

高炉スラグおよび製鋼スラグの二酸化炭素固定化量と生成炭酸塩量の定量的評価

茨城大学 学生会員 ○海野円
 茨城大学 正会員 小峯秀雄 村上哲
 株式会社共和技研 正会員 瀬戸井健一

1. はじめに

近年、地球温暖化を背景とした温室効果ガスの削減に関する取り組みが活発となっている¹⁾。また、循環型社会構築のために、新たに採取する天然資源と自然界へ排出されるものを最小化し、資源を循環利用することが求められている²⁾。こうした社会情勢より、温室効果ガスの削減と資源の循環的利用の両立を目指し、著者らは、鉄鋼スラグによる二酸化炭素(CO₂)の固定化を構想した³⁾。CO₂固定化に関する既往の研究に、解体コンクリートに含有される水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)とCO₂の反応により、炭酸カルシウム(CaCO₃)を析出させる方法がある⁴⁾。そこで本研究では、カルシウム成分を含有する高炉スラグおよび製鋼スラグを使用して、気体流量を制御した一定流量通気型二酸化炭素固定化試験によりCO₂固定化量、炭酸塩含有量試験により生成炭酸塩量を定量的に評価することで、固定化されたCO₂の所在を明らかにすることを目的とした。

2. 一定流量通気型二酸化炭素固定化試験によるCO₂固定化量の定量的評価

2.1 使用した試料 使用した試料は、鉄鋼スラグの一種である、高炉徐冷スラグ、エージング処理を施していない製鋼スラグ(以後、未エージング製鋼スラグと記す)および蒸気養生によりエージング処理を施した製鋼スラグ(以後、エージング製鋼スラグと記す)である。表1に使用した試料の土粒子の密度、自然含水比およびCa²⁺溶出濃度を示す。なお、Ca²⁺溶出濃度は、環境庁告示第46号に準拠した溶出試験より得られた値である。

2.2 一定流量通気型二酸化炭素固定化試験の概要 試料のCO₂固定化量を調査するために、図1に示す装置を用いて一定流量通気型二酸化炭素固定化試験(以下、CO₂固定化試験と記す)を行った⁵⁾。本試験は、図1のカラム内に試料を充填し、供試体下部から上部方向に濃度4500 mg/LのCO₂を流量0.05 L/minで通気させるものである。CO₂濃度は、供試体上流側および下流側に設置したCO₂センサーA、Bを用いて測定し、供試体下流側のCO₂濃度が上流側の濃度に達した時点、もしくは、ガスボンベの容量10 Lを基に最大400時間を目安に試験終了とした。使用したCO₂センサーの測定可能範囲は0~5000 mg/Lであり、分解能は1 mg/L、精度は30 mg/L±読み値の5%である。

2.3 高炉徐冷スラグおよび製鋼スラグのCO₂固定化量

CO₂センサーAおよびBの濃度差より、式(1)を用いてCO₂固定化量M[g]を算出した。

$$M = \sum_{i=0}^{t_{end}} \left(V_m \times \frac{C_{L0} - C_L}{10^6} \times \frac{273}{T} \times \frac{44}{22.4} \right) \quad (1)$$

ここで、1分間で供試体中に流入する気体の体積をV_m[L]、毎分の供試体下流側のCO₂濃度をC_L[mg/L]、試験開始時の供試体下流側のCO₂濃度をC_{L0}[mg/L]、実験室内の温度をT[K]、CO₂の分子量を44 g/mol、標準状態における気

表1 使用した試料の土粒子の密度、自然含水比およびCa²⁺溶出量

試料	土粒子の密度 [g/cm ³]	自然含水比 [%]	Ca ²⁺ 溶出濃度 [mg/L]
高炉徐冷スラグ	2.95	7.27	374
未エージング製鋼スラグ	3.59	8.04	801
エージング製鋼スラグ	3.50	7.98	793

