

# 廃石膏の効率的焼成と高付加価値化の検討

研究企画課 山口典男  
環境・機能材料科 高松宏行

## 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は、処分場の受入体制や環境配慮の観点から、重要な課題となってきた。持続的なリサイクルにおいて、再生処理コストの低減や高付加価値リサイクル品としての原料化が重要となる。そこで、コスト低減を目的にマイクロ波加熱による含水石膏の乾燥試験を行った。また、高付加価値化を目的に大気圧下での $\alpha$ 型半水石膏の生成の可能性について検討した。マイクロ波加熱乾燥において、含水している廃石膏は、600Wのマイクロ波加熱により2~3分で90℃以上になり、それに合わせて乾燥することが確認された。一方、 $\alpha$ 型半水石膏の合成では、水蒸気を焼成炉内に大量に送り込みながら廃石膏粉を熱処理することで $\alpha$ 型半水石膏の生成を確認した。

キーワード：廃石膏、リサイクル、マイクロ波加熱、 $\alpha$ 型半水石膏

## 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重な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<sup>1)</sup>ことから、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。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が、リサイクルを継続するためには、販売先の確保と同様に、コストをいかに下げるかが重要である。石膏型の焼成において、石膏型に含まれる水分(自由水)が多い場合、焼成コストが高くなる。自由水の除去に対し、水を直接加熱するマイクロ波加熱が有効であると考えられる。そこで、含水廃石膏のマイクロ波加熱挙動から、マイクロ波乾燥

の可能性を検討した。

また、強度の高い硬化体を作ることのできる $\alpha$ 型半水石膏(以下、 $\alpha$ 半水)を製造することができれば、高付加価値リサイクル原料としての利用も可能となる。 $\alpha$ 半水は、一般的にオートクレーブ(圧力釜)での蒸し焼き(水熱条件下)で製造される<sup>2)</sup>。圧力釜を使用せず、大気圧下で $\alpha$ 半水が合成できれば、企業が保有する連続炉(遠赤外線パドルドライヤー)での製造が可能となる。そこで、水蒸気を流入しながら大気圧下で廃石膏を焼成し、 $\alpha$ 半水合成の可能性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料

廃棄された陶磁器用石膏型(二水石膏)を破碎・粉砕し3mmの篩により0~3mmとしたものを供試材とした。結晶相は、粉末X線回折(スペクトリス社製EMPYREAN)測定により同定した。化学組成は蛍光X線分析装置(PHILIPS MagiX PRO)を用いて分析した。含水率は、廃石膏を60℃で12h乾燥した際の重量減少量から算定した。

## 2.2 マイクロ波加熱による乾燥試験

### 2.2.1 含水率の異なる廃石膏のマイクロ波加熱

廃石膏に水を所定量加え、含水率の異なるサンプル(0、3.6、10.2、17.8%)を調製した。サンプルをテフロンビーカーに25.0g入れ、電子レンジ(SHARP製HEALSIO(AX-SP1))にて600Wで所定時間加熱し、K熱電対をサンプルに差し込んで温度測定した。その後、できるだけ素早く重量も測定し蒸発水分量を算出した。なお、テフロンビーカーはマイクロ波加熱の効率が低く、廃石膏を選択的に加熱できるため選択した。

加熱効率( $\rho$ )については、投入エネルギーに対する受熱エネルギーの割合として式(3)にて算出した。受熱エネルギーは、「廃石膏と自由水の温度上昇に使われたエネルギー( $E_1$ )」(式(1))と「自由水の蒸発に使われたエネルギー( $E_2$ )」(式(2))の和とした。

$$E_1 = C_G \times M_G \times \Delta T + C_W \times M_W \times \Delta T \quad \dots (1)$$

$$E_2 = H \times \Delta M \quad \dots (2)$$

$$\rho = [(E_1 + E_2) / (W \cdot t)] \times 100 \quad \dots (3)$$

ここで、 $C_G$ は二水石膏の比熱( $1.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>3)</sup>、 $M_G$ は石膏の重量(g)、 $\Delta T$ は温度上昇(°C)、 $C_W$ は水の比熱( $4.19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>4)</sup>、 $M_W$ は含水量(g)、 $H$ は水の蒸発エンタルピー( $2258.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>5)</sup>、 $\Delta M$ は重量減少量(g)、 $W$ は加熱出力(W)、 $t$ は加熱時間(s)である。

