

秋田県北地域におけるBDF副生成グリセリンの活用 —コンクリート型枠離型剤の検討

東北職業能力開発大学校附属秋田職業能力開発短期大学校 三浦 誠・鎌田 萌人

1. はじめに

廃食油をリサイクルするBDF (Bio Diesel Fuel) はディーゼル車に直接給油できるカーボンニュートラルな燃料として注目されている。秋田県北鹿地域においても、米代川流域BDF製造事業連絡協議会が設立され、BDF生成が本格化している。しかし、BDF生成の副生成物である粗製グリセリンのリサイクルについては、さまざまな試みがなされているが、有効な活用法が少ない現状にある。そこで、当校とNPO法人工房JOYさあくる、鹿角衛生協業組合が共同で新たな廃グリセリンの活用法を検討している。すでに、鹿角衛生協業組合においては食物残渣や米糠と混合し堆肥化することが実用化され、ビニールハウス用ストーブの燃料化などの検討が行われている。また、全国的にみれば、重油と混合しボイラーの燃焼¹⁾、牛糞に添加し堆肥の発酵促進²⁾、ガス化による水素やエタノールの利用についての研究などが行われている³⁾。

コンクリート型枠離型剤としての活用は、鹿児島大学の有馬らによりすでに研究がなされている⁴⁾。しかし、BDF生成時の製法や触媒の違いにより、廃グリセリンの成分や性状には違いがある。そこで本稿では、大館市でBDFを生成しているNPO法人工房JOYさあくるの廃グリセリンを取り上げ、検討を行ったので、その現状を報告する。

2. 原理

2.1 BDFと廃グリセリン

アルカリ触媒法によるBDFの生成は、図1に示す反応となる。廃食油(油脂)にメタノールを加え、アルカリ触媒でエステル交換反応をおこなうことで、BDFとグリセリンが生成される。

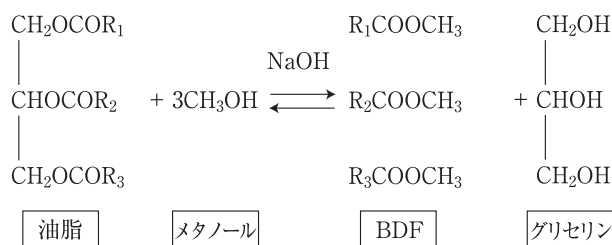


図1 BDF・グリセリン反応式

生成されるグリセリンは、BDF生成量の1割程度である。アルカリ触媒として水酸化ナトリウムを使用するとグリセリンは常温で固体状となる。また、触媒に水酸化カリウムを使用すると常温で液体状となることが知られている⁵⁾。

2.2 コンクリート型枠離型剤

コンクリート型枠離型剤はコンクリートと型枠との付着を防止し、脱型を容易にするためのものであり、コンクリート表面の着色や表面仕上げに支障がないことが要求される。また、鋼製型枠に対しては防食性も必要となる。コンクリート型枠離型剤はJISによる規格がなく、各メーカーが独自に性能を評

価している。離型剤の性状による分類としては、水性、油性に分かれるが、一般的に鉱物油を主原料とする油性離型剤が多く使用されている^{6,7)}。また、離型機構としては、物理皮膜型と化学反応型に分類できる。物理皮膜型は型枠表面に型枠に強固な塗膜を形成することで付着を防止する。一方、化学反応型は、コンクリートのアルカリ成分により、離型剤に含まれる油脂とセメントのカルシウム分が反応し撥水性のカルシウム石鹸を形成し、その面が剥離する⁶⁾。本稿で検討を行う廃グリセリンによる離型剤は水性の化学反応型に分類できる。

3. 試験方法

3.1 廃グリセリン

試験に使用した廃グリセリンは、JOYさあくでBDF生成時に副生成されたものである。廃グリセリンの分析結果の概要を表1に示す⁸⁾。

表1 廃グリセリンの物性⁸⁾

項目	分析結果	単位
性状	茶色 (軟らかい固体状)	
グリセリン分	25.2	%
脂肪分	6.47	%
灰分	5.6	%
メタノール分	2.0	%
アルカリ分	17.9	meq/100g
窒素分	0.02	%
硫黄分	0.01	%
液性 (pH)	10.2	
動粘度 (37.78℃)	440	mm ² /s
発熱量	24800	J/g

