
令和4年度 博士学位論文

論 題

電気透析法による副生塩リサイクルおよび
難分解性有機物の電気分解に関する研究

重松 幹二 教授指導

福岡大学大学院 工学 研究科

エネルギー・環境システム工学 専攻

学籍番号 TD205503

氏 名 劉 佳星 (リュウ カセイ)

目次

第 1 章 序章	1
第 1 節 研究背景	2
1.1 最終処分場の変遷	2
第 2 節 最終処分技術の課題	7
2.1 埋立ごみ量と埋立てごみの比率	7
2.2 埋立ごみの減少による最終処分場の長期維持管理	8
2.3 焼却施設の排ガス脱塩剤と飛灰安定化剤の影響	9
第 3 節 研究目的	15
3.1 バイポーラ膜による副生塩からのエコ酸、エコアルカリ生成	15
3.2 残留キレートの電気分解処理	15
第 4 節 研究フロー	17
第 2 章 バイポーラ膜電気透析装置による副生塩リサイクル	19
第 1 節 副生塩の発生とリサイクル	20
第 2 節 バイポーラ膜電気透析装置による副生塩のリサイクルに関する研究	23
2.1 バイポーラ膜電気透析装置構造	23
2.2 実験方法	25
2.2.1 前処理	26
2.2.2 実験供試試料	26
2.3 実験結果	27
2.3.1 BPED へ供給する最適塩水濃度の確認	27
2.3.2 乾燥塩を用いた実験	27
2.3.3 濃縮液を用いた実験	29
2.3.4 重曹飛灰を用いた実験	31
2.3.5 塩水の Cl ⁻ 濃度と BPED により生成するエコ酸、エコアルカリの濃度と の関連	32
2.4 結論	33

第 3 章 残留キレート分解に関する研究	35
第 1 節 飛灰安定化剤と有機キレート	36
第 2 節 電気透析装置による残留キレート分解とその要因	39
2.1 電気透析膜による分解実験	40
2.1.1 実験方法	40
2.1.2 実験供試試料	41
2.1.3 電気透析膜法による残留キレート分解基礎実験	41
2.2 ED へ供給する最適稼働条件実験	43
2.2.1 電極液の選定	43
2.2.2 電流値の違いによる残留キレート分解への影響	44
2.2.3 温度の違いによる残留キレート分解への影響	45
2.3 残留キレート濃度別の ED 分解効果確認実験	45
2.4 Pb 再溶出確認実験	47
2.5 残留キレート分解におけるイオン交換膜の役割	49
2.6 結論	50
第 3 節 電気分解による残留キレート分解	51
3.1 実験方法	51
3.2 実験装置	52
3.3 実験供試試料	53
3.4 実験結果	53
3.4.1 電流値を固定、電圧を変動	53
3.4.2 電圧を固定、電流値を変動	56
3.4.3 電気分解によるキレートの分解とその物質収支	59
3.5 電気分解メカニズム	62
第 4 節 電気分解による残留キレート分解効率向上	64
4.1 実験方法	64
4.2 実験結果	65
4.2.1 反応室厚さ 5 mm	65
4.2.2 反応室厚さ 10 mm	66

4.2.2	反応室厚さ 20 mm	67
4.3	イオン交換膜構造を模倣し、電気分解効率向上	69
4.3.1	実験方法	70
4.3.2	実験結果	71
4.4	結論	72
第 4 章	研究結果のまとめと今後の展望	75
第 1 節	バイポーラ膜電気透析装置による副生塩リサイクル	76
第 2 節	残留キレート分解に関する研究	77
第 3 節	今後の展望	78
謝辞	80
資料編	81

第 1 章 序章

第1章 序章

日本の廃棄物管理の基本原則は廃棄物の発生抑制、資源化に努め、排出された廃棄物を焼却等中間処理により減容化、無害化したのち、残渣を埋立処分することにある。これは国土が狭く最終処分場用地の確保が極めて困難であるという国土事情に起因している。このため一般廃棄物については世界に先駆けて焼却炉を導入し、世界屈指の焼却大国となった。一方で、最終処分場技術については、焼却炉普及率が50%以下であった1960年代に開発された埋立地をバイオリアクターとして活用する「準好気性埋立」が中心となり、焼却炉普及後は焼却残渣を中心とした埋立技術や「被覆型処分場（クローズドシステム処分場）」などが開発普及してきた。その他、筆者が知るところ世界で唯一の海面処分場（水面を残したままの廃棄物の埋立）の存在、あるいは埋立終了後、キャッピング規定がないことなど国際的にも例を見ない独自の技術を有している。このような背景下、焼却技術のさらなる高度化により、日本の最終処分場は様々な課題が顕在化してきた。これらの課題を整理し、研究の背景と研究フローおよび研究構成について説明する。

第1節 研究背景

1.1 最終処分技術の変遷

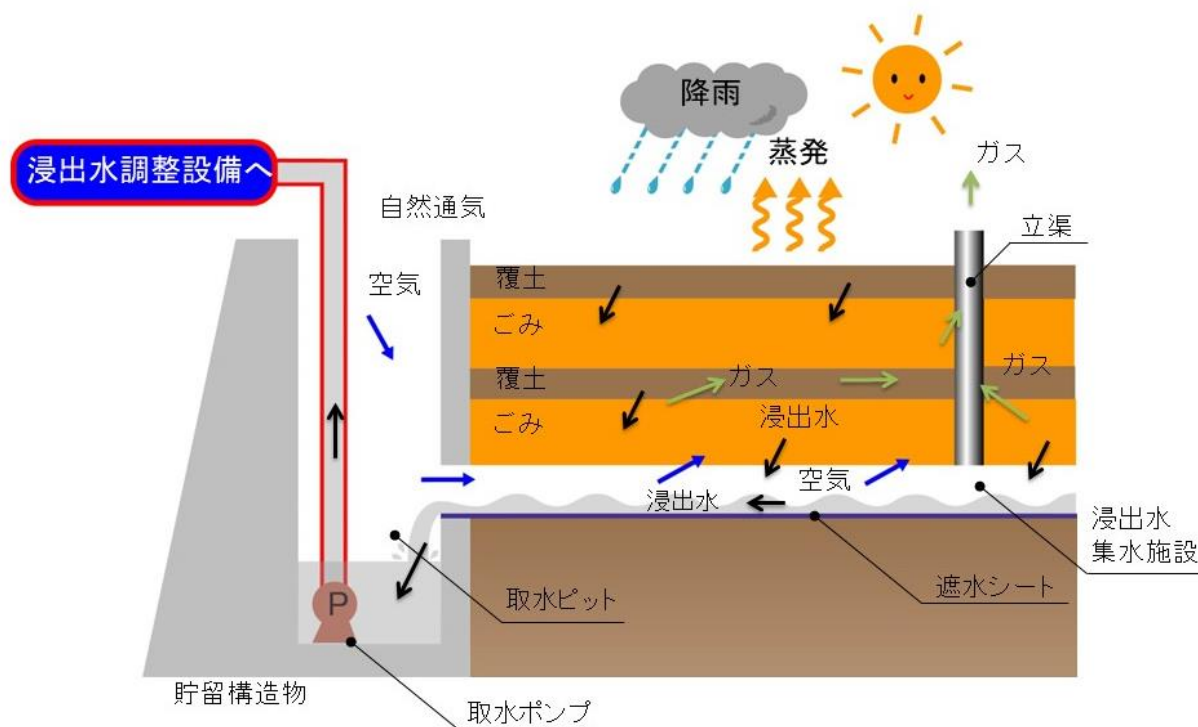
国土が狭く最終処分場の確保が困難な日本においては、ごみの減量化、資源化に努め、焼却等中間処理により減容化、無害化を図り、残渣を埋立処分することを廃棄物管理の基本としている。廃棄物が急激に増加し始めた、日本の高度経済成長期から現在にいたる最終処分技術の変遷を説明する。

(1) 1960年代

日本の高度経済成長が始まり、都市部のごみ量が急増したが、多くの自治体が全量埋立で大都市では最終処分場不足が深刻となり海面に処分場を求めたり、焼却炉が導入され始めた。埋立技術は確立されておらず、オープンダンプに近しい状況、悪臭、そ族・昆虫・カラス問題、高濃度有機物浸出水による水質汚濁などが問題となった。

(2) 1970年代

廃棄物処理法が制定され、最終処分場の技術基準として構造基準、維持管理基準が制定された。これにより覆土や浸出水処理施設の設置が義務づけされた。一般廃棄物最終処分場には原則 25%の補助金が交付されるようになり、日本初の「廃棄物最終処分場指針解説」が発行された。また福岡大学の花嶋正孝教授により、準好気性埋立構造の概念が確立された。焼却率は 50%程度で浸出水やガス濃度は低減化傾向にあるものの水質汚濁や悪臭問題は依然として大きな社会問題であった。浸出水処理の対象水質項目は BOD、COD、T-N であり、窒素による農業被害（成長過多による青立ち現象）対策が水質管理上の課題となった。このような中で準好気性埋立は埋立ごみや浸出水の早期安定化技術として日本の埋立技術の中心としての位置付けが確立された。一方で最終処分場不足はますます深刻になり都市部においてはフェニックス計画に代表される海面処分場の建設が増加した。図 1-1 に準好気性埋立の概念図、図 1-2 に埋立構造分類図を示した。

図 1-1 準好気性埋立概念図¹⁾

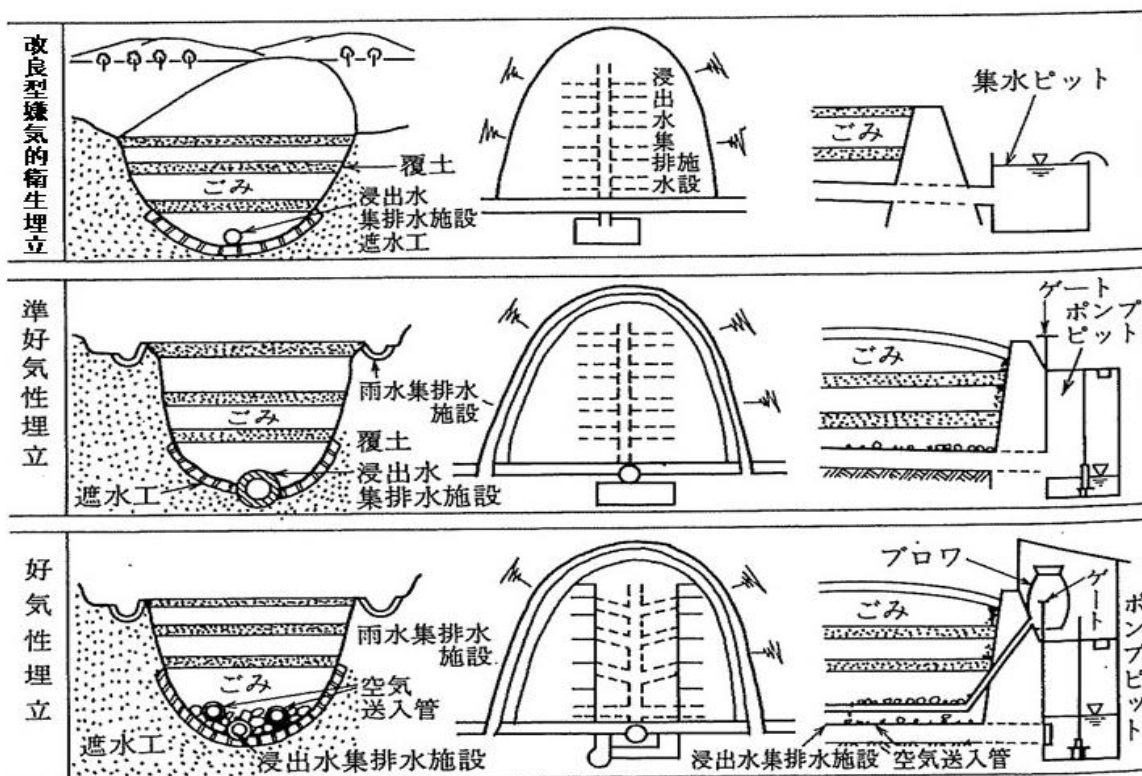


図 1-2 埋立構造分類図²⁾

(3) 1980 年代

焼却炉の普及が著しく、焼却率は 90% に達した。それに伴い浸出水中の BOD、COD、T-N 濃度は急激に低減化し、反面、浸出水中のカルシウムイオンによる機器スケーリングや塩素イオンによる水処理障害あるいは農業被害等、高濃度無機塩類問題が顕在化してきた。最終処分場には遮水工が敷設されはじめ、塩類対策技術が開発された。このような背景下「廃棄物最終処分場指針解説」が改訂された。1980 年代は最終処分場の確保と共にそれまで埋立技術の基本であった準好気性埋立から埋立ごみ質の変化に伴う新しい埋立技術の開発黎明期ともいえる。

(4) 1990 年代

可燃ごみの焼却率はほぼ 100% となり、一般廃棄物最終処分場の埋立ごみ質はほぼ現在の水準となり飛灰の溶融処理が実施され始めた。遮水工破損による地下水汚染懸念等が社会問題となり 1998 年に構造基準・維持管理基準の基準強化が行われ二重遮水工が義

務付けられた。さらに廃止基準が制定された。このような背景下、被覆型最終処分場（クローズドシステム処分場）第1号施設が建設された。写真1-1に日本初の被覆型最終処分場（長野県山形村）の事例を示した。また補助金制度から交付金制度に変わり「最終処分場性能指針」が定められた。



写真1-1 日本初の被覆型最終処分場³⁾

(5) 2000年代

2000年に「廃棄物最終処分場指針解説」に課わり「最終処分場整備に係る計画、設計要領」が発行された。最終処分量が急減し、最終処分場規模が小規模化するようになり、被覆型最終処分場の建設事例が急増した。さらに浸出水処理へ脱塩処理設備を導入する



写真1-2-脱塩処理に伴い発生した副生塩⁴⁾

ところが増加した。写真1-2に浸出水脱塩処理に伴い発生した副生塩写真を示した。浸出水処理対象項目は低濃度のBOD、COD、T-N、SS、カルシウムイオン、塩素イオンが中心となった。

(6) 2010年以降

1998年に廃止基準が制定されたことから維持管理の重要性が高まり、2010年には「最終処分場整備に係る計画、設計要領」が「最終処分場整備に係る計画・設計・管理要領」

に改訂された。一方で浸出水の脱塩処理に伴い発生する副生塩の適正処分、資源化の必要性が高まり、副生塩から無隔膜電解法により次亜塩素酸ナトリウムを生成し、排水の消毒剤として利用する技術が開発され、2018年愛媛県松山市において世界で初めて、実用化された。（写真1-3参照）なお浸出水中にはカリウム（K）も含まれ、生成した次亜塩素酸ナトリウムには次亜塩素酸カリウムも含まれるため、市販の次亜塩素酸ナトリウムとして流通できないため、「エコ次亜」と称している。消毒効果は市販次亜と同等である。



写真 1-3 愛媛県松山市におけるエコ次亜生成装置⁵⁾

第2節 最終処分技術の課題

2.1 埋立ごみ量と埋立てごみの比率

日本は循環型社会形成推進基本計画に基づき、1990年の埋立処分量、一般廃棄物、産業廃棄物合わせて1億1000万トンを目録年である2010年には75%以上減の2600万トンに減少させた。その要因は官民挙げての発生抑制、資源化努力の賜物であるが、一方で資源化や焼却技術の向上が挙げられる。図1-3に一般廃棄物の処理処分内訳の変遷を、図1-4に埋立物の変遷を示した。焼却率の向上、自治体の資源化施設の導入により不燃ごみや粗大ごみの可燃、不燃、資源物への徹底した選別により直接埋立の比率が極端に減少し、焼却残渣が主体となった。これらのことから埋立管理や浸出水管理に影響が出てくることは容易に推察される。

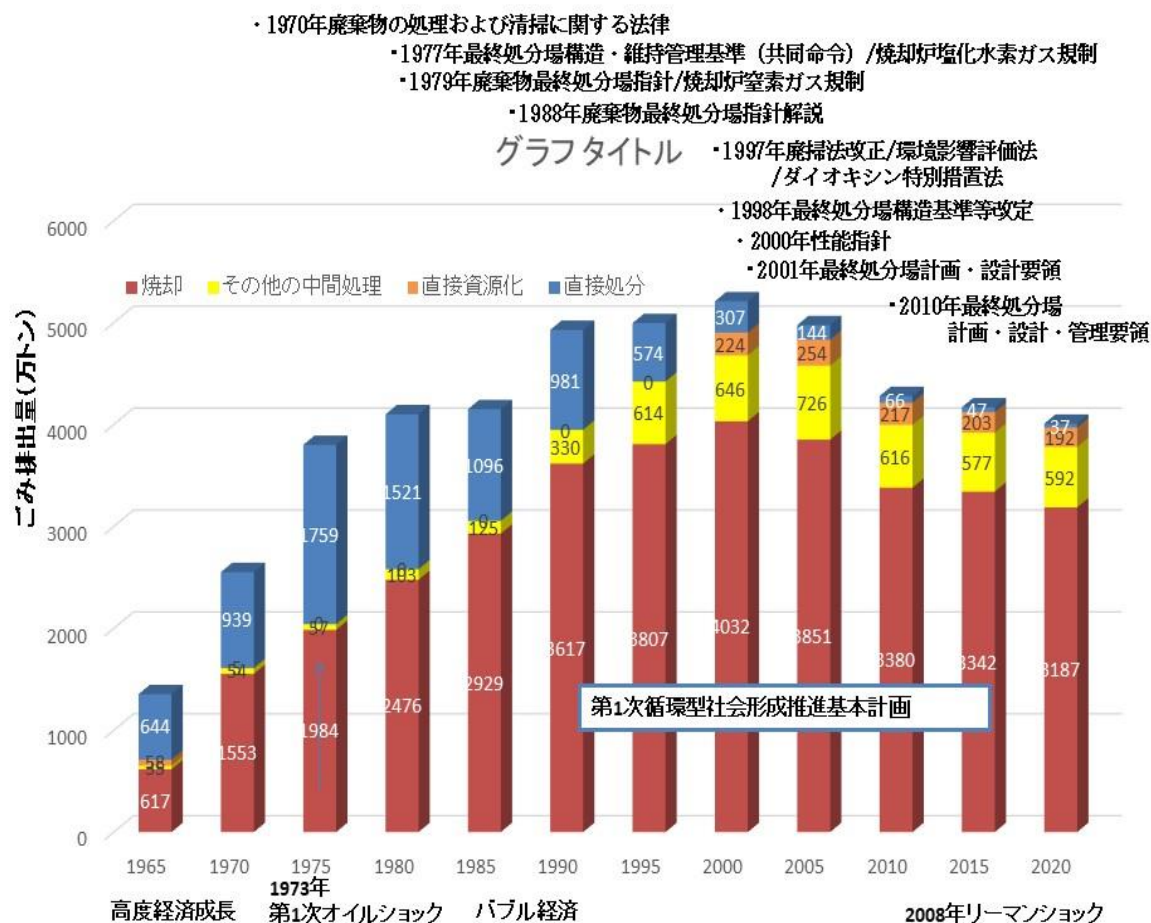


図1-3 一般廃棄物処理処分の変遷 6)、7)を合成

2.2 埋立ごみの減少による最終処分場の長期維持管理⁶⁾

(1) 循環型社会の進展

循環型社会形成推進基本計画において最終処分量を削減するために具体的な数値目標が掲げられた。それは1990年の一般廃棄物、産業廃棄物を併せた最終処分量は11,000万トンであったが、これを2010年を目標に75%減の2,800万トンに減量化するというものであり、全体目標は達成された。そのなかで一般廃棄物については1990年に1681万トン(100%)埋立処分していたものを計画目標年の、2010年には484万トン(28.8%)とほぼ達成した。その後も減量化の取り組みは進み、2019年には380万トン(22.6%)まで減量化された。この数年の減少率は1%台であり、ほぼ安定化している。減量化要因として3Rの推進による処理対象廃棄物の減量化とともに、焼却高度化による焼却残渣の減量化、リサイクルセンター設置による不燃ごみ、粗大ごみの選別、資源化等が挙げられる。今後は日本の人口減少によるごみ量の減少や焼却残渣の資源化等により、微減状態が続くと推定される。

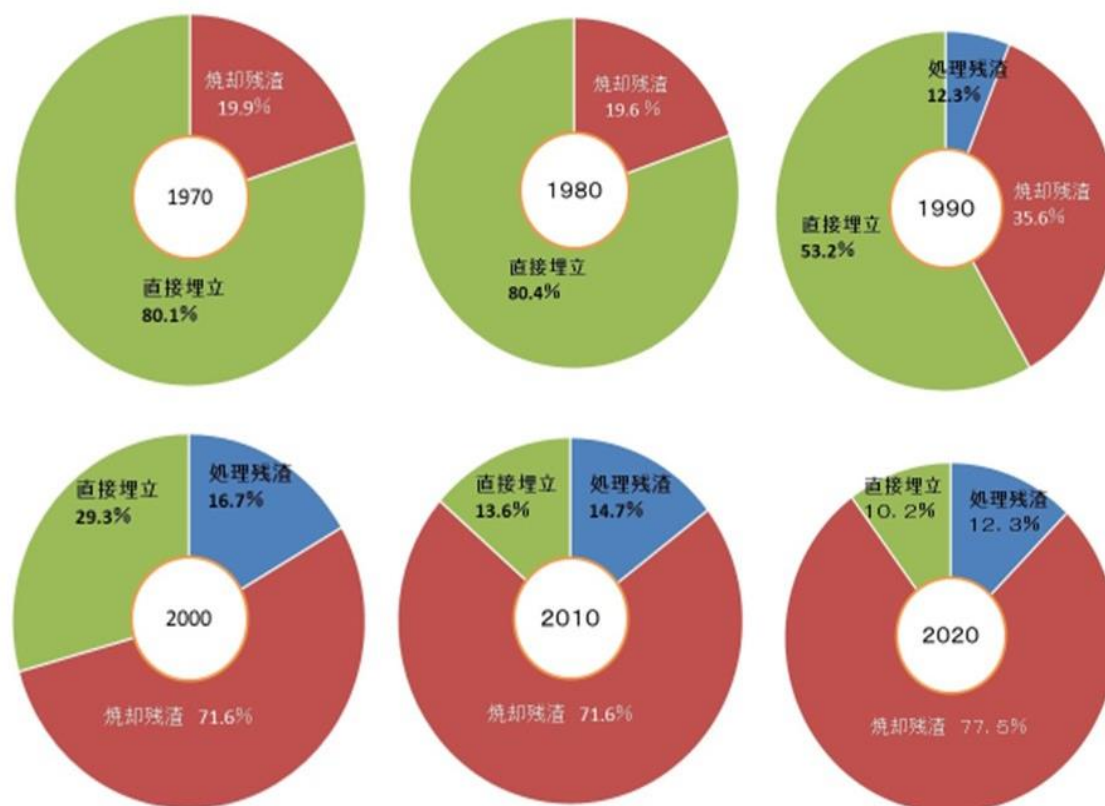


図 1-4 一般廃棄物埋立比率 (2022) ⁸⁾

(2)長期維持管理

ごみの減量化、減容化に効果の高い焼却等中間処理の普及により、埋立処分量は大幅に減少した。これに伴い、新規の最終処分場規模は小さくなりつつある。一般的に最終処分場は15年間の埋立に必要な容量を想定して建設される。しかし、最終処分場を建設する自治体は新規建設が困難な状況を鑑み、埋立容量に余裕をもたせることが多い。それは昨今の災害発生に備え、災害廃棄物の受け入れを想定したり、即日覆土等、覆土容量に余裕を見込むことにより対処されている。このことにより埋立期間は計画埋立期間の15年間を大きく超えて埋立される。埋立が終了しても、廃止までの維持管理が必要となるので、使用期間は数十年に及ぶことになる。

