

二酸化炭素高溶存水を用いた埋立焼却灰層の中和に関する基礎的研究

22MB-005 松本 紋奈

指導教員：宮脇 健太郎

1. 研究背景・目的

一般廃棄物処分場の埋立物は焼却灰が主であり、このため埋立層は常にアルカリ性を維持している。一部では埋立終了後も浸出水の pH が高く、排出基準である pH8.6¹⁾に達しない処分場が存在する²⁾。これにより、水質基準を満たすまでの管理および廃止に向けた処分場の安定化に長期間要するものと懸念される。既往研究では CO₂ を用いた焼却灰の埋立地から発生する高 pH 浸出水の中和が試みられてきたが、標的となる焼却灰への CO₂ の移動効率をいかに上げるかが技術課題として挙げられた。

その課題解決策としてウルトラファインバブル(UFB)の適用の可能性に着目し、その検証を行うことを本研究の目的とした。具体的には一般廃棄物焼却灰の被覆型最終処分場の埋立地を対象に CO₂-UFB 水の散水を想定したモデル実験を行い、埋立層における pH、電気伝導率(EC)、酸化還元電位(ORP)、重炭酸イオン+炭酸イオンとしての無機体炭素(IC)の挙動を解析した。加えて CO₂-UFB 水散水による埋立層の中和試験を行うとともに、その試験系に充填した。焼却灰表面の構造変化と金属元素およびその組成を、エネルギー分散型蛍光 X 線分光法(SEM-EDX)を用いて解析した。

2. 実験方法

2.1. 二酸化炭素高溶存水と CO₂-UFB の貯留時の保留時間の検討

試験装置は先行研究³⁾に倣い、UFB 発生ループ式 OK ノズル+ポンプで構成される UFB 生成装置(図1)を用いた。3 L 角形容器に 2 L 純水を入れ、CO₂ を散気管から 2.0 L/min、45 分で注入した。UFB 発生装置ノズルは 200 mL/min 流量で容器内溶液

をポンプにて循環通水し、ノズル側方から容器気相部の気体を吸引し 30 分間 UFB の発生を行った。

体積/水面積比の異なる容器(口径 1.7 cm の試験管、口径 5 cm のビーカー)に前述のとおり生成した二酸化炭素高溶存水および CO₂-UFB 水をそれぞれ 11 mL ずつの等量入れた。以上の検体について静置条件下で経時的に一部の液を採取し IC 濃度を測定した。なお、試験管とビーカーの体積/水面積比は、試験管：ビーカー=4.85 : 0.56 である。

2.2. CO₂-UFB 水散水を想定したモデル実験

二酸化炭素高溶存水を焼却灰層注入後も焼却灰層間隙を UFB が存在した状態で溶液が流下できるか、CO₂ が高溶存された状態であるかを確認することを目的とした。模擬焼却灰層としてガラスビーズを充填したカラムを用いて、ガラスビーズ間の間隙水の CO₂ の消失による IC の消長を調べるためガラスビーズ層充填厚の異なる次の 2 種類のカラムを用いて以下の設定で実験を行った。つまり、直径 42.5 mm の充填カラムに 1 mm φ のガラスビーズを充填層厚として 150 mm、同様に直径 50 mm のカラムでは充填層厚 1000 mm、の 2 種類を供試した

充填層厚 150 mm カラムでは通水量 284 mL/h (降雨量換算 200 mm/h)、142 mL/h (降雨量換算 100 mm/h)、71 mL/h (降雨量換算 50 mm/h)、28 mL/h (降雨量換算 20 mm/h)。充填層厚 1000 mm カラムでは通水量 393 mL/h (降雨量換算 200 mm/h)、196 mL/h (降雨量換算 100 mm/h)、通水量 39 mL/h (降雨量換算 20 mm/h) で二酸化炭素高溶存水および CO₂-UFB 水を、それぞれのカラムのガラスビーズ層上部から通水し流出液の IC 濃度を計測した。

2.3. UFB の測定

UFB は目視では確認できず、実験において CO_2 -UFB の存在を確認できなかった。そのため CO_2 -UFB がどれほど存在しているのかを数値化するために、ナノ粒子解析システム Nano Sight NS300 で測定を行った。

