

安全性を考慮した加熱脱塩素化処理のバイパスに関する検討

高倉晃人、加田平賢史

Safety-based control in bypassing thermal dechlorination treatment process of fly ash

TAKAKURA Akito, KATAHIRA Kenshi

Abstract

Detoxification of PCDD/Fs contained in fly ash from municipal waste incinerator requires an effective thermal treatment. At 4 plants in Osaka Waste Management Authority, the fly ash is heated to 400°C for 1 hour under inert (nitrogen) atmosphere in rotary kiln and dechlorination reactions of PCDD/Fs would occur in fly ash. In order to reduce power consumption and the labor required for this treatment, we investigated the fluctuations in PCDD/Fs concentrations at plant A and D, assuming that this treatment would be bypassed when PCDD/Fs in the collected fly ash were lower than the treatment standard. As a result, the cases where bypass is possible are ① During stable operation, ② In starting up the furnace, it takes 72 hours from the start of 100% operation in the case of plant A, and 70 hours or more in the case of plant D, and ③ In shutting down the furnace, it is considered possible to bypass when natural cooling start about 10 hours after the waste input is stopped. Furthermore, when chelating reagents were added to the collected fly ash from plant A and D under the current reagents' additional conditions, the heavy metals met the leaching standards, leading to the conclusion that no more reagents is needed for meeting leaching standards even in the bypassing this treatment.

Keywords: municipal waste incinerator, PCDD/Fs, thermal dechlorination treatment

I 緒言

ごみ焼却施設での排ガス中ダイオキシン類の生成過程として、燃焼炉での1次生成[1]および燃焼炉から集じん器にかけての排ガス冷却過程での2次生成[2]が挙げられ、これらを抑制するには排ガス処理装置での適切な温度制御が不可欠である。しかしながら、燃焼炉の立上げおよび炉運転時から炉立下げにおいては、炉内および排ガス冷却過程での温度条件が不安定となり、その結果、排ガスおよびばいじん中のダイオキシン類が高濃度化しやすい[3]。ダイオキシン類対策特別措置法(平成11年法律第105号)ではばいじん中ダイオキシン類について、平成9年12月2日以降に着工された新設炉の場合、処理基準3 ng-TEQ/gが適用される。これを受け、大阪広域環境施設組合が管理する新設炉2工場では図1に示すダイオキシン類処理を行っている。まず1、2号炉にて発生するばいじん(ボイラ灰、エコノマイザ灰、調温塔灰、バグフィルター灰)は炉ごとに合流し(1号炉捕集灰および2号炉捕集灰)、2号炉の捕集灰は捕集灰貯槽に貯留される。その後、捕集灰貯槽でのダイオキシン類は図2に示す加

熱脱塩素化処理装置にて窒素還元雰囲気下のロータリーキルン内で400°C、1時間還元分解(脱塩素化)される[4,5]。さらに埋め立て後の重金属類の溶出抑制のため

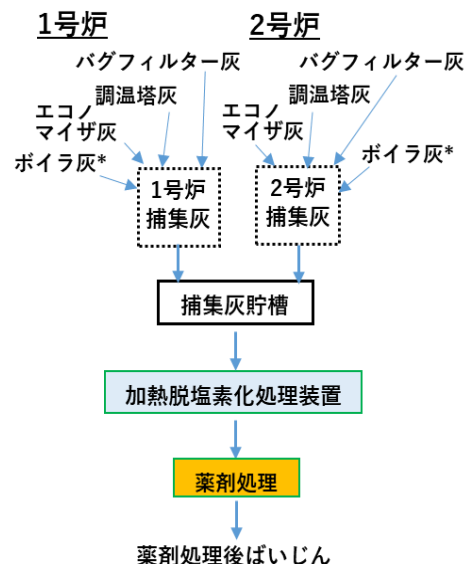


図1 ばいじん処理フロー(*施設によって異なる)

