

副生塩のリサイクルに関する研究*

樋口 壯太郎**

Study on Recycling of the By-product Salt

Sotaro HIGUCHI**

In the waste incineration process, a wet scrubbing system has been applied for the flue gas treatment producing waste water containing highly concentrated salt. Additionally an effective flue gas treatment system, where sodium bicarbonate instead of calcium hydroxide is injected in the flue gas to neutralize hydrochloric acid in the gas producing salt from the system, was recently put to service. On the other hand, dumping waste for landfill in Japan consists mainly of incinerated residue and smashed incombustibles. From such landfill site, leachate which has high salinity flows out and when the leachate is treated by desalination system in order to reduce salinity in the leachate as well as COD and BOD, the concentrated water from the system contains highly concentrated ions. The theme how to treat the salt produced by such flue gas treatment system of incinerators and leachate treatment system of landfill became a very important issue to construct a better waste management system. Investigation works so far show that the refined salt from incinerators and landfills will be able to reuse for aluminum refining process, tanning process for leather, road clearance and acid, alkali and sodium hypochlorite production. The refining processes for by-product salt are examined, and are combinations of necessary systems among following unit operations, which are cold lime process for Ca and Mg reduction, biological treatment to destruct organic matter, filtering process to remove suspended matter, activated carbon adsorption for elimination of organics, chelating resin adsorption to remove heavy metal, burning system to demolish residual organics and etc.

Key Words : recycle, by-product salt, sodium hypochlorite

1. 研究の目的

廃棄物の処理処分プロセスにおいて大量の塩が排出されている。例えば焼却施設における塩化水素ガス処理に伴い排出される塩化カリウムや塩化ナトリウム、あるいはこれらを埋立て処分した最終処分場から浸出してくる浸出水脱塩工程より排出される濃縮塩が挙げられる。これらの廃棄物の処理処分あるいは資源化工程から排出される塩類を以て、以降、「副生塩」と呼称する。これらの副生塩は現在、有効な処理処分方法あるいは資源化の方法がなく、最終処分場に保管または産業廃棄物として処分されているのが現状である。

さらに平成 19 年より海洋投棄が全面禁止になったこ

ともこれに拍車をかけている。このような背景下、廃棄物処理処分プロセスにおける副生塩の発生量を調査し、副生塩の有効利用法として凍結防止剤としての使用や副生塩を原料とした次亜塩素酸ナトリウムを生成し、滅菌剤利用したり、副生塩を埋立処分した場合、環境に影響のない濃度で溶出させる埋立方法について研究開発することを目的とする。

今回、副生塩の発生状況、再利用用途の検討を行い、そのうち次亜塩素酸ナトリウムの生成実験を行ったので報告する。実験は副生塩を電解法により次亜塩素酸ナトリウムとして資源化、再利用するが、副生塩にはナトリウムのほかにカリウムがある程度含まれており、副生塩を用いて製造した次亜塩素酸ナトリウムにはカリウムが含まれるためにソーダ工業の通常の製品としては流通できない。そこで、エコ次亜塩素酸ナトリウムと称し、下水、排水処理の処理水殺菌等に用いることを想定してい

* 平成 23 年 5 月 31 日受付

** 資源循環・環境グループ

る。以下「エコ次亜」と略称する。

2. 副生塩の発生量

我が国における一般廃棄物の排出量は年間約4,625万トン、そのうち可燃ごみの焼却量は約3,452万トン、処理残渣の焼却を含むと約3,599万トン(平成21年度実績)となっており、最終処分される焼却残渣が約360万トン発生している。湿式洗煙で下水道放流される塩類(約20%)を除いて、これら焼却残渣に含まれる塩類の量(NaCl換算)は年間約18万トンと推定され、1日当たり約500トンの塩類が埋め立て処分されていることになる。これらの塩類の発生は、廃棄物中の塩素(例えば、塩化ビニールや厨芥に含まれる塩など)に由来するものであり、焼却灰(主灰)や飛灰、或いは溶融飛灰または湿式洗煙や二段バグフィルタの後段の酸性ガス除去専用の装置から脱塩残渣として排出されている。

