

ペーパースラッジ灰系改質材を用いた建設発生土への CO₂ 固定に関する基礎実験

ペーパースラッジ灰系改質材 CCUS カーボンニュートラル

五洋建設(株)

○田村 勇一朗

五洋建設(株)

田中 裕一

domi 環境(株) 正会員

山内 裕元

1. 背景

昨今、地球温暖化に起因する自然災害の激甚化・頻発化に対する気候変動緩和・適応策の実施が不可避となっている。日本においても 2020 年に 2050 年カーボンニュートラル実現が宣言され、GHG 排出量の実質ゼロを目的としたグリーン成長戦略の重要 14 分野の一つに土木インフラ産業も掲げられた。一方で、土木インフラ分野における年間 CO₂ 排出量は公共事業の建設段階で 1,666 万 t-CO₂(2022 年度)であり、その内訳は SCOPE1,2 が 37%、SCOPE3 が 63%である。コンクリートや鋼材等の材料製造(SCOPE3)由来の CO₂ 排出が 6 割以上を占めており、低炭素型材料への転換が重要である¹⁾。国土交通省の環境行動計画においても、低炭素型コンクリート等の導入促進を図るため、工事現場での新技術の試行に関する取組みが計画されているが、製造コストや適用用途が限定される点等の実用面での課題を抱えている²⁾。

他方で、建設工事で発生する建設発生土は 2018 年度で年間 1 億 3 千万 m³ と推定されており、土質区分に応じてセメントや石灰等を混合して安定処理され内陸受入れ地等に処分されている³⁾。脱炭素の観点では、セメントや石灰系改質材は製造時の燃料消費に伴う材料の CO₂ 排出量が高く⁴⁾、セメントレスなリサイクル材料への移行も有効と考えられる。例えば、製鉄過程で生じる製鋼スラグと軟弱な浚渫土を用いたカルシア改質技術による CO₂ 回収・固定も既に報告⁵⁾もされているが、浚渫土発生量 1,600 万 m³/年(2013 年度)³⁾と比べて建設発生土の活用による規模効果は高いと考えられる。

現在、リサイクル材であり無機系吸水性材料の一種であるペーパースラッジ灰(PS 灰)系改質材が開発されている(写真-1)。製紙製造工程の副産物である製紙汚泥を燃料資源化した際に生じる焼却灰を水和処理した材料であり、多孔質粒子での物理的吸水と Ca 成分による水和固化反応を利用して高含水の不良土等を吸水性改質土とするものである⁶⁾。以上の経緯から、この PS 灰系改質材に含まれる Ca 成分に着目し、大気や排気ガス中の CO₂ を回収し改質材を介して土壌中に炭酸塩として固定することで、改良された建設発生土は CO₂ 固定材料として利用でき、土木インフラ分野の脱炭素化に貢献する炭素回収・利用・貯留技術(CCUS)となり得る可能性が考えられた。

2. 目的

本研究では、前述の脱炭素化に向けた着想を基に PS 灰系改質材を用いた建設発生土での CCUS の可能性を検討するため、以下に示す PS 灰系改質材や改質土を用いた基礎的な室内実験及び CO₂ 削減効果の検討を試みた。

- ・ PS 灰系改質材の CO₂ 固定能力の把握
CO₂ 固定メカニズムやポテンシャル試験
- ・ 改質土への CO₂ 固定と中性化の傾向確認
CO₂ 供給による CaCO₃ 生成及び中性化確認試験
- ・ 施工時での CO₂ 固定能力の確認
各施工過程での CO₂ 固定量・強度の比較試験
- ・ PS 灰系改質材の CO₂ 削減効果の検討
従来材料・改質土との強度や CO₂ 排出量の比較

3. PS 灰系改質材の CO₂ 固定能力の把握

PS 灰系改質材の化学的吸水作用は、主に改質材中に含有するカルシウム(Ca(OH)₂)に起因するセメントに近い水和物の生成が寄与していると考えられている⁶⁾。本研究では図-1 に示すように、カルシウム成分を含む PS 灰改質材の粒子表面付近で生じる Ca(OH)₂ と間隙中の CO₂ との炭酸化反応による CO₂ 固定メカ



PS 灰系改質材

混合後の改質土

写真-1 PS 灰系改質材(改質土)

