

宮崎大学大学院

博士学位論文

産業廃棄物を利用した多孔質セラミックスの応用

2020年 3月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科

物質・情報工学専攻

安井 賢太郎

## 目 次

第1章 緒言 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.1.1 廃ガラス繊維強化プラスチック処分の現状 .....	1
1.1.2 廃シリカ処分の現状 .....	3
1.2 研究目的 .....	4
1.3 本論文の構成および要点 .....	5
参考文献 .....	9
第2章 廃ガラス繊維強化プラスチックを利用した濁水ろ過材の開発 .....	11
2.1 研究背景 .....	11
2.2 実験方法 .....	13
2.2.1 GFRP/clay セラミックスの作製 .....	13
2.2.2 GFRP/clay セラミックスの見かけ気孔率，細孔径分布，浸漬液の pH，曲げ強度， 透水性，および模擬濁水を使用したろ過試験 .....	17
2.3 結果と考察 .....	21
2.3.1 見掛けの気孔率と細孔径分布 .....	21
2.3.2 セラミックス浸漬液の pH 測定 .....	24
2.3.3 セラミックスの曲げ強度試験 .....	24
2.3.4 セラミックスの透水性 .....	27
2.3.5 セラミックスのろ過能力 .....	28
2.4 結 論 .....	32
参考文献 .....	33

第3章 廃ガラス繊維強化プラスチックを利用した染料吸着材の開発 .....	34
3.1 研究背景 .....	34
3.2 実験方法 .....	35
3.2.1 GFRP/clay セラミックスの作製 .....	35
3.2.2 GFRP/clay セラミックスの見掛けの気孔率, 細孔径分布, 比表面積, および炭化物含有量 .....	41
3.2.3 MB 染料吸着試験 .....	42
3.3 結果と考察 .....	43
3.3.1 予備実験 .....	43
3.3.2 GFRP/clay セラミックス試料の見掛けの気孔率, 比表面積, および炭化物含有量 .....	45
3.3.3 GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力 .....	47
3.3.4 GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力に及ぼす粒子サイズの影響 .....	50
3.4 結論 .....	52
参考文献 .....	53
第4章 廃シリカを利用した屋上緑化材の開発 .....	55
4.1 研究背景 .....	55
4.2 実験方法 .....	58
4.2.1 苔緑化材の作製およびセラミックスの物理的性質 .....	58
4.2.2 室内実験, 屋外実験, および模擬構造物を使用した屋外実験 .....	64
4.2.3 FEM 解析方法 .....	68
4.3 実験結果 .....	74
4.3.1 室内実験 .....	74
4.3.2 屋外実験 .....	81
4.3.3 模擬構造物を使用した屋外実験 .....	85
4.4 結論 .....	90
参考文献 .....	93
第5章 結論 .....	97

## 第 1 章 緒言

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 廃ガラス繊維強化プラスチック処分の現状

ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は、プラスチックの剛性、比強度、および可燃性を改善するため、プラスチックをガラス繊維で強化した複合材料である。複合材料は下記のような複合則により、プラスチックの応力にガラス繊維の応力を付加できることが特徴である。

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (1.1)$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (1.2)$$

ここで、 $\sigma_c$  は複合材料の応力、 $\sigma_f$  は強化材料の応力、 $\sigma_m$  は母材の応力、 $E_c$  は複合材料のヤング係数、 $E_f$  は強化材料のヤング係数、 $E_m$  は母材のヤング係数、 $V_f$  は強化材料の体積割合、 $V_m$  は母材の体積割合である。

この GFRP は剛性、比強度、および難燃性に優れていることから、小型船舶、自動車部品、航空機部品、風力発電機ブレード、およびバスタブなど様々な製品に用いられている。製品の多くは射出成形により製造されているが、製造過程でスプルーやランナーと呼ばれる射出されたプラスチックの通路部分が副産物として大量に発生している。

一般にプラスチックの処理は、以下の①マテリアルリサイクル、②サーマルリサイクル、および③ケミカルリサイクルの 3 種類に大別される<sup>1),2)</sup>。

#### ①マテリアルリサイクル

プラスチックの選別や不純物除去、粉碎、および洗浄を経たフレーク、またはフレークを造粒機で熔融し粒状にしたペレットを原料として製品に加工する方法である。熱硬化性プラスチックは熔融しても加工することができず、また熱可塑性プラスチックも製品の硬度が高いため、これらを再利用した製品を製造することは困難である。

#### ②サーマルリサイクル

主にプラスチックの燃焼によって発生した燃焼ガスを熱エネルギーとして回収すること、さらに残留ガラス繊維を回収することを目的とした方法である。この方法は、ガラス繊維を含む廃 GFRP に利用できるものの、エネルギー回収量はガラス繊維を含まない廃プラスチックよりも少ない。

#### ③ケミカルリサイクル

廃プラスチックを化学的に溶解する、またはプラスチックからガラス繊維を分離することにより、ガラス繊維とプラスチックを回収する方法である。マテリアルリサイクルが利用できない熱硬化性プラスチックの処理に利用されている。

また、これらのリサイクル方法は、熱可塑性プラスチックや熱硬化性プラスチックなど

のプラスチックの種類に応じて選択される。熱可塑性プラスチックは、加熱すると軟化し冷却すると固化する性質がありこれを繰り返しながら様々な形状に加工することができる。一方の熱硬化性プラスチックは、加熱により軟化するものの加工後に化学反応を経て高分子構造となるため、一度硬化したものを加熱しても流動性を持つことがない。

2017 年の日本の廃プラスチックの総排出量は約 903 万 t であり、この 10 年間横ばい状態である<sup>2)</sup>。一方、その有効利用率は 86% であり、この 10 年間で 17 ポイント上昇している。廃プラスチック全体の 23% がマテリアルリサイクル、58% がサーマルリサイクル、4% がケミカルリサイクルを使用して処理されている<sup>2), 3)</sup>。ここで、ケミカルリサイクルがあまり使用されない理由は、化学的処理に大規模な施設が必要となり非常にコストがかかるためである。したがって、既存のプラスチックリサイクル技術は、ガラス繊維を含まないプラスチックの処理に利用され、その有効利用率は増加傾向にあるものの、廃 GFRP の処理に利用するにはガラス繊維を含むため非常に困難である。

本研究では、GFRP 製品の製造過程で発生した廃 GFRP を扱うが、使用済みの GFRP 製品の処理方法についても次のような課題がある。使用済みの GFRP 船は、大きくて運搬しにくいこと、高強度で粉砕困難なことなどから処理方法が確立されておらず、海洋・河川等への不法投棄も報告されている<sup>4)</sup>。プラスチックごみによる海洋汚染<sup>(例えば 5)</sup>が問題となっていることから早急に解決すべき課題である。現在、セメント原燃化と呼ばれる処理方法が実用化されており<sup>4), 6)</sup>、粉砕した廃 GFRP をセメントの製造工程に使用されるロータリーキルンと呼ばれる回転窯内で燃料および原料として利用するものである。GFRP 内のガラス繊維はセメントと成分が近いことから原料の一部に利用され、一方のプラスチックは石炭代替燃料に利用される<sup>6)</sup>。しかしながら、この処理方法は、比較的大量の廃 GFRP の処理が可能ではあるものの、処理実績は廃 GFRP 製品推定発生量の 1 割に満たないと報告されている<sup>7)</sup>。また、ロータリーキルンを所有するセメント工場は、福岡県や山口県などのセメント主原料である石灰石の産地に偏在しているため<sup>8)</sup>、廃 GFRP の運搬コストを考慮すると、発生した廃 GFRP のごく一部に利用されているものと考えられる。

以上のことから、廃 GFRP の処理方法には多くの課題があり、GFRP 製品の製造過程で発生した廃 GFRP に加えて使用済みの GFRP 製品のほとんどが埋め立て処分されている。この処分過程において、微細なガラス繊維の粉塵ならびに浸出液の発生は、深刻な健康被害と環境汚染を引き起こす可能性がある<sup>9)</sup>。また、埋立地は用地制約により将来利用できなくなる可能性があること<sup>1)</sup>、メーカーの社会的責任の観点から、環境に負荷を与えない方法で廃 GFRP を適切に処理できるような技術開発が強く望まれている。

このような現状において、木之下ら<sup>10)-12)</sup>は廃 GFRP の処理ならびに廃 GFRP に含まれるガラス繊維の有効利用を目的に、粘土に破砕した GFRP を混合して焼成することにより、プラスチック母体を分解し、残留するガラス繊維により強化された多孔質ガラス繊維強化セラミックス (GFRP/clay セラミックス) を製造する方法を提案している。この方法は、

ガラス繊維を再利用して粘土を母体とする新たな複合材料を作製できるという長所の他に、次の特徴も挙げられる<sup>11)</sup>。

- 1) ガラス繊維を粘土組織の強化材として用いることを意図しているため、特に再利用の困難なガラス繊維含有量の多い GFRP の処理に適している。
- 2) GFRP に使用されるプラスチックの種類は様々であるが、そのほとんどが粘土の焼成温度（約 900～1200℃）よりも低い温度で熱分解されることから、GFRP の種類を問わない。
- 3) GFRP に使用されているガラス繊維の主成分は  $\text{SiO}_2$  であり、粘土の主成分と同じである。また、その他の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  なども粘土と類似していることから、粘土とガラス繊維を焼結させたセラミックスは自然環境になじみやすい材料である。
- 4) セラミックスが不要となった場合は、細かく粉砕することで再びセラミックス製品の原料として用いることができるものと考えられ、循環再生可能な材料といえる。
- 5) 粘土とガラス繊維を焼結することにより、GFRP 中に含まれている粒径 10  $\mu\text{m}$  程度の非常に細かいガラス繊維の粉塵化を抑制することができる。

一般的に廃棄物を再利用した製品の多くは、未使用の原材料から製造された製品よりも高価となる。これは、廃棄物の収集、分別、および洗浄が必要となるためである。また、再利用製品が低品質であることや、十分な市場が欠如していることも製品化の際の障壁となる<sup>13)</sup>。したがって、廃棄物の再利用を促進するためには、効率的な分別技術、製造の低コスト化、および廃棄物の特徴・機能を活かした製品化に関する研究開発や廃棄物を原料として使用する明確な利点が求められる<sup>7)</sup>。

粘土に破碎した GFRP を混合して焼成する方法により、粘土を母材とした多孔質で軽量かつ強度の高い複合材料が得られる。この複合材料を用いた製品が実用化されれば廃 GFRP 処理における有用な処理方法となることから、実用化の可能性について調査・検討することの意義は非常に大きい。

### 1.1.2 廃シリカ処分の現状

シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) は天産品、合成品、さらに結晶性、非晶質性とその種類は多く、多岐に渡る分野で利用されている<sup>14)</sup>。これらの中でも本研究において使用する合成非晶質シリカは、機能性フィラーとして様々な用途に使用されている。ここで、フィラーとはマイクロサイズやナノサイズの物質を材料に混ぜ合わせることで、その材料に新しい機能を持たせる添加物のことであり、シリカ製品の補強性や吸着性などの機能を発揮させるものである。具体的には、乾燥剤、微粉末状にしたものは塗料の艶消し剤、プラスチックフィルムの付着防止剤、液体歯磨きの増粘剤、研磨剤、化粧品、担体（薬品・香料）、およびろ過助剤（ビール、ワイン等）など、多くの工業製品に使用されている。

宮崎県内のシリカ製品メーカーにおいても、上記のようなシリカ製品が製造されている

が、製造過程において、粒径が揃っていないなどの規格を満たしていない一部のシリカが製品にできず廃棄されている。この廃シリカの排出量は月に数十トンから百数十トンであり、現在埋め立て処分されている。このような状況から、環境に負荷を与えない方法で廃シリカを適切に処理できるような技術開発が強く望まれている。

Ghaban et al.<sup>15)</sup>は、廃シリカをセメントの一部と置換してコンクリートに添加することで、 $\text{SiO}_2$ がセメント水和の際に生成される  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と化合するポズラン反応により、コンクリート強度の増加が見られ、廃シリカがセメントの代替品として使用できる可能性を示している。しかしながら、その置換量はセメント量の数%程度と低いことから、他の処理方法についても検討することが必要である。

ここで、廃シリカの成分のほとんどが  $\text{SiO}_2$ であり、これは地殻の 60%を占める化学的に安定な材料である。また、粘土の主成分と同じであることから、粘土と廃シリカを焼結させた多孔質セラミックス (Silica/clay セラミックス) は自然環境と調和できる材料となり得る。また、元々多孔質で吸水性の高いシリカを再利用するため、高い吸水性を有するセラミックスが得られることが期待される。このことから、粘土と廃シリカを焼結させたセラミックス製品の利用について調査・検討することは、廃シリカゲル埋め立て処分量の削減に繋がる可能性があるため非常に重要である。

廃 GFRP および廃シリカ、いずれの廃棄物も処分費の低減、資源の有効利用、および環境保全の観点から、再利用することが強く望まれている。

### 1.2 研究目的

廃 GFRP の有効利用を目的に、条件を変えた GFRP/clay セラミックスの作製を行い、その特徴を活かした製品の開発を目指している。図 1.1 は検討している GFRP/clay セラミックス製品を示す。環境問題に焦点を当てた製品化を目指しており、高強度および高透水性である特徴を活かした保水性舗装ブロックおよび透水性舗装ブロック<sup>16),17)</sup>、高気孔率である特徴を活かした水質浄化材および有害ガスろ過材の有用性について研究を進めてきた。これら製品の幅広い用途および付加価値を明らかにすることで廃 GFRP の有効利用が促進されるものと期待される。

本研究では、GFRP/clay セラミックスの有する高気孔率および高透水性に着目し、濁水ろ過材および染料吸着材の開発を行う。具体的には廃 GFRP の粒度、粘土の混合比、および焼成温度を変えることでセラミックス組織内の細孔径分布や気孔率を調整し、河川水中の懸濁物質の除去が可能な水浄化用ろ過材、ならびに染色排水の浄化が可能な染料吸着材を開発する。

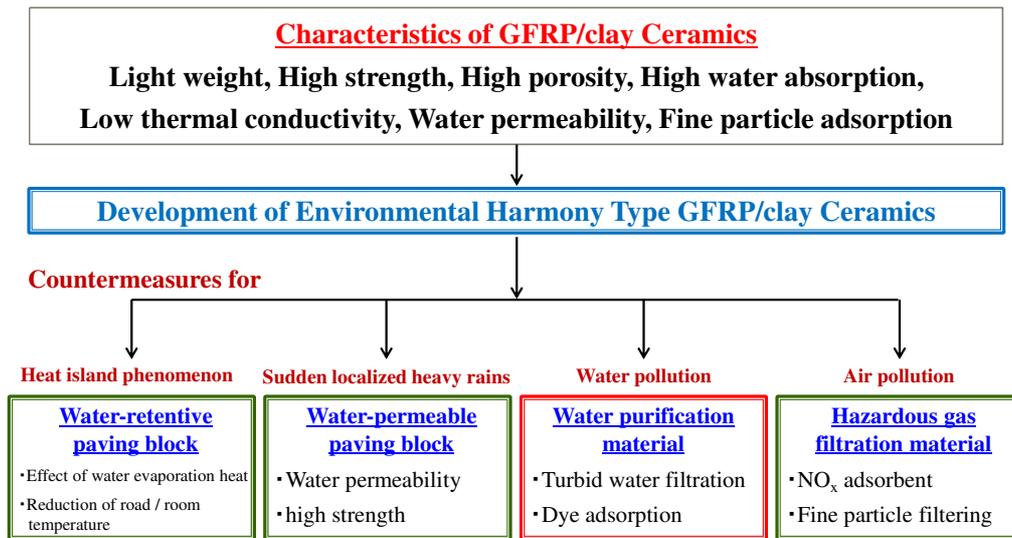


Fig. 1.1. Characteristics and applications of GFRP/clay ceramics.

また、廃シリカの有効利用を目的に、GFRP/clay セラミックスの作製技術を応用し、粒度調整した廃シリカを粘土と混合・焼成することにより、多孔質な Silica/clay セラミックスを作製した。

Silica/clay セラミックスの有する高吸水性および低熱伝導性に着目し、都市部のヒートアイランド現象の緩和を目指した屋上緑化材の開発を行う。屋上緑化は、Silica/clay セラミックスに苔を接着させた苔緑化材をビルの屋上や舗道に設置することを想定しており、この苔緑化材が日射熱による屋上および地表面等の温度上昇を抑制する。また、苔緑化材は高吸水性である Silica/clay セラミックスから作製されているため、1日に1~2回灌水するだけで苔を生育しながら温度上昇を抑制できることが期待される。

以上のように、本研究では、廃 GFRP 並びに廃シリカの有効利用を目的に、これらの廃棄物を粘土と混合し焼成することで多孔質セラミックスを作製した。次に、多孔質セラミックスの材料特性を活かした濁水ろ過材、染料吸着材、および屋上緑化材の製品化を目指し、材料実験を通してその有用性を明らかにした。

### 1.3 本論文の構成および要点

本論文は序論を含めて全部で5章から構成されている。本論文の構成を図1.2に示すとともに、各章の要点を以下に記す。

#### 第1章 緒言

廃 GFRP 並びに廃シリカの処分に関する課題について整理し、本研究の背景と目的を述べた。

## 第 2 章 廃ガラス繊維強化プラスチックを利用した濁水ろ過材の開発

廃 GFRP と粘土を混合し、酸化雰囲気中で焼成することでガラス繊維強化多孔質セラミックス (GFRP/clay セラミックス) を作製した。そして、そのセラミックスの高い透水性と強度を活かして、水中の懸濁物質を除去できる濁水ろ過材の開発を行った。まず、ガラス繊維を 40%含有する GFRP を用いて、その粉碎粒度、粘土との混合比及び焼成温度を調整することで数種類のろ過試験片を作製し、セラミックスの透水性能を明らかにした。次に、0.01 cm/s 以上の透水係数を持つセラミックス試験片について、カオリンあるいはシリカ粉末を混合した模擬濁水及び河川水のろ過試験を行った。その結果から、同セラミックスは数ミクロン以上の懸濁物質に対して、高いろ過能力を有することを明らかにした。

## 第 3 章 廃ガラス繊維強化プラスチックを利用した染料吸着材の開発

GFRP/clay セラミックスを濁水ろ過材に応用することで、河川および湖沼の水を物理的にろ過した。ここで、物理ろ過に加えて吸着ろ過も可能となれば、このセラミックスの利用価値がさらに高くなるものと考えられる。

このため、還元雰囲気中で焼成した GFRP/clay セラミックスが、酸化焼成したセラミックスよりも高い比表面積を持つこと、及び粘土がイオン交換機能を有することに着目して、還元焼成した GFRP/clay セラミックスを、染色排水を浄化するための染料吸着材として利用することを目指した。本研究では、800°Cで還元焼成した数種類の粒状セラミックス試料について、メチレンブルー (MB) 染料の吸着試験を行った。その結果、40%あるいは 60%GFRP/clay セラミックスは粘土のみから作製したセラミックスよりも著しく高い MB 染料吸着能力を有することが明らかとなった。また、MB 染料吸着性の主要因は、プラスチック炭化物を含むことによる高い比表面積と気孔率によるものと示唆された。

## 第 4 章 廃シリカを利用した屋上緑化材の開発

廃シリカと粘土を混合・焼成した多孔質セラミックス (Silica/clay セラミックス) が高い吸水性及び低熱伝導性を有することを活かして、セラミックスに苔を貼り付けた屋上緑化材の開発を行った。まず、ハロゲンランプを用いた模擬日射実験及びフィールド実験を行い、緑化材が日射熱を受けている間の表面と裏面の温度、裏面と床面間の熱流束、及び緑化材からの水分の蒸発量等を測定した。これらの実験から、十分に吸水させた緑化材はほぼ一日中日射による温度上昇を抑制できること、また屋内への日射熱の流入もほぼ完全に防ぐことができること、などを明らかにした。次に、緑化材の温度低減効果に及ぼす水分の蒸発熱の影響について検討するために、実験から得られた水分の蒸発率から蒸発熱を見積もり、その蒸発熱を考慮して有限要素解析により緑化材の温度変化を

## 第 1 章 緒言

シミュレートした。その結果から、緑化材の温度低減効果の主要因は水分の蒸発熱であることを明らかにした。

## 第 5 章 結論

各章で得られた知見や今後の課題をまとめ、結論とした。

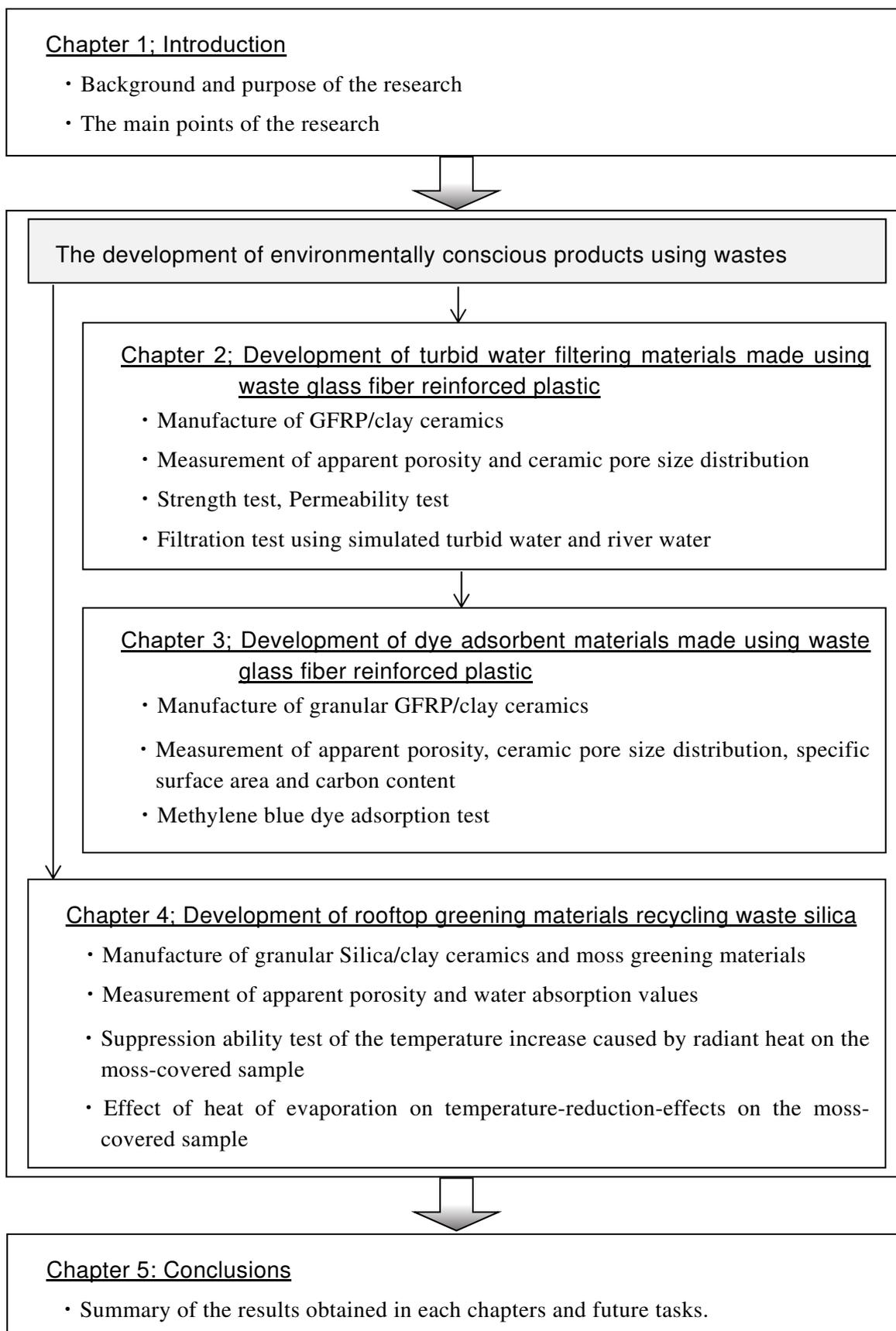


Fig. 1.2. Structure of the research paper.

参考文献

- 1) 長岡猛; 廃棄プラスチックの付加価値マテリアルリサイクル. 塑性と加工, 49-566 (2016), pp. 175-179.  
DOI: 10.9773/sosei.49.175
- 2) 一般社団法人プラスチック循環利用協会; プラスチックリサイクルの基礎知識. (2019), pp. 1-33. <https://pwmi.or.jp/pdf/panf1.pdf> (2019.12.1)
- 3) Plastic Waste Management Institute of Japan; Plastic Products, Plastic Waste and Resource Recovery. *PWMI Newsletter*, 44 (2015), pp. 1-10.  
[https://www.pwmi.or.jp/ei/siryoei/ei\\_pdf/ei44.pdf](https://www.pwmi.or.jp/ei/siryoei/ei_pdf/ei44.pdf) (2019.12.1)
- 4) 居石彰; FRP 船リサイクルシステムの構築. 建設の施工企画, (2008), pp.11-16.
- 5) Jenna R. Jambeck, Roland Geyer, Chris Wilcox, Theodore R. Siegler, Miriam Perryman, Anthony Andrady, Ramani Narayan and Kara Lavender Law; Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean. *Science*, 347-6223 (2015), pp. 768-771.  
DOI: 10.1126/science.126035
- 6) 一般社団法人強化プラスチック協会; FRP のリサイクル.  
<http://jrps.or.jp/> (2019.12.1)
- 7) 一般社団法人セメント協会; セメントの流通.  
<http://www.jcassoc.or.jp/cement/1jpn/jc4.html> (2019.12.1)
- 8) 藤井善通; 1. 環境負荷低減を目指した GFRP の現状. 材料, 57-6 (2008), pp. 621-625.  
DOI: 10.2472/jsms.57.621
- 9) 日本材料科学会編; 地球環境と材料. 裳華房 (1999), pp. 61-74.
- 10) 木之下広幸, 海津浩一, 竹田智和, 宮城弘守, 河村隆介, 池田清彦; 廃棄ガラス繊維強化プラスチックを再利用した高強度多孔質タイルの開発. 日本機械学会論文集 A 編, 76-771 (2010), pp. 1507-1513.  
DOI: 10.1299/kikaia.76.1507
- 11) 木之下広幸, 中園健文, 小山田正幸, 湯地敏史, 安東崇裕, 池田清彦, 海津浩一, 小林太一, 福山華子, 川崎久光; 廃棄 GFRP を再利用した高強度多孔質タイルの開発ータイルの特性に及ぼす GFRP の粒度の影響ー. 実験力学, 11-3 (2011), pp. 241-248.  
DOI: 10.11395/jjsem.11.241
- 12) Hiroyuki Kinoshita, Koichi Kaizu, Shintaro Hasegawa, Takahiro Ando, Ryusuke Kawamura, Kiyohiko Ikeda, Taichi Kobayashi and Hanako Fukuyama; Production and Material Properties of Ceramic from Waste Glass Fiber Reinforced Plastic. *Journal of Environment and Engineering*, 8-1 (2013), pp. 27-40.  
DOI: 10.1299/jee.8.27
- 13) Yongxiang Yang, Rob Boom, Brijan Irion, Derk-Jan van Heerden, Pieter Kuiper and Hans de Wit; Recycling of Composite Materials. *Chemical Engineering and Processing*, 51 (2012), pp. 53-68.

DOI: 10.1016/j.cep.2011.09.007

- 14) 赤崎忠行, 福永登志一; ゲル法シリカの特徴と応用. 東ソー研究・技術報告, 45 (2001), pp. 65–69.
- 15) Ahmed Al Ghaban, Aseel B. Al Zubaidi and Zahraa Fakhri Jawad; Recycling of Waste Silica Gel and Limestone in Iraqi Green Concrete and Comparisons with Micro and Nanosilica. *Construction Materials*, 11 (2018), pp. 36–42.  
DOI: 10.31659/0585-430X-2018-765-11-36-42
- 16) Yusuke Yasuda, Hiroyuki Kinoshita, Kentaro Yasui, Toshifumi Yuji, Yoshimi Okamura, Mitsuhiro Sezaki and Ryusuke Kawamura; Ceramics utilizing glass fiber-reinforced plastic as civil engineering materials to counteract the heat island phenomenon. *Mechanical Engineering Journal*, 3-4 (2016), 16-00078.  
DOI: 10.1299/mej.16-00078
- 17) Yusuke Yasuda, Hayato Iwasaki, Kentaro Yasui, Ayako Tanaka and Hiroyuki Kinoshita, Development of walkway blocks with high water permeability using waste glass fiber-reinforced plastic. *AIMS Energy*, 6 (2018), pp. 1032–1049.  
DOI: 10.3934/energy.2018.6.1032

## 第 2 章 廃ガラス繊維強化プラスチックを利用した 濁水ろ過材の開発

### 2.1 研究背景

近年、家庭や工場からの排水による河川や湖沼の環境汚染が重要な問題になっている<sup>1),2)</sup>。国内における 2016 年度水域種別毎の環境基準達成率は、有機汚染の水質指標である生物化学的酸素要求量 (BOD) または化学的酸素要求量 (COD) では河川が 95.2%、湖沼・貯水池が 56.7%、および沿岸海域が 79.8%であった<sup>2)</sup>。河川の達成率は高いものの、湖沼・貯水池の達成率は依然として低い。また、湖沼・貯水池の全窒素および全リンの環境基準達成率も 49.6%と低かった。特に、日本の琵琶湖や霞ヶ浦湖などの水質汚染は、湖が周辺の大都市に住む人々にとって貴重な水資源であることから喫緊の課題となっている。

また、宮崎市においては降雨、渇水、および火山噴火による河川水の水質汚濁<sup>3)</sup>が注目されている。中でも河川水中の濁度は、水質管理において留意される項目である。

ところで、アジア地域においてはミャンマーの主な流域である Ayeyarwady 川および Chindwin 川の 2017 年における濁度はそれぞれ 297 NTU, 456 NTU であり、基準値の 5 NTU と比べて非常に高い値を示している。この水質汚染の主な原因は下水、産業廃棄物、農業用化学物質の排水等である<sup>4)</sup>。また、ネパールの首都カトマンズを流れる Bagmati 川はネパールで最も汚染された川であり、下流域では濁度および COD 濃度が非常に高い。水質汚染の最大の原因は未処理の生活排水の流入によるものと考えられている<sup>4)</sup>。さらに、ベトナムのハノイやホーチミンを流れる Cau 川, Nhue-Day 川, Dong Nai 川の流域はベトナムで最も汚染されている流域であり、汚染された水や劣悪な衛生状況が理由で毎年平均 9,000 人が死亡している。これら 3 つの河川流域において、産業廃棄物 (主に採掘業, 冶金業, 食品加工業, および製紙業), 生活排水, および医療廃棄物のいった多数の汚染源が特定されている<sup>4)</sup>。

このように、国内のみならずアジア地域においても水質汚染に対する課題は多く、様々な観点からその対策を検討する必要がある。

そこで、水質汚染対策の一つとして廃 GFRP から作製した FRP/clay セラミックスをろ過材に利用できないかと考えた。GFRP/clay セラミックスは高気孔率であり、さらに保水性舗装ブロックおよび透水性舗装ブロックとして利用するために曲げ強度も確認しており<sup>5),6)</sup>、多量の水を通過させるのに十分な強度を有しているものと考えられる。その他、次の点でろ過材として利用できるものと考えられる。

(1) 粘土組織がガラス繊維で強化された複合材料であり、主成分がシリカであるため水を通

過させても環境に悪影響を及ぼさない。

- (2) 焼成されているため化学的に安定している。
- (3) セラミックスは金型を使用して成型されるため、ろ過装置の形状に合わせた形状に加工することが可能である。
- (4) 有機物によりセラミックスの空隙が閉塞した場合は、焼成することで再利用できる。

本研究では、廃 GFRP と粘土から作製された GFRP/clay セラミックスの特徴を活用することにより、河川や湖沼の水質汚染を改善または防止するためのろ過材を作製した。また、ろ過材開発の最初のステップとして、濁水を処理対象とした。具体的には、粘土と粉砕した GFRP の混合比、GFRP の粒径、および粘土と廃 GFRP の混合物の焼成温度を変更することにより、さまざまなセラミックスを作製した。次に、作製したセラミックスについて、細孔径分布測定、曲げ強度試験および透水性試験を行い、細孔径分布とセラミックス透水性の関係を調べた。最後に、異なる粒径をもつカオリンまたはシリカ粉末を含む模擬濁水のろ過試験を実施し、セラミックスの細孔径分布とろ過能力の関係を調べた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 GFRP/clay セラミックスの作製方法

#### 1) GFRP/clay セラミックスの原料

図 2.1 は、セラミックスの原料を示す。セラミックスの作製には宮崎県産の粘土および GFRP ペレットを使用した。図 2.1(a)に示す宮崎県産粘土は、レンガやタイルなどのセラミックス製品に使用される良質な粘土であり主な鉱物はクロライトである。また、廃 GFRP として 40% のガラス繊維を含むポリアミド (PA) プラスチックペレットを使用した。図 2.1(b)および(c)は、2 種類の GFRP 粉末を示しており、GFRP ペレットを粉砕し、粒径の範囲を 0.5 mm 以下または 0.5 mm~1.0 mm にそれぞれ調整したものを使用した。図 2.1(d)は、GFRP に含まれる粒径約 10 μm 以下のガラス繊維を示している。

表 2.1 は、焼成後の粘土および GFRP の無機成分の化学組成を示す。粘土には主成分として SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれており、一方の GFRP には主成分として SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれている。ガラス繊維に含まれる CaO 含有量は粘土よりも高いことが分かる。

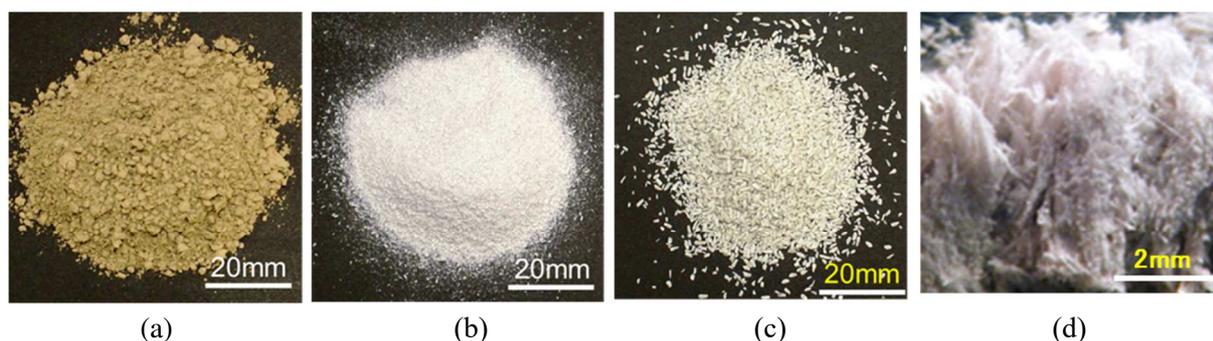


Fig. 2.1. (a) Clay, (b) polyamide plastic powder that contains 40% glass fiber (particle size: ~0.5 mm), (c) polyamide plastic powder (particle size: 0.5~1.0 mm), (d) glass fiber in the GFRP.

Table 2.1. Chemical compositions of inorganic substances contained in clay and GFRP.

