

廃石膏ボードを由来とする重金属類の不溶化特性を有した 土壌改良材の開発とその変遷

蓬莱 秀人

日工株式会社 技術本部

概要

石膏ボードは、耐火性や遮音性に優れ、しかも安価であることから、建築資材として広く普及している。そして、その生産量を反映して家屋の解体に伴って発生する石膏ボードの廃棄物（以下、廃石膏ボードと記載）が増大し、最終処分場が逼迫する懸念が顕在化しつつある。このような状況から、廃石膏ボードのリサイクル技術の開発が急務であると言われている。筆者らは、廃石膏ボードから半水石膏ならびにⅡ型無水石膏を製造する装置の開発を行い一早く市場に投入している。本稿では、それらの装置で製造した半水石膏やⅡ型無水石膏の利用先として多くの需要を見込むことができる土木用資材の土壌改良材にスポットを当て、当社における研究開発の背景とその足跡を辿る。とりわけ、加水することで硬化する半水石膏の特性が、軟弱地盤や泥土などの土壌改良材として有効であることと、半水石膏とⅡ型無水石膏の混合割合を変えることにより硬化時間を任意に調整することが可能な固化材としての有効性を検討している。続いて、この廃石膏ボード由来の半水石膏を母材とし、アルミナと酸化カルシウムとを豊富に含有している石炭灰と高炉スラグとを化学当量的にエトリンガイトの生成量が最大となるように配合した複合リサイクル材料を考案している。そして、この複合リサイクル材料が、土壌の改良材のみならず土壌汚染物質であるフッ素、六価クロム、カドミウム、鉛、ヒ素などの重金属類の不溶化剤として有効であることを明らかにしている。

キーワード: 重金属の不溶化剤, 土壌改良材, エトリンガイト, 石膏, 石炭灰, 高炉スラグ

1. はじめに

廃石膏ボードから半水石膏ならびにⅡ型無水石膏を製造する装置の開発経緯とその将来展望について、既刊のNikko Technical Report Vol. 1, No. 1, 2020.「半水石膏およびⅡ型無水石膏の製造装置の開発」でその詳細に触れている。本稿では、それらの装置で製造した半水石膏やⅡ型無水石膏の用途先として多くの需要を見込むことができる土壌の改良材ならびに重金属類の不溶化剤にスポットを当て、開発の背景とその足跡を辿る。

まず、「第2章 背景」では、石膏ボードが建築物の内装材として普及に至るまでの時代背景について概観する。そして、普及後に必ず到来する石膏ボードの廃棄物の取り扱いに関する法規制の経緯と廃石膏ボードの再資源化の動向について俯瞰している。

「第3章 石膏の種類とその特徴」では、石膏の生成起源による分類を試みた上で、物質としての本質である結晶構造の違いによる分類の概要ならびにその特徴について触れている。

「第4章 廃石膏ボード由来の土壌改良材」では、廃石膏ボードから製造した半水石膏が、土壌の改良材や泥土の固化材として極めて有効であることについて触れる。そして、加水することで硬化する半水石膏の特性（水硬性）が、土壌の改良材として有効ではあるものの、その硬化時間が速すぎると、

逆にその作業性が損なわれる恐れもある。そこで、半水石膏とⅡ型無水石膏の混合割合を変えることで、その施工作業に最も即した硬化時間を任意に調整することができる土壌の改良材を検討している。

「第5章 廃石膏ボード由来の不溶化剤」では、廃石膏ボードから製造した半水石膏を母材とする複合リサイクル材料が、重金属類の不溶化剤としての有効性についてスポットを当てる。まず、エトリンガイトが重金属類の不溶化に極めて有効であることと、それを構成している鉱物がアルミナ、酸化カルシウム、硫酸カルシウムであることに着目している。そして、化学当量的にエトリンガイトの生成量が最大となるように、それらを豊富に含んでいる産業副産物である石炭灰と高炉スラグとを廃石膏ボードから製造した半水石膏に最適配合した複合リサイクル材料を考案している。その上で、この複合リサイクル材料が、土壌の改良材のみならず土壌汚染物質であるフッ素、六価クロム、カドミウム、鉛、ヒ素などの重金属類の不溶化剤として極めて有効であることを明らかにしている。

なお、土壌汚染対策法の概要とその浄化工法ならびに当社における土壌浄化プラントの開発の変遷と将来展望に関しては、既刊のNikko Technical Report Vol.4, No.1, 2023「省エネルギー型油汚染土壌浄化プラントの開発とその変遷および将来展望」でその詳細について報告している。

2. 背景

石膏ボードは、耐火性や遮音性を有し、しかも、安価で施工性に優れていることから、家屋を始めとする多くの建築物の天井や壁などの内装材として今や世界に広く普及している。我が国では、高度経済成長期からの都市近郊部における住宅不足を背景に、新築住宅の建設戸数が急激に増大することと相まって、日本建築古来の土壁に代わる石膏ボードが壁材や天井材として普及を始める。そして、欧米の一般家屋に比べて新築材を多用した現代の日本家屋の耐用年数が30年程度と短いことにより、新築から解体までのインターバルが短くなり、欧米に比べて多くの廃石膏ボードを排出するに至っている。

廃石膏ボードは、その取扱いを誤れば有毒な硫化水素を発生し、土壌の環境基準を超えるフッ素が溶出する恐れがあることから、管理型の最終処分場に処分することが法律で厳しく規制されている。このことから、各自治体における管理型最終処分場の残容量が逼迫すると共に、廃石膏ボードの処分費用が高騰し、これと併せて不法投棄が増大するなどの弊害が懸念されている。これらのことを踏まえて、廃石膏ボードを農業用肥料や土壌の改良材としてリサイクルする機運が醸成されつつある。

以下では、石膏ボード普及の歴史的背景を俯瞰した上で廃石膏ボードの再資源化の必要性について法規制の側面から目を向ける。

2.1 歴史的背景

戦後間もない1950年に勃発した朝鮮戦争によるアメリカ軍からの特需を発端として、我が国は、1955～1973年の18年間にわたり年率10%を超える高度経済成長を遂げる。そして、そのことに応じるようにして欧米の近代的な衣・食・住文化が急速に日本社会へ浸透し生活様式が欧米化し始める。

農業や林業などの一次産業よりも、生産性がより高い重厚長大型の重化学工業を始めとする二次産業が、太平洋ベルト地帯で急速に拡大成長して行く。事業の経営者は、不足する労働力を農山村部に求め、農山村部で一次産業に従事していた多くの労働者は、雇用と豊かさや利便性を求めて都市部へと移り住むようになる。このことに加え、欧米の生活文化に憧れるようにして核家族化が進むことにより、世帯数が急激に増大して行く。たちまち都市近郊部での住宅不足が顕在化し社会問題へと発展して行く。

国は、不足する住宅供給量を増やすために、急ピッチで住宅の建設を推進した。これらの住宅は、一部洋風を取り入れた和洋折衷の文化住宅に代表されウサギ小屋とも揶揄された集合住宅などである。そして、この建設ブームによる旺盛な木材需要に応えるために、成長が速い杉や檜などの針葉樹の植林を積極的に推進する政策を採る。しかしながら、成木となるまでには数十年を要することから、北米やカナダから安価

な木材を緊急輸入するに至る。このとき、国内林業の保護政策を採らなかったことから、安価な海外産木材で国内需要が慢性的に満たされ、今や成木となった針葉樹林は建材として利用されることはなく、春先に大量の花粉を撒き散らして花粉症患者を増大させている。

住環境においては、畳文化から椅子文化へと欧米の生活スタイルが持てはやされるようになり、住居の構造や使用建材に至るまで、石膏ボードのような合理的、実用的、経済的な資材、化学素材や新しい施工法を用いたいわゆる新築材が好まれるようになる。元来、日本建築は、瓦屋根と木組み造りに土壁や木と紙からなる建具との組み合わせで、四季折々の気候変化と日常生活における実用性とを上手く調和させているのが特徴でもある。

日本家屋の象徴でもある土壁は、割った竹を葦盤目状に編み上げた竹小舞を下地とし、粘土質の壁土に稲わらなどを（すき）として水で練りこんで、それを左官が鏝で塗り上げる複数の工程に渡る工法である。そして、この土壁工法が高度経済成長期を境にして衰退し、石膏ボードを用いた乾式工法に置き換わって行く。

この石膏ボードは、土壁に比べて施工性が極めて高く、のこぎりやカッターナイフで容易に切断加工が可能である。そして、柱間の貫や胴縁を心材とし、石膏ボードを直接釘などで打ち付けて固定することができる。その上で、表面に壁紙を貼ることにより、見栄えの良い壁面に仕上げることができる。

時を同じくして、高度経済成長の負の遺産として公害が表面化し社会問題となる。光化学スモッグ、酸性雨、四日市ぜんそく、イタイイタイ病、水俣病などのキーワードで当時の悲惨な状況を想像することができる。大気汚染、水質汚濁、土壌汚染、騒音、振動、地盤沈下、悪臭などの典型7公害と呼ばれる住環境の悪化が国民の健康を蝕んで行った。このような状況から、遅きながら1970年の臨時国会いわゆる公害国会で、公害対策の14法案が可決することによって、国は、経済優先の政策から決別するのである。

大気汚染防止法では、硫黄酸化物や窒素酸化物の排出基準が強化されることにより、ばい煙発生施設に排ガス浄化装置として脱硫装置や脱硝装置が設置されるようになる。石炭や重油などの安価な燃料は、多くの硫黄を含んでおり、燃焼することにより硫黄酸化物を排出することになる。脱硫装置では、排ガスに含有する硫黄酸化物を化学反応により除去している。この硫黄酸化物の除去には多様な方法が存在するが、石灰（炭酸カルシウム： CaCO_3 ）で硫黄酸化物を中和する石灰-石膏法が主流を占めている。このときに、排ガス中の硫黄酸化物と石灰とが反応して排煙脱硫石膏（二水石膏： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が析出する。これは、別名化学石膏とも呼ばれ、今や石膏ボードの主要な原材料として供給されるようになっている。なお、石灰石は、我が国で自給可能な鉱物資源で、その鉱脈は国内各地に存在し賦存量は膨大である。

2.2 廃棄物の資源循環

我が国は、大量生産・大量消費・大量廃棄の社会システムの下、高度経済成長を遂げてきた。そして、資源に乏しい我が国が持続的に経済成長して行くためには、限りある資源の3R, Reduce(減らす), Reuse(再利用), Recycle(再資源化)を徹底させ循環型社会を早く構築して行く必要がある。

環境省の1995年度の統計によると、全産業廃棄物4億トンに占める建設廃棄物の割合は8,000万トンの2割程度であるものの、全産業廃棄物の不法投棄量38.2万トンに占める建設廃棄物35.3万トンの割合は9割以上に上ることを指摘している。このような課題を解決すべく「建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律」いわゆる建設リサイクル法が2000年(平成12年)5月31日法律第104号として施行される。同法では、コンクリート塊、アスファルト・コンクリート塊、建設発生木材、鉄くずの4品目を特定建設資材廃棄物として指定している。そして、一定規模以上の建設工事に関して、分別解体による特定資材の再資源化を義務付けている。このことにより、建設廃棄物の発生量の抑制と減量化を推進すると共に、分別解体により建設資材の再資源化や再利用を促して、適正な処理が行われていることを監視する枠組みとなっている。

加えて、建設リサイクル法施行から20年が経過した環境省の2020年度の統計によれば、特定建設資材廃棄物の年間発生量の中で、コンクリート塊が3,500万トン、アスファルト・コンクリート塊が2,500万トン、建築廃木材が500万トン排出されている。そして、これらのリサイクル率は、アスファルト・コンクリート塊が99.5%と最も高く続いてコンクリート塊が99.3%、建築廃木材が96.2%となっている。さらに、これらのリサイクル用途は、アスファルト・コンクリート塊が、リサイクル合材および路盤材として、コンクリート塊は、路盤材として、廃木材は、木材チップなどの燃料として再利用されている。

また、同法により分別解体が義務化されたことに伴い、従来は重機でミンチ解体されて建設混合廃棄物として扱われていた廃木材や廃石膏ボードなどが分別されるようになった。しかしながら、分別解体の結果、最終的に残される建設混合廃棄物が減少傾向に転じているものの、中間処理業者でどのように分別が行われ、再資源化施設もしくは、最終処分場へ、どのように搬出されているか統計的に実態が整理されていないのが現状で、そのリサイクル率は63.2%に留まるものと推計されている。

本稿で研究対象となる廃石膏ボードの発生量は、一般社団法人の石膏ボード工業会の2022年度の統計資料によると、国内の石膏ボード生産量が年間400万トンに上り、そのことを反映してか、家屋の解体に伴い発生する廃石膏ボードも年間120万トンを超え、やがては400万トンに近づいて行くものと予測されている。

ただし、廃石膏ボードの発生量がコンクリート塊に比べて1/30の120万トンと少ないこと、利用先を始めその再利用技術の確立が未熟であること、などから特定建設資材廃棄物への

指定が見送られている。このため、現在のところ廃石膏ボードをリサイクルする法的強制力が伴わないことから、原則的に最終処分するしか術がなく、各自治体における管理型最終処分場が逼迫し、処分費用の高騰に伴う不法投棄などの弊害を招く恐れが懸念されている。

この管理型最終処分場への処分は、廃石膏ボードの処分方法が、廃棄物の処理と清掃に関する法律(以下、廃掃法と記載)により厳しく規制されていることに起因している。法規制の根拠としては、石膏ボードが有毒な硫化水素(H₂S)の発生因子となりうることで、土中に生息する硫酸塩還元菌の分解作用を受けて硫化水素が発生することが知られている。その条件として、①:硫酸塩還元菌の生息、②:水の存在、③:30℃前後の温度、④:酸素の無い嫌気状態、⑤:硫酸塩還元菌の代謝エネルギー源となる紙などのセルロースや糖質の存在など、①～⑤の条件が全て揃うことにより、硫化水素が発生することが知られている。

このような背景から廃掃法では、廃石膏ボードの処分に関して、管理型の最終処分場に埋め立てることになっていた。ところが、1998年(平成10年)7月16日付の環水企第299号環境庁水質保全局長通知の規制緩和の一環で、廃石膏ボードから紙を取り除いた石膏紛に関しては、硫化水素発生因子の栄養源としてのセルロースが除去されることにより、硫化水素の発生が無くなるとの知見から、ガラスや陶磁器類と同様の安定型の最終処分場への埋め立てに規制が緩和された。分離した紙に関しては、製紙会社へのリサイクルや焼却処分が実施されている。

特に注目に値することは、最終処分費用が管理型よりも安定型の方が安価である理由から、廃石膏ボードの中間処理業において新しいビジネスモデルが創出されたことである。中間処理業者は、石膏ボードの新築端材や分別解体品を従来通りの管理型最終処分費用で引き受け、紙と石膏とを分別して、石膏のみを安定型に最終処分することで差益が生まれる。この差益を得るために石膏ボードの紙と石膏とを分別するための多様な分別装置が開発され社会実装されて行った。

