

### 3-5 水熱固化法による機能材料化及び安定化技術の開発

笈田幹弘、前浪洋輝、田中英昭、三浦正嗣、井須紀文（株 I N A X）

#### 1. 研究の目的と概要

現在、大量生産・大量消費・大量廃棄による化石エネルギーの枯渇及び廃棄物の増加が大きな問題となっており、このような環境への負荷を低減する循環型社会の構築が求められている。その取り組みとして、本研究では、都市から排出される無機廃棄物を対象とし、これらを水熱固化法によって機能性を有する土木・建築材料として再資源化することを目的とした。

水熱固化法は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする原料に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加・混合し、プレス成形した後に $200^\circ\text{C}$ 以下の飽和蒸気圧下で水熱処理して固化する技術であり、特長として、廃熱を利用できる低エネルギーの固化技術であるため焼成と比較して $1/5$ のエネルギーで材料化できること、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする幅広い無機廃棄物に対応できること、ナノサイズの微細孔を制御することで機能性を付与できること、生成相を制御することで重金属類を安定化できる可能性があること等が挙げられる。

この水熱固化技術を用いて下記項目を満足することを最終目標とした。

- ・廃棄物配合率 90%以上。
- ・高い機能（調湿性、保水性など）を有する。
- ・実使用場面において有害な重金属類の溶出が許容量以下である。

まず、研究対象とする無機廃棄物を選定するために、各種無機廃棄物の発生状況・処理状況を調査して、その中で代表的と考えられる廃棄物を入手し、それらのキャラクターゼーションを実施した。キャラクターゼーションの結果から、対象廃棄物を都市ゴミ焼却灰、都市ゴミ焼却飛灰、下水汚泥焼却灰、コンクリートがら、建設汚泥の5種に決定し、それらの水熱固化による強度発現及び重金属類の溶出挙動を検討した。その結果、実験室サイズ（ $40\text{mm}\times 15\text{mm}\times 10\text{mm}$ ）において、廃棄物配合率80～90%で5MPa（実用強度の目安）を満足する原料前処理条件及び水熱固化処理条件を確立した。

さらに、スケールアップを図り、実製品サイズ（ $200\text{mm}\times 200\text{mm}\times 60\text{mm}$ ）において、建設汚泥、コンクリートがら及び下水汚泥焼却灰を原料として用い、インターロッキングブロックとして実用強度を満足する廃棄物配合率85%の舗装材を開発し、工場にて試作した。作製した舗装材は愛知県産業技術研究所に試験施工し、フィールドテストを実施している。曝露開始から2年半が経過したが、不具合は無く十分な性能を示している。

機能面では、水熱固化によりナノサイズの微細孔を制御することで高い機能性を付与できることがわかり、木材と同等あるいはそれ以上の調湿性能を有する材料を開発した。また、VOC（ホルムアルデヒド）を厚生労働省のガイドライン以下まで低減できる水熱固化材料を開発した。また、レンガやコンクリートを上回る高い保水性を有する材料も開発でき、ヒートアイランド現象の抑制効果が期待できることがわかった。

また、材料化するにあたって懸念された無機廃棄物からの重金属類の溶出は、水熱処理により生成するアパタイトをはじめとした水熱反応生成物により安定化され、溶出を低減できることが判明し、重金属の安定化技術として水熱処理が有効であることが示された。

## 2. フェーズ I の成果

### 2-1. 目的及び目標

フェーズ I では、研究対象とする原料廃棄物を選定し、それらの水熱固化における強度発現挙動ならびに重金属類の溶出挙動を把握して、材料として十分な強度を満足する前処理条件及び固化処理条件を確立すること、さらに、実用化に向けた取り組みとして、実製品サイズ（200mm×200mm×60mm）へのスケールアップを検討して工場生産可能な調合条件を確立すること、また、実製品を試作し、フィールドテストを実施して実環境下における適応性を把握することを目的とした。

フェーズ I の目標は、①廃棄物利用率 75%以上、②環境庁告示第 46 号（環告 46 号）の溶出基準クリアである。

### 2-2. 方法及び結果

#### 2-2-1. 原料のキャラクタリゼーション

研究対象とする無機廃棄物を選定するために、愛知県内における各種無機廃棄物の発生状況及び処理状況を調査した。なお、産業廃棄物は基本的に対象外としたが、都市生活に密接に関わる建設廃材（コンクリートがら）及び残土（建設汚泥）は対象とした。

都市ゴミは愛知県内で年間 270 万 t 発生しており、これらの焼却処理により焼却灰 30 万 t 及び焼却飛灰 4 万 t が発生し、ほとんどが埋め立て処分されている。下水汚泥焼却灰は愛知県内で年間 1.8 万 t 発生した内、1.1 万 t が掘削土と混合しての埋め戻しや透水性ブロック、レンガ、タイル、セメント等の原料に有効利用されているが、0.7 万 t が埋め立て処分されている。コンクリートがらは 120 万 t 発生しており、再利用率は 90%以上と高く、路盤材などに再利用されているが、12 万 t が埋め立て処分されている。建設汚泥は、発生量が 47 万 t、再利用率は 17%程度と低く、39 万 t が埋め立てられている。以上、再利用が進められているものもあるが、まだかなりの量が廃棄処分されており、有効活用法の検討が必要とされている状況であることがわかった。そこで、これらの廃棄物を研究対象とすることに決定した。

愛知県内において発生した前述の廃棄物入手し、特性を把握するために原料のキャラクタリゼーションを実施した。各廃棄物の化学組成ならびに構成鉱物を表 1,2 に示す。都市ゴミ焼却飛灰以外は、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分であることがわかった。都市ゴミ焼却飛灰は、Cl成分が 20%程含まれており、鉱物組成からcalcium chloride hydroxide(CaClOH), halite(NaCl), sylvite(KCl)等の塩類が存在することが判明した。下水汚泥焼却灰は、P成分が 22%と多く含まれており、主にquartz, calcium iron phosphate(Ca<sub>9</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>)として存在することが分かった。

表 1. 各種無機廃棄物の化学組成

廃棄物名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al/(Si+Al) (atomic ratio)
都市ゴミ焼却灰	38	14	9.7	21	1.8	4.6	0.9	0.8	3.1	0.18
都市ゴミ焼却飛灰	4.2	1.8	0.8	26	16	9.7	35	2.8	0.3	0.20
下水汚泥焼却灰	32	15	10	8.6	2.8	1.7		1.2	21	0.22
コンクリートがら	68	11	3.0	11	2.9	1.9		0.4		0.08
建設汚泥	68	16	3.7	2.4	3.9	2.8		1.6		0.12

表 2. 各種無機廃棄物の構成鉱物

廃棄物名	鉱物名
都市ゴミ焼却灰	quartz, gehlenite, corundum, calcite, hematite
都市ゴミ焼却飛灰	quartz, calcium chloride hydroxide, halite, sylvite, anhydrite
下水汚泥焼却灰	quartz, calcium iron phosphate, hematite
コンクリートがら	quartz, orthoclase, albite, calcite, muscovite
建設汚泥	quartz, orthoclase, albite, muscovite

