

廃セメント微粉末の乾式脱硫性能

飯塚 淳^{*1}, 呉 佳唯^{*1}, 熊谷 一清^{*1}, 山崎 章弘^{*2}, 柳沢 幸雄^{*1}

Characteristics of Waste Cement Particles as a Dry Desulphurization Sorbent

Atsushi IIZUKA^{*1}, Jiawei WU^{*1}, Kazukiyo KUMAGAI^{*1}, Akihiro YAMASAKI^{*2}, Yukio YANAGISAWA^{*1}

ABSTRACT : Dry desulfurization characteristics of waste cement particles were examined with laboratory-scale experimental apparatus based on the weight change of the sample exposed to a gas flow containing SO₂. The waste cement particles, a byproduct of recycling aggregates from waste concrete, are fine particles with diameters ranging from 10 to 200 μm, and an average diameter of 105 μm. The effects of operation parameters, i.e., the reaction temperature (650 ~ 950°C), SO₂ concentration (61 ~ 1543 ppm), and particle size (10 ~ 200 μm), on the desulfurization performance were investigated. The desulfurization rates were found to depend on the 1.26-th order of the SO₂ concentration, and slightly depend on the particle size. Arrhenius type temperature dependence was observed up to 850°C with activation energy of 12 kJ/mol. The observed dry desulfurization rates of the waste cement particle were almost equivalent to those of the conventional sorbents such as limestone and calcium hydroxide. Therefore, it is confirmed that the waste cement particles could be applicable in dry desulfurization as an inexpensive sorbent derived from wastes.

(Received October 6, 2008)

1. はじめに

酸性雨の原因となる硫黄酸化物を除去する技術は大きく分けて、燃焼以前に硫黄分を除去する事前（燃料）脱硫、燃焼炉内で除去する炉内脱硫、排ガス中から除去する排煙脱硫に大別される。また、後二者については、水の使用の点から湿式、半乾式、乾式脱硫プロセスに分類される。湿式排煙脱硫技術は硫黄除去率が高く、日本における脱硫技術の導入事例の大部分を占める。しかし、湿式脱硫技術は大量の水を必要とすること、排水処理が必要となること、設備が高価になる等の欠点を有する。一方、乾式脱硫技術は水の使用量が少なく装置費が安価であるという利点を持つ反面、脱硫効率が低いことが欠点となっている。

乾式脱硫の脱硫効率を向上させるための高効率脱硫剤として、ケイ酸カルシウム水和物（C-S-H ゲル）が検討されている^{1)~5)}。石炭燃焼施設等から排出されるフライアッシュの周りに水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）を被覆することで、フライアッシュ中の珪素と水酸化カルシウムとを反応させ、ケイ酸カルシウム脱硫剤を調整する。

ケイ酸カルシウム水和物は、高い塩基性を有し、大きな表面積を持つため高い脱硫性能を示す⁶⁾。また、ケイ酸カルシウム水和物の結晶は間隙水を多く含有しており、間隙水に溶け込んだ水酸化カルシウムも脱硫に大きく寄与していると考えられている。特に CaO・SiO₂・H₂O あるいは 4 CaO・Al₂O₃・13 H₂O 等の化合物の脱硫効果が高いこと²⁾、水、あるいは NO_x の共存下で脱硫効果が高くなること⁴⁾等が報告されている。このようなケイ酸カルシウム脱硫剤を用いることで 57~400°C の低温範囲で脱硫が可能であり、また脱硫剤中のカルシウム利用効率も高くなる。しかしながら脱硫剤の調整に手間が掛かることやその結果脱硫コストが高くなることが問題であるとされている。

われわれはコンクリート廃棄物に着目し、これを脱硫剤として利用することを考えた。コンクリート廃棄物に含まれる廃セメント分は、ケイ酸カルシウム水和物と水酸化カルシウムを主成分とし、前述の脱硫剤とほぼ同等の組成を持つ。したがって、廃セメントは有効な脱硫剤として利用できる可能性があると考えた。廃セメント分は、コンクリート廃棄物から骨材成分（砂利、砂）を回収するプロセスで微粉末（廃コンクリート微粉末）として排出されるものだが、現状では有効な利用方法が

