現場で発生するスラッジ水を利用した CO_2 固定化技術の開発

Development of CO_2 Fixation using Sludge Water Discharged from Construction Sites

角田晋相[*1]　相羽均修[*2]　榊原弘幸[*3]

概　　要

2050 年カーボンニュートラル実現に向け、CO_2 排出量の削減について具体的な行動が求められる中、建設分野では環境配慮型コンクリートの使用など材料面での CO_2 排出量削減に向けた取り組みが多く実施されている。一方、建設現場では内燃機関による建設機械への依存が高く、施工段階における CO_2 排出量（Scope1、Scope2）では排ガス由来の CO_2 排出量が大部分を占めている。

著者らは、排ガスに含まれる CO_2 をコンクリートの洗い水等のスラッジ水に含まれるカルシウムイオンに炭酸カルシウムとして固定化し、コンクリート材料として再利用する方法について検討を進めている。ここでは、スラッジ水のミスト噴霧による室内実験を行い、CO_2 の反応効果と生成物のコンクリート材料としての適用性について確認した結果について述べる。

key words：カーボンニュートラル、CO_2 固定化、コンクリートスラッジ、ミスト噴霧

1．はじめに

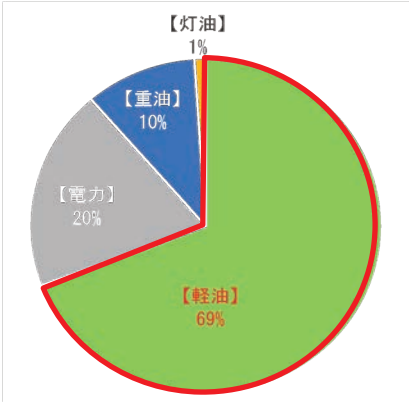
カーボンニュートラルの実現に向け、建設分野においても CO_2 排出量削減に向けた取り組みが数多く実施されている。建設施工段階では、CO_2 排出量の大部分が建設機械からの排ガス（軽油）に由来しており（**図－1**）、これをいかに削減するかが課題である[1)]。

また、**図－2** に示すように、土木工事における CO_2 排出量原単位（施工高 1 億円あたりの CO_2 排出量）は建築工事に比べて非常に高く、中でもダムやトンネル工事といった施工範囲の広い工種での排出量が多い[2)]。

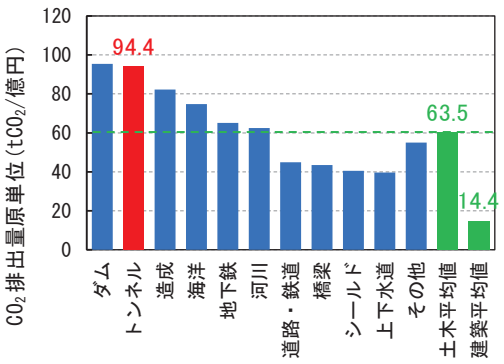
一方、脱炭素技術では、コンクリートスラッジに含まれるカルシウムイオン（Ca^{2+}）に CO_2 を反応させて炭酸カルシウム（$CaCO_3$）として固定化する技術の研究が進められている。そこで、排ガスに含まれる CO_2 を現場で発生するスラッジ水に固定化し、コンクリート材料として再利用することを検討した。

本開発では、施工段階での CO_2 排出量が多く、閉塞空間であり CO_2 を回収しやすいトンネル工事を対象に実用化を進めている。

ここでは、排ガスを用いた要素実験およびトンネルの縮小模型を用いた実験で CO_2 の回収および固定化効果を確認し、固定化により生成した物質を分析することでコンクリート材料としての適用性を確認した。



図－1　建設工事におけるエネルギー別使用比率



図－2　工種別 CO_2 排出量原単位の例

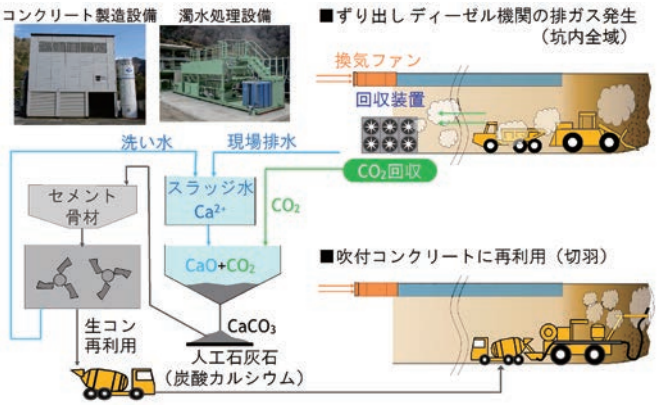
*1 Shinsuke TSUNODA　技術本部技術研究所　主席研究員
*2 Masanobou AIBA　技術本部技術研究所　研究員
*3 Hiroyuki SAKAKIBARA　技術本部　顧問