ごみ焼却に伴う塩の物質収支を推定すると図-1のようになる。なお、塩の物質収支は以下の条件下で推定した。

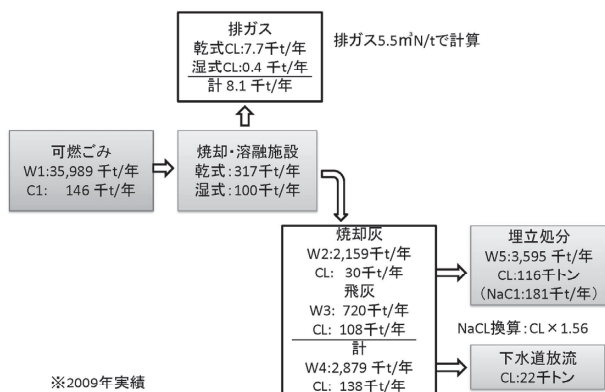


図1 ごみ焼却に伴う塩の物質収支

(1) 可燃ごみ焼却量

可燃ごみ焼却量 35,989 千 t/年(環境省公表値)を使用した。また、湿式洗煙施設の年間焼却量はごみ焼却施設台帳より70施設6,587千t(19.1%)であり、ここでは20%を使用した。

(2) 排ガス排出量の割合

乾式処理80%、湿式処理20%と想定し、以下のよう推計した。

- ・乾式：35,989 千 t/年 $\times 0.8 \times 5.5 \text{ 千 m}^3/\text{t} \times 50 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 35.5/36.5 \div 7.7 \text{ 千 t/年}$
- ・湿式：35,989 千 t/年 $\times 0.2 \times 5.5 \text{ 千 m}^3/\text{t} \times 10 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 35.5/36.5 \div 0.4 \text{ 千 t/年}$

(3) 消石灰吹き込み量

消石灰吹き込み量は日環センター精密機能検査全国平均値(H14~16年度108施設)ごみ1トン当

たり8.8kgを使用した。

(4) 焼却灰、飛灰の発生量(焼却灰6%、飛灰2%)

ごみ処理施設整備の計画・設計要領(改訂版)に準拠し、ごみ質の灰分から算定した(灰分の90%が焼却灰、残りの2倍量が消石灰による飛灰と設定した。灰分は日環センター調査の全国平均値(H8~17年度)6.7%から算定し、焼却灰6%、飛灰2%($6.7 \times 0.1 \times 3$)計8%とした。

なお、乾灰8%に水分25%を見込むと10.7%、焼却残渣実績10.0%とほぼ整合する。

また、日環センター調査では可燃物(44.5%)中の塩素は0.45%となっており、消石灰吹き込み量8.8kgから算定する飛灰量(1.7%)ともほぼ整合する。

(5) 焼却灰、飛灰の塩素含有量

ばいじん処理マニュアルの値で、ごみ処理施設整備・設計要領にも紹介されている焼却灰1.4%、飛灰15.0%を用いた。なお、この推定値からごみ中の塩素は揮発性塩素0.32%(飛灰+排ガス)非揮発性塩素0.08%(焼却残渣)全塩素0.40%と算定される。

(6) その他

最終処分場で焼却残渣中の塩分はNaClとKClの混合塩(副生塩)として発生するが、ここでは塩素をNaCl換算(1.65倍)した。この数値は塩の発生量(下水道放流分を含む)で、埋立て処分される量は下水道放流34千t/年を差し引き181千t/年となる。また、焼却残渣中の塩分濃度の平均は、乾灰で7.5%(塩素4.8%)湿灰(水分25%)で5.6%(塩素3.6%)程度と予測される。

