

高温炭酸ガスバブリングにおける ガス及び溶媒温度が焼却飛灰の 炭酸中和に与える影響に関する研究

高橋 実乃理¹・佐藤 昌宏²・落合 知³・石井 一英⁴

¹ 北海道大学学生 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: takahashi.minori.m7@elms.hokudai.ac.jp

² 北海道大学助教 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: satomasahironies@gmail.com

³ 北海道大学特任助教 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: ochiai.satoru@eng.hokudai.ac.jp

⁴ 北海道大学教授 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: k-ishii@eng.hokudai.ac.jp

本研究では、飛灰処理として飛灰を懸濁した液体(溶媒)に焼却排ガスをバブリングし炭酸中和をおこなすことによる処理方法について、溶媒温度とガス温度に着目し、①炭酸ガスバブリングにおける溶媒温度とガス温度が炭酸ガス吸収速度に与える影響を明らかにすること、②溶媒温度がアルカリ性物質(AS)溶解量に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした実験を行った。そして炭酸ガス吸収速度と AS 溶解速度の比較により本提案プロセスの律速因子を検討した。その結果、本実験の条件では、蒸留水への AS 平均溶解速度は溶媒温度に依存せず、炭酸ガス吸収速度には溶媒温度の影響が大きいことが明らかになり、両者の速度の比較によりガス吸収速度が飛灰中和の律速となり得ることが示された。

Key Words: incineration fly ash, carbonation, CO₂ gas bubbling, alkali substances

1. 背景・目的

(1) 現在の課題と既往研究

現在の焼却施設ではごみ焼却飛灰(以下、飛灰)処理のために有機キレート剤を添加することにより重金属を抑制している。樋口ら¹⁾、以下の報告をしている。

- ・日本の焼却施設(147施設)へのアンケート調査の結果から、76%が有機キレート剤による処理を行っていること。
- ・最終処分場(108施設)へのアンケート調査からは、除去率が70%に満たない施設が COD 成分では 56.2%、窒素成分では 69.6%と半数を超えていること。
- ・実験から有機キレート剤には硝化阻害があること。
- ・模擬埋立実験によると、有機キレート剤は最終処分場での浸出水中の T-N と COD_{Mm} の濃度を上昇させ、浸出水処理施設への負荷を増大させていること。
- ・残存キレートは 1 mg/L で硝化阻害を起こすため、キレート添加は最小限にする必要があるが、有機キレ

ート剤は銅、水銀、銀等と優先的に反応するため、残存キレートをゼロにすることが困難である。

つまり、現在の飛灰処理で多く使われている有機キレート剤が長期的に分解・抑制効果を失うことが懸念されており、有機キレート剤に代わる処理方法が求められている。

以上の課題から既往研究では代替法として炭酸中和に着目した。

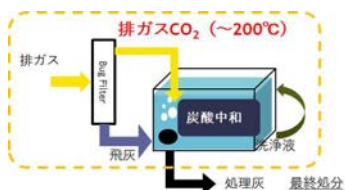


図-1 本研究でのシステムのイメージ

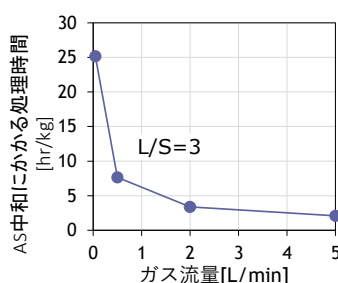


図-2 中和時間と流量の関係

図-1 に示したような、飛灰を溶かした液中に、焼却施設において未利用である炭酸ガスを含む排ガスをバブリングさせる炭酸中和システムを考える。有機キレート剤由来の浸出水負荷を回避することで、飛灰処理システムの課題解決に貢献すると考えられる。また、炭酸ガスの排出も抑えられることや、キレート剤を用いないことによる最終処分量の減少も利点として考えられる。

