

ウルトラファインバブル化したCO₂によるアルカリ化した海水の中和貯留技術

東洋建設(株) 正会員 ○山崎 智弘
 東洋建設(株) 正会員 福田 慶吾
 東洋建設(株) 正会員 納庄 一希

1. はじめに

港湾域に建設される管理型海面処分場には、焼却灰やスラグや石炭灰などが埋立処分されている。これらの廃棄物の一部は強いアルカリ性を呈するものがあり、埋立後の地盤や、場内の海水のpHが埋立進捗に伴い次第に廃止基準、排水基準の9.0以下を超過している。

東洋建設では、処分場内のアルカリ化した海水（保有水）に二酸化炭素（CO₂）を貯留する技術開発を実施している。大気中または工場などからの排出ガス中のCO₂、またはそれらを回収濃縮して高濃度としたCO₂を、水中で浮上しにくいウルトラファインバブル（UFB）にして曝気することで、気泡の浮上による大気へのロスをも最小限化し、水中で高効率に中和反応を起こし、中和処理時間の短縮を図ることを想定している（**図-1** 参照）。また中和反応に伴い保有水中の廃棄物に由来して豊富に溶解しているカルシウムイオン（Ca²⁺）と、CO₂から派生した炭酸イオン（CO₃²⁻）が炭酸カルシウム（CaCO₃）として生成し、処分場内に貯留することを想定している¹⁾²⁾。

本稿では、アルカリ化した海水に溶解するCO₂に対するpHや水面乱れの影響を検証する室内実験と、現地でも実施した実証実験の結果と実用化に向けた方策について記載する。



図-1 UFB 水工法の概念図

2. CO₂室内溶解実験

(1) 方法

実験には500mL三角フラスコと500mLシリンジ2つを用いた。三角フラスコ内には、人工海水（八州薬品㈱製、金属腐食試験用アクアマリン）または純水を水酸化ナトリウム（和光純薬㈱製、8mol/L水酸化ナトリウム溶液）にて設定目標pH9もしくは10、11に調整した400mLを入れた。1つのシリンジにはCO₂（濃度約99.9%以上）を500mL入れ、シリンジに連結した管（材質：ナイロン）の管先にはエアストーン（㈱マルカンニッソー製、φ22mm）を取り付けた。もう1つのシリンジはピストン部分を押し込んだ状態とした。三角フラスコは2

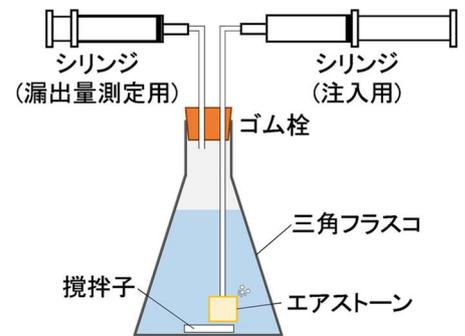


図-2 実験模式図

表-1 実験条件

溶媒	SW(人工海水), PW(純水)
溶媒容量(mL)	400
フラスコ内攪拌速度(rpm)	100, 1000
供給CO ₂	500mL, 純度99.9%以上
CO ₂ 供給速度(mL/s)	1, 10
設定目標pH	9, 10, 11

本のシリンジとの連結管を通したゴム栓で密栓した（**図-2** 参照）。水温は20±2℃の範囲で管理した。人工海水は攪拌子により100または1000rpmにて攪拌した状態とし、CO₂が入ったシリンジからの供給速度1または10mL/sでCO₂を三角フラスコ内に供給した。ここにフラスコ内の溶媒に溶解しなかったCO₂は他方のシリンジのピストンがその圧力により押し戻され漏出する。この漏出量の時間変化を計測し、供給量と漏出量の差を溶解量として評価した。計測時間は20分以上とした。実験条件を**表-1**に示す。各条件での繰り返し回数はn=3とした³⁾。

キーワード 二酸化炭素, 溶解量, 管理型海面処分場, ウルトラファインバブル, pH 中和

連絡先 〒101-0051 東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 東洋建設㈱土木事業本部土木技術部 TEL 03-6361-5464

(2) 結果

実験結果を図-3(a)(b)に示す。凡例は[溶媒, SW:人工海水 PW:純水]-[攪拌速度(rpm)]-[CO₂ 供給速度 (mL/s)]-[初期 pH]である。初期 pH は実験開始時に測定した値であり、設定目標 pH から少しずれたケースも含んでいる。