Component	Clay (mass %)	Inorganic matter in GFRP (mass %)
SiO <sub>2</sub>	65.8	45.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.9	11.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.79	2.38
K <sub>2</sub> O	3.37	0.19
MgO	1.67	0.83
CaO	1.31	37.1
Bal.	0.87	1.00

## 2) GFRP/clay セラミックスの作製

図 2.2 は、GFRP/clay セラミックスの作製方法、表 2.2 は、セラミックスの作製条件を示す。以下の方法により、直径約 44 mm、厚さ 10 mm の円盤状のセラミックスを作製した。

- (1) 粘土と GFRP をロータリーミル (New Power Mill PM-2005, 大阪ケミカル株式会社製) を使用して粉砕した後、粘土は目開き 0.3 mm のふるいにかけた。また、GFRP は 2 種類の粒度に調整するために、一方は目開き 0.5 mm のふるいを通過したものを使用し、もう一方は目開き 1.0 mm のふるいを通過し目開き 0.5 mm のふるいに留まったものを使用した。
- (2) 粉砕した GFRP を総質量の約 0~60% の混合率で粘土と混合した。
- (3) 混合物を金型に詰め 10 MPa の圧力をかけることにより、混合物を成型した。
- (4) 成型試料は電気炉 (KY-4N, 株式会社共栄電気炉製) を使用して、 $100 \text{ K h}^{-1}$  の酸化雰囲気中で焼成温度 (1273 K または 1373 K) に加熱した。加熱後の試料はそれぞれの焼成温度で 1 時間保持した後、炉内で室温まで冷却した。

なお、本研究に使用された粘土の融点は約 1473 K であり、GFRP 内のガラス繊維の融点も約 1473 K であった。ここではセラミックスの製造コストおよび強度を考慮して、粘土および粉砕した GFRP の混合物を 1273 K および 1373 K で焼成したセラミックスを作製した。

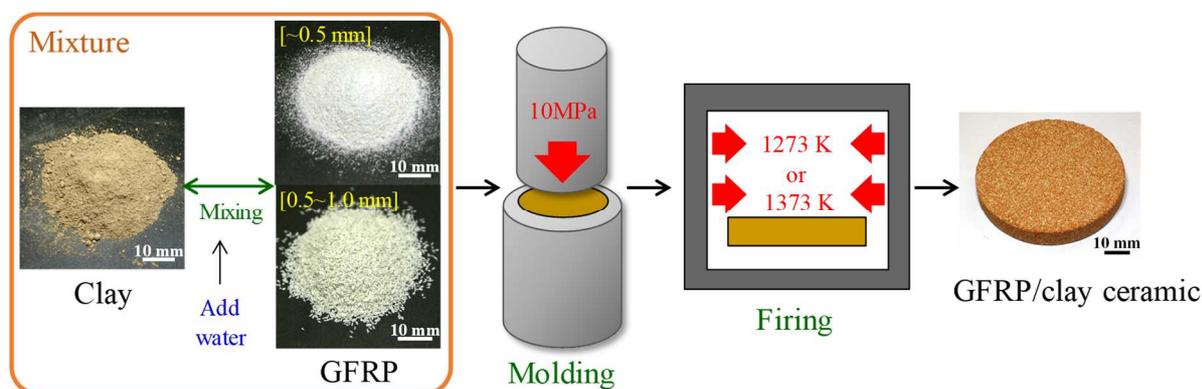


Fig. 2.2 The manufacturing process of GFRP/clay ceramics.

図 2.3 は、GFRP と粘土の混合率、破碎された GFRP の粒径、および焼成温度を変えて作製された GFRP/clay セラミックスの外観を示す。T0 は粘土のみから作製された Clay セラミックスである。T2, T4, および T7 は GFRP の混合率が 60% であり、GFRP の粒径、および焼成温度が異なる。セラミックス内に分布している白色の粒がガラス繊維であり、その周り小さい気孔が生成されているのが確認できる。これは、焼成時に GFRP 中のプラスチックが消失し、そこに空隙が生成されたためである。

Table 2.2. Specimen types and specimen manufacturing conditions.

	Mixing rate of GFRP (mass %)	Particle size of crushed GFRP (mm)	Firing temperature (K)
T0	0	—	1273
T1	40	~0.5	
T2	60		
T3	40	0.5~1.0	
T4	60		
T5	40	~0.5	1373
T6	40	0.5~1.0	
T7	60		

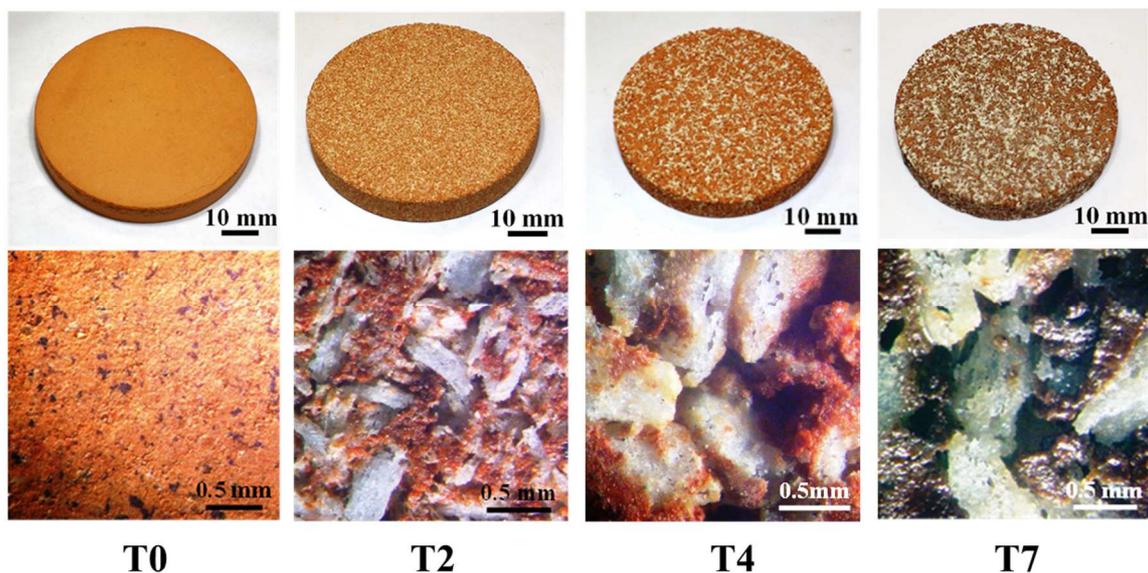


Fig. 2.3. Various specimens (T0, T2, T4 and T7) made by changing the mixing ratio of GFRP and clay, the particle size of crushed GFRP, and the firing temperature.

表 2.3 は、GFRP/clay セラミックスの化学組成を示す。セラミックスの主な元素はシリカとアルミナであり GFRP の混合率の増加に伴いガラス繊維由来のカルシウムの割合が大きくなるものの、おおよその化学組成は粘土（表 2.1）と似ている。

Table 2.3. Chemical compositions of specimens made from clay and GFRP.

Component	Mixing rate of GFRP with 40% glass fiber (mass %)		
	20%	40%	60%
SiO <sub>2</sub>	64.6	62.8	60.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.2	20.5	19.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.53	4.26	3.73
K <sub>2</sub> O	2.98	2.63	2.11
MgO	1.46	1.33	1.31
CaO	4.07	7.33	11.3
TiO <sub>2</sub>	0.87	0.83	0.80

## 2.2.2 GFRP/clay セラミックスの見かけ気孔率, 細孔径分布, 浸漬液の pH, 曲げ強度, 透水性, および模擬濁水を使用したろ過試験

### 1) セラミックスの見かけ気孔率および細孔径分布の測定

見かけ気孔率または細孔径分布とセラミックス透水性の関係, および濁水に対するセラミックスのろ過能力を明らかにするために, JIS R2205<sup>7)</sup> に基づいて見かけの気孔率を測定した. また, 水銀ポロシメーター (Auto Pore IV 9500, Micromeritics Instrument Corporation 製) を使用して細孔径分布を測定した.

### 2) セラミックス浸漬液の pH 測定

粘土と廃 GFRP から作製されたセラミックスを使用した濁水のろ過において, ろ過後の処理水が放流先の水質に悪影響を与えないことを確認するために, JGS0211<sup>8)</sup> に基づいてセラミックス浸漬液の pH を測定した. セラミックス試料を乾燥器で 105°C, 24 時間乾燥し, 約 1 mm 以下に粉碎した. 粉碎試料を入れた容器に, 試料の 5 倍の質量の蒸留水を加え, 攪拌の上 30 分以上浸漬させた後の水溶液の pH を測定した.

### 3) セラミックスの曲げ強度試験

セラミックスの透水性を高くするためには, 気孔率を高くするが必要である. セラミックスを濁水のろ過材として使用する場合, ある程度の耐水圧が必要であると考えられる. 一般に, 粘土をベースとするセラミックスは, 優れた透水性を有している可能性があるものの, 気孔率が高くなると強度が著しく低下するため, 気孔率の高いセラミックスを製造することは困難である. 粘土と GFRP を混合して作製された多孔質セラミックスは, セラミックスの粘土組織がガラス繊維で補強されているため, 高い気孔率および強度を有している可能性がある. このことを明らかにするために, T0~T7 (表 2.2 を参照) の多孔質セラミックスの強度と, ポリアミド (PA) プラスチック粉末を粘土と混合して焼成したガラス繊維を含まない多孔質セラミックスの強度を調べた. ここで, ガラス繊維を含まない多孔質セラミックスの作製条件については, 2.3.3 項で説明する.

強度試験では, 各セラミックスに対して 4 点曲げ試験を実施した. 試験片の寸法は長さ 70 mm, 幅 20 mm, 厚さ約 12 mm であった. 試験機は, 精密万能試験機 (AG-X50kN, 島津製作所製) を使用し, 载荷は変位制御 ( $0.5 \text{ mm min}^{-1}$ ) で実施した. 最大曲げ応力は, 測定された最大荷重から次式にて求めた.

$$\sigma_f = \frac{3P(L-a)}{2bh^2} \quad (2.1)$$

ここで、 $P$  は最大荷重、 $L$  は下部支持点間の距離 26 mm、 $a$  は上部荷重点間の距離 10 mm、 $b$  と  $h$  はそれぞれ試験片の長方形断面の幅と高さである。

#### 4) 透水性試験方法

セラミックスの透水性を調べるために、JISA1218：土の透水試験方法<sup>9)</sup>に基づいて試験を行った。図 2.4 は透水性試験の概略図を示す。セラミックスの透水性は、次式の透水係数を計算することで求めた。

$$k_T = 2.303 \frac{aL}{A(t_2 - t_1)} \log_{10} \frac{h_1}{h_2} \quad (2.2)$$

ここで、 $k_T$  は透水係数(cm/s)、 $a$  はシリンダーの断面積(cm<sup>2</sup>)、 $L$  は試料の厚さ(cm)、 $A$  は試料の断面積(cm<sup>2</sup>)、 $h_1$  と  $h_2$  はそれぞれ時刻  $t_1$  および  $t_2$  における水位(cm) である。

図 2.4 において、シリンダーの内径は 4.6 cm、シリンダーの断面積  $a$  は 16.62 cm<sup>2</sup> であった。また、試料の厚さ  $L$  は 1.0 cm で、試料がシール材で覆われた領域を除く有効断面積  $A$  は 8.41 cm<sup>2</sup> であった。

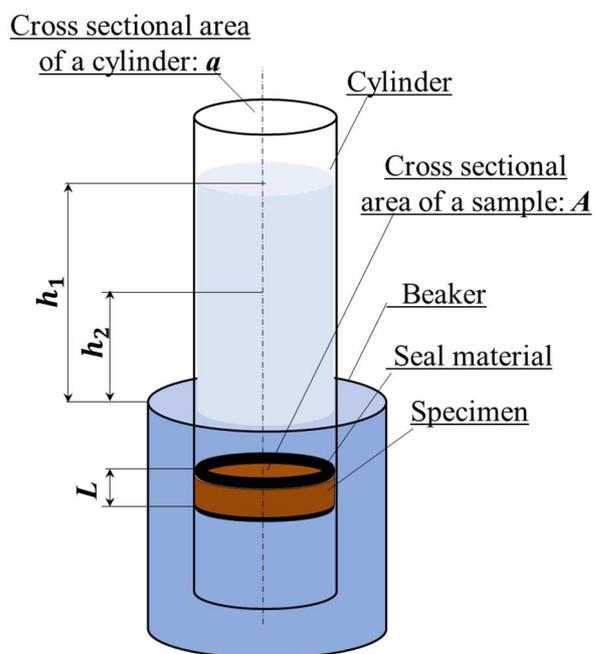


Fig. 2.4. Schematic illustration of the permeability test.

### 5) 模擬濁水を使用したろ過試験方法

セラミックスのろ過能力は、ろ過対象水中の浮遊物質の粒径サイズとセラミックス組織内の細孔径サイズに依存するものと考えられる。そのため、ろ過試験では、異なる粒径サイズの懸濁物質を含む 3 種類の模擬濁水を使用した。

模擬濁水 1：JIS K0101：工業用水試験方法<sup>10)</sup>に基づいて、カオリン粉末（はくとう土、富士フィルム和光純薬製）を蒸留水に混合し、濁度 100 度に調整した。

模擬濁水 2：目開き 100  $\mu\text{m}$  のふるいを通過させた粒径 100  $\mu\text{m}$  以下のシリカ粉末を蒸留水に混合し、濃度 1000 mg/L に調整した。

模擬濁水 3：目開き 300  $\mu\text{m}$  のふるいを通過し目開き 100  $\mu\text{m}$  のふるいに留まった粒径 100 ~300  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を蒸留水に混合し、濃度 1000 mg/L に調整した。

図 2.5 は模擬濁水中の粒子の粒度分布を示す。これらは、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2100、島津製作所製）を使用して測定した。カオリン粉末の粒度は 0.5~30 $\mu\text{m}$  の範囲で分布しており、平均粒径は 8  $\mu\text{m}$  であった。一方、100  $\mu\text{m}$  以下のシリカ粉末の粒度は 5~100 $\mu\text{m}$  の範囲で分布しており、平均粒径は 33 $\mu\text{m}$  であった。なお、粒径が約 100~300  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末の粒度分布は測定できなかった。

ろ過試験は、透水性試験と同じシリンダーを使用して行った。ろ過試験で使用した試料の寸法形状は、透水性試験で使用したものと同じである（試料の直径は約 44 mm、厚さは 10 mm）。シリンダー内に設置した 8.41  $\text{cm}^2$  の有効断面積を持つ試料に 100 mL の模擬濁水を通水して行った。

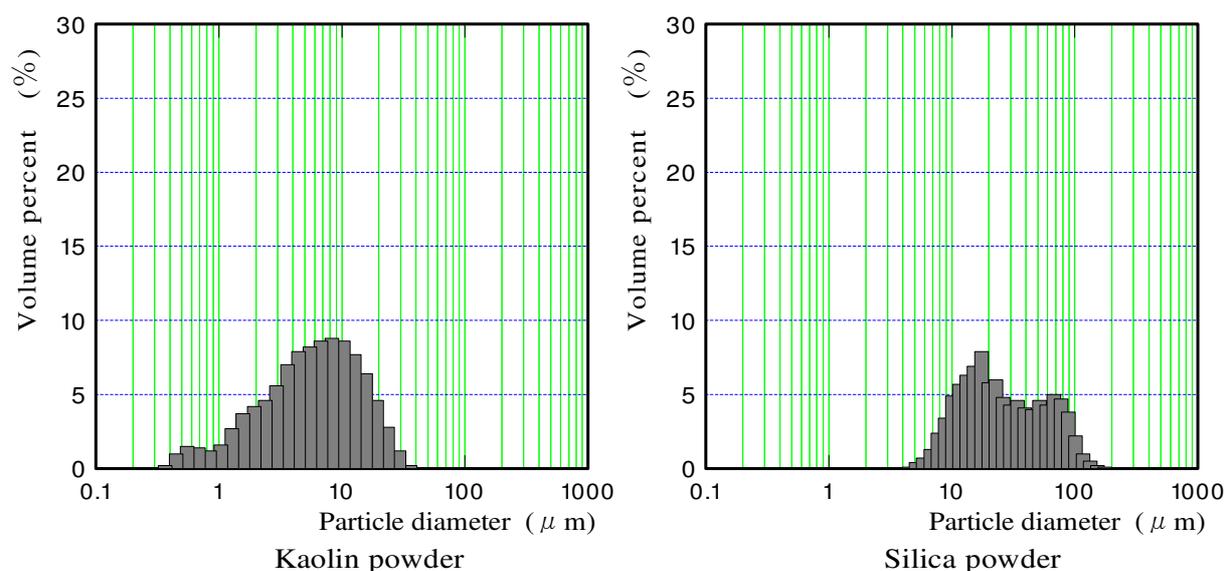


Fig. 2.5. Particle size distributions of kaolin and silica powders.

カオリン粉末を含む模擬濁水を使用したろ過試験では、ろ過前の濁水および処理水の濁度を測定し、これらの差から濁度低減率を算出した。なお、濁水の濁度は、排水着色度計・色汚染度計（NDR-2000，日本電色工業製）を使用して測定した。シリカ粉末を含む模擬濁水を使用したろ過試験では、濁度が非常に高く排水着色度計・色汚染度計を使用した濁度測定が困難であったため、ろ過前後の濁水に含まれる浮遊物質の質量差からセラミックスの濁度低減率を求め、ろ過能力を評価した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 見掛けの気孔率と細孔径分布

図 2.6 はセラミックスの見かけの気孔率を示す。40%のガラス繊維含む GFRP に 40～60%の粘土を混合させることにより、40%以上の気孔率を有するセラミックスを作製することができた。1273 K で焼成したセラミックスの気孔率に着目すると、GFRP 混合率の増加に伴い気孔率が増加している。また、同じ GFRP 混合率においても粉砕した GFRP 粒径の増大に伴い気孔率が増加している。これは、GFRP の混合率が増加すると、焼成中に大量のプラスチック成分が分解され、そこに空隙が生じるためである。加えて、GFRP の粒径が大きい場合は、焼成前のプラスチックも大きいことから焼成後のセラミックス内の空隙が大きくなり、気孔率の増加に繋がったものと考えられる (図 2.7)。一方、1373 K で焼成されたセラミックスの気孔率は、1273K で焼成された同条件のセラミックスと比較して低くなっている (T1 と T5, T3 と T6, T4 と T7 が同条件である)。これは焼成温度を高くすると焼き締まりが起これり、これによりセラミックス内の空隙が小さくなるためと考えられる。

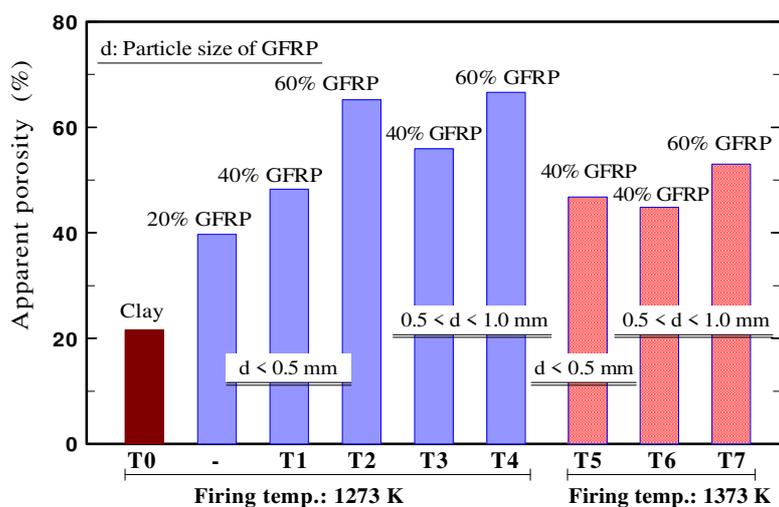


Fig. 2.6. Apparent specimen porosities.

図 2.7 はセラミックスの細孔径分布を示す。粘土のみから作製された Clay セラミックスは、数マイクロメートル以下の気孔を有していた。焼成温度 1273 K で作製された試料 (T1～T4) では、GFRP 混合率の増加に伴い、細孔径の分布範囲が右側へシフトしており、分布割合の高い細孔径は数マイクロメートルから数百マイクロメートルまで変化した。ここで、セラミックスの細孔径分布に対する GFRP の粒径の影響を検討するために、GFRP 混合率が 40% の T1 と T3 と比較し、また GFRP 混合率が 60% の T2 と T4 と比較した。粒径 0.5～1.0 mm の GFRP を使用して作製されたセラミックスには、0.5 mm 以下の粒径の GFRP を使用して作製されたセラミックスよりも大きい細孔が含まれていた。

一方、焼成温度 1373 K で作製された試料 (T5～T7) では、100  $\mu\text{m}$  以上の多数の細孔が含まれていたが、10  $\mu\text{m}$  未満の細孔がほとんど含まれていなかった。これは 1273K で焼成した際以上にセラミックスが焼き締まったことで、10  $\mu\text{m}$  未満の空隙が閉塞したものと考えられる。

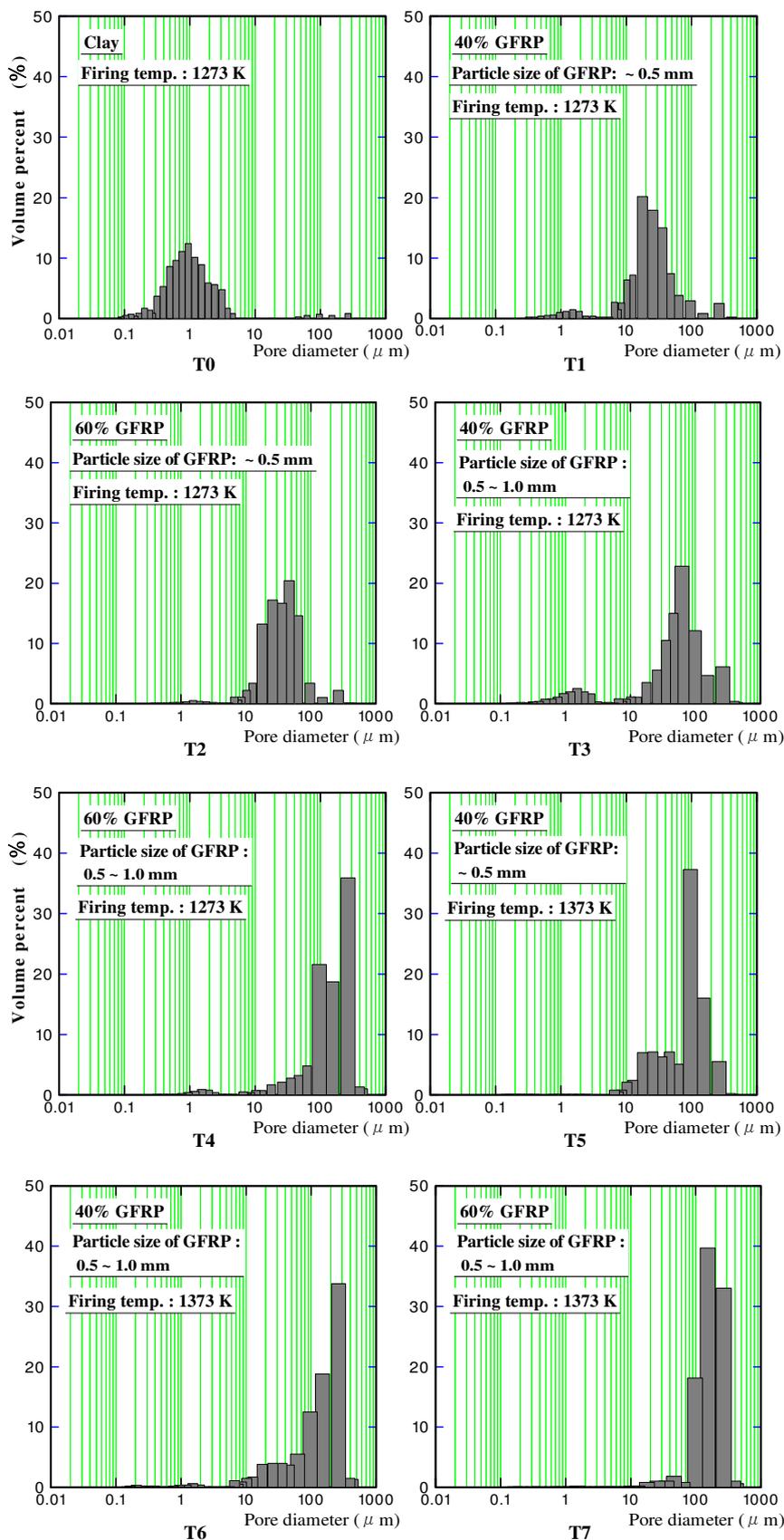


Fig. 2.7. Pore size distributions.

### 2.3.2 セラミックス浸漬液の pH 測定

図 2.8 はセラミックス浸漬液の pH を示す。GFRP の混合率が増加するにつれて、GFRP/Clay セラミックス浸漬液の pH が弱アルカリ性を示した。これは、表 2.1 の化学組成から、ガラス繊維には粘土と比較して多くのカルシウムが含まれているため、GFRP/Clay セラミックスに含まれるカルシウムが水と反応して  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を生成し、水中に溶解することで水酸化物イオンを生成するためと考えられる。

得られた結果は 100 mL の少量の濁水を通水させたものであること、通水後の pH が弱アルカリ性であったことから、GFRP/Clay セラミックスを使用して大量の水をろ過した場合、その処理水が放流先の水質に悪影響を及ぼすことはないものと考えられる。

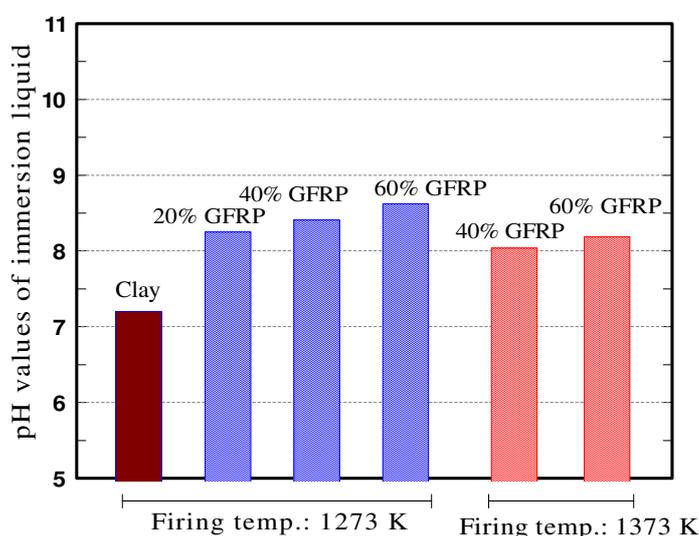


Fig. 2.8. Liquid pH after specimen immersion.

### 2.3.3 セラミックスの曲げ強度試験

図 2.9(a)および(b)は GFRP と粘土を混合して作製したセラミックスの曲げ強度を示す。棒グラフの高さは曲げ強度の平均値を表し、エラーバーは標準偏差を示している。図 2.9(c)および(d)は、曲げ強度のワイブル分布を示している。ワイブル分布図では、 $x$  軸と  $y$  軸はそれぞれ曲げ強度と累積破壊確率  $P$ 、これらの対数を示している。これらの図には、焼成温度 1273 K で作製したセラミックスの曲げ強度と、焼成温度 1373 K で作製したセラミックスの曲げ強度を別々に示している。

また、図には PA プラスチック粉末と粘土を混合して作製したガラス繊維を含まない多孔質セラミックスの曲げ強度を、 $T_A$ 、 $T_B$ 、および  $T_C$  と表示した。ここで、 $T_A$  は、粒径 0.5 mm

以下の PA プラスチック粉末 24%を粘土と混合し、1273K で焼成した多孔質セラミックスである。また、 $T_B$ と $T_C$ は、粒径がそれぞれ 0.5 mm 以下および 0.5~1 mm の PA プラスチック粉末 24%を粘土と混合し、1373 K で焼成した多孔質セラミックスである。ガラス繊維を含むセラミックスの場合、例えば、40%GF を含む GFRP を混合物全体の質量の 40%粘土に混合して作製したセラミックスにおけるプラスチック混合率は、GFRP のプラスチック含有量が 60% であることから、ガラス繊維を含まない PA プラスチック混合率 24%のセラミックスに相当する。このため、 $T_1$  と  $T_A$  が同じ量のプラスチックが原料に使われており、 $T_5$  と  $T_B$ 、 $T_6$  と  $T_C$  が同様にガラス繊維の有無の比較をしている。

図より、GFRP の混合率が増加すると、GFRP と粘土を混合して作製したセラミックスの曲げ強度は低下した。これは、GFRP の混合率が増加するにつれて、総質量に対するプラスチックの量も増加したためと考えられる。焼成中により多くのプラスチックが分解するため、セラミックス組織内の空隙が増加し、曲げ強度が低下したものと考えられる。また、プラスチックの粒径が大きくなるにつれて、セラミックスの曲げ強度も低下した。

$T_1$  の曲げ強度と  $T_A$  の曲げ強度を比較すると、ガラス繊維を含む  $T_1$  の曲げ強度は、ガラス繊維を含まない  $T_A$  の曲げ強度よりも高い値を示した。同様に、ガラス繊維を含む  $T_5$  の曲げ強度と、ガラス繊維を含まない  $T_B$  の曲げ強度の比較、さらに  $T_6$  の曲げ強度と  $T_C$  の曲げ強度の比較から、GFRP と粘土を混合したセラミックスの組織はガラス繊維が含まれることで大幅に強化されていることが分かる。

なお、粒径が 0.5~1.0 mm の PA プラスチック粉末 24%を粘土と混合し、1273 K で焼成した多孔質セラミックスの作製を試みたものの、プラスチック混合率の高い多孔質セラミックスを作製することは困難であった。これは、ガラス繊維を含まないプラスチックを多く含むセラミックスの強度が低かったことが原因と考えられる。

一方で、GFRP 粉末と粘土を混合した場合、セラミックス組織がガラス繊維で強化されているため、 $T_2$ 、 $T_4$ 、および  $T_7$  で示されるように、組織内に非常に高い気孔率と大きな細孔を持つセラミックスを作製することができる。また、次項で述べるが、高い気孔率と大きな細孔を持つセラミックスは高い透水性も有する。これらのことは、廃 GFRP を原料に使用してろ過材を作製することの大きな利点であるものと考えられる。

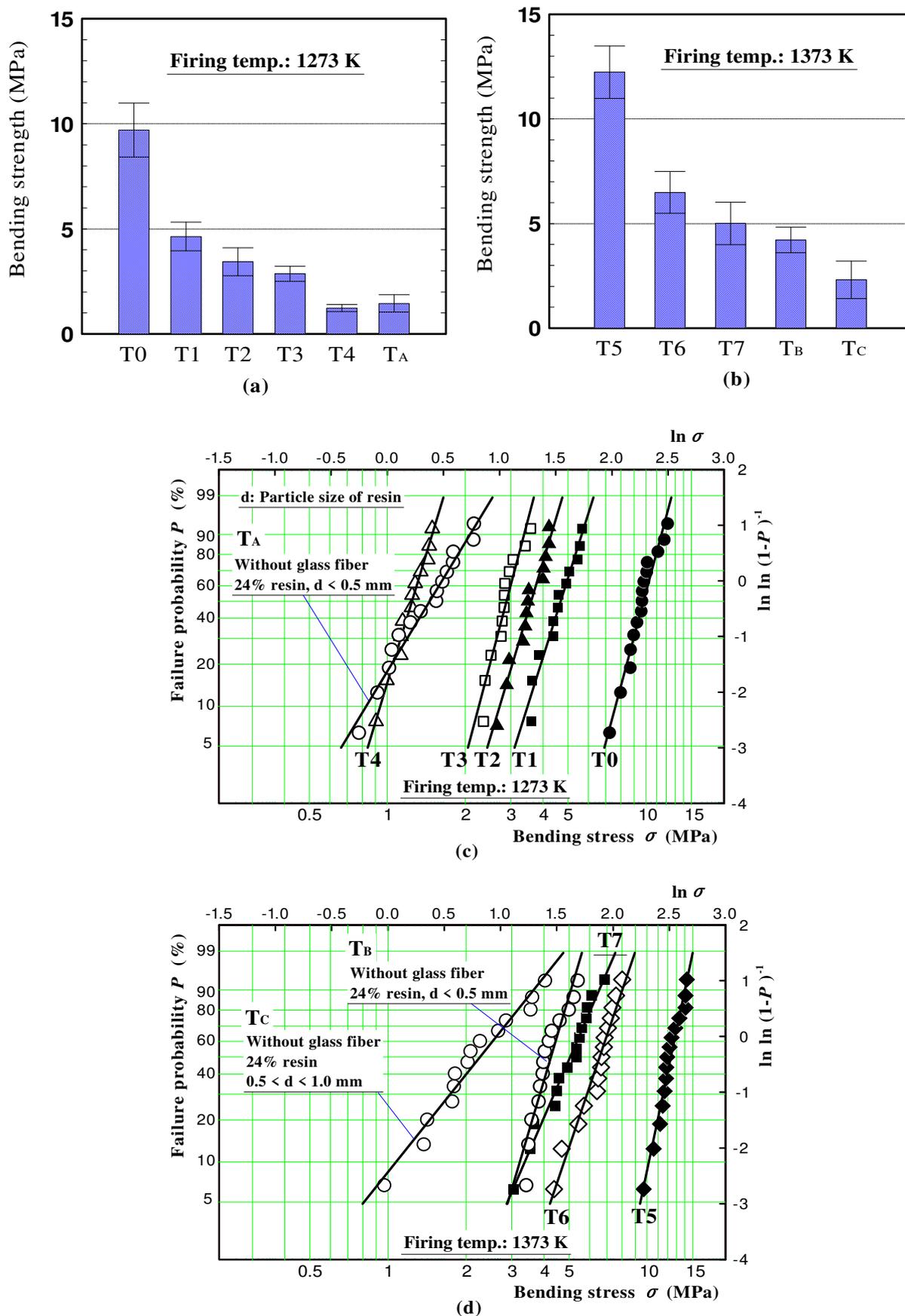


Fig. 2.9. Ceramic bending strength.

### 2.3.4 セラミックスの透水性

図 2.10 は試料の透水係数を示す。参考として、透水性舗装ブロックの透水係数は 0.01 cm/s 以上<sup>16)</sup>とされている。結果から、試料 T2~T7 の GFRP/clay セラミックスは良好な透水性を有しているものの、粘土のみで作製した Clay セラミックスは透水性をほとんど有していなかった。これは、GFRP/clay セラミックスの場合、焼成中にプラスチック成分が分解される過程において、燃焼ガスがセラミックス組織内に多くの互いに繋がった細孔を形成するものと考えられる。

焼成温度 1273 K で作製した試料 (T1~T4) の場合、試料 T4 が最大の透水係数であり、試料 T2 が 2 番目に大きな透水係数であった。これは、図 2.6 に示すように、試料 T2 と T4 が他の試料と比較して気孔率が高く、試料 T4 のセラミックス組織内に試料 T2 よりも比較的大きな細孔分布があったためと考えられる。これらの結果は、試料の透水性がその気孔率と細孔径に依存することを示している。焼成温度 1373 K で作製した試料 (T5~T7) も、細孔径が比較的大きいため、透水性が比較的高くなったものと考えられる。

これらのことから、透水性が良く、細孔径分布の異なるセラミックスが GFRP に粘土を混合することで作製できることが明らかとなった。

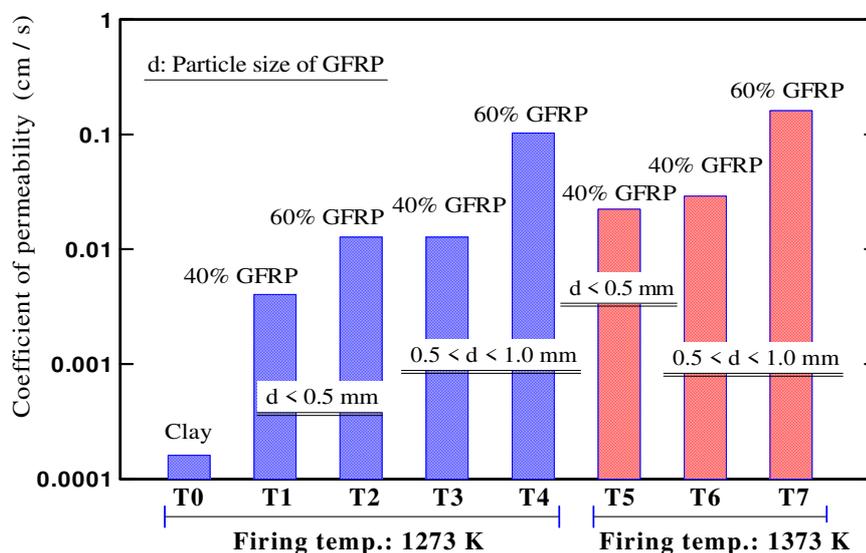


Fig. 2.10. Comparison of permeability for various specimens.

