

WASEDA
Geo-Lab

国土技術研究センター研究開発助成成果報告

～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～

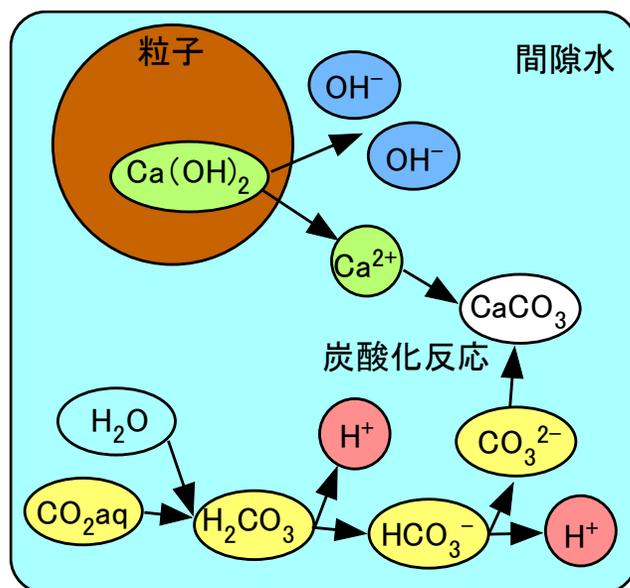
研究代表者 早稲田大学 小峯秀雄
共同研究者 早稲田大学 川邊駿

目次

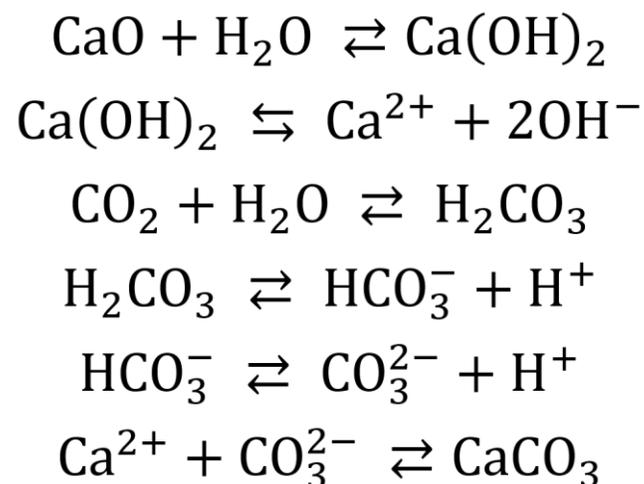
1. 研究背景
2. 研究目的
3. 研究方法と結果
 - 3.1 CO₂固定化素材の基本的性質
 - 3.2 CO₂固定化量評価
 - 3.3 CO₂固定化量の定量評価の比較
 - 3.4 CO₂素材の材料評価
 - 3.5 CO₂固定化反応のモニタリング技術
 - 3.6 廃棄物処分場を模した模型試験
 - 3.7 廃棄物処分場における原位置試験
4. まとめと今後の展望

研究背景

- ・日本政府は「2050年カーボンニュートラルの実現」¹⁾を掲げた
- ・土木分野, 廃棄物・資源循環分野における脱炭素への取組みとして
Ca成分を含んだ素材による**CO₂固定化反応**に着目²⁾³⁾⁴⁾



CO₂固定化反応の概念図



- ・CaOやCa(OH)₂を
熱力学的に安定なCaCO₃の形で固定
⇒安定に大気中のCO₂を削減
- ・常温常圧, 大気濃度のCO₂で反応
⇒**低コスト, 低エネルギー**でCO₂を削減

研究背景

- ・CO₂固定化反応が起こる物質 (CO₂固定化素材)として,
 - ・セメント・コンクリート
 - ・焼却飛灰などがある
- ・都市環境そのものでCO₂を固定しさらに建設材料としての再利用を目指す



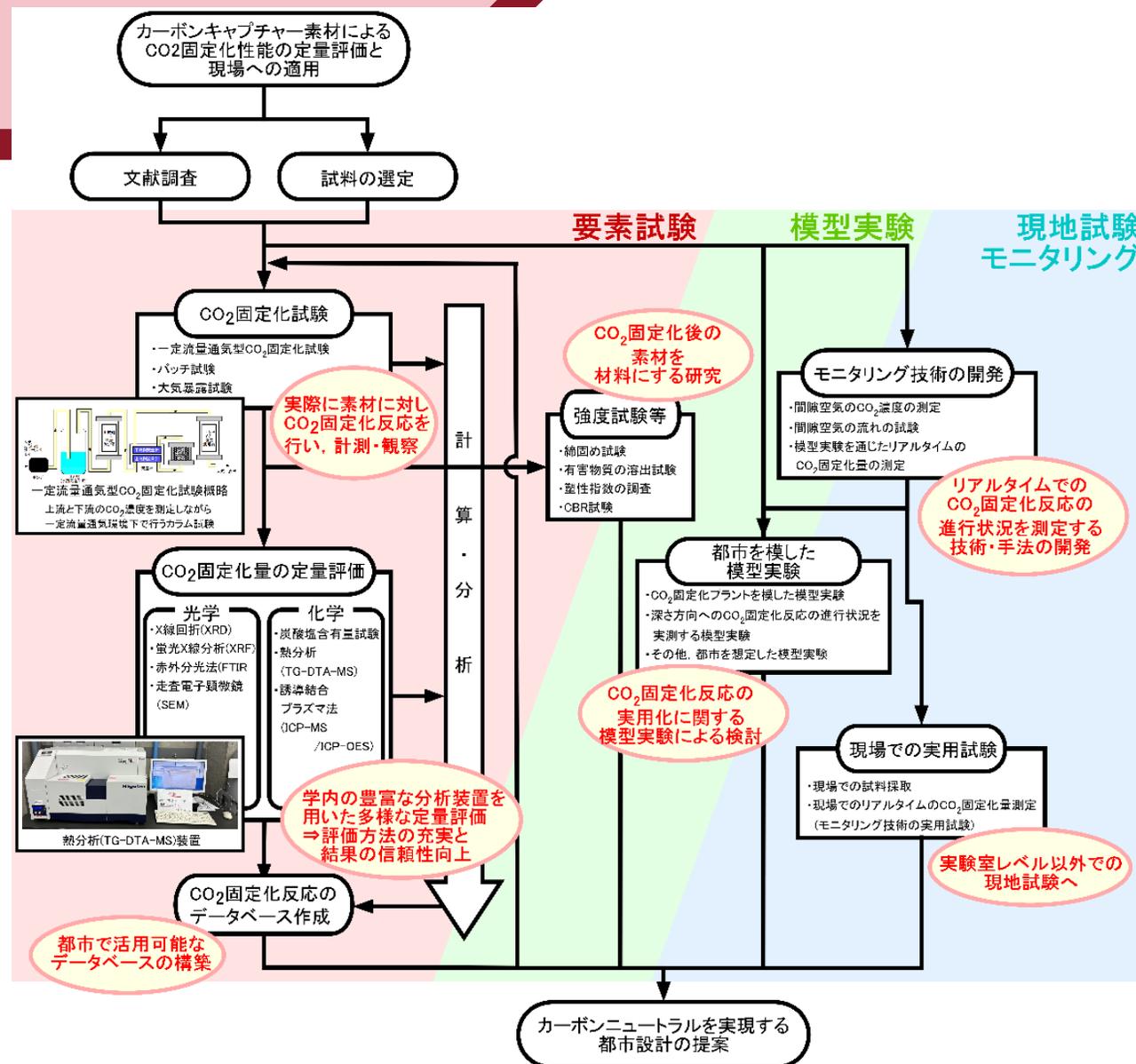
カーボンニュートラル都市設計の概要

研究目的

目標: 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

目的:

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活用を見込んだ試験
3. 原位置での利活用を想定した試験



研究のフローチャート

研究方法と結果

実施した研究項目は以下の通り

3.1 CO₂固定化素材の基本的性質

3.2 CO₂固定化量評価

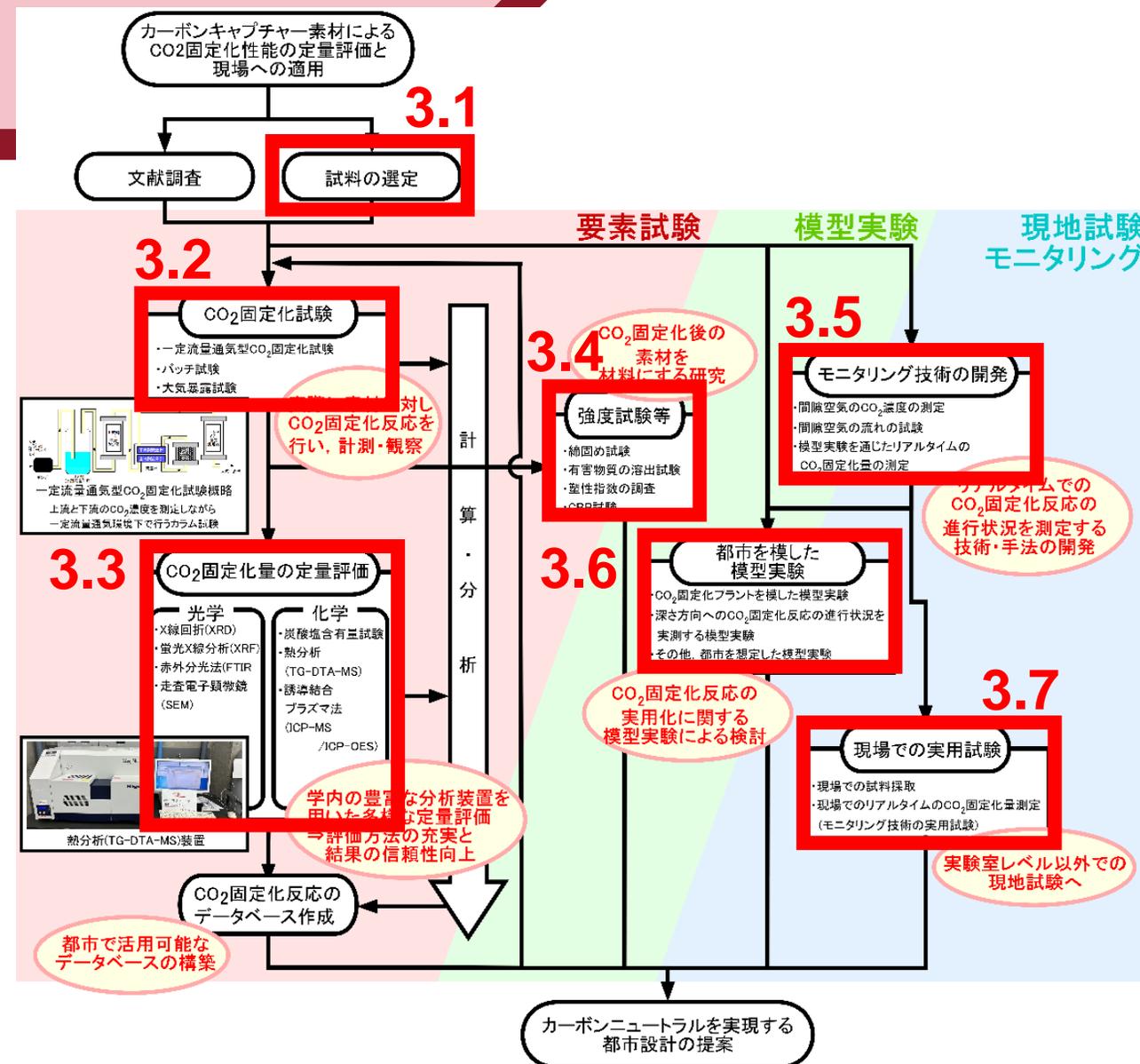
3.3 CO₂固定化量の定量評価の比較

3.4 CO₂素材の材料評価

3.5 CO₂固定化反応のモニタリング技術

3.6 廃棄物処分場を模した模型実験

3.7 廃棄物処分場における原位置試験



研究のフローチャート

CO₂固定化素材の基本的性質

【試料】

- ・産業廃棄物の焼却飛灰:BBF, FC, およびFC_K
- ・一般廃棄物の焼却飛灰:GBf
- ・セメント・コンクリート粉末:CKR02
- ・模擬試料IdSP