実験の結果、攪拌速度が速い方が溶解量は大きい。また初期勾配が緩やかな CO₂ の供給速度が 1mL/s の方が 10mL/s より CO₂ が多く溶解していた。なお、各実験条件で多少のばらつきが生じていた。

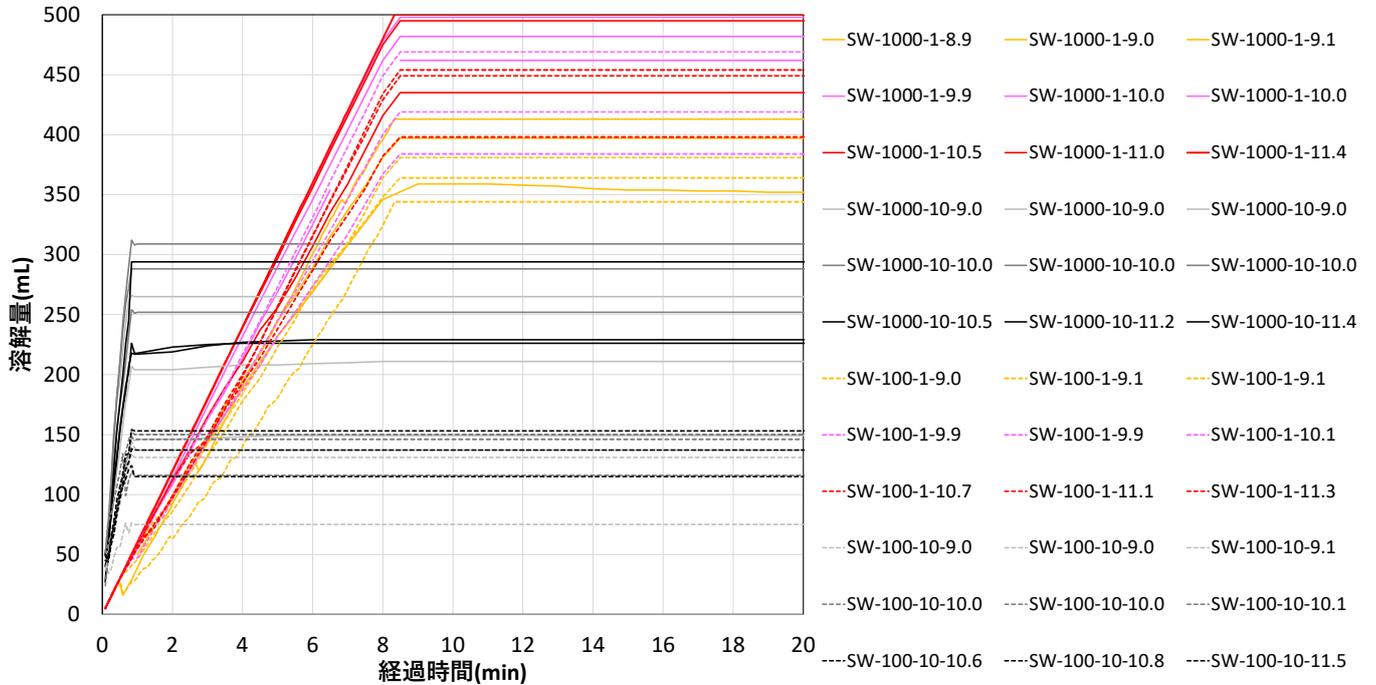


図-3(a) アルカリ化した人工海水への CO₂ 溶解実験結果

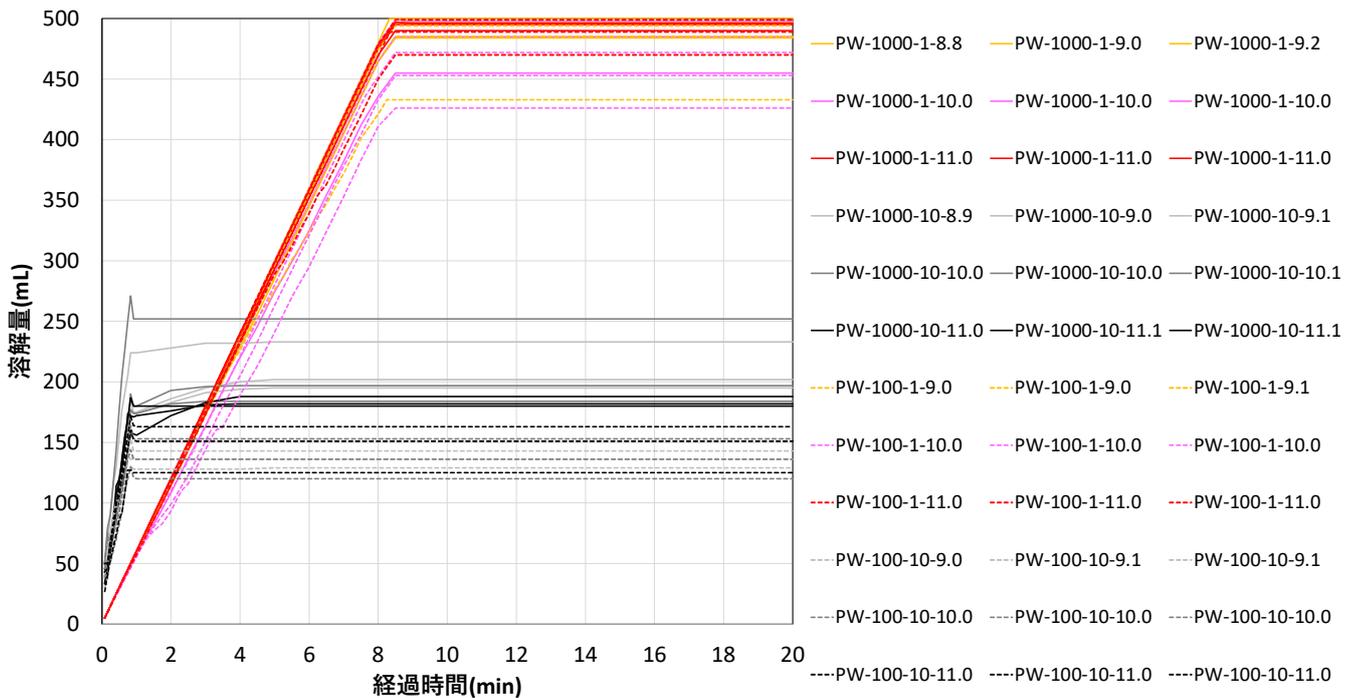


図-3(b) アルカリ化した純水への CO₂ 溶解実験結果

各実験での pH に応じた最終溶解量を図-4 に示す。この最終溶解量は水温 20°C に温度補正した値である。

温度補正した条件での結果を比較すると、純水の方が人工海水より若干溶解量が多い傾向が確認できた。また pH については、今回の設定条件の範囲で大きな差はないものの pH が大きい方が若干溶解量は大きな結果であった。

(3) 考察

CO₂ 供給速度は速い方が溶解量は少なかった。これは気泡の大き

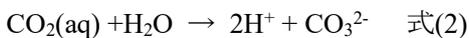
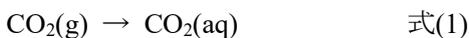
さにもよるが、溶媒中に供給した際に溶解する前に気泡の浮上により気相に放出されたためと考えられる。曝気する水深が深い条件とすれば、より多くが溶解した可能性はある。また曝気する気泡は細粒化された難浮上性のウルトラファインバブル (UFB) とすることで効率的に溶解することが期待できる。

攪拌速度の速いケースの溶解量が大きくなった理由は、供給した気泡が水平方向に移動し、溶媒中での滞留時間が長くなる効果があったためと考えられる。またいったん気相に放出された CO₂ も、攪拌速度が速いと水面が擾乱しているため再び溶媒中に溶解する効果もあったと考えられる。

