

陸域 CO₂固定技術の開発: その 2 充填材料の CO₂ 固定寿命評価

(株)地圏総合コンサルタント ○橋本綾佳, 山本英樹, 高橋拓也

応用地質(株) 小野藍生

大成建設(株) 松井秀岳

(株)建設技術研究所 高野徹

1. はじめに

経済産業省は、海域における 9 件の先進的 CCS 事業により、2030 年までに年間貯留量 600～1,200 万 t-CO₂ の確保に目途をつけるという目標を掲げている。しかし、2023 年度の我が国の部門別 GHG 排出削減量を見ると、削減に最も貢献したのが、家庭部門で基準年比 6.8%減、最大の排出源であるエネルギー転換部門(発電所等)では同 5.4%減にとどまっている。したがって、海域だけに限らない大規模な事業ベースでの CO₂ 排出削減が、喫緊の課題となっている。本研究では、陸域の CO₂ 固定を包括的に解釈し、比較的浅い深度への低炭素型材料を用いた未利用地下空間への CO₂ 固定事業化に向けた取組を紹介するとともに、既存技術を応用した CO₂ 固定寿命評価技術の開発の構想について報告する。

2. 重金属等対策技術の応用¹⁾²⁾

著者は、CO₂ 固定寿命評価技術を開発するにあたり、自然由来重金属等の対策技術から着想を得た。この既往技術の中で CO₂ 固定寿命の評価に関係する重要な点は、資材主成分の枯渇を「寿命」という概念、資材の化学成分(鉱物)の変化及び溶解平衡、地化学計算コードの活用の3つであり、それに関して後述する。

2-1. 人工資材の寿命という考え方

重金属等を溶出する掘削土に対して、吸着層工法や不溶化工法で使用される人工資材には、重金属等の移動性を下げるために、炭酸カルシウム(CaCO₃)を含む Ca 系・Mg 系のアルカリ塩が用いられる場合がある。この人工資材を用いた処理土は、利用先の構造物の用途にもよるが、浸透水や地下水の通水機能を阻害しないために、ある一定以上の透水係数を保つ必要がある。しかし、施工後に吸着層あるいは不溶化層の状態が飽和と不飽和状態を繰り返すことで、資材の化学的な溶脱、物理的な流出が起こると考えられる。資材主成分の溶脱量の評価は、重金属等の収着効果の発現とその継続期間に直接関係するという観点において、重要である。しかし、これまでの研究は、重金属等が収着後に持つ結合の強固さや、ある一定期間の重金属等の破過の有無を確認するものが多く、資材そのものの化学主成分の溶脱に着目した研究事例は認められていない。著者は、添加した人工資材が全量枯渇することを「寿命」と定義し、反応する地下水の pH によって、資材主成分(鉱物相)の溶解量を地化学計算コード(PHREEQC)によって計算する方法を提案した。

2-2. 地化学計算コード計算値と実験値との比較¹⁾²⁾

重金属等の対策に利用する資材として、酸化マグネシウム(MgO)を主成分とした Mg 系資材と CaCO₃ を主成分とした Ca 系資材とを対象とし、pH 変化(地下水の pH を想定)と人工資材溶解量の関係を、pH を調整したバッチ溶出試験と PHREEQC を用いた再現計算で評価した。Mg 系資材と Ca 系資材中の MgO に対する pH 変化にともなう Mg 濃度の実験結果(プロット)と PHREEQC による解析結果(実線もしくは破線)を図-1に示す。Mg 系資材は brucite(Mg(OH)₂)の準安定相鉱物の溶解度に液相中の Mg 濃度が支配された。Ca 系資材中の CaCO₃ に対する pH 変化にともなう Ca 濃度の実験結果(プロット)と PHREEQC による解析結果(実線もしくは破線)を図-2に示す。Ca 系資材は calcite(CaCO₃)の溶解度に概ね従うことがわかった。しかし、Ca リッチな系に Mg が共存する場合、特定

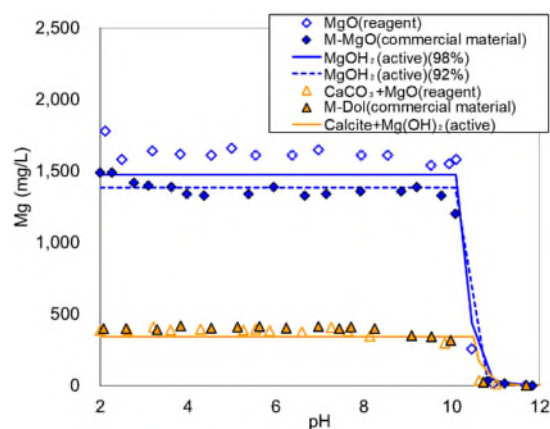


図-1 pH 調整溶出試験および解析による Mg 濃度変化

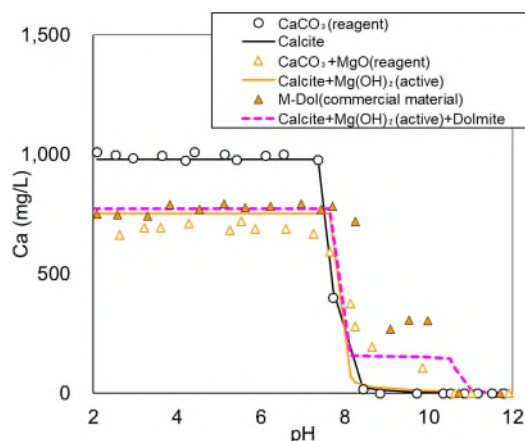


図-2 pH 調整溶出試験および解析による Ca 濃度変化

の pH 付近で実験値が calcite の溶解度だけでは説明できない変化を示した。このことから、calcite の溶解・沈殿反応に対して、Mg 共存下で二次鉱物として微量の dolomite($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)が形成され、溶液中の Ca 濃度を制限する固相として機能することが示唆された。これは PHREEQC による解析結果や固相の XRD 分析結果とも調和的であった。以上の結果から、資材と水のみの単純系では、pH 変化にともなう資材主成分濃度の変化は、PHREEQC で解析可能であることがわかった。