BBF



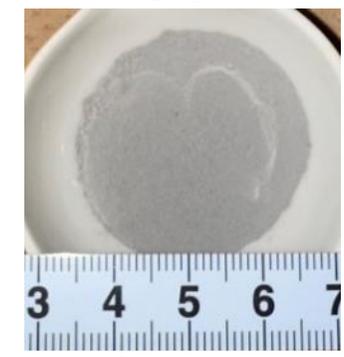
FC



FC_K



GBf



CKR02



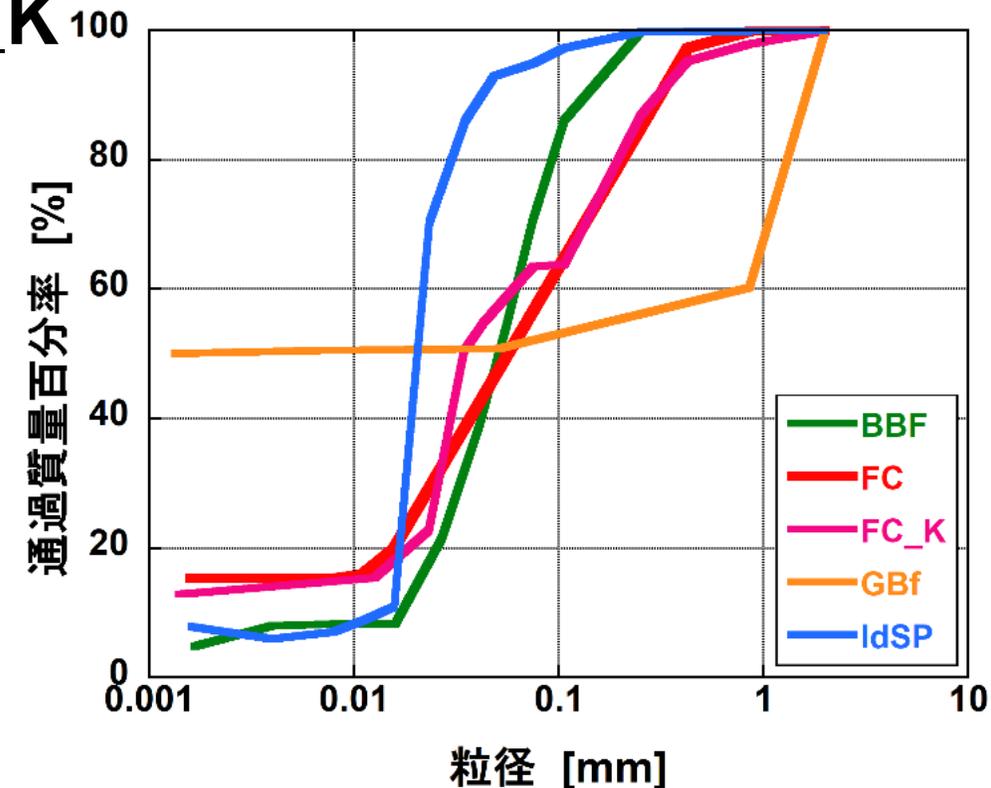
IdSP

使用した試料

CO₂固定化素材の基本的性質

【試料】

- 産業廃棄物の焼却飛灰:BBF, FC, およびFC_K
 - 一般廃棄物の焼却飛灰:GBf
 - セメント・コンクリート粉末:CKR02
 - 模擬試料IdSP
- ・2 mmふるい通過分のみを試料として用いた
(ふるい後の粒径加積曲線は右図)



使用した試料の粒径加積曲線
(CKR02は未実施)

CO₂固定化素材の基本的性質

- 基本的性質を測定した
- 主要構成鉱物から, CO₂固定化反応が行われていることがわかる

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	←保水性試(蒸気圧法)による
Ca含有割合 [mass%]	15.7	31.7	30.7	20.0	12.0	33.7	←XRFによる
CO ₂ 固定前	<u>CaO</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	
	SiO ₂	CaC ₂	Ca ₂ Al[AlSiO ₇]	NaCl	SiO ₂	SiO ₂	
主要構成鉱物				KCl	CaCO ₃	SiO ₂	
				CaClOH	CaAl ₂ (SiO ₄) ₂		←XRDによる
CO ₂ 固定後	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	
	SiO ₂	CaSO ₄	Ca ₂ Al[AlSiO ₇]	NaCl	SiO ₂	SiO ₂	
				KCl	CaAl ₂ (SiO ₄) ₂		
				CaClOH			
Ca溶出量 [mg/L]	1325	1941	654	5888	556	(未測定)	環境庁告示第46号溶出試験 ←検液のICP-OES測定による
炭酸塩含有量 [g-CaCO ₃ /g-sample]	0.019	0.012	0.029	0.014	0.021	0.027	←炭酸塩含有量試験(後述) による

CO₂固定化量評価

【目的】

- ・各種CO₂固定化素材のCO₂固定化性能を調べる

【方法】

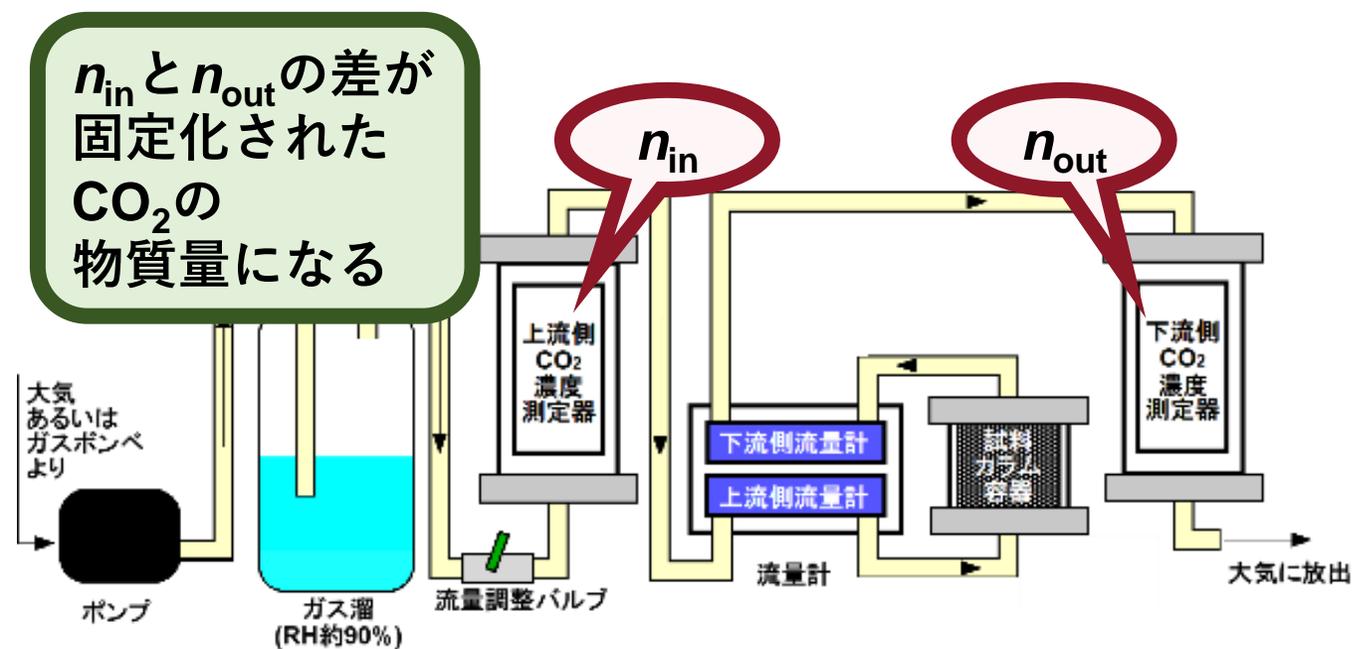
- ・一定流量通気型CO₂固定化試験²⁾³⁾⁴⁾
- ・炭酸塩含有量試験²⁾⁵⁾