3. 副生塩の利用用途

(1) 一般廃棄物処理処分施設からの発生源

一般廃棄物処理施設の副生塩の発生源は焼却炉湿式排ガス、焼却炉・溶融炉乾式脱塩処理飛灰、最終処分場浸出水である。

- 1 焼却炉湿式排ガス処理：洗煙排水処理過程で発生した乾燥塩
- ② 焼却炉・溶融炉乾式脱塩処理：重曹を使用した2段バクフィルターからの飛灰
- 2 終処分場浸出水：浸出水処理における脱塩処理過程で発生した乾燥塩
- ④ 焼却灰・廃棄物洗浄排水：洗浄排水処理における脱塩処理過程で発生した乾燥塩

(2) 副生塩の化学分析

副生塩5種類(浸出水脱塩濃縮水、焼却炉湿式洗煙排水濃縮塩)について組成分析を行った。

今回分析した副生塩の発生源は以下の通り

YT：浸出水脱塩濃縮水、浸出水処理方式は前処理

+ RO

SD: 浸出水脱塩濃縮水, 浸出水処理方式は RO
 YS: 浸出水脱塩濃縮水, 浸出水処理方式は RO
 HM: 焼却施設乾式ナトリウムによる排ガス処理飛灰

MK: 焼却炉湿式排ガス処理回収塩
 写真-1 にサンプル写真, 表-1 に化学分析結果を示した。

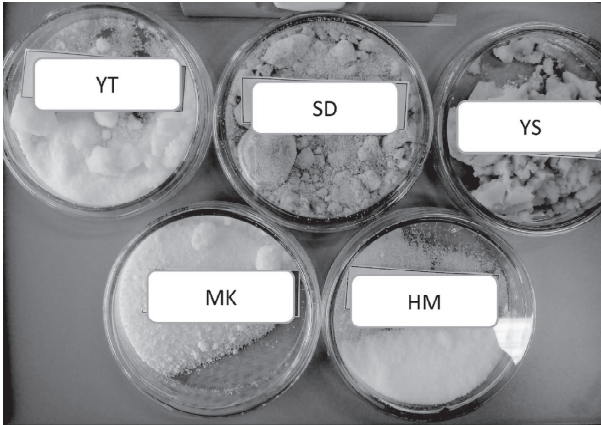


写真1 化学分析に用いた副生塩

表1 副生塩の化学分析結果

項目	①YT	②SD	③YS	④HM	⑤MK	試験方法
水分 wt%	4.9	0.9	10.2	0.9	1.2	-----
Ca	257 mg/kg	9.2 wt%	6.1 wt%	244 mg/kg	0.39 wt%	標準添加
Mg	51 mg/kg	43 mg/kg	654 mg/kg	5 mg/kg 以下	12 mg/kg	- ICP 発光分析法
Na	25.8 wt%	17.4 wt%	18.4 wt%	40.5 wt%	39.2 wt%	
K	19.3 wt%	17.3 wt%	12.1 wt%	206 mg/kg	533 mg/kg	
Mn	2 mg/kg 以下	4 mg/kg	2 mg/kg	2 mg/kg 以下	2 mg/kg 以下	
Al	2 mg/kg	53 mg/kg	7 mg/kg	2 mg/kg 以下	5 mg/kg	
Si	23 mg/kg	22 mg/kg	6 mg/kg	5 mg/kg 以下	9 mg/kg	
I	5 mg/kg	30 mg/kg	9 mg/kg	5 mg/kg 以下	132 mg/kg	
Cl	55.3 wt%	54.7 wt%	47.0 wt%	60.4 wt%	51.9 wt%	自動滴定
SO4 2-	6.0 g/kg	0.96 g/kg	16 g/kg	0.42 g/kg	99 g/kg	イオンクロマト法
NO3 -	1.3 g/kg	0.05 g/kg 以下	1.2 g/kg	0.05 g/kg 以下	0.22 g/kg	
Hg	<0.01 mg/kg	<0.01 mg/kg	<0.01 mg/kg	<0.01 mg/kg	<0.01 mg/kg	還元気化亜アマルガム - 非分散二光束式冷原子吸光法

