

使用済みニッケル／水素二次電池からの 金属有価物の回収プロセス*

西機忠昭・久常雅世・川端麻衣子・中村秀美**

Recovery of Metal Values from Spent Nickel-Metal Hydride Secondary Batteries

Tadaaki NISHIKI, Masayo HISATSUNE
Maiko KAWABATA, Hidemi NAKAMURA

This paper describes the separation and recovery of metal values such as nickel, cobalt and rare earths from spent nickel-metal hydride (Ni-MH) secondary batteries. The containing metals (Ni, Co, rare earths, Mn, Zn, Fe) in the batteries were efficiently leached by sulfuric acid solutions. By adjusting a pH of this leach liquor at around 3, rare earths were recovered as a white precipitate. Solvent extraction and supported liquid membranes using PC-88A in kerosene were applied for separation and recovery of Ni and Co from the filtrate. We propose a composite process using the both techniques for the separation and recovery of metal values from spent Ni-MH secondary batteries.

1. はじめに

ニッケル／水素二次電池はクリーンエネルギーとして各方面で用いられている。最近では、小型蓄電池としてだけでなく、ハイブリッドカーの電源など大型電池としても用いられており、今後需要が増すものと考えられる。このニッケル／水素二次電池には、コバルト、ニッケル、希土類などの多くの有価金属が含有されている。しかしながら、本電池のリサイクル技術は確立されておらず、電池を大量に使い捨てすることになれば、含有される有価金属の消費量も増し、資源の枯渇が懸念される。そこで、使用済みのニッケル／水素二次電池から有価金属を分離回収するためのシステムの構築が緊急な課題となっている。

溶媒抽出法は、連続的かつ大量に処理することができ、工業的に非常に有効な分離法である。また、抽出法の一種である支持液膜操作は、抽出試薬の使用量が極めて少なくてすみ、正抽出と逆抽出を同時にを行うことのできる省エネルギー的な高度分離技術として注目されている。

このような観点から、我々の研究室では、使用済みニッケル／水素二次電池から含有有価金属を分離回収することを目的として、電極からの硫酸による金属の浸出、溶媒抽出および支持液膜操作による浸出液からの有価金属の分離回収について検討を行い、金属有価物回収プロセスの構築を試みている。ここでは、その研究内容について簡単に紹介する。

2. 電極からの金属の浸出

ニッケル／水素二次電池は、水酸化ニッケルを主成分とする正極、水素吸蔵合金を主成分とする負極、および水酸化カリウムを主成分とする電解液で構成されている。各電極に含まれる金属を浸出するため、電池を解体して得られた正極を約5mm角にしたサンプル、あるいは負極を約3mm角にしたサンプル2gと所定量の硫酸水溶液を三角フラスコに入れ、恒温槽(60, 95°C)中でマグネットスターラーにより一定時間(15, 30, 60, 90, 120, 180, 240min)攪拌接触させた。水溶液中の金属濃度を測定し、浸出量を求めた。

負極からの浸出結果の一例を図1に示す。電極量S[g]と硫酸液量L[ml]の比が2g:40ml、温度60°C、浸出時間180minの結果である。浸出前の電極量2gに対する浸出した金属量[g]の割合は、硫酸濃度が高くなるにつれて増大し、2kmol/m³辺りで一定になった。また、液量、温度などの影響を調べた結果、負極、正極いずれの場合も、浸出に適した条件として次の結果が得られた。

$$S[g] : L[ml] = 2 : 40 ; \quad \text{硫酸濃度 } 2 \text{ kmol/m}^3 ; \\ \text{温度 } 60^\circ\text{C} ; \quad \text{時間 } 60 \text{ min}$$

その条件下で得られた浸出液中の平均的な金属含有濃度を表1にまとめた。

表に示した浸出液は、硫酸濃度が高いため、そのまま溶媒抽出により金属を抽出することは困難である。そこで、浸出液に4kmol/m³NaOH溶液を加えて、pH4程度までpH調整を行った。その結果、負極浸出液の場合、pH=0.3辺りから白色沈殿が発生した。また、調整後の

*平成13年6月14日 本会第106回例会において発表

**大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻

平成13年4月10日受理

溶液には La, Nd は含まれておらず、他の金属の含有量は調整前と変化なかった。このように、La, Nd などの希土類は沈殿物として回収可能である。一方、正極浸出液では、pH 調整前後で金属含有量の変化は見られなかった。

3. 溶媒抽出による金属回収

浸出液中の金属を回収するために溶媒抽出の適用を検討した。有機相には、抽出試薬として酸性リン化合物である 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonic acid (PC 88A) を含むケロシン溶液を、水相には、先述したように浸出液の pH を 4 に調整した溶液に等量の $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 緩衝液を加えた水溶液を用いた。したがって、水相金属濃度は浸出液のほぼ 1/4 になっている。等量の水相と有機相を攪拌接触させ、抽出分配平

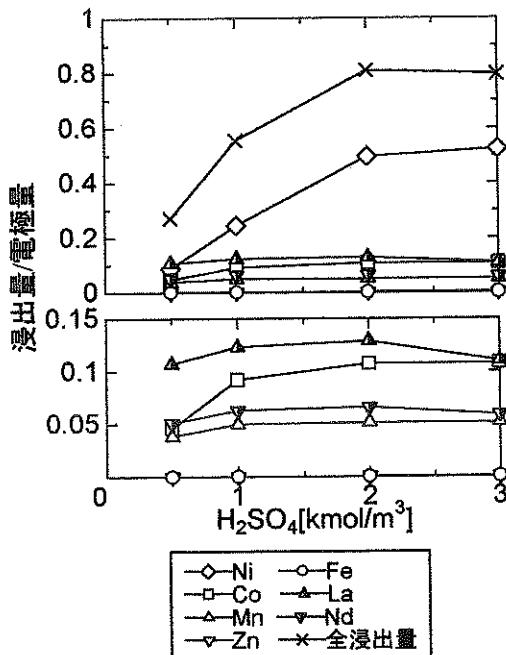


図 1 負極浸出における硫酸濃度の影響

衡を測定した。なお、PC 88A (HR) と 2 価の金属イオン (M^{2+}) は、油水界面で一般的に次のような反応をする。



負極の浸出液に対する抽出平衡の結果を図 2 に示す。

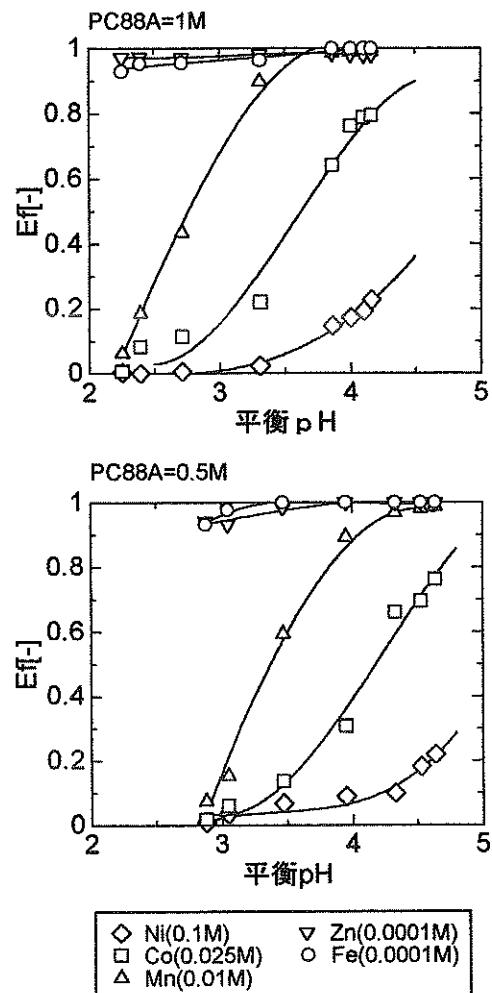


図 2 負極浸出液に対する抽出平衡

表 1 浸出液中の金属含有濃度 [kmol/m^3]

	Ni	Co	Mn	Zn	Fe	La	Nd
負極	0.38	0.08	0.04	0.0005	0.002	0.04	0.02
正極	0.40	0.03	0.0001	0.02	0.0004	—	—

抽出率 E_f は、pH の増大と共に増加し、PC 88A の濃度が高くなると大きくなっている。また、 $\text{Fe}, \text{Zn} \gg \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$ の順に抽出されやすいことがわかる。

図 2 の結果より、まず水相から Fe, Zn, Mn を有機相に抽出し、次いで抽残液中の Co と Ni を分離することを試みた。すなわち、 0.5 kmol/m^3 PC 88A/ケロシン溶液を用いて、平衡 pH 3.5 で Fe, Zn, Mn を抽出し、その抽残液から平衡 pH 4.5 で Co を抽出した。その結果、最終の水相には Ni (0.05 kmol/m^3) のみ残留したが、有機相には Co 以外に Mn と Ni の一部が同時に抽出された。このように、溶媒抽出操作のみで Ni, Co, Mn を分離することは困難であると推察された。そこで次に、支持液膜操作の適用を検討した。

4. 支持液膜による金属回収

支持液膜とは、液膜相となる有機相を含浸させた多孔質固体膜を異なる水相間に挟み込んだものである。PC 88A を担体として含むケロシン溶液を液膜相とする金属イオンの透過は、図 3 に示したように、次の 5 つの過程を経て原料相から回収相に透過する。①原料相側境膜の金属イオンの拡散、②原料相側膜界面での正抽出反応による金属イオンと担体の錯体形成、③錯体の液膜相内の拡散、④回収相側膜界面での逆抽出反応による金属イオンの放出、⑤回収相側境膜の金属イオンの拡散。また、水素イオンは金属イオンと逆方向に移動し、水素イオンをエネルギー源とする能動輸送により、金属イオンが回収相側に濃縮されることになる。

実験に使用した支持液膜装置の概略を図 4 に示す。固体支持膜としてテフロン製多孔質平膜（厚さ $125 \mu\text{m}$ 、細孔径 $10 \mu\text{m}$ 、空孔率 68%）を採用し、細孔内に PC 88A

(1.0 kmol/m^3) /ケロシン溶液を液膜相として含浸させた。内径 8cm の二つのガラスセルの間に支持液膜を挟み込み、左右のセルに原料相と回収相 ($0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) を供給した。セル内の溶液は、直径 4cm の 6 枚平羽根ターピン翼を用いて 90rpm で攪拌された。各セルの体積は 370 cm^3 、膜面積は 33.2 cm^2 である。原料相 (pH 大) の金属イオンが液膜相を通して回収相 (pH 小) に移動する。

溶媒抽出により、抽出液中から Fe, Zn を取り除いた後、Mn, Co, Ni の分離に支持液膜を適用した。負極浸出液から平衡 pH 2.3 で Fe, Zn を有機相に抽出し、Mn, Co, Ni を含む抽残相を pH = 5 に調整した溶液 ($C_{\text{Mn}}^0=0.005, C_{\text{Co}}^0=0.01, C_{\text{Ni}}^0=0.05 \text{ kmol/m}^3$) を原料相として支持液膜操作を行った。図 5 は、原料相および回収相における各金属イオンの経時変化である。Ni の初期濃度が高いにも関わらず、回収相への移動は見られなかった。したがって、本条件下での支持液膜操作では、Ni は分離できるが、Mn と Co の分離は困難であると推察さ

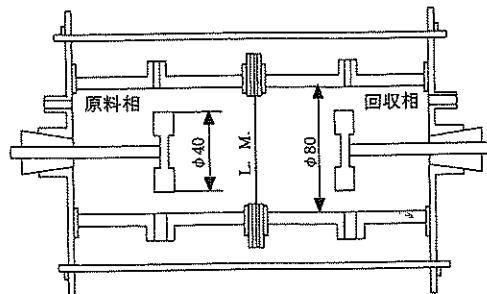


図 4 支持液膜装置

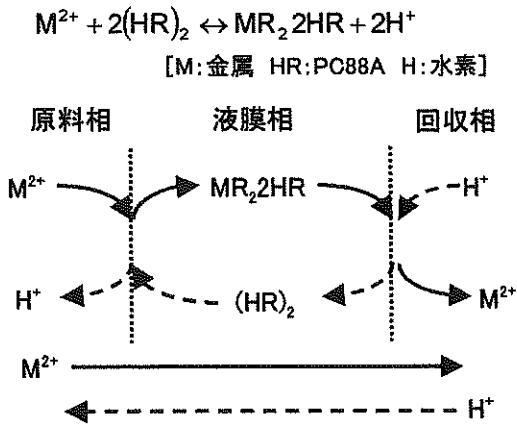


図 3 支持液膜を通しての金属透過モデル

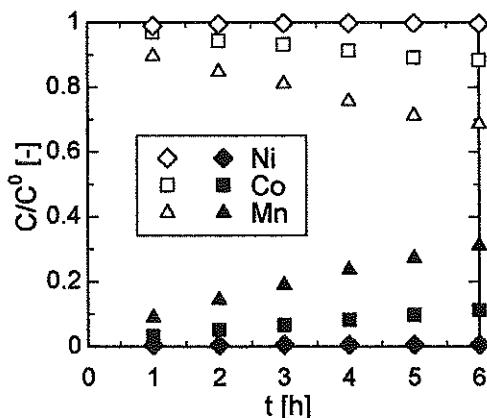


図 5 溶媒抽出後の負極浸出液に対する支持液膜操作

れる。そこで、溶媒抽出により Fe, Zn と同時に Mn も取り除くことを想定し、Co と Ni が共存する模擬溶液 ($C_{\text{Co}}^0=0.01, C_{\text{Ni}}^0=0.05 \text{ kmol/m}^3$) を原料相として支持液膜操作を行った。その結果を図 6 に示したが、Mn が共存する図 5 と比較して Co の透過速度が著しく速くなっている。これは、Co よりも透過しやすい Mn を取り除くことで、Co の透過速度が増したものと思われる。また、Ni については回収相への移動は見られず、Co と Ni の効率的な分離が可能であることを示唆している。

5. 金属回収プロセス

以上の結果を総合すると、電池の負極から有価金属を分離回収するプロセスは図 7 のようになる。電池を解体して得られる負極から硫酸により金属を浸出し、pH 調整を行うことにより希土類を沈殿物として回収する。次いで、溶媒抽出により Fe, Zn, Mn を有機相に抽出した後、Co と Ni を含む抽残液を支持液膜操作で処理して、Co のみを回収相に移動させることにより Ni と分離する。また、正極は希土類を含んでいないことを除けば負極と大差ないので、負極の場合と同様なプロセスの適用が可能である。

6. おわりに

抽出試薬あるいは担体として PC 88A を用いた溶媒抽出と支持液膜操作を組み合わせたプロセスにより、使用済みニッケル／水素二次電池に含まれる有価金属を分離回収できる可能性について示した。含有有価金属の濃縮回収、使用試薬の低減などを図るために、プロセスの詳細な検討ならびに改善が今後の課題である。

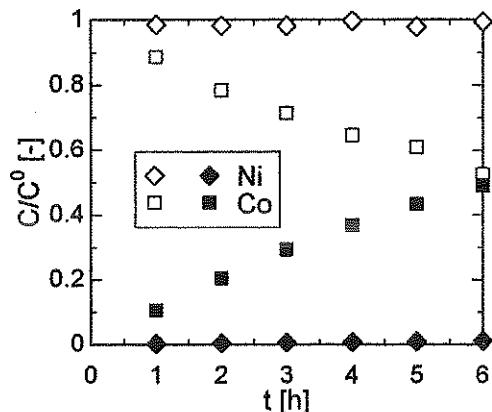


図 6 Co, Ni 共存模擬溶液に対する支持液膜操作

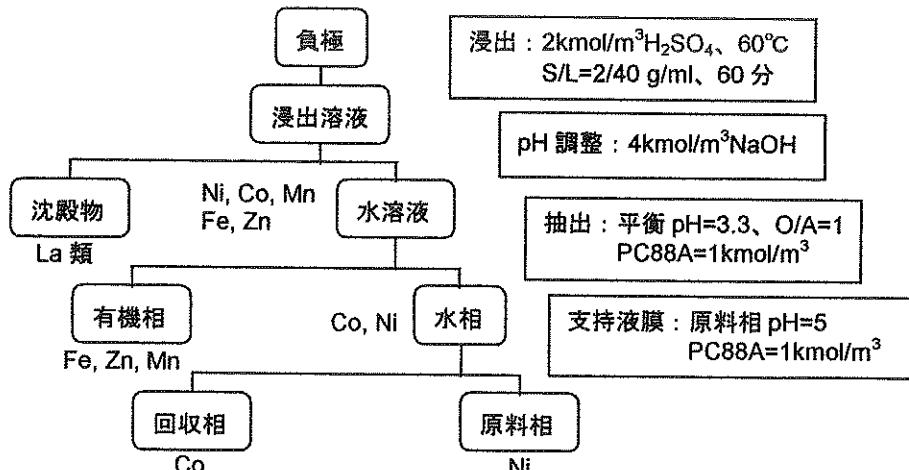


図 7 負極からの分離回収プロセス

動電学的手法による汚染土壤の浄化*

新苗正和**・菅野 強**・青木謙治**

Removal of Contaminants from Soil by Electrokinetic Method

Masakazu NIINAE, Tsuyoshi SUGANO and Kenji AOKI

1. はじめに

近年、重金属や揮発性有機化合物などによる環境汚染の発生や、廃棄物の不法投棄など不適正処理問題を契機として、土壤汚染や地下水汚染に対する関心が高まってきた。重金属などの有害汚染物質は地下に浸透し、土壤や地下水を汚染する。地下の環境は地上の環境と異なり汚染物質を蓄積しやすく、数十年前の行為によって土壤や地下水が汚染されていることも珍しくない。わが国の汚染土壤は鉱山由来の銅、カドミウム、ヒ素などによる農用地汚染に始まり、最近では工場跡地などの再開発や水質汚濁防止法に基づく地下水モニタリングにより、市街地の土壤汚染も次第に明らかにされつつある。こうした市街地の土壤汚染では、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの他に、カドミウム、水銀、ヒ素、六価クロムなどの重金属が検出されることが多い¹⁾。こうした状況のなかで、汚染土壤や地下水に対する原位置浄化技術の研究・開発が活発に行われるようになってきた。原位置浄化法はオンサイトあるいはオフサイト方式と比較して処理コストが低い、環境破壊が少ない、有害物質による現場従事者への曝露の危険性が小さいなどの利点を有している。しかし、実用化あるいは提案されている多くの原位置浄化技術は、現在多くの汚染サイトで見られる透水性の低い地盤への適用が困難であると言われている。

最近、粘土やシルトといった微細な土壤粒子で構成された透水性の低い地盤中の汚染物質の処理に、界面動電現象を利用した原位置浄化技術の開発が進められている^{2~10)}。この処理方法は地盤中に適当な間隔で電極を配置し、微弱な直流電流を流すことによりイオン移動（電気泳動）や電気浸透といった現象を引き起こして汚染物質の濃縮・除去を行う方法である。本手法は、先に述べた原位置浄化法の利点および透水性の低い地盤に適用できること以外にも、汚染物質を電場でコントロールすること

により、処理ゾーンの外への拡散がほとんどないという利点も有する。実際の汚染サイトでトリクロロエチレンや重金属を対象にした実規模実験が実施された例も報告されており^{11,12)}、実用化の可能性も示唆されている。しかし、土壤中で起こるプロセスの複雑さ故に、汚染物質や土壤特性による効果の違い、効率的に浄化を行うための操作条件について未解明の点が多く、系統的な研究・開発を行なうことが求められている。

2. 原位置浄化技術

重金属や揮発性有機化合物による汚染土壤に係わる恒久対策の目的は、将来にわたって雨水などにより対象物質が溶出し、それが周辺の土壤・地下水に広がらないようになることである。重金属の場合、汚染土壤から対象物質を除去（重金属等の分離または化合物の分解）することが望ましいが、少なくとも一般環境から隔離（封じ込め）する。なお、封じ込めを行う場合には、封じ込め施設の管理を行う必要がある。また、汚染地下水については、対象物質の除去を行う。一方、揮発性有機化合物については、揮発性有機化合物は移動性が高いので、土壤・地下水から対象物質を除去（揮発性有機化合物を分離または分解）する。また、重金属および揮発性有機化合物に係わる恒久対策は、対象とする物質の移動性、他の物質の共存等に留意しつつ、対象地の状況等に応じて適切な対策を選定する必要がある。恒久対策は土壤環境基準を満たすことを目標に措置が講じられる¹³⁾。

恒久対策における浄化は、図1に示すように原位置浄化と掘削除去に分けられるが、ここでは原位置浄化について、動電学的手法以外の対策技術の幾つかを紹介する¹³⁾。原位置浄化は、土壤の掘削を伴わず、対象地の土壤を移動させずに行なう対策である。原位置浄化は、原位置分解と原位置抽出に分類されるが、原位置分解とは、汚染土壤・地下水に含まれる重金属の化合物、揮発性有機化合物等を地下（原位置）で分解する対策である。一方、原位置抽出は、汚染地下水または地中の重金属、揮発性有機化合物等を地上に取り除く対策である。この分類に

*平成13年6月14日 本会第106回例会において発表

**京都大学工学研究科資源工学専攻

平成13年4月11日受理

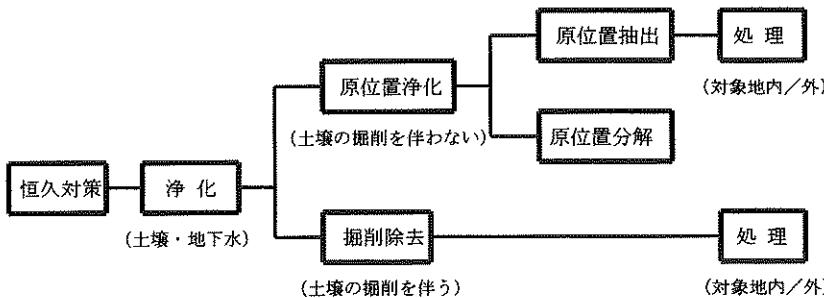


図1 恒久対策における浄化分類

よれば、動電学的土壤浄化法は原位置抽出に分類されることになる。抽出した汚染地下水または地中の重金属等については、さらに適切な処理を行う。

a) 地下水揚水法（原位置抽出+処理）

汚染地下水を揚水し対象物質を除去、回収することにより、地下水および土壤の処理を行うものである。重金属等に分類される対象物質のうち、六価クロム、シアンなど移動性が比較的大きなもの、また、揮発性有機化合物に対しても有効である。

重金属等の場合、揚水した地下水の処理は、一般的には地上に設置した施設において水処理技術として確立されている酸化、還元、中和、凝集沈殿、ろ過および吸着処理などの方法の組み合わせにより行われる。

揮発性有機化合物の場合、揚水井戸は土壤ガスおよび地下水汚染の高濃度付近に設置するのが望ましく、また、揚水した地下水は、ばつ気処理や活性炭吸着処理が行われる。地下水揚水法の場合、適用対象は地下水が主であり土壤は二次的である。また、対象土壤としては飽和土壤への適用が主となる。利点としては処理後の現地回復が容易なこと、また、対象物質を揚水井戸に集めるので、拡散を防止する効果があることなどが挙げられる。

b) 土壤ガス吸引法（原位置抽出+処理）

不飽和帯に存在する揮発性有機化合物等を強制的に吸引除去し、汚染土壤の処理を行う。ボーリングにより土壤中に吸引井戸を設置し、真空ポンプ・ブロワーにより吸引井戸を減圧し、気化した対象物質を吸引井戸内部に集め、地上に導いて土壤ガス中の対象物質を活性炭に吸着除去させるなど適正に処理する方法である（図2）。対象物質による汚染が帶水層まで及んでいる場合は、吸引井戸内部に水中ポンプを設置し、地下水の揚水も行う二重吸引法がある（図3）。土壤ガス吸引法を応用した技術として、回収効率の向上を目的として、吸引井戸に水平井戸を用いる方法や、飽和帯に空気を注入して地下水か

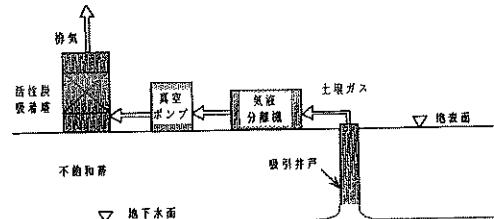


図2 土壤ガス吸引法

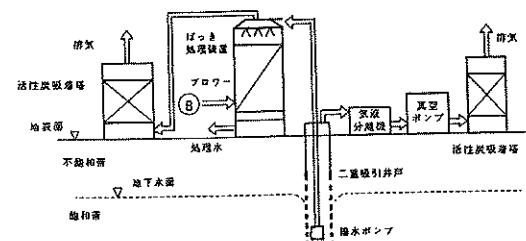


図3 二重吸引法

らの揮発を促進するエアースパージング法などがある。適用対象は、土壤が主であり地下水は二次的である。土壤ガス吸引法は、不飽和帯の砂、礫およびシルトなど比較的透気係数が高い土壤において適用できる。利点としては、処理後の現地回復が容易であること、また、対象物質を吸引井戸に集めるので、拡散を防止できる、不飽和帯であれば汚染の深さには特に制限がないことなどが挙げられる。

c) バイオレメディエーション（原位置分解）

バイオレメディエーションとは、微生物が持つ化学物質の分解能力を利用して環境中に放出された有害化学物質を分解・無害化する汚染修復技術である。原位置でのバイオレメディエーションは、汚染された不飽和土壌や地下水層を掘削することなく井戸や散水溝を用いて地中へ窒素やリンなどの栄養源や酸素、必要に応じて微生物を注入して揮発性有機化合物の分解を行う方法である。最初にバイオレメディエーションが実証されたのは1983年で、ガソリンで汚染された帶水層を浄化するためにアンモニア、リン酸および過酸化水素を地中に注入した例である。地下水および土壤の両者に適用でき、また、揮発性有機化合物やその他の油分等に有効である。処理に必要なエネルギー消費は比較的小さいが、一方で、処理時間が比較的長くかかる、温度、地質、汚染物質濃度、共存物質などの外部的要因の影響が大きいなどの課題もある。

d) 化学的分解（原位置分解）

酸化・還元反応などを利用して、揮発性有機化合物を分解する方法で、原位置での化学分解には、鉄粉を使用した分解法があり、鉄粉層に地下水を通過させる方法などがある。分解を行う技術は、処理時間は比較的短いが、揚水やガス吸引のように揮発性有機化合物を物理的性質を利用して集めるものとは異なり、適用にあたっては分解過程において生じる中間体の制御にも十分な注意を払う必要がある。

3. 動電学的土壤浄化機構の概念

動電学的土壤浄化法において、電場環境下での汚染物質の移動現象は、主として次の2つのメカニズムによって誘起される。第1のメカニズムは電気浸透現象であり、電場が加えられることにより間隙水の流れが生じ、その結果、間隙水中に存在する物質も移動する。粘土をはじめ多くの土壤粒子は一般的には負の表面電荷を持っており、この場合、土壤粒子表面近傍に陽イオンが引き付けられ、この陽イオンが電場環境下で陰極方向に移動するのに伴い、水の粘性などにより引きずられるように間隙水の陰極方向への流れが生じることになる。電気浸透は、粘土質土壤のような特に透水係数の小さな地盤において重要な役割を果たす。また、トリクロロエチレンのような中性物質の移動において主な駆動力となる。

第2のメカニズムは、イオン移動（電気泳動）現象であり、荷電したイオン（コロイド粒子）がそれぞれの電荷の正、負に応じて陰極あるいは陽極方向に移動する現象である。イオン移動の場合、汚染物質としてのイオン濃度が高い場合や透水係数が比較的大きな地盤において特に重要な役割を果たすと考えられる。図4に、動電学

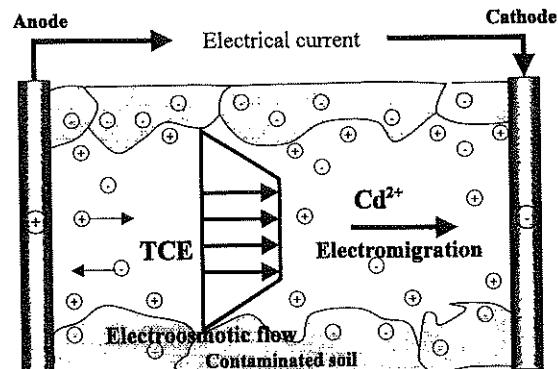


図4 動電学的土壤浄化概念図

的手法による浄化の概念を示す。

4. 実 規 模 試 験 例

a) トリクロロエチレン (TCE) の浄化事例¹⁰⁾

米国エネルギー省 (U.S.DOE) と米国環境保護庁 (U.S.EPA) が管轄し、Monsanto, Dupont, General Electric が共同で Kentucky 州 Paducah の TCE で汚染されたサイトで浄化試験を実規模レベルで実施した。試験期間は 1996 年 8 月 18 日から 1 年間で、定電圧条件の下で実施された。汚染地盤は Sandy clay loam で、透水係数が $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ と透水性の低い地盤であった。この試験では電極間に鉄粉を充填した浄化壁を 3ヶ所設置し、TCE の脱塩素化反応による分解を同時に行った。図5に浄化プロセスの概念図を示す。TCE は電気浸透流により陰極方向に移動することになり、その途中で浄化壁に浸透し、鉄粉により分解されることになる。TCE はシス-ジクロロエチレン→塩化ビニル→エチレン、エタンと分解される。この実証試験では TCE の 95~99% が分解除去された。このように原位置抽出技術である動電学的手法と浄化壁による原位置分解技術を組み合わせたプロセスとなっている。本プロセスでは、電圧を制御することにより電気浸透流速度および地盤温度を調整した。浄化初期の段階では電圧を 150V 一定としたが、一時的に 200V (1996 年 10 月 1 日から) と大きくした。これは、電気浸透流速度を速くすること、地盤を加熱することにより TCE の間隙水への溶解および浄化壁での TCE の分解反応を促進することを目的として行われた。しかし、地盤中央付近の温度が 80°C と高温になったため、浄化開始 160 日目以降は 120V と印加電圧を下げて試験が続けられた。

b) 重金属の浄化事例¹²⁾

オランダの Groningen にある塗料工場跡地において、

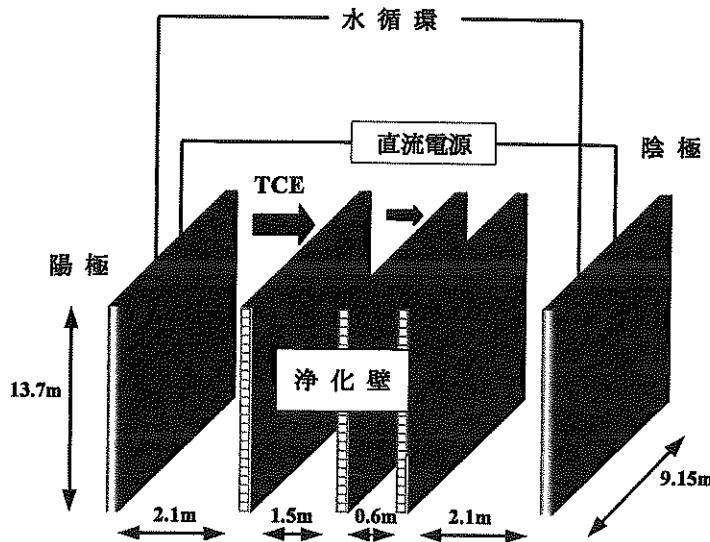


図5 米国におけるTCEの浄化試験プロセス概念図

Geokinetics Company によりオランダで最初の現場試験が 1987 年に実施された。土壤が工場横に堆積していたスラッジからの重金属の浸出により、鉛および銅で汚染されていた。試験期間は 43 日で、1 日当たり 10 時間通電することにより浄化が行われた。その結果は、実証試験前には鉛が 300~5000 ppm、銅が 500~1000 ppm の濃度で汚染されていた土壤から、鉛の約 70%、銅の約 80%を除去することができた。

