

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5147042号
(P5147042)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1F	11/08	(2006.01)	CO1F 11/08
CO1D	5/10	(2006.01)	CO1D 5/10
CO4B	2/02	(2006.01)	CO4B 2/02
CO4B	11/26	(2006.01)	CO4B 11/26
BO9B	3/00	(2006.01)	BO9B 3/00
			3 O 4 J
請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2006-326758 (P2006-326758)	(73) 特許権者	899000057
(22) 出願日	平成18年12月4日(2006.12.4)		学校法人日本大学
(65) 公開番号	特開2008-137863 (P2008-137863A)		東京都千代田区九段南四丁目8番24号
(43) 公開日	平成20年6月19日(2008.6.19)	(74) 代理人	110000084
審査請求日	平成21年12月2日(2009.12.2)		特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700
			弁理士 有賀 三幸
		(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 石膏ボードのリサイクル方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水中で水酸化カリウムと硫酸カルシウム二水和物又は硫酸カルシウム二水和物を主成分とする材料を反応させ、水酸化カルシウムを析出させることを特徴とする水酸化カルシウムの製造法であって、水酸化カリウムに対する硫酸カルシウム二水和物の添加量が、 $OH / 2Ca$ モル比1.3~1.0である製造法。

【請求項2】

水酸化カリウム水溶液中に硫酸カルシウム二水和物又は硫酸カルシウム二水和物を主成分とする材料を懸濁させ、水酸化カルシウムを析出させることを特徴とする請求項1記載の製造法。

【請求項3】

硫酸カルシウム二水和物を主成分とする材料が、石膏ボード又はその廃材である請求項1又は2記載の製造法。

【請求項4】

水中で水酸化カリウムと硫酸カルシウム二水和物又は硫酸カルシウム二水和物を主成分とする材料を反応させて水酸化カルシウムを析出させ、濾液から硫酸カリウムを回収することを特徴とする硫酸カルシウム二水和物又は硫酸カルシウム二水和物を主成分とする材料のリサイクル方法であって、水酸化カリウムに対する硫酸カルシウム二水和物の添加量が、 $OH / 2Ca$ のモル比1.3~1.0であるリサイクル方法。

【請求項5】

水酸化カリウム水溶液中に硫酸カルシウム二水和物又は硫酸カルシウム二水和物を主成分とする材料を懸濁させ、水酸化カルシウムを析出させ、濾液から硫酸カリウムを回収するものである請求項4記載のリサイクル方法。

【請求項6】

硫酸カルシウム二水和物を主成分とする材料が、石膏ボード又はその廃材である請求項4又は5記載のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸カルシウム二水和物（以下、二水セッコウという）又は二水セッコウを主成分とする材料から、水酸化カルシウムを製造する方法及び二水セッコウ等のリサイクル方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

二水セッコウは、石膏ボード等として広く利用されている。石膏ボードは、ボード状の二水セッコウの成形体の表裏に強度を高めるためにセッコウボード原紙を貼り付けたもので、防耐火性、遮音性等に優れ、経済的であることから、建築用資材として広く用いられている。この石膏ボードは建築現場において、所望の寸法に切断して使用されるため、切断くずが廃材となる。また、建築物を破壊した場合にも石膏ボード廃材が発生する。さらには、石膏ボードの製造現場においても裁断不良や破損等により石膏ボード廃材が発生する。これらの石膏ボード廃材の発生量は年間数十万トンになると言われている。

20

【0003】

かかる石膏ボード廃材の処理手段としては、産業廃棄物としての埋め立ての他、一部再利用が図られている。石膏ボード廃材のリサイクル手段としては、石膏ボード原紙とセッコウに分離して回収する方法（特許文献1、2）等のように、石膏ボード廃材からセッコウをそのまま回収する方法が一般的である。

【0004】

石膏ボード廃材中のセッコウを他の物質に変換してリサイクルする手段としては、石膏ボードにアンモニアと二酸化炭素を反応させ、硫酸アンモニウムと炭酸カルシウムにする方法（特許文献3）；石膏ボードにガラスを配合して800～1200で加熱分解し、次いで1200～1280に加熱し、さらに酸化鉄粉末を添加してCaO-SiO₂-Fe₂O₃結晶体を生成させて、CaOとSO₂に分解する方法（特許文献4）；石膏を炭化水素含有プラスチックの分解ガスまたは炭化水素ガスと加熱下に反応させて、硫化水素と炭酸カルシウムおよび/または硫化カルシウムに分解する方法（特許文献5）等が知られている。

