平成 25 年度 環境研究総合推進費補助金 研究事業 補助金 研究報告書

電気二重層イオン除去による焼却灰洗浄廃水の 高度処理技術の開発 (3K122012)

平成 26 年 3 月

立命館大学	吉原 福全
ダイネン(株)	向井 明
(有)ターナープロセス	棚橋 正和
日立造船(株)	田中 朝都
エコソリューション(株)	武 輝幸

補助事業名 平成25年度環境研究総合推進費補助金研究事業

- 所 管 環境省
- 国庫補助金 40,135,363円(複数年度の総計)
- 研究課題名 電気二重層イオン除去による焼却灰洗浄廃水の高度処理技術の開発
- 研究期間 平成 24 年 6 月 8 日~平成 26 年 3 月 31 日
- 研究代表者名 吉原 福全(立命館大学)
- 研究分担者名 向井 明 (ダイネン(株)) 棚橋 正和 ((有)ターナープロセス) 田中朝都(日立造船(株)) 武 輝幸(エコソリューション(株))

目 次

総合研究報告書概要	···· 1
木文	
イス 1 研究の目的 ····································	5
	0
9 雪極の閉路	6
2. 电型/2017元 9.1 雪気 軍局 <i>に</i> トスイオン除半	6
2.1 电风二重信による1 A > MA 9 9 雪極の構成と雪極材料	7
2.2 电極の伸展と电極材料	
2.3 电極少电风化于付任	11
2.4 电極谷里の取週化	11
9 洗海南海加田シフテトの閉路	14
	14
3.1 ハッリ処理とノロースルー処理の比較 ·······	14
3.4 惧眉囲垣化 2.9 エマルゼ、同生	10
	18
3.4 温 素濃縮液のリサイクル ····································	··· 20
4 体地区の大学形ち	0.1
	21
4.1 分析力法および実験手順	21
4.2 水洗浄による 尻 塩効果 ····································	32
4.3 水洗液の性状調査	35
4.4 <u> </u> <i> </i>	37
4.5 炭酸ガス吹き込みによるカルシウムの沈殿除去 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	39
	4 -
5. クロースド脱塩洗浄システム ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	••• 45
5.1 焼却土火を対象とする場合 	45
5.2 焼却王 (K および 飛) を 対象 と す る 場 合 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	48
(体切底のよう)、) 原料化の現場) 屋間	F 1
 院却次のセメント原科化の現状と展望 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	51
	51
6.2 セメント原料化への広かり ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	51
6.3 セメント原料化を阻む障害とセメント原料化を促進する事情	53
6.4 終わりに	54
7. 参考文献	55
8. 研究発表	··· 56
論文発表	
学会等発表	
9. 知的財産権の取得状況	··· 56
研究概要凶	··· 57
英文概要 ····································	$\cdots 58$

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名:電気二重層イオン除去による焼却灰洗浄廃水の高度処理技術の開発 研究番号 :3K122012

国庫補助金清算所要額:40,135,363円(複数年度の総計)

研究期間: 平成 24 年 6 月 8 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名: 吉原 福全(立命館大学)

研究分担者: 向井 明 (ダイネン(株))、棚橋 正和 ((有)ターナープロセス)、 田中朝都(日立造船(株))、武 輝幸 (エコソリューション(株))

研究目的

近年、最終処分場の埋立容量の逼迫に伴い都市ごみ焼却残渣の資源化は喫緊の課題であり、これ まで溶融スラグ化が行われてきたが、大量のエネルギーを要することや生成したスラグが溶出試験 や品質試験をクリア出来ない場合もあり、新たな効率的再資源化技術の開発が急務となっていた。 このような状況の中、焼却灰のセメント原料化が有望視され、受入も進みつつあるが、塩素を含む 焼却主灰や焼却飛灰をセメント原料として利用するには制約があり、その受入量はセメント製造時 に塩素を除去する塩素バイパス装置の能力によって制限されている。焼却灰のセメント原料化の更 なる促進を目的として、本研究では電気二重層によるイオン除去を骨子とした焼却灰の水洗による 脱塩システムとその洗浄廃液のクローズド化について開発を行った。併せて、本方式が逆浸透圧膜 (RO 膜)法など既存技術に比べてエネルギー効率および運転経費の面で優れていることを明らかに した。

研究方法

焼却灰および飛灰を脱塩素洗浄処理によるセメント原料化の促進と電気二重層を用いた洗浄水廃 液の脱塩を行うクローズド処理システムの開発を以下の項目に従って行った。

(1) 活性炭電極の開発およびその基礎特性把握と基本性能向上

電気二重層によるイオン除去を可能とするための活性炭電極の開発を行った。多孔質かつ高い比 表面積を持つ活性炭を主材料とし、これらに電気導電性を向上させるためのカーボンブラック、お よびこれらを結合させるためのバインダーを溶媒によってスラリー化し、スクリーン印刷およびド クターブレード法によって集電体に塗布し、電極を製作した。開発した活性炭電極の電気化学性能 はサイクリックボルタンメトリー法を用いて、また、イオン吸着性能は NaCl 模擬廃液および実際 の灰洗浄液を用いて、イオン濃度および電気伝導度から測定し、電極材料の選定や作製工程の最適 化によって、その基本性能の向上を図った。

(2) スタックユニットの開発

単セルを積層したスタックユニットの試作を行い、積層システムにおける基本設計データの収集 を行った。また、供給電源のジュール損失の低減を図るための要件、イオン除去システムにおける 溶液処理シークエンスについてフロースルーおよびバッチ処理法の両方について検討を行った。 (3) エネルギー回生システムの基本設計

スタックユニット間の連携によるエネルギー回生について基礎データ収集を行い、最適エネルギ ー回生システムの基礎設計を行った。

(4) 焼却灰の脱塩洗浄によるセメント原料化の要件

実際の焼却主灰および飛灰を用いて、処理水量、処理時間、脱塩量などの関係を測定し、最適洗 浄条件を明らかにすると共に、重金属処理の必要性を調査した。飛灰処理の場合、重金属処理が必 要となるが、そのための凝集沈殿処理の基礎データを収集した。また、高濃度のカルシウムが共存 する場合、CDI処理による塩素イオン除去過程で、カルシウムのスケーリングが問題となる可能性 があり、燃焼排ガスを想定した炭酸ガスの吹き込みによるカルシウムの凝縮沈殿除去について調査 を行った。

(5) クローズド脱塩システムの開発

前処理レベルの有無、処理量、濃縮濃度、除去塩の処理等について検討を行い、システム全体の 提案を行うとともに、詳細なマテリアルバランスについて調査・検討を行った。また、濃縮塩のリ サイクルについても検討を行った。

結果と考察

電極の開発を行い、電極材料の選定や作製工程の最適化によってイオン除去性能の向上を図った。ま た開発した電極を用い、バッチ処理とフロースルー処理の効率を検討した結果、バッチとフロースルーの 併用処理が効率よくイオンを吸着除去でき、実用化に有効であることが分かった。当初、バッチ処理による システムの構築を想定していたが、この場合、電極面積あたり0.1 mol/m²程度のClイオン除去能力が求め られたが、フロースルー処理で0.093 mol/m²の電極性能を得ることができ、ほぼ目標を達成できた。ただ、 フロースルー処理では0.1 mol/m²の除去性能以下であっても十分な塩素除去を達成できることも併せて 明らかにした。さらに、実際の焼却灰洗浄廃液を用いた実験から、同システムが実用化に必要な塩素除去 能力を有することが確認できた。

また、スタックユニットの試作を行い、積層化の要件を明らかにしたほか、試作したスタックユニットを用い て、ユニポーラ型接続とバイポーラ型接続の比較を行った。その結果、バイポーラ型接続がコンパクト化だ けでなく、イオン吸着性能にも優れており、実用化にはバイポーラ型接続が有効であることがわかった。ま た、スタックユニット間の連携によるエネルギー回生について基礎データ収集を行い、最適エネル ギー回生システムの基礎設計を行った。

実際の焼却主灰および飛灰を用いて、最適洗浄条件を明らかにすると共に、重金属処理の必要性 を調査した。この結果、飛灰処理の場合は凝集沈殿による重金属処理が必要となるが、焼却主灰の 場合には不要であることを明らかにした。一方、飛灰洗浄処理で必要となる凝集沈殿処理の基礎デ ータを収集した。また、高濃度のカルシウムが共存する場合、塩素イオン除去過程で、カルシウム のスケーリングが問題となる可能性があり、燃焼排ガスを想定した炭酸ガスの吹き込みによるカル シウムの凝縮沈殿除去の基礎データを収集した。

焼却炉の灰冷却方式として過去に多くの採用事例があった湿式灰搬出装置が、脱塩洗浄槽を兼ねることができる点に注目し、本システムの適用例として 74t/日の湿式灰冷却式ストーカ炉への適用について、詳細なマテリアルバランスを基に検討を行い、適用可能であることを明らかにした。また、その経済性についても検討を行った。さらに、濃縮塩廃水が下水滅菌用の次亜塩素酸としてリサイクル可能であることが分かった。また、本研究開発成果の利活用者である、地方自治体およびセメント大手 4 社を行脚し、廃棄物のセメント原料化の現状とその展望について実地調査を行った。

環境政策への貢献

(1) 電気二重層イオン除去による焼却灰セメント原料化の促進

最終処分場の埋立容量が逼迫した昨今、都市ごみ焼却残渣の資源化は喫緊の課題であり、これまで溶 融スラグ化が行われ、リサイクル率の向上に繋がったが、大量のエネルギーを要することおよび生成したス ラグが溶出試験や物理試験等をクリア出来ない場合もあり、新たに効率的な資源化技術の開発が急務と なっている。このような状況の中、焼却灰のセメント原料化が有望視され、受入も進みつつあるが、国内で 使用されるセメントの約7割を占める普通ポルトランドセメントでは、JIS 規格により塩化物イオン濃度が 0.035%以下と規定されており、塩素濃度1~2%程度の都市ごみ焼却主灰や10%以上の焼却飛灰を無 制限にセメント原料として利用することはできない。現在の受入量はセメント製造時に塩素を除去する塩素 バイパス装置の能力によって制限されている。そこで、焼却灰の水洗によって塩素を除去することができれ ば、セメント原料としての受入量を増加させることができ、リサイクル率も高めることができる。ただこの場合、 塩素洗浄廃水の処理が必要となり、高濃度の塩を含む洗浄廃液処理を如何に低コスト、低エネルギーで できるかが課題となる。

一般にイオン等の分離除去には逆浸透圧膜(RO 膜)法が用いられるが、懸濁物や析出物で目詰まりしないための高度な前処理が求められ、維持コストが高いことなどから、水洗処理による焼却灰のセメント原料化は経済的に成立しない。これに対し、本研究で開発した電気二重層イオン除去を骨子とした洗浄廃液のクローズド処理システムでは電極間の距離がセパレーターを介して約1mm程度であり、懸濁物や析出物による目詰まりの可能性が低いほか、繰り返し充放電に対し高い耐性を持ち、装置の維持管理コストはRO膜に比べて極めて安価に抑えることができるほか、本システムでは最高約80%エネルギー回生が可能であり、経済的なシステムを構築できる。

(2) 既存焼却施設の焼却灰セメント原料化に向けた改修

本研究の結果から、ストーカ炉から排出される焼却主灰の水洗脱塩処理では、洗浄廃水の重金属処理 は不要であることが判明しており、既存施設に焼却主灰のセメント原料化に向けた改修を行う場合、新た に設ける洗浄槽は塩素の洗浄だけを目的とした小型のもので良く、スペースやコストを低減できる。

また、各種焼却方式の中で大半を占めるストーカ炉ではストーカの隙間および最終燃焼ゾーンから排出 された焼却主灰は冷却と飛散防止のために灰冷却装置に送られるが、その灰冷却装置には湿式方式(水 槽方式)と半湿式方式(灰押出方式)があり、近年は廃水処理の不要な半湿式方式が一般的に用いられ ているが、過去において多くの採用事例がある湿式灰冷却システムでは、冷却水槽は脱塩洗浄槽を兼ね ることが可能であり、この場合イオン除去装置を設置するだけで良く、僅かな改修によって焼却灰の洗浄が 可能となる。詳細なマテリアルバランスを考慮した検討において、その経済性を試算した結果、ほぼ1年で 導入および用役費を回収可能であることがわかった。

(3) 電気二重層イオン除去技術の環境技術への応用について

本研究で開発した活性炭電極の能力と、バッチとフロースルーの併用処理によるシステム構築によって,ク ローズド焼却灰水洗脱塩処理システムとして実用化に耐え得る高い塩素除去能力および濃縮性能を得る ことができた。溶液中のイオンを除去あるいは濃縮する技術は、本研究で目的とした塩素除去だけでなく 他の多様なイオン除去が可能であり、下記の多様な用途への適用が期待できる。

近年ごみ焼却施設における高効率発電の普及により、上水に比べて経済性の高い地下水や下水高度 処理水のボイラー給水への利用期待が高まっている。このためには、軟水化処理が必要となるが、このよう な処理イオン濃度が極低いレベルである場合も電気二重層イオン除去(CDI、 capacitive de-ionization)は イオン交換膜や RO 膜に比べて高い経済性を有している。また、ボイラーおよび配管のスケール防止のた め、薬注およびボイラーブローによって高温高圧水を系外に逃がしている。これによるエネルギー損失は 数パーセントに及ぶといわれている。また、工業用水の約80%が冷却搭の冷媒水を中心とした冷却・温調 用に使用されているが、これらの冷却塔ではスケール防止を目的に大量の水を廃棄し、新水を投入してお り、冷却搭運転経費は約70%が上水使用料になっている。凝縮水からCDIによって Ca 等のスケール成 分除去することでボイラーブローや新水の投入を不要とすることができ、省エネルギーおよび経費削減に 繋がると期待される。

海水の淡水化は濃度範囲が広く、CDIを適用するには複数段で濃度範囲を分担する必要があるが、淡水化や製塩の前処理としての利用は経済性の向上に繋がる可能性がある。また、離島では淡水レンズに 貯水された淡水資源が不足する事態が生じており、効率の良い汽水の淡水化に応用できる。

CDI 処理では電気分解が起こる電圧以下の範囲を利用してイオンを除去するが、電圧および電極構成 を適切に制御することによって、電解反応を生じさせることができる。本研究では洗浄廃水の処理によって 生じる濃縮塩のリサイクルについて、当初想定していた蒸発固化による工業塩あるいは融雪剤としての利 用の他に、上記電解反応を用いた下水滅菌用の次亜塩素酸としてのリサイクルについても検討を行った。 塩素イオン水溶液の場合、電気分解によって次亜塩素酸を生成でき、滅菌用途などに活用することができ る。上述の海水や汽水の淡水化では、殺菌も兼ねることが可能である。

研究成果の実現可能性

詳細なマテリアルバランスと電気二重層イオン除去に関する基礎テータから、本研究で開発を行った都 市ごみ焼却灰のクローズド水洗脱塩システムは、実用化可能であり、高い経済性も有していることが分かっ た。また、本システムの実用化によって、都市ごみ焼却施設から排出される焼却灰のセメント原料としての 受入量を増やし、リサイクル率を向上することによって、資源循環型社会の構築に貢献できるものと期待さ れる。さらに、本研究で開発を行った電気二重層によるイオン除去システムは電気化学的な手法であり、 印可電圧を正極の酸化還元電位より高くすることで、洗浄分離された塩から容易に次亜塩素酸を生成でき、 下水滅菌剤として再利用することにより、付加価値の高いリサイクルシステムを構築できる。また、地下水や 下水高度処理水のボイラー給水および汽水の淡水化、工業廃水処理へ応用が可能であり、本研究から多 くの派生効果が期待される。

