

リサイクル石膏を用いた硬化時間が任意に調節可能な地盤改良材の開発

The Development of the Soil Stabilization Materials that
a Hardening Time Using the Recycling Gypsum can Adjustment.亀井健史 Takeshi KAMEI (宮崎大学工学部社会環境システム工学科)
蓬萊秀人 Hideto HORAI (日工(株)研究開発センター)

石膏ボードの廃棄物から製造したリサイクル石膏を地盤改良材として軟弱地盤などに適用する実施例が増加してきている。なかでも、リサイクル石膏に加熱処理を施すことにより製造される半水石膏を軟弱地盤に適用させる事例では、半水石膏の硬化速度が速いことからトラフィカビリティの改善が早期にはかれるなどの有用性が認められている。しかしながら、リサイクル石膏から製造した半水石膏の硬化速度が極めて速い場合、その硬化時間により作業性が制約されてしまう。本研究では、硬化時間を任意に調節するために硬化速度の速い半水石膏と硬化時間の遅いⅡ型無水石膏の配合割合とその硬化時間の関係を検討し、地盤改良材としての有効性を明らかにしている。

キーワード：廃石膏ボード、リサイクル石膏、半水石膏、Ⅱ型無水石膏、硬化時間
(IGC : K00, K06, D10)

1. はじめに

石膏ボードは安価で耐火性に優れていることから、建築物の内装材として一般的に広く普及している。この石膏ボードの廃棄物（以下、廃石膏ボード）は、住宅の建て替えに伴い増加の傾向を辿っている。日本の家屋は欧米のそれに比較して寿命が短く、平均的には30年程度での建て替えとなっている。このことは、高度経済成長と共に急激に都市化が進み、不足する住宅を突貫的に安価に供給してきたことにも起因している。一般社団法人の石膏ボード工業会によると、廃石膏ボードの発生量は2000年には100万トンであったものが2020年には150万トンに増加するものと予測している¹⁾。

廃石膏ボードは、不適切な処分を行うことにより有害な硫化水素²⁾を発生させたり、含有するフッ素が溶出して土壌や地下水を汚染させたりする場合がある。このため、法律でその処分方法が厳しく規制されており、現法では管理型の最終処分場へ処分することになっている。

硫化水素は、石膏ボードの化学組成である硫酸カルシウム(CaSO₄)の硫酸基(SO₄²⁻)、温度、湿度、硫酸塩還元菌(Sulfate reducing bacteria)、嫌気雰囲気、セルロースなどの糖質が存在するなどの条件が揃うことにより発生する可能性がある。この硫化水素の濃度が350ppmを越えると人命に対して極めて危険な状態となることが知られている。

フッ素は、石膏ボードの原料由来で含有している。石膏ボードの原料として70%以上が火力発電所や化学プラ

トから副産物として排出される排煙脱硫石膏を使用している。この排煙脱硫石膏は、燃料の燃焼や化学反応のプロセスによって発生する硫酸化物を中和除去するために、その中和剤として炭酸カルシウム(CaCO₃)や水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)を用いるが、これらの中和剤が硫酸化物と反応して石膏(CaSO₄・2H₂O：硫酸カルシウム)を析出したものである。これらのプロセスにおいて、微量に燃料や化学素材に含まれているフッ素化合物が燃焼し、硫酸化物と共にフッ化水素(HF)として燃焼ガスに混入してくる。このフッ化水素が硫酸化物と同様に炭酸カルシウムや水酸化カルシウムによって中和され、フッ化カルシウム(CaF₂)を生成する。これが微量に排煙脱硫石膏にも混入しているものと考えられる。

このように排煙脱硫石膏を石膏ボードの原材料として有効活用し、建築物の内装材として水が直接介在しない限りにおいては、何らフッ素溶出の問題は発生しない。しかしながら、廃石膏ボードから製造したリサイクル石膏を土壌の改良材として適用する場合、原料である排煙脱硫石膏由来のフッ素が水に溶出してくる可能性がある。この溶出したフッ素が地下水を経由して拡散し、飲料水として飲用される可能性があることから、土壌の環境基準や水の水質基準としてその濃度が厳しく法律で規制されている³⁾。

最終処分場には、プラスチックやゴム類などのように土中で微生物による分解作用を受けず、これによる有害成分を排出しない廃棄物に限定した安定型最終処分場と、微生物やその他外乱要因の作用により変質して有害成分を発

生する可能性のある廃棄物などに適用させる管理型の最終処分場がある。廃棄物は、これらの最終処分場に処分することが法律で厳しく定められている。これら廃棄物の処分費用は、安定型処分場よりも管理型処分場の方が高価となる。

