

攪拌流動層加熱器を用いた ごみ焼却飛灰中ダイオキシン類の揮発脱離分解

Volatilization and Decomposition of Dioxin from Fly Ash with Agitating Fluidized Bed Heating Chamber

塩満 徹	エンジニアリング研究所	燃焼システム研究部	主任研究員	Tohru Shiomitsu
平山 敦	エンジニアリング研究所	燃焼システム研究部		Atsushi Hirayama
岩崎 敏彦	エンジニアリング研究所	燃焼システム研究部	主査	Toshihiko Iwasaki
明石 哲夫	環境開発部	開発推進室	統括スタッフ	Tetsuo Akashi

飛灰中のダイオキシン類の除去技術として、揮発脱離分解プロセスの開発を行っている。本プロセスの開発における重要な開発要素の一つとして、効果的な飛灰加熱方法の確立が挙げられる。飛灰は熱伝導性に乏しく、またダイオキシン類の除去には 400 以上の加熱が必要である一方で、500 近くまで加熱すると飛灰中の塩の影響により固着の問題が生じる。このような加熱が容易でない飛灰に対し、効果的な加熱方法を確立することが、安定した高いダイオキシン類の除去性能の発揮、あるいは処理コストの削減に不可欠であると考えられる。当社は、高効率に飛灰を加熱できる方式として、攪拌流動層加熱器を考案し、ダイオキシン類揮発脱離分解プロセスに適用した。本稿では、本加熱方式を用いたパイロットプラントにおける実証試験を通して得られた、加熱性能およびダイオキシン類の処理性能について述べる。

Dioxin volatilization and decomposition process has been developed as a dioxin removal technology from fly ash of MSW (Municipal Solid Waste) incinerator. The development of heating chamber must be very important to obtain stability and efficiency of the process because of the difficulties for fly ash to be heated effectively. The difficulties are based on its poor heat conductivity and agglomeration of fly ash at >500 caused by chlorides in fly ash. While heating up to 400 is needed to reduce dioxin adsorbed on the surface of fly ash. Authors have developed and adopted agitating fluidized bed heating chamber having very high heating efficiency for volatilization and decomposition process. In the present paper, the performance of the heating chamber and the pilot plant test results using the heating chamber are shown.

1. はじめに

ごみ焼却炉から排出されるダイオキシン類については、1997年1月に通知された「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具体的な恒久対策の規準値が示された。これを受け、昨今のダイオキシン類排出量低減対策の重点は、特に排ガス中ダイオキシン類濃度の削減に置かれてきた。一方で、「新ガイドライン」の中では、ダイオキシン類排出量の総量規制の必要性についても言及されており、今後の排出規制が「ごみ単位量あたりの総発生量」という観点に移行する可能性は高い。このような総量規制対策を考えた場合、飛灰中に含まれるダイオキシン類の効果的な処理方法の確立が早急な課題となると考えられ、この場合の削減目標値は 0.1ng-TEQ/飛灰 g 以下程度となると予想される¹⁾。

当社は、これまでに飛灰中ダイオキシン類の削減技術として、ダイオキシン類揮発脱離分解プロセスの開発を行い、

そのダイオキシン類除去性能を確証してきた²⁾⁻⁶⁾。本開発における課題の一つとして、飛灰の効果的な加熱方法の確立が挙げられる。飛灰は熱伝導性に乏しく、またダイオキシン類の除去には 400 以上の加熱が必要である一方で、500 近くまで加熱すると飛灰中の塩の影響により飛灰の固着の問題が生じる。このような加熱が容易でない飛灰に対し、効果的な加熱方法を確立することが、安定した高いダイオキシン類の除去性能の発揮、あるいは処理コスト削減の達成には不可欠であると考えられる。

当社は、高効率に飛灰を加熱する方法として攪拌流動層加熱器を着想し、飛灰加熱試験を行ってきた。本稿では、攪拌流動層加熱器の加熱性能および攪拌流動層加熱器を用いたパイロットプラントでの実証試験結果について述べる。

2. 揮発脱離分解プロセスの概要

排ガス中のダイオキシン類は低温では若干の蒸気圧を持つものの、ほとんど固体または液体であり、飛灰に付着 /

吸着しているかサブミクロン粒子として存在していると考えられる。よってダイオキシン類の排出抑制には、これらの粒子をバグフィルターなどにおいて、できる限り低温で高効率に捕集することが必要である。このように捕集された飛灰には、ダイオキシン類が付着あるいは吸着された状態で存在している。

