

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題名・研究番号=廃石膏ボードの安全・安心リサイクル推進を可能とする石膏中フッ素の簡易分析・除去技術の開発

・国庫補助金精算所要額（円）=24,496,015

・研究期間（西暦）=2004-2006

・代表研究者名=袋布昌幹（富山工業高等専門学校）

・共同研究者名=丁子哲治（富山工業高等専門学校）、城石昭弘（富山大学）、加賀谷重浩（富山大学）

・研究目的=近年の最終処分場の逼迫に伴い、平成 12 年 11 月に施行された建設工事にかかる資材の再資源化等に関する法律（通称：建設リサイクル法）では、木材等の特定建設資材を用いた建設物に係る解体工事および新築工事等において、資材の分別解体や再資源化が義務づけられた。この法律の施行により、建設廃棄物のリサイクルが急速に促進されることとなった。我が国において石膏ボードは、建築物の内装および防火材として広く用いられているが、建設廃棄物としての廃石膏ボードは、ボード製造時や建設時に発生する端材（新築系）と、解体建設物中に含まれる廃棄物（解体系）として発生し、その量は年間 100 万トンを超える量である。現在、廃石膏ボードのリサイクル先として、石膏ボードの原料としての再利用はもちろんのこと、セッコウ中のカルシウムおよびイオウを利用した土壌改良剤や肥料としての利用、セッコウの硬化性を利用した固化剤への利用、路盤剤への応用等が検討されている。これらの技術を総合して、廃石膏ボードのリサイクル率の向上を図らなければならない。

平成 14 年に発表された「廃石膏ボードのリサイクルの推進に関する検討調査」において、新築系および解体系の廃石膏ボードのリサイクル率について、平成 12 年度の 38%、1%から 10 年後の平成 22 年後にそれぞれ 80%、20%に向上させるという数値目標が設定された。新築系については、リサイクルが進められているものの、解体系のリサイクル率は依然と

して向上していない。

本研究では、廃石膏ボードのリサイクルの障壁となっているものの一つとして、不純物に着目した。石膏ボードはセッコウをボール紙で挟んで硬化させたものであるが、不純物としてはボード表面の紙とセッコウ中の各種化学物質が考えられる。前者については現在セッコウと紙に分離できる技術が実用化されているが、後者については対策が急務となっているものである。

石膏ボードは排煙脱硫や化学種化学産業の副生物である化学セッコウと天然セッコウを混合して製造されているが、化学セッコウはその起源により種々の不純物を含有している。これらの不純物の中には、土壤汚染対策法で規制の対象となっている物質も含まれており、これらの化学物質の溶出は、廃石膏ボードを路盤剤や土壤改良材など、土壤に適用する際の障壁となる。また、化学物質によってはセッコウそのものの凝結硬化特性に影響を与えるものもあり、廃石膏ボード中に含まれる不純物量の把握は、リサイクルの必須要件であると言える。

代表研究者らは、それらの不純物のなかのフッ素化合物に着目した。現在、我が国で行われている石膏ボード製造プロセスでは、不純物量が比較的安定している化学石膏および天然セッコウを原料として石膏ボードの製造が行われている。また、リン酸セッコウについても、水洗によってフッ化物をできるだけ除去する操作が行われている。しかし、解体建築物に組み込まれている数十年前に製造された石膏ボード中には、その製造元や原料組成によって種々の量のフッ素化合物が含まれている。このことは、建設物の解体に伴って発生する廃石膏ボードのフッ素量が安定しておらず、廃石膏ボードを原料としてリサイクルセッコウを生産すると、その物性が大きく変動する可能性があることを意味している。これはセッコウの凝結・硬化性を利用した各種応用を考えた際にも大きな障害となる。また、水質汚濁防止法、土壤汚染対策法で規制値が設定され、環境基本法の健康環境基準にもフッ素の基準値が定められていることから、セッコウ中のフッ素がリサイクル品として土壤中に適用された際の溶出挙動も無視できない。そのため、セッコウ中のフッ素についてその存在量およびその挙動を調べ、それに対しての対策を講じることが求められる。

本研究では、セッコウ中の不純物であるフッ素化合物に着目し、その簡易分析法の開発、およびその不溶化、除去技術の開発を通して、廃石膏ボードの安心・安全リサイクル技術を構築することを目的とした。