しかしながら、同ビジネスモデルが中間処理業者の間で持てはやされたのは東の間であった。国立環境研究所が実施した研究¹⁾によると、安定型に最終処分した石膏紛であっても微量の紙の繊維(セルロース)や接着剤としての糖質が残留しており、これが栄養源となり有毒な硫化水素を生成することを明らかにしている。このことを受けて、2006年(平成18年)6月1日付け環産産発第060601001号環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部長通知「廃石膏ボードから付着している紙を除去したものの取り扱いについて」によって、規制緩和措置が解除され、例えば紙が除去された良質な石膏紛であっても管理型に最終処分するように再び規制が強化される。

管理型と安定型の処分費用の差益を得ていた廃石膏ボードの中間処理業者は、たちまち成す術を無くしたことは容易に

想像できる。このことに端を発し、廃石膏ボードから紙を除去した石膏紛を再生資源として他の用途に活用する新たなビジネスとしての機運が民間主導で醸成され始める。

ただし、廃石膏ボードの本来のリサイクルとしては、石膏ボードの原材料として再利用する「ボードtoボード」が理想ではあるが、石膏の流通量全体を勘案した場合、新規石膏ボードの原材料としてリサイクルすると、たちまち流通の上流側に位置する排煙脱硫石膏の行き場が失われてしまう。したがって、「ボードtoボード」に替わる新たな用途を創出する必要がある。筆記具のチョークや運動場の白線、医療用ギブスなど身近な製品でも石膏が多く利用されているが、年間発生量が120万トンであることから勘案して、多くの需要が見込める農業用肥料や土木用資材などへのリサイクルが妥当であると考えられる。この場合、硫化水素の発生やフッ素の溶出に留意する必要がある。

一方で、国内に豊富に賦存する石灰(炭酸カルシウム)は、第一段階で、燃焼排ガスの硫酸化合物除去のための中和剤として利用し、第二段階で、この時の副産物として生成する排煙脱硫石膏を石膏ボードの原材料として再利用し、第三段階で、建材としての役割を終え不要となった廃石膏ボードを農業用肥料や土木用資材として再々利用して、最終的には土に戻すことができる。このように、石灰はカスケード利用が可能な極めて有用な国産資源であると言える。

3. 石膏の種類とその特徴

本章では、石膏の生成起源ならびに物質の本質でもある結晶構造の違いによる分類に関して、その概要と特徴について俯瞰する。

3.1 石膏の生成起源による分類

石膏は、その生成の起源から「天然石膏」と人工的に副産される「化学石膏」ならびに廃石膏ボードから製造した「リサイクル石膏」に大別することができる。

3.1.1 天然石膏

天然石膏は、46億年前の太古の原始地球にまでその起源を辿る必要がある。原始地球は、地球全域にわたる猛烈な火山活動により、噴煙と一緒に亜硫酸ガス、水蒸気、二酸化炭素などが地球内部から大量に放出されていた。300気圧にも上る高温高压の大気には、まだ酸素(O₂)が存在せず、33%にも及ぶ二酸化炭素(CO₂)を始め、窒素(N₂)、水蒸気(H₂O)、亜硫酸ガス(SO₂)その他のガスで満ち溢れていた。

やがて地球全体が冷え始めると、大気中の水蒸気が凝縮し、それに伴って亜硫酸ガスが溶け込むことにより大量の硫酸の雨となって大地を浸食して行った。このとき、大地からカルシウムを始めとする多様な鉱物が溶出して海洋に流れ込み、その中のカルシウムイオン(Ca⁺)と、硫酸イオン(SO₄²⁻)とが結合し

て二水石膏(CaSO₄・2H₂O)を析出し、海底に沈んで石膏の地層を形成したものと考えられている。後に、この地層が地殻変動により地上に隆起したことで、天然石膏の鉱脈として石膏を採掘できるようになった。

3.1.2 化学石膏

化学石膏は、化学工業の製造プロセスで副次的に生成するもので、排煙脱硫石膏やリン酸石膏、チタン石膏、フッ酸石膏などがある。

排煙脱硫石膏は、火力発電所などの燃焼排ガスに含まれる硫酸化合物を除去するときに、その中和剤として炭酸カルシウム(CaCO₃)や水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)が用いられ、その中和物として二水石膏(CaSO₄・2H₂O)が生成する。硫酸化合物は、石炭や石油などの化石燃料に含有している硫黄分が燃焼することにより一酸化硫黄(SO)、二酸化硫黄(SO₂)、三酸化硫黄(SO₃)、三酸化二硫黄(S₂O₃)などを生成し、これらを総称してSO_xと呼んでいる。これらのSO_xは、酸性雨や光化学スモッグなどの大気汚染を招き、公害病である四日市ぜんそくなどの健康被害を引き起こす。このことから、大気汚染防止法により、ばい煙発生施設から排出される硫酸化合物の排出量や排出濃度が厳しく規制されている。

リン酸石膏とチタン石膏は、それぞれリン鉱石やチタン鉱石から硫酸を用いて有用物を単離するが、単離後の硫酸(H₂SO₄)を中和する目的で石灰(CaCO₃)が利用され、その中和物として二水石膏(CaSO₄・2H₂O)を得る。

フッ酸石膏は、蛍石(フルオロライト:CaF₂)からフッ酸(HF)やフッ素樹脂の原材料となるフッ素(F)を硫酸(H₂SO₄)により抽出した後に、その中和物として二水石膏(CaSO₄・2H₂O)が析出する。

3.1.3 リサイクル石膏

建設リサイクル法の施行に伴い、一定要件を満たす建築物は、分別解体を行うことが義務付けられることは既に述べている。特に、家屋の内装材として多用されている石膏ボードは、環境省の「廃石膏ボード現場分別解体マニュアル」に基づき分別解体することが推奨されている。そして、分別解体した廃石膏ボードは、中間処理業者に持ち込まれて紙や不純物を取り除いて粉碎され、リサイクル石膏となる。

それらの用途先として、第2章でも触れているが、石膏ボードに循環利用すること、すなわち、廃石膏ボードから石膏ボードを再生することが考えられる。しかしながら、石膏ボードの原材料として化学石膏である排煙脱硫石膏が6割近くを占め、年間製造される400万トンの石膏ボードの内、実に240万トンが化学石膏由来となっている。このことは、石膏ボードが排煙脱硫石膏の受け皿として受給バランスを調整する極めて重要な役割を担っていることになり、現在の産業構造において無くてはならない存在となっている。

以上のことより、廃石膏ボードを回収して再び石膏ボードにリサイクルすると、たちまち上流側の排煙脱硫石膏が行き場を失い溢れてしまう。このことから、廃石膏ボード由来のリサイクル石膏は、石膏ボードの再生以外で多くの需要を見込むことができる農業用肥料や建築ならびに土木用資材としての再利用が期待されている。

なお、廃石膏ボードから製造したりサイクル石膏を農業用肥料や土木用資材として有効利用する場合には、フッ素の溶出に留意する必要がある。このことは、フッ化カルシウム(CaF₂)が微量に混入している排煙脱硫石膏が、石膏ボードの原材料に使用されていることに起因している。特に、石炭焚き火力発電所においては、燃料である石炭に螢石(フッ化カルシウム)などの鉱物が微量に混入しており、石炭が燃焼するときに分解してフッ酸(HF)が生成し、燃焼排ガスに混入している。これが、硫酸化合物と一緒に石灰で中和処理されるために、排煙脱硫石膏にフッ化カルシウム(CaF₂)として微量に混入してくるものと推察される。

3.2 石膏の結晶構造の違いによる分類²⁾

石膏は、その結晶水の数により二水石膏(CaSO₄・2H₂O:硫酸カルシウム2水和物)、半水石膏(CaSO₄・1/2H₂O:硫酸カルシウム1/2水和物)、無水石膏(CaSO₄:硫酸カルシウム)の3種類に大別することができる。さらに、結晶構造の違いから半水石膏は α 型と β 型に、無水石膏は、Ⅲ型、Ⅱ型、Ⅰ型に分類することができる。加えて、無水石膏のⅢ型には α 型と β 型が存在することが確認されている。これらのことから、石膏は結晶水の数ならびに結晶構造の違いから7種類に分類することができる。

3.2.1 二水石膏(CaSO₄・2H₂O)²⁾

二水石膏は、自然界では非常に安定しており、針状の結晶構造が特徴である。また、多少の水に溶解するが化学的には水とほとんど反応しない。この二水石膏を130～180℃の温度管理の下、加熱処理(脱水反応)することにより、水硬性の半水石膏(硫酸カルシウム1/2水和物)を生成する。そのときの熱化学式を式(1)に示す。



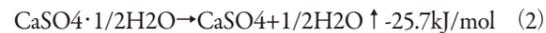
なお、右辺のマイナス表示は吸熱反応を示している。

また、石膏の耐火性に関しては、質量の20.9%の結晶水を保持する二水石膏(CaSO₄・2H₂O)が石膏ボードの母材となっている。この結晶水が脱離・蒸発するとき式(1)で示す大量の熱を吸収して温度上昇を抑制するために、耐火材として優れた特性を有している。

3.2.2 半水石膏(CaSO₄・1/2H₂O)²⁾

半水石膏は、加水すると水和反応により硬化する特性(水硬性)を有している。そして、先述の通り α 型と β 型が存在して

いるが、 α 型は緻密な構造で粒子密度が高く、水硬時の強度が β 型よりも大きいことから医療用のギブスなどに用いられている。一方の β 型は、ポーラス状の空隙があることから粒子密度が α 型よりも小さく、石膏ボードなどの建築資材として利用されている。これら半水石膏を180℃以上で加熱処理することにより、結晶水が外れた無水石膏(硫酸カルシウム)を生成する。その熱化学式を式(2)に示す。



3.2.3 無水石膏(CaSO₄)²⁾

無水石膏は、結晶構造の違いからⅢ型、Ⅱ型、Ⅰ型が存在し、Ⅲ型にはさらに α 型と β 型とが存在する。Ⅲ型無水石膏は、180～350℃の範囲で加熱することにより生成し、空気中の湿気を吸って半水石膏に戻る。水への溶解度は半水石膏よりも大きな値を示す。したがって、半水石膏にⅢ型無水石膏が混在している場合には、Ⅲ型無水石膏が半水石膏に転化し終わるまでは、半水石膏は二水石膏に転化することができない。Ⅱ型無水石膏は、350～1,000℃の範囲で加熱することで得られ、加水しても半水石膏に戻らないことから別名不活性無水石膏と呼ばれている。Ⅰ型無水石膏は、1,100℃以上の加熱により生成することができる。さらに、大気圧下でこれ以上温度を上昇させると、酸化カルシウム(CaO)と二酸化硫黄(SO₂)とに熱分解する。

4. 廃石膏ボード由来の土壌改良材

本章の第1節では、廃石膏ボードから紙と異物を除去して製造したりサイクル石膏に、加熱処理を施すことで半水石膏(CaSO₄・1/2H₂O)ならびにⅡ型無水石膏(CaSO₄)を製造し、これらが有する水を加えると硬化する特性(水硬性)が、土壌の改良材として有効であることを検討している。そして、第2節では、半水石膏の硬化速度が極めて速いことによるハンドリング性の低下を改善するために、硬化速度が遅いⅡ型無水石膏を添加することに着目し、これらの混合比率と硬化速度との関係を検討し、土壌改良材としての有用性を明らかにしている。

なお、本章の研究で用いた半水石膏ならびにⅡ型無水石膏の試料は、筆者らが開発した半水石膏及びⅡ型無水石膏の製造装置で生産したものである。そして、粘土試料は、成分調整された工業製品であるMCクレー(カオリン)を用いている。さらに、供試体に使用する混練水は、水質の違いによる強度発現への影響が最も少ないと考えられる蒸留水を用いている。

4.1 リサイクル石膏から製造した半水石膏の土壌改良材としての有効性

本節では、リサイクル石膏から製造した半水石膏が、土壌の改良材として有効であることを明らかにするために、同半水石膏をセメント安定処理土に適用している。その際、半水石膏が

加水から数分で硬化することと高い吸水性とを有していることから、より高い含水比の泥土への適用が有効であると考えられる。このことから、高含水比な粘土地盤への適用性を視野に入れ、含水比を120%と140%に試料調整した2種類の粘土に対して一軸圧縮試験を行い、半水石膏の地盤工学的有意性を検討している。これらの既往の研究として、亀井らが実施した検討報告³⁾⁴⁾などがある。

このときの安定材としては、強度特性や経済性を配慮して高炉セメントB種(JIS R 5210)を使用している。

4.1.1 供試体の作製と実験

本節の実験は、安定処理土の締固めを行わない供試体作製方法⁵⁾に準拠して、セメント安定処理土供試体を作製している。この方法は、高含水比で多量の安定剤の添加を必要とする粘性土の改良を目的としたものである。

配合条件は、含水比120%および140%の軟弱粘性土を安定処理することを想定し、含水比(W/S, W:Water, S:Soilの質量を表す)を120%と140%の2種類とし、セメント添加量(C/S, C:Cementを表す)を10%としている。また、今回対象とした土に半水石膏を混入した際にモールドに打設可能かを検討し、半水石膏混入率(B/S, B:Basaniteを表す)として、W/S=120%の場合には0%、5%、10%、15%、20%の5配合を、W/S=140%の場合には0%、10%、20%、30%、40%の5配合を設定している。

供試体は、粘土試料であるMCクレーに混練水とセメントを添加して所定の含水比とし、半水石膏が均一に分散するようにミキサーで攪拌している。

完成した供試体は、含水比、湿潤密度の測定を行い、鋳鉄製のモールド($\phi=50\text{mm}$, $H=100\text{mm}$)に打設している。そして、モールドに打設した供試体の乾燥を防ぐためにポリエチレン製の袋で被い、恒温室(20±2℃)で24時間養生している。その後、モールドから供試体を取り出し、ポリエチレン製のケースに入れ、再び恒温室(20±2℃)で所定の養生期間(Tc=28日)まで気中養生し、所定の養生日数を経過した供試体に対して一軸圧縮強度試験を実施している。

4.1.2 実験結果および考察

種々の半水石膏混入率(B/S)に対する代表的な応力-ひずみ曲線を図-1⁶⁾と図-2⁶⁾に示す。図-1は、W/S=120%、図-2は、W/S=140%の場合である。いずれのB/Sにおいても応力値は、軸ひずみ量の増加に伴って顕著な立ち上がりを示している。ここで、B/S=0%の応力-ひずみ曲線に着目すると、W/S=120%の場合には、応力値は軸ひずみ量1.5%程度においてピーク値230kN/m²に達し、軸ひずみ量が2.0%程度を超えると急激に減少している。W/S=140%の場合でも、応力値は軸ひずみ1.0%程度でピーク地180kN/m²に達した後、急激に減少する傾向を示した。

