

飛灰中ダイオキシン類の揮発脱離分解による除去技術

Dioxins Removal from Fly Ash by Volatilization through Heat Treatment

川 村 和 弘	Kazuhiro	KAWAMURA
湯 川 茂 夫	Shigeo	YUKAWA
石 田 哲 夫	Tetsuo	ISHIDA
三 澤 隆 弘	Takahiro	MISAWA
永 田 義 昭	Yoshiaki	NAGATA
秋 山 肇*	Hajime	AKIYAMA
塩 満 徹**	Toru	SHIOMITSU

キーワード：ダイオキシン類，飛灰，有害物質，重金属

Key words : dioxins, fly ash, harmful material, heavy metal

1 はじめに

廃棄物焼却炉から排出されるダイオキシン類は、1997年1月に厚生省から通知された「新ガイドライン」により、排ガス中ダイオキシン類濃度に関する恒久対策として具体的な基準値が示され、新設は1997年12月から、既設は2002年12月から厳しい排出基準が適用されることになっている。

さらに、2000年1月から施行された「ダイオキシン類対策特別措置法」では、廃棄物焼却炉から排出される「ばいじん」・「焼却灰」中の濃度基準並びに廃棄物最終処分場の維持管理基準の適用などを含めたダイオキシン類排出抑制のための総合的な対策が盛り込まれ、廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類の排出削減は重要な課題となっている。

総合的な規制対策においては、「ばいじん」(以下、飛灰という。)中に含まれているダイオキシン類の効果的な処理方法の確立が急務であると考えられ、川崎市と日本鋼管株式会社では、廃棄物焼却施設から排出される飛灰中のダイオキシン類の除去技術を確立するため、日本鋼管株式会社が開発したダイオキシン類揮発脱離分解プロセスでの実験設備での共同実験により、次の3点について、総合的なプロセス評価を行った。

飛灰中ダイオキシン類の除去開発技術の削減目標値である0.1 ng-TEQ / g 未満にまでの除去効果の確認

飛灰の加熱処理後の飛灰中重金属類濃度の挙動調査

飛灰の加熱処理により発生する排ガス中のダイオキシン類濃度及び有害物質等の挙動調査
その結果、飛灰中のダイオキシン類の除去システムが確立されたので報告する。

2 実験の概要

飛灰中ダイオキシン類の揮発脱離分解プロセスの実験設備フローを図1に示す。

- 飛灰は、貯槽から連続的に切り出されて加熱器に送られ、ヒーター加熱及び揮発促進ガス(高温空気)の吹き込みにより420℃に加熱、これにより飛灰に付着あるいは吸着しているダイオキシン類を飛灰から揮発脱離させる。
- 飛灰から揮発脱離されたガス中に含まれるダイオキシン類などは、集じん器で除じん(捕集された飛灰等は加熱器に戻される。)後、触媒分解塔に導入され、酸化分解される。
- 触媒分解塔を出たガスは、活性炭吸着塔で有害物質及び重金属類等を除去後、大気中に放出される。
- 加熱後の飛灰は、キレート剤による処理を経て最終処分場に埋め立て処分される。

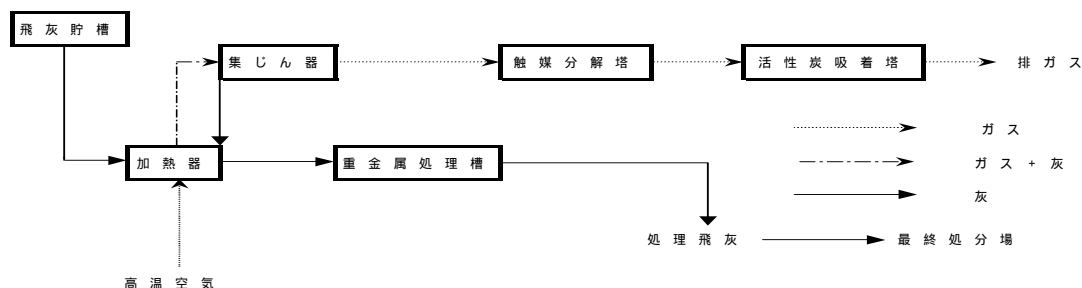


図1 揮発脱離分解プロセスの実験設備フロー

* 日本鋼管株式会社 環境技術部 ** 日本鋼管株式会社 エンジニアリング研究所

3 実験方法

本実験は、ごみ焼却炉の飛灰を高温空气中で加熱処理し、飛灰加熱処理時のダイオキシン類及び有害物質等の挙動調査と、飛灰中のダイオキシン類の除去技術に関する総合的なプロセス評価を行った。

