

廃石膏ボード粉の土質材料への転用促進を目的とした含有フッ素の不溶化処理に関する研究

INSOLUBLE TREATMENT OF FLUORINE INCLUDED IN
WASTE PLASTERBOARD POWDER
TO SATISFY THE ENVIRONMENTAL SOIL QUALITY STANDARDS

山田幹雄*・佐野博昭**・山田武史***・坪川 茂****

by Mikio YAMADA, Hiroaki SANÔ, Takehumi YAMADA and Shigeru TSUBOKAWA

1. はじめに

我が国の建設リサイクル制度の現状、課題とその解決に向けた取り組みをまとめた文献¹⁾によれば、将来にわたり建築物解体系での排出量の増加が見込まれる廃石膏ボード(推計値で2009年:143万トン、2013年:176万トン)については、管理型処分場の負荷軽減を図る上にもリサイクルに係る体制や再資源化技術を早急に確立すべきとのことである。

周知のように、ボード用原紙と分離した廃石膏はかつては安定型処分場に埋め立てていたが、1999年10月の福岡県や滋賀県での硫化水素ガスの発生²⁾を踏まえて、2006年6月に管理型処分場への搬送が義務付けられた経緯がある³⁾。なお、既往の研究において、硫化水素ガスの発生を抑えるには酸化鉄の添加が有効とされている⁴⁾。

廃石膏のリサイクルを容易に推進できない要因には上記の硫化水素のほかヒ素、カドミウムやフッ素の含有がある。このうち、製品の一部にヒ素含有の懸念のある石膏ボードの生産期間は1973年～1998年、カドミウムは1992年～1998年との履歴があり、また、フッ素については現在もほとんど除去されていない模様である⁵⁾。

したがって、廃石膏をボード用原料に再利用する場合(製造時、新築時の発生材が該当)はともかくとして、解体時の発生材を原紙と分離後に二水石膏のまま、あるいは、半水石膏に加工した状態で土に混ぜる場合には、有害物質の溶出量が土壌環境基準を上回る恐れが多分にある。

ここで、フッ素は石膏ボードの原料である天然石膏や副産石膏(排煙脱硫石膏、リン酸石膏など)自体

に60～770mg/kg含まれており、それが不溶化処理を重視せざるを得ない所以となっている^{6),7)}。

対象を廃石膏中のフッ素の不溶化に限定した研究は未だ少ないものの、それでも文献⁸⁾には、リン酸カルシウムを主剤とする粉末を混ぜてフッ素化合物をフッ素アパタイトに変えることで溶出を抑制可能と紹介されている。また、文献⁹⁾には再生半水石膏を高炉セメントB種とともにカオリンに添加、混合したときの反応生成物(エトリンサイト)が溶出の抑制に効果的であると報告されている。

一方、廃石膏由来しない重金属類で汚染された土壌・地盤に対しては、以前から固化と不溶化とを同時に処理する手法が採られている。これには石灰系固化材(アルミニウム系固化助剤を併用)⁷⁾、セメント系固化材^{10),11)}やマグネシウム系固化材^{12),13)}などが適用されており、重金属類の複合状況や土壌・地盤の土質に応じて適宜使い分けられている。

さて、近年の安全・安心に対する住民意識の高揚を鑑みると、建設廃棄物に含まれる有害物質の適正処理ならびに再資源化物を利用する際の環境保全の徹底は不可欠であり、当然のことながら、解体系の廃石膏ボード粉もその範疇にある。

このため、廃石膏ボード粉を土砂や泥に混ぜ合わせたり、置き換えたりして消費する用途を拡大するにあたっては、混合や置換に先立ち、例えばフッ素の不溶化処理を行い、地盤環境の面からみて危惧のない代替土質材料であることを確かめた上で用いるといった資源の循環手順が趨勢に合っている。

そこで、著者らは上述したこれまでの実地処理策を参考にしながら、まず、汎用的な軟弱地盤改良材による廃石膏ボード粉単体のフッ素の溶出抑制効果を調べた。次いで、粒度組成や強熱減量、pHなど物理的、化学的性質の異なる3つの土に不溶化処理済廃石膏ボード粉を混ぜた後の溶出挙動を追究するとともに、地盤環境の変化に対する安定性を混入土が酸やアルカリに曝された場合を想定して確認した。

*福井工業高等専門学校 教授 環境都市工学科 (〒916-8507 福井県鯖江市下司町), **大分工業高等専門学校 教授 都市システム工学科, ***轟産業株式会社 福井支社, ****福井工業高等専門学校 教育研究支援センター