2．技術概要

2.1　カーボンリサイクル技術の概念

トンネル工事を対象としたカーボンリサイクルの概念を**図－3** に示す。

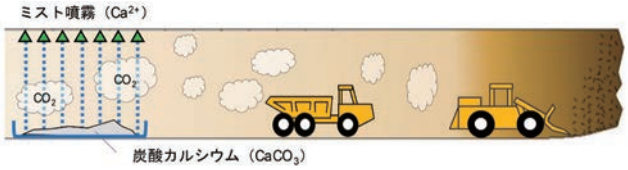
トンネル坑内で稼働する重機やダンプトラックからの排ガスに含まれる CO_2 を回収し、現場排水やコンクリートの洗い水として発生するスラッジ水に反応させて炭酸カルシウムとして固定化する。生成した炭酸カルシウムは、コンクリート材料として吹付コンクリート等に再利用する。回収した CO_2 を現場内で炭素源として再利用することで CO_2 の地産地消が図れる。



図－3　カーボンリサイクルの概念

2.2　CO_2 回収・固定化方法

本開発におけるトンネル坑内での CO_2 の回収方法を**図－4** に示す。CO_2 の回収方法として、スラッジ水をミスト噴霧することで、スラッジ水中の Ca^{2+} を空気中の CO_2 と反応させて炭酸カルシウム（$CaCO_3$）として固定化することを検討した。



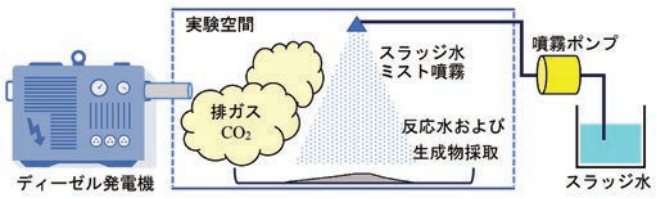
図－4　トンネル坑内における CO_2 回収方法のイメージ

3．排ガスを用いた要素実験

3.1　ミスト噴霧による CO_2 固定化効果確認実験

(1) 実験概要

スラッジ水のミスト噴霧による排ガスに含まれる CO_2 の固定化効果を確認するために行った要素実験 [3] の概要を**図－5** に示す。



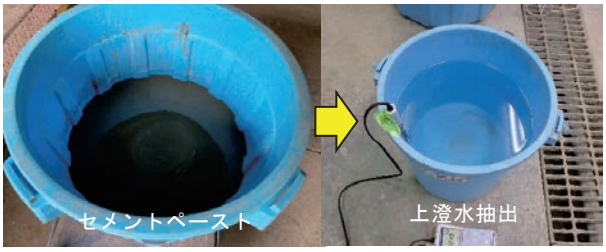
図－5　ミスト噴霧による要素実験の概要

実験では、閉塞した実験空間内に排ガスを充満させた状態でスラッジ水をミスト噴霧し、採取した反応水および生成物の分析を行った。充満させる排ガスには小型ディーゼル発電機を使用した。

実験ケースを**表－1** に示す。実験は、ミストの平均粒子径が異なる 3 種類の噴霧ノズルを用い、実験空間内の CO_2 濃度を 5,000ppm 程度にした状態で 10 分間スラッジ水を噴霧した。噴霧するスラッジ水はセメント濃度 3.0wt%のセメントペースト上澄水を使用した。スラッジ水の作成と抽出した上澄水の状況を**写真－1** に示す。

表－1　要素実験の実験ケース

実験ケース	噴霧ノズル 平均粒子径
Case 1	300 μm
Case 2	45 μm
Case 3	7.5 μm



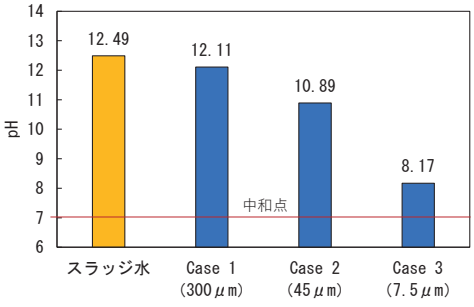
写真－1　スラッジ水（セメントペースト上澄水）

(2) 実験結果

実験で採取した反応水の pH 測定結果を**図－6** に示す。噴霧するスラッジ水に対し反応水の pH は低下しており、ミストの粒子径が細かいほど低下が大きく、Case3 では中性域近くまで低下していることが確認できた。

Case3 の実験状況を**写真－2** に示す。粒子径が大きいケースでは、噴霧水が水滴となり直ぐに落下する状況であったが、粒子径の小さいケースでは、実験空間内に霧がかかった状態が続いた。ミストの粒子径が小さい方が空中に長く滞在し、気体と接する表面積も大きくなるなるため、スラッジ水中の Ca^{2+} と CO_2 の反応量も多くなると考えられる。