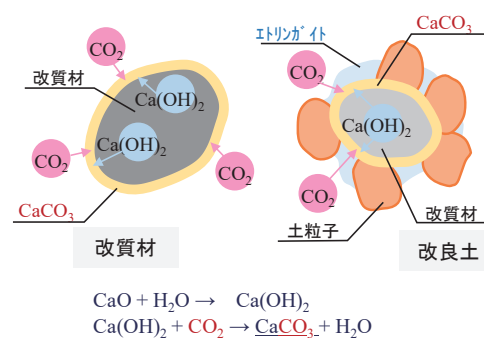


図-1 PS 灰系改質材への CO₂ 固定メカニズム

ニズムが有効であると考えた。そこで、PS 灰系改質材および比較用にリサイクル材として利用される製鋼スラグ、石炭灰の3種類の成分組成を蛍光X線分析法(リガク製:EDXL300)で調べた。その結果、Ca含有量は製鋼スラグ45.4%、PS灰系改質材40.4%、石炭灰0.4%の順に高かった。次に、PS灰系改質材のCa成分のうちCO₂固定可能な水溶性Ca量を調べるため海野ら⁷⁾を参考にアベイラビリティ試験を行った。また、この水溶性CaのCO₂固定能力を確認するために、CO₂インキュベーター(ヒラサワ製:CPE-2201)に改質材を薄く敷設し暴露するCO₂固定試験を行った。暴露条件はCO₂濃度5%、温度25℃、RH>80%とし、炭酸塩含有量試験⁷⁾を用いて改質材中の生成CaCO₃量を定量した。その結果、全Ca量(305mg/g)に対して不溶Caは103mg/g、水溶性Caは153mg/g、初期Ca固定量は50mg/gであった。また、少なくとも水溶性Ca中の65%(+100mg-Ca/g:暴露180時間)までCO₂が固定されることが確認された(図-2)。

4. 改質土へのCO₂固定と中性化の傾向確認

本炭素貯留手法において、PS灰系改質材と建設発生土を混合したPS灰系改質土におけるCO₂固定状況を確認することが必要である。そこで熱重量-示差熱分析(TG-DTA)を用いて改質材や改質土に含有するCa(OH)₂とCaCO₃の測定を行った。まず、建設発生土とPS灰系改質材(200kg/m³外割り添加)を用いた室内配合試験を行った。建設発生土として川合ほか⁶⁾を参考に市販青粘土を模擬泥に採用し、PS灰系改質材として未処理と事前に24時間CO₂固定処理(CO₂濃度5%、温度25℃、RH>80%)したもの2種類を準備した。改質土は配合直後と材齢28日目(密閉状態で20℃封緘養生)の2材齢を設定し、40℃・27時間風乾した土試料をボールミルで粉碎し分析に供した。材料諸元や配合条件について表-1に示す。次にTG-DTA分析については、Thermo Plus Evo(リガク製)を使用し、窒素雰囲気中で試料重量20mg-dry、昇温速度10℃/min条件とし、Ca(OH)₂は脱水が進行する450℃付近、CaCO₃は熱分解が生じる600~800℃の範囲で定量した。

TG-DTA分析結果について、昇温に伴う重量変化率やピークが明確な微分熱重量曲線(DTG)として図-3に示した。全温度域のDTGが平坦な模擬泥に対して、未処理改質材はCa(OH)₂やCaCO₃の範囲でピークが確認された。一方で、CO₂固定改質材ではCa(OH)₂のピークが消失しCaCO₃のピークが増加したことから、炭酸化によるCO₂固定が裏付けられた。また、CO₂固定改質土は未処理改質土と比較してCaCO₃のピークが増加しており、改質材を介して改質土内にCO₂が固定されたものと考えられた。さらに、材齢28日目のCO₂固定改質土のCaCO₃含有率は、配合直後から微増か同等程度であり、少なくとも試験中は改質土に固定された初期CO₂が安定して存在したものと推察された(図-3, 4)。

