

Review of Asian and Pacific Studies

2022

アジア太平洋研究

特別号

[特集：コンクリートのリサイクルプロセス]

はじめに 山崎 章弘

コンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術 飯塚 淳, 山崎 章弘

コンクリート廃棄物を利用した二酸化炭素の有効利用技術 飯塚 淳, 山崎 章弘

コンクリートスラッジの直接炭酸塩化反応による二酸化炭素固定
..... 野口 美由貴, 山崎 章弘地球温暖化対策としての二酸化炭素の炭酸塩鉱物化プロセス
..... 野口 美由貴, 山崎 章弘コンクリートスラッジを用いた炭酸塩鉱物化およびその利活用
～エコタンカル®、PAdeCS®～ 佐々木 猛, 八木 利之中国におけるコンクリート廃棄物及びセメント微粉末を利用した
塩類土壌改良評価 酒井 裕司, 王 昶

『アジア太平洋研究』

Review of Asian and Pacific Studies

投稿案内

編集方針

『アジア太平洋研究』は、日本・北米を含むアジア・太平洋地域に関する問題や政策課題の理論的、経験的研究を促進するために、これらの領域に関する研究論文の投稿を歓迎する。本誌は多分野を扱うことによってそれぞれの専門研究の充実を図るとともに、異分野の研究者間の交流促進に寄与することも狙いとする。

投稿規程

1. 論文は和文または英文に限定する。和文の場合、用紙はA4判、11ポイントの書体を用い、1行を39文字、1ページを39～40行とし、図表込みで15ページ以上20ページを限度とする。英文の場合、図表込みでダブルスペースA4判40枚（10,000語）程度とする。また論文には英文のアブストラクト（300語程度）をつけるものとする。原稿の提出方法は、印刷した完成原稿を郵送し、あわせてその電子データを電子メールの添付ファイルで送信する。
2. 投稿された論文は原則として複数のレフリーの審査を受ける。採用・不採用にかかわらず、投稿原稿は返却しない。
3. 投稿の書式などの詳細はセンターに直接問い合わせるか、公式ウェブサイト（<https://www.seikei.ac.jp/university/caps/publication/info.html>）を参照されたい。

編集委員会

委員長：高安 健将

委員：永野 護、清見 礼、中野 由美子、藤井 樹也、小松 寛

編集事務局：寺西 浩、寺西 朋子、横山 未美子、小笹 有理、青木 貴保

編集補佐：鄭 康烈

2022年12月発行

発行所 成蹊大学アジア太平洋研究センター
〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1
TEL: 0422-37-3549 FAX: 0422-37-3866
E-mail: caps@jim.seikei.ac.jp
発行者 成蹊大学アジア太平洋研究センター
『アジア太平洋研究』編集委員会
印刷所 株式会社 芳文社
〒194-0037 東京都町田市木曽西 2-3-14

目 次

[特集：コンクリートのリサイクルプロセス]

はじめに	山崎 章弘 (1)
コンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術.....	飯塚 淳, 山崎 章弘 (7)
コンクリート廃棄物を利用した二酸化炭素の有効利用技術	飯塚 淳, 山崎 章弘 (13)
コンクリートスラッジの直接炭酸塩化反応による二酸化炭素固定	野口 美由貴, 山崎 章弘 (19)
地球温暖化対策としての二酸化炭素の炭酸塩鉱物化プロセス	野口 美由貴, 山崎 章弘 (31)
コンクリートスラッジを用いた炭酸塩鉱物化およびその利活用 ～エコタンカル®、PAdeCS®～	佐々木 猛, 八木 利之 (49)
中国におけるコンクリート廃棄物及びセメント微粉末を利用した 塩類土壌改良評価	酒井 裕司, 王 昶 (61)

Review of Asian and Pacific Studies

2022

CONTENTS

[Special Issue: Recycling Process of Concrete]

Introduction	Akihiro Yamasaki	(1)
Water Purification Techniques Using Concrete Waste	Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki	(7)
Carbon Dioxide Utilization Techniques Using Concrete Wastes	Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki	(13)
Fixation of Carbon Dioxide via Direct Mineral Carbonation Using Concrete Sludge	Miyuki Noguchi, Akihiro Yamasaki	(19)
Mineral Carbonation Process of Carbon Dioxide as Mitigation Measures for Global Warming	Miyuki Noguchi, Akihiro Yamasaki	(31)
Mineral Carbonation of Concrete Sludge and Utilization of the Products: Ecotankaru® and PAdeCS®	Takeshi Sasaki, Toshiyuki Yagi	(49)
Evaluation of Salt-affected Soil Amelioration by Using Waste Concrete and Cement Fine Powder in China	Yuji Sakai, Chang Wang	(61)

はじめに

Introduction

山崎 章弘*
Akihiro Yamasaki

アジア太平洋研究特別号「コンクリートのリサイクルプロセス」をここに発刊する。本特別号は、2011年度から2013年度にかけて、成蹊大学 アジア太平洋研究センターのプロジェクトとして採択され、成蹊大学教授 山崎章弘を代表者として、工学院大学 酒井裕司准教授、東北大学 飯塚淳准教授を共同研究者として実施した、「中国における廃コンクリートリサイクル利用技術の評価」の成果をまとめたものである。本特別号は、以下の6編の研究論文からなる。

1. コンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術 飯塚淳（東北大）、山崎章弘（成蹊大）
2. コンクリート廃棄物を利用した二酸化炭素の有効利用技術 飯塚淳（東北大）、山崎章弘（成蹊大）
3. コンクリートスラッジの直接炭酸塩化反応による二酸化炭素固定 野口美由貴（成蹊大）、山崎章弘（成蹊大）
4. 地球温暖化対策としての二酸化炭素の炭酸塩鉱物化プロセス 野口美由貴（成蹊大）、山崎章弘（成蹊大）
5. コンクリートスラッジを用いた炭酸塩鉱物化およびその利活用～エコタンカル®、PAdeCS®～ 佐々木猛（日本コンクリート工業）、八木利之（日本コンクリート工業）
6. 中国におけるコンクリート廃棄物及びセメント微粉末を利用した塩類土壌改良評価 酒井裕司（工学院大）、王昶（天津科技大）

このうち、論文5はプロジェクト実施期間に成蹊大学大学院 理工学研究科 物質生命コースに在籍し、環境化学工学研究室（山崎主宰）と日本コンクリート工業の共同研究を行った成果を含むものである。

コンクリートは、建築材料として莫大な量が使用されている。コンクリートの構成材料は、セメント、骨材（細骨材と粗骨材）であり、これらを混合し、水を加えることでセメント分が水和反応を起こし、カルシウム-シリカー水（C-S-H）構造を形成し、骨材部分を接着（セメンチング）することで、高強度な構造体を形成するものである。セメントの主原料は石灰石（ CaCO_3 ）であり、ロータリーキルン内で石灰石と粘土を1500℃程度まで加熱することでクリンカーとし、さらに石膏と混合してセメントが製造される。石灰石の加熱により CO_2 が発生することからセメント産業の CO_2 排出量は、我が国の全排出量の5%程度（5000万トン）とされている^{1,2}。さらに全世界ではセメント産業からの CO_2 排出量は全体の8%を占める³。

* 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University

世界のセメント生産量は、年間40億トンに達しており⁴、1990年にくらべて4倍程度まで増加している。国別でみると、中国が年間25億トン程度で、全世界の60%弱を占めている。我が国のセメント生産量は5500万トン前後である（1990年の約1/2）。中国のセメント使用量は、2011年から2013年の3年間で米国が20世紀の100年間に使用した量を凌駕するとされており、現在も増加傾向にある。さらに、インドのセメント生産量も増加傾向にあり、全世界生産量の8%を占める。このように、アジア太平洋地域、特に中国とインドにおけるセメント使用量の急伸とそれに伴うCO₂発生量の増加は大きな懸念材料となっている。セメント製造時、コンクリート使用時におけるCO₂発生量の削減は重要な課題となっており、セメント製造プロセスの省エネ化や、石灰石使用量を削減したセメントの開発などのセメント製造時におけるCO₂発生量の削減や、コンクリートの水和過程でのCO₂吹込みによる炭酸塩生成によるCO₂固定など、様々な方法が提案されている。中でも、水和反応が進行している生コンクリートにCO₂を吹き込むことでセメント中のカルシウムとCO₂から炭酸カルシウムの結晶を生成させて固定化する方法（CO₂ガスによる養生、CO₂ curing）は、炭酸カルシウム微結晶生成によるコンクリート強度の増大と、CO₂固定が同時に実現できる⁵。我が国でも、鹿島建設と中国電力、デンカが共同で開発した「CO₂-SUICOM（スイコム）」と呼ばれる環境配慮型コンクリートとそのCO₂養生法が実用化されている⁶。また、サウジアラビアの石油会社Aramocoでもコンクリート内に20%のCO₂を固定させる方法を開発、実用化している⁷。そのほか、CO₂養生コンクリート（Carboncure[®]）、低CO₂コンクリート（Solidia[®]）などが事業化がされている。中国においてもCO₂養生は盛んに研究されている。ただし、CO₂養生では実際にはCO₂の排出削減にならないとの批判もある¹⁰。

大量のコンクリートを使用したコンクリート建造物は50年から60年の後に寿命を迎え、建て替えが必要となる。コンクリート建造物からは大量の建設廃棄物が発生する。我が国の廃コンクリートの発生量は年間3000-4000万トン程度であり、高度成長期における大量のコンクリート建造物が今後寿命を迎えることから排出量は増加するものと予測されている。現在、回収後破碎・分級を行った後、大部分がリサイクルされている。しかしながら、その用途はほぼ路盤材であり、コンクリート中のカルシウム分などは有効利用されていない。また、道路建設が頭打ちになってきている現在、路盤材としての需要と、廃コンクリートの排出量のミスマッチが起こることが予想される。廃コンクリートの有効利用としては、骨材成分のリサイクルが実用化されている。コンクリート用の骨材は細骨材（砂）と粗骨材（砂利）であり、従来は川砂や川砂利が用いられてきた。しかしながら、現在では川砂も川砂利も枯渇しており、破碎した岩石や石灰石が用いられるようになってきている。骨材成分はセメント水和反応時には化学変化を受けないため、廃コンクリートから骨材を取り出すことができれば、再利用が可能である。しかしながら、廃コンクリートの破碎だけでは骨材成分とその周囲に付着したセメント（モルタル）成分の分離が困難である。モルタル成分はコンクリート製造時に水分を吸収し、コンクリートの強度を低下させる。したがって、リサイクル骨材として再利用するためには、十分モルタル成分を除去し、吸水率を低くする必要がある。JISでは、粗骨材では吸水率が3.0%以下、細骨材では吸水率が3.5%以下のものを再生骨材Hとして規定し、用途制限を設けていない。つまり、バージンの骨材と同等に扱われる。一方、吸水率は粗骨材で5%以下、細骨材で7%以下のものは再生骨材Mと規定され、乾燥収縮や凍結融解を受けにくい構造部材に使用が制限される。粗骨材の吸水率が7%以下、細骨材の吸水率が13%以下のものは、再生骨材Lと規定され、捨てコンなどの高い強度や耐久性が必要とされない部材に使用が制限される。さらに、絶乾密度についても規定があり、密度によっては再生細骨材として認められない場合もある。再生骨材Hを製造するには、通常の粉碎、分級に加え、様々な処理を行う必要があり、高コスト化につながる。また、建設現場での再生骨材の

普及も進んでいない。一方、セメント成分は化学変化を受けているため、そのままではセメントとしての利用は不可能である。しかしながら、水和セメント成分は、強アルカリ性を示すこと、またカルシウム分が豊富であることから含カルシウム材料、原料としての利用が期待される。論文1は環境浄化材料としての利用について述べたものであり、主として水溶液系での有害物質の除去への応用を試みている。論文2および論文4はカルシウム分を利用したCO₂固定法に関わるものであり、生成物として炭酸カルシウムが得られる。炭酸カルシウムは広汎な応用分野を持つ材料であり、石灰石代替としてのセメント原料のほか、紙やプラスチックのフィラー（添加物）、薬品などに適用可能である。セメント原料として用いた場合は、製造時にCO₂を発生するものの、これは固定されたCO₂であり、石灰石を原料として用いる場合とは異なり、材料としてのCO₂発生はない。論文6は、土壌改良剤としての利用であり、中国の酸性土壌の中和に廃コンクリートを用いることを試みている。

コンクリートの廃棄物として、コンクリースラッジがある。これは生コンクリートが固化する前の廃棄物であり、建設現場から返送される戻りコンクリートや余剰コンクリートのほか、コンクリートミキサー車などを洗浄した後の洗浄水なども含まれる。コンクリートスラッジではセメントの水和反応が進行中であり、その性質は固化も含めて刻々と変化する。このようなコンクリートスラッジのリサイクル、利用法について述べたのが論文3と論文5である。共にコンクリートスラッジに含まれるカルシウム分とCO₂を反応させて炭酸カルシウムの形でCO₂を固定化する方法である。論文3ではセメントと水を混合した模擬コンクリートスラッジを用いているが、論文5では実際のコンクリートポール工場から排出される実コンクリートスラッジを用いている。共に高純度の炭酸カルシウムが得られている。論文5では実際のプラントを建設、事業化しており、炭酸カルシウム（エコタンカル®）と同時に、PAdeCS®（Phosphorus Adsorbent derived from Concrete Sludge）と呼ばれる環境浄化材料も製造している。

以上みてきたように、本特集号はコンクリートのリサイクルに関する研究成果をまとめたものである。研究遂行にあたっては、アジア太平洋研究センターのプロジェクトの補助をいただいた。ここに研究代表者として厚く感謝の意を表したい。また、プロジェクト成果としての叢書出版の代わりにアジア太平洋研究の特集号として研究成果を出版させていただくことを許可いただいた森雄一 成蹊大学学長、高安健将 成蹊大学アジア太平洋研究センター所長（法学部教授）、出版にあたって大変ご尽力いただいた成蹊大学アジア太平洋研究センターポストドクトラルフェロー 鄭 康烈博士、寺西浩研究助成課長に感謝いたします。

引用文献

- 1 <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/santeiho/guide/guideline.html>
- 2 <https://www.jcassoc.or.jp/seisankankyo/seisan02/index.html>
- 3 <https://www.swissinfo.ch/jpn/セメント・環境負荷-co2-気候変動-コンクリート/46463288>
- 4 <https://concrete-mc.jp/cement-share/>
- 5 D. Zhang, Z. Ghoulleh, Y. Shao. 2017. "Review on carbonation curing of cement-based materials," *J. CO₂ Utilization*. 21:119-131.
- 6 https://www.energia.co.jp/assets/press/2014/p140801-1a_3.pdf
- 7 <https://japan.aramco.com/ja-jp/making-a-difference/planet-and-people/planet/carbon-capture-utilization-and-storage/carbon-curing>
- 8 <https://www.carboncure.com/>

9 <https://www.solidiatech.com/>

10. D. Ravikumar, D. Zhang, G. Keoleian, S. Miller, V. Sick, V. Li. 2021. "Carbon dioxide utilization in concrete curing or mixing might not produce a net climate benefit." *Nature Communications* 12, 855:1-13.

関連出版物

1. T. Shimizu, M. Abe, M. Noguchi, A. Yamasaki. 2022. "Removal of Borate Ions from Wastewater Using an Adsorbent Prepared from Waste Concrete (PAdeCS)." *ACS Omega*, in press.
2. S. Tanaka, K. Takahashi, M. Abe, M. Noguchi, A. Yamasaki. 2022. "Preparation of High-Purity Calcium Carbonate by Mineral Carbonation Using Concrete Sludge." *ACS Omega*, Vol. 7, 19600.
3. 野口美由貴、山崎章弘 2021年「バイポーラ膜電気透析法を利用した塩基性廃棄物・鉍物の炭酸塩鉍物化」『化学工学』 Vol. 85:182-184.
4. 飯塚淳、山崎章弘 2021年「コンクリート廃棄物を利用した二酸化炭素の固定と利用」『セッコウ・石灰・セメント・地球環境の科学』 Vol. 28:106-111.
5. S. Tanaka, M. Abe, M. Noguchi, A. Yamasaki. 2021. "Investigation of Mineral Carbonation with Direct Bubbling into Concrete Sludge." *ACS Omega*, Vol. 6:15564-15571.
6. A. Iizuka, T. Sasaki, M. Honma, H. Yoshida, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa, A. Yamasaki. 2017. "Pilot-Scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant and Simultaneous Production of Calcium Carbonate." *Chem. Eng. Comm.* Vol. 204:79-85.
7. D. Shuto, K. Igarashi, H. Nagasawa, A. Iizuka, M. Inoue, M. Noguchi, A. Yamasaki. 2015. "CO₂ Fixation Process with Waste Cement Powder via Regeneration of Alkali and Acid by Electrodialysis: Effect of Operation Conditions." *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 54:6569-6577.
8. T. Hongo, Y. Tsunashima, A. Iizuka, A. Yamasaki. 2014. "Synthesis of Anion-Exchange Materials from Concrete Sludge and Evaluation of Their Ability to Remove Harmful Anions (Borate, Fluoride, and Chromate)." *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, Vol. 5:298-302.
9. D. Shuto, H. Nagasawa, A. Iizuka, A. Yamasaki. 2014. "A CO₂ Fixation Process with Waste Cement Powder via Regeneration of Alkali and Acid by Electrodialysis." *RSC Advances*. Vol.4:19778-19788.
10. T. Sasaki, A. Iizuka, M. Watanabe, T. Hongo, A. Yamasaki. 2014. "Preparation and performance of arsenic adsorbents derived from concrete wastes." *Waste Management*, Vol. 34:1829-1835.
11. A. Iizuka, M. Takahashi, E. Shibata, T. Nakamura, A. Yamasaki. 2014. "Boron removal performance of a solid sorbent derived from waste concrete." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.53: 4046-4051.
12. A. Iizuka, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa. 2013. "Cost evaluation for a Carbon Dioxide Sequestration Process by Aqueous Mineral Carbonation of Waste Concrete." *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 46(4):326-334.
13. Y. Abe, H. Nagasawa, A. Iizuka, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa. 2013. "Aqueous Mineral Carbonation of Alkaline Rocks by a CO₂ Pressure Swing Method." *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 91:933-941.

14. A. Iizuka, K. Hashimoto, H. Nagasawa, K. Kumagai, Y. Yanagisawa, A. Yamasaki. 2012. "Carbon Dioxide Recovery from Carbonate Solutions Using Bipolar Membrane Electrodialysis." *Separation & Purification Technology*, Vol. 101:49-59.
15. A. Iizuka, T. Sasaki, T. Hongo, A. Yamasaki, M. Honma, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa. 2012. "Phosphorus Adsorbent Derived from Concrete Sludge (PAdeCS) and its Phosphorus Recovery Performance." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 51:11266-11273.
16. A. Iizuka, Y. Sakai, A. Yamasaki, M. Honma, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa. 2012. "Bench-Scale Operation of Concrete Sludge Recycling Plant Utilizing Carbon Dioxide." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 51:6099-6104.
17. T. Sasaki, Y. Sakai, T. Hongo, A. Iizuka, A. Yamasaki. 2012. "Preparation of a Solid Adsorbent Derived from Concrete Sludge and its Boron Removal Performance." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 51:5813-5817.
18. Y. Tsunashima, A. Iizuka, J. Akimoto, T. Hongo, A. Yamasaki. 2012. "Preparation of Sorbents from Concrete Sludge Containing Ettringite Phase and Its Performances of Borate and Fluoride Ions Removal from Waste Water." *Chem. Eng. J.* Vol. 200-202:338-343.
19. 本郷照久、五十嵐寛、飯塚淳、山崎章弘 2012年「廃コンクリートからの高強度ジオポリマー硬化体の作製」『環境資源工学』 Vol. 59:137-140.
20. 飯塚淳、本間雅人、吉田浩之、早川康之、山崎章弘、柳沢幸雄 2012年「コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素排出量削減プロセス構築のためのカルシウム抽出速度測定」『化学工学論文集』 Vol. 38:129-134.
21. 山崎章弘、長澤寛規、阿部祥信、飯塚淳、柳沢幸雄 2012年「電気透析法を用いた新規な二酸化炭素固定化プロセスの開発」『ケミカルエンジニアリング』 Vol.57:231-236.
22. 飯塚淳、本間雅人、吉田浩之、早川康之、山崎章弘、柳沢幸雄 2012年「コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素の再利用技術」『ケミカルエンジニアリング』 Vol. 57:226-230.
23. 佐々木猛、飯塚淳、本間雅人、吉田浩之、早川康之、山崎章弘、柳沢幸雄 2013年「コンクリートスラッジを用いた脱リン材（PAdeCS）の開発とその脱リン性能」『化学工業』 Vol. 64(1):57-62.
24. 飯塚淳、山崎章弘 2014年「排水からのホウ素・フッ素の除去技術」『ケミカルエンジニアリング』 Vol. 59(1):19-53.
25. Y. Sakai, A. Okada, M. Kato, Wang C. 2018. "Effect of cement fine powder and waste concrete particle on chemical properties of salt-affected soil in China." *Journal of Arid Land Studies*, 28-S: 123-126.

受賞

公益社団法人新化学技術推進協会主催による第19回GSC賞（グリーンサステイナブルケミストリー賞）「奨励賞」受賞 「コンクリートスラッジを利用したCO₂リサイクリングと副生成物の完全利活用」

著書

山崎、野口、2022年、バイポーラ膜電気透析BPEDを利用した二酸化炭素炭酸塩化技術、『二酸化炭素有効利用技術』 NTS 東京

野口、山崎、2022年、バイポーラ膜電気透析法BPEDを利用した二酸化炭素の炭酸塩鉱物化技術、『CO₂の分離 回収 貯留技術の開発とプロセス設計』 技術情報協会 東京

コンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術

Water Purification Techniques Using Concrete Waste

飯塚 淳¹, 山崎 章弘²

Atsushi Iizuka¹ and Akihiro Yamasaki²

Abstract

Concrete is an essential material for construction and human society, and it is used in large quantities all over the world. Considering achievement of a circular society, it is important to properly treat and reuse various wastes derived from the use of concrete. The hydrated cement part of concrete contains highly reactive alkaline calcium compounds, such as calcium hydroxide, calcium silicate hydrates, and ettringite, which can be used in water-purification methods. This article introduces various fundamental investigations for using concrete waste for water-purification techniques, such as removal of phosphorus, arsenic, and boron.

I. はじめに

コンクリートは、石、木、鉄と並ぶ建築・土木のための代表的な素材であり、世界中で大量に利用されている。コンクリートは、骨材（砂利や砂）、セメント、水等から製造される複合材料である。練り混ぜ時に、セメントが水と反応し、水和反応が進行することで、骨材をバインディングし、全体として機械的な強度を発現している。

重量の割合でみると、骨材（砂利や砂）がコンクリートの全重量の約7割を占める。残りの約3割がセメント水和物部分である。骨材は、天然の岩石や砂であり、化学的には安定で反応性が低い。一方、セメント水和物部分は強いアルカリ性を示し、様々な化学反応に寄与しうる。建築材料としては、鉄筋と複合して使用されることで、大気中の二酸化炭素（CO₂）等による腐食から鉄筋を保護する役割を担っている。以下に代表的なセメント鉱物の水和反応の一例¹を示す。



セメント鉱物であるケイ酸カルシウムが水と反応し、ゲル状のケイ酸カルシウム水和物（C-S-Hゲル）と、アルカリ性が強く反応性の高い水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）が生成する。また、その他

¹ 東北大学多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University

² 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University

の水和鉱物としては、陰イオン交換能を有するエトリンガイト ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 25\text{--}26\text{H}_2\text{O}$) も含有される。コンクリートの重量の約3割を占めるセメント水和物部分には、このような有用な物質が含有されている。

前述のように、コンクリートは世界中で多量に使用されている重要な素材であり、循環型社会の構築を考える上で、コンクリートの利用に由来する各種の廃棄物をより適切に処理、再利用していくことは重要な課題である²。本研究で想定しているコンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術は以下のような図で表すことができる。

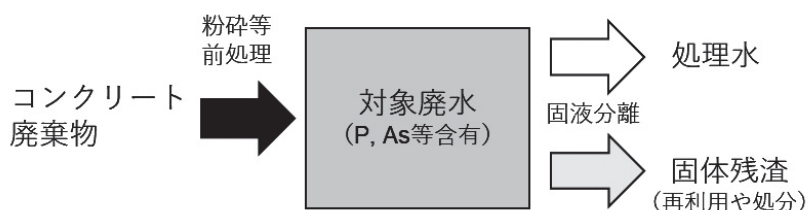


図1. コンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術のイメージ

この際、コンクリート廃棄物は前述のような化学的組成であるため、以下のようなメカニズムによって水質浄化性能が発揮されると期待される。

- (1) pH上昇（イオン形態の変化や水酸化物沈殿の生成）
- (2) Ca イオン供給（Ca 塩の析出）
- (3) エトリンガイトによる陰イオン交換（イオン交換による水中からの除去）

通常の水質浄化技術においては、このような目的のために様々な化学物質や材料（例えば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や水酸化ナトリウム (NaOH) のようなアルカリ材やその他の化合物、イオン交換樹脂など）が使用されることとなる。コンクリート廃棄物由来の材料を利用して水質浄化が可能であれば、コストや資源の有効活用の観点から望ましいと考えられる。本稿では、このようなメカニズムを利用したコンクリート廃棄物の水質浄化技術への応用に関する取り組みの結果について報告する。

II. コンクリート系材料を利用した水質浄化について

1 水中からのリン (P) 除去

リンは生物の必須元素であり、また、肥料の原料として不可欠な元素である。しかしながら、水中に高濃度に含有されたリンは富栄養化等の水質汚染問題を引き起こすことが知られている。また、一方で、リン資源は遍在しており、我が国でもリン資源の消費量のほとんどを海外からの輸入に依存している。水中のリンを高効率で安価に除去あるいは回収するような技術が求められている。

リン酸イオンを含有する水中にコンクリート系材料を添加した場合には、pH の上昇と水相への Ca イオン供給が行われ、ヒドロキシアパタイト (HAP : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) としてリンを水中