このように大量に廃棄される廃石膏ボードは管理型の処分場に適用されることから、各地方自治体における管理型最終処分場が逼迫してきており、このことが社会問題としてクローズアップされている。したがって、早急に廃石膏ボードのリサイクルを推進させて最終処分場の延命をはかる必要がある。

最近になって循環型社会の構築を目指し、廃石膏ボードから製造したリサイクル石膏を土壌や地盤の改良材として有効利用する事例が増加してきている。なかでも、リサイクル石膏を加熱処理することにより得られる半水石膏を土壌の改良材として適用し、その有効性を明らかにした筆者らの研究報告がある^{4,6)}。半水石膏は、加水することにより数十分で水和反応が進行して二水石膏となり硬化する特性がある。この特性を軟弱地盤などに適用させると数十分から1時間程度でトラフィビカリティの改善を見ることができる。

筆者らの既往の研究⁹⁻¹⁰⁾で、軟弱地盤に適用させたリサイクル石膏を母材とした地盤改良材は、地盤の初期強度を半水石膏の即硬化性で担い、中長期的な地盤の強度をポゾラン反応などによるエトリングイトなどの鉱物生成による強度発現で担っていることを示唆している。しかしながら、初期の硬化時間が極めて早いために地盤改良の作業性が半水石膏の硬化時間に支配されることが課題となっていた。この課題を解決することによって、半水石膏と同様のトラフィビカリティが得られると共に、硬化時間を任意に調節することが可能となれば、リサイクル石膏の地盤改良材としての用途が格段に広がるものと考えられる。

半水石膏などの硬化時間や水和反応機構などに関する既往の研究¹¹⁻²⁷⁾は古くから知られており、なかでも大門らが半水石膏の硬化時間に関する検討や石膏の熱化学的検討を行っている¹⁹⁾。大門らによると、半水石膏が水和して二水石膏に至る石膏の硬化メカニズムに関して、溶液中のカルシウムイオン濃度が極めて支配的であることを示唆している。

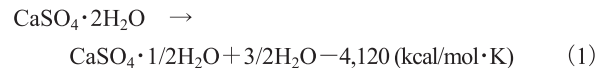
本研究では、II型の無水石膏の水和反応速度が半水石膏に比較して極めて遅いことに着目して、リサイクル石膏から製造した半水石膏とII型無水石膏との混合割合を変化させることで、軟弱地盤を想定したMCクレア(カオリン)の硬化時間との関係を検討し、その地盤改良材としての有効性を明らかにしている。

2. 実験に用いた試料

2.1 半水石膏とII型無水石膏

石膏は結晶水の数により二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 硫酸カルシウム 2水和物)、半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: 硫酸カルシウム 1/2水和物)、無水石膏 (CaSO_4 : 硫酸カルシウム) の3種類に大きく分けることができる。さらに半水石膏には α 型と β 型が、無水石膏には、III型、II型、I型に分類することができ、無水石膏のIII型にも α 型と β 型が存在することが確認されている。したがって、石膏は結晶水の数および結晶構造の違いから7種類に分類することができる²⁸⁾。

二水石膏は、その化学式から明らかなように硫酸カルシウム 1mol に対して結晶水 2mol と結合している。二水石膏の mol 質量 172 に対して結晶水 2mol (mol 質量 $18 \times 2 = 36$) が結合しており、質量比全体の 20.9% が水で構成されている。このことが、石膏ボードが耐火性に優れていることに起因しており、火災のときこれら結晶水が熱脱離して蒸発するときに大量の気化熱を奪うことにより、石膏ボードの温度が一定に保たれるのである。また、二水石膏は、自然界では非常に安定で、化学的には水と殆ど反応しない。この二水石膏を 130~180°C の温度管理の下、加熱処理 (脱水反応) することにより、水を加えると硬化する半水石膏が生成する。熱化学式 (1)²⁸⁾ の熱量にマイナス符号があるのは、吸熱反応であることを表している。



半水石膏は、その結晶構造の違いから α 型と β 型が存在することが知られている。半水石膏の α 型は緻密な構造で密度が大きく水硬時の強度が β 型よりも大きいことから医療用等に用いられている。 α 型半水石膏を製造するには、加圧水蒸気環境下で焼成する必要があり、加圧釜 (オートクレーブ) 等が使用される。一方の β 型半水石膏は、ポーラス状の空隙があることから密度は α 型よりも小さく、石膏ボード等の建築資材として利用されている。 β 型半水石膏の製造には、連続式のロータリーキルンなどが使用される。

