

廃石膏ボードのリサイクル技術開発

廃石膏ボード中のフッ素溶出量の迅速評価法について

湧田裕子、宮城雄二、赤嶺公一、花城可英

廃石膏ボードを再利用する際にフッ素溶出量が土壤環境基準を超過することが懸念される。そこで、現場で測定可能なフッ素溶出量の定量分析法を検討した。溶出試験については、温水で溶出することで従来法で 6 時間かかる溶出時間を 10 分程度に短縮できることが分かった。フッ素の測定については、従来法のイオンクロマト法とイオン電極法とを比較した結果、測定値の相関は良好で、より操作が簡易なイオン電極法でもフッ素の定量分析が可能なが分かった。

1 はじめに

沖縄県内で排出される廃石膏ボードの多くは県外で最終処分されており、輸送費を含めると処理事業者の負担は大きい。また将来的に処分場所を確保することも困難であり、廃棄処分に頼らずできるだけ資源として再利用することが望まれる。

県内での廃石膏ボードのリサイクル用途としては、路盤材や土質改良材等への利用が考えられるが、その場合、土壤環境基準によるフッ素の溶出基準値に留意する必要がある（検液 1L につき 0.8mg 以下）。再資源化を行う際は、処理施設等の現場で常時分析を行い管理するのが理想であるが、従来法によるフッ素の定量分析は前処理が複雑で長時間を要するため、現場で容易には行えない。

そこで、県内で排出される廃石膏ボードの再資源化を念頭に置き、現場に導入可能なフッ素の定量分析法について検討することにした。フッ素の溶出操作の迅速化と測定法の簡易化について以下の試験を行い、従来法と比較検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 試料

試験に用いた廃石膏ボードは平成 25～27 年にかけて県内の建築物の解体現場、新築現場および米軍基地内の解体現場から回収された 10 試料で（表 1）、処理施設で分別後、3mm アンダーに粉碎処理したものをを用いた。

表 1. 試験に用いた廃石膏ボード

試料 No.	採取日 年月	種類	試料 No.	採取日 年月	種類
1	H25.1	解体系	6	H26.1	解体系(基地内)
2	"	新築系	7	H26.6	解体系
3	"	解体系*	8	"	新築系
4	H26.1	解体系	9	H27.2	解体系
5	"	新築系	10	"	解体系(基地内)

※形状が異なる(粒状)

2-2 溶出試験

溶出試験は環境庁告示第 46 号の方法に従い、試料（重量 g）に 10 倍量（容量 ml）の純水を加え連続振とうで溶出した。また、溶出時間の短縮を図るため、粉碎試料の使用、温水による溶出、さらに現場での溶出法として市販の家庭用ミキサーの利用を試みた。

2-2-1 水による振とう溶出

500ml のポリプロピレン容器に試料 25g と水を 250ml 加え、振とう器（タイテック製 TS-4N）を用い 6 時間連続振とうした。3,000rpm で 20 分間遠心分離した後、上澄み液を 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過し液を取った。時間変化を見るため、振とう時間を 30 分～4 時間まで変えて同様に溶出を行った。

2-2-2 粉碎試料による振とう溶出

試料を乳鉢で細かく粉碎した後、上記方法で溶出した。

2-2-3 温水による振とう溶出

500ml のポリプロピレン容器に試料 25g を入れ、250ml の水を電子レンジで高めに加熱し、試験温度（62、67、72、77 $^{\circ}$ C）に合わせた後加えた。ただちに振とう器で一定時間（5、10、15、30 分間）振とうし、3,000rpm で 20 分間遠心分離した。上澄み液を 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過し液を取った。

2-2-4 ミキサーによる溶出

家庭用ミキサー（パナソニック製 MX-X300）の容器に試料 30g を入れ、300ml の水を電子レンジで高めに加熱し、試験温度（57、62 $^{\circ}$ C）に合わせた後加えた。ただちに一定時間（3、5、7 分間）低速で攪拌し、ポリプロピレン容器に移しかえ 30 分間水冷した。5 種 B のろ紙でろ過し液を取った。機器の取扱説明書に従い、5 分攪拌する場合は途中 1 分、7 分の場合は途中 2 分間の停止時間を入れた。

