

半水石膏に含まれるフッ素の不溶化技術

Stabilization Technology for Fluorine Contaminated Bassanite

蓬萊秀人	Hideto HORAI	(日工(株))
亀井健史	Takeshi KAMEI	(宮崎大学工学部)
松田哲夫	Tetsuo MATSUDA	((元)西日本高速道路(株))
伊藤哲男	Tetsuo ITO	(西日本高速道路(株))
出口宗浩	Muneharu DEGUCHI	(西日本高速道路(株))

廃石膏ボードから製造した半水石膏を母材とするセメント安定処理の固化材を軟弱地盤などに適応させる場合、半水石膏に含有しているフッ素化合物が地下水や雨水に溶出して土壌の環境基準を超過することがある。本研究では、半水石膏から溶出するフッ素を対象とし、高炉セメント B 種に含まれるアルミナと酸化カルシウムが半水石膏と水和反応を経てエトリンガイトを生成し、これがフッ素の不溶化に有効であることを明らかにしている。合わせて、半水石膏に対する高炉セメント B 種の添加量を変化させ、フッ素溶出濃度とエトリンガイト生成量との間に密接な相関関係があることを示している。

キーワード：廃石膏ボード，半水石膏，エトリンガイト，フッ素，溶出試験
(IGC : K-0, K-6, D-10)

1. はじめに

石膏ボードは、耐火性、遮音性、経済性、施工性など従来の日本家屋の土壁に比べて優れることから、天井材や壁材として一般的に使用されている。しかしながら、近代の標準的な日本家屋の耐用年数は欧米のそれに比較して短く、平均的には 30 年程度とされている。日本家屋の耐用年数が短いことから、戦後普及した石膏ボードを内装材として使用した家屋の解体に伴い、産業廃棄物として大量の石膏ボードの廃棄物（以下、廃石膏ボード）が発生し社会問題にまで発展している。

年間における廃石膏ボードの発生量は、200 万トンに迫る勢いで増加しており¹⁾、国内の石膏ボード生産量が 500 万トンであることから、廃石膏ボードの発生量は将来増加するものと予測されている。さらに、廃石膏ボードはフッ素の溶出や硫化水素の発生因子となることから²⁾、その最終処分方法が法律で厳しく規制されており、現在の法律では管理型の最終処分場に処分することが義務付けられている。このことから、各地方自治体における管理型の最終処分場が廃石膏ボードで満杯となり、受け入れを禁じている自治体もある³⁾。

このような社会情勢のなか、循環型社会の構築を急ぐ必要性が叫ばれている。特に、廃石膏ボードから紙を除去し、粉碎して得られる廃石膏粉を加熱処理して水硬性の半水石膏を製造し、軟弱地盤の改良材としての適応性に関する

研究が数多く試みられている^{4~7)}。廃石膏を母材とした半水石膏を土壌の改良材としてリサイクルする場合、石膏に含有しているフッ素が地下水などの影響を受けて溶出し、土壌の環境基準⁷⁾である 0.8mg/l を超過する場合がある。したがって、土壌の改良材として半水石膏を適応する場合、物理的および化学的にフッ素の溶出や流出を抑制する必要がある。

一方、筆者らが行った既往の研究⁹⁾では、工業的に成分調整された MC クレー（カオリン）に含水比が 140% になるように加水した高含水比の軟弱地盤を対象とし、これに高炉セメント B 種を 5%、半水石膏を 10~50% の範囲で添加してセメント安定処理した供試体を作製し、その後、供試体を 28 日間気中養生しフッ素の溶出濃度を検討している。その結果、最もフッ素の溶出濃度が高いと考えられる半水石膏の添加量が 50% の供試体からも土壌の環境基準 (0.8mg/l) を上回るフッ素の溶出濃度は検出されなかったことを報告している。また、フッ素溶出濃度が低下するメカニズムとして、高炉セメント B 種を少量添加することによりエトリンガイトが生成し、エトリンガイトの OH 基や SO₄²⁻基がフッ素イオンと置換してエトリンガイト内部にフッ素を固定する。このようにして、フッ素の溶出濃度を基準値以下に抑えるものと推定している⁹⁾。

本研究では、半水石膏から溶出するフッ素を対象とし、高炉セメント B 種に含まれるアルミナと酸化カルシウムとが半水石膏と水和反応を経てエトリンガイトを生成し、



写真-1 半水石膏製造装置

表-1 半水石膏製造装置で製造した半水石膏の構成割合

種類	加熱処理前①		加熱処理後②		増減 (②-①)	
	重量%	mol%	重量%	mol%	重量%	mol%
二水石膏	98.30	97.94	11.90	10.14	-86.40	-87.80
半水石膏	1.00	1.18	75.30	76.08	74.30	74.89
無水石膏	0.70	0.88	12.80	13.79	12.10	12.91

