

廃セメントを用いた二酸化炭素排出量削減プロセス

環境システムコース・環境プロセス工学

16636 飯塚 淳

1. 研究の背景

セメント産業は、電力生産業や鉄鋼業と並んで特に二酸化炭素排出量の大きな産業である。セメント産業から排出される二酸化炭素量は、我が国では総排出量の3.2% (1997年)を占める^[1]。また、一方でセメント産業は大規模資源投入型産業としての側面も持つ。我が国では年間約8000万t (2001年)のセメントが製造されており^[2]、このために年間約1億tもの石灰石が使用されている。セメントはそのほとんどがコンクリート原料として使用され、構造物建築に使用されるが、この過程で更に年間約9億tもの骨材が使用されている。そのため近年では石灰石および良質な骨材資源の枯渇が懸念されている。

セメント産業が環境に与えるこれらの負荷を少しでも軽減するため、様々な技術的努力がこれまでなされてきた。エネルギー消費の観点からは、キルンの熱効率の向上などの対策が取られており大きな成果をあげている^[3]。一方で省資源、あるいは二酸化炭素排出削減のためのセメントリサイクルは、未だ技術的な課題を抱えており実用化がなされていない。我が国では年間約3700万t (1995年)の廃コンクリート塊が廃棄されている^[4]が、そのほとんどは埋め立て廃棄されるか、あるいは路盤材などへの一方通行の再利用しかなされていないのが現状である。従って、廃コンクリート塊からセメント原料を再生するマテリアルリサイクルプロセスを確立することができれば、廃棄物量削減と同時に石灰石の新規採掘量を減少させ、セメント産業からの二酸化炭素排出量削減を達成することが可能となる。

廃セメントからセメント原料となる炭酸カルシウムを生産するプロセスを想定した場合、プロセス主反応は、大気中の二酸化炭素と水によるコンクリートの炭酸化反応と同様の反応になる。これは自発的に進行する反応であるが、非常に遅い反応であり工業化には何らかの促進手段が必要となる。従って投入エネルギーと反応速度の兼ね合いを評価することが必要となる。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では新規な廃セメントのマテリアルリサイクル技術の提案および評価を行った。廃セメントからのカルシウムの抽出試験を種々の条件下で行い、抽出反応速度を測定した。また、リサイクルプラントのプロセス設計を行い、反応促進のための投入エネルギーと抽出速度の評価を行い、二酸化炭素排出量削減に必要なエネルギー及びコスト試算を行った。

3. 既存のセメントリサイクルプロセス

二酸化炭素排出量削減を目的とした廃セメントのリサイクルプロセスとして様々なプロセスが検討されているが、どの技術も技術的・経済的な問題から実用化には至っていない。廃セメント微粉をそのままセメント代替物として用いることが検討されたが、再生モルタルの強度は非常に弱いこと^[5]、加熱(1000℃)によっても微粉の水硬性が戻らないこと^[6]が報告されている。また、廃セメント微粉をキルンに戻し、セメントクリンカー原料として用いる手法も検討されている。荒井ら^[7]は、クリンカー原料に20%程度までの廃セメント微粉を添加しても再生セメントに顕著な強度低下は見られないとしている。しかし、廃セメント微粉が再生セメントの強度発現に寄与しているとは考えづらく構造物としての役割しか果たしていないと考えられる。従ってその二酸化炭素排出削減量は非常に小さいと考えられる。また、廃セメント微粉は、クリンカー原料としては粘土代替としての役割しか果たさないとの研究例^[8]もある。廃セメント微粉使用によるアルカリ量や塩化物イオン量の増加に伴う再生セメント品質の劣化も懸念されている。

4. 廃セメントを用いた二酸化炭素排出量削減プロセスの提案

既往のリサイクルプロセスの抱える問題を考慮すると、廃セメントからセメント原料を製造し、新規の石灰石投入量を削減するためにはもう少し手間をかける必要がある。

そこで本研究で提案する二酸化炭素排出量削減プロセスの概要を Fig.1 に示す。廃コンクリートから再生骨材を製造する際に廃棄物として排出される廃セメント微粉末を原料として想定する。微粉末を水中に分散させ、二酸化炭素を高圧で供給することで炭酸によるカルシウムの抽出を行う。

