

Developing Suppression Techniques for Dioxin (DXN)s Released from Small-scale Incinerators for Industrial Wastes by Adding Titania Particles

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-11-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 江見, 準, Emi, Hitoshi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00048945

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



チタニア粒子添加による小型産業廃棄物
焼却炉からのダイオキシン類抑制技術の構築

(課題番号 13555218)

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成15年3月

研究代表者 江見 準
(金沢大学工学部教授)

金沢大学附属図書館



0300-02134-8

学

研究組織

研究代表者： 江 見 準 (金沢大学工学部教授)
研究分担者： 大 谷 吉 生 (金沢大学工学部教授)
研究分担者： 並 木 則 和 (金沢大学工学部助手)
研究分担者： 山 口 俊 雄 ((株)アクトリー開発部
主任研究員)
研究分担者： 増 井 芽 ((株)アクトリー開発部
研究員)

交付決定額 (配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合 計
平成 13 年度	10,800	0	10,800
平成 14 年度	2,300	0	2,300
総 計	13,100	0	13,100

研究発表

(1). 学会誌等

- 1) N. Namiki, Y. Otasni, P. Kulkarni, P. Biswas: "Effective Collection of Ultrafine Particles with Soft X-ray Irradiation under Applied Electric Field and /or Corona Discharge", Proc. of 16th ISCC, pp.16/1-16/10, 2002.4
- 2) 伊藤隆夫, 並木則和, 江見準, 大谷吉生: "イオン化と静電分離を利用したガス純化技術", エアロゾル研究, Vol.17, No.2, pp.115-121, 2002.6
- 3) Electrostatic Separation of Volatile Organic Compounds by Ionization, Environmental Science & Technology, Vol.36, No.19, pp.4170-4174, 2002.8
- 4) 坂野健夫, 大谷吉生, 並木則和, 江見準: "単分散粒子に対する中性能繊維層フィルタ集塵性能の経時変化予測", エアロゾル研究, Vol.17, No.3, pp.185-190, 2002.9

は し が き

ゴミ焼却場等からのダイオキシン類(PCDD/PCDFs)の削減対策は、一般家庭等から排出される一般廃棄物については、廃棄物の固形燃料(RDF)化や焼却設備の全連続化・広域化により、欧米諸国並みの排出濃度に低減できる見通しがついているとされている。しかし、廃棄物の大半(約90%)を占める産業廃棄物の焼却処理については、民間業者が中小規模の焼却炉で間欠運転で行っており、前述の一般廃棄物と同レベルの対策を取ることは事実上困難である。また、焼却炉の下流部に設置することが義務づけられている除害装置(減温器、バグフィルタ)についても、小規模の炉による間欠運転を行っている現状では安定した除去率を得るのは困難であり、産業廃棄物焼却炉の性格に即したダイオキシン類の削減対策が望まれている。

そこで本研究は、焼却対象物質が一樣でなく、比較的小型の焼却炉で簡潔運転を行う産業廃棄物焼却処理施設を対象として、ダイオキシン類生成の直前に薬剤(硫黄含有チタニア)を添加することにより、積極的にダイオキシン類の生成を抑制するシステムを構築することを目的としている。

- 5) N. Namiki, M.H. Lee, H. Emi, Y. Otani, Y. Watazaki, T. Yamaguchi: "Suppression of Dioxin Formation in Char of Small-scale Incinerators for Industrial Wastes by Addition of Hydrated Lime -Lab-scale Experiments on Combustion of PVC", J. of Chemical Industry and Engineering (China), Vol.53, Suppl., pp.75-76, 2002.11

(2). 口頭発表

- 1) 坂野健夫, 大谷吉生, 並木則和, 江見 準: "粉塵負荷時の繊維層フィルタの集塵性能予測", 第 20 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 日本空気清浄協会, 東京, 2002.4
- 2) 並木則和, 江見 準, 大谷吉生, P. Kurkarni, P. Biswas: "コロナ放電と軟 X 線照射による超微粒子の高効率捕集", 第 19 回エアロゾル科学技術討論会, 日本エアロゾル学会, 京都, 2002.8
- 3) 大谷吉生, 並木則和, 李明和, 二宮隆志: "PVC 不完全燃焼時のダイオキシンの生成とその抑制", 第 19 回エアロゾル科学技術討論会, 日本エアロゾル学会, 京都, 2002.8
- 4) T. Saklano, Y. Otani, N. Namiki, H. Emi: "Prediction of Pressure Drop of Medium Performance Fibrous Filter for Monodisperse Particles", 6th International Aerosol Conference, International Aerosol Research Assembly, Taipei, 2002.9
- 5) T. Ito, N. Namiki, H. Emi, Y. Otani: "Electrostatic Separation of Trace Gas Component by Photo-ionization", 6th International Aerosol Conference, International Aerosol Research Assembly, Taipei, 2002.9
- 6) 笠島裕希, 並木則和, 江見準, 大谷吉生: "温湿度変化によるたばこ副流煙粒子の物理的・化学的性状の変化",

第 35 回化学工学会秋季大会，化学工学会，神戸，2002.9

- 7) Y. Otani, M. H. Lee, N. Namiki, H. Emi: “Formation of Dioxins by Incomplete Combustion of PVC and Its Suppression with Calcium Hydrate”, 21st AAAR Conference, American Aerosol Research Association, Charlotte, 2002.10

— 目 次 —

I 塩素含有廃棄物の燃焼によるダイオキシン類の生成とその抑制	
第1章 既往の研究	1
第2章 ダイオキシン類の生成機構	8
第3章 小型焼却炉における燃焼条件の煤塵組成への影響	13
3-1 焼却炉の燃焼条件と煤塵のサンプリング・測定 方法の検討	13
3-1-1 試験用小型焼却炉	13
3-1-2 予備焼却実験	13
3-1-3 燃焼の安定化	20
3-2 ごみ投入量の煤塵組成への影響	28
3-2-1 実験条件及び方法	29
3-2-2 実験結果および考察	30
3-3 ごみ投入量の煤塵組成への影響	41
3-3-1 実験条件及び方法	42
3-3-2 実験結果および考察	42
第4章 燃焼条件の塩素化合物燃焼生成物への影響	53
4-1 塩化物の有無による不完全燃焼時の生成物組成の違い	53
4-1-1 実験装置及び方法	53
4-1-2 実験結果および考察	56
4-2 燃焼温度の違いによる PVC 不完全燃焼時の生成物組成 の影響	57
4-2-1 実験装置及び方法	57
4-2-2 実験結果及び考察	57
第5章 消石灰添加の不完全燃焼生成物の組成への影響	60
5-1 実験装置及び方法	60
5-2 実験結果および考察	62
第6章 結論	79

参考文献	80
Appendix	82
II 熱処理による産業廃棄物焼却飛灰の無害化と安定化	
第1章 焼却炉二次生成物に関する既往の研究	91
1-1 廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類の発生とその 対策	91
1-2 既往の飛灰処理法	93
第2章 熱処理における飛灰の固化機構	98
2-1 飛灰の熱処理における問題点	98
2-2 飛灰の固化機構の解明	98
2-2-1 実験装置および方法	98
2-2-2 実験結果及び考察	100
第3章 薬剤添加による飛灰固化防止	106
3-1 様々な薬剤の添加による飛灰固化防止効果	106
3-1-1 実験装置および方法	106
3-1-2 実験結果および考察	107
3-2 薬剤添加量の固化防止効果への影響	112
3-2-1 実験条件及び方法	112
3-2-2 実験結果および考察	113
第4章 燃焼条件の塩素化合物燃焼生成物への影響	114
4-1 実験装置及び方法	114
4-2 実験結果および考察	114
第5章 結論	121
参考文献	122
Appendix	124

I 塩素含有廃棄物の燃焼によるダイオキシン類の生成とその抑制

第1章 既往の研究

第2章 ダイオキシン類の生成機構

第3章 小型焼却炉における燃焼条件の煤塵組成への影響

第4章 燃焼条件の塩素化合物燃焼生成物への影響

第5章 消石灰添加による不完全燃焼生成物の組成への影響

第6章 結論

I 塩素含有廃棄物の燃焼によるダイオキシン類の生成とその抑制

第1章 既往の研究

ダイオキシン問題は、ベトナム戦争の枯葉剤を用いた掃討作戦ではじめて注目された。1962~1972年に、ベトナム戦争で2,4,5-T, 2,4-Dという枯葉剤が散布され、この除草剤の中に不純物としてダイオキシンが含まれていたため、その時以降、先天性疾患を持つ子供が多く生まれたと指摘されている。1976年には、イタリアの大手化学企業セベソで、農薬工場が爆発してダイオキシンが120kg飛散した。事故直後、多くの動物が死亡したり、奇形児の出生率が高くなったため、ダイオキシンは恐ろしいという印象を世間に与えた。その後、1977年にオランダ、アムステルダム大学のHutzinger教授が、都市ごみ焼却炉からもダイオキシンが排出されることを指摘し、世界中で研究が始まった¹⁾。

また、アメリカでは、枯葉剤を作っていた工場からの産業廃棄物がきちんと処理されているかを点検していた中で、1978年にニューヨーク州ラブキャナルで、化学工場から出た産業廃棄物の中に、ベンゼンなどの発がん性物質が検出された。そのため、その処分場の周辺の239家族を立ち退かせた。これら廃棄物中から、ベンゼンやダイオキシンが検出されたという報告がある。1983年にタイムズビーチでは、米大手化学企業ダウケミカル社の処分場から洪水により流出した産業廃棄物で町中が汚染されたため、住民や企業を移転させた²⁾。

日本では、1979年にカナダの研究者が京都市内の都市ごみ焼却炉飛灰からダイオキシンを検出したが、この当時はあまり問題にならなかった。1983年11月に、当時の愛媛大学立川教授らの研究で、都市ごみ焼却炉飛灰から2,3,4,8-TCDDのダイオキシンが検出された³⁾。これが新聞に大きく報道されたため、「ダイオキシン等専門家会議」が急遽開かれ、その半年後に報告書が出された。その中では、評価指針が0.1ng/kg/dayに設定された。ここで、0.1ng/kg/dayとは、人の体重1kgについて0.1ngを1日で摂取する量であり、そ

れを上回るような摂取はあり得ないことから、飛灰中のダイオキシンが健康に害を与えているとは考えられないと結論づけられた。

しかし、継続して調査・研究を行うようにとの指摘があったため、その後も様々な調査や研究が進められ、1990年には日本の小型焼却施設から出る排ガス中に、かなり多くのダイオキシンが発生しているとマスコミで報道された。

そのため、1990年12月、急遽厚生省（当時）が、都市ごみ焼却炉に対する「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」を作成し公表した。また、1996年6月には、厚生省（当時）の研究班がダイオキシンの当面の健康への影響という観点から、一生摂取しても一日あたり人体（単位 kg あたり）への摂取が耐用できると判断される量、つまり耐容一日摂取量（Tolerable Daily Intake: TDI）を提案した。このTDIは、 $10\text{pg-TEQ/kg/day}^{*1)}$ と評価指針の 0.1ng を比べてみると1984年の評価指針の数字よりも一桁小さくなっている。この指針の策定を受けて、厚生省の中に「ごみ処理に係るダイオキシン削減対策検討会」が設置された。

厚生省（当時）は、廃棄物処理法施行令ならびに施行規則を一部改正し、一般都市ごみ、産業廃棄物を含めた廃棄物焼却施設の構造基準や維持管理基準など技術的なマニュアルを定めて完全燃焼の確保を図るとともに、ごみなどの野焼きの禁止等を明確にした（平成9年12月1日施行、厚生省令第65号「廃掃法施行規則の一部を改正する省令」）。

この改正により、構造基準・維持管理基準の内容について、新設の施設では、1997（平成9）年12月1日以降の届出より基準を満たさなければならなくなった。一方、既設の施設では2002（平成14）年11月30日までの経過措置（法律施行後5年間）がある。

2002年12月以降、全ての炉に対して次のように排ガスダイオキシン類濃度の基準値が設定されている。焼却室の処理能力が 4t/h 以上の焼却炉では新設炉で 0.1ng/m^3 、既設炉で 1ng/m^3 、 $2\sim 4\text{t/h}$ の焼却炉では新設炉で 1.0ng/m^3 、既設炉で 5.0ng/m^3 、 2t/h 未満の焼

却炉では新設炉で 5.0ng/m³, 既設炉で 10ng/m³ となっている。

それに伴う廃棄物焼却炉の稼動状況について見てみると⁴⁾, 1997年12月1日から1998年11月30日の1年間で約1400施設が廃止され, これに休止を含めると全体の約35%にあたる約2000施設が休・廃止している状態であった。また, 1998年12月1日から1999年11月30日の1年間で, 約280施設が廃止され, これに休止を含めて約17%にあたる約800施設が休・廃止された。さらに, 1999年12月1日から2000年11月30日までの1年間に, 全4456施設のうち246の施設が廃止され, これに休止中の554施設を含めると, 約18%にあたる800施設が休・廃止している。

現状の焼却炉からのダイオキシン類濃度として, 平成11年12月1日から平成12年11月30日までの一年間の産業廃棄物焼却施設における排ガス中のダイオキシン類濃度の測定結果を Table1-1 に示す⁵⁾。

Table1-1 Dioxin concentration in exhaust gas of incinerators for industrial wastes.

		Average [ng/m ³]	Median [ng/m ³]	Min~Max [ng/m ³]
Waste plastic	I-TEF ^{※2)}	6.41	1.10	0.00~110
	WHO-TEF ^{※3)}	5.65	1.00	0.00~140
Sludge	I-TEF	2.67	0.12	0.00~47
	WHO-TEF	3.71	0.24	0.00~79
Waste oil	I-TEF	3.46	0.19	0.00~39
	WHO-TEF	4.39	0.33	0.00~100
Other	I-TEF	8.73	2.40	0.00~110
	WHO-TEF	7.80	2.20	0.00~140
Total	I-TEF	6.54	1.20	0.00~110
	WHO-TEF	6.12	1.10	0.00~140

表を見ると、全体としてダイオキシン類濃度の最大値が高い施設があるものの、中央値はかなり低く、法律の改正による施設の休・廃止がかなり進んでいると考えられる。ただし、廃プラスチック類の産業廃棄物焼却炉施設では、最大で $140\text{ng}/\text{m}^3$ という高濃度の施設もあり、他の廃棄物に比べてもダイオキシン類濃度は高い。

また、Groshowalski は、PVC を含む廃棄物の専焼炉では焼却残渣中に含まれるダイオキシン類濃度が $8\text{ng-TEQ}/\text{g-char}$ 以上となることもあると報告している。

このような状況の中で、ダイオキシン類対策の 1 つとして、廃棄物を高温分解して生成ガスを高温燃焼することで、焼却灰や飛灰を熔融安定化し、焼却残渣を減容化するという特徴をもつ高温熱分解ガス化熔融炉がある。この方式には、シャフト炉（直接熔融）、ロータリーキルン炉、流動床炉などが開発済みで、廃棄物処理設備として導入されている。熱分解ガス化熔融炉の導入により、定常的に発生する生成物として揮発成分と灰熔融スラグがあり、これら資源の有効利用および用途開発は、今後も引き続き検討すべき課題である。

また、生成したダイオキシン類の除去においては、湿式スクラバー、バグフィルタ、粉末活性炭または反応助剤（例えば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 系触媒、2-アミノエタノールなど）の吹き込みや、活性炭吸着塔、触媒によるダイオキシン類の分解技術などを適宜組み合わせれば、新設ごみ焼却炉のダイオキシン排出基準 $0.1\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ 以下に抑えることは十分可能とされている⁶⁾。

しかし、中・小型の既設焼却炉（焼却能力 2t/h 未満）においては、現状の方法で排ガス処理装置を設置しようとする、炉よりも多大なスペースとコストがかかる。そのため、経済性、廃棄物処理の迅速処理という面から、簡易な方法でのダイオキシン類濃度を低減する技術の開発が必要である。

高岡ら⁷⁾は、ダイオキシン類の生成自体を抑制するため、電気集

塵機で捕集された飛灰を用い、飛灰中に NaOH, Ca(OH)₂ を混合し、加熱することで芳香族塩素化合物の生成抑制にどの程度効果があるのかを検討している。飛灰を酸化雰囲気である空气中で 300℃, 400℃ と加熱した場合、芳香族塩素化合物の総量は大きく増加したが、NaOH を 5% 添加すると脱塩素化の傾向がみられ、PCBs の生成抑制効果が確認された。一方、飛灰を窒素雰囲気中で加熱した場合、還元雰囲気であることから、空気雰囲気よりも生成量が少なくなるものの、芳香族塩素化合物の総量は NaOH の添加により促進され、400℃ で加熱した場合、Ca(OH)₂ を添加することにより PCBs 総量は生成が抑制されたと報告している。

山崎ら⁸⁾は、冷却過程においてダイオキシン類生成領域と考えられている 250~500℃ よりも高温領域で、ダイオキシン類生成の原料とされている塩化水素を Ca(OH)₂ によって除去することを試みている。反応管に石英管を用い、反応温度 650, 800℃ とし、HCl 濃度 2000ppm の供給ガスを 200ml/min で反応管に導入して実験を行った。供給ガスの総塩素量を理論量で 14wt% 供給したところ、塩素固定量は 650℃ では 5.9wt%, 800℃ では 3.5wt% であり、高温では消石灰の塩素固定性能が低下することが確認された。

谷川ら⁹⁾は、24 時間連続運転ごみ焼却施設のバグフィルタで捕集された飛灰を石英製の固定層式反応管に充填し、400℃ で加熱した。その際、反応管内には HCl ガスを導入し、飛灰中にはダイオキシン類の生成抑制剤として、SO₂ を添加して実験を行い、クロロベンゼン、ダイオキシン類濃度にどのような影響を及ぼすか試みている。HCl ガスを供給した場合、HCl ガスの有無に関わらず、クロロベンゼン濃度にほとんど違いは見られなかった。SO₂ を添加した場合、クロロベンゼン、ダイオキシン類濃度共に、濃度を小さくする効果があることを確認している。また、クロロベンゼン、ダイオキシン類の濃度をそれぞれの実験において比較すると、これら二つの生成特性には高い相関性があると報告している。

*1)2)3) ダイオキシン類¹⁰⁾とは、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン

(Polychlorinated dibenzo-pdioxins, PCDDs), ポリ塩化ジベンゾフラン (Polychlorinated dibenzo furans, PCDFs) の総称であり, さらにコプラナーポリ塩化ビフェニル (Coplanar-Polychlorinated Biphenyls) を含めてダイオキシン類とすることがある。ダイオキシン類の毒性は異性体によって大きく異なり, 総合的な毒性評価の方法としては, 最も毒性の強い 2, 3, 7, 8-TCDD (Tetrachloro dibenzo-p-dioxin) を基準とし, 他の異性体の毒性を相対的に評価するのが一般的である。そこで, 評価方法として 1988 年に NATO 諸国が定めた国際毒性等価換算係数 (I-TEF: International Toxicity Equivalency Factor) と, 1998 年に WHO (World Health Organization: 世界保健機関) によって定められた毒性等価換算係数 (WHO-TEF: WHO Toxicity Equivalency Factor) によって評価する方法があり, 最近では, WHO-TEF により評価する方法が普及している。Table1-2 に, I-TEF, WHO-TEF をまとめて記す。さらに, ダイオキシン類の濃度を調べる時, 化合物によって毒性の強さが違っていると評価が非常に難しくなるため, 測定した化合物の濃度に TEF を掛け, 2, 3, 7, 8-TeCDD の量に換算して表す。これが毒性等量 (TEQ: Toxic Equivalent Quantity) である。例えば, 測定した 1, 2, 3, 4, 7, 8-六塩化ジベンゾジオキシン (HxCDD) の濃度が $10\text{pg}/\text{Nm}^3$ なら, TEQ は WHO-TEF0.1 を掛けた $1\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$ となる。

Table1-2 Toxic equivalency factors for dioxin-like compounds for humans.

Compound name		I-TEF	WHO-TEF
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
	OCDD	0.001	0.0001
	Other PCDDs	0	0
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
	OCDF	0.001	0.0001
	Other PCDFs	0	0
Co-PCB	3,3',4,4'-TeCB	-	0.0001
	3,4,4',5-TeCB	-	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB	-	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	-	0.01
	2,3,3',4,4'-PeCB	-	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB	-	0.0005
	2,3',4,4',5-PeCB	-	0.0001
	2',3,4,4',5-PeCB	-	0.0001
	2,3,3',4,4',5-HxCB	-	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	-	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	-	0.00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	-	0.0001

第2章 ダイオキシン類の生成機構

ダイオキシン類は、自然界では生合成されず、人工的に生成されるもので、人類が作りだした最も毒性の強い物質と考えられている。ダイオキシンとは、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs) のことであり、ベンゼン環2個が酸素原子2個で結合されたものに塩素原子が結合したもので、塩素原子が1~8個結合できるため、塩素の数及び置換位置により75種の異性体が存在する。同じような性質を持つ化合物にポリ塩化ジベンゾフラン (Polychlorinated dibenzo furans, PCDFs) があり、ベンゼン環2個が酸素原子1個で結合され、それに塩素原子が結合したもので同じく塩素原子が1~8個結合できることから、135種の異性体が存在する。一般に、これら両者を合わせてダイオキシン類と総称している。Fig.2-1にダイオキシン類の構造を示す。

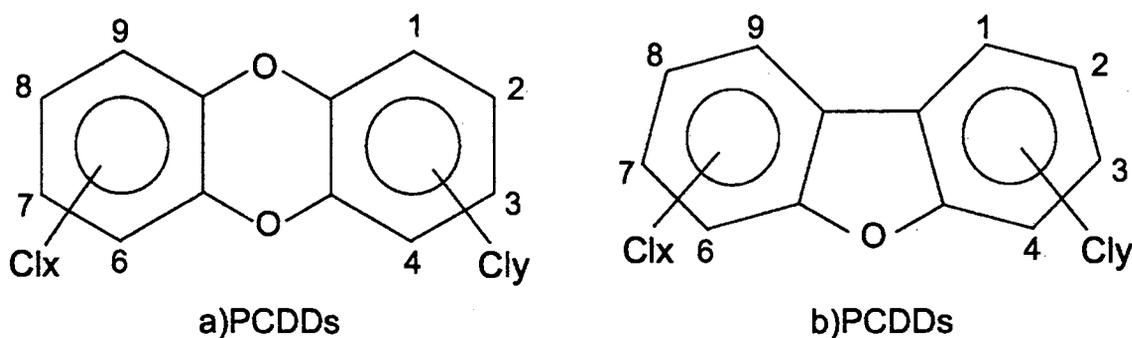


Fig.2-1 Constitutional formula of dioxins.

ダイオキシン類は、融点・沸点が高く、常温では固体である。酸・アルカリに対しては極めて安定であり、酸化、還元作用においても安定である。水への溶解度は極めて低く、親油性ではあるが有機溶媒への溶解度も比較的低い。熱分解特性としては、低温では安定であるが、800℃以上の高温になると熱分解する。また、紫外線に対しては分解されやすいが、生物分解性は低い。Table2-1にダイオキシン類の物性値の一部を示す¹¹⁾。

Table2-1 Physical properties of PCDDs and PCDFs.

	2,3,7,8-TeCDD	OCDD	2,3,7,8-TeCDF	OCDF
Melting point[°C]	305	330	228	254
Boiling point[°C]	228	510	438	537
Solubility (water-25°C)[mg/l]	8~200	0.074	0.419	0.0016
Solubility (Benzene)[mg/l]	570	-	-	-
Solubility (Chloroform)[mg/l]	370	-	-	-
Solubility (Acetone)[mg/l]	110	-	-	-
Solubility (n-Octanol)[mg/l]	50	-	-	-
Solubility (Methanol)[mg/l]	10	-	-	-

毒性は，異性体によって大きく異なり，総合的な毒性評価の方法としては最も毒性の強い 2, 3, 7, 8-TCDD (Tetrachloro dibenzo -p-dioxin) を基準とし，他の異性体の毒性を相対的に評価するのが一般的である（詳細については第 1 章参照）。人に対する毒性としては，青酸カリウムの 1000 倍以上の毒性を持つとされ¹²⁾，生殖異常，ホルモン異常，神経状態の異常，免疫異常，癌の発生等の影響が動物実験の結果から得られている。

ダイオキシン類の発生源としては，都市ごみ焼却施設，産業廃棄物焼却施設，製鋼所や金属精錬産業などの工業プロセス，自動車からの排出ガス，紙・パルプ産業における塩素漂白工程，PCB，農薬，クロロフェノールなどの化学工業製品などがあり，ごみ焼却施設や化学工業製品の影響が大きいとされている。ここでは，本研究で対象としているごみ焼却施設でのダイオキシン類の排出について述べる。

ごみ焼却施設におけるダイオキシン類の生成源としては，次の四つが考えられている。

- (1) ごみの中に含まれているダイオキシン類
- (2) 塩素置換型のベンゼン環を持つダイオキシン前駆体

- (3) ベンゼン環を持たないが、高温での反応によりダイオキシンや前駆体を生じる可能性のある有機塩素化合物
- (4) 塩素を含有しない有機物や無機系炭素などと HCl, Cl₂, NaCl, AlCl₃ などの無機塩素化合物

また、発生場所別にみると、

- (i) ごみ焼却施設に持ち込まれる前
- (ii) 焼却炉内（燃焼過程）
- (iii) ボイラ、空気予熱器内（熱回収・ガス冷却過程）
- (iv) 集塵器内（排ガス処理過程）

があげられる。また、最終的な排出形態としては、焼却灰、排ガス、飛灰が主なものである。このうち焼却灰は、発生量は多いが、一般に濃度は低いとされる。排ガスは、燃焼過程での不完全燃焼に起因するものと、後述の熱回収・ガス冷却過程及び排ガス処理過程での合成に起因するものがある。

ダイオキシン類の生成反応については、競合する反応が多く、どの条件でどの生成反応が選択的に起こるかといった詳細な点まではわかっていないが、大きく二つの経路が提案されている¹³⁾。

一つ目は、Fig.2-2 の経路 A のように、クロロフェノール等を前駆体とする説である。可燃物の炭素化合物は、不完全燃焼すると、すすや低分子量の有機物を生じる。一方、有機塩素化合物の焼却によって塩化水素が発生し、塩化第二銅や塩化第二鉄などの触媒によって酸化され塩素が発生する。そして、これら有機化合物と塩素からクロロベンゼン、クロロフェノールが生成し、これらを前駆体として二量化反応等によってダイオキシン類が生成するという反応である。

もう一つは、*de novo* 合成に起因するものである。*de novo* とは「新規に」の意味で、化学構造的に関連の薄い物質からダイオキシンが生成されることを表す。これは、フライアッシュ上に残留する未燃炭素や表面に吸着した各種炭化水素などが、部分酸化される過程で複素環炭化水素が生成される。さらに、これが塩素化されてダイオ

キシソ類が生成するという反応である (Fig.2-2, 経路 B 参照)。温度域としては、従来重要視されてきた 300℃ 付近の他に 470℃ 付近にも生成のピークがあるとの報告がある。一方、銅や鉄などの触媒作用によって反応が促進されると言われている。

燃焼過程では、前駆体からの生成が主であり、いわゆる 3T と言われる温度 (Temperature)、滞留時間 (Time)、混合 (Turbulence) と酸素濃度が重要とされ、炉内を 800℃ 以上の高温に維持し、完全燃焼を行えばダイオキシソ類濃度が大きく低下するとされている。一方、*de novo* 合成は、主に排ガスの熱回収・冷却過程や、集塵機内において起こるとされ、その抑制対策が難しいとされている。排ガス処理過程では、集塵器温度が 300℃ 程度の時にダイオキシソ類が発生しやすいことから、集塵器入口温度を急激に下げた上で、集塵器自体も煤塵除去効果の高い電気集塵機やバグフィルタの設置し、除去効率の向上を図っている。しかし、集塵機で捕集した飛灰上でも *de novo* 合成が起きるため、その抑制方法として活性炭や触媒を用いた除去方法の検討が行われている¹⁴⁾。

いずれの生成反応においても、ダイオキシソ類の毒性にも大きく関わっている塩素が重要な役割を果たしていることから、本研究では、塩素の挙動に重点をおいて研究を進めていく。

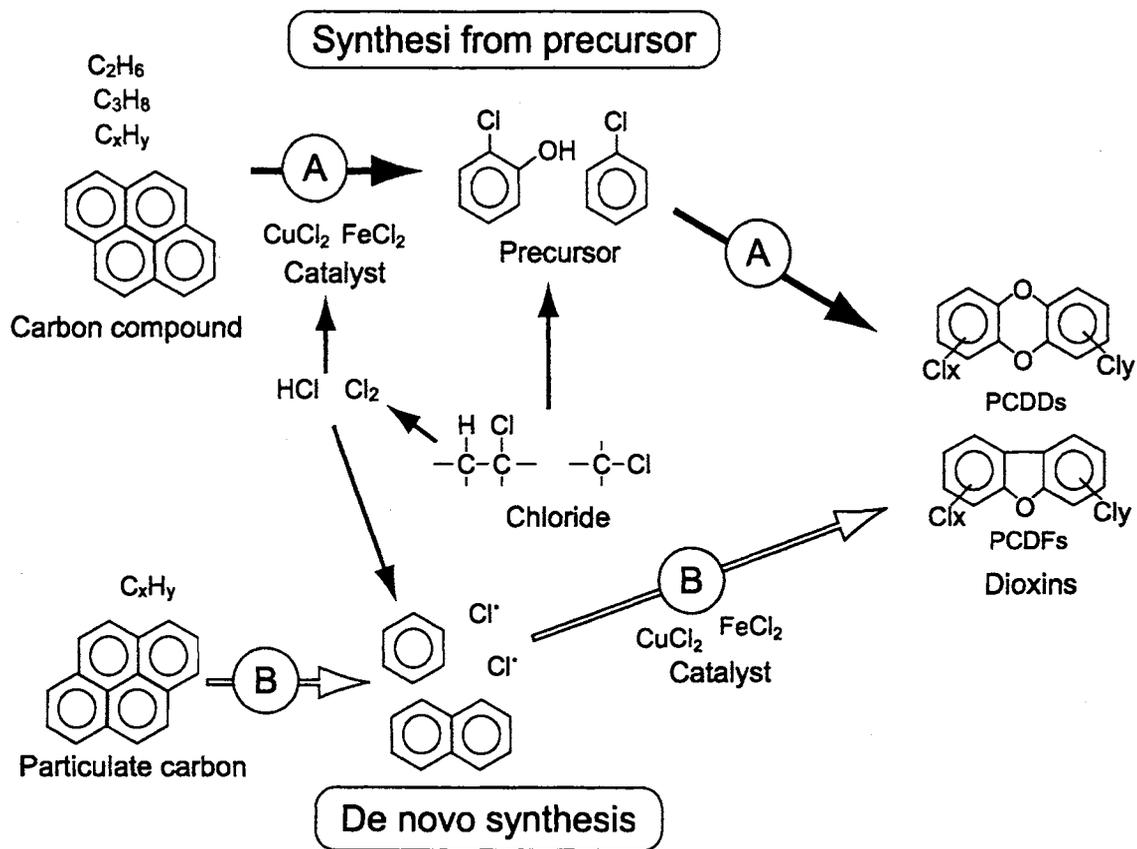


Fig.2-2 Synthesis mechanism of dioxins.

第3章 小型焼却炉における燃焼条件の煤塵組成への影響

燃焼室の処理能力が 2t/h 未満の小型焼却炉では、炉の放熱性が高く、炉内温度を高く保つことができない。また、ごみ投入方式にバッチ式を採用していることが多く、燃焼状態はより不安定になる。本章では、このような特徴を有する小型焼却炉を用い、(i)ごみの投入量を変えた場合、(ii)消石灰を噴霧した場合の燃焼状態が、排ガス組成、特に煤塵組成に及ぼす影響について調べた。

3-1 焼却炉の燃焼条件と煤塵のサンプリング・測定方法の検討

3-1-1 試験用小型焼却炉

Fig.3-1 に実験で使用した小型焼却炉を、Table3-1 に小型焼却炉の仕様を示す。この焼却炉は、燃焼室の定格処理能力 80kg/h の小型焼却炉で、ごみを人の手によって投入するバッチ式の焼却炉になっている。燃焼室内には、バーナーなどの燃焼設備は付いておらず、火格子燃焼方式の炉で格子の上にごみを載せて燃焼させ、燃えて減容されたごみは格子を通り抜けて下に落ちて堆積する。焼却によって発生した煤塵は、電気集塵器によって捕集されている。

3-1-2 予備焼却実験

(1) 実験条件

1 回目の燃焼実験では、予備実験としてごみの投入 5~30kg の範囲で行い、煙道での排ガス温度の測定、煤塵のサンプリング（炉出口 1.3m）を行った。実験に使用したごみは、代表的な産業廃棄物であるカーシュレッダーダストを用いた。カーシュレッダーダストは廃自動車を破砕し、有価物を回収した後の破砕屑であり、その発生量は年間で約 100 万 t 程度¹⁵⁾にのぼっている。今回用いたカーシュレッダーダストの元素組成を Table3-2 に示す。表より、炭素 (C) 分が多いのは、プラスチック類および油分を多く含んでいるため

ある。その他に、ダイオキシン類の発生源となる塩素を多く含む廃棄物として、農業用の PVC (Poly vinyl chloride ; ポリ塩化ビニル) シートを 5~20kg の範囲で投入した。Table3-3 には、投入したごみの量と投入時間を示す。

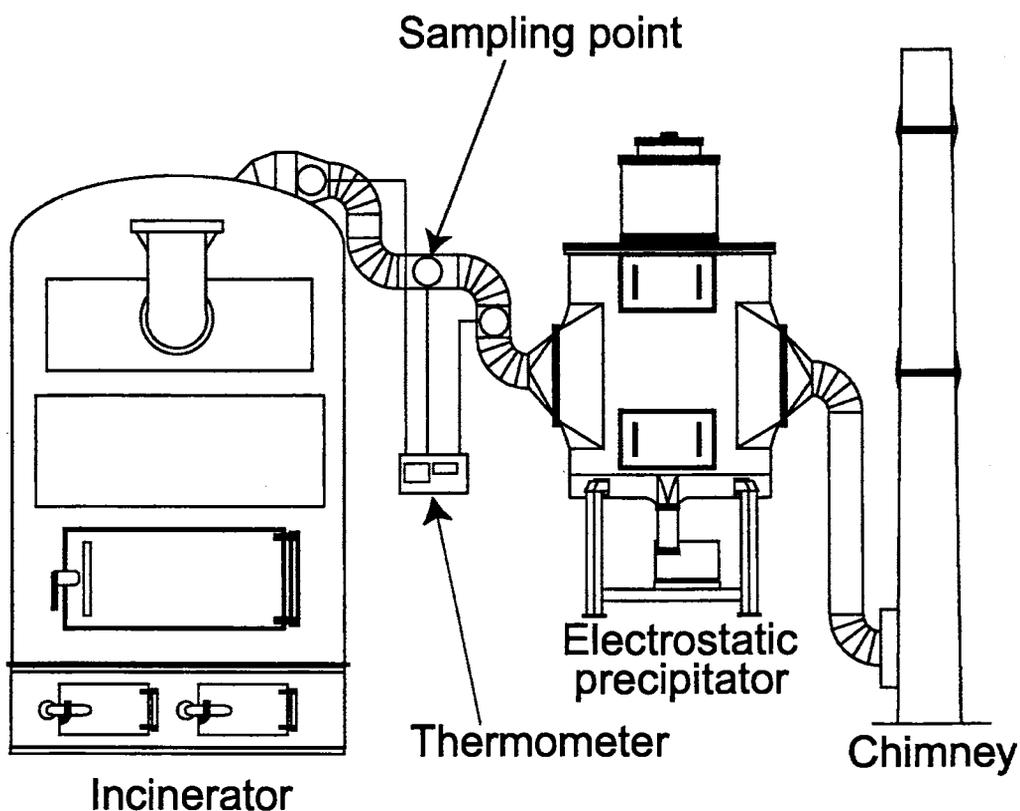


Fig.3-1 Test incineration system.

Table3-1 Specification of the incinerator of interest.

Width	1.400m
Height	2.750m
Depth	1.525m
Combustion capacity	80kg/h
Flow rate of exhaust gas	700~1000m ³ N/h

Table3-2 Elemental composition of car shredder dust.

Item	Car shredder sample1[wt%]	Car shredder sample2[wt%]	Car shredder sample3[wt%]
C	52.00	40.40	32.00
H	26.30	5.00	4.00
O	6.66	14.00	7.90
N	1.28	1.00	1.00
S	0.24	1.60	1.00
Cl	1.33	4.00	3.00
Cu	5.21	-	-
Fe	5.39	-	-
Na	0.05	-	-
K	0.02	-	-
Al	1.02	-	-
Water	-	14.00	10.00

Table3-3 Timetable of waste feed into incinerator.

