



| | |
|------------------|---|
| Title | 集じん灰中ダイオキシン類の過熱脱塩素化処理 |
| Author(s) | 高須賀, 玄太郎; 杉浦, 公昭; 板谷, 真積 |
| Description | 第5回衛生工学シンポジウム (平成9年11月6日 (木) -7日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 3 廃棄物 . P3-5 |
| Citation | 衛生工学シンポジウム論文集, 5, 121-125 |
| Issue Date | 1997-11-01 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/7717 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 5-3-5_p121-125.pdf |



3-5 集じん灰中ダイオキシン類の加熱脱塩素化処理

○高須賀 玄太郎, 杉浦 公昭, 板谷 真積 (三井造船株式会社)

1. はじめに

平成9年1月23日に厚生省からダイオキシン類削減プログラムとして、「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止ガイドライン」が通知された。本ガイドラインは平成2年12月に通知された「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」を更に発展させたもので、その中の「第7章 焼却灰・飛灰の最終処分に係る対策」には、ダイオキシン削減対策として溶融固化処理と加熱脱塩素化処理等により一層の削減を図ることが可能であるとの記載がある。

本報では昭和62年から基礎研究を開始していた、集じん灰中のダイオキシンを分解、無害化する加熱脱塩素化技術の概要と実設備の運転状況について報告する。

2. 加熱脱塩素化技術の概要

2.1 原理

集じん灰中のダイオキシン類(DXNs)の生成速度は250℃~400℃で飽和になるが、脱塩素化/水素化速度は灰温度の上昇とともに指数関数的に増加する。従って250℃~400℃で酸素存在下で加熱するとDXNsが生成する。¹⁾しかしながら、酸素が制限された雰囲気では塩素化反応が抑制されてDXNsの生成が抑制されたり、灰に含まれる金属の触媒作用でDXNsの単独での熱分解開始温度より低い温度で分解が起こる。^{1, 2, 3)} (図1)

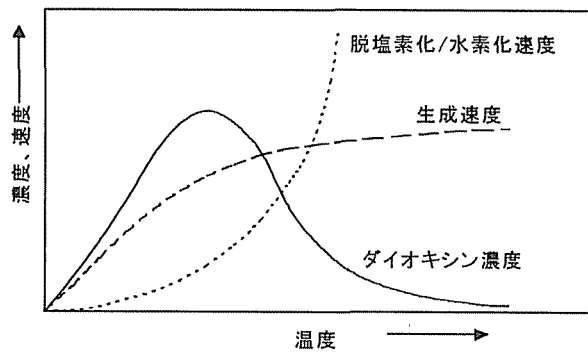


図1 DXNsの分解と生成の概念

本技術はこの原理に基づいているが、空気流通下でやや高めの温度域(430℃~460℃)で加熱処理することを特徴としている。

2.2 基礎試験

小型のテスト機で電気集塵機捕集灰(EP灰)を加熱処理した時の、処理途中(約2分間加熱)でのダイオキシン類(PCDD_s、PCDF_s)、クロルベンゼン類(ClBzs)の変化みた。その結果、DXNsは総量、特に7、8価のDXNsが減少したのに対し、ClBzsは総量が増加した。