併せて、研究成果の社会還元および共有を目的に、富山県内での会うとリーチ活動、NPO

法人と連携した産業界との対話を試みた。

・研究方法 = (1) セッコウの前処理に用いることができる溶解液の開発：従来，セッコウ中のフッ素化合物は，過塩素酸共存下での水蒸気蒸留によって行われる。本研究では，その方法に代わる方法として，室温で容易にセッコウを溶解できる水溶液の開発を行った。また，開発した溶解液を用いて種々の化学セッコウを溶解し，その中に含まれるフッ化物イオン濃度を蛍光光度法による卓上フッ素イオンメーターにて測定した。

(2) セッコウ中フッ素のオンサイト分析装置開発：(1) で得られた水溶液中のフッ化物イオンをオンサイトで評価できる分析装置を試作した。(3) セッコウ中のフッ素化合物の存在状態評価：通常，フッ素化合物を含むセッコウ中の不純物量は，試料全体を前処理によって均一な溶液とし，その中に含まれる化学物質の分析結果によって評価される。本研究では，セッコウ中の不純物を粒子レベルで検討するため，セッコウをわずかながら溶解する水を用いて図1に示すような繰り返し溶出試験によってセッコウ粒子レベルでの不純物量評価を行った。セッコウの溶解量は溶液中のカルシウムおよびイオウ量を ICP 発光分光装置で測定することによって求め，フッ化物イオン濃度はイオン選択性電極を用いて測定した。また溶解前後のセッコウ粒子形状を光学顕微鏡にて観察した。(4) 土壌環境下でのセッコウの挙動：廃石膏ボードから製造されたセッコウ製品が汚泥固化材や路盤材に用いられていることに着目し，土壌中でのセッコウの挙動を評価した。土壌中は大気中に比べて二酸化炭素分圧が高い。そこで，図2に示す装置で，pH を一定に制御した反応槽中に二酸化炭素を連続的に吹き込み，その中にセッコウ試料を加えて溶解挙動を評価した。また，二酸化炭素共存下におけるセッコウの溶解度を化学平衡論により検討した