結論

廃棄物焼却施設で発生する焼却灰は一部セメント原料として再利用されているが、その受け入れの上限 はセメント製造時の塩素バイパス装置の能力によって制限されていることから、焼却灰の水洗塩素除去に よるセメント原料化の促進を目的として、電気二重層によるイオン除去を用いた洗浄液の再生クローズドシ ステムの開発を行った。具体的には、活性炭電極の開発とシステムの最適化を行い、エネルギー回生に 関する基礎データの収集を行ったほか、水洗による焼却灰の脱塩効果を明らかにし、クローズド焼却灰水 洗脱塩システムの実用化に目途を付けることができた。

1. 研究の目的

最終処分場の埋立容量が逼迫した昨今、都市ごみ焼却残渣の資源化は喫緊の課題であり、これまで溶 融スラグ化が行われ、リサイクル率の向上に繋がったが、大量のエネルギーを要することおよび生成したス ラグが溶出試験や物理試験等をクリア出来ない場合もあり、その利用が十分ではなく、新たに効率的な資 源化技術の開発が急務となっている。このような状況の中、焼却灰のセメント原料化が有望視され、受入も 進みつつあるが、国内で使用されるセメントの約7割を占める普通ポルトランドセメントでは、JIS 規格により 塩化物イオン濃度が0.035%以下と規定されており、塩素濃度1~2%程度の都市ごみ焼却主灰や10% 以上の焼却飛灰を無制限にセメント原料として利用することはできない。一般に、セメント中の塩素濃度を 規定以下の濃度に制限するために、セメント焼成工程で揮発したアルカリ塩化物を含むガスを一定量抽 気(バイパス)し、冷却することで、セメント焼成工程で揮発したアルカリ塩化物を含むガスを一定量抽 気(バイパス)し、冷却することで、セメント焼成工程で揮発したアルカリ塩化物を含むガスを一定量抽 気(バイパス)し、冷却することで、セメント原料と分離する塩素バイパス装置が設けられている。したがって、 焼成ガスのバイパス量が増えると、必然的にエネルギー効率が低下するほか、焼却残渣のような塩素を含 む原料の受入量は塩素バイパス装置の能力によって制限されていると言える。そこで、焼却灰の水洗によ って塩素を除去することによって、セメント原料としての受入量を増加させることができ、リサイクル率も高め ることができる。ただこの場合、塩素洗浄廃水の処理が必要となり、高濃度の塩を含む洗浄廃液処理を如 何に低コスト、低エネルギーでできるかが課題となる。

一般にイオン等の分離除去には逆浸透圧膜(RO 膜)法が用いられるが、懸濁物や析出物で目詰まりしないための高度な前処理が求められ、維持コストが高いなどの難点がある。このため、水洗処理による焼却灰のセメント原料化ではコストが高く、経済的に成立しない。これに対し、本研究で提案する電気二重層によるイオン除去を骨子とした洗浄廃液のクローズド処理システムでは電極間の距離がセパレーターを介して約1mm程度であり、懸濁物や析出物による目詰まりの可能性が低いほか、繰り返し充放電に対し高い耐性を持ち、装置の維持管理コストはRO 膜に比べて極めて安価に抑えることができる。さらに、本システムではエネルギー回生を行なうことが可能であり、RO 膜より高いエネルギー効率を達成できる可能性がある。

本研究では、焼却灰のセメント原料化に資する電気二重層を用いた洗浄廃液の処理システムの開発を 目的とし、平成24年度には溶液中のイオン除去システム用の活性炭電極の基本特性の把握と性能向上に ついて検討を行うとともに、焼却灰の水洗浄による脱塩化の要件、重金属などの挙動について調査を行っ た。平成25年度では焼却灰洗浄廃水を処理対象とし、クローズド処理システムにおける、具体的な廃水の 循環と運転手法の開発、およびエネルギー回生システムの構築を行った。また、地方自治体およびセメント 業界における現状調査を実施し、焼却残渣である焼却主灰のみ、あるいは焼却主灰と飛灰の両方をセメン ト原料化に向け水洗処理を行う二つのケースについて、装置の構成および物質収支を明らかにし、その経 済性についても検討を行った。

本文

2. 電極の開発

2.1 電気二重層によるイオン除去

一対の電極間に電解液を浸し、電極間に電圧を印加すると、分極により電極表面にイオンが吸着され、 電気二重層が形成される。この現象を利用して図2-1に示すように溶液中のイオンを除去することができる。 この手法は CDI (capacitive deionization)と呼ばれ、その原理はよく知られている¹⁻⁴⁾。電極表面へのイオン の吸着が飽和したら、放電することでイオンを脱離させて電極を再生する。また、イオンが吸着した状態は コンデンサの充電状態にあたり、放電のエネルギーを他段の充電(イオン吸着)に利用することで、エネル ギーを回生できる。表 2-1 に海水から淡水を 1m³ 作る場合の所要エネルギーの比較を示す。 溶液からイオ ンを除去する手法は種々あるが、最も所要エネルギーが低いのは RO 膜の理想仕事であり、浸透圧 (2.8MPa)に等しい圧力までの昇圧だけでよく、1m³の淡水を得るのにて0.72kWhのエネルギーで済む。と ころが実際の稼働圧力は 5.5MPa 程度であり、イオンを濃縮水として排出する必要があり、淡水として回収 できる割合(回収率)が40~60%程度である。回収率60%の場合、必要エネルギーは2.5kWhとなるが、 それでも他の方法に比べて圧倒的に必要エネルギーが低いことがわかる。これに対し、電気二重層による イオン除去では約10.0 kWhのエネルギーが必要であり(電圧 E=0~1.2V で稼働、平均電圧を0.6V として 試算)、単純比較では RO 膜の方が優れている。しかし、電気二重層によるイオン除去では電極再生時の エネルギーを繰り返し利用するエネルギー回生によって消費電力を削減でき、80~90%のエネルギー回 生により、2.0~1.0kWh まで必要エネルギーを削減できる。また、構造がシンプルである他、ほぼメンテナ ンスフリーであり、RO 膜に比べてランニングコストの極めて低いシステムの構築が可能である。



図 2-1 電気二重層によるイオン除去

分離プロセス		必要エネルギー [kWh/m ³]	
理想仕	事	0.72*	
RO 膜(回収率 60%)	2.5**	
RO 膜(回収率 40%)	3.5**	
冷凍法		9.3	
溶媒抽出法		25.6	
イオン交換膜 (電気透析)		32.2	
多段フラッシュ		62.8	
CDI	エネルギー回生無し	10.0	
大研究	エネルギー回生率	1.0~2.0	
·T·WIJU	90~80%		

表 2-1 海水淡水化のエネルギー比較

^{*} 逆浸透圧 2.8 MPa で理想仕事を算定, ** 稼働圧力 5.5 MPa として算定

2.2 電極の構成と電極材料

電極は、多孔質かつ高い比表面積を持つ活性炭を主材料とし、これらに電気導電性を向上させるため のカーボンブラック、およびこれらを結合させるためのバインダーとして合成樹脂を用いている。これらの材 料を溶媒に混入し、スラリー状にし、スクリーン印刷によって集電体に塗布し、電極を製作した。電極面積 は 90mm×90mm のものを主に基礎データ収集用に使用したほか、180mm×180mm のものも作製し、積層 システムおよび処理システムの開発・評価に用いた。また、集電体として黒鉛を主原料としたグラファイトホ イルを使用した。図 2-2 に実験用の電気二重層イオン除去セル(CDI セル)の概略図を示す。電極間距離 を1mmとし、電極同士の接触を防ぐためにアクリル製スペーサーおよびセパレーターを挿入して、両端か ら厚さ 20mm のアクリル板で挟む構造となっている。これまでに報告されている CDI 用の活性炭電極の製 造法との比較を表 2-2 に示す。従来、ロールプレスやモールディングによる製造例が報告されておいるが、 本研究で用いたスクリーン印刷法による報告例はない。スクリーン印刷法では他の印刷工法に比較して印 刷膜厚を厚くすることが可能で、ムラが無く、高精度の印刷が行える特長がある。また、大量生産には円筒 版スクリーン印刷を導入することで、簡単に対応することが可能である。

バインダー樹脂は活性炭粒子や導電材粒子を接合するために用いられ、それ自身にイオンを吸着したり する能力は無い。したがって、その含有量はより少ない方が望ましく、親水性か非親水性かによって電極 の性能は著しく異なることが推測される。本研究では製造した電極の機械強度、曲げに対する耐性からバ インダーの必要最小量を定めた。また、親水性については、バインダーに PVdFとPVAを用いた場合につ いて調査を行った。PVdFとPVAをバインダーに用いた電極のSEM写真図 2-3 a)およびb)に、0.5mLの 水滴を各電極の表面に垂らした場合の1秒後の挙動をそれぞれ図 2-3 c)および d)に示す。また、バインダ ー単体の親水性の比較ために、PVdFおよびPVA樹脂単体で成形した表面に0.5mLの水滴を垂らした場 合の1秒後の挙動を、図2-4に示す。



図 2-2 CDI セル概略

表 2-2 活性炭電極製造法の比較					
Electrode	Park et al. (2007) ⁵⁾	Nadakatti et al. (2011) ⁶⁾	This study		
Matariala			ACP:CCB:PVdF		
waterials	AUP:UUD:PTFE	AUP:MUUD.PE	ACP:CCB:PVA		
Composition	84:12:4	70:10:20	75:10:15		
Solvent	isopropyl alcohol	ultrapure water	NMP		
Method	roll press	mold and compression	screen print		
Anode thickness [μ m]		300	$70\sim 550$		
Cathode thickness [μ m]		300	220		

* ACP-activated charcoal powder, CCB-conductive carbon black, MCCB - mesoporous carbon black, PVdF- polyvinylidene difluoride., PBA - polyvinyl alcohol, NMP - N-methyl 2-pyrollidone, PE - polyethylene



図 2-3 a) PVdF 電極の SEM 写真, b) PVA 電極の SEM 写真, c) 液滴滴下 1s 後の接触角度(PVdF), d) 液滴滴下 1s 後の接触角度 (PBA)



図 2-4 PVdF および PVA 樹脂の接触角による親水性比較, a) PVdF, b) PVA

図 2-4 から樹脂単体の場合、PVA の方が液滴を滴下した場合の接触角が小さく、また図 2-3 から電極の 場合、滴下水は瞬時に電極内部に吸収されて、接触角が確認出来ないことが分かる。接触角は水の表面 張力と対象表面との付着力の相対で定まり、接触角が小さい PVA 樹脂の方が親水性に優れていることが 分かる。また、吸水速度が高いということは、それだけ親水性が高いことに他ならず、PVA 電極の場合、高 い親水性が得られていることが類推できる。次節で、PVdF 電極と PVA 電極のイオン除去性能の比較につ いて述べる。

2.3 電極の電気化学特性

電気二重層の形成によって溶液中のイオンが電極近傍に拘束されることは、キャパシタで言う充電状態 に当たる。したがって、その静電容量からどの程度のイオン除去能力があるかを知ることが出来る。一般に 静電容量など、電気化学特性はサイクリックボルタンメトリー(CV)測定によって行われ、電圧変化が一定 (*dV/dt* = 一定)の場合、式(2-1)に示すように電流値が静電容量に比例することを利用して、簡単に静電 容量を知ることが出来る。

$$C = \int i \frac{dt}{dV} \tag{2-1}$$

ここに i は電流, t は時間, V は電圧である。

図 2-5 は PVdF 電極と PVA 電極についての CV 測定の結果であり、Ag-AgCl 標準電極を用い、測定範囲を相対電位±0.6V の範囲で、電圧変化速度を 10mV/s とした場合の結果である。電極の自然電位 (Rest potential, 0 F における電圧) はいずれの場合も 0.2V 程度であることが分かる。この、自然電位と酸素の酸化電位と水素の還元電位の相対的な関係によって、酸化還元反応(電気分解)が起こる限界が決まり、電気二重層として利用できる電圧範囲が制限されることになる。図 2-5 から、いずれの電極の場合でも、得られたボルタモグラムは矩形に近く、電気二重層用電極としては理想的な形状と言える。これは、測定電圧範囲でほぼ一定の静電容量(電流)値を示していることから、電気分解などの化学反応が励起されていないことを示しており、両電極では電気二重層として-0.6V~-0.6V の電圧範囲で、利用可能であることを示している。なお、この詳細については、2.4 電極容量の最適化で詳しく述べる。

また、図 2-5 から PVA 電極の静電容量が PVdF 電極よりも大きいことが分かる。これは親水性に優れる PVA 電極の方が、電極の静電容量が大きく、イオン吸着性能に優れていることが期待される。

次に、充・放電装置によりそのイオン除去特性に及ぼす電極間距離について調査を行った。電解液に濃度 0.025mol/L(導電率 3mS/cm)の塩化ナトリウム水溶液を用い、CDI セル内を電解液で満たした後、充放 電装置によって定電流となるように電圧を印加し、上限 1.2Vまで7分間充電を行い、20分間放置後放電を 行なった。図 2-6 はその一例であり、充放電時の電流および電圧変化の一例を示す。電極間の電圧が上 限の 1.2V 到達するまで 100mA で、到達後は上限電圧を保持するように電流を流し、その後電極間を開放



して電圧変化を観測した後、放電を行っている。活性炭電極では大小さまざまな細孔が存在し、その表面 の静電容量は異なる大きさの内部抵抗を持ち、これらが並列に繋がったものと考えられており⁷⁰、電圧が上 限電圧に到達後も、電流は0にはならない。また、開回路後電圧が低下するのは内部抵抗の高い容量へ 電荷が移動することに起因すると考えられる。IRドロップは電解液のイオン導電抵抗によるもので、イオン 導電率の低い領域ではこの IRドロップに基づく損失が顕著になることが推測される。

図 2-7 は溶液中の NaCl 濃度を 0.004mol/L~0.15 mol/Lの範囲で変化させた場合の IRドロップを測定 した結果であり、100mA 定電流で充電し、充電電圧が 1V に達した後、60s電極間を解放し、その後 100m A 定電流で放電を行っている。また、電極間距離は 1mm とした。IRドロップは電極内の抵抗と溶液間の抵 抗とから成るが、いずれもイオン吸着性能を低下させる要因となる。図から、溶液中のイオン濃度の減少に したがって IRドロップが増加していることがわかる。図 2-7 の結果から得られた IRドロップに基づく抵抗値 $R_{Expt.}$ (式(2-2)より算定)と溶液のイオン導電率から式(2-3)を用いて算定した溶液の抵抗値 $R_{NaClSol'n}$ の比較 を表 2-3 に示す。



図 2-7 溶液濃度が IRドロップに及ぼす影響(電極間距離 1mm)

表 2-3 各 NaCl 濃度の水溶液における電極性能およびIRドロップ

NaCl concentration [mol/L]	Capacitance [F/m²]	Charge [C]	IR Drop [V]	R _{Expt} . [Ω」	R _{NaClSol`n} [Ω]
0.004	388	1	0.308	3.078	3.086
0.010	1080	6	0.129	1.286	1.234
0.030	1378	10	0.042	0.423	0.412
0.150	1668	13	0.013	0.134	0.082
 V					

$$R_{Expt.} = \frac{r}{I}$$

 $R_{\text{NaClSol}^n} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\ell}{A}$

(2-2)

(2-3)

