

CCUS を目的とした焼却残渣の炭酸化処理における炭素固定量の長期安定性

繁泉 恒河 高地 春菜
久保田 洋

概 要

焼却残渣を対象とした炭酸塩化（炭酸化）処理は、廃棄物分野におけるCO₂の回収・有効利用・貯留（CCUS；Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage）のための有望な要素技術の一つとして注目されている。しかしながら、焼却残渣による炭素貯留量の算定に関する方法論については固定したCO₂の長期安定性に関する知見が乏しいため議論が進んでいない。そこで、本研究では、炭酸化処理で生成した炭酸塩の長期安定性に関する知見の蓄積と評価を目的として、エージングおよび酸性雨が焼却主灰中の炭酸塩に与える影響を検討した。

2年以上の屋内小型ライシメータ試験では、試験前後を比較しても焼却主灰中の炭酸塩量は顕著な減少が見られなかったことから、炭酸塩の長期安定性に対するエージングの影響は小さいことが示唆された。加えて、100年分の酸性雨に相当する酸を添加した溶出試験では、溶出試験後の焼却主灰中の炭酸塩の減少量は溶出試験前に対し10%以下と推定された。したがって、炭酸化処理によって焼却主灰中に固定化されたCO₂の100年後の残存率は90%以上となる可能性が示された。

Examination for long-term stability of fixed carbon for CCUS in carbonation treated incineration residues

Abstract

Carbonation treatment of incineration residues has attracted attention as a promising technology for carbon dioxide capture, utilization, and storage (CCUS) in the waste sector. However, the methodology for calculating carbon storage in incineration residues has seen limited progress due to insufficient knowledge regarding the long-term stability of fixed CO₂.

This study aimed to accumulate knowledge and evaluate of the long-term stability of carbonates generated through carbonation treatment by examining the effects of aging and acid rain on carbonates in incineration bottom ash.

In indoor lysimeter tests conducted over more than two years, no significant decrease was observed in the carbonate content of the bottom ash before and after testing, suggesting that aging has minimal impact on carbonate stability. Furthermore, in leaching tests using an amount of acid equivalent to 100 years' worth of acid rain, the reduction in carbonate content was estimated to be less than 10% compared to pre-test levels. These results indicate that CO₂ fixed in bottom ash through carbonation treatment may retain a residual rate of over 90% even after 100 years.

キーワード：焼却残渣、CCUS、炭酸化、炭素固定量

§1. はじめに

1.1 背景

2050年カーボンニュートラル宣言や、2015年のパリ協定を受けて、エネルギー、製品等の生産における効率化やビルや戸建てなどの省エネルギー化、再生可能エネルギーの利用によるオフセットおよびCO₂の回収・有効利用・貯留（CCUS：Carbon dioxide Capture、Utilization and Storage）技術などの様々な施策、取り組みおよび研究開発が世界的に進められている。特にCCUS技術は他と異なり、社会の中でCO₂を有効利用または貯留することによってその排出削減を行うという点で新たな試みであり、国家的に技術開発の推進が掲げられている¹⁾。

CCUS技術は数多くあるが、「炭酸塩化（炭酸化）」はCO₂の固定先に廃棄物を利用することで、廃棄物の活用とCO₂の固定化を同時に達成することができるため、有望な要素技術として注目されている¹⁾。対象とする廃棄物の中でも、焼却残渣は未利用量が多く、CO₂固定化のために活用できる可能性が高いとされている。一方、炭素貯留量の方法論について、バイオ炭はJ-クレジット制度が策定²⁾され、コンクリートについては2022年に環境省により環境配慮型コンクリートによる吸収量の算定がなされ³⁾、規格化に向けた検討が進められている。しかしながら、焼却残渣の炭酸塩化は、炭素貯留量の算定のための方法論に関する議論が進んでおらず、CCUS技術としての社会実装に向けて、吸収したCO₂（炭酸塩）の長期安定性に関する知見の蓄積と評価が必要である。

そこで、本研究では、すでにJ-クレジット制度にて方法論が策定された「100年後の炭素残存率」※を焼却残渣で求めることを目的として、エージングおよび酸性雨に対する焼却主灰中の炭酸塩の安定性を検討した。安定性評価の方法として、①エージングについては、大気中のCO₂との炭酸化および降雨による洗い出しを想定した屋内小型ライシメータ試験を2年以上実施した。②酸性雨については100年間の酸性雨に相当する酸量を添加した溶出試験を行い、試験前後の焼却主灰中の炭酸塩量の変化量を求めた。