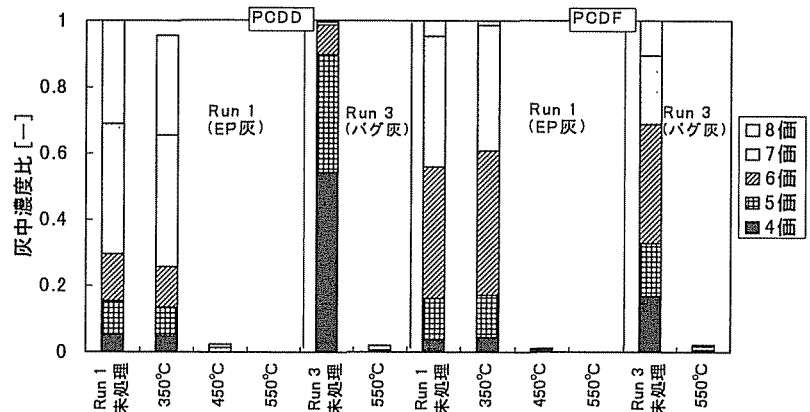


図2 加熱脱塩素化におけるDXNsの濃度変化

これは DXNs の塩素の脱離だけでなく、酸素架橋が切れ一部 ClBzs に変化したことを示唆している。また、この2分間の加熱時間には予熱時間も含まれるため、この反応はかなり早く進行することもわかった。⁴⁾

図2に示すように、最終的にはDXNsが高い除去率で分解できることを確認した。このときClBzsも分解されていたことから、加熱脱塩素化処理は、実際には酸素架橋の切断、ベンゼン核の破壊まで反応が進行する処理技術といえる。

2. 2 ベンチ試験

1) テスト装置

ロータリーキルン式の加熱装置で流動炉バグフィルター灰を加熱処理テストした。本装置は伝熱効率が良く、短時間で灰を昇温できるのが特徴である。表1に処理条件を示す。

表1 ベンチ試験処理条件

| 供試灰 | | 流動炉 バグフィルター灰 |
|--------|--------|--------------------------|
| 処理量 | [kg/h] | 18 |
| 平均滞留時間 | [min] | 4.5 または 9.0 |
| 供給ガス種類 | | 空気または窒素 |
| 出口酸素濃度 | [vol%] | 空気供給時：7～8 窒素供給時：3～3.5 |
| 灰加熱温度 | [°C] | 400～700 |

2) ダイオキシン類除去性能

図3に灰加熱温度とDXNsの灰中残留濃度比の関係を示す。図から450°C以上の加熱温度で約95%以上の除去率が得られることがわかる。原灰のダイオキシン類毒性等価換算濃度が1.89 ng-TEQ/gの時、500°C処理灰のダイオキシン類濃度は、0.09 ng-TEQ/gとなった。

3) 灰加熱温度の影響

図3に灰加熱温度の影響を示す。450°C～500°Cで除去率が上昇するが、500°Cを超えるとダイオキシン類が増加している例もある。これは冷却時に再合成しているものと思われる。高温で処理した場合、冷却能力、方法によっては冷却の過程で再合成し易い温度域(300°C近辺)での灰の滞留時間が長くなるためである。ダイオキシン類の分解に必要な最少限の温度で分解することが重要である。

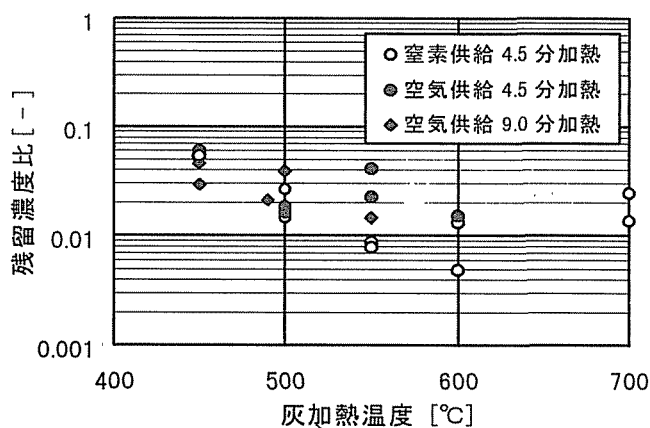


図3 ベンチ試験処理結果

4) 加熱時間の影響

同じく図3では灰の平均滞留時間4.5分、9.0分で顕著な違いはなく、十分な処理性能が得られている。これは加熱脱塩素化反応が数分のオーダー以下であることを示している。灰の熱伝導率は断熱材なみに小さく加熱装置では灰の伝熱が律速になるが、数々テストした結果、ロータリーキルン方式の加熱装置の採用により短時間での昇温が可能になった。