2.3 焼却施設の排ガス脱塩剤と飛灰安定化剤の影響

近年の最終処分場は中間処理施設の高度化により、埋立物の大半が焼却残渣と破碎不燃残渣で占められている。このため埋立ごみ中の有機分は少なく、安定化は早く、廃止も早いと考えられがちであるが、中間処理施設で用いられる薬剤や排ガス処理副産物である塩類の形態により、埋立地の安定化が遅れ、それに伴い廃止も遅れる傾向にある。これを検証するために脱塩剤の異なる2種類の飛灰（高反応石灰、重曹）に飛灰安定化剤（キレート剤、無機リン系薬剤）を添加し、模擬埋立実験を行った。実験条件は飛灰と主灰の重量比3:5で、キレートは飛灰重量比5%、無機リン系は7%を添加し、内径300mm、有効高1,000mmの塩ビ製模擬埋立層に910kg/槽充填し、人工散水（2.2L/週）を行った⁸⁾。水質経日変化を図1-5に示した。

(1)脱塩剤と塩の形態

焼却残渣の埋立てを行う場合、最大の課題は塩類である。塩類は排ガス処理工程において、HClガス対策としてHClガスと脱塩剤を反応させ、飛灰として回収し、埋立処分される。

以下に脱塩剤に高反応石灰、炭酸水素ナトリウム（以下、重曹）および水酸化ナトリウムを用いた場合の反応式を示した。水酸化ナトリウムを用いる湿式は洗煙排水として下水道に放流されるため、埋立地には入らない。

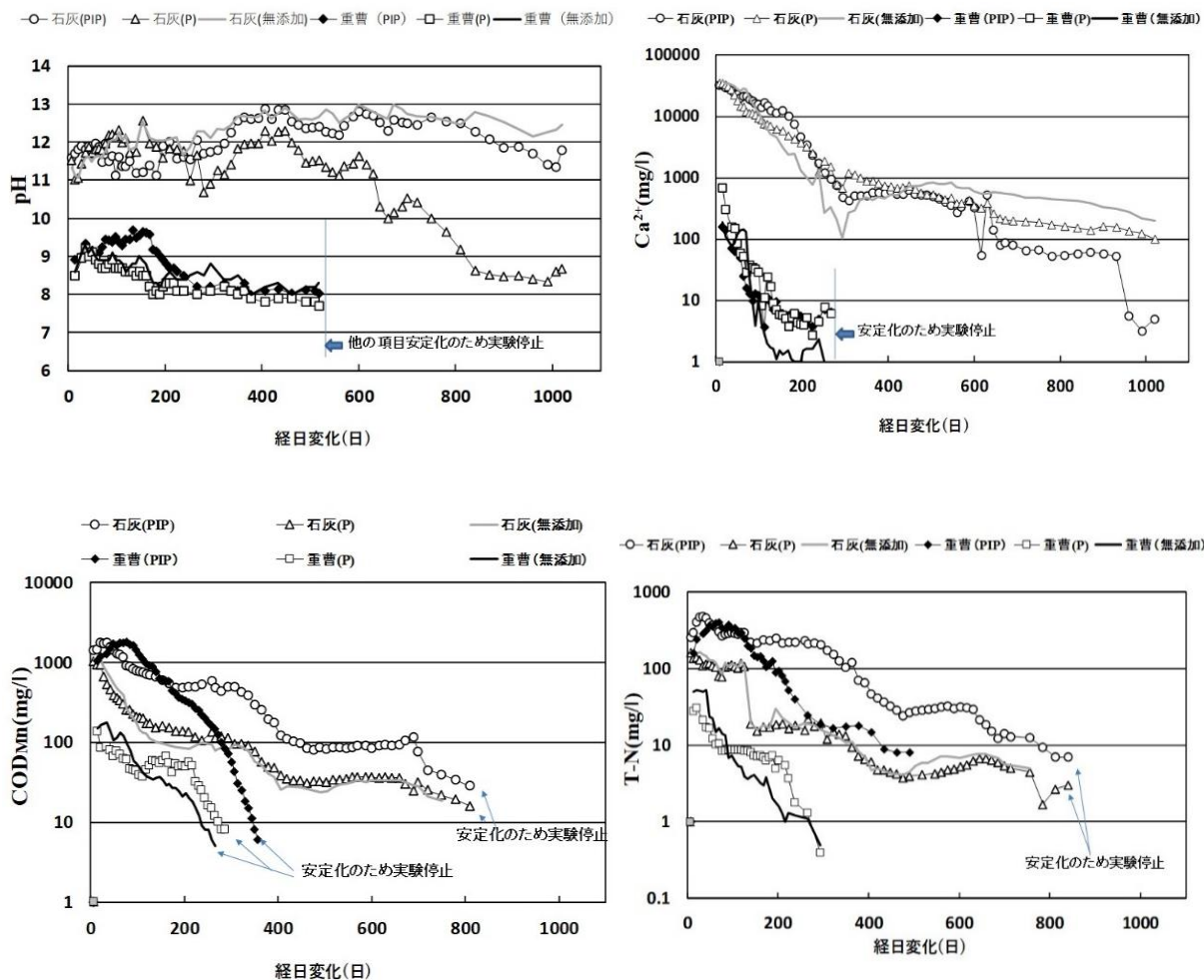


図 1-5 脱塩剤、飛灰安定化剤の違いによる浸出水水質⁹⁾

乾式：脱塩剤、高反応石灰 $\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

乾式：脱塩剤、重曹 $2\text{HCl} + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

湿式：脱塩剤、水酸化ナトリウム $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

上記の脱塩方式のうち乾式脱塩剤として、高反応石灰もしくは特号石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) が多用されている。その反応生成物は塩化カルシウム (CaCl_2) である。塩化カルシウムは飛灰として捕集されたのち埋立処分される。埋立処分されると降水により、 Ca^{2+} と Cl^- として保有水中に溶解し、浸出水となる。このうち Ca^{2+} の一部は浸透過程で酸化され、不溶性の炭酸カルシウム (CaCO_3) となり、埋立槽内に不透水層を形成し、降水の浸透を妨げる。 Cl^- は溶解性であるため、降水により速やかに浸出水として埋立地から排出される。しかし、炭酸カルシウムにより形成された不透水層により、浸透を妨げられ、長

期にわたって浸出してくる。

また浸出水中の Ca^{2+} は集水管内へのスケール生成による閉塞問題、浸出水処理過程における機器へのスケール生成防止のために Ca^{2+} 除去プロセスを設置しなければならない。一方、最近、粒径が小さく、 HCl との反応効率が良く、飛灰発生量が少ないことから、脱塩剤に Na 系薬剤の重曹を使用する施設も増えてきた。重曹の反応生成物は塩化ナトリウム (NaCl) であり、埋立処分された後、炭酸カルシウムのような不透水性物質等を形成しないので、高反応石灰に比べ、降水により早く洗い出される。このため洗い出しによる安定化は早い。(図 1-5 の pH 以外の項目参照) さらに図中の pH、 Ca^{2+} の経日変化より、pH 対策の軽減、 Ca^{2+} 除去のためのプロセスも不要もしくは最小化することができる。しかし、重曹の費用が石灰系の 2 倍以上することから使用する施設は少ない。

(2) 飛灰安定化剤の影響

飛灰は特別管理一般廃棄物であるため、重金属等(特に鉛)の不溶化措置を行い、埋立処分することが義務付けられている。不溶化措置として最も多く採用されているのが、有機キレート剤(以下、キレート剤)による不溶化である。しかし最近、キレート剤に含まれる COD や窒素が浸出水水質上昇要因となっている。一般的にキレート剤は飛灰に対して重量比で 3%程度が添加されている。キレート剤は DTC 系と PIP 系の 2 種類が使用されており、その使用比率はそれぞれ、ほぼ 50%である。飛灰安定化剤には無機系薬剤として、リン系、鉄系がある。しかし排ガス処理方式が高反応石灰による脱塩剤が主流であることから、飛灰は高アルカリであり、酸性薬剤である無機系薬剤は添加率が高くなり、コスト増となることから、アルカリ系薬剤であるキレート剤が多用されている。図 1-5 の模擬埋立槽浸出水中の COD と T-N 濃度の経日変化を観るとキレート剤を使用した場合の COD、T-N は無添加槽または無機リン系槽に比べて、高濃度であることがわかる。ここで模擬埋立槽に充填した飛灰、主灰およびキレート剤等飛灰安定化剤の COD と T-N 含有量を図 1-6、図 1-7 に示した。キレート剤に含まれる COD、T-N 源は焼却残渣中の含有量に比べ多く、特に T-N は埋立物中の約 80%を占めることがわかる。これより、キレート剤は浸出水水質上昇原因であり、安定化も遅れることが示唆される。

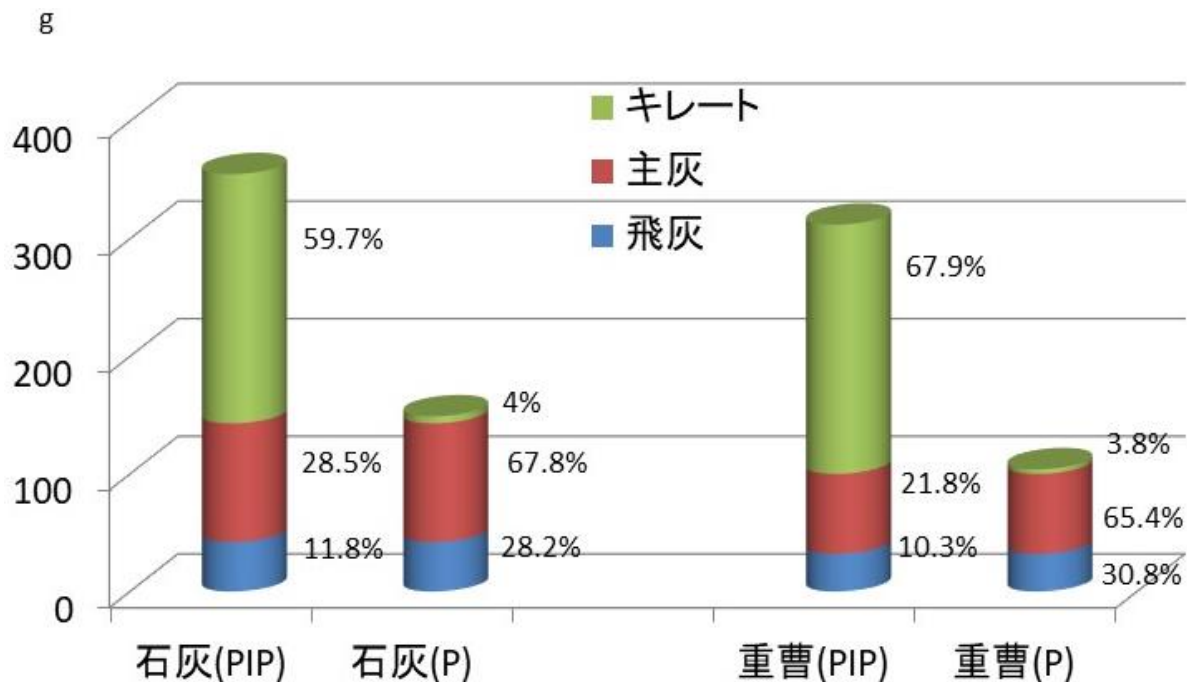


図 1-6 飛灰安定化剤、焼却残渣中の COD 含有量⁹⁾

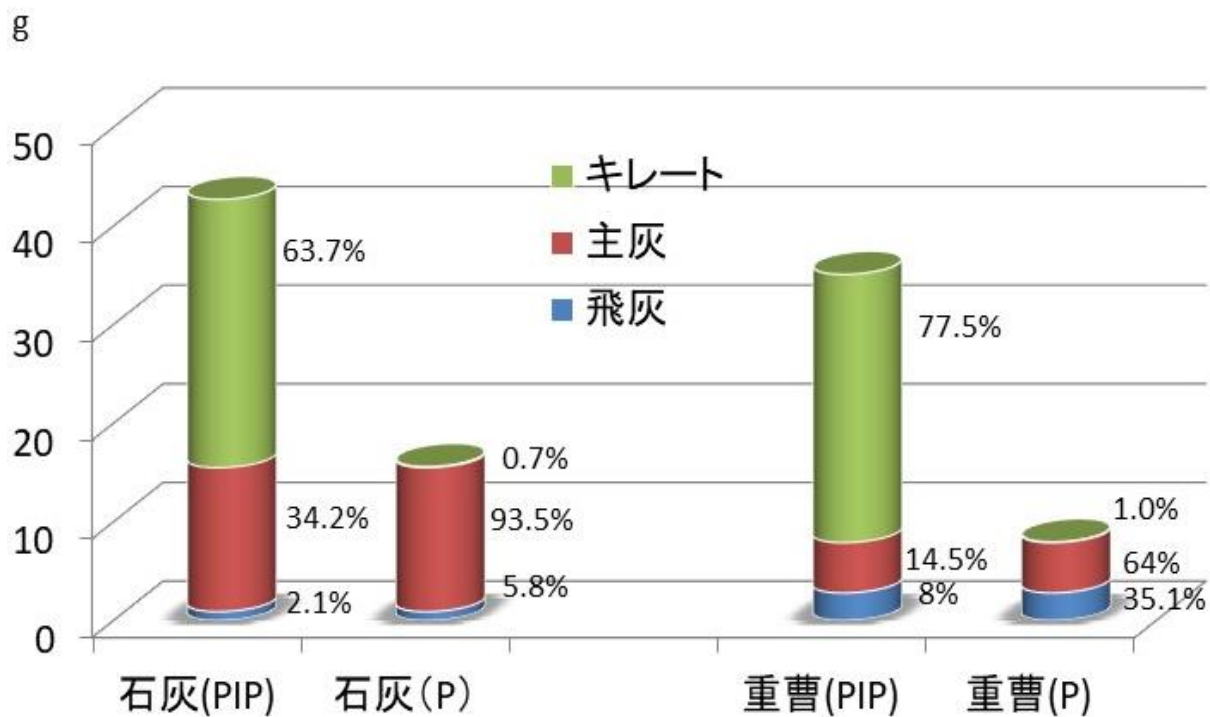


図 1-7 飛灰安定化剤、焼却残渣中の T-N 含有量⁹⁾

(3) 早期安定、廃止

日本の一般廃棄物最終処分場の早期安定化、早期廃止に与える焼却施設の排ガス脱塩方式、飛灰安定化剤の影響は大きい。最終処分場の立場からは脱塩剤はNa系薬剤、飛灰安定化剤は無機リン系を用いることにより、早期に安定化し、廃止も早く行うことができ、経済的な最終処分場運営が可能となる。しかし、焼却施設側においては薬剤費の上昇により経済的な施設運営ができなくなるため、現行システムの変更は難しい状況にある。しかし、薬剤費と最終処分場の維持管理期間の短縮および浸出水処理薬剤の低減効果から薬剤費のトータルコスト試算を行うとコストメリットが得られるという試算例もある³⁾。

今後、設備へ与える影響を含め、LCC および LCA 評価を行う必要がある。日本の最終処分場埋立層の安定化要因は「降水による洗い出し」に負うところが最も大きく、次いで通気による「pH 中性化」、最後に「バイオリクター機能による低濃度有機物分解」である。しかし、最終処分場延命化等のため、高密度埋立を行うところが多く、これにより通気、通水を阻害し、安定化は遅延する。このため通気、通水を確保するための、縦渠の多用や薄層多重埋立⁴⁾等の



写真 1-4 埋立層内通気・通水管例¹⁰⁾

措置を行うことが望まれる。写真 1-4 に通気、通水促進のため、覆土層に碎石と通気・通水管を敷設した事例を示した⁵⁾。また不燃破碎廃棄物を埋立前洗浄を行い、早期安定化を図っている事例を写真 1-5 に示した。

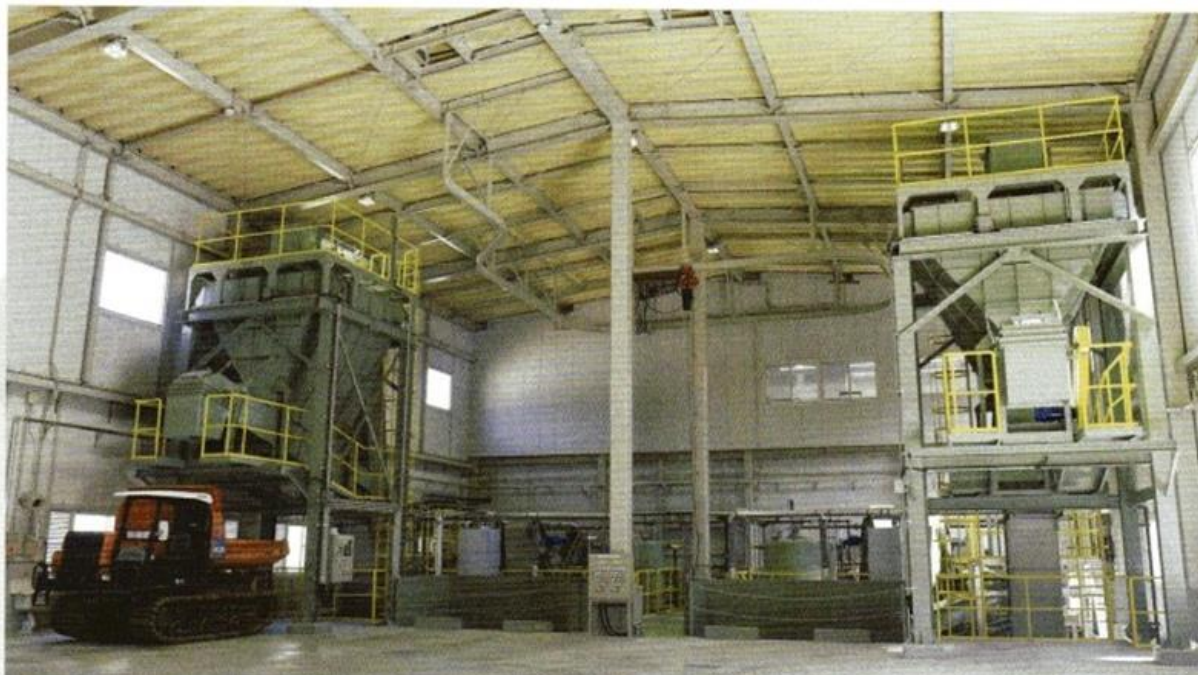


写真 1-5 埋立前洗浄による早期安定化例（三重県津市）¹¹⁾

第3節 研究目的

第1節の研究背景で説明したとおり、日本の最終処分場の安定化、廃止のためには様々な課題を有している。その中で、本研究では2.3 焼却施設の排ガス脱塩剤と飛灰安定化剤の影響の課題解決の一手法として副生塩の資源化方法として「バイポーラ膜を用いたエコ酸、エコアルカリ回収」と残留キレートに代表される難分解性有機物の電気分解処理」について研究した。

3.1 バイポーラ膜による副生塩からのエコ酸、エコアルカリ生成

焼却施設脱塩剤の影響により、浸出水中の塩化物イオン濃度が上昇する。塩化物イオン濃度が高濃度化すると処理水放流先で農業被害を生ずるため、電気透析膜法や逆浸透膜法による脱塩処理が行われる。脱塩処理をおこなうと濃縮水として副生塩が発生する。副生塩は適切な処分方法がないため、乾燥固化され処分場内に保管される。このため副生塩のリサイクルが望まれている。副生塩リサイクル手法として、無隔膜電解法による消毒剤、エコ次亜を生成する研究が樋口らにより行われ¹²⁾、松山市で実用化された。現時点で本格的な再利用方法として本方式しかないため、発生源近くに下水道終末処理施設等がない場合、エコ次亜の輸送問題等で使用できない場合がある。このためエコ次亜以外のリサイクル方法として、バイポーラ膜電気透析法により、エコ酸、エコアルカリを生成することに着目した。エコ酸、エコアルカリは中和剤として各種工場、水処理施設等利用用途が多いことより、副生塩問題解決の第2の方法として研究目的とした。

3.2 残留キレートの電気分解処理

飛灰安定化剤のうち、有機キレート剤（以下、キレート）は焼却施設の90%以上で用いられている。キレートは主としてPbの溶出抑制のために用いられるが、他の2価の重金属とも反応するため、過剰に添加せざるを得ない。過剰に添加されたキレートは残留キレートとして、浸出水中に残留し、窒素の生物学的硝化脱窒プロセスにおいて硝化阻害を生じ、適正処理を阻害する。またキレートを構成するC,Nは難分解性有機物、難分

解性窒素としてこれも適正処理を阻害する。従来、この対策として、逆浸透膜法（RO）や活性炭吸着法で対処できるが、キレートおよびキレート由来 COD, 窒素の分離のみであり、分解ができなかった。今回、2-1 のバイポーラ膜電気透析法でエコ酸、エコアルカリ生成実験中に、COD、T-N も分解されていることに着目し、これらが電氣的に分解されていることが判った。このため新たに、イオン交換膜を外し、電気分解装置を組み、残留キレートならびにキレート由来の COD, 窒素を分解することを研究目的とした。