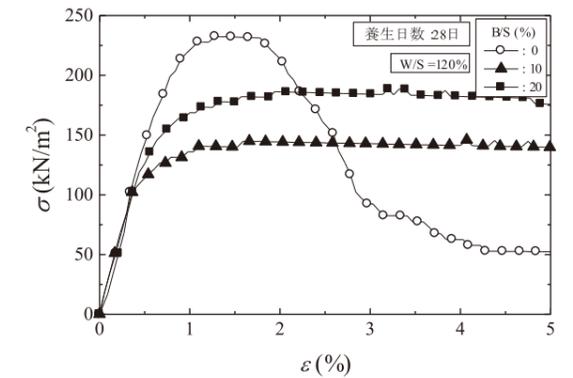


図-1 W/S=120%
半水石膏混入率に対する応力-ひずみ曲線⁶⁾

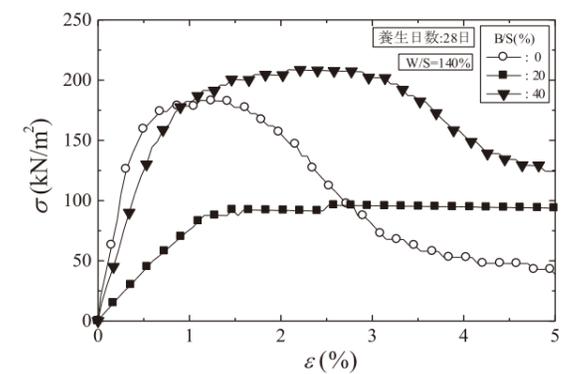


図-2 W/S=140%
半水石膏混入率に対する応力-ひずみ曲線⁶⁾

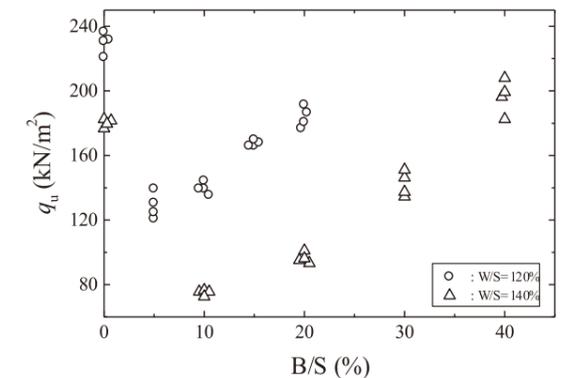


図-3 一軸圧縮強さと半水石膏混入率との関係⁶⁾

一方、半水石膏を混入した場合の応力-ひずみ曲線に着目すると、応力値に明瞭なピークが認められなかった。W/S=140%でB/S=40%の場合には軸ひずみ量が3.0%を超えると応力値に低下が認められるが、他のB/Sの試料においては、応力値が最大値に達した後も、その値は軸ひずみ量の増加に伴って減少していない。このことは、地盤の靱性が増大し、その耐久性が高くなることを示唆している。すなわち、半水石膏を混入することによって、粘り強い地盤材料となることが明らかとなった。この点に関しては、半水石膏量とエトリンガイト生成量との間に密接な関係(半水石膏量の増加に伴うエトリンガイト生成量の増加)があるものと考えられる。

次に一軸圧縮強さ(qu)の大きさに着目すると、B/Sが小さい場合には、セメントのみを添加した場合(B/S=0%)よりqu値が低下する結果となった。しかしながら、半水石膏を添加する場合に限ると、B/Sの増加に伴ってqu値が増大しており、W/S=140%、B/S=40%の場合には、セメントのみの場合より大きなqu値を有することがわかる。

qu値とB/Sの関係を明瞭に表すために、qu値とB/Sの関係を図-3⁶⁾に示す。W/Sの違いによらず、B/S=5~10%程度の場合には、qu値はB/S=0%の場合と比較して急激に減少している。しかしながら、さらにB/Sを増加させると、その増加に伴ってqu値がほぼ直線的に増大して行くことが判る。とくに、W/S=140%の場合には、B/S=40%においてqu値がB/S=0%のqu値の1.1倍程度まで増加している。

このことは、軟弱地盤を安定処理する際に、少量の半水石膏を混入する場合はセメントによる強度増加を抑制するが、より多くの半水石膏を混入することによってqu値を効率よく改善できる可能性を示唆している。また、石膏は吸水性が高いためB/Sの増加に伴って自由水が減少することによっても強度が高くなるものと考えられる。今回の実験結果から、特に高含水比を有する粘性土に対しては、より高いB/Sが可能となることから、より大きなqu値の発現が期待できる。一方、他の処理方法によって作製された半水石膏を用いた既往の実験結果においても、B/Sの増加に伴ってqu値が増加する傾向が得られている³⁾⁴⁾。

半水石膏混入による強度低下の主要因としては、石膏の混入によってセメントの水和反応が阻害されていることが考えられる。セメントを構成しているクリンカー鉱物の一つにアルミネート相(C₃A)があるが、このアルミネート相は、水との反応が急激で瞬時に大量の熱を放出し硬化するという性質を有している。通常、このようなアルミネート相の水和熱を抑制するために、セメントの製造過程において、凝結遅延剤として石膏が添加されている⁷⁾。本節の研究で混入した半水石膏も、セメントの製造過程で用いられているように凝結遅延剤として働き、アルミネート相の硬化を過剰に抑制し、強度減少を引き起こしたものと推察される。このような一軸圧縮強さの低下に対する対応策としては、使用するセメントのアルミネート相の量を低下させる方法が考えられ、例えばアルミネート相の量を低下させた耐硫酸塩ポルトランドセメントの使用などが考えられる。

以上のことから、セメント安定処理土作製時には、半水石膏が吸水し二水石膏化することによって、自由水が減少する。B/Sの増加に伴って、このようなメカニズムで自由水が減少し、その結果強度が増加することも推察される。したがって、リサイクル石膏から製造した半水石膏は、高含水比の軟弱地盤を改良する際に用いることにより、廃石膏を大量に消費できることから廃石膏処理問題の解消に繋がるとともに、混入率の増加に伴って強度の増加が見込めると言う地盤工学的な有意性の両面から、非常に有効であると推察される。



写真-1 本節の実験で用いたW/S=140%のMCクレ-⁸⁾

表-1 本節の実験で適用した硬化時間の評価⁸⁾

硬化指標	試料の硬化状態
レベル1	流動性がある
レベル2	流動性はないが水分が多く簡単に解れる
レベル3	湿り気があり手で塊を崩すことができる
レベル4	指で押さえると少し変形する
レベル5	指で押さえても変形しない

4.2 硬化時間を任意に調整可能な土壌改良剤

リサイクル石膏に加熱処理を施すことにより製造した半水石膏を軟弱地盤に適用させる研究事例⁹⁾では、半水石膏の硬化速度が速いことからトラフィカビリティの改善が早期にはかれるなどの有意性が認められている。しかしながら、その半水石膏の硬化速度が極めて速い場合、逆に作業性に制約を及ぼす場合もある。このことに鑑みて本節では、II型の無水石膏の水和反応速度が半水石膏に比較して遅いことに着目して、リサイクル石膏由来の半水石膏とII型無水石膏との混合割合を変化させることにより、軟弱地盤を想定したMCクレ- (カオリン)の硬化時間との関係を検討し、その土壌改良材としての有効性を明らかにしている。

4.2.1 供試体の作製と実験

本節の実験では、半水石膏を高含水比な軟弱地盤に土壌固化材として適用する場合を想定して、質量50gのMCクレ-に加水を行いW/S=120%、140%、160%、180%の4種類の含水比に調整している。加水は試料のpHや混入イオンに影響を及ぼす可能性が少ないものと考えられる水温15±2℃の蒸留水を用いている。W/S=140%に調整した試料の状態を写真-1⁸⁾に示す。各含水比に調整した試料に対してB/S=10%、20%、40%の配合を設定している。

次に、硬化時間が速い半水石膏と硬化時間が遅いII型無水石膏の混合割合(A/B、A: Anhydrite (II型無水石膏)を表す)とその硬化時間との関係を検討するためにA/B=0%、10%、20%、40%の配合を設定している。また、試料として質量50gのMCクレ-に加水を行いW/S=100%、120%、140%、160%、180%の5種類の含水比に調整している。そして、これら5種類の試料に対して添加量(A+B)/Sを10%に設定している。

なお、硬化時間の評価に関しては、簡易的にしかも瞬時に評価可能な指標を検討する必要がある。表-1⁸⁾は試料の硬化時間を簡易的に評価するために、筆者らが本節の実験で考案した指標である。このことは、半水石膏の硬化時間が数分から数十分で完了する 경우가多く、試料の調整や硬化度の評価に一軸圧縮試験のように時間を要する測定は適切ではないと考えられたからである。また、半水石膏などの硬化時間の測定に、この指標を適用させても本節の研究の範囲であるB/S=10%、20%、40%とA/B=0%、10%、20%、40%の配合に限り、相対的に硬化時間を比較検討することが可能であると考ええる。ここで、実際の測定にあたっては、個人差が生じないように同一人物が行うようにしている。

本節の実験は、室温20±2℃に調整した室内で実施し、各含水比を調整した試料に半水石膏ならびに半水石膏とII型無水石膏との混合物を添加してから30秒間実験用スプーンで攪拌してから、指標のレベル3「湿り気があり手で塊を崩すことができる」の状態に至るまでの時間を硬化時間と定め1分毎に目視と触診により判定を行っている。レベル3を本節の研究における硬化時間の判定基準に定めたのは、目視と触診により明らかに硬化の判定が可能なる状態であること、レベル4ならびにレベル5よりも短時間で評価を行うことが可能であるからである。

なお、本節の研究においては、半水石膏ならびにII型無水石膏の配合割合により、その硬化時間を任意に調節することが可能か否かに着目しているので外乱要因となるセメント類は添加していない。

4.2.2 実験結果および考察

(1) 各W/S (%)におけるB/S (%)と硬化時間との関係⁸⁾

半水石膏の添加率(B/S=10%、20%、40%)の違いが、軟弱地盤を想定したMCクレ- (W/S=120%、140%、160%、180%)の硬化時間に及ぼす影響について実施した実験結果を図-4⁸⁾に示す。なお、各配合に対して3回の試験を実施し図中にプロットしている。図より、半水石膏添加率B/S=10%の場合、W/S=120~140%では20分以内に硬化しているが、W/S=180%では硬化するまで50分を要している。次に、B/S=20%と40%では、いずれの含水比であっても約20分以内で硬化している。また、B/Sの違いが硬化時間に及ぼす影響に関しては、全てのW/S (%)に対してB/Sの増加に伴いグラフのプロットが下側にシフトして行く傾向が認められる。

一方、図-5⁸⁾は、含水比(W/S=120%、140%、160%、180%)の違いが各半水石膏の添加率(B/S=10%、20%、40%)の硬化時間に及ぼす影響についてプロットしたものである。図より、W/S=120%の場合、硬化時間は5分以内に収まっているが、W/Sが増加するにつれて各B/S (%)の硬化時間が指数関数的に増加しているのが明らかである。とくに、W/S=180%では、硬化時間がB/S=40%が5分、B/S=20%が20分、B/S=10%が50分を要している。全ての半水石膏添加率にお

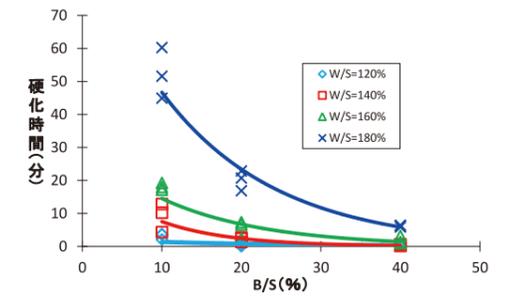


図-4 各W/S (%)におけるB/S (%)が軟弱粘土の硬化時間に及ぼす影響⁸⁾

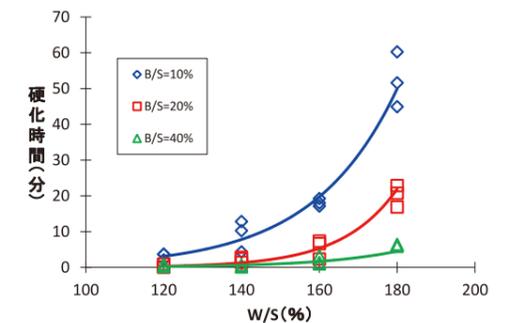


図-5 各B/S (%)におけるW/S (%)が軟弱粘土の硬化時間に及ぼす影響⁸⁾

表-2 石膏の溶解度⁸⁾

温度 (°C)	二水石膏 (g/L)	半水石膏 (g/L)	III型無水石膏 (g/L)	II型無水石膏 (g/L)
0	1.756	10.919	11.721	3.793
10	1.934	9.494	10.182	3.313
20	2.047	8.198	8.789	2.879
30	2.104	7.024	7.508	2.486
40	2.115	5.965	6.362	2.134

いてもW/S=140%から硬化時間が顕著に長くなる傾向が認められる。

半水石膏の硬化メカニズムに関する研究^{10~26)}は古くから知られている。中でも、大門らの研究報告¹⁸⁾によれば、半水石膏の溶解度と溶解速度、二水石膏の溶解度と核生成から結晶成長などの定性的な関係について、その機構を明らかにしている。また、半水石膏の硬化時間を遅延させる研究¹⁹⁾に関しては、山田らがクエン酸ナトリウムや酢酸ナトリウムを硬化遅延材として添加することにより、半水石膏の溶解速度や二水石膏の晶析速度が低下することを確かめている。この他にも半水石膏に有効な硬化遅延材として、有機質ではアラビアゴム、ゼラチン、デンプンなどが、無機質ではホウ砂、リン酸ナトリウムなどが知られている。

本節の研究で適用したリサイクル石膏から製造した半水石膏が軟弱地盤を想定した高含水比なMCクレ-の中で水和

反応を起こして硬化するプロセスを検討する上で、二水石膏と半水石膏の溶解度に差があることに着目して以下では考察を試みる。

既往の研究で、安達らが提唱した石膏の溶解度に関する計算式²⁰⁾を用いて行った計算結果を表-2⁸⁾に示す。表は、左から二水石膏、半水石膏、Ⅲ型無水石膏、Ⅱ型無水石膏の各温度における溶解度(g/L)を表している。同表より、10℃の二水石膏の溶解度が1.934g/Lであるのに対し、半水石膏が9.494g/Lであることから半水石膏の溶解度が二水石膏の溶解度の5倍近く大きいことがわかる。半水石膏すなわち硫酸カルシウムの1/2水和物(CaSO₄・1/2H₂O)は硫酸塩であるから、その一部は水に溶解してカルシウムイオン(Ca²⁺)と硫酸イオン(SO₄²⁻)に電離しているものと考えられる。このとき溶媒の水に対して半水石膏が潤沢に存在する場合、半水石膏の溶解速度に支配されるが最終的にカルシウムイオンが飽和の状態に至る。

