

陶磁器製品廃棄物(セルベン)、使用済石こう型、天草陶土製造工程から排出される「ケイ」や原料を組み合わせ、使用エネルギーが磁器焼成より少ない水熱処理(オートクレーブ)法により固化体を作製して基礎データを収集した。セルベン 60wt%、使用済み石こう型 20wt%、消石灰 20wt%の配合比で、細孔直径 0.01 μm 程度の固化体が得られた。

1. はじめに

環境問題は昨今の最大関心事であり、廃棄物の減量化推進や循環型システムの構築といった取り組みが産官、市民レベルで行われている。

当センターにはこれまで様々な企業や団体等から産業廃棄物の有効活用相談等があり、その都度対応し、廃棄物を何らかの方法で処理して固化体を作製し活用用途を探ってきた。しかしながら、これまでの研究では廃棄物の固化工程を環境負荷が大きい高温焼成(1200°C以上)で行ってきた。そこで本研究では固化に、既存研究より使用エネルギーが少ない水熱処理法を用いて、環境負荷が低減できる方法を研究する。

本報告ではまず、基礎データの収集という目的から数種の産業廃棄物を所定条件で水熱処理により固化し、固化体の細孔分布、圧縮強度、結晶相を測定して評価した。対象とした産業廃棄物は、本県陶磁器業界で処分場問題などが表面化しつつある陶磁器製品廃棄物(以下セルベンと表記)、使用済石こう型(以下廃石こうと表記)とし、天草陶土製造工程から排出

される「ケイ」や原料を組み合わせを行った。

2. 実験方法

2.1 原料および配合

セルベンと使用済石こう型は長崎県の産業廃棄物処理業者より入手した。ただし、セルベンは上絵加飾品を除いてある。また使用済み石こう型は約 200°C で一度加熱されている。入手状態の粒径は、どちらも数 mm 以下であった。本実験の前に予備実験として配合比 No.1 と No.2 について入手状態のまま混合、成形、水熱処理の固化体作製を行った。このとき No.1 の水熱処理後試験体は崩壊した。これはセルベン等の粒径が荒かったため固化反応が進行しづらかったと考えられる。このため目開き約 1mm の篩を通した。その結果、本実験では崩壊しなかった。

セルベンは化学組成と結晶相、廃石こうは結晶相を調べた。ケイは県内陶土業の組合より入手し特に処理せず使用した。炭酸化により固化作用がある原料として消石灰 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (和光純薬、試薬特級) を用いた。配合比を表 1 に示す。No.1 はセルベンと廃石

表1 配合比(wt%)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
セルベン	70	70	60	60	60	50	50	50
廃石こう	30	0	20	30	10	20	30	10
消石灰	0	30	20	10	30	20	10	30
ケイ	0	0	0	0	0	10	10	10

このみ、No.2 はセルベンと消石灰のみの場合で No.3 以降のベース配合とした。No.6~8 で「ケイ」を用いたのは廃棄物活用という目的もあるが、天草陶石に含まれる石英は他産地の珪石等と比べて反応性がよいという中川らの報告¹⁾から、固化作用に好影響を及ぼすと考え、用いた。これらの原料は合計重量 200g をらいかい機で 1hr 混合した。

2.2 試験体の作製

試験体の成形は油圧式ハンドプレス機(アプライドジャパン製、SEFW-20)により加重圧力 1ton/cm² で行い、概寸法厚さ 8×幅 20×長さ 20mm の試験体を作製した。水熱処理は栗原製作所製オートクレーブにより、175°C まで昇温し 1hr 保持して行った。このとき釜内は最高約 12 気圧であった。

2.3 試験体の評価

作製した試験体について、細孔分布を水銀圧入式ポロシメーター(島津製作所製、Auto Pore II 9420)で、圧縮強度を島津製作所製オートグラフ AGS-5kND によりヘッドスピード 0.5mm/min で測定した。また、原料および試験体の結晶相を X 線回折(PANalytical 製、XPert PRO)により調べた。

3. 結果と考察

3.1 廃棄物の特性

セルベンの化学組成を表 2、X 線回折図を図 1 に示す。化学組成では CaO が 1.56wt% であり一般的な当産地の磁器素地の組成と比べるとやや多かった。これは釉薬成分に起因していると考えられる。また素地の有色成分となる Fe₂O₃ と TiO₂ もやや多かった。表 2 に示す以外の成分については定性分析によると微量の Cr が検出されたが、Pb 等の重金属

表2 セルベンの化学組成(wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
72.02	21.21	0.91	0.18	1.56	0.32	0.68	3.07