表-1 廃石膏ボード粉の粒子密度、粒度組成およびpH

		廃石膏ボード粉	
		A	B
粒子密度* (g/cm ³)		3.02	2.85
粒度組成	4750~2000 μ m [細礫分]	15.6%**	2.2%**
	2000~850 μ m [粗砂分]	35.3%**	8.9%**
	850~250 μ m [中砂分]	42.8%	75.2%**
	250~75 μ m [細砂分]	6.2%	12.3%
	75 μ m未満	0.1%	1.4%
pH [H ₂ O]		7.4	7.1

* JIS A 1202の試験方法を準用

** ボード用原紙屑を含む

2. 廃石膏ボード粉に含まれるフッ素の不溶化処理

2.1 試験に供した廃石膏ボード粉の性質

試験には、2箇所の廃棄物中間処理施設(大分県、福井県)で入手した廃石膏ボード粉A、Bを用いた。

表-1に示すように、廃石膏ボード粉の中には径4750~850 μ mもしくは250 μ mのボード用原紙屑が散在しているものの、残留率はいずれも2%未満であった。また、粒度組成の約8割を径2000~250 μ mの粗・中砂分が占めていることがわかる。

表-2は、JIS K 0102の検査方法(環境省告示第18号)で分析した第二種特定有害物質の溶出量をまとめたものである。A、Bともにカドミウムやヒ素は土壤環境基準に抵触する恐れはないが、フッ素のみこれを超越しており、Aは基準値の7倍、Bでは4倍の濃度となっている。同時に、含有量試験(環境省告示第19号)を行ったところ、4000mg/kgの基準に対してAは1100mg/kg、Bは670mg/kgであった。

表-3には蛍光X線分析の結果と併せて、別途求めた強熱減量および結合水(化合水)の値を示した。三酸化硫黄(SO₃)と酸化カルシウム(CaO)が主成分である点、揮発成分の質量や結合(束縛)状態の水量に大きな差のない点などA、Bは似通った化学的性質を有しているといえる。

2.2 材料の組み合わせと検体の作製手順

廃石膏ボード粉に加える軟弱地盤改良材として、今回は水酸化カルシウム(消石灰、純度95%以上)と軽焼マグネサイト(MgO分92%)とを使用した。

表-4は廃石膏ボード粉、改良材、蒸留水の組み合わせをまとめたものである。ここで、7つのCaseにはフッ素溶出量や含有量の多い廃石膏ボード粉A

表-2 廃石膏ボード粉の重金属等溶出量

第二種特定有害物質	廃石膏ボード粉		基準値 [mg/L]
	A [mg/L]	B [mg/L]	
カドミウム	0.001	0.003	0.01
全シアン	不検出	不検出	検出されないこと
鉛	0.002 未満	0.005 未満	0.01
六価クロム	0.01 未満	0.01 未満	0.05
ヒ素	0.005 未満	0.005 未満	0.01
総水銀	0.0005 未満	0.0005 未満	0.0005
セレン	0.001 未満	0.002 未満	0.01
フッ素	5.7	3.2	0.8
ホウ素	0.07	0.4	1.0

表-3 廃石膏ボード粉の化学成分組成

	廃石膏ボード粉	
	A	B
SiO ₂ (%)	0.54	2.10
Al ₂ O ₃ (%)	0.19	0.75
Fe ₂ O ₃ (%)	0.13	0.52
CaO (%)	45.8	44.1
SO ₃ (%)	52.8	51.4
MgO (%)	0.06	0.28
K ₂ O (%)	0.07	0.19
Na ₂ O (%)	0.03	0.11
TiO ₂ (%)	0.04	0.22
MnO (%)	—	0.02
P ₂ O ₅ (%)	0.09	0.16
Ig. loss* (%)	3.36	3.52
結合水** (%)	19.9	17.6

* JIS A 1226の試験方法に準拠

** JIS R 9101の試験方法に準拠

表-4 材料の配合条件

Case	廃石膏ボード粉*	水酸化カルシウム	軽焼マグネサイト	蒸留水
C 10	200g	20g (10%)	—	—
M 5		—	10g (5%)	
C 10-50	200g	20g (10%)	—	100cc (50%)
C 20-50		40g (20%)	—	
M 5-50		—	10g (5%)	
M 10-50		—	20g (10%)	
M 5-70	200g	—	10g (5%)	140cc (70%)