## 2-2-2. 水熱固化試験

### (1) 原料

前述の無機廃棄物 5 種を出発原料とした。ただし、前処理の必要な原料（都市ゴミ焼却灰、コンクリートがら）については、前処理（磁選により脱鉄し、ジョークラッシャー及びロールクラッシャーにより粗砕した後、ボールミルを用いて微粉碎）したものを使用した。各廃棄物の平均粒子径を表 3 に示す。

表 3. 各種無機廃棄物の平均粒子径

廃棄物名	平均粒子径 (μm)	
	原料	ボールミル粉碎後
都市ゴミ焼却灰	14600	4.2
都市ゴミ焼却飛灰	21	未粉碎
下水汚泥焼却灰	20	未粉碎
コンクリートがら	27900	5.9
建設汚泥	59	14.8

### (2) 調合

CaO源としてCaCO<sub>3</sub>（試薬特級、和光純薬工業㈱社製）を 1000℃で 5 時間仮焼後得られたCaOを加水消化して得たCa(OH)<sub>2</sub>を使用した。各原料廃棄物とCa(OH)<sub>2</sub>を原料：Ca(OH)<sub>2</sub>=9：1 [質量比]となるように秤量し、エタノールを用いて乳鉢内で湿式混合した後、80℃で 2 時間乾燥した。

### (3) 成形

成形用に蒸留水を加えて乳鉢内で混合を行った後（含水率 9.1mass%）、油圧プレス機（㈱名工精機製）を用いて、成形圧力 30MPa で一軸加圧成形して 40mm×15mm×10mm の成形体を作製した。

### (4) 水熱処理

成形体及び水（20ml）をテフロン内筒型密閉容器（容量：300ml，耐圧硝子工業㈱社製）に入れ、容器を精密恒温器（DFS62，ヤマト科学㈱社製）内に置いて、180℃で 6 時間、飽和水蒸気圧下でオートクレーブ処理した。

## (5) 評価

作製した水熱固化体は、強度試験機 (TENSILON RTM-500, A&D 社製) を用いて曲げ強度 (3点曲げ試験法, 支点間隔:30mm, クロスヘッドスピード 0.5mm/min, n=5) を測定し、生成相を XRD (RAD-B, 理学電機工業(株)製) で同定した。

### 2-2-3. 生成相

各種無機廃棄物の水熱処理による生成相を図 1 に示す。下水汚泥焼却灰以外の水熱固化体において、tobermorite ( $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 及びhydrogarnet ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ ) が生成することが判明した。これらは、 $0.05 < \text{Al}/(\text{Si} + \text{Al}) < 0.24$  の時に生成することが報告されており、今回の結果も一致している。都市ゴミ焼却灰においてはhydrogarnetのピークが高く、コンクリートがらにおいてはtobermoriteの高いピークが観察された。下水汚泥焼却灰においては、生成相が明確に観察されなかった。また、Naを含有した都市ゴミ焼却灰では、analcime ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、Clを含有した都市ゴミ焼却飛灰ではFriedel's Salt ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) が生成した。

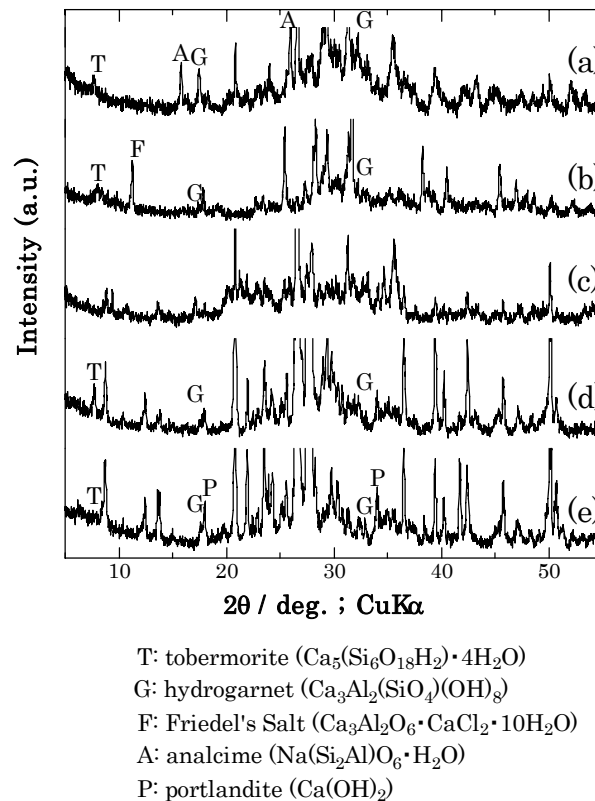


図 1. 各水熱固化体の XRD パターン

(a)都市ゴミ焼却灰、(b)都市ゴミ焼却飛灰、  
(c)下水汚泥焼却灰、(d)コンクリートがら、(e)建設汚泥

### 2-2-4. 強度発現

各種無機廃棄物の水熱処理前後の曲げ強度及び高密度をそれぞれ図 2、表 4 に示す。全ての原料において水熱処理による強度発現が認められ、高密度  $1200 \sim 1600 \text{kg/m}^3$  で曲げ強度  $3.2 \sim 16.2 \text{MPa}$  を示した。tobermorite及びhydrogarnetの高いピークが観察された都市ゴミ焼却灰及びコンクリートがらの水熱固化体は、それぞれ  $16.2 \text{MPa}$ 、 $9.4 \text{MPa}$  と高い曲げ強度を示した。コンクリートがらと建設汚

泥は似通った化学組成であるが、曲げ強度に差がみられた。建設汚泥はコンクリートがらと比較して粒子が大きく、粗い粒子は水熱処理時の反応性が低いので生成物量が少なくなり強度がコンクリートがらよりも低くなったと考えられる。また、都市ゴミ焼却飛灰においては、**tobermorite**及び**hydrogarnet**の生成にもかかわらず顕著な強度発現がなかった。これは、含まれる塩類が水熱処理時に溶出したことによる嵩密度の低下によると考えられる。

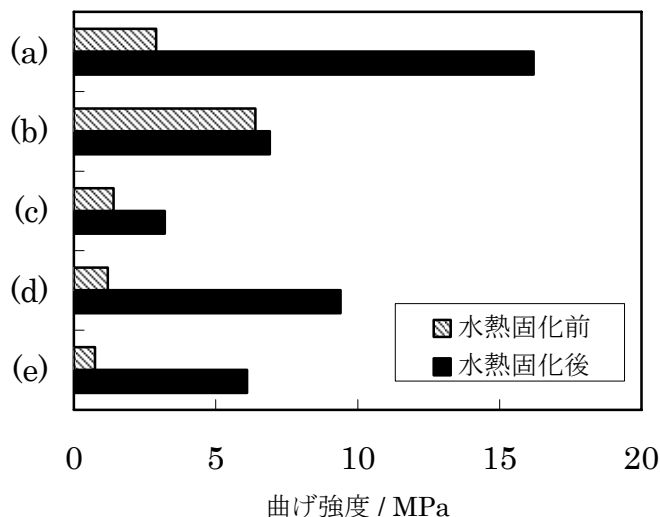


図 2. 水熱固化前後における曲げ強度の変化  
(a)都市ゴミ焼却灰、(b)都市ゴミ焼却飛灰、(c)下水汚泥焼却灰、  
(d)コンクリートがら、(e)建設汚泥