サンプルは二酸化炭素高溶存水 (CO_2 水)、 CO_2 -UFB 水、ガラスビーズ通水後、Air-UFB、ブランク (超純水) の 5 サンプルで行った。ガラスビーズ通水後サンプルはガラスビーズ充填層厚 150 mm カラムに降雨量 200 mm/L と同等の流速で 2 時間通水後の試料である。これらの試料はすべて超純水を使用して作成した。

2.4. 一般廃棄物焼却灰に対する CO_2 -UFB 水の処理による浸出水の pH および焼却灰表面構造の解析

CO_2 -UFB を通水し、pH の変化と焼却灰表面に形成される構造と元素についてエネルギー分散型蛍光 X 線分光法 (SEM-EDX) により解析した。

ムロマックミニカラム (内径 6.5~8.5 mm、長さ 58 mm、容量 2.5 mL) に粒径 2 mm 以下 1 mm 以上の焼却灰を 2.5 g 詰めた。焼却灰は 2023 年 10 月 24 日に浅川清流環境組合でサンプリングしたものである。カラムにチューブを通し液固比 40 になるよう 6.61 mL/h (降雨量換算 200 mm/h) に溶液を滴下した。カラム上部はパラフィルムで覆い密閉した。通水終了後は焼却灰を真空デシケータに入れ、デシケータの周囲を 50°C で加温し試料を乾燥させた。試料は純水、 CO_2 水、 CO_2 -UFB 水をそれぞれ通水させたものと、未処理焼却灰の 4 サンプルである。

測定には連携研究センターにある、デジタルマイクロスコプ VHX-7000 と SEM-EDX 日立 S-4700 を使用した。

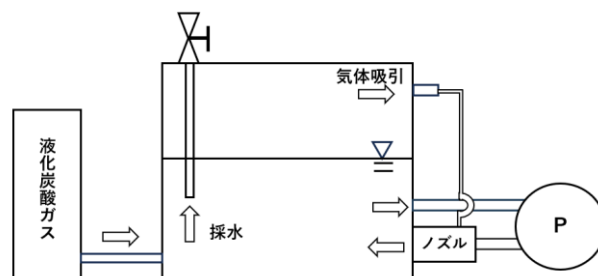


図 1. UFB 生成装置の立面図

3. 実験結果および考察

3.1. 二酸化炭素高溶存水と CO_2 -UFB の貯留時の保留時間の検討

図 2 に UFB 有無での経過時間ごとの静置 IC 濃度変化を示した。

UFB が含まれていると、無いものより約 20~30 mg/L ほど IC 濃度が高い結果となり、UFB の水中持続時間が長いことが確認できた。 CO_2 -UFB 水の 48 時間経過後の IC 濃度は 280 mg/L も残留しており初期濃度の 60% 以上が保持された。

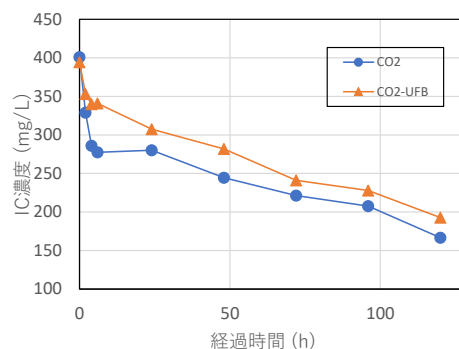


図 2. UFB 有無での経過時間ごとの静置 IC 濃度変化

3.2. CO_2 -UFB 水散水を想定したモデル実験

層厚 150 mm と層厚 1000 mm のデータを降雨量ごとにまとめたものを図 3 に示した。①は層厚 150 mm で降雨量 200 mm/h、100 mm/h、50 mm/h。②は層厚 150 mm で降雨量 200 mm/h、100 mm/h、20 mm/h。③は層厚 1000 mm で降雨量 200 mm/h、100 mm/h、20 mm/h である。結果からガラスビーズ層に注入する流量が多ければ、層厚が約 7 倍になっても IC 濃度比はほぼ変わらないことが分かった。また、pH も流入時 pH4.0、流出時 pH4.2 でほぼ同様であった。これにより注入流量が大きければ二

酸化炭素が高溶存の状態でガラスビーズ層を流れることが確認できた。

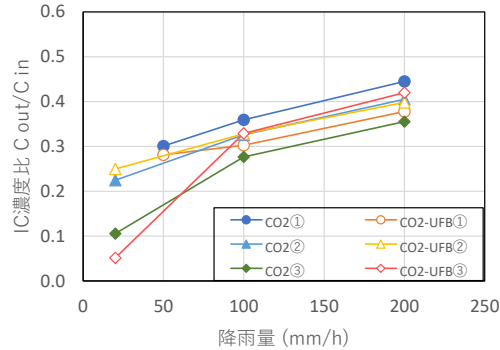


図 3. 降雨量ごとの IC 濃度比変化
(層厚 150 mm、1000 mm)

