

—技術支援—

## 廃石膏肥料の溶解特性評価方法の検討

環境・機能材料科 山口 典男

### 要約

陶磁器の成形で利用される石膏型の有効利用のひとつとして、石膏肥料について取り組みがなされ肥料登録された。石膏肥料は廃石膏型を破碎して作られる。このとき、粒度の違いにより溶解性が異なることが予想されることから、その溶解性を評価する手法について検討を行った。水を滴下しながら溶解させ、その流水量と溶解速度の関係から、単位面積・単位時間の溶解量を示す単位溶解速度を定義した。飽和時の単位溶解速度の最大値が  $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$  であることを明らかにし、流水量が少なかったり、細かい粒子の場合では、粒子近傍ですぐに飽和に達し、単位溶解速度が低下するため、溶解時間が長くなる傾向が示されたが、比表面積に比例しないことが明らかとなった。

キーワード：廃石膏、硫酸カルシウム肥料、溶解特性、単位溶解速度

### 1 はじめに

長崎県には、波佐見焼、三川内焼といった全国有数の陶磁器産地がある。日用食器などを大量に生産する際に石膏型が用いられており、100～200回ほど利用すると廃棄される。以前は、産業廃棄物として安定型埋立処分場で処理されてきたが、処分場の飽和や安全性の観点から受け入れる処分場が県内ではほぼない状態となっている。そこで、波佐見町では、平成29年頃から資源循環の取り組みを行ってきており、廃石膏のリサイクルについて検討がなされてきた。利用例の一つとして肥料がある。石膏はカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )と硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )から構成されており、Caの供給が可能である。Caを含有する肥料として一般的なものの一つに、消石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )があるが、アルカリ性を示す物質であり、畑のpHを上げたくない(アルカリ性にしたくない)時には不向きである。一方、石膏は中性であるという大きな特徴を有しており、畑のpHを変えずにCaを供給する際に適している。ジャガイモはアルカリ性の条件下でそうか病にかかりやす

いため、石膏はジャガイモの栽培に適したCaの供給源である<sup>1), 2)</sup>。

このような状況を受け、廃石膏型肥料としての可能性について検討がなされ、「波佐見のめぐみ」として、2023年に副産肥料登録がなされた<sup>3)</sup>。「波佐見のめぐみ」は廃石膏型を破碎して製造するが、微粉が混じると利用の際に風による飛散が問題となる場合があり、粒度調整が必要となる。そこで、粒度の違いによる溶解性、持続性について確認することを目的とするが、溶解性試験の規格がないため、本研究では溶解性試験の方法について検討した。

### 2 実験方法

#### 2-1 廃石膏破碎物の粒度分布

廃石膏肥料の粒度調整を行う場合、所望のサイズの廃石膏粒を回収する必要がある。廃石膏の破碎による回収可能量を把握するために、破碎物の粒度分布を測定した。廃石膏は、鬼刃クラッシャーで1次破碎したものを、ロールクラッシャーで破碎した後、目開き 3.2mm のスクリー

ンで、篩上に残った石膏を再度ロールクラッシャーで粉砕した。ロールクラッシャーを1回通した直後の試料を「1回破碎」試料、2回通した直後の試料を「2回破碎」試料と呼ぶことにする(図1)。なお、破碎は石膏肥料の製造工場の設備を利用して行った。

粒度分布は、試験用篩いによる分級にて求めた。試料は分級の際に目詰まりを起こしにくくするために、60℃で1晩以上乾燥し使用した。篩の目開きは、5.6mm, 3.35mm, 2.36mm, 1.18mm, 600μm, 300μm, 150μm, 75μmとした。なお、製造現場での篩スクリーンは、3.2mmであることから、5.6-3.35mmの範囲に入る量を現場での予想収率とした。

2-2 廃石膏の溶解試験

廃石膏の粒径等の違いによる溶解特性を把握するために、通水による溶解速度等の測定を行った。原口らが行った堆肥の初期溶出を計測する測定装置<sup>4)</sup>を参考に、図2に示す溶解試験装置を作製した。底面に直径5mmの穴を開けたポリ試験管(φ15.5)の底に綿を入れ、その上に試料を充填した。試料は、粒径が小さい場合に、通水性が低下するため、通水性を確保する目的で4号珪砂を混合した。廃石膏粒 5.0g、4

号珪砂 15.0g を正確に秤量し、均一に混合したものを、ポリ試験管に充填した。石膏は、廃石膏型を粉砕、分級した①0.1～0.425mm、②0.425～0.84mm、③0.84～2mm、④2.36～3.35mm、⑤3.35～5.6mmで試験を行った。

