

廃石膏粉砕物を 100～250℃で加熱し、結晶相の変化を調べた。200℃では 20 分で半水石膏化が完了したが、250℃ではさらに脱水が進み、無水石膏化した。廃石膏を 200℃で加熱処理して調整した再生石膏と市販の半水石膏を用いて石膏硬化体を作成し、強度、気孔分布など基礎的特性を比較したところ、再生石膏から作成した石膏硬化体は市販石膏からの硬化体と比べ、気孔直径、気孔率が大きく、圧縮強度に劣った。また、湿式加熱処理による石膏の半水石膏化試験を行い、廃石膏粉砕物を NaCl 水溶液中 100℃で加熱処理することで、半水石膏に完全転化することが確認された。

## 1. はじめに

当センターではこれまで、陶磁器の成形に用いられる石膏型の使用済み廃材について、機能性材料のひとつである水酸アパタイト[Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]への転化と応用を検討している<sup>1)</sup>。その一部は県内企業で環境材料として商品化されているが、廃石膏型の発生量と比較するとまだ僅かにすぎず、有田地区全体では大半の廃石膏型が現在でも再利用されずに廃棄されている。

廃石膏型は、二水石膏 (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) なので、加熱処理すれば半水石膏 (CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O) に変化し、再び石膏型の原料として利用することもできる。これは理想的なサイクルではあるが、二水石膏の加熱処理で得られた半水石膏 (再生石膏) から作成した石膏型は新品の半水石膏から作成したものと比較すると強度が大きく低下するという問題があるため、実際には廃泥鑄込み用の型材として一部が再利用されているのみである。

そこで本研究では、再生石膏を強度のある石膏型の原料として再利用できる技術を確立することを目指す。本年度は、予備実験として再生石膏から作成した石膏硬化体と市販の半水石膏から作成した石膏硬化体の基礎的な特性の違いについて調査、比較を行った。また、廃石膏の乾式加熱処理以外での半水石膏化の可能性を検討するため、可溶性塩類共存下での湿式加熱処理による半水石膏化試験も行った。

## 2. 石膏硬化体の特性比較

### 2.1 実験方法

廃石膏型をハンマーで砕いて直径 2cm 以下とした粉砕物を、100～250℃で 10 分～6 時間の範囲で加熱処理し、X 線回折で結晶相の変化を調べた。次に、200℃加熱で完全に半水石膏化した試料をポットミルで乾式粉砕し、再生石膏粉末とした。再生石膏粉末及び市販半水石膏粉末と水を重量比 10:9 の割合で混合、攪拌し、型に流し込んで水和硬化させ、石膏硬化体を作成した。室温で十分に乾燥させた各硬化体の気孔特性、圧縮強度を測定し、再生石膏と市販半水石膏から作成した硬化体の特性を比較した。

### 2.2 結果と考察

表 1 に、100～250℃で加熱した廃石膏粉砕物の結晶相の変化を示す。100℃の場合、1 時間加熱までは二水石膏のまま、その後徐々に半水石膏化が始まり、6 時間加熱後に完全に半水石膏へと変化した。加熱温度が高くなるにつれ、半水石膏化が完了する時間は短くなり、200℃では、20 分加熱で半水石膏化がほぼ完了したが、加熱温度が 250℃になると無水石膏化が始まり、30 分加熱で完全に無水石膏に変化した。これらの結果から、石膏を加熱処理する温度としては、200℃付近が最も適当で、短時間で半水石膏化が可能であることがわかる。

廃石膏を加熱処理して得られた再生石膏と、市販の半水石膏から作成した石膏硬化体の気孔分布を図 1 に、また気孔特性と圧縮強度のデータを表 2 に示す。いずれの硬化体もシャープな気孔分布を持つ多孔体であるが、市販石膏から作成した石膏硬化体と比べて再生石

