

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656294

研究課題名(和文) 低炭素社会に貢献する土質系廃棄物の二酸化炭素固定化の可能性調査

研究課題名(英文) Possibility of Soils and Waste for Carbon Dioxide Fixation to contribute to Low Carbon Society

研究代表者

小峯 秀雄 (Komine, Hideo)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：90334010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：製鋼スラグのCO₂固定化特性を実験的に調査し、メカニズムの推察および固定化量の評価を行った。CO₂固定化特性を調べるために、一定流量通気型CO₂固定化試験を実施した。その結果、大気圧下において、初期濃度が4500mg/LのCO₂を0.05 mg/Lで供試体に通気した場合において、エージング製鋼スラグは0.03 g-CO₂/g-slagのCO₂を固定し、未エージング製鋼スラグは0.04 g-CO₂/g-slagのCO₂を固定した。これらのCO₂固定化量は、それぞれの製鋼スラグの持つ水溶性カルシウムの約20%に値した。これに基づき、カルシウムの溶出量からCO₂固定化量を予測する方法を提示した。

研究成果の概要(英文)：The study presents the CO₂ fixation properties of steel slag containing calcium, and proposes a geotechnical application for the formation of a sound material-cycle society and a low-carbon society. In order to investigate the properties of CO₂ fixation, CO₂ fixation test with vented constant flow was conducted. As a result, when the CO₂ concentration 4500 mg/L was vented in a specimen by 0.05 L/min, the aging steelmaking slag were fixed CO₂ of 0.03 g-CO₂/g-slag. In addition, non-aging steelmaking slag fixed CO₂ of 0.04 g-CO₂/g-slag. Fixed amount of CO₂ was about 20% water-soluble calcium with each of the steelmaking slag. Therefore, showing a method of predicting the amount of fixed CO₂ from the elution amount of calcium.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・地盤工学

キーワード：鉄鋼スラグ 二酸化炭素 炭酸カルシウム 低炭素社会 循環型社会

1. 研究開始当初の背景

2008年の洞爺湖サミット(G8)および2009年の第15回気候変動枠組条約締結国会議(COP15)等において、温室効果ガスに起因する地球温暖化を緩和するため、CO₂の排出・拡散を抑制することの重要性が指摘された。一方、日本国内における廃棄物最終処分場の残余年数は、2006年4月1日現在で約7.7年とされており、廃棄物処分場の新規建設地点の確保が困難な現状において、廃棄物の新しい有効利用方策が強く求められている。

このような背景から、研究代表者のグループは、低炭素社会と循環型社会の両立を目指した新しい廃棄物の有効利用方策を着想した。研究代表者らは、多種多様な土質系廃棄物の様々な物理化学特性に関する実験的調査を通じて、多孔質でカルシウムを多く含む廃棄物には、温室効果ガスの一つであるCO₂を固定化できる可能性があると考えた。着想したCO₂固定化メカニズムは、図1に示す化学反応に基づくものである。

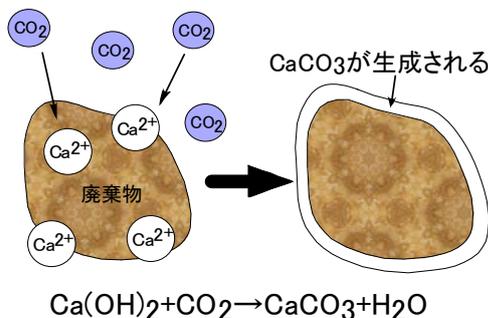


図1 CO₂固定化メカニズム

2. 研究の目的

本研究は、上記の着想の可能性と有効性を明らかにすることを目的に、カルシウムイオンを含有する可能性のある各種土質系廃棄物をいくつか選定し、単位質量もしくは単位体積当たりのCO₂固定量を実験的に調査する。その際、試料のCO₂固定量に対する温度、湿度、CO₂初期濃度等の周辺環境条件の影響を明らかにする。また、実際の有効利用を考えた締めめ状況の影響についても調査する。これらの結果から、低炭素社会構築に向けたCO₂固定化技術としての土質系廃棄物の有効利用の可能性について評価し、可能な場合には、より具体的なCO₂固定化技術の設計・開発へと展開する。