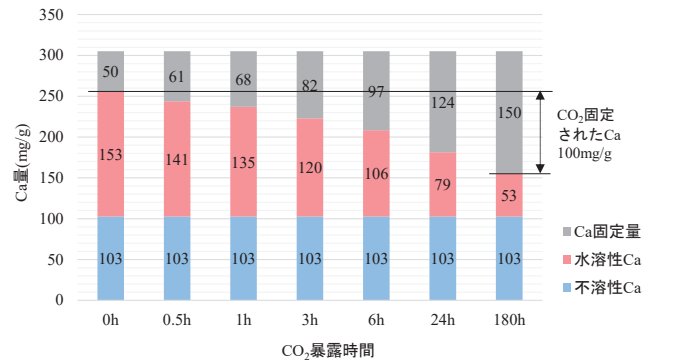


図-2 PS 灰系改質材のCO₂固定ポテンシャル

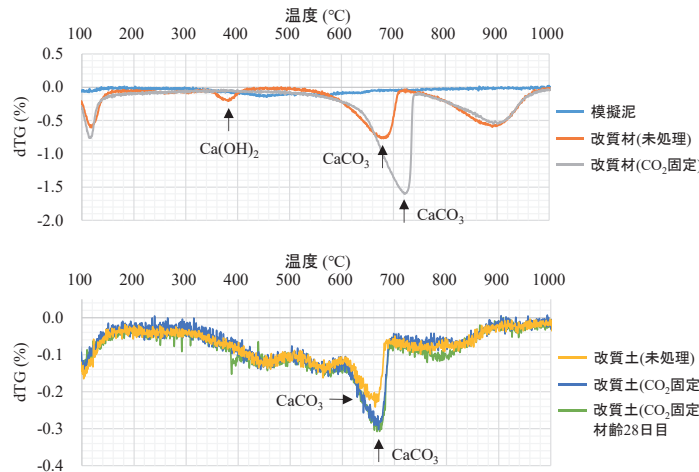


図-3 TG 測定結果(DTG 曲線)

表-1 室内配合試験の条件

青粘土(CL:低液性限界)		
土粒子の密度	g/cm ³	2.716
液性限界W _L	%	40.7
塑性限界W _p	%	23.7
配合時含水比	%	40.7
pH (JGS 0211)	-	8.65

Case	添加量 kg/m ³	CO ₂ 固定条件	
		濃度 %	時間 h
模擬泥	-	-	-
改質材(未処理)	-	-	-
改質材(CO ₂ 固定)	-	5	24
改質土(未処理)	200	-	-
改質土(CO ₂ 固定)	200	5	24

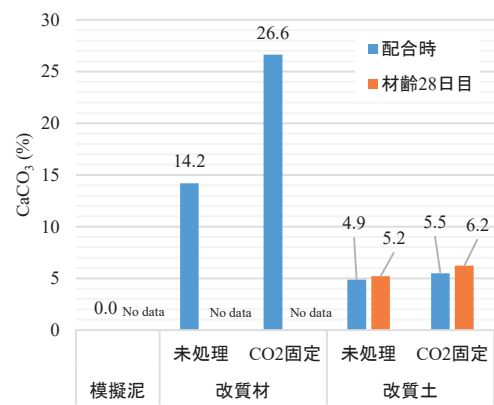


図-4 材料・改質土のCaCO₃含有率

以上の結果より、PS 灰系改質土に CO₂ 固定が可能であることが明らかとなった。一方で、通常、中間処理される建設汚泥はセメント成分の影響で高アルカリを示す場合が多い。そこで自硬性の建設汚泥を母材とする PS 灰系改質土への CO₂ ガス供給による早期中性化および CO₂ 固定の両効果を確認するため、小型カラムでの CO₂ 通気試験を行った。

CO₂ 通気試験に用いる自硬性模擬泥は、表-1 に示した模擬泥に 3mass%-dry(外割 39kg/m³)となるように高炉セメント B 種を添加して準備した。PS 灰系改質土は、模擬泥に対して 15.5%-dry(外割 200kg/m³)で未処理の PS 灰系改質材を混合して作成した。この改質土を用いて φ=5cm, h=30cm, 空隙率 44.3%(土粒子・空気の容積比: 緩詰充填)のカラム供試体を作成し、濃度 5%CO₂ ガスを表-2 に示す試料量・流量・送気時間の条件で通気させて中性化を行った(図-5)。

CO₂ 通気直後のカラム供試体を半割してフェノールフタレイン法(JIS A1152 準拠: pH8.2~10.0 以上で赤紫色)による鉛直方向の中性化度を確認したところ、時間経過とともに下方から赤紫色が希薄となり 180 分経過で変色が目視で認められなくなった(図-6)。また表層(0~2cm 層), 中層(14~16cm 層), 底層(28~30cm 層)の 3 層で土試料を採取し、pH 測定(JIS 0211)および炭酸塩含有量試験⁷⁾を行った。その結果、pH は時間経過とともに下方から降下し、180 分通気後は一様に pH8.8 となり、CaCO₃ 含有率も同様に下方から上昇し最終的には 6.2%付近となった(図-7)。これらの試験結果より、アルカリ性建設汚泥を PS 灰系改質土とし、濃度 5%CO₂ ガスを通気流量/試料比で 1,080 となるように通気させることによって、通常施工では数日以上を要する中性化の所用時間を短縮しつつ CO₂ 固定が図れる可能性が示唆された。一方で、180 分通気後の染色状況と pH 測定値の相違について、一時的に改質土中の造粒物表面は pH8.2 以下で無色となったが、造粒物内に残留する微量なアルカリ分が、土壌中の pH 測定値(8.8)に影響したものと考えられた。

