

CO₂固定化反応素材による カーボンニュートラル都市の設計に関する研究 研究概要

早稲田大学理工学術院創造理工学部社会環境工学科 教授 小峯秀雄
早稲田大学創造理工学研究科建設工学専攻 博士後期課程 川邊駿

概要：

地球温暖化対策のため、都市を構成する焼却灰やセメント・コンクリートなどの素材が大気中の CO₂ を固定する CO₂ 固定化反応に着目した。本研究では、CO₂ 固定化素材によるカーボンニュートラル都市の実現に向け、いくつかの CO₂ 固定化素材に対して、潜在的な CO₂ 固定化性能の定量評価、建設材料としての適用可能性の調査、ならびに CO₂ 固定化反応の現場への適用を想定した CO₂ 固定化反応のモニタリング技術の開発や原位置試験に関する先駆的な試験を実施した。その結果、次のような知見を得た。1. CO₂ 固定化反応のデータベースが拡充された。2. CO₂ 固定化量の最適な定量評価方法として、炭酸塩含有量試験や TG-DTA-MS の優位性が示唆された。3. CBR 試験から一部の焼却飛灰が下層路盤の品質基準を満たすことが確認された。4. フェノールフタレイン溶液混合試料を用いて様々な通気方式の供試体で CO₂ 固定化反応の進行状況を確認できることを確認した。5. 現場を想定した模型実験や、原位置試験において、先駆的な試験を実施し、有効性を確認することができた。

キーワード：カーボンニュートラル、脱炭素、CO₂固定、廃棄物、副産物利用

1. 研究の目的

日本政府は「2050 年カーボンニュートラルの実現」¹⁾ を掲げ、様々な分野における脱炭素を推進している。本研究では、土木分野、廃棄物・資源循環分野における脱炭素へ向けた取り組みとして、Ca 成分を含んだ素材による CO₂ 固定化反応²⁾³⁾⁴⁾に着目している。図 1 は、CO₂ 固定化反応の概念図である。CO₂ 固定化反応は、素材中に含まれた CaO や Ca(OH)₂ などの Ca 成分が大気中の CO₂ を熱力学的に安定な CaCO₃ として固定する反応である。反応は常温常圧環境かつ大気濃度の CO₂ でも発生することから、追加のコストやエネルギーを多く用いることなく正味の CO₂ 排出量を削減することができる。

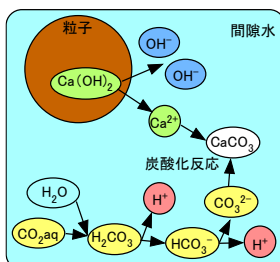
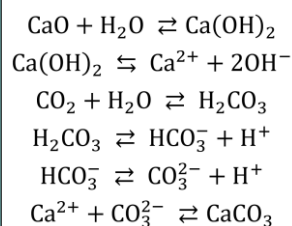


図1 CO₂固定化反応の概念図



都市を構成するセメント・コンクリートや、都市から排出された焼却飛灰などの廃棄物は、Ca 成分を多く含み CO₂ 固定化素材として副産物利用することができる。また、建設材料として再利用すれば、CO₂ 固定化素材にさらなる利用価値を与えることができる。本研究では、これらを社会システムとして導入した都市をカーボンニュートラル都市設計としている。図 2 は、カーボンニュートラル都市設計の概要である。



図2 カーボンニュートラル都市設計の概要

本研究では、図2に示したCO₂固定化素材を用いたカーボンニュートラル都市の設計を目指し、

- 1) 素材の潜在的なCO₂固定化性能の評価
 - 2) 建設材料としての有効利用を見込んだ試験
 - 3) 原位置での利活用を想定した試験
- の3つの観点で研究を実施した。

2. 使用した素材の基本的性質

本研究では、産業廃棄物の焼却飛灰であるBBF、FC、およびFC_K、一般廃棄物の焼却飛灰であるGBf、セメント・コンクリート粉末CKR02、ならびに模擬試料IdSPを用いた。事前にふるい分けを行い、2mmふるい通過分のみを試料として用いた。

表1は、試料の基本的性質である。図3は、試料の粒度分布である。なお、RH90%における含水比は蒸気圧法で、Ca含有割合は蛍光X線分析(XRF)で、主要構成鉱物は粉末X線回折(XRD)で、Ca溶出量は平成3年環境庁告示46号試験に基づき作製した検液をICP-OESで、炭酸塩含有量は3章で述べる炭酸塩含有量試験²⁾⁵⁾によって測定した。