Time[min]	Quality of dust	Weight[kg]
0	PVC sheet	20
55	PVC sheet	20
68	PVC sheet	15
80	Car shredder	15
90	PVC sheet	5
101	Car shredder	15
116	Car shredder	15
120	PVC sheet	10
130	Car shredder	15
136	Car shredder	15
145	Car shredder	15
155	PVC sheet	5
165	Car shredder	15
175	Car shredder	15
185	Car shredder	15
195	Car shredder	15
205	Car shredder	15
215	Car shredder	30

(2) 測定項目と測定方法

排ガスの温度測定は、ダクト内に熱電対を挿入し、温度記録計により測定を行った。Fig.3-1 に示すように炉出口直後（炉出口から 0.85m）、煙道中間点（炉出口から 1.65m）、電気集塵器入口手前（炉出口から 2.33m）の 3 点で測定した。Fig.3-2 に煤塵のサンプリング方法を示す。ポンプで排ガスの一部を吸引し、円筒ろ紙（No.86R、ガラス繊維円筒ろ紙；ADVANTEC）を用いて捕集した。捕集用フィルタの設置位置として、JIS に規定されているダクト外と（JIS K 0095；排ガス試料採取方法）、煙道内の 2 種類を選択した。なお、煙道内での捕集は、その時の排ガス温度で存在する煤塵の捕集を目的としている。

また、捕集した煤塵は、イオンクロマトグラフ（DX-120；DIONEX）を用いて陰イオン分析を行った。分析手順を以下に示す。なお、イオンクロマトグラフの測定原理を Appendix A-2 に記す。

- 1) 煤塵を超純水に浸漬する。
- 2) 超音波を 20 分間照射し、煤塵中の可溶成分を溶出させる。
- 3) ろ紙（No.5C；ADVANTEC）により浮遊粒子を除去し、超純水で 100mL に調製する。
- 4) 100mL に調製した試料液 1mL をイオンクロマトグラフにより、陰イオン成分を分析する。

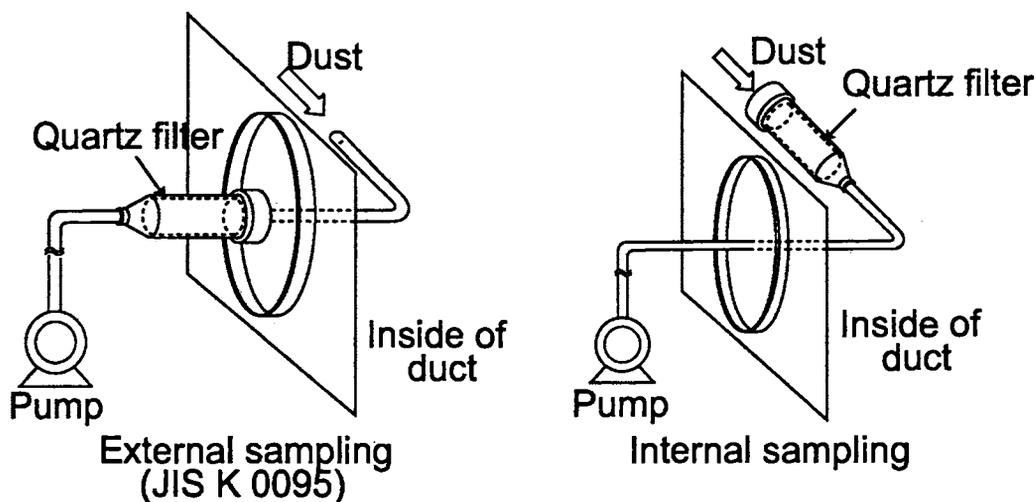


Fig.3-2 Sampling method of dusts.

(3) 実験結果と考察

Fig.3-3 に、各点で測定した排ガス温度を示す。図中の矢印はごみの投入時刻を表し、黒塗りの矢印は PVC シートを、白ぬきの矢印はカーシュレッダーダストの投入を示す。排ガス温度は、変動が著しく、短時間に 300℃以上の差が見られる時間帯もあった。これは、焼却ごみに使用したカーシュレッダーダストが多く水分および金属分を含むため、燃焼しにくいことや、PVC シートを投入することで激しく燃焼したこと、投入するごみの量・投入間隔が一定でなかったことに起因すると考えられる。また、炉出口と電気集塵器入口前とでは、温度差が約 50℃しかなく、冷却設備のない短い煙道中では排ガスはほとんど冷却されないことがわかる。

Table3-4 に捕集した煤塵量を示す。煤塵量については、サンプリングした円筒ろ紙の乾燥重量とサンプリング前の円筒ろ紙の重量との差より求めた。サンプリングした煤塵の重さは、各サンプリング間で大きな差がみられる。これは、各サンプルによってサンプリング時間が異なることも原因の一つである。しかし、NO.2 でサンプリング時間が短いにもかかわらず、捕集量が最も多いことから、投入するごみの量、投入間隔の違い、燃焼状態の違いにより、発生する煤塵量自体が変化したことが主な原因だと考えられる。

また、煤塵中に含まれる塩素イオン含有量、硫酸イオン含有量をイオンクロマトグラフで測定した結果を Figs.3-4, 5 に示す。横軸は、サンプリング時間内の排ガスの平均温度を示す。煤塵中に含まれる塩素イオン量、硫酸イオン量ともに温度とは全く相関のないことがわかる。これは、主に投入するごみの量、投入間隔、それに伴う燃焼状態の不安定さに起因していると考えられる。

以上のように，1回目の燃焼実験では，投入するごみの量，投入時間を一定にしなかったため，温度変動が大きく，不安定な燃焼となった。また，主なごみとして，燃えにくいカーシュレッダーダストを用いたことも不安定な燃焼を引き起こした原因と考えられる。以降では，これらの問題点を解決し，安定な燃焼状態にすることを試みた。

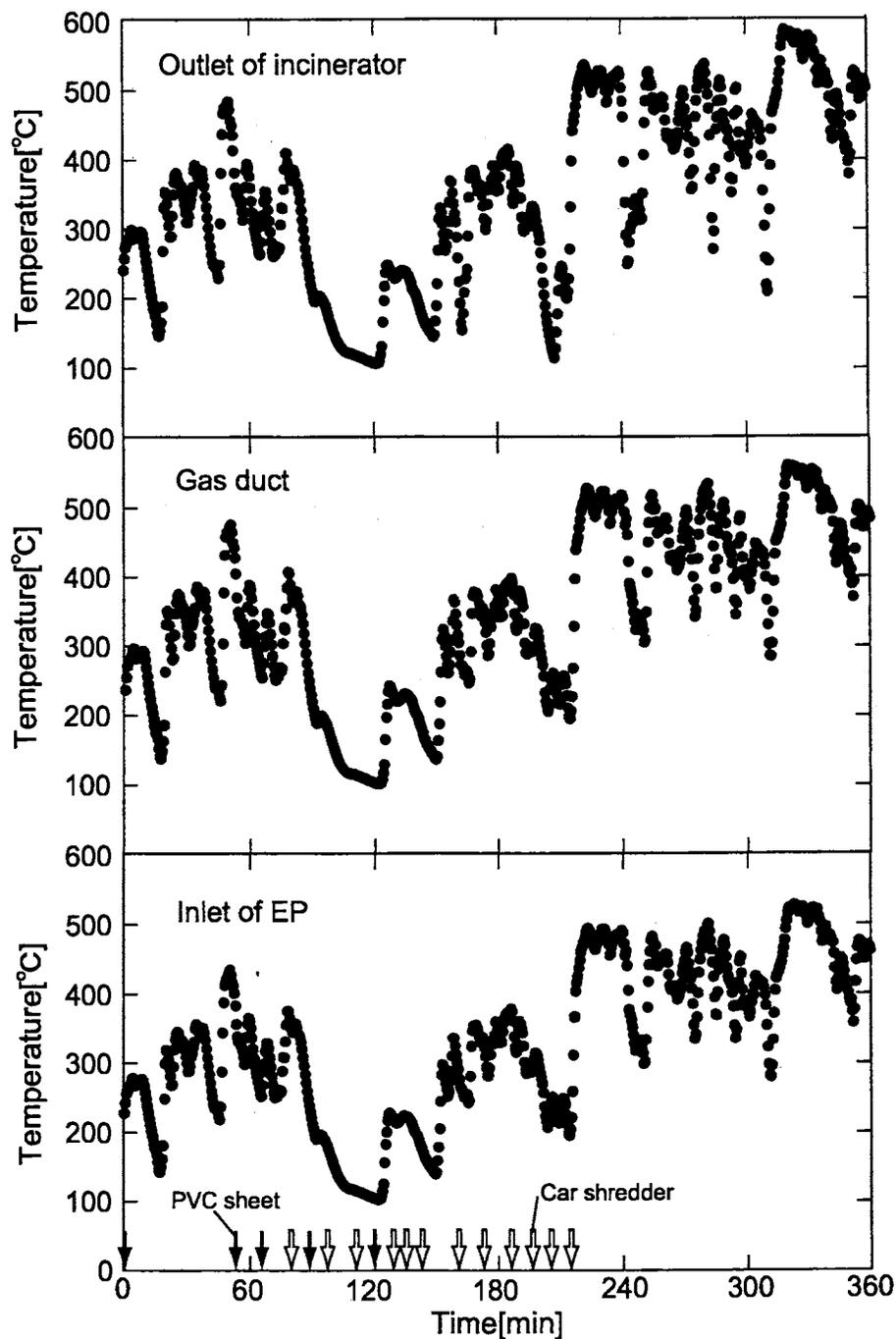


Fig.3-3 Change in gas temperature at the outlet of incinerator.

Table3-4 Weight of collected dusts and sampling time.

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Sampling time[min]	36	35	21	20	36	36
Weight of ash[g]	-	1.1067	1.7287	0.3432	0.3187	0.4255
Sampling method	Internal	Internal	Internal	Internal	External	External

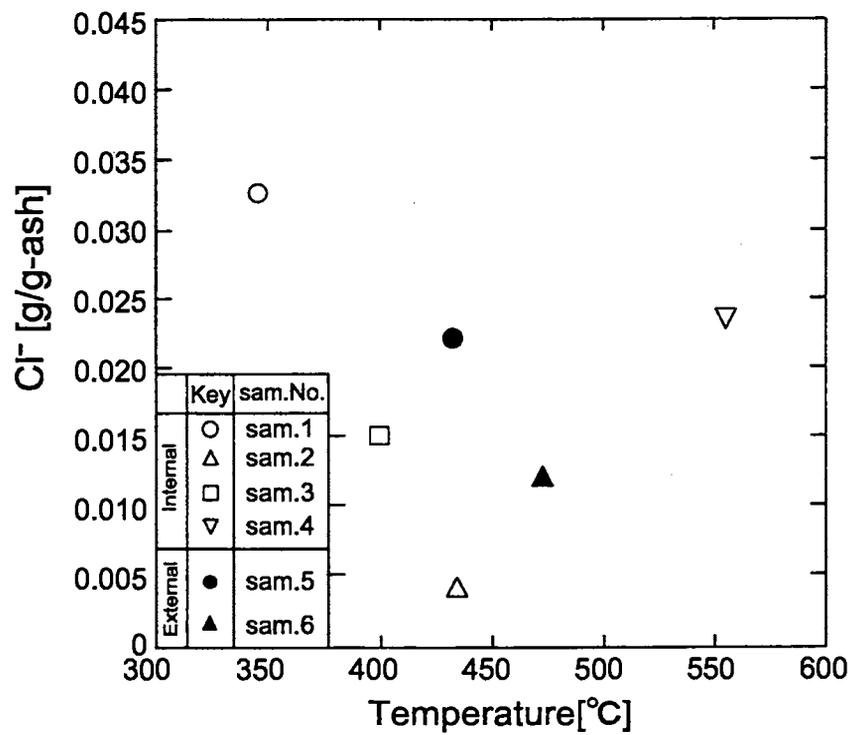


Fig.3-4 Influence of exhaust gas temperature on soluble Cl content in dust.

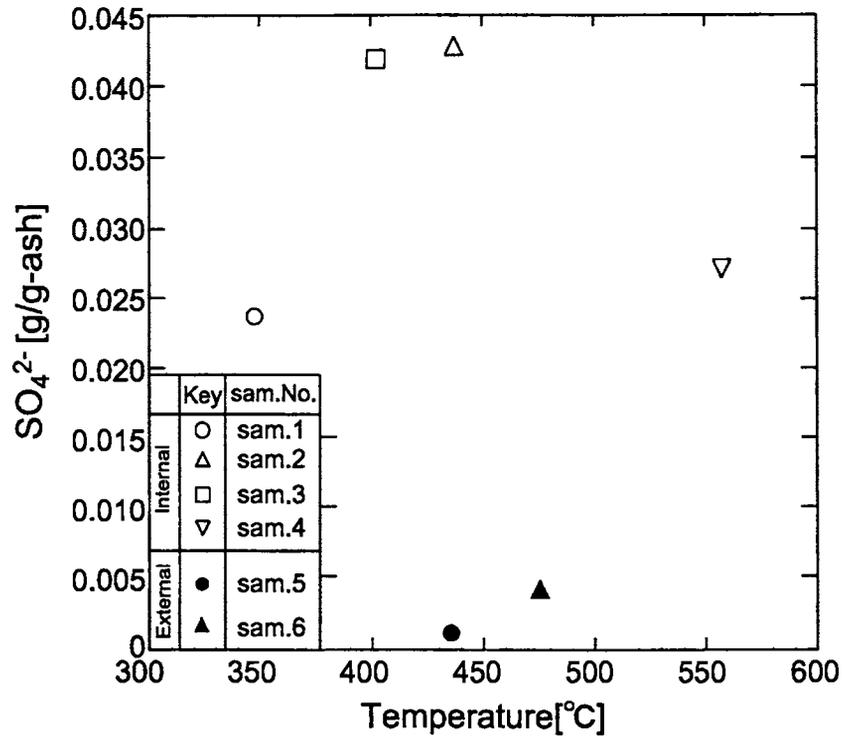


Fig.3-5 Influence of exhaust gas temperature on soluble S content in dust.

3-1-3 燃焼の安定化

(1) 実験条件

2回目の燃焼実験では、燃焼状態の安定化と煤塵のサンプリング量を増やすことを目的とした。1回目の実験では、主にカーシュレッターダストを焼却対象としていたため、燃えにくく不安定な燃焼状態となった。そこで、2回目の実験では、カーシュレッターダストの他に、木材と繊維屑（セルロース）を用意し、カーシュレッターダストと共に投入した。Table3-5に木材と繊維くずの元素組成を示す。カーシュレッターダスト 5kg、木材 5kg、繊維くず 5kgを1回の投入量として、10分間隔でゴミを投入し、実験を行った。

Table3-5 Elemental composition of fed woods and fibers.

Item	Wood[wt%]	Fiber[wt%]
C	39.96	44.00
H	4.79	6.21
O	3.357	49.79
N	0	0
S	0.10	0
Cl	18.58	0
Water	3.00	0

(2) 測定項目と測定方法

温度の測定は、前節の実験でどの点においても顕著な差が見られなかったため、電気集塵器入り口前の1点でのみ測定した。また、Fig.3-6に示すように、煙道の各点において塩化水素濃度、一酸化炭素、二酸化炭素濃度、酸素濃度の測定を行った。一酸化炭素濃度、二酸化炭素濃度、酸素濃度についてはCO/O₂/CO₂計(CGT-7000; SHIMADZU)を用いて測定し、塩化水素濃度については、排ガスの一部をポンプで吸引して集気瓶に捕集した(Fig.3-7)。排ガス中の塩化水素を瓶中の水に溶出させ、その水溶液の塩素イオン濃度をイオクロマトグラフで測定することにより、塩化水素濃度を求めた。煤塵のサンプリングは、煤塵の捕集と粒度分布の測定を同時に行うために、アンダーセンサンプラを使用した(Fig.3-8)。

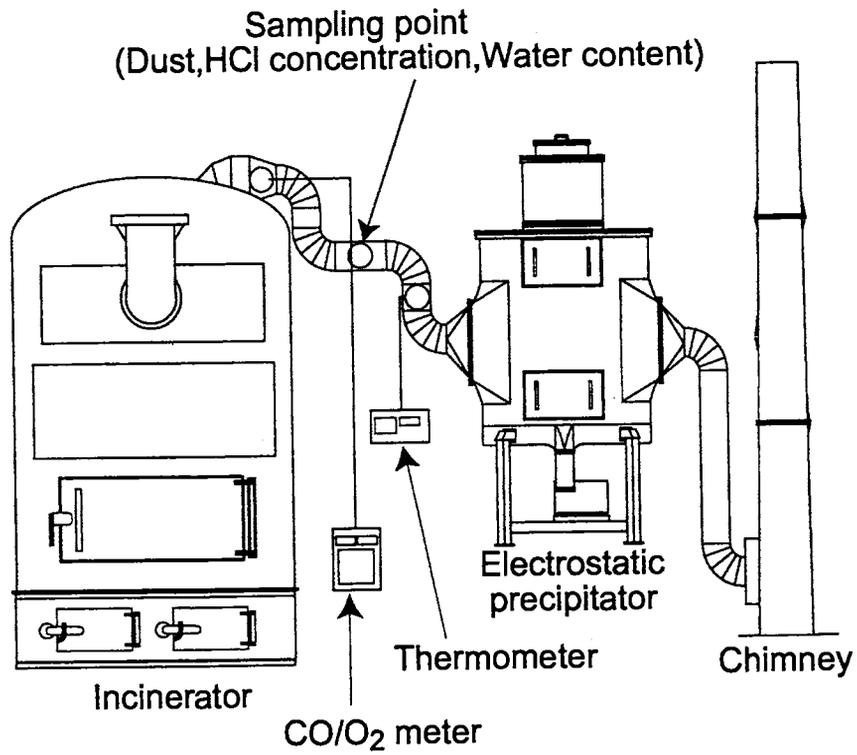


Fig.3-6 Test incineration system.

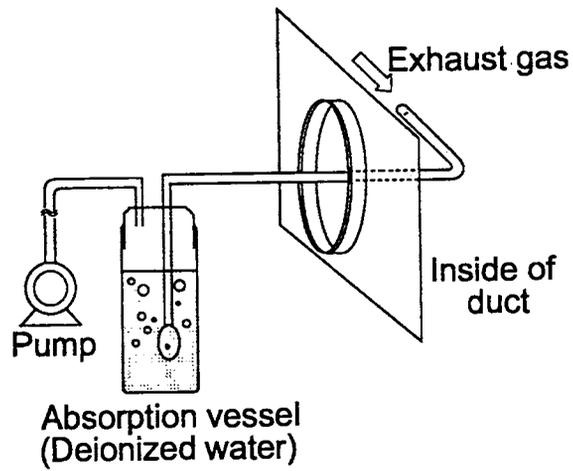


Fig.3-7 Sampling method of HCl in exhaust gas.

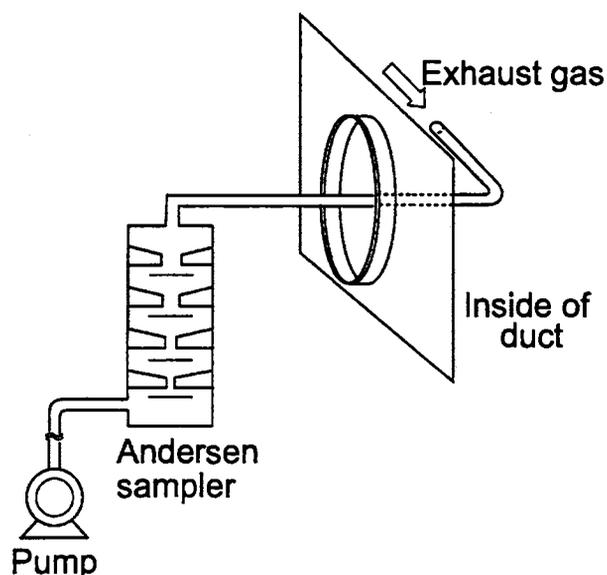


Fig.3-8 Sampling method of dust with Andersen sampler.

(3) 実験結果と考察

Fig.3-9 に、排ガス温度の経時変化を示す。図中の矢印は、ごみの投入時間を示す。ここで、各実験の温度の平均値、標準偏差を求め、変動係数 (Coefficient of variance; CV) を算出した結果を Table3-6 に示す。これより、1 回目の燃焼実験に比べて、2 回目の実験の CV 値が低い値であることから、温度は比較的安定していることが分かる。しかし、ごみの投入時に炉の投入口を開けること、投入した新しいごみが燃焼するのに時間がかかることなどから、温度は 10 分ごとに 100~200℃ の変動がある。

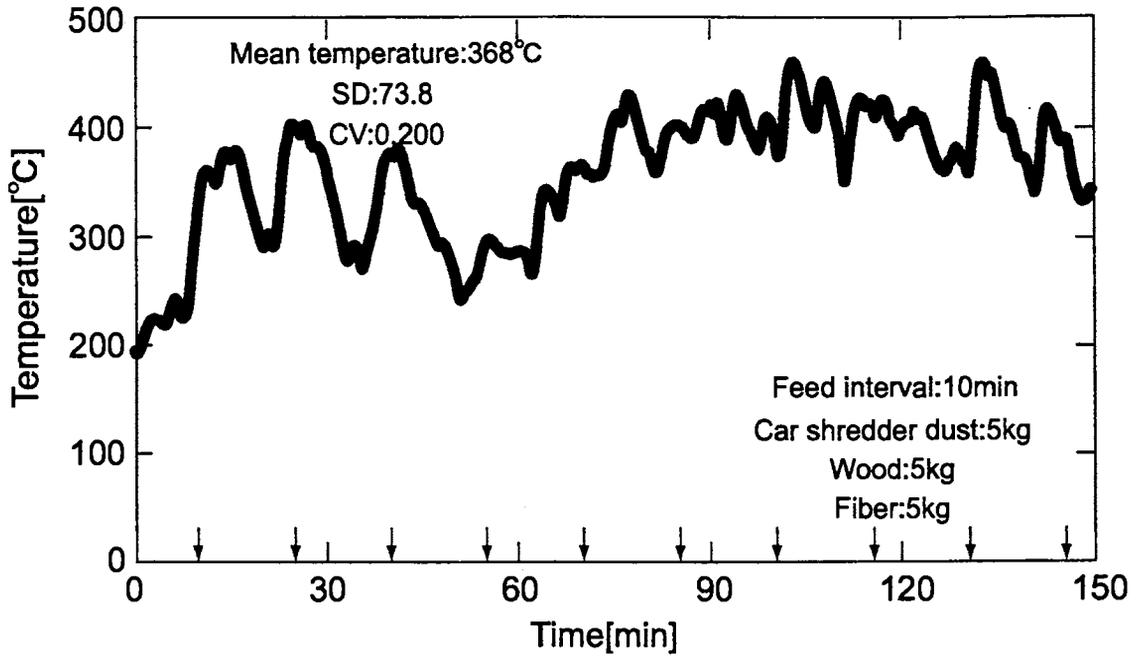


Fig.3-9 Change in exhaust gas temperature at the outlet of incinerator.

Table3-6 Comparison of mean, standard deviation and CV for temperature.

	Case1			Case2
	Outlet of incinerator	Gas duct	Inlet of EP	
Mean temperatur[°C]	345	326	344	368
Standard deviation;SD	129	113	124	73.8
Coefficient variance:CV	0.375	0.348	0.359	0.200

Figs.3-10~12 は、排ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、酸素濃度を示す。一酸化炭素濃度、酸素濃度は、温度変化と同様に、10分周期で値が変動しており、ごみ投入時の扉の開閉による影響が大きいと考えられる。

次に、二酸化炭素濃度、酸素濃度に注目すると、実験開始から90分までは二酸化炭素濃度が低く、酸素濃度が高い値を示している。90分以降では、二酸化炭素濃度が高く、酸素濃度が低いことから、炉内は酸素不足の状態になっている。これは、連続的にごみを投入するため、炉内に燃え残った残渣が蓄積するためだと考えられる。

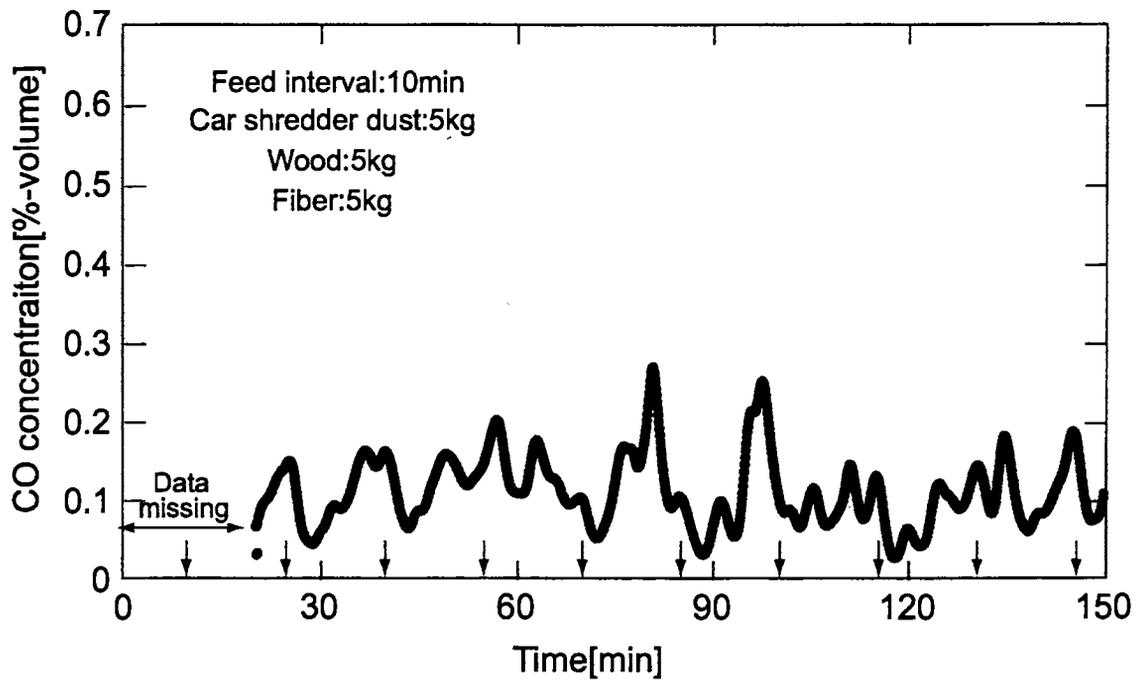


Fig.3-10 Change in CO concentration of exhaust gas at the outlet of incinerator.

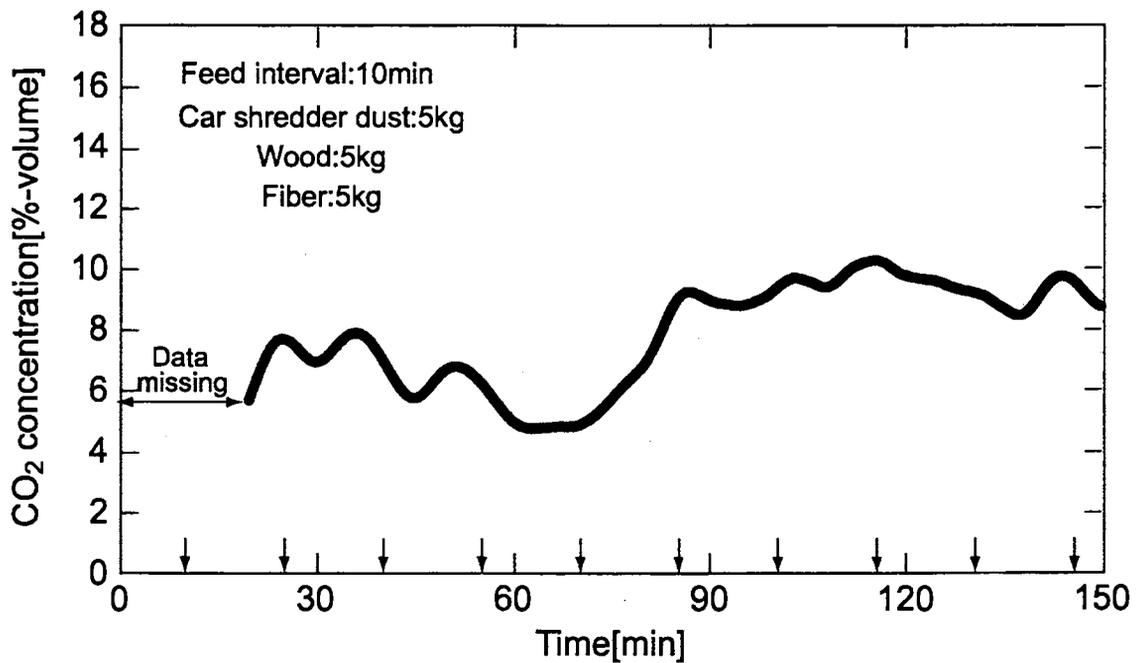


Fig.3-11 Change in CO₂ concentration of exhaust gas at the outlet of incinerator.

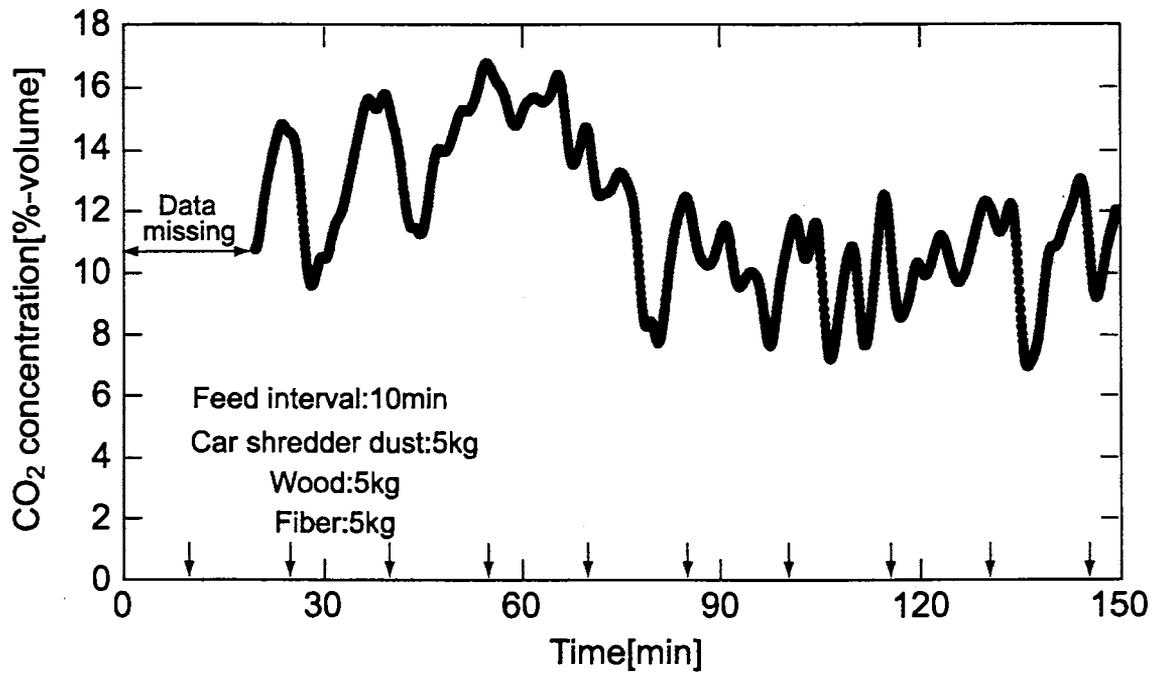


Fig.3-12 Change in O₂ concentration of exhaust gas at the outlet of incinerator.

Fig.3-13 に、塩化水素濃度測定時の平均温度に対する塩化水素濃度を示す。温度が低い時に塩化水素濃度が高くなっている。Fig.3-14 には、一酸化炭素濃度測定時の平均温度に対する一酸化炭素濃度をプロットした。一酸化炭素も塩化水素と同様の傾向が見られる。一方、Fig.3-15 に示すように塩化水素濃度に対して一酸化炭素濃度をプロットすると、塩化水素濃度が高くなるにつれ、一酸化炭素濃度が高くなっているのがわかる。すなわち、一酸化炭素濃度が高くなる不完全燃焼時には、塩化水素が多量に発生することを示している。

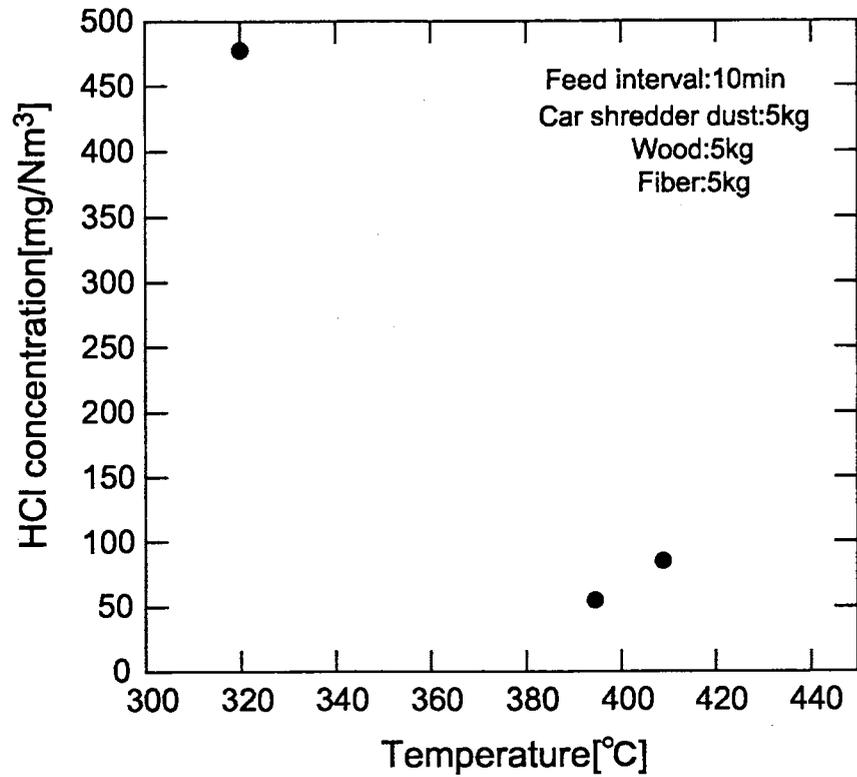


Fig.3-13 Relationship between temperature and HCl concentration of exhaust gas.

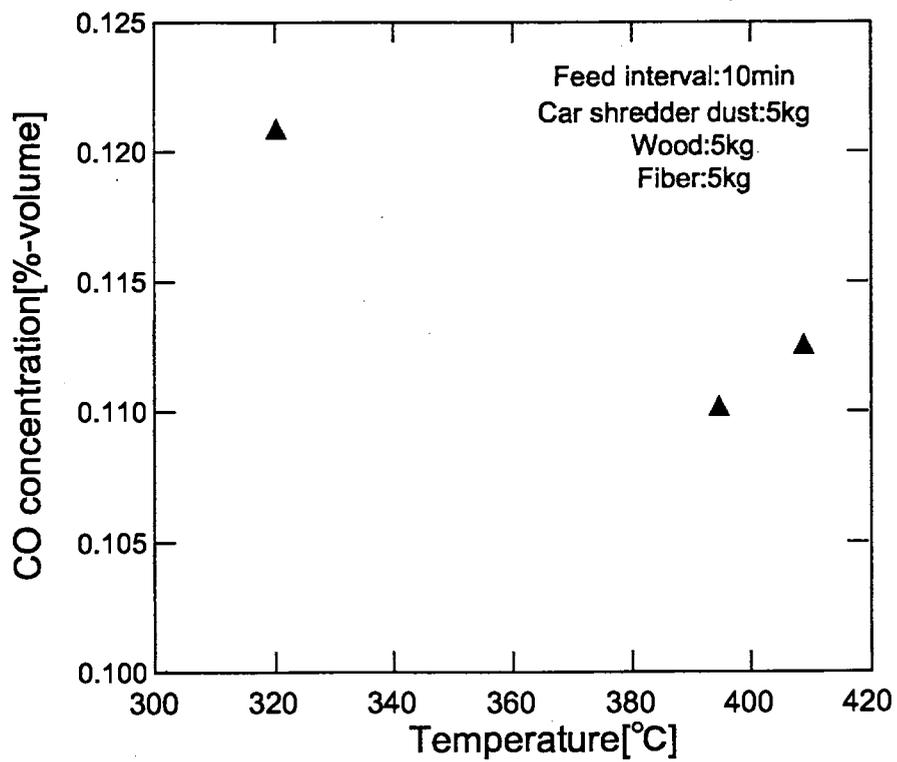


Fig.3-14 Relationship between temperature and CO concentration of exhaust gas.

