

令和元年6月6日現在

機関番号：25406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06555

研究課題名(和文) 都市ごみ処理・処分における二酸化炭素の有効活用

研究課題名(英文) Effective use of carbon dioxide in waste management

研究代表者

崎田 省吾 (SAKITA, Shogo)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：80398099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)： 焼却残渣の炭酸化は、アルカリ性を示す焼却残渣にCO₂を反応させて含有重金属を難溶化させる方法として検討されてきた。

本研究では、都市ごみの処理・処分におけるCO₂のさらなる有効活用を目的として、焼却灰炭酸化反応効率の向上策の検討、埋立前処理としての焼却灰炭酸化処理による処分場廃止までの期間短縮可能性の検討、および、浸出水のpH低減策の検討を行った。その結果、水中へのCO₂存在量、CO₂含有水を用いた埋立廃棄物の炭酸化、3層を組み合わせた新規カラム通水試験による浸出水性状の把握、実浸出水を使用した場合のpH低減のための必要CO₂量の推計、等を行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

焼却灰の炭酸化処理の主たる目的である含有重金属不溶化に加え、埋立前処理としての利用や浸出水pHの低減といった新たな活用策をシステムティックに提案する点に特色を有する。また、独創的な点は、処理時間の短縮や操作性の向上を目的として、直接、CO₂溶解水を焼却残渣に含水させて炭酸化処理を実行する点である。

3Rの推進によって、最終処分量は減少傾向にあるが、より安全かつ温室効果ガスの排出削減に寄与できる対策が求められている。また、現在、焼却残渣のリサイクルとしてセメント原料化の貢献が大きい、長期的にはセメント需要量の低下が懸念されるため、本研究のような別の手法を検討する意義もあると考えられる。

研究成果の概要(英文)： Carbonation of MSWI (Municipal Solid Waste Incineration) residues have been studied as a method of making the contained heavy metal less soluble by reacting the incineration residue exhibiting alkalinity with CO₂. The merit of carbonation of MSWI bottom ash is that it can be done using the actual waste gas (containing about 5-10% of CO₂) of the incineration plant. In this study, for the purpose of more effective use of CO₂, improvement measures of incineration bottom ash carbonation reaction efficiency, shortening of time to disposal site abolition by incineration ash carbonation processing as landfill pretreatment, and possibility and examination of the pH reduction measures of the leachate were conducted. As a result, CO₂ content in water, carbonation of landfill waste using CO₂-containing water, grasping the state of leaching aqueous state by new column water flow test combining three layers, pH reduction when using real leachate.

研究分野： 土木環境システム

キーワード： 廃棄物 二酸化炭素 重金属

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

都市ごみの焼却処理は、減容化、無機化に有効であるとともに、発生した熱を回収して利用することも可能である。日本では、特に都市部では最終処分場の新規用地確保が難しくなっているため、3Rの推進とともに焼却処理の重要性は今後も高いと考えられる。また、地球温暖化問題への対応として、我が国は2020年の温室効果ガス排出目標(1990年比で25%削減)を達成するため、さらなる排出削減を実行する必要がある。現在、政策面・技術面で様々な対策が検討・実施されており、廃棄物部門でも、燃焼効率の向上による温室効果ガス排出削減を目的とした焼却炉の導入や、最終処分場からのCH₄やN₂O等の発生抑制に関する研究等が行われている。

焼却残渣の炭酸化は、アルカリ性を示す焼却残渣にCO₂を反応させて含有重金属を難溶化させる方法として検討されてきた。炭酸化のメリットとしては、清掃工場の実排ガス(CO₂が約5-10%程度含有)を用いて行えることである。また、地球温暖化対策の重要性から、CO₂を隔離・貯蔵させる担体としての役割も期待されている(例えばBaciocchi et al., 2009, Muriithi et al., 2013)。一方、焼却残渣の含有成分を考慮した炭酸化の速度論的研究や、廃棄物部門におけるCO₂のさらなる有効利用については、検討の余地が残されている。

