

廃石膏ボードを原料としたロータリー式炭化炉による 硫化カルシウムの連続製造実験

境 徹浩・佐々木 玲・野田謙二・丸屋英二・伊藤貴康

廃石膏ボードの新たな有効利用策の一つとして、筆者らは、廃石膏の炭素還元によって製造する硫化カルシウムに着目した。硫化カルシウムは汚染土壌中の重金属の不溶化や六価クロムの無害化に効果が期待される材料であり、これまで硫化カルシウムの性能評価や生成条件の検討を進めてきた。本研究では、硫化カルシウムの連続製造の可能性と効率的に製造する条件を確認するため、ロータリー式炭化炉の実証機を用いて製造テストを行った。その結果、5mm程度の球形のかく拌造粒物とすることで、80%程度の生成率で硫化カルシウムを連続製造可能であることがわかった。

キーワード：廃石膏ボード、炭素還元、硫化カルシウム、重金属不溶化

1 緒言

石膏ボードは、すぐれた防耐火性、遮音性、寸法安定性があり、内装用建材として建築物の壁や天井等に幅広く用いられている。石膏ボードの主原料である焼石膏(半水石膏)は、水と反応すると二水石膏に変化して硬化する特性を持っている。原料の半水石膏は二水石膏を焼成して作られ、石膏ボードは、その半水石膏に水や混和材を加えた材料を芯材として、両面を石膏ボード用の紙で被覆し、板状に硬化させて作られている。

石膏ボードの廃材(以降、廃石膏ボードと記載)は、新築や解体工事の現場から発生しており、新築系廃材は石膏ボードメーカーでリサイクルされるものが多いが、解体系の廃材の多くが埋立処分されている。廃石膏ボードは適正な埋立処理がされない場合、硫酸還元菌によって硫化水素が発生する可能性があるため、埋立処分する場合には、高コストな管理型処分場で処理することが定められている。

これまで、埋立処分量削減と適正な処理のために、国土交通省の分別解体マニュアル⁽¹⁾や、(国研)国立環境研究所のガイドライン⁽²⁾等が策定されてきた。セメントメーカー各社も、セメント原料や地盤改良材として、廃石膏ボードのリサイクルに取り組んでおり、埋立量の削減に貢献している。しかし、2012年に約100万tだった排出量は、解体

系を中心に、2032年には200万tを超えて増加する試算があり⁽²⁾、多量の廃石膏ボードを処理するためには、セメントや石膏ボード原料、地盤改良材等への利用拡大が必要とされている⁽²⁾。

このように排出量の増加が見込まれる廃石膏ボードの新たな有効利用策として、筆者らは、廃石膏から硫黄分を除去してセメント原料の石灰石代替材料を製造するプロセスと、廃石膏を炭素還元して硫化カルシウム(以降、CaSと記載)を製造するプロセスに着目して検討を進めてきた⁽⁴⁾、⁽⁵⁾。本研究では、日産0.8tの規模のロータリー式炭化炉を用いてCaSの連続製造の可能性と効率的な製造条件を検討した。

2 石膏の炭素還元で得られるCaSについて

低酸素雰囲気、石膏に炭素源を混合して加熱し、炭素還元することによりCaSを生成することができる。このCaSについては、既に汚染土壌中の重金属の不溶化や、六価クロムの無害化の効果があることを見出している⁽⁶⁾。例えば、ヒ素、水銀、六価クロムが溶出する模擬汚染土を調製し、そこに、廃石膏ボードと炭素源から製造したCaS含有材料を5%添加することで、表1に示すとおり、溶出量が大幅に低下した。

表1 模擬汚染土へのCaS含有材料の添加効果例⁽⁶⁾

項目		CaS含有材料 5%添加	添加前 模擬汚染土
重金属 溶出量 ^{※1} (mg/L)	鉛(Pb)	<0.005	86
	ヒ素(As)	0.005	6.2
	水銀(Hg)	<0.0005	3.7
	六価クロム	<0.01	4.7

※1 測定方法は環境庁告示第46号に準拠

3 連続製造実証実験の方法

3.1 CaSの連続製造実証機

本検討には、ロータリー式炭化炉(「スミキルン」、型番: RK-10、株式会社大川原製作所製)を使用した。当該装置は下水汚泥、畜ふん、木屑等の炭化に使用されるロータリーキルンであり、低酸素雰囲気での加熱処理が可能である。図1に装置概略図を、表2に装置の仕様、写真1にキルン内部を示す。

