

## 複合リサイクル材料によるフッ素の不溶化技術

## Insolubilization Technology of Fluorine by Composite Recycling Materials

亀井健史 Takeshi KAMEI (宮崎大学工学部)  
蓬萊秀人 Hideto HORAI (日工(株)研究開発センター)

廃石膏ボードから製造した半水石膏を土壌の改良材として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が地下水に溶出して土壌の環境基準を超過する可能性がある。既往の研究で筆者らは、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、このエトリンガイト生成量を増加させることがフッ素の不溶化に極めて有効であることを明らかにした。本研究では、廃石膏ボードから製造した半水石膏に対して石炭灰と高炉スラグのそれぞれに含有する成分から化学当量的にエトリンガイトが最大に生成される配合を検討し、その混合物を合成材料とした。そして、その合成材料にアルカリ刺激剤として少量の高炉セメント B 種を添加し、その添加量を変化させた場合のエトリンガイト生成量とフッ素溶出量との関係を明らかにし、その地盤環境工学的有効性を検討している。

キーワード：フッ素，エトリンガイト，不溶化，廃石膏ボード，石炭灰，高炉スラグ  
(IGC : K-0, K-6, D-10)

## 1. 緒言

石膏ボードの廃棄物（以下、廃石膏ボード）は、家屋の解体などにより大量に発生し人体に有害なフッ素（F）が地下水に溶出することや、有毒である硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）の発生因子となることから、それを管理型の最終処分場に処分することが法律で厳しく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逼迫し、その受け入れを禁じている自治体もある<sup>2)</sup>。

石膏ボードは、耐火性、遮音性、経済性、施工性などに優れることから、天井材や壁材などの内装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に用いた家屋の解体に伴い、大量の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、120 万トンに迫る勢いで増加しており<sup>3)</sup>、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。

また、石炭灰は石炭焼き火力発電所の副産物として生成され、その発生量は国内で年間 1,000 万トンを超えている<sup>4)</sup>。過去三度に渡る石油危機を経験しているわが国は、石油主体の一次エネルギー供給体制から、石炭や天然ガスおよび原子力に依存する方向へと政策転換してきた。これに

より、石炭の需要は年々増加の傾向にある。石炭灰のリサイクルに関しては早くから研究が進められ、今現在では発生量の 97% がリサイクルされている。その内の 66% がセメント混和材としてリサイクルされ、つぎに土木分野で 14% が利用されている<sup>5)</sup>。ただ需給バランスは石炭灰が余剰の傾向であることに変わりはなく、福島原発事故以来、石炭焼き火力発電所の再稼働や新規建設が進んでおり、安価な化石燃料である石炭の消費量が増加することから、今後の石炭灰発生量は化学石膏同様に増加の一途をたどるものと予測される。

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<sup>6~9)</sup>。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<sup>10)</sup>である  $0.8\text{mg/l}$  を超過する可能性がある。したがって、土壌の改良材として半水石膏を適応させる場合、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<sup>11~12)</sup>では、土壌に含まれるアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) や酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) などの鉱物がエトリンガイト ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) 生成の外乱要素とならないように、半水石膏のみを母体とし

表-1 本研究で用い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

表-2 本研究で用いた半水石膏の基本物理特性

$\rho_c$ (Mg/m <sup>3</sup> )	D <sub>10</sub> (mm)	D <sub>30</sub> (mm)	D <sub>50</sub> (mm)	D <sub>60</sub> (mm)	均等 係数 U <sub>c</sub>	曲率 係数 U <sub>c'</sub>
2.640	0.220	0.370	0.500	0.600	2.73	1.040

て高炉セメント B 種の添加量を変化させる実験を試みている。

この実験結果より、半水石膏から溶出するフッ素の低減に関して、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、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。そして、エトリンガ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、エトリンガ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<sup>11~12)</sup>。