揮発脱離分解プロセスのフローを Fig.1 に示す。飛灰に付着あるいは吸着しているダイオキシン類を、加熱および空気の吹き込みにより、飛灰から揮発脱離させる。Altwicker によると、酸素を 10%含有するガスを流通させた系内で飛灰を加熱した場合、350℃ではダイオキシン類の 94%が気相に移行することが報告されている⁷⁾。本プロセスでは、その他の有機化合物も同時に揮発脱離し、飛灰とダイオキシン類およびその他の有機化合物を加熱段階で分離する。このため、処理後の飛灰中においてダイオキシン類の再合成が起こる可能性が非常に少なく、飛灰を急速冷却する工程を省略することができる。また、気相側に分離されたダイオキシン類を含む有機化合物は、触媒分解塔に導入され完全に酸化分解される。触媒分解塔を出たガスは、加熱器において揮発した重金属などの除去のため、活性炭吸着塔に導入され、その後大気中に放出される。

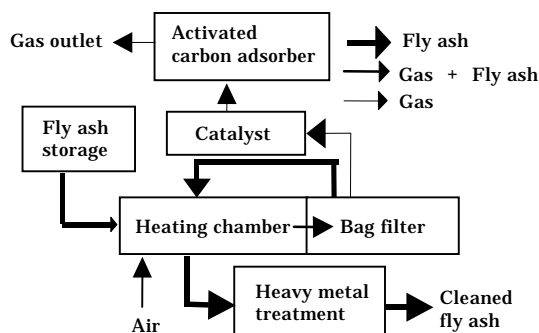


Fig.1 Flow chart of volatilization and decomposition process of dioxin from fly ash

3. 攪拌流動層加熱器について

理想的な流動層においては、固体（粒子）と気体が均一な混合層を形成し、また粒子は層内を激しく循環する。このため、気体と粒子の接触効率が非常に良く、かつ流動層壁に対する粒子の交換速度も高いため、熱風による加熱、流動層壁を介する外部加熱のどちらの場合にも効果的な加熱が可能になると考えられる。このような特性を活かして、たとえば熱風を流体として用いた乾燥機などが実現されている。これらの特徴を持つ流動層を飛灰の加熱器に適用した場合には、(1) 層内温度をほぼ均一にできる、(2) 加熱面の温度を過剰に上昇させる必要がなく、飛灰の加熱面への固着が防止できる、(3) 流体との接触効率がよく、ダイオキシン類などの揮発脱離をより促進できる、などの利点が予想される。

しかしながら、流動層内の流動状態は、流動化粒子、流体速度などによって著しく異なり、これにより、伝熱特性もかなり相違する可能性が高い。そこで、飛灰の特性に合った流動条件の把握、構築が必要となる。Fig.2 に Geldart の粒子平均径と密度について行った流動化特性の分類を示す⁸⁾。この分類では、均一流動化領域を持つグループ A、均一流動化領域を持たず気泡の合体が分裂より優勢であるような流動化状態を与えるグループ B、付着性が強く流動化が困難なグループ C および、大気泡が低速度で上昇する流動化状態を与えるグループ D の 4 つに分けられる。ごみ焼却飛灰の粒径は 20~30 μm 程度であり、グループ C の難流動性粒子に分類される。このような難流動性の粒子を流動させ、均一な流動層を形成するには、散気板（分散板）を介し流体を吹き込むだけでは不十分であり、何らかの工夫が必要となる。

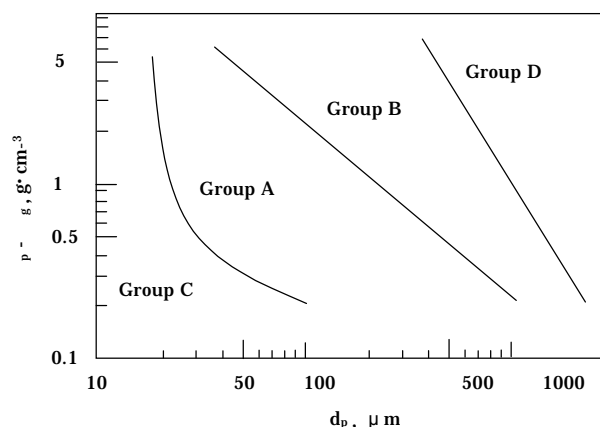


Fig.2 Classification of powders by Geldart
Case of fluidization by air at room conditions

