

論文 炭酸カリウム溶液透過による CO₂ 固定化後のカリウム回収に関する検討

福留 和人*1・鈴木 好幸*1・岩淵 崇宏*2・林 俊斉*1

要旨: 透気・透水性を向上させたコンクリートに炭酸カリウム溶液を透過させることで CO₂ を固定化する方法では、CO₂ 固定化後カリウムを回収し、繰り返し利用することが前提となる。本研究では、炭酸カリウム溶液透過後のカリウムの残存量は、CO₂ 固定量が高いほど多くなるが、炭酸カリウム溶液の透過に引き続き真水を通水することで、残留するカリウムの 80~90% を回収することが可能であることが確認された。さらに、真水通水前後で CO₂ 固定量および炭酸化による反応生成物に変化は見られないことから、真水通水によるカリウム回収方法の有用性が確認された。

キーワード: 炭酸化養生, 炭酸カリウム, カリウム回収, CO₂ 固定量, 低炭素型セメント

1. はじめに

2020 年 10 月、菅総理大臣（当時）は、国会での所信演説の中で、日本政府として初めて 2050 年までに二酸化炭素ネット排出量ゼロ（カーボンニュートラル）にするとの政策目標を表明した。この宣言により、あらゆる分野で脱炭素化の取り組みが加速している。建設分野では、コンクリートに使用されるセメントは、製造段階で多量の CO₂ を排出することから、CO₂ 排出削減が重要な課題となっている。一方、セメント・コンクリートは供用段階で CO₂ を吸収し細孔溶液中の pH が低下する中性化が進行するが、従来は鉄筋コンクリート構造物の鉄筋の発錆原因の一つとして中性化の抑制対策が取られてきた。しかし、中性化は鋼材腐食の原因となるものの、コンクリート自体に対する悪影響は小さい。また、コンクリートが供用段階に吸収する CO₂ 量は、セメント製造時の脱炭酸由来の CO₂ 排出量に対して 9~23% と算定され¹⁾、CO₂ の貯留先として非常にポテンシャルが高いと考えられる。このような背景から、コンクリートへの CO₂ 固定に関する技術開発が積極的に進められている。

以上の背景から、現場適用可能な液相炭酸化養生を検討するため、各種繊維を用いて透過・透気性を高めたコンクリートに CO₂ で製造したナノバブル水（以下、MNB 水）を透過する液相炭酸化養生による CO₂ の固定促進効果を評価した²⁾。検討の結果、CO₂ 固定量は気相炭酸化養生（CO₂ 濃度 5% の中性化促進槽内で炭酸化）より低く、MNB 水を用いた液相炭酸化養生では、効率的に CO₂ が固定されないことが報告されている。この理由として、pH と炭酸の解離状態の関係から、pH の低い MNB 水中では、炭酸イオン CO₃²⁻ 濃度が低く、Ca²⁺ との CO₂ 固定化反応が効率的に進行しないことが考えられた。この考察に基づき、CO₂ の効率的な固定には pH を高く維持す

ることが重要であるとして、pH の高い炭酸塩水溶液を使用することに着眼した。炭酸塩として炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムが候補となるが、七瀬らの研究³⁾で CO₂ の分離・回収に適しているとされ、予備試験による CO₂ 固定量の比較結果および液相を高アルカリに保つ性状を有することを考慮して、炭酸カリウム（以下、K₂CO₃）を用いることとした。既報の研究と同様、アルミ繊維を用いて透過性を高めたコンクリートを用いて、K₂CO₃ 溶液透過による CO₂ 固定効果を確認した。その結果、CO₂ 固定量は、K₂CO₃ 溶液の透過量の増加とともに増加し、最大約 70kg/m³ と多量の CO₂ を固定化できることを確認した⁴⁾。

以上の検討結果から、K₂CO₃ 溶液透過による CO₂ 固定方法の有用性は高いと考えられる。しかしながら、K₂CO₃ の CO₂ 原単位、資源循環、経済性、カリウム残存の悪影響等を考慮した場合、本方法の実装には、カリウムを回収し、繰り返し利用することが前提となる。

