廃石こうボードを再利用した晶析型脱リン材への PVB(Polyvinyl Butyral)被膜による耐久性の向上[†]

矢部 央樹* 塩見 治久**

Improvement of Durability for Phosphorus Adsorbent Fabricated from Waste Gypsum Board by PVB(Polyvinyl Butyral) Coating

by

Hiroki YABE* and Haruhisa SHIOMI**

From a viewpoint of creation of a recycling society, it is essential to establish a method for recycling waste gypsum boards because large amount of gypsum board are scrapped with rehabilitation of architectural structure. For this purpose, we tried to reuse gypsum boards as phosphorus adsorbents and reported that carbonation of gypsum boards was effective method for the preparation of phosphorus adsorbents with high performance. However, the surface layers of carbonated gypsum boards were easy to peel out after immersion in a phosphorus solution due to the dissolution of gypsum.

In this study, aiming at improving the durability of the phosphorus adsorbent we attempted to coat the surface of gypsum boards with PVB(Polyvinyl Butyral) before carbonation. Test pieces cut out from commercial gypsum board were coated PVB by immersing in PVB acetone solution and drying in air. The amount of adhering PVB to the gypsum board increased with increasing PVB concentration. The surfaces of the PVB coated gypsum boards were covered with uniform shaped CaCO_3 crystals. Although the PVB coated specimens showed slightly low phosphorus removal ratio in the early stage of phosphorus removal, all samples showed high phosphorus removal ratio more than 90% regardless of PVB coating after 5days immersion. Moreover, although the surface of the samples without PVB coating suffered damage on immersing in the phosphorus solutions, the PVB coated samples kept initial appearance even after long-term immersion in the phosphorus solution.

Key words:

Phosphorous adsorbent, Gypsum board, Crystallization, Carbonation, coating, Polyvinyl butyral

1. 緒 言

近年、発展途上国を中心に、爆発的な人口増加、都市化、高度な産業化による生活雑排水や工業排水などが、閉鎖系水域に大量に流れ込むことで、リンや窒素などの栄養塩類濃度が必要以上に増加することで引き起こされる富栄養化が問題となっている。閉鎖系水域において富栄養化が進行すると、植物プランクトンが急激に増殖し、アオコが発生する。アオコの発生により、溶存酸素が消費される貧酸素化や、それに伴う水生生物の死滅が引き起こされ、水質の汚濁につながる。この富栄養化の解消のために、下水処理における脱リン技術は非常に重要である。¹⁾

下水処理の最も一般的な方法である凝集沈殿法は、リンと化合して不溶性の塩となる沈殿剤を添加する方法であり、非常に高いリン除去能をもつが、汚泥の発生といった問題がある。²⁾一方、本研究で対象とする晶析型脱リン法は、除去材表面に直接リン酸カルシウムの結晶を析出させる方法であり、汚泥の発生も無く、脱リン後の分離も容易であるということから、特定処理施設の設置が不要で、湖沼や河川あるいは下水処理槽に直接浸漬

することでのリン除去が期待されている。³⁾

筆者らは以前から、ワラストナイト(CaSiO_3)を湿潤状態で炭酸化することで得られた CaCO_3 と SiO_2 の複合硬化体(以下ワラストナイト硬化体)を晶析型脱リン材として検討している。^{4)~7)}その中で、Ca 溶出源として石こうや PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion)灰を添加することでリン除去能が著しく向上するという知見が得られている。⁸⁾また、炭酸化により硬化体中に生成した CaCO_3 がリン酸カルシウムの晶析サイトとして働くということを明らかにしている。⁷⁾

本研究でとり挙げた石こうボードは建築材料として広く使われている。この石こうボードは、建物の解体現場から大量に廃棄され、経済の発展に伴いその廃棄量は今後も増大していくと考えられる。廃石こうボードの再資源化については、新築系廃材はボード用原料としてリユースされているのに対し、解体系廃材は、セメント用原料や地盤改良材としてリサイクルされているものもあるが、大部分は産業廃棄物として埋立処分されている。そのため、埋立地の不足の問題からも廃石こうボードの再資源化は非常に重要である。^{8)~10)}