溶解度が半水石膏の1/5である二水石膏からみると既にカルシウムイオンが過飽和の状態になっていることが容易に推定することができる。過飽和になったカルシウムイオンは結晶水を取り込みながら二水石膏すなわち硫酸カルシウム2水和物(CaSO₄・2H₂O)を晶析させる。この少量の二水石膏が核種となり二水石膏の析出速度が連鎖的に加速して行くものと考えられる。このことは、二水石膏を加熱処理して半水石膏を製造する場合、収率が悪い半水石膏には二水石膏が多く残っている。この二水石膏が核種となることから収率の低い半水石膏ほど硬化時間が速くなることに起因している。

このことと並行して、二水石膏の析出量が増加することにより、溶液中のカルシウムイオンが減少し、過飽和の状態から不飽和の状態へと移行する。これらの機構の繰り返しにより半水石膏の溶出が進行するのである。このような水和反応プロセスを経て半水石膏が二水石膏に転化して行くものと推察される。

これらのことから、図-4⁸⁾及び図-5⁸⁾のように含水比が高い試料の領域においては、半水石膏が溶出し過飽和になるまでの時間が含水比の小さい試料に比べて長くなることは容易に推測することができる。このことから、カルシウムイオンが過飽和に至ってから二水石膏が析出するために、含水比が低い試料ほどこの反応が速くなり試料の硬化時間が早まるものと考えられる。

(2) 各W/S(%)におけるA/B(%)と硬化時間との関係および考察⁸⁾

Ⅱ型無水石膏と半水石膏との混合割合A/B(%)の違いが硬化時間に及ぼす影響について実施した実験結果を図-6⁸⁾に示す。なお、試料に対する混合物(半水石膏とⅡ型無水石膏)の添加率を10%に設定している((A+B)/S)×100=10%)。これは、(1)目で検討した各W/S(%)におけるB/S(%)と硬化時間の関係と同様に含水比の違いに対しても最も顕著に硬化時間の差が表れる添加率であると考えられたから

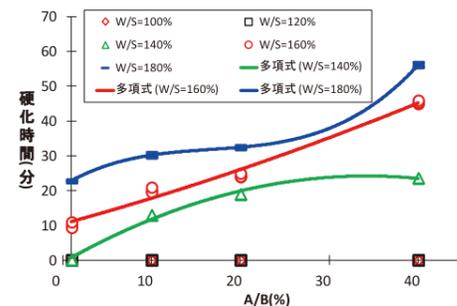


図-6 各W/S(%)におけるA/B(%)が軟弱粘土の硬化時間に及ぼす影響⁸⁾

である。また、(1)目と同様に各配合に対して3回の試験を実施し図中にプロットしている。

図より、W/S=100%と120%の場合に着目すると、A/B(%)の値が増加しても硬化時間の遅延は認められなかった。このことは、W/S=100%と120%の含水比の値がその他の試料に比べて小さく、溶媒である水が少量であることから、半水石膏の混合割合が少量であっても溶出するカルシウムイオン濃度が飽和状態になるまでの時間が短くなるからであると考えられる。逆に、二水石膏の溶解度の側面から含水比の値が大きいその他の試料と比較検討すると、含水比の小さい試料はカルシウムイオン濃度が過飽和状態になるまでの時間が含水比の値が大きい試料に比較して短くなり、二水石膏の結晶析出が早まるものと推察される。これらの理由から、本節の研究における含水比の値が小さいW/S=120%以下の領域において、Ⅱ型無水石膏の硬化遅延材としての有効性が認められないものと考えられる。

次に、図のW/S=140~180%の高含水比の試料に着目すると、A/B(%)の値が増加するにつれて硬化時間が伸びていることが明らかである。なかでも、W/S=180%の場合、A/B=40%で急激に硬化時間が伸びており、W/S=160%の場合、A/B(%)と硬化時間が比例関係にある。さらに、表-2⁸⁾より、溶解温度10℃の場合の半水石膏とⅡ型無水石膏の溶解度を比較すると、半水石膏が9.494g/Lであるのに対しⅡ型無水石膏は3.313g/Lと約1/3小さい値を示している。また、このときの二水石膏の溶解度は1.934g/Lである。したがって、溶解度の値は半水石膏>Ⅱ型無水石膏>二水石膏の順番に小さい値になっている。

これらのことから、高含水比の試料に潤沢にある溶媒に対して、二水石膏の結晶析出に因る溶媒中のカルシウムイオン濃度が半水石膏のみならずⅡ型無水石膏の支配を受けているものと推察される。

二水石膏の硬化のメカニズムは、微量の二水石膏が核種となり二水石膏の結晶が析出して針状に成長することにより硬化が進行するものと考えられている。この過程において、半水石膏の溶解度より二水石膏の溶解度が約1/5小さいために、全量の半水石膏が溶出して溶媒中のカルシウムイオン濃度が

約1/5以下に低下するまでこの二水石膏の析出が進行するものと考えられる。

次に、Ⅱ型無水石膏の溶解度は半水石膏の約1/3程度であるため、半水石膏の溶出が完了して溶媒中のカルシウムイオン濃度が約1/3以下に低下してからⅡ型無水石膏の溶出が始まるものと考えられる。このことにより、A/B(%)の値が大きい試料ほど半水石膏の溶出が完了した後からⅡ型無水石膏の溶解速度にカルシウムイオン濃度が支配されることになり、二水石膏の側面からカルシウムイオン濃度が過飽和になるまでに時間を要することになる。これらの理由により、A/B(%)の値が大きくなるほど硬化時間が遅延されるものと考えられる。とくにこのことは、図-6⁸⁾から明らかのように、W/S(%)の値が大きいほど顕著に表れておりW/S=180%の場合は、その硬化時間は指数関数的に長くなっていることがわかる。

さらに、Ⅲ型無水石膏の10℃における溶解度は表-2⁸⁾より、10.182g/Lと半水石膏の溶解度9.494g/Lよりも大きい値を示している。このことから、Ⅲ型無水石膏の添加量を増加させることにより、溶媒中のカルシウムイオン濃度はさらに高まり二水石膏の析出速度が速くなるものと推察される。半水石膏に対して硬化速度を遅延させたい場合にはⅡ型無水石膏の添加量を増量し、逆に硬化速度を促進させたい場合にはⅢ型無水石膏の添加量を増量することにより、さらに広い範囲で硬化時間を任意に調整することが可能となることが示唆される。

また、表-2⁸⁾より、二水石膏の溶解度は溶媒の温度が上昇するとその値も増加しているが、半水石膏、Ⅲ型無水石膏ならびにⅡ型無水石膏は溶媒の温度上昇に対して逆に溶解度が低下する傾向にあることがわかる。これは、「3.2.1 二水石膏」で触れた二水石膏から半水石膏に至る熱化学式(1)と「3.2.2 半水石膏」で触れた半水石膏から無水石膏に至る熱化学式(2)が共に吸熱反応になっていることに起因していると考えられる。これらのことは、半水石膏やⅢ型無水石膏ならびにⅡ型無水石膏の加水による硬化時間は温度が低いほど速くなることを裏付けている。

以上のことから、半水石膏とⅡ型無水石膏の混合割合を変化させることにより、任意に硬化時間をコントロールすることが可能であることが明らかとなった。このことは、半水石膏を母材とする固化材の硬化時間が極めて早いために、今まで適用できなかった固化材に水を加えスラリー状にして圧送する深層混合処理工法への適用など、土壌改良材としての用途がさらに広がるものと期待される。

5. 廃石膏ボード由来の不溶化剤

既往の研究³³⁾で筆者らは、廃石膏ボードから製造した半水石膏に石炭灰ならびに高炉スラグを配合した複合リサイクル材料を検討し、その材料中に生成するエトリンガイトが廃石膏ボード由来のフッ素の不溶化に極めて有効であることを明らか

にしている。

そして、この複合リサイクル材料は、化学当量的にエトリンガイトの生成量が最大となるように、前述の半水石膏にアルミナ源として石炭灰ならびに酸化カルシウム源として高炉スラグを配合したもので、フッ素の不溶化のみならず、六価クロムやカドミウムなどの重金属類の不溶化にも有効であることを示唆している。なお、複合リサイクル材料は、廃石膏ボード由来の半水石膏やⅡ型無水石膏を母材とする水硬性を有していることから、土壌の改良材として有効であることは、本稿の第4章で触れたとおりである。

まず、本章の第1節では、土壌汚染対策法(以下、土対法と記載)とその土壌環境基準を概観する。そして、第2節では、廃石膏ボード由来の半水石膏を母材とする複合リサイクル材料が重金属類の不溶化に有効であることを、重金属を溶解させた模擬汚水により検討している²⁷⁾。さらに、第3節では、同複合リサイクル材料が、実際の重金属類の不溶化剤として有効であることを検証するために、ヒ素や鉛などで複合汚染された実汚染土での適用性を検討している⁶⁴⁾。

5.1 土壌汚染対策法と環境基準

5.1.1 土壌汚染対策法の背景

戦後の復興を終え、工業製品の大量生産、大量消費、大量廃棄により国民に豊かさや利便性、夢と希望を享受してきた高度経済成長であったが、その代償として公害問題や環境破壊、さらには地球温暖化問題などの禍根を将来に残すことになっている。

典型7公害と言われる大気汚染、水質汚濁、騒音、振動、臭気、地盤沈下、土壌汚染は、健康被害、環境破壊などの副作用を招きながら公害問題として対策が講じられて行く。その中でも欧米に遅れること10年余り、最も施行が遅れた土対法(土壌汚染対策法)が2003年に施行される。既に四半世紀前から施行されている他の6公害(大気汚染、水質汚濁、騒音、振動、臭気、地盤沈下)に関する法律は、産業活動に伴う副産物や廃棄物の排出濃度や排出量を規制することにより、公害の発生や被害の拡大を未然に防止することを目的としている。これらの法律に対して土対法は、過去に汚染された土壌の状況を把握すると共に、地下水の摂取や汚染土壌の直接摂取などによる人への健康被害の防止措置を講ずることを目的としている。土壌汚染防止法ではなく土壌汚染対策法と命名されたのもこのことに起因している。

本法では、一定要件を満たす土地の改変において、土壌の調査を行うことが土地所有者に求められる。土壌調査は、まず、対象となる土地の登記簿などから地歴を過去に遡り、工場などの事業所の存在が確認できた場合、何を製造していたか、そのプロセスで原材料や関連する薬剤、燃料や洗浄油などの使用の有無を調査する。この文献調査により、土壌汚染の可能性が疑われる場合、概況調査としてボーリング調査を実施し、

土壌と地下水の汚染の有無を調査する。このことにより、土壌の環境基準を超える汚染が発覚した場合は、詳細調査を実施し、汚染物質、汚染の範囲、汚染濃度などを明らかにし、行政に報告すると共に、対策を講じる義務が土地所有者に生じる。

具体的な対策としては、地下水を通じて汚染が拡散しないような防止策を講じると共に、土地利用の目的に応じて土壌浄化の方針を決定し、その対策を図ることが求められる。特に、第二種特定有害物質である重金属類による汚染に関しては、汚染土壌の溶出量基準(mg/L)と含有量基準(mg/kg)との両面から検討を進めることが重要となる。概ね、不溶化処理を施す対策が一般的となるが、汚染物質の含有量基準が環境基準を超過する場合には、汚染土壌そのものを掘削除去することや洗浄浄化することなどの対策が必要となる。

5.1.2 土壌の環境基準

土対法では、国が定める土壌の環境基準として26種類の特定有害物質を指定している。これらには、第一種特定有害物質としてVOC(Volatile Organic Compound:揮発性有機化合物)類を11種、第二種特定有害物質として重金属類10種、第三種特定有害物質として農薬類5種の合計26種類が指定されている。そして、その規制基準には、水への溶出量基準と含有量基準とがある。

特に、本節の研究の対象である第二種特定有害物質には、水銀(Hg)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、六価クロム(Cr(VI))、等の重金属類が含まれる。身体への影響は、水銀による水俣病やカドミウムによるイタイイタイ病などが公害病として知られている。水俣病はメチル水銀による中毒中枢神経疾患であり、運動失調、感覚障害、聴力障害などの症状が現れる。イタイイタイ病は、多発性近位尿細管機能異常や骨軟化症が主な症状である。

また、これらの重金属類は、酸化物、水酸化物、硫化物などの化合物の形態で土壌中に存在しているものと考えられる。さらに、重金属類は、地下水の存在下でその水素イオン濃度の影響を強く受けて溶出し、原子担体のイオン状態でも存在していることが知られている。このように重金属類は、原子やイオン単独の状態でも有害であることから、第一種や第三種特定有害物質のように分解して無害化を図ることはできない。したがって、土壌から重金属類を除去する方法として物理特性を利用する場合は、比較的その融点や沸点が高温のものが多いことから、大量のエネルギーを消費し浄化コストが嵩むことが課題となる。

以上のことから、前項でも触れたが、重金属類の化合物の多くは土粒子の表面に付着していることに着目し、汚染土壌の粒度の小さいシルト質、粘土質を分級する洗浄工法などを適用して土壌中の重金属含有量を減じる方法が有効である。また、含有量は基準を満足しているが溶出量が基準をオーバーする場合においては、不溶化剤などを適用することが経済的に有利となる場合が多い。

5.2 複合リサイクル材料によるフッ素・六価クロム・

カドミウム・鉛の不溶化

廃石膏ボードから紙と異物を除去して製造したりサイクル石膏にはフッ素が含有していることから、これを土壌改良材として用いる場合には、フッ素の溶出に注意を払う必要があることは本稿の第3章でも触れている。

筆者らが行った既往の研究²⁸⁾では、軟弱地盤に見立てた高含水比(140%)の工業的に成分調整されたカオリンに、リサイクル石膏から製造した半水石膏と高炉セメントB種を添加したものを供試体として、そのセメント添加量とフッ素の溶出濃度(mg/L)との関係を検討している。その結果、カオリンに対して高炉セメントB種を添加しない供試体の場合、半水石膏を10%添加するだけでフッ素の溶出濃度が土壌環境基準の0.8mg/Lを超過するのに対して、同カオリンに高炉セメントB種を5%添加した供試体の場合、半水石膏を50%添加してもフッ素の溶出濃度が土壌環境基準を大きく下回っていることを報告している。

さらに、そのことに関して、エトリンガイトがフッ素の不溶化に有効であることの既往の研究報告²⁹⁾から、供試体中のエトリンガイトの生成量とフッ素の溶出濃度との関係を検討している。ここで、エトリンガイト(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂・26H₂O)は、石膏(CaSO₄)、アルミナ(Al₂O₃)、酸化カルシウム(CaO)と水(H₂O)との水和物で、アルカリ環境下でボズラン反応により生成することが一般的に知られている³⁰⁾。これらのことから、供試体中に生成されるエトリンガイト量(X線回折強度で評価)は、カオリンのアルミナ含有量に支配的となることを指摘している。

加えて、筆者らが行った既往の研究³¹⁾では、カオリンに含まれるアルミナ(Al₂O₃)や酸化カルシウム(CaO)等の鉱物が、エトリンガイト(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂・26H₂O)生成の外乱要素とならないようにカオリンを用いずに、半水石膏のみを母材とした供試体を作製し、高炉セメントB種の添加量を変化させてエトリンガイトの生成量とフッ素の溶出濃度との関係を検討している。その結果、母材である半水石膏に対して、高炉セメントB種の添加量を変化させた場合、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ボズラン反応によりエトリンガイトを生成し、その生成量が高炉セメントB種の添加量と極めて密接な相関があることを示し、同時にこのことから、フッ素溶出濃度との間にも密接な相関関係があることを明らかにしている。