2-3 測定方法

溶液中のフッ素の測定は環境庁告示第46号の方法によるイオンクロマトグラフ法と、簡易法としてイオン電極法で行い両分析値を比較した。石膏中のフッ素溶出量と含有量の分析法を検討した報告⁽¹⁾⁽²⁾をもとに、妨害物質の影響はないものと考えて蒸留操作は省略した。

2-3-1 イオンクロマトグラフ法 (IC法) による測定

溶出液を5倍に希釈して、イオンクロマトグラフ (ダイオネクス製 DX-120) でフッ素を測定した。分離したフッ素のピーク面積を求め、標準液から検量線を作成して溶出液中のフッ素濃度を求めた。また、溶出液を250倍に希釈し同様に硫酸イオンを測定した。分析条件を表2に示す。

表2. 分析条件

カラム	AS-14 4 × 250mm
注入量	25μl
溶離液	3.5mmol/L Na ₂ CO ₃ / 1mmol/L NaHCO ₃
流量	0.9ml/min
サプレッサー	ASRS
検出器	電気伝導度検出器

2-3-2 イオン電極法によるフッ素の測定

イオンメーター (サーモフィッシャー製 Orion STAR VERSA) とフッ素複合電極 (Orion 9609BNWP) を用いた。溶出液25mlにTISAB II (イオン強度調整剤) を25ml加え、水浴で温度を一定に保った後、スターラーで攪拌しながら測定した。2mg/ml と 20mg/ml のフッ素標準液で2点校正を行った。

2-4 廃石膏ボード中のフッ素含有量の分析

溶出量との関係を調べるため、フッ素含有量の分析を行った。試料の溶解は3M塩酸を用いた方法が報告されている⁽²⁾のでそれをもとに行った。約20gの試料を振動ミルで粉碎し、その0.2gをビーカーに取った。少量の水で分散させ3M塩酸を5ml加え65℃の湯煎で10分間加熱し溶解した。これに0.6M水酸化ナトリウム溶液を加え中和し、5種Bのろ紙でろ過し、100mlのメスフラスコで定容にした。フッ素の測定はイオン電極法により行った。分析は2回行い再現性を確認した。

3 実験結果および考察

3-1 IC法とイオン電極法の比較

試料 No.1 ~ 8 の6時間振とうでのフッ素溶出量をIC法とイオン電極法により測定し、得られた分析値を比較した。結果を図1に示す。イオン電極法では Fe³⁺、Al³⁺

等の陽イオンの妨害が心配され、また、IC法では前処理が希釈のみであったが、両法の分析値の一致が良好であったため、両法とも妨害物質の影響はほぼないと考えられた。フッ素の定量分析については、装置が高価なIC法に変わって、比較的安価で操作が簡単なイオン電極法でも測定が可能なが分かった。

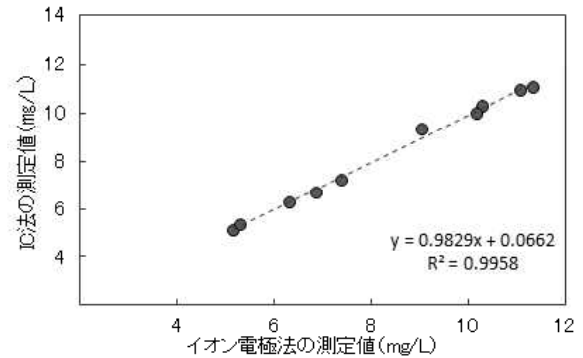


図1. IC法とイオン電極法のフッ素測定値の比較

試料No.1~10, 6時間振とう溶出

3-2 振とう時間によるフッ素溶出量の変化

試料 No.4 ~ 6 について、振とう時間が30分~6時間までのフッ素溶出量の変化を調べた。結果を図2に示す。

フッ素の溶出は6時間まで徐々に増え続けることが分かった。公定法の振とう時間が6時間となっているので、6時間での溶出量を基準値として各方法と比較することにした。一方、硫酸イオンについては30分で一定値を示し、二水石膏の30℃の溶解度2.10 (g-CaSO₄/kg-H₂O)⁽³⁾に近い値で飽和状態となった (図3)。