から除去・回収可能であると期待される。この場合の化学反応式を以下に示す。



基礎研究として、リンを含有する下水処理場の汚泥返送水にコンクリートの微粉末を添加したところ、HAPとしてリンを除去可能であることが分かった^{3,4}。また、化学的に不活性である骨材（砂利や砂）の含有率がより低い材料を添加した場合では、より高いリン除去効率が得られた⁴。また、生コンクリートの利用に伴って発生する、コンクリートスラッジと呼ばれる未固化の生コンクリート廃棄物から製造した脱リン材を使用した場合には、リンの除去効率は更に高くなった^{5,6}。これらの知見や成果に基づき、コンクリートスラッジ由来の脱リン剤（PAdeCS®）が国内企業から商品化され、使用されている⁷⁻⁹。

2 水中からのヒ素 (As) 除去

ヒ素は動物やほとんどの植物に対して非常に有毒であり、長期間の曝露によって癌を引き起こす可能性があることが知られている。ヒ素化合物は、非鉄金属産業からの廃水、鉱山からの坑廃水、天然水など、幅広い水性環境に存在する。そのため、効率的で低コストのヒ素の除去方法の開発が求められている。

ヒ素を含有する水中にコンクリート系材料を添加した場合には、リンの場合と同様に、pHの上昇とCaイオン供給が行われ、ヒ酸カルシウムとしてヒ素を水中から除去可能であると期待される。5価のヒ素を含むヒ酸イオン（ AsO_4^{3-} ）の場合のヒ素の除去反応式を以下に示す。



ヒ酸イオンを含有する模擬廃水を調整し、コンクリートの微粉末を添加したところ、ヒ素の除去が可能であることが分かった¹⁰。また、コンクリート微粉末を低温で加熱してから添加した場合には、ヒ素の除去性能に変化が見られたことから、エトリンサイトによるイオン交換もヒ素の除去に関与していることが推測された¹⁰。エトリンサイトは低温でも脱水によって非晶質のメタエトリンサイトを生成することが知られており、この反応がヒ素除去性能の変化に寄与しているものと推測される。

3 水中からのホウ素 (B) 除去

ホウ素は、人間にとって必須の微量栄養素であるが、飲料水を介した過剰量のホウ素の長期摂取は、人間や動物に有害である可能性がある。そのため、産業廃水等からのホウ素の除去を行う必要がある。しかしながら、低濃度のホウ素については既存技術での効率的な除去は困難であることが多く、より効率的で安価なホウ素除去技術の開発が求められている。

ホウ素を含有する模擬廃液に、コンクリート微粉末¹¹やコンクリートスラッジ由来の微粉末¹²を添加したところ、水中のホウ素を除去可能であることが分かった。また、添加前に加熱による前処理を行った場合には、ホウ素除去性能の向上が見られた。コンクリートに含有されるエトリンサイトを用いて、水中のホウ素除去を行った場合^{13,14}には、同様に加熱による除去性能の大幅な向上が見られたことから、コンクリート系材料による水中のホウ素除去のメカニズムは、含有されるエトリンサイトによる陰イオン交換であると考えられた。水中のホウ素は、以下の式のように、ホウ酸（ $\text{B}(\text{OH})_3$ ）とホウ酸イオン（ $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ）の間で平衡状態にあり、pHが約9以上の

アルカリ性の環境下ではホウ酸イオン (B(OH)_4^-) として存在する。



水中にコンクリート系材料が添加されることで、pHが上昇し、ホウ素が陰イオンの形態となり、そのホウ酸イオンがコンクリート系材料中のエトリンガイトの陰イオン交換サイトに取り込まれることで、水中から除去されたものを考えられる。

4 水中からのその他の汚染質の除去

水中の鉛 (Pb) の除去にコンクリート系材料を適用することを検討した¹⁵。反応式 (3) でコンクリート系材料から生成可能な HAP は、陽イオン交換能や陰イオン交換能を有し、水中の Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , F^- 等を除去可能であることが知られている。そこで、コンクリートスラッジ由来の微粉末をリン含有溶液で処理することで、固体粒子表面に HAP を生成させ、その後に鉛含有水溶液に添加することで、水中の鉛の除去を試みた。その結果、水中の鉛を除去可能であることが確認され、除去処理後の固体中には、 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ の存在が確認された。前述のメカニズムに加え、水中に溶存する炭酸イオンも関係した複雑な機構で鉛の除去が生じていることが推測された。

コンクリート系材料は、カルシウムやアルミニウムを多く含有する。コンクリートスラッジから Ca-Al 層状複水酸化物を生成し、水中のホウ素、フッ素、クロムの除去に適用することも検討した¹⁶。

III. 結言

今後、循環型社会の構築を考える上で、コンクリートの利用に由来する各種のコンクリート系廃棄物をより適切に処理、再利用していくことは重要な課題である。本稿では、コンクリート中に含有される反応性の高いアルカリ性のカルシウム化合物を有効利用し、水質浄化技術に応用しようとする試みについて紹介した。コンクリート系材料による水質浄化は、紹介した対象以外にも幅広く考えられる。今後、コンクリート系材料を有効活用することで、様々な汚染質を対象に、効率的で安価な水処理技術が開発されることが望まれる。

利益相反について

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

参考文献

- 1) 無機マテリアル学会編 1995『セメント石膏ハンドブック』東京：技法堂出版株式会社
- 2) Ho, H.J., Iizuka, A. and Shibata, E. 2021. "Chemical Recycling and Use of Various Types of Concrete Waste: a Review." *Journal of Cleaner Production*, Vol. 284, Article:124785: 1-14.

- 3) 茂原 伍郎, 飯塚 淳, 長澤 寛規, 山崎 章弘, 熊谷 一清, 柳沢 幸雄 2009年「コンクリート廃棄物を利用した下水処理施設からのリン資源の回収」『化学工学論文集』第35巻 第1号: 12-19.
- 4) Mohara, G., Iizuka, A., Nagasawa, H., Kumagai, K., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y. 2011. "Phosphorus Recovery from Wastewater Treatment Plants by Using Waste Concrete." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 44, No. 1: 48-55.
- 5) Iizuka, A., Sasaki, T., Hongo, T., Honma, M., Hayakawa, Y., Yamasaki, A., and Yanagisawa, Y. 2012. "Phosphorus Adsorbent Derived from Concrete Sludge (PAdeCS) and Its Phosphorus Recovery Performance." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 34: 11266-11273.
- 6) 佐々木 猛, 飯塚 淳, 本間 雅人, 吉田 浩之, 早川 康之, 柳沢 幸雄, 山崎 章弘 2014年「コンクリートスラッジ由来の粒状脱リン材 (PAdeCS) による流通系システムによるリン回収」『化学工学論文集』第40巻 第5号: 443-448.
- 7) 大竹 久雄編 2017年「9-2 再利用技術, 9-2-3 コンクリートスラッジの利用」『リンの事典』東京: 朝倉書店
- 8) Iizuka, A., Yoshida, H., and Hayakawa, Y. 2018, "High-Performance Phosphorus Adsorbent Based on Concrete Sludge." In Ohtake, H., and Tsuneda, S. ed. Phosphorus recovery and recycling engineering, Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd.: pp.449-456.
- 9) 佐々木 猛 2021年「コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素の鉱物化と環境浄化材の製造」『化学工学』第85巻 第3号: 192-195.
- 10) Sasaki, T., Iizuka, A., Watanabe, M., Hongo, T., and Yamasaki, A. 2014, "Preparation and Performance of Arsenate (V) Adsorbents Derived from Concrete Wastes," *Waste Management*, Vol. 34, No.10: 1829-1835.
- 11) Iizuka, A., Takahashi, M., Nakamura, T., and Yamasaki, A. 2014, "Boron Removal Performance of a Solid Sorbent Derived from Waste Concrete," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 10: 4046-4051.
- 12) Sasaki, T., Sakai, Y., Hongo, T., Iizuka, A., and Yamasaki, A. 2012. "Preparation of a Solid Adsorbent Derived from Concrete Sludge and Its Boron Removal Performance," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 16: 5813-5817.
- 13) Hongo, T., Tsunashima, Y., Sakai, Y., Iizuka, A., and Yamasaki, A. 2011. "A Comparative Borate Adsorption Study of Ettringite and Metaettringite," *Chemistry Letters*, Vol. 40, No.11: 1269-1271.
- 14) Iizuka, A., Takahashi, M., Nakamura, T., and Yamasaki, A. 2017, "Preparation of Metaettringite from Ettringite and Its Performance for Boron Removal from Boric Acid Solution," *Materials Transactions*, Vol. 58, No.12: 1761-1767.
- 15) Sasaki, T., Sakai, Y., Iizuka, A., Nakae, T., Kato, S., Kojima, T., and Yamasaki, A. 2011. "Evaluation of the Capacity of Hydroxyapatite Prepared from Concrete Sludge to Remove Lead from Water," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, No.16: 9564-9568.
- 16) Hongo, T., Tsunashima, Y., Iizuka, A., and Yamasaki, A. 2014. "Synthesis of Anion-Exchange Materials from Concrete Sludge and Evaluation of Their Ability to Remove Harmful Anions (Borate, Fluoride, and Chromate)," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 5, No. 4: 298-302.

コンクリート廃棄物を利用した二酸化炭素の有効利用技術

Carbon Dioxide Utilization Techniques Using Concrete Wastes

飯塚 淳^{1*}, 山崎 章弘²
Atsushi Iizuka¹ and Akihiro Yamasaki²

Abstract

Concrete is widely used as a construction material worldwide. Effective recycling and utilization of concrete waste are of great importance to improve our society. Approximately one third of concrete is chemically reactive and strongly alkaline hydrate cement, which can be used for fixation of CO₂ as stable carbonate compounds. In this article, the reaction mechanism and advantages of concrete carbonation are summarized, and an indirect carbonation process for concrete sludge and a direct carbonation process for demolished concrete waste are introduced.

I. はじめに

コンクリートは、我々の社会において大量に使用されている重要な建設・土木材料の1つである。我が国では、構造物に使用されたコンクリートは取り壊され、破碎、粒度調整された上で、現状ではほぼ全量が路盤材等として再利用されている。しかしながら、今後コンクリート廃棄物の発生量は増加が見込まれている一方、路盤材需要は減少が予測されていることから、効率的な処理、再利用技術の開発が求められている。

コンクリートを化学的に見てみると、その重量の大部分が不活性な骨材（砂利と砂）であり、残りの30%程度が、強アルカリのセメント水和物部分となっている。この部分は、前稿のように水質浄化技術への利用が期待されるが、一方で、地球温暖化の原因となる二酸化炭素（CO₂）の有効利用に利用することも可能である。本稿では、各種のコンクリート廃棄物を利用したCO₂の有効利用技術について紹介する。

II. コンクリート系材料を利用したCO₂の有効利用

近年、脱炭素社会の構築を目的として、様々なCCU (Carbon dioxide capture and utilization)

¹ 東北大学多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University

² 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University

技術が検討されている。これらのCCU技術の1つとして、塩基性のカルシウムやマグネシウムの化合物を含有する材料を CO_2 と反応させ、炭酸塩鉱物として CO_2 を固定化する炭酸塩鉱物化技術が注目を集めている。 CO_2 の炭酸塩鉱物化技術は、プロセスに水素を必要としないことや生成物の市場規模が比較的大きいこと等、様々な特徴を有し、早期の社会実装が望まれている技術分野である。コンクリート廃棄物は、この炭酸塩鉱物化技術の有用な原料として利用可能である。単純化した反応式を以下に示す。



コンクリート中に含有される水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) やケイ酸カルシウム水和物類が CO_2 と反応し、安定な炭酸塩である炭酸カルシウム (CaCO_3) が生成する。この CO_2 の炭酸塩鉱物化は、他の多くのCCU技術とは異なり、自発的に進行する (Gibbsエネルギー変化が負の) 反応を利用している。そのため、プロセスの構築の仕方によっては、エネルギー投入量の少ないプロセスで実施できる可能性がある。また、反応に必ずしも純度や圧力の高い CO_2 を必要としないという利点も有する^{1,2)}。

1 コンクリートスラッジの間接炭酸化プロセス

コンクリートスラッジとは、生コンクリートの使用に伴って発生する固化する前のコンクリートの廃棄物である。コンクリートスラッジの具体例としては、残コンや戻りコン、コンクリート二次製品の製造過程で発生する余剰コンクリート、生コン関連設備の洗浄水等が挙げられる。コンクリートスラッジは水和しつつあるセメント粒子、水、骨材等から構成される。そのためセメントの水和反応に由来する Ca(OH)_2 やケイ酸カルシウム水和物類等のアルカリ性のカルシウム化合物を多く含有する。

これらのカルシウム分を二酸化炭素と反応させることで炭酸カルシウムを製造し、二酸化炭素の再利用が可能である。総括の反応式は反応式 (1) や (2) となる。コンクリートスラッジは完全に固化する前の廃棄物であるので、構造物の取り壊しで発生するコンクリート廃棄物と比較すると反応性が非常に高いことが特徴である。図1にコンクリートスラッジの間接炭酸化プロセスの模式図を示す。

抽出反応槽では、コンクリートスラッジが水で希釈されることで、含有されるアルカリ性のカルシウム分が水に抽出される。水で希釈されることでコンクリートスラッジの固化も抑制さ

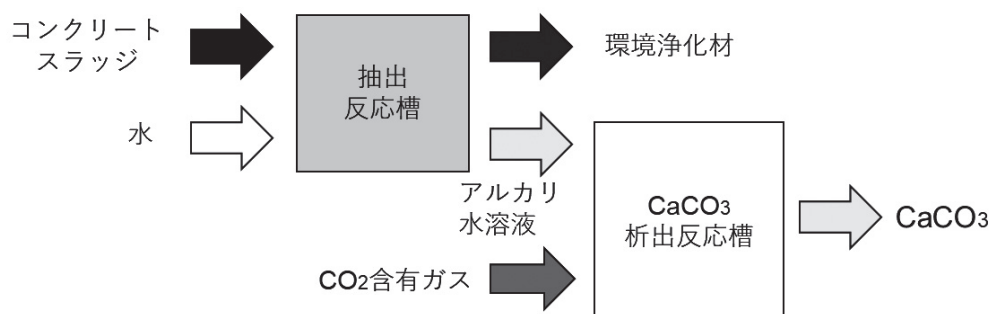


図1. コンクリートスラッジの間接炭酸化プロセスの模式図

れる。固液分離によって得られる固体分は環境浄化材として、前稿で紹介したような用途に利用可能である。 CaCO_3 析出反応槽では、カルシウムを含むアルカリ性の抽出水に二酸化炭素を含む排ガスが導入され、気相から液相に溶解した CO_2 が溶液中でカルシウムイオンと結合し、 CaCO_3 が析出する。このプロセスの利点としては、粉碎処理等の前処理が不要なこと、常温・常圧でプロセスの運転が可能であること、水のみを用い、他に化学物質の消費が無いこと、低濃度の CO_2 を直接利用可能であること等が挙げられる。

著者らは、このプロセスの検証のため、民間企業と共同で、コンクリート二次製品製造時に発生するコンクリートスラッジを対象とし、ラボでの基礎試験³⁾を実施した。また、得られた成果に基づき、スケールアップを進め、ベンチスケール試験⁴⁾やパイロットスケール試験⁵⁾を行った。現在は、これらの試験から得られた成果を元に商業プロセスの操業が開始されている⁶⁻⁸⁾。

2 廃コンクリートの直接炭酸化プロセス

コンクリート構造物の取り壊し時に発生するコンクリート廃棄物（以下、廃コンクリート）を利用した CO_2 の有効利用技術に関しても検討を進めた。廃コンクリートは、 CO_2 との反応性がコンクリートスラッジと比較して相対的に低い。また、コンクリート重量の7割程度を占める不活性な骨材の分離がより困難である。そこで、純度の高い CaCO_3 を回収することを諦め、廃コンクリートから回収したセメント水和物部分の微粉末を水中で直接 CO_2 と反応させる手法⁹⁻¹⁰⁾について基礎検討を行った。図2に、想定される廃コンクリートの直接炭酸化技術の概要を示す。

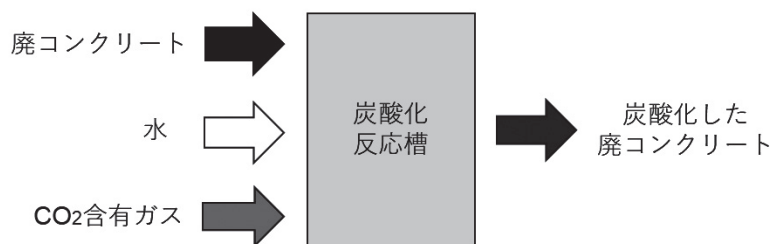


図2. 廃コンクリートの直接炭酸化プロセスの模式図

廃コンクリートの微粉末を水中に分散させ、 CO_2 含有ガスを流通させて反応を行った。 CO_2 の濃度は5～30%とした。このプロセスでは純粋な CaCO_3 は得られないものの、反応は概ね1時間以内に終了し、最大で廃コンクリート重量の1割以上の CO_2 を炭酸カルシウムとして、炭酸化した廃コンクリート内に固定することが可能であることが分かった。この技術においては、今後、炭酸化した廃コンクリート微粉末の有効利用方法を開発していくことが重要であると考えられる。尚、本手法は、中国でも多く存在する石炭火力発電所から排出される石炭飛灰（Coal fly ash）にも適用可能である。石炭飛灰について基礎検討を行ったところ、その CO_2 固定化率は石炭飛灰重量の1.6%程度となった¹¹⁾。

尚、廃コンクリートは反応性が比較的穏やかであるものの、炭酸化反応を加速するための様々な間接炭酸化プロセスの構築も可能であると期待される。今後の研究開発が重要であると考えられる。

Ⅲ. 結言

本稿では、コンクリート中に含有される反応性の高いアルカリ性のカルシウム化合物を利用して、CO₂の固定と有効利用を行う技術についてまとめた。特にコンクリートスラッジを利用した間接炭酸化プロセスと廃コンクリートの直接炭酸化プロセスについて紹介を行った。CO₂の鉱物化による固定と得られる炭酸塩の利用を考えた場合、コンクリート廃棄物は比較的反応性の高い対象である。しかしながら、合理的なプロセス構築のためには、プロセス内での化学物質消費を避け、合理的に反応を加速するような工夫が必要となる。また、抽出残渣や純度の低い直接炭酸化生成物の有効活用も実用化に当たっての重要な課題となる。今後も、この分野の研究開発が進展することが望まれる。

利益相反について

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

参考文献

- 1) Ho, H.J., Iizuka, A. and Shibata, E. 2019. "Carbon Capture and Utilization Technology without Carbon Dioxide Purification and Pressurization: A Review on Its Necessity and Available Technologies," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 58, No. 21: 8941-8954.
- 2) Ho, H.J., Iizuka, A. and Shibata, E. 2021. "Chemical Recycling and Use of Various Types of Concrete Waste: a Review." *Journal of Cleaner Production*, Vol. 284, Article:124785: 1-14.
- 3) 飯塚 淳, 山崎 章弘, 本間 雅人, 早川 康之, 柳沢 幸雄 2012年「コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素排出量削減プロセス構築のためのカルシウム抽出速度測定」『化学工学論文集』第38巻 第2号: 129-134.
- 4) Iizuka, A., Sakai, Y., Yamasaki, A., Honma, M., Hayakawa, Y. and Yanagisawa, Y. 2012, "Bench-Scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 17: 6099-6104.
- 5) Iizuka, A., Sasaki, T., Honma, M., Yoshida, H., Hayakawa, Y., Yanagisawa, Y., and Yamasaki, A. 2017. "Pilot-Scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant and Simultaneous Production of Calcium Carbonate," *Chemical Engineering Communications*, Vol. 204, No. 1: 79-85.
- 6) 佐々木 猛 2021年「コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素の鉱物化と環境浄化材の製造」『化学工学』第85巻 第3号: 192-195.
- 7) 大竹 久雄編 2017年「9-2 再利用技術, 9-2-3 コンクリートスラッジの利用」『リンの事典』東京: 朝倉書店
- 8) Iizuka, A., Yoshida, H., and Hayakawa, Y. 2018, "High-Performance Phosphorus Adsorbent Based on Concrete Sludge." In Ohtake, H., and Tsuneda, S. ed. *Phosphorus recovery and*

- recycling engineering, Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd.: pp.449-456,
- 9) Ho, H.J., Iizuka, A., Shibata, E., Tomita, H., Takano, K., and Endo, T. 2020, "CO₂ Utilization via Direct Aqueous Carbonation of Synthesized Concrete Fines under Atmospheric Pressure," *ACS Omega*, Vol. 5: 15877-15890.
 - 10) Ho, H.J., Iizuka, A., and Shibata, E. 2021, "Utilization of CO₂ in Direct Aqueous Carbonation of Concrete Fines Generated from Aggregate Recycling: Influences of the Solid-liquid Ratio and CO₂ Concentration," *Journal of Cleaner Production*, Vol. 312, Article 127832.
 - 11) Ho, H.J., Iizuka, A., and Shibata, E. 2021, "Utilization of Low-Calcium Fly Ash via Direct Aqueous Carbonation with a Low-energy Input: Determination of Carbonation Reaction and Evaluation of the Potential for CO₂ Sequestration and Utilization," *Journal of Environmental Management*, Vol. 288, Article 112411.

コンクリートスラッジの直接炭酸塩化反応による 二酸化炭素固定

Fixation of Carbon Dioxide via Direct Mineral Carbonation Using Concrete Sludge

野口 美由貴*, 山崎 章弘*
Miyuki Noguchi and Akihiro Yamasaki

Abstract

Concrete sludge is a waste fresh concrete returned from construction sites. Due to its high alkalinity, the waste treatment of concrete sludge is costly and power consuming process; neutralization by using acids is necessary before disposal as solid waste. We have developed a new type of fixation process of carbon dioxide using concrete sludge. By a simple bubbling of carbon dioxide gas into model concrete sludge, a mixture of cement and water, resulted in the formation of calcium carbonate, where calcium concentration and pH decreased with time. The effects of operation conditions including cement/water ratio, bubbling time, CO₂ flow rate, CO₂ partial pressure on the CO₂ fixation performance were examined. The highest fixation ratio was 0.085 mmol/(min·g-cement), and the highest degree of CO₂ fixation was 91.5%.

I. コンクリートスラッジとは

コンクリートは建築材料として大量に、また広範囲な用途に用いられている。2021年の生コンクリートの出荷量は、約7600万m³であり、2000年代前半の18000万m³に比べると半減しているが、それでも莫大な量のコンクリートが消費されている¹⁾。コンクリートは、セメント、細骨材（砂）、粗骨材（砂利）に水を加えたものであり、セメント中のカルシウム分、シリカ分が水和反応を起こすことで固化する。水和反応の生成物は、いわゆるカルシウム－シリカー水和：C-S-H構造や水酸化カルシウムであり、骨材成分を接着することで構造物としての強度を得る。コンクリート固化物は圧縮強度に優れるが、引張強度が不足するため、鉄筋や鉄骨などと複合化する（鉄筋コンクリートや鉄骨コンクリート）ことで引張強度を強化する。

建設現場などでコンクリートを使用する際、現場では必要とされる量よりも多くの量の生コンクリートが供給される。これは、運ばれた生コンクリートの品質が基準を満たさない場合や、予想よりも多量のコンクリートが必要になった場合に備えるためである。現場で用いられなかった

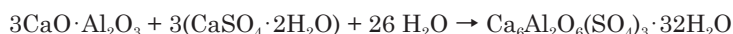
* 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University

生コンクリートは、余剰コンクリートとして生コンクリート工場に戻され、産業廃棄物として廃棄される（戻りコン）。さらに、生コンクリートミキサー車などのコンクリートを扱う機械類の洗浄に用いた水（生コン洗浄水）も含めた生コンクリートの廃棄物は、コンクリートスラッジと呼ばれる²。コンクリートスラッジの主成分は水和反応の途中のセメントと、骨材成分であり、水和反応物である水酸化カルシウムの溶解によって強いアルカリ性（pH ～12）を示す。コンクリートスラッジの排出量は、生コンクリート出荷量の3-5%前後という報告があり²⁾、現在の出荷量から考えるとコンクリートスラッジの年間発生量は、300万トン程度と見積もられる。通常は、コンクリートスラッジや生コン洗浄水を自然乾燥、あるいは強制的に濃縮して天日乾燥するなどして含水率を下げ、汚泥として埋め立て廃棄処分されている。

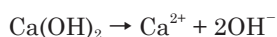
一方、コンクリートスラッジの主成分はセメントであり、カルシウム分が豊富である。水分を除いたカルシウムの割合は、CaOとして50%程度となっている³⁻⁵⁾。

II. コンクリートスラッジ中のカルシウム分と炭酸塩化

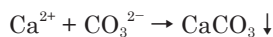
コンクリート中のセメント成分は、エーライト C_3S (Ca_3SiO_5 , 55wt%)、ビーライト C_2S (Ca_2SiO_4 , 20wt%)、および (C_3A , $3CaO \cdot Al_2O_3$) などからなり、それぞれは水と以下のような水和反応を起こす^{6,7)}。



エーライト、ビーライトの水和反応では、いずれも水酸化カルシウムが水和生成物として生成する。水酸化カルシウムの水への溶解度は20°Cにおいて0.16 g/Lであり⁸⁾、カルシウムベースでは948 ppm-Ca、pHは11.63となり、アルカリ性を示す。



カルシウムイオンを含む溶液に二酸化炭素を吹き込むと、二酸化炭素は水中で炭酸イオン CO_3^{2-} となり、炭酸カルシウムの沈殿 $CaCO_3$ を生成する。



炭酸カルシウムは安定な化合物であり、また製紙やプラスチックのフィラー、医薬、あるいはセメント原料などの様々な用途を持つ材料である⁹⁾。廃棄物であるコンクリートスラッジ中のカルシウム分と、二酸化炭素を反応させる（炭酸化反応）ことで、 CO_2 を炭酸塩の形で固定できる。年間のコンクリートスラッジの発生量が300万トンであり、その50%がCaOとすると、 CO_2 の固定化ポテンシャルは、 $CaO = 56.0$ g/mol、 $CO_2 = 44.0$ g/mol、 $Ca = 40.0$ g/molなので、

$$300 \times \frac{40.0}{56.0} \times \frac{44.0}{40.0} = 235.7$$

より、236万トン/年、 CaCO_3 の生成量は536万トン/年程度になる。 CO_2 固定量は我が国の年間排出量10億トンに比べてごくわずかであるが、廃棄物であるコンクリートスラッジと同時に処理が可能であることから意味のあるプロセスであるといえる。なお、コンクリートスラッジの廃棄物処理費用は固化業者処理で2,800～7,600円/ m^3 であり¹⁰⁾、スラッジ発生量が300万トンでスラッジの比重を2.13とすると、処理費用は100億円を超えることになるため、廃棄物処理のコスト削減にもつながる。