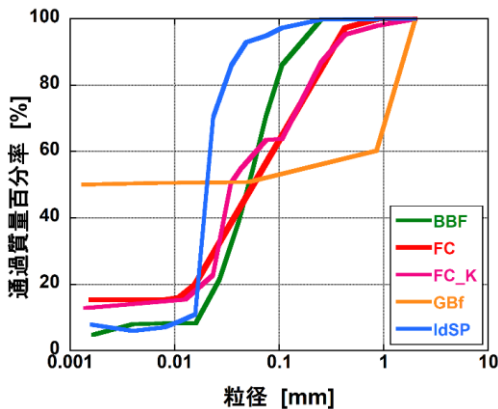


図3 カーボンニュートラル都市設計の概要

3. 使用した素材の潜在的なCO₂固定化性能

本研究では、一定流量通気型CO₂固定化試験²⁾³⁾⁴⁾を用いて、素材に実際にCO₂を固定し、素材の潜在的なCO₂固定化性能を調査した。図4は、一定流量通気型CO₂固定化試験の装置図である。一定流量通気型CO₂固定化試験は、カラム容器に充填した試料に対しカラム容器の上流および下流でCO₂濃度と温度を測定しながら一定の流量で通気し、CO₂固定化反応を発生させる試験である。CO₂濃度と温度からは、CO₂の物質量が計算でき、カラム容器の上流と下流のCO₂の物質量をそれぞれ n_{in} 、 n_{out} とする。 n_{in} と n_{out} が初めて一致したときを反応収束とみなす。

CO₂固定化量は、式(1)のように n_{in} と n_{out} の差(物質収支)を用いた計算および、試験後の試料に対する炭酸塩含有量試験²⁾⁵⁾から算出した。

$$m_{CO_2\text{-sample}} = \frac{M_{CO_2}}{m_s} \sum (n_{in} - n_{out}) \quad (1)$$

($m_{CO_2\text{-sample}}$ [g-CO₂/g-sample]:単位乾燥質量あたりのCO₂固定化量, M_{CO_2} [g/mol]:CO₂のモル質量, m_s :試料の乾燥質量)

炭酸塩含有量試験²⁾⁵⁾は、圧力計を接続した密閉容器内で試料と塩酸を反応させ、容器内の圧力の最大値から試料のCaCO₃含有量を求める試験である。事前にCaCO₃試薬を用いて検量線を引き、CO₂固定化試験の前後に試験することで差分からCO₂固定化量を算出することができる。

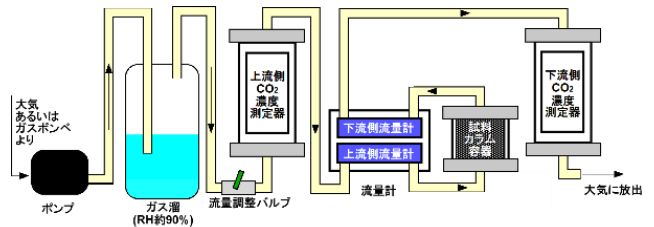


図4 一定流量通気型CO₂固定化試験

表1 基本的性質の測定結果

	BBF	FC	FC_K	GBf	CKR02	IdSP
保存時含水比 [%]	0.1	0.6	24.3	17.8	4.2	0
粒子密度 [g/cm ³]	2.53	2.66	2.84	2.59	2.72	2.40
RH90%での含水比 [%]	5.8	29.7	26.7	78.1	4.3	1.1
Ca 含有割合 [mass%]	15.7	31.7	30.7	20.0	12.0	33.7
CO ₂ 固定前	CaO	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
	SiO ₂	CaC ₂	Ca ₂ Al[AlSiO ₇]	NaCl	SiO ₂	SiO ₂
主要構成鉱物				KCl	CaCO ₃	
				CaClOH	CaAl ₂ (SiO ₄) ₂	
				CaCO ₃		
				NaCl	CaCO ₃	CaCO ₃
CO ₂ 固定後	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	KCl	SiO ₂	SiO ₂
	SiO ₂	CaSO ₄	Ca ₂ Al[AlSiO ₇]	CaClOH	CaAl ₂ (SiO ₄) ₂	
Ca 溶出量 [mg/L]	1325	1941	654	5888	556	(未測定)
炭酸塩含有量 [g-CaCO ₃ /g-sample]	0.019	0.012	0.029	0.014	0.021	0.027