【得られる結果】

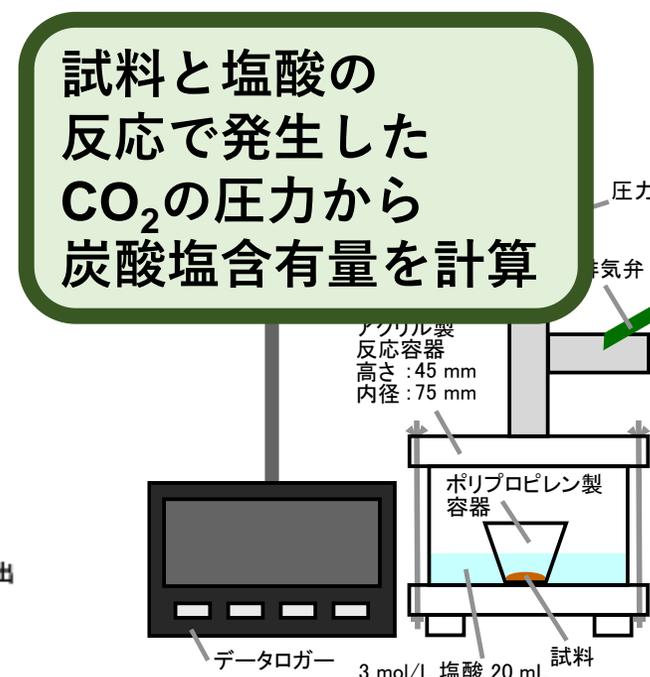
- ・各種CO₂固定化素材の
単位乾燥質量あたりのCO₂固定化量 $m_{\text{CO}_2\text{-sample}}$ [g-co₂ / g-sample]

CO₂固定化量評価

- 一定流量通気型CO₂固定化試験を実施
⇒CO₂の物質収支からCO₂固定化量 $m_{\text{CO}_2\text{-sample}}$ を算出
- 炭酸塩含有量試験でも $m_{\text{CO}_2\text{-sample}}$ を評価



一定流量通気型CO₂固定化試験装置



炭酸塩含有量試験



CO₂固定化量評価

- ・焼却飛灰(BBF~GBf)は、質量比で2.5~15%程度のCO₂を固定
- ・セメント・コンクリートCKR02と模擬試料IdSPは、定量評価方法によって値が異なるが、CO₂固定化性能が確認された

各種試料のCO₂固定化性能

試料名	供試体 直径 [mm]	送風空気 流量 [L/min]	乾燥 密度 [g/cm ³]	間隙比 [-]	初期 含水比 [%]	試験後 含水比 [%]	反応収束 時間 [h]	単位乾燥質量あたりの CO ₂ 固定化量 [g-CO ₂ /g-m _s]	
								CO ₂ 物質収支	炭酸塩 含有量試験
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

CO₂固定化量の定量評価の比較

【目的】

- ・素材の種類や分野を横断して利活用できるCO₂固定化量の定量評価方法を提案するために、定量評価方法の特徴と限界を把握する

【方法】

- ・一定流量通気型CO₂固定化試験²⁾³⁾⁴⁾
- ・炭酸塩含有量試験²⁾⁵⁾, TG-DTA-MS, FTIR ⁶⁾⁷⁾⁸⁾

【得られる結果】

- ・各種定量評価方法によるCO₂固定化量 $m_{\text{CO}_2\text{-sample}}$ [g-co₂ / g-sample]

CO₂固定化量の定量評価の比較

1. CO₂物質収支

一定流量通気型CO₂固定化試験における
 n_{in} と n_{out} の差から計算

2. 炭酸塩含有量試験

試料と塩酸の反応で発生したCO₂の圧力
から試料の炭酸塩含有量を計算

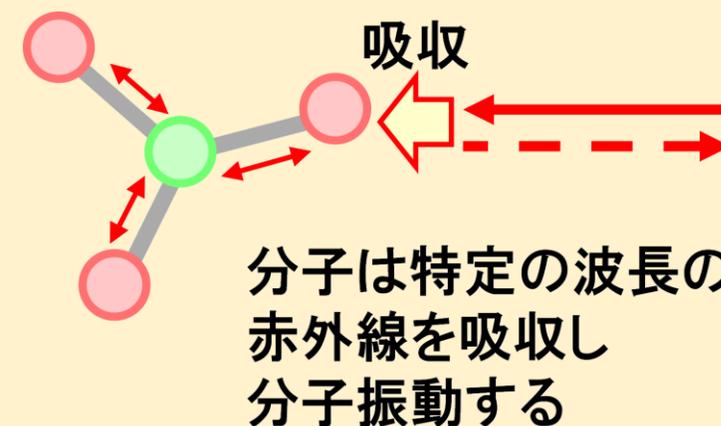
3. TG-DTA-MS

CaCO₃の熱分解による質量減少から
CO₂固定化量を計算



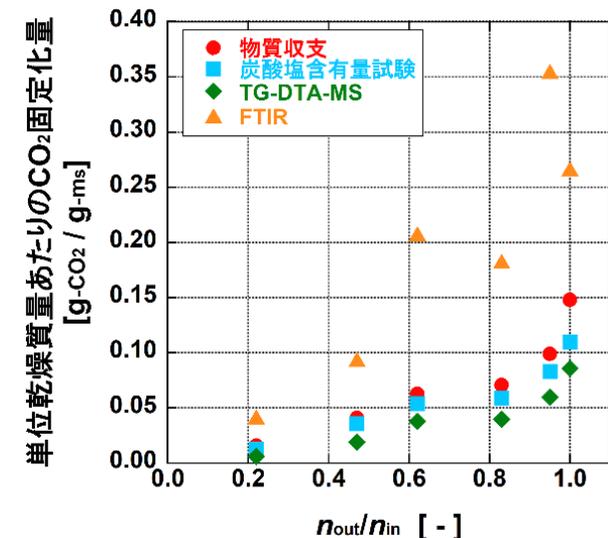
4. FTIR

試料に赤外線を照射し, 吸光度から計算

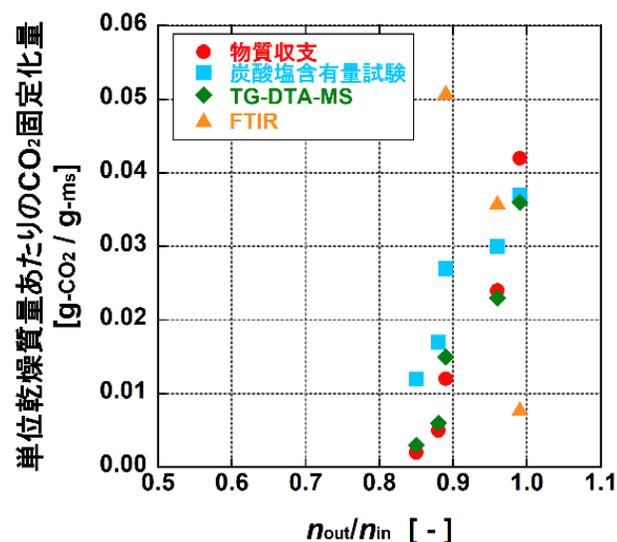


CO₂固定化量の定量評価の比較

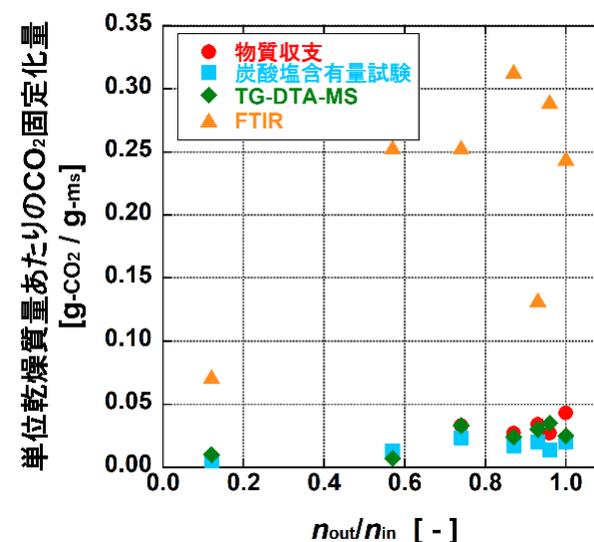
- CO₂固定化反応が途中の状態にも使用可能な評価方法を目指し
反応の進行の指標となる n_{out}/n_{in} を様々な値で停止し, 試料とした
- 物質収支, 炭酸塩含有量試験, およびTG-DTA-MSを中心とした評価が適切
- FTIRの改善方法は今後の課題