※ 100 年後の炭素残存率

本係数は、J-クレジット制度の方法論AG-004「バイオ炭の農地施用（Ver.2.3）」²⁾におけるプロジェクト実施後貯留量の算定式（式1）に用いられる係数である。

プロジェクト実施後貯留量＝

土壌に投入されたバイオ炭量×バイオ炭の炭素含有率×バイオ炭の100年後の炭素残存率×44/12 （式1）

バイオ炭の100年後の炭素残存率は方法論内でバイオ炭の種類ごとに値が定められており、白炭・黒炭・オガ炭⁴⁾で0.89、粉炭⁴⁾で0.8、竹炭⁴⁾および自家製造品等その他のバイオ炭⁵⁾で0.65である。

§2. エージングが炭酸塩に与える影響

2.1 供試材料と試験方法

(1) 供試材料

試験には、一般廃棄物由来の焼却主灰（以下、一廃主灰）、木質バイオマス発電由来の焼却主灰（以下、木質主灰）の未処理および炭酸化処理後の焼却主灰を用いた。どちらもストーカ炉の焼却主灰である。木質バイオマス発電の燃料は間伐材、製材端材、バークなどであり、建設廃棄物は含まれていなかった。

(2) 炭酸化処理

炭酸化処理には、図2-1に示した構造の塩化ビニル製のベンチスケール試験槽（120×75×高さ40cm）を用いた。

この試験槽は、焼却残渣へ通気するガスを通す空間

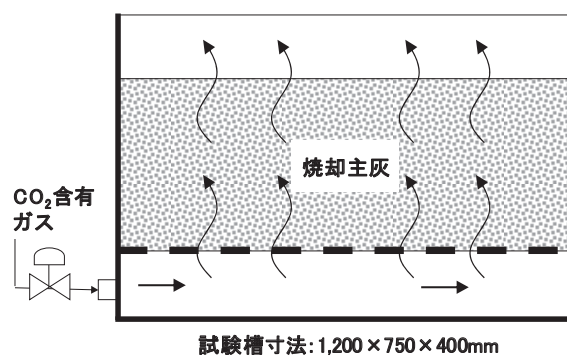


図 2-1 ベンチスケール試験装置

表 2-1 炭酸化処理条件

処理区		充填重量 kg-dry ash	充填密度 g cm ⁻³	CO ₂ 濃度 %	通気速度 L min ⁻¹	通気時間 h	CO ₂ 供給量 g-CO ₂ kg-dry ash ⁻¹
灰種	通気ガス						
一廃主灰	排ガス	140	0.70	7	85	19	90
	回収CO ₂	290	0.86	>99.5	38	6.5	
木質主灰	CO ₂ ボンベ	120	1.4	99.98	40	2.8	100

を下部に確保するための二重床構造を有している。一廃主灰、木質主灰ともにふるい分けせず有姿で用い、初期含水率が15%になるよう加水した直後に試験槽に充填した。

表2-1に炭酸化処理条件を示す。一廃主灰では清掃工場の排ガスおよび排ガスから分離回収されたCO₂（以下、回収CO₂）、木質主灰ではCO₂ボンベからのCO₂を、バルブ付き面積式流量計によって流量を調節し、試験槽下部より上向流で通気した。CO₂供給量は、一廃主灰は90、木質主灰は100 g-CO₂/kg-dry ashとなるように通気速度と通気時間を設定した。各CO₂含有ガスのCO₂濃度は、排ガスは約7%、回収CO₂は99.5%以上、CO₂ボンベは99.98%であった。

(3) 屋内小型ライシメータ試験

試験装置は図2-2に示した円筒型の透明塩化ビニル製カラム（内径φ10.4×高さ40cm）を用いた。カラム内には、処理区ごとに乾重換算で2.5kgとなるように焼却主灰を充填した。