30

【特許文献1】特開平06-142633号公報

【特許文献2】特開平06-142638号公報

【特許文献3】特開2001-000947号公報

【特許文献4】特開2004-345908号公報

【特許文献5】特開2005-187322号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の石膏ボード廃材中のセッコウを他の物質に変換するリサイクル手段は800～1200という高温に加熱する工程が必要であり、多くのエネルギーを必要とするだけでなく、設備の面でも、反応工程の面でも複雑であることから、本来安価な建築材料である石膏ボード廃材のリサイクル手段としては採用されるに至っていない。

従って、本発明の目的は、安価な材料を用いて簡便な手段で、石膏ボードの主成分である二水セッコウを他の物質に変換させる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0006】

そこで本発明者は、安価な材料を用いて二水セッコウの化学変化手段について検討してきた。二水セッコウは難水溶性であることから大量の廃材を水溶液中に溶解させて反応させることにより、効率的に処理するのは難しいと考えられていた。さらには二水セッコウはカリウム塩と反応して難水溶性のシングナイト ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が生成してしまうことから、二水セッコウにカリウム塩を反応させようとすることは通常は考えられず、ほとんど研究がない。

しかしながら、全く意外にも、水中で水酸化カリウムと二水セッコウを懸濁させて攪拌したところ、二水セッコウの溶解と同時に水酸化カルシウムの析出が生じることを見出した。この反応は次に示す化学式(1)で表される。この式からもわかるように、濾液中には硫酸カリウムが生成しており、二水セッコウ又はこれを含む材料が、水酸化カルシウム及び硫酸カリウムに安価かつ簡便にリサイクルできることを見出した。

10

【0007】

(数1)



【0008】

従って本発明は、水中で水酸化カリウムと二水セッコウ又は二水セッコウを主成分とする材料を反応させ、水酸化カルシウムを析出させることを特徴とする水酸化カルシウムの製造法を提供するものである。

【0009】

また、本発明は、水中で水酸化カリウムと二水セッコウ又は二水セッコウを主成分とする材料を反応させ、水酸化カルシウムを析出させ、濾液から硫酸カリウムを回収することを特徴とする二水セッコウ又は二水セッコウを主成分とする材料のリサイクル方法を提供するものである。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明方法によれば、安価かつ簡便な操作で石膏ボード廃材等の二水セッコウから水酸化カルシウムが得られ、同時に硫酸カリウムも生成することから、大量に生じる石膏ボード廃材のリサイクルが可能となった。また、得られた硫酸カリウム水溶液は肥料として利用でき、水酸化カルシウムはそのまま利用できる他、二酸化硫黄の中和剤として用いることにより排煙脱硫セッコウ(二水セッコウ)の製造に利用できる。この排煙脱硫セッコウを再び石膏ボードの原料として用いることが可能となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に用いられる二水セッコウは、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表される化合物であり、難水溶性である。二水セッコウの溶解量は室温付近において $0.20 \text{ g} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$ 程度で38 付近までわずかに増大するが、これ以降においてわずかに低下する。また、 NaCl 、 MgCl_2 などを含む水溶液中での二水セッコウの溶解量は増大し、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 あるいは CaCl_2 などの共通イオンを有する水溶液中でも溶解量は低下する(石膏石灰学会編, 石膏石灰ハンドブック, 技報堂出版(1991)p36)。なお、酸性水溶液中での二水セッコウの溶解量は高くなり、塩基性水溶液中では低くなる。さらに、二水セッコウ-塩化カルシウム系水溶液にアンモニア水を添加すると難溶性のシングナイト($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)が生成することが報告されている(T. Yasue, Y. Arai, J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Gypsum & Lime), No.164, 492(1980))。このため、セッコウの合成において K_2SO_4 などのカリウム塩を利用することは少ない。従って、塩基性水溶液中での二水セッコウの挙動についてはほとんど研究されておらず、さらにカリウムイオンを含有する溶液では難溶性のシングナイトを生成するためにほとんど研究されていない。