本研究では、K₂CO₃ 溶液透過による CO₂ 固定化後、同様の方法で真水を通水する方法によるカリウムの回収を試みた。また、真水通水が CO₂ 固定量および炭酸化による反応生成物に及ぼす影響を評価した。

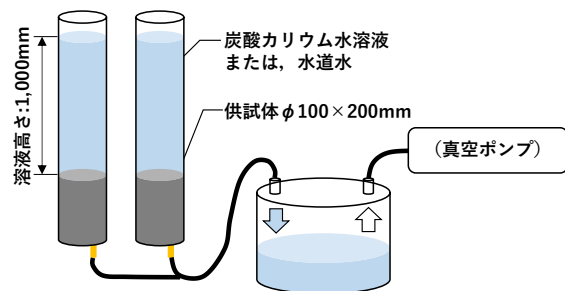


図-1 炭酸カリウム溶液透過による炭酸化養生方法および真水通水によるカリウム回収方法

*1 (株) 安藤・間 技術研究所 博士 (工学) (正会員)

*2 (株) 安藤・間 技術研究所 修士 (工学) (正会員)

表-1 実験概要

項目	試験条件
結合材種類	低炭素型セメント 2 種類
炭酸化養生開始材齢	材齢 2 日
炭酸カリウム溶液濃度	30 mass%
養生期間・方法	2 日 (20°C封かん)
環境温度, 吸引圧力	20°C, 0.08MPa (負圧)
炭酸カリウム溶液透過量	1 回: 2,000kg/m ³ 1, 3, 5 回
真水通水 (水道水)	2,000kg/m ³ 1 回

2. 実験概要

2.1 炭酸カリウム溶液透過による炭酸化養生方法および真水通水によるカリウム回収方法

炭酸化養生方法には既報の方法⁴⁾と同様、K₂CO₃ 溶液の透過による液相炭酸化養生を採用した。図-1 に炭酸化養生方法を模式的に示す。型枠は、内径 100mm, 高さ 200mm の塩ビ管とし、底面には塩ビ製のパイプキャップを取り付け、真空ポンプに接続した。溶液透過は、真空ポンプを稼働しない自然流下を基本とし、炭酸化の進行に伴う透過性状の変化に応じて真空ポンプを適宜稼働させた。K₂CO₃ 溶液の 1 回あたりの透過量を 2,000kg/m³ とし、所定の回数溶液を透過させた。ここで、各回の溶液透過終了時に溶液を追加し、各回の溶液開始時の溶液高さは 1,000mm で一定とした。溶液透過後、同様の方法で真水 (水道水) を 1 回 (2,000kg/m³) 通水した。

2.2 実験条件

表-1 に K₂CO₃ 溶液透過による炭酸化および真水透水によるカリウム回収に関する実験概要を示す。K₂CO₃ 溶液の濃度は、既往研究と同様とした。溶液透過量は、既往研究を参考に設定し、溶液は循環させた。溶液透過後、カリウム回収のために 1 回あたりの量の水道水を通水した。なお、1 回当たりの溶液透過に要する時間は、後述する BC で 1~2 日程度、BBFA で 7~10 日程度とセメントの種類で若干差が生じた。真水通水は、BC で 2 日程度、BBFA で 4 日程度であった。

2.3 使用材料およびコンクリートの配合

表-2 に使用材料を示す。セメントは、高炉スラグ (BFS) およびフライアッシュ (FA) を多量混合した低炭素型セメントを想定し、高炉セメント C 種 (BC) および高炉スラグとフライアッシュを混合した 3 成分セメント (BBFA) とした。いずれのセメントも流通していないことから、BC は、普通ポルトランドセメント (N) に混合率 70% で高炉スラグを混合し、BBFA は、市販の高炉セメント B 種 (BB) に混合率 30% でフライアッシ