Ⅲ. CO_2 バブリングによるコンクリートスラッジの炭酸塩化

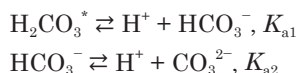
気相中の CO_2 の水への溶解度はヘンリーの法則にしたがい、気相中の CO_2 の分圧 p_{O_2} に比例し、比例定数は25℃において $K_H = 10^{-1.47} \text{ atm}^{-1}$ である¹¹⁾。

$$[\text{CO}_2(\text{g})] = K_H p_{\text{CO}_2}$$

ここで、 $[\text{CO}_2(\text{g})]$ は水に溶解した CO_2 の濃度である。溶解した CO_2 は水と水和して炭酸 H_2CO_3 を形成する。



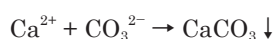
溶解した CO_2 と炭酸を合わせて H_2CO_3^* と書く。これは二段階解離し、以下のような解離平衡に達する。



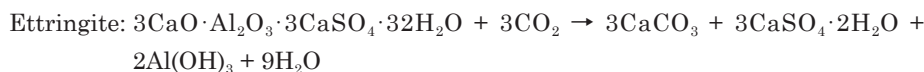
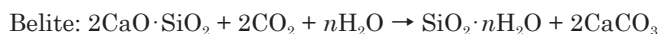
ここで、 K_{a1} および K_{a2} はそれぞれ、解離平衡定数である。

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{-6.35}, 25^\circ\text{C} \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.33}, 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

水溶液中にカルシウムイオンが存在し、カルシウムイオンの濃度 $[\text{Ca}^{2+}]$ と炭酸イオン濃度 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の濃度の積が以下の溶解度積 $K_{\text{sp}} = 3.8 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^2$ (25℃)よりも大きい場合には、炭酸カルシウムの沈殿が生じる。



なお、セメント水和物中には、AライトやBライト、あるいはこれらの水和反応による生成物であるカルシウムシリケート水和物(C-S-H)やAFm、エトリンガイトなども CO_2 と反応する^{6,7)}。



いずれの場合も炭酸化の生成物としては炭酸カルシウムとなる。

IV. 模擬コンクリートスラッジの炭酸塩化実験

Ⅲに示したように、コンクリートスラッジに CO_2 ガスを吹き込む（バブリング）ことで、水中に溶解した CO_2 が、セメント水和物由来のカルシウムと反応して炭酸カルシウムが生成し、炭酸塩化による CO_2 固定が可能になる。炭酸塩化反応は、常温、常圧の温和な条件で進行し、外部からのエネルギー供給も必要としない。そのため、コンクリートスラッジを用いた炭酸塩化は、エネルギー消費の点からも、またコストの面からも CO_2 固定法として有望なプロセスとなるものと考えられる。本稿では、 CO_2 固定法としてのコンクリートスラッジの炭酸塩化反応について模擬コンクリートスラッジを作製して実験室レベルの装置を用いてその反応特性を調べた結果について述べることにする。プロセスを支配するパラメータとしては、固液の仕込み比（セメントと水の比）、 CO_2 流速、バブリング時間、 CO_2 分圧などであり、これらの設定条件が CO_2 固定能、つまり、 CO_2 固定速度、固定化率などに及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。さらに結果に基づいて、コンクリートスラッジを用いた CO_2 固定化法の実用可能性や課題についても検討を加えた。

1 実験方法

図1は実験装置の概要図である。反応容器（e）はアクリル製の容器であり（高さ 40 cm, 内径 60 cm）、マグネチックスターラー（d）で内容物を攪拌、混合できるようになっている。市販のポルトランドセメント（太平洋セメント（株）製）にイオン交換水を混合したものをモデルコンクリートスラッジとし、セメントと水の混合比（固液比、S/L）は1:200 から 1:20（S/L = 0.005 から 0.05）の範囲で変化させたものを用いた。これは、実際のコンクリートスラッジが、通常の混合比のものだけでなくコンクリート洗浄水も含むため、水の割合が大きなものも想定したためである。

モデルコンクリートスラッジを反応容器に入れ、マグネチックスターラーによって 300 rpm の速度で攪拌し、セメント分を事前水和させた。事前水和時間は 60 分とした。事前水和したのち、 CO_2 を含むガスをボンベ（b）から内径 5 mm のプラスチック管を通して反応容器内に導入した。 CO_2 供給ガスのフローに、窒素ガスのフロー（a）を混合することで全圧は全ての条件で 1 atm で固定した。供給ガス中の CO_2 分圧は、0.05 atm（モル分率 5%）から 1 atm（モル分率 100%）まで変化させた。これは、様々な CO_2 の発生源を想定したものである。ガス流量は、マスフローコントローラ（c）を用いて 100 から 500 mL/min の範囲で変化させた。バブリング時間は 60 分から 480 分の範囲で変化させた。反応容器を通った供給ガスはそのまま外部に排気した。すべての実験は常温で行った。同じ条件の実験を、再現性を確認できるまで少なくとも 3 回繰り返し行なった。溶液の pH は適宜 pH メータで測定した。また、あらかじめ決めた時間ごとに内容物をシリジ付きフィルター（細孔径 0.025 μm ）でサンプリングし、カルシウム濃度を誘導プラズマ発光分析器（Thermo

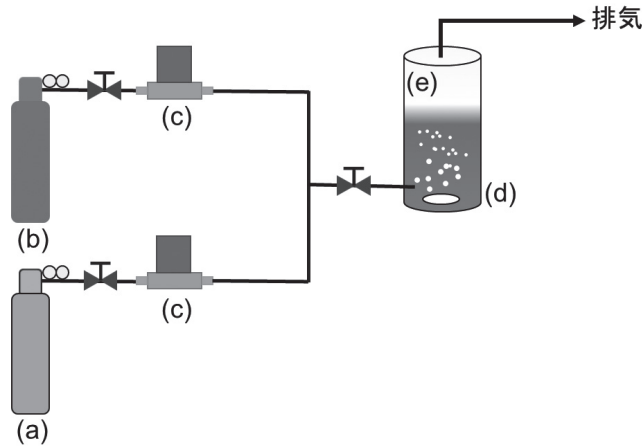


図1 反応装置の概要図

Fisher Scientific, ICPA-6000) で測定した。バブリング終了後、内容物を全量ろ過し、残渣を100℃恒温槽で24時間乾燥させた後、結晶構造をX線回折装置(Rigaku, Ultima IV)で分析した。残渣中の炭酸カルシウム純度は、熱天秤(Shimadzu DTG-60H)によって測定した。すなわち、試料を常温から1000℃まで昇温速度10℃/minで加熱し、600から900℃までの重量減少が試料中のCaCO₃の分解によるものと仮定してCaCO₃の含有割合を決定した。上の結果から、CO₂固定化率、CO₂固定化速度、およびカルシウム転化率を以下の各式を用いて求めた。

$$\text{CO}_2 \text{ 固定化率 } [\text{mol}\%] = \frac{\text{炭酸カルシウムに固定された CO}_2 \text{ [mol]}}{\text{CO}_2 \text{ 供給量 [mol]}} \times 100 [\%]$$

$$\text{CO}_2 \text{ 固定速度 } [\text{mmol} \cdot (\text{min} \cdot \text{g-cement})^{-1}] = \frac{\text{炭酸カルシウムとして固定されたCO}_2 \text{ [mmol]}}{\text{セメント仕込み量 [g]} \times \text{バブリング時間 [min]}}$$

$$\text{カルシウム転化率 } [\text{mol}\%] = \frac{\text{炭酸カルシウムとして固定された Ca [mol]}}{\text{セメント仕込み量中の Ca [mol]}} \times 100 [\%]$$

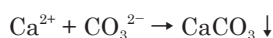
2 実験結果

(1) CO₂バブリングによるカルシウム濃度、pHの時間変化

図2に固液比が0.05 g/g (セメント質量/水質量)の模擬コンクリートスラッジにCO₂分圧1.0 atm (CO₂モル分率100%)を流速300 mL/minで供給した場合のバブリング時間に対する液中カルシウム濃度、pHの変化を示す。事前水和(混合後60 min)直後のpHは11.9であり、バブリング時間の経過と共に減少し、240分間バブリング後で6.4になった後はほとんど変化せず、480分バブリング後で6.25になった。一方、カルシウム濃度は、初期の900 ppmからバブリング開始後急激に減少し、120分バブリング後に200 ppmまで低下したのちに上昇し、270分後に600 ppm程度になった後、上昇が緩やかになり480分後には670 ppm程度になった。水酸化カルシウムの溶解度(0.16 g/L、20℃)⁸⁾から計算した水酸化カルシウム飽和溶液のpHは11.63であり、これは事前水和直後のpHにほぼ等しい。また、水酸化カルシウムの飽和水溶液のカルシウム濃度は

1000 ppmであり、ほぼ事前水和後のコンクリートスラッジ中のカルシウム濃度に等しい。以上の結果から、セメント水和によって溶解したのは水酸化カルシウムであることがわかる。

バブリング初期におけるカルシウム濃度およびpHの低下は、溶存カルシウムイオンと CO_2 溶解によって生成した炭酸イオン CO_3^{2-} の反応による炭酸カルシウム CaCO_3 の生成によるものと考えられる。



平衡にある気相中の CO_2 分圧 $p_{\text{CO}_2} = 1.0 \text{ atm}$ に対するカルシウムの飽和濃度を炭酸カルシウムの溶解度積 ($K_{\text{SP}} = 2.8 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^2$, 25°C)⁸⁾ から求めると、199 ppmになる。この値は、バブリング時間が60分から90分のカルシウム濃度がほぼ一定となった領域の濃度と一致する。一方、平衡計算から求めたpHは5.95であり、バブリング時間が60分から90分の領域で観測されたpH10.6から10.0よりも低く、バブリング時間240分以降に観測されたpHである6付近の値に近い。これらの結果から、比較的初期段階（バブリング時間60分から90分の間）に炭酸カルシウムが形成され、沈殿することでカルシウムイオンが低下するものの、時間の経過と共に溶解度が大きな非晶質な炭酸カルシウム ($K_{\text{SP}} \sim 10^{-6} (\text{mol/L})^2$ と考えられる¹²⁾) に変化し、カルシウム濃度が上昇したのと考えられた。

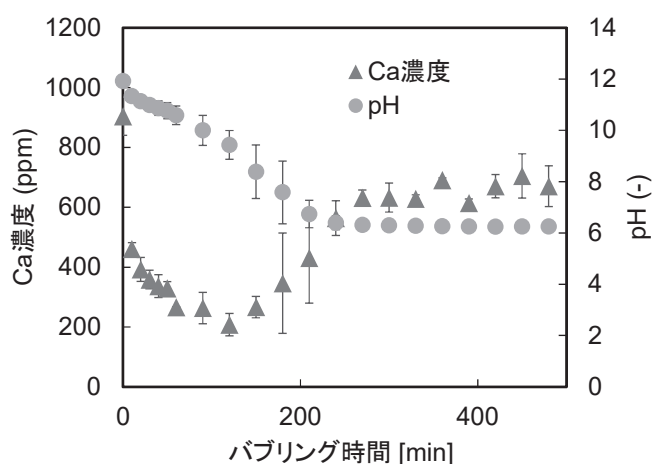


図2 カルシウム濃度、pHのバブリング時間に対する変化
固液比：0.05 g/g（セメント質量/水質量）、 CO_2 分圧：1.0 atm（モル分率100%）、
流速：300 mL/min

図2の条件の場合、バブリング時間480分で、 CO_2 固定化率は2.6 mol%であり、 CO_2 固定速度は0.016 mmol/(min·g)である。また、セメント中のカルシウム転化率は67.5%であった。

図3は480分間バブリング後の内容物を濾過した残渣のXRDパターンである。比較のため、実験に使用したポルトランドセメントのXRDパターンも示した。セメント中に含まれていたエーライトのピークの強度が CO_2 バブリング処理によって減少し、炭酸カルシウムの一結晶形であるカルサイトのピーク強度が上昇したことがわかる。カルサイトは、炭酸カルシウムの結晶形の中で、常温、常圧で最も安定なものである。

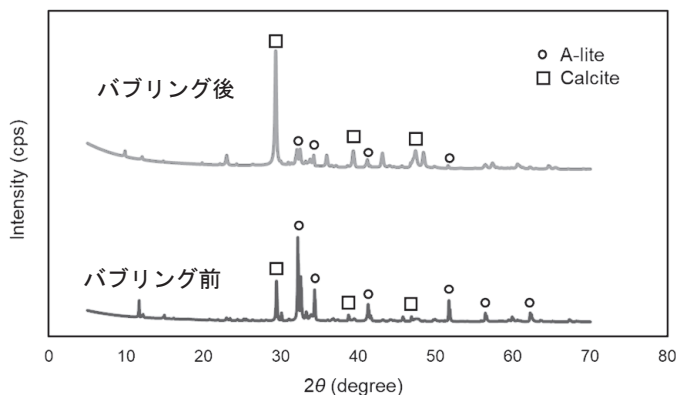


図3 バブリング前とバブリング後のXRDパターン

(2) 固液比の影響

実際のコンクリートスラッジは、戻りコンから洗浄水まで固体と液体の割合は様々なものがある。そこで、モデルコンクリートスラッジの固液比の影響について調べた。図4はCO₂固定化率とCO₂固定速度に及ぼす固液比S/Lの影響を示したものである。S/L比以外の実験条件は共通であり、CO₂バブリング速度は300 mL/minでCO₂分圧は1.0 atm、バブリング時間は60分である。CO₂固定化率はS/L比が0.025までは、S/L比に比例して上昇するが、それよりも大きな領域ではゆるやかになった。これは、CO₂供給量が一定であるため、S/Lが大きくなるほど、固定に利用できるセメント中のカルシウムが増加するためであると考えられる。一方、CO₂固定速度はS/L比が0.05まではほとんどS/L比によらないが、S/L比が0.05になるとやや低下した。実験を行った条件では、S/Lが0.05の時にCO₂固定化率が最大で9.13mol%、CO₂固定速度はS/Lが0.025の時に最大で、0.085 mmol/(min・g)であった。

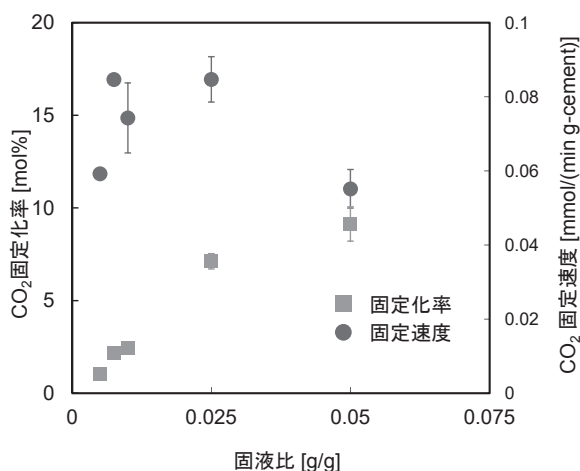


図4 固液比S/LとCO₂固定化率、固定速度の関係

(3) バブリング時間の影響

図5はCO₂固定化性能に及ぼすバブリング時間の影響を示したものである。すべての実験で

S/L比は0.05 g/gで固定し、CO₂流速は300 mL/min、分圧は1.0 atmとした。CO₂固定化率、CO₂固定速度共にバブリング時間の増加と共に低下する傾向が見られた。これは、S/L比、すなわちセメント中のカルシウム仕込み量が一定であるため、バブリング時間が長いほどCO₂固定に用いられるカルシウム量が低下するためであると考えられる。実験を行った条件では、60分間バブリングがCO₂固定化率、CO₂固定速度共に最大であり、それぞれ、9.55 mol%と0.055 mmol/(min·g)であった。

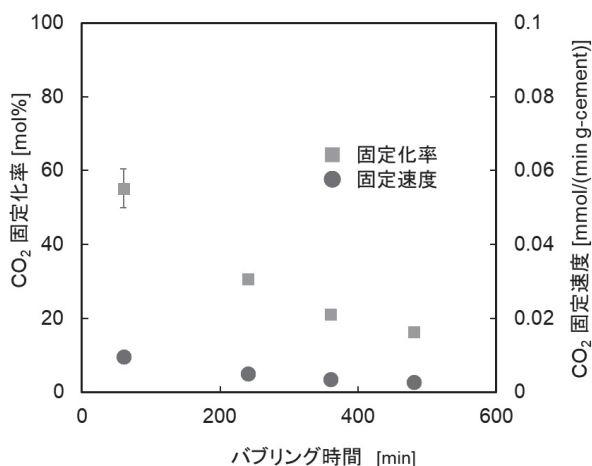


図5 バブリング時間とCO₂固定化率、固定速度の関係

(4) CO₂流速の影響

図6はCO₂固定化率と固定速度におよぼすCO₂流速の影響を示したものである。すべての実験でS/L比は0.05 g/g、バブリング時間は60分、CO₂分圧は1 atmである。

CO₂固定化率はCO₂流速が大きいほど低下した。これは、CO₂流速が大きいほど反応器内でカルシウムと反応せずに通過する割合が大きくなるためであると考えられる。一方、CO₂固定速度はCO₂流速が大きいほど大きくなった。これは、流速が大きいほど物質移動が促進され、その結

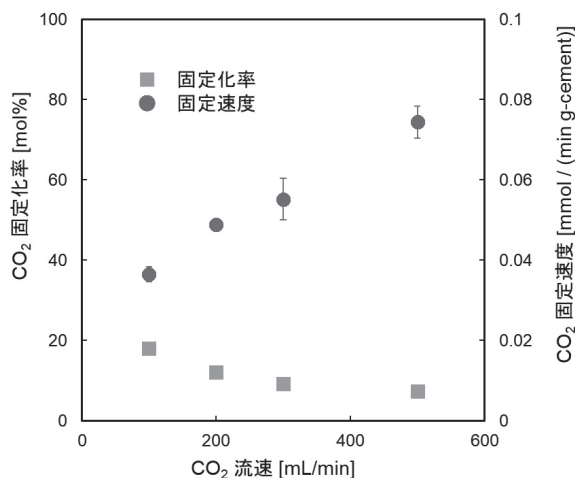


図6 CO₂バブリング速度とCO₂固定化率、固定速度の関係

果反応速度が大きくなるためであると考えられる。実験を行った条件では、流速が100 mL/minでCO₂固定化率が、流速が500 mL/minで固定速度が最大であり、それぞれ18.0 mol%と0.074 mmol/(min·g)であった。

(5) CO₂分圧の影響

図7および図8はCO₂固定化率及び固定速度に対するCO₂分圧の影響を示したものである。すべての場合で、S/L比は0.05 g/g、バブリング時間は60分とし、CO₂流速は図7の場合が100 mL/min、図8の場合が500 mL/minである。CO₂流速が100 mL/minの場合、CO₂分圧が高いほどCO₂固定速度は大きくなったのに対し、CO₂固定化率はCO₂分圧と共に急激に減少した。CO₂固定化率はCO₂分圧が0.05 atmの場合が最大で91 mol%、CO₂固定速度はCO₂分圧が1.0 atmの場合が最大で0.036 mmol/(min·g)となった。一方、流速が500 mL/minの場合も、CO₂分圧が高いほどCO₂固定速度が高くなったが、その効果は100 mL/minの場合よりもより顕著であった。これは、流速が大きいほどCO₂の水相への物質移動が大きくなり、分圧が高いほど

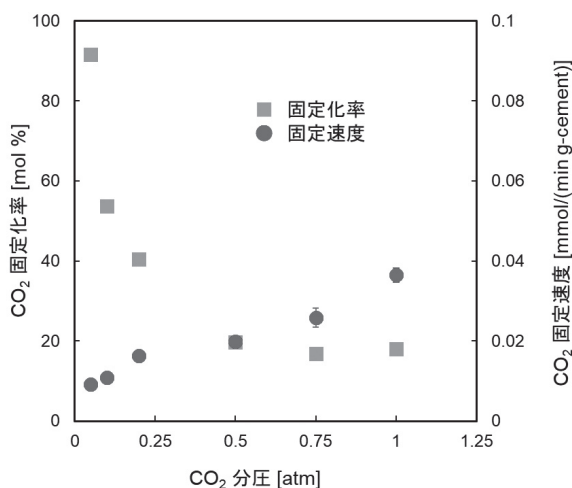


図7 CO₂分圧とCO₂固定化率、固定速度の関係。CO₂流速100 mL/min

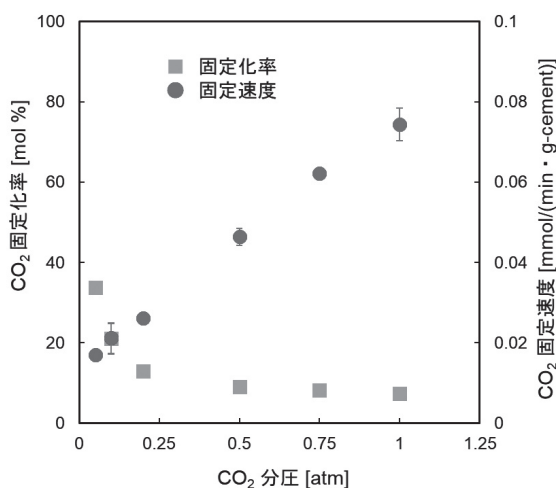


図8 CO₂分圧とCO₂固定化率、固定速度の関係。CO₂流速500 mL/min

その効果が大きくなるためであると考えられる。いずれのCO₂分圧でもCO₂流速が大きいほどCO₂固定化率が低いのは、反応によって固定できる以上の速度でCO₂が供給されるためであると考えられる。

3 実験結果のまとめ

以上の実験結果を表1にまとめた。固液比S/Lが一定の場合CO₂固定化率は、CO₂バブリング時間、CO₂流速、CO₂分圧が大きいほど低くなった。これは、仕込みカルシウム量が一定の場合に、CO₂の供給量が大きいほど固定されるCO₂の割合が小さくなるためである。ただし他の条件が同一でS/L比が大きくなるとCO₂固定化率は上昇した。一方、CO₂固定速度は、CO₂流速やCO₂分圧が高いほど高くなったが、S/L比にはほとんど依存しなかった。これは、固定速度がCO₂の物質移動、つまり溶解速度によって決まり、溶解速度はCO₂流速やCO₂分圧が高いほど大きくなるためであると考えられる。

表2に示すように実験で得られた範囲内で最大のCO₂固定化率は91.5%であり、これは、CO₂分圧が0.05 atm、S/L比が0.05、CO₂流速が100 mL/min、バブリング時間60 minの場合であった。この場合、CO₂固定速度は0.0092 mmol/(min·g)であり、この場合セメント中のカルシウムが炭酸カルシウム変化した割合（転化率）は4.76%であった。一方、最大のCO₂固定速度は0.085 mmol/(min·g)であり、CO₂分圧が1.0 atm、S/L比が0.0075あるいは0.025、CO₂流速が300 mL/min、バブリング時間が60分の場合であった。この場合のCO₂固定化率は2.2および7.2%（それぞれS/L比が0.0075および0.025）であった。また、カルシウム転化率は、43.8%あるいは43.9%（それぞれS/L比が0.0075および0.025）となった。

表1 実験結果のまとめ

操作条件	試験範囲	CO ₂ 固定化率 との相関	CO ₂ 固定速度 との相関
S/L 比	0.005-0.05	正	影響なし
CO ₂ バブリング時間	60-480 min	負	負
CO ₂ 流速	100-500 mL/min	負	正
CO ₂ 分圧	0.05-1.0 atm	負	正

表2 最大の固定化率、固定速度の条件

操作条件	試験範囲	最大固定化率 (%)	最大固定速度 mmol/(min·g)
S/L 比	0.005-0.05	9.1%@0.05	0.085@0.025, 0.0075
バブリング時間(min)	60-480	9.6%@60 min	0.055@60 min
CO ₂ 流速 (mL/min)	100-500	18.0%@100 mL/min	0.074@500 mL/min
CO ₂ 分圧 (atm)			
100 mL/min	0.05-1.0	91.5%@0.05 atm	0.036@1 atm
500 mL/min	0.05-1.0	33.8%@0.05 atm	0.074@1 atm

V. 結論と今後の展望

様々な条件下でのモデルコンクリートスラッジに対するCO₂バブリングによる炭酸塩化固定実験を行った。CO₂固定化率はCO₂バブリング時間、CO₂流速、CO₂分圧が高いほど低くなったのに対し、CO₂固定速度はCO₂流速、CO₂分圧が高いほど高くなった。実験を行った範囲内での最大CO₂固定化率は91.5% (CO₂固定速度 0.0092 mmol/(min·g-cement)) であり、最大のCO₂固定速度は0.085 mmol/(min·g) (CO₂固定化率2.2あるいは7.2%) であった。生成物は炭酸カルシウム (カルサイト) であった。

利益相反について

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

引用文献

- (1) <https://www.zennama.or.jp/3-toukei/gaiyou/index.html>, 2020年9月30日アクセス
- (2) 佐々木猛 2021年「コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素の鉱物化と環境浄化材の製造」化学工学 85巻3号:192-196.
- (3) A. Iizuka, A. Yamasaki, M. Honma, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa. 2012. "Aqueous Mineral Carbonation Process via Concrete Sludge." *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 38:129-134.
- (4) A. Iizuka, A. Yamasaki, M. Honma, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa. 2012. "Bench-Scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:6099-6104.
- (5) A. Iizuka, M. Honma, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa, A. Yamasaki. 2017. "Pilot-Scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant and Simultaneous Production of Calcium Carbonate." *Chemical Engineering Communications*, 204:79-85.
- (6) T. Chen, X. Gao, L. Qin. 2019. "Mathematical modeling of accelerated carbonation curing of Portland cement paste at early age." *Cement Concrete Research*, 120:187-197.
- (7) B.J. Zhan, D.X. Xuan, C.S. Poon, C.J. Shi. 2019. "Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime." *Cement and Concrete Composites*, 97:78-88.
- (8) J.G. Speight. 2005. *Lange's Handbook of Chemistry, 16th ed.*, McGraw-Hill, New York.
- (9) https://www.newlime.jp/?page_id=1134, 2022年9月30日 アクセス
- (10) 畑中重光、鈴木一雄 1996年「資源の有効利用とコンクリート」コンクリート工学 34巻8号:49-58.
- (11) R.A. Hites. 2012. *Elements of Environmental Chemistry, 2nd ed.* Wiley.
- (12) L. Brečević, A. E. Nielsen. 1989. "Solubility of amorphous calcium carbonate." *Journal of Crystal Growth*, 98:504-510.