第4節 研究フロー

図1-8に研究フローを示した。

本研究は「バイポーラ膜電気透析装置による副生塩リサイクル」と「残留キレート分解」により構成される。これらは電氣的処理技術により、連携している。第2章ではバイポーラ膜電気透析装置による副生塩リサイクルとしてエコ酸、エコアルカリ生成の実験を行い、一定の成果が得られた。第2章の実験研究プロセスにおいて浸出水処理の適正処理を阻害する、残留キレートならびにキレート由来のCOD、窒素が分解していることが判った。一般的に膜処理では有機物分解は不可能であるため、第3章ではそのメカニズムを実験検討し、電極から発せられる電気エネルギーにより有機物はCO₂、窒素は窒素ガスに分解されていることを検証した。このため分解に寄与していないイオン交換膜を外した電気分解装置を組み、残留キレート、CODおよび窒素の最適分解条件を求めた。第4章ではこれらの結果から将来的な浸出水処理システムの在り方について検討、提案した。

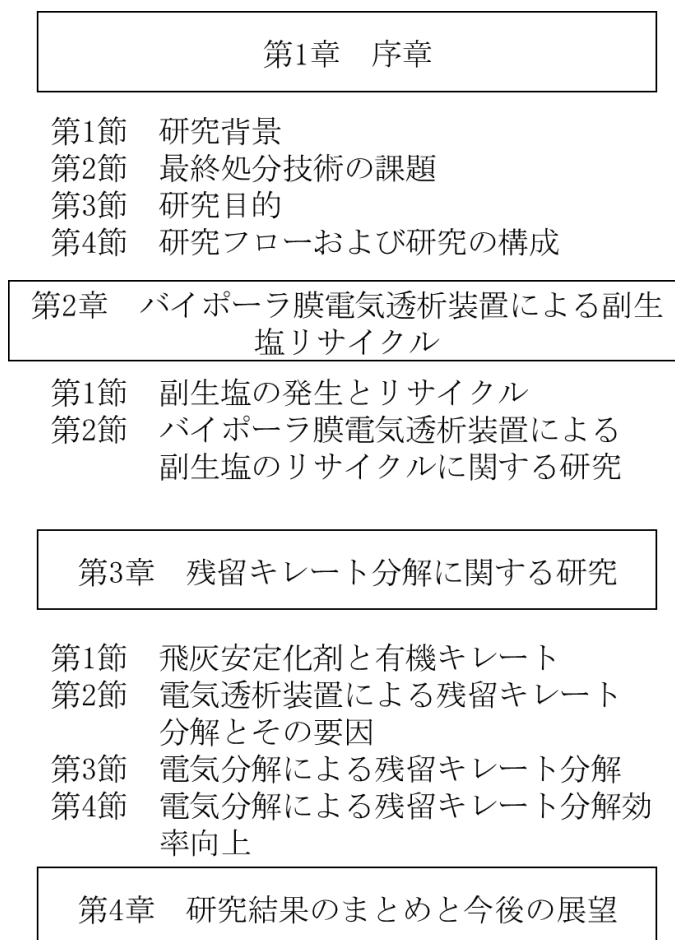


図1-8 研究フロー

【参考文献】

- 1) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp6(2018)
- 2) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp5(2018)
- 3) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp9(2018)
- 4) ダイソー(株)：副生塩再利用への取り組み、平成 25 年廃棄物学会企画セミナー資料(2014)
- 5) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp33(2018)
- 6) 環境省環境再生・資源循環局、日本の廃棄物処理、令和元年度版(2022)
- 7) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp 1 (2018)
- 8) 宋雨林他：乾式排ガス処理脱塩剤が埋立管理に与える影響、都市清掃、第 72 巻、第 350 号、pp516-522(2019)
- 9) 代表研究者 樋口壯太郎：焼却排ガス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(3K33007)、環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業総合研究報告書、pp64-69(2016)
- 10) 樋口壯太郎：最終処分場の今日的課題と対策、都市清掃、74 巻、第 363 号(2021)
- 11) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp149(2018)
- 12) 代表研究者 樋口壯太郎：廃棄物処理処分に伴い排出される副生塩のリサイクルに関する研究(3K22035)、環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業総合研究報告書(2014)

第2章 バイポーラ膜電気透析装置による副生塩リサイクル

第2章 バイポーラ膜電気透析装置による副生塩リサイクル

第1節 副生塩の発生とリサイクル

第1章で述べたように最終処分場における塩化物問題は焼却施設の HCl ガス処理に伴う飛灰中の副産物である CaCl_2 に起因している。 CaCl_2 は降水により浸出水中に Ca^{2+} と Cl^- として溶解する。浸出水中の Cl^- は水質汚濁防止法で規制されている物質ではないため、一般的に浸出水処理対象項目ではない。しかし、高濃度になると金属の腐食や浸出水処理プロセスにおける生物処理、特に窒素処理時における硝化阻害を引き起こす。また公共用水域に放流された場合には放流先で農業用水に利水されている場合、農業へ影響をもたらす。

一般的に水稻で 500mg/L、いちごでは 300mg/L で障害が出るといわれている。写真 2-1 は水稻障害の事例で Cl^- を高濃度に含む水を放流し、農業用水の Cl^- が 500mg/L を超えると枯れ死してしまう事例である。



写真-2-1 塩害による水稻障害¹⁾

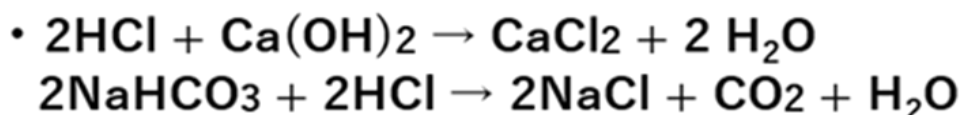
塩害の影響回避のため逆浸透膜処理 (RO) や電気透析膜処理 (ED) による脱塩処理が行われるようになった。しかし脱塩処理に伴い濃縮液が生ずるため、これを乾燥させフレコンパックに充填保管し、海面処分場や塩規制のない産業廃棄物最終処分場に委託処分することになる。この不適物は廃棄物処理法に定める有害物ではないので副生塩の適正処分方法やリサイクル技術の開発が求められている。

無機塩類問題の原因である副生塩の発生源を図 2-1 に示した。副生塩は乾式排ガス処理により発生する飛灰、および飛灰を埋立処分した最終処分場の浸出水の脱塩処理に伴い発生する濃縮塩が主体である。湿式排ガス処理の場合、多くは排水として下水処理施

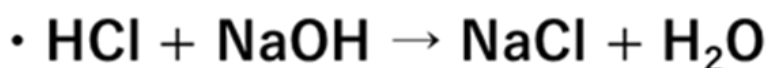
設に放流され、下水道終末処理施設から海域放流される。一部は洗煙排水を処理後、乾燥され、回収される。また焼却残渣のセメントリサイクルや山元還元時に水洗脱塩が行われる際にも発生する。これらの発生源は焼却残渣、すなわち焼却施設である。

焼却炉排ガス処理

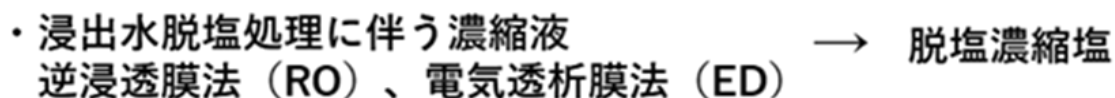
乾式・半乾式



湿式



埋立処分



資源化



図 2-1 副生塩の発生源

副生塩の処分と再利用については前述したように産廃処分、保管する。再利用の事例は少ない。副生塩のリサイクル方法の一つとしてソーダ工業で利用するという方法が考えられるがソーダ工業製品は化学から食品まで幅広い範囲に利用されていることや輸入塩コストが安価であることから副生塩を使用することに消極的である。最終処分場に埋立処分されるが一般的に浸出水処理施設にはカルシウム除去設備が設置されているため Ca、Mg、Na などについては、天然塩と副生塩の差異は殆どないが、K、 SO_4^{2-} の含有量の差が大きい。(表 2-1 参照)

さらに、Pb、Cr、Cd 等の重金属類、あるいはダイオキシン類が微量であるが存在していることが、最終処分場からの副生塩の特徴であるといえる。湿式排ガス処理により回

表 2-1 発生源別副生塩の組成²⁾

項目	電気透析膜	逆浸透膜	湿式排ガス処理	乾式ナトリウム塩	天然塩	試験方法
水分	9.8wt%	10.2wt%	1.2wt%	0.9wt%	—	
Ca	475mg/kg	61,000mg/kg	3,900mg/kg	244mg/kg	330mg/kg	標準添加
Mg	3,400mg/kg	654mg/kg	12mg/kg	500mg/kg	180mg/kg	ICP発光分析法
Na	30.4wt%	18.4wt%	39.2wt%	40.5wt%	39wt%	
K	5.4wt%	12.1wt%	0.05wt%	0.02wt%	0.024wt%	
Mn	2mg/kg以下	2mg/kg以下	2mg/kg以下	2mg/kg以下	0.5mg/kg	
Al	5mg/kg以下	7mg/kg	5mg/kg	2mg/kg以下	0.7mg/kg	
Si	53gm/kg	6mg/kg	9mg/kg	5mg/kg以下	—	
I	—	9mg/kg	132mg/kg	5mg/kg以下	—	
Cl	46.9wt%	47.0wt%	51.9wt%	60.4wt%	60wt%	自動滴定
SO ₄ ²⁻	41g/kg	16g/kg	99g/kg	0.42g/kg	0.88g/kg	イオンクロマト法
NO ₃ ⁻	1.3g/kg	1.2g/kg	0.22g/kg	0.05g/kg以下	—	
Hg	0.01mg/kg以下	0.01mg/kg以下	0.01mg/kg以下	0.01mg/kg以下	—	非分散二光束式冷原子吸光法

収される NaCl は、より天然塩に組成に近いが I、SO₄²⁻を含むことが多い。副生塩としての利用可能性を検討すると、現時点で考えられる再生塩使用先としてソーダ工業の他、道路凍結防止剤、アルミ精錬ブラックス剤、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) による滅菌剤利用などが考えられる。

しかし、ソーダ工業では既存の電解ソーダシステムでは、Mg、Ca や重金属の原料への混入に対し、発生汚泥量の増加や、さらにはシステムそのものが閉塞などで機能しなくなる可能性がある。また利用用途として中和剤利用や BDF 触媒利用など、食系に入らない用途に限定される。道路凍結防止剤の市場は、再生塩生成量を全て吸収する規模とは言い難いが、北部日本だけに市場が存在すると考えている。また、屋外に散布するため、副生塩に含まれる微量金属が、道路周辺の植生に影響を与える恐れがある等、環境影響を十分考慮した品質が求められる。

無隔膜電解法等により次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を生成させ、下水道終末処理場などで滅菌剤として使用することが可能であるが、生成濃度が低いことから滅菌剤としての注入量が多くなる欠点を有する³⁾。

以上のことから副生塩のリサイクルは重要な課題であり、副生塩の再利用に向けて新しいリサイクル方法が求められている。

第2節 バイポーラ膜電気透析装置による副生塩のリサイクルに関する研究

浸出水処理施設に脱塩処理を組み込む施設が増加している。脱塩処理を行うと、脱塩水とともに濃縮液や濃縮液を蒸発固化した乾燥塩が生成する（副生塩）。副生塩は前述述べたように、一部で凍結防止剤や電気分解により NaClO を生成させ、下水道終末処理場で消毒剤としてリサイクルされる例も出現している。しかし凍結防止剤を必要としない地域や近隣に消毒剤を使用する施設がない地域も多い。このような背景下、リサイクル方法の選択肢の一つとしてバイポーラ膜電気透析装置（Bipolar Electrodialysis、以下BPED）を用いて、酸とアルカリを生成し、中和剤等として使用することを想定した開発研究を行った。BPED は現在、有機酸塩から有機酸とアルカリを、無機塩から酸とアルカリを製造する装置として、食品、医薬分野等で使用されている。本章では副生塩の発生源別（一般廃棄物浸出水、産業廃棄物浸出水）、排出形態別（濃縮液、乾燥塩）を用いて基礎的研究を行った。副生塩中に硫酸イオン、カリウムイオンが含まれるため、生成した酸は HCl と H₂SO₄ の混合体となり、アルカリは NaOH と KOH の混合体となる。このため純正の HCl、NaOH として使用できないためエコ酸、エコアルカリと称している（以降エコ酸、エコアルカリ）。

表 2-2：アシライザーBPED 卓上型の仕様

型 式	アシライザーEX3B
機 能	バイポーラ膜電気透析
表 示	電流、電圧、塩液・酸液・アルカリ液電気伝導度、時間、積算電流
有効膜面積	550 cm ²
通電面積	55.0 cm ² /セル
通電条件	定電圧(4パターン選択可)・定電流
膜対数	10
終了設定範囲	電流：0.000～6.00 Amp
	電気伝導度
	脱塩液：0.000～200mS/cm
	酸液・アルカリ液：0.000～500mS/cm
使用可能上限温度	40.0 °C

2.1 バイポーラ膜電気透析装置構造

実験に使用した BPED は（株）アストム社製アシライザーEX3B を用いた⁴⁾。表 2-2

にアシライザーEX3B の仕様を示した。図 2-2 にバイポーラ膜の原理を示した。バイポーラ膜とはアニオン交換膜とカチオン交換膜を張り合わせた構造を持つイオン交換膜である。この膜の両側に電圧を 0.83 V 以上加えると、膜内の

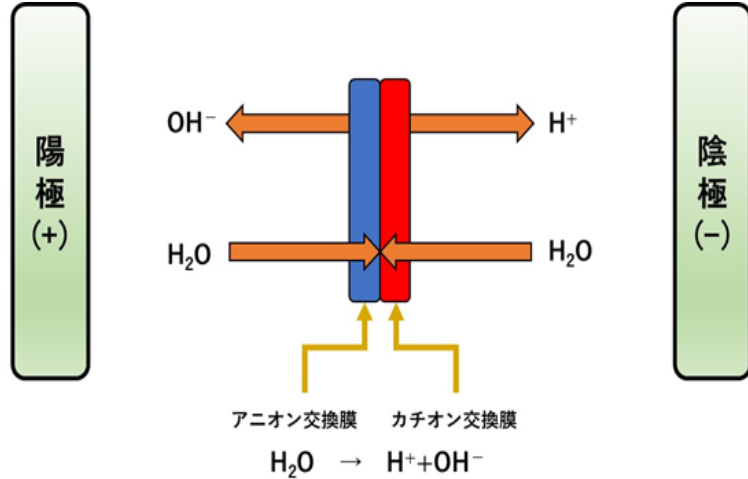
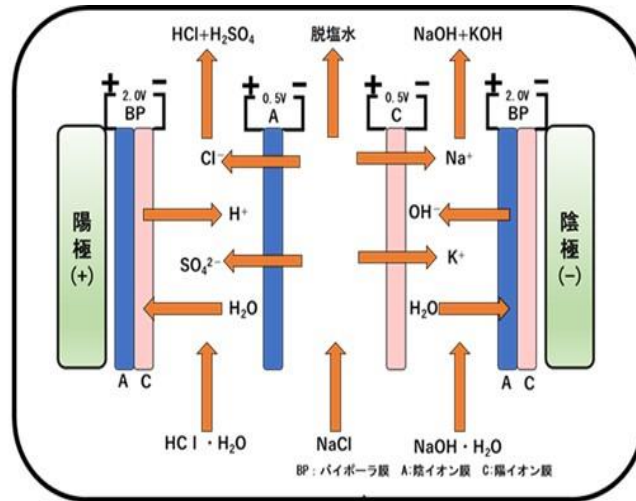


図 2-2 : バイポーラ膜の原理

水が酸 (H^+) とアルカリ (OH^-) に電解される⁵⁾。BPED の電圧条件は装置に 2.0V、アニオン膜とカチオン膜にそれぞれ 0.5 V とした (この時の反応は $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$)。図



拡大図

2-3 に BPED 概要を示した。図 2-3 に示すようにバイポーラ膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜に塩水等 (NaCl 等) を供給することにより、矢印のようなイオンの移動が起こり、電解により生

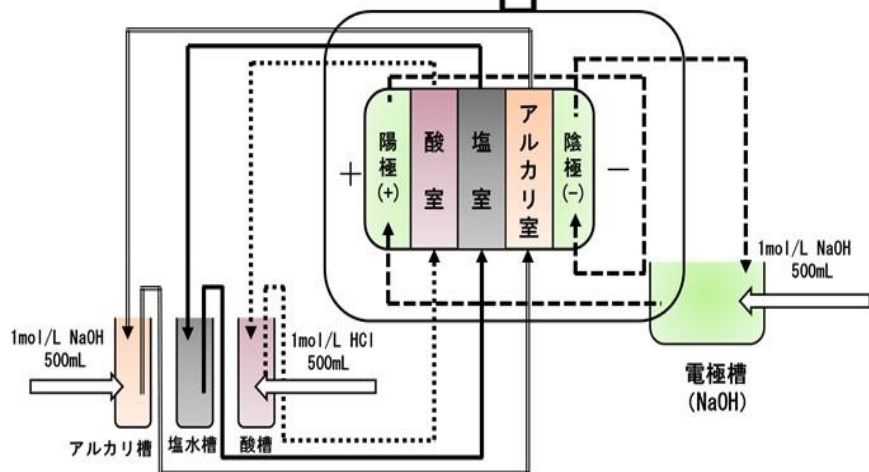


図 2-3 : バイポーラ膜電気透析法

じた陽イオンとアニオン交換膜を透過した陰イオン (Cl^-) が結合して酸 (HCl) を生成し、酸

槽に回収される（この時の反応は $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$ ）。一方、電解により生じた陰イオン (OH^-) とカチオン交換膜を透過した陽イオン (Na^+) は結合してアルカリ (NaOH) を生成し、アルカリ槽に回収される（この時の反応は $\text{OH}^- + \text{Na}^+ \rightarrow \text{NaOH}$ ）。

2.2 実験方法

実験開始時にイオン濃度が低い場合、イオンの移動に支障を来すため、稼働促進のため、実験開始前にアルカリ槽と酸槽に、各々 1 mol/L、500 mL の NaOH および HCl を注入し、電極槽に NaOH 1 mol/L、500 mL を注入した。エコ酸およびエコアルカリの濃度は、それぞれ、 Cl^- および Na^+ の実測値をもとに、HCl および NaOH に換算して求めた。アルカリ槽と酸槽で回収したエコアルカリとエコ酸には稼働促進用の NaOH と HCl が入っているため、実験により生成したエコ酸とエコアルカリは各槽にあらかじめ注入した HCl と NaOH 量を差し引き、生成量とした。BPED の受入条件は、温度 0.0 °C ~ 40.0 °C、pH 0.0 ~ 11.0、多価イオン総和 $2.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以下とした⁴⁾。また、油分、イオン性高分子（高分子凝集剤、錯塩物質等）、界面活性剤等のイオン交換汚染物質等は、除去する必要がある。図 2-4 に実験に用いた BPED の概要図を示した。

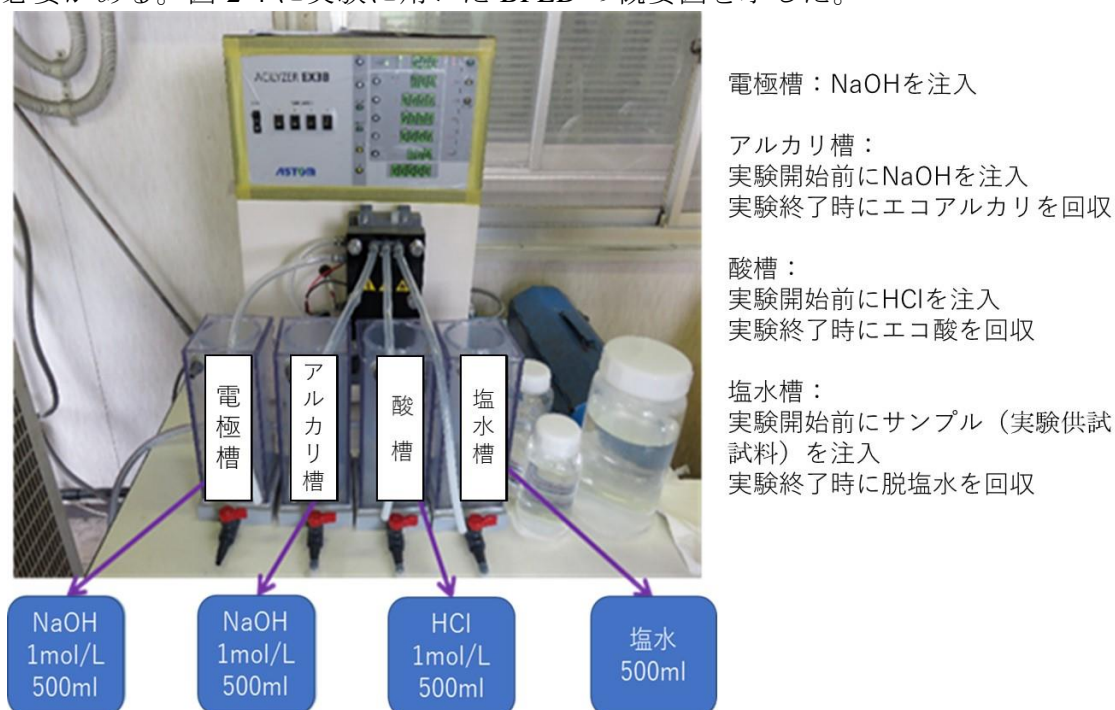


図 2-4：実験装置概要

2.2.1 前処理

BPED を稼動させるため、膜の閉塞要因となる Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの多価イオンを総和で $2.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以下にする必要がある⁴⁾。今回、キレート吸着法 ($\text{SV}[1/\text{h}] = 10$ で通液) により、溶液中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の除去を行った。キレート剤はミヨシ油脂株式会社製の金属吸着用キレート樹脂エポラス MX-2 (Na 型)⁶⁾ (以降、キレート樹脂と呼称する) を用いた。樹脂 1.0 L あたりの吸着量は 44.0 g であった。

2.2.2 実験供試試料

実験は市販塩と下記 4 種類の副生塩、計 5 種類を用いて実施した。組成を表 2-3 に示す。

①市販塩 (通常販売されている食塩)

②産業廃棄物最終処分場浸出水の脱塩処理 (電気透析膜方式) に伴い排出される乾燥塩：燃え殻、ばいじん、廃石膏ボード、無機汚泥等を埋立処分しており、電気透析膜方式により脱塩処理を行っている。(以降、産廃浸出水乾燥塩)

③②の乾燥前の濃縮液 (以降、産廃浸出水濃縮液)