表-2 使用材料

材料	仕様
セメント	普通ポルトランドセメント (N) 密度: 3.15g/cm ³
	高炉セメント B 種 (BB) 密度: 3.04g/cm ³
高炉スラグ (BFS)	JIS A 6206 (せっこう添加) 密度 2.89 g/cm ³ , 比表面積 4,590 cm ² /g
フライアッシュ (FA)	JIS A 6201II種, 強熱減量 2.4% 密度 2.25 g/cm ³ , 比表面積 3,720 cm ² /g
細骨材 (S)	炭酸化再生細骨材 再生砂 R10 を 5mm 以下に分級 CO ₂ 固定量 23.4kg/t (湿式分析) 密度 2.20 g/cm ³ , 吸水率 15.0%
粗骨材 (G)	炭酸化再生粗骨材 再生砕石 R40 を 5~20mm に分級 CO ₂ 固定量 19.8kg/t (湿式分析) 密度 2.23 g/cm ³ , 吸水率 13.1%
繊維 (AF)	アルミ繊維 密度: 2.70g/cm ³ , φ30μm×3mm
高性能 AE 減水剤 (SP)	ポリカルボン酸系化合物
炭酸カリウム	一般工業用, K ₂ CO ₃ : 99.0%

表-3 コンクリートの配合

記号	W/B (%)	アルミ* 繊維 (%)	単位量 (kg/m ³)				
			W	N/ BB**	BFS/ FA**	S	G
BC	35	0.10	175	150	350	543	814
BBFA		0.20		350	150	530	796

*)vol.%, **)上段/下段,

ユを混合した。高炉スラグは、JIS A 6206 の高炉スラグ微粉末 4000 であり、せっこうが添加されたものを使用した。フライアッシュは、JIS A 6201 のII種であり、一般的な品質のものである。K₂CO₃ は一般工業用とした。骨材には、強制的に CO₂ を固定した再生骨材 (以下、炭酸化再生骨材) を使用した。炭酸化再生骨材は、再生砂 RC10 および再生砕石 RC40 を分級した後、30 mass% の K₂CO₃ 溶液に固液比 1:2 または 1:1 で 24 時間浸漬し、さらに水道水により水洗いした⁵⁾。表-3 にコンクリートの配合を示す。透水性は、アルミ繊維の添加量で調整し、自然流下で透水可能な透水性が得られる添加量とした。

2.4 練混ぜおよび試験体作製方法

練混ぜには、容量 60 l の 2 軸強制練りミキサーを使用し、結合材、アルミ繊維および骨材を 10 秒空練りした後注水し 60 秒練り混ぜ、パドル等に付着したコンクリートをかき落とした後 120 秒間練り混ぜた。型枠は、内径 100mm, 高さ 200mm の塩ビ管であり、養生は封緘養生とし型枠上面をラップして 20±3°C の恒温室に保管した。

2.5 試験項目および試験方法

表-4 に試験項目および試験方法を、表-5 に化学分

表-4 試験項目および試験方法

試験項目	試験方法
カリウム含有量	蛍光X線分析 (XRF)
CO ₂ 固定量	湿式分析
	示差熱重量分析 (TG-DTA)
反応生成物同定	粉末X線回折 (XRD)

表-5 化学分析の測定条件

XRF	X線管ターゲット	Rh
	測定対象/雰囲気	12 Mg~92 U/真空
	管電圧/管電流	50 kV/0.125 mA
	測定時間	120 s
	照射径/半定量	9.00 mm/バルク FP
TG-DTA	試料質量	約 20 mg
	測定温度範囲	室温~1,000°C
	昇温速度	20 °C/min.
	炉内雰囲気	N ₂ 300ml/min.
XRD	ターゲット	Cu Ka
	電圧/電流	30 kV/15mA
	走査範囲	3~60°
	ステップ幅	0.02 deg/step

析の測定条件を示す。分析用の試料は、炭酸化養生前、炭酸化養生後およびカリウム回収後の試験体を 5mm 程度に全量粉碎し、アセトンに 6 時間浸漬して水和停止した。その後、約 24 時間の真空乾燥を行い、N₂ を流通させたグローブボックス内で 100 μm 程度以下までボールミルで微粉碎して分析用の試料とした。