5) 酸素濃度の影響

加熱装置内の酸素濃度が低いほうがより低温域で脱塩素化反応が進むが、本テスト結果では図3に示したように空気供給時と窒素供給時で顕著な差が見られない。これは空気供給時でも灰中の未燃分の燃焼で酸素濃度が低下し、また窒素供給時でも漏れ込み空気の影響で酸素濃度が充分低下せず、両者の差が数%しかなかったためである。窒素等のイナータガスを供給して、例えば酸素濃度を1%以下に保持すればより低温側で脱塩素化反応が起きようが、窒素等を供給せず空気を供給してもその量を制限し450℃程度の加熱温度を保てば高効率でダイオキシン類を分解除去することがわかった。

6) ダイオキシン類の再合成について
図4に加熱処理後の灰の冷却速度を変えてダイオキシン再合成の有無を調べた結果を示す。加熱処理後急冷した灰に比べ、容器を保温して冷却速度を遅く(緩冷)した灰はダイオキシン類が増加し再合成の傾向がみられた。また、再合成はPCDDsよりもPCDFsに起り易く、7、8価より低塩素価の化合物のほうが再合成され易い傾向にあ

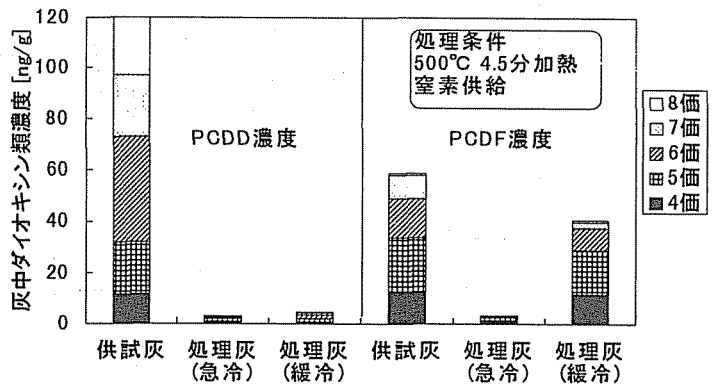


図4 処理灰の冷却速度の影響

った。再合成するのは前述のように冷

却速度を遅くすることで再合成する温度域での滞留時間が長くなったためである。このことより、実装置でも加熱処理後の灰を急速に冷却して再合成を防止する必要があることが示唆された。

3 実設備での運転状況

3.1 装置の構成

ダイオキシン類を分解除去する加熱脱塩素化技術に、中間処理のひとつである薬剤処理(圧縮成型固化)を組み合わせた「三井飛灰処理システム」は現在2施設が稼動しており、約2年以上経過後の現在も運転状況は良好である。図5に基本的なフローシート例を示す。本処理システムは加熱脱塩素化処理装置(製品名:ダイオブレーカー®)と圧縮成型固化装置(製品名:ハイロッカー®)よりなる。都市ごみ焼却施設の集塵機から排出された飛灰は、外熱式ロータリ

ーキルン加熱装置で約450℃に加熱処理されDXNsを分解した後、DXNsが再合成しない温度に急冷する。加熱装置には灰中の未燃分を燃焼させたり蒸発水分を速やかに排出させるために、少量の空気を流通させる。排気はバグフィルターで除塵した後焼却炉本体へ戻す。冷却後の灰は水と少量の薬剤を添加した後、圧縮成型機で約300kg/cm³Gで成型固化する。表2に主要機器仕様を示す。

表2 主要機器仕様

| | A 施設 | B 施設 |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| 加熱脱塩素化処理装置 | | |
| ・処理能力 | 150 kg/h × 2 基 | 400 kg/h |
| ・処理温度 | 500°C (max.) | 500°C (max.) |
| 混練機 | | |
| ・処理能力 | 600 kg/h | 200 kg/バッチ |
| ・混練 | 連続 | バッチ |
| 圧縮成型固化装置 | | |
| ・処理能力 | 300 kg/h × 2 基 | 600 kg/h × 2 基 |
| ・成型圧力 | 300 kg/cm ² ·G | 300 kg/cm ² ·G |

