

# 廃セメント微粉末からの炭酸カルシウム生成による二酸化炭素排出削減技術の開発

環境プロセス工学分野 36640 勝山泰郎

## 1. 緒言

平成 14 年に完全施行された「建設リサイクル法」<sup>1)</sup>をうけて、建設廃棄物の廃コンクリートから骨材を回収し、再びコンクリート原料として用いるリサイクル技術が開発されている<sup>2)</sup>が、その際副生成物としてセメント分が重量割合で 2~3 割程度微粉末として排出される。廃コンクリートの完全リサイクルのためには、この廃セメント微粉末の再資源化を行うことが必要不可欠であるが、その有効利用プロセスは未だ開発されていない。一方、セメント産業は国内の人為起源二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量の 5%を占めるエネルギー多消費型産業であり、省エネルギーが推進されているものの、今後更なる削減が求められている<sup>3)</sup>。廃セメント微粉末に豊富に含まれる塩基性カルシウム化合物から炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)を生成し、再利用することができれば、セメント産業における CO<sub>2</sub> の排出量削減が可能となる。また、同時に建設廃棄物である廃セメント微粉末の再資源化を行うことも可能となる。Iizuka ら<sup>4)</sup>は廃セメント中のカルシウム分を高圧炭酸水を用いて抽出し、CaCO<sub>3</sub>として取り出すプロセスを提案し、抽出反応が実用化に十分な速度で進行することを実験的に確認している。しかし、抽出溶液からの CaCO<sub>3</sub>の生成プロセスについては実験的な検討がなされていない。上述のプロセスを CO<sub>2</sub>削減プロセスとして設計、評価するためには、抽出溶液からの CaCO<sub>3</sub>の析出速度や、最終生成物である CaCO<sub>3</sub>の性状に関する基礎データの取得が不可欠である。そこで、本研究では廃セメント微粉末から高圧炭酸水によってカルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)を抽出した溶液からの CaCO<sub>3</sub>析出過程について、種々の析出操作条件が析出速度や析出 CaCO<sub>3</sub>の性状に及ぼす影響を実験的に明らかにし、その結果に基づいて本プロセスをセメント産業に適用した場合の CO<sub>2</sub>排出削減プロセスのエネルギー・コスト評価を行うことを目的とする。

## 2. CaCO<sub>3</sub>析出速度測定実験

CaCO<sub>3</sub>の析出は過飽和条件下で生じる化学反応であり、CaCO<sub>3</sub>の析出速度に影響を与える要素として反応速度定数(温度因子)、析出表面積、水溶液相の Ca<sup>2+</sup>濃度と飽和溶解度との比(過飽和度)が挙げられる。そこでそれらの要素に影響を与えるパラメータとして析出温度、CO<sub>2</sub>圧力、種結晶量、初期 Ca<sup>2+</sup>濃度、攪拌速度を設定し、析出速度の各パラメータへの依存性を測定した。実験は Fig.1 のような抽出装置(ハステロイ®製、容量 500 mL)と析出装置(硬質ガラス製、容量 300 mL)を直列に接続した実験装置を用いて行った。抽出装置において所定条件下で Ca<sup>2+</sup>の抽出操作を行った後、過飽和状態の抽出液を析出装置との圧力差によりステンレス製の焼結フィルター(5 μm)で濾過しながら析出装置に輸送し、所定の析出条件におくことで析出反応を開始させた。析出装置内には予め種結晶として所定量の CaCO<sub>3</sub>粉末を投入した。析出操作中は一定の間隔で中の溶液をフィルターを通してサンプリングし、Ca<sup>2+</sup>濃度の時間変化を測定した。また、実験に使用した微粉末は実際の骨材リサイクルプロセスで得られたものであり、粒径分布は光散乱径で 10 ~ 200 μm(体積基準)、カルシウム含有率は蛍光 X 線分析により 27.3 wt. %であった。

### 2.1. 結果及び考察

析出操作における CO<sub>2</sub>圧力を変化させた場合の溶液中 Ca<sup>2+</sup>濃度の経時変化を Fig.2 に示す。図中の鎖線及び点線は上から順にそれぞれ圧力 0.4、0.2、0.1 MPa の条件下における CaCO<sub>3</sub>飽和溶解度を示す。いずれの条件下においても析出時間の経過に従い濃度の減少が観測された。析出操作後に回収された白色粉末は熱重