5. 施工時での CO₂ 固定能力の確認

実際の PS 灰系改質材を用いた標準的な改質処理工として、バックホウ・スタビライザ等を用いた浅層混合処理やプラントでの安定処理等が挙げられる。したがって、現場条件や施工方法に応じて「施工前(材料)」、「混合・造粒時」、「解きほぐし時」の過程で CO₂ 固定のタイミングが考えられる。そこで、前述の 3 つの過程のそれぞれに CO₂ 固定を施した室内配合試験により、PS 灰系改質土における CO₂ 固定量と発現強度の関係の確認を試みた。

本試験では、CO₂ カラム試験と同じ自硬性の模擬泥(高炉セメント B 種の添加量: 3mass%-dry)を使用し、PS 灰系改質材の添加量が外割りで 15.5%-dry となる PS 灰系改質土を作製した。配合試験のケースを表-3、施工手順における CO₂ 固

表-2 CO₂ ガス通気試験条件

Case	試料容積 L	送気時間 min	送気流量 L/min	通気流量/ 試料容積 L/L
未処理	0.5	0	0.0	-
10分通気	0.5	10	3.0	60
20分通気	0.5	20	3.0	120
30分通気	0.5	30	3.0	180
3時間通気	0.5	180	3.0	1,080

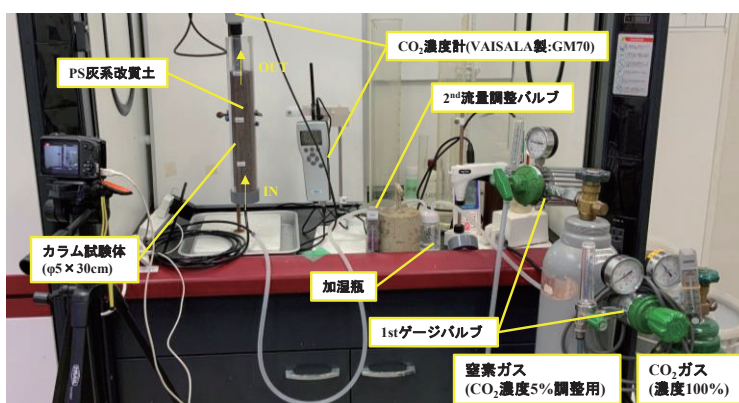


図-5 カラム型中性化試験

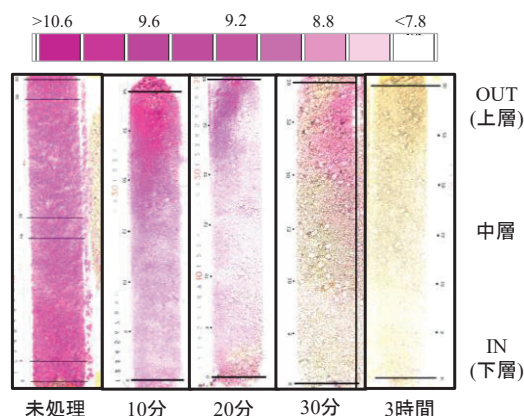


図-6 フェノールフタレイン法による中性化確認

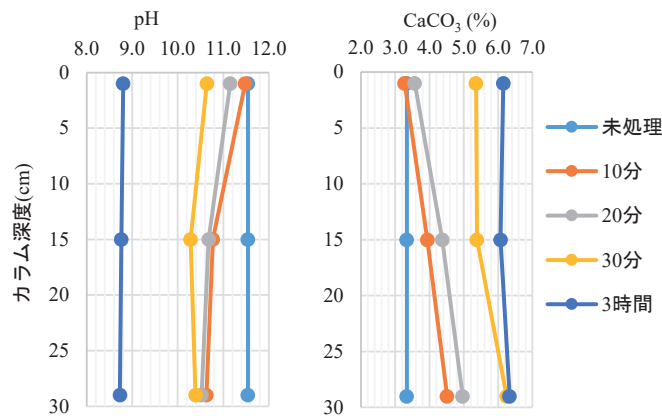


図-7 pH・CaCO₃ 含有率の鉛直分布

定タイミングを図-8 に示す。また CO₂ 固定方法について、「施工前(材料)」過程は CO₂ インキュベーターを用いて CO₂ 固定試験と同じ方法で行った。「混合・造粒時」や「解きほぐし時」は、濃度 5%の CO₂ ガスで充填したグローブボックス内(PE 製、室温 25℃)に対象試料を格納して小型ハンドミキサー(二軸攪拌翼:250kW)で所定時間攪拌した。なお、解きほぐしは配合 1 日後に実施し、供試体の密閉養生をグローブボックス内で開放して CO₂ 雰囲気下の中で作業をした。各改質材・改質土の CaCO₃ 含有率は、CNS 元素分析(LECO 製:CNS928)により測定し、底質調査法 II-4.2 を準拠し TC-TOC 法で無機炭素(TIC)として炭素含有率を求めて式量比率(100/12)で換算した。改質土はφ=5cm、h=10cm の強度試験用型枠(N=2)に 3 層で突固め、20℃封緘(密閉)養生し、材齢 3 日、7 日目で一軸圧縮試験(JIS A 1216)を行った。