同じくオランダの Loppersum において、Geokinetics Company によってヒ素で汚染された植林跡地で浄化試験が実施された。浄化期間は 65 日で、電流密度 $4\text{A}/\text{m}^2$ の定電流密度条件で実施された。この場合、浄化中に地盤にかかる電圧は 20~40V の間で変化した。試験前にはヒ素濃度が 400~500 ppm であった土壤が、試験後には目標とした 30 ppm 以下に濃度を下げることができた。

これら以外にもオランダでは、メッキ工場（亜鉛）、産廃処分場（カドミウム）、空軍基地（カドミウム、銅、ニッケル、クロム、亜鉛）などで実証試験が実施されている。

5. 地下水揚水法の併用と緩衝性地盤への適用

動電学的土壤浄化技術は、透水性の低い地盤において特に有効であるが、その一方で、浄化時間が比較的長くかかること、また、重金属で汚染された地盤に鉄酸化物や炭酸塩などが存在する場合、高い緩衝能のため、土壤

に収着している重金属の間隙水への脱着・溶解が十分に起こらず、動電学的手法による浄化が遅々として進行しないという問題を抱えている。そこで、動電学的手法と地下水揚水法の併用による浄化効率の促進および動電学的手法に錯化剤を使用することによる緩衝性地盤への適用について検討した例を示す。

a) 地下水揚水法との併用

動電学的手法による浄化に時間が比較的長くかかるのは、動電学的手法が透水性の低い地盤において有効なことから、比較的透水性の低い地盤を適用対象としていること、また、汚染物質の移動の主な駆動力がイオン移動（電気泳動）や電気浸透流に限られているためである。したがって、動電学的手法に地下水揚水法を併用し、動水勾配を作用させることにより浄化時間の短縮が期待できる。動電学的手法に地下水揚水法を併用する場合の浄化プロセスの概念を図 6 に示す。また、粘土やシルトといった透水性の低い地盤（透水係数： $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ cm/s}$ ）から動電学的手法のみで TCE を抽出する場合に対して地下水揚水法を併用し、動水勾配を作用させることにより浄化効率がどの程度改善されるかを数値解析から求めた結果の一例を表 1 に示す。動水勾配を併用した場合、透水係数が 10^{-7} cm/s 以上の地盤において浄化効率が促進されることが分かる。一方、カドミウムのような重金属の場合、粘土やシルトといった地盤では、地下水揚水法を併用しても TCE ほど浄化効率は改善されないが、より大きな透水性を示す地盤（透水係数： 10^{-5} cm/s 以上）にお

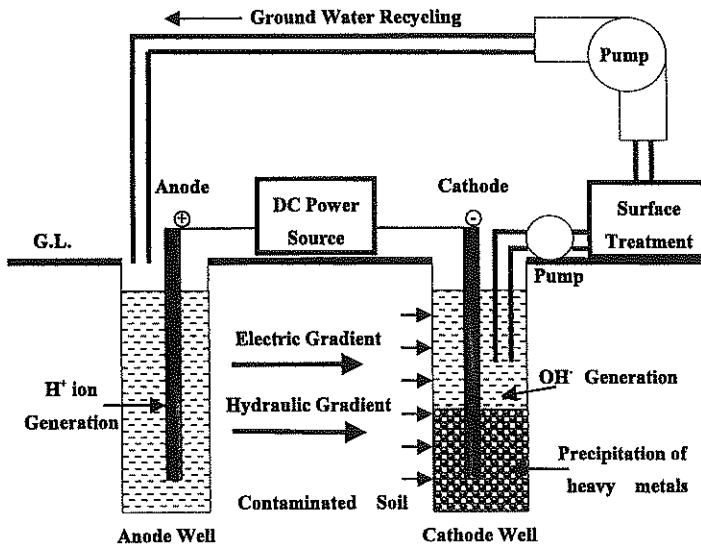


図6 動電学的土壤浄化法と地下水揚水法の併用プロセス概念図

表1 動電学的土壤浄化法に地下水揚水法を併用した場合のTCEの浄化効率の改善

	$dh/dx = 0.5$	$dh/dx = 1.0$	$dh/dx = 1.5$	$dh/dx = 2.0$	$dh/dx = 3.0$	$dh/dx = 4.0$
$k_s = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$	13.9 %	27.7 %	41.6 %	54.8 %	62.5 %	110 %
$= 9.0 \times 10^{-6}$	12.0 %	24.7 %	37.4 %	49.4 %	74.7 %	98.8 %
$= 8.0 \times 10^{-6}$	10.8 %	22.3 %	33.1 %	44.0 %	65.7 %	88.0 %
$= 7.0 \times 10^{-6}$	9.7 %	19.3 %	28.9 %	38.6 %	57.9 %	77.1 %
$= 6.0 \times 10^{-6}$	8.5 %	16.7 %	24.7 %	32.5 %	49.4 %	65.7 %
$= 5.0 \times 10^{-6}$	6.6 %	13.9 %	21.1 %	27.7 %	41.0 %	54.8 %
$= 4.0 \times 10^{-6}$	5.4 %	10.8 %	16.3 %	22.3 %	33.1 %	44.0 %
$= 3.0 \times 10^{-6}$	4.2 %	8.5 %	12.0 %	16.3 %	24.7 %	33.1 %
$= 2.0 \times 10^{-6}$	3.0 %	5.4 %	8.5 %	10.8 %	16.3 %	22.3 %
$= 1.0 \times 10^{-6}$	1.2 %	3.0 %	4.2 %	5.4 %	8.5 %	10.8 %
$= 1.0 \times 10^{-7}$			2.4 %	3.6 %	4.8 %	7.2 %
$= 1.0 \times 10^{-8}$			2.4 %	3.6 %	4.8 %	6.6 %
$= 1.0 \times 10^{-9}$			1.8 %	3.0 %	3.6 %	6.0 %

いては浄化効率が顕著に改善される。透水係数が 10^{-7} cm/s 以上の地盤において地下水揚水法の適用が可能¹⁴⁾であることから、動電学的手法と地下水揚水法の併用は、汚染物質の抽出に有効と考えられる。

b) 緩衝性地盤への適用

高い緩衝性を示す重金属で汚染された地盤に動電学的手法を適用する場合、陽極井戸で発生した酸による土壤からの重金属の間隙水への脱着・溶解が十分に起こらないため、浄化が遅々として進まないことが知られている。このような地盤に本手法を適用するには、土壤 pH が比

較的高い領域でも重金属を間隙水中でイオンとして存在させることが必要である。そこで、広い pH 領域で重金属と安定な錯体を形成する錯化剤の利用が考えられる。錯化剤を選択する条件としては、広い pH 領域で重金属と安定な錯体を形成する、土壤への吸着が少ない、人体に対する毒性が小さい、安価であることなどが挙げられる。これらの条件を満たす錯化剤として、キレート剤であるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）の使用が考えられる。図7に土壤試料としてカドミウムを吸着させたカオリナイトを用い、陽極槽および陰極槽の pH を制御す

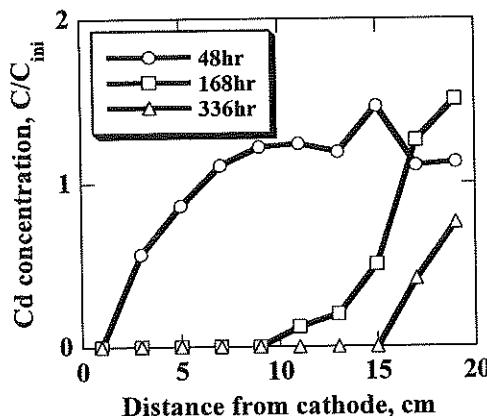


図 7 陰極液に EDTA 溶液を使用した場合の土壤内のカドミウム濃度分布の経時変化

ことにより、土壤 pH を中性付近に保持した下で、陰極液に EDTA 溶液を使用した場合の、カドミウムの土壤内での濃度分布の経時変化を示す。カドミウムが時間とともに陽極方向に移動していることが分かる。この場合、陰極槽ではカドミウムが検出されず、陽極槽のみで時間の経過とともにカドミウム濃度が増加したことから、陰極槽中の EDTA が土壤内を陽極方向に移動する過程で、カドミウムとキレート錯陰イオンを形成し、陽極方向に移動することにより土壤から陽極槽に除去されることが分かる。また、陰極液に EDTA を使用せず、他の条件を同一にして実験を行った場合、カドミウムは土壤内に留まつたままであった。このように適当な錯化剤を使用することにより、緩衝性地盤からの重金属の抽出に動電学的手法が適用できるものと考えられる。

6. おわりに

動電学的土壤浄化技術を実際の汚染サイトに適用するには、汚染物質種ごとの挙動評価はもとより、複合汚染

への取り組み、他の浄化技術との併用、電極の材質、形状、配置など取り組まなければならない課題が多い。そのためにも系統的な検討を進めていくことが望まれる。

参考文献

- 1) 平田健正：土壤・地下水汚染と対策、日本環境測定分析協会(1999)
- 2) A. P. Shapiro, P. C. Renaud and R. F. Probstein : Phisicochem. Hydrodyn., **11**, pp.785-802(1989)
- 3) A. N. Alshawabkeh and Y. Acar : J. Environ. Sci. Health, **A27**, pp.1835-1861(1992)
- 4) S. Pamukcu and J. K. Wittle : Environ. Prog., **11**, pp.241-250(1992)
- 5) A. P. Shapiro and R. F. Probstein : Environ. Sci. Technol., **27**, pp.283-291(1993)
- 6) R. E. Hicks and S. Tondorf : Environ. Sci. Technol., **28**, pp.2203-2210(1994)
- 7) T. F. Coletta, C. J. Bruell, D. K. Ryan and H. Inyang : J. Environ. Eng., **123**, pp.1227-1233(1997)
- 8) 新苗正和, 青江 崇, 岸 渉, 菅野 強 : 資源と素材, **114**, pp.801-806(1998)
- 9) 新苗正和, 青江 崇, 菅野 強, 青木謙治 : 資源と素材, **116**, pp.855-860(2000)
- 10) 新苗正和, 青江 崇, 菅野 強, 青木謙治 : 資源と素材, **117**, pp.127-132(2001)
- 11) S. V. Ho, C. Athmer, P. W. Sheridan, B. M. Hughes, R. Orth, D. Mckenzie, P. H. Brodsky, A. M. Shapiro, T. M. Sivavec, J. Salvo, D. Shultz, R. Landis, R. Griffith and S. Shoemaker : Environ. Sci. Technol., **33**, pp.1092-1099(1999)
- 12) R. Lageman : Environ. Sci. Technol., **27**, pp.2648-2650(1993)
- 13) 環境庁水質保全局：土壤・地下水汚染に係る調査・対策指針運用基準(1999)
- 14) L. I. Khan and M. S. Alam : J. Environ. Eng., **120**, pp.1524-1543(1994)

コンクリート塊からの骨材分離・回収技術*

○美坂 剛**・立屋敷久志**
島 裕和**・中戸 肇之**

1. はじめに

近年、高度経済成長期に社会資本として投入されたコンクリートが寿命を迎えるようになり、それによって発生するコンクリート塊の増加が懸念されている。現在、コンクリート塊は主に路盤材として再利用されているが、今後路盤材の需要をはるかに超える量の発生が予想されることを鑑みると、路盤材以外のリサイクルの方策が必須となる。そこで当社は、コンクリート塊からJIS同等品質の粗・細骨材を同時に分離・回収する「加熱・すりもみ法」を考案し、現在実用化に向けて取り組んでいる。ここではその技術と実証例について紹介する。

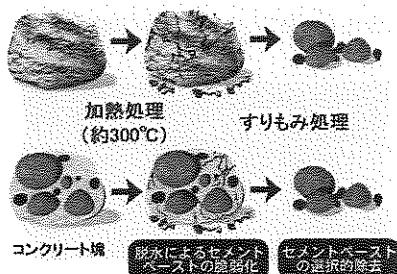


図1 加熱すりもみのメカニズム

2. 骨材分離・回収技術

2.1. 基本技術

骨材の分離・回収技術「加熱・すりもみ法」は、まず 50mm 程度に粗破砕されたコンクリート塊を約300°Cで加熱し、セメントペースト部分を脱水脆弱化する。その後、塊中の骨材を破碎しない程度の磨碎処理を施すことによって、周囲に付着しているモルタルやセメントペーストを選択的に除去し、JIS 同等品質の高品質再生粗・細骨材を回収するものである(図1)。なお、加熱による骨材自体の熱的変性については、500°C以上では含有粘土鉱物の脱水やシリカ質の転移により、骨材品質が低下

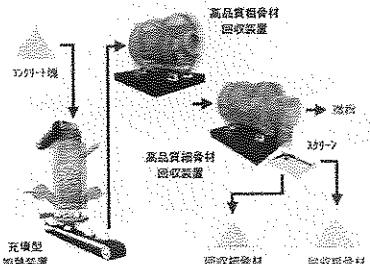


図2 高品質骨材製造プロセス

するが、それ以下であれば品質に影響はないことを確認している。

2.2. 分離・回収設備開発

電気炉、小型ミルを用いた実験室規模の試験から徐々にスケールアップを行ない、現在 5t/h 規模のプラントにて実証試験を行なっている。そのシステムフローを図2に示す。充てん型加熱炉にて、加熱工程を経ることにより脆弱化したコンクリート塊は、粗骨回収装置に導かれ鋼球媒体にて破碎(磨碎)される。粗骨回収装置は筒内がメッシュにて二重になっており、粗骨材と分離された細骨材及びセメントペースト部分は、優先的に次工程の細骨回収装置に運ばれる。粗骨回収装置にてペースト部分を分離された粗骨材も、その後細骨回収装置へと進み、今度は細骨材とセメントペーストを分離するための媒体として作用する。分離されたセメントペースト部分にあたる微粉は、通風により排出・回収され、骨材については、回収装置での処理後に振動篩にて粗骨材、細骨材各々に分離・回収される。

2.3. 回収骨材の品質と回収率

分離・回収した骨材の品質として、すりもみ条件を変化させて得られた絶乾密度と吸水率を図3に示す。原骨材の品質にもよるが、適当なすりもみ条件を設定することで、JIS 同等品質の粗骨材、細骨材が同時に分離・回収可能であることが確認できる。また回収されたJIS 同等品質骨材については、(財)日本建築センターから建築構造用再生骨材として国内第1号の技術認定を取得している。

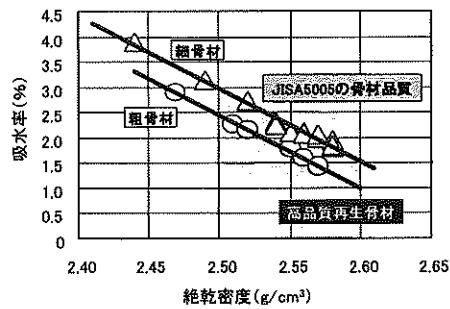


図3 回収骨材の品質

次に、コンクリート塊より JIS 同等品質の粗・細骨材の回収を試みた際の、加熱処理、非加熱(すりもみのみ)処理それぞれの場合の回収率を図4に示す。これによると、非加熱の場合、コンクリート中の元々含有されている骨材重量の 70%程度の回収率となっているのに対し、加熱処理の場合 90%以上の回収率を示している。このことより、JIS 同等品質の骨材を分離・回収する際に、加熱すりもみ法は極めて有効な手段であることがわかる。

*平成13年6月14日本会第106回例会において発表

**三菱マテリアル株式会社 環境リサイクル事業センター

平成13年5月10日受理

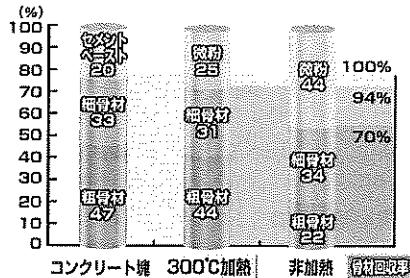


図4 加熱・非加熱における回収率の違い

3. 再生骨材コンクリートの特性

3.1. コンクリート基本性状

低品質の再生骨材使用コンクリートは、普通コンクリートと比較し一般的に強度、耐久性が低下すると言われているが、本法で分離・回収した高品質再生粗・細骨材を使用したコンクリートと一般的に使用されている碎石、砂利、山砂を使用したもの

験施工を行なった。当社関連物件（北海道エコサイクルシステム㈱、関西リサイクルシステム㈱建屋内）に飾り壁を打設したが、いずれの壁においても施工性は良好であり、強度発現性に関しても、普通骨材コンクリートと同等であることを確認している。

4. 副産微粉の利用検討とその他課題

本法で副産する微粉は、脱水したセメント成分が大きく占め、かつ比表面積が $5,000 \sim 10,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ とセメントよりも大きい値を示す特徴を持っている。そこで、この特徴的な性状を示す微粉の有効利用方法の一つとして、セメント混合材への適用を検討した。その結果、混合率 5%程度までは、元のセメントと同等以上の性能を示すことがモルタル試験にて確認できた。また、特徴的な性状を活かした他の利用法として、土壤改良材への適用を検討した。飾り壁の試験施工を行なった前述の「プラント建屋工事（北海道エコサイクルシステム㈱）」において、土壤の表層改良に使用したが、良好な結果を得ることができた（写真1）。

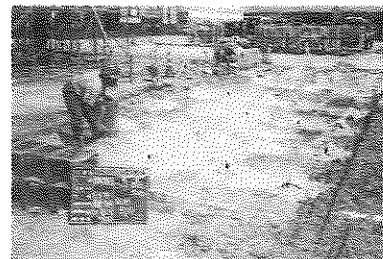


写真1 微粉の土壤改良適用例

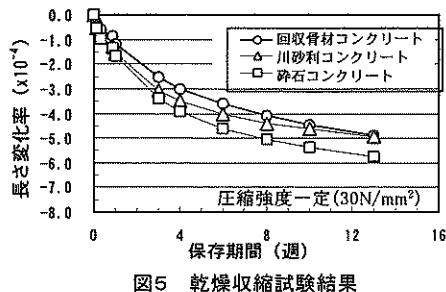


図5 乾燥収縮試験結果

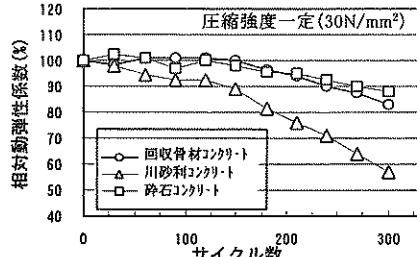


図6 凍結融解試験結果

の性状を比較した（図5,6）。本法で分離回収した粗・細骨材コンクリートの場合、碎石コンクリートより $20 \text{ kg}/\text{m}^3$ の単位水量が低減でき、砂利コンクリートと同等の調合となった。また乾燥収縮は、碎石コンクリートと比較し 13 週で 1×10^{-4} 少なく、凍結融解抵抗性は性能区分 A となった。以上のことより、本法にて回収した粗・細骨材コンクリートは、砂利コンクリートと同等の性状を示し、同一圧縮強度で比較すると、現在一般的に使用されている碎石コンクリートより耐久性の高い結果となっている。

3.2. 施工試験

本法にて分離・回収し、JIS 同等品質の粗骨材を用いて試

5. おわりに

以上述べてきた通り、JIS 同等品質骨材の分離・回収技術の見通しを得ることができた。コンクリート塊の最終処分量低減と良質粗・細骨材の確保のためには、コンクリートの資源循環型リサイクルシステムを早急に構築することが急務であるが、回収技術だけでは循環の輪を閉じることはできない。今後、解体工事や建設工事等との合理的な組合せを構築し、環境分野の新規事業として進めていきたいと考えている（図7）。

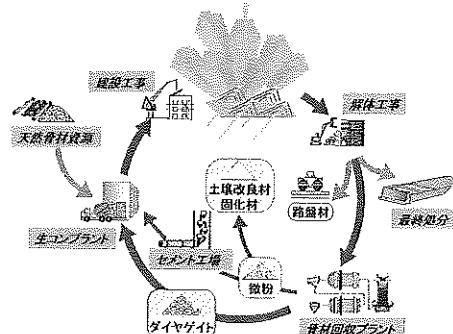


図7 資源循環型コンクリートリサイクルシステム概念図

Removal of Toxic Organic Compounds in Waste Water Using Temperature Sensitive Polymetric Gel

Hideki Yamamoto and Junji Shibata

1. 緒言

地下水中的ダイオキシン汚染で代表されるように、閉鎖性水系での塩素系微量有害有機物による水質汚染が深刻な環境問題になっている。最近では、廃棄されたコンピューターや電子部品の燃焼処理によって発生する塩素系および臭素系有害有機物による環境汚染の問題も指摘され、環境基準も年々厳しくなってきている。トリクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素系有害有機物による水質汚染の解決のために、現在主に、活性炭やゼオライトによる吸着除去が行われている。しかし、処理すべき液量があまりに多いことや、吸着剤に一旦吸着した有害有機物は脱離し難く、吸着剤の二次処理の問題が発生している。このような社会的背景から、液中の有害有機物を吸着・脱着できる新しい吸着剤の開発が望まれている。

筆者らはこれまでに、ポリビニルアルコール (PVA) を主成分として、ホルムアルデヒドで架橋して合成した親水性含水高分子ゲルが、外部環境の温度変化に伴って低温で膨潤、高温で収縮することを明らかにしている¹⁾。また、この体積変化にともなって、ゲル表面の親水性・疎水性バランスが変化することにより、有害有機物の吸着量がある温度（相転移温度）を境に、急激に変化することを実験的に確かめている。この高分子ゲルを用いて、水道水や地下水中的塩素系および臭素系有害有機物の吸着除去技術の開発に関する基礎研究を行っている。

本研究で、PVA を主原料とする親水性高分子ゲルを用いて、液中の塩素系有害有機物の吸着除去試験およびその除去機構について述べる。

2. 感温性高分子ゲルの種類

高分子ゲルの中には、その化学構造および架橋構造を適切に制御することにより、外部環境（たとえば、温度、

濃度、pH、磁場、光など）の微少な変化に応答して、その形状や物性を著しく変化させるものがある。これらの高分子ゲルは環境感応型高分子ゲルと呼ばれている。中でも、温度差を推進力にして物性を変化させるゲルは感温性ゲルまたは感熱性ゲルと呼ばれ、新しい機能性材料として脱水剤や吸着剤に利用する研究が行われている^{2,3,4)}。

これまでに、感温性を有する高分子ゲルとして報告されている例を Table 1 に示した。ポリNイソプロピラクリアミドゲル (NIPA ゲル) やポリビニルメチルエーテルゲル (PVME ゲル) などがよく知られているが、これらの高分子ゲルは外部環境の温度変化に伴って、体積が膨潤・収縮する。その体積変化にともなって、高分子表面の親水性・疎水性のバランスが可逆的に変化することが報告されている⁵⁾。現在、この温度に対するゲル表面の可逆変化を水中の微量有害有機物の吸着除去に利用した研究が行われている^{6,7)}。

Table 1 感温性高分子ゲルの種類と化学構造

Poly-N-Isopropylacrylamide (NIPA)
$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_n\text{---}$
Polyvinylmethylether (PVME)
$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_n\text{---}$
Polyvinylalcohol (bridging) (PVA)
$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{---CH}) \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}) \\ \\ \text{O---CH}_2\text{---O} \end{array} \right]_n$

*平成 13 年 6 月 14 日 本会第 106 回例会において発表

**関西大学工学部化学工学科

平成 13 年 4 月 16 日受理

Table 2 塩素および臭素系有害有機物の構造式および物性

物質	構造式	分子量	溶解度(g/l)	水質基準(mg/l)
1,1,1-トリクロロエタン	CH ₃ CCl ₃	133.0	4.4	0.3
1,2-ジクロロエタン	ClCH ₂ CH ₂ Cl	98.96	8.69	0.004
クロロホルム	CHCl ₃	119.3	8.22	0.06
ブロモホルム	CHBr ₃	252.73	3.19	0.09

3. 試料および実験方法

3.1 含水高分子ゲル (PVA ゲル) の合成方法

ポリビニルアルコール(平均重合度 1700、ケン化度 99.8mol%)8wt%、アルギン酸ナトリウム 1wt%、炭酸水素ナトリウム 0.3wt%の混合水溶液を調整し、ローラーポンプを用いて流速 5cm³/min で内径 4mm のシリコンチューブに送液し、スターラーで攪拌している塩化カルシウム水溶液(濃度 0.1mol/dm³)の上方からゆっくり滴下する。シリコンチューブの先端には内径 3mm のノズルが取り付けられており、混合溶液の流速とノズルの直径で液滴の大きさが調整できるようになっている。滴下された液滴は塩化カルシウム水溶液中でアルギン酸ナトリウムが固化するために沈降し、球状の固化物が生成する。この球状固化物をホルムアルデヒド 20g/dm³、硫酸 200g/dm³、硫酸ナトリウム 100g/dm³ を含む水溶液中に 314K、60 分間浸漬することにより、架橋させゲル状にした。次に、この PVA 高分子ゲルを水洗し、直径約 5mm の柔軟性に富んだ球状のゲルを得た。

3.2 実験方法

直径約 5mm の PVA 高分子ゲル 50 個(乾燥重量で 0.2267g)と所定の濃度に調整された水溶液 100cm³ を 300cm³ エルレンマイヤーフラスコに入れる。フラスコを所定の温度に調整された振盪型恒温槽に設置して、振盪速度 150spm で 1 時間振盪した。その後、溶液の上澄み液をマイクロシリンジで適量採取し、キャピラリーガスクロマトグラフ(GC-17A、AUTO INJECTOR AOC-20i (株)島津製作所製)により定量分析した。PVA 高分子ゲル表面への有機物の吸着量は振盪前後の物質収支から計算した。温度変化に対する有機物の揮発量は、プランクテストにより補正した。温度変化に伴う揮発量はそれぞれの有機物によって異なるが 298K と 328K において測定した結果、最大で 2.1% であった。

塩素系有害有機物の吸着量の値は乾燥ゲル 1g を基準として算出した。乾燥ゲル 1 個の質量は高分子ゲル 50 個を一昼夜自然乾燥させ、質量が変化しなくなった後に精秤して、その平均値とした。吸着試験用の試薬にはすべて和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた。Table 2 に吸着実験に使用した有機物の物性を示す。

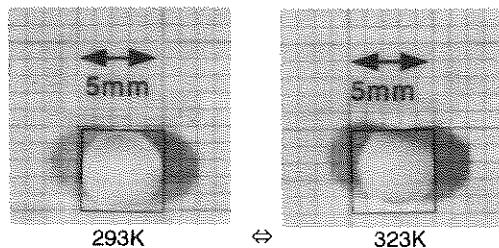


Fig.1 293Kおよび323Kでのゲルの体積変化(水中)

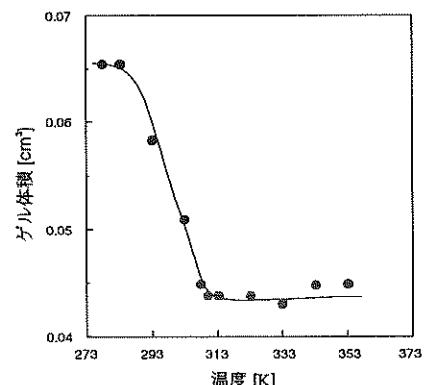


Fig.2 溫度変化に伴うPVAゲルの体積変化

4. 結果および考察

4.1 含水高分子ゲルの体積変化

Fig.1 に 293K および 323K における水中の PVA 高分子ゲルの写真を示す。また、外部温度変化に伴う PVA ゲルの体積変化を Fig.2 に示す。両図から温度の上昇に伴いゲル体積が収縮することがわかる。293K 前後から PVA ゲルの体積が収縮し始め、313K 以上でゲル体積は一定になった。ゲルの平均取縮率は約 35 ~ 40 % であった。

4.2 塩素系有害有機物の吸着特性

Fig.3 に 293 ~ 333K におけるクロロホルムおよびブロモホルムの高分子ゲルへの吸着量の変化を示している。両方の有機物とも低温(310K 以下)での吸着量は少ないが、310K 前後で吸着量が急に増加している。クロロ

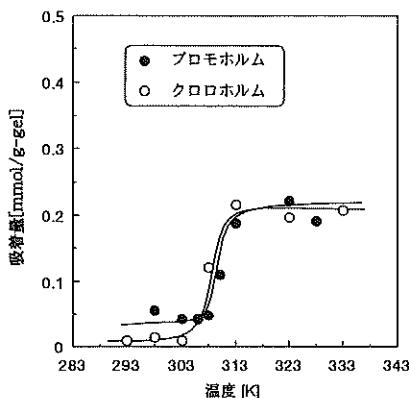


Fig.3 塩素系および臭素系有機物の吸着特性

ホルムとプロモホルムの吸着量はモル基準でほぼ同じ程度であった。Fig.4に他の2種類の有機物の吸着特性を示している。Fig.3およびFig.4に示すように、高分子ゲルへの飽和吸着量は有機物の種類によって異なるが、すべて310K以上の温度で吸着量の急激な増加が確認された。この吸着量の変化は、Fig.2の体積変化した温度とよく対応していることがわかる。実験結果から、使用した高分子ゲルは310K温度付近でゲル表面の親水性・疎水性バランスに変化が生じたと考えられる。高分子ゲルの体積が温度変化とともに直径で約1mm程度収縮しており、体積で 0.032cm^3 (1.7mmol) の水がゲル外部に排出されることになる。測定された323Kにおける1,1,1トリクロロエタンおよび1,2ジクロロエタンの吸着等温線をFig.5に示す。有機物の最大吸着量は0.2～0.5mmol/g-gelであった。同様な方法で有機物の吸着速度について検討した。吸着速度の評価は、それぞれの有機物の飽和吸着量に対する各時間での吸着量の比を吸着率として表し比較した。ほとんどの有機物は約10分程度で吸着率が約80%に達し、約25分でほぼ飽和吸着量(100%)になった。実験によって得られた有機物の吸着速度は、活性炭の場合に比較して幾分遅いといえる。しかし、吸脱着が可能であることが利点である。

温度スイングに対する吸脱着の可逆性を調べた。2回の実験を行った結果をFig.6に示す。図に示すように333Kと298Kの温度スイングに対応して、吸着量も変化しており、このことから高分子ゲルの吸脱着現象に対する可逆性が確認できた。1,1,1トリクロロエタンと1,2ジクロロエタンを比較すると、1,1,1トリクロロエタンの吸脱着の可逆性の方が良好であった。1,2ジクロロエタンの場合は一度吸着した有機物は、温度を下げても脱離する有機物量が低い値を示した。この傾向はクロロベンゼンなどの芳香族系の有機物にも見られた。

これらの結果から、本実験で用いた高分子ゲルは、310K付近で、ゲル表面の親水性・疎水性のバランスに変化が生じ、有機物の吸着量に変化を与えたと考えられる。つまり、低温域では高分子ゲルは含水しており親水性が強いために有機物質を吸着しにくく、一定温度(転移温度)以上ではゲル中の水分子が排出されて、疎水性