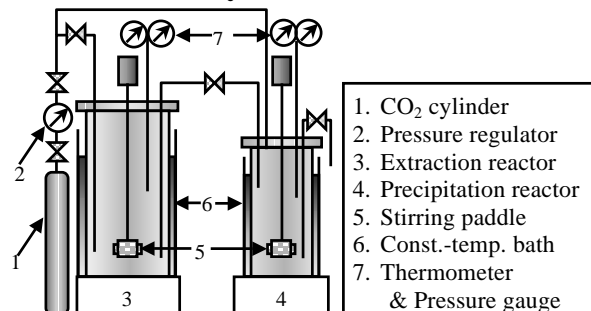


Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

量分析における分解温度や蛍光 X 線分析の結果により  $\text{CaCO}_3$  であることが確認された。よって  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の減少速度が  $\text{CaCO}_3$  の析出速度と考えられる。圧力の増加に従い濃度の減少が抑制される傾向が観察されるが、これは圧力の上昇により飽和溶解度が増加し、 $\text{Ca}^{2+}$  の過飽和度が低下してしまったことが理由として考えられる。同様に析出温度の上昇、種結晶量の増加、析出時の  $\text{CO}_2$  圧力の低下と共に析出速度の増加が観測された (Table 1)。攪拌速度については 300 ~ 500 rpm と 100 rpm の間で  $\text{Ca}^{2+}$  の減少に大きな傾向の相違が見られるが (Fig.3)、これは律速過程が 300 ~ 500 rpm の領域では表面反応で 100 rpm では物質移動と考えられる。

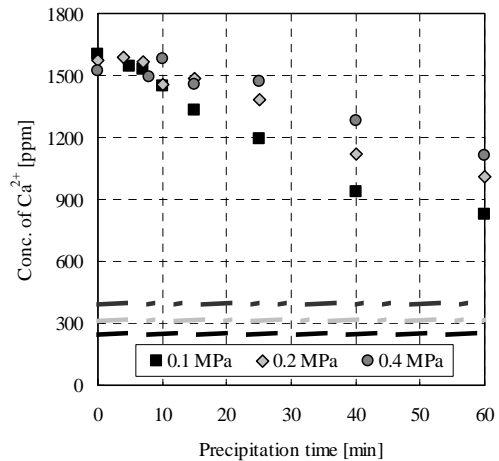
## 2.2. $\text{CaCO}_3$ 析出速度のモデル化

上記の実験結果に基づき、反応メカニズムの解明を目的として  $\text{CaCO}_3$  の析出速度をモデル化することを試みた。表面反応律速条件下 (攪拌速度: > 300 rpm) において析出速度のモデル式として Kazmierczak ら<sup>5)</sup> の提案した式をもとに炭酸イオンと  $\text{Ca}^{2+}$  の過飽和度が等しいとして、以下の析出速度式

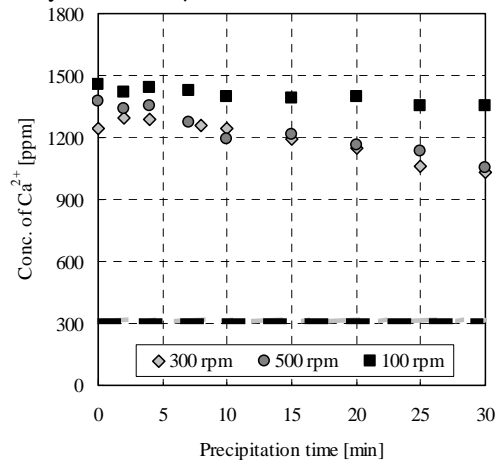
$$-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = \kappa_s K_{sp} \left( \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}}} - 1 \right)^2 \quad (1)$$

を導出した。式(1)中の  $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $k$ 、 $s$ 、 $K_{sp}$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}}$  はそれぞれ水相中  $\text{Ca}^{2+}$  濃度  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ 、反応速度定数  $[\text{m}^4/\text{mol}/\text{s}]$ 、析出表面積濃度  $[\text{m}^2/\text{m}^3]$ 、溶解度積  $[\text{mol}^2/\text{m}^6]$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  飽和溶解度  $[\text{mol}/\text{m}^3]$  を示す。結晶析出はすべて種結晶上で起こるとして析出量から析出表面積の時間変化を推定した。また、反応速度定数の温度依存性はアレニウス型で与えられるとした。溶存カルシウム濃度の時間変化の実験結果からフィッティングにより速度定数  $k$  の値を決定した。