^{*1} : 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 環境システム学専攻

^{*2} : 成蹊大学理工学部物質生命理工学科

存在しない。本論文では、このような廃セメント微粉末の脱硫性能について、実験室レベルの装置を用いて検討を行った結果について報告する。

2. コンクリート廃棄物について

わが国では、毎年大量のコンクリート廃棄物が排出されている。2005 年において、廃コンクリート塊の発生量は 3,200 万トンであり、建設廃棄物量全体の約 41%を占める⁷⁾。コンクリート廃棄物中のカルシウム含有率は 10%程度と言われており、カルシウムとしても大量に排出されていることになる。2002 年に完全施行された建設リサイクル法を受けて、現状では廃コンクリート塊のほぼ全量（98%，2002 年実績）が路盤材等として再利用されている⁸⁾。しかしながら、廃コンクリート排出量は増加の一途をたどっており、今後高度成長期に建設された大量のコンクリート建造物が、耐用年数を迎えることによってその発生量が急激に増加するものと考えられている⁹⁾。一方、路盤材に対する需要は減少傾向にあり、近い将来コンクリート廃棄物の需給バランスが崩れることが危惧されている。したがって、路盤材以外のコンクリート廃棄物の再利用技術の開発が望まれている。

コンクリート廃棄物は主として骨材成分とセメント水和物成分からなる。このうち骨材は枯渇資源であり、骨材成分をコンクリート廃棄物から再生する技術については既に多くの研究があり、いくつかの企業によって実証段階にある⁹⁾¹⁰⁾。また、筆者らの研究グループでも高圧炭酸水を用いた再生細骨材の再生技術を報告している¹¹⁾。骨材部分のリサイクル開発が進む一方、コンクリート廃棄物中のセメント水和物部分の再利用はこれまで困難とされていた。廃コンクリート塊の粉砕処理において、セメント水和物部分は機械的な強度が劣るため、優先的に粉砕され、微粉末として得られる。このような廃セメント微粉末はコンクリート廃棄物からの骨材再生過程で副産物として得られ、重量比でコンクリート廃棄物の 1/3 程度を占める。

3. 廃セメント微粉末試料

実験に用いた廃セメント微粉末試料は、(株)立石建設から提供を受けたものである。これは、実際のコンクリート廃棄物から粉砕すりもみによって骨材を再生した際の副生成物である。この試料の持つ脱硫性能を実験により測定した。

図 1 に廃セメント微粉末試料の SEM 画像を示す。実

験に用いた廃セメント微粉末は表面に小さい顆粒状粒子微細構造を持つことがわかる。レーザー光散乱粒度分布計（島津製作所製 SALD-1100）によって測定した廃セメント微粉末試料の粒径分布を図 2 に示す。粒径は、ほぼ 10～200 μm の範囲に分布しており、面積基準でのピーク径は 10～30 μm の範囲であった。蛍光 X 線分析によって測定した試料のカルシウム含有率は 27.3 wt%，また BET 法窒素吸着（日本ベル、Belsorp）により測定した比表面積は $2.74 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{g}$ 、細孔体積は $6.15 \text{m}^3/\text{g}$ であった。廃セメント試料の比表面積、細孔体積は共に小さく、比較的緻密な構造をしていると考えられる。