実験後に採取した反応水の中には白い結晶が生成しており、分析の結果、生成物中の鉱物は $CaCO_3$ であることを確認した。

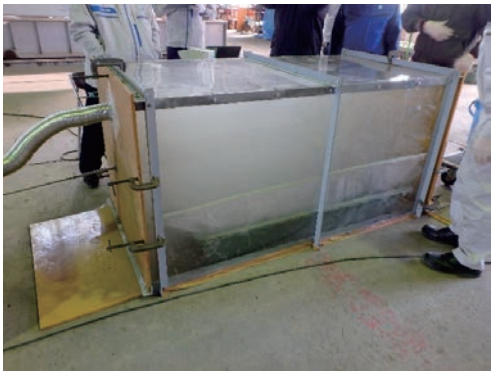


図－6　反応水の pH 測定結果

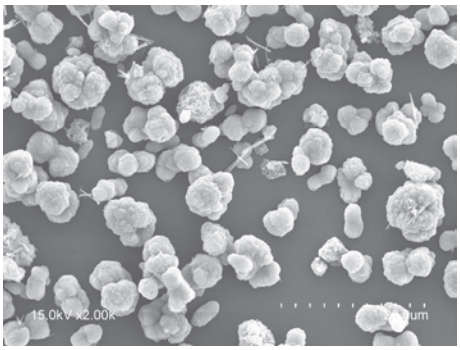
各実験ケースで得られた結晶の SEM 像を**写真－3～写真－5** に示す。

Case1 では球状の結晶が主体で、形成途中と思われる楕円形状の結晶も存在した（**写真－3**）。一方、Case3 では菱面体の結晶が主体となり、一部球状の結晶も存在するが頻度は少ない（**写真－5**）。Case2 は、Case1 と Case3 の中間のような結果となっているため（**写真－4**）、噴霧状態に依存して結晶形態が変化し、ミスト粒子径が小さいほど反応による結晶化が進むと考えられる。

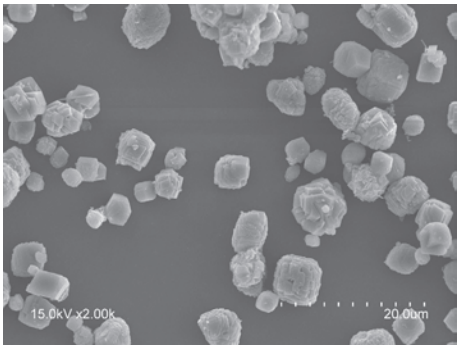
生成物の元素分析結果を**図－7** に示す。生成物には $CaCO_3$ の炭素以外に硫黄や煤由来炭素も含まれていたことから、スラッジ水をミスト噴霧することで排ガス中の煤や SO_x も回収できていることが示唆され、ミスト噴霧による効果として、排ガスによる大気中の汚染物質の清浄効果にも期待できると考えられる。



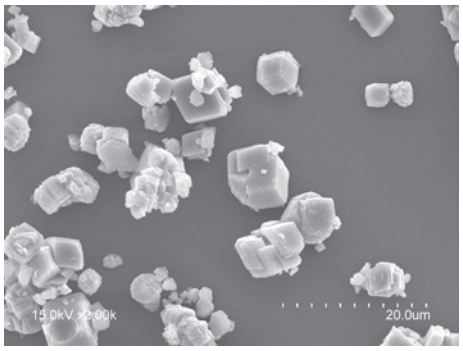
写真－2　ミスト噴霧による実験状況（Case3）



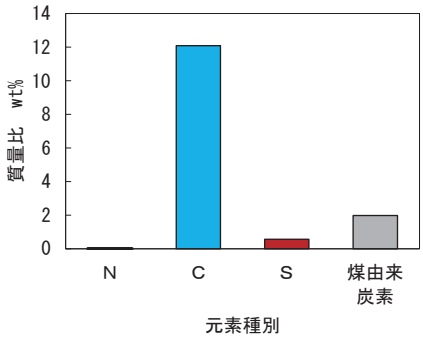
写真－3　生成物の SEM 像（Case1）



写真－4　生成物の SEM 像（Case2）



写真－5　生成物の SEM 像（Case3）



図－7　生成物の元素分析結果

3.2　生成物の品質試験

(1)試験概要

排ガスに含まれる CO_2 とスラッジ水の反応により生成した $CaCO_3$ をコンクリート材料として再利用する場合の品質への影響をモルタル試験により確認した。

試験に用いる $CaCO_3$ は小型ディーゼル発電機からの排ガスをスラッジ水（セメントペースト上澄水）に直接バブリングすることで生成した（**写真－6**）。生成物は固液分離して成分の分析を行い、モルタルへの添加材とした。

実施したモルタル試験の配合ケースを**表－2** に示す。試験は、基準配合のモルタルに対し、排ガスから生成した $CaCO_3$ をセメント比分細骨材置換した 3 水準の配合について行い、流動性および強度への影響を確認した。

写真－6　排ガスのバブリングによる $CaCO_3$ の生成

表－2　モルタル試験の配合ケース

配合ケース	普通セメント (g)	水 (g)	細骨材 (g)	$CaCO_3$ (g)
基準配合	450.0	225.0	1,350.0	–
5%置換	450.0	225.0	1,327.5	22.5
10%置換	450.0	225.0	1,305.0	45.0
15%置換	450.0	225.0	1,282.5	67.5