* 廃石膏ボード粉Aを全てのCaseに先行使用。Aの水分付着率¹⁴⁾は0.5%。

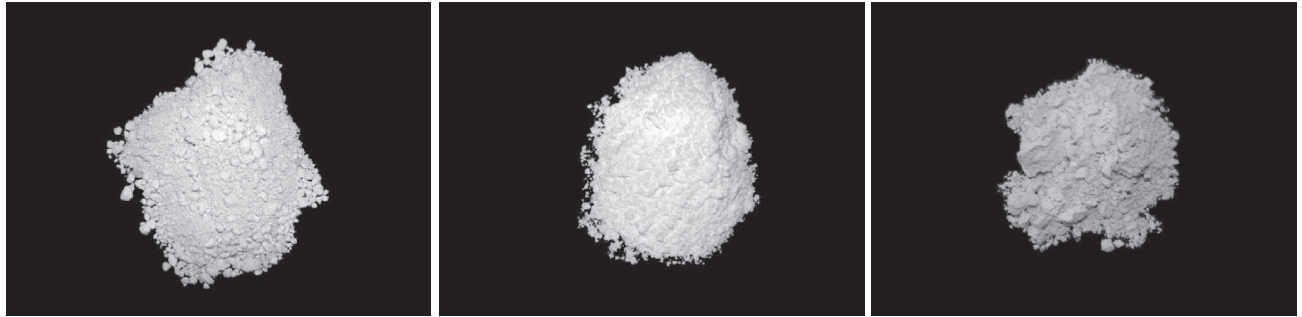


写真-1 廃石膏ボード粉
(白色, 原紙屑を含む)

写真-2 水酸化カルシウム
(白色)

写真-3 軽焼マグネサイト
(やや褐色)

を先行して充当し, 土壤環境基準を満たしたCaseについてはBでも溶出抑制効果を確認することにした。

写真-1, 2および3は廃石膏ボード粉, 水酸化カルシウムおよび軽焼マグネサイトの外観を示す。廃石膏ボード粉の色調はAもBも同じであり, 散在する原紙屑は取り除かずにそのまま試験に供した。褐色気味の軽焼マグネサイトは75 μ mふるいを通過し, 45 μ mふるいに1.8%留まる粉体である。なお, 水酸化カルシウム, 軽焼マグネサイトのpHはそれぞれ12.8, 11.4であった。

先の表-4に示したように, 全7Caseのうちの5つが加水をともなうCaseであり, これらの検体の作製にあたっては, ポリエチレン製の袋の中に廃石膏ボード粉, 水酸化カルシウムまたは軽焼マグネサイトの順に入れ(写真-4, ①), 袋ごと左右に5分間振って攪拌した(②)。続いて, 蒸留水を少量ずつ注い

で30分間静置(③), その後, 内容物に風(室温)を2時間当てて乾かした(④)。この時点で径5mm程度の粒(⑤)となり, これを袋の外側から指で圧して径2mm未満の顆粒状(⑥)とした。

JIS R 9101の試験方法に準拠して求めた顆粒状の検体の水分付着率¹⁴⁾は加水量100ccのCaseで27.4~29.8%, 140ccのCaseでは38.8%であった。一方, 水を加えない検体(Case C10, M5)の作製手順は②までであり, 水分付着率は0.3~0.4%であった。

