

博士論文

廃棄物を利用した炭酸カルシウム成形体の
強度発現の現象論的解析と機能性評価

尾池 哲郎

九州工業大学 大学院工学研究科
建設社会工学専攻

2012年3月

目次

第 1 章 緒言

- 1 . 1 背景 1
- 1 . 2 研究目的 5
- 1 . 3 事前調査 6

第 2 章 廃棄物を配合した炭酸カルシウム成形体の強度発現の現象論的解析

2 . 1 炭酸カルシウム成形体の強度発現の現象論的解析

- 2 . 1 . 1 緒言 9
- 2 . 1 . 2 実験 10
- 2 . 1 . 3 強度発現の予測式の導出 . . . 13
- 2 . 1 . 4 結果と考察 18
- 2 . 1 . 5 まとめ 24

2 . 2 下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体の強度予測

- 2 . 2 . 1 緒言 25
- 2 . 2 . 2 実験 26
- 2 . 2 . 3 結果と考察 29
- 2 . 2 . 4 まとめ 35

| | | |
|-----------|-----------------------------------|----|
| 第 3 章 | 廃棄物を配合した場合の建築材料としての安全性評価 | |
| 3 . 1 | シュレッダーダスト焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体の鉛溶出特性 | |
| 3 . 1 . 1 | 緒言 | 36 |
| 3 . 1 . 2 | 実験 | 36 |
| 3 . 1 . 3 | 結果と考察 | 41 |
| 3 . 1 . 4 | まとめ | 44 |
| 3 . 2 | 下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体からの鉛の溶出特性 | |
| 3 . 2 . 1 | 緒言 | 46 |
| 3 . 2 . 2 | 実験 | 46 |
| 3 . 2 . 3 | 結果と考察 | 51 |
| 3 . 2 . 4 | まとめ | 63 |
| 第 4 章 | 下水汚泥焼却灰を配合した成形体の調湿性能評価 | |
| 4 . 1 | 緒言 | 65 |
| 4 . 2 | 実験 | 65 |
| 4 . 3 | 結果 | 66 |
| 4 . 4 | まとめ | 69 |
| 第 5 章 | 総括 | 70 |
| 謝 辞 | | 72 |
| 参 考 文 献 | | 73 |

第 1 章 緒言

1. 1 背景

廃棄物処理問題は近年ますます緊急を要し，有効なリサイクル技術の開発が待たれている．

日本の上下水道を通じて発生する下水汚泥は，産業廃棄物発生量全体の 2 割近くを占め，平成 18 年度（2006 年度）現在において約 7,866 万 t（対前年度約 95 万 t 減，濃縮汚泥量として）が発生している¹⁾．このうち 44 万 t が最終処分場で処理されている．発生量は下水道の普及に伴い現在も年々増加しており，それに対する最終処分場の残余容量の減少が大きな問題となっている．

下水汚泥のリサイクル率は平成 18 年度において約 74 %（乾燥重量ベース）であり，おもな用途としては，セメント原料（80 万 t），れんが，ブロックなどの建設資材（51 万 t），肥料などの緑農地利用（33 万 t）などとなっている．しかしセメント原料化においてはその処理費用の増大が問題となり，またれんが，ブロックなどの建設資材用途についても公共事業の縮小などから使用量は減少傾向にある．今後，下水汚泥のリサイクル率をさらに上げるためには新たなリサイクル用途を開拓できる新技術の開発が急務となっている．

以下に従来の各リサイクル技術の特徴を挙げた．

骨材化：

熔融処理か，あるいはセメントなどバインダーと共に造粒し，土木資材として使用する骨材とする．

焼成レンガ：

下水汚泥焼却灰をほぼ100%にて焼成固化し，レンガ状ブロックとする．現在最も利用されている方法であり，自治体の実施例も多い．

無焼成レンガ：

セメントをバインダーとし，真空押し出し成形の後，プレスすることでレンガ状ブロックとする技術である．

インターロッキングブロック：

セメントや骨材をバインダーとし，振動加圧成形によりレンガ状ブロックとする技術である．

焼成タイル：

従来の焼成タイルの副材料として下水汚泥焼却灰が使用されている．焼成の際の熱収縮率が大きいいため，配合率は数%にとどまる．

下水汚泥焼却灰を主原料とする焼成レンガは100%の配合率が可能であることから民間や自治体において取組が見られるが，結果として既存品よりも高コストとなり，岐阜市のハイカラレンガが事業から撤退するなど，持続的な効果が得られないケースも見られる．焼成タイルには下水汚泥焼却灰等を混合できるが，焼成の際の熱収縮率が大きいいため，配合率は数%にとどまっている．

以上の背景から，現在求められている有効なリサイクル技術とは，廃棄物処理効果があり，かつ市場において競争力の高い製品を生産できるものといえる．しかし現状はエネルギーコストの高い

溶融・焼成など熱処理を必要とするリサイクル技術がほとんどであり，環境技術でありながら環境負荷が大きいという矛盾を抱えている．しかもこうした従来型熱処理技術によるリサイクル製品は，意匠性や機能性にも乏しく市場競争力がないため，持続的効果が得られなかった．

そこで本論文において提案する「炭酸カルシウム成形体」はこれまでのリサイクル技術では難しかった意匠性の高い化粧用建設資材の製造が可能であり，持続的需要が喚起できるものとして期待され，すでに民間企業において製造，販売されている．

これまで下水灰は，その由来や性状から，人の手に触れる化粧建材に大量に使われることは無かった．しかし，高い品質と清潔感を兼ね備えた化粧建材を開発する事が可能となれば，下水灰の利用場所が，化粧建材へと新たに広がり，より広範囲に循環利用できるようになる（Fig. 1）．しかも使用後は，安全を確認済みの無機物質として土中に戻す事が出来る．

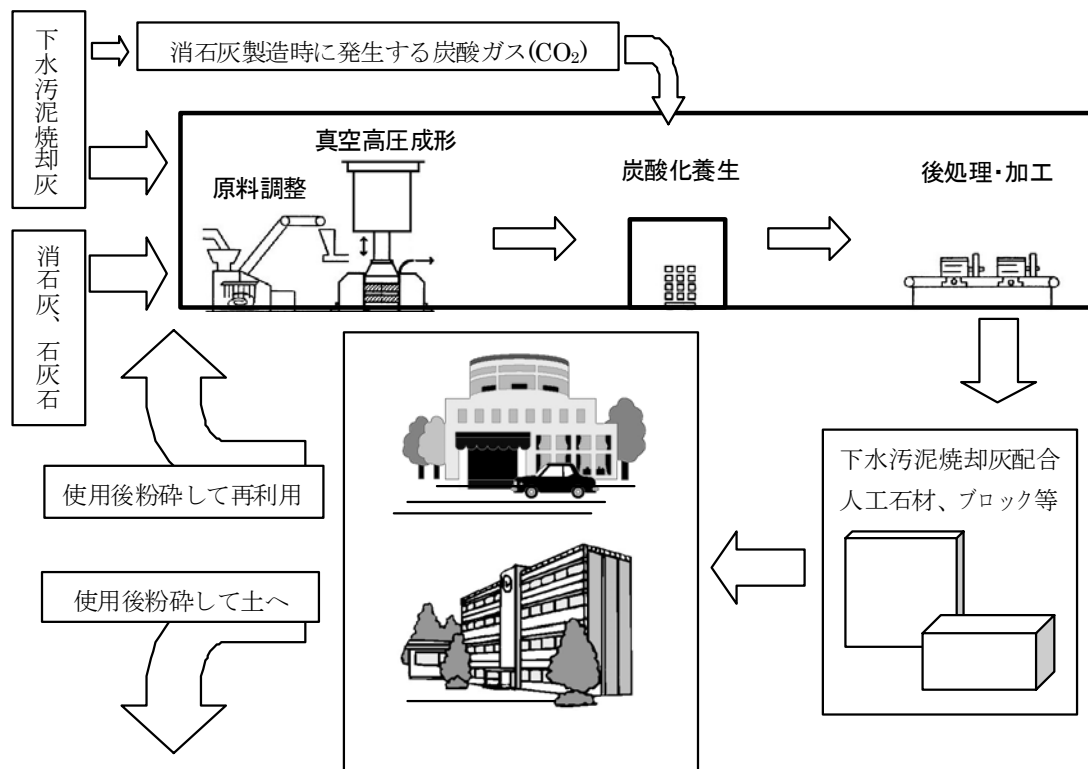
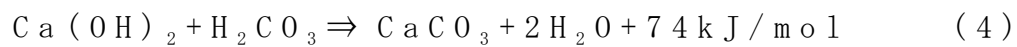


Fig. 1 Recycling process of casting calcium carbonate and waste materials.

1. 2 研究目的

炭酸カルシウム成形体とは，水酸化カルシウムを高圧成形し，炭酸化固化した成形体である^{2)~4)}。水酸化カルシウムは成形後に二酸化炭素を反応させることで，高い強度の炭酸カルシウム成形体となる^{5), 6)}。この技術は熱処理を一切必要としないため，焼成タイルなど従来の製造技術と比較して低コスト，省エネルギーで，しかも意匠性豊かな製品を製造することが可能である。

炭酸カルシウム成形体の炭酸化反応式はつぎのとおりである。



この炭酸カルシウム成形体に下水汚泥焼却灰などの廃棄物を配合した場合，主原料である水酸化カルシウムの強い塩基性に曝された焼却灰中の重金属類が水の一部可溶となり溶出する可能性がある。しかし炭酸カルシウム成形体の製造工程における炭酸化処理や大気中における炭酸化反応によって重金属類が不溶化する可能性がある。たとえば焼却灰中の有害重金属類は大気中の二酸化炭素による炭酸化によって不溶化されるとの報告がある⁴⁾。またコンクリートの廃材に含まれるカルシウム源に二酸化炭素を反応させて固定化させる技術が検討されている⁹⁾。この炭酸カルシウム成形体の製造工程における炭酸化処理では，石灰焼成炉の排ガスを二酸化炭素源として利用することができるが，その使用方法，プロセスの検討が十分

なされていない。排ガス中炭酸ガスは高湿度，高濃度であり，成形体の炭酸化へ利用するに適しているが，不純物の混在や，濃度の不安定性が課題となっている。

炭酸カルシウム成形体の開発はまだ歴史が浅く，特に廃棄物を配合した成形体の検討は1999年から開始されたばかりであり，十分な知見が得られていない。今後さまざまな廃棄物が混合された場合，その硬化反応や溶出特性は複雑化して予測が難しくなり，メカニズムに関係するパラメーターが増えると思われる。

その為本論文では，実際に廃棄物や，石灰石燃焼炉から排出される排ガスを活用した炭酸カルシウム成形体に関して，その強度発現の現象論的解析や，安全性評価，機能性評価などについて研究を行った。

本論文は5章で構成され，第1章では廃棄物処理の背景技術と炭酸カルシウム成形体技術の特徴を述べ，第2章で強度発現の現象論的解析と，下水汚泥焼却灰を配合した場合の強度予測，第3章で鉛の溶出特性と，鉛の不溶化メカニズムに関する考察，第4章で調湿性の評価，第5章総括からなる。

1. 3 事前調査

研究に先だち，下水汚泥焼却灰を配合した建築資材の需要について調査を行った¹⁰⁾。

下水灰を使用したリサイクル製品の試作品を作成し，現在開発段階のリサイクルタイルへの印象を，実際に購入する立場にある設計者（一部営業

職含む) たちから聞き出し、今後の開発の一助とすることを目的として調査を行った。試作品については、実際に使用する可能性の高い色(黒系と赤系色)を決定し、小さな試作ピースをアンケートに同封した。

総配布数は約130部、回収率は約42%となった。回答者性別比は、男性91%・女性9%と圧倒的に男性の回答が多く、年代は50代、40代の順に多く、20代未満・70代・80代については0%だった。したがって必然的に職業従事年数に関する回答についても30年以上のキャリアを持つ方が最も多くなった。また、専門分野に関する回答についても、建築設計・デザイン分野の方が圧倒的に多かった。この結果から設計業務に関する様々なことを熟知した方々であることが明らかで、タイルの知識についても豊富であることが予測される。

購入可能性の有無とその用途については、回答者全体比62%の人が、購入の可能性について「はい」と回答した。「はい」の回答者に、どういった場合を想定しているかを尋ねたところ、“学校・役所・文化施設など行政が関わる施設”と回答する人が一番多かった。その他の回答には大差は無く、この背景にはやはり下水汚泥焼却灰を原料としたリサイクルタイルであることを設計者が考慮し、それを特徴として話を持ち込やすい施設だと考えたのではないかと思われる。また、実際のタイルの施工箇所についての質問では、“屋内の壁”と回答する人が比較的多く、その他の回答には顕著な差は見られなかった。

下水汚泥焼却灰を最大60%配合される可能性の

あることに対する印象を尋ねた質問への回答は、悪印象をもつと回答した人が48%、特に何も思わないと回答した人が45%となり、下水汚泥焼却灰に悪印象を抱いてしまう人が約半数となり、何も思わない人を若干上回った。悪印象を持つと回答した人に、どうすることで悪印象を払拭できるかを尋ねたところ、“無害であることを証明する資料を添付”に多くの回答が集中し、“何をしても全く受け入れることは出来ない”と回答する人は1名程度であった。その他の意見として上げられたものに、「名称の変更」や「自分は悪印象を持たないが一般の人はどうか分からない」、「試作をみるとよい」そして「施工実績の中に公共施設があるとより安心だ」という意見もあった。以上のことから、データでしっかりと安全性を明示すれば、あまり下水汚泥焼却灰に対する印象を気にする必要はないということが明らかとなった。

第 2 章 廃棄物を配合した炭酸カルシウム成形体の強度発現の現象論的解析

2. 1 炭酸カルシウム成形体の強度発現の現象論的解析

2. 1. 1 緒言

成形体をろ過フィルターと考えると，炭酸化は二酸化炭素ガスのフィルター内への拡散ろ過の結果によって生じる目詰まりの進行と考えることができる．すなわち炭酸化層の生成はろ過フィルターでの目詰まりに対応する．そこでこの成形体の炭酸化モデルを，ろ過の目詰まり機構の基本理論である Hermans 式を利用して，数式化を試みた．

なお，数式化の目的の一つに，製造条件検討への利用がある．炭酸カルシウム成形体の製造技術は熱処理が不要なため，廃棄物を配合しやすく，今後様ざまな無機系廃棄物粉体の配合が検討されると推察される．従来の成形技術，たとえばセメント成形技術や，焼成タイル・レンガなど焼成技術は廃棄物を配合する際に様ざまな問題を抱えている．セメント成形体の場合は，セメント配合量が多くを占め，廃棄物の配合量を増やせない．また焼成体の場合は，廃棄物によっては熱収縮を生じるため，やはり廃棄物の配合量には限界がある．一方，本技術は圧縮成形のみで成形されるため，比較的配合材料の制限が少なく，また水酸化カルシウムを主原料とするために重金属類の溶出を低減できる．

しかし炭酸カルシウム成形体に廃棄物を配合した場合，反応に寄与していない廃棄物の混入は硬化の際の炭酸化反応での希釈効果を与えるのか，

さらに炭酸化層の形成に対応した目詰まりの進行へどのような寄与があるのかなど、硬化機構は複雑化する。さまざまな廃棄物を配合する場合、その強度発現や、硬化現象を予測できることが不可欠となる。

2. 1. 2 実験

既報⁸⁾にしたがって実験計画を作成し、データの収集も既報⁸⁾と同一である。

(1) 実験方法

炭酸カルシウム成形体の製造プロセスを Fig. 2 に示す。まず石灰石を約 1000℃にて焼成すると、生石灰（酸化カルシウム）が生じる。これを水と反応させると水酸化カルシウムとなり、炭酸カルシウム成形体の主原料となる。これを骨材など副材料と混合して原料粉体とした。この際用いる骨材など副材料として石炭灰や、下水汚泥焼却灰といった無機系廃棄物粉体を使用することができる。この原料粉体を金型に投入し、略真空中（約 100kPa）にて圧縮成形した。これは成分上、水酸化カルシウム成形体といわれるべきものであるが、これを二酸化炭素ガス共存下の反応室で炭酸化硬化させて、炭酸カルシウム成形体を得た。

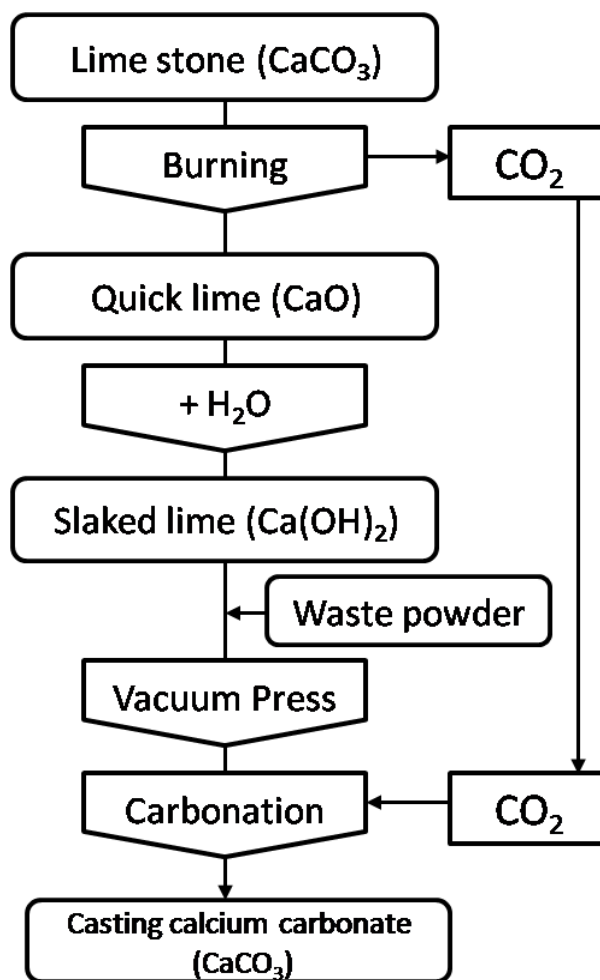


Fig. 2 Manufacturing process of casting calcium carbonate.