ここに、 σ は溶液の導電率、 ℓ は電極間距離、A は電極の有効面積である。表 2-3 から、 $R_{Expt.}$ $R_{NaClsol*n}$ はほぼ一致しており、IRドロップが溶液の電気抵抗に基づくことがわかる。これより、IRドロップが少なく効率的な洗浄廃液のクローズド化を図るためには、循環溶液のイオン濃度レベルと電極間距離を適切な関係に保つことが重要であることがわかる。なお、NaCl 0.03mol/Lの水溶液は質量濃度で 0.18%、0.15mol/L は 0.54%の食塩水であり、本研究で開発を目指す焼却灰洗浄廃液のクローズド処理システムにおける塩素の濃度範囲は、後述のようにイオン除去側で約 0.7% (濃縮側では 3%程度)であり、NaCl 濃度に換算すると 1.1%であり、この濃度範囲では、電極間距離が 1mm であれば、ほとんど IRドロップの影響を排除できることが分かる。換言すると、本研究で対象とする塩素濃度範囲において、IRドロップの影響を排除するためには、洗浄廃液中に含まれる雑多な不純物を、前処理によって 1mm アンダー程度のフィルタリングが必要である。

2.4 電極容量の最適化

電気二重層を形成し、イオンを除去するために電極間に電圧を印加するが、この際アノード側とカソード 側の電荷量が等しくなるように電圧が分担される⁸⁰。水溶液の場合、カソード電位が-0.42V、アノード電位 が+0.82V(いずれも標準状態における対水素標準電極値, Ag/AgCl標準電極では 0.62V, -0.61V))を超 えるとそれぞれの電極で水素および酸素が発生する。なお、塩素イオン共存下では、アノードで発生した 酸素は Clイオンと反応して次亜塩素酸が生成する。本研究で製作した活性炭電極の自然電位(Rest potential)は 0.33~0.39V(対水素基準電極)であった。そのため、図 2-8 に示すように酸素発生電位まで



図 2-8 活性炭電極の自然電位と酸化還元電位

の余裕が少なく、容量の等しい電極を用いると電極の容量を十分に活かすことができない。そこで、カソードとアノードの電極容量を電極の自然電位から酸素および水素発生までの電圧差の比にすることによって、カソードでの利用可能電位を水素発生電位まで拡大でき、より多くのイオンを吸着することができる。具体的には、アノードとカソードの電極厚さを調整することで、最適化を図ることができる。

図 2-9 (a) はアノードとカソードの電極厚さが 250 µm と 220 µm の場合の充放電時の各電極電位の変化 を示している。Ag/AgCl標準電極電位を 0V として、アノードとカソードがほぼ同じ厚さの場合、充電時の電 位上昇はそれぞれの電極で等しく分担されることが分かる。一方、図 2-9 (b)の場合、アノード厚さ 550µm, カソード厚さ 220µm であり、電極容量の大きいアノードでの電圧上昇がカソードに比べて低いことが分かる。 上述のように、Ag/AgCl標準電極では 0.62V が酸素発生電位だから、(a)の場合は電気分解が発生する。 この場合、注入したエネルギーはイオンの吸着だけでなく、電解にエネルギーが消費されるために、エネ ルギー効率の低下を招く。これに対し、電極厚さを最適化することにより、電解反応が起こらない電圧範囲 を有効に電気二重層形成に利用出できる。表 2-4 にカソードの厚さを 220µm に固定し、アノードの厚さを 70~220µm の間で変化させた場合の、1.2V まで充電時のアノードとカソード電極電位を示す。この結果か ら、電極容量は電極厚さにほぼ比例することが分かった。



図 2-9 充放電時のアノードおよびカソードの電位変化(PVdF バインダー使用電極) (a) δanode/δcathode = 1.1, (b) δanode/δcathode = 2.5, δcathode=220 μm

Anode:Cathode ratio	Anode potential [V]	Cathode potential [V]
0.3:1 (70:220 [µm])	0.94	-0.25
0.7:1 (150:220 [µm])	0.84	-0.29
1.1:1 (250:220 [µm])	0.77	-0.42
1.3:1 (290:220 [µm])	0.73	-0.46
2.5:1 (550:220 [µm])	0.58	-0.62

表 2-4 電極厚さを持つ電極の充電時(1.2V)の電極電位

図 2-10 は、40~330 µm の範囲の厚さを持つ電極のサイクリックボルタモグラフを示しており、(a)が PVdF、 (b)が PVA をバインダーに用いた電極についての結果である。いずれのバインダーを用いた電極でも、電 極厚さが厚いほど、静電容量が大きいことが分かる。また、同じ電極厚さであれば、PVAをバインダーに用 いた電極の方が、静電容量が大きく、電極厚さが変わっても親水性に優れる利点が期待できる。

図 2-11 は、カソードとアノードの厚さの比をほぼ 1:2 に保ち電極厚さを変化させた場合の、電極単位面 積当たりのイオン除去量(イオン吸着量)の測定結果であり、0.011mol/LのNaCl水溶液を電極間に満たし、 一定電流(100mA)で、電圧が 0Vから 1.2Vに達するまで電圧を印加し、その後、液を取り出し、処理前後 のイオン導電率、イオン除去量を算定した、バッチ処理における結果である。PVdF および PVA 電極いず れの場合も、イオン除去量が電極厚にほぼ比例することが分かる。これより、本研究で開発した活性炭電 極は、縦横方向だけでなく厚み方向にも電極有効面積が比例しており、電極の性能を電極容積から予測 できることが分かった。このことは、実用化設計を行う際に有益な知見となる。





図 2-11 電極厚さのイオン除去性能に及ぼす効果

3. 洗浄廃液処理システムの開発

3.1 バッチ処理とフロースルー処理の比較

電気二重層イオン除去槽内でイオンを吸脱着する場合、処理液を処理槽内に留めた状態で吸着お よび脱着を行い、処理後に液を交換する方法と処理液を流しながら処理を行う二つのケースが想定 される。ここでは、前者をバッチ処理、後者をフロースルー処理と呼び、表 3-1 にその長所と短所 の比較を示す。いずれの場合、長所と短所があり、イオンの濃度範囲や処理量を勘案して処理方法 を選定することが求められる。なお、バッチ処理における吸着イオンは電解液が除去された後も電 極表面に留まり、イオン脱着過程で濃縮液中にイオンが放出されることを確認している。

処理方式	長 所	短 所
バッチ処理	 ・槽内の流速はOであり、流速分布に伴う電極利用率の低下がない ・イオンの吸着/脱着に伴う溶液の切替時のイオンの拡散に伴う処理効率の低下がない 	 イオン濃度を一定レベル以下に低減 させる場合,除去イオン量(mol)<処 理イオン能力(mol/m²)×電極厚さの (d)でなければならず,処理濃度範 囲によって電極厚さが制限される イオンの吸着/脱着に伴う溶液の切 替に時間を要し,処理効率の低下を 招く
フロースルー処理	 ・処理イオン濃度の範囲に起因する電 極間距離の制約がない ・イオンの吸着/脱着に伴う溶液の切替 時間が不要であり、これに伴う処理効 率の低下がない 	 ・流速分布がある場合,滞留部分での 電極の利用率が低下する ・イオンの吸着/脱着に伴う溶液の切 替時にイオンの拡散に伴う処理効率 の低下を招く

表 3-1	バッチ処理	とフ	ロースル	~処理の	比較
-------	-------	----	------	------	----

本研究では、主灰の洗浄を対象とし、水溶性塩素の約8割を洗浄除去する場合、主灰の塩素含有率が 1.5%、洗浄水の質量比率を主灰の4倍とすると、バッチシステムで構築する場合、洗浄後Cl濃度0.9%の 処理水を、0.5%まで低減させる必要がある。表3-1に示すようにバッチ処理の場合、1回の処理でイオン除 去を達成するためには、電極の除去対象となるイオン吸着能力R[mol/m²]と電極厚さf[m]の積が、除去す べきイオンの物質量Q[mol]によりも大きくなければならない。

$Q \leq Rt$

(3-1)

焼却灰の洗浄液は夾雑物が含まれるため、実用上の観点から、1mm 程度の電極間距離が必要であり、した がってバッチ処理の場合、電極距離を1mmとするためには0.1 mol/m²程度のClイオン除去能力が求めら れる。一方、図 2-11 からバッチ処理で得られている電極のClイオン除去能力は、0.04 mol/m²程度(電極 厚さ340 μ m)であり、この場合電極間距離が0.4mmとなり、必要な電極距離1mmを確保することが困難で ある。もちろん、電極厚さを増加させることによって、0.1 mol/m²程度のClイオン除去能力を得ることは可能 であるが、この場合、電極厚さが900 μ mと想定され、電極間距離と電極厚さがほぼ同じ程度になり、バッチ 処理における処理液と濃縮液の溶液交換の際に、多孔質である電極内に溶液が残留することにより、溶液 の交換効率が低下することが懸念される。

そこで、本研究のイオン濃度の範囲を勘案して、フロースルーとバッチの併用処理による塩素除去システムを新たに検討した。フロースルー処理における流速分布の問題については、電極間距離を1mmとすることで、ほぼ問題にならないレベルまでその影響を排除できると考えられるが、イオンの吸着/脱着に伴う溶液の切替時のイオンの拡散による処理効率の低下については避けられない。そのため、フロースルー処理でイオン除去を行い、電極が飽和した段階で通液を止め、バッチ処理でイオン脱着を行い、廃液を反応槽から排出することで、溶液の切替時のイオンの拡散が起こらないようにできる。

図 3-2 にバッチ処理、フロースルー処理の概略を示す。また、実験時のイオン導電率および Cl イオン濃 度測定位置も併せて示す。バッチ処理では処理対象の未処理液を電極間に満たし、通液を行わない状 態で電圧を印可してイオンを吸着させ(図 3-2 (a))、イオン吸着が飽和した後、液を取り出し、処理後のイ オン導電率、イオン濃度を測定した。濃縮過程では、未処理液を新たに電極間に満たし、イオン脱着を行 い、濃縮液を取り出し濃縮処理後のイオン導電率、イオン濃度を測定した(図 3-1 (b))。一方、フロースル 一処理では処理対象液を流しながら電圧を印可し、イオンの吸着を行い(図 3-1 (c))、イオン濃縮過程で は通液経路を濃縮側に切り替えて通液しながら脱着を行う(図 3-1 (d))。バッチとフロースルー併用処理で は、フロースルー処理でイオン除去を行い(図 3-1 (c))、電極が飽和した段階で通液を止め、バッチ処理 でイオン脱着を行い、濃縮液を処理系から排除する(図 3-1 (b))。

電極面積 180 mm× 180 mm、電極間距離 1.5 mm、処理槽内部液量 100 mL、処理液総量 300 mL、送液量 20 mL/min の条件で、電解液に焼却主灰 C-3(表 4-4 参照)を用いてフロースルー処理を行った場合の電圧・電流変化と塩素イオン濃度の変化を、それぞれ図 3-2 および図 3-3 に示す。また、イオン処理量および電極単位面積当たりのイオン吸脱着量の測定結果を表 3-2 に示す。前出の図 2-11 に示した結果は、バッチ処理における結果で、厚さ 340 µ m PVA 電極を用いた場合、0.037mol/m²の電極性能を得られたが、フロースルー処理では 0.093 mol/m²のイオン吸着性を得ることができた。これは、バッチ処理ではイオンの吸着とともにイオン濃度が低下し、処理液のイオン導電率が低下し、IRドロップに起因する電気二重層を形成するポテンシャルが低下するのに比べ、フロースルー処理ではイオン導電率低下が少なく、IRドロップが小さくなったためと考えられる。また、イオン脱着過程では、電極単位面積あたり 0.065 mol/m²のCI イオンが脱着した。吸着量と脱着量は同じでなければならないが、これは、イオンが脱着した濃縮液が電極に含浸した状態で廃液操作では排出されないことに起因しており、見かけのイオン脱着量が少なくなったものと考えられる。また、本研究では基礎データの収集を目的としているため、イオン吸着体積(=電



(a)フロースルー処理イオン除去過程 (b)フロースルー処理イオン濃縮過程 図 3-1 バッチおよびフロースルーにおける処理過程およびイオン濃度測定



		10 1			入 加日里		
イオン吸着				イオン	/ 脱離		
処理前 [g/L]	処理後 [g/L]	変化量 [g/L]	吸着量 [mol/m ²]	処理前 [g/L]	処理後 [g/L]	変化量 [g/L]	脱着量 [mol/m ²]
1.12	0.78	0.34	0.093	0.78	1.34	0.56	0.065

表 3-2 フロースルー処理のイオン吸・脱着量

極面積×電極間距離)が48.6mL に対し、濃縮廃液体積(デッドボリュームを含む処理槽体積)が100mL と相対的にイオン吸着体積に比べデッドボリュームが大きいことも影響していると考えられる。実用上は、デ ッドボリュームをより小さくできるので、この影響は少なくなると考えられる。

当初、バッチ処理によるシステムの構築を想定しており、この場合、上述のように電極面積あたり0.1 mol/m²程度のClイオン除去能力が求められたが、フロースルー処理で0.093 mol/m²の電極性能を得ることができ、ほぼ目標を達成できたが、フロースルー処理では式(3-1)で示される制約がないことから、特段の意味はない。ただ、バッチ処理よりもフロースルーとバッチの併用処理が効率よくイオンを吸着除去でき、実用化には有効であることが分かった。さらに、バッチ処理ではNaCl水溶液を用いていたが、実際の焼却 灰洗浄廃液で十分な塩素除去能力を得られたことは、実用化に向けて高い適用性を有していると言える。また、図 3-5 から分かるように Cl イオン濃度は最初の 10min で急速に低減していおり、その後長い時間を かけても Cl イオンの低減はわずかであるので、例えば、10min でイオン吸着除去を行い、2 min で脱着を 行う、12 min のサイクルで繰り返し回数を多くすることで、システムとしての処理量を多くすることが可能とな る。実用化に当たっては、システムの濃度範囲や共存イオンの濃度等を考慮してサイクルの周期を設定す ることが有効である。

本手法では濃縮された塩素イオンはバッチ処理で系外に排出されるが、この濃縮液のリサイクルを図る 場合、塩素イオンの濃度が問題になる場合がある。本研究では濃縮液の電気分解によって次亜塩素酸を 生成し、下水放流水の滅菌剤の利用を選択肢の一つとしており、効率良く電気分解を行うためには溶液 中の塩素濃度が一定以上であることが必要である。この点については、3.4 塩素濃縮液のリサイクルで述 べる。

3.2 積層構造化

電極1枚当たりのイオン吸着能力は限られているため、電極を積層して、容積当たりの処理量・処理速度 を飛躍的に向上させ、求められる所定の速度でイオンの吸脱着を行うことができる。本研究では積層構造 の最適化や電極の接続法など、積層のための基礎データの収集を行った。

図 3-4 にユニポーラ型積層およびバイポーラ型積層の概要を示す。バイポーラ型積層では、積層端の電極にだけに電圧印加を行うだけで良く、全ての電極に配線が必要なユニポーラ型積層に比べて、シンプルな構造とすることができ、ユニットの小型化にも貢献できる。また、各電極間の電圧を1.2Vとすると、n段の積層時には、印可電圧は1.2nV、電流値は単段の場合と同じであるから、電流の増大に伴うジュール損を低減できる。これに対し、ユニポーラ型積層の場合には、電圧は1.2Vで、電流値がn倍になるので、ジュール損の増大が避けられない。一方、バイポーラ型積層では、例えば n=6、隣接電極間電圧が1.2Vの場合、図 3-5 に示す様に電位が分布するので、処理液の出入り口近傍の溶液には、最大7.2Vの電圧が印加され、電解が起きる可能性が高くなる。これを防止するには同じく図 3-5 に示すように、高電圧が作用する部分の距離を長くすることが有効である。

