

# コンクリート廃棄物を利用した新規な乾式脱硫技術の開発

環境システム学専攻 柳沢・熊谷研究室 指導教員：柳沢幸雄 教授  
呉佳唯 66751 修了年月：2008年3月

キーワード：コンクリート廃棄物、炉内脱硫、乾式、中国

## 1. 背景及び目的

コンクリート廃棄物の排出量は今後大きく増加することが見込まれている。コンクリート廃棄物は現在、そのほぼ全量が路盤材や埋め戻し材として再利用されているものの、これらの需要は今後減少すると考えられており、新規な有効利用技術の確立が望まれている。枯渇資源である骨材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。一方、コンクリート廃棄物中のセメント水和物部分（骨材以外の部分）の再利用はこれまで困難とされていた。セメント水和物部分は、コンクリート廃棄物重量の約3分の1を占め、その主成分は各種ケイ酸カルシウム水和物と水酸化カルシウムである。これらの化合物は二酸化硫黄と高い反応性を有することが知られており、近年、ケイ酸カルシウム水和物や水酸化カルシウムを乾式脱硫剤として用いるプロセスが研究されている<sup>[1]</sup>。本研究では、コンクリート廃棄物のセメント水和物部分の微粉末（以下、廃セメント微粉末）の脱硫剤としての可能性を実験的に明らかにすること、さらに、その結果に基づき、廃棄物を再利用した低コストな乾式脱硫プロセスを提案することを目的とする。

## 2. 廃セメント微粉末の脱硫性能測定実験

### 2.1 廃セメント微粉末試料

本研究に用いた廃セメント微粉末試料は、コンクリート廃棄物から骨材を再生した際の副産物であり、従来、廃棄されてきたものである。

本試料の性状を Table 1 にまとめた。試料の比表面積、細孔体積共に小さく、比較的緻密な構造をしていると考えられる。

Table 1 廃セメント微粉末試料の性状

直径	10 ~ 200 $\mu\text{m}$
比表面積	6.15 $\text{m}^2/\text{g}$
細孔体積	$2.74 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$
カルシウム含有率	27 wt%

### 2.2 脱硫実験方法

Fig. 1 に脱硫実験装置の模式図を示す。実験には、示差熱天秤（島津製作所製 DTG-60H）を用いた。廃セメント微粉末試料を脱硫実験温度の窒素ガス雰囲気下で静置し、重量変化が見られなくなった後、二酸化硫黄（ $\text{SO}_2$ ）雰囲気中に切り替え、その重量の経時変化を測定した。試料の重量増加を $\text{SO}_2$ との反応によるものと仮定し、試料による脱硫速度を求めた。廃セメント微粉粒径、反応温度、ガス組成などが脱硫性能に及ぼす影響について検討を行った。ガス流量は、100 mL/minで一定とし、ガス濃度はそれぞれ、 $\text{SO}_2$ 濃度 60 ~ 1543 ppm、 $\text{O}_2$ 濃度 0 ~ 10%、 $\text{NO}_2$ 濃度 0 ~ 500 ppm、 $\text{H}_2\text{O}$ 濃度 0 ~ 1.5%の範囲で変化させた。

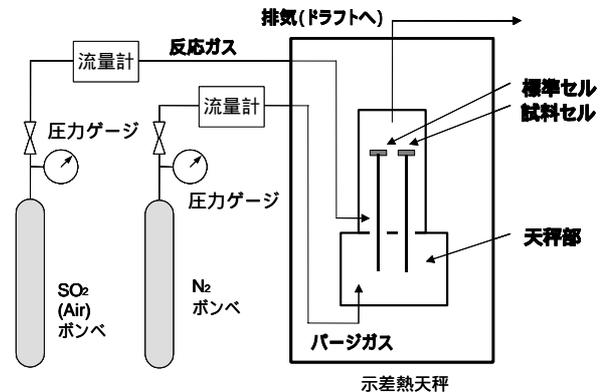


Fig. 1 脱硫実験装置模式図

### 2.3 結果と考察

廃セメント微粉末の重量は $\text{SO}_2$ への曝露時間の増加と共に増加した。 $\text{SO}_2$ 曝露開始後 30分程度までの反応初期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。この重量増加は廃セメント中のカルシウム成分と $\text{SO}_2$ が反応し、亜硫酸カルシウム（ $\text{CaSO}_3$ ）や硫酸カルシウム（ $\text{CaSO}_4$ ）が生成したためと考えられる。反応後期においてこれらの反応生成物が廃セメント中の活性なカルシウム分を被