本研究で使用した半水石膏は、写真-1 に示す廃石膏ボードから紙などの不純物を取り除いてリサイクル石膏とし、そのリサイクル石膏を写真-2 に示す筆者らが開発した半水石膏製造装置²⁹⁾を用いて製造した。製造した半水石膏を写真-3 に示す。この半水石膏製造装置で製造した半水石膏は β 型となり、大気圧下で 100~130°C に加熱処理することで得られる。また、表-1 に半水石膏の基本物理特性を示す。左より、密度 (ρ_s : Mg/m^3)、各粒度 (D_{10} , D_{30} , D_{50} , D_{60} : mm)、均等係数 (U_C)、曲率係数 (U_C') を示す。



写真-1 廃石膏ボード

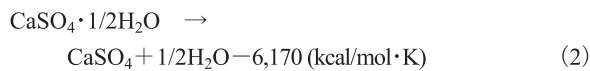


写真-3 本研究で使用した半水石膏



写真-2 本研究で使用した半水石膏製造装置²⁹⁾

この半水石膏を 180℃以上で加熱処理（脱水反応）することにより熱化学式（2）に示す結晶水の取れた無水石膏が生成する²⁸⁾。



無水石膏には、Ⅲ型、Ⅱ型、Ⅰ型が存在し、Ⅲ型の無水石膏はさらに α 型と β 型に分類することができる。Ⅲ型の無水石膏は、180～350℃の範囲で加熱することにより生成し、空気中の湿気を吸って半水石膏に戻る。Ⅱ型の無水石膏は 350℃～1000℃の範囲で加熱することにより得られ、加水しても半水石膏や二水石膏に戻らないことから、別名硬石膏と呼ばれている。Ⅰ型の無水石膏は、1100℃以上の加熱により生成される²⁸⁾。

本研究で用いたⅡ型無水石膏は、写真-4 に示す筆者らが開発したⅡ型無水石膏製造装置³⁰⁾を用いて 800℃前後の加熱温度で製造したものである。製造したⅡ型無水石膏を写真-5 に示す。

2.2 MCクレー

粘土試料として成分調整された工業製品であるMCクレー（カオリン）を使用した。本研究で使用したMCクレーの物理特性および化学特性を表-2 と表-3 に示す。表-2 より、シルト成分が 35.3%、粘土成分が 64.7%であることがわかる。また、表-3 の化学成分より、シリカ（SiO₂）分 68.1%、アルミナ（Al₂O₃）分 24.8%であることがわかる。

表-1 本研究で使用した半水石膏の基本物理特性

ρ_s (Mg/m ³)	D ₁₀ (mm)	D ₃₀ (mm)	D ₅₀ (mm)	D ₆₀ (mm)	均等 係数 U _c	曲率 係数 U _{c'}
2.640	0.220	0.370	0.500	0.600	2.73	1.040

3. 実験方法

まず、半水石膏を高含水比な軟弱地盤に土壌固化材として適用する場合を想定して、質量 50g の MC クレーに加水を行い W/S=120%、140%、160%、180%の 4 種類の含水比に調整した。ここで、W は水：Water、S は軟弱地盤に見立てた MC クレー：Soil を示す。加水は試料の PH や混入イオンに影響をおよぼす可能性が少ないものと考えられる水温 15±2℃の蒸留水を用いた。W/S=140%に調整した試料の状態を写真-6 に示す。各含水比に調整した試料に対して B/S=10%、20%、40%、の配合を設定した。ここで、B は半水石膏：Bassanite を示す。

つぎに、硬化時間が速い半水石膏と硬化時間が遅いⅡ型無水石膏の混合割合とその硬化時間との関係を検討するために A/B=0%、10%、20%、40%の混合割合を設定した。ここで、A はⅡ型無水石膏：Anhydrite を示す。また、試料として質量 50g の MC クレーに加水を行い W/S=100%、120%、140%、160%、180%の 5 種類の含水比に調整した。これら 5 種類の試料に対して添加量（A+B）/S を 10% に設定した。

なお、硬化時間の評価に関しては、簡易的にしかも瞬時に評価可能な指標を検討する必要がある。表-4 は試料の硬化時間を簡易的に評価するために、筆者らが本研究で考案した指標である。このことは、半水石膏の硬化時間が数分から数十分で完了する 경우가多く、試料の調整や硬化度の評価に一軸圧縮試験のように時間を要する測定は適切ではないと考えられたからである。また、半水石膏などの硬化時間の測定に、この指標を適用させても本研究の範囲である B/S=10%、20%、40%、と A/B=0%、10%、20%、