表2 各種試料のCO₂固定化性能

試料名	供試体 直径	送風空気 流量	乾燥 密度	間隙比	初期 含水比	試験後 含水比	反応収束 時間	単位乾燥質量あたりの CO ₂ 固定化量 [g-CO ₂ /g-ms]	
								CO ₂ 物質収支	炭酸塩 含有量試験
	[mm]	[L/min]	[g/cm ³]	[-]	[%]	[%]	[h]		
BBF	75	2	0.48	4.26	21.2	25.4	117.7	0.026	0.025
FC	75	2	0.31	7.34	19.4	19.4	(184.2)	(0.163)	0.145
FC_K	75	2	0.31	8.08	29.2	31.4	283.0	0.148	0.119
GBf	20	0.5	0.77	2.37	32.8	79.3	96.1	0.041	0.040
CKR02	20	0.5	1.02	1.67	9.2	4.6	122.1	0.042	0.020
IdSP	75	2	0.53	3.58	11.2	1.4	910.0	0.388	0.185

表2は、一定流量通気型CO₂固定化試験の試験条件とCO₂固定化量である。但し、FCは途中でCO₂濃度のデータ抜けがあったため、参考データである。表2より、いずれの試料でもCO₂固定化性能を持つことが確認された。

4. CO₂固定化量の定量評価方法の比較

CO₂固定化反応をカーボンニュートラル都市として社会システムに導入するためには、素材の種類や分野などを横断して利活用できる定量評価方法が必要である。そこで本研究では、4つの異なる種類の試料に対して4つの定量評価方法を比較した。

試料は、産業廃棄物の焼却飛灰であるFC_K、一般廃棄物の焼却飛灰であるGBf、セメント・コンクリート粉末のCKR02、および模擬試料IdSPを用いた。これらの試料に対し一定流量通気型CO₂固定化試験を実施し、様々な経過時間の中で中止しサンプリングしたものを評価した。定量評価方法は2章で説明した物質収支による定量評価と炭酸塩含有量試験による定量評価に加えて、TG-DTA-MSによる定量評価、およびFTIRによる定量評価を実施した。

TG-DTA-MSは、試料を一定の昇温速度で加熱し、重量変化(TG)や示差熱の測定(DTA)を行い試料の変化を観察すると同時に、発生した気体を質量分析(MS)で同定する試験である。本研究では、CaCO₃の熱分解を用いて、試料のCaCO₃含有量のCO₂換算値を求める。炭酸塩含有量試験と同様に、CO₂固定化反応の前後の試料で試験を行い、差をとることでCO₂固定化量を求める。なお、質量減少の計算には、MSの結果でCO₂を意味する質量電荷比 m/z が44のピークが確認された温度帯を用いた。

FTIRは、分子が特定の波長の赤外線を吸収する性質を用いて、試料に赤外線を照射し反射光を分析する試験である。吸光度が分子の濃度に比例するベールの法則⁶⁾を粉体に適用可能と仮定をし、CO₂固定化反応の前後の試料で吸光度を測定し、計算したCaCO₃含有量の差からCO₂固定化量を求めた。なお、吸光度は、CaCO₃の存在を表すCO₃²⁻基の赤外吸収スペクトルのピークのうち一番吸光度の高い値を示すC-O結合の伸縮振動の波数領域⁷⁾を想定

し、波数1350 cm⁻¹から1500 cm⁻¹の吸光度の最大値を用いた。また、測定は1試料あたり3回ずつ行い、ベースラインを補正するために、NDSI (Normalized Difference Spectral Index)⁸⁾によって正規化し、平均のスペクトルを求めた。ここで、基準は全ケースで大きなスペクトルが観測されなかった波数2700 cm⁻¹を用い、このときの吸光度を0とした。