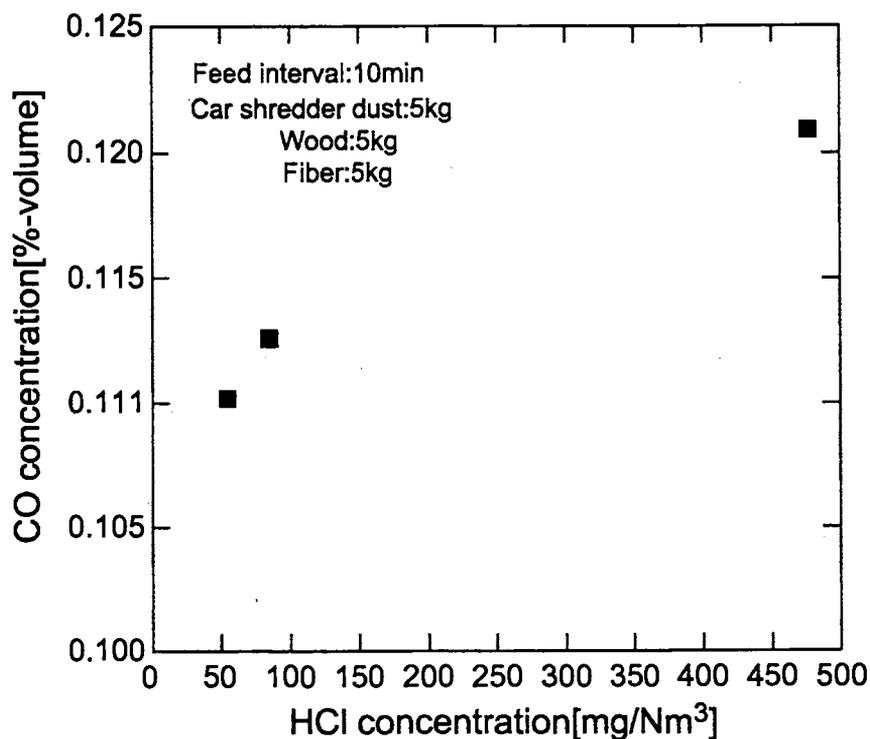


Fig.3-15 Relationship between HCl concentration and CO one of exhaust gas.

また、実験において、煤塵のサンプリングにアンダーセンサンプラを用いたが、アンダーセンサンプラ本体の加温が十分でなく、排ガス中の水分がサンプラ内で凝縮してしまったため、煤塵を良好な状態で捕集することができなかった。

以上、計2回の燃焼実験より、特に小型焼却炉の燃焼状態を安定させるためには、以下の2点に注意する必要がある。

- ・ ごみの投入は、一定量を一定間隔で行うことにより、温度等の大きな変動を少なくする。
- ・ 煤塵のサンプリングは、円筒ろ紙を煙道の内と外に設置してサンプリングを行う。

3-2 ごみ投入量の煤塵組成への影響

前節の予備燃焼実験で得られた知見をもとに、今回は、主な焼却対象物であるカーシュレッダーダストの投入量を変え、生成する煤塵組成にどのように影響を及ぼすか検討

した。

3-2-1 実験条件及び方法

実験には、先の実験と同様にカーシュレッダーダスト、木材、繊維ごみを使用した。Table3-7に2つのケースで投入したごみの重量構成を示す。各実験とも、表に示した内訳のごみを1回の投入量として、10分毎に投入した。

Table3-7 Composition of wastes fed at test combustion.

	Case1	Case2
Car shredder	5kg	7.5kg
Fiber	5kg	5kg
Wood	5kg	5kg
PVC sheet	0.2kg	0.2kg

排ガスの測定項目として、温度および塩化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素濃度を前回と同様の方法を用いて測定した。

また、煤塵のサンプリングは、円筒ろ紙を使用し、前回と同様に煙道の内と外の二通りで行った。

次に、各成分の分析方法について説明する。

陰イオン成分は、前節と同様の方法を用いてイオンクロマトグラフにより分析した。また、陽イオン成分（主として金属）は、プラズマ発光分析装置（ICPS-1000 IV；SHIMADZU）により分析を行った。プラズマ発光分析装置の原理については、Appendix A-3に記す。陽イオン成分の分析手順は、以下のとおりである。

- 1) 煤塵を硝酸（0.1N-HNO₃）10mLに浸漬させる。
- 2) ガスバーナーで加熱し、陽イオン成分を溶出させる。
- 3) ろ紙（No.5C；ADVANTEC）を用いて、浮遊粒子を除去し、さらに純水を加えて100mLに調製する。

4) プラズマ発光分析装置に調製液を導入し，分析する。

3-2-2 実験結果および考察

Figs.3-16～19 に Case1, 2 における温度と排ガス組成を示す。両者を比較すると，カーシュレッダーダストを 7.5kg 投入した時（Case2），温度は高い値が維持されており，一酸化炭素濃度も突発的に高い値を示す。このことから，炉内は多量の被燃焼物が供給されているため，高い温度が維持されているものの，酸素不足の状態になっていることがわかる。また，二酸化炭素も，同様に投入量の多い Case2 の方が高い値を示している。

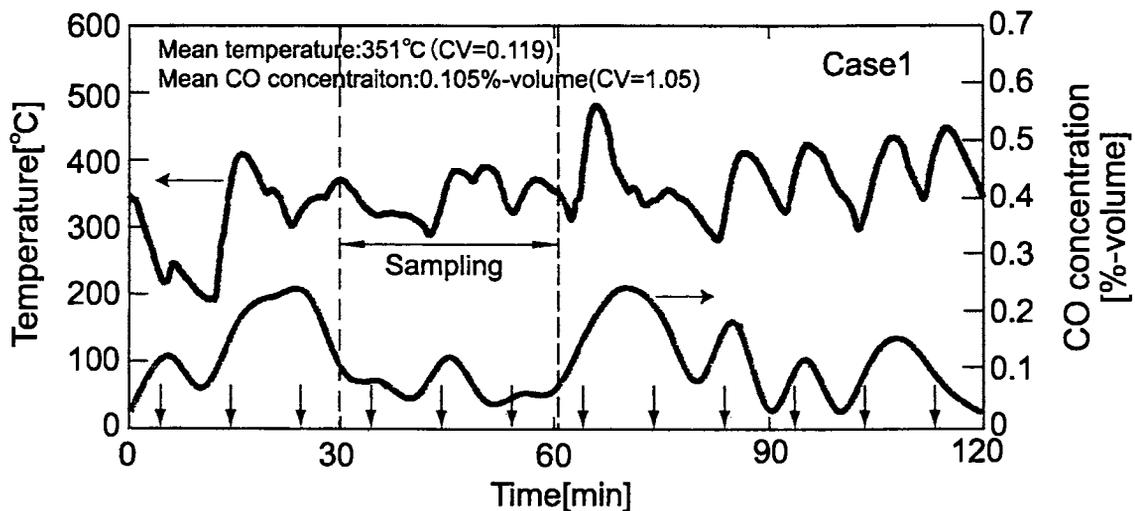


Fig.3-16 Change in gas temperature and CO concentration at the outlet of incinerator (car shredder 5 kg).

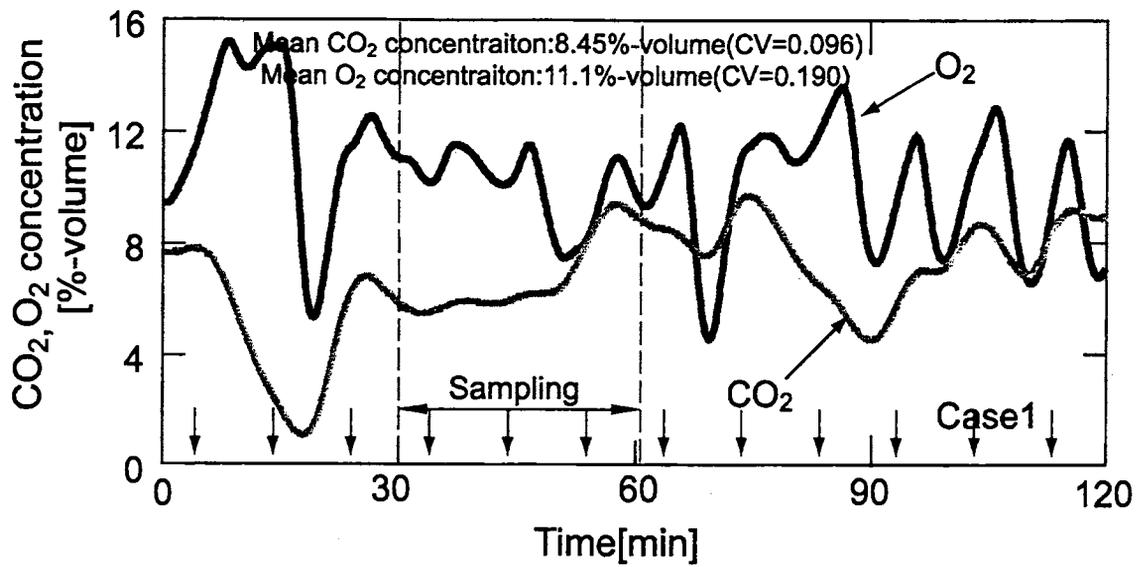


Fig.3-17 Change in CO₂ and O₂ concentrations at the outlet of incinerator (car shredder 5 kg).

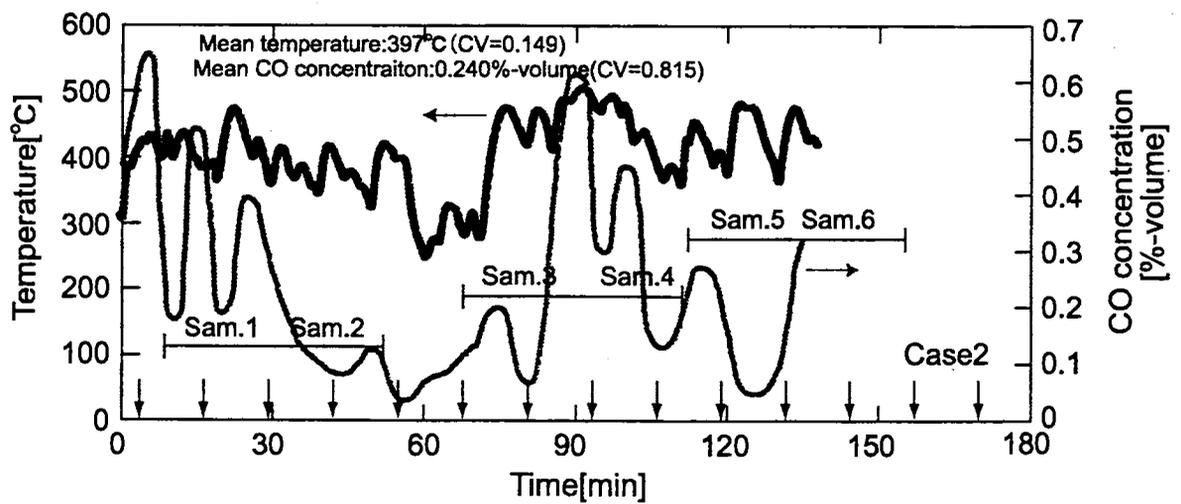


Fig.3-18 Change in gas temperature and CO concentrations at the outlet of incinerator (car shredder 7.5 kg).

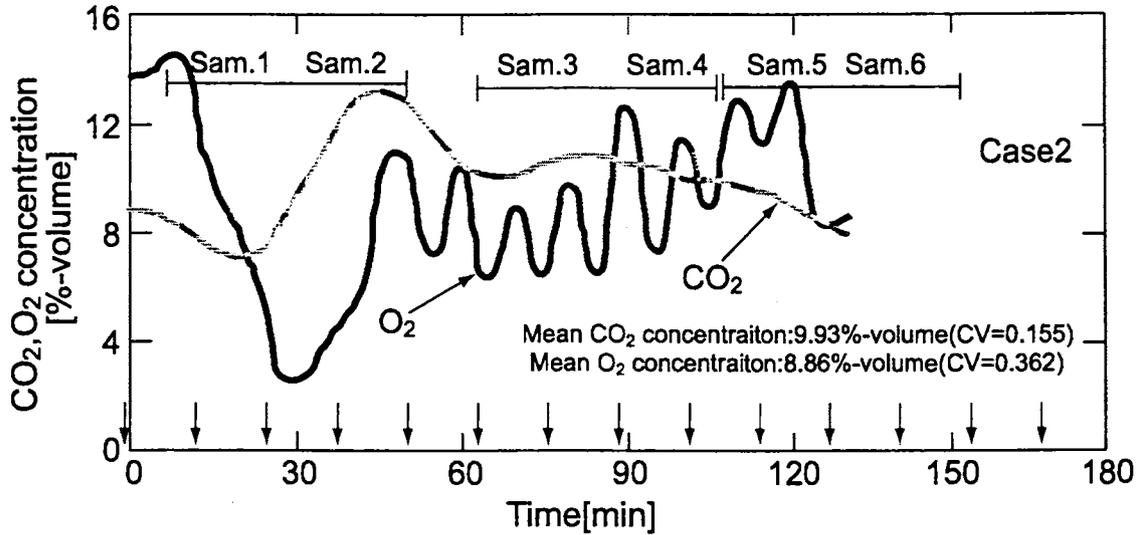


Fig.3-19 Change in CO₂ and O₂ concentrations at the outlet of incinerator (car shredder 7.5 kg).

Table3-8 に、サンプリング時における平均温度および塩化水素濃度、一酸化炭素濃度、粉塵濃度を示す。なお、括弧内の数字は各値の CV を示す。平均温度および一酸化炭素濃度は、Case2 のシュレッダーダストを 7.5kg 投入した方が高い。塩化水素濃度は、どちらの実験においても大きな差が見られないが、粉塵濃度はシュレッダーダストの少ない Case1 の方が高くなっている。

次に、Fig.3-20 に塩化水素濃度測定時の平均温度に対する塩化水素濃度を示す。Case2 のデータに着目すると、排ガス温度が高いほど、塩化水素濃度が高くなる傾向にある。また、Figs.3-21, 22 には、それぞれ排ガス温度に対する一酸化炭素濃度、塩化水素濃度に対する一酸化炭素濃度を示す。いずれも、はっきりした相関は見られない。

Table 3-8 Comparison of measured values at each run.

	Sampling method	Dust concentration [g/Nm ³]	Mean temperature [°C]	HCl concentration [mg/Nm ³]	CO concentration [%-volume]
Case1	External	0.121	322 (0.089)	12.0	0.068 (0.502)
	Internal	0.193			
Case2	Sam.1	1.382	395 (0.082)	8.0	0.212 (0.735)
	Sam.2	0.930			
	Sam.3	0.352	444 (0.117)	20.0	0.264 (0.740)
	Sam.4	0.706			
	Sam.5	0.498	432 (0.079)	13.0	0.192 (0.666)
	Sam.6	0.324			

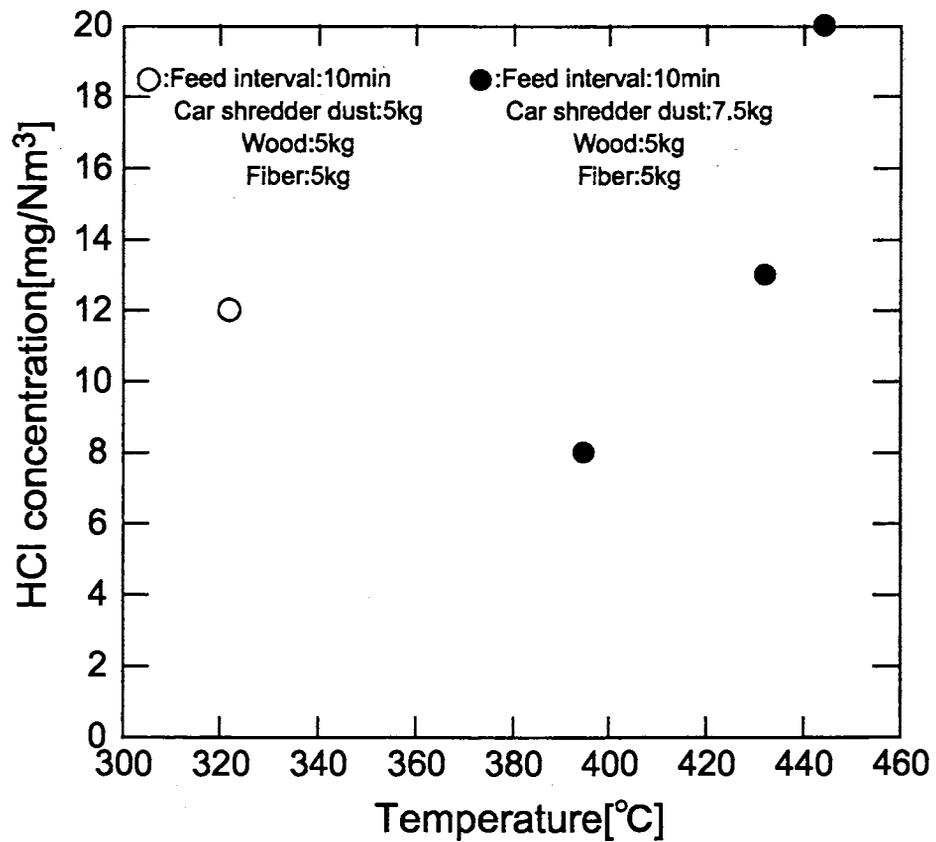


Fig.3-20 Relationship between temperature and HCl concentration of exhaust gas.

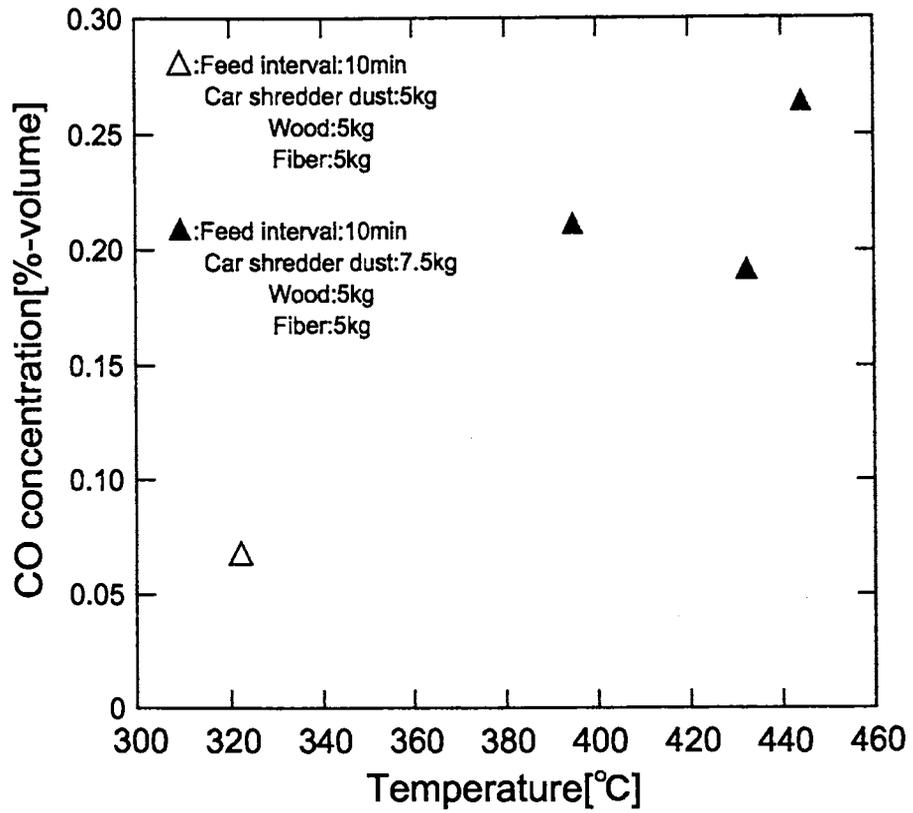


Fig.3-21 Relationship between temperature and CO concentration of exhaust gas.

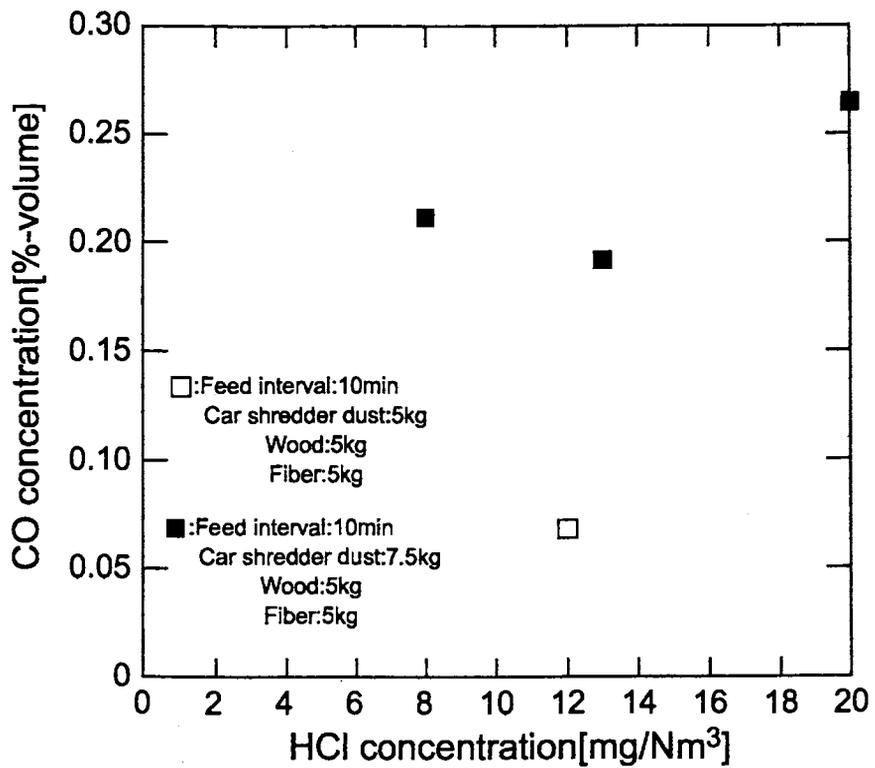


Fig.3-22 Relationship between HCl and CO concentrations of exhaust gas.

Fig.3-23 に，煤塵の陰イオン分析 (Cl^- , SO_4^{2-}) の結果を示す。なお，本図と Fig.3-24 中の縦軸は，代表的な価数で割った当量モル濃度で示している。サンプリング位置の異なる試料の結果を比較すると，内部捕集のサンプルは塩素量が少なく，割合も小さい。これは，煤塵が煙道内で長時間高温に暴露されるため，結果として煤塵中に含まれていた塩素化合物が揮発してしまうためと考えられる。なお，同時に捕集した煤塵の重量は，内部捕集の方が小さい。

次に，外部捕集の煤塵を比較すると，Case2 で捕集した煤塵に塩素が高い割合で含まれている。塩素の割合が高くなったのは，カーシュレッダーダストの投入量の増加により，全体としてごみに含まれる塩素化合物の量が増えたためだと考えられる。

Fig.3-24 に，煤塵に含まれている金属成分の組成量を示す。投入量が多い場合，必ずしも金属成分の量が多いとは言えず，組成についても目立った傾向は見られない。また，サンプリング方法の違いで比較すると，内部捕集の方が全体の金属イオン含有量が高く，アルミニウムを多く含んでいる。

Figs.3-23, 24 の結果を比較すると，陰イオンは外部捕集の煤塵の方が多く含まれているが，陽イオンは，外部捕集の煤塵には少ないという相反する傾向を示した。

これより，外でサンプリングした煤塵は，未燃炭素を多く含んでおり，多くの塩素がこの未燃炭素に吸着していたと考えられる。一方，内部捕集の煤塵は，本来存在するはずの未燃炭素が煙道内で加熱され，燃焼してしまった結果，相対的に金属成分を多く含む構成に変化したと考えられる。これは，Photo3-1 に示すように，サンプリング方法の違いによる，煤塵の色の違いからも推察される。

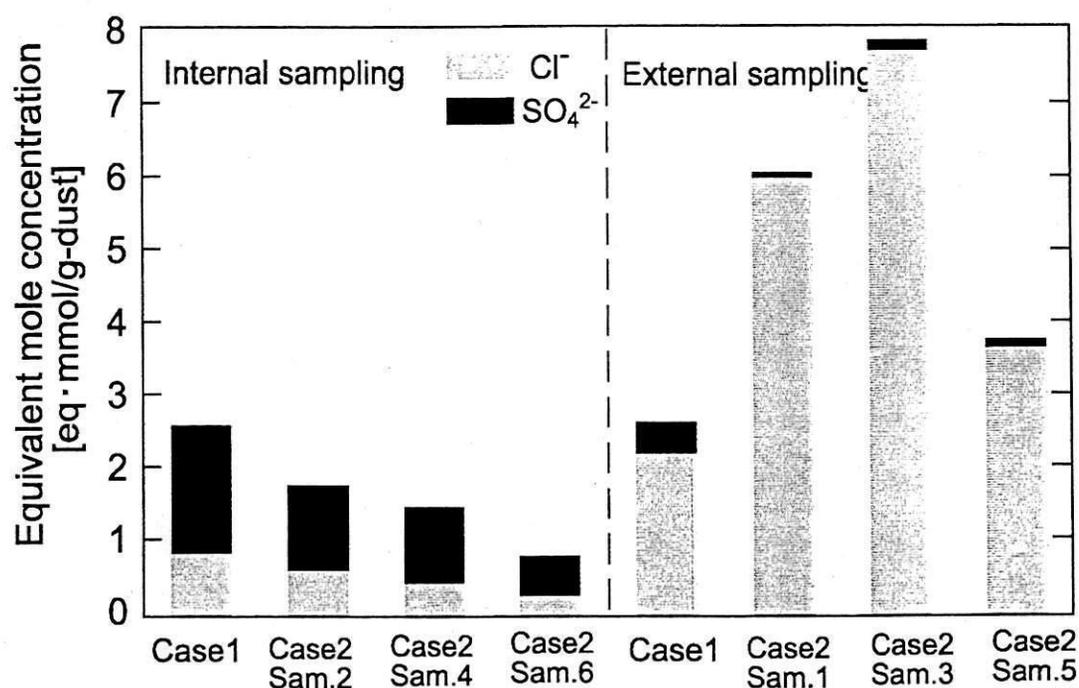


Fig.3-23 Comparison of concentrations of Cl^- and SO_4^{2-} extracted from dusts.

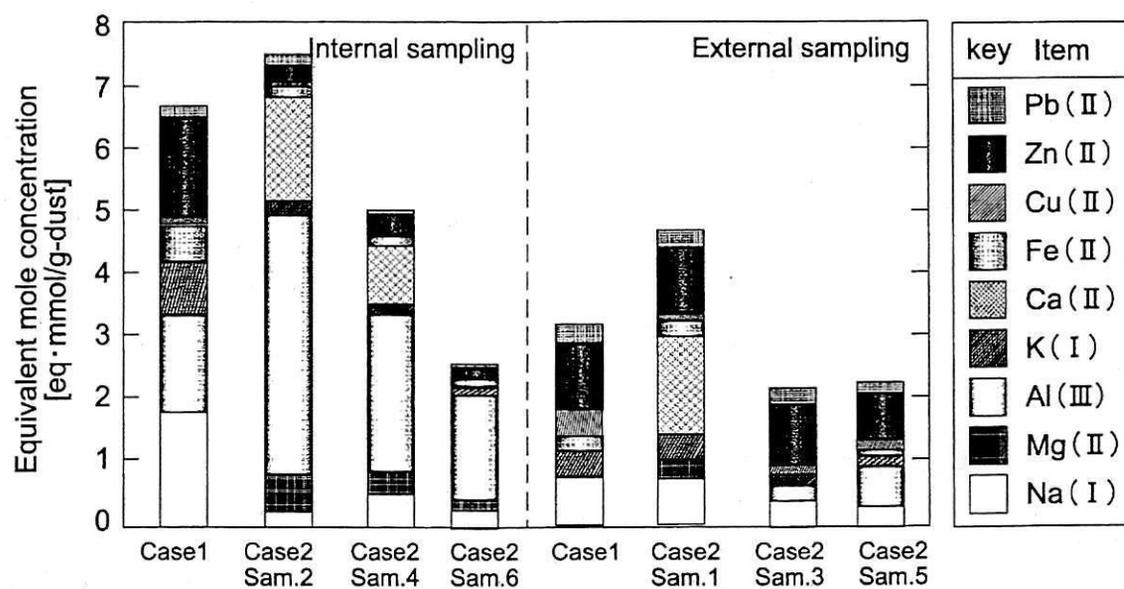
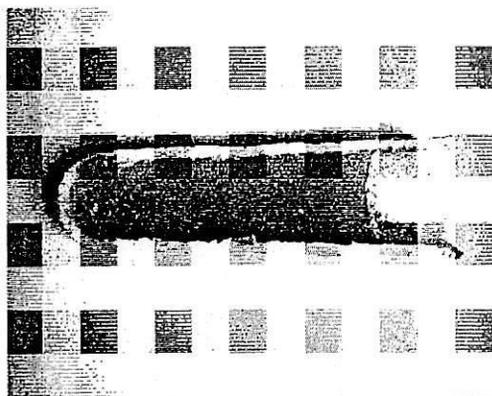
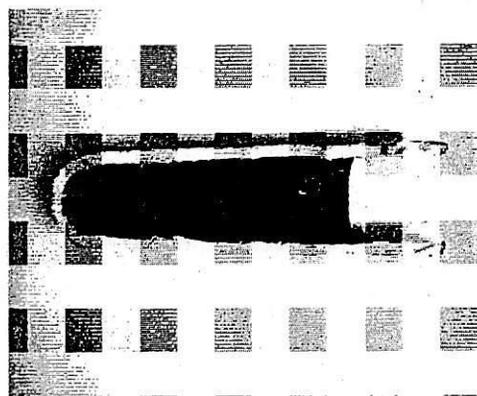


Fig.3-24 Comparison of metallic components in dusts.



(a)Internal sampling



(b)External sampling

Photo3-1 Dusts collected by internal sampling and external one.

次に、煤塵中に含まれる塩素の存在形態を調べるため一定温度で加熱して揮散する塩素量を測定した。Fig.3-25 に実験装置図を示す。この実験では、煤塵を電気炉で加熱し、揮散してくる成分を集気瓶中の超純水に溶出させ、その水溶液をイオンクロマトグラフによって分析した。煤塵の加熱時間については、予備実験を行い、最低限必要とされる加熱時間を決定した。Figs.3-26, 27 にその結果を示す。この図から、加熱して2時間以内に塩素の揮散量は1mg/L以下でほぼ一定となっていることから、加熱時間は2時間とした。揮散実験の加熱温度は300℃から開始し、2時間加熱した後、温度を100℃ずつ上昇させた。再び同じ温度で2時間加熱し、この操作を800℃まで連続して行った。

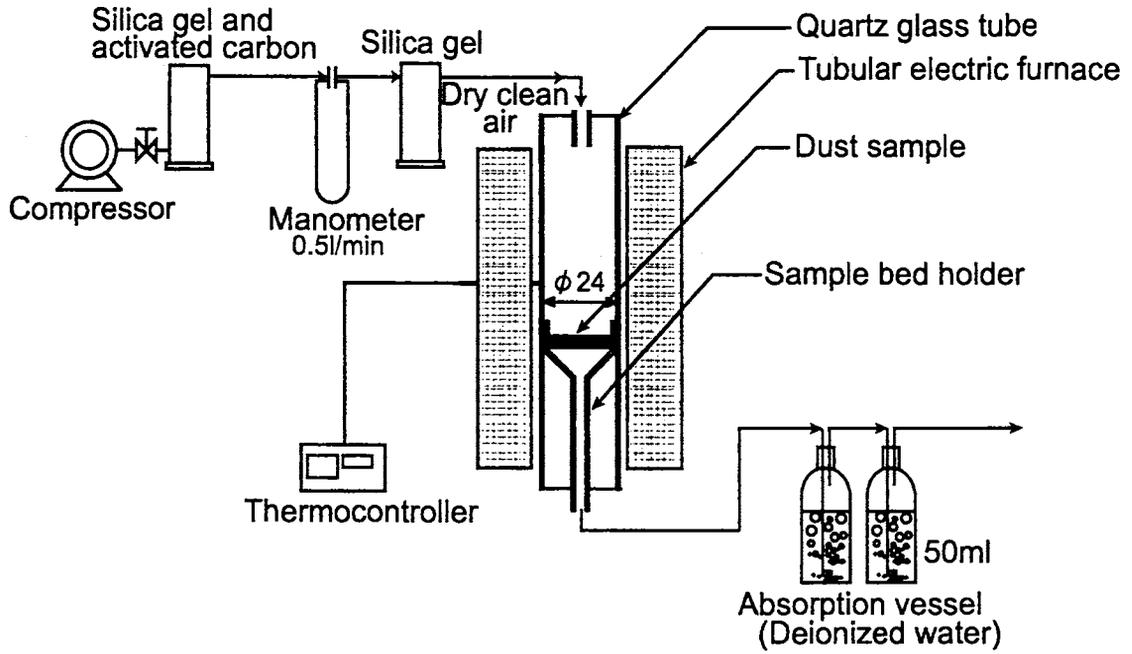


Fig.3-25 Experimental setup for determination of components volatilized from dusts.

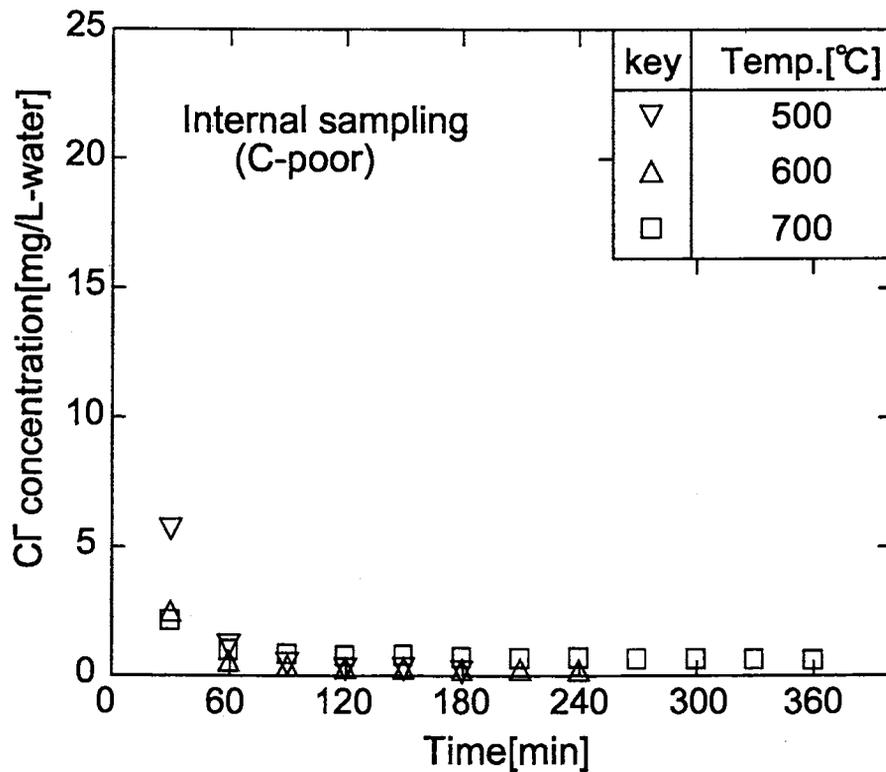


Fig.3-26 Change in weight of soluble chlorine (Cl⁻) volatilized from dusts (internal sampling).

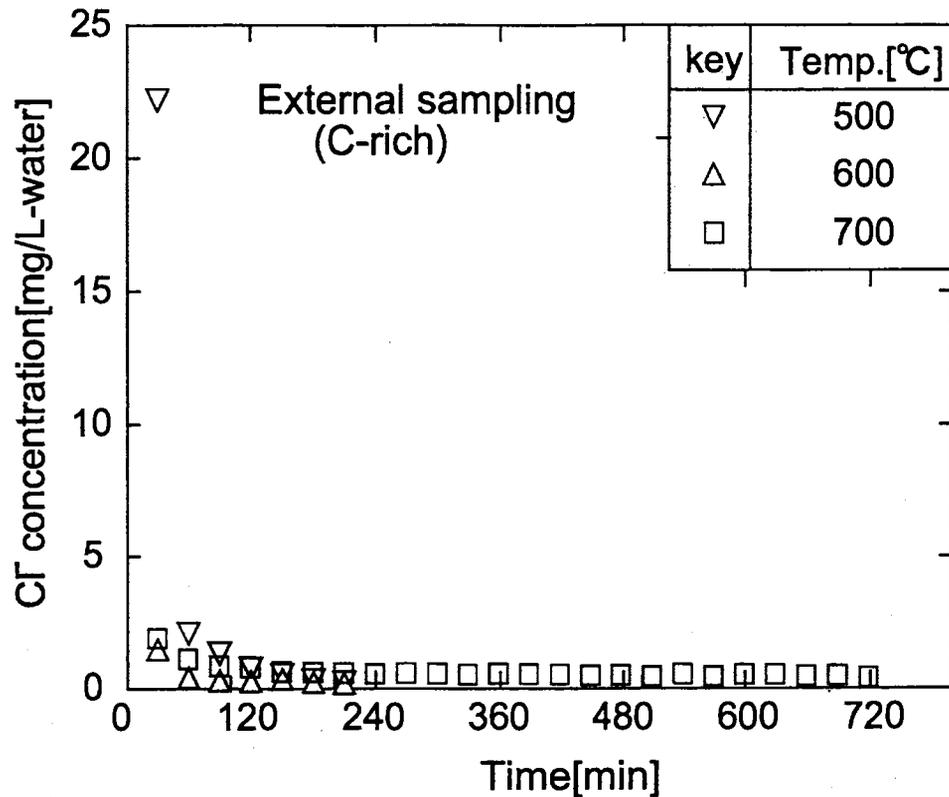


Fig.3-27 Change in weight of soluble chlorine (Cl⁻) volatilized from dusts (external sampling).