④一般廃棄物最終処分場浸出水の脱塩処理 (電気透析膜方式) に伴い排出される濃縮液 (以降、一廃浸出水濃縮液)

⑤一般廃棄物焼却施設重曹飛灰：一般廃棄物焼却施設で 2 段バグフィルター方式を採用し排ガス処理脱塩剤に炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 (重曹) を用い、後段のバグフィルターで回収した飛灰 (以降、重曹飛灰)

表 2-3：各試料の組成分析結果

分析項目	市販塩 (wt%)	産廃 浸出水乾燥塩 (wt%)	産廃 浸出水濃縮液 (wt%)	一廃 浸出水濃縮液 (wt%)	重曹飛灰 (wt%)	分析方法
Na	37.8	36.7	44.3	30.2	36.9	JIS K 0400-48-20
K	0.148	3.12	4.62	1.71	3.56	JIS K 0400-49-20
Ca	3.60×10^{-2}	6.60×10^{-2}	7.00×10^{-3}	微量	9.00×10^{-2}	フレイム原子吸光光度法
Mg	0.225	0.444	0.598	微量	0.980	フレイム原子吸光光度法
Cl	54.2	47.5	62.5	58.1	57.7	水抽出ーイオンクロマトグラフ法
SO ₄	0.000	10.1	1.90	0.430	2.76	水抽出ーイオンクロマトグラフ法

2.3 実験結果

2.3.1 BPED へ供給する最適塩水濃度の確認

市販塩を用いて BPED への最適供給塩水濃度の確認実験を行った。塩水濃度は 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、および 5.5 mol/L の 6 種類としたが、それは適用可能な Cl^- 濃度の最高値が 6.0 mol/L であり、それよりも低い濃度で稼働させるためである。表 2-4 に実験結果を示した。塩水濃度 (NaCl) が高いほど高濃度のエコ酸とエコアルカリが得られたが、塩水濃度 (NaCl) 4.0 mol/L より高濃度域では生成するエコ酸、エコアルカリ濃度の上昇勾配が緩慢になり、BPED でエコ酸 (HCl) およびエコアルカリ (NaOH) に変換されずに残留する Cl^- および Na^+ が、脱塩水中に高濃度で検出されるようになった。このため塩水濃度は 4.0 mol/L に設定した。

表 2-4 : 市販塩を用いた処理実験結果

塩水 (NaCl)		エコ酸	エコアルカリ	脱塩水	
濃度 (mol/L)	稼働時間 (min)	濃度 (mol/L)		Cl^- 濃度 (mol/L)	Na^+ 濃度 (mol/L)
1.00	48.0	0.670	0.330	0.000	0.000
2.00	99.0	1.38	0.590	0.000	0.000
3.00	141	1.99	0.800	0.000	0.000
4.00	194	2.43	1.16	9.01×10^{-4}	8.26×10^{-4}
5.00	258	2.52	1.25	7.35×10^{-3}	8.09×10^{-3}
5.50	286	2.55	1.14	1.90×10^{-2}	2.53×10^{-2}
6.00	-	-	-	-	-

2.3.2 乾燥塩を用いた実験⁷⁾

市販塩及び産廃浸出水乾燥塩を用いてエコ酸とエコアルカリ生成実験を行った。表 2-3 に市販塩と産廃浸出水乾燥塩の組成分析結果を示した。組成分析結果より、市販塩は 234 g を水 1.0 L に溶解させ、産廃浸出水乾燥塩は 246 g を水 1.0 L に溶解し、4.0 mol/L の塩水を作成した。

市販塩あるいは産廃浸出水乾燥塩の Ca^{2+} と Mg^{2+} 濃度の総和は 2.50×10^{-5} mol/L を超えたためキレート樹脂を用いた前処理を行った。

1) 市販塩

市販塩の実験結果を表 2-5 に示す。酸槽において、実験開始前の 35.5 g Cl/L (1.0 mol/L) の HCl 500 mL から、実験終了時に 110 g Cl/L (2.03 mol)、658 mL のエコ酸 (HCl) が得られた。すなわち、この槽において Cl 量は、実験開始前の 17.8 g から実験終了時に 72.2 g に増加したので、BPED で生成した HCl 量は Cl 生成量で 54.4 g である。一方、4.0 mol/L (122 g Cl/L)、500 mL の市販塩には、61.1 g の Cl が含まれるが、BPED 処理後の脱塩水 (122 mL、Cl⁻濃度 9.55×10^{-3} mol/L) には、 4.00×10^{-2} g の Cl が残留した。すなわち、エコ酸の回収率は $(72.2 - 17.8) \div 61.0$ (Cl 消失量) = 89.2% となった。同様に市販塩から生成したエコアルカリの回収率は $(47.5 - 11.5) \div 59.3$ (Na 消失量) = 60.7% であった。

表 2-5 : 乾燥塩、濃縮液および重曹飛灰の処理実験結果

	項目	酸槽			アルカリ槽			塩水槽				回収率		
		単位	(mL)	(g)	(mol)	(mL)	(g)	(mol)	容量 (ml)	Cl (mol/L)	Na (mol/L)	エコ酸	エコアルカリ	
			%	%										
乾燥塩	市販塩	実験開始前	500	17.8	0.500	500	11.5	0.500	実験開始前	500	3.16	5.17	89.2%	60.7%
		実験終了時	658	72.2	2.03	690	47.5	2.06	実験終了時	122	9.55×10^{-3}	1.96×10^{-2}		
		生成量	158	54.4	1.53	190	36.0	1.56	消失量	378	Cl消失量 61.0g	Na消失量 59.3g		
	産廃 浸出水 乾燥塩	実験開始前	500	17.8	0.500	500	11.5	0.500	実験開始前	500	3.44	8.21	76.9%	52.1%
		実験終了時	635	64.6	1.82	675	42.4	1.84	実験終了時	156	1.29×10^{-2}	9.04×10^{-3}		
		生成量	135	46.9	1.32	175	30.9	1.34	消失量	344	Cl消失量 61.0g	Na消失量 59.4g		
濃縮液	産廃 浸出水 濃縮液	実験開始前	500	17.8	0.500	500	11.5	0.500	実験開始前	500	1.76	1.92	85.1%	93.9%
		実験終了時	555	44.3	1.25	600	32.2	1.40	実験終了時	204	8.34×10^{-3}	7.13×10^{-3}		
		生成量	55.0	26.5	0.750	100	20.7	0.900	消失量	296	Cl消失量 31.2g	Na消失量 22.1g		
	一廃 浸出水 濃縮液	実験開始前	500	17.8	0.500	500	11.5	0.500	実験開始前	500	1.64	1.31	72.8%	72.3%
		実験終了時	550	38.7	1.09	580	22.3	0.970	実験終了時	355	2.49×10^{-2}	2.40×10^{-2}		
		生成量	50.0	20.9	0.590	80.0	10.8	0.470	消失量	145	Cl消失量 28.7g	Na消失量 14.9g		
重曹飛灰	重曹 飛灰	実験開始前	500	17.8	0.500	500	11.5	0.500	実験開始前	500	3.98	3.93	82.2%	69.6%
		実験終了時	622	75.8	2.13	668	42.9	1.87	実験終了時	169	1.07×10^{-2}	2.50×10^{-2}		
		生成量	122	58.0	1.63	168	31.4	1.37	消失量	331	Cl消失量 70.6g	Na消失量 45.1g		

また電流効率(処理効率)については、エコ酸 65.6%、エコアルカリ 43.3%であった。電流効率は次式により求めた。

$$Ee = \frac{(A \times B) - (C \times D)}{E \times F \times G}$$

(Ee: 電流効率、A: 実験開始前サンプル(塩水槽の溶液)中のイオン濃度[eq/L]、B: 実験開始前サンプル(塩水槽の溶液)液量[L]、C: 実験終了時サンプル(塩水槽の溶液)中のイオン濃度[eq/L]、D: 実験終了時サンプル(塩水槽の溶液)液量[L]、E: 平均電流[A]、F: 通電時間[sec]、G: 膜対数/96500[A・sec/g 当量]⁸⁾)

2) 産廃浸出水乾燥塩

産廃浸出水乾燥塩を適用した場合、酸槽において、実験開始前の 35.5 g Cl/L (1.0 mol/L) の HCl 500 mL から、実験終了時に 102 g Cl/L (1.82 mol)、635 mL のエコ酸 (HCl) が得られた。酸槽において Cl 量は、実験開始前の 17.8 g から実験終了時、64.6 g に増加したので、BPED で生成した HCl 量は Cl 生成量で 46.9 g である。BPED 処理後の脱塩水(156 mL、Cl⁻濃度 1.29×10^{-2} mol/L) には、 7.0×10^{-2} g の Cl が残留した。すなわち、エコ酸の回収率は $(64.6 - 17.8) \div 61.0$ (Cl 消失量) = 76.9% となった。同様にエコアルカリの回収率は $(42.4 - 11.5) \div 59.4$ (Na 消失量) = 52.1% であった。電流効率については、エコ酸 61.9%、エコアルカリ 40.9% となった。なお、エコ酸中には、HCl 以外に、硫酸塩イオン (SO₄²⁻) が 1.0×10^{-3} mol/L 程度検出され、BPED 内で SO₄²⁻ も電気的に移動している様子が伺われた。

2.3.3 濃縮液を用いた実験

1) 産廃浸出水濃縮液

乾燥塩にするためには脱塩濃縮液をドラムドライヤーにかけ、大量の重油等の消費と CO₂ 排出を伴うため、経済的にも地球環境にとっても好ましくない。そこで産廃浸出水濃縮液の状態では BPED によるエコ酸、エコアルカリ生成実験を行った。実験に用いた脱塩濃縮液は浸出水を電気透析膜で脱塩処理したもので、その際、生成した濃縮液を用いた。産廃浸出水濃縮液の組成分析結果を表 2-4 に示した。これより Ca²⁺濃度は 7.0×10

$^{-3}$ wt%(1.75×10^{-2} mol/L)、 Mg^{2+} 濃度は 0.598 wt%(2.49×10^{-2} mol/L)であったため、前処理を行い、 Ca^{2+} と Mg^{2+} 濃度の総和を 2.50×10^{-5} mol/L 以下にしたのち BPED によりエコ酸、エコアルカリおよび脱塩水を生成した。実験結果を表 2-5 に示した。

酸槽中に回収されたエコ酸は 555 mL、1.25 mol となった。この結果から、産廃浸出水濃縮液からエコ酸は、55.0 mL、0.750 mol が生成された。アルカリ槽中に回収されたエコアルカリは、600 mL、1.40 mol となった。産廃浸出水濃縮液を用いた BPED 処理流量は 5.0×10^{-4} L/hr/cm² となった。エコ酸の回収率は 85.1 %、エコアルカリの回収率は 93.9 % となった。この結果から産廃浸出水濃縮液からエコアルカリは 100 mL、0.90 mol を生成出来た。脱塩水の Cl^{-} 濃度は 8.34×10^{-3} mol/L (脱塩率：99.5 %)、 Na^{+} 濃度は 7.13×10^{-3} mol/L (脱塩率：99.6 %) まで脱塩された。電極液の Na^{+} 濃度は 0.894 mol/L である。電流効率については、エコ酸 106 %、エコアルカリ 82.8 % となった。また、産廃浸出水濃縮液の組成分析結果により、回収したエコ酸の中に 0.154 mol/L の SO_4^{2-} を含むことが推算された。

2) 一廃浸出水濃縮液

一般廃棄最終処分場の脱塩濃縮液を用いて、実験を行った。実験対象一般廃棄物最終処分場の脱塩濃縮液は浸出水を電気透析膜で脱塩処理し、その際、生成した濃縮液を用いた。一廃浸出水濃縮液の組成分析結果を表 2-5 に示した。産廃浸出水濃縮液と同様にキレート樹脂による前処理により、 Ca^{2+} と Mg^{2+} 濃度の総和を 2.50×10^{-5} mol/L 以下にしたのちに BPED にかけた。

酸槽中に回収されたエコ酸は 550 mL、1.09 mol となった。この結果から、濃縮液からのエコ酸は、50.0 mL、0.590 mol が生成された。アルカリ槽中に回収されたエコアルカリは、580 mL、0.970 mol となった。この結果から濃縮液からのエコアルカリは 80 mL、0.470 mol を生成出来た。一廃浸出水濃縮液を用いた BPED 処理流量は 7.00×10^{-4} L/hr/cm² となった。エコ酸の回収率は 72.8 %、エコアルカリの回収率は 72.3 % となった。脱塩水の Cl^{-} 濃度は 2.49×10^{-2} mol/L (脱塩率：98.0 %)、 Na^{+} 濃度は 2.40×10^{-2} mol/L (脱塩率：98.0 %) まで脱塩された。電流効率については、エコ酸 140 %、エコ

アルカリ 72.1 %となった。

全体の収支としては、電極液を除き、事前に入れた塩水とイオン交換水の総和で 500 mL+500 mL+500 mL = 1.50×10^3 mL であり、実験後、550 mL+580 mL+355 mL = 1.49×10^3 mL となり、15.0 mL の液量が蒸発により消失した。

2.3.4 重曹飛灰を用いた実験

表 2-3 に重曹飛灰の組成分析結果を示した。重曹飛灰を水に溶解し塩水 (4.0 mol/L) を作成し、前処理としてキレート樹脂処理により Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度の総和を 2.50×10^{-5} 以下とし、BPED にかけた。表 2-5 にその結果を示した。

酸槽中に回収されたエコ酸は 622 mL、2.13 mol となった。この結果から、4.0 mol 塩水からエコ酸は、122 mL、1.63 mol が生成された。アルカリ槽中に回収されたエコアルカリは、668 mL、1.87 mol となった。この結果から 4.0 mol 塩水からエコアルカリは 168 mL、1.37 mol が生成した。重曹飛灰を用いた BPED 処理流量は 4.00×10^{-4} L/hr/cm² となった。エコ酸の回収率は 82.2 %、エコアルカリの回収率は 69.6 %となった。脱塩水の Cl^- 濃度は 9.49×10^{-2} mol/L (脱塩率: 99.7 %)、 Na^+ 濃度は 2.50×10^{-2} mol/L (脱塩率: 99.4 %) まで脱塩された。電極液の Na^+ 濃度は 0.937 mol/L である。電流効率については、エコ酸 65.3 %、エコアルカリ 35.3 %となった。また、重曹飛灰の組成分析により、回収したエコ酸の中に 6.65×10^{-2} mol/L (0.10 %) の SO_4^{2-} を含むことが推算された。

2.3.5 塩水の Cl^- 濃度と BPED により生成するエコ酸、エコアルカリの濃度との関連

今回の実験結果から図 2-5、図 2-6 に塩水の Cl^- 濃度と BPED により生成するエコ酸、エコアルカリの濃度との関連を示した。これより塩水濃度と生成するエコ酸、エコアルカリの濃度には高い相関が得られた。

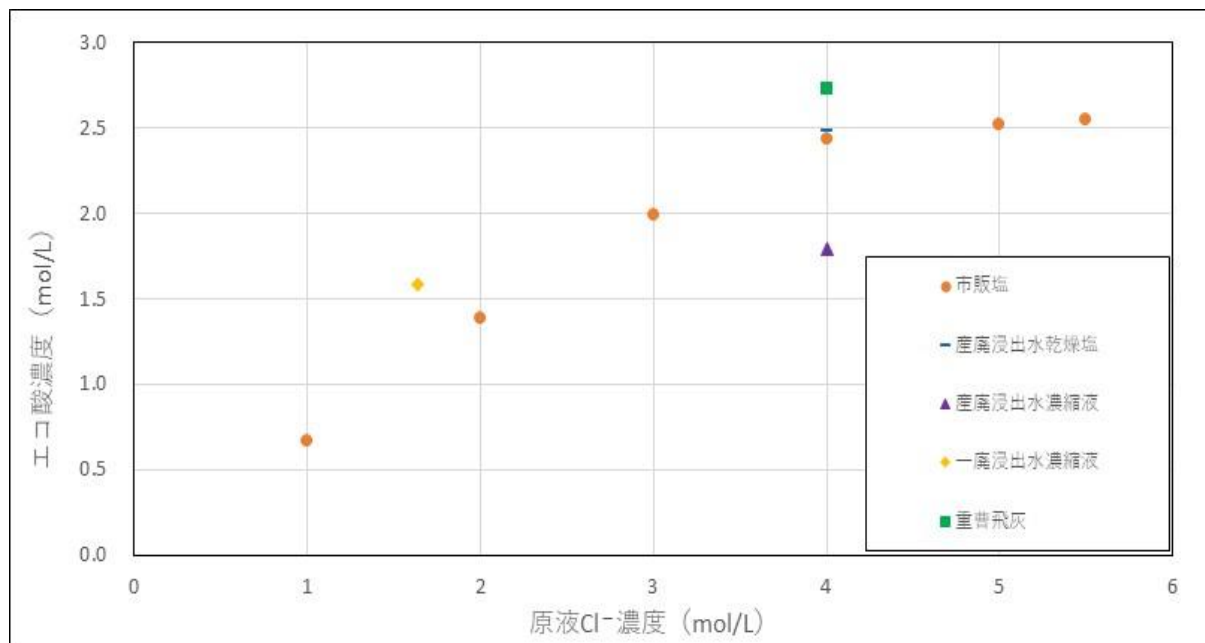


図 2-5 : Cl^- 濃度と生成したエコ酸濃度の関係

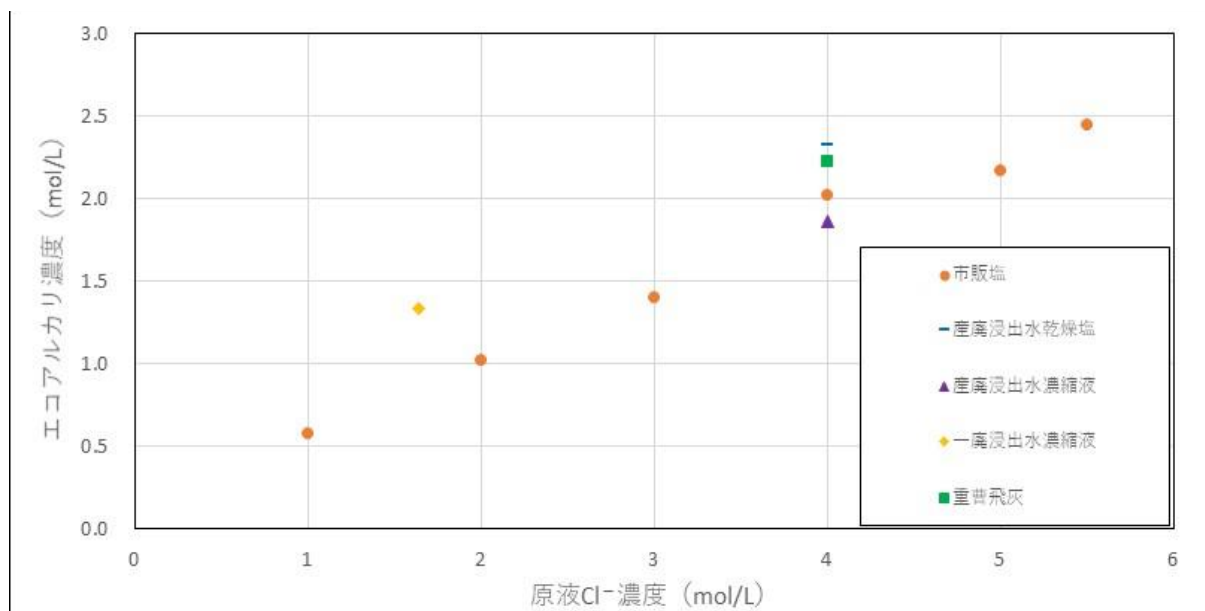


図 2-6 : Cl^- 濃度と生成したアルカリ濃度の関係

2.4 結論

市販塩、産廃浸出水乾燥塩、産廃浸出水濃縮液、一廃浸出水濃縮液および重曹飛灰を用いて BPED によるエコ酸、エコアルカリおよび脱塩水生成実験を行った。発生源別（一般廃棄物浸出水、産業廃棄物浸出水）、排出形態別（濃縮液、乾燥塩）の副生塩を用いて、BPED による電気透析を行った結果、いずれの試料からもエコ酸、エコアルカリが得られ。また、塩水濃度を 4mol/L に調整し、HCl 2.82 mol/L～4.23 mol/L（10%～15%）、NaOH 1.43 mol/L～2.06 mol/L（5%～8%）を生成することができた。得られた濃度はいずれも排水の中和剤として用いる場合には支障のない濃度であり、利用の目途が得られた。脱塩水については $8.34 \times 10^{-3} \sim 2.52 \times 10^{-2}$ mol/L と一般的な浸出水処理施設脱塩処理目標水質と同等であり、機械洗浄水や被覆型処分場における散水用水として再利用可能なレベルであった⁹⁾。特に濃縮液中の Ca^{2+} 等を前処理して BPED にかけることにより乾燥塩から塩水をつくり BPED にかける場合と同等のエコ酸、エコアルカリが得られることにより、脱塩処理施設に設置される乾燥設備を省略することが可能で、乾燥に要するエネルギーコストを削減できる経済的なシステムであることが示唆された。

今回、実験に用いた副生塩は、いずれも浸出水脱塩処理に電気透析膜方式が用いられている。電気透析膜方式は前処理として生物処理、物理化学処理等を行うため、高い純度の副生塩を得ることができる。

今回の実験は実験用試料の入手の関係もあり、繰り返し確認実験ができなかった。このため、処理効率、電流効率について確認検証ができなかったため、実用段階において検討する必要がある。また前処理として Ca^{2+} 等の除去が必要であり、これらのコストを含めた経済性評価が必要である。

【参考文献】

- 1) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp16(2018)
- 2) 樋口壯太郎：最終処分技術、環境技術支援ネットワーク、pp21(2018)
- 3) 伊藤智祥：松山方式による副生塩のエコ次亜へのリサイクル、福岡大学資源循環環境制御システム研究所平成28年成果発表会講演集（2017）
- 4) アストム株式会社ホームページ：<http://www.astom-corp.jp/>（2020）
- 5) WSI Technologies, Inc.：5th Int Forum Electrolysis：Bipolar Membrane Technology and Applications pp.357-366（1991）
- 6) ミヨシ油脂株式会社ホームページ：<http://www.miyoshi-yushi.co.jp/>(2020)
- 7) 韓佳江、于斯夫、樋口壯太郎：浸出水脱塩処理に伴う副生塩のリサイクルに関する研究（その2）第28回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp.403-404（2017）
- 8) アストム株式会社卓上型電気透析装置アシライザーEX3B取扱説明書 pp.43（2020）
- 9) 樋口壯太郎：平成22年度環境研究総合推進補助金研究事業研究報告書「廃棄物処理処分に伴い排出される副生塩のリサイクルシステム構築に関する研究」pp.7-14（2011）