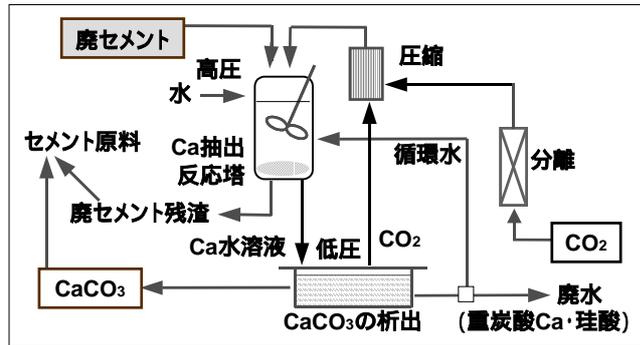


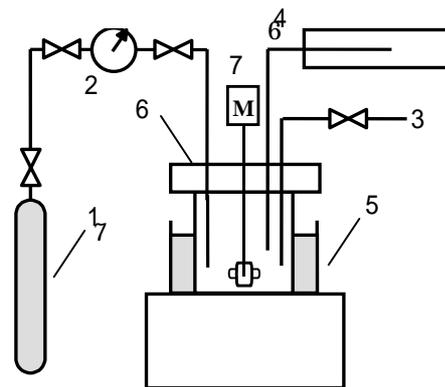
Fig.1 想定する廃セメントのリサイクルプロセスの概略図

抽出されたカルシウムは二酸化炭素常圧下で炭酸カルシウムとして析出する。これにより廃セメントからセメント原料となる炭酸カルシウムを生産し、二酸化炭素固定を行う。得られた炭酸カルシウムを適切な場所に隔離すれば、本プロセスは二酸化炭素の固定プロセスになる。また、得られた炭酸カルシウムをセメント製造にリサイクルした場合には新規の石灰石採掘量減少につながるため間接的に二酸化炭素排出量を削減することが可能となる^[9]。

5. 廃セメント微粉末からのカルシウム抽出試験

5.1 実験

プロセスの律速段階と考えられる廃セメントからのカルシウムの抽出過程について、その反応速度を実際に測定するため、Fig.2 に示すようなバッチ式攪拌槽を用いて抽出実験を行った。内容積 500 mL のステンレス製耐圧容器に水 350 mL を仕込み、廃セメント微粉末 1.0 ~ 10 g を分散させた。二酸化炭素はシリンダーから気相で供給した。供給圧力は 0.9 ~ 3.0 MPa で変化した。反応溶液の攪拌はモーターを用いた二枚パドル翼で行った。攪拌速度は 900 rpm とした。抽出温度は 323 K とした。廃セメントからのカルシウム抽出速度の測定は、水相を一定時間毎にサンプリングし、水相中カルシウム濃度を ICP-AES により測定することで行った。



1 CO₂ cylinder, 2 Pressure gauge, 3 Sampling line, 4 Temperature gauge, 5 Water bath, 6 Reactor, 7 Stirrer

Fig. 2 抽出試験装置図

抽出試験に用いた廃セメント微粉末は(株)立石建設から提供を受けた。試料は廃コンクリートから骨材を再生した際に排出された廃セメント微粉であり、実際に廃棄予定であったものである。レーザー光分散型粒度分布計による廃セメント微粉末の粒度分布を Fig. 3 に示す。廃セメント微粉末の粒径は約 10 ~ 200 μm でブロードに分布していた。また、蛍光 X 線分析装置により廃セメント微粉中のカルシウム含量は 25.4 wt-% と測定された。また、廃セメント微粉末に含まれるカルシウムの炭酸化の度合いは無視できる程度であることを示差熱天秤を用いた測定により確かめた。

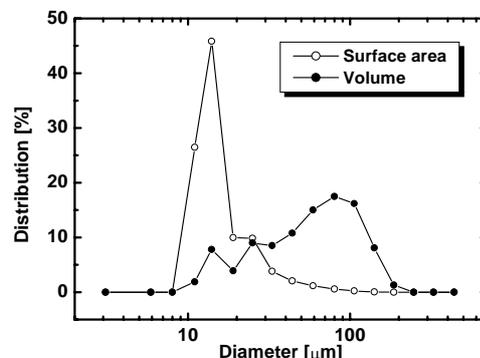


Fig.3 廃セメント微粉の粒度分布

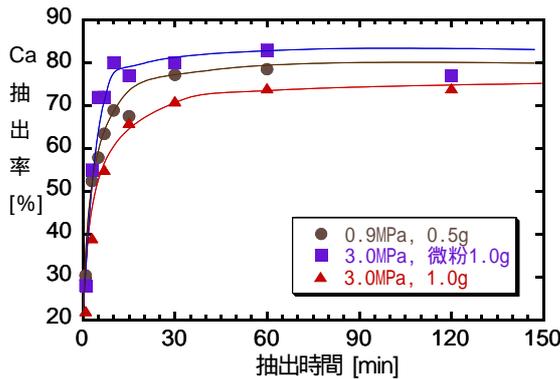


Fig. 4 廃セメント抽出率の経時変化。水の仕込み量 350mL、攪拌速度 900rpm、抽出温度 323K。二酸化炭素供給圧力、廃セメント仕込み量はそれぞれ 0.9MPa, 0.5g, 3.0MPa, 1.0g (53 μ m 以下の細粒分)、3.0MPa, 1.0g

