

# 廃コンクリートの再資源化 —CO<sub>2</sub> マイクロバブル噴流の応用—

## A study on recycle of waste concrete —Use of CO<sub>2</sub> micro bubble jet flow—

正 社河内敏彦 (三重大院)      ○ 高村 純一      松本 正  
長末 秀樹 (三重大工)      正 辻本 公一 (三重大院)      正 安藤 俊剛

Toshihiko SHAKOUCHI, Graduate School of Eng., Mie Univ., Kurimamachiya-cho 1577, Tsu-Shi, Mie  
Junichi TAKAMURA, Tadashi MATSUMOTO, Hideki NAGASUE, Mie University  
Kouchi TSUJIMOTO, Graduate School of Eng., Mie Univ., and Toshitake ANDO

**Key Words :** Recycle of waste concrete, CO<sub>2</sub> fixation, Micro bubble jet, Carbonation

### 1. 緒 論

現在、建築廃材として大量に排出されるコンクリート廃材の処理やコンクリート製造に必要な骨材(砂)の枯渇などが大きな問題となっている。また、大気中に放出されるCO<sub>2</sub>の増加が地球温暖化に関連して問題となっており、CO<sub>2</sub>処理技術の開発が緊急の課題となっている。

神谷ら<sup>(1)</sup>は、廃コンクリート(平均粒子径:0.3mm)に含まれるCa(カルシウム)成分を水中に溶出し、CO<sub>2</sub>を流入してCaCO<sub>3</sub>(炭酸カルシウム)の固形物を生成するCO<sub>2</sub>固定化技術を研究している。Ca成分を失った廃コンクリート粉末はコンクリート製造に必要な不可欠な骨材(砂)に再利用でき、廃材の再資源化技術としても注目される。

本研究では、上記の高効率な連続処理装置の提案を目的とした。効率向上法とし、酸性水溶液を用いてCa抽出速度を向上することや、CO<sub>2</sub>の固定化に際しCO<sub>2</sub>をマイクロバブル気泡噴流で流入させ水中への溶解(イオン化)速度を向上することが考えられる。噴流のせん断力を利用したマイクロバブル生成ノズル<sup>(2)</sup>からのCO<sub>2</sub>マイクロバブル気泡噴流(MBJ)の特性を明らかにし、またそれを設置した処理装置の性能をCa<sup>2+</sup>濃度の測定や処理後の試料・得られた生成物の成分分析から明らかにする。

### 2. 反応プロセス

**2.1 Ca抽出過程** 廃コンクリートから短時間でCa成分を抽出するため、水溶液に酸性物質を加えて溶出速度を向上させる。酸性物質には希塩酸を用い、滴下して水溶液のpHを一定(pH=2)に保ち、試料とともに攪拌を行う。また、Ca溶出と同時に、陽イオン交換樹脂(日本錬水(株)ダイヤイオンSK1B)によるCa<sup>2+</sup>の吸着も行い、Ca成分のみを抽出する。

**2.2 陽イオン交換樹脂におけるCa<sup>2+</sup>置換過程** 陽イオン交換樹脂に吸着したCa<sup>2+</sup>はキレート化合物の一部となっているので、炭酸化反応を行うために別の水溶液で他金属イオンと置換する。本研究ではCO<sub>2</sub>を流入しても影響が少ないNaCl(食塩水)を用い、Na<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>を置換する。

**2.3 CaCO<sub>3</sub>析出過程** 陽イオン交換樹脂からCa<sup>2+</sup>が脱離した食塩水中にCO<sub>2</sub>を流入させ、CaCO<sub>3</sub>を生成する。この際、CO<sub>2</sub>を流入し続けると水溶液のpHが低下し、CaCO<sub>3</sub>が溶解することや、炭酸ガスのイオン形態がHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>やCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>で存在することができず、炭酸化反応が起こらなくなる。そこで、アンモニア水(アルカリ水溶液)を滴下して水溶液のpHを9~10に保ち、MBJノズルにより微細化したCO<sub>2</sub>を流入する。