(分析値はウェットベース)

(3) 副生塩利用用途

表-1 からリサイクル用途の検討を行った。リサイクル用途として、現時点では凍結防止剤, エコアルカリ製造中和剤・BDF 触媒利用, エコ次亜塩素酸ナトリウム製造滅菌剤利用, (副生塩中にカリウムとナトリウムが混在しておりカリウムの分離が現時点で困難であるためカリウムとナトリウムが混在しているが中和剤, 滅菌剤としては使用しづらいかえない。) アルミ精錬フラックス材, および除草剤等が可能である。焼却炉や最終処分場は全国に分散立地しているため, 1 箇所あたりの発生量は少ない。そこで一つの考え方として地域別に副生塩

集中処理センターを設置する方法がある。図-2 に副生塩発生源と集中処理センターおよび利用用途のイメージを示した。

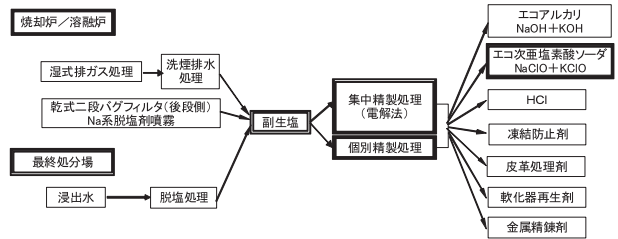


図2 廃棄物処理プロセスより発生する副生塩と再利用イメージ

4. 副生塩を用いた電解法によるエコ次亜生成実験

電解法によるエコ次亜の製造法には、無隔膜法と隔膜法がある。各々の方法による次亜生成の原理図を図-3a,b に示す。また、両法の特性の比較表を表-2 に示す。無隔膜法は副生塩を溶解した電解水の精製度が低くても適用できるが、隔膜法はカルシウムやマグネシウム等を $\mu\text{g/L}$ 程度まで除去精製することが望まれる高度な精製が必要とされる。しかし、隔膜法は精製次亜濃度・純度がともに高く、電流効率が高い等の特性を持っており、製造したエコ次亜の運搬, 再利用等により有利な条件の製品が得られる。

表2 無隔膜法と隔膜法比較

項目	無隔膜法	隔膜法
使用隔膜	—	イオン交換膜
最適電解槽濃度	3%程度	25~30%
生成次亜濃度	1%以下	5%以上
次亜純度	低	高
電流効率	中	高
電解水精製	中程度	高度精製要

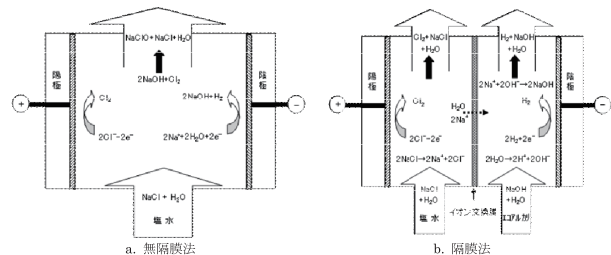


図3 電解次亜生成法原理図

(1) 実験の目的

本実験は焼却場や処分場から発生する副生塩(濃縮塩水を含む)からエコ次亜を生成し、下水道など放流水の消毒用薬剤として再利用する目的で実施するものである。

海水の無隔膜電解法（無隔膜法と呼ぶ）による次亜生成装置は船舶関係では多くの実績があり、下水処理場では小樽市で実施されている。また、この装置は浄水場やプールでも、食塩を溶解して次亜を生成し消毒用に使用されており、技術的には確立している。しかし、浸出水からの副生塩についてはラボテストしか行われていない。そのため継続して運転するための問題把握がなされていないことや、生成次亜の濃度が低い欠点がある。

隔膜電解法（隔膜法と呼ぶ）はソーダ会社が食塩から苛性ソーダや塩素を製造する技術である。隔膜に使用するイオン交換膜は劣化し易く高価な製品のため、不純物を十分に除去しないと使用できない。しかし、高濃度エコ次亜が生成されるため市販次亜の代替として利用できる。そのため、副生塩のリサイクルをより推進できるシステムとして期待される。

