

9) 廃石膏型の再利用技術に関する研究

古田 祥知子

市販の再生石膏に α 石膏を添加し、気孔特性・強度などの特性評価を行った。また、硬化体作成時に硬化遅延剤、減水剤などの添加剤を加え、硬化時間や硬化体特性の変化を調べた。 α 石膏 5～20%の添加で、硬化体の気孔特性及び圧縮強度を市販 β 石膏硬化体に近づけることができた。使用する α 石膏は、平均粒径 20～35 μ m 程度のものが作業性に優れていた。 α 石膏を 10%以上配合すると硬化時間が短縮されたが、クエン酸ナトリウム（硬化遅延剤）を 0.01～0.05%添加することで硬化時間を遅延する効果が見られた。リグニンスルホン酸ナトリウム（減水剤）の添加は硬化体強度の向上に寄与したが、硬化時間は逆に短縮される傾向があった。

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[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]への転化と応用を検討してきた。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僅かであり、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 (CaSO₄·2H₂O) なので、加熱処理すれば半水石膏 (CaSO₄·1/2H₂O) 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幅に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。

昨年度は、市販の型材用石膏と再生石膏の硬化体の基礎的な特性比較を行うとともに、廃石膏の乾式・湿式での加熱再生方法について検討を行った。本年度は、市販の再生石膏に α 石膏粉末や各種添加剤を加え、再生石膏を主材料とした硬化体の強度や気孔特性がどのように変化するかを調べた。

2. 実験方法

2.1 使用原料

硬化体作成には、表 1 に示す市販再生石膏（以下、再生石膏と表記）と新品の市販型材用 β 型焼石膏（以下、市販 β 石膏と表記）を用いた。市販 β 石膏と比較し、再生石膏の方は不純物の量が若干多い傾向があるが大きな違いはなかった。 α 石膏は粒径の異なる次の 3 種類を用いた。

- ・ α -A (25～35 μ m)
- ・ α -B (20～30 μ m)
- ・ α -C (平均粒径 4 μ m)

これら 3 種類をそれぞれ単独で硬化試験を行い、添加用の再生石膏を選定した。

表 1 使用した石膏中に含まれる不純物の分析値 (mass%)

成分	サンプル名	
	市販 β 石膏	再生石膏
Al ₂ O ₃	0.25	0.30
Fe ₂ O ₃	0.01	0.03
SiO ₂	0.05	0.09
Na ₂ O	0.16	0.21
K ₂ O	0.02	0.02

2.2 石膏硬化体の作成

再生石膏粉末に α 石膏粉末を添加して乾式混合し、これに水を加えて攪拌混合し、硬化が始まったところでプラスチック容器に流し込んで石膏硬化体を作

成した。α石膏の添加割合は5～20%、混水率は80～90%とした。また硬化時間を調整するため、硬化遅延剤としてクエン酸ナトリウム 0.01～0.05%を添加し、硬化時間の変化を調べた。

次に、硬化体作成時に加える水分量を減らすことによる高強度化の可能性を調べるため、α石膏を添加しない系において、減水剤としてリグニンスルホン酸ナトリウム 0.2%を加え、水の添加割合 70～80%にして同様の工程で硬化体を作成した。リグニンスルホン酸ナトリウムは、流動状態のセメントを運搬する際の減水剤（流動化剤）として一般的に用いられている材料であるが、石膏硬化体作成時に添加した例は見られない。

特性比較のため、市販β石膏に水を90%加えた硬化体も同様にして作成した。

2.3 石膏硬化体の気孔特性及び圧縮強度評価

得られた石膏硬化体の気孔特性は、水銀ポロシメータ（オートポアⅢ9420、島津製作所製）で評価した。また、圧縮強度の測定は精密材料試験機（AGS-5KND、島津製作所製）で行った。

3. 結果と考察

3.1 α石膏の硬化試験

一般的にα石膏はβ石膏と比較して少ない混水率で攪拌・混合でき、その硬化体はβ石膏よりも高強度である。今回用いた3種類のα石膏のうち、α-A及びBは30～50%の混水率で十分な流動性が得られたが、粒径の小さいα-Cは混水率90%すなわちβ石膏と同程度の混水率がなければ攪拌のための十分な流動性が得られなかった。α-A、B、C及び市販β石膏の硬化体の気孔分布曲線を図1に示す。混水率50%でのα-A、α-B硬化体の気孔分布にはほとんど差がない。混水率90%でのα-C硬化体の特性は、やや気孔直径が異なるものの、他のα石膏よりβ石膏硬化体の方に近かった。

昨年度の研究において、再生石膏硬化体は気孔容積、気孔直径ともに市販β石膏硬化体より大きい傾向があるという結果が得られている。これを市販β

石膏硬化体に近づけるためには、より気孔容積、気孔直径が小さくなるような材料を添加することが望ましい。したがって、再生石膏に添加する材料としては、α-Aまたはα-Bが適していると判断できる。なお、この2種類の硬化体では気孔特性の差がほとんどなかったため、今回はα-Bを再生石膏への添加材料として用いることとした。