CO₂ 固定量に関して、施工前(材料)のケースにおいては未処理改質土を初期値すると、暴露時間とともに増加し最大で +3.2%-CaCO₃(24h 暴露)の追加が確認された。また、混合・造粒時および解きほぐし時では、それぞれ最大+1.1%-CaCO₃(15min 攪拌)、+1.0%(10min 攪拌)であり、施工前(材料)ケースの 1.0~3.0h 暴露相当の固定量が確認された(図-9)。発現強度に関しては、材齢 3 日、7 日ともに未処理改質土と比較して CaCO₃ 含有率が約 3.0%付近(施工前 0.5,1.0h、解きほぐし時 5,10min)で微増し、それ以上の CaCO₃ 含有率の範囲では徐々に低下する傾向が見られた。また、CaCO₃ 含有率が同等のケース間で比較しても、CO₂ 固定タイミングの違いによる発現強度への明確な影響は確認されなかった(図-10)。以上の結果から、CO₂ 固定により改質材の反応性のある Ca 成分を消費して、一定以上の CO₂ 固定量では化学的吸水(水和固化)作用は相対的に弱まるものの、一般盛土材(qu=100~300kN/m²)相当の強度発現が得られることが分かった。

6. PS 灰系改質材の CO₂ 削減効果の検討

PS 灰系改質材の CO₂ 排出量に関して、原料調達・輸送・製造工程で生じる排出量実態調査を行い、各排出量を積み上げて算出した。調査対象の PS 灰系改質材は、製紙汚泥焼却灰リサイクル工場「袖ヶ浦エコランド」を行うジャイワット株式会社が 2021 年度に製造した吸水性泥土改質材とした。原料調達分は、改質材 1t 当たりの原料重量配合率を割り出し、メーカーの実績値、実績データの無い原料は産業連関法(3EID: 国立環境研究所)の CO₂ 排出原単位を乗じて算出した。輸送分は、各原料の総輸送距離(各工場~袖ヶ浦: 往復)に燃費と CO₂ 原単位(軽油: 温室効果ガス排出量算定・報

表-3 配合試験ケース

Case	暴露時間		暴露方式
	h	min	
未処理	0	-	無し
施工前	0.5	-	CO ₂ 培養器
	1.0	-	
	3.0	-	
	24.0	-	
混合・造粒時	-	5	グローブバック
	-	10	
	-	15	
解きほぐし時	-	5	
	-	10	
	-	15	