今回の実験は無隔膜法では電極のスケールに着目し、カルシウム濃度と継続時間を解明することとした。隔膜法ではイオン交換膜の劣化に着目し、長期的な高濃度エコ次亜生成室内実験を行った。実験はダイソーエンジニアリング(株)の試験装置を用いた。対象塩はYT、SDの浸出水からの副生塩と、MK洗煙排水からの副生塩で実施した。

(2) 実験条件

実験は化学分析を行った副生塩を用いて実施した。

1) 無隔膜電解実験

表-3に無隔膜電解実験の実験条件を示した。塩水濃度は3%としカルシウム濃度を変動させ、カルシウム濃度の影響を検討する。結晶発生による効率低下や電圧の上昇が予想されるので、カルシウムの存在量による影響を確認する。結晶発生については、量的にも確認する。また、酸洗浄の実験を行う。

表3 無隔膜電解実験条件

RUN	使用副生塩	塩水濃度	Ca含有量	連続運転	使用塩量
1	YT浸出水副生塩	3%	20mg/kg	2週間	55kg
2	YT浸出水副生塩	3%	200mg/kg	2週間	55kg
3	YT浸出水副生塩	3%	2,000mg/kg	2週間	55kg
4	SD 浸出水副生塩	3%	20,000mg/kg	2週間	55kg
5	YT浸出水副生塩	3%	20mg/kg	3月間	710kg

2) 隔膜電解実験

表-4に隔膜電解実験の実験条件を示した。

(3) データの採取

データの採取は 整流器出力電流、整流器出力電圧、電解電圧（+-電極の電圧差）については毎日、次亜塩素酸ソーダ生成量（濃度分析及び生成液量測定より）については週2回採取した。

表4 隔膜電解実験条件

RUN	使用副生塩	塩水濃度	Ca濃度	連続運転	使用塩量
6	YT浸出水副生塩	26%	200mg/kg	1ヶ月間	30kg
7	YT浸出水副生塩	26%	2,000mg/kg	1ヶ月間	30kg
8	YT浸出水副生塩	26%	200mg/kg	3ヶ月間	90kg
9	MK洗煙副生塩	26%	200mg/kg	1ヶ月間	90kg
10	YT洗煙副生塩	26%	10mg/kg	3ヶ月間	90kg
11	MK洗煙副生塩	26%	200mg/kg	3ヶ月間	90kg
12	MK洗煙副生塩	26%	4mg/kg	3ヶ月間	90kg

(4) 実験フロー

電解実験のフロー及び条件を図-4～6に示した。電解槽の面積は1dm²で電流は直流15Aで実施した。また電解槽内の供給流量は無隔膜法で3m/hr、隔膜法で1m/hrを標準に実施した。