表 4. 水熱固化前後における嵩密度の変化

廃棄物名	嵩密度 (kg/m <sup>3</sup> )	
	水熱固化前	水熱固化後
都市ゴミ焼却灰	1470	1470
都市ゴミ焼却飛灰	1580	1340
下水汚泥焼却灰	1200	1200
コンクリートがら	1420	1410
建設汚泥	1570	1550

### 2-2-5. 重金属の溶出挙動

各無機廃棄物及びそれらの水熱固化体について、環告 46 号に準拠した溶出試験を実施し、重金属類 (As, Cd, Cr<sup>6+</sup>, Pb, Se) の溶出挙動を調査した。溶出試験結果を表 5 に示す。コンクリートがら及び建設汚泥は、水熱固化前後共に環告 46 号の溶出基準を満足した。都市ゴミ焼却飛灰では、水熱処理によってPbの溶出が 1/40 に減少した。水熱処理時に溶出したPbは 3mg/lであるため、固化体中にPbが固定化されたと考えられる。下水汚泥焼却灰では、水熱処理によってAs及びSeの溶出が抑制され、溶出基準を満足することがわかった。これらの結果は、水熱処理による重金属類の安定化の可能

性を示した。

表 5. 重金属類の溶出

廃棄物名	溶出量 (mg/l)					
	原料			水熱固化後		
	Pb	As	Se	Pb	As	Se
都市ゴミ焼却灰	0.29	—	—	0.39	—	—
都市ゴミ焼却飛灰	125	—	—	3.11	—	—
下水汚泥焼却灰	—	0.1	0.2	—	—	—
コンクリートがら	—	—	—	—	—	—
建設汚泥	—	—	—	—	—	—

—:検出限界以下、Pb:<0.008、As:<0.006、Se:<0.004

## 2-2-6. 工場試作及びフィールドテスト

### (1) 原料

原料は、粒径の異なる建設汚泥 2 種 (0.075mm 以下及び 0.075~5mm)、下水汚泥焼却灰、コンクリートがら (1~5mm) 及び消石灰 (超特号, 宇部マテリアル(株)社製) を用いた。建設汚泥は愛知県内の汚泥中間処理業者から篩い分け後の 0.075mm 以下及び 0.075~5mm の 2 種を入手し、0.075mm 以下の汚泥は、前田陶料株式会社へ委託し、湿式ボールミル粉砕した後にスプレードライヤーで造粒・乾燥したものをを用いた。0.075~5mm の汚泥は乾燥して水分を除去して用いた。下水汚泥焼却灰は、愛知県内の下水汚泥処理場で排出された焼却灰を用いた。コンクリートがらは、愛知県内の中間処理業者から粒径 40mm 以下のコンクリート再生砕石を入手し、これを粉砕機及び篩を用いて 1~5mm に粒径を調製して用いた。

### (2) 配合設計

原料を表 6 に示す割合で混合し、さらに成形含水用に外割で 7%の水を混合した後に、プレス機で成形圧力 30MPa で一軸加圧成形して 200mm×200mm×60mm の成形体を作製し、成形性を確認した。なお、成形性を良くするためにプレススピードをできるだけ遅くし、一回のプレスには 60s 程度を要した。成形性が良好でありプレス成形が可能であった成形体は 180℃で 6 時間のオートクレーブ処理を行い、水熱固化体を得た。得られた固化体に対して曲げ強度を評価した。

表 6. 調合表

No.	細粒			粗粒	
	建設汚泥 (0.075mm 以下)	下水汚泥焼却灰	消石灰	コンクリートがら (1~5mm)	建設汚泥 (0.075~5mm)
1	48	12	20	20	0
2	45	10	20	25	0
3	40	10	20	30	0
4	40	5	20	35	0
5	20	10	20	20	30
6	15	10	15	20	40
7	10	10	20	20	40
8	10	10	10	20	50

No.1～8の調合における成形性及び曲げ強度の評価結果を表7に示す。No.1～5の調合において、プレス成形時にラミネーション（図3）が生じ、成形が困難であることがわかった。これは、細粒原料（建設汚泥（0.075mm以下）、下水汚泥焼却灰、消石灰）の割合が多いため原料が嵩高くなり、プレス成形時に空気が抜けにくくなったためと考えられる。No.6～8については、プレス成形が可能であり、水熱固化体が得られた。したがって、粗粒原料の割合を60%以上とすることで、良好な成形性が得られることがわかった。

表7. 成形性及び曲げ強度

No.	成形性 (○…成形可、 ×…成形不可)	曲げ強度 (MPa)	細粒原料の 割合(%)	粗粒原料の 割合(%)
1	×	—	80	20
2	×	—	75	25
3	×	—	70	30
4	×	—	65	35
5	×	—	50	50
6	○	4.8	40	60
7	○	4.9	40	60
8	○	4.1	30	70

プレス成形が可能であり、水熱固化体を作製できたNo.6～8の固化体の曲げ強度はそれぞれ4.8MPa、4.9MPa、4.1MPaであった。目標としていた5MPaには若干及ばなかったが、工場生産を可能とするために成形性を優先させることにし、また、No.7よりも強度は若干劣るが廃棄物配合率が高いため、No.6を実用化に向けた工場試作用の調合に決定した。

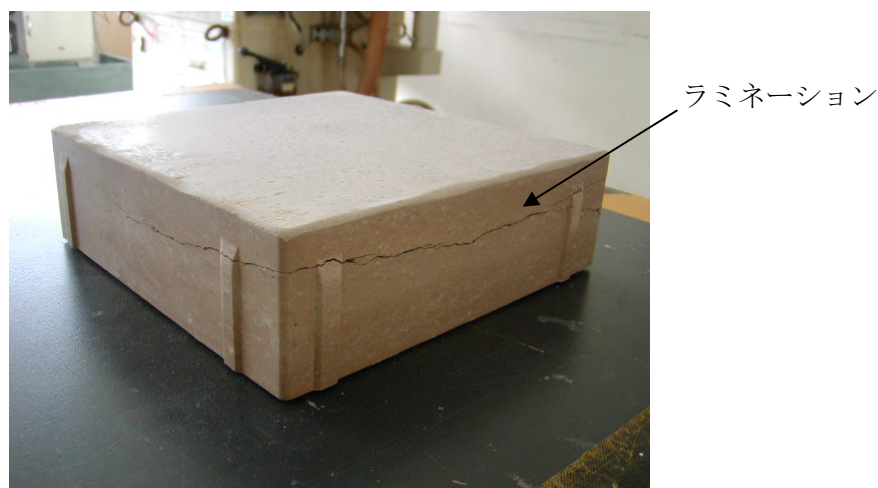


図3. ラミネーションの入った成形体

### (3) 工場試作

No.6の調合割合となるように各原料を入手及び前処理し、(株)INAX土浦工場にて舗装材（大きさ：200mm×200mm×60mm）2,500枚（黄色：2,000枚、赤色：500枚）（=100m<sup>2</sup>分）の製造を行った。なお、着色のため顔料を適量添加した。製造工程のフローを図4に示す。