本研究では、廃石膏ボードから製造した半水石膏 (CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O) に石炭灰に含まれるアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 成分の割合と高炉スラグに含まれる酸化カルシウム (CaO) 成分の割合から、化学当量的にエトリンガイト (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O) が最大に生成される配合割合を検討し、これを合成材料とした。この合成材料にエトリンガイト生成のためのボゾラン反応を推進させるためのアルカリ刺激剤として高炉セメント B 種の添加量を変化させて、粉末 X 線回折による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し、その地盤環境工学的有効性を検討している。

表-3 本研究で用いた石炭灰の化学構成成分 (%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
58.3	27.6	4.2	2.8	1.1

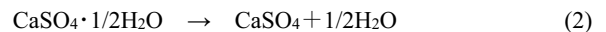
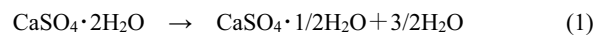
表-4 本研究で用いた高炉スラグの化学構成成分

構成成分	割合 (%)
SiO <sub>2</sub>	33.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
CaO	42.5
MgO	7.3
SO <sub>3</sub>	0.9
TiO	1.2
MnO	0.2

## 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 (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、半水石膏 (CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O)、無水石膏 (CaSO<sub>4</sub>) 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<sup>13)</sup>。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。



本研究で用いた半水石膏は、石膏ボードの廃棄物から紙などの不純物を取り除いてリサイクル石膏とし、そのリサイクル石膏を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。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-2 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% 以上を占めていることがわかる。

### 2.2 石炭灰

石炭灰は石炭焚きの火力発電所で副産物として発生し、石炭に含まれている無機成分が石炭の燃焼により熔融し球状になったもので、フライアッシュと呼ばれ電気集塵機

表-5 本研究で用いた高炉セメントB種の化学構成成分

構成成分	割合(%)
SiO <sub>2</sub>	26.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.90
CaO	54.10
MgO	3.70
SO <sub>3</sub>	2.00
Na <sub>2</sub> O	0.26
K <sub>2</sub> O	0.42
R <sub>2</sub> O	0.54
TiO	0.69
P <sub>2</sub> O	0.08
MnO	0.28
Cl	0.01
Ig.loss (強熱減量)	0.80
Insol. (不溶残分)	0.20

で捕捉されたものである。本研究では、石炭灰として一般的に市販されているフライアッシュの JIS II 種規格 (JISA6201) を使用した。石炭灰の化学構成成分を表-3 に示すが、エトリンタイトの構成成分であるアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は 27.6%，酸化カルシウム (CaO) は 2.8%含まれていることがわかる。

### 2.3 高炉スラグ

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。本研究で用いた高炉スラグの化学構成成分を表-4 に示すが、エトリンタイトの構成成分であるアルミナは 14.3%，酸化カルシウムは 42.5%含まれていることがわかる。

### 2.4 高炉セメント B 種

高炉セメントは、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-5 に示す。エトリンタ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

表-6 エトリンタイト生成に必要な原材料の化学成分割合 (%)

名称	アルミナ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	酸化カルシウム (CaO)	半水石膏 (CaSO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O)
石炭灰	27.6	2.8	0
高炉スラグ	14.3	42.5	0
半水石膏	0	0	100

表-7 エトリンタイト生成量が最大となる原材料の配合割合の計算結果 (%)

石炭灰	高炉スラグ	半水石膏
17.0	39.0	44.0

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

本研究では筆者らの既往の研究<sup>11)</sup>と同様に、軟弱地盤に想定した MC クレーの化学成分であるアルミナがエトリンタイト生成に影響を及ぼすのを防ぐために廃石膏ボードから製造した半水石膏とアルミナ供給源である石炭灰と酸化カルシウムの供給源である高炉スラグを用いて化学当量的にエトリンタイトの生成量が最大となる材料 (以後、合成材料) の配合設計を行った。エトリンタイトはその示性式 (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O) から、アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):酸化カルシウム (CaO):硫酸カルシウム (CaSO<sub>4</sub>) が mol 比 1:3:3 で構成されていることがわかる。したがって、表-6 に示す本研究で用いた原材料の化学成分 (%) から、合成材料となる石炭灰、高炉スラグ、半水石膏の配合割合 (%) を求めた。合成材料は表-7 より、石炭灰が 17.0%，高炉スラグが 39.0%，半水石膏が 44.0%で構成されていることがわかる。