図5は、定量評価方法の比較結果の例(FC_K)である。いずれの試料でも図5のように、定量評価方法によらずCO₂固定化反応の進行の指標となる n_{out}/n_{in} が大きくなればCO₂固定化量が増える傾向にあり、CO₂固定化量の定量評価が可能であることが示唆された。一方で、FTIRによる定量評価結果は他の定量評価方法より大きな値をとりばらつきが多いため、実用化には課題が残った。他の3つの定量評価方法はおおそ近い値を示し、特に炭酸塩含有量試験、TG-DTA-MSによる定量評価の値にはばらつきが少ないため、本研究の段階では、CO₂固定化量の定量評価には炭酸塩含有量試験とTG-DTA-MSを中心に物質収支も併用しながら総合的に判断することが適切であることが示唆された。

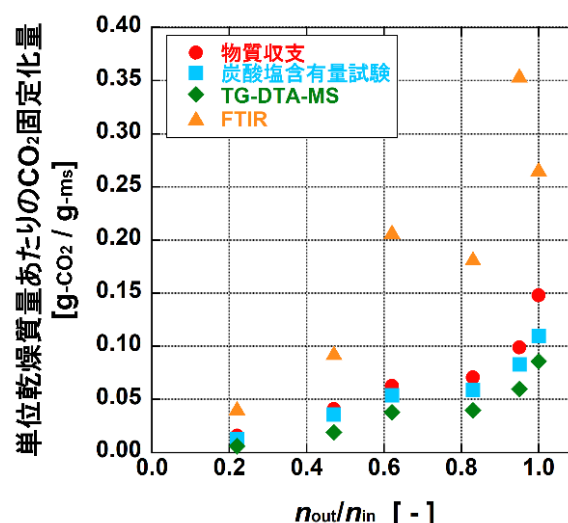


図5 定量評価方法の比較の例(FC_K)

5. CO₂固定化素材の CBR 試験

CO₂固定化素材のさらなる付加価値創出のため、建設材料、特に道路路盤材としての適性調査を実施した。試料は、CO₂固定化反応後の BBF と CO₂固定化反応前の FC であり、試験は CBR 試験で実施した。

事前にそれぞれの試料に対し、E 法によって締固めを行い、最適含水比を求めた。次に、最適含水比に調整した試料を用いて CBR 試験の規定回数突固めをした後、吸水膨張試験と貫入試験を実施した。

表 3 は、試験結果である膨潤比と修正 CBR 値である。膨潤比について、1%以下だと良好な路床、3%以下だと通常の路床、3%以上だと不良な路床とされている。したがって、BBF は良好な路床に該当し、FC は通常あるいは不良な路床に該当することが確認された。また、修正 CBR 値を用いた路盤の品質基準では、下層路盤の品質基準は 20%、上層路盤の品質基準は 80%であるため、本研究の結果より、BBF は下層路盤としての品質基準を満たした。

以上から、CO₂固定化素材である BBF、FC について CBR 試験を用いて道路路盤材の適用可能性を調査したところ、BBF のみが下層路盤の品質基準のみを満たすことが確認された。今後は、BBF による路盤材適用に関する研究を進めるほか、他の材料と混合した材料での適用可能性調査が求められる。

表 3 供試体情報と膨潤比、修正 CBR 値

試料名	突固め回数	乾燥密度 [g/cm ³]	膨潤比 [%]	修正 CBR 値 [%]
BBF	92	1.55	0.469	34.5
	42	1.43	0.522	
	17	1.37	0.683	
FC	92	1.27	2.790	19.5
	42	0.99	3.473	
	17	-	-	

6. フェノールフタレイン溶液混合試料を用いた

CO₂固定化反応のモニタリング試験

既往研究では、フェノールフタレイン溶液混合試料を用いて一定流量通気型 CO₂固定化試験を実施したところ、呈色の変化が確認されており、そのうちはっきりとした帯状の呈色が等速で移動すること、帯状の呈色は CO₂が到達した最も下流側の位置であることが示唆された⁹⁾。

そこで本研究では、異なる通気方式で帯状の呈色を観察する。本研究では、吸引型と大気暴露型で試験を行った。表 4 は、通気方式と供試体条件である。図 6 に抜粋して大気暴露型の呈色の様子を示す。呈色は、試験開始時には全体にわたっているが、時間経過とともに

に図 6 のように、空気が侵入する供試体上面から脱色する。図 7 は、呈色の境界の位置の時間変化である。図 7(a)より、吸引型でもチューブ深さまでは通気が行われ、等速で移動したが、チューブの到達していない部分では境界の移動速度が落ちることが確認された。また、図 7(b)のように、大気暴露型では、経過時間の平方根で整理するとプロットが直線状に並ぶことから、拡散則で反応が進行していることが考えられる。このように、フェノールフタレイン溶液混合試料を用いて、異なる通気条件でも CO₂固定化反応の進行をモニタリングできることが確認された。