### 2.2.2 結晶水の異なる廃石膏のマイクロ波加熱

石膏の結晶水の違いによるマイクロ波加熱状況を把握するために、含水率0%の二水石膏、半水石膏、無水石膏をそれぞれ25.0gテフロンビーカーに量りとり、電子レンジにより600Wで所定時間加熱した。温度計測、重量測定は前項の実験方法に準じて行った。なお、二水石膏は60°Cで12h乾燥したものを、半水石膏は130°Cで48h乾燥したものを、無水石膏は500°Cで20h加熱したものを使用した。加熱効率の算定は前項

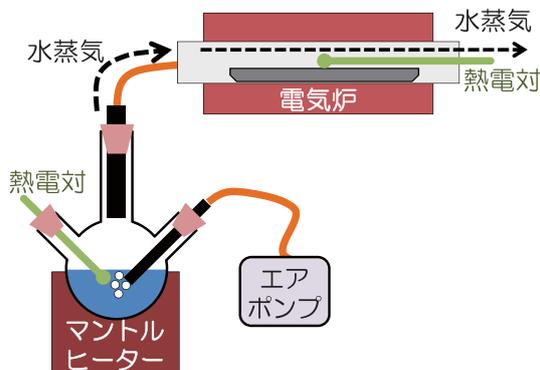
に準じて行った。なお、比熱は、半水石膏 $0.823(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$ <sup>3)</sup>、無水石膏 $0.732(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$ <sup>6)</sup>である。

## 2.3 $\alpha$ 型半水石膏の生成条件の検討

水蒸気を1気圧下で流しながら廃石膏を熱処理するための管状電気炉(以下、管状炉)の構成図および装置写真を図1に示す。水蒸気流量は、エアポンプを用いて0~7350ml/minと変化させた。また、水蒸気を発生するための湯煎の水温は60~95°C、廃石膏を加熱する管状炉の炉設定温度は150~300°Cとし、管状炉内の温度を熱電対にて測定した。ボート状に成形したステンレス箔に、廃石膏10.0gをのせ、所定条件に設定された管状炉にサンプルを投入し、所定時間(15、30、60min)熱処理した。

熱処理したサンプルは粉末X線回折にて構成相を確認後、リートベルト法<sup>7)</sup>にて各相の構成割合を求めた。また、構成相の99%以上が半水石膏であったサンプルにおいて示差走査熱量(DSC)(リガク製Thermo plus EVO2(DSC8231))測定を行い $\alpha$ 半水の生成状態を判定した。 $\alpha$ 半水の判定は、 $\beta$ 型半水石膏(以下、 $\beta$ 半水)に特有のⅢ型無水石膏(以下、Ⅲ型無水)からⅡ型無水石膏(以下、Ⅱ型無水)への転移ピーク(350~450°C付近)面積の減少を基に行った。また、上記ピーク面積の最も小さなもの( $\alpha$ 半水:多)と大きなもの( $\alpha$ 半水:少)について、電子顕微鏡観察(日本電子製JSM-7100F、以下SEM)を行った。比較のため、受け入れた原料(廃石膏)についてもSEM観察した。

水蒸気流中で合成した $\alpha$ 半水の特徴を把握するために、混練水量、曲げ試験、硬化体の組織観察、細孔径分布測定を行った。混練水量は、試験管に水5.0gをいれ、そこに合成した $\alpha$ 半水を少しずつ加え液面まで到達した際の石膏の重さと水の比率(水/石膏)で求めた。