なお、供給速度が遅く、攪拌速度が小さなケースでは、CO₂ がエアストーンから吐出する際に一部の気泡径が大きくなり浮上しやすく、ばらつきが大きくなったと考えられた。

pH の大小により溶解量に大きな差が生じなかったことは、中和に用いられた CO₂ 量は供給した量の一部であるためと考えられた。この実験では CO₂ を供給した後の溶媒の pH は、人工海水で 4.8~8.2、純水で 3.9~5.5 まで中和されていた。純水は pH 低下が顕著であり、一方人工海水の溶解量が少ないケースは平衡となる pH が比較的大きかった。

pH11 のアルカリ水 400mL を pH6 に中和するために必要な H⁺ は $4.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ であり、式(1)(2)(3)より CO₂ 量に換算すると $2.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ となる。すなわち 22.4L/mol を乗じて 4.48mL に相当する。



これは攪拌速度 1000rpm のケースの溶解量 400~500mL と比較して 1%程度である。すなわち溶解した CO₂ の一部が中和反応に寄与し、大部分は溶解した状態となっていると考えられる⁴⁾。しかし溶媒中の CO₂ 濃度は炭酸塩化反応により若干低下するため、その分、供給した CO₂ が溶解可能となる。そのため pH11 のケースは pH9 の場合と比較して漏出量は少なく、相対的に多く溶解した可能性がある。