覆し、SO<sub>2</sub>との接触を阻害するため脱硫速度が頭打ちになるものと推察された。各反応条件への依存性を以下にまとめる。

**【温度依存性】** Fig. 2 に、廃セメント微粉末試料中カルシウムの脱硫反応への利用率の時間変化の反応温度依存性を示す（測定条件：SO<sub>2</sub> 1013 ppm, N<sub>2</sub> balance）。高温ほどカルシウム利用率が大きくなったが、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が生じたためと考えられる。また、カルシウム利用率は 60 分後で 14%程度であった。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）した結果を Fig. 3 に示す。950 の結果を除外すると、脱硫反応の見かけの活性化エネルギー

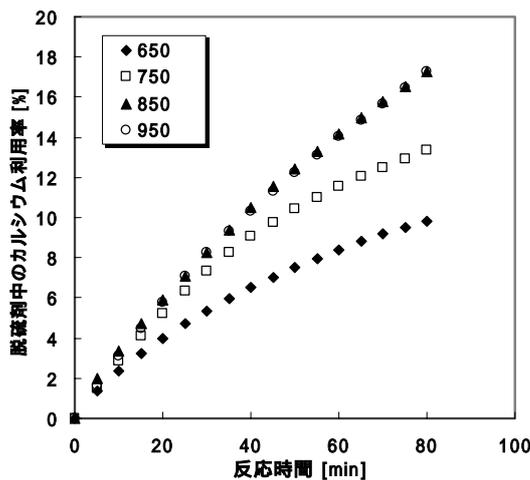


Fig. 2 廃セメント微粉末の温度依存性

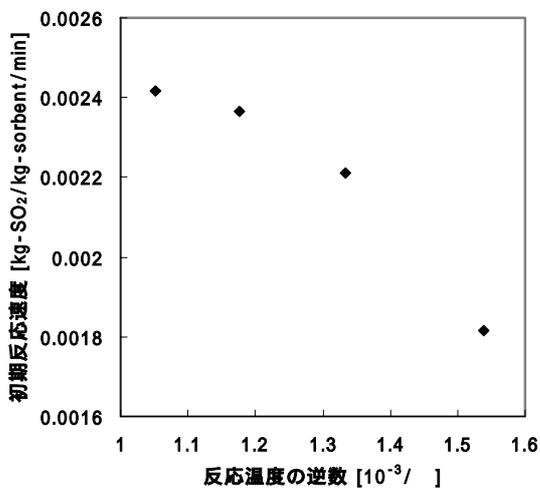


Fig. 3 初期脱硫反応速度-温度関係図

ギーは 11.52 kJ / molと算出された。この数値は現状に使われている脱硫剤石灰石による脱硫反応の活性化エネルギーの 10 分の 1 程度である。これは、本実験系での脱硫反応の律速段階が、脱硫反応により生成した硫酸塩や亜硫酸塩等の生成物中の物質移動であることを示唆するものである。

**【SO<sub>2</sub>濃度依存性】** Fig. 4 に示したように、初期反応速度はSO<sub>2</sub>濃度が高いほど大きくなった。SO<sub>2</sub>濃度の対数を反応速度の対数に対してプロットした結果より、見かけの次数は 1.26 と求められた。これは、石灰石脱硫剤による脱硫反応の見かけの反応次数<sup>[1]</sup>より小さい。