第3章

残留キレート分解に関する研究

第3章 残留キレート分解に関する研究

第1節 飛灰安定化剤と有機キレート

第1章で述べたように一般廃棄物最終処分場においては最終処分される廃棄物の80%程度を焼却残渣が占めるようになった。日本全国で年間約430万トンの灰が発生している¹⁾。可燃ごみ中にわずかに含まれる鉛やカドミウムといった重金属は焼却処理によって飛灰として回収される。飛灰は有害重金属類を含むため特別管理一般廃棄物に指定され、不溶化処理を行ったのちに埋立処分することが義務付けられている。

表3-1 飛灰の処分または再生の方法

種類	処理方法
1. 溶融固化	溶融設備を用いて十分に溶融したうえで固化するとともに、溶融に伴って生じる汚泥またはばいじんについても3から5までのいずれかの方法により処理する方法
2. 焼成	焼成設備を用いて焼成することにより重金属が溶出しないように化学的に安定した状態にするとともに、焼成に伴って生じる汚泥またはばいじんについても3から5までのいずれかの方法により処理する方法
3. セメント固化	セメント固化設備を用いて、重金属が溶出しないよう化学的に安定した状態にするために十分な量のセメントと均質に練り混ぜるとともに、適切に造粒し、又は成形したものを十分に養生して固化する方法
4. 薬剤処理	薬剤処理設備を用いて十分な量の薬剤と均質に練り混ぜ、重金属が溶出しないよう化学的に安定した状態にする方法
5. 酸その他の溶媒による安定化	酸その他の溶媒に重金属を十分に溶出させうえて脱水処理を行うとともに、当該溶出液中の重金属を沈殿させ、当該沈殿物及び脱水処理に伴って生ずる汚泥について、重金属が溶出しない状態にし、又は製錬工程において重金属を回収する方法

表3-1に飛灰の処分または再生の方法を示した。現在、4の薬剤処理が中心であり、薬剤として有機系キレート剤が多用されている。有機キレート剤は飛灰中の重金属と反応して水に難溶性の沈殿を生成するもので、即効性が高く、処理工程が簡単であることなどから多くの自治体で飛灰処理方法として採用されているのが現状である。

しかし最近、飛灰の安定化処理に用いられる有機キレートの影響により浸出水中の窒素やCOD濃度が上昇し処理に支障を来すようになってきた。また、浸出水中に残存する有機キレート剤(以降残留キレート)は窒素処理に悪影響をもたらすことが確認された。

有機キレート剤には 1,500~2,000mg/kg のチオ尿素様物質が含まれている。アンモニアモノオキシナーゼを 70%阻害する濃度としてチオ尿素で 37.4 μ mol (約 3mg/L)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) で 10 μ mol (約 2mg/L)、アリルチオ尿素では 1.0 μ mol (約 0.1mg/L) と言われている^{2) 3)}。内田らは浸出水にキレート剤を添加し、硝化実験を行った。その結果、キレート剤により硝化阻害が発生することを確認した⁴⁾。

表 3-2 に一般的な焼却残渣 (ストーカー炉、HCl ガス排出値 50ppm、高反応消石灰使用) の組成例を示した。

この焼却残渣の埋立比率を重量比で飛灰 20%、主灰 80%とし、実態調査に基づき最も使用比率の高い DTC 系キレート剤を飛灰に対して重量比で 3.0%添加したと想定し、T-N と COD 含有量を求めた。その結果、DTC 系キレート剤を飛灰重量に対して 3%添加した場合、焼却残渣中の T-N 供給源は主灰 64.5%、飛灰 1.9%、キレート剤 33.5%となる。COD_{MN} については主灰 70.8%、飛灰 13.9%、キレート剤 15.3%となり、有機キレート剤より供給される割合は高く、特に窒素については高い結果が得られた⁵⁾。

キレートによる浸出水処理等への影響が現れた時の対策方法としては無機系不溶化剤への変更がある。無機系キレート剤については T-N 源、COD_{MN} 源は極めて少ない、無機系不溶化剤を使用すると上記の問題を解決することができる。

しかし、排ガス処理脱塩剤として消石灰を用いている場合、飛灰は高アルカリ性となり、無機系不溶化剤、例えば無機リン系キレート剤を使用すると、無機リン系薬剤は酸性であるため、注入装置等を耐酸性材料に変更する必要がある。また酸性の薬剤である

表 3-2 焼却残渣の組成例⁴⁾

項目	単位	乾式Ca	
		飛灰	主灰
COD _{MN}	mg/kg	3,150	4,000
COD _{Cr}	%	2.95	2.28
T-N	mg/kg	67	580
T-P	mg/kg	5,700	2,140
K	%	4.18	0.712
Ca	%	27.6	16.2
Cu	mg/kg	490	1,890
Pb	mg/kg	2,100	1,420
Hg	mg/kg	14	0.06
Cl	%	20.1	0.932
S	%	2.54	0.484
pH	—	12.2	12.5

ため、無機リン系薬剤の添加率が高くなり、経済的なデメリットがある。

有機系キレート剤は2価の金属イオンと反応するため、鉛以外の Hg、Ag、Cu 等とも反応する。鉛を不溶化するためには、他の2価の金属イオンとの反応量を考慮して、理論反応量よりも多く、添加する必要がある。このため飛灰中には残留キレートが存在し、飛灰を埋立処分すると、浸出水中に残留キレートが溶出してくる。前述のように残留キレートは硝化阻害物質であり、浸出水処理工程に生物学的硝化脱窒素法を組み込んだ場合、硝化阻害を生ずる。さらにキレートを構成する炭素、窒素に由来する難分解性の COD、窒素も溶出し、処理阻害を生ずる。

第2節 電気透析装置による残留キレート分解とその要因

前述述べたように、国土が狭く、最終処分場用地の確保が極めて困難な日本においては焼却等中間処理の導入により減容化、無害化、資源化を行った後、残渣を埋立処分することを廃棄物管理の基本方針としてきた。これにより最終処分量は大幅に減少した。その結果、一般廃棄物においては最終処分される廃棄物の80%程度を焼却残渣が占めるようになった。焼却残渣のうち、飛灰は特別管理一般廃棄物であるためPb等の溶出防止のため有機キレート剤処理を中心とした不溶化処理を行ったのちに埋立処分されている。しかし、飛灰中には残留キレートやキレート由来のCOD、窒素が含まれている。これらは浸出水処理プロセスにおいて硝化阻害や処理阻害を引き起こすことが確認されている^{6) 7) 8)}。これまで、残留キレートについてはオゾン処理や促進酸化法による分解が可能であることが実験的に確認されている⁹⁾。しかし、キレート由来のCOD、窒素の分解は認められなかった。また、活性炭による吸着や逆浸透膜法（Reverse Osmosis Membrane Method、以下RO）による分離は可能であるが分解はできない^{10) 11)}。このように残留キレートおよびキレート由来のCOD、窒素等は適正な浸出水処理を行う上で障害となっている。表3-3に既存の処理実験結果を示した。脱塩と同時に難分解性有機物の除去を想定し、前章で用いたBPED電気透析装置に残留キレートが含まれる試料を注入した。しかし、BPED膜は2価のイオン膜であり、キレートは高分子構造を持つ物質であるため、膜を通過できなかった。そのため、BP膜を外し、電気透析装置に改装し、キレート分子は反応室中に入れるように構造を改装した。

表3-3：既存の処理実験結果

	オゾン	促進酸化	RO	活性炭
残留キレート	○	○	○	△
COD	×	×	○	○
窒素	△	△	○	○
備考	①O ₃ 発生量20.8g/hr ②反応時間90分時点で残留キレート1mg/L以下になる ③反応時間90分以降硝化が始まる	硝化反応は未確認	処理水中からは分離できるが濃縮側に残留する	キレート吸着率 PIP系吸着率： 31.2% DTC系吸着率： 18.0%

2.1 電気透析膜による分解実験

2.1.1 実験方法

実験装置は(株)アストム社製アシライザーEX38を用いた¹²⁾。電気透析とはイオン交換膜と電気の働きで溶液中のイオン性物質の脱塩・濃縮・精製・回収を行う方法である。電気透析の原理を図3-1に示す、

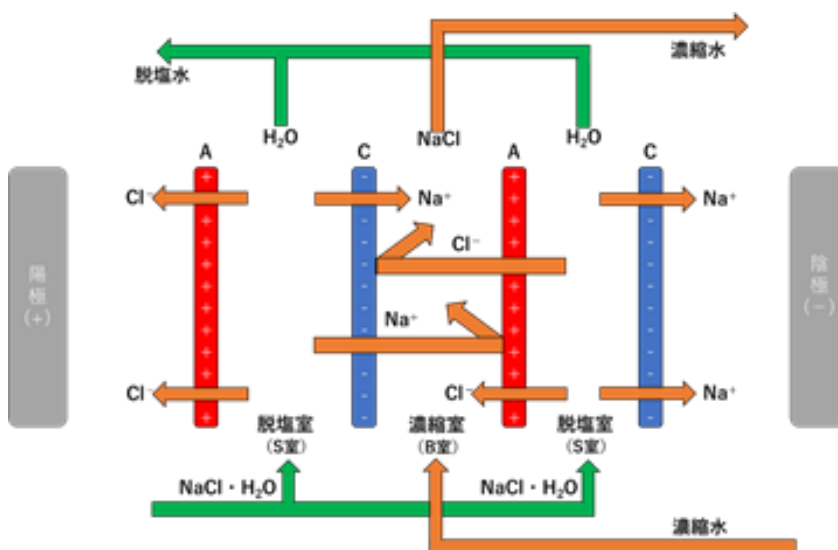


図 3-1 : バイポーラ膜の原理

一対の電極間に陽イオン交換膜(C : Cation exchange membrane)と陰イオン交換膜(A: Anion exchange membrane)を交互に配列し、脱塩室、濃縮室を構成させる。この脱塩室に塩水を供給して直流電流

表 3-4 : アシライザーEX38 の仕様

項目	仕様
型式	アシライザーEX3B
機能	電気透析
表示	電流、電圧、塩液電気伝導度、時間、積算電流
有効膜面積	550 cm ²
通電面積	55.0 cm ² /セル
通電条件	定電圧(4パターン選択可)・定電流
膜対数	10
終了設定範囲	電流 : 0.000~4.40 Amp
	電気伝導度
	脱塩液 : 0.000~200mS/cm
	酸液・アルカリ液 : 0.000~500mS/cm
使用可能上限温度	40.0 °C

を通すことで、陽イオンは陰極側に引き寄せられ、陽イオン交換膜を透過して濃縮室に

移動する。また、陰イオンは陽極側に引き寄せられ、陰イオン交換膜を透過して濃縮室に移動する。このことから、脱塩室は塩水が除去され、濃縮室に塩化物イオン（以降、 Cl^- ）が集まる。そして、ED後は濃縮室から濃縮水として濃縮槽から回収し、更に脱塩室から脱塩水として脱塩槽から回収する。表-4-2に実験装置の仕様を示した。

2.1.2 実験供試試料

実験で用いたキレート剤はピペラジン系キレート剤（以降、PIP系キレート剤）とジチオカルバミン酸系キレート剤（以降、DTC系キレート剤）である。塩水は市販塩を溶解して作成した。PIP系キレート剤とDTC系キレート剤の組成分析結果を表3-5に示した。市販塩の組成分析結果を表3-6に示した。

表 3-5 キレート剤組成分析結果

項目	単位	PIP系	分析方法
COD _{mn}	mg/kg	321,000	JIS K 0102
COD _{cr}	mg/kg	195,000	JIS K 0102 20 準用
S	mg/kg	100,000	JIS M 8217
T-N	mg/kg	35,200	JIS K 0102
T-P	mg/kg	<10	JIS K 0102
Cl^-	mg/kg	89,431	水抽出—イオンクロマトグラフ法
pH	—	13.7	JIS K 0102
比重	—	1	JIS Z8804

表 3-6 市販塩組成分析結果

項目	単位	市販塩	分析方法
Na	mg/kg	378,000	JIS K 0400-48-20
K	mg/kg	1,480	JIS K 0400-49-20
Ca	mg/kg	360	フレイム原子吸光光度法
Mg	mg/kg	2,250	フレイム原子吸光光度法
Cl^-	mg/kg	542,000	水抽出—イオンクロマトグラフ法
SO_4	mg/kg	0	水抽出—イオンクロマトグラフ法

2.1.3 電気透析膜法による残留キレート分解基礎実験

一般的に ED による Cl^- 除去は原水中 Cl^- 濃度 3 %程度に適用される¹³⁾。焼却残渣を埋立処分した埋立地浸出水中の Cl^- は 1~3 %程度であるので市販塩を用いて塩水 (Cl^- 1 %、1,000 mL) を作成した。作成した塩水中に PIP 系キレート剤 1,000 mg/L を添加し、混合溶液 800 mL を取り、ED 電気分解実験を行った。実験条件を表 3-7 に示した。実験装置の仕様により、実験は電流値 4.4 A とし、電圧を 9 V、12 V、15 V の 3 ケースについて

表 3-7：残留キレート分解実験条件

項目	仕様
電圧	9V~15V
電流	4.40A
温度	20°C
有効膜面積	550 cm ²
通電面積	55.0 cm ² /セル

行った。実験結果を表 3-8 に示す。実験結果より、 Cl^- の収支から濃縮率と脱塩率を計算した。濃縮槽には純水を添加したので濃縮率、脱塩率、PIP 系キレート除去率、COD 除去率、窒素除去率の計算結果は以下に示す通りである。

濃縮率：濃縮液の Cl^- 濃度 ÷ 塩水（実験水）の Cl^- 濃度

$$(9533.5 \text{ mg/L} \times 510 \text{ mL}) \div (6248 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL}) \approx 97.27 \%$$

脱塩率：1 - (脱塩液 Cl^- 濃度 ÷ 塩水の Cl^- 濃度)

$$1 - (183 \text{ mg/L} \times 790 \text{ mL}) \div (6248 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL}) \approx 97.1 \%$$

PIP 系キレート除去率：消失した PIP 系量 ÷ 原液中の PIP 系キレート剤量

$$(963 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL} - 263.8 \text{ mg/L} \times 790 \text{ mL} - 89 \text{ mg/L} \times 510 \text{ mL}) \div (963 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL}) \approx 67.1 \%$$

COD 除去率：分解した COD 量 ÷ 原液中の COD 量

$$(103.8 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL} - 6.8 \text{ mg/L} \times 790 \text{ mL} - 3.3 \text{ mg/L} \times 510 \text{ mL}) \div (103.8 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL}) \approx 91.5 \%$$

窒素除去率：分解した窒素量 ÷ 原液中の窒素量

$$(28 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL} - 5 \text{ mg/L} \times 790 \text{ mL}) \div (28 \text{ mg/L} \times 800 \text{ mL}) \approx 82.3 \%$$

EDにより、脱塩率 97.1 %、PIP 系キレート除去率 67.1 %、COD 除去率 91.5 %、窒素除去率 82.3 %を得ることができた。これまでの研究では促進酸化、オゾン酸化で残留 PIP 系キレート剤分解が可能であった⁹⁾。また濃縮液の PIP 系残留キレート、COD、窒素も除去されていた。

表 3-8 : ED より残留キレート分解基礎実験結果

	分析方法	サンプル	脱塩液	除去率	濃縮液	濃縮率
液量 (ml)	メスシリンダー定量分析	800	790	—	510	—
pH (-)	金属電極法	9.42	7.94	—	7.2	—
Cl ⁻ (mg/L)	水抽出ーイオンクロマトグラフ法	6248	183	97.10%	9533.5	97.3
T-N (mg/L)	底質調査方法 II.4.8.1.2	28	5	82.30%	0	—
COD _{MN} (mg/L)	底質調査方法 II.4.7	103.8	6.8	91.50%	3.3	—
残留キレート (mg/L)	銅比濁法	963	263.8	67.10%	89	—

2.2 ED へ供給する最適稼働条件実験

以上実験結果より窒素、COD は 80 %以上の除去率を得られたが、残留キレートの除去率は 67.1 %と低かったため、処理効率向上実験を行った。

2.2.1 電極液の選定

ED の最適稼働にあたり、最適な電極液を決定するため、市販塩を用いて ED への最適電極液の確認実験を行った。今回の実験では電極液として NaOH (1 mol/L、500 mL) と Na₂SO₄ (1 mol/L、500 mL) を用いた。塩水濃度は 1%、2%、3%とした。実験結果は濃縮率と脱塩率で判断する。実験結果を表 3-9 に示す。

表 3-9 : ED への最適電極液の確認実験結果

塩水濃度	1%				2%				3%			
	Na ₂ SO ₄		NaOH		Na ₂ SO ₄		NaOH		Na ₂ SO ₄		NaOH	
回収液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液
Cl ⁻ 濃度 (mg/L)	4312.7	1249.6	3561.4	1936.9	9247.1	2624.2	7372.6	3623.8	13683.1	5060.9	11246.4	5061.8
脱塩率	80%		69%		79%		71%		82%		73%	
濃縮率	69%		57%		74%		59%		73%		60%	

ここで、濃縮率と脱塩率の計算は以下に示す。

濃縮率 = 濃縮水の Cl⁻濃度 ÷ 塩水の Cl⁻濃度

脱塩率 = 1 - (脱塩水 Cl⁻濃度 ÷ 塩水の Cl⁻濃度)

実験結果より、脱塩率と濃縮率は実験水濃度（塩水濃度）と電極液の違いによって異なる。表-4-7より塩水濃度3%で電極液 Na₂SO₄を用いたとき濃縮率が73%、脱塩率82%が得られた。Na₂SO₄（1 mol/L、500 mL）は NaOH（1 mol/L、500 mL）より効率が良く。また、塩水濃度が高いほど、脱塩効率が高いことが確認できた。ED 実験ではイオンの移動が最も重要であり、実験開始時にイオン濃度が低い場合、イオンの移動に支障を来すことが確認できた。表 3-9 の実験結果より、濃縮率と脱塩率は両方とも 50 %を超えたが、効率を高めるため、事前に濃縮槽に塩水を添加する効率確認実験を行った。先程の実験手順と同様、事前に濃縮槽に 1 mol/L、500 mL の塩水（市販塩を用いて作成）を添加した。実験結果を表 3-10 に示す。その結果、電極液に Na₂SO₄を用いて ED 実験を行った結果、塩水濃度 3 %で濃縮率が 88 %、脱塩率が 91 %となり、事前に濃縮槽に塩水を添加することにより濃縮効率と脱塩効果を高めることができた。

表 3-10：事前に濃縮槽に塩水を添加した ED への最適電極液確認実験結果

塩水濃度	1%				2%				3%			
	Na ₂ SO ₄		NaOH		Na ₂ SO ₄		NaOH		Na ₂ SO ₄		NaOH	
回収液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液	濃縮液	脱塩液
Cl ⁻ 濃度 (mg/L)	8184.9	687.3	6747.8	1874.4	13495.7	1499.5	10496.6	3248.9	19618.7	1686.9	14557.8	4311.1
脱塩率	89%		70%		88%		74%		91%		77%	
濃縮率	81%		58%		83%		59%		88%		61%	

2.2.2 電流値の違いによる残留キレート分解への影響

市販塩を用いて塩水を作り、電極液 Na₂SO₄を用いて電流値別で ED 脱塩実験を行った。実際の最終処分場からの浸出水を模擬するため、単純に電流値の違いによる残留キレート分解への影響を評価す

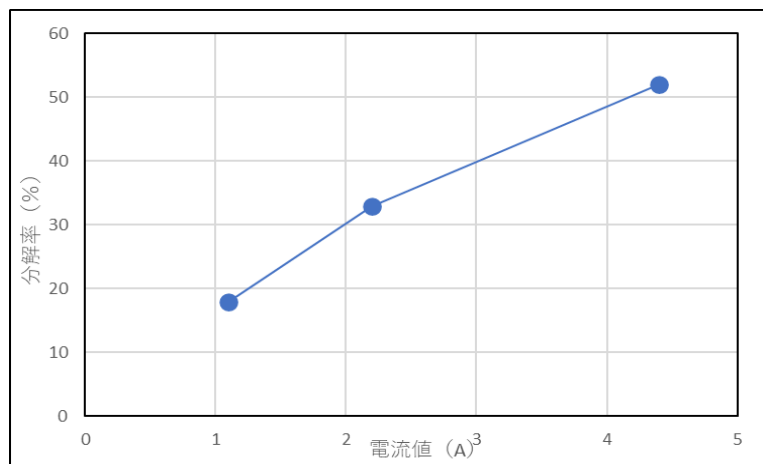


図 3-2：電流値の違いによる残留キレート分解率への影響

るため、塩水濃度は1%とした。また残留キレート濃度が低くなると電流値の影響による分解の判断が困難となる。従って、電流値の影響を明らかにするため残留キレート濃度を1,000 mg/Lに調整した。電流値は1.1 A、2.2 A、4.4 A（実験で用いた機械の最大電流値=4.4 A）3パターンで実験を行った。実験結果を図3-2に示した。その結果、電流値が大きい程、残留キレートの分解率が高くなった。これは電気エネルギーによりキレート構造を破壊したと推察される。すなわち、電気分解の量的な関係は流れた電子の量すなわち電子量で決まると推察され、EDによる残留キレート分解における電流値の最適条件は電流最大値4.4 Aであることを確認した。

2.2.3 温度の違いによる残留キレート分解への影響

一般的に化学反応は反応温度が高いときの方が速く、温度が10℃高いと反応速度が2~3倍になる¹⁴⁾。温度が高くなると運動する粒子の速度は上昇し、衝突回数も増えることになる。このとき粒子の速度は、絶対温度の平方根