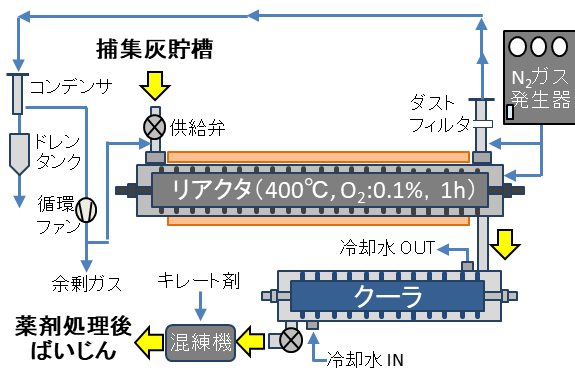


図2 加熱脱塩素化処理装置

めにキレート薬剤処理により固定化された後、最終処分場に搬出され埋め立てられる。また同法では平成9年12月2日以前に設置(着工を含む)された既設炉の場合、「薬剤処理やセメント固化処理等を行っているものについては法律に定める処理基準は適用されない」とされている。大阪広域環境施設組合管理の既設炉4工場は薬剤処理を施しているため処理基準は適用されないものの、そのうち2工場では自主的な取り組みとして新設炉と同様のばいじん処理を行っている。これら新設炉、既設炉合わせ4工場では加熱脱塩素化処理装置の連続運転を行っているが、捕集灰貯槽でのダイオキシン類濃度が処理基準に対し十分に低ければ、加熱脱塩素化処理を行わずにバイパスすることが可能であり、その場合、消費電力の節減および運転管理での省力化が期待される。これを踏まえ、著者らはダイオキシン類が高濃度化する炉立上げ時および炉立下げ時の一定期間のみ処理を行い、運転が安定しダイオキシン類が処理基準より十分に低くなるタイミングでバイパスに移行する運転への転換を考え、平成26～令和5年度に大阪広域環境施設組合からの委託業務にて、その実現に向けた安全な運転手法について検討した。既報では平成26～30年度の結果として、A工場(既設炉)では安定運転時であれば捕集灰貯槽でのダイオキシン類が処理基準に比べ低いことからバイパスが見込めるとした[6]。

本報告は既報に引き続き、令和元年度にA工場にて安定運転時のバイパスの可能性について調査した結果および平成27～29、令和3年度にA工場、令和3、5年度にD工場(新設炉)にて、炉立上げ時および炉立下げ時に加熱脱塩素化処理からバイパスに移行する適切なタイミングについて調査した結果をまとめたものである。

II 調査内容および分析方法

1) 調査内容

(1) 安定運転時でのバイパスの可能性に関する検討

令和元年度にA工場の安定運転時に捕集灰貯槽にてダイオキシン類濃度を調べ、加熱脱塩素化処理のバイパスの可能性について調べた。

(2) 炉立上げ時および炉立下げ時におけるバイパスに移行するタイミングに関する検討

捕集灰中ダイオキシン類が高濃度化しやすい炉立上げ時および炉立下げ時のバグフィルター灰もしくは捕集灰のダイオキシン類濃度の経時変化を調べ、その結果を元に加熱脱塩素化処理からバイパスへ切り替えるタイミングについて検討した。なお平成27年度にA工場、令和3年度にD工場にて各炉の捕集灰および捕集灰に流入する各種ばいじん中のダイオキシン類を測定した結果、バグフィルター灰中ダイオキシン類はその他のばいじん(ボイラ灰、エコノマイザ灰、調温塔灰)よりも1～2オーダー高かった。また燃焼ごみ1t当たりのバグフィルター灰の発生量はその他のばいじんよりも多い。以上を踏まえ、本調査では捕集灰中のダイオキシン類はバグフィルター灰による寄与が非常に大きいとみなし、その他のばいじんについては調査対象外とした。

(3) ばいじんからの重金属類の溶出状況

搬入ごみ中には重金属類が含まれ、燃焼炉にてガス化し一部がバグフィルター灰に捕捉される。加熱脱塩素化処理を行った場合、例えば水銀はリアクタ部にて揮散した後、ドレンタンクにて回収されるが、バイパスした場合、捕集灰に捕捉されたまま薬剤処理されるため、現状での薬剤添加量が不十分となる可能性がある。これを踏まえ、室内実験にてA、D工場の捕集灰に現状の薬剤添加条件にて薬剤を添加し、溶出操作後の重金属類の特別管理産業廃棄物の判定基準(廃棄物処理法施行規則第1条の2)の達成状況を調べた。その他にA、D工場の捕集灰、加熱脱塩素化処理後ばいじん、薬剤処理後ばいじんについても重金属類の溶出濃度を調べた。