そして、半水石膏中のエトリンガイトの生成量を増大させることが、フッ素不溶化に最も有効であると結論付け、エトリンガイトの生成量は高炉セメントB種のアルミナ含有量により支配されることを推定している。しかも、このことは、化学当量的に供試体中のアルミナが不足することを意味しており、アルミナ源として石炭灰などを補助添加剤として添加することが経済的に有意であると主張している。

以上の研究結果から、エトリンガイトの生成量を増大させる

ことがフッ素の不溶化に極めて有効であることに着目し、廃石膏ボードから製造した半水石膏を母材として、産業副産物である石炭灰と高炉スラグを配合した複合リサイクル材を考案している。この複合リサイクル材料は、母材の半水石膏(CaSO₄・1/2H₂O)に対して、アルミナ(Al₂O₃)源として石炭灰、酸化カルシウム(CaO)源として高炉スラグを添加し、化学当量的にエトリンガイト(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂・26H₂O)が最大量生成される配合を決定している。

次に、この複合リサイクル材料に対してアルカリ刺激剤として高炉セメントB種の添加量を増大させて行き、エトリンガイトの生成量(X線回折強度)とリサイクル石膏由来のフッ素の溶出濃度との関係を検討している。その結果、複合リサイクル材料に対して0～4%のアルカリ刺激剤の添加量の範囲において、急激にエトリンガイトの生成量が増大し、4～32%の添加量範囲ではエトリンガイトの生成量は微増に留まっている^{32～34)}。

筆者らが研究の対象としているこれらの産業副産物で製造した複合リサイクル材料は、泥土や軟弱地盤に対して土壌改良材ならびに土壌固化材としての機能を有し、さらに、重金属類の不溶性性を併せ持つリサイクル材料であれば極めて有効な材料であると考えられる。

本節では、廃石膏ボード由来の半水石膏を母材とする複合リサイクル材料が重金属類の不溶化に有効であることを検討している。特に、土壌の重金属汚染の中でも報告事例^{35～39)}が多い六価クロム(Cr(VI))、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)に着目して、模擬的に濃度調整した重金属汚染水を製作し、これらの模擬汚染水を直接複合リサイクル材料に添加混合して供試体を作製している。その上で、その養生時間とこれら重金属類の溶出濃度との関係を検討し、複合リサイクル材料の地盤環境工学的有効性を明らかにしている。

5.2.1 実験に用いた材料と模擬汚染水用試薬

(1) 半水石膏

半水石膏の特徴に関しては、本稿の第3章で詳しく記載しているのでここでは割愛する。

(2) 石炭灰

石炭灰は、石炭炊きの火力発電所で副産物として生成する。石炭に含有している無機成分(灰分)が石炭の燃焼に伴い溶融し球場になってボイラーから飛散し、電気集塵機などで捕捉されたものがフライアッシュと呼ばれている。

一方、成分はフライアッシュと同等であるが、ボイラーから飛散せず、溶融してボイラー底部に堆積したものを冷却粉砕したものをクリンカーアッシュと呼んでいる。両者ともセメント原料や人工骨材などの土木用資材として有効利用されている。

近年では、東日本大震災の影響で原子力発電所が全停止した経緯から、石炭焚き汽力発電所の再稼働ならびに新規建設が進み石炭の消費量が増大している。このことにより、フライ

表-4 本節の研究で用いた石炭灰の主要化学成分(%)²⁷⁾

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
58.3	27.6	4.2	2.8	1.1

表-5 本節の研究で用いた高炉スラグの主要化学成分²⁷⁾

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

アッシュやクリンカーアッシュの年間発生量は震災前の1,000万トンから1,300万トンに迫る勢いで増加している。

本節の研究では、密度:1.95g/cm³以上、粉末度(ブレン法):2,500以上の土木用資材として一般的に市販されているJIS II規格品(JIS A 6201)のフライアッシュを使用している。石炭灰の主要化学成分を表-4²⁷⁾に示す。表より、シリカ(SiO₂)が58.3%で過半数を占めるが、エトリンガイトの構成成分であるアルミナ(Al₂O₃)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。このことから、石炭灰はアルミナ源の補助添加剤として有効であると考えられる。

ただし、フライアッシュは石炭の燃焼により高温の熱履歴を経ていることから、粒子表面が溶融してガラス化(アモルファス化)しており、アルカリ環境下でないとボズラン反応が進行しないことに注意を要する。

(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(CaO)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。高炉スラグは、年間2,400万トン前後発生しており、セメント原料、道路用の路盤材などに有効利用されている。

本節の研究では、密度:2.89gcm³、粉末度(ブレン法):4,700の土木用資材として一般的に市販されている高炉スラグ粉末(JIS A 6402)を使用している。高炉スラグの主要化学成分を表-5²⁷⁾に示す。表より、シリカ(SiO₂)が33.6%含まれているものの、エトリンガイトの構成成分となるアルミナ(Al₂O₃)は14.3%、酸化カルシウム(CaO)は42.5%含まれていることがわかる。このことから、高炉スラグは酸化カルシウムならびに

アルミナ源の補助添加剤として極めて有効であると考えられる。

ただし、高炉スラグは高温の熱履歴を経ていることから、石炭灰と同様にガラス化(アモルファス化)しており、アルカリ環境下でないとボズラン反応が進行しないことに注意を要する。

(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。

本節の研究では、密度:3.04g/cm³、粉末度(ブレン法):3,750の土木用資材として一般的に市販されている高炉セメントB種を使用している。高炉セメントB種の主要化学成分を表-6²⁷⁾に示す。表より、エトリンガイトの構成成分であるアルミナは8.7%、酸化カルシウムは54.1%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。

本節の研究では、高炉セメントB種をボズラン反応誘発のためのアルカリ刺激剤として使用している。

(5) 六価クロム(Cr(VI))

六価クロムは、強い酸化作用を持ち有機物と反応して安定な三価クロムとなるが、極めて有毒である。このことから、土壤の環境基準では、その溶出量基準が0.05mg/L以下の厳しい値に定められている。いずれにしても、雨水に溶け込んで地下水に混入し、生活飲料水を脅かす汚染物質である。自然界では三価クロムの状態で存在するが、高温雰囲気酸化作用を受けて六価クロムとなる。特にセメントにはその製造プロセスから六価クロムが含有していることが考えられる。

本節の研究では、クロム化合物の中で水への溶解度が比較的大きい重クロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)を試薬として用いた。重クロム酸カリウムは、赤橙色の結晶で密度は2.67g/cm³、融点398℃、沸点500℃、水への溶解度は149g/L(0℃)の特性がある。

(6) カドミウム(Cd)

カドミウムは、銅、銀、ニッケルなどの合金や蓄電池の電極などに多く使用されており、その製造工程や中間処理、最終処分工程により大気中に飛散することや排水に混入する可能性がある。人体に有害で国内の環境被害としてはイタイイタイ病が有名である。これらのことから、土壤の環境基準では、溶出量基準が0.01mg/L以下の厳しい値に定められている。六価クロム同様、雨水に溶け込んで地下水に混入し生活飲料水を脅かす汚染物質である。

本節の研究では、カドミウム化合物の中で水への溶解度が比較的大きい塩化カドミウム(CdCl₂)を試薬として用いた。

表-6 本節の研究で用いた高炉セメントB種の主要化学成分²⁷⁾

構成成分	割合 (%)
SiO ₂	26.3
Al ₂ O ₃	8.7
Fe ₂ O ₃	1.9
CaO	54.1
MgO	3.7
SO ₃	2.0

塩化カドミウムは、無色の個体で粉体では白色を呈する。密度は4.047g/cm³、融点568℃、沸点964℃、水への溶解度は90g/L(0℃)の特性がある。

(7) 鉛(Pb)

鉛は、その化合物としてガラスやバッテリーの電極、火薬の原料として一般的に使用されている。また、古くより光明丹などの赤色顔料などに利用されており、人類にとって馴染み多き重金属である。人体に対して蓄積性があり鉛中毒として食欲不振、貧血、尿量減少などの症状がある。これらのことから、土壤の環境基準では、溶出基準が0.01mg/L以下の厳しい値に定められている。

本節の研究では、鉛化合物の中でも水への溶解度が比較的大きい硝酸鉛(II)(Pb(NO₃)₂)を試薬として用いている。硝酸鉛(II)は、無色の個体で粉体では白色を呈する。密度は4.53g/cm³、融点470℃、沸点は融点の470℃で分解するため存在しない。水への溶解度は52g/L(20℃)の特性がある。

5.2.2 実験方法

(1) 複合リサイクル材料と模擬汚染水の作製

複合リサイクル材料は、石炭灰、高炉スラグ、半水石膏に含まれるアルミナ(Al₂O₃)、酸化カルシウム(CaO)、半水石膏(CaSO₄・1/2H₂O)の構成割合から、エトリンガイト(C₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂・26H₂O)の生成量が化学当量的に最大となる配合設計に基づき作製している。ここで、エトリンガイトは、1molのアルミナに対して3molの酸化カルシウムと3molの石膏とが水和反応して1molのエトリンガイトを生成する^{40~49)}。

模擬汚染水は、前述の通り水への溶解度が大きい重金属類の化合物を試薬として選定している。このことから、この複合リサイクル材料が重金属類の不溶化剤としてより厳しい条件下での溶出試験となる。

添加する模擬汚染水の濃度倍率を順次上げていき、供試体から溶出濃度が環境基準を上回る濃度倍率を予め探り当ててから、養生時間と溶出濃度との関係を検討することとしている。

(2) 供試体の作製と養生および検液の作製

本節の研究では、養生時間に対するエトリンガイト生成量と重金属類の溶出濃度との関係を明らかにするために、エトリン

ガイト生成の外乱要因と考えられる土を用いずに複合リサイクル材料を母材とした供試体の配合設計を行っている。供試体の作製は、重金属毎に複合リサイクル材料に対してアルカリ刺激剤として高炉セメントB種を4%添加した供試体と、ブランクテストとして高炉セメントB種を添加しない供試体とを作製している。ブランクテストは、複合リサイクル材料で生成するエトリンガイトの重金属類に対する不溶化(吸着)性能と、エトリンガイト以外の素材(石膏、高炉スラグ、石炭灰)の不溶化(吸着)性能の差を明らかにするために実施している。また、複合リサイクル材料に対して含水比が100%となるように各濃度の模擬汚染水を添加攪拌し、各供試体の養生時間を1, 3, 5, 168, 336, 504時間の6通りに設定して、室温(20±2℃)、相対湿度(35~45%)の環境下で所定の養生時間まで気中養生を行っている。

そして、所定の養生時間を経過した供試体に対して、六価クロム溶出試験用、カドミウム溶出試験用、鉛溶出試験用の検液を作製している。

5.2.3 複合リサイクル材料のエトリンガイト生成量とフッ素溶出濃度との関係

筆者らの既往の研究³³⁾で明らかにされた養生期間4週における複合リサイクル材料のエトリンガイト生成量(X線回折強度)と、フッ素溶出濃度との関係を図-7³³⁾に示す。これは、複合リサイクル材料の母材となる半水石膏が廃石膏ボード由来であることから、フッ素の溶出濃度が土壤の環境基準を超過する場合があります。複合リサイクル材料中でボズラン反応により生成されるエトリンガイトにより、このフッ素の溶出を自ら抑制するものである。

図より、C/M(%) (C:高炉セメントB種, M:複合リサイクル材料)が0~4%の範囲でエトリンガイト量が急激に増大し、これに連動する形でフッ素の溶出濃度が急激に減少していることがわかる。さらに、C/M(%)が4~32%に至っては、エトリンガイト生成量が穏やかに増大している。この時のフッ素溶出濃度は、0.1~0.2mg/Lの範囲で土壤の環境基準の0.80mg/Lを大きく下回る値を示している。また、この範囲においてこれ以上のフッ素溶出濃度の減少傾向は認められない。

次に、図-8³³⁾にリサイクル石膏で製造した半水石膏に高炉セメントB種を添加した時のC/B(%) (B:半水石膏)とエトリンガイト生成量との関係と、複合リサイクル材料に高炉セメントB種を添加した時のC/M(%)とエトリンガイト生成量との関係との比較を示す。図より、複合リサイクル材料のエトリンガイト生成量が、半水石膏のエトリンガイト生成量よりも5~10倍多くなっていることが明らかである。

このことに関して、リサイクル石膏で製造した半水石膏の場合に着目すると、エトリンガイトの生成に必要なアルミナと酸化カルシウムは、高炉セメントB種のみからの供給に限定されることから、エトリンガイトの生成量はC/B(%)に支配され、C/B(%)

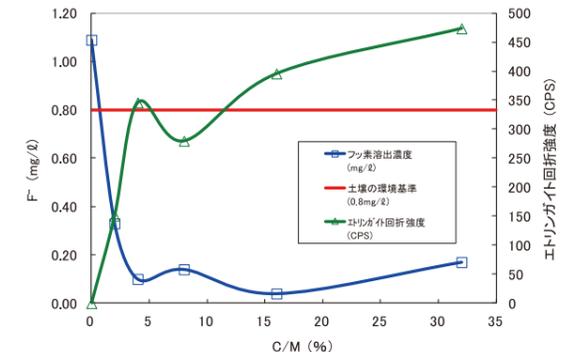


図-7 C/Mとフッ素溶出濃度・エトリンガイトX線回折強度(CPS)との関係³³⁾

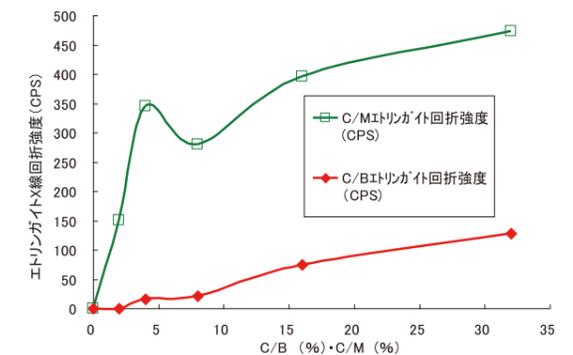


図-8 C/B・C/MとエトリンガイトX線回折強度(CPS)との関係³³⁾

の増加と共にエトリンガイト生成量もほぼ比例するように増大している。これに対して複合リサイクル材料の場合、エトリンガイトの生成量が最大となるように配合設計を行っていることから、C/M(%)が0.0~4.0%の範囲でアルカリ刺激剤(高炉セメントB種)によるボズラン反応が進行し、エトリンガイトの生成量が急激に増大したものと考えられる。

