

廃石膏のセメント原料利用のための 硫黄分除去プロセスの検討

境 徹浩・佐々木 玲・野田謙二・丸屋英二

セメント製造におけるCO₂削減方法として、廃石膏を分解して硫黄分を除去し、残ったカルシウム成分をセメント原料に利用する技術に着目し、効率的に石膏を分解するための添加材や条件を検討した。その結果、石炭灰を添加材に用いると最も石膏分解率が高くなることがわかった。さらに石炭灰と炭素源を併用することで、CaSを生成させずに、より高い石膏分解率が得られる条件を見出した。

キーワード：廃石膏ボード、熱分解、セメント資源化、カルシウム回収

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。石膏ボードの廃材(以降、廃石膏ボードと記載)の排出量は、2012年時点では約100万tであったが、2032年には解体系を中心に200万tを超えて増加する試算がある⁽¹⁾、⁽²⁾。石膏はその成分にセメントの主成分であるカルシウム(Ca)を多く含むが、同時に硫黄(S)も多く含むため、セメント原料として利用する際は排ガス中のSO_x上昇、プラントの安定運転、セメントの品質に影響を及ぼすことから、そのまま石灰石の代替原料としては使用できない。

そこで、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に着目した。

2 プロセスの概要と検討の目的

図1に本プロセスの概要と、関係する化学反応式を示す。式1は、石膏分解の化学反応式であり、各種酸化物や炭素源を添加することで、分解温度が低くなり、反応も促進されることが知られている^{例えば(3)、(4)}。ただし、炭素の量が多い場合は式2のように、CaSが生成し^{(4)・(6)}、硫黄分がカルシウム原料に残ることになる。加えて、炭素の燃焼によりCO₂が生成する。

本研究では、CaSを生成させずに、廃石膏を分解して効率的にセメント資源にする条件を明らか

にするために、廃石膏を分解する際の添加材の種類や炭素源の併用を検討した。

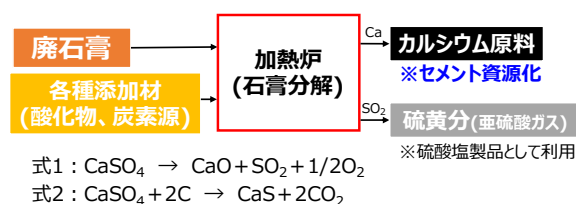


図1 廃石膏からの硫黄除去によるセメント資源化プロセス

3 実験方法

3.1 供試試料

本検討の廃石膏サンプルは、石膏ボード粉砕物を500°Cで1時間加熱して調製し、無水石膏を95.4%含有するものを用いた。使用した添加材の一覧と化学組成を表1に示す。添加材としては、バイオマス灰(木チップを使用した流動床炉の飛灰)、都市ごみ飛灰(焼却飛灰)、高炉スラグ粉、珪砂(粉砕)、廃ガラス(粉砕)及び石炭灰(飛灰)を検討し、炭素源としては粉砕した活性炭を用いた。廃石膏サンプルに添加材や炭素源を所定の質量割合(外割)で混合したものを供試試料とした。

3.2 加熱方法

加熱には1175°Cの管状電気炉(炉心管内径40mm)を用いた。空気あるいは、窒素ガスと空気を混合して酸素濃度を0、5、10vol%に調整したガ

スを通気し、所定の温度に達した管状電気炉の加熱部に、るつぼに入れた供試試料を設置して1時間加熱した。加熱後のサンプルはXRDでCaSと石膏のピークを確認し、CaSのピークがなければ、ICP-AESで硫黄量(SO₃量)を定量し、その値から石膏量を求めた。また、石膏分解率は、石膏が分解してSO₂を生成する割合を示し、加熱前後の石膏量の差分を加熱前の石膏量で除して求めた。

4 実験結果

4.1 各種添加材の影響

4.1.1 熱力学平衡計算による添加材の選定

FactSage8.1を用いた熱力学平衡計算により、各種添加材を用いた場合の石膏の分解傾向を確認した。条件は1200°Cの空気雰囲気下の閉鎖系とした。なお、石膏中の硫黄成分は、石膏が分解してSO₂が生成する反応だけではなく、アルカリ金属やアルカリ土類金属と反応して硫酸アルカリ等が生成する場合がある。硫黄を含有する各反応生成物の生成割合を、硫黄量(SO₂量)ベースに換算した。

図2に熱力学平衡計算により求めた、各種添加材を用いた場合の石膏のSO₂への分解率(石膏分解率)を示す。本検討で選定した材料では、珪砂、石炭灰、廃ガラス、バイオマス灰の使用時に、石膏分解率が高くなる傾向であった。