検体の入っている袋は厳重に封をして20 $^{\circ}$ Cに調節した恒温器内に最短で3日間, 最長で56日間静置した後, 溶出試験の前処理に移行した。

2.3 検体のpHおよびフッ素溶出量の推移

図-1は, 7つのCaseにおけるpHおよびフッ素溶出量の経時変化を示す。pHの推移をみると, 廃石膏ボード粉Aに水酸化カルシウムを添加したCase

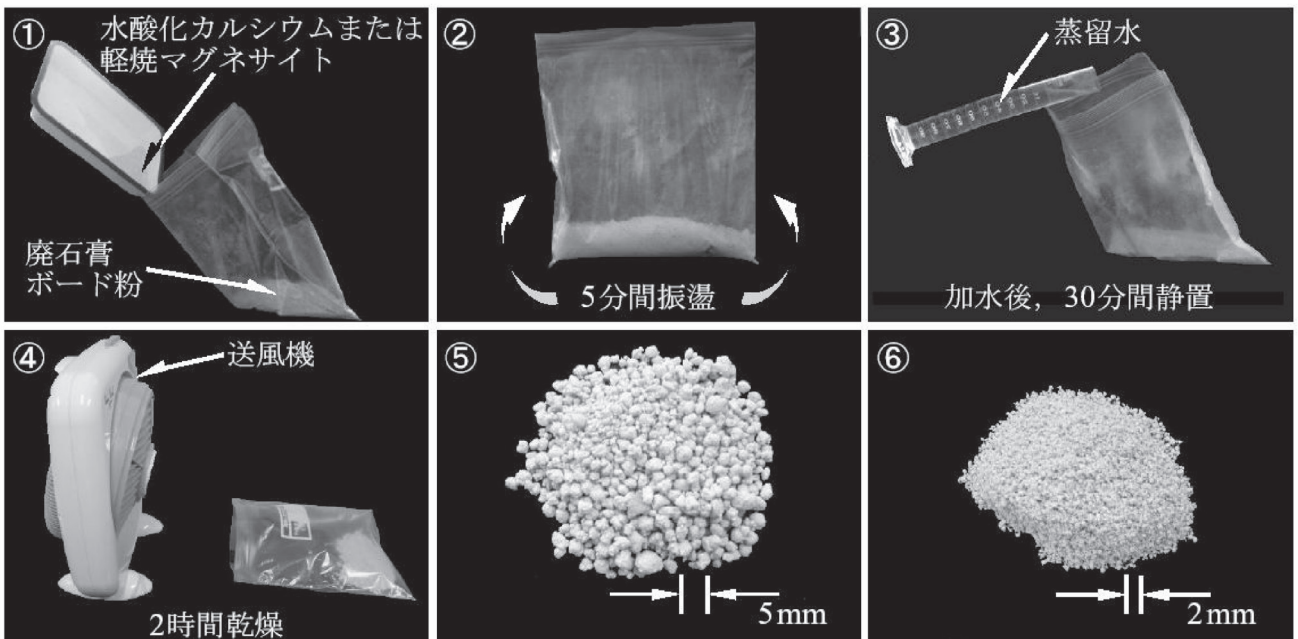


写真-4 Case C10-50, C20-50, M5-50, M10-50, M5-70の作製手順(加水の場合)