(5) アウトリーチ活動：研究成果の社会還元等を目的に，アウトリーチ活動を行った。

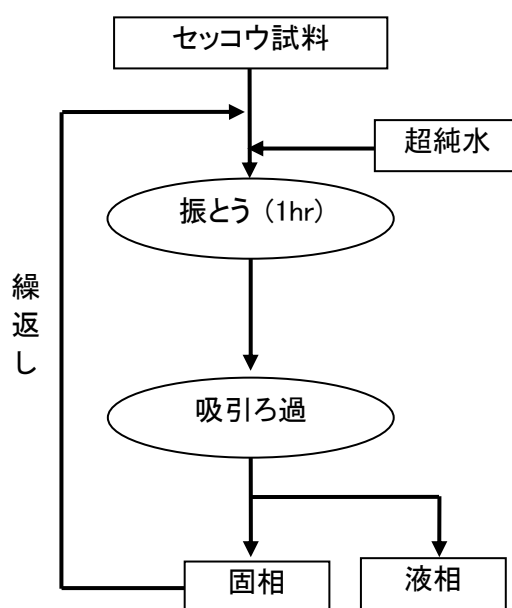


図1 セッコウの繰り返し溶出試験手順

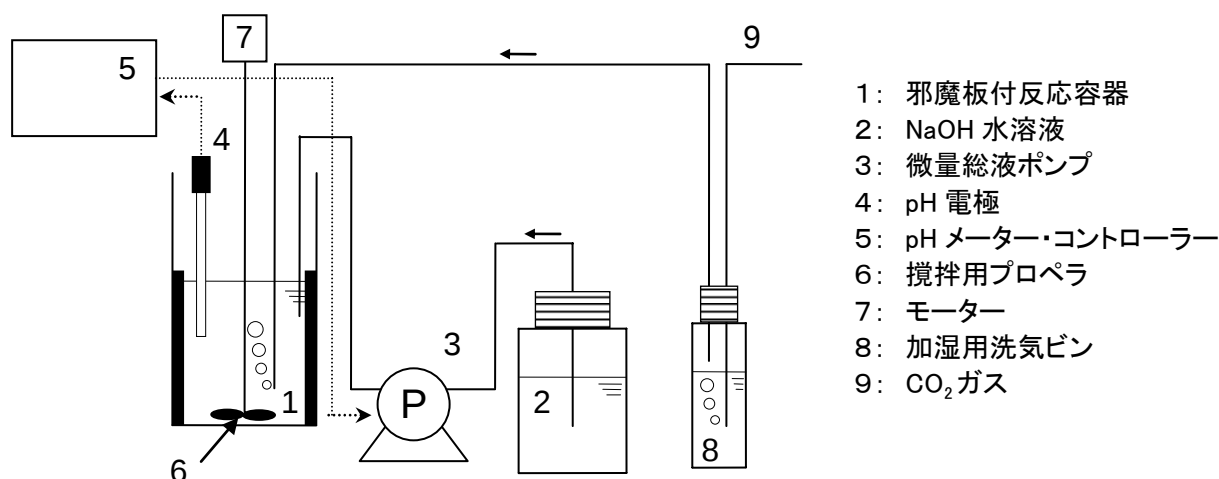


図2 二酸化炭素共存下でのセッコウ溶解挙動評価に用いた実験装置の模式図

・結果と考察= (1) セッコウの前処理に用いることができる溶解液の開発：セッコウの溶解挙動を科学平衡論に基づいて考察し、温和な状態でセッコウを溶解させるためには、キレート剤でカルシウムイオンをマスキングすることが望ましいことを明らかにした。その結果に基づいて、キレート剤の一種である CyDTA を添加し、pH を 5.5 に調整した水溶液を用いることにより、セッコウを室温で 1 時間以内に溶解できることを明らかにし、特許出願を行った。セッコウ溶解液に各種化学セッコウおよび化学試薬のセッコウを添加して 1 時間溶解させた。得られた水溶液をろ別し、液中に含まれるフッ化物イオン濃度を卓上イオンメーターで蛍光光度法により調べた。結果を表 1 にしめす。表 1 には、セッコウ試料あるいは溶解液にフッ化物イオンを含んだ水溶液を添加（スパイク）して同様の操作を行った結果を併せて示した。化学試薬のセッコウを用いて実験を行った場合、スパイクしたフッ化物イオンによるフッ化物イオン濃度増加は定量的であり、セッコウの基本成分であるカルシウムおよび硫酸イオンがこの種の分析法に妨害を与えることは少ないと考えられる。一方、化学セッコウを用いた場合では、スパイクしたフッ化物イオンに対し、分析で得られた回収率は大きくばらつきが見られた。これは、セッコウ中の他の不純物の影響が考えられ、今後の検討課題と言える。

(2) セッコウ中フッ素のオンサイト分析装置開発：(1) で得られた水溶液中のフッ化物イオン濃度を測定する方法として、建設廃棄物を扱っている現場で容易に用いることができる分析装置を民間企業と試作した。

表1 セッコウ溶解液で溶解した各種化学セッコウの分析結果

(表中()内は回収率を示す)

	A	B	C	D	化学試薬
セッコウ試料 (mgdm^{-3})	8.0	8.0	2.4	0.3	N.D.
セッコウ試料+5 mgdm^{-3} F^{-} (mgdm^{-3})	12.7 (94)	11.2 (64)	6.9 (90)	5.1 (96)	4.9 (98)
得られた溶液+5 mgdm^{-3} F^{-} (mgdm^{-3})	13.7 (114)	14.7 (134)	8.5 (122)	5.1 (96)	4.8 (96)

