

廃石膏のリサイクルに関する基礎的検討

環境・機能材料科 山口典男
陶磁器科 梶原秀志
県央リサイクル開発 梅本昌秀

要 約

陶磁器の製造過程で使用される石膏型のリサイクルを目的として、遠赤外線パドルドライヤーでの焼成試験を行った。無水石膏の生成割合は、窯尻から排出された際の温度に比例しており、約240℃以上となる焼成条件で、100%となることがわかった。また、熱処理した廃石膏に含まれる各石膏の定量化手法として、リートベルト解析が適用できることも併せて確認した。

キーワード：廃石膏、リサイクル、焼成、リートベルト解析、定量

1. はじめに

陶磁器の量産製造において石膏型は、生地を成形する際に必要不可欠である。しかしながら、石膏型は、数十回から百回程度使用すると表面が摩耗などにより荒れてくるため使用できなくなり、長崎県内においても年間数百トンが廃棄されている。廃棄された石膏型は安定型処分場に埋め立てられるが、処分場の確保が難しくなりつつある。また、石膏は有機物の付着など種々の条件が整った際に嫌気性菌の作用により有毒な硫化水素ガスの発生が懸念されることから¹⁾、処分された石膏型のリサイクルは喫緊の課題になっている。

石膏型は、石膏ボードと比べるとパルプ等の混入もなく品質がよいため、セメントの凝結調整材としての利用について検討がなされてきた²⁾。結果として、回収・保管などでの異物の混入に注意することで廃棄された石膏型を利用できることが分かったが、コストの点で課題が残り十分な活用ができていない状況である。

一方、廃石膏(二水石膏)は100℃以上の加熱で、

半水石膏または、無水石膏となることから、再生石膏や地盤改良材としての利用が期待される。そこで、遠赤外線パドルドライヤーでの焼成条件について検討した。また、焼成により得られたサンプルの生成相の定量化を行うために、リートベルト法の適用について検討した。

2. 実験方法

2.1 リートベルト法による定量方法

各石膏は市販の半水石膏を原料とし、水利後自由水を乾燥して二水石膏を、500℃、24h 焼成し無水石膏を調製した。各種石膏を所定量ずつ混合し、粉末 X 線回折測定を行ない、リートベルト法により各相を定量した。粉末 X 線回折の測定にはスペクトリス社製 EMPYREAN を用い、45kV、40mA、積算時間40s、走査範囲5～100°で測定した。リートベルト解析は同装置に付属の解析ソフトを用い、各相の結晶構造データ(JCPDF)として、二水石膏は1-70-983、半水石膏は1-80-7957、無水石膏は1-70-909を用いた。解析に用いたパラメータと

表1 リートベルト解析におけるパラメータの設定順

順番	パラメータ
①	スケールファクタ・バックグラウンド・ 試料高さずれ・ゼロシフト・格子定数
②	①+プロファイル変数 (U、W)
③	①+プロファイル変数 (ピーク形状因子)
④	②+③
⑤	①+配向因子
⑥	②+③+⑤



図2 遠赤外線パドルドライヤーの外観

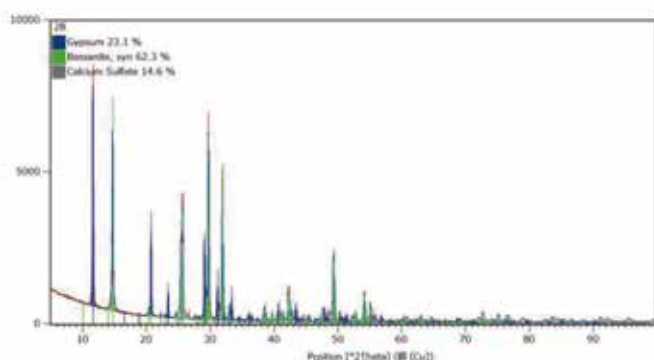


図1 リートベルト法による解析例

精密化順を表1に示す。なお、配向因子モデルは、March/Dollasモデルとし、配向面は、二水石膏、半水石膏、無水石膏ともに(010)を指定して精密化した。なお、各種石膏混合物のリートベルト解析結果の一例を図1に示す。

2.2 廃石膏の焼成条件の検討

3mm以下に粉砕した廃石膏を県央リサイクル開発に設置されている遠赤外線パドルドライヤー(図2)で、1回あたり2～6トンを所定の条件で焼成した。炉内の温度は270～650℃とし、フィーダーでの原料の供給速度(F)を1.8～15(Hz)とした。なお、パドルドライヤーのスクリー速度(S)は15(Hz)で一定とした。また、窯尻から出てきた焼成廃石膏の温度(以下、出口温度)を測定した。種々の条件で焼成した廃石膏を粉砕後、粉末X線回折測定およびリートベルト解析を行い、各相を定量した。なお、定量方法については、2.1に準じて行った。