### 3. 実験装置と方法

**3.1 実験装置** Fig.1に実験装置の概略を示す。Loop1(Ca抽出過程)において、タンク①の水(貯水量w<sub>1</sub>=15L)はポンプ②で加圧され、バルブ③、流量計④で流量を調節された

(Q<sub>w1</sub>=5.0 l/min)のち、ノズル⑤からIに流入される。廃コンクリート粉末(試料量M<sub>c</sub>=20g)は上部の開いた円管IIから挿入され、水は円管II'を上昇して陽イオン交換樹脂(樹脂量I<sub>r</sub>=120g)を設置した領域を通過し、タンクに戻る。また、直径5mmの水ノズルが円管に対して30°傾けて設置されているので流れは旋回流となり、沈降する試料は旋回速度の速い付近では流れに追従し旋回しながら滞留する。試料は、処理後に装置下部から水溶液と共に取り出し乾燥させて回収する。

Loop2(Ca<sup>2+</sup>置換, CaCO<sub>3</sub>析出過程)において、タンク①'の食塩水(食塩濃度C<sub>s</sub>=20%, w<sub>2</sub>=15L)はポンプ②'で加圧され、円管II'の陽イオン交換樹脂の領域を通過し、流量計④'で流量を調節された(Q<sub>w2</sub>=3.0 l/min)のち、MBJ生成ノズル⑧からIIに流入する。CO<sub>2</sub>は炭酸ガスポンプ⑥から供給され、空気流量計⑦を通過し、MBJ生成ノズル⑧から噴出される。微小気泡含む気液二相流は鉛直管III内を上昇し、上部の排出口から再びタンク①'に戻る。処理後の廃コンクリートや得られた生成物はろ過機⑨、真空ポンプ⑩を使用して回収する。

Fig.2にMBJ生成ノズルの詳細を示す。出口直径d=2mm、絞り面積比0.16のオリフィス形状の水用ノズルから3mm離れた位置に直径1mmの気体用ノズルが設置されている。MBJの流動特性は、MBJノズルを[1150×550×800mm]の水槽(水位:770mm)の中心底部に設置し、流れの可視化・観察、LDAによる速度分布の測定などを行った。

**3.2 Ca<sup>2+</sup>濃度の測定** 水溶液のCa<sup>2+</sup>濃度を測定するため、EDTA法を用いてカルシウム硬度を測定する。採取した測定溶液にアンモニア緩衝液を加えpHを10程度に保ったのちEBT指示薬を滴下すると、Ca<sup>2+</sup>濃度に比例してある一定の滴

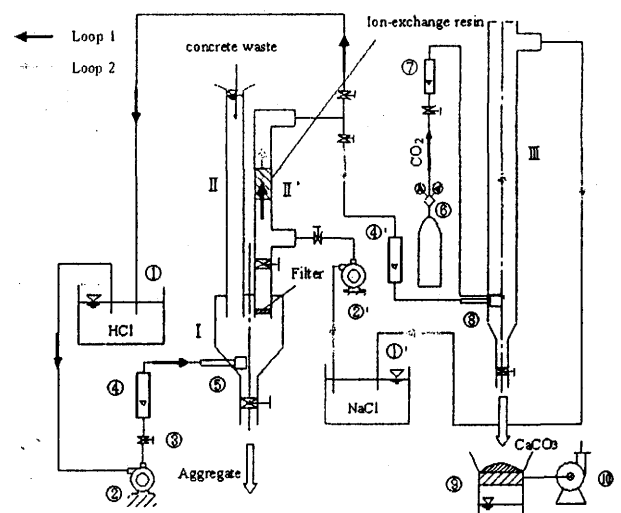


Fig.1 Experimental apparatus

下量で溶液が変色し、その量から溶液の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を測定する。各過程は 30 分間行い、 $t_1=0, 5, 10, 15, 20, 30$  min でサンプル水溶液 (2ml) を採取し、3 回測定した平均値をその時間における  $\text{Ca}^{2+}$  濃度とした。

**3.3 評価方法** 得られた生成物から Ca 利用率・ $\text{CO}_2$  固定化率を評価するため、Ca 回収率  $\delta$  と  $\text{CO}_2$  固定率  $\gamma$  を以下に定義する。

$$\delta = \frac{X \times \frac{40}{100}}{M_c \times 0.109} \times 100 \quad [\%] \quad \gamma = \frac{X \times \frac{22.4}{100}}{Q_c \times t_3} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

ここで、 $X$  は生成量、 $M_c$  はコンクリート量、 $Q_c$  は  $\text{CO}_2$  流量、 $t_3$  は  $\text{CO}_2$  流入時間である。