地球温暖化対策としての二酸化炭素の炭酸塩鉱物化プロセス

Mineral Carbonation Process of Carbon Dioxide as Mitigation Measures for Global Warming

野口 美由貴*, 山崎 章弘*
Miyuki Noguchi and Akihiro Yamasaki

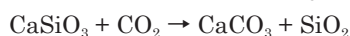
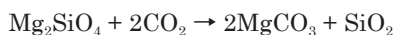
Abstract

The mineral carbonation method is an effective countermeasure for global warming. In the mineral carbonation method, anthropogenically emitted carbon dioxide is captured and fixed as carbonates by using calcium or magnesium sources. For a practical mineral carbonation process, the carbonation reaction should be accelerated, and a huge amount of calcium or magnesium sources should be secured. Waste concrete is a calcium source with the highest CO₂ fixation potential in Japan at about 6 million tons annually. We have developed a new type of CO₂ fixation process by using waste concrete as a calcium source. The process is composed of four steps, namely, (1) absorption of CO₂ from flue gas stream by using an alkaline metal hydroxide solution such as sodium hydroxide, NaOH, (2) extraction of calcium ions from waste concrete by using a strong acid such as hydrochloric acid, HCl, (3) carbonation by mixing the two solutions obtained in the absorption step and the extraction step to form calcium carbonate as a precipitant, CaCO₃. The obtained calcium carbonate, where CO₂ in the flue gas is fixed in a solid form, can be used as a raw material for wide-range industries such as fillers in paper or plastics, additives, or cement. The remained solution of sodium chloride, NaCl, after carbonation and filtration of calcium carbonate, can be treated by the bipolar membrane electrodialysis (BPED), where sodium hydroxide and hydrochloric acid can be regenerated by electric power. By the regeneration step (4), the total process is closed as a cyclic process without consuming alkaline and acid. We have examined the characteristics of each step based on laboratory-scale experimental studies, and it was confirmed that the method can realize a negative CO₂ emission. Further reduction of the power consumption for step (4) is the key to improve the process efficiency.

I. はじめに

カルシウムやマグネシウムを含む岩石（鉱物）は、大気中のCO₂と反応して、炭酸塩を形成する。これが化学的風化作用と呼ばれる自然現象である¹⁾。

* 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University



これらの反応は極めて緩慢に地質学的な時間スケールをかけて進行し、岩石が大気中の CO_2 の大規模なシンクとなる。生成する炭酸塩である炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムは水中への溶解度が小さく(CaCO_3 : 15 mg/L, MgCO_3 : 101 mg/L) また、自然環境下で安定に存在する。このような炭酸塩化による化学的風化作用を人為的に発生する二酸化炭素や大気中の二酸化炭素の固定に応用するのが、加速炭酸塩化(Accelerated Mineral Carbonation)、あるいは炭酸塩鉱物化技術(Mineral Carbonation Technology)であり、炭素隔離利用技術(CCSU, Carbon Capture, Storage, and Utilization)の一つに位置づけられる²⁾。

図1に加速炭酸塩化の概念図を示した。カルシウム源やマグネシウム源としては固体の産業廃棄物 solid wastes や岩石 rock が考えられ、 CO_2 発生源としては火力発電所の排ガス(CO_2 濃度 5-15%)あるいは大気中の二酸化炭素(CO_2 濃度 400 ppm)が想定される。炭酸塩化プラントにおいてカルシウム源やマグネシウム源中のカルシウムやマグネシウムは炭酸塩化反応によって炭酸塩、すなわち固体である炭酸マグネシウムや炭酸カルシウムとして固定される。



得られた炭酸塩は貯留、廃棄、埋め戻し材として処理することができる。炭酸塩鉱物化は、 CO_2 地中隔離(geological sequestration)とは異なり、 CO_2 を再放出する可能性は極めて低く、より安定な CO_2 固定法となる。

炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムの標準生成ギブズエネルギー変化は 298 Kにおいて、

$$\Delta_f G^0(\text{CaCO}_3(\text{s}), \text{calcite}) = -1128.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G^0(\text{MgCO}_3(\text{s})) = -1012.1 \text{ kJ/mol}$$

であり、 CO_2 の標準ギブズ生成エネルギー(-394.36 kJ/mol)に比べると低く、これらの炭酸塩は CO_2 に比べると熱力学的に安定である³⁾。すなわち CO_2 を炭酸塩に変換する反応の標準ギブズエネルギー変化はマイナスであり、自発的に炭酸塩化反応が進行する。 CaO ($\Delta_f G^0(\text{CaO}(\text{s})) = -604.03 \text{ kJ/mol}$) や MgO ($\Delta_f G^0(\text{MgO}(\text{s})) = -569.43 \text{ kJ/mol}$) から炭酸塩を生成する反応の標準ギブズエネルギー変化は、

$$\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) : \Delta_{\text{rxn}} G^0 = -1128.8 - (-394.36 - 604.03) = -130.41 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCO}_3(\text{s}) : \Delta_{\text{rxn}} G^0 = -1012.1 - (-394.36 - 569.43) = -48.31 \text{ kJ/mol}$$

となる。したがって、これらの炭酸塩化反応は外部からのエネルギー供給を必要としない。一方、カーボンリサイクル法として注目されている CO_2 を原料とした燃料生成法であるメタネーションやメタノール合成では、メタンの標準ギブズ生成エネルギーは $\Delta_f G^0(\text{CH}_4(\text{g})) = -50.72 \text{ kJ/mol}$ 、メタノールのそれは $\Delta_f G^0(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) = -166.2 \text{ kJ/mol}$ といずれも CO_2 のギブズエネルギーよりも高く、水素 H_2 の供給と加熱によるエネルギー供給が不可欠である。したがって、炭酸化反応による CO_2 固定は、エネルギーの観点からもより有利な方法であると言える。

生成する炭酸カルシウムは、現状採掘している石灰石の代替として用いることができる。工

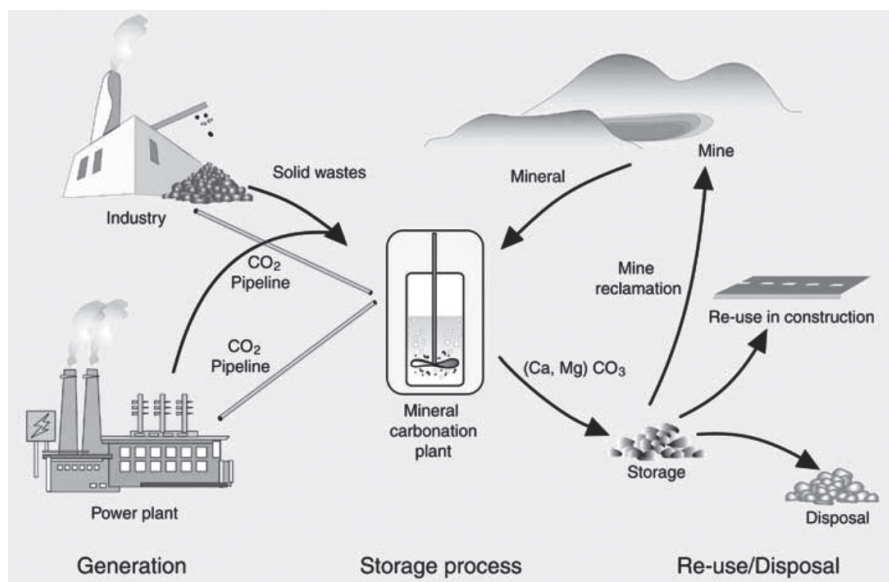


図1 炭酸塩化によるCCSの概念図⁴⁾

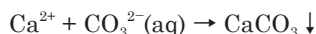
業原料としての炭酸カルシウムは主として石灰石を原料としており、我が国の生産量は年間1億7千万トン程度（石灰石）、約半分がセメント原料、20%程度がコンクリート骨材用、鉄鋼業に10%前後用いられている⁵⁾。石灰石由来の炭酸カルシウムと異なり、炭酸塩化によって製造した炭酸カルシウムは、排ガス中のCO₂を固定して製造したものであることから、カーボンニュートラルな材料といえる。また、数μm以下に粒径を制御し、さらに、高純度化した炭酸カルシウムは建材、製紙、プラスチック、ゴム、食品、医薬品などに、また、炭酸マグネシウムは胃腸薬原料、吸着剤、安定化剤、滑沢剤、香料保留剤、研磨剤などの用途を持つ⁶⁾。このような高付加価値化を炭酸塩化プロセスに組み込むことができれば、CO₂固定だけでなく、それに伴うコストの低減につながるものと考えられる。

炭酸塩鉱物化プロセスは、自然界における化学的風化といくつかの点で異なる^{7, 8)}。第一に、実用的な炭酸塩鉱物化プロセスとするには、炭酸化の反応速度が自然界よりも何桁も大きい必要がある。第二に、対象となるCO₂は、大気中のCO₂（～400 ppm）だけでなく、効率や固定化ポテンシャルの規模の点から人為的な化石燃料の燃焼に伴う排ガス中のCO₂（5～10%程度）が主要なターゲットとなる。第三に、CO₂固定化ポテンシャルの増大のため、炭酸塩を形成するカルシウムやマグネシウムは、岩石や鉱物由来のものだけではなく、廃コンクリートや鉄鋼スラグ、石炭焼却灰などの産業廃棄物も対象となる^{7, 9)}。これまでに数多くの炭酸塩化プロセスが提案されているが、地球温暖化対策としての炭酸塩化プロセスは、加速炭酸塩化プロセス（Accelerated Mineral Carbonation, AMC）と呼ばれ、直接法と間接法に大別できる。表1にそれぞれの特徴を示した。

直接法は、固体のカルシウムあるいはマグネシウム源をCO₂と直接反応させる方法であり、気固反応と液固反応に分類できる。気固反応は岩石の化学的風化と同じくCO₂ガスと固体のCaあるいはMg源を接触することで反応させる方法であり、簡便でエネルギー消費量も小さいが、反応の加速化は困難である。液固反応は高温、高圧下でCO₂を水中に溶解させ、スラリー状に分散させたCa源やMg源と反応させるものである。高温、高圧条件下でCO₂を溶解させることによ

て反応加速化が可能になるが、そのためには熱エネルギー、加圧のためのエネルギーが必要になる。また耐圧、耐熱性装置を必要とするため装置コストが高くなることが問題である。また、直接法では、生成物である炭酸塩とCa源やMg源の残留物の分離が困難であり、製品としての高品質な炭酸塩を得ることは難しい。

間接法は、酸やキレート剤あるいは酸性を呈するアンモニウム塩水溶液を用いてCa源やMg源からカルシウムイオンやマグネシウムイオンを抽出したのち、高pH下でCO₂と反応させて炭酸カルシウムを生成させる方法である。排ガス中のCO₂をアルカリ水溶液に吸収させて炭酸イオンCO₃²⁻とした溶液とカルシウムイオンを含む溶液を混合することによって炭酸カルシウムを得ることができる。



以上の反応は、すべてイオン反応であり、さらに沈殿生成により各イオンが溶液中から速やかに除去されるため、炭酸塩生成反応は速やかに進行する。その結果、カルシウム源からのカルシウムイオンの抽出過程が律速となるため、抽出速度の加速化が課題となる。カルシウムイオン抽出の加速化のために、薬剤を用いる方法（酸、キレート剤、アンモニウム塩）、あるいは高圧CO₂を用いる方法が提案されている（表1）。また、最終的な炭酸塩化反応はCa源やMg源の分離後に行うことが可能であるため、純度の高い炭酸塩を製造することも可能になる。しかしながら、添加剤のコストや、LCA的な観点からみた製造エネルギーに伴うCO₂排出量が問題となり、炭酸塩製造過程におけるCO₂排出量によっては正味のCO₂固定にならない場合も考えられる。

表1 炭酸塩加速化反応とその特徴

手法	速度	消費エネルギー	Ca, Mg 源	炭酸塩物性制御
直接法				
気固反応 ^{10,11)}	極めて緩慢	極小	限定的	困難、低純度
液固反応 ¹²⁾	加速可能	大	広範囲	困難、低純度
間接法				
酸 ¹³⁻¹⁵⁾	高速	大(酸)	広範囲	容易
キレート剤 ¹⁶⁾	高速	大(キレート)	限定的	可能
アンモニウム塩 ¹⁷⁾	中程度	小(自動再生)	限定的	可能

注 例として挙げたものはすべて一部分であり、膨大な研究例がある。たとえば、文献7)を参照。

II. カルシウム源としての廃コンクリート

我が国のCO₂排出量は、年間11.5億トンに達するが¹⁸⁾、これらのCO₂をすべて炭酸塩として固定するのに必要なカルシウムの量は10.5億トン、マグネシウムは6.3億トンとなり、化合

物である資源量としての重量はこの何倍にもなる。カルシウムやマグネシウムを含む橄欖石 Mg_2SiO_4 ($\text{Mg} \sim 10\%$)、輝石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、普通直閃石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、あるいはワラストナイト (CaSiO_3) などの塩基性鉱物を含む岩石をカルシウム源、マグネシウム源として利用する炭酸塩化プロセスが提案されている^{19, 20)}。我が国では、超塩基性鉱物の含有率が高い橄欖岩や蛇紋岩などの火成岩が豊富に存在するが²¹⁾、岩石の採掘可能な場所と CO_2 発生源が離れていることから、輸送に関わるコストやエネルギー消費などの観点から岩石を Ca あるいは Mg 源として利用することは、得策ではないと考えられる。他方、カルシウムやマグネシウムを含む塩基性廃棄物を Ca あるいは Mg 源として利用することも可能である。この場合、廃棄物の排出源である各種産業の立地場所と CO_2 発生源の立地場所が近接していることが多く、岩石の利用に比べて輸送コストやエネルギー消費量を抑えることが可能になる。また、産業廃棄物を利用することで、廃棄物量の削減にもつながる。図2に国内における炭酸塩化のためのカルシウム源、あるいはマグネシウム源としての廃棄物毎の CO_2 固定化ポテンシャルの推算値を示した²²⁾。このなかで最大の CO_2 固定化ポテンシャルを有するのは、廃コンクリートの618万トンである。廃コンクリートは、耐用年数(50～60年程度)を過ぎたコンクリート建造物の解体時に発生する建設廃棄物であり(図3)、我が国の年間排出量は4000万トン程度である²³⁾。今後、高度成長期に建設された多くのコンクリート建造物が解体されることが予想され、廃コンクリートの排出量が大幅に増加するものと考えられる。図4に廃コンクリートのリサイクルプロセスの概念図を示す。建設現場からリサイクル工場に搬入されたコンクリート塊は粉砕、分級を経てごく一部分が再生骨材として出荷されるのを除き、ほぼ全量が路盤材として再利用されている。名目上のリサイクル率は90%を超えているが²³⁾、路盤材への利用は今後の排出量の大幅な増加傾向、道路建設の見直しなどを考えると先細り傾向になるため、より有効な再利用法の開発が求められている。

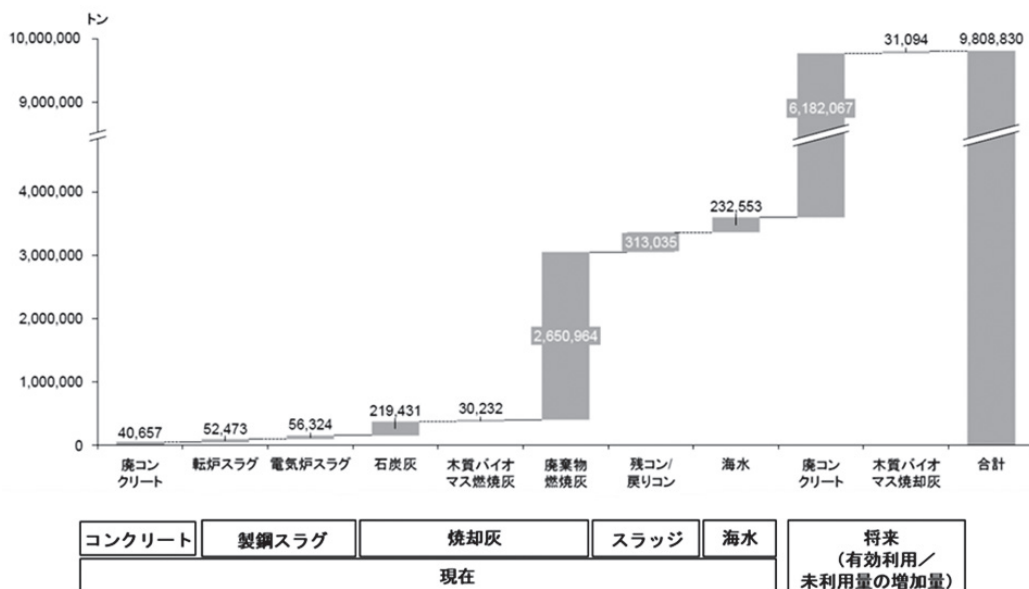


図2 各種産業廃棄物の CO_2 固定化、利用のポテンシャル²²⁾



図3 コンクリート廃材

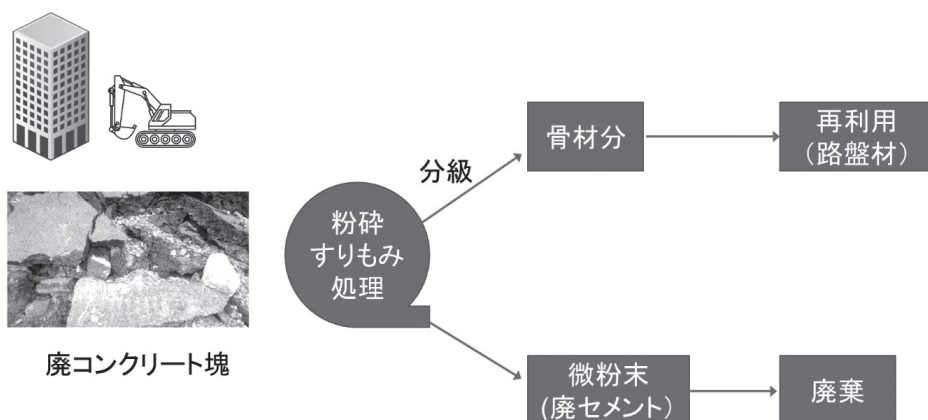
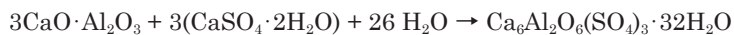


図4 廃コンクリートのリサイクルプロセスの概念図

コンクリートは、図5に示すように細骨材（砂）、粗骨材（砂利）、セメントを等量混合し、さらに水を混合して調製する最も一般的で広く使われている建設材料である。

生コンクリート中のセメント分は、水と反応（水和反応）を起こし、時間と共に固化することで、骨材成分を接着する働きをする。セメントの水和反応は、セメント中のカルシウム分である Alite ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、Belite ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、あるいはアルミニウムを含む成分 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) や鉄を含む成分 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)、石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が水分子と反応してケイ酸カルシウム水和物類（Calcium-Silicate-Hydrates C-S-H, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ）や水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成する一連の反応である^{24, 25)}。



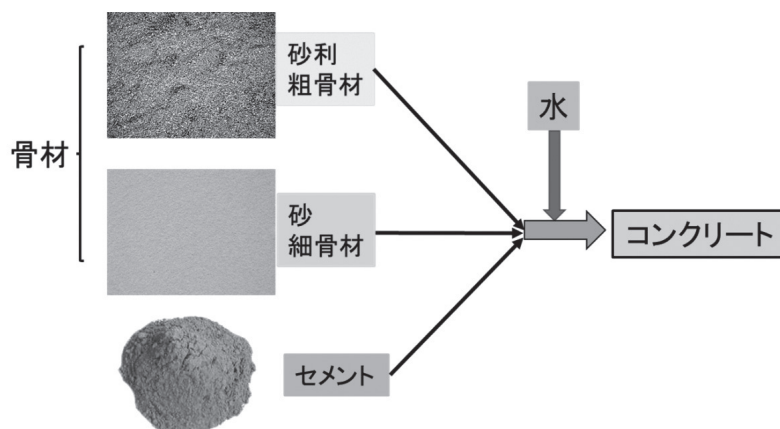


図5 コンクリートの調合

コンクリート中には、カルシウム分がケイ酸カルシウム水和物や水酸化カルシウムの形で含まれ、特に後者は塩基性を示す。コンクリート中のセメント水和物は以下の炭酸塩化反応により、炭酸カルシウムを生成する²⁴⁻²⁶⁾。

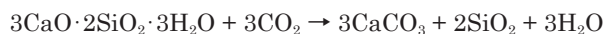
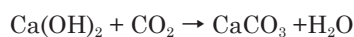


表2に示すように、骨材を除く廃セメント分のカルシウム含有量は重量で30%程度である。廃コンクリート全体ではカルシウム分は10%程度であり、廃コンクリートの年間排出量から計算すると、排出されるカルシウム量は、年間400万トン程度になる。このカルシウムの全量が炭酸カルシウム CaCO_3 になるとすると、 CO_2 固定ポテンシャルは、400万トン $\times (44/40) = 440$ 万トンになる。この値は、図2に示された値よりも小さいが、廃コンクリート中のセメント分の見積もり、廃コンクリートの排出量の増加を考慮すると、今後は、年間600万トン/年程度になると考えることができる。全世界の廃コンクリートの発生量は約20億トン/年程度とされており、これによる CO_2 固定化ポテンシャルは約5億トン/年となる。なお、中国のセメント使用量はここ10年程度年間20億トン程度であり、日本の生産量である年間5000万トンの40倍程度であることから、今後建設廃棄物としての廃コンクリートの処理は大きな問題となる可能性が高い。

表2 廃セメントの元素組成²⁷⁾

元素	Ca	Si	Al	Fe	Mg	Na	K	S
重量比(%)	32.25	11.53	2.88	1.75	0.53	0.37	0.29	0.26

Ⅲ. 炭酸塩化反応の加速

1 圧カスイング法²⁸⁾

コンクリートの炭酸塩化反応は、大気中の CO_2 によって緩慢に進行し、炭酸カルシウムを生成する。実現可能な温暖化対策としては、このようなコンクリートの炭酸塩化反応を加速化することが不可欠になる。炭酸塩化反応の加速化法には、カルシウム源中に含まれるカルシウムの活性化を行う必要がある。直接加速化の一つである圧カスイング法では、高压 CO_2 とカルシウム源および水を接触させることでカルシウム分の溶解度を増加させ、水中にカルシウムイオンとして抽出したのち、低压にすることで炭酸カルシウムの溶解度を低下させ析出させる方法である。

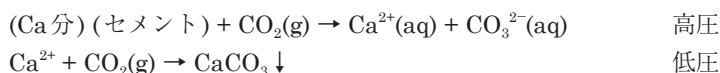


図6は、閉鎖系における CO_2 圧力に対する炭酸カルシウムの水への溶解度を示したものである。平衡計算から、カルシウムイオンの溶解度は CO_2 分圧の $1/3$ 乗に比例する。

$$[\text{CaCO}_3] = 0.676 P_{\text{CO}_2}^{1/3} [\text{g/L}]$$

例えば、 CO_2 分圧 10 atmで炭酸カルシウムを溶解させると、カルシウムの飽和濃度は1.456 Ca-g/Lであり、これを大気中の CO_2 分圧 400×10^{-6} atmまで低下させると、溶解度は0.0498 Ca-g/Lになるので、その差である $1.456 - 0.0498 = 1.406$ g-Ca/L (CaCO_3 として3.515 g) が析出する。これが、圧カスイング法による廃コンクリートを用いた CO_2 固定法の原理である。

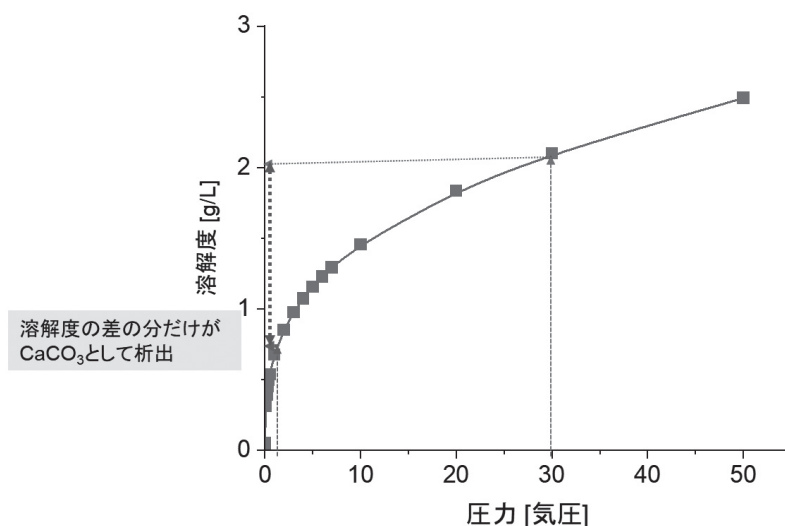


図6 炭酸カルシウムの溶解度 CO_2 圧力の影響

実際のプロセスは、高压抽出槽と低压析出槽からなる（図7）。高压抽出槽に廃コンクリートと水を導入したのち、高压で CO_2 を圧入し、攪拌によって廃コンクリートからのカルシウムイオン抽出を行う。カルシウム抽出後、高压を保ちながら濾過をすることで、廃コンクリート残渣と

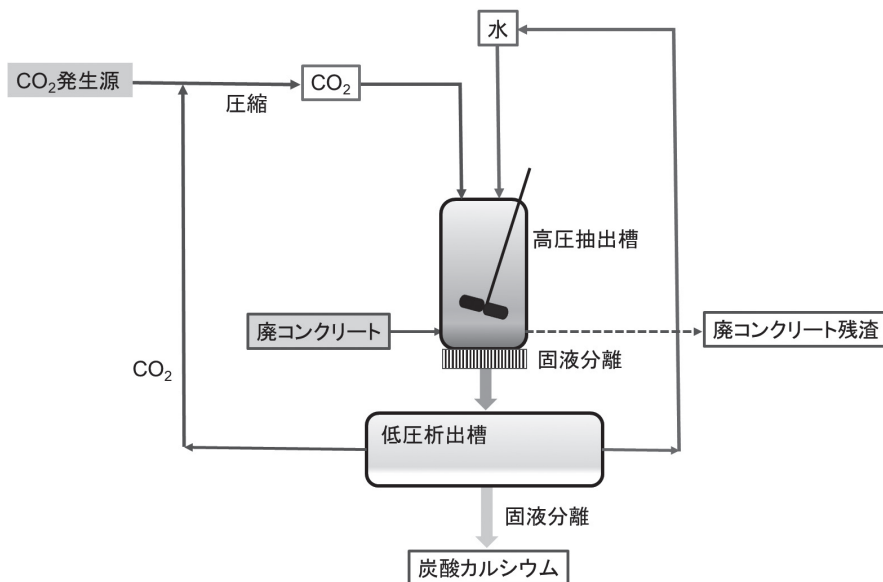
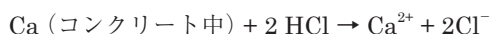


