

〈研究発表〉

一般廃棄物焼却飛灰による二酸化炭素の固定
—— ウルトラファインバブルを利用した固定量増加 ——鈴木 祐 麻¹⁾, 河 合 達 司²⁾, 上 島 裕³⁾
篠 原 智 志⁴⁾, 田 中 真 弓⁵⁾¹⁾ 鹿島建設(株) 技術研究所
(〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1 E-mail:suzuktas@kajima.com)²⁾ 鹿島建設(株) 技術研究所
(〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1 E-mail:kawait@kajima.com)³⁾ 鹿島建設(株) 技術研究所
(〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1 E-mail:kamijima@kajima.com)⁴⁾ 鹿島建設(株) 関西支店
(〒540-0001 大阪市中央区城見2-2-22 マルイト OBP ビル E-mail:shinohsa@kajima.com)⁵⁾ 鹿島建設(株) 技術研究所
(〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1 E-mail:tanakmay@kajima.com)

概 要

二酸化炭素(CO₂)を固定するためのカルシウム源として一般廃棄物焼却場から採取した飛灰を選定し、ウルトラファインバブル(UFB)を利用してCO₂の固定量増加を試みた。UFBを含まないCO₂溶解水で炭酸化処理を行った場合はCO₂含有量が141 mg/g増加したのに対して、UFB水を用いた場合は178 mg/g増加した。XRD(X線回折)やSEM(走査電子顕微鏡)を用いた分析によりそのメカニズムを検討した結果、UFBが有する固着塩剥離効果により炭酸カルシウムによる焼却灰粒子の被覆が抑制され、より多くの水酸化カルシウムが溶出して炭酸化されたことが分かった。

キーワード：カーボンネガティブ、飛灰、炭酸カルシウム、固着塩剥離

原稿受付 2023.5.23

EICA: 28(2・3) 121-126

1. 背景と目的

一般廃棄物の減容の主な処理方法が焼却である我が国では、毎年約280万トンの焼却灰が最終処分場に埋め立てられている¹⁾。焼却灰に含まれる重金属類は浸出水の水質悪化を招くことから、これらの有害物質の不溶化を目的とした炭酸化処理は以前から多く検討されてきた。しかし近年では、高いアルカリ性を示すと同時にカルシウム(Ca)を多く含む焼却灰を二酸化炭素(CO₂)の固定化材として活用する研究報告例も多く、処分場全体をCO₂の固定場とみなす考え方も提案されている²⁾。

本研究では、直径1μmより小さい泡であるウルトラファインバブル(UFB)を利用して、飛灰によるCO₂固定量の増加を試みた。我々がUFBに期待した効果は二つある。まず一つ目は水中CO₂濃度の増加である。例えばUFBを含まないCO₂が溶解した水に焼却灰を浸漬して炭酸化する閉鎖系のプロセスを考えると、CaCO₃が生成・析出するために時間と共に溶存CO₂濃度が減少し、その結果、CO₂固定速度も低下する。しかし、UFB水を用いた場合は、CaCO₃の生

成・析出により溶存CO₂濃度が減少してもUFBが含有するCO₂ガスが界面を介して水中に溶解することで溶存CO₂を補充するため、溶存CO₂濃度が高く保たれてCaCO₃の継続した生成が期待できる。UFBに期待した二つ目の効果は、焼却灰粒子を被覆したCaCO₃の剥離である。CO₂の固定量を増加するためには、焼却灰に含まれるCaを溶出させて水中のCO₃²⁻と接触させることが必要であるが、生成したCaCO₃が焼却灰を覆うことでCa²⁺とCO₃²⁻の接触効率が低下し、その後の炭酸化反応が妨げられることが知られている³⁾。この負の影響を抑制するために超音波を照射して被覆を剥離する方法も検討されている³⁾。しかし、装置の大型化が困難であることや超音波の継続的照射による温度上昇はCO₂の溶解性を低めることから、室内実験での効果実証に留まっているのが現状である。UFBあるいはマイクロバブルは薬品無使用型の洗浄技術として近年種々の分野に適用されており、水処理膜からのバイオフィルムの除去⁴⁾、便器に固着した尿石を含む固着物質の剥離⁵⁻⁸⁾、そして歯垢の除去⁹⁾などの効果が認められていることから、焼却灰粒子を被覆したCaCO₃の剥離効果が期待できる。これ