これがフッ素不溶化に有効であることを明らかにしている。合わせて、半水石膏に対する高炉セメント B 種の添加量を変化させ、フッ素溶出濃度と粉末 X 線回折によるエトリンサイト生成量との間に密接な相関関係があることを示している。そして、エトリンサイトの生成量を増加させることがフッ素不溶化に最も有効であることを結論付け、エトリンサイトの生成量は高炉セメント B 種のアルミナにより支配されることを推定している。最後に、アルミナ源として石炭灰などを補助添加材として添加することが経済的に有効であることを示唆している。

2. 実験に用いた材料

2.1 半水石膏

石膏は、結晶水の違いから二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)、無水石膏 (CaSO_4) に分類することができ、半水石膏には結晶構造の違いから α 型と β 型の 2 種類が存在する。さらに、無水石膏には III 型、II 型、I 型が存在し、III 型には α 型と β 型の二種類が存在する。このように石膏は、結晶水や結晶構造の違いから 7 種類に分類することができる¹⁰⁾。二水石膏から半水石膏に転化する反応式を式 (1) に、半水石膏から無水石膏に転化する反応式を式 (2) に示す。

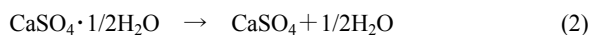
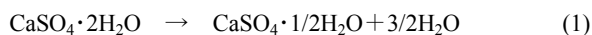


表-2 半水石膏の基本物理特性⁷⁾

ρ_s (Mg/m^3)	D_{10} (mm)	D_{30} (mm)	D_{50} (mm)	D_{60} (mm)	均等 係数 U_c	曲率 係数 U_c'
2.640	0.220	0.370	0.500	0.600	2.73	1.040

表-3 高炉セメント B 種の化学構成成分¹¹⁾

構成成分	割合%
SiO_2	26.30
Al_2O_3	8.70
Fe_2O_3	1.90
CaO	54.10
MgO	3.70
SO_3	2.00
Na_2O	0.26
K_2O	0.42
R_2O	0.54
TiO	0.69
P_2O	0.08
MnO	0.28
Cl	0.01
Ig.loss (強熱減量)	0.80
Insol. (不溶残分)	0.20

本研究で用いた半水石膏は、筆者らが開発した半水石膏製造装置で製造したものを試験材料として用いた。写真-1 に示す半水石膏製造装置は、廃石膏ボードから紙を取り除き粉砕した二水石膏粉を加熱処理することによって β 型の半水石膏を製造する装置である。以下、材料の流れを説明する。まず、粉砕した二水石膏を投入ホップに投入し、ホップ下部のスクリーフィーダでロータリーキルンへ定量供給する。ロータリーキルンには、加熱バーナが搭載されており、燃料を燃焼させることにより発生する熱風と二水石膏とをロータリーキルン内部で効率よく直接接触させることにより、二水石膏を $130 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱することができる。この半水石膏製造装置では、二水石膏を投入してから約 5 分で半水石膏を製造して排出することができる。表-1 に本半水石膏製造装置で製造した半水石膏の構成割合を、表-2⁷⁾ に半水石膏の基本物理特性を示す。表-1 より、実験に用いた半水石膏の構成割合は、二水石膏が 11.90%、半水石膏が 75.30%、無水石膏が 12.80% となっており、水硬性を示す半水石膏と無水石膏の割合が全体の 88% 以上を占めている。

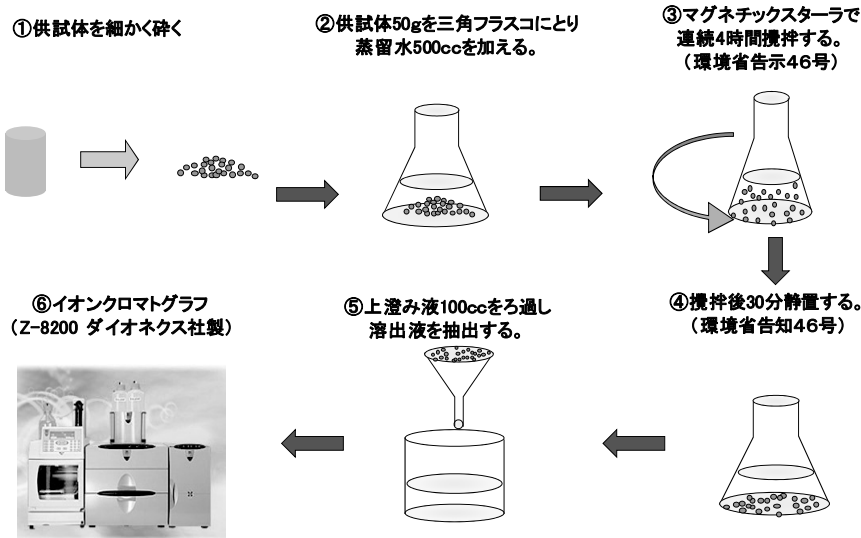


図-1 13号法溶出試験方法

2.2 高炉セメントB種

高炉は、鉄鉱石とコークスを混合して高温に加熱し、鉄鉱石の主成分である酸化鉄をコークスで還元して鉄を製造する縦型の炉である。鉄の純度を上げるために生石灰を高炉に投入し、鉄鉱石に含まれている不純物をこの生石灰で吸収分離する。溶融して不純物を吸収した生石灰を急冷したものが高炉スラグである。