特徴としては原料が廃食油であり、灰分なども含まれ色は茶褐色である。比較的グリセリン分が少なく、脂肪分が含まれている。触媒として水酸化ナトリウムを使用するので液性はアルカリ性で、常温固体状である。

3.2 粘度

廃グリセリンの粘度について温度依存性を調べた。グリセリン自体はニュートン流体であり、粘度の測定にはC型回転粘度計を用いた。廃グリセリン

の温度を段階的に上昇させ測定を行った。また、溶媒として精製水を用い、廃グリセリン濃度を変化させ測定を行った。さらに、低温時の固化（高粘度化）防止のためエチレングリコールやイソプロピルアルコールを添加した場合についても測定を行った。エチレングリコールはリサイクル原料を想定し、自動車用クーラントを使用し、イソプロピルアルコールは電子部品洗浄剤廃液を利用した。

3.3 離型性

離型性はセメントの物理試験方法⁹⁾のモルタル供試体を作成する過程で評価を行った。モルタルは、普通ポルトランドセメントを使用し、骨材としてはセメント強さ試験用標準砂（社団法人セメント協会製）を用いた。標準砂とセメントの質量比S/Cは3:1とし、水セメント比W/Cは50%とした。

鋼製のモルタル供試体形成用枠に廃グリセリンを塗布し、モルタルを打設後、恒温恒湿庫で20±1℃、湿度80%RH以上で24時間養生後、脱型し、型枠に付着したモルタルや表面状態により、離型性を目視で評価した。

3.4 着色性

モルタル表面の着色については、分光測色計を用い測定を行った。脱型直後と室内養生で材齢7日のモルタル供試体について、それぞれ離型面の3点(底面と側面)を測定し評価を行った。

3.5 強さ試験

有機物はコンクリート強度の低下を引き起こすことが知られているため^{10,11)}、作成した供試体に対し、JISの強さ試験法に基づき⁹⁾、圧縮試験および曲げ試験を行った。

3.6 離型荷重

モルタルと型枠が離型するときの離型荷重の測定を行った。供試体は150mm×150mm、厚さ12mmのコンクリート型枠用合板（コンパネ）に離型剤を塗布し、φ60mm（内径φ56mm）、長さ35mmの塩化ビニル管を置き、そこにモルタルを打設しM12の

ボルトを埋め込む形とした (図2)。

恒温恒湿庫で気温20℃, 湿度80% RH以上で養生

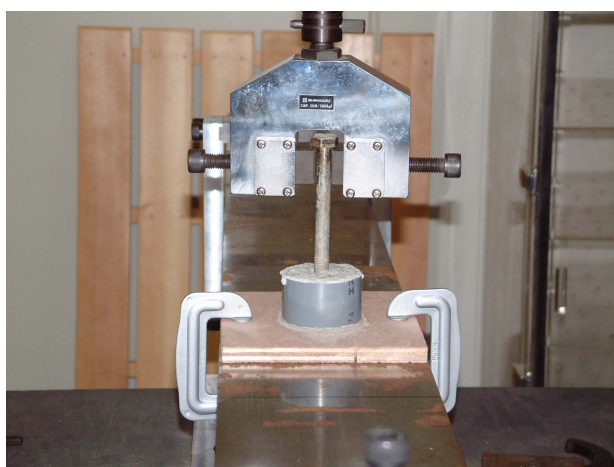


図2 離型荷重測定用供試体

し材齢3日で試験を行った。ボルトとコンパネを試験機に固定し, 1mm/minの速度で引張り, コンパネと供試体が離型するまでの荷重をロードセルを用い測定を行った (図2)。その後, 測定した荷重から供試体の重量を差し引き, 離型荷重を求めた。

