

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2311078P

B L 番号：BL11

(様式第 5 号)

表層土壌圏を対象とした新規 CCUS に基づくエネルギー資源開発支援
Proposed the new CCUS methods for sub-surface soil zones to promote energy
development

大槇望未, 畠俊郎, Joyce Nakayenga
Nozomi OMAKI, Toshiro HATA, Joyce NAKAYENGA

広島大学大学院先進理工系科学研究科 社会基盤環境工学プログラム
Civil and Environmental Engineering Program, Graduate School of Advanced
Science and Engineering, Hiroshima University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

スラグ混合土の海中での炭素固定能力を評価するため、海水曝露した供試体の Ca-K XANES スペクトルを測定し、炭酸カルシウムの形態・生成率の変化を検討した。結果、スラグ混合土にはカルサイトに加えてアラゴナイトが形成されており、炭素固定能力だけでなく耐久性も期待できることが分かった。

(English)

Ca-K XANES spectra of slag-treated clay were measured to evaluate the carbon fixation capacity. In addition, the change of the formation and rate of calcium compound was examined. As a result, aragonite was formed in slag-treated clay due to seawater exposure. The density of aragonite is bigger than that of calcite, so the durability of slag-treated clay is expected as well as the carbon fixation capacity. In the future, it is planned to conduct the additional tests closer to the real condition of seawater.

2. 背景と目的

気候変動の影響が深刻化する中、持続可能な発展を目指した取り組みとして CO₂ 固定技術の開発が行われている。その 1 つに「ブルーカーボン」と呼ばれる藻場・浅場等の海洋生態系に取り込まれる炭素が挙げられる。ブルーカーボン生態系の二酸化炭素吸収率は従来のグリーンカーボン生態系より高く、注目が集まっている。しかし、マングローブ林や浅場などの自然由来のブルーカーボン生態系は減少しつつあるため、港湾構造物で炭素を固定する必要がある。港湾工事で用いられる地盤材料である製鋼スラグ混合土は石灰系の地盤材料であるため、炭酸イオンと反応して炭酸カルシウムを生じることで二酸化炭素を固定する機能を有している。製鋼スラグ混合土は、製鉄や港湾工事によって発生する副産物であり、環境にやさしい土木資材としてさらなる適用が期待されているが、ブルーカーボン生態系としての特性を評価する研究は十分でない。

本研究では、製鋼スラグと浚渫土を混合した地盤材料である製鋼スラグ混合土の炭素固定能力評価を目的とし、反応とともに変化するカルシウム種の変化を XAFS により明らかにする。また、比較対象として石灰系固化材のなかで最も一般的であるセメント改良土を選定した。地域資源を活用した新規 CCUS 技術の開発者社会的要望も高い。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Ca-K吸収端XANESスペクトル測定を、BL11ビームライン（He置換チャンバー使用）にて蛍光法を用いて行った。測定試料は、人工海水の曝露によって劣化したスラグ混合土と比較対象であるセメント改良土を乾燥させて粉末状にしたものである。それをポリエチレン袋に入れて15 mm角になるようハンディシーラーで密閉したサンプルを測定対象とした。測定対象となったサンプルの海水曝露試験条件をTable 1に示す。

結果は、ソフトウェアAthenaに搭載されている線型結合フィッティングの機能を用いてカルシウム化合物の混合比を算出することで求めた。フィッティングに用いた標準物質は、炭酸カルシウム（カルサイト、アラゴナイト、バテライト）、塩化カルシウム、硫酸カルシウムの5種類とした。

Table 1 サンプルの海水曝露試験条件

ケース	種類	曝露温度	曝露期間
1	スラグ混合土	30℃	0, 28, 112, 140, 168 日
2		40℃	0, 28, 84, 112, 168 日
3		50℃	0, 84, 112, 168 日
4	セメント改良土	30℃	0, 28, 84, 168 日
5		40℃	
6		50℃	

4. 実験結果と考察

Fig. 1 にカルシウム化合物混合比の経時変化を示す。曝露前（day 0）には炭酸カルシウムが生成していないが、海水に曝露することで炭酸カルシウムが生成していることから、混合土中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などのカルシウム化合物が炭酸イオンと反応して炭酸カルシウムを形成していることが分かる。セメント改良土にはカルサイトしか生成していないが、スラグ混合土にはカルサイトに加えてアラゴナイトが生成している。これには炭酸カルシウム結晶多形の生成条件が関係していると考えられる。

アラゴナイトは高温で安定であるが、バテライトは不安定で高温ほどカルサイトへの変化が促進される¹⁾。pH 条件に関しては、9.0 ではバテライト、10.5 ではアラゴナイト、12.0 ではカルサイトが生成し、pH が上昇するとより安定なカルサイトに変質するとされている。溶液濃度に関しては、Mg/Ca 比が高いほどアラゴナイトが形成されやすいことなどが報告されている。