高炉セメントは、この高炉スラグをセメントクリンカーに混合して生産されており、品質はJIS R 5211で規定されている。高炉スラグの混合割合により、A種(5%を超え30%以下)、B種(30%を超え60%以下)、C種(60%を超え70%以下)が規定されている。本研究で用いた高炉セメントB種の化学成分を表-3¹¹⁾に示す。エトリンガイトの構成成分であるアルミナは8.70%、酸化カルシウムは54.10%含有している。また、セメント安定処理材としてセメントを過度に添加する場合には六価クロムの溶出が懸念されることから、セメントの添加率を可能な限り少なくすることが望ましい。

3. 実験方法

3.1 供試体の作製

本研究では、エトリンガイト生成量とフッ素溶出濃度との関係を明らかにするために、外乱要因と考えられる土を用いずに固化材である半水石膏のみをベースとした配合設計を行った。供試体の作成は、高含水比の軟弱粘性土の安定処理を対象とした土の締固めを行わない供試体の作製方法にしたがった¹²⁾。まず、半水石膏に対してセメント添加率(C/B、Cは高炉セメントB種の質量をBは半水石

膏の質量を表す)を0%、2%、4%、8%、16%、32%の6配合に設定した。つぎに、半水石膏に対して含水比(W/B、Wは水の質量を表わす)を100%として供試体とした。供試体の養生期間は28日を設定し、室温(20±2℃)、相対湿度(35~45%)の環境下で、所定の養生期間まで気中養生した。

なお、供試体の養生期間を28日としたのは、筆者らの既往の研究^{4)~7) 9)}で軟弱地盤に半水石膏を母材とする固化材を添加したセメント安定処理土の一軸圧縮強さを検討しているが、これとの整合性をはかるためである。

3.2 検液の作製

28日を経過した供試体に対して、環境庁告示13号法(以後13号法、昭和48年2月17日付け環境庁告示、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法)に基づきフッ素溶出試験の検体を作製した。また、供試体の混練水ならびに13号法による溶媒には、水質の違いによるフッ素イオン濃度の影響が最も少ないと考えられる蒸留水を用いた。具体的には、供試体50gについて蒸留水500gを加えてスターラで4時間攪拌し、上澄み液を濾過して検体とした。図-1に13号法の溶出試験方法を示す。

3.3 フッ素溶出濃度の分析

フッ素の溶出濃度は、JIS K0400-35-30水質イオンの液体クロマトグラフィーによる溶存フッ化物、塩化物、亜硝酸、オルトリン酸、臭化物、硝酸及び硫酸イオンの定量に基づきイオンクロマトグラフ(Z-8200ダイオネックス社製)を用いてフッ素溶出濃度を求めた。

3.4 エトリンガイトのX線回折強度

供試体10gを乳鉢にとり、試料を十分に磨り潰してから約2gの試料を粉末X線回折装置に掛けた。エトリンガイ

表-4 実験に用いた材料のフッ素溶出濃度 (mg/l)

半水石膏	高炉セメント B 種
6.60	0.58

トの生成量は、JIS K0131 X 線回折分析通則に基づき粉末 X 線回折装置 (RINT2000 リガク製) によりエトリンガイ ト量を求めた。

3.5 供試体製作時の pH 値測定

供試体製作時に、堀場製作所製の pH 濃度計 (Z-55) を用いて供試体の自由水の水素イオン濃度を求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 実験に使用した材料のフッ素溶出濃度

まず、本研究で使用した材料のフッ素溶出濃度を明らかにしておく必要がある。各使用材料におけるフッ素溶出濃度の分析は、図-1 に示す 13 号法に基づき実施した。具体的には、実験に用いた材料を 50g 採取し 500g の水を加えて約 4 時間スターラで攪拌させ自然沈降させたものを濾過して検液とした。水はフッ素イオンの影響がないと考えられる蒸留水を用い、イオンクロマトグラフィによりフッ素溶出量を求めた。実験に使用した半水石膏と高炉セメント B 種から溶出したフッ素の溶出濃度を求めた結果を表-4 に示す。表より、半水石膏からは土壤の環境基準の 8 倍に相当する 6.60mg/l、高炉セメント B 種からは土壤の環境基準の 0.8mg/l を下回っているが 0.58mg/l のフッ素の溶出濃度が検出された。

半水石膏は、排煙脱硫石膏を原材料とする石膏ボードを母材とすることから、一定のフッ素化合物の混入が予測される。化石燃料を燃やして発生する有害な酸性ガスである硫酸化合物は、炭酸カルシウムや水酸化カルシウムを燃焼排ガス中に投入して、式 (3) と式 (4) に示す化学反応を利用して除去され、その副産物として石膏を得ることが知られている。



このようにして得られた排煙脱硫石膏は、石膏ボードやセメントの原材料としてほぼ 100% 再利用されている。特に、排煙脱硫石膏は石膏ボードとして 228 万トンが再利用されているとの報告¹³⁾がある。