(3) セッコウ中のフッ素化合物の存在状態評価：セッコウ中のフッ素化合物の存在状態を調べるため、種々の化学セッコウ試料に対して 100 倍量の水を加えて 1 時間振盪して溶出試験を行い、固相を分離して再び 100 倍量の水を加えて溶出させる操作を 5 回繰り返した。得られた溶液中のカルシウムおよびイオン濃度を ICP-AES で調べた。特徴的な結果が得られたセッコウ 2 種（以下、化学セッコウ A, B と標記する）について、結果を図 3 に示す。図では ICP-AES の結果を用いて求めたカルシウムイオンおよび硫酸イオン濃度として結果を示している。図より、いずれのセッコウ試料においても、3 回目の溶出試験までは液中のカルシウムおよび硫酸イオン濃度はほとんど変わらないものの、4 回目以降は大きく減少することがわかる。このことより、3 回目の溶出試験まではセッコウ粒子の一部が溶解し、4 回目以降の試験で残存したセッコウ粒子などが完全に溶解するものと考えられる。図 3 には溶出したフッ化物イオンの濃度も併せて示したが、図より、セッコウの種類によってその溶出挙動が大きく異なることがわかる。化学セッコウ A では、1 回目の溶出試験でフッ化物イオンの大半が溶出しているものの、化学セッコウ B では 5 回目の溶出試験までフッ化物イオンが検出されていた。そのことより、化学セッコウ A は粒子の外側および粒子表面にほとんどのフッ素化合物が存在しているが化学セッコウ B は粒子内部にまでフッ素化合物が存在していると考えられる。このことより、化学セッコウ A については洗浄操作のみによりフッ素化合物の除去が可能となると考えられる。このように水による繰り返し溶出試験により、セッコウ中に含まれるフッ素化合物の除去法を検討することができることがわかった。化学セッコウ A 試料について試験と 3 回目の溶出試験後の粒子形状を光学顕微鏡で観察した結果を図 5 に示す。図 4 より、セッコウ粒子は水への溶解によってそのアスペクト比が減少することがわかる。これは、セッコウ粒子が水によって均一に溶解しているのではなく、粒子の面によって溶解速度が異なることを示している。過去の研究成果によれば、セッコウ粒子はその結晶面によって溶解速度が異なることから、水による繰り返し溶出試験のみでセッコウ中の不純物の存在状態を結晶面のレベルにまで

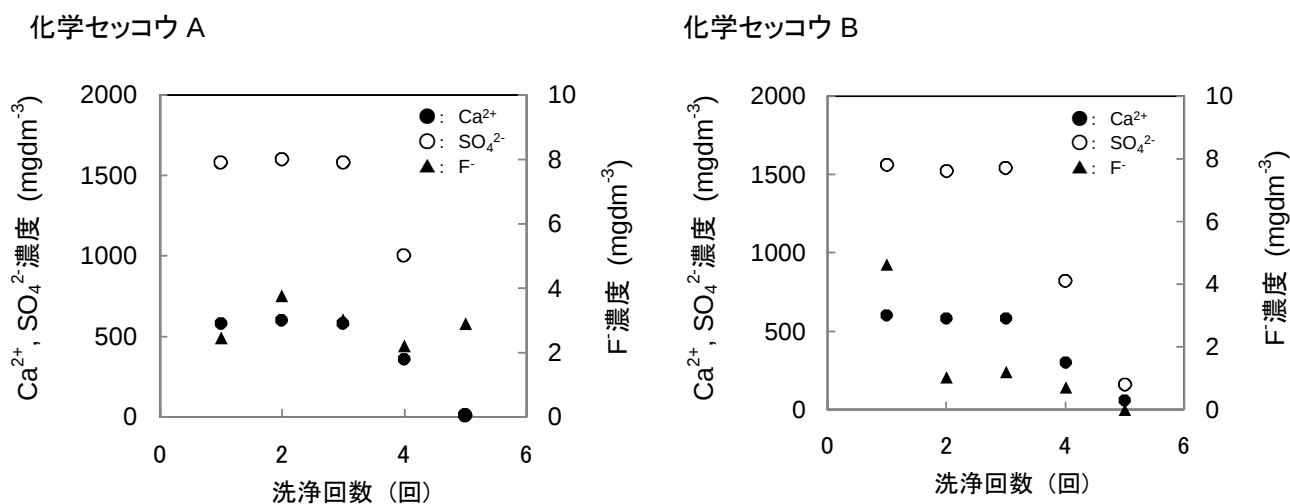


図3 繰り返し溶出試験による、化学セッコウからの各種化学成分の溶出挙動



図4 溶出試験前(左)と3回目の溶出試験後(右)の化学セッコウ A 試料粒子の光学顕微鏡像

踏み込んで検討することが可能になるものと期待される。

(4) 土壌環境下でのセッコウの挙動：廃石膏ボードのリサイクル用途として、近年建設汚泥の固化材や路盤材としての利用が広がっている。土壌に対して廃石膏ボードを施工すると、建設リサイクル法ではなく土壌汚染対策法（土対法）の適用となり、セッコウ中に含まれるフッ素化合物などの溶出についてさらなる注意が求められる。土壌中は大気中よりも二酸化炭素分圧が高いことに着目し、二酸化炭素共存下でのセッコウの溶解挙動について化学平衡論的および実験的に検討を行った。