3.1 実験条件

実験は、次の条件で行った。

表 1 実験条件

飛灰供給量	50 kg/h
高温空気供給量	30, 50m ³ _N /h
飛灰加熱温度	420
飛灰加熱時間	12 分

3.2 測定内容

今回の調査におけるダイオキシン類とはポリ塩化ジベンゾパラダイオキシン(P C D D),ポリ塩化ジベンゾフラン(P C D F)を含んだもので、飛灰は集じん器(バグフィルター)で捕集したものである。

3.3 測定方法

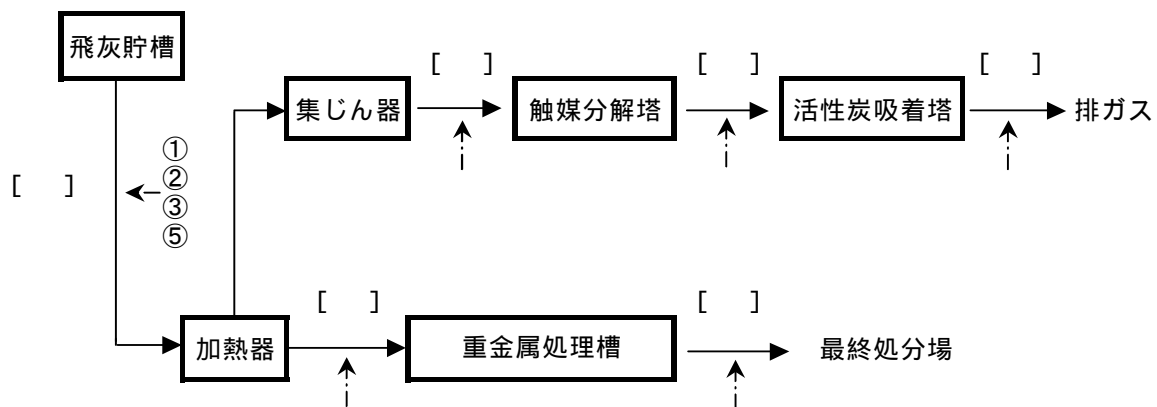
測定項目及び分析方法を表 3 に、図 2 に実験設備のフローを示す。

表 3 各測定項目における分析方法

測定項目	分析方法
排ガス中のダイオキシン類, 有害物質	J I S K 0 3 1 1 排ガス中のダイオキシン類及びコブラナー P C B 測定法
排ガス中の重金属	J I S K 0 0 8 3 排ガス中の金属分析方法
飛灰の溶出試験	環境庁告示第 13 号(原子吸光法)
飛灰中のダイオキシン類	廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル

表 2 測定内容

- ・飛灰加熱処理時排ガス中のダイオキシン類濃度の測定
- ・飛灰加熱処理時の排ガス中の有害物質(コブラナー P C B, クロロベンゼン類, クロロフェノール類)濃度の測定
- ・飛灰加熱処理時排ガス中の重金属類濃度の測定
- ・加熱処理前後の飛灰中のダイオキシン類及び有害物質濃度の測定
- ・加熱処理前後の飛灰組成成分の測定
- ・加熱処理後のキレート剤で処理した飛灰の組成成分の測定
- ・加熱処理前後の飛灰の溶出試験
- ・加熱処理後のキレート剤で処理した飛灰の溶出試験



凡例： 飛灰の組成成分の測定 飛灰の溶出試験
 有害物質(コブラナー P C B, クロロベンゼン類, クロロフェノール類)の測定
 ガス中の重金属類の測定 ダイオキシン類の測定
 : ~ は測定項目、 ~ は測定か所を示す記号

図 2 実験設備のフローと測定か所

4 実験結果及び考察

実験条件の高温空気供給量（30, 50m³_N/h）を変えて実験を行い、その総合分析を2回実施した。結果を表4, 表5, 表6, 表7, 表8に示す。

4.1 ダイオキシン類の除去効果

- (1) 表4では、加熱処理後の飛灰中のダイオキシン類は、0.042, 0.0044 (ng-TEQ/g)であった。飛灰加熱温度 420℃, 飛灰加熱時間 12分で飛灰中のダイオキシン類が揮発脱離し、除去されることが確認された。
- (2) 表5では、飛灰の加熱処理によって排ガス中に揮発したダイオキシン類は290及び92 (ng-TEQ/m³_N)であり、触媒分解及び活性炭吸着処理後において、0.044, 0.018 (ng-TEQ/m³_N)であった。