屋内小型ライシメータ試験の試験条件を表2-2に示す。試験は恒温室（25℃）で行い、カラムの上部から、ローラーポンプおよびデジタルタイマーを用いて、充

填面に対し日本の年平均降水量を参考に、4 mm/dの散水を1日3回に分けて行った。一廃主灰では1023日間、木質主灰では738日間継続して実施した。試験後の検体は試験終了時にカラムを解体し、上、中、下層の3層に等分して採取した。

(4) 分析および評価方法

未処理、ライシメータ試験開始時（炭酸化後）および試験後の主灰について、DIN191539に準拠し、ステップ加熱式炭素分析（Soli TOC Cube、エレメンター）により主灰中の炭酸塩炭素含有量（以下、TIC）を分別定量した。

2.2 結果と考察

ライシメータ試験前後の炭酸塩炭素含有量について、図2-3に一廃主灰、図2-4に木質主灰の結果を示す。上・中・下層の各層からそれぞれ3回採取し分析を行い、その標準偏差をエラーバーで示した。

一廃主灰について、試験前では未処理よりも排ガスおよび回収CO₂でTICが高くなっており、炭酸化処理による炭酸塩の形成が示唆された。

試験終了後（散水開始から1023日後）のTICは、すべての試験区において上層が最も高く下層にかけて低くなる傾向を示した。下層は開始時と同程度であり、有意な低減は見られなかった（t検定、 $p > 0.05$ ）が、上層は開始時よりも有意に増加していた（t検定、 $p < 0.05$ ）。これは、散水に伴う空気の流れが生じ、上層ほど大気中のCO₂による炭酸化が進行しやすかったためと推察された。

木質主灰について、試験前における未処理と炭酸化のTICを比較すると、炭酸化の方が未処理よりも高くなっているが、これは一廃主灰と同様に炭酸化処理による炭酸塩の形成によるものと考えられた。

また、木質主灰の試験終了後（散水開始から738日後）についても一廃主灰と同様に、上層でTICが増加しており、下層では開始時と同程度であり上層から下層にかけて低くなる傾向を示した。

一廃主灰、木質主灰ともに、ライシメータ試験終了

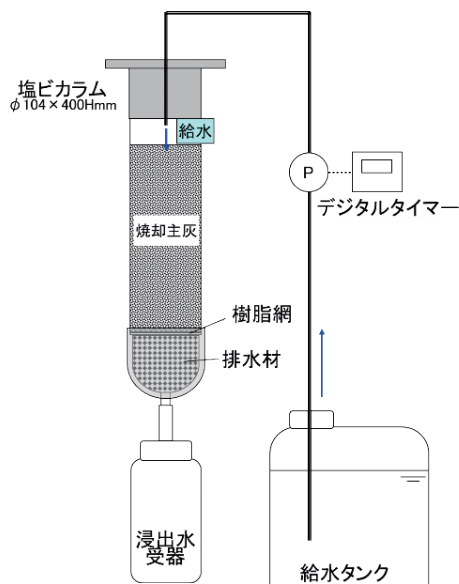


図 2-2 屋内小型ライシメータ試験装置

表 2-2 屋内小型ライシメータ試験条件

処理区		充填重量 kg-dry ash	充填高さ cm	充填密度 g cm ⁻³	散水強度 mm d ⁻¹	散水期間 d
一廃主灰	未処理	2.5	31	0.96	4	1023
	排ガス		34	0.93		
	回収CO ₂		33	0.95		
木質主灰	未処理	2.5	31	1.4	4	738
	炭酸化		34	1.3		

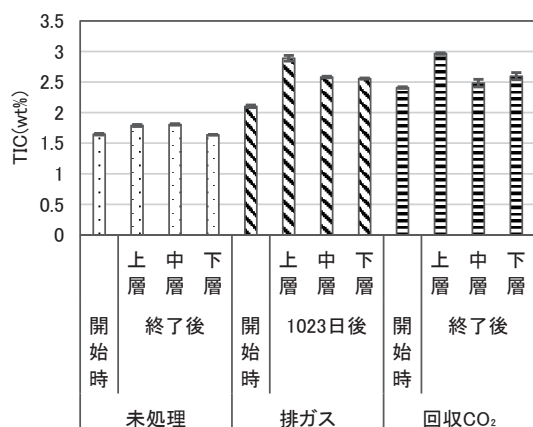


図2-3 一廃主灰中の炭酸塩炭素含有量の変化

後の上・中層のTICが開始時よりも高いことは、さらにCO₂を吸収するポテンシャルを有することを示し、本研究で行った炭酸化处理ではCO₂吸収量に対し十分な量のCO₂を供給したものの、主灰中の炭酸塩炭素の進行が不十分であったことが明らかとなった。