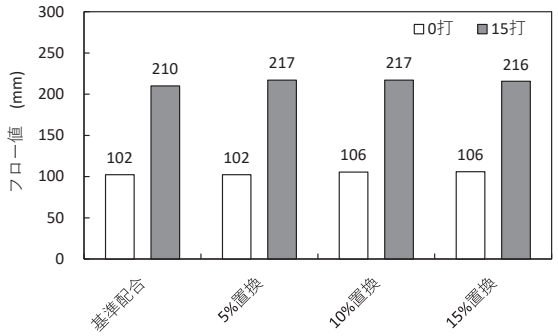
(2) 試験結果

排ガスとの反応による生成物の分析の結果、$CaCO_3$ 含有量は 88.3%であり、不純物として煤、硫黄、ケイ素、アルミニウムが含まれていた。

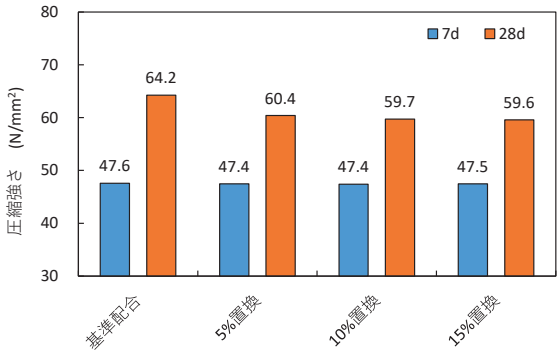
各配合ケースの試験結果を**図－8**（フロー試験）、**図－9**（圧縮強度試験）に示す。

流動性は、基準配合に比べ $CaCO_3$ で置換した全てのケースでフロー値が高くなる結果が得られた。

圧縮強度については、材齢 7 日では各ケースに差が見られなかったが、材齢 28 日では $CaCO_3$ で置換した全てのケースで強度がやや低下しており、置換率が高いほど強度が低下する傾向が見られた。そのため、今後は長期強度についても確認する必要がある。



図－8　モルタルのフロー試験結果



図－9　圧縮強度試験結果

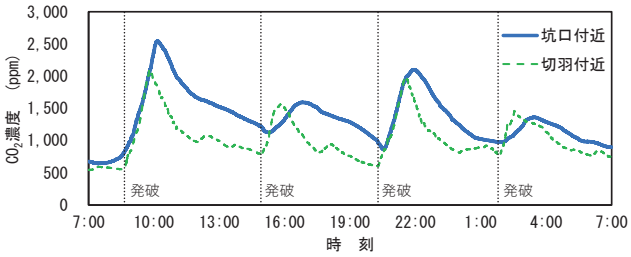
4．トンネル縮小模型を用いた実験

4.1　実験概要

(1) 実験目的

実際のトンネル施工において、坑内で計測した 1 日の CO_2 濃度推移（7:00～翌 7:00）を**図－10** に示す。坑内の CO_2 濃度は、切羽付近よりも坑口付近の方が高く、本事例においては、発破後のずり出し工程で最大 2,500ppm まで上昇している。閉塞空間であるトンネル坑内において、CO_2 濃度が高くなる時間帯では、CO_2 の回収が効率よく行えると考えられる。

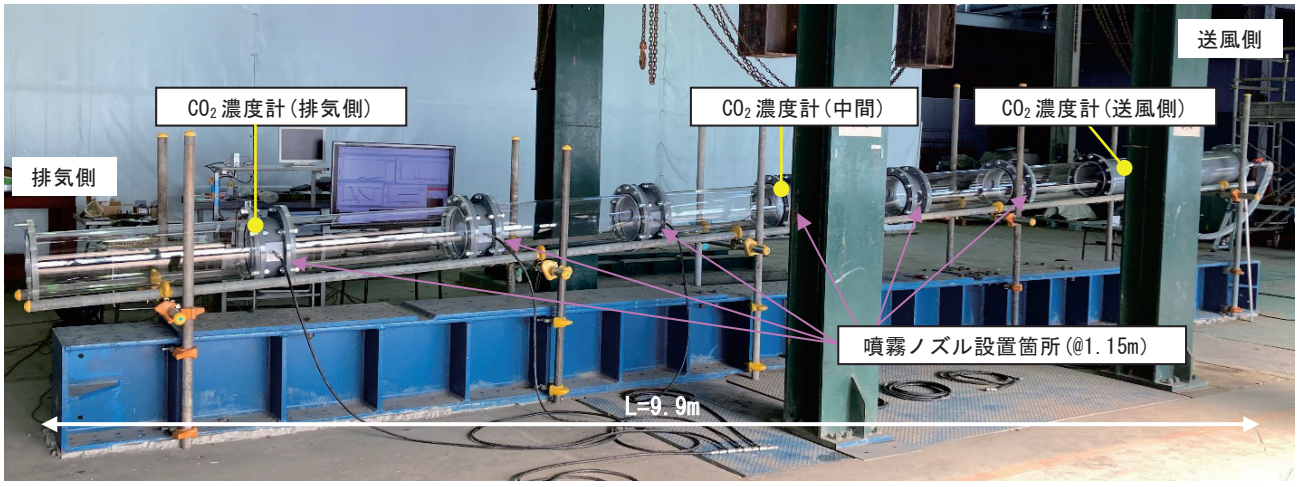
そこで、スラッジ水のミスト噴霧による CO_2 回収方法のトンネル工事への適用性を確認するため、トンネルの縮小模型を用いたミスト噴霧実験[4)5)]を実施した。