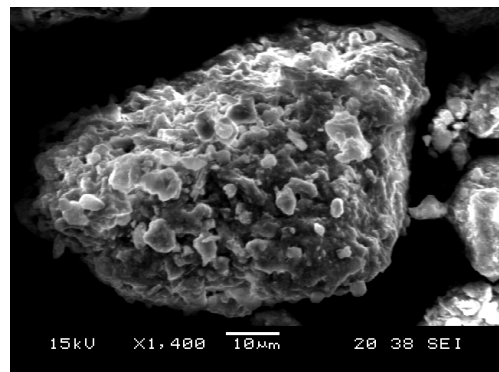


図 1 廃セメント微粉末の SEM 画像

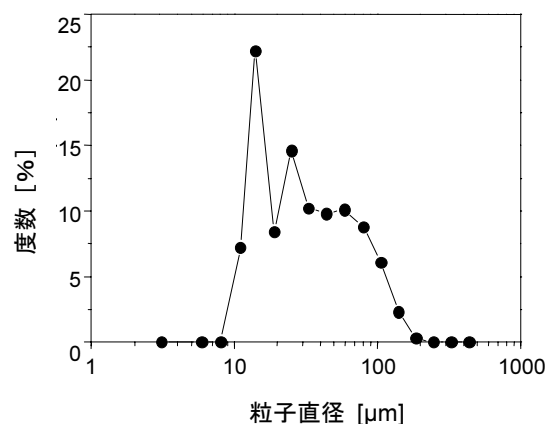


図 2 廃セメント微粉末の粒径分布

4. 脱硫性能測定実験

脱硫性能実験は、ガス流通系示差熱天秤（島津製作所製 DTG-60H）を用いて行った。図 3 に脱硫実験装置の模式図を示す。反応ガスは示差熱天秤の試料台に置かれた廃セメント試料を通過する。ガス流量は試料量に比べて大きいので、脱硫実験中のガス組成は一定であると見なすことができる（微分型反応器）。

脱硫実験の前処理として、廃セメント微粉末試料を一定温度（850℃）の窒素ガス雰囲気下で静置し、試料重量

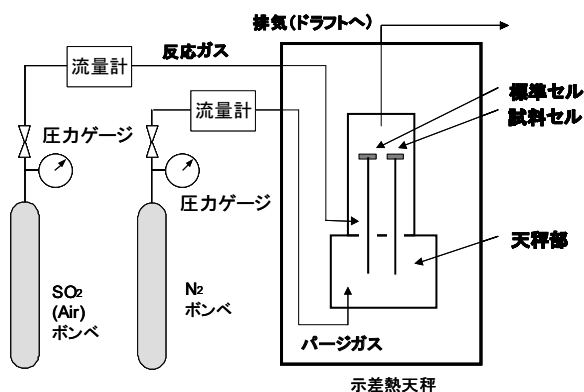


図3 脱硫実験装置の概念図

の安定を待った。重量の経時変化の模式図を図4に示す。試料温度の上昇に伴い、まず試料重量の減少が見られた。これは、試料中の水の脱離や試料の熱分解によるものと考えられる。廃セメント微粉末は、間隙水や結晶水の形で水分子を多量に保持しており、これらの脱離によって重量減少が生じるものと考えられる。

また、試料中の水酸化カルシウム等の化合物の熱分解によっても試料の重量減少が生じる。窒素雰囲気下、850℃で処理を行うことで上のような反応が十分進行し、重量が一定値になることを確認した。その後、予定の脱硫実験温度まで試料温度を変化させた。試料温度が安定した後、供給ガスを切り替え、一定濃度の二酸化硫黄 (SO₂) ガスを試料に曝露させ、その際の重量の経時変化を測定した。

SO₂ 曝露後すぐに廃セメント微粉末試料の重量増加が観察された。

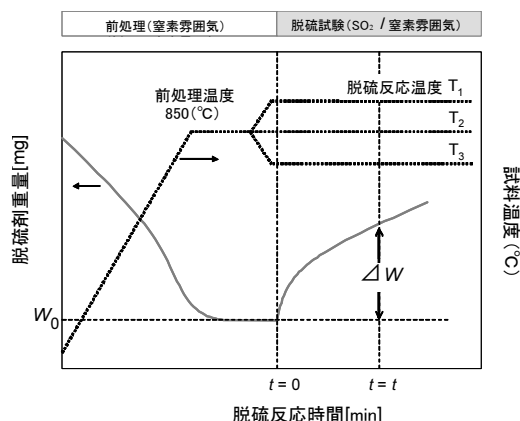
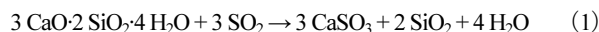