40

【0012】

また、本発明においては二水セッコウを主成分とする材料も用いることができる。ここ

50

で主成分とは、二水セッコウ含有量が通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、最も好ましくは80重量%以上の材料をいう。二水セッコウを主成分とする材料としては、石膏ボード及びその廃材が挙げられる。石膏ボード又はその廃材を本発明方法に適用する場合には、予め石膏ボードの原紙や付着している砂などの夾雑物を除去しておくのが好ましい。原紙の除去手段としては、石膏ボード又はその廃材を粉碎し、水等に懸濁し、遠心分離、濾過等により除去する手段が挙げられる。

【0013】

本発明においては、水中で水酸化カリウムと二水セッコウ又は二水セッコウを主成分とする材料を反応させる。これらの原料はどちらを先に添加してもよいが、二水セッコウ又は二水セッコウを主成分とする材料は水中又は水酸化カリウム水溶液中に懸濁させるのが好ましく、水酸化カリウム水溶液中に二水セッコウ又は二水セッコウを主成分とする材料（以下、二水セッコウ等という）を懸濁させるのが特に好ましい。

10

水中の水酸化カリウムの濃度は、特に限定されず、水酸化カリウムが溶解していればよいが、効率良く水酸化カルシウムを析出させる点から、 $0.01 \sim 5 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.5 \sim 3 \text{ mol/dm}^3$ が好ましい。平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上と粒径の大きい水酸化カルシウムを製造する場合には、水酸化カリウムの濃度は低いほうが好ましく、例えば $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/dm}^3$ が好ましい。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下と粒径の小さな水酸化カルシウムを製造する場合には、水酸化カリウムの濃度は高いほうが好ましく、例えば $0.5 \sim 3 \text{ mol/dm}^3$ が好ましい。

また、二水セッコウ等の添加量は、 $\text{OH} / 2 \text{Ca}$ モル比〔（水酸化カリウム）/ $2 \times$ （二水セッコウ）モル比〕で1.2以上であるのが水酸化カルシウムの析出率及び析出効率の点から好ましい。水酸化カルシウムの析出率を100%とするには、 $\text{OH} / 2 \text{Ca}$ モル比を1.25、好ましくは1.3以上とするのがさらに好ましく、その上限は10以下、特に5以下、更には2以下が好ましい。水酸化カリウム水溶液に水に対してアルコールを1~20体積%程度含有させてもよい。アルコールを含有すると得られる水酸化カルシウムの結晶の厚み方向の大きさを調整することができ、添加量が多くなると薄くすることができる。

20

本発明に用いる二水セッコウ等の粒径は、特に制限されないが、石膏ボードあるいは石膏ボード廃材を用いる場合には析出効率の点から1mmふるい下程度に粉碎したものであればよい。

30

【0014】

水酸化カリウム水溶液に二水セッコウ等を加えても、二水セッコウの溶解度は 0.1 g/100 ml 以下と低いため、これを超える分は水に溶解しないため、通常懸濁液となる。二水セッコウの量は、水酸化カリウム水溶液に含まれる水に対する二水セッコウの重量割合（以下、懸濁液濃度という）が3重量%以上、特に5重量%以上とするのが工業的に好ましく、その上限は50重量%以下、特に33重量%以下とするのが効率的で好ましい。

【0015】

反応温度は特に制限されないが、 $0 \sim 100$ 、特に $10 \sim 80$ 、更に $20 \sim 50$ が好ましい。また、二水セッコウ等を添加後は、攪拌するのが好ましく、例えば $10 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、特に $10 \sim 500 \text{ rpm}$ で攪拌するのが、反応効率の点で好ましい。反応時間は、二水セッコウが完全に溶解するまで行えばよく、攪拌条件などにより異なるが、工業的な実施の観点から1分~数時間、さらに5分~数時間、特に15分~1時間程度が好ましい。また、反応液へ空気中の二酸化炭素が混入して炭酸カルシウムが析出するのを防ぐため、反応系は密閉系とするか、不活性ガス流通下で行うのが望ましい。