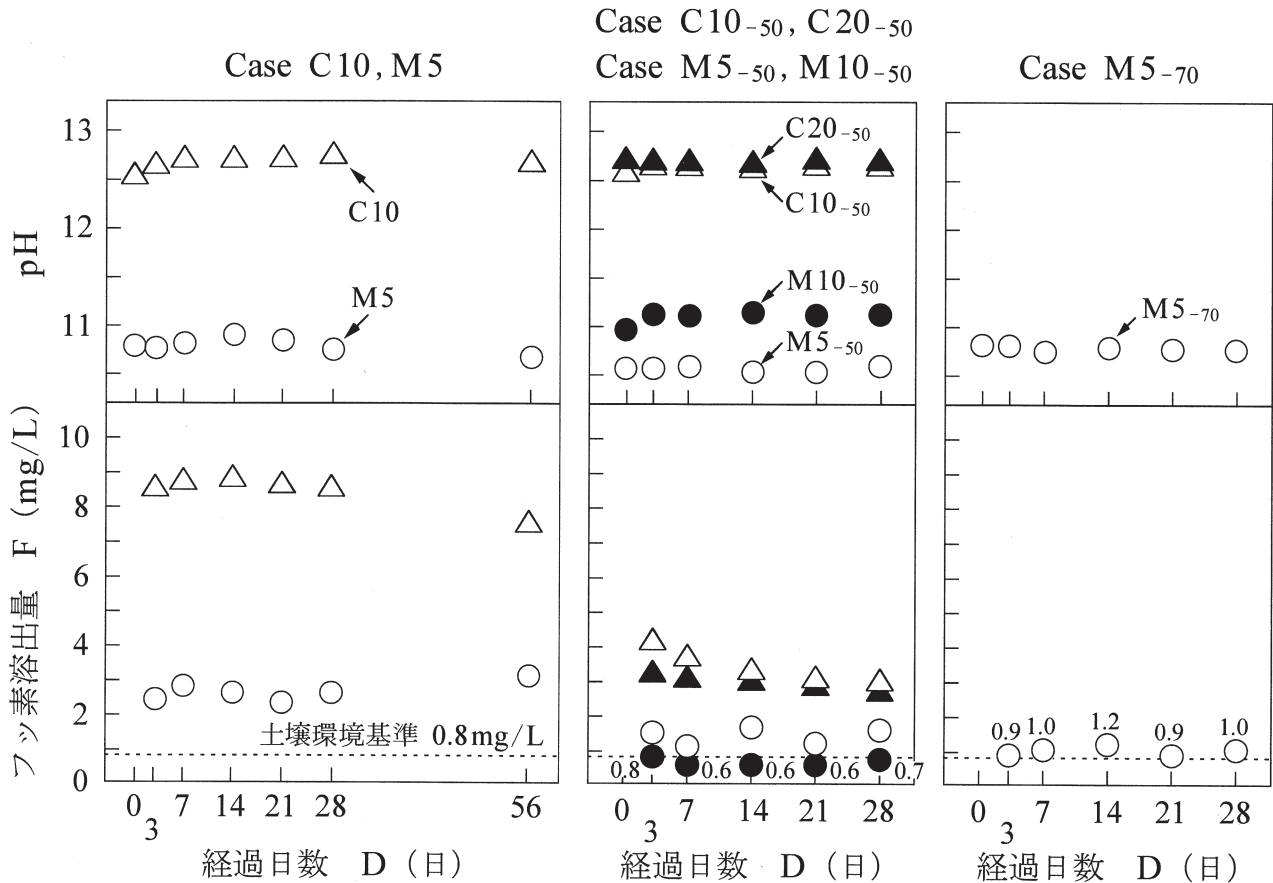


図-1 水酸化カルシウムまたは軽焼マグネサイトを添加した廃石膏ボード粉のpHおよびフッ素溶出量の経時変化

(記号△, ▲)では12.6~12.8と一定しているのに対して、軽焼マグネサイトを添加したCase (○, ●)では10.5~11.2と配合によっていくらかの差異を生じている。フッ素溶出量については、水酸化カルシウムに比べて軽焼マグネサイトの方が全般に溶出量は少なく、かつ、加水にともなう抑制効果が明確に現れている。つまり、軽焼マグネサイト量が10gで加水量が0ccのCase M5, 100ccのM5-50, 140ccのM5-70 (いずれも○)の溶出量はそれぞれ2.3~3.1 mg/L, 1.1~1.7 mg/L, 0.9~1.2 mg/Lとなっている。ただし、これら3つのCaseでは土壤環境基準を満足せず、結果的には、軽焼マグネサイト量20g, 加水量100ccとしたCase M10-50 (●)が適合した。さらに、全7Caseを通じて、56日または28日という期間に限れば、一旦減少した溶出量は日数が経過しても過度の増加に転じる懸念はないようである。

上述した水分補給がもたらす効果について、これには難溶性水酸化物や難溶性塩類の形成、水和生成物への吸着・固定が関与するものと考えられ^{13), 15)}、その機構にもとづくと酸化カルシウム(生石灰)によるフッ素の不溶化も期待されることになる。

そこで、Case C10-50の水酸化カルシウムに代えて酸化カルシウム(純度97%以上)を用いて検体を作製し、3日経った時点で溶出試験を行ったところ4.4 mg/Lとなって基準値をはるかに超えた。

以上のことから、廃石膏ボード粉Bには軽焼マグネサイトを10g, 20g添加して100ccの蒸留水を注ぐCase M5-50, M10-50を対象に3日経過時の溶出量を調べた。その結果、M5-50で0.8 mg/L (pH=10.3), M10-50では0.3 mg/L (pH=10.7)となり、土壤環境基準に適うフッ素の不溶化が達成された。

このように、今回の試験において、軽焼マグネサイトの添加量は廃石膏ボード粉に含まれるフッ素の量に応じて加減できること、さらに、難溶性鉱物の生成を促すために水を補う必要のあることが明らかとなった。なお、X線回折装置でCase M10-50の検体の結晶情報を得ることを試みたが、フッ素の構造を定性するまでにはいたらなかった。

3. フッ素不溶化処理済廃石膏ボード粉を混入した土の溶出特性

3.1 試料土の性質および粉の混入率

表-5 試料土の土質試験結果

	試料土の種類		
	I	II	III
土粒子の密度 (g/cm ³)	2.67	2.62	2.71
砂分 (%)	23.1	72.7	91.2
シルト分 (%)	46.9	14.7	1.0
粘土分 (%)	30.0	12.6	7.8
均等係数	————	141.7	3.1
曲率係数	————	8.8	1.8
液性限界 (%)	53.5	NP	NP
塑性限界 (%)	25.8		
塑性指数	27.7		
最適含水比 (%)	23.6	16.3	17.9
最大乾燥密度 (g/cm ³)	1.58	1.76	1.58
透水係数 (cm/s)	1.08×10 ⁻⁷	2.74×10 ⁻⁴	9.50×10 ⁻³
強熱減量 (%)	9.8	3.7	3.8
pH [H ₂ O]	5.9	7.5	9.5
土質材料の工学的分類	粘土 (CH) [高液性限界]	細粒分質砂 (SF)	細粒分まじり砂 (S-F)

【備考】 JGS 0231-2000の試験方法に準拠して求めた試料土 I の有機炭素含有量は0.95%, また, JGS T 231により求めた II, IIIの有機物含有量はいずれも1.04%.

次の段階として, 著者らは廃石膏ボード粉Aを母材とするCase M10-50を, 表-5に示す試料土 I, II, IIIに混入したときのpHおよびフッ素溶出量を調べることにした.