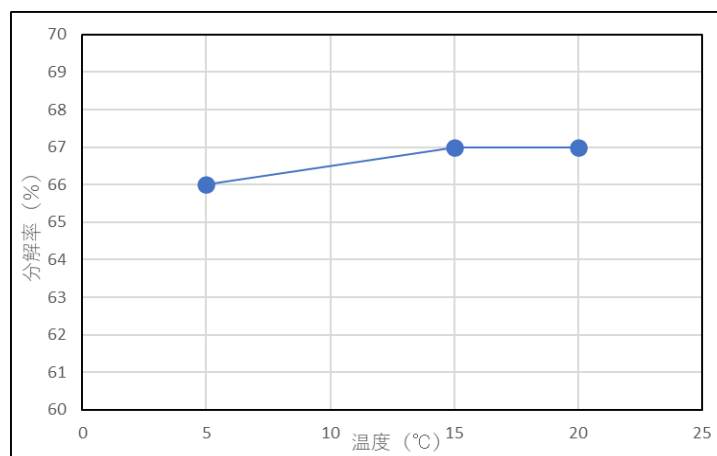


図3-3：温度の違いによる残留キレート分解への影響

に比例することが知られている。今回、温度変動が残留キレート分解反応に及ぼす影響の確認実験を行った。実験条件は2.2.2と同じである。その結果を図3-3に示した。これよりEDによるキレート分解率は温度の影響を受けにくいと推察される。一般的に電気分解反応時に発熱する。しかし、今回の実験結果、温度上昇による残留キレートの分解率低下は小さかったので、冷却装置などを設置する必要はないと考えられる。

2.3 残留キレート濃度別のED分解効果確認実験

これらのED稼働条件に基づき最適条件を確認した上で、残留キレート濃度別のED分解確認実験を行った。実験条件は、電流4.4A、電極液Na₂SO₄を用いて、室温(20℃)、キレート剤はPIP系キレート剤とDTC系キレート剤を用いて実験を行った。残留キレ-

ト濃度は低濃度域から高濃度域まで試料を設定し、ED 実験を行った。また、塩水濃度の影響を考慮して塩水濃度別の対照実験も行った。塩水濃度は 0%、1%、2%とした。実験結果を図 3-4

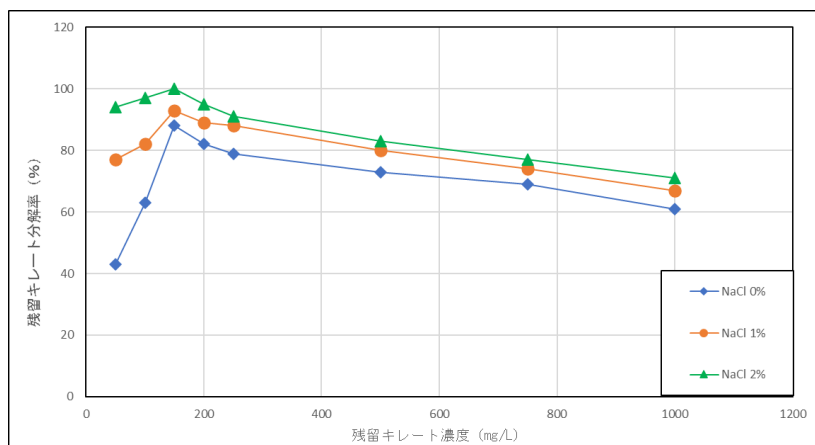


図 3-4 : PIP 系キレート濃度と分解率の関係

その結果、PIP 系キレート剤については残留キレート濃度 150 mg/L、塩水濃度 2%の時、分解率 100%を得られた。DTC 系キレート剤については残留キレート濃度 150 mg/L、塩水濃度 2%の時、分解率 98%が得られた。また、PIP 系キレート剤と DTC 系キレート剤両方とも、残留キレート濃度が低くなるほど分解率が高くなる傾向が確認できた。しかし、残留キレート濃度が、ある一定濃度まで低下すると分解率が低下する傾向が確認できた。今回の実験では

残留キレート濃度が 150 mg/L より低い濃度条件で、残留キレート濃度が低くなるほど分解率が低下することが確認できた。その原因は低濃度域になった場合、水中の

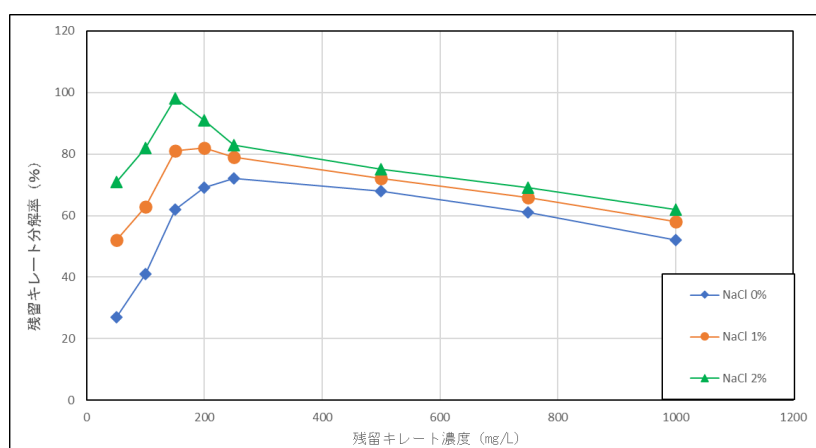


図 3-5 : DTC 系キレート濃度と分解率の関係

イオン濃度が低いため、イオンの移動に支障を来すと考えられる。また、塩水濃度が高いほど、残留キレートの分解率が高くなる。今回の実験では市販塩を用いて塩水を作成した。作成した塩水中には NaCl や KCl、MgCl などが含まれる。これらは強電解質であるので、水に溶けた電解質がほとんどイオンになり、そのため塩水濃度が高くなると電

気を通しやすくなり、残留キレートの分解率も高くなると考えられる。ED による最適分解条件は PIP 系キレート剤と DTC 系キレート剤両方とも、濃度 150mg/L、塩水濃度 2% で最も良い結果が得られた。

2.4 Pb 再溶出確認実験

ED により残留キレート分解が可能であることを確認したが、Pb と結合した PIP 系キレート剤と DTC 系キレート剤両方とも ED により再溶出する可能性があるため、Pb 再溶出確認実験を行った。これまでの実験結果を用いて Pb に対するキレート剤の添加量を計算した¹⁵⁾。DTC 系キレート剤も同様の傾向を示したので、今回は PIP 系キレート剤を例として、50 g の飛灰に対して PIP 系キレート剤を 1.6 % 添加で Pb は 0 mg/L になる。PIP 系キレート剤を添加なしの場合、50 g 飛灰の中の Pb 濃度は 32 mg/L であった（溶出試験、溶液 500 mL）。

$$\text{Pb 総量は：} 500 \text{ mL} \times 32 \text{ mg/L} = 16 \text{ mg}$$

$$\text{PIP 系必要量は：} 50 \text{ g} \times 1.6 \% = 0.8 \text{ g} = 800 \text{ mg}$$

つまり、1 mg の Pb に対して PIP 系の必要量は 50 mg とした。実験条件については、Pb 標準液を用いて Pb 濃度 10 mg/L の溶液 1L を作成し、その溶液の中に先程計算した PIP 系キレート剤必要量を添加した（添加量は 500 mg）。その後、電気分解効率を確保するため溶液の中に塩水濃度を 1 % に調整した。これらの試料を作成して ED 実験を行った。実験結果を表 3-11 に示した（残留キレート定量下限値以下の範囲:キレート濃度 0 mg/L ~ 10 mg/L）。ED 実験後脱塩液と濃縮液ともに Pb が検出されなかった。

脱塩液中の COD も実験開始前の 43.6 mg/L から 16.7 mg/L に減少し、除去率の計算結果は以下に示す通りである。

$$\text{除去率：} (43.6 \text{ mg/L} - 16.7 \text{ mg/L}) \div 43.6 \text{ mg/L} = 61.7 \%$$

窒素も実験開始前の 21.2 mg/L から 16.4 mg/L に減少し、除去率の計算結果は以下に示す通りである。

$$\text{除去率：} (21.2 \text{ mg/L} - 16.4 \text{ mg/L}) \div 21.2 \text{ mg/L} = 22.7 \%$$

以上の結果より、電気エネルギーは PIP 系キレート剤と Pb の結合を破壊しないことが分かった。

表 3-11 : Pb 再溶出確認実験結果

項目	サンプル	濃縮液	脱塩液
液量 (ml)	800	800	500
pH (—)	7.04	7.03	7.11
Cl ⁻ (mg/L)	6438	9432	265
T-N (mg/L)	21.2	16.4	1.9
COD _{MN} (mg/L)	43.6	16.7	2.4
Pb (mg/L)	0	0	0
残留キレート (mg/L)	定量下限値以下	定量下限値以下	定量下限値以下

2.5 残留キレート分解におけるイオン交換膜の役割

EDにより残留キレート分解実験の際に、写真3-1に示すように、電極槽からガスが発生することを確認した。

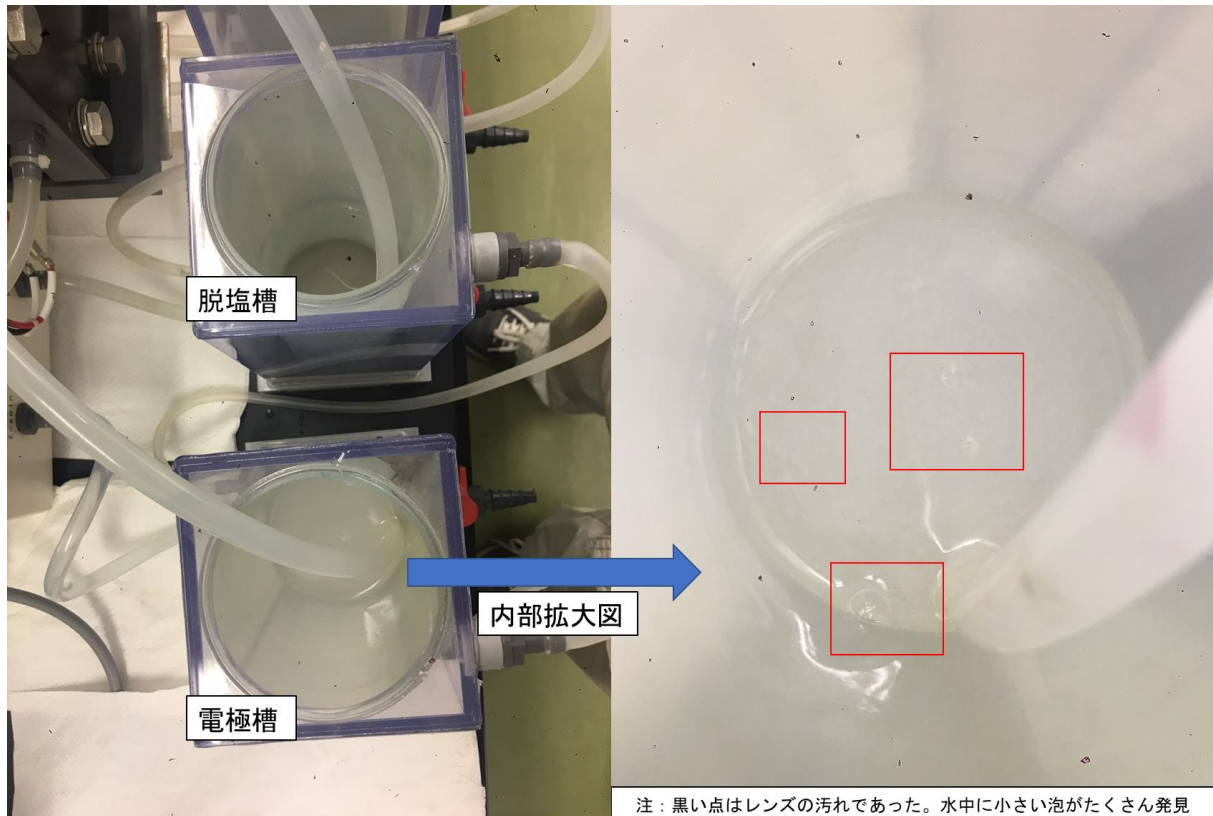


写真 3-1：電極槽側にガスが発生

写真 3-1 により、残留キレートの分解は電極槽側で行っていることが判明した。すなわち残留キレートの分解プロセスの中でイオン交換膜は関与していないと推察された。

2.6 結論

- ・実験で ED へ供給する最適条件と影響要因を確認することができた。
- ・電流値が大きいほど分解率は高くなり、最大電流値は 4.4 A で効率が良かった。また、温度の影響は見られなかった。
- ・PIP 系キレート剤と DTC 系キレート剤を分解すると同時にこれらに由来する COD、窒素の除去も可能であり、残留した PIP 系キレート剤と DTC 系キレート剤濃度が 150 mg/L では、塩水濃度 2 % の条件で分解率が高く、ほぼ 100 % 分解することができた。
- ・Pb と結合した PIP 系キレート剤と DTC 系キレート剤は残留した PIP 系キレート剤と DTC 系キレート剤分解を行っても、再溶出しないことが確認できた。
- ・上記の処理プロセスにイオン交換膜は機能していないことが推察された。

第3節 電気分解による残留キレート分解

EDにより残留キレート分解を確認したが、実験中電極槽からガスが発生した。残留キレート由来のCODや窒素を除去することが可能であることを確認したが、電極側にガスが発生していることに着目し、これらの除去にイオン交換膜が関与していないと考えられる。そこで電気分解装置を組み、実験を行い、残留キレート、COD、窒素の分解実験を行った。

3.1 実験方法

実験は実験供試試料として1,000 mLを用い、1%の塩水にピペラジン系キレート剤（A社製ピペラジン系キレート剤）を添加し、残留キレート濃度を200mg/Lに調整した溶液を用いた。電極液は5%の Na_2SO_4 を用いて、電気分解実験を行った。電圧は9V、12V、15Vの3ケース、電流値は1.1A、2.2A、4.4Aの3ケースの組み合わせ9ケースについて、実験を行った。

3.2 実験装置

実験装置は既存電気透析膜実験装置（（株）アストム社製アシライザーEX3B）からイオン交換膜を外し、市販の天然ゴム板（厚さ5 mm）2枚（写真3-2参照）を加工し、反応室（厚さ10 mm）を設置、改造したものを使用した。電極板はチタン-白金電極板、通電面積55.0 cm²を使用した。図3-6にその概要図を示した。

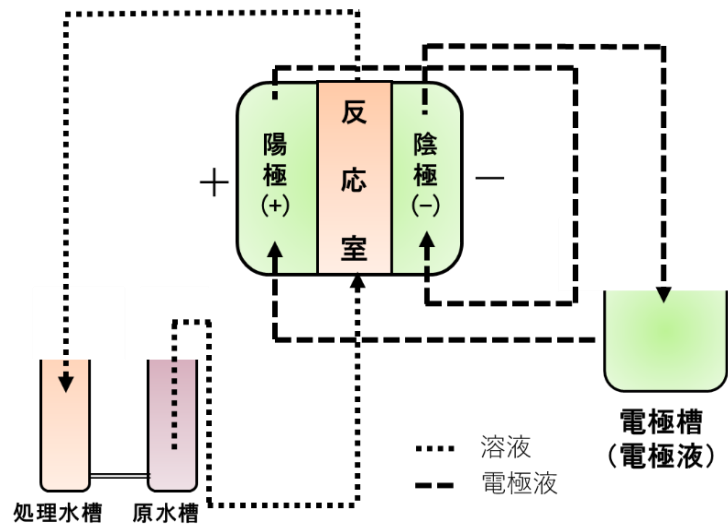


図3-6：実験装置概要図

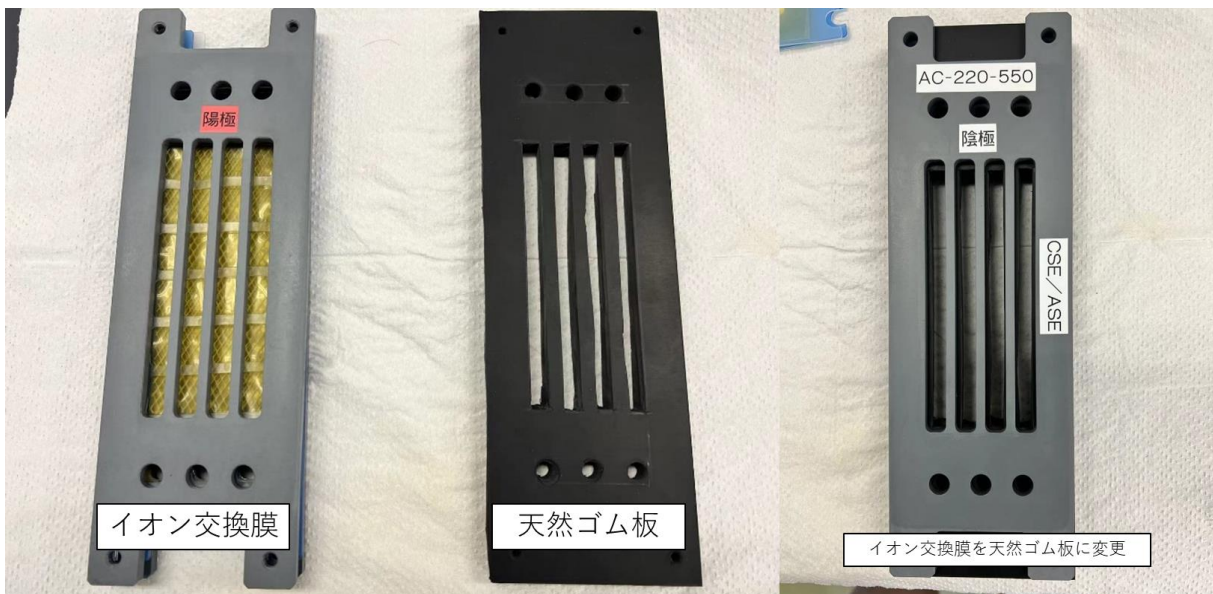


写真3-2：天然ゴム板

3.3 実験供試試料

電気分解を行う際に、水中のイオン濃度が低い場合、イオンの移動に支障を来す。また、焼却残渣主体の埋立地からの浸出水の Cl^- は 1.0 ~ 3.0 % であることから市販塩を純水に溶解させ、1 % の Cl^- 濃度、1,000 mL の塩水を作成し、PIP 系キレート剤を添加し、キレート濃度を 200 mg/L に調整し (PIP 系キレート剤添加量は 160 mg)、実験供試試料とした。キレート組成分析結果を表 3-5 に示した。市販塩の組成分析結果を表 3-6 に示した。

3.4 実験結果

3.4.1 電流値を固定、電圧を変動

電流値を一定にし、電圧を変動させる条件で実験を行った。表 3-12 は電流値を 1.1 A に固定し、電圧 9.0 V、12.0 V、15.0 V に変動させた。残留キレートは 3 ケースとも ND となったが、COD、TOC、窒素 (表中は T-N と記載。) は電圧上昇に伴い、分解率が上昇し、15 V では COD、TOC で 85 % 以上、窒素では 78 % が得られた。なお、分解率の計算方法を以下に示す。

表 3-12 : 電気分解実験結果 (電流値 1.1 A 固定、電圧変動)

水質項目	単位	原水	処理水			備考
			電圧 9.0V	電圧 12.0V	電圧 15.0V	
COD	mg/L	42.4	10.0 (76.4%)	8.0 (81.1%)	5.0 (88.2%)	電流：1.1A 3回実験を行 い、平均値を記 した。カッコ 内の数値は分 解率。
T-N	mg/L	7.8	3.2 (59.0%)	2.5 (68.0%)	1.7 (78.2%)	
TOC	mg/L	8.3	2.5 (69.9%)	1.8 (78.3%)	1.1 (86.8%)	
残留キレート	mg/L	200.0	ND	ND	ND	
稼働時間	min	—	200	170	150	
循環流速	ml/min	—	5.0	5.9	6.7	

表 3-13：電気分解実験結果（電流値 2.2 A 固定、電圧変動）

水質項目	単位	原水	処理水			備考
			電圧 9.0V	電圧 12.0V	電圧 15.0V	
COD	mg/L	42.4	2.8 (93.4%)	1.4 (96.7%)	0.9 (97.9%)	電流：2.2A 3回実験を 行い、平均 値を記し た。カッコ 内の数値は 分解率。
T-N	mg/L	7.8	1.1 (85.9%)	0.4 (94.9%)	0.2 (97.4%)	
TOC	mg/L	8.3	0.8 (90.4%)	0.5 (94.0%)	0.3 (96.4%)	
残留キレート	mg/L	200.0	ND	ND	ND	
稼働時間	min	—	140	100	80	
循環流速	ml/min	—	7.1	10.0	12.5	

分解率 (COD) = 1 - (処理水濃度 (COD) ÷ 原水濃度 (COD))

窒素、TOC も同じ計算方法で計算を行った。

表 3-13 は電流値を 2.2 A に固定し、電圧を 3 ケース変動させた結果である。残留キレートは ND。COD、TOC、及び窒素は電流値上昇と共に、分解率が上昇し、85.9% ~ 97.9% と高い分解率を示した。

表 3-14：電気分解実験結果（電流値 4.4 A 固定、電圧変動）

水質項目	単位	原水	処理水			備考
			電圧 9.0V	電圧 12.0V	電圧 15.0V	
COD	mg/L	42.4	0.0 (100.0%)	0.0 (100.0%)	0.0 (100.0%)	電流：4.4A 3回実験を 行い、平均 値を記し た。カッコ 内の数値は 分解率。
T-N	mg/L	7.8	0.0 (100.0%)	0.0 (100.0%)	0.0 (100.0%)	
TOC	mg/L	8.3	0.0 (100.0%)	0.0 (100.0%)	0.0 (100.0%)	
残留キレート	mg/L	200.0	ND	ND	ND	
稼働時間	min	—	90	70	45	
循環流速	ml/min	—	11.1	14.3	22.2	

次に電流値を 4.4 A に固定し、電圧を 3 ケース変動させたところ表 3-14 に示したとおり、残留キレート、COD、TOC、及び窒素は全て ND となり、分解率は 100 % となった。

3.4.2 電圧を固定、電流値を変動

電圧を一定にし、電流値を変動させる条件で実験を行った。表 3-15 は電圧を 9.0 V に固定し、電流値を 1.1 A、2.2 A、4.4 A の 3 ケースに変動させた。残留キレートは 3 ケースとも ND となり、分解された。COD、TOC は 2.2 A でそれぞれ 93.4 %、90.4 % 分解、4.4 A では 100 % 分解された。窒素は 2.2 A で 85.9 % 分解、4.4 A では 100 % 分解した。

表 3-15 : 電気分解実験結果 (電圧値 9 V 固定、電流変動)