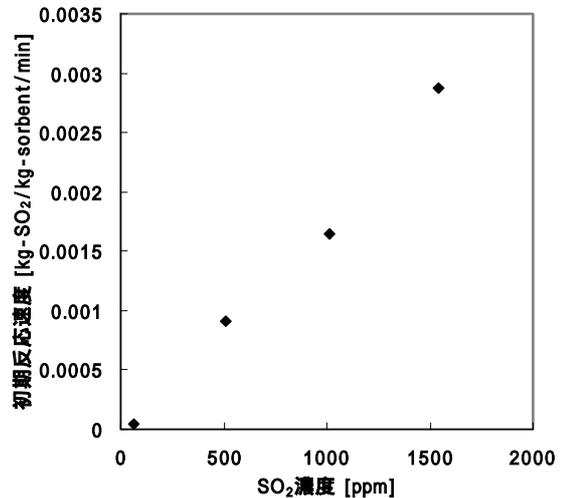


Fig. 4 初期脱硫反応速度-SO<sub>2</sub>濃度関係図

**【O<sub>2</sub>濃度依存性】** O<sub>2</sub>濃度は脱硫反応速度への影響がほとんど見られなかった。石灰石脱硫剤においても同様の値が報告されている<sup>[1]</sup>。

**【NO<sub>2</sub>濃度依存性】** NO<sub>2</sub>濃度は脱硫反応速度への影響がほとんど見られなかった。

**【水蒸気依存性】** 水蒸気の割合が高いほど、脱硫反応速度は大きくなった。

**【粒径依存性】** 初期反応速度は粒径の減少に伴わずかに増加した。

**【脱硫反応速度】** 以上の各反応条件依存性をまとめると、廃セメント微粉末によるみかけの脱硫速度式は  $r$  [mol-SO<sub>2</sub>/kg-waste cement/s] =  $k_s$  [SO<sub>2</sub>]<sup>1.26</sup> [O<sub>2</sub>]<sup>0.08</sup> [H<sub>2</sub>O]<sup>0.24</sup> [NO<sub>2</sub>]<sup>0.01</sup> (粒径)<sup>0.13</sup> と表すことができる。みかけの反応速度定数  $k_s$  は  $5.88 \times 10^{-5} e^{(-11520/(8.314T))}$  [m<sup>1.78</sup> / (mol<sup>0.26</sup>s)] である。

### 3. 酸処理による廃セメント微粉末の脱硫性能の改善

#### 3.1 廃セメント微粉末の酸による前処理

廃セメント微粉末は脱硫剤としての働きを有するが、脱硫反応によって生成する硫酸カルシウム被膜がその後の脱硫反応を阻害するため、カルシウムの利用率は低い値に留まった（1013 ppmのSO<sub>2</sub>に60分曝露で14%程度）。そこで、廃セメント微粉末に予め酸処理を施すことによって、廃セメント中のカルシウム分の一部を酸で抽出し、脱硫に有効なカルシウム分の表面積を増大させることでカルシウムの利用率を改善することを試みた。今回は、高圧炭酸、塩酸及び酢酸での前処理を検討した。

##### 【高圧炭酸水による前処理】

Fig. 5 に示すようなバッチ式攪拌槽を用いて行った。水中に廃セメント微粉末を分散させ、二酸化炭素を0.5 MPaで連続的に供給した。廃セメント/水比はカルシウムの目標抽出率に応じて適宜変化させた。処理時間は30分とした。カルシウムの抽出率は、水相中のカルシウム濃度をICP-AESで測定し算出した。

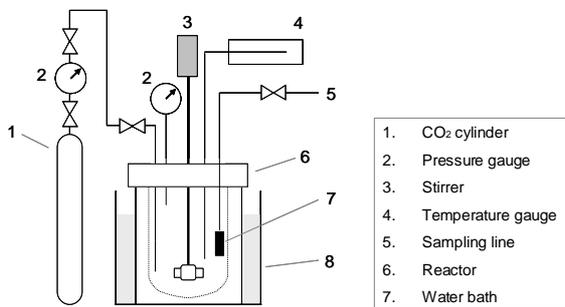


Fig. 5 高圧炭酸処理によるカルシウム抽出装置

##### 【塩酸及び酢酸での前処理】

塩酸（0.006 mol / L）及び酢酸（0.005 mol / L）を用いて20分間の処理を行った。廃セメント微粉末と酸の量比は目標抽出率によって適宜調整した。