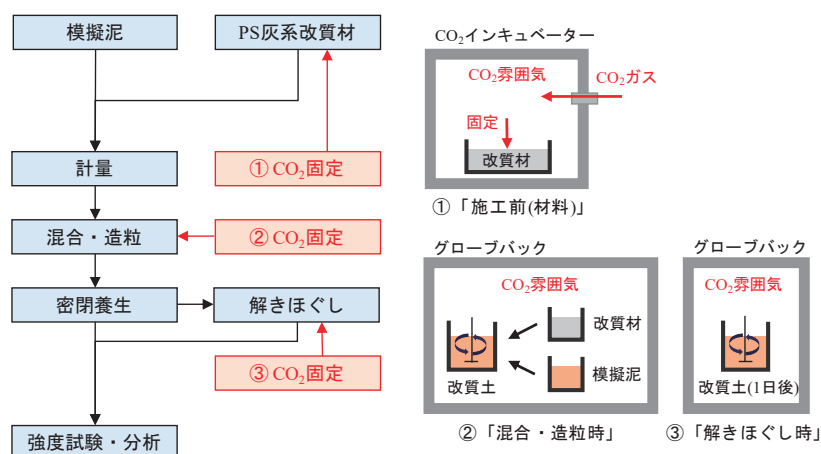


図-8 CO₂ 固定タイミング

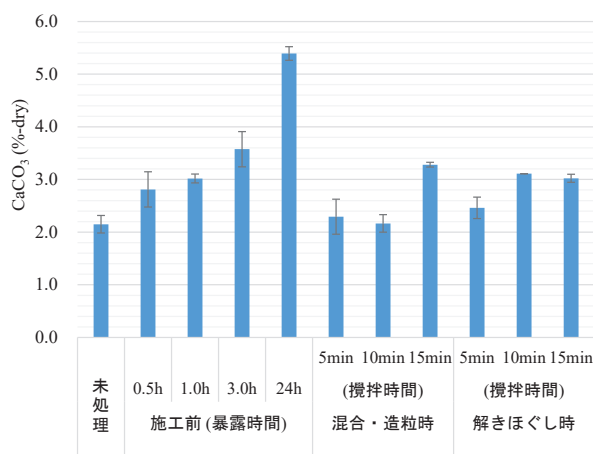


図-9 各ケースの CaCO₃ 含有率

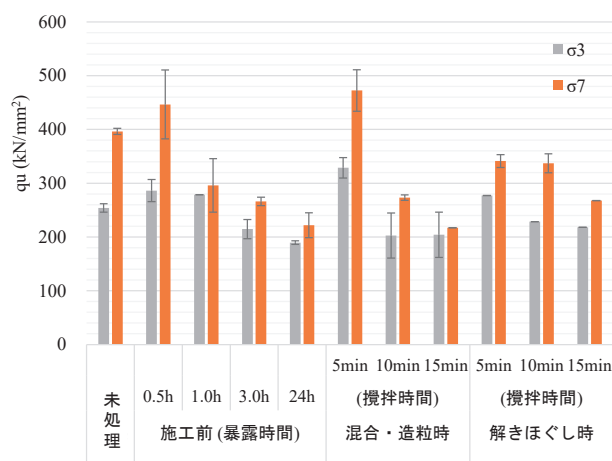


図-10 各ケースの一軸圧縮強さ

告マニュアル(Ver4.7))を乗じて算出した。製造分は、リサイクル工場の年間消費電力量に東京電力公表の原単位(2020 年度)を乗じた値を年間製造量で割り戻した。これら 3 工程における CO₂ 排出量を積み上げた結果は 53.1kg-CO₂/t であった。

次に、材料当たりの CO₂ 削減効果を評価するために、一般的に安定処理で用いられる高炉セメント B 種⁸⁾と生石灰⁹⁾、そして PS 系改質材の材料当たりの CO₂ 排出原単位を比較した。その結果、PS 灰系改質材 53kg-CO₂/t は、高炉セメント B 種 458kg-CO₂/t や生石灰 232kg-CO₂/t に比べて 1/9～1/4 程度低い値となった。さらに、図-2 の CO₂ 固定ポテンシャル試験値を参考にして、濃度 5%の CO₂ ガスに 24h 暴露した時の CO₂ 固定量 81kg-CO₂/t を含めると、-28kg-CO₂/t と材料ベースにおいては排出量ゼロ以下であり、カーボンネガティブな CO₂ 固定材料となり得る試算値であった(図-11)。

建設工事等への脱炭素実装を想定すると、建設発生土に対して改質土あたりの CO₂ 排出量により評価することが重要である。そこで、改質土の強度と CO₂ 排出量の関係に関して従来材料の高炉セメント B 種と生石灰、PS 灰系改質材との比較を行った。まず強度確認のための配合試験については、非自硬性模擬泥として 1.25W_L に含水比調整した青粘土を採用し、各改質材の添加量は表-4 に示す水準を設定した。改質土は φ=10cm、h=10cm の強度試験用型枠(N=2)に 3 層で突固め、20℃封緘(密閉)養生し、配合 1 時間後、材齢 1 日、3 日目に締固めた土のコーン指数試験方法 (JIS A 1228)を行った。なお、表-4 の改質土当たりの CO₂ 排出量は図-11 の単位重量当たりの排出量を各水準の添加量に乗じて算出した。

室内配合・強度試験によって得られた各改質土のコーン指数と CO₂ 排出量の関係について図-12 に示す。高炉セメント B 種は材齢経過とともに強度増加が顕著であり、強度発現に掛かる CO₂ 排出量は相対的に下がる傾向が見られた。また、生石灰は経時的な強度発現は低く、強度対 CO₂ 排出量は高い状態を維持する状態であった。一方で、PS 灰系改質土は全材齢において低い CO₂ 排出量で他の改質土と同等かそれ以上の強度発現する傾向が確認された。