(1) カリウム含有量

K₂CO₃ 溶液透過前 (ブランク)、溶液透過後および真水通水後のカリウム含有量 (以下、K₂O 含有量) を蛍光 X 線分析 (XRF) により測定した。

(2) CO₂ 固定量

CO₂ 固定量は、湿式分析および示差熱重量分析により CO₂ 含有率を測定することによって定量した。ここで、材料由来による CO₂ 含有率を補正するために、炭酸化養生前後の CO₂ 含有率の差から CO₂ 固定量を算定した。なお、CO₂ 含有率の分析結果は真空乾燥後の乾燥質量に対する固定量 (kg/t) で算出されるが、実用上はコンクリート単位容積当たりの固定量 (kg/m³) で評価する必要がある。本検討では各供試体の気乾状態の質量しか把握していないため、既報⁴⁾と同様、安全側となるよう気乾状態の各供試体質量から 5% を減じた値を絶乾質量と仮定し、コンクリート 1m³ あたりの CO₂ 固定量 (kg/m³)

を算出した。

湿式分析では、試料を塩酸で分解し、生成した CO₂ を水酸化ナトリウム・塩化バリウム溶液に吸収させ、塩酸標準溶液を用いた滴定により CO₂ 含有率を測定した⁶⁾。

示差熱重量分析 (TG-DTA) では、炭酸カルシウム (CaCO₃) の脱炭酸による質量変化率を CO₂ 含有率として測定し、一般的な知見から TG 曲線の 550~850°C の間の質量変化率とした。

(3) 反応性生成物同定

粉末 X 線回折 (XRD) により、炭酸化養生による反応生成物を同定するとともに、真水通水による反応生成物の変化を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 真水通水によるカリウム回収効果

図-2 に K₂CO₃ 溶液透過量と K₂O 含有量増分の関係を示す。ここで、K₂O 含有量増分とは、K₂CO₃ 溶液透過による K₂O 含有量の増分であり、溶液透過後の含有量から透過前の K₂O 含有量 (BC : 3.11%, BBFA : 3.40%) を差し引いた値である。K₂CO₃ 溶液透過量とともに K₂O 含有量増分は増加する傾向にあるが、セメントの種類により差が見られ、BC では、含有量の増分が頭打ちにある傾向が見られる。これらの結果は、BBFA の方が溶液透過に要する時間が長くなったことによる影響も考えられ、今後検討が必要である。BC および BBFA いずれも真水通水によって K₂O 含有量増分は低減されており、真水透水により K₂O が回収されることがわかる。図-3 に K₂CO₃ 溶液透過量と K₂O 回収量の関係を、図-4 に K₂O 回収率の関係を示す。ここで、K₂O 回収率は、溶液透過後の K₂O 含有量増分から真水透過後の K₂O 含有量増分の差であり、K₂O 回収率は、K₂O 回収量の溶液透過後の K₂O 含有量増分に対する割合を示す。K₂O 回収率は、K₂O 含有量増分と同様の傾向であり、K₂O 含有量増分が大きいほど K₂O 回収率は大きくなっている。ただし、K₂O 回収率は、K₂O 含有量増分が大きいほど低くなっている。2,000kg/m³ 程度の真水通水でカリウムの回収率は 90~80% であり、大半のカリウムは回収可能であることが確認された。しかしながら、K₂CO₃ による CO₂ 固定化技術の社会実装のためには、回収率をさらに高めることが必須であり、より効率的な回収技術の確立が課題となる。

3.2 真水通水が CO₂ 固定量に及ぼす影響

図-5 に K₂CO₃ 溶液透過量と湿式分析による CO₂ 固定量の関係を示す。BC および BBFA とも、10,000kg/m³ の溶液透過により 70~90kg/m³ の CO₂ が固定されている。BC と BBFA で溶液透過量に伴う CO₂ 固定量の推移に異なる傾向が見られる。BC は、透過量 2,000 kg/m³ では、十分な固定量が得られず、6,000 kg/m³ で固定量

