

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カ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。

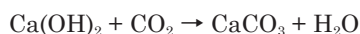
日本コンクリート工業(株)はCO₂を固定させる材料として、コンクリートスラッジに着目し、産学連携で炭酸塩鉱物化および利活用技術 (Mineral Carbon Capture and Utilization technology; MCC&U®) の開発を実施し、軽質炭酸カルシウム (エコタンカル®) の製造 (図1) に成功した。本稿では、CO₂の炭酸塩鉱物化及び利活用の実例として、エコタンカル及び同時に発生するPAdeCS®の製造及びその利活用について述べる。



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。



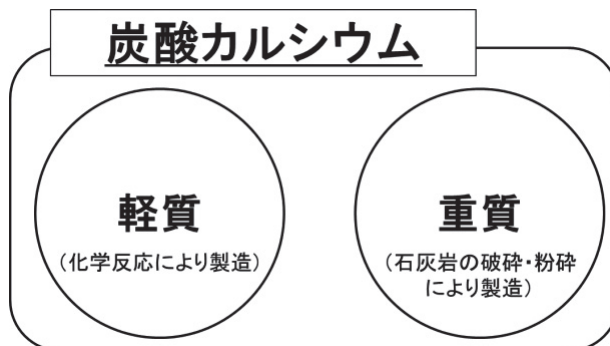


図2 炭酸カルシウムの種類 軽質および重質炭酸カルシウム

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

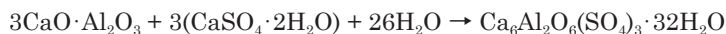
上に述べたように、エコタンカルの原料はコンクリートスラッジとボイラー排ガスからの CO_2 である。以下にこれらについて述べる。

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、CO₂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。

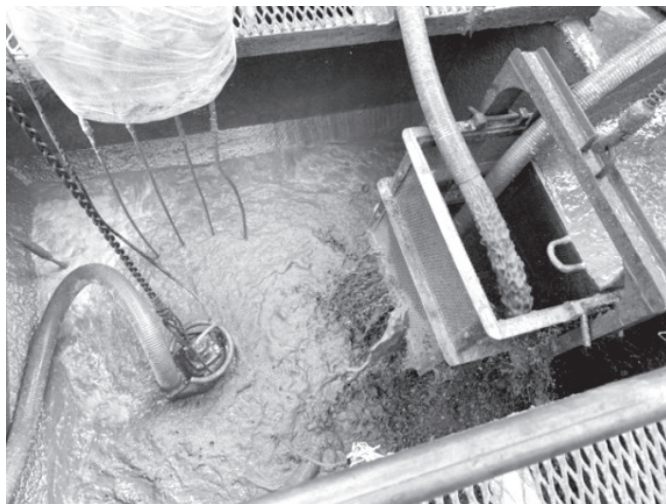


図3 コンクリート製品製造工場で発生するコンクリートスラッジ

2 CO₂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CO₂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CO₂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CO₂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

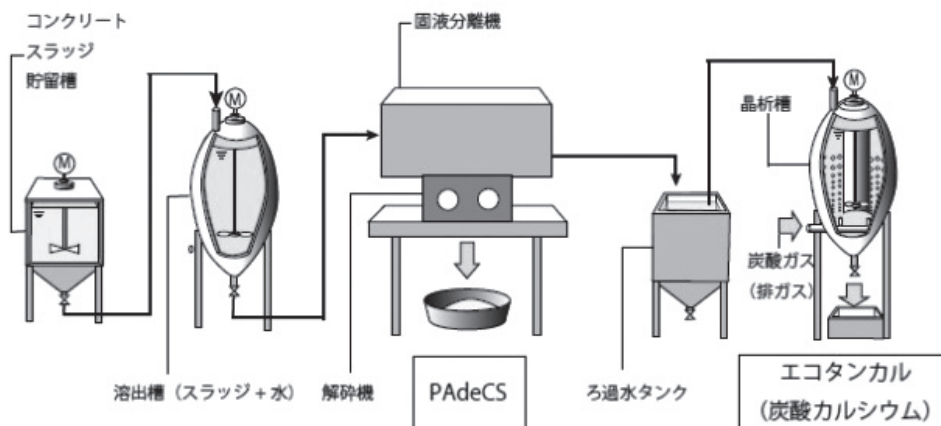


図5 コンクリートスラッジの炭酸塩鉱物化技術のフロー図

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り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も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、固形物は乾燥後、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。

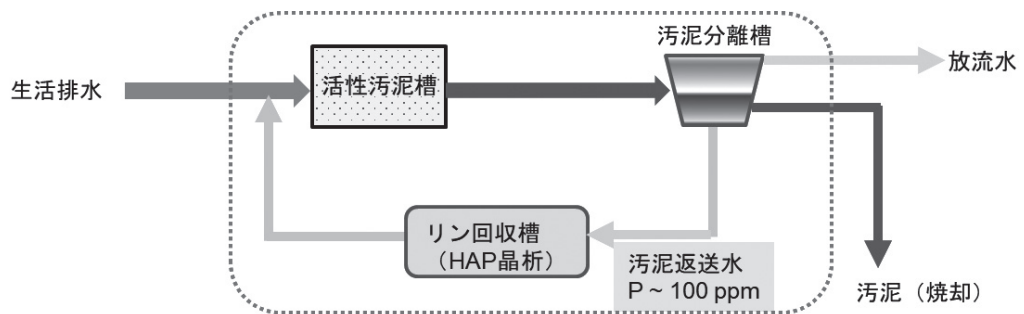


図8 下水処理場における活性汚泥法による水処理のフロー

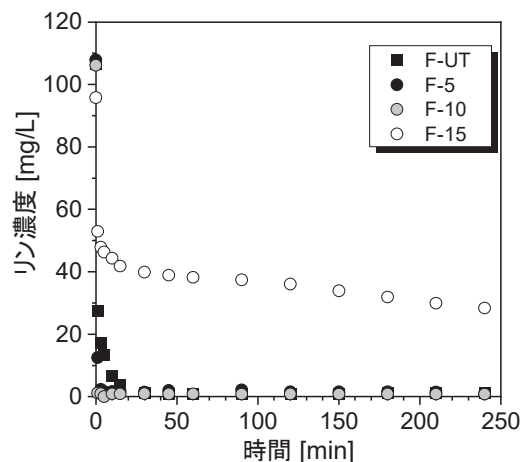


図9 PAdeCSによるリン除去（熱処理済み）

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.