

# 廃石膏のリサイクルに係る調査研究

環境・機能材料科 山口 典男

## 要 約

陶磁器の製造過程で利用される石膏型のリサイクルを目的とし、使用型の農業利用および多孔体の作製について検討を行った。農業利用においては、肥料としての利用には法令上の制限があるが、土壌改良資材であれば法令上の制限がないことがわかった。また、廃石膏からの重金属等の溶出はなく、pHも中性領域であり、資材として利用できる可能性があることが確認された。起泡剤を用いた多孔体の作製では、嵩密度が $0.3\text{g/cm}^3$ 程度の軽い素材を作製でき、熱伝導率も約 $0.12\text{W/mK}$ と断熱特性を示すことが分かった。また、ケース型に含まれる有機物は2%程度であり、約 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ の焼成で除去できることがわかった。

キーワード：廃石膏型、使用型、ケース型、リサイクル、農業利用、多孔体

## 1. はじめに

陶磁器を量産するために、生地成形において石膏型(使用型)が利用されているが、使用回数が増すにつれて摩耗などが進み、数十回から百回程度使用したら廃棄処分されている。廃石膏型は産業廃棄物として、安定型最終処分場に処分されてきた。しかしながら、最終処分場の容量の問題や、石膏ボードと同じ石膏から構成されていることによるリスク管理の観点から安定型最終処分場が受入れしないなど、処分費用の負担につながる懸念されている。これまでセメントの凝結調整材としての石膏の利用<sup>1)</sup>などが検討されてきたが、輸送コストの問題などからリサイクルシステムとして継続できていない状況である。そこで、新たな利用方法である農業利用や機能性素材として多孔体の作製について検討した。

また、使用型以外にケース型のリサイクルについても今後課題解決していく必要があるため、性状把握をするために、ケース型の化学分析などを行った。

## 2. 調査・研究内容

### 2.1 農業利用の可能性

農業用資材として、石膏が肥料として利用されている現状を踏まえ、廃石膏型の農業用資材としての利用可能性について、大学(農学部)、農業資材企業、農業関連団体、農林技術開発センター、展示会等にて調査、情報収集を行った。

### 2.2 廃石膏型(使用型)の分析

実際に使用された使用型(3mm以下に破碎、以下、廃石膏型粉)について、不純物等を把握するために蛍光X線分析(スペクトリス社製、Zetium)を行った。また、比較として、石膏型の原料となる半水石膏(ノリタケ製)についても併せて実施した。

石膏の農業利用を想定し、廃石膏型粉の水への溶解度とその時のpHを測定した。ポリ容器に蒸留水100g、石膏10gを入れ $25^\circ\text{C}$ で6時間振とうした。振とう速度は100往復/minとした。廃石膏型の粒度を $425\mu\text{m}$ 以下、 $425\mu\text{m}\sim 1.18\text{mm}$ 、 $1.18\text{mm}\sim 2.36\text{mm}$ にそれぞれ分級したものを使用した。また、浸漬前に

50°Cで2日間乾燥し自由水を除去した。比較として、石膏型の原料である半水石膏に水を混合(水/石膏粉比=70wt%)、硬化したバージン材についても同様に行った。

廃石膏型粉から重金属類の溶出を確認するために、溶出試験を西部環境調査(株)に依頼した。前処理は、環境庁告示第13号<sup>2)</sup>の第一検液の作成の試料液Iに従い、廃石膏型粉は425 $\mu$ m~1.18mmに分級したものを使用した。

### 2.3 廃石膏型粉を利用した多孔体の作製

廃石膏型を425 $\mu$ m以下に粉砕分級した粉末を、110°Cで乾燥し半水石膏(廃半水石膏粉)とした。水道水に起泡剤(セメント用界面活性剤系、マイクロフォームS-3、宝通商製)を所定量加え、軽くかき混ぜた後、廃半水石膏粉を所定量加え、ハンドミキサーにて5分間攪拌し泡立てた。混練物をシリコン樹脂製トレーに流し込み、室温にて固化した。このとき、配合比率は、水/廃半水石膏粉比90~110%、起泡剤/廃半水石膏粉比0~2%とした。

