ポリエチレンによる石膏の高温還元反応過程*

魚谷浩司¹ 植田滋²
山口勉功³ 大藏隆彦⁴

Reduction Process of Gypsum with Polyethylene at High Temperature

by Koji UOTANI^a, Shigeru UEDA^b, Katsunori YAMAGUCHI^c and Takashi OKURA^d

- a. Graduate Student, Faculty of Engineering, Iwate University
b. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
c. Faculty of Engineering, Iwate University (Corresponding author E-mail: benko@iwate-u.ac.jp)
d. Venture Business Laboratory, Akita University

Most of waste plaster board, which contains gypsum has been buried in the landfill. However, this treatment of waste gypsum board is becoming a serious problem due to lack of landfill capacity, and secondary pollution by toxic substance. In this study, we focused a recycle of calcium resources as CaO or CaS from the waste gypsum, and developed a reduction process of the gypsum using plastics at high temperature. Reduction behavior of CaSO₄ by Polyethylene at temperature from 1273 to 1573K was studied with gravimetry and X-ray diffraction analysis. From the experimental results, we found that increasing CaSO₄-CH₂ gas interface tend to advance the reduction of CaSO₄. Furthermore, direct formation of CaS from CaSO₄ was observed only at temperature of 1273K without an intermediate compounds stage, and the reduction sequence was CaSO₄ → CaO → CaS at temperatures higher than 1373K. Finally, the sequence of reduction process for CaSO₄ was discussed on the potential diagram of the Ca-S₂-O₂ system.

KEY WORDS: Waste Gypsum, Waste Plaster Board, Waste Plastics, Reduction, Recycle

1. はじめに

石膏ボードは、石膏 (CaSO₄) を芯材とし両面をボード用原紙で被覆した内装材で、現在、国内では年間 500 万トン程度が生産されている。これらの石膏ボードは、数十年後に建築物の解体に伴い、廃棄物として処分されることになる。解体に伴い排出される廃石膏ボードは、付着した紙などの異物の分別が困難であるため、また分別にはコストが掛かるために、現状では、製造時における自家発生や新築時の廃材の一部がリサイクルされている程度で、生産量に占めるリサイクル材の割合は 5%程度と極めて低いのが現状である¹⁾。今後、建築物の解体による年間 150 ~ 200 万トン程度の廃石膏ボードが排出されると見込まれており¹⁾、これらは最終処分場で処分されることになる。廃石膏ボードを埋め立て処分した場合、有毒である硫化水素が生成する場合があります、処分場ではそのことが原因となり作業員が死亡する事故が発生している。そのため、安定型産業廃棄物として扱われてきた廃石膏ボードは、平成 18 年より管理型産業廃棄物として扱われることとなった²⁾。国内に現存する管理型の最終処分場の数とその処理容量は

限られており、処分場の延命化を図るうえで、石膏の無害化と再資源化が望まれている。

著者らは、還元剤として廃プラスチックを用い、廃石膏ボードを高温で還元することにより、CaO や CaS などのカルシウム資源として再生することが可能か調べる目的で、ポリエチレン試薬を用いて実験を行った。その結果、CaSO₄ とポリエチレン (CH₂ で 1 モルとして換算) をモル比で 1 : 3 とし混合し、アルゴン雰囲気下で 1473K、2h 程度加熱すると CaO に、また、CaS が安定するような log *p*_{S₂} と log *p*_{O₂} に炉内を制御することで CaS に還元できることを報告した³⁾。本研究ではこれまでの研究に基づき、CaSO₄ とポリエチレン分解ガスの反応面積を増加させることにより短時間で CaSO₄ を還元することが可能か、また、より低温度で CaSO₄ をポリエチレンで還元し CaO や CaS を生成することが可能か、CaSO₄ の還元に関与する温度の影響について調べた。得られた結果に基づいて、CaSO₄ の還元過程について考察してみた。

2. 実験方法

実験方法の概略は既報で報告した³⁾。プラスチックとして、直径 3mm 程度の粒状の低密度ポリエチレン試薬を用いた。CaSO₄ は焼石膏 CaSO₄ · 1/2H₂O 試薬を予め 1573K で 1h 加熱し、無水 CaSO₄ (136.1g/mol) として実験に供した。ポリエチレン、(CH₂)_n (ポリエチレンの基本分子が CH₂ であること、また CaSO₄ と反応する乾溜ガスの分子を CH₂ と見なし、本研究ではポリエチレン 1mol の分子量を 14.0g/mol で換算した) と CaSO₄ を目的の混合比になるよう秤量、配合し、内径 22mm、深さ 30mm のアルミ

* 2008 年 6 月 19 日受付 10 月 6 日受理

1. 岩手大学大学院 学生
2. 普通会員 東北大学多元物質科学研究所 助教
3. 普通会員 岩手大学工学部材料物性工学科 教授
4. 普通会員 秋田大学ベンチャービジネスラボラトリー 教授
[著者連絡先] FAX: 019-621-6367 (岩手大・山口)
E-mail: benko@iwate-u.ac.jp

キーワード: 廃石膏ボード, プラスチック, リサイクル, 廃棄物処理, 還元処理

Fig.1 Effect of sample weight on the reduction rate of gypsum at 1473 K under an air atmosphere; ($M_{CaSO_4}/M_{CH_2}=1/3$).