セッコウの溶解反応に関する化学平衡論的検討により、セッコウは大気中の二酸化炭素分圧では pH 8 付近まで安定に存在しうるが、その分圧が 100 倍になると pH 7 以下でも容易に溶解することがわかった。

この挙動を実験的に検討した。超純水に水酸化ナトリウムを溶解させて種々の pH に調製し、化学セッコウ A を添加した後、二酸化炭素を通気させて 1 日攪拌した。反応前後の結晶相を粉末 X 線回折装置で測定した結果を図 5 に示す。図より、セッコウは完全に炭酸カルシウムに転化していた。この結果よりセッコウは二酸化炭素共存下で、炭酸カルシウムに転化することがわかった。以上より、路盤材等にセッコウを応用する際、土壌中の二酸化炭素分圧と pH によっては、当初の予想よりも早期のうちにセッコウが溶解し、その中の不純物が周囲に溶出する可能性があると考えられる。これを防ぐためには、セッコウ中の不純物量を把握し、その除去あるいは安定化を施す必要があると考えられる。

(5) アウトリーチ活動：本研究では研究成果の社会への還元を目指したアウトリーチ活動である、「廃棄物の循環利用に関する研究ワークショップ」を毎年開催した。平成 17 年 3 月 15 日に富山工業高等専門学校オープンラボにて開催した第 1 回ワークショップでは、富山県内の解体業者、中間処分業者を中心とした民間企業の方々に本研究プロジェクトに関心を持って頂き、種々情報交換を行うことができるネットワーク構築を目指した。ワークショップではセッコウに関する我が国の第一人者である日本大学理工学部 安江任教授（故人）により、「セッコウの科学」と題したレクチャーを企画した。安江教授は多くの資料をもとに、わかりやすくセッコウの基礎科学からリサイクルの可能性に至るまでの講演をいただいた。その後、本研究事業の「無声放電による微量 PCB 含有絶縁油の無害化