得られた多孔体の嵩密度と熱伝導率(京都電子工業製、Kemtherm QTM-D3)をそれぞれ測定した。なお、各測定には、自由水を除去したものを使用した。また、気孔の様子を確認するために、各多孔体をエポキシ樹脂に埋入、断面研磨した試料を電子顕微鏡(日本電子製、JSM-7100F)にて観察した。

### 2.4 ケース型の分析

使用型を製造する際に用いられるケース型には、有機物が含まれているため、使用型と同様なリサイクルが難しい。そこで、廃ケース型、ケース型用原料、製造過程で廃棄されたケース型用石膏を対象として、蛍光X線分析(スペクトリス社製、Zetium)、元素分析(サーモフィッシャーサイエンティフィック製、FLASH2000)、熱分析(リガク製、TG-DTA8121)測定を行った。また、ケース型用原料の電子顕微鏡観察を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 農業利用の可能性

肥料として農業利用される石膏は、「リン酸石膏」と呼ばれるリン酸を生産する際に副産される石膏

で、肥料取締法<sup>3)</sup>にて制限されており、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、F、SiO<sub>2</sub>などの不純物2~5%ほど含む<sup>4)</sup>。吉野石膏の「ダーウィン」、片倉コープアグリの「畑のカルシウム」などが肥料として流通している。石膏はカルシウムの供給を主に担うが、他の石灰質肥料(消石灰や石灰石など)と比べ、土壌のpHを上げずにカルシウムを供給できる特徴を有している。ジャガイモは土壌のpHが高くなると、病気になりやすくなる<sup>5)</sup>ため、石膏の利用が適している代表的な植物のひとつである。

一方、廃石膏型と同様に石膏を主成分とした製品に石膏ボードがある。年間約112万トン(2014年)<sup>6)</sup>排出されており、今後も伸び続けると予測されており、そのリサイクルが課題となっている。リン酸石膏以外は肥料としての利用ができないため、石膏再生協同組合では廃石膏ボード土壌改良材として、2011年から検討を進めてきており、ガイドライン<sup>7)</sup>を策定し、再生石膏「エコカル」として販売している。廃石膏型は非常に純度の高い素材である(3.2参照)ことから、同様に土壌改良資材としての有効利用が期待できるが、安全性、コスト、土壌の凝結など長期的な影響を精査していく必要がある。

### 3.2 廃石膏型(使用型)の分析

廃石膏型粉と半水石膏(原料)の化学組成を表1に示す。原料は半水石膏、廃石膏型は二水石膏であるが、結合水を除いた組成を表示している。不純物は主にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で合計1%程度であり、高純度な石膏であることがわかる。

廃石膏型粉の水への溶解特性を表2に示す。粒度によらずpHは6.2~6.5で中性であり、バージン材とほぼ同じであった。またCa<sup>2+</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度は、それぞれ350mg/L、1500mg/Lで粒度およびバージン材によらずほぼ同じであった。なお、石膏の溶解度は、0.208g/100g-水<sup>8)</sup>であり、粒度によらず6時間の振とうで飽和状態となっていることが確認された。このように、廃石膏型粉においても、バージン材と同様な溶解特性を示し、pHを高めることはなく、pH調整材としての土壌改良材の可能性が示唆された。

粒度425 $\mu$ m~1.18mmに調製した廃石膏型粉からの金属イオンの溶出試験結果を表3に示す。カドミウム、ヒ素、フッ素、水銀、六価クロム、鉛はそれぞれ検出限界以下であった。石膏ボードを原料とする

表1 使用型の化学組成

	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	SrO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
原料半水石膏	54.7	45.0	0.15	0.02	-	-	0.03	0.01	-
廃石膏A	53.0	45.6	0.66	0.07	0.09	0.18	0.08	0.2	0.03
廃石膏B	54.1	44.5	0.83	0.34	0.07	0.06	0.04	0.03	0.08
廃石膏C	54.8	45.0	0.06	0.05	0.03	0.01	0.04	0.03	0.01

