HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 集じん飛灰のダイオキシン処理過程における未燃炭素の影響 |
| Author(s) | 角田, 芳忠; 松藤, 敏彦; 田中, 信壽; 松尾, 孝之; 増田, 孝弘 |
| Citation | 衛生工学シンポジウム論文集, 11, 179-182 |
| Issue Date | 2003-10-31 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/7075 |
| Type | bulletin (article) |
| Note | 第11回衛生工学シンポジウム（平成15年11月6日（木）-11月7日（金） 北海道大学学術交流会館）. 一般セッション. 4 廃棄物・汚染修復. 4-3 |
| File Information | 11-4-3_p179-182.pdf |

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

4－3

# 集じん飛灰のダイオキシン処理過程における未燃炭素の影響

北海道大学　角田芳忠、松藤敏彦、田中信壽、松尾孝之
㈱タクマ　増田孝弘

## 1．はじめに

廃棄物の焼却処理プロセスにおけるダイオキシン類（以下，DXN）問題は，燃焼排ガス中の低減対策の進展により沈静化傾向にある。しかし，焼却プロセス全体から放出される DXN 総量を低減して環境中への負荷を小さくしようと考えると，電気集じん器（EP）やバグフィルタなどで捕集された集じん飛灰中の寄与が大きいことから，排ガス側ばかりでなく捕集された飛灰中の DXN 低減化が重要となってくる。集じん飛灰中の DXN 分解については，空気雰囲気，窒素雰囲気での加熱分解（または脱塩素）処理装置が実用化され，比較的簡便で省エネルギー性が高いという特徴から次第に設置数も増えているが，加熱処理後の冷却工程でデノボ合成を避けるために急冷が必要とされる一方で矛盾する報告[1]もある。飛灰のデノボ合成に関する研究は，Vogg ら[2]をはじめとして過去に数多く取り組まれ[3-6]，未燃炭素・金属触媒・塩素・酸素濃度などの要因が検討されてきた。本研究では，特に加熱分解処理後の冷却工程におけるデノボ合成に関する飛灰中の未燃炭素量の影響に着目し，飛灰中の未燃炭素測定法を検討した後，①空気雰囲気での加熱分解処理における飛灰中 DXN 濃度と未燃炭素量との関係，②DXN 再合成量と飛灰中の未燃炭素量との関係，を明らかにすることを目的とした。

## 2．実験方法

### 2.1 供試飛灰

実験試料として，活性炭吹込みが行われていない 2 種類の異なるストーカ式焼却炉（それぞれ 1 炉当り処理量 60t/d，300t/d）の EP 捕集飛灰（飛灰 A，飛灰 B とよぶ）を使用した。飛灰 A は上記研究目的①に関する試料とし，飛灰 B は同②に関する試料として主に用いた。飛灰 A では，空気雰囲気下のキルン型飛灰 DXN 加熱分解装置（処理能力 100 kg/h）において，298～487℃の温度にて実際に加熱分解処理されたものとそれぞれの加熱処理前原灰との組み合わせによる 14 組を対象とした。なお，各飛灰とも 50℃，5 時間の乾燥後，デシケータにて保存したもの使用した。

### 2.2 実験装置

実験装置の概要を図 1 に示す。本装置は，内径 56mm，長さ 1500mm の石英管と，3 分割にて任意温度設定が可能な加熱部から成る長さ 900mm の電気管状炉を中心に構成され，管状炉の入口に $N_2$ および $O_2$ ガスボンベを接続し，1.3 L/min の流量にて通気した。また，出口部には，ポンプユニットを介して飛灰中の未燃炭素測定用に CO および $CO_2$ 連続分析計（非分散形赤外線分析計，低濃度/高濃度測定レンジは，CO 計で 100/2000 ppm，$CO_2$ 計で 500ppm/1%）を接続し，これら測定値をデータロガとパソコンにて処理した。なお，