### 2.3.5 セラミックスのろ過能力

#### 1) 模擬濁水に対するセラミックスのろ過能力

図 2.11 (a)は、約 0.5~30  $\mu\text{m}$  のカオリン粉末を含む濁度 100 度の模擬濁水 100 mL を各セラミックス試料でろ過した場合の濁度低減率を示す。図 2.11 (b)および(c)は、約 5~100  $\mu\text{m}$  または約 100~300  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末 0.1 g を含む模擬濁水 100 mL を各セラミックスでろ過した場合の除去率を示す。図 2.11(d)は、ろ過後のセラミックスを示す。図 2.11 (d)に示す T2 の外観は、0.1 g のシリカ粉末が含まれていた 100 mL の模擬濁水をろ過したものであるため、仮に 1 L の模擬濁水がろ過された場合には、より多くのシリカ粉末がろ過によりセラミックス表面に堆積するものと考えられる。

0.5~30  $\mu\text{m}$  のカオリン粉末を含む濁水のろ過結果（図 2.11(a)）から、T1 および T2 は高い濁度低減率を示した。これらとは対照的に、T4, T6, および T7 の濁度低減率は非常に低かった。

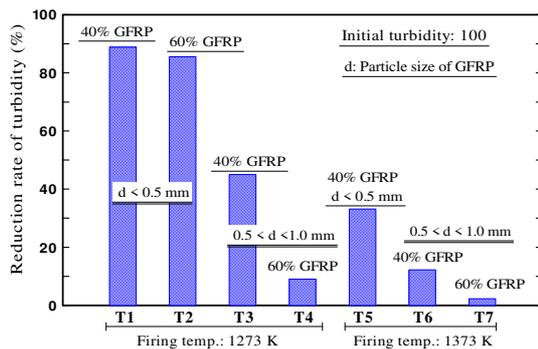
5~100  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を含む濁水のろ過結果（図 2.11 (b)）から、T1 および T2 の除去率は高く、T3~T7 の除去率も約 50~80%に増加した。

100~300  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を含む濁水のろ過結果（図 2.11(c)）から、すべてのセラミックスが 90%以上の高い除去率を示した。また、図 2.11 (d)に示すように、セラミックスを通過できなかった懸濁物質のほとんどは、セラミックス表面に留まっていた。

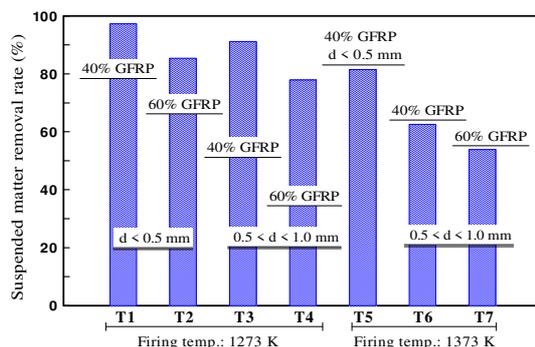
以上のろ過試験の結果からセラミックスの細孔径分布と濁水中の粒径が除去率に及ぼす影響について次のように説明することができる。図 2.7 のセラミックスの細孔径分布から、セラミックス組織内の細孔径が濁水中のカオリン粒径よりも大きかったため、T4, T6, および T7 の濁度低減率は低かったものとする。その一方で、100~300  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を含む濁水では、すべてのセラミックスの細孔径分布がシリカ粉末よりも小さいため、高い除去率が得られたものと考えられる。

セラミックス構造体の有する細孔径が懸濁物質よりも小さい場合、懸濁物質がセラミックス構造体を通過しにくくなるため、捕捉率は高くなる。しかしながら、セラミックスの透水性は低下する。ろ過材に求められる性能の観点から、懸濁物質を含む水に対して高い透水性と高いろ過能力を持つことが望ましい。GFRP と粘土から作製されたセラミックスの一部は、これら両方の要件を満たしている。

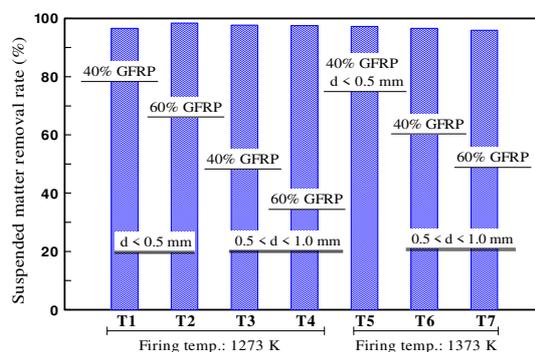
ここで、T4 を使用し、カオリン粉末を含む模擬濁水を循環したろ過試験を実施した。このセラミックスは図 2.11 (a)に示すように、濁水 100 mL をろ過した際に低い濁度低減率を示したものである。初期濁度約 100 度の濁水（10 L）を、流量約 0.72 L/min で T4 を循環させた。



(a) Filtration of turbid water containing ~0.5–30 μm kaolin powder



(b) Filtration of turbid water containing ~5–100 μm silica powder



(c) Filtration of turbid water containing ~100–300 μm silica powder



T2

After filtration test using turbid water containing kaolin powder



T4

After filtration test using turbid water containing silica powder

(d) Specimen appearance after filtration tests

Fig. 2.11. Results of filtration tests using two kinds of simulated turbid water.

図 2.12 は T4 透水後の模擬濁水の濁度変化を示す。T4 は、カオリン粉末が含まれる模擬濁水を循環しながらろ過することにより、濁度を減少させることができるものの、その 1 回あたりの通水で捕捉される懸濁物量は流量が速いため少なく、その結果濁度低減率が低くなったものと考えられる。また、このろ過において、懸濁物質はセラミックス組織内に機械的に捕捉されたものと考えられる。

ろ過工程において、ろ過材表面に堆積した懸濁物質や、ろ過材の内部構造に捕捉された懸濁物質は、ろ過材使用時における目詰まりを引き起こす可能性がある。ろ過材表面に堆積した懸濁物質による目詰まりについては、ろ過材から懸濁物質を取り除くことである程度防止することができる。その一方で、ろ過材内部構造に捕捉された懸濁物質による目詰まりは防止することが困難であるものとする。このことから、懸濁物質がろ過材の内部構造に捕捉されるような機械的なろ過方法はふさわしくない。

本研究で作製したセラミックスろ過材は、濁水中の懸濁物質の粒径に応じてさまざまな細孔径分布を持つセラミックスを選択し使用することにより、目詰まりを抑制しながら濁水をろ過できるものと考えられる。このようなセラミックスの特徴は、GFRP と粘土の混合率、粉碎した GFRP の粒径、およびセラミックスの焼成温度を変更することでコントロールすることが可能である。

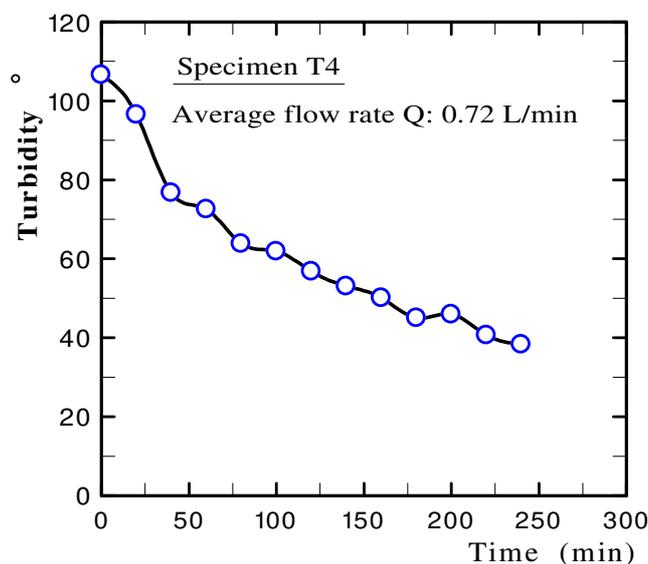


Fig. 2.12. Turbidity change by repetitive filtration.

## 2) 河川水に対するセラミックスのろ過能力

模擬濁水を使用したろ過試験の結果、廃 GFRP と粘土から作製したセラミックスの一部については濁水に対して高いろ過能力を示した。そこで、ろ過材としての実用性を検証するために、宮崎市内を流れる八重川河川水を使用したろ過試験を行った。

図 2.13 (a)は、八重川河川水中に含まれる懸濁物質の粒径分布を示す。河川水中の懸濁物質粒径は 10~600  $\mu\text{m}$  (平均粒径 97  $\mu\text{m}$ ) に分布しており、濁度は 34 度、pH は 7.6 であった。

ろ過試験では T2, T3, および T4 を使用し、それぞれに 1.7L の河川水を通水した。図 2.13 (b)は、ろ過後の濁度低減率と河川水の pH を示す。河川水の濁度低下率は、75~85%程度であり、5~100  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を含む模擬濁水のろ過試験 (図 2.11 (b)を参照) と同様の結果であった。これは、河川水中にセラミックス内部の細孔径よりも大きな浮遊物質が含まれていたことから比較的高い濁度低減率を示したものと考える。また、ろ過後の河川水の pH は、0.5 程度上昇したもののその変化は僅かであった。

以上のことから、セラミックスのろ過材としての実用性が明らかとなった。

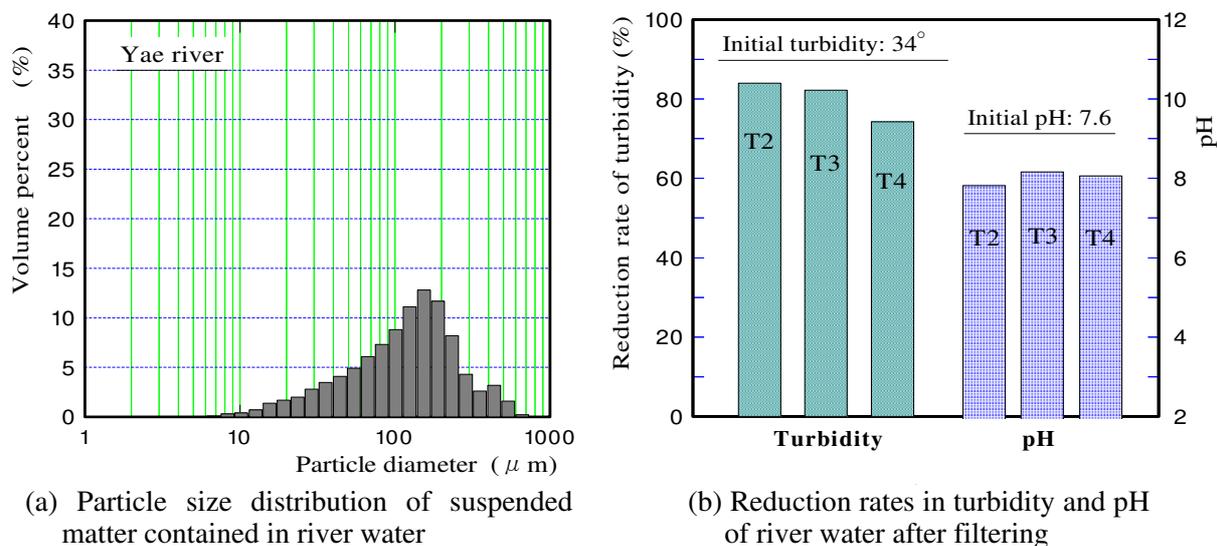


Fig. 2.13. Results from filtration tests on river water.

## 2.4 結論

廃 GFRP と粘土から作製した GFRP/clay セラミックスの有する高い気孔率を利用して、河川および湖沼の濁水を浄化するろ過材に用いることを目的とし、粘土と粉碎した GFRP の混合率、GFRP の粒径、およびセラミックスの焼成温度を変更することにより、さまざまな気孔率と細孔径分布を持つセラミックスを作製した。作製したセラミックスを使用した透水性試験およびろ過試験を行い以下の結果が得られた。

- (1) 廃 GFRP と粘土から 0.01cm/s 以上の透水性を有するセラミックスを作製した。
- (2) セラミックス組織内の細孔径よりも大きな懸濁物質を効率良くろ過できることを確認した。
- (3) セラミックスの細孔径は、粉碎された GFRP と粘土の混合率、GFRP の粒径およびセラミックスの焼成温度を変更することによりコントロールできることから、様々な大きさの懸濁物質を含む濁水のろ過に利用できるものと考えられる。

現在、河川や湖沼の懸濁物質に対するろ過方法には、砂ろ過法や精密ろ過 (Microfiltration: MF) 膜を用いた処理が行われている。砂ろ過は、従来から使用されてきた浄化技術であり、水槽内にろ過材となる砂 (0.45 mm~2.0 mm) を単層または 2, 3 層に分けて充填し<sup>12)</sup>、通水することで懸濁物質をろ過材同士の間にもしくは付着させることで除去する方法である。しかしながら、砂ろ過材の表面に懸濁物質が蓄積し続けることでろ過能力が低下するため、定期的に逆洗浄が必要となり、逆洗浄に伴うろ過材の流出が懸念される。一方の MF 膜は、砂ろ過に代わる浄水技術であり、様々な孔径を持つ膜を用いて水中の懸濁物質をろ過できる。加えて、大腸菌やクリプトスポリジウムを極めて良好に除去できる。しかしながら、ろ過の継続に伴い膜が目詰まりを起こす膜ファウリングが発生し、膜の透過性能が著しく減少することが課題である。膜ファウリング対策のために、膜処理の前段で凝集を行いあらかじめ粒径を粗大化させて回収する方法<sup>13)</sup>や、ろ過抵抗を小さくできるように除去対象の粒子径に合わせて孔径の大きな膜を選択する方法<sup>14)</sup>が検討されているが、いずれにしても目詰まり後に逆洗浄、空気洗浄などの物理洗浄を行うことが困難である。

GFRP/clay セラミックスは粘土同士または粘土とガラス繊維が焼結することで強度を有していることから、ろ過の際に目詰まりを起こした場合でも、高圧水やブラシを用いた洗浄、逆洗によるろ過能力の回復が可能であり、加えて砂ろ過材とは異なり、焼結されているためろ過材の流出もないものと考えられる。これら既存の浄化技術との組み合わせも視野に入れ、本セラミックスの最適な利用方法について検討を進めていく予定である。

## 参考文献

- 1) 環境省編; 中国における環境汚染等の現状. (2013),  
<https://www.env.go.jp/air/tech/ine/asia/china/OsenCH.html> (2016.3.4 参照)
- 2) 環境省 編; 平成 29 年版 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書. (2017), pp. 224–227.
- 3) 宮崎市上下水道局; 平成 31 年度 水質検査計画. (2019), pp. 4.
- 4) 環境省, 公益財団法人地球環境戦略研究機関(IGES); WEPA アジア水環境管理アウトLOOK. (2018), pp. 38–133.
- 5) Yusuke Yasuda, Hiroyuki Kinoshita, Kentaro Yasui et, al.; Ceramics utilizing glass fiber-reinforced plastic as civil engineering materials to counteract the heat island phenomenon. *Mechanical Engineering Journal*, 3 (2016), 16-00078.  
DOI: 10.1299/mej.16-00078
- 6) Yusuke Yasuda, Hayato Iwasaki, Kentaro Yasui, Ayako Tanaka and Hiroyuki Kinoshita, Development of walkway blocks with high water permeability using waste glass fiber-reinforced plastic. *AIMS Energy*, 6 (2018), pp. 1032–1049.  
DOI: 10.3934/energy.2018.6.1032
- 7) JIS R 2205: 1992. 耐火れんがの見掛気孔率・吸水率・比重の測定方法.
- 8) 地盤工学会; 土質試験 基本と手引き. (2010), pp.67–69.
- 9) JIS A 1218: 2009. 土の透水試験方法.
- 10) JIS K0101: 1998. 工業用水試験方法.
- 11) 日本建築学会編; 建築工事標準仕様書・同解説 JASS7 メーソソリー工事. (2009), pp. 335–337.
- 12) 角田省吾; 深層ろ過装置の現状と最近の動向, 日本海水学会誌, 48–1 (1994), pp.27–37.  
DOI: 10.11457/swsj1965.48.27
- 13) 山本寛, 前田智広, 木村克輝, 渡辺義公; MF 膜ろ過における物理的に不可逆的な膜ファウリングの前処理による抑制. 環境工学研究論文集, 44 (2007), pp.135–141.  
DOI: 10.11532/proes1992.44.135
- 14) 兼澤真吾, 橋本崇史, 小熊久美子, 滝沢智; 高濁度河川の上流部と下流部での膜ろ過におけるファウリングの形成と粒子除去性. 土木学会論文集 G (環境), 73–7 (2007), pp. 419–428.  
DOI: 10.2208/jscejer.73.III\_419

## 第 3 章 廃ガラス繊維強化プラスチックを利用した染料吸着材の開発

### 3.1 研究背景

2 章では、GFRP/clay セラミックスが高い透水性と強度を有していることから、河川水中の懸濁物質を取り除くためのろ過材への応用について検討した。このセラミックスろ過材は、板状や球状など任意の形状に成型できることに加え、粘土と GFRP の混合率、GFRP の粉碎粒径、およびセラミックス焼成温度を調整することによって異なる細孔径分布を持つことができるため、濁水中の様々なサイズの懸濁物質を除去することが可能となる<sup>1)</sup>。しかしながら、GFRP/clay セラミックスろ過材は、現在のところ、濁水中の粒径 10 μm 付近の微粒子は除去できるものの、ナノメートルサイズの粒子を容易に除去することができず、また有害物質を含有する排水の浄化は依然として困難である。

このため、GFRP/clay セラミックスをろ過材として利用するためには、セラミックスろ過材の焼成方法などの作製条件、処理対象に合わせたろ過材の最適形状、およびセラミックスろ過材を使用した処理システムについて検討する必要がある。処理方法については、細孔径分布の異なる板状セラミックスを重ねて段階的に粒子を捕捉または吸着させる方法、もしくは粒状に加工して粒径の異なるセラミックスをカラム内で層状に充填する方法などが考えられる。いずれにしても、GFRP/clay セラミックスを水質浄化に利用するためには、セラミックスの特徴を最大限に活用することが重要である。

ところで現在、アジア地域には多くの繊維・染色工場があり、経済的成長を続けている。染色工場では、衣類や皮製品が製造工程中に染色され、その結果、大量の染色排水が発生する。染色排水は、放流先の環境への悪影響を及ぼさないように適切な処理を行う必要がある。しかしながら、インドネシアでは、ほとんどの染色工場から排出される水が、国の定めた排水基準値を超過している。この主な原因として、既存の工場、とくに小規模な工場が処理施設に投資を行うことができないこと、新しい法律および規則が既存の工場には適用されないことが挙げられる<sup>2)</sup>。また、ミャンマーでは水質汚濁を管理する特定の法律がないため適切な処理が行われておらず、染色排水による河川や湖沼の汚染が深刻な問題となっている<sup>2)</sup>。

染料排水の主な処理方法として、活性炭処理<sup>3),4)</sup>およびフェントン酸化法<sup>5),6)</sup>が挙げられる。活性炭処理は一般的に活性炭が高価であり、フェントン酸化法は処理プロセス中に汚泥が発生するため、汚泥の処理が必要となる。

GFRP/clay セラミックスは、粘土系の多孔質セラミックスである。粘土鉱物は染料に対して

優れた吸収性を示す<sup>12)</sup>。GFRP/clay セラミックスが染料吸着材として使用できれば、現在の染料排水処理におけるこれらの問題に対処するために、廃棄 GFRP を効果的に使用できる可能性がある。

本研究では、染色排水から染料を除去するための吸着材として GFRP/clay セラミックスを使用することについて検討した。まず、粘土と破碎した 40%GF/GFRP の混合率、焼成雰囲気調整して各種試料を作製した。そして、染料吸着能力に影響を与える要因を明らかにするため、見かけの気孔率、比表面積、およびセラミックスの炭素含有量を調べた。次に、数種類の GFRP/clay セラミックスを使用し、MB 染料による吸着試験を行った。試験では MB 染料の攪拌速度を変え、MB 染料濃度の経時変化を測定し、粘土のみから製造されたセラミックス (Clay セラミックス) の測定結果と比較した。これらの結果から、GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力を評価し、その吸着メカニズムについて検討した。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 GFRP/clay セラミックスの作製

図 3.1 は GFRP/clay セラミックス試料の作製方法を示す。質量比で約 40 %のガラス繊維を含むポリアミド (PA) 熱可塑性ペレット (レニー, 三菱エンジニアリングプラスチック製) を廃棄 GFRP として使用した。また、図にはガラス繊維の走査電子顕微鏡 (SU3500, 日立ハイテクノロジー製) による観察像も示している。このガラス繊維は、673 K で 40%GF/GFRP

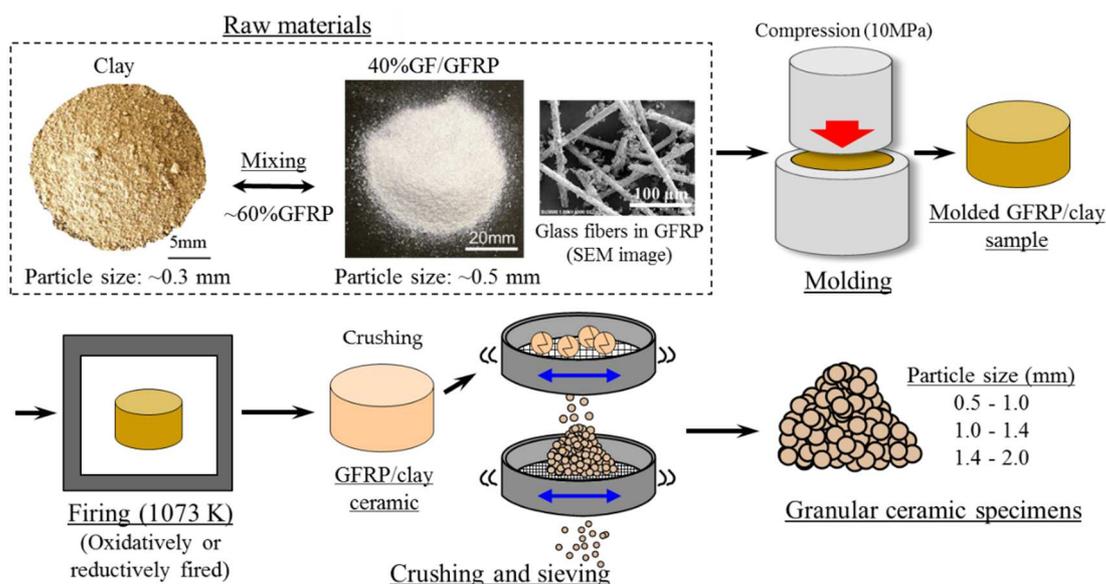


Fig. 3.1. The manufacturing process of granular GFRP/clay ceramics for MB dye adsorption testing.

ペレットを加熱した後の残留物であり，GFRP には直径約 10  $\mu\text{m}$ ，長さ約 1.0 mm のガラス繊維が含まれていると推定される．本研究で使用した粘土は，宮崎県産粘土であり，レンガやタイルの製造で一般的に使用されているものである．また，粘土の主要鉱物は緑泥石グループ由来のものである．

表 3.1 は 1073 K で焼成後の GFRP と粘土の無機化学組成を示す．無機化学組成は，エネルギー分散型 X 線分析装置（EDX-720，島津製作所製）を使用して，FP 法で測定した．

組成より，GFRP に含まれるガラス繊維の種類は，E ガラスであるものと考えられるが，CaO 含有量が高いため，樹脂（CaCO<sub>3</sub> ポリマーフィラーなど）の含有による影響ではないかと考えられる．

Table 3.1. Compositions of inorganic substances in the clay and GFRP.

Component	Raw Materials	
	Clay (Mass %)	40% GF/GFRP (Mass %)
SiO <sub>2</sub>	65.8	54.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.9	16.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.79	0.77
K <sub>2</sub> O	3.37	0.15
MgO	1.67	-
CaO	1.31	26.7
TiO <sub>2</sub>	0.87	0.56
Others	0.29	0.62

表 3.2 は GFRP/clay セラミックス試料の作製条件を示す。GFRP/clay セラミックスは、次の手順で作製した。

- (1) 粘土と GFRP をロータリーミル (New Power Mill PM-2005, 大阪ケミカル株式会社製) を使用して粉砕した後, 目開き 0.3 mm のふるいを使用して分級した。
- (2) GFRP もロータリーミル粉砕し, 目開き 0.5 mm のふるいを使用して分級した。ここで, 分級した GFRP に含まれるガラス繊維の最大長は約 150  $\mu\text{m}$  であった<sup>7)</sup>。
- (3) 粉砕された GFRP は, 表 3.2 に記載されている混合率で粘土と混合した。
- (4) GFRP と粘土の混合物を, 金型に詰め 10 MPa の圧力をかけることにより成型した。成型した試料の直径は 74 mm, 厚さは 50~60 mm であった。
- (5) 成型試料は電気炉 (KY-4N, 株式会社共栄電気炉製) を使用して, 1073 K の焼成温度まで加熱し, 1073 K で 1 時間保持後, 室温まで炉冷した。酸化焼成では, 試料を昇温速度 100  $\text{K h}^{-1}$  で焼成温度まで加熱し, 還元焼成では, 試料を昇温速度 400  $\text{K h}^{-1}$  の焼成温度まで加熱した。
- (6) 焼成された GFRP/clay セラミックスをハンマーで粉砕し, 表 3.2 に示す粒子径になるようにふるいを使用して分級した。

また, GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力を評価するために, 粘土のみを酸化焼成した対照試料 (Clay セラミックス) を作製した。

Table 3.2. Manufacturing conditions for the granular ceramics.

No.	Samples	Mixing Ratio of GFRP (Mass %)	Firing Conditions	Particle Size of Ceramic Specimens (mm)
1	Clay	0		
2	20% GFRP/clay	20	Oxidatively fired at 1073 K	0.5–1.0
3	40% GFRP/clay	40		1.0–1.4
4	60% GFRP/clay	60		1.4–2.0
5	20% GFRP/clay	20	Reductively fired at 1073 K	
6	40% GFRP/clay	40		
7	60% GFRP/clay	60		

Clay particle size: ~0.3 mm, GFRP particle size: ~0.5 mm

図 3.2 は表 3.2 に示す条件で作製された粒状セラミックス試料の表面構造を顕微鏡 (SZX10, オリンパス製) および走査電子顕微鏡 (S5500, 日立ハイテクノロジーズ製) で撮影した観察像を示す。酸化焼成されたセラミックス試料は茶色を呈していたが, 還元焼成されたセラミックス試料は黒色を呈していた。これは, 還元焼成された試料の GFRP 樹脂成分の一部が分解せず, 炭化物として粘土構造内に残ったものと考えられる。また, 酸化および還元焼成されたセラミックスの両方で, 構造内のガラス繊維が部分的に焼結されていた<sup>7)</sup>。

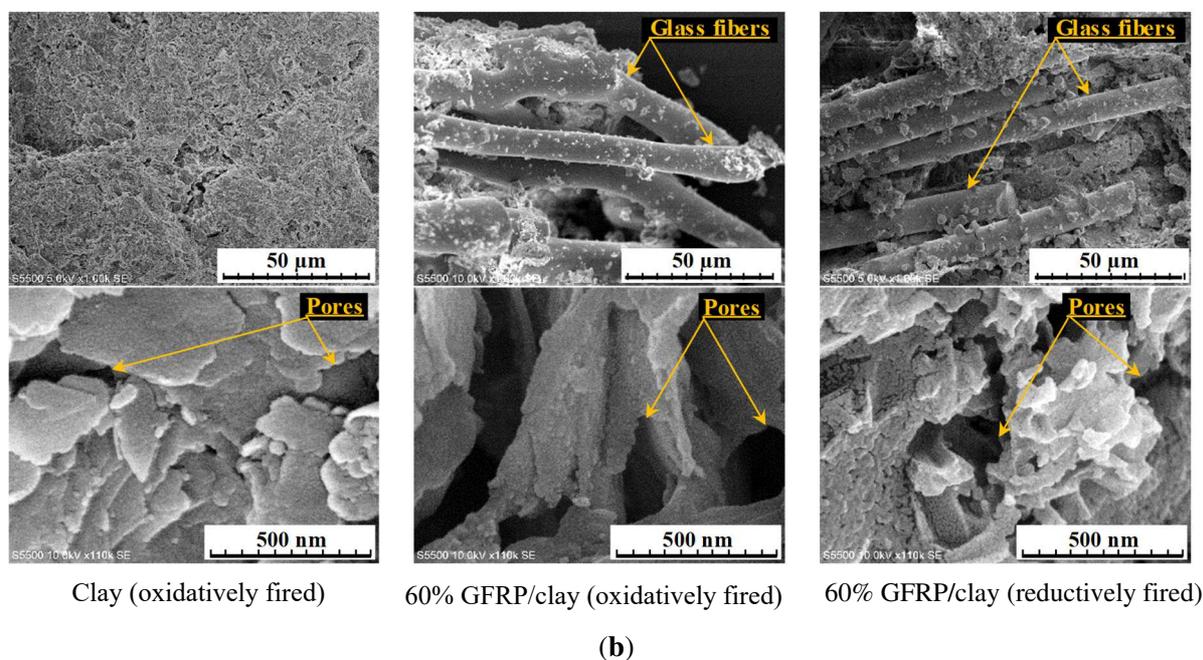
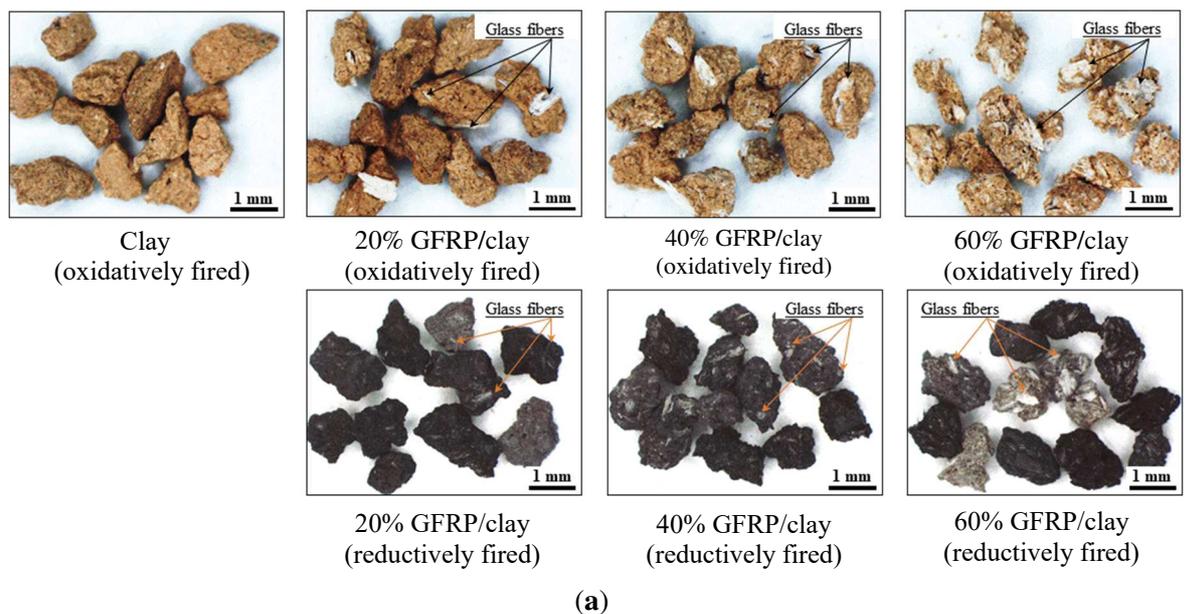


Fig. 3.2. The appearance of the clay and GFRP/clay ceramics. (a) Microscope images of the granular GFRP/clay ceramics. (b) SEM images of the GFRP/clay ceramic surface structures.

図 3.3 はセラミックス試料の粒度分布を示す。ここで、粒度分布は以下の方法により求めた。まず、ふるいにかけてられた試料の中から無作為に 50 個の試料を抽出し、各試料の最大長さを顕微鏡 (SMZ800, 株式会社ニコンインステック製) で測定した。次に、50 個の試料の最大直径分布を統計的に決定した。

図 3.3 の結果から、0.5~1.0 mm, 1.0~1.4 mm, および 1.4~2.0 mm の目開きを持つふるいで分級されたセラミックス試料の最大長さは、それぞれ約 1.1 mm, 1.7 mm, 2.4 mm であった。

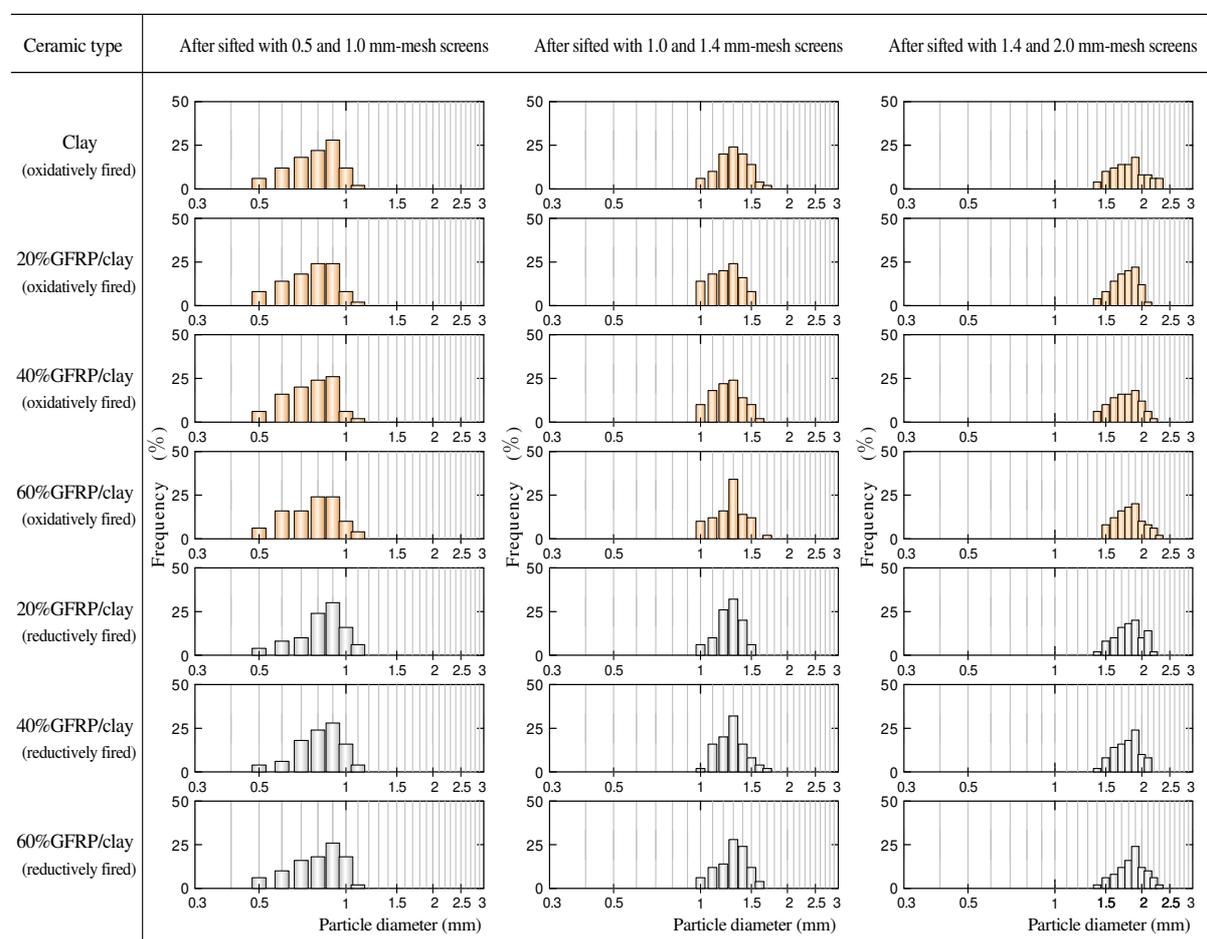


Fig. 3.3. Particle size distribution of granular ceramics.