図4 セメント試料の重量変化の概念図

廃セメント微粉末試料を 850℃での処理した後、廃セメント微粉末中のカルシウムはケイ酸カルシウム水和物（例えば、3 CaO・2 SiO₂・4 H₂O）あるいは酸化カルシウム CaO の形態で存在しているものと考えられる。これらは、SO₂ 曝露により以下のような脱硫反応が進行するものと

考えられる。したがって廃セメント微粉末試料の重量増加は脱硫反応が進行していることを示す。



本稿では、脱硫性能に及ぼす因子のうち、廃セメント微粉末粒径、反応温度、ガス組成の影響について述べる。脱硫実験条件の一覧を表1に示す。反応温度については、炉内乾式脱硫を想定し、650～950℃の範囲で実験を行った。また、ガス組成は実際の排ガスを想定し、SO₂ 60～1543 ppm（窒素バランス）の範囲で変化させたものを用いた。また、乾式脱硫を想定し、乾燥ガスを用いて実験を行った。廃セメント微粉末に加え、対照試料として乾式炉内脱硫に実際に用いられている脱硫用石灰石を用いた実験も行った。

表1 脱硫実験条件

ガス流量	100 mL/min
ガス組成	SO ₂ 60～1543 ppm, N ₂ バランス
昇温プロセス	室温⇒(20℃/min)⇒850℃⇒(20℃/min)⇒反応温度
反応温度	650～950℃

5. 結果と考察

5.1 重量経時変化

図5に廃セメントの重量増加率の経時変化を示す。いずれの温度条件でも SO₂ 曝露開始後 30 分程度までは曝露時間に対してほぼ直線的に重量が増加したが、その後やや頭打ち傾向となった。頭打ち傾向は、亜硫酸カルシウム等の脱硫反応生成物が廃セメント中の活性なカルシウム分を被覆することによる、SO₂ との接触を阻害効果によるものと考えられる。

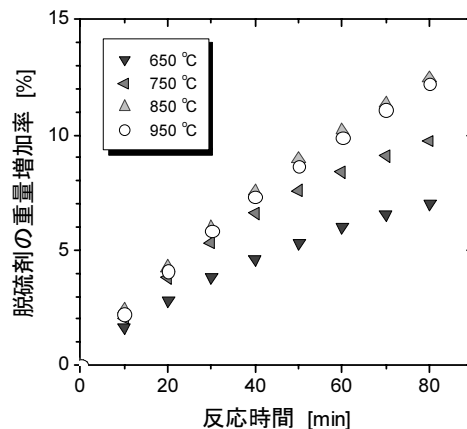


図5 廃セメント微粉末の重量変化曲線の温度依存性
SO₂ 濃度 = 1013 ppm

5. 2 脱硫性能の各種条件依存性

5. 2. 1 温度依存性

図6は重量変化から算出した廃セメント中のカルシウム利用率の経時変化を示す。カルシウムの利用率は、 SO_2 とCaの反応が式1あるいは式2に従う等モル反応であると考え、以下の式を用いて算出した。

$$\text{脱硫剤中カルシウムの利用率} = \frac{\Delta W \times \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{SO}_2}}}{W_0 \times w_{\text{Ca}}} \times 100 \quad [\%] \quad (3)$$

ただし、ここで、 ΔW : 試料の重量増加量、 W_0 : 脱硫反応開始時の試料重量である。 w_{Ca} : 脱硫反応開始時の試料のカルシウム含有率 [%], M_{Ca} : カルシウムの原子量、 M_{SO_2} : 二酸化硫黄の分子量である。同一反応時間で比較した場合、温度が650～850℃の範囲では、高温ほどカルシウム利用率が大きくなった。しかしながら、950℃では、カルシウム利用率は850℃の場合と殆ど差がなかった。これは廃セメント試料の焼結によるものと考えられる。850℃の場合では、カルシウムの利用率は60分後で17%程度であった。脱硫用石灰石のカルシウム利用率と比較してもこれらの値は大きかったが、廃セメント微粉末で利用率が徐々に頭打ちになるのと比較し、脱硫用石灰石では反応時間60分以上でも利用率の上昇は頭打ちにならなかった。