3.3. UFB の測定

超純水を用いて生成したサンプルの UFB 計測結果を、以下の表 1 に示した。

表 1. 超純水ベース UFB 計測結果

No.	サンプル名	個数濃度(個/mL)	個数平均(個/mL) (原水補正後)	平均粒径 (nm)	ピーク粒径 (nm)	中央粒径 (nm)
⑤	超純水	1.9E+06 ± 3.2E+05	—	112.5 ± 14.9	105.9 ± 16.5	116.0 ± 14.4
①	CO ₂	7.2E+06 ± 2.8E+06	5.2E+06 ± 2.8E+06	116.0 ± 14.5	90.0 ± 14.6	99.6 ± 13.0
②	CO ₂ -UFB	1.2E+07 ± 9.3E+05	9.8E+06 ± 9.9E+05	157.7 ± 20.2	87.7 ± 2.4	141.0 ± 6.5
③	UFB+GB層	1.1E+07 ± 1.0E+06	8.7E+06 ± 1.0E+06	199.2 ± 12.9	148.5 ± 21.7	204.3 ± 19.8
④	Air-UFB	1.3E+07 ± 1.8E+06	1.1E+07 ± 1.8E+06	213.5 ± 19.1	159.9 ± 40.9	178.4 ± 15.4

(GB はガラスビーズ層の略)

図 4 にサンプルごとの個数濃度変化をまとめた。サンプル①は CO₂ 水、②は CO₂-UFB、③は②を充填層厚 150 mm カラムに 2 時間通水、④は空気 UFB、⑤はブランクの超純水(UFB 無し)である。結果から、CO₂-UFB を充填層厚 150 mm に降雨量 200 mm/L と同等の流速で通水した場合、流入時は平均粒径 157 nm で個数濃度 9.8×10^6 個/mL、流出時では平均粒径 199 nm で個数濃度 8.7×10^6 個/mL となり、個数濃度はほぼ変わらなかった。

3.4. 一般廃棄物焼却灰に対する CO₂-UFB 水の処理による浸出水の pH および焼却灰表面構造の解析

まず焼却灰に溶液を滴下した際の pH の変化の結果を以下の表 2 に示した。溶液の注入前の pH と焼却灰に 15 時間通水後の pH である。今回使用した焼却灰は液固比 40 では想定よりも中和が進まず、まだアルカリ性が強い状態であった。次に CO₂-UFB の、マイクロ스코プ画像を図 5

に、SEM 画像を図 6 に、EDX スペクトル結果を図 7 と図 8 に、含有元素と原子数濃度を表 3 と表 4 に示した。

表 2. 溶液滴下前後の pH 変化

	純水	CO ₂	CO ₂ -UFB
注入前	6.2	3.93	3.93
15h後	11.7	10.7	11.4

図 6 と図 7 から焼却灰表面に結晶が生成されていることが分かった。焼却灰表面には 2 種類の性状があり、凹凸箇所と平面箇所があったため対象部分を元素分析した。

どちらの箇所も Ca、Al、O、Si の反応があった。特に平面の箇所では酸素が強く反応していた。表 3 と表 4 の含有元素と原子数濃度から、この試料箇所の炭酸カルシウム存在量を計算した。凹凸箇所では炭酸カルシウムは 45 %、平面箇所では 40 % 存在していた。