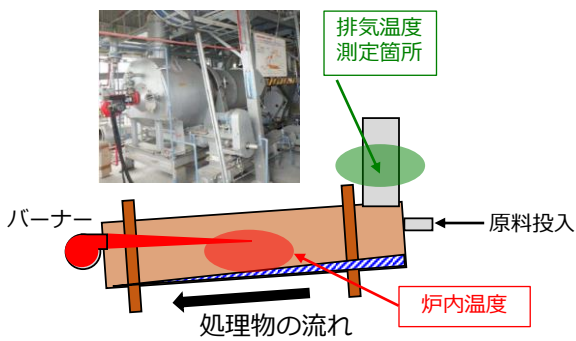


図1 ロータリー式炭化炉

表2 ロータリー式炭化炉の仕様

項目	仕様
キルン長さ	2975mm
キルン内径	666mm
キルン内容量	0.9m ³
熱源	灯油バーナー



写真1 連続製造時のロータリー式炭化炉の内部

3.2 実験方法

3.2.1 供試材料及び投入方法

廃石膏のサンプルは、石膏ボード(CaSO₄量71.8%、C量1.3%)を2mm以下に粉砕したものを用了。また、炭素源は表3に示すものを用了、C/CaSO₄のモル比が2.4となるように、所定量を廃石膏のサンプルに混合し、造粒または造粒なしで炉内に投入した。なお、造粒に関しては、2つの方法で行い、小粒径品(5mm)にはかく拌造粒機(ハイスピードミキサーFS100、株式会社アーステクニカ製)、大粒径品(24mm)にはブリケットマシン(KP-102H、古河産機システムズ株式会社製)を用了。

表3 使用した炭素源及び廃石膏への混合条件

種別	炭素含有量 (mass%-dry)	配合割合 (%)	造粒 可否
石炭ガス化スラグ	30.5	43.5	可
微粉炭(石炭)	69.4	19.5	可
乾燥汚泥	24.1	55.0	可
RPF(廃プラ固形燃料)	75.5	17.2	不可

3.2.2 加熱条件

ロータリー式炭化炉において、灯油バーナーのみで加熱して、炉出口の排気温度が600~700°C程度になったところで原料の投入を開始し、その後3~6時間の連続運転を行った。また、運転時の炉内温度は、炭化炉内を移動する原料表面の温度を窯前の覗き窓から赤外線放射温度計(AD-5616、株式会社エーアンドデー製)を用以て測定した温度が970°C~1260°Cとなる条件とした。排ガス中の酸素濃度を連続ガス分析計で測定し、酸素濃度が10%前後の条件で実施した。

3.2.3 評価方法

生成物(製品)は粉砕し、XRD-リートベルト解析を用以て生成物中の石膏(CaSO₄)、CaSおよび生石灰(CaO)の含有割合を求め、その値を元に、CaSの生成率を「CaS生成率=CaSの物質質量/(CaSの物質質量+CaSO₄の物質質量+CaOの物質質量)」、CaOの生成率を「CaO生成率=CaSの物質質量/(CaSの物質質量+CaSO₄の物質質量+CaOの物質質量)」、石膏反応率を「石膏反応率=CaS生成率+CaO生成率」の式によって計算し、評価した。

3.3 実験結果

3.3.1 造粒粒径の影響の事前確認(バッチ試験)

まず、石炭ガス化スラグを用い、かく拌造粒機を用いて造粒粒径を変え、バッチ式の管状電気炉(炉心管内径40mm)で造粒の影響を事前確認した。図2に示すとおり、いずれの加熱時間でも、造粒粒径が大きくなるほど、CaSの生成率が高くなる傾向だった。造粒の効果としては、炭素(C)の燃焼や揮発が抑制され、炭素がCaSO₄の還元反応に優先して消費されること、炉内ガス中の酸素によるCaSの酸化を抑制することが、影響していると推察している。

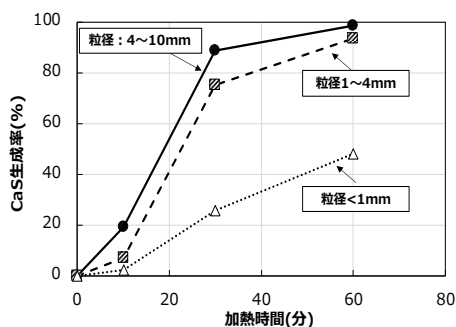


図2 管状電気炉による造粒粒径の影響の確認
(温度:950℃ 廃石膏ボード+石炭ガス化スラグ)

3.3.2 ロータリー式炭化炉による連続製造試験

ロータリー式炭化炉による連続製造時に、各種炭素源と造粒条件の影響を調査した。図3に、縦軸をCaS生成率、横軸をCaO生成率とした試験結果を示す。未造粒の原料を使用した場合と比較して、造粒した原料を使用した場合は、CaOの生成が抑制され、CaSの生成率が高くなる傾向あった。また、ブリケットマシンで造粒した場合よりもハイスピードミキサーで造粒した方が、CaSの生成率が高くなり、石炭ガス化スラグ、微粉炭、乾燥汚泥のいずれを用いても、高い割合でCaSを得ることができた。一方で、造粒できなかったRPFでは、高い割合のCaSを得ることは困難であり、さらなる検討が必要であることがわかった。

粒径の大きいブリケットマシンの試料で、CaSの生成率が低くなった理由として、写真2と写真3に示すように、ブリケットマシンでは炉排出後の製品の大部分が崩壊しており、炉内ガス中の酸素との接触で、CaSが分解することや、炭素が燃焼で消費されること等が影響したと推定している。加えて、ハイスピードミキサーによる造粒品は混合されながら加熱されていたが、ブリケットマシン