ここに, 3つの試料土の主な相違は細粒分(シルトと粘土との合計)がIでは約77%であるのに対してII, IIIではそれぞれ27%, 9%とむしろ粗粒分(砂)を多く含んでいる点, Iのみが実質上不透水であって, 有機物や化合物, 結晶水の存在量の目安となる強熱減量が多い点, また, Iの懸濁液は酸性, IIは中性に近く, IIIではアルカリ性を呈する点にある.

M10-50の混入に先立ち, 試料土単体のフッ素溶出量を調べた結果を表-6に示す. いずれの試料土も, 基準値をかなり下回っていることがわかる.

検体の作製にあたり, M10-50は試料土の乾燥質量の10~30%相当を混入することとし, 双方の組み合わせは表-7に示す7つのCaseとした. ここで, M10-50の水分付着率の平均は28.2%, フッ素溶出量は0.7mg/L (pH=11.0)であった.

図-2は, JIS A 1210の試験方法に準じて求めた試料土 I, II, IIIの締固め曲線を示す. これらの最適含水比および最大乾燥密度は前出表-5に記載した通りであるが, M10-50の混入に際して作業効率を高める目的で, 試料土の含水比 w_1 , w_2 , w_3 をそれぞれの最大乾燥密度の95%に当たる密度と締固め曲線

表-6 試料土のフッ素溶出試験結果

		溶出量 [mg/L]	基準値 [mg/L]
試料土	I	0.1 未満	0.8
	II	0.1 未満	
	III	0.2	

表-7 試料土とフッ素不溶化処理済廃石膏ボード粉(M10-50)との組み合わせ

Case	M10-50の土への混入率	土の乾燥質量に対する比率
I-10	10%	
I-20	20%	
I-30	30%	
II-10	10%	
II-30	30%	
III-10	10%	
III-30	30%	

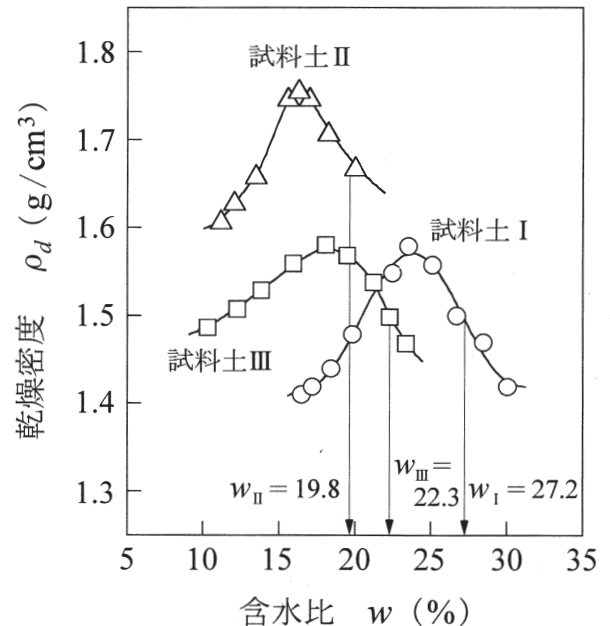


図-2 試料土の締固め曲線および設定含水比

とが交差する点(湿潤側)の値に設定した.

含水比を調整した試料土とM10-50との混ぜ合わせはポリエチレン製の袋の中で行い, 終了後直ちに密封し, 袋ごと恒温器(20°Cに調節)内に7日間静置してから溶出試験に着手した.

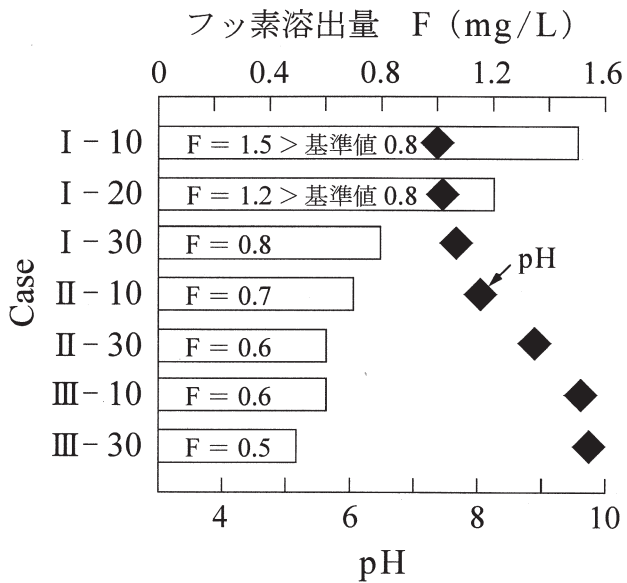


図-3 不溶化処理済廃石膏ボード粉 (M10-50) を混入した試料土のpHおよびフッ素溶出量 (混入後7日経過時)