そこで、流動層内部に攪拌翼を設けることで均一な流動層を形成することを試みた。アクリル製コールドモデル（内径 120mm）を作製し、流動状態を確認したところ、空気の吹き込みのみでは飛灰は流動せず、飛灰充填部に生じたき裂を空気が吹き抜ける様子が観察された。これに対し、攪拌翼により流動層部を攪拌しながら空気を吹き込むと、均一な流動層が形成されることが確認された。そこで、この攪拌流動層による加熱効率およびダイオキシン除去性能を把握する目的で、内径 450mm の攪拌流動層加熱器を備えたパイロットプラントを製作した。パイロットプラントの最大飛灰処理性能は 100kg/h である。Fig.3 に攪拌流動層加熱器の構造を示す。本体の加熱は電気ヒーターによる外熱式で、内部に攪拌翼が設置される。飛灰は加熱器上部より投入され、処理後飛灰は加熱器底部の排出口より排出される。流動化のための空気は、加熱された後に本体底部の分散板を介して吹き込まれ、流動層を通過した後バグフィルターで除じんされ排ガスとして取り出される。

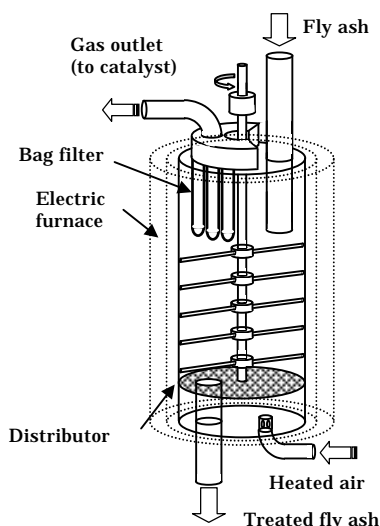


Fig.3 Agitating fluidized bed heating chamber

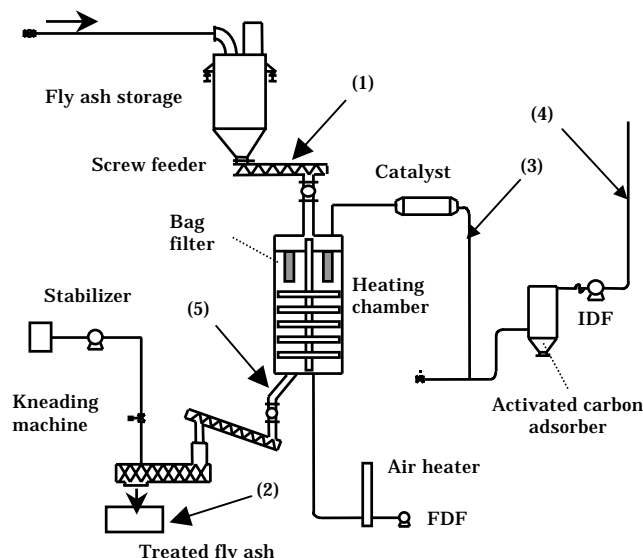


Fig.4 Schematic diagram of pilot plant

4. 試験結果および考察

4.1 攪拌流動層加熱器の加熱性能

Table 1 に攪拌流動層加熱器の加熱性能評価運転試験結果を示す。飛灰連続投入量 60kg/h のとき、電気加熱された加熱器側面の温度 425 に対し、飛灰流動層部に挿入した熱電対により測定した飛灰の平均温度は 400 であった。ここで加熱器側面から飛灰への総括伝熱係数を計算すると、129 kcal/m²・h という非常に高い値となった。また、高さ、奥行きが相互に異なるように流動層部に挿入された 6 本の熱電対の温度差は数 以下であり、流動層部の温度の均一性も確認された。これらのことから、攪拌翼を用いた流動層加熱器を用いることで、均一な飛灰の流動層が形成でき、飛灰の効果的な加熱が可能であることが確認された。このような高い総括伝熱係数を持つ加熱方法が達成されたことにより、加熱面の過剰な温度上昇が不要となり、また加熱器のコンパクト化が可能となるなど、揮発脱離分解プロセスの高効率化に向けた大きな利点を確認された。