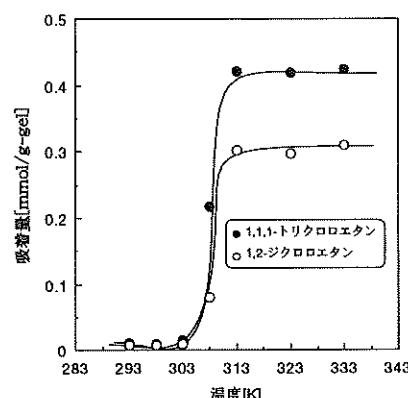


Fig.4 塩素系有機物の高分子ゲルへの吸着量の温度変化

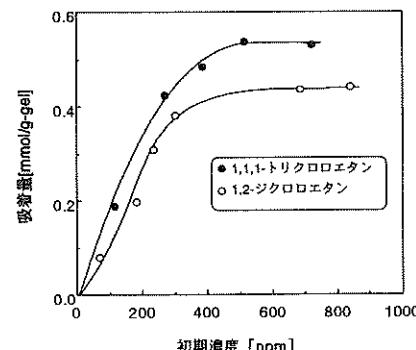


Fig.5 塩素系有害有機物の吸着等温線

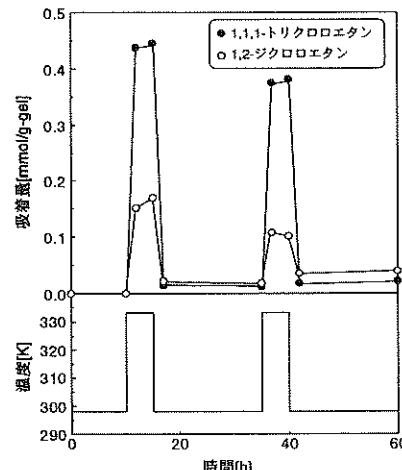


Fig.6 塩素系有害有機物の吸着量に対する温度スイングの影響

が強くなり、疎水性相互作用により有機物質を吸着し易くなると考えられる。また、実験を行ったほとんどの有機物に対して、310K以上で吸着現象を確認できた。

有害有機物を除去するために吸着剤としてPVA高分子ゲルを用いるためには、PVA高分子ゲルの温度スイングによる吸着性能の劣化を評価することは重要である。同一温度の条件下で5回の温度スイングを行い、これに伴うPVA高分子ゲルの体積変化と吸着性能の変化を調

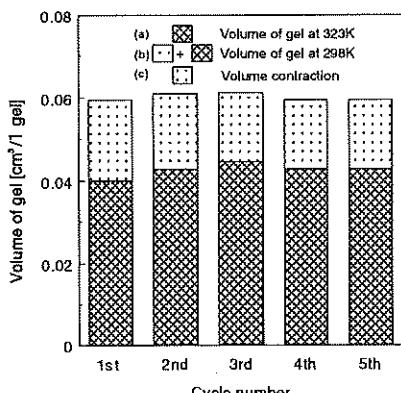


Fig.7 高分子ゲルの温度スイングによる体積変化

べた。温度スイングによる体積変化の結果を Fig.7 に示す。図中の(a)と(b)は 323K および 298K における高分子ゲルの体積を示しており、(c)は高分子ゲルの体積収縮の割合を表している。5 回の温度スイングに対して、体積の膨潤・収縮現象はほぼ等しく、かつ可逆的に行われることが確かめられた。5 回の温度スイングに対する吸着性能試験の結果から、体積変化と同様に吸着量の低下はほとんど認められなかった。

4.3 高分子ゲルの吸着機構

これまでに得られた結果をもとに、PVA 高分子ゲルの吸着機構について検討を行った。推定された PVA 高分子ゲルへの有機物の吸着モデルを Fig.8 に示す。PVA 高分子ゲルは相転移温度(約 310K)を境に吸着特性が急激に変化した。相転移温度以下では、高分子ゲルは水和して膨潤状態であり、親水性のために有機物を吸着し難く、吸着量は小さかった。一方、相転移温度以上では高分子ゲルは脱水和して収縮し、有機物-高分子ゲル間の疎水性相互作用が強くなり、吸着量は高い値を示した。

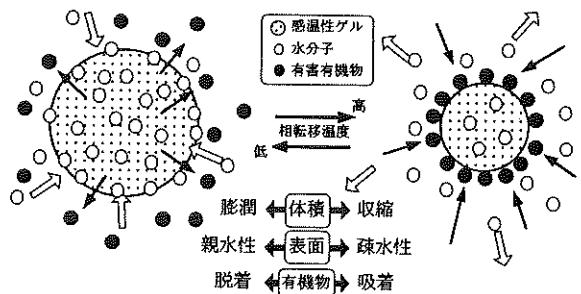


Fig.8 温度操作による感温性ゲルによる有机物の吸着・脱着机构

このように、感温性高分子ゲルによる有机物の吸着・脱着現象は、高分子ゲルに対する水和と脱水和の挙動と密接に関係していると考えられる。

4.4 感温性高分子ゲルを用いた液中の有害有机物の除去プロセス

有害有机物によって汚染された地下水や排水から高分子ゲルを用いて有机物を除去するプロセスの概略を Fig.9 に示す。右図は有机物吸着除去プロセスであり、操作温度 50 °C で行われる。有害有机物を含む溶液は高分子ゲルが充填されたモジュールに送り込まれ吸着除去される。一方、左図は有机物脱離プロセスであり、有机物を吸着した高分子ゲルは常温(25 °C)まで冷却させ、少量の洗浄水で洗浄するすることにより脱離させることができる。このプロセスで有害有机物は 1000 ~ 10000 倍に濃縮された液として回収される。提案する方法は、温度差により吸脱着は容易にできるが、処理すべき液量が多い場合にはエネルギーコストが高くなる。また、濃縮された有害有机物は二次処理する必要があり、まだ解决すべき问题を残している。

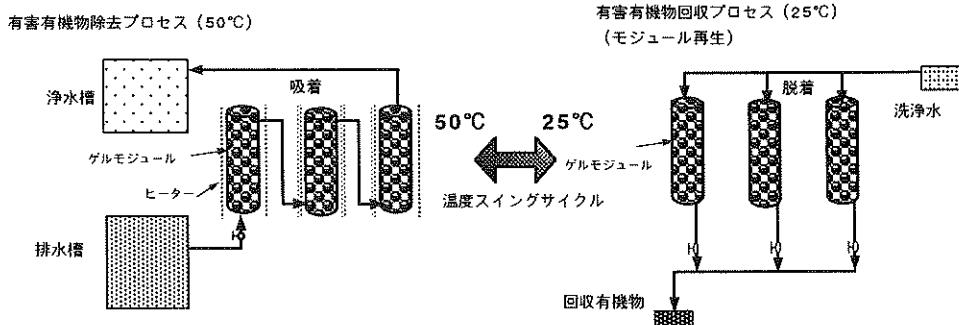


Fig.9 感温性高分子ゲルを用いた液中の微量有害有机物除去プロセス

6. 結言

参考文献

ポリビニルアルコールを主原料にして調整した親水性高分子ゲルに感温性を確認し、その体積相転移温度が310Kであることを明らかにした。323Kにおける高分子ゲルに対する塩素系有機物の吸着は約30分で飽和に達した。吸着剤として用いられる活性炭に対する吸着速度と比較すると幾分遅いが、吸着時間5~6分で約80%の有機物を吸着した。塩素系有害有機物の吸着現象は、PVA高分子ゲルの疎水性化とともに発現したと考えられた。すなわち、PVA高分子ゲルは体積相転移とともにゲル内の水分子を外部に放出することで疎水化され、有機物-PVA高分子ゲル間の疎水性相互作用が強くなつたと考えられた。

本研究の成果は、水中に微量に含まれる塩素系および臭素系有害有機物の除去方法として工学的に有用であると考えられる。

- 1) 山本秀樹、部屋本範幸、高見優子、芝田隼次、感温性高分子ゲルを用いた液中の1,2ジクロロエタンの吸着除去とその機構、化学工学論文集（投稿中）
- 2) 中野義夫、高分子ゲルの機能化、シーエムシー、p.61~72(1999)
- 3) Y.Nakano,S.Seida,Y.Niino,"Fundamentals of Adsorption", to be published ; The Proc. of the Sixth International Conference on Fundamentals of Adsorption (1998)
- 4) 中野義夫,"最近の化学工学 46 - 材料化学工学-", 化学工学会編, p.142 (1994)
- 5) 中野義夫, ケミカル・エンジニアリング, 40, 5 36~42 (1995)
- 6) 伊藤昭二, 高分子論文集, 46, 437 (1989)
- 7) R. S. Harland *et al.*, "Polyelectrolyte Gels", p. I, ACS Symposium Series (1992)

小田廣和**

Removal of Electrolytes from Dilute Aqueous Solutions
Using Activated Carbon Electrodes

Hirokazu ODA

1. はじめに

活性炭は古くから物理吸着に基づいた有害物質の除去材料として使用されてきた。水質や空気の浄化をはじめとし、最近では環境の改善並びに健康に関する分野にも各種炭化物の利用効果が注目されている。

従来、活性炭はイオンの除去に対しては、有機化合物に較べて大きな効果を持たなかった。しかし、活性炭を電極に用いて強電解質を除去する方法が提案された¹⁾。この特徴は、粒状活性炭に炭素電極を通じて分極して陽、陰イオンの移動によって活性炭細孔内に捕捉しようとした提案であった。金属イオンが除去されることが確認されたが、活性炭の充填密度が低く除去量に限りがあった。そこで、電気二重層の原理を用いた除去装置を試作し²⁾、分極性電極に使用する活性炭の性状や孔隙構造および表面の化学的特性が除去能に及ぼす影響について明らかにしようとした。また、電極活性炭の再生操作についても検討した。さらに電解質の性質と除去特性の関係を解明し、環境問題の立場から、水質の劣化と富栄養化をもたらす窒素、リンなどの栄養塩の除去特性及びその機構について考察した。

2. 実験方法

2.1. 活性炭電極

活性炭は、市販の木質系活性炭 2 種類(AC-1, 2)、石炭系活性炭(AC-3)、椰子殻系活性炭(AC-4)、フェノール系樹脂(AC-5)及びピッチ系の高比表面積活性炭 2 種類(AC-6, 7, 8, 9)の計 9 種を用いた。

活性炭の表面官能基の影響を調べるために、AC-1 については過酸化水素溶液中(10・30 wt%)で液相酸化し、含酸素官能基を導入した。また、官能基を除去するために、窒素雰囲気中 800°C で熱処理を行った³⁾。表面官能基の定量は、Boehm ら⁴⁾の方法に準拠し、NaOH の消

費量を測定した。各活性炭について定容型吸着装置(島津・Micromeritics 社製 ASAP2010)を用いて 77K における N₂ の吸着等温線を求めた。これより比表面積は BET 法、細孔容積は Cranston-Inkley 法を用いて解析を行い、その性状を Table 1 に示した。

Table 1 Characteristic of activated carbons

Sample	Surface Area ^a [m ² /g]	Pore Volume ^{**} [ml/g]	Acidity*** [mmol/g AC]	Ash [%]	Precursor
AC-1	1300	0.87	0.871	0.49	Charcoal
AC-2	1000	0.34	0.651	0.51	Charcoal
AC-3	1200	0.48	0.395	2.35	Coal
AC-4	1100	0.47	0.335	0.69	Cocoanut-shell
AC-5	950	0.44	1.057	0.21	Phenol-Resin
AC-6	1800	0.80	1.473	0.25	Pitch
AC-7	2300	1.02	1.613	0.24	Pitch
AC-8	2800	1.24	1.656	0.24	Pitch
AC-9	2900	1.34	2.402	0.22	Pitch

* B.E.T. procedure ** Cranston-Inkley procedure *** Boehm procedure

2.2 除去装置

実験に用いた除去装置は、Fig. 1 に示した通液型コンデンサである。粉末状の活性炭に導電性向上のためのカーボンブラックを加え、これにバインダのテフロン樹脂を重量比にして 8:1:1 の割合で混合し、適量のエタノールを添加しながら混練してシート状に成型した。この活

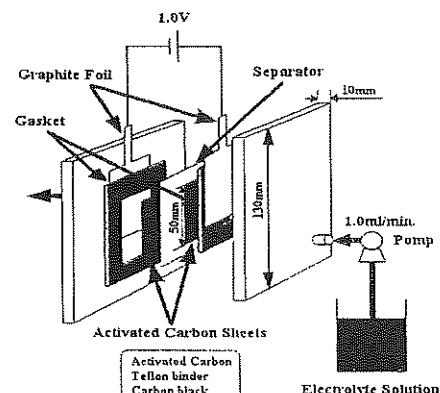


Fig. 1 Apparatus of Flow Through Capacitor.

* 平成 13 年 6 月 14 日 本会第 106 回例会において発表

** 関西大学工学部

平成 13 年 3 月 30 日受理

性炭電極シート（50mm×50mm×1mm）の背面に集電極のグラファイトオイルを挟み込み、セパレータをして正極・負極に分離した。この装置に電解質を含む水溶液を定量ポンプで一定流速で通じ、両極に直流電圧を印加して除去を行った。なお、実験開始前に電極シートの電気洗浄を行うため、装置内にイオン交換水を流通し、60分間直流電圧を印加した後に両極を入れ替えて同様に60分間洗浄を行った。その後、両極を短絡させ電極表面の電荷を取り除いた。さらに、装置の除去特性を精密に検討するために、電解質溶液でセル内を充填し、セル出口濃度が定常状態に達したことを確認した後、除去操作を開始した。一方、活性炭電極の再生操作は両極に逆電圧2Vを2分間印加した後、さらに18分間短絡操作をして電極に捕集された電解質を脱離させた。

2.3. 電解質

電解質溶液には、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、炭酸塩、リン酸塩及びアンモニウム塩（いずれも和光純薬工業（株）製、特級品）を用い、初期濃度はそれぞれ1.0mmol/lである。また、多成分系では各電解質の等モル混合水溶液を調製して用いた。なお、電解質の濃度は水溶液の電導度を指標とし、装置出口部における水溶液の電導度を経時的に測定して求めた。多成分系の場合は、原子吸光光度計を用いて各電解質の分別定量を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 装置の特性

電解質の除去について、装置の最適運転条件を検討するために、活性炭電極にAC-1、除去の対象溶液としてNa₂SO₄を用いた。この時、電極に印加する電圧を（0～1.25V）、電解質の流速（1.0～2.5ml/min.）を変化させ、それぞれの条件における装置の除去特性を調べた。印加電圧が除去の特性に及ぼす影響について、流速を1.0ml/min.としてFig. 2に示した。なお、ブランク試験として電圧を印加せずに電解質溶液のみを通水したが、電解質は全く除去されなかったことを確認した。印加電圧値を大きくするにつれて除去が急激に起こり、20分前後で最大となるがその後緩やかに減少する傾向が見られる。これは電圧値の上昇に対応して、電極表面と水溶液中のイオンとの間に働く静電的引力が増すことによる。しかし、1.25V以上を印加すると、出口部の水溶液のpHに変動が生じた。このことは、大気圧下における水の電気分解が1.23V付近で起こるとされており、この影響によるものと考えられる。したがって、印加電圧を1.2V以下に設定して除去操作を行うことにした。

Fig. 3には、電解質溶液の流速が除去能に及ぼす影響を示した。低い流速ではセル内の電解質の滞留時間が長

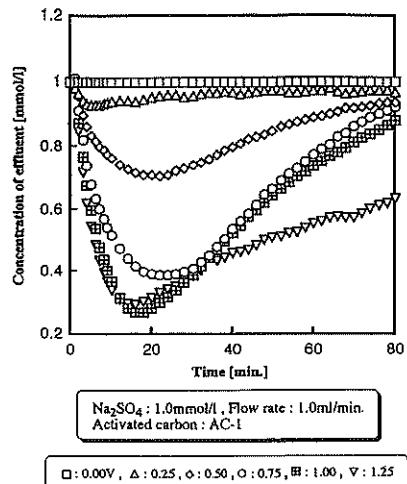


Fig. 2 Influence of the applied voltage on ion removal.

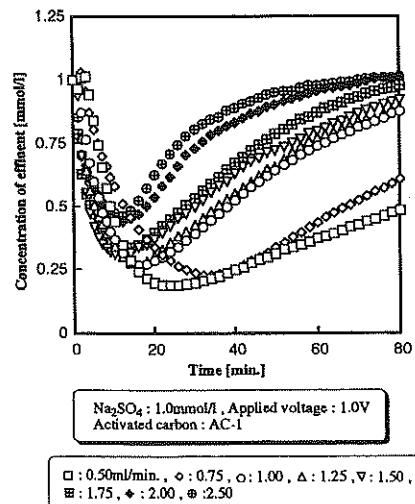


Fig. 3 Effect of flow rate on the removal property.

くなるので、大きな除去量が得られる。しかし、流速を段階的に大きくすると除去量は、これに対応して減少した。そこで、操作条件として最適と思われた流速1.0ml/min.を標準に設定した。以上の結果より以後の実験の運転条件を、印加電圧1.0V、電解質流速1.0ml/min.とした。この条件におけるAC-1およびAC-6・9を用いたNa₂SO₄の除去率は、前者で最大約40%、後者で約90%以上を示した。

3.2. 活性炭の孔隙構造が除去特性に及ぼす影響

電気二重層キャパシタにおいては、一般に電極界面と

電解質溶液との界面に蓄積される容量は以下のように表される⁹⁾。

$$C = \int \epsilon / 4 \delta dS$$

ここで、 ϵ は電解質溶液の誘電率、 δ は電極表面からイオン中心までの距離、 S は電極界面の表面積である。すなわち、同一条件で操作した場合、蓄積される容量は、電極の表面積に依存するとされている。電極に多孔性炭素を用いた場合、除去に有効な細孔構造を特定する必要があると思われる。そこで、Fig. 4 に 80 分間の活性炭単位重量当たりの累積除去量と、各活性炭の比表面積（1-20nm の細孔径で構成されている構造）の関係を示した。本通液型コンデンサにおいても除去量は、概ね活性炭の比表面積に依存 ($r^2=0.920$) した。特に同一出発原料の AC-6 ~ 9 については、極めて高い相関性 ($r^2=0.995$) があることが分かる。しかし、AC-3 と 4 の両者については、この傾向からの大きなずれが生じた。AC-3 は石炭を原料として製造された活性炭であり、灰分他の試料よりも多いことによるものと予想された。そこで硝酸で脱灰した試料を用いて検討を行ったが、大きな変化は認められなかった。一方、AC-4 の原料は椰子殻であり、灰分の含有は極めて少ないと他の要因が関与しているものと思われる。このように、活性炭電極の電荷量は、概ねその比表面積に依存するが、表面官能基や原料に由来する炭素の微細結晶子構造の相違なども複雑に影響を及ぼすものと思われる。

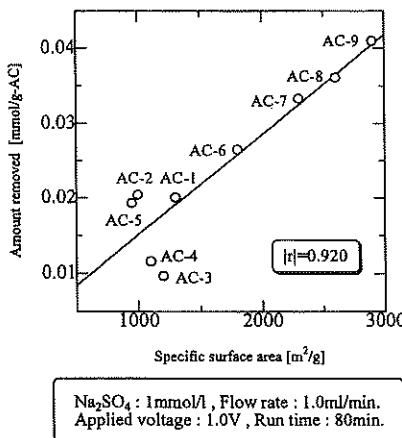


Fig. 4 Relation between amount removal and specific surface area of activated carbons.

3.3 電極の官能基が除去特性に及ぼす影響

活性炭繊維電極を用いた電気二重層キャパシタにおいて、表面酸素官能基が電気容量に影響をおよぼすことが指摘されている⁸⁾。Fig. 5 には、AC-1 の表面官能基量

を変化させた場合の除去特性の変化を示した。酸性官能基の導入は、初期段階の除去速度を高める効果が認められる。一方、官能基を熱分解で減少させた活性炭から作成した電極では、総除去量が小さくなつて明らかに除去能力が低下することが分かった。酸化後の活性炭電極の静電電気容量を測定した結果、10% 程大きくなり酸性基量に対応して静電容量が増大する傾向があった。しかしながら、W.O. 20 や 30% に見られるように過剰な官能基

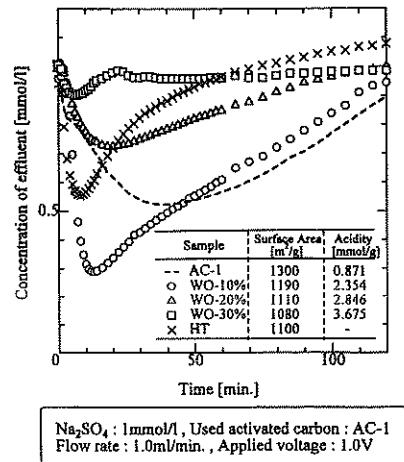


Fig. 5 Change of removal properties of various kinds of oxidized AC-electrodes.

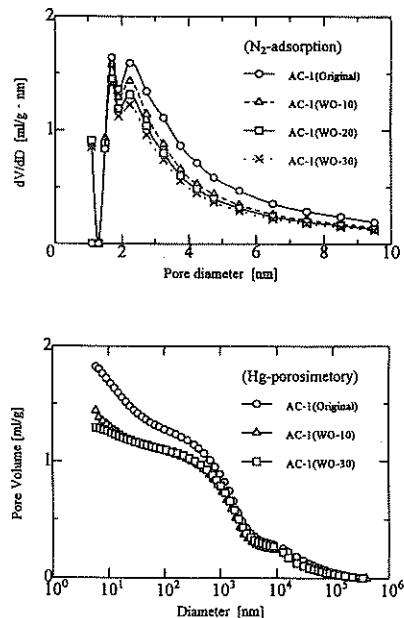


Fig. 6 Pore size distribution curves of oxidized activated carbons.

の導入は、総除去量を著しく低下させる。活性炭の酸化処理に伴う細孔径約1~10nmおよび約10~105nmの分布曲線の変化をそれぞれFig. 6に示した。官能基量の増大に伴って、細孔が減少する傾向にあるが、分布の形態に大きな変化は認められない。また、官能基の導入によって比表面積が小さく評価されることは既に知られている³⁾。ここに見られる除去量の減少は、比較的大きな細孔の入り口に生成した官能基により、電解質の細孔内への移動が妨害されるためと思われる。したがって、初期に見られる除去速度の向上は、主に官能基による親水性の改善と官能基の帶電の増加によるものと考えられる。

3.4. 再生操作

電極の再生利用を目的として、AC-8を用いてNa₂SO₄の除去を行った後、逆電圧を2分間、短絡を18分間操作した時の出口濃度の経時変化をFig. 7に示した。除去量と脱着量を比較すると、ほぼ等しいことから、電気二重層の形成で除去された電解質は、この脱離操作で容易に排出されたものと判断される。再生時間の短縮は、逆電圧2Vを印加することによって、大幅に短縮できるが電気分解および電極の酸化が生じる。なお、50サイクル程度の繰り返し操作では、電極の大きな劣化は認められなかった。今後、長期に渡る反覆利用に対する評価および再生時間の短縮等について、さらに検討する必要がある。

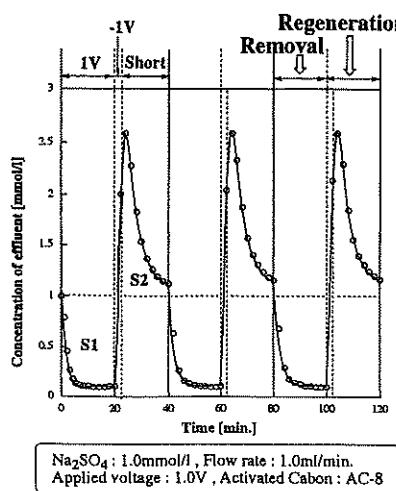


Fig. 7 Cyclic operation of FTC.

3.5. カチオン種が除去に及ぼす影響

Fig. 8に活性炭電極AC-8を用いて、8種類の硫酸塩電解質を処理した場合の除去率の経時変化を示した。いずれの1価イオンも除去され易い傾向にあるが、中でもLiイオンが顕著である。同じ傾向はSeronらによつても

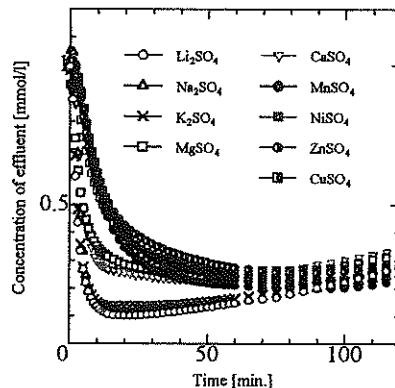


Fig. 8 Property of removal for some sulfates.

Applied voltage: 1.0V, Concentration: 1mmol/l
Flow rate: 1.0ml/min., Used activated carbon: AC-8

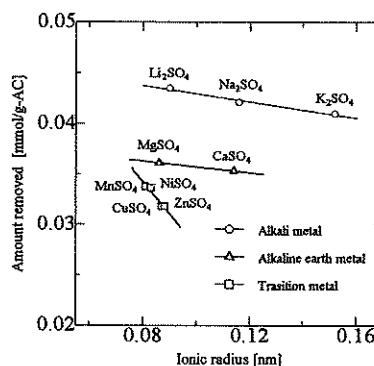


Fig. 9 Relation between amount removed and ionic radius.

Applied voltage: 1.0V, Concentration: 1mmol/l
Flow rate: 1.0ml/min., Used activated carbon: AC-8

指摘されている。水溶液中のLiイオンに対して、電圧を印加すると炭素表面の含酸素官能基が解離し、イオン種と官能基の間で、ある種のイオン交換的な反応が起こることが示唆されている⁷⁾。1価イオンに比べて2価イオンでは、初期除去速度および除去量が小さい。特にZn、NiおよびCuでは、除去初期の段階からこの傾向が見られる。これらのイオンはイオン化傾向が小さく、比較的に還元され易い。そのために、電極表面で還元され金属として析出後、細孔の閉塞を引き起こすために除去量が少なくなったものと考えられる。先に示したように電極活性炭の比表面積と除去量の間に相関的な関係があることからFig. 9にイオン半径と120分間の累積除去量との関係を整理して示した。塩の種類は少ないので定性的な表現になるが、イオン半径が小さい金属イオンほど、吸着され易い傾向が伺える。これらのことから、混合溶

液中に還元されやすいイオンが共存する多成分系の除去操作では、活性炭の細孔の入り口付近へのイオンの析出を防止する工夫が必要である。例えば、還元されやすいイオンを予め除去するか、印加電圧を低く設定することなどが考えられる。

3.6. アニオンが除去特性に及ぼす影響

Fig. 10 に AC-8 を用いた場合の各ナトリウム塩の除去特性を示した。初期の NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 のそれぞれの除去特性の間に差はほとんど無い。 Na_2SO_4 は前の 2 者と較べて早い段階（約 60 分以降）で急激に除去され難くなる特徴がある。ついで Na_2HPO_4 と Na_2CO_3 は除去され難いが、後者は著しかった。ここに見られる難易度の差は、電解質中に含まれているカチオンの数によるものであると考えられる。一方、 Na_2CO_3 については除去量が著しく小さい。これには、次の 2 つの要因が考えられる。まず 1 つ目は塩の加水分解反応である。 Na_2CO_3 は加水分解反応により、 NaOH (Na^+ と OH^-) と NaHCO_3 が生じる。 NaOH は解離して Na^+ と OH^- に分かれ。一方、 NaHCO_3 は加水分解により Na^+ と OH^- と H_2CO_3 が生じる。その結果、 Na_2CO_3 は水溶液中で多数のイオンが存在することになり、除去が困難となる。次に考えられることは、 Na_2CO_3 による活性炭とのイオン交換反応である。これによって電極活性炭の活性（荷電状態）が大きく失われ、除去が困難になったと考られる。

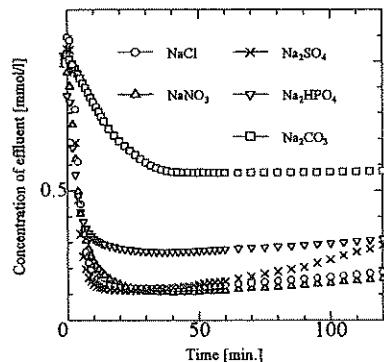


Fig. 10 Property of removal for some electrolytes.

Applied voltage : 1.0V, Concentration : 1mmol/l
Flow rate : 1.0ml/min., Used activated carbon : AC-8

3.7. リン酸、アンモニウム塩の除去

リン酸およびアンモニウム塩の除去特性を、それぞれ Figs. 11-12 に示した。リン酸塩については 68%、アンモニウム塩については 75% 近くまで除去することが可能であった。しかしながら、アンモニウム塩についてはカチオンが 1 個であるにもかかわらず、リチウム、ナトリウム、カリウムよりも若干除去量が小さい。アンモニ

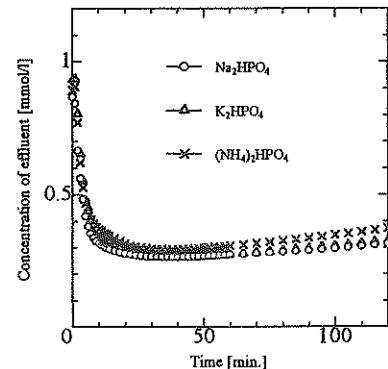


Fig. 11 Property of removal for some phosphates.

Applied voltage : 1.0V, Concentration : 1mmol/l
Flow rate : 1.0ml/min., Used activated carbon : AC-8

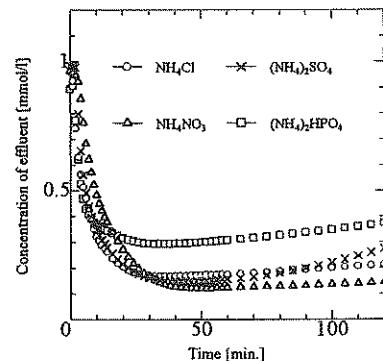


Fig. 12 Property of removal for some ammonium salts.