による造粒品は、キルン内を滑るように移動していたため、混合が不十分であり、輻射熱で均一に試料が加熱されず、温度が低い部分が存在した可能性もある。

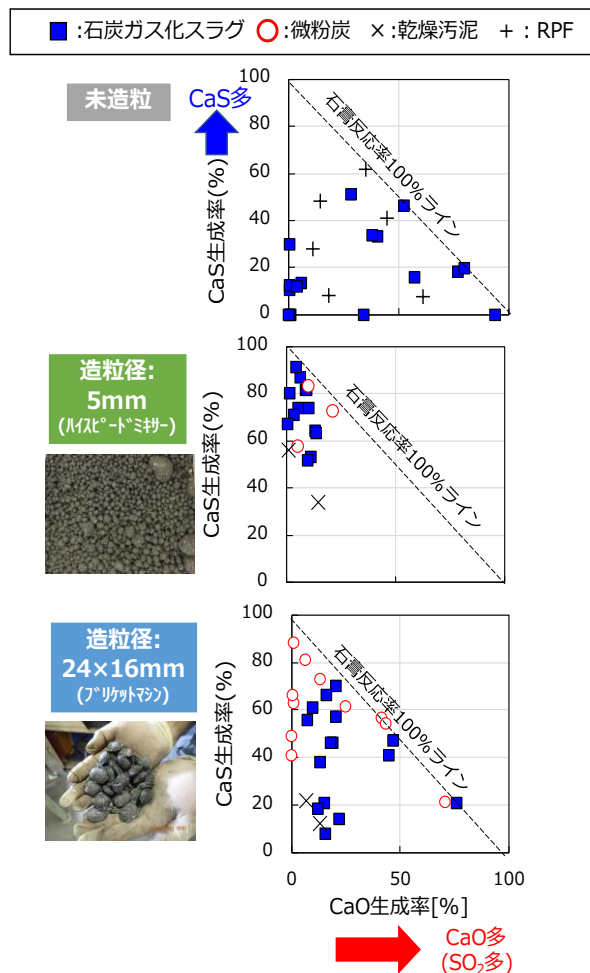


図3 造粒条件及び各種炭素源の影響
(温度:970℃~1260℃)

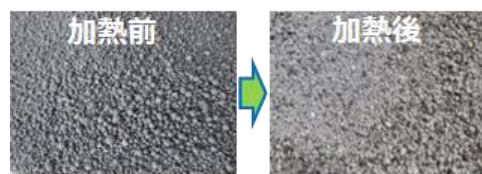


写真2 ハイスピードミキサーによる小粒径造粒品の加熱前後の状態

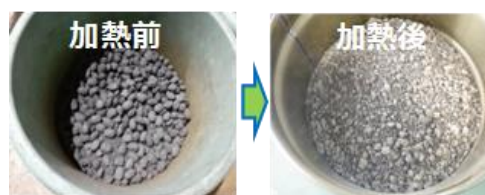


写真3 ブリケットマシンによる大粒径造粒品の加熱前後の状態

4 結 言

廃石膏から高い割合で CaS を得る条件としては、炉内温度が 1100°C 程度で、加熱中に崩れにくい性状で 5mm 程度の球状に造粒することが有効であることを見出した。ロータリー式炭化炉を用いて、80% 程度の生成率で CaS を連続製造できることを確認した。

5 謝 辞

本研究のロータリー炭化炉における実証試験を行うにあたり、株式会社大川原製作所の関係者の皆様には、多大なるご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- (1) 廃石膏ボードの現場分別解体マニュアル、国土交通省、平成 24 年 3 月
 - (2) 再生石膏粉の有効利用ガイドライン(第一版)、国立研究開発法人国立環境研究所、令和元年、5 月
 - (3) 石膏ボードハンドブック、一般社団法人石膏ボード工業会、平成 28 年 4 月
 - (4) 伊藤貴康、境 徹浩、武永計介、野田謙二、高田拳：特開 2021-160981、特許第 6977805 号、硫黄含有組成物の製造方法
 - (5) 境 徹浩、伊藤貴康、小西和夫：特開 2020-163374、特許第 6977801 号、硫黄含有物及びその製造方法
 - (6) 戸田靖彦、橋村雅之、山本靖弘：特開 2005-225742、特許第 4283701 号、硫化カルシウムの製造方法
-
- 境 徹浩・さかい てつひろ
研究所 セメント研究室
リサイクルグループ 主査
- 佐々木 玲・ささき あきら
研究所 セメント研究室
リサイクルグループ 研究員
- 野田謙二・のだ けんじ
研究所 セメント研究室
リサイクルグループ 主査
- 丸屋英二・まるや えいじ
研究所 セメント研究室
リサイクルグループ グループリーダー
- 伊藤貴康・いとう たかやす
技術戦略部 技術開発室 室長