Fig.3-28 に内部捕集の煤塵， Fig.3-29 に外部捕集の煤塵についての揮散実験の結果を示す。内部捕集の煤塵では，カーシュレッダーダスト 7.5kg を投入した場合の煤塵 (Case2) の方が，揮散する塩素量が少ない。しかし，揮散量の傾向は似ていることから，類似した化合物が同様の組成比で含まれていると考えられる。

外部捕集の煤塵は，加熱温度 300°C で揮散する塩素量に大きな違いが見られる。カーシュレッダーダストを 7.5kg 投入した場合 (Case2) の煤塵は，加熱温度 300°C で非常に多くの塩素が揮散している。

ここで， Fig.3-30 中の，本実験で得られた塩素の積算量と，イオンクロマトグラフで測定した煤塵中の塩素量を比較した。Case1 では，イオンクロマトグラフで測定した可溶の塩素に比べ，揮散実験における塩素が多いことから，有

機塩素化合物などの水に溶けない塩素を多く含んでいると考えられる。一方、カーシュレッダーダスト 7.5kg の場合 (Case2), 揮散実験による塩素量が少ないことから, 煤塵中の塩素の増加は, カーシュレッダーの金属分の増加によるものだと考えられる。

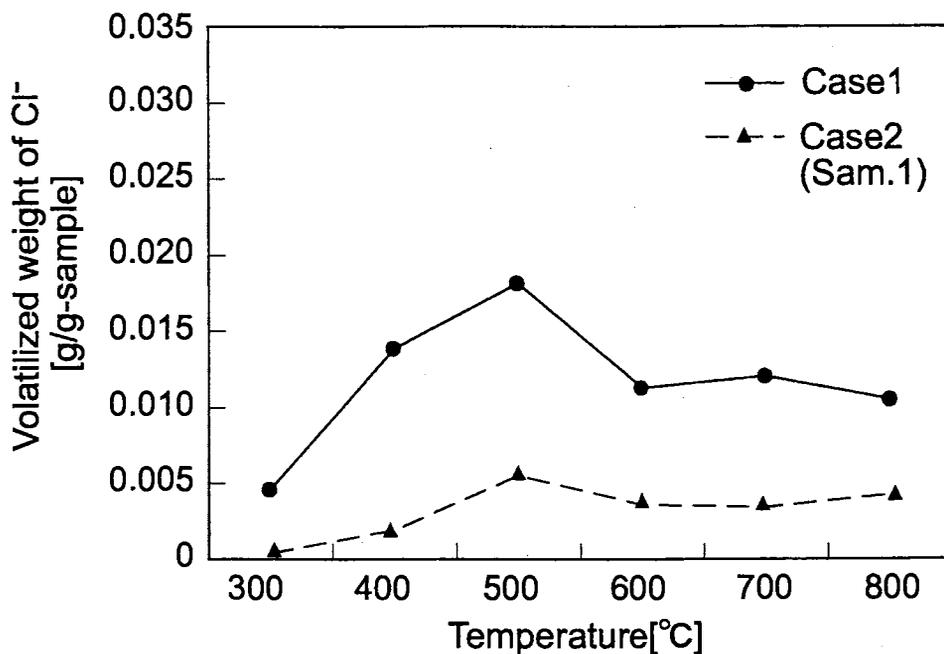


Fig.3-28 Change in volatilized weight of soluble chlorine with temperature (external sampling).

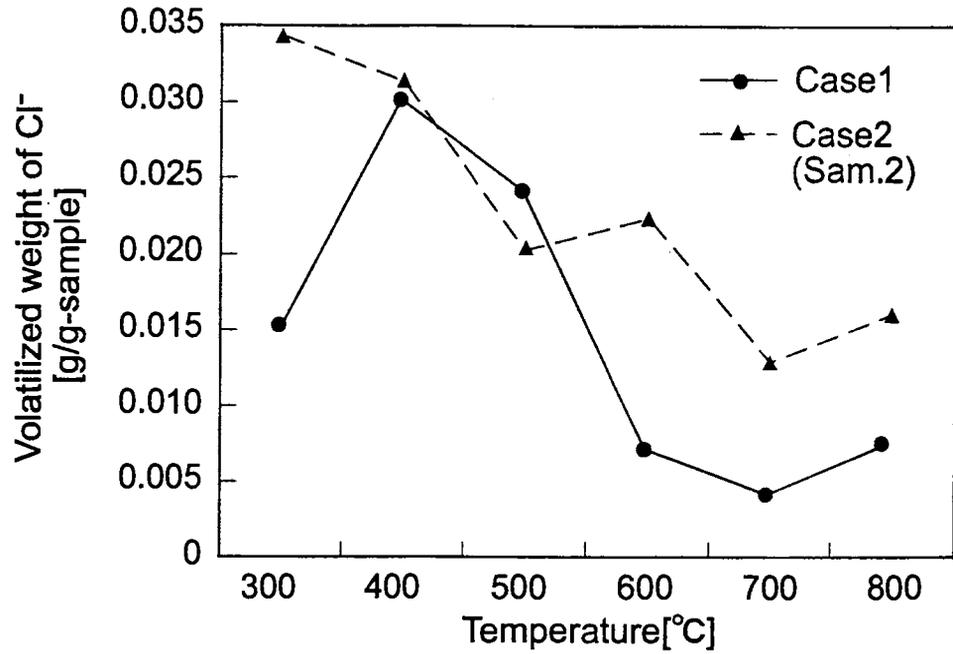


Fig.3-29 Change in volatilized weight of soluble chlorine with temperature (internal sampling).

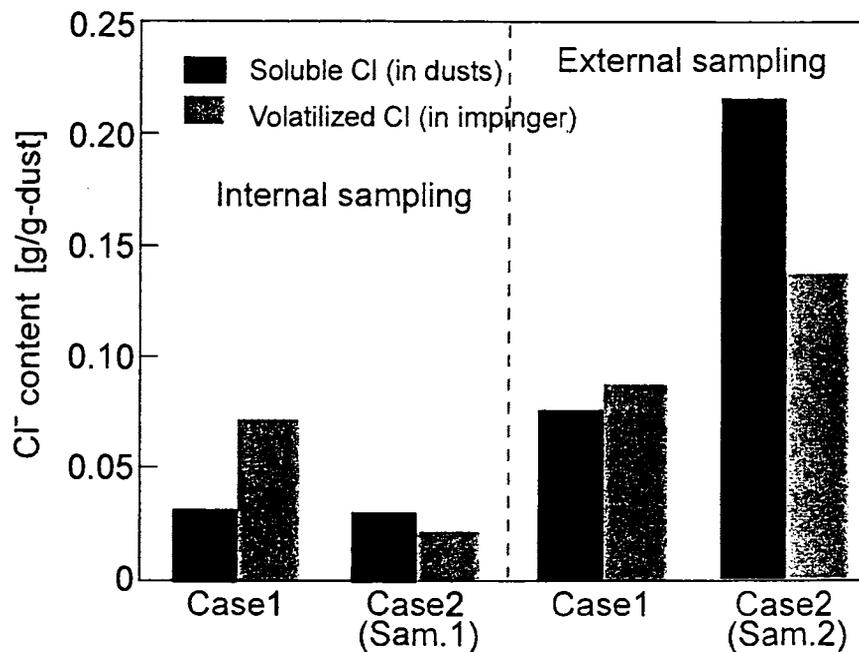


Fig.3-30 Comparison of the content of soluble Cl with that of volatilized one.

3-3 消石灰噴霧による煤塵組成への影響

本章では，排ガス処理として塩化水素の除去に使用され

ている消石灰を炉内に噴霧した場合に，生成する煤塵の組成がどのように変化するかを調べた。

3-3-1 実験条件及び方法

実験には，前節の実験と同様に，カーシュレッダーダスト，木材，繊維ごみを使用した。Table3-9に投入1回あたりのごみの内訳を示す。投入間隔は，前回と同様に10分とした。また，Case4では，消石灰を5gずつ（総量で1kg/h）連続的に投入した。

また，排ガス温度，排ガス成分等の測定，煤塵のサンプリング，煤塵の分析は，前節と同様の方法で行った。

Table 3-8 Composition of wastes used in test combustion.

	Case3	Case4
Car shredder	5kg	5kg
Fiber	5kg	5kg
Wood	5kg	5kg
PVC sheet	0.2kg	0.2kg
Hydrated lime	-	1.0kg/hr

3-3-2 実験結果および考察

サンプリング時の排ガス組成と温度を，Figs.3-31, 32に示す。全体的としてサンプリング時の燃焼状態は，温度の変動幅が100℃程度であり，CO濃度も急激な変化が見られないことから，過去の実験に比べると比較的安定していると言える。また，消石灰噴霧時には，各測定値の変動が噴霧していない時よりも大きくなった。

Table3-9に，サンプリング時における平均温度および塩化水素濃度，一酸化炭素濃度，ダスト濃度を示す。括弧内の数字は変動係数を表す。平均温度，一酸化炭素濃度，塩化水素濃度は，消石灰噴霧

時のほうが高くなっている。ダスト濃度は，消石灰を噴霧した影響により，噴霧しない時に比べて3倍以上の濃度を示した。

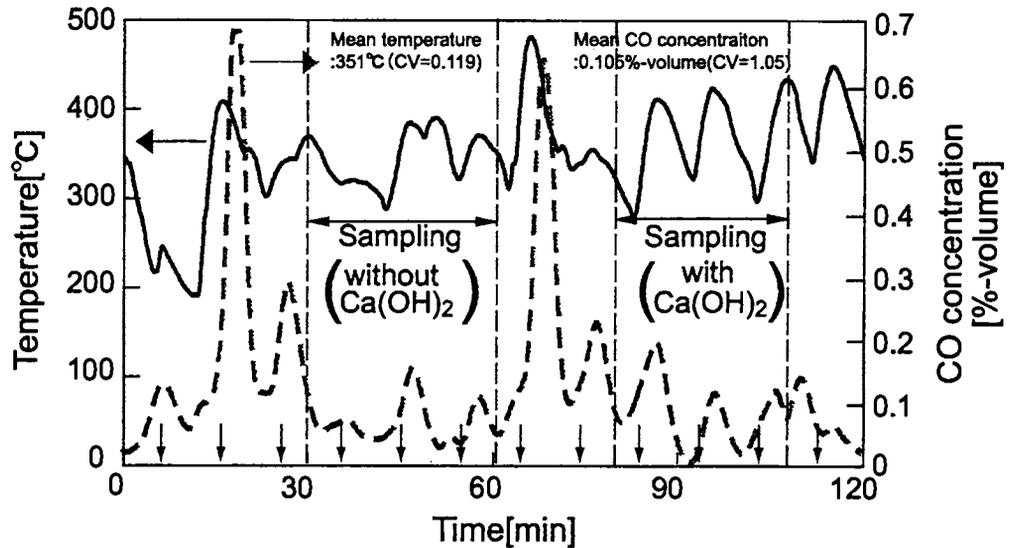


Fig.3-31 Change in gas temperature and CO concentration at the outlet of incinerator.

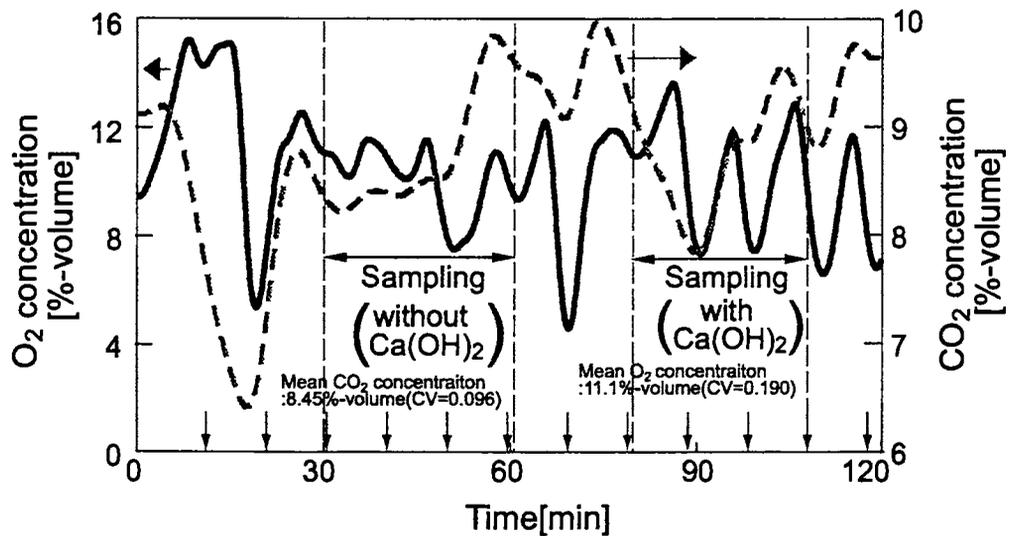


Fig.3-32 Change in O₂ and CO₂ concentrations at the outlet of incinerator.

Table 3-9 Comparison of measured values at each run.

	Case3 Without Ca(OH) ₂	Case4 With Ca(OH) ₂
Mean temperature[°C]	322.1(0.089)	359.6(0.104)
HCl concentration[mg/Nm ³]	12.0	25.0
CO concentration[%-volume]	0.0681(0.503)	0.1410(0.905)
Dust concentration (Internal sampling)[g/Nm ³]	0.1925	0.8704
Dust concentration (External sampling)[g/Nm ³]	0.1209	0.4562

Fig.3-33 に、塩化水素濃度測定時の平均温度に対する、塩化水素濃度を示す。比較のため、前節の実験の値も示した。温度に対してははっきりした相関は見られないが、前回の実験に比べ、消石灰を噴霧した時の塩化水素濃度が非常に高くなっている。これは、本来消石灰噴霧の目的からすると、全く逆の傾向を示している。Ca(OH)₂の HCl に対する当量比を計算してみると、約 100 となり、かなり過剰に供給しているにもかかわらず、塩化水素濃度の減少は見られない。このことから、供給した消石灰は、塩素の除去には寄与せず、塩素を気相中へ放出させる作用があると予想される。

Fig.3-34 に、一酸化炭素濃度測定時の平均温度に対する一酸化炭素濃度をプロットした。前節の実験結果も含めて見てみると、435°C のデータを除き温度と一酸化炭素濃度にはっきりとした相関が見られる。一般の炉におけるダイオキシン類発生防止のためには温度をできるだけ高く保つこと（炉内温度 800°C 以上）が重要であるが、処理能力の低い小型焼却炉では、過剰なごみの投入は容易に不完全燃焼を引き起こしてしまうことがわかる。

Fig.3-35 には、塩化水素濃度と一酸化炭素濃度の相関を示す。図より、両者にほとんど相関が見られないことから、塩化水素の生成は、一酸化炭素濃度の生成とは直接関係が無いことが示唆される。

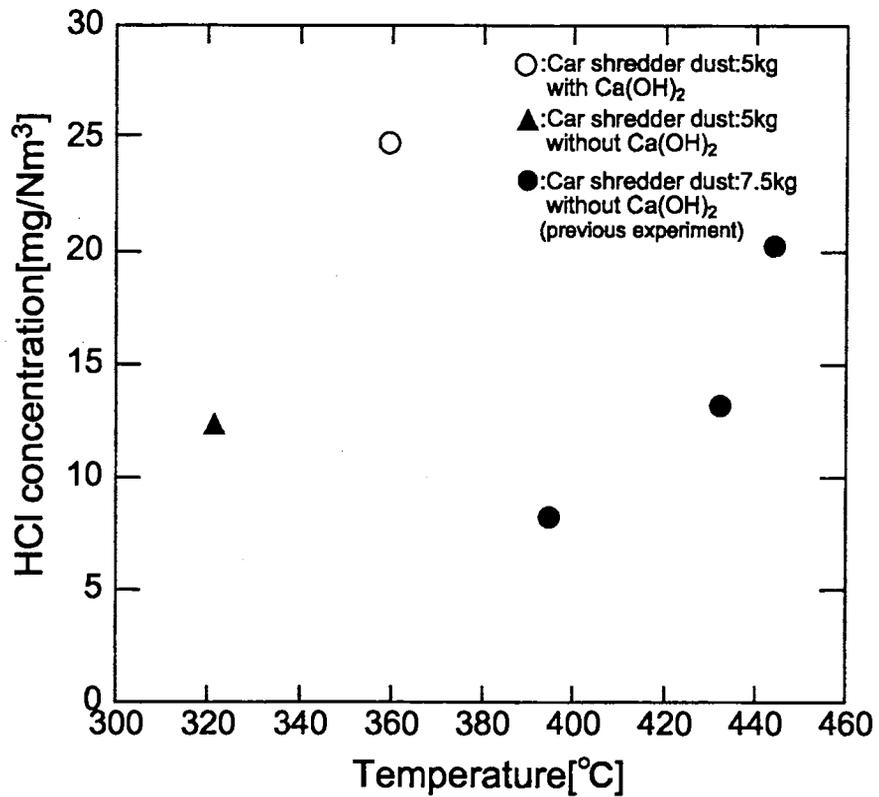


Fig.3-33 Relationship between temperature and HCl concentration of exhaust gas.

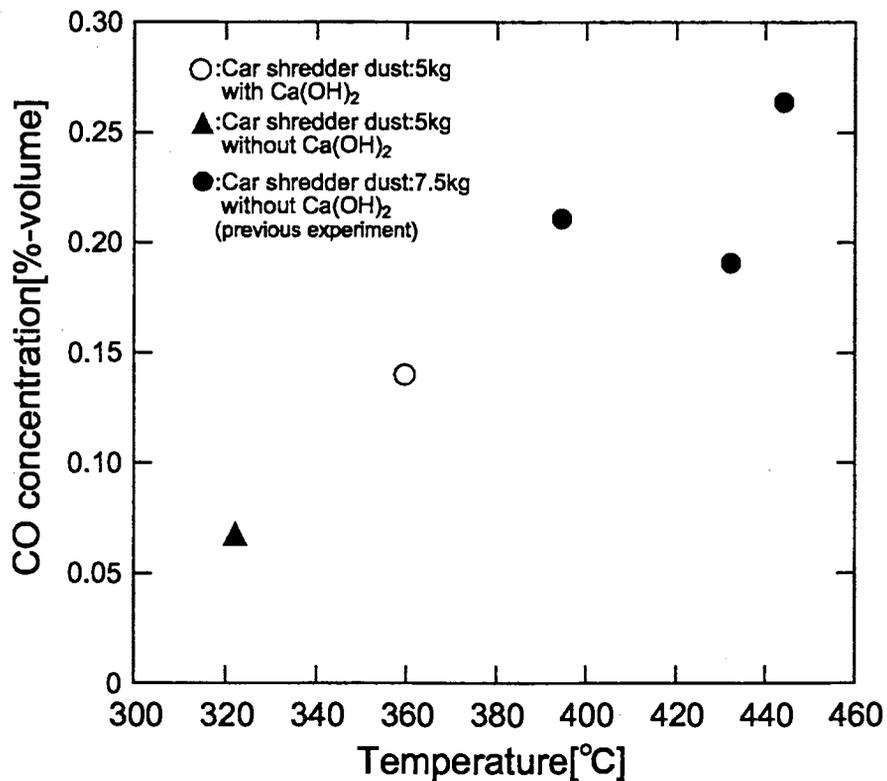


Fig.3-34 Relationship between temperature and CO concentration of exhaust gas.

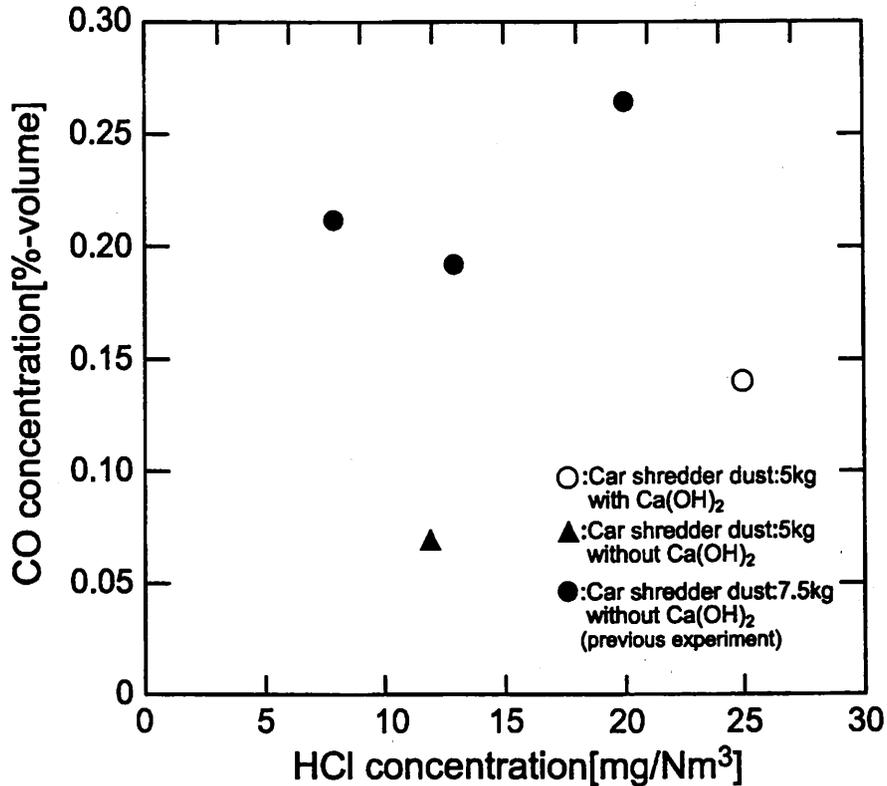


Fig.3-35 Relationship between HCl and CO concentrations of exhaust gas.

次に、温度、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素の時系列データを用いて、炉内の燃焼状態を統計的に把握するため、主成分分析を行った。

主成分分析とは、多変量解析の一手法であり、多数の変数を特定の概念のもとにより、変数の部分集合に成分として集約する分析法である。主成分分析に用いる一連の式は、Appendix A-1に示す。この手法を用いて、ある時刻における温度ならびに焼却炉内の排ガス成分である、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素の各濃度を変数とし、本実験における燃焼状態の解析を行った。

Table3-11に、それぞれの成分の固有値ベクトルを示す。主成分は、3成分まで載せている。また、ベクトル値から求められる主成分得点の経時変化を Fig.3-36に示す。Table3-10より、それぞれの主成分は次のように表現できる。

主成分 I は、温度、一酸化炭素、二酸化炭素はすべて負の相関

をとっており、酸素だけが正の相関をとっている。よって、炉内はごみの投入により、一時的に温度が低下し、ごみの燃焼が抑えられている状態であると言える。

主成分Ⅱは、一酸化炭素が高い正の相関をとっており、二酸化炭素が負の相関をとっていることから、焼却炉内では一酸化炭素が多く発生する不完全燃焼になっていると考えられる。

主成分Ⅲは、温度、酸素が正の相関をとり、一酸化炭素が負の相関をとっている。この時、炉内は完全燃焼状態になっており、安定した燃焼のため温度も正の相関を示したと考えられる。

今回の燃焼実験では、上記に示した3つの主成分で寄与率が80%を超えることから、焼却炉内の燃焼状態は3つの主成分でほぼ説明することができる。ここで寄与率に注目すると、主成分Ⅰが最も高い値を示している。これは、主成分Ⅰの燃焼状態がもっとも長い時間保持されていることを示している。このことは、小型焼却炉によるごみの燃焼が、新規のごみの投入により、長時間低温で火炎が十分に発達しないような状態が支配的であると言える。大型の焼却炉とは異なる特徴を有することが、この主成分分析からあらためて明らかとなった。

次に、主成分得点の経時変化を消石灰の添加の有無で比較すると、完全燃焼を示す主成分Ⅲで違いが見られる。消石灰の添加により、Ⅲの得点が高くなっており、完全燃焼を促進させたことが示唆される。

Table 3-10 Eigenvector value of principal component.

	Principal component		
	I	II	III
Temperature[°C]	-0.6652	0.3224	0.6722
CO[ppm]	-0.3647	0.7984	-0.4292
CO ₂ [vol%]	-0.6379	-0.5184	-0.0987
O ₂ [vol%]	0.7298	0.2397	0.3121
Eigenvalue	1.515	1.068	0.7431
Contributive value[%]	37.88	26.69	18.58
Cumulative value[%]	37.88	64.57	83.14

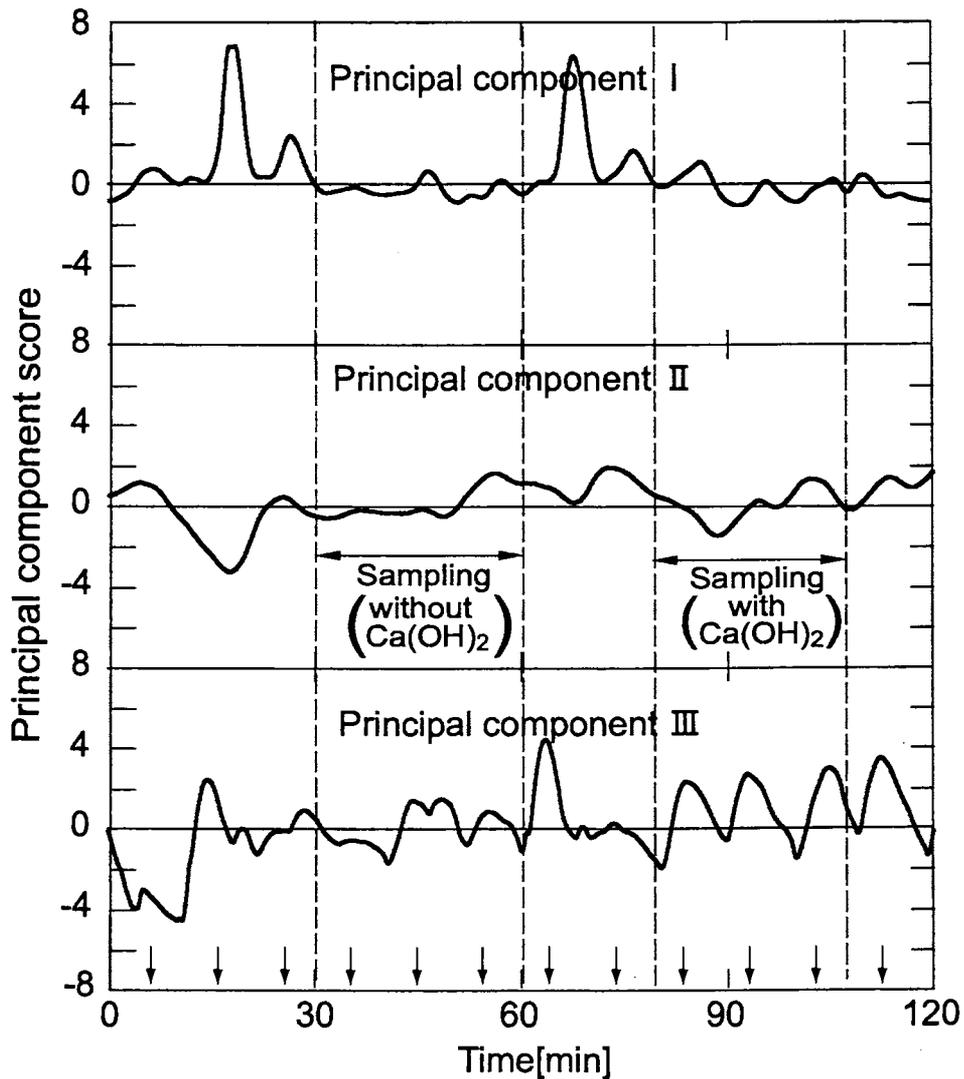


Fig.3-36 Change in principal component score.

Fig.3-37 に、煤塵中の陰イオン成分および陽イオン（主として金属）の含有量を示す。本来、陰イオンと陽イオンの等価モル濃度は等しくなると考えられるが、いずれの煤塵においても陽イオンの量が多い。これは、陰イオン分析では、先に述べたように水に溶出した成分のみを分析しているため、水に溶けない陰イオン成分の検出は不可能である。このことから、煤塵中には硫化物や酸化物といった水に溶けにくい物質が含まれていると考えられる。

内部捕集，外部捕集いずれの煤塵においても，陰イオン成分では塩素イオン，陽イオンでは Ca^{2+} の量がそれぞれ増加している。したがって，消石灰を投入することで，消石灰と塩素が反応し，塩化カルシウムが生成したと考えられる。

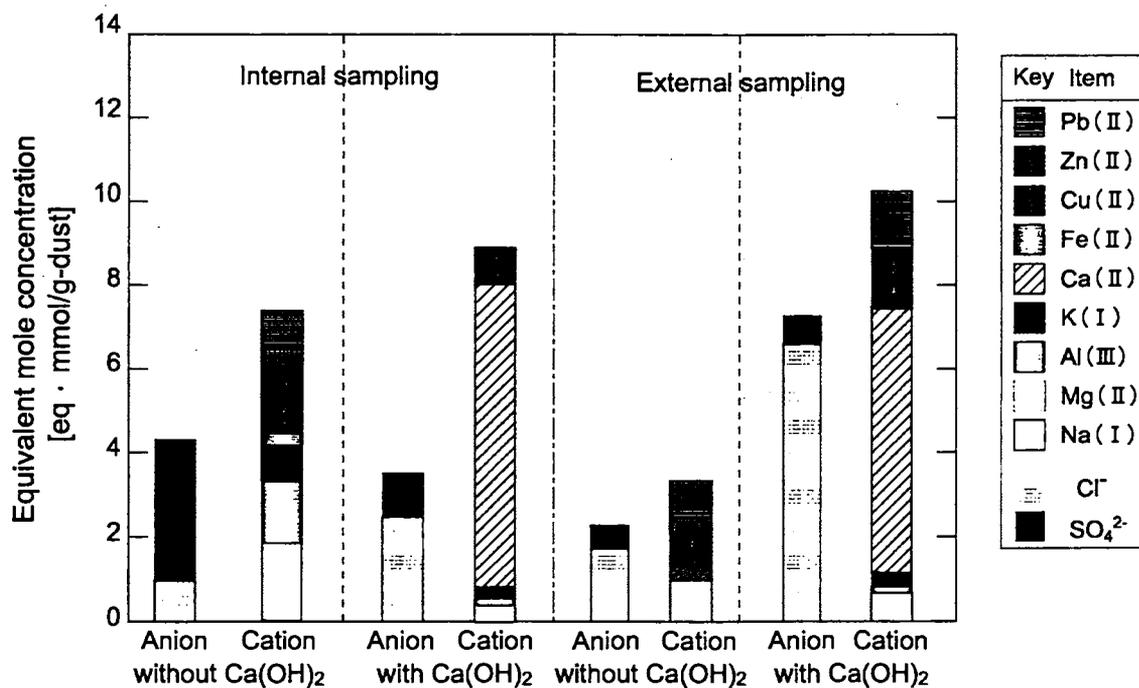


Fig.3-37 Comparison of components in dusts with and without addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

次に、排ガス中のガス相、粒子相での塩素の存在比を求めた。Fig.3-38 に、気相中および煤塵中の塩素量について示す。消石灰を投入することで、気相、粒子相いずれも塩素量が増加しているが、特に粒子相での増加が顕著である。この増加は、消石灰噴霧により、主に水溶性の塩化カルシウムとして粒子相に取り込まれたと考えられる。

また、煤塵中に塩化カルシウムが含まれているかどうかを検討するため、前節と同様に加熱揮散実験を行った。実験に使用した試料は、本実験でサンプリングした煤塵に加え、比較用に純粋な塩化カルシウム粉末も分析した。

Fig.3-39 に揮散実験の結果を示す。これより、消石灰を噴霧したときの煤塵は、無添加の場合に比べて揮散する塩素量が多い。特に、外部捕集の煤塵は、 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ で揮散量が最大となっている。この傾向を塩化カルシウムと比較すると、それよりも低い温度で塩素が揮散していることがわかる。このことから、消石灰を噴霧することで、塩化カルシウムより融点の低い、あるいは分解温度の低い塩素化合物が多く存在すると考えられる。一方、内部捕集の煤塵は、 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ で揮散する塩素量が増えていることから、煤塵中に塩化カルシウムが含まれていたと考えられる。

以上のことから、消石灰噴霧により、煤塵中に新たに固定化された塩素は塩化銅 (CuCl_2 : 分解温度 620°C) や塩化鉄 (FeCl_2 : 融点 670°C) として存在していると考えられる。一方、カルシウムはほとんどが塩化カルシウムではなく、より分解温度の高い炭酸カルシウムとして固定されていると言える。

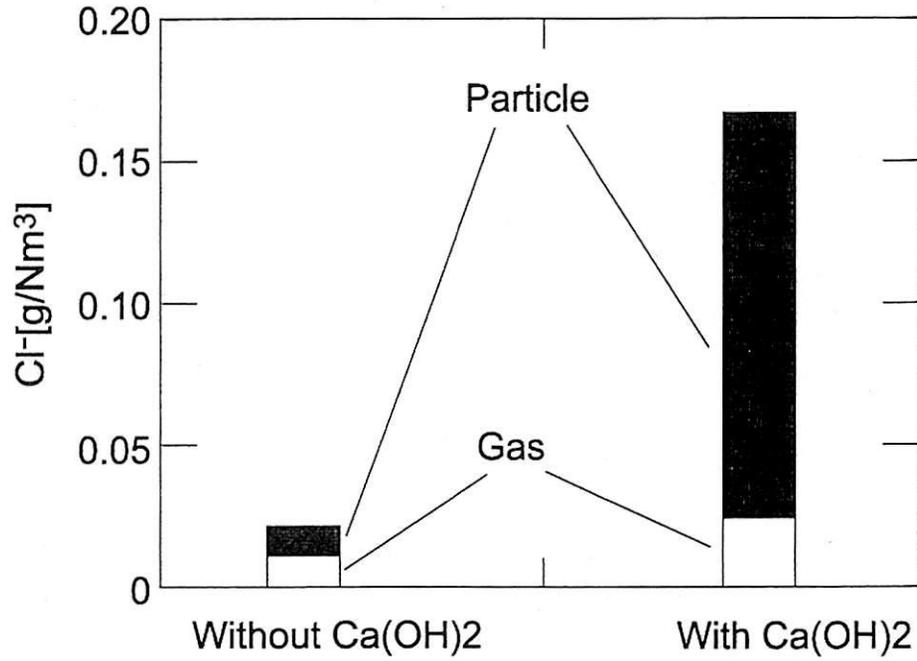


Fig.3-38 Comparison of soluble chlorine content in gas and particle phases with and without Ca(OH)₂ (external sampling).