ナ製のルツボに充填した。試料はペレットに圧縮成型せずに、荷重を加えることなくルツボに装入している。いずれの試料においても実験開始前のルツボ内の CaSO₄ の見かけ密度は 1.2 g/cm³ 程度であった。このルツボには、加熱時における分解したポリエチレンのガスを滞留させるために、直径 1.5mm 程度の小孔を有したアルミナ製の蓋を載せている。試料を内径 30mm、長さ 500mm、容量 360ml 程度の石英製の反応管に装入し、目的温度の炉内に反応管を設置し、加熱、保持した。所定の時間後、アルゴンガスを吹き付けて試料を冷却した。実験後の試料の重量変化ならび X 線解析の結果を JCPDS のデータ⁴⁾ と比較することにより、試料の同定を行った。

還元反応の時間を短縮することが可能か調べる実験では、CaSO₄ と CH₂ のモル比を 1:3 と固定し、CaSO₄ の質量を 0.5 ~ 3.0g と変化させ、加熱時のポリエチレン乾留ガスとの反応面積を変化させ 1473K で実験を行った。また、CaSO₄ の還元及ぼす温度の影響を調べる目的で、CaSO₄ と CH₂ のモル比を 1:3、CaSO₄ と CH₂ の質量をそれぞれ 0.5, 0.154g と固定して、1273 ~ 1573K の温度範囲で試料を加熱した。なお、本実験は実際の操作を想定し、アルゴンガス等の不活性ガスで試料系内を置換しておらず、反応管には約 360ml の空気が存在している条件で実験を行った。

3. 実験結果

3・1 CaSO₄とポリエチレン乾留ガスとの反応面積の影響

いずれの温度の実験においても、目的温度を達成した炉内に反応管を設置し、5min 程度で反応管内は約 773K となり反応管上部のガス導出管を目視によりポリエチレンの熱分解ガスの発生が確認された。また、約 15min 後には目標温度である 1473K に到達した。実験終了後、試料を肉眼で観察した結果、固体炭素の未燃物は観察されず、ポリエチレンは全て熱分解してガス化したものとする。

また、試料は多少の焼結は見られるものの、外観は白色であり色の変化は認められなかった。

CaSO₄ と CH₂ のモル比を固定し、CaSO₄ の質量を 3.0 ~ 0.5g と変化することで、熱分解ガスとの反応面積を変化させて実験を行った場合の、次式で定義される試料の質量変化率、 $R(\%)$ と保持時間の関係を Fig. 1 に示す。

$$R(\%) = (W_f / W_{CaSO_4}) \cdot 100 \quad \text{..... (1)}$$

ここで、 W_{CaSO_4} は実験前の CaSO₄ 質量を、 W_f は実験後の試料質量を表す。図中の破線と一点鎖線はそれぞれ CaSO₄ が全て CaO (56.08g/mol) または CaS (72.14g/mol) に還元された場合の値を示す。図に示されるように、いずれの質量においても加熱保持時間

Fig.2 XRD patterns of products obtained from the reaction of CaSO₄ and CH₂ at 1473 K for 120 min under an air; ($M_{CaSO_4}/M_{CH_2}=1/3$, $W_{CaSO_4}=3.0g$ and $1.5g$).

Fig.3 XRD patterns of obtained products at 1473 K under an air; ($M_{CaSO_4}/M_{CH_2}=1/3$, $W_{CaSO_4}=0.5g$).

が増加するに伴い試料質量は減少する。これは、後述する X 線回折の結果から、CaSO₄ が CaO および CaS に還元されたことによる。試料質量が少ないほど、すなわち試料と乾留ガスの反応界面積が増加するに伴い、試料質量の減少速度は速くなることが分かる。試料質量が 0.5g の場合、30min 程度で 1.5g の 120min の値と同程度まで質量は減少し、保持時間の経過と共に質量が若干増加した。この理由については X 線回折の結果を用いて後述する。