(a) 構成図



(b) 外観写真

図1 水蒸気流通式管状電気炉の構成図と外観

表1 曲げ試験片の配合組成

	再生石膏	市販石膏	水
市販石膏	—	100	70
α半水(15)	15	85	80
α半水(30)	30	70	92
β半水(15)	15	85	75
β半水(30)	30	70	80

なお、石膏は末粉碎のまま使用した。3点曲げ試験(島津製作所製オートグラフAG-2000G)は、合成したα半水を市販石膏に対し15wt%または30wt% 混合し所定量の水(表1)を加え混練し、10×10×100mmの型枠に流し込み作製した曲げ試験片5本を用いて行なった。曲げ試験で破壊したサンプルを用いて、電子顕微鏡による破面の組織観察および水銀圧入法による細孔径分布測定(Quantachrome製PoreMaster 60GT)を行った。なお、測定には曲げ試験を実施した5本の中で真ん中の強度を示したサンプルを使用した。細孔分布測定には、3mm程度の大きさの粒に破碎し使用した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 原料

本研究で使用した廃石膏は、全て二水石膏であった。また、化学組成を表2に示す。石膏の構成成分以外に、わずかではあるがSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを含んでいた。また、含水率は2.1wt%であった。

#### 3.2 マイクロ波加熱による乾燥試験

##### 3.2.1 含水率の異なる廃石膏の加熱挙動

各含水率の廃石膏を600Wでマイクロ波加熱した時のサンプル温度変化を図2に、重量変化を図3に示す。自由水を含むサンプルは加熱直後から急激な温度上昇を示し、30 s後には80℃以上となり、120 sで約100℃となった。その後加熱時間が長くなっても、サンプル温度は約100℃のままであった。一方、含水率が0%のサンプルでは、温度上昇の様子が自由水を含むサンプルとは明らかに異なり、300 sの加熱でも約50℃までしか温度上昇しなかった。また、サンプル重量は60 s付近から減少し始め自由水の蒸発が開始し、含水率18%のサンプルにおいて、約5minで自由水を除去

表2 廃石膏の化学組成 (wt%)

SO <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
52.7	46.2	0.60	0.24	0.05	0.05	0.05

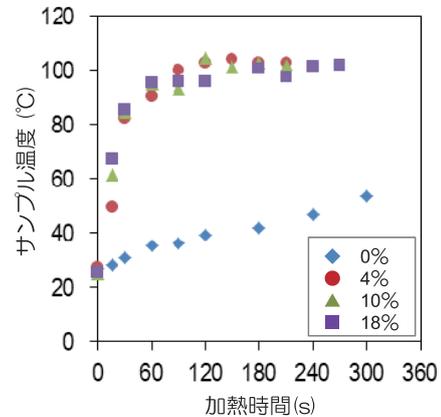


図2 600Wマイクロ波加熱による廃石膏の温度変化

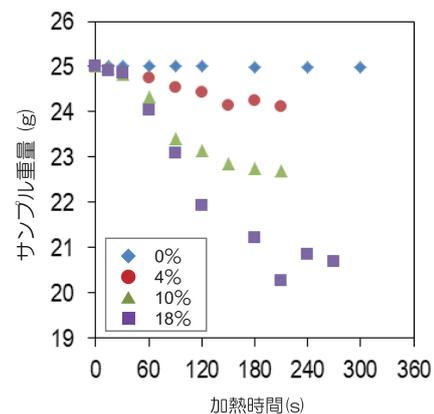


図3 600Wマイクロ波加熱による廃石膏の重量変化

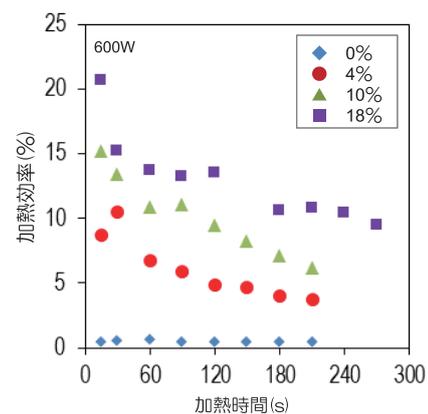


図4 含水率の違いによる加熱効率

できた。

次に、各時間における加熱効率を図4に示す。含水率18%のサンプルでは効率が約20%~10%となり、含水率4%のサンプルでは約10%~4%と時間とともに低下した。このことより、含水率が高いほど加熱効