表 4 モニタリング技術の開発

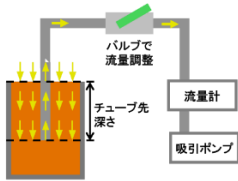
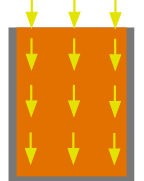
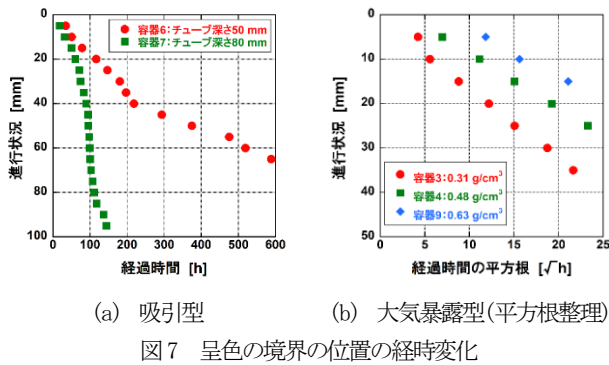
試験型	吸引型	大気暴露型
試験装置概略図		
試料	FC_K	FC_K
目標含水比 [%]	30	30
フェノールフタレイン溶液添加量 [mL/g-sample]	0.15	0.15
目標乾燥密度 [g/cm ³]	0.48	容器 3 : 0.31 容器 4 : 0.48 容器 9 : 0.63
供試体寸法 [mm]	内径 60 mm 高さ 100 mm	内径 60 mm 高さ 100 mm
チューブ先深さ [mm]	容器 6 : 50 mm 容器 7 : 80 mm	(チューブ無し)
送風空気	実験室室内空気 (RH 約 40%)	実験室室内空気 (RH 約 40%)
送風空気流量 [L/min]	2.0	(大気暴露のため未測定)



図 6 大気暴露型の呈色の様子(左から容器 3, 容器 4, 容器 5)



7. 廃棄物処分場を模した模型実験

本研究では、CO₂固定化反応の適用先として、準好気性地盤が多く採用されている管理型廃棄物処分場を想定している。準好気性地盤では、廃棄物地盤内で有機物の生分解によってCO₂などのガスが発生し、また50℃～70℃に熱されることで、浸出水の集水管、廃棄物層、ガス抜き管を通じて気体が行き流れるようになっている。図8は、準好気性地盤の概要図である。

本研究では、管理型廃棄物処分場を想定した模型実験として、廃棄物模擬地盤におけるCO₂固定化反応を確認した。ただし、集水管からの空気の流れは考えず、模擬地盤上部のみに大気が供給される場合を考えた。試料はBBFを用いた。図9は、試験装置図である。試験装置下部には、高さ約10 cmで試料が敷き詰められており、試験装置上部には0.5 L/minで空気が供給される。また、