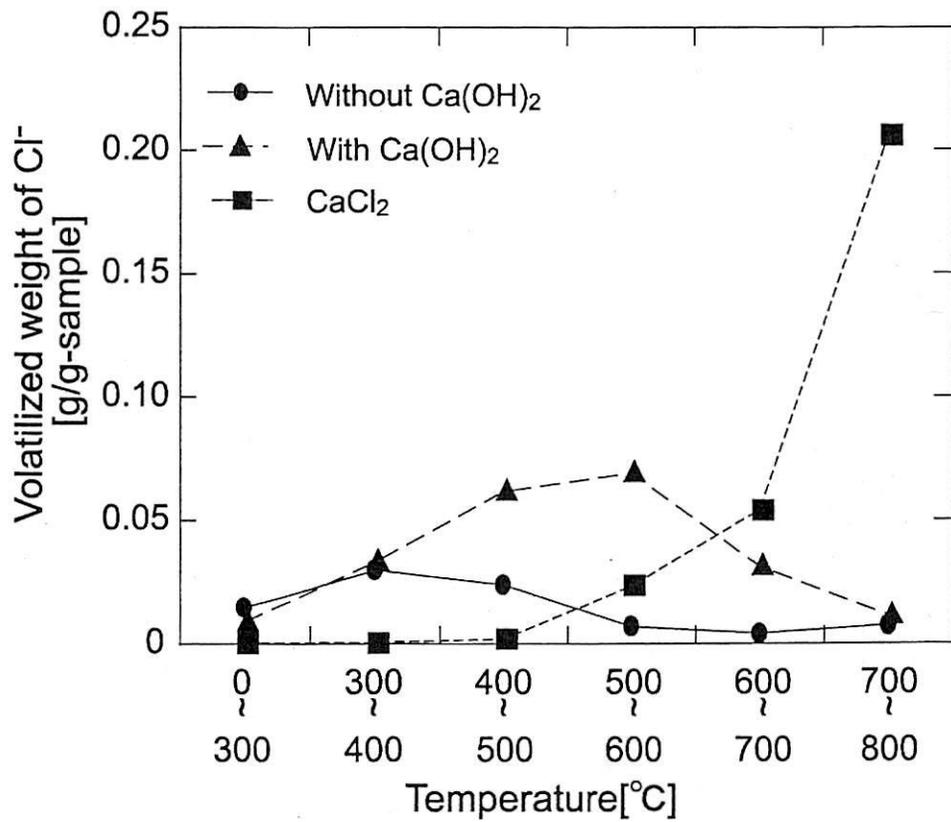


Fig.3-39 Change in content of soluble chlorine volatilized from dusts.

以上のことより，以下のような知見が得られた。

- ・ 今回使用した小型焼却炉においては，ごみ（カーシュレッターダスト）の投入量を増やすと温度は高くなるが，一酸化炭素濃度が高い不完全燃焼状態となる。
- ・ 消石灰を投入することで，燃焼状態が改善されることにより，より多くの水溶性の塩素が生成する。
- ・ 消石灰噴霧時の煤塵中の塩素化合物は，より低沸点，分解温度の低い塩化鉄や塩化銅と予想される。
- ・ 噴霧した消石灰由来のカルシウムは，一部塩化カルシウムとして存在するものの，大半は炭酸カルシウムに変わっていると考えられる。

第4章 燃焼条件の塩素化合物燃焼生成物への影響

前章までに、主に塩素を対象として小型焼却炉での排ガス組成煤塵組成に及ぼす消石灰噴霧の影響について検討した。しかし、実際の焼却炉では燃焼状態を一定にするのが困難であり、薬剤噴霧の効果を実験室的に把握することは不可能であった。そこで、本章では、実験室レベルで燃焼モデル実験を行い、燃焼生成物の詳細な分析を試みた。

4-1 塩化物の有無による不完全燃焼時の生成物組成の違い

4-1-1 実験装置及び方法

本実験では、都市ガス（6C）用バーナーにより混合火炎を発生させ、模擬ごみを燃焼させた。都市ガスの組成の詳細を Table4-1 に、実験装置を Fig.4-1 に示す。都市ガス流量は 1.0L/min に調整し、混合空気は活性炭およびシリカゲルの充填層を通した後、流量 1.6L/min に調整して、ガスバーナーへ供給した。ガスバーナーを X-Y ステージ上に置き、サンプルホルダーも上下移動可能になるように設置した。サンプルホルダーには、含有する金属による触媒反応を避けるため、棒状セラミックを用いている。

サンプルは、Fig.4-1 に示すようにサンプルホルダー先端に挿入して燃焼させた。30 秒間燃焼させた後、即座にサンプルを窒素パージしたチャンバーに挿入し、常温になるまで冷却した。また、火炎の鉛直上方には直径 50mm の円錐状の鉄管を取り付け、その上方で石英フィルター（QR100；ADVANTEC）により飛灰を除去した後、シリカゲル、活性炭充填層を通して排ガス処理を行っている。なお、実験による排ガスを外部へ漏らさないようにするため、実験はすべてドラフト内で行った。

Fig.4-2 に火炎の温度分布を示す。Y 軸の原点は、ガスバーナーのノズルの先端とし、高さ 40mm まで 5mm 刻みで温度を測定した。X 軸方向は、ノズルから 4mm 離れた場所から 1mm 刻みで測定した。

模擬ごみのサンプルには、PVC 粒子（関東化学；Vinyl chloride,

polymer, 粒径 30~50 μ m, 平均重合度 1000) をヒシボンド (三菱樹脂/塩化ビニル:18%, シクロヘキサン:30~40%, メチルエチルケトン:35~45%, アセトン:5~10%) により固めたものを使用した。サンプルの乾燥は, 3 日間ドラフト内で常温乾燥させた後, デシケータ内に 1 日おいて乾燥させた。サンプルの詳細を Table4-2 に示す。

また, 今回の実験では, 塩素を含まない化合物と比較するため, ペット樹脂 (PET; Poly ethylene terephthalate) を洗浄し, 1cm 四方に切ったものを非塩化物のサンプルとして用いた。なお, 本実験での火炎の温度分布を Fig.4-2 示す。各サンプルは, ガスバーナーのノズルから 25mm の高さに設置し, 燃焼させた。

Table 4-1 Composition and properties of city gas (6C).

Compositon of city gas [%-volume]	Hydrogen	H ₂	53.1
	Methane	CH ₄	2.5
	Propane	C ₃ H ₈	0.3
	Butane	i-C ₄ H ₁₀	2.9
		n-C ₄ H ₁₀	6.2
	Pentane	n-C ₅ H ₁₂	0.1
		CO	4.5
	CO ₂	14.8	
	O ₂	3.1	
	N ₂	12.5	
Exothermic quantity[MJ/m ³]			5000
Specific gravity[-]			0.66
Theory air quantity[Nm ³ /Nm ³]			4.31
Burning gas composition (wet)[%-volume]	N ₂	68	
	CO ₂	12	
	H ₂ O	20	
Burning gas composition (dry)[%-volume]	N ₂	86	
	CO ₂	14	

Table 4-2 Composition of test waste samples used in combustion tests.

PVC [g/g-sample]	0.838
Volume[m ³]	0.125
Others [g/g-sample]	0.165
Cl content [g/g-sample]	0.474
Mole quantity of Cl [mol/g-sample]	0.013

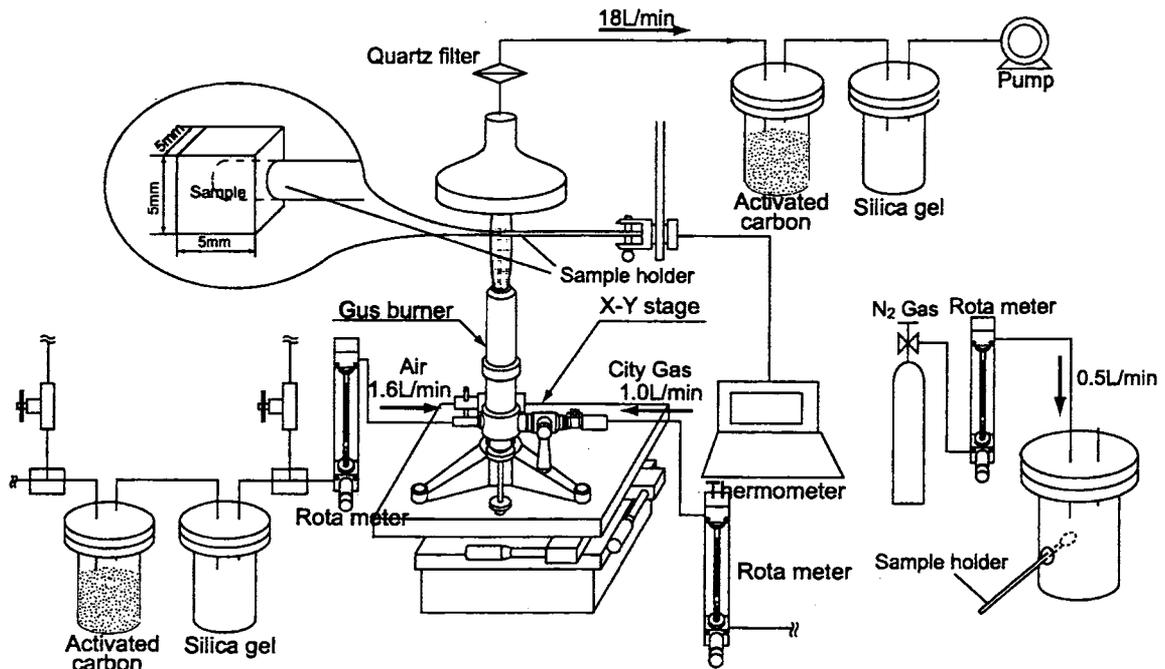


Fig.4-1 Experimental setup for incomplete combustion of test wastes.

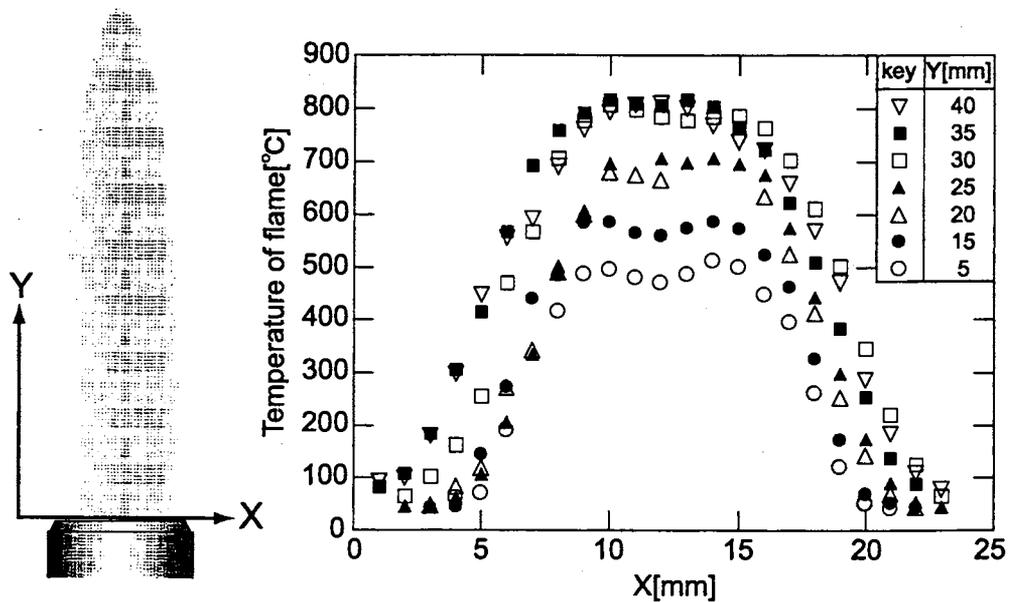


Fig.4-2 Temperature distribution in flame.

4-1-2 実験結果および考察

得られた燃焼生成物をデシケータ内で1日常温乾燥させた後、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR: Nexus470, Nicolet) により分析した。なお、FT-IRの原理については Appendix A-3 に示す。分析は拡散反射測定法を用い、分析時の混合用粉末試料に KBr 粉末を使用した。燃焼前の PVC 粒子、および燃焼後の PVC、PET の分析結果を Fig.4-3 に示す。

燃焼前の PVC 粒子は、波長 619 、 638 、 690cm^{-1} に特徴のある吸収が見られる。この3つの吸収は、PVC 中の C-Cl 伸縮振動によるものである¹⁶⁾。 619 、 638cm^{-1} はシンジオタクチック構造 (Syndiotactic PVC) 非晶質、 638cm^{-1} は結晶質の吸収帯である。 690cm^{-1} のピーク、はイソタクチック構造のゴーシュ形配列 (Isotactic PVC gauche conformation) の C-Cl 伸縮振動による吸収である¹⁷⁾。

燃焼後のスペクトルと比較すると、シンジオタクチック構造 (619 、 638cm^{-1}) はほとんど消失し、イソタクチック構造 (690cm^{-1}) のスペクトルもかなり小さくなっている。このことから、PVC 中の C-Cl 結合は、熱分解によってほとんど消失している。

一方、燃焼後の PVC のスペクトルから、 756 、 819cm^{-1} には、元の PVC には存在しない吸収が認められる。これらは、脱塩素に伴い、生成したベンゼン環の C-H 結合の変角振動による吸収である¹⁸⁾。次に、 1599cm^{-1} にみられるピークは、ベンゼン置換体の存在を示すものであるが¹⁹⁾、これはベンゼン環の骨格平面振動によるものである。 2860cm^{-1} の吸収は、脂肪族性 CH_2 の面内対称 C-H 伸縮振動、 2930cm^{-1} は脂肪族性 CH_2 の面内非対称 C-H 伸縮振動によるもので²⁰⁾、PVC 中の C-Cl 結合が切れて生成したものだと考えられる。 877cm^{-1} のピークは、ベンゼン置換体の CH 面外振動であり、置換基に Cl を含むものである²¹⁾。よって、PVC の燃焼により、ダイオキシン類の前駆体と考えられる Cl-C₆H₆ 結合を持った化合物の生成が確認できる。

また、非塩素化合物である PET の燃焼生成物のスペクトルでは、

1599 cm^{-1} にはっきりとしたピークを示すことから、ベンゼン置換体は生成しているが、PVCの燃焼生成物に見られる877 cm^{-1} のピークは存在しないことが確認できる。

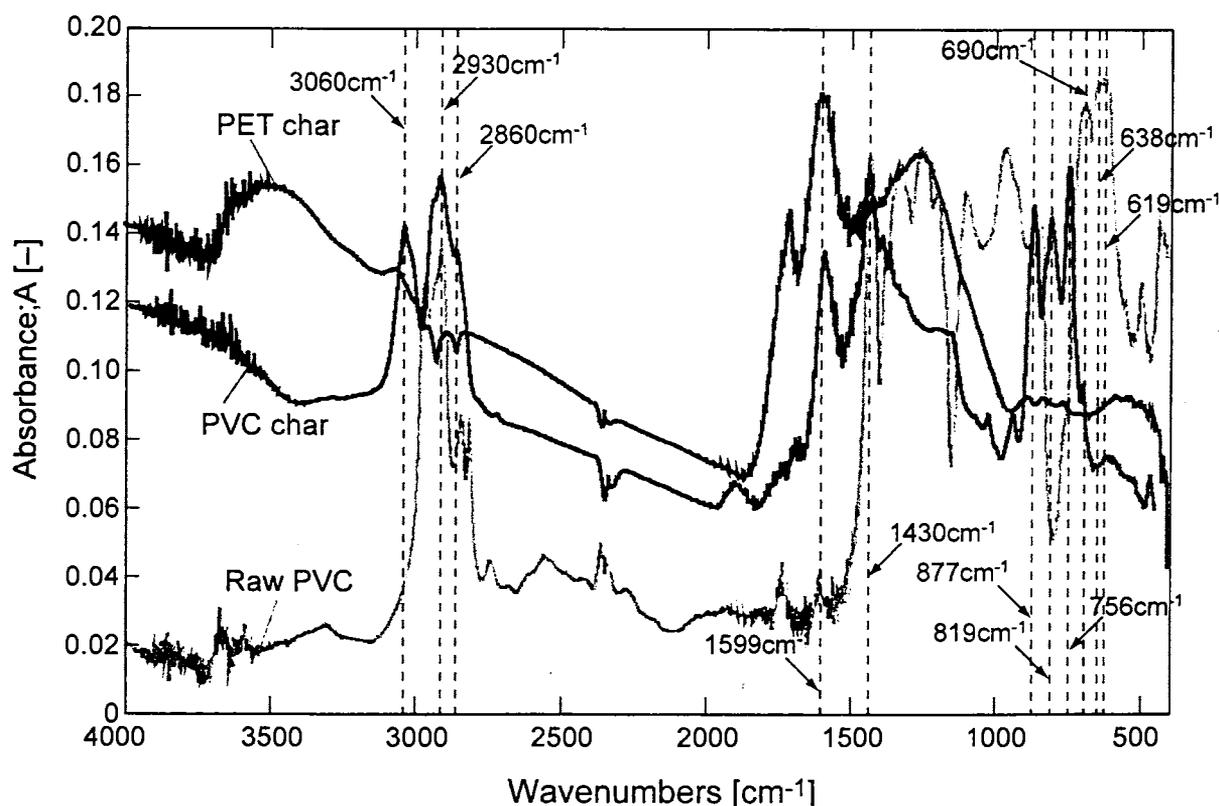


Fig.4-3 Comparison of FT-IR spectra of raw PVC, its char and PET one.

4-2 燃焼温度の違いによるPVC不完全燃焼時の生成物組成の影響

4-2-1 実験装置及び方法

実験装置および実験方法は、前節と同様の条件で行った。今回の実験では、サンプルの設置位置をガスバーナーのノズル先端から5mm, 15mm, 25mm, 35mmと変化させ、燃焼温度域の違いにより、得られた燃焼生成物の比較を行った。

4-2-2 実験結果及び考察

前節の実験と同様、FT-IRにより各サンプルを分析した結果を、Fig.4-3に示す。括弧内の温度は、設置高さにおける火炎面の平均温度を示す。なお、分析の際、KBr粉末とサンプルの調製は一定の割

合（サンプル：0.002g, KBr：0.100g）で行った。

火炎温度 574, 704°Cで燃焼させたサンプルが，前述の特徴的なピークの吸光度が大きくなっている。前節と同様， 877cm^{-1} にピークが見られることから，試料中に Cl-C₆H₆ 結合をもった化合物が含まれている。

ここで，それぞれの燃焼生成物において，吸光度にほとんど変化のない波長 2000cm^{-1} での吸光度を基準とし，波長 877cm^{-1} , 1599cm^{-1} での吸光度との比をとり，Cl-C₆H₆ 結合の存在比を比較した。Table4-3 に，それぞれの波長におけるサンプルごとの吸光度と，比率を示す。

サンプルの設置位置が 15mm (574°C) の時，ベンゼン置換体，Cl-C₆H₆ 結合をもった化合物の比率が最も高くなっており，これらのサンプルに Cl-C₆H₆ 結合をもった化合物が多く存在していると考えられる。

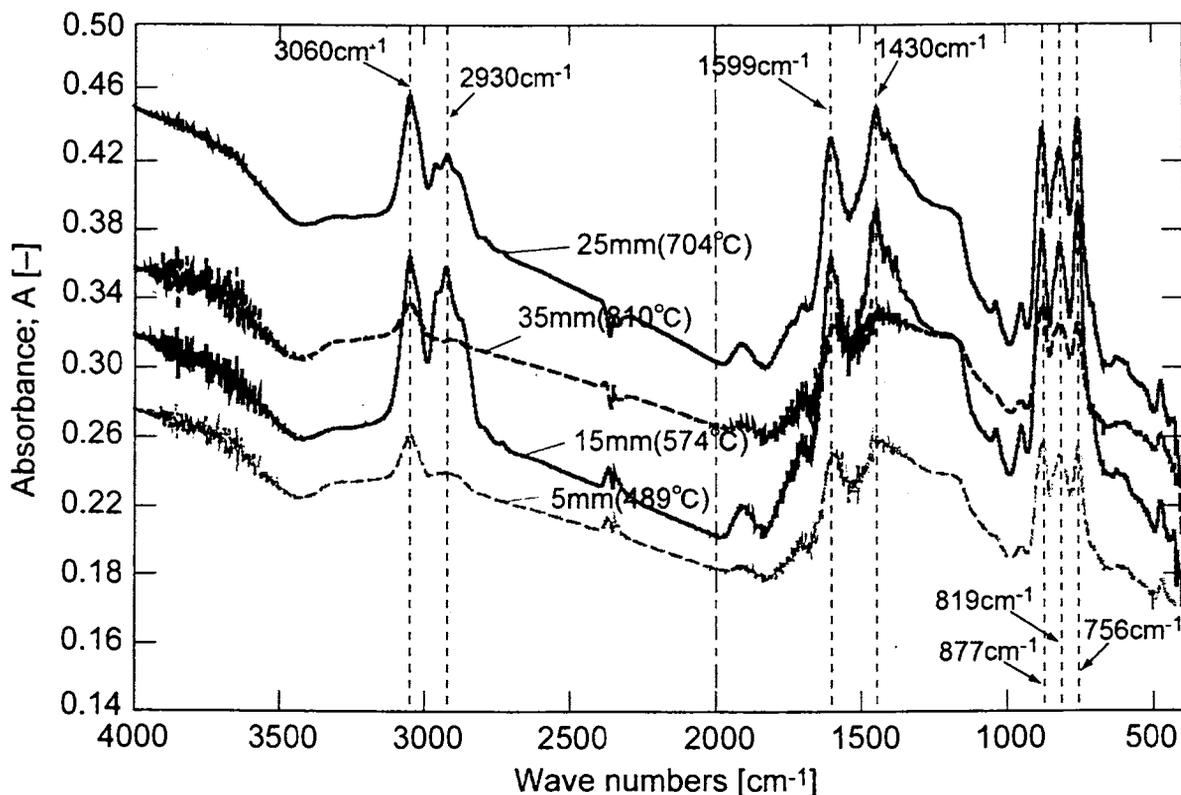


Fig.4-4 Comparison of FT-IR spectra of PVC char at different temperature.

Table 4-3 Comparison of relative absorbances.

	5mm(489°C)	15mm(574°C)	25mm(704°C)	35mm(810°C)
Aromatic ring (1599cm ⁻¹ -absorbance /2000cm ⁻¹ -absorbance)	1.308	1.610	1.419	1.370
Chrokinated aromatic compounds (877cm ⁻¹ -absorbance /2000cm ⁻¹ -absorbance)	1.333	1.634	1.452	1.407

第5章 消石灰添加の不完全燃焼生成物の組成への影響

前章の結果より，PVCの燃焼生成物のFT-IRのスペクトル上で，ベンゼン環や芳香族塩素化合物の組成を示すピークが見られることがわかった。本章では，PVCのサンプル中に消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を添加し，燃焼生成物の組成への影響ならびに消石灰のダイオキシン類抑制効果について検討した。

5-1 実験装置及び方法

本実験では，前章の Fig.4-1 と同様の実験装置を用いた。都市ガス流量 1.1L/min，空気流量 5.0L/min に調整し，理論混合比よりも高い値に設定して混合火炎を発生させた。この時の火炎の温度分布を Fig.5-1 に示す。今回，サンプルホルダーに白金でコーティングされた R 熱伝対（0～1700℃）および温度記録計（NR-1000；KEYENCE）により，燃焼から冷却にいたる期間のサンプルの温度履歴を測定した。

サンプルの設定位置は，火炎の中心鉛直上，ガスバーナーのノズルから 15mm の高さとした。前章と同様，30 秒間模擬ごみを燃焼させた後，窒素パージしたチャンバー内で常温になるまで冷却した。また，石英フィルター（QR100；ADVANTEC）により飛灰を捕集した後，排ガスの一部を燃焼時間 10～20 秒の 10 秒間，アルミ製ガスバック（Flexsampler DS-1L；相互理化学硝子製作所）でサンプリングした。なお，排ガス処理は前章と同じ方法で行っている。

燃焼により得られた残渣および飛灰は，FT-IR，示差熱重量同時測定装置（TG/DTA；Seiko Instruments）により分析を行った。排ガス中の一酸化炭素と塩化水素の濃度は，ガス検知管（CO-No.1L，HCl-No.14L/14M；GASTEC）により測定した。なお，残渣についてのみダイオキシン類濃度の測定を外部の分析専門会社に委託した。

模擬ごみは，前章と同様，塩ビ粒子をヒシボンドにより固め，5mm 角に成形したものをを用いた。また，それ以外のサンプルとして，塩ビ粒子に一定量の消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ；Nacalai Tesque）を添加したも

のを用意した。各サンプルの詳細を Table5-1 に示す。なお、5つのサンプルのうち Sam.5 のみ、Cl の等価モル濃度に対して、過剰な消石灰を添加してある。

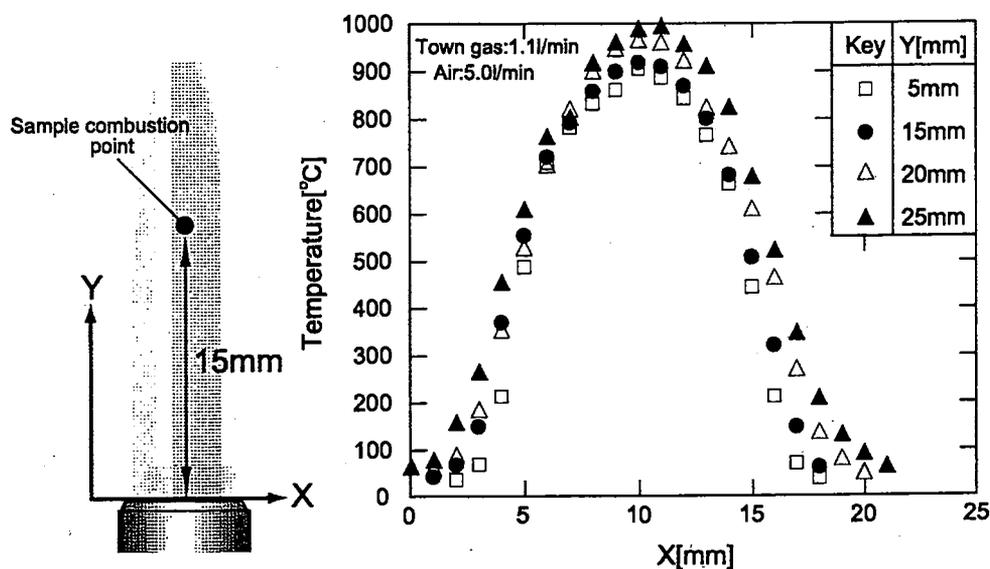


Fig.5-1 Temperature distribution in flame.

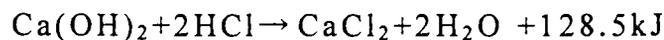
Table 5-1 Composition of samples used in combustion tests.

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
Sample weight[g]	0.3499	0.4991	0.4884	0.4242	0.4927
Volume[cm ³]	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
PVC [g/g-sample]	0.8384	0.7382	0.6739	0.5718	0.4283
Others[g/g-sample]	0.1653	0.2283	0.2625	0.2154	0.2398
Fraction of Ca(OH) ₂ [%]	0	3.341	6.366	21.27	33.19
Fraction of Cl [g/g-sample]	0.4742	0.4193	0.3828	0.3248	0.2433
Fraction of Ca [g/g-sample]	0	0.0181	0.0344	0.1151	0.1796
Mole fraction of Cl [mol/g-sample]	0.0134	0.0118	0.0108	0.0091	0.0069
Mole fraction of Ca [mol/g-sample]	0	0.0005	0.0008	0.0029	0.0045
Equivalent mole fraction of Cl[eq.mol/g-sample]	0.0134	0.0118	0.0108	0.0091	0.0069
Equivalent mole fraction of Ca[eq.mol/g-sample]	0	0.0010	0.0017	0.0057	0.0090

5-2 実験結果および考察

Fig.5-2 に各サンプルの温度履歴を示す。燃焼時におけるサンプルの中心温度は、300～500℃となっている。PVC および 3.3, 6.4%-Ca(OH)₂ のサンプルでは、燃焼終了の 30 秒前後で初めのピークが現れ、50～90 秒の冷却時にもう一度温度が高くなっている。それに対し、21.3, 33.2%-Ca(OH)₂ のサンプルでは、50～90 秒の間に 1 つのピークを示すだけである。Phot.5-1 に、PVC 及び 33.2%-Ca(OH)₂ のサンプルの燃焼時における写真を示す。これらの写真に見られるように、PVC の割合が高い場合、熱分解により燃焼性ガスが気相に拡散し、サンプル自体が発火するため、一つ目のピークが現れると考えられる。冷却時の温度上昇は、窒素雰囲気中で燃焼を停止した後、サンプル中に含まれる酸素により、炭化が進行して発熱していると考えられる。

一方、Ca(OH)₂ の割合が多くなると、燃焼性ガスの発生が少なくなるため、サンプル自体の発火は起こりにくくなる。ここで、各サンプルの温度から PVC の温度を差し引き、時間に対してプロットしたものを Fig.5-3 に示す。燃焼終了後、Ca(OH)₂ の割合が多いサンプルの発熱が顕著である。これより、



の反応熱により窒素雰囲気においても、温度が高くなると考えられる。

また、排ガス中の一酸化炭素および塩化水素の実測濃度を Figs.5-4, 5 に示す。Fig.5-6 には、塩化水素濃度を元の試料に含まれる PVC 重量あたりに換算した値を示した。一酸化炭素濃度に大きな差は見られないが、塩化水素濃度は、消石灰添加量が増えるにつれて低くなっている。これより、燃焼により PVC 中の C-Cl 結合切れることで発生した塩素が、消石灰と反応して塩化カルシウムになることで、塩化水素濃度が低くなると考えられる。

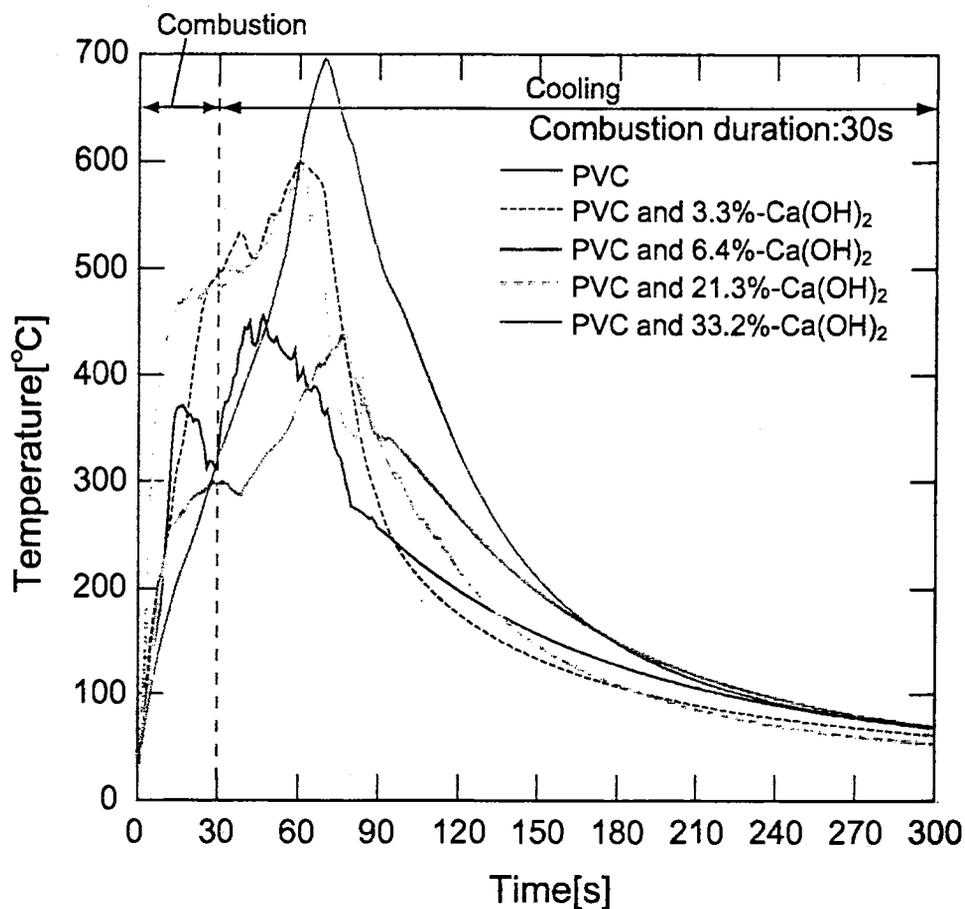
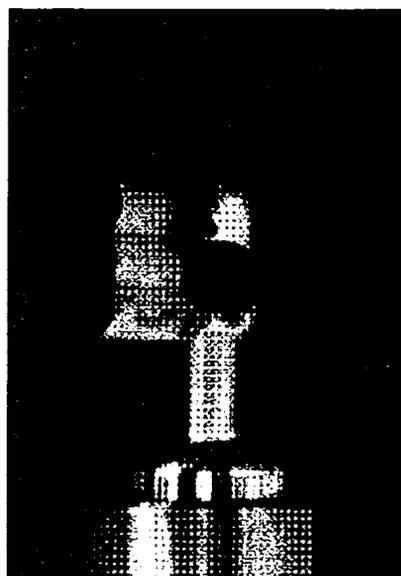


Fig.5-3 Change in combustion temperature.



(i) PVC



(ii) PVC and Ca(OH)₂ 33.2%

Photo 5-1 Combustion of a sample.

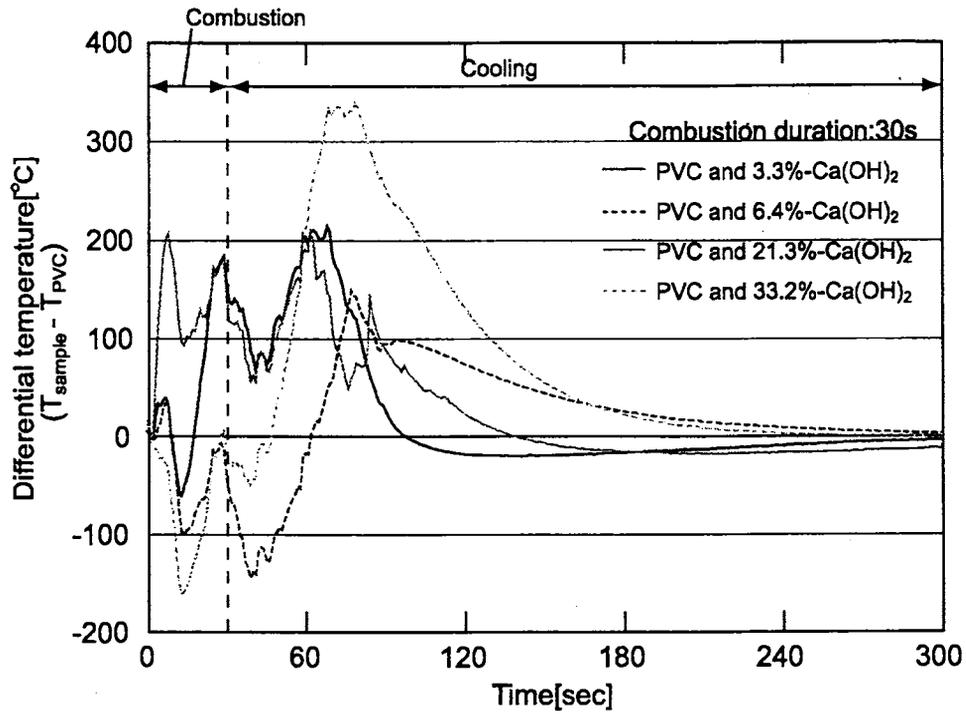


Fig.5-3 Change in temperature difference between the sample added with Ca(OH)_2 and that without one.

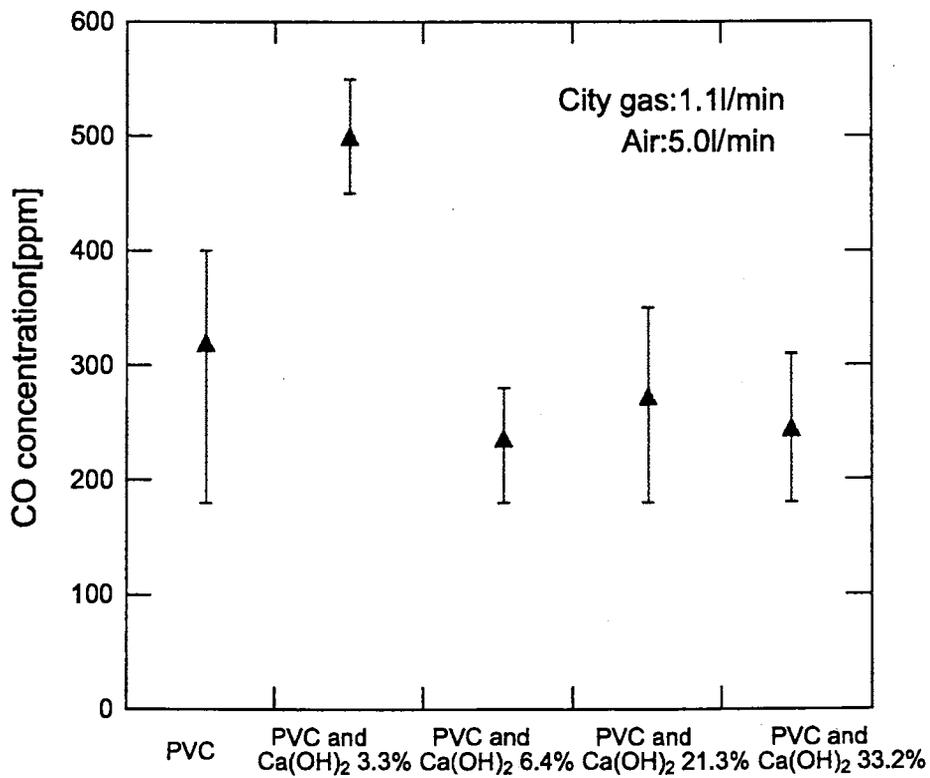


Fig.5-4 Change in CO concentration in exhaust gas with the added content of Ca(OH)_2 .