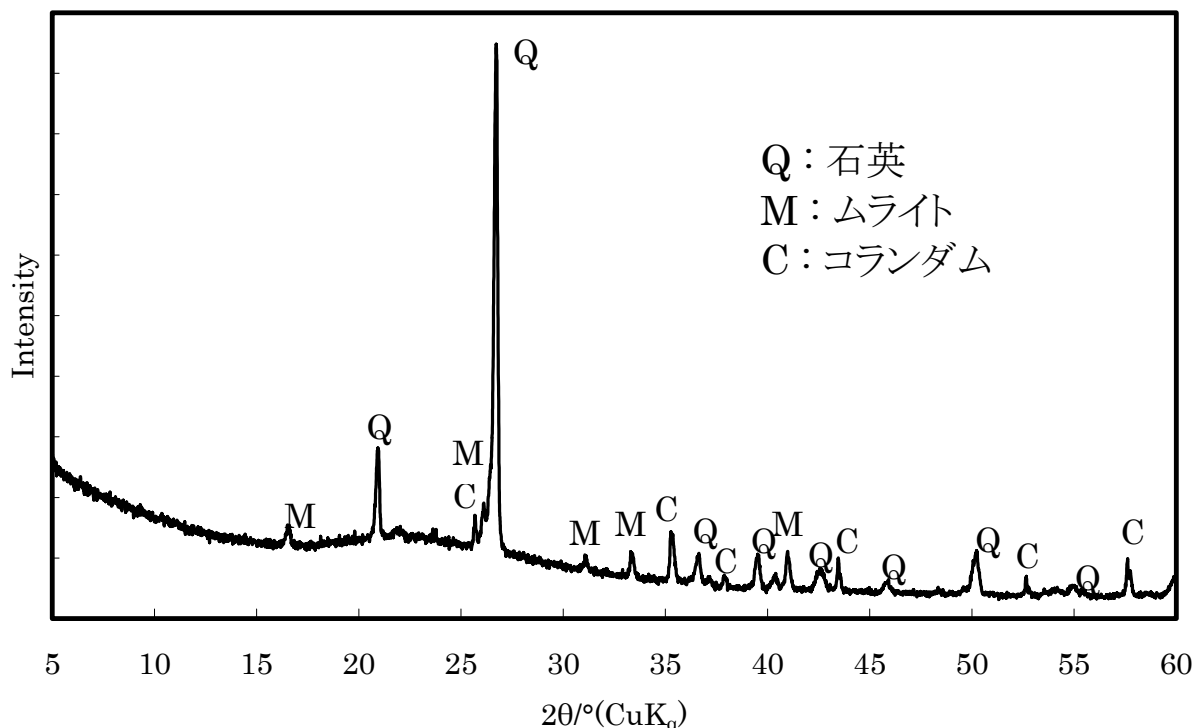


図1 セルベンの X 線回折線

は認められなかった。図 1 に示すように結晶相は石英とムライトそれにコランダムが検出された。またガラス相とされる $2\theta=15^\circ \sim 25^\circ$ の回折線強度がやや高くなっていることが分かる。

使用済み石こう型の結晶相を同定したところ石こう、半水石こう、二水石こうの混合相であった。当初予想した半水石こうのみではなかった。

3.2 固化試験体の特性

図 2~4 に試験体の細孔分布曲線を示す。また、それぞれの圧縮強度を表 3 に示す。図 2 から No.1 は最も多い細孔直径は $0.30\mu\text{m}$ 、No.2 では $0.02\mu\text{m}$ と約 12 倍 No.1 の方が大きかった。圧縮強度は 10 倍以上 No.2 が高かった。同じく図 3 をみると最も多い細孔直径は No.3 が最も小さく $0.01\mu\text{m}$ 程度であり、No.5、No.4 と順に大きくなり、No.4 では $0.1\mu\text{m}$ 程度だった。圧縮強度は細孔直径が小さい方から順に高い値を示した。これは前述の No.1 と No.2 の結果から予想される廃石こうと消石灰の一律な増減には伴っていないことが分かった。No.1 と No.2 の関係から No.3~5 の細孔直径の大きさは消石灰混入量が最も多い No.5 最も小さくなると予想されたが、実際は廃石こうと消石灰を同量混入した No.3 が最も小さかった。表 4 に X 線回折により各試験体を同定した結晶相を示す。No.3 では石英をはじめ、トバモライトなど数種の結晶相が認められた。No.3 の微細構造と高強度は、様々な結晶相が起因していることが考えられる。

しかしながら図 4 をみると No.6~8 の最も多い細孔直径は $0.07\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度で、3 者の大きな差は見られなかった。圧縮強度の順序は No.3~5 と同様な

傾向を示したが、強度の値は前者より低かった。また結晶相も同様に No.6 が一番多く認められた。当初予想した「ケイ」使用による強度向上は見られなかった。また「ケイ」を使用すると細孔直径に差が表れにくいことが分かった。これらについてはケイ粒径の変化による影響を調べる必要があると考える。