試験体サンプルは，絶乾状態にある水酸化カルシウム，炭酸カルシウム（寒水砂）および水からなる炭酸カルシウム成形体（以下，成形体という）である．Table 1 にサンプル一覧を示す．絶乾状態の水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを質量比で 1:1 にて混合した後，全粉体質量の外割で 3% の水を加え，さらに混合した．成形圧力は 50, 100, 200 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ の 3 条件にて，室温（約 25℃）で成形した．50 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ にて成形した成形体は端部がややもろく，200 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ にて成形した成形体は側面に小さな亀裂（ラミネーション）が見られる場合があった．なお養生温度は 20℃，養生湿度は 60% (RH)，養生二酸化炭素ガス濃度は 6% で一定とした．ここで炭酸化養生期間には，養生日数と二酸化炭素ガス濃度の比（二酸化炭素ガス濃度は 6% であるので 200. ただし，大気中の二酸化炭素ガス濃度は 0.03% とした．）を積算したものを積算材令として用いた．二酸化炭素濃度が通常の 200 倍となっているため，28 日保持したものを 5600 日と表記する．

Table 1 Sample preparation conditions.

| Sample | Added water / % | Forming pressure / $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ | Accumulated Age / d |
|------------|-----------------|--|--|
| 53-50(6)h | 3 | 50 | 0 · 28 · 90 · 135 · 180 · 270 · 365 · 730 · 1460 · 2800 · 4200 |
| 53-100(6)h | 3 | 100 | 0 · 28 · 90 · 180 · 365 · 730 · 1460 · 2800 · 4200 · 5600 |
| 53-200(6)h | 3 | 200 | 0 · 28 · 90 · 180 · 365 · 730 · 1460 · 2800 |

(2) 使用材料

本研究で使用した水酸化カルシウムは平均粒径約 10 μm の左官用消石灰（田川産業製）である。炭酸カルシウムは石灰石を粉砕したものであり，ふるいわけ試験を行った結果，250，150，90，45 μm のふるいに残った粒子の百分率がそれぞれ 14.6，70.7，21.9，17.5%であった。

(3) 成形体の作製

十分に混合された材料を，成形用型枠（40 x 40 x 20 cm）に投入し，プレス用シャフトを挿入した後，型枠内を真空ポンプで 100 kPa まで減圧した。減圧しながら所定の圧力により圧縮成形し，加圧力を約 30 秒間保持した後，加圧力を解除した。成形体を脱型して，炭酸化促進装置で所定の期間，炭酸化養生し，圧縮強度および質量を測定した。

(4) 炭酸化率の算出（理論的な基礎）

炭酸化率 (R') は炭酸化反応によって水酸化カルシウムの質量が $\{(\text{CaCO}_3 \text{ の式量} - \text{Ca(OH)}_2 \text{ の式量}) / \text{Ca(OH)}_2 \text{ の式量}\} = 35\%$ 増加することを利用して成形体の炭酸化反応の割合を百分率で表したものである。すなわち $R' = W' / 0.35$ である（ここで R' は炭酸化率， W' は水酸化カルシウムの質量変化率である）。

2. 1. 3 強度発現の予測式の導出

圧縮成形された水酸化カルシウム成形体に二酸化炭素ガスが浸透し，炭酸化硬化していく過程を Fig. 3 に示す。

これは成形体の表面から二酸化炭素ガスが浸透

していく様子を表している。図のうち上は，炭酸化が進んでない初期段階であり，各層の空隙はまだ大きく，抵抗値 $R_1 \sim R_6$ も同程度に小さい。表面から炭酸化が進むと，各層の水酸化カルシウムは二酸化炭素ガスと反応し，炭酸カルシウムとなり膨張して空隙は小さく，密になる（図のうち下）。その結果，表面に近い層の抵抗値 $R_1 \sim R_3$ から抵抗が大きくなり，二酸化炭素ガスは内部に浸透しにくくなる。炭酸化が進むと，炭酸化層が成長し，厚くなり，二酸化炭素ガスの浸透速度が低下していく。著者らはこの浸透モデルがろ過の際の目詰まり機構に似ていることに着目した。

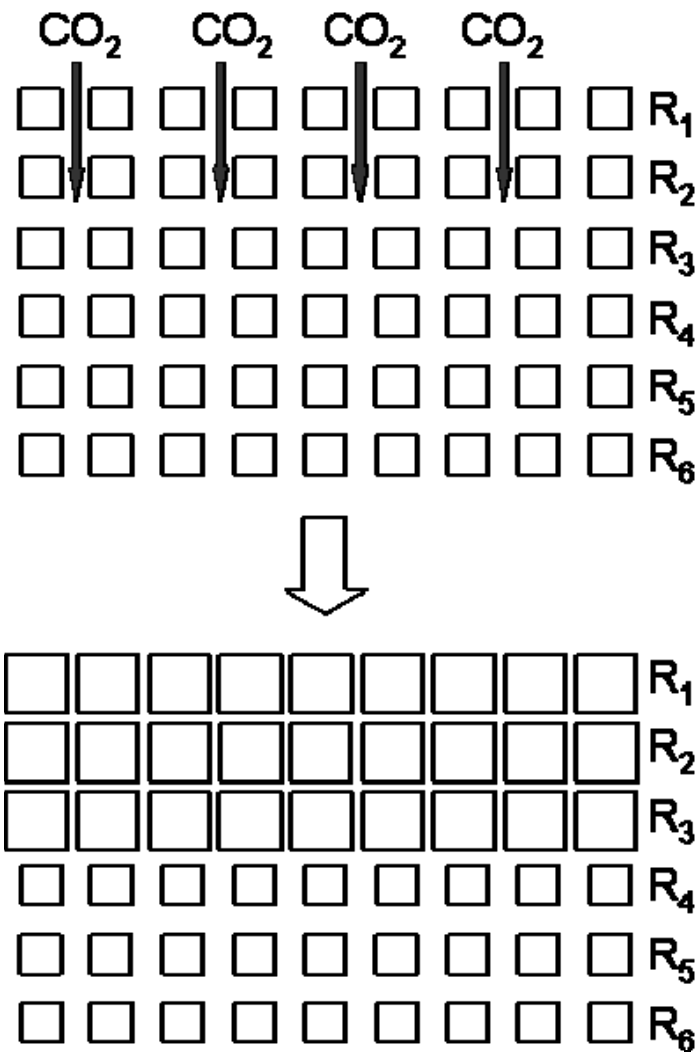


Fig. 3 Schematic representation of process of casting calcium carbonate: CO_2 gas pass through the space in $Ca(OH)_2$ bulk shown by squares. The space decrease with an increase in carbonate reaction.

そのため，透過速度の経時変化をあらわす Hermans 式の適用を試みた．

多孔質の固体中を，流体が一定の差圧条件で垂直方向に透過する場合，Hermans によれば流体の透過速度の経時変化は一般に次式で表すことができる．

$$\frac{dR}{dV} = k_n R^n \quad (5)$$

R は透過速度の逆数 ($1/J$) であり，透過の抵抗値に比例するため，比例抵抗値と呼ぶ．V はある時間 t における全透過量． k_n は透過条件によって定まる係数． n は透過機構によって定まる係数である．

(5) 式を解くと，

$$\frac{-1}{(n-1)R^{n-1}} = k_n V + a_0 \quad (6)$$

a_0 は積分定数である．二酸化炭素ガスの炭酸化反応を伴う成形体への透過（浸透）は，細孔径が小さくなる「動脈硬化型」であるとして， $n=3/2$ とした．

$$\frac{-2}{R^{1/2}} = k_n V + a_0 \quad (7)$$

$$\frac{4}{R} = (k_n V + a_0)^2 \quad (8)$$

炭酸化率 R^{-1} と強度 S とは比例関係にあるため⁸⁾， R^{-1} の増大に伴い， S も増加する．この際，炭酸化率 R^{-1} の増大は細孔径が小さくなると考えると，炭酸化率は二酸化炭素ガスの成形体中への透過率で

あるため、Hermans 式での透過量 V に対応する。すなわち $V=S$ である。透過速度は $J=dV/dt=dS/dt$ となり、透過抵抗は $1/J=R=dt/dS$ となるので、すなわち $1/R=dS/dt$ である。 S は強度 (S_1) または炭酸化率 (S_2) である。

$$4 \frac{dS}{dt} = (k_n S + a_0)^2 \quad (9)$$

これを解き、 $y=t/S$ とすると、 t の関数 y (近似式) が得られる。

$$y = \frac{4}{a_0^2} - \left(\frac{k_n}{a_0} \right) t \quad (10)$$

なお (8) 式より、 a_0 は $V=0$ のときの $(-2/R^{1/2})$ である。したがって、 $R_0=(4/a_0^2)$ となり、すなわち $(4/a_0^2)$ は初期における透過抵抗値であり、本反応における初期での炭酸化による強度増加速度の逆数となる。その結果、 $(a_0^2/4)$ は初期の強度増加速度 ($t=0$ の場合は初期強度値) といえる。

また同じく (8) 式より $V=-a_0/k_n$ となると $R=\infty$ であり、すなわち反応による強度増加速度がゼロとなる際の V 値 (強度値) である。その結果、 $(-a_0/k_n)$ は極限到達強度 (最終強度値) といえる。

以上から、(10) 式に対応できる線形グラフをプロット (t/S vs t のプロット) できれば、その直線の傾きと切片が得られ、それぞれの逆数が、最終強度値と初期強度値の予測値となる。

2. 1. 4 結果と考察

(1) 圧縮強度試験結果

作製した成形体サンプルについて圧縮強度試験を行い、強度値 (=S) および炭酸化率 (=R') を積算材令時間 t に対してプロットしたものが Fig. 4 および Fig. 5 である。経過時間に従い、強度および炭酸化率の増加速度が小さくなっていることが分かる。これはすなわち、二酸化炭素ガスの内部への透過速度が低下していることを示している。

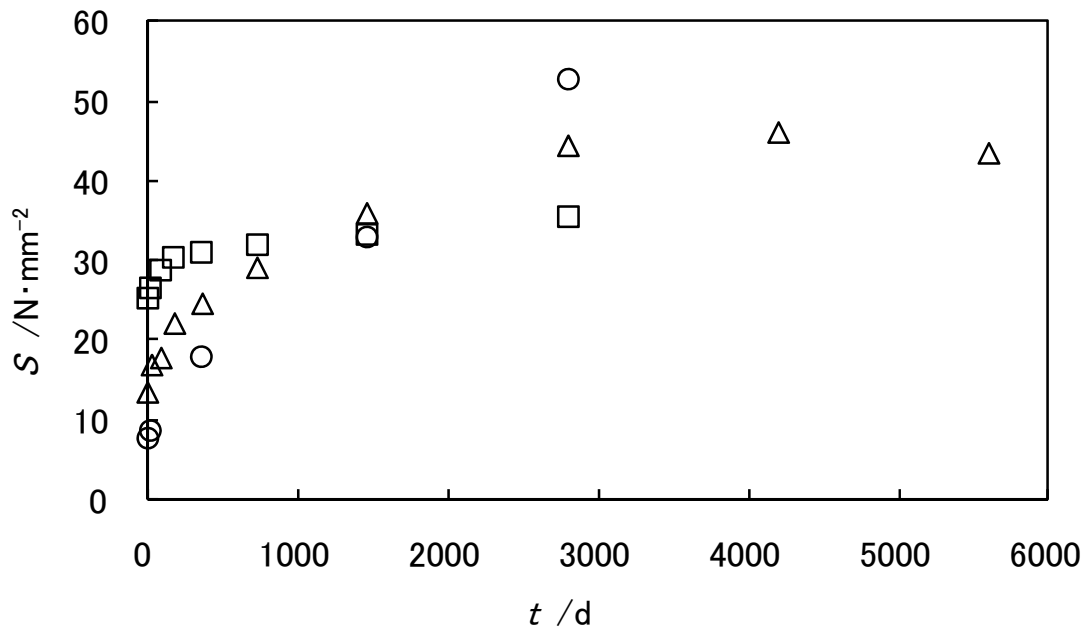


Fig. 4 Change in compressive strength with aging time. Pressure/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ○ : P=50, △ : P=100, □ : P=200

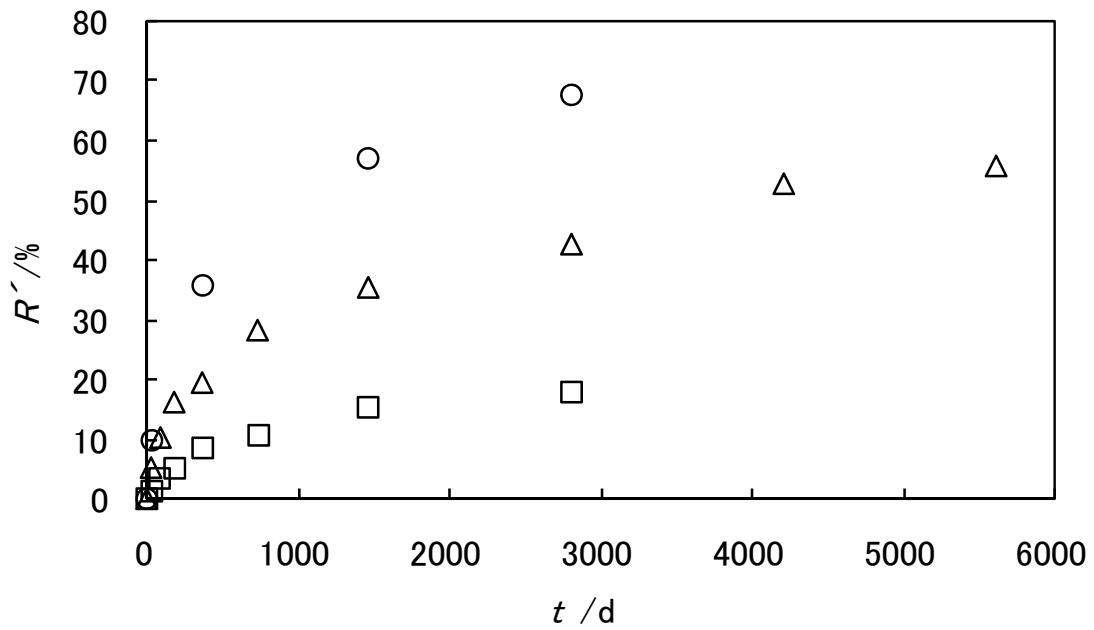


Fig. 5 Change in carbonation rate with aging time. Pressure/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ \circ : $P=50$, \triangle : $P=100$, \square : $P=200$

つぎに，成形体の強度値増加速度 ($=S/t$) および炭酸化率増加速度 ($=R'/t$) の時間変化を Fig. 6, Fig. 7 に示す．どちらも経過時間に従い，強度の増加速度は低下し，強度の発現速度が小さくなっていることが分かる．