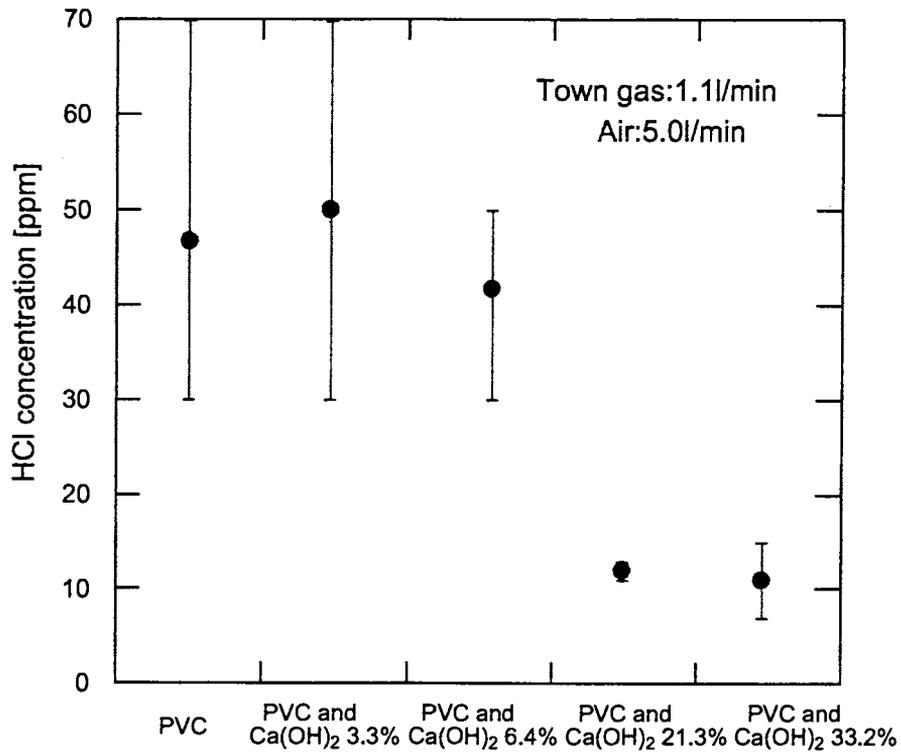


Fig.5-5 Change in HCl concentration in exhaust gas with the added content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

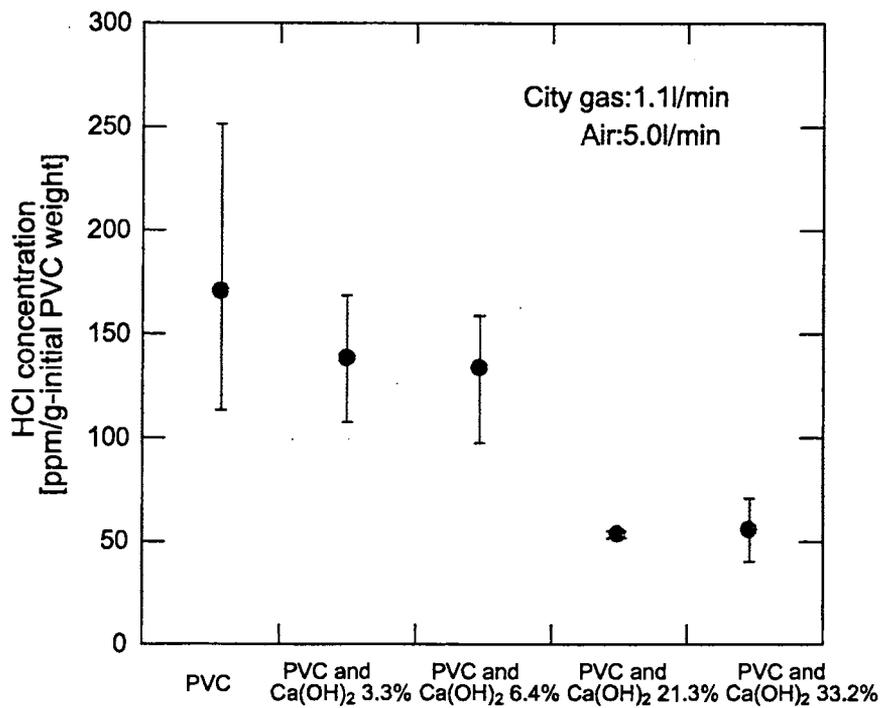


Fig.5-6 Change in HCl concentration per unit weight of PVC with the added content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

次に、燃焼によって得られた残渣および飛灰を FT-IR で分析した結果を Figs.5-6, 7 に示す。比較のため、純粋の消石灰、塩化カルシウム、炭酸カルシウムのスペクトルも示した。Fig.5-6 において、塩化カルシウムのスペクトルと、それぞれのサンプルのスペクトルを比較すると、消石灰を添加した試料の残渣中には、塩化カルシウムが存在していることがわかる。また、炭酸カルシウムのスペクトルと比較すると、このスペクトルで特徴的に見られる 2513cm^{-1} , 1793cm^{-1} の波長にピークが見られないことから、消石灰はほとんど塩化カルシウムの生成で消費されたと考えられる。

前章で説明した Cl-C₆H₆ 結合を示す 877cm^{-1} のピークは、全てのサンプルで確認できるが、 1599cm^{-1} のピークは、消石灰のピークと重なってしまい、独立したピークとして確認できない。また、前章では 2000cm^{-1} を基準として比を取ったが、本実験では塩化カルシウムのスペクトルが全体に渡って影響していることから、存在比をとることができなかった。

Fig.5-8 に示す飛灰のスペクトルでは、飛灰を構成している物質がほとんど未燃炭素であることから、特徴的なピークは1つも確認できなかった。また、カルシウム化合物と見られる波長も、FT-IR の結果からは確認されない。

Figs.5-9~13 に、TG/DTA の分析結果を示す。Fig.5-9 より、どのサンプルにおいても $250\sim 300^\circ\text{C}$ で PVC 中の C-Cl 結合が切れ、脱塩素の進行により重量が減少している。これに伴い、C-H 結合も分解し、塩化水素が発生すると言われている²⁰⁾。その後、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ での重量変化は、C-C 結合の分解によるものである²¹⁾。ここで、Fig.5-9 に示すように、塩化カルシウムの熱量変化で 750°C 付近に融解による大きな吸熱が見られる。消石灰を添加した試料では 840°C 付近で吸熱反応が見られるが、これは、試料の結晶・非結晶による吸熱反応の遅れであり、純粋な塩化カルシウムで見られる吸熱のピークと同じものと考えられる。

残渣の DTA 結果 (Fig.5-10) では、同様に 840°C で吸熱反応が見

られることから、残渣中に塩化カルシウムが含まれているのがわかる。また、TGの結果 (Fig.5-11) から、特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 21.3, 33.2% 添加した試料は、塩化カルシウムの重量変化とほぼ同じ傾向を示しており、C-C分解による重量の減少もほとんど見られないことが確認できる。よって、サンプルを加熱することで、塩化カルシウムが生成していることがわかる。また、Fig.5-10 中の 500°C 付近に見られる吸熱ピークは、純粋の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で 450°C に見られる CaO に変わる反応に由来すると考えられる。このことより、残渣中には未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存していると考えられる。

飛灰の TG/DTA 結果 (Figs.5-12, 13) では、塩化カルシウムの存在は確認できない。しかし、TGの結果より、PVCのみを燃焼させたときの飛灰は、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ で大きく重量が減少していることから、飛灰中の未燃炭素は重合度の高い化合物から構成されていると考えられる。

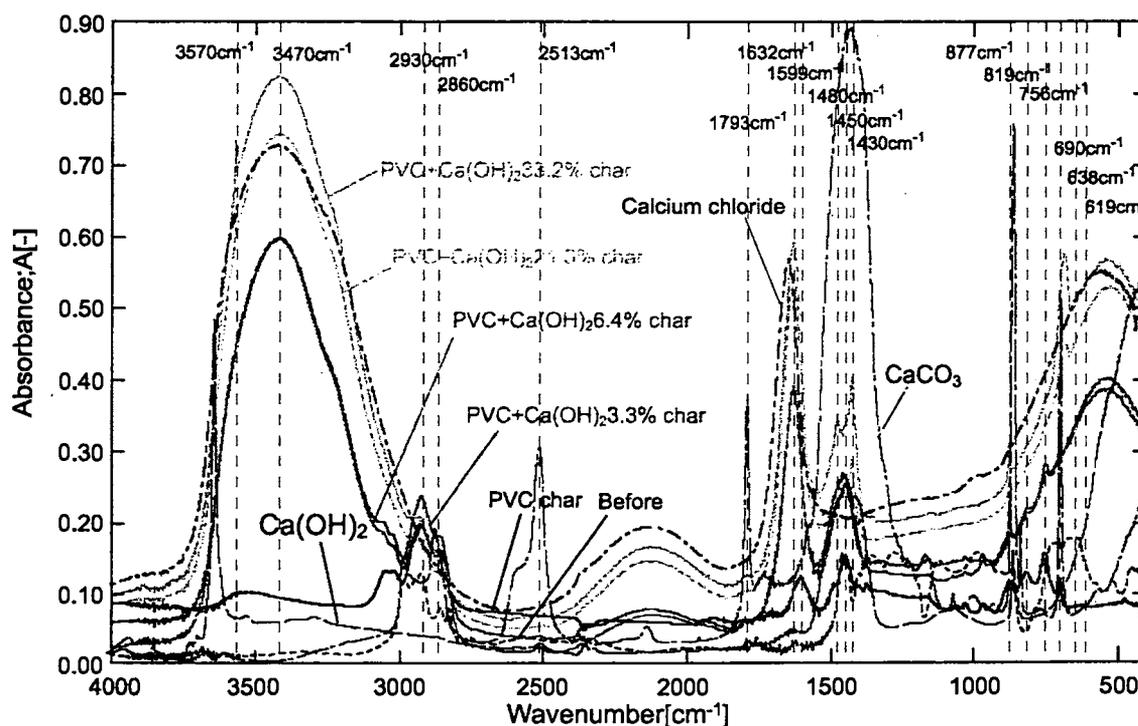


Fig.5-7 Comparison of FT-IR spectra of char.

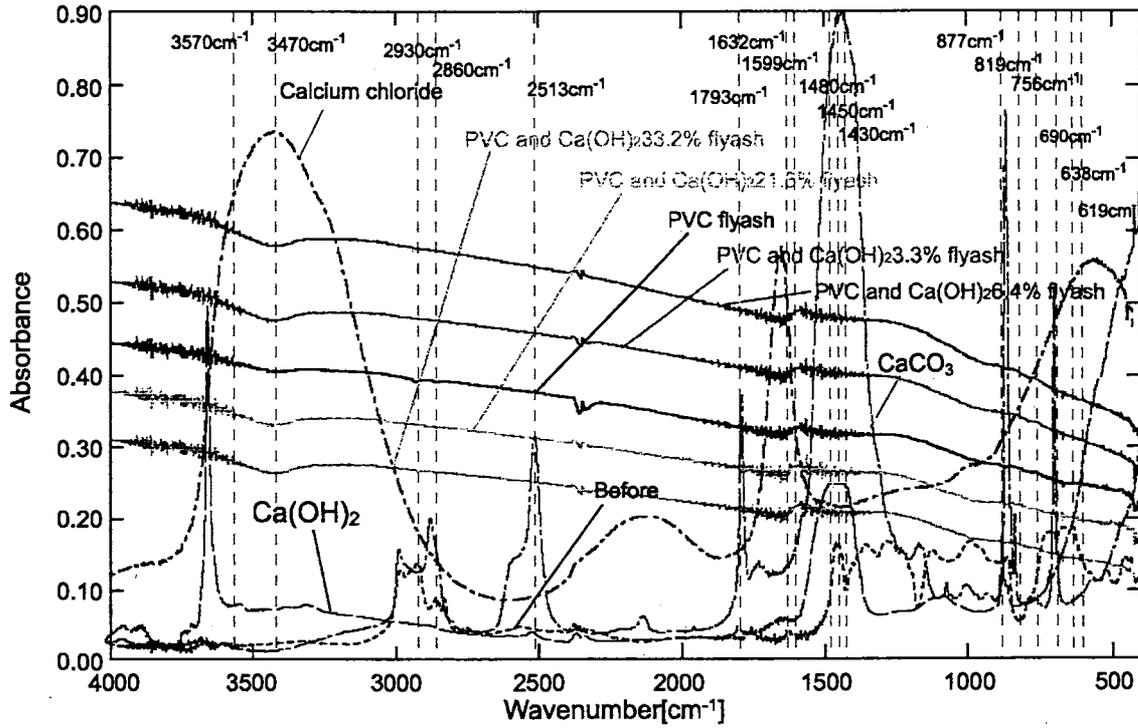


Fig.5-8 Comparison of FT-IR spectra of fly ash.

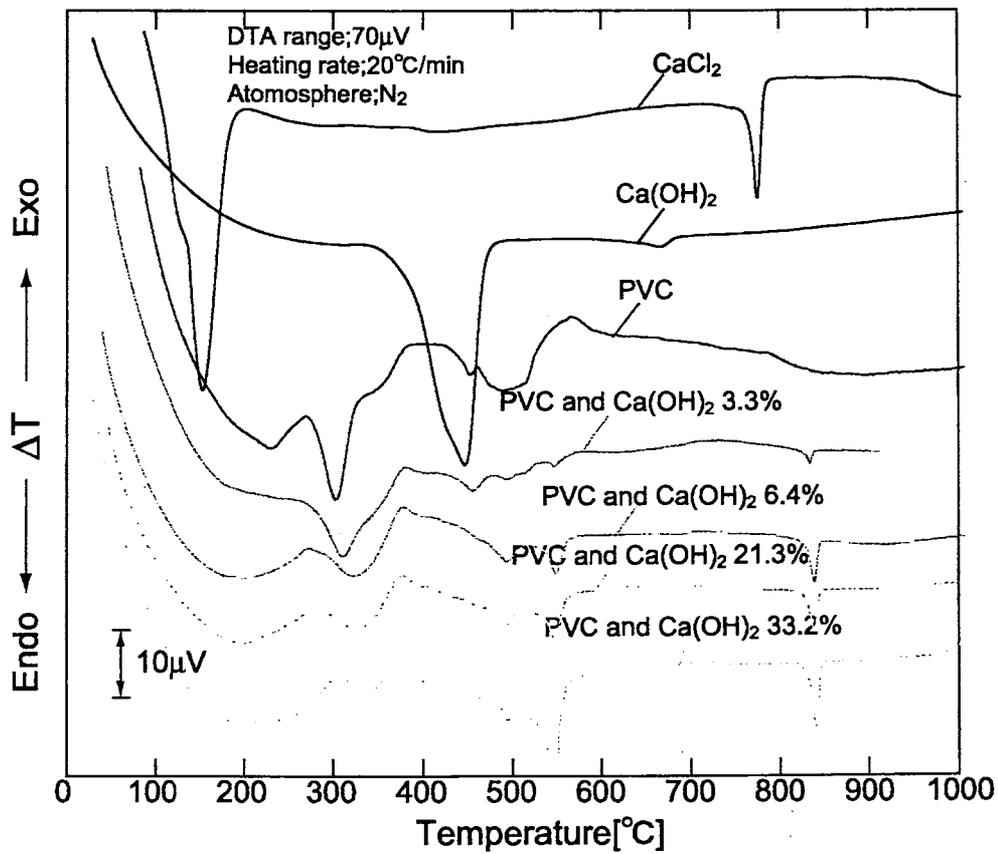


Fig.5-9 Comparison of DTA (differential thermal analyzer) curves of raw sample.

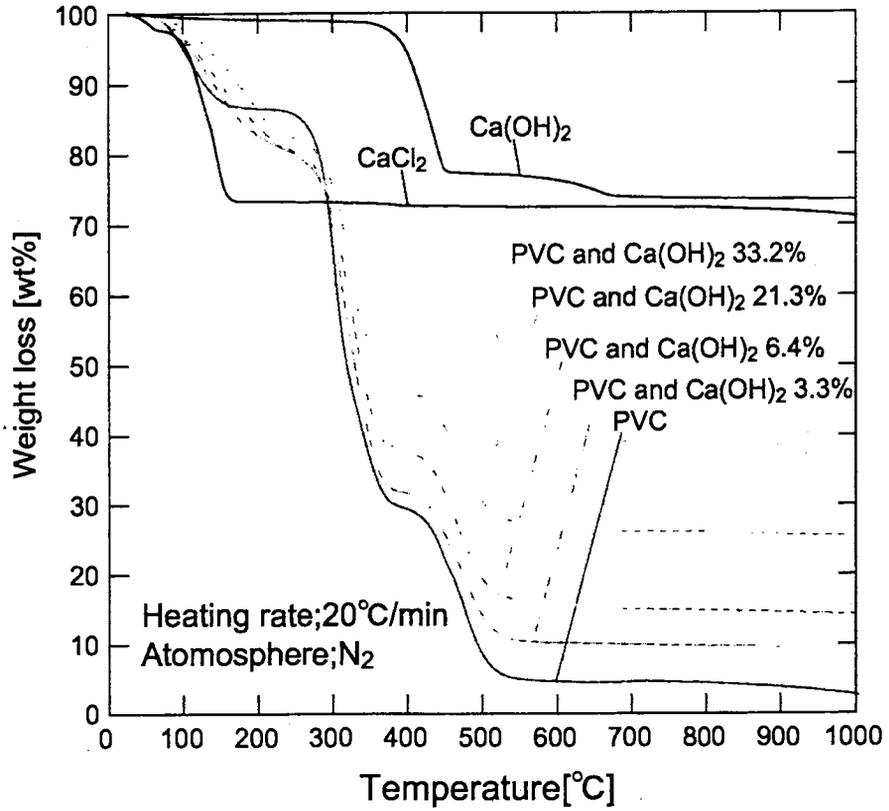


Fig.5-10 Comparison of TG (thermogravimetry) curves of raw sample.

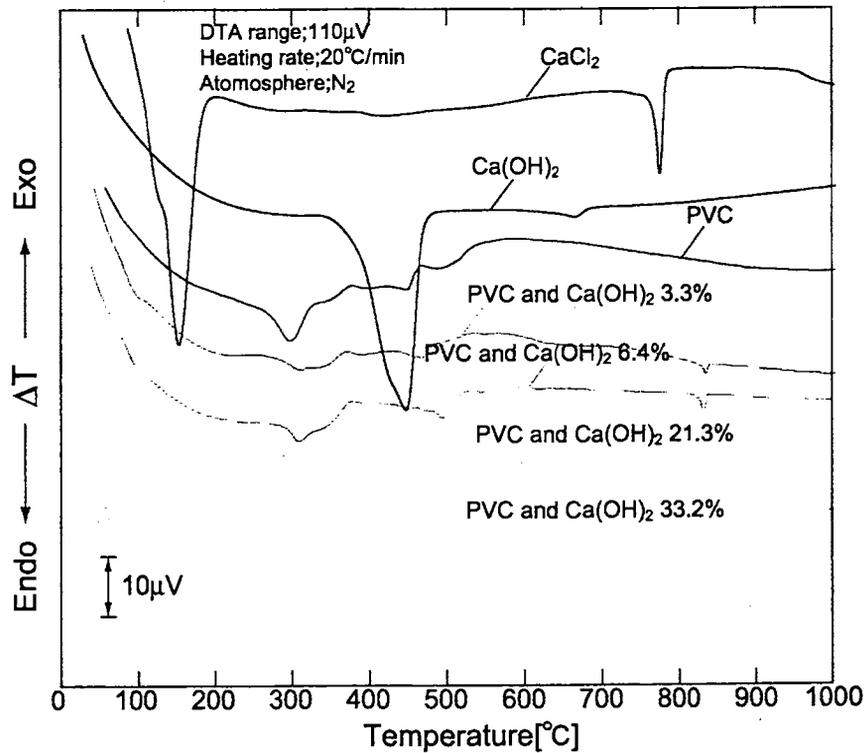


Fig.5-11 Comparison of DTA (differential thermal analyzer) curves of char.

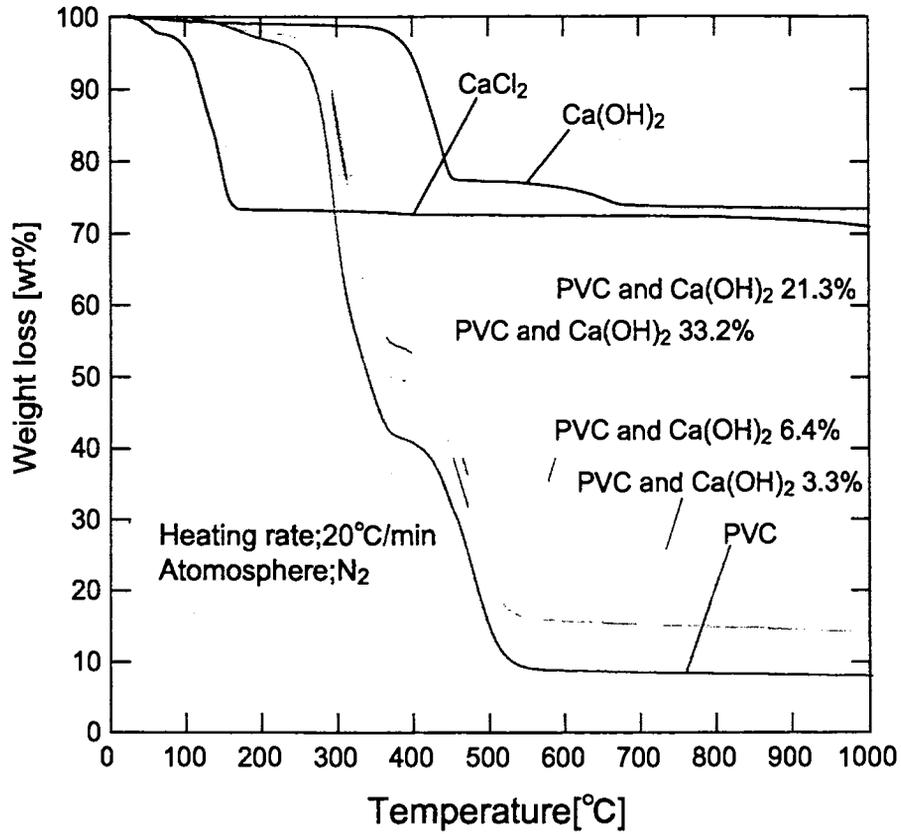


Fig.5-12 Comparison of TG (thermogravimetry) curves of char.

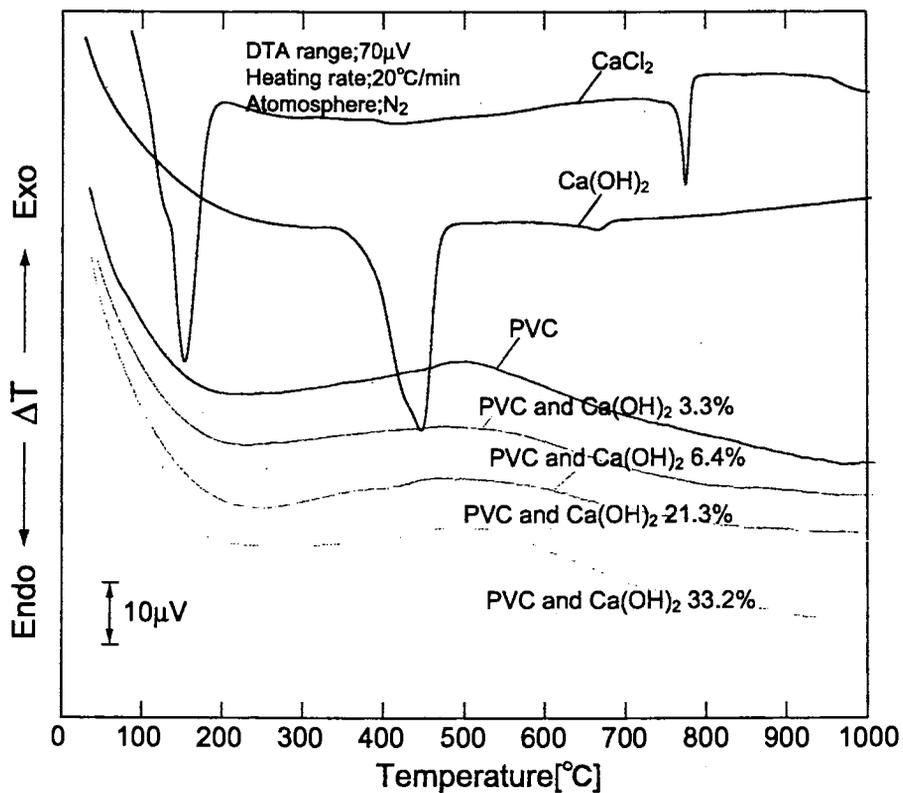


Fig.5-13 Comparison of DTA (differential thermal analyzer) curves of fly ash.

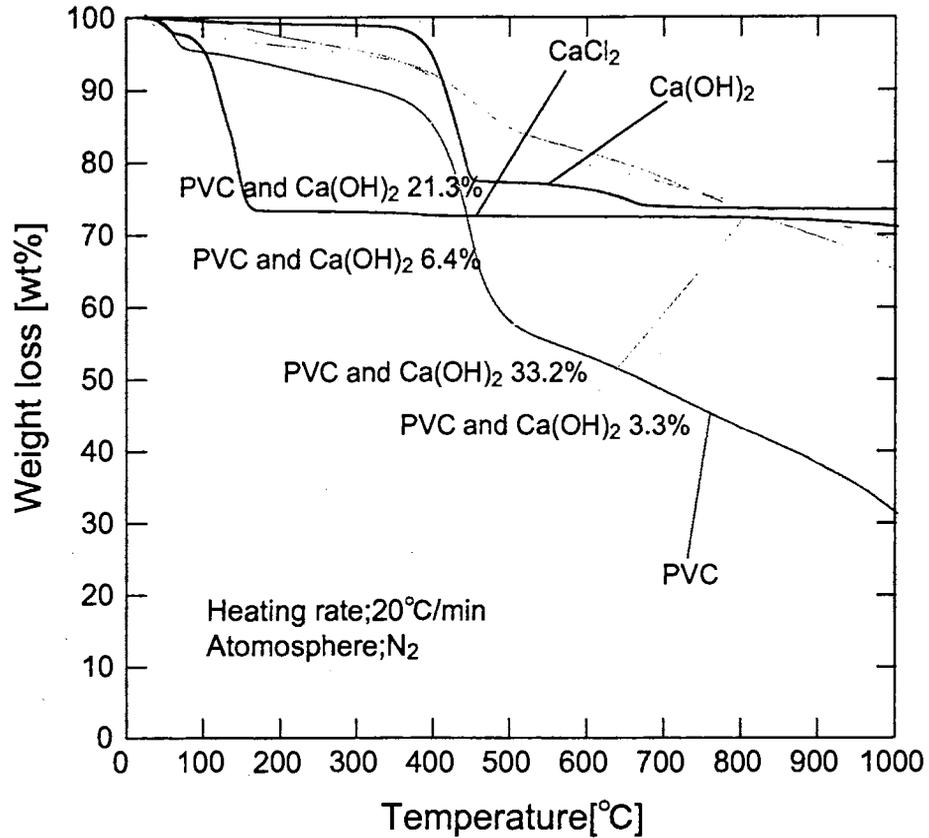


Fig.5-14 Comparison of TG (thermogravimetry) curves of fly ash.

TG/DTA の結果より、残渣中に塩化カルシウムの存在を確認できることから、残渣を超純水に浸漬した後、イオンクロマトグラフにより分析した。分析結果を Fig.5-15 に示す。残渣 1g 中の塩素イオン量は、消石灰の添加量に伴い増加しているが、21.3、33.2%-Ca(OH)₂ のサンプルでは、ほとんど差が見られなかった。しかし、33.2%-Ca(OH)₂ のデータを除けば、ほぼ比例関係にあることがわかる。

次に、残渣中のダイオキシン類の濃度を Fig.5-16 に示す。ダイオキシン類濃度は、PVC のみで燃焼させた場合にかかなり高い値を示している。消石灰の添加効果については、それぞれ 3.3、6.4、21.3% 添加した 3 つのサンプルには、ダイオキシン類濃度は半分以下になっているが、この 3 つの間に大きな違いは見られなかった。一方、消石灰を 33.2% 添加したものでは、良好なダイオキシン抑制効果が見られる。図の上の割合を示す円グラフから、その中でも PCDFs の生成抑制効果が大きいといえる。次に、Fig.5-17 に毒性等量換算

により求めたダイオキシン類濃度を、Figs.5-18～22 にそれぞれのサンプルに含まれる同族体・異性体の濃度を示す。TEQ 換算濃度では、33.2% -Ca(OH)₂ を含有したサンプルのダイオキシン抑制の効果がさらに良いことがわかる。

ここで、これらの値から各サンプル中のダイオキシン類として検出された塩素イオン総量を Table5-2 に示す。同時に、燃焼前のサンプルに含まれていると推定される塩素イオン総量、さらに前二者の比をとり、ダイオキシン類で消費されている塩素イオン総量の比を示した。ダイオキシン類の実測濃度では、消石灰 33.2% 添加したサンプルに、ダイオキシン類の生成抑制効果が大きいと考えられる。しかし、塩素イオンの収率から見ると、消石灰 6.4% 添加により PVC のみで燃焼させた場合に比べ、ダイオキシン類の生成に使われる塩素イオンは、18分の1以下に抑えられている。消石灰添加量を 21.2% と増やした場合には、ダイオキシン類生成に使われる塩素イオンが増えていること、消石灰を 33.2% 添加した場合と大きな差がないことから、燃焼させる PVC に対して、6.4wt% の消石灰を添加することで、ダイオキシン類の生成抑制効果が十分あると考えられる。

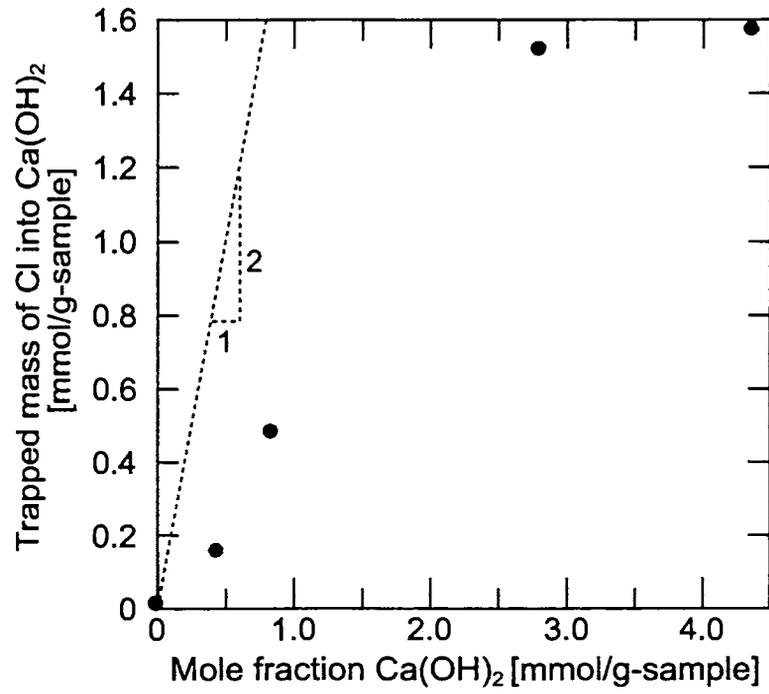


Fig.5-15 Relationship between Ca(OH)_2 content and trapped mass of Cl into Ca(OH)_2 .

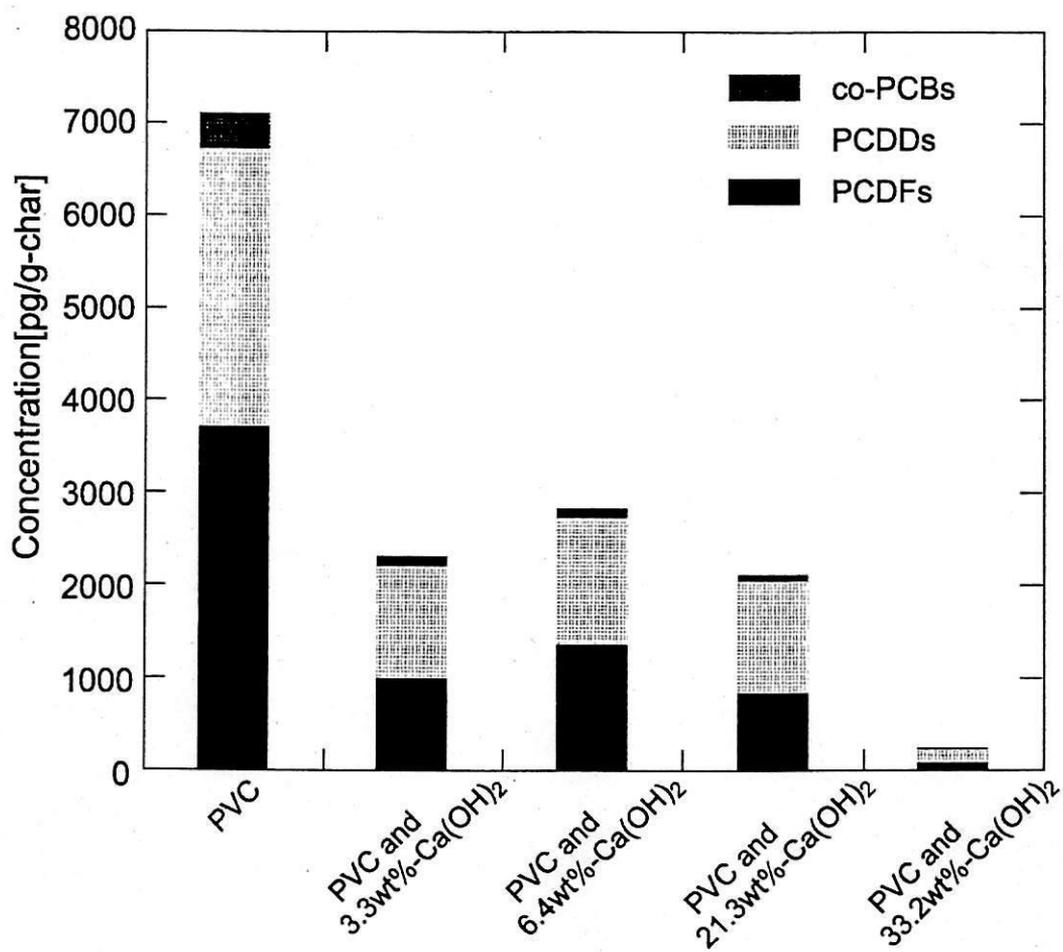
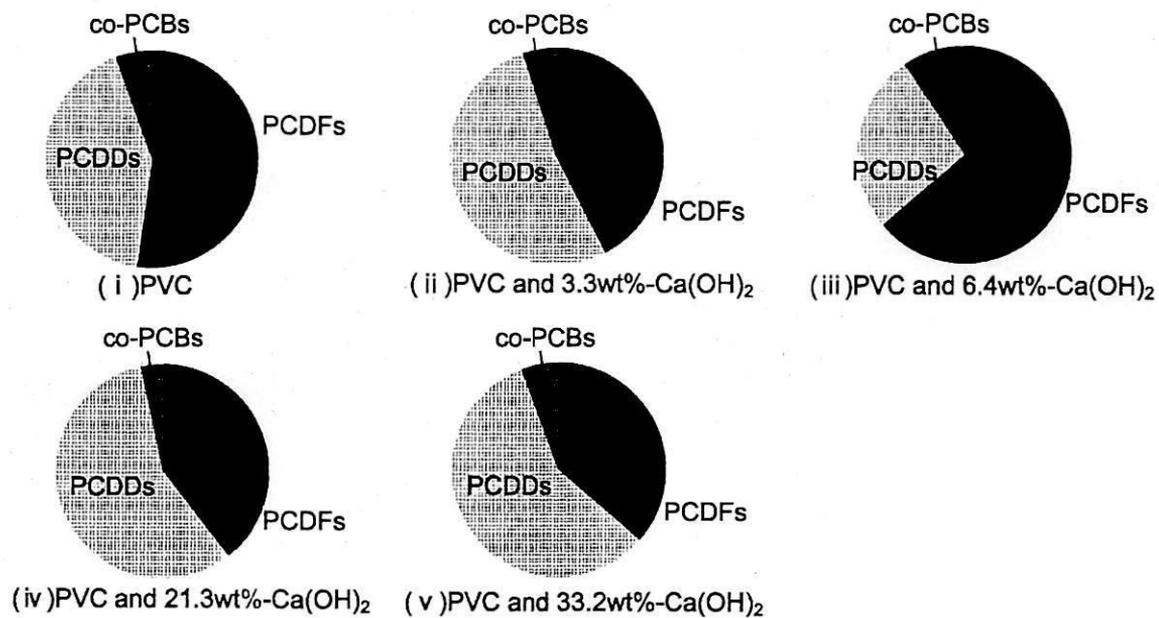


Fig5-16 Comparison of mass concentrations of dioxins in char.