このシステムにおける既往研究により飛灰中のアルカリ性物質（以下 AS 量）が低減し、重金属が抑制できることが明らかにされた²⁾。また、飛灰中の AS 中和に要する時間（処理時間 [hr/kg]）は、液固比が大きいほど短く、一定流量以上では短くならなかった（図-2）。流量が大きくても気液面での炭酸ガス吸収は律速である、あるいは、炭酸ガス吸収は過剰でも AS の溶解は律速である、ことが考えられる。炭酸中和システムの確立を目指す上で、処理時間を早める必要があり、律速を明らかにしていきたい。

一方で、焼却排ガス(200°C程度)で炭酸中和する上で、高温ガスバブリングにおけるガス温度の影響が明らかになっていない。

(2) 目的

以上より、焼却施設の高温排ガスを利用した炭酸ガスバブリングによる飛灰中和処理システム確立に向け、以下の点を目的とする。

- ①炭酸ガスバブリングにおける液相温度とガス温度が二酸化炭素ガス吸収速度に与える影響を明らかにする。
- ②溶媒温度が AS 溶解量に及ぼす影響を明らかにする。

- ③炭酸ガス吸収速度と AS 溶解速度の比較により律速因子を検討する。

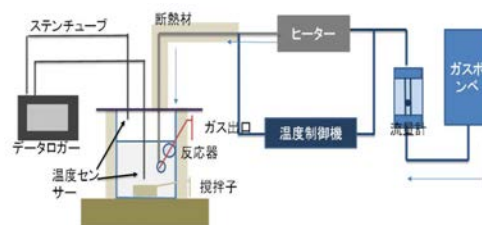


図-3 実験装置

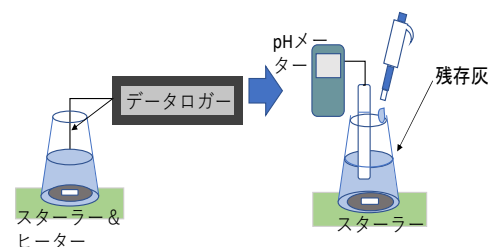


図-4 残存灰 AS 量測定の実験方法概略図

2. 実験方法

(1) 炭酸ガス吸収

図-3 のような実験装置を作成した。反応器内の蒸留水 (600 mL) に焼却施設排ガスを想定した 10.1%濃度の炭酸ガスを 10 L/min でバブリングした。反応器内の溶媒温度を 20~80°C、バブリングガス温度（以下、ガス温度）を 20~200°C となるようにヒーターで加温した。溶媒温度を常時測定し、実験開始前にガス出口でガス温度を測定した。実験開始後、適時溶媒を採取し、pH と無機炭素濃度を測定し、炭酸の溶解平衡式から溶媒中の $\text{CO}_2(\text{aq})$ 濃度 (C) を算出した。炭酸ガス吸収速度 $Q_{ad}(\text{mol/L/min})$ を式(1)と定義し、便宜上、物質移動係数 k_L と溶媒量当たりの接触面積 a との積を総括物質移動係数（以下、 $K[\text{l/min}]$ ）とした。溶媒内濃度がこの速度のみに依存すると仮定し、フィッティングにより定常濃度 (C_{st}) と K を推定した。

$$Q_{ad} = k_L a (C_{st} - C) = K (C_{st} - C) \dots (1)$$

(2) AS 溶解

図-4 のような手順により、飛灰を液固比 10 で溶媒温度を 20~80°C となるよう加温しながら 65 分間攪拌し AS

を溶解させた。固液分離した灰の AS 量を既往研究²⁾に従い定量した。

(3) 炭酸ガス吸収速度と AS 溶解速度の比較

炭酸ガス吸収速度については、灰が溶解している液中への反応を考えるため $C=0$ を仮定した最大速度を用いた。また AS 平均溶解速度については、初期量 (6.02 ±

