

廃棄物処理におけるダイオキシン類と塩化水素の発生量の相関と抑制方法の開発

○畑岸琢弥、白石英也、川口秀水

吉岡信行、柏木佳行

株式会社 明電舎

概要: 各種焼却炉から排出されるガス成分中のダイオキシン類と塩化水素の発生量を測定したところ相関性が見られた。このことから塩化水素の発生量を抑制し無害な物質に反応・固定化する各種薬剤を検討した結果、効果的な薬剤を見出した。当社が開発しているロータリーキルン型乾留式熱分解処理装置による被処理物の試験では、開発した薬剤の混入によりダイオキシン類及び塩化水素の発生量が著しく抑制できることが確認できた。また、生成した炭化物中には無害な無機物質の生成も認められた。よって塩化水素をモニタリングすることによりダイオキシン類の生成量の推定が可能となる。

キーワード: ダイオキシン類、塩化水素、廃棄物処理施設、計測技術

1 はじめに

廃棄物処理施設からのダイオキシン類の排出が社会問題化し、2000年1月から「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、その排出規制が厳しくなっている。また2002年12月からその規制値が一段と強化されることとなっている。ダイオキシン類は極微量物質であると共に高い毒性を有することから、高度な分析技術と高価な分析装置を必要とされる。一般に試料採取から測定値の算出まで約一ヶ月程度の期間を必要とされ、廃棄物処理施設からのダイオキシン類排出量の低減化技術と共にオンラインでの簡易計測技術が望まれている。我々は、ダイオキシン類が塩素系化合物であることに着目し、各種焼却施設からの排出ガス中のダイオキシン類濃度と塩化水素濃度の測定を行い、その相関性について検討した。また廃棄物の加熱処理工程で発生する塩化水素を反応・固定化し無害化する薬剤についてラボスケールの実験により検討を行い、良好な脱塩素性能を有する薬剤を開発した。開発した薬剤を用いて、当社が開発しているロータリーキルン型乾留式熱分解処理装置による被処理物の脱塩素性能評価及びダイオキシン類の測定結果について検討した。

2 ダイオキシン類濃度と塩化水素濃度の相関性について

各種廃棄物焼却施設(19施設)について、ダイオキシン類及び塩化水素の試料採取を行い、得られた測定結果を Fig.1 に示す。ダイオキシン類の中でも毒性係数(TEF)を有する異性体の毒性換算濃度(TEQ)と塩化水

素濃度(換算値)をプロットしたところ相関性が確認できた。廃棄物施設の焼却型式は燃焼型ではあるが、その燃焼温度や廃棄物の種類、バグフィルターの有無等の条件が一様でないため、ダイオキシン類や塩化水素の生成経路は推測できないが、この結果により塩化水素を低減することによりダイオキシンの発生を抑制できることが予測できる。