らの考えを基に UFB 水を適用した結果, CO_2 の固定量増加およびメカニズムに関する若干の知見を得たのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 使用した焼却灰と UFB 水

本研究で使用した焼却灰は, 一般廃棄物焼却場から採取した飛灰 (Ca 含有量 28 wt.%, 含水率 2.0%) である。UFB 水は $\text{CO}_2/\text{N}_2=10\%/90\%$ (vol.) の模擬排ガスを市販の UFB 発生装置に通すことで製造した。NanoSight LM-10 (Malvern Panalytical 社) を用いた分析により, 製造した UFB 水には平均直径が 84 nm の UFB が 2.2×10^8 個/mL の濃度で含まれることが確認できている。また, UFB 水の効果を比較する対象として, 上述の模擬排ガスと 3 時間以上接触させることで CO_2 を十分に溶解させた水 (以後, CO_2 溶解水と呼ぶ) も用意した。

2.2 炭酸化処理

孔径 $10 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで出入口を仕切った容量 58.9 cm^3 (内径 2.5 cm, 高さ 12 cm) の Omnifit[®] カラムに飛灰を 5.0 g 入れ, カラム内が混合状態となるようにカラムをゆっくりと振とうしながら CO_2 溶解水あるいは UFB 水を 10 mL/分の流量で通水して飛灰の炭酸化処理を行った。透過液の pH および電気伝導度 (EC) をモニタリングし, pH が 8.5 まで低下したら通水を終了し, CaCO_3 として固定された CO_2 の量を熱重量分析により測定した。また, X 線回折 (XRD) および走査電子顕微鏡 (SEM) により焼却灰の分析を行った。なお, 通水終了の基準とした pH 8.5 は, pH 8.0 以下では CaCO_3 が溶解することを示した化学平衡計算ソフトウェア MINEQL+ Version 5.0¹⁰⁾ を用いた計算結果を踏まえて決定した。

2.3 UFB による水中 CO_2 含有量の増加

1 章に記述したように, 我々が UFB に期待した効果の一つは, CaCO_3 の生成により減少した溶存態 CO_2 を UFB に含まれる CO_2 ガスの溶解により補充する効果である。そこで, 本研究で使用した UFB 水に CO_2 補充効果があるか否かを評価するために, ガラス瓶内の圧力をモニタリングする Oxitop[®]-IDS (Xylem Analytics 社) を用いて UFB に起因する水中 CO_2 含有量の増加を評価した。25°C の模擬排ガスで満たされたインキュベーター内で容量 600 mL のガラス瓶に 300 mL の CO_2 溶解水あるいは UFB 水を入れ, Oxitop[®]-IDS で密栓した後に内部圧力のモニタリングを開始した。そして, 内部が 55°C に保たれた振とう器内で 70 時間振とうすることで UFB を破壊し

(NanoSight LM-10 を用いた濃度測定により 98% 以上の UFB が破壊したことを確認済), その後ガラス瓶内の温度が 25°C に戻った後の圧力を実験前の圧力 (1 atm) と比較することで, UFB による水中 CO_2 含有量の増加を定量評価した。

3. 実験結果

3.1 炭酸化処理

炭酸化処理を行った際の pH および EC の経時変化を Fig. 1 に示す。 CO_2 溶解水を用いた場合は, pH は 12.1 にまで上昇した後に徐々に低下し, 4.7 L の通水量で 8.5 まで低下した。その一方で UFB 水を用いた場合は 4.7 L を通水した時点では pH 11.6 と高い pH を保っており, pH が 8.5 まで低下するのにさらに 1.9 L の通水を必要とした。 CO_2 溶解水と UFB 水の通水前 pH はどちらも 4.5 である。つまりこの pH の差は, CO_2 溶解水を使用した場合は何らかの理由によりアルカリの溶出が妨げられていること, そして UFB 水を使用することでその要因が除去されたことを示唆している。このように UFB 水を用いることにより pH の挙動には違いが認められたが, EC には大きな違いは認められなかった。