本節の研究では、アルカリ刺激剤として安価で市場に多く流通し、かつ入手が比較的容易である高炉セメントB種を選定している。セメントが重金属類の不溶化に有効であることは一般的に知られている事実であり、本節の研究においてもセメントの影響力を極力抑えるため、図からわかるように、その添加量をボズラン反応によるエトリンガイトの生成量が全体生成量の70%以上を占め、かつ重金属の不溶化に必要な充分であると考えられるC/M=4.0%に限定している。

なお、エトリンガイトの定量方法として本節の研究では粉末X線回折法を適用したが、個体²⁷⁾AI NMRを用いた新たな方法や、粉末X線回折を行う場合の乾燥や分製の影響を明らかにした既往の研究報告がある^{50~51)}。さらに、本節の研究と同様に、産業副産物を利用した土の固化技術や重金属溶出抑制に関する研究報告が知られている^{52~53)}。

以下では、この複合リサイクル材料が六価クロム(Cr(VI))、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)等の重金属類の不溶化に関する有効性を検討する。

5.2.4 六価クロム(Cr(VI))の不溶化

図-9²⁷⁾に、土壤環境基準の1,000倍濃度に調整した六価クロムの模擬汚染水を、含水比100%になるように添加した供試体の六価クロム溶出濃度と養生時間との関係を示す。六価クロムに関する土壤環境基準は、0.05mg/Lが溶出基準となっており、本節の研究では同基準の10倍、100倍、1,000倍、10,000倍で溶出濃度を検討し、溶出濃度が同基準に近づくレンジの倍数の図を載せている。10倍、100倍濃度に関しては、同基準である土壤溶出基準0.05mg/Lを満足し、分析下限値を下回る値となった。このため、図は、重クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)の六価クロムイオン濃度が、環境基準の1,000倍となるように調整した汚染水を添加したものである。なお、この時の六価クロム含有量は、計算上50mg/kgとなる。これとあわせて、ブランクテストの目的で、複合リサイクル材料にアルカリ刺激剤を添加しない供試体を作製し溶出試験を実施している。

図は、両対数グラフであるので変化が少ないように観察されるが、ブランクテストの供試体に着目すると、養生時間0～168時間(1週間)までは、溶出濃度(2.22～2.29mg/L)に大きな変化は認められない。このことは、エトリンガイトの生成が伴わなくても複合リサイクル材料に含まれている鉱物類に六価クロムが吸着しているものと推定される。そして、168時間(1週)を過ぎて504時間(3週)に至る間、緩やかな溶出濃度の減少(2.29→1.33mg/L)が認められる。これらのことは、複合リサイクル材料の中で養生時間を経るごとに少量であるが、エトリンガイトの前駆体であるモノサルフェイト($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)やカルシウムアルミノフェライト($6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)系化合物などが生成し、六価クロムを吸着していることが示唆される⁵⁵⁻⁵⁷⁾。

次に、アルカリ刺激剤を添加した供試体に着目すると、養生時間0～5時間まではブランクテストの供試体同様、溶出濃度(2.20～1.78mg/L)に大きな変化は認められないが、養生時間5～168時間の間から溶出濃度が減少(1.85→0.41mg/L)に転じている。さらに、2～3週の養生期間を経るにしたがい、溶出濃度(0.41→0.12mg/L)が低下して行き、土壤環境基準の0.05mg/Lには至らないものの2倍濃度の0.10mg/L当たり収束することが予測される。エトリンガイトが六価クロムの不溶化に有効であることは、既往の研究⁵⁸⁻⁶⁰⁾でも報告されていることから、養生時間におけるエトリンガイトの生成量の違いにより、六価クロムの溶出濃度に差が生じたものと推察される。

一方、重金属類の溶出濃度に関して、土壤のpHがそれに大きく影響を与えることが既往の研究⁶³⁾でも知られており、以下では、本節の研究における供試体のpHの影響に関して考察する。

まず、複合リサイクル材料に含水比100%となるように蒸留水のみを加えた場合のpH値は6.8～7.3を示した。このことは、複合リサイクル材料の素材である石炭灰や高炉スラグは、その生成過程における熱履歴から、水に不溶なガラス化が進行

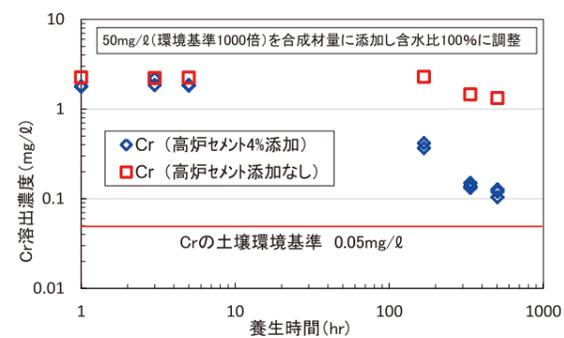


図-9 養生時間(hr)とCr溶出濃度(mg/L)の関係²⁷⁾

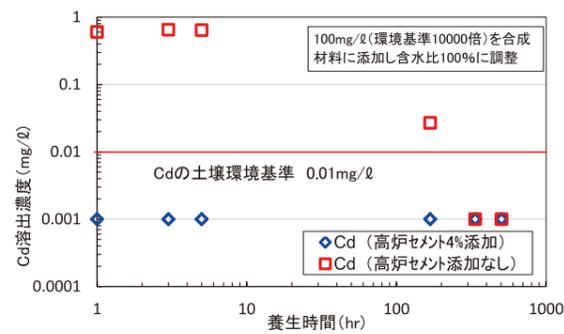


図-10 養生時間(hr)とCd溶出濃度(mg/L)の関係²⁷⁾

していると推察され、水(蒸留水)と反応して水酸化物(アルカリ性)がほとんど生成していないためであると考えられる。

次に、重クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)を蒸留水に溶解させた1,000倍濃度の模擬汚染水を複合リサイクル材料に添加して供試体を作製したときのpH値は、アルカリ刺激剤を加えないブランクテストの供試体が弱酸性の5.0～5.2を示し、アルカリ刺激剤を加えた供試体はアルカリ性の11.2～11.6を示した。このとき、アルカリ刺激剤として高炉セメントB種を4.0%添加したことにより、複合リサイクル材料がアルカリ環境となり、ガラス化していた石炭灰や高炉スラグが溶解し、水酸化物とエトリンガイトが連鎖的に生成しているものと推察される。

また、一般廃棄物の焼却灰からの重金属類の溶出濃度の検討を行った貴田らの研究⁶³⁾によると、両性金属であるクロムの溶出濃度はpH値が7前後で最も減少し、これを起点としてpH値が小さくなくても(酸性)、逆に大きくなっても(アルカリ性)その溶出濃度が増大することを報告している。

以上のことより、貴田らの研究結果⁶³⁾を前提とした場合、供試体のpH値7以上のアルカリ環境においてクロムの溶出濃度が増大すること、エトリンガイトの生成量が増大することによってクロムの溶出濃度が減少することが相反する関係となる。したがって、本節の研究では、遅効性のエトリンガイトの生成量が増大してくると考えられる168～504時間において、エトリンガイトがアルカリの影響に打ち勝ってクロムの溶出濃度を大きく減少に転じていることが示唆される。

5.2.5 カドミウム(Cd)の不溶化

図-10²⁷⁾に、土壤環境基準の10,000倍濃度に調整したカドミウムの模擬汚染水を、含水比100%になるように添加した供試体のカドミウム溶出濃度と養生時間との関係を示す。カドミウムの土壤環境基準は、0.01mg/Lが溶出基準となっており、六価クロムの場合同様、各倍率濃度において溶出濃度と養生時間との関係を検討したところ、図に示す10,000倍濃度のレンジで大きな変化が見られた。この時のカドミウム含有量は100mg/kgとなる。これとあわせて、六価クロムの場合同様ブランクテストの目的で、複合リサイクル材料にアルカリ刺激剤を添加しない供試体を作製し溶出試験を実施している。まず、ブランクテストの供試体に着目すると、養生時間0～5時間に至るまでは溶出濃度(0.65～0.60mg/L)の変化は認められず、5～168時間(1週)の間で溶出濃度が減少(0.03→0.001mg/L)に転じていることが観察される。さらに、336～504時間(2～3週)に至り、土壤の環境基準を下回る値にまで減少(0.001mg/L)している。アルカリ刺激剤を添加しないが、六価クロムの場合同様エトリンガイト以外のカドミウム不溶化に有効な鉱物が生成されたものと推察される。また、カドミウムの汚染水として塩化カドミウム($CdCl_2$)を適用したが、塩化物イオンと複合リサイクル材料の構成成分とが結び付き、新たな鉱物を生成している可能性も示唆される。

次に、図よりアルカリ刺激剤を添加した供試体に着目すると、終始一貫して環境基準の1/10である0.001mg/Lを推移していることがわかる。このことから、同複合リサイクル材料は本節の研究の条件下において、カドミウムの不溶化に極めて有効である。ただしこの場合、アルカリ環境におけるカドミウムの不溶化と、エトリンガイトの吸着性能とが相乗的に寄与していることが示唆される。

以下では、六価クロムの場合同様、本節の研究における供試体のpHの影響について考察する。

まず、塩化カドミウムを溶解させた10,000倍濃度の模擬汚染水のpH値は6.8を示した。次に、この模擬汚染水を複合リサイクル材料に加えて供試体を作製した時のpH値は、セメントを加えないブランクテストの供試体がほぼ中性の6.2～6.9を示し、アルカリ刺激剤を添加した供試体は、アルカリ性の11.4～11.9を示した。このとき、アルカリ刺激剤として高炉セメントB種を4.0%添加した場合、六価クロムの場合と同様の理由でポズラン反応が急激に進行しているものと推察される。

また、カドミウムは、アルカリ環境において溶解度の小さい水酸化カドミウム($Cd(OH)_2$)などの水酸化物を生成することから、アルカリ刺激剤を添加したpH値11.4～11.9の供試体に関しては、アルカリの影響によりカドミウムの溶出濃度が終始一貫して0.001mg/L以下を推移しているものと推察される。pH値が中性の6.2～6.9を示したブランクテストに関しては、アルカリの影響もエトリンガイトの影響も受けないことから、養生時間0～5時間までは溶出濃度に変化は認められない。次に、336～

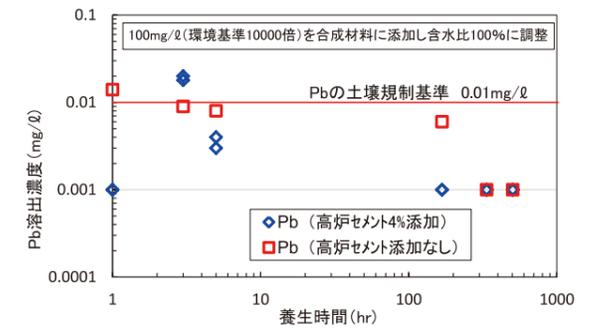


図-11 養生時間(hr)とPb溶出濃度(mg/L)の関係²⁷⁾

504時間においては、上記でも述べた通り、エトリンガイト以外のカドミウム不溶化に有効な鉱物が、生成されたことが示唆される。

5.2.6 鉛(Pb)の不溶化

図-11²⁷⁾に、環境基準の10,000倍濃度に調整した鉛の模擬汚染水を、含水比100%になるように添加した供試体の鉛溶出濃度と養生時間との関係を示す。鉛の土壤環境基準は、0.01mg/Lが溶出基準となっており、カドミウムの場合と同様、各倍率濃度において溶出濃度と養生時間との関係を検討した所、図に示す10,000倍濃度のレンジで大きな変化が見られた。この時の鉛含有量は100mg/kgとなる。これとあわせて、六価クロムの場合同様ブランクテストの目的で、複合リサイクル材料にアルカリ刺激剤を添加しない供試体を作製し溶出試験を実施している。

図より、アルカリ刺激剤添加の有無を問わず養生時間の全域に渡り、鉛の溶出濃度の低減(0.02→0.001mg/L)が見られる。このことは、鉛の汚染水として硝酸鉛($Pb(NO_3)_2$)を適用したが、硝酸塩と複合リサイクル材料の構成成分とが結び付き、新たな鉱物を生成している可能性も示唆される。また、エトリンガイトが鉛の不溶化に有効であることは、既往の研究でも報告されている⁶¹⁻⁶²⁾。

以下では、六価クロム、カドミウムの場合と同様、本節の研究における供試体のpHの影響について考察する。

まず、硝酸鉛を溶解させた10,000倍濃度の模擬汚染水のpH値は酸性の3.5を示した。次に、この模擬汚染水を複合リサイクル材料に加えて供試体を作製した時のpH値は、セメントを加えないブランクテストの供試体が酸性の3.8～4.2を示し、アルカリ刺激剤を添加した供試体はアルカリ性の10.8～11.2を示した。このとき、アルカリ刺激剤の作用により、ポズラン反応が急激に進行しているものと推察される。

また、一般廃棄物の焼却灰からの重金属類の溶出濃度の検討を行った貴田らの研究⁶³⁾によると、両性金属である鉛の溶出濃度はpH値が9前後で最も減少し、これを起点としてpHが小さくなくても(酸性)、逆に大きくなっても(アルカリ性)その溶出濃度が増大することを報告している。

以上のことより、貴田らの研究結果⁶³⁾を前提とした場合、供試体のpH値9以上のアルカリ環境において鉛の溶出濃度が増大すること、エトリンガイトの生成量が増大することによって鉛の溶出濃度が減少することが相反する関係となる。したがって、本節の研究では、遅効性のエトリンガイトの生成量が増大してくると考えられる168～504時間において、エトリンガイトがアルカリの影響に打ち勝って鉛の溶出濃度を大きく減少に転じていることが示唆される。

5.3 複合リサイクル材料による実汚染土の不溶化

前節では、廃石膏ボード由来の半水石膏を母材とする複合リサイクル材料が、重金属類の不溶化に極めて有効であることを六価クロム、カドミウム、鉛の模擬汚染水を用いて実証した。本節では、この複合リサイクル材料をヒ素・六価クロム・鉛などで複合的に汚染された実汚染土壌^{65)~68)}に適用し、より実際的な不溶化剤としての有効性を検討している。

5.3.1 実汚染土の供試体と検液の作製

本節の研究⁶⁴⁾で供試体として用いた実汚染土壌は、トンネル工事での発生土をサンプル試料として入手したもので、事前の溶出試験結果から、ヒ素(As)のみならず鉛(Pb)、六価クロム(Cr(VI))の溶出濃度が土壤環境基準を超過していることが判明している。また、この実汚染土壌の試料は、サンプリング個所の違いからA、B、Cの3種類の試料に分類している。試料Aは、粘土及びシルトが少ない砂質土を主とする土壤である。試料BとCは、粘土およびシルトを主とする土壤である。

次に、事前に実施した溶出試験結果から、As溶出濃度が最も低い値を示した資料Aに関して、不溶化剤の添加量が比較的少ないM/S(%) (M:不溶化剤, S:実汚染土壌)が0～10%の範囲で、土壤環境基準を下回るものと予測された。したがって、この範囲で精度を高めるためにM/S(%)を0, 5, 10, 20%に設定している。このことに対して、As溶出濃度が比較的高い値を示した試料BとCに関しては、不溶化剤の添加量の範囲を拡大してM/S(%)を0, 10, 20, 40%に設定している。ここで、M/S=0%はブランクテストである。このブランクテストは、供試体作製から養生を経て溶出試験までの全ての操作手順を他の供試体と同様に行い、これをベンチマークとしてM/S(%)と重金属類の溶出濃度(mg/L)との関係を相対的に検討するために実施している。

