人工軽量骨材としての活用方法、さらには、焼成時に酸化アルミニウム等を添加することで反応鉱物を含有した新たな機能性人工軽量骨材を製造する方法を提案した。また、これらのバイオマス燃焼灰の再資源化材料を、単独あるいは他の未利用資源を活用した機能性材料（シラスやメタカオリン等）と複合的に用いることで、コンクリートの遮塩性を向上させ、特に海洋構造物の耐久性を改善する効果があることを明らかとした。なお、本研究で検討した再資源化手法とそれによる効果が検証できたことから、特許出願していた「人工原料の製造方法、人工原料、および粉体組成物」に対する審査請求手続きを行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

・堀江亮介、福永隆之、山口明伸、武若耕司：木質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研究、日本コンクリート工学会年次論文報告集、査読有、Vol. 40, pp. 1941-1946、2018

〔学会発表〕(計 4 件)

- ・井上衛、武若耕司、山口明伸、審良善和、小池賢太郎、里山永光：シラス微留分がコンクリートの遮塩性に及ぼす影響について、平成 30 年度土木学会西部支部研究発表会、2019.3
- ・延岡あかり、審良善和、武若耕司、山口明伸、小池賢太郎、堀江亮介、福永隆之：国産メタカオリン含有人工ポゾランを使用したコンクリートの各種性能、平成 30 年度土木学会西部支部研究発表会、2019.3
- ・堀江亮介、福永隆之、山口明伸、武若耕司：木質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研究、日本コンクリート工学会年次大会 2018 (神戸)、2018.3
- ・堀江亮介、山口明伸、武若耕司、審良善和、小池賢太郎、福永隆之：木質系バイオマスボイラー燃焼灰のコンクリート用混和材としての利用に関する基礎的研究、土木学会西部支部研究発表会 (佐賀大学本庄キャンパス)、2017.3

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：人工原料の製造方法、人工原料、及び粉体組成物

発明者：山口明伸、袖山研一、吉村幸雄

権利者：鹿児島大学、鹿児島県

種類：特許

番号：特願 2016-183422

出願年：2016 年

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等：鹿児島大学工学部海洋土木工学科 <http://oce.oce.kagoshima-u.ac.jp/>
同建設材料研 <http://www.oce.kagoshima-u.ac.jp/~concrete/main/home.htm>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：武若 耕司
ローマ字氏名：TAKEWAKA KOJI
所属研究機関名：鹿児島大学
部局名：学術研究院理工学域工学系
職名：教授
研究者番号 (8 桁)：10155054

研究分担者氏名：木村 至伸
ローマ字氏名：KIMURA YUKINOBU
所属研究機関名：鹿児島大学
部局名：学術研究院理工学域工学系
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：10363607

研究分担者氏名：審良 善和
ローマ字氏名：AKIRA YOSHIKAZU
所属研究機関名：鹿児島大学
部局名：学術研究院理工学域工学系
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：60639376

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：袖山 研一
ローマ字氏名：SODEYAMA KENICHI
研究協力者氏名：塚本 翔悟
ローマ字氏名：TSUKAMOTO SYOGO
研究協力者氏名：米盛 直樹
ローマ字氏名：YONEMORI NAOKI

研究協力者氏名：吉村 幸雄
ローマ字氏名：YOSHIMURA YUKIO
研究協力者氏名：福永 隆之
ローマ字氏名：FUKUNAGA TAKAYUKI
研究協力者氏名：馬庭 秀士
ローマ字氏名：MANIWA HIDESHI