2) 分析方法

(1) ばいじんに含まれるダイオキシン類

ダイオキシン類分析は、「ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第二条第二項第一号の規定に基づき環境大臣が定める方法(平成16年環境省告示第80号)」に準拠した。具体的には、ばいじん10gを粉碎ミキサーにかけ均一化した後1gを分取した。これに塩酸(2 mol/L)を10 mL加え、かき混ぜながら発泡を確認しつつ約1時間放置した。その後、孔径0.5 μmのガラス繊維ろ紙にてろ過し、ヘキサン洗浄水で洗浄後、少量のメタノールで洗浄し、水分を除き風乾した。ろ過残渣はトルエンで16時間ソックスレー抽出し、ろ液は

ジクロロメタンによる液々抽出(溶液 1 L に対しジクロロメタン 100 mL)を 3 回行った後、硫酸ナトリウムにより脱水し、ソックスレー抽出液と合わせた。¹³C ラベルを施した標準物質をクリーンアップスパイクとして添加し、硫酸処理、シリカゲルカラムクリーンアップ処理の後、活性炭分散シリカゲルにより分画し、濃縮後、シリンジスパイクを加えて測定試料(最終溶液量は 100 μ L)とした。ダイオキシン類の測定は、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(Agilent 社製 7890GC/日本電子社製 JMS-800D)を用いて、分解能 10,000 以上の条件で行った。GC キャピラリーカラムとして、4~6 塩素化 PCDD/Fs の分析には SP-2331 (SUPELCO 社製、内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 0.2 μ m)、7、8 塩素化 PCDD/Fs および Co-PCBs の分析には HT-8PCB (SGE 社製、内径 0.25 mm、長さ 60 m)を用いた。

(2) ばいじんから溶出する重金属類(水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素、セレン)

捕集灰 50g を乳鉢に分取し、2 工場から供与された薬剤および工水を工場と同量添加した後、約 10 分間混練し数時間放置した。なお工場での混練時の温度は約 80℃であるが本調査では約 20℃であった。この室内で調整した薬剤処理後ばいじんに加え、A、D 工場にて採取した捕集灰、加熱脱塩素化処理後ばいじん、薬剤処理後ばいじん各 50g について、「産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル(平成 25 年 5 月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部)」に準拠し、以下の通り溶出試験を行った。まず各試料を粉碎し均一化し、ふるいにて 0.5mm 以上 5mm 以下とした。その後、試料と純水を重量体積比 10%の割合で混合し、常温、常圧下、振とう回数 200 回/分、振とう幅 4~5 cm にて 6 時間水平振とうした。遠心加速度 3000G で 20 分間遠心分離した後、孔径 1 μ m のメンブランフィルターによりろ過し検液とした。その後の前処理および機器測定は「工場排水試験方法 JIS K 0102」に準拠し以下の通り行った。水銀については、検液に水を加え 200mL とし、硫酸 10mL、硝酸 5mL、過マンガン酸カリウム(5g/100mL) 20mL、ペルオキシ二硫酸カリウム(50g/L)10mL を添加し、ホットプレートにて 95℃、2 時間加熱し室温まで冷却した後、塩化ヒドロキシルアンモニウム(10g/100mL)8mL および水を加え 250mL としたものに 0.2%水素化ホウ素ナトリウム、0.05%水酸化ナトリウム、3%塩酸を混合し、水銀水素化物を発生させながら還元気化水銀原子吸光法(Perkin Elmer 水銀分析装置 FIMS400)により測定した。検出下限値は 0.00001mg/L であった。六価クロムについては、検液の適量を中和後、(1+9)硫酸 2.5mL およびジフェニルカルバジド溶液(10g/L)1mL を添加し 50mL に定容したものを分光光度計により測定した。検出下限値は 0.1mg/L であった。カドミウムおよび鉛については、検