Applied voltage : 1.0V, Concentration : 1mmol/l
Flow rate : 1.0ml/min., Used activated carbon : AC-8

ウム塩は水に溶解すると塩の解離や加水分解反応により弱酸性を示す。電導度測定と並行して pH を測定したところ、経過時間とともに弱酸性から中性に変化していることが分かった。これは水溶液中の水素イオンが除去されていることを示している。塩の加水分解により、1 mol の電解質に含まれる全イオン・分子が 3 mol となり、他の電解質に比べ 1 mol 多くなる。このイオン・分子数の差が除去に影響を及ぼしたものと推測される。

4. 結論

通液型コンデンサを用いることにより、希薄な水溶液から低電圧で電解質を除去することが可能であり、多孔性炭素電極を選択することにより、最大 90% 以上の除去率を得ることができた。除去量は概ね活性炭の比表面積

に依存し、除去に有効な細孔は約1~3nm付近の径の部位であると推測された。また、活性炭の表面官能基は、電解質の除去を増進させる効果があるが、最適な量があると思われる。また、装置の再生操作は、逆電圧を印加する操作で行うことが可能であり、再生操作による除去能の低下は極めて小さいことが分かった。各種硫酸塩の除去特性は、アルカリ金属、アルカリ土類金属そして遷移金属の3つのグループに分類された。各種ナトリウム塩では、炭酸塩の除去率が極めて低く、これは塩の加水分解および活性炭とのイオン交換反応の併発によるものと思われた。アンモニウム塩及びリン酸塩を高効率で除去することに本方法を適応することが可能であること事が分かった。

謝 辞

本研究の一部は、平成9~11年度文部省科学研究費補助金重点領域「カーボンアロイ」研究および平成11年度関西大学重点領域研究助成金によって行った。関西熱化学(株)の音羽利郎博士に試料の提供、ご助言を頂いた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) M. Ichinose, T. Yasuoka, S. Mitsuzawa and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 3347-3349
- 2) T. Otowa and H. Oda, The 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science Technology, Australia, 2000. 5.14-18, 487-491
- 3) H. Oda, T. Nishimoto and T. Kishima, *TANSO* 1997 [No.176] 20-25
- 4) H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck and R. Sappok, *Adv. in Catalysis* 16 (1966) 179-274
- 5) A. Nishino, *TANSO* 1988 [No.132] 57-71
- 6) A. Yoshida, I. Tanahashi and A. Nishino, *Carbon* 28 (1990) 611-615
- 7) A. Seron, H. Benaddi, F. Beguin, E. Fackowiak, J. L. Bretelle, M. C. Thiry, T. J. Bandosz, J. Jagiello and J. A. Schwarz, *Carbon* 34 (1996) 481-487

最近の廃棄物処理をめぐる諸問題*

武田信生**

Recent Topics in Solid Waste Management

Nobuo TAKEDA

はじめに

政治、経済、教育、社会…のあらゆる場面で制度疲労がみられるといわれる現在、戦後菅々として築いてきたわが国の価値観が脆(もろ)くも崩れ去ろうとしている。しかし、従来の価値観にとって代わる価値観はまだ確立されていない。このことは、別のいい方では、パラダイムの転換が求められているのであると表現されている。「戦後パラダイム」の矛盾点が最も身近に、かつ分かり易い形で現れたのが環境問題である。人々がより良い生活を、より豊かな生活を、と頑張れば頑張るほど、生活の基盤である環境が悪化していくことを実感せざるを得なくなってきたのである。環境の時間的・空間的広がりが実質的に無限と考えられるような生産レベル・消費レベルの段階では、それこそ頑張れば頑張るほど、より良い生活、より豊かな生活がご褒美(ほうび)として返ってきたのであるが、生産・消費の規模が大きくなり環境の時間的・空間的大きさが有限であると認識せざるを得ないレベルに達してきた現在では、頑張るほど状況は悪くなるということ、あるいは少なくとも悪くなるのではないかと危惧せざるを得なくなってきたのである。

20世紀における科学技術の飛躍的発達は間違いなく人々の福祉の増進に大きな役割を果たしてきた。しかしながら、それはできるだけ安価で高品質な製品やサービスをできるだけ迅速に供給することを基本としたために大量生産・大量消費の社会を生み出してきた。それはま

た必然的に大量廃棄を前提としたものにならざるを得なかつた。すなわち、大量生産・大量流通・大量消費・大量廃棄の社会経済システムの到来である。地球上の人口が60億人に達したといわれ、地球環境問題が実感をもって認識されるようになった今、このような経済社会システムのあり方自体が問いかれており、持続可能な社会を望むならば、循環型社会経済システムに転換していかなければならないというのである。

わが国においては、廃棄物の問題はかなり深刻にとらえられており、その認識が地球環境問題の認識にもつながっているように見える。20世紀末期に起こった廃棄物処理を巡るダイオキシン問題、各地で起こった埋立処分地反対運動などは廃棄物問題をハードな対応(たとえば技術的な解決)で押さえ込もうとするがもはや不可能であることを示した。むしろ、人々の生活スタイルや産業のあり方などに及ぶソフトな社会経済システム自体の変革が不可避のものであると認識させるに十分であった。この変革の動機は、要約すれば環境制約と資源制約がかかってきたことによると考えられる。従来の安価・高品質・迅速を第一義とした社会活動はむしろ環境への配慮を第一義とした活動へと転換していかなければ生き残れないようになってきたともいえる。このような変革の方向は図1のように整理することができよう。

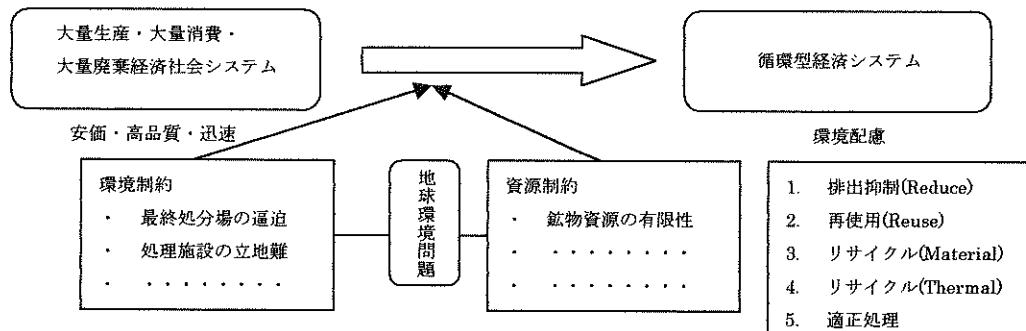


図1 大量廃棄経済社会システムから循環型経済社会システムへの転換

* 平成13年6月14日本会第106回例会において発表

** 所属先 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻

平成13年4月9日受理

1. 循環型社会形成に向けての法整備

このような状況の中で2000年5月、循環型社会形成推進基本法が成立し、同時に関連法が成立または改正された。大量生産・大量流通・大量消費・大量廃棄の経済社会システムから資源循環型経済社会システムへの転換がはじまつたのである。「循環型社会」とは、①製品等が廃棄物等になることが抑制され、②製品等が循環資源（廃棄物等のうち有用なもの）となった場合に適正に循環利用が行なわれることが促進され、③循環的な利用が行なわれない循環資源については適正な処分が確保され、「もって天然資源の消費を抑制し、環境への負荷ができる限り低減される社会である」と定義される。その実現に向けて廃棄物処理の優先順位を①発生抑制(Reduce)、②再使用(Reuse)、③再生利用(Material Recycle)、④熱回

収(Thermal Recycle)、⑤適正処分と位置づけている。従来、もっぱら Recycle (1R)がとりあげられてきたのに対し、Reduce-Reuse-Recycle (3R)と、明確に優先順位付けをして、川下だけの対策ではなく川上での対策、すなわち生産段階からトータルな環境配慮を行なわせるようにした点が重要である。とくに、事業者・国民の「排出者責任」、生産者の「拡大生産者責任」（製品等が廃棄物となったのちまで生産者が一定の責任を負う）を明確にしている。この拡大生産者責任の主な内容は、「素材を工夫すること」、「商品に素材表示をつけて情報を提供すること」、「一定の製品については事業者が廃棄物になった製品を回収して自らリサイクルすること」などである。図2に循環型社会形成推進基本法を中心とした関連法の体系を示す。

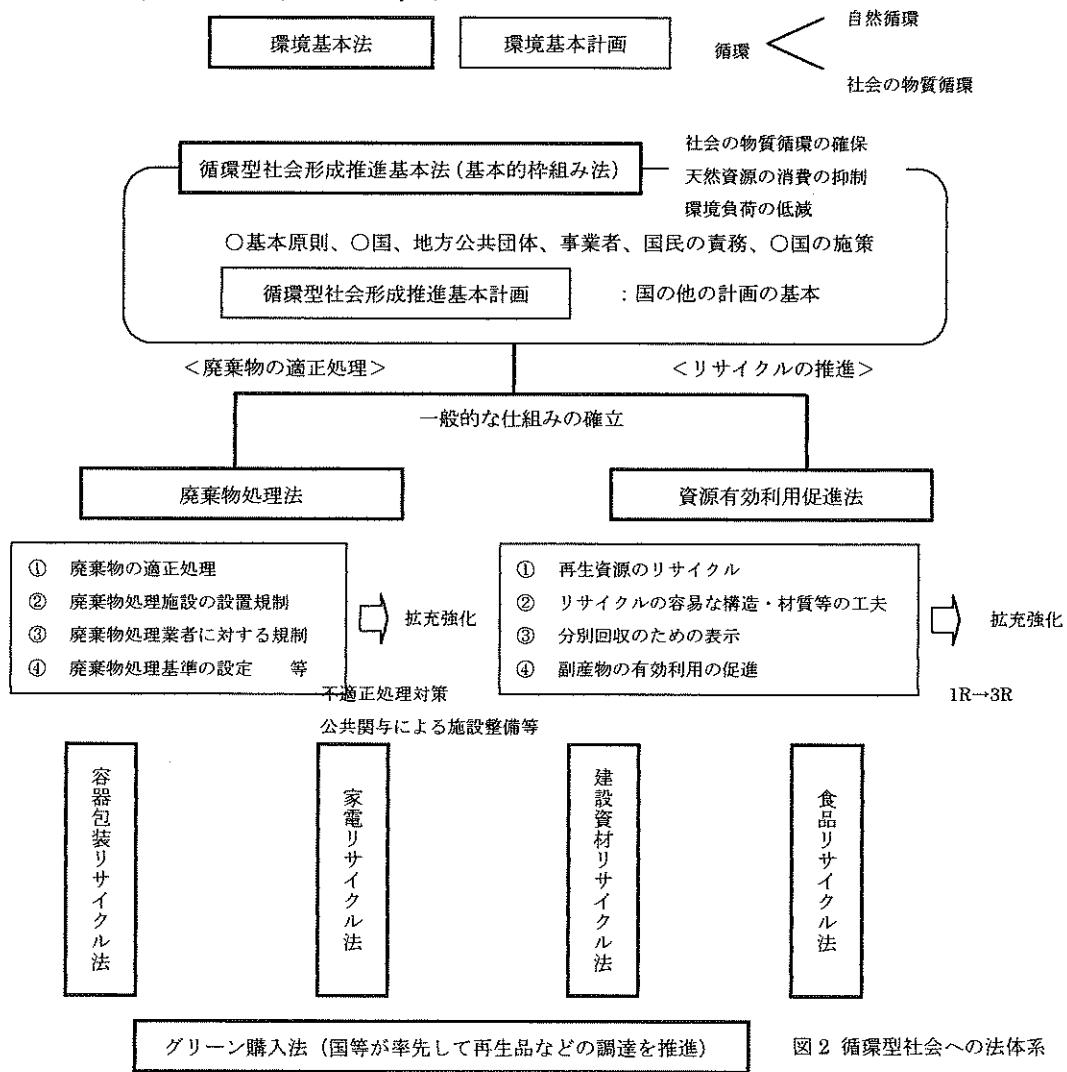


図2 循環型社会への法体系

このような考え方は、今までいわれてきた動脈産業・静脈産業論を超克するものといえよう。製品の生産は動脈、製品が廃棄物となった際にその処理を適正に行い、動脈の活動を裏から支えるのが静脈であるとの考え方は、廃棄物の適正処理が課題であった時代にはそれなりに重要な考え方であり一定の説得力を持ってきた。しかしながら、生産段階において Reduce, Reuse をとり入れ、廃棄物となった時点で Recycle を指向すれば、従来の生産から廃棄物処理までの一方的な流れは多方向流れに変わり、生産から消費・廃棄までが混然一体としたものとなる。したがって、動脈・静脈という分け方はもはや意味をなさなくなるであろう。

このような中で、物の生産と使用に関する考え方にも変化の兆候が見られる。自動車の使用者（消費者）は必ずしも自動車を所有しなければならない必然性はない。自動車の機能を利用できればよいのである。自動車メーカーは消費者に自動車を貸し与えれば良い。リース制である。自動車の機能が低下し、消費者にとって満足いかないものとなれば自動車メーカーはこれを引き取って別の新しい自動車をリースする。消費者は自動車の機能を購入し、自動車メーカーは自動車の機能を消費者に提供し対価を得る。このようにすれば廃車問題は最も合理的に解決できると同時に自動車の（機能）利用効率も高めることができる。このような方式は家電製品などにも馴染みやすいものであり、人の流動化ともあいまって家電製品のリース制が広まりつつある。

将来的には素材産業においてもこのような考え方へ変

わっていくかなければならないかも知れない。ビルや高速道路などの構造物が物理的耐用年数あるいは社会的耐用年数を迎える時期が来れば、大量の鉄骨や鉄筋、あるいはコンクリートが排出されることになる。これらの処分を埋立にたよることはもはや出来なくなるであろう。鉄骨や鉄筋をリサイクルすることになればこれらは鉄鋼として再生されることになる。スクラップ鉄を原材料とする鉄鋼を大量に使用する時代が来ることになる。この側面を見ると、鉄鋼業は機能低下した鉄鋼（エントロピーが増大した鉄鋼）を再生し、機能を回復した鉄鋼（エントロピーを低くした鉄鋼）を供給する再生業と位置付けることになる。同様にセメントコンクリートの再生が技術的にも社会システム的にも重要な時期が早晚やつてくるようと考えられる。

2. 都市ごみ処理の現状と問題点

都市ごみとして統計上あがってくる一般廃棄物は、家庭系ならびに事業系から排出され、市町村等の廃棄物中間処理施設（主に清掃工場）や埋立処分場に搬入されてくるものである。これらの都市ごみの排出量の推移とその処理方法の内訳を示したのが図3である。1958年に年間約5百万トンであった排出量は、現在では約5千万トン程度となっている。国民総生産の伸びにしたがって都市ごみ排出量が増大することはよく知られている。高度経済成長期とそれに続く時代にはオイルショックの時期を除いてほぼ一貫してわが国の都市ごみ排出量は増大してきている。

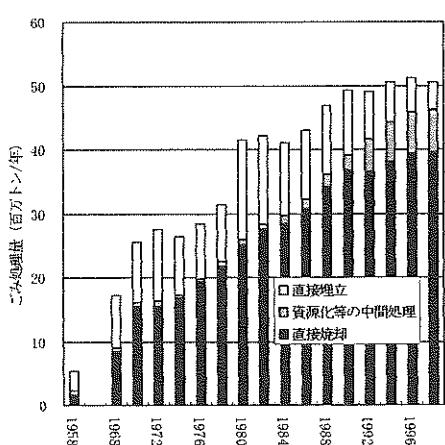


图3 都市ごみ処理方法の推移

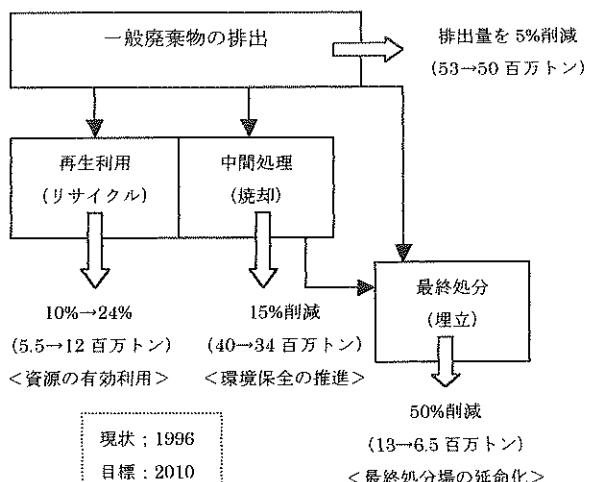


图4 一般廃棄物の減量化目標

とくに 1980 年代、わが国の都市ごみ排出量は急増し、1983 年から 1988 年の 5 年間では、全国ベースで 14%、11 大都市では 20%、東京 23 区内に限れば 25% もの増大を記録した。その後増勢はおさまり、年間約 5 千万トンの排出総量で推移している。1997 年には都市ごみの 78.1% が焼却され、13.4% が資源化等の処理をされ、8.5% が直接埋立されている。都市ごみ排出量の増勢がおさまった背景としては景気の低迷のほか、リサイクル率の高まりによって、リサイクル率が高まったことがあると考えられる。このように都市ごみ処理の方法として焼却処理が主流を占めてきたのは、高温多湿な気候のもとで狭い国土で高い人口密度を有するわが国において公衆衛生を確保していくために迅速かつ確実な方法でごみの分解安定化と減量化を進めなければならなかった事情が反映されているといえる。

1990 年代に入り都市ごみ焼却に伴うダイオキシン類の排出問題が大きく取り上げられ、また、焼却残渣や不燃物を処分するための最終処分地の確保が困難になってきた情勢の中で政府は都市ごみの減量化に積極的に取り組まねばならなくなってきた。図 4 は 1999 年 9 月に発表された減量化目標を示したものである。1996 年度を基準年として、都市ごみの排出量を 5% 削減、焼却量を 15% 削減、再生利用率を 24% に拡大、埋立量を 50% 削減するとの意欲的な目標となっている。この目標は実質国内総生産が年率 2% の割合で増加するとの前提のもとに出されているものであるため、相当厳しい発生抑制や思い切ったリサイクル施策を進めない限り実現は困難であると考えられる。

3. 産業廃棄物処理の現状と問題点

図 5 は産業廃棄物の発生量の推移と処理の内訳を示している。1990 年以降年間約 4 億トンの発生量で推移して

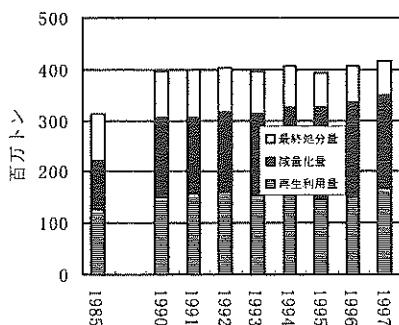


図 5 産業廃棄物処理の推移

いる。1997 年度実績で排出量の多い業種は農業が約 23%、電気・ガス・熱供給・水道業が約 21%、建設業が約 19% となっている。産業廃棄物の種類別では汚泥が約 2 億トン（約 47%）、動物のふん尿が約 1 億トン（約 23%）、がれき類が約 6 千万トン（約 14%）となっている。種類別の処理内容の 1997 年度実績を示しているのが図 6 である。再生利用率が高いのは動物のふん尿、金属くず、がれき類などである。また、減量化率が高いのは汚泥、廃アルカリ、繊維くず、廃酸、木くず、廃油などであり、脱水や焼却による減量化が大きいことが見てとれる。このような傾向は年次的にあまり変わっていない。最終処分率が高いのはガラスくず・陶磁器くず、燃えがら、ばいじんなどであり、これらは再生利用も減量化も困難であることを反映している。廃プラスチックは焼却・熱利用による減量化とエネルギー利用の可能性があるにも関わらず最終処分率が高い。

産業廃棄物に対しても一般廃棄物同様減量化目標値が 1999 年 9 月に設定されている。これは図 7 に示すもので、一般廃棄物と異なり排出量そのものは抑制するものの 13% の増加は認している内容となっている。しかしながら、最終処分量（埋立処分）は 50% 削減する目標になっており、再生利用と減量化に一層取り組む必要がある。とくに、中間処理のうち焼却量はむしろ減少させる方向であるため、焼却以外による減量化への取り組みが重要となってくる。

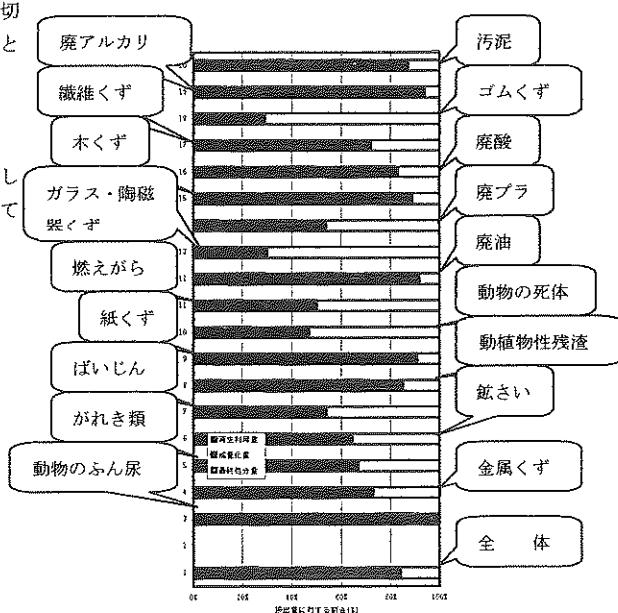


図 6 産業廃棄物種類別処理の内訳

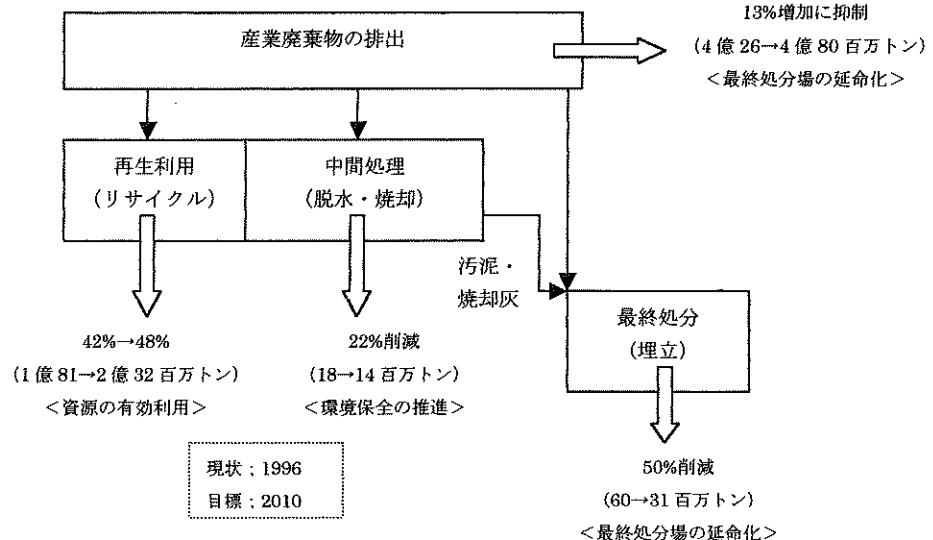


図7 産業廃棄物の減量化目標

4. 再資源化・エネルギー化

循環型社会を形成していくためには廃棄物（あるいは循環廃棄物）を発生させない生産・消費システムが最も望ましいこととなるが、廃棄物となってしまったものについての対処法の優先順位はマテリアルリサイクル、サーマルリサイクル、そして適正処理である。マテリアルリサイクルをするのかサーマルリサイクルをするのかの点で最も問題になる例が廃プラスチックである。

プラスチックはその優れた特徴から日用品をはじめ電器部品などさまざまな用途に使用されている。わが国では年間約1,500万トンのプラスチックが生産され、約1,100万トンの製品が国内で消費されているといわれている。生産量の多いプラスチックはポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂であり、これらで生産量の約70%を占めている。これら汎用樹脂の大半は製品寿命の短い分野に使われている。このようなプラスチックの製造から再利用・廃棄までの流れの実績（1997年）によると、廃プラスチックとして排出された949万トンのうち、再生利用が12%、発電につながる焼却が15%、その他の熱利用につながる焼却が14%で、約60%が単純に焼却(24%)または埋立(34%)によって処理・処分された。プラスチック容器のリサイクル方法をマテリアルリサイクル法とサーマルリサイクルに峻別することは難しい。材料リサイクルとされているものは新たなプラスチック原料として利用されるという意味では明確にマテリアルリサイクルといえるが、油化、ガス化、高炉還元法はケミカルリサイクルといういい方

がされる場合もある。これらをあわせて広い意味でのマテリアルリサイクルといいうい方もできる。油化あるいはガス化した場合にもその産物（油やガス）を燃焼し熱利用する場合にはサーマルリサイクルと呼ぶ方が正しいという考え方もあり立つ。プラスチックのリサイクルを困難にしているのは、特に容器包装材の場合にはもともとワンウェイを意図して製造されてきたこと、種類が多く複合材料となっており分別が困難なこと、軽量・散在性であるために収集輸送が困難であること、加熱によって劣化することなどである。水平的リサイクル（たとえば、ボトルからボトルへの利用）が第一に考えられ、つぎにカスケード型リサイクル（廃棄物からケミカル原料への利用、さらに燃料としての利用）が考えられるべきであろう。いずれにしても、リサイクル利用していく際に、収集輸送から処理、さらに再商品としての利用に至るまでに要するエネルギーや、その間のリスクを正しく評価して合理的な方法をとるべきであろう。

おわりに

ワンウェイ型社会から循環型社会へ移行する道筋は単純なように見えるが具体論になると複雑な問題が立ちちはだかっているように考えられる。下手なりサイクルは返って環境負荷を増加させたり、エネルギーの一層の消費につながってしまうこともあり得る。使い捨て容器のリサイクル率は上がってきてているといわれるが、一方で生産量も増加しているのである。大量消費・大量廃棄の社会が大量消費・大量リサイクルの社会になったのでは、

もともとの循環型社会形成の精神は損なわれてしまうことを肝に銘じておかねばならないだろう。不滅であると見てよく主に散在化することに問題がある金属などの無機資源、グレードが下がってしまうためにカスケード利

用が適すると考えられる石油などを原料とする有機資源、太陽エネルギーの固定化によって再生可能性がある生物(有機)資源のそれぞれについて LCA のような手法を用いて、その適切な利用を考えていく姿勢が望まれる。

ごみ焼却と飛灰*

吉田卓司**

Treatment of Fly Ash from Incineration

Takashi Yoshida

1. はじめに

我が国における一般廃棄物の発生量は年間 5,000 万トンに達し、その 78%に相当する 3,900 万トンが焼却処理され、この際、主灰及び飛灰が 600 万トン発生している。このほとんどが埋め立て処理されている。飛灰には鉛等の有害物質が含まれているため、特別管理一般廃棄物に指定され、埋め立てに際しては安定化処理することが義務づけられている。表 1 に告示による飛灰の処分または再生の方法を示した。このように飛灰は安定化処理を実施したうえで、埋め立て処理されているのが現状である。また、埋め立て処理に当たっては「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令」による判定基準を遵守しなければならない事となっている。

表 1 に示した方法のなかで、溶融固化は減容化及び資源の有効活用の観点から有効な方法であると考えら

れる。主灰及び飛灰を高温にて溶融・スラグ化することで減容化し、更にそのスラグは路盤材等に有効利用が可能である。一方、溶融処理する際に更に飛灰が発生する。この飛灰を溶融飛灰あるいは二次飛灰と称している。溶融飛灰には多くの塩類と共に、重金属を含有しており、一部ダイオキシン含有の可能性も考えられる。この溶融飛灰の処理法として、有価金属の回収やダイオキシンの分解あるいは省エネルギーという観点から非鉄製錬設備を活用した処理法が有効であると考えられる。本研究では M F 炉 (Mitsui Furnace) を用いた溶融飛灰の処理法に関する検討を実施した。また、平成 11 年度より金属鉱業事業団の委託を受け溶融飛灰についての「再資源化促進型溶融技術の実証試験」を実施しており、ここでは委託事業の概要について報告する。

表-1 飛灰の処分または再生の方法

種類	処理方法
イ(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、溶融に伴つて生じる汚泥またはばいじんについてもハからホまでのいづれかの方法により処理する方法
ロ(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、焼成に伴つて生ずる汚泥又はばいじんについてもハからホまでのいづれかの方法により処理する方法
ハ(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
ニ(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
ホ(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たうえで脱水処理を行なうとともに、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つ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

*平成 13 年 6 月 14 日 本会第 106 回例会において発表

**三井金属鉱業（株）金属事業本部 技術部

平成 13 年 4 月 25 日受理

2. MF炉による溶融飛灰の処理プロセス

MF炉は半溶鉱炉方式といわれる乾式処理炉で、現在電気炉ダストからの亜鉛の回収に使用されている。図1にMF炉の概念図を示す。また、MF炉の操業の概要を以下に述べる。電気炉ダスト等の原料と石炭、珪石はロッドミルにて粉碎後、バインダーであるパルプ廃液とともに製団機により握りこぶし大の団鉱とし、炉内に装入する。炉下部の羽口より空気を吹き込み、電気炉ダスト中の亜鉛、鉛は還元揮発し、炉上部より回収される。スラグは炉底部より抜き出し、水碎スラグとしてセメント材料等に有効利用されている。

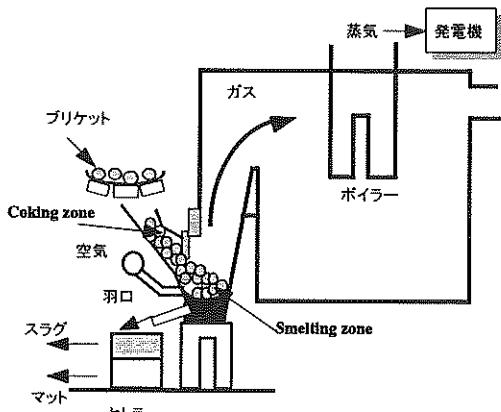


図-1 MF炉概念図

電気炉ダストの性状と、溶融飛灰の性状が比較的類似していることからこのMF炉を利用して溶融飛灰の処理が可能であると推定される。現在、有効な処理方法が確立されておらず主として埋め立て処理されている溶融飛灰をMF炉により処理することで、有価金属である亜鉛等が回収されいわゆる山元還元が可能となるとともに、溶融飛灰中に含有する可能性があるダイオキシンの分解も可能であると考えられる。

MF炉による溶融飛灰の処理の可能性を検討するうえで重要な問題点・課題を以下に示す。

- (1) 含有される NaCl、KCl 等の塩類の除去
- (2) 粉体である溶融飛灰のアグロメレーション

3. 溶融飛灰の性状

溶融飛灰は一般廃棄物を焼却した際に発生する焼却灰あるいは飛灰を溶融処理する際に発生するが、その組成は対象とする一般廃棄物やその焼却法、溶融法により大きく変化する。表2に各種飛灰の組成分析値を示す。それぞれのサンプルが発生した溶融法は

サンプルA：アーク炉方式溶融炉

2極間に流れる電気抵抗熱により溶解する。操業の状況によってはアークが発生する。

サンプルB：電気抵抗式溶融炉

3極式のカーボン電極間に流れる電流の抵抗熱により溶解する。

サンプルC：電気抵抗式溶融炉

溶融方式はサンプルBと同様であるが、カルシウム添加により溶融飛灰中の亜鉛品位が低下している。

サンプルD：溶鉱炉式直接溶融炉

コークスベッド上に廃棄物を燃焼溶融させる方法で、燃焼・溶融を同一プロセスで行なう方法

サンプルE：表面溶融炉

回転炉内部で重油燃焼により飛灰を溶融する。エネルギー消費の面からは電気炉に比べ有利で大型炉に適する。

各サンプルの組成について以下に示す。サンプルA以外の4サンプルについて、塩素が24~39.5%と大量に検出されている。また、有価金属である亜鉛は2~20%と大きくばらついている。また、鉛は1~8%含まれている。X線回折による解析の結果、塩素は主としてNaCl、KClとして存在し一部亜鉛、鉛との化合物の形態での存在が確認されている。大量に含有されているNaCl、KClについては主として食物中に含有される塩分に起因すると考えられる。また、亜鉛は酸化物、硫化物及びオキシ塩化物等として存在している。カルシウム含有量は0.1~13.4%まで大きく変動しているがこれは排ガス処理における石灰噴霧の有無によるものであると想定される。

このように組成の変動する溶融飛灰のMF炉における処理について最も重要な課題は含有する塩素の除去にある。これは塩素による機器の腐食により操業上大きな問題となるからである。

表-2 溶融飛灰の化学組成(Unit:%)

	C	F	Na	K	Zn	Pb	Cl	Cu	Fe	Si	Ca	Al
サンプルA	3.9	0.24	5.3	3.0	7	1.74	0.03	0.43	1.83	10.2	13.4	7.9
サンプルB	31.5	0.09	12.8	8.7	207	7.51	0.11	0.13	1.08	0.3	0.42	0.3
サンプルC	39.5	0.07	15.5	10.7	9.23	4.07	0.08	0.19	0.3	0.61	5.09	0.24
サンプルD	24	0.1	10.7	9.8	2.2	0.9	0.01	1.6	1.3	15.7	8.3	3.4
サンプルE	35.5	0.1	9.3	21.4	6.6	1.5	0.07	0.28	0.08	<0.1	0.1	0.01