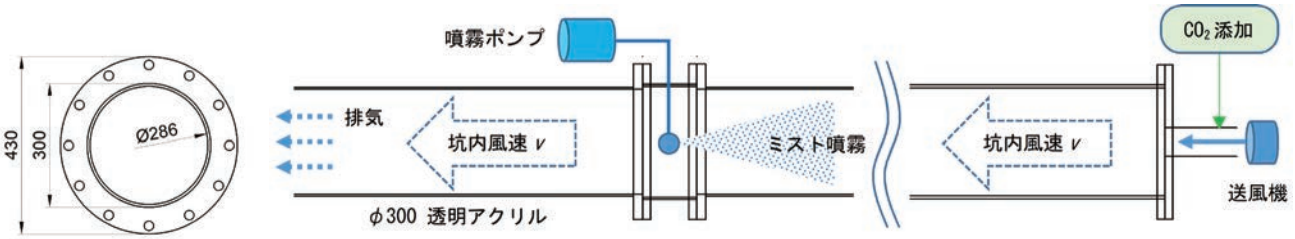
図－10　トンネル坑内の CO_2 濃度計測（例）

(2) 実験装置

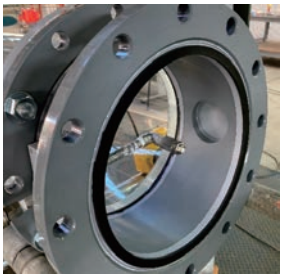
トンネル縮小模型による実験装置を**写真－7**、実験概要を**図－11** に示す。実験に使用するトンネル模型は、実規模の 1/30 程度とし、断面径 φ300mm（内径 286mm）の透明アクリル製の実験管路とした。管路内には、1.15m 間隔で断面中心に噴霧ノズル（**写真－8**）を複数配置できるようにした。実験は、**写真－9** に示すように管路端部から送風機により一定の風速で CO_2 を送風し、管路内にスラッジ水をミスト噴霧することで CO_2 の回収効果を確認した。送風する CO_2 は液化炭酸ガスを希釈して管路内に供給し、3 か所（送風側、中間、排気側）に設置した CO_2 濃度計で実験時の CO_2 濃度変化を計測した。



写真－7　トンネル縮小模型による実験装置

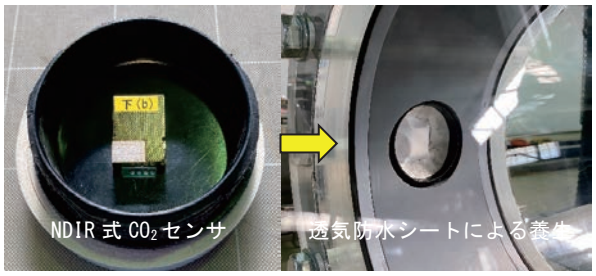


図－11　トンネル縮小模型による実験概要



写真－8　噴霧ノズル設置

写真－9　CO_2 の送風



写真－10　CO_2 の濃度計の設置状況

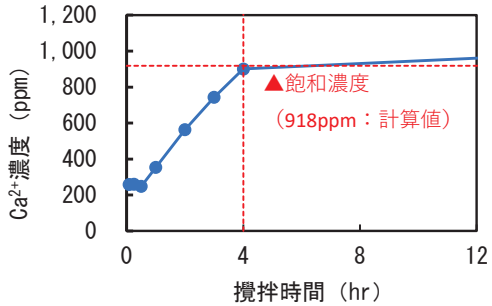
CO_2 濃度計の設置状況を**写真－10** に示す。CO_2 濃度計は、非分散型赤外線吸収法（NDIR 方式）の濃度計を使用し、センサ部はミスト噴霧による水滴の侵入を防止するため透気防水シートで養生した。

(3) 噴霧するスラッジ水

実験で噴霧するスラッジ水は、セメント濃度 5.0wt%のセメントペースト上澄水を使用した。

事前に行った攪拌試験の結果から、スラッジ水中に溶解する Ca^{2+} 濃度と攪拌時間の関係を**図－12** に示す。スラッジ水中の Ca^{2+} 濃度は攪拌開始から約 4 時間で飽和状態（918ppm）に達した。ここで、Ca^{2+} の飽和濃度は式(1)[6]により水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）の溶解度から算定した。実験では、材齢 4hr 以上のセメントペーストから上澄水を抽出し噴霧に使用した。

