

スラグ系廃棄物および建設廃棄物の遊離 Ca を活用した CO<sub>2</sub> 固定化特性の調査

早稲田大学 学生会員 ○内田 周作, 多賀 春生  
 早稲田大学 正会員 小峯 秀雄 フェロー会員 後藤 茂 非会員 王 海龍  
 ミダック 非会員 鈴木 清彦, 杉本 和聡, 國弘 彩

1. はじめに

世界で進行している地球温暖化とともに、海面上昇や気候変動の問題が顕著に見られるようになり、世界的に低炭素社会を目指している。しかし、CO<sub>2</sub> 排出量について、国際エネルギー機関 (IEA) の報告書<sup>1)</sup>によると、2014~16年まではほぼ一定だったが、2017年では増加しており、更なる地球温暖化対策を講じる必要があると考える。著者らの研究グループでは、産業廃棄物中の遊離 Ca を活用して、CO<sub>2</sub> を固定化する技術の開発を通じ、廃棄物の有効利用の方法を探るとともに、地球温暖化に対する緩和策の一提案を行う。本研究では、スラグ系廃棄物や建設廃棄物に対して、一定流量通気型 CO<sub>2</sub> 固定化試験を行い、それぞれの固定化性能を調査した。

2. CO<sub>2</sub> 固定化のメカニズム

著者らは産業廃棄物中に存在している、遊離カルシウムを活用した CO<sub>2</sub> 固定化技術を提案している。そのメカニズムは、試料から溶出されるカルシウムイオン Ca<sup>2+</sup>と、CO<sub>2</sub> が試料の間隙水に溶けることで生じる炭酸イオン CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>との反応により、水に難溶性の炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub> が形成されるというものである。図 1 は Ca による CO<sub>2</sub> 固定化のメカニズムを示したものである。

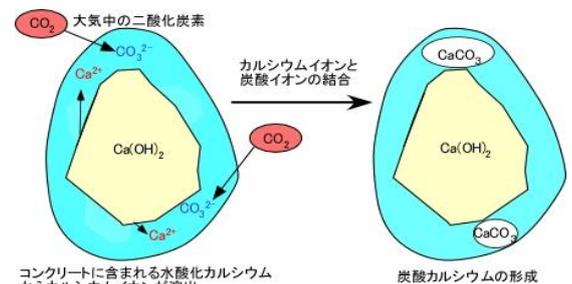


図 1 Ca による CO<sub>2</sub> 固定化のメカニズム

3. 一定流量通気型 CO<sub>2</sub> 固定化試験による固定化量の定量的評価

本研究では、大気中の CO<sub>2</sub> を試料と反応させるために、CO<sub>2</sub> が一定の流量で通過する環境を模擬的に再現できる、一定流量通気型 CO<sub>2</sub> 固定化試験を行った。図 2 は試験装置の模式図である。本試験では、供試体通過前 CO<sub>2</sub> 濃度 C<sub>in</sub>(ppm)と、供試体通過後 CO<sub>2</sub> 濃度 C<sub>out</sub>(ppm)を計測し、その比である CO<sub>2</sub> 濃度比 C<sub>out</sub>/C<sub>in</sub> を求め、試験開始時を 0min とした経過時間との関係を示す。試料に CO<sub>2</sub> の固定化性能があるならば、供試体作製後 C<sub>out</sub>/C<sub>in</sub> の値が下がる。すなわち C<sub>in</sub> に対し、C<sub>out</sub> が低くなれば CO<sub>2</sub> を固定化していると判断できる。その後、C<sub>out</sub>/C<sub>in</sub> が増加し、1 付近に収束すれば、該当条件下における CO<sub>2</sub> 固定化量が最大に達し、それ以上固定化しないと考える。

本研究で使用した試料は、製鋼スラグ、高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグ、熔融スラグ、廃石膏ボードおよび廃コンクリートの 6 種類である。試料の基本的性質を表 1 に示す。Ca 溶出量は、環境庁告示第 46 号溶出試験に基づき、作製した溶液を用いて測定した値である。本試験は粒径をだまかに揃えるため、2mm ふるいを通過したものを試料として扱い、全て自然含水比の状態で行った。

CO<sub>2</sub> 固定化量については、式(1)を用いて算出しており、上流側と下流側の濃度差の積分値として、固定化量を評価する。この式において、V<sub>in</sub>(L/min)は通気流量、理想気体の絶対温度および気圧は、それぞれ T<sub>0</sub>(K)、p<sub>0</sub>(Pa)とし、ある時間にお