図7 圧力スイング法の概念図

Ca抽出溶液を固液分離する。ろ液を低圧抽出槽に送り込み、圧力を低下させることで炭酸カルシウムが析出する。炭酸カルシウムの沈殿と水は固液分離し、水は再利用する。リリースされたCO₂は排ガスと混合し分離・圧縮後再利用する。

2 酸を用いる方法 pHスイング法¹³⁾

pHスイング法は、酸を用いてカルシウムイオンCa²⁺を抽出する方法である。酸としては、塩酸HClや酢酸が用いられる。塩酸を用いる場合は、

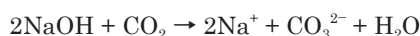


にしたがって、コンクリート中のカルシウムが抽出される。抽出液中のカルシウム濃度は、高濃度の塩酸を用いて最大で塩化カルシウムの溶解度である74.5 g/100 mL (Ca 154000 ppm) まで高めることが可能である。この抽出濃度は圧力スイング法 (1500-2000 ppm) にくらべて極めて高い値となる。

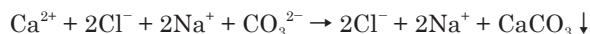
酸抽出による炭酸塩化加速化法では、カルシウムイオンCa²⁺の抽出に使用する酸のコスト、およびLCAからみた酸製造のためのエネルギー消費量および二酸化炭素排出量が問題になる。現在の工業プロセスにおいて塩酸1 tの製造には、0.183 t、硝酸1 tの製造には0.402 tのCO₂排出を伴う。カルシウム抽出に必要な塩酸あるいは硝酸の量は、Ca抽出量をCO₂固定量に換算して1 tのCO₂を1 tあたり固定1.66 t-HClおよび2.86 t-HNO₃である。これらを製造する際のCO₂排出量は、塩酸で0.303 t-CO₂、硝酸で1.15 t-CO₂となる。この時点で硝酸による抽出は正味のCO₂固定 (Negative Emission) にならなくなる。さらに、塩酸の場合も抽出したカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして析出させるには、pHを塩基性域にする必要があるため、アルカリによるpH調整が必要になる。そのために排ガス中のCO₂を強塩基である水酸化ナトリウムNaOHや水酸化カリウムKOHなどの水溶液に吸収させて炭酸塩溶液とし、Ca抽出液と混合することに

よって炭酸塩を析出させることになる。

- 吸収



- 析出



NaOH 1tを製造する際のCO₂排出量は0.883 tであり、1 tのCO₂吸収のために必要なNaOHの量である1.82 tを乗じると、1 t-CO₂固定あたりのCO₂排出量は1.61 t-CO₂となる。この時点で、カルシウム抽出に塩酸を用いた場合でもCO₂排出量が固定量を上回ることになる。以上の結果から、廃コンクリートから酸を用いてカルシウム抽出することによって炭酸塩化加速する方法で正味のCO₂固定を実現するには、酸、塩基の製造エネルギーを現状の工業プロセスに比べて大幅に低減する必要がある。

析出した炭酸カルシウムをろ過したのちの液中にはNaClが溶解している。NaCl水溶液から塩酸HClおよび水酸化ナトリウムNaOHを低エネルギーで再生し再利用することができれば、新たにこれらの薬剤をプロセスに投入することなく炭酸塩化反応を繰り返し進めることが可能になるものと考えられる。すなわち、



このような中性塩からの酸・塩基ペアの再生法として我々はバイポーラ膜を用いた電気透析法(BPED法)を考案した。

IV. バイポーラ膜電気透析 (BPED) 法による炭酸塩化^{27, 29)}

1 電気透析法

電気透析法 (ED: Electrodialysis) は、イオン交換膜を用いて対象となるイオンを電場を駆動力として輸送し、分離や濃縮を行う膜分離法の一つであり、海水脱塩、酸濃縮、食品工業など様々な分野で用いられている。電気透析法に用いられるイオン交換膜は、陰イオンのみを透過させる陰イオン交換膜 (AEM: Anion Exchange Membrane)、陽イオンのみを透過させる陽イオン交換膜 (CEM: Cation Exchange Membrane) である³⁰⁾。これらの二種類のイオン交換膜を組合せたセルを積層することで電気透析槽を構築する。膜の組み合わせ方法は、分離対象によって異なる。さらにバイポーラ膜 (BPM: Bipolar Membrane) とよばれる陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を積層させた複合膜 (図8) を用いたものをバイポーラ膜電気透析法 (BPED: Bipolar Membrane Electrodialysis) という。バイポーラ膜の研究開発は1950年代に始まっているが、通常のイオン交換膜に比べて価格が高いため、これまでのBPED法の工業的適用例は限られたものになっている。しかしながら、広範囲な対象に適用可能な省エネルギー分離法として注目されており、海水脱塩や中性塩からの酸塩基回収などに適用されている。

図8にバイポーラ膜の構造の模式図を示した。BPMを構成するAEMとCEMの隙間にある境

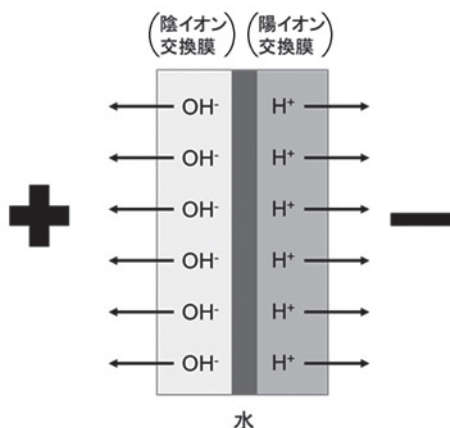


図8 バイポーラ膜 (BPM) の模式図

界層内の水分子は、電場によって水素イオンと水酸化物イオンに解離し、それぞれAEMおよびCEMを通じてバイポーラ膜の外側に移動する。バイポーラ膜による水分子からの水素イオン及び水酸化物イオンへの電離のギブズエネルギー変化 ΔG は次式で表される。

$$\Delta G = -FE = -RT \ln \left(\frac{10^{-14}}{c_{\text{H}^+}^0 c_{\text{OH}^-}^0} \right)$$

ここで、 F はファラデー定数、 E は水解離電圧、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ は 25°C における水のイオン積 K_w 、 $C_{\text{OH}^-}^0 \text{ (mol/L)}$ および $C_{\text{H}^+}^0 \text{ (mol/L)}$ はバイポーラ膜を構成する陰イオン交換膜側の隣り合うセル中の水酸化物イオンの濃度、および陽イオン交換膜側の隣り合うセル中の水素イオンの濃度（正確には活量）である。上の式から、バイポーラ膜と隣り合うセル中の pH 差が小さいほど、水の解離に必要なギブズエネルギーは小さく（解離電圧が低く）なる。バイポーラ膜の両隣のセルの pH が7の場合には理論的には解離に必要なエネルギー消費は0になる。これは、水の解離は自発的に起こるため、見かけの解離エネルギーは、バイポーラ膜と隣接するセルとの間の pH 差に逆らって水素イオンあるいは水酸化物イオンを輸送するために必要なエネルギーであることを示す。つまり、AEM例では隣り合うセル中の水酸化物イオン濃度が高く、すなわち pH が高くなるほど、そのセルにバイポーラ膜から水酸化物イオンを輸送する抵抗が大きくなり、その結果、印加電圧やエネルギー消費量が大きくなる。したがって、BPEDによる酸や塩基の再生が進行するほどバイポーラ膜と再生セルの間の pH 差が大きくなり、抵抗が増加し、再生のためのエネルギー消費量も増加することになる。BPEDのエネルギー消費量は、膜の持つ電氣的な抵抗や、他のイオンとの競合などによっても増加する。

2 BPEDを用いた炭酸塩化プロセス^{27, 29)}

我々の研究グループが考案、提案しているBPED法による炭酸塩鉱物化技術は、 CO_2 炭酸塩化加速化法として、カルシウム源、マグネシウム源からアルカリ土類金属イオンを抽出する酸と、排ガス中の CO_2 を吸収するアルカリ金属水酸化物溶液をBPED法によって再生し、繰り返し使用するサイクリックなプロセスである。図9にプロセスの概要を示す。本プロセスは、

1. CO₂吸収ステップ
2. Ca抽出ステップ
3. 炭酸塩析出ステップ
4. 酸塩基再生ステップ

から構成される。これらのステップによって、新たな酸塩基の投入なしに炭酸塩化反応をサイクルに行うことができ、プロセスへのインプットは排ガス (CO₂) と廃コンクリート (Ca)、アウトプットは炭酸カルシウム (CaCO₃) および、抽出残渣、処理済排ガスとなる。塩水溶液からの酸塩基ペアの再生は全プロセス中で最もエネルギー消費量が多いステップであるが、BPED法を採用することにより、酸、塩基を新たに製造するよりも省エネルギー化が可能になるものと考えられる。以下、炭酸塩化サイクルを構成する各ステップの概要について述べる。

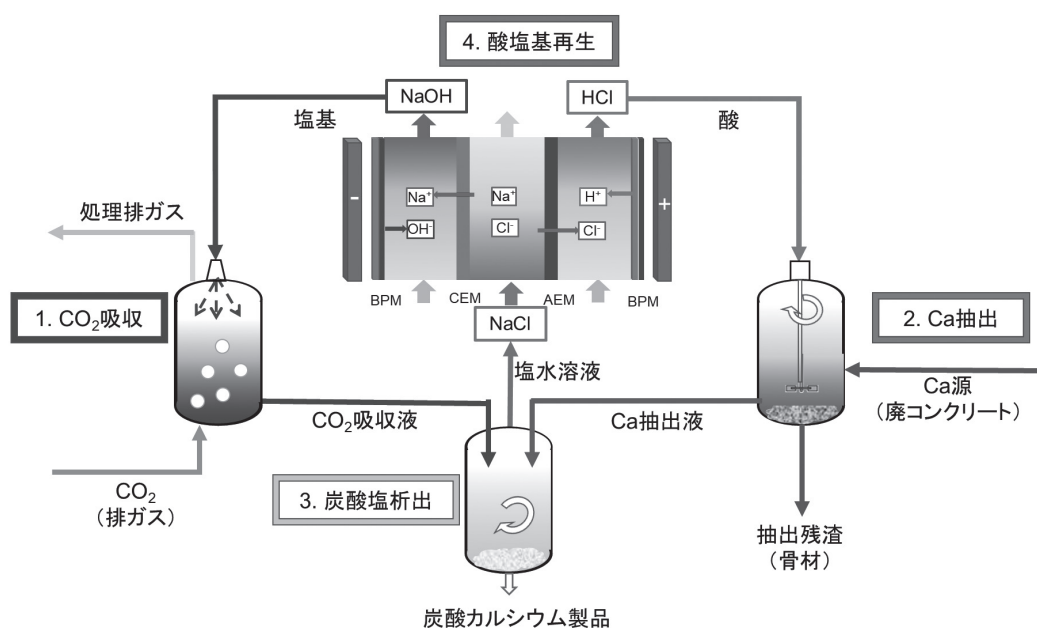


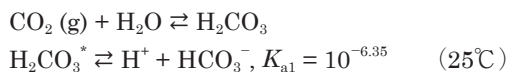
図9 BPED法を用いた炭酸塩化プロセスの概要図

(1) CO₂吸収ステップ

水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を用いて排ガス中のCO₂を吸収する。



これにより、排ガス中のCO₂をアルカリ金属の炭酸塩水溶液として得ることができる。水溶液中のCO₂は、以下のような平衡関係にある。





水に溶解した CO_2 は、非解離の炭酸 H_2CO_3 、炭酸イオン CO_3^{2-} 、重炭酸イオン HCO_3^- として存在する。主要な存在形態は CO_2 吸収率、つまりpHに依存する、吸収率が低く、pHが10程度以上の領域では炭酸イオン CO_3^{2-} が主要な形態となる。 CO_2 吸収率の増加と共にpHが低下することで重炭酸イオン HCO_3^- の割合が増加し、さらにpHが6よりも小さい領域では非解離の炭酸 H_2CO_3 が主要な形態になる。このようなアルカリ金属水酸化物水溶液による CO_2 吸収プロセスは、反応吸収プロセスの代表的なものであり、これまでに広範囲の実用例がある。なお、本プロセスでは CO_2 の濃度が100%である必要はなく、燃焼排ガス(CO_2 濃度5%-15%程度)、あるいは空気中の CO_2 (CO_2 濃度400ppm程度)を利用することが可能である。

(2) カルシウム抽出ステップ

塩酸などの酸を用いて廃コンクリートに含まれるカルシウム分をカルシウムイオンとして抽出する。



これにより、カルシウム（イオン）の抽出液を得る。抽出用の酸としては、硝酸、塩酸などの強酸、酢酸などの有機酸が考えられる。このステップでは、強酸ほど抽出速度が大きく、数分内ではほぼ量論濃度に達する。一方、酢酸などの弱酸の場合もやや緩慢ではあるが（数十分程度）抽出は進行し、カルシウムが過剰な条件ではほぼ量論濃度に達することがわかっている²⁹⁾。なお、後段で生成する炭酸カルシウムの純度向上のためには、カルシウム以外の金属イオンの溶出を極力抑えることが求められる。これは、カルシウムが過剰な条件で抽出を行うことで、最終pHがアルカリ側に傾き、鉄イオンやケイ素の抽出が抑制されることがわかっている²⁹⁾。なお、抽出後は残渣と抽出溶液の固液分離を行い、残渣を再生骨材として再利用することも可能である。

(3) 炭酸塩析出ステップ

(1) の CO_2 吸収液と、(2) のカルシウム抽出液を混合し、炭酸カルシウムを析出させる。



生成した炭酸カルシウムはろ過、乾燥後、製品とする。このプロセスでは生成する炭酸カルシウムの高付加価値化のため、その純度、粒子径、結晶形態などを制御することが可能である。図10に得られた炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真を示す。5から10 μm 程度の大きさの結晶が得られている、平行六面体状の結晶からカルサイトであることが予測され、実際にX線回折の結果からカルサイトであることが確認された。また、炭酸カルシウム純度は95%以上であった。炭酸カルシウムの固液分離後、液相には CO_2 吸収に用いたアルカリ金属イオンとCa抽出に用いた酸による塩水溶液(NaCl , KCl など)が残存する。

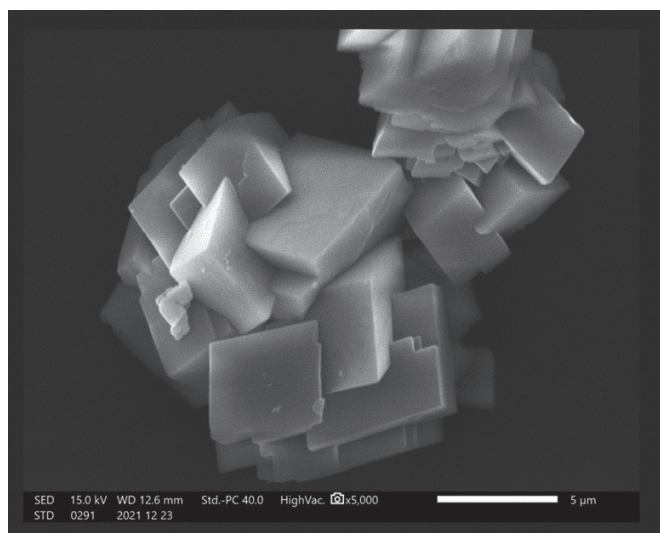


図10 炭酸カルシウムの結晶の電子顕微鏡写真

(4) 酸塩基再生ステップ

(3) の析出ステップで得られた塩水溶液から、BPED法を用いて酸、塩基を再生する。



再生された塩基NaOHは、(1) CO₂吸収ステップで、酸HClは (2) カルシウム抽出ステップで再利用する。これによって、新たに酸、塩基を追加することなく、炭酸塩化サイクルを連続的に運転することができる。

BPED法による酸塩基再生のための膜配置ユニット(3セル型)の例を図11に示す。膜ユニットは、2枚のバイポーラ膜(BPM)、陽イオン交換膜(CEM)、陰イオン交換膜(AEM)から構成される3つのセルからなる。ユニットの真ん中のセルに塩水溶液(NaCl)を供給し、電場を印加することにより塩水溶液中のNa⁺はCEMを透過して左側のセル(塩基回収セル)に移動、バイポーラ膜(BPM)から供給されるOH⁻により塩基NaOHが再生される。一方、塩水溶液中のCl⁻は印加電場によりAEMを透過して右側のセル(酸回収セル)に移動し、バイポーラ膜(BPM)から供給されるH⁺により酸であるHClが再生される。現状では、酸塩基再生のためのエネルギー消費は酸塩基ペア1 molあたり50から100 kJ/molである。仮に電気透析の電力をすべて天然ガス火力発電所によって供給された場合、天然ガス発電のCO₂排出原単位400 g-CO₂/kWhとすると、

$$400 \frac{\text{g-CO}_2}{\text{kWh}} = 400 \frac{\text{g-CO}_2}{\text{kWh}} \times \frac{1\text{kWh}}{3600\text{kJ}} \times \frac{1\text{t-CO}_2}{10^6 \text{g-CO}_2} = 1.11 \times 10^{-7} \frac{\text{t-CO}_2}{\text{kJ}}$$

したがって、NaOH、HClのペア1 molあたり、0.5 molのCaCO₃が生成し、0.5 molのCO₂が固定されるので、

$$1.11 \times 10^{-7} \frac{\text{t-CO}_2}{\text{kJ}} \times 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{0.5 \text{ mol-CO}_2}{22.0 \text{ g-CO}_2} \times \frac{10^6 \text{ g}}{1 \text{ t}} = 0.126 \frac{\text{t-CO}_2 \text{ emission}}{\text{t-CO}_2 \text{ fixed}}$$

$$1.11 \times 10^{-7} \frac{\text{t-CO}_2}{\text{kJ}} \times 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{0.5 \text{ mol-CO}_2}{22.0 \text{ g-CO}_2} \times \frac{10^6 \text{ g}}{1 \text{ t}} = 0.252 \frac{\text{t-CO}_2 \text{ emission}}{\text{t-CO}_2 \text{ fixed}}$$

となり、1 tのCO₂を固定するのに必要な酸、塩基の再生に必要なエネルギーを得るために排出されるCO₂は0.126 tから0.252 tとなる。これは、固定量の1/8から1/4程度の値であり、他のステップのエネルギー消費量はこれよりもずっと小さいと考えられることから、本方法が正味のCO₂排出量削減を実現可能とする方法であることを示している。

1で示した通り、BPED法では、再生率が高くなるほどBPEDの解離エネルギーが増大し、酸塩基再生のためのエネルギー消費量は大きくなる。したがって、低い再生率でプロセスを運転する方がエネルギー消費量は小さくなるはずである。しかしながら、再生率が低い場合には、塩基のpHが低く、酸のpHは高くなる。その結果、CO₂吸収ステップの吸収効率が低下、抽出ステップでのカルシウムの抽出効率が低下することになり、全体の効率（固定速度）が低下する。したがって、固定化速度の観点からは、高い再生率でサイクルを運転し、それぞれのステップの速度を加速化することが求められるが、その分、エネルギー消費量は大きくなる。したがって、本プロセスの実用化には、対象となる廃コンクリートに求められる処理速度と、エネルギー消費量の両方の観点から最適な運転条件、特にBPED法における酸塩基再生率を決める必要がある。

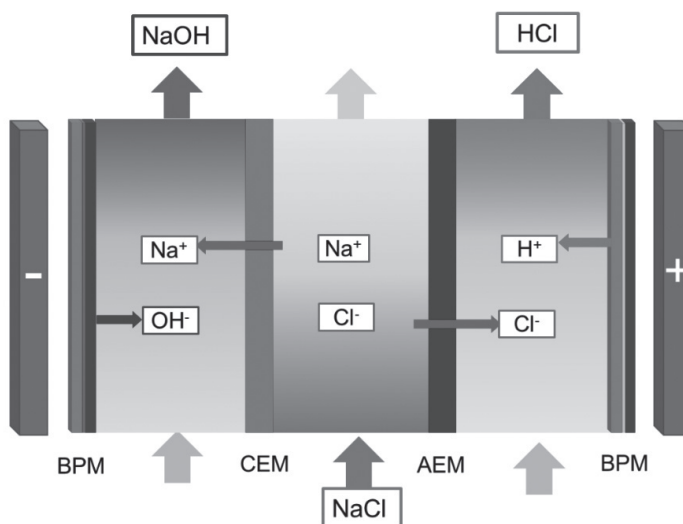


図11 3室型BPED法による塩NaClからの塩基NaOHと酸HClの再生法の概念図
BPM（バイポーラ膜）、AEM（陰イオン交換膜）、CEM（陽イオン交換膜）

(5) 本方法の特徴と今後の課題

本方法のBPED法によるCO₂炭酸塩化固定化法は、以下のような特徴を有する。

- ① 排ガスからのCO₂分離を必要としないため、大気中のCO₂の直接回収（DAC, Direct Air

Capture) も含め広範囲の CO₂ 源に適用可能である。

- ② 4つのステップはすべて常温、常圧で運転可能である。また、BPED 法による酸塩基再生は、平衡状態に近い条件で運転することができるため、酸塩基再生のエネルギー消費を大幅に低減することが可能である。また、BPEDに必要な直流電力は、太陽光発電などの再生可能エネルギーの直接利用が可能である。
- ③ 廃コンクリート以外の様々な含カルシウム、マグネシウム廃棄物、たとえば鉄鋼スラグや石灰炭灰など、あるいは塩基性岩石に適用可能である。その場合、CO₂固定化ポテンシャルが拡大可能となる。
- ④ 各ステップは分離されているため、別々の場所でそれぞれのステップを実施することも可能である。これにより、敷地や原料調達、輸送コスト、エネルギー消費を最小限に抑えるような最適配置が可能になる。
- ⑤ CO₂排出削減に加えて、産業廃棄物である廃コンクリートのリサイクルプロセスとしても位置付けることができる。廃コンクリートによる CO₂の固定化ポテンシャルは年間600万トン程度であるが、現状は、コンクリート廃材のほぼ全量が粉砕、分別、分級ののちリサイクルコンクリート (RC, recycled concrete) として路盤材に利用されている²⁸。一方、コンクリートに用いる骨材資源の不足が深刻であり、コンクリート廃材から骨材を再生する技術開発が進められ、すでに一部商業化もされている。廃コンクリートを再生骨材として利用するには、吸水率の問題がある。骨材表面に付着しているセメント成分は吸水率を増加させるため、再生骨材 (特に高品質 (H) の再生骨材) とするには、セメント成分を全て除去する必要がある。そのため、実際は再生骨材の使用はほとんど行われていない。元来、コンクリートの1/3はセメント分であるため、コンクリート廃材を再生骨材の原料という観点から見るとセメント分は余分な成分であるので、本法のようなセメント分を除去する処理法は、再生骨材の製造法としても利用可能であると考えられる。もちろん、酸によってセメント分を抽出した残渣を骨材としてそのまま利用することは困難であると考えられるが、洗浄などの適切な処理を行うことで高品位の再生骨材を供給することが可能になるものと期待される。このように、本手法を従来のコンクリートリサイクルのサプライチェーンに組み込むことにより、CO₂削減も含めてより効率的な廃コンクリートの処理が可能になるものと考えられる。
- ⑥ 炭酸塩化反応によって生成する炭酸カルシウムの用途は広範にわたる。また、高純度で均一粒径の炭酸カルシウムは高価値である。このような炭酸カルシウムは、紙、プラスチックへの添加物などとしての利用が期待できる。一方、低品質のものもセメント原料として利用することが可能である。いずれにせよ、本プロセスで製造される炭酸カルシウムは、排ガス中の CO₂の固定化を用いて製造している点で、石灰石由来のものとは異なり、カーボンリサイクル、あるいはカーボンオフセットに資するものと考えられる。

V. おわりに

BPED 法による酸塩基再生を適用した炭酸塩化による CO₂固定法について紹介した。本方法は、排ガス中あるいは大気中の CO₂を廃コンクリートなどの廃棄物中のカルシウム分と反応させ、炭酸カルシウムとして固定する方法である。CO₂とカルシウムによる炭酸塩化反応は、岩石の化学的風化作用と類似のであるが、本方法はこれを加速化することで実用的な二酸化炭素削減が可能とするものである。

利益相反について

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

引用文献

- (1) 酒井治孝 2016年『地球学入門 第2版』東海大学出版部.
- (2) W. Seifritz. 1990. "CO₂ disposal by means of silicates." *Nature*, 345:486.
- (3) ピーター・アトキンス 2017年『アトキンス物理化学(上) 第10版』東京化学同人.
- (4) Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2005. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge.
- (5) 石灰石鉱業協会ホームページ <https://www.limestone.gr.jp/introduction/qa.htm> 2022年9月30日アクセス
- (6) 日本石灰協会ホームページ <http://www.jpplime.com/katuyou/katuyou01.html> 2022年9月30日アクセス
- (7) W. Liu, L. Teng, S. Rohani, Z. Qin, B. Zhao, C. C. Xu, S. Ren, Q. Liu, B. Liang. 2021. "CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments." *Chemical Engineering Journal*, 416:129093.
- (8) K. Armstrong *et al.* 2021. "Accelerated mineralization: general discussion." *Faraday Discuss.*, 230:213-226.
- (9) N. Czaplicka, D. Konopacka-Lyskawa. 2020. "Utilization of Gaseous Carbon Dioxide and Industrial Ca-Rich Waste for Calcium Carbonate Precipitation: A Review." *Energies*, 13, 6239:1-26.
- (10) W.K. O'Connor, *et al.* 2002. "Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products." *Miner Metal Process*, 19:95-101.
- (11) P. Nielsen, *et al.* 2020. "Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO₂ pressure – microstructure and strength development." *Journal of CO₂ Utilization*, 36:124-134.
- (12) S. Kwon, *et al.* 2011. "Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine." *Journal of Environmental Science*, 3:1233-1239.
- (13) Kakizawa, M., *et al.* 2001. "A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid." *Energy*, 26:341-354.
- (14) A.A. Park, *et al.* 2004. "CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process." *Chemical Engineering Science*, 59:5241-5247.
- (15) G.L.A. Arce, *et al.* 2017. "Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO₂ mineral carbonation." *Hydrometallurgy*, 169:142-151.
- (16) S. Khan, S., *et al.* 2021. "Mineral carbonation for serpentine mitigation in nickel processing: a step towards industrial carbon capture and storage." *Faraday Discuss*, 230:172.
- (17) S. Kodama *et al.* 2008. "Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution." *Energy*, 33:776-784.

