

1 1) 廃石膏型の再利用技術に関する研究

古田祥知子

廃石膏粉砕物について、常温または 100 以下での固化体作製法を検討し、調湿建材等として利用できないか検討を行った。セルベン等を骨材にし、再生石膏と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等と水を混合し、石膏の水和により硬化体を成形した後に水熱処理を行い固化体を試作したところ、90 の水熱条件下で多孔質の固化体を生成できた。固化体の多くは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下にブロードな気孔分布を示しており、高い吸放湿特性を示したが、強度が十分ではなかった。原料スラリーを磁器質基板の上に塗布して水熱処理を行う方法により強度面での改善は可能であったので、屋内用調湿材として利用可能であると期待される。

1. はじめに

当センターではこれまで廃石膏粉砕物について、機能性材料のひとつである水酸アパタイトへの転化と応用を検討した¹⁾。その一部は県内企業で環境材料として商品化されたが、廃石膏型の発生量と比較すると僅かであり、まだ大半の廃石膏型が再利用されずに廃棄されている。

本研究では、これまで活用されてこなかった大量の廃棄石膏を有効利用するための技術を確認することを目指す。昨年度までは、廃石膏を再び強度のある石膏型の原料として利用する技術を開発するため、廃石膏の加熱再生条件の検討及び、再生石膏に各種添加剤を加えることによる高強度化の検討を行った。その結果、石膏及び硬化遅延剤を再生石膏に添加することで、新品の石膏型に近い強度の硬化体が得られることを確認した²⁾。

本年度は主に、石膏型への再生が難しいと思われる、比較的低位の廃石膏粉砕物の活用を目指し、石膏型としての再生ではなく、常温または 100 以下で固化体を試作し、建材等として利用できないか検討を行った。

まず、山口大学の池田らが提案している、ジオポリマーによって各種廃棄物原料の常温固化体を作製する方法³⁾が、廃棄石膏粉末を原料にした場合に利用可能かどうか検討した。次に、半水石膏の水和硬化作用と水酸化カルシウムの炭酸固化作用を利用して、100 以下の水熱処理で固化体を作製する方法を試

みるとともに、気孔特性・調湿性能などの特性評価を行った。

2. 実験方法

2.1 ジオポリマー法による常温での固化体作製

1号水ガラスを希釈し、比重を 1.27 に調整した溶液と、10N の NaOH 溶液を体積比 3:1 で混合し、ジオポリマー液を調製した。次に廃石膏の粉砕物 50g に対し、ジオポリマー液を 50~120mass% 添加してポリビーカー中で混合、攪拌し、室温のまま静置して硬化させた。

2.2 水熱固化体の作製と評価

水熱固化体作製のための調合比を表 1 に示す。水熱固化体の骨材には、主として陶磁器製品廃棄物であるセルベンの粉砕物を各 50g 用いた。セルベンは、センター内の磁器廃棄物をボールミルで微粉碎処理したものである。また、石炭火力発電所の飛灰として生成するフライアッシュ(以下FAと略)も、一部比較のため骨材として配合に用いた。FAを用いる場合は、セルベンとFAの合計量が 50g となるようにした。石膏粉末は、水和硬化反応を利用するためにあらかじめ 200 で 1 時間加熱処理して半水石膏化したものを用い、骨材に対する添加率を 10 または 20mass% とした。このほか和光純薬製試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を、石膏に対してモル比 1:1~1:4 で、同じく $\text{Al}(\text{OH})_3$ を、石膏に対し 10:1~10:5 で添加した。

表1の原料粉末を、200cm³のポリビーカーに入れ、水を加えて混合した。水の添加量は、原料粉末全体に対し、重量比10:6で一定とした。混合後、石膏の水和硬化反応によりビーカー中でサンプルが完全に硬化した後、100cm³の水を入れたテフロン製密閉加熱容器(500cm³)にポリビーカーごと入れ、90℃で24時間、水熱処理した。処理後、取り出したサンプルは、90℃の乾燥機中で乾燥させ、スペクトリス製X線回折装置(X'Pert Pro)で組成分析を行うとともに、マイクロメリテックス社製水銀ポロシメータ(オートポア 9420)で気孔分布を、島津製作所製オートグラフ(AGS-5KND)で圧縮強度を測定した。さらに、文献4)と同様の方法で吸放湿特性の評価を行った。