表 1 使用した試料の基本的性質

試料名	土粒子の密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	自然含水比 [%]	Ca 含有率 [mass%]	Ca 溶出量 [mg/L]	pH
製鋼スラグ	3.46	5.41	32.0	840	12.2
高炉徐冷スラグ	3.00	5.87	29.6	138	10.3
高炉水砕スラグ	2.74	11.25	32.4	92	11.1
熔融スラグ	3.13	2.78	11.4	5.8	8.7
廃石膏ボード	2.45	0.65	23.1	662	7.1
廃コンクリート	2.72	2.35	27.7	654	12.2

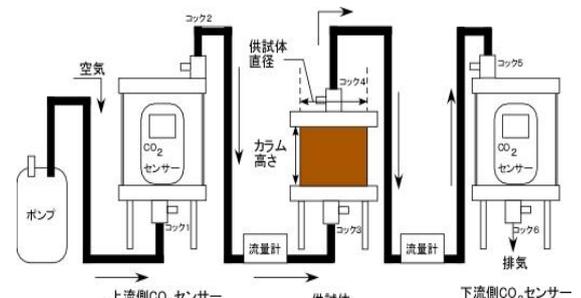


図 2 一定流量通気型 CO<sub>2</sub> 固定化試験の模式図

$$M = \sum_{t=0}^{t_{end}} \left( V_{in} \times \frac{C_{in} - C_{out}}{10^6} \times \frac{T_0}{T} \times \frac{p}{p_0} \times \frac{M_{CO_2}}{V} \right) \quad (1)$$

キーワード スラグ, コンクリート, 二酸化炭素, 地球温暖化

連絡先 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学術院 TEL 03-5286-2940

る絶対温度を  $T(K)$ 、気圧を  $p(\text{Pa})$  としている。  $M_{\text{CO}_2}$  は  $\text{CO}_2$  の分子量、  $V$  は気体  $1\text{mol}$  あたりの体積である。また、試料の乾燥質量で除すことで、単位質量( $1\text{g}$ )あたりの  $\text{CO}_2$  固定化量を求めている。空気流量は  $0.5 \pm 0.02 \text{ L/min}$  として、室内空気を通気している。供試体は高さ  $60\text{mm}$ 、内径を  $75\text{mm}$  となるように作製したが、製鋼スラグと廃コンクリートは、特に  $\text{CO}_2$  固定化性能が高く、長期間試験を継続しても  $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$  が  $1$  付近に収束しなかったため、高さを  $20\text{mm}$  にして再度試験を行った。各試料の初期条件および固定化量を表 2 にまとめた。図 3 は本試験の結果である。

表 2 各試料の初期条件および  $\text{CO}_2$  固定化量

試料名	供試体高さ [mm]	初期上流側 $\text{CO}_2$ 濃度 [ppm]	初期下流側 $\text{CO}_2$ 濃度 [ppm]	初期含水比 [%]	乾燥密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	試験時間 [min]	$\text{CO}_2$ 固定化量 M[g]	単位質量当たりの $\text{CO}_2$ 固定化量 m[ $\text{mg}\text{-CO}_2/\text{g}\text{-sample}$ ]
製鋼スラグ	20	569	538	5.41	1.08	4320	0.449	4.73
高炉徐冷スラグ	60	866	864	5.87	1.23	2502	0.245	0.790
高炉水砕スラグ	60	526	572	11.25	0.639	2944	0.145	0.855
熔融スラグ	60	781	811	2.78	0.980	1440	-	-
廃石膏ボード	60	522	506	0.65	0.447	1440	-	-
廃コンクリート	20	480	494	2.35	1.21	1840	0.218	2.89