4. 溶融飛灰の脱塩素試験

溶融飛灰中の塩素を除去することがMF炉での処理において最も重要な技術課題の一つであることから、脱塩素試験を実施した。試験方法を図2に示す。溶融飛灰を水溶液中で所定のpHにおいて30分間攪拌洗浄し、ろ過後更にろ過残渣を洗浄時と同様のpHにおいてリパルプ、洗浄、ろ過し残渣中の成分濃度を分析し、脱塩素率及び亜鉛回収率を求めた。試料の入手量の関係から表2に示したサンプルA~Dの4種類のみについて脱塩素試験を実施した。

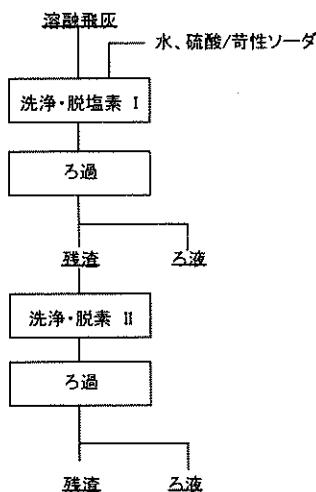


図-2 溶融飛灰の脱塩素試験方法

表3に脱塩素試験の結果を示した。pH7, 9, 10において一部の条件を除き90%以上の脱塩素率及び、亜鉛回収率が得られた。現在のMF炉操業における原料中の塩素濃度は一定値以下に制御されている。通常、電気炉ダスト中には数%程度の塩素が含まれているが脱塩素プロセスにおいて脱塩素後、MF炉に供用している。塩素等ハロゲン元素はMF炉内において比較的低融点の化合物を形成し、腐食の原因となる。本試験の結果から、ビーカースケールの試験において高い効率で脱塩素が可能であることが確認された。

表-3 溶融飛灰の脱塩素試験結果(Unit:%)

試料	pH7		pH9		pH10	
	Cl除去率	Zn回収率	Cl除去率	Zn回収率	Cl除去率	Zn回収率
A	91.5	93.5	88.7	93.5	90.3	95.7
B	95.3	91.1	95.3	95.7	96.6	92.0
C	97.8	86.5	87.6	99.9	93.0	99.9
D	93.6	99.4	93.5	99.9	92.9	99.9

5. ペレットの強度試験

MF炉は炉内へ空気を吹き込み、空気中の酸素と石炭中の炭素との反応によって生じるCOガスによって還元反応が起こる。従って、原料のアグロメレーションは通気性を確保するうえで重要である。溶融飛灰は微細な粉末でありその処理において製団性は重要な要素である。このような理由から溶融飛灰の製団性の試験を実施した。図3に試験フローを示した。サンプルは表2中のサンプルCを用いた。洗浄脱水した溶融飛灰と還元剤を75:25で混合しパインダーであるパルプ廃液を混合原料の10%添加し、80°Cで乾燥しプレスにて成形し縦方向及び横方向の強度を測定した。比較のため電気炉ダストを主体とした実操業の配合における強度も測定した。

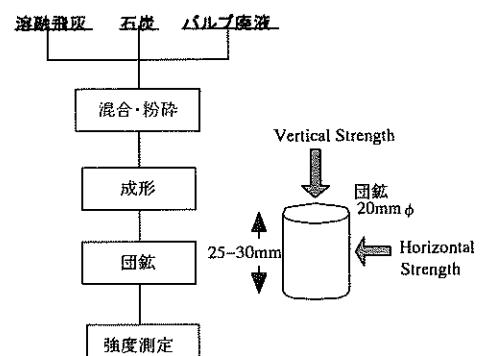


図-3 製団性試験方法

図4に製団性試験の結果の一例として縦方向の強度測定結果を示す。水分が7%以下では強度が低下し、13%以上ではややばらつきが見られる。水分が8~12%程度でパルプ廃液添加量10%の条件で、実操業の配合以上の強度が得られることが確認された。

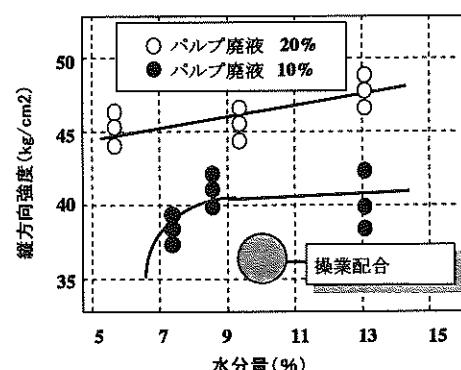


図-4 ペレット強度試験結果の一例

6. 小型 MF 炉による溶融試験

溶融飛灰の洗浄による脱塩素が可能であること及び、現状操業並みの製団強度が得られたことから、溶融飛灰の溶融試験を実施した。溶融試験についてはまず電気炉ダストをベースとした操業を前提に、混合処理を想定して原料は、溶融飛灰及び電気炉ダストを混合して使用した。即ち、溶融飛灰を洗浄脱塩素した後、電気炉ダスト等と混合し製団して溶融試験を実施した。

図5に試験方法の概要を示した。溶融飛灰を洗浄して得られた脱水機（フィルタープレス）の脱水ケーキを使用し、脱水ケーキ及び現在 MF プロセスで処理している原料である電気炉ダスト、スラグ組成を調整するための溶剤である SiO₂、還元剤及び、熱源となる石炭、更に製団時のバインダーとしてパルプ廃液等をミキサーにて混合し試験用製団機にて製団鉱とした。洗浄後の溶融飛灰の混合比率は全体のほぼ 10wt%となるよう配合を行った。溶融飛灰は本試験用に手当した 2種類のものを使用した。表4に製団鉱の化学組成を示した。2種類の飛灰を使用したが、品位的にはほぼ同等の値を示した。

表-4 小型 MF 試験団鉱分析結果 (Unit:%)

	Cl	Zn	Pb	Cd	Fe
サンプルA	1.11	19.5	2.29	0.08	15.7
サンプルB	1.41	19.7	2.47	0.11	15.6

溶融試験はまず MF 試験炉にコークスを投入し、羽口エアーを送風しコークスに点火した後、安定した状態で製団鉱を投入し溶融した。炉内では還元揮発反応により亜鉛・鉛が揮発し、過剰な酸素により再酸化されて酸化亜鉛を主成分とする粗酸化亜鉛として炉上部より回収される。溶融スラグは炉底部の出滓孔より炉外へ排出する。

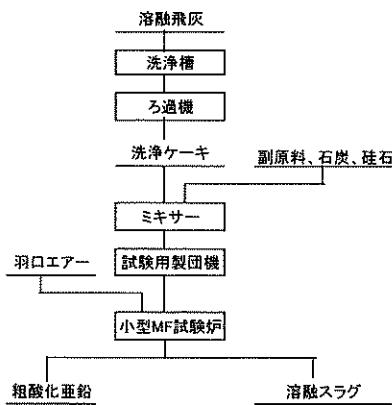


図-5 小型 MF 炉溶解試験フロー

図6に小型 MF 試験炉の概念図を示した。基本的には、現在操業している MF 炉と構造は同一である。炉の中部より製団鉱を装入し羽口より空気を吹き込む。炉内への製団鉱の装入はマニュアルで行い、スラグの排出状況や炉内圧力の状況により装入量を調整した。また、羽口エアーレートについても炉内圧力の状況により調整した。

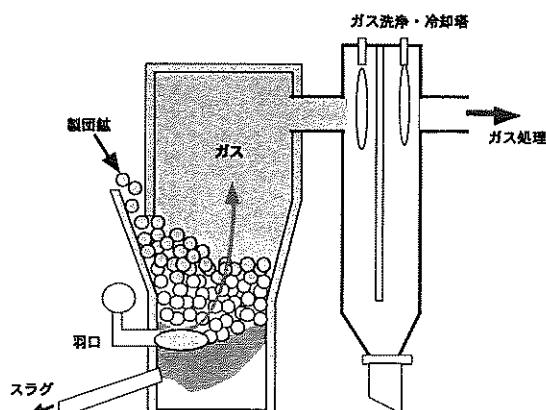


図-6 小型 MF 試験炉概要図

炉内では石炭中の C と空気中の O₂が反応し CO ガスが発生しこの CO ガスによって原料中の ZnO、ZnFe₂O₄ 等が還元され、亜鉛蒸気となる。亜鉛蒸気は余剰の空気により再酸化されて ZnO となりガス処理プロセス等により、粗酸化亜鉛として回収される。一方原料中の鉛については、その挙動は不明な点が多いが、蒸気圧の比較的高い化合物を形成し化合物の状態で揮発し、亜鉛と同様にガスと共に回収される。回収された粗酸化亜鉛の X 線回折結果から PbClF が検出されており、鉛はハロゲン化物等の形態で揮発しているものと想定される。溶融スラグは炉底部から回収される。実操業では水碎スラグとして回収されているが、本試験では水碎は実施せずサンドベットにて除冷回収した。

粗酸化亜鉛等の有価金属を含有するガス相は炉上部より吸引し、排ガス洗浄設備により水噴霧によるガスの急冷及びダストの回収を行った後、排ガス処理設備にて最終処理後大気中に放出した。試験実施中は、羽口からの吹き込みエアーレート、排ガス温度、水冷ジャッケットの冷却水温度等をモニタリングした。

炉上部より回収した粗酸化亜鉛は組成分析及び、X 線回折により各元素の存在形態を推定した。溶融スラグは炉底部より回収し、組成分析を実施した。また、スラグの最終的な利用方法の検討も考慮して、溶出試験も実施した。

6.1 溶融試験の結果:回収金属

溶融試験で最も重要な点は溶融飛灰中の有価金属の回収である。表5に試験で生成した粗酸化亜鉛の品位を示した。2種類の溶融飛灰を処理して結果得られた粗酸化亜鉛について、組成の差はあまり見られず、亜鉛品位が58.5及び56.9%、鉛品位が8.8及び9.8%で7%前後の塩素を含有し、鉄品位は1%程度であり、通常MF炉で得られる粗酸化亜鉛の組成とほぼ同等であった。

表-5 溶融試験粗酸化亜鉛の組成分析結果(%)

	Cl	Zn	Pb	Cd	Fe
粗酸化亜鉛A	6.21	58.5	8.78	0.36	1.13
粗酸化亜鉛B	7.30	56.9	9.76	0.41	0.98

図7に本試験に使用した製団鉱の写真を、図8に溶融試験の状況（炉底部より回収されるスラグの流出状態）を示した。

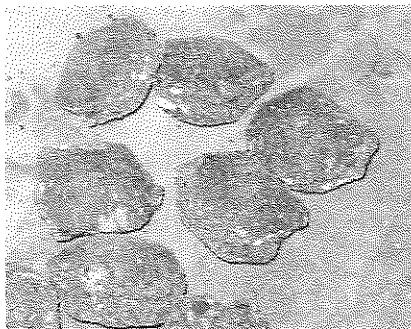


図-7 溶融試験に使用した製団鉱

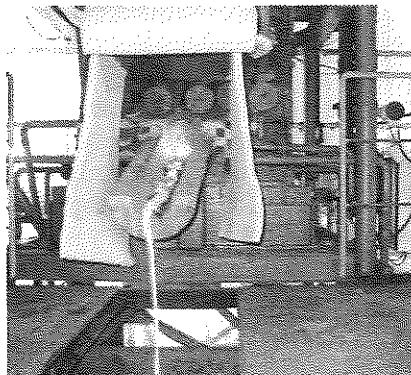


図-8 溶融試験の状況
(炉底部より回収されるスラグ)

6.2 溶融試験の結果:操炉状況

以下に溶融試験における操炉状況や、マテリアルバランスについて述べる。溶融飛灰Aについては溶融飛灰の洗浄ケーキを123 dry-kg処理し、その他原料も含めて原料中の亜鉛の粗酸化亜鉛としての回収率は約60%であり、溶融飛灰Bのケースは洗浄ケーキ150 dry-kg処理し、亜鉛回収率はやはり60%程度であった。鉛の回収率は溶融飛灰A、Bとも70~80%であった。これらの数字は粗酸化亜鉛回収量ならびにスラグの生成量を計算により推定して算出した。即ち、粗酸化亜鉛の回収量は実測できないため、供用した塩素が総てガス相へ移行し、全量が粗酸化亜鉛中に回収されたものとして、塩素バランスから粗酸化亜鉛の回収量を推定した。

また、スラグ量は上記のように計算にて算出した粗酸化亜鉛に含有される鉄量を計算にて求め、残部がスラグ中へ移行したものとして、スラグ中の鉄品位よりスラグ生成量を算出した。このように本試験においては、特に産出物の重量の把握が困難であり、有価金属の回収量に関する具体的なデータの採取については今後更に検討する必要があろう。

溶融試験開始からの炉頂温度、冷却後の排ガス温度及び羽口流量を連続的に測定した。炉頂温度は約900°C程度まで上昇し一旦500°Cまで低下し再度900°C程度まで上昇している。これは前半に溶融飛灰Aを原料とした試験を実施し、その後溶融飛灰Bに原料を切りかえる際に、温度が低下したものと考えられる。羽口からの吹き込み風量は平均値で25~30m³/min.程度であり、原料の処理速度は、概略1.2t/h程度であった。ガス濃度の変化については、測定上の問題から必ずしも正確な測定値が得られなかつた。

6.3 溶融試験の結果:産出スラグの性状

本試験より得られたスラグの組成分析結果を表6に示す。本試験により得られたスラグ組成は通常のMF炉操業におけるスラグ組成に比較して、亜鉛濃度が高い。通常MF炉スラグの亜鉛品位は3%程度である。また、鉛品位も通常0.08%程度でありやはり試験時の鉛組成はかなり高い値となっている。鉄については通常36%程度でありほぼ同等の値となっている。以上のように亜鉛、鉛含有率が高く、今後更に詳細に検討する必要があるものと考えられる。

表-6 スラグの組成分析結果(%)

	Zn	Pb	Cd	Fe
スラグA	6.3	0.2	0.03	32.3
スラグB	9.75	0.26	0.03	33.6

6.4 溶融試験の結果:スラグの溶出試験

溶融試験の結果得られたスラグについての溶出試験を実施した。これは、スラグの処理についてその具体的な方法を検討する上で不可欠である。溶出試験は環境庁告示13号（金属を含む廃棄物の判定基準）及び、環境庁告示46号によって実施した。表7及び8にその結果を示す。表7、8に示したように溶出基準を満足しており、溶融飛灰と電気炉ダストを混合処理した場合に発生するスラグの処理については現在のMF炉スラグとほぼ同等の用途に使用できるものと想定される。

表-7 スラグの溶出試験結果

(金属を含む産業廃棄物の判定基準:環境庁告示13号)

基準値(mg/l)	溶出試験結果(mg/l)	
	溶融飛灰Aスラグ	溶融飛灰Bスラグ
総水銀	0.005	<0.0005
カドミウム	0.3	<0.001
鉛	0.3	<0.01
六価クロム	1.5	<0.01
全シアン	1	<0.01
砒素	0.3	<0.01
セレン	0.3	<0.01
銅		<0.01
亜鉛		0.06
		0.22

表-8 スラグの溶出試験結果
(土壤の汚染に係る環境基準:環境庁告示46号)

基準値	溶出試験結果(mg/l)	
	溶融飛灰Aスラグ	溶融飛灰Bスラグ
総水銀	0.0005	<0.0005
カドミウム	0.1	<0.001
鉛	0.01	<0.01
六価クロム	0.05	<0.01
全シアン 検出されないこと	<0.01	<0.01
砒素	0.01	<0.01
セレン	0.01	<0.01
銅	<0.01	<0.01
亜鉛	0.08	0.02

7. まとめ

溶融飛灰の処理については最終処分場の逼迫や、資源の有効活用及び、省エネルギーの観点から既存の製錬プロセスを利用して処理することが総合的に有利であると考えられる。MF炉は現在電気炉ダストを主な原料として操業を実施しているが、電気炉ダストと比較的性状の似ている溶融飛灰を処理することは意味のあることであると考えられる。以下に、今回実施した試験の結果得られた知見の概要をまとめて示す。

- (1) 溶融飛灰の性状は処理プロセスや焼却する一般廃棄物の種類により大きく変動する。
- (2) ピーカー試験の結果から、MF炉処理の際に問題となる塩素については、洗浄により脱塩素することでほぼ問題のないレベルまで低下できるものと考えられる。
- (3) 製団試験の結果、水分添加量、バインダーの添加量を制御することで十分な強度が得られる。
- (4) 小型MF試験炉での溶融試験の結果、亜鉛等の有価金属の揮発回収は可能であった。
- (5) 小型MF試験炉による溶融試験で得られたスラグは溶出試験を満足し、懸念された重金属等の溶出はみられなかった。

8. 謝辞

本研究は金属鉱業事業団の委託を受けて実施しており、本年度は、廃プラスチックの燃焼等による省エネルギーを目指した研究や、更に小型MF炉を使用した溶融試験等を実施し、実用化研究を推進する予定である。本研究は金属鉱業事業団委託業務の結果得られた成果であることを記し、ここに謝意を表します。

参考文献

1. 平成11年度エネルギー使用合理化技術開発成果報告書、金属鉱業事業団
2. 平成12年度エネルギー使用合理化技術開発成果報告書、金属鉱業事業団

マンガン酸化物系ダイオキシン分解触媒の開発 *

○ 井上 聰則**, 飯島 勝之**,
山下 岳史**, 堀井 雄二**

Development of Manganese Oxide Catalyst
for Dioxin Decomposition

○ Toshinori INOUE, Katsuyuki IIJIMA,
Takeshi YAMASHITA, Yuji HORII

1 緒言

我が国のダイオキシン対策は、排ガスに濃度基準値を設けた一般廃棄物焼却施設ガイドライン(厚生省、1997年)や、さらに排水や焼却灰などを規制対象に加えたダイオキシン類特別措置法(2000年)の施行によって、急速に高度化・普及したと言われている¹⁾。これらの規制対象の中でも、最初に規制された大型焼却炉排ガスに対しては、既に対応技術を確立したとの報告が数多く見受けられる^{2)~6)}。排ガス中のダイオキシン除去技術としては、活性炭吸着法と触媒分解法が挙げられる。活性炭吸着法に比べ触媒分解法は、ダイオキシンを分解除去できるという原理的な優位性に加え、安全性(不燃性)等においても優れている。この触媒分解法には、一般にV₂O₅/TiO₂系の触媒が用いられ、この触媒を用いて基準値をクリアしたとの報告が数多くなされているが^{2)~4)}、一方では以下の問題点も指摘されている。

まず、低温排ガスに対応できない問題が挙げられる⁷⁾。近年、ダイオキシン抑制対策の一つとして、ダイオキシンをダストとともに吸着除去する低温バグフィルタ(図1)の適用が進められている。このような低温排ガス(約160°C)を、V₂O₅/TiO₂系触媒に供給すると、排ガス中のNH₃とSO_xが吸着・反応して、触媒表面上に酸性硫酸(NH₄HSO₄)が析出し、触媒性能が低下する問題がある。この問題を避けるために、排ガスを約220°Cまで再昇温し、触媒塔へ供給する方法が用いられているが、再昇温過程でダイオキシンが再合成され、濃度が増加することも指摘されている⁸⁾。

また、第二の問題は、近年の高度除去要求に対して十分に対応できない点にある。近年では図1に示したバグフィルタまでのダイオキシン抑制対策が実効を挙げた結果、触媒塔入口でのダイオキシン濃度は、0.1ng-TEQ/Nm³程度まで低下していることが多い。こ

のような低濃度ダイオキシン含有排ガスを、V₂O₅/TiO₂系触媒に適用すると、除去性能が不安定になり、場合によってはダイオキシンが増加することがある⁹⁾。この原因は未解明であるが、V₂O₅/TiO₂系触媒上でダイオキシン前駆体物質がダイオキシンに変化(再合成)している可能性も示唆されている¹⁰⁾。

上記V₂O₅/TiO₂系触媒の諸問題の改善を目的として、筆者らはマンガン酸化物系触媒(MnO_x)の開発に取り組んだ^{11)~14)}。MnO₂あるいはその類縁化合物は、低温域での有機物酸化分解能に優れ、ダイオキシン分解除去が期待できることや、NH₃の分解能に優れ、酸性硫酸生成の可能性が低いことが、期待できるからである。

しかしながら、MnO_xを実際の焼却排ガスに適用するためには、耐SO_x性を賦与する必要があり、また、ハニカムへの成形性に優れていることや、NO_x除去性能も求められる。本稿では、MnO_xを焼却排ガスに適用するために必要な前記技術課題に取り組んだ結果を報告する。

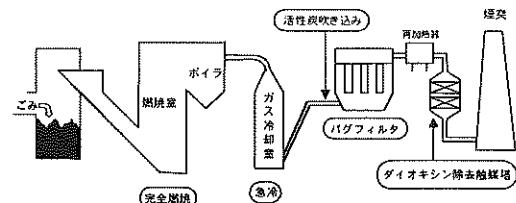


図1 都市ゴミ焼却施設におけるダイオキシン抑制対策

2 実験

2.1 触媒調製方法

触媒組成の探索段階においては粒状触媒を用い、そこで選定された組成についてはハニカム形状に成形し、評価した。

触媒調製方法の例を図2に示す。FeとMnの複合酸化物(Fe/MnO_x)の粉末は、FeSO₄およびMnSO₄

* 平成13年6月14日 本会第106回例会において発表

** 株式会社 神戸製鋼所 技術開発本部 化学環境研究所
平成13年4月11日受理

の水溶液を用いる共沈法¹²⁾によって作製した。

粒状触媒は、調製した触媒粉末を Al_2O_3 ゾルバインダーと混練した後、直径 1/8" のサイズで円柱状に押し出し、110°Cで 2h 乾燥することによって作製した。ハニカム触媒は、 MnO_x 等の粉末を、後述する無機助剤粉末(TiO_2 など)および有機成形助剤とともに所定割合で混合・混練した後、押し出し成形、乾燥(約 100°C)、焼成(約 400°C)の各操作を順次行なうことによって作製した。ハニカム触媒の寸法は、ピッチ 4.25mm、リブ厚 1.0mm とした。

一部の触媒への RuCl_3 等の担持は、 RuCl_3 水溶液を用いて、粒状触媒の場合は噴霧法、ハニカム触媒の場合には浸漬法によって、成形・乾燥を行った触媒成形体に対して行った。

2.2 触媒活性評価方法

ダイオキシン分解活性に優れた触媒種を探索するために、まず、相対的に毒性が低い α -ジクロロベンゼン(DCB)を模擬物質として採用し、触媒分解活性を調べた。DCB はダイオキシンと類似の被酸化挙動を示し、2,3,7,8-TCDD(代表的なダイオキシン)よりも難分解性の塩素化芳香族化合物である¹⁵⁾。数種の MnO_x 系触媒について、DCB 除去性能を流通法で測定した。なお、各測定条件下における除去率は、除去性能が十分に安定した、ガス供給 5h 後の値を採用した。

DCB の分解活性に基づいて候補触媒を絞り、続いて、ダイオキシン含有模擬排ガスを図 3 の装置に供給して触媒分解活性を調べた。触媒へのダイオキシンの供給は、以下の方法によって行った。すなわち、n-ノナン($n\text{-C}_9\text{H}_{10}$)に 3 種のダイオキシン(4 塩化物、6 塩化物、8 塩化物)を溶解させた溶液を、 O_2 ・水分

濃度および温度を制御したガスに対して定量供給・混合し、気化させて行なった。ダイオキシン除去性能は、触媒塔入口および出口ガス中のダイオキシン濃度を、厚生省標準測定法に従って測定して求めた。

NO_x 除去性能は、図 2 と同サイズの触媒反応器を用い、NO_x、NH₃、水分、O₂ の濃度を制御した模擬ガスを用いて流通法で測定した。

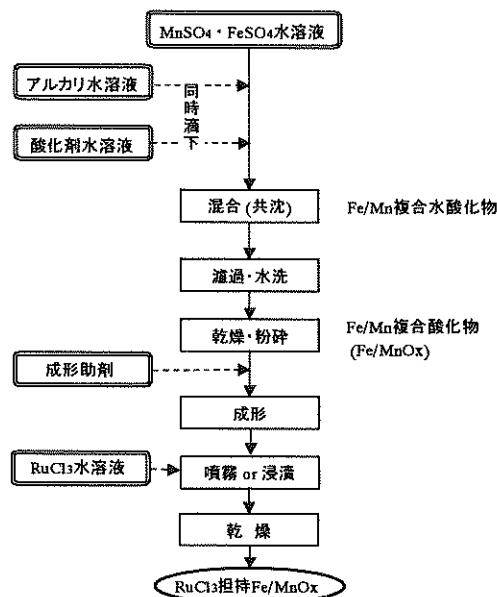


図 2 触媒調製方法

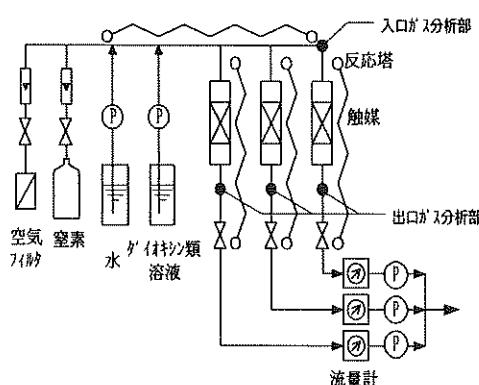


図 3 ダイオキシン除去活性評価装置

装置仕様

反応塔：内寸 29mm \square × 1.0m L × 3 塔

ガス流量：最大 5Nm³/h

温度：最大 250°C

ガス組成：H₂O : 10%，O₂ : 10% / N₂ バランス

ダイオキシン類濃度

2,3,7,8-T4CDD : 10ng/Nm³ (10ng·TEQ/Nm³)

1,2,3,6,7,8-H6CDD : 10ng/Nm³ (1.0ng·TEQ/Nm³)

O8CDD : 10ng/Nm³ (0.01ng·TEQ/Nm³)

3 結果および考察

3.1 触媒高活性化に関する検討

粒状触媒の DCB およびダイオキシン除去性能を、図 4, 図 5 に示す。DCB およびダイオキシンの除去活性序列は、本実験範囲では一致しており、MnO_x 系および Fe/MnO_x 系触媒の除去活性は、V₂O₅/TiO₂ 系触媒よりも高かつた。また、Ru 化合物の担持は、特に低温活性の向上に有効であった(図 4, 180°C)。なお、Ru 化合物を Al₂O₃ に担持した参考触媒では、ほとんど活性が認められなかつた。

X 線光電子分光法(XPS)によって、触媒上の Ru の存在状態を調べた¹²⁾。RuCl₃ の場合には、Fe/MnO_x および Al₂O₃ ともに 4 価 Ru のみが認められた。一方、Ru(III)Cl₃ よりも高酸化状態にある K₂Ru(VI)O₄ を担持した場合には、Al₂O₃ 上では 4 価 Ru であったが、Fe/MnO_x 上では、4 価 Ru の他に、6 価 Ru や僅かに 8 価 Ru も認められた。

以上のような種々の酸化状態の Ru は、含浸担持過程において以下の変化を経た結果、生じたものと考えられる。すなわち、RuCl₃ や K₂RuO₄ は、強酸性あるいは強塩基性条件下以外では水溶液中で安定に存在できないため^{16)~17)}、含浸時に溶解／希釈して触媒上に噴霧担持する過程で、加水分解を受けて水酸化物などの形態に変化して、触媒上に存在しているものと推定される。

RuCl₃ 担持品において、Al₂O₃ 上では認められなかつた活性が Fe/MnO_x 上で現れた理由は、上記の Ru の状態分析の結果を考慮すると、以下のように考えられる。すなわち、Ru の状態分析は常温で行ったため、Al₂O₃ と Fe/MnO_x に担持させた RuCl₃ に違いが認められなかつたが、DCB 除去実験を行った 200°C 近辺の温度域では、担持された Ru が Fe/MnO_x の酸化力によって、さらに高酸化状態(Ru(VI)など)へ酸化され、強力な酸化活性が現れたものと推定される。

以上の結果から、マンガン酸化物に Ru 化合物を担持すると、両者の相互作用によって強力なダイオキシン分解活性が得られることが分かつたが、Ru は高温において揮発の危険性もあるため、耐久性を含めた一層の検討が必要である。

3.2 ハニカム化成形に関する検討

ハニカムは、ペレットに比べ成形品の形状が複雑なことはもちろんのこと、高い強度・寸法精度が求められるため、より高度な成形技術が必要とされる。すなわち、強度確保のための無機助剤や、押し出し成形後(焼成前)の形状確保のための有機助剤などの添加が必要である。

図 6 は、Fe と Mn の混合比を変えて調製した Fe/MnO_x 粉末に、前記の助剤を混合してハニカム化成形した試料

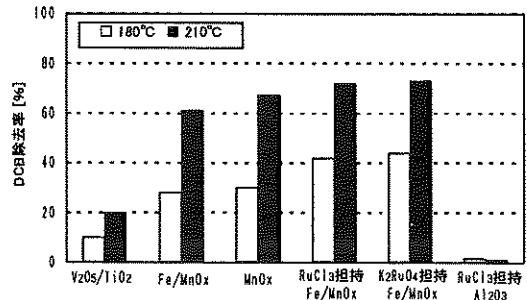


図 4 粒状触媒の DCB 除去性能

触媒 粒状(1/8")、Ru 担持量 1wt%
実験 SV 9000h⁻¹、充填高さ 2.0cm,
DCB 10ppm, H₂O 10%, O₂ 12%

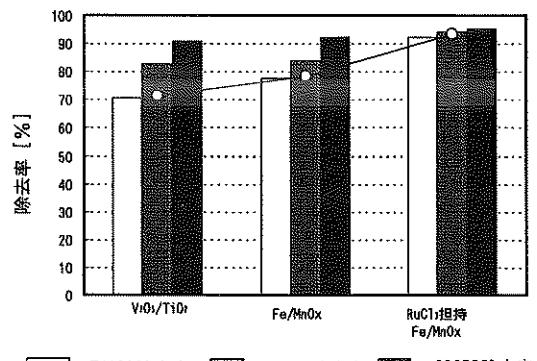


図 5 粒状触媒のダイオキシン除去性能
■ : T4CDD 除去率 ■ : H6CDD 除去率 ■ : O8CDD 除去率
○ : ダイオキシン類除去率(TEQ 基準)

触媒 粒状(1/8")、Ru 担持量 1wt%

実験 SV 30000h⁻¹、180°C、H₂O 10%，O₂ 12%
T4CDD, H6CDD, O8CDD 各 10ng/Nm³,
合計ダイオキシン類濃度 11ng-TEQ/Nm³

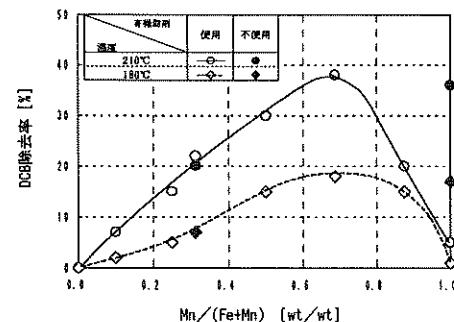


図 6 Fe-MnO_x 系触媒の Fe/Mn 比が DCB 除去性能に与える影響

実験条件 SV 10000h⁻¹, DCB 10ppm, H₂O 10%, O₂ 12%

の DCB 除去性能を示している。Mn を含まない FeO_x ($Mn/(Fe+Mn)=0$) は完全に不活性であったが、Fe に Mn を添加して複合酸化物化すると、Mn 含有率が増加するに伴って活性が向上した。しかし、Mn/(Fe+Mn) 重量比が 0.7 以上になると、活性は再び低下し、Fe を含まない MnO_x では活性がほとんど失われた。このハニカム状 MnO_x の低活性は、粒状 MnO_x の高活性(図 4)とは対照的である。

図 6 の各試料に含まれる Mn の平均値数 Nav. は、Mn/(Fe+Mn) 重量比が 0.7 以下では約 3.65 で一定であった。しかし、Mn/(Fe+Mn) 重量比が 0.7 以上になると Nav. は低下し、MnO_x では 3.0 に低下していた。この MnO_x の結晶構造を XRD で調べると、Mn₅O₈(3.2 値)、Mn(OH)₂(2.0 値)の存在が認められた。

参考用として、有機助剤を用いずに Fe/MnO_x ($Mn/(Fe+Mn)=0.3$) および MnO_x を調製した。これらの Nav. は、ともに 3.6 であった。DCB 除去率は、Fe/MnO_x では有機助剤使用品と同程度であったが、MnO_x では有機助剤使用品に比べ大きく向上していた(図 6、黒抜き点)。

MnO_x は有機助剤の使用によって還元され、活性が大きく低下したことから、元々のハニカム化原料粉末中の Mn は、Mn⁴⁺に近い高酸化状態であったが、焼成過程で有機助剤によって Mn²⁺などへ還元されたことが考えられる。MnO_x は空気中の O₂ では再酸化されないため、この低酸化状態のまま焼成され、低触媒活性のハニカムとなつたのであろう。

一方、有機助剤添加によっても活性低下が認められなかった Fe/MnO_x 中の Fe は、図 7 の模式図に示すような作用をしているものと考えられる。まず、Fe/Mn 比と DCB 除去活性の関係(図 6)において極大値が認められたことから、Fe/MnO_x は FeO_x と MnO_x の単なる機械的混合物ではないことが明らかであり、Fe と Mn は複合状態にあるものと推定される。焼成過程においては Fe/MnO_x の場合でも、Mn と同様に原料中の Fe³⁺ は有機助剤によって Fe²⁺へ還元される。しかしながら、還元され生成した Fe²⁺ は、空気中の O₂ によって容易に Fe³⁺へ再酸化される。この Fe の再酸化の際に O₂ は還元され、酸化活性の高い O₂⁻ や O₂²⁻ が発生し、これらの活性酸素種は、共存する低価数 Mn を再酸化することができる。このように Mn と複合化された Fe の作用によって、焼成後も Mn の高酸化状態が維持され、高活性なハニカムが得られるものと考えられる。また、上記の Mn 再酸化に必要な Fe の最適量は、図 6 より Fe/Mn=3/7(重量比)と判断される。

このように、Mn を Fe との複合酸化物として用いることは、有機助剤の使用を可能とし、効率的なハニカム触媒作製のために有効である。以上の理由により、Fe/MnO_x は MnO_x に比べ分解性能は僅かに劣るが、ハニカム化成形

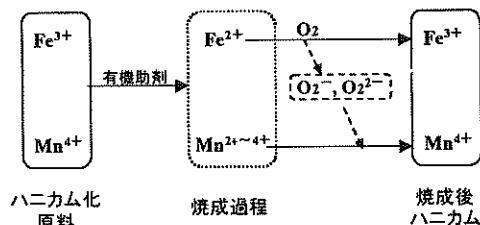


図 7 ハニカム成形時における Fe 複合効果

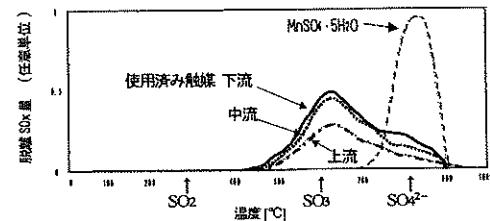


図 8 使用済み Fe/MnO_x 触媒の SO_x-TPD
測定条件 He(dry) 霧閉気、昇温 10°C/min.