3.7 防食性

廃グリセリン離型剤を使用した場合の鋼製型枠の防食性を評価した。鋼製型枠を研磨後, エチルアルコールで脱脂し, 離型剤を塗布した。一定時間室温養生した後, 恒温恒湿庫で気温30℃, 湿度90% RHの高温高湿環境を作り24時間存置した。廃グリセリン離型剤を塗布した場合と塗布しない場合, 市販の水性離型剤を塗布した場合で, 腐食 (赤錆び) の発生を目視で評価した。

4. 結果と考察

図3に廃グリセリン粘度の温度依存性を示す。粘度 η の対数は熱力学温度 T の逆数に比例する。したがって, 廃グリセリンは狭い温度範囲であれば, Andradeの(1)式に従うことになる¹²⁾。

$$\ln \eta = A + BT^{-1} \quad (1)$$

ここで, A , B は定数である。

廃グリセリンを市販の離型剤と比較すると, 市販

品は293K (20℃)において $\eta \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となり, 廃グリセリンは高粘度であることがわかる。また, 刷毛塗りすることを考慮し, 塗料と比較すると, 水性合成樹脂塗料では $\eta \sim 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。したがって, 廃グリセリンは328K (55℃)以下になると刷毛塗りも困難となる。温度の上昇とともに粘度は低下するが, 現実的には常温での使用が求められる。また, 噴霧器で噴霧する場合は, さらに粘度を下げる必要がある。

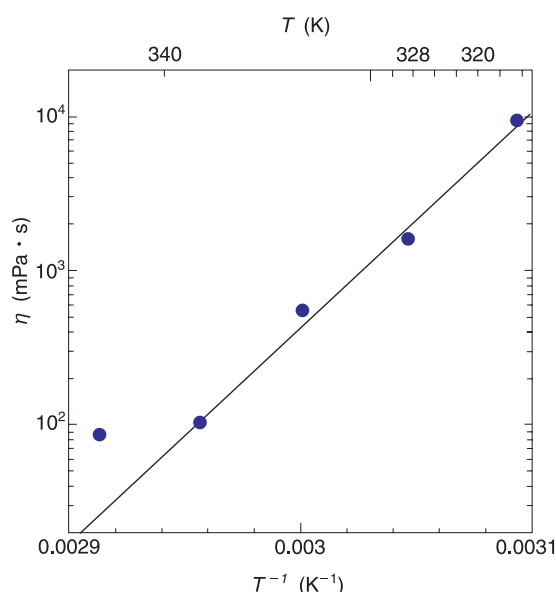


図3 廃グリセリン粘度の温度依存性

$$\eta = \exp(-8.951 \times 10 + 3.185 \times 10^4 T^{-1})$$

そこで, 廃グリセリンに水を加え, 粘度を下げることにした。図4に323K (50℃)と298K (25℃)における廃グリセリン粘度 η の濃度 C_G 依存性を示す。濃度と粘度のモデル式はいくつかの提案がなされているが, 廃グリセリンの場合も粘度 η の対数が濃度 C_G に比例し, (2)式が成り立つ。