さらに、この反応と並行して燃料に含有している微量のフッ素化合物が燃焼してフッ化水素を生成するが、このフッ化水素が炭酸カルシウムや消石灰と反応してフッ化カルシウムを生成する。反応式は式 (5) と式 (6) に示す通りである。

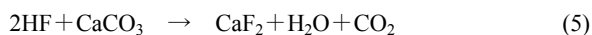
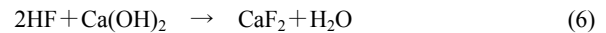


表-5 フッ化カルシウムの化学特性¹⁴⁾

式量 (g/mol)	密度 (g/cm ³)	融点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (g/100ml)
78.07	3.18	1,402	2,500	0.0015

表-6 実験に用いた材料のフッ化カルシウム推定含有量 (mg/kg)

半水石膏	高炉セメント B 種
135.47	11.91



このようにして生じたフッ化カルシウムが排煙脱硫石膏に混入し、石膏ボードの原料として石膏ボードメーカーに引き取られて石膏ボードが製造される。フッ化カルシウムは乾燥状態では非常に安定で人畜無害であるが、水の存在で溶解してフッ素の溶出濃度が環境基準を超過することがある。

一方、高炉セメント B 種は、高炉スラグを 30~60% 含有している。高炉スラグは、鉄鉱石とコークスにより鉄銑を製造するときに鉄鉱石の不純物を吸い取るために生石灰を投入するが、この鉄鉱石の不純物に少量のフッ素化合物が含まれているものと考えられる。

つぎに、半水石膏ならびに高炉セメント B 種に含まれているフッ素化合物として、最も多く含まれていると考えられるのがフッ化カルシウムである。フッ化カルシウムは螢石の主要成分であり、フッ素単体を取り出す原料でもある。フッ化カルシウムの溶解度ならびに化学特性を表-5¹⁴⁾に示す。表より、フッ化カルシウムの溶解度が 0.0015g/100g (18°C) であることから、表-4 に示す各材料のフッ素溶出濃度より、フッ化カルシウムの含有量を明らかにする。

ここで、カルシウム (Ca) の原子量を 40、フッ素 (F) の原子量を 19 とすると、フッ化カルシウム (CaF₂) の分子量は 78 となる。また、土壤の環境基準のフッ素溶出濃度は水溶液中のフッ素イオン量を示していることに対して、フッ化カルシウムの溶解度はフッ化カルシウムの溶解量を示していることに注意して検討する。

まず、実験に用いた半水石膏のフッ素溶出濃度が 6.6mg/l であったことより、表-5¹⁴⁾の溶解度の単位を mg/l とフッ素イオン基準に揃えると、 $0.0015 \times 10 \times 1,000 \times 38 / 78 = 7.3\text{mg/l} > 6.6\text{mg/l}$ であることから、フッ化カルシウムは飽和に達していないことがわかる。したがって、半水石膏に含まれているフッ化カルシウムが全量溶出したものと考えることができる。また、13 号法の分析方法より、50g の検体を 500g の水で溶出させることから、100g の検体を 10 の水で溶出させることに相当し、半水石膏 100g 中に 6.6mg のフッ素 (F) が含有していることを示している。したがって、含有しているフッ化カルシウム (CaF₂) 量は、

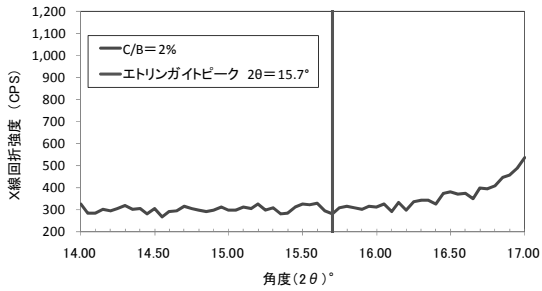


図-2 X線回折波形 (C/B=2%)

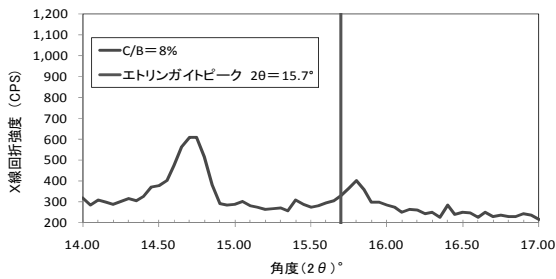


図-3 X線回折波形 (C/B=8%)

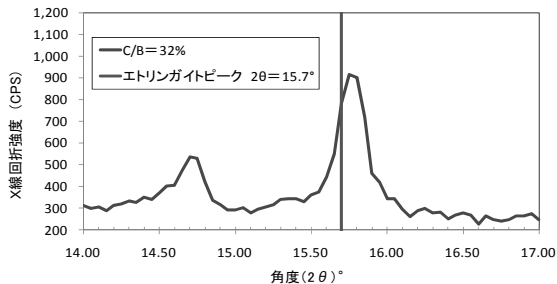


図-4 X線回折波形 (C/B=32%)