排ガス中のダイオキシン類は触媒で十分に分解され、活性炭吸着塔がないプロセスでも排ガス中のダイオキシン類が排出基準以下になることが確認された。

- (3) 表4では、加熱処理後にキレート剤処理した安定化灰が、加熱処理灰よりダイオキシン類濃度で高い値を示したのは、加熱飛灰(420℃)をキレート剤処理する過程で急冷されないためダイオキシン類が再合成されたものと思われる。

この結果からダイオキシン類の再合成を少なくするためには、加熱処理後の飛灰中のダイオキシン類及び前駆体濃度をできる限り低くする必要がある。

4.2 有害物質の除去効果

排ガス中の有害物質（コプラナーPCB, クロロベンゼン類, クロロフェノール類）は、このプロセスで除去されることが確認された。

4.3 重金属類の挙動調査結果

- (1) 表7では、加熱処理前後及び安定化処理後の飛灰の重金属類含有量は、水銀を除きほとんど変化がみられず、水銀については、加熱によって飛灰中から揮散し、加熱後の飛灰中の含有量が減少した。
- (2) 表6では、排出ガス中の重金属類のうち、飛灰の加熱処理によって飛灰中に含まれている低沸点の重金属類は、揮発して排ガス中に移行したが、活性炭吸着塔出口での排ガス中の重金属類の分析結果に問題はないと思われる。

4.4 飛灰の溶出試験

- (1) 表8では、加熱処理前後及び安定化処理後の飛灰溶出試験での溶出水の重金属類濃度は、アルキル水銀, カドミウム及び砒素については、変化はみられなかったが、鉛及び水銀については、加熱処理後と安定化処理後の飛灰において濃度の減少がみられた。

これは、水銀が加熱によって飛灰中から揮散し、飛灰中の含有量が減少したためであり、鉛は加熱によって鉛の化合形態が変化し溶出され難くなったためと考えられる。

- (2) 表8のセレンは、加熱処理後と安定化処理後の飛灰において、濃度が増加傾向を示した。これは加熱やキレート剤でセレンの化合形態が変化して、鉛とは逆に溶出され易くなったと考えられる。

- (3) 表8の六価クロムは、加熱処理後の飛灰において、濃度が増加を示した。これは、飛灰中の三価クロムが加熱及び高温空気酸化され六価クロムとなり、溶出されてきたと考えられる。

表8の安定化処理後の飛灰はほとんど溶出されないので問題ないと思われる。

表4 飛灰のダイオキシン類及び有害物質（コプラナーPCB, クロロベンゼン類, クロロフェノール類）の分析結果

実験条件 測定物質 測定項目	高温空気供給量 (30 m ³ _N /h)			高温空気供給量 (50 m ³ _N /h)		
	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []
ダイオキシン類 実測濃度 (ng/g)	31	3.1	5.5	40	0.38	1
ダイオキシン類 毒性等量 (ng-TEQ/g)	0.46	0.042	0.071	0.6	0.0044	0.015
コプラナーPCB 実測濃度 (ng/g)	0.45	-	0.16	0.56	-	0.11
コプラナーPCB 毒性等量 (ng-TEQ/g)	0.0071	-	0.0013	0.0091	-	0.00042
クロロベンゼン類 (μg/g)	0.25	-	0.026	0.24	-	0.0057
クロロフェノール類 (μg/g)	0.094	-	0.0042	0.057	-	0.0065

表5 排ガス中のダイオキシン類及び有害物質(コプラナーPCB,クロロベンゼン類,クロロフェノール類)の分析結果

実験条件 測定物質 測定項目	高温空気供給量 (30 m ³ _N /h)			高温空気供給量 (50 m ³ _N /h)		
	ハグフィルター-出口 []	触媒出口 []	活性炭吸着塔出口 []	ハグフィルター-出口 []	触媒出口 []	活性炭吸着塔出口 []
ダイオキシン類 実測濃度 (ng/m ³ _N)	25,000	6.6	4.0	8,300	3.2	1.4
ダイオキシン類 毒性等量 (ng-TEQ/m ³ _N)	290	0.079	0.044	92	0.032	0.018
コプラナーPCB 実測濃度 (ng/m ³ _N)	1,100	3.2	2.6	620	0.67	1.1
コプラナーPCB 毒性等量 (ng-TEQ/m ³ _N)	14	0.0037	0.0026	8.9	0.00078	0.00014
クロロベンゼン類 (µg/m ³ _N)	7,300	260	12	690	4.4	0.87
クロロフェノール類 (µg/m ³ _N)	2.8	1.4	0.1	1.1	0.68	0.012