珪砂、石炭灰、廃ガラス、バイオマス灰を40%添加して加熱した場合に着目して、各反応生成物の生成割合を計算した結果を図3に示す。廃ガラスやバイオマス灰のように、カリウムやナトリウムを多く含む添加材では硫酸アルカリが生成しており、SO₂への分解率が低くなることが示唆された。

また、いずれの添加材を用いた場合でも、石膏中のカルシウム分は、添加材と反応してCaSiO₃、Ca₃Si₂O₇、Ca₃MgSi₂O₈、Ca₂Al₂SiO₇等のけい酸カルシウムを生成する計算結果となる。したがって、添加材中のCaO量が少ない方が、石膏中のカルシ

ウムと添加材中のシリカ分との反応が進み、石膏の分解率が高くなることが考えられる。例えば、図4に示すように、バイオマス灰中のCaO量を少なくして計算すると、石膏分解率が高くなる結果を確認した。

これらの計算結果から、添加材としては、アルカリやカルシウム分が少なく、シリカを主成分とする材料が好ましいことがわかった。

次項で、熔融する廃ガラスを除く、珪砂、石炭灰、バイオマス灰について、電気炉を用いて実験的に検証した。

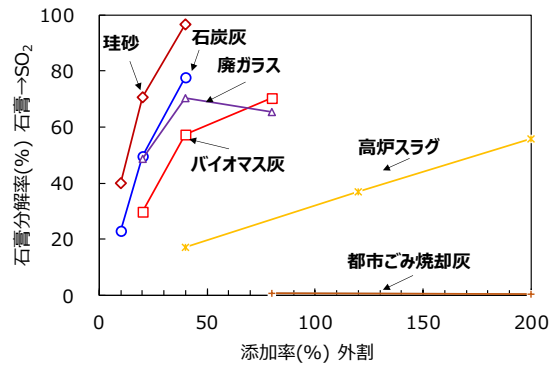


図2 石膏分解率への各種添加材の影響
(平衡計算条件: 温度:1200°C 雰囲気:空気)

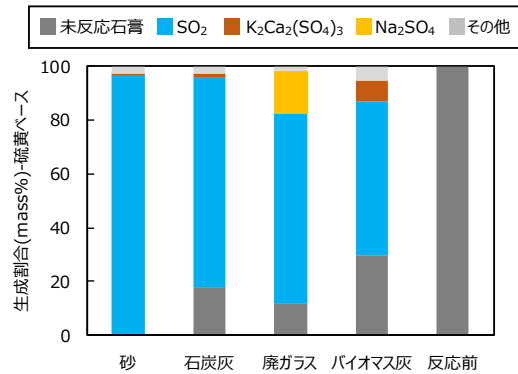


図3 各種添加材を40%添加した場合の反応生成物の割合
(平衡計算条件: 温度:1200°C 雰囲気:空気)

表1 検討に用いた添加材の化学組成

添加材	主要成分含有量(mass%) 蛍光 X 線分析									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	その他*
バイオマス灰	45.7	9.0	4.0	19.6	3.4	2.9	1.0	5.7	0.6	8.1
都市ごみ飛灰	9.1	8.3	2.4	36.0	2.4	2.5	6.0	2.8	10.9	19.6
高炉スラグ粉	33.1	14.2	0.3	41.3	5.8	1.7	0.2	0.4	0	3.0
珪砂	86.6	6.2	1.3	0.6	0.2	0	1.1	2.9	0	1.1
廃ガラス	69.1	1.7	0	11.7	0.1	0.3	14.3	0	0	2.8
石炭灰	49.6	23.8	5.9	1.2	0.6	0	0.4	1.1	0	17.4

*その他には強熱減量の値を含む

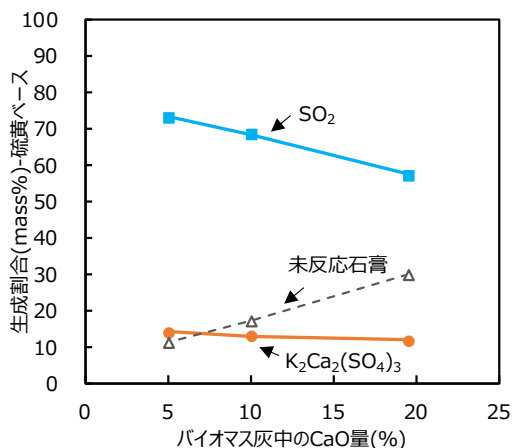


図4 バイオマス灰中のCaO量の影響
(平衡計算条件: 温度:1200℃ 雰囲気:空気 添加率:40%)