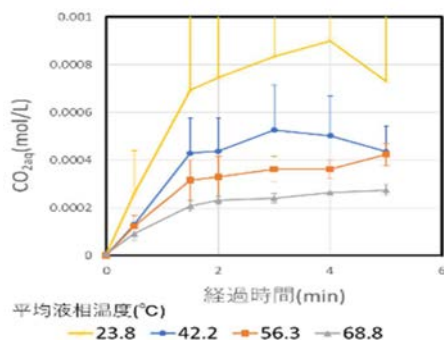


図-5 液相温度を変化させたときの経過時間と $CO_2(aq)$ 濃度との関係

0.38 mmol/g) との差分を攪拌時間で除し、別実験により求めた炭酸ガス反応量 [CO_2 -mol/AS-mol] を乗じて、 CO_2 等量の AS 平均溶解速度 [mmol- CO_2 /L/hr] を求めた。以上により求めた炭酸ガス吸収速度と AS 平均溶解速度の比較を行うことで律速条件について考察した。

3. 結果と考察

(1) 炭酸ガス吸収

(a) 定常濃度の温度依存性について

炭酸バブリングによる溶媒中の $CO_2(aq)$ 濃度は、図-5 に一例を示すが、どの条件でも 5 分ほどで定常になり、溶媒温度が低いほど、定常濃度が大きかった。ヘンリー則による平衡濃度より低い結果となったが、温度依存性は同様の傾向を示した。一方、ガス温度により定常濃度は変化せず、溶媒温度が定常濃度を支配すると考えられた。

(b) 総括物質移動係数の温度依存性について

図-6 に溶媒温度及びガス温度に変化を与えたときの総括移動係数 (K) をそれぞれ示す。ガス温度が一定の条件では (図-6 左)、溶媒温度により顕著な K の変化は見られなかった。一方で、溶媒温度が一定の条件では (図-6 右)、ガス温度が上昇すると、ばらつきが大きいものの、 K は上昇する傾向がみられた。Vázquez ら³⁾ は、式(1)と同様のガス吸収モデルにおいて、攪拌による運動エネルギーが溶媒に加わり、物質移動係数が増大

すること、かつバブリングも運動エネルギーを系内に与え、ガス温度によってそのエネルギーが増大すると述べている。従って本実験においても同様であったと考えられる。

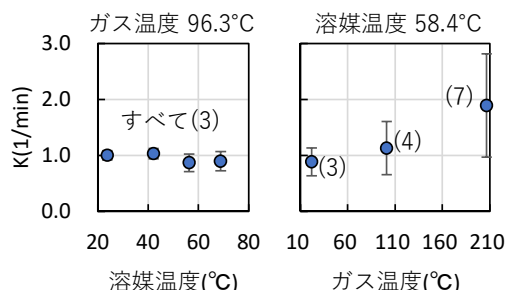


図-6 溶媒温度及びガス温度と総括物質移動係数 (K) との関係 (括弧は繰返し数)

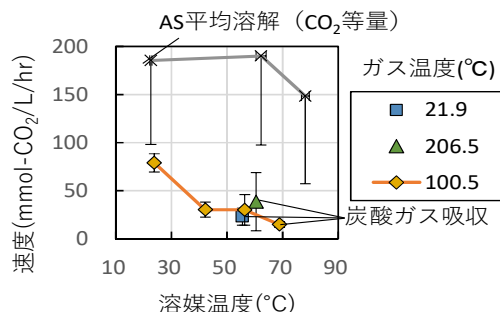


図-7 炭酸ガス吸収速度 (最大) と AS 平均溶解速度 (CO_2 等量) の比較

表-1 AS 溶解量

溶媒温度 °C	AS 溶解量 mmol/g	標準偏差
22.56267	1.056793	0.459551
62.21145	1.0846594	0.486848
78.13549	0.846594	0.479100