表2 各石膏粉の溶解特性

サンプル	粒径	pH	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)
廃石膏型	<425μm	6.45	355.8	1484.5
	425μm ~ 1.18mm	6.26	346.1	1469.8
	1.18mm ~ 2.36mm	6.15	336.8	1438.6
バージン材	<425μm	6.69	355.1	1494.9
	425μm ~ 1.18mm	6.83	348.1	1465.0
蒸留水	-	6.35	0.1	0.4

表3 廃石膏粉の重金属溶出量と各溶出基準

	カドミウム	ヒ素	フッ素	水銀	六価クロム	鉛
廃石膏型	<0.009	<0.03	<0.08	<0.0005	<0.1	<0.03
基準 1 <sup>1)</sup>	0.09	0.3	-	0.005	1.5	0.3
基準 2 <sup>2)</sup>	0.01	0.01	0.8	0.0005	0.05	0.01

1) 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令別表第1

2) 土壤環境基準別表

「エコカル」ではこれまでの検討の結果、ガイドライン第4版において、カドミウム、ヒ素、フッ素の溶出、含有量を把握することとしている。産業廃棄物の埋立基準および土壤環境基準を表3に併せて示す。廃棄物単味を評価する埋立基準では、どのイオンも基準値を下回り問題ないことが確認された(フッ素は基準値がない)。また、土壤環境基準においては、石膏ボードのガイドラインでは、利用模擬試料として、使用を想定する土壤に対して、エコカルを10%配合した試料で評価している。今回の溶出結果は検出限界以下であり直接判断はできないが、エコカル同様に廃石膏型の粉末を10%土壤に配合した上で評価するとした場合、どのイオンも問題ないと推定される。

このように pH 測定や重金属の溶出試験から、廃石膏型粉の土壤改良資材への利用の可能性が高いと考えられた。実用化に向けて長期的な影響(土壤の

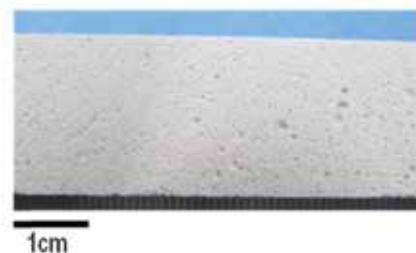


図1 廃石膏多孔体断面  
(水/廃石膏=100%, 起泡剤/廃石膏=1%)