$$\ln \eta = A + BC_G \quad (2)$$

ここで, A , B は定数である。

廃グリセリン濃度が50wt%では, 市販の離型剤と遜色ない粘度となった。

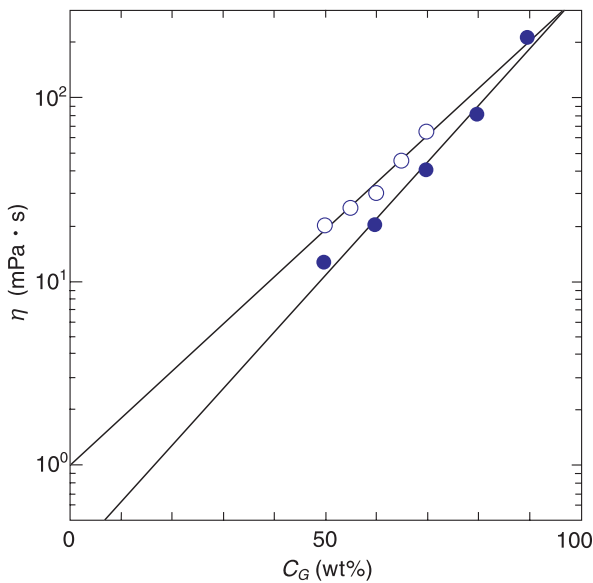


図4 廃グリセリン粘度の濃度依存性

- : $T = 323 \text{ K}$, $\eta = \exp(-1.132 + 7.029 \times 10^{-2} C_G)$,
- : $T = 298 \text{ K}$, $\eta = \exp(-1.474 \times 10^{-2} + 5.890 \times 10^{-2} C_G)$

しかし、廃グリセリン濃度を50wt%と低くした場合においても低温時に再固化（高粘度化）することがわかった。そこで、再固化を防止するために自動車用クーラント廃液として使用されるエチレングリコールおよび電子部品洗浄剤廃液のイソプロピルアルコールを添加した。その結果、油脂などに対し溶解力の強いイソプロピルアルコール廃液を10wt%添加することで改善がみられた。

図5にイソプロピルアルコール廃液を添加した場合の粘度を示す。283K（10℃）までは $\eta \sim 10^2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、278K（5℃）でも Andradeプロットからは外れるが、十分刷毛塗り可能な粘度である。

一方で離型剤の廃グリセリン量が減ると離型性が悪くなる可能性がある。そこで廃グリセリン量と離型性について評価を行った。図6に脱型した型枠を示す。廃グリセリン量が多いほどモルタルの付着が少なく離型性が良いことがわかる。廃グリセリンが80wt%では市販の水性離型剤と同等の離型性であることが確認できる。

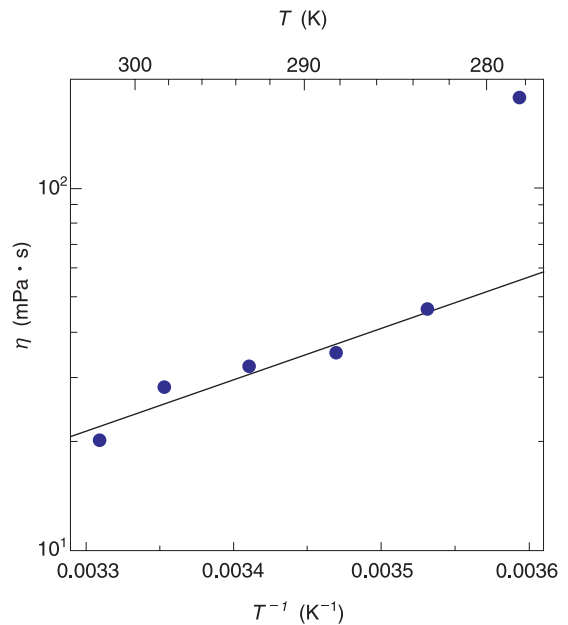


図5 イソプロピルアルコール添加の廃グリセリン粘度の温度依存性

- イソプロピルアルコール 10wt%, 廃グリセリン 50wt%,
 $\eta = \exp(-7.758 + 3.276 \times 10^3 T^{-1})$

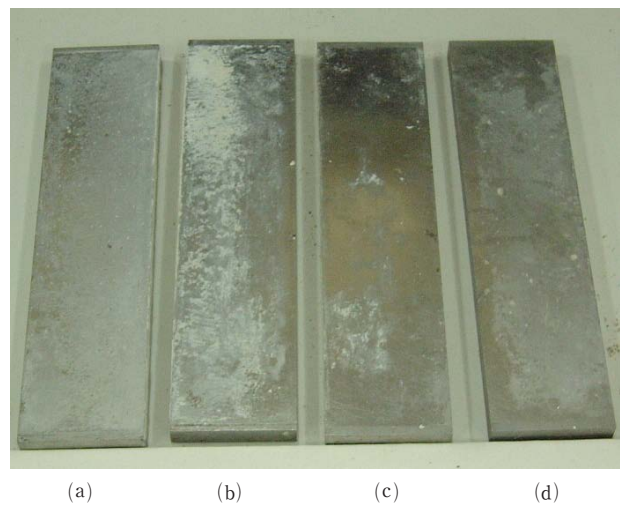


図6 離型後の型枠

- (a): 離型剤なし, (b): グリセリン50wt%,
- (c): グリセリン80wt%, (d): 市販水性離型剤.