温度を変化させた際のモデル式による計算結果 (実線) と実験結果 (プロット) との比較を Fig. 4 に示す。図中の鎖線及び点線はそれぞれ 30、50、70 °C の条件下における炭酸カルシウム飽和溶解度を示す。いずれの状態についても実験値と計算値はよく一致した。析出操作における  $\text{CO}_2$  圧力、初期  $\text{Ca}^{2+}$  濃度、種結晶投入量をパラメータとして変化させた場合についても、実験結果とモデル式による計算結果はよく一致した。初期種結晶粒径の効果については、Fig.5 に示すように、モデル式による計算結果と実測値のずれが見られた。即ち、非常に種結晶粒径が小さい



**Fig.2** Time course of dissolved  $\text{Ca}^{2+}$  concentration for various  $\text{CO}_2$  pressure  
Temperature = 30 °C, Stirring rate = 500 rpm, Initial amount of seed crystal = 0.025 wt.%, Initial particle diameter of seed crystal = 16.6  $\mu\text{m}$



**Fig.3** Time course of dissolved  $\text{Ca}^{2+}$  concentration for various stirring rate  
 $P_{\text{CO}_2}$  = 0.2 MPa, Temperature = 30 °C, Initial amount of seed crystal = 0.025 wt.%, Initial particle diameter of seed crystal = 16.6  $\mu\text{m}$

**Table 1** Dependency of precipitation rate changes on several parameters

Increase of parameters	Initial $\text{Ca}^{2+}$ concentration	Temperature	Initial amount of seed crystal	$\text{CO}_2$ pressure	Initial particle diameter of seed crystal
Range of parameter	1600 ~ 2000 ppm	30 ~ 70 °C	0.00 ~ 0.20 g	0.10 ~ 0.40 MPa	1.64 ~ 16.6 $\mu\text{m}$
Precipitation rate	Increase	Increase	Increase	Decrease	Decrease

場合には、モデル式による計算結果に比べて実測値のカルシウム濃度減少速度が大幅に小さくなった。これは粒径が小さくなることにより凝集が生じ、結果的に析出に有効な表面積が減少するためであると考えられる。以上の結果から  $\text{CaCO}_3$  の析出過程は表面反応律速に基づくモデル式(1)を用いて説明できることが示された。

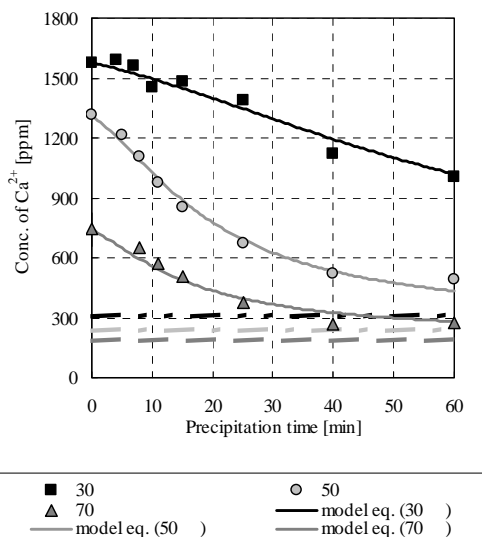
### 3. 析出した $\text{CaCO}_3$ の性状分析

本プロセスによって得られた  $\text{CaCO}_3$  について、純度(熱重量測定)、不純物(Al, Fe, Mg, Si)含有率(ICP-AES)、結晶構造(X線回折)の観点から性状分析を行った。得られた結晶は析出条件によらずほぼ同じような性状を有しており、平均純度 97.8 wt.%、calcite の結晶形を持つ  $\text{CaCO}_3$  微粉末であった。廃セメント微粉末の  $\text{CaCO}_3$  含有率は 8.3 wt.% であったため、本プロセスにより高純度で  $\text{CaCO}_3$  が回収されることが確認された。不純物として Fe が約 100 ppm、Mg が約 200 ppm 含まれていた。以上の結果から、本研究で得られた  $\text{CaCO}_3$  が、セメント用原料としても重質炭酸カルシウムとしても十分な品質を満たしていることが示された。