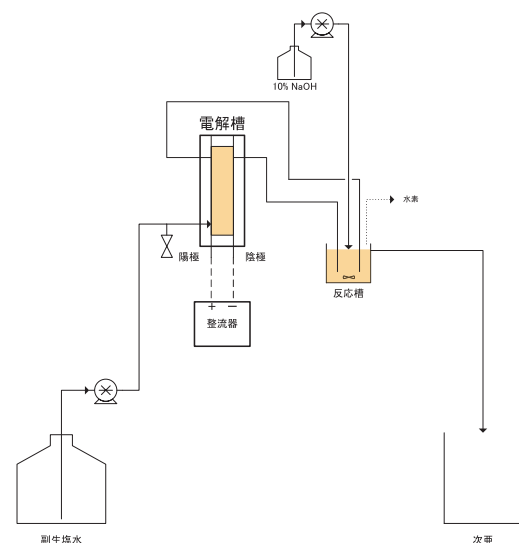


図4 無隔膜電解フローシート

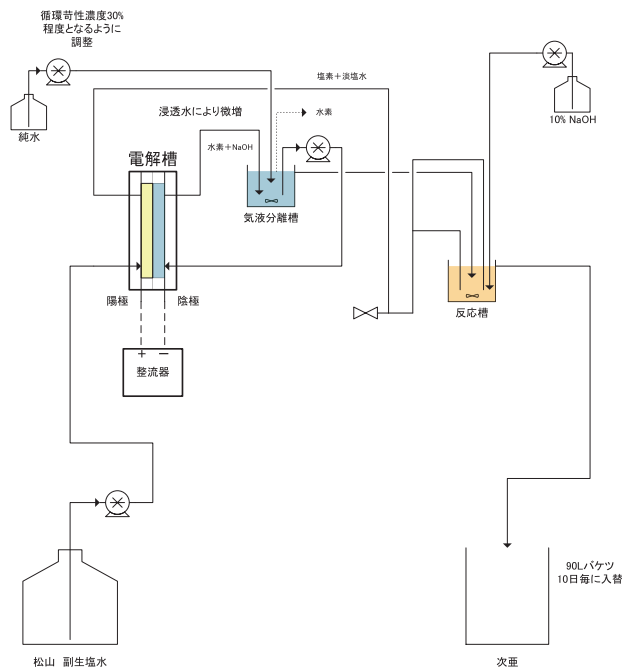


図5 隔膜電解槽フローシート (YT 浸出水)

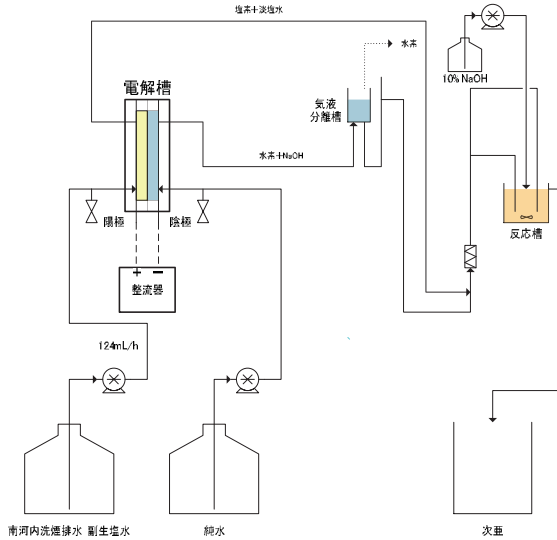


図6 隔膜電解槽 (MK)

(5) 実験結果

無隔膜法及び隔膜法によるエコ次亜生成実験の結果を表-5に示す。

表5 エコ次亜生成実験結果

RUN	副生塩	塩水濃度 (wt %)	設定 Ca 濃度 (mg/kg)	Ca 濃度測定値 (mg/kg)	有効塩素濃度 (mg/kg)	電圧 (V)	運転状況
1	YT 浸出水副生塩	3	20	20	5,200~5,500	4.1~4.4	12日運転※
2	YT 浸出水副生塩	3	200	182	5,800~6,200	4.3~7.0	212時間停止※※
3	YT 浸出水副生塩	3	2,000	2,100	6,500	4.7~7.0	28時間停止※※
4	SD 浸出水副生塩	6.4	5,600	5,600	-	4.7~7.0	4時間停止※※
5	YT 浸出水副生塩	3	20	29~38	4,700~6,000	4.3~5.0	2000時間以上※
6	YT 浸出水副生塩	26	200	43	34,000~52,000	4.6~5.29	1カ月※
7	YT 浸出水副生塩	26	2,000	54	64,000	4.0~7.0	100時間※
8	YT 浸出水副生塩	26	200	12	39,000~87,000	-	1,723時間停止※※
9	MK 洗煙排水副生塩 (溶解のみ)	26	-	187	-	-	715時間停止※※
10	MK 洗煙排水副生塩 (凝沈処理)	26	-	7~9.9	-	3.6~3.8	896時間停止※※
11	MK 洗煙排水副生塩 (キレート)	26	-	1.5	38,000~43,000	3.9~4.4	910時間停止※※
12	MK 洗煙排水副生塩 (溶解のみ)	26	-	443	28,000~44,000	4.7~5.7	511時間停止※※