40

【0016】

反応の進行に伴い、水酸化カルシウムが析出し、懸濁していた二水セッコウは溶解していくため、最終的には反応混合物は水酸化カルシウムのみが析出した状態となる。従って、二水セッコウが完全に溶解した反応溶液を濾過することにより水酸化カルシウムが結晶として得られる。水酸化カルシウムに付着するカリウムイオン、硫酸イオンを除去するた

50

めに、水、アルコール等で洗浄してもよい。また、濾液中には、硫酸カリウムが溶解しているため濾液は硫酸カリウム水溶液となる。

【0017】

前記のように、二水セッコウが難水溶性であり、二水セッコウがカリウムイオンを含有する溶液中では、難溶性のシンゲナイトを生成してしまうことが知られているにもかかわらず、本発明ではシンゲナイトが生成せず、水酸化カルシウムが生成した理由は、本発明のように水中に水酸化カリウムと二水セッコウを懸濁させることにより、反応の場において、水酸化カルシウムの溶解量が二水セッコウのそれに対して低い状態を形成できたためと考えられる。

【0018】

得られた水酸化カルシウムは、平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度で六角板状をしており、そのまま種々の工業原料として用いることができる他、排煙中の二酸化硫黄の中和剤として用いることにより排煙脱硫セッコウ（二水セッコウ）にリサイクルすることができる。また、硫酸カリウム水溶液は、そのまま肥料として利用できる。従って、石膏ボード又はその廃材を原料として本発明方法を行えば、石膏ボード又はその廃材の完全リサイクルを、低エネルギーで二酸化炭素を放出せずに行うことができる。

【実施例】

【0019】

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに何ら限定されるものではない。

【0020】

二水セッコウは関東化学株式会社製、比表面積 $0.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を用いた。水酸化カリウムは関東化学株式会社製1級試薬を用いた。

【0021】

実施例1（二水セッコウから水酸化カルシウムの生成に及ぼす $\text{OH} / 2 \text{Ca}$ モル比の影響）

25 に保持した $0.5 \sim 3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の水酸化カリウム水溶液 100 cm^3 に水酸化カリウム由来の水酸化イオンのモル数 $/ 2 \times$ カルシウムイオンのモル数の比、すなわち $\text{OH} / 2 \text{Ca}$ モル比が $0 \sim 5$ になるように添加し、密閉した状態で1時間攪拌した後、得られた懸濁液をろ過した。得られた結晶は水洗後メタノールを用いて乾燥させた。生成物はX線回折、熱分析（TG-DTA）により同定を行った。結果を図1に示す。図1中の生成比は得られた結晶に占める各成分の割合（mol%）であり、黒丸は硫酸カルシウム二水和物、黒四角は水酸化カルシウム、白丸は炭酸カルシウムを表わす。

【0022】

実施例2（二水セッコウから水酸化カルシウムの生成に及ぼす温度の影響）

1～50 に保持した $0.75 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の水酸化カリウム水溶液 100 cm^3 に硫酸カルシウム二水和物 5 g （ 0.029 mol ）を添加し、密封した状態で0.5時間攪拌した後、生成物をろ過、洗浄し、メタノールで乾燥させ、生成物を得た。生成物の同定は、X線回折、熱分析（TG-DTA）を用いて行った。

【0023】

結果を図2に示す。なお $\text{OH} / 2 \text{Ca}$ モル比1.29以上ではすみやかに水酸化カルシウムが生成するため、生成速度の遅い $\text{OH} / 2 \text{Ca}$ モル比0.78において生成速度に及ぼす温度の影響を検討した。黒丸は二水セッコウ、黒四角は水酸化カルシウム、白丸は炭酸カルシウムを表わす。

【0024】

実施例3（二水セッコウから水酸化カルシウムの生成に及ぼす二水セッコウ懸濁液濃度の影響）

25 に保持した $0.5 \sim 3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の水酸化カリウム水溶液 100 cm^3 に二水セッコウを二水セッコウの水に対する重量割合（懸濁液濃度）が $5 \sim 20$ 重量%となるように添加し、密封した状態で0.5時間攪拌した後、生成物をろ過、水洗、メタノールで