表 3.3 はセラミックス試料の無機化学組成を示す。Clay セラミックスの主な化学成分は、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であった。GFRP/clay セラミックスの化学成分も Clay セラミックスと同様に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であったが、これらに加えて  $\text{CaO}$  が含まれていた。ガラス繊維に含まれる  $\text{CaO}$  由来であると考えられる。GFRP の混合率が増加するにつれて、ガラス繊維含有量が増加するため、セラミックス総質量に対する  $\text{CaO}$  の割合が増加した。

図 3.4 は、GFRP/clay セラミックスの圧縮強度を示す。圧縮試験には、直径 14 mm、長さ約 30 mm の円柱状のセラミックス試料を使用した。試験機は、精密万能試験機（AG-X50kN、島津製作所製）を使用し、载荷は変位制御（ $0.5 \text{ mm min}^{-1}$ ）で実施した。試験機ロードセル容量は 50 kN であり、試験荷重の精度は JIS B7721 クラス 1 および ISO 7500-1 クラス 1 に準拠するロードセル容量の 1/1~1/1000 で表示される荷重の  $\pm 1\%$  以内であった。圧縮強度は、測定された最大圧縮荷重を試料の断面積で割ることによって求めた。図内の試験結果は、4 本の円柱状試料の平均値である。

図より GFRP 混合率が増加するに従って GFRP/clay セラミックスの圧縮強度が低下した。この理由として、焼成時にプラスチックが分解するため、混合率が増加するに従って粘土組織内に多くの空隙が生成されたことが考えられる。ただし、ガラス繊維の強化によってある程度の強度を有するセラミックスを造粒できるものと考えられる。還元焼成されたセラミックスは、酸化焼成セラミックスと比較してわずかに強度が低かった。ここで、ガラス繊維を含まない粉碎したプラスチックと粘土の混合物を加圧成型後に 1073 K で酸化焼成した場合、ガラス繊維は粘土構造を強化しなかったため、作製されたセラミックスの強度は非常に低く、脆いものとなった<sup>7)</sup>。したがって、セラミックスを粒状に粉碎加工することは困難であった。

Table 3.3. The inorganic chemical compositions of the ceramic specimens.

Component	Oxidatively Fired			Reductively Fired			
	Clay	20% GFRP/Clay	40% GFRP/Clay	60% GFRP/Clay	20% GFRP/Clay	40% GFRP/Clay	60% GFRP/Clay
$\text{SiO}_2$	63.5	62.6	59.1	50.0	62.2	61.2	56.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23.9	22.1	20.7	17.7	18.5	9.13	4.79
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.13	4.87	4.16	4.09	6.13	7.56	7.34
$\text{K}_2\text{O}$	3.76	3.26	2.91	2.00	3.73	3.77	3.11
$\text{MgO}$	1.79	1.66	1.75	1.51	2.24	2.43	2.14
$\text{CaO}$	0.51	4.02	9.93	23.2	5.34	12.9	22.7
$\text{TiO}_2$	1.11	0.86	0.80	1.03	1.21	1.56	1.49
Others	0.27	0.58	0.71	0.45	0.65	1.46	2.22

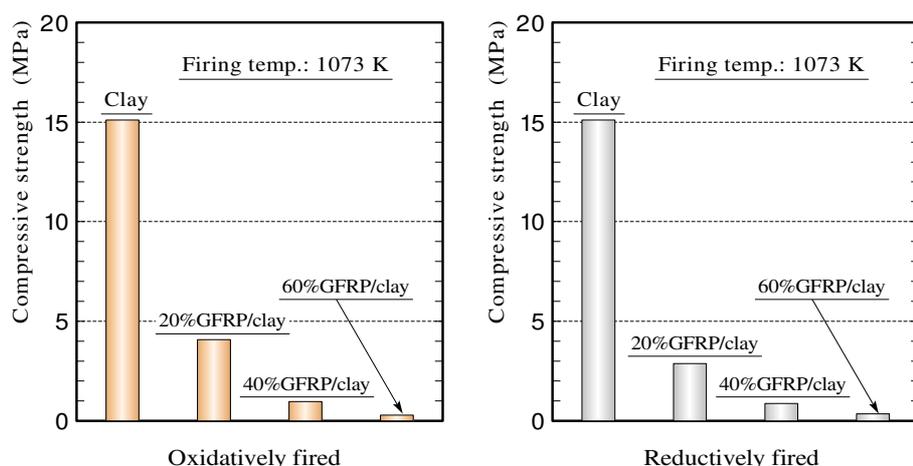


Fig. 3.4. The compressive strength of the GFRP/clay ceramics.

### 3.2.2 GFRP/clay セラミックスの見掛けの気孔率, 細孔径分布, 比表面積, および炭化物含有量

多孔質材料の場合, 一般的に大きな比表面積は優れた微粒子吸着性と関係があり<sup>8),9)</sup>, 多孔質炭化物は特定の物質に対して優れた吸着性を有している<sup>10)</sup>. このことから, GFRP/clay セラミックスの見かけの気孔率, 細孔径分布, 比表面積, および炭化物含有量を測定した.

各セラミックスの見掛けの気孔率および 0.01  $\mu\text{m}$  以上の細孔径分布を, 水銀ポロシメーター (Auto Pore IV 9500, Micromeritics Instrument Corporation 製) で測定した. 各粒状セラミックス試料のサブミクロン以下の細孔径分布と比表面積を, 高精度ガス/蒸気吸着量測定装置 (BELSORP-max, MicrotracBEL Corp.製) で測定した. また, 炭素含有量は, 元素分析装置 (CHNS/O Analyzer 2400, PerkinElmer Inc.製) で測定した.

### 3.2.3 MB 染料吸着試験

図 3.5 は粒状 GFRP/clay セラミックスを使用した MB 染料吸着試験の概略図を示す。模擬染色排水として MB 水溶液を使用した。MB 染料吸着試験は以下の手順で実施した。

- (1) MB 染料吸着試験の前に、予めセラミックス試料を蒸留水で洗浄し、378 K の電気炉で 24 時間以上乾燥させた。
- (2) MB 染料粉末（分子式： $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ，富士フィルム和光純薬株式会社製）を蒸留水に溶解して、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L（32 ppm）の濃度の MB 水溶液を作製した。
- (3) 1g の粒状セラミックス試料を 50 mL の MB 水溶液が入ったビーカーに入れ、MB 水溶液を攪拌装置（EYLA ZZ-1010，東京理化工機株式会社）を使用して 0，60，および 150 rpm の速度で攪拌した。
- (4) 水溶液の MB 染料濃度および pH を実験開始 1，10，30，60，120 分後に測定した。

水溶液中の MB 染料濃度の測定では、まず排水着色度計・色汚染度計（NDR-2000，日本電色工業製）を使用して MB 水溶液の吸光度を分析した。次に、吸光度と水溶液の MB 染料濃度の関係を表す検量線から MB 染料濃度を計算した。MB 水溶液の pH は、pH メータ（HM-25R，東亜ディーケーケー株式会社）を使用して測定した。

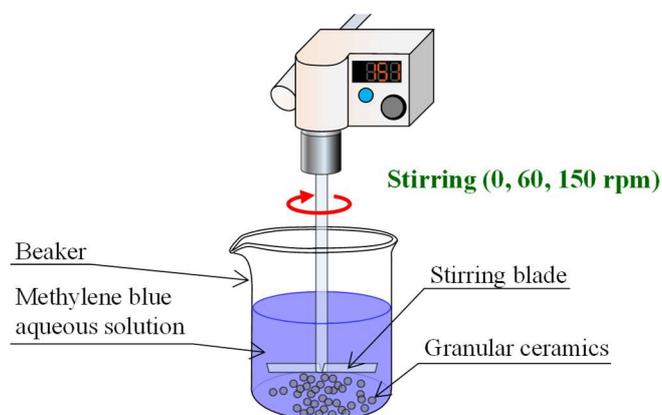


Fig. 3.5. A schematic diagram of the MB dye adsorption test based on the granular GFRP/clay ceramic specimens.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 予備実験

本研究では、MB 染料を除去するための吸着材として粒状セラミックスを使用した。粒径が小さいセラミックスを使用することで、セラミックス表面積が大きくなり、MB 染料の吸着能力が向上することが予想された<sup>9)</sup>。しかし、セラミックスの粒径を過度に小さくすると、セラミックス粒子自体が水溶液中に浮遊することで水溶液の濁度を増加する結果となる。水溶液中に微粒子が浮遊する場合は、これらを除去するための処理工程の追加が必要となる。したがって、吸着材として使用できる最小のセラミックス粒径を求めるために、予備実験を行いセラミックス粒径と水中の濁度の関係を調べ、適切な GFRP/clay セラミックスの粒径を決定した。

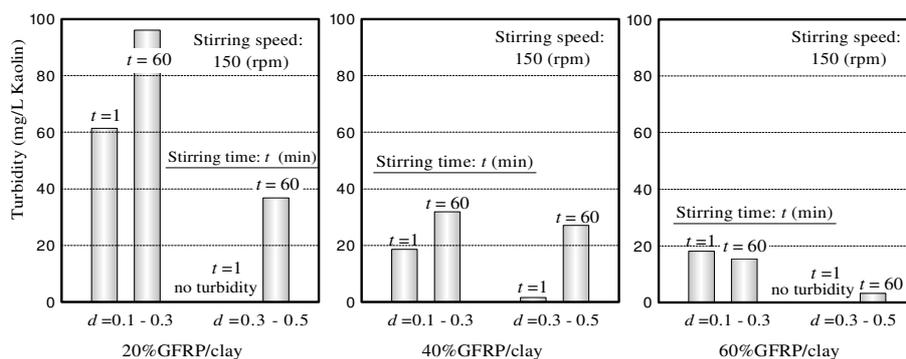
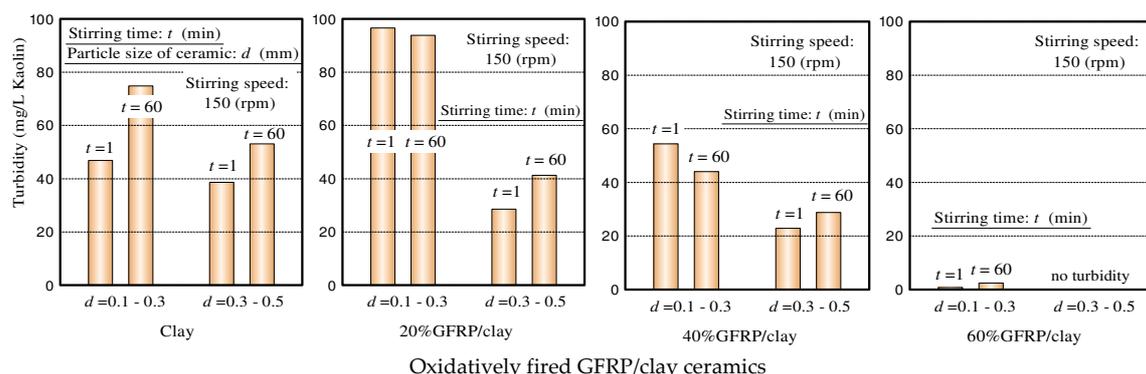
図 3.6 は 0.1~0.3 および 0.3~0.5 mm の粒子径のセラミックス 1 g を含む 50 mL の蒸留水を 150 rpm で攪拌した場合における 1 および 60 分後の水溶液の濁度と pH を示している。ここで、濁度は JIS K0101 : 工業用水試験方法に基づいて、排水着色度計・色汚染度計を使用して測定した。なお濁度標準液にはカオリンを使用した。

ガラス繊維を含まない Clay セラミックスと、酸化または還元焼成された 20%GFRP/clay セラミックスを攪拌した水の濁度は、他のものよりも高かった。GFRP/clay セラミックスを攪拌した水の濁度を比較すると、GFRP 混合率の増加とともに濁度は減少した。これらの結果は、セラミックス構造内の粘土成分が水の濁度を増加させたことを示している。セラミックス構造内の粘土は親水性であり、ガラス繊維および樹脂炭化物は疎水性である。このため、水に含まれる物質の親水性は、その水の濁度に著しく影響を及ぼしたものと考えられる。

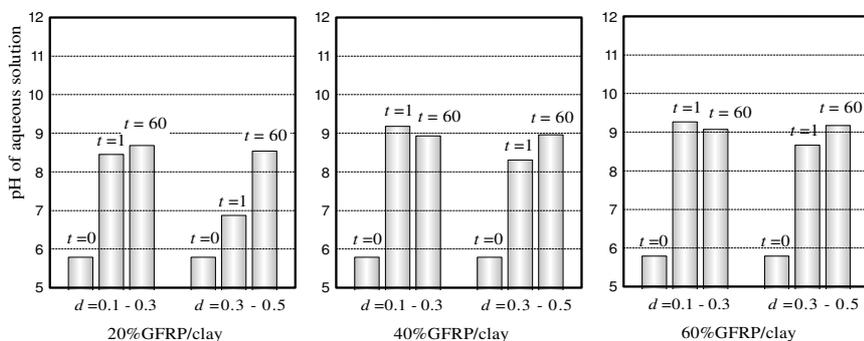
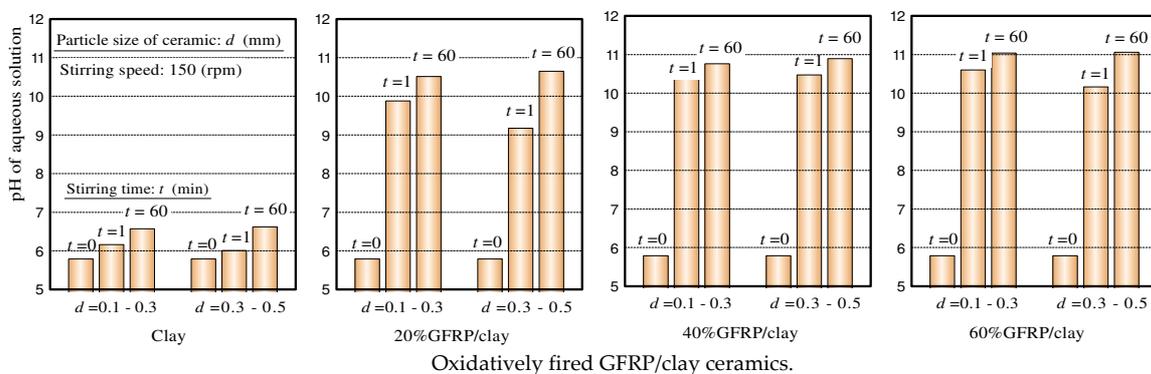
0.1~0.3 mm の範囲の粒子径のセラミックスを使用した場合、すべてのセラミックスが水中において濁りを引き起こし、0.3~0.5 mm の範囲の粒子径では一部のセラミックスが濁りを引き起こした。0.5 mm 以上の粒子径を含むセラミックスは、濁りを引き起こさなかった（濁度データは示していない）。以上の結果から、MB 染料吸着試験には、粒径が 0.5~1.0 mm の粒状セラミックスが使用された。

ガラス繊維を含まない Clay セラミックスを攪拌した水の pH 値は弱酸性であり、酸化焼成した GFRP/clay セラミックスを攪拌した水の pH 値はアルカリであった。GFRP 混合率の増加に伴い pH が上昇した。これは、セラミックスに含まれるガラス繊維由来のカルシウム成分が水に溶解し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  となり  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと  $\text{OH}^-$  イオンが水中に存在することに起因する。還元焼成した GFRP/clay セラミックスを攪拌した水の pH は弱アルカリ性であった。これは酸化焼成した GFRP/clay セラミックスの pH よりもわずかに低かった。

### 第 3 章 廃ガラス繊維強化プラスチックを利用した染料吸着材の開発



(a)



(b)

Fig. 3.6. (a) Turbidity and (b) pH in mixtures of distilled water containing ceramics with particle sizes in the range of 0.1–0.3 mm and 0.3–0.5 mm, stirred at 150 rpm.

### 3.3.2 GFRP/clay セラミックス試料の見掛けの気孔率, 比表面積, および炭化物含有量

表 3.4 は, GFRP/clay セラミックスの見掛けの気孔率, 比表面積, および炭化物含有量を示す. ここで, セラミックスの見掛けの気孔率は, 水銀圧入法にて測定された値であり, 比表面積は, ガス吸着法にて測定された値である.

Clay セラミックスの気孔率は約 32%であったが, GFRP/clay セラミックスの気孔率は 38~66%であった. GFRP/clay セラミックスの気孔率は, GFRP 混合率の増加とともにほぼ直線的に増加した<sup>7)</sup>. この結果は, GFRP の混合率の増加により, GFRP 中の樹脂の量が増加したことによるものである. 樹脂成分は焼成中に分解し, セラミックス構造内に空隙を生成する. したがって, 高い気孔率を有するセラミックスは, 粘土に GFRP を混合することで作製された. ここで, ガラス繊維を含まない粉砕した樹脂と粘土を混合した場合, GFRP/clay セラミックスと同様の高い気孔率を有するセラミックスを作製することは困難であった. 前述したように, セラミックス構造がガラス繊維で補強されていないため, ガラス繊維を含まないセラミックスの強度は, 樹脂の量が増えるにつれて著しく低下した<sup>7)</sup>.

図 3.7 は, GFRP/clay セラミックスの細孔径分布を示す. ここで, 各セラミックスにおける 2 つの図は, 左側に示している細孔径分布がガス吸着法にて測定したものであり, 右側に示している細孔径分布が水銀圧入法にて測定したものである.

酸化焼成した GFRP/clay セラミックスの場合, GFRP 混合率が増加するにつれて構造内のナノサイズの細孔が減少し, 60%GFRP/clay セラミックスにはほとんど無かった. セラミックス構造内の粘土とガラス繊維, またはガラス繊維間の領域で焼結が起こり, ナノサイズの細孔が消失したものと推察される. 表 3.4 に示すように, GFRP 混合率が増加するに従って, セラミックスの比表面積が減少した.

Table 3.4. Apparent porosity, specific surface area, and carbon content of the ceramics.

No.	Samples	Apparent Porosity (%)	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Carbon Content (%)
1	Clay (Oxidatively fired)	31.9	11.0	0.06
2	20% GFRP/clay (Oxidatively fired)	38.2	7.05	0.24
3	40% GFRP/clay (Oxidatively fired)	52.7	5.74	0.25
4	60% GFRP/clay (Oxidatively fired)	62.9	2.83	0.26
5	20% GFRP/clay (Reductively fired)	43.1	14.9	0.85
6	40% GFRP/clay (Reductively fired)	53.8	14.2	0.99
7	60% GFRP/clay (Reductively fired)	66.2	11.3	1.12

一方の還元焼成したセラミックスの場合、60%GFRP/clay セラミックスにおいてもナノサイズの細孔があり、比表面積はClay セラミックスの表面積とほとんど同じである。したがって、ナノサイズの細孔を多く有する構造は高い比表面積を有しており、セラミックス構造中のプラスチック炭化物が比表面積の増加に寄与したものと考えられる。

還元焼成した GFRP/clay セラミックスには約 1%の炭素が含まれていることが確認された。これは、酸化焼成されたセラミックスの炭化物よりも多い結果となった。GFRP 混合率が増加するに従って、炭素含有量が増加した。

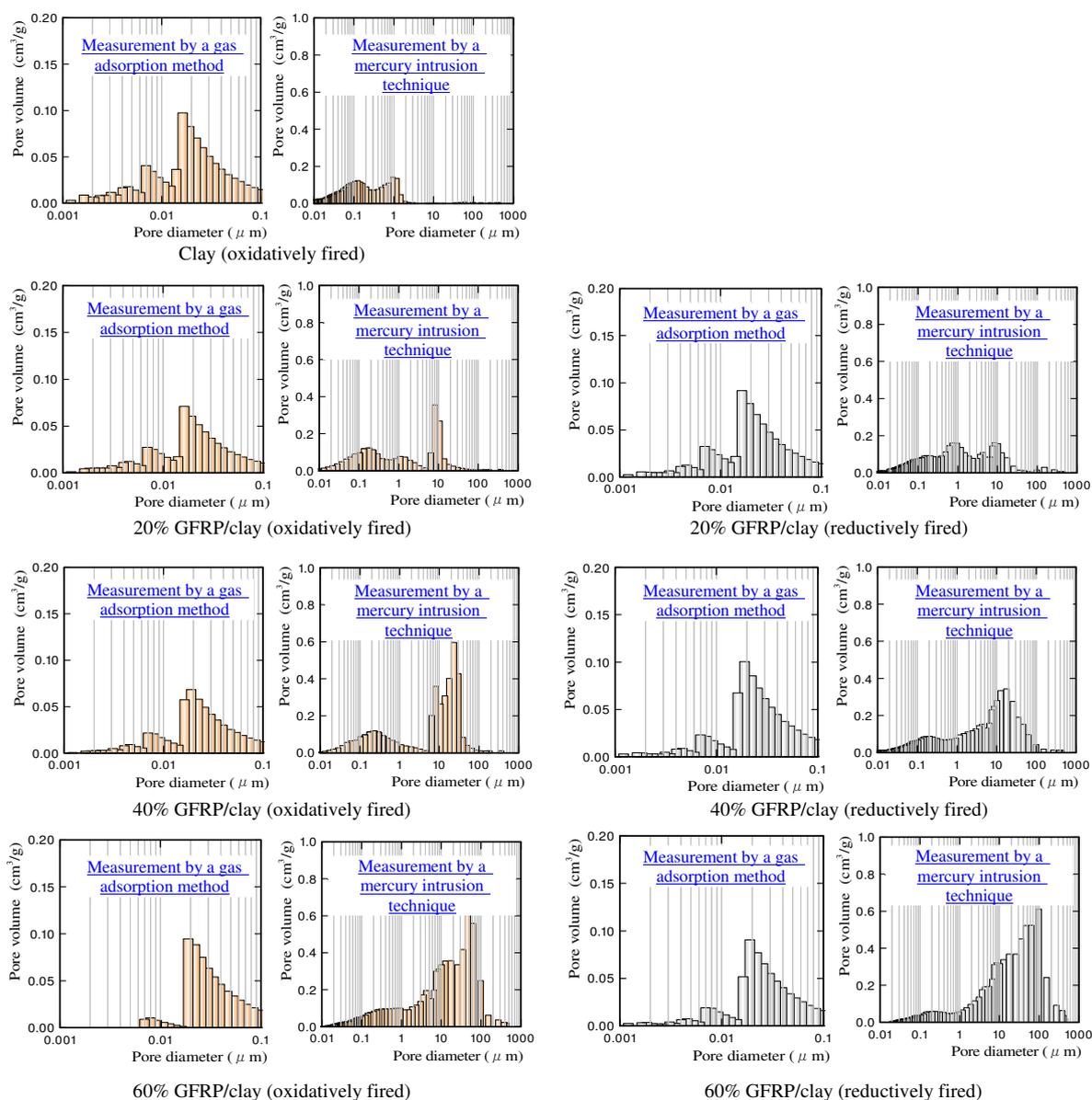


Fig. 3.7. Ceramic pore-size distributions.

### 3.3.3 GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力

図 3.8 は各粒状セラミックス試料の MB 染料濃度の減少率を示す。すべてのセラミックスにおいて、MB 水溶液の攪拌速度が増加するにつれて MB 染料濃度の減少率が増加した。これらの結果は、MB 水溶液の攪拌により、セラミックスの MB 吸着能力が向上することを示している。亀本ら<sup>16)</sup>の活性炭と液相フェノールの吸着過程に関する報告によると、フェノールの吸着は初期に活性炭外表面への急速な吸着が支配的に起こり、後期に粒子内拡散が支配的に起こることを示している。加えて、吸着速度を決定する液相と活性炭外表面間の境膜物質移動係数は、攪拌速度と比例関係にあることを明らかにしている。このことは、本実験結果も同様に、MB 水溶液の攪拌が MB 染料のセラミックス粒子外表面および内部への移動を加速し、MB 染料のセラミックスへの吸着を促進したことを示唆している。

各セラミックスにおける MB 濃度の減少率を比較すると、還元焼成した 60%GFRP/clay セラミックスが最も高い MB 染料吸着能力を有し、酸化焼成した 60%GFRP/clay セラミックスは最も低い結果となった。還元焼成した GFRP/clay セラミックスの MB 濃度減少率は、GFRP 混合率の増加とともにわずかに増加した。

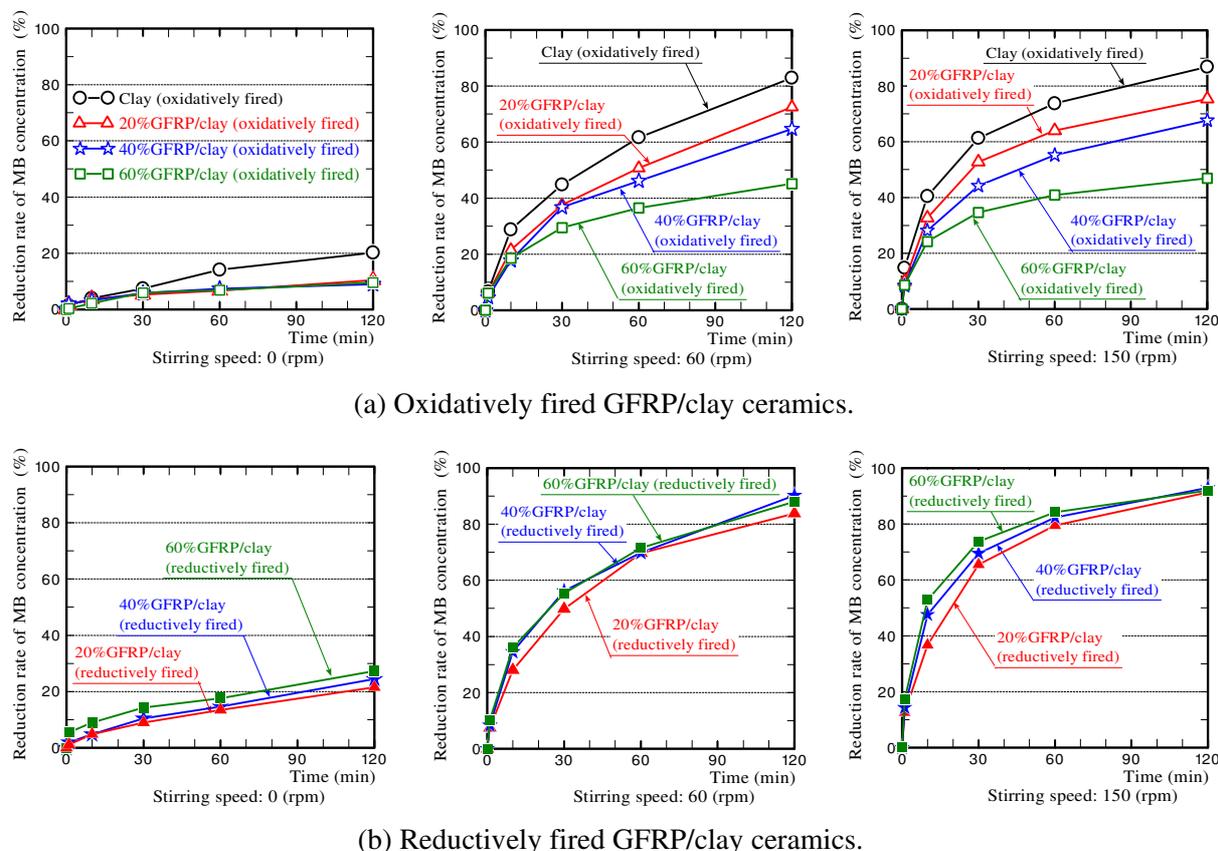


Fig. 3.8. The reduction rate of the MB dye concentration for various GFRP/clay ceramics.

さらに、ガラス繊維が GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力に与える影響を調べるために、40%GF/GFRP ペレットを 673 K の酸化雰囲気中で加熱して調製したガラス繊維の MB 染料吸着試験を実施した。

図 3.9 はガラス繊維の顕微鏡画像とガラス繊維のみを攪拌した際の MB 水溶液吸光度の時間変化を示す。ここで、MB 水溶液の吸光度初期値は 2.3 であり、これは  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  の MB 染料濃度に相当する。MB 水溶液吸光度の増加は、水溶液の濁度が増加したことを示している。

この結果は、MB 水溶液の吸光度が時間とともに減少しなかったことから、ガラス繊維は MB 染料を吸着しなかったことを示している。したがって、MB 染料を吸着した成分は、GFRP/clay セラミックスの粘土と炭化物であった。さらに、還元焼成セラミックスの MB 染料濃度減少率は Clay セラミックスよりも高いため、炭化物が残留することにより、粘土よりも多くの MB 染料を吸着したものと推察される。

上記の実験結果に基づいて、セラミックスによる MB 染料吸着の特徴を次のようにまとめる。

- (1) 酸化焼成した 60%GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力は最も低かった。これは、MB 染料吸着能力のないガラス繊維の含有量が最大であったためと考えられる。さらに表 3.4 に示すように、このセラミックスの比表面積は最小であった。
- (2) 対照的に、還元焼成した 60%GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力は最も高かった。このセラミックスもガラス繊維の含有量は最大であったものの、セラミックスの有する高い炭素含有量、比較的高い比表面積、および高い気孔率が影響しているものと考えられる。

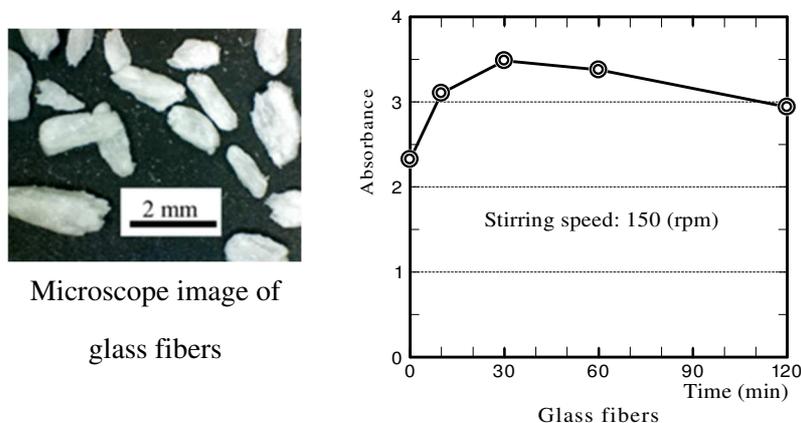


Fig. 3.9. Microscope image of the glass fibers and the changes in absorbance for the MB solution.

セラミックスの有する高い比表面積がファンデルワールス力による MB 染料の物理吸着を促進したことが示唆される。また、気孔率が高いことも、MB 染料がセラミックス内に取り込まれやすくなった原因である。セラミックス中の粘土成分は、カチオン交換とファンデルワールス力による物理吸着の両方によって MB 染料を吸着した<sup>8)</sup>。またセラミックス中の炭化物成分が吸着する場合は、物理吸着が主な吸着メカニズムである可能性がある<sup>11)</sup>。

図 3.10 は各粒状セラミックス試料を攪拌した MB 水溶液の pH の変化を示す。すべての種類のセラミックスにおいて、MB 水溶液の攪拌速度が増加するに従い、pH が増加した。GFRP/clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH は、GFRP 混合率が増加するにつれて増加し、60% GFRP/clay セラミックスの pH が最も高くなった。また、還元焼成した GFRP/clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH は、酸化焼成した GFRP/clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH よりも低い結果となった。ガラス繊維を含まない Clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH 値は最も低かった。加えて、MB 水溶液の pH 変化には次のような違いがあるものと考えられる。

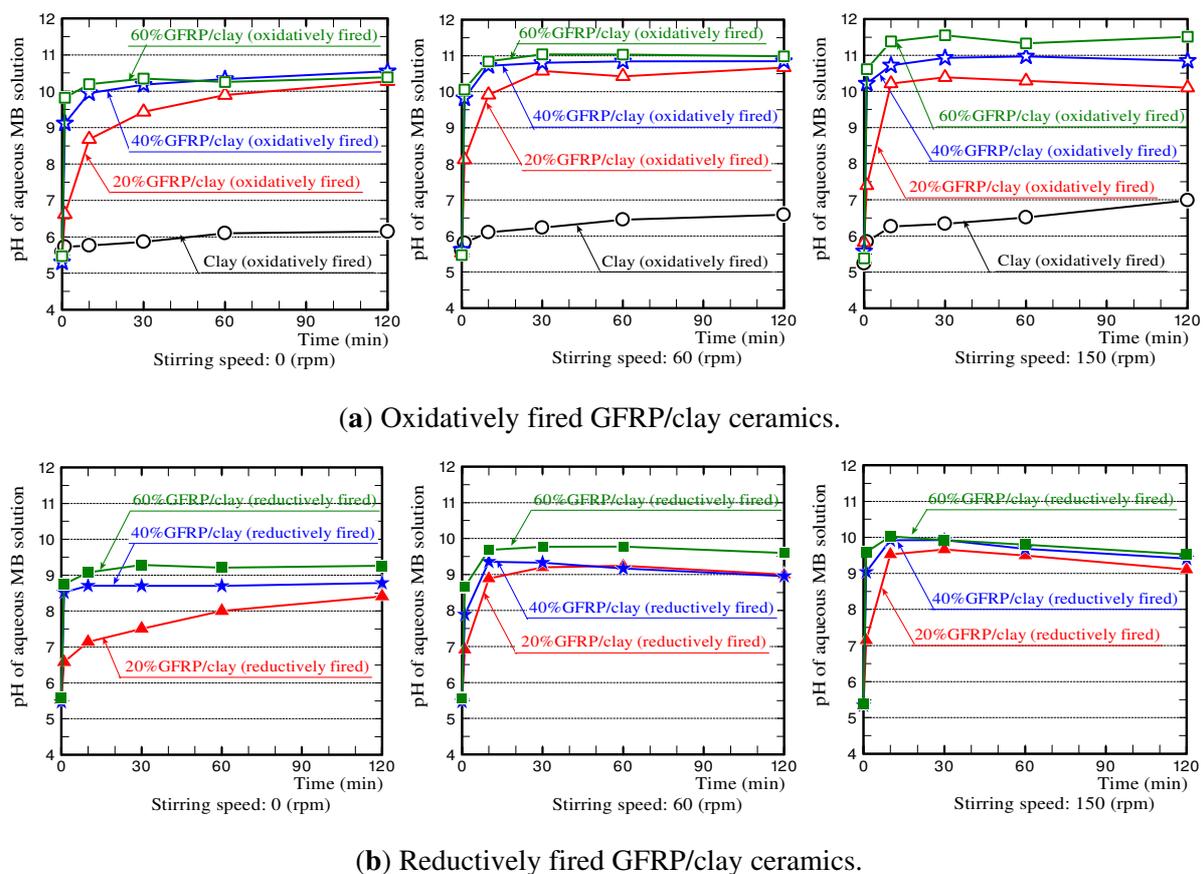


Fig. 3.10. The temporal changes in pH for the MB aqueous solutions.