率が高く、蒸発の進行とともに効率が低下することがわかった。含水率が高いほど効率よくエネルギーを吸収することから、自由水の多い廃石膏の乾燥にマイクロ波加熱が有効であることが示唆された。

### 3.2.2 結晶水の違いによる加熱挙動

含水率0%である二水石膏、半水石膏、無水石膏を600Wで加熱した時のサンプル温度を図5に示す。加熱による急激な温度変化はなく、どのサンプルにおいても直線的に温度が上昇している。また、結晶水が少ないサンプルほど温度上昇が速いことがわかった。この要因のひとつとして、結晶水が少ない方が、比熱が小さく温度上昇しやすいことが考えられた。加熱効率は加熱初期において、無水石膏の方が高いことがわかるが、加熱時間とともに0.4%に収束していることがわかった(図6)。容器として使用したテフロンビーカーの加熱効率が0.3%でありほぼ同じ値を示したことから、水分を全く含まない石膏自体はマイクロ波による加熱が起こりにくいことが推察された。

このように、廃石膏のマイクロ波加熱において、自由水はマイクロ波により熱せられやすいが、石膏に含まれる結晶水へのマイクロ波の作用は非常に小さく、結晶水の脱水にはマイクロ波は適していないことが考えられた。

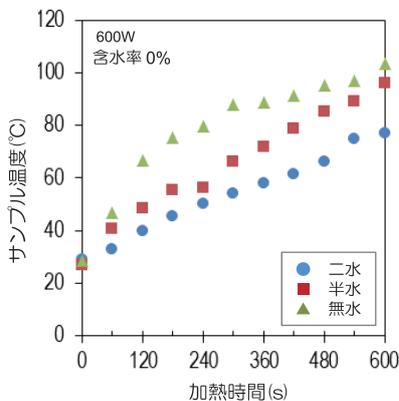


図5 結晶水の異なる廃石膏の温度変化

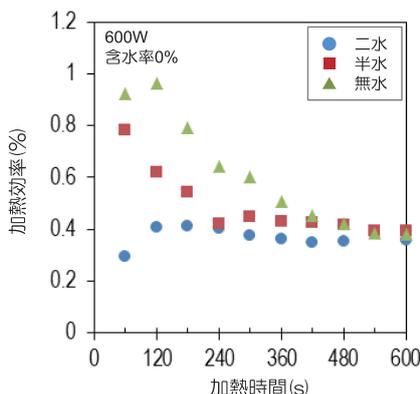


図6 結晶水の異なる廃石膏の加熱効率

### 3.3 α型半水石膏の生成条件の検討

#### 3.3.1 水蒸気流量と熱処理温度の影響

湯煎温度80℃、水蒸気流量0、560、2430、7350ml/minにおける熱処理時間に対する半水石膏の生成割合の変化を図7に示す。管状炉設定温度(以下、炉設定温度)300℃では、水蒸気流量によらず15minでほぼ全量が半水石膏になっており、熱処理時間の経過とともに半水石膏が減少し無水石膏が生成した。また、炉設定温度200℃でも同様に、水蒸気流量の違いはほとんど影響せず、温度の影響が大きいことがわかった。一方、炉設定温度150℃では、水蒸気流量により半水石膏の生成速度は著しく異なり、水蒸気流量が2430ml/min以上では、熱処理時間60minでも半水石膏の生成が100%にはならなかった。実際の炉内温度を確認したところ、流量が560ml/minでは127℃であったのに対し、2430ml/minでは117℃、7350ml/minでは106℃と低くなっていたため、実際の炉内温度と半水石膏の生成状況の関係を整理した。熱処理時間60minにおける炉内温度に対する半水石膏の生成割合の関係を図8に示す。炉内温度が120~170℃の範囲で半水石膏の生成割合が100%となり、180℃以上で緩やかに半水石膏が減少しⅡ型無水が生成した。β半水からⅡ型無水が生成するには約350℃以上での加熱が必要である。また、α半水では、200℃付近の加熱で脱水に伴い、Ⅱ型無水が生成することが知られており<sup>9)</sup>、α半水の生成の可能性が示唆された。