さらに、第 3 種建設発生土の土質区分 400kN/m² 以上に対して現場強度/室内強度を 0.5 と設定して、800kN/m² 発現時における各改質土の CO₂ 排出量を整理した。800kN/m² となる改質材添加量は、図-12 のコーン指数と CO₂ 排出量の相関式を基に配合 1 時間後、材齢 1 日目、3 日目ごとに算出し、CO₂ 固定した PS 灰系改質土については CO₂ 固定量 81kg-CO₂/t(図-11)を用いた試算値を用いた(表-5)。その結果、PS 灰系改質土は、従来材料の 2 種類と比較して全材齢において CO₂ 排出量は低くなる結果が得られた。また CO₂ 固定した PS 灰系改質材を添加した改質土ベースにおいても、-4～-6kg-CO₂/m³ とマイナス側となった(図-13)。以上のことから、建設発生土に PS 灰系改質材を添加混合して第 3 種建設発生土相当の良質土としつつ、CO₂ 固定改質土として炭素固定・貯留する CCUS が成立する可能性が実験的に示唆された。

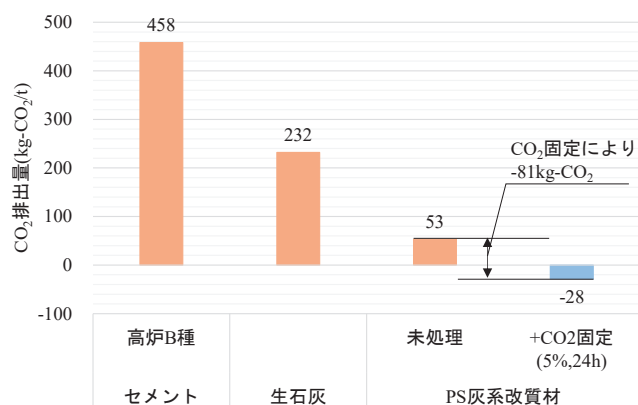


図-11 材料当たりの CO₂ 排出原単位

表-4 配合試験ケースと CO₂ 排出量

Case	改質材	添加量	CO ₂ 排出量*
		kg/m ³	kg-CO ₂ /m ³
1	高炉セメントB種	50	22.9
2		100	45.8
3		150	68.7
4	生石灰	50	11.7
5		100	23.3
6		150	35.0
7	PS灰系改質材	50	2.7
8		100	5.3
9		150	8.0
10		300	15.9

*青粘土の CO₂ 排出量は 0kg-CO₂ と設定

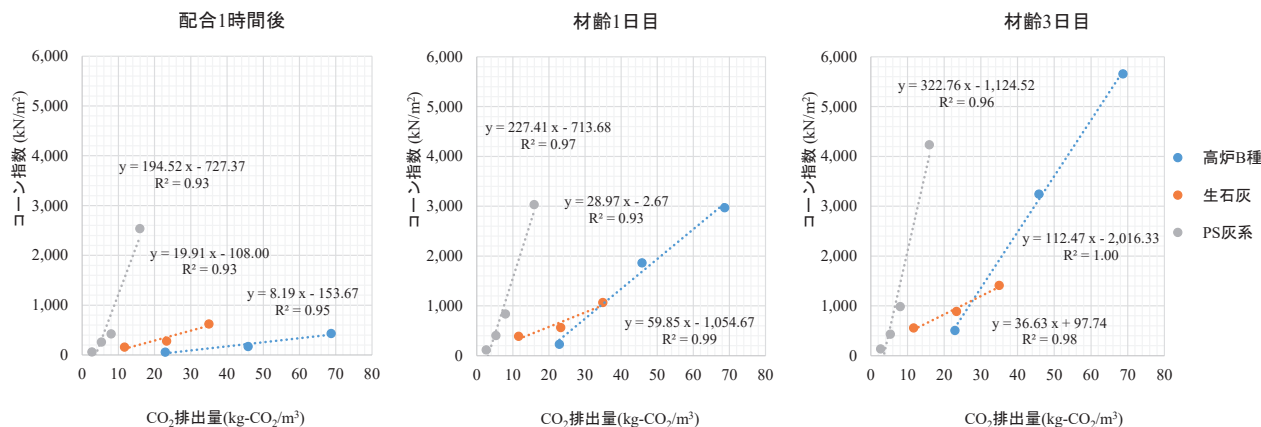
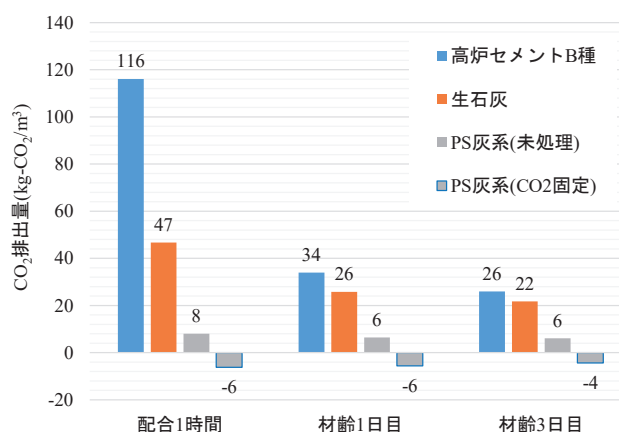