凝結など)や実際の作物への影響などの評価、検討が今後の課題となる。

### 3.3 廃石膏型粉を利用した多孔体の作製

起泡剤を用いて作製した廃石膏多孔体の外観写真の一例を図1に示す。白色で気孔を目視でも確認できる多孔体となっている。

水および起泡剤の配合量を変化させた際の嵩密度および熱伝導率を図2、図3に示す。起泡剤を加え

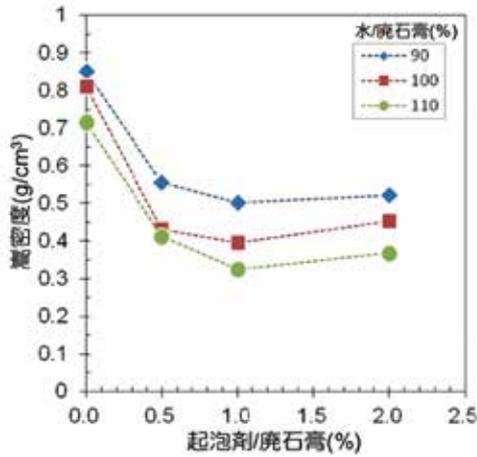


図2 各配合における多孔体の嵩密度

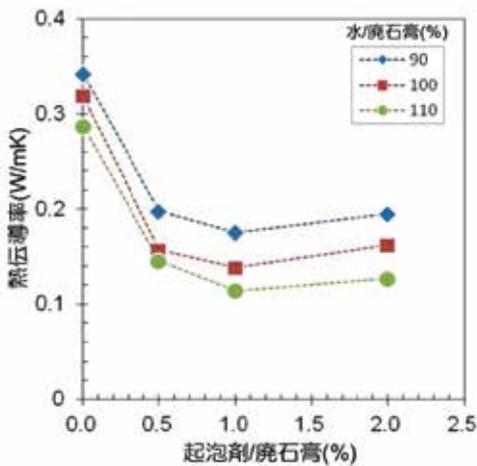


図3 各配合における多孔体の熱伝導率

ることで未配合に比べ嵩密度は最大40%程度減少したが、起泡剤を加えすぎる(2%)と水/廃半水石膏粉比にかかわらず嵩密度の上昇が確認された。また、熱伝導率も同様な傾向を示し、起泡剤1%で約0.12W/mKまで減少した。一般的な軽量コンクリート材(ALC)の熱伝導率は0.17W/mK<sup>9)</sup>(嵩密度0.5~0.6g/cm<sup>3</sup>)で同程度以下となることが分かった。また、水の配合が多いほど明らかに嵩密度および熱伝導率が減少した。

図4に起泡剤1%における水の配合比の異なる試料断面のSEM写真を示す。樹脂埋入を行ったことから、黒く見える部分が気孔である。水の配合が多くなると気孔が多くなると同時に気孔も大きくなる傾向が確認された。図5に水の配合比110%で起泡剤の配合量が異なるサンプルのSEM写真を示す。起泡剤が0%の場合にはもちろん大きな気孔は確認されない。起泡剤2%では、1%と同様に300μm程度の大きな起泡が確認されるが100μm程度の小さい気孔が少ない傾向が確認され、嵩密度が2%で高くなる傾向と一致した。

### 3.4 ケース型の分析

ケース型用石膏(ケース原料)および廃ケース型、製造過程で廃棄されたケース用石膏(廃棄品)の化学組成を表4に示す。ケース原料の測定においては軽元素も測定対象としたため、プレス成形したサンプルを真空中にて実施した。廃ケース型や廃棄品に

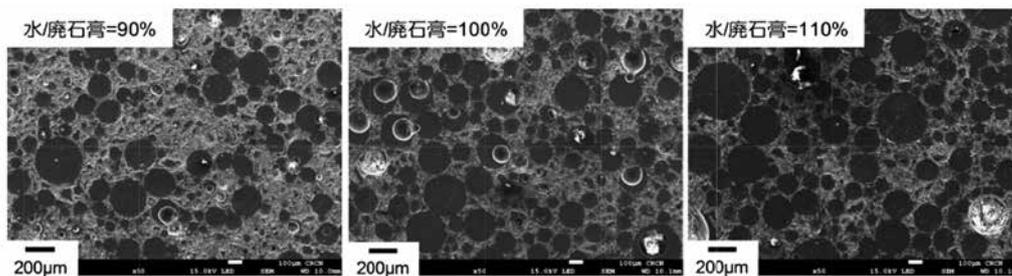


図4 起泡剤1%配合した多孔体の断面組織

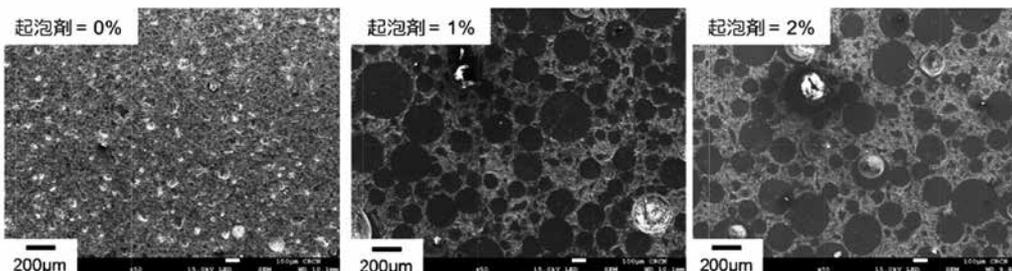


図5 水/廃石膏比110%の多孔体の断面組織

表4 各ケース型石膏の化学組成

(wt%)