半水石膏の生成率がほぼ100%であった条件(湯煎80℃、炉設定温度200℃、処理時間60min)のサンプルにおいて、α半水の生成に及ぼす水蒸気量の影響を確認するために、DSC測定を行った結果を図9に示す。350~450℃付近の発熱ピークはβ半水によるものであり、α半水では現れなくなる<sup>9)</sup>。水蒸気流量が多くなるにしたがいピークが小さくなり、β半水の生成量が減少しており、α半水の生成が示唆された。一方、β半水は半水石膏からⅢ型無水への転移(140℃付近の吸熱ピーク)直後に発熱ピークを示すことが知られている<sup>9)</sup>。しかしながら、どのサンプルにおいても、明瞭な発熱ピークが確認できなかったことから、一般的なα半水とは異なった状態である可能性が推測された。

そこで、DSCの測定でβ半水に起因する350℃付近の発熱量が最も小さいサンプル(湯煎80℃、流量7350ml/min、炉設定温度200℃、処理時間60min)と最も大きいサンプル(湯煎60℃、流量7350ml/min、

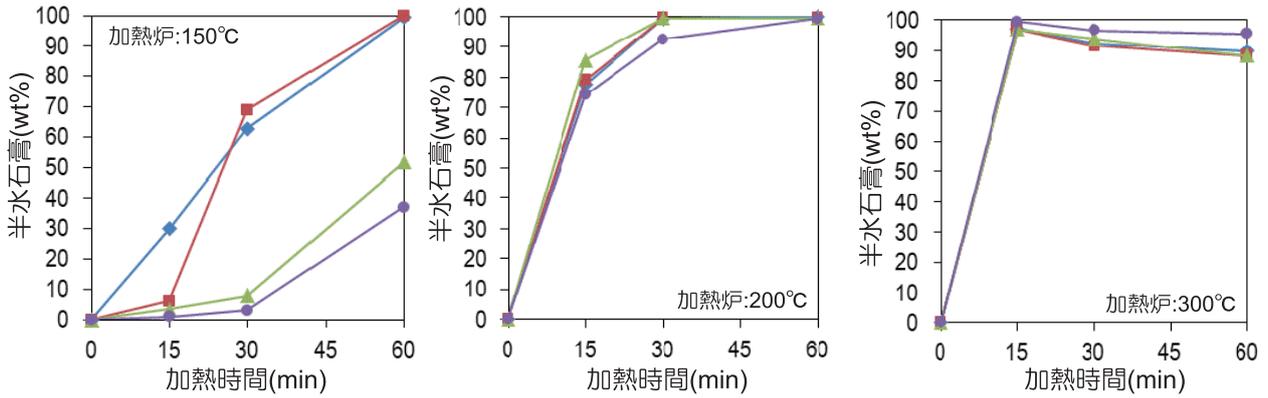


図7 各種処理条件における半水石膏の生成の経時変化

(◆0mL/min、■560mL/min、▲2430mL/min、●7350mL/min)