2. 研究の目的

都市ごみの処理・処分におけるCO₂のさらなる有効活用を目的として、焼却灰、浸出水を対象に以下の項目を検討し、廃棄物部門からのCO₂削減を試みる。

(1) 焼却灰炭酸化反応効率の向上策の検討

炭酸化処理に関する従来の研究では、ほとんどの場合、湿潤焼却灰にCO₂を通気する手法が用いられている。本研究では、CO₂を溶解させた水(以下、CO₂溶解水)またはCO₂のウルトラファインバブル水(以下、CO₂-UFB水)を直接、焼却灰に含水させ炭酸化処理を実行することで、処理時間の短縮を検討した。方法は、ローラーによる炭酸化処理と廃棄物埋立地を模擬したカラムに通水する方法とした。

(2) 埋立前処理としての焼却灰炭酸化処理による処分場廃止までの期間短縮可能性の検討

廃棄物最終処分場の廃止基準のうち浸出水水質に関しては、その水質が2年以上にわたり排水基準に適合することが求められている。これらの基準の中で、pHや有機物濃度は、廃止基準を満足するのに長期間を要する原因の1つとなっている。ここでは、未処理ならびに炭酸化処理した焼却灰を用いてカラム通水試験を行い、主としてpHを対象として廃止までの期間短縮の可能性を検討する。

(3) 浸出水のpH低減策の検討

埋立地浸出水は一般に高アルカリ性を示すため、浸出水処理施設の安定的な稼働のためにはまず、pH調整が必要である。通常は強酸を添加しpH調整を行うが、より有効なpH調整手法として、CO₂通気によるpH低減方法を検討する。CO₂の通気流量や通気時間を変え、pHやEC、蒸発残留物量の変化を比較するとともに、通気流量とpHの変化から、浸出水へのCO₂溶解度を算出し、浸出水の性状に応じた必要CO₂量をまとめる。

3. 研究の方法

(1) 焼却灰炭酸化反応効率の向上策の検討

CO₂溶解水とCO₂-UFB水の準備

市販の観賞用バブルストーンを用い、CO₂ガス圧を0.12 MPaとして一定時間、純水に通気させCO₂溶解水を造った(方法)。もう一法は、ウルトラファインバブル装置(BUVITAS、(株)Ligaric)に水道水を加え、一定時間、CO₂を650 mL/minで通気させてCO₂-UFB水を造った(方法)。

-1 ローラーによる炭酸化処理

一般廃棄物焼却灰50gに含水率を考慮してCO₂溶解水を加え、1Lポリ瓶に入れ密封した。その後、横置きローラー(BR-2、アズワン(株))で一定時間、回転させた。

-2 カラム通水試験による炭酸化処理

カラムの底にガラスウールを詰め、カラムに一般廃棄物または真砂土50gを充填した。その後、カラムをスタンドに固定し、CO₂-UFB水(650ml/min 50分)500mLを自然通水または24時間かけて通水した。通水前後のCO₂溶解水について炭酸含有量試験を行い、CO₂の焼却灰に対する残存率を調べた。

炭酸化処理後、環境庁告示第46号法溶出試験(JLT46)を行い、得られた検液のpHとECを測定した。また、CO₂溶解水の炭酸含有量を測定した。炭酸含有量については次のように測定した。CO₂溶解水を酸性条件下で加熱し気化させた後、比色管のBa(OH)₂にCO₂をトラップさせた。次に、それらを0.1M H₂SO₄で逆滴定し炭酸含有量を測定した。炭酸化処理条件を表-1に示す。なお、実験No.1,2については炭酸含有量試験、JLT46(pH、ECを測定)を行った。

表-1 炭酸化処理条件

実験 No.	CO ₂ 溶解方法	CO ₂ 通気 時間(分)	含水率 (%)	処理 時間 (分)
1	①	10	30	60
純水-1	-	-		
2	①	30	50	60
純水-2	-	-		
3		30		-
4		120		