図 3-6 および図 3-7 にユニポーラ型積層およびバイポーラ型積層におけるイオン吸脱着時の伝達と電流 変化を、図 3-8 にそのときのイオン導電率の変化を示す。測定試料は焼却主灰C-3の洗浄液で、0~20 minがイオン吸着(充電)、20 min以降正極と負極をショートさせ、イオン脱着(放電)を行った場合の結果 である。図から、バイポーラ積層の場合、電圧印加時および回路をショートさせた後、急速に電流が減少し ており、イオンの吸脱着が速やかに進行することが分かる。この結果から、バイポーラ型接続がコンパクト化 だけでなく、イオン吸着性能にも優れており、実用化にはバイポーラ型接続が有効であることが分かった。





図 3-5 バイポーラ積層における電位の分布および電解の防止





図 3-7 ユニポーラおよびバイポーラ型積層における Cl イオン除去性能

3.3 エネルギー回生

図3-8 は充電された(イオンを吸着した)Cell1と未充電(イオン吸着のない)Cell 2 を結線した場合の各セルの電圧変化を示しており、両者の電圧が等しくなるまで、Cell 1の蓄電エネルギーがCell 2のイオン吸着のエネルギーとして利用されることがわかる。これはおよそ、1/2のエネルギーが回生されることを示しており、この特性を利用してエネルギー回生率を高めた例を図3-9 に示す。Line 1~4 が電源供給側(放電側)であり、Line 5~8 が受電側である。はじめ放電側、受電側共に並列に結線されており、放電の進行に伴って放電側の結線を並列から段階的に直列にスイッチングすることで、放電側電力の約80%を回生できる。なお、放電側を並列から直列に結線を変化させるのは、急激な充放電を避けるためであり、はじめから直列に結線した場合も充放電が完了した時点での平衡電圧は変わらないので理論的なエネルギー回生率は変わらない。図3-10はSSRを用いた4つのセルの接続を直列から並列あるいはその逆の配列を実現する回路構成を示しており、各セルの処理水および濃縮水の出入口に電磁弁を設けることにより、液の送出も含めて電圧印加をコンピュータによって制御できるので、エネルギー回生における複雑な複数ユニット間の配線制御を行うことが可能となる。





図 3-10 SSR を用いたセルの並列・直列切替回路

3.4 塩素濃縮液のリサイクル

塩素イオン濃縮液は電気分解を経て次亜塩素酸を生成して下水の滅菌等に利用できるほか、凝縮固化 により工業塩や融雪剤として再利用が可能である。都市ごみ焼却施設から排出される焼却主灰について、 水洗浄による塩素の除去に関する調査を行った結果、塩素は主に Na および K との化合物として存在し ており、水洗浄によりこれらの水溶解性塩類は水洗液に移行する⁹⁰。したがって、濃縮液はこれらの塩が濃 縮されたものであり、電気分解によって次亜塩素酸ナトリウムおよび次亜塩素酸カリウムを生成できる。単 一成分ではないので、工業原料としての利用は難しいが、下水汚泥処理に利用されている次亜塩素酸ナ トリウムの代替として再利用出来ると考えられている¹⁰⁰。生成次亜塩素酸濃度が 3,000mg/L 程度までは電 解水塩濃度が 3%程度以上であれば、電流効率の濃度による差はあまりないことが報告されており(図 3-14 参照)、本システムでは塩素除去廃液の塩素濃度について検討を行った。

後述の 5.1 節で 74t/日の処理能力をもつ湿式灰冷却式ストーカ炉の焼却主灰に CDIを用いた灰の水洗 浄脱塩システムの適用を詳細に検討しているが、ここではその洗浄廃液の塩素濃度を試算する。同システ ムでは 1000mol/日の塩素を処理するが、この場合 12min 周期で吸脱着を行うとして 120cycle/日だから、1 サイクル当たりの処理量は 8.3molとなる。また、電極のイオン吸着性能を 0.065 mol/m²/cycle(表 3-2 参照) とすると必要電極面積は、8.3mol/cycle÷0.065mol/m²/cycle= 128m²となる。電極間距離を 1mm とすると、 1 サイクルの濃縮液の体積は 128m²×1×10⁻³=0.128 m³となる。この時の塩素濃度変化は 8.3mol であり、 濃縮水での塩素濃度増加は 8.3mol×35.5g/mol÷128L+0.007=2.2g/L、処理水の濃度が 0.7%であること から(図 5-4 参照)、0.022+0.007=0.029=2.9%となり、ほぼ 3%の塩素濃度を得ることができる。



図 3-14 次亜塩素酸生成時の電流効率¹⁰⁾

4 焼却灰の水洗脱塩

4.1分析方法および実験手順

イオン濃度測定 洗浄液中の塩素濃度は塩化物イオン濃度計および硝酸銀滴定法を用いて測定した。塩素イオン濃度の測定は図 4-1 に示す塩化物イオン濃度計を用いて行った。濃度計の仕様を表 4-1 に示す。イオン電極を用いるイオン測定の方法として、検量線法と標準添加法がある。本研究では濃度の 異なる標準液について濃度計出力(mV)と濃度の関係を示す検量線(図 4-2)をあらかじめ作成して、イオ ン濃度を定量した。なお, pHが3~11の範囲以外では測定誤差を生むため、必要に応じて許容範囲内に pH が入るように中和処理を行った。また、検量線の校正は市販の特級塩化カリウムを用いて、4 点校正で 行った。



図 4-1 塩化物イオン濃度測定器



図 4-2 検量線

形式		F-74
測定方法		イオン電極法
	測定範囲 (表示範囲)	0.00 μ g/L \sim 999g/L(mol/L)
イオン	表示分解能	有効数字3桁
	計器再現性	$\pm 0.5\%$ F.S. ± 1 digit
	検量線法校正点数	5
	測定範囲 (表示範囲)	$\pm 1999.9 \mathrm{mV}$
mV(ORP)	表示分解能	0.1mV
	計器再現性	$\pm 0.1 \mathrm{mV} \pm 1 \mathrm{digit}$
使用周囲温度		$0\sim 45^{\circ}\mathrm{C}$
電源		AC アダプタ(100~240V 50/60Hz)
消費電力		9.8VA
	本体質量	約 700g

表 4-1 測定器の仕様



図 4-3 自動ビュレット

硝酸銀滴定法では、JIS K 0102 工場排水試験方法を参考に塩素の定量を行った。まず初めに, 40mmol/L 硝酸銀溶液を用意し、その溶液のファクターf を算出する。方法は、塩化ナトリウムをあらかじめ 600℃で約1時間加熱し、デシケーター中で放冷し、NaCl 100%に対してその 0.486g をとり、少量の水に溶 かし、全量フラスコ 200ml に移し入れ,水を標線まで加える。この 20ml を PTFE ビーカーにとり,水を加え て液量を約 50ml とし,これにデキストリン溶液 5ml とウラニン溶液(2g/L)1,2 滴を加えて混ぜ,静かにかき 混ぜながら図 4-3 に示す自動ビュレットを用いて 40mmol/L 硝酸銀溶液で滴定する。黄緑の蛍光が消失し て実験試料全体がわずかに赤くなったときが終点となる。(4-1)式によって 40mmol/L 硝酸銀溶液のファク ターfを算定した。

(4-1)

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.0023377}$$

a:塩化ナトリウムの量(g)

b:塩化ナトリウムの純度(%)

x:滴定に要した 40mmo1/L 硝酸銀溶液(m1)

0.0023377:40mmo1/L 硝酸銀溶液 1ml の塩化ナトリウム相当量(g)

次に、実験試料を約 50ml (Cl⁻20mg/L 以上を含む場合は、Cl⁻20mg/L になるように適量とり,精製水を 加えて 50ml とする)を PTFE ビーカーに取る。試料が酸性の場合には炭酸ナトリウム溶液(50g/L)で、アル カリ性の場合は硝酸 (1+65)を用いて pH を約 7 に調整し、デキストリン溶液 5ml およびウラニン溶液 (2g/L) 1,2 滴を加えて混ぜる。その後、静かに攪拌しながら自動ビュレットを用いて 40mmol/L 硝酸銀溶液で滴 定する。黄緑の蛍光が消失して実験試料全体がわずかに赤くなったときが終点で、以下の式によって試料 中の塩化物イオン濃度を算出した。滴定前の写真を図 4-4 に、滴定後(終点)の写真を図 4-5 に、滴定後 (過剰)の写真を図 4-6 に示す。

$$C = a \times f \times \frac{1000}{V} \times 1.418$$

- C:塩化物イオン(Cl⁻mg/L)
- A:滴定に要した 40mmol/L 硝酸銀溶液(ml)
- F:40mmol/L 硝酸銀溶液のファクター
- V:試料(ml)
- 1.418:40mmol/L 硝酸銀溶液 1mlの塩化物イオン相当量(mg)



図 4-4 滴定前

図 4-5 滴定後(終点)

図 4-6 滴定後(過剰)

(4-2)

ICP 発光分光分析法 ICP 発光分光分析法(ICP-AES; Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) とは、誘導電場にアルゴンガスを導入して誘導結合プラズマ(ICP)を発生させ、この中に霧状にした試料溶液を送りこんだ際、試料中の原子が励起されて原子スペクトルを発光する原理を利用し、発光した原子スペクトル線を回折格子型分光器あるいは半導体受動素子で分離し計測するものであり、多元素同時分析が可能である。本研究で使用した ICP-AES を図 4-7 に示し、分析手順を図 4-8 に示す.



⊠ 4-7 ICP-AES



ICP-AES ではスペクトル線の発光強度を基に定量を行うが、その定量方法としては、濃度既知の標準試料の発光強度で作成した検量線を用いて定量する検量線法が一般的であり、本研究でも主にこの検量線法を用いて定量分析を行った。検量線は標準試薬を濃硝酸 HNO₃と精製水を 1:500 で混合した溶液で希釈し、作成した。濃硝酸 HNO₃ と精製水の混合液で測定試料を希釈し、様々な倍率で測定を行い、測定試料の元素濃度を明らかにした。

また、本研究では、炭酸ガス吹き込みによるカルシウム除去実験において、カルシウムイオンの定量には 標準添加法を用いた。標準添加法は未知試料に標準物質を既知量添加し、無添加試料と添加試料の信 号強度によって検量線を作成し、検量線のX切片から未知試料の濃度を求める方法である(図 4-9)。ICP 発光分析法では、元々の信号がかなり高いレベルのバックグラウンドの上にスペクトル線が乗るため、バッ クグラウンド補正を正確に行うことが標準添加法を行うために重要である。またイオン化し易い元素が共存 する場合、イオン化することで目的元素の感度が低下してしまうが、よりイオン化しやすい物質を加えること で先にそれらがイオン化し、平衡が偏り、目的元素のイオン化を阻害することができる。このように、ある物 質が他の物質に影響することをマトリックス効果と言い、未知の試料の中に既知の試料を数種類加えて妨 害の影響を一定にすることができれば、試料マトリックス濃度が高い場合でも定量が可能となる。標準添加 法は標準試薬を濃硝酸HNO3と精製水を1:100で混合した溶液で希釈し、作成した。濃硝酸HNO3と精製 水の混合液で測定試料を希釈し、幾つかの倍率で測定を行い、測定試料のCa元素濃度を明らかにし た。



図 4-9 標準添加法

灰中の塩素濃度測定フリーデル氏塩(3CaO・Al₂O₃・CaCl₂・10H₂O)は未水和のアルミン酸三石灰 (C₃A・3CaO・Al₂O₃)と反応し,固定化された塩化物であり、焼却灰中にフリーデル氏塩として存在する塩 素は非水溶性で、水洗浄では除去できないと言われている。そこで、本研究ではこのような水洗浄では除 去できない非水溶性塩素を硝酸 HNO₃(強酸)により強制的に溶出させ、イオン電極を用いて焼却灰に含 まれる全塩化物濃度を測定した。残留塩素の測定方法に関しては JIS(日本工業規格)の JIS A 1154, JIS R 5202 を参考とした。

図 4-10 に灰中の水溶性塩素と非水溶性塩素の塩素存在形態の測定手順を示す。焼却主灰に関して は粒度によるばらつきの影響を避けるために、主灰を粉砕し、強酸の溶液に溶けやすくする前処理を行な った。飛灰に関しては粒度による影響がなかったため、前処理は行なわなかった。焼却灰:精製水=1:10 の 重量比で水洗を行い、ろ過後ろ液の塩素イオン濃度測定を行った。この時、測定された塩素を水溶性塩 素とした。また、洗浄後ろ紙に残留した焼却灰を回収・乾燥させ、PTFE ビーカーに入れ、濃硝酸 HNO₃と 精製水を 1:1 の割合で混合した溶液を加え、時計皿で蓋をして図 4-11 に示すホットプレートにて温度 130℃で1時間程度加熱し、12時間以上放冷後、精製水を加え、攪拌し、定量用ろ紙5種Bで自然ろ過 を行った。ろ過した溶液は水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を用いて中和し、精製水で 250mL に定容し、支 持塩として 0.1mol/L の硝酸カリウム(10g/L KNO₃)を添加し、塩化物イオン電極を用いて塩素イオン濃度 を測定した。この時、測定した塩素を非水溶性塩素とした。

また、全塩素は水と硝酸によって溶出する塩素とし、水溶性塩素と非水溶性塩素との和から求めた。



図 4-10 塩素形態の測定方法



図 4-11 ホットプレート

ホットプレート酸分解法 焼却灰中に含まれる重金属をホットプレート酸分解法により溶出させ,含 有する重金属を全て溶液化した後に ICP-AES により元素分析を行った。試料 0.25g を正確に量りとり、 PTFE ビーカーに入れ、フッ化水素酸 HF5mL、王水(濃硝酸 HNO₃:濃塩酸 HCl=1:3)5mL、過塩素酸 HClO₄を 1mL 加え、時計皿で蓋をしてホットプレートにて温度 250℃で 1 時間程度加熱し、飴状になって いない場合は、濃硝酸 HNO₃をさらに加えた。次に、完全に重金属を溶出させるために王水を添加し、ホッ トプレートにて温度 100℃で 1 時間程度加温溶解させ、12 時間以上静置後、シラップ状になった試料を定 量用ろ紙 5 種 C で自然ろ過を行い、250mL のメスフラスコで定容後、ICP-AES で分析を行った。図 4-12 に酸処理方法のフロー図を示す。



図 4-12 酸処理方法

以下に用いた溶剤の特徴を示す。

硝酸 HNO₃ は強い酸化剤であり、酸化を伴う溶解に用いる。不動態を形成する Al, Cr, Ti, Ga, In, Th, Nb, Ta 以外のほとんどの金属は溶解する。硝酸イオンの錯形成力は極めて弱く、Sn, W, Sb のような金属 は加水分解し、水和酸化物として沈殿する。通常の合金は HNO₃ に溶解できる。すでに酸化された高級酸 化物は HNO₃に溶けにくい。HNO₃と HF の混酸は, Hf, Nb, Ta, Zr, Sb, Sn, Wをたやすく溶解し、Nb, Ta, Ti, Zr の炭化物や窒化物、Zr の炭化物を溶解できる。

HNO₃は有機物を分解するのに効果的であるが,完全分解は難しいので他の酸と組み合わせて用いられる. 硝酸塩はすべて可溶性であるから,水溶液を調製するとき利点がある.