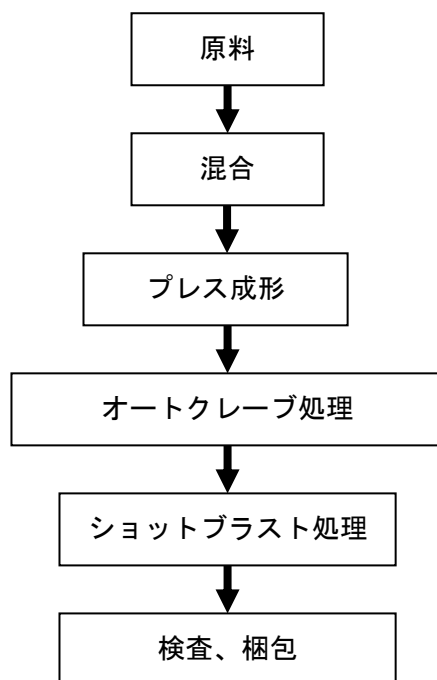


図 4. 製造フロー

各原料はアイリッヒミキサーで混合後、図 5 に示すプレス機により成形を行い、図 6 に示すオートクレーブで水熱処理（条件：180℃-6h）を行った。その後、水熱処理後の固化体表面の品位を標準化させるためにショットブラスト処理を行い、検査・梱包した後、製品とした。なお、プレス工程に



図 5. プレス機



図 6. オートクレーブ

において、プレススピードを遅くしたために通常品（ソイルセラミックス，(株)INAX 社製）と比較して 1.2 倍程のプレス時間がかかり、製造効率が低下したが、その他の製造工程において特に問題は生じず、本調査における舗装材が工場の生産ラインで製造できることがわかった。

#### （４）フィールドテスト

製造した舗装材 80m<sup>2</sup>の試験施工を行った。施工場所は、愛知県産業技術研究所の歩道の一部を利用した。工事は通常のインターロッキングブロックの施工と同様の工程（土のすき取り → 路盤材転圧 → 縁石の設置 → 砂ぶせ → 舗装材施工）で行った。今回試作した固化体は、インターロッキングブロックと同様に施工することが可能で、施工業者へのヒアリングから、施工性に問題がないことを確認した。

舗装材の外観や性能等の経時変化をモニタリングするために、フィールドテストを開始した（図 7）。



曝露開始から2年半が経過したが、不具合の発生はなく十分な性能を有していることが判明した。



図7. フィールドテスト風景

#### (5) 開発品の性能比較

開発品と他素材について、曲げ強度（3点曲げ試験法，支点間隔:160mm，クロスヘッドスピード0.5mm/min）、嵩密度（アルキメデス法）、吸水率（24h 吸水）、保水率（単位体積あたりの吸水量）、熱伝導率（ヒートワイヤー法）、落差摩耗量（JIS A1452）、テーバー摩耗量（テーバー摩耗試験，ASTM C501）を測定した。

無機廃棄物を85%使用した開発固化品（建設汚泥：コンクリートがら：下水汚泥焼却灰：消石灰＝55：20：10：15 [質量%]，工場試作200角ブロック）の機能性を含めた品質評価を行い、舗装材としての利用を想定して、他の舗装材料と比較した（表8）。開発品は、他の舗装材料に比べて嵩密度が低く、吸水性・保水性に富むと共に、熱伝導率が低くなることが判明した。したがって、ヒートアイランド現象の抑制効果が期待される。また、開発品の摩耗量は、他の舗装材に比べて高い値を示した。

表8. 開発品と他素材との物性比較

評価項目	開発固化品	レンガ	インターロッキングブロック	コンクリート平板
曲げ強度 (MPa)	4.9	5.4	5.7	4.2
嵩密度 (kg/m <sup>3</sup> )	1.84	2.07	2.12	2.13
吸水率 (%)	16	9	5	8
保水率 (g/cm <sup>3</sup> )	0.30	0.19	0.11	0.17
熱伝導率 (kcal/m·h·°C)	0.86	1.31	1.74	1.52
落砂摩耗量 (g)	0.084	0.037	0.030	0.016
テーバー摩耗量 (g/1000回)	4.27	1.40	0.40	0.79

#### 2-2-7. 調湿性能

##### (1) 水熱固化体の作製

各種無機廃棄物を原料とし、以下の条件でそれぞれ水熱固化体を作製した。ただし、調湿性能測定

用として、110mm×110mm×5mm の試験体を作製し、これを4つに切断した試験体(55mm×55mm×5mm)を用いた。

都市ゴミ焼却灰・・・平均粒径 4.4μm、廃棄物配合率 90%、180°C-6h 処理

下水汚泥焼却灰・・・平均粒径 19.5μm、廃棄物配合率 80%、180°C-6h 処理

コンクリートがら・・・平均粒径 5.9μm、廃棄物配合率 90%、180°C-6h 処理

建設汚泥・・・平均粒径 14.8μm、廃棄物配合率 90%、180°C-6h 処理

## (2) 調湿性能の評価

調湿性能は、一定の温度条件下における高湿度雰囲気下での吸湿量と低湿度雰囲気下での吸湿量の差、すなわち放湿量で評価できる。放湿量は、調湿に関与しうる面積を考慮して単位面積あたりの放湿量で表し、単位はg/m<sup>2</sup>を用いる。本試験において、温度条件は、生活環境での使用を考慮して25°Cとした。また、湿度条件は、高湿度側を90%R.H.、低湿度側を60%R.H.とし、湿度変化への応答性能も評価軸に加えるため、各湿度での放置時間を24hと制約を与えることで、応答性能を考慮した。また、比較のため木材(米松、桧)の調湿性能も評価した。以下に、調湿性能評価方法の手順を記す。

調湿性能評価には、試験体(55mm×55mm×5mm)の5面をアルミニウム製テープでシーリングした試験体を用いた。なお、各条件につき、3検体ずつ試験体を準備した。シーリングしなかった、すなわち開放した面の面積(A[m<sup>2</sup>])は、シーリング前の試験体寸法測定から求めた。次に、シーリングした試験体を25°C,90%R.H.の恒温恒湿器(PR-3KP, タバイエスペック株式会社製)に投入し72h放置し、25°C,60%R.H.の恒温恒湿器(PR-3KP, タバイエスペック株式会社製)に投入し24h放置後、25°C,90%R.H.の恒温恒湿器に再び投入し24h放置後の質量(W<sub>90</sub>[g])を測定し、25°C,60%R.H.の恒温恒湿器に再び投入し24h放置後の質量(W<sub>60</sub>[g])を測定した。ここで、90%R.H.-72h及び60%R.H.-24hでの保持をW<sub>90</sub>[g], W<sub>60</sub>[g]の測定前に行ったのは、水分の拡散の影響や水熱固化体の炭酸化などの誤差要因を緩和するためである。