4.1.2 電気炉による添加材の影響調査

図5に各種添加材を40%添加した際の電気炉実験の結果として石膏分解率を示す。珪砂、石炭灰、バイオマス灰の中では、石炭灰の分解率が68%と最も高くなった。いずれも平衡計算よりも低い分解率の値であるが、特に珪砂を用いた場合の分解率が低くなった。珪砂は、粒子が粗く、シリカ成分が結晶性の石英であるため反応性が低く、石膏分解率が低くなったと考えられる。一方で石炭灰は、含有するシリカが、非晶質で粒子が細かいため反応性が高く、石膏分解率が高くなったと推察される。

また、加熱雰囲気を変えた場合の影響について、石炭灰40%添加で確認した結果を図6に示す。低酸素雰囲気にすることで、石膏の分解率は82%となり、雰囲気の制御が効果的であることを確認した。

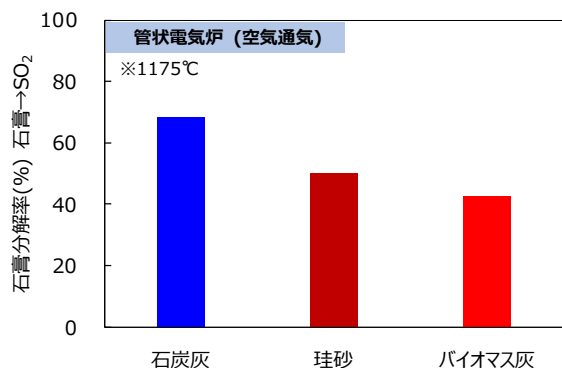


図5 各種添加材添加時の石膏分解率
(条件: 温度:1175℃、流量:2L/min、添加率40%)

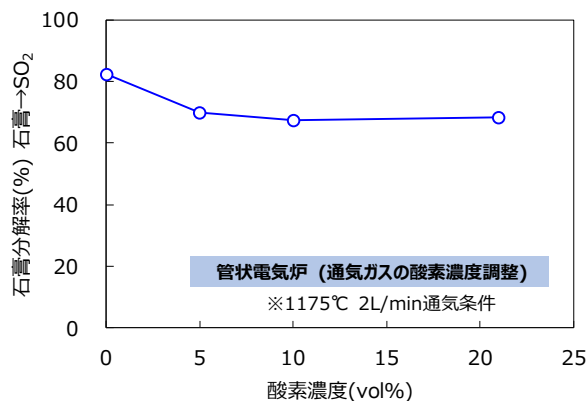


図6 石炭灰添加時における加熱雰囲気の影響
(条件: 温度:1175℃、流量:2L/min、添加率40%)

4.2 石炭灰と炭素源の併用効果

4.2.1 熱力学平衡計算に炭素源添加効果の確認

まず、熱力学平衡計算により炭素源添加による効果を確認した。条件は、1200℃の空気雰囲気下の閉鎖系とした。ここで空気の量は、おおむね炭素源添加率20%で、炭素源の燃焼により酸素濃度が0vol%になる条件とした。図7に、熱力学平衡計算より求めた、炭素源の添加率を変えた際の、硫黄を含有する生成物の生成割合を示す。炭素源添加率15%までは、石膏はほとんど分解しないが、添加率が20%になると、石膏が分解してSO₂が生成する反応率が80%を超えた。そして、さらに炭素源を添加するとCaSが生成する計算結果となった。

図8に、さらに石炭灰40%添加した場合の石膏分解率の結果を示す。石炭灰を添加すると、炭素源添加率が、20%よりも少ない条件でも、石膏分解率が80%を超えた。また、炭素源添加率が20%を超えてもCaSの生成率は低かった。

炭素源を添加する場合はCaSの生成が懸念されるが、これらの計算から、石炭灰と炭素源を併用すると、幅広い炭素源添加率の条件で、CaSを生成させずに高い石膏分解率が得られる可能性が高いことがわかった。

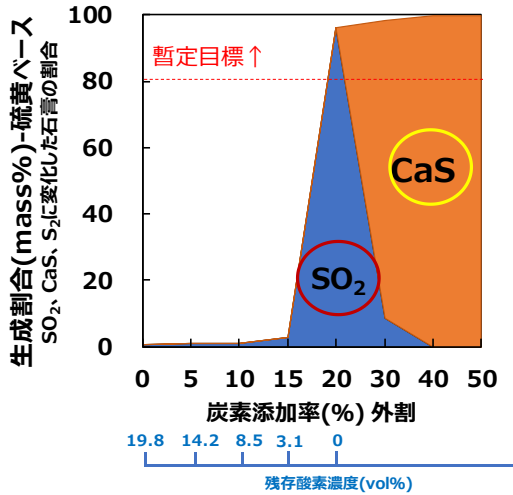


図7 石膏分解への炭素源添加の影響
(平衡計算条件: 温度:1200°C、雰囲気:空気)

