

3) 産業廃棄物の環境低負荷型活用の研究

志波 雄三

陶磁器業界の産業廃棄物である陶磁器製品廃棄物(セルベン)、使用済石こう型などをリサイクルし、かつ環境負荷が少ない水熱処理法で固化体を作製する研究を行った。また技術相談により入手した産業廃棄物も利用した。さまざまな配合の試験体の各特性(調湿性、曲げ強度、かさ密度、細孔分布)を評価して屋内床材や屋内壁材に適用が可能と考えられる配合比を見いだした。

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。

本研究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)のリサイクルを目的とし、かつ環境負荷が少ない水熱処理法を用いて機能性のある固化体を開発するものである。

昨年度は産業廃棄物であるセルベンと廃石こうに消石灰などの原料を様々な配合比で混合し、特性を調査した。その結果、セルベン 60wt%、廃石こう 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、調湿性などの機能性に期待できると考えられた。

本年度は上記配合比をベースに最適な水熱処理条件の検討、壁材や床材を想定してさらなる配合比の検討を行った。また、県内企業からの技術相談で入手した Ca を多量に含む廃棄物(以下 Ca 系廃棄物と表記)を使用したところ、良好な結果が得られたので併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 原料および配合

セルベンと廃石こうは昨年度のものと同種で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。また廃石こうは約 200 で一度加熱されている。詳細は昨年度報告(1)を参照されたい。これらは目開き約 1mmの篩いを通して使用した。

昨年度同様、炭酸化により固化作用がある原料として消石灰 : Ca(OH)₂(和光純薬、試薬特級)を用いた。また技術相談で入手したCa系廃棄物は化学組成と結晶相を調べた。化学組成を表 1 に示す。約 60wt% がCaOであり、試薬の消石灰よりCaOとして15wt%程度含有量は少ないが相当分Ca分を含有していると判断してよい。結晶相は消石灰、炭酸カルシウム、微量の石英が認められ、消石灰機能の代替ができると考えられた。

表 1 Ca 系廃棄物の化学組成(wt%)

LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
22.44	8.16	6.33	1.42	0.26	60.88	0.69	0.16	0.12

表 2 配合比(wt%)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
セルベン	60	70	80	50	40	30	20	10	60	80	30
廃石こう	20	15	10	25	30	35	40	45	20	10	35
消石灰	20	15	10	25	30	35	40	45	0	0	0
Ca系廃棄物	0	0	0	0	0	0	0	0	20	10	35

各試験体の配合比を表1に示す。昨年度良好な結果が得られたベース配合を No.1 とし、以後の配合比については廃石こうと消石灰(または Ca 系廃棄物)の混合比を 1 : 1 とした。No.2、3 はセルベン量を増やして、強度向上を想定した配合である。No.4 ~ 8 はセルベン量を減らして固化体の軽量化と調湿性の向上を目的とした。No.9 ~ 11 は Ca 系廃棄物を使用した配合である。

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 0.7~1ton/cm²で行い、概寸法厚さ 9~11×幅 15×長さ 60mmの試験体を金型を使って作製した。水熱処理は栗原製作所製オートクレーブにより、設定した各温度 115、125、150、160、175 まで 1hr で昇温し 1hr 保持して行った。

2.3 試験体の評価

まず水熱処理条件と固化体強度の関係を調べるため、No.1(セルベン 60wt%、廃石こう 20wt%、消石灰 20wt%)の配合比で成形した試験体を上記各設定温度で水熱処理し固化した。これら各試験体の 3 点曲げ強度を島津製作所製オートグラフ AGS-5kND によりスパン 30mm、ヘッドスピード 5mm/min で測定した。

この結果より水熱処理温度を決定し、表2に示す各配合比の試験体を作製した。これらの各試験体については 3 点曲げ強度、かさ比重、細孔分布、調湿性を評価した。3 点曲げ強度は上記と同一の方法で行い、かさ密度は煮沸法、細孔分布は水銀圧入式ポロシメーター(島津製作所製、Auto Pore 9420)で測定した。

調湿性の評価は乾燥機およびヤマト科学製恒温恒湿機 IE-21 により試験体の吸湿量と放湿量を測定することで行った。その手順はまず 60 に設定した乾燥機に 24hr 投入した。ここで試験体重量を測定