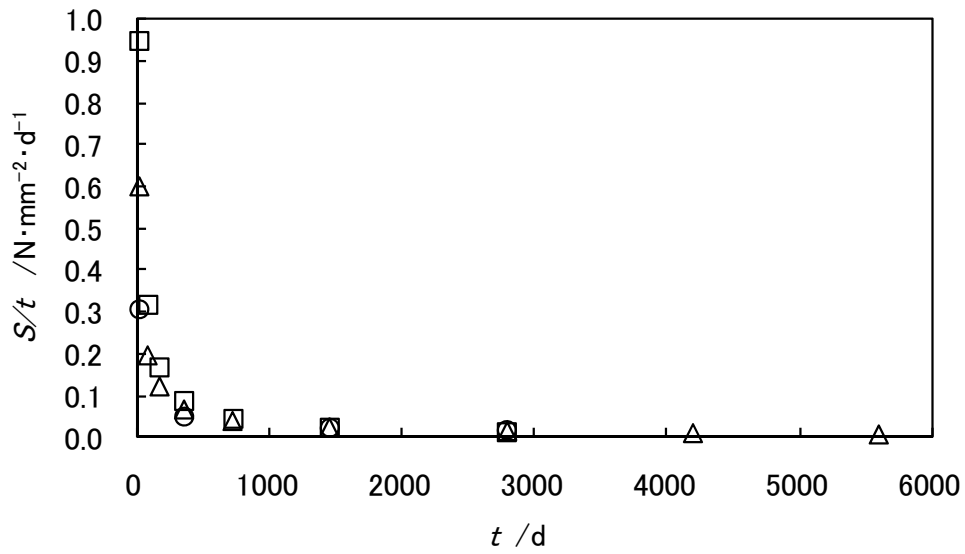


Fig. 6 Change in compressive strength with aging time. Pressure/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ \circ : $P=50$, \triangle : $P=100$, \square : $P=200$

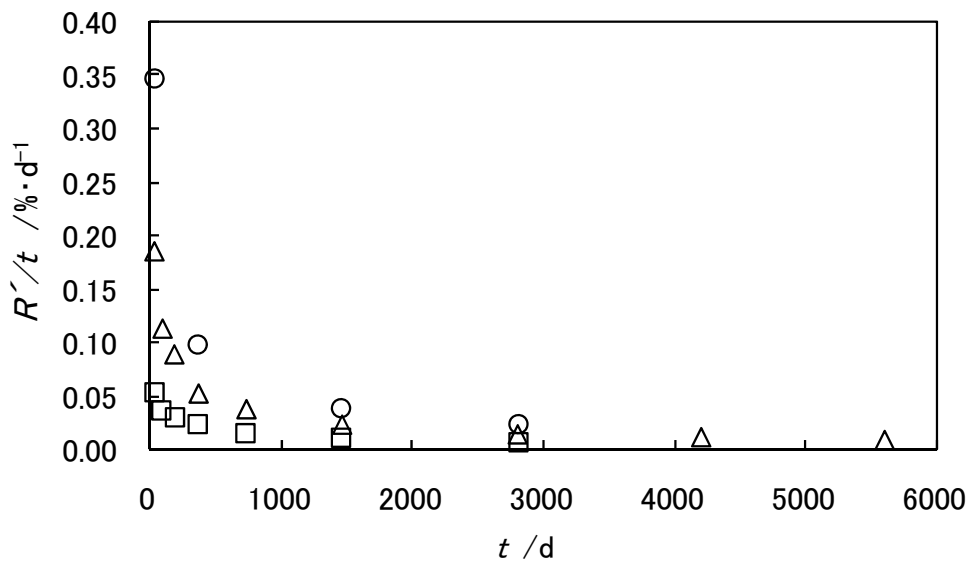


Fig. 7 Change in carbonation rate with aging time. Pressure/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ \circ : $P=50$, \triangle : $P=100$, \square : $P=200$

(2) 現象論的解析

つぎに Fig. 6, Fig. 7 に示したデータを, (10) 式を利用して解析するため, 縦軸に強度および炭酸化率の増加速度の逆数 (t/S および t/R') をとったものが Fig. 8, Fig. 9 である.

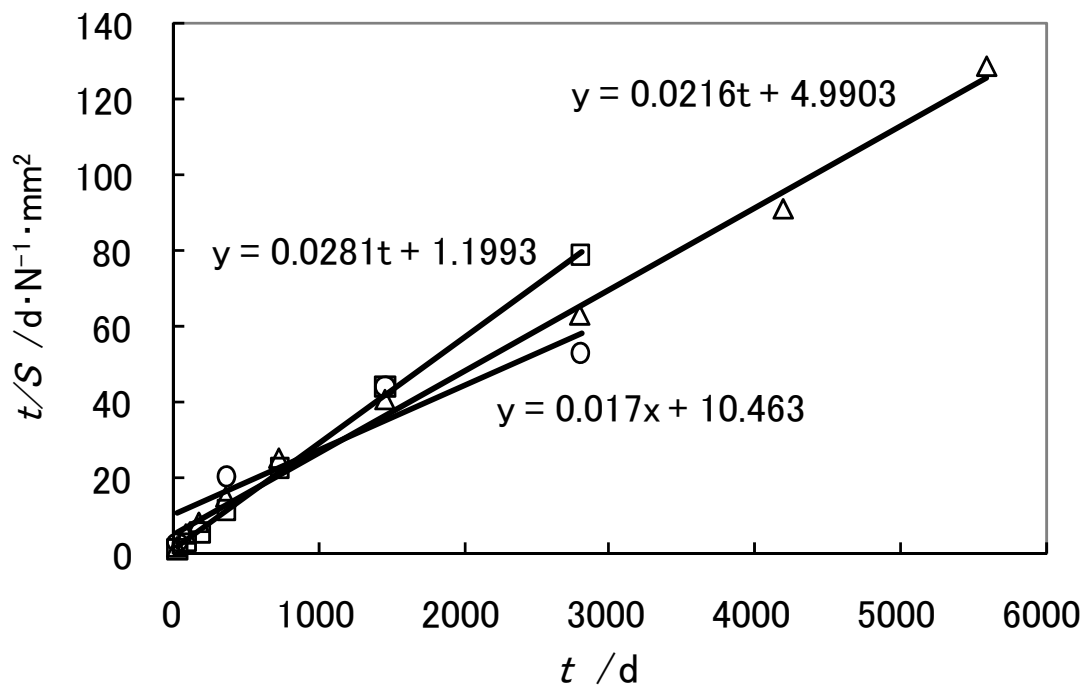


Fig. 8 Change in inverse of compressive strength with aging time. Pressure/ $N \cdot mm^{-2}$
○: $P=50$, △: $P=100$, □: $P=200$

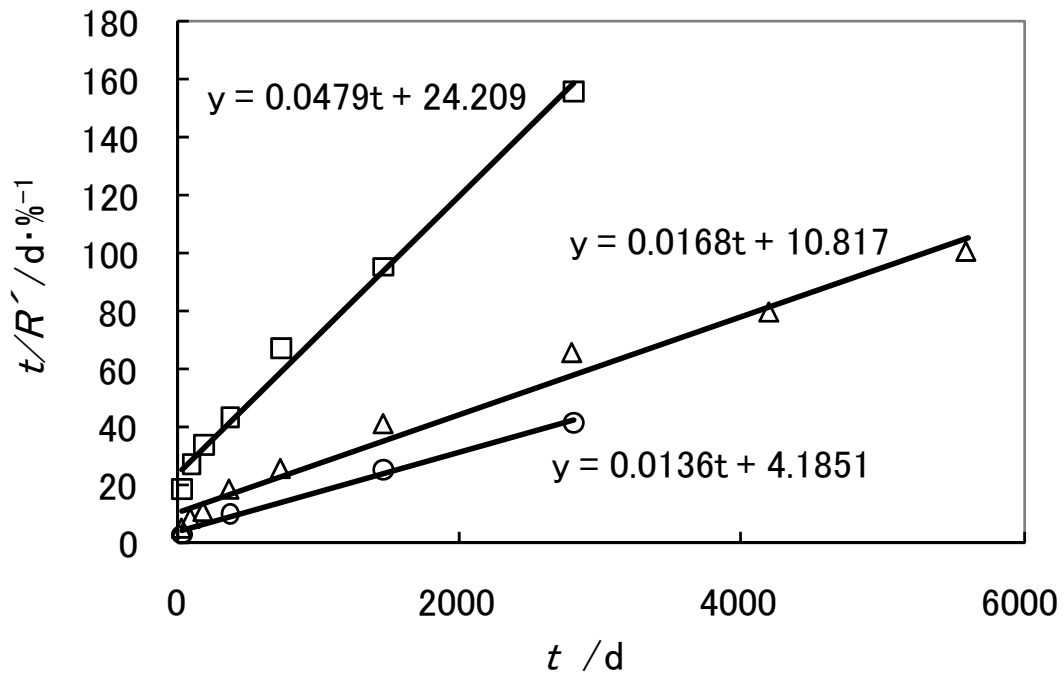


Fig. 9 Change in inverse of carbonation rate with aging time. Pressure/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ○:P=50, △:P=100, □:P=200

グラフはほぼ直線関係となり，その線形直線から(10)式に対応する近似式を得た．

Fig. 8, Fig. 9の結果より， t/S と t/R' とは t に対して直線関係を示し，(10)式が成立していることを示す．図中に示した各成形体サンプルの近似式から，傾きおよび切片が得られ，(10)式で明らかにしたように，それぞれの逆数が，最終強度(または最終炭酸化率)，および初期強度(または初期炭酸化率)の予測値となる．

得られた予測値を，成形体の加圧力に対してプロットしたものが Fig. 10 である．

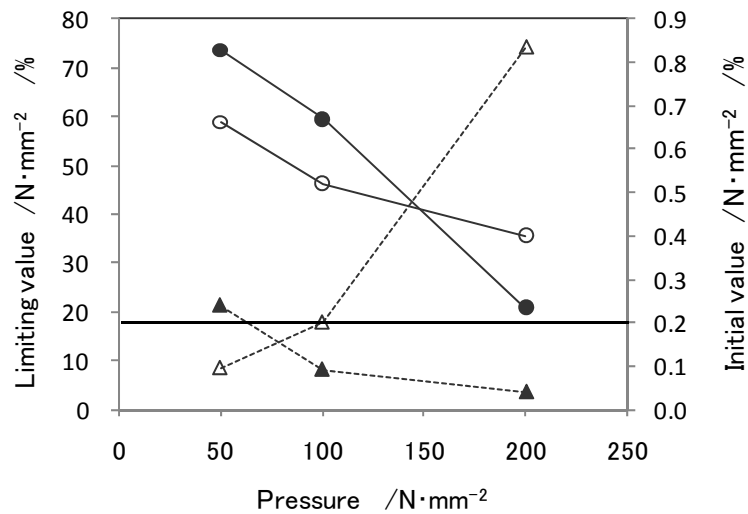


Fig. 10 Evaluated values of the initial and limited strengths and carbonation rates. ○ : Limiting strength/ $N \cdot mm^{-2}$, ● : Limiting carbonation rate/ %, △ : Initial strength/ $N \cdot mm^{-2}$, ▲ : Initial carbonation rate/ %

Fig. 10 から，加圧力が高い場合，初期の強度増加速度が大きく，極限的に到達される最終強度値は比較的小さくなっている．圧力が高い場合は初期の段階から成形体が比較的密に形成されるが，炭酸化反応の進行で炭酸化層が成長すると，二酸化炭素ガスが透過しにくくなるのだと考えられる．逆に加圧力が小さく，初期強度が小さい場合は，最終強度が大きくなる．最終炭酸化率もほぼ同様の傾向を示した．

製造技術上とくに注目すべきは，初期強度が非常に大きくなる加圧力 $200 N \cdot mm^{-2}$ の場合に，最終炭酸化率が著しく小さくなり，逆に加圧力が低い ($50 N \cdot mm^{-2}$) 場合には初期強度が非常に低くなる点である．

製品の製造工場における取り扱い上，ある程度の初期強度が必要である（たとえば Fig. 10 における初期強度 $0.2 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上）．しかしながら，初期強度が大きすぎる場合には，炭酸化率が大きく低下する．初期強度が加圧力 $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ から $200 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ の間に大きく上昇していることが重要である．初期強度の大きな変化に比べ，最終強度の変化は緩やかである．この加圧力 $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ から $200 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ の間に，初期強度と最終強度を両立できる最適値が存在すると考えることもでき，品質管理の上で重要なポイントとなるであろう．以上のような過速度との類推から，炭酸化速度を一定にする（目詰まりを起さにくくする）最適値を知るためには，炭酸化処理条件も今後検討すべき課題である．

2. 1. 5 まとめ

- ・透過速度の経時変化をあらわす Hermans 式を元に初期および最終強度値（または炭酸化率）を求める予測式を導出した．
- ・強度の経時変化実測データと予測式により，初期強度値と最終強度値の予測値を求めたところ，成形圧力が高いほど，初期強度値が高く，最終強度値は低くなった．

2. 2 下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体の強度予測

2. 2. 1 緒言

2. 1 において，この成形体の炭酸化モデルを，ろ過の目詰まり機構の基本理論である Hermans 式を利用して，数式化した．

数式化の目的の一つに，製造条件検討への利用がある．炭酸カルシウム成形体の製造技術は熱処理が不要なため，廃棄物を配合しやすく，今後様ざまな無機系廃棄物粉体の配合が検討されると推察される．従来の成形技術，たとえばセメント成形技術や，焼成タイル・れんがなど焼成技術は廃棄物を配合する際に様ざまな問題を抱えている．セメント成形体の場合は，セメント配合量が多くを占め，廃棄物の配合量を増やせない．また焼成体の場合は，廃棄物によっては熱収縮を生じるため，やはり廃棄物の配合量には限界がある．一方，本技術は圧縮成形のみで成形されるため，比較的配合材料の制限が少なく，また水酸化カルシウムを主原料とするために重金属類の溶出を低減できる．

しかし性状の不安定な廃棄物を使用して建築材料などを生産する場合，慎重な品質管理が求められる．特に出荷後に強度発現がどのように進行するのかを知る手だてが必要となる．初期段階において将来強度を予測することができれば，良質な製品を供給する上で重要な情報となり，廃棄物処理を円滑に進めることができる．そのため本報では，2. 1 において数式化した炭酸カルシウム成形体の強度（あるいは炭酸化率）の予測式を利用して，下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウ

ム成形体の強度（あるいは炭酸化率）の予測を試みた。また，生産後の初期段階においてどの程度の確度で予測が可能かどうか評価した。

2. 2. 2 実験

(1) 実験方法

まず石灰石を約 1000°C にて焼成すると，生石灰（酸化カルシウム）が生じる。これを水と反応させると水酸化カルシウムとなり，炭酸カルシウム成形体の主原料となる。これを下水汚泥焼却灰と混合して原料粉体とした。原料粉体を金型に投入し，略真空中（約 100kPa ）にて圧縮成形した。これは成分上，水酸化カルシウム成形体といわれるべきものであるが，これを二酸化炭素ガス共存下で炭酸化硬化させて，炭酸カルシウム成形体を得た。

Table 2 にサンプル一覧を示す。絶乾状態の水酸化カルシウムと下水汚泥焼却灰を質量比で 4:6 にてカッターミキサーで混合した後，重量比 4% の水分を加え，さらに混合した。混合粉体を真空高压成形機（金型容積 $400 \times 400 \times 400\text{ mm}$ ，田川産業）に充填し，真空中にて成形した。成形圧力は $100\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ，室温（約 25°C ）で成形した。

成形後，脱型し， 25°C で 1 日乾燥させた後，炭酸化処理機（容積 $1.5 \times 3.5 \times$ 高さ 1.8 m ，田川産業）にて炭酸化硬化させた。炭酸化処理には，平均値 39% の二酸化炭素を含む石灰焼成炉排ガスを使用した。

所定時間の炭酸化処理後，それぞれのサンプルの絶乾状態の重量と圧縮強度を測定した。絶乾状態の重量は乾燥機にてサンプルを 24 時間乾燥後，

秤量精度 0.01g の電子天秤を使用して測定した。圧縮強度の測定にはアムスラー万能試験機を使用した。

Table 2 Sample preparation conditions.

| Sewage sludge ash | Content of slaked lime / % | Content of sewage sludge ash / % | Added water / % | Forming pressur e / $N \cdot mm^{-2}$ | Carbonati on time / d |
|-------------------------|--|---|-----------------------|--|--------------------------------|
| A | 40 | 60 | 4 | 100 | 0・1・3・5・ 7・10・14・ 21 |
| B | 40 | 60 | 4 | 100 | 0・1・3・5・ 7・10・14・ 21 |

(2) 使用材料

本研究で使用した水酸化カルシウムは平均粒径約 10 μ m の左官用消石灰（田川産業製）である。下水汚泥焼却灰は国内の下水処理場より複数種類サンプリングし，その中から平均的なものを選択した。

サンプリングした下水汚泥焼却灰は A, B の 2 種である。A は高分子系下水汚泥由来の焼却灰であり，B は石灰系下水汚泥由来の焼却灰である。高分子系，石灰系ともにシリカ，アルミナを主成分とする粘土質粉体である。下水汚泥焼却灰 A, B の水分率および見掛け比重を Table 3 に示す。

Table 3 Moisture content and apparent specific gravity.

| Sample | Moisture Content / % | Apparent specific gravity / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|---------------------|----------------------|---|
| Sewage sludge ash A | 1.1 | 0.696 |
| Sewage sludge ash B | 0.5 | 0.703 |

(3) 強度発現の予測式

2.1において，炭酸カルシウム成形体の炭酸化モデルを，透過速度の経時変化をあらわす Hermans-Bredée 式を利用して，数式化した。

$$y = \frac{4}{a_0^2} - \left(\frac{k_n}{a_0} \right) t \quad (10)$$

$y = t/S$ (t は時間， S は強度または炭酸化率)， K_n は透過条件によって定まる係数， a_0 は積分定である。(10)式に対応できる線形グラフをプロット (t/S vs t のプロット) できれば，その直線の傾きと切片が得られ，それぞれの逆数が，最終強度値と初期強度値の予測値となる。

(4) 炭酸化率の算出 (理論的な基礎)

炭酸化率 (R') は炭酸化反応によって水酸化カルシウムの質量が $\{(\text{CaCO}_3 \text{ の式量} - \text{Ca(OH)}_2 \text{ の式量}) / \text{Ca(OH)}_2 \text{ の式量}\} = 35\%$ 増加することを利用して成形体の炭酸化反応の割合を百分率で表したものである。すなわち $R' = W' / 0.35$ である (ここで

R は炭酸化率, W は水酸化カルシウムの質量変化率である).