3. 研究の方法

本研究では、一定流量通気型二酸化炭素固定化試験(以後、CO₂固定化試験と記述する。)を行い、後述の試料のCO₂固定化量の測定を行った。また、試料に固定化されたCO₂の形態を明らかにするため、粉末X線回折および炭酸塩含有量試験を行った。

CO₂固定化試験に使用した試料は、表1に示す、高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグ、エ

ージング処理を施した転炉系スラグ(以下、エージング製鋼スラグと記述する。)およびエージング処理を施していない転炉系スラグ(以下、未エージング製鋼スラグと記述する。)の計4種類である。

表1 使用した鉄鋼スラグの基本的性質

	土粒子の密度 [g/cm ³]	自然含水比 [%]
高炉徐冷スラグ	2.96	6.66
高炉水砕スラグ	2.81	4.72
エージング製鋼スラグ	3.39	6.70
未エージング製鋼スラグ	3.37	8.47

製鋼スラグは、有効利用中の体積膨張を防ぐため、通常はエージング処理を行った後に搬出される。今回はメカニズム解明およびエージング製鋼スラグとの比較のために未エージング製鋼スラグを合わせて使用した。

試験の様子を図2に示す。本試験は、図3に示すような廃棄物最終処分場の即日覆土等において、CO₂固定化層内を通過する過程でCO₂が固定化することを想定したものである。

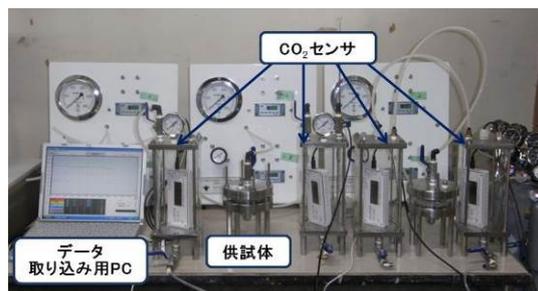


図2 二酸化炭素固定化試験の様子

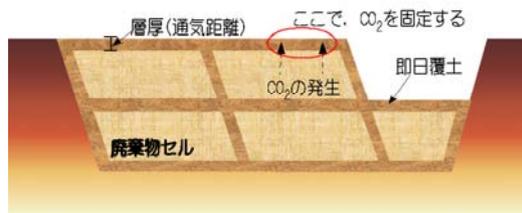


図3 廃棄物最終処分場の即日覆土

また本研究では、先のCO₂固定化試験により固定化したCO₂の形態とメカニズムを明らかにするため、粉末X線回折および炭酸塩含有量試験を行い考察した。炭酸塩含有量試験は、図4に示す炭酸塩含有量測定試験の装置により行った。本試験は、キャリブレーション段階と未知試料の測定の2段階に分けられる。はじめに、発生ガス圧と炭酸塩の量の関係を求めるキャリブレーションを行った。キャリブレーションに使用した炭酸塩は、炭酸カルシウムである。図4に示す直径75mm,

高さ 45 mm のアクリル円筒容器内に、3 mol の塩酸 20 mL および小さな容器に入れた炭酸カルシウムを入れた。容器を密閉した後、炭酸カルシウムが入った容器を倒し、塩酸と反応させた。反応が終了した後、発生したガス圧を読み取り、炭酸カルシウムとガス圧の関係を示す検量線を作成した。投入した炭酸カルシウムの量は 0.02, 0.04, 0.08, 0.10, 0.12 g である。その後、炭酸カルシウムの代わりに 0.50 g の未知試料を入れ、発生したガス圧を測定し、その測定値と先の検量線から炭酸塩含有量を測定した。