また、No.3, 4 については、CO₂ 溶解水の炭酸含有量試験まで行った。

(2)埋立前処理としての焼却灰炭酸化処理による処分場廃止までの期間短縮可能性の検討

未処理焼却灰と炭酸化処理焼却灰の 2 試料を用いて、それぞれ 3 本のアクリル製カラム (内径 72 mm, 高さ 150 mm) に充填した (図-1 参照)。充填密度は、実際の埋立地を模擬して約 1.0 t/m³ とするため、試料 0.410 kg, 高さ 100 mm となるように充填した (一層目カラム)。カラムへの通水はポンプを用いて流速約 90 ml/h の上向流で行い、水飽和状態後に浸出水の電気伝導度 (EC) が 0 付近になるまで通水を続けた。浸出水は、フラクションコレクター (CHF121SA, ADVANTC(株)) を用いて経時的に採水し、その流量, pH, および EC を測定した。また、浸出水を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過後, Mg, Ca, Pb, Zn, Cu, および Cl の各濃度を分析した。分析は ICP 発光分析装置 (SPS7800, SII) を用い、Cl はモール法で行った。測定・分析後、新たなカラムを一層目の下に接続し (二層目カラム), 再び通水を始め測定・分析した。同様に通水後、三層目カラムを二層目カラムの下に取り付け、通水した。なお、実埋立地では廃棄物層が何層にも重なった多層構造をしているが、本研究ではまず、下層 (一層目カラム), 中層 (二層目カラム), 上層 (三層目カラム) の溶出挙動の把握を目的として実験した。

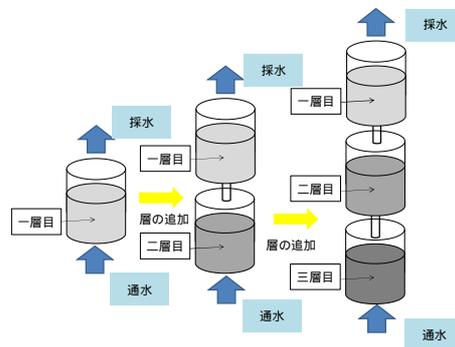


図-1 カラム通水試験模式図

(3) 浸出水の pH 低減策の検討

浸出水の簡易な pH 低減を目的として、CO₂ 通気による実験を行った。通気する際、CO₂ の通気流量や通気時間を変え、pH や EC, SS の変化を比較した。また、pH の変化から浸出水への CO₂ 溶解速度を算出した。それらを踏まえて、浸出水処理の前段階での CO₂ 通気による炭酸中和処理の有効性、また、効率化を検討した。

CO₂ 通気実験

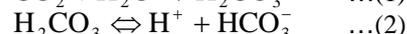
4 種類の浸出水 (A, B, C, D とする) を用意し、1μm メンブレンフィルターで吸引ろ過後、ろ過した試料 500mL をビーカーに入れた。その後、CO₂ を浸出水 A には 0.1 または 0.5L/min で、その他の浸出水には 0.1L/min の流量で、所定の時間、ポーラスストーンを通してそれぞれ通気した。通気後の試料の pH や EC, SS, 炭酸吸収量をそれぞれ測定した。

CO₂ 通気による溶解速度の検討

3 種類の浸出水 (a, b, c とする) を用意し、1μm メンブレンフィルターで吸引ろ過後、ろ過した試料 500ml に 同様の方法で、それぞれ 0.1L/min の流量で CO₂ を 60 秒間通気し、10 秒ごとの pH を 100 秒間測定した。同様に、純水を用いて pH を測定した。測定した pH 値を用いて、各時間帯での pH 低減速度を以下の式(4)から算出した。

【溶解速度の算出方法】

CO₂ の水への溶解



(2)の電離定数(解離定数)K₂は K₂=4.4 × 10⁻⁷ である。したがって、CO₂ の溶解速度 $\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t}$ は、

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}^+]^2}{K_2 \cdot \Delta t} \quad \dots(4)$$

4. 研究成果

(1) 焼却灰炭酸化反応効率の向上策の検討

ここでは、CO₂ 溶解水の炭酸化処理と溶解水の炭酸含有量について示す。表-1 の実験 No.1,2 および純水-1, 純水-2 (対照実験) の JLT46 の結果、使用した CO₂ 溶解水の炭酸濃度を表-2 に示す。実験 No.1 と 2 の両方において、同時に実施した対照実験の純水を用いた場合と pH, EC とともにほとんど差がなく、この方法では炭酸化がほとんど生じていないことが分かった。