※計画的停止、※※電圧上昇による停止

1) 無隔膜電解実験

YTの副生塩 RUN-1, RUN-5 が長期継続運転でき、カルシウム添加の RUN-2, RUN-3 は電圧上昇のため比較的短時間で運転停止となったが RUN-5 は120日以上運転できた。SDの副生塩 RUN-4 は短時間(4h)で電圧上昇し、電解槽内にスケール発生が生じ通水できない状況となった。無隔膜法でのエコ次亜の生成濃度は4,200~6,500mg/L(有効塩素)であった。

2) 隔膜法電解実験

隔膜法ではYTの副生塩 RUN-6, RUN-8 が長期継続運転でき、カルシウム添加の RUN-7 は電圧上昇のため4日間(100h)で運転停止となった(RUN-8は72日間運転)。MK洗煙排水の副生塩については、前半の実験でそのまま溶解(RUN-9)、凝集沈殿処理(RUN-10)及びキレート処理(RUN-11)を行い実施した。いずれも30日(720h)程度以上の継続運転ができた。隔膜法でのエコ次亜の生成濃度は28,000~64,000mg/L(有効塩素)と変動が大きかった。YTの浸出水副生塩の飽和塩水(26%)に塩化カルシウムを添加したが、カルシウム濃度は50mg/kg程度までしか上がらなかった。一方、MKは、飽和塩水では、数百mg/Lまでカルシウム濃度を上げることができた。両者の差は、YT中にカルシウムの不溶性塩を生成する陰イオン(例えば炭酸イオン)がMK塩より多く含まれているものと推定される。なお、硫酸イオンはMK塩のほうが多く含まれるのでカルシウム濃度の制約の原因ではないと考えられる。

3) 電流効率の経緯

YTの浸出水副生塩の無隔膜法、隔膜法及びMK洗煙排水副生塩の電解実験による電解効率の推移を運転経過日数でプロットすると図-7~9のとおりである。

無隔膜電解によるYT塩は電解効率60~70%で40日間穂も安定して推移したことが伺える。また隔膜法ではYT塩は電解効率50~70%で50日間、MK塩では電解効率60~80%で約30間推移しており、変動は隔膜法がやや大きいといえる。ソーダ工業ではカルシウム濃度をppb(μg/L)オーダーまで下げて、電解効率を95~96%程度まで高めているが、副生塩の電解ではこの程度が妥当な効率と考えられる。

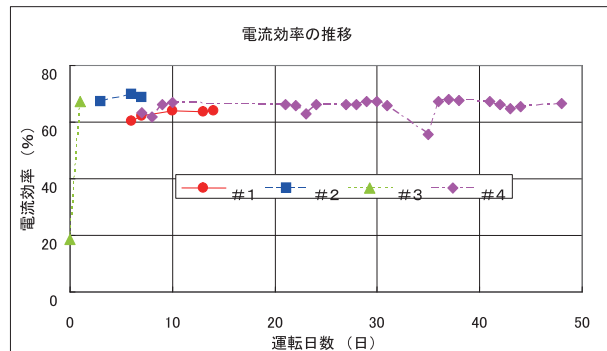


図7 電流効率の推移 (YT無隔膜電解)

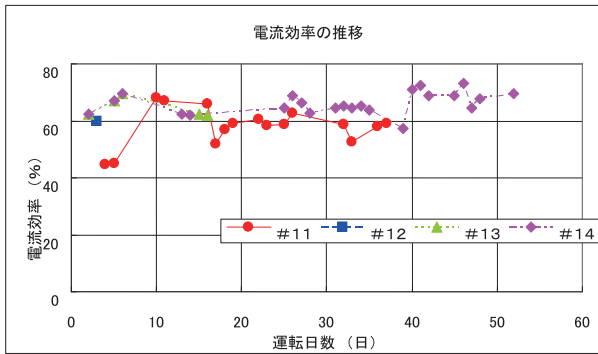


図8 電流効率の推移 (YT 隔膜電解)