写真-4 本研究で使用したⅡ型無水石膏製造装置³⁰⁾



写真-5 本研究で使用したⅡ型無水石膏



写真-6 本研究で使用した W/S=140%の MC クレー

40%に限り、相対的に硬化時間を比較し検討することが可能であると考えられる。ここで、実際の測定に当たっては、個人差が生じないよう同一人物が行うようにした。

本研究は、室温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ に調整した室内で実施し、各含水比を調整した試料に半水石膏ならびに半水石膏とⅡ型無水石膏の混合物を添加してから 30 秒間実験用スプーンで攪拌してから、指標のレベル 3「湿り気があり手で塊を崩すことができる」の状態に至るまでの時間を硬化時間と定め 1 分毎に目視と触診により判定を行った。レベル 3 を本研究における硬化時間の判定基準に定めたのは、目視と触診により明らかに硬化の判定が可能であることと、レベル 4 ならびにレベル 5 よりも短時間で評価を行うことが可能であるからである。さらに、筆者らの既往の研究¹⁰⁾では高炉セメント B 種をアルカリ刺激剤として添加

表-2 本研究で使用した MC クレーの物理特性

ρ_s (Mg/m^3)	w_L (%)	w_P (%)	I_P	砂分 (%)	シルト (%)	粘土分 (%)
2.679	73.1	36.7	36.4	0.0	35.3	64.7

表-3 本研究で使用した MC クレーの化学成分 (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
68.1	24.8	0.14	0.15	0.02	0.02	1.54	0.56

表-4 本研究で適用した硬化時間の評価

硬化指標	試料の状態
レベル 1	流動性がある
レベル 2	流動性はないが水分が多く簡単に解れる
レベル 3	湿り気があり手で塊を崩すことができる
レベル 4	指で押さえると少し変形する
レベル 5	指で押さえても変形しない

することにより、ポズラン反応を促進させて長期にわたる強度の発現とフッ素の不溶化に有効であることを明らかにしている。しかしながら、本研究においては、半水石膏ならびにⅡ型無水石膏の配合割合により、その硬化時間を任意に調節することが可能か否かに着目しているので外乱要因となるセメント類は添加していない。

4. 実験結果および考察

4.1 各 W/S (%) における B/S (%) と硬化時間の関係

半水石膏の添加率 (B/S=10%, 20%, 40%) の違いが、軟弱地盤を想定した MC クレー (W/S=120%, 140%, 160%, 180%) の硬化時間におよぼす影響について実施した実験結果を図-1 に示す。なお、各配合に対して 3 回の試験を実施し図中にプロットしている。図より、半水石膏添加率 B/S=10% の場合、W/S=120~140% では 20 分以内に硬化しているが、W/S=180% では硬化するまで 50 分を要している。つぎに、B/S=10%, 20%, 40% ではいずれの含水比であっても約 20 分で硬化している。また、B/S の違いが硬化時間におよぼす影響に関しては、すべての W/S (%) に対して B/S の増加に伴いグラフのプロットが下側にシフトして行く傾向が認められた。

一方、図-2 は含水比 (W/S=120%, 140%, 160%, 180%) の違いが各半水石膏の添加率 (B/S=10%, 20%, 40%) の硬化時間におよぼす影響についてプロットしたものである。図より、W/S=120% の場合硬化時間は 5 分以内に収まっているが、W/S が増加するにつれて各 B/S (%) の硬化