今回は、流出水 pH が 10 以上の段階での測定であったので、焼却灰表面に形成された構造物は炭酸カルシウムと水酸化カルシウムなどの共存状態であると考えられた。

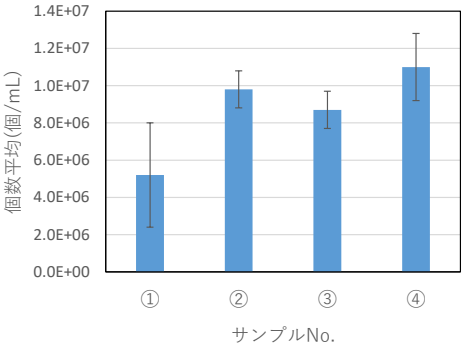


図 4. 超純水補正後サンプルごとの個数濃度



図 5. CO₂-UFB 通水後焼却灰表面

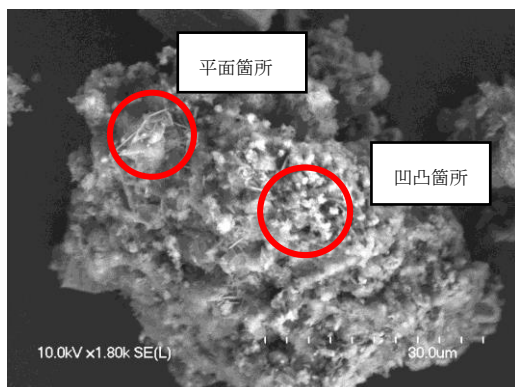


図 6. CO₂-UFB 試料の拡大 SEM 画像

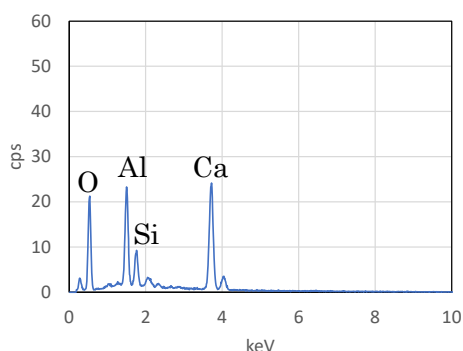


図 7. CO₂-UFB 表面凹凸箇所の EDX スペクトル

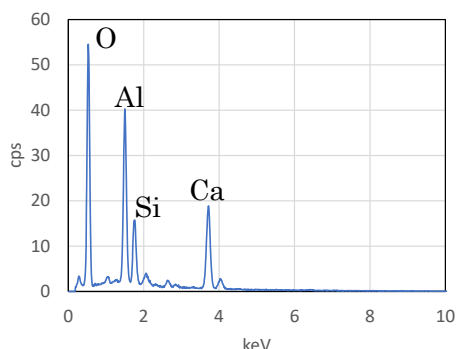


図 8. CO₂-UFB 表面平面箇所の EDX スペクトル

表 3. 凹凸箇所の含有元素と原子数濃度

元素	6 C	8 O	11 Na	12 Mg	
原子数濃度(%)	9.81	56.89	0.52	0.49	
元素	13 Al	14 Si	17 Cl	20 Ca	合計
原子数濃度(%)	9.78	4.17	0.26	18.08	100

表 4. 平面箇所の含有元素と原子数濃度

元素	6 C	8 O	11 Na	12 Mg	13 Al
原子数濃度(%)	8.99	65.08	0.95	0.48	10.57
元素	14 Si	17 Cl	20 Ca	42 Mo	合計
原子数濃度(%)	4.7	0.51	8.56	0.15	100

4. まとめと今後の展望

以上の実験から、CO₂-UFB 水を模擬埋立層（1 mm φ ガラスビーズ層厚 150 mm～1000 mm の範囲）を用いた 200 mm/h の流速の通水試験で、IC は十分に供給できること、これより通水速度が下がると層厚が増すごとに IC 残存率は下がる傾向にあることを確認できた。

同条件の通水試験において、層厚 150 mm の層に流入した個数濃度 9.8×10^6 個/mL の CO₂-UFB は層通過後も流入個数濃度が持続した。

焼却灰が充填された層の中和において、流出水 pH が 10 以上の段階で焼却灰表面に形成された構造物が炭酸カルシウムと水酸化カルシウムなどの共存状態であることが、SEM-EDX による解析から推定された。

焼却灰の埋立層を効率よく中和するための CO₂-UFB 水の通水量と通水方法などの最適条件を明らかにしていくことが、今後の課題と考えられる。

5. 参考文献

- 1) 一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令
<https://elaws.e-gov.go.jp/document?lawid=352M50000102001> （参照 2024-01-10）
- 2) 宮脇健太郎ほか.一般廃棄物最終処分場の高 pH 浸出水アンケート調査.第 43 回全国都市清掃研究・事例発表会より. 2022, vol.75, no.367, p.2-5.
- 3) 宮脇健太郎.二酸化炭素高溶存溶液を用いた焼却灰埋立層中和の検討.第 32 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿. 2021, E6-8-P, p.399-400.

6. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K12227 の助成を受けたものである。