上記試験で求めたA[m<sup>2</sup>], W<sub>90</sub>[g], W<sub>60</sub>[g]を用いて、調湿性能を評価する指標として、湿度変化(90%R.H.→60%R.H.)に伴う単位面積あたりの放湿量[g/m<sup>2</sup>]を以下の式より求めた。

$$\text{放湿量 [g/m}^2\text{]} = (W_{90} - W_{60}) / A$$

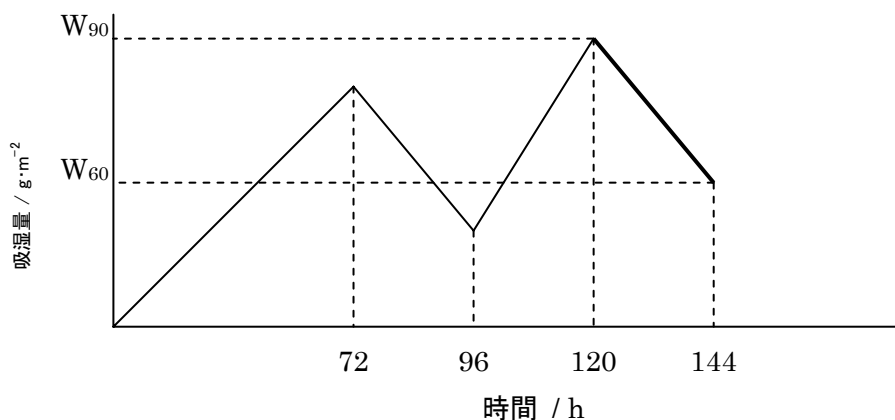


図 8. 測定プロセスイメージ

各無機廃棄物水熱固化体の調湿性能を表9に示す。下水汚泥焼却灰及び建設汚泥の水熱固化体において、木材(米松、桧)を上回る調湿性能を示すことがわかった。また、都市ゴミ焼却灰及びコンクリートがらの水熱固化体は、木材と同程度の調湿性能を有することが判明した。

表 9. 各水熱固化体及び木材の調湿性能

廃棄物名	放湿量 (g/m <sup>2</sup> )
都市ゴミ焼却灰	69
下水汚泥焼却灰	136
コンクリートがら	105
建設汚泥	123
木材	65~92

### 2-3. 考察及びフェーズⅠのまとめ

研究対象とする原料廃棄物を選定し、それらの水熱固化における強度発現挙動ならびに重金属類の溶出挙動を把握した。実験室サイズ (40mm×15mm×10mm) において、廃棄物利用率 90% で 5MPa (実用強度の目安) を満足する前処理条件及び固化処理条件を確立した。さらに、実用化に向けた取り組みとして、実製品サイズ (200mm×200mm×60mm) へのスケールアップを検討し、工場生産可能な調合条件を確立して実製品を試作した。工場にて製造した廃棄物利用率 85% の舗装材は、フィールドテスト中であり、曝露開始から 2 年半を経過したが、不具合の発生は無く十分な性能を有している。重金属類 (As, Cd, Cr<sup>6+</sup>, Pb, Se) の溶出が確認されない原料 (コンクリートがら、建設汚泥) 及び As, Se の溶出があった下水汚泥焼却灰は、水熱固化により環告 46 号の溶出基準を満足した。Pb の溶出があった都市ゴミ焼却灰及び都市ゴミ焼却飛灰は水熱固化後も環告 46 号の溶出基準を上回った。都市ゴミ焼却飛灰において、水熱固化することで Pb の溶出が抑制されることがわかった。また、機能面では、水熱固化によって木材を上回る調湿性能を付与できることがわかった。

## 3. フェーズⅡの成果

### 3-1. 目的及び目標

フェーズⅡでは、水熱固化材料の用途拡大や高付加価値化を目指して、材料への機能性付与を検討する。具体的には、ナノサイズの微細孔を制御することで屋内で求められる機能性 (調湿性, 揮発性有機化合物 (VOC) 吸着性) を有する材料の開発を行う。また、水熱固化による生成相の制御を行い、重金属類の安定化技術を確立する。

フェーズⅡの目標は、①廃棄物利用率 90% 以上、②高い機能 (調湿性、保水性など) を有する、③実使用場面における重金属類の安定性が確認されているである。

### 3-2. 方法及び結果

#### 3-2-1. 調湿材料設計指針の確立

##### (1) 実験

原料は、建設汚泥及び下水汚泥焼却灰を用いた。なお、建設汚泥は湿式ボールミル粉碎したものを使用した。建設汚泥は、消石灰 (Ca(OH)<sub>2</sub>) を 10% 添加して混合後、30MPa で一軸加圧成形し、作製した成形体 (100mm×100mm×5mm) を 180℃ で 6 時間、飽和水蒸気圧下でオートクレーブ処理し

て水熱固化体を作製した。下水汚泥焼却灰は、消石灰 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) を 20% 添加して同様の処理を行い、水熱固化体を作製した。調湿性能を示した原因が原料自体に起因するものか水熱固化処理によるものかを明らかにするために、原料（建設汚泥及び下水汚泥焼却灰）ならびに作製した各水熱固化体の水蒸気吸着等温線を測定した。また、水熱固化前後の細孔径分布変化を窒素吸着法により測定し、生成相はXRD（RAD-B, 理学電機工業(株)社製）で同定した。さらに、FE-SEM（S-4700, (株)日立製作所製）により微小構造を観察した。

## (2) 結果

原料（建設汚泥及び下水汚泥焼却灰）ならびに各水熱固化体の水蒸気吸着等温線を図 9,10 に示す。なお、図は吸着過程の質量変化のみを示した。相対湿度 5~96%における建設汚泥（原料）及び下水汚泥焼却灰（原料）の水蒸気吸着量はそれぞれ 0.2~1.8%, 0.1~3.1%であり、建設汚泥及び下水汚泥焼却灰の水熱固化体の水蒸気吸着量はそれぞれ 0.4~4.3%, 0.5~7.6%であった。したがって、原料自身の吸放湿性は低く、水熱固化処理を行うことで吸放湿性が増加することがわかった。