し W0 とする。その後 25 57%RH に保持した恒温恒湿機に投入して 24~96hr 養生した。試験体を取り出し重量測定を行ない W1 とする。次に恒温恒湿機内を 25 90%RH に設定し 24hr 保持した。終了後重量測定し W2 とする。さらに 25 57%RH に設定し直して 24hr 保持した。終了後重量測定し W3 とする。吸湿量と放湿量は次の式で求めることにした。

$$\text{吸湿量}(mg/g) = \frac{W2 - W1}{W0} \times 1000$$

$$\text{放湿量}(mg/g) = \frac{W2 - W3}{W0} \times 1000$$

2.4 比較材について

市販されている調湿材や床材を比較材として、上記と同様の評価を行なった。ひとつは高性能の調湿内装材として市場に出ているもので焼成により製造されている。これを「焼成市販品」とする。

もうひとつは室内壁や床材として市販され、調湿性などをうたい、廃棄物を利用したエコマーク商品で、水熱処理により製造されている。これを「水熱市販品」とする。

3. 結果と考察

3.1 水熱処理条件の検討

図1に No.1 試験体オートクレーブ釜内設定温度と曲げ強度の関係を示す。成形したままの未処理体の曲げ強度に比べ 115 で固化したのものになると約 3 倍強度が高くなっており、さらに温度が高くなると強度は増加しているが大きな差はなかった。再度同様に 160、175 で固化した試験体の強度を調べたところ、160 では強度が低下し、175 では増加した。この結果から、175 以上でないとき安定的な強度が確保できないと判断し、以後の固化処理設定温度は 175 にすることにした。

3.2 試験体の成形

試験体の成形は当初、配合した粉末 18g 程度を金型に詰め込み加重圧力 1ton/cm²で行った。No.2 と No.3 はこの条件で問題なく成形できたが、No.4 ~ 8

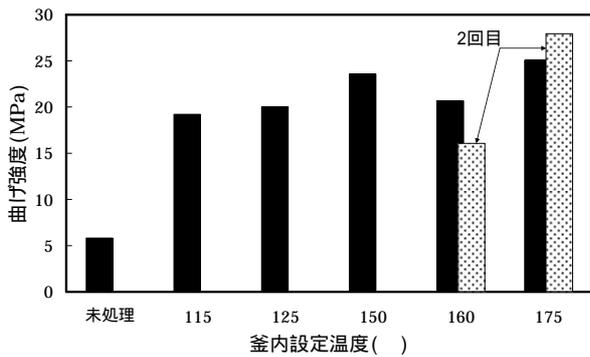


図1 No.1の釜内設定温度と曲げ強度の関係

についてはセルペン量が減少するにしたがって、同条件ではクラックが発生するなど成形し難くなった。このため、粉末量や加重圧量を変えるなど試行錯誤して、適正な条件を見つけることができた。結局、No.7とNo.8は粉末量15g程度、加重圧力0.7ton/cm²で成形できた。このことはCa系廃棄物でも同様であった。

3.3 調湿性

調湿性の評価は2.3で述べたように単位重量当たりの重量変化で吸湿量と放湿量を求めた。その結果を図2に示す。まず、比較材として調べた焼成市販品は吸放湿量とも30mg/g程度で本試験の中では最も高い吸放湿量であった。一方水熱市販品はこのの中では吸湿量は最も低く、放湿量も低い方であった。

各試験体についてみていくと、No.1~3の比較的セルペン量の多いものの方が吸湿量は16~24mg/gで、No.4~8のセルペン量が少なくなる配合のものより高かった。放湿量も同様な傾向であった。

消石灰と石こうは水分を与えることで水和反応が進行することが考えられるのでNo.1~8について同様の測定を行った。その結果を図3に示す。No.1~3は図2と比べると吸放湿量は1~3mg/g程度低くなったが、大差なかった。しかしながらNo.4~8は図2と比べると最大で6mg/g程度吸放湿量が減少しているものがあり、使用回数が増えると調湿性が低下する可能性があることが分かった。

Ca系廃棄物を使用したNo.9~11の調湿性の結果を図4に示す。No.1~8と比べると吸放湿量とも平

均して高かった。特にNo.9の吸湿量は本試験体の中で最も高く27.1mg/gであった。しかしながらNo.11はセルペン量が少ない領域なので、再度調湿性試験を行うと、上記No.4~8の結果などから調湿性能が低下する可能性がある。