$6.6 \times 1,000 / 100 \times 78 / (19 \times 2) = 135.47 \text{mg/kg}$ となる。同様にして、高炉セメント B 種には、 $0.58 \times 1,000 / 100 \times 78 / (19 \times 2) = 11.91 \text{mg/kg}$ のフッ化カルシウムを含有している計算結果となる。表-6 にフッ素溶出濃度から求めた半水石膏と高炉セメント B 種に含まれるフッ化カルシウム推定含有量を示す。両者とも土壤の環境基準であるフッ素及びその化合物の含有量基準 $4,000 \text{mg/kg}$ を下回っている。

4.2 エトリンガイト生成量と X 線回折強度

図-2 は、C/B=2%の X 線回折波形を示している。また、横軸に X 線回折角度 (2θ)° を、縦軸に X 線回折強度 (CPS) を示す。エトリンガイトの特性より回折角度 $2\theta = 15.7^\circ$ にピークを示すことから、回折角度 $2\theta = 15.7^\circ$ の CPS 強度でエトリンガイトの生成量を相対的に評価する。図より、X 線回折角度 $2\theta = 15.7^\circ$ のピークがほとんど認められないことから、エトリンガイトの生成量が非常に少ないことがわかる。

表-7 C/B (%) とフッ素溶出濃度・CPS・pH 値一覧

C/B (%)	フッ素溶出濃度 (mg/l)	pH 値	エトリンガイト X 線回折強度 (CPS)
0	6.60	7.95	0
2	2.20	9.82	0
4	2.83	10.53	16
8	2.91	11.13	21
16	1.13	11.39	75
32	0.63	11.70	128

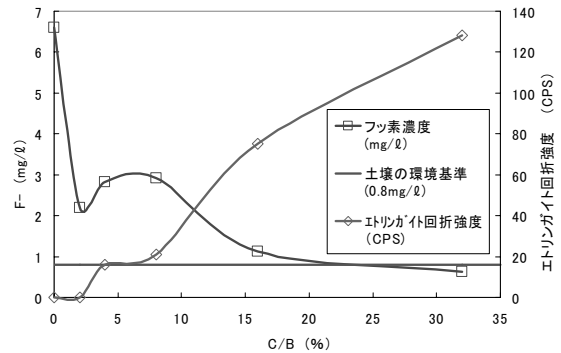


図-5 C/B とフッ素溶出濃度とエトリンガイト X 線回折強度 (CPS) との関係

図-3 は、C/B=8%の X 線回折強度を示している。図より、エトリンガイト特有の $2\theta = 15.7^\circ$ のピーク強度が増大しているのがわかる。

図-4 は、C/B=32%の X 線回折強度を示している。図より、エトリンガイト特有の $2\theta = 15.7^\circ$ に明瞭なピークが認められ、エトリンガイトの生成量が多いことを裏付けている。

なお、粉末 X 線回折に関しては、無機質の定性分析に利用されるが定量分析には精度面であまり有効ではない。したがって、特定のピーク ($2\theta = 14.00^\circ$) を指標として、相対的にエトリンガイトの生成量を評価した。本研究の範囲においてエトリンガイト生成量を相対的に評価しても論旨に影響を与えないものと考えられる。

4.3 C/B (%) とフッ素溶出濃度およびエトリンガイト生成量

本研究で実施した各配合における分析結果を表-7 に示す。表は左から、供試体の配合 (C/B)、フッ素溶出濃度、供試体製作時の pH 値、エトリンガイト X 線回折強度 (CPS) である。表より、C/B=0%および C/B=2%のエトリンガイトの X 線回折強度 (CPS) が 0 を示しているが、これはエトリンガイトの生成量が極微量で、粉末 X 線回折装置で検知限界以下であったことを意味する。

図-5 は、C/B (%) とフッ素溶出濃度 (mg/l) および C/B (%) とエトリンガイト X 線回折強度 (CPS) との関係を示している。図より、C/B=0%に着目すると、フッ素

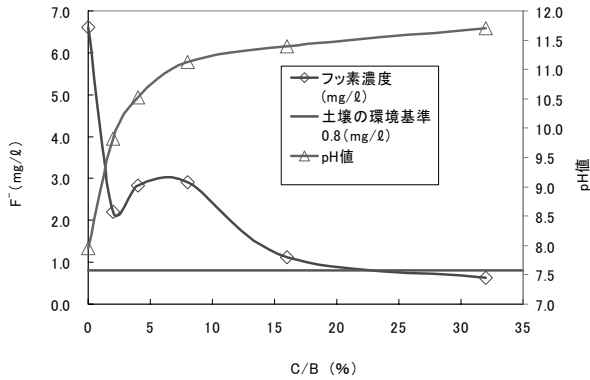


図-6 C/B とフッ素溶出濃度と pH 値との関係

溶出濃度は6.6mg/l と土壤の環境基準である0.8mg/l の8倍を上回る高濃度の値を示している。これは石膏ボードの原料である石膏が排煙脱硫石膏由来であることを裏付けている。また、表-6 に示すように、フッ素化合物がフッ化カルシウム換算値で135.47mg/kg 含有していることが推定される。さらに図より、C/B=2%以上で急激にフッ素溶出濃度が低下し、C/B=4%でフッ素溶出濃度が少し上昇するもののC/B=8%で再び減少に転じ、C/B=32%以上で土壤の環境基準である0.8mg/l をクリアする値まで低下している。