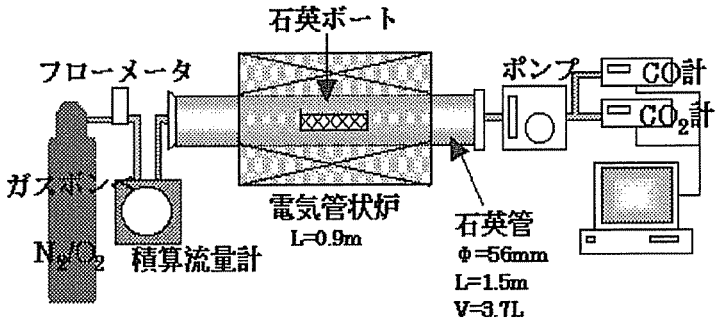


図 1 実験装置の概要

積算流量計は水上置換法との比較により測定精度をチェックし，管状炉入口と分析計入口の流量測定誤差は±3%であり，本実験系のガス流量測定に問題はないことを確認した。

### 2.3 飛灰中の未燃炭素量測定

飛灰中の未燃炭素量は，試料 3g を酸素雰囲気下($O_2$: 約 100%）で加熱し，発生する CO および $CO_2$ を連続測定することにより求めた。ただ，飛灰中の炭酸塩の分解による $CO_2$ 発生があるため，1 モルの硝酸を用いて固液比 3:200 にて 30 分スターラ撹拌した後，吸引ろ過を行い 50℃，5 時間乾燥した。さらに，450～800℃の範囲で加熱温度による影響はないことを確認し，より確実な測定をする目的から測定温度を 800℃とした。測定時間は事前検討により 30 分とした。なお，純空気（$O_2$:20%，$N_2$:80%）条件との比較，硝酸処理ブランク試験（900℃，3 時間加熱後の飛灰を使用），活性炭による 800℃および 1000℃での炭素収率チェック（誤差±7%以内），測定再現性の確認（各試料につき 2 回ずつ測定）も実施した。CO および $CO_2$ 分析計の校正も測定前後で毎回行った。

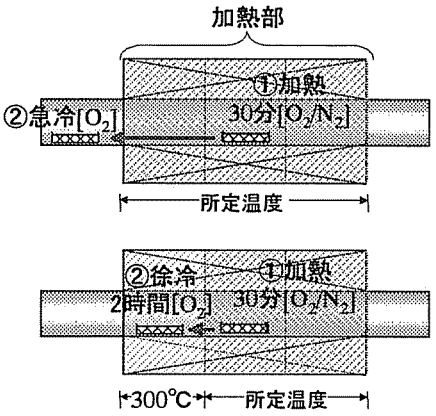


図 2 冷却操作の概要

### 2.4 ダイオキシン再合成実験

加熱温度・雰囲気ガス条件・冷却方法を変えて飛灰 B を用いて加熱処理実験を行い，DXN 再合成量および未燃炭素量を測定した。加熱温度は，酸素雰囲気下（$O_2$:約 100%）で 325，350，400，450，500℃，窒素雰囲気下（$N_2$:約 100%）において 350，450℃とした。冷却操作は急冷・緩冷の 2 条件とし，図 2 に操作方法の概要を示す。急冷とは，管状炉内で 30 分間加熱後，石英ボートを非加熱部まで移動し室温（約 17℃）にて放冷する操作で，図 3 に飛灰温度変化（灰中に熱電対を入れて測定）の一例を示す。また，緩冷操作では，同様の加熱処理後，再合成が盛んになると考えられる 300℃の温度域に 2 時間置いた後，室温にて放冷した。また，急冷時と緩冷時との DXN 量の差を再合成量と考えた。DXN 分析は，飛灰 A の場合と同じ外部分析機関に依頼した。