噴霧終了後は、管路内の反応水を全量回収し、生成物の分析および $CaCO_3$ 生成量の計量を行った。



図－12　Ca^{2+} 濃度と攪拌時間の関係

$$pCa = \frac{S}{(100+S)} \times \frac{Ca_{MW}}{Ca(OH)_{2MW}} \qquad (1)$$

ここで，pCa ：カルシウムイオン濃度

S ：$Ca(OH)_2$ の溶解度（0.17g/100mℓ：水 25℃）

Ca_{MW} ：Ca のモル質量（g/mol）

$Ca(OH)_{2MW}$ ：$Ca(OH)_2$ のモル質量（g/mol）

(4) 実験条件（管路内風速・CO_2 濃度）

実際のトンネル工事では、作業環境を確保するため、換気ファンにより坑内には常時 0.3m/s 程度の風が流れている。実験では、式(2)[7]に示す模型と実物の相似倍率 k から、管路内の風速 v を 0.1m/s、送風する流量 Q は 385ℓ/min とし、実験管路の送風口に設置した熱式流量計で計測しながら送風量を調整した（**写真－11**）。

管路内の CO_2 濃度は 2,500ppm を基準に、400ppm（一般的な大気中の CO_2 濃度）と 4,500ppm についても実験を行った。実験時は、式(3)[8]に示す被置換ガス濃度と時間の関係式より、5 分間で管路内の空気を約 97%置換できることから、ミスト噴霧を開始する前に 5 分以上のガス置換を行った。

$$v = v^*\sqrt{k} \qquad (2)$$

$$k = \sqrt{H/H^*}$$

ここで，v ：模型トンネル代表吹出し速度（m/s）

v^* ：実物トンネル代表吹出し速度（m/s）

k ：相似倍率

H ：模型高さ（m），$H*$ ：実物高さ（m）

$$C = e^{-\frac{Q}{V}t} \qquad (3)$$

ここで，C ：被置換ガス濃度，Q ：流量（ℓ/min）

V ：管路内の容積（ℓ），t ：時間（min）

写真－11　熱式流量計による送風量計測

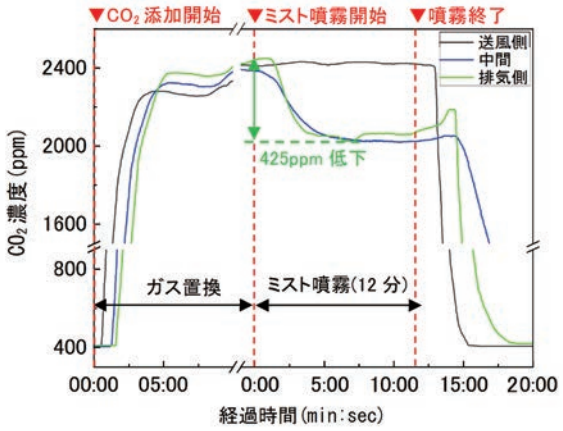
4.2　実験結果

(1)実験時の状況および CO_2 濃度変化

実験時における管路内の CO_2 濃度変化を**図－13** に示す。ここでは、平均粒子径 90 μm の噴霧ノズルを 4 箇所に設置して行った実験について記す。

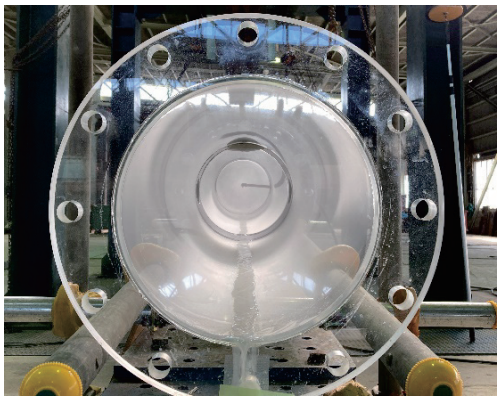
CO_2 濃度は CO_2 の添加開始から約 5 分で 2,400ppm 程度となり、管路内の濃度が一様になった状態で、スラッジ水のミスト噴霧を開始した。実験時のミスト噴霧状況を**写真－12、写真－13** に示す。

ミスト噴霧を 12 分間行った結果、実験管路の中間および排気側に配置した CO_2 濃度計の値が大きく低下し、最大 425ppm の濃度低下が確認できた。



図－13　管路内の CO_2 濃度変化

写真－12　ミスト噴霧状況



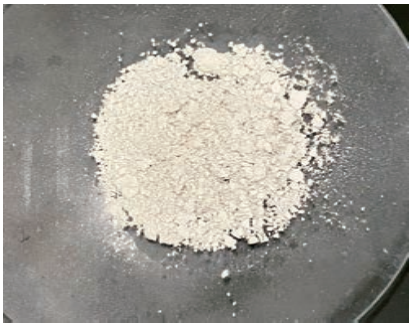
写真－13　ミスト噴霧状況（管路内）

(2)生成物の分析

実験時の反応水回収状況を**写真－14** に示す。反応水は白濁した状態であり、スラッジ水中の Ca^{2+} と CO_2 の反応により、白い析出物が生成されることを確認した。