		SO <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SrO	SiO <sub>2</sub>	Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	C
ケース型用 石膏原料	A	59.7	36.4	0.13	0.09	0.04	0.04	0.01	0.01	0.05	0	3.54
	B	59.8	36.7	0.21	0.02	0.07	0.03	0.02	-	0.07	0.07	3.01
廃ケース型	表面 付近	53.6	45.8	0.27	0.12	0.16	0.02	0.04	0.01	-	-	-
	内部 付近	53.6	45.8	0.29	0.11	0.10	0.08	0.03	0.03	-	-	-
製造過程で廃棄された ケース用石膏		53.5	46.0	0.20	0.16	0.06	0.07	0.02	-	-	-	-

※原料はプレス成形後、真空中で測定。原料以外は、マイラーフィルムに乗せて、He中で測定。

表5 各ケース型石膏の元素分析

(wt%)

		C	H	S	N
ケース型用 石膏原料	A	0.68	0.75	18.7	1.00
	B	0.61	0.76	18.9	0.93
廃ケース型	表面 付近	0.84	2.36	16.2	0.50
	内部 付近	0.69	2.28	15.7	0.76
製造過程で廃棄された ケース用石膏		0.59	2.32	17.1	0.71
使用型用石膏原料		0.07	0.66	18.4	0.31

表6 熱分析より求めた各ケース型石膏の構成割合

(wt%)

		CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	有機物*
ケース型用 石膏原料	A	92.8	5.7	1.5
	B	92.8	6.0	1.3
廃ケース型	表面 付近	80.1	18.1	1.9
	内部 付近	78.5	19.6	2.1
製造過程で廃棄された ケース用石膏		79.0	19.2	1.8

※有機物の重量は、200°C以降の重量減少とした

については、マイラーフィルムの上に粉を設置し、Heガス中で測定したデータである。ケース用原料は炭素として約3%含まれていた。一方、廃ケース型および廃棄品の不純物は、ケース原料とほぼ同程度であり、ケース型の製造・使用において、不純物成分の混入はほとんどないことが分かった。

元素分析の結果を表5に示す。比較として、使用型用原料(半水石膏)の結果も併せて示す。水素(H)の違いは、結水量(半水および二水)の違いである。炭素(C)、窒素(N)については、使用型原料よりもケース型原料が多くなっており、有機物を含んでいることが確認された。

ケース型原料のSEM写真とEDX分析結果を図6に示す。角ばった粒子(分析点b)は、Ca, S, Oから構成されており、石膏であることがわかる(Cはカーボン蒸着を行ったため検出)。一方、球状粒子は数十μmの大きさがあり、EDXの結果からC, N, Oが含まれることが分かった。この球状粒子が有機物であり、上述の元素分析の結果と同様にNを含むことが確認された。

ケース型原料と廃ケース型(内部)の熱分析結果を図7に示す。ケース型原料では、結水(半水)の脱水(100°C付近)の後、380°C付近に熱量変化を伴う重量減少が確認された。その後650°C付近まで緩やかに重量減少した。380°Cの重量減少は、SEMで確認された球状粒子が燃焼したものと推測され、その後の緩やかな重量減少は、燃焼残渣(炭化物)が燃焼除去されたためと推測される。

一方、廃ケース型(内部)では、結水(二水)の脱水(100°C付近)の後、ケース型原料とは異なり、はっきりとした熱量変化をとまわず、350°C付近から緩やかな重量減少が確認された。ケース型原料に水が混ざられた際に、溶解などの状態変化をおこしたため、380°C付近の明瞭な重量減少が確認されなかったと推察された。