Table 1 Operation results of agitating fluidized bed heating chamber

Fly ash feed rate	kg/h	60
Air flow rate	m ³ N/h	18
Heating chamber temperature		425
Fluidizing bed temperature		400
Heat transfer coefficient	kcal/m ² ・h	129

4.2 ダイオキシン類の処理性能

Fig.4 にパイロットプラントフローを示す。ダイオキシン類および重金属類の分析は、Fig.4 の(1)~(4)の箇所で行った。また、本稿で示すダイオキシン類の濃度は、ポリ塩素化ジベンゾパラジオキシン(PCDDs)、ポリ塩素化ジベンゾフラン(PCDFs)、コプラナーポリ塩素化ビフェニル(Co-PCBs)の合計の毒性等価濃度である。

Table 2 にパイロットプラントの運転条件を示す。飛灰処理時の加熱面温度は 460 に保たれており、そのときの飛灰流動部温度は 440 であった。

Table 2 Operating conditions of pilot plant

Fly ash feed rate	kg/h	48
Air flow rate	m ³ N/h	18
Heating chamber temperature		460
Catalyst temperature		330 ~ 370
Activated carbon adsorber temperature		110

Table 3 に飛灰貯槽出口 (Fig.4 の(1)) で採取した未処理灰および、処理後 (Fig.4 の(2)) の飛灰中ダイオキシン類濃度の分析結果を示す。処理後の飛灰において、ダイオキシン類濃度は、総量規制対策を考えた場合の予想削減目標値 (0.1ng-TEQ/g) をはるかに下回るレベルまで低減されていた。本プロセスにおいては、加熱器出口以降に急速冷却工程を設けていない。これにもかかわらず、処理後の飛灰中のダイオキシン類濃度が非常に低い濃度レベルであったことから、加熱器出口~飛灰安定化処理出口までの間における、ダイオキシン類の再合成を効果的に抑制できていると言える。

Table 3 Dioxin concentrations in fly ash

Sampling point in Fig.4	Dioxin
	ng-TEQ/g
(1)	2.0
(2)	0.0085

Table 4 Dioxin and heavy metal concentrations in flue gas

Sampling point in Fig.4	Dioxin ng-TEQ/m ³ N	Heavy metal					
		Cr ⁶⁺	Cd	Pb	Hg	As	Se
(3)	0.060	<0.1	<0.01	<0.01	1.1	<0.01	<0.02
(4)	0.0016	<0.1	<0.01	<0.01	<0.003	<0.01	<0.02

Table 4 に本プロセスの排ガス中ダイオキシン類および重金属類の分析結果を示す。触媒反応塔出口 (Fig.4 の(3)) におけるダイオキシン類濃度は 0.060ng-TEQ/m³N であり、現在の最も厳しい排ガス中の規制値である 0.1ng-TEQ/m³N を下回る値を得た。また、重金属類についても活性炭吸着塔出口 (Fig.4 の(4)) において、十分に低い濃度へと低減されている。

4.3 飛灰中の重金属類の溶出防止効果

Table 5 に加熱処理前後での飛灰からの重金属類の溶出試験結果を示す。この評価に用いた飛灰の加熱処理温度は 425 である。加熱器出口飛灰 (Fig.4 の(5) で採取) の溶出試験結果から、鉛 (Pb) の溶出量が、処理前の飛灰に比較して減少していることが確認された。400 以上の高温の酸化雰囲気での処理により、鉛の化合物の形態が変化し、溶出が抑制されたためと考えられる。

Table 5 Leaching test results of fly ash

Sampling point in Fig.4	Cr ⁶⁺	Cd	Pb	Hg	As	Se
	mg/L					
(1)	<0.02	<0.02	15.1	0.0014	<0.01	0.006
(5)	<0.02	<0.02	6.67	<0.0005	<0.01	0.0016