2. 2. 3 結果と考察

(1) 圧縮強度試験結果

作製した成形体サンプルについて圧縮強度試験を行い, 強度値 ($=S_1$) および炭酸化率 ($=S_2$) を時間 t に対してプロットしたものが Fig. 11 および Fig. 12 である. 経過時間に従い, 強度および炭酸化率の増加速度が小さくなっていることが分かる. これはすなわち, 二酸化炭素ガスの内部への透過速度が低下していることを示している.

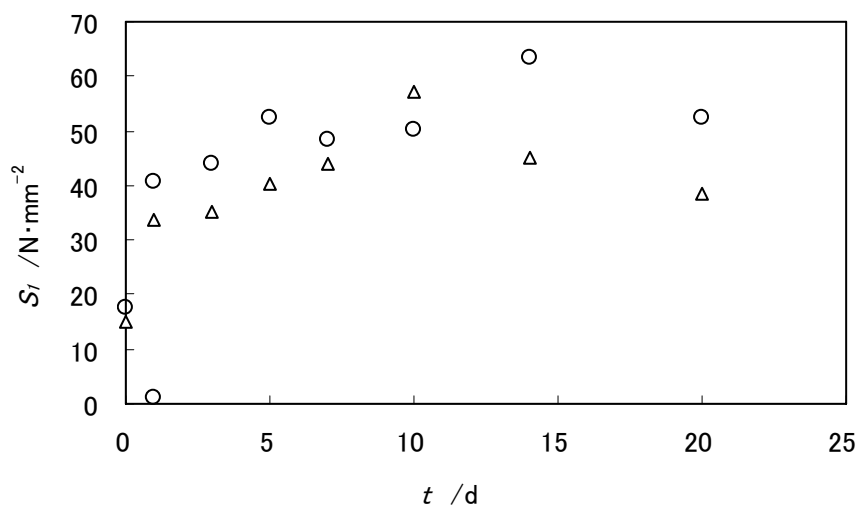


Fig. 11 Change in compressive strength in time.
Pressure/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ○ : A, △ : B

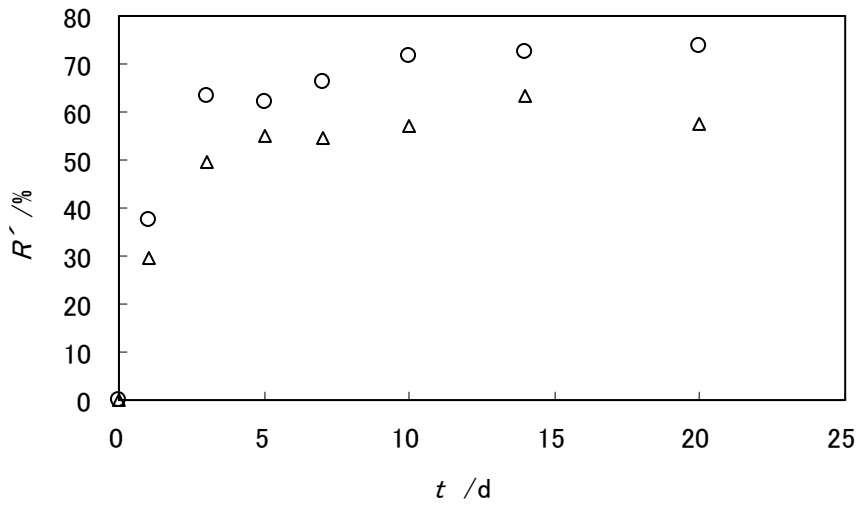


Fig. 12 Change in carbonation rate in time.
 Pressure/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ○ :A, △ :B

つぎに，成形体の強度値増加速度 ($=S/t$) および炭酸化率増加速度 ($=R'/t$) の時間変化を Fig. 13, Fig. 14 に示す．どちらも経過時間に従い，強度の増加速度は低下し，強度の発現速度が小さくなっていることが分かる．

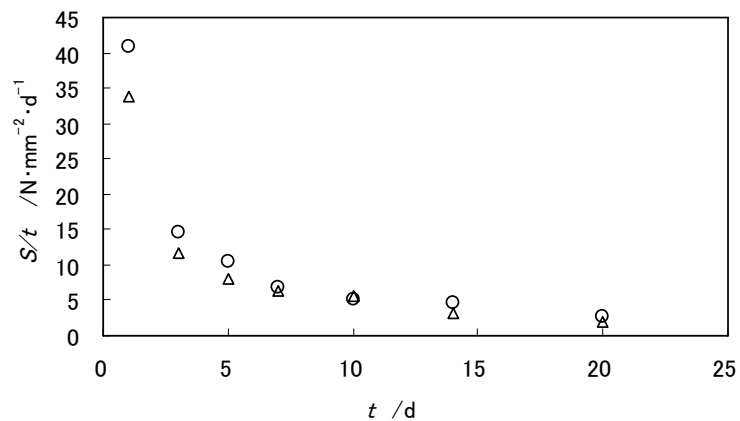


Fig. 13 Change in compressive strength in time.
 Pressure/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ○ :A, △ :B

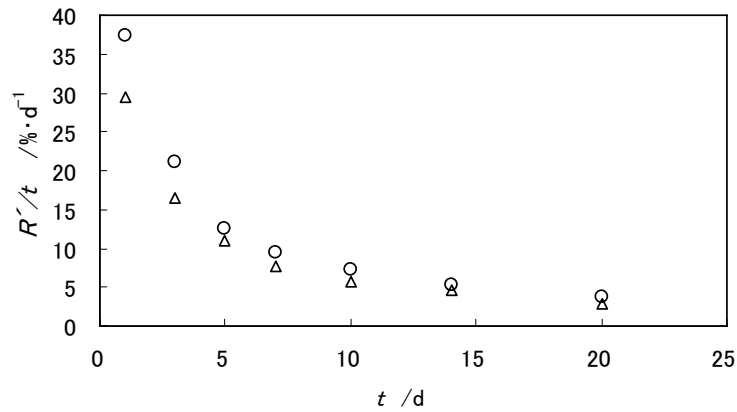


Fig. 14 Change in carbonation rate in time. Pressure/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ○ :A, △ :B

(2) 現象論的解析

つぎに Fig. 13, Fig. 14 に示したデータを, (1 0) 式を利用して解析するため, 縦軸に強度および炭酸化率の増加速度の逆数 (t/S_1 および t/S_1) をとったものが Fig. 15, Fig. 16 である. グラフはほぼ直線関係となり, その線形直線から (1 0) 式に対応する近似式を得た.

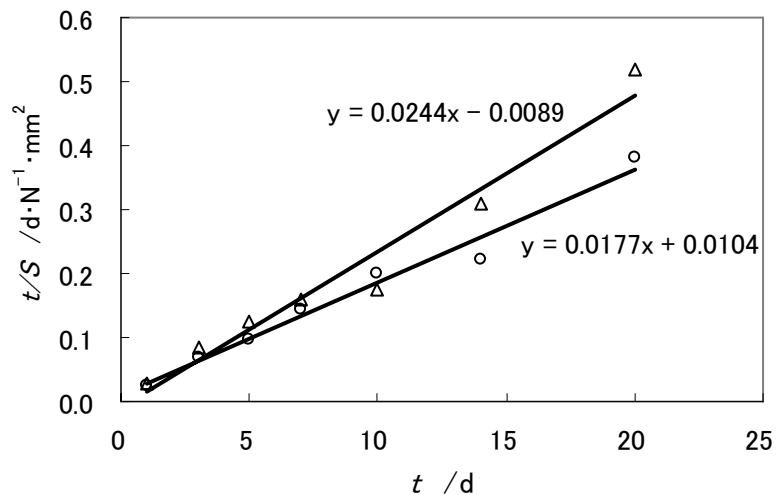


Fig. 15 Change in inverse of compressive strength in time. Pressure/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ○ :A, △ :B

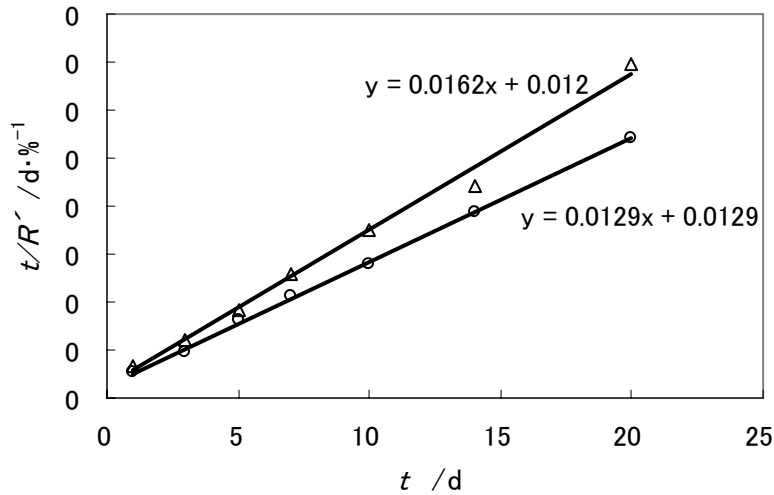


Fig. 16 Change in inverse of carbonation rate in time. Pressure/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ○ :A, △ :B

Fig. 15, Fig. 16 の結果より, t/S と t/R' とは t に対して直線関係を示し, (10) 式が成立していることを示す. 図中に示した各成形体サンプルの近似式から, 傾きおよび切片が得られ, (10) 式で明らかにしたように, それぞれの逆数が, 最終強度(または最終炭酸化率), および初期強度(または初期炭酸化率)の予測値となる.

つぎに 5 日後までの初期段階における 4 点データのみを用いて最終強度(または最終炭酸化率)を予測した結果を Fig. 17 および Fig. 18 に示す. この初期段階の 4 点データによる予測値を, 20 日間のデータによる予測値と比較し, 確度を求めた結果を Table 4 および Fig. 19 に示す. 確度は $(A-B) \times 100 / A$ によって算出した. ここで, A は 20 日間のデータによる予測値, B は 5 日間のデータによる予測値である.

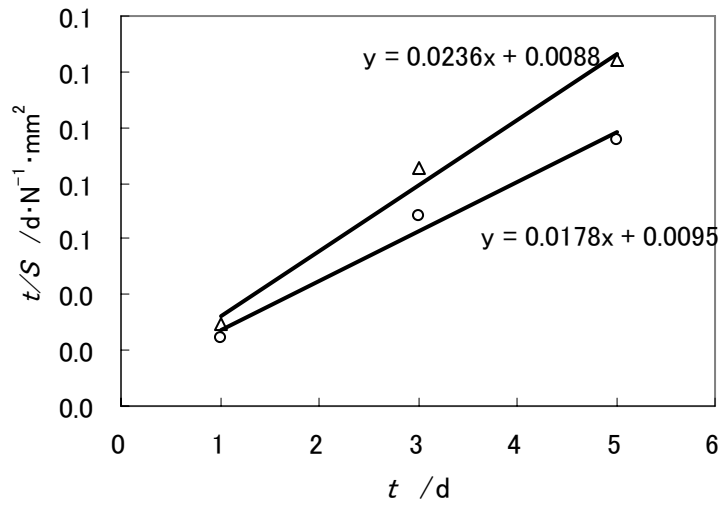


Fig. 17 Change in inverse of compressive strength in time (within 5 days prediction).
 ○ : A, △ : B

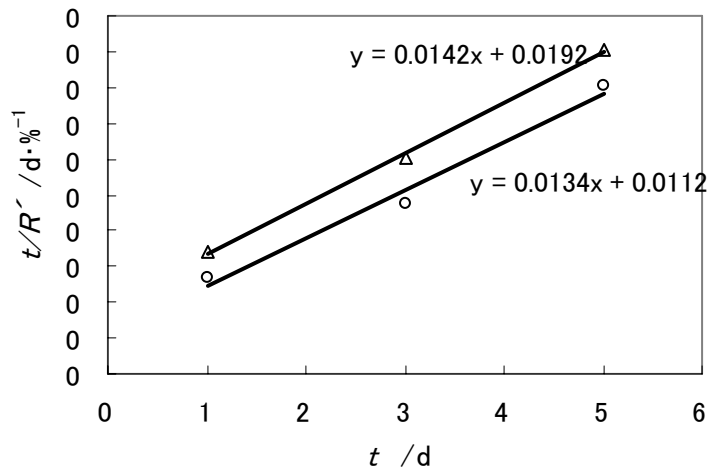


Fig. 18 Change in inverse of carbonation rate in time (within 5 days prediction). ○ : A, △ : B

Table 4 The accuracy of the prediction

| | Compressive strength value / $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ | | Carbonation rate / % | |
|--------------------|---|---------------------|-------------------------|---------------------|
| | Sewage sludge ash A | Sewage sludge ash B | Sewage sludge ash A | Sewage sludge ash B |
| 21 days prediction | 56.50 | 40.98 | 77.52 | 61.73 |
| 5 days prediction | 56.18 | 42.37 | 74.63 | 70.42 |
| Accuracy / % | 0.6 | 3.4 | 3.7 | 14.1 |

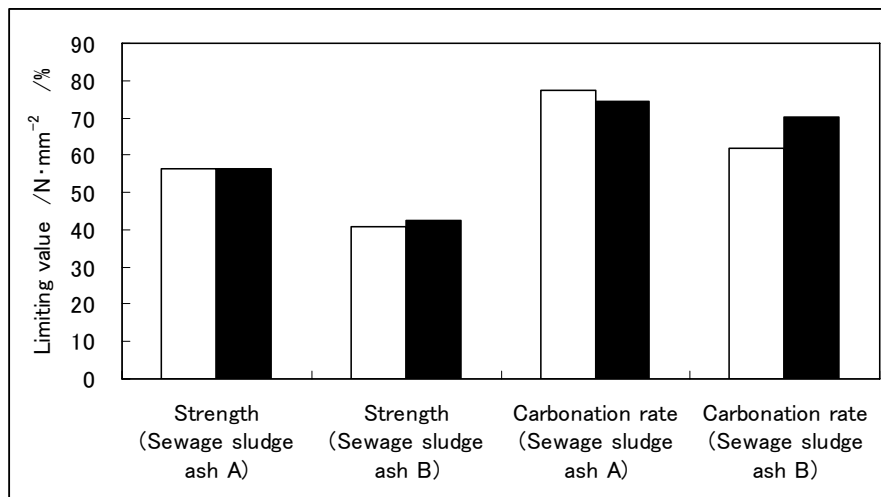


Fig. 19 Comparison between 21 days and 5 days predictions. □ : Within 21 days prediction, ■ : Within 5 days prediction