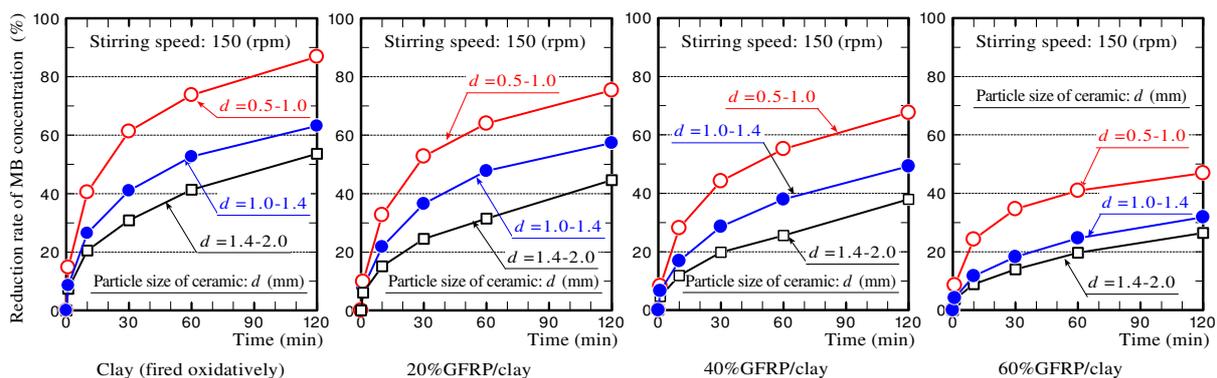
酸化焼成した 60%GFRP/clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH は、試験開始直後から急激に上昇し、その後ほぼ一定となった。還元焼成した 60%GFRP/clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH も同様に急激に上昇したものの、その後は時間の経過とともに徐々に下降する傾向にあった。これらとは対照的に、ガラス繊維を含まない Clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH は、時間とともに徐々に上昇し、最終的にほぼ中性となった。これらの結果について以下のように考察する。

- (1) MB 水溶液中で攪拌された GFRP/clay セラミックスの pH は、カルシウム成分がセラミックス構造中のガラス繊維から溶出したために、開始直後に急激に上昇した。この現象は予備実験の結果と同様である [3.3.1 項の図 3.6 (b) 参照]。
- (2) 還元焼成した GFRP/clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH 値は、開始直後に急激に上昇し、徐々に下降した現象については次の通り推察する。水溶液中の MB 染料のカチオンが減少すると、MB 水溶液の色は青色から無色に変化する。従って、MB 染料のカチオンはセラミックス中の粘土や樹脂炭化物へ吸着することにより減少し、水素イオンが水溶液中に放出され pH が減少したものと考えられる。
- (3) Clay セラミックスを攪拌した MB 水溶液の pH は時間経過に伴い徐々に増加し、最終的に弱酸性からほぼ中性に変化した。これは、MB 染料のカチオン及び水素イオンをセラミックス中に取り込んだものと考えられる。

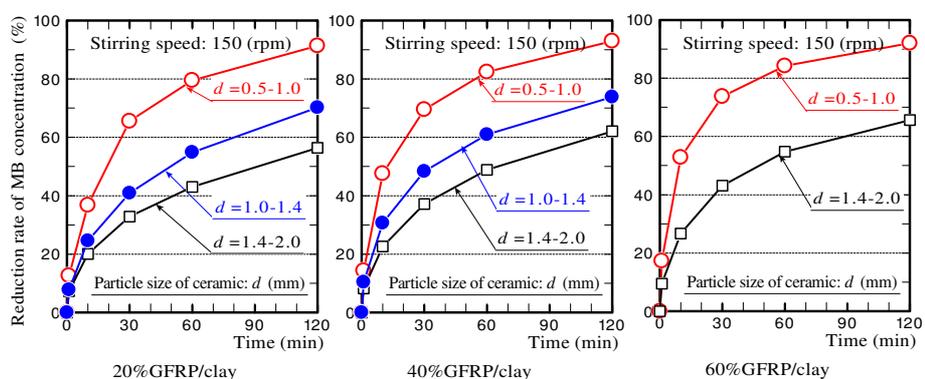
#### 3.3.4 GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着能力に及ぼす粒子サイズの影響

図 3.11 は MB 水溶液を 150 rpm の速度で攪拌したときのセラミックス試料の粒子径と MB 染料濃度の減少率の関係を示す。ここで、還元焼成した 60% GFRP/clay セラミックスのグラフでは、1.0~1.4 mm の粒子径の試料を準備することができなかつたため、MB 濃度の減少率を示していない。

すべての種類のセラミックスにおいて、MB 染料濃度の減少率は、試料粒子径の増加とともに大きく減少した。従って、水溶液から MB 染料を効果的に除去するためには、セラミックス自体が水溶液中で濁りを引き起こさない程度に、セラミックス粒子径を可能な限り小さくすることが望ましいと言える。



(a) Oxidatively fired GFRP/clay ceramics.



(b) Reductively fired GFRP/clay ceramics.

Fig. 3.11. The relationship between the ceramic specimen particle size and rate of reduction rate in the MB dye concentration.

### 3.4 結論

廃棄 GFRP を有効利用し、染色廃水を処理することを目的に、GFRP/clay セラミックスを染料吸着材として応用する可能性について検討を行った。

粘土と粉砕した GFRP の混合率、および焼成雰囲気調整することによって作製した数種類の GFRP/clay セラミックス試料について MB 染料の吸着を調べた結果を以下にまとめる。

- (1) 1073 K で還元焼成した GFRP/clay セラミックスは、同温度で酸化焼成した GFRP/clay セラミックスおよび Clay セラミックスよりも高い MB 染料吸着能力を有していた。
- (2) 還元焼成したセラミックスの MB 染料吸着性は、GFRP 混合率の増加とともに向上した。
- (3) 優れた染料吸着能力を有するセラミックは、プラスチック炭化物を多く含んでおり、さらに高い比表面積および高い気孔率を有していることが明らかとなった。

これらのセラミックスには、樹脂炭化物が含まれており、比較的高い比表面積に加えて高い気孔率を有するセラミックス粒子において、高い吸着性能が得られた。

本研究では、材料開発に研究の主眼を置き、GFRP の混合率を変えることで細孔径分布および気孔率をコントロールし、還元雰囲気焼成することにより炭素含有量および比表面積をコントロールした GFRP/clay セラミックスの作製を試みた。今後、セラミックスの比表面積を増大させるために電気炉を使用した還元焼成方法の確立を目指す。また、本研究の結果から、炭素含有量と比表面積の関係について、還元焼成時にプラスチックの一部が炭化物として粘土組織内に残留し粘土同士の焼結を抑制することで、比表面積の増大に繋がること示唆された。

また、染料吸着試験には MB 染料を用いたが、MB は一般的に活性炭の吸着量評価<sup>13)</sup>に使用されているものの、繊維の染料として使用されている例は少ないため、主要な染料であるアズ染料（コンゴレッドなど）を使用した吸着試験を検討する必要がある。加えて、染料吸着材の評価方法として吸着等温線の測定<sup>14)</sup>についても検討する必要がある。この評価により、吸着材の単位質量当たりの染料吸着量を求めることができる。

以上のことから、還元焼成した GFRP/clay セラミックスは、染色排水中の染料を除去するための吸着材として使用できる可能性がある。しかしながら、セラミックスの還元焼成方法の確立、吸着対象とする染料の選定、および吸着能力の評価方法について十分とは言えないため引き続き検討する必要がある。

## 参考文献

- 1) Kentaro Yasui, Shogo Goto, Hiroyuki Kinoshita, Shuta Kamiunten, Toshifumi Yuji, Yoshimi Okamura, Narong Mungkung and Mitsuhiro Sezaki; Ceramic waste glass fiber-reinforced plastic-containing filtering materials for turbid water treatment. *Environmental Earth Sciences*, 75–1135 (2016), pp. 1–11.  
DOI: 10.1007/s12665-016-5933-6
- 2) 環境省, 公益財団法人地球環境戦略研究機関(IGES); WEPA アジア水環境管理アウトLOOK. (2018), pp. 38–133.
- 3) Masoom Fatima, Robina Farooq, Rakel W. Lindström and Muhammad Saeed; A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 246 (2017), pp. 275–281.  
DOI: 10.1016/j.molliq.2017.09.063
- 4) Ana María Herrera-González, Martín Caldera-Villalobos and Alejandra-Alicia Peláez-Cid; Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. *Journal of Environmental Management*, 234 (2019), pp. 237–244.  
DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.012
- 5) Marco S. Lucas, Albino A. Dias, Ana Sampaio, Carla Amaral and José A. Peres; Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*, 41 (2007), pp. 1103–1109.  
DOI: 10.1016/j.watres.2006.12.013
- 6) Tim Robinson, Geoff McMullan, Roger Marchant and Poonam Nigam; Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001), pp. 247–255.  
DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8
- 7) Yusuke Yasuda, Hayato Iwasaki, Kentaro Yasui, Ayako Tanaka and Hiroyuki Kinoshita, Development of walkway blocks with high water permeability using waste glass fiber-reinforced plastic. *AIMS Energy*, 6 (2018), pp. 1032–1049.  
DOI: 10.3934/energy.2018.6.1032
- 8) 佐藤努; 粘土の特性と利用. 粘土科学, 41–1 (2001), pp. 26–33.  
DOI: 10.11362/jcssjnendokagaku1961.41.26
- 9) 飯村康二; 粘土鉱物によるメチレンブルー吸着. 粘土化学, 6–1 (1966), pp. 14–21.  
DOI: 10.11362/jcssjnendokagaku1961.6.14
- 10) S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas and Matthias Thommes; Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. *Springer Netherlands*, (2004).  
DOI: 10.1007/978-1-4020-2303-3

- 11) Lumeng Liu, Shiliang (Johnathan) Tan, Toshihide Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson and Junjie Liu; Water adsorption on carbon - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 250 (2017), pp. 64–78.  
DOI: 10.1016/j.cis.2017.10.002
- 12) 亀本隆, 矢野元威, 原納淑郎; フェノールの活性炭による液相吸着. 化学工学論文集, 3-3 (1977), pp. 289–295.  
DOI: 10.1252/kakoronbunshu.3.289
- 13) 安部郁夫; 活性炭の性能評価法. 炭素, 2002–204 (2002), pp. 200–208.  
DOI: 10.7209/tanso.2002.200
- 14) 安部郁夫; 吸着の化学. オレオサイエンス, 2–5 (2002), pp. 275–281.  
DOI: 10.5656/oleoscience.2.275

## 第 4 章 廃シリカを利用した屋上緑化材の開発

### 4.1 研究背景

3 章では、GFRP/clay セラミックスが高い気孔率を有していることから、染色排水中の染料を取り除くための吸着材への応用について検討した。このセラミックスろ過材は、粘土と GFRP の混合率を調整することにより、気孔率を調整することができ、還元焼成することで酸化焼成と比較して高い比表面積を有するセラミックスを得た。このセラミックスを用いた染料吸着試験結果から、高い気孔率および比表面積を有するセラミックスの染料吸着能力が優れていることを確認した<sup>1)</sup>。GFRP/clay セラミックスを染料吸着材に応用するために還元焼成方法の確立が今後の課題である。

このように、廃棄物と粘土を混合・焼成することでセラミックスを作製することができ、セラミックスの特徴を活用した利用方法を検討している。GFRP/clay セラミックスはガラス繊維と粘土の複合材料であり、プラスチックが分解して生成された空隙をガラス繊維で強化することで多孔質なセラミックを実現しているところに特徴がある。

ここで、シリカ製造工場から排出される廃シリカに着目すると、シリカの融点は約 1800°C であることから廃シリカのみでの焼結体を作製するためには大きなエネルギーが必要である。一方、粘土の融点は約 1200°C であるためシリカと比べると比較的小さなエネルギー（1000°C 付近）で焼結体が得られる。このため、廃シリカと粘土を混合し 1000°C で焼成することで焼結体が得られることが予想される。加えて、ガラス繊維のような強化材料を含まないため高い比強度は期待できないものの、多孔質である廃シリカを原料に使用することから高い吸水性を有するセラミックスが作製できるものと考えられる。

ところで、日本ではヒートアイランド現象の緩和が重要な課題の一つになっている<sup>2),3)</sup>。また、夏期においてはヒートアイランド現象に伴い電力需要が高くなることから、エネルギー消費を抑えるためにもこの対策が望まれている。ヒートアイランド現象の対策としては、舗道の保水化や建物の緑化が有効であると考えられている<sup>4)-7)</sup>。特に、建物の屋上緑化は、日射熱による建物周囲温度の上昇を抑制することで、室温の低下に繋がることを期待されている<sup>8)-16)</sup>。しかしながら、屋上緑化は以下に示す多くの課題があるため、進んでいないのが現状である。

- (1) 屋上緑化には重量制限がある（全面的な緑化の場合：60 kg/m<sup>2</sup>以内）。
- (2) 屋上に緑化植物を設置するのは高価である。
- (3) 緑化植物による腐食や劣化から屋上を保護する必要がある。

(4) 緑化植物のメンテナンス費用がかかる。

このため、屋上緑化を進めるにあっては、設置後のメンテナンスが非常に簡単な緑化材料の開発が望まれている<sup>17)-21)</sup>。

このような現状から、廃シリカ粉末と粘土を混合し、焼成することにより、多孔質セラミックス (Silica/clay セラミックス) を作製した。また、作製した Silica/clay セラミックスは高い吸水率を有していることから、このセラミックスに苔を貼り付けた苔緑化材を作製した。

この苔緑化材は軽量であり、屋上設置における重量制限の基準を容易に満たす。また、セラミックス基盤の高い強度を活かして、ビル屋上に接着工法での取り付けが可能であるため設置も容易である。さらに、苔は肥料を必要としないため生育は容易であり、苔は根を張らないため屋上が緑化植物によって腐食または劣化することはなくメンテナンスも容易である。これらのことから、苔緑化材は現在の屋上緑化が抱える多くの問題<sup>19)</sup>を解決できるものと考えられる。

苔緑化材の日射熱による温度上昇の抑制効果についてはいくつかの研究が報告されており<sup>22), 23)</sup>、緑化材に十分な水が含まれていない場合、苔緑化材料は温度を下げる能力があまりないことが報告されている<sup>24), 25)</sup>。これは、比熱や熱伝導率などの試料の見掛けの物性値が、試料に含まれる水分量によって変化する<sup>26)</sup>、または試料から蒸発熱として奪うために必要な水が不足するため<sup>27)-30)</sup>であると言われている。加えて、苔の蒸散による影響も他の要因として含まれる場合もある。これらの研究報告は一般に現象論的な考察であるようであるものの、試料に含まれる水分が温度低下に大きな影響を与えることを示している。しかしながら、どの程度の水分蒸発熱と苔の蒸散が試料の温度低下にそれぞれ影響するのは不明である。このことから、最適な設計のために、苔緑化材の温度低下効果の要因を定量的に明らかにすることが求められている<sup>31)</sup>。苔緑化材の抑制可能な温度とその持続時間を明確に示すことが求められ、そのような苔緑化材の使用が望ましい。そのため、本研究は苔緑化材の日射熱による温度上昇の抑制効果を定量的に明らかにすることを目的とする。具体的には、水の蒸発熱が試料の温度低下効果に及ぼす影響を定量的に明らかにすることが主な目標である。

現在、いくつかの解析が行われているものの<sup>32)-35)</sup>、苔緑化材の温度に対する水の蒸発熱の影響を定量的に解析できる方法は確立されていないようである<sup>18), 19)</sup>。その理由は、水の相変化現象が発生している間、試料の温度変化を予測することが難しいためだと考えられている。苔緑化材の研究は、これまで主に農業、植物学、環境工学の観点から行われている。熱力学に基づいた工学的観点からのアプローチは、緑化材料の水分蒸発熱による温度低下効果を定量的に明らかにするために有効であると考えられる。従って、次のような解析手順にて行っ

た.

- (1) 日射熱を受けた際の吸水された苔緑化試料の表面温度変化, および試料から蒸発した水分量を同時に測定した. 次に, 測定値から水の蒸発速度を求め水分蒸発熱を推定した.
- (2) 水分蒸発熱により試料の温度がどのくらい低下するかを調べるために, 水分蒸発熱が試料から吸収されると仮定して, 試料の温度変化を FEM 解析によりシミュレーションした.

次節より, まず作製した苔緑化材の概要について説明する.

次に, 日射の代わりにハロゲンランプを使用して室内実験にて, 一定量の放射熱を受けた試料の表面温度変化, および水分蒸発量を測定した. 実験結果に基づいて, 苔緑化材の日射熱による温度上昇の抑制能力を最初に検証し, 試料の水分含有量が温度に及ぼす影響について検討した. 特に, 試料表面に一定量の日射熱を照射する方法を採用することにより, 日射熱量と試料の水分蒸発率の関係, および試料から水が蒸発する間の試料の温度変化を詳しく調査した. 加えて, 実験で測定されたデータを使用した FEM 解析によって, 試料の温度変化をシミュレートし, 試料の温度に対する水分蒸発熱の影響を調査した.

さらに, 屋外実験および FEM 解析を実施し, 苔緑化試料の日射熱による温度上昇の抑制能力と, 水分蒸発熱による温度低下効果を定量的に評価した. FEM 解析では, 試料に含まれる水によって引き起こされる比熱と熱伝導率の変化が試料温度に及ぼす影響, および試料の熱放射率についても調査した.

最後に, 苔緑化材を屋上に設置した場合の部屋への熱の流れを抑制できるかどうかを確認する為に模擬構造物を作製して熱の流れを検証した. 模擬構造物上に苔緑化材を設置し, 試料の裏面と模擬構造物の屋上床との間に作用する熱の流れを調べるために熱流束を測定し, 苔緑化材の日射熱低減効果を検証した.

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 苔緑化材の作製およびセラミックスの物理的性質

#### 1) 苔緑化材の作製

図 4.1 は苔緑化セラミックスの作製工程を示す。粘土と廃シリカ粉末から作製した多孔質セラミックスが苔で覆われたものを苔緑化材と称す。多孔質セラミックス基盤材の原料には緑泥石を主要な鉱物とする宮崎県産粘土<sup>36)</sup>、および商品製造過程において副産物として排出された廃シリカ粉末を使用した。表 4.1 は焼成後の粘土と廃シリカ粉末の化学組成を示し、図 4.2 は粘土とシリカ粉末の粒径分布を示す。苔緑化材は次の手順で作製した。

- (1) 粘土は目開き 0.5 mm、シリカ粉末は目開き 0.2 mm のふるいにかけた。ふるい分け後の粘土およびシリカ粉末の粒径はそれぞれ 200  $\mu\text{m}$  以下、400  $\mu\text{m}$  以下であった。
- (2) 乾燥機を使用し 105°C で 24 時間以上乾燥させた。
- (3) シリカ粉末を粘土に総質量の 10~40% の割合で混合した。
- (4) 混合物を金型に入れて 5 MPa で加圧成型することにより混合物を固化した。
- (5) 成型後の混合物は、電気炉 (KY-4N, 株式会社共栄電気炉製) を使用して、100°C/h の昇温速度で、1000°C で酸化焼成を行った。試料は、焼成温度で 1 時間保持した後、炉内で室温まで冷却した。
- (6) 炉内から取り出した Silica/clay セラミックスに、緑化工事で使用されている接着剤 (クリコート C710, 栗田工業株式会社製) を塗布し、粒子径が約 5~10 mm の苔 (砂苔) を 500 g/m<sup>2</sup> の密度で散布することによって苔緑化材を作製した (苔の厚さは約 5 mm)。

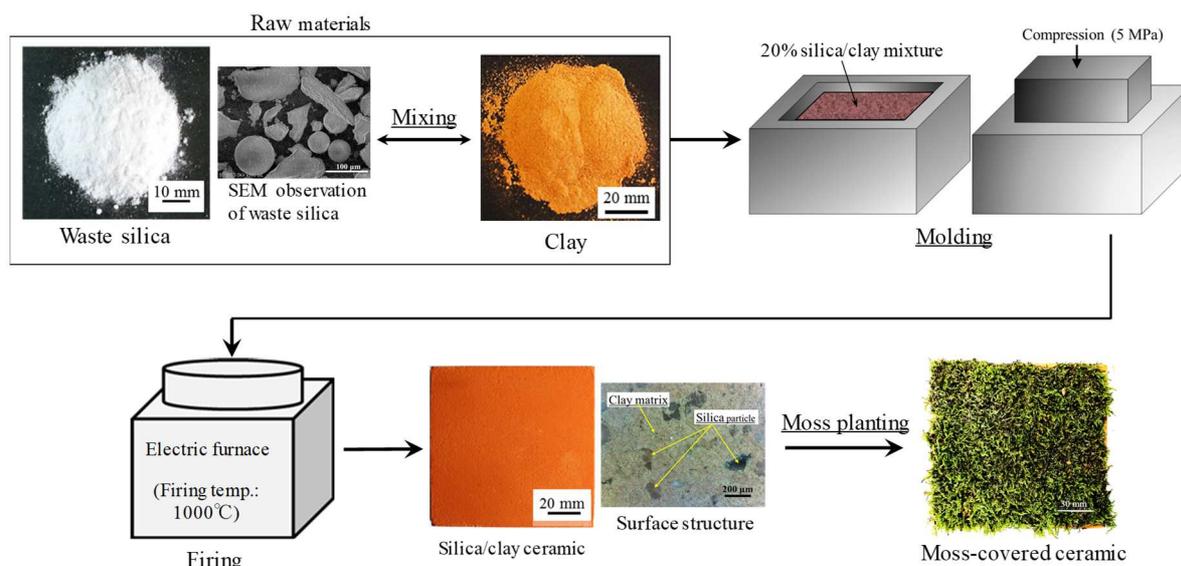


Fig. 4.1. Process used to prepare the moss-greening material.

Table 4.1. Compositions of inorganic substances in the clay and waste silica powder.

Component	Clay (Mass %)	Waste Silica (Mass %)
SiO <sub>2</sub>	64.3	93.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.0	5.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.75	0.14
K <sub>2</sub> O	3.94	<0.1
MgO	1.63	<0.1
CaO	0.26	<0.1
TiO <sub>2</sub>	0.90	<0.1
SO <sub>3</sub>	0.12	0.54
others	<0.1	<0.1

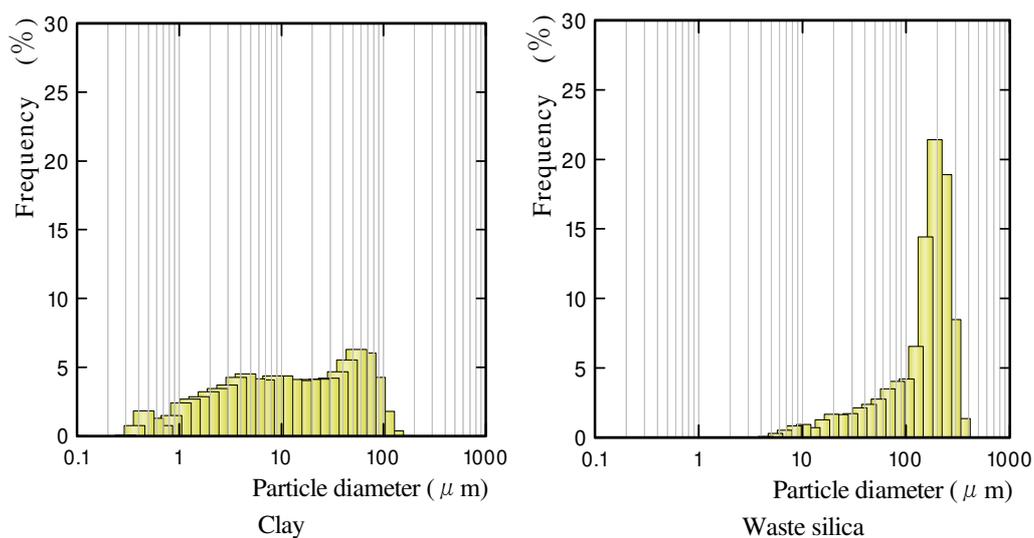


Fig. 4.2. Particle size distributions of the clay and waste silica.

## 2) セラミックスの物理的性質

図 4.3 は、Silica/clay セラミックスの見掛けの気孔率と吸水率を示す。セラミックスの見掛けの気孔率は、水銀ポロシメーター (Auto Pore IV 9500, Micromeritics Instrument Corporation 製) を使用して測定した。また吸水率は、JIS A 1509-3:セラミックタイル試験方法-第 3 部:吸水率, 見掛け気孔率及びかさ密度の測定方法に基づいて煮沸法で測定した。

見掛けの気孔率は Silica/clay セラミックス中のシリカ粉末混合率が増加するに従って気孔率が増加した。また、吸水率もシリカ粉末混合率の増加に伴い同様に増加した。シリカ粉末を粘土と混合することで、セラミックスの空隙が増加し、吸水能力が増加した。この理由として、図 4.4(b)の SEM 観察像からセラミックス焼成後にシリカ粒子と粘土の両方が収縮することで、シリカ粒子と粘土マトリックスの間に隙間が生じたものと考えられる。この隙間が空隙の増加に繋がり、空隙が増加したことにより吸水率も増加するものと考えられる。

図 4.4 はセラミックスの細孔径分布、および 20% Silica/clay セラミックスの表面構造の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察像を示す。セラミックスの細孔径分布は水銀ポロシメーターを使用して測定し、SEM 観察像は走査電子顕微鏡 (S5500, 株式会社日立ハイテクノロジーズ製) を使用して観察した。細孔径分布は、Silica/clay セラミックスに加えて、粘土のみから作製した Clay セラミックス、およびモルタル (水:普通ポルトランドセメント:細骨材=1:2:6 の質量比で練り上げたもの) も併せて示す。モルタルの気孔率は約 22%, また吸水率は約 5%であった。これらの値は、Clay セラミックスの値と比較してはるかに小さい。細孔径分布では、Clay セラミックスの細孔径は 0.1  $\mu\text{m}$ ~1  $\mu\text{m}$  の範囲の割合が多いが、シリカ粉末の混合率が増加するに従い、20% Silica/clay セラミックスの細孔径は 0.1  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$  の範囲の割合が多くな

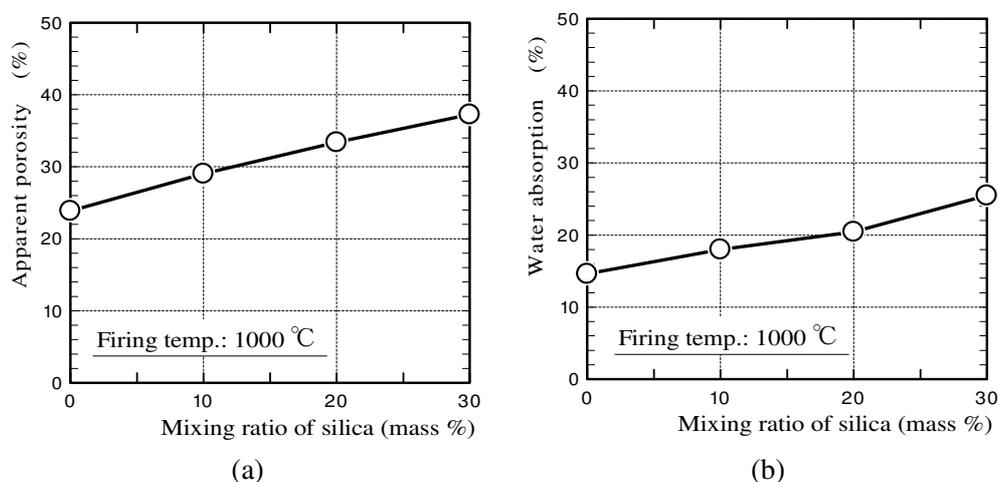
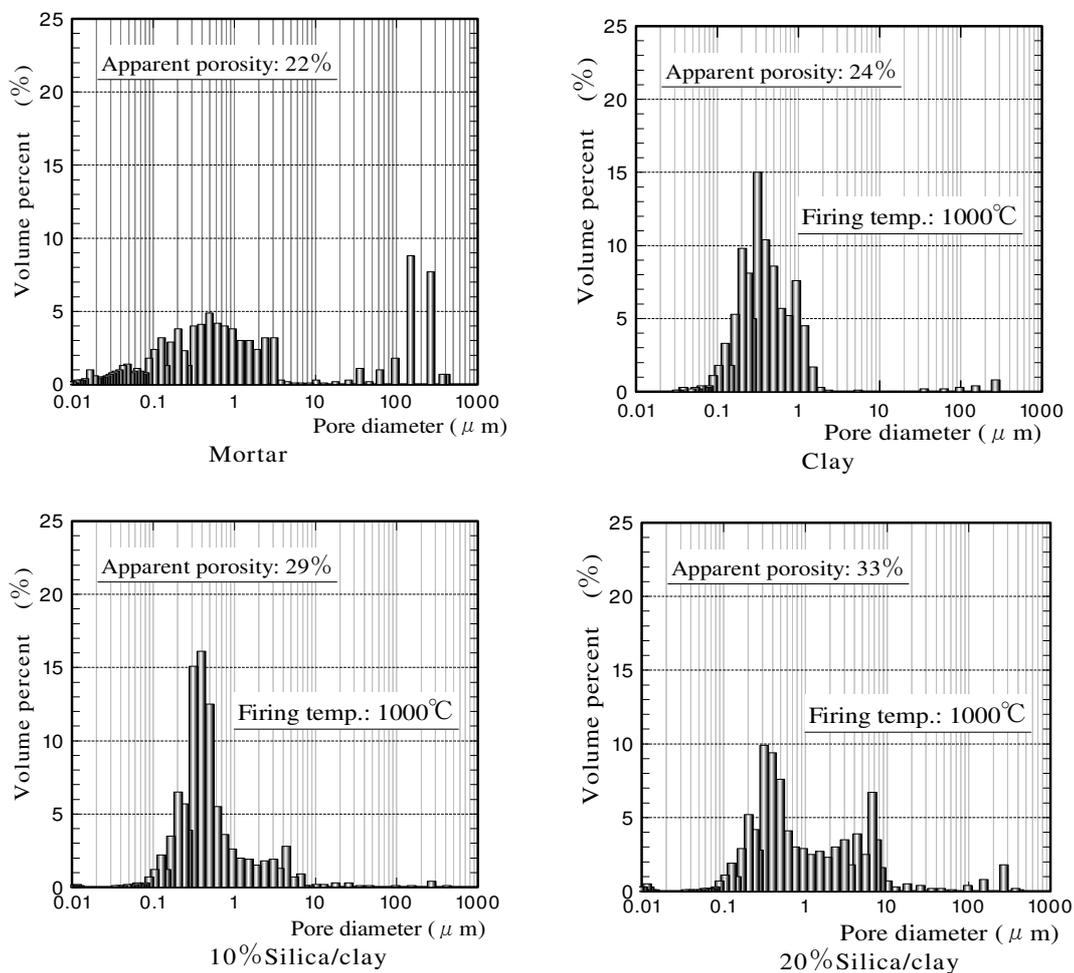
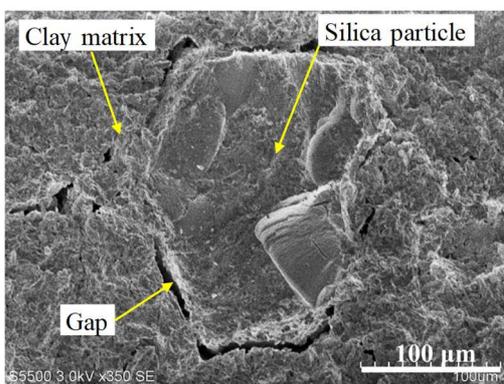


Fig. 4.3. (a) Apparent porosities and (b) water absorption values of the ceramics.

った. 図 4.4(b)の SEM 観察像から, シリカ粒子と粘土マトリックスの間隔が  $10\ \mu\text{m}$  程度であることから, シリカ粉末の混合率の増加によるものと考えられる.



(a)



(b)

Fig. 4.4. (a) Pore-diameter distributions of ceramics and (b) a SEM image of the surface structure of 20% silica/clay ceramic.

図 4.5 はモルタル、Clay セラミックス、および Silica/clay セラミックスの熱伝導率を示す。ここで、セラミックスの熱伝導率はレーザーフラッシュ法 (LFA457 MicroFlash, NETZSCH-Geratebau GmbH 製) を使用して測定した。また、モルタルの熱伝導率は参考文献<sup>37)</sup>によるものである。測定結果は Silica/clay セラミックスの熱伝導率が、モルタルおよび Clay セラミックスの熱伝導率よりも低いことを示しており、シリカ粉末の混合率の増加に伴い、熱伝導率が低下することが分かった。このことから Silica/clay セラミックスは、外壁や建物屋上のタイルとして使用することで、夏期において室内温度の上昇を抑制できるものと期待される。

図 4.6(a)は Silica/clay セラミックスの曲げ強度を示す。これら測定値は、精密万能試験機 (AG-X50kN, 株式会社島津製作所製) を使用して 4 点曲げ試験で得られた。データプロットは試験数 5~11 個の測定値から求めた平均曲げ強度であり、エラーバーは標準偏差を示す。なお、図には 1000°C で焼成した Silica/clay セラミックスの曲げ強度に加え、1100°C で焼成した Silica/clay セラミックスの曲げ強度も併せて示している。

図 4.6(b)は、1000°C で焼成した 20%Silica/clay セラミックス、および Clay セラミックスの曲げ強度のワイブル分布を示す。x 軸と y 軸はそれぞれ曲げ強度と試験片の累積破壊確率 P、これらの対数を示している。Silica/clay セラミックスは、シリカ粉末混合率の増加に伴いセラミックス中の空隙が増加するため、曲げ強度は低下する。しかしながら、1000°C で焼成した 20%Silica/clay セラミックスは、20%のシリカ粉末の混合にも関わらず 5MPa 以上の曲げ強度を得ており、接着剤を使用して屋上の床へ接着することのできる強度は十分であった。ここで、歩行者用道路等に使用される植生用ブロックの曲げ強度の規格は 4 MPa であり、曲げ強度 5 MPa はセラミックス上を歩いても問題のない強度である。

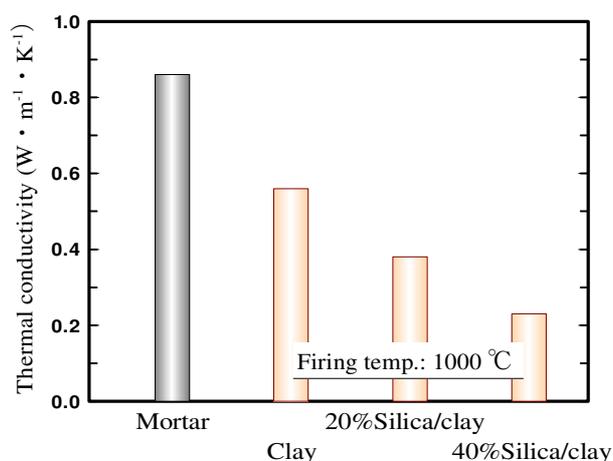
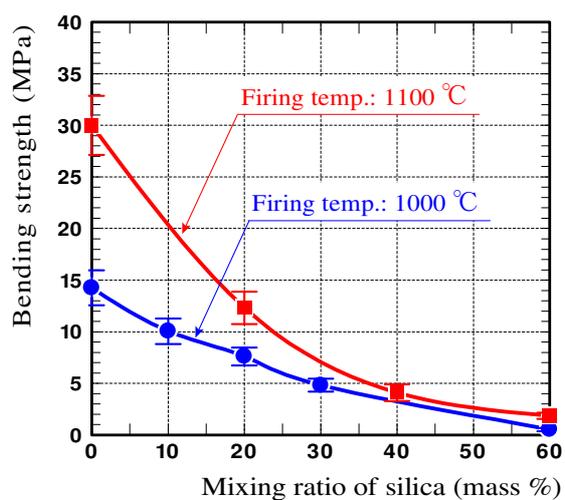
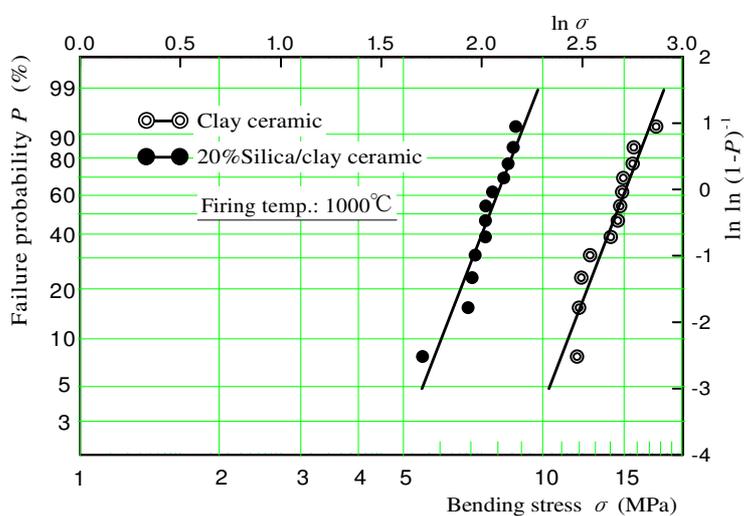


Fig. 4.5. Thermal conductivities of the ceramics.