一方、図-5 のエトリンガイト生成量に関して、C/B=0~2%の範囲では粉末 X 線回折装置の検知限界以下でエトリンガイトを確認することはできない。しかし、C/B=4%以上でエトリンガイトの生成が明瞭に認められるようになり、C/B=4%~8%では緩やかに増加し、C/B=8%以上で急激にエトリンガイト生成量が増加していることがわかる。このことから、エトリンガイト生成量とフッ素溶出濃度との間に密接な相関が認められる。

図-6 は、C/B (%) とフッ素溶出濃度および供試体作成時の pH 値との関係を示す。表-7 と図より、C/B=0%は pH7.95 とほぼ中性を示しているが、C/B=2%以上でアルカリ性に転じ、C/B=8%以上では pH11 以上の強アルカリ性を示している。これは、高炉セメント B 種に含まれている酸化カルシウム (CaO) が自由水に溶けて水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) に、同様にアルミナ (Al₂O₃) が水溶して水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) に変化したことを裏付けている。

また、図-5 と図-6 より、エトリンガイト生成量と pH 値との間に一見相関があるように思われる。しかしながら、エトリンガイトの原材料であるアルミナと酸化カルシウムとが高炉セメント B 種から供給され、なおかつ、水溶することにより強アルカリ性を示す。このため C/B (%) とエトリンガイト生成量との間に相関があっても pH 値とエトリンガイト生成量との間に相関があるとはいえない。言い換えれば、エトリンガイトの生成を司るポゾラン反応がアルカリ環境下でおこることが知られていることから、アルカリ環境下であることがエトリンガイト生成のための条件の一つであって、pH 値とエトリンガイト生成量との

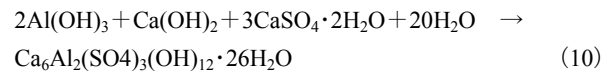
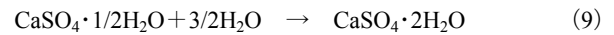
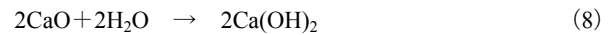
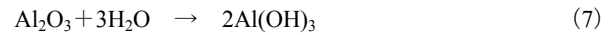
表-8 理想上のエトリンガイト生成量

C/B (%)	Al ₂ O ₃ (g/kg)	CaO (g/kg)	エトリンガイト (g/kg)
0	0.00	0.00	0.00
2	<u>1.74</u>	10.82	21.39
4	<u>3.48</u>	21.64	42.78
8	<u>6.96</u>	43.28	85.57
16	<u>13.92</u>	86.56	171.13
32	<u>27.84</u>	173.12	342.27

間に相関があるとはいえないと考える。

4.4 理想のエトリンガイト生成量

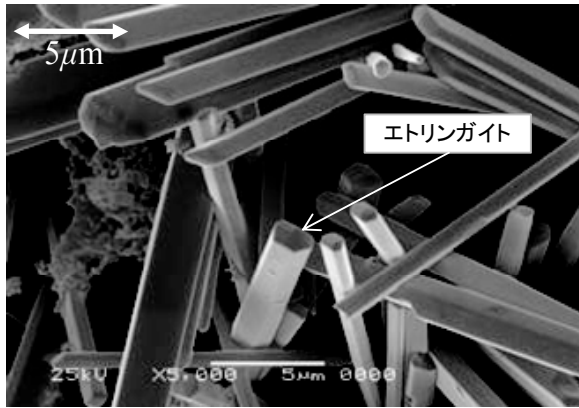
エトリンガイトの生成反応はつぎのように示すことができる。



式 (7) は、高炉セメント B 種に含まれているアルミナが自由水と反応して水酸化アルミニウムとなる反応を示す。同様に式 (8) は、高炉セメント B 種に含まれている酸化カルシウムが自由水と反応して水酸化カルシウムとなる反応を、式 (9) は、半水石膏が自由水と反応して二水石膏となる反応を示す。式 (10) は、式 (7)、(8)、(9) で生成した水酸化物と二水石膏とが反応してエトリンガイトを生成する反応を示す。これらの関係より、エトリンガイト生成の化学当量比は、mol 比で Al₂O₃ : CaO : CaSO₄·1/2H₂O=1 : 3 : 3 である。それぞれの式量 Al₂O₃=102, CaO=56, CaSO₄·1/2H₂O=145 であることから、質量比は Al₂O₃ : CaO : CaSO₄·1/2H₂O=1 : 1.64 : 4.26 となる。

表-3¹⁰⁾より、高炉セメント B 種にはアルミナが 8.70%、酸化カルシウムが 54.10%含まれている。これに基づき高炉セメント B 種の添加率 C/B (%) ごとの理論上のエトリンガイト生成量を計算で求めたのが表-8 である。表中には左より C/S (%), 半水石膏 1kg に対するアルミナ量 (g/kg), 同様に、酸化カルシウム量 (g/kg), エトリンガイト生成量 (g/kg) を示す。また、表中の赤字 (アンダーライン) は、エトリンガイト生成時に不足する成分を示している。