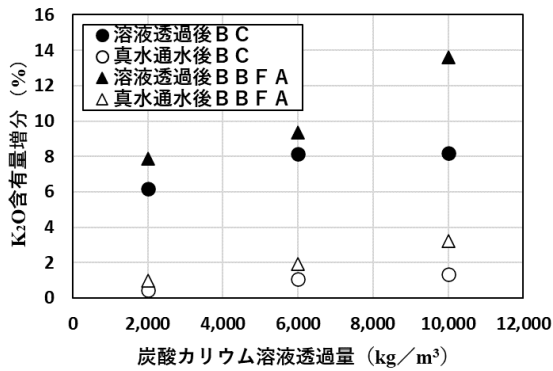


図-2 炭酸カリウム溶液透過量と K₂O 含有量増分の関係

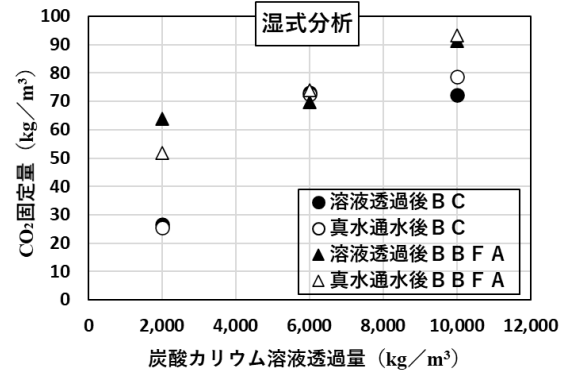


図-5 炭酸カリウム溶液透過量と CO₂ 固定量の関係

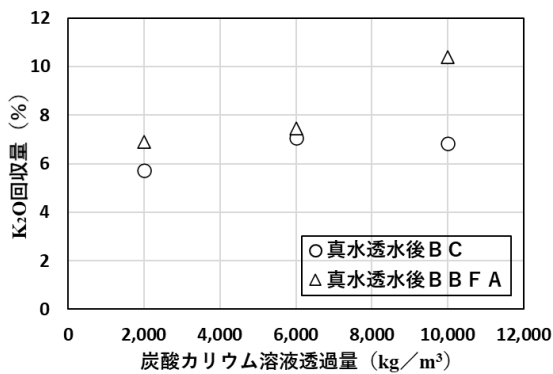


図-3 炭酸カリウム溶液透過量と K₂O 回収量の関係

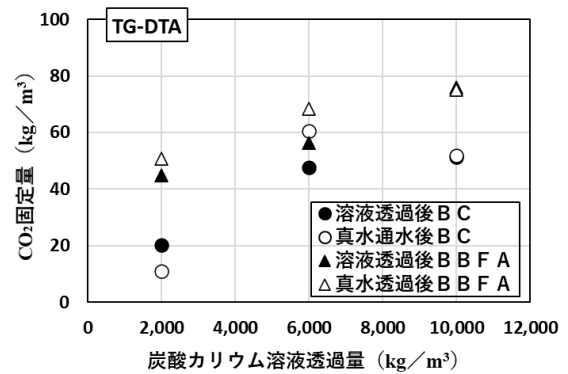


図-6 炭酸カリウム溶液透過量と CO₂ 固定量の関係 (TG-DTA)

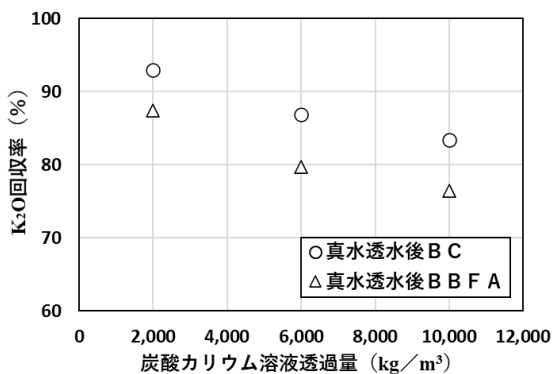


図-4 炭酸カリウム溶液透過量と K₂O 回収率の関係

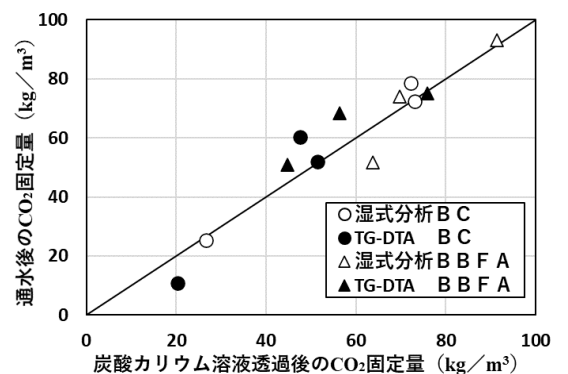


図-7 炭酸カリウム溶液透過後の CO₂ 固定量と通水後の CO₂ 固定量の関係

は大幅に増加するが、以降の透過量増に伴う固定量が頭打ちになる傾向が見られる。一方、BBFA は、2,000kg/m³の透過量でも比較的高い固定量が得られ、さらに透過量とともに固定量が大きくなる傾向が見られる。全体的に BBFA の方が CO₂ 固定量は高く、既往の研究⁴⁾の結果と同様の結果となっている。BBFA の方が溶液透過に要する時間が長くなったことの影響も考えられるが、BBFA の方が BC より CO₂ 固定能力が高い可能性も考えられる。