表1 水熱硬化体作製の調合一覧

配合	セルベン	FA	石膏粉末	Ca(OH) ₂	Al(OH) ₃
	重量(g)	重量(g)	対主材重量%	対石膏モル比	対石膏モル比
P1-017	50.0		20	1:4	
P1-019	50.0		20	1:1	
P1-020	50.0		10	1:2	
P1-021	50.0		10	1:3	
P1-022	50.0		20	1:2	
P1-023	50.0		20	1:3	
P1-024	50.0		20	1:2	10:1
P1-025	50.0		20	1:3	10:1
P1-026	50.0		20	1:2	10:2
P1-027	50.0		20	1:3	10:2
P1-031	50.0		20	1:2	10:3
P1-032	50.0		20	1:3	10:3
P1-033	50.0		20	1:2	10:5
P1-034	50.0		20	1:3	10:5
P1-035	45.0	5.0	20	1:3	10:2
P1-036	40.0	10.0	20	1:3	10:2
P1-037	30.0	20.0	20	1:3	10:2

3. 結果と考察

3.1 ジオポリマー法による常温での固化体作製

石膏粉砕物に対するジオポリマーの添加量が100mass%未満のときは、水分量が少なく攪拌混合が

困難であったが、100~120mass%では良好なスラリー状となり均一に混合できた。いずれの条件においても、攪拌後、数分で硬化が始まり、数時間で完全に硬化した。しかしながら、硬化体を一昼夜放置したとき、表面に白色の針状結晶が生成し、硬化体自身も表面から数mm程度が崩壊していた。そこでX線回折で白色針状結晶の分析を行ったところ、針状結晶はNa₂SO₄であることが確認された。これは、生成した硬化体中に残存している液相中のNa⁺イオンと、石膏から溶け出したSO₄²⁻イオンから生成したと考えられ、硬化体の内部から針状結晶が発生することにより硬化体の崩壊が起こったと推察される。このことから、成分にSO₄²⁻イオンを含んでいる石膏粉体に対しては、ジオポリマーを用いた常温での硬化体作製法の適用は困難であると判断される。

3.2 水熱固化体の作製と評価

骨材セルベンと石膏粉末、Ca(OH)₂粉末を原料に用いた系で、Ca(OH)₂粉末の添加率を変えたときの気孔分布の変化を図1に示す。

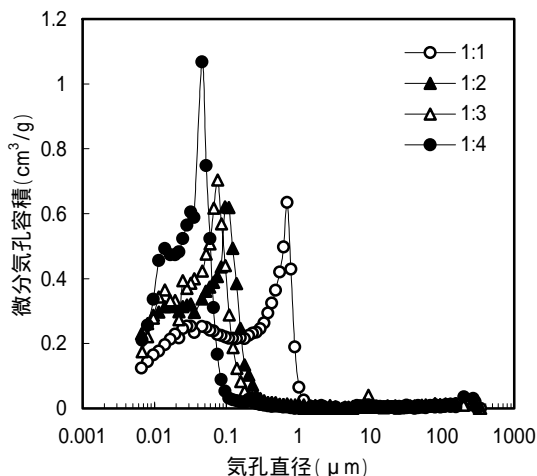


図1 Ca(OH)₂の添加率の違いと固化体の気孔分布

石膏に対するCa(OH)₂のモル比が1:1の時は、気孔直径約0.8μm付近に分布にピークがあり、それより気孔径の小さな領域に幅広い分布がある。X線回折による組成分析の結果、骨材に含まれる石英、ムラ

イトのほかに2水石膏、カルサイト、CSHなどが確認されており、0.8 μmのピーク部分は石膏硬化体由来する気孔であると考えられる。Ca(OH)₂のモル比が増加するにつれ、気孔径は小さい方にシフトし、分布も狭くなる傾向にあった。また同時に組成分析では、2水石膏が減少し、CSHがやや増加した。Ca(OH)₂粉末の添加率と固化体の圧縮強度、吸放湿特性との関係を表2、図2にそれぞれ示す。Ca(OH)₂のモル比を1:2より多く添加した場合には1:1の場合と比べ強度が増加すると同時に、吸湿性も約2倍の値となっている。これは、組織中にCSHが増加したことで小さな気孔が増え、吸放湿量の増加に繋がったと考えられる。吸放湿量は、文献4)で示された市販の調湿建材と比較しても非常に大きな値となっている。しかしながら圧縮強度は石膏の硬化体よりやや大きい程度であり、室内建材等への利用を考える上においては決して十分な数値ではない。モル比1:2~1:4の範囲では強度、吸放湿特性ともに大きな違いは見られなかった。

表2 Ca(OH)₂の添加率の違いと固化体の圧縮強度 (MPa)