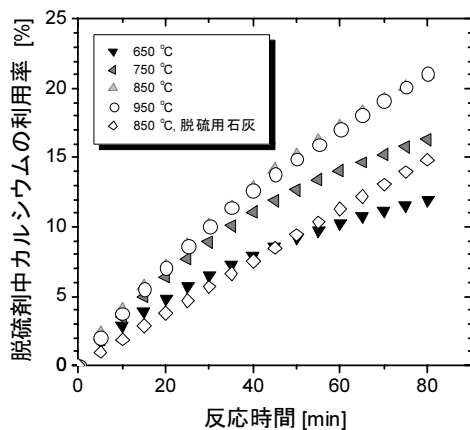


図6 カルシウム利用率の時間変化

反応開始5分後までの重量変化から算出した脱硫反応の初期速度を反応温度の逆数に対してプロット（アレニウスプロット）した結果から、見かけの活性化エネルギーは11.52 kJ/molと算出された。この値は、石灰石脱硫剤による脱硫反応の活性化エネルギーの約10分の1の値である⁶⁾。これは、本実験系での脱硫反応が、脱硫反応により生成した硫酸塩や亜硫酸塩等の脱硫生成物中の

物質移動により支配されていることを示唆している。

5. 2. 2 SO_2 濃度依存性

図7に、脱硫剤中カルシウム利用率の経時変化の SO_2 濃度依存性を示す。実験温度は850℃である。 SO_2 濃度が高いほど、脱硫反応速度が高くなった。 SO_2 濃度が1543 ppmの場合には、曝露開始後60分でカルシウムの利用率は19.6%に達した。図7の結果から、脱硫反応の見かけの反応次数は SO_2 濃度に対して1.26と求められた。これは、石灰石脱硫剤の場合に報告されている値(0.4～1¹²⁾～¹⁴⁾よりもやや大きな値であった。

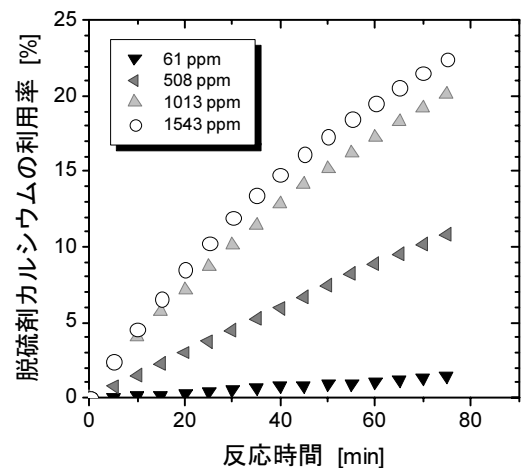


図7 カルシウム利用率の SO_2 濃度依存性

5. 2. 3 粒径依存性

廃セメント微粉末試料の粒径の違いによる脱硫性能の違いを検討するため、廃セメント微粉末試料を20 μmから150 μmの篩で分級し、それぞれの分級試料を脱硫実験に用いた。ただし、粒径の数値は篩で分級した範囲の中央値である。廃セメント試料重量あたりの脱硫反応速度は粒径の減少に伴いわずかに増加した。粒径減少による反応速度の増加割合は、廃セメント試料を球状と仮定した場合の比表面積の増加よりもずっと小さくなった。この結果は、廃セメント微粉末中に含まれる脱硫に有効なカルシウム含有量が粒径によらず、ほぼ一定であるためであると考えられる。事実、窒素吸着による表面積測定の結果とカルシウム含有率は粒径によらずほぼ同等であった。

5. 3 脱硫反応速度の経験式

以上の結果より、廃セメント微粉末による脱硫反応の見かけの速度式は

$$r [\text{mol-SO}_2 / \text{kg-廃セメント} / \text{s}] = k_s [\text{Cso}_2]^{1.26} \quad (5)$$

とまとめられる。ただし k_s は脱硫反応の見かけの反応速度定数であり、粒径によらず

$$k_s = 5.88 \times 10^{-5} \exp^{(11520/8.314 \times T)} [\text{m}^{1.78} / (\text{mol}^{0.26} \text{s})] \quad (6)$$