アラゴナイトは温度が高いほど安定であるため、40、50℃において比較的混合比が大きいと考えられる。しかし、セメント改良土では確認できないため、本試験での生成条件は温度によるものではない可能性が高い。したがって、アラゴナイトの生成は固化材の成分に起因するものである可能性が高い。スラグに含まれている MgO は約 6.5%であり、セメントでは約 1.5%である（p.10, 表 2-2 参照）。また、固化材の占める割合もスラグ混合土の方が大きい。それによって供試体中にマグネシウムが継続的に供給され、アラゴナイトが生成したと推定される。

また、セメント改良土において曝露温度が低いほどカルサイトの割合が大きくなっている。その原因については、供試体内の Ca^{2+} 濃度と相関があると考えられる。海水への Ca^{2+} 溶出量は温度が高いほど多い。炭酸カルシウムとして結晶化するまでには時間を要するため、温度が高いと Ca^{2+} がより速く溶出することで固定される量が少なくなると推定される。

本試験により、スラグ混合土とセメント改良土に形成される炭酸カルシウムの種類が明らかになった。スラグ混合土に生成したアラゴナイトはカルサイトと比較して密度が大きいため空隙率が小さく、混合土の耐久性も向上することが期待される。また、温度によって炭酸カルシウム生成量に差があることが分かった。

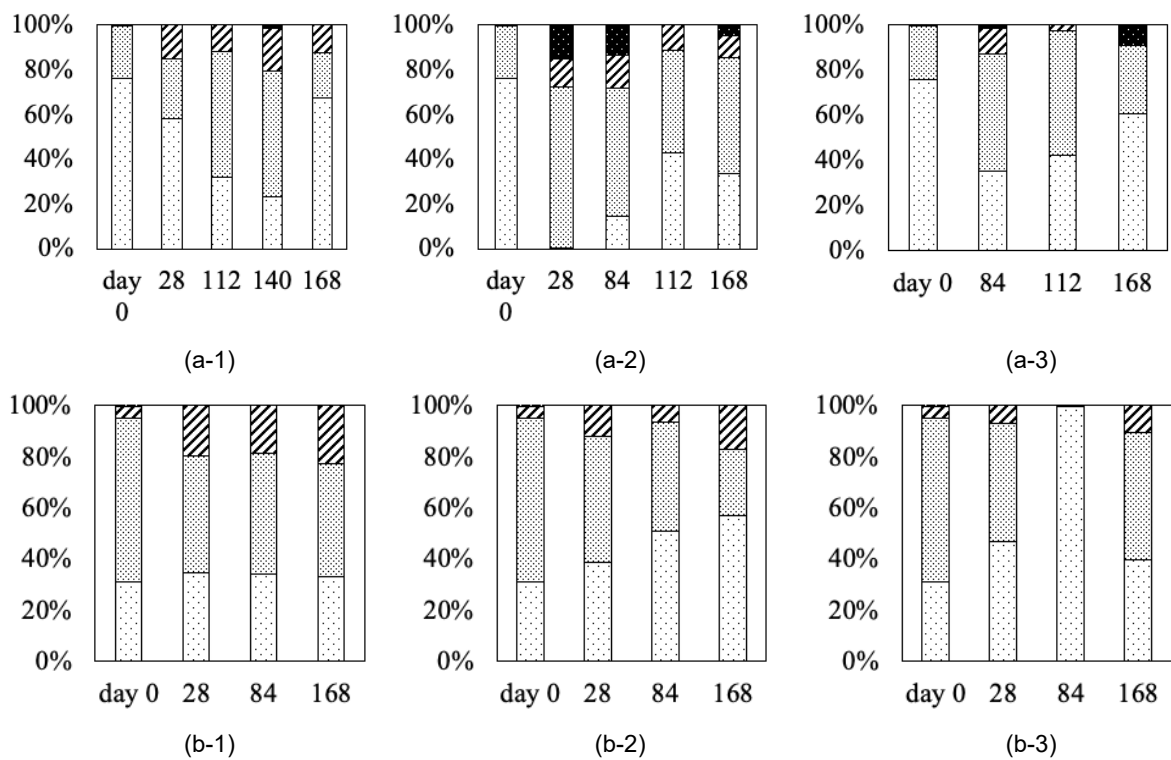


Fig. 1 カルシウム化合物混合比の経時変化, (a-1)スラグ 30℃, (a-2)スラグ 40℃, (a-3)スラグ 50℃, (b-1)セメント 30℃, (b-2)セメント 40℃, (b-3)セメント 50℃

5. 今後の課題

スラグ混合土において、曝露期間の経過と共に炭酸カルシウムの生成率が増加すると予想していたが、時間との相関は確認できなかった。より実海域に近い条件で試験を行い、生成する炭酸カルシウムの種類や割合などを検討し、炭素固定能力を定量評価する必要がある。

6. 参考文献

1. 小嶋芳行, 川野辺晃生, 安江任, 荒井康夫: 非晶質炭酸カルシウムの合成と結晶化, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101(10), 1145-1152, 1993.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

XFY, スラグ混合土, 炭素固定

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | | |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: | 年 | 月) |