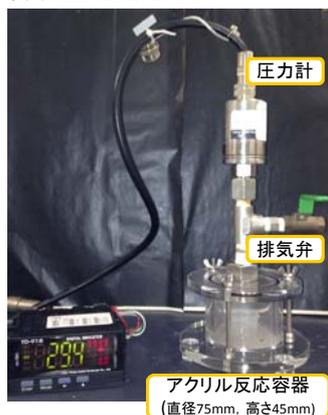


図 4 炭酸塩含有量試験の様子

4. 研究成果

CO₂ 固定化試験において行った数多くの実験ケースの内、供試体高さ 60mm, 初期 CO₂ 濃度を大気濃度および 4500mg/L としたときの CO₂ 濃度比の時間変化を図 5 および図 6 に例示する。図 5 より、高炉水砕スラグの CO₂ 濃度比は、試験開始直後から約 500 時間で 0.2 上昇した。屋外から流入した CO₂ 濃度が、低下することなく供試体下流側に移動したと考えられるため、高炉水砕スラグは CO₂ を固定しにくい試料であると言える。一方、高炉徐冷スラグ、エージング製鋼スラグおよび未エージング製鋼スラグにおいては、屋外の CO₂ 濃度に関わらず、試験開始から 1 時間以内に CO₂ 濃度比 C/C₀ がそれぞれ約 0.15, 0.35 および 0.45 まで低下した。その後、C/C₀ は次第に上昇し、高炉徐冷スラグ、エージング製鋼スラグ、未エージング製鋼スラグの順に C/C₀ が 1.0 に達した。試験開始から C/C₀ が 1.0 に達するまでの時間を固定化時間と定義すると、それぞれの CO₂ 固定化時間は、高炉徐冷スラグが 1800 時間(約 2.5 ヶ月)、エージング製鋼スラグが 2590 時間(約 3.6 ヶ月)、未エージング製鋼スラグが 2750 時間(約 3.8 ヶ月)であった。また、CO₂ 固定化量を算出すると、高炉徐冷スラグは 3.2 g, エージング製鋼スラグは 4.0 g および未エージング製鋼スラグは 4.2 g の CO₂ を固定した。これらの CO₂ 固定化量を、スラグの質量で除すると、スラグの単位質量あたりの CO₂ 固定化量が求められる。スラグの単位質量あたりの CO₂ 固定化量は、高炉徐冷スラグが 0.009 g-CO₂/g-slag, エー

ジング製鋼スラグが 0.010 g-CO₂/g-slag, 未エージング製鋼スラグが 0.014 g-CO₂/g-slag であった。

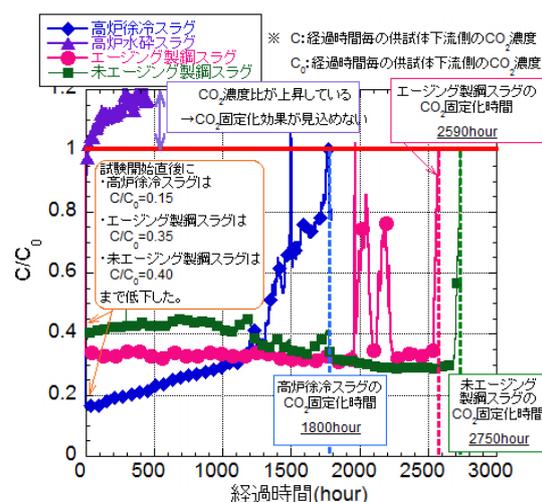


図 5 初期濃度：大気濃度、供試体高さ 60mm の場合における CO₂ 濃度比の時間変化

次に、初期濃度が大気濃度の場合の試験結果より、CO₂ を固定することが出来ると判断された高炉徐冷スラグおよびエージング製鋼スラグおよび未エージング製鋼スラグを用いて、供試体高さ 60mm, 初期濃度を 4500 mg/L とした場合の CO₂ 濃度比の時間変化を図 6 に示す。高炉徐冷スラグは、約 190 時間で C/C₀ が 1.0 に達し、CO₂ 固定化量を算出すると 4.2 g であり、スラグの単位質量あたりの CO₂ 固定化量は 0.014 g-CO₂/g-slag であった。これより、初期濃度が大気濃度の場合と比較して、初期濃度が 4500 mg/L の場合の方が、約 1.5 倍多く CO₂ を固定したことになる。一方、エージングおよび未エージング製鋼スラグは、試験時間の約 400 時間の間にそれぞれ 9.8 g および 14.2 g の CO₂ を固定したものの、試験時間中に C/C₀ は上昇しなかった。これは、製鋼スラグの CO₂ 固定化効果が非常に大きかったため、ボンベの容量が不足し、固定化量の算出を行うことが出来なかった。したがって、供試体の高さを 20mm として再び試験を行う事とした。