水質項目	単位	原水	処理水			備考
			電流 1.1A	電流 2.2A	電流 4.4A	
COD	mg/L	42.4	10.0 (76.4%)	2.8 (93.4%)	0.0 (100.0%)	電圧：9.0V 3回実験を行 い、平均値を記 した。カッコ 内の数値は 分解率。
T-N	mg/L	7.8	3.2 (59.0%)	1.1 (85.9%)	0.0 (100.0%)	
TOC	mg/L	8.3	2.5 (69.9%)	0.8 (90.4%)	0.0 (100.0%)	
残留キレート	mg/L	200.0	ND	ND	ND	
稼働時間	min	—	200	140	90	
循環流速	ml/min	—	5.0	7.1	11.1	

表 3-16 は電圧を 12.0 V に固定し、電流値を 1.1 A、2.2 A、4.4 A の 3 ケースに変動させた。残留キレートは 3 ケースとも ND となり、分解された。COD、TOC は 2.2 A でそれぞれ 96.7 %、94.0 % 分解、4.4 A では 100 % 分解された。窒素は 2.2 A で 94.9 % 分解、4.4 A では 100 % 分解した。

表 3-16：電気分解実験結果（電圧値 12 V 固定、電流変動）

水質項目	単位	原水	処理水			備考
			電流 1.1A	電流 2.2A	電流 4.4A	
COD	mg/L	42.4	8.0 (81.1%)	1.4 (96.7%)	0.0 (100.0%)	電圧： 12.0V 3回実験を 行い、平均 値を記し た。カッコ 内の数値は 分解率。
T-N	mg/L	7.8	2.5 (68.0%)	0.4 (94.9%)	0.0 (100.0%)	
TOC	mg/L	8.3	1.8 (78.3%)	0.5 (94.0%)	0.0 (100.0%)	
残留キレート	mg/L	200.0	ND	ND	ND	
稼働時間	min	—	170	100	70	
循環流速	ml/min	—	5.9	10.0	14.3	

表 3-17 は電圧を 15.0 V に固定し、電流値を 1.1 A、2.2 A、4.4 A の 3 ケースに変動させた。残留キレートは 3 ケースとも ND となり、分解された。COD、TOC は 2.2 A でそれぞれ 97.9 %、96.4 % 分解、4.4 A では 100 % 分解された。窒素は 2.2 A で 97.4 % 分解、4.4 A では 100 % 分解した。

表 3-17：電気分解実験結果（電圧値 15 V 固定、電流変動）

水質項目	単位	原水	処理水			備考
			電流 1.1A	電流 2.2A	電流 4.4A	
COD	mg/L	42.4	5.0 (88.2%)	0.9 (97.9%)	0.0 (100.0%)	電圧： 15.0V 3回実験を 行い、平均 値を記し た。カッコ 内の数値は 分解率。
T-N	mg/L	7.8	1.7 (78.2%)	0.2 (97.4%)	0.0 (100.0%)	
TOC	mg/L	8.3	1.1 (86.8%)	0.3 (96.4%)	0.0 (100.0%)	
残留キレート	mg/L	200.0	ND	ND	ND	
稼働時間	min	—	150	80	45	
循環流速	ml/min	—	6.7	12.5	22.2	

これらの結果より、残留キレートはすべての処理条件で電氣的に分解された。キレート由来の COD、TOC および窒素については電圧や電流値の違いに影響を受けた。電流を一定にすると、電圧が高いほど高い分解率を示した。また、電圧を一定にすると、電流が高いほど高い分解率を示した。

3.4.3 電気分解によるキレートの分解とその物質収支

電気分解により残留キレート等の分解を確認したが、これらはガス化したと考えられる。このため電極槽から発生するガスを回収、分析し、添加したキレート剤と比較することにより収支確認を行った。電極槽の上部にゴム栓をして装置を密封し、誤差を小さくするように漏斗をできるだけ液面に近づけ、電極槽から発生したガスを全て回収できるようにした。発生したガスについては、エアバッグを利用して回収した。

今回の実験では PIP 系キレート剤の濃度 200 mg/L に設定し、純水に溶解させ、800 mL の供試溶液を作成し、実験を行った。その実験結果は表 3-18 に示す通りである。また、ガス洗浄瓶の概要を図 3-7 に示した。エアバッグで回収したガス(A)を A からガス洗浄瓶に誘導し、B で洗浄したガス (B) を回収した。

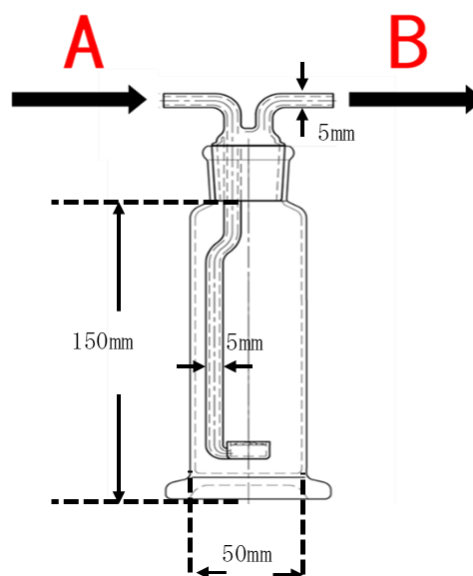


図 3-7 : ガス洗浄瓶概要

表 3-18 : 収支計算のため電気分解の実験結果

		電圧9V 電流4.4A		
		電気分解前	電気分解後	
項目	単位	原水槽	処理水槽	除去率
液量	mL	800.0	800.0	—
COD	mg/L	42.4	0.0	100.0%
T-N	mg/L	7.8	0.0	100.0%
TOC	mg/L	8.3	0.0	100.0%
PIPキレート濃度	mg/L	200.0	0.0 (定量下限値以下)	100.0%

その結果、エアバッグで回収したガス量は 28 mL であった。NO_x の量を把握するため、強い酸化力を持つ H₂O₂ を使用し、ガス洗浄瓶に添加した試料は H₂O₂ 濃度で 0.5 %、液量は 40 mL/本であった。このガス洗浄を 2 段設置し、洗浄液については 2 段まとめて回収し、洗浄液をイオンクロマト法で分析した。その結果、NO₃ 濃度は 6×10⁻³ mg/L、NO₂ 濃度は 2.1×10⁻⁴ mg/L であった。電極槽から生成したガス (A) をガス洗浄瓶に通した結果、ガス(B)量で 9 mL を回収した。従って、今回のガスの成分は H₂、N₂、CO₂ と推察される。ガス洗浄瓶を通したガスをガスクロマトグラフィーで分析を行った。その結果、N₂ は 5 mL、H₂ は 4 mL であった。

以上の実験結果より全体の収支計算を行った。比較のため全ての単位は mol に換算した。N の収支計算結果を表 3-19 に示す。投入と回収のマスバランスは以下のとおりとなる。

$$\text{マスバランス} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \div 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \approx 97.8 \%$$

以上の結果より、窒素に関しては、投入した N 分はほとんどガス化して、N₂ ガスとして回収された。NO_x に形成されたものもあるが、量的には非常に少ないと推察される。

表 3-19 : ガス回収を含め N 収支計算

電気分解前		電気分解後	
溶液中T-N濃度 (mg/L)	7.8	溶液中T-N濃度 (mg/L)	0.0
溶液量 (ml)	800.0	溶液量 (ml)	800.0
溶液中T量 (mol)	4.5 × 10 ⁻⁴	溶液中T量 (mol)	0.0
ガス量 (ml)	—	ガス洗浄瓶N量 (mg/L)	NO ₂ -N 6.0 × 10 ⁻³
ガス量 (mol)	—		NO ₃ -N 2.1 × 10 ⁻⁴
投入N量合計 (mol)	4.5 × 10 ⁻⁴	ガス洗浄瓶液量 (ml)	NO ₂ -N 40.0
			NO ₃ -N 40.0
		ガス洗浄瓶N量 (mol)	NO ₂ -N 5.2 × 10 ⁻⁹
			NO ₃ -N 1.3 × 10 ⁻¹⁰
		N ₂ ガス量 (ml)	5.0
		N ₂ ガス量 (mol)	2.2 × 10 ⁻⁴
		回収N量合計 (mol)	4.4 × 10 ⁻⁴

Cの収支計算を表3-20に示した。Cの収支を計算するため、上記の実験と同じ手順でエアバッグで回収したガス(A)をAからガス洗浄瓶に誘導し、Bで洗浄したガス(B)を回収した。ガス洗浄瓶に添加した試料はH₂O₂濃度0.5%とCa(OH)₂濃度0.1%(100mL水に0.1gCa(OH)₂を溶解)。まず、H₂O₂ガス洗浄瓶を2段設置し(前述N測定と同じ)、洗浄したガス(B)をCa(OH)₂洗浄液に誘導し、Ca(OH)₂洗浄液を回収した。回収したCa(OH)₂溶液をろ過し、沈殿物の重量を測定した。その結果、沈殿物重量は53mgであった。Ca(OH)₂洗浄液で回収したガス(B)の成分予測はCO₂と推察される。表3-20の実験結果を用いて、単位をmolに換算して炭素の収支を計算した。Cのマスバランスは以下となる。

$$C \text{ マスバランス} = 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \div 5.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \approx 96.3 \%$$

表3-20：ガス回収を含めC収支計算

電気分解前		電気分解後		
溶液中TOC濃度(mg/L)	8.3	溶液中TOC濃度(mg/L)	0.0	
溶液量(ml)	800.0	溶液量(ml)	800.0	
溶液中C量(mol)	5.5×10^{-4}	溶液中C量(mol)	0.0	
ガス量(ml)	—	ガス洗浄瓶沈殿量(mg)	CaCO ₃	5.3×10^{-2}
ガス量(mol)	—	ガス洗浄瓶沈殿量(mol)	CaCO ₃	5.3×10^{-4}
投入C量合計(mol)	5.5×10^{-4}	回収C量合計(mol)	5.3×10^{-4}	

3.5 電気分解メカニズム

今回の実験で使用した PIP 系キレート構造は図 3-8 に示す。実験に用いた PIP 系キレート剤を原子吸光光度法とイオンクロマトグラフィ法により分析し、化学式は $K_2C_4H_4N_2S_4$ と推定した。図 3-8 に示すように、SK の変更により、キ

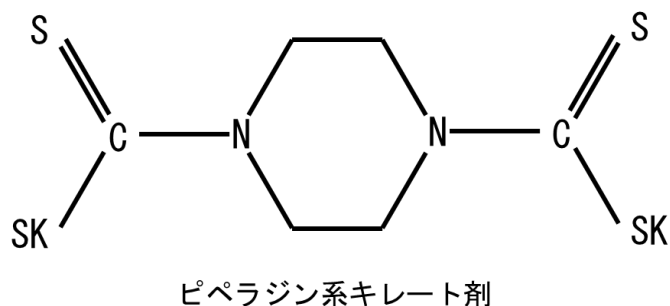


図 3-8 : PIP 系キレート構造

レート剤の種類も異なる。ピペラジン系薬剤をベースにしたので、今回はカリウムイオン (K^+) と硫黄イオン (S^{2-}) は電気分解メカニズムの検討から外した。また、キレートと重金属の反応を図 3-9 に示す。今回の実験結果から、残留キレートおよびキレート由来の COD、窒素の分解プロセスを以下に示す。

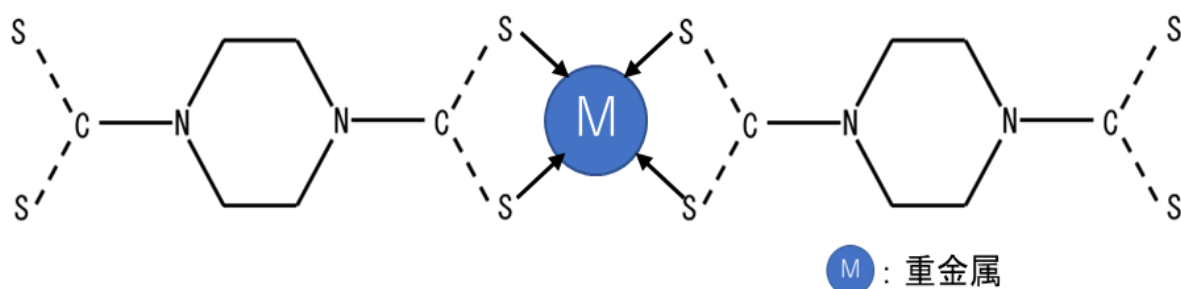
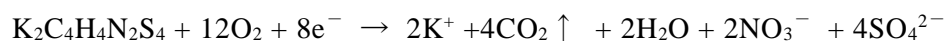


図 3-9 : PIP 系キレート剤と重金属反応図

(1) 電気分解により、酸素 (O_2) と水素イオン (H^+) と同時に溶液中に Cl^- が含まれるので、塩素は電極で分解し、次亜塩素酸と塩酸を生成する¹⁶⁾。

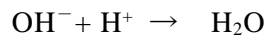
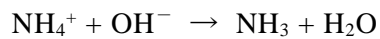
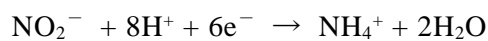
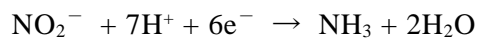
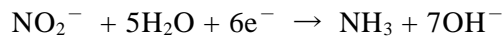
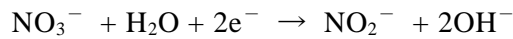


(2) PIP 系キレート剤が電極に引き寄せられ、強い酸化力を受けて酸化分解した。

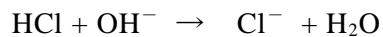


K^+ と SO_4^{2-} は溶液中に残存。 CO_2 はガスとして排出され、COD が分解された。

(3) PIP系キレート剤の分解により生成した硝酸イオン (NO_3^-) は亜硝酸イオン (NO_2^-) を経てアンモニア (NH_3) に還元される。反応による生成した水酸化物イオン (OH^-) は(1)で電気分解により生成した水素イオン (H^+) と結合して水を生成する。それらの反応式は次のとおりである。



(4) (3)で生成したアンモニア (NH_3) は(1)で生成した次亜塩素酸 (HClO) との液相反応によりクロラミン (NH_2Cl) を生成しつつ酸化が進行し、最終的には以下に示すように分解されて窒素ガスになる。



以上が電気分解のメカニズムである。収支計算の結果により、PIP系キレート剤は電気分解を受けて、N分とC分は N_2 と CO_2 に酸化され、ガスとして回収された。すなわち、CODと窒素が分解された。

第4節 電気分解による残留キレート分解効率向上

第3節では残留キレートおよびキレート由来のCODやT-Nは電氣的に分解されることが分かった。さらに分解効率を向上させ、反応室の面積を調整し再度電気分解実験を行った。

4.1 実験方法

3.1と同じ手順で実験供試試料として1,000 mLを用い、1%の塩水にピペラジン系キレート剤を添加し、残留キレート濃度を200mg/Lに調整した溶液を用いた。電極液は5%の Na_2SO_4 を用いて、電圧は9V、12V、15Vの3ケース、電流値は1.1A、2.2A、4.4Aの3ケースの組み合わせ9ケースについて電気分解実験を行った。今回の実験では5mm天然ゴム板を1枚、2枚と4枚を用いて、つまり反応室の厚さを0.5cm、1cm、2cmに調整し、通電面積は3.2と同様に55.0 cm^2 で実験を行った。写真3-3に示す通り、ゴム板の枚数を変えることにより、写真3-4に示す電極間の距離が調整できる。つまり、反応室の面積を調整することができる。



写真 3-3 : ゴム板により厚さ調整



写真 3-4 : ゴム板により電極間距離の調整

4.2 実験結果

4.2.1 反応室厚さ 5 mm

表 3-21 : 反応室厚さ 5 mm の実験結果

厚さ5mm		電圧9V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前 原水槽	電気分解後 処理水槽	除去率	電気分解後 処理水槽	除去率	電気分解後 処理水槽	除去率
項目	単位	原水槽	処理水槽	除去率	処理水槽	除去率	処理水槽	除去率
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	2.1	95.05%	0	100.00%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	0.8	89.74%	0	100.00%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	0.8	90.36%	0	100.00%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%
厚さ5mm		電圧12V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前 原水槽	電気分解後 処理水槽	除去率	電気分解後 処理水槽	除去率	電気分解後 処理水槽	除去率
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	1.2	97.17%	0	100.00%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	0.4	94.87%	0	100.00%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	0.5	93.98%	0	100.00%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%
厚さ5mm		電圧15V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前 原水槽	電気分解後 処理水槽	除去率	電気分解後 処理水槽	除去率	電気分解後 処理水槽	除去率
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	0.3	99.29%	0	100.00%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	0	100.00%	0	100.00%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	0.1	98.80%	0	100.00%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%

表 3-21 は反応室厚さを 5 mm に調整し、電圧を 9.0 V、12.0 V、15.0 V に固定し、電流値を 1.1 A、2.2 A、4.4 A の 3 ケースに変動させ、併せて 9 ケースの実験結果となった。残留キレートは 9 ケースとも ND となり、分解された。COD、窒素と TOC は電圧値 9.0 V、電流値 1.1 A でそれぞれ 95.1 %、89.7%、90.4 % という高い分解率を得られた。電圧値 9.0 V、電流値 2.2 A で COD、窒素、TOC 全部 100.0% 分解された。COD、窒素と TOC は電圧値 12.0 V、電流値 1.1 A でそれぞれ 97.1%、94.9%、94.0% 分解した。電圧値 12.0 V、電流値 2.2 A で COD、窒素、TOC 全部 100.0% 分解された。COD、窒素と TOC は電圧値 15 V、電流値 1.1 A でほぼ全部分解した。表 3-21 により、電圧を一定にすると、COD、窒素と TOC の分解率は電流値の変動により大きな影響を受けたと分かった。しかし、電流値を一定にすると、電圧値を変動することにより分解率は若干高くなったが、大きな影響を受けてなかった。9 ケースの実験結果ではいずれの実験結果は高い除去率を得られた。

4.2.2 反応室厚さ 10 mm

表 3-22 : 反応室厚さ 10 mmの実験結果

厚さ10mm		電圧9V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率
原水槽	処理水槽	処理水槽	処理水槽					
項目	単位							
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	10	76.42%	2.8	93.40%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	3.2	58.97%	1.1	85.90%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	2.5	69.88%	0.8	90.36%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%
厚さ10mm		電圧12V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率
原水槽	処理水槽	処理水槽	処理水槽					
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	8	81.13%	1.4	96.70%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	2.5	67.95%	0.4	94.87%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	1.8	78.31%	0.5	93.98%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%
厚さ10mm		電圧15V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率
原水槽	処理水槽	処理水槽	処理水槽					
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	5	88.21%	0.9	97.88%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	1.7	78.21%	0.2	97.44%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	1.1	86.75%	0.3	96.39%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%

表 3-22 は反応室厚さを 10 mm に調整し、電圧を 9.0 V、12.0 V、15.0 V に固定し、電流値を 1.1 A、2.2 A、4.4 A の 3 ケースに変動させ、併せて 9 ケースの実験結果となった。残留キレートは 9 ケースとも ND となり、分解された。COD、窒素と TOC は電圧値 9.0 V、電流値 1.1A でそれぞれ 76.4 %、59.0%、69.9 % 分解した。電圧値 9.0V、電流値 2.2 A で COD、窒素、TOC でそれぞれ 93.4%、85.9、90.4% 分解した。電圧値 9.0V、電流値 4.4A で COD、窒素と TOC は全部 100% の分解率を得られた。電圧値 12.0V、電流値 1.1A でそれぞれ 81.1%、68.0%、78.3% 分解した。電圧値 12.0V、電流値 2.2A で COD、窒素、TOC でそれぞれ 96.7%、94.8%、94.0% 分解した。COD、窒素と TOC は電圧値 15 V、電流値 1.1A でそれぞれ 88.2%、78.2%、86.8% 分解した。COD、窒素と TOC は電圧値 15V、電流値 2.2A でそれぞれ 97.9%、97.4%、96.4% 分解した。電圧を一定にすると、COD、窒素と TOC の分解率は電流値の変動により大きな影響を受けたと分かった。しかし、電流値を一定にすると、電圧値を変動することにより分解率は若干高くなったが、電流値の変動より大きな影響を受けてなかった。

4.2.3 反応室厚さ 20 mm

表 3-23 : 反応室厚さ 20 mmの実験結果

厚さ20mm		電圧9V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率
原水槽	処理水槽	処理水槽	処理水槽					
項目	単位							
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	10	76.42%	2.8	93.40%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	3.2	58.97%	1	87.18%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	2.5	69.88%	0.8	90.36%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%
厚さ20mm		電圧12V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率
原水槽	処理水槽	処理水槽	処理水槽					
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	8	81.13%	1.4	96.70%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	2.5	67.95%	0.5	93.59%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	1.7	79.52%	0.5	93.98%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%
厚さ20mm		電圧15V						
		電流1.1A			電流2.2A		電流4.4A	
		電気分解前	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率	電気分解後	除去率
原水槽	処理水槽	処理水槽	処理水槽					
液量	ml	800	800	—	800	—	800	—
COD	mg/L	42.4	5	88.21%	0.9	97.88%	0	100.00%
T-N	mg/L	7.8	1.8	76.92%	0.3	96.15%	0	100.00%
TOC	mg/L	8.3	1.1	86.75%	0.3	96.39%	0	100.00%
PIP濃度	mg/L	200	ND	100.00%	ND	100.00%	ND	100.00%

表 3-23 は反応室厚さを 20 mm に調整し、電圧を 9.0 V、12.0V、15.0V に固定し、電流値を 1.1 A、2.2 A、4.4 A の 3 ケースに変動させ、併せて 9 ケースの実験結果となった。残留キレートは 9 ケースとも ND となり、分解された。COD、窒素と TOC は電圧値 9.0 V、電流値 1.1A でそれぞれ 76.4 %、59.0%、69.9 % 分解した。電圧値 9.0V、電流値 2.2 A で COD、窒素、TOC でそれぞれ 93.4%、87.2、90.4% 分解した。電圧値 9.0V、電流値 4.4A で COD、窒素と TOC は全部 100% の分解率を得られた。電圧値 12.0V、電流値 1.1A でそれぞれ 81.1%、68.0%、79.5% 分解した。電圧値 12.0V、電流値 2.2A で COD、窒素、TOC でそれぞれ 96.7%、93.6%、94.0% 分解した。COD、窒素と TOC は電圧値 15 V、電流値 1.1A でそれぞれ 88.2%、76.9%、86.8% 分解した。COD、窒素と TOC は電圧値 15V、電流値 2.2A でそれぞれ 97.9%、96.1%、96.4% 分解した。電圧を一定にすると、COD、窒素と TOC の分解率は電流値の変動により大きな影響を受けたと分かった。しかし、電流値を一定にすると、電圧値を変動することにより分解率は若干高くなったが、