図-6 に TG-DTA による CO₂ 固定量の測定結果を示す

が、定性的には湿式分析による CO₂ 固定量と同様の傾向である。ここで、TG-DTA と湿式分析による CO₂ 固定量の差異 (図-8) については、後述する。

図-7 に K₂CO₃ 溶液透過後の CO₂ 固定量と真水通水後の CO₂ 固定量の関係を示す。若干ばらつきは見られるが、全体的には、真水通水前後でほぼ同等の CO₂ 固定量であり、特に CO₂ 固定量が高い範囲では、通水前後で CO₂ 固定量はほぼ一致している。このことから、真水通水が CO₂ 固定量に及ぼす影響はないものと推察される。ここで、炭酸化養生後に K₂CO₃ として残存すると真水通水に

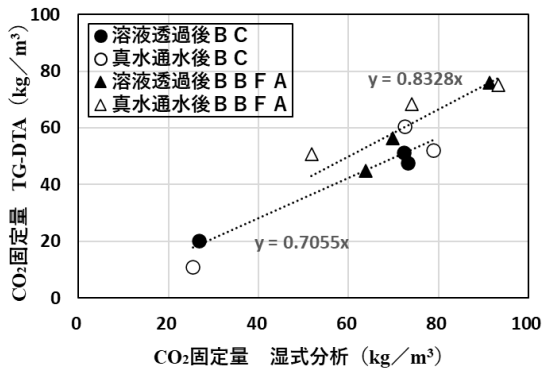


図-8 CO₂固定量の湿式分析とTG-DTAの比較

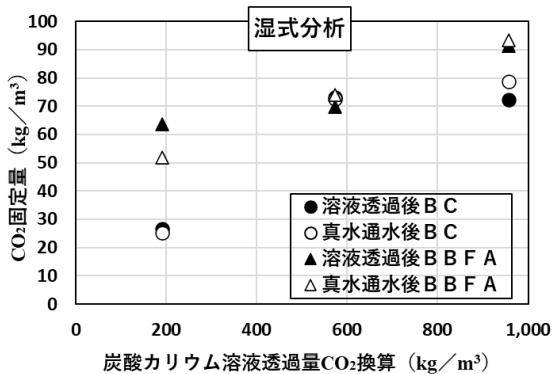


図-9 炭酸カリウム溶液透過量 CO₂換算と CO₂固定量の関係(湿式分析)

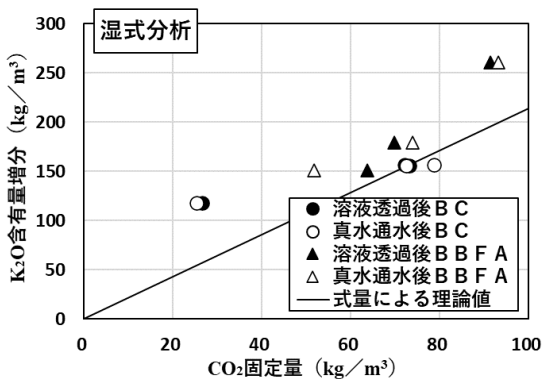


図-10 CO₂固定量と K₂O含有量増分の関係(湿式分析)

より回収され、CO₂含有量が低下すると考えられるが、真水通水前後で CO₂ 固定量に差が見られなかったことから、K₂CO₃ としての残存量は、低いものと推察される。

図-8 に湿式分析による CO₂ 固定量と TG-DTA による CO₂ 固定量の関係を示す。これらの結果は、既往研究⁴⁾と同様の結果であり、TG-DTA による CO₂ 固定量は、湿式分析の 70~80% 程度であり、Calcite などの結晶性の炭酸カルシウム以外の非晶質の炭酸カルシウム (ACC) や塩基性炭酸カルシウム (BCC) として固定化されているものと推察される⁵⁾。