図-3は、3つの試料土を対象とした全7CaseにおけるpH、フッ素溶出量をまとめたものである。先にも述べたように、M10-50自体のpHが11.0であることより、これの混入率の大きい検体ほどpH(記号◆)は高くなり、試料土単体では5.9であったIは7.4~7.7に、7.5のIIは8.1~8.9に、9.5のIIIは9.6~9.8となった。フッ素溶出量はM10-50の混入率が大きく、試料土の細粒分含有率の小さい検体ほど少なくなる傾向が認められ、Case I-10およびI-20を除く5つのCaseで土壤環境基準を満たした。

Case I-10, I-20の検体におけるフッ素の溶出挙動に関して、粘土はマイナスイオンに帯電しているためにフッ化物イオンF⁻が退けられること、また、廃石膏ボード粉の中のアニオンやカチオンの影響が現れることなどが考えられるが、いずれも今の段階では推測の域を出るものではない。

3.2 pHの変化に対する安定性の評価

一般に、重金属等の溶出にはpHが深く関与し、不溶化処理土壌の埋め戻し措置では、施工後に酸性あるいはアルカリ性の水に曝されたときの再溶出の有無、程度が比類なき着目点となる。

文献16)の技術標準は、不溶化処理土壌への硫酸や水酸化カルシウム(消石灰)水溶液の添加により、pHを一定条件で変化した場合の重金属等の溶出量を調べる方法を規定したものであり、不溶化材(剤)の選定や工程の立案に役立つ。ただし、本研究で取り扱った材料、すなわち、「不溶化処理済の廃棄物を混入した非汚染土」は、技術標準に定める試料である「化学的に不溶化処理した土壌」に該当しない。

それでも、この方法で測定された濃度は著者らの試みた溶出抑制策の効用ならびに土質材料としての利用価値を評価する手掛かりの一つには成り得る。

試験結果を図-4に示す。ここで、検体は環境省告示第18号溶出試験(前出図-3)において基準に適った5つのCaseとし、28日経過時のフッ素溶出量を調べた。検体のpH(記号◆)は硫酸添加で8.8~10.1、消石灰添加では9.6~11.5となり、フッ素溶出量は溶媒の区別なく土壤環境基準0.8mg/L以下となった。したがって、M10-50を混入した土はpHの変化に対する安定性を担保できる公算が大きい。

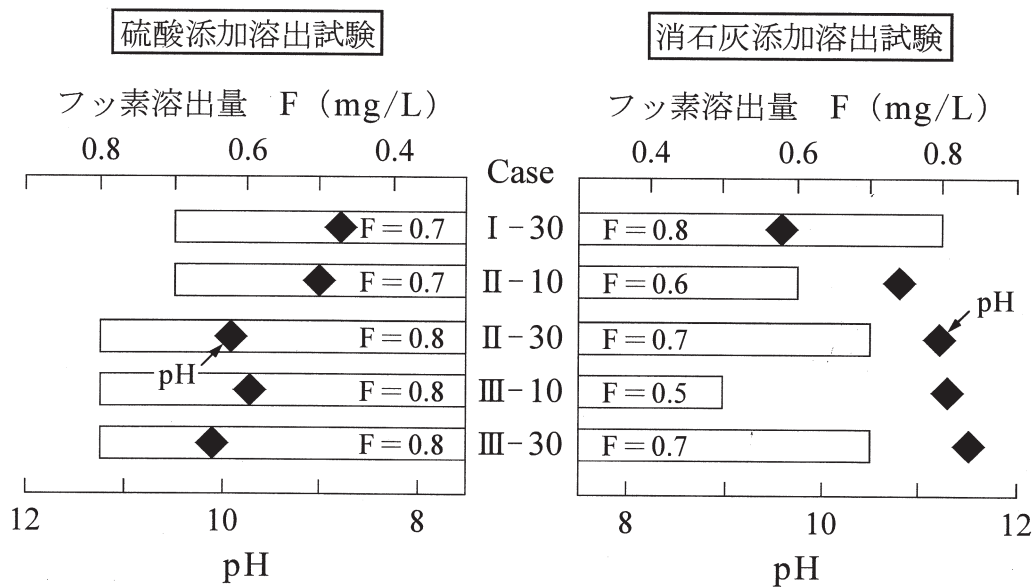


図-4 硫酸、消石灰添加溶出試験におけるpHおよびフッ素溶出量 (M10-50混入後28日経過時)