電流値の変動より大きな影響を受けてなかった。

表 3-21 と表 3-22 を比較すると、反応室厚さが 5 mm で COD、窒素と TOC は高い分解率が得られた。つまり、反応室の厚さが小さくなればなるほど高い分解率が得られた。このことから電極の距離が近くなると電気のエネルギーが強くなって分解しやすいと分かった。一方、表 3-21 と表 3-22 を比較すると、両方の実験結果は大きな差は見られなかった。電極間の距離が一定程度に離れると電気分解に影響を与えなかった。

表 3-21、表 3-22、表 3-23 にいずれの実験結果は残留キレートが 100% 分解した。反応室厚さの変動は残留キレートにおける分解に影響がないが、キレート由来の COD、窒素等の分解に影響を与えたと分かった。今回の実験では反応室厚さ 5 mm、いわゆる電極板間の距離が 5 mm で一番効率が高い。電気分解実験の最適稼働条件は反応室厚さ 5 mm、電圧値は 9.0V、電流値は 2.2A であった。

4.3 イオン交換膜構造を模倣し、電気分解効率向上

写真 3-5 にイオン交換膜内部の様子を示した。イオン交換膜は薄いものであり、膜は白い網で挟まれている。これを数枚組み合わせ、イオン交換膜装置になる。前章でイオン交換膜がキレート分解に寄与していないことが分かった、また 4.2 で最適稼働条件を確認したので、今回の実験ではイオン交換膜を外し、最適稼働条件で網の役割を検証した。

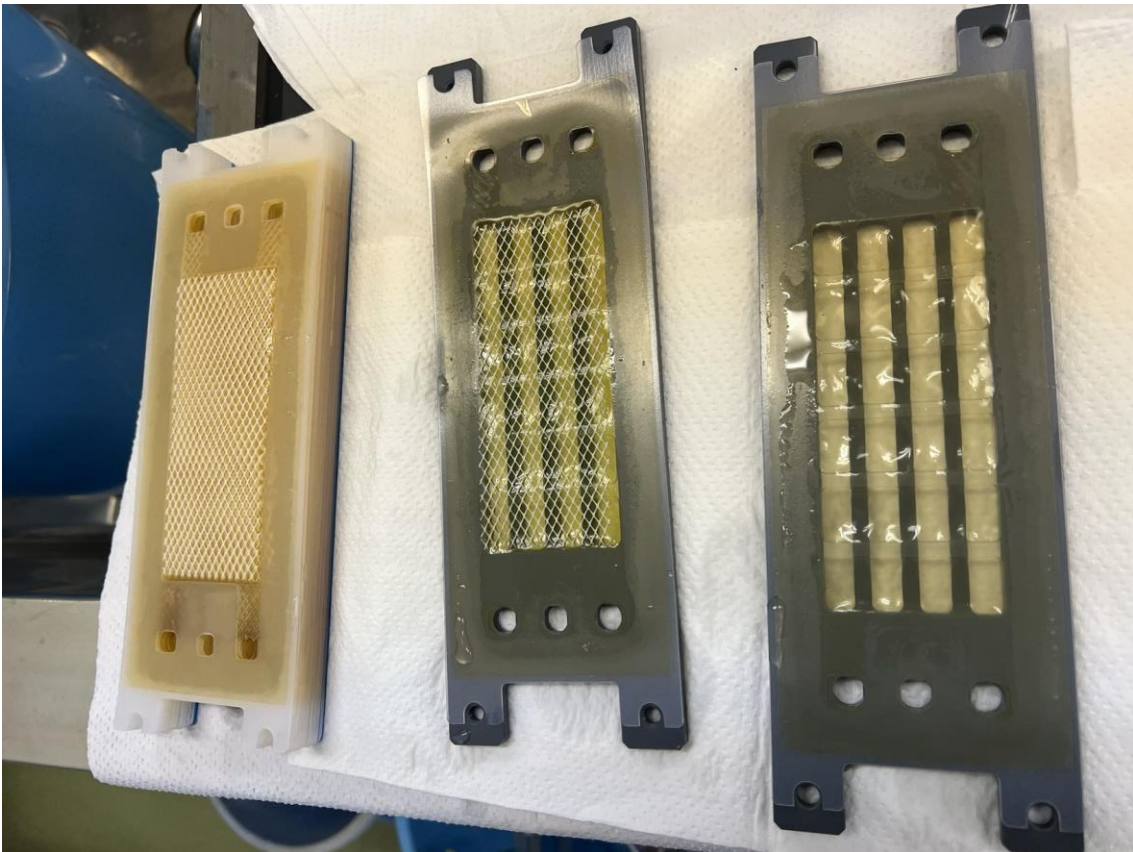


写真 3-5：イオン交換膜内部構造

4.3.1 実験方法

3.1 と同じ手順で実験供試試料として 1,000 mL を用い、1 % の塩水にピペラジン系キレート剤を添加し、残留キレート濃度を 200mg/L に調整した溶液を用いた。電極液は 5 % の Na_2SO_4 を用いて、電圧値と電流値は最適稼働条件である 9.0V と 2.2 A で電気分解実験を行った。写真 3-6 に示すように、今回の実験ではポリプロピレン材質の網を用いて通電面積 (55cm²) に応じて調整した。

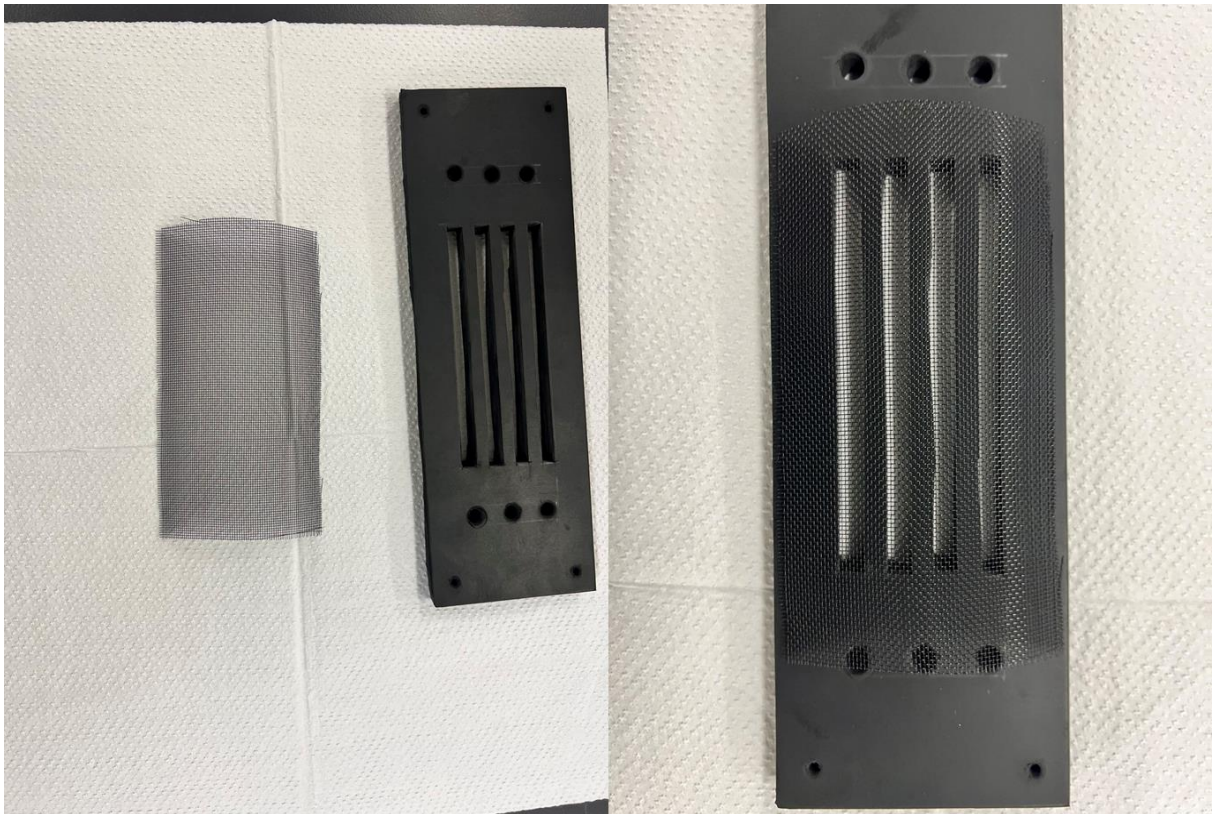


写真 3-6 : 網の様子と大きさ調整

4.3.2 実験結果

表 3-24 : 網による電気分解の影響

イオン膜なし 網なし			
		電気分解前	電気分解後
項目	単位	原水槽	処理水槽
液量	ml	800	800
COD	mg/L	42.4	10
T-N	mg/L	7.8	3.3
TOC	mg/L	8.3	2.7
PIP濃度	mg/L	200	ND
イオン膜なし 網あり			
		電気分解前	電気分解後
項目	単位	原水槽	処理水槽
液量	ml	800	800
COD	mg/L	42.4	10
T-N	mg/L	7.8	3.2
TOC	mg/L	8.3	2.5
PIP濃度	mg/L	200	ND

実験結果は表 3-24 に示した。表 3-24 により、網がありとなしの場合に、水質分析の結果はほぼ同一となった。すなわち網を使用しなくても支障がないことが分かった。

4.4 結論

飛灰の安定化処理にキレート剤を用いた焼却残渣を埋立処分した場合、浸出水中に溶出してくる、残留キレートならびにキレートに由来する COD、窒素等は、浸出水処理阻害要因となっていたが電気分解により完全に分解することができた。COD は CO_2 に分解され、窒素は NO_x 、 N_2 等にガス化されたことを確認した。また、電極間の距離、つまり反応室の厚さは小さくなればなるほど高い分解率が得られた。

電気分解においては電流値が大きいほど分解率は高くなり、電流値は 4.4 A で最も高い分解率が得られた。最近焼却施設において鉛溶出防止対策として主灰にもキレートを添加する施設も出現しており、浸出水中の残留キレートやキレート由来の COD、窒素等の対策に課題を生じている。焼却施設の高度化により、焼却残渣中の未燃有機物の量は極小化されているが、反面、鉛対策として用いられるキレートに由来する難分解性有機物等の焼却残渣中の含有量が未燃有機物量を凌駕している¹⁷⁾。このため、従来、浸出水処理プロセスの中心である生物処理や凝集沈殿処理の在り方を再検討する必要性に迫られている。特に生物処理においては排ガス処理における塩化水素ガス処理の高度化により、焼却残渣中の塩類含有量が上昇し、浸出水中の Cl^- は 1 % を超え、海水濃度を超えるケースも増加している。高塩類、生物難分解性物質中心の浸出水処理において電気分解処理は新しい浸出水処理方法の一つの方法として有効である。反面、電気分解は電気エネルギーを用いるため、従来の生物学的硝化脱窒法による窒素処理や凝集沈殿、活性炭吸着による COD 酸化に用いられている攪拌機、ブローヤやポンプ等の電気エネルギー工程を省略することができるので、今後電力消費量等の比較検討が必要であると考えている。

【参考文献】

- 1) 環境省：一般廃棄物処理事業実態調査の結果（令和2年度）について（2022）
- 2) 山中建生：独立栄養細菌の生化学、p75、アイピーシー（1999）
- 3) 津野洋他：汚泥乾燥工程廃水の硝化阻害物質の同定に関する研究 環境工学研究論文集・第33巻（1996）
- 4) 内田正信、樋口壯太郎：「キレート処理飛灰が埋立管理に与える影響（その3）」、第23回廃棄物資源循環学会研究発表会 D2-2（2012）
- 5) 内田正信、樋口壯太郎、為田一雄：「埋立地におけるキレート成分の挙動に関する研究」、公益財団法人全国都市清掃会議、都市清掃第68巻、第323号、pp81-88（2015）
- 6) 内田正信、樋口壯太郎、為田一雄：有機キレート成分が浸出水処理に及ぼす影響に関する研究、全国都市清掃会議第69巻、第329号、pp81-87（2016）
- 7) 宋雨霖、内田正信、為田一雄、樋口壯太郎：排ガス処理方式が埋立管理に与える影響、全国都市清掃会第72巻、第349号、pp280-288（2019）
- 8) 樋口壯太郎：環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業、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(3K133007)、pp11-51（2016）
- 9) 宋雨霖：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に関する研究、pp51-64（2019）
- 10) 内田正信、樋口壯太郎、為田一雄：残留キレートに対する活性炭処理の適応性、第31回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp369-370（2020）
- 11) 花嶋孝生他：逆浸透膜処理による残留キレート除去、第31回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp359-360（2020）
- 12) アストム株式会社ホームページ：<http://www.astom-corp.jp/>（2020）
- 13) 相良敏正、三池真一郎：最終処分場浸出液の脱塩処理技術の現状と課題、Bulletin of JESC NO.30、pp68-75（2003）
- 14) 第110章反応のしくみと触媒（08ko-110）
<http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~hiroakio/2008/08ko-110.html>（2021）

- 15) 劉佳星、重松幹二、為田一雄、樋口壯太郎：無機リン系薬剤により灰の不溶化処理を行った模擬埋立槽からの浸出水挙動、pp391-392 (2020)
- 16) 日本電解水協会ホームページ、電解次亜水の「生成原理」
<https://jewa.jp/saew/electrolyzedhypochlorite/> (2022)
- 17) 為田一雄、内田正信、樋口壯太郎：キレート剤に起因する浸出水中の難分解性物質の対策技術、第26回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp449-450 (2015)

第4章 研究結果のまとめと今後の展望

第4章 研究結果のまとめと評価

本章では、各章で得られた結論を総括する。また、実験結果の評価と今後の展望について述べる。

第1節 バイポーラ膜電気透析装置による副生塩リサイクル

今回の実験結果より、以下のことが明らかになった。

- ・浸出水脱塩処理等に伴い排出される副生塩を原料にバイポーラ膜電気透析装置により、酸（HCl）とアルカリ（NaOH）を生成することができた。
- ・市販塩を用いて塩水濃度を 4mol/L に調整し、BPED で生成したエコ酸濃度は 10.4%、エコアルカリ濃度は 5.8%であった。
- ・発生源別（一般廃棄物浸出水、産業廃棄物浸出水）、排出形態別（濃縮液、乾燥塩）の副生塩を原料に BPED にかけた結果、いずれの試料からもエコ酸濃度 10%、エコアルカリ濃度 8%以上のものが得られた。中和剤として用いる場合には支障のない濃度である。
- ・濃縮液副生塩を直接 BPED にかけることにより乾燥副生塩から生成したエコ酸、エコアルカリと同等の濃度が得られた。これにより濃縮液から乾燥副生塩にする工程を省略することができ、乾燥に要するエネルギーコストを削減することができた。濃縮液乾燥に要する灯油もしくは軽油は浸出水処理工程の中で最も CO₂ 排出源として大きく。経済的なシステムであると共に、脱炭素化社会に寄与できる技術である。
- ・発生源別（一般廃棄物浸出水、産業廃棄物浸出水）、排出形態別（濃縮液、乾燥塩）の副生塩を原料に BPED に処理後に、いずれの脱塩水については、一般的な浸出水処理施設脱塩処理目標水質と同等であった。生成した脱塩水は機械洗浄水または被覆型最終処分場における散水用水として再利用可能であると考えている。
- ・産業廃棄物最終処分場浸出水の脱塩処理に伴い排出された副生塩を原料に BPED にかけて、生成したエコ酸中には、硫酸イオンが検出され、BPED 内で硫酸イオンも電氣的に移動していることが分かった。

第2節 残留キレート分解に関する研究

今回の実験結果より、以下のことが明らかになった。

- ・電気透析膜法を利用し、塩水を脱塩する同時に水中に残留したキレートおよびキレート剤由来の COD、窒素の分解できることが分かった。
- ・Pb と結合したキレート剤は残留したキレート剤分解を行っても、再溶出しないことが確認できた。
- ・残留キレートおよびキレート剤由来の COD、窒素の分解にイオン交換膜が関与していないことを確認した。
- ・既存研究では T-N が電氣的に分解できることが確認されているが COD の分解は確認できなかった。本研究では、電気分解の稼働条件により、COD も分解が可能であることを確認した。
- ・本研究の実験結果を用いて、従来の浸出水処理工程で生物処理、物理、化学処理等の処理工程を省略することができ、経済的処理システムの構築が可能である。

第3節 今後の展望

本研究は焼却残渣主体の最終処分場の課題である焼却施設における排ガス脱塩剤による高塩類問題とおなじく焼却施設の飛灰安定化に用いられるキレート剤による浸出水中のCOD、窒素問題を解決することを目的として実施した。高塩類問題については浸出水から回収した副生塩をBPEDによりエコ酸、エコアルカリを生成し、中和剤として利用できることを確認した。副生塩についてはすでにエコ次亜による消毒剤利用が先行実用化されているが、エコ次亜利用先の確保問題等の課題を抱えているため、あらたな利用方法として中和剤を開発した。中和剤は全国の中小工場等での利用が可能である。消毒剤、中和剤と二つの選択肢があることにより、脱塩処理を余儀なくされている全国の最終処分場の処分完結の可能性に貢献できると考えられる。

キレート剤については最も今日的な課題であり、残留キレートおよびこれに由来するCODや窒素処理により浸出水の適正処理が可能になるとともに、電気分解の導入により、これまでの浸出水プロセスを大幅に短縮することが可能である。一般的に電気を用いる処理方法は電気供給源である火力発電に頼ることになり、脱炭素化社会に反すると考えられるが図5-1。図5-2に示すように特に従来のバイオリアクター型処理原理である生物学的硝化脱窒法も多くのプロセスでブロー、ポンプを多用しており、電気分解法との差は殆どない、もしくは電気分解法の方が少ないとも考えられる。この検証は本研究内でできなかったが今後の課題として検証していきたい。

既存浸出水処理システム（脱塩を行う場合）

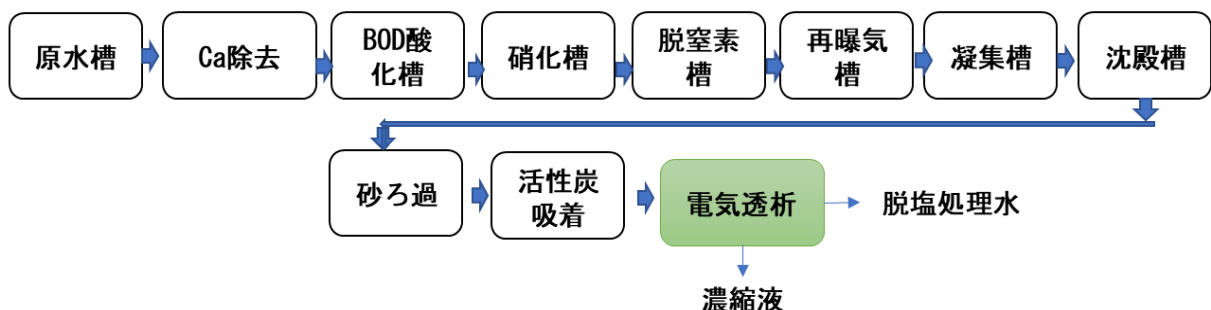


図5-1 既存浸出水処理システム

新浸出水処理システム（脱塩なし電気分解）



新浸出水処理システム（脱塩を行う場合）



新浸出水処理システム（副生塩をリサイクル場合）

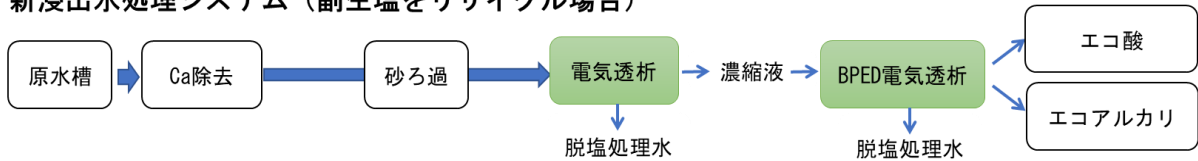


図 5-2 新浸出水処理システム

脱塩処理を必要としない最終処分場や海面処分場においては Ca 除去と電気分解の組み合わせで COD、窒素の処理が可能となる。

脱塩処理を行い、副生塩のリサイクルまで行う場合、浸出水処理工程は ED、濃縮液は BPED とすることにより、エコ酸、エコアルカリと脱塩処理水となり、脱塩処理水を中水利用することにより、無放流もしくは最小放流のシステム構築が可能である。

日本の最終処分場技術は自然のサイクルとその分解メカニズムを活用した準好気性埋立が中心であったが、焼却残渣が主体の一般廃棄物最終処分場においては高塩類、高アルカリ環境であり、バイオリクター型処分は機能しなくなってきた。このため塩類やアルカリ環境が小さい、産業廃棄物最終処分場においては準好気性埋立が有効に機能すると考えられる。

国際的には日本の焼却率が突出しているが、最近、中国、EU 諸国においては焼却中心に移行しつつある。そのなかで焼却残渣は極力、重金属不溶化、中性化を行い、土木資材等として活用する方向性にある。日本においては焼却残渣利用についてはセメント原量化以外、厳しい土壌環境基準等により、資源化が進んでおらず、埋立処分に頼っているのが現状である。この中で本研究は焼却残渣の適正処分、浸出水の適正処理、副生塩リサイクル等により生活環境保全に貢献することができると考えている。

謝辞

本研究は、福岡大学大学院工学研究科 エネルギー・環境システム工学専攻において行った成果であり、多くの方々の御支援、御協力の下、実施することができました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

入学してから卒業に至るまで、始終暖かく、手厚く御指導、御鞭撻を賜りました重松先生、為、田先生、樋口先生に心から感謝申し上げます。

研究を行うにあたり、多くの御助言や御指摘を頂きました GE 内田正信様、(有)ジェイ環境 米村孝介様に厚く御礼申し上げます。

廃棄物・土壌リニューアル研究会に参加させて頂き、研究会参加者皆様から沢山の助言、指導を頂きました。厚く御礼申し上げます。

本研究は福岡大学資源循環環境制御システム研究所で研究を行った。研究に対する御助言等において大変お世話になりました。福岡大学資源循環環境制御システム研究所の方に厚く御礼申し上げます。

また大学院での日頃の生活の中で同じ時間を共有した学生の皆さん、いつも温かくお世話して頂いた研究室秘書の松根（中野）鈴香様、斎藤眞美子様、また稲田晶子様にも御礼申し上げます。

最後に、留学生活に経済的な支援をして下さった両親に対して感謝します。

3年間本当に皆様に支えられながら、学ぶことができて心からお礼を申し上げます。この3年間本当にお世話になりました。ありがとうございました。