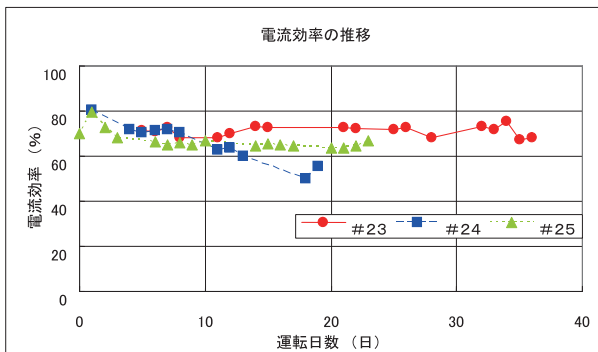


図9 電流効率の推移 (MK 隔膜電解)

4) カルシウムの取支

電解槽供給塩水中のカルシウム濃度および電解槽出エコ次亜中のカルシウム濃度を測定すると、表-6のような値であった。入出でほとんどカルシウム濃度に差はなかった。

表6 電解槽供給および電解槽出のカルシウム濃度の比較

No.	電解槽供給塩水中Ca (mg/kg)	電解槽出エコ次亜中Ca (mg/kg)
4 (YT無隔膜)	34.5	32.8
8 (YT谷隔膜)	11.7	12.3
13 (MK隔膜)	1.3	1.6

5) カルシウム濃度と電圧上昇までの時間の関係

無隔膜法ではカルシウム濃度 40 mg/kg 程度までは問題ないようであるが、200 mg/kg 程度で障害が現れ始め、2,000mg/kg になると大いに現れ、それを超えると処理ができないことが判明した。

隔膜法でMK塩を使用した場合の結果を図-10

に示す。カルシウム濃度 1 mg/kg まではカルシウム濃度と電圧上昇までの時間にほぼ直線関係が見られた。

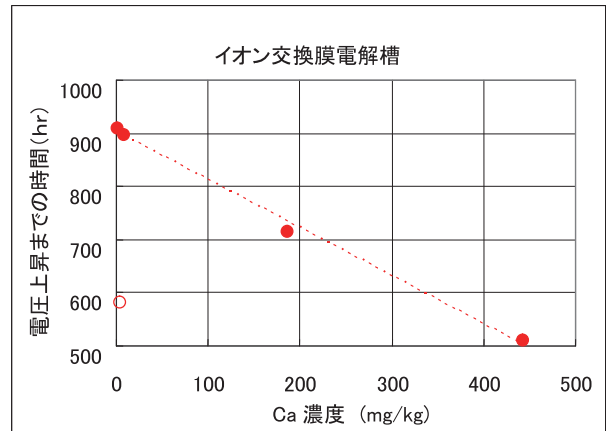


図10 MK塩の電解槽 Ca濃度と電圧上昇の関係

5. まとめ

- (1) 廃棄物処理プロセスより発生する副生塩は、適切な精製処理をすることにより、資源化再利用が可能である。
- (2) 副生塩をエコ次亜に再利用する場合、電解水のカルシウム濃度は、無隔膜法の場合数十 mg/L であれば十分現実的であるが、隔膜法の場合、1.0mg/L よりさらに低いレベルに低下させるための高度な精製が必要である。
- (3) 廃棄物処理施設 1 箇所あたりの副生塩量は少ないため、集中処理以外に同一自治体の下水処理場等でエコ次亜を無隔膜電解法により製造し、放流水殺菌に利用することが考えられる。

本論文は平成 22 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金を用いて研究した成果の一部である。

参考文献

- 1) 平成 16 年度及び平成 17 年度塩類再利用システム研究会研究報告書
- 2) 平成 20 年度塩類再利用システム研究会資料