

## N-2

## 空気中の二酸化炭素によるスラッジ水を模したセメント懸濁液の炭酸化 Carbonation of cement suspension to mimicking sludge water with carbon dioxide in air

○川崎海渡<sup>1</sup>, 向後光亨<sup>2</sup>, 梅垣哲士<sup>2</sup>, 小嶋芳行<sup>2</sup>\* Kaito Kawasaki<sup>1</sup>, Mitsuaki Kogo<sup>2</sup>, Tetsuo Umegaki<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kojima<sup>2</sup>

Abstract: In reality, it is impossible to achieve zero CO<sub>2</sub> emissions, and negative emission technologies are needed to remove CO<sub>2</sub> from the air in proportion to emissions. Therefore, we focus on direct air capture (DAC) technology, which directly captures CO<sub>2</sub> from the air. In this study, CO<sub>2</sub> in air was immobilized as CaCO<sub>3</sub> by cement suspension to mimicking sludge water. For carbonation of cement suspensions using DAC technology at the scale of this study, a cement volume of 50 g, a stirring speed of 400 rpm, a stirring blade of 120 mm and 5 L poly beaker of 174 mm diameter were considered optimal conditions for carbonation of cement suspensions.

### 1. 緒言

近年、気候変動の主因といわれている二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の排出を 2050 年までに全体としてゼロにする、カーボンニュートラルが注目されている。この全体としてゼロにするというのは、CO<sub>2</sub> の排出量から人為的な吸収量を差し引き、合計を実質的にゼロにするという意味である。実際には、CO<sub>2</sub> の排出をゼロにすることは不可能であり、排出に見合う CO<sub>2</sub> を空気中から取り除く、ネガティブエミッション技術が必要である。そこで、その技術の一つである空気中の低濃度 CO<sub>2</sub> を直接回収する Direct Air Capture (DAC) 技術に着目した。CO<sub>2</sub> は Gibbs エネルギーの観点から考えると、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) として固定するのが最も安定である。このため、DAC 技術により CO<sub>2</sub> を CaCO<sub>3</sub> として固定する方法が有効であると考えられる。そこで、CaCO<sub>3</sub> 固定化の具体例として、生コン工場において発生するアルカリ性のスラッジ水を攪拌するだけで、空気中の低濃度 CO<sub>2</sub> とカルシウムイオンを反応させ、CO<sub>2</sub> を CaCO<sub>3</sub> として固定化することを考えた。本研究では、スラッジ水を攪拌するだけのシンプルな方法で、空気中の CO<sub>2</sub> を迅速に CaCO<sub>3</sub> として固定することを目的とし、スラッジ水中の CaCO<sub>3</sub> 含有率に及ぼす諸条件および吸収した空気量について検討した。なお、スラッジ水を使用する前に水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) 懸濁液を用いて諸条件について検討を行った。

### 2. 実験方法

直径 174 mm の 5 L ポリビーカーを反応容器とし、純水を 500 cm<sup>3</sup> 入れ、セメントを 10, 50 g 加え、スラッジ水を模したセメント懸濁液を作製した。この懸濁液を 300, 400 rpm で攪拌しながら、グローブボックスを

用いて、窒素雰囲気下で 0~7 日間養生した。その後、グローブボックスから取り出し、空気中で攪拌のみを行うことによって、炭酸化を行った。このとき、攪拌羽根は直径 120 mm を用いた。この懸濁液を所定時間で採取し、ろ過、乾燥を行うことで試料を得た。得られた試料は熱分析 (TG-DTA) を用いて分析を行った。また、1 時間で吸収した空気量は TG-DTA 測定より求めた炭酸化率から算出した。なお、空気の体積は 20°C で 24 L、空気中の CO<sub>2</sub> 濃度は 0.04% とし、炭酸化率 40% 以上に達するまでに吸収した空気量の平均値をその条件の代表値とした。

### 3. 結果と考察

先行研究で DAC 技術を用いた Ca(OH)<sub>2</sub> 懸濁液の炭酸化を行い、諸条件について検討した結果、攪拌速度 300 rpm、反応容器 5 L ポリビーカーおよび攪拌羽根 120 mm が Ca(OH)<sub>2</sub> 懸濁液の炭酸化の最適条件であると考えられた。この結果をもとに、スラッジ水を模したセメント懸濁液を攪拌のみで炭酸化した。Fig.1 にセメント懸濁液の炭酸化速度に及ぼすセメント量の影響を示す。

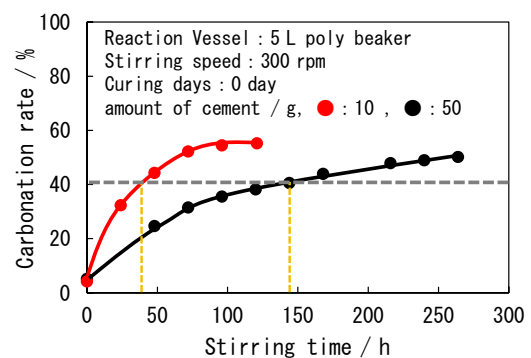


Fig.1 Relationship between carbonation rate and amount of cement

その結果、炭酸化率 40%以上に達するまでに要した時間はセメント量 10g で 45h, セメント量 50g で 141h であった。これらの炭酸化率から 1 時間で吸収した空気量をそれぞれ算出した。セメント量 10g で 56L であり, セメント量 50g では 86L であった。このことから, 懸濁液濃度の高い方が  $\text{CaCO}_3$  生成量が多いことから, 単位時間あたりの  $\text{CO}_2$  固定化量が高いことがわかった。