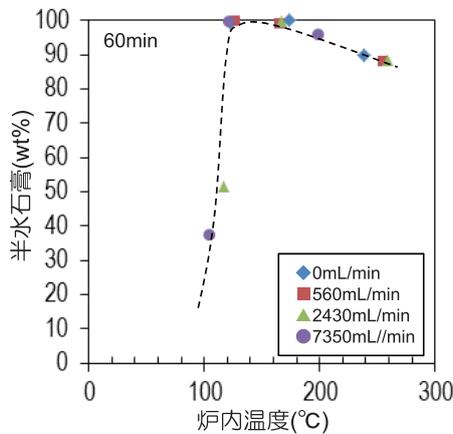


図8 炉内温度と半水石膏生成の関係

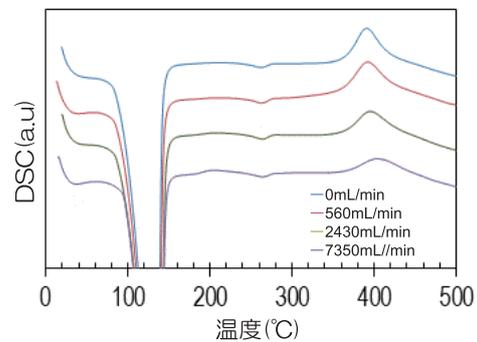


図9 水蒸気処理した廃石膏のDSC

(湯煎80°C、炉設定温度200°C、処理時間60min)

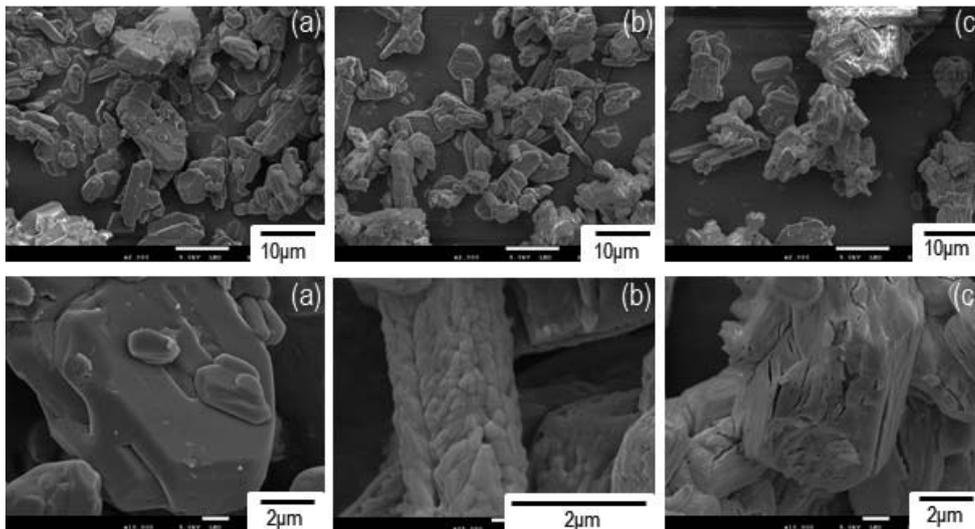


図10 各種処理した廃石膏のSEM写真

(a)原料、(b)水蒸気処理(α半水:多)、(c)水蒸気処理(α半水:少)

炉設定温度250°C、処理時間60min)のSEM写真を図10に示す。両サンプルともに粒子サイズは原料とほぼ同じであったが、β半水を多く含むサンプルでは、表面にクラックができていたのに対し、α半水が生成したと考えられるサンプルでは表面にサブミクロンの

結晶が生成していた。水熱処理で生成するα半水は粒成長するが、水蒸気流中で生成したα半水は粒成長が確認されず、微細な結晶を生成していた。このため、DSCにおいて一般的なα半水の挙動とは異なった結果になったと考えられた。

表3 再生石膏配合硬化体の物性値

	3点曲げ強さ (MPa)	細孔容積 (cc/g)	メディアン径 ( $\mu\text{m}$ )
市販石膏	6.82	0.470	1.55
$\alpha$ 半水(15)	6.10	0.541	1.20
$\alpha$ 半水(30)	5.00	0.662	0.93
$\beta$ 半水(15)	6.08	0.511	2.46
$\beta$ 半水(30)	6.42	0.558	1.80