(a)



(b)

Figure 4.6. (a) The bending strengths of silica/clay ceramics and (b) Weibull plots of the bending strengths of 20% silica/clay and clay ceramics.

#### 4.2.2 室内実験, 屋外実験, および模擬構造物を使用した屋外実験

##### 1) 室内実験

図 4.7 は室内実験における測定装置の概略図を示す。測定装置は電子天秤 (EK-6000i, 株式会社エー・アンド・デイ製), 熱電対 (DG-K-5m-Y, アズワン株式会社製) から構成され, 暗室内に設置された電子天秤上に苔で覆われた試料を設置し, 試料表面にハロゲンランプ (PROmate PHLS-500W, 大同通商株式会社製) を使用して模擬日射を行った。試料の表面温度変化は熱電対を使用して測定し, 試料から蒸発した水の質量は電子天秤を使用して同時に測定した。ここで, 試料と電子天秤の間には長さ 150×150 mm, 厚さ 50 mm に切断した押出法ポリスチレンフォーム (スタイロフォーム IB, ダウ化工株式会社製) を設置することで, 電子天秤による試料の温度変化に影響を与えないようにした。また, 日射計 (LP PYRA02, Delta OHM 製) を使用して測定したハロゲンランプの日射強度は約 900 W/m<sup>2</sup>であった。

実験に使用した試料は, 吸水状態にした苔で覆われたセラミックス, セラミックス (苔なし), およびモルタル, 乾燥状態にしたセラミックス (苔なし), モルタルの 5 種類である。試料はすべて, 長さ 100×100 mm, 厚さ 10 mm の正方形の試験片であった。

吸水状態の試料は, 水中で 24 時間以上浸漬させてほぼ飽和吸水状態となったものを使用した。測定期間中における試料の表面温度, 水分蒸発量を同時に測定し, その水分蒸発量から蒸発熱を概算した。

この実験から, まず各試料の表面温度を比較することにより, 苔緑化材の日射熱による温度上昇抑制能力を評価できる。また, 乾燥状態と吸水状態の試料の表面温度を比較することにより, 試料の表面温度に及ぼす水分の影響をある程度検討できる。さらに, 苔緑化材と苔を貼り付けていないセラミックス板の表面温度を比較することにより, 苔の有無による放射

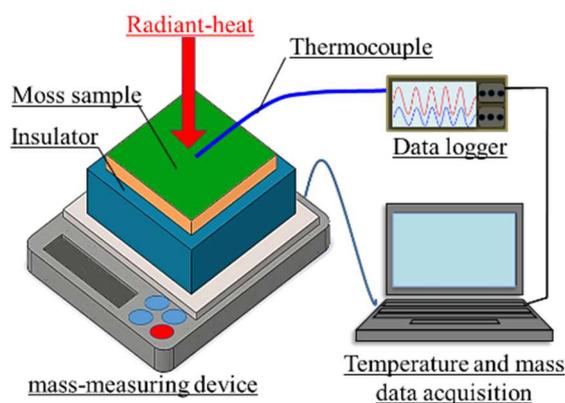


Fig. 4.7. A schematic of the measurement setup in a laboratory experiment.

率の違い，並びに苔の蒸散作用が試料の表面温度に及ぼす影響についても定性的ではあるが検討できる．

## 2) 屋外実験

屋外実験は，最高気温が 30°C 以上の暑い日に行った．図 4.8 は屋外実験における測定状況の写真を示す．この実験では，試料の吸水容量を増加させるために，室内実験で使用した試料よりも寸法の大きな試料を使用した．試料はすべて，長さ 150×150 mm，厚さ 10 mm の正方形であった．

ここで，室内実験においてポリスチレンフォームと電子天秤の温度の上昇が見られたことから，屋外実験においては，反射率 95～97%を有する遮熱シート（アルミ遮熱シート，AdHoc 製）を試料とポリスチレンフォームの間に追加した．また，遮熱シートは，電子天秤の周囲にも広げて配置し，ポリスチレンフォームおよび電子天秤の日射熱による温度上昇を最小限に抑えた．試料とポリスチレンフォーム間に挿入した反射シートの形状寸法は，長さ 250×250 mm，厚さ 4 mm の正方形であった．日射強度，試料の表面温度および水分蒸発量の測定は，室内実験と同様の方法で行った．

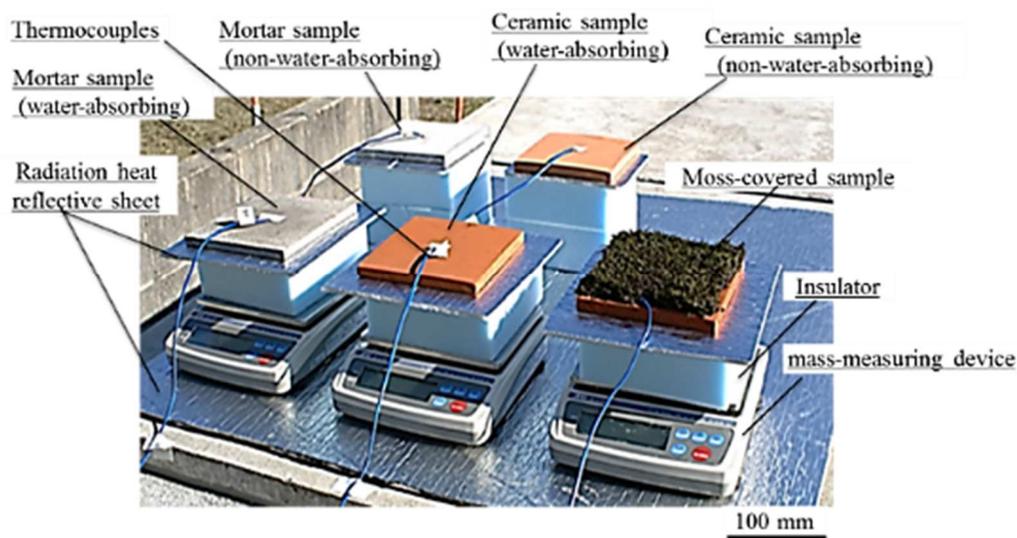


Fig. 4.8. Measurement setup in field experiment.

3) 模擬構造物を使用した屋外実験

図 4.9 は模擬構造物を使用した屋外実験における測定機器の概略図、実験状況写真、および建物の屋上を模擬した模擬構造物の概略図を示す。

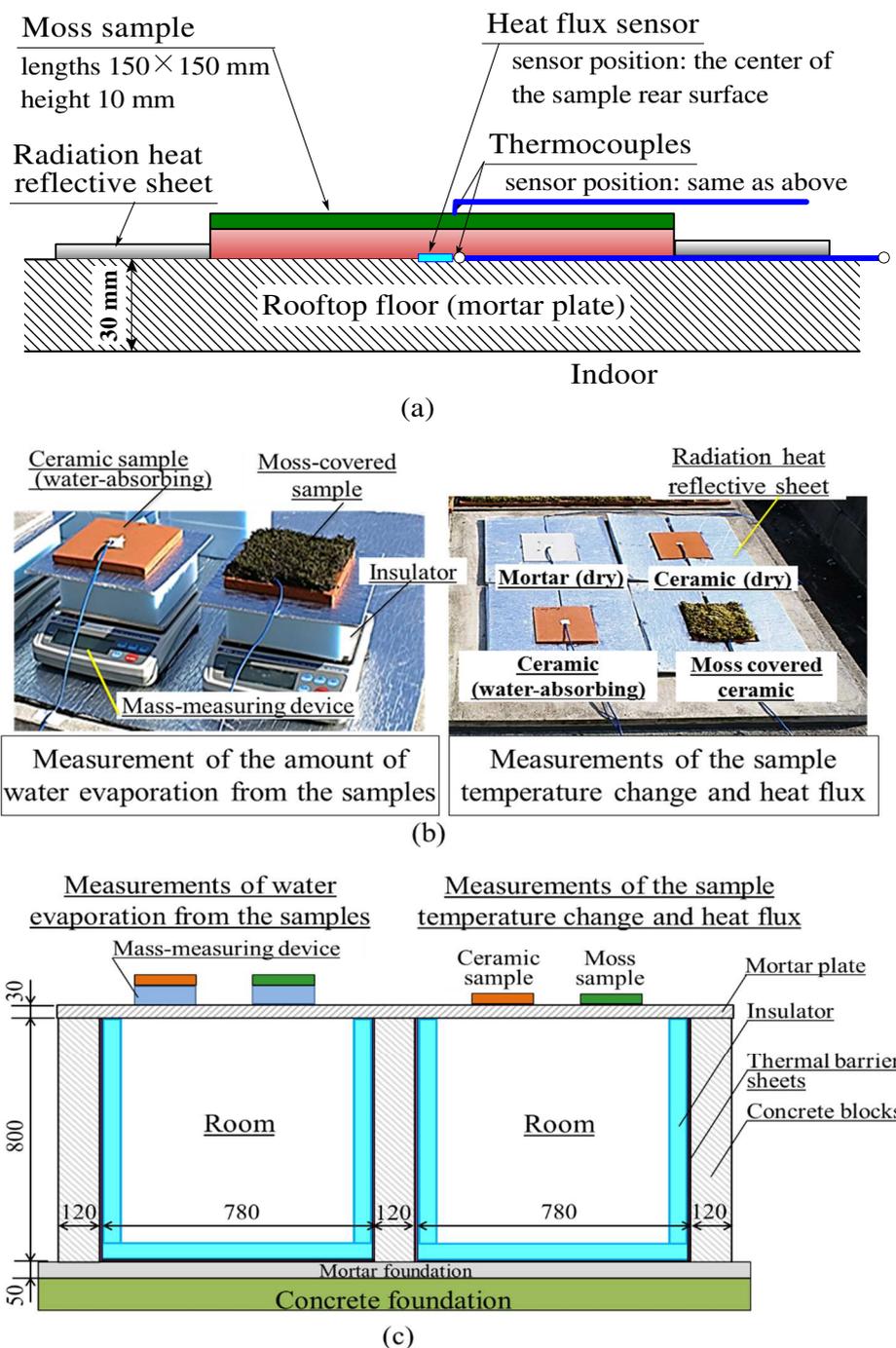


Fig. 4.9. (a) A schematic of the measurement setup in the field experiment, (b) photographs of the experimental setup, and (c) a schematic of the test structure.

## 第 4 章 廃シリカを利用した屋上緑化材の開発

実験に使用した試料は、乾燥状態のモルタル板と Silica/clay セラミックス、および吸水状態の Silica/clay セラミックスと苔緑化材である。試料はすべて、長さ 150×150 mm、厚さ 10 mm の正方形であり、苔の厚さは約 5～10 mm であった。また、吸水状態の試料は実験の前日から水中に浸して十分に吸水させ、ほぼ飽和吸水状態となった試料を使用した。

各試料は、模擬建造物の屋上の一区画に設置され、各試料の表面および裏面の温度は室内実験と同様に K 熱電対を使用し、データロガー（GL240、グラフテック株式会社）を使用して測定データを 10 分間隔で収録した。ここで、苔緑化材の表面温度は、苔に直接熱電対を取り付けることができなかつたため、苔の下にあるセラミックベース（Silica/clay セラミックス）に熱電対を取り付けることで表面温度を測定した。さらに、実験環境における外気温は熱電対を使用して測定し、日射強度は全天日射計（LP PYRA02、Delta OHM 社製）を模擬建造物傍に水平に設置することで水平面日射を測定した。

図 4.9(b), (c)の左側に示す水分蒸発量の測定は、吸水状態の Silica/clay セラミックスおよび苔緑化材から蒸発した水分量を電子天秤で測定し、試料の表面及び裏面温度は熱電対を使用して測定した。また、試料と電子天秤の間に遮熱シートおよび押出法ポリスチレンフォームを配置した。ポリスチレンフォームは長さ 150 mm×150 mm、厚さ 50 mm であった。

図 4.9(b), (c)の右側に示す熱流束の測定は、試料の裏面と模擬建造物の屋上の床との間に熱流センサー（Z2017、日置電機株式会社製）を配置し（図 4.9(a)）、熱流ロガー（LR8432、日置電機株式会社製）を使用した測定データを収録した。熱流センサーは、試料の裏面中央に貼り付けた。また、試料の温度が周囲の温度の影響を受けないようにするために、厚さ 4 mm の遮熱シートを各試料の周囲に敷いた。

図 4.9(c)に示す建物の屋上を模擬した模擬建造物は、長さ 1,920 mm×1,920 mm、高さ 880 mm であり、4 つの部屋で構成されている。1 部屋あたりの空間は内寸 680 mm×680 mm、高さ 750 mm である。これら部屋間および外壁と部屋間の熱伝達を防ぐために、各部屋の天井を除く内壁に厚さ 4 mm の遮熱シート、および厚さ 50 mm の押出法ポリスチレンフォームを設置した。また、屋上の床は厚さ 30 mm のモルタル板で構成されている。

### 4.2.3 FEM 解析方法

#### 1) FEM 解析の概要

図 4.10 は苔緑化材が日射熱を受けている間の、エネルギー収支の模式図を示す。苔緑化材は、太陽光の放射エネルギーから反射分を引いたエネルギーを吸収することによりその温度が上昇する。一方、苔緑化材の表面や側面では、外気との熱伝達による熱移動が起こり、底面などの物体との接触面では、熱伝導による熱移動が起こる。また、水分が蒸発している場合には、水分の蒸発に要する熱量（蒸発熱または気化熱）が苔緑化材およびその周辺、或いは苔緑化材のみから大気に移動する。さらに、苔の光合成や蒸散による熱移動も起こっているものと考えられる。ここで、「蒸散」は植生を通じて水が大気に移動する現象であり、「蒸発」は水が単純に蒸発する現象であると定義する。

苔緑化材が日射による表面温度上昇の抑制能力を有する場合には、その要因としてはエネルギー収支から、放射率の違い（太陽光から受け取るエネルギーの違い）によって苔緑化材が日射により受ける熱量、水分の蒸発により苔緑化材から吸収される熱量、水分を含むことによる比熱や熱伝導率などの材料特性の変化、および苔の蒸散作用が考えられるが、現在それらを熱力学的に調査することは非常に困難である。

したがって、これらの影響について検討できる解析手法を用いる必要がある。以上のことを踏まえて、本研究では以下の手順で数値解析を行った。

- (1) 乾燥状態のモルタル板とセラミックス板の温度変化は、放射率を同一と仮定し、実験で測定された日射強度に放射率を掛け合わせた熱量が試料に流入するものとしてその温度変化をシミュレートする<sup>39)</sup>。
- (2) 吸水状態の苔緑化材、モルタル板、およびセラミックス板から吸収される水分蒸発熱は、実験で測定された水分蒸発率の値から推定する。
- (3) 水分蒸発熱が試料から吸収されるという仮定の下で、日射熱に放射率を掛け合わせた熱量から推定された水分蒸発熱を差し引くことにより、その温度変化をシミュレートする。

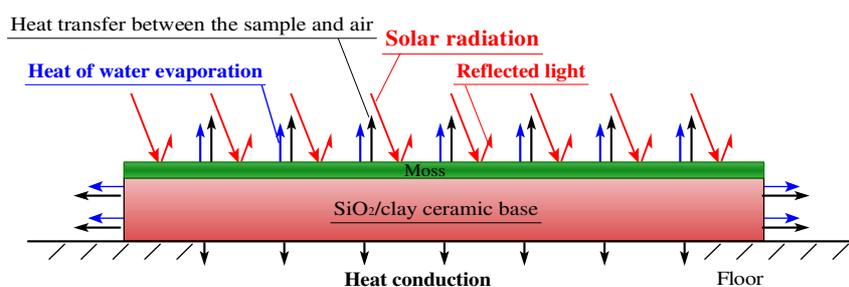


Fig. 4.10. Schematic diagram of heat balance on the moss sample.

## 2) 室内実験および屋外実験における有限要素解析モデルと計算条件

図 4.11 は 2 次元有限要素解析モデルを示す。有限要素解析には汎用有限要素法コード Marc-Mentat を用いた。解析モデルは実験に用いた試料および断熱材の断面に相当し、AB 間および CF 間はそれぞれ試料の表面および裏面に相当する。解析モデルの AB、CF、および DE の長さは、室内実験の場合は 100 mm、屋外実験の場合は 150 mm である。AB 上に日射による一様な熱流束  $Q_1$  を、AB、BD および EA 上に、試料と接触している断熱材も冷却されるものと仮定し、試料と空気との熱伝達による一様な熱流束  $Q_2$  を作用させている。水分の蒸発により吸収される熱流束  $Q_3$  については、熱流束  $Q_3$  を AB、BC および FA 上に作用させた。

表 4.2 に計算条件を示す。モルタル板および Silica/clay セラミックスの熱伝導率は試験結果 (図 4.5) を使用し、セラミックおよびモルタルの比熱、断熱材の密度、比熱および熱伝導率に関しては、それぞれ文献から引用した<sup>38), 39)</sup>。

$Q_1$ 、 $Q_2$ 、および  $Q_3$  は次のように求めた。

$Q_1$  : モルタル板、Silica/clay セラミックス、および苔緑化の放射率は 0.9<sup>38)</sup> と仮定し、日射により試料が受け取った熱量は、実験で測定された日射強度に各試料の放射率を乗じて計算した。

$Q_2$  : 熱伝達係数は、乾燥状態のモルタル板および Silica/clay セラミックスの温度変化が実験結果とできるだけ一致するように、熱伝達係数の値を段階的に変化させることにより決定した。

$Q_3$  : 以下の手順により概算した。

- (1) 水の単位質量当たりの蒸発熱は 2542~2380 kJ・kg<sup>-1</sup> (25~50°C) である<sup>36)</sup>。
- (2) この温度範囲では熱量は大きく変化しないため、この単位質量当たりの蒸発熱を 2400 kJ・kg<sup>-1</sup> と近似し、水分蒸発率に単位質量当たりの蒸発熱を掛け合わせることで、単位時間当たりの水分蒸発熱を推定した。
- (3) 熱交換により水分を蒸発させるために必要な熱量が試料から奪われたものと仮定し、単位時間当たりの水分蒸発熱を、試料の底部を除く表面積で割ることによって近似した。

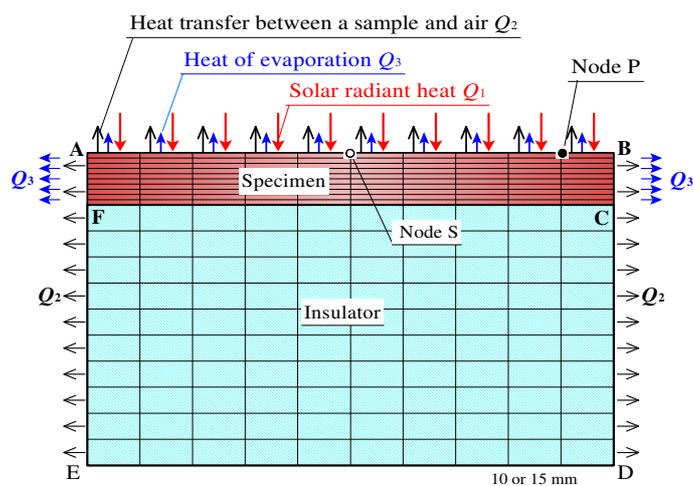


Fig. 4.11. FEM model.

Table 4.2. Computational conditions.

Parameters	Mortar	Ceramic	Insulator
Density ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	2238	1800	30
Specific heat ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	900	620	1000
Thermal conductivity ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	0.86	0.38	0.03
Solar radiation ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ )	measured values		
Air temperature (K)	measured values		
Thermal emissivity	0.9		
Coefficient of heat transfer between a sample and air ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Laboratory experiment 18	Field experiment 70	

### 3) 模擬構造物を使用した実験における有限要素解析モデルと計算条件

模擬構造物を使用した実験においても、試料の表面温度に対する水分蒸発熱の影響を確認するために、先述と同様の有限要素解析を行った。図 4.12 は 2 次元有限要素解析モデルを示す。また、表 4.3 に計算条件を示す。

解析モデルは実験に用いた試料および模擬構造物の屋上床の断面に相当し、AB 間および CD 間はそれぞれ試料の表面および裏面に相当する。

AB 上に日射による一様熱流束  $Q_1$  を、試料と空気との熱伝達による一様な熱流束  $Q_2$  はモルタル床の前面の AB, BC, DA (試料の底を除く), ED, および CF に分布した。水分蒸発による熱流束  $Q_3$  は AB, BC, および DA に分布した。モルタル床と室内の空気との間の熱伝達による一様な熱流束  $Q_4$  は HG に分布した。

また、 $Q_1$ ,  $Q_2$ , および  $Q_3$  は先述と同様に求めた。

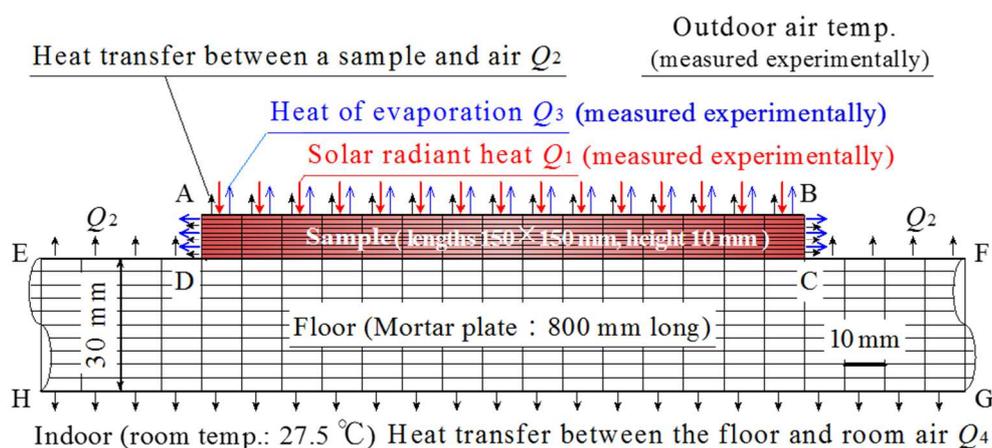


Fig. 4.12. FEM model of the experiment using test structure.

Table 4.3. Computational conditions of the experiment using test structure.

	Mortar	Ceramic
Density ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2,238	1,800
Thermal conductivity ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	0.86	0.38
Specific heat ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	900	620
Solar radiant heat ( $\text{W m}^{-2}$ )	measured values	
Thermal emissivity	0.9	
Coefficient of heat transfer between the sample and air ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ )	45	
Coefficient of heat transfer between the floor and room air ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ )	10	

表 4.3 の各値は先述と同様に測定値と文献値の引用である<sup>37)-39)</sup>。ここで、セラミックの密度、比熱、および熱伝導率の値は、試料に水分が含まれていない場合の値である。また、苔緑化材の温度変化は、苔の厚さおよびその質量を考慮せずにシミュレートした。加えて、吸水状態の Silica/clay セラミックスおよび苔緑化材の密度については、試料の水分含有量による質量の増加は解析で考慮せず、乾燥状態の Silica/clay セラミックスの密度を、吸水状態の試料の密度として使用した。

解析の初期条件では、すべての試料の初期温度は実験の開始時の外気温に設定し、屋上と室内空気との間の熱伝達の境界条件は、室内空気は一定温度 (27.5°C) であると仮定した。

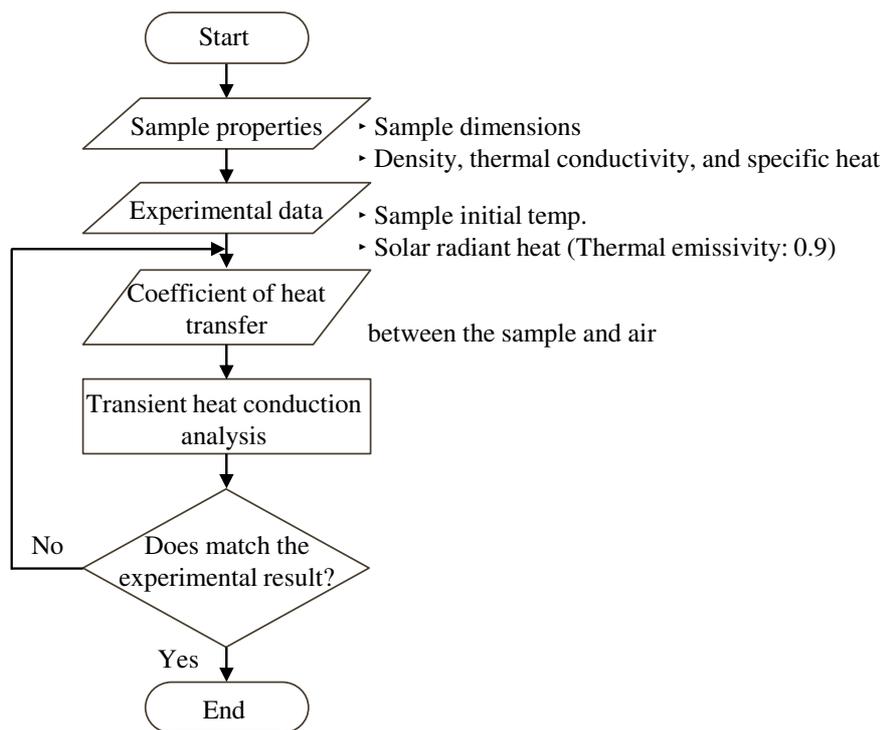
#### 4) 室内実験, 屋外実験, および FEM 解析の位置付け

本解析の目的は、室内実験および屋外実験で得られた結果を利用して、日射熱を受けている間の苔緑化材の温度低減効果は水分蒸発熱によるものかどうかを検討するものである。

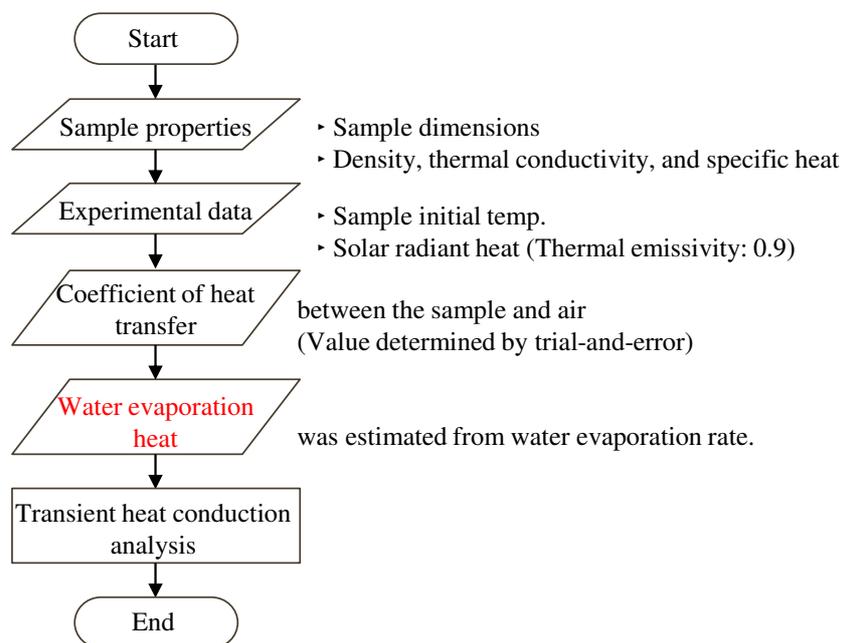
日射熱を受けた苔緑化材の温度変化を求めるには、熱の移動により苔緑化材の温度が時間毎に変化することから非定常熱伝導方程式を解く必要があるが、その計算は非常に複雑なためコンピュータによる数値解析を行う。そのため、数値解析を行う上で必要となる数値を実験から求めた。特に、解析には図 4.10 に示す水分蒸発熱が必要となるため、本実験において吸水させた苔緑化材の質量変化を測ることで、累積水分蒸発量の時間変化を計測し、この値を微分することで水分蒸発率および水分蒸発熱を求めることが重要なポイントである。

図 4.13 に実験から FEM 解析までのフロー図を示す。まず、図 4.13(a)に示す試料と空気との熱伝達係数を求めるために、乾燥状態の試料を用いた日射実験結果を利用する。具体的には、試料の物性値、実験開始時の試料温度、および日射熱から求めた  $Q_1$  を与え解析を実行し、その解析値が実験値と一致するまで  $Q_2$  の値を変化させた。次に、4.13(b)に示す水分蒸発熱の影響を確認するために、吸水状態の試料を用いた日射実験結果を利用する。図 4.13(a)と同様に試料の物性値、実験開始時の試料温度、日射による熱流束  $Q_1$ 、および求めた試料と空気との熱伝達係数を与える。さらに、水分蒸発熱から求めた  $Q_3$  を与え解析を実行することで水分蒸発熱を考慮した試料の温度変化が求まる。これら解析で求めた乾燥状態および吸水状態における試料の表面温度差が水分蒸発熱による温度低減効果である。

第 4 章 廃シリカを利用した屋上緑化材の開発



(a)



(b)

Fig. 4.13. Flow of FEM analysis using results of the experiment using sample of (a) non-water-absorbing state, and (b) water-absorbing states.

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 室内実験

##### 1) 室内実験結果

図 4.14(a), (b)は、ハロゲンランプ照射中の、苔のない乾燥状態の Silica/clay セラミックスおよびモルタル板と、吸水状態の苔緑化材およびモルタル板の表面温度の変化を示す。吸水状態における Silica/clay セラミックスとモルタル板の表面温度は、常に同等の値であった。これらの表面温度は、照射開始から約 1 時間の間に急速に上昇し、その後ほぼ一定となった。

一方、吸水状態における表面温度変化は、モルタル板は乾燥状態とほぼ同じであったものの、苔緑化材は、照射開始から 0.5 時間で急速に上昇し、その後約 1 時間、約 43°C で一定となった。その後、表面温度はさらに照射時間の経過とともに中程度の速度で上昇し、最終的にはほぼ一定になり、モルタル板の最終表面温度よりもわずかに低くなった。これらの結果から、吸水状態の苔緑化材は、モルタル板よりも日射熱による温度上昇を抑制することができることを示している。

図 4.14(c), (d)は、吸水状態の苔緑化材およびモルタル板から蒸発した累積水分量、および水分蒸発率・蒸発熱を示す。苔緑化材の場合、吸水能力が高いため、モルタル板と比較してかなりの量の水が約 9 時間蒸発し続けたことが確認された。モルタル板では、照射開始から約 4 時間のみ、少量の水分が蒸発した。室内実験の結果は次のように要約できる。

- (1) 苔緑化材に十分な水分が含まれている、または試料から水分が蒸発している間、試料の表面温度はモルタル板の表面温度よりも低かった。
- (2) わずかな量の水分を含んだ苔緑化材の表面温度は、わずかな量の水分を含んだモルタル板の表面温度近くまで上昇した。この温度の差は最終でわずか 2~3°C であった。
- (3) 上記の結果から、苔緑化材が十分な水分を含まない場合、温度上昇抑制能力が低く、試料に含まれる水分量が温度上昇抑制に大きく影響することが確認された。これは、苔緑化材を十分に吸水された状態で使用することが望ましいという結論に至る。

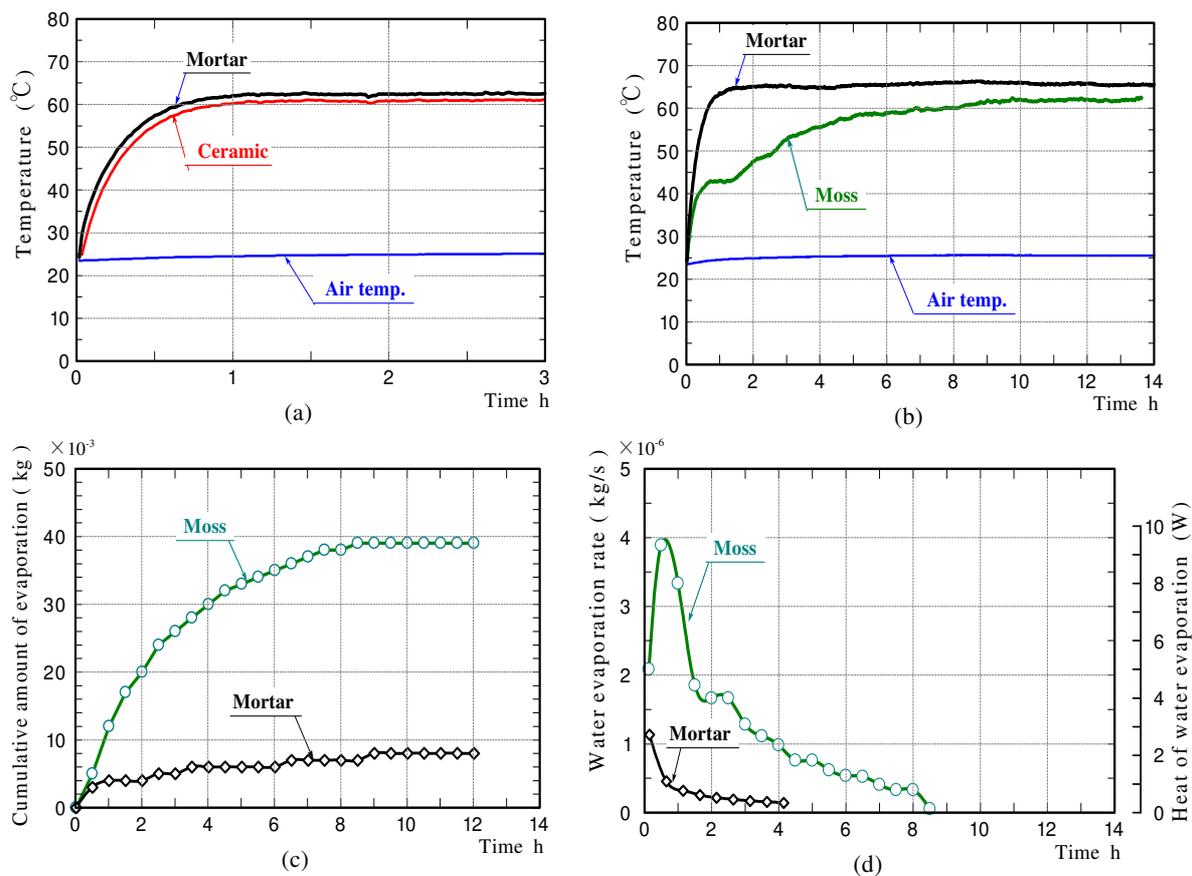


Fig. 4.14. Surface-temperature changes of the mortar and ceramic samples in the non-water absorbing state (a), the mortar and moss-covered samples in the water absorbing state (b), amounts of water evaporated from the samples (c), and water evaporation rate (d) in laboratory experiments.