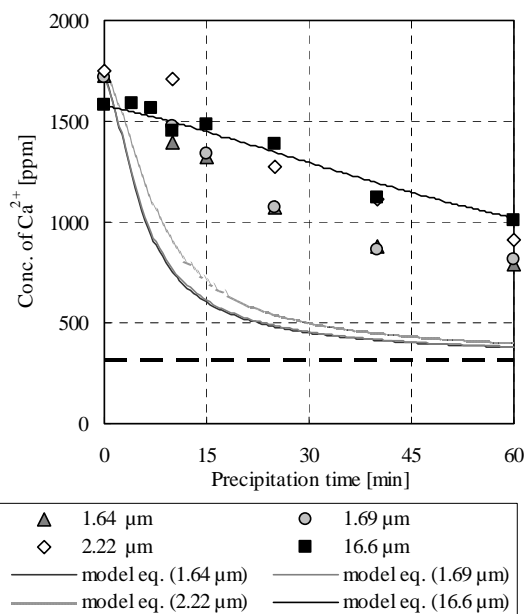
## 4. セメント工場に適用させたプロセス評価

### 4.1. $\text{CO}_2$ 排出削減プロセスの設計

本プロセスをセメント工場に適用した場合の  $\text{CO}_2$  排出削減プロセスとしてのエネルギー/コスト評価を行った。プロセス全体のフロー図を Fig. 6 に示す。セメント製造時に排出された煙道ガスを脱硫後、 $\text{CO}_2$  を分離/回収し、抽出操作に必要な圧力まで圧縮する。圧縮  $\text{CO}_2$  と廃セメント微粉末を水スラリーとして抽出反応器内で反応させて  $\text{Ca}^{2+}$  を抽出する。抽出液を析出反応器に移した後、 $\text{CO}_2$  を減圧することで  $\text{CaCO}_3$  を析出させる。プロセスのエネルギー・コスト評価を、 $\text{CO}_2$  分離/回収プロセス、 $\text{CO}_2$  圧縮プロセス、 $\text{Ca}^{2+}$  抽出プロセス、 $\text{CaCO}_3$  析出プロセスを対象として行った。廃セメント微粉末の供給量はコンクリート塊の 20 wt.% を想定し、7.0 Mt/yr とし、国内に存在する 35 のセメント工場を同じ規模と仮定し、均等に配分された微粉末を全て処理するとしてプロセスの評価を行った。 $\text{CO}_2$  分離/回収プロセスは alkanol amine による液体吸収法を想定し、吸収後の脱離に必要な熱エネルギーはセメント製造の際に生じる排熱を用いることとした。 $\text{CO}_2$  圧縮プロセスは等温圧縮過程を想定し、圧縮に必要なエネルギーの一部が析出プロセスの減圧時回収可能であるとした。抽出プロセスの操作条件は Iizuka ら<sup>4)</sup>



**Fig.4** Comparison between experimental data and model equation for various temperature  
 $\text{Pco}_2 = 0.2 \text{ MPa}$ , Stirring rate = 500 rpm,  
 Initial amount of seed crystal = 0.025 wt.%,  
 Initial particle diameter of seed crystal = 16.6  $\mu\text{m}$



**Fig.5** Comparison between experimental data and model equation for various particle diameter of seed crystal  
 $\text{Pco}_2 = 0.2 \text{ MPa}$ , Temperature = 30  $^\circ\text{C}$ ,  
 Stirring rate = 500 rpm, Initial amount of seed crystal = 0.025 wt.%

により単位量の  $\text{Ca}^{2+}$  の抽出に関してコストを指標として最適化されたものを用いた。析出プロセスの操作条件は、モデル式(1)を用いてコストを指標として最適化したもの、即ち、温度  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  圧力  $0.1\text{ MPa}$ 、攪拌速度  $500\text{ rpm}$ 、種結晶量  $0.1\text{ g}$ 、種結晶粒径  $16.6\text{ }\mu\text{m}$ 、析出時間  $10.0\text{ min}$  とした。抽出および析出プロセスに必要なエネルギーとして攪拌エネルギーのみを考慮した。