表1 100～250℃で加熱した廃石膏粉砕物の結晶相の変化

加熱温度 (°C)	加熱時間						
	10min	20min	30min	1hr	2hr	3hr	6hr
100	二水	二水	二水	二水	二水 半水	半水 二水	半水
150	二水 半水	半水 二水	半水 二水	半水	半水		
200	半水 二水	半水	半水	半水			
250	半水 無水	無水 半水	無水				

石膏硬化体は気孔直径が大きく、気孔容積、気孔率もやや大きいことがわかる。圧縮強度は、再生石膏硬化体では市販石膏硬化体の7割程度の強度にとどまった。水和硬化時間を比較すると、市販半水石膏の場合、水を加えてから7～8分程度は流動性の高い懸濁液状態であり、その後徐々に水和硬化が起こったが、再生石膏の場合、水を加えた直後から流動性に乏しい状態で、すぐに硬化が起り始め、懸濁液内部に気泡が残りやすくなっていたと考えられ、そのために強度の低下が起こったと思われる。また、硬化までの時間が短いことから、実際に型を作成する場合には極めて作業性が悪くなることが予測される。したがって、高強度の型を得ると同時に作業性を向上させるという観点からも、水和硬化時間をいかに遅延させるかが、今後の重要な課題である。

### 3. 二水石膏の湿式加熱処理による半水石膏化試験

#### 3.1 実験方法

可溶性塩類水溶液中で二水石膏を加熱すると、温度の上昇とともに二水石膏の溶解度より半水石膏の溶解度が小さくなるため、溶液中に半水石膏の結晶が生成することが知られている<sup>2)</sup>。そこで本実験では、廃石膏粉砕物を原料とした半水石膏の生成試験を行った。まず使用済み石膏型をハンマーで粗砕し、ポットミルで湿式粉碎して石膏粉末を調製した。この石膏粉末5gを、10または15%の塩化アンモニウム及び塩化ナトリウム溶液50mlに加え、恒温振とう器中120rpmで攪拌

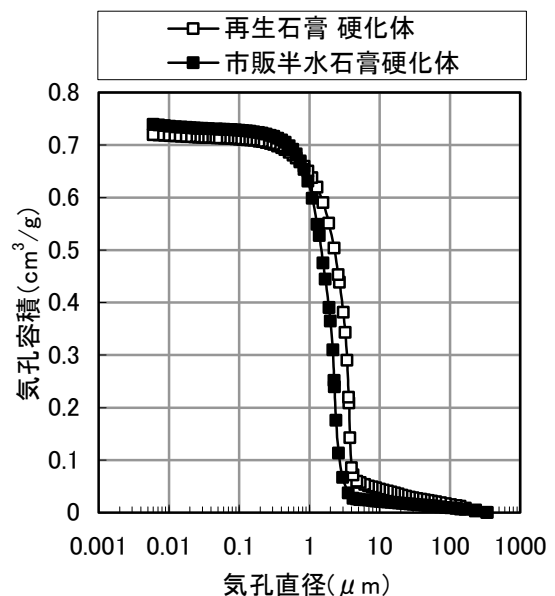


図1 再生石膏硬化体及び市販半水石膏硬化体の気孔分布曲線

表2 各石膏硬化体の気孔特性及び圧縮強度

		試料名	
		再生石膏 硬化体	市販半水石 膏硬化体
硬化体の 気孔特性	気孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.7192	0.7391
	気孔直径 (μm)	3.15	1.97
	気孔率 (%)	59.33	62.93
硬化体の圧縮強度 (MPa)		4.18	5.88

しながら 100°Cで 4 時間加熱処理を行った。処理後の生成物をろ過、洗浄し、X 線回折で結晶相の変化を調べた。

### 3.2 結果と考察

図 3、図 4 に、塩化アンモニウム及び塩化ナトリウム水溶液中で加熱処理したサンプルの X 線回折パターンを示す。塩化アンモニウムの場合、いずれの濃度においても 100°C-4 時間の加熱処理では半水石膏は生成しなかった。一方、塩化ナトリウムを用いた場合、濃度 10%でも 100°C-4 時間の加熱処理で大部分が半水石膏へと変化し、15%ではほぼ完全に半水石膏化した。塩濃度や処理温度、処理時間の詳細な検討はまだ行っていないが、湿式加熱処理による廃石膏粉末の半水石膏化が可能であることが確認された。今後は、生成した半水石膏の結晶の特性について詳しく調べるとともに、この半水石膏から作成した石膏硬化体の物性についても検討する予定である。