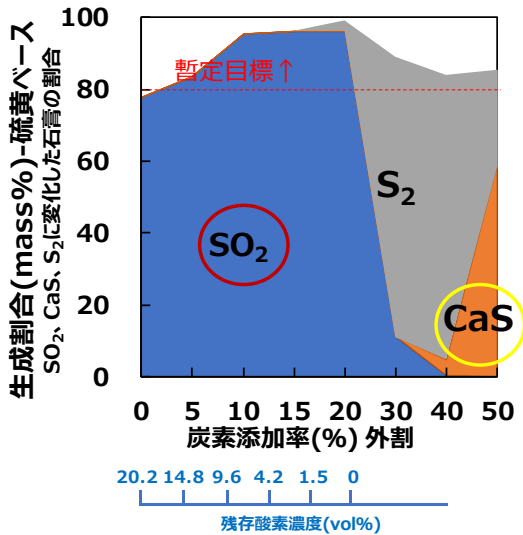


図8 石膏分解への石炭灰と炭素源添加の影響
(平衡計算条件: 温度:1200°C、雰囲気:空気)

4.2.2 石炭灰と炭素源の併用効果の実験的検証

石炭灰と炭素源(活性炭)の併用添加の効果について、管状電気炉の実験で検証した。図9に石膏分解率の結果を示す。酸素濃度0vol%の場合には、いずれの条件でもCaSが生成する結果となり、また活性炭のみの添加では、高い石膏分解率は得られなかった。一方で、石炭灰と活性炭を併用すると高い石膏分解率が得られ、本検討では、石炭灰40%と活性炭3.8%を併用した酸素濃度5vol%の条件にて石膏分解率が最も高い値を示し、95.1%となった。

この分解条件で生成するCO₂は、添加した炭素源に由来するものとなり、石灰石の脱炭酸に由来

するCO₂の排出と比べると、5割程度の計算となった。ただし、セメント原料の石灰石代替によるCO₂削減効果を試算するためには、石膏分解に必要な熱エネルギーや電気エネルギー、付帯設備を考慮していないため、さらなる詳細検討が必要となる。

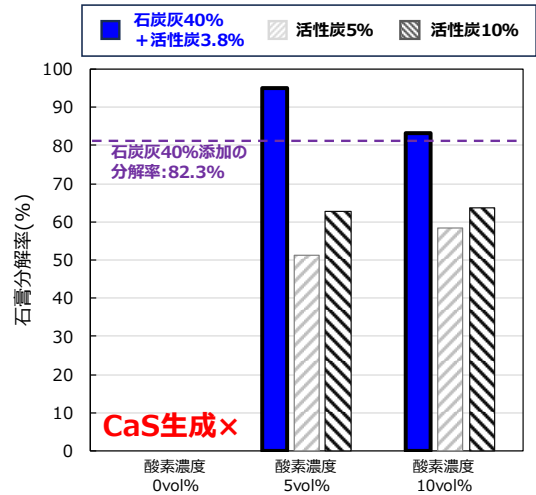


図9 石炭灰と活性炭(炭素源)の添加による石膏分解率への影響
(条件: 温度:1175°C、流量: 2L/min)

5 結言

本研究では、廃石膏中のカルシウム分をセメント原料として利用するため、石膏からの硫黄分の熱分解除去条件を、熱力学平衡計算と管状電気炉の実験で調査した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 本検討で検討した添加材の中では、石炭灰を用いた場合に、石膏分解率が最も高くなった。
- (2) カルシウム、カリウム、ナトリウムの含有量が少なく、シリカを主成分とする添加材を用いると、石膏分解率が高くなることが示唆された。
- (3) ただし、含有するシリカが粗粒で結晶性が高いと反応速度が遅くなる等の影響で、石膏分解率が低くなる可能性がある。
- (4) 炭素源単独添加では高い石膏の分解率となる条件を見出せなかった。また、酸素濃度0vol%で炭素源を添加するとCaSが生成した。
- (5) 石炭灰と炭素源の併用添加した場合、酸素濃度5vol%及び酸素濃度10vol%で、石膏分解率が80%を超え、CaSの生成しない条件で高い石膏分解率が得られた。

参考文献

- (1) 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
- (2) 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
- (3) N.Mihara, D.Kuchar, Y.Kojima, M.Hitoki : “ Reductive decomposition of waste gypsum with SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ additives”, J. Mater. Cycles. Waste., 9 (2007)
- (4) 境 徹浩、伊藤貴康、小西和夫：特開2020-163374、特許第6977801号、硫黄含有号物及びその製造方法
- (5) 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
- (6) 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

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