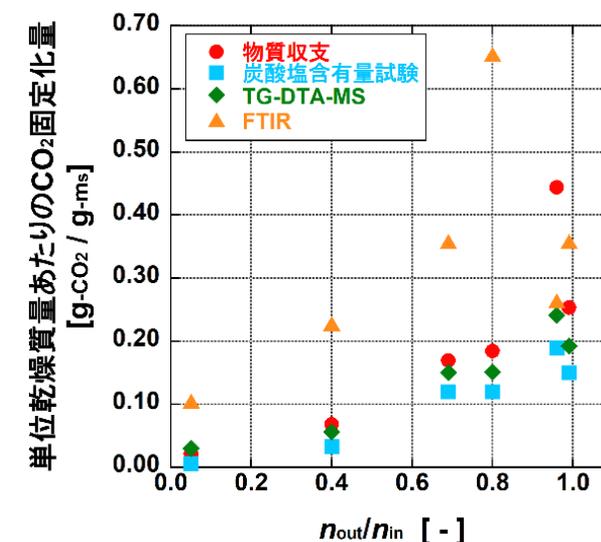
(a) FC_K



(b) GBf



(c) CKR02



(d) IdSP

CO₂固定化量の定量評価方法の比較

CO₂固定化素材の材料評価

【目的】

- ・CO₂固定化素材の副産物利用という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行う

【方法】

- ・締固め試験
- ・修正CBR試験(吸水膨張試験, 貫入試験)