以上より、CO₂ をより多く溶媒中に溶解させるためには、CO₂ の供給はゆっくり、かつ速く攪拌する、つまり水面が擾乱している条件とすることが望ましい。その場合、大気圧・常温条件下においても CO₂ 量は溶媒体積の概ね 8 割以上は溶解させることが可能であると考えられた。

実験後は溶媒中の CO₂ が飽和な状態となっており、ゴム栓を開けると大気中の CO₂ 濃度との分圧差により溶媒から CO₂ が放出される挙動が生じる可能性がある。ここでは最大溶解量や、溶解度に対する影響要因を比較するための実験との位置づけである。

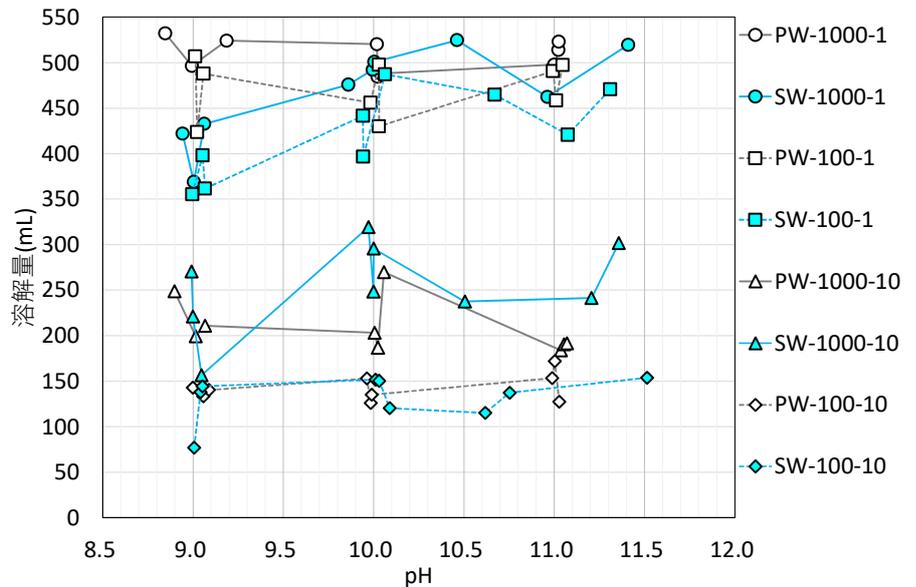
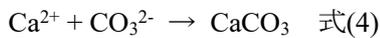


図-4 各条件での pH に応じた溶解量

3. 現地実証実験

(1) 目的

上記の室内実験は NaOH でアルカリ水を作成している。管理型海面処分場の保有水は、埋め立てられる廃棄物に由来して多くの Ca イオンが含まれている。大気などから供給された CO₂ は中和に消費されるだけでなく、式(4)のとおり炭酸塩化にも消費されるため、より多くの CO₂ を溶媒中に溶解・貯留することができると考えられる。



ここでは、大気中の空気や高濃度 CO₂ を混気した気体をウルトラファインバブル (UFB) 化し、実処分場の高アルカリ化した保有水に供給した際の中和効果について検証した。

(2) 方法

実証実験は、(公財)愛知臨海環境整備センターが運営する衣浦港 3 号地廃棄物最終処分場にて実施した。実験には 20m³ の鋼製水槽 (L5.8×B2.0×H1.8m) と 800L の樹脂製水槽 (L116×B97.5×H78cm) を用いた (図-5 参照)。UFB 発生装置には機種 S (榊シバタ製, UFB202M-S, 2MPa, 吐出量 2L/min) を用いた。この UFB 発生機構はキャビテーション方式であり、管内の流速を瞬間的に速めることで液中に溶存する気体を微細化するものである。中央粒径は 100nm 程度であり、送水圧 0.3MPa の場合にはワンパスで約 6×10⁷ 個/mL の UFB が生成され、循環することでさらに生成個数は増加する。



図-5 使用した実験水槽と UFB 発生装置

実験 1 : UFB 水循環によるアルカリ水の pH 低減効果

800L 水槽に pH9.95 の保有水 600L (水深 50cm) を入れ、機種 S を用いて 60 分間 UFB を循環曝気した (図-6 参照)。UFB 混合水の供給量 120L は水槽内水量の約 1/5 に相当する。曝気開始後の 800L 水槽内の pH と DO を測定した。