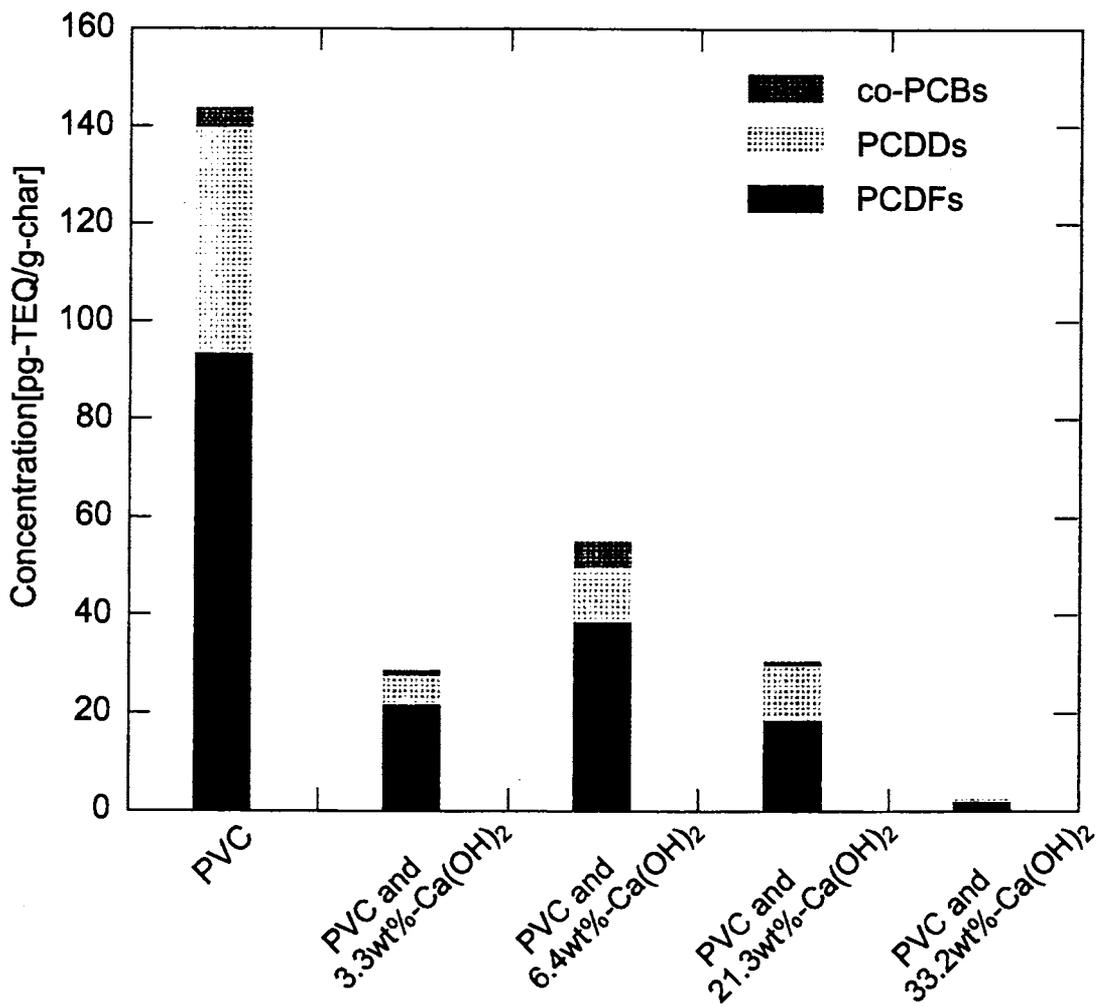
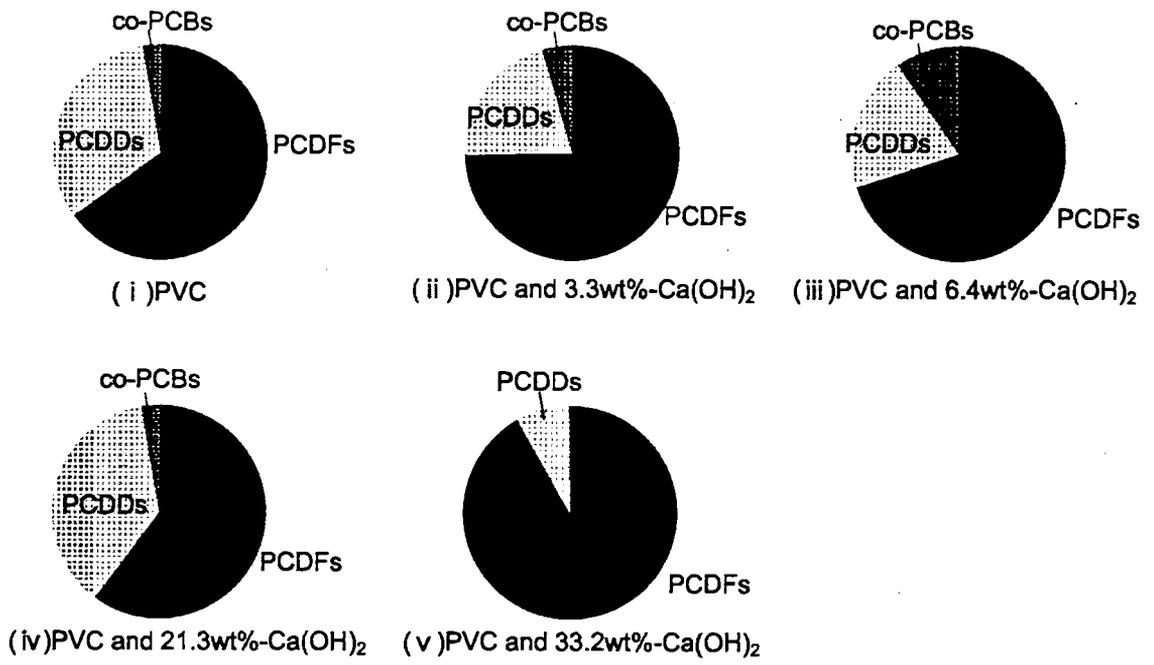


Fig5-17 Comparison of mass concentrations (in TEQ) of dioxins in char.

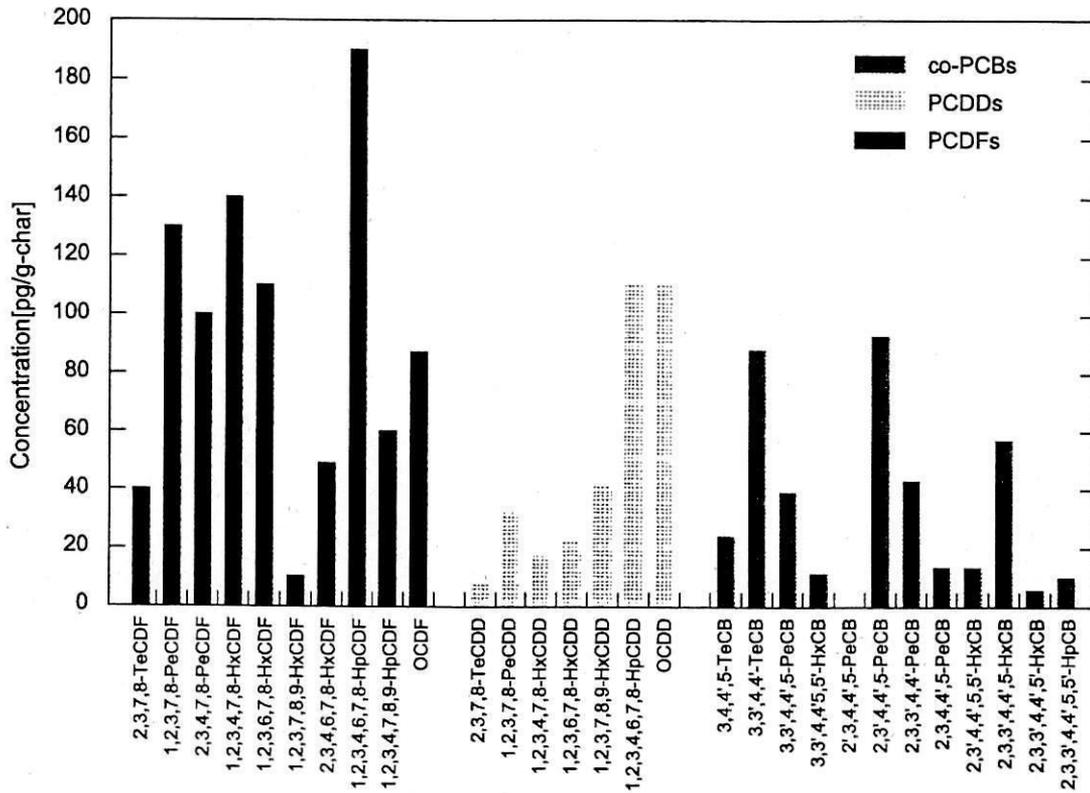


Fig.5-18 Comparison of mass concentrations of dioxins' homologues (PVC).

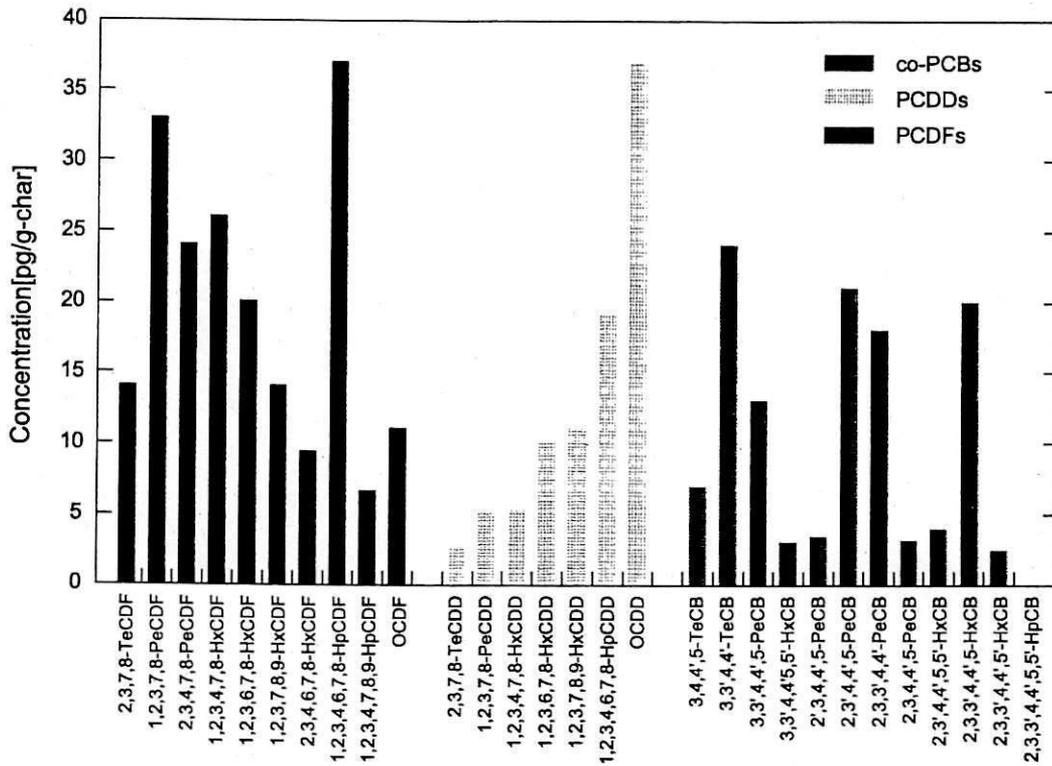


Fig.5-19 Comparison of mass concentrations of dioxins' homologues (3.3wt%-Ca(OH)₂).

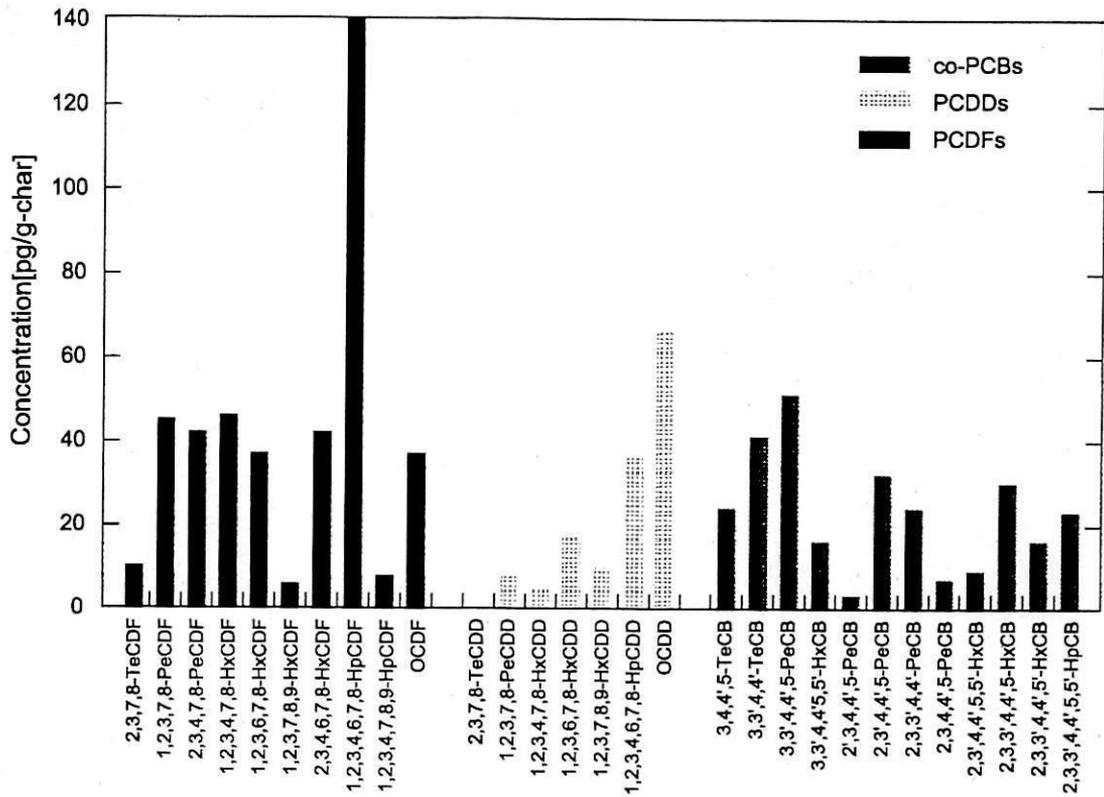


Fig.5-20 Comparison of mass concentrations of dioxins' homologues (6.4wt%-Ca(OH)₂).

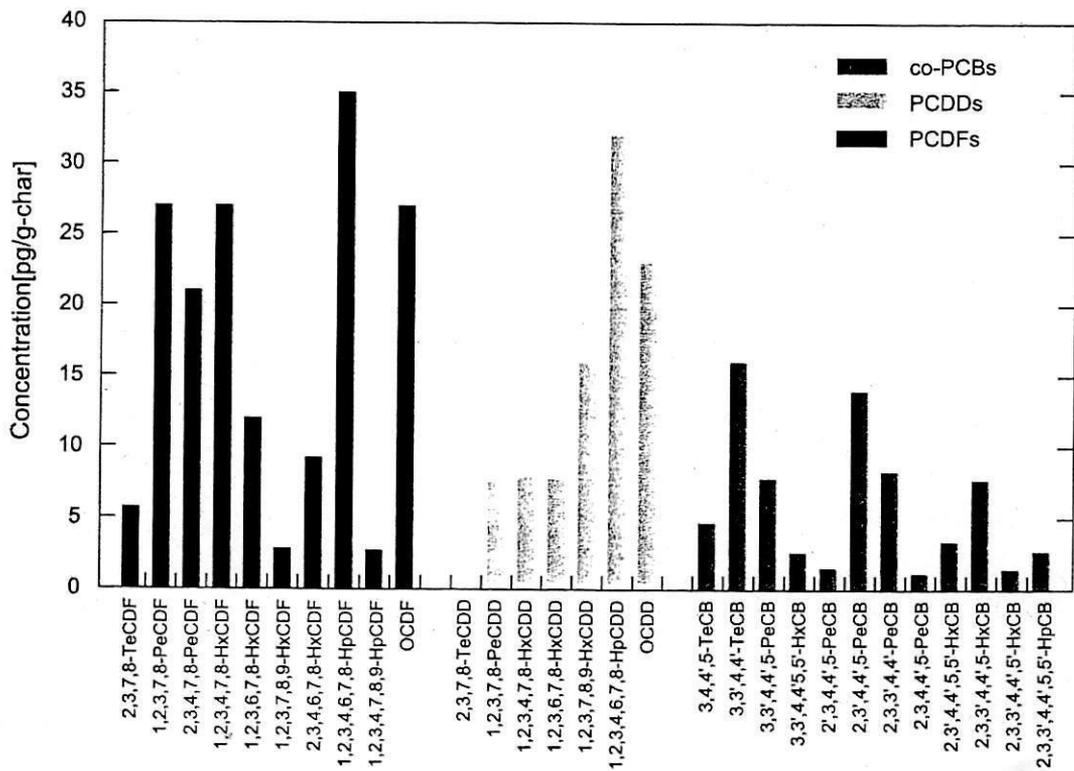


Fig.5-21 Comparison of mass concentrations of dioxins' homologues (21.3wt%-Ca(OH)₂).

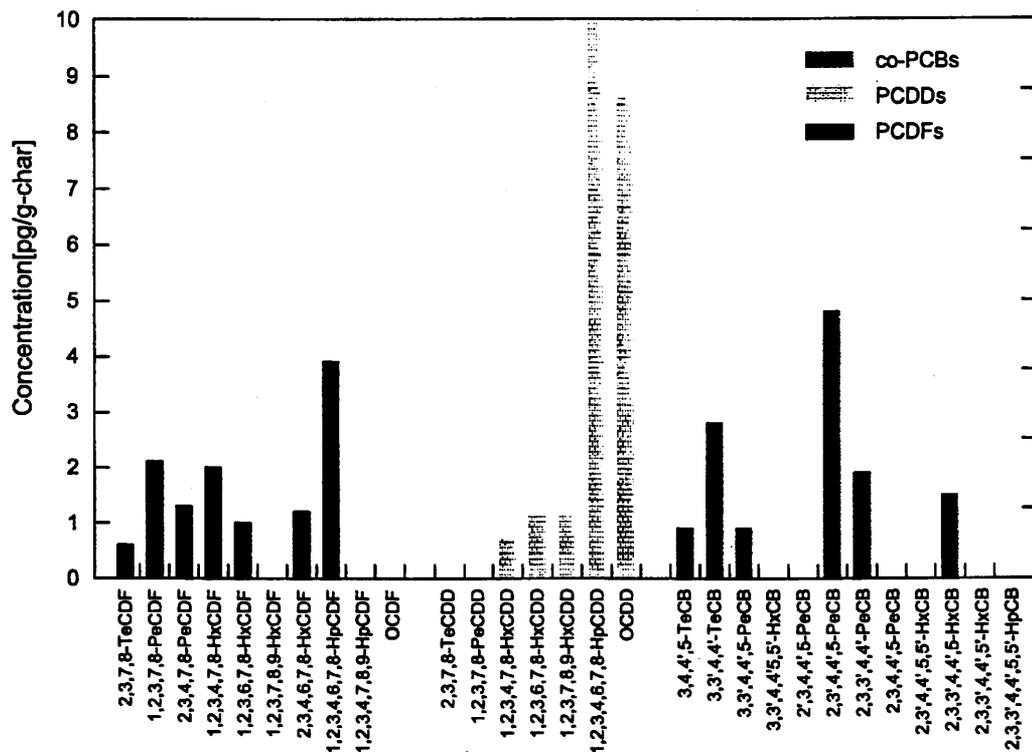


Fig.5-22 Comparison of mass concentrations of dioxins' homologues (33.2wt%-Ca(OH)₂).

Table 5-2 Conversion of Cl into dioxins.

	Cl concentration in char [g/g-char]	Cl concentration in initial PVC weight [g/g-PVC]
PVC	0.0014	0.0011
PVC and 3.3%-Ca(OH) ₂	0.0142	0.0117
PVC and 6.4%-Ca(OH) ₂	0.0395	0.0332
PVC and 21.3%-Ca(OH) ₂	0.1190	0.1137
PVC and 33.2%-Ca(OH) ₂	0.1162	0.1409

第6章 結論

本研究では、薬剤によるダイオキシン類生成抑制効果について、小型焼却炉での燃焼実験、実験室レベルでの燃焼モデル実験を行った。以下に、本研究で得られた知見をまとめる。

- ・ 今回使用した小型焼却炉においては、ごみ（カーシュレッダーダスト）の投入量を増やすと温度は高くなるが、一酸化炭素濃度が高い不完全燃焼状態となる。
- ・ 消石灰を投入することで、燃焼状態が改善されることにより、より多くの水溶性の塩素が生成する。
- ・ 消石灰噴霧時の煤塵中の塩素化合物は、より低沸点で分解温度の低い化合物になる。
- ・ ダイオキシン類生成抑制剤として消石灰をごみに混ぜる場合、燃焼させるPVCに対して、6.4wt%の消石灰を添加することで、十分なダイオキシン類の生成抑制効果がある。

以上のことから、小型焼却炉に消石灰を噴霧することで、塩素を含むごみからの塩素を固定する効果と共に、適量の消石灰添加により、小型焼却炉の燃焼状態を安定化させることで、ダイオキシン類の抑制効果をもたらすと結論づけられる。

参考文献

- 1)2)3) 田中勝他, ごみ処理に係るダイオキシン類の発生防止等技術～人体影響から新ガイドラインへの対応まで～, 株式会社エヌ・ティー・エス, p.9～11 (1997)
- 4)5) 産業廃棄物焼却施設の排ガス中のダイオキシン類濃度等について, 環境省報道発表資料, p.1～4 (2001)
- 6) 新井紀男他; 燃焼生成物の発生と抑制技術, 株式会社テクノシステム, p.466～475 (1997)
- 7) 高岡昌輝, 武田信生, 佐々木崇, 飛灰上での芳香族塩化水素化合物の生成に対する塩基性物質の添加効果, 第12回廃棄物学会研究発表会公演論文集, p723～725 (2001)
- 8) 山崎富夫, 山下芳孝, 浜田司令, 鈴木憲司, 複合型高温酸性ガス固定化剤による塩化水素除去とダイオキシン抑制; 第12回廃棄物学会研究発表会公演論文集, p655～657 (2001)
- 9) 谷川貴仁, 梶畠賀敬, 熊谷親徳, 新道憲二郎, 岡島重伸, 尾崎弘憲, ごみ焼却炉におけるダイオキシン生成メカニズムの解明に関する検討
- 10) 田中勝他, ごみ処理に係るダイオキシン類の発生防止等技術～人体影響から新ガイドラインへの対応まで～, 株式会社エヌ・ティー・エス, p.27～30 (1997)
- 11) K. Ballschmiter, R. Bacher; ダイオキシン-化学・分析・毒性-; 株式会社エヌ・ティー・エス, p.35～49 (1999)
- 12) K. Ballschmiter, R. Bacher; ダイオキシン-化学・分析・毒性-, 株式会社エヌ・ティー・エス, p.351～368 (1999)
- 13) 新井紀男他, 燃焼生成物の発生と抑制技術, 株式会社テクノシステム, p.459～465(1997)
- 14) 田中勝他, ごみ処理に係るダイオキシン類の発生防止等技術～人体影響から新ガイドラインへの対応まで～, 株式会社エヌ・ティー・エス, p.127～148 (1997)
- 15) 宮川満, 富田康弘, 杉本富男, 板谷真積, キルン式熱分解溶

融プロセスによるカーシュレッダーダストの処理, 第 12 回
廃棄物学会研究発表会公演論文集, p.801~803 (2001)

16)17) 島内武彦, 土屋荘次, 水島三一郎, 高分子, 8, p202 (1959)

18)20) 辻俊郎, 斎藤実, 田中義樹, 柴田俊春, 上牧修, 伊藤博徳, 日
本化学会, 6, p.427~431 (2000)

19) 化学便覧基礎編 改訂 4 版, 日本化学会, p.Ⅱ-604~616 (1993)

21) 神戸博太郎, 小澤丈夫, 新版熱分析, 講談社, p.158~219
(1993)

Appendix

A-1 主成分分析

主成分分析の目的は、なるべく少ない合成変数で、なるべく多くの情報を把握するという情報の集約である。以下に、主成分分析について述べる¹⁴⁾¹⁵⁾。

標準化された2変数 x_1 , x_2 を考えた時、Fig.A-1のように座標軸 x_1 , x_2 で表されるものを、座標軸 f_1 , f_2 で表すことにする。

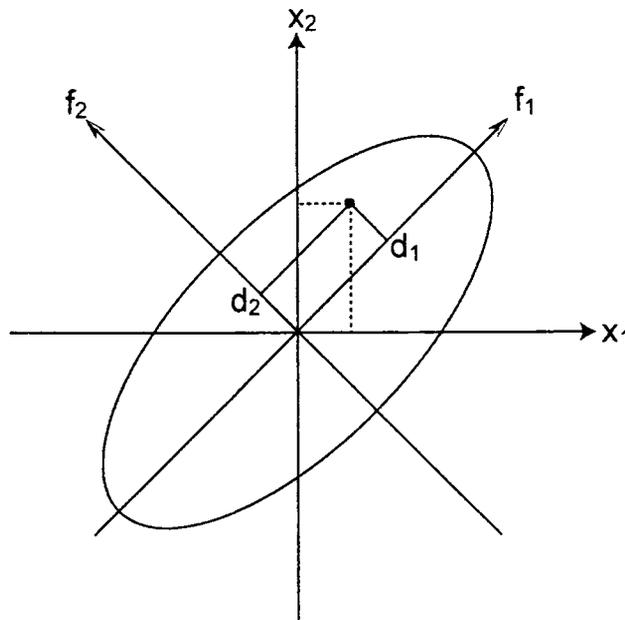


Fig.A-1 Concept of principal component analysis.

これは座標軸の回転であり、回転角 $\theta = 45$ 度としたとき、

$$\begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

すなわち、

$$\begin{cases} f_1 = x_1 \cos\theta + x_2 \sin\theta = (x_1 + x_2)\sqrt{2} \\ f_2 = -x_1 \sin\theta + x_2 \cos\theta = (-x_1 + x_2)\sqrt{2} \end{cases}$$

である。

f_1 は最も分散(情報量)の大きい軸、 f_2 は f_1 と直交して、次に分散の大きい軸である。 f_1 は x_1 , x_2 と最も相関が高い。

f_2 は f_1 とは全く別の基準である。つまり、 f_1 と f_2 が直交するということは、 f_1 と f_2 は無相関であることを意味する。もし、 f_1 の分散が f_2 の分散に比べて大きければ、 f_1 だけで評価することができる。すなわち、もとの 2 変数を同時に考慮する代わりに、1 個の合成変数だけを考えればよいことになる。

変数が 3 個以上の場合も同様に考えることができる。もとの変数が p 個ある場合も、 $m < p$ であるような少数この合成変数 m を考えればよい。

ここで重要なのは、考慮すべき変数の個数が少なくなることだけではなく、各合成変数間の相関が 0 であることから、個々の合成変数を独立に評価してよいということである(逆にいえば、変数間に相関がある限り、書く変数を個別に評価することはできないということである)。

主成分の求め方の例として、ここでは p 子の変数を x_1, x_2, \dots, x_p , これらの重み付け合成変数量を z_1, z_2, \dots, z_m とする。($m < p$)

$$\begin{cases} z_1 = L_{11}x_1 + L_{12}x_2 + \dots + L_{1p}x_p \\ z_i = L_{i1}x_1 + L_{i2}x_2 + \dots + L_{ip}x_p \\ z_m = L_{m1}x_1 + L_{m2}x_2 + \dots + L_{mp}x_p \\ \text{ただし、} L_{i1}^2 + L_{i2}^2 + \dots + L_{ip}^2 = 1, \end{cases}$$

このような m 個の合成変数において、以下のような性質をもつものを考える。

- ・ 各合成変数の相関が 0 である。
- ・ 合成変数の分散 $\text{Var}(Z_i)$ は、

$$\text{Var}(Z_1) \geq \text{Var}(Z_2) \geq \dots \geq \text{Var}(Z_m)$$

である。

P 個の変数の相関係数行列の固有値を

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_i \geq \dots \geq \lambda_m \dots \geq \lambda_p \geq 0$$

としたとき、 λ_i に対応する固有ベクトルを重みとした合成変数が Z_i に対応し Z_i の分散が λ_i に等しくなる(固有ベクトルは互いに直交する、すなわち、互いに相関が 0 である)。

Z_1, Z_2, \dots, Z_m は主成分と呼ばれ、そのうちで最も分散の大きい Z_1 は第 1 主成分、次に分散の大きい Z_2 は第 2 主成分、以下順に第 m 主成分と呼ばれる。

各主成分とも、もとの各変数の間の相関係数は因子負荷量と呼ばれる。因子負荷量は、第 i 主成分の重み $L_{i1}, L_{i2}, \dots, L_{ip}$ に、対応する固有値の平方根を書けたものである。すなわち、 Z_i と変数 x_1 の相関係数は $a_{i1}=L_{i1}\sqrt{\lambda_i}$ 、 Z_i と変数 x_2 の相関係数は $a_{i2}=L_{i2}\sqrt{\lambda_i}$ となる。

主成分分析の結果を Table A-1 のように表す。

Table A-1 Results of principal component analysis

	Principal component I	Principal component II	...	Principal component m
x_1	a_{11}	a_{12}	...	a_{1m}
x_2	a_{21}	a_{22}	...	a_{2m}
.
.
x_p	a_{p1}	a_{p2}	...	a_{pm}
Eigenvalue	$\sum a_{j1}^2$	$\sum a_{j2}^2$...	$\sum a_{jm}^2$
contribution	$\sum a_{j1}^2/p$	$\sum a_{j2}^2/p$...	$\sum a_{jm}^2/p$

寄与率は、各主成分がもとの情報をどれくらい説明しているかを表すもので、相関係数から出発した主成分分析の場合には、 p 個の変数の持つ情報量の合計は p であるので、例えば第 1 主成分の寄与率は

$$\sum_{j=1}^p a_{j1}^2 / p$$

である。

主成分得点係数行列 W は、因子負荷量行列を A としたとき、次式で表される。

$$W = A(A'A)^{-1}$$

$A'A$ は各主成分の固有値を要素とする対角行列である。逆行列が求

まらない場合には、主成分得点も求めることができない。

A-2 イオンクロマトグラフ (Ion chromatogram; IC)

IC は、高速液体クロマトグラフに属するイオン交換クロマトグラフの1種で、従来から主に電気伝導度による無機イオンの高感度検出、分離、定量の用途で主に使用されている。基本構成は、Fig.A-2に示すように送液部、分離部、検出部、記録部の4つの部分で構成される。分析時は、送液部から一定流量で送られる溶離液によって注入された試料が分離部に運ばれ、そこで各成分が分離されて順番に溶出した後、検出部でその量を測定し、記録部でクロマトグラムとして記録される。本実験で対象となる塩素イオンの分析は、イオン価数とイオン半径の差を利用したイオン交換分離により行った。

イオン交換分離は、分析イオンと溶離液とのイオン交換部位に対する相対的な親和力に基づいている。したがって、強い親和性を示すイオンは、より強くカラムに保持されるため、溶出が遅くなる。一般に、陰イオン交換での溶出順序は、主にイオン交換樹脂への親和力の強弱、イオンの価数によって決まる。この分離方法は、無機陰イオン、陽イオン、金属イオンの分析に適している。本研究でのICの分析条件を TableA-2 に示す。

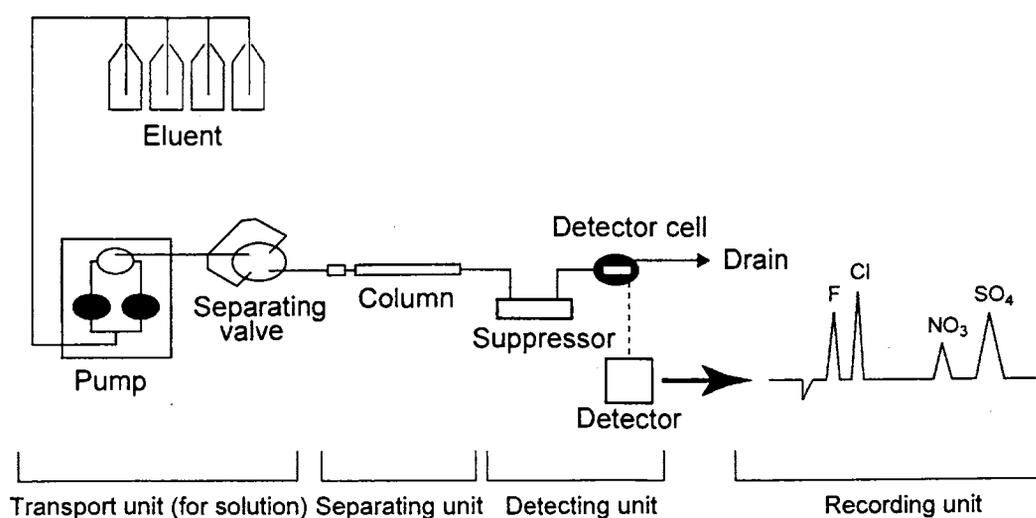


Fig.A-2 Flow diagram of ion chromatograph with a suppressor.

Table A-2 Analytical conditions of IC.

Eluent	2.7mmol/L Na ₂ CO ₃ /0.3mmol/L NaHCO ₃
Detection type	Conductivity detection
Suppressor	ASRS(Recycle mode/electric current;50mA)
Column type	Ion Pac AS12A
Flow rate	1.5mL/min
Injection volume	25 μl
Background	14 ~ 16 μS

A-3 誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; ICP-AES)

発光分析とは、試料に電氣的、熱的エネルギーを与えることにより発光させ、放射された光を分光器により元素特有のスペクトル線に分け、そのスペクトル線の有無と強度を測定することにより試料に含まれる元素の定性、定量分析を行うものである。ここで、プラズマとは電離気体 (Ionized gas) のことであり、真空放電管の中央発光部分の電離したガス、アーク放電の電極間の気体などがその例である。本研究で使用した装置では、誘導結合型高周波プラズマ (Inductively Coupled Plasma; ICP) により原子を励起発光させている。

Fig.A-3 に本研究で使用した ICP-AES の構成図を示す。装置は、高周波電源部、プラズマ発生部、分光器、データ処理部から構成されている。高周波電源部からは 27.12MHz の高周波電流が供給される。高周波電流はプラズマ発生部内のコイルに伝えられ、プラズマとの間で誘導電流によってアルゴンガスを熱し、電離させることでプラズマを持続させる。分光器は、高分解能と広い波長範囲を得るため、2枚の回折格子を搭載しており、163~458nmの間では、1/3600の平面回折格子を使用し、それ以上に分析線が存在するアルカリ金属元素 (Na, Li, K) 等の測定は、格子定数が 1/1800 の平面回折格子を使用している。得られた波長は、データ処理部に取り込まれ、

スペクトルが表示される。

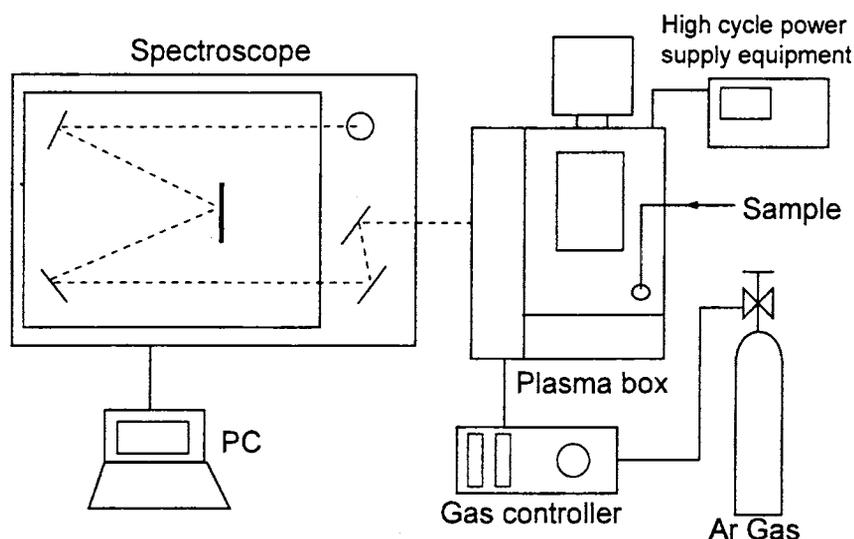


Fig.A-3 Schematic diagram of ICP-AES.