表 1 Fe/MnO_x 触媒分析結果

	元素分析値 [wt%]		
	S	N	Cl
未使用触媒	0.2	N.D.	0.7
使用済み触媒	3.2	0.1	0.4

まで考慮すると、Fe/MnO_x の方が適している。

3.3 耐久性向上に関する検討

都市ゴミ焼却炉で約 6000h 使用した Fe/MnO_x 触媒の分析結果を表 1 および図 8 に示す。この触媒は Fe/MnO_x 触媒を Al₂O₃ 系助剤を用いて成形したハニカム状触媒であり、約 4000h までは高活性を持続していた。

使用済み触媒では S の増加が認められたが、N や Cl の増加はほとんど認められなかった。したがって、触媒への NH₄HSO₄ の蓄積は起こっていないものと判断される。図 8 の SO_x-TPD 分析結果から、吸着した S の多くは SO₃ の状態で存在し、これに加えて若干の SO₄²⁻ が、また、ガス流れに対して下流側には多量の SO₄²⁻ が存在していた。

実排ガスに対して数千時間の性能持続が認められたことから、SO_x は Fe/MnO_x 触媒に接触して短時間で活性低下を引き起こすものではないと考えられる。また、下流側ほど SO₄²⁻ の蓄積が多く認められたことから、SO₃ は触媒上で時間をかけて徐々に硫酸塩化 (MnSO₄) することによって、活性低下を引き起こしたものと推定される。したがって、触媒上に物理的に(可

逆的に)吸着している SO₃ の脱離を促進できれば、耐 SO_x 性が改善されるものと考えられる。

このような作用を促進する助剤成分を探査した結果を図 9 に示す。前記助剤成分を変えた数種の MnO_x 系触媒に、触媒重量に対して 160wt% の SO₂(実排ガスで約 7000h に相当)を供給した後の、DCB 除去性能を調べた。SO₂ 供給後の DCB 分解活性は、SiO₂ や Al₂O₃ を用いると V₂O₅/TiO₂ 系よりも低かったのに対して、TiO₂ や ZrO₂ を用いると V₂O₅/TiO₂ 系を上回った。両性化合物である Al₂O₃ を成形助剤に用いた場合には、Al₂O₃ に強吸着した SO_x が徐々に Mn へ移行し、Mn の活性低下を引き起こしたのであろう。逆に、弱酸性で SO_x 吸着性の乏しい SiO₂ 系助剤の場合には、Mn への SO_x 吸着選択性が高まる結果、Mn の変質が進んだのかもしれない。一方、SiO₂ と Al₂O₃ の中間の対 SO_x 親和性を有する TiO₂ や ZrO₂ の場合には、適度な SO_x の捕捉と放出が起こることによって、SO₃ 脱離が促進され、MnO_x の活性が長時間に渡って持続したものと推定される。

TiO₂ 系助剤を用いてハニカム成形した Fe/MnO_x 触媒を実排ガスに適用することによって、前記の Al₂O₃ 系助剤の場合よりも長時間に渡って活性が持続した¹¹⁾。両実験は性状の異なるガスを用いて実施したため、直接の比較はできないが、図 9 の結果も考慮すると、TiO₂ 系助剤の適用によって、耐久性が大きく改善されたものと判断される。

3.4 NO_x 除去性能

Fe/MnO_x および 2 種の V₂O₅/TiO₂ 系触媒に、NO を主とする NO_x と、反応量論的に過剰な NH₃ を供給して、NH₃ 還元脱硝性能を調べた(図 10)。Fe/MnO_x は、V₂O₅/TiO₂ 系触媒に比べて、200°C 以下において高い NO_x 除去率を示し、全温度域において、量論的に過剰に供給した NH₃ の漏洩が少ないと分かった。しかしながら、Fe/MnO_x を 250°C 以上の高温で使用すると、NO_x 除去率の低下が認められた¹⁴⁾。250°C 以上では、NH₃ 還元脱硝反応よりも、NH₃ の O₂ 酸化反応による NO_x の生成が優先的に起こり、NO_x 除去率の低下が起こったのであろう。また、DCB あるいはダイオキシン除去と同時に、NH₃ 還元脱硝を行っても、DCB・ダイオキシン除去性能が低下しないことも確認されている。

以上の結果より、Fe/MnO_x は、脱硝のみを行う場合には 250°C 以下の使用に適しており、また、200°C 以下のダイオキシンおよび NO_x 同時除去にも対応可能な低温活性に富んだ触媒といえるであろう。また、NH₃ 漏洩濃度が V₂O₅/TiO₂ 系触媒よりも低いことから、簡便な NH₃ 注入量制御方式でも対応できる点でも優れている。

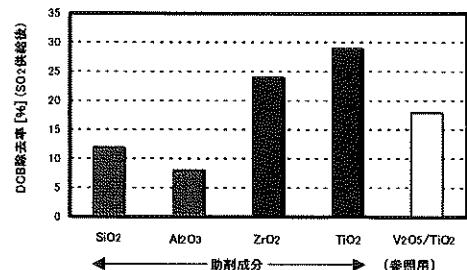


図 9 MnO_x 触媒の耐 SO_x 性に及ぼす助剤の影響
触媒 粒状(1/8")

触媒への SO₂ 事前供給量：触媒重量に対して 160wt%
実験条件 SV 9000h⁻¹, 210°C,
DCB 10ppm, H₂O 10%, O₂ 12%

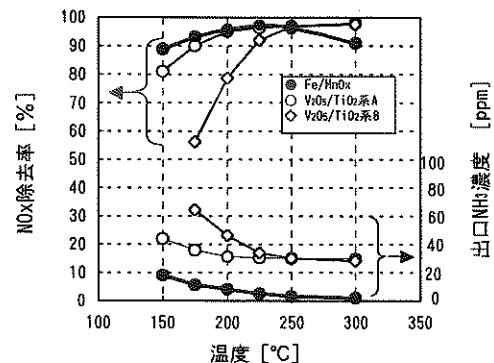


図 10 NO_x 除去性能の温度依存性
実験条件 SV 5000h⁻¹, H₂O 5%, O₂ 12%
NO_x 100ppm (NO/NO₂=9/1)
NH₃ 125ppm

4まとめ

200°C 以下の低温排ガス中のダイオキシンおよび NO_x の分解除去を目的として、マンガン酸化物系触媒(MnO_x)の開発を行い、以下の結果を得た。

- ① 既存の V₂O₅/TiO₂ 系触媒よりも高いダイオキシン除去性能を有することが分かった。
- ② 成形助剤として TiO₂ を共存させることによって、耐 SO_x 性を改善できた。
- ③ Fe との複合化によって、高活性な MnO_x 系触媒ハニカムが作製できるようになった。
- ④ V₂O₅/TiO₂ 系触媒よりも 200°C 以下の NO_x 除去性能が高く、還元用 NH₃ の漏洩が極めて少なかった。

謝辞

ダイオキシン分解触媒の研究の多くは、新エネルギー・産業技術総合開発機構の平成 10 年度即効型提案公募事業(98K14-021)の中で得られたものである。

関係各位に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 内沼一雄, エコインダストリー, vol.5, No.3, p.24(2000).
- 2) 村川忠夫ら, 日立造船技報, 57(2), 111(1996).
- 3) 石川龍一ら, エバラ時報, No.178, p.37(1998).
- 4) 魚屋和夫ら, 三菱重工技報, vol.34, No.3, p.174(1997).
- 5) 青木勇ら, 第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, C6-6, p.768(2000).
- 6) 伊藤純一ら, 第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, C6-7, p.771(2000).
- 7) 長田容ら, 触媒, vol.41, No.3, p.210(1999).
- 8) 村川忠夫ら, 日立造船技報, 55(2), 84(1994).
- 9) 岩崎敏彦ら, 日本機械学会環境工学総合シンポジウム '94 講演論文集, p.108(1994).
- 10) 駒井慎一ら, 第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 P1C5-4, p.734(2000).
- 11) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成 10 年度即効型提案公募事業, 研究成果報告書 98K14-021.
- 12) 堀井雄二ら, 表面, 38(10), p.461(2000).
- 13) 井上聰則, 環境の計画別冊特集号, No.6, 環境計画センター, p.87(2000).
- 14) 飯島勝之ら, 化学工学会第 33 回秋季大会要旨集, U106(2000).
- 15) 水上浩一ら, ペトロテック, 22, p.233(1999).
- 16) 西良友紀ら, 日立造船技報, 60(1), p.8(1999).
- 17) 尾崎萃ら, 貴金属元素の化学と応用, p.208, 講談社サイエンティフィク (1984).

ごみ焼却の現状と将来 *

掛田 健二 **

Today and Tomorrow on Municipal Waste Incineration System

KAKEDA Kenji

1. はじめに

平成12年4月にまとめられたミレニアムプロジェクト「国家産業技術戦略」は、16の戦略分野について2010年から2025年までの下記課題を検討している。

- (1) わが国産業技術の基本認識と基本的方向性
- (2) 産官学連携の実現や人材育成、制度の構築
- (3) 政府の研究開発投資の重点化

(注: 16分野とは、バイオ、情報・通信、機械、化学、医療・福祉、材料、住宅、航空機、宇宙、自動車、繊維、食料、造船、建設)

環境分野は各戦略分野に広く存在しており、重点とする環境項目も異なる。そこには廃棄物処理や公害防止を中心課題としつつ、環境リスク管理から地球気象予測まで幅広いビジネスチャンスが示されている。その意味で環境分野は情報、高齢化とともに、平成12年3月に内閣官房内政審議室より、21世紀の新産業を担う技術革新を実現する産官学協同プロジェクトとされた。

(社)日本産業機械工業会には、主要環境装置メーカーとエンジニアリング会社が参加しており、環境装置関連の生産実績がある会員の生産実績調査を毎年行っている。1999年の環境装置生産実績は1兆6,240億円、内分けは水質汚濁防止装置7,540億円(46.4%)、ごみ処理装置6,904億円(42.5%)、大気汚染防止装置1,724億円(10.6%)、

騒音振動防止装置70.8億円(0.4%)となっており、この3年間は同じ傾向を示している。

日本の環境企業を取り巻く環境はこの2、3年で大きく変革しようとしており、その原因是海外環境企業動向の波及にある。海外の大手環境企業は、プラントや機器の販売メンテナンスから、ソリューション提供や環境サービス重視型に大きく転換している。特にフランスのビエンディやスエズ・リヨネーズ・デゾー等は水道・発電・通信・廃棄物処理の巨大インフラ企業化しており、各国にWTO規約による環境サービスの門戸開放を求めている。また、EUではエネルギー・鉄鋼・化学・自動車などの企業間のM&Aは激しく、巨大企業が成立した結果、EUや他地域での国際入札参加企業数は半減する場合があり、コングロマリットが環境部門を専門企業に売却する動きも生じている。

これらの潮流を念頭に置きつつ、ごみ処理装置の生産額の80.5%(環境装置生産額全体の34.2%)を占めるごみ焼却炉の現状と将来を考察する。

2. ごみ焼却プラントの歴史概説

ごみの発生量と質は社会を現わす鏡と言われ、ごみ処理の法律と処理施設のレベルはその社会の経済の発展レベルに比例する、と考えられる。ごみ焼却・ガス化溶融プラントの変遷を図1に示す。

日本では、1960年代の高度経済成長とともに廃棄物が急増し、ごみ焼却炉では従来の機械化バッヂ炉中心の発注であったが、1970年代後半には欧洲から技術導入したボイラ発電付きの大型炉の建

*平成13年6月14日 本会第106回例会において発表

**日立造船株環境・プラント事業本部開発企画部
平成13年5月15日受理

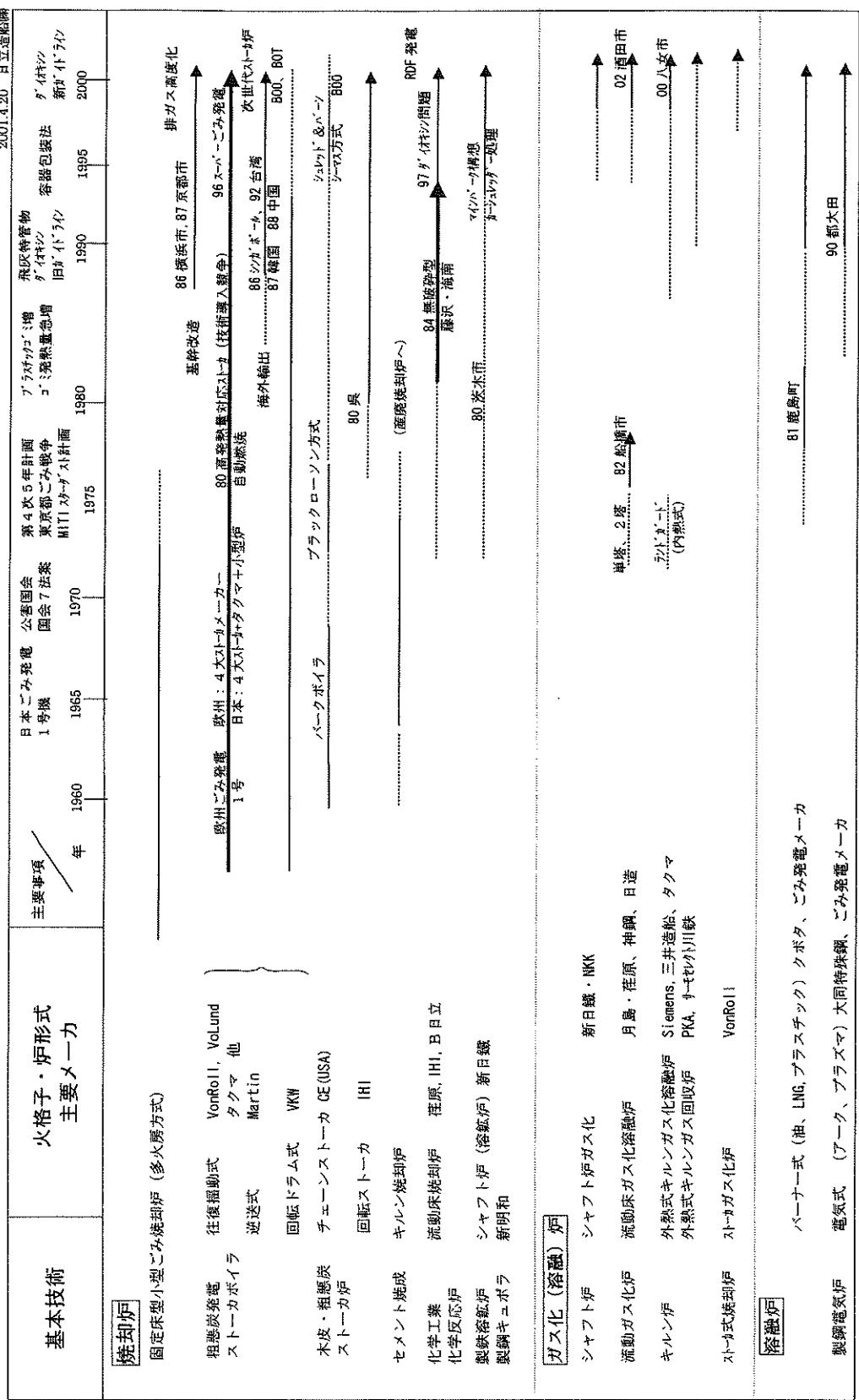


図1 ごみ焼却・ガス化溶融プラントの変遷

設が増加した。大型化に伴い地域住民からの公害に関する苦情も相次ぎ、排ガス・排水処理などの公害防止装置の強化がなされた。ごみの空気輸送の採用、粗大ごみ破碎プラントの建設も増加した。また、1973年の第1次オイルショックは廃棄物処理プラントの契約や建設に大きな混乱をもたらしたが、官民がそれぞれの立場で新規技術開発やコストダウン、管理手法の改善などを実施した結果、次の発展のための競争力強化につながった。1980年代は、埋立地の逼迫から廃棄物量の減量・リサイクルが叫ばれ、1990年代は廃棄物発電やごみリサイクルプラントの建設が進み、有害廃棄物指定による処理設備が増加した。特に1990年代後半から焼却炉からのダイオキシン類の除去が重視され、処理設備の設計思想が変更されると共に、新規に20社以上がガス化溶融炉市場に参入し、2000年から1号機が運転を開始している。ストーカ炉でもガス化溶融炉に対抗する低公害省エネルギー型システムが、各社で開発中である。

一方、一般廃棄物の処理が地方自治体の責任を越えるペースで増加を示すに伴い、廃棄物処理は製造・流通業も責任を負うべきだと見地から、1991年に自動車・廃家電・缶・ビン類・高炉スラグなどの指定製品や副産物のリサイクルを推進するため「リサイクル法」が、1995年には「容器包装リサイクル法」が、1998年には「家電リサイクル法」が公布された。2000年には「建設リサイクル法」、「食品リサイクル法」が公布され、本格的な廃棄物の発生抑制とリサイクルの時代に入った。これに応じて、粗大ごみ処理は3種、5種、7種分別処理プラントに高度化されるとともに、プラスチックの油化・ガス化・高炉吹き込み装置や、ごみ燃料（RDF）化まで技術開発・施設の建設が進んだ。2000年にはRDF発電プラントの建設も開始され、リサイクル一貫技術が出現している。

廃棄物処理の監督官庁である厚生省は、1965年

に生活環境施設整備代1次5ヶ年計画を実施し、1976年の第4次5ヶ年計画は総額1兆円を超える、2002年終了の第8次5ヶ年（7ヶ年に延長）まで、都市ごみ処理施設整備を振興してきた。公害の発生とその抑制・解決も法令の整備と施設整備を促進し、産官における研究開発も促進された。

3. 循環型社会形成のための法体系

図2に厚生省が平成12年に作成した、循環型社会の形成推進のための法体系を示す。この法律の流れは、1987年の環境と開発に関する世界会議東京会合報告書の「持続可能な開発」の考え方方に端を発し、1992年の環境と開発に関する国連会議（リオ・サミット）で集約された各国の行動計画の基づいている。底流には、南北問題と人口問題の解決策がある。先進国は大量生産大量消費の社会構造を転換し、省エネ・省資源型社会構造に変えるとともに、南諸国への援助を増大させる。南発展途上国は経済成長を行う代償として、人口抑制と地球環境保全を行う事で合意された。

日本は省エネ・省資源（低公害）型社会への転換を図る事を選択し、1990から93年にかけて環境基本法、大気・水質・廃棄物・リサイクル・環境アセスメント関係の法整備を進めた。2000年時の姿が図2に示す法整備である。今後土壤基本法、水資源基本法、トップランナー方式を推し進めた省エネ法の強化、車・家電OA機器全般などの各種リサイクル法の整備がなされると予想される。

また、ISO14000環境、12000製品安全、13000労働環境の採用により、土壤地下水汚染、PRTR微量有害物質使用規制、副産物の有効利用や排出量ゼロ化等が求められる。省庁再編成と、海外との技術競争激化対策として、2000年の科学技術基本計画策定、2001年の国立研究機関の独立行政法人化、2002年に策定公表される公共投資次期5ヶ年計画

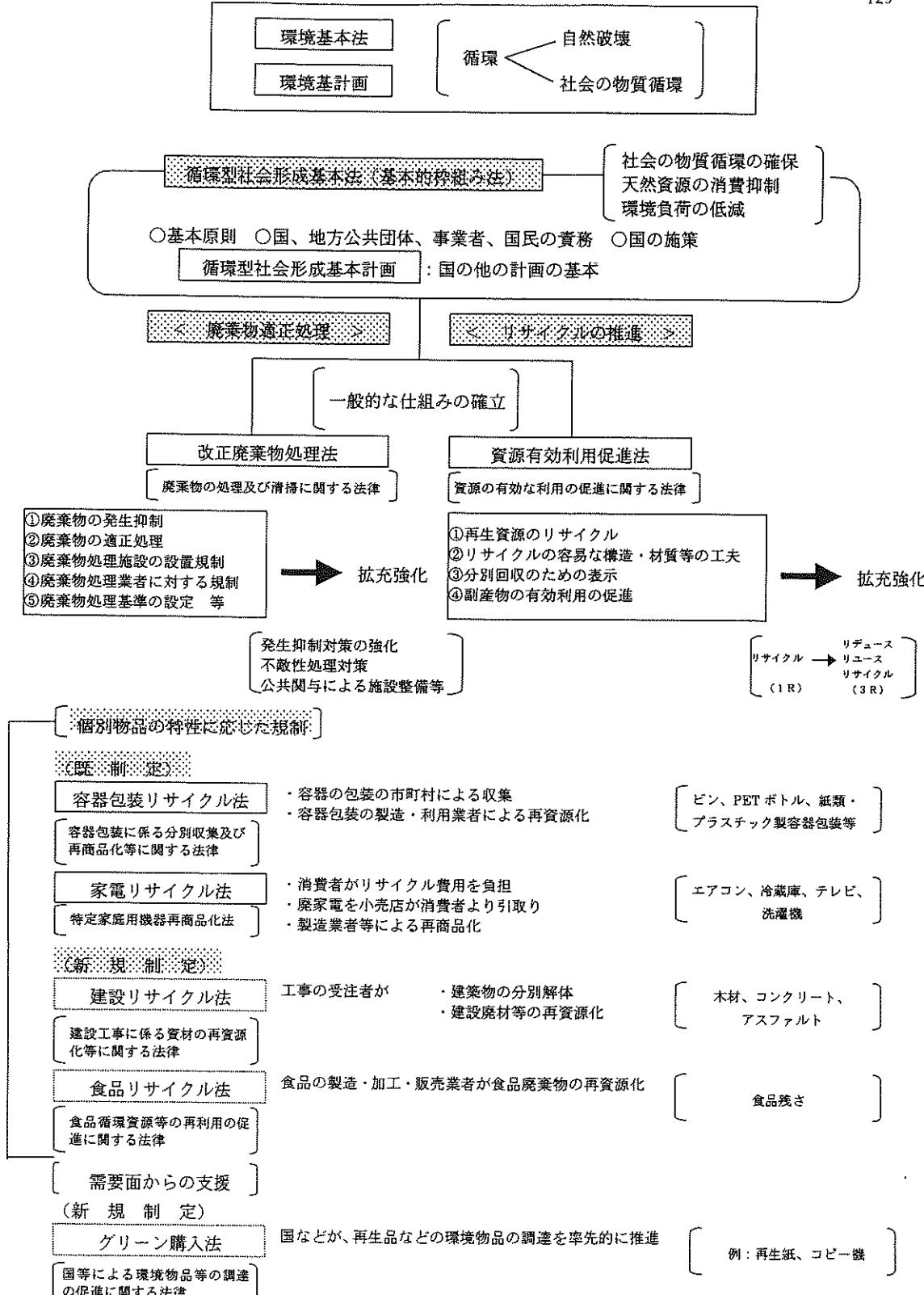


図2 循環型社会の形成推進のための法体系

なども、環境装置にとり大きな影響をあたえる。

4. ごみ焼却プランの技術の現状

図 3 にストーカ式ごみ焼却プラントのフローを示す。最近の技術傾向を以下に示す。

- 1) ストーカ部分の燃焼空気量減少。ストーカ上燃焼とガス化燃焼重視。低熱灼クリーンアッシュ。ガス量減少、飛灰量減少、火格子冷却効果減少防止用の高冷却型火格子や水冷火格子の採用。
- 2) 焼却炉ボイラの2次燃焼室での3T(温度、ガス攪拌、滞留時間)の十分な確保。
未燃物やDXNなどの微量有害物質の完全燃焼。
- 3) ボイラ熱回収量増大のために、6MPa, 450~500°C級の蒸気温度と低温節炭器の採用計画。
- 4) ダイオキシン DXN 除去分解用に低温バグフィルタ、分解触媒、活性炭吸着塔などの設置。
飛灰中の重金属安定化、重金属回収。外部集中処理施設の建設。DXN連続測定と、制御への利用。
- 5) 排水中の重金属安定化、ダイオキシンなど微量有機系物質分解。無放流、廃液濃縮、膜分離、蒸発固化などによる塩の除去処理、有効利用。
- 6) 灰溶融燃料の多様化(燃料:油、電気アーク、電気プラズマ、プラスチック)。飛灰単独溶融。飛灰・溶融飛灰捕集2段バグ、重金属山元還元。低燃費、低メンテナンス費、運転容易性の確保。溶融スラグの有効利用と市場の確保。
- 7) 焼却灰のクリーンアッシュ化と整粒による土木材やポルトランドセメントへの直接使用。
- 8) 自動燃焼制御の高度化、遠隔集中監視制御、自動点検ロボット、広範囲なIT利用システム。ソフトのインテリジェント化とスリム化。
- 9) 建設コストの削減、納期短縮。海外プラント、PFI, BOO 対象プラントのプロジェクトマネジメント実施。工法とプラント仕様見直し。
- 10) ダイオキシン汚染プラントの簡易解体方法。

図 4 に当社が新開発している新製品のスーパーストーカ 2000 の特徴を示す。これは、上記問題点を解決するための機能を備えている。

表 1 に新製品である各種ガス化溶融炉の比較を示す。ガス化溶融炉の機能は下記である。

- 1) ガス化燃焼のために、排ガス量が通常のストーカ炉に比べて 70% (最新ボイラ炉で 90% 強) に減少。排ガス処理関係設備費用が軽減できる。
- 2) 灰溶融に助燃材は不要か、大幅に軽減される。
- 3) ダイオキシン類や有害微量物質が大幅に減少。

5. おわりに

今世紀の企業活動を希望的に予測すれば、3R (Reduce, Reuse, Recycle) の徹底が企業収益を向上させ、環境リスクを軽減させる。ファクター4 (従来の製造資源エネルギーを 1/4 にして同じ性能のものを製造する) を目指した省資源・省エネルギー・超低公害型の商品が開発される。低価格だが利益率は高い製品群。環境製品と環境サービスは輸出産業としての地位が確立する。

具体的には、製造過程での廃棄物は極力回収して原料化する製造工程の廃棄物ゼロエミッションが推進される。回収製品から部品を回収・再使用したり、原料に再利用して新規購入原料を減らして原料自前調達率を向上させる。廃棄物処理は処理困難物のみがアウトソーシングされ、適性価格で処理されるため廃棄物処理の優良企業が成長する。地球環境改善や環境創造等の新規分野の製品やサービスが勃興する。