実験 2 : UFB 水注水時の保有水 pH の低減効果

20m³ 水槽に pH9.89 の保有水 8.1m³ (水深 0.7m) を入れ、800L 水槽に UFB を混気させ pH9.23 とした処理水を準備した。800L 水槽から小型ポンプによる 20m³ 水槽への注水の 1 回目は 0.5m³ を 40 分間で送水した。その 5 時間後に 2 回目として pH9.31 の浄化水 0.3m³ を

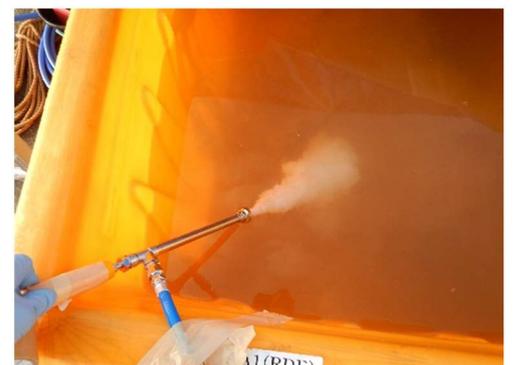


図-6 UFB 水の吐出・曝気状況

30分間で注水した。総注水量0.8m³は初期水量の約1/10に相当する。比較として、20m³水槽にpH9.90の保有水7.0m³(水深0.6m)を入れ、800L水槽にpH6.50まで中和した処理水を0.7m³を準備し、機種SでUFBを十分混気させた後に、53分間かけて全量0.7m³を20m³水槽に注水した。

20m³水槽での注水位置は、水槽長手方向の端部の1/2水深部とした。20m³水槽内には水槽の長手方向を4分割する境界位置の3か所の水深の1/2部にpH計およびDO計を設置した(図-7参照)。

実験1および実験2において、曝気や注水の時間帯は水槽上面をブルーシートで覆い、水面への風の影響を排除した。



図-7 20m³水槽での計測器の配置位置

(3) 結果

実験1の測定結果を図-8に示す。60分間程度のUFB水供給(気泡量概ね 7.4×10^{-3} mL程度)では即時の中和効果はなく、曝気終了時のpHは9.94であった。その後のpHは低下し、15時間30分後にはpH9.75となっていた。再度500分の循環曝気(UFB混合水供給量1000L)を行い、水槽内に十分なUFBを混気させた。その結果、曝気中に明らかなpHの低減が確認でき、曝気終了時にはpH9.61まで低下した。



図-8 実験1の測定結果

また曝気中にはDOが飽和状態となることが確認できた。曝気終了後のDOは2時間程度かけて次第に低下した。この期間にもpHは低下し続けた。実験期間中の大気中のCO₂濃度は400~500ppmであり、水温は5.0~7.6°Cであった。水深が50cmと浅く、大気からのCO₂溶解による中和効果もあったと考えられるが、混気したUFBも中和反応に寄与したと考えられる。

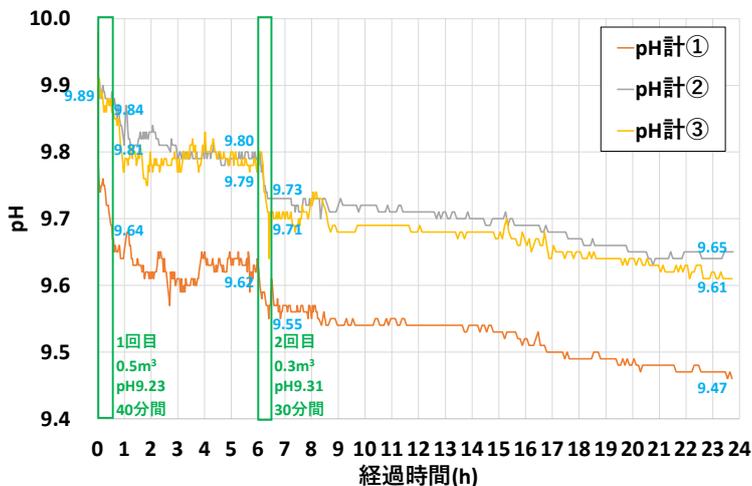


図-9(a) 実験2の測定結果(UFB水pH9.23, 9.31)

実験2の測定結果のうち注水する処理水のpHが9強の場合の測定結果を図-9(a)に示す。注水位置から1.5m離れたpH計①でまずpHが低下し、順次②③の位置に伝搬する傾向が確認できた。1回目の注水終了後に静置した結果、それぞれの地点でpHが一定に落ち着いた。注水時には、注水による流れが発生し、20m³水槽内を伝搬し各所で中和反応が生じた。注水を終了すると流れがなくなるため、各所に伝搬した処理水内のUFBの効果による中和反応が2時間程度で平衡に達し、pHの低下が落ち着いたものと考えられる。