今回使用した焼却灰とは異なるが、過去の研究より、焼却灰は 1mmol-CO₂/g 程度の炭酸を吸収することがわかっている。つまり、焼却灰 50g では 50 mmol-CO₂ 必要であると考えられる。実験 No.1 から 4 の含水率を考慮した CO₂ 溶解水の炭酸濃度の関係を図-2 に示す。各実験 No. で用いた CO₂ 溶解水において、例えば含水率を 50% として炭酸化処理を行う場合、オーダーで 2 桁程度 CO₂ 量が不足していることがわかった。

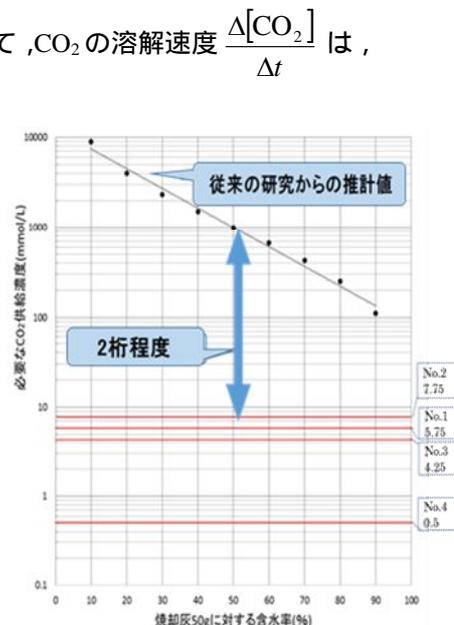


図-2 含水率に対する必要な CO₂ 供給量 (焼却灰 50g あたり)

(2)埋立前処理としての焼却灰炭酸化処理による処分場廃止までの期間短縮可能性の検討

炭酸化試料と未処理試料における各層カラムの pH と液固比 (L/S) の関係を図-3, 4 および 5 に示す。まず、未処理一層目カラムでは、通水開始時 (pH 約 10) から全体的に上昇傾向であったが、L/S 4, 7 付近で急激な低下が確認された。炭酸化一層目カラムでは、通水時 (pH 約 8) から緩慢な上昇傾向が確認できた。

未処理二層目カラムでは、一層目カラムと比べ、緩慢ではあるが低下傾向が確認できた。炭酸化二層目カラムでは、初期値 (pH 約 9) から通水をすると pH 約 7 まで低下後、上昇傾向が確認され、pH 約 10 で横ばいとなった。

次に、未処理三層目カラムでは、通水開始時 (約 pH8) から急激に pH 12 まで上昇し、その後、緩慢な低下傾向が確認できた。炭酸化三層目カラムでは、二層目カラムと同様に初期値 (pH 約 9) から pH が低下後、通水を続けると pH10 付近までの上昇が見られた。炭酸化カラムの pH は未処理カラムと比べ値が小さかったが、廃止基準 (pH5.6~8.6) を満足しなかった。これらの理由としては、試料の表面部分しか炭酸化できておらず、表面が洗い出され、内部から含有成分が溶出してしまったことが考えられる。

炭酸化処理灰と未処理灰における各層カラムの EC と L/S の関係を図-6 および 7 にそれぞれ示す。炭酸化処理灰の方が、未処理灰より初期値は各層で小さかった。また、両試料とも、一層目が二層目、三層目よりも値が大きくなっており、単一層カラムと複数層カラムとでは、浸出水水質が異なる挙動を示すことが示唆された。理由としては二層目、三層目からの溶出成分が一層目、二層目に吸着したためと考えられたが、今後の詳細に検討する予定である。

(3) 浸出水の pH 低減策の検討

実験で測定した pH 変化は各試料によって多少の違いは認められたが、全ての試料が 10 分ほどで pH が約 6 まで下がり、それ以降に変化は見られなかった。また、CO₂ 通気流量が 0.1L/min でも 0.5L/min でも、pH 変化に差は見られなかった。この結果より、浸出水への CO₂ 通気による pH 低減は、短時間で進行するといえる。したがって、より短い時間間隔で検討する必要性があると考えられた。