10

20

30

40

50

乾燥させ、生成物を得た。生成物の同定は、X線回折、熱分析(TG-DTA)により行った。結果を図3に示す。黒丸は二水セッコウ、黒四角は水酸化カルシウム、白丸は炭酸カルシウムを表わす。

【0025】

実施例4 (石膏ボード廃材を用いた例)

0.75 mol/dm³の水酸化カリウム水溶液100 cm³中に石膏ボード廃材(平均粒径2 μm、二水セッコウ含有量90%程度)5 g(OH/2Caモル比1.3)を添加して、室温で30分間攪拌した。生成した結晶のX線回折図を図4に、電子顕微鏡写真を図5に示す。その結果、石膏ボード廃材に用いた場合にも、水酸化カルシウムが生成していることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】水酸化カルシウムの生成に及ぼすOH/2Caモル比の影響を示す図である(25、懸濁液濃度5質量%)。黒丸：二水セッコウ、黒四角：水酸化カルシウム、白丸：炭酸カルシウム。

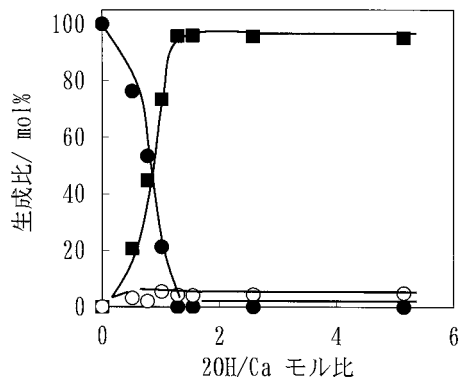
【図2】水酸化カルシウムの生成に及ぼす反応温度の影響を示す図である(OH/2Caモル比0.78、0.5時間反応、懸濁液濃度5質量%)。黒丸：二水セッコウ、黒四角：水酸化カルシウム、白丸：炭酸カルシウム。