Table 4 および Fig. 19 の結果から，炭酸化率と比較して，強度値を用いた方が高い精度で予測できることが示された．また炭酸カルシウム成形体の炭酸化において6%の炭酸ガスを用いた場合，5日後までの4点強度値によって4%以内の確度

によって強度予測が可能であった。

2. 2. 4 まとめ

・炭酸化率と比較して，強度値を用いた方が高い精度で予測できることが示された。

・炭酸カルシウム成形体の炭酸化において6%の炭酸ガスを用いた場合，5日後までの4点強度値によって4%以内の確度によって強度予測が可能であった。

第 3 章 廃棄物を配合した場合の建築材料としての安全性評価

3. 1 シュレッダーダスト焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体の鉛溶出特性

3. 1. 1 緒言

廃棄物を配合した場合の建築材料としての安全性を評価するため，鉛を含有する廃棄物を配合した場合の鉛の溶出特性について評価し，その結果から鉛の固定化メカニズムと安全性を確保するための製造条件について考察した．

まず高濃度に鉛を含有するシュレッダーダスト焼却灰を配合し，鉛の溶出特性を評価した．特に炭酸カルシウム成形体の製造条件における炭酸化処理の有無について，鉛の溶出値に与える影響について評価した．

3. 1. 2 実験

(1) 実験方法

まず石灰石を約 1000℃にて焼成すると，生石灰（酸化カルシウム）が生じる．これを水と反応させると水酸化カルシウムとなり，炭酸カルシウム成形体の主原料となる．これを下水汚泥焼却灰と混合して原料粉体とした．原料粉体を金型に投入し，略真空中（約 100kPa）にて圧縮成形した．これは成分上，水酸化カルシウム成形体といわれるべきものであるが，これを二酸化炭素ガス共存下で炭酸化硬化させて，炭酸カルシウム成形体を得た．

Table 5 にサンプル一覧を示す．40%の水酸化カルシウムと60%のシュレッダーダスト焼却

灰を使用し 8 種類のサンプルを作製した。材料を
カッターミキサーで混合した後，重量比 4 % の水
分を加え，さらに混合した。混合粉体を真空高圧
成形機（金型容積 400×400×400 mm，田川産業）
に充填し，真空中にて成形した。成形圧力は 100
N・mm⁻²，室温（約 25℃）で成形した。

成形後，脱型し，25℃で 1 日乾燥させた後，
試験サンプル 50 体を炭酸化処理機（容積 1.5×3.5
×高さ 1.8 m，田川産業）にて炭酸化硬化させた。
炭酸化処理条件は，成形後直ちに真空密封したも
の（未処理，炭酸化処理 0 時間），8 時間炭酸化処
理したものの 2 条件である。炭酸化処理には，平
均値 39 % の二酸化炭素を含む石灰焼成炉排ガス
を使用した。

所定時間の炭酸化処理後，それぞれのサンプル
の絶乾状態の重量と曲げ強度を測定した。絶乾状
態の重量は乾燥機にてサンプルを 24 時間乾燥後，
秤量精度 0.01g の電子天秤を使用して測定した。
曲げ強度の測定にはアムスラー万能試験機を使用
した。

水酸化カルシウムは平均粒径約 10 μm の左官
用消石灰（田川産業株式会社製）を使用した。

シュレッダーダスト焼却灰は，家電製品や自動
車等から排出される廃プラスチックを焼却した際
に排出される焼却灰を使用し，鉛の含有量は約
8,000 ppm であった。

Table 5 Sample preparation conditions.

| Sample | Forming pressure / $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ | Slacked lime / % | Shredder residue ash / % | Carbonation curing time / hr |
|--------|---|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1-1 | 30 | | | |
| 1-2 | 50 | | | |
| 1-3 | 100 | 40 | 60 | 0 |
| 1-4 | 300 | | | |
| 2-1 | 30 | | | |
| 2-2 | 50 | | | |
| 2-3 | 100 | 40 | 60 | 8 |
| 2-4 | 300 | | | |

炭酸化処理には，石灰石の焼成炉から排出される排ガス（以下，排ガス）を使用した．排ガス中に含まれる炭酸ガスの温度，相対湿度，流速，炭酸ガス濃度の時間変化を Fig. 20 に示す．

排ガスの湿度，温度，流量および二酸化炭素濃度を，温度・湿度を炭酸化処理機内側に設置したデータロガー（チノー製 MR9201）で，二酸化炭素濃度についてはガステック気体採取器（GV100S）と二酸化炭素用ガステック検知管（2HH，2.5～40%）で，流量についてはデジタル流量計（WS-02）を用いて測定した．

測定の結果，相対湿度は94%以上であり，温度は14.2℃～23.5℃であった．炭酸ガス濃度は22%～40%の間で変化し，平均濃度は約39%であった．

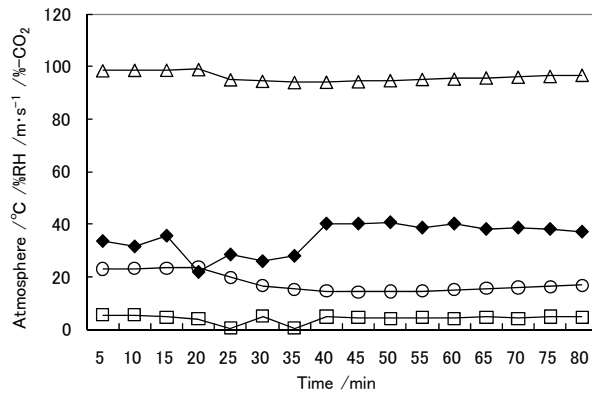


Fig. 20 Atmosphere of the carbonation curing box.
 ○: Temperature / °C, △: Humidity / %RH,
 □: Flow rate / m·s⁻¹, ◆: Conc. of CO₂ / %

Fig. 21 に 50 体のサンプルを炭酸化処理した際の炭酸化処理機内の雰囲気の時変化を示す。相対湿度は常に 100% であった。処理開始後 35 分後頃から処理機内温度が上昇を始め、130 分後にはピーク値の 29.9°C に達した。その後温度は下降し、167 分後には 29.2°C で一定値となった。200 分後にサンプルを処理機から取り出した。

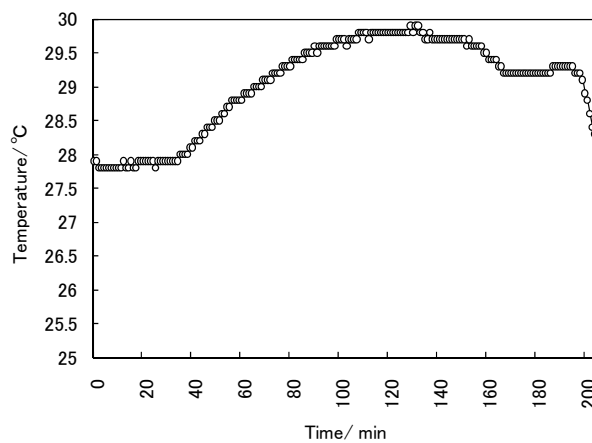


Fig. 21 Change in temperature of the carbonation room.

(2) 溶出試験法

溶出試験は環境庁告示 46 号法を準用した。二酸化炭素非存在下で保存した試料を磁製乳鉢で全量を粉碎後 JIS 篩により 2 mm 以下の粒分を分取し、水/固形物比 0.1 (使用する蒸留水は pH5.8~6.3, 全量が 500 cm³ 以上となるように調整) としたものを試料液とした。これを常温 (約 20 °C), 常圧 (約 1 気圧) の条件下で往復振とう機 (あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に, 振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したもの) にかける 6 時間連続して振とうした。得られた試料液を 10 分から 30 分間程度静置後, 毎分約 3,000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過してろ液を採取し, 定量に必要な量を正確に計り取り, これを検液とした。各溶出金属成分の分析は JIS K 0102 にしたがって実施した。すなわち, クロム, カドミウムは適切な前処理を実施後フレイム原子吸光法で, 全水銀は還元気化原子吸光法, ヒ素, セレンは水素化合物原子吸光法で, 鉛は pH 調整剤を添加後, 走査型鉛分析計で分析した。

なお, Sample No. 2-1 については, 試料を粉碎しない手法による溶出試験も実施した。試料を 4 cm×4 cm に切断したものとし, 試料液の作成は粉碎する場合と同様に行った。

試験は, いずれも繰り返し試験数 2 回で実施した。

(3) 強度試験法

Sample No. 1-1~1-3 について, 陶磁器質タイルの規格である JIS A 5209 に定める方法にしたがっ

て 3 点 曲 げ 試 験 で 強 度 試 験 を 行 っ た . 試 験 体 は 400 × 400 × 厚 さ 10 ~ 14 mm の 成 形 体 か ら 幅 40 mm に 切 り 出 し て 採 取 し た . 高 い 成 形 圧 力 の 際 に 見 ら れ る 層 状 の ひ び 割 れ (ラ ミ ネ ー シ ョ ン) は 発 生 し て い な い も の を 良 品 と し て 選 定 し た .

試 験 体 の 成 形 圧 力 方 向 に 対 し て 下 面 を 上 に し , ス パ ン 120 mm の 二 つ の 支 持 体 に 載 せ , 試 験 体 中 央 に 荷 重 を かけ , ロ ー ド セ ル に よ り 破 壊 時 の 曲 げ 破 壊 荷 重 を 記 録 し た . 曲 げ 強 度 F の 算 出 方 法 を (11) 式 に 示 す .

$$F \text{ (N} \cdot \text{mm}^{-2}) = 30 \cdot P \cdot B^{-1} \cdot D^2 \quad (11)$$

こ こ で , P : 破 壊 荷 重 (N), B : タ イ ル の 幅 (mm), D : タ イ ル の 厚 さ (mm) で あ る .

JIS A 5209 に お い て 定 め る 内 装 床 用 陶 磁 器 質 タ イ ル の 曲 げ 強 さ 基 準 値 は $60 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ (曲 げ 強 度 $F=4.8 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$, タ イ ル 厚 13 mm と し て) で あ る .

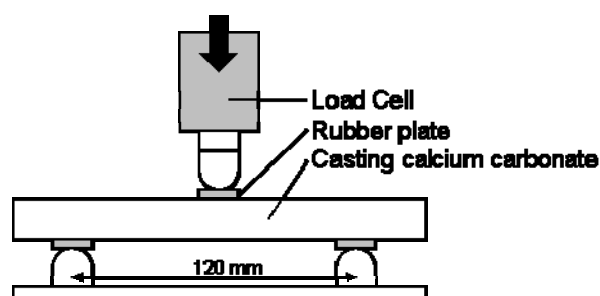


Fig. 22 Bending strength test apparatus.

3 . 1 . 3 結 果 と 考 察

鉛 の 溶 出 試 験 の 結 果 を Fig. 23 に 示 す . 成 形 圧 力 の 上 昇 と 共 に , 鉛 の 溶 出 値 は 減 少 し た . ま た 未

炭酸化の成形体は炭酸化成形体に比べ高い溶出値を示した。未炭酸化成形体は常に 3.00 ppm 以上の溶出値を示した。

炭酸化成形体は成形圧力の上昇と共に、鉛の溶出値が大きく低下し、成形圧力 50 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上では、溶出値は 1.50 ppm 以下であった。最も低い溶出値は成形圧力 300 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ における 1.00 ppm であった。

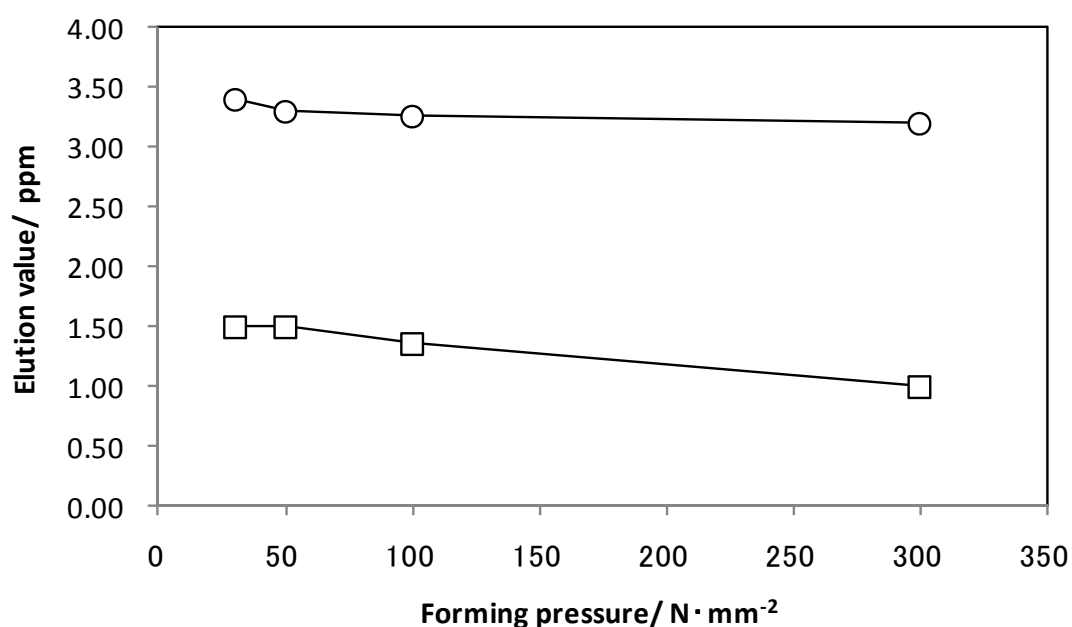


Fig. 23 Elution test results for lead.

○: Non-carbonated, □: Carbonated

鉛の溶出値の低下については、鉛の不溶化に関する二つのメカニズムが考えられる。溶解度に関する要因と、移動現象に関する要因である。

溶解度は、鉛化合物の形態変化によって大きく変化する。成形体中の鉛化合物の形態は、水酸化カルシウムによる高アルカリ雰囲気であるため水酸化鉛となっていると考えられる。水酸化鉛を中

心に，炭酸化反応や高アルカリ雰囲気によって炭酸鉛や錯体などへの変化が考えられ，溶解度も大きく変化する．

また，鉛の溶出値に影響を与える鉛イオンの移動現象については，成形圧力と炭酸化反応によるち密化と，かつ鉛化合物の形態によって溶解する鉛イオンの濃度によって変化する．

そのため，鉛の溶出値を低減し，安全性を向上させるために求められる製造条件として，低い pH，低い水分条件における速やかな炭酸化が，水酸化鉛の錯イオン形成による溶出を抑制しながら炭酸鉛への変化を促し，最終的には炭酸塩複合体としてカルサイト表面への吸着を進める．

強度試験の結果は Fig. 24 に示す．強度値は成形圧力の上昇とともに大きくなる．未炭酸化成形体については成形圧力 $50 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以下において建築用材料の基準値となる強度値 $4.80 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以下となった．炭酸化成形体は全てにおいて基準値以上の強度値となり，成形圧力 $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ において最大の強度値 $7.18 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ を示した．成形圧力 $300 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ においては成形体の表面に小さなヒビが目視された．

以上の結果，シュレッダーダスト焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体においては，成形圧力 $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ，において，鉛の溶出値，曲げ強度，および外観の良好な成形体を得られた．

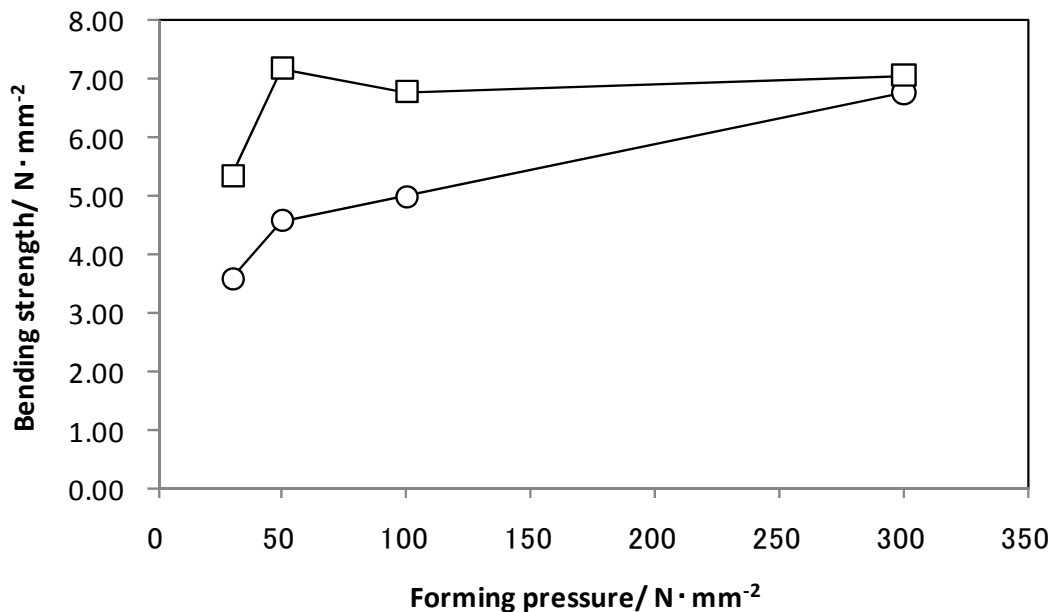


Fig. 24 Bending strength test results.