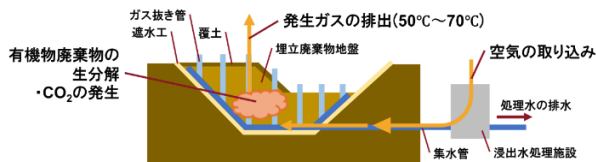


図8 準好気性地盤の概要図

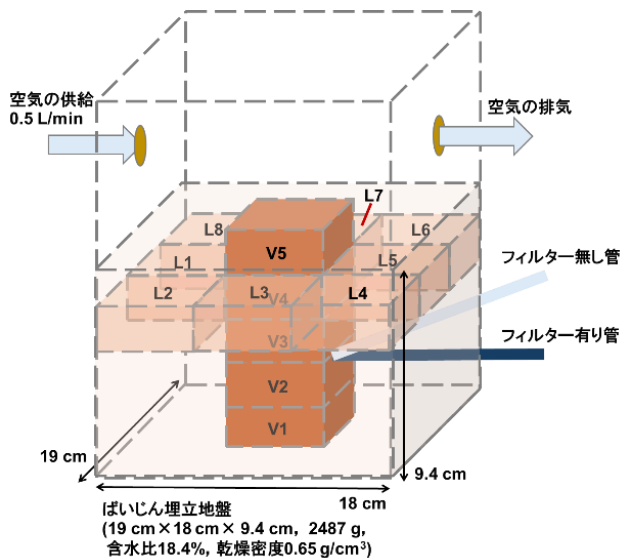


図9 管理型廃棄物処分場を想定した模型実験装置図

試験装置中央の底から4 cmにはフィルター付きとフィルター無しの管があり、管からも排気ができるようになっている。通気時間は13日間である。試験中は、排気の流量をモニタリングし、試験終了後は、図9に示したブロックL1～L8およびV1～V5でサンプリングを行い、炭酸塩含有量試験からCO₂固定化量を求めた。

結果として、排気はいずれの管からも流量を測定することができなかった。原因として、装置の空気漏れあるいは、流量が流量計の測定下限値(0.3 L/min)を下回ったことが考えられる。また、13日経過後のL1～L8、およびV1～V5の試料の炭酸塩含有量試験結果を表5、表6に示す。表5より、廃棄物地盤の上部に空気が供給されるとき、CO₂固定化量は、水平方向の比較では空気の供給口や供給の方向に依らずほぼ同じ値を示した。表6より、鉛直方向の比較では、最も上部の層で大きな値を示したが、下部ではほぼ同じ小さい値を示した。したがって、図9に示すような試験装置において、CO₂固定化反応は、水平方向には同時に、鉛直方向には上部から反応が進行することが示唆された。また、6章の大気暴露型の供試体と同様に、大気に暴露している廃棄物埋立地盤を模擬して試験ができることが期待される。

表5 サンプルL1～L8およびV4の炭酸塩含有量試験結果

(サンプル名)		
単位乾燥質量あたりのCO ₂ 固定化量		
[g-CO ₂ /g-sample]		
L8	L7	L6
0.014	0.013	0.014
L1	V4	L5
0.014	0.012	0.014
L2	L3	L4
0.012	0.012	0.014

表6 サンプルV1～V5の炭酸塩含有量試験結果

単位乾燥質量あたりのCO ₂ 固定化量	
[g-CO ₂ /g-sample]	
サンプル名	
V5	0.017
V4	0.012
V3	0.012
V2	0.0095
V1	0.012

8. 廃棄物処分場における原位置試験

7章で述べた通り、CO₂固定化反応の適用先として、管理型廃棄物処分場を想定している。しかし、実際の管理型廃棄物処分場の廃棄物地盤に関する情報は少なく、模型実験などの条件が不足しているため、処分場における廃棄物地盤や廃棄物地盤内のガスを調査した。

廃棄物地盤の調査は、サンプリングとガス抜き管の調査によって実施した。

サンプリングでは、廃棄物地盤を重機で掘削し、高さに合わせてブロックサンプリングあるいはスコップでサンプリングを行った。図10は、サンプリングの概要図である。サンプリング試料を用いて、廃棄物地盤の含水比、乾燥

密度、粒度分布、および土懸濁液の pH を求めた。

ガス抜き管調査では、複数のガス抜き管に対して測定器を入れたかごを降ろし、高さ方向に対する温度、湿度、ならびに CO_2 、 CH_4 、 H_2S 、および CO のガス濃度を測定した。図 11 は、ガス抜き管調査の概要図である。

具体的な試験結果については、廃棄物処分場との確認が未完了であるため本報告書で公開はできないが、原位置試験を通じて廃棄物地盤の性質を示すデータを得ることができ、本研究における原位置試験方法の有効性を確認した。