通水は、ペリスタポンプを用いて、水温約20℃の水道水を滴下した。通水後、3時間以上経過後に、通水を停止し、流水受けに溜まった水量(W)を測定した。また、ポリ試験管内の試料は、ポリトレイに取り出し、60℃で1晩乾燥し、重量測定を行い、流水前からの重量減少量を石膏の溶解量(M<sub>g</sub>)とした。流水速度 V<sub>f</sub> (g/h)、溶解速度 V<sub>s</sub> (g/h)はそれぞれ(1), (2)式から算出した。

$$V_f = W / t_f \quad \dots(1)$$

$$V_s = M_g / t_f \quad \dots(2)$$

M<sub>g</sub>:試験前後の重量減少量(石膏の溶解量) (g)

W:流水量(流水受けに溜まった水量) (g)

t<sub>f</sub>:流水時間(h)

また、3-1で述べる単位溶解速度から、一定の降水が継続したと仮定した場合の溶解に要する日数を(3)式より試算した。なお、比表面積は、

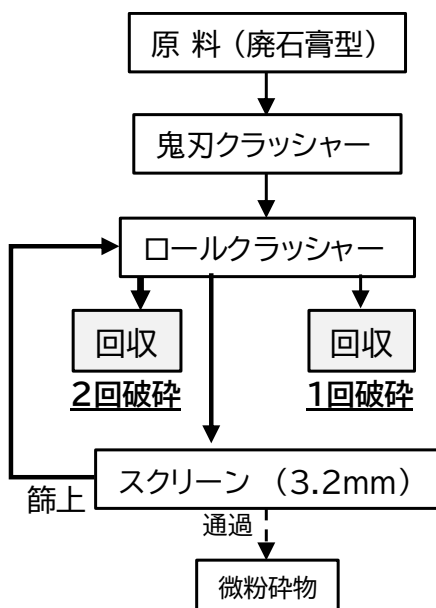


図1 廃石膏の粉砕サイクル

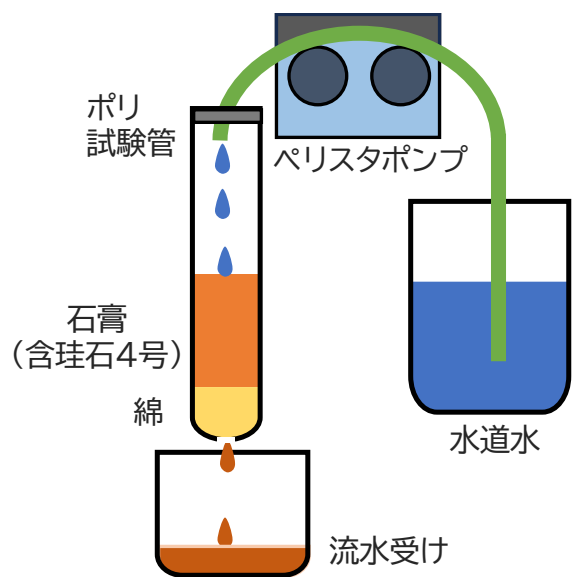


図2 溶解試験の概略図

粒子外表面の面積とし、粒度範囲の中心値を基に算定した。

$$T_s = 1/(V_u \times S_u) \quad \dots(3)$$

$T_s$  : 溶解時間(s)

$V_u$  : 単位溶解速度(g/s・mm<sup>2</sup>)

$S_u$  : 比表面積(mm<sup>2</sup>/g)

### 3 実験結果

#### 3-1 廃石膏破碎物の粒度分布

各破碎物の粒度分布を図3に示す。1回破碎、2回破碎ともに、5.6mm 以上がもっとも多く約40~50%となった。粒径が小さくなるにつれて収率も低下したが、75 $\mu$ m以下の微粉が約10%含まれていた。なお、石膏を60 $^{\circ}$ Cで乾燥して何度か分級したが、粘りにより分級を行いきにくい性質があったため、75~150 $\mu$ mにも75 $\mu$ m以下の粒子が一定量含まれる可能性があるため注意を要する。また、3.35~5.6mmが約15%、3.35mm以下が約40%であることから3.35~5.6mmの収率は、15/(15+40)=0.273で約27%となり、投入原料の1/4程度が肥料用として回収できる。