なお、水平方向に濃度勾配があると、水槽内が一律のpHとなるように濃度拡散が生じるが、pH9.6~9.8の濃度差においては、その影響は軽微であったと考えられた。

2回目の注水の結果、計測器①のpHは9.62から9.55に、計測器②③ではpH9.8程度から9.7強程度に、それぞれ約0.07低下した。その後2時間程度はUFBの効果により若干のpH低下の傾向がうかがえた。

その後、水槽上面のブルーシート覆いを撤去し、大気開放して経過観察した結果、16時間後(経過時間8~24時間)には計測器①②③でそれぞれpH9.47, 9.65, 9.61となっていた。

次に、注水する処理水の pH が 6.50 の場合の測定結果を図-9 (b) に示す。上記と同様に注水地点近傍の計測器①の pH の低下が顕著であり、続いて計測器②③に伝搬していた。ここに pH の低い処理水を注水すると中和効果が向上することが確認できた。またその後同様に大気開放して経過観察した結果、20 時間後（経過時間 4～24 時間）には計測器①②③でそれぞれ pH8.65, 8.97, 8.93 となっていた。

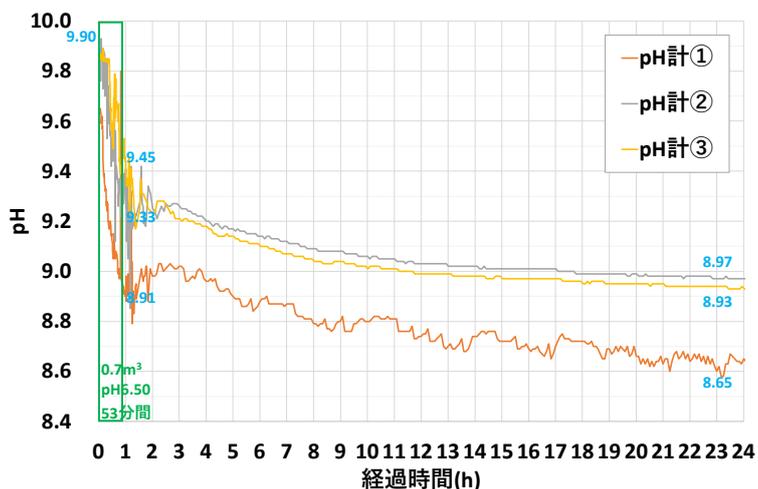


図-9 (b) 実験 2 の測定結果 (UFB 水 pH6.50)

(4) 考察

処分場内のアルカリ保有水には、大気から CO₂ が自然溶解している可能性が示唆できた。

大気中の CO₂ 濃度は一般的には 400～500ppm であり、大気と水中の CO₂ 分圧差に基づき、また水温と水面の擾乱状況に影響されて水中に溶解する。溶解した CO₂ により水面付近の CO₂ 濃度は上昇し、水深方向に拡散する。処分場内の水深は例えば 3～15m とすると、深い場合は温度躍層や塩分躍層が生じ、鉛直混合が生じにくく、深層の水塊は中和されにくく、高アルカリな状態が継続する。このような場合には、UFB を混気した水を難中和層に注水することで、深層水の中和や、鉛直混合を促すことが可能となり、その結果、大気からの CO₂ 溶解もより促進されることが期待できる。

純水と比較して、アルカリ海水では UFB の水中での気泡の残存時間は短くなるが、UFB 化により曝気後も概ね 2 時間程度は中和反応が継続すると考えられた。この間に浮上することなく中和反応に用いられるため、単なる曝気と比較して高効率となることが期待できる。このような UFB 混気水は、汲み上げた保有水を場内に復水する際に用いることに適している。UFB 混気水は復水後に水平方向に中和拡散し、広く処分場内のアルカリ低減に寄与できることが期待できる。しかし混気される気泡量が小さいため、本実験で用いた機種より大型化した機種の適用や、処理時間との兼ね合いとなるが循環曝気することで UFB 混気量を増大させることの検討も必要となる。

(5) 高濃度 CO₂ の事前曝気との併用

さらに効率的に保有水を中和処理するためには、高濃度の CO₂ を用いることが有効である。現在では各地で CO₂ の回収に関する技術開発や運用が試行されている。管理型海面処分場での本技術は、これら各地で回収された CO₂ の貯留先としての活用が期待できる。