[†] 原稿受理 平成28年10月28日 Received Oct.28,2016 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

そこで前報において我々は、石こうボードを Na_2CO_3 溶液に浸漬する（炭酸化処理）ことで、リン酸カルシウム結晶の晶析サイトである CaCO_3 を石こうボード表面に生成させ、晶析型脱リン材としての再利用の可能性を報告した¹¹⁾。その中で、石こうボードを浸漬する Na_2CO_3 溶液の濃度が高くなるにつれ、 CaCO_3 生成量が多くなり、それに伴いリン除去能が高くなることが分かっている。しかし、高濃度の Na_2CO_3 溶液に浸漬処理を施した石こうボードは、高いリン除去能を示すが、リン除去後の試験体表面が非常に脆く崩れやすくなるという欠点が見られた。そこで本研究では、接着剤や粉体同士のバインダーとしても用いられている高分子のポリビニルブチラール（以下 PVB）に着目した。炭酸化処理前の石こうボード表面を PVB で被覆後に、高濃度 Na_2CO_3 溶液で炭酸化処理を施すことで、石こうと CaCO_3 の界面部分の構造を強化し、高いリン除去能を持ちながら、リン除去後も高強度を維持した晶析型脱リン材の作製を検討した。

2. 実 験

2.1 石こうボードの PVB 処理

石こうボード（吉野石膏，GB-R）を、約 $0.7 \times 0.7 \times 1.5 \text{ cm}$ の大きさに切り出した。その後、超音波洗浄機により洗浄後、 50°C に設定されたエアバスで乾燥させたものを試験体とした。PVB 粉末をアセトンに溶解させることで 3.0, 5.0, 7.0mass% の PVB アセトン溶液（以下 PVB 溶液）を調製し、それぞれの溶液の粘度を音叉型振動式粘度計（SV-10, (株)エーアンドディ）で測定した。調製したそれぞれの PVB 溶液に作製した石こうボード試験体を 1 時間浸漬した後、乾燥した。

PVB 処理後の試験体の評価として、TG-DTA 測定（Thermo plus TG8120, RIGAKU）、SEM 観察（FE-SEM S-800, 日立製作所(株)）を行った。

2.2 炭酸化処理

Na_2CO_3 を（ナカライテスク，特級）イオン交換水に溶解させることで 0.3mol/L の Na_2CO_3 溶液を調製し、PVB 浸漬処理後の試験体および比較として PVB 未処理の石こうボードを溶液 25ml に対し、1 個の浸漬割合でそれぞれ 3 時間浸漬した。

炭酸化処理後の試験体の評価として、TG-DTA 測定、SEM 観察、目視による観察を行った。

2.3 煮沸試験およびリン除去実験

炭酸化処理後の試験体の耐久性を評価するため、炭酸化処理後のそれぞれの試験体をイオン交換水中で 5, 10, 20, 30 分煮沸し、試験体の様子を観察した。さらに煮沸前後でのそれぞれの試験体の重量減少率を算出した。

炭酸化処理後の試験体のリン除去能を評価するため、 KH_2PO_4 で 50ppm に調製したリン溶液に浸漬割合 2g/100ml で 1, 3, 5, 10 日間浸漬した。濾過後の濾液に対してモリブドバナジウム法によりリン濃度を測定し式(1)からリン除去率を算出した¹²⁾。

$$\text{リン除去率}(\%) = \{(50 - \text{リン残存量}[\text{ppm}]) / 50\} \times 100 \quad (1)$$

3. 結果・考察

3.1 PVB 処理

Fig.1 に種々の濃度の PVB アセトン溶液に浸漬後の石こうボードの DTA 測定結果を示す。全ての条件で $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 付近に吸熱ピークが見られ、PVB 溶液へ浸漬処理を施した石こうボードでは 300°C と 400°C 付近で発熱

Fig.1 DTA curves for the gypsum boards carbonated after immersing in various PVB acetone solutions for 1 hour.