過塩素酸 HClO₄ は酸化還元に関係なく試料を溶解できる。熱濃酸は極めて強力な酸化剤である。他の 無機酸では処理できない種々の合金鉄やステンレス鋼を溶解できる。HClO₄ はステンレス鋼に対する最良 の溶媒であり、Cr および V をそれぞれ 6 価および 5 価にまで酸化する。P は損失せずに酸化され、S と硫 化物は硫酸塩にまで酸化される。シリカは不溶残留物となり、Sb, Sn は不溶性酸化物となる。Nb, Ta, Zr お よび白金族金属は溶解できない。W やクロム鉄鉱は HClO₄ と H₃PO₄ の混酸で加熱すれば溶解できる。 HClO₄ の使用には、爆発の危険に十分注意する。適切な別法がない場合は、常に他の酸と組み合わせて 使用する。容易に酸化できる物質は、HClO₄ を加える前にまず HNO₃ などの酸で酸化する。また、HClO₄ 分解において部分的に乾燥し、過熱されると爆発の危険があるため、沸点の高い H₂SO₄を加える。

フッ化水素酸 HF はケイ酸塩鉱物や岩石の分解に極めて有効である。Si は SiF₄として揮発する。分解が 完了した後、過剰の HF は H₂SO₄あるいは HClO₄を加えて蒸発駆出する。残留する微量の HF は H₃BO₃ を加えて過熱するとBF₃として駆出できる。Nb, Ta, Zr およびそれらの酸化物は HF に溶解する。乾燥した 試料は, あらかじめ水でうるましてから HF を加える。

王水は HNO₃+HCl(1:3)からなり、きわめて反応性の強い酸化生成物の Cl₂と NOCl を含む混酸であり、 使用のつど調製した。Pt や Au をはじめ多くの金属、合金および HNO₃にほとんど溶けない硫化物などは 速やかに溶解するが、酸化性試薬なので高級酸化物は溶解できない。

経済産業省のホームページに、セメント原料としての受入基準(案)が記載されており、表 4-2 に転載する。 都市ごみ焼却処理による焼却主灰を、セメント原料製造の代替原料として受け入れる場合の基準が示され ており、最大長さが30mmを超える溶塊状物及び異物を含まないことや固結した焼却灰についてはセメント 原料として受け入れない旨が示されている。

分析項目	受入基準	単位	分析方法
含水率	<30.0	Wet wt%	105℃の加熱による減量
強熱減量	<15.0	Dry wt%	750℃1 時間の加熱による減量
SiO_2	特に定めず	Dry wt%	
A1203	特に定めず	Dry wt%	
Fe203	特に定めず	Dry wt%	
Ca0	特に定めず	Dry wt%	
MgO	<3.5	Dry wt%	
Na20	<5.0	Dry wt%	蛍光 X 線による検量線法
K20	<2.0	Dry wt%	または湿式化学分析法による
TiO2	<2.0	Dry wt%	
MnO2	特に定めず	Dry wt%	
C1	<0.1	Dry wt%	
S03	<3.0	Dry wt%	
P205	<5.0	Dry wt%	
Pb	<1000	Dry wtppm	
Cu	<1300	Dry wtppm	
Zn	<1700	Dry wtppm	労业 v 須にたて検 昌 須 汁
Cd	<20	Dry wtppm	田儿 A 脉による (次里脉伝 またけ 混式 化 学分析 注に トス
Cr+6	検出されないこと	Dry wtppm	みには当たたしすろううなである
T-Cr	<170	Dry wtppm	
T-Hg	<1	Dry wtppm	

表 4-2 分析項目及び受入基準

凝集沈澱法 焼却灰を水洗浄すると焼却灰中の Pb,Cu,Zn,Cd,Cr,Hg などの重金属成分が洗浄液に移行するため、洗浄液に含まれる重金属成分の分離除去が必要となる。そこで、凝集剤を用いた焼却灰洗浄廃液の重金属除去を行い、その効果を評価した。実験に使用したマグネチックスターラを図 4-13 に、pH 調整に使用した pH 電極の仕様を表 4-3 に示す。

ジャーテスターを用いた凝集沈殿の方法を確立させるために、最初に水道水を用いて塩化第二鉄の添加量とフロックが生成しやすいpH範囲やフロックの大きさ、沈降速度等の様子を観察する基礎的な実験を行った。水道水を用いた凝集沈殿の方法を洗浄廃液にも適応し凝集沈殿を行い、重金属の除去効果を確認した。実験のフローを図 4-14 に示す。



表 4-3	pH 電極仕様

_	
形式	S114
使用温度範囲	0∼100°C
pH範囲	$0 \sim 14$
液格部	セラミック
内部液	KC1

図 4-13 マグネチックスターラ



図 4-14 実験フロー

凝集沈殿処理の原理は、混和槽、凝集槽により、除去対象を不溶化、凝集させ、フロック形成を行なって 沈殿分離に必要な粒子径まで成長させ、沈殿槽にて上澄み水と分離するところにある。重金属を不溶化さ せる凝集方法として、下記の3種の方法が広く活用されている。

(i)アルカリ凝集沈殿法

(ii)硫化反応+鉄塩凝集法

(ⅲ)重金属補集剤による方法

本研究では、(i)アルカリ凝集沈殿法を用いた。この方法はアルカリを添加し、重金属を水酸化物として 不溶化する古くから知られている方法であり、式(4-4)の溶解度積を利用して溶解する金属イオン濃度を 推定することができる。

$$K_{SO} = [Me^{2+}][OH^{-}]^{2}(2価の場合)$$
 (4-4)

ここに、K_{so}はその金属の水酸化物溶解度積である。



図 4-16 重金属除去率と鉄塩添加量の例 11)

鉛や亜鉛などの両性金属では酸およびアルカリと反応し溶解することから、不溶化には pH 値による溶解 度の変化に注意する必要がある。図 4-15 は都市ごみ焼却場から排出される排水に係る重金属について pH 値に対する溶解度濃度を図示したものである。それぞれ最適な不溶化のための pH 範囲が異なってい るのがわかる。この点を改善するために無機系の凝集剤(塩化第二鉄など)の添加による吸着除去(共沈) が行なわれる。塩化第二鉄は図中に見るように広範な pH 範囲で不溶化するために安定した効果が狙える。 図 4-16 は第二鉄の添加量を増加させることにより、鉛などを例として、除去率が改善されていることを示し ている。 本研究ではガラスレンズ研磨排水に含まれる鉛排水の処理を参考にして実験を実施した。実験には凝集 剤として塩化第二鉄を使用し、焼却灰洗浄廃液の上澄み原液に対して、塩化第二鉄の添加前に pH2 以 下に調整する場合と、pH7 に調整する2 つのパターンについて行い、各々の実験で塩化第二鉄添加後の pH 調整による凝集効果の違いについて検討した。

上澄み原液をpH2以下に調整する場合の実験手順

- 1. 重量比 1:4 で洗浄した後,上澄み液を 200ml(200ml ビーカー)×5 を用意する
- 2. 各ビーカーに 500ppm になるように塩化第二鉄を添加する
- 3. HCl(1+1)によって pHを2以下になるように調整し、マグネチックスターラで10分間攪拌(鉄イオンが溶 解し、水酸化鉄が析出していない状態)ここまで処理した液をHCl添加(pH2以下)とする
- 4. pHを 6,7,8,10 になるように 10%カセイソーダ水溶液で調整し,10 分間攪拌する
- 5. 1:4 の上澄み原液と, 上記の HCl 添加(pH2 以下)と pH 調整した溶液 (pH6,7,8,10), これらをろ過し た後, ICP-AES により, 重金属濃度の測定を行なう

上澄み原液をpH7 に調整する場合の実験手順

- 1. 重量比 1:4 で洗浄した後,上澄み液を 200ml(200ml ビーカー)×4 を用意する
- 2. HCl(1+1)によって pHを7 になるように調整し、マグネチックスターラで 10 分間攪拌
- 3. 各ビーカーに 500ppm になるように塩化第二鉄を添加し, 10 分間攪拌
- 4. pHを 6,7,8,10 になるように 10%カセイソーダ水溶液で調整し,10 分間攪拌する
- 5. 1:4 の上澄み原液と, 上記の pH 調整した溶液 (pH6,7,8,10), これらをろ過した後, ICP-AES より, 重金 属濃度の測定を行なう

試料 本実験に用いた試料は、地方自治体で稼働中のストーカ焼却炉および溶融炉から採取した焼却 主灰、焼却飛灰および溶融飛灰であり、表 4-4 に各試料を採取した施設の炉形式、規模を示す。なお、同 じ施設から複数回に渡り採取した試料については、採取毎に識別番号を用いて区別している。

		Sample	して	拔扒扣措	正 冷却去去
	焼却主灰	焼却飛灰/溶融飛灰	形式	他议况快	灰雨却万式
☆記♪	出口灰 A			$400 \pm /day$	
旭政 A	ピット灰 A			400t/uay	油斗
齿型 D	出口灰 B			600±/day	位此天
他议 D	ピット灰 B			000t/uay	
	焼却主灰 C-1	焼却飛灰 C			
施設 C	焼却主灰 C−2	溶融飛灰C	ストーカ	700t/day	半湿式
	焼却主灰 C−3				
施設 D	焼却主灰 D			600t/day	
施設 E		焼却飛灰 E		400t/day	
施設 F		焼却飛灰 F		400t/day	
施設 G		焼却飛灰 G		400t/day	

表 4-4 試料名および焼却炉形式,施設規模(焼却灰)

4.2水洗浄による脱塩効果

焼却主灰における塩素含有率を表 4-5 に、灰質量に対する洗浄水の質量比の洗浄効率(焼却主灰 C-3) を図 4-15、表 4-6 に示す。また焼却飛灰における塩素含有率を表 4-7 に、灰質量に対する洗浄水の質量 比の洗浄効率(焼却飛灰 C)を図 4-16、表 4-8 に示す。ただし、粒度による塩素量のばらつきをできる限り 取り除くため粉砕工程を前処理として施した乾灰を使用した。水溶性塩素除去率 Rr計算値は洗浄水の質 量比x、および洗浄後の灰の含水率 aの関数として式(4-4)で与えられる。図 4-15、図 4-16 の計算値は、 洗浄後の含水率を実測結果に基づいて焼却主灰では 30%、焼却飛灰では 35%として算定した。

$$Rr = \left(1 - \left(\frac{1}{x}\right)\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)\right) \times 100[\%]$$

(4-5)

Sample	塩素形態	塩素含有率 [%]	割合 [%]
	全塩素	0.97	-
出口灰 A	水溶性塩素	0.60	61.9
	非水溶性塩素	0.37	38.1
	全塩素	1.16	-
ピット灰 A	水溶性塩素	0.63	54.9
	非水溶性塩素	0.52	45.1
	全塩素	0.81	-
出口灰 B	水溶性塩素	0.59	72.8
	非水溶性塩素	0.22	27.2
	全塩素	8.16	-
ピット灰 B	水溶性塩素	7.69	94.3
	非水溶性塩素	0.47	5.7
	全塩素	1.07	-
焼却主灰 C−2	水溶性塩素	1.00	93.4
	非水溶性塩素	0.07	6.6
	全塩素	1.09	-
燒却主灰 C−3	水溶性塩素	0.88	80.4
	非水溶性塩素	0.21	19.6

表 4-5 焼却主灰の塩素含有率



図 4-15 洗浄水の質量比に対する塩素分離割合(焼却主灰 C-3)

舌畳い	塩素除去	玉率 [%]
里里儿	計算値	実験値
1:2	79	78
1:4	89	89
1:6	93	92
1:8	95	92
1:10	96	96

表 4-6 洗浄水の質量比に対する塩素分離割合(焼却主灰 C-3)

焼却主灰において、全塩素含有率は約 1%程度であったが、一般的に言われている塩素含有率 1.5%に 比べて低い結果となった。ピット灰 B の塩素含有率が高いのは、施設 B のピットでは焼却主灰と焼却飛灰 を同じピットに貯めており、一部の焼却飛灰が混入していたためだと考えられる。また、焼却主灰の全塩素 のうち約 6~9 割が水溶性の塩素であった。図 4-15 から、計算値と実験値が一致していることがわかる。洗 浄廃液の再生処理クローズド化を行う場合、処理液量の増加は処理コストの増加に繋がることから、焼却 主灰 C-3 に関しては重量比 1:2~1:4 付近が最適値であると考えられる。本研究では、今後の検討におい て、焼却主灰に対する洗浄液の質量比は 1:4 とした。

Sample	塩素形態	塩素含有率 %	割合 %					
	全塩素	29.6	_					
焼却飛灰 C	水溶性塩素	29.5	99.6					
	非水溶性塩素	0.1	0.4					

表 4-7 焼却飛灰の塩素含有率



図 4-16 洗浄水の質量比に対する塩素分離割合(焼却飛灰 C)

毛昌山	塩素除去率 [%]			
里里儿	計算値	実験値		
1:2	83	84		
1:4	91	89		
1:6	94	92		
1:8	96	93		

表 4-8 洗浄水の質量比に対する塩素分離割合(焼却飛灰 C)

一方、焼却飛灰について見ると、全塩素含有量は 29.6%であった。また、焼却飛灰 C の全塩素のうち 99.6%が水溶性の塩素であった。また、焼却飛灰 C の不溶性塩素(フリーデル氏塩)量は全塩素に対して 0.4%であった。このことから、焼却飛灰に含まれる塩素のほとんどが水溶性塩素であり、水洗浄で有効に 塩素を除去できると考えられる。また、図 4-16 から洗浄水の重量比を変化させても水溶性塩素の除去率 に大きな影響はなく、重量比が小さくても 90%近くの塩素を除去できることから重量比を下げても十分塩素 を除去できると考えられる。しかし、重量比 1:2 洗浄では水分の多くが飛灰に吸い取られ、攪拌しづらく、ま た、液固分離が非常に困難であったことから重量比 1:4 付近で洗浄するのが妥当であると考えられる。

水洗浄による焼却主灰および焼却飛灰の塩素除去では、洗浄水の質量比を下げても水溶性塩素除去 率はあまり変化しないことがわかった。洗浄廃液の再生処理クローズド化を行う場合、処理液量の増加は 処理コストの増加に繋がることから、水洗浄における焼却灰に対する洗浄水の割合は塩素含有率に合わ せて調整することが合理的であると考えられる。

4.3 水洗液の性状調査

焼却主灰および焼却飛灰を質量比 1:4 の水で洗浄した場合の洗浄液中のイオン濃度を ICP-AES および塩素イオン電極を用いて測定を行った。なお試料 A-1, B-1, C-3 については硝酸銀滴定法によっても塩素イオンの定量を行った。また、一定量を乾燥させ、DS(溶解性物質)量を測定し、さらに pH 電極を用いて pH 測定を行った。硝酸銀滴定法のファクター測定結果を表 4-9 に、焼却主灰の水洗液化学組成分析結果を表 4-10 に示す。

硝酸銀滴定法ではファクターは 0.970~1.030 の範囲で安定していることが要件であり、表 4-9 から測定 したファクターがこの範囲に入っていることが確認できる。また、硝酸銀滴定法は分析者によって多少測定 結果に違いがあると言われており、本研究では測定は一人が担当した。塩素イオン濃度計では共存する ナトリウム,カリウム,カルシウムおよび重金属からの干渉を受けるため、滴定法によるクロスチェックを目的 に行った結果であり、図 4-17 に感度比較を示す。図からほぼリニアな関係が得られており、以後簡便に測 定が可能な塩素イオン濃度計を用いて Cl イオン濃度を測定した。



表 4-9 ファクター測定結果

Sample	A-1	B-1	С-3		
f-1	0.991	0.986			
f-2	0.986	0.981			
f-3	0.986	0.981			
平均	0.988	0.9	983		

							単位	: mg/L
	Sample	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	К	Mg
÷F	A-1	—	1900	ND	1.4	0.04	850	_
	B-1	-	1300	ND	0.12	0.69	530	—
	C-1	0.13	200	0.01	0.12	0.07	90	0.022
土灰	C-2	0.03	70	0.01	0.16	0.35	140	0.004
	С-3	-	20	ND	0.31	0.06	190	-
	D-1	0.03	150	0.02	0.09	0.89	60	0.116