炭酸化処理を行う前後の焼却灰に含まれる CO_2 含有量を Fig. 2 に示す。処理前は 59 mg/g であった CO_2 含有量が CO_2 溶解水を用いた炭酸化処理により 200 mg/g (#1 と #2 の平均) に増加し, UFB 水を用いた炭酸化処理では 237 mg/g にまで増加した。つまり, 炭酸化処理による CO_2 含有量の増加量はそれぞれ 141 mg/g と 178 mg/g となり, UFB 水を用いることで増加量が 26% 上昇した。

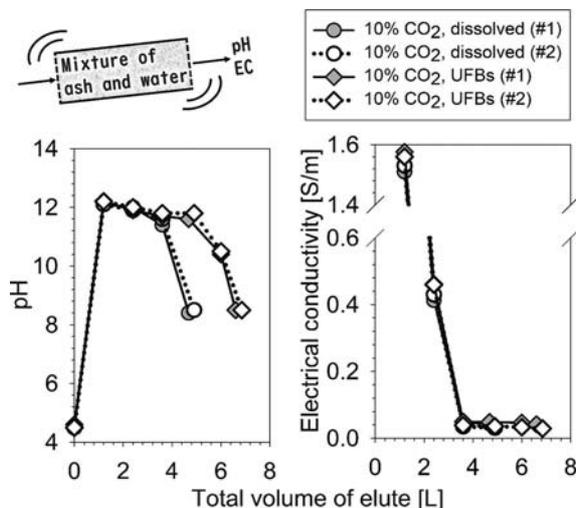


Fig. 1 pH and electrical conductivity of eluate from Omnifit column during carbonation experiments. Experiments were performed in duplicate and both data are shown as #1 and #2.

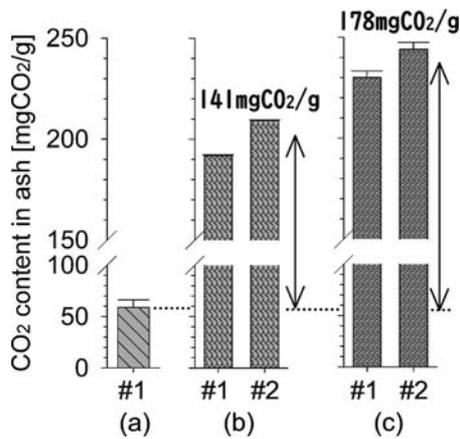


Fig. 2 The CO₂ content in original and carbonated ashes. (a) Original ash before carbonation experiment. (b) Ash carbonated with “10% CO₂ dissolved”. (c) Ash carbonated with “10% CO₂ UFBs”. The arrows represent the increase in CO₂ content by carbonation (average of two duplicate).

3.2 UFB による水中 CO₂含有量の増加

UFB 水を利用することにより CO₂含有量が増加したメカニズムを明らかにする第一ステップとして、UFB による水中 CO₂含有量の増加を評価した。Oxitop®-IDS でモニタリングした圧力の経時変化を **Fig. 3** に示す。実験開始直後は温度上昇に伴い圧力も上昇したが、ガラス瓶内が 55℃ に達した 3 時間以降はほぼ一定の圧力を示した。そして、70 時間振とうすることで UFB 水に含まれる UFB を破壊した後に 25℃ に戻すと、同時に圧力も低下した。UFB を含まない CO₂溶解水の場合は、温度が実験開始と同じ 25℃ に戻った後の圧力は実験開始と同じ大気圧になるはずである。実際、#1 では 1.003 atm であり 1.000 atm には完全には戻らなかったものの、#2 では 1.000 atm