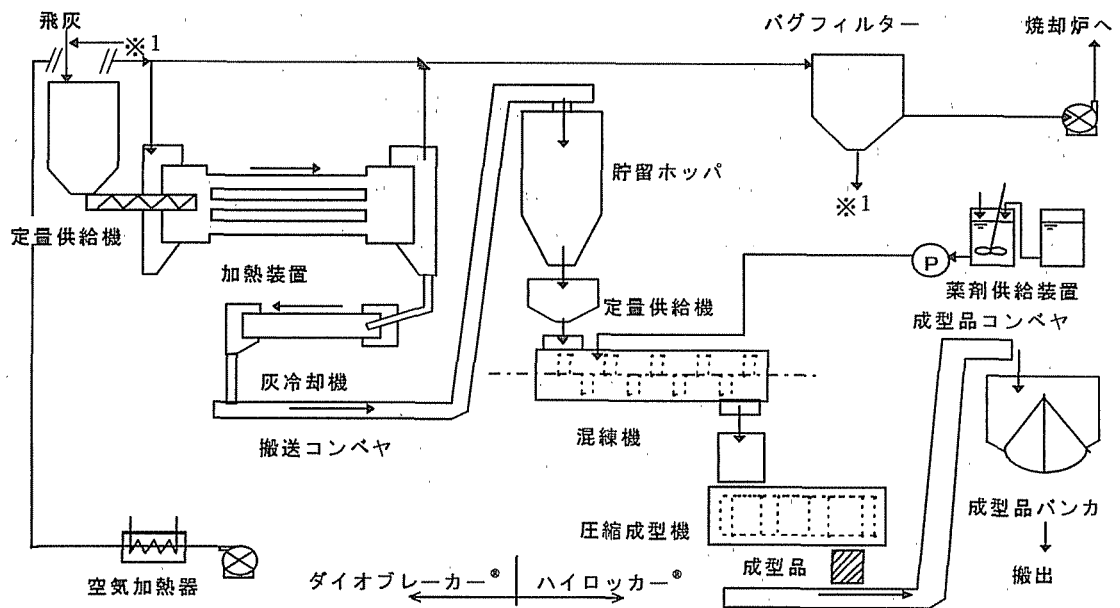


図5 フローシート

3. 2 ダイオキシン類除去性能

図6にDXNs 除去性能を示す。処理温度 400℃ で90%以上、430℃で約98 % が除去されている。本設備では窒素を供給するなど特別に酸素濃度を下げる対応はしていないが、灰中の未燃分の燃焼により酸素濃度が低下しているので高いダイオキシン類除去率が得られている。また加熱処理灰を急冷しているのでダイオキシン類の再合成も抑制されている。

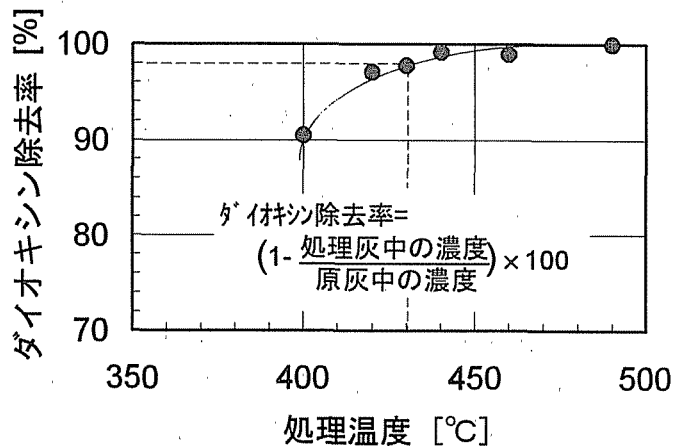


図6 ダイオキシン類除去性能

表3にDXNs, ClBzs とクロルフェノール類 (ClPhs) の除去例を示す。DXNs だけでなくDXNs 生成の前駆物質と言われているクロルベンゼン類とクロルフェノール類も高効率で除去されていることがわかる。