表 4-10 主灰水洗液化学組成

								単位:	mg/L
	Sample	Na	Pb	Sr	Zn	рН	C1 (電極)	C1 (硝酸銀)	DS
	A-1	4800	ND	—	0.20	12.2	11000	9400	21200
÷Ē	B-1	1300	ND	_	0.10	12.3	6760	5000	12800
	C-1	90	0.5	0.44	—	10.3	1790	—	3380
土灰	С-2	790	0.2	0.22	0.04	11.8	1350	-	3650
	С-3	580	ND	0.03	ND	11.8	1200	1100	3540
	D-1	60	0.6	0.31	0.08	10.1	1080		3810

焼却主灰の洗浄液(試料 C-1,C-2,C-3,D-1))については Na, K, Ca が多く含まれており、アルカリ金属 およびアルカリ土類金属の溶解性塩類が水洗液に移行していることが確認できた。また、Na, K, Ca のイオ ン濃度と Cl のイオン濃度から計算すると DS(溶解性物質)量にほぼ一致することから、これらの金属の多く が塩化物として存在していることが類推されるほか、水洗によってこれらの塩化物が水洗液に移行している ことが確認できる。なお、いずれの場合も pH が高くなっており、アルカリ塩である Na, K, Ca などの酸化物 も焼却灰中に含有され、これらが水洗液に移行したものと考えられる。また、試料 A-1 および B-1 について は、灰と共に搬出される水分のみを補給する湿式灰冷却水槽の冷却液であり、これらの塩化物が濃縮され ていることが分かる。

重金属に関してはCu, Pbの含有量が若干多く、Ba, Cd, Cr, Znはほとんど含まれていないと考えられる。 Pbについては下水放流基準を上回る場合もあり、水洗脱塩クローズドシステムにおいては、凝集沈殿度等 の処理を必要に応じて付加する必要があるが、焼却主灰のみを洗浄対象とする場合には、基本的に重金 属処理は不要と考えられる。例えば、脱塩洗浄廃水の一部をピット廃水と共に炉内噴射水として消費する ことにより、濃縮する重金属類を最終的に飛灰に移行させ、洗浄灰の重金属濃度を継続的に一定レベル 以下に保つことが可能である。

表 4-11 に焼却飛灰の水洗液化学組成分析結果を示す。いずれの焼却飛灰についても、塩素濃度は 焼却主灰に比べて一桁程高くなっており、焼却炉排ガス処理過程で石灰の吹き込みで塩素が固定化され ていることがわかる。これは、Ca の割合が高くなっていることからもわかる。また、溶融飛灰は、Na, K, Ca が同様に高くなっているのが確認できる。特に、K と Na は他の焼却飛灰と比しても際立っている。一般に 都市ごみの焼却処理における焼却主灰への移行率は9%、飛灰への移行率は2%程度であり、塩素濃度 が一桁高くても発生量が少ないため、焼却飛灰を処理対象とする場合、水洗脱塩クローズドシステムで求 められるCl除去能力は、ほぼ焼却主灰の場合と同程度となる。また、焼却主灰と焼却飛灰を処理対象とす る場合は、その処理能力は2倍程度必要となる。

重金属に関しては、焼却主灰とは異なり、Pb, Cu, Zn等の重金属成分濃度が高く、焼却飛灰にはより多くの重金属が付着していることがわかる。したがって、焼却飛灰を処理対象とする場合、これらの重金属成分の分離除去が必要となる。その詳細については、4.4 凝集沈殿による重金属除去において述べる。

							- 甲12-3	: mg/L
	Sample	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	K	Mg
	焼却飛灰 E	3.7	10000	0.1	1.0	0.5	10100	0.1
	焼却飛灰 C	3.3	8700	0.2	1.6	0.3	13500	1.4
飛灰	焼却飛灰 F	3.2	14100	0.1	1.3	0.6	8800	0.2
	焼却飛灰 G	1.0	4200	0.1	2.4	0.3	11800	2.1
	溶融飛灰 C	2.3	4800	0.1	0.8	1.1	33700	0.1
							単位:	: mg/L
	Sample	Na	Pb	Sr	Zn	рН	C1	DS
	焼却飛灰 E	7400	2.1	13.2	1.9	11.8	44000	78600
	焼却飛灰 C	9900	1.0	7.8	0.2	7.3	62200	91200
飛灰		1000		00 C	0 0	11 7	57400	104400
	焼却飛火 F	4900	-	29.0	3.2	11. (01400	104400
		4900 7400	6.2	29.6 7.5	0.1	7.6	43700	54000

表 4-11 飛灰水洗液化学組成

꼬신 / 나

4.4 凝集沈殿による重金属除去

乾燥した焼却灰中に含まれる重金属をホットプレート酸分解法により溶出させ、含有する重金属を全て溶液化した後にICP-AESにより元素分析を行なった。表4-12に重金属含有率を示す。表4-12より、焼却主 灰および焼却飛灰に含まれる重金属では Pb, Zn が多く含まれていることがわかる。また、試料によって重 金属の含有率が異なっており、焼却施設による差の他に、各試料で採取時期が異なることに起因している と考えられる。

焼却灰に含まれる重金属成分が水洗浄により洗浄液に移行するため、これら重金属成分を凝集剤である 塩化第二鉄による凝集沈殿除去を試みた。洗浄液には時間と共に沈降する固形物成分も含まれているの で、上澄み液を処理対象とし、凝集剤である塩化第二鉄を添加する前に試料をpH2以下に調整する場合 とpH7に調整する場合の2通りについて実験を行った。条件1のpH2以下に調整した場合の、塩化第二 鉄の添加によるpH変化も含めて実験結果を表 4-13,図4-18に示す。

	表 4-12 重金属含有率							
		Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	
主灰	燒却主灰 C-2	0.001	0.02	0.5	0.24	0.05	0.3	
	焼却飛灰 C	0.02	0.03	0.07	0.05	0.2	1.5	
	焼却飛灰 E	0.01	0.01	0.09	0.04	0.2	1.5	
飛灰	焼却飛灰 F	0.01	0.03	0.1	0.07	0.2	1	
	焼却飛灰 G	0.01	0.02	0.04	0.04	0.1	0.7	
	溶融飛灰 C	0.03	0.01	0.1	0.01	0.4	2.5	

表 4-13 重金属除去効果(pH2以下に調整した場合)

単位:mg/L

試 料	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
上澄み液	0.04	0.31	0.13	0.04	0	0.10	0.07
HC1 添加(pH2 以下)	0.13	0.97	6.5	-	2.3	3.3	14.0
pH6	0.09	0.16	0.32	0.12	1.5	0.45	4.5
pH7	0.06	0.15	0.24	0.11	0.81	0.42	0.15
pH8	0.05	0.15	0.22	0.08	0.22	0.39	0.09
pH10	0.05	0.13	0.19	0.06	0	0.31	0.08



図 4-18 pHの違いによる重金属除去効果(pH2以下に調整)

上澄み液に比べて、HCIでpH2以下に調整したものでは、重金属成分濃度が高くなっているのがわかる。 これは、pHを下げたことで浮遊物質(SS)に含まれる重金属が溶解したため、上澄み液そのものより濃度が 高くなったものと考えられる。Table 3.2-15 に示すように、塩化第二鉄を添加することでpH は増加していく が、pH6 で Cr が十分減少しているのが確認できる。また、図 4-18 から、pH7 で Zn、pH8 で Mn 濃度が減 少し、pH8 以上では溶液中の重金属の濃度が十分低くなっているのが確認できる。このことから、pH がこ の付近で比較的良好な凝集沈殿ができると考えられる。また、Cr、Zn、Mn などの重金属が不溶化する pH 範囲が重金属の種類により異なることがわかった。

次に実験条件2のpH7に調整した場合の実験結果を表4-14,図4-19に示す。実験条件2においてもCrを効率良く除去できることが確認できた。また、ZnとMnについては同様にpHの値により濃度が大きく変化しているのが確認できる。pH2以下に調整する場合とpH7に調整する場合,処理後の重金属濃度に顕著な差は認められなかった。したがって、塩化第二鉄を添加する前に処理液をpH2以下するメリットは確認されず、逆に、浮遊物質に重金属が含まれる場合はpH2以下にすることで、再溶解を促進することになるため、添加前のpH調整は7で十分であることが分かった。焼却飛灰の洗浄廃液の塩化第二鉄による重金属凝集沈殿処理ではCrをはじめほとんどの元素を除去できたが、Pbに関しては下水放流排水基準(一般的的に0.1mg/L)を満たすことができなかった。ただ、凝集剤の種類を変更するなどして、洗浄廃液に含まれるPb濃度を排水基準まで落とすことは既存技術で十分対応可能であり、焼却飛灰の洗浄脱塩システムの実用化の障害とはならない。

	表 4-14 重金属除去効果(pH7 に調整) 単位:mg									
試 料	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn			
上澄み液	0.02	0.31	0.15	0.03	0	0.14	0.06			
pH 6	0.05	0.12	0.22	0.05	0.65	0.34	0.89			
рН 7	0.03	0.12	0.16	0.04	0.31	0.30	0.08			
pH 8	0.03	0.12	0.16	0.04	0.04	0.28	0.07			
pH10	0.03	0.11	0.14	0.03	0	0.26	0.06			



図 4-19 重金属除去効果 (pH7 に調整した場合)

4.5 炭酸ガス吹き込みによるカルシウムの沈殿除去

処理前

焼却灰洗浄液にはカルシウムイオンが含まれ、特に飛灰の洗浄廃液にはカルシウムイオンだけでなくカ ルシウム化合物が存在する。CDI 処理においてこれらが電極表面に析出することで、電極の劣化や処理 性能の低下を招く可能性がある。図 4-20 は試料 A-1(表 4-10 参照、ストーカ炉、湿式灰冷却装置の灰冷 却水)の CDI 処理による電極の状態を示しており、充放電サイクル前後の写真である。試料 A-1 の Ca イ オン濃度は 1900mg/L であり、飛灰洗浄液よりは低いものの、主灰洗浄液よりかなり高濃度である。図から、 処理後の負極電極表面が白っぽくなっており、堆積物があることが類推された。図 4-21 は電極表面の EDAX 分析結果で、負極の堆積物が Ca であることが確認された。ただ、図 4-21 に示す状態でも、イオン 除去性能の低下は認められなかったが、サイクルを重ねることでスケールが成長し、電極の劣化や性能の 低下劣化に繋がるので、その対策として、炭酸ガスの吹き込みによる洗浄液中の Ca の沈殿除去について 検討した。



充放電後(正極) 図 4-20 活性炭電極表面の変化





図 4-21 電極表面の EDAX (エネルギー分散型 X 線分光法)分析結果

水溶液中でカルシウムが水酸化カルシウムとして存在している場合,二酸化炭素を吹き込むと、反応 (4-6)のにより炭酸カルシウムの沈殿が生成し、水溶液は白濁する。さらに過剰の二酸化炭素を吹込むと炭 酸水素カルシウムとなり,白色沈殿が溶解する(4-7)。また、二酸化炭素と水が反応することで炭酸分子に 変化するが(4-8)、炭酸分子はそのままでは安定な形を維持することができないため、炭酸分子は水素イ オンと炭酸水素イオンに分解した状態で存在することになる(4-9)。よって、二酸化炭素の吹込みによる pH は弱酸性領域に変化する。

$$\operatorname{Ca}(\operatorname{OH})_2 + \operatorname{CO}_2 \Longrightarrow \operatorname{CaCO}_3 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
 (4-6)

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \Longrightarrow Ca(HCO_3)_2 \tag{4-7}$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$
 (4-8)

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$
 (4-9)

実験に使用した炭酸ガス希釈システム全体図を図 4-22 に示す。実験に用いた試料は、C-3 とした。これ らの試料を定量用ろ紙 5B でろ過し,各試料を 50mL メスシリンダーに取り、炭酸ガスの吹き込み時間を変 えて実験を行った。なお、気泡と溶液の界面をより大きくするため、細かい泡を発生させる目的で、多孔質 体のボールフィルターを先端に取り付けて CO₂を吹き込んだ。炭酸ガス吹込みの様子を図 4-23 に示す。 実験後、定量用ろ紙 5B を用いてろ過を行った。炭酸ガス吹込み後の実験写真を図 4-24、ろ過後に乾燥 させた白色沈殿物を図 4-25 に示す。白色沈殿物(試料 A-1)については EDAX 分析を行った。その後, ICP 発光分光分析で標準添加法を適用しカルシウムイオンの定量を行った。



図 4-22 炭酸ガス希釈システム全体図



図 4-23 メスシリンダー内の試料への炭酸ガス吹込みの様子



図 4-24 炭酸ガス吹き込み後 実験写真



図 4-25 白色沈殿物

試料 C-3 の洗浄液を用いて、炭酸ガスの吹込みによるカルシウム沈殿除去について実験を実施した。吹込みは 5%炭酸ガスと 10%炭酸ガス(いずれも N2 バランス)を用いて行った。表 4-15 に炭酸ガスの吹込み条件、表 4-16 に吹き込み時間と吹き込み量の関係を示す。図 4-26 に炭酸ガス吹き込み量に対するカルシウム除去率の変化、図 4-27 に炭酸ガス吹き込み量に対する pH の変化を示す。

	5%炭酸>	ガス	10%炭酸ガス						
種類	流量[m1/min]	割合[%]	流量[m1/min]	割合[%]					
混合ガス	130	—	130	-					
炭酸ガス	6.5	5	13	10					
窒素ガス	123.5	95	117	90					

表 4-15 炭酸ガスの吹き込み条件

	5%炭酸ガス	10%炭酸ガス			
時間[s]	炭酸ガス吹き込み量[m1]	時間[s]	炭酸ガス吹き込み量[m1]		
0	0	0	0		
30	3	30	7		
60	7	60	13		
90	10	90	20		
120	14	120	26		
150	17	130	28		
210	24	150	33		
360	41	180	39		
		300	65		

表 4-16 吹き込み時間と吹込み量の関係



図 4-26 炭酸ガス吹き込み量に対するカルシウム除去率



図 4-27 炭酸ガス吹き込み量に対する pH

図 4-26 より 10%炭酸ガスの場合、吹き込み量 20ml で除去率は 72%であった。CO₂濃度が 5%と 10%の いずれの場合も、カルシウム除去率が吹き込み直後に急激に上昇している。この時、当量比ではそれぞれ 5 および 10 程度であり、この時点で、反応(4-7)の反応がすでに起こっている可能性があり、当量比 5 以下 の少量の炭酸ガス吹き込み量での挙動を精査する必要があるものの、CO₂の吹き込みにより、Ca を効率 的に沈殿除去できることが分かった。また、炭酸ガスの濃度によって違いがみられるが、これは炭酸ガスの 供給が反応を律速しているのではなく、気液接触界面の面積が反応(4-6)の律速段階であることを示唆し ている。そのため、マイクロバブルのような更に細かいバブルで接触面積を増やすことで除去率が改善で きるものと考えられる。なお、吹き込む炭酸ガスの濃度を 5%と 10%としたのは、同程度の CO₂濃度を有す る燃焼排ガスの吹き込みを想定して選定したためである。

炭酸ガスを吹き込むことで除去できるカルシウムは水酸化物として存在している水酸化カルシウムである。 そのため、今回 C-3 の試料で除去できた約7割が水酸化カルシウムであり、塩化カルシウムなど水酸化カ ルシウム以外の形態で存在する Ca は除去できない可能性が懸念される。ただ、この点については、CDI でClイオンを除去する過程で、塩化カルシウムは水酸化カルシウムに推移すると推定され、CDIシステムと 並列させて処理することで、効率良く Ca を除去できると類推される。また、水酸化ナトリウムなどを添加し pHを上げたうえで、炭酸ガスを吹き込むことも有効な手段であると考えられる。