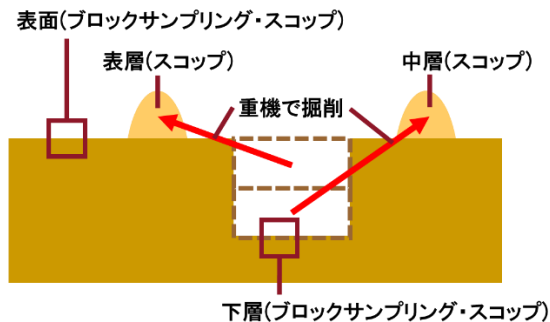


図 10 サンプルングの概要図

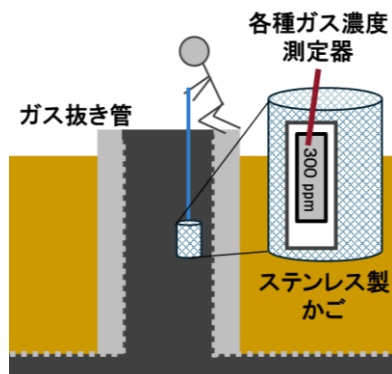


図 11 ガス抜き管調査の概要図

9. まとめ

本研究では、カーボンニュートラル社会の実現を目指し、 CO_2 固定化素材における潜在的な CO_2 固定化性能の調査、 CO_2 固定化量の定量評価方法の比較、建設材料としての適用可能性の調査、モニタリング技術としてのフェノールフタレイン溶液混合試料の試験、模型実験、および原位置試験を実施した。本研究の結果は、 CO_2 固定化反応のデータベースの拡充を行うとともに、 CO_2 固定化反応の社会システムへの実装に向けた先駆的な実験研究の有効性を確認することができた。本研究で得られた知見をもとに、引き続き試験ケースの拡充とデータ蓄積を進め、カーボンニュートラル社会の実現に向けた研究を深化させるべきである。

謝辞

本研究は、一般財団法人国土技術研究センターの研究開発助成(2024 年度)、および文部科学省先端研究基盤共用促進事業(コアファシリティ構築支援プログラム) JPMXS0440500024 で共用された機器(XRF, RINT-Ultima III, IT-100LA, Thermo Mass Photo, Nicolet6700: 物性計測センターラボの支援を受けて実施したものです。ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) 環境省: カーボンニュートラルとはタイトル, 脱炭素ポータル, https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/.
- 2) 海野円, 小峯秀雄, 村上哲, 瀬戸井健一: 低炭素社会形成のための鉄鋼スラグの二酸化炭素固定化量の定量評価と二酸化炭素固定化メカニズムの推察, 地盤工学ジャーナル, Vol. 9, No. 4, pp. 469-478, 2014.
- 3) 小峯秀雄, 横井享朱, 多賀春生, 斉藤泰久, 鈴木清彦: CO_2 固定化素材を活用したカーボンキャプチャー都市環境創生に関する基礎研究.
- 4) 横井享朱, 小峯秀雄, 後藤 茂, 王 海龍, 伊藤大知, 鈴木清彦, 國弘 彩, 疋田貴大: ばいじんによる CO_2 固定化に関する実験的研究— CO_2 固定化の反応速度に及ぼす平均粒径と Ca^{2+} 溶出量の影響—, 地盤工学ジャーナル, Vol. 18, No. 2, p. 97-107, 2023.
- 5) 福江正治, 加藤義久, 中村隆昭, 森山登: 土の炭酸塩含有量の測定方法と結果の解釈, 土と基礎, Vol. 49, No. 2, pp. 9-12, 2000.
- 6) 古川行夫: 赤外分光法, 講談社, 306p., 2018.
- 7) 佐伯直彦, 栗原諒, 丸山一平: 赤外分光法を用いた大気二酸化炭素濃度下におけるセメント硬化体表面の炭酸化反応の湿度依存性に関する分析, Cement Science and Concrete Technology, Vol. 76, pp. 36-44, 2022.
- 8) 井上吉雄, ギャシュディンミア, 境谷栄治, 中野憲司, 川村健介: ハイパースペクトル測定に基づく正規化分光反射指数 NDSI マップおよび波長選択型 PLS による植物・生態系変量の評価—米粒タンパク含有率・クロロフィル濃度・バイオマス評価を事例として—, 日本リモートセンシング学会誌, Vol. 28, pp. 317-330, 2008.
- 9) 川邊駿, 鈴木陽也, 小峯秀雄, 伊藤大知, 鈴木清彦, 國弘彩: フェノールフタレイン溶液を混合した高 pH 煤塵試料による CO_2 固定化反応の可視化の試行, 令和 6 年度土木学会全国大会第 79 回年次学術講演会, VII-47, 2024.
- 10) Tomonori Ishigaki et al.: Greenhouse Gas Emission from Solid Waste Disposal Sites in Asia, IntechOpen, 2011, ISBN 978-953-307-447-4.
- 11) 高見澤一裕: バイオリアクターとしての廃棄物処分場, 廃棄物学会誌, Vol. 6, No. 4, pp. 273-277, 1995.