つぎに, セメント量 50g で炭酸化速度をより速くするために攪拌速度を変化させて炭酸化を行った。Fig.2 にセメント懸濁液の炭酸化速度に及ぼす攪拌速度の影響を示す。

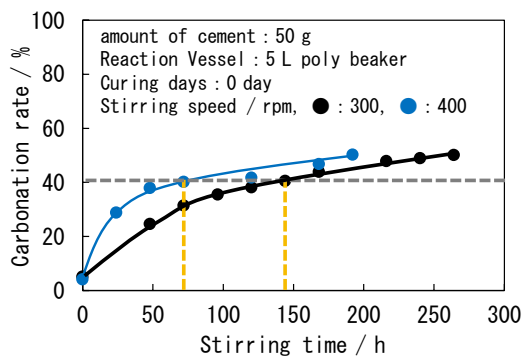


Fig.2 Relationship between carbonation rate and stirring speed

攪拌速度 400 rpm では, 炭酸化率 40%以上に達するまでに要した時間は 72h であった。よって, 攪拌速度の増加に伴い炭酸化速度が増加した。このことから, 攪拌速度が 100 rpm 増加するだけで炭酸化速度は 2 倍になることがわかった。これは攪拌した際に発生する渦が円錐のようになり, この円錐の表面積が攪拌速度の増加に伴い大きくなり, 空気との接触面積が増加したと考えられる。また, この炭酸化率から 1 時間で吸収した空気量を算出した結果, 171L であった。したがって, 1 時間で吸収した空気量が攪拌速度 400 rpm で最も大きいことから, 吸収した空気量の観点からも炭酸化速度が速いことがわかった。よって, Fig.1 および Fig.2 の結果から  $\text{CO}_2$  固定化に最も影響を及ぼす因子は攪拌速度であると考えられる。

続いて, 生コン工場で保管させているスラッジ水にセメント懸濁液をより近づけるためおよびセメント懸濁液の炭酸化のメカニズム解明のために,  $\text{CO}_2$  の存在しない状態でセメント懸濁液を事前に養生を行った。その結果, セメントの水和反応がより進行し, セメント懸濁液中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量が増加した。また, 養生日数を変化させるとセメント懸濁液中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量が直線

的に増加した。このことから, セメント懸濁液中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は養生日数の増加に伴い直線的に増加する傾向にあることが確認された。また, 養生日数を変化させたセメント懸濁液を DAC で炭酸化を行った。Fig.3 にセメント懸濁液の炭酸化速度に及ぼす養生日数の影響を示す。

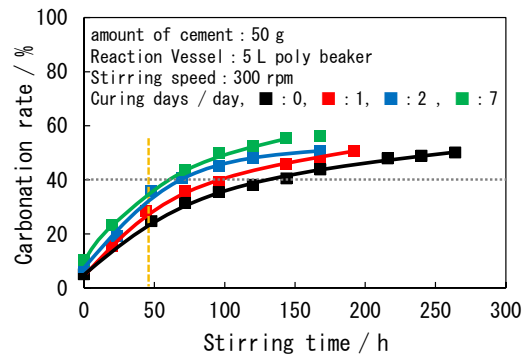


Fig.3 Relationship between carbonation rate and Curing days

その結果, 炭酸化率 40%以上に達するまでに要した時間はそれぞれ, 養生日数 7 日で 60h, 2 日で 70h および 1 日で 96h であった。このため, 養生日数の増加に伴い炭酸化速度が増加することが確かめられた。また, 各養生日数における 1 時間で吸収した空気量はそれぞれ, 養生日数 7 日で 228L, 2 日で 211L および 1 日で 181L であった。よって, 養生 0 日では吸収した空気量は 86L であったが, 窒素雰囲気下ではあるが事前に養生することによって, セメント懸濁液内の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量が増え, 吸収した空気量が 2.5 倍ほど多くなった。このことから, 養生日数の増加に伴いセメント懸濁液中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量が増加し,  $\text{CO}_2$  との反応性が高まったため, 攪拌初期の炭酸化速度が速くなったと考えられた。

## 4. まとめ

### 4. 1 セメント懸濁液の炭酸化

DAC 技術を用いたセメント懸濁液の炭酸化では, 攪拌速度が炭酸化速度に最も影響を及ぼす条件であった。

### 4. 2 養生したセメント懸濁液の炭酸化

セメント懸濁液の炭酸化のメカニズム解明のために  $\text{CO}_2$  の存在しない状態で事前にセメント懸濁液を養生したところ, 炭酸化速度が増加した。また,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量が炭酸化に及ぼす重要な因子であると考えられるが, それだけでは説明ができず, 他の因子の影響も考えられるため, 今後の検討とする。