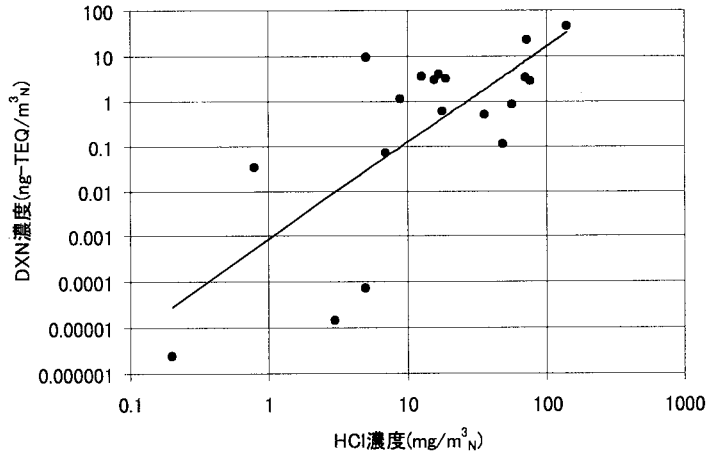


Fig.1 ダイオキシン類濃度と塩化水素濃度の関係

3 塩化水素発生を抑制する薬剤の検討について

上述の結果を考慮して、廃棄物等から加熱時に発生する塩化水素を反応・固定化するための各種薬剤について検討を行った。従来から用いられている薬剤は消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) であり、発生した主に気体状の塩化水素に吹き込む形式の処理方式であった。吹き込み形式であるため、過剰な薬剤の投入やそれに伴う後処理の問題が残されている。我々は、乾留雰囲気において塩素成分を含んだ廃棄物と薬剤を加熱時に直接反応させ無害な物質に固定化させることに着目した。実験に用いた装置を Fig.2 に示す。模擬的に塩素源としてポリ塩化ビニル (PVC) を用い、所定量の薬剤と共に乳鉢にて混合して、試料を調製した。図のように窒素ガス (100ml/min) 雰囲気中で昇温し、発生した塩化水素を水酸化ナトリウム水溶液 (0.1mol/l) にて吸収し、イオンクロマト法で定量を行った。結果を Fig.3 に示す。PVC 単独では 300°C までに 90% 以上脱塩素していることが分かる。試みた薬剤は Na 系及び Ca 系のアルカリ性物質であり (Na-X, Na-Y, Na-Z, Ca-X と略す)、中でも Na-X (1)、Na-X (2)、Na-X (3) が良好な塩素発生抑制効果を示した。これらの物質は 200°C~250°C の低温域から効果的に脱塩素反応し、300°C 以上においても特性に変化は見られなかった。Na-X、Na-Z について累積度数 50% での粒子径と脱塩素率の関係をプロットしたところ、Na-Z については相関性が見られなかったが、Na-X については相関性が見られた。その他、加熱時の構造変化や反応雰囲気等、脱塩素反応に関するメカニズムについては種々の要因が関係していると考えられるため、現在その詳細については調査研究中である。