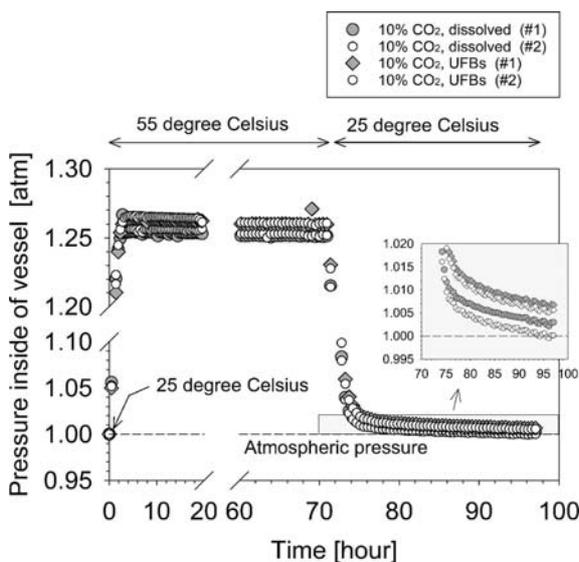


Fig. 3 Time course of pressure inside of vessel for “10% CO₂ dissolved” and “10% CO₂ UFBs”. We confirmed >98% of UFBs in “10% CO₂ UFBs” were deformed during 70 hours shaking at 55 degree Celsius. Experiments were performed in duplicate and both data are shown as #1 and #2.

となっており、ほぼ大気圧に戻ったことが確認できる。それに対して UFB 水では最終的な圧力は約 1.007 atm であり、若干ではあるが大気圧より高い圧力を示した。この最終圧力の差は、UFB 水に含まれる UFB が 55℃ で振とうした 70 時間の間に破壊して水中に放出された CO₂の一部が気相に再分配されたことが要因である。そこで、CO₂の無次元ヘンリー定数 (1.3¹¹) を考慮した CO₂のマスバランスから、UFB 水に含まれる CO₂のうち UFB として存在する CO₂の割合を算出した。その結果、UFB として存在する CO₂は最大でも 1.6% であることが明らかになった。この値は、溶存した CO₂の活量を 1.0 とする¹¹⁾など複数の仮定に基づいたものである。また、CO₂溶解水の #1 と #2 で認められた実験データのばらつきを踏まえると、0.007 atm のわずかな差異を用いた定量的な議論はすべきではないとも思われる。それでもこの計算結果は、UFB 水と CO₂溶解水とでは CO₂含有量がほぼ変わらないことを示しており、我々が可能性の一つとして UFB に期待した“溶存 CO₂の補充効果”は見込めないと結論づけるには十分な結果である。

3.3 飛灰の物理化学的特性評価

(1) XRD

炭酸化処理を行う前の飛灰(a)、液固比 10 ml/g で 10 分程度純水に浸漬した飛灰(b)、CO₂溶解水を用いて炭酸化処理を行った飛灰(c)、そして UFB 水を用いて炭酸化処理を行った飛灰(d) の XRD パターンを **Fig. 4** に示す。**Fig. 4(a)** に示すように、炭酸化処理を行う前の焼却灰に含まれる結晶性物質は KCl, NaCl, CaClOH, そしてカルサイト (CaCO₃) であった。**Fig. 4(b)** に示すように、水に浸漬することにより溶解性の高い KCl, NaCl, そして CaClOH は溶解除去され、CaClOH は溶解した後に Ca(OH)₂ として再沈殿した。CO₂溶解水を使用して炭酸化処理を行った後の飛灰は、**Fig. 2** から予想される通りカルサイトのピーク強度が増加した一方で、Ca(OH)₂ のピークも若干ではあるが検出された。本実験では通水を終了する基準を pH 8.5 に設定したが、この pH における Ca(OH)₂ の溶解度は非常に高い¹⁰⁾。つまり、CO₂溶解水で炭酸化処理を行った後も Ca(OH)₂ が残存することを示すこの XRD 分析の結果は、炭酸化処理に伴う生成物であるカルサイトにより飛灰粒子が被覆され、Ca(OH)₂ の溶出が妨げられたことを意味している。その一方で **Fig. 4(d)** に示すように、UFB 水で炭酸化処理を行った飛灰からは Ca(OH)₂ を示すピークはほぼ確認できなかった。つまり、UFB によりカルサイトによる飛灰粒子の被覆が抑制されたために、より多くの Ca(OH)₂ が溶解してより多くの CO₂を固定したことが示唆された。