表3 DXNs, ClBzs, ClPhs 除去例

| | | 460℃ 処理 | | |
|--------|--------------|-----------|------------|---------|
| | | 原灰 (ng/g) | 処理灰 (ng/g) | 除去率 (%) |
| ダイオキシン | PCDDs +PCDFs | 890 | 4.8 | 99 |
| | I-TEQ | 8.1 | 0.067 | 99 |
| | クロルベンゼン | 4000 | 110 | 97 |
| | クロルフェノール | 370 | 11 | 97 |

※ I-TEQ: 毒性等価換算濃度

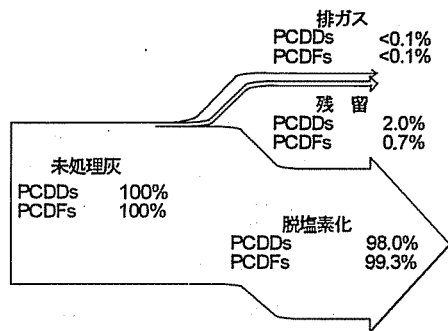


図7 ダイオキシン類の収支例

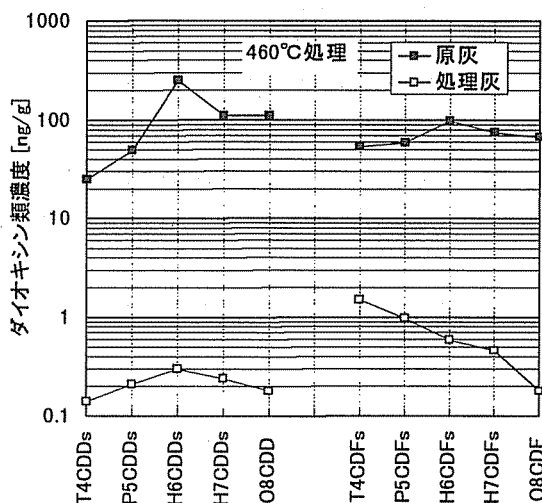


図8 塩素化数別 DXNs 濃度

図7にダイオキシン類の収支例を示す。ダイオキシン類は98%以上分解され、ガス側への揮散が少ないことがわかる。

図8に原灰と処理灰のダイオキシン類を塩素価数分布で示す。

4. むすび

本飛灰処理システムではダイオキシン類除去後の灰は、ニーズに応じて本実施例のように薬剤処理して圧縮成型するなど、廃棄物処理法で指定している他の方法と組み合わせて処理することが可能である。また、ダイオキシン類を除去しているのが有効利用の検討も可能である。更に、新設炉はもちろん既設炉への設置も比較的容易であるため、今後更に適用範囲を拡大して行く所存である。灰中のダイオキシンについては現在法的規制はないものの、環境への負荷を軽減させることは社会的な使命でもあり、出来る限り排出量を少なくすることが望ましい。本システムが環境負荷軽減の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) Vogg, H., Stieglitz, L.: Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators, Chemosphere Vol.15 (1986)
- 2) Hagenmaier, H., Kraft, M., Haag, R.: Catalytic Effects of Fly Ash from Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, Environmental Science & Technol Vol.21 No.11 (1987)
- 3) 花井ら：都市ごみ焼却施設の塩素化合物抑制技術、横浜国大環境科学研究センター紀要 第15巻第1号(1988)
- 4) 高須賀ら：集塵灰中DXN類の加熱脱塩素化処理技術の開発、第13回全都清発表会 (1995)、P 113
- 5) 板谷ら：飛灰処理設備における有害物質除去特性、第17回全都清発表会 (1996)、P 205