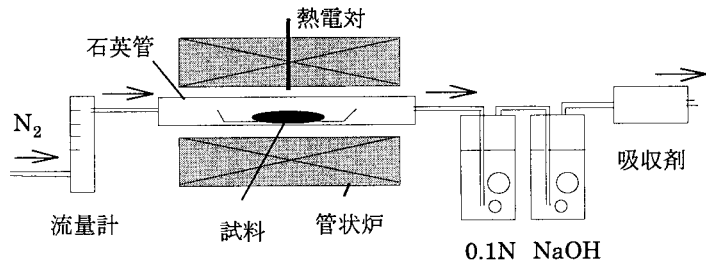


Fig.2 管状炉による試験装置

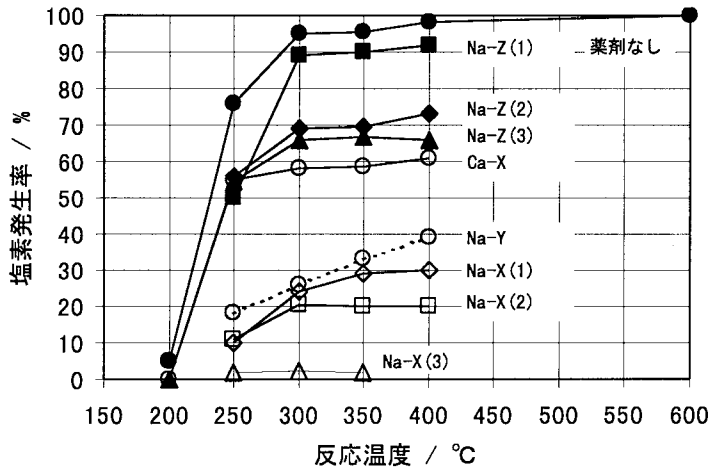


Fig.3 各脱塩素薬剤の反応温度と塩素発生率の関係

4 小型乾留炉による実証試験

ロータリーキルン型乾留式熱分解処理試験装置を用いて、被処理物における薬剤の効果を試験した。試験装置の図を Fig.4 に示す。薬剤は被処理物破碎時に混入し、上段のキルンに投入装置から一定量供給される。上段のキルンは 350°C 前後に制御され、ここで被処理物の乾燥・脱塩素反応が行われる。下段のキルンは 600°C 前後に制御され、ここで炭化が行われる。一方、被処理物の加熱により発生した気体成分は乾留ガス燃焼炉にて完全燃焼させ、バグフィルターで除塵し、外部に排出している。試験に使用する被処理物は下水汚泥、屑ゴム、農業用ビニールの 3 種類とした。これらに含まれる塩素量を測定するため、小型電気炉に設置したバッチ式反応容器で加熱し、発生した塩素分を吸収液で捕収し、イオンクロマトグラフにて塩素の定量をした。被処理物中の塩素量と Na-X 中の Na 量がモル比で 1:1 となるように薬剤 Na-X を混合し、2 ~ 4 時間試験を行った。発生した塩化水素は塩化水素濃度計 (HL-36 京都電子工業 (株)) にて連続測定をした。

またダイオキシン類は JIS K 0311 に準拠して採取及び分析をした。ダイオキシン類の測定結果(12%O₂ 換算値)は、屑ゴムで 0.36ng-TEQ/Nm³、農業用ビニールで 0.35ng-TEQ/Nm³、下水汚泥で 0.045ng-TEQ/Nm³ であった。塩化水素濃度はいずれの被処理物についても規制値を下回る良好な結果となった。今後、塩化水素濃度と薬剤混入量の相関性や被処理物の物性について調査研究を行い、最適な処理条件を見出して行

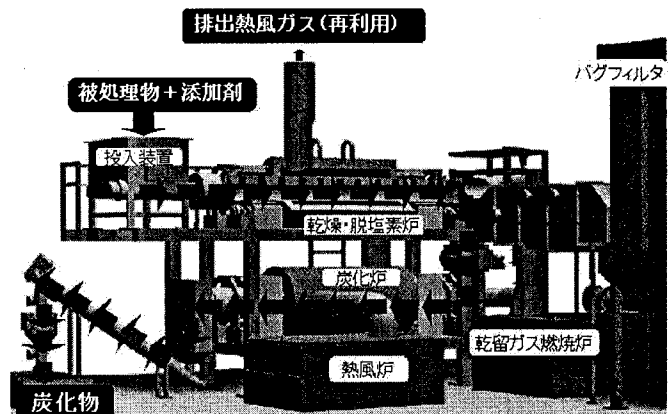


Fig.4 ロータリーキルン型乾留式熱分解処理試験装置

きたい。

5 おわりに

本研究では、各種廃棄物処理施設から発生する塩化水素濃度とダイオキシン類濃度を測定し、これらに相関性があることを調べた。これらのことから被処理物中に含まれる塩素源から発生する塩化水素を効率良く、無害なものに反応・固定化する各種薬剤を検討した結果、良好な塩素除去性能を有する薬剤を見出した。当社の開発している乾留方式の実機試験でも、これらの薬剤は効果的であることが確認できた。従って、今後は被処理物の物性及び塩化水素濃度と薬剤混入量の関係を見出し、炉の運転を最適化するための制御技術を開発したい。

参考文献

- 1) 志垣政信編、廃棄物の焼却技術、P138-161、1999
- 2) 石川禎昭編、ダイオキシンの法規制と対策、P21-66、1999
- 3) 小林義雄、石灰石粉吹き込みによる炉内脱硫、粉体工学会誌、32、P822-830、1995
- 4) 小林義雄、石灰／石灰石粉吹き込みによる酸性ガス除去反応に関する理論研究、化学工学論文集、19、P840-848、1993
- 5) 形見武男他4名、第11回環境化学討論会講演要旨集、P396-397、2002