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<sup>17)</sup>。まず、合成材料に対してセメント添加率 (C/M、C は高炉セメント B 種の質量、M は合成材料の質量を表す) を 0%、2%、4%、8%、16%、32%の 6 配合に設定した。つぎに、合成材料に対して含水比 (W/M、W は水の質量を表す) を 100%として配合毎に 3 個の供試体を作成した。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

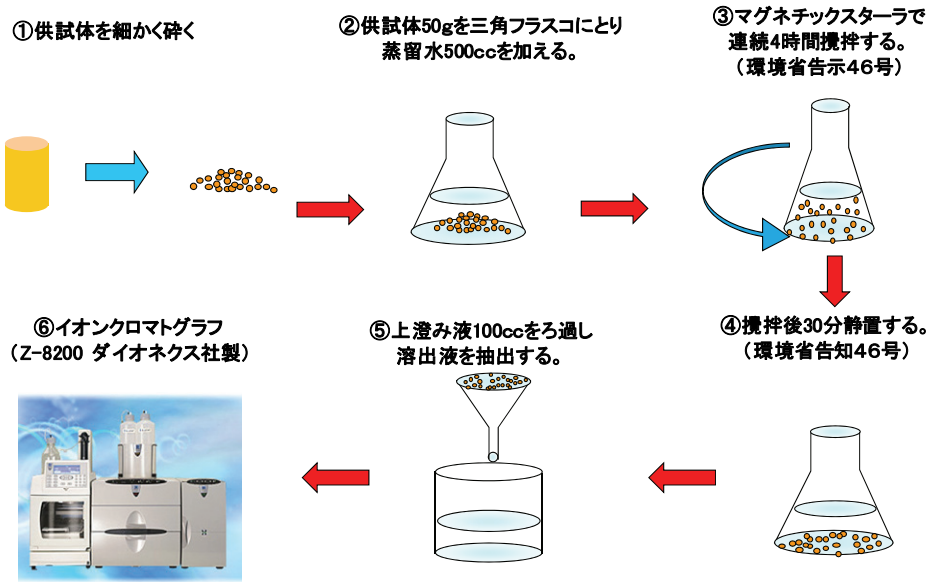


図-1 13号法溶出試験方法

表-8 実験に用いた材料のフッ素溶出濃度分析結果 (mg/l)

石炭灰	高炉スラグ	半水石膏	高炉セメント B種
0.57	0.62	6.60	0.58

表-10 実験に用いた材料のフッ化カルシウム推定含有量の計算結果 (mg/kg)

石炭灰	高炉スラグ	半水石膏	高炉セメント B種
11.70	12.73	135.47	11.91

表-9 フッ化カルシウムの化学特性<sup>18)</sup>

式量 (g/mol)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	融点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (g/100ml at 18°C)
78.07	3.18	1,402	2,500	0.0015

表-11 C/M (%) とフッ素溶出濃度・X線回折強度分析結果の一覧

C/M (%)	フッ素溶出濃度 (mg/l)	エトリンガイト X線回折強度 (CPS)
0	1.09	0
2	0.33	151
4	0.10	346
8	0.14	280
16	0.04	396
32	0.17	474

既往の研究<sup>6-9)</sup>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を加えてマグネチックスターラで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。