#### 3.2 酸処理した廃セメント微粉末の脱硫性能実験

酸による前処理後、吸引ろ過により溶液と固形分を分離した。固形分を乾燥させ、前処理済みの脱硫剤とした。脱硫性能は、示差熱天秤を用いて測定した。測定方法は未処理の試料と同様である。

#### 3.3 結果及び考察

脱硫実験結果をFig. 6に示す。酸処理を施した脱硫剤では、処理前より脱硫剤単位重量あたりの脱硫速度が向上した。高圧炭酸処理の場合、Ca抽出率が4%で、処理後の廃セメント微粉末試料の初期反応速度は未処理の微粉末の脱硫速度と比べて約1.6倍となった。カルシウムの抽出率が40%以上では、脱硫速度は減少した。これは、カルシウムの抽出に伴い、脱硫剤に含まれるカルシウム含有量が減少するためである。炭酸処理による廃セメント微粉末の初期反応速度は、塩酸や酢酸処理を行った試料と比較して高かった。これは、炭酸処理の場合には廃セメント内部に含まれるカルシウム分が抽出されるのと同時に、微粉末粒子表面あるいは粒子外部に炭酸カルシウムとして析出するためと考えられる。以上より、廃セメント微粉末に炭酸による前処理を行うことで、脱硫性能を一番に向上させることが可能であることが分かった。なお、BELSORP（日本ベル株式会社製）を用いた窒素吸着法によって酸処理した試料の比表面積を測定したところ、炭酸処理後の試料の比表面積は40.49 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>（処理前：6.15 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>）と明らかに大きくなった。

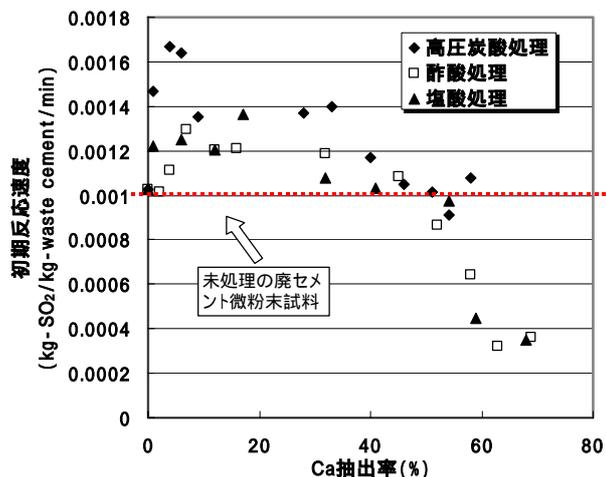


Fig. 6 酸処理の脱硫反応速度への影響  
(T: 850 ; SO<sub>2</sub> 1013 ppm, N<sub>2</sub> balance)

#### 4. 脱硫剤の比較

各脱硫剤の反応開始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Fig. 7に示す。既存の石灰石脱硫剤と比べると、

廃セメント微粉末の脱硫反応速度は小さいことがわかった。一方、酸処理によって、反応速度は増加し、実際の脱硫プロセスに使用されている石灰石の脱硫反応速度と同等以上になった。

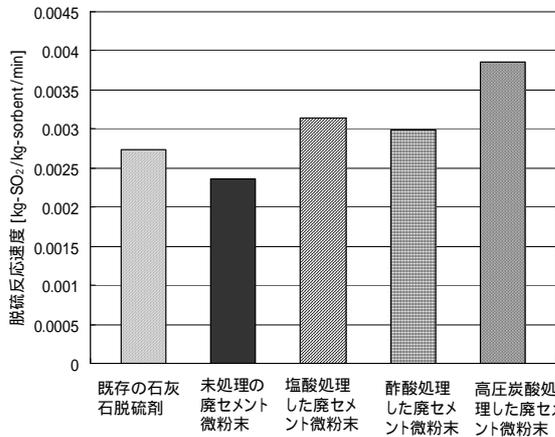


Fig. 7 各脱硫剤の反応速度の比較

### 5. 脱硫生成物の再利用の検討

X線回折装置（リガク製ミニフレックス型番）を用いて、生成物試料には硫酸カルシウムが含まれることを確認した。脱硫生成物は土壌改良剤などとして再利用可能であると考えられる。