図-12 各材齢での発現強度と CO₂ 排出量

表-5 改質材添加量の条件

改質土 Case	800kN/m ² での添加量(kg/m ³)		
	配合1時間	材齢1日目	材齢3日目
高炉セメントB種	253.4	74.2	56.7
生石灰	200.6	110.8	93.3
PS灰系(未処理)	151.0	121.8	114.3
PS灰系(CO ₂ 固定)*	174.5	148.0	128.5

*図-10に示すσ₃の[未処理]と[施工前0.5h暴露]との強度比(0.75)から、改質土で1,072kN/m²発現時(未処理の800kN/m²に相当)の添加量と想定した

図-13 各改質土での CO₂ 排出量

7. 結論

本研究では、PS 灰系改質材を利用して建設発生土に炭素固定・貯留する CCUS 技術の可能性を検討した。PS 灰系改質材の CO₂ 固定ポテンシャルや中性化・室内配合試験、CO₂ 削減効果の検討から得られた結果を以下に整理した。

・PS 灰系改質材の CO₂ 固定能力の把握

PS 灰系改質材には CO₂ 固定源の Ca 成分が 40.4%含有しており水溶性 Ca が約 50%を占めていた。また、CO₂ ガス暴露試験の結果、少なくとも反応性 Ca の 65%が CO₂ 固定され、高い CO₂ 固定ポテンシャルが確認された。

・改質土への CO₂ 固定と中性化の傾向確認

TG-DTA 分析の結果、PS 灰系改質材の Ca(OH)₂ の炭酸化による CO₂ 固定が裏付けられ、改質土中にも CaCO₃ として固定された状態で材齢 28 日まで安定して存在することを実験的に確認した。また、カラム試験体を用いて改質土への CO₂ ガス通気による CO₂ 固定を確認するとともに、早期の中性化(pH8.8)に至る反応傾向を概略把握した。

・施工時での CO₂ 固定能力の確認

「施工前」「混合・造粒時」「解きほぐし時」の過程での CO₂ 固定実験の結果、いずれの過程においても一定の CO₂ 固定効果を得られ、CO₂ 固定改質土においても一般盛土材(qu=100~300kN/m²)相当の強度発現が得られた。

・PS 灰系改質材の CO₂ 削減効果の検討

PS 灰系改質材の材料当たりの CO₂ 排出量は、53.1kg-CO₂/t(2021 年実績)と試算され高炉セメント B 種や生石灰と比較して低く、CO₂ 固定を加えると-28kg-CO₂/t とゼロ以下となった。また、PS 灰系改質材は低 CO₂ 排出量で従来材料と同等程度の強度発現が得られ、改質土ベースでも-4~-6kg-CO₂/m³とマイナス側となる可能性が示唆された。

また、現在は PS 灰系改質材を用いた炭素固定・貯留に関する基礎実験段階であり、今後は効率的な固定条件や制御方法・強度評価の検討、排気ガスやドライアイス等を用いた現地試験等の実用化に向けた取組みを進める予定である。

8. 引用文献

- 国土交通省, 2022, 社会資本整備審議会・交通政策審議会技術分科会第 29 回技術部会 資料 4.
- 国土交通省, 2021, 国土交通省環境行動計画.
- 国土交通省 港湾局 航空局, 2023, 港湾・空港等整備におけるリサイクルガイドライン(改定).
- 野口貴文, 2023, 世界のセメント・コンクリート業界の脱炭素動向, 廃棄物資源循環学会誌.
- 田中ほか, 2024, カルシア改質土による炭素固定の基礎検討と CO₂ 排出量の試算, 土木学会論文集 特集号(海洋開発).
- 川合ほか, 2018, PS 灰系改質土の強度特性に及ぼす養生効果とその要因に関する基礎的検討, 土木学会論文集 C(地圏工学).
- 海野ほか, 2014, 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.
- セメント協会, 2023, セメントの LCI データの概要.
- 石灰製造工業会, 2022, 石灰製造工業会における地球温暖化対策の取組み.