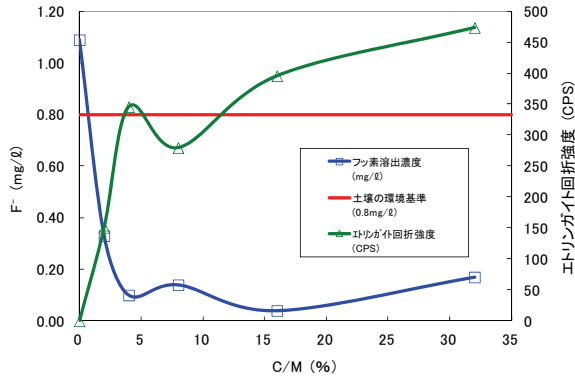


図-2 C/M (%) とフッ素溶出濃度・X線回折の関係

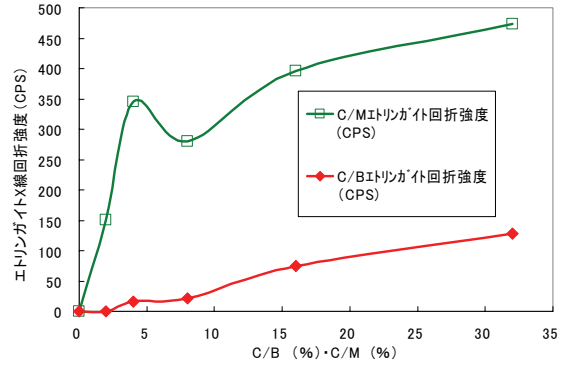


図-3 C/B (%) と C/M (%) とのエトリンガイト回折強度比較

## 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、本研究で使用した石炭灰、高炉スラグ、半水石膏、高炉セメント B 種のフッ素の溶出濃度の分析結果を表-8 に示す。表より、半水石膏からは土壤の環境基準値<sup>10)</sup>である 0.8mg/l の 8 倍に相当する 6.60mg/l、石炭灰、高炉スラグ、高炉セメント B 種からは、それぞれ土壤の環境基準値<sup>10)</sup>を下回っているが 0.57mg/l、0.62mg/l、0.58mg/l のフッ素の溶出濃度が検出された。

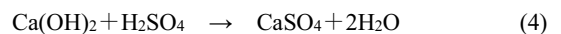
つぎに、半水石膏に含まれているフッ素化合物として、最も多く含まれていると考えられるのがフッ化カルシウムである。フッ化カルシウムは蛍石の主要成分であり、フッ素単体を取り出す原料でもある。フッ化カルシウムの溶解度ならびに化学特性を表-9<sup>18)</sup>に示す。表より、フッ化カルシウムの溶解度が 0.0015g/100g (18℃) であることから、表-8 に示す各材料のフッ素溶出濃度より、フッ化カルシウムの含有量を明らかにする。ただし、石炭灰、高炉スラグ、高炉セメント B 種に含まれているフッ素化合物は、フッ化カルシウム以外のものが考えられるが、その溶出濃度は極微量で本研究の範囲では問題にならないことが推定される。したがって、ここでは極微量のフッ化カルシウムが含有しているものと想定して検討を行う。

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 (CaF<sub>2</sub>) の分子量は 78 となる。また、土壤の環境基準<sup>1)</sup>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-9<sup>18)</sup>の溶解度の単位を mg/l に揃えると、 $0.0015 \times 10 \times 1,000 \times (19 \times 2) / 78 =$

7.3mg/l > 6.6mg/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られる。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 1l 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 (CaF<sub>2</sub>) 量は、 $6.6 \times 1,000 / 100 \times 78 / (19 \times 2) = 135.47 \text{mg/kg}$  となる。同様に、石炭灰には 11.70mg/kg、高炉スラグには 12.73mg/kg、高炉セメント B 種には 11.91mg/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-10 にフッ素溶出濃度から求めた石炭灰、高炉スラグ、半水石膏、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。全ての原材料とも土壤の環境基準<sup>10)</sup>であるフッ素及びその化合物の含有量基準値 4,000mg/kg を下回っている。

つぎに、本研究で用いた半水石膏にフッ素が含有する由来に関して考察する。石膏ボードの多くは、排煙脱硫石膏を原材料の一部として有効利用している。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<sup>19)</sup>がある。