○: Non-carbonated, □: Carbonated

成形圧力 50 N·mm⁻² から 100 N·mm⁻² における強度値の減少については、炭酸化反応の進行に伴い、高い成形圧力によって高度に密化が進んだ成形体の内部において発生する応力が原因と思われる。

3. 1. 4 まとめ

成形圧力の上昇にしたがって鉛の溶出値は低下し、未炭酸化成形体は炭酸化成形体に比べ高い溶出値を示した。

炭酸化成形体の場合、成形圧力が 50 N·mm⁻² 以上の場合は、鉛の溶出値は 1.50 ppm 以下であった。成形圧力が 300 N·mm⁻² の場合に鉛の溶出値が最も低くなり、1.00 ppm であった。

曲げ強度値は成形圧力の上昇にしたがって増加する傾向にあった。炭酸化成形体は全てにおいて基準値以上の強度値となり、成形圧力 100 N·mm⁻²

において最大の強度値 $7.18 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ を示した。

成形圧力 $300 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ においては成形体の表面に小さなヒビが目視された。

3. 2 下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体からの鉛の溶出特性

3. 2. 1 緒言

本章では，下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体を石灰石焼成炉排ガス中に含まれる二酸化炭素を利用して炭酸化処理し，成形圧力，炭酸化条件などの製造条件と，鉛の溶出特性との相関性について検討した．

3. 2. 2 実験

(1) 実験方法

Table 6 に試験体サンプル一覧を示す．

Table 6 Sample preparation conditions.

| Sample | Forming pressure / $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ | Slacked lime / % | Sewage sludge ash / % | Carbonation curing time |
|--------|---|---------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1-1 | 50 | | | |
| 1-2 | 100 | 40 | 60 | 0, 8, 16 h |
| 1-3 | 180 | | | |
| 2-1 | 100 | | | |
| 2-2 | 150 | 40 | 60 | 10, 30, 90 d |
| 2-3 | 200 | | | |

本実験では二通りの実験を行い，Sample No. 1-1～1-3では，成形圧力と炭酸化処理時間を変化させ，鉛溶出値との相関性を評価した．また Sample No. 2-1～2-3では大気中にて長期間放置した場合の鉛の溶出値の経時変化を評価した．水酸化カル

シウムは平均粒径約 10 μ m の左官用消石灰（田川産業株式会社製）を使用した。

（ 2 ） 下水汚泥焼却灰

下水汚泥焼却灰は国内の下水処理場より複数種類サンプリングし，その中から平均的なものを選択した。

サンプリングした下水汚泥焼却灰は A, B, C の 3 種である。A, C は高分子系下水汚泥由来の焼却灰であり，B は石灰系下水汚泥由来の焼却灰である。高分子系，石灰系ともにシリカ，アルミナを主成分とする粘土質粉体である。下水汚泥焼却灰 A, B, C の水分率および見掛け比重を Table 7 に，重金属類含有率を Table 8 に，および溶出特性を Table 9 に示す。

Table 7 Moisture content and apparent specific gravity.

| Sample | Moisture Content / % | Apparent specific gravity / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|---------------------|-------------------------|--|
| Sewage sludge ash A | 1.1 | 0.696 |
| Sewage sludge ash B | 0.5 | 0.703 |
| Sewage sludge ash C | 1.9 | 0.763 |

Table 8 Heavy metals contents in sewage sludge ash/ ppm

| Sample | Pb | Cd | T-Hg | Cr ⁶⁺ | As | Se |
|---------------------|-----|-----|------|------------------|-----|------|
| Sewage sludge ash A | 100 | 8.1 | N.D. | 1.1 | 5.6 | N.D. |
| Sewage sludge ash B | 130 | 7.3 | N.D. | N.D. | 5.1 | N.D. |
| Sewage sludge ash C | 70 | 5.1 | N.D. | N.D. | 0.9 | N.D. |

Table 9 Elution characteristics of heavy metals in sewage sludge ash/ ppm

| Sample | Pb | Cd | T-Hg | Cr ⁶⁺ | As | Se |
|---------------------|------|------|------|------------------|------|------|
| Sewage sludge ash A | N.D. | N.D. | N.D. | 0.06 | N.D. | N.D. |
| Sewage sludge ash B | 0.03 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| Sewage sludge ash C | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |

溶出試験の結果，危険性の高い鉛については，43～130 ppmの含有量であった．A～Cのうち，平均的な物性値を示した下水汚泥焼却灰Aを使用して，実験を行った．

(3) 成形体の作製

Table 6に示す材料をカッターミキサーで混合した後，重量比4%の水分を加え，さらに混合した．混合粉体を真空高圧成形機（金型容積400×400×400 mm，田川産業）に充填し，真空中にて成形した．

成形後，脱型し，25℃で1日乾燥させた後，炭酸化処理機（容積1.5×3.5×高さ1.8 m，田川産業）にて炭酸化硬化させた．炭酸化処理には，平均値39%の二酸化炭素を含む石灰焼成炉排ガスを使用した．

成形圧力50 N・mm⁻²で成形した成形体は端部がややもろく，180 N・mm⁻²以上で成形した成形体は側面に層状のひび割れ（ラミネーション）が見られる場合があった．

(4) 炭酸化処理法

成形後，脱型し，1日乾燥させた後，試験サンプル50体を炭酸化処理機に入れ，炭酸化処理を行った．

炭酸化処理条件は，Sample No. 1-1～1-3については成形後直ちに真空密封したもの（未処理，炭酸化処理0時間），8時間炭酸化処理したもの，およびさらに翌日に8時間炭酸化処理したもの（炭酸化処理16時間）の3条件である．また，Sample No. 2-1～2-3については8時間炭酸化処理したも

のを大気中に所定の日数（10日間，30日間，90日間）放置したものを使用した。

炭酸化処理に利用する石灰石焼成炉排ガス（以下，排ガス）の湿度，温度，流量および二酸化炭素濃度を，温度・湿度を炭酸化処理機内側面に設置したデータロガー（チノー製 MR9201）で，二酸化炭素濃度についてはガステック気体採取器（GV100S）と二酸化炭素用ガステック検知管（2HH，2.5～40%）で，流量についてはデジタル流量計（WS-02）を用いて測定した。

（5）溶出試験法

溶出試験は環境庁告示46号法を準用した。二酸化炭素非存在下で保存した試料を磁製乳鉢で全量を粉碎後 JIS 篩により 2 mm 以下の粒分を分取し，水/固形物比 0.1（使用する蒸留水は pH5.8～6.3，全量が 500 cm³ 以上となるように調整）としたものを試料液とした。これを常温（約 20℃），常圧（約 1 気圧）の条件下で往復振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に，振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したもの）にかけ 6 時間連続して振とうした。得られた試料液を 10 分から 30 分間程度静置後，毎分約 3,000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過してろ液を採取し，定量に必要な量を正確に計り取り，これを検液とした。各溶出金属成分の分析は JIS K 0102 にしたがって実施した。すなわち，クロム，カドミウムは適切な前処理を実施後フレイム原子吸光法で，全水銀は還元気化原子吸光法，ヒ素，セレンは水素化合物原子吸光法で，鉛は pH 調整剤を添加後，走査型鉛分析計で分析した。

なお， Sample No. 2-1 については， 試料を粉砕しない手法による溶出試験も実施した． 試料を 4 cm×4 cm に切断したものとし， 試料液の作成は粉砕する場合と同様に行った．

試験は， いずれも繰り返し試験数 2 回で実施した．

(6) 強度試験法

Sample No. 1-1～1-3 について， 陶磁器質タイルの規格である JIS A 5209 に定める方法にしたがって 3 点曲げ試験で強度試験を行った． 試験体は 400 × 400 × 厚さ 10～14 mm の成形体から幅 40 mm に切り出して採取した． 高い成形圧力の際に見られる層状のひび割れ（ラミネーション）は発生していないものを良品として選定した．

試験体の成形圧力方向に対して下面を上にし， スパン 120 mm の二つの支持体に載せ， 試験体中央に荷重をかけ， ロードセルにより破壊時の曲げ破壊荷重を記録した． 曲げ強度 F は既出の式 (11) に従って算出した．

JIS A 5209 において定める内装床用陶磁器質タイルの曲げ強さ基準値は $60 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ （曲げ強度 $F=4.8 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ， タイル厚 13 mm として）である．

3 . 2 . 3 結果と考察

(1) 炭酸化養生機内雰囲気

排ガスを導入した炭酸化処理機内の湿度， 温度， 流量および二酸化炭素濃度の測定結果を Fig. 25 に示す．

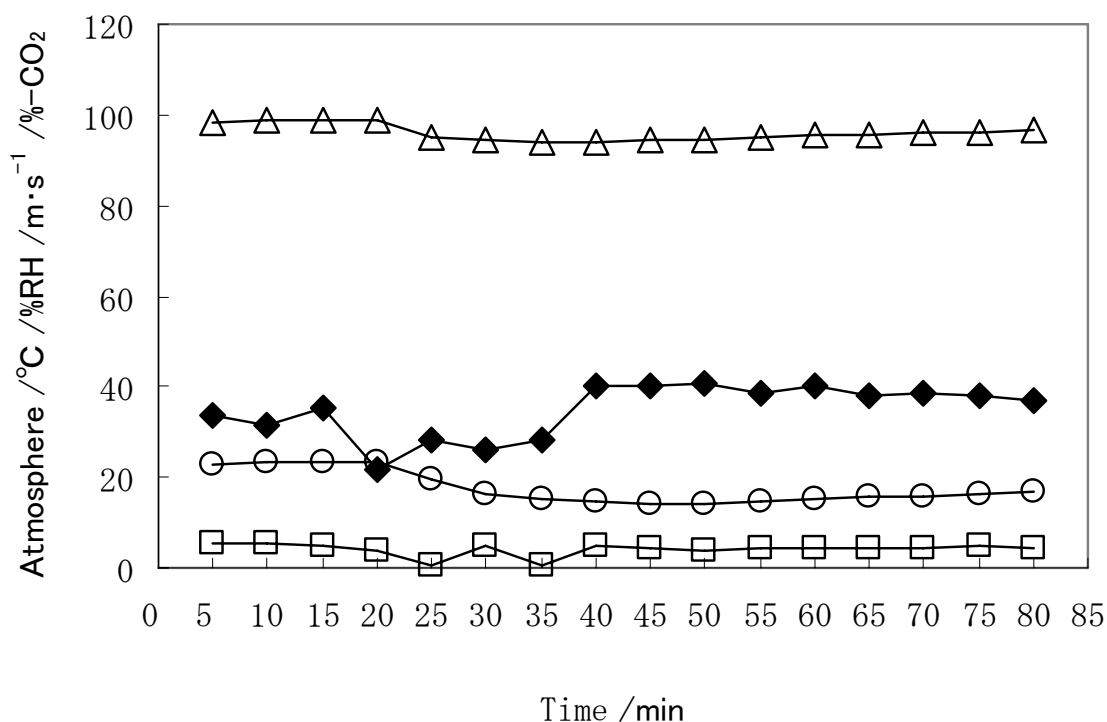


Fig. 25 Atmosphere of the carbonation curing box. ○ : Temperature / °C , △ : Humidity / %RH, □ : Flow rate / m·s⁻¹, ◆ : Conc. of CO₂ / %

排ガスは湿度 94 % RH 以上，温度 14.2 ~ 23.5 °C にて推移した．二酸化炭素濃度は 22 ~ 40 %であった．測定開始後 15 分時に流量が低下し，それに応じた温度，湿度，二酸化炭素濃度の低下が見られた．焼成炉の運転状況に連動して，雰囲気の変化が生じた．

以上の結果から，本実験で使用した排ガス中の二酸化炭素濃度は平均値である 39 %とした．この排ガスと炭酸化処理機を使用し，1 日乾燥させた成形体サンプル 50 体の炭酸化を行った．炭酸化時における炭酸化処理機内の温度と湿度の変化を Fig. 26 に示す．

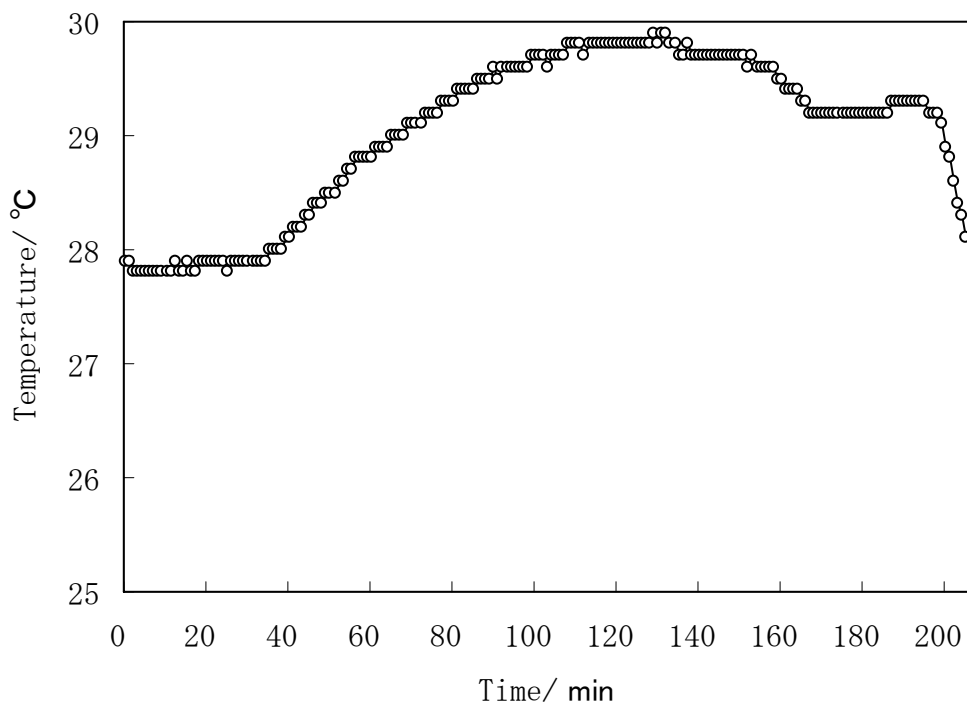


Fig. 26 Change in temperature of the carbonation curing box.