2-3. 鉱物相の変化¹⁾²⁾

人工資材は、Si 分の多い岩石や土壌と混合し、地下水と触れることによって二次鉱物を生成する場合がある。また岩石や土壌の pH が長期的に酸性化する場合、資材の鉱物相が変化する場合がある。本研究では、岩石試料と混合した際の二次鉱物の変化を確認し、ある特定の pH で鉱物の主成分濃度を制限する固相を溶解度制限固相とし、その溶解平衡から主成分濃度を予測する方法を提案した。岩石の短期的・長期的溶出を考慮した場合の各 pH における溶解度制限固相を表-1のように決定した。資材としては、MgO を主成分とする Mg 系資材、 CaCO_3 を主成分として、MgO を微量含む Ca/Mg 系資材、 CaCO_3 を主成分とする3種類を使用した。

表-1 pH に対応した溶解度制限固相

pH	8.0	8.5	8.5	9.0	9.5	9.5	10.0	10.3	10.3	10.5	11.0	11.5	12.0
Mg系資材 溶解度制限固相	Dolomite		Magnesite			Brucite			Mg(OH) ₂ (active)				
Ca/Mg系資材 溶解度制限固相	Dolomite												
Ca系資材 溶解度制限固相	Calcite												

3. 休廃止鉱山への展開

陸域 CO_2 固定の空間利用箇所として考えられるのが、国内外の休廃止鉱山の廃坑道である。とりわけ国内では坑廃水処理を必要としている鉱山は74箇所に上り、坑廃水処理の補助金だけで年間20億円以上が支出されている。そこで経済産業省では、「第6次特定施設に係る公害防止事業の実施に関する基本方針」³⁾において、特にカーボンニュートラル等への貢献を新たに検討すること、坑廃水処理の終了、コスト削減の加速化、中和殿物の減容化への対応を明記している。休廃止鉱山における、中和殿物をベース材料とする低炭素型材料の開発・坑道充填は、坑廃水処理費用の削減、中和殿物の減容化、カーボンニュートラル等への貢献に資することが可能である。

前述した重金属等の不溶化技術の応用として、図-3に示すように重金属等の不溶化資材を低炭素型材料(アルカリ塩の供給元)、掘削土を中和殿物と置き換えることで、資材主成分寿命予測の技術を CO_2 固定寿命の評価技術へと転換することができる。

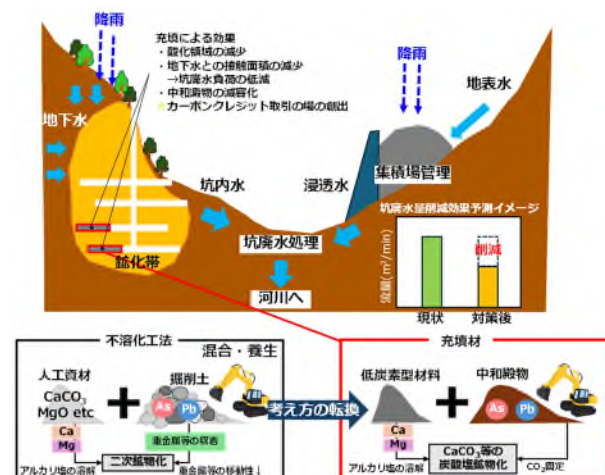


図-3 坑道充填による効果と充填材料への不溶化技術の応用

4. まとめ

重金属等の不溶化技術として利用されてきた Ca 系・Mg 系資材を構成する鉱物相(=溶解度制限固相)の溶解度を地化学計算コードによってモデリングすることで、資材主成分の寿命を予測できることがわかった。この技術を休廃止鉱山の廃坑道充填事業に応用する際には、坑廃水の水質、低炭素型材料と混合することによる中和殿物に含まれる重金属等の可溶性の変化、 CO_2 を固定化した炭酸塩鉱物の安定性、坑廃水充填材の接触割合等の項目を文献や現地調査、室内試験、分析等によって明らかにする。上述の分析により得られたパラメータを地化学計算コードに入力することによって、事前に CO_2 固定の理論寿命の算出が可能である。さらに、これに利用された先の構造物の要求性能あるいは CCUS の U(Utilization)の付加価値基準等を照らし合わせることで、その現場毎の CO_2 固定寿命の決定が可能である。例えば、休廃止鉱山に適用する場合は、充填による坑廃水負荷の低減率等が基準に利用できると考えられる。

《引用・参考文献》

- 橋本綾佳, 長谷川翔, 田村俊孝, 尾花誠一, 有馬孝彦, 五十嵐敏文: 重金属等含有掘削土に対するカルシウム系・マグネシウム系人工資材を用いた不溶化対策の寿命評価法の提案, 地盤工学ジャーナル, Vol. 18, No. 2, pp. 169-179, 2023.
- 橋本 綾佳, 山崎 秀策, 中嶋 啓太, 田村 俊孝, 尾花 誠一, 五十嵐 敏文, 有馬 孝彦: 不溶化処理後のカルシウム系・マグネシウム系資材の固相観察および元素マッピング分析による溶解度制限固相の評価, 地盤工学ジャーナル, Vol.19, No. 3, pp. 273-284, 2024.
- 経済産業省産業保安グループ鉱山・火薬類監理官付: 特定施設に係る鉱害防止事業の実施に関する基本方針(令和5年度~令和14年度) 概要, 2023.