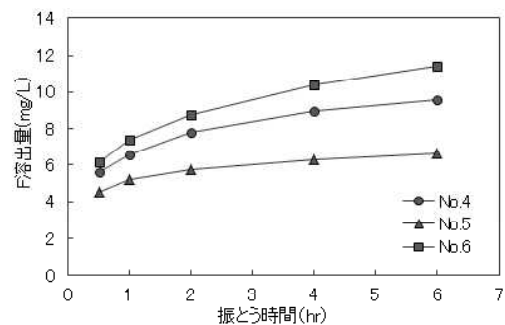


図2. 振とう時間によるフッ素溶出量の変化

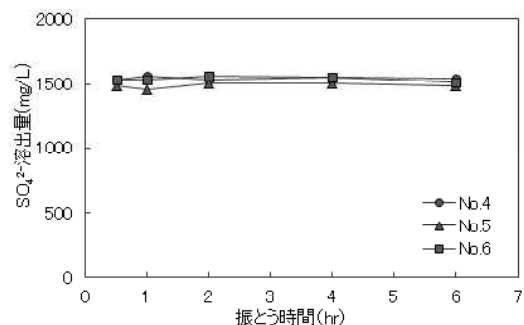


図3. 振とう時間による硫酸イオン溶出量の変化

3-2 粉碎後の試料のフッ素溶出量

試料は1～3mm程度の粒が比較的多く入っているため、細かく粉碎することで、溶出時間が短縮できないか検討した。試料No.4～6を乳鉢で粉碎し、溶出時間が1～6時間までのフッ素溶出量の変化をみた。図4に結果を示す。未粉碎の試料を6時間振とうした時の溶出量を基準値としパーセントで表した。

4時間で100%以上の値となったが、大幅な時間短縮はできなかった。

3-3 温水による振とう溶出

溶出時間の短縮を図るため、試料No.4～6について温水での振とう溶出を試みた。温水温度を62、72℃とし、振とう時間が5～30分までのフッ素溶出量の変化を調べた。結果を図5に示す。6時間振とうによる溶出量を基準値としてパーセントで表した。

72℃10分間の振とう溶出で100%に近い数値が得られたので、残りの試料についても同じ条件で測定を行った。さらに72±5℃(67、77℃)での溶出を行い6時間振とうによる溶出量と比較した。結果を図6に示す。

72℃の温水でのフッ素溶出量は±13%の範囲内に入り、67、77℃でも、1試料を除くと±16%の範囲内に入った。

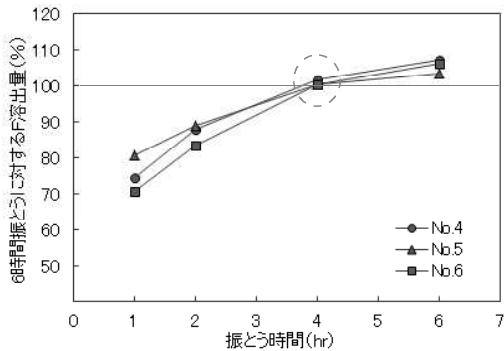


図4. 粉碎処理によるフッ素溶出量の時間変化

F溶出量(%)=粉碎試料の溶出量/6時間振とうでの溶出量×100

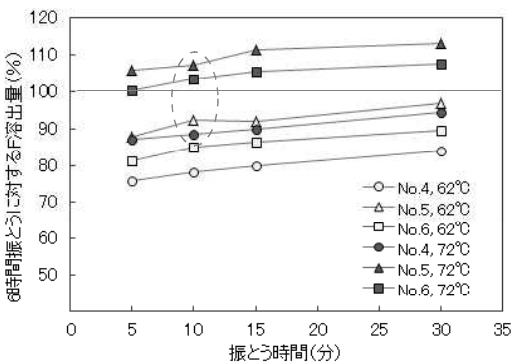


図5. 温水溶出によるフッ素溶出量の時間変化

F溶出量(%)=温水振とうでの溶出量/6時間振とうでの溶出量×100

また、振とう中は加温を行っていないため、振とう溶出処理前後の溶液の温度変化を調べた(表4)。スタート時で5、6℃下がり、処理時間が長くなるほど液温は低くなった。

3-4 ミキサーによる溶出

現場でより簡易に分析することを考え、家庭用ミキサーによる溶出を試した。試料No.4～6について62℃の温水での溶出を行い、処理時間を3～7分としフッ素溶出量の変化をみた。結果を図7に示す。6時間振とうによる溶出量を基準値としてパーセントで表した。