Ca(OH) ₂ 対石膏モル比	圧縮強度
1:1	9.9
1:2	22
1:3	21
1:4	22

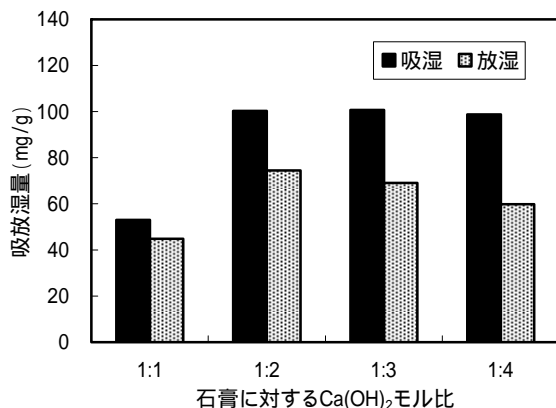


図2 Ca(OH)₂の添加率の違いと固化体の吸放湿特性

骨材に対する石膏の添加率を変えた場合を比較すると、添加率10%では20%のときの約半分の強度であった(表3)。また気孔分布は、石膏の添加率が多くなると気孔径が小さい方にシフトする傾向にあった(図3)。

表3 石膏、Ca(OH)₂の添加率の違いと固化体の圧縮強度 (MPa)

石膏添加率 (%)	Ca(OH) ₂ 対石膏モル比	
	1:2	1:3
10	9.5	12
20	22	21

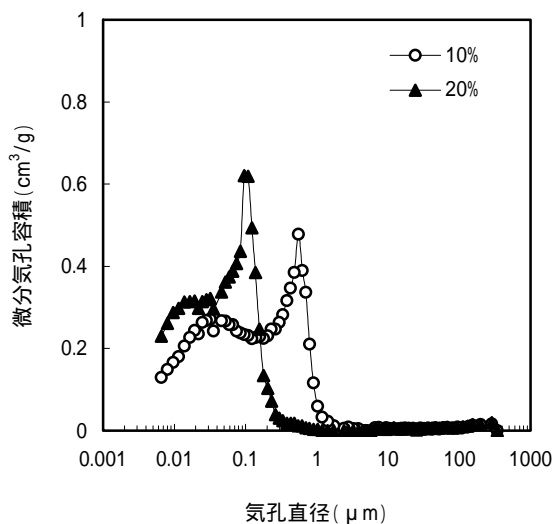


図3 石膏の添加率の違いと固化体の気孔分布

Al(OH)₃の添加モル比が異なるときの固化体の圧縮強度、気孔分布、吸放湿特性を表4、図4、5に示す。Al(OH)₃を添加すると強度は増加しているが、X線回折での組成分析において、Al(OH)₃を添加した配合で固化体中にエトリンガイトの生成が認められたので、これが強度増加に繋がったと考えられる。気孔分布についてはAl(OH)₃の添加による違いはほとんどなく、また吸放湿特性に関しても、顕著な傾向は認められなかった。

次に、骨材の一部にFAを使用したときの固化体の気孔分布、吸放湿特性を図6、7に示す。FAの添

加率が増えるとシャープなピークが消えて全体的にブロードな分布となる傾向があった。FA の添加率が 20% になると気孔分布の領域も小さな気孔にシフトし、これに伴って吸放湿量も増加していることがわかる。一方、FA の添加は圧縮強度にはほとんど影響を与えなかった。

表 4 Al(OH)₃の添加率の違いと固化体の圧縮強度 (MPa)