【得られる結果】

- ・CO₂固定化素材の膨潤比と修正CBR値

CO₂固定化素材の材料評価

・BBFとFCに対して実施

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	-	-	

【膨潤比】

1%以下:良好な地盤

3%以下:通常な地盤

3%以上:不良な地盤

⇒BBFは良好, FCは通常
あるいは不良な地盤

【修正CBR値】

上層路盤の品質基準:80%

下層路盤の品質基準:20%

⇒BBFが下層路盤の
品質基準を満たす

CO₂固定化反応のモニタリング技術

【目的】

- ・CO₂固定化反応をモニタリングする方法であるフェノールフタレイン溶液混合試料の通気方式による呈色の変化を調べる

【方法】

- ・フェノールフタレイン溶液混合試料の通気試験

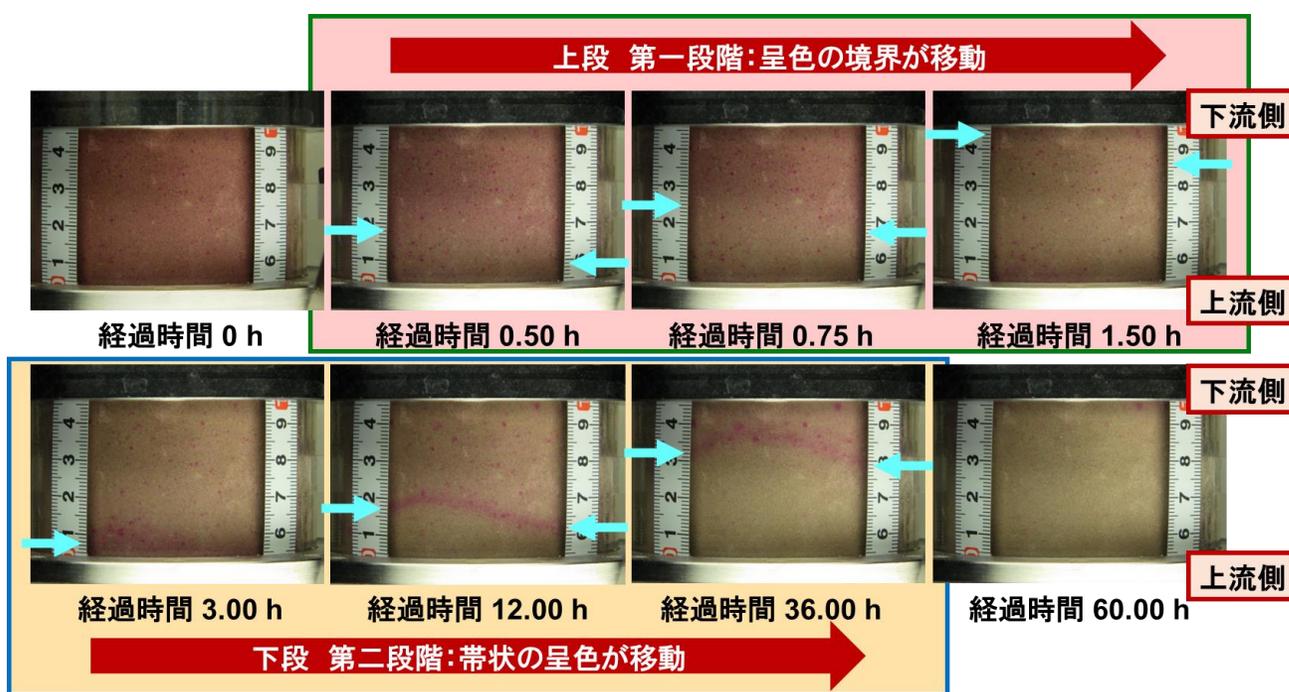
【得られる結果】

- ・呈色の変化

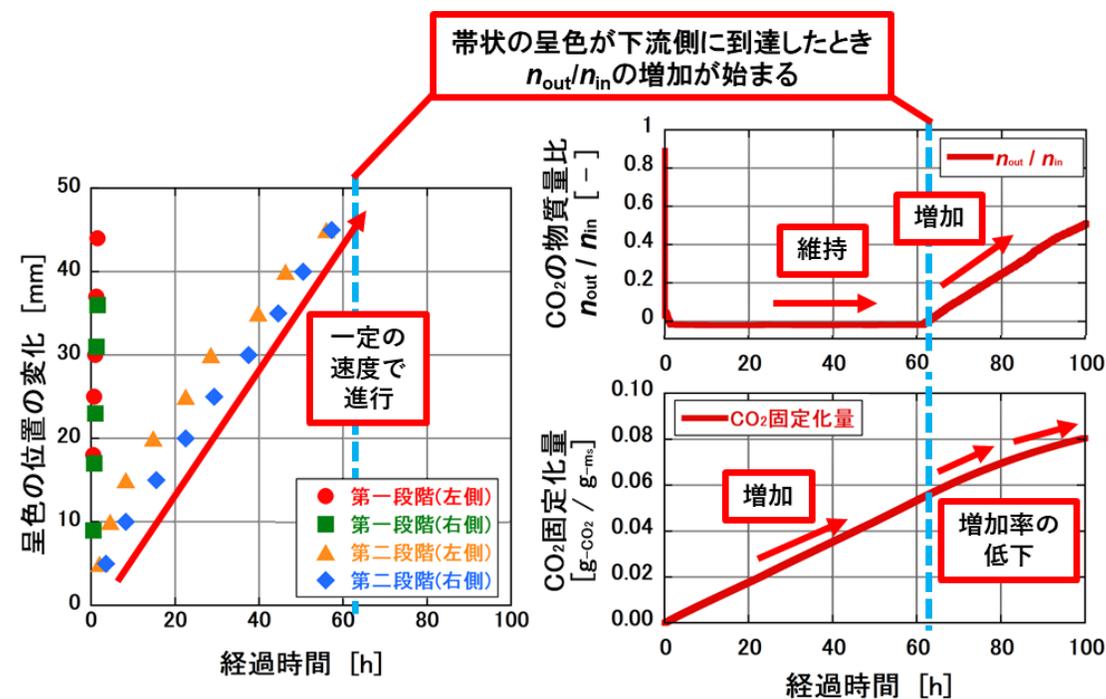
CO₂固定化反応のモニタリング技術

【既往研究⁹⁾】(FC_K)

- ・容器下部から上部への一方向の通気では, 帯状の呈色が等速で移動した
- ・帯状の呈色はCO₂が供給されている最も下流側の部分を意味する



容器下部から上部への一方向の通気における呈色の変化

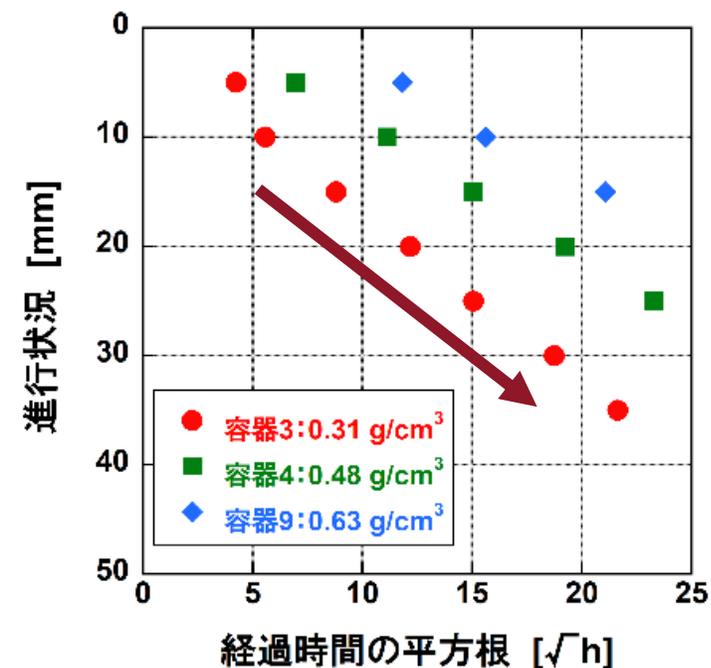
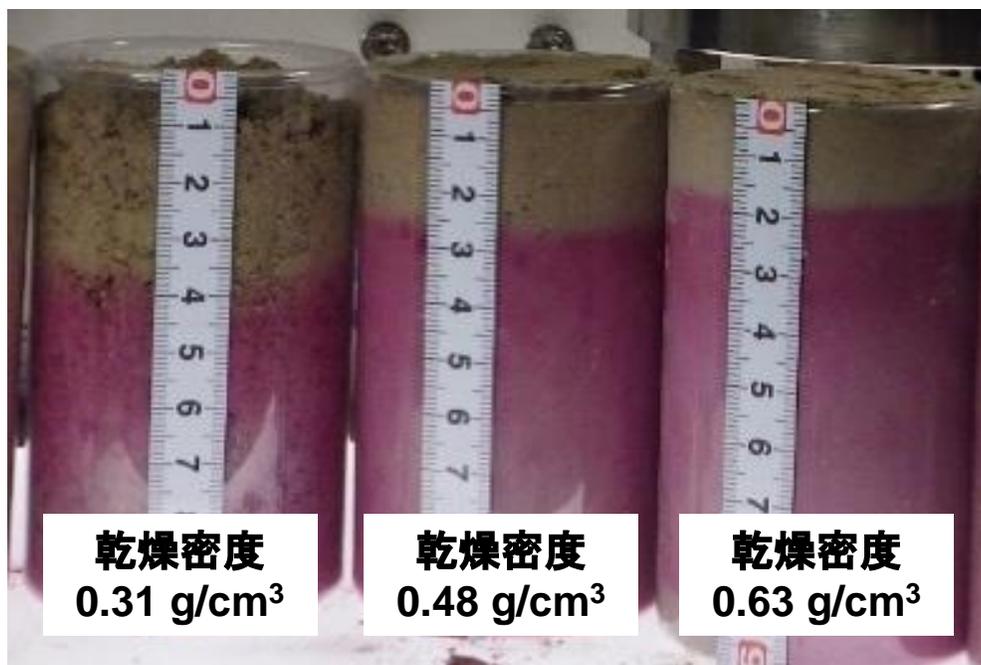
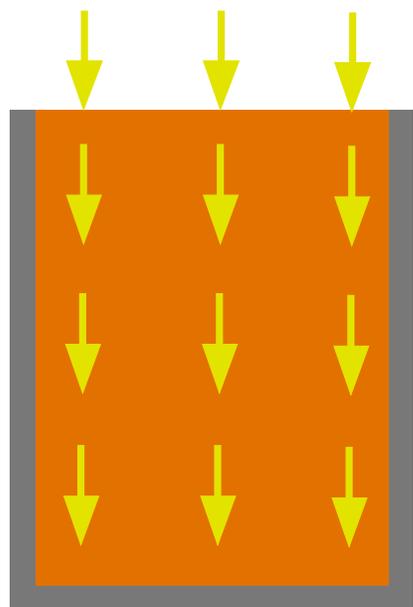


帯状の呈色(第二段階)の位置の揭示変化

CO₂固定化反応のモニタリング技術

【大気暴露型】(FC_K)