- (18) 環境省、国立環境研究所、<https://www.env.go.jp/content/900518857.pdf> 2022年9月30日アクセス
- (19) F. J. R. Meysman and F. Montserrat. 2017. "Negative CO₂ emissions via enhanced silicate weathering in coastal environments." *Biology Letters*, 13:1-7.
- (20) D. J. Beerling, *et al.* 2020. "Potential for large-scale CO₂ removal via enhanced rock weathering with croplands." *Nature*, 583:242-248.
- (21) 番場猛夫、針谷 宥 1979年「北海道のかんらん岩、じゃ紋岩資源とその利用」『石膏と石灰』163:253-258.
- (22) NEDO「次世代火力発電等技術開発 次世代火力発電技術推進事業 CO₂排出削減のための要素技術開発」NEDO 2018年度～2019年度成果報告書, 2019.
- (23) 国土交通省 <https://www.mlit.go.jp/policy/shingikai/content/001361657.pdf> 2022年9月30日アクセス
- (24) T. Chen, X. Gao, L. Qin. 2019. "Mathematical modeling of accelerated carbonation curing of Portland cement paste at early age." *Cement Concrete Research*, 120:187-197.
- (25) B.J. Zhan, D.X. Xuan, C.S. Poon, C.J. Shi. 2019. "Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime." *Cement and Concrete Composites*, 97:78-88.
- (26) B. Šavija, M. Luković. 2016. "Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities." *Constr. Build. Mater*, 117:285–301.
- (27) D. Shuto, *et al.* 2014. "A CO₂ fixation process with waste cement powder via regeneration of alkali and acid by electrodialysis." *RSC Advances*, 4, 19778.
- (28) K. Katsuyama, A. Yamasaki, A. Iizuka A, M. Fujii, K. Kumagai, Y. Yanagisawa. 2005. "Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂." *Environmental Progress*, 24:162-170.
- (29) Shuto D., *et al.* 2015. "CO₂ Fixation Process with Waste Cement Powder via Regeneration of Alkali and Acid by Electrodialysis: Effect of Operation Conditions." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54:6569–6577
- (30) Tanaka, Yoshinobu. 2015. *Ion Exchange Membranes*, Elsevier.
- (31) 国立環境研究所 <https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=68> 2022年9月29日アクセス

コンクリートスラッジを用いた炭酸塩鉱物化およびその利活用 ～エコタンカル®、PAdeCS®～

Mineral Carbonation of Concrete Sludge and Utilization of the Products: Ecotankaru® and PAdeCS®

佐々木 猛*, 八木 利之*
Takeshi Sasaki and Toshiyuki Yagi

Abstract

Nippon Concrete Industries, Co. Ltd. has a collaborative work with the University of Tokyo, Tohoku University and Seikei University on the development of a novel mineral carbonation process using concrete sludge under the financial support by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), and Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism of the Japanese government. Concrete sludge is a waste of fresh concrete, which is disposed of after filtration and neutralization. To reduce the cost for the waste treatment, we developed a new process to utilize the concrete sludge, where concrete sludge is converted to calcium carbonate (ECOTANKARU) and PAdeCS (Phosphorous adsorbent derived from Concrete sludge) by using water and flue gas containing CO₂. The obtained calcium carbonate is highly valuable with high purity (> 95%) and can be used for a wide range of fields. PAdeCS is a material which can be used as a material for recovering phosphorous from sewage water in the form of hydroxyapatite (HAP) and removing toxic substances in water such as arsenic, lead, boron.

I. 背景

現在、コンクリート二次製品工場や生コン工場では、コンクリート製品の製造時に大量に発生するコンクリートスラッジが産業廃棄物として処分されており、その有効な利活用を求める声があがっている。

一方で、地球温暖化の原因となるCO₂の排出量削減は、2015年9月に国連で採択された「持続可能な開発目標 (SDGs)」達成のためにも世界的に取り組むべき喫緊の課題となっている。2015年にパリにおいて開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議 (COP21) では、新たな法的枠組みとなるパリ協定が採択された。パリ協定では、気候変動枠組条約に加盟する196ヵ国すべての国が削減目標、行動をすることが義務付けられ、わが国は2030年までに2013年比温室

* 日本コンクリート工業株式会社 環境・エネルギー事業部 Nippon Concrete Industries, Co. Ltd

効果ガスの排出を26%削減することが義務付けられた。2020年10月に政府から「2050年までにCO₂排出量を実質ゼロ（カーボンニュートラル）」にする宣言がなされて以降、国内における脱炭素の取り組みはより加速している。現在、ニュースや経済雑誌を見渡せば、“脱炭素”、“カーボンニュートラル”のキーワードを見かける機会が多く、企業がCO₂排出削減にどれだけ貢献できるかが企業価値の一つになりつつある。

CO₂の排出削減技術の1つとして、排ガスあるいは大気中のCO₂から分離、回収したCO₂を固定し、利活用するCCU（Carbon Capture and Utilization）技術が注目を集めている。日本においても、経済産業省にてカーボンリサイクル室が2019年2月に設置され、同技術の普及・促進が期待されている。

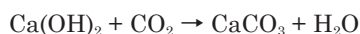
日本コンクリート工業(株)はCO₂を固定させる材料として、コンクリートスラッジに着目し、産学連携で炭酸塩鉱物化および利活用技術（Mineral Carbon Capture and Utilization technology；MCC&U®）の開発を実施し、軽質炭酸カルシウム（エコタンカル®）の製造（図1）に成功した。本稿では、CO₂の炭酸塩鉱物化及び利活用の実例として、エコタンカル及び同時に発生するPAdeCS®の製造及びその利活用について述べる。



図1 エコタンカル®（軽質炭酸カルシウム）

II. 炭酸カルシウムの種類について¹⁾

炭酸カルシウムはその製造方法によって、重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムに分類される（図2）。重質炭酸カルシウムは、天然の石灰岩を掘削し、破碎や粉砕をすることで製造されるものである。コンクリート製品メーカーでは、一般的にコンクリート製品の材料に重質炭酸カルシウムを使用することが多い。一方、軽質炭酸カルシウムは飽和水酸化カルシウム水溶液にCO₂を吹き込むことで、化学反応を起こさせることで製造されるものである。



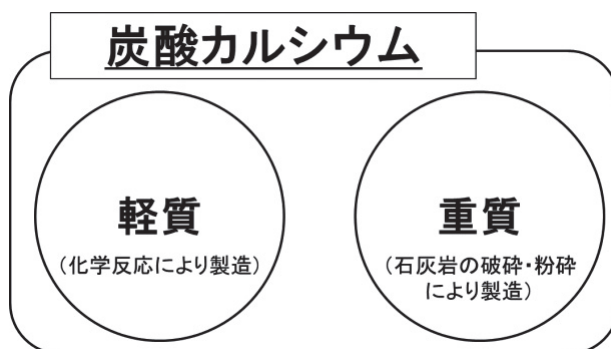


図2 炭酸カルシウムの種類 軽質および重質炭酸カルシウム

これは理科の授業で、石灰水 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液) にストローで息を吹きかけることで水が白く濁るのは、上の反応によって軽質炭酸カルシウムが生成される反応と同じである。軽質炭酸カルシウムはその粒子径や純度などの品質にもよるが、一般に重質炭酸カルシウムよりも高価であり、薬品や食品添加物等で使用されることが多い。日本コンクリート工業ではコンクリート製品の製造時に発生する未利用資源であるコンクリートスラッジとボイラー排ガスに含まれる CO_2 を軽質炭酸カルシウム（エコタンカル）の製造原料とすることを考えた。

Ⅲ. エコタンカルの原料

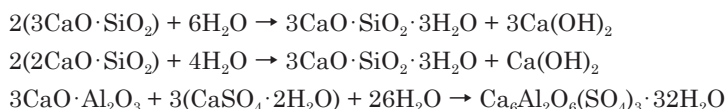
上に述べたように、エコタンカルの原料はコンクリートスラッジとボイラー排ガスからの CO_2 である。以下にこれらについて述べる。

1 コンクリートスラッジ

コンクリートスラッジとは、レディーミクストコンクリート工場（以下、生コン工場）やコンクリート製品製造工場等で発生する余剰なフレッシュコンクリート（生コンクリート）に由来する廃棄物の総称である。コンクリートスラッジの主な発生源は以下の3つである。

- A) 生コン工場にて発生する残コンあるいは戻りコン
- B) コンクリート製品製造工場で発生する残コン
- C) コンクリートアジテータ車やミキサ等の洗い水

残コンは工事現場で余った生コンを指し、戻りコンは発注したもののアジテータ車（ミキサー車）から荷卸ろしせず返品（契約取消し）された生コンを指す。A) の残コン、戻りコンの発生量は、地域差はあるが、生コン使用量の約3～5%²⁾とされており、日本国内での生コン出荷量から年間300万トン程度のコンクリートスラッジが発生しているものと推定される。図3に、コンクリート製品製造工場で発生したコンクリートスラッジを示す。コンクリートスラッジは、生コンクリート由来であるため、その原料である骨材（細骨材としての砂、粗骨材としての砂利）、セメント水和物、水を含む。このうち、セメントは、製造時から水和反応が進行し、セメント中のカルシウム分やケイ素分と水から水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) などが生成する。



その結果、コンクリートスラッジはpHが12以上の強アルカリ性を示すスラリーとなる。また、セメントにはカルシウム分が30%程度含まれており、骨材との配合比を考慮すると、コンクリートスラッジ中の固形分にはカルシウム分は10%含まれることになる。また、水酸化カルシウムは2.で述べたように、 CO_2 ガスと容易に反応して炭酸カルシウムを生成する、

現状では、コンクリートスラッジは、フィルタープレスを用いて固液分離を行ったのち、固形分は産業廃棄物として処分、また液体分は強アルカリ性のため硫酸等によって中和処理を行った後、河川等に放流する処理が一般的であり、再資源化は全く行われていない。コンクリート業界においては、コンクリートスラッジの処理がコスト面、環境面から大きな問題になっているのが現状である。上に述べたように、コンクリートスラッジは強アルカリ性でかつカルシウムを豊富に含むため、炭酸カルシウムの製造原料として適しているものと考えられる。

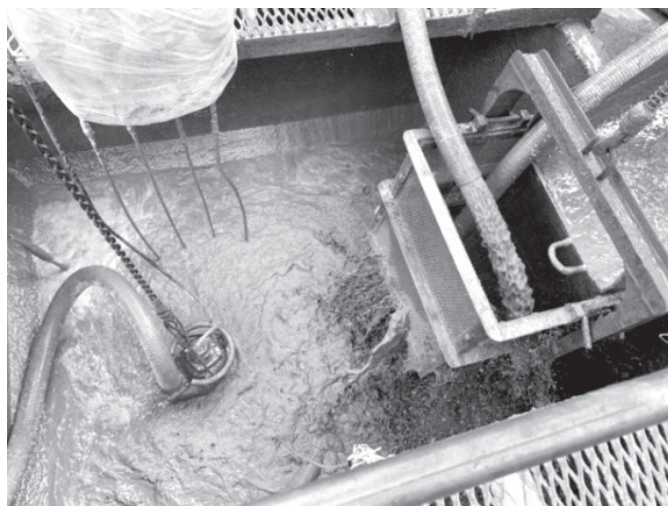


図3 コンクリート製品製造工場で発生するコンクリートスラッジ

2 CO_2 発生源

コンクリート製品の製造現場では、早期にコンクリートの強度を発現させ、製造サイクルを効率化するために、ボイラーからの水蒸気を用いた蒸気養生が行われる（図4）。ボイラーでは、重油もしくは都市ガスを燃焼させており、その排ガス中には10%程度の CO_2 が含まれる。日本コンクリート工業の川島工場では、コンクリート製品製造に伴うコンクリートスラッジが発生しており、さらに蒸気養生のためのボイラーも設置されている。そのため、工場敷地内で炭酸カルシウムを製造する原料が同時に得られる環境にある。そこで、日本コンクリート工業では、残コンであるコンクリートスラッジとボイラー排ガスからの CO_2 を利用して、炭酸カルシウム製造を行うプロセスを開発した。すなわち、コンクリートスラッジと排ガス中の CO_2 を“未利用資源”と位置付け、これらの未利用資源から有用な化学材料である炭酸カルシウム（エコタンカル）を製造する技術を開発した。これによって、コンクリートスラッジ中のカルシウムを炭酸塩



図4 ボイラーの燃焼排ガスの排出煙突

として固定化し、さらにその生成物を利活用する、「炭酸塩鉱物化及びその利活用」プロセスとして実用化を行った。なお、「炭酸塩鉱物化及びその利活用」は、Mineral Carbon Capture and Utilization であり、略称してMCC&Uと呼ぶ。

IV. コンクリートスラッジを用いた炭酸塩鉱物化技術³⁾

コンクリートスラッジでは、水和反応によってセメント分の固化が進行するため、コンクリートスラッジの処理ではまず、固化を防ぐことが必要である。また、コンクリートスラッジに直接CO₂を吹き込んでも炭酸カルシウムは生成するが、骨材成分やセメント分が固相として共存するため、高純度の炭酸カルシウムを得ることができない。そこでまず、コンクリートスラッジに大量の水を加えることで(水希釈)固液比S/Lを低下させ、その後フィルタープレスで固液分離を行う。固液分離後、液体成分にボイラー排ガスを直接吹き込み、これによって炭酸カルシウムが生成する。固液分離後の固体分は破碎などの処理を行う。製造フローを図5に示す。プロセスの特徴は、ボイラー排ガスを直接利用することであり、通常のCCUで行われているような排ガスからのCO₂分離、回収を行う必要がないことである。排ガスからのCO₂分離は、エネルギー的にも、またコスト的にもCCU全体の大きな割合を占めることが知られており、CCU普及のための大きな障害となっている。本方法は、CO₂の分離、回収を必要としないため、コスト的にも、またCO₂削減量の面からも優れた方法であると考えられる。また、原料となるのは全て工場内の廃棄物(未利用資源)であり、廃棄物から炭酸カルシウムという有価物を生み出していることも大きな特徴である。

- ① コンクリートスラッジを一度貯留槽で受け、溶出槽にて水希釈する
- ② 水希釈されたコンクリートスラッジをフィルタープレスにて固液分離処理する
- ③ 固液分離処理後の液体分にボイラーの排気ガス中のCO₂を吹き込み、炭酸カルシウムを生成させる
- ④ 固液分離処理後の固形分は破碎等の加工処理を行う

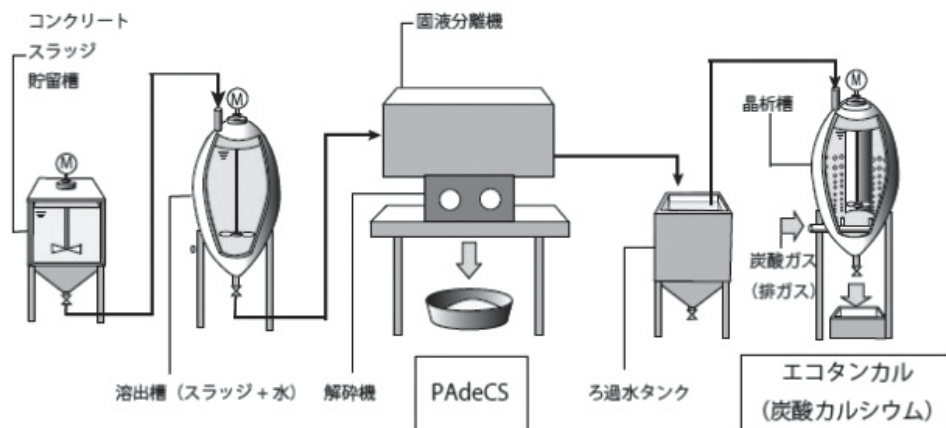


図5 コンクリートスラッジの炭酸塩鉍化物化技術のフロー図

V. CO₂固定量とエコタンカルの性質

1 CO₂固定量について

エコタンカル (CaCO₃ 100%とする) 1トンを製造した際のCO₂固定量は、炭酸カルシウムとして固定されたCO₂量から、製造時に発生するCO₂量を差し引くことで求めることができる。炭酸カルシウム 1 tに固定できるCO₂は $1000 \text{ kg} \times 44.0 / 100.0 = 440 \text{ kg}$ である。エコタンカル 1 t製造に必要な消費電力由来のCO₂排出量は約 50 kgと試算されているため⁴⁾、正味のCO₂固定量は $440 \text{ kg} - 50 \text{ kg} = 390 \text{ kg/t-CaCO}_3$ である。

2 エコタンカルの物性と品質

表1に現在製造しているエコタンカルの諸物性を示した。体積基準の平均粒子径は約 30～40 μmであり、ブレン値は約 3,000～4,000 cm²/gである。また、CaCO₃含有率(純度)は95%以上、白色度95%の、高純度炭酸カルシウムである。なお、市販の軽質炭酸カルシウムの粒子径は、粒度調整によりより微細な粒径0.1 μm前後のものも存在する。このような粒度調整や品質管理

表1 エコタンカルの物性

項目	数値	測定方法
粒度 (平均体積粒子径 MV)	約 30～40 μm	レーザ回折・散乱法粒子径分布測定
白色度	約 95%	ハンター白色度 (JIS P 8123:1961)
容積重量	約 0.5 kg/L	—
BET 比表面積	約 5.0 m ² /g	窒素吸着法による
ブレン値	約 3,000～4,000 cm ² /g	JIS R 5201:1997
全アルカリ	0.05%以下	JIS R 5202:2015
塩化物イオン	0.005%以下	JIS R 5202:2015
CaCO ₃ 含有率	95%以上	JIS K 8617

(乾燥、粉碎など)のエネルギー消費に伴うCO₂の排出量増加が懸念される。エコタンカルは出来るだけ製造したままの状態である「出来成り」の形で利用することがCO₂固定量の観点からは望ましい。

VI. エコタンカルの用途展開⁵⁾

エコタンカルを以下のような用途として以下のものが考えられる。

(1) コンクリート製品への適用

エコタンカルおよび高炉スラグ微粉末を日本コンクリート工業の自社製品の既製コンクリート(PHC)杭に適用し、環境負荷を低減した杭である「G-ONAパイル」を製造している。当該杭がJIS規格の曲げ耐力を満たしていることを確認している。また、G-ONAパイルは同型の杭と比べて、1本分当りの材料に起因するCO₂を、約40%削減できることが試算によってわかっている。

(2) アルミリサイクル工場への適用

アルミリサイクル工場において、排煙脱硫剤およびアルミ用の型枠の離型材の一部として使用されている。従来はどちらも重質炭酸カルシウムが使用されていたが、環境配慮の側面からエコタンカルに転換した。

(3) 土木分野への適用拡大

従来の軽質炭酸カルシウムの代替品として高流動コンクリートの混和材として、プレキャスト製品および生コン工場への適用が考えられる。また、トンネル用吹付けコンクリートやダム用コンクリートに細骨材の微粒分として、フレッシュコンクリートの性状改善のための添加が考えられる。アスファルト舗装用に用いられる天然石灰石微粉末(年間170万tを超える⁶⁾)の代替品としての利用が期待される。このように、土木分野への適用は広範囲にわたり、また需要量も大きいため、今後有望な適用先であると考えられる。日本コンクリート工業においても、自社製品への適用による、低環境負荷製品のラインナップを増やす予定である。

VII. PAdeCS[®]

コンクリートスラッジからのエコタンカル製造過程(図5)において、固液分離後に得られる固形分(図6)は一定量のカルシウム分を含み、自然乾燥後に環境浄化材PAdeCS(Phosphorous Adsorbent derived from Concrete Sludge: 図7)として利用可能である。コンクリートスラッジから生成されるエコタンカルに比べて固形分量は50~100倍程度になるため、その有効利用はコンクリートスラッジの完全なリサイクルには不可欠であると考えられる。表2にPAdeCSの元素組成を示す。カルシウム分が28.9%含まれており、コンクリートスラッジの加水処理後かなりの割合のカルシウム分が残存していることがわかる。PAdeCSの用途としては、豊富なカルシウム分を利用した排水中のリン吸着・除去剤としての利用^{7)~9)}、排水中のホウ素¹⁰⁾やヒ素除去¹¹⁾、あるいは、酸性水の中和などの水処理¹²⁾、調湿、脱臭、消毒などが挙げられる。



図6 フィルタープレスで固液分離した固形分



図7 PAdeCS®

表2 PAdeCSの化学組成

元素	wt%
Ca	28.9
Si	8.9
Al	2.4
S	2.3
Fe	1.6

1 排水中のリン除去⁷⁾⁻⁹⁾

下水処理場では、生活排水や汚水を受け入れ、そこに含まれる窒素分、リン分を微生物を利用して除去、浄化したのち河川や海に放流している（活性汚泥法）（図8）。活性汚泥槽では微生物が窒素分やリン分を取り込み、その後汚泥分離槽で固形物（汚泥）と浄水に固液分離され、浄水は放流される。固液分離された汚泥はさらにフィルタープレス等により水分が除去され、固形分は乾燥後、焼却処分される。除去された水分はリンを高濃度（100 ppm程度）で含み、汚泥返送水として活性汚泥槽に返送される。この汚泥返送水に対して、PAdeCSを適用することにより、以下の反応式に従って溶存リン分がヒドロキシアパタイト（HAP）として析出、回収できる。



反応式から、HAPの生成には、カルシウムイオン Ca^{2+} と水酸化物イオン OH^- が厘差イオン PO_4^{3-} と反応する必要がある。PAdeCSはこれらのイオンを豊富に含むことから、リン酸回収に適した材料であるといえる。また、固形分がHAP沈殿の種結晶としても働くことが期待できる。図9はPAdeCSによる水中リン除去実験の結果である。リン濃度は100 mg/Lから短時間で1 mg/Lまで急速に低下し、PAdeCSは極めて優れたリン除去剤であるといえる。

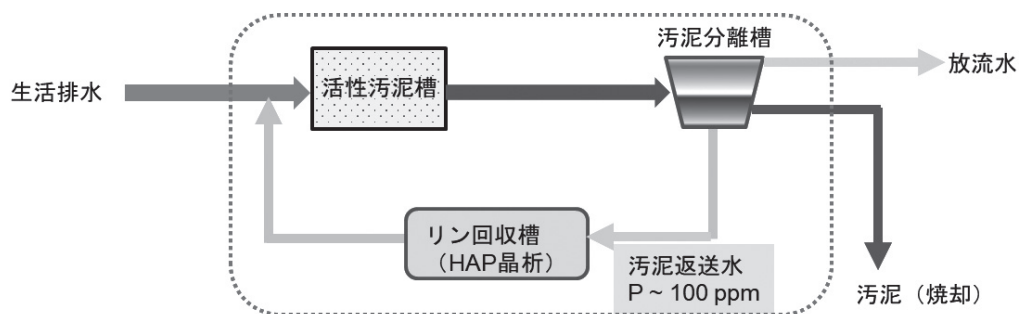


図8 下水処理場における活性汚泥法による水処理のフロー

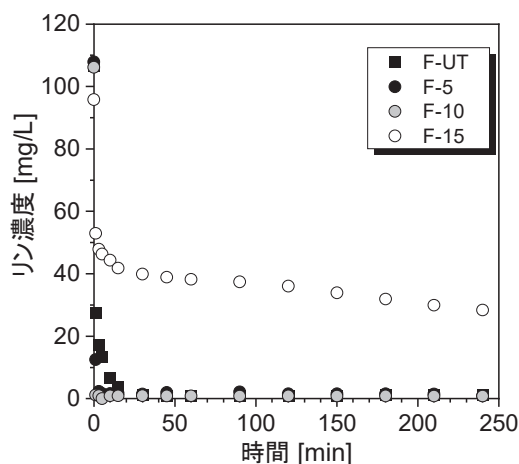


図9 PAdeCSによるリン除去（熱処理済み）

VIII. まとめ

コンクリートスラッジという廃棄物の処理あるいは未利用資源の有効利用法として、エコタンカルとPAdeCSの製造プロセスを開発した。さらにエコタンカルは、排ガス中のCO₂を炭酸塩として固定した材料である。エコタンカルは、高品質な炭酸カルシウムであり、様々な工業的な用途での使用が期待される。本手法は、炭酸塩鉱物化及びその利活用（MCC&U）技術の一つとして地球温暖化、あるいは脱炭素に貢献するとともに、産業廃棄物の処理費及び中和に使用する薬剤のコスト削減、廃棄量の低減を可能にするものである。また、エコタンカル等の利活用は地産地消を基本とするコンクリート業界のモットーとも合致している。本技術を広く普及させ、地球環境を護る技術として社会貢献につなげていくことが期待される。

利益相反について

本研究は、以下の助成金にて実施されました。

NEDO（平成20年度）「大学発事業創出実用化研究開発事業」

国土交通省（平成22、23年度）「住宅・建築関連先導技術開発助成事業」

同（平成25～27年度）「住宅・建築関連先導技術開発助成事業／住宅・建築物技術高度化事業」

同（平成28、29年度）「住宅・建築物技術高度化事業」

引用文献

- 1) 長谷川博 1973年「軽質および極微細炭酸カルシウム工業の現状」『石膏と石灰』122:33-41.
- 2) 一般社団法人 生コン・残コンソリューション技術研究会（RRCS）ホームページ
<http://glivey.moon.bindcloud.jp/>
- 3) 佐々木猛, 八木利之 2021年「エコタンカル CO₂を原料とした環境にやさしい軽質炭酸カルシウム」『土木施工』62:87-90.
- 4) A. Iizuka, T. Sasaki, M. Honma, H. Yoshida, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa, A. Yamasaki. 2017. "Pilot-scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant and Simultaneous Production of Calcium Carbonate." *Chemical Engineering Communications*, 204:79-85.
- 5) 佐々木猛, 八木利之 2022年「エコタンカル®（軽質炭酸カルシウム）とその可能性」『セメント・コンクリート』900:58-63.
- 6) (社)日本材料学会編：コンクリート混和材料ハンドブック, p. 390, NTS, 2004
- 7) T. Sasaki, Y. Sakai, A. Iizuka, T. Nakae, S. Kato, T. Kojima, A. Yamasaki. 2011. "Evaluation of the Capacity of Hydroxyapatite Prepared from Concrete Sludge to Remove Lead from Water." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:9564–9568.
- 8) A. Iizuka, T. Sasaki, T. Hongo, M. Honma, Y. Hayakawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa. 2012. "Phosphorus Adsorbent Derived from Concrete Sludge (PAdeCS) and Its Phosphorus Recovery Performance." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:11266-11273.
- 9) T. Sasaki, A. Iizuka, M. Honma, H. Yoshida, Y. Hayakawa, Y. Yanagisawa, A. Yamasaki.