#### 4. 実験結果

**4.1  $\text{CO}_2$  マイクロバブル噴流の特性** Fig.3 に、水面下から鉛直上向きに水噴流流量  $Q_w=3.0$  l/min ( $u_m=15.9$  m/s)、 $Q_g=0.1$  l/min で噴出した MBJ のフローパターンを示す。図中、白色の部分が気泡群で、溶解度の高い  $\text{CO}_2$  は下流において気泡量が相対的に少ない。なお、大気圧における空気、 $\text{CO}_2$  の水 (25°C) に対する溶解度はそれぞれ 17, 759cm<sup>3</sup>/l である。

Fig.4 に、静止画像から測定した MBJ の気泡の広がり幅を示す。空気泡の広がり幅と水単相噴流の噴流幅は下流においてもほぼ等しいが、 $\text{CO}_2$  の場合は小さい。これは微小  $\text{CO}_2$  気泡が水中に溶解し易く、大部分が消滅するためと考えられる。

Fig.5 に、 $x/d=30$  における静止画像から測定した気泡径分布を示す。空気の場合、気泡径が 200  $\mu\text{m}$  以下の気泡が多く、平均気泡径は  $D_m=140$   $\mu\text{m}$  であるが  $\text{CO}_2$  の場合では、気泡径が 100  $\mu\text{m}$  以下の気泡が 80% 以上存在し、平均気泡径は  $D_m=66$   $\mu\text{m}$  と空気より小さい。

**4.2 廃コンクリート処理装置** Fig.6 に、Ca 抽出過程 (Loop1) における  $\text{Ca}^{2+}$  濃度、 $C_{Ca}$  を示す。時間経過とともに  $C_{Ca}$  がある一定の値まで増加し、以後あまり変動しなくなる。 $I_r=120$  g の時、陽イオン交換樹脂を用いない場合 ( $I_r=0$  g) に比べて  $C_{Ca}$  の増加量は小さく、その差が  $\text{Ca}^{2+}$  の吸着量を表す。ここで、 $t_1=30$  で吸着量は 82ppm である。また、XRD (粉末 X 線回折法) による処理後の試料の成分分析の結果、処理前に比べ Ca 成分が除去され石英の結晶割合が増加することが確認された。

Fig.7 に、 $\text{Ca}^{2+}$  置換過程 (Loop2) における  $\text{Ca}^{2+}$  濃度、 $C_{Ca}$  を示す。水溶液中の  $\text{Na}^+$  と陽イオン交換樹脂の  $\text{Ca}^{2+}$  が置換されるため、時間経過とともに  $C_{Ca}$  が増加し徐々に一定値に近づく置換が完了する。 $t_2=0$  min で  $C_{Ca}$  が高くなる理由は、食塩水を生成する際に不純物として NaCl 以外の不純物として Ca 成分や Mg 成分などが含まれていることによる。ここで、 $t_2=30$  min で置換量は 59ppm である。

Fig.8 に、 $\text{CO}_2$  を  $Q_c=0.10$  l/min で流入した時 ( $\text{CaCO}_3$  析出過程) の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度  $C_{Ca}$  を示す。 $\text{Ca}^{2+}$  置換過程で得られた  $C_{Ca}$  から減少し、 $\text{Ca}^{2+}$  の減少分の  $\text{CaCO}_3$  が生成されていると考えられる。ここで、 $t_3=30$  min で  $\text{Ca}^{2+}$  の反応量は 83ppm である。

Fig.9 に  $\text{CaCO}_3$  の生成量から換算された Ca 回収率  $\delta$  と  $\text{CO}_2$  固定率  $\gamma$  を示す。 $\text{CO}_2$  流入時間に伴い、 $\delta$  と  $\gamma$  の両効率が向上し、 $\delta$  は  $t_3=20$  min で  $\delta_{max}=27\%$ 、 $\gamma$  は  $t_3=30$  min で  $\gamma_{max}=23\%$  である。 $\gamma$  が  $t_3=30$  min で減少するのは、 $\text{CO}_2$  流入量に対して  $\text{CaCO}_3$  の生成速度が減少することによる。また、XRD により処理後に得られた未知試料を分析すると、ベテライトやアラゴナイトの結晶構造が約 50.2% 見られ、炭酸化反応が生起していることが確認された。