液 100mL に硝酸 5mL を加え、ホットプレートにて液量が 15mL になるまで加熱した後、全量フラスコにて定容し ICP 質量分析装置により測定した。カドミウムの検出下限値は 0.001mg/L、鉛については 0.05mg/L であった。ヒ素およびセレンは検液 20mL を 100mL ビーカーにとり、硝酸 1mL、過塩素酸 0.5mL、硫酸 0.5mL を添加しホットプレートにて 150℃に加熱し白煙を発生させた。放冷後、精製水 5mL、塩酸 2.0mL を添加し再びホットプレート上で 90℃、30 分間加熱した。放冷後 20mL にメスアップし、そのうちの 5mL にヨウ化カリウム 1mL を加えて 10mL にメスアップした検液について、水素化物発生原子吸光法により測定した。ヒ素、セレンの検出下限値はともに 0.01mg/L であった。

III 結果と考察

1) 安定運転時での捕集灰貯槽でのダイオキシン類

図 3 に平成 30、令和元年度に A 工場の捕集灰貯槽にて採取した捕集灰のダイオキシン類濃度を示す。ダイオキシン類濃度は平均 0.52ng-TEQ/g (0.097~1.4ng-TEQ/g)であり、全 28 試料が処理基準に比べ十分低く安定していた。このことから、安定運転時には加熱脱塩素化処理のバイパスが可能であると考えられた。

2) 炉立上げ時におけるダイオキシン類

図 4 に A 工場の 1 号炉立上げ時の捕集灰および 2 号炉立上げ時のバグフィルター灰のダイオキシン類濃度の経時変化を示す。多くのケースについて時間の経過とともにダイオキシン類濃度が低減したものの、平成 28 年度の 2 号炉については 72 時間後(9.2ng-TEQ/g)から 120 時間後(12ng-TEQ/g)にかけては僅かながら増加した。増加の要因について、100%運転開始時の集じん器入口温度は定格の 190℃に維持されていたが、13 時間後以降に上昇し始め、100 時間後には 220℃に達したことから、2 次生成が起きたと考えられる。また平成 29、令和 3 年度は平成 27、28 年度に比べ速やかに低減しており、その要因として平成 29 年 5 月以降実施した集じん器入口の低温化(190℃から 170℃)により、2 次生成が抑制されたと考えられる。次に図 5

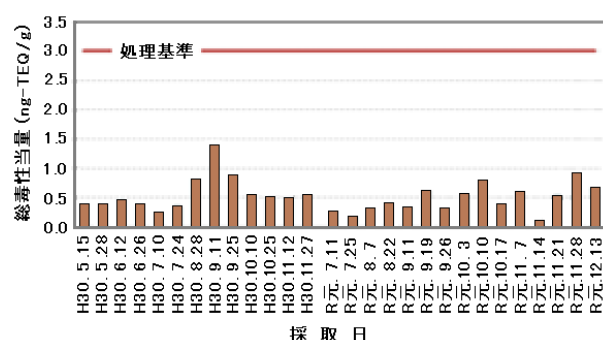


図 3 平成 30、令和元年度 [A 工場]
捕集灰貯槽でのダイオキシン類濃度

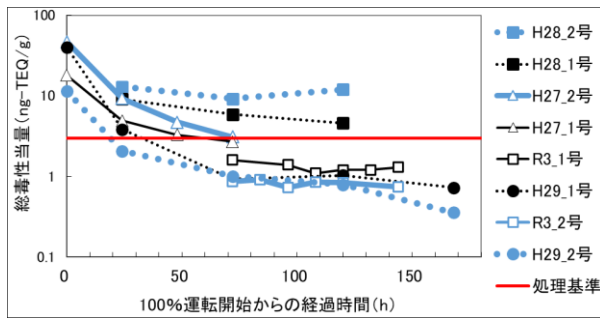


図4 平成27～29、令和3年度 [A工場]
炉立上げ時のダイオキシン類濃度
(1号炉:捕集灰、2号炉:バグフィルター灰)