また、グリセリン濃度を低くした場合でも、離型剤塗布後の養生時間を長くすることで、離型性は改善できた。廃グリセリン濃度を50wt%とし、離型剤塗布後の養生時間を6時間とした場合には、モルタルの付着も少なく離型できることが確認できた。

表2に離型後のモルタル表面の測色結果を示す。

廃グリセリンは不純物が多く茶褐色であり、モルタル表面における着色の影響を調べた。修正マンセル表色系HV/Cにおいて、Hはマンセル色相、Vは明度、Cは彩度を意味する。修正マンセル表色系の結果では、彩度が低く、ほぼ無彩色であり、明度の差も離型剤を使用しない場合と比較して0.2程度であり、ほぼ同色であることがわかる。また、 $L^*a^*b^*$ 表色系で離型剤を塗布しなかった場合との色差 ΔE^* も1.7と小さく、一般的に同じ色と判断されるレベルの色差である¹³⁾。したがって、離型剤を使用しない場合とほぼ同色であり、着色の影響は少ないといえる。

表2 離型剤のモルタル着色の影響 (材齢7日)

	離型剤なし	グリセリン 50wt%	市販水性 離型剤
修正マンセル 表色系 HV/C	4.0GY 3.5/0.8	3.6GY 3.7/0.8	3.0GY 3.4/0.8
$L^*a^*b^*$ 表色系 色差 ΔE^*	-	1.7	1.7

図7には離型荷重 f_r の測定を行った結果を示す。グリセリン離型剤を塗布した場合は、塗布しない場合と比べ、離型荷重は減少し、離型しやすいことがわかる。また、市販の水性離型剤と比較しても、遜色ない結果が得られた。