図 7 に、供試体高さ 20mm におけるエージングおよび未エージング製鋼スラグの CO₂ 濃度比の時間変化を示す。図 7 より、エージング製鋼スラグは、約 180 時間で C/C₀=1.0 に達した。一方、未エージング製鋼スラグも約 180 時間で C/C₀=1.0 に達した。それぞれの製鋼スラグが約 180 時間で固定した CO₂ 量は、エージング製鋼スラグがスラグの単位質量あたり約 0.030 g-CO₂/g-slag, 未エージング製鋼スラグが約 0.040 g-CO₂/g-slag であった。一方、平衡比濃度はエージング製鋼スラグが 0.05, 未エージング製鋼スラグがおおよそ 0 となり、未エージング製鋼スラグの CO₂ 濃度が低いため、CO₂ 固定化時間が等しいにも関わらず未エージング製鋼スラグの CO₂ 固定化量が大き

いという結果となった。

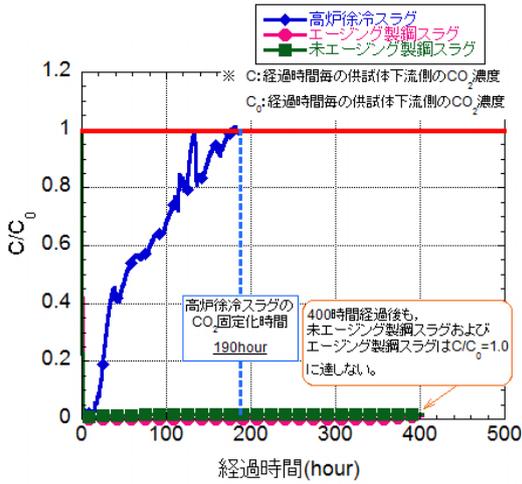


図 6 初期濃度：4500mg/L，供試体高さ 60mm の場合における CO₂ 濃度比の時間変化

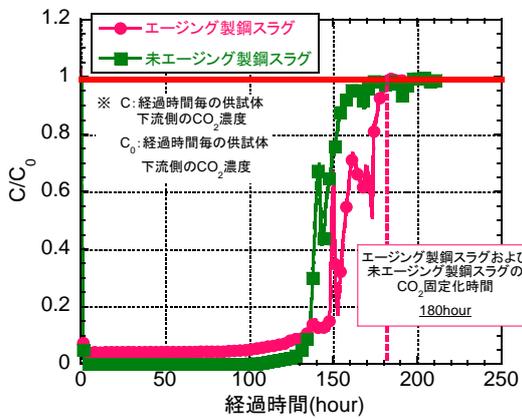


図 7 供試体高さ 20mm，初期濃度を 4500mg/L の場合における鉄鋼スラグの CO₂ 濃度比の時間変化

次に、鉱物組成の観点より CO₂ 固定化のメカニズムの推察を行うことを目的とし、CO₂ 固定化試験前後の未エージング製鋼スラグを用いて粉末 X 線回折を行なった。

本試験では、未エージング製鋼スラグに最も多く含まれる Ca に着目して粉末 X 線回折の結果を分析した。図 8 に粉末 X 線回折の結果を示す。図 8 の CO₂ 固定化試験前および CO₂ 固定化試験後の回折において、水酸化カルシウムのピークが表れていることが分かる。特に、CO₂ 固定化試験前において顕著に現れた。一方、CO₂ 固定化試験後の回折では、水酸化カルシウムのピーク強度が低下し、炭酸カルシウムのピークが出現した。化学分析の結果からも、未エージング製鋼スラグはカルシウムを多く含む材料であることが明らかかなため、次の化学反応式により、炭酸カルシウムを生成することで CO₂ が固定されたことが推察される。