### 6. 廃セメント微粉末を用いた新規な乾式脱硫プロセスの評価

現状で使用されている循環流動層ボイラー炉内脱硫プロセスにおいて石灰石の代わりに、コンクリート廃棄物を脱硫剤として利用することを想定し、実験結果に基づいて脱硫剤のコストを試算し比較した。プロセスにはTable 2に示したように三つの工程が含まれると考えられる。また、酸処理の有無と酸の種類によって、四種類の脱硫シナリオ A & C、A & B-1 & C、A & B-2 & C、A & B-3 & Cが考えられる。Table 3に各シナリオの収支合計を示した。また、Table 4に脱硫剤費の比較を示す。1 kg-SO<sub>2</sub>あたりの石灰石脱硫剤費は 21.1 円であるの

Table 2 プロセスの三つの工程

A	コンクリート廃棄物の処理工程
B	廃セメント微粉末の酸処理工程
B-1	廃セメント微粉末の塩酸処理工程
B-2	廃セメント微粉末の酢酸処理工程
B-3	廃セメント微粉末の高圧炭酸処理工程
C	炉内循環流動層脱硫工程

に対して、コンクリート廃棄物脱硫剤費は約 2 円と安くなることがわかった。

Table 3 各シナリオの収支合計

項目	シナリオ	A & C	A & B-1 & C	A & B-2 & C	A & B-3 & C
			Ca抽出率[%]	Ca抽出率[%]	Ca抽出率[%]
支出[百万円/年/施設]					
資材費		0	0.08	0.23	7
設備費		6	11	12	9
電力費		21	18	21	15
その他		6	6	6	66
支出合計 [百万円/年/施設]		32	35	40	98
収入[百万円/年/施設]					
炭酸カルシウム販売額		0	0	0	5
石膏販売額		0	0	0	0
収入合計 [百万円/年/施設]		0	0	0	5
合計[百万円/年/施設]		32	35	40	93

Table 4 脱硫剤費用

項目	シナリオ	A & C	A & B-1 & C	A & B-2 & C	A & B-3 & C
			Ca抽出率[%]	Ca抽出率[%]	Ca抽出率[%]
コンクリート廃棄物 [円/kg-SO <sub>2</sub> ]		1.8	2.0	2.3	5.4
石灰石 [円/kg-SO <sub>2</sub> ]		21.1			

### 7. 中国におけるプロセスのケーススタディー

本方法を中国に適用する場合の試算を行った。中国においては、100 MW以下の中小規模の発電施設が多く、また、300 MW以下の発電施設の 62% (2500 基/4046 基) を循環流動層ボイラーが占める。これらの施設にコンクリート廃棄物を利用した脱硫技術を導入していくとすれば、Table 5に示したように、年間 2,190 万トンのSO<sub>2</sub>及び 0.3 億トンのコンクリート廃棄物を削減することもできる。

Table 5 中国におけるSO<sub>2</sub>削減ポテンシャル

循環流動層ボイラー	
平均出力	50 MW
SO <sub>2</sub> 排出量	8760 t/年
コンクリート廃棄物必要量	104513 t/年
中国の300MW以下の発電所基数	4046 基
そのうち循環流動層ボイラー基数	2500 基
2500基に脱硫プロセスを導入する場合	
SO <sub>2</sub> 削減ポテンシャル	2190 万t/年
コンクリート廃棄物有効利用量	0.3 億t/年

### 8. 結言

- ・ 脱硫剤としての働きを有する。
- ・ 酸処理によって脱硫性能を改善できる。
- ・ プロセスのコストが低く、中国にも適用されると期待できる。

**参考文献** [1] G. L. Hu et al., Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32, pp. 386-407, 2006.