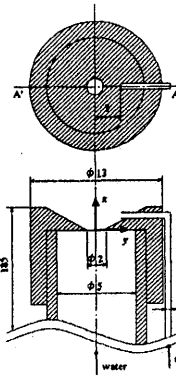
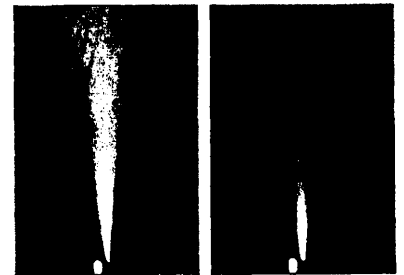


Fig.2 Details of MBJ nozzle



(a) Air (b)  $\text{CO}_2$   
Fig.3 Visualized flow pattern  
( $Q_w=3.0$  l/min,  $Q_g=0.1$  l/min)

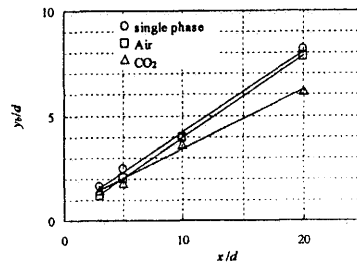


Fig.4 Width of bubble swarm

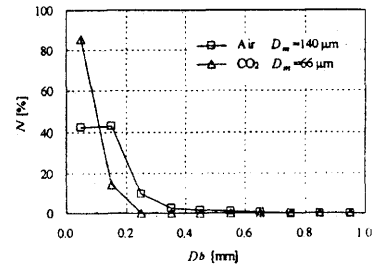


Fig.5 Bubble size distribution

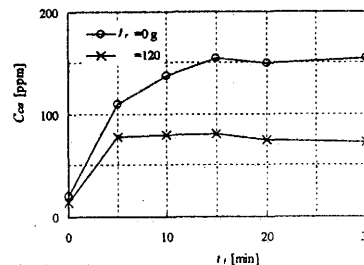


Fig.6  $\text{Ca}^{2+}$  concentration  
( $\text{Ca}^{2+}$  extraction process)

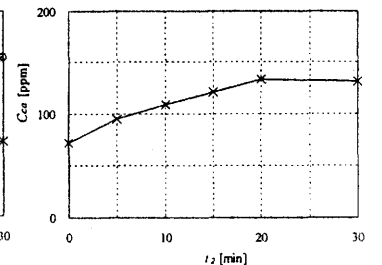


Fig.7  $\text{Ca}^{2+}$  concentration  
( $\text{Ca}^{2+}$  displacement process)

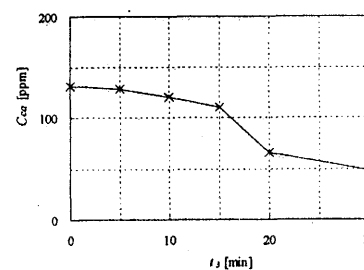


Fig.8  $\text{Ca}^{2+}$  concentration  
( $\text{CaCO}_3$  production process)

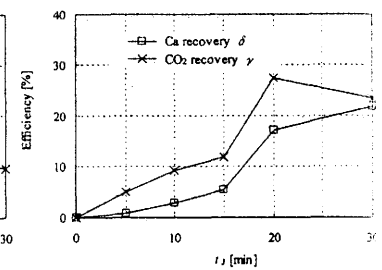


Fig.9 Ca and  $\text{CO}_2$  recovery  
( $\text{CaCO}_3$  production process)

#### 5. 結論

本研究で提案した装置を用い、廃コンクリートの再骨材化、 $\text{CO}_2$  固定化を同時に行うことが可能である。本実験における最大効率率は  $\delta_{max}=27\%$ 、 $\gamma_{max}=23\%$  である。

#### 参考文献

- [1] 神谷寛一・東本守・矢田誠, コンクリート廃材の炭酸化反応によるカルシウム源のリサイクルと二酸化炭素の固定, 日本セラミック協会学術論文誌 (1998), pp. 719-723.
- [2] 社河内敏彦・阿部博徳・西尾昌洋・辻本公一・安藤俊剛, マイクロバブルの生成と気泡噴流に関する研究, 三重大学大学院工学研究科, 平成 16 年度修士論文 (2005-3)