2014. "A Phosphorus Recovery from Waste Water by a Continuous Flow Type Reactor with Phosphorus Adsorbent Derived from Concrete Sludge (PAdeCS)." *化学工学論文集*, 40:443–448.
- 10) T. Sasaki, Y. Sakai, T. Hongo, A. Iizuka, A. Yamasaki. 2012. "Preparation of a Solid Adsorbent Derived from Concrete Sludge and its Boron Removal Performance." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:5813–5817.
- 11) T. Sasaki, A. Iizuka, A., M. Watanabe, T. Hongo, A. Yamasaki. 2014. "Preparation and Performance of Arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes." *Waste Manag.* 34:1829–1835.
- 12) A. Iizuka, H.J. Ho, T. Sasaki, H. Yoshida, Y. Hayakawa, A. Yamasaki. 2022. "Comparative study of acid mine drainage neutralization by calcium hydroxide and concrete sludge-derived material." *Minerals Engineering*, 188:107819.

中国におけるコンクリート廃棄物及び セメント微粉末を利用した塩類土壤改良評価

Evaluation of Salt-affected Soil Amelioration by Using Waste Concrete and Cement Fine Powder in China

酒井 裕司^{1)*}, 王 昶²⁾
Yuji Sakai^{1)*} and Chang Wang²⁾

Abstract

Salt-affected soils are widespread in countries with arid and semiarid regions, and a decrease in agricultural production due to excessive salts is a very serious problem. In China, we have performed a salt-affected soil amelioration with flue gas desulfurization gypsum (FGDG) since 1996. Otherwise, the accelerating urbanization has led to a large number of demolitions of infrastructures in China. Therefore, the need for the recycling and reuse of not only FGDG but also waste concrete (WC) is a pressing issue. In this study, changes in physicochemical properties in the salt-affected soil amelioration with FGDG, cement fine powder (CFP), and waste concrete particles (WCP) were reported. Two high ESP soils in Yinchuan, China were used in the soil amelioration test. The pH and EC values in CFP and WCPs took a higher value than FGDG, and the order of Ca concentration was FGDG > WCP > CFP. In the soil amelioration tests using CFP and WCPs, salt-affected soil decreased drastically in EC and ESP. Moreover, the CFP and WCPs in different particle diameters based on the 1.0 wt% application rate of FGDG were added to the soil. Soil chemical properties before and after mixing with soil amendments were measured, and their properties were evaluated after 3 weeks and 6 weeks. Consequently, soil EC and ESP decreased drastically in all application tests, but soil pH in CFP and WCPs took a high value. And pH, EC, and ESP after 6 weeks took almost the same value immediately after amelioration. WCPs smaller than 2.0 mm could ameliorate a high ESP soil at a lower application rate compared to larger WCPs. In addition, the increase in hydraulic conductivity due to waste concrete application could be confirmed. These results indicated the effectiveness of waste concrete as salt-affected soil amendments.

¹ 工学院大学先進工学部環境化学科 School of Advanced Engineering, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, Kogakuin University

² 天津科技大学海洋環境学院
College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology

I. 緒言

土壌塩類化は、世界の耕作地域のおよそ4分の1以上に影響を受けており、特に、乾燥地及び半乾燥地では特に影響が拡大し続けている (Qadir et al., 2000)。本稿にて研究対象としている中国では、このような塩類化した土壌の拡大は深刻化しており、例えば、北部、北東部の乾燥地域と半乾燥地域、及び東岸の沿岸地域で約34万 km²と報告され、耕作地の約4分の1に相当する地域で農業生産などに被害を及ぼしている (Wang et al., 2021)。このような塩類集積土壌の約60%は土壌コロイド表面に過剰なナトリウムイオンを含有しており (Qadir and Schubert, 2002)、このような土壌は塩類土壌として分類される。塩類土壌では、土壌中に高濃度に存在するナトリウムイオンが、土壌の化学性と物理性に悪影響を及ぼしている。そのため、改良に際しては土壌中のナトリウム濃度が指標となる。土壌の化学性での指標としては、土壌pH、電気伝導度 (EC)、ESP (交換性ナトリウム率: Exchangeable Sodium Percentage) が、土壌物理性の指標としては透水性などが用いられる (酒井, 2015)。塩類土壌では、灌漑水や地下水に含まれた多量のナトリウムイオンが粘土粒子などの土壌コロイド表面に吸着し、分散した結果、団粒化した粒子構造を形成できなくなる。さらに乾燥地域では水分供給が少ないため塩類集積が促進されるため、ナトリック土層と呼ばれる緻密な硬い層を形成して、通気性、透水性は著しく低下して土壌の物理性も悪化し、水分などによる除塩も困難な状態になる。さらに、多量のナトリウム化合物により土壌塩分濃度が高く、特に、炭酸ナトリウムなどによる土壌pH上昇なども作物生育を阻害する要因である。

このような塩類土壌を改良する方法として、例えば、物理的な改良手法としては、地下水位を低下させる適切な排水システムの導入は効果的で、その他にも、地表面排水や暗渠排水、または土壌表面上に集積した塩類を物理的に排除する方法や大量の水にてリーチングさせる方法などもある。しかし、このような手法は、コストや資源的な面で問題となるケースも多く、一般的には化学的手法を用いる場合が多い。そのような化学的な手法に利用される改良剤として代表的なものに、例えば、石膏がある。石膏中に含有しているカルシウム化合物からのカルシウムイオンが、土壌コロイド表面のナトリウムイオンと交換反応することが、主な改良メカニズムとなる。その結果、土壌粒子の分散と乾燥により生じていたナトリック土層において、ナトリウムを中心とした塩類のリーチングが進行し、土壌化学性の指標である土壌pH、EC、ESPは低下し、さらに、土壌表面のナトリック土層への亀裂が生じることで透水性や通気性が回復し、植生も回復することにより、さらに土壌粒子の団粒構造が復活し改良されることになる (酒井, 2012)。このような土壌改良剤としては、主に天然石膏と工業プロセスなどの副産物として得られた石膏であり、リン酸石膏、石膏ボード、脱硫石膏などが挙げられる (酒井, 2015)。

著者らは、中国において、塩類土壌の改良だけでなく、大気汚染防止技術の導入も背景に、1995年から研究を開始し、中国東北部の遼寧省瀋陽市郊外において、1996年から開始した塩類土壌での改良試験で初の改良成果を公表した (Sakai et al., 2002, Sakai et al., 2004)。その後、共同研究者である中国清華大学の共同研究者らにより、上記以外の地域として、吉林省、内モンゴル自治区、寧夏回族自治区、新疆ウイグル自治区、甘肅省などで合わせて26箇所以上の場所にて改良試験を実施し拡大している (Zhao et al., 2022)。また、筆者らは、廃石膏ボードからの石膏による塩類土壌改良の成果についても報告している (Sakai et al., 2011)。このような農業利用や土壌改良以外、再利用方法としては、建材ボードやセメント原料が主流であり、最近は、中国においても、脱硫石膏の再利用率は約71.3%と高まってきている (MEE, 2019)。

また中国では、近年の急速な都市化などに伴い、建築廃棄物が急増している。2013年におけ

る建築廃棄物の発生量は約10億トン（NDRC, 2014）、他の報告書（CSATICWRI, 2014）では、15億トンから24億トンで、再利用率は5%以下と報告されている。中国での建築廃棄物は、都市の固体廃棄物の30～40%を占めており、そのうちコンクリート廃棄物は約半分を占めている（Zheng et al., 2017）。中国以外での事例であるが、これらのコンクリート廃棄物を粉砕後に路盤材に利用（Singh et al., 2017）、植物へのカルシウムやケイ酸塩のような栄養素の供給として利用されるような例（Yun et al., 2020）も報告されてきている。しかし、コンクリート廃棄物やセメント微粉末の塩類土壌への適用を報告した事例はほとんど無い。

そこで、本稿では、今後の中国における建築廃棄物の有効利用方法の提案として、コンクリート廃棄物とセメント微粉末の塩類土壌改良剤としての有効性を土壌化学性及び土壌物理性の視点から評価した結果を既報（Sakai et al., 2018, Sakai et al., 2022）に基づいて解説する。

II. 実験方法

1 コンクリート廃棄物及びセメント微粉末の特性評価

各種土壌改良剤（セメント微粉末（A）、廃コンクリート（B）（粒径：0.3-1.2 mm）、廃コンクリート（C）（粒径：2.36 mm以下）、廃コンクリート（D）（粒径：4.75 mm以下）、脱硫酸石膏（湿式）（E））（表1）の水溶液（改良剤：水=1:10（重量比））を作製し、6時間後まで1時間振とう（180 rpm）毎にpH、EC、水溶性イオン（Ca, Na, K, Mg）濃度を測定した。なお、pH、ECは、pH、ECメーター（HORIBA, F-55）で、各種イオン濃度はICP-AES（SPS3500UV, SII）にて測定した。

2 塩類土壌改良評価

改良対象とする塩類土壌は、中国寧夏回族自治区銀川市郊外で採取し、SS 1とした。化学性の値（平均値）は、pH=10.2、EC=2.5 dS/m、ESP（交換性ナトリウム率）=53.0%である（表2）。各種改良剤（セメント微粉末（A）、廃コンクリート（B）（粒径：0.3-1.2 mm）、廃コンクリート（C）（粒径：2.36 mm以下）、廃コンクリート（D）（粒径：4.75 mm以下）、脱硫酸石膏（湿式）（E））（表1）を、脱硫酸石膏（E）の施用量0.5 wt%基準で、交換性カルシウム含有量から各々算出された施用量（A：2.0 wt%、B：4.6 wt%、C、D：0.6 wt%）にて施用した改良後土壌のpH、EC、水溶性・交換性イオン（Ca、Na、K、Mg）濃度（土壌：水=1:5（重量比））を測定した。なお、土壌改良試験の振とう条件は、180 rpm、4時間とした。

3 高塩類土壌での施用量及び改良継続性評価

2と同地域の塩類土壌（SS 2）（表2）もSS 1とあわせて検討した。化学性の値（平均値）は、pH=10.1、EC=2.6 dS/m、ESP=66.9%であった（表2）。これらの測定値から、SS 2の方がSS 1よりもESP値が高いため、高塩類集積した土壌とした。2でのSS 1土壌とあわせて、施用量と施用後の継続性について評価した。SS 1へのコンクリート廃棄物F、Gの施用量は、それぞれ、0.33 wt%、0.67 wt%、SS 2へは、それぞれ、1.0 wt%、2.0 wt%とした。2での改良試験同様、施用した改良後土壌のpH、EC、水溶性・交換性イオン（Ca、Na、K、Mg）濃度（土壌：水=1:5（重量比））を測定した。なお、土壌改良試験の振とう条件は、180 rpm、4時間とした。さらに、改良剤の継続性評価のため、3週間後、6週間後の改良土壌におけるpH、EC、ESPを測定した。

4 透水性評価

改良剤施用による飽和透水係数変化を、脱硫石膏（湿式）（E）、廃コンクリート（F）（粒径：0.2-0.6 mm）及び廃コンクリート（G）（粒径：2.0-4.75 mm）（表1）を施用量0.5 wt%、1.0 wt%として円筒サンプラー（100 mL 定積試料容器）を使用して、変水頭法にて測定した（中野ら, 1995）。

表1 各種土壌改良剤の種類

記号	種類
A	セメント微粉末
B	コンクリート廃棄物(粒径: 0.3-1.2 mm)
C	コンクリート廃棄物(粒径: 2.36 mm以下)
D	コンクリート廃棄物(粒径: 4.75 mm以下)
E	脱硫石膏(湿式)
F	コンクリート廃棄物(粒径: 0.2-0.6 mm)
G	コンクリート廃棄物(粒径: 2.0-4.75 mm)

A:コンクリート廃材から骨材を再生した際に発生した微粉末(粒径: $\leq 200\mu\text{m}$), B: 産業廃棄物の中間処理時に発生したコンクリート廃棄物(粒径: $\leq 5\text{ mm}$)から粒径選択(0.3-1.2 mm), D: Bより大粒径のBとは異なるコンクリート廃棄物, C, F, G: Dを粒径別に分類, E: 湿式石灰石膏法(粒径(平均): $72.3\mu\text{m}$)

表2 塩類土壌（SS1, SS2）の改良前の化学性

測定項目	SS 1	SS 2
pH [-]	10.2 $\pm$ 0.1	10.1 $\pm$ 0.0
EC [dS/m]	2.5 $\pm$ 0.2	2.6 $\pm$ 0.0
CEC [cmol/kg]	7.1 $\pm$ 0.4	7.3 $\pm$ 0.3
ESP [%]	53.0 $\pm$ 5.7	66.9 $\pm$ 1.8

III. 結果と考察

1 コンクリート廃棄物及びセメント微粉末における溶出特性評価

コンクリート廃棄物及びセメント微粉末の塩類土壌改良剤としての化学特性を評価するために、1時間後から6時間後まで1時間ごとに経過時間に伴う各種特性（pH、EC、Na濃度、Ca濃度）の変化について評価した（図1～4）。

各溶出液のpH値は、脱硫石膏（E）は7付近の値を示したが、セメント微粉末（A）、各種コンクリート廃棄物（B～D）はすべて脱硫石膏（E）より高い値を示し、それらのpH値は約11～12.6であった（図1）。セメント微粉末（A）よりもコンクリート廃棄物で、BよりもC及びDにて高いpHを示し、CとDでの大粒径まで含む方が、高い値を示した。また、経過時間に伴う変化は、すべての改良剤にてほぼ一定値を示した（図1）。

次に、各溶出液のEC値は、コンクリート廃棄物（C）及びコンクリート廃棄物（D）にて溶出試

験後から上昇する傾向が確認され、経過4時間後からはほぼ一定値を示すように推移した(図2)。その他、セメント微粉末(A)は、脱硫酸石膏(E)と同程度で約2付近の値を示し、コンクリート廃棄物(B)はそれらよりも低い値(約0.6)を示した(図2)。

続いて、それら溶出液中において、土壌改良に影響や効果をもたらすナトリウムとカルシウムの濃度についてそれぞれ検討した(図3, 4)。ナトリウム溶出量の変化では、脱硫酸石膏(E)がほぼすべての経過時間にて最も低濃度(約12~16 ppm)であり、セメント微粉末(A)が最も高濃度(約34~49 ppm)であった。コンクリート廃棄物では、Bの方が、C、Dに比べて低濃度であった(図3)。次に、カルシウム溶出量については、脱硫酸石膏(E)が最も高い値(約670 ppm)を示し、コンクリート廃棄物(B)が最も低い値(約70-90 ppm)であった(図4)。セメント微粉末(A)については、コンクリート廃棄物(B)より少し高い値を示したが、それほど高濃度のカルシウム溶出を確認することはできなかった。それらのA、Bに比べて、コンクリート廃棄物CとDでは、高濃度の溶出を確認できた(図4)。また、溶出量は両者とも、3時間以降にて、ほぼ一定値を取るような傾向が得られた(図4)。

以上より、塩類土壌改良剤として効果が確認できている脱硫酸石膏(E)と比較して、コンクリート廃棄物及びセメント微粉末では、高いpHを示しており、pH矯正効果を期待することは難しいが、土壌改良に有効なカルシウムの溶出量が、塩類化に影響をもたらすナトリウムよりも高濃度に溶出することから、特にカルシウム溶出量の多い、コンクリート廃棄物CとDについては、改良の効果が期待される。また、これら改良剤の経過時間に伴う化学性の溶出挙動から、土壌改良試験では4時間後の化学性を評価することにした。

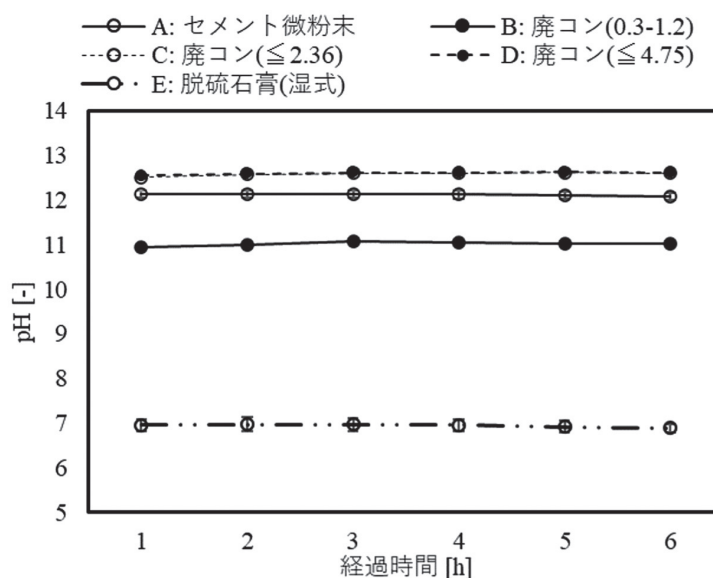


図1 各種改良剤の経過時間に伴う pH 変化

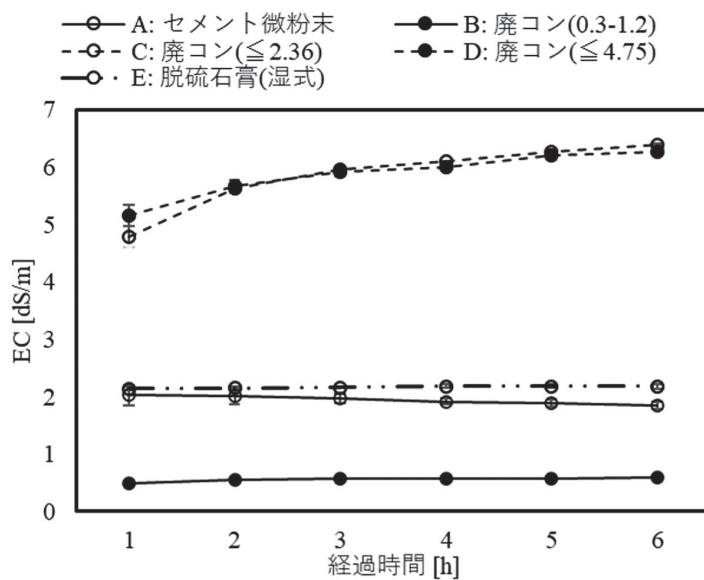


図2 各種改良剤の経過時間に伴う EC 変化

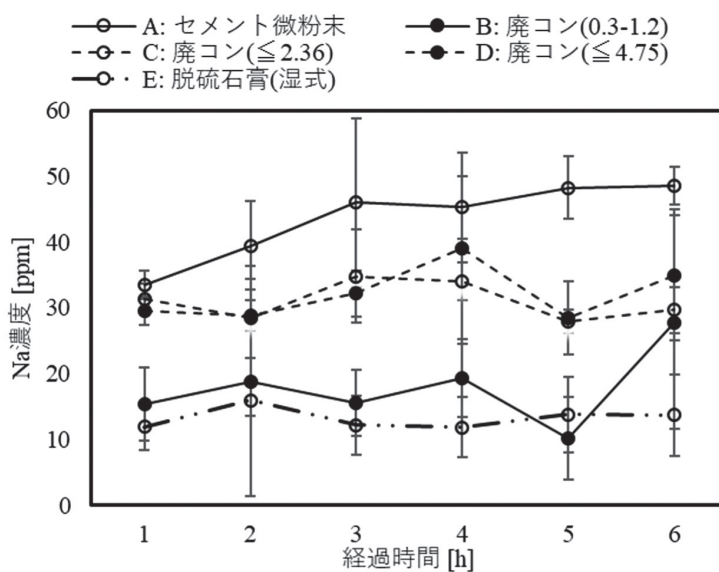


図3 各種改良剤の経過時間に伴う Na 濃度変化

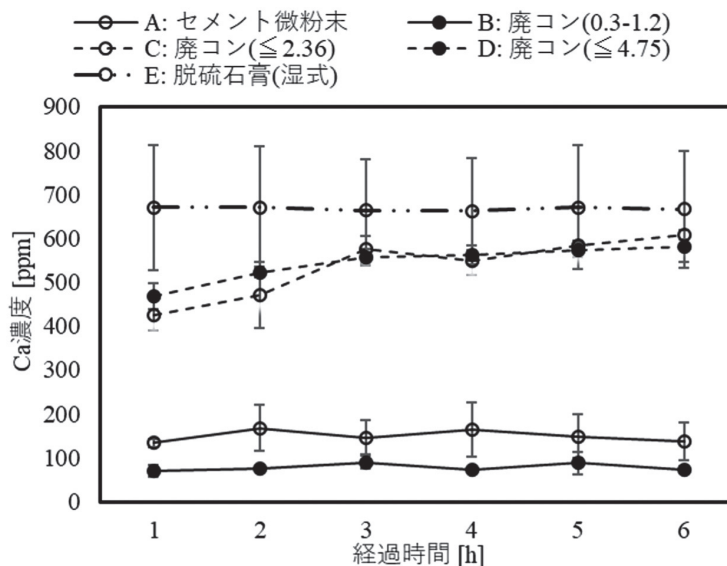


図4 各種改良剤の経過時間に伴うCa濃度変化

2 塩類土壌改良における化学性評価

各種土壌改良剤 (A～E) の溶出挙動評価での結果から、脱硫酸石膏 (E) での施用量 0.5 wt% と同程度のカルシウム溶出量となるように、それぞれ、施用量を、セメント微粉末 (A) では 2.0 wt%、コンクリート廃棄物 (B) では 4.6 wt%、コンクリート廃棄物 (C) とコンクリート廃棄物 (D) では 0.6 wt% とした。また、試験結果の対照試験として、施用無しの結果も検討した。

土壌 pH では、セメント微粉末 (A) では、施用しなかった場合よりも高い pH を示し、コンクリート廃棄物 3 種 (B、C、D) とともに施用無しの場合とほぼ変わらず、pH 矯正効果は確認できなかった。脱硫酸石膏 (E) においては、pH 矯正の効果を確認することができた (図 5)。次に、土壌 EC では、施用無しに比べて、すべての改良剤 (A～E) で大幅な EC 低下の効果を確認できた (図 6)。さらに、改良後土壌の交換性ナトリウム濃度、ESP においても、すべての改良剤 (A～E) で施用無しの対照試験と比較しても、大幅な低下を確認することができた (図 7)。EC、ESP とともに脱硫酸石膏と比較して、どちらも高い値を示しており、同等の改良効果を認めることはできなかったが、コンクリート廃棄物 C では、ESP 値も約 9.9% と、脱硫酸石膏 (E) での約 7.7% と比較すると高いものの、高い改良効果を示した (図 8)。また、改良後土壌の ESP 値では、セメント微粉末 (A)、コンクリート廃棄物 (D) では、約 11～12% の値をとり、改良基準である 15% 以下の値を示した (図 8)。また、コンクリート廃棄物 C の方が、コンクリート廃棄物 (D) よりも改良効果を確認できたことから、小粒径の方が土壌改良効果が高い傾向を確認できた。

以上より、コンクリート廃棄物、セメント微粉末において、脱硫酸石膏よりは土壌化学性における指標である pH では矯正効果を確認することはできなかったが、EC 及び ESP では、土壌改良効果を確認することができ、カルシウム溶出量の多いコンクリート廃棄物で、さらに小粒径の方が、改良効果が高いことがわかった。