- ・大気に暴露している面から脱色した
- ・呈色の境界の位置は, 経過時間の平方根に比例する ⇒ 拡散則



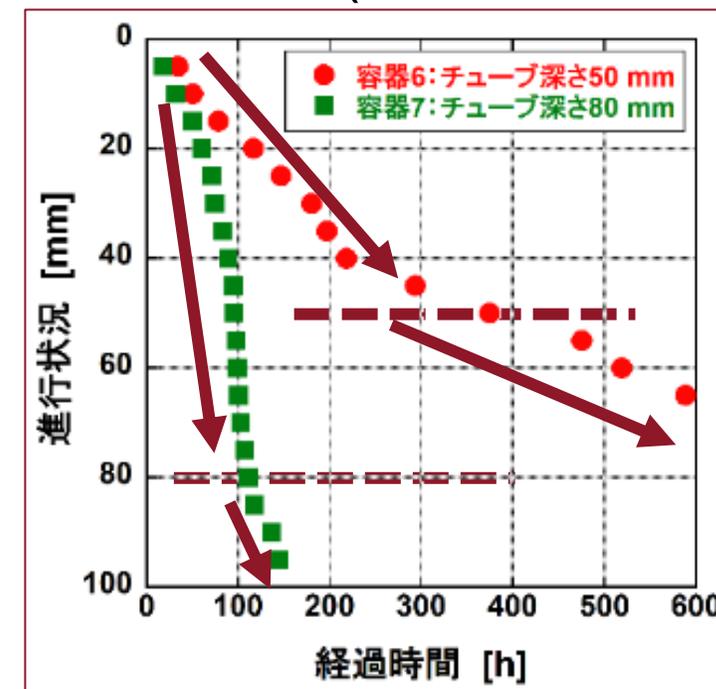
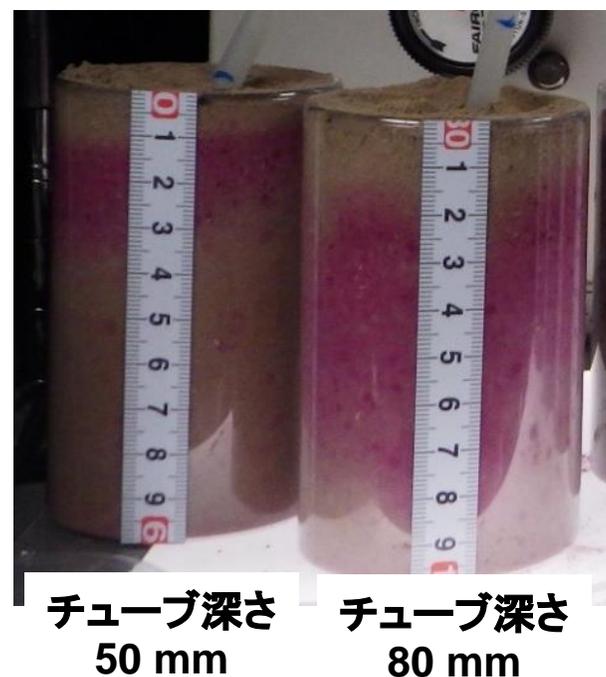
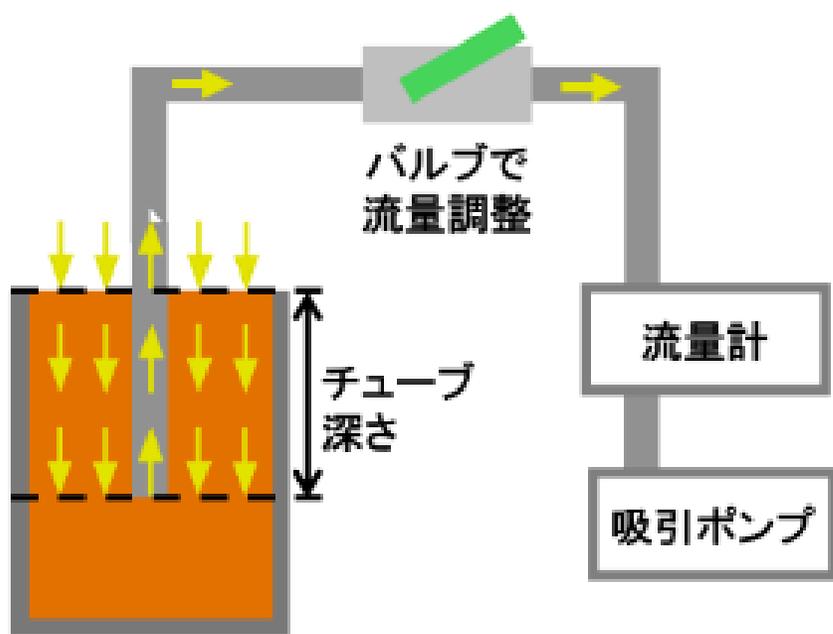
通気の模式図(左)と呈色の様子(右)

呈色の境界の位置の経時変化

CO₂固定化反応のモニタリング技術

【吸引型】(FC_K)

- ・大気に暴露している面とチューブの先付近の2箇所から脱色した
- ・チューブ深さまでは等速(≒一方向の通気), それ以深は進行が遅い(≒大気暴露型)



通気の模式図(左)と呈色の様子(右)

呈色の境界(上側)の位置の経時変化

廃棄物処分場を模した模型試験

【目的】

- ・CO₂固定化反応の適用先の1つである廃棄物最終処分場を模した廃棄物地盤におけるCO₂固定化反応の進行を知る

【方法】

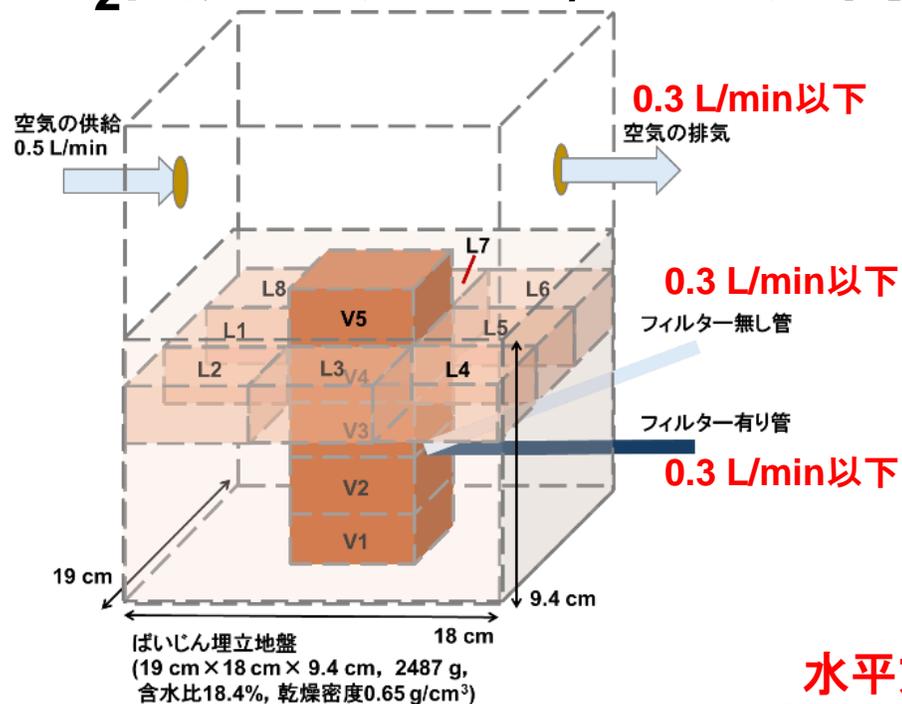
- ・廃棄物地盤を模擬した模型試験装置を作製し、廃棄物地盤より上部に通気
- ・通気停止後に廃棄物地盤をサンプリングして炭酸塩含有量試験で分析