#### 3-2 廃石膏の溶解試験

(1)流水速度と溶解速度の関係について

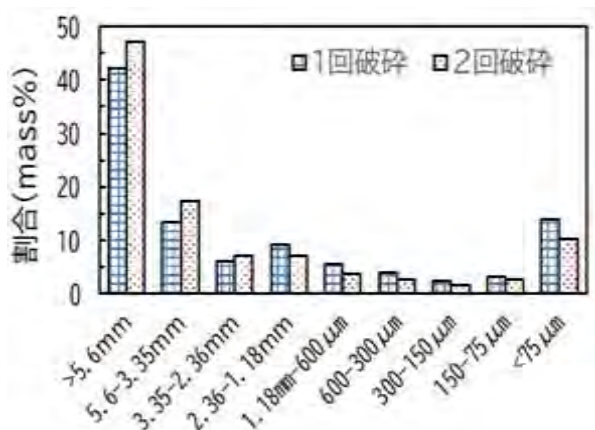


図3 破碎による粒度分布

流水速度  $V_f$  に対する石膏の溶解速度  $V_s$  の関係を図4に示す。粒径に関わらず、流水速度が速くなると、溶解速度も速くなることがわかる。しかしながら、流水速度が速くなると図中の破線で示した比例関係から外れてくることが確認された。比例関係から外れる傾向は、粒径が3.35~5.6mmでは流水速度が約60g/hで、粒径が0.425mm~0.84mmでは約450g/hとなっており、粒径が大きいほど、低い流水速度で直線から外れてくることがわかる。

比例の直線上では、水の流れる速度、すなわち水の量に対して、溶け出す石膏の量が常に一定であり、溶解量が飽和状態になっていると推測される。流水速度が大きくなると、石膏の溶解に対する水の量が増えるので、未飽和状態になりやすくなる(図5)。未飽和状態は、粒径が大きなものほどなりやすい。すなわち、比表面積が小さい分、表面からの見かけの溶解速度が遅いためであると推測される。

そこで、石膏の溶解速度として、粒径を考慮した単位面積・単位時間当たりの溶解量として、溶解速度  $V_s$  を粒子の表面積で割った「単位溶解速度(g/s・mm<sup>2</sup>)」を定義して、溶解特性について考察する。流水速度と単位溶解速度の関係を図6に示す。各粒径において、直線関係を示す領域と、その直線から外れてくる領域がある。例えば、粒径0.84~2mmの場合、流水速度が約200g/hまでは、原点を通る直線であるが、約30

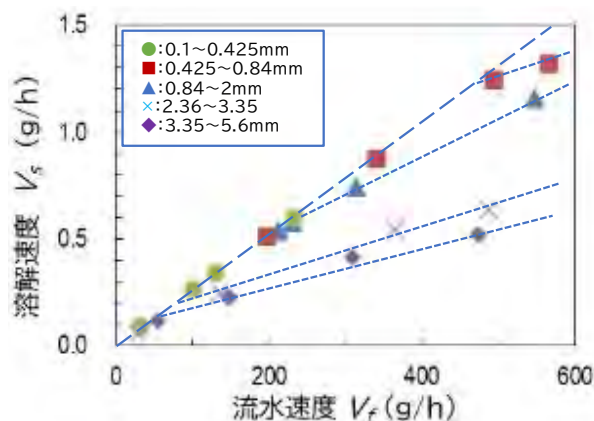


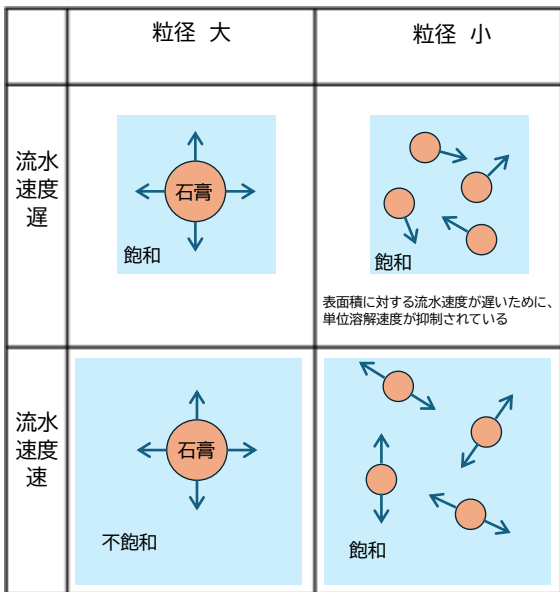
図4 流水速度と溶解速度の関係

0g/h 以上では、その直線から単位溶解速度が小さくなる方向に外れていく。この傾向はどの粒径でも確認され、直線から外れる単位溶解速度は、どの粒径でも概ね  $1 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$  付近となっており、平均で  $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$  が境界となっている。この境界より下では、石膏が溶解した水溶液が飽和状態を、境界より上では未飽和状態であることを意味している。つまり、単位溶解速度の最大値は、境界線である  $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$  である。この値よりも下方(図5の右上に示した状態)では、流水速度が遅いため、単位溶解速度は抑制されており、最大単位溶解速度よりも小さい値で溶解現象を示していると考えられる。

(2) 石膏肥料の溶解時間の推定

(1)で述べたように、単位溶解速度が約  $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$  以下では、飽和状態での溶解であり、流水速度と単位溶解速度の間において直線関係が成立する。また、石膏粒径が 5.6mm 以下であれば、流水速度 50g/h以下の条件で溶解試験を行えばよいことになる。