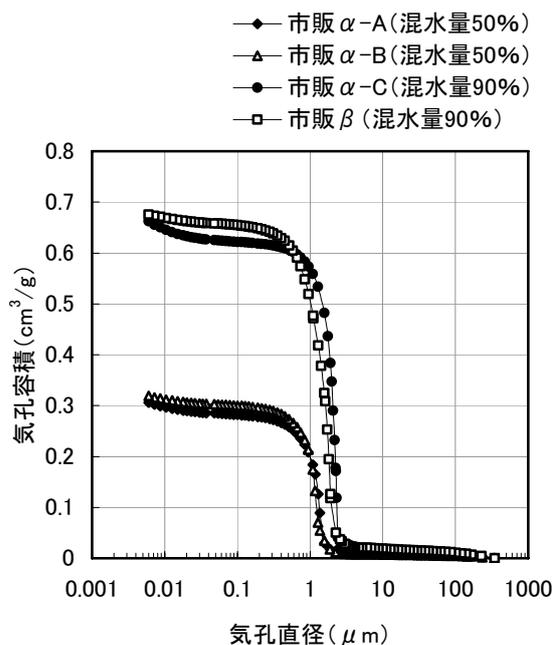


図1 各種石膏硬化体の細孔分布

3.2 α石膏を添加した再生石膏硬化体の特性

再生石膏にα-Bを0、5、10、20%添加し、混水率90%で作成した硬化体及び市販β石膏硬化体の特性を表2に示す。α石膏20%添加の場合は混水率を80%で作成したときの結果も合わせて示した。α石膏の添加量が増加するにつれ、気孔直径は小さくなり市販β石膏硬化体の気孔直径に近づいた。混水率80%の硬化体ではほぼ市販β石膏硬化体に近い気孔直径となった。気孔容積についてはいずれの硬化体でもα石膏の添加によって無添加のものに比べ気孔容積は減少した。また、表からわかるようにα石膏の添加量が増えると圧縮強度は増加し、20%の添加では市販β石膏並みの強度特性を示した。さらに混水率を80%に下げた場合、市販β石膏硬化体を上回る強度が得られた。硬化特性に関しては、今

回の試験では α 石膏を添加すると硬化開始時間が早まる傾向があった。特に 10~20%添加の場合、攪拌・混合からわずか 4~6 分で硬化が始まって急速に流動性が低下し、実型製作の現場では十分な作業時間が得られないという問題がある。

表2 各種石膏硬化体の特性

	硬化体種類		気孔容積 (cm ³ /g)	気孔直径 (μ m)	圧縮強度 (MPa)
	α 石膏添加率 (%)	混水率 (%)			
再生+ α 石膏硬化体	0	90	0.782	3.37	6.6
	5	90	0.679	2.85	6.9
	10	90	0.694	2.12	9.3
	20	90	0.718	1.93	12
	20	80	0.598	1.40	15
市販 β 石膏硬化体		90	0.676	1.54	12

3.3 硬化遅延剤添加試験

再生石膏に α -B石膏を 10%添加し、硬化遅延剤としてのクエン酸ナトリウムを 0.01、0.02、0.05%含む水溶液を用いて硬化試験を行った。クエン酸ナトリウム濃度 0.01%のときは、混合・攪拌開始から 5 分程度で硬化が始まり、7 分後には流動性が完全になくなって硬化した。クエン酸ナトリウム 0.02%では、混合開始から約 10 分後に硬化が始まり、17 分で完全に硬化した。さらに 0.05%までクエン酸ナトリウムの濃度を上げると、混合開始から約 12 分後に硬化が始まり、約 20 分で完全に硬化した。しかしながら、いずれの場合においても、混合開始時の流動性は市販 β 石膏より悪く、更に改善が必要であると考えられる。表 3 に、クエン酸ナトリウム濃度を変えたときの硬化体の特性の比較を示す。気孔直径は比較的市販 β 石膏硬化体と近いが、気孔容積はクエン酸ナトリウムの添加により小さくなる傾向にあった。また、圧縮強度についてはクエン酸ナトリウムの濃度による変化はあまり見られなかった。

次に、 α 石膏の添加量とクエン酸ナトリウム濃度を一定にし、混水率を 80、85、90%と変えて作成した硬化体の気孔分布及び特性を図2、表4に示す。これらの結果より、混水率が少ないほうが気孔直径、気孔容積ともに小さくなる傾向が見られる。また圧縮強度は、混水量が少ないほど増加し、混水率 80%では市販 β 石膏硬化体と同程度の強度をもつ硬化体が得られた。

表3 硬化遅延剤濃度を変えたときの再生石膏硬化体の特性 (α 石膏添加率 10%、混水率 85%)

遅延剤濃度 (%)	気孔容積 (cm ³ /g)	気孔直径 (μ m)	圧縮強度 (MPa)
0.01	0.633	1.42	11
0.02	0.605	1.70	11
0.05	0.587	1.13	12