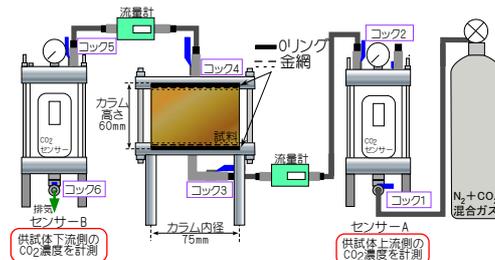


図1 一定流量通気型二酸化炭素固定化試験装置

表2 一定流量通気型二酸化炭素固定化試験条件およびCO₂固定化量

試料	乾燥密度 [g/cm ³]	上流側の初期CO ₂ 濃度 [mg/L]	試験時間 [hour]	CO ₂ 固定化量 [g]	単位質量当たりCO ₂ 固定化量 [g-CO ₂ /g]
高炉徐冷スラグ	1.08	4561	260	4.2	0.014
未エージング製鋼スラグ	1.55	4557	400	14.2	0.034
エージング製鋼スラグ	1.57	4560	400	9.8	0.023

キーワード 鉄鋼スラグ、二酸化炭素固定、炭酸化、地球温暖化、循環型社会

連絡先 〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1 茨城大学工学部都市システム工学科 TEL 0294-38-5163

体の体積を 22.4 L/mol とした。試験開始から試験が終了する t_{end} [min] の間に固定した CO_2 量の合計が CO_2 固定化量となる。表 2 に算出した CO_2 固定化量を示す。高炉徐冷スラグは乾燥質量 1 g あたり 0.014 g の CO_2 を固定し、未エージングおよびエージング製鋼スラグは、試験が終了する 400 時間経過時点までにそれぞれ、乾燥質量 1 g あたり 0.034 g, 0.023 g の CO_2 を固定した。

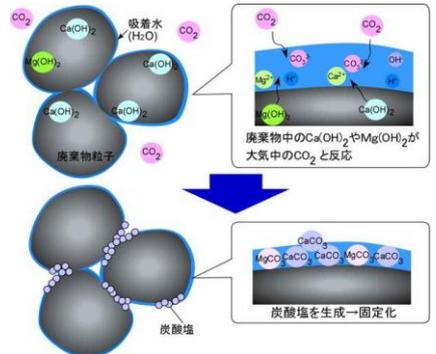


図 2 CO_2 固定化による炭酸塩生成の概念図

3. 炭酸塩含有量試験による生成炭酸塩の定量的評価

3.1 炭酸塩含有量試験の概要 CO_2 は図 2 に示すように、炭酸塩として試料粒子の表面に固定されたと推察される⁵⁾。そこで、生成した炭酸塩量を調査するために、 CO_2 固定化試験前後の試料を用いて、炭酸塩含有量試験⁶⁾を行った。

CO_2 固定化試験後の試料は供試体下部より採取した。図 3 に炭酸塩含有量測定試験の手順と装置を示す。本試験は、塩酸により炭酸塩が溶解する際に発生する CO_2 のガス圧を計測することで、試料中の炭酸塩を定量するものである。はじめに、キャリブレーションを行い、図 4 の検量線を得た。その後、未知試料の炭酸塩含有量を測定した。発生ガス圧を計測する際に使用した圧力計の最大容量は 100 kPa, 最少目盛りは 1 kPa ある。

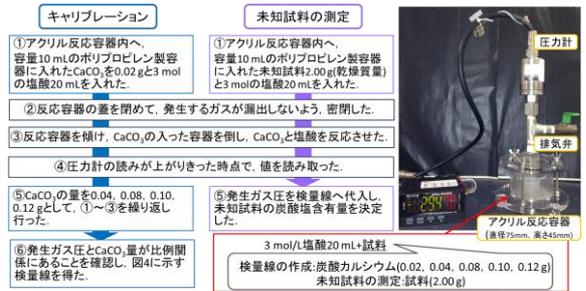


図 3 炭酸塩含有量測定試験の手順と装置

3.2 生成炭酸塩量と CO_2 固定化量の比較 使用した試料の生成炭酸塩量は、表 3 に示すように、未エージング製鋼スラグ、エージング製鋼スラグ、高炉徐冷スラグの順に多いことが明らかとなった。表 1 に示す Ca^{2+} 溶出濃度もまた未エージング製鋼スラグ、エージング製鋼スラグ、高炉徐冷スラグの順に多いことから、生成炭酸塩量は Ca^{2+} 溶出濃度に依存すると考えられる。高炉徐冷スラグの生成炭酸塩量は、0.036 g であった。ここで、表 2 に示す CO_2 固定化量を生成炭酸塩量に換算すると 0.032 g となり、本試験結果とおおよそ等しい値を示す。したがって、固定された CO_2 は、ほぼ全量が炭酸塩の形態で存在すると考えられる。