## 2) FEM 解析結果

図 4.15(a)は、乾燥状態の Silica/clay セラミックスとモルタル板の表面温度の変化を示す。これら試料は一定の放射熱 ( $900 \text{ W/m}^2$ ) を受けている。図は、有限要素解析モデル内のノード P (図 4.11 を参照) における温度の時間変化を示している。

図の結果より、乾燥状態における Silica/clay セラミックスとモルタル板の表面温度は、実験結果と同様に常に同等の温度になっていることが確認された。このことから、Silica/clay セラミックスとモルタル板の放射率に有意な差はなかったものと推察される。

図 4.15(b)は、苔緑化材とモルタル板の水分蒸発熱および日射強度を示している。これらは、実験で測定された水分蒸発率の値を使用して推定されたものである。ここで、各試料の水分蒸発熱は、単位時間あたりの水分蒸発熱を試料の底部を除いた表面積で割ることによって求めた。なお、ハッチングされている領域については後で説明する。

図 4.15(c)は、水分蒸発熱のすべてが試料から吸収されるという仮定の下、有限要素解析によってシミュレートされた吸水状態の苔緑化材およびモルタル板の表面温度変化を示す。緑の点線で描かれた曲線は、苔緑化材の表面温度の変化を示し、黒の実線はモルタル板の表面温度変化を示している。また、緑の白抜きプロットは苔緑化材の実験値である。なお、緑の実線で描かれた曲線については後で説明する。

苔緑化材の表面温度は、照射開始から約 1.5 時間の間は実験値とは一致しなかったものの、それ以降は実験値と良く一致している。ここで、苔緑化材の表面温度解析結果が初期段階で一時的にほぼ一定の温度になる現象について検討した。このような現象は、これまで吸水状態にある異なる種類の多孔質セラミックスの温度変化でも観察されていた<sup>9)</sup>。苔緑化材の表面温度は、測定期間中において水分蒸発熱が連続的に変化するにもかかわらず、ほぼ一定の温度に保たれた。また、照射開始から約 1.5 時間の水分蒸発により試料から吸収された熱量は、水分蒸発率の測定から推定された熱量よりも明らかに小さかった。このことから、水分蒸発熱の一部のみが苔緑化材から吸収され、残りの水分蒸発熱は断熱材、電子天秤などの物質、および試料周辺の空気から吸収されたものと考えられる。特に、水分蒸発に必要な熱が試料周辺の空気と交換され、試料温度がほぼ一定に保たれたものと考えられる。

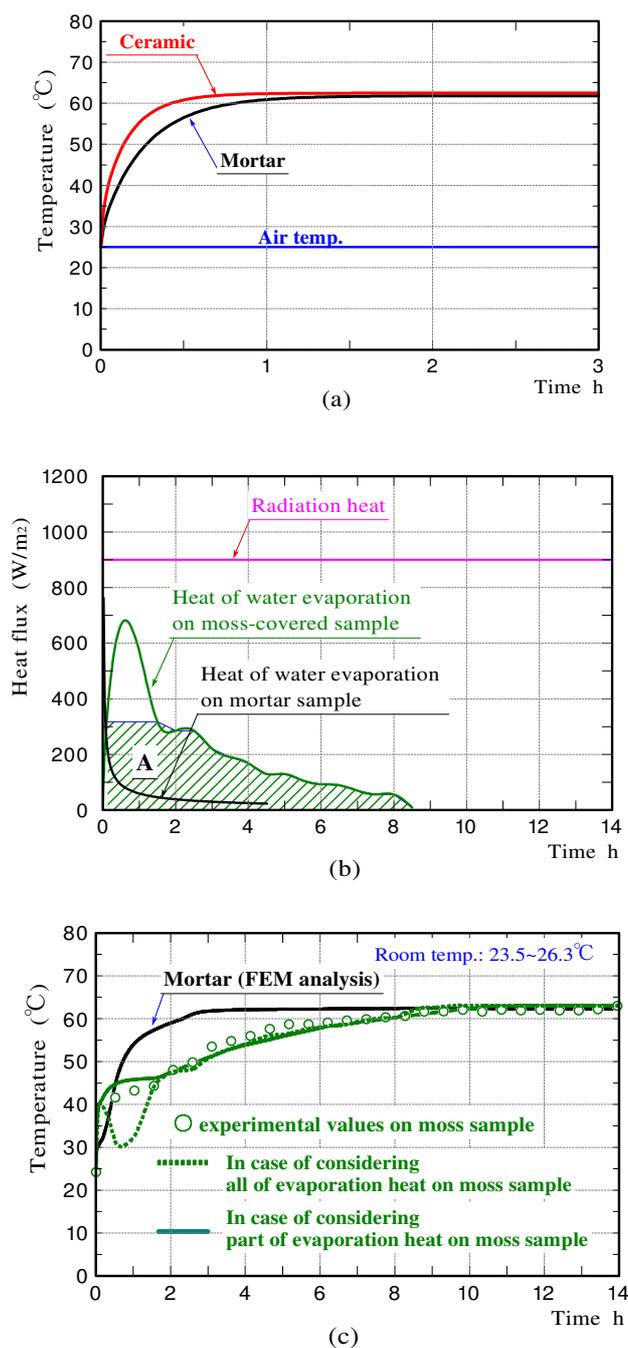


Fig. 4.14. Surface-temperature changes of the mortar and ceramic samples in the non-water absorbing state obtained by FEM analyses (a), heat of water evaporation (b), and surface-temperature changes of the mortar and moss-covered samples in the water absorbing state (c) obtained by experiments and FEM analyses.

#### 第 4 章 廃シリカを利用した屋上緑化材の開発

上述した仮定を検証するために、水分蒸発熱の一部のみを考慮して、苔緑化材の温度変化をシミュレートした。図 4.15(b)に示す熱流束のグラフにおいて、領域 A に示す熱量（ハッチング）を有限要素解析に使用した。この時の最大熱量は、実験において試料表面温度がほぼ一定の温度に保たれた最後の時間における熱量に制限した（図 4.14(b)）。図 4.15(c)に示す緑の実線で描かれた曲線は、水分蒸発熱の一部のみを考慮して苔緑化材の表面温度の変化をシミュレートしたものである。苔緑化材の表面温度は、実験値と良く一致した。この結果から、照射開始初期における約 1.5 時間の水分蒸発の全熱量から、領域 A に示す熱量を除いた熱量が試料周辺から吸収されたものと考えられる。

さらに、苔緑化材の表面温度が一時的にほぼ一定の温度に保たれる現象について、試料が異なる量の放射熱に晒された場合にも発生するかどうかを検証した。

図 4.16(a)は、苔緑化材の表面温度変化を示す。試料は、それぞれ 723 および 1093 W/m<sup>2</sup>の放射熱に晒されている。ここでは、ハロゲンランプと苔緑化材表面との間の距離を変えることにより、放射強度を変更した。白抜きのプロットで示された実験結果から、吸水状態の苔緑化材の表面温度は、異なる量の放射熱にさらされたときに一時的にほぼ一定の温度に保たれることが確認された。表面温度がほぼ一定となった際の温度は、放射線の増加とともに高くなった。その一方で、表面温度がほぼ一定の温度に保たれる期間は、放射熱の増加とともに減少した。

図 4.16(b), (c)は、苔緑化材の水分蒸発率およびその蒸発熱を示す。また、水分蒸発率から求めた全蒸発熱量の内、領域 A に示されている一部の熱量のみを使用して、苔緑化材の表面温度変化をシミュレートした。図 4.16(a)に示すグラフの赤と黒の実線は、有限要素解析によってシミュレートされた苔緑化材の表面温度の変化を示している。表面温度の解析値は、実験値と良く一致している。これらの結果は、水分蒸発の際に苔緑化材から一部の熱が吸収され、残りの熱が断熱材、電子天秤、および空気などの試料周辺の物質から吸収されるという仮定を支持する結果であった。

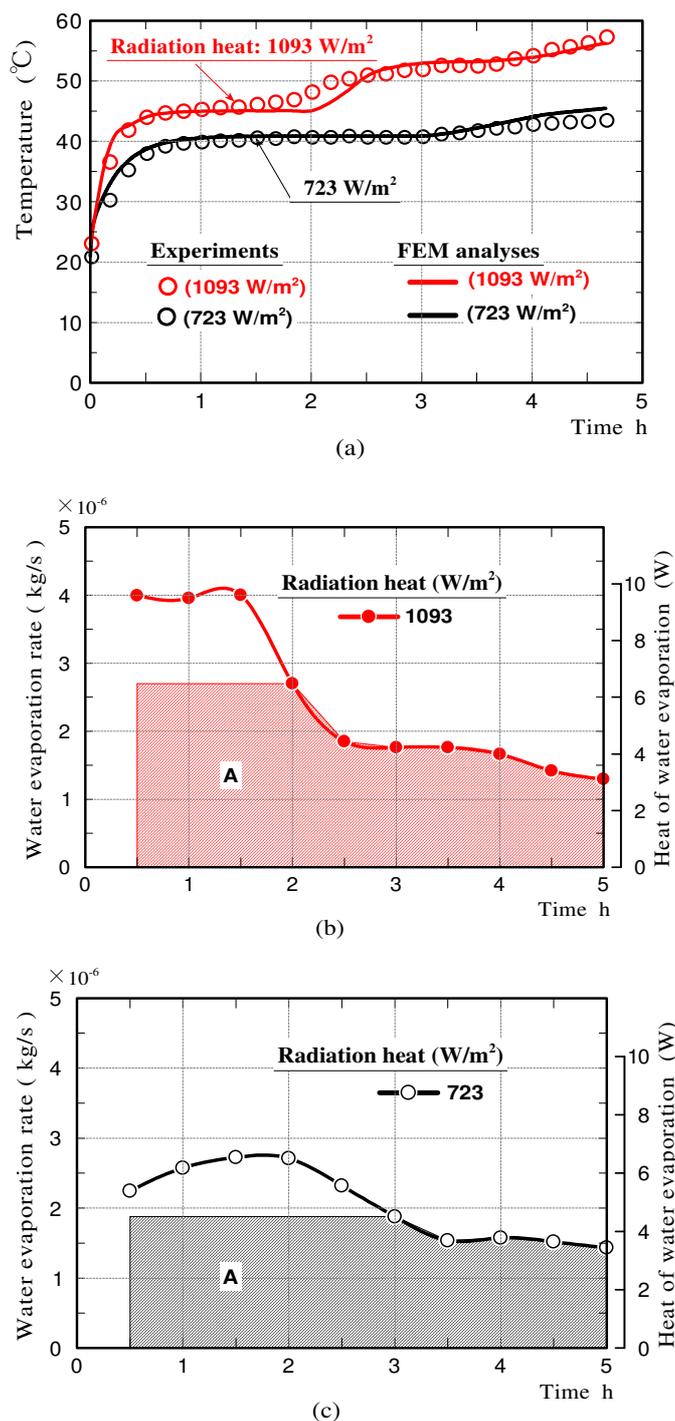


Fig. 4.16. Surface-temperature changes of moss-covered samples obtained by experiments and FEM analyses while the sample was subjected to radiation of 723 or 1093 W/m<sup>2</sup> (a), and water evaporation rates and heat of water evaporation (b,c).

図 4.17(a)は苔緑化材の表面温度がほぼ一定となった際の温度と放射熱の関係を示す。この結果は、放射熱を受けている実験条件下において、苔緑化材が低下する可能性のある温度の下限值を示しているものと考えられる。図 4.17(b)に示す実線および点線は、苔緑化材の最大水分蒸発率と放射熱の関係、および完了時（試料の表面温度が一時的にほぼ一定に保たれたとき）の水分蒸発率と放射熱の関係を示す。苔緑化材の最大水分蒸発率は、放射熱に比例しており、放射熱の上昇に伴い水分蒸発率が高くなることが明らかとなった。点線で示した完了時の水分蒸発率と放射熱の関係は、試料の表面温度がほぼ一定の低温状態にまで下げるの

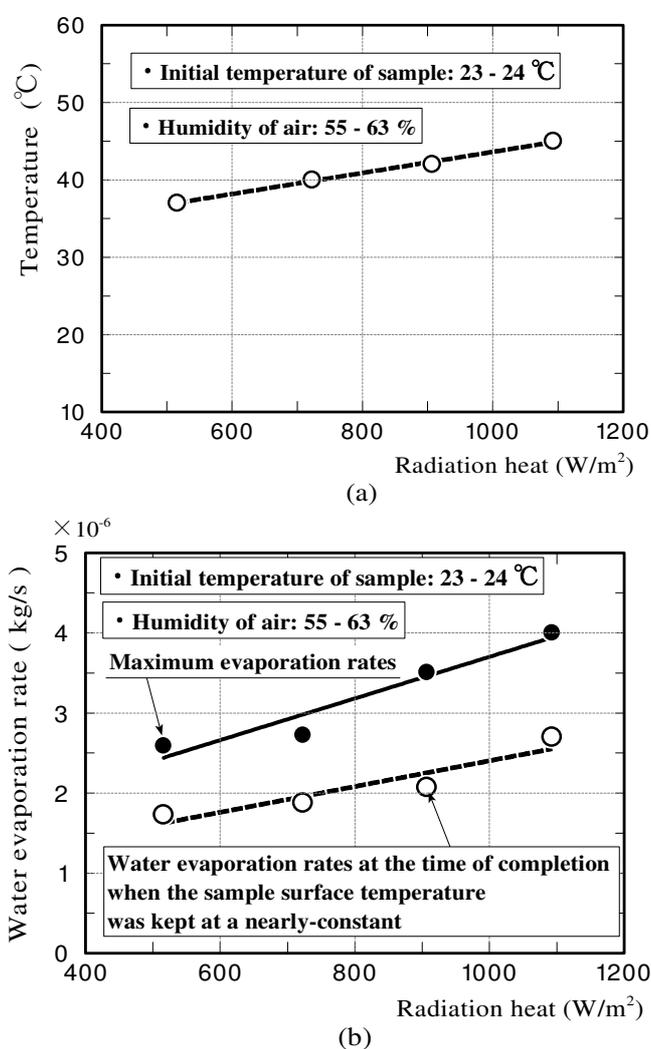


Fig. 4.17. The relationship between the temperature of when the moss-covered sample surface was temporarily kept at a nearly-constant low temperature, and the quantity of radiation heat (a), the relationships between the maximum water evaporation rate of the sample and the quantity of radiation heat, and between the water evaporation rate at the time of completion when the sample surface was kept at a nearly-constant temperature and the quantity of radiation heat (b).

に必要な単位時間あたりの水分蒸発率を放射熱毎に示すものと考えられた。ここで、水分蒸発率は、大気温度、湿度、および風速に応じて変化する<sup>40),41)</sup>。

以上の結果は、水分蒸発熱による温度抑制効果には限界があることを示唆している。抑制可能な温度は、試料から大量の水分が蒸発した場合においても、試料周辺空気温度までが限界である。水分蒸発熱によって、試料温度が大気温度よりも下がることは考えられない。水分蒸発率については、蒸発率の高い試料が必ずしも優れているとは限らず、高い水容量を持ち、ある程度の量の水を長時間蒸発させ続けることができる試料が望ましいものと考えられる。

### 4.3.2 屋外実験

#### 1) 屋外実験結果

図 4.18(a)～(d)は、屋外実験における乾燥状態ならびに吸水状態の試料表面温度、試料から蒸発した累積水分量、および水分蒸発率をそれぞれ示す。実験を行った日の天気は晴れであり、非常に暑い日であった。

図 4.18(a), (b)より乾燥状態の Silica/clay セラミックスとモルタル板の表面温度は常に同等であり、気温と比べて最大約 12°C高くなった。

一方、吸水状態の苔緑化材の表面温度は測定期間中気温と同等であった。吸水状態の Silica/clay セラミックスの表面温度は、測定開始から約 5 時間の間は苔緑化材の表面温度と同等であったものの、その後表面温度は時間の経過とともに急速に上昇し、乾燥状態の Silica/clay セラミックスと同等になった。吸水状態のモルタル板の表面温度は、乾燥状態のモルタル試料の表面温度よりわずかに低かった。

図 4.18(c)の蒸発した累積水分量において、苔緑化材は測定期間中蒸発しており、Silica/clay セラミックスは測定開始から約 5 時間経過後に蒸発量の減少が確認された。一方、モルタル板はほとんど蒸発がなかったことが確認できる。

図 4.18(d)の水分蒸発率は、累積水分量を時間で微分したものである。水分蒸発率は日射強度に依存しており、苔緑化材の水分蒸発率は、他の試料の水分蒸発率と比べてかなり大きい値であり、水分蒸発は測定期間中継続的に発生していた。モルタル板からの水分蒸発は、測定開始から約 6 時間発生した。一方の Silica/clay セラミックスからの水分蒸発は、測定開始から約 9 時間発生した。屋外実験の結果は次のように要約される。

- (1) 表面温度測定の結果、吸水状態の苔緑化材は、日中の日射熱による温度上昇を抑制でき、吸水状態の Silica/clay セラミックスは吸水容量が小さいため一定期間しか抑制できない

ことが示された。

- (2) 吸水状態の Silica/clay セラミックスの表面温度は、水の蒸発がほぼ完了した後に急激に上昇した。

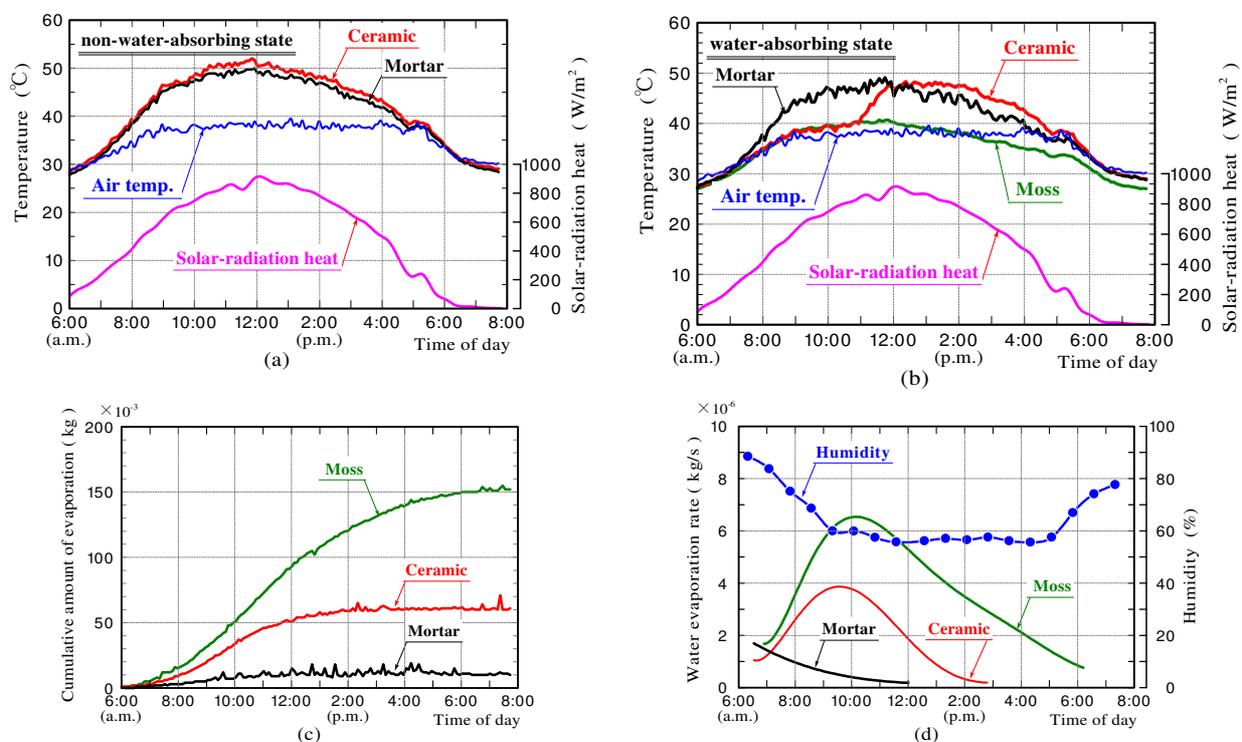


Fig. 4.18. Surface-temperature changes of samples in the non-water absorbing and water absorbing states (a,b), amount of water evaporated from samples (c), and water evaporation rate and humidity (d) in field experiments.

2) FEM 解析結果

図 4.19(a)~(c)は、有限要素解析によってシミュレートされた乾燥状態ならびに吸水状態の試料の表面温度、屋外実験で測定された水分蒸発率の値から推定された蒸発熱をそれぞれ示す。図 4.19(b)に示す吸水状態の試料の表面温度変化は、図 4.19(c)に示すすべての水分蒸発熱が熱交換により試料から吸収されるという仮定の下でシミュレートされたものである。吸水状態の苔緑化材の場合、実験で測定された水分蒸発率の値から推定される蒸発熱は、日射熱の約半分であった。吸水状態の Silica/clay セラミックスの場合、その推定蒸発熱は日射熱の約 3 分の 1 であった。水分の蒸発により試料から吸収される熱量は非常に大きかったものと推定される。

図 4.19(a)に示す乾燥状態における試料表面の温度変化は、実験値と良く一致している。従って、苔で覆われていない乾燥状態の Silica/clay セラミックスおよびモルタル板の表面は、日射熱を受けている時にほぼ同等の温度になっていることが確認された。このことから、Silica/clay セラミックスとモルタル板が同等の放射率を有していたことが確認できた。

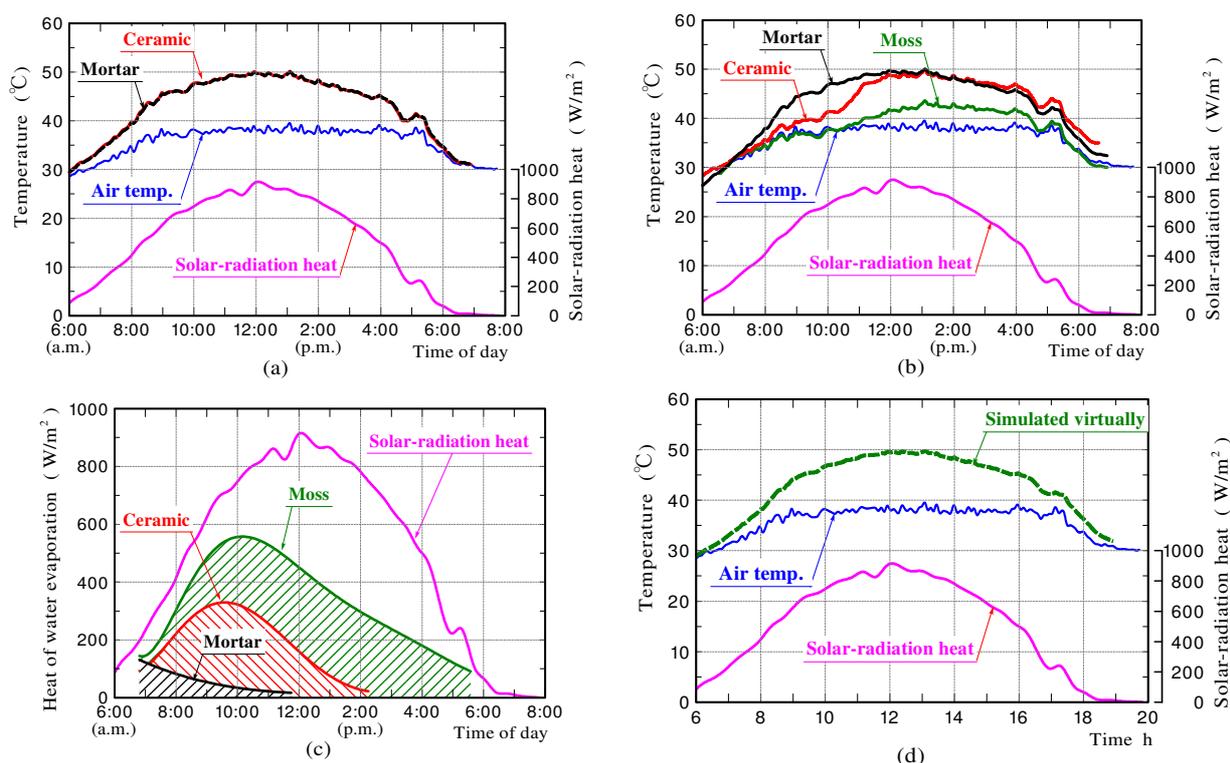


Fig. 4.19. Surface-temperature changes of samples in the non-water absorbing and water absorbing states obtained by FEM analyses (a,b), heat of water evaporation (c), and surface-temperature changes of the moss-covered sample, which was simulated virtually using a different specific heat and thermal conductivity (d).

図 4.19(b)に示す吸水状態におけるモルタル板の表面温度変化は乾燥状態のモルタル試料の表面温度とほぼ同等であり、実験値ともほぼ一致した。水分蒸発熱が非常に小さいことから、吸水による表面温度に及ぼす影響が小さかったものと考ええる。

吸水状態の Silica/clay セラミックスの表面温度変化も、実験値と概ね一致した。解析結果から、試料の表面温度が測定途中から急激に上昇し、乾燥状態の Silica/clay セラミックスの温度と同等になる現象が明確に示された。これは、吸水状態の Silica/clay セラミックスの表面温度が測定途中に急激に上昇する理由が、蒸発熱が試料から吸収されなくなったためであることを示している。

吸水状態の苔緑化材の表面温度変化も、実験値と概ね一致した。図 4.19(c)に示す水の蒸発熱のすべてが試料から吸収されたと仮定した場合に実験値とほぼ一致するものの、測定の後半で実験値よりもやや高くなった。理由として、光合成によるエネルギー消費や苔の厚さなどの影響が想定されるが、現時点では不明であるため今後の課題としたい。

これら試料の表面温度変化から、水分蒸発熱は試料の表面温度を大幅に低下させることができるものと考えられる。

苔緑化材の表面温度が他の試料よりも低い理由として、試料が吸水することによる見掛けの比熱と熱伝導率の変化も寄与しているものと考えられた。そこで、水の物性値を参考に苔緑化材の比熱と熱伝導率がそれぞれ  $4180 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 、 $0.65 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  であると仮定した場合の試料の温度変化をシミュレートした。

図 4.19(d)は、水の物性値を使用し模擬的にシミュレートした試料の表面温度を示す。試料の表面温度は、物性値に応じて大きく変化しないことが確認された。このことから苔緑化材の温度低減効果の主な要因は、水分蒸発熱によるものと考えられる。

### 4.3.3 模擬構造物を使用した屋外実験

#### 1) 模擬構造物を使用した屋外実験結果

図 4.20(a)~(c)は、屋外実験における乾燥状態ならびに吸水状態の試料表面および裏面の温度、吸水状態の試料から蒸発した累積水分量をそれぞれ示す。実験を行った日は、最高気温が 30°C以上の真夏日であった。午前中は天気が良く、午後は時々曇りで日射強度が低下した時間帯があった。

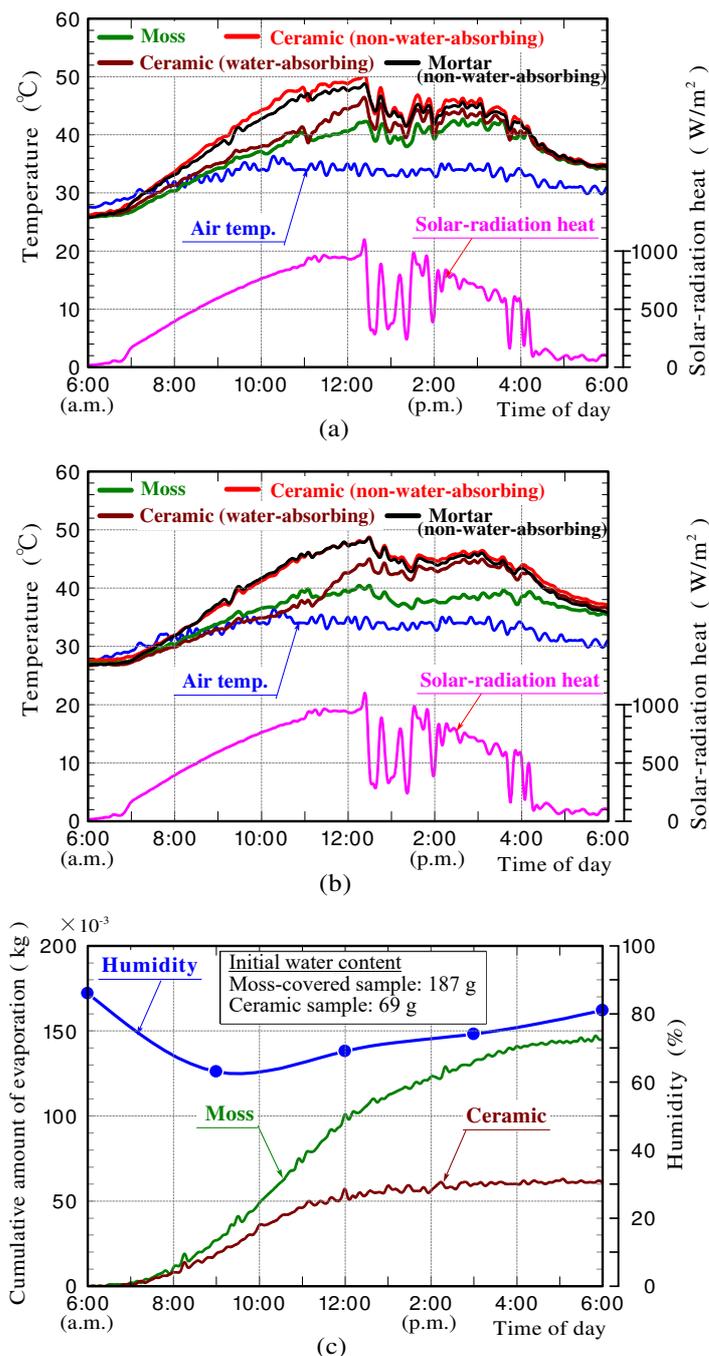


Fig. 4.20. (a) Front and (b) rear surface-temperature changes of the samples, and (c) the amount of water evaporated from the sample.

図 4.20(a)の試料の表面温度変化において、乾燥状態のモルタル板と Silica/clay セラミックスの温度は常に同等であり、他の試料よりも高かった。吸水状態の Silica/clay セラミックスの表面温度は、測定開始から約 5 時間は苔緑化材の温度とほぼ同等であったが、その後の温度は苔緑化材の温度よりも高くなり、さらに時間の経過と共に乾燥状態の Silica/clay セラミックスの温度にほぼ達成するまで上昇した。一方の苔緑化材の温度は、測定期間中、他の試料の温度よりも低かった。

図 4.20(b)の試料の裏面温度変化も表面温度変化とほぼ同様であった。これらの結果から、吸水状態の Silica/clay セラミックスおよび苔緑化材の日射熱による温度上昇の抑制効果と、試料に含まれる水分量がこの効果に大きく影響していることが確認できた。特に、吸水状態の苔緑化材は一日中試料の温度上昇を抑えることができた。

図 4.20(c)の累積蒸発水分量において、測定期間中における苔緑化材から蒸発した累積水分量は、苔緑化材の持つ高い吸水能力のために Silica/clay セラミックスから蒸発した累積水分量よりもかなり大きいものであった。対照的に、Silica/clay セラミックスからの水分蒸発は、測定開始から正午頃までの約 5 時間しか起こらなかったことが確認できる。したがって、水分蒸発がほぼ完了したために、Silica/clay セラミックスの表面温度が急激に上昇したものと考えられる。苔緑化材が Silica/clay セラミックスと比較して非常に高い吸水容量を有している理由は、苔が高い保水能力を有しているためである<sup>24)</sup>。

図 4.21 は、Silica/clay セラミックスおよび苔緑化材の水分を蒸発させるのに必要な熱量を示す。グラフ内の各試料の値と横軸で囲まれたハッチング領域は蒸発熱を表している。熱流束  $Q_3$  に関する説明で述べたように、水分蒸発熱を熱流束として表すために、単位時間当た

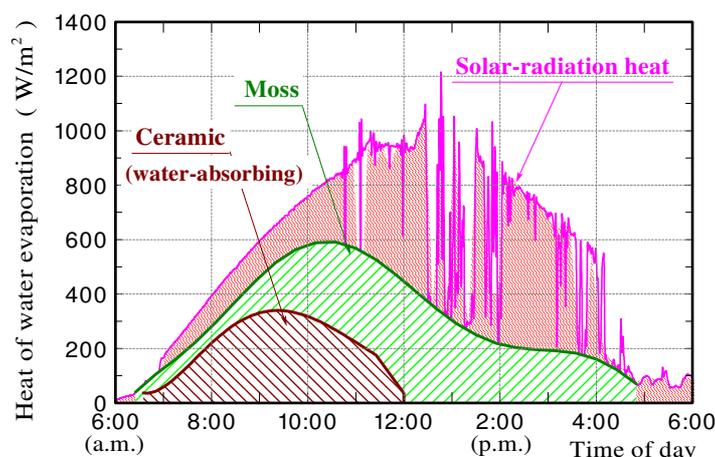


Fig. 4.21. The heat of water evaporation on the moss-covered and ceramic samples.