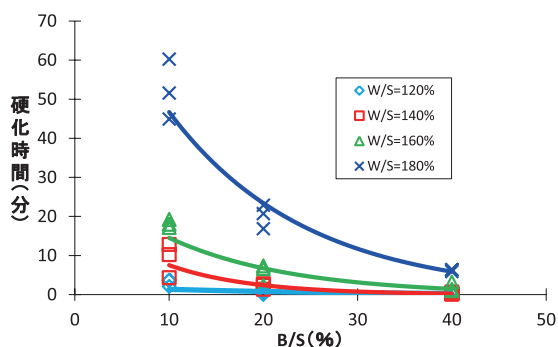


図-1 各 W/S (%) における B/S (%) が軟弱粘土の硬化時間におよぼす影響

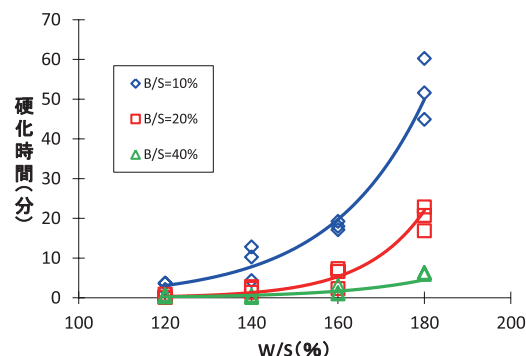


図-2 各 B/S (%) における W/S (%) が軟弱粘土の硬化時間におよぼす影響

時間が指数関数的に増加しているのが明らかである。とくに、W/S=180%では、硬化時間が B/S=40%が 5 分、B/S=20%が 20 分、B/S=10%が 50 分を要している。すべての半水石膏添加率においても W/S=140%から硬化時間が顕著に長くなる傾向が認められた。

半水石膏の硬化メカニズムに関して古くから大門らの研究報告がある¹⁹⁾。大門らの研究では、半水石膏の溶解度と溶解速度、二水石膏の溶解度と核生成から結晶成長などの定性的な関係についてその機構を明らかにしている。また、半水石膏の硬化時間を遅延させる研究²⁰⁾に関しては、山田らがクエン酸ナトリウムや酢酸ナトリウムを硬化遅延材として添加することにより、半水石膏の溶解速度や二水石膏の晶析速度が低下することを確かめている。この他にも半水石膏に有効な硬化遅延材として、有機質ではアラビアゴム、ゼラチン、デンプンなどが、無機質ではホウ砂、リン酸ナトリウムなどが知られている²⁸⁾。

本研究で適用したリサイクル石膏から製造した半水石膏が軟弱地盤を想定した高含水比な MC クレーの中で水和反応を起こして硬化するプロセスを検討する上で、二水石膏と半水石膏の溶解度に差があることに着目しておく必要がある。既往の研究で、安達らが提唱した石膏の溶解度に関する計算式を用いて行った計算結果を表-5 に示す²¹⁾。表-5 は、左から二水石膏、半水石膏、III型無水石膏、II型無水石膏の各温度における溶解度 (g/L) を表している。表より、10℃の二水石膏の溶解度が 1.934g/L であるのに対し、半水石膏が 9.494g/L であることから半水石膏の溶解度が二水石膏の溶解度の 5 倍近く大きいことがわかる。半水石膏すなわち硫酸カルシウムの 1/2 水和物 (CaSO₄·1/2H₂O) は硫酸塩であるから、水に溶解してカルシウムイオン (Ca²⁺) と硫酸イオン (SO₄²⁻) に電離しているものと考えられる。このとき溶媒の水に対して半水石膏が潤沢に存在する場合、半水石膏の溶解速度に支配されるが最終的にカルシウムイオンが飽和の状態になる。溶解度が半水石膏の 1/5 である二水石膏からみるとすでにカルシウムイオンが過飽和の状態になっていることが容易に推定することができる。過飽和になったカルシウムイオンは結晶水を取り込みながら二水石膏すなわち硫酸カルシウム 2 水和物 (CaSO₄·2H₂O) を晶析させる。この少量の二水石膏が

表-5 石膏の溶解度²¹⁾

温度 (°C)	二水石膏 (g/L)	半水石膏 (g/L)	III型無水石膏 (g/L)	II型無水石膏 (g/L)
0	1.756	10.919	11.721	3.793
10	1.934	9.494	10.182	3.313
20	2.047	8.198	8.789	2.879
30	2.104	7.024	7.508	2.486
40	2.115	5.965	6.362	2.134

核種となり二水石膏の析出速度が加速して行くものと考えられる。このことは、二水石膏を加熱処理して半水石膏を製造する場合、収率が悪い半水石膏には二水石膏が多く残っている。この二水石膏が核種となることから収率の低い半水石膏ほど硬化時間が速くなることに起因している。

同様にして、二水石膏の析出量が増加することにより、溶液中のカルシウムイオンが減少し、過飽和の状態から不飽和の状態へ移行する。これらの機構の繰り返しにより半水石膏の溶出が進行するのである。このような水和反応プロセスを経て半水石膏が二水石膏に転化して行くものと考えられる。

これらのことから、図-1 および図-2 のように含水比が高い試料の領域においては、半水石膏が溶出し過飽和になるまでの時間が含水比の小さい試料に比べて長くなることは容易に推測することができる。このことから、カルシウムイオンが過飽和に至ってから二水石膏が析出するために、含水比が小さい試料ほどこの反応が早くなり試料の硬化時間が早まるものと考えられる。