また、熱分析の測定結果から、結水量および有機物量を求めた結果を表6に示す。廃ケース型に含まれる有機物の含有量は2.0%程度であることが分かった。

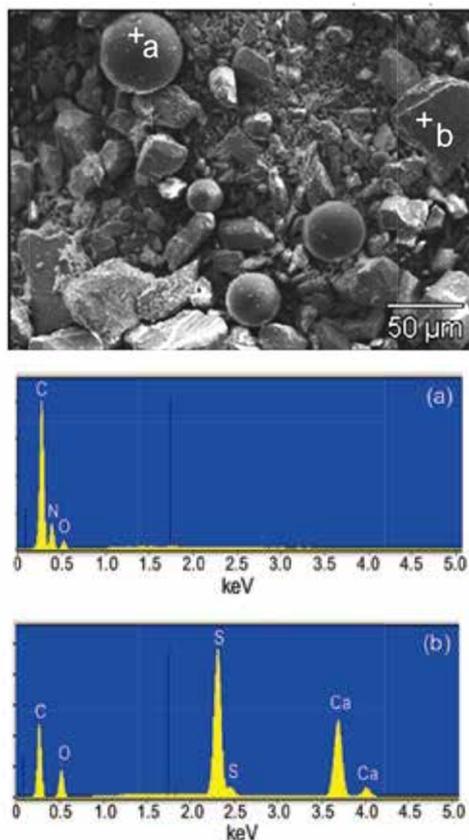


図6 ケース型原料のSEM写真と各分析点の検出元素

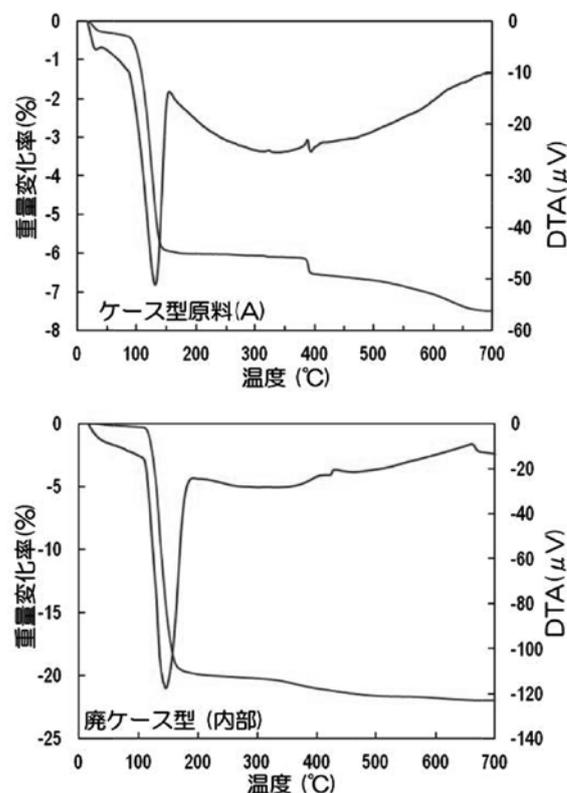


図7 ケース型原料および廃ケース型のTG-DTAパターン

#### 4. まとめ

- 1) 使用型の農業利用としては、肥料は法令上難しく、土壌改良資材としての利用が想定された。重金属の溶出はなく、pHも中性であることなどから土壌改良資材としての利用の可能性が高まった。
- 2) セメント用起泡剤を利用することで、多孔質素材を作製できることを確認した。得られた多孔体は、嵩密度約 0.3g/cm<sup>3</sup>、熱伝導率 0.12W/mK で軽量建材と同程度の値となった。
- 3) ケース型に N を含む有機物が配合されており、完全除去するためには、500～600°Cで焼成する必要があることが分かった。

#### 文献

- 1) 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、窯業技術センター研究報告、No.59、pp.40-42 (2012).
- 2) 環境省ホームページ、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法、<https://www.env.go.jp/hourei/11/000178.html>
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC) ホームページ、特殊肥料を指定する件、<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/kokuji/25k0177.html>
- 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、技報堂出版(1995)、pp.365-369.
- 5) 藤間充、三枝正彦、渋谷暁一、ジャガイモに対するリン酸石膏の施用効果、日本土壌肥料科学雑誌、66(3)、pp.264-266(1995).
- 6) 北坂昌二、石膏ボードの概況と最近のリサイクル動向、石膏再生協同組合 第8回 廃石膏ボー

- 7) ド再資源化シンポジウム 要旨集 (2019).  
再生石膏を用いた農業用土壌改良資材（エコカル）の環境安全品質ガイドライン 第四版、石
- 8) 膏再生協同組合 (2019).
- 9) 国立天文台編、理科年表、丸善 (2001)、p.519.  
旭化成ホームページ : <https://www.asahikasei-kenzai.com/akk/hebel/profile/property/index.html>