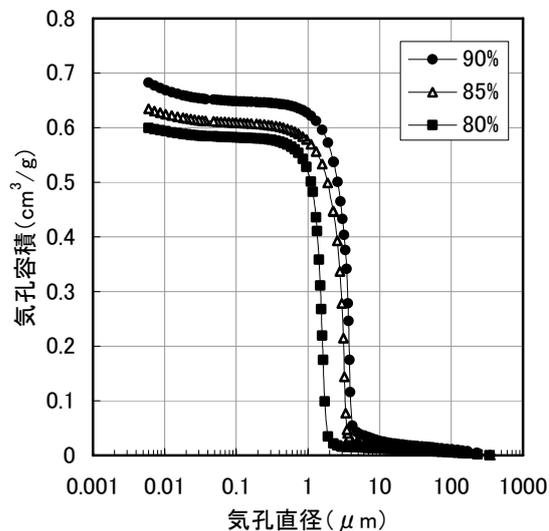


図2 異なる混水率で作成した再生石膏硬化体の気孔分布 (α 石膏の添加率 20%、遅延剤濃度 0.01%)

表4 異なる混水率で作成した再生石膏硬化体の特性
(α 石膏の添加率20%、遅延剤濃度0.01%)

混水率 (%)	気孔容積 (cm ³ /g)	気孔直径 (μ m)	圧縮強度 (MPa)
80	0.600	1.49	12
85	0.634	2.85	11
90	0.682	3.45	8.3

3.4 減水剤の添加効果

再生石膏にリグニンスルホン酸ナトリウムを加え、混水量70%、80%で作成した硬化体の気孔分布及び特性を図3、表5に示す。いずれの硬化体でも気孔容積は表2で示した市販 β 石膏硬化体より小さく、特に混水率が少なくなると、より気孔容積が小さくなった。気孔直径は市販 β 石膏硬化体に比較的近い値が得られた。また圧縮強度は市販 β 石膏硬化体以上の値となり、特に混水量70%の系では16MPaと非常に高い値が得られた。ただしこれは気孔容積の減少と相関性があるので、気孔の減少による吸水特性の変化については別途検討する必要がある。

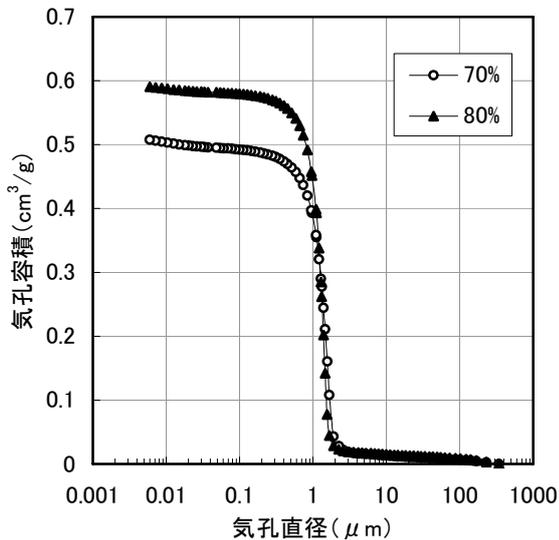


図3 混水率を変化させたときの再生石膏硬化体の気孔分布
(減水剤0.2%添加)

また、今回、少ない水分量でも石膏と水をの混合時に流動性を高めることを期待して減水剤を添加し

たが、混合時の流動性は必ずしも良好ではなく、硬化時間も短縮される傾向にあった。しかしながら、リグニンスルホン酸ナトリウムの添加により、 α 石膏を使用せずとも強度が大幅に改善されることが明らかとなったので、今後は添加条件をさらに検討するとともに、リグニンスルホン酸ナトリウム以外の減水剤についても探索していく予定である。

表5 混水率を変化させたときの再生石膏硬化体の特性
(減水剤0.2%添加)

混水率 (%)	気孔容積 (cm ³ /g)	気孔直径 (μ m)	圧縮強度 (MPa)
70	0.508	1.38	16
80	0.591	1.28	13

4. まとめ

市販の再生石膏に α 石膏粉末や各種添加剤を加え、再生石膏を主材料とした硬化体の強度や気孔特性がどのように変化するかを調べた。 α 石膏5~20%の添加で、硬化体の気孔特性及び圧縮強度を市販 β 石膏硬化体に近づけることができた。 α 石膏が増えると硬化時間短縮されるが、クエン酸ナトリウムを0.01~0.05%添加することで硬化時間を遅延する効果が見られた。

減水剤としてのリグニンスルホン酸ナトリウムの添加は α 石膏を用いなくても硬化体強度の向上に寄与したが、硬化時間は逆に短縮される傾向にあった。減水剤の種類や添加量は、今後更に検討していく必要がある。

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) 古田祥知子, 佐賀県窯業技術センター平成16年度業務報告書, 80-82 (2005)