本溶解試験装置(試験管直径 15.5mm)にお



→は石膏の溶解速度(溶解量)を示す。  
背景色の面積で流水速度(流量)を示す。

図5 粒径と溶解速度の概念

いて、想定降雨量 5mm/h は、流水速度が約 0.94g/h に相当する。この流水速度における単位溶解速度を求め、(3)式の  $V_u$  として代入した。各粒径における溶解時間を図7に示す。粒径が粗いほど、溶解時間が長い傾向を示したが、比表面積に比例はしていないことがわかった。想定降雨量 5mm/hでは流水速度が極端に小さく、石膏周辺の水がすぐに飽和状態に達しているため、その後の溶解が生じにくく、粒径の影響が小さかったものと推測された。

なお、降水が継続されたときの推定値であり、実際には降水、晴天が繰り返されることから、実際の溶解時間は長くなるものと考えられる。また、土壌に対する石膏の施肥濃度や、根からの

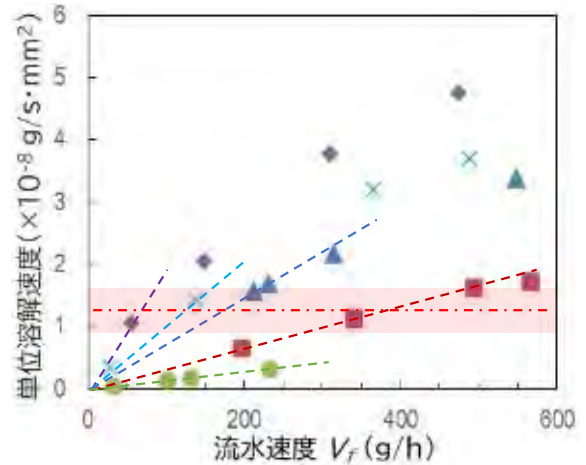


図6 流水速度と単位溶解速度の関係

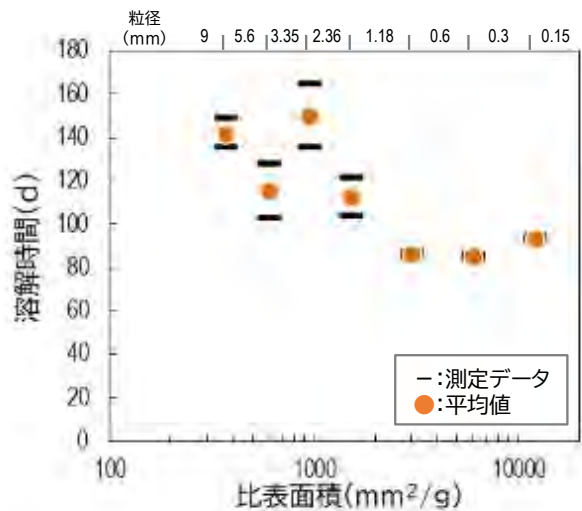


図7 廃石膏の比表面積と溶解時間の関係

吸収による飽和状態への影響など複雑な要因が影響することが想定される。

への支援の一環として実施した。また、破碎等の現場での作業については、(有)県央リサイクル開発のご協力をいただいた。ここに謝意を表する。

#### 4 まとめ

- 1) 石膏の破碎による粒度分布を把握し、想定されている3~5mm程度の石膏肥料の収率が25%であることが確認された。
- 2) 石膏肥料の溶解特性を把握するために、水滴の滴下による溶解試験の方法を考案し、石膏肥料の溶解時間を推定した。粒径が大きいものほど溶解時間が長くなる傾向が確認されたが、比表面積に比例する傾向は見られなかった。
- 3) 石膏の溶解速度として、単位面積、単位時間当たりの溶解量を定義し、最大値が約  $1.3 \times 10^{-8} \text{ g/s} \cdot \text{mm}^2$  であることが明らかとなった。
- 4) 畑などでの溶解性については、施肥の濃度などの観点で、試験方法等の改善が必要であると考えられる。

#### 文献

- 1) 五十嵐総一、齊藤晶、陶磁器鋳型石こうと牛ふん堆肥の施肥が秋作バレイショと土壤に及ぼす影響、日本土壤肥料科学雑誌、Vol. 95 (3)、pp.142-145(2024).
- 2) 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、日本土壤肥料科学雑誌、Vol. 66 (3)、pp.264-266(1995).
- 3) 肥料登録銘柄検索ホームページ：  
<https://hiryotouroku.my.salesforce-sites.com/FertilizerRegistrationSearch/>
- 4) 原口暢朗ら、砂カラムを用いた牛糞堆肥からの初期の水溶性成分溶出パターンの測定法、土壤の物理性、No.110、pp.37-51(2008).

**付記** 本試験は、波佐見町のサステナブル事業