Fig.2 TG curves for the gypsum boards carbonated after immersing in various PVB acetone solutions for 1 hour.

ピークも見られた。すべてに見られた吸熱ピークは石こうの脱水によるものだと考えられる。それに対して、発熱ピークは PVB 溶液へ浸漬処理を行った石こうボードのみで見られたことから、PVB の燃焼によるピークであると考えられる。またこの発熱ピークは、PVB 溶液の濃度が高くなるにつれて大きくなっていった。

Fig.2 に種々の条件で PVB 処理後に炭酸化処理を施した石こうボードの TG 測定結果を示す。 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 付近の重量減少は式(2)に示す石こうの脱水によるもので、 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 付近の重量減少は式(3)に示す CaCO_3 の分解によるものである。また 300°C と 400°C 付近の重量減少は、Fig.1 の DTA 測定結果と対応していることから PVB の燃焼によるものであると考えられる。また PVB 濃度が高くなるにつれて、PVB の燃焼による重量減少率が増大していた。以上の結果より、PVB 溶液に石こうボードを浸漬することで、石こうボードに PVB が付着することが分かった。なお、炭酸化についての考察は 3.2 項で行う。

Fig.3 に種々の濃度の PVB 溶液に浸漬後の石こうボード表面の SEM 観察結果を示す。未処理の石こうボード

表面は、鋭利な石こうの針状結晶が交錯しあっていることが確認できたのに対し、PVB 処理を行った石こうボード表面は、未処理のものとは比べて一つ一つの結晶が丸みを帯び、大きくなっているような状態が観察できた。また、5.0mass%以上の PVB 溶液に浸漬処理した石こうボードには、被膜を形成している箇所が見受けられた。

次に、Fig.4 にそれぞれの PVB 溶液の粘度測定結果および Fig.2 の重量減少率から石こうボード 1g に対する PVB の付着量を算出した結果を示す。

3.0mass%では、約 $1\text{mPa} \cdot \text{s}$ と非常に低い粘度を示したが、PVB 濃度が高くなるにつれて粘度が高くなり、5.0mass%から 7.0mass%にかけては、大きく粘度が高くなっていることも分かった。さらに、PVB 付着量に関しては、PVB 濃度が高くなるほど多くなったが、5.0mass%から 7.0mass%にかけては大きく粘度が異なるにも関わらず、付着量は粘度の差に対応するほど大きく増加しなかった。PVB 濃度が低く、粘度の低い PVB 溶液では石こうボード表面に被膜を形成することなく、石こうの針状結晶一つ一つを覆うように PVB が付着し、5.0mass%程度の粘度からは石こうボード表面に被膜を

Fig.3 SEM photographs of the surface of the gypsum boards after immersing in various PVB acetone solutions for 1 hour.

Fig.4 Viscosities of various PVB acetone solutions and adhesion amount of PVB per 1g of sample.

すると考えられる。さらに、5.0mass%から 7.0mass%にかけては、大きく粘度が高くなったことで、PVB が石こうボード内部まで浸透しにくくなり、石こうボード表面にのみ付着したため、付着量が大きく増加しなかったと考えられる。そのため、7.0mass%では石こうボード表面がより多くの PVB 被膜に覆われていると考えられる。

3.2 炭酸化処理

Fig.2 に示すように、PVB 処理の有無にかかわらず、 CaCO_3 の分解による重量減少が見られることから、全ての条件で炭酸化が進行していることが分かった。しかし、PVB 溶液の濃度が高くなるにつれて石こうの脱水による重量減少率が増加し、 CaCO_3 の分解による重量減少率が減少していた。PVB 溶液の粘度が高くなることで石こうボード表面に付着する PVB の量が多くなるとともに被膜を形成するため、形成した PVB 被膜により、石こうの溶解が抑制され、それに伴い炭酸化の進行も抑制されたと考えられる。

Fig.5 Photographs of the surface of the gypsum boards carbonated after immersing in various PVB acetone solutions for 1 hour.

Fig.6 SEM photographs of the surface of the gypsum boards carbonated after immersing in various PVB acetone solutions for 1 hour.