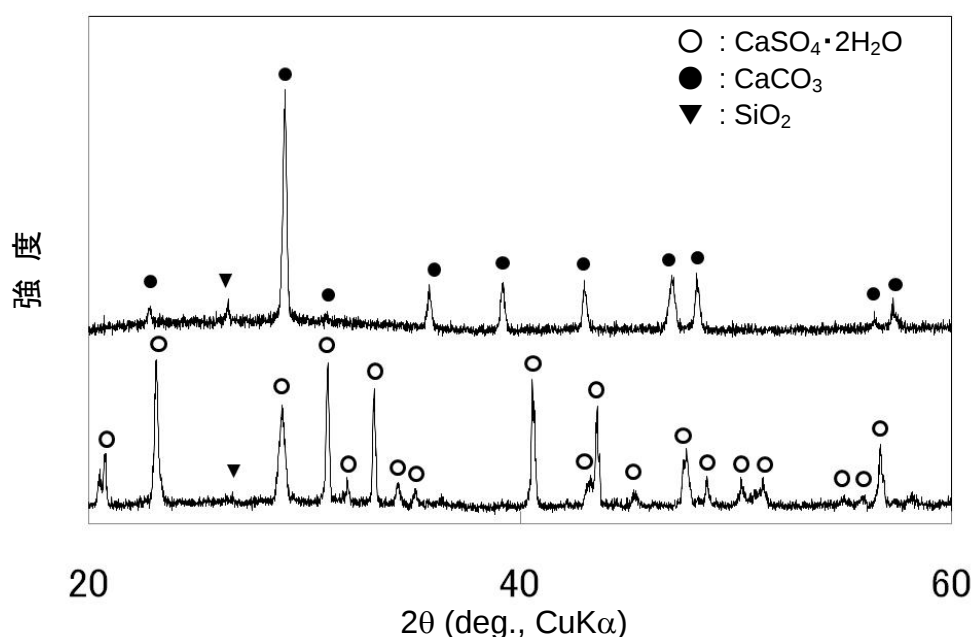


図 5 二酸化炭素を吹き込んだ pH 7 の水溶液中に添加前（下）後（上）の固相の X 線回折パターン

技術の開発」の採択を受けている北陸電力株式会社基礎技術研究所の乗京逸夫氏による研究プロジェクト紹介を行い、本研究代表者である袋布昌幹（富山工業高等専門学校）が研究内容の紹介を行った。ワークショップでは富山県内から約 80 名の参加を得た。参加者に対するアンケートの結果、このようなアウトリーチ活動を民間企業も強く望んでおり、今後もこのような企画を行って欲しいという要望が多く寄せられた。また、個別に技術相談の申し出も寄せられ、本研究に対する関心の高さを示すものとなった。

翌年の 3 月 6 日に富山市エコタウン交流推進センターにて開催した第 2 回ワークショップでは富山県内の解体業者、中間処分業者を中心とした民間企業の方々に本研究プロジェクトに関心を持って頂き、種々情報交換を行うことができるネットワーク構築を目指した。

ワークショップでは建設解体および解体廃棄物のリサイクルに関する我が国の第一人者である明治大学理工学部の菊池雅史教授により、「サステナブルコンストラクション：解体・処理・再資源の一元化」と題した基調講演を企画した。菊池教授は多くの実例をもとに、わかりやすく「建物との別れの告げ方」について解説した。一方、窯業業界で陶器の型として大量に発生する廃セッコウのリサイクルについて多くの業績を挙げている佐賀県窯業技術センター古田祥知子特別研究員により「窯業産地による廃石膏のリサイクル技術の研究開発」に関する講演を行った。豊富な応用例を交えた講演に参加者からは高い関心が寄せられた。その後、本研究代表者の袋布昌幹（富山工業高等専門学校）が研究内容の紹介を行い、フッ素分析装置のデモンストレーションもあわせて行った。ワークショップでは富山県内から約 40 名の参加を得た。参加者に対するアンケートの結果、このようなアウトリーチ活動を民間企業も強く望んでおり、今後もこのような企画を行って欲しいという要望が多く寄せられた。また、個別に技術相談の申し出も寄せられ、本研究に対する関心の高さを示すものとなった。

第 3 回ワークショップは、平成 19 年 3 月 13 日(火)に富山市内の富山商工会議所で開催し、基調講演には廃石膏ボードを用いた路盤材に関する事業を産官学連携で進めている群馬大学工学部の鶴飼恵三教授から、最新の知見の提供を頂いた。また、3.3.で扱っている蛍光光度法によるフッ素イオンメーターの開発を産官学連携で進めて、実用化まで進めてきた産業技術総合研究所の松永英之博士より、その基本的思想および他の化学成分の簡易分析法に関する知見について提供をいただいた。最後に、本研究の成果および今後の展望について研究代表者の袋布昌幹（富山工業高等専門学校助教授）が説明した。

会場には、廃棄物および建設廃棄物に関連する業界などから 30 名程度の参加者があり、

終了後回収したアンケートによると、このようなアウトリーチ活動の効果が挙げられていることが示唆された。

(6) その他： 本研究で取り扱っている課題は、産業廃棄物の循環利用に資するものであることから、研究室レベルの検討に加えて、実際の事業所が抱えている現状や課題をフィードバックしながら研究を進めることが求められる。また、得られた研究成果を実際に事業所に検討して頂くことにより、より現実に応じた成果を構築することが可能になると期待される。このような目的を達成するために、上述のアウトリーチ活動に加えて、研究グループが位置する富山県において事業所に対する検討を行った。

共同研究者の丁子哲治（富山工業高等専門学校）が理事長をつとめる NPO 法人エコテクノロジー研究会では、富山県の委託を受けて、県内の事業所の廃棄物削減に関するアドバイザー派遣事業を行っている。これは、県内の事業所からの技術相談を受け、県内の教育研究機関の研究者が学術的な立場からその解決策を探るという事業であり、本研究課題を遂行している研究メンバー全てがこの事業に携わっている。