図 3 に示す結果より製鋼スラグ、高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグおよび廃コンクリートの 4 種類は、試験開始直後急激に  $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$  が低下しているため、 $\text{CO}_2$  を固定化していると判断できる。一方、熔融スラグと廃石膏ボードについては、試験を 1 日(1440min)継続しても、 $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$  が大きく低下することは無く、固定化の挙動が認められなかった。表 2 に示す、単位質量当たりの  $\text{CO}_2$  固定化量を比較すると、製鋼スラグと廃コンクリートは、他の試料に比べるとより多くの  $\text{CO}_2$  を固定化していた。このように  $\text{CO}_2$  固定化量に差が生じた理由は、試料の  $\text{Ca}$  溶出量および  $\text{pH}$  が影響しているものと推察される。具体的には、 $\text{CO}_2$  固定化は試料から溶出される  $\text{Ca}^{2+}$  と、図 1 に示すように大気中の  $\text{CO}_2$  の、試料の間隙水に対する溶解量が影響すると考えられる。 $\text{pH}$  と  $\text{Ca}$  溶出量について、製鋼スラグと廃コンクリートはどちらも、 $\text{pH}$  は  $12$  前後で、強アルカリ性なので  $\text{CO}_2$  が間隙水に溶けやすい。さらに  $\text{Ca}$  溶出量も大きい、詳細には間隙水中の  $\text{Ca}^{2+}$  が多く、 $\text{CaCO}_3$  の生成量が増えるため、 $\text{CO}_2$  固定化量が大きいと考えられる。高炉徐冷スラグと高炉水砕スラグは、 $\text{pH}$  がそれぞれ  $10.3$ 、 $11.1$  とアルカリ性を示すものの、製鋼スラグや廃コンクリートと比べると、 $\text{Ca}$  溶出量が小さいために、多くの  $\text{CO}_2$  を固定化できなかったと考える。熔融スラグと廃石膏ボードについては、 $\text{pH}$  が  $7$  付近で中性に近いという共通点があり、 $\text{CO}_2$  が間隙水に溶けにくい状態なので、固定化が進まなかったと考えられる。以上から、 $\text{CO}_2$  固定化には  $\text{Ca}$  溶出量が関係するとともに、空気中の  $\text{CO}_2$  が試料の間隙水に溶ける際、 $\text{pH}$  の値も重要だと考えられる。炭酸イオンの溶出について、石田<sup>3)</sup>らによると、炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、炭酸水素イオン  $\text{HCO}_3^-$  および炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  の水中における存在比率について、 $\text{pH}$  が  $10$  を超えると  $\text{CO}_3^{2-}$  の存在比率が上昇しはじめ、 $\text{pH}$  が  $12$  以上になるとほぼ  $\text{CO}_3^{2-}$  になるとしている。今回、固定化性能を示した試料の  $\text{pH}$  は、全て  $10$  を超えており、 $\text{CO}_2$  が試料の間隙水に溶解することで、 $\text{CO}_3^{2-}$  が存在し  $\text{Ca}^{2+}$  との反応によって、 $\text{CaCO}_3$  となり固定化されたと考えられる。

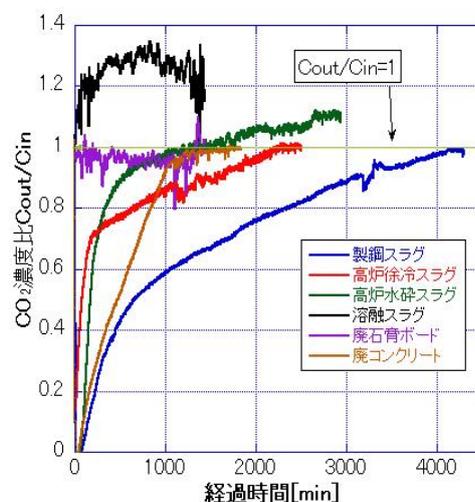


図 3 自然含水比条件における各試料の  $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$  の時間変化

#### 4. 結論

本研究より、各種産業廃棄物の中で製鋼スラグ、高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグおよび廃コンクリートの 4 種類において、 $\text{CO}_2$  固定化性能があると考えられ、特に製鋼スラグと廃コンクリートは  $\text{CO}_2$  固定化量が大きく、固定化材として期待できる。 $\text{CO}_2$  固定化量に差が生じた理由については、試料の基本的性質である  $\text{Ca}$  溶出量および  $\text{pH}$  が影響しており、 $\text{Ca}$  溶出量と  $\text{pH}$  はどちらも大きいほど、 $\text{CO}_2$  固定化は促進できると考えられる。

**参考文献** 1)国際エネルギー機関 (IEA): Global Energy &  $\text{CO}_2$  Status Report The latest trends in energy and emissions in 2017, <https://www.iea.org/geco/>, (2019年1月10日現在). 2)海野田・小峯秀雄・村上哲・瀬戸井健一: 低炭素社会形成のための鉄鋼スラグの二酸化炭素固定化量の定量評価と二酸化炭素固定化メカニズムの推察, 地盤工学ジャーナル Vol.9, No.4, 469-478(2014年12月). 3)石田剛朗・河合研至・市場大伍・佐藤良一: 速度論に基づく高  $\text{pH}$  溶液中への二酸化炭素ガス溶解モデル, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, p.80-93, (2010年3月)