さらに、この反応と並行して燃料などに含有している微量のフッ素化合物が燃焼に伴い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

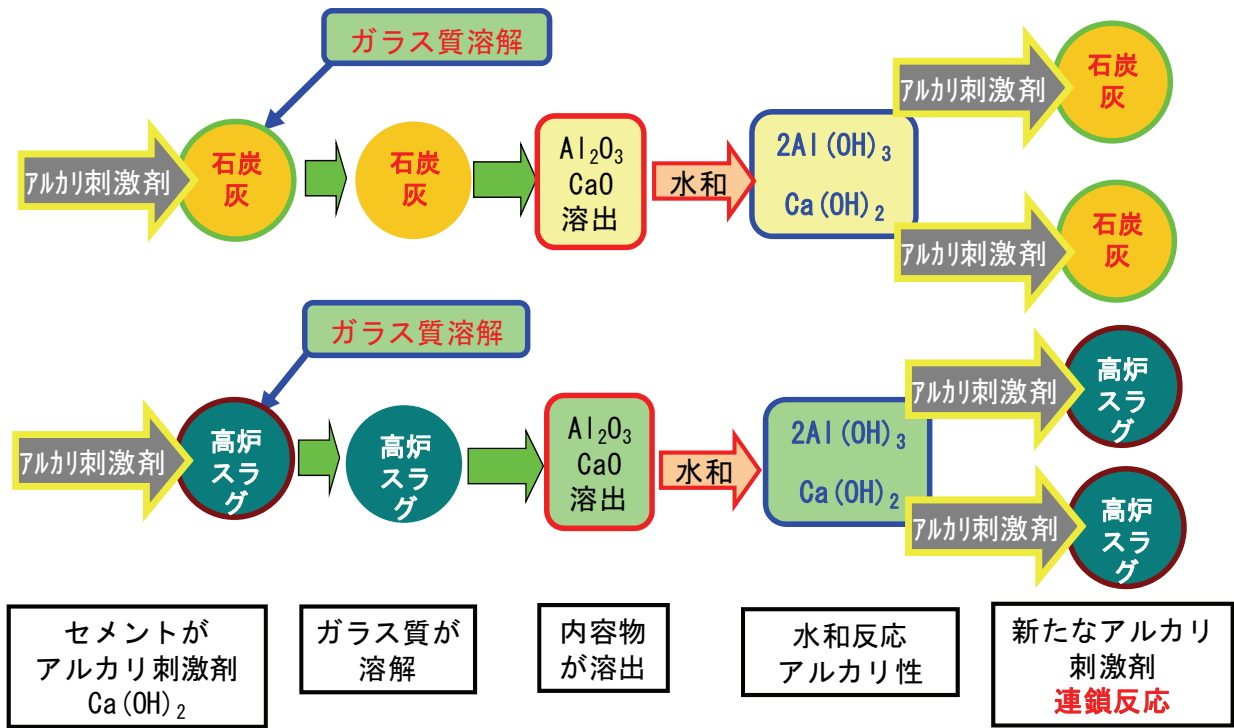
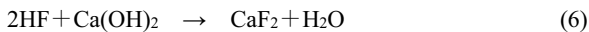
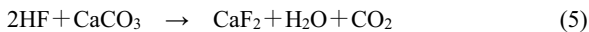


図-4 アルカリ刺激剤の作用

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。



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ものと考えられる。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、石炭灰に含まれるフッ素の由来に関して、石炭に微量に含有しているフッ素化合物が、石炭の燃焼に伴いフッ化水素を生成する。これが石炭灰に含まれる酸化カルシウムなどと反応してフッ化カルシウムなどを生成しているものと推定される。

さらに、高炉スラグに含まれるフッ素の由来に関して、鉄鉱石とコークスから銑鉄を製造するときに鉄鉱石の不純物を吸収して取り除くために生石灰を投入しこれを高炉スラグとして回収する。この生石灰により取り除いた鉄鉱石の不純物の中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。