次に、EDAX(エネルギー分散型 X 線分光法)を用いて元素分析を行った。分析を行った試料は上記と は別に白色沈殿量が最大と思われる時に炭酸ガスの吹き込みを終了したものである。炭酸ガス吹き込み 前 DS の EDAX 分析結果を図 4-27 に、炭酸ガス吹き込み後 DS (白色沈殿除去後)の EDAX 分析結果を 図 4-28 に、白色沈殿物の EDAX 分析結果を図 4-29 に示す。





図 4-27 と図 4-28 の炭酸ガス吹き込み前と吹き込み後の DS を比較すると Ca が低下しているが、未 除去のカルシウムイオンも一部存在していると考えられる。図 4-29 の白色沈殿物の分析結果から Ca, C, O の割合が高いことから炭酸カルシウムとして析出していると考えられる。

5. クローズド脱塩洗浄システム

焼却灰のセメント原料化の更なる促進を目的に、焼却灰の水洗による脱塩およびその洗浄廃液の電気 二重層による塩素イオン除去を骨子としたクローズド処理システムの適用について検討を行った。また、水 洗処理を行い、セメント原料化の対象として焼却主灰のみ、および焼却主灰と飛灰とする二つのケースに ついて検討を行った。なお、焼却主灰と飛灰を対象とする場合は、飛灰のみを対象とする場合も含めて検 討を行った。

5.1 焼却主灰を対象とする場合

ストーカ式廃棄物焼却施設では焼却炉内で焼却されて残った灰は灰搬出装置へと導かれる。灰搬出装置は湿式、半湿式、乾式があり、灰溶融炉を併設している場合は乾式が多く採用されるが、それ以外の場合は湿式、半湿式が採用され、近年はそのコンパクト性と灰中の含水率を低く保つことが可能なことから、 半湿式(灰押し出し式)が多く採用されている。本研究では過去に多くの採用事例があった湿式灰搬出装置の構造に着目し、傾斜部に洗浄水を噴射することにより積極的な洗浄効果が得られると考え、湿式灰搬 出装置を採用したストーカ式焼却炉を前提に検討を行った。

湿式灰冷却方式では図 5-1に示すように、ストーカの間および末端から排出される灼熱した灰を含む焼 却灰を安全かつ連続的に排出するために、スクレーパコンベヤのトラフ(とい)に水を張り、焼却灰を水没さ せて消火・冷却するシステムである。この冷却水槽は脱塩洗浄槽を兼ねることが可能であり、本システムの 適用例として取り上げた。なお、検討した廃棄物処理施設の諸元を表 5-1に示す。



図 5-1 一般的湿式灰冷却システム

表	5-1	檢討対象廃棄物処理施設諸元
1	. • •	

焼却炉形式	ストーカ式
排ガス冷却方式	水噴射式
焼却能力	37 t/日×2 炉(74 t/日)
灰搬出方式	湿式



図 5-2 湿式灰冷却水槽の塩素濃度変化



図 5-3 平衡状態における物質収支

湿式灰冷却システムでは、一般に焼却灰とともに搬出される水分を補給するだけで、水槽のレベルが一定に保たれている。したがって、灰に含まれる塩素や重金属成分は濃縮され、やがて平衡に達すると水槽内に入る塩素や重金属の質量と、灰に含まれて出て行く質量がバランスする。図5-2は表5-1に示す諸元の焼却炉について、水槽内の塩素濃度変化をシミュレートした結果で、焼却灰中の水溶性 Cl 濃度が 1% および1.5%、水槽出口の含水率が30%、水槽の容積を10m³とした場合の計算結果である。図から、時間が経過するにつれて水槽内の塩素濃度は平衡状態になることがわかる。平衡状態における水槽内の塩素濃度は灰の塩素含有率に比例することが分かる。また、このときのマテリアルバランスを図 5-3 に示す。同図からも明らかなように、平衡状態では灰に含まれる塩素の濃度は水槽に入る前と後では変わらない。なお、このことは重金属成分についても同様であるが、水槽内で重金属成分が沈降する場合は、この限りではない。

図 5-4 は水槽内から一定量を電気二重層イオン除去システムに送り込み、冷却水から一定量の塩素を 除去する場合の水槽内の塩素濃度の変化を示しており、灰の水溶性塩素含有量を 1%、塩素除去量を 36kg/day(1000mol/日)とした場合の結果である。これにより、平衡濃度は塩素除去を行わない場合に比 べてほぼ 1/3 に低下することが分かる。図 5-5 は平衡時の物質収支を示しており、洗浄後搬出される灰に は水溶性塩素が 0.2%含まれる。非水溶性塩素の濃度を 0.4%とすると、全塩素 0.6%となる。また、洗浄槽 での塩素濃度は 0.7%程度となる。



図 5-4 塩素除去を行った場合の冷却水槽の塩素濃度変化



図 5-3 塩素除去時の物質収支

上述の74t/日の焼却施設へCDIシステムを適用した場合のマテリアルバランスの詳細を図5-4に示す。 焼却炉より排出された主灰は湿式灰搬出装置に落下し、当該装置の保有水にて冷却される。そこで水分 を含有し約 30~40%の含水率となった焼却主灰は直接またはコンベヤを経由して灰ピットへ導かれる。こ の湿式灰搬出装置内の冷却水を抜き出しスクリーンにて SS を除去した後、電気二重槽式塩類除去装置 へ導き、所定量の塩類を除去した後、湿式灰搬出装置傾斜部へ洗浄水として戻すフローとする。焼却主 灰は焼却炉1炉あたり 37t/日の廃棄物を焼却した場合、2.5t/日(Dry)であり、焼却主灰洗浄水量はラボ 実験の結果、4倍量程度が適切であったため、洗浄水は 10t/日とした。2.5t/日(Dry)の灰が湿式灰搬出 装置で水分を含有し含水率 30%として排出されるときの含水量は 1.1t/日となる。従って、その 1.1t/日分 の補給が必要であり、洗浄水量 10t/日のうち 1.1t/日分を補給水、残り 8.9t/日分を電気二重槽式塩類除 去装置へ循環させる水量とした。また、塩素イオン濃縮液は、下水の滅菌用の次亜塩素の原料として利用 する予定で、その詳細については 3.4 節で検討を行った。

焼却主灰中の水溶性塩素含有量が1%であるとき、湿式灰搬出装置冷却水中塩素濃度を0.7%に保つことで洗浄した焼却主灰中の塩素含有率が0.2%となることから、日量約1000mol/日の塩素を除去可能な 電気二重槽式塩類除去装置を設ける計画とした。

次に導入費用および用役費用について試算した。結果を表 5-2 に示す。

衣 3-2 导八貫用わよい用仗貫用の試鼻								
	費用	備考						
導入費	20,000 千円	機器、配管、据付工事一式						
用役費	140千円/年	電力、薬品						

表 5-2 導入費用および用役費用の試算

注)メンテナンスおよび人件費は焼却施設と兼用するものとして除いた。

本洗浄、塩素除去技術により焼却灰中塩素濃度を低減し、セメント原料としての焼却主灰引き取り費用を 仮に25,000円/トンから15,000円/トンとできた場合、年間20,160千円程度の処理費用削減となり、ほぼ1 年で導入および用役費を回収可能であることがわかった。

5.2 焼却主灰および飛灰を対象とする場合

上述の74t/日の施設から排出される焼却主灰と飛灰の両方を洗浄脱塩処理の対象とする場合について 検討する。主灰については湿式灰冷却槽を使って水洗脱塩を兼ねるが、飛灰については新たに洗浄槽を 付加することとし、主灰と飛灰は個別に洗浄する。薬剤を含んだ飛灰発生量はこの場合1.8t/日であり、飛 灰中の塩素量を10%とすると、1 塩素量は1.8t/d×10%=180kg/日となる。主灰に比べて飛灰の塩素濃 度は1桁高いことから水洗装置内の塩素濃度を1.1%とし、水洗飛灰の含水率を50%とすると、飛灰ととも に搬出される塩素量は1.8t/0.5×0.5×0.011=0.02t=20kgとなる。したがって、飛灰洗浄槽から除去すべき 塩素量は180-20=160kg/日、160/35.5×1000=4507mol/日(188mol/h)となる。また、洗浄後の主灰と飛灰 は同じセメント工場へ搬出することとすると、主灰と飛灰の塩素含有率は同程度であることが経済的に望ま しく、湿式灰冷却槽の塩素濃度を飛灰の場合と同じ1.1%とすると、湿式灰冷却槽での塩素除去量は 26kg/日、26/35.5×1000=732mol/日(30.5mol/h)となる。図5-5 にマテリアルバランスの詳細を示す。なお、 飛灰の洗浄廃液については、洗浄槽の設置の他に凝縮沈殿処理などによる重金属処理が必要となる。ま た、導入費用および用役費用については、塩素除去量に比例するとして概算すると、それぞれ100,000千 円および700千円程度と推定される。以上は、水噴射式廃棄物焼却施設での検討であるが、ボイラー式 廃棄物焼却施設への適用も可能であり、その場合は電気二重槽式塩類除去装置からの廃液を減温塔へ 噴射する、もしくは既存排水処理設備で合流処理して下水道放流する計画とする。



図 5-4 廃棄物焼却処理施設(水噴射炉,37t/日×2炉)焼却主灰洗浄への適用例



図 5-5 廃棄物焼却処理施設(水噴射炉,37t/日×2炉)焼却主灰および飛灰洗浄への適用例

```
160/35.5×1000=4507mo1/日(188mo1/h)
```

6. 焼却灰のセメント原料化の現状と展望

6.1 はじめに

本章では、本研究開発成果の利活用者である、地方自治体(大阪、福岡県、福岡市、横浜市、東京都23 区、愛知県、名古屋市、三重県、三重県企業庁、滋賀県、鹿児島県、広島県、山口県、島根県、松江市、 出雲市)およびセメント大手4社を行脚し、廃棄物のセメント原料化の現状とその展望について実地調査を 行った。また、本研究開発は、応用範囲が広く、焼却灰洗浄水の脱塩・リサイクルという用途以外にも、クー リングタワー循環水の保全、製塩業、硬水軟水化、海水淡水化等諸分野での応用が期待できるので、新 たな用途開発や技術開発の次のステージを見据えて、水 ing㈱やレックインダストリー、ダイヤソルト㈱を往 訪した。ただ、それには新たなアライアンスを構築する必要があり、その詳細の報告は別の機会に譲り、本 章ではあくまで、本論である焼却灰洗浄水の脱塩・リサイクルという用途に限り、報告する。

6.2 セメント原料化への広がり

言うまでもなく、本研究はセメント原料化に資する焼却灰の前処理洗浄としての水洗水の脱塩・リサイクル 装置をイオン吸着・除去/イオン付加という電気化学的手法で構成しようとするものであり、その性能に付い ては、上述のとおりである。一方、本技術の実用化に向けて、セメント会社や地方自治体からどのような形 や程度で必要とされ、またそれが経済的にセメント原料化プロセスの手法として定着するにはどのような隘 路が懸念されるのだろうか、現実に展開されている「セメント原料化」の実態を小生の往訪記録や環境省発 表の「平成24年度一般廃棄物実態調査」(以下「調査」という)をベースに明らかにして、今後活発化が予 想される「セメント原料化」の一助としたい。「調査」では、平成24年度の一般廃棄物の実態の全国集計を 次のように報じている。

総排出量:	45,	219,	625トン
焼却総量:	35,	407,	496トン
焼却残渣量:	4,	554,	869トン(本研究による独自試算)
焼却残渣埋立量:	З,	456,	573トン
セメント原料化量:		276,	128トン

セメント原料化のサイズは焼却残渣量:4,554,869トンの6%であり焼却残渣量から焼却残渣埋立量を 差し引いた焼却残渣資源化量1,098,296トンの約25%である。圧倒的に埋め立て処分されており、同 じ焼却残渣資源化の中では溶融スラグ等にも及ばない状況である。この数字的実態は今後変化するにし ても出発点としてよく記憶に留めて置く必要がある。セメント原料化は埋め立て処分と他の焼却灰資源化と いう代替的手段を凌駕して、数字的に優位にたてるものなのだろうか。今後の展望こそが問題である。 本調研究では、上記の数字を都道府県別にブレークダウンした一覧表を3月27日に発表されたばかりの 平成24年度版「調査」をベースに作成した。

都道府	自治	自治 施設	一般廃棄	(株却号(+)	焼却施設の種類			灰溶 焼却残渣	セメント原	焼刧残渣最	
県名	体数	数	物総排出 量(t))光勾1里(1)	焼却	ガス可 溶融	炭化 その他	融設備	量(t)	料化量 (t)	終処分量(t)
北海道	179	70	2,012,588	1,226,252	64	5	1	8	145,883	1,550	131,212
青森	40	17	539,977	435,515	15	2	0	3	58,024	3,979	45,647
岩手	33	20	455,074	364,638	16	4	0	1	54,090	0	43,385
宮城	35	19	865,357	704,553	18	1	0	1	99,625	0	96,345
秋田	25	16	395,654	327,848	14	2	0	3	45,967	0	27,619
山形	35	9	386,775	313,763	9	0	0	2	36,208	0	34,274
福島	59	26	790,574	656,809	25	0	1	3	70,949	0	68,877
茨城	44	33	1,094,671	844,931	32	1	0	4	113,839	0	85,907
栃木	26	18	706,129	552,444	16	2	0	5	58,461	0	53,571
群馬	26	24	785,528	649,858	23	0	1	2	84,985	2,873	78,913
埼玉	63	55	2,424,962	1,902,281	52	3	0	5	224,934	62,389	92,776
千葉	54	52	2,189,258	1,709,031	47	4	1	7	215,169	19,755	137,964
東京	63	52	4,581,633	3,582,552	51	1	0	23	399,085	72,992	269,750
神奈川	33	37	3,056,604	2,308,054	36	1	0	2	289,379	1,545	254,396
新潟	30	38	903,998	678,717	33	3	2	3	74,940	3,046	62,664
富山	15	7	408,872	312,493	7	0	0	1	31,780	0	27,757
石川	19	11	422,349	304,049	10	1	0	1	38,373	404	34,979
福井	17	11	289,940	236,335	9	2	0	0	26,120	0	23,914
山梨	27	11	314,192	254,473	10	1	0	3	28,766	0	24,899
長野	77	27	681,315	495,436	26	1	0	1	54,912	1,396	46,949
岐阜	42	30	702,404	545,535	21	9	0	9	59,622	243	39,191
静岡	35	42	1,318,353	1,053,533	37	5	0	5	116,783	9,327	64,908
愛知	54	44	2,578,918	2,027,063	36	7	1	11	277,596	1,211	192,015
三重	29	27	659,502	425,746	27	2	0	0	57,017	10,857	10,422
滋賀	19	14	454,032	353,675	12	2	0	3	40,533	0	37,282
京都	26	22	889,215	734,523	22	0	0	0	103,087	0	101,759
大阪	43	47	3,406,284	2,999,172	44	3	9	3	478,714	0	458,723
兵庫	41	48	2,031,443	1,654,773	45	3	0	2	232,457	1,553	211,352
奈良	39	26	470,054	388,027	25	1	0	2	56,405	400	55,241
和歌山	30	21	381,019	312,301	21	0	0	1	43,605	425	38,881
鳥取	19	14	217,879	155,142	13	0	1	1	17,902	0	14,920
島根	19	12	245,755	178,057	10	2	0	3	20,942	582	10,321
岡山	27	29	674,221	571,495	28	0	1	0	112,029	9,167	25,318
広島	23	32	941,541	631,647	31	0	1	2	79,421	6,444	70,297
山口	19	14	550,495	424,850	13	1	0	1	78,225	25,325	28,185