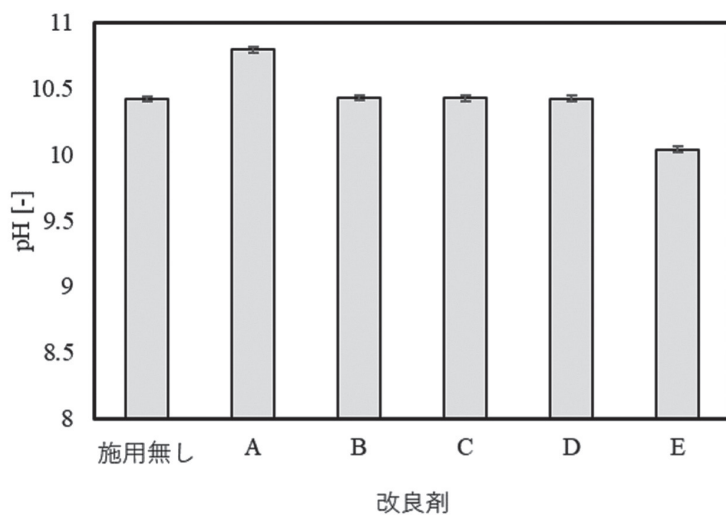


図5 各種改良剤施用による改良後土壌のpH度変化

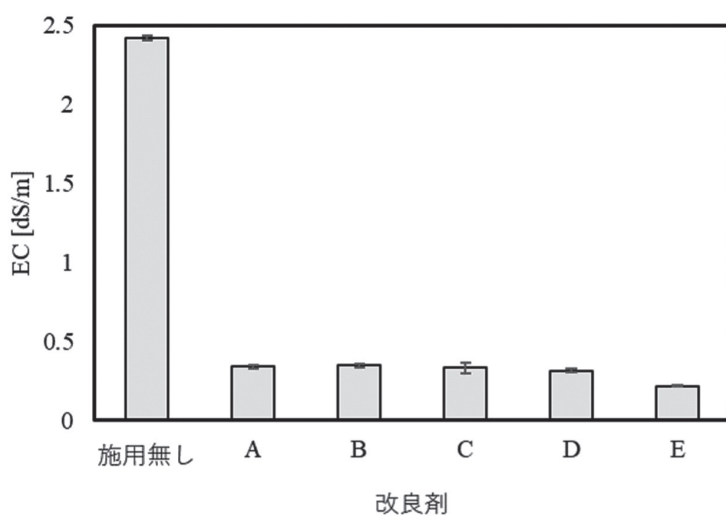


図6 各種改良剤施用による改良後土壌のEC変化

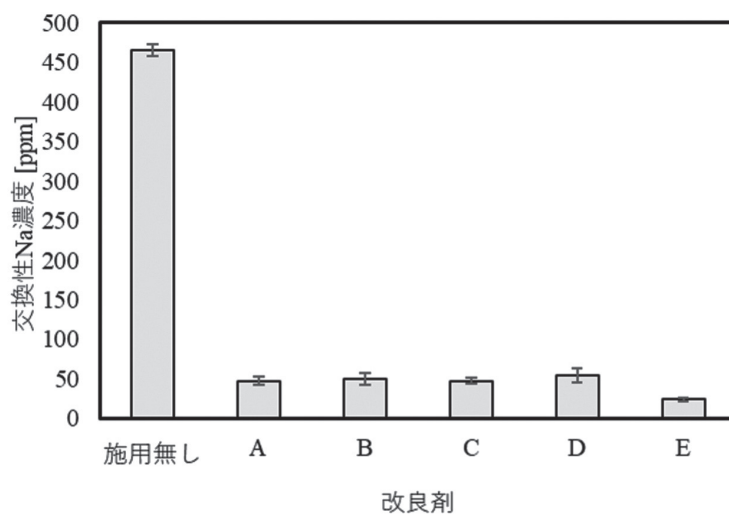


図7 各種改良剤施用による改良後土壌の交換性Na変化

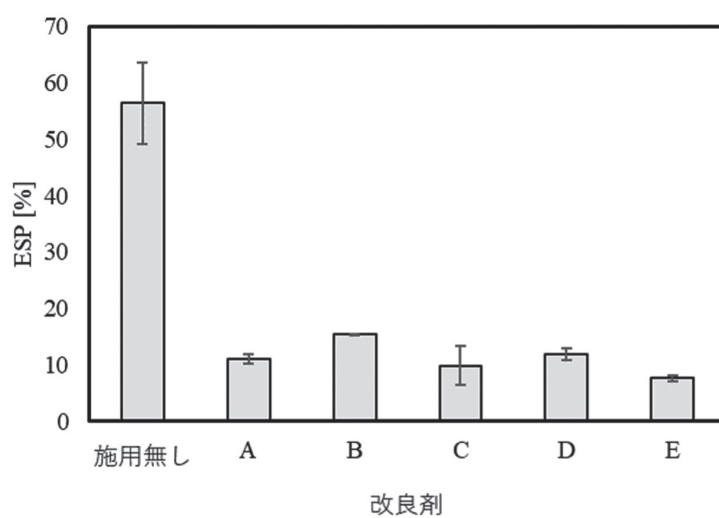


図8 各種改良剤施用による改良後土壌のESP変化

3 高塩類土壌での施用量及び改良継続性評価

塩類土壌2種（SS 1、SS 2）（表2）において、脱硫石膏（E）、コンクリート廃棄物（F）、コンクリート廃棄物（G）を、SS 1に、0.33 wt%、0.67 wt%、SS 2に、1.0 wt%、2.0 wt% 施用した改良後土壌の化学性を評価した。

まず改良後の土壌pHでは、脱硫石膏では、SS 1、SS 2ともに、施用量増加に伴い、pH低下の傾向が確認された（図9）。SS 2においては、2.0 wt% 施用時には、約8.0まで低下するほど改良効果を確認することができた（図9）。しかし、コンクリート廃棄物F、Gともに、施用無しと比較しても、若干のpH上昇が確認され、施用量増加に伴う、顕著な傾向を確認することはできなかった（図9）。

次に、ECにおいては、脱硫石膏E、コンクリート廃棄物F、Gともに、施用無しと比較して、施用に伴う大幅なEC低下を確認することができた（図10）。また、コンクリート廃棄物においては、施用量増加に伴う、EC低下の傾向が確認され、脱硫石膏施用時と比較しても同程度まで低下していることも確認できた（図10）。

そして、ESPでは、EC同様、脱硫石膏E、コンクリート廃棄物F、Gともに、施用無しと比較して、施用に伴う大幅なESP低下を確認することができた（図11）。ただし、脱硫石膏では、SS 1での0.33 wt% 施用以外すべて15%以下まで改良できたが、コンクリート廃棄物では、改良剤FにおけるSS 1での0.67 wt% 施用時以外は、15%よりも高い値を示しており、交換性ナトリウムにおける交換反応が十分ではなかったことが示された。

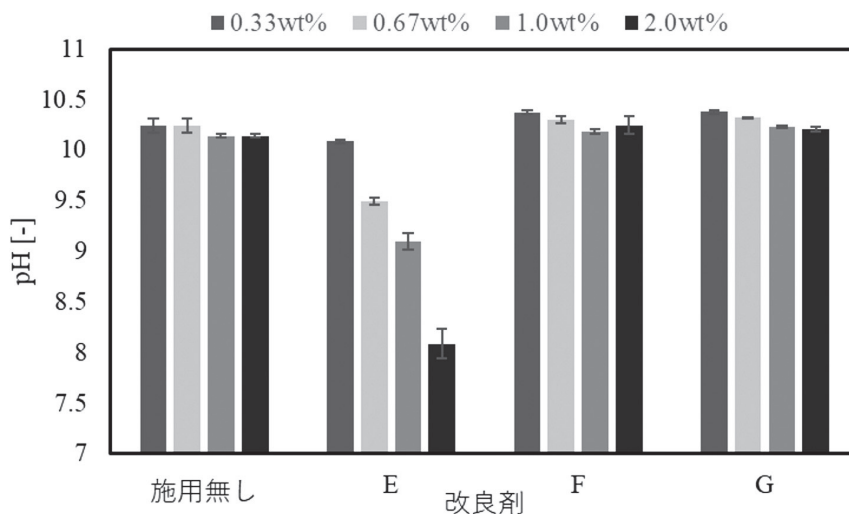


図9 高塩類土壌での改良剤施用後のpH変化

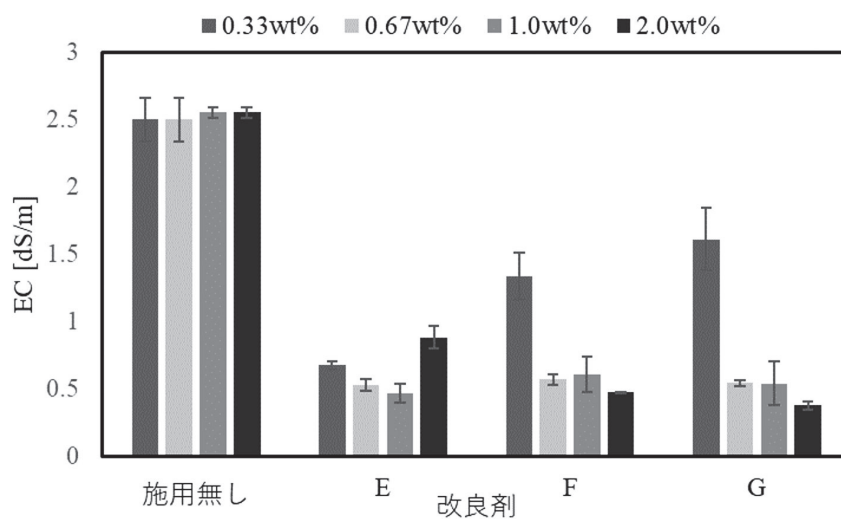


図10 高塩類土壌での改良剤施用後のEC変化

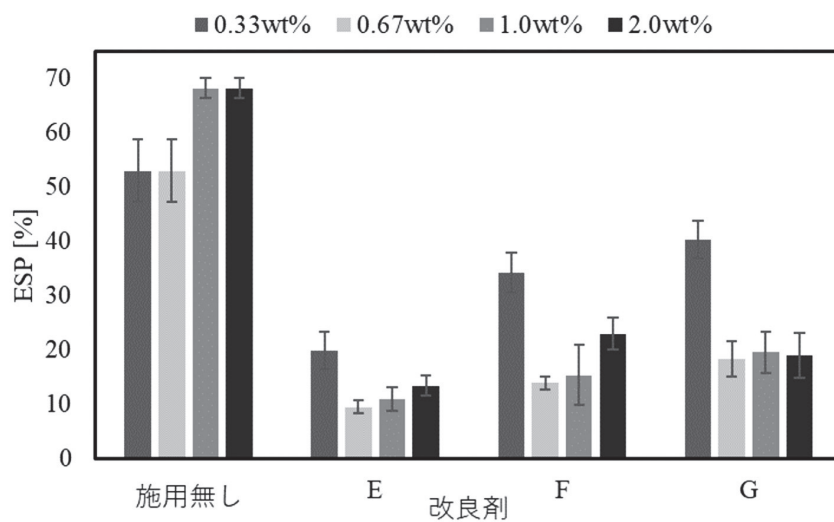


図11 高塩類土壌での改良剤施用後のESP変化

次に、改良剤の継続性において、3週間後、6週間後の化学性（pH、EC、ESP）を評価した。pHにおいては、脱硫石膏では、低下したpH値に変動は確認されたが、低下したpHが維持された（図12）。コンクリート廃棄物では、施用無しと比較して、高い値と低い値が得られ、増減の傾向性は確認されなかったが、pH矯正の効果が継続によりみられることは無かった。次にECでは、すべての改良剤において、低下したECを維持するような傾向が得られた（図13）。そして、ESPでは、すべての改良剤で1.0 wt%施用の3週目で高くなる傾向が得られたが、それ以外では、脱硫石膏においては、15%以下の改良が継続されており、コンクリート廃棄物でも15%よりは高い値であるが、多少の増減はあるものの継続されるような傾向が得られた（図14）。

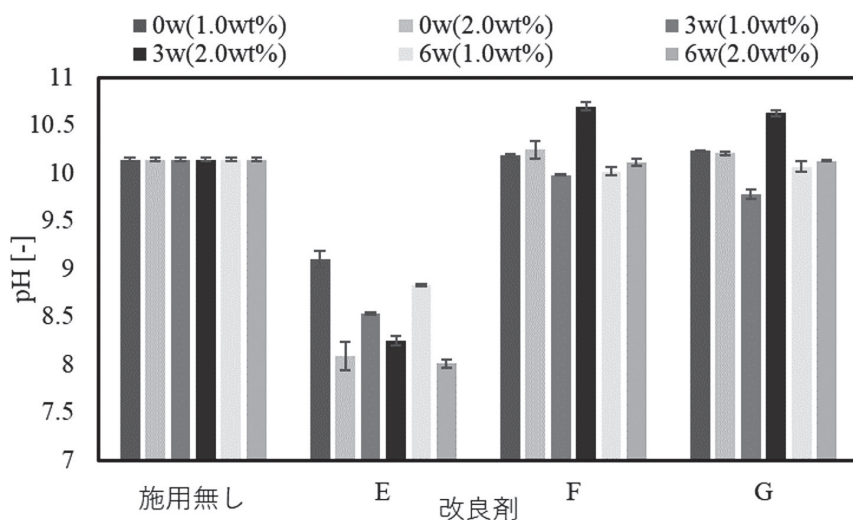


図12 高塩類土壌での改良剤施用後のpHの継続性評価

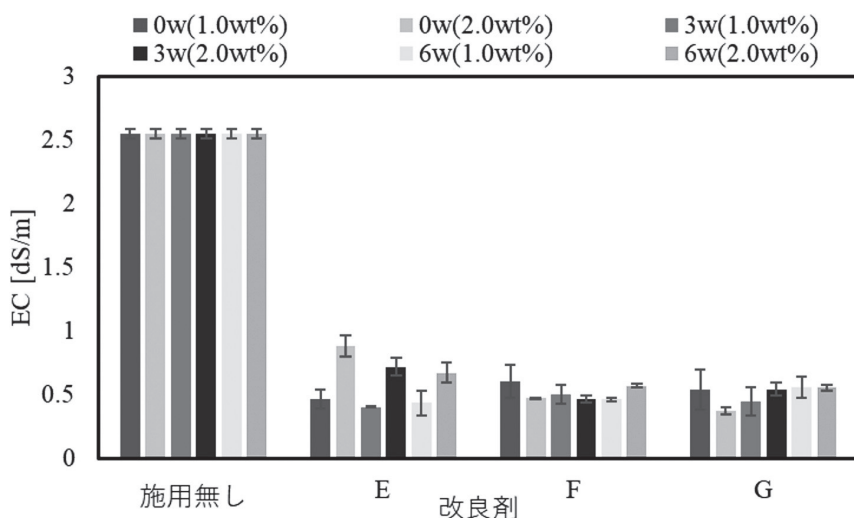


図13 高塩類土壌での改良剤施用後のECの継続性評価

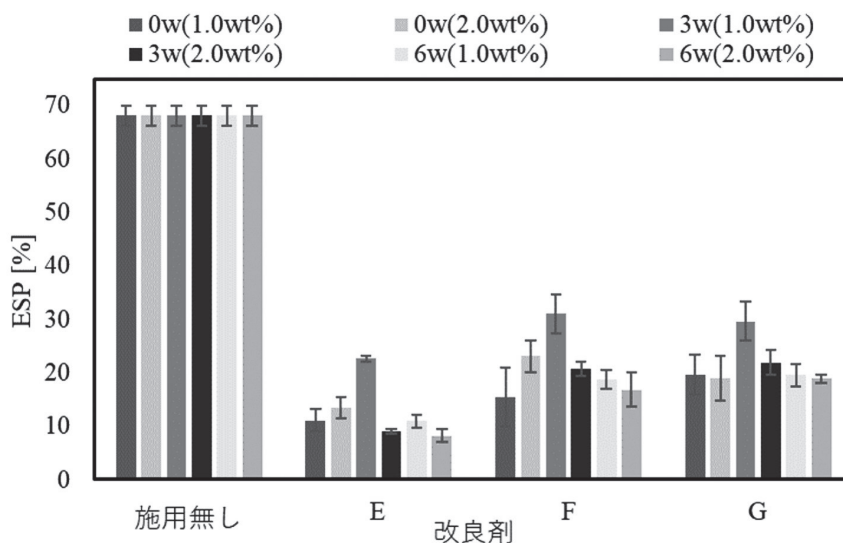


図 14 高塩類土壌での改良剤施用後の ESP の継続性評価

4 塩類土壌改良における透水性評価

塩類土壌改良における物理性の指標となる透水性について評価した。土壌化学性において EC と ESP にて良好な改良結果が得られたコンクリート廃棄物と同種のもので、さらに粒径の違いを検討するために、コンクリート廃棄物 (F) (粒径: 0.2~0.6 mm) とコンクリート廃棄物 (G) (粒径: 2.0~4.75 mm) を脱硫酸石膏 (E) と比較した。塩類土壌中では、炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウム以外にも、土壌コロイド表面上の交換性ナトリウムが存在し、それらが、高い pH を引き起こし、粘土粒子の分散化と膨潤による土壌物理性が悪化する (Suarez et al., 1984; Gupta and Abrol, 1990)。従って、改良後の (飽和) 透水性は、土壌物理性の改善効果を確認するための重要な指標である。さらに化学性の試験時に使用した土壌と、pH、EC、CEC はほぼ同等であるが、塩類集積量が多い交換性ナトリウム率が約 67% の土壌 (SS 2) で施用量を 0.5 wt% と 1.0 wt% で検証した結果を示す (図 15)。

未施用時には、飽和透水係数は、約 6.6×10^{-8} cm/s の値を示した (図 15)。改良剤施用後には、改良剤 F では、飽和透水係数が施用量の増加に伴い上昇し、1.0 wt% 施用時には約 1.2×10^{-5} cm/s であった (図 15)。また、改良剤 G では、小粒径の F よりも 0.5 wt% 施用時には高い改良効果を確認することができ、約 9.0×10^{-6} cm/s の値を示した (図 15)。脱硫酸石膏 (E) では、0.5 wt%、1.0 wt% とともに、約 $1.7 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ cm/s ともう一桁高いオーダーでの改良効果が得られていることから、コンクリート廃棄物では、脱硫酸石膏よりは劣るものの、未施用時と比較すると大幅な改良効果を確認できており、通常の作物生育をするためには十分な改良効果を示している。また 0.5 wt% 施用では、大粒径の方が、透水性改善では良好な結果が得られた (図 15)。

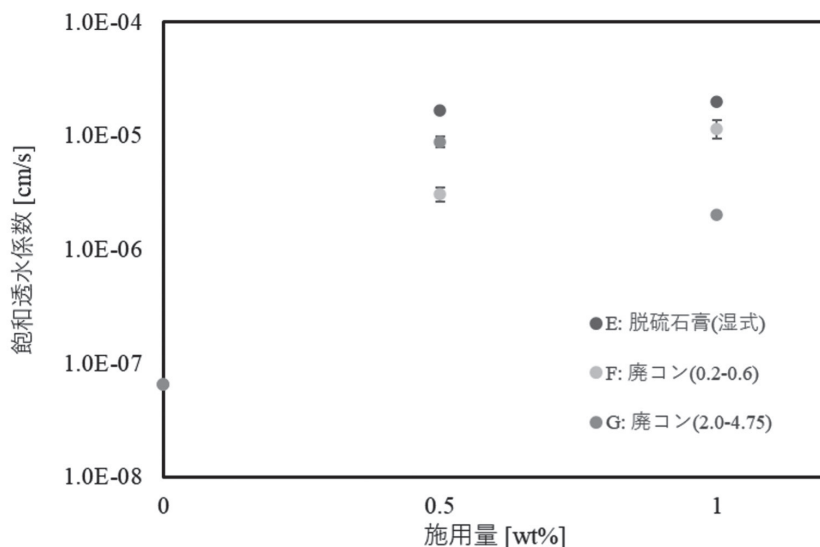


図15 粒径別コンクリート廃棄物、脱硫酸石膏施用による飽和透水係数変化

IV. 結言

中国の塩類土壌改良におけるコンクリート廃棄物及びセメント微粉末の有効性を、土壌化学性及び土壌物理性から評価した結果、土壌化学性におけるEC及びESP低下を確認することができた。ただし、コンクリート廃棄物ではpHは改良前と殆ど変わらなかったものの、セメント微粉末では、pH上昇が確認されたため、両者ではコンクリート廃棄物の方が適していることが示された。ただし、pH矯正効果は確認されなかったため、実際に改良剤として適用する場合には、pH矯正効果を有する改良剤との併用の必要性も示唆された。また高塩類土壌への改良剤の改良効果を化学性にて検討した結果、施用量増加による改良効果を確認することができ、pH、EC、ESPともに3週間後、6週間後もほぼ継続的に改良後の状況が維持されることも確認された。またコンクリート廃棄物施用による透水性向上による土壌物理性の改良も確認されたことから、化学性、物理性両面において脱硫酸石膏には改良効果は劣るものの、改良剤としての有効性を示す結果が得られた。また粒径の違いによる改良特性の違いも示されたことから、実際の改良試験では配慮する必要性も示された。

謝辞

本稿にて記載した研究成果の内容は、成蹊大学アジア太平洋センター研究プロジェクト、JSPS 科研費(16k00603)の補助を得たことを記して、感謝の意を表する。また、成蹊大学アジア太平洋センター研究プロジェクトにおいて、研究代表者成蹊大学理工学部山崎章弘教授、共同研究者東北大学多元物質科学研究所飯塚淳准教授のご協力を得たことを記して、感謝の意を表する。

利益相反について

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

引用文献

<日本語文献>

- 酒井裕司 2015 年「脱硫副産物の農業および塩類土壌改良における利用」『Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan』 22: 395-401.
- 酒井裕司 2012 年「中国における脱硫副産物を利用した塩類集積土壌改良の取り組みと今後の展望」『日本海水学会誌』 66(2): 66-73.
- 中野政詩、宮崎毅、塩沢昌、西村拓 1995 年『土壌物理環境測定法』 p.98-100.

<外国語文献>

- China Strategic Alliance of Technological Innovation for Construction Waste Recycling Industry (CSATICWRI). 2014. China construction and demolition waste recycling industry development report 2014.
- Gupta R. K., Abrol I. P. 1990. "Salt-affected soils: their reclamation and management for crop production." *Advances in Soil Science*, 11: 223-288.
- MEE. 2019. National annual report on prevention and control of environmental pollution by solid waste in large and medium cities. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China (MEE), 2015–2019. (in Chinese)
- National Development and Reform Commission (NDRC). 2014. Annual report of the comprehensive utilization of resources in China.
- Qadir M., Ghafoor A., Murtaza G. 2000. "Amelioration strategies for saline soils: A review." *Land Degradation & Development*, 11: 501-521.
- Qadir M., Schubert S. 2002. "Degradation Process and Nutrient Constraints in Sodic Soils." *Land Degradation & Development*, 13: 275-294.
- Richards L. A., ed. 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*, U.S. salinity laboratory. Handbook 60. Washington, DC: United States Department of Agriculture. US Government Printing Office.
- Sakai Y., Matsumoto S., Nitta Y., Sadakata M. 2002. "Alkali soil reclamation in China using gypsum produced in flue gas desulfurization process; a case study." *Journal of Global Environmental Engineering*, 8: 55-66.
- Sakai Y., Matsumoto S., Sadakata M. 2004. "Alkali soil reclamation with flue gas desulfurization gypsum in China and assessment of metal content in corn grains." *Soil and Sediment Contamination*, 13: 65-80.
- Sakai Y., Ren S., Wang C., Sadakata M. 2011. "Salt-Affected Soil Amelioration with Flue Gas Desulfurization By-Products and Waste Gypsum Board in Tianjin, China." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44: 750-756.
- Sakai Y., Okada A., Kato M., Wang C. 2018. "Effect of cement fine powder and waste concrete

- particle on chemical properties of salt-affected soil in China." *Journal of Arid Land Studies*, 28-S: 123-126.
- Sakai Y., Oshida N., Shiga H., Kubota Y., Wang, C. 2022. "Comparison of soil physical and chemical properties in salt-affected soil amelioration with desulfurization gypsum and waste concrete in China." *Journal of Arid Land Studies*, 32-S. (in press)
- Singh L., Singh S., Gill K. S. 2017. "Improvement in CBR value of soil using waste concrete fines." *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 3: 1-5.
- Suarez D. L., Rhoades J. D., Lavado R., Grieve C. M. 1984. "Effect of pH on saturated hydraulic conductivity and soil dispersion." *Soil Science Society of American Journal*, 48: 50-55.
- Wang Y., Wang Z., Liang F., Jing X., Feng W. 2021. "Application of flue gas desulfurization gypsum improves multiple functions of saline-sodic soils across China." *Chemosphere*, 277: 130345.
- Yun S., Ryu D., Khim J. 2020. "Evaluation of the recyclability of construction and demolition waste fines as a garden substrate and soil amendment agent: a case study from the Republic of Korea." *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22: 479-487.
- Zhao Y., Wang S., Li Y., Liu J., Zhuo Y. 2022. "Prospects of using flue gas desulfurization gypsum to ameliorate saline-alkaline soils." *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 62: 735-745. (in Chinese)
- Zheng L., Wu H., Zhang H., Duan H., Wang J., Jiang W., Dong B., Liu G., Zuo J., Song Q. 2017. "Characterizing the generation and flows of construction and demolition waste in China." *Construction and Building Materials*, 136: 405-413.

Review of Asian and Pacific Studies

Editor-in-Chief: Kensuke Takayasu

Editorial Committee: Mamoru Nagano, Masashi Kiyomi

Yumiko Nakamura, Tatsuya Fujii, Hiroshi Komatsu

Editorial Office: Hiroshi Teranishi, Tomoko Teranishi,

Mimiko Yokoyama, Yuri Kozasa, Kiho Aoki

Assistant Editor: Kangryol Chung

Review of Asian and Pacific Studies is published once a year by Center for Asian and Pacific Studies, Seikei University. The review invites papers and articles concerning broad spectra of social, economic and political problems as well as technology transfer and environmental protection in the Asia-Pacific region. Papers should be within 10,000 words in English or 24,000 characters in Japanese including tables, figures, bibliography and notes. Body text and endnotes should be double-spaced in A4-paper (or equivalent of this form) and should be submitted by e-mail to submission-caps@jc.seikei.ac.jp, and by mailing a copy to the editorial office. A 300-word abstract should be attached at the time of submission. After refereeing, the editorial office will notify the author(s) its final decision concerning publication within three months after receiving the paper. Responsibility concerning facts and views rests solely with the author(s), and not with the editors of the review. For details, please see the website of the Center:

<https://www.seikei.ac.jp/university/caps/publication/info.html>

編集後記

本特別号は、山崎章弘教授（成蹊大学理工学部）が酒井裕司准教授（工学院大学先進工学部）および飯塚淳准教授（東北大学多元物質科学研究所）を共同研究者として 2011 年度から 2013 年度にかけて実施した研究プロジェクト（「中国における廃コンクリートリサイクル利用技術の評価」）の成果をまとめたものです。『アジア太平洋研究』の特別号の刊行は、前回の 2014 年度以来、実に 8 年ぶりとなります。企画の立ち上がりから短い期間での進行のなか、無事に特別号を刊行できたことを嬉しく思います。

編集企画から原稿の取りまとめに至るまで、多大なご尽力をいただいた山崎章弘教授に、深く感謝申し上げます。さらに、刊行に至るまでお世話になりました芳文社の細野和明氏に、この場を借りてお礼を申し上げます。

アジア太平洋研究センター
ポスト・ドクター 鄭 康烈

2022 All rights reserved

Published by Center for Asian and Pacific Studies, Seikei University
3-3-1 Kichijoji-kitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180-8633, Japan
TEL: 0422-37-3549 FAX: 0422-37-3866
E-mail: caps@jim.seikei.ac.jp
Printed and bound by Hobunsha Co., Ltd. Tokyo, Japan

Review of Asian and Pacific Studies

2022

CONTENTS

[Special Issue: Recycling Process of Concrete]

Introduction	Akihiro Yamasaki
Water Purification Techniques Using Concrete Waste	Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki
Carbon Dioxide Utilization Techniques Using Concrete Wastes	Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki
Fixation of Carbon Dioxide via Direct Mineral Carbonation Using Concrete Sludge	Miyuki Noguchi, Akihiro Yamasaki
Mineral Carbonation Process of Carbon Dioxide as Mitigation Measures for Global Warming	Miyuki Noguchi, Akihiro Yamasaki
Mineral Carbonation of Concrete Sludge and Utilization of the Products: Ecotankaru® and PAdeCS®	Takeshi Sasaki, Toshiyuki Yagi
Evaluation of Salt-affected Soil Amelioration by Using Waste Concrete and Cement Fine Powder in China	Yuji Sakai, Chang Wang