3. 結果および考察

3.1 リートベルト法による定量方法

二水石膏、半水石膏、無水石膏を所定量で混合し、リートベルト解析により定量した結果を表2、および図3に示す。二水石膏、半水石膏、無水石膏の定量値は、配合組成とほぼ同じ結果が得られており、約2.5wt%以内の誤差で解析できた。このことから、廃石膏の焼成で生成する半水石膏、無水石膏および未反応である二水石膏をリートベルト解析で定量できることが明らかとなった。

表2 リートベルト解析における配合割合と定量結果

No	配合 (wt%)			解析結果 (wt%)		
	無水	半水	二水	無水	半水	二水
1	30	30	40	31.6	29.2	39.2
2	10	10	80	11.1	10.5	78.4
3	80	10	10	81.2	8.9	9.8
4	10	60	30	11.7	58.1	30.2
5	60	20	20	61.6	18.5	19.9
6	20	50	30	22.3	47.8	29.9

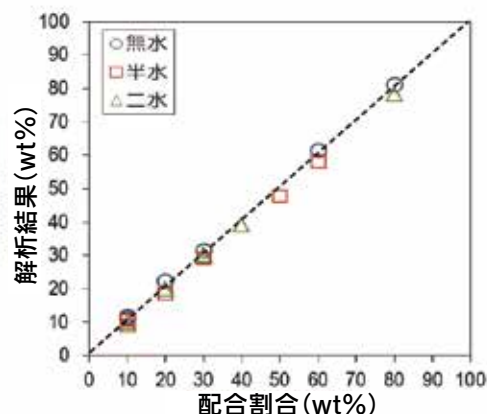


図3 リートベルト解析結果と配合割合の関係

3.2 廃石膏の焼成条件の検討

焼成条件および定量結果を表3に示す。同じ炉内制御温度でも、原料の供給(F)が少ない場合には、赤外線加熱が全体的に及ぶため、出口温度が上昇しやすいことがわかる。

出口温度に対する二水石膏、半水石膏、無水石膏の割合を図4に示す。なお、図中のマークは、炉内制御温度ごとに分類している。二水石膏は、炉内制御温度により多少異なるが、出口温度が約100℃から二水石膏の半水石膏などへの転化が始まり、約150℃で二水石膏が消失した。二水石膏から半水石膏への脱水温度³⁾は、熱分析測定で100～130℃であることが知られており、ほぼ同じ結果となった。

半水石膏は出口温度120℃付近で70～80wt%生成していることが確認されるが、更なる温度の上昇で直線的に減少することがわかる。無水石膏は、炉内制御温度にほとんど依存せず、出口温度の上昇に比例して、その生成割合が増加した。出口温度が約240℃以上で全てが無水石膏に転化した。半水石膏からⅢ型無水石膏への脱水反応は、150℃付近で起こり、Ⅲ型無水石膏はⅡ型無水石膏へ約300℃付近で転化する³⁾。Ⅲ型無水石膏は、大気中の湿気により容易に半水石膏に戻ることが知られていることから⁴⁾、今回定量した無水石膏はⅡ型に相当する。出口温度が200℃の場合でも、Ⅱ型無水石膏が生成していることから、試料は炉内の設定温度に近い温度まで到達していることが推察される。一方、炉内制御温度が500℃や600℃の条件であっても、無水石膏100%になっていないことから、試料全体が温度上昇しておらず、部分的な温度上昇となっていることが考えられる。今後、コストを下げるための効率的な焼成を行うためには、更なる均質加熱が課題となる。