りの水分蒸発熱を、試料の底部を除く表面積で割ることによって概算した。水分蒸発熱がすべて試料から奪われたと仮定すると、苔緑化材の場合、試料からの水分蒸発により日射熱の約半分が吸収されたことが分かる。この水分蒸発により試料から吸収される熱量は非常に大きなものと考えられる。

### 2) 模擬構造物を使用した屋外実験の FEM 解析結果

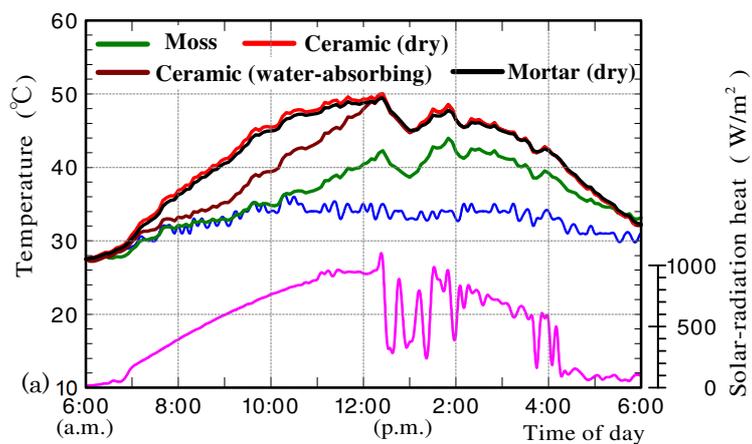
図 4.22(a), (b)は、有限要素解析によってシミュレートされた各試料の表面温度の変化、および正午における試料断面の温度分布をそれぞれ示す。

図 4.22(a)において、乾燥状態の Silica/clay セラミックスおよびモルタル板の表面温度の変化は、実験値と良く一致しており、結果からは乾燥状態の Silica/clay セラミックスとモルタル板の表面は、日射熱を受けている間ほぼ同等の温度であることを示した。

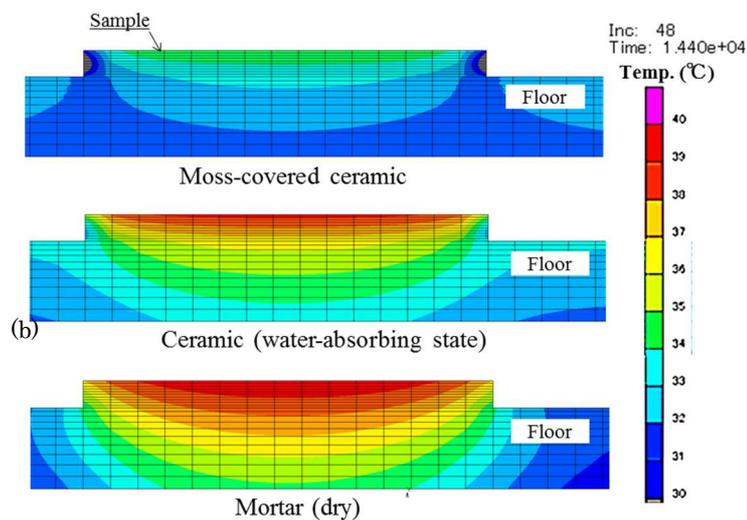
また吸水状態の各試料については、図 4.21 に示す水分蒸発熱のすべてが試料から吸収されたという仮定の下で、吸水状態のセラミックおよび苔で覆われた試料の表面温度変化をシミュレートした。結果から、吸水状態の表面温度変化も、実験値と一致した。このことから吸水状態の試料に対する温度低下の影響の主な要因が水分の蒸発熱であることを示し、前述した結果を支持した。

ここで、図 4.20(a)に示す実験結果では、吸水状態における苔緑化材および Silica/clay セラミックスの温度差は 11 時頃までほとんどなかった。ただし、図 4.22(a)に示す解析結果では、Silica/clay セラミックスの表面温度が苔緑化材の表面温度よりも高くなった。水分蒸発による Silica/clay セラミックスの表面に作用する熱流束は、解析では前面と側面を一樣に与えているものの、実際には日射を受ける面積の大きい前面が側面よりも高いものと考えられ、解析結果は実験値よりも試料前面における水分蒸発熱を低く見積もっていたことが理由に挙げられる。

図 4.22(b)に示す苔緑化材の温度分布については、試料が水分を含むことによって、試料から床への厚さ方向の温度勾配がモルタル板の温度勾配よりも大幅に小さくなることがわかる。これは図 4.21 に示した通り、水分蒸発により試料から日射熱の多くが吸収されたためと考えられる。



(a)



(b)

Fig. 4.22. (a) The front surface-temperature changes of the samples obtained via the FEM analyses, and (b) the temperature distributions of the samples at noon.

#### 4.3.4 苔緑化材の日射熱低減効果

図 4.23 は、乾燥状態の Silica/clay セラミックス、吸水状態の Silica/clay セラミックスおよび苔緑化材における試料の裏面と模擬構造物屋上床面の間に作用する熱流束を示す。ここで、熱流束が正の状態の場合は、熱が各試料の裏面から模擬構造物の床面へ流れることを示している。

乾燥状態の Silica/clay セラミックスの熱流束は、日射強度に応じて変化した。その一方で、吸水状態の Silica/clay セラミックスの熱流束は、測定開始から 5 時間の間はほとんど変化がなかったものの、時間の経過と共に急激に増加した。その後、図 4.20(a)に示す表面温度の変化と同様に乾燥状態の Silica/clay セラミックスに近い変化を示した。吸水状態の苔緑化材の熱流束は 1 日を通してほとんど変化しなかった。

これらの結果は、吸水状態の苔緑化材が日中を通して日射熱を低減することができ、吸水状態の Silica/clay セラミックスが一定の期間だけ日射熱を低減することができることを示している。これは、これら試料の吸水能力の違いによるものと考えられる。

ここで、吸水状態の Silica/clay セラミックスの熱流束は、測定開始から 5 時間の間、苔緑化材の熱流束よりもわずかに小さかった。これは、Silica/clay セラミックスの裏面温度が苔緑化材の背面温度よりわずかに低いためであると考えられるが (図 4.20(b)を参照)、これ以上の詳細は不明である。

最後に、苔緑化材は非常に大きな吸水能力を持っていた。ただし、その吸水能力には限界があるため、自動の散水機などを使用して、苔緑化材に毎朝一定量の水を供給する必要がある。

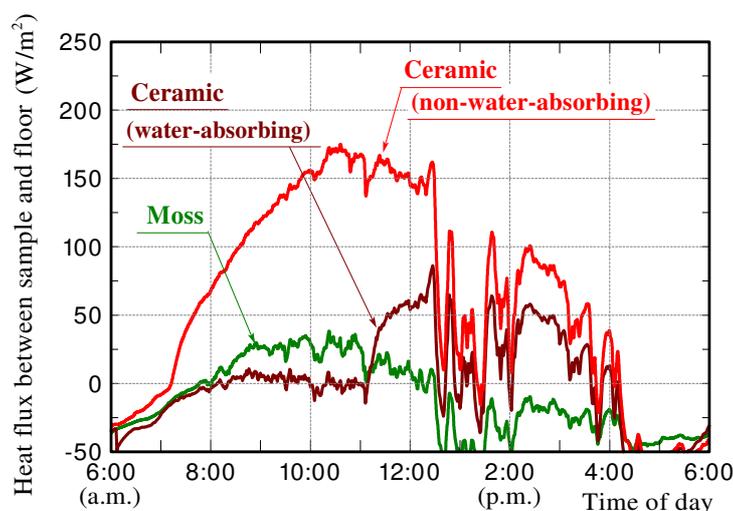


Fig. 4.23. Heat flux between the sample and the floor.

#### 4.4 結論

シリカの副産物をリサイクルし、ヒートアイランド現象を緩和するために、廃シリカ粉末を粘土と混合し得られた混合物を焼成することにより、高い吸水能力を持つ Silica/clay セラミックスを作製した。また、Silica/clay セラミックスが苔で覆われた苔緑化材を作製した。

次に、苔緑化材の日射熱による温度上昇の抑制効果を調べた。具体的には、試料の温度上昇を抑制する水分蒸発熱の影響を定量的に調べた。結果を以下にまとめる。

- (1) 苔緑化材は、試料に十分な水が含まれていない場合、日射熱によって引き起こされる温度上昇の抑制効果を示さなかった。苔緑化材の温度上昇を抑制する効果の主な要因は、水分蒸発熱の作用によるものであった。
- (2) 吸水状態の苔緑化材および Silica/clay セラミックスは、日射熱による温度上昇を抑制でき、苔緑化材は Silica/clay セラミックスよりも高い吸水容量を有するため長時間抑制できることが分かった。
- (3) 本手法は、まず実験にて吸水状態の試料の水分蒸発率を測定した。次に、水分蒸発率から水分蒸発熱を推定した。最後に、推定した水分蒸発熱のすべてが試料から吸収されるという仮定の下で、FEM 解析を行い試料の温度変化をシミュレートした。この手法により、比較的高い精度で、日射熱を受けた際の吸水状態試料の温度変化をシミュレートできた。特に、試料の放射率の影響に加え、試料の温度に対する水分蒸発熱の影響、および試料の吸水によって引き起こされる見掛けの比熱と熱伝導率の変化を視覚的に確認することを可能にした。
- (4) 苔緑化材は、日射熱によって引き起こされる試料の裏面から模擬構造物屋上の床への熱の流入をほぼ完全に防ぐことができる。

これらの結果から、苔緑化材を建物の屋上緑化材料として使用することで、夏期の室内温度の上昇を抑制できるものと考えられる。

屋上緑化材の実用化に向けては、上述した室内温度低減効果の他にも、4.1 節に示した課題を解決する必要がある。現在のところ、苔緑化材は以下のように考えられる。

##### (1) 屋上緑化の重量制限

本研究で作製した苔緑化材を屋上に設置した場合の重量は  $30 \text{ kg/m}^2$  を下回り、制限重量  $60 \text{ kg/m}^2$  の半分以下である。

##### (2) 緑化植物の屋上設置費用

まず、苔緑化材の製造費用について検討する。基盤となる Silica/clay セラミックスの原料には粘土と廃シリカが必要である。粘土は安価に入手できる材料であり、廃シリカも

製造副産物であることから安定的に入手できる材料である。製造の際に、加圧成型・焼成工程があることから、手作業や焼成のためのエネルギーが必要となるものの、大量生産できれば製造コストを抑えることができるものと考えられる。また、成型方法も金型を使用した方法から、金属加工における圧延の要領で粘土とシリカの混合物をローラーに通して所定の厚さに延ばし、必要な寸法に切断する成形方法に変えるなど、コスト削減に向けた検討を進めることができるものと考えられる。

次に、設置費用について検討する。苔緑化材の設置は、基盤となる Silica/clay セラミックスが 5 MPa 以上の曲げ強度を有していることから、接着剤等を使用して屋上部材に直接、または防水シート上に貼り付けることができるものと考えられる。ここで、2000 年から 2018 年までの間に屋上緑化植物には主にセダムと芝生が使用され、それぞれ 24.6%、18.3%を占めている。一方、苔は 3.2%であった<sup>43)</sup>。セダムや芝生を設置する場合は、防水シート上に植栽基盤パネル、軽量土壌、土壌固定ネット等を設置する必要があることから、苔緑化材を使用することで設置費用は抑えることができるものとする。

### (3) 緑化植物による腐食や劣化対策

苔緑化材は、苔が根を張らないことから基盤となる Silica/clay セラミックスの下部に特別な対策は必要ではない。一方、セダムや芝生を設置する場合は、これらの根が防水シートを貫入しないように防根シートが必要となるため、設置費用の増大に繋がるものと考えられる。

### (4) 緑化植物のメンテナンス費用

図 4.24 は苔緑化材および Silica/clay セラミックスを設置した模擬構造物を示す。本研究に使用した苔は砂苔であり、日射量の多い環境下でも生育でき、肥料が不要であるため



Fig. 4.24. The test structure with moss-covered and ceramic samples.

#### 第 4 章 廃シリカを利用した屋上緑化材の開発

メンテナンスのかからない植物である。また、苔の灌水は作製した時間制御可能な散水装置によって、朝夕の 1 日 2 回自動で行われる。灌水方法は、苔緑化材を設置した範囲を薄板で囲み、水位がセラミックスの板厚と同じ高さになるまで給水が行われる。その水分をセラミックスおよび苔が吸水している。現在、砂苔を模擬構造物に設置してから 2 年が経過している。その間、台風や猛暑日を迎えているものの、枯れることはなく生育していることを確認した。南向きは日射量が多く砂苔の生育が不良であるとの報告<sup>43)</sup>もある。模擬構造物の南側には建物が無いことから終日日射を受けるものの、本研究で行った灌水方法であれば設置後のメンテナンスは灌水のみで済みそうである。一方、セダムや芝生を設置する場合は、花柄摘み、芝刈り、および施肥を定期的に行う必要がある<sup>19)</sup>。加えて、土層厚の管理も必要であることから、これらメンテナンスには専門的な知識も必要である。

以上のことから、苔緑化材は屋上緑化における課題をおおよそ解決しているものと考えられるが、今後の課題としては苔緑化材の製造方法や設置方法についてコスト面も考慮しながら検討を行うことが挙げられる。

参考文献

- 1) Kentaro Yasui, Koya Sasaki, Naoya Ikeda and Hiroyuki Kinoshita; Dye Adsorbent Materials Based on Porous Ceramics from Glass Fiber-Reinforced Plastic and Clay. *Applied Sciences*, 9–1574 (2019), pp. 1–15.  
DOI: 10.3390/app9081574
- 2) 環境省; 平成 28 年度版 環境・循環型社会・生物多様性白書. (2016), pp. 1–36.
- 3) 東京都環境局; ヒートアイランド現象.  
[https://www.kankyo.metro.tokyo.jp/en/other\\_issues/heat\\_island.html](https://www.kankyo.metro.tokyo.jp/en/other_issues/heat_island.html) (2018.8.14 参照).
- 4) 内閣府; 日本経済 2011-2012, 第 1 章 第 3 節, 電力供給不足と日本経済. (2011).  
<https://www5.cao.go.jp/keizai3/2011/1221nk/nk11.html> (2018.8.14 参照).
- 5) Hiroki Yamagata, Motoi Nasu, Masahiro Yoshizawa, Ayako Miyamoto and Mizuhiko Minamiyama; Heat island mitigation using water retentive pavement sprinkled with reclaimed wastewater. *Water Sci. Technol.*, 57 (2008), pp. 763–771.  
DOI: 10.2166/wst.2008.187
- 6) Ree Ho Kim, Jong Bin Park, Jung Soo Mun and Jung Hun Lee; Reduction Effects of Urban Heat Island by Water-Retentive Pavement. *Mater. Sci. Forum*, 724 (2012), pp. 147–150.  
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.724.147
- 7) Martin A. Hendel, Morgane Colombert, Youssef Diab and Laurent Royon; Measurement of the Cooling Efficiency of Pavement-watering as an Urban Heat Island Mitigation Technique. *J. Sustain. Dev. Energy Water Environ. Syst.*, 3 (2015), pp. 1–11.  
DOI: 10.13044/j.sdewes.2015.03.0001
- 8) Mat Santamouris; Cooling the cities – A review of reflective and green roof mitigation technologies to fight heat island and improve comfort in urban environments. *Solar Energy*, 103 (2014), pp. 682–703.  
DOI: 10.1016/j.solener.2012.07.003
- 9) Yusuke Yasuda, Hiroyuki Kinoshita, Kentaro Yasui, Toshifumi Yuji, Yoshimi Okamura, Mitsuhiro Sezaki and Ryuusuke Kawamura; Ceramics utilizing glass fiber-reinforced plastic as civil engineering materials to counteract the heat island phenomenon. *Mechanical Engineering Journal*, 3–16–00078 (2016), pp. 1–12.  
DOI: 10.1299/mej.16-00078
- 10) Kristin L. Getter and D. Bradley Rowe; The Role of Extensive Green Roofs in Sustainable Development. *Hortscience*, 41–5 (2006), pp. 1276–1285.  
DOI: 10.21273/HORTSCI.41.5.1276
- 11) 木之下広幸, 海津浩一, 安田雄祐, 中園健文, 小林太一, 福山華子, 河村隆介, 池田清彦, 川崎久光; 廃棄 GFRP を再利用した高強度多孔質セラミック基盤材とコケからなる緑化プラントの開発. *実験力学*, 13–1 (2013), pp. 100–106.  
DOI: 10.11395/jjsem.13.100

- 12) 大岡龍三; 建物壁面緑化/屋上緑化の屋外温熱環境緩和効果について. 日本流体力学会誌「ながれ」, 24-5 (2005), pp. 497-503.  
DOI: 10.11426/nagare1982.24.497
- 13) 峰村太輔, 山田宏之, 山本幹雄, 中尾史郎, 中島敦司, 養父志乃夫; 屋上緑化による建築物に対する熱負荷の軽減効果についての実証的研究. 環境システム研究論文集, 30 (2002), pp. 277-283.  
DOI: 10.2208/proer.30.277
- 14) 横山仁, 上野卓哉, 吉岡恒太, 門屋真希子, 成田健一; コケを用いた軽量薄層型屋上緑化の温熱特性. 東京都環境科学研究所年報, (2012), pp. 180-183.
- 15) 藤井勇氣, 山田宏之; 屋上緑化植栽基盤における熱収支比較. 環境システム研究論文発表会講演集, 38 (2010), pp. 277-281.
- 16) 多田雄一, 田代崇郎, 坪井聡史; クズを利用した屋上緑化による熱環境改善効果について. 日本ヒートアイランド学会論文集, 8 (2013), pp. 1-6.
- 17) 鈴木弘孝; 建築物緑化の温熱環境改善効果に関する既往研究レビュー. 日本緑化工学会誌, 34-2 (2008), pp. 355-362.  
DOI: 10.7211/jjsrt.34.355
- 18) 山田宏之; 都市環境の改善における建築物緑化の意義と今後の展開. 日本緑化工学会誌, 34-2 (2008), pp. 333-337.  
DOI: 10.7211/jjsrt.34.333
- 19) 藤田 茂; 屋上緑化技術の課題と方向性. 日本緑化工学会誌, 34-2 (2008), pp.344-349.  
DOI: 10.7211/jjsrt.34.344
- 20) Omidreza Saadatian, Kamaruzzaman Sopian, Elias I. Salleh, Chin Haw Lim, Safa Riffat, Elham Saadatian, Arash Toudeshki and M.Y. Sulaiman; A review of energy aspects of green roofs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23 (2013), pp. 155-168.  
DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.022
- 21) Umberto Berardi, AmirHosein GhaffarianHoseini, Ali GhaffarianHoseini; State-of-the-art analysis of the environmental benefits of green roofs. *Appl. Energy*, 115 (2014), pp. 411-428.  
DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.10.047
- 22) Sergio Parizotto Filho and Roberto Lamberts; Investigation of green roof thermal performance in temperate climate: A case study of an experimental building in Florianópolis city, Southern Brazil. *Energy and Buildings*, 43 (2011), pp. 1712-1722.  
DOI: 10.1016/j.enbuild.2011.03.014
- 23) AmirHosein GhaffarianHoseini, Nur Dalilah Dahlan, Umberto Berardi, Ali GhaffarianHoseini, Nastaran Makaremi and Mahdiar GhaffarianHoseini; Sustainable energy performances of green buildings: A review of current theories, implementations and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25 (2013), pp. 1-17.  
DOI: 10.1016/j.rser.2013.01.010

- 24) 臼倉拓人, 加治屋亮一, 久保隆太郎, 藤原佑美; 屋上のコケ植栽による熱的性能に関する研究: (第 2 報) 測定実験データに基づく熱的解析. 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, (2005), pp. 433–436.  
DOI: 10.18948/shasetaikai.2005.1.0\_433
- 25) 橋田祥子, 馬蓉蓉, 加治屋亮一, 酒井孝司; 壁面コケ緑化が温熱環境に及ぼす影響に関する実測研究. 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, (2008), pp. 2219–2222.  
DOI: 10.18948/shasetaikai.2008.3.0\_2219
- 26) Yingying Wang, Chao Ma, Yanfeng Liu, Dengjia Wang and Jiaping Liu; Effect of moisture migration and phase change on effective thermal conductivity of porous building materials. *Int. J. Heat Mass Transf*, 125 (2018), pp. 330–342.  
DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.04.062
- 27) Zhang Lei, Pan Zhenhao, Zhang Yu and Meng Qinglin; Impact of climatic factors on evaporative cooling of porous building materials. *Energy and Buildings*, 173 (2018), pp. 601–612.  
DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.05.038
- 28) Dimitris Karamanis and Eftychios Vardoulakis; Application of zeolitic materials prepared from fly ash to water vapor adsorption for solar cooling. *Appl. Energy*, 97 (2012), pp. 334–339.  
DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.12.078
- 29) Dimitris Karamanis, Eftychios Vardoulakis, E. Kyritsi and A. Neren Ökte; Surface solar cooling through water vapor desorption from photo-responsive sepiolite nanocomposites. *Energy Convers. Manage*, 63 (2012), pp.118–122.  
DOI: 10.1016/j.enconman.2012.01.035
- 30) Jiang He and Akira Hoyano; Experimental study of cooling effects of a passive evaporative cooling wall constructed of porous ceramics with high water soaking-up ability. *Building and Environment*, 45–2 (2010), pp. 461–472.  
DOI: 10.1016/j.buildenv.2009.07.002
- 31) Andrew M. Coutts, Edoardo Daly, Jason Beringer and Nigel J. Tapper; Assessing practical measures to reduce urban heat: Green and cool roofs. *Building and Environment*, 70 (2013), pp. 266–276.  
DOI: 10.1016/j.buildenv.2013.08.021
- 32) Mattheos Santamouris; Using cool pavements as a mitigation strategy to fight urban heat island—A review of the actual developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26 (2013), pp. 224–240.  
DOI: 10.1016/j.rser.2013.05.047
- 33) Yinghong Qin and Jacob E. Hiller; Understanding pavement-surface energy balance and its implications on cool pavement development. *Energy and Buildings*, 85 (2014), pp. 389–399.  
DOI: 10.1016/j.enbuild.2014.09.076
- 34) Yinghong Qin and Jacob E. Hiller; Water availability near the surface dominates the evaporation of pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 111 (2016), pp. 77–84.

DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.063

- 35) Umberto Berardi, Pablo La Roche and Jose Manuel Almodovar; Water-to-air-heat exchanger and indirect evaporative cooling in buildings with green roofs. *Energy and Buildings*, 151 (2017), pp. 406–417.

DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.06.065

- 36) 田中稔; 粘土瓦ハンドブック. 技報堂出版, (1980), pp. 22–23.

- 37) 日本機械学会; 伝熱ハンドブック. (1993), pp. 375–376.

- 38) ダウ化工; スタイロフォーム製品カタログ, (2017).

<https://www.dowkakoh.co.jp/catalog.html> (2018.8.14 参照).

- 39) 西川兼康, 藤田恭伸; 伝熱学, 理工学社, (1982), pp. 303.

- 40) Kazuo Hisatake, Satoko Tanaka and Youko Aizawa; Evaporation rate of water in a vessel. *J. Appl. Phys.*, 73–11 (1993), pp. 7395–7401.

DOI:10.1063/1.354031

- 41) 上田政文, 芝亀吉; 水の蒸発速度に及ぼす自然対流の影響. 応用物理, 33–4 (1964), pp. 269–273.

DOI: 10.11470/oubutsu1932.33.269

- 42) 国土交通省 都市局公園緑地・景観課; 全国屋上・壁面緑化施工実績調査, (2019), pp. 1–13.

[http://www.mlit.go.jp/report/press/toshi10\\_hh\\_000290.html](http://www.mlit.go.jp/report/press/toshi10_hh_000290.html) (2019.12.1 参照).

- 43) 小石川真登, 小島仁志, 勝野武彦; コケ 2 種を用いた屋上・壁面緑化のための実験. 日本緑化工学会誌, 35–1 (2009), pp. 222–225.

DOI: 10.7211/jjsrt.35.222

## 第 5 章 結 論

ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は軽量で高い比強度を持つことから、自動車部品など様々な製品に用いられている。しかし、製品の製造過程においてスプルーなどの副産物が大量に作り出されており、そのほとんどが産業廃棄物として埋め立て処分されている。

また、乾燥剤や化粧品などに用いられているシリカも製品にできない副産物が大量に作り出されており、その有効利用が強く望まれている。

本研究では、廃 GFRP 並びに廃シリカの有効利用を目的に、これらの廃棄物を粘土と混合し焼成することで多孔質セラミックスを作製し、その材料特性を活かして、濁水ろ過材、染料吸着材、および屋上緑化材といった環境調和機能を有する材料の開発を行った。得られた成果は各章でまとめているが、本章ではそれらを総括した。

第 1 章では、本研究の背景および目的を述べ、本論文の内容と構成について示した。

廃 GFRP および廃シリカともに、既存の処理方法および利用方法に関する検討が十分とは言えないことから、これら廃棄物を粘土と混合し焼成することで多孔質セラミックスを作製することを提案した。また、これらセラミックスを用いた製品が実用化されれば、廃棄物の有用な処理方法となることから、製品の利用可能性について調査・検討することの意義は非常に大きい。

第 2 章では、GFRP から作製したセラミックスの特徴を利用し、河川や湖沼における濁りを減少させることを目的として、濁水を浄化するためのろ過材を開発した。

まず、ガラス繊維を 40%含有する GFRP を用いて、粘土と粉砕した GFRP の混合比、GFRP の粒径、および粘土と廃棄 GFRP の混合物の焼成温度を変更することにより、さまざまな細孔分布を持つセラミックス (GFRP/clay セラミックス) を作製した。次に、曲げ強度試験と透水性試験により、良好な透水性と曲げ強度を備えたセラミックスを作製できることが示された。さらに、高い透水係数を持つセラミックス試験片について、カオリンまたはシリカ粉末を混合した模擬濁水及び河川水のろ過試験を行った。

試験結果を以下にまとめる。

- (1) 廃 GFRP と粘土から 0.01cm/s 以上の透水性を有するセラミックスを作製できる。
- (2) 模擬濁水を使用したろ過試験により、セラミックス組織中の細孔径よりも大きい懸濁物質をろ過できることが確認できた。

(3) 粉碎された GFRP と粘土の混合率、GFRP の粒径およびセラミックスの焼成温度を変え  
ることにより、セラミックス組織内の細孔径をコントロールしたろ過材を作製できる。

以上のことから、様々な大きさの懸濁物質を含む濁水を物理ろ過できることが期待できる。  
今後の課題としては、現在、河川や湖沼の懸濁物質に対するろ過方法には、砂ろ過法や精密  
ろ過 (MF) 膜を用いた処理が行われていることから、これらとの比較を行いながら、また既  
存の浄化技術との組み合わせも視野に入れ、GFRP/clay セラミックスの最適な利用方法につ  
いて検討を進めていく必要がある。本セラミックスは、粘土同士または粘土とガラス繊維が  
焼結することで強度を有していることから、ろ過の際に目詰まりを起こした場合でも、高圧  
水やブラシを用いた洗浄、逆洗浄によるろ過能力の回復が可能である点が優れているものと  
考えられる。

第 3 章では、染色工場排水などの産業排水による放流先の負荷を低減させることを目的と  
して、GFRP から作製した多孔質セラミックス (GFRP/clay セラミックス) の特徴を染料の除  
去 (吸着ろ過) に利用した。これは、還元焼成した GFRP/clay セラミックスが酸化焼成した  
セラミックスよりも高い比表面積を持つこと、およびセラミックスの原料である粘土がイオ  
ン交換機能を有するためである。

まず、GFRP/clay セラミックスをベースとする染料吸着材料は、粉碎した GFRP を粘土と混  
合し、加圧成型後の混合物を焼成することによって作製した。具体的には、粘土と破碎した  
40%GF/GFRP の混合率と焼成雰囲気調整することによって数種類のセラミックスを作製し  
た。次に、メチレンブルー (MB) 染料を用いた吸着試験は、攪拌速度を制御しながらセラミ  
ックスを MB 水溶液内で混合し、時間経過に伴う MB 染料濃度を測定した。

試験結果を以下にまとめる。

- (1) 1073 K で還元焼成した GFRP/clay セラミックスは、同温度で酸化焼成した GFRP/clay セ  
ラミックスおよび Clay セラミックスよりも高い MB 染料吸着能力を有していた。
- (2) 還元焼成したセラミックスの MB 染料吸着性は、GFRP 混合率の増加とともに向上した。
- (3) 優れた染料吸着能力を有するセラミックスは、プラスチック炭化物を多く含んでおり、  
さらに高い比表面積および高い気孔率を有していることが明らかとなった。

以上のことから、焼成を還元雰囲気で行うことで、これまでの研究では得られなかったセ  
ラミックス組織内にプラスチック炭化物を含んだセラミックスを作製することができた。  
これは、廃 GFRP に含まれるガラス繊維とプラスチックの両方を新材料に利用できる可能を  
示唆している。加えて、還元焼成方法を確立することで、ナノ気孔、高い気孔率、および高い

比表面積を有するセラミックスを作製できる可能性があるものと考えられる。

今後の課題としては、本研究で使用した MB 染料が繊維染色に使用されている例は少ないため、主要な染料であるアゾ染料（コンゴレッドなど）を使用した吸着試験を検討する必要がある。加えて、染料吸着材の評価方法として吸着等温線の測定や他の吸着材との比較についても検討する必要がある。ただし、本研究で作製したセラミックスの比表面積と比較して一般的な活性炭の比表面積は非常に大きいため、活性炭の代替品といった位置付けではなく、セラミックスを使った染料吸着システムを提案することが必要であると考えられる。セラミックスの還元焼成方法の確立、吸着対象とする染料の選定、および吸着能力の評価方法について十分とは言えないため引き続き検討する必要がある。

第 4 章では、シリカ副産物のリサイクル、およびヒートアイランド現象の緩和を目的として、廃シリカ粉末を粘土と混合し、焼成することにより多孔質セラミックス（Silica/clay セラミックス）を作製した。作製したセラミックが高い吸水性及び低熱伝導性を有することを活かして、このセラミックに苔を貼り付けた苔緑化材を作製した。

苔緑化材の日射熱による温度上昇の抑制効果や、苔緑化材を屋上に設置した際の日射熱流入の抑制効果を確認するために、ハロゲンランプを用いた模擬日射実験及びフィールド実験を行い、緑化材の温度低減効果に及ぼす水分の蒸発熱の影響について検討するために、実験から得られた水分の蒸発率から蒸発熱を見積もり、その蒸発熱を考慮して有限要素解析により苔緑化材の温度変化をシミュレートした。さらに、苔緑化材を屋上に設置した際に、屋内への熱の流れを減少させることができるかどうかを検証するために、模擬構造物を使用した熱流束測定を行い、試料の裏面と模擬構造物の屋上床面の間の熱流を確認した。

実験結果を以下にまとめる。

- (1) 実験結果より、吸水状態の Silica/clay セラミックスおよび苔緑化材は日射熱による温度上昇を抑制できる。
- (2) Silica/clay セラミックスおよび苔緑化材の抑制効果の違いは吸水容量の違いによる。
- (3) 吸水状態の苔緑化材を屋上に設置した場合、日射熱による屋内への熱の流入をほぼ 1 日中防ぐことができる。
- (4) 有限要素解析結果より、吸水状態の試料の温度上昇抑制効果の主要因は水分の蒸発熱である。

以上のことから、本研究では廃シリカと粘土から日射熱低減効果を有する苔緑化材を作製することができた。また、これまで現象論で報告されてきた吸水状態の屋上緑化材の日射熱

低減効果について、水分蒸発熱によるものであることを有限要素解析により定量的に解析した。解析には水分蒸発熱が必要であったことから、苔緑化材を用いた日射実験を行い、得られた水分蒸発率から水分蒸発熱を概算する方法を提案した。

ここで、苔緑化材を屋上に設置した際には、制限重量  $60 \text{ kg/m}^2$  の半分以下で済むことに加え、既存の屋上緑化材と比較して、次の点が優れているものと考えられる。

- (1) 既存工法では、防水シート上に植栽基盤パネル、軽量土壌、土壌固定ネット等を設置する必要があるが、苔緑化材は、基盤となる Silica/clay セラミックスが  $5 \text{ MPa}$  以上の曲げ強度を有しているため、接着剤等を使用して屋上部材に直接、または防水シート上に貼り付けることができる。
- (2) セダムや芝生を設置する場合は、これらの根が防水シートを貫入しないように防根シートが必要であるが、苔緑化材は、苔が根を張らないことから基盤となる Silica/clay セラミックスの下部に特別な対策は必要ではない。
- (3) セダムや芝生を設置する場合は、花柄摘み、芝刈り、および施肥を定期的に行う必要がある。加えて、土層厚の管理も必要であることから、メンテナンスには知識と労力が必要であるが、苔緑化材は、時間制御可能な散水装置を組み合わせることで灌水を自動化した。1日2回の灌水で済むこと、苔の生育も遅いことからメンテナンスをほとんど必要としない。

今後の課題として、苔緑化材の製造方法や設置方法についてコスト面も考慮した最適な方法を引き続き検討する必要がある。

以上より、本研究によって廃 GFRP 並びに廃シリカと粘土を混合し焼成することで多孔質セラミックスを作製することが可能であること、これらセラミックスの材料特性を活かして、濁水ろ過材、染料吸着材、及び屋上緑化材に利用できる可能性を示した。

本研究成果が廃棄物の有効利用ならびに循環型社会構築の一助となることを願う。

## 謝 辞

本論文は、著者が宮崎大学大学院農学工学総合研究科に所属した3年の間に、木之下広幸准教授の御指導の下に行った研究成果を取りまとめたものです。研究の遂行および論文の執筆にあたり、多くの方々に御指導、御助言をいただきました。

宮崎大学工学教育研究部准教授 木之下広幸先生には、厳しくも温かい懇切丁寧な御指導、御教授を賜りました。その他、外部資金の申請、学会、セミナー、および国際会議の出席など様々な経験をさせていただき、先生の教育研究活動に対する取り組みから多くの事を学ばせていただきました。先生の常々の御厚意と御指導を賜りましたことに、心より御礼申し上げます。先生から学んだ事を胸に、これからも仕事と研究活動に励んでいきたいと思いをします。

宮崎大学工学教育研究部教授 申炳録先生には、本研究に関する御指導、本研究の位置づけに関する御助言をいただきました。また、講義ではタービン及びコンプレッサーのメカニズムについての知識を得ることができました。深く感謝申し上げます。

宮崎大学工学教育研究部教授 土手裕先生には、本研究に関する御指導、研究のまとめ方に関する御助言をいただきました。また、実験機器を使用させていただき研究を進めることができました。深く感謝申し上げます。

宮崎大学工学教育研究部教授 鈴木祥広先生には、本研究に関する御指導、検討が不足している項目に関する御助言をいただきました。学部生の頃より研究に関するお話を伺い、また研究に取り組まれる姿勢から多くのことを学びました。深く感謝申し上げます。

宮崎大学工学教育研究部教授 森田千尋先生には、本研究に関する御指導、解析に関する御助言をいただきました。私の業務と学業の両立について気にかけていただき、親身になってアドバイスをいただきました。深く感謝申し上げます。

宮崎大学農学部教授 雉子谷佳男先生には、本研究に関する御指導、既存技術との比較に関する御助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

今後とも宜しくお願い申し上げます。

宮崎大学教育学部准教授 湯地敏史先生，宮崎大学国際連携センター准教授 伊藤健一先生，元宮崎大学 岡村好美先生ならびに瀬崎満弘先生，モンクット王工科大学トンプリー校電気技術教育学科准教授 Narong Mungkung 先生，富士シリシア化学株式会社 藤崎稔氏には，共同研究者として試料やデータの御提供，及び御助言をいただきました。また，宮崎大学産学・地域連携センター准教授 境健太郎先生，宮崎大学工学部教育研究支援技術センター 原口智宏氏ならびに金丸慎太郎氏には，本研究における機器分析関連で御協力，及び御助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

本研究を遂行にあたり，木之下研究室を卒業・修了された多くの方々の御協力をいただきました。安田雄祐氏，上運天柊太氏，後藤彰吾氏，田中絢子氏，岩崎勇斗氏，王迪柯氏，河野光貴氏，有馬理菜氏，本田敦亮氏，葛西海人氏，金子量一氏，櫛間敦貴氏，東未沙貴氏，山下優氏，三浦直弥氏，大坪高広氏，神近啓太氏，川野凌我氏，川辺啓太氏，岩倉由幸氏，Khairul Azhar Bin Mokhtar 氏に心より感謝申し上げます。

また，現在，同研究室に在籍中である博士前期課程 2 年の池田侃也氏，畑奉佑氏，博士前期課程 1 年の佐々木航矢氏，学部 4 年生の大峰智也氏，濱砂太一氏，宮川侑子氏，吉田愛氏，池田朋生氏，市吉凌氏に御協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

今回の博士後期課程進学というキャリアアップについて応援いただき，また研究活動で不在の際の業務をフォローいただきました宮崎大学工学部教育研究支援技術センター職員の皆様，多くの場面で御助言をいただきました宮崎大学工学教育研究部准教授 李春鶴先生，助教 神山惇先生に心より感謝申し上げます。

最後に私事になりますが，博士後期課程への進学を応援し，深夜・休日にまでおよぶ研究活動に対し惜しめない協力をし，私を支えてくれた妻 恵美子，息子 颯汰，また私達家族を応援してくれた両親ならびに妻の両親に深く感謝の意を表すとともに，本論文を結びます。

2019 年 3 月

安井 賢太郎