#### 4.2 C/M (%) とフッ素溶出濃度およびエトリンサイト生成量

本研究で実施した各配合における分析結果を表-11に示

す。表は左から、供試体の配合 (C/M)、フッ素溶出濃度、エトリンサイト X 線回折強度 (CPS) である。表より、C/M = 0%のエトリンサイトの X 線回折強度 (CPS) が 0 を示しているが、これはエトリンサ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-2 は、C/M (%) とフッ素溶出濃度 (mg/l) および C/M (%) とエトリンサイト X 線回折強度 (CPS) との関係を示している。図より、C/M=0%に着目すると、フッ素溶出濃度は 1.09mg/l と土壤の環境基準<sup>1)</sup>である 0.8mg/l の 1.3 倍を上回る値を示している。これは合成材料にフッ素の溶出濃度が 6.60mg/l と最も値の大きい半水石膏が質量比で 44%含まれていることと、エトリンサイトの生成は認められないものの、その前駆体であるモノサルフェートなどが生成されフッ素イオンと置換していることが示唆される。さらに図より、C/M=2%以上で急激にフッ素溶出濃度が低下し、土壤の環境基準<sup>10)</sup>である 0.8mg/l を下回り C/M=4%ではフッ素溶出濃度が 0.10mg/l まで減少している。C/M=8%で少し上昇するものの、C/M=16%以上で 0.2mg/l 以下の非常に低い値を推移している。

一方、図-2 のエトリンサイト生成量に関して、C/M=0%では粉末 X 線回折装置の検知限界以下でエトリンサイトを確認することはできない。しかし、C/M=2%以上でエトリンサイトの生成量が急増し、C/M=4%~8%では緩やかに減少するものの、C/M=8%以上で緩やかに増加に転じて

いることがわかる。このことから、エトリンサイト生成量とフッ素溶出濃度との間に密接な相関があることが裏付けられる。さらに、エトリンサイト生成量の比較のために筆者らの既往の研究<sup>11)</sup>で検討した半水石膏に対するセメント添加率(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)のX線回折強度とC/M(%)のX線回折強度とを重ね合わせたのが図-3である。図より、C/Mのエトリンサイト生成量がC/Bのエトリンサイト生成量の数倍多いことが明らかである。このことから、エトリンサイト生成量を増大させるために添加した石炭灰や高炉スラグが有効にエトリンサイト生成量増大に寄与していることが裏付けられる。

また、エトリンサイトの生成量が最大となるように配合した合成材料であるのにC/M=0%ではエトリンサイトの生成がほとんど認められない。これは、アルミナ源や酸化カルシウム源として配合した石炭灰や高炉スラグの生成過程に起因するものと推察できる。石炭灰は石炭焼き火力発電所から副産物として排出されるが、石炭燃焼に伴い800℃以上の高温に晒される。石炭灰は表-3よりシリカ(SiO<sub>2</sub>)を58.3%含んでいるが、これが溶融してガラス状になるものと推察される。高炉スラグに関しても同様に、表-4に示すとおり33.6%のシリカ(SiO<sub>2</sub>)を含んでおり、高炉での銑鉄製造のプロセスから1,000℃以上の高温に晒されガラス化していることが伺われる。このようにガラス化した石炭灰や高炉スラグは水とは直接反応しないためC/M=0%でエトリンサイトの生成量が認められないものと考えられる。C/M=2%以上では、図-4に示すように高炉セメントB種がアルカリ刺激剤として働きかける。まず、高炉セメントB種に含まれているアルミナや酸化カルシウムが水と反応して水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)と水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)になり石炭灰や高炉スラグの周辺をアルカリ環境にする。ガラス化した石炭灰や高炉スラグはこのアルカリにより溶かされて内容成分のアルミナや酸化カルシウムが水と反応して水酸化アルミニウムや水酸化カルシウムを生成し、さらに周辺をアルカリ環境にする。これがポズラン反応と呼ばれる連鎖反応で、C/M=2~4%の少量の高炉セメントB種をアルカリ刺激剤として添加するだけで急激にエトリンサイトの生成量が増加したのと考えられる。