Al(OH) ₃ 対石膏モル比	圧縮強度
0	21
10:1	27
10:3	26
10:5	27

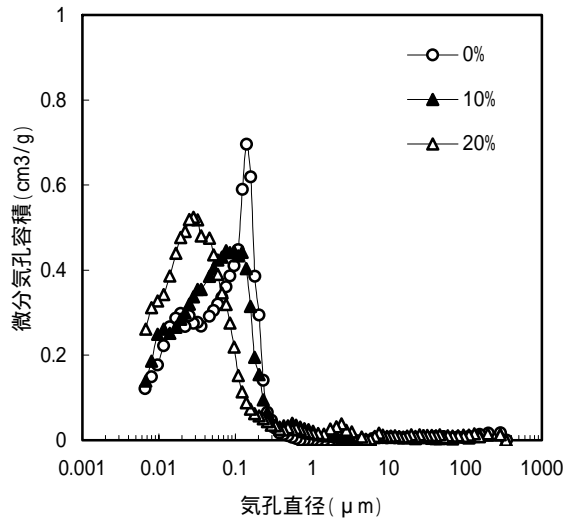


図 6 FA の添加率と固化体の気孔分布

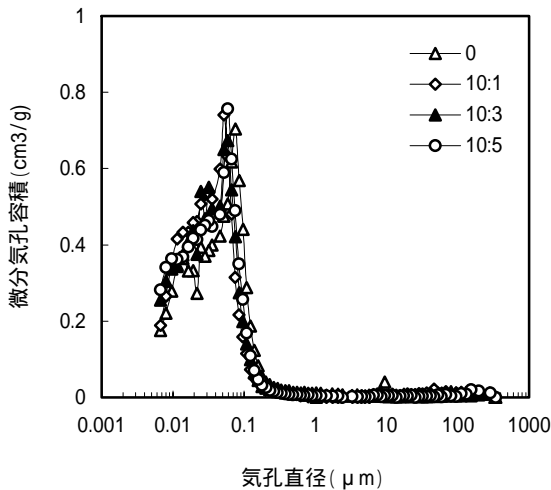


図 4 Al(OH)₃の添加率の違いと固化体の気孔分布

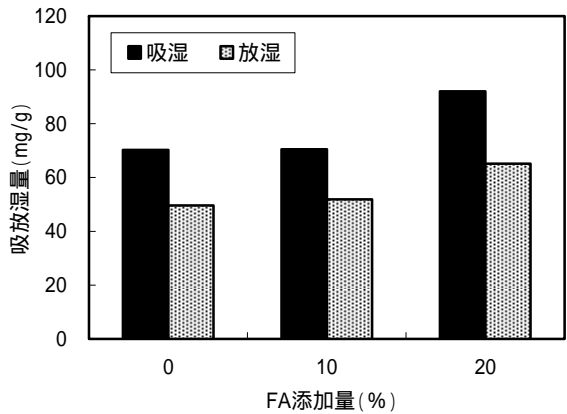


図 7 FA の添加率と固化体の吸放湿特性

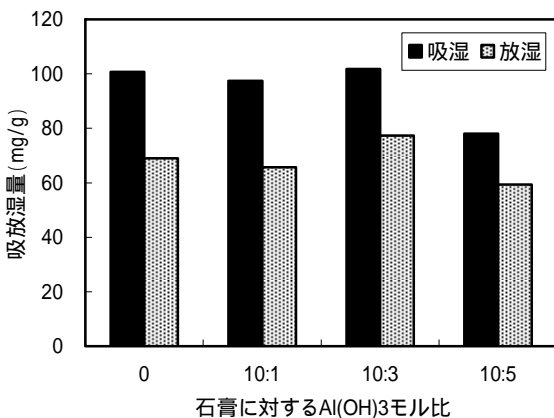


図 5 Al(OH)₃の添加率の違いと固化体の吸放湿特性

3.3 磁器質基板上への水熱固化体の生成

前節で述べたように、廃石膏とセルベン等を原料として 100 以下の水熱処理で試作した固化体は、高い吸放湿性能を有するものの、建材等に利用するには強度的に十分ではなかった。そこで、無釉で焼成した磁器質基板上に原料スラリーを厚さ 0.5 ~ 1mm 程度塗布し、同様に水熱処理することで、基板上に水熱固化体が生成できないか試みた。表 1 の配合のうち P1-017、P1-027 の配合で試作を行ったところ、爪で擦っても容易に剥離しない程度の固化体の生成が可能であることが確認された。固化体部分の

厚みが小さくなる分、単位重量あたりの吸放湿量は小さくなると予想されるが、タイル状の成形体上に固化体を組み合わせることで強度的には大きく改善されるので、室内用調湿材等として利用可能になると期待される。

4. まとめ

本研究では、平成16～18年度まで、陶磁器産地で排出されている廃石膏型の有効活用について検討してきた。最初の2年間は廃石膏を再び石膏型の原料として利用するため、廃石膏の加熱再生条件の検討及び、再生石膏に各種添加剤を加えることによる高強度化の検討を行い、石膏及び硬化遅延剤を再生石膏に添加することである程度の高強度化が可能であることを示した。最終年度は、石膏型への再生が難しいと思われる低品位の廃石膏粉砕物の活用を目指し、90℃の水熱処理で固化体を試作し、建材等として利用できないか検討を行った。試作した固化体は高い吸放湿特性を示す一方で強度が十分ではなかったが、磁器質基板と組み合わせる方法により強度面での改善が可能なので、室内用調湿材として利用できると期待される。

廃石膏型は主として多数の窯元で分散して発生するので、実際の廃石膏型を何らかの形で活用することを考えた場合、どのように効率よく回収するかということも重要な問題である。また、最近寄せられている技術相談の中で、河川工事等で発生する浚渫土の中性固化材としての廃石膏の利用に関するものが増えている。これは特に低品質の廃石膏の活用法としては一定の可能性があると期待される。今後は本研究のフォローアップとして、これまでに行った研究成果の普及をはかると同時に、業界組合等と連携しながら廃石膏型の効率的な回収方法・活用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) 古田祥知子, 佐賀県窯業技術センター平成17年度研究報告書, 38-41 (2006)
- 3) 池田 攻, 耐火物, 第58巻, 第8号 (2006)
- 4) 志波雄三, 佐賀県窯業技術センター平成17年度研究報告書, 80-82 (2006)