初期 CaSO₄ 質量を 3.0 と 1.5g とし、1473K で 120min 保持した試料の X 線回折の結果を Fig. 2 に掲げる。3.0g の試料では、未反応の CaSO₄ の回折線が確認され、完全に還元反応が進行していないことが分かる。一方、1.5g の試料では、CaO の回折線のみが確認され、CaSO₄ は CaO に還元されていることが分かる。このことから、CaSO₄ とポリエチレン乾留ガスの反応面積を増大させることが、CaSO₄ の還元を促進するうえで有効である。したがって、本処理を行うにあたっては、前処理として石膏ボードの粉砕が重要であり、反応炉として金属製鍊や廃棄物処理で利用される多段焙焼炉、流動床炉、回転炉など攪拌力のある炉が適すると考える。

Fig. 3 には、0.5g の CaSO₄ を 1473K で 30, 60, 120min 反応させた際の X 線回折結果を示す。反応時間が 30min の結果は CaO の回折線のみが観察されたが、60 と 120min では CaO の他に CaS の回折線が存在している。60 と 120min の比較に於いて、120min の CaS の第一ピーク強度が大きいことから、0.5g の試料の場合、CaSO₄ は CaO に還元された後、反応管内の気相中の SO₂ や H₂S 等のイオウを含むガスと CaO が反応し、CaO より分子量の大きな CaS が生成されたものとする。このことは Fig. 1 において、0.5g 試料の質量変化率が一度最小値を示した後、再び増加するこ

Fig. 4 Results of XRD for products at 1273 K under an air; ($M_{\text{CaSO}_4}/M_{\text{CH}_2}=1/3$, $W_{\text{CaSO}_4}=0.5\text{g}$).

Fig. 5 XRD patterns of products obtained from the reaction of CaSO_4 and CH_2 at temperatures from 1373 to 1573 K for 60 min under an air; ($M_{\text{CaSO}_4}/M_{\text{CH}_2}=1/3$, $W_{\text{CaSO}_4}=0.5\text{g}$).

とを良く説明できる。

3・2 還元にあらず温度の影響

CaSO_4 還元における温度の影響を調べる目的で、 CaSO_4 とポリエチレンの質量をそれぞれ 0.5, 0.154g ($M_{\text{CaSO}_4}/M_{\text{CH}_2}=1/3$) と固定し、1273 ~ 1573K の温度範囲で試料を加熱した。

Fig. 4 に 1273K で 30, 60, 120min 加熱保持した試料の X 線回折の結果を示す。反応時間の増加に伴い CaSO_4 の回折線強度が減少し、 CaS の強度が大きくなり、120min においては CaS の回折線のみとなる。いずれの時間においても CaO の回折線は観察されず、本実験条件下である 1273K では、 CaSO_4 は CaO を生成せずに直接 CaS に還元される。

また、1373 ~ 1573K で 60min 加熱保持した試料の X 線回折結果を Fig. 5 に示した。反応温度を 1373K とした場合、 CaSO_4 の回折線と共に CaO , CaS の 3 相が共存することが特徴である。一方、1473K 以上の温度では CaSO_4 の回折線は見られず、 CaO と CaS の 2 種類のカルシウム化合物の回折線のみが観察され、加熱温度が高いほど CaSO_4 の還元反応が促進されることが分かる。1373K 以上のいずれの温度においても、 CaO と CaS が存在しているが、前述したように CaSO_4 は CaO に還元された後、気相中の SO_2 や H_2S 等のイオウを含むガスと反応し、 CaS が生成するためと考える。これらの CaSO_4 の還元過程については、次の Ca-S-O 系ポテンシャル図でさらに考察する。

本実験の条件においては、低温でも CaSO_4 を CaS に還元できることが分かった。 CaS は (2) 式の反応により、 H_2S ガスの発生を伴うものの室温でも容易に CaO にすることが可能である。

一方、 CaSO_4 を乾式プロセスで直接 CaO に転換するためにはより高温であることが望ましいことが分かった。高温の達成には、プラスチックの燃焼熱を利用することも可能と考える。

4. CaSO_4 の還元過程に関する考察

1273 ~ 1573K の温度範囲で、0.5g の CaSO_4 を 0.154g のポリエチレンで還元した場合、1273K では CaSO_4 は CaO を生成することなく直接 CaS に還元された。一方、1373K から 1573K の温度範囲では、X 線回折の結果と試料重量の変化率を考慮すると、 CaSO_4 は一度 CaO に還元されてから CaS に変化していた。Fig. 6 に 1273 ~ 1573K における Ca-S-O 系ポテンシャル図を示す⁵⁾。ここで、 CaSO_4 , CaO , CaS 各固体の活量は 1 である。図に示されるように、温度の上昇と共に CaSO_4 - CaO 及び CaSO_4 - CaS の境

Fig. 6 Potential diagrams of the Ca-S-O_2 system.