一方で、気体のCO₂と固体の主灰の炭酸塩炭素の反応は、主灰粒子の周りの水分中で生じると考えられ⁶⁾、主灰粒子から水中へのCaなどの溶解と気体から水中へのCO₂の溶解が律速となると考えられる。また、生成する炭酸カルシウムなどの炭酸塩による被膜形成⁷⁾も炭酸塩炭素の反応の阻害となると考えられる。以上のことから、主灰が持つCO₂吸収ポテンシャルを完全に消費するためには、処理の長時間化や物理的なかく乱が必要になると考えられ、炭酸塩炭素の社会実装においては、これらの対応に要する消費エネルギーや敷地確保の問題を考慮して、効率的な炭酸塩炭素処理工程を検討する必要がある。

また、一廃主灰では1023日間、木質主灰では738日間にわたるエージングにおいても大気中のCO₂による炭酸塩炭素の進行するのは20cm程度（上・中層）であり、試験期間中に炭酸塩炭素の進行がなかったと考えられた下層においても炭酸塩炭素は開始時と同程度保持されていた。したがって、炭酸塩炭素の炭酸塩炭素に対して、エージングの進行に伴うpHの低下による溶出や洗い出しによる流出の影響は小さいことが示唆された。

§3. 酸性雨が炭酸塩炭素に与える影響

3.1 供試材料と試験方法

(1) 供試材料

本試験では、2章で供試材料とした木質主灰を排出した施設より、別途月1回の頻度で計12回の採取を行った焼却主灰を対象とした（以下、木質主灰No.1~12）。

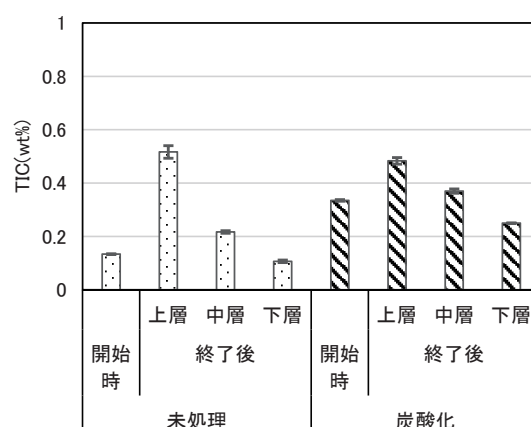


図2-4 木質主灰中の炭酸塩炭素含有量の変化

(2) 炭酸塩炭素処理

炭酸塩炭素処理は、25℃の恒温室内に設置した図3-1に示す塩化ビニル製カラム（内径φ10.4×高さ40cm）を用いて実施した。供試材料の初期含水率を15%に調整し、乾重換算で2.5kgをカラムへ充填した。通気は、ガスポンプのCO₂ガスを大気で10%に希釈したものを用い、カラム下部に接続した配管にバルブ付面積式流量計を取り付けて流量を調整した。CO₂供給量は80g-CO₂/kgDW-ashと設定した。未処理および炭酸塩炭素処理後の主灰は環境庁告示第13号溶出試験（以下、JLT13法）により検液を得た。

(3) 炭酸塩炭素添加溶出試験

本試験は、土壌環境センターの技術基準「重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法」（以下、GEPC・TS-02）の内、硫酸添加溶出試験法を参考に、pH4.0の酸性雨が年間2000mm降るものとして1m³の焼却主灰に供給される炭酸塩炭素量を7.69mmol/kg-ashと計算した。

なお、炭酸塩炭素試験結果から供試した木質主灰のかさ密度は1.1~1.5の範囲であったことから、GEPC・TS-02で設定されている1.3を計算に採用した。図3-2に試験フローを示す。試料として、未処理と炭酸塩炭素処理した木質主灰の計24サンプルを用いた。試料分取は、大気中のCO₂による炭酸塩炭素の影響を小さくするために、風乾せずに有姿で行い、含水率によるサンプル量の変動をなくすために乾重換算で50gとした。溶媒とした硫酸水溶液は純水で0.769mmol/Lに調整した。液固比10となるように溶媒500mLを試料とともにポリプロピレン製振とう容器に入れ、200rpmで水平振とうを6時間行い溶出操作とした。その後、ろ紙5種Cにて全量ろ過し、固液分離した。得られたろ液をさらに0.45μmメンブレンフィルターでろ過し検液とし