また、前節の研究²⁷⁾では、高含水比の軟弱地盤を研究の対象としていることに準じて、同試料の乾燥重量+不溶化剤に対して含水比が100%になるように蒸留水を加えて攪拌し、設定したM/S(%)の値に対して3検体ずつ合計36検体の供試体を作製している。これらの供試体を室温(20±2℃)、相対湿度(35～45%)の環境に調整し4週間空气中養生を行っている。

検液の作製に関しては、所定の養生期間を経過した供試体を乳鉢で粉碎し、粉碎した供試体10gに対して100gの水を

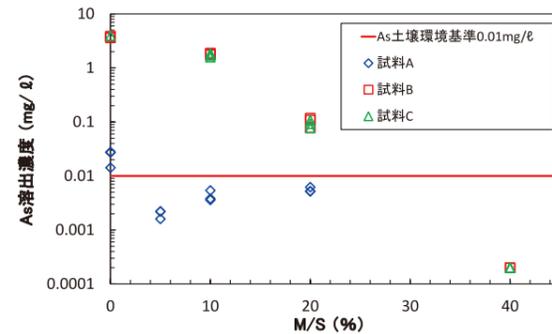


図-12 M/S(%)とAs溶出濃度(mg/L)との関係⁶⁴⁾

加えてスターラで6時間振とうし、上澄み液を濾過して、ヒ素、六価クロム、カドミウム、鉛の溶出検液を作製している。本節の研究⁶⁴⁾では、溶媒の不純物、pH、溶出における攪拌時間間などの要因が、重金属類の溶出濃度に影響を及ぼすものと考えられたこと、複合リサイクル材料のエトリンガイト生成に関する前節の研究²⁷⁾との相対的な検討を行うために、検液作製方法は筆者らの既往の研究²⁷⁾³³⁾³⁴⁾に準拠している。このことから、供試体の作製ならびに溶出試験による溶媒には、水質の違いによる各重金属イオン濃度への影響がもっとも少ないと考えられる蒸留水を用いている。

5.3.2 実汚染土におけるヒ素(As)の不溶化

図-12⁶⁴⁾にM/S(%)とAs溶出濃度(mg/L)との関係を示す。なお、ヒ素に関する土壤環境基準は0.01mg/Lが溶出基準となっている。まず、試料Aに着目すると、M/S=0%のときAs溶出濃度は、図より、土壤環境基準の1.40～2.80倍の0.014～0.028mg/L(平均値=0.023mg/L)を示し、M/S=5%以上で、土壤環境基準の1/2～1/10である0.005～0.001mg/LにAs溶出濃度が減じている。

次に、試料B及び試料Cに着目すると、M/S=0%のときのAs溶出濃度は、土壤環境基準の362～388倍である3.616～3.884mg/L(平均値=3.769mg/L)の高濃度を示し、M/Sの増大に伴い緩やかな曲線を描きながらAs溶出濃度が低下し、M/S=40%では土壤環境基準の1/10倍である0.001mg/Lを大きく下回っている。図より、試料B及び試料Cに関しては、M/S=30%以上で土壤の環境基準である0.01mg/Lを下回るものと推定される。

試料Aと試料B及び試料CとのAs溶出濃度の差に関して、同じトンネル工事現場から採取したサンプル試料であっても試料Aは、シルト(0.075～0.005mm)と粘土(0.005mm以下)が少ない砂質(2～0.075mm)を主とする土壤であるのに対し、試料B及び試料Cはシルトと粘土を主とする土壤であった。このことから、試料Aは質量当たりの表面積(比表面積)が試料B及び試料Cに比べて小さいことは明らかで、ヒ素が土粒子表面に均一に付着しているものと考えられ、このことが、As溶出濃度が低い値を示した要因であると推察される。土粒子の

形状や表面状態を考慮せずに密度が一般的な球体であると仮定すると、単位質量当たりの表面積(比表面積)は平均粒子径が1/n倍になるとn倍になる。このことから、M/S=0%における試料AのAs溶出濃度の平均値に対して、試料B及び試料CのAs溶出濃度の平均値が3.769/0.023≒164倍になることから、試料B及び試料Cの平均粒子径は試料Aの1/64倍に相当するものと推定される。

また、土壤中のヒ素は、As(V)がヒ酸(H₃AsO₄)をAs(III)が亜ヒ酸(H₃AsO₃)を形成し、水の存在でヒ酸イオン(H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, AsO₃³⁻)として鉄やアルミの水酸化物に吸着している。そして、pHが8.0～9.5以上に高くなることにより、ヒ素の溶出濃度が増大する傾向を示す⁶⁹⁾。ここで、エトリンガイトを生成するためには高いpH環境が必要となるが、このような条件下においても本節の実験のヒ素の溶出濃度は減少に転じている。その主因は、複合リサイクル材料から合成されるエトリンガイト等が、ヒ素の不溶化に寄与しているものと考えられる。

以上のことから、本節の研究で用いた複合リサイクル材料は、ヒ素で汚染された実汚染土壌を対象として、不溶化剤としての有効性を明らかにしている。

5.3.3 実汚染土における六価クロム(Cr(VI))の不溶化

図-13⁶⁴⁾に、実汚染土壌に不溶化剤を適用した場合のM/S(%)とCr(VI)溶出濃度(mg/L)との関係を示す。なお、六価クロムに関する土壤環境基準では0.05mg/Lが溶出基準となっている。図より、試料Aの値に着目してM/S=0%のとき、土壤環境基準の1/50倍以下である0.0003～0.0007mg/L(平均値=0.0005mg/L)の値となり、M/Sが増大しても測定器の分析下限値近くを示している。次に、試料B及び試料Cの値に着目すると、M/S=0%のとき、土壤環境基準の1.52～0.76倍である0.076～0.038mg/L(平均値=0.058mg/L)を示し、M/S=20%までは大きな変化はなく、土壤環境基準の1/1.7～1/2.5倍である0.03～0.02mg/Lを推移している。そして、M/S=40%のとき、土壤環境基準の1/50倍である0.001mg/L以下の値を示している。

以上のことから、本節の研究で用いた複合リサイクル材料は、六価クロムで汚染された実汚染土壌を対象として、不溶化剤としての有効性を明らかにしている。その主因は、複合リサイクル材料で合成されるエトリンガイトやその前駆体であるモノサルフェイト及びカルシウムアルミノフェライト等であると考えられる⁵⁴⁾。

なお、エトリンガイトが六価クロムの不溶化に有効であることは、既往の研究でも報告されている⁵⁸⁾。

5.3.4 実汚染土における鉛(Pb)の不溶化

図-14⁶⁴⁾に、実汚染土壌に不溶化剤を適用した場合のM/S(%)とPb溶出濃度(mg/L)との関係を示す。なお、鉛に

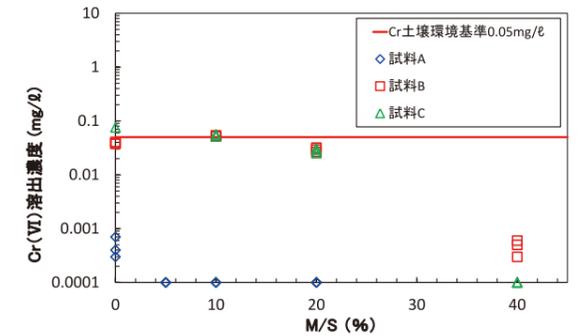


図-13 M/S(%)とCr(VI)溶出濃度(mg/L)との関係⁶⁴⁾

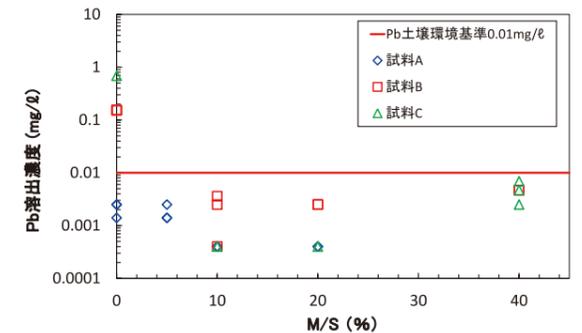


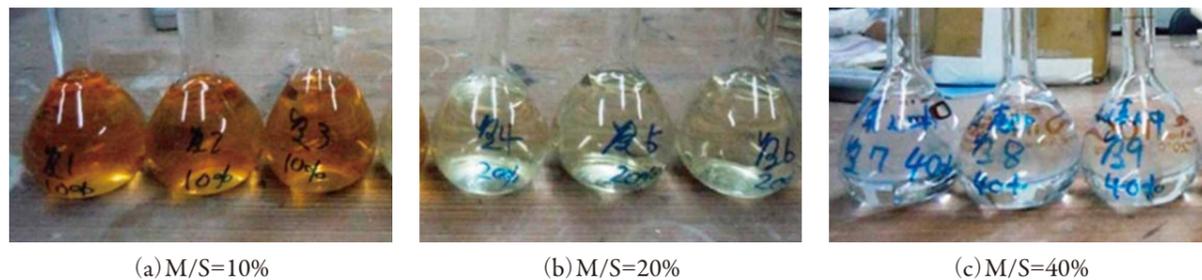
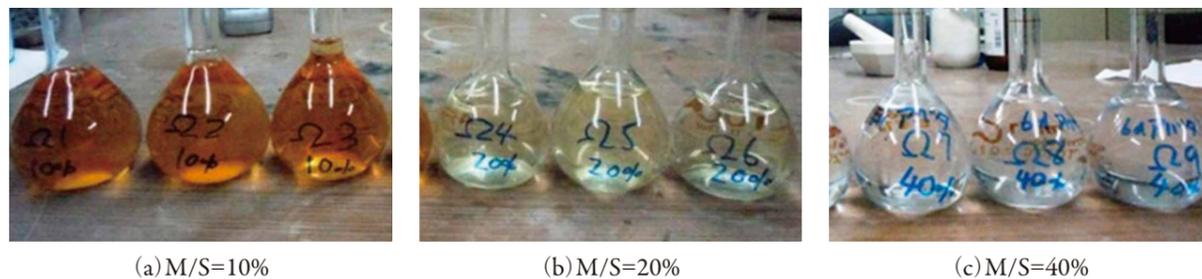
図-14 M/S(%)とPb溶出濃度(mg/L)との関係⁶⁴⁾

関する土壤環境基準では0.01mg/Lが溶出基準となっている。図より、試料Aの値に着目してM/S=0%のとき、土壤環境基準の1/10～1/3.3倍である0.001～0.003mg/L(平均値=0.002mg/L)の値を示し、M/Sの増加に伴い0.001mg/Lを下回っている。次に、試料Bに関して、M/S=0%のとき、環境基準の15倍に相当する0.152～0.154mg/L(平均値=0.153mg/L)を示している。M/S=10%以上で大きく減少し、土壤環境基準の1/3.3～1/2.0倍である0.003～0.005mg/Lを推移している。そして、試料Cに着目すると、M/S=0%のとき、土壤環境基準の67～69倍に相当する0.674～0.688mg/L(平均値=0.681mg/L)を示し、試料B同様にM/S=10%以上で大きく減少し、土壤環境基準の1/2～1/10倍である0.005～0.001mg/Lを示している。

以上のことから、本節の研究で用いた複合リサイクル材料は、鉛で汚染された実汚染土壌を対象として、不溶化剤としての有効性を明らかにしている。その主因は、複合リサイクル材料で合成されるエトリンガイトやその前駆体であるモノサルフェイト等であると考えられる。なお、エトリンガイトが鉛の不溶化に有効であることは、既往の研究でも報告されている⁶¹⁾。

5.3.5 実汚染土における検液の色

試料Aの供試体から製作したM/S=0, 5, 10, 20%の全ての検液(12液体)に関して、呈色や懸濁は認められず無色透明であった。このことは、試料Aがシルト及び粘土が少ない砂質土を主とする土壤であり、重金属類のヒ素、六価クロム、

写真-2 試料Bの供試体から作製した検液の色⁶⁴⁾写真-3 試料Cの供試体から作製した検液の色⁶⁴⁾

鉛の溶出濃度が極めて小さい値を示していることから関連づけられる。すなわち、土粒子全体の単位質量当たりの表面積(比表面積)が他の試料に比べて小さいために、検液の色を呈する重金属類やその他の不純物の土粒子表面への付着量が少ないためであると考えられる。

次に、写真-2⁶⁴⁾及び写真-3⁶⁴⁾に試料B及び試料Cの供試体から生成した検液が呈した色の変化を示す。両写真とも(a)はM/S=10%で、黄褐色を呈しており、側面から光を照射しても光の通路が一様に光って見えるチンダル現象が起らないことから、懸濁は認められない。同じく(b)はM/S=20%で、薄い黄褐色を呈しており、(a)同様に懸濁は認められない。同様にして(c)はM/S=40%で、無色透明である。なお、試料B及び試料CともにM/S=0%の検液は、肉眼で観察する限りM/S=10%の検液と同色・同濃度で懸濁も認められなかったので写真は割愛している。ここで試料Bと試料Cの検液が黄褐色を呈していることに関して、クロムや鉄などのアクア錯体⁷⁰⁾が生成している可能性が考えられる。アクア錯体は、水溶液中で核となる金属原子に水分子が結合(配位結合)して形成する大きな原子集団である。特に、核となる重金属原子が遷移元素である場合、その水溶液が綺麗な色を呈することが知られている⁷¹⁾。

本節の研究で不溶化の対象としている六価クロム(Cr(VI))は、遷移金属に属する元素であり水溶液中では6つの水分子と配位結合して[Cr(H₂O)₆]³⁺などのアクア錯イオンを形成し、黄褐色を呈することが知られている。また、本節の実験で用いた試料は、トンネル工事の発生土であることから、ヒ素、六価クロム、鉛の含有は自然由来であると考えられる。中でもクロムは、六価クロムの形態よりも三価クロムの形態として自然界には多く存在することが知られている。このことから、検液の発色は、三価クロム由来でアクア錯イオンが生成した影響による可能性が考えられる。

一方、鉄は、特定有害物質に該当しないことから、本節の研究で不溶化の対象ではないが、クロム同様遷移金属類に属し、6個の水分子と配位結合して[Fe(H₂O)₆]³⁺などのアクア錯イオンとして存在し、その検液は黄褐色を呈することが知られている。また、鉄は、平均的な土壌の中で最も多く含まれている遷移金属であり、クラーク数順位⁷²⁾は4位で、平均的な土壌には質量%で4.7%含まれている。最も、本節の研究で不溶化の対象としているクロムと鉛は、クラーク数順位21位と36位であり、そのクラーク数は、0.02%と1.5×10⁻³%で、鉛は遷移元素に属さない。このことから、検液が呈する黄褐色は、鉄のアクア錯イオンが生成することによる影響が最も大きいものと推定される。