たとえば、C/B=8%の計算を示すと、エトリンガイトの式量は Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O=1,254 であることから、半水石膏 1kg 当りに対するアルミナ量は、Al₂O₃= (0.08 × 0.087) × 1,000=6.96g, 酸化カルシウム量は、CaO= (0.08 × 0.541) × 1,000=43.28g, 酸化カルシウム量はアルミナ量の 1.65 倍以上存在するのでエトリンガイト生成量はアルミナ量に支配されることがわかる。これにより、エトリンガイトの生成量は 6.96/102 × 1,254=85.57g となる。これらのことより、エトリンガイト生成量を増加させるためには、不足するアルミナ量を捕捉添加することが有効である

写真-2 エトリンガイトのSEM写真¹⁵⁾

ことが簡単に推測することができる。

現実的には、エトリンガイトが生成する環境下の pH 値や酸化還元電位などの影響を受けて、エトリンガイト生成反応が化学平衡に達して停止する。このため、式(10)に示すエトリンガイト生成反応が右側に 100%進行して、表-8 に示す理想上のエトリンガイト量が生成するとは考えられない。したがって、エトリンガイトの生成反応を阻害する要因を除去し、化学平衡を右側に進めるための諸条件を検討し明らかにすることで、理想上のエトリンガイト生成量に近づけることが可能であると考えられる。

つぎに、筆者らの既往の研究¹⁵⁾でエトリンガイトの存在を視覚的に観察するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮影したエトリンガイトを写真-2 に示す。写真は、半水石膏を混入したセメント安定処理土の代表的な内部構造 (5,000 倍) を示しており、断面の直径が 2 μ m 程度の非常に発達したエトリンガイトが相互に絡み合っているのが認められる。

今後の研究では、不足しているアルミナを捕捉添加することにより、エトリンガイト生成量を増加させることを主眼に検討する予定である。具体的には、化学的に製造されたアルミナは高価であり経済的に実用に適さない。したがって、アルミナを豊富に含む石炭灰などが安価なアルミナ源として候補に挙げることができる。さらに、アルミナの捕捉添加量を順次増大させることで、やがて酸化カルシウムが不足してくる。安価な酸化カルシウム源としては高炉スラグなどを挙げることができる。このようにして、産業廃棄物である廃石膏ボードから製造した半水石膏と、火力発電所等の副産物である石炭灰をアルミナの捕捉添加材とし、さらに高炉の副産物である高炉スラグを酸化カルシウムの捕捉添加材として、エトリンガイト生成のための最適な配合設計を検討することができる。また、エトリンガイトはフッ素の不溶化のみならず、六価クロムやホウ素などの不溶化にも有効であるとの研究報告^{16~21)}もあることから、これらの重金属類の不溶化と合わせて研究を進める予定である。

5. おわりに

本研究では、廃石膏ボードから製造した半水石膏を母材とするセメント安定処理の固化材を対象として、フッ素の不溶化技術の有効性を検討した。得られた主要な結論を以下に列記する。

- 1) 廃石膏ボードから製造した半水石膏を母材とするセメント安定処理の固化材から溶出するフッ素の溶出濃度は、高炉セメント B 種の添加量 C/B (%) との間に相関が認められ、C/B (%) の増加に伴いフッ素溶出濃度が低下した。また、本研究の範囲において C/B=32%以上とすることで、フッ素の溶出基準である 0.8mg/l をクリアし、半水石膏を母材とするセメント安定処理の固化材単独で土壌の環境基準に適合することが明らかとなった。
- 2) 粉末 X 線回折によるエトリンガイトの生成量は、高炉セメント B 種の添加量 C/B (%) との間に相関が認められ、エトリンガイトの増加に伴いフッ素溶出濃度が低下した。これにより、固化材中のエトリンガイト生成量を増加させる配合を検討することでフッ素の不溶化に適応させることが可能となる。
- 3) 高炉セメント B 種の添加量 C/B (%) と pH 値の間に相関が認められ、C/B (%) の増加に伴い pH 値も増加する。これは、高炉セメント B 種の成分であるアルミナや酸化カルシウムが水溶してアルカリ性を示すためである。ただし、pH 値とエトリンガイト生成量との間に相関があるとはいえない。
- 4) エトリンガイトの生成には、高炉セメント B 種の構成成分であるアルミナと酸化カルシウムと二水石膏とが関与しており、エトリンガイトの生成量は高炉セメント B 種のアルミナ量に支配される。したがって、エトリンガイト生成量を増加させるためにアルミナを豊富に含む石炭灰などを補助添加材として利用できることが示唆される。