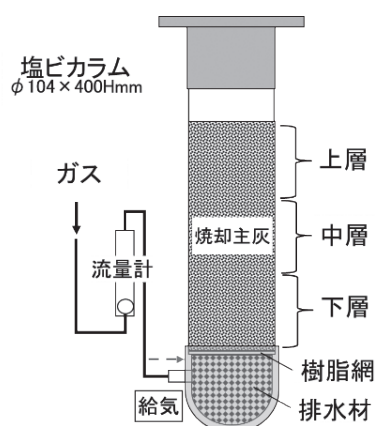


図 3-1 カラム試験装置

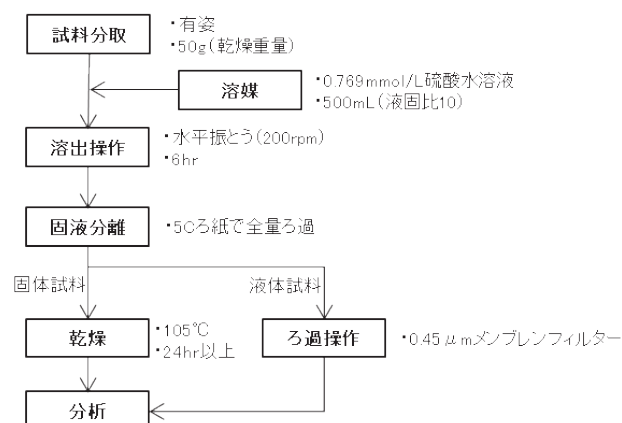


図 3-2 酸添加溶出試験フロー

た。固体試料は105℃で24時間以上恒量となるまで乾燥し検体とした。

(4) 分析および評価方法

未処理、炭酸化処理後および酸添加溶出試験後の木質主灰について、DIN19539に準拠しステップ加熱式炭素分析（Soli TOC Cube、エレメンター）により木質主灰中の炭酸塩炭素含有量（以下、TIC）を分別定量した。木質主灰中のTICを3連で分析した平均を用いて、CO₂吸収量を式2、炭酸塩残存率を式3より求めた。

主灰のCO₂吸収量（g-CO₂/kg-ash）

$$= (\text{炭酸化処理後のTIC} - \text{未処理のTIC}) \times 44/12 \quad (\text{式 2})$$

炭酸塩残存率

$$= \text{炭酸化溶出試験後TIC} / \text{炭酸化有姿TIC} \quad (\text{式 3})$$

また、JLT13法および酸添加溶出試験の検液について、pHはガラス電極法、CaはICP発光分析法で分析した。Caの定量下限値は0.01 mg/Lであった。さらに、Ca濃度を用いて炭酸塩残存率を式4より求めた。

炭酸塩残存率

$$= 1 - \{ (\text{酸添加溶出試験後のCa濃度} - \text{JLT13法のCa濃度}) \times 12/40 \times 500 \text{ (mL)} / 50 \text{ (g)} \} \quad (\text{式 4})$$

3.2 結果と考察

(1) 焼却主灰のCO₂吸収量

表3-1に炭酸化処理における各木質主灰のCO₂吸収量（式2）を示す。

試験に用いた試料は同じ施設から排出された木質主

灰であるが、CO₂吸収量は採取時期で大きく異なり（1.0～11 g-CO₂/kg-ash）、最大で10倍程度の差があった。これは、燃料の配合割合や燃焼条件等により、CO₂と反応する成分の溶出に差が生じたことに起因すると思われる。

(2) 100年分の酸性雨に対する炭酸塩の安定性

図3-3に酸添加溶出試験前（JLT13法）と試験後（酸添加）における検液中のCa濃度およびその濃度差から算出した炭酸塩残存率を示す（式4）。

Ca濃度は、酸添加溶出試験後の方が高い傾向を示したが、JLT13法と酸添加溶出試験でのCa濃度差から推定した炭酸塩残存率はほぼ1であり、炭酸塩の減少率は、10⁻⁶～10⁻⁵%にとどまった。