で与えられる。ただし、この式の適用範囲は、 SO_2 濃度が 60 ppm ~ 1543 ppm で、廃セメント微粉末試料の粒径が 10 ~ 200 μm である。この式より、850°C の場合には脱硫剤表面積当たりの脱硫反応速度は $7.68 \times 10^{-8} \text{ mol-SO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。

6. まとめ及び今後の展望

コンクリート廃棄物から得られた廃セメント微粉末が乾式脱硫剤としての働きを有することが確認された。廃セメント微粉末は、使用用途のない廃棄物であるため安価で入手可能であり、低コストな脱硫プロセスの構築が可能であると考えられる。

本技術は、日本だけではなく中国への適用が期待される。中国ではコンクリート廃棄物に関する状況は更に深刻である。中国では、1999 年から 2002 年間に 61 億 m^2 の新築ビルが建設されている。それに伴い、コンクリートの使用量が毎年増加している。その一方で、莫大な数の建造物が解体されている。中国の建築基準法により、建物の寿命は 50 年に規定されているが、多くの建物が 30 年以下で解体されており、コンクリート廃棄物の発生量は今後急増していくものと予測されている。一方、中国の二酸化硫黄排出量は 2550 万トン (2006 年) であり、世界一である。これは、脱硫技術の普及、特に内陸部の中小の石炭燃焼炉への適用が遅れていることが原因であると考えられる。実際、脱硫技術が導入されている火力発電所は 2006 年で約 30% (出力ベース) に過ぎない。湿式脱硫技術はそのコストや中国内陸部の水不足の問題が障害となり、中国への導入は適切ではない。今後、研究開発が進展し、廃セメント微粉末による安価な乾式脱硫技術が確立されることで、特に中国内陸部における大気汚染対策に適用されることが期待される。

引用文献

- 1) C.-S. Ho, S.-M. Shih, Ca(OH)_2 / Fly Ash Sorbents for SO_2 Removal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1130-1135, 1992.
- 2) J. F. Sanders, T. C. Keener, J. Wang, Hearted Fly Ash/Hydrated Lime Slurries for SO_2 Removal in Spray

Dryer Absorbers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 302-307, 1995.

- 3) G.-H. Jung, H. Kim, S.-G. Kim, Preparation and Characterization of Lime-Silica Solids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1264-1270, 2000.
- 4) Y. Li, B. C. Loh, N. Matsushima, M. Nishioka, M. Sadakata, Chain Reaction Mechanism by NO_x in SO_2 Removal Process. *Energy & Fuel*, **16**, 155-160, 2002.
- 5) M. J. Renedo, J. Fernandez, Preparation, Characterization, and Calcium Utilization of Fly Ash / Ca(OH)_2 Sorbents for Dry Desulfurization at Low Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2412-2417, 2002.
- 6) G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel, J. P. Hansen, Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Prog. Energy Combustion Sci.*, **32**, 386-407, 2006.
- 7) 国土交通省, 平成 14 年度 建設副産物実態調査結果, 2004.
- 8) 国土交通省, 建設廃棄物排出量の将来予測, 2002.
- 9) 黒田, 森, 宮地, 建替工事へのコンクリート資源循環システムの適用, *コンクリート工学*, **41**, 150-152, 2003.
- 10) 石倉, 最首, 助清, 友澤, 高品質再生骨材製造技術の開発, *コンクリート工学*, **37**, 16-23, 1999.
- 11) 飯塚, 山崎, 柳沢, コンクリート廃材からの再生細骨材製造技術, *ケミカルエンジニアリング*, 2006 年 8 月号, 2006.
- 12) K. Iisa, M. Hupa, P. Yrjas, *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1349-1356, 1992.
- 13) S. V. Krishnan, S. V. Sotirchos, Sulfation of High-purity Limestones under Simulated PFBC Conditions, *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 244-255, 1993.
- 14) Q. Zhong, Direct Sulfation Reaction of SO_2 with Calcium Carbonate, *Thermochim Acta*, **260**, 125-136, 1995.

注 本稿は J. Wu ら, *Ind. Eng. Chem. Res.* に投稿し, 受理された論文に基づいている。