Fig.5に炭酸化処理後のそれぞれの石膏ボード表面を目視で観察した結果を示す。PVB未処理の石膏ボードは前報で報告したように、表面は粉っぽく、非常に脆く崩れやすかった。それに対して、PVB溶液へ浸漬処理を行ったすべての石膏ボードは、粉っぽさは見受けられず、強固な状態を保っていることが確認できた。

次にFig.6に炭酸化処理後のそれぞれの石膏ボード表面のSEM観察結果を示す。PVB処理なしでは、細かな結晶が凝集している状態が確認でき、結晶の大きさ、形状ともに不均一であるのに対し、PVB処理を施した石膏ボードでは、比較的形状の均一な結晶が石膏ボード表面一面に生成していることが観察できた。これはPVBが石膏ボード表面に付着することで、石膏からのカルシウムの溶出が制限され、未処理のものよりも緩やかに核生成反応が進行し、新たな結晶核の生成よりも結晶成長が優先的に起こったためであると考えられる。これより、Fig.5で示したように、PVB溶液へ浸漬処理を行った後に炭酸化処理を施した石膏ボードが強固な状態を保つことができたのは、未処理のものとは比べて均質な CaCO_3 の層が石膏ボード表面に形成したことに起因していると推察される。

3.3 煮沸試験

Fig.7に炭酸化処理後のそれぞれの石膏ボードの煮

Fig.7 Comparison of weight loss after boiling for 5 minutes among the gypsum boards carbonated after immersing in various PVB acetone solutions for 1 hour.

Fig.8 Photographs of the surface of the carbonated gypsum boards after boiling for 5 minutes.

沸試験前後の重量減少率を算出した結果を示し、Fig.8に煮沸試験5分後の石膏ボード表面を目視で観察した結果を示す。Fig.7およびFig.8において、PVB処理なしの場合は、煮沸直後から表面の CaCO_3 層が剥がれ落ちることが確認でき、煮沸試験5分後には表面の CaCO_3 層がほぼ全て剥がれ落ちていることが分かった。さらに、煮沸30分後には約40%の重量減少が見られた。

3.0mass%のPVB溶液で処理を行った石膏ボードについてもPVB処理なしと大きな差は見られず、煮沸試験により CaCO_3 層が剥がれ落ち、大きく重量が減少していた。それに対し、5.0mass%以上のPVB溶液に浸漬処理を行った試料は、煮沸5分後の様子を見てもほとんど崩れなどは見られず、煮沸試験30分後の重量減少率も20%程度と低い値を示した。Fig.4までで示した様にPVB溶液の濃度が高くなることで、より多くのPVBが石膏ボード表面に付着し、被膜を形成する。このPVBの被膜が、炭酸化により生成する CaCO_3 に対して接着剤として働き、PVB濃度が高く、付着量が多いほど、接着効果が高くなり、耐久性が向上したと考えられる。

3.4 リン除去実験

Fig.9に炭酸化処理後の石膏ボードをリン溶液に浸

Fig.9 Comparison of phosphorus removal properties among the gypsum boards carbonated after immersing in various PVB acetone solutions for 1 hour.

Fig.10 Photographs of the surface of the gypsum boards carbonated after immersing in KH_2PO_4 aq for 10 days.

漬させた時の浸漬時間に対するリン除去率の変化を示す。PVB処理なしの石こうボードでは、リン溶液へ浸漬1日時点で約90%の高いリン除去率を示した。それに対して、PVB処理を施した石こうボードでは、PVB溶液の濃度が高くなるにつれてリン溶液浸漬初期において若干のリン除去率の低下は見られたが、5日浸漬時点でどの試料においても約90%と高いリン除去率を示し、10日浸漬では100%に近い値を示した。