廃棄物を取り扱っている事業所では、大なり小なり課題や問題を抱えており、その解決策の糸口を探索している。しかし、その課題に取り組んでいる研究者や学識者とのマッチングが困難であるという問題を抱えている。本研究では、富山県内の事業所を対象として、研究成果やその進め方について積極的に PR を進めた結果、県内事業所における廃石膏ボードリサイクルに関する課題の掘り起こしをすることができた。上記のアドバイザー派遣事業では、毎年 5～6 件の技術相談を受け付けるが、本研究を通して、その半数近くの技術相談が廃石膏ボードに関する課題になる年度があるなど、廃石膏ボードリサイクルに対する課題を有する事業所が富山県内にも多数存在することが見いだされた。

(7) 発表業績：原著論文 3 報，特許出願 1 件，国際学会発表 6 件，国内学会発表 5 件，招待講演 1 件，新聞報道 9 件。

・結論＝ 本研究では、建設廃棄物でそのリサイクル率の向上が求められている廃石膏ボードを対象に、そのリサイクルの潜在的な障壁となっているフッ素化合物について、簡便な分析手法および除去技術の開発を進めてきた。研究の中で、セッコウ分析の前処理技術、オンサイトフッ素分析装置、セッコウ中のフッ素化合物の存在状態のキャラクタリゼーションに関する成果を挙げ、その成果に基づいてセッコウ中のフッ素化合物の除去に対する

指針を提供することができた。一方、研究成果の社会的還元を目指してアウトリーチ活動を開催し、地元の自治体およびNPO法人との連携により、産業界との連携も深めることができた。以上により、本研究は当初の目標に示した成果を予定通り挙げることができたと考えられる。

以下、本研究を受けた今後の展望について若干述べる。本研究を通して、廃棄物のリサイクル研究は単一のセグメントのみならず、複数のバックグラウンドを持つ人たちとの連携によって進められるものであることを改めて確認することができた。特に廃棄物から新しい産業を生み出そうとする場合、その物流まで含めたビジネスベースの検討が必要であるともいえる。その意味では、産業技術に加えて、商業的なアプローチも加味した検討を行わないことには、本研究の真の実用化には繋がらないと考えられる。

このような状況を受けて、セッコウメーカー、総合商社、建設業界および廃棄物業界との連携により、石膏ボードリサイクルを推進できる研究体制を整備している。現在、石膏ボードリサイクルの最も有望な手法は建設汚泥の固化材としての応用である。そこにターゲットを絞って、セッコウ中のフッ素化合物などの不純物をコントロールできる技術およびそれを用いた実用的なリサイクル技術の構築を目指して、今後も研究を進めていきたい。

英語概要

・研究課題名＝「Development of determination and removal of fluoride in waste gypsum board for safety recycle processes」

・研究代表者名及び所属＝Dr. Masamoto TAFU (Toyama National College of Technology, Japan)

・共同代表者名及び所属＝Prof. Tetsuji CHOHJI (Toyama National College of Technology, Japan), Prof. Akihiro SHIROISHI (University of Toyama, Japan), and Dr. Shigehiro KAGAYA (University of Toyama, Japan)

・要旨（200 語以内）＝Gypsum board is widely used as building materials in many countries. In Japan, three million tons of gypsum board is manufactured for building construction, and about one million tons of waste gypsum board is generated from demolition work. Most of waste gypsum board has placed in the landfill. Recycle processes of waste gypsum boards are needed because of lack of landfill capacity. To improve recycle ratio, waste gypsum board is recycled not only to gypsum board but also to another product, such as roadbed materials. Waste gypsum board must be clean from contaminants for recycling. In this study, we focused fluoride as impurities in waste

gypsum board, and developed determination and removal process of fluoride. The major results of the study were as follow. (1) We obtained a novel dissolving solution with a chelating agent. The gypsum was completely dissolved within one hour or less at room temperature. (2) We developed a novel method for estimating leaching behavior impurities of waste gypsum. From results of the estimation, we developed removal method of impurities in waste gypsum. (3) We constructed fluoride meter for on-site determination. (4) We organized workshops for waste management engineers.

・キーワード（5 語以内） = Gypsum board, Waste management, Fluoride, On site determination, Outreach