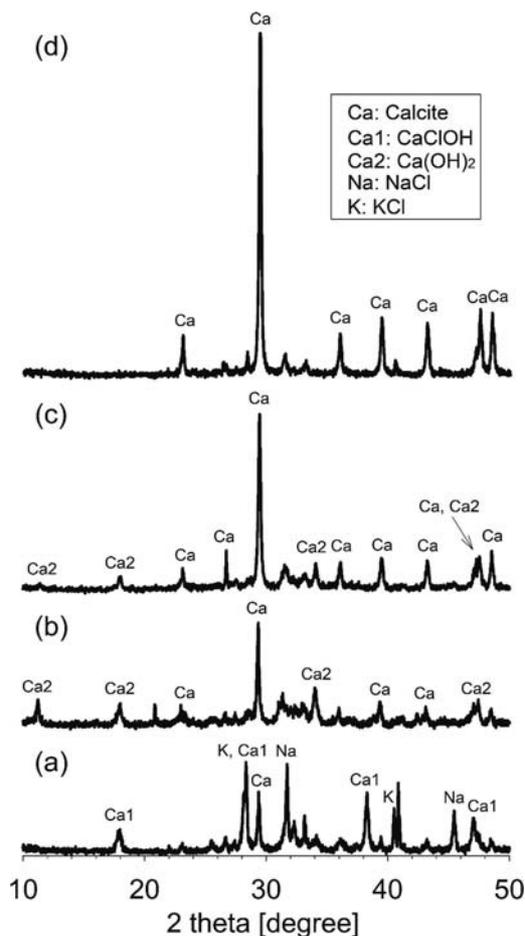


Fig. 4 Representative XRD pattern of: (a) original ash, (b) original ash washed with ultrapure water (5 g of ash in 50 ml of water) for 10 minutes, (c) ash carbonated using “10% CO₂, dissolved”, and (d) ash carbonated using “10% CO₂, UFBs”.

(2) SEM-EDS

炭酸化処理を行う前の飛灰(a), CO₂溶解水を用いて炭酸化処理を行った飛灰(b), そしてUFB水を用いて炭酸化処理を行った飛灰(c)のSEM画像を**Fig. 5**に示す。炭酸化処理を行う前の飛灰(a)には、1 μm以下の粒子の凝集体が多く確認された。EDSで高濃度のClが検出されていることおよび**Fig. 4(a)**に示したXRD分析の結果を踏まえると、これらの凝集体はKCl, NaCl, あるいはCaClOHと判断できる。炭酸化処理を行った飛灰(b, c)からは凝集体は確認されず、代わりにカルサイトと思われる1-5 μmの結晶性粒子が確認された。また、CO₂溶解水を用いて炭酸化処理を行った飛灰(b)には、(b-ii)や(b-iii)に示すように表面が沈殿物により覆われて平滑化した粒子が多く観察された。半定量的な分析手法であるEDSではこの沈殿物を特定できないが、炭酸化による生成物はカルサイトのみであったXRDの結果から、この沈殿物もやはりカルサイトと考えられる。UFB水を用いて炭酸化処理を行った飛灰(c)からは表面を被覆するような沈殿物は多くは確認されず、(c-i)や(c-iii)に示すように比較的大きく成長した結晶性の高いカルサ

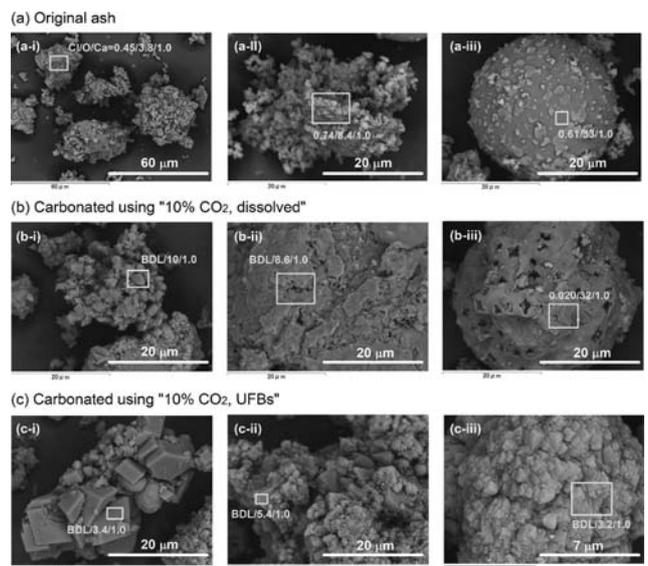


Fig. 5 Results of SEM-EDS analysis of: (a) original ash, (b) ash carbonated using “10% CO₂, dissolved”, and (c) ash carbonated using “10% CO₂, UFBs”. The ratios in the figures represent the relative atomic chloride and oxygen concentrations in squares standardized to calcium. BDL stands for below detection limit.