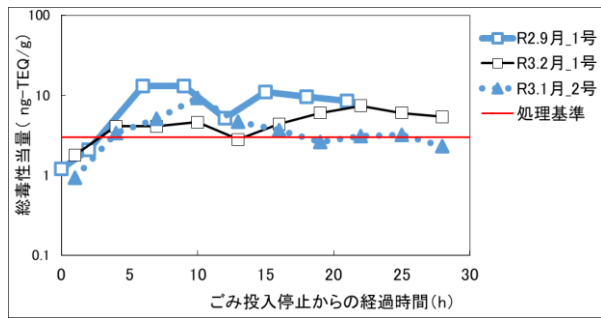


図6 令和2、3年度 [A工場]
炉立下げ時のダイオキシン類濃度
(1号炉:捕集灰、2号炉:バグフィルター灰)

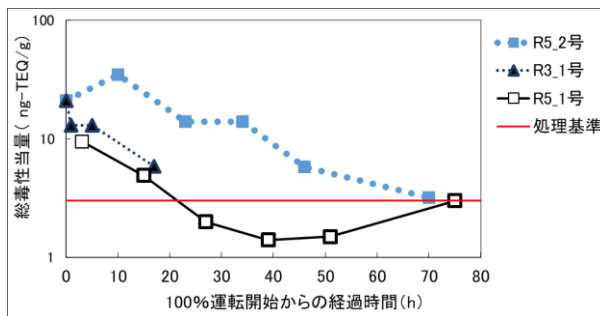


図5 令和3、5年度 [D工場]
炉立上げ時のバグフィルター灰中ダイオキシン類濃度

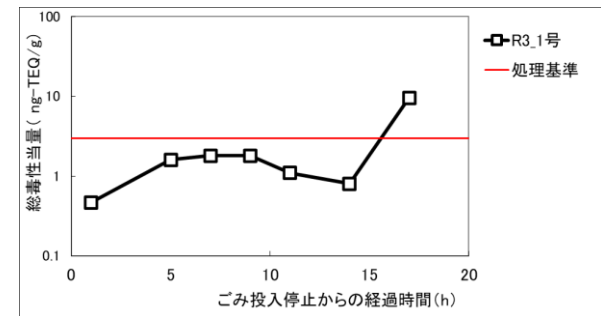


図7 令和3年度 [D工場]
炉立下げ時のバグフィルター灰中ダイオキシン類濃度

にD工場の炉立上げ時のバグフィルター灰のダイオキシン類濃度の経時変化を示す。令和5年度の2号炉が100%運転開始から10時間後にかけ増加しており、この要因として100%運転開始から4～16時間後にボイラ入口温度が定格の530℃から210℃へ低下したことから、この間にデノボ合成が生じた可能性が考えられる。なお16時間後以降は定格温度に復旧している。最後に加熱脱塩素化処理からバイパスへの切り替えについてA工場の場合、集じん器入口の低温化を実施した平成29年度以降は100%運転開始から72時間後に処理基準未滿に達したことから、このタイミングが適切と考えられる。D工場については70時間後のダイオキシン類濃度が処理基準に達していないことから、これより長い時間を要すると考えられた。

3) 炉立下げ時におけるダイオキシン類

図6にA工場の炉立下げ時の1号炉捕集灰および2号炉バグフィルター灰のダイオキシン類濃度の経時変化を、図7にD工場の炉立下げ時のバグフィルター灰のダイオキシン類濃度の経時変化を示す。2工場に共通し、ごみ投入停止～1時間後のダイオキシン類濃度は2.0ng-TEQ/g以下と低く、この要因として炉内温度およびボイラ入口温度が定格値で維持されていたためと考えられる。その後、2施設ともにごみ投入停止から約9時間後にかけ炉内温度およびボイラ入口温度の低下とともにダイオキシン類濃度が増加した。この要因