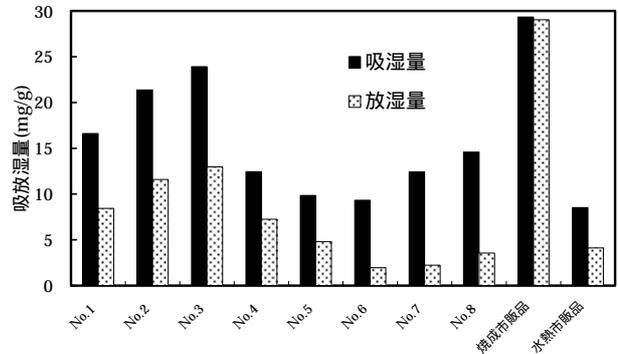


図2 各試験体の調湿性

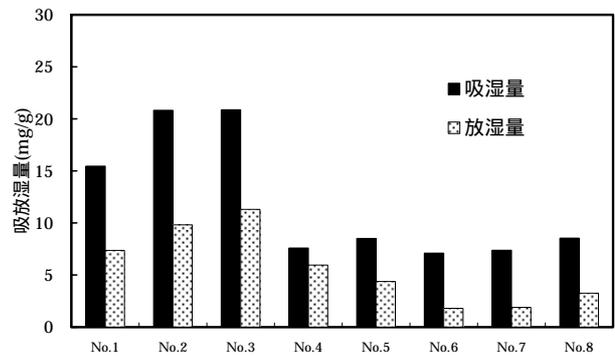


図3 各試験体の調湿性(2回目)

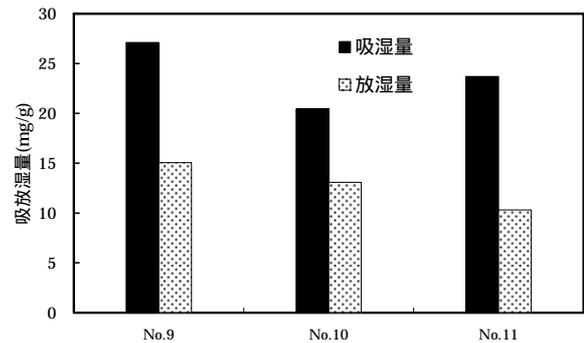


図4 No.9~11試験体の調湿性

3.3 細孔分布

比較材および各試験体の細孔分布を調べた。図5に焼成市販品と水熱市販品の細孔分布曲線を示す。焼成市販品は0.04~1μmくらいまでの細孔直径がまんべんなく分布していた。水熱市販品は0.02μm

付近に集中していた。

No.1～3の結果を図6に示す。No.1とNo.2は0.03～0.04 μm 付近に多く分布していた。一方、No.3は0.01 μm 以下で比較的にブロードに分布していた。

No.4、5、8の結果を図7に示す。これらは一定の細孔直径に集中していた。

No.9、10、11の結果を図8に示す。Ca系廃棄物を使用した場合でも、セルベン量が少ない領域では一定の細孔直径に集中するようである。No.9やNo.10では分布のピークが2つあり特徴的であった。概してブロードな分布である。

それぞれの試験体で異なった分布曲線であったが、吸湿量が最も高かったNo.9やNo.3の分布曲線が、細孔直径の位置はずれているが、焼成市販品の分布に類似しているようである。

当初の目標ではセルベン量を減らすことで調湿性能の向上を目指したが、逆の傾向であった。これは廃石こうと消石灰の割合が増えると水和反応の進行が続きやすくなり目詰まりする方向になっていると考えられる。セルベン量が多い方が水和反応の遅延と調湿性にとって適度な細孔径が確保できると考えられる。ただし、Ca系廃棄物を使用したときは、この傾向でないのは不純物を含有しているためではないかと思われる。

表3 各試験体の曲げ強度とかさ密度

No.	曲げ強度 (MPa)	かさ密度 (g/cm ³)
1	27.9	1.77
2	24.8	1.78
3	16.7	1.81
4	19.7	1.78
5	16.7	1.74
6	13.9	1.73
7	11.8	1.70
8	10.9	1.68
9	13.5	1.76
10	12.4	1.82
11	9.4	1.62
焼成市販品	- - -	1.65
水熱市販品	9.2	1.98