表 3 より本実験で作製した試験体ではいずれも半水石こうや二水石こうの結晶相は得られなかった。これは水熱処理条件に検討すればさらに低い温度でも固化できることが考えられる。

また結果として No.3 の配合で最も小さい細孔直径があり、一定の強度を持つ固化体が得られた。調湿性能に期待が持てる。

4. まとめ

本県陶磁器業界で処分場問題などが表面化しつつあるセルベン、使用済み石こう型、天草陶土製造工程から排出される「ケイ」や原料を組み合わせ、使用エネルギーが磁器焼成より少ない水熱処理(オートクレーブ)法により固化体を作製して基礎データを収集した。

セルベン 60wt%、廃石こう 20wt%、消石灰 20wt% の配合比で、メディアン細孔直径 $0.01\mu\text{m}$ 程度の固化体が得られた。

今後は低エネルギー化を見据えた水熱処理条件の検討、ケイの粒径検討、No.3 配合をベースとした固化体の調湿性能の調査等を行う。

参考文献

- 1) 中川善兵衛, 濱野健也, 武司秀夫, 宇野泰章, 粘土科学, 22, 179-191(1982).

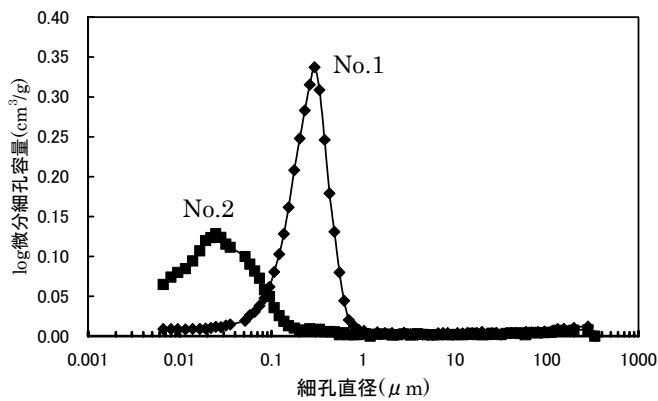


図2 No.1、No.2の細孔分布曲線

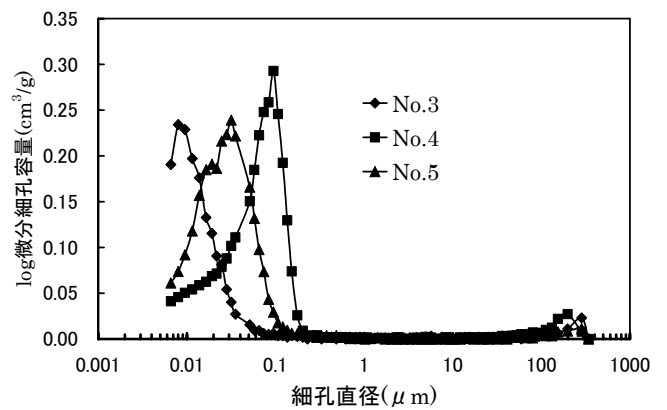


図3 No.3~5の細孔分布曲線

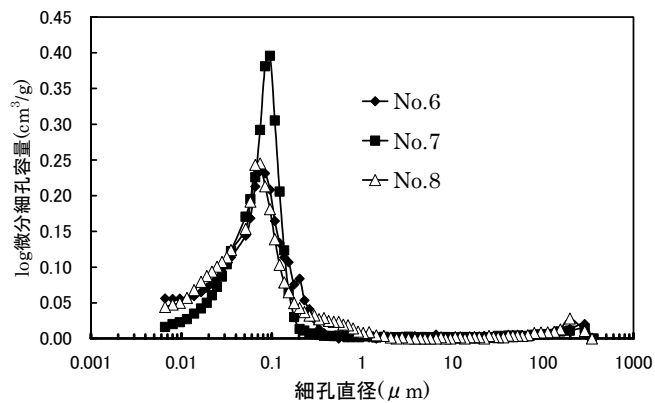


図4 No.6~8の細孔分布曲線

表3 圧縮強度

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	石こうボード
圧縮強度(MPa)	5	61以上	58以上	42	50	57以上	29	43	1

表4 認められた結晶相

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
結晶相	無水石こう 石英 ムライト	石英 消石灰 ムライト カルサイト	石英 無水石こう カルサイト ムライト トバモライト	石英 無水石こう ムライト カルサイト	石英 ムライト カルサイト トバモライト	石英 無水石こう ムライト カルサイト トバモライト	石英 無水石こう ムライト	石英 カルサイト ムライト