反応水を固液分離し抽出した生成物を**写真－15** に示す。生成物は XRD 分析の結果、99.8%が $CaCO_3$ であることが確認できた。

写真－14　反応水の回収状況



写真－15　抽出した生成物

(3)各種因子が反応に及ぼす影響

スラッジ水のミスト噴霧による CO_2 との反応に及ぼす要因として、ミストの粒子径と管路内の初期 CO_2 濃度を因子にとって実験を実施し、その影響を確認した。

実験ケースとその実験結果を**表－3** に示す。実験は、ミストの平均粒子径が 45～190 μm の噴霧ノズルについて、表に示す 9 ケースを実施した。ミストの噴霧時間は 12 分間を基本に、噴量の少ない 45 μm のノズルのみ 30～35 分間とした。実験時の反応による CO_2 濃度変化は排気側に設置した CO_2 濃度計の値で評価した。

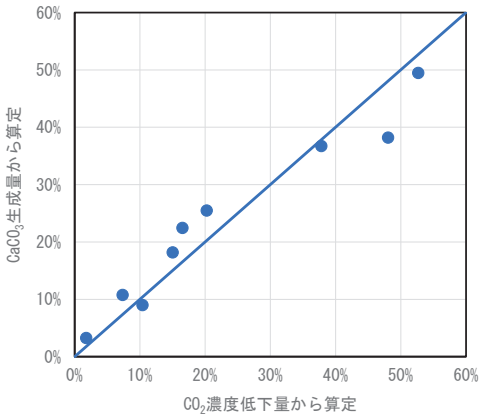
$CaCO_3$ の生成量は実験後に全量回収した反応水を固液分離して計量した。

各ケースとも実験を行う前に噴霧するスラッジ水の Ca^{2+} 濃度を測定した結果、ケース毎に Ca^{2+} 濃度が異なった。そのため、ケース毎に Ca^{2+} 濃度の実測値を基に理論上の CO_2 濃度低下量と $CaCO_3$ 生成量を算出し、実験による測定値と比較した。ここでは、噴霧するスラッジ水に含まれる Ca^{2+} が反応により全て消費された場合の値を理論値とし、理論値に対する実測値の比率を反応率と定義した。

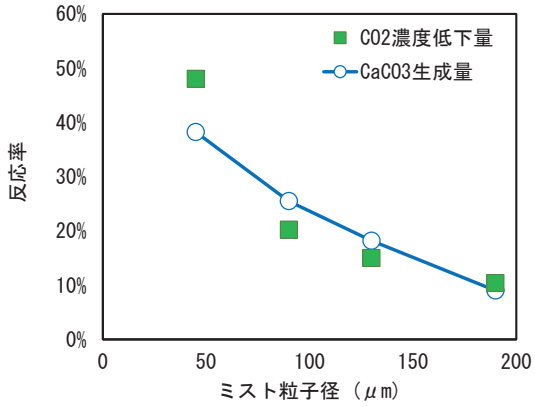
CO_2 濃度低下量から算出した反応率と $CaCO_3$ 生成量から算出した反応率の関係を**図－14** に示す。双方の反応率は

表－3　ミスト噴霧実験ケースおよび実験結果

No.	実験条件			実測値							理論値および反応率			
	粒子径 (μm)	初期CO_2濃度 (ppm)	ノズル数 (個)	噴霧時間 (min)	Ca^{2+}濃度 (ppm)	初期CO_2 (ppm)	反応後CO_2 (ppm)	CO_2濃度低下量 (ppm)	$CaCO_3$生成量 (g)	総噴霧量 (L)	CO_2濃度低下量 (ppm)	反応率	$CaCO_3$生成量 (g)	反応率
1	45	2,500	2	30	1,360	2,527	2,408	119	4.678	3.60	248	48.0%	12.242	38.2%
2	45	2,500	6	35	295	2,632	2,577	55	3.124	11.55	145	37.8%	8.507	36.7%
3	90	2,500	2	12	736	2,592	2,422	170	4.332	9.24	840	20.2%	16.995	25.5%
4	90	2,500	4	12	1,245	2,449	2,024	425	11.246	16.08	2,573	16.5%	50.041	22.5%
5	130	2,500	2	12	736	2,555	2,319	236	5.742	17.16	1,572	15.0%	31.562	18.2%
6	190	2,500	1	12	1,360	2,572	2,456	116	3.389	9.24	1,580	7.3%	31.421	10.8%
7	190	2,500	2	12	567	2,607	2,493	114	1.951	15.24	1,097	10.4%	21.618	9.0%
8	90	400	4	12	981	473	409	64	2.392	29.64	3,642	1.8%	72.692	3.3%
9	90	4,500	4	12	733	4,472	3,751	721	13.171	14.52	1,369	52.7%	26.615	49.5%