## 5. 結論

本研究では、廃石膏ボードから製造した半水石膏、アルミナの供給源である石炭灰、酸化カルシウムの供給源である高炉スラグの化学当量的にエトリンサイトが最大に生

成される配合を検討し、合成材料とした。この合成材料に対するアルカリ刺激剤としての高炉セメントB種の添加量C/M(%)とフッ素溶出濃度ならびにエトリンサイト生成量との関係を明らかにし、合成材料のフッ素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、アルミナの供給源である石炭灰、酸化カルシウムの供給源である高炉スラグの化学当量的にエトリンサイトが最大に生成される配合を検討し、合成材料とした。この合成材料単独では水と反応せず、エトリンサイトの生成が認められなかった。アルカリ刺激剤として高炉セメントB種を少量添加することがポズラン反応の推進力となり、エトリンサイト生成に有効であることが明らかになった。
- (2) 合成材料に対するアルカリ刺激剤としての高炉セメントB種の添加量C/M(%)とフッ素溶出濃度ならびにエトリンサイト生成量との間に指数関数的な相関が認められた。これにより、高炉セメントB種をC/M=2~4%の極少量添加することでエトリンサイトの生成量が増大しフッ素の不溶化技術として有効であることが明らかになった。

なお、本研究では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、化学当量的にエトリンサイトの生成量が最大となる配合を検討してそれを合成材料とした。また、エトリンサ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<sup>20~25)</sup>もある。これらのことから合成材料の重金属類の不溶化特性の検討と地盤改良材としての力学的特性などの研究を進める予定である。

## 参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 財団法人 石炭エネルギーセンター:石炭灰全国実態調査報告書, 石炭灰発生量データ(平成7年度~19年度), <http://www.jcoal.or.jp/coalash/ash01.html>, 2009.10.
- 5) 財団法人 石炭エネルギーセンター:石炭灰全国実態

- 調査報告書, 平成 19 年度石炭灰の有効利用分野内訳, <http://www.jcoal.or.jp/coalash/ash02.html>, 2009.10.
- 6) 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.
  - 7) 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.
  - 8) 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.
  - 9) 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.
  - 10) 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.
  - 11) 蓬萊秀人, 亀井健史, 松田哲夫, 伊藤哲夫, 出口宗治: 半水石膏に含まれるフッ素の不溶化技術, 地盤と建設, Vol.28, No.1, pp.31-38, 2010.
  - 12) 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.
  - 13) 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.
  - 14) (株) 関電パワーテック, フライアッシュの性状と主な用途, <http://www.kanden-pt.co.jp/pdf/flyash.pdf>, 2009.10.
  - 15) 神鋼スラグ製品株式会社: 高炉スラグとは, <http://www.shinko-slag.co.jp/>, 2010.12.
  - 16) 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.
  - 17) 地盤工学会: 土質試験の方法と解説, 安定処理土の締固めをしない供試体作製方法, pp.255-262, 2004.
  - 18) 共立出版株式会社: 化学大辞典 7, p.858, 1972.
  - 19) 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.
  - 20) 徳光俊章, 佐藤健司, 戸田健司, 盛永博子, 上松和義, 佐藤峰夫: エトリンガ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.
  - 21) 甚野智子, 久保博: 石炭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.
  - 22) 甚野智子, 久保博, 田島孝敏: 石炭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.
  - 23) 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.
  - 24) 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, 日本セラミックス協会, 年会・秋季シンポジウム講演予稿集, Vol.2009S, No.SPACe, pp.293-296, 2009.
  - 25) 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タラナイト懸濁液によるクロム(VI) エトリンガイトの合成, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.114, No.1328, pp.299-302, 2006.

(2013年6月25日 受付)