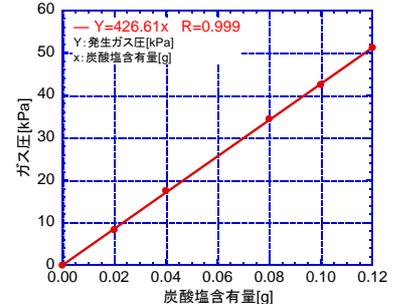


図 4 炭酸塩含有量測定装置の検量線

一方、未エージングおよびエージング製鋼スラグの生成炭酸塩量は、0.151 g および 0.136 g であった。 CO_2 固定化量より算出した生成炭酸塩量は、未エージング製鋼スラグが 0.066 g, エージング製鋼スラグが 0.059 g となり、本試験結果のおおよそ半量であった。これは、製鋼スラグの CO_2 固定化試験において、試験時間を最大 400 時間としたため、供試体の炭酸化が十分に行われなかったことが原因であると考えられる。炭酸化は供試体下部より進行するため、上部では炭酸塩が生成されず、供試体内部の生成炭酸塩量に分布が生じ、算出した生成炭酸塩量に差異が生じたと考えられる。

表 3 炭酸塩含有量と生成した炭酸塩量

試料		単位質量あたりの炭酸塩含有量	生成炭酸塩量	CO_2 固定化量より算出した生成炭酸塩量
		[g- $CaCO_3$ /g]	[g- $CaCO_3$ /g]	[g- $CaCO_3$ /g]
高炉徐冷スラグ	before	0.013	-	-
	after	0.049	0.036	0.032
未エージング製鋼スラグ	before	0.045	-	-
	after	0.196	0.151	0.066
エージング製鋼スラグ	before	0.033	-	-
	after	0.169	0.136	0.059

※before: CO_2 固定化前, after: CO_2 固定化後, -:算出不可

4. 結論

高炉徐冷スラグ、未エージング製鋼スラグおよびエージング製鋼スラグにおいて、 CO_2 固定により生成した炭酸塩を定量的に評価し、固定化された CO_2 の所在を明らかにした。高炉徐冷スラグは、生成炭酸塩量が CO_2 固定化量におおよそ一致することから、固定された CO_2 は、ほぼ全量が炭酸塩の形態で存在することが明らかとなった。製鋼スラグは、十分に CO_2 の固定化が完了していないことから、生成炭酸塩量と CO_2 固定化量に差異が生じたと考えられるため、今後、通気時間を変化させて、 CO_2 固定化試験を継続する必要がある。

参考文献 1) 文部科学省, 気象庁, 環境省: 日本の気候変動とその影響, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/rep091009/full.pdf>, (2012年4月1日現在)。2) 嘉門雅史, 大嶺聖, 勝見武: 地盤環境工学, 共立出版, pp. 85-111, 2010。3) 海野円, 小峯秀雄, 村上哲, 瀬戸井健一: 温室効果ガス削減のための廃棄物による二酸化炭素固定化特性の調査および利用方法の提案, 第9回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, pp. 287-290, 2011。4) 黒田泰弘, 菊地俊文: 解体コンクリートによる二酸化炭素の固定, コンクリート工学論文集, 第20巻第1号, pp.15-20, 2009。5) 海野円, 小峯秀雄, 村上哲, 瀬戸井健一: 高炉スラグおよび製鋼スラグによる二酸化炭素固定化量の定量的評価と炭酸塩生成に関する定性的評価, 第47回地盤工学研究発表会, (投稿中)。6) 福江正治, 加藤義久, 中村隆昭, 森山登: 土の炭酸塩含有量の測定方法と結果の解釈, 土と基礎, Vol. 49, No. 2, pp. 9-12, 2000。