表 7-1 自治体別全国セメント原料化の実態

都道府	自法	施設	一般廃棄	(本+1) 三(4)	焼却	施設の	種類	灰溶 塘却残渣	セメント原	椿却建漆晶	
県名	体数	数	物総排出 量(t)	'疣却'重(t)	焼却	ガス可 溶融	炭化 その他	融設備	量(t)	料化量 (t)	終処分量(t)
徳島	24	20	277,243	219,612	18	2	0	2	25,859	0	22,494
香川	17	8	329,914	258,734	6	1	1	1	33,099	794	25,795
愛媛	20	26	483,104	376,624	26	0	0	2	37,902	620	31,125
高知	34	11	262,736	213,434	9	2	0	0	25,941	8,130	7,407
福岡	60	28	1,845,634	1,457,044	20	8	0	3	213,374	11,632	156,479
佐賀	20	13	272,874	230,502	12	1	0	3	26,386	716	14,145
長崎	21	29	493,013	407,748	23	4	2	6	43,770	724	30,167
熊本	45	21	565,102	429,350	19	2	0	3	51,003	1,623	48,394
大分	18	14	416,670	334,937	12	1	1	0	46,037	11,990	21,875
宮崎	26	11	412,855	312,936	11	0	0	0	33,532	1,975	30,086
鹿児島	43	39	586,394	463,775	36	3	0	6	54,191	1,164	46,323
沖縄	41	26	447,521	387,229	22	2	2	6	37,948	1,297	21,670
集計	1,734	1,221	45,219,625	35,407,496	1,112	95	25	153	4,554,869	276,128	3,456,573
全体			45,219,625								3,456,573

表 7-1 自治体別全国セメント原料化の実態(つづき)

表 7-1 から以下の点が注目される。

- ① セメント原料化が活発な都道府県は埼玉県、三重県、高知県、山口県、大分県であるが、これらの地域には、それぞれ、太平洋セメント㈱熊谷工場(埼玉県)、太平洋セメント㈱藤原工場(三重県)、住友大阪セメント㈱高知工場(高知県)、宇部興産㈱宇部工場他(山口県)、太平洋セメント㈱大分工場(大分県)などセメント会社のセメント工場が立地している。焼却灰の物理的重量からして、近傍にセメント会社があることは極めて重要である。
- ② 北海道。(太平洋セメント㈱上磯工場)、兵庫県(住友大阪セメント㈱赤穂工場)は数字的に低調だが、 平成25年度からはセメント会社の営業努力が反映して、少なくとも1万~2万トンの大台に乗ると想定さ れている。
- ③ 千葉、東京に付いては、一部は太平洋セメント㈱熊谷工場に流れているが、多摩や市原のエコセメント に大部分は流れている(ヒアリングによる)。
- ④ 焼却施設の種類は、「焼却」が主流であるが、ガス化溶融が都道府県によっては広がりを見せている。
- ⑤ 灰の減容化に効果のある灰溶融だが、ガス化溶融導入県に多く、施設によっては同時導入の施設が 多い。
- ⑥ 東北地区は今まで災害廃棄物の処理に手一杯で beyond ability であったが、太平洋セメント㈱の気仙 沼工場あたりを中心に奮起を期待したい。

6.3 セメント原料化を阻む障害とセメント原料化を促進する事情

地方自治体(大阪、福岡県、福岡市、横浜市、東京都23区、愛知県、名古屋市、三重県、三重県企業庁、 滋賀県、鹿児島県、広島県、山口県、島根県、松江市、出雲市)およびセメント大手4社を来訪し、セメント 原料化を阻む障害とセメント原料化を促進する事情についてヒアリングを実施した結果を以下に列挙す る。

 廃棄物対策法上は、廃棄物の処理権限は基礎自治体である市町村にある。処理工場の建設、焼却の 種類、炉型式、焼却灰処理の方法、最終処分場の運営等全ては市町村の手に委ねられる。国や都道 府県はリサイクル率や資源化率を示して誘導するように努めるが、事業主体になりえない以上、その指 導には限界がある。一方、規模の小さい市町村は財政力や人材力のボトルネックから着想力や実行力 にどうしても欠ける。卓越した環境技術が浸透しない背景は、自治体側のこうした事情にあると言えよう。 稀に、自治体に情熱と情報収集力と胆力のある仁が存在した場合に限り、急速に進展する場合がある。 ごみ処理のような事業規模の大きい事業は、法律がどうであれ、国、都道府県、市町村の綿密で緻密 な共同作業が必要である。

- ② セメント原料化進捗は、上記のような事情もあって、その進展はセメント会社側の営業努力に委ねられる。 そういう意味で、特筆すべきは(公財)ひょうご環境創造協会の赤穂水洗プラントや山口エコテック(株の 山口水洗プラントであり、セメント会社側の営業努力が奏効して、セメント原料化前処理の水洗プラント が官民協力のスキームで建設された。廃棄物対策法の壁を打ち破り、県と市町村、セメント会社の協力 体制が構築されたのも、セメント会社が触媒になったればこそであろう。
- ③ セメント原料化を阻む障害というか、代替的手段である埋め立て処分であるが、広域臨海環境整備センター法に基いて推進されている大阪湾広域臨海環境整備センター(大阪湾フェニックスセンター)のフェニックス計画に代表されるような海面埋め立ても海洋環境保全や跡地利用の面で決してオールマイティーではない。フェニックス以外にも北港処分場という太い OUTLETを持つ大阪市ですら、赤穂の水洗プラントを将来のことを考えて視察して勉強している。北の大地という広大な OUTLET 空間のある北海道庁が、太平洋セメント㈱上磯工場のセメント原料化に熱心に動いているのも驚いたが、何れ最終処分場は枯渇するという危機意識に突き動かされてのことであった。西部ガスの LNG 受け入れ基地として生まれ変わった北九州市の海面埋め立てのような跡地利用の成功例は珍しく、むやみな海洋埋め立てによる夢の島乱造は今後問題になるだろう。
- ④ もう一つの代替的手段である、灰そのものを出さない、ゴミを溶融するガス化溶融炉はエネルギーコスト 等運転コストの高さで全国的にも退潮傾向にあり、また、灰を溶融する灰溶融も穿孔事故(ex:広島市中 工場)が相次ぎ、今後低調になるだろう。焼却灰の処分に真剣に取り組まざるを得ない環境が醸成され つつある。一つのゴミの変形利用方法であった三重県のRDF事業も爆発事故の教訓もあり、平成29年 頃に事業終了を宣言しており、このRDF焼却灰の水洗設備も太平洋セメント㈱が買い取る計画である。 太平洋セメント㈱藤原工場はこの変化を受けて、中京地区と南近江の一大焼却灰受け入れセンターに 変貌しようと、すでに名古屋市等に営業活動を展開している。
- ⑤一方、今までセメント会社の受け入れ処理料は高止まりしており、セメント原料化推進のネックであったが、最近はセメント会社の自治体焼却灰の獲得競争もあって、例えば、名古屋―北九州、運賃込み20,000円という数字が出てくるぐらいダンピング受注に動いており、セメント原料化推進の立場から見ればいい傾向と言える。セメント会社も激しい受注競争を展開しており、小型炉や遠隔地の灰も積極的に獲得に動いている。

6.4 終わりに

1年半に亘る、本研究開発に関わるセメント会社や地方自治体を往訪しての本研究の評価やニーズ調査 については、意外なくらい高い関心を示して頂いた。実験データを急かされた自治体やセメント会社もあっ たぐらいである。今後、他地域での赤穂や山口のような大掛かりな仕掛けや中小型炉の Built-In された洗 浄装置の開発等本研究開発を深化させるような事情が現出することに期待したい。

7. 参考文献

- Joseph C. Farmer1, David V. Fix1, Gregory V. Mack1, Richard W. Pekala1 and John F. Poco, "Capacitive Deionization of NaCI and NaNO3 Solutions with Carbon Aerogel Electrodes," J. Electrochem. Soc. 143 (1996), pp.159-169
- T.J. Welgemoeda, C.F. Schutte, "Capacitive Deionization Technology: An alternative desalination solution," Desalination, 183 (2005), pp.327-340
- 3. 小田廣和,合田学,箕浦晋作,山下曜,「活性炭素電極を用いた水処理技術およびキャパシタ用電極 への応用」,粉体および粉末冶金,52-8 (2005), pp.611-618
- 4. 棚橋正和, 棚橋正治, 「活性炭を利用した電気二重層形成による水溶液のイオン除去法」, 化学工学 論文集, Vol. 35 (2009), pp.364-369
- 5. Park, K.K., Lee B.H., Park, P.Y., Yoon, S.W., Moon, J.S., Eum H.M. & Lee, C.W., "Development of carbon sheet electrode for electrosorption desalination", Desalination 206 (2007), pp.86-91.
- Nadakatti, S., Tenduklar, M. & Kadar, M. "Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrode in capacitive deionization technology", Desalination, 268 (2011), pp.182-188.
- 7. 棚橋正和,田島巌,「電気二重層コンデンサに関する研究 1」,電気通信学会,CPM85-32 (1985), pp.1-6
- 8. 棚橋正和, 松村正子, 米田一, 梅田純一郎, 「電気二重層コンデンサに関する研究 4」, 電気通信学会, CPM85-99 (1985), pp.19-24
- 9. 矢野伸幸,高松憲史,吉原福全,向井明,「水洗浄による都市ごみ焼却灰の塩素除去に関する研究」, 廃棄物学会講演論文集,B5-2(2012)pp.257-258
- 10. 牛越健一, 花島正孝, 樋口壯太郎, 平角貴明, 横山睦正, 平野悟, 原金房, 「廃棄物処理プロセスより 発生する副生塩を用いたエコ次亜塩素酸ソーダ生成に関する研究 II」, 廃棄物学会講演論文集, B5-3 (2012) pp.259-260
- 11. 「廃棄物ハンドブック」,廃棄物学会編,オーム社,(1996年), pp394-395

8. 研究発表

論文

1.吉原, "水洗浄による都市ごみ焼却灰の塩素除去", ケミカルエンジニアリング, 58-1 (2013) pp.1-7

2. Ginno L. Andres, Yuki Shiyoukei, Yoshinobu Yoshihara and Masakazu Tanahashi, "Development of an Ion Removal Technique Based on Capacitive Deionization for Treatment of Rinse Water from Incineration Ash", Journal of Water and Environment Technology (in press)

学会発表

- 1. 矢野伸幸,高松憲史,吉原福全,向井明,"水洗浄による都市ごみ焼却灰の塩素除去に関する研究", 第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集,(2012-10), pp.257-258.
- Ginno L. Andres, Yuki Shokei, Yoshinobu Yoshihara, "Development of Carbon Electrode for the Desalination of Seawater by means of Capacitive Deionization (CDI)", The 4th IWA Asia-Pacific YWPC, (2012-12), pp.185-188.
- 3. Ginno L. Andres, Yuki Shiyoukei, Yoshinobu Yoshihara and Masakazu Tanahashi, "Development of Carbon Electrode for the Desalination of Seawater by means of Capacitive Deionization (CDI)", Water Philippines 2013 Conference, (2013), pp.98–104.
- 4. 庄慶優輝, Ginno A. Lizano, 安藤吉昌, 吉原福全, 向井明, "電気二重層イオン除去による焼却灰洗 浄のクローズド化について", 全国都市清掃会議, (2013-2), pp.105-107
- Ginno L. Andres, Yuki Shiyoukei, Yoshinobu Yoshihara and Masakazu Tanahashi, "Development of an Ion Removal Technique Based on Capacitive Deionization for Treatment of Rinse Water from Incineration Ash", The 5th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition
- 6. 安藤吉昌, Ginno L. Andres, 奥田忠, 吉原福全, 向井明, "電気二重層イオン除去による焼却灰洗浄 のクローズド化に向けての電極開発", 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, (2013-11), pp,255-256.
- 7. 矢野伸幸, 中嶋崇人, Ginno Andres Lizano, 安藤吉昌, 吉原福全, 向井明, "セメント原料化に向けた焼 却灰洗浄処理システムの開発, 第 35 回全国都市清掃会議, (2014-2), pp.148-150.

9. 知的財産権取得状況

名称:「系に保持されている水性液体のイオン濃度を低減する装置および方法、ならびにその装置を備える装置」 出願番号:PCT/JP2014/60366 出願日:平成 26 年 4 月 10 日 出願人:有限会社ターナープロセス 研究概要図

【研究の概要】 焼却灰の水洗浄によるセメント原料化を目的 とし、電気二重層イオン除去装置(CDI)を用いた洗浄廃液のク ローズド再生処理システム開発を行った。



Summery

In Japan, 50 million tons of municipal solid wastes (MSW) are generated per year and those wastes are incinerated to keep sanitary and to reduce those volume and mass. The mass reduction in incineration is about 90% and 10% of residual incineration ashes have been buried in landfills. However, landfills for incineration ashes are becoming difficult and problematic due to high cost, environmental issues, lack of available land and strict laws. At present, some municipal waste treatment plants in Japan, incineration ashes are melted to make a molten slag to promote recycling as a construction materials or aggregates. The energy cost to heat up to around 1400 • is preventing its becoming popular. The molten slug also has the problem in strength as the aggregate materials. Another way to promote recycling is to use the incineration ash as a raw material for cement plants. Since the chemical composition of incineration ashes is similar to cement, the quantity going into landfills can be reduced. However, incineration ashes usually contain high chloride ion content, which causes metal erosion especially in reinforced concrete. Therefore, the amount of incinerated ashes accepted is limited by the high cost and huge consumption of energy of the chlorine by-pass system typically used for controlling the chloride content of the incinerated ashes. Alternative method to remove chloride is by washing the incineration ashes with water. This method requires large quantities of water for rinsing which then must be treated for re-use. Reverse osmosis (RO) is the most popular water treatment technology for this purpose. However, RO requires the pre-treatment of its membrane to prevent clogging by the sludge in the liquid. The process also uses a large quantity of energy and the high cost of the fabrication as well as the maintenance can be prohibitive. The capacitive deionization (CDI) technique could be used as an alternative to other water treatment technologies.

In this study capacitive deionization technique, having higher efficiency and lower operation cost in comparison with the reverse osmosis technique, for regeneration of rinse water used for dechlorination of incineration ashes is investigated. Activated charcoal-based electrodes were developed and characterized for their capacity to remove the chlorine ions dissolved in rinse water for incineration ashes. The mass ratio of rinse water to incineration ashes was also investigated to realize the most efficient removal of chloride from rinse water and minimize the regeneration load of the rinse water. The electrochemical properties of the developed electrode were characterized using a cyclic voltammetry system and it was demonstrated that the hydrophilic carbon electrode containing PVA as a binder showed higher capacitance and higher ion-adsorption potential in comparison to that of PVdF binder. An asymmetrical distribution of capacities of both electrodes was found to be ideal wherein no electrochemical reactions took place at the electrode surface. The electrode capacities were defined based on the difference between the rest potential of the electrodes and the oxidation-reduction potential of the solution. Furthermore, using the prepared municipal solid waste incinerator bottom ash rinse water, the ion conductivity and chloride concentration ion removal capacity of the developed PVA-bonded carbon electrode indicated 0.067 mol/m² and 0.09 mol/m², respectively, by switching the batch and flow through oparation.

In this study, energy recovering by applying the charged/discharge energy to ion adsorption/desorption process of another cell, recycle concentrated chlorine solution to hypochlorous acid for sewage sterilization, and application of the CDI system to real incineration facilities have also been discussed. It is concluded that the washing system with the developed CDI for chlorine ion will promotes the economic recycling of incineration ash to cement material.