なお、本研究ではエトリンガイトの生成が半水石膏からのフッ素の不溶化に有効であることを示し、フッ素溶出試験においては、土壌を除外した固化材単独での最も厳しい条件での評価を行った。ここで対象としたフッ素の溶出濃度は半水石膏である固化材から溶出するフッ素である。表-4 から実験に用いた半水石膏からのフッ素溶出濃度が環境基準の 8 倍を超える 6.6mg/l を示していたことがわかるが、本研究が対象としている試験範囲において、本研究は土壌によるフッ素溶出濃度の希釈効果が得られない最も厳しい条件での評価であるといえる。実際に半水石膏を母材とした固化材を軟弱地盤の改良に適応させる場合、事前に土壌の pH 値や酸化還元電位を把握し、フッ素を含む重金属類の溶出濃度が土壌の環境基準内に収まっているかを確認することが極めて重要である。pH 値や酸化還元電位はエトリンガイトの生成反応に大きく影響を及ぼすも

のと思われ、pH 値を所定の値以上に管理することがポゾラン反応を推進してエトリンタイトの生成量を増大させるのに最も有効であると考えられる。今後の研究では、本研究で明らかとなったエトリンタイトの生成量が高炉セメント B 種のアルミナで支配されていることに基づき、補助添加材として石灰灰や高炉スラグを適量に添加して、エトリンタイトの生成量とフッ素の不溶化の関係を検討する予定である。

参考文献

- 1) 廃石膏ボードの再資源化促進方策検討業務調査報告書：環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部，環境省，pp.16-18，2009.
- 2) 独立行政法人国立環境研究所：安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究，pp.6-15，2005.
- 3) 財団法人広島県環境保全公社：五日市処分場の埋立終了等について，
<http://www.khk-hiroshima.or.jp/itsukaichisyuryo.html>，2010.
- 4) 亀井健史，珠玖隆行：廃石膏ボードから再生した半水石膏を混入したセメント安定処理土の一軸圧縮強さ，地盤工学ジャーナル，Vol.2，No.3，pp.237-244，2007.
- 5) 亀井健史，加藤孝明，珠玖隆行：半水石膏の地盤改良材としての有効利用－廃石膏ボードの再利用－，地盤工学ジャーナル，Vol.2，No.3，pp.245-252，2007.
- 6) 亀井健史，鶴飼恵三，珠玖隆行：廃石膏ボードから再生した半水石膏の地盤改良材としての有効利用，土と基礎，Vol.55，No.10，pp.26-28，2007.
- 7) 蓬萊秀人，亀井健史，小川靖弘，志比利秀：半水石膏生産システムの開発とその地盤工学的意義－廃石膏ボードの再生－，地盤工学ジャーナル，Vol.3，No.2，pp.133-142，2008.
- 8) 環境庁告示第 46 号：土壌の汚染に係る環境基準について，平成 3 年 8 月 23 日.
- 9) 亀井健史，蓬萊秀人：高炉セメント B 種による半水石膏のフッ素不溶化技術の開発，地盤工学ジャーナル，Vol. 4，No. 1，pp.91-98，2009 .
- 10) 無機マテリアル学会：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック，pp.138-143，1996.
- 11) セメント協会：セメント系固化材による地盤改良マニュアル（第二版），pp.1-48，1985.
- 12) 地盤工学会：土質試験の作成方法と解説，安定処理土の締固めをしない供試体作製方法，pp.255-262，1990.
- 13) 廃石膏ボードのリサイクルの推進に関する検討委員会：廃石膏ボードのリサイクルの推進に関する検討調査，環境省，pp.8-9，2003.
- 14) 共立出版株式会社：化学大辞典 7，p.858，1972.
- 15) 亀井健史，小川靖弘，志比利秀：半水石膏と石灰灰を添加したセメント安定処理土の強度変形特性とその内部構造－ハイブリッド型地盤材料の創出－，地盤工学ジャーナル，Vol.5，No.1，pp.35-43，2010.
- 16) 徳光俊章，佐藤健司，戸田健司，盛永博子，上松和義，佐藤峰夫：エトリンタイトによる水溶液からのフッ化物イオンの除去，日本セラミックス協会学術論文誌，Vol.114，No.1332，pp.729-732，2002.
- 17) 甚野智子，久保博：石灰灰のほう素不溶化処理に関する研究，大林組技術研究所報，No.66，pp.89-94，2003.
- 18) 甚野智子，久保博，田島孝敏：石灰灰の酸洗浄によるほう素除去技術の開発－洗浄液循環利用と処理システムの検討－，大林組技術研究所報，No.67，pp.1-6，2003.
- 19) 工藤聡，坂田昌広：硫酸アルミニウムと消石灰による排水中のホウ酸の凝集神殿処理-セッコウ添加によるホウ酸除去率の向上-，日本化学会誌，Vol.2002，No.2，pp.265-268，2002.
- 20) 飯田侑也，茂木淳，大場陽子，坂井悦郎，大門正機：ドロマイト－高炉スラグ微粉系材料の水和と六価クロム固定，日本セラミック協会，年会・秋季シンポジウム講演予稿集，Vol.2009S，No.SPACe，pp.293-296，2009.
- 21) 寺井徹，三国彰，小松隆一，池田攻：種々の pH 条件で調整したポートランドイト懸濁液によるクロム(VI)エトリンタイトの合成，日本セラミック協会学術論文誌，Vol.114，No.1328，pp.299-302，2006.

(2010 年 7 月 6 日 受付)