4.2 各 W/S (%) における A/B (%) と硬化時間との関係

II型無水石膏と半水石膏との混合割合 A/B (%) の違いが硬化時間におよぼす影響について実施した実験結果を図-3 に示す。なお、試料に対する混合物 (半水石膏と II 型無水石膏) の添加率を 10% に設定した。これは、4.1 で検討した各 W/S (%) における B/S (%) と硬化時間の関

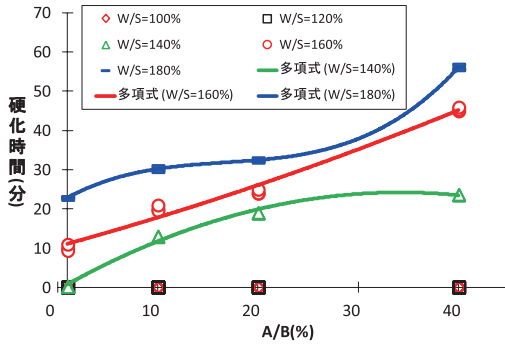


図-3 各 W/S (%) における A/B (%) が軟弱粘土の硬化時間におよぼす影響

係と同様に含水比の違いに対して最も顕著に硬化時間の差が現れる添加率であると考えられたからである。また、4.1と同様に各配合に対して3回の試験を実施し図中にプロットしている。

図より、W/S=100%と120%の場合に着目すると、A/B (%)の値が増加しても硬化時間の遅延は認められなかった。このことは、W/S=100%と120%の含水比の値がその他の試料に比べて小さく、溶媒である水が少量であることから、半水石膏の混合割合が少量であっても溶出するカルシウムイオン濃度が飽和状態になるまでの時間が短くなるからであると考えられる。逆に、二水石膏の溶解度の側面から含水比の値が大きいその他の試料と比較検討すると、含水比の小さい試料はカルシウムイオン濃度が過飽和状態になるまでの時間が含水比の値が大きい試料に比較して短くなり、二水石膏の結晶析出が早まるものと推察される。これらの理由から、本研究における含水比の値が小さいW/S=120%以下の領域において、II型無水石膏の硬化遅延材としての有効性が認められないものと考えられる。

つぎに、図のW/S=140~180%の高含水比の試料に着目すると、A/B (%)の値が増加するにつれて硬化時間が延びていることが明らかである。なかでも、W/S=180%の場合、A/B=40%で急激に硬化時間が延びており、W/S=160%の場合、A/B (%)と硬化時間が比例関係にある。さらに表-5より、溶媒温度10℃の場合の半水石膏とII型無水石膏の溶解度を比較すると、半水石膏が9.494g/Lであるのに対しII型無水石膏は3.313g/Lと約1/3小さい値を示している。また、このときの二水石膏の溶解度は1.934g/Lである。したがって、溶解度の値は半水石膏>II型無水石膏>二水石膏の順番に小さい値になっている。

これらのことから、高含水比の試料に潤沢にある溶媒に対して、二水石膏の結晶析出に関与する溶媒中のカルシウムイオン濃度が半水石膏のみならずII型無水石膏の支配を受けているものと推察される。

二水石膏の硬化のメカニズムは、微量の二水石膏が核種となり二水石膏の結晶が析出して針状に成長することにより硬化が進行するものと考えられている。この過程にお

いて、半水石膏の溶解度より二水石膏の溶解度が約1/5小さいために、全量の半水石膏が溶出して溶媒中のカルシウムイオン濃度が約1/5以下に低下するまでこの二水石膏の析出が進行するものと考えられる。

つぎに、II型無水石膏の溶解度は半水石膏の約1/3程度であるため、半水石膏の溶出が完了して溶媒中のカルシウムイオン濃度が約1/3以下に低下してからII型無水石膏の溶出が始まるものと考えられる。このことにより、A/B (%)の値が大きい試料ほど半水石膏の溶出が完了した後から、II型無水石膏の溶解速度にカルシウムイオン濃度が支配されることになり、二水石膏の側面からカルシウムイオン濃度が過飽和になるまでに時間を要することになる。これらの理由により、A/B (%)の値が大きくなるほど硬化時間が遅延されるものと考えられる。とくにこのことは図-3から明らかのように、W/S (%)の値が大きいほど顕著に表れておりW/S=180%の場合は、その硬化時間は指数関数的に長くなっていることがわかる。