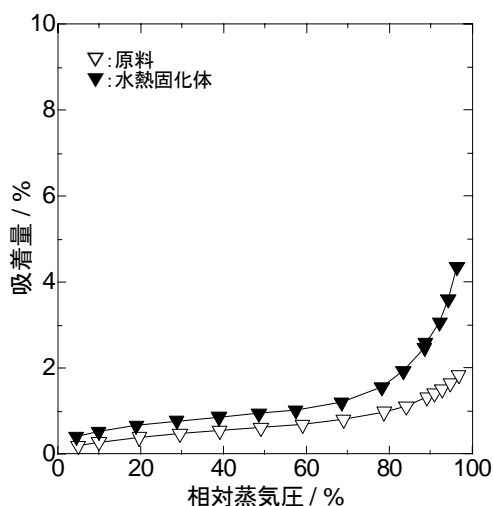


図 9. 建設汚泥及び建設汚泥水熱固化体の水蒸気吸着等温線

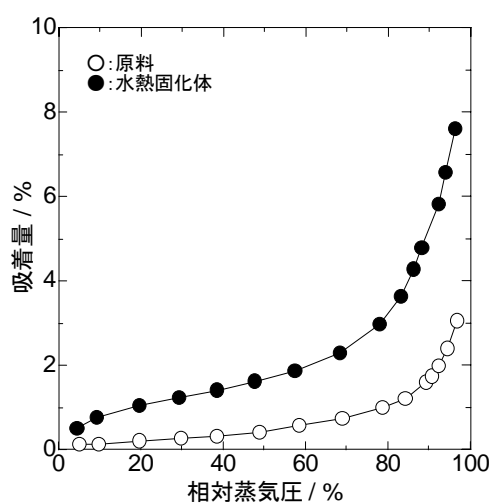


図 10. 下水汚泥焼却灰及び下水汚泥焼却灰水熱固化体の水蒸気吸着等温線

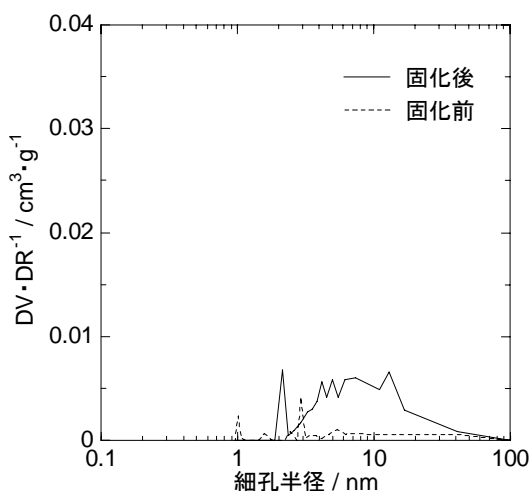


図 11. 建設汚泥の水熱固化前後の細孔径分布変化

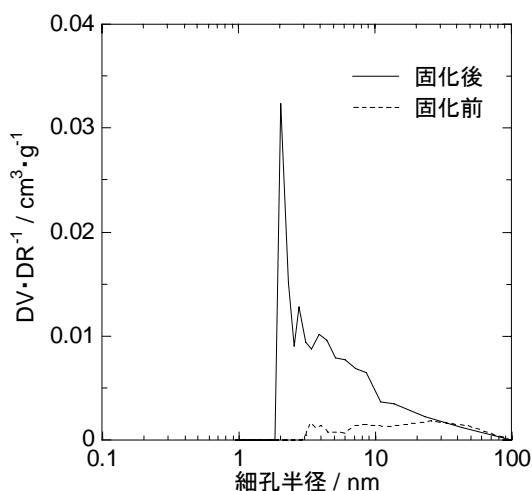


図 12. 下水汚泥焼却灰の水熱固化前後の細孔径分布変化

また、水熱固化前後における細孔径分布変化を図 11,12 に示す。建設汚泥ならびに下水汚泥焼却灰は、水熱固化することにより半径 2~10nm の細孔が増加することがわかった。一方、水蒸気の凝縮が生じる細孔と相対湿度の関係は Kelvin 式で表され、この式から相対湿度 40~90%での水蒸気吸着に対応する細孔半径は 2~10nm となることがわかっている。したがって、水熱固化によるこれらの細孔の形成によって水蒸気吸着量が増加したと考えられる。

そこで、水熱固化処理によって 10nm 程度の細孔が増加した原因を検討した。まず、XRD 解析による構成相の変化を図 13,14 に示す。建設汚泥は、水熱固化によってトバモライト( $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )及びハイドロガーネット( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ )が生成する事がわかった。また、下水汚泥焼却灰は、水熱固化することでハイドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 及びハイドロガーネット ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ )が生成することが判明した。次に、FE-SEMによる微小構造観察結果を図 15,16 に示す。建設汚泥の固化体では、50nm以下の微細生成物の組織が観察された。この生成物は、EDX