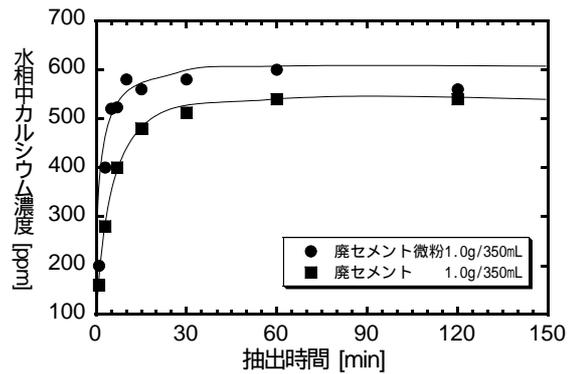


Fig. 5 水相中 Ca 濃度変化の廃セメント粒経依存性。水の仕込み量 350mL、攪拌速度 900rpm、抽出温度 323K、二酸化炭素供給圧力 3.0MPa、ただし廃セメント粒経が 10~200 μ m 10~53 μ m の二種類のサンプルを用いた。

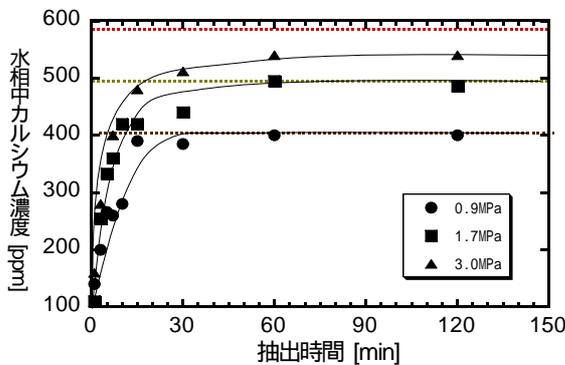


Fig. 6 水相中 Ca 濃度変化の CO₂ 供給圧力依存性。水の仕込み量 350mL、攪拌速度 900rpm、抽出温度 323K、廃セメント仕込み量 1.0g。CO₂ 供給圧力が 0.9MPa 1.7MPa 3.0MPa の場合。破線は低濃度側から の場合の Ca 飽和濃度 (計算値) を示す。

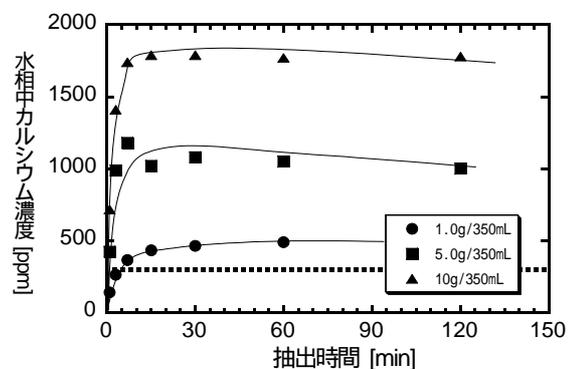


Fig. 7 水相中 Ca 濃度変化の廃セメント仕込み量依存性。水の仕込み量 350mL、攪拌速度 900rpm、抽出温度 323K、二酸化炭素供給圧力 3.0MPa。廃セメント仕込み量を 1.0g~10g で変化した。破線は抽出条件における Ca 飽和濃度 (計算値) を示す。

5.2 結果

a. カルシウム利用率の最大値の評価

まず、廃セメント中のカルシウムの最大利用率を測定するため、廃セメントに対して水過剰の条件下で抽出を行った。その結果、廃セメント中のカルシウムの約 60~80% が速やかに抽出されることが分かった (Fig. 4)。カルシウムの抽出率は (水相中 Ca 濃度 \times 水仕込み量 / 廃セメント仕込み量 / 廃セメントの Ca 含有率 \times 100 %) で定義した。

b. 二酸化炭素導入圧力の影響

系に供給する二酸化炭素の圧力は水相中のカルシウムの飽和溶解度に影響を与える。供給圧力を変化させたところ、供給圧力の増加に伴いカルシウム抽出も速やかに起こることが確認された (Fig. 5)。

c. 廃セメント粒度の影響

廃セメント粒度は、廃セメント微粉の体積比表面積、微粉表面での Ca 拡散挙動に影響を与える。廃セメント微粉の細粒分から Ca 抽出を行ったところ抽出速度の向上が確認された (Fig. 6)。

d. 廃セメント/水仕込み量比の影響

廃セメント/水比の大きい場合には、カルシウム抽出は平衡計算から予想される系の飽和カルシウム濃度を越えて速やかに起こることが観察された。しかし、Ca 抽出率は約 20% に留まった。一方で、廃セメント/水比が小さい場合には抽出率は 80% 近くに達したが、単位時間あたりの Ca 抽出量は低くなった (Fig. 7)。