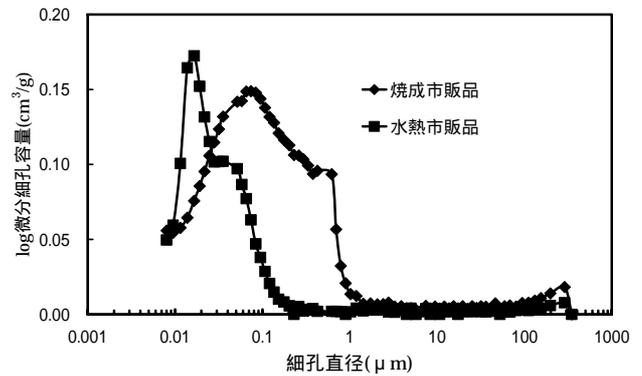


図5 比較材の細孔分布曲線

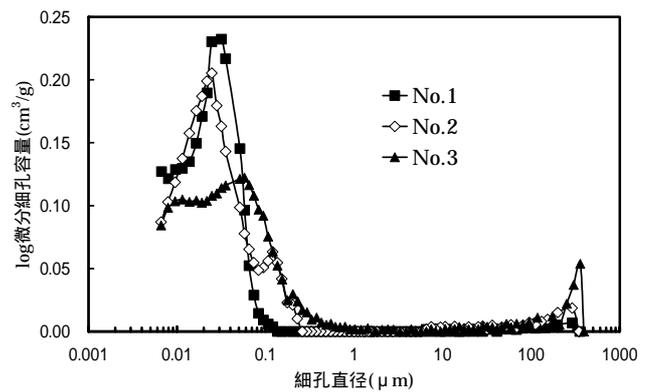


図6 No.1～3の細孔分布曲線

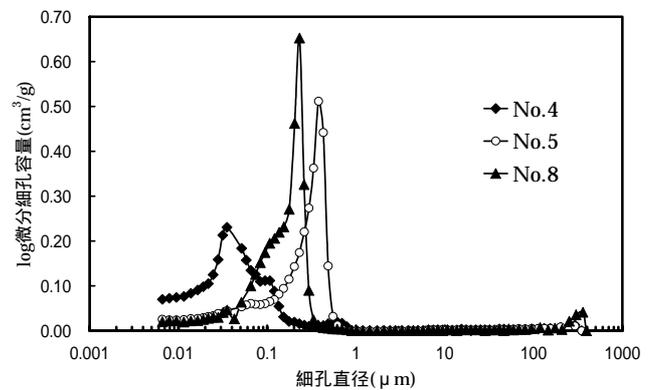


図7 No.4、5、8の細孔分布曲線

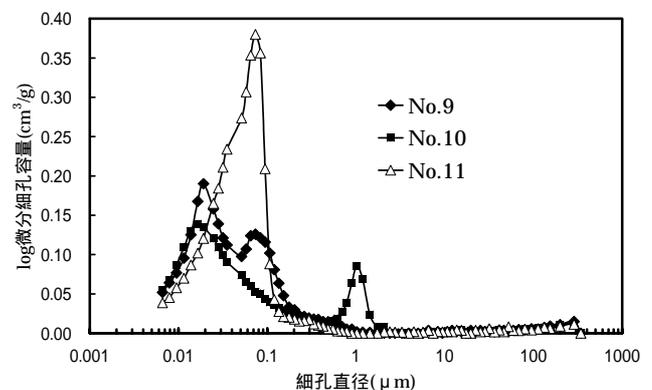


図8 No.9～11の細孔分布曲線

3.4 曲げ強度とかさ密度

各試験体と比較材の曲げ強度とかさ密度を表3に示す。曲げ強度は最も高いNo.1で27.9MPa、最も低いNo.11で9.4MPaであった。本研究と同様な工程であると考えられる水熱市販品で9.2MPaであるので強度は全ての配合で問題ないと思われる。かさ密度はセルベン量が多いほど当然高くなった。

3.5 用途の方向性

本試験において各粉末の成形のしやすさや、固化体の各特性(調湿性、曲げ強度、かさ密度)を考慮していくと強度が高いNo.1の配合が室内床材、調湿材としてはNo.9の配合が適していると考えられる。特にNo.9は全て産業廃棄物を使用している。本研究の背景に沿うものとする。

4. まとめ

昨年度の結果をもとに、屋内壁材や床材を想定してさらなる配合比の検討を行った。また県内企業の技術相談により入手したCa系廃棄物も使用して検討を行った。成形性や各特性の測定結果から次のような配合比と用途の方向性を見いだした。

室内床材としてはセルベン 60wt%、廃石こう 20wt%、消石灰 20wt%の配合比、室内壁材としてはセルベン 60wt%、廃石こう 20wt%、Ca系廃棄物 20wt%の配合比の固化体が適当と思われる。

今後は、100角や300角程度の大物試験体を念頭におき、製造における問題点調査や調湿性などの特性の繰り返し試験を行い、実用化を目指す。

参考文献

- 1) 志波雄三、佐賀県窯業技術センター平成16年度業務報告書、74-77(2005)