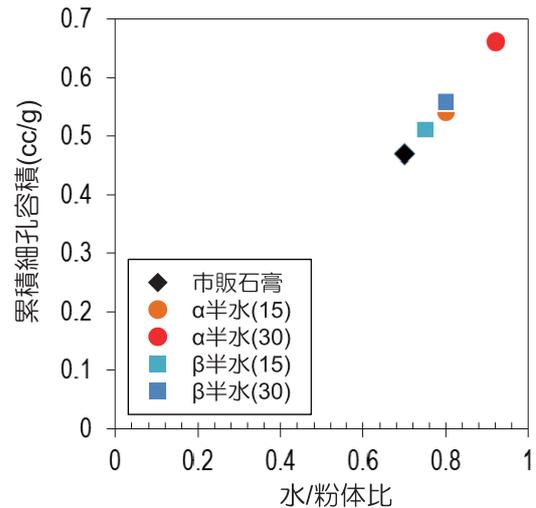


図11 混練水と細孔容積の関係

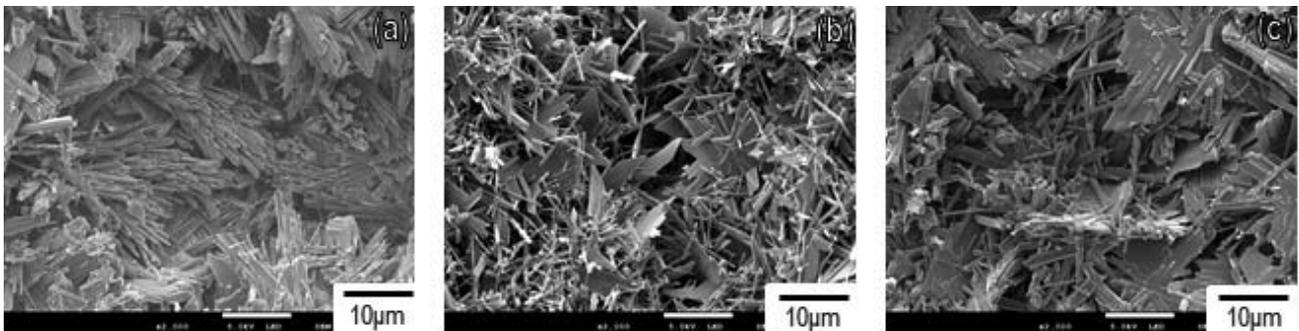


図12 石膏硬化体のSEM写真

(a) 市販石膏のみ、(b)  $\alpha$ 半水30%配合、(c)  $\beta$ 半水30%配合

### 3.3.2 合成した半水石膏の硬化体評価

硬化体の作製にあたり事前に混練水比を確認した。水蒸気流中で合成した $\alpha$ 半水の混練水比は1.29、比較として乾燥機(130 $^{\circ}\text{C}$ 、20h)にて脱水した $\beta$ 半水の混練水比は1.05となり、 $\alpha$ 半水では0.2以上も多くの水が必要であることが分かった。一般的に水熱合成された $\alpha$ 半水は粒成長することで混練水比が低くなるが、SEM観察の結果から本研究の $\alpha$ 半水では粒成長していないため、混練水比を低減することができなかったと考えられる。

次に、 $\alpha$ 半水、 $\beta$ 半水をそれぞれ所定量市販石膏に混合し硬化したサンプルの3点曲げ試験、細孔容積、メディアン径を表3に示す。市販石膏の曲げ強さは6.8MPaであるのに対し、 $\alpha$ 半水では、配合量の増加にしたがい、強度が減少する傾向が確認され、30%配合で5.0MPaとなった。一方、 $\beta$ 半水では $\alpha$ 半水より緩やかに強度が減少し、30%配合で6.4MPaであった。