イトが多く確認された。

(3) CaCO₃/Ca モル比

UFB水の利用によりCO₂の固定量が増加するメカニズムに関してさらに知見を得るために、炭酸化処理前および後の飛灰を孔径46 μmのステンレス篩で分画し、それぞれの画分のCaCO₃/Caモル比を算出した。結果を**Fig. 6**に示す。なお、計算に用いたCa濃度はSEM-EDS分析で得られた値ではなくJIS K

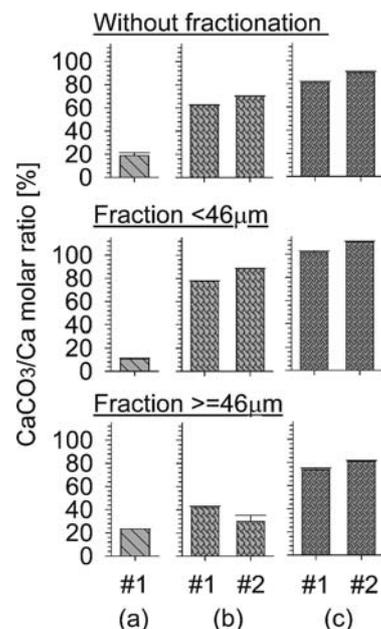


Fig. 6 The CaCO₃/Ca elemental ratio of: (a) original ash, (b) ash carbonated using “10% CO₂, dissolved”, and (c) ash carbonated using “10% CO₂, UFBs”. Upper figures: without fractionation, Middle figures: <46 μm Lower figures: ≥46 μm. Experiments were performed in duplicate and both data are shown as #1 and #2.

0102に基づき分析した全含有量である。炭酸化処理を行う前は19%であった分画する前の CaCO_3/Ca は CO_2 溶解水で炭酸化処理を行った後は66%(#1と#2の平均値)に増加し、UFB水を用いて炭酸化処理を行った後はさらに85%に増加した。この増加傾向は、**Fig. 2**に示した CO_2 含有量の結果から予想される通りである。次に分画後の値に着目する。46 μm 未満の粒子はUFB水を用いることで CaCO_3/Ca が増加し炭酸化が促進されたが、 CO_2 溶解水を用いた場合でも83%と高い値を示し、UFB水を用いなくても大部分のCaが炭酸化されていた。その一方で46 μm 以上の粒子は CO_2 溶解水では36%と低い値を示し、46 μm 未満の粒子に比べて炭酸化が進行していなかった。しかし、UFB水を用いることで炭酸化が促進され、 CaCO_3 として存在するCaの割合は36%から77%に大きく増加した。

4. UFBにより CO_2 の固定量が増加するメカニズム

1章に記述したように、本研究において我々がUFBに期待した役割は、①水中 CO_2 含有量の増加、および②焼却灰粒子を被覆して炭酸化反応を妨害する CaCO_3 の剥離である。しかし、3.2項に記述したように、UFB水に含まれる CO_2 のうちUFBとして存在する CO_2 の割合は最大でも1.6%であり、今回使用したUFB水では①の効果は得られないことが分かった。この結論の妥当性は、**Fig. 1**に示した透過液のpH挙動からも補強される。UFBにより飛灰の CO_2 含有量が増加するメカニズムが①ならば、溶存 CO_2 濃度が高く保たれるために $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化反応(中和反応)が速く進行し、pHが8.5に低下するのに要する時間は CO_2 溶解水を用いた場合より短くなるはずである。しかし、**Fig. 1**はUFB水を利用することによりpHが8.5に低下するまでに要する透過液が増えた(言い換えると処理時間が長くなった)ことを意味しており、上述の予想とは逆の結果である。その一方で、**Fig. 1**に示した透過液のpH挙動(UFB水ではより多くのアルカリが焼却灰から溶出)、**Fig. 4**に示したXRDパターン(CO_2 溶解水では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存しているがUFB水ではほぼ確認されず)、そして**Fig. 5**に示したSEM-EDS画像(CO_2 溶解水では CaCO_3 に被覆された粒子を多く確認したがUFB水ではほぼ確認されず)は、いずれも②を支持する結果であった。そして、**Fig. 6**に示したように、UFB水の利用により CaCO_3/Ca がより大きく増加(36%から77%)したのは46 μm 以上の粒子であったことから、UFB水を用いて炭酸化処理を行うことによる CO_2 含有量の増加(**Fig. 2**)は、主に46 μm 以上の粒子の炭