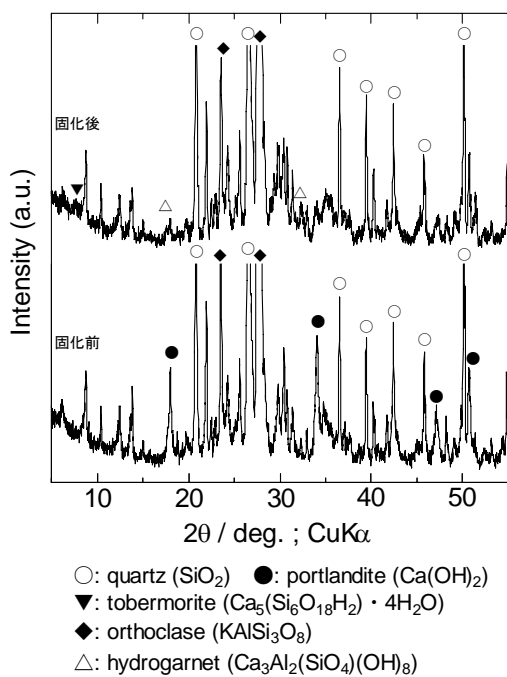


図 13. 建設汚泥の水熱固化前後の XRD パターン

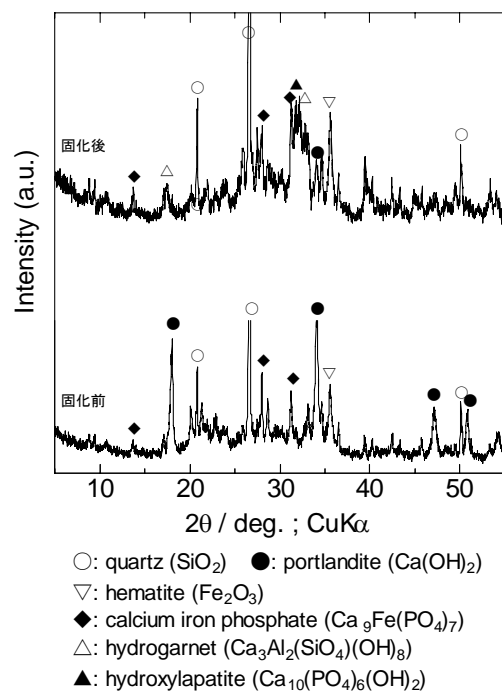


図 14. 下水汚泥焼却灰の水熱固化前後の XRD パターン

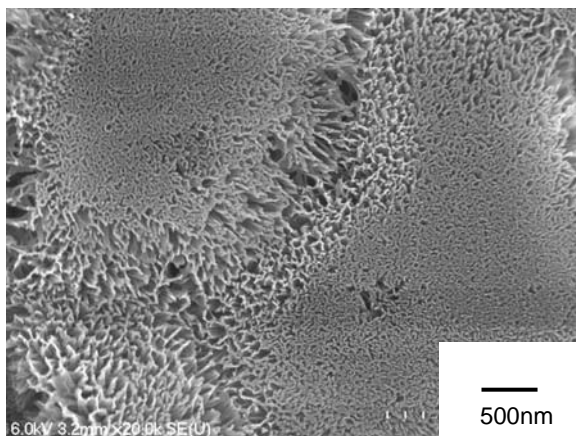


図 15. 建設汚泥水熱固化体の SEM 写真

による分析からCa, Siを主成分としており、Al成分はほとんどないことが判明した。XRDの結果から、この物質はハイδροガーネット( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ )ではなく、トバモライト( $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )あるいはXRDでは同定できていないがC-S-Hゲルの可能性が考えられる。また、下水汚泥焼却灰の固化体では、水熱固化処理により紡錘状や板状の粒子が生成することがわかった。これらの粒子は、EDXによる分析からCa, Pを主成分とすることが判明した。XRDの結果から、ハイドロキシアパタイトと考えられる。FE-SEMでは10nmサイズの細孔がはっきりと観察できなかったが、これらの粒子の生成が細孔形成に関係しているものと推察される。

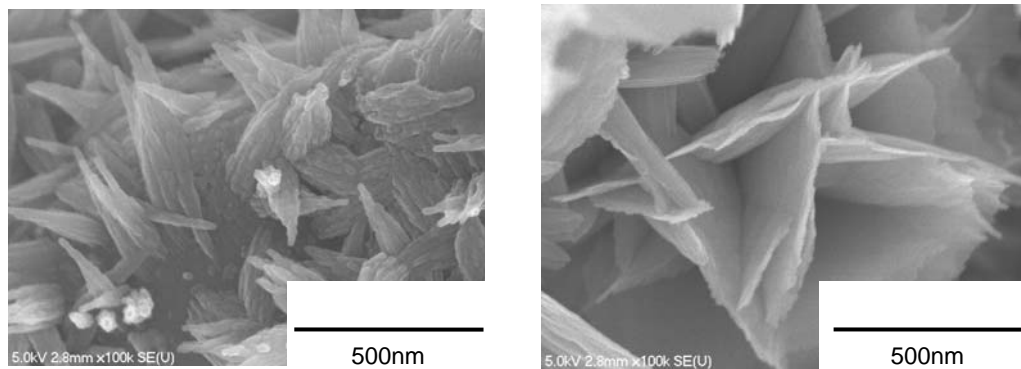


図 16. 下水汚泥焼却灰水熱固化体の SEM 写真

### 3-2-2. 調湿性能向上

#### (1) 実験

調湿性能を向上させるため、相対湿度 40~90%での水蒸気吸着に対応する半径 2~10nm サイズの細孔を形成させるような水熱固化処理条件を検討した。建設汚泥は、10nm サイズの細孔が多く形成された条件（消石灰添加量：26%，処理条件：180°C-40h）で固化体（100mm×100mm×5mm）を作製した。下水汚泥焼却灰は、10nm サイズの細孔形成に寄与すると考えられるハイドロキシアパタイトが生成する条件として、Ca/P=1.67 となるように消石灰を 40%添加し、同様の処理（処理条件：180°C-40h）を行って水熱固化体を作製した。固化体の調湿性能は、恒温恒湿器（PR-3KP，タバイエスペック㈱社製）を用い、調湿建材の吸放湿性試験方法（JIS A 1470）により評価した。なお、湿度条件は中湿域（53%R.H.~75%R.H.）にて行った。また、比較のために市販調湿建材及び下水汚泥焼却灰水熱固化体（消石灰添加量：20%，処理条件：180°C-6h）の調湿性能も測定した。

#### (2) 結果

作製した消石灰添加量 40%の下水汚泥焼却灰水熱固化体の XRD 結果を図 17 に示す。消石灰添加量 20%の水熱固化体と比較してハイドロキシアパタイト及びハイδροガーネットのピーク強度が高くなっており、これらの生成物が増加したと考えられる。

次に、調湿性能の測定結果を図 18 に示す。また、それぞれの吸湿量及び放湿量を表 10 に示す。消石灰添加量 40%の下水汚泥焼却灰水熱固化体の吸湿量は、消石灰添加量 20%の水熱固化体と比較して約 2.5 倍になり、市販のセラミックス系調湿建材を上回った。建設汚泥水熱固化体の吸湿量は市販のセラミックス系調湿建材と同程度であった。また、消石灰添加量 40%の下水汚泥焼却灰水熱固化体の放湿量は、市販セラミックス系調湿建材と同程度であった。以上から、下水汚泥焼却灰を原料とした調湿材料を作製することができたと言える。しかし、調湿性能向上の原因がハイドロキシアパタイトの増加によるものか、ハイδροガーネット等の増加によるものかを明らかにするには至らなかった。

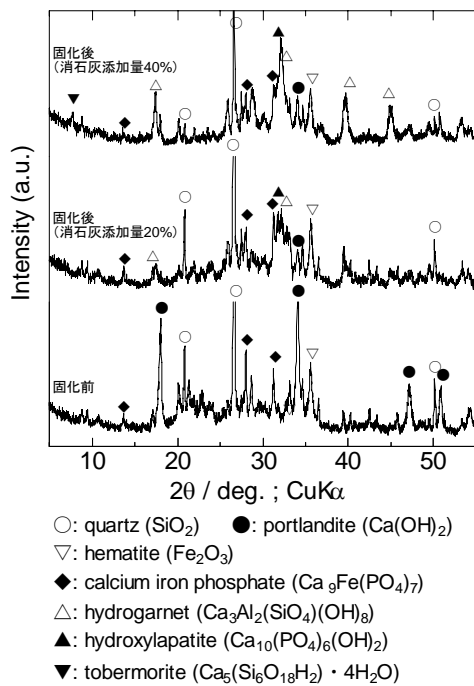


図 17. 下水汚泥焼却灰の XRD

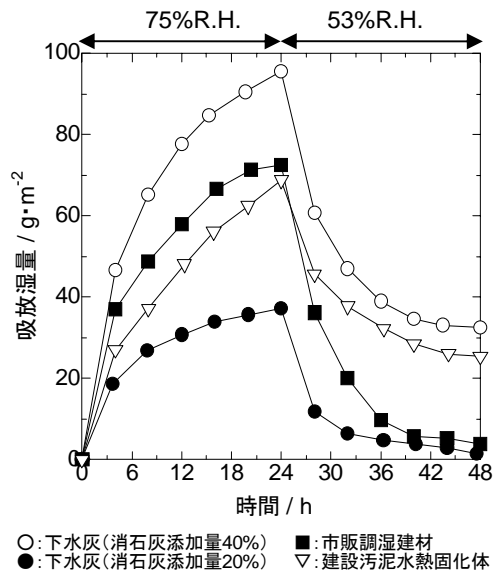


図 18. 調湿性能比較

表 10. 各サンプルの吸湿量及び放湿量

サンプル	吸湿量 (g/m <sup>2</sup> )	放湿量 (g/m <sup>2</sup> )
下水灰(消石灰 40%)	95.5	63.0
下水灰(消石灰 20%)	37.1	32.2
市販調湿建材	72.5	68.6
建設汚泥水熱固化体	68.8	43.4