図-9 に K₂CO₃ 溶液透過量の CO₂ 換算と CO₂ 固定量の

関係を示す。コンクリートを透過させた CO₂ がどの程度固定化されたかを示しているが、その割合は透過量が大きくなるほど低くなっている。最終的には、透過させた CO₂ 換算 1,000kg/m³ 程度に対して CO₂ 固定量は 70~90kg/m³ であり、割合は 10% をやや下回るようである。

図-10 に CO₂ 固定量と K₂CO₃ 溶液透過に伴う K₂O 含有量の増分の関係を示す。CO₂ 固定量と K₂O 含有量の増分は、相関が見られている。ここで、図中の理論値は、K₂CO₃ の CO₂ が固定化された分だけ K₂O がコンクリートに残存したとした場合の理論値を式量比 (K₂O=94, CO₂=44) から算定したものである。図より、固定化された CO₂ 量に対応する量より若干多い K₂O が残存したことになり、K₂CO₃ として残存している可能性も考えられる。K₂CO₃ の溶解度の高さから、残存した場合には真水通水によって容易に回収されると考えられる。一方、湿式分析では、K₂CO₃ として残存する CO₂ も固定量として測定されると考えられることから、真水通水によって CO₂ 固定量が低下すると考えられるが、溶液透過前後で CO₂ 固定量が一致していたことと矛盾している。今後、K₂O の存在形態など詳細な分析による確認が必要である。

3.3 真水通水が炭酸化による反応生成物に及ぼす影響

図-11 および図-12 に XRD 回折パターンを示す。K₂CO₃ 溶液透過前にも骨材および付着モルタル由来 Calcite のピークが見られるが、K₂CO₃ 溶液透過により炭酸化が進み Calcite のピークが大きくなることが確認される。また、真水通水後の回折パターンに大きな変化は見られない。これらの傾向は、K₂CO₃ 溶液透過量とともに CO₂ 固定量が増大することおよび真水通水前後で CO₂ 固定量に変化がないこととも対応した結果となっている。さらに定量的な傾向を把握するために、Calcite のピーク強度比により評価した。図-13 に K₂CO₃ 溶液透過量と Calcite のピーク強度比の関係を示す。Calcite のピーク強度比は K₂CO₃ 溶液透過量とともに大きくなり、また、BC より BBFA の方が大きい傾向が見られており、図-6 および図-7 の CO₂ 固定量の測定結果の傾向とおおよそ一致している。

一方、混合材を多量混合した低炭素型セメントを使用していることから溶液透過前のポルトランドイトのピーク強度は低く、また炭酸化による差異は不明瞭である。このように、ポルトランドイトの含有量は低いにもかかわらず高い CO₂ 固定量を示していることから、鈴木らが指摘しているように、K₂CO₃ 溶液透過により C-S-H などの炭酸化反応が進行していることを示唆していると言える⁵⁾。

5. まとめ

コンクリートに K₂CO₃ 溶液を透過させることで CO₂

を固定化する方法の社会実装には、カリウムを回収し、繰り返し利用することが前提となる。本研究では、 K_2CO_3 溶液透過による CO_2 固定化後、真水を通水することでカリウムの回収を試みた。また、真水通水の CO_2 固定量および炭酸化による反応生成物への影響を評価した。本研究で得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1) K_2CO_3 溶液透過量とともに K_2O 含有量増分は増加する傾向にあるが、セメントの種類により差が見られ、BC では、 K_2O 含有量の増分が頭打ちにある傾向が見られる。
- (2) $2,000kg/m^3$ の真水の通水により、 K_2CO_3 溶液透過後に残存する K_2O の 80~90% を回収可能である。
- (3) BC および BBFA とも、 $10,000kg/m^3$ の K_2CO_3 溶液透過により $70\sim 90kg/m^3$ の CO_2 を固定できた。BC と BBFA で溶液透過量に伴う CO_2 固定量の推移に異なる傾向が見られ、BBFA の CO_2 固定量は大きく、溶液透過量に伴い CO_2 固定量が增大する傾向が見られた。BC は、透過量が低いと十分な固定量が得られず、また、透過量を大きくしても CO_2 固定量が頭打ちになる傾向が見られた。
- (4) 真水通水が CO_2 固定量に及ぼす影響はないものと推察される。
- (5) 粉末 X 線回折により、 K_2CO_3 溶液透過により炭酸化が進み Calcite のピークが大きくなることが確認された。また、真水通水後の回折パターンに大きな変化は見られないことから、真水通水が炭酸化による反応生成物への影響は小さいことが確認された。