脱型したモルタル供試体について材齢14日の圧縮強さ f_c と曲げ強さ f_b の測定を行った。モルタル供試

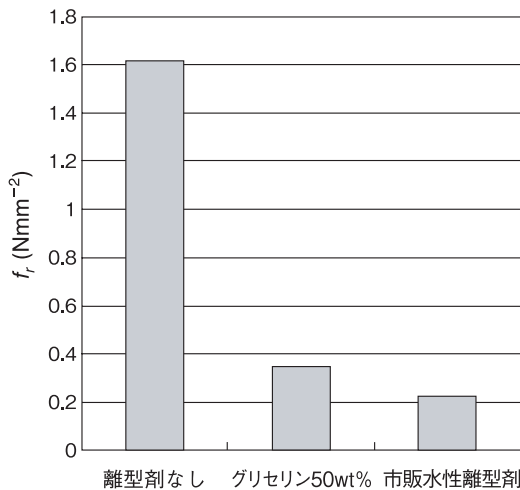


図7 離型荷重

体の圧縮強さの測定結果を図8に示す。ここで、グリセリン濃度 C_G が0 wt%の場合は、離型剤を塗布していないことを意味する。

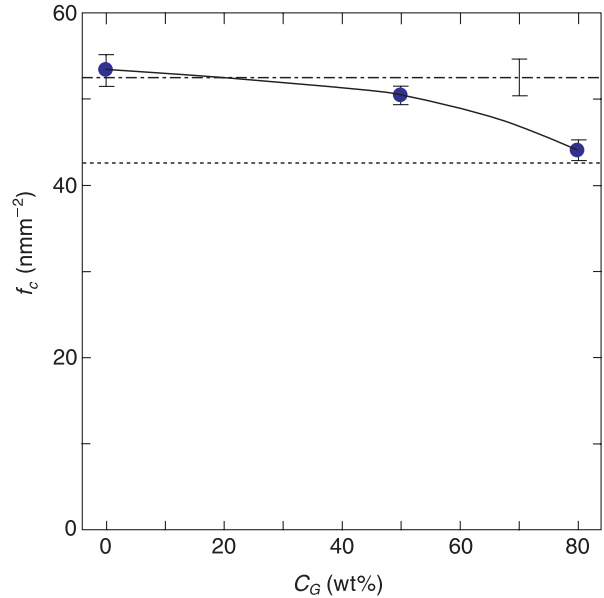


図8 圧縮強さ(材齢14日)のグリセリン濃度依存性
---:材齢28日圧縮強さ規格, - - -:市販水性離型剤

JISによれば普通ポルトランドセメントの材齢28日における圧縮強さの規格は42.5 N/mm²であり¹⁴⁾、材齢14日で規格を満たしている。しかし、グリセリン量が80wt%の場合は離型剤を使用しない場合と比べ、強さが低下する結果となった。これは、グリセリン量が多いとモルタル表面の硬化遅延が起こるためと考えられる。一方、曲げ強さについては、顕著な変化は確認されなかった。

図9は鋼製型枠に対する防食性について、観察した結果を示す。離型剤を塗布しない場合は、腐食(赤錆)の発生が確認できる(図9a)。廃グリセリン離型剤を塗布した場合は腐食の発生は認められず(図9b)、市販離型剤と同様(図9c)に防食性が確かめられた。これは、液性がアルカリ性であることから、表面に不働態皮膜が形成され、防食できたと考えられる。



図9 型枠の腐食状況

(a): 離型剤なし, (b): 市販水性離型剤,
(c): グリセリン50wt%.

これらの結果を総合し、廃グリセリン離型剤の組成は表3とした。

表3 廃グリセリン離型剤組成

成分	wt%
廃グリセリン	50
精製水	40
イソプロピルアルコール廃液	10

5. まとめ

BDF生成に伴う副生成グリセリンのコンクリート型枠離型剤への活用について検討を行った。その結果、離型性、着色性、離型荷重、防食性について

は市販の水性離型剤と同等の結果が得られた。しかし、グリセリン量が80wt%と使用量が増えると圧縮強さの低下が確認された。また、本稿で使用した廃グリセリンは水酸化ナトリウム触媒のため常温で固体状であるが、精製水40wt%、イソプロピルアルコールを10wt%添加することで低温でも液状を保つことができた。

今後としては、実際のコンクリート施工現場での使用を検討し、問題点を調査する予定である。

最後に本研究の機会を戴いたJOYさあくるの鈴木千里氏、鹿角衛生協業組合の豊口裕氏ならびに赤倉宗一氏に感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) 亀井満：産業機械，pp.17-19，(2007)。
- 2) 石崎重信・岡崎好子：千葉県畜産総合研究センター研究報告，6，pp.45-54，(2006)。
- 3) 柳下立夫：バイオマス科学会議発表論文集，3，pp.102-103，(2008)。
- 4) 有馬武城・吉永謙二・亀田昭雄：鹿児島大学技術系職員研修（ポスター），(2003)。
- 5) 全国都市清掃会議：一般廃棄物に係る新基準策定調査報告書，p.66，(2006)。
- 6) 萩原純一：コンクリート製品技術者のための離型剤入門，<http://www.con-pro.net/readings/rikeizai/>。
- 7) O.Yamanaka：コンクリート離型剤について，<http://www.me.ccnw.ne.jp/osamu717/concreteformoil.html>。
- 8) 産業公害・医療研究所八戸分室：分析報告書，805LA0501，(2008)。
- 9) JIS R 5201：セメントの物理試験方法，(1997)。
- 10) 水上国男：化学的腐食，pp.28-32，情報堂出版，(1988)。
- 11) 木村富夫：日本建築学会学術講演梗概集，A，pp.1229-1230，(1993)。
- 12) 化学工学会：化学工学便覧，p.91，丸善，(1991)。
- 13) 日本電色工業：色の許容差の事例
http://www.nippondenshoku.co.jp/web/japanese/colorstory/08_allowance_by_color.htm。
- 14) JIS R 5210：ポルトランドセメント，(2003)。