5分の処理で100%に近い数値が得られたので、残りの試料についても同じ条件で測定を行った。さらに、

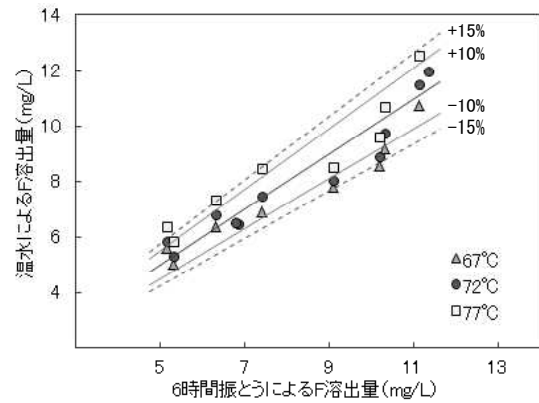


図6. 温水溶出と6時間振とう溶出のフッ素溶出量の比較

72℃: 試料No.1～10、67、77℃: 試料No.1～8、10分間振とう溶出

表4. 温水による溶出処理前後の溶液温度

溶出時間 (分)	温水 72℃		温水 62℃	
	前(℃)	後(℃)	前(℃)	後(℃)
5	67	54	57	50
10	66	53	57	45
15	67	50	57	42
30	66	42	57	35

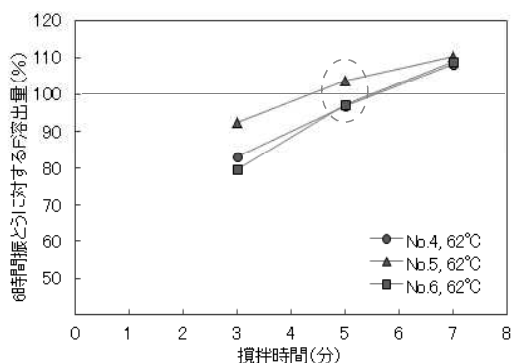


図7. ミキサー処理によるフッ素溶出量の時間変化

F溶出量(%)=ミキサー処理での溶出量/6時間振とうでの溶出量×100

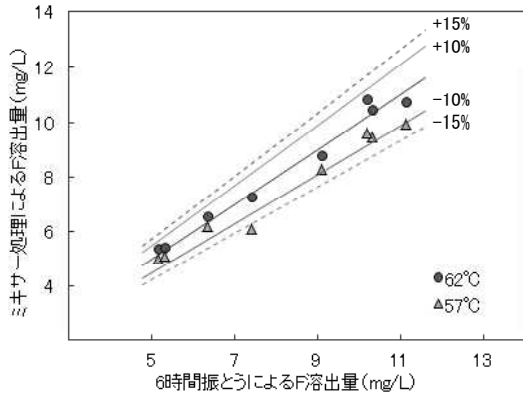


図8. ミキサー溶出と6時間振とう溶出のフッ素溶出量の比較

62°C: 試料No.1~10、57°C: 試料No.1~8、5分間攪拌溶出

表5. ミキサーによる溶出処理前後の溶液温度

溶出時間 (分)	温水 62°C 攪拌溶出処理		温水 57°C 攪拌溶出処理	
	前(°C)	後(°C)	前(°C)	後(°C)
3	55	50	-	-
5	55	51	50	48
7	55	54	-	-

57°Cでの溶出を行い、6時間振とう溶出の分析値と比較した。結果を図8に示す。

62°Cの温水によるフッ素溶出量は±8%の範囲内に入り、57°Cでは±17%の範囲内に入った。

また、ミキサーでの処理前後の温度変化を調べた(表5)。スタート時で7°C下がり、処理後は刃の回転で発生する熱のため、溶出時間が長くなるほど液温が高くなった。

3-5 フッ素溶出量と含有量について

石膏ボード中に含まれているフッ素が実際にどれくら

い溶出しているかを調べるため、フッ素含有量の測定を行った。分析は3M塩酸で試料を溶解する方法で行い、2回測定し変動係数を求めた。表6に各条件でのフッ素溶出量と含有量の分析結果を、図7に溶出量と含有量の関係を示した。