について、この時間帯には既に炉内のごみは焼却しつくされているため1次生成の可能性が低い一方、ボイラ入口温度が500～300℃を通過していることから、2次生成が起きたと考えられる。また令和3年2月のA工場のごみ投入停止から9、10時間後までの濃度増加は他の2ケースよりも緩やかであった。この要因として500～300℃の通過時間が他2ケースが9時間であったのに対し令和3年2月が1時間と冷却が速やかであり2次生成が起こる時間が短かったと考えられる。その後2工場ともに約13、14時間後にかけ一旦ダイオキシン類濃度が低減したものの、その後再び増加し、17～28時間後には処理基準を上回る場合もあった。ただしこの時間帯の捕集灰の発生量は僅かであることに加え、安定運転中の他方の炉からは多量の捕集灰が発生しているため、捕集灰貯槽でのダイオキシン類は希釈されていると考えられる。以上のことから炉立下げ時におけるバイパスへの切り替えは、ごみ投入停止から約10時間後に自然冷却に移行するタイミングが適切と考えられる。

4) ばいじんからの重金属類の溶出

(1) 工場にて採取したばいじんからの重金属類の溶出濃度

図8にA工場の捕集灰、加熱脱塩素化処理後ばいじん、薬剤処理後ばいじん(工場採取分)からの重金属類(水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素、セレン)

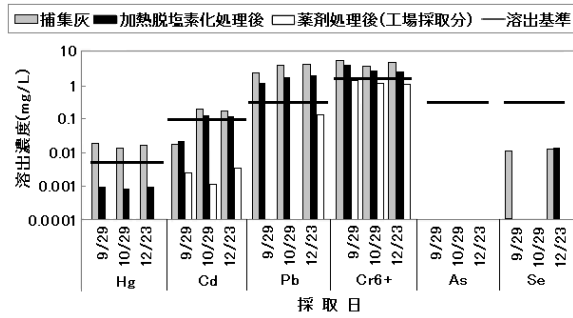


図8 令和3年度 [A工場] ばいじんからの水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素、セレンの溶出濃度
(棒グラフが無いものは検出下限値未満)

の溶出濃度を示す。捕集灰のヒ素、セレンは溶出基準を下回ったのに対し、水銀、カドミウム、鉛、六価クロムの多くは溶出基準を超過した。また水銀は加熱脱塩素化処理前後にて溶出濃度が1桁以上低減したのに対し、カドミウム、鉛、六価クロムは低減率が低かった。この違いについて、捕集灰に含まれる各重金属の主な形態の沸点から考察すると、 HgCl_2 の沸点は約300℃であり、加熱脱塩素化処理装置のリアクタ温度400℃よりも低いため容易に気化したのに対し、他の重金属類の場合(PbCl_2 :950℃、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$:1500℃、 Cr_2O_3 :約4000℃)は400℃より高く気化しにくいためと考えられる。

(2) 室内にて薬剤処理を施したばいじんからの水銀溶出濃度

図9にA工場の捕集灰および室内での薬剤処理後ばいじんからの水銀溶出濃度を、図10にD工場の捕集灰、薬剤処理後ばいじん(工場採取分)、薬剤処理後ばいじん(室内実験分)からの水銀溶出濃度を示す。A工場の捕集灰は平均0.0094mg/L(0.0032~0.028 mg/L)であり、16試料中12試料が溶出基準0.005 mg/Lを超過し、D工場の捕集灰については平均0.0017mg/L(0.00019~0.0060mg/L)であり、8試料中1試料が溶出基準0.005mg/Lを超過した。次に室内での薬剤添加後ばいじんについて、A工場が平均0.00006 mg/L(<0.00001~0.00036 mg/L)であり、全16試料が溶出基準の1/10未満であった。D工場については平均0.00047 mg/L(0.00005~0.0012mg/L)であり、全試料が溶出基準0.005mg/L未満であった。この結果、2工場ともに捕集灰では溶出基準を超過することがあるが、バイパスした場合であっても現在の薬剤添加条件にて薬剤処理を行えば確実に水銀溶出濃度を基準未満に抑制できることが分かった。なお、薬剤添加からの放置時間の違いについて着目すると、A工場の場合、6.5時間未満では水銀が検出されたが19時間以上が経過すると検出下限値未満であったことから、放置時間が長い程、水銀の固定化が進行することが分かった。またD工場では薬剤処理後ばいじん(工