また、酸添加溶出試験に用いた硫酸水溶液のpHは2.8であったが、試験後の検液は10～11程度とアルカリ性になった。Caの飽和溶解度はpHが10～12で最小となる⁸⁾ことから、木質主灰からのCaの溶出が少ないことが想定された。

一方で、Ca濃度から推定した炭酸塩残存率は、Ca以外の炭酸塩を評価できていない可能性があることから、炭酸塩全体の減少量をTICによって評価することとした。

図3-4に酸添加溶出試験前（炭酸化_有姿）と試験後（炭酸化_酸添加）における木質主灰のTICおよびその差から算出した炭酸塩残存率を示す（式3）。TICは固液分離後の固体試料から3回採取し分析を行い、その標準偏差をエラーバーで示した。

表 3-1 各木質主灰のCO₂吸収量

主灰No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CO ₂ 吸収量 (g-CO ₂ /kg-ash)	11	7.4	9.0	2.3	1.0	4.8	6.7	8.9	6.3	9.0	5.5	9.0

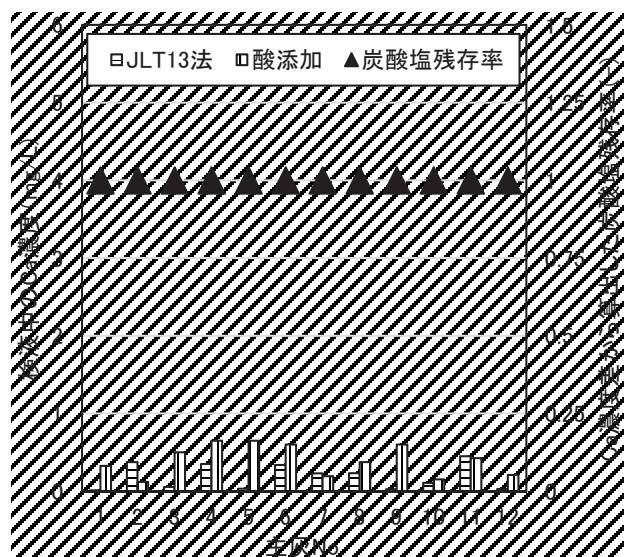


図 3-3 酸添加溶出試験前後の検液中 Ca 濃度および炭酸塩残存率

TIC測定に基づく炭酸塩残存率は、最小が0.92、最大が1.14であり、酸添加溶出試験後も少なくとも90%以上の炭酸塩が残存したと推定された。TICの分析値については、酸添加溶出試験前後で有意に減少したサンプルはなかった（t検定、 $p>0.05$ ）ことから、上記の炭酸塩残存率は、実際にはさらに1に近いと考えられた。

山崎ら⁹⁾はペーパースラッジ灰の飛灰について、2021年度酸性雨調査における H^+ 湿性沈着量を用いて30年分の酸性雨の影響を検討しており、炭酸塩の減少量は 10^{-4} %程度と報告している。本試験では100年分かつ山崎らの検討よりも100倍以上の酸量を供給したが、炭酸塩の減少量は10%以下となったことから、酸性雨による焼却残渣中の炭酸塩の溶解に対する影響は小さいと考えられた。

したがって、炭酸化処理が施された焼却主灰が降雨にさらされる条件に置かれた場合、100年後の炭酸塩残存率は90%以上と推定された。

一方で、本試験では液固比10の水に100年分の酸性雨に相当する酸を添加したが、液固比の変更や一定の液固比での繰り返し溶出など、酸と焼却残渣の接触方法のバリエーションが考えられる。加えて、対象とする焼却残渣についても、一般廃棄物や産業廃棄物由来の焼却残渣など、様々な灰種に関する知見の蓄積が必要である。