これらの実現には、多くの課題が残っているが、大きな新市場創出の可能性がある。

6. 参考文献

- 1) ごみ処理ハンドブック : (社) 日本環境衛生工業会 2001

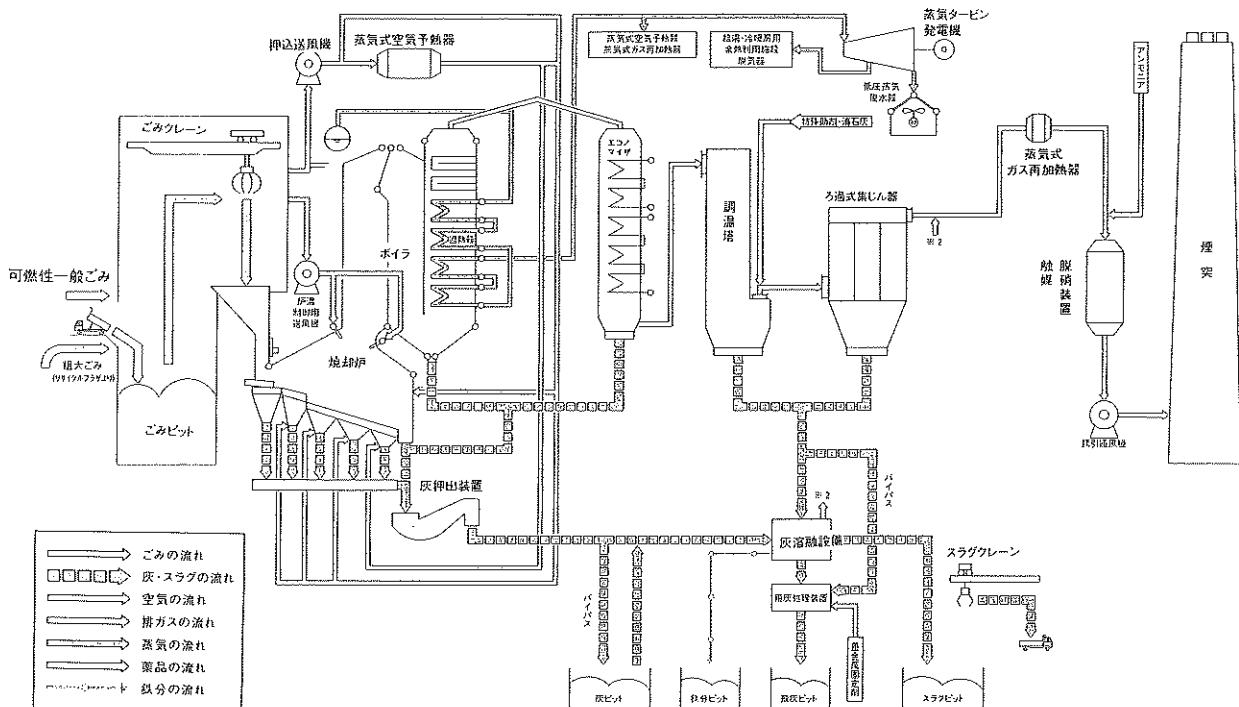


図3 ストーカ式ごみ焼却プラントのフロー

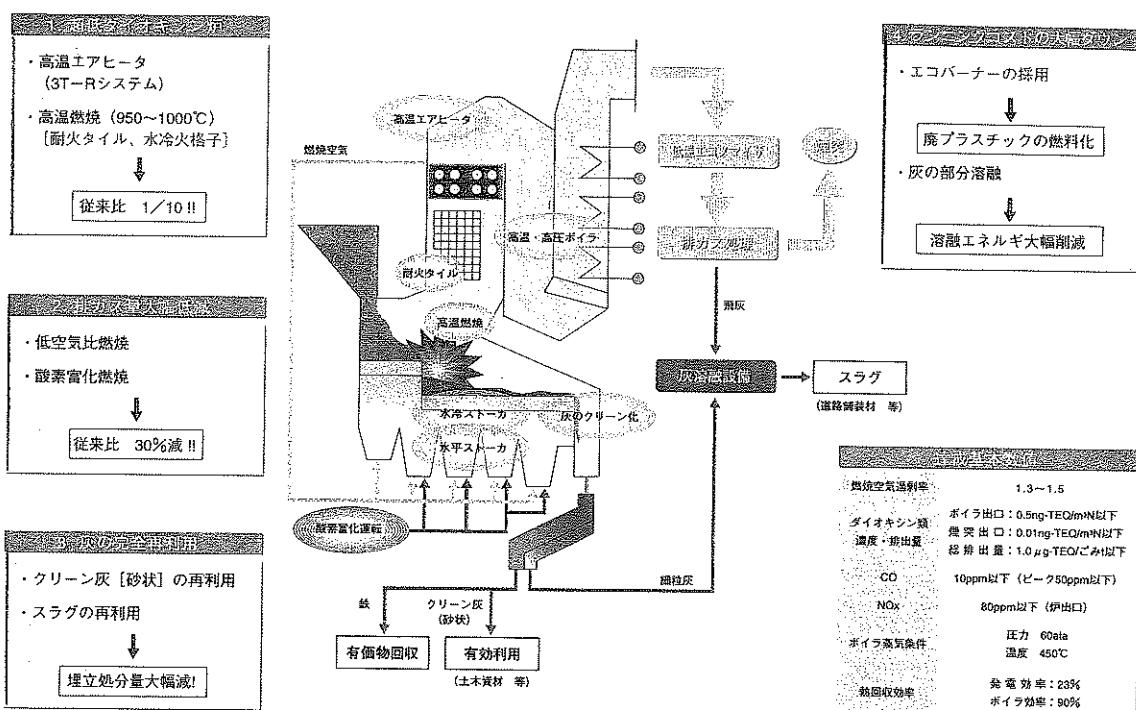


図4 Hitachi Zosen スーパーストーカ 2000

項目	流動床式ガス化溶融	カルン式ガス化溶融	シャフト炉式直接溶融
1 代表的な構造図(概略)			
2 溶融対象ごみ	一般廃棄物および産業廃棄物	一般廃棄物および産業廃棄物	一般廃棄物および産業廃棄物
3 前処理の必要性	ガス化炉での流動性を確保するため、粗破砕が必要。	ガス化・脱水などの処理が不要。	比較的大型ごみ(700mm程度)まで融解が可能
4 中間処理の必要性	低カロリーごみは、必要に応じて乾燥または脱水処理で対応。	不要	通常性燃焼のため不燃物の混入が必要
5 運転の安定性	効率的なガス化運転が可能	比較的緩慢で安定したガス化運転が可能	不要
6 設備の安全性・信頼性	特別な構造的弱点もなく、安全性が高い。	回左。ただし、チャーブの取扱いに配慮が必要。なお、内部の伝熱管は無段階状態であるため崩壊はほとんどない。	ごみのスリップ現象の発生が避けられず、燃焼の乱れが発生しやすく、爆発の発生が避けられない。
7 溶融面積	従来型炉に比べてコンパクト化が可能。	ガス化チャーブが間接加熱方式のため長いが、配置の工夫によりコンパクト化が可能。	従来型炉に比べて若干のコンパクト化が可能。
8 維持管理の経済性	ごみカロリーが1,700kcal/kg程度以上であれば、補助燃料不要(ごみの自己燃焼のみで溶融処理可能)。	同左	コークス、石灰石、融雪剤等が必要であり、ランニングコストが高く、C.O.1耗量も増加する。
9 発電効率(発電端)	従来炉に比べてかなりの向上を期待できる。	ガス化炉から熱、アルミ等の金属類を未融化状態で回収可能。	融解発生装置等付加設備が多く、所内負担が増加するため低い。
10 有価金属類の回収	ガス化炉から熱、アルミ等の金属類を未融化状態で回収可能。	ごみ量に対して約7%重量比	鉄鉱混合含融物での回収となり、用途が制限される。
11 溶融スラグの発生量	ごみ量に対して約10%重量比	ごみ量に対して約10%重量比	ごみ量に対して約10%重量比
12 溶融スラグの性状	各方式とも溶出基準値を満足	各方式とも溶出基準値を満足	各方式とも溶出基準値を満足
13 溶融スラグの処理利用	路盤材、舗装用骨材、各種ブロック・タイル等に有効利用可能。	金属類を含み、錆で変色するため用途が制限される。	金属類を含み、錆で変色するため用途が制限される。
14 排ガス量(空気比)	従来型炉に比べて約30%低減(1.3以下)	従来型炉程度(1.5~1.8)	従来型炉程度(1.5~1.8)
15 ダイオキシン・Diox	簡易なガス処理を附加することでガイドライン、基準値を十分に達成可能。	従来炉同等なダイオキシン処理が必要となる。	従来炉同等なダイオキシン処理が必要となる。
16 スラグの排出	融解出渣可能	間欠出渣(約1時間毎)あり、出渣作業は危険を伴う。	間欠出渣(約1時間毎)あり、出渣作業は危険を伴う。
17 その他特記事項	炉内可動部分もなくシングルなしシステム。 熱分解効率が高く、ガス化炉の小型化が可能であり、送達の負担が大きい。	ガス化炉での燃焼を安定した熱分解プロセスが可能だが、ガス化炉出発時、炉内残留物を焼却し尽くすことが必要であり、緊急停止で停機しない。	ガス化炉での燃焼を安定した熱分解プロセスが可能だが、ガス化炉出発時、炉内残留物を焼却し尽くすことが必要であり、緊急停止で停機しない。

表 1 ガス化溶融方式の比較

浸出水および汚泥中のダイオキシン類処理*

小林哲男**・牛越健一**・児島 大**

Treatment of Dioxins in Leachate and Sludge

Tetsuo KOBAYASHI, Kenich USHIKOSHI and Dai KOJIMA

A new treatment process to remove and decompose dioxins in leachate from a landfill site was developed through experiments using pilot units. This process consists of an reverse osmosis membrane process (RO process) for leachate treatment and a burning decomposition process for both sludge from pre-treatment like coagulation/sedimentation and dried salts from concentrate generated from the RO process.

Based on our experiments, the RO process removed 99% of dioxins in leachate and the burning decomposition process decomposed 99.9% of dioxins in sludge and 99% of that in dried salts from concentrate. These results completely complied with the latest Japanese effluent standards.

1. まえがき

わが国における一般廃棄物最終処分場の残余年数は非常に短くなってきており、その延命策として廃棄物のリサイクルや、埋立容量の減容化を目的とした焼却処理が進められている一方、周辺環境への影響を懸念する周辺住民の意向は大変厳しいものになってきている。浸出水処理水質に関しては、水質汚濁防止法による排水基準等が定められているものの、実際にはその基準値では満足されない場合が多く、自治体、住民の要請によりさらに上乗せした処理水質が求められ、水道水または天然の清水に等しい水質であることを要求されることが多くなってきている。

さらに平成12年1月15日からダイオキシン類特別措置法の施行によりダイオキシン類が排出基準に加えられ、浸出水中のダイオキシン類（以下DXNsと略称する）の除去が求められることとなった。DXNsに関する排出基準値として、10pg-TEQ/L、環境基準値として1.0pg-TEQ/L、また、土壤に関する環境基準値は1000pg-TEQ/g、要観察値を250pg-TEQ/gとしているが、環境保全への強い関心の高まりによりさらに厳しい処理目標が要求されつつある。

当社では、処分場浸出水中のDXNs処理技術として、平膜タイプの逆浸透膜法（DTモジュールシステム）による浸出水中のDXNs分離除去技術を数年にわたり実証試験を

行い²⁾、1999年4月より本システムを採用したコマーシャルプラントの実運転を開始している¹⁾。また、ROプロセスの実証試験設備において二次的に発生する前処理凝集沈殿汚泥および濃縮水に含まれるDXNsに関し、加熱還元分解法（ハーゲンマイヤー法）による固形物中のDXNsの分解試験を行ってきている。ここでは、DTモジュールシステムによる実証試験及び実稼動中のDXNs除去性能ならびに加熱還元分解法による汚泥と乾燥塩中のDXNs分解処理性能について報告する。

2. 浸出水中のDXNs処理フロー

Fig.1にDTモジュールシステムおよび加熱還元分解装置による浸出水中のDXNs処理全体フローを示す。

本プロセスでは浸出水中のDXNsは、前処理である凝集沈殿装置で懸濁物質等とともに凝沈処理された後、RO膜にて高度処理される。前処理から排出される凝集沈殿汚泥およびRO膜処理から排出される濃縮水は、蒸発固化装置にて乾燥させた後、加熱還元分解装置にてDXNsを分解処理し無害化処理する。

3. RO膜によるDXNs処理

RO膜の膜分離特性上、分子レベルの分離が可能であり、その分画分子量は数十～百であることから、分子量が300程度のDXNsの分離は可能で浸出水中のDXNsは除去される。ここでは、実浸出水を用いた実証試験結果と実稼動を開始した本システムによるDXNsの除去性能を報告する。

Table-1にDTモジュールシステム仕様を示す。

*平成13年6月14日本会第106回例会において発表

**神鋼パンテック株式会社 環境装置事業部 環境本部
廃棄物水環境室

平成13年5月9日受理

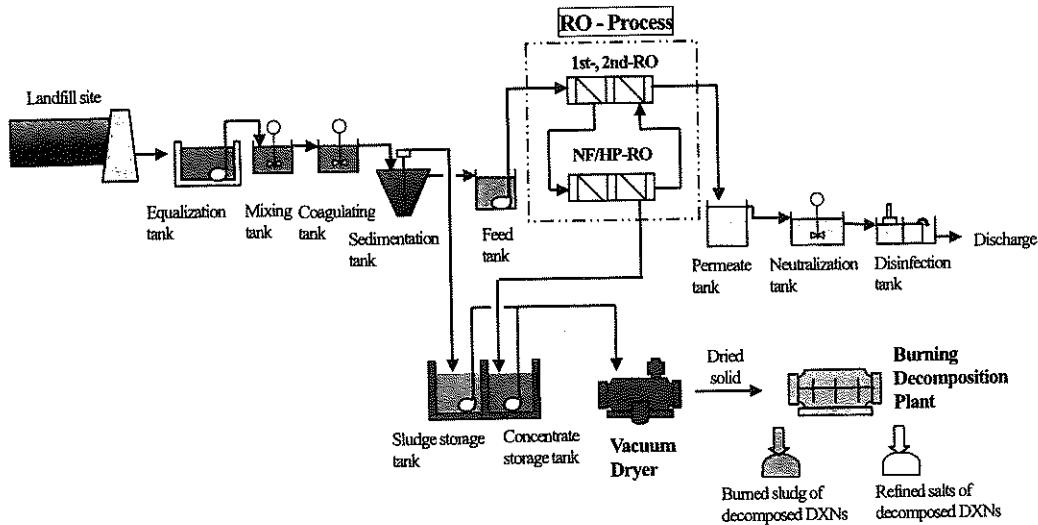


Fig. 1 Flow Diagram of Leachate Treatment Process

Table-1 Specification of DT-Module System

	RO modules (3 types)			NF module
Type of module	Reverse osmosis			Nanofilter
Configuration	Plate and frame			Plate and frame
Max. Operating Pressure	6.5 MPa	12 MPa	20 MPa	4.0 MPa
Diameter (mm)	226	222	250	123
Length (mm)	1,200	1,200	1,150	2,250
Membrane area	7.6 m ²	7.6 m ²	9.1 m ²	5.0 m ²
Material: Casing	FRP	SUS	SUS	SUS
Disk		ABS		ABS
Membrane		Polyamide		Polyamide
Operating Temperature		5-35 degree		5-35 degree

3.1 実証試験装置および実施設概要

2箇所の実浸出水を用いた実証試験装置及び実施設の設備概要を下記に示す。

1) 試験1 実証試験装置（Y処分場）

- ・処理量 : 30m³/日
- ・回収率 : 90~95%
- ・装置構成: 前処理凝集沈殿

RO装置 : 1段目RO+2段目RO
濃縮RO装置 : NF+高圧RO(20MPa)

2) 試験2 実証試験装置(淡河環境センター:神戸市)³⁾

- ・処理量 : 12m³/日
- ・回収率 : 70~90%
- ・装置構成: 前処理凝集沈殿とともに

RO装置 : 1段目RO+2段目RO

3) 実施設 (クリーンパーク・きぬ:茨城県)

- ・処理量 : 70m³/日
- ・回収率 : 80~95%
- ・装置構成: 前処理凝集沈殿

RO装置 : 1段目RO+2段目RO
濃縮RO装置 : NF+高圧RO(20MPa)
濃縮水処理装置 : 蒸発固化装置

3.2 浸出水中のDXNs除去性能結果

Table-2~4に試験1, 2および実施設におけるDXNsの処理結果を示す。試験1では原水中のDXNsが2.3~14pg-TEQ/Lに対して、処理水では0.0052~0.052pg-TEQ/Lと99.6~99.8%の除去率が得られた。

試験2では原水中のDXNsが2.08pg-TEQ/Lであったが、処理水では0.00027pg-TEQ/LとRO膜にて除去でき、また、実施設における稼動後1年後の調査についても、原水中のDXNsが2.35pg-TEQ/Lであったが、処理水で0.00049pg-TEQ/Lと除去され、ともに99.9%以上の除去率を得ることができた。

Table-2 Analytical data of dioxins for examination-1

	Raw Leachate	Treated water	Removal ratio
Units	(pg-TEQ/L)	(pg-TEQ/L)	(%)
PCCDs+PCDFs	2.3 ~ 14	0.0052 ~ 0.052	99.6 ~ 99.8

Table-3 Analytical data of dioxins for examination-2

Units	Raw Leachate (pg-TEQ/L)	Treated water (pg-TEQ/L)	Removal ratio (%)
PCCDs+PCDFs	1.73	0.00013	
Coplanar PCBs	0.45	0.00014	
Total	2.08	0.00027	99.9

Table-4 Analytical data of dioxins for a commercializer Plant

Units	Raw Leachate (pg-TEQ/L)	Treated water (pg-TEQ/L)	Removal ratio (%)
PCCDs+PCDFs	2.2	0.00030	
Coplanar PCBs	0.15	0.00019	
Total	2.35	0.00049	99.9

4. 凝集沈殿汚泥中及び濃縮水中のDXNs分解処理

一般的にDXNsは水に溶けにくい性質をもっており、浸出水処理の場合、凝集沈殿処理を行うことにより原水中のDXNsの大部分は汚泥とともに排出される。DTモジュールシステムにおけるRO膜による浸出水処理設備においても、前処理として凝集沈殿処理装置を設置する場合、これら汚泥中にDXNsは取り込まれることが予想される。

また、RO膜にて浸出水を処理した場合、処理水は水道水基準を満たすほどの環境を汚染することのない清水となって放流されるが、処理水とは別に一部濃縮水として排出される。この濃縮水中には浸出水中の有機成分(TOC, BODなど)、塩類、汚染物質である有機塩素化合物などが濃縮されることとなり、DXNsについても濃縮水中に移行することが予想される。濃縮水の処理に関しては、埋立地返送法、固化法、焼却法、有価物回収法等考えられるが⁴⁾、クローズド化したシステムを構築するといった観点から、濃縮水を乾燥固化および無害化した後、副生塩を工業塩等として再利用することがもっとも望ましいといえる⁵⁾。

ここでは、汚泥中のDXNsおよびRO膜濃縮水の乾燥塩中のDXNs処理として加熱還元分解法(ハーゲンマイヤー法)による調査・実証試験を行ってきたので報告する。

4.1 加熱還元分解試験装置

Fig.2に加熱還元分解試験装置の概略図を示す。本装置は、汚泥および乾燥塩中の有機成分を加熱分解し、窒素ガスを吹き込み無酸素に近い状態として所定の温度まで加熱し、還元雰囲気を保持しながら有機塩素化合物を還元分解し、所定の温度まで急冷することによってDXNsを分解処理する方法である。本分解技術は汚泥および乾燥塩中のDXNsを比較的低温で分解できることを特徴とする。

1) 試験装置仕様

装置名称	: 加熱還元分解試験装置
装置形式	: 横型回転円筒型
寸 法	: 内径100mm×長さ350mm
加熱方式	: 電気ヒーター方式

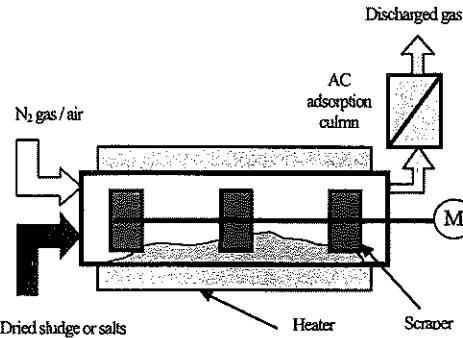


Fig. 2 The Burning Decomposition Test Equipment

2) 試験条件

凝集汚泥の加熱還元分解試験では、高濃度DXNs含有汚泥を想定しDXNsを添加して、空気雰囲気での加熱酸化分解と窒素雰囲気での加熱還元分解の2方式、及び、分解温度を検討した。濃縮水乾燥塩の加熱還元分解試験では、有機物の加熱酸化分解後に加熱還元分解を行った。

試験1 (凝集汚泥の分解)

	①RUN 1	②RUN 2	
加熱分解温度	: 400°C	: 400°C	
通風量	: 1.0NL/分	: 1.0NL/分	
通風ガス	: 空気	: 窒素	
加熱分解時間	: 1 時間	: 1 時間	
DXNs外添濃度	: 1.0ng-TEQ/g	: 1.0ng-TEQ/g	
	③RUN 3	④RUN 4	⑤RUN 5
加熱分解温度	: 350°C	: 450°C	: 550°C
通風量	: 1.0NL/分	: 1.0NL/分	: 1.0NL/分
通風ガス	: 空気/窒素: 同左	: 同左	: 同左
加熱分解時間	: 各 1 時間	: 同左	: 同左
DXNs外添濃度	: 同一サブル	375pg-TEQ/g	

試験2 (濃縮水乾燥塩の分解)

酸化分解温度	: 600°C
還元分解温度	: 450°C
通風量	: 3.0NL/分
通風ガス	: 空気/窒素
加熱分解時間	: 各 1 時間
DXNs外添濃度	: 26pg-TEQ/g

4.2 DXNs分解性能結果

1) 凝集汚泥中のDXNs分解

Table-5に汚泥中のDXNs分解試験の結果を示す。RUN 1では、加熱時に空気を通風し酸化条件下でのDXNsの挙動を調査した。原汚泥中のDXNs濃度が1,316pg-TEQ/gに対して、分解処理汚泥では962pg-TEQ/g、分解率26.9%と分解性能は発揮されなかった。一方、加熱時に窒素ガスを通風したRUN 2では、分解処理汚泥で159.8pg-TEQ/gと87.9%の分解率が得られた。この結果から、加熱時に窒素ガスなどにて還元雰囲気とすることがDXNsの加熱分解法における基本条件であることがわかる。また、加熱分解温度の分解性能への影響試験結果(RUN 3~5)では、450°C~550°Cで98~99%以上の高い分解率が得られ、比較的低い分

解温度においても還元雰囲気の状態とすることにより、汚泥中のDXNs分解が可能であることが確認でき、DXNsの分解除去技術として、加熱還元分解法(ハーゲンマイヤー法)が有効であることが検証できた。

2) 乾燥塩中のDXNs分解

Table-6にRO膜処理装置で得られる濃縮水を真空蒸発乾燥機によって乾燥させ、固化塩中のDXNsを加熱還元分解試験機で分解処理した結果を示す。乾燥固化塩中のDXNs濃度が26pg-TEQ/gに対して、加熱分解精製して得られた固化塩中のDXNs濃度は0.01pg-TEQ/gと99.9%以上の分解率を得ることができた。乾燥固化塩中のDXNsについても加熱還元分解法にて分解が可能であることが検証できた。

Table-5 Analytical data of dioxins in sludge

		[RUN 1]	[RUN 2]	[RUN 3]	[RUN 4]	[RUN 5]
Decomposed condition		350°C air blow 1hr	350°C N ₂ blow 1hr	350°C air/N ₂ 1hr+1hr	450°C air/N ₂ 1hr+1hr	550°C air/N ₂ 1hr+1hr
Raw sludge						
PCCDs+PCDFs	pg-TEQ/g	1,300	1,300	365	365	365
Coplanar PCBs	pg-TEQ/g	16	16	10	10	10
Total	pg-TEQ/g	1,316	1,316	375	375	375
Decomposed sludge						
PCCDs+PCDFs	pg-TEQ/g	920	150	61	7.0	0.0
Coplanar PCBs	pg-TEQ/g	42	9.8	13	1.1	0.003
Total	pg-TEQ/g	962	159.8	74	7.1	0.003
Removal ratio	%	26.9	87.9	80.3	98.1	99.999

Table-6 Analytical data of dioxins in dried salts

	Raw salts	Decomposed salts	Removal ratio
Units	(pg-TEQ/g)	(pg-TEQ/g)	(%)
PCCDs+PCDFs	26	0.01	99.96

5. 浸出水処理におけるDXNs物質収支

これまでの試験結果から浸出水中のDXNsを前処理である凝集沈殿処理およびRO膜処理にて分離除去し、これら処理の過程で発生する汚泥および濃縮水中のDXNsを乾燥後、加熱還元分解法にて分解することにより、浸出水中のDXNs処理が可能であることが検証できた。実際の処分場における浸出水に含まれるDXNsの除去・分解処理方式として、DTモジュールシステムおよび加熱還元分解装置を適用した場合のDXNsの物質収支モデルを検討した。

Fig.3に浸出水のDXNs物質収支モデルを示す。ここでは、一般廃棄物管理型最終処分場における浸出水水質を想定

し、DXNsを30pg-TEQ/Lと仮定した。モデル収支において、RO膜処理により処理水は0.1pg-TEQ/L以下となり、汚泥および濃縮水として分離除去されたDXNsは加熱還元分解装置にて1.0pg-TEQ/g程度まで処理されることが予想でき、浸出水中のDXNs処理が可能となることが示された。

収支モデルからわかるように、浸出水中のDXNs濃度が当初より低い場合、乾燥塩および乾燥汚泥の合計固化物中のDXNsは数pg-TEQ/g程度となり、土壤の環境基準値よりもかなり低い値となることが予想できる。しかしながら、負の遺産というべきDXNsを残すこと避け、環境保全の立場から分解処理まで行うことが望ましいといえる。

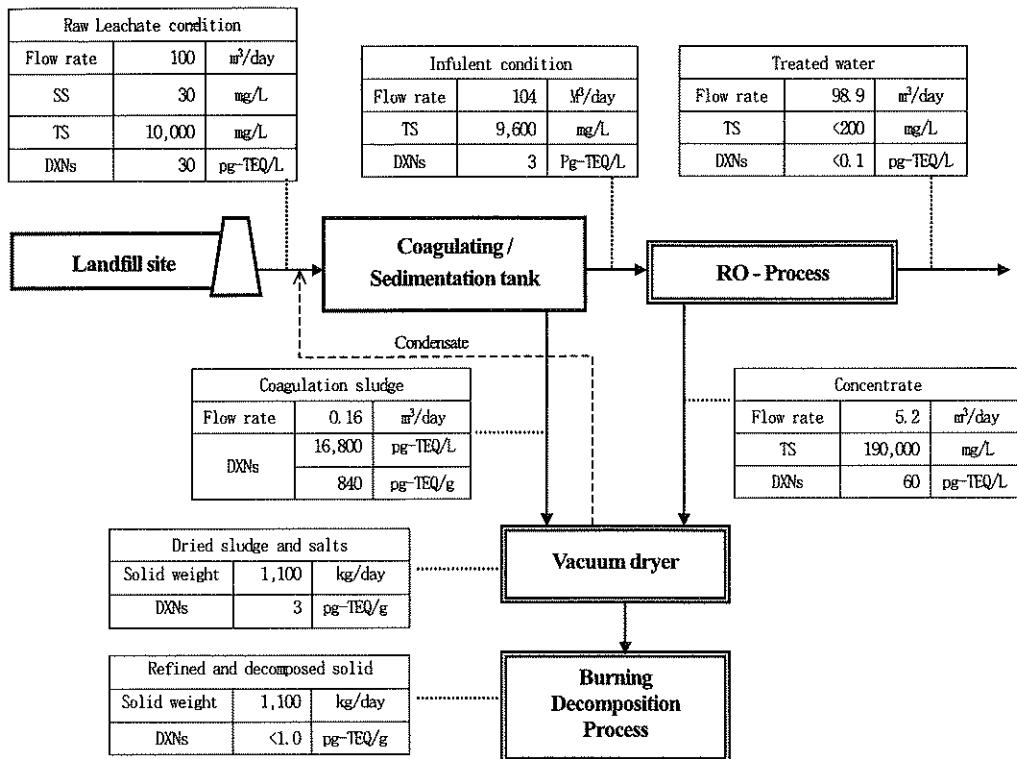


Fig. 4 A material balance sheet of Dioxins in the leachate treatment

5. むすび

実証試験装置および実施設でのDXNs除去・分解性能結果から以下のことを確認することができた。

- 1) 浸出水中のDXNsは、DTモジュールシステムを適用することにより、処理水では0.1pg-TEQ/L以下と高い除去率が得られる。

- 2) 前処理である凝集沈殿汚泥およびRO膜濃縮水中に含まれるDXNsは、加熱還元分解法（ハーゲンマイヤー法）により分解処理が可能である。

- 3) DTモジュールシステムおよび加熱還元分解装置を組み合わせることにより、放流水、および、汚泥等についてもDXNsを系外に排出することなく、処分場内にて分解処理が可能である。

当社では、濃縮水の乾燥塩類を加熱分解精製することにより、工業副生塩としての再資源化の実用化試験を試みてきている。DXNsなどの環境汚染物質の処理システムと併せて、環境保全の立場から循環型社会への廃棄物処理技術へと発展すべく研究開発に取り組んでいく。

なお、当社はチュービンゲン大学のHagenmaier教授より、水処理系から排出される汚泥および塩類、廃棄物、土壤におけるDXNsの加熱還元分解法による分解技術の特許使用権の許諾を受けており、今後とも実用化技術として社会貢献できるように努力を重ねていく所存である。

【参考文献】

- 1)植松一也：神鋼パンテック技報, Vol. 43 No. 1(1999) p. 82.
- 2)田路明宏ほか：逆浸透膜を用いた浸出水処理, 第20回全国都市清掃研究発表会論文集, (1999), p. 329
- 3)中道民広ほか：山間処分地の水質変化とその対策, 第21回全国都市清掃研究発表会論文集, (2000), p. 304
- 4)花嶋正孝ほか：埋立地浸出水の膜処理に伴う濃縮水処理対策について, 第18回全国都市清掃研究発表会論文集, (1997), p. 233
- 5)花嶋正孝ほか：浸出水膜濃縮水からの工業塩回収技術の開発, 第20回全国都市清掃研究発表会論文集, (1999), p. 332

金属イオンの抽出分離プロセスの設計*

西浜 章平、平井 隆之、駒沢 熱**

Design of Liquid-Liquid Extraction Process for Separation of Metal Ions

Syuuhei NISHIHAMA, Takayuki HIRAI, and Isao KOMASAWA

The analyses of the extraction equilibrium formulations for metal ions up to high loading ratios of the extractant were carried out. The extraction equilibrium formulations can be determined by combining the results of the slope analysis method and the stoichiometric compositions of the extract species at the high loading ratios, and these can express the extraction and scrubbing behaviors of metals at all ranges of the loading ratios. The formulations and mass balance equations can be used to construct the separation process with counter-current mixer-settler cascade, leading to the most suitable conditions for the separation and purification of metal ions. The method proposed can be also applied for the design of the extractive separation process in the presence of water-soluble complexing agent.