6. リサイクルプラントのプロセス設計

以上の結果を評価するため廃セメントリサイクルプラントのプロセス設計を行った。プロセスの全体図はFig. 1に示した。プロセス設計の仮定として以下を置いた。二酸化炭素の集中発生源として100 MW規模石油火力発電所を想定し、発生速度と同等の速度で二酸化炭素処理を行う。廃コンクリートの粉碎のエネルギー、煙道ガスから二酸化炭素を分離するためのエネルギー、分離後の二酸化炭素を圧縮するエネルギー、反応溶液を攪拌するためのエネルギー、析出反応器から出る二酸化炭素を再圧縮するエネルギーについて考慮する。リアクターは抽出試験に用いた実験装置と幾何学的相似を仮定して円筒形とし、20塔の並列処理を行うものとする。装置に供給する熱は、発電所の廃熱で賄えるものとする。析出反応器の二酸化炭素分圧は36 Paとする。各エネルギー消費計算法に関してはここでは割愛する。

7. リサイクルプロセスの評価

前節のプロセス設計により、プロセスへのエネルギー投入量と廃セメントからのカルシウム抽出反応速度を評価し、最適なプロセスの運転条件を求めた。最適化に際しては、単位二酸化炭素排出削減量あたりの所要エネルギーが最小化されるように抽出条件を求めた。最適な抽出条件は、抽出温度: 323 K、二酸化炭素導入圧力: 3.0 MPa、廃セメント/水重量比: 10/350、抽出時間: 3.0 minであった。廃セメントを更に微細化せず、そのまま用いた方がエネルギー的に有利であった。この場合のエネルギー消費は100 MWの電力生産に対し20 MWであり、これは二酸化炭素の液化・海洋貯留プロセスの運転エネルギーである17 MW/100 MW^[10]に対してそれほど遜色ない値である。また、単位削減量あたりのエネルギー消費量は、1200 kWh/t-Cであった (Table 1)。また、運転に必要なエネルギーを総て電力で賄うとし、火力発電所の発電原価を10 yen/kWh^[11]としてプラントの運転コストを算出したところ12000 yen/t-Cとなった。また、プロセスの運転の結果炭酸カルシウムが得られることになるが、これをセメント原料として売却することで二酸化炭素排出量削減コストは更に減少し、5600 yen/t-Cと計算される (ただし石灰石価格と同等の価格で売却可能とし価格を750 yen/t-CaCO₃として計算した)。

Table 1 最適な抽出条件での二酸化炭素排出削減に掛かるエネルギーおよびコスト

	CO ₂ 分離	CO ₂ 圧縮・再圧縮	スラリー攪拌	廃セメント粉碎	計
消費電力 [MW]	5.5	10	0.4	3.8	19.7 [MW]
消費エネルギー[kWh/t-C]	330	610	20	240	1200 [kWh/t-C]
コスト[yen/t-C]	3,300	6,100	200	2,400	12,000 [yen/t-C]

8. 結論

本プロセスでは、抽出条件を工夫することで廃セメント中カルシウムの約80%を利用することが可能である。また、廃セメントを細かく粉碎するエネルギーや二酸化炭素を圧縮し供給するためのエネルギーを投入することで、抽出反応を数分のオーダーで速やかに行うことが可能である。また、実プラントを想定したエネルギー・コスト試算の結果、既往の二酸化炭素排出量削減プロセスと比較してプロセスの実現可能性は高いことが示された。

Reference

- [1] 茅陽一編, 環境年表 2000/2001, オーム社, 1999 [2] 社団法人セメント協会, 2002年2月度セメント供給実績, 2002 [3] 無機マテリアル学会, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版, 1995 [4] 国土交通省, 平成7年度建設省建築副産物実態調査, 1995 [5] 山本和夫 et. al., セメント・コンクリート論文集, No.52, pp186-191, 1998 [6] 畑中重光 et. al., セメント・コンクリート論文集, No.51, pp. 470-475, 1997 [7] 小嶋芳行 et. al., *Gypsum & Lime*, No.244, pp. 153-163, 1993 [8] セメント協会 建築副産物利用促進専門委員会, セメント・コンクリート, No. 621, pp. 52-59, 1998 [9] 飯塚享 et. al., 化学工学論文集, Vol. 28, No.5, pp. 587-592, 2002 [10] Kojima, T., *The Carbon Dioxide Problem*, p. 129, Gordon and Breach, 1998 [11] 資源エネルギー庁: 総合エネルギー統計平成6年度版, 通商産業研究社, 1995