§ 4. まとめ

本研究では一般廃棄物由来および木質バイオマス発電由来の焼却主灰について、主灰中の炭酸塩の長期安

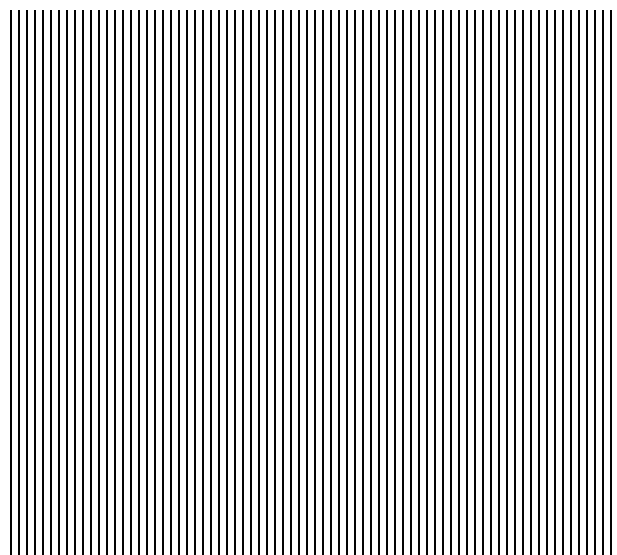


図 3-4 酸添加溶出試験前後の主灰中の TIC および炭酸塩残存率

定性の評価を目的として、長期エージングおよび酸性雨が炭酸塩の溶解に与える影響を検討した。

2年以上のライシメータ試験では焼却主灰中の炭酸塩量は顕著な減少が見られなかったことから、炭酸塩の長期安定性に対するエージングの影響は小さいことが示唆された。加えて、100年分の酸性雨に相当する酸を添加した溶出試験では、溶出試験後の焼却主灰中の炭酸塩の減少量は溶出試験前に対し10%以下と推定された。これらの結果から、焼却主灰中の炭酸塩について、J-クレジット制度の方法論にて定められたバイオ炭の「100年後の炭素残存率」に相当する値は0.9以上となる可能性が示された。

今後の課題としては、酸と焼却残渣の接触方法のバリエーションや木質主灰以外の焼却残渣における炭酸塩の安定性に関するさらなる知見の蓄積が必要である。

謝辞

本研究の実施にあたり、日本大学工学部中野和典教授に多大なるご協力を頂いた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構：次世代火力発電等技術開発次世代火力発電技術推進事業 CO2 排出削減のための要素技術検討 (2019)、<https://www.nedo.go.jp/content/100905704.pdf> (閲覧日2020年7月16日)
- 2) J-クレジット制度HP：AG-004 バイオ炭の農地施用 Ver.2.3、<https://japancredit.go.jp/pdf/methodology/>

AG-004_v2.3.pdf（閲覧日2025年7月24日）

- 3) 環境省：2022年度の我が国の温室効果ガス排出・吸収量について、https://www.env.go.jp/press/press_03046.html（閲覧日2024年10月15日）
- 4) 国立環境研究所地球環境研究センター：日本国温室効果ガスインベントリ報告書2023年（CGER-I165-2023）、<https://cger.nies.go.jp/publications/report/i165/i165.pdf>（閲覧日2025年7月28日）
- 5) Intergovernmental Panel on Climate Change：2019 Refinement to the 2006 IPCC Guideline for National Greenhouse Gas Inventories Appendix 4 Method for Estimating the Change in Mineral Soil Organic Carbon Stock from Biochar Ammendments、https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2019rf/pdf/4_Volume4/19R_V4_Ch02_Ap4_Biochar.pdf（閲覧日2025年7月28日）
- 6) Kazuei Ishii, Toru Furuichi, Noboru Tanikawa：Numerical model for a watering plan to wash out organic matter from the municipal solid waste incinerator bottom ash layer in closed system disposal facilities、Waste Management、Vol.29、pp.513-521（2009）
- 7) 崎田省吾、西村和之：都市ごみ焼却灰の炭酸化処理における物理的溶出抑制効果の検討、第25回廃棄物資源循環学会研究発表会、pp.365-366（2014）
- 8) 肴倉宏史：都市ごみ焼却残渣中の重金属溶出抑制処理に関する研究、学位論文（1999）
- 9) 山崎拓、國弘彩、疋田貴大：処分場でのCCS実現可能性における酸性雨の影響評価、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.34、pp.106-112（2023）

ひとこと

炭酸化技術が脱炭素社会の実現に貢献可能なものとなるよう、技術の開発と普及を進めてまいります。



繁泉 恒河