注水する処理水は、低 pH 水であることが好ましいことから、実験 3 として、揚水した高アルカリ水を高濃度 CO₂ で短時間に曝気することで、低 pH 処理水とする補助工法を想定し、実験で検証した。



図-10 水槽とブロア



図-11 水槽内の散気管



図-12 実験装置全景

実験 3：高濃度 CO₂ による低 pH 処理水の製造

20m³ 水槽に大気中の空気を圧送できるブロア（吐出量 1.1m³/min）を準備し（図-10 参照），20m³ 水槽内には散気管としてユニークパイプ（大和実業㈱）を 40cm 間隔で配置した（図-11 参照）．また 99.9%以上の液化炭酸ガスポンペを接続した CO₂ 供給装置（図-12 参照）を配置した．CO₂ の供給管はブロアから散気管につながる配管に接続した．すなわち，空気の圧送中に CO₂ を混気させることで，工場等から排出される CO₂ 濃度を想定し，CO₂ の供給圧の調整より CO₂ の混気割合を調整した．

20m³ 水槽に汲み入れた pH10.65 の保有水 17.4m³ に対して，CO₂ 濃度約 40%に調整し 10 分間曝気した．20m³ 水槽中央部での pH の計測結果を図-13 (a) に示す．10 分間の曝気により pH は 5.76 まで低下した．その直後 5.83 まで微増して安定した．この結果より，高濃度 CO₂ の曝気により十分な中和効果が得られることが確認できた．

次に，CO₂ の反応効率を確認するために，CO₂ 濃度約 10%としたケースを実施した．5 分間の曝気後に 5 分程度は曝気を止め pH の低減状況を確認した．これを 3 回繰り返した．計測結果を図-13 (b) に示す．曝気後も pH の低下が確認されたことより，過飽和に供給された CO₂ が数分かけて中和反応に寄与したと考えられる．その後の pH は一定となったが，再度 CO₂ 混合空気曝気すると，pH6.22 まで低下した．この状態では中和反応が酸性側に進み，曝気を中断すると水中から CO₂ が気相に放出され pH6.28 に上昇した．再度曝気した結果，pH6.02 まで反応するものの曝気を止めると 6.26 にて平衡となった．つまり CO₂ を 10%程度混気させた曝気において 10 分程度で pH6 程度の pH の低い処理水 17.4m³ を製造可能であった．

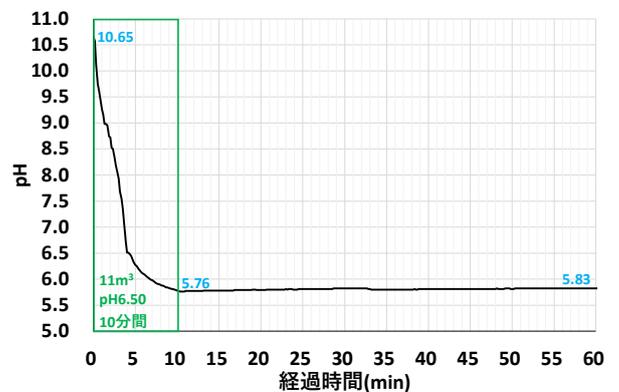


図-13 (a) 40%CO₂ 混合曝気の測定結果 (20m³ 水槽)

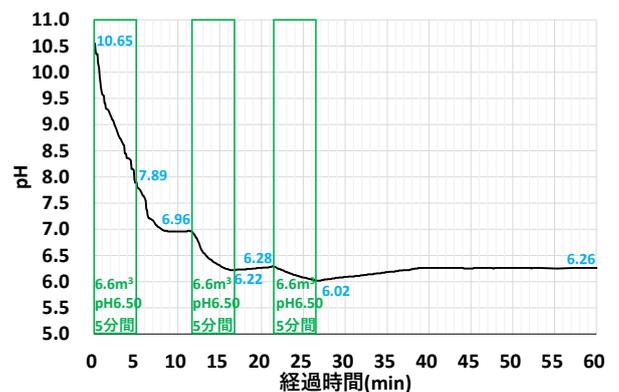


図-13 (b) 10%CO₂ 混合曝気の測定結果 (20m³ 水槽)

(6) 中和効率の検証

17.4m³ の保有水に対して 10%濃度の CO₂ を 10 分間供給した際の CO₂ 供給量は約 49mol である．pH10.65 が pH6.0 まで低減に必要な CO₂ は式(1)(2)(3)より 3.88mol (供給量の約 8%) である．実験 3 では UFB 化していない通常の曝気であるため，供給した CO₂ の一部は大気に放出されている．供給した CO₂ の大部分は溶解もしくは気相へ放出された状態であり，供給した一部が中和に寄与した状態と推算された．この大気へ放出される割合の低減を図るためにも UFB 化した曝気をすることなどが今後の検討課題である．