謝辞：本成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務（JPNP21023）の結果得られたものです。ご協力頂いた関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 兵頭彦次, 星野清一, 平尾宙, 野村幸治: ライフサイクルを通じたコンクリートの CO_2 吸収量算定に関する研究, *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.74, pp.333-340, 2021.3
- 2) 林俊斉, 高木亮一, 湊太郎, 坂本守: アルミ繊維等を用いて透過・透気性を高めたコンクリートによる CO_2 固定に関する基礎検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.45, No.1, pp.1060-1065, 2023.7
- 3) 七瀬浩希, 大友順一郎: 二酸化炭素回収・転換に向けた炭酸塩ループ法のカリウム系キャリア粒子開発, *東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文*, 2019
- 4) 岩淵崇宏, 林俊斉, 鈴木好幸, 福留和人: アルミ繊

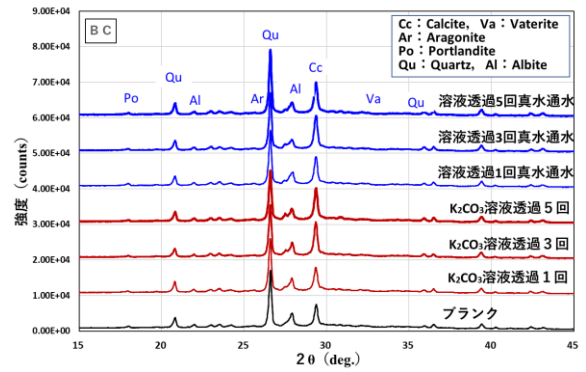


図-11 XRD パターン (BC)

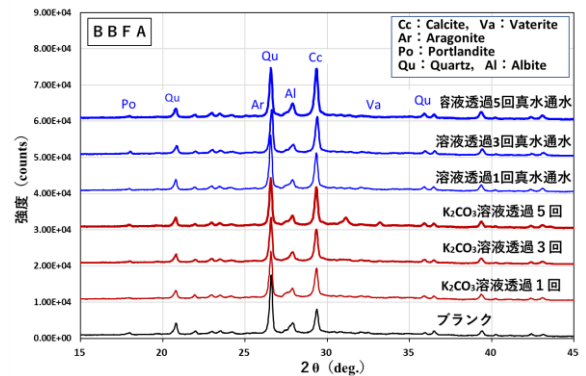


図-12 XRD パターン (BBFA)

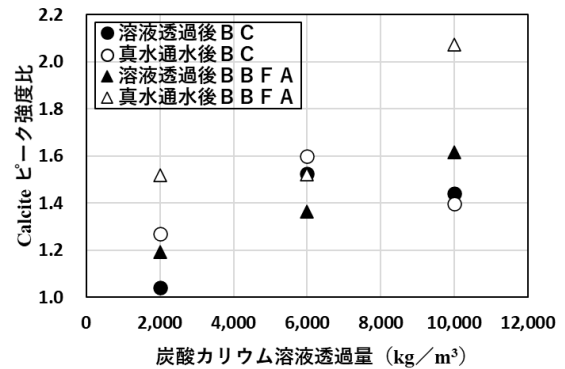


図-13 炭酸カリウム溶液透過量と Calcite ピーク強度比の関係

- 5) 鈴木好幸, 高木亮一, 神村幸弥, 斎藤豪: 炭酸カリウム溶液によるコンクリート由来の再生材料への CO_2 固定化に関する検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.46, No.1, pp.1519-1524, 2024.7
- 6) 鈴木好幸, 山本武志, 小山拓, 野口貴文: 湿式分析と TG-DTA による CO_2 含有率評価に関する検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.45, No.1, pp.1258-1263, 2023.7