酸化を強く妨害している CaCO_3 被覆をUFBが剥離した結果と結論づけることができる。

最後に今後の課題について簡単に述べる。UFBによる固着塩の剥離現象を説明する際には、Terasakaら⁸⁾が提案したジャッキアップ理論が用いられることが多い。この理論では、固着塩と固壁の隙間に入り込んだUFBが、水への溶解を経た後にマイクロバブルとして発泡して固着塩をジャッキアップすると考えられている。そこで、ジャッキアップ理論により CaCO_3 が剥離されていることを確認するために、高速度カメラによる撮影が可能な実験システムを現在構築中である。その他の課題としては、 CaCO_3 被覆が形成されるメカニズムおよびUFB水の利用により高い炭酸化促進効果が得られる焼却灰の特徴を明らかにすること、UFBの直径および濃度を最適化すること、そして飛灰に含まれる重金属類の挙動を解明することなどが挙げられる。

5. ま と め

本研究では、近年様々な分野で利用されているUFBを飛灰による CO_2 固定に適用して、 CO_2 固定量の増加およびそのメカニズムの解明を試みた。実験の結果、 $\text{CO}_2/\text{N}_2=10\%/90\%$ (vol.)のガスを用いて製造したUFBにより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解量が増加して飛灰の炭酸化が26%促進した。つまり、飛灰に CO_2 を固定する手法としてUFBの利用が効果的であることが分かった。また、UFBにより炭酸化が促進するメカニズムは、飛灰粒子を被覆して炭酸化反応を妨害する CaCO_3 の剥離であることが分かった。

謝 辞

分析やデータ整理等に協力頂いた對馬宗志氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 環境省環境再生・資源循環局, https://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/r2/data/disposal.pdf (閲覧日令和5年4月31日)
- 2) 小峯秀雄, 横井亨朱, 多賀春生, 斉藤泰久, 鈴木清彦: CO_2 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, 22-00051 (2023)
- 3) J. Chen, C. Fu, T. Mao, Y. Shen, M. Li, X. Lin, X. Li and J. Yan: Study on the accelerated carbonation of MSWI fly ash under ultrasonic excitation: CO_2 capture, heavy metals solidification, mechanism and geochemical modelling, Chem. Eng. J., Vol. 450, 138418 (2022)
- 4) A. Agarwal, H. Xu, W. J. Ng and Y. Liu: Biofilm detachment by self-collapsing air microbubbles: A potential chemical-free

- cleaning technology for membrane biofouling, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, No. 5, pp. 2203–2207 (2012)
- 5) T. Morimatsu, M. Goto, M. Kohno and A. Yabe: Cleaning effect of nano-bubbles, *Therm. Sci. Eng.*, Vol. 12, No. 4, pp. 67–78 (2004)
- 6) 国際標準化機構, <https://www.iso.org/news/2014/05/Ref1844.html> (閲覧日令和5年5月9日)
- 7) Y. Mikasa, N. Yamawaki, H. Shida, H. Okumura, S. Akamatsu, Y. Nishiuchi and T. Hata: Study on fixed salt removal effect by fine bubbles, *MATEC Web of Conferences*. Vol. 333, p. 02009 (2021)
- 8) Terasaka, K. Yasui, W. Kanematsu and N. Aya, *Ultrafine Bubble*. Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd.: Singapore, 2022
- 9) N. Sueishi, T. Ohshima, T. Oikara, H. Takemura, M. Kasai, K. Kitano, N. Maeda and Y. Nakamura: Plaque-removal effect of ultrafine bubble water: Oral application in patients undergoing orthodontic treatment, *Dent. Mater. J.*, Vol. 40, No. 2, pp. 272–278 (2021)
- 10) MINEQL+ Version 5.0: Equilibrium Modeling System. Environmental Research Software, 2015
- 11) Benjamin, M. M., *Water Chemistry*. McGraw-Hill: United States of America, 2002