さらに、III型無水石膏の10℃における溶解度は表-5より、10.182g/Lと半水石膏の溶解度9.494g/Lよりも大きい値を示している。このことから、III型無水石膏の添加量を増加させることにより、溶媒中のカルシウムイオン濃度はさらに高まり二水石膏の析出速度が速くなるものと推察される。半水石膏に対して硬化速度を遅延させたい場合にはII型無水石膏の添加量を増量し、逆に硬化速度を促進させたい場合にはIII型無水石膏の添加量を増量することにより、さらに広い範囲で硬化時間を任意に調節することが可能となることが示唆される。

また、表-5より、二水石膏の溶解度は溶媒の温度が上昇するとその値も増加しているが、半水石膏、III型無水石膏ならびにII型無水石膏は溶媒の温度上昇に対して逆に溶解度が低下する傾向にあることがわかる。これは、二水石膏から半水石膏に至る熱化学式(1)と半水石膏から無水石膏に至る熱化学式(2)が共に吸熱反応になっていることに起因していると考えられる。これらのことは、半水石膏やIII型無水石膏ならびにII型無水石膏の加水による硬化時間は温度が低いほど速くなることを裏付けている。

以上のことから、半水石膏とII型無水石膏の混合割合を変化させることにより、任意に硬化時間をコントロールすることが可能であることが明らかとなった。このことは、半水石膏を母材とする固化材の硬化時間が極めて早いために、今まで適用することができなかった固化材に水を加えスラリー状にして圧送する深層混合処理工法への適用など、土壌改良材としての用途がさらに広がるものと期待される。

5. 結論

本研究では、廃石膏ボードから製造した半水石膏ならびにII型無水石膏の地盤改良材としての有効性について検

討を行うため、種々の含水比の MC クレーに対して半水石膏を添加して硬化時間を測定した。あわせて半水石膏とⅡ型無水石膏の混合物 A/B (%) の硬化時間の検討も行った。本研究により得られた主要な結論を以下に列記する。

- (1) 各 W/S (%) における B/S (%) の違いが硬化時間におよぼす影響が明らかとなり、W/S (%) 一定では B/S (%) の値が大きいほど硬化時間が短くなる。また、B/S (%) 一定では、W/S (%) の値が大きいほど硬化時間が長くなった。さらに、W/S (%) の値が小さいほど W/S (%) が硬化時間におよぼす影響が大きくなった。
- (2) W/S=140~180%の範囲においてⅡ型無水石膏と半水石膏の混合物 A/B (%) の値が大きくなるほど硬化時間が延びることが明らかとなった。また、W/S=120%以下では A/B (%) の値の変化に対し硬化時間の変化は認められなかった。
- (3) 既往の石膏に関する研究から、硬化速度が二水石膏、半水石膏、Ⅱ型無水石膏の溶解度に起因することを示し、硬化速度の遅延メカニズムを推定している。
- (4) 半水石膏、Ⅲ型無水石膏、Ⅱ型無水石膏は、溶媒の温度上昇に伴いその溶解度が低下することと、熱化学式から明らかのように水和反応が発熱反応であることから、溶媒の温度が低いほど硬化速度が速くなることを示唆している。
- (5) 半水石膏とⅡ型無水石膏の配合割合を変化させることにより、任意に硬化時間をコントロールすることが可能であることを明らかにしている。
- (6) 本研究で得られた硬化時間のコントロールに関する知見は、半水石膏を母材とする地盤改良材の課題であった初期の硬化時間が極めて早いことの解決手段として有効であることを明らかにし、固化材に水を加えてスラリー状にして圧送する深層混合処理工法などに適用することが可能であることを示唆している。

これらが本研究で明らかになった事柄である。しかしながら、本研究で用いた硬化指標が定量的に評価するに至っておらず、今後硬化指標の検討を行う必要があると考えている。

また、本研究では、リサイクル石膏から製造した半水石膏やⅡ型無水石膏の溶解度の違いが、高含水比の軟弱地盤に土壌改良材として適用した場合の硬化時間について検討したが、実際の土壌にリサイクル石膏を適用させる場合、原料由来で含有しているフッ素や重金属類の有無を十分に検討して使用する必要がある。