4. まとめ

著者らは、解体系廃石膏ボード粉の用途拡大の一策までに、含有フッ素を不溶化した上で土質材料へ転用する資源循環に着目し、その可能性を追究した。

以下に、本研究で得られた主な成果を列挙する。

- (1) 試用した軟弱地盤改良材3種のうち、軽焼マグネサイトは、蒸留水との併用のもと廃石膏ボード粉に含まれるフッ素の不溶化処理に効果を発揮する。
- (2) 軽焼マグネサイトの添加量は、廃石膏ボード粉のフッ素含有量に応じて加減することができる。
- (3) 上記(1)、(2)の要領で作製したフッ素不溶化処理済廃石膏ボード粉を混入した土の溶出挙動は、粉の量と土質とに依存する。つまり、対象が粘土である場合には、その3割を粉に置換して初めてフッ素溶出量は土壤環境基準を満足する。一方、砂では1ないし3割の置換で適合する。いずれにしても、廃石膏ボード粉のリサイクル率向上を目指す観点からすれば有利な方向にあるといえる。
- (4) フッ素不溶化処理済廃石膏ボード粉を混入した土は、pHの変化に対しても溶出抑制を保つことから、通常の土質材料としての利用にとくに支障はない。

謝辞

本研究に着手するにあたりご助言を頂戴した山田技術士事務所の山田哲司氏、化学分析および結果の評価にご協力を願った株式会社北陸環境科学研究所の田口成人氏、さらに、試験に用いた廃石膏ボード粉や軽焼マグネサイトをご提供いただいた株式会社大総、株式会社吉勝重建、松田技研工業株式会社に衷心より御礼申しあげる。また、材料の調合、種々の試験やデータの整理に携わった福井工業高等専門学校・専攻科環境システム工学専攻、本科環境都市工学科の学生諸君に謝意を表する。

参考文献

- 1) 社会資本整備審議会環境部会建設リサイクル推進施策検討小委員会、中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会建設リサイクル専門委員会編：建設リサイクル制度の施行状況の評価・検討について—とりまとめ—, pp.18-25 (2008年12月)
- 2) 厚生省水道環境部産業廃棄物対策室：廃棄物最終処分場における硫化水素対策検討会報告書骨子 (2000年9月)
- 3) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：廃石膏ボードから付着している紙を除去したものの取扱いについて—通知— (2006年6月)
- 4) 井上雄三編：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, 国立環境研究所研究報告, 第188号, pp.62-67 (2005年3月)
- 5) イー・コンテクチャー：石膏ボード対策—解体・排出から処理・リサイクルまで—, 隔月刊1月号, pp.16-18 (2008年1月)
- 6) 大澤誠司・佐々木謙一・田辺和康・富田武満・渡邊賢二：石膏系中性固化材による地盤改良技術の現状と課題, 建設用原材料, 第13巻, 第1号, pp.1-5 (2004年3月)
- 7) イー・コンテクチャー：石膏ボード対策—解体・排出から処理・リサイクルまで—, 隔月刊1月号, pp.14-15 (2008年1月)
- 8) エヌ・ティー・エス刊：土壤・地下水汚染の浄化および修復技術—浄化技術からリスク管理, 事業対策まで—, pp.277-284 (2008年4月)
- 9) 亀井健史・蓬莱秀人：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, 第4巻, 第1号, pp.91-98 (2009年3月)
- 10) 松山祐介・富田 治・守屋政彦・大森啓至：フッ素およびホウ素を含む土壌の固化・不溶化技術に関する研究, 第5回地盤改良シンポジウム論文集, pp.255-258 (2002年11月)
- 11) (社)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3版—, pp.216-220 (2003年9月)
- 12) 大山 将・小山 孝：重金属類汚染地盤に対するセメントによる固化・不溶化効果に影響を与える要因について, 第5回地盤改良シンポジウム論文集, pp.265-270 (2002年11月)
- 13) 大山 将・奥村正孝・保賀康史・西村良平：酸化マグネシウム系材料による固化・不溶化処理技術, 地盤工学会誌, 第57巻, 第7号, pp.20-23 (2009年7月)
- 14) (社)日本規格協会：セッコウの化学分析方法, pp.2-3 (1995年5月)
- 15) 山田哲司・西田一彦・西形達明・田中知樹・中澤重一・松田 豊：酸化マグネシウム改良土の力学特性と改良原理について, 第6回地盤改良シンポジウム論文集, pp.75-78 (2004年9月)
- 16) (社)土壤環境センター：GEPC技術標準 重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法—硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法—, GEPC・TS-02-S1, S2 (2008年3月)

(2009年9月17日受付 2010年1月7日受理)