(2) AS 溶解と温度について

表-1 に示すように、有意水準 5% で溶解量に差がないことが分かった。つまり、溶媒温度 22.6~78.1°C、液固比 10 では、蒸留水への AS 平均溶解量は温度に依存しないことがわかった。また、ばらつきの原因は明確になっていないが、灰試料中 AS 量のばらつきや、AS 定量時の酸滴定量の誤差が要因として考えられる。

(3) 炭酸ガス吸収速度と AS 溶解速度の比較

図-7 に AS 平均溶解速度 (CO_2 等量) と炭酸ガス吸収速度を示す。AS 平均溶解速度は、溶媒温度が高くなっ

でも上昇することはなかった。攪拌時間 60 分経過する前に平衡に達したため速度への影響が観測できなかった可能性はある。炭酸ガス吸収速度は、ガス温度が上がると K が高くなるため多少上昇するものの、溶媒温度を下げた定常濃度を高くするほうが良いことが分かった。両者の速度を比較すると、どの溶媒温度条件でも AS 平均溶解速度が、炭酸ガス吸収速度（最大）を上回り、液固比 10 においては炭酸ガス吸収速度が炭酸中和反応の律速となる可能性が示唆された。

4. 結論

本研究の結論を以下に述べる。

- ①ガス温度が総括物質移動係数 C_{st} に影響を及ぼし、溶媒温度が定常濃度 C_{st} に影響を及ぼす。そして炭酸ガス吸収速度に対しては、溶媒温度の影響が大きい。
- ②溶媒温度 22.6~78.1°C、液固比 10 では、蒸留水への AS 平均溶解速度は温度に依存しない。
- ③液固比 10、ガス流量 10 L/min の条件下では、炭酸ガス吸収速度が飛灰中和の律速となり得ることが示唆された。

5. 今後の展望

本研究で行った実験条件では、炭酸ガス吸収の律速が示唆される結果となったが、液固比や流量についての実

験条件が限られていた。さらに既往研究で明らかにされているようにバブリング径を小さくすることなどの工夫を行うことで、炭酸ガス吸収ではなく AS 溶解が律速ともなり得ると考えられる。今後は、実際の処分場で生成される飛灰の量と排出される排ガスの量の比も考慮して適切な条件を見つけていくが必要だと感じた。

参考文献

- 1) 樋口 壮太郎：福岡大学大学院樋口ら：焼却排ガス処理薬剤や飛灰処理キレートが埋立管理に与える影響と対策研究，平成 27 年度_環境研究総合推進費成果報告会資料，2015
- 2) 泉澤由弥：塩回収と重金属溶出抑制のための都市ごみ焼却飛灰の炭酸中和と循環洗浄の検討，北海道大学大学院工学研究院令和元年度修士論文，2020
- 3) Vázquez, G. et al.: Influence of surfactants on absorption of CO₂ in a stirred tank with and without bubbling, Chemical Engineering Journal, 67, 131-137, 1997

(Received July 25, 2021)

Study on the effects of gaseous and liquid temperatures on carbonation of incineration fly ash by CO₂ gas bubbling at high temperature

Minori TAKAHASHI, Masahiro SATO, Satoru OCHIAI, Kazuei ISHII

This study focused on the liquid temperature and gaseous temperature for the treatment of fly ash by exhaust gas bubbling into liquid with suspended fly ash for carbonation. The experiment was conducted to (1) clarify the effects of liquid temperature and gaseous temperature on carbon dioxide absorption rate to liquid in CO₂ gas bubbling, (2) clarify the effects of liquid temperature on alkali substances (AS) dissolution rate, and (3) compare the rate of CO₂ absorption and the rate of AS dissolution to find the rate-limiting factors. As a result, (1) the gaseous temperature affected the overall mass transfer coefficient and the liquid temperature affected the steady state concentration. The liquid temperature had a significant effect on the CO₂ gas absorption rate. (2) The average AS dissolution rate in distilled water was independent of temperature under the conditions of this experiment. Finally, it was suggested that the gas absorption rate could be the rate-limiting factor for fly ash neutralization under the conditions of this experiment.