### 4. まとめ

再生石膏を強度のある石膏型の原料として再利用することを目指し、まず本年度は、再生石膏から作成し

た石膏硬化体と市販の半水石膏から作成した石膏硬化体の基礎的な特性の違いを調査、比較した。また、廃石膏の乾式加熱処理以外での半水石膏化の可能性を検討するため、湿式加熱処理による半水石膏化試験も行った。

再生石膏から作成した石膏型は、新品の石膏型と比較すると、気孔容積、気孔直径がやや大きく、圧縮強度が 70%程度に低下した。湿式加熱処理による石膏の半水石膏化試験では、廃石膏粉末物を NaCl 水溶液中 100°Cで加熱処理することで、半水石膏化が可能であることが確認された。

次年度以降は、再生石膏型の高強度化を目指し、乾式および湿式法による廃石膏の半水石膏化条件を調整するとともに、石膏硬化体の作成方法についても検討する予定である。

### 参考文献

- 1) 古田祥知子, 佐賀県窯業技術センター平成 14 年度業務報告書, 98-103 (2003)
- 2) 鋤本峻司 他, 石膏と石灰, No.200, 26-31 (1986)

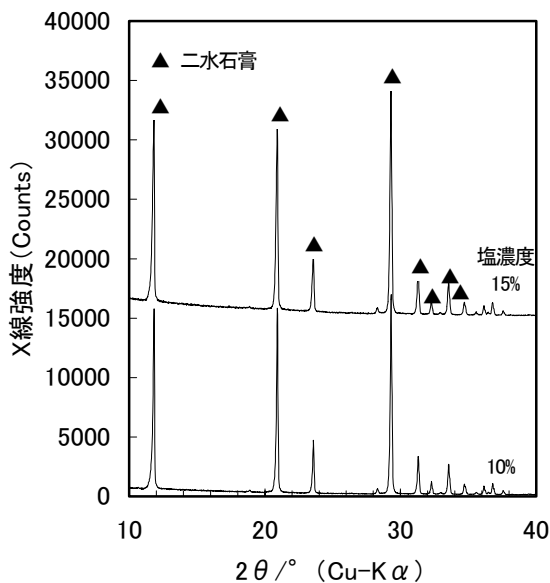


図2 二水石膏粉末を異なる NH<sub>4</sub>Cl濃度溶液中で 100°C-4 時間水熱処理したときの X 線回折パターンの変化

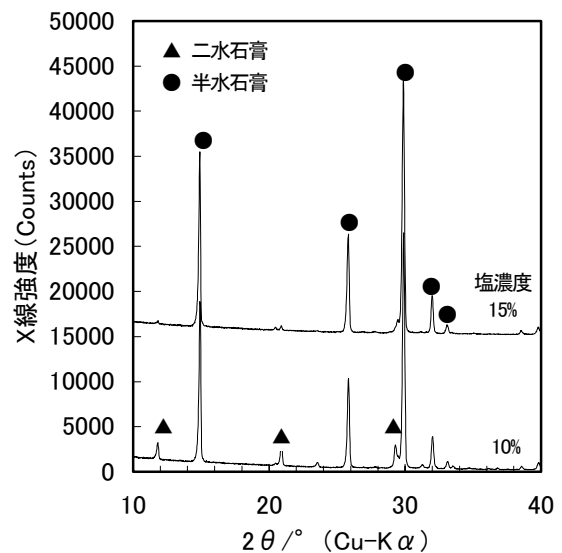


図3 二水石膏粉末を異なる NaCl濃度溶液中で 100°C-4 時間水熱処理したときの X 線回折パターンの変化