謝辞

本研究の実験を遂行するにあたり、伊藤広士氏にご協力いただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 廃石膏ボードの再資源化促進方策検討業務調査報告書：環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策分，環境省，pp.16-18，2009.
- 2) 独立行政法人国立環境研究所：安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究，pp.6-15，2005.
- 3) 環境庁告示第 46 号：土壌の汚染に係る環境基準について，平成 3 年 8 月 23 日.
- 4) 亀井健史，珠玖隆行：廃石膏ボードから再生した半水石膏を混入したセメント安定処理土の一軸圧縮強さ，地盤工学ジャーナル，Vol.2，No.3，pp.237-244，2007.
- 5) 亀井健史，加藤孝明，珠玖隆行：半水石膏の地盤改良材としての有効利用—廃石膏ボードの再利用—，地盤工学ジャーナル，Vol.2，No.3，pp.245-252，2007.
- 6) 亀井健史，鶴飼恵三，珠玖隆行：廃石膏ボードから再生した半水石膏の地盤改良材としての有効利用，土と基礎，Vol.55，No.10，pp.26-28，2007.
- 7) 蓬萊秀人，亀井健史，小川靖弘，志比利秀：半水石膏生産システムの開発とその地盤工学的意義—廃石膏ボードの再生—，地盤工学ジャーナル，Vol.3，No.2，pp.133-142，2008.
- 8) 蓬萊秀人，亀井健史，松田哲夫，伊藤哲夫，出口宗治：半水石膏に含まれるフッ素の不溶化技術，地盤と建設，Vol.28，No.1，pp.31-38，2010.
- 9) 亀井健史，蓬萊秀人：高炉セメント B 種による半水石膏のフッ素不溶化技術の開発，地盤工学ジャーナル，Vol.4，No.1，pp.91-98，2009.
- 10) 亀井健史，蓬萊秀人：複合リサイクル材料によるフッ素の不溶化技術，地盤と建設，Vol.31，No.1，pp.21-28，2013.
- 11) 山内俊吉，田賀井秀夫：石膏の研究（第 1 報），窯業協会誌，Vol.61，No.690，pp.600-604，1953.
- 12) 檜山眞平，福井博：石膏の加熱変化について（第 1 報），石膏と石灰，Vol.1955，No.16，pp.765-769，1955.
- 13) 村上恵一，島村佳尚，田中弘文：石膏の脱水温度に関する研究，Vol.1957，No.31，pp.1522-1528，1957.
- 14) 藤井欽二郎：高温に於ける石膏の分解に就いて，石膏，Vol.1952，No.7，pp.320-323，1952.
- 15) 安藤直彦：焼セッコウ製造技術の進歩，石膏と石灰，Vol.1986，No.200，pp.33-37，1986.
- 16) 村上恵一：セメントと石膏，窯業協会誌，Vol.71，No.811，pp.C333-C338，1963.
- 17) 村上恵一，花田光雄：天然無水石膏の水和に関する研究，石膏，Vol.1953，No.8，pp.350-357，1953.
- 18) 村上恵一，田中弘文：化学石膏の脱水温度に関する研究，石膏と石灰，Vol.1956，No.24，pp.1260-1266，1956.
- 19) 大門正機，李郷喜，近藤連一：半水石膏の水和機構に関する研究，Vol.78，No.900，pp.277-282，1970.
- 20) 山田保：半水セッコウ凝結の遅緩および促進作用について，石膏と石灰，Vol.1967，No.91，pp.255-259，1967.
- 21) 安達正雄，谷本明：純水における硫酸カルシウムの溶解度表示式，石膏と石灰，Vol.1975，No.135，pp.63-72，1975.
- 22) 永井彰一郎，関谷道雄，山川一雄：無水石膏系プasterの研究（第 1 報），窯業協会誌，Vol.59，No.665，pp.525-529，1951.
- 23) 安藤直彦：排煙脱硫セッコウの特性と利用，石膏と石灰，Vol.1974，No.131，pp.164-168，1974.
- 24) 寺田一郎：排煙脱硫セッコウの品質について，石膏と

- 石灰, Vol.1975, No.137, pp.155-160, 1975.
- 25) 炭村榮一: コンクリート技術の歴史第8回, コンクリート工学, Vol.31, No.2, pp.65-70, 1993.
- 26) 高橋聡: セッコウ固容体への挑戦, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.7, No.288, pp.480-486, 2000.
- 27) 村上恵一: CaSO₄-H₂O系の研究(Ⅰ), 石膏, Vol.1951, No.3, pp.119-124, 1951.
- 28) 無機マテリアル学会: セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, pp.138-143, 1996.
- 29) 蓬萊秀人, 亀井健史, 鶴飼恵三半水石膏生産システムの小型化—その能力と地盤改良材としての可能性—, 土木構造・材料論文集, Vol.29, No.1, pp.104-114, 2012.
- 30) サーマルデモプラント, 日工株式会社ホームページ, http://www.nikko-net.co.jp/tech/heat/thermal_plant.html, (2014年10月20日現在).

(2014年6月23日 受付)