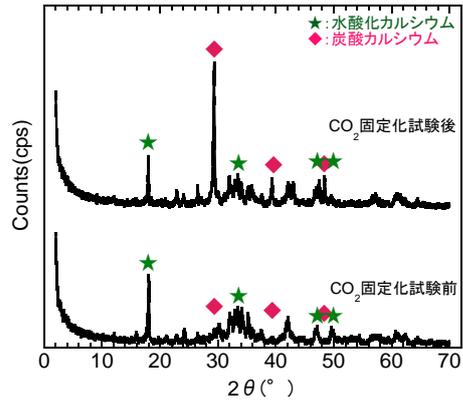
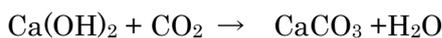


図 8 粉末 X 線回折による未エージング製鋼スラグの鉱物組成の変化

さらに、炭酸塩含有量試験の結果から得た供試体内の生成炭酸塩量の分布を図 9 に示す。図 9 より、18 mm 以上の部分で、生成炭酸塩量が急激に減少していることが分かった。炭酸塩含有量試験後の供試体をカラムより取り出した際、18 mm 以上の部分では、供試体が固化していないという事が分かった。これは、供試体の乾燥による CO₂ 固定化量の減少が原因であると考ええる。これより図 10 に示すように、CO₂ が、製鋼スラグ粒子表面の吸着水中に溶け込むことにより、固定化が進行する。含水比の低下に伴う吸着水の減少により、CO₂ が固定化出来なくなったと考えた。したがって、供試体高さ 20 mm の CO₂ 固定化試験において、供試体の上部 2 mm は、固定化し難いことが明らかとなった。

ここで、先の CO₂ 固定化量と本試験結果より算出した生成炭酸塩量から求めた CO₂ 固定化量を比較する。CO₂ 固定化試験で得られた CO₂ 固定化量は 3.57 g，生成炭酸塩量で求められた CO₂ 固定化量は 3.94 g であり、おおよそ一致していることが分かった。これより、CO₂ 固定化試験において供試体中に留まった CO₂ のおおよそ全量が、炭酸化に使用されたと推察される。