以上のことから、本節の研究で用いた不溶化剤はM/S=40(%)まで増大することにより、黄褐色に呈するアクア錯イオン等を吸着して検液を無色透明とし、かつ重金属類のヒ素、六価クロム、鉛の溶出濃度を土壌環境基準以下に不溶化する機能を有することが明らかである。この主因は、本節の研究で不溶化剤として用いた複合リサイクル材料が生成するエトリンガイト等の吸着作用によるものであると考えられる。

6. おわりに

石灰石は、我が国で自給することができる鉱物資源である。その埋蔵量が膨大であることから、安価で、しかも物理化学的に安定しており人畜無害である。このことから、昔より農業、建築、土木、鉄鋼、セメント、食品などの業界を問わず多様な分野で利用されている。石灰石(CaCO₃:炭酸カルシウム)からは、焼成することにより生石灰(CaO:酸化カルシウム)が生成し、これに加水することで消石灰(Ca(OH)₂:水酸化カルシウム)を得ることができる。これらは、その特性や用途に応じて多角的に使い分けられている。

特に、本稿でも取り上げた通り、炭酸カルシウムや水酸化カルシウムを排煙脱硫の中和剤として用い、そのことにより生成される排煙脱硫石膏を石膏ボードの原材料として再利用している。やがて、建材としての役割を終えた廃石膏ボードを農業用肥料や土壌の改良材として再々利用して土に戻している。このように、石灰は多段階に渡りカスケード利用することができる優れた鉱物である。なお、産業副産物からなる複合リサイクル材料において、エトリンガイトの合成に欠かすことができない酸化カルシウム(CaO)は、高炉スラグ由来である。そして、そのルーツは石灰石に遡る。

一方で、今や現代社会においては、温室効果ガスの削減、資源の有効利用(3R:Reduce, Reuse, Recycle)、エネルギーの合理的利用(エクセルギーとエネルギー効率の向上)などの課題解決に向けた取り組みに注目が集まっている。

本研究で開発に取り組んできた複合リサイクル材料は、実に、それらの観点に立脚した極めて優れた材料となり得るものと考えられる。産業副産物である廃石膏ボード、石炭灰、高炉スラグを複合リサイクル材料の素材として有効活用しているが、それらの単独素材のみでは、土壌環境基準を超過するフッ素、六価クロム、カドミウム、鉛などが溶出することが明らかとなっている。その上で、これらの産業副産物を化学当量的にエトリンガイトが最大量生成する配合とすることで、自ら含有する重金属類を不溶化するだけでなく、環境基準の数十倍に相当する高濃度の重金属類の不溶化にも有効であることを実証している。

以上のことなどから、この複合リサイクル材料は、水硬性の半水石膏を母材とする固化材としての有効性と、重金属類の不溶化性能とを合わせ持つ極めて優れた材料であると言える。

謝辞

本稿の執筆は、故・亀井健史先生(元宮崎大学教授)の継続的なご指導による成果を基盤として成し得たものである。ここに記述して感謝の意を表す。

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) 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.138-160, 1996.
- 3) 亀井健史, 珠玖孝行: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.
- 4) 亀井健史, 加藤孝明, 珠玖孝行: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.
- 5) 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, pp.225-262, 1990.

- 6) 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.
- 7) 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, p.149, 1996.
- 8) 亀井健史, 蓬萊秀人:リサイクル石膏を用いた硬化時間が任意に調節可能な地盤改良材の開発, 地盤と建設, Vol.32, No.1, 2014.
- 9) 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.
- 10) 山内俊吉, 田賀井秀夫:石膏の研究(第1報), 窯業協会誌, Vol.61, No.690, pp.600-604, 1953.
- 11) 檜山眞平, 福井博:石膏の加熱変化について(第1報), 石膏と石灰, Vol.1995, No.16, pp.765-769, 1955.
- 12) 村上恵一, 島村佳尚, 田中弘文:石膏の脱水温度に関する研究, 石膏と石灰, Vol.1957, No.31, pp.1522-1528, 1957.
- 13) 藤井欽二郎:高温に於ける石膏の分解に就いて, 石膏, Vol.1952, No.7, pp.320-323, 1952.
- 14) 安藤直彦:焼セッコウ製造技術の進歩, 石膏と石灰, Vol.1986, No.200, pp.33-37, 1986.
- 15) 村上恵一:セメントと石膏, 窯業協会誌, Vol.71, No.811, pp.C333-C338, 1963.
- 16) 村上恵一, 花田光雄:天然無水石膏の水和に関する研究, 石膏, Vol.1953, No.8, pp.350-357, 1953.
- 17) 村上恵一, 田中弘文:化学石膏の脱水温度に関する研究, 石膏と石灰, Vol.1956, No.24, pp.1260-1266, 1956.
- 18) 大門正機, 李郷喜, 近藤連一:半水石膏の水和機構に関する研究, 窯業協会誌, Vol.78, No.900, pp.277-282, 1970.
- 19) 山田保:半水セッコウ凝結の遅緩および促進作用について, 石膏と石灰, Vol.1967, No.91, pp.255-259, 1967.
- 20) 安達正雄, 谷本明:純水における硫酸カルシウムの溶解度表示式, 石膏と石灰, Vol.1975, No.135, pp.63-72, 1975.
- 21) 永井彰一郎, 関谷道雄, 山川一雄:無水石膏系プasterの研究(第1報), 窯業協会誌, Vol.59, No.665, pp.525-529, 1951.
- 22) 安藤直彦:排煙脱硫セッコウの特性と利用, 石膏と石灰, Vol.1974, No.131, pp.164-168, 1974.
- 23) 寺田一郎:排煙脱硫セッコウの品質について, 石膏と石灰, Vol.1975, No.137, pp.155-160, 1975.
- 24) 炭村榮一:コンクリート技術の歴史第8回, コンクリート工学, Vol.31, No.2, pp.65-70, 1993.

- 25) 高橋聡:セッコウ固溶体への挑戦, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.7, No.288, pp.480-486, 2000.
- 26) 村上恵一:CaSO₄-H₂O系の研究(I), 石膏, Vol.1951, No.3, pp.119-124, 1951.
- 27) 亀井健史, 蓬萊秀人:複合リサイクル材料による六価クロム・カドミウム・鉛の不溶化, 地盤工学ジャーナル, Vol.12, No.4, pp.397-408, 2017.
- 28) 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.
- 29) 徳光俊章, 佐藤健司, 戸田健司, 盛永博子, 上松和義, 佐藤峰雄: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, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.114, No.8, pp.729-732, 2006.
- 30) 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.417-418, 1996.
- 31) 亀井健史, 蓬萊秀人, 鶴飼恵三:半水石膏・石灰・高炉セメントB種を用いた安定処理土中のフッ素・六価クロム・ホウ素の不溶化, 地盤工学ジャーナル, Vol.5, No.3, pp.449-461, 2010.
- 32) 蓬萊秀人, 亀井健史, 松田哲夫, 伊藤哲男, 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.
- 33) 亀井健史, 蓬萊秀人:複合リサイクル材料によるフッ素の不溶化技術, 地盤と建設, Vol.31, No.1, pp.21-28, 2013.
- 34) Kamei T, Ahmed A, Horai H, Ugai K. :A novel solidification technique for fluorine-contaminated basanite using waste materials in ground improvement applications. Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.17, No.2, pp.380-390, 2015.
- 35) 猪股敏郎:土壌汚染の現状と今後の課題, 環境技術, Vol.24, No.1, pp.39-43, 1995.
- 36) 石川浩次, 大野博之:土壌汚染問題と地質技術者の役割・課題, 応用地質, Vol.50, No.6, pp.362-373, 2020.
- 37) 阪部秀雄, 沢幸平, 中山義久, 白木音信:セメント系改良土などからの六価クロム溶出の現状と傾向-過去3年間の溶出試験データに基づく分析-, Vol.61, No.1, pp.7-10, 2012.
- 38) 黄琬恵, 中山徹:日本の農用地土壌汚染対策に関する研究-東アジアの稲作地域における土壌汚染対策と土地利用についてその1-, 日本建築学会技術報告集, Vol.16, No.33, pp.671-676, 2010.
- 39) 川崎晃, 荒尾知人, 石川覚:湛水管理によるカドミウムのコメへの蓄積軽減とその問題点, 日本衛生学雑誌, Vol.67, No.4, pp.478-483, 2012.
- 40) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機:3CaO・Al₂O₃-CaSO₄-2H₂O-CaCO₃系の水和物の合成, 無機マテリアル, Vol.5, May, pp.194-199, 1998.
- 41) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機:3CaO・Al₂O₃-CaSO₄-2H₂O-CaCO₃-NaSO₄-H₂O系の水和物の合成, 無機マテリアル, Vol.4, May, pp.196-204, 1997.
- 42) 吉良欣一, 間木野義男, 村田良彦:エトリンガイトの脱水と再水和, Gypsum & Lime, Vol.170, No.1, pp.7-13, 1981.
- 43) 吉良欣一, 間木野義男, 山本博一:エトリンガイトの炭酸化, Gypsum & Lime, Vol.159, No.1, pp.48-53, 1979.
- 44) 福原実, 後藤誠史, 浅賀喜与志, 大門正機, 近藤連一, 小野吉雄:ラトラカルシウムアルミノフェライト-セッコウ系のエトリンガイト生成期における水和反応速度と鉄の挙動, 窯業協会誌, Vol.88, No.8, pp.435-440, 1980.
- 45) 原島亜弥, 伊藤公久:高炉スラグとアルカリ性水溶液との反応によるエトリンガイトの生成条件, 鉄と鋼, Vol.101, No.11, pp.8-15, 2015.
- 46) 安江任, 金井謙介, 小嶋芳行, 荒井康夫:繊維状3CaO・Al₂O₃・3CaCO₃・32H₂Oの合成と性質, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.100, No.8, pp.1053-1059, 1992.
- 47) 田中稔, 橋詰源蔵, 松井博:排煙脱硫工程でのα型半水セッコウ, セッコウウイスキーおよびエトリンガイトの製造と用途, Gypsum & Lime, Vol.150, No.1, pp.22-28, 1997.
- 48) 露木尚光, 岡龍一郎, 宮川継男, 笠井順一:エトリンガイトの生成に及ぼすグルコン酸ナトリウムの影響, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.98, No.4, pp.332-338, 1990.
- 49) 佐藤賢之助, 齋藤豪, 佐伯竜彦, 菊池道生:エトリンガイトの生成量および生成起源が長期間硫酸塩に浸漬した高炉セメント系材料の耐硫酸塩性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, No.1, pp.396-403, 2014.
- 50) 金橋康二, 相本道宏:個体²⁷Al NMRによるエトリンガイトの新規定量方法, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, No.1, pp.266-272, 2012.
- 51) 伊藤義也, 越川茂雄, 鶴澤正美, 山口晋:エトリンガイトを含むセメント硬化体の機器分析における前処理条件, セメント・コンクリート論文集, Vol.63, No.1, pp.85-90, 2009.
- 52) 栗原宏武:産業副産物を利用した土の固化技術に関する研究, 資源処理技術, Vol.41, No.3, pp.8-17, 1994.
- 53) 伊藤裕恭:廃棄物からの重金属溶出抑制, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.12, No.1, pp.497-503, 2005.
- 54) 盛岡実, 中村圭介, 三五弘之, 田中智, 町長治, 青山芳夫:カルシウムアルミノフェライト系化合物の水和にもなう六価クロム固定化挙動, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.12, No.1, pp.3-11, 2005.
- 55) 盛岡実, 中村圭介, 七沢章, 坂井悦郎, 大門正機:カルシウムアルミネート系化合物の六価クロム固定化挙動に及ぼす硫酸イオンの影響, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.12, No.1, pp.12-17, 2005.
- 56) 盛岡実, 中村圭介, 田中智, 町長治, 三五弘之, 青山芳夫:カルシウムアルミノフェライト系化合物の六価クロム固定化挙動に及ぼす硫酸イオンの影響, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.13, No.1, pp.40-46, 2006.
- 57) 橋本敦美, 伊藤靖, 佐藤道生, 羽原俊祐:合成したセメント水和生成物による微量元素(六価クロム, ヒ素, セレン, ホウ素, フッ素およびアルミニウム)の固定について, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, No.1, pp.71-78, 2012.
- 58) 依田侑也, 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, p.148, Mar, 2009.
- 59) 寺井徹, 三国彰, 小松隆一, 池田攻:種々のpH条件で調整したポルトランドイト懸濁液によるクロム(VI)エトリンガイトの合成, 日本セラミック協会学術論文誌, Vol.114, No.1328, pp.299-302, 2007.
- 60) 磯崎昭徳, 成川知弘, 奥谷忠雄:エトリンガイト捕集/誘導結合プラズマ発行分析法によるクロム(III)及びクロム(VI)の分離・定量, 分析化学, Vol.44, No.2, pp.111-115, 1995.
- 61) 松村光夫, 山本朋睦, 上宮成之, 小島紀徳:CaO-Al₂O₃-CaSO₄水和固化物からの鉛の溶出に及ぼすエトリンガイトおよびモノサルフェイトの生成の影響, 化学工学論文集, Vol.25, No.5, pp.752-757, 1999.
- 62) 松村光夫, 小島紀徳:石灰・都市ゴミ焼却灰・脱硫スラッジ混合物からの鉛の溶出挙動, 日本エネルギー学会誌, Vol.79, No.5, pp.436-445, 2000.
- 63) 貴田昌子, 野馬幸生:廃棄物の溶出特性, 廃棄物学会誌, Vol.7, No.5, pp.410-421, 1996.
- 64) 亀井健史, 蓬萊秀人:不溶化剤としての複合リサイクル材料の実汚染土への適用性, 地盤と建設, Vol.36, No.1, pp.31-38, 2018.
- 65) 小川剛:土壌汚染の現状と今後の課題, 安全工学, Vol.12, No.4, pp.161-167, 2001.
- 66) 福永勲:土壌・地下水汚染対策の現状と課題, 生活衛生, Vol.47, No.3, pp.155-169, 2003.
- 67) 丸茂克美:自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球化学的アプローチ, 地学雑誌, Vol.116, No.6, pp.877-891, 2007.
- 68) 石原舜三:砒素鉱物資源の地質学, 資源地質, Vol.61, No.2, pp.138-143, 1996.
- 69) 吉村尚久, 赤井純治:土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染-総説-, 地球化学, Vol.57, pp.137-154, 2003.
- 70) 中原勝儼:錯体化学の基礎, 金属表面技術, Vol.29, No.3, pp.150-157, 1978.
- 71) 大瀧仁志:溶液中のイオンの形と色, 化学と教育, Vol.48, No.6, pp.356-359, 2000.
- 72) 小沼直樹:地殻の元素存在度, 化学教育, Vol.20, No.3, pp.163-168, 1972.

筆者紹介



HORAI Hideto
蓬萊 秀人
博士(工学)
1986年入社
技術本部