【図3】水酸化カルシウムの生成に及ぼす懸濁液濃度の影響を示す図である。黒丸：二水セッコウ、黒四角：水酸化カルシウム、白丸：炭酸カルシウム。

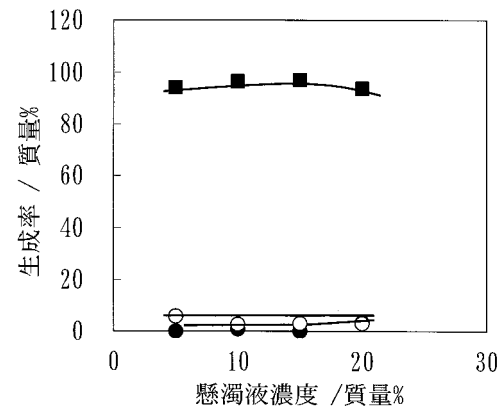
【図4】石膏ボード廃材を用いて得られた結晶のX線回折図を示す図である。

【図5】石膏ボード廃材から生成した水酸化カルシウムの電子顕微鏡写真を示す。

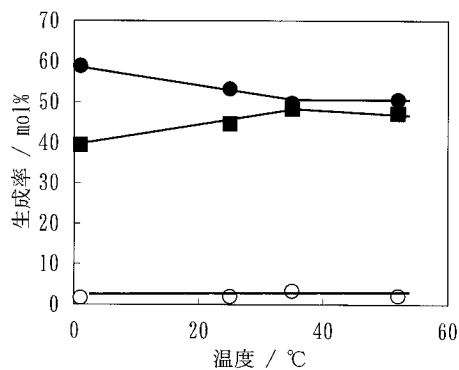
【図1】



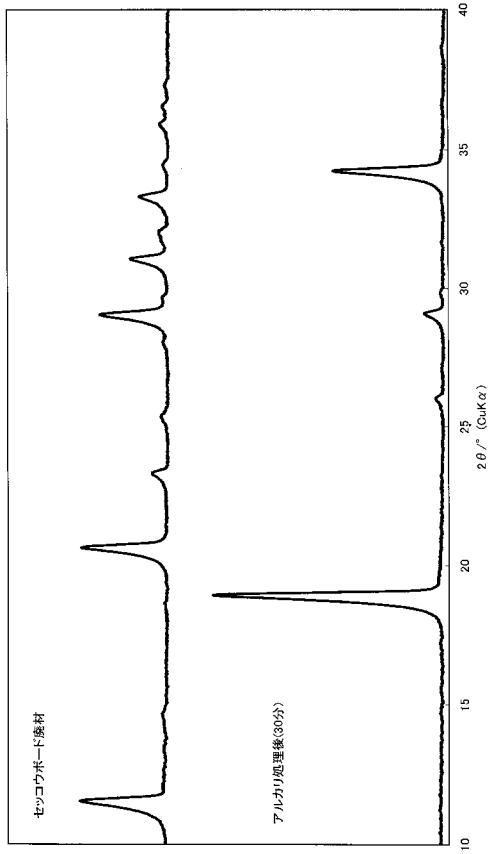
【図3】



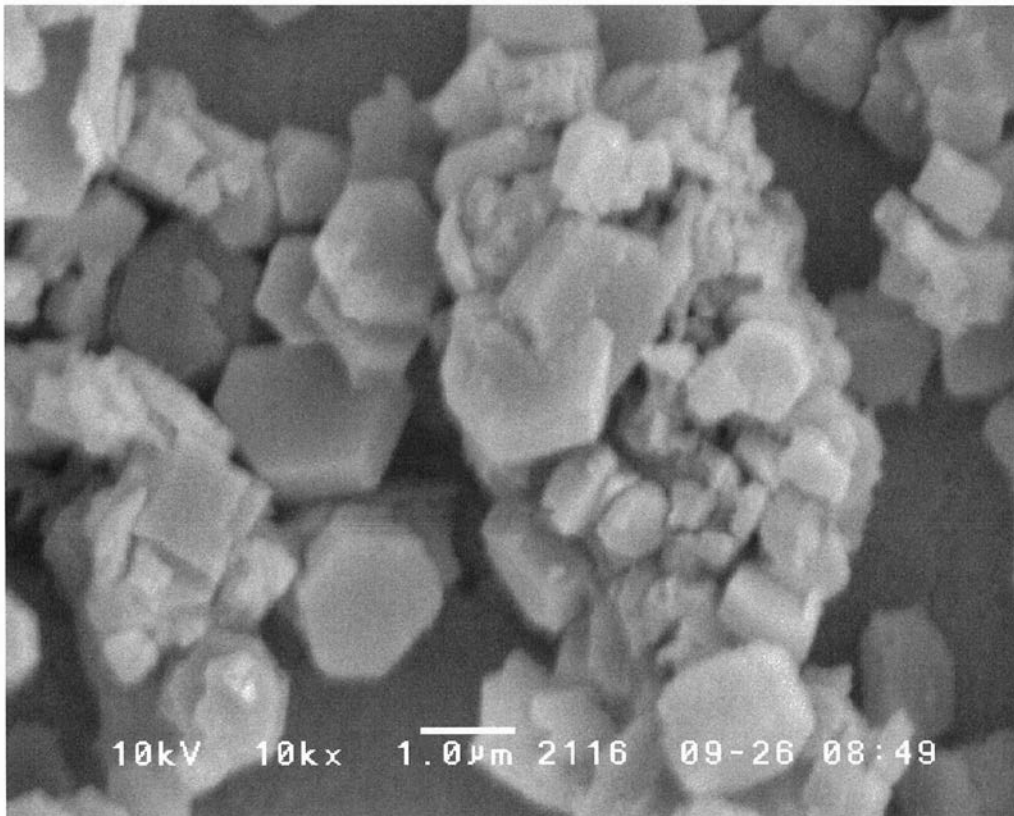
【図2】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 9 B 3/00 Z A B

(74)代理人 100101317

弁理士 的場 ひろみ

(74)代理人 100121153

弁理士 守屋 嘉高

(74)代理人 100134935

弁理士 大野 詩木

(74)代理人 100130683

弁理士 松田 政広

(74)代理人 100140497

弁理士 野中 信宏

(72)発明者 小嶋 芳行

東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 6 1 3 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0

C 0 1 D 5 / 1 0