細孔容積は、再生石膏の配合量の増加により増えている。一方、細孔径については、 $\alpha$ 半水を配合することで小さい方にシフトし、 $\beta$ 半水を配合することで大

きい方にシフトする傾向が確認されたが、半水石膏の形態により、なぜこのような違いが生じたかは不明である。

混練水(水/粉体比)と細孔容積の関係(図11)より、細孔容積は混練水量に比例していることがわかる。本研究で合成した $\alpha$ 半水では混練水を多く必要とした結果、細孔容積の増加につながり、強度が低下したものと考えられた。 $\alpha$ 半水は上述のとおり粒成長を示さず、表面に微細な結晶を形成しており、この結果、混練水量が多く必要であったと推察され、結果的に強度に影響示したと考えられた。

硬化体破断面のSEM写真を図12に示す。針状結晶がどの試料にも確認されるが、市販石膏のみで作製した硬化体に比べ、 $\alpha$ 半水を30%配合した硬化体では、針状結晶が細く小さいことがわかる。 $\beta$ 半水を30%配合したものは、市販石膏のみの硬化体に近い針状結晶をしている。今回合成した $\alpha$ 半水は、サブミクロンの微細な結晶であることを考慮すると、溶解速度が速くなり、多くの結晶核を生成することで、比較的小さな結晶が多くなった可能性が推測された。

## 4. まとめ

廃石膏の有効利用を図るために、マイクロ波による自由水除去、 $\alpha$ 型半水石膏の大気圧合成について検討し以下の結果を得た。

- (1) 含水率が0%の廃石膏においては、温度上昇が極めて緩慢であるのに対し、含水率が高いほど加熱効率が高く、含水率の高い廃石膏では、マイクロ波加熱による乾燥が有効であった。
- (2) 結晶水量の異なる二水石膏、半水石膏、無水石膏のマイクロ波加熱において、結晶水が少ないほど温度が上がりがやすいことが分かった。このことから、結晶水へのマイクロ波の作用はほとんどないことがわかった。
- (3) 大気圧下で水蒸気を導入しながら焼成することで、サブミクロンの $\alpha$ 半水石膏の生成の可能性が示唆された。なお、今回の実験における最適条件は、水蒸気流量7350mL/min、水蒸気用湯煎温度80℃、炉内温度約123℃、処理時間60minであった。
- (4) 水蒸気流中にて200℃以上で熱処理した廃石膏には、II型無水石膏が含まれることが確認された。これは、水蒸気流中での処理により $\alpha$ 半水石膏が生成したことに起因していると考えられる。
- (5) 水蒸気流中で合成した $\alpha$ 半水を配合した硬化体の強度は、未配合のもの(市販石膏のみ)よりも低下した。この要因として、混練水の増加に伴う細孔容積の増大が影響していると考えられた。

## 付記

本研究は長崎県産業振興財団 平成29年度ナガサキ型新産業創造ファンド事業に関連して、有限会社県央リサイクル開発が実施した「廃石膏の効率的焼成と高付加価値化の検討」の一部を受託研究として実施したものである。

## 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) 三津木力、喜多正義、オートクレーブによる焼石膏の製出について、石膏と石灰、1953(11)、505-509(1953).
- 3) 日本化学会編、化学便覧 基礎編 II(改訂3版)、p.242 (1991).
- 4) 国立天文台編、理科年表(平成14年)、p.506 (2001).
- 5) 国立天文台編、理科年表(平成14年)、p.509 (2001).
- 6) 日本化学会編、化学便覧 基礎編 II(改訂3版)、p.248 (1991).
- 7) 山口典男、梶原秀志、梅本昌秀、廃石膏のリサイクルに関する基礎的検討、長崎県窯業技術センター研究報告、64、24-27(2016).
- 8) 宮崎秀甫、半水セッコウの加熱変化、工業化学雑誌、69(1)、pp.9-11 (1966).
- 9) 宮崎秀甫、半水せっこうからII型無水せっこうへの転移、Gypsum&Lime、99、pp.59-64(1969).