フッ素含有量の変動係数は3%未満で再現性良く定量でき、この方法で廃石膏ボード中のフッ素含有量が十分に測定できることが分かった。また、フッ素溶出量と含有量については相関は無いことが分かった。フッ素含有量も試料により0.06~0.26 wt.%と差がみられ、溶出率も2.4~12.7%と差の大きいもので5倍以上の違いがみられた。このことから石膏中のフッ素はそれぞれ溶解性の異なる結晶状態で存在していると考えられた。

また、冬場(12月)に6時間振とうで溶出したフッ素溶出量は、室温が28°Cの時の分析値の80%程度の低い数値となった(表6)。溶出時間が6時間と長いため、室温に注意する必要があることが分かった。今回、室温が28°Cの分析値を基準値としての溶出条件であったので、公定法の室温(20°C前後)による方法での再検討を行う必要がある。

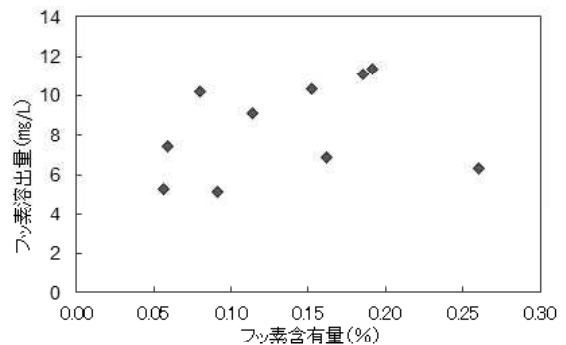


図9. 廃石膏ボード中のフッ素溶出量と含有量の関係

表6. 各条件でのフッ素溶出量とフッ素含有量の分析結果

試料 No.	6時間振とう、28°C		6時間振とう 冬場 (mg/l)	10分間振とう 温水72°C (mg/l)	5分間攪拌 温水62°C (mg/l)	含有量		溶出率 (%)
	IC(mg/l)	ISE(mg/l)				(wt.%)	CV%	
1	10.3	10.3	-	9.7	10.5	0.15	0.4	6.8
2	7.3	7.4	-	7.4	7.3	0.06	1.5	12.5
3	5.1	5.2	-	5.8	5.4	0.09	2.6	5.7
4	9.3	9.1	7.4	8.0	8.8	0.11	1.3	8.0
5	6.3	6.3	5.4	6.8	6.6	0.26	1.1	2.4
6	10.9	11.1	8.6	11.5	10.8	0.18	2.9	6.0
7	10.0	10.2	-	8.9	10.9	0.08	0.2	12.7
8	5.3	5.3	-	5.3	5.5	0.06	1.1	9.5
9	6.7	6.9	-	6.5	7.4	0.16	1.7	4.2
10	11.1	11.3	-	12.0	12.3	0.19	0.0	5.9

IC: イオンクロマト法、ISE: イオン電極法、溶出率(%)=溶出量/含有量×100 ※IC以外はすべてイオン電極法で測定した値

4 まとめ

廃石膏ボード中のフッ素溶出量を短時間で簡易的に測定する方法を検討した。フッ素の測定については従来法の IC 法に変わり、現場に導入しやすいイオン電極法でも測定が可能なが分かった。また、溶出時間を短縮する方法としては、温水を使う方法が有効なが分かった。温水による振とう溶出では、分析値が±13%誤差範囲で測定が可能となり、溶出時間を6時間から10分に短縮できた。ミキサーでの溶出処理の場合は、さらに短時間で処理が可能で、6時間振とうでの溶出量との一致も良かった。ミキサーの回転速度や機種による違い等をさらに詳しく調べる必要はあるが、有効な方法と考えられた。フッ素含有量については、溶出量との相関性は無いなが分かった。溶出温度については、従来法の室温での分析値と比較した条件の再検討が必要なが分かった。

本研究は「解体系廃石膏ボードのリサイクル技術開発(2012 技 009)」で行った。

参考文献

- 1) 安池慎治 脱硫石膏フッ素溶出量の簡易迅速定量法の開発(その1) 電力中央研究所報告
- 2) 中山憲子、町長治、青山芳夫 アリザリンコンプレクソン迅速高度法及びイオンクロマトグラフィーによるセッコウ中のフッ素の定量 分析化学, 43, 241 (1994)
- 3) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック 技法堂出版

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。