#### 4.2. $\text{CO}_2$ 排出削減プロセス評価の結果

上記の仮定に基づいて試算されたコスト及びエネルギーは Table 2 のようになった。1 トンの  $\text{CO}_2$  削減に必要なエネルギー及びコストは  $310.9\text{ kWh/t-CO}_2$ 、 $3,109\text{ JPY/t-CO}_2$  となった。これは既往の炭酸塩化による  $\text{CO}_2$  削減法のエネルギー消費量と同程度であった<sup>6)</sup>。Table 2 の条件での  $\text{CO}_2$  削減量は  $1.34\text{ t/h}$ (セメント工場からの排出総量の  $0.711\text{ }\%$  に相当)であった。またこの場合  $3.05\text{ t/h}$  の  $\text{CaCO}_3$  が微粉の状態で回収できるため、軽く粉砕することで重質炭酸カルシウム( $10,000\text{ } \sim 20,000\text{ yen/t}$ )として売却することも可能であり、これによって利益が得られることになる。なお、試算の条件では廃セメント微粉末中のカルシウムの利用率は  $19.6\text{ }\%$  と小さくなったが、これはコストを指標として最適化したためであり、処理条件を変えることで微粉末重量あたりの  $\text{CO}_2$  処理量を向上させることが可能である。

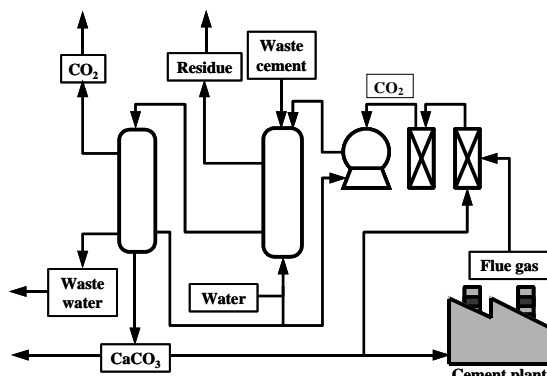


Fig.6 Process flow diagram for  $\text{CO}_2$  reduction in cement industry  
Desulfurization,  $\text{CO}_2$  capture / separation,  
 $\text{CO}_2$  pressurization,  $\text{Ca}^{2+}$  extraction,  
 $\text{CaCO}_3$  precipitation

Table 2 Cost & Energy necessary for the  $\text{CO}_2$  reduction process

Unit process	Running cost [yen/t- $\text{CO}_2$ ]	Power consumption [kWh/t- $\text{CO}_2$ ]
$\text{CO}_2$ capture/separation	889	88.9
Pressurization	1,872	187.2
Extraction	234	23.4
Precipitation	113	11.3
Total	3,109	310.9

#### 5. 結論

廃セメント微粉末を高圧炭酸水で処理することで得られる  $\text{Ca}^{2+}$  抽出溶液からの  $\text{CaCO}_3$  の析出速度の温度、初期種結晶量、 $\text{CO}_2$  圧力、初期カルシウム溶存濃度に対する依存性は、モデル式(1)で表されることが示された。析出過程によって得られる  $\text{CaCO}_3$  は純度が  $97\text{ }\%$  以上の calcite であり、セメント原料としてもまた重質炭酸カルシウムとしても十分な品質のものであった。本研究のプロセスをセメント産業に適用した場合、 $\text{CO}_2$  排出削減に必要なエネルギー量は  $310.9\text{ kWh/t-CO}_2$ 、削減コストとして約  $3,000\text{ yen/t-CO}_2$  であり、これらの値は既往の炭酸塩化プロセスと同程度の値となった。また、生成する  $\text{CaCO}_3$  は重質炭酸カルシウムとしても利用可能であり、売却によりコスト面で非常に有利なプロセスになることが示された。

#### 参考文献

- 国土交通省、平成 12 年度建設副産物実態調査結果、2000
- (社)セメント協会建設副産物利用促進専門委員会、コンクリート塊から発生する微粉末の有効利用、セメント・コンクリート、621、52-59、1998
- (社)セメント協会、セメント産業の温暖化対策、2004
- A. Iizuka et al., A novel reduction process of  $\text{CO}_2$  fixation by waste concrete treatment, *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 28(5), 587-592, 2002
- T. F. Kazmierczak et al., Crystal Growth of Calcium Carbonate. A Controlled Composition Kinetic Study, *The Journal of Physical Chemistry*, 86(1), 1982
- M Kakizawa et al., A new  $\text{CO}_2$  disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid, *Energy*, 26, 341-354, 2001