### 3-2-2. VOC吸着

製品化に向けた実製品サイズの固化体を試作し、実使用場面を想定した評価を実施した。下水汚泥焼却灰と消石灰を 83:17(質量比)で混合後、実製品サイズ(150mm×150mm×10mm)にプレス成形し、得られた成形体を 180℃で 6 時間のオートクレーブ処理を行って水熱固化体を得た。実使用場面に即した測定法である小型チャンバー法により、作製した固化体の VOC 吸着性能を評価した。この測定法は、サンプルを設置したチャンバーの入口から一定濃度のガスを送り続けながらチャンバー出口のガス濃度を測定して、サンプルの吸着性能を評価する方法である。測定の結果、ホルムアルデヒド濃度は、0.2ppm(入口)から 0.04ppm(出口)になり、厚生労働省のガイドラインである 0.08ppm を下回った(図 19)。一方、トルエン濃度は 0.12ppm(入口)から 0.14ppm(出口)になった。したがって、ホルムアルデヒドを吸着し、低減できることが判明したが、トルエンは低減できないことがわかった。ホルムアルデヒドの低減に関しては、市販のホルムアルデヒド低減建材と同程度の性能を有することがわかった。以上から、下水汚泥焼却灰を原料とした水熱固化体材料の内装建材としての用途が示された。

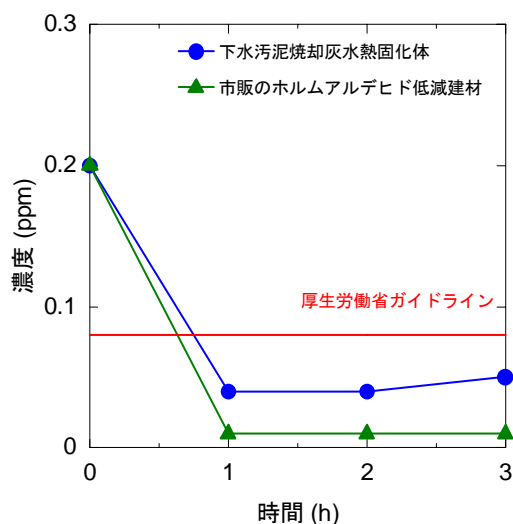


図 19. 下水汚泥焼却灰水熱固化体におけるホルムアルデヒドの低減効果

### 3-2-3. 安定化技術の確立

#### (1) 実験

文献調査によりアパタイト系の鉱物はPb固定能力に優れることが判明したため、都市ゴミ焼却飛灰中のPbを下水汚泥焼却灰-消石灰調合系で生成するHAp中に固定化して安定化する技術を確認することを試みた。原料は、都市ゴミ焼却飛灰、下水汚泥焼却灰を用いた。これらの原料と消石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)を表 11 に示す割合で混合した後、30MPaで一軸加圧成形し、作製した成形体(40mm×15mm×10mm)を180℃で20時間、飽和水蒸気圧下でオートクレーブ処理して水熱固化体を作製した。固化体からのPb溶出量は環境庁告示第46号の溶出試験により評価し、オートクレーブ処理液への溶出量はICP発光分光分析法により測定した。

#### (2) 結果

各固化体からのPb溶出量及びオートクレーブ処理液へのPb溶出量の測定結果を表 11 に示す。都市ゴミ焼却飛灰5%、下水汚泥焼却灰75%、消石灰20%の配合で作製した水熱固化体(処理条件:180℃-20h)において、Pb溶出量は環境庁告示第46号の基準値(0.01mg/L以下)を満足した。したがって、下水汚泥焼却灰を用いたPbの安定化技術によりPbの溶出を抑制できることが判明し、都市ゴミ焼却飛灰を5%まで使用できることがわかった。しかし、実際にPbがHAp中へ固定化されているかについては検証できなかった。

表 11. 調合割合及びPb溶出量

		(a)	(b)	(c)	(d)
調合割合(%)	都市ゴミ焼却飛灰	60	40	20	5
	下水汚泥焼却灰	20	40	60	75
	消石灰	20	20	20	20
原料中の全Pb量(mg)		96	64	32	8
固化体からのPb溶出量(mg/L)		0.08	0.04	0.02	<0.008
Pb固定化率(%)		94	99.7	99.9	100



### 3-3. 考察及びフェーズⅡのまとめ

水熱固化材料の用途拡大や高付加価値化を目指して、材料への機能性付与を検討した。ナノサイズの微細孔を制御することで、調湿性能ならびに VOC 吸着性能を付与することができた。また、水熱固化時の生成相制御により重金属類を安定化できることが判明した。

### 4. 成果の達成度

各種無機廃棄物（都市ゴミ焼却灰、都市ゴミ焼却飛灰、下水汚泥焼却灰、建設汚泥、コンクリートがら）に消石灰を添加・混合し、乾式プレス成形した後に水熱処理を行い材料化する技術（水熱固化技術）を確立した。実製品レベルでは廃棄物利用率 85%、ラボレベルでは廃棄物利用率 90%で材料化できた。工場にて製造した廃棄物利用率 85%の舗装材は、フィールドテスト中であり、曝露開始から 2 年半を経過したが、不具合の発生は無く十分な性能を有している。また、機能面では、水熱固化処理においてナノサイズの微細孔を制御することで木材以上の調湿性能を有する材料を開発した。また、同様に微細孔の制御によって、VOC（ホルムアルデヒド）を厚生労働省のガイドラインを下回るまで低減できる高機能性材料を開発した。無機廃棄物からの重金属類の溶出は、水熱固化処理により生成するアパタイトをはじめとした水熱反応生成物により安定化され、溶出を低減できることが判明し、重金属の安定化技術として水熱処理が有効であることが示された。具体的には、As 及び Se の溶出があった下水汚泥焼却灰は、水熱固化により環告 46 号の溶出基準を満足した。また、基準値を超える Pb の溶出がみられた都市ゴミ焼却飛灰は、下水汚泥焼却灰を添加して水熱固化することで Pb が安定化され、原料として 5%まで使用できることがわかった。

### 5. 今後の課題

無機廃棄物を再資源化するためには、他製品と差別化できる高い機能性が必要である。具体的には、VOC の中で吸着の困難なトルエンの吸着能力付与を目指す。