1. 緒言

液液抽出法は、大量操作・連続操作に優れた金属イオンの工業的な分離・精製の手法の一つである。近年では、ハイテク産業の進展に伴い、より高純度なレアメタルの需要が増大しており、液液抽出法を用いたレアメタルの高度分離プロセスの構築は重要な課題の一つとなっている。平衡状態を利用した抽出分離プロセスを設計するためには、抽出平衡関係の決定が必須となる。抽出平衡関係を決定する代表的な手法として、スロープアナリシス法がある。しかし、この手法は抽出剤に対する金属の負荷量が低い、低保持率域でしか適用することができない。高保持率域における抽出平衡関係は、工業的に非常に重要であるにもかかわらず、低保持率域のそれとは異なる会合した抽出錯体が生成するが多く、その解析が困難であることからほとんど検討がなされていない。また、抽出分離プロセスに関しても、このような高保持率域に至るまでの抽出平衡関係に基づいた設計手法に関する報告はこれまでにほとんどなされていない。

本研究では、反応工学的な見地に基づいた抽出分離プロセスの設計手法を確立するために、酸性有機リン化合物抽出剤による隣接希土類金属の相互分離を例として研究を行った。まずスロープアナリシス法と抽出錯体の組成分析に基づいて、高保持率域に至るまでの抽出平衡関係を決定した。さらに、決定した抽出平衡関係に基づいたシミュレ

ーションにより、向流多段ミキサー-セトラーによる抽出分離プロセスを設計する手法を確立した^{1,2)}。また、この手法を水溶性錯化剤を添加した抽出系へと応用した³⁾。

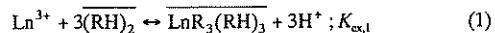
2. 実験

抽出剤には、2-エチルヘキシル基を有する酸性有機リン化合物である、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸(PIA-226)⁴⁾、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル(EHPNA、大八化学工業製、商品名: PC-88A)を用いた。これらの抽出剤はケロシン(和光純薬)により希釈して用いた。対象金属は Pr, Nd, Ho, Y, Er とし、すべて塩化物を用いた。抽出平衡実験は、所定濃度の水相と有機相を相比 1 : 1 で 298 K の恒温水槽中において振盪することで行った。水相の金属濃度は ICP-AES(日本ジャーレルアッシュ製、ICAP-575 Mark II)を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 単独金属系における抽出平衡関係

PIA-226、及び EHPNA による低保持率域における抽出平衡関係を、スロープアナリシス法により従来から報告されているように(1)式のように決定した。



ここで、フリーな抽出剤濃度(S)を $S = [(\text{RH})_2]_{\text{feed}} - 3[\text{Ln}]$ と定義することで算出した抽出平衡定数 $K_{\text{ex},1}$ を図 1 に示す。 $K_{\text{ex},1}$ の値は、保持率が約 0.25 までは一定であったが、保持率が 0.25 以上では上昇した。これより(1)式の適用範囲は保持率が 0.25 程度までであり、それを超える範囲では新たな抽出錯体が生成していると考えられる。

ここで用いた酸性有機リン化合物抽出剤による希土類

*平成 13 年 6 月 14 日 本会第 106 回例会において発表

**大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻

平成 13 年 3 月 15 日受理

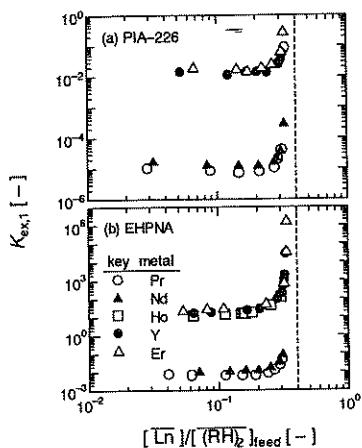
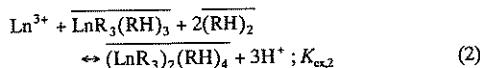


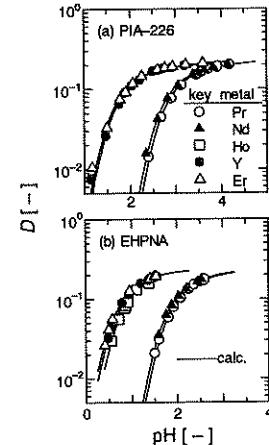
図 1 保持率と抽出平衡定数の関係

$$[(RH)_2]_{\text{feed}} = 0.05 \text{ mol/l}, [Ln]_{\text{feed}} = 0.1 \text{ mol/l}$$

金属の抽出系においては、図 1 より最高保持率は 0.4 であった。これより、高保持率域において新たに生成した抽出錯体中の抽出剤と金属の組成比は 5 : 2 であり、量論的に $(\text{LnR}_3)_2(\text{RH})_4$ と考えられる。この抽出錯体は、低保持率域での抽出錯体に、抽出剤と金属がさらに会合して生成すると仮定すると、高保持率域での抽出平衡式は(2)式のように表される。



ここで、有機相中の全抽出剤濃度、全希土類金属濃度は(3)、(4)式のように表される。これらに基づいて、非線形最小二乗法により、実験により得られた分配比に適合するよう

図 2 pH と分配比の関係(ドット: 実測値、ライ
ン: 計算値)

$$[(RH)_2]_{\text{feed}} = 0.05 \text{ mol/l}, [Ln]_{\text{feed}} = 0.1 \text{ mol/l}$$

に抽出平衡定数を決定した(表 1)。決定した抽出平衡関係と抽出平衡定数と、(3)式、(4)式を用いることで分配比の算出が可能となる。図 2 に分配比の実測値、及び計算値を示す。実測値と計算値は良好に一致していることから、決定した抽出平衡関係により、希土類金属の抽出挙動が高保持率域に至るまで表現可能であることが示された。

3.2 混合金属系における抽出平衡関係

金属イオンの抽出は、混合物の分離・精製のために行うことから、単独金属系で決定した抽出平衡関係を、混合金属系へと拡張する必要がある。混合金属系において、各金属間の相互作用がなければ、単独金属系で決定した抽出平衡関係が適用可能となる。この場合、有機相中の各金属

$$[(RH)_2]_{\text{feed}} = [(RH)_2] + 3[\overline{\text{LnR}_3(\text{RH})_3}] + 5[\overline{(\text{LnR}_3)_2(\text{RH})_4}] = S + \frac{3K_{\text{ex},1}[\text{Ln}^{3+}]S^3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{5K_{\text{ex},1}K_{\text{ex},2}[\text{Ln}^{3+}]^2S^5}{[\text{H}^+]^6} \quad (3)$$

$$[\overline{Ln}]_{\text{feed}} = [\overline{\text{LnR}_3(\text{RH})_3}] + 2[\overline{(\text{LnR}_3)_2(\text{RH})_4}] = \frac{K_{\text{ex},1}[\text{Ln}^{3+}]S^3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{2K_{\text{ex},1}K_{\text{ex},2}[\text{Ln}^{3+}]^2S^5}{[\text{H}^+]^6} \quad (4)$$

$$[(RH)_2]_{\text{feed}} = [(RH)_2] + 3\sum_i [\overline{\text{Ln}_i\text{R}_3(\text{RH})_3}] + 5\sum_i [\overline{(\text{Ln}_i\text{R}_3)_2(\text{RH})_4}] = S + 3\sum_i \frac{K_{\text{ex},1,i}[\text{Ln}_i^{3+}]S^3}{[\text{H}^+]^3} + 5\sum_i \frac{K_{\text{ex},1,i}K_{\text{ex},2,i}[\text{Ln}_i^{3+}]^2S^5}{[\text{H}^+]^6} \quad (5)$$

表 1 希土類金属の抽出平衡定数

Extractant		Pr	Nd	Ho	Y	Er
PIA-226	$K_{\text{ex},1,\text{Ln}} [-]$	8.49×10^{-6}	1.38×10^{-5}		1.49×10^{-2}	2.02×10^{-2}
	$K_{\text{ex},2,\text{Ln}} [-]$	4.59×10^{-7}	5.55×10^{-7}		2.32×10^{-4}	5.76×10^{-4}
EHPNA	$K_{\text{ex},1,\text{Ln}} [-]$	6.55×10^{-3}	9.72×10^{-3}	1.05×10^1	1.62×10^1	2.26×10^1
	$K_{\text{ex},2,\text{Ln}} [-]$	8.06×10^{-4}	1.81×10^{-3}	8.12	6.26	9.23

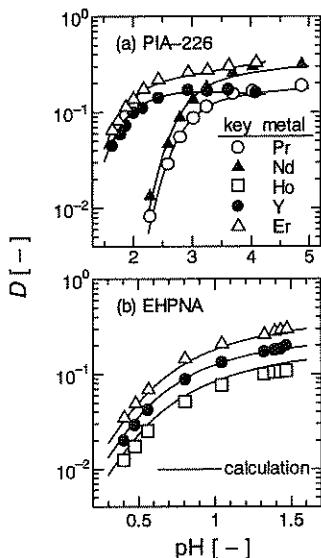


図3 (a) PIA-226によるPr/Nd, Y/Er、(b) EHPNAによるHo/Y/Er混合金属系のpHと分配比の関係(ドット: 実測値、ライン: 計算値)

$$[\text{RH}_2]_{\text{feed}} = 0.05 \text{ mol/l}, [\text{Ln}]_{\text{feed}} = (\text{a}) 0.05 \text{ mol/l}, (\text{b}) 0.03 \text{ mol/l}$$

濃度は(4)式で、全抽出剤濃度は(5)式で表すことができる。これらに基づいて単独金属系と同様に分配比の計算値を算出することが可能となる。図3(a)にはPIA-226によるPr/Nd及びY/Erの二金属混合系の、図3(b)にはEHPNAによるY/Ho/Erの三金属混合系のpHと分配比の実測値、及び計算値を示す。これより、実測値と計算値は良好に一致していることから、混合金属系においても、各金属間の相互作用はなく、単独金属系で決定した抽出平衡関係がそのまま適用可能であることが示された。

また、希土類金属の場合、混合金属系においても各金属間の相互作用がなかったが、たとえばこれらの抽出剤を用いてGa/Inの相互分離を行った場合は、各単独金属系での抽出錯体に加えて、Ga/Inの混合した混合抽出錯体の生成が進行する。このような場合には、連続変化法を用いて混合錯体中の金属組成を検討し、混合金属系での抽出平衡式を決定することで、抽出挙動を良好に表現することが可能となる。

通常、抽出工程においては目的金属とともに、不純物が共抽出される。このような場合、抽出後の有機相をスクラビング(洗浄)し、不純物のみを選択的に水相へ除去し、有機相中の金属の純度を高める。従って、抽出分離プロセスを設計するためには、抽出後の有機相のスクラビング操作へも適用可能な抽出平衡関係を決定する必要がある。図

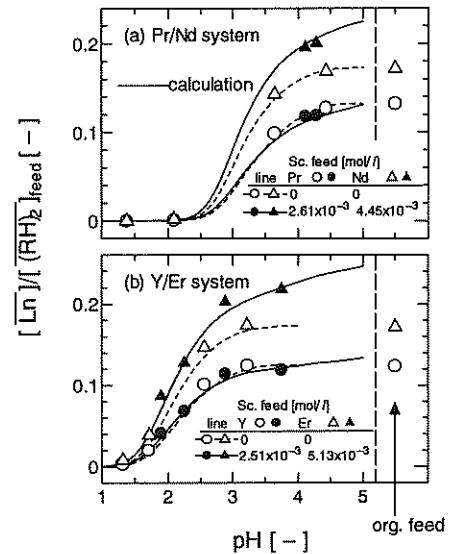


図4 PIA-226系でのスクラビング後の有機相のpHと保持率の関係(ドット: 実測値、ライン: 計算値)

$$[\text{RH}_2]_{\text{feed}} = 0.05 \text{ mol/l}$$

4にはPIA-226系において、各二金属(Pr/Nd, Y/Er)を抽出後の有機相を金属を含有しない水溶液、あるいは金属を含有する水溶液によりスクラビングした際の、pHと保持率の関係を示す。これより、どちらの場合においても実測値と計算値は良好に一致していることから、決定した抽出平衡関係は、抽出操作のみならず、スクラビング操作に対しても適用可能であり、ミキサー-セトラーによる分離シミュレーションに適用可能であることが示された。

決定した抽出平衡関係により、分離に最適な条件についても検討することが可能となる。二金属の相互分離の場合、抽出工程においては保持率の増大に伴い分離係数が上昇した。これは、 $K_{\alpha,1}$ の比に対して、 $K_{\alpha,2}$ の比が高いことに起因する。また、スクラビング工程においては、金属を含有しない水溶液を用いた場合は、分離係数に変化は見られなかったのに対し、金属を含有する水溶液を用いた場合、特に高pH域において分離係数が増大し、スクラビング効果が得られた。これは有機相中の軽希土側の金属(PrあるいはY)と水相中の重希土側の金属(NdあるいはEr)の交換反応が進行したためである。以上のことから、ミキサー-セトラーによる分離プロセスにおいても、高保持率域において抽出操作を行い、さらにスクラビング工程を併用することで、隣接希土類金属の高度分離を達成できるものと示唆される。

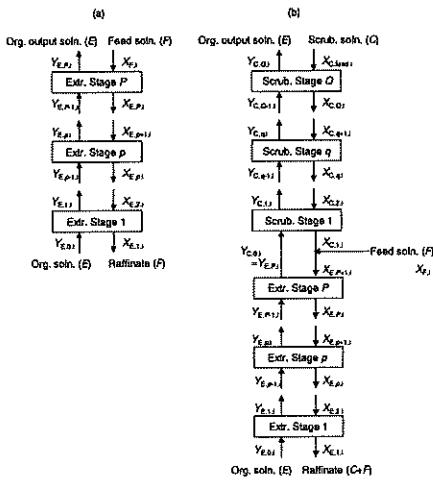


図 5 (a)抽出工程のみ、(b)抽出工程とスクラビング工程を併用した向流多段ミキサーセトラーの概念図

3.3 向流多段ミキサーセトラーによる抽出分離プロセスの設計

決定した抽出平衡関係と物質収支に基づき、向流多段ミキサーセトラーによる分離シミュレーションを行う向流多段ミキサーセトラーを図 5 に示す。ここで(a)は抽出工程のみの向流多段ミキサーセトラーであり、(b)はさらに効率的な分離を行うために、スクラビング工程を併用したセンターフィード型の向流多段ミキサーセトラーである。たとえば、PIA-226 を用いた Pr/Nd の相互分離を抽出工程のみの向流多段ミキサーセトラーを用いて行う場合、抽出段 p における各希土類金属の抽出平衡関係は分配比を用いて(6)式のように表される。

$$Y_{E,p,i} = X_{E,p,i} \cdot D_{p,i} \quad (i = \text{Pr, Nd}) \quad (6)$$

また、 p 段における希土類金属、および水素イオンの物質収支式はそれぞれ(7)、(8)式で表される。

$$F \cdot X_{E,p+1,i} = F \cdot X_{E,p,i} + E \cdot Y_{E,p,i} - E \cdot Y_{E,p-1,i} \quad (7)$$

$$F \cdot H_{E,p+1} = F \cdot H_{E,p} - 3E \sum_i (Y_{E,p,i} - Y_{E,p-1,i}) \quad (8)$$

また、ミキサーセトラー全体の物質収支式は(9)式となる。

$$F \cdot X_{F,i} + E \cdot Y_{E,0,i} = F \cdot X_{E,1,i} + E \cdot Y_{E,1,i} \quad (9)$$

初期抽出剤濃度、フィード金属濃度($X_{F,i}$ 、 $Y_{E,0,i}$)、1 段目の水素イオン濃度($H_{E,0}$)を初期値として与え、1 段目の水相金属濃度($X_{E,1,i}$)を仮定すれば、抽出平衡関係と抽出平衡定数、及び(6)式を用いることで 1 段目の有機相金属濃度($Y_{E,1,i}$)を算出することが可能となる。さらにこれらの値から、(7)、(8)式を用いて 2 段目の水相金属濃度、及び水素イオン濃度が算出可能となる。これらを順に p 段まで繰り返すことで、 $X_{E,p+1,i}$ を算出できる。さらに、この値と(9)式を用い

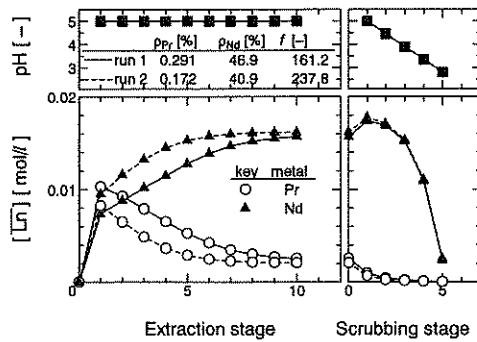


図 6 10 段の抽出工程、5 段のスクラビング工程からなる向流多段ミキサーセトラーを用いた Pr/Nd の相互分離

$$[(\text{RH})_2]_{\text{feed}} = 0.05 \text{ mol/l}, X_{F,\text{Pr}} = X_{F,\text{Nd}} = 0.005 \text{ mol/l}, F:E:C = 1:1:1$$

Run 1: 金属を含有しないスクラビング溶液を用いた場合、Run 2: 金属含有のスクラビング水溶液を用いた場合 ($X_{C,\text{feed,Pr}} = 4.31 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, $X_{C,\text{feed,Nd}} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)

ることで、1 段目の水相金属濃度が算出できる。以上の計算を、 $X_{E,p+1,i}$ が初期値である水相のフィード金属濃度($X_{F,i}$)と一致するまで繰り返すことで、向流多段ミキサーセトラー中の金属の分配状況をシミュレートすることを可能とした。また、PIA-226 は高 pH 域において抽出が進行するところから、各段において pH 調整を行うプロセスを想定した。まず、抽出工程のみからなる向流多段ミキサーセトラーを用いた、等量の Pr/Nd 水溶液の相互分離について検討を行ったところ、各段において pH 調整を導入し、高保持率域での操作を行った場合にも、高度分離は達成できず、スクラビング工程の併用が必要であることが示された。

図 6 には、10 段の抽出工程、5 段のスクラビング工程からなる向流多段ミキサーセトラーを用いて Pr/Nd の相互分離を行った際の濃度プロファイルを示す。抽出工程の pH は全て 5 とし、スクラビング工程の pH は 5 から 2.8 まで等差的に減少させた。スクラビングフィードには、金属を含有しない水溶液(run 1)と、有機相出口の半分の金属濃度の水溶液(run 2)を用いる場合、すなわち、有機相出口で得られる金属の半分を還流させるようなプロセスについて検討した。Run 1 では除染係数 $f = 161.2$ となる分離が、run 2 では Nd の回収率 ρ_{Nd} が 6% 減少するものの、 $f = 298.1$ となる高度分離が達成されることが示された。スクラビング工程を併用する場合、スクラビング工程において、抽出工程で抽出された金属の大部分が逆抽出される。これに伴い、水相における金属濃度が高くなるが、Pr の抽出量が低いことから、水相の Pr 濃度は Nd に対して低い値を示す。

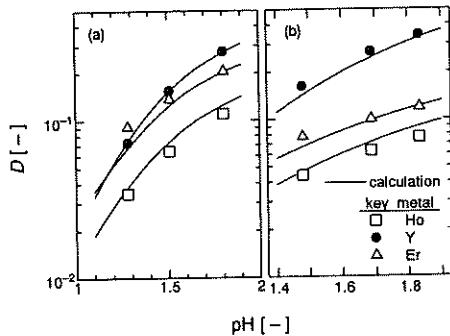


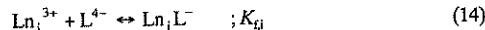
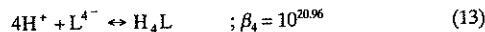
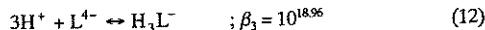
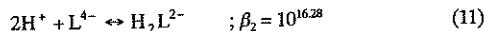
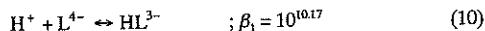
図 7 EDTA 添加系における EHPNA による Ho/Y/Er 混合金属系の pH と分配比の関係(ドット: 実測値、ライン: 計算値)

$$\begin{aligned} &[(\text{RH})_2]_{\text{feed}} = 0.01 \text{ mol/l}, [\text{Ln}_i]_{\text{feed}} = 0.005 \text{ mol/l} \\ &[\text{EDTA}] = (\text{a}) 0.005 \text{ mol/l}, (\text{b}) 0.01 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

このため、抽出工程においては Nd が選択的に抽出され、スクラビング工程においては交換反応により、効率的なスクラビング効果が得られた。バッチ操作では、金属を含有しない水溶液によるスクラビング効果は得られなかったが、向流多段ミキサー-セトラーでは大きなスクラビング効果が得られた。これは、前述のようにスクラビング工程で逆抽出された金属によるものである。

3.4 水溶性錯化剤を添加した抽出系への応用

以上で述べてきた、抽出平衡関係の決定手法、あるいは抽出分離プロセスの設計手法は水溶性錯化剤を添加した抽出系にも適用できる。本研究では EHPNA による Ho/Y/Er 混合水溶液中に EDTA(エチレンジアミン四酢酸、H₄L)を添加し、Y のみを選択的に抽出する抽出系を例として検討を行った。EDTA は水溶液中において(10)-(13)式のように解離し⁹、解離した EDTA イオンが(14)式のように金属イオンと錯体形成する。



ここで、Ho、Y、Er の錯体生成の安定度定数 K_{fi} はそれぞれ、 $10^{18.60}$ 、 $10^{18.08}$ 、 $10^{18.83}$ である⁹。また抽出系における総金属濃度は(15)式のように表される。

$$\begin{aligned} &[\text{Ln}_i]_{\text{feed}} = [\text{Ln}_i]_i + \overline{[\text{Ln}_i]}_i \\ &= [\text{Ln}_i^{3+}] + [\text{Ln}_i\text{L}^{-}] + [\text{Ln}_i\text{R}_3(\text{RH})_3] + 2[(\text{Ln}_i\text{R}_3)_2(\text{RH})_4] \end{aligned} \quad (15)$$

抽出系においては、(14)式のように錯体を形成した希土類金属は抽出には関与せず、錯体形成していない金属のみで分配が支配される。即ち、EDTA 添加系においては、見か

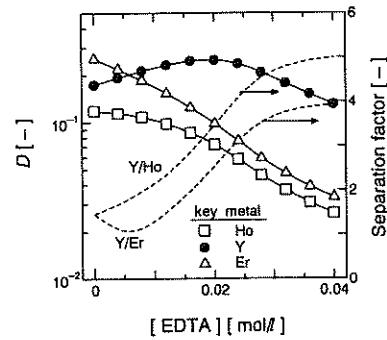


図 8 分配比と分離係数に及ぼす EDTA 濃度の影響

$$\begin{aligned} &[(\text{RH})_2]_{\text{feed}} = 0.02 \text{ mol/l}, [\text{Ln}_i]_{\text{feed}} = 0.01 \text{ mol/l} \\ &\text{pH} = 1.5 \end{aligned}$$

けの総金属濃度を $[\text{Ln}_i]_{\text{feed}} \cdot [\text{LnL}]$ とすることで、見かけの分配比を算出でき、さらに(16)式から分配比が算出できる。

$$D_i = \frac{\overline{[\text{Ln}_i]}_i}{[\text{Ln}_i]_i} = \frac{[\text{Ln}_i]_i}{[\text{Ln}_i^{3+}] + [\text{Ln}_i\text{L}^{-}]} \quad (16)$$

これらの式と錯化剤を添加しない系で決定した抽出平衡関係を用いることで、錯化剤添加系における分配比の計算値を算出することが可能となる。図 7 には EHPNA による Ho/Y/Er 混合金属系の分配比を示す。これより、実測値と計算値は良好に一致していることから、EDTA を添加した抽出系においても決定した抽出平衡関係を用いることにより抽出挙動を高保持率域に至るまで表現することが可能であった。また、EDTA の添加に伴い Y、Er の抽出が抑制され、Ho の選択的な抽出が可能になることが示された。

そこで、決定した抽出平衡関係に基づいた抽出分離シミュレーションを行い、本抽出系における分離プロセスの設計を試みた。まず、最適な EDTA 濃度を決定するために、EDTA 濃度による分配比の変化を計算した(図 8)。これより、EDTA 濃度の増加に伴い、EDTA によるマスキング効果が増大するために Y/Ho、Y/Er のどちらの分離係数も増大していくが、EDTA 濃度が 0.02 mol/l を越えると Ho の分配比も減少する。従って、EDTA 濃度は 0.02 mol/l とした。まず、抽出工程のみの向流多段ミキサー-セトラーを用いた分離シミュレーションを行った。その結果、EDTA を添加した場合においても抽出工程のみの操作では、高度分離を達成することができず、やはりスクラビング工程の併用が必要であることが示された。図 9 には 10 段の抽出工程、1 段のスクラビング工程からなる向流多段ミキサー-セトラーを用いて Ho/Y/Er 混合水溶液からの Y の選択的抽出を行った際の、各段における濃度プロファイルを示す。これより、スクラビング工程を経ることで、Y の回収率も減少するものの、高度分離が達成できることが示された。

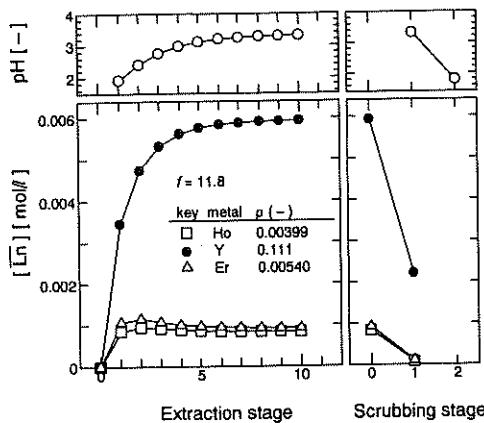


図9 10段の抽出工程、1段のスクラビング工程からなる向流多段ミキサーセトラーを用いた Ho/Y/Er からのYの抽出分離

$$\begin{aligned} &[(RH)_2]_{\text{feed}} = 0.02 \text{ mol/l}, X_F = 0.02 \text{ mol/l}, [\text{EDTA}]_E \\ &= 0.02 \text{ mol/l}, X_C,_{\text{feed}}, = 0 \text{ mol/l}, [\text{EDTA}]_C = 0.008 \\ &\text{mol/l}, F:E:C = 1:1:1 \end{aligned}$$

4. 結言

抽出錯体に関して、抽出剤と金属、及び水溶液中のアニオンの量論的な検討、及び抽出挙動のシミュレーションを行うことで、スロープアナリシス法の適用できない高保持率域に至るまでの抽出平衡関係を決定することができた。単独金属系で決定した抽出平衡関係を基に、混合金属系の抽出挙動、更には抽出後の有機相のスクラビング挙動を表現することができた。また、決定した抽出平衡関係と物質収支に基づく向流多段ミキサーセトラーによる分離シミュレーションを行うことで、容易に分離プロセスの設計及び最適操作条件の決定が可能となった。また、提案した手法は水溶性錯化剤を添加した抽出系へも応用が可能であった。このような工学的手法は、液液抽出による金属イオンの分離精製、およびリサイクルプロセスの構築に大いに有用であると考えられる。

[謝辞] 本研究の一部は、文部省科学研究費補助金特別研究員奨励費(No.12-1504)の援助を受けた。

Nomenclature

C = flow rate of aqueous phase in the scrubbing section	[l/min]
D = distribution ratio	
E = flow rate of organic phase	[l/min]
f = overall decontamination factor	[-]
F = flow rate of aqueous phase in the extraction section	[l/min]
H = hydrogen ion concentration	[mol/l]
K_{ex} = extraction equilibrium constant	
L = dissociated ligand of EDTA	
P = number of extraction stages	
Q = number of scrubbing stages	
S = concentration of free dimeric extractant	[mol/l]
X = concentration of metals in aqueous phase	[mol/l]
Y = concentration of metals in organic phase	[mol/l]
β = overall formation constant	
ρ = overall fractional recovery	
$(E \cdot Y_E, F \cdot X_F \text{ or } E \cdot Y_C, Q / (F \cdot X_F + C \cdot X_C,_{\text{feed}}))$	[-]
<Subscripts>	
C = scrubbing section	
E = extraction section	
F = feed aqueous solution	

Literature Cited

- 1) A. Hino, S. Nishihama, T. Hirai, I. Komasawa: J. Chem. Eng. Japan, 30, 1040-1046 (1997)
- 2) 西浜章平, 平井隆之, 駒沢 熱: 化学工学論文集, 26, 497-505 (2000)
- 3) S. Nishihama, T. Hirai, I. Komasawa: Ind. Eng. Chem. Res., 39, 3907-3911 (2000)
- 4) A. Hino, T. Hirai, I. Komasawa: J. Chem. Eng. Japan, 29, 1041-1044 (1996)
- 5) S. Nishihama, A. Hino, T. Hirai, I. Komasawa: J. Chem. Eng. Japan, 31, 818-827 (1998)
- 6) E. Martell, R.M. Smith: Critical Stability Constants Volume 1; Amino Acids; Plenum Press (1974)

会 務 報 告

(平成 13 年 5 月)

資源処理学会シンポジウム 「リサイクル設計と分離精製技術」 第 2 回：建設廃棄物のリサイクルと分離精製技術

講演会 2 月 22 日 新橋住友ビル大会議室

見学会 2 月 23 日 RC 解体：鶴村上工業

建設混合廃棄物選別：高敏興業㈱
市川エコ・プラント

結果報告

鈴木眞夫

2001 年 2 月 22 日・木曜日、午前 9 時。早春の朝の爽やかな雰囲気のもと、会長若松貴英教授の挨拶は、後ろ半分を占める椅子席区画のほとんどが埋められたなかで始まった。

その後、プログラムが進むにつれ、白いワイシャツ姿が目立つほどの熱気がひろがり、立ったままの人もみられる盛会となった。

手作りのホワイトスクリーン（掲示用紙 9 枚の貼り合せ・第 1 回アンケートの要望=見易さに応えた）は、OHP や Power point の投映像を充分な大きさとするうえで効

果絶大であった。

1. シンポジウムの準備

この第 2 回シンポジウムは、テーマを建設廃棄物に絞ってプログラムの準備を進めた。

第一の理由は、建設廃棄物にたいする新しい法の施行（2001 年 4 月）を間近にしていることである。第二は、第 1 回シンポジウム「家電リサイクルと分離精製技術（9 月 6 日・新橋住友ビル大会議室）」の成果を土台に、そのアンケートの結果を参考としたものである。

昨年（2000 年）は、10 月～11 月にわたって国内での学術会議および海外開催の国際会議が続き、第 2 回シンポジウムの準備が遅れ気味となった。1 月末締切りの原稿に対する正式執筆依頼は 12 月上旬～中旬にずれ込んだ。このため、正月休み返上の原稿執筆をお願い（強要？）する次第となったことをお詫びする。

2. プログラムの編成

第 2 回シンポジウムのプログラム編成に際して、準備委員で検討したコンセプトと講演の構成を、表 1 にまとめた（表中の講演題目は最終決定題目である）。

表 1 第 2 回シンポジウム「建設廃棄物と分離精製技術」のプログラム編成

No.	講 演 題 目	講演のねらい（主催者発想）	講演者
1	<国の政策> 建設リサイクル法と詳細規定の動向	○建設リサイクル法の意義と政策目標 ○解決すべき技術目標	国土交通省総合政策局 建設業課 河村賢二
2	<解体と廃棄物—木質系> 木質系住宅の解体における技術課題	○木質系住宅の解体における技術課題 ○調査データに基づく解析	社団法人全国解体工事業団体 連合会専務理事 桑原一男
3	<解体と廃棄物—コンクリート系> RC 解体の現状と将来展望	○コンクリート系建築物の解体の現状 ○その技術的課題と将来展望	株式会社村上工業 常務取締役 村上公明
4	<再生利用> 解体コンクリート塊を全量使用した 現場再生コンクリートの製造技術	○廃コンクリートの再生処理の現状 ○解決すべき技術課題	株式会社奥村組技術研究所 松田敦夫
5	<最新鋭工場の操業報告> 建設廃棄物（混合廃棄物）に対する選別 処理の実際と技術課題	○設計理念と工程改善の経過 ○選別工程の選別成績	高敏興業株式会社 葛西正敏
6	<新しい処理・選別装置> 6.1 振動風力比重差選別装置 6.2 骨材の破碎—リサイクル用 RIC-L シリーズについて 6.3 まとめ—技術開発の課題		株式会社 栗本鐵工所 國 恭輔 ラサ工業株式会社 日高康雄、服部道生 アイテク技術開発株式会社 鈴木眞夫
7	<建設業界の取組み> 建築業界における建設廃棄物に対する取組み	○建築業界としての取組みの現状 ○各社の活動事例トピックス	社団法人建築業協会環境委員会 副産物部会長 白井俊夫
8	<新世紀にむけて> 21 世紀の廃棄物問題と解決の展望	○そのヒロソフィー（哲学） ○研究課題 ○各分野における今後の見通し	岡山大学環境理工学部教授 田中 勝（廃棄物学会会長）