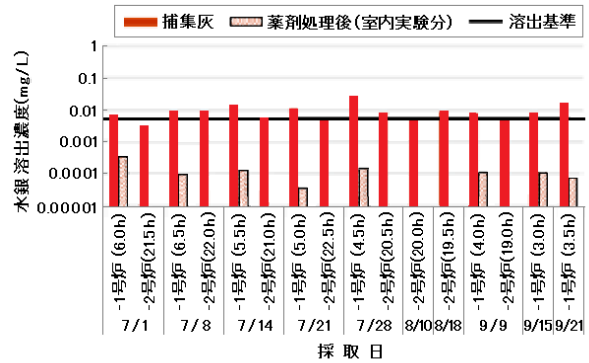


図9 令和4年度 [A工場]
ばいじんからの水銀溶出濃度
(棒グラフが無いものは検出下限値未満)

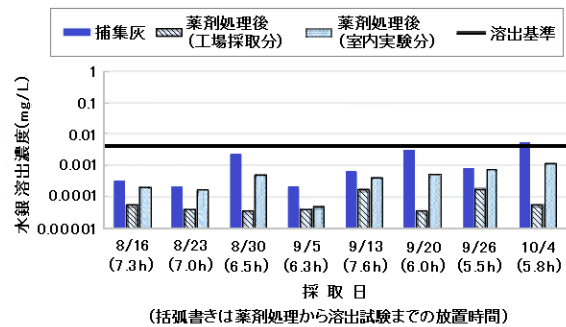


図10 令和5年度 [D工場]
ばいじんからの水銀溶出濃度

場採取)に比べ薬剤処理後ばいじん(室内実験分)の溶出濃度が高かったが、その要因として、工場採取分の放置時間が数日であったのに対し、室内実験分については5.8~7.6時間程度と短く、水銀が固定する時間が異なるためと考えられる。

IV 要約

ばいじんの加熱脱塩素化処理での消費電力の節減および運転管理での省力化を目的とし、捕集灰貯槽でのダイオキシン類濃度が処理基準よりも低い場合にバイパスすることを想定し、A、D工場において運転時のダイオキシン類濃度の変動を調べた。その結果、バイパスが可能なケースとして、①安定運転時、②炉立上げ時においてはA工場の場合100%運転開始から72時間後、D工場の場合は70時間後以上を要する。③炉立下げ時においてはごみ投入停止から約10時間後に自然冷却に移るタイミングにバイパスが可能と考えられた。さらに、A、D工場の捕集灰に現状の薬剤添加条件にて薬剤を添加した結果、重金属類が溶出基準を満たしたことから、バイパスした場合であっても薬剤添加条件を変更する必要がないことが分かった。

謝辞 本研究のデータは大阪広域環境施設組合からの委託業務において得られたものである。調査にご協

力頂いた関係者の皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H Huang, A Buekens. On the mechanisms of Dioxin formation in combustion process. *Chemosphere* 1995; **31**(9): 4099-4117.
- 2) Adrian M. Cunliffe, Paul T. Williams. De-novo formation of dioxins and furans and the memory effect in waste incineration flue gases. *Waste Management* 2009; **29**(2): 739-748
- 3) 吉野秀吉, 浦野紘平. 都市ごみ焼却施設の立上げ時および立下げ時における排ガスの変異原性. 廃棄物学会論文誌 1998; **9**(4): 149-156
- 4) Wei Wang, Xingbao Gao. Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in MSWI fly ash by sodium hypophosphite. *Sep. Purif. Technol.* 2006; 52(1): 186-190.
- 5) Hai-long Wu, Sheng-yong Lu. Thermal removal of PCDD/Fs from medical waste incineration fly ash - Effect of temperature and nitrogen flow rate. *Chemosphere*. 2011; **84**(3): 361-367.
- 6) 高倉晃人, 増田淳二. 加熱脱塩素化处理におけるばいじん中ダイオキシン類の挙動. 大阪市環境科学研究センター報告第2集 2019: 29-34