次に、10 秒間隔という短い間隔で pH を測定した結果を図-8 に示す。それらの結果と、溶解速度の算出方法 (1)~(4)を用いて計算した結果を図-9 に示す。なお、浸出水の場合は溶解以外に中和反応が起こると考えられるため、今回は pH 低減速度と表す。図-9 より、同じ流量で同じ時間 CO₂ を通気したが、純水の方が浸出水よりも pH 低減速度が速かった。純水に CO₂ を通気した場合は溶解するが、浸出水に CO₂ を通気した場合は溶解に加え中和反応が起こる。したがって、浸出水は中和反応により [H⁺] が減少するため、反応が起こらない純水と比較すると pH 低減速度が遅くなるので、図-9 のような差が生じたと考えられた。その結果、純水の pH 低減速度は CO₂ 溶解速度であり、純水の pH 低減速度と浸出水の pH 低減速度の差はその浸出水の反応速度であるといえる。

以上を踏まえ、浸出水の pH を 7.5 に下げるために必要な CO₂ 反応量を計算し、それらの浸出水の初期 pH との関係を図-10 に示す。浸出水の種類によらず、両者はほぼ直線で近似できた。このグラフより、浸出水の初期 pH から pH7.5 まで下げるために必要な CO₂ 反応量を求めることができる。本研究では、浸出水の成分はあまり関係なかったが、さらに性状の異なる浸出水についても検討する必要があると考えられた。

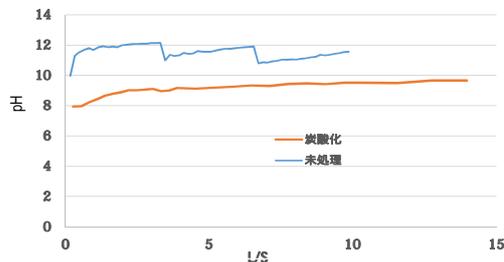


図-3 pH と L/S の関係 (一層目カラム)

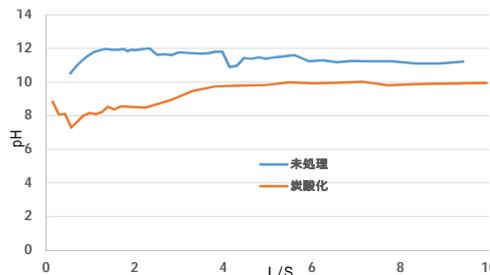


図-4 pH と L/S の関係 (二層目カラム)

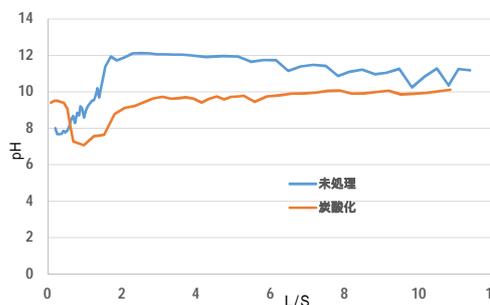


図-5 pH と L/S の関係 (三層目カラム)

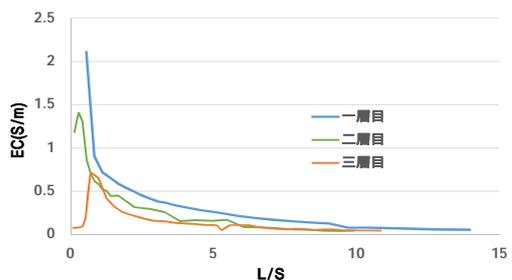


図-6 EC と L/S の関係 (未処理試料)

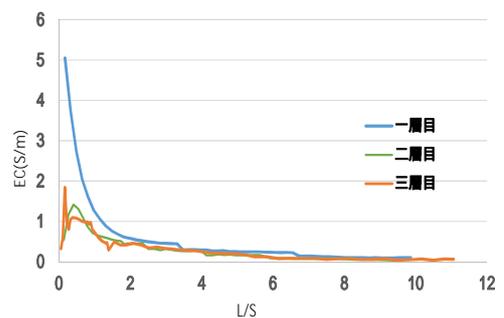


図-7 EC と L/S の関係 (炭酸化処理試料)