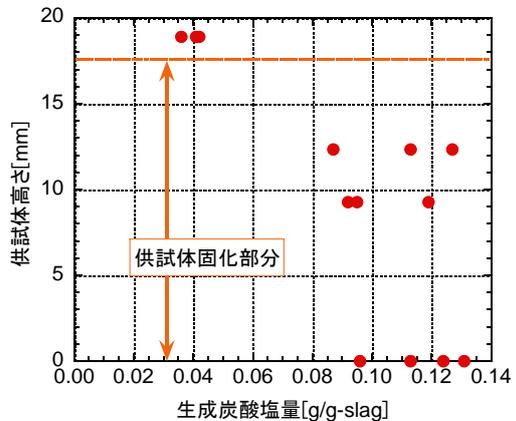


図 9 供試体内の生成炭酸塩量の分布

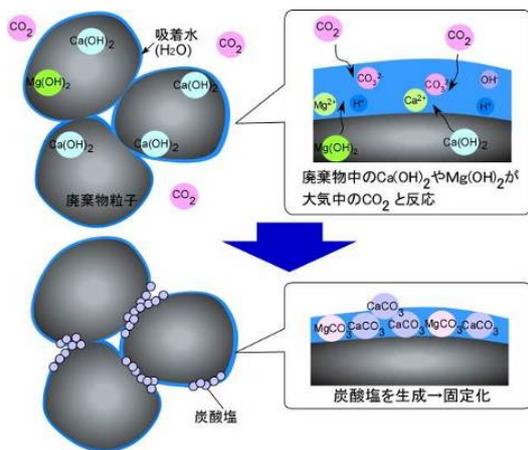


図 10 CO_2 固定化のメカニズムの概念図

以上の研究結果から、次の結論が得られた。すなわち、大気圧環境下における CO_2 固定化試験を行い、鉄鋼スラグの CO_2 固定化量を測定した。これより、高炉徐冷スラグ、エージング製鋼スラグおよび未エージング製鋼スラグは、 CO_2 固定の効果があることが明らかとなった。特に、初期 CO_2 濃度 4500 mg/L の場合の製鋼スラグの CO_2 固定化量が最大となった。エージング製鋼スラグの CO_2 固定化量は約 0.03 g- CO_2 /g-slag であり、現在の有効利用方法に加えて CO_2 固定化材としての利用可能性を示唆することが出来た。また、未エージング製鋼スラグの CO_2 固定化量は約 0.04 g- CO_2 /g-slag であった。製鋼スラグは、有効利用中の膨張を防ぐ為に、エージングされたものが流通している。未エージング製鋼スラグは現在流通していないが、エージング製鋼スラグより約 0.01 g- CO_2 /g-slag 多く CO_2 を固定化することが明らかとなった。したがって、未エージング製鋼スラグの利用に関しても、今後、検討していく必要があると考える。

CO_2 固定化メカニズムの推察について、X線回折および炭酸塩含有量試験によって推察した。その結果、固定化された CO_2 は、ほぼ全量が炭酸カルシウムとして存在していることが明らかとなった。

以上の研究結果から、 CO_2 固定化特性を有する製鋼スラグを有効利用していくことで、温室効果ガスの削減および循環型社会の形成に寄与することが可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 小峯秀雄, 村上哲, 安原一哉, 渡邊保貴, 御代田早紀, 藤田圭介, 多田恵一:平成23年(2011年)東北地方太平洋沖地震の被災状況から観た新たな環境地盤工学に関する課題と予察的考察, 地盤工学ジャーナル(東北地方太平洋沖地震特集号),

Vol. 7, No. 1, pp. 151-161, 2012. 03.
(査読有り)

[学会発表] (計 8 件)

- ① 海野円, 小峯秀雄, 村上哲: 製鋼スラグを用いた二酸化炭素固定化層の層厚設計法の提案, 第10回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, 2013. 09. (日本大学文理学部)
- ② 海野円, 小峯秀雄, 村上哲: 一定流量通気型二酸化炭素固定化試験における製鋼スラグの CO_2 固定化挙動の推察, 土木学会第68回年次学術講演会, 2013. 09. (日本大学生産工学部)
- ③ 海野円, 小峯秀雄, 村上哲: 製鋼スラグの二酸化炭素固定に及ぼす初期含水比の影響, 第48回地盤工学研究発表会発表論文集, 2013. 07. (富山国際会議場)
- ④ 海野円, 小峯秀雄, 村上哲, 瀬戸井健一: 高炉スラグおよび製鋼スラグの二酸化炭素固定化量と生成炭酸塩量の定量的評価, 土木学会第67回年次学術講演会, 2012. 09. (名古屋大学)
- ⑤ 海野円, 小峯秀雄, 村上哲, 瀬戸井健一: 高炉スラグおよび製鋼スラグによる二酸化炭素固定化量の定量的評価と炭酸塩生成に関する定性的評価, 第47回地盤工学研究発表会発表論文集, 2012. 07. (八戸工業大学)
- ⑥ 海野円, 小峯秀雄, 村上哲, 瀬戸井健一: 温室効果ガス削減のための廃棄物による二酸化炭素固定化特性の調査および利用方法の提案, 第9回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, pp. 287-290, 2011. 10. 06-07. (京都大学)
- ⑦ 小峯秀雄: 災害廃棄物, 放射性廃棄物の処理・処分における学術知見と今後の展望, 土木学会誌, Vol. 96, No. 10, pp. 42-45, 2011. 10. (雑誌発表)
- ⑧ 海野円, 小峯秀雄, 村上哲: 密閉容器を用いた各種廃棄物の二酸化炭素固定化特性に関する実験的調査と低炭素社会への貢献の可能性, 第46回地盤工学研究発表会発表論文集, 2011. 07. (神戸国際会議場)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/hkomine/>

<http://wwwgeo.civil.ibaraki.ac.jp/komine/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小峯 秀雄 (Komine, Hideo)

茨城大学 工学部 教授

研究者番号：90334010