排ガス導入直後に湿度は 100 %RH に達し，終了後まで 100 %RH のまま変化はなかった．温度は導入後 35 分頃から徐々に上昇し，130 分に 29.9 °C のピーク値を記録した．その後徐々に低下し，167 分に 29.2°C まで下がり，ほぼ一定値となった．200 分時に炭酸化処理機から成形体を取り出した．

(2) 成形圧力と鉛の溶出値の関係

成形圧力と炭酸化処理時間を変化させた条件下で作製した成形体 (Sample No. 1-1 ~ 1-3) で鉛の溶出試験の結果を Fig. 27 に示す．

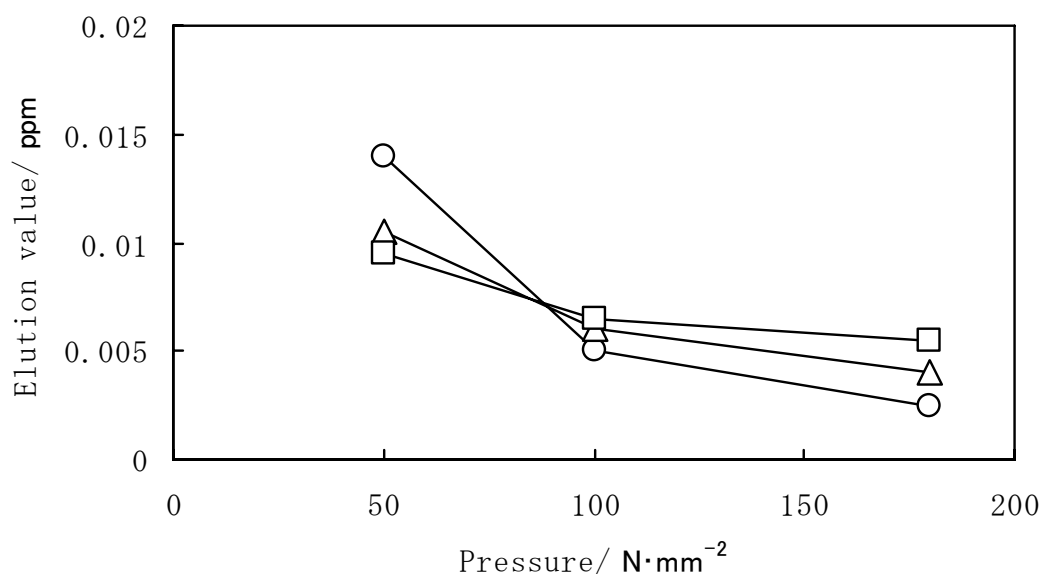


Fig. 27 Pressure dependence of elution of lead.
 ○ : 1-1 (0 h), △ : 1-2 (8 h), □ : 1-3 (16 h) / ppm

鉛の溶出値は，成形圧力を上げると低下する傾向にあった．とくに $50 \sim 100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ の範囲において溶出値は大きく低下した．この結果は，高い成形圧力ほど成形体のち密化が進行し，成形体内部の成分が物理的に閉じ込められ，溶出が抑制されていると考えられる．すなわち水中へ溶けた鉛化合物の溶出速度が成形圧力を上げるほど低下する効果（拡散効果）が原因と考えられる．成形圧力 $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上の条件において土壤環境基準値である 0.01 ppm を満足した．

成形圧力 $50 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ の場合は炭酸化処理時間が長いほど溶出値は小さくなった．成形圧力が低い場合，二酸化炭素の通り道となる成形体内部の空隙が大きく，炭酸化がより深く進行する¹²⁾．その結果，鉛の炭酸化が進行し，鉛の溶解量が小さく

なるためと考えられる。これは炭酸化によって鉛化合物が炭酸鉛へ変化したことによる溶解度の減少（親和力効果）が原因と考えられる。

しかし炭酸化処理時間が溶出値に与える影響は、成形圧力 $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ を境に逆転し、炭酸化処理時間が長いほど溶出値は高くなった。高い成形圧力の場合は成形体組織がより密化し、成形体内部の空隙が小さくなるため、炭酸化反応が阻害される⁹⁾。8時間あるいは16時間の炭酸化処理では鉛の炭酸化があまり進行せず、不溶化効果が表れにくかったと思われる。成形体の内部に浸透する二酸化炭素の大部分は水酸化カルシウムの炭酸化に消費されるため、鉛の炭酸化反応に寄与できる二酸化炭素の量と反応速度が不溶化の進行に影響を与えていると推察される。

成形体からの鉛の溶出の低下現象は(1)成形体組織の密化により鉛化合物の成形体内輸送速度の減少（拡散効果）と、(2)炭酸化による鉛化合物の炭酸鉛への変化による溶解度の減少（親和力効果）との2種の効果で説明できる。

成形体からの鉛の溶出値を土壌環境基準値以下とするには、成形圧力 $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 以上の条件が必要であることがわかった。

(3) 鉛の溶出値と pH の経時変化

成形圧力 $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 以上、炭酸化処理時間8時間以上の条件における Sample No. 2-1～2-3 の鉛の溶出値について Fig. 28 に示す。

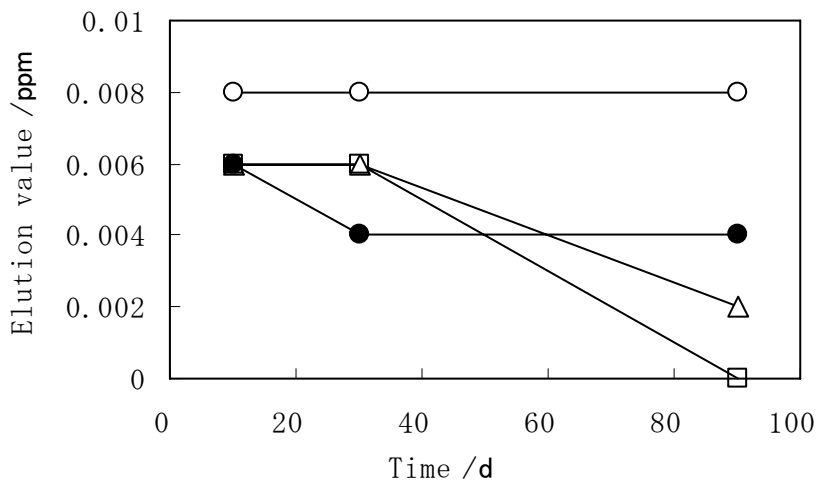


Fig. 28 Change in elution value of lead.
 ○ : 2-1 (100 N·mm⁻²), △ : 2-2 (150 N·mm⁻²), □ :
 2-3 (200 N·mm⁻²), ● : 2-1 (100 N·
 mm⁻²) (Non-grinded) / ppm

成形圧力 100 N·mm⁻² の場合は，溶出値の経時変化は小さい．しかし成形圧力 150 N·mm⁻² および 200 N·mm⁻² の場合は 30 日以降に溶出値が低下し，0.002 ppm 以下となった．3・2 の結果においては高い成形圧力の場合，炭酸化処理による不溶化効果は見られなかったが，長期間の炭酸化処理によって，鉛の炭酸化による不溶化効果（親和力効果）が表れたものと思われる．

成形圧力 100 N·mm⁻² の成形体を用いた粉砕しない溶出試験の場合は溶出値が低下した．これは成形体外側からの炭酸化反応の進行を裏付ける．成形体の外側においては十分に炭酸化反応が進行し，鉛の炭酸化も進んだ結果，不溶化効果が表れたと考えられる．また 30 日以降は溶出値が低下していないことから，成形圧力 100 N·mm⁻² の条件では 0.004 ppm が不溶化効果の限界値であると推察で

きる。

溶出試験における溶出液の pH の経時変化を Fig. 29 に示す。

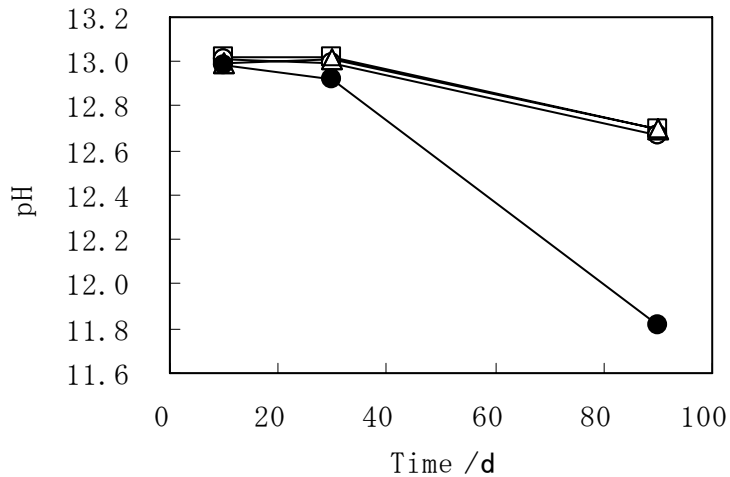


Fig. 29 Change in pH of eluate with elapsed time. ○ : 2-1 (100 N·mm⁻²), △ : 2-2 (150 N·mm⁻²), □ : 2-3 (200 N·mm⁻²), ● : 2-1 (100 N·mm⁻²) (Non-grinded) / ppm

粉碎する溶出試験の場合、pHはいずれの成形圧力においても同様に低下した。成形圧力 100 N·mm⁻²以上の条件では、成形圧力の高さに関わらず炭酸化率が同程度であると推察され、成形圧力による密化が鉛の不溶化に大きな影響を与えていることがわかる。

一方、粉碎しない溶出試験の溶出値は90日後において大きく低下した。成形体の表面においては炭酸化が特に進行していることがわかる。水素イオンの水中でのイオン移動度は鉛イオンに比較して約5倍大きいので¹³⁾、炭酸化の進行が直ちに溶出液のpH値に反映する。炭酸化がより進行している成形体の表面においては鉛の不溶化もより一層

進んでいるという結果は，鉛の炭酸化に一定の時間を要することを示唆している．

鉛の溶出量と溶出液の pH の相関性を，成形圧力をパラメーターとして Fig. 30 に示す．

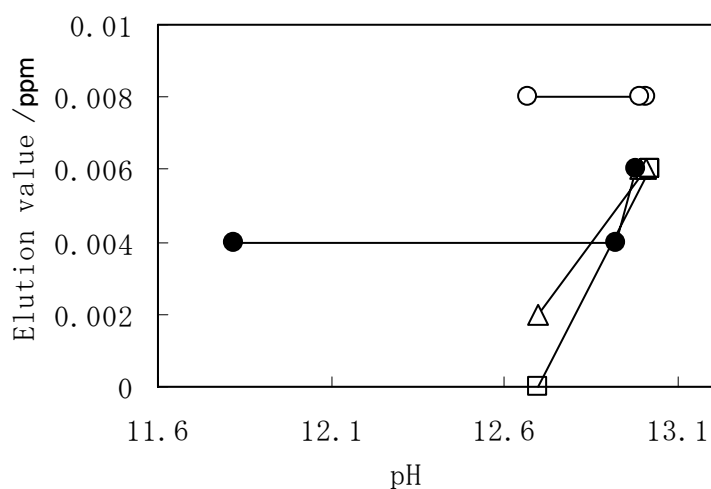


Fig. 30 Change in elution value of Pb with pH of eluate. ○ : 2-1 ($100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$), △ : 2-2 ($150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$), □ : 2-3 ($200 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$), ● : 2-1 ($100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$) (Non-grinded) / ppm

成形圧力 $150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ および $200 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ においては pH が低下すると鉛の溶出値も低下し，成形圧力が高いほどこの傾向が強い．これは鉛の不溶化に寄与するち密化による拡散効果と，炭酸化による親和力効果の相乗効果が，高い成形圧力ほど大きく表れるためである．

炭酸化反応は成形体の外側から進行するため，初期段階における炭酸化反応によって成形体の外側には硬い殻が形成される⁸⁾．その後さらに二酸化炭素が内部まで浸透した場合，炭酸化反応は膨張反応であるため，成形圧力によってあらかじめ密度の高くなっている内部ではさらに高度にち密

化が進む。その結果，成形圧力が高い程，鉛の溶出が抑制される。

成形圧力 $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ においても粉碎しない溶出試験による溶出値の場合は pH の低下とともに鉛の溶出値は低下した。これはより長時間の炭酸化により成形体の表面においては鉛の炭酸化による不溶化が始まっていることが示唆されており，高い成形圧力の場合と同様の鉛の不溶化が進むと推察される。

(4) 鉛の不溶化メカニズム

焼却灰中の鉛の不溶化メカニズムとして，つぎのように考えられている。焼却灰中の鉛はおもに酸化物あるいは塩化物の形態をとっている。鉛は両性元素であるため強酸か強塩基で溶解する。その後大気中などからの二酸化炭素に曝されると不溶化するとされている¹⁴⁾。具体的には以下の4つのメカニズムが提案されている。

1) 炭酸化によって炭酸鉛などの難溶性化合物に変化し不溶化する¹⁵⁾。

2) カルサイトなどの鉱物が生成し，そのマトリックスに取り込まれる¹⁵⁾。

3) 炭酸化によって pH が低下し，その結果水酸化鉛としての溶解度が低下する¹⁶⁾。

4) カルサイトが生成し，その結晶表面に吸着される^{17), 18)}。

これらの4つのメカニズムのうち，1) と 2) は溶解度に関する要因であり，3) と 4) は移動現象に関する要因と捉えることができる。特に Fig. 31 に示すとおり，鉛化合物の形態としては水酸化鉛の挙動が重要である。

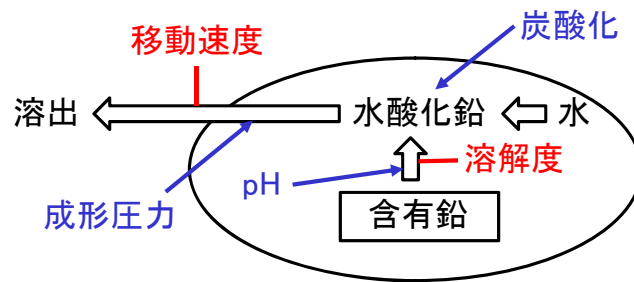
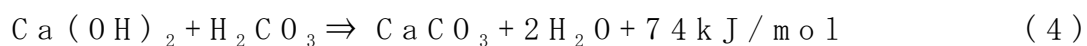


Fig. 31 Immobilization mechanism of lead in calcium carbonate compact

下水汚泥焼却灰に水酸化カルシウムと水を配合して高圧力成形し，その後炭酸化処理を施す製造工程は，上記の3)以外の不溶化メカニズムが当てはまる．とくに1)の機構に加えて，成形体のち密化の効果である拡散効果も不溶化に寄与すると考えられる．

炭酸カルシウム成形体の炭酸化反応式は最終的には(4)式で表現される．炭酸化反応はカルサイトの生成と同時に，水と熱も発生し，炭酸カルシウム成形体の重量増をもたらす．



鉛の不溶化には，前段階として強塩基の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作用による鉛の溶解が前提である．本技術の水分の添加による湿潤状態での高圧力成形，および水と熱を発生する炭酸化反応は，成形圧力と炭酸化反応による成形体のち密化と，鉛の炭酸塩の生成による溶解度の減少によって鉛の不溶化をもた

らす。

炭酸化反応は成形体の外側から順次進行し，成形条件によって炭酸化率が異なる．在永らの報告⁸⁾では，炭酸化率はとくに成形圧力に依存し，水酸化カルシウムと炭酸カルシウムのみを配合した成形体の場合，成形圧力が $200 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ の場合は約 20%程度で， $50 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ の場合も 70%程度にとどまり，成形体内部（とくに中心部）には水酸化カルシウムが残存している．下水汚泥焼却灰を配合した場合においても，同様の傾向が観察されている¹⁹⁾．

成形体内部に残存する水酸化カルシウムは，鉛化合物が強塩基に曝され，溶解する原因となる．鉛の不溶化をより促進させるためには，高圧力成形によって物理的にち密化するとともに，その後生じる膨張反応である炭酸化反応によって成形体内部組織をより高度にち密化し，鉛の炭酸化も進める必要がある．

以上の結果，安全性を向上させるために求められる製造条件として，低い pH，低い水分条件における速やかな炭酸化が，水酸化鉛の錯イオン形成による溶出を抑制しながら炭酸鉛への変化を促し，最終的には炭酸塩複合体としてカルサイト表面への吸着を進める手法が望ましいと思われる．

鉛の炭酸化には時間を要することが推察されるが，本技術においては，製造工程後においても大気中の二酸化炭素による長期的な炭酸化が期待でき，それによって鉛の不溶化メカニズムを連続的に促進させることができる．