Table 6 に加熱器出口の飛灰に対する液体キレート重金属安定剤 (NKK-A200) の添加量と重金属類の溶出量との関係を示す。一般的に、液体キレート重金属安定剤の適正添加量は、飛灰中の鉛含有濃度 1000mg/kg に対して、ほぼ重量比 (液体キレート重金属安定剤重量/飛灰重量) =0.01 に相当する量である⁹⁾。試験に用いた飛灰の鉛含有濃度は 3500mg/kg であることから、加熱処理前の飛灰への重金属安定剤の適正添加量は重量比=0.035 程度であるとされる。しかし Table 6 の結果より、加熱器出口飛灰では、重量比=0.02 の液体キレート重金属安定剤を添加した場合にすべての規制重金属類の溶出量が基準値以下となっていることがわかる。

Table 6 Relationship between heavy metal concentration in leachate and amount of chelating agent NKK-A200

A200-wt / fly ash-wt.	Cr ⁶⁺	Cd	Pb	Hg	As	Se
	mg/L					
0.01	<0.04	<0.01	8.8	<0.0005	<0.01	0.04
0.02	<0.04	<0.01	0.06	<0.0005	<0.01	0.04
0.03	<0.04	<0.01	<0.01	<0.0005	<0.01	0.02
Landfill standard	1.5	0.3	0.3	0.005	0.3	0.3

飛灰の加熱処理前後において、鉛の含有量に差はなく、高温酸化雰囲気での処理による溶出抑制効果が確認されたと言える。このことから、揮発脱離分解プロセスで飛灰を処理することにより、液体キレート重金属安定剤の必要量を削減できることが示された。

5. まとめ

飛灰中ダイオキシン類の揮発脱離分解プロセスに攪拌流動層加熱器を適用し、加熱器の加熱性能、ダイオキシン処理性能、重金属類の溶出防止効果について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 攪拌流動層加熱器は、加熱面から飛灰への非常に高い総括伝熱係数 (129 Kcal/m²・h) を持ち、非常に効果的な飛灰の加熱が可能であることが示された。これにより、加熱面の過剰な温度上昇が不要になり、また加熱器のコンパクト化が達成可能であるなどの特性が示された。
- (2) 飛灰中ダイオキシン類濃度を、総量規制対策を考えた場合の予想削減目標値である 0.1ng-TEQ/g をはるかに下回るレベルまで低減することができた。また、この性能は、加熱処理後の急速冷却工程を省いて達成されたことから、揮発脱離分解プロセスにおいては、加熱処理後の飛灰中におけるダイオキシン類の再合成を効果的に抑制できることが示された。
- (3) 加熱処理により揮発脱離し、ガス相に移行したダイオキシン類は、触媒による分解により 0.1ng-TEQ/m³N 以下とすることができた。
- (4) 揮発脱離分解プロセスにより飛灰を高温酸化雰囲気において加熱処理することにより、加熱処理前に比較して、飛灰からの重金属類の溶出量を削減できることがわかった。また、揮発脱離分解プロセスで飛灰を処理することにより、液体キレート重金属安定剤の必要量を削減できることが示された。

以上の結果から、攪拌流動層加熱器を用いた揮発脱離分解プロセスのダイオキシン類除去性能、安定性などをトータル的に確認することができ、本プロセスの実用化のめどを得ることができた。

本研究は、川崎市との共同研究として行ったものである。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 酒井伸一. 廃棄物学会誌. 8, 322(1997).
- 2) 塩満徹ほか. 第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集. 818(2000).
- 3) 石田哲夫ほか. 第 22 回全国都市清掃研究発表会講演論文集. 297(2001).
- 4) 塩満徹ほか. NKK 技報. No.173(2001).
- 5) 塩満徹ほか. 第 12 回廃棄物学会研究発表会講演論文集. 670(2001).
- 6) Shiomitsu Tohru et al. Organohalogen Compounds, 54, 207(2001).
- 7) Elmar R. Altwicker et al. Organohalogen Compounds. 20, 381(1994).
- 8) D. Geldart. Powder Technology. 7, 285(1973).
- 9) 中原啓介ほか. NKK 技報. No.173(2001).

<問い合わせ先>

エンジニアリング研究所 燃焼システム研究部

Tel. 044 (322) 6294 塩満 徹

E-mail address : tshio@lab.keihin.nkk.co.jp

環境開発部 開発推進室

Tel. 045 (505) 7531 明石 哲夫

E-mail address : akashit@eng.tsurumi.nkk.co.jp