図－14　各算定方法による反応率の関係



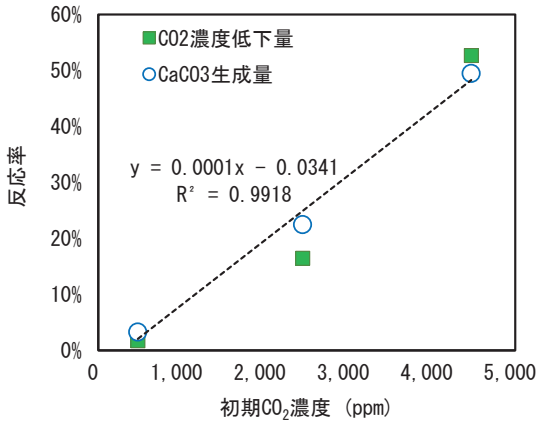
図－15　反応率とミスト粒子径の関係

概ね一致していることから、CO_2 濃度計測により CO_2 の固定化量を推定することができると考えられる。

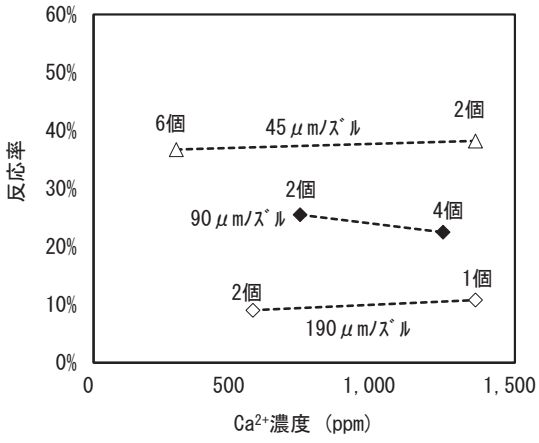
実験ケース No. 1、No. 3、No. 5、No. 7 の結果から、反応率とミスト粒子径の関係を**図－15** に示す。粒子径が小さいほど反応率は高くなる結果が得られ、$CaCO_3$ 生成量でみると粒子径 45 μm では 38.2%の反応率であることが確認できた。

90 μm の粒子径に対して初期 CO_2 濃度を因子にした実験ケース（No. 4, No. 8, No. 9）の結果から、反応率と初期 CO_2 濃度の関係を**図－16** に示す。CO_2 濃度と反応率は比例関係にあることが確認でき、CO_2 濃度が 4,500ppm では、2,500ppm の場合の 2 倍程度の反応率となった。一方、CO_2 濃度が 400ppm での反応率は数%に留まった。

粒子径毎にノズル数を変化させた場合の反応率を**図－17** に示す。ここでは、各粒子径に対して実験時の Ca^{2+} 濃度で整理した。同図より、今回の実験における Ca^{2+} 濃度範囲（300～1,400ppmm 程度）では、反応率はノズル数や Ca^{2+} 濃度に依存せず、粒子径毎に一定であることが確認できた。



図－16　反応率と初期 CO_2 濃度の関係



図－17　反応率と Ca^{2+} 濃度の関係

５．まとめ

排ガスを用いた要素実験からは、スラッジ水のミスト噴霧により排ガス中の CO_2 を回収でき、固定化した生成物は $CaCO_3$ としてコンクリート材料への適用性が確認でき

た。

トンネルの縮小模型を使用した実験結果から、スラッジ水のミスト噴霧により、トンネル工事において継続的に排出される CO_2 の回収および固定化に期待できることが確認できた。

また、ミスト粒子径や CO_2 濃度などの要因が CO_2 の固定化反応に及ぼす影響について、各要因による固定化反応の程度と傾向を把握することができた。

今後、脱炭素化への対応が一層求められる中、現地で排出される CO_2 を現場内で再利用することで地産地消を図る技術『CO_2 オンサイト DACS（Direct Air Capture & Storage)』の確立および早期実用化に向けて取り組んで行く。

【参考文献】

1) 日本建設業連合会：2022 年度 CO_2 排出量調査報告書、令和 5 年 11 月
2) 日野他：建設工事における地球温暖化防止への取組み、第 41 回環境システム研究論文発表会講演集、平成 25 年 10 月
3) 角田他：スラッジ水のミスト噴霧による CO_2 固定化に関する研究、土木学会全国大会第 78 回年次学術講演会、Ⅶ-33、令和 5 年 9 月
4) 相羽他：トンネルの縮小模型を用いた CO_2 固定化に関する実験的検討（その１)、土木学会全国大会第 79 回年次学術講演会、Ⅴ-733、令和 6 年 9 月
5) 角田他：トンネルの縮小模型を用いた CO_2 固定化に関する実験的検討（その２)、土木学会全国大会第 79 回年次学術講演会、Ⅴ-734、令和 6 年 9 月
6) 三國均：新･化学入門＜化学ⅠB･Ⅱ＞、昭和 62 年 7 月
7) 佐藤他：トンネル工事における通風換気システムの改善に関する研究、産業安全研究所特別研究 SRR80-1、pp.7-43、昭和 55 年
8) 渡辺他：タンクのガス置換の実験的研究、造船協会春季講演会、昭和 42 年 5 月