CO₂ 室内溶解実験において，高攪拌状態の場合はアルカリ水の溶媒量の 8 割以上の体積の CO₂ を溶解させ，

pHは6程度まで低減することが確認された。上記の10%もしくは40%濃度のCO₂混合気体での曝気においてもpHは6程度まで低下した。17.4m³の溶媒に対して8割の約14.0m³のCO₂が溶解したとすると、625molとなる。これに対して10%濃度のCO₂混合気体での曝気により供給したCO₂量49molは飽和状態の1割弱(=49/625mol)と少なく、さらにCO₂が溶解する余地はあるものの十分pHは低下できた結果であった。

(7)UFB浄化水の効率的な製造試算

pH11の保有水を1分間に300L汲み上げ複数個の水槽を用いて中和処理する作業を1日あたり6時間実施すると、中和処理量は108m³となる。17.4m³の保有水を10%濃度のCO₂により10分間ずつ曝気する場合のCO₂供給量は約49molであり、108m³の保有水を中和処理するために13.4kgのCO₂を使用することとなる。これは10万m³の保有水を対象とする場合、単純計算で処理期間約1000日、CO₂使用量約12.4tとなる。

(8)実運用に向けて

本工法の目的は、管理型海面処分場の早期廃止を図るとともに、CO₂を固定する技術として活用することである。そのため、本工法実施時の設備運転にかかるCO₂排出は極力低減した状態とすることが望ましい。本工法適用時における必要電力を以下に示す。

- ・水中ポンプ(2インチ)3台:出力0.55kW×運転6h/日=3.3kWh ×3台=9.9kWh(消費電力量)
- ・曝気設備(コンプレッサー):空気量1000L/min, 圧力40kPa, モーター2.2kW(200V)×運転6h/日=13.2kWh
- ・UFB発生装置:仮に3.7kw×運転6h/日=22.2kWh 合計45.3kWh

これらを賄うために必要な太陽光発電システムを8kW(約1.5×1.0m/枚, 270Wパネル30枚分)とした場合、愛知県南知多地域の日照条件等を考慮すると年間発電量は約9,700kWhとなり、約214日稼働分が給電可能となる。

4. まとめ

pH11以下の保有水を汲み上げ、高濃度CO₂を混合した気体で曝気しpH6程度とした処理水にUFBを混気させて再び保有水に復水することが、本提案工法のひとつの結論と言える(図-1参照, ただし大気吹込コンプレッサーは高濃度CO₂ポンベに代替)。本工法を成立させるためには、①いずれかから回収された高濃度CO₂を調達すること、②運転にかかる電力を自然再生エネルギーで賄うこと、③室内要素実験によりCO₂の溶解量や中和の反応速度やメカニズムを把握して温度や攪拌条件などの効率的な運転環境を設定すること、④UFB混気水中の気泡量の増大化と場合によってはFB(ファインバブル)径での運用についての検討を行うこと、⑤保有水の水質の水深方向の分布を考慮した復水水深を適切に設定すること、⑥これらの工夫を考慮したモデル解析により効果を推定・検証することなどが課題として挙げられる。

管理型海面処分場は焼却灰などアルカリ化した廃棄物を多く受け入れて埋立処分している施設である。そのため場内の埋立地盤や保有水はCO₂を吸収・貯留し、CaCO₃などの炭酸塩として固定することが可能な施設ともいえる。本稿では保有水を対象にCO₂を貯留する工法案を示した。CO₂を固定可能な材料が多くある管理型処分場を利用した効率的なCO₂貯留技術の実用化に向けた開発を引き続き実施していく予定である。

謝辞: 現地実証実験においては、(公財)愛知臨海環境整備センター様のご協力をいただいた。ここに深謝する。

参考文献

- 1) 特許第6548216号「海面処分場の埋立方法」
- 2) 特許第7306927号「二酸化炭素固定工法」
- 3) 福田慶吾, 納庄一希, 山崎智弘: 海水への二酸化炭素の溶解とセメントからのカルシウムの溶出に関する実験, 第34回廃棄物資源循環学会研究発表会, 講演集E2-3-O, pp.461-462, 2023.
- 4) 田山康一, 納庄一希, 山崎智弘, 加藤智大, 高井敦史, 勝見武: 封入したCO₂による管理型海面処分場浸出水の中和実験, 第59回地盤工学研究発表会, 講演集, 25-8-3-04, 2024.