4. まとめ

石膏型の有効活用を図ることを目的として、遠赤外線パドルドライヤーにて廃石膏の焼成試験を実施し、半水石膏および無水石膏への転化の様子を確認した。

- 1) 二水石膏、半水石膏、無水石膏を定量化するために、リートベルト解析を適用し、約2.5wt%以内の誤差で定量できることが明らかとなった。

- 2) 遠赤外線パドルドライヤーで焼成した結果、無水石膏に転化するためには、出口温度が約240℃以上となる焼成条件が必要であることがわかった。

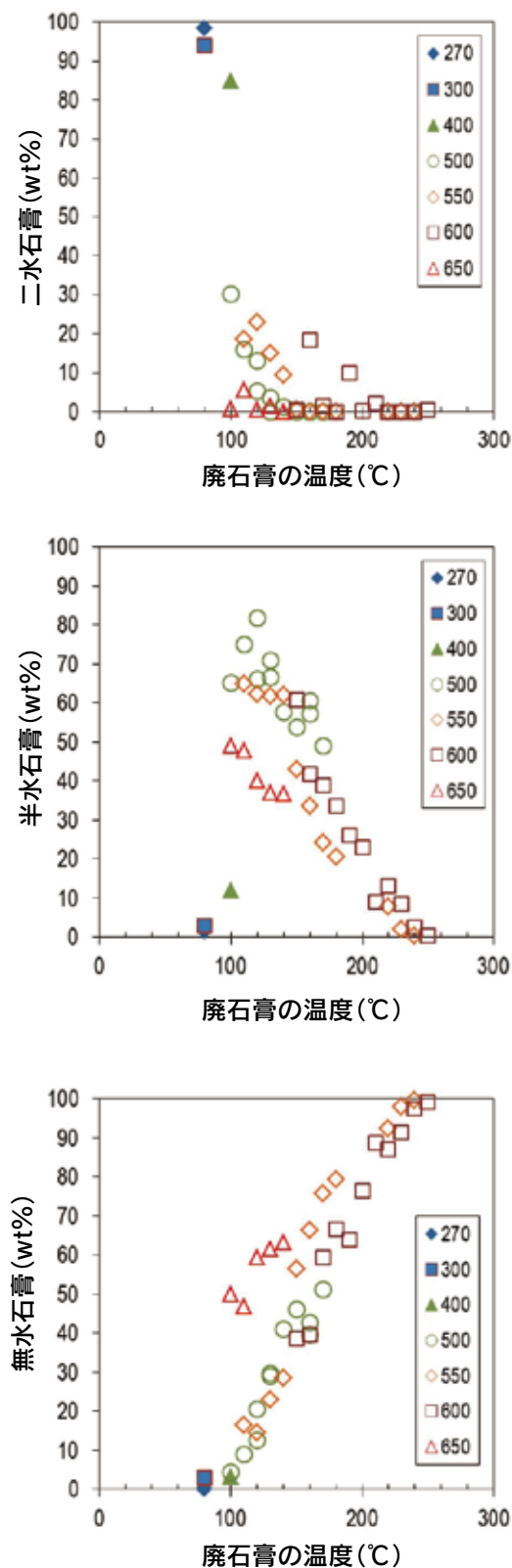


図4 出口温度と各相の生成割合

表3 遠赤外線パドルヒータの条件と定量結果

No.	フィーダー F(Hz)	炉内制御温度 (℃)	出口温度 (℃)	定量値(wt%)		
				無水	半水	二水
1	15	270	80	0.0	1.5	98.5
2	12	300	80	2.9	3.1	94.0
3	15	400	100	3.3	11.8	84.9
4	13	500	100	4.5	65.2	30.3
5	11.5	500	110	9.0	75.0	16.0
6	7	500	120	12.7	81.9	5.4
7	6.6	500	120	20.6	66.2	13.2
8	5	500	130	29.1	70.9	0.0
9	4.9	500	130	29.8	66.6	3.6
10	3.6	500	140	41.1	57.6	1.4
11	3	500	150	46.2	53.8	0.0
12	3.2	500	160	42.7	57.3	0.0
13	3	500	160	39.5	60.5	0.0
14	3.1	500	170	51.1	48.9	0.0
15	15	550	110	16.4	64.9	18.7
16	14	550	120	14.6	62.3	23.1
17	13	550	130	23.1	61.9	15.0
18	8.5	550	140	28.5	62.0	9.5
19	4.2	550	150	56.4	43.0	0.6
20	3.8	550	160	66.3	33.7	0.0
21	3.7	550	170	75.7	24.3	0.0
22	3.6	550	180	79.3	20.7	0.0
23	2.7	550	220	92.3	7.7	0.0
24	2.2	550	230	98.0	2.0	0.0
25	1.8	550	240	99.6	0.4	0.0
26	8	600	150	38.7	60.7	0.6
27	7.2	600	160	39.6	41.9	18.5
28	5.9	600	170	59.4	39.0	1.6
29	5.7	600	180	66.5	33.5	0.0
30	5.3	600	190	63.9	26.2	9.9
31	4.6	600	200	76.5	23.1	0.4
32	4.3	600	210	88.7	9.1	2.2
33	3.7	600	220	87.0	13.0	0.0
34	3.5	600	230	91.5	8.5	0.0
35	3.2	600	240	97.4	2.6	0.0
36	2.5	600	250	99.2	0.3	0.5
37	15~7	650	100	50.0	49.1	0.9
38	6.1	650	110	46.8	47.7	5.6
39	5.3	650	120	59.3	40.1	0.6
40	5.2	650	130	61.5	36.9	1.6
41	5.1	650	140	63.3	36.7	0.0

文 献

- 1) 小野雄策、廃石膏ボード類埋立における硫化水素ガスの発生とその防止対策、安全工学、49(4)、212-219(2010)。
- 2) 永石雅基、廃石膏のリサイクル技術と適正処理技術の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、59、40-41(2012)。
- 3) 無機マテリアル学会編、セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、p.142 (1995)。
- 4) 無機マテリアル学会編、セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、p.141 (1995)。