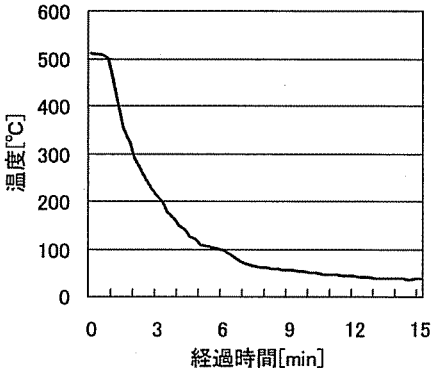


図 3 急冷時の飛灰温度変化の一例

## 3．実験結果

### 3.1 実処理飛灰の DXN 濃度と未燃炭素量の関係

飛灰 A の DXN 濃度測定値（メーカにて測定済み）と未燃炭素量の関係を図 4 に示

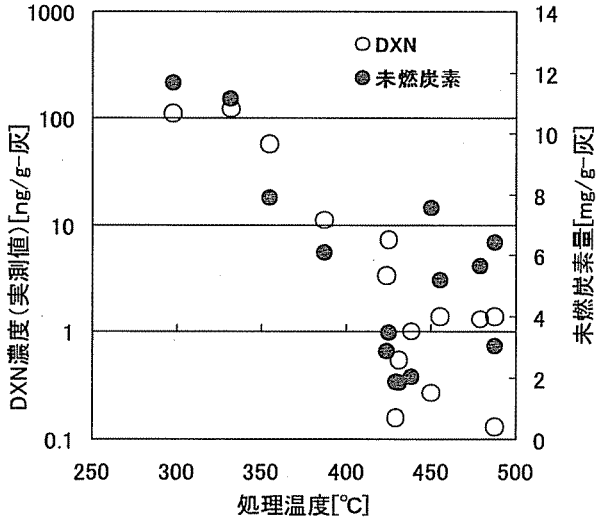


図 4 実処理飛灰における処理温度，DXN 濃度，未燃炭素量の関係（飛灰 A）

す。なお，本稿では，DXN 濃度はすべて実測濃度で表しており，TEQ 値は概ね 1/80 を実測値に乗じて目安とできる。

図から処理温度が高くなるにつれて，DXN 濃度および未燃炭素量が減少しているのがわかる。ただ，450℃以上において，DXN 濃度は低くなっているものの未燃炭素量が十分低下していないものがあり，この点については他の要因が影響していると考えられるが今回は明確にできなかった。

また，原灰の DXN 濃度測定値を用いて，加熱分解処理前後における DXN と未燃炭素それぞれの減少率の関連も検討した。結果を図 5 に示す。図中，未燃炭素減少率 11%，DXN 減少率 92%のプロットが処理温度 387℃の飛灰であり，未燃炭素減少率がそれより低い点は処理温度が 298～355℃と低い。未燃炭素減少率が 30%以上のものは，すべて 97%以上の DXN 減少率となっている（処理温度は 424～487℃）。

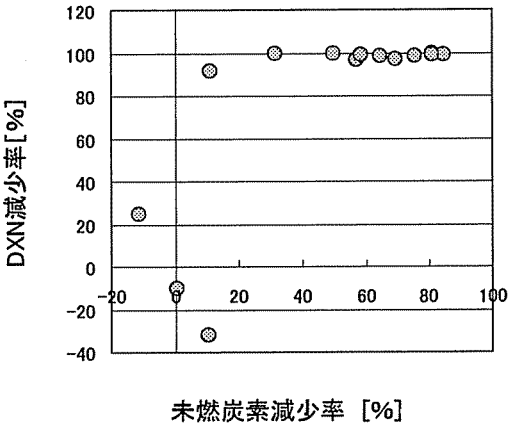


図 5 加熱処理における飛灰中の DXN 減少率と未燃炭素減少率との関係（飛灰 A）

### 3.2 DXN 再合成量と未燃炭素量の関係

飛灰 B を用いた加熱処理実験の加熱温度と DXN 濃度の関係を図 6 に示す。ここでは，原灰の DXN 濃度を 300℃の点にプロットした。

窒素雰囲気下（図中，■および□印）では，急冷時に比べて緩冷時の DXN 濃度が約 90 倍となっており，再合成が起こっていることが見て取れる。350℃の急冷時の濃度は，酸素雰囲気下に比べ低くなっており，400℃未満の低温条件では窒素雰囲気の方が DXN 分解能は高いという報告[1]などと一致する。

一方，酸素雰囲気下（図中，●および○印）では，前述の飛灰 A の場合と同様，加熱処理温度が高くなるにつれて DXN 濃度は低下しており，濃度レベルも類似している。また，400℃以上では，酸素雰囲気下で再合成は起こっているものの窒素雰囲気に比べてその量は極めて少ない。325℃および 350℃では，緩冷時の方が低くなるという逆の結果となり，再合成現象を明