Fig.10にリン除去実験10日後の石こうボード表面を目視で観察した結果を示す。PVB未処理の石こうボードはほとんどの CaCO_3 層が崩れ落ちている状態が確認できた。それに対して、PVB溶液へ浸漬処理を行った石こうボードは、どの条件においても崩れなどは見受けられず、強固な状態を保っていた。以上の結果より、PVB溶液に浸漬処理を施すことで、高いリン除去能を有しながら、耐久性の高い晶析型脱リン材の作製が可能であると考えられる。さらに、煮沸試験の結果を合わせると、5.0mass%の溶液のように、石こうボード表面に被膜を形成することのできるPVB濃度の溶液に浸漬処理を施すことで、より耐久性の高い晶析型脱リン材の作製が可能であると考えられる。

4. 結 言

炭酸化処理前の石こうボード表面をPVBで被覆後に、 Na_2CO_3 溶液で炭酸化処理を施すことで、石こうと炭酸化処理により析出する CaCO_3 の界面部分の構造の強化を期待し、高いリン除去能を持ちながら、リン除去後も高強度を維持した晶析型脱リン材の作製を検討した。その結果、以下のような知見を得た。

- (1) 石こうボードをPVB溶液に浸漬することで、石こうボード表面にPVBが付着し、一定の粘度以上の溶液に浸漬処理を施すと、PVBが被膜状態で付着することが分かった。
- (2) PVB溶液に浸漬処理後に炭酸化処理を施すと、均質な CaCO_3 層が石こうボード表面に形成し、石膏の溶解に起因する崩れなどはなく、強固な状態を維持することが分かった。
- (3) 5.0mass%以上の濃度のような、石こうボード表面にPVB被膜を形成することができ濃度のPVB溶液を用いることにより、リン除去後の耐久性が高くなることが分かった。
- (4) PVB処理により、若干のリン除去能の低下は見られるが、十分に高い除去速度を有していることが確認できたとともに、リン除去後に崩れなどもなく、強固な状態を維持出来ることが確認できた。

5. 参 考 文 献

- 1) Y. Inamori, Kaiqin XU, Y. Ebie and R. Inamori, “Mizujunkan shakai ni muketa haisui osui shori gijutsu no torikumi”, NTS, Haisui Osui Shorigijutsu Shuusei, pp.3-28(2007).
- 2) S. Kyosai, “Gesui shori to sekkai”, Sekkou to Sekkai, Vol.1985, No.196, pp.160-165(1985).
- 3) T. Kozima, “Gesui shori ni okeru shousekihohu wo motiita rin kaisyugijutsu no kaihatu”, Saga University, Doctoral Thesis, pp12-20(2004).
- 4) H. Shiomi, H. Mukai, M. Masui, Y. Hasidume and Y. Akita, “Development of phosphorous adsorbent using mechanochemically treated calcium silicate”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.53, No.6,

- pp.618-622(2004).
- 5) M. Shirakawa and H. Shiomi, “Application of pressurized fluidized bed combustion ash to phosphorous adsorbent”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.55, No.7, pp.688-692(2006).
- 6) R. Fukui, T. Kurahashi, H. Shiomi, S. Kitaguti and M. Shirakawa, “Effect of addition to the gypsum on phosphorous removal properties of wollastonite-type adsorbent”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.56, No.6, pp.516-520(2007).
- 7) Y. Nitani and H. Shiomi, “Studies on the mechanism of phosphorous removal by crystallization for wollastonite-type adsorbent”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.61, No.6, pp.500-504(2012).
- 8) K. Murakami, “Sekkou sekkai handobukku”, pp.327-330(1972), Gihoudou.
- 9) “Sekkou bo-do hando bukku kankyouhen”, pp.195-208(2012), Ippan Syadan Houjin・Sekkou Bo-do Kougyoukai.
- 10) Y. Kojima, T. Yasue, Y. Arai, “Preparation of Hardened Gypsum Body from Waste Gypsum Board”, Inorganic Materials, Vol.4, Sep.415-422(1997).
- 11) H. Yabe, H. Shiomi, “Fabrication of phosphorous adsorbent by waste gypsum board”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.65, No.6, pp.411-415(2016).
- 12) JIS K 3362, “Kateiyoh Gousei Senzai Shiken Houhou”, 7.10, pp.30-31(2008).