表6 排ガス中の重金属類分析結果

(単位: mg / m³_N)

実験条件 測定物質 測定項目	高温空気供給量 (30 m ³ _N /h)			高温空気供給量 (50 m ³ _N /h)		
	ハグフィルター-出口 []	触媒出口 []	活性炭吸着塔出口 []	ハグフィルター-出口 []	触媒出口 []	活性炭吸着塔出口 []
総水銀	-	0.1	0.01	-	0.28	0.01
六価クロム	-	< 0.01	< 0.01	-	< 0.01	< 0.01
砒素	-	< 0.01	< 0.01	-	< 0.01	< 0.01
カドミウム	-	0.19	0.04	-	0.2	0.12
セレン	-	< 0.01	< 0.01	-	< 0.01	< 0.01

表7 飛灰の主成分及び重金属類含有量分析結果(飛灰の主成分)

(単位: wt% - dry)

実験条件 測定物質 測定項目	高温空気供給量 (30 m ³ _N /h)			高温空気供給量 (50 m ³ _N /h)		
	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []
酸化ケイ素	14.4	16.3	11.7	12.8	13.8	10.1
酸化アルミニウム	9.25	10.6	6.71	7.43	8.77	5.56
酸化カルシウム	30.4	35.2	24.6	34.3	36.5	27.1
酸化マグネシウム	2.39	2.56	1.82	2.14	2.12	1.56
酸化ナトリウム	3.68	4.07	3.39	3.98	3.78	3.29
酸化カリウム	3.29	3.68	2.75	3.68	3.38	2.69
三酸化イタリウム	4.64	5.18	4.88	4.87	5.28	5.46
酸化チタン	1.14	1.24	0.90	1.07	1.06	0.78
酸化リン	0.72	0.84	0.68	0.77	0.69	0.46
塩素	17.4	16.6	15.8	17.9	17.8	16.8
水分	1.66	0.69	24.9	2.64	1.13	25.3

表7 飛灰の主成分及び重金属類含有量分析結果(飛灰の重金属類含有量)

(単位: mg/kg-dry)

実験条件 測定物質 測定項目	高温空気供給量 (30 m ³ _N /h)			高温空気供給量 (50 m ³ _N /h)		
	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []
銅	770	770	550	800	850	780
亜鉛	20,000	19,000	14,000	19,000	19,000	16,000
鉄	17,000	15,000	12,000	11,000	12,000	11,000
マンガン	720	800	580	300	330	290
クロム	160	330	230	160	360	150
ニッケル	68	51	42	80	130	120
フッ素	2,200	2,200	1,900	2,200	3,000	2,500
カドミウム	87	85	120	91	91	82
鉛	2,900	2,700	2,400	3,200	3,200	2,800
水銀	13	0.075	0.082	7.2	0.075	0.037
砒素	1.5	1.9	2.2	1.7	2.0	1.2
セレン	0.12	0.35	0.11	0.56	0.78	0.15

表8 飛灰の溶出試験結果

(単位: mg/l)

実験条件 測定物質 測定項目	高温空気供給量 (30 m ³ _N /h)			高温空気供給量 (50 m ³ _N /h)		
	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []	原灰 []	加熱処理灰 []	安定化灰 []
総水銀	0.0059	<0.0005	<0.0005	0.0034	<0.0005	<0.0005
アルキル水銀	ND	ND	ND	ND	ND	ND
カドミウム	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
鉛	32	3.9	<0.05	45	11	<0.05
砒素	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
六価クロム	<0.04	0.47	<0.04	<0.04	0.86	<0.04
セレン	0.012	0.019	0.080	0.010	0.018	0.042

5 まとめ

- (1) 飛灰中のダイオキシン類は、高温空気を供給し、飛灰の加熱温度420℃、加熱時間12分の条件で排ガス中に揮発することが確認された。
- (2) 排ガス中に揮発したダイオキシン類は触媒、活性炭吸着塔で除去されることが確認された。
- (3) 排ガス中の有害物質(コプラナーPCB、クロロベンゼン類、クロロフェノール類)及び重金属類は、活性炭吸着塔出口での分析で安全の結果が得られた。
- (4) 加熱処理された飛灰は、加熱によって水銀が揮発して減少し、鉛とセレンの化合形態が変化したと思われる現象を溶出試験の結果にみられたが問題ないと思

われる。

また、加熱処理飛灰のキレート剤による安定化処理後の溶出試験は、溶出水の規制項目が基準以下であり、埋め立て処分の安全性が確認された。

今回、これらの総合的なプロセス評価を行った結果、飛灰中のダイオキシン類の除去システムを確立することができた。