界は高 $\log p_{\text{O}_2}$ 側へ移動し、 CaSO_4 は酸素ポテンシャルが高い領域で安定となる。言い換えれば CaSO_4 は温度が高いほど CaO や CaS に還元し易くなる。この傾向は本実験の結果と良く一致する。また、温度の上昇に伴い CaO と CaS の共存線は、 $\log p_{\text{O}_2}$ を一定とすると若干ではあるが低 $\log p_{\text{S}_2}$ 側へ移動するが、 CaSO_4 , CaO , CaS の 3 相が共存するポテンシャルは高 $\log p_{\text{O}_2}$, 高 $\log p_{\text{S}_2}$ へ移動するため、Fig. 6 に見られるように図のポテンシャル範囲において、 CaO の安定域は高温ほど広くなる。

本実験の CaSO_4 とポリエチレンの反応は還元反応であり、酸素ポテンシャルは空気雰囲気から低酸素ポテンシャルへ変化する。一方、一定の酸素ポテンシャルにおいて CaS はイオウポテンシャルが高い領域で安定する。実験開始時点における酸素とイオウのポテンシャルは正確には分からないが、実験初期の酸素ポテンシャルは空気雰囲気 $p_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$ 程度で、イオウポテンシャルの低い領域においてから CaSO_4 から CaO や CaS が生成すること、および 1273K では CaSO_4 から CaS が直接生成され、それ以上の温度では CaO の生成を経由して CaS になることを考慮すると、本実験条件下では CaSO_4 の還元反応は Fig. 6 の矢印の方向に反応が進んでいると考えられる。

熱力学データベース FactSage を用いて反応経路の算出を試みた⁵⁾。計算は、本実験条件である全圧 1atm 下で $W_{\text{CaSO}_4}(\text{s})=0.5\text{g}$, 反応管容積である $V_{\text{air}}=380\text{ml}$ に対し、 $\text{CH}_2(\text{g})$ の量を 0.154g まで変化させて行った。Fig. 7 には 1 例として 1573K の各ガス種の分圧と酸素ポテンシャルの関係を示す。Fig. 7 に示されるように、 $\text{CH}_2(\text{g})$ の量が増えるに伴い CO や H_2 ガスの分圧が増加し、系内の酸素ポテンシャルは低くなる。一方、 S_2 ガスの分圧は酸素ポテンシャルの増加に伴い増加し、 $\log p_{\text{O}_2}=-8$ 程度で減少する。

Fig. 7 Partial pressure of gas species as a function of the oxygen potential at 1573K.

これは H_2 ガス分圧の増加により H_2S ガス種が優勢に存在するためである。

また Fig. 8 には 1273 と 1573K の反応経路を示した。計算された 1273K のポテンシャルの進行経路は、 CaSO_4 と CaO の共存線に沿って CaS の安定領域に、1573K では、 CaO の安定領域を通り CaS の生成域へ進む。計算は密閉系の値を示すものであり、本実験の開放系と異なるものの計算結果は実験結果から考察される反応経路と大変良い一致を示す。

5. お わ り に

本研究では廃石膏ボードを廃プラスチックで CaO 等に高温で還元するうえで、還元反応の時間を短縮することが可能か、また、 CaSO_4 の還元及ばず温度の影響を、試薬を用いて空気雰囲気下で調べた。その結果、

- ・加熱時のポリエチレン乾留ガスと CaSO_4 の反応面積を増加させることは還元を促進するうえで重要である。本実験条件では、30min 程度で CaSO_4 を CaO に還元することができた。
- ・1273 ～ 1573K の温度範囲において、 CaSO_4 は低温で CaS を生

Fig. 8 Reduction sequences of CaSO_4 at 1273 and 1573K in the potential diagram of the Ca-S-O_2 system.

成しやすく、温度の上昇と共に CaO を生成しやすくなる。この傾向は Ca-S-O 系ポテンシャル図により理解される。

- ・本実験条件における CaSO_4 の還元反応の反応経路は、1273K では CaSO_4 から直接 CaS を生成するのに対し、1373K 以上の温度では、 $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaS}$ に変化することが分かった。この反応経路は熱力学計算結果と良く一致する。

謝辞 本研究の一部は、(財)日本化学研究会の助成により行われたものであることを付記し、謝意を表する。

References

- 1) For example; Report of Ministry of the Environment Government of Japan: Sekkoboud no Risaikuru no Suisin nikansuru Kentou Chousho, (2002), Sekkobodo-Kougyoukai: <http://www.gypsumboard-a.or.jp/>
- 2) Notice of Ministry of the Environment Government of Japan: Kankyo-sanbatsu No.060601001, Sekkobodo kara Fuchakushiteir Kami wo Jokyo shitamonono Toriatukai ni Tsuite, (2006)
- 3) S.Ueda, Y.Hatakeyama, K.Yamaguchi, I.Nakamura and T.Okura: Journal of MMIJ, **122**(2006), 456-461.
- 4) Joint Committee on Powder Diffraction Standard, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pa. 19081.
- 5) C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton and S. Petersen: Calphad, **26**(2002), 189-228.