【得られる結果】

- ・管や上部からの排気量
- ・サンプリング位置とCO₂固定化量の関係

廃棄物処分場を模した模型試験

- ・BBFにて実施
- ・排気量はいずれの管でも測定下限値(0.3 L/min)以下 ⇒ 再測定すべき
- ・CO₂固定化反応は, 水平方向には同時に, 鉛直方向には空気供給面から進行



模型試験装置

水平方向では
CO₂固定化量は等しい

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

サンプルV1~V5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]
V5	0.017
V4	0.012
V3	0.012
V2	0.0095
V1	0.012

鉛直方向では
空気供給面に近いほど
CO₂固定化量が大きい
⇒大気暴露型と類似

廃棄物処分場における原位置試験

【目的】

- ・CO₂固定化反応の適用先の1つである管理型廃棄物最終処分場の準好気性地盤に関する基礎データを取得する

【方法】

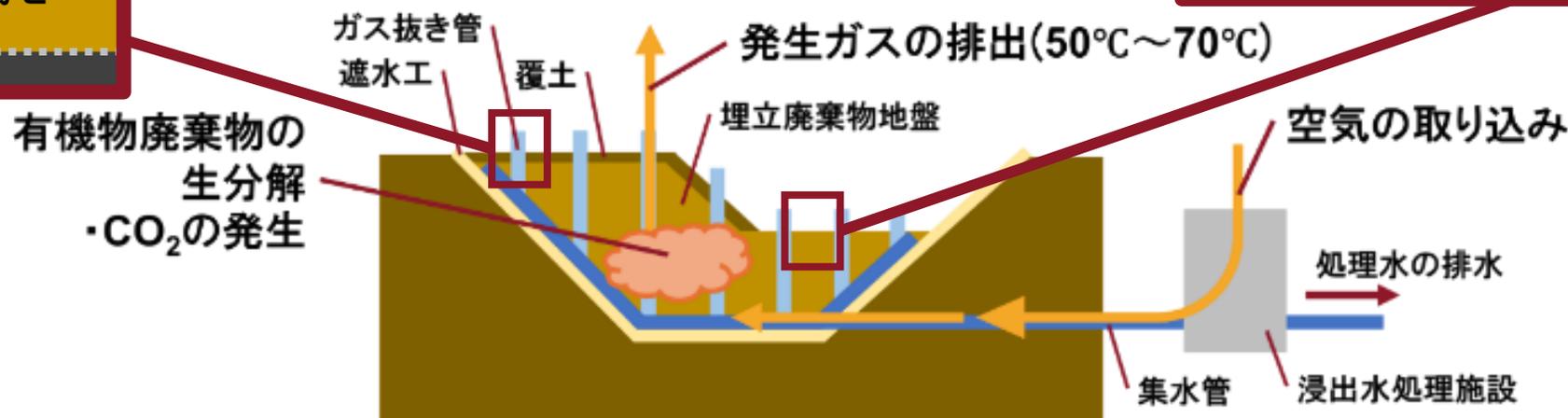
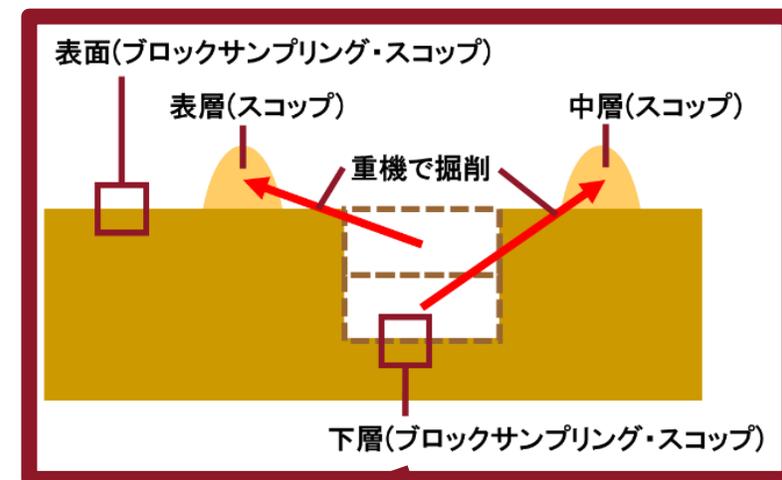
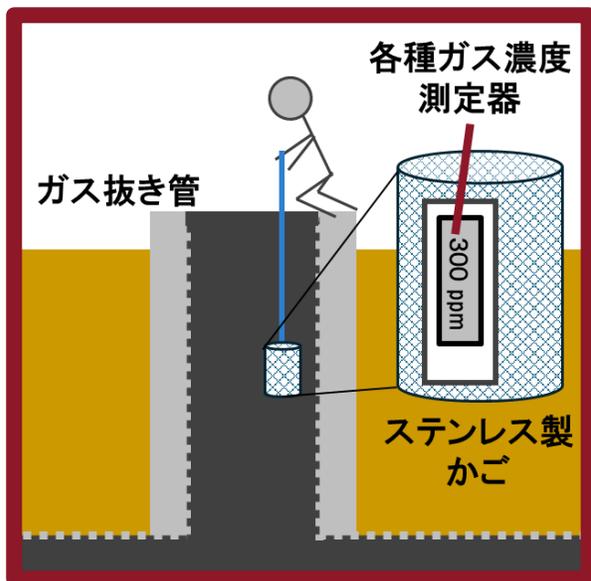
- ・廃棄物地盤をサンプリングし、基礎データの取得
- ・ガス抜き管に温湿度計とガス濃度計を降ろして測定

【得られる結果】

- ・廃棄物地盤の基本的性質(廃棄物の含水比, pHや地盤の乾燥密度など)
- ・深さに対する温度, 湿度, およびガス濃度のデータ

廃棄物処分場における原位置試験

・結果は廃棄物最終処分場との確認が未完了のため公開しない



準好気性地盤¹⁰⁾¹¹⁾と実施した試験の概略図

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
 1. CO₂固定化素材における潜在的なCO₂固定化性能の調査
 2. CO₂固定化量の定量評価方法の比較
 3. 建設材料としての適用可能性の調査
 4. 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
 5. 廃棄物最終処分場を模した模型試験
 6. 廃棄物最終処分場の原位置試験を実施した。
- ・本研究の結果は、CO₂固定化反応のデータベースの拡充ならびにCO₂固定化反応研究における先駆的な実験研究の実施と有効性の確認に貢献した。

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, 横井亨朱, 多賀春生, 斉藤泰久, 鈴木清彦:CO₂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, 土木学会論文集, Vol. 79, No. 1, 2023.
- 4) 横井亨朱, 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CO₂固定化に関する実験的研究ーCO₂固定化の反応速度に及ぼす平均粒径とCa²⁺溶出量の影響ー, 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, ギャッシュディンミア, 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・生態系変量の評価ー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ー, 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CO₂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地, 廃棄物学会誌, Vol. 6, No. 4, pp. 273-277, 1995.