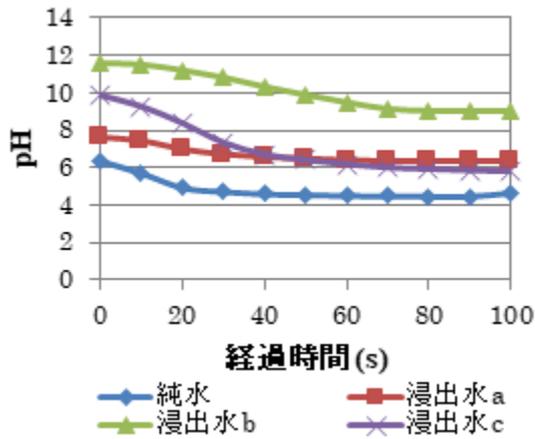


図-8 CO₂通気による pH 変化

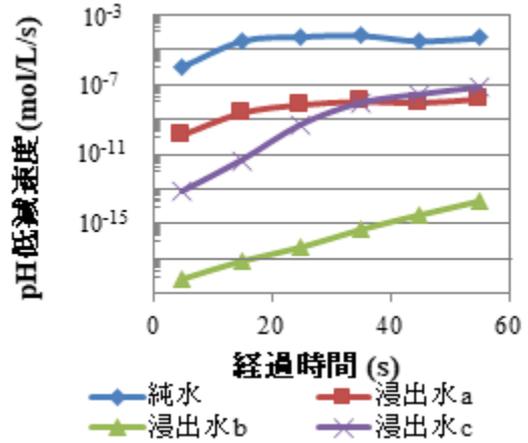


図-9 CO₂通気による pH 低減速度

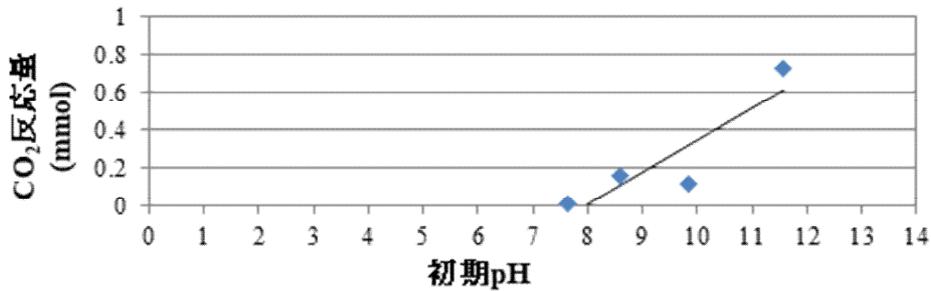


図-10 浸出水が pH7.5 まで下がるために必要な CO₂ 反応量と初期 pH との関係

< 参考文献 >

1) Baciocchi et al., Waste Manag., 29(12), pp.2994–3003, 2009. 2) Muriithi et al., J Environ. Manag., 127, pp.212–220, 2013. 3) Sakita et al., J Mater. Cycles & Waste Manag., 18, pp.687-694, 2015.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Shogo Sakita, Jun Nishimoto, Kazuyuki Nishimura, Sediment Oxygen Demand of a Leachate Pond at an Offshore Municipal Solid Waste Disposal Site 2 Years after the Site Was Closed Journal of Geoscience and Environment Protection, 査読有, Vol. 6, pp.181- 193, 2018.

DOI: 10.4236/gep.2018.64011

Shogo Sakita, Jun Nishimoto and Kazuyuki Nishimura, Porous structure of municipal solid waste incineration bottom ash in initial stage of landfill, Journal of Geoscience and Environment Protection, 査読有, Vol. 5, pp.9-20, 2017.

DOI: 10.4236/gep.2017.59002

〔学会発表〕(計 2 件)

山崎 享, 崎田 省吾, 西村 和之, 複数層に充填した都市ごみ焼却灰カラム通水試験による浸出水水質の経時変化 (2), 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2017 年 9 月.

https://doi.org/10.14912/jsmcwm.28.0_397

金澤 勇弥, 崎田 省吾, 西村 和之, 複数層に充填した都市ごみ焼却灰カラム通水試験による浸出水水質の経時変化, 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2016 年 9 月.

https://doi.org/10.14912/jsmcwm.27.0_427

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会において本研究を発表した学生 (金澤勇弥君) が, 同学会中国・四国支部研究奨励賞を受賞した。

6 . 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。