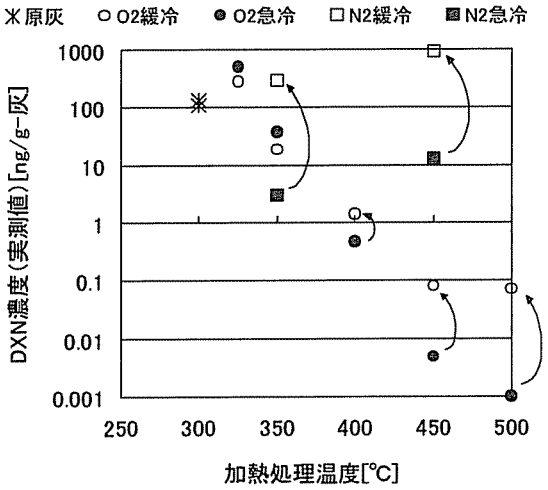


図 6 各種条件における加熱温度と DXN 濃度との関係（飛灰 B）

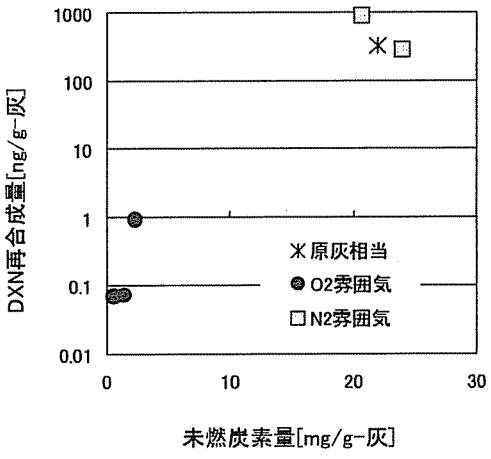


図 7 飛灰の DXN 再合成量と未燃炭素量との関係（飛灰 B）

が低くなるという逆の結果となり，再合成現象を明確に現出できなかった。これら2つの急冷時と窒素雰囲気急冷時では，図3の飛灰温度変化が示すように，短時間ではあるが，未燃炭素量が多い状態での再合成域通過が影響して測定値がやや高くなった可能性も考えられる。

急冷時と緩冷時とのDXN量の差を再合成量と捉えて，飛灰中の未燃炭素量（急冷時）との関係を図7に示した（ただし，325℃，350℃の場合は除外)。ここで，原灰相当として示したプロットは，300℃で緩冷操作した時のDXN濃度（450ng/g-灰）から図6に示した原灰の平均値を差し引いたものである。

窒素雰囲気下では，燃焼による未燃炭素の減少がないため，DXNの再合成量が著しく多くなっているが，酸素雰囲気下では，飛灰中の未燃炭素の減少によりDXN再合成量が少なくなっている。以上の結果から，飛灰の加熱分解処理後の冷却工程において，DXN再合成ポテンシャルとして未燃炭素が主要な要因であるということを実験的に明らかにすることができたと考える。

## 4．まとめ

飛灰中の未燃炭素測定法を検討して，酸素雰囲気下での加熱分解におけるDXN濃度と未燃炭素量との関係や，DXN再合成量と未燃炭素量との関係を実験室規模で検討し，加熱分解処理後の冷却工程における飛灰のDXN再合成ポテンシャルとして未燃炭素が主要な要因であるということを明らかにした。今後は，飛灰の組成，金属触媒など他の要因の影響ついても検討を重ね，空気雰囲気下でのDXN加熱分解機構のさらなる解明につなげていく予定である。

## 参考文献


1) 増田孝弘，角田芳忠：Uターン式飛灰ダイオキシン類分解装置の開発，タクマ技報 Vol.10，No.1，pp.64-71(2002)
2) Vogg, Metzger, Stieglitz: Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration, Waste Management & Research 5, pp.285-294(1987)
3) Addink, Olie : Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems , Environmental Science & Technology 29(6), pp.1425-1435(1995)
4) 鈴木和将，川本克也，片桐学，神田伸靖：都市ごみ焼却飛灰のダイオキシン類生成能，第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.707-709(2001)
5) 古角雅行，釜田陽介：排ガス処理過程におけるDXNの挙動と未燃炭素の関係－炭素の燃焼特性に関する研究、第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.738-740(2001)
6) 塩野敦弘，高岡昌輝，武田信生，大下和徹：飛灰組成とde novo合成能との関係に関する研究，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.724-726(2002)