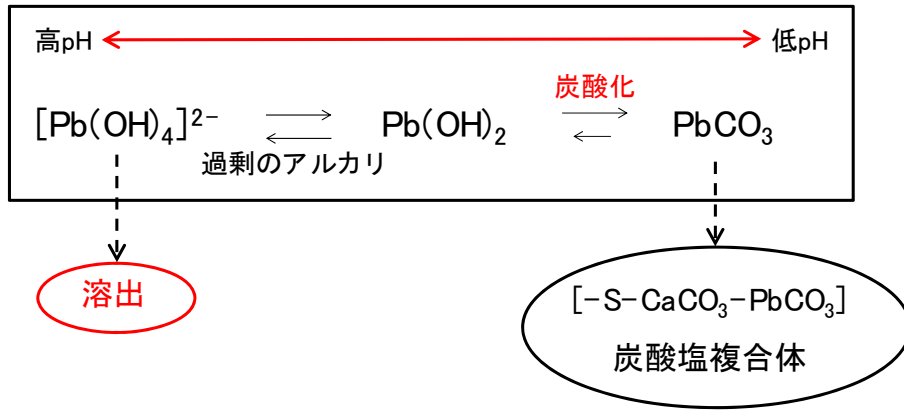


Fig. 32 Immobilization process of lead in calcium carbonate compact

(5) 強度試験結果

Sample No. 1-1~1-3 について曲げ試験を行った。結果を Fig. 33 に示す。

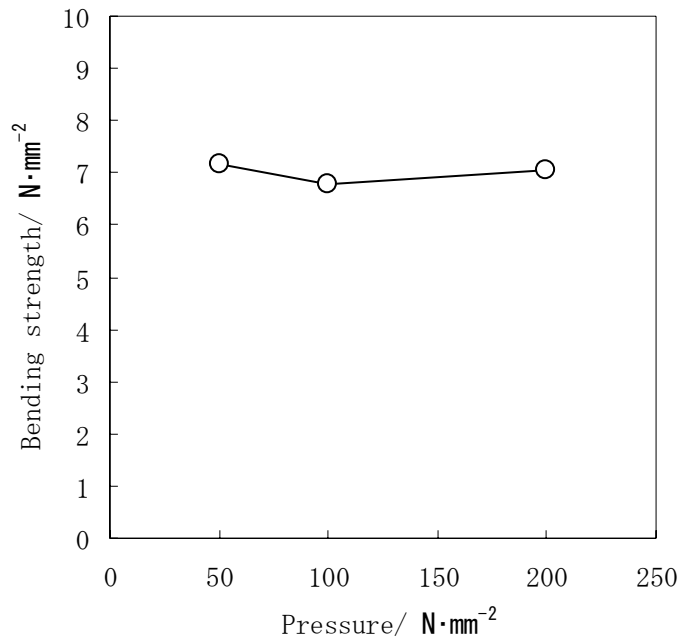


Fig. 33 Change in bending strength with forming pressure

試験の結果，全ての成形圧力において JIS 規格を満足する曲げ強度が得られた．しかし成形圧力 $180 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上の場合に，成形加圧方向に対して平行に目視できる層状のひび割れ（ラミネーション）が成形体側面に発生する場合があった．ラミネーションが激しい場合は，層状に剥離した．これは 4・3 において考察した炭酸化反応によって成形体の外側に形成される硬い殻に起因するものと思われる．炭酸化反応によって成形体の外側に形成される硬い殻は，場合によっては内部組織の炭酸化反応による膨張に耐えられず，ひび割れが発生すると考えられる．成形体外側の硬い殻は，炭酸化反応の進行によって内部組織をち密化させ，鉛の不溶化には寄与すると思われるが，一方で成形体外側にひび割れが発生した場合は商品価値を大幅に低下させる．ひび割れの発生と成形圧力，および炭酸化反応条件には一定の最適条件が存在するものと思われるため，今後の課題である．

3. 2. 4 まとめ

成形圧力が高い程，鉛溶出値は減少し，成形圧力 $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上，あるいは炭酸化時間 8 時間以上においては土壌環境基準値（ 0.01 ppm ）以下となった．

成形圧力 $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上で溶出値の経時変化を 90 日間追跡したところ，成形圧力が高い程，時間の経過とともに溶出値は低下し，成形圧力 $150 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上では 90 日経過後， 0.002 ppm 以下となった．

成形圧力が高い程，曲げ強度は高くなるが，成形圧力 $180 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上の場合，成形体に層状のひび割れ（ラミネーション）が生じる場合があった．

溶出値，強度および成形性の総合的観点から，成形圧力 $100 \sim 150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ において良好な成形体が得られた。

第 4 章 下水汚泥焼却灰を配合した成形体の調湿性能評価

4. 1 緒言

水酸化カルシウムは高圧成形後に炭酸ガスを反応させることで、高い強度の炭酸カルシウム成形体となる。これに多孔質材料を配合した場合、成形体の調湿性が高まり、建築材料として付加価値を与えることが出来る。また炭酸化反応が成形体のより内部へ進行し、鉛など両性重金属類の溶出の危険性を低くする効果も期待できる。そのため本稿では焼却灰など複数の多孔質材料を炭酸カルシウム成形体に配合し、その調湿性能と強度を評価した。

4. 2 実験

水酸化カルシウム（純度 95%，田川産業株式会社）と、多孔質材料として、廃棄物の石炭灰と下水汚泥焼却灰（下水灰）、および珪藻土と竹炭を使用した。珪藻土は昭和化学社製 SPF を、竹炭は立花バンブー社製バンブーチャコール 1 号を使用した。配合比率は、水酸化カルシウムを 40%，多孔質材料を 5～50% で複数条件設定し、さらに炭酸カルシウムを添加して 100% とした。多孔質材料を配合しない条件をブランクとした。

材料をカッターミキサーで混合した後、重量比 4% の水分を加え、さらに混合した。混合した粉体を真空高圧成形機（田川産業株式会社）に充填し、略真空中にて成形（成形圧力 1 t/cm^2 ， $400 \times 400 \times 15 \text{ mm}$ ）し、1 日乾燥後、炭酸化処理機にて炭酸化硬化させた。

調湿性試験は各種試験体を恒温恒湿室に保管し、

温度 20℃，相対湿度 50% の条件下に 24 時間放置して定常状態になったときの質量を測定した後，温度 20℃，相対湿度 90% の条件下に 24 時間放置した後の質量を測定し，吸湿量とした．その後，温度 20℃，相対湿度 50% の環境条件下に 24 時間放置した後の質量を測定し，放湿量とした．これを 3 回繰返し，吸湿量と放湿量の m² 当たり平均値を調湿性能値とした．

曲げ強度試験は陶磁器質タイルの JIS 規格 (JIS A 5209) に定める方法にて行った．

4. 3 結果

各試験体の調湿試験結果 (多孔質材料は 10% 配合条件のみ) を Fig. 34 に，調湿性能値を Fig. 35 に示す．

調湿性能は各多孔質材料の配合量に従って増加した．下水灰，石炭灰を配合した試験体は，竹炭，珪藻土の場合に比べ調湿性能が低かった．調湿性能が高い試験体は配合量を増やした場合の調湿性能の増加傾向も高かった．下水灰を 30% 配合した場合，珪藻土や竹炭を 5% 配合した試験体と同程度の調湿性能を有していた．

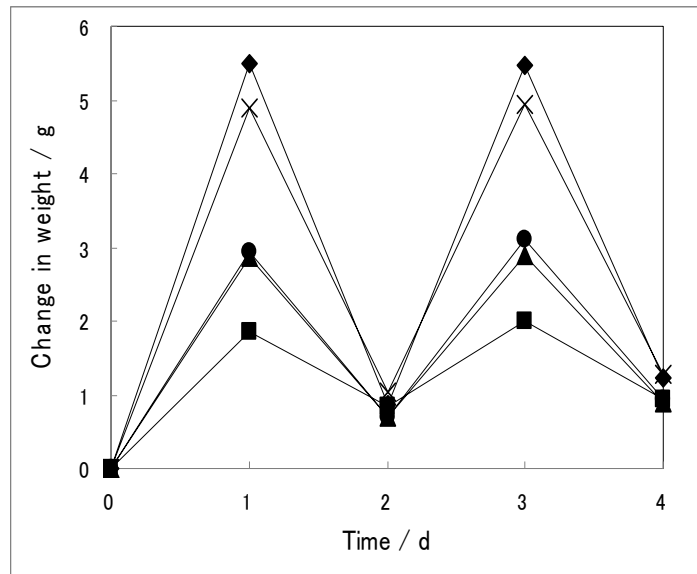


Fig. 34 Humidity control test results. ■ :Blank, ● :Sewage sludge ash(10%), ▲ :Coal ash(10%), ◆ :Bamboo ash(10%), × :Diatomite(10%)

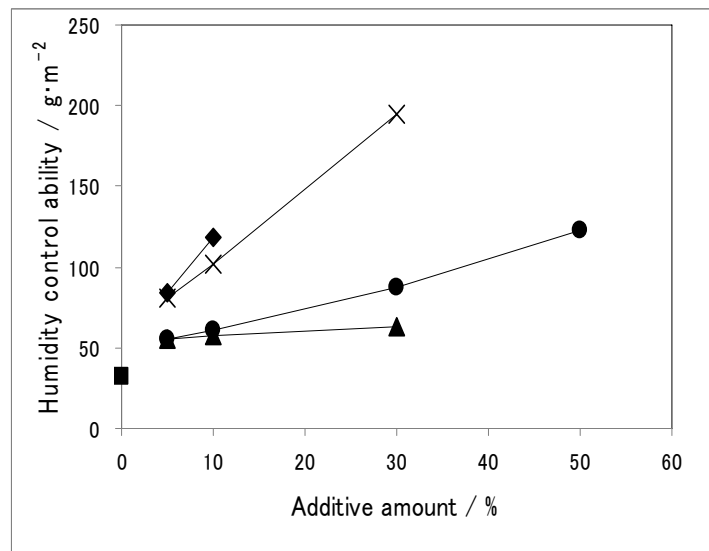


Fig. 35 Humidity control ability dependence of additive amount of waste materials. ■ :Blank, ● :Sewage sludge ash(10%), ▲ :Coal ash(10%), ◆ :Bamboo ash(10%), × :Diatomite(10%)

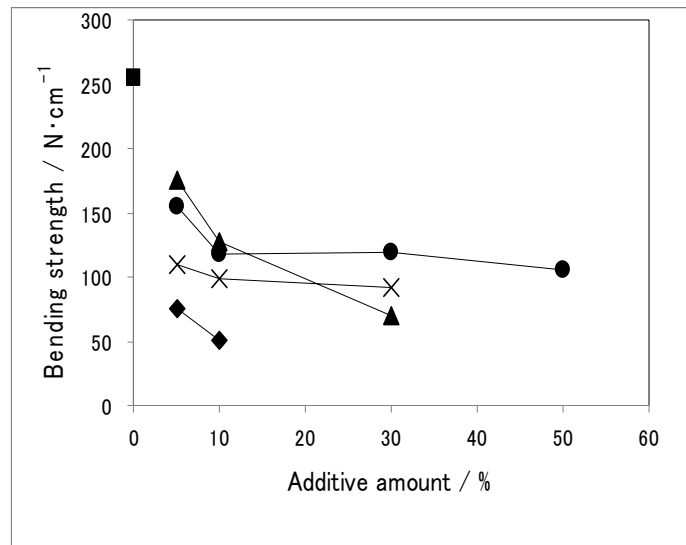


Fig. 36 Bending strength dependence of additive amount of waste materials.

■ :Blank, ● :Sewage sludge ash(10%), ▲ :Coal ash(10%), ◆ :Bamboo ash(10%), × :Diatomite(10%)

各試験体の強度試験結果を Fig. 36 に示す。多孔質材料の配合量が増えると、強度は低下する傾向にあった。下水灰と珪藻土は 10%以上でほぼ横ばいとなった。竹炭は最も低い強度を示し、10%配合した場合は内装床用基準値である $60 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ を下回った。珪藻土と下水灰を配合した場合、調湿性能を保持しつつ、高い強度を有していた。

4. 4 まとめ

多孔質材料を配合した炭酸カルシウム成形体は一定の調湿性を有することが分かった。下水汚泥焼却灰においては配合量の増加に伴い、調湿性も増加した。特に50%の下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体において10%の珪藻土配合と同等の調湿性を有することが分かった。一方で、配合量の増加に伴い、強度の低下も確認された。10%の竹炭を配合した成形体の強度は基準値以下となった。50%の下水汚泥焼却灰を配合した成形体は、高い調湿性を有すると同時に、基準値以上の強度を有していた。

第 5 章 総括

廃棄物を配合した炭酸カルシウム成形体の強度発現の現象論的解析では，成形体の外側から浸透する二酸化炭素ガスによって進む炭酸化反応に透過量の経時変化をあらわす Hermans 式を適用し，強度の予測式を導出した．導出した予測式により，良好な成形体を得るための製造条件として，外觀や強度値から $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ から $150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ の成形圧力のうちできるだけ低い成形圧力が望ましいとした．

つぎに鉛を含有する廃棄物を配合した場合の鉛の溶出特性について評価し，その結果から安全性を確保するための製造条件と，鉛の不溶化メカニズムとについて考察した．その結果，良好な成形体を得る条件として成形圧力 $100 \sim 150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ の成形圧力のうちできるだけ高い成形圧力が望まれた．不溶化メカニズムについては溶解度に関する要因と，移動現象に関する要因に分け，特に鉛化合物の形態として水酸化鉛の挙動に注目した．考察の結果，安全性を向上させるために求められる製造条件として，低い pH，低い水分条件における速やかな炭酸化が，水酸化鉛の錯イオン形成による溶出を抑制しながら炭酸鉛への変化を促し，最終的には炭酸塩複合体としてカルサイト表面への吸着を進めるとした．なお，成形圧力 $100 \sim 150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ の間における強度と不溶化を両立させるための条件については炭酸化層の進み具合によるため，今後の課題であるが，現在出荷されている製品については安全性を優先した $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ を採用している．

さらに市場価値を評価するため、調湿性能を解析し、その結果、50%の下水汚泥焼却灰を配合した成形体が、10%の珪藻土を配合した成形体と同等の調湿性を有することを確認した。

以上の結果から、下水汚泥焼却灰を配合した炭酸カルシウム成形体を製造する場合に必要な一定の品質、安全性、市場価値を得るための製造条件を示しており、導出した予測式に初期強度値を適用することによって、強度の将来予測が可能とした。さらに鉛の含有量と成形体からの溶出量の相関性を明らかにしたことで、製品に一定の安全性を付与することができた。

以上の成果は、今後の循環型社会の形成、廃棄物の再利用を推し進めるための製造技術の発展に活用することができる。

謝 辞

本論文の執筆にあたりまして長期間に渡り懇切なるご指導をいただきました九州工業大学伊東啓太郎准教授に深く感謝の意を表します。また本論文をまとめるにあたって有益な御助言を賜りました九州工業大学渡辺義則教授，三谷康範教授，日比野誠准教授，柿本幸司准教授に厚く感謝申し上げます。また考察を進めるにあたって細部に渡りご指導いただきました福岡女子大学真鍋征一名誉教授に深く感謝の意を表します。

本研究は1999年から2009年まで著者が在籍した田川産業株式会社において実施されました。本研究を遂行するにあたり，田川産業株式会社の行平信義社長をはじめとする関係者の方々から賜りました御協力，御助力に厚く感謝申し上げます。

共同研究機関として研究の御指導を頂きました九州工業大学小川勝客員教授，近畿大学在永末徳教授，福岡大学長田純夫元教授，九州大学森田昌嗣教授に厚くお礼申し上げます。

最後に，本研究の完遂にあたり，終始支えてくれた妻，尾池真弓に感謝致します。

参考文献

- 1)環境省，“平成21年版環境・循環型社会・生物多様性白書”，194(2009).
- 2)浅野駿吉，杉田達三，山際康暎，井上嘉亀，窯協，79,82-91(1971).
- 3)O.Matsuda,H.Yamada,J.Soc.Inorg.Mater.Japan(Gypsum&Lime),No.125,170-178(1973).
- 4)O.Matsuda,J.Soc.Inorg.Mater.Japan(Gypsum&Lime),170,35-39(1981).
- 5)N.Sakaeda,M.Fujiwara,K.Imai,J.Soc.Inorg.Mater.Japan(Gypsum&Lime),133,229-234(1974).
- 6)T.Yasue,Y.Kojima,Y.Arai,J.Soc.Inorg.Mater.Japan(Muki-materiaru),1,370-379(1994)
- 7)S.Kim, T.Taguchi, Y.Ohba, T.Tsurumi, E.Sakai,M.Daimon,J.Soc.Inorg.Mater.Japan(Muki-materiaru),2,18-25(1995).
- 8)在永末徳，乗政全成，寺尾直樹，行平信義，谷口智弘，日本建築学会構造系論文集，574,15-20(2003).
- 9)神谷寛一，東本守，矢田誠，那須弘行，日本セラミックス協会学術論文誌，106,719-723(1998).
- 10)本明子，尾池哲郎，日本デザイン学会研究発表大会概要集，55,340-341(2008).
- 11)在永末徳，乗政全成，寺尾直樹，行平信義，谷口智弘，日本建築学会構造系論文集，581,1-6(2004).
- 12)O.Matsuda,H.Yamada,J.Soc.Inorg.Mater.Jap

an(Gypsum&Lime),**125**,170-178(1973).

13)花井哲也,“膜とイオン”,**35**(1978).

14)李政準,崎田省吾,島岡隆行,土木学会年次学術講演会概要集,**58**,259-260(2003).

15)中野彰子,崎田省吾,島岡隆行,廃棄物学会研究発表会講演論文集,**13**,841-843(2002).

16)島岡隆行,崎田省吾,小畑博一,田中朝都,西垣正秀,廃棄物学会研究発表会講演論文集,**14**,494-496(2003).

17)小林仁美,佐藤敬一,澤田清,分析化学,**53**,101-107(2004).

18)本幡照文,島岡隆行,崎田省吾,廃棄物学会研究発表会講演論文集,**15**,1057-1059(2004).

19)下川裕之,田中健太,戸倉吉章,乗政全成,在永末徳,日本建築学会中国支部研究報告集,**28**,45-48(2005).