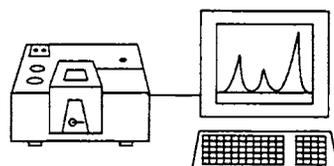
A-4 フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectrophotometer: FT-IR)

有機官能基の赤外域に存在する固有の振動スペクトルを観察することは、その官能基の定性を行う場合有効な手段となる。そのような有機機器分析法の中で、最も良く利用される手法の一つのが赤外吸収スペクトル法である。その原理を簡単に述べると、分子の中で原子と原子を結びつけている原子価は、硬い棒のようなものではなく、むしろばねのようなものだと考えられる。ばねは、伸ばしても縮めても、元に戻すような力が働き、原子価もその性質を持つと考えることができる。この収縮振動は、各々の物質特有な周波数を持ち、そこにちょうどその周波数（波数）の電磁波（赤外線）がくれば共鳴して、そのエネルギーを吸収する。この吸収された波数を検出することで官能基の特定を行う。

Fig.A-4 に FT-IR の測定原理を示す。フーリエ変換分光法は、干渉という光の波動性を利用する干渉分光法の一つであり、ニ光束干渉計が最も広く利用されている。図に示し

たように、光源からの光は、平行光にされた後、ビームスプリッターで二束光に分けられる。一方の光束は、ビームスプリッターを透過した後、固定鏡で反射されてビームスプリッターに戻る。もう一方の光束は、ビームスプリッターで反射された後、可動鏡で反射されてビームスプリッターに戻る。この二束光は再び合成された後、干渉計で干渉効果を受けて試料室を経て検知器に集光され、インターフェログラムが検出される。それをフーリエ変換することで赤外吸収スペクトルとなる。なお、本実験で用いる FT-IR は、赤外域の中でも中赤外部（波長 2.5～25cm, 波数 4000～400cm⁻¹）を対象としている。また、装置の内部に吸湿性の臭化カリウム（KBr）のビームスプリッターを用いているため、測定室の相対湿度は 50% 以下にする必要がある。

拡散反射法は、粉末試料を臭化カリウム（KBr）や塩化カリウム（KCl）の粉末に分散させて測定する方法で、粉体およびバルク分析等に用いられる。拡散反射とは、入射した光が試料の表面で反射と屈折を繰り返し、結果としてあらゆる方向に光が拡散する現象をいう。拡散反射スペクトルは、そのままでは吸収スペクトルと比較ができないため、Kubelka-Munk 補正を行い、スペクトルを吸光表示のスペクトルに変換する。ただし、Kubelka-Munk 式は現象論的補正式に過ぎず、試料表面での反射および吸収を本質的に取り扱うものではない。



Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR)

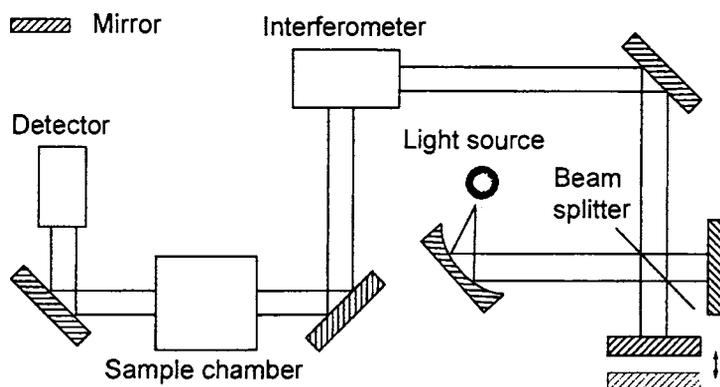


Fig.A-4 Optical layout of fourier transform spectrophotometer.

A-5 示差熱重量同時測定装置 (Thermogravimetry/ Differential Thermal Analysis: TG/DTA)

TG/DTA は熱分析のうち、物質の重量変化、示差熱変化を測定するものである。熱分析とは、物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定するものである。TG (Thermogravimetry) は物質の質量を、DTA (Differential Thermal Analyzer) は物質及び基準物質の温度を変化させた時、二つの物質間の温度差を温度の関数として測定するものである。

Fig.A-5 に TG/DTA の測定原理を示す。TG/DTA の天秤機構には、水平差動方式により重量変化を計測している。サンプル側天秤ビーム及び、リファレンス側天秤ビームは、それぞれ別の支点機構に独立に支持され、それぞれのビーム先端で重量変化が生じると、駆動コイルを介してビーム後部に動きが伝えられ、そこに取り付けられたスリットの位置が変化する。スリットの位置は、光学センサーで検出され、検出信号はバランス回路に送られる。バランス回路は駆動コイルにフィードバック電流を流し、スリットが定位置にとどま

るようにコントロールされ，このときサンプル側とリファレンス側の駆動コイルに流れる電流の差が検出され，重量信号に変換される。DTAの測定は，熱伝対（白金-白金ロジウム 13%）が天秤ビームのセラミック管内に内蔵されており，サンプル側とリファレンス側のサンプルホルダー間の温度差が検出される。この信号は増幅され，サンプルの熱変化を計測する示差熱信号となる。

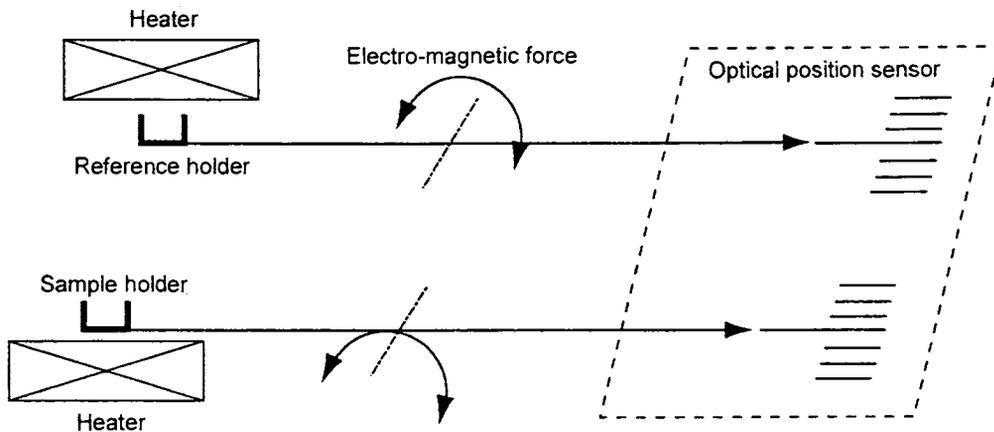


Fig.A-5 Principle of TG/DTA.

II 熱処理による産業廃棄物焼却飛灰の無害化と安定化

第1章 焼却炉二次生成物に関する既往の研究

第2章 熱処理における飛灰の固化機構

第3章 薬剤添加による飛灰固化防止

第4章 燃焼条件の塩素化合物燃焼生成物への影響

第5章 結論

II 熱処理による産業廃棄物焼却飛灰の無害化と安定化

第1章 焼却炉二次生成物に関する既往の研究

1-1 廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類の発生とその対策

近年、廃棄物の焼却処理は、生物学的な有害性をなくすことができたり、減量の効果があるため、新規処分場の立地が困難で処分場の残存容量がひっ迫している日本では高く評価されている。しかし、1977年に Olie や Hutzinger らが、オランダで都市ごみ焼却飛灰中から猛毒であるダイオキシン類が検出されたことを発表して以来、廃棄物を焼却する際の二次生成物として、ダイオキシン類が生成することが知られるようになった。日本においては、ダイオキシン類発生量の約8割から9割が廃棄物焼却施設から排出されているという報告がある¹⁾。

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs) のことであり、同じような性質をもつ化合物にポリ塩化ジベンゾフラン (Polychlorinated dibenzo furans, PCDFs) がある。一般に、この両者を合わせてダイオキシン類と称する。ただし、ダイオキシン類と同程度の毒性を持つコプラナーPCBs (Coplanar-polychlorinated biphenyls, co-PCBs) を、ダイオキシン類に含める場合もある。Fig.1-1 にダイオキシン類の構造式を示す。

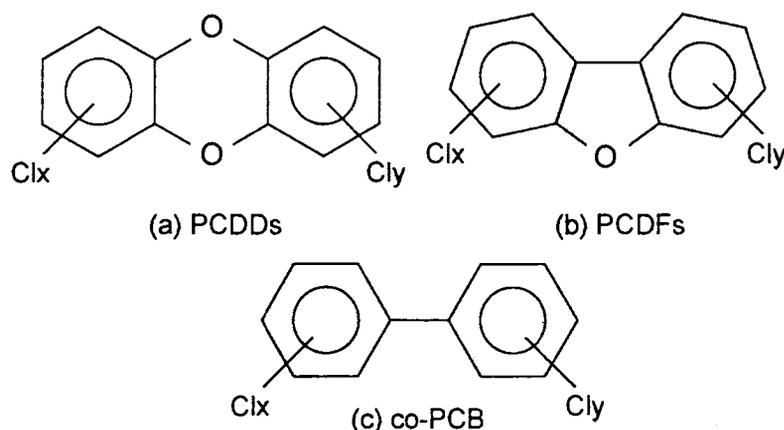


Fig.1-1 Structural formulae of dioxins.

ダイオキシン類は、自然界では生合成されず人工的に生成されるもので、人類が作り出した最も毒性の強い物質であると言われる。ダイオキシン類の中で最も毒性の強い物質は、2,3,7,8-TCDD (Tetrachloro dibenzo-*p*-dioxin) であり、人に対する毒性としては青酸カリの1000倍以上とされている²⁾。動物実験の結果から、ダイオキシン類は急性毒性、慢性毒性、発癌性、生殖毒性、催奇形性、免疫毒性など多岐にわたる毒性を有していると考えられている³⁾。

廃棄物焼却施設では、様々な方法でダイオキシン類の抑制を行っている。廃棄物は、一般廃棄物と産業廃棄物に分類されるが、産業廃棄物はその多様さゆえに適切な処理をすることが比較的難しいとされている。焼却施設におけるダイオキシン類の発生場所としては、

- (1) 焼却炉内 (燃焼過程)
- (2) ボイラ, 空気予熱器内 (熱回収・ガス冷却過程)
- (3) 集塵器内 (排ガス処理過程)

が挙げられる。

ダイオキシン類の生成反応は、大きく二つの経路が考えられている。一つ目は *de novo* 合成であり、これは化学構造的に関連の薄い物質からダイオキシンが生成されることを表す。これは、飛灰上での銅などの金属化合物を触媒とする固気反応で、飛灰上に残留する未燃炭素や吸着などにより表面に存在する炭化水素などが部分酸化される過程で複素環炭化水素が生成され、さらに、これが塩素化されてダイオキシン類が生成するという反応である。この反応による生成は250~400℃で起こるとされ、特に生成が盛んな温度域は300℃前後といわれている⁴⁾。

二つ目は、クロロフェノール等を前駆体とする経路である。炭素化合物が不完全燃焼するとき、すすや有機物を生じる一方で、有機塩素化合物の焼却によって塩化水素が発生し、塩化第二銅 (CuCl₂) や塩化第二鉄 (FeCl₂) などの触媒によって酸化され塩素が発生する。そして、これら有機化合物と塩素からクロロベンゼンやクロロフェノールが生成し、これらを前駆体として二量化反応などによっ

てダイオキシン類が生成するという反応である²⁾。

Fig.1-2, に産業廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類対策の例を示す。燃焼過程では前駆体からの生成が主であり, 完全燃焼させるために, いわゆる 3T といわれる温度 (Temperature), 滞留時間 (Time), 混合 (Turbulence) と酸素濃度が重要とされる。温度については 800℃以上の高温に維持する必要がある。一方, 排ガスの冷却過程や集塵機内においては, *de novo* 合成による生成が大きく寄与していると考えられている。そのため, *de novo* 合成が盛んな温度域を避けるために, 排ガスを急冷する措置がとられている。バグフィルタなどの集塵機で捕集される飛灰上でも *de novo* 合成が起きるため, その原因となる塩化水素を消石灰噴霧により除去したり, 粉末活性炭などの薬剤噴霧によるダイオキシン類の除去を行っている。

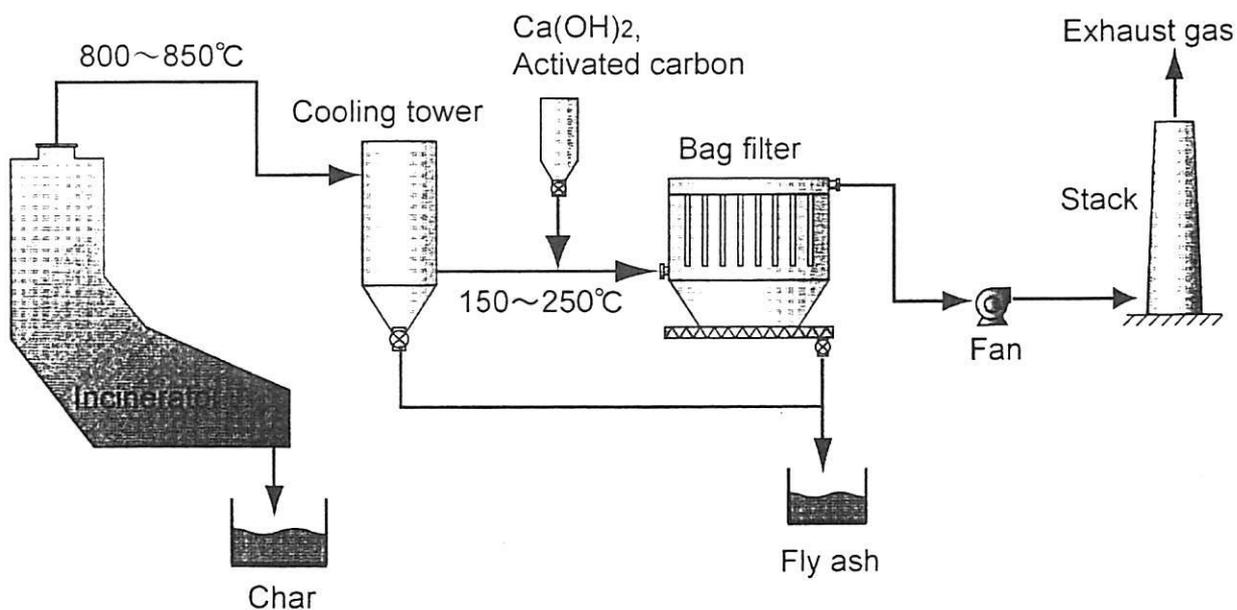


Fig.1-2 Flowchart of incineration system for industrial wastes.

1-2 既往の飛灰処理法

前述のようなダイオキシン類対策により, 排ガスと主灰についてはダイオキシン類の排出に関する規制値がほぼ達成されている。しかし, 飛灰中にはダイオキシン類が多く存在し, 更なるダイオキシン

類の低減が求められる。

廃棄物焼却飛灰の性状は、焼却方式、ごみ組成や集塵方式によって異なるが、一般的には平均粒径が 15~70 μm とされ、また飛灰は吸湿性があるため固化しやすく、ダイオキシン類や重金属などの有害性成分を高濃度に含んでいる⁵⁾。1997(平成9)年1月に旧厚生省からダイオキシン類削減プログラムとして、「ごみ処理に関わるダイオキシン類発生防止ガイドライン」、いわゆる新ガイドラインが通知された。その新ガイドラインの7章に「焼却灰・飛灰の最終処分に関わる対策」として、排ガス中のダイオキシン類の削減を図るための策を講じることで焼却灰、飛灰中のダイオキシン類も抑制でき、また、①焼却灰・飛灰を対象とした熔融固化処理、②飛灰を対象とした加熱脱塩素化処理により、灰中のダイオキシン類の量をさらに削減が可能であるとの記述がある。現在は飛灰中ダイオキシン類を低減するために、この熔融固化処理または加熱脱塩素化処理を行っている場合がほとんどである。以下に主な飛灰処理方法について記す。

(1) 熔融固化処理

熔融固化は、高温条件下で有機物を分解しながら、無機物はガラス質のスラグとして取り出す方法である。長所は、熔融固化してできたスラグは網目構造になっており、重金属はこの網目構造に中に取り込まれるため溶出防止ができることである。また約 1400℃での高温処理で熔融するため、ダイオキシン類は高い効率で分解される。しかし、熔融処理には膨大なエネルギーを消費し、焼却飛灰単独で処理する場合は、塩類濃度が高くなるため焼却炉が傷みやすくなる短所がある。熔融固化は経済的に高価な処理法であるため、採算性や施設規模の問題などで適用範囲が限定されるのが現状である⁴⁾。

(2) 加熱脱塩素化処理

加熱脱塩素化処理は、現在もっとも多く採用されている処理方法である。この処理方法の原理は、酸素不足の状態で 350～450℃の低温域でダイオキシン類を脱塩素化させ、分解するものである。この低温加熱脱塩素化処理技術は、チュービンゲン大学のハーゲンマイヤ教授らによって発明されたもので、ハーゲンマイヤ式と呼ばれる。

飛灰中のダイオキシン類の生成速度は 250～400℃で飽和になるが、脱塩素化速度は飛灰温度の上昇とともに指数関数的に増加するとされる⁶⁾。しかし、酸素濃度が限られた雰囲気では、塩素原子が水素原子に置換されてダイオキシン類が分解されたり、酸素存在下でも灰に含まれる金属の触媒作用で、ダイオキシン類単独の熱分解開始温度より低い温度で酸化分解と脱塩素化が起こることが知られている⁷⁾。

飛灰の熱伝導率は、通常 0.1W/(m・K) ないし 1.0W/(m・K)程度であるとされ、伝熱性が極めて低い⁸⁾。そこで、効率的に飛灰を加熱することが必要とされる。現在、加熱処理装置として用いられている代表的なものとして、Fig.1-3 にロータリーキルン式加熱炉を示す。ロータリーキルン式加熱器は、円筒状の炉が回転するため伝熱面積が大きくなり、短時間でのダイオキシン類の分解が可能である。また、省スペースで既存の焼却施設にも適用できること、エネルギーコストが熔融処理の場合の 1/6 程度とであるというメリットがある⁴⁾。ただし、ダイオキシン類の分解率が比較的低い、重金属類固定化のために薬剤処理が必要であるなどの問題点を抱えている。

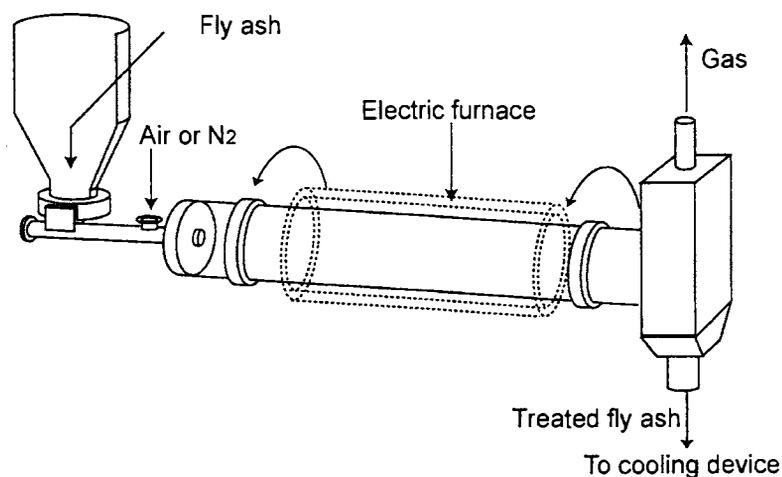


Fig.1-3 Rotary kiln.

(3) 揮散脱離分解プロセス⁹⁾

揮散脱離分解プロセスは、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、飛灰から揮散脱離させる技術であり、比較的新しい処理方法である。このプロセスで用いられる攪拌流動層加熱器を Fig.1-4 に示す。Altwicker らによると、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¹⁰⁾。また、その他の有機化合物も同時に揮散脱離し、飛灰とダイオキシン類及びその他の有機化合物を加熱段階で分離する。加熱の目的は、ダイオキシン類の分解ではなく、飛灰からダイオキシン類を揮散させることにあるため、気相側に分離されたダイオキシン類は触媒分解塔に導入して分解させる必要がある。

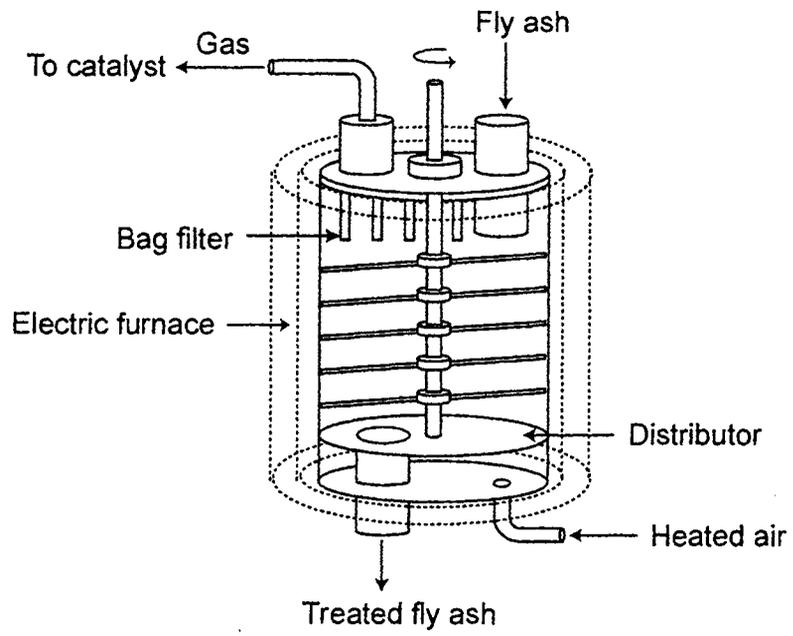


Fig.1-4 Agitating-fluidized-bed heating chamber.

第2章 熱処理における飛灰の固化機構

飛灰処理について従来の低温脱塩素化処理と比較し、飛灰を高温で加熱処理することでダイオキシン類の低減効果が大きくなると考えられる。本章では、高温処理する際に問題となる飛灰の固化機構について検討する。

2-1 飛灰の熱処理における問題点

飛灰中のダイオキシン類を分解する方法の一つに、酸素の供給を制限した還元雰囲気中で、350～450℃に加熱することによる脱塩素化処理方法があることは第1章ですでに述べた。しかし、このような低温での飛灰加熱処理方法は、ダイオキシン類の分解率が低いいため、ダイオキシン類を完全に分解するには、より高温の加熱処理が必要である。ダイオキシン類の分解温度は700℃以上といわれ⁴⁾、このような高温で加熱処理を酸素雰囲気で行うことにより、ダイオキシン類を酸化分解し、ダイオキシン類低減効果の向上が期待できる。また、飛灰中の有害重金属類も塩化物として揮散させることが可能であるため、薬剤添加による重金属類の固定化などの処理が不要になるというメリットがある。しかし、飛灰を500℃以上で加熱処理する際、飛灰固化の問題が生じると言われている。飛灰が装置内で固化することにより炉が閉塞し、装置の連続運転が行えなくなることが報告されている。したがって、飛灰高温処理方法を確立するには飛灰の固化を防止することが重要である。

2-2 飛灰の固化機構の解明

本節では、固化が報告された産業廃棄物焼却飛灰を用い、まず、飛灰の固化状態を確認し、次に飛灰の固化と加熱温度との関係について調べた。さらに、加熱後の飛灰の結晶構造を分析することで固化関連物質の特定も行った。

2-2-1 実験装置および方法

本実験装置図を Fig.2-1 に示す。飛灰を石英フィルター（シリカ繊維濾紙，QM-A；Whatman）上におよせ，サンプルベッドホルダーに充填し，電気炉で加熱した。温度の調節にはサーモコントローラー（FKC-11；東京硝子機械）を用い，一定温度になってから 1 時間加熱を続けた。加熱温度は，200～700℃に設定し，加熱の際の昇温速度は約 20℃/min とした。また，活性炭，シリカゲル充填層を通した清浄乾燥空気を流し，酸素雰囲気とした。なお飛灰から揮散してくる成分は集気瓶中の超純水で捕集した。

加熱処理前の飛灰および加熱処理後の飛灰を示差熱重量同時測定装置（TG/DTA：EXSTAR；Seiko Instruments）で分析を行うことで，温度変化に伴う飛灰の状態変化について調べた。また，加熱処理前の飛灰および 200，500，700℃の各温度で加熱した後の飛灰を，X 線回折装置（XRD：Multi Flex；株式会社リガク）を用いて結晶構造分析を行い，温度による結晶構造の違いを調べた。加熱前の飛灰については，蛍光 X 線分析（XRF）による元素分析も行った。X 線回折装置および示差熱重量同時測定装置およびの詳細は，それぞれ Appendix A-1，A-2 に示す。

X 線回折法では，粉末試料の場合粒径が回折強度に大きく影響する。一般に，粒径は 10 μ m 程度が回折強度の再現性からみると望ましいとされるため，試料の下処理として，乳鉢を用いて十分に粉碎した後に XRD 分析にかけた。

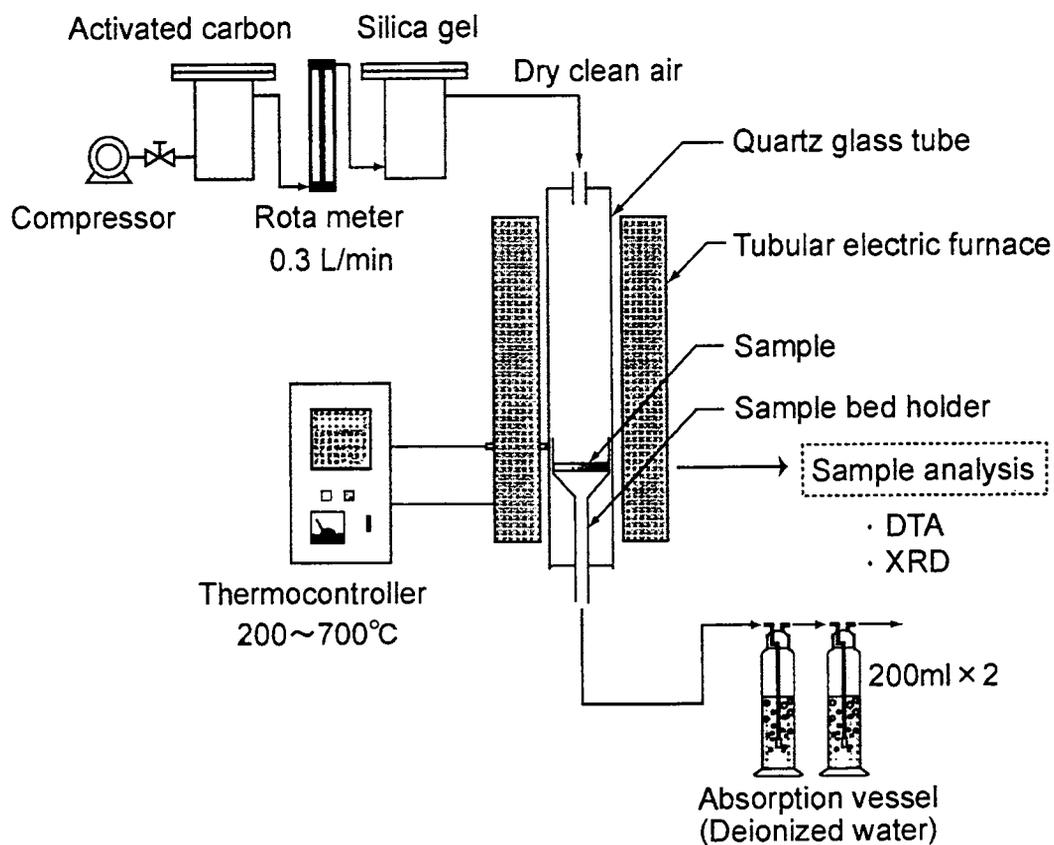


Fig.2-1 Experimental setup for heating fly ash.

Table2-1 Heating conditions.

Heating rate	20 °C/min
Temperature	200~700 °C
Time	1 hour
Atmosphere	Air

2-2-2 実験結果及び考察

(1) 飛灰の固化と加熱温度との関係

加熱後の飛灰の状態観察を行ったところ、200、500°Cで加熱を行った飛灰は固化しなかったが、700°Cで加熱した場合は固化していることが確認できた。700°C加熱したときの飛灰の固化の例を Fig.2-2 に示す。このことから、飛灰の固化温度は 500°C から 700°C

の間であるといえる。

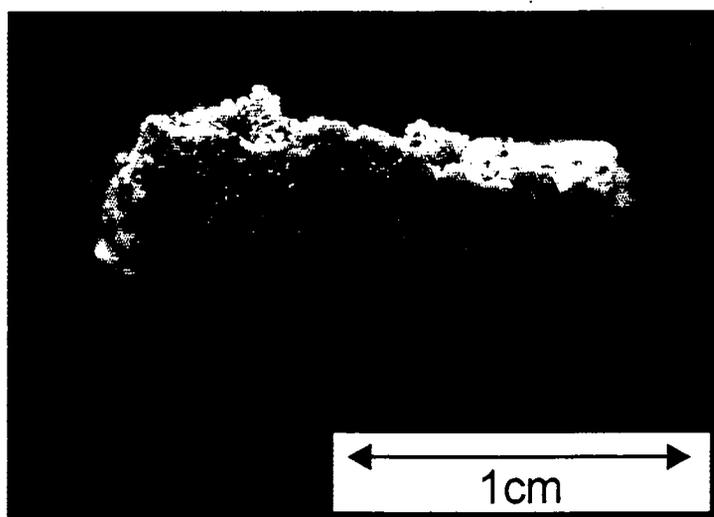


Fig.2-2 Solidified fly ash after heating treatment (700°C)

次に、より詳しく飛灰の状態変化と温度との関係を調べるために行った TG/DTA の結果を Figs.2-3, 4 に示す。Fig.2-3 より、加熱過程において 390°C 付近で吸熱ピークがみられるが、これは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が CaO に熱分解しているためと考えられる。また、530°C 付近で見られる吸熱ピークは、未知物質の融解を示していると考えられる。また、冷却過程において 670°C 付近で発熱ピークが見られる。この発熱ピークは、飛灰中の未知物質が冷却過程で凝固していると考えられる。以上のことから、未知物質が 530°C 付近で一度融解し、冷却過程で凝固することにより飛灰の固化が生じると考えられる。なお、飛灰を繰り返し加熱実験しても冷却過程でこの凝固を示すピークがみられることから、この物質は熱的に安定な物質であると考えられる。

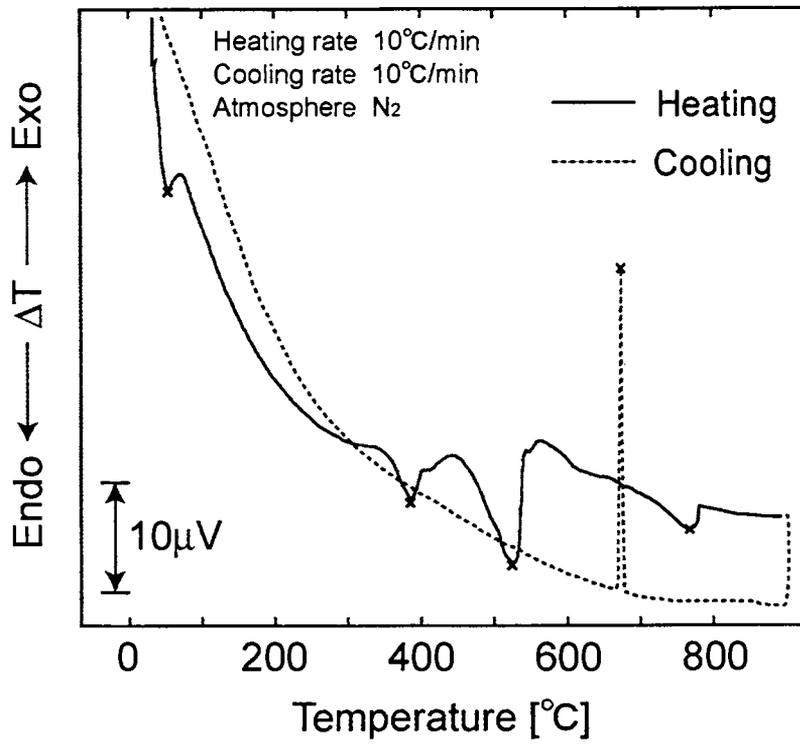


Fig.2-3 Thermogram of fly ash.

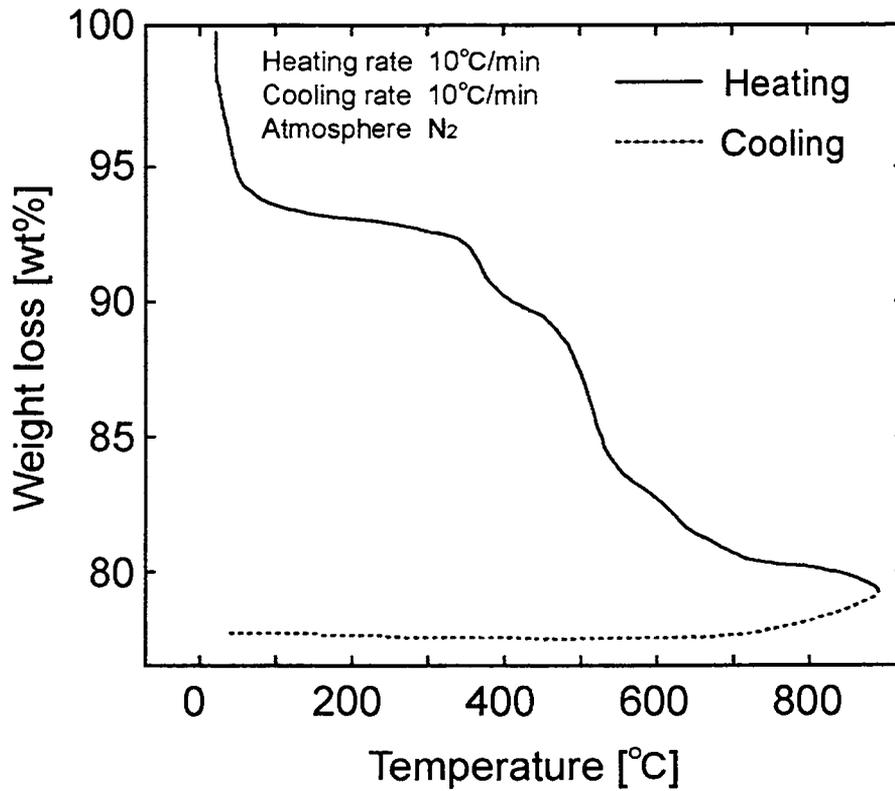
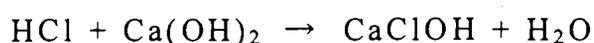


Fig.2-4 TG curve of fly ash.

(2) 固化原因物質の特定

Fig.2-5 に、200, 500, 700℃で加熱処理した飛灰の XRD パターンを、加熱処理前の飛灰と比較して示す。図より、飛灰中には主成分として CaClOH が存在していることがわかる。これは焼却施設において、塩化水素を除去するために噴霧した消石灰と塩化水素との反応によって、次式のように生成していると考えられる。



CaClOH を示すピークは、700℃で加熱しても安定してみられるため、CaClOH は熱的に安定であると言える。また、加熱処理前の飛灰と 200℃で加熱処理した飛灰の XRD パターンに違いはほとんど見られないが、500, 700℃で加熱処理した飛灰には Ca(OH)₂ のピークが消失していることがわかる。これは Ca(OH)₂ が熱分解し CaO になったためであると考えられる。

次に、XRF による分析結果を Table2-2 に示す。飛灰には約 60% のカルシウムが存在するが、これは消石灰噴霧の影響が大きいと考えられる。特に有害と考えられる重金属類は、亜鉛が 0.3%程度、鉛、鉄は 0.1%程度となっており、クロムやカドミウムは確認できなかった。

DTA の結果より固化原因物質は、熱的に安定であることがわかった。また、XRD の結果より CaClOH は高温加熱においても安定して存在することがわかった。これらのことから、CaClOH が固化に関与していると予想できる。そこで、XRD で確認された飛灰中の成分を単体で加熱した。なお、加熱には Fig.2-1 の装置を用いて 700℃で一時間加熱した。その結果、NaCl, CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂ は加熱しても固化する様子は確認できなかった。したがって、飛灰の固化には CaClOH が関与していると考えられる。しかし、CaClOH は中間生成物であり、単体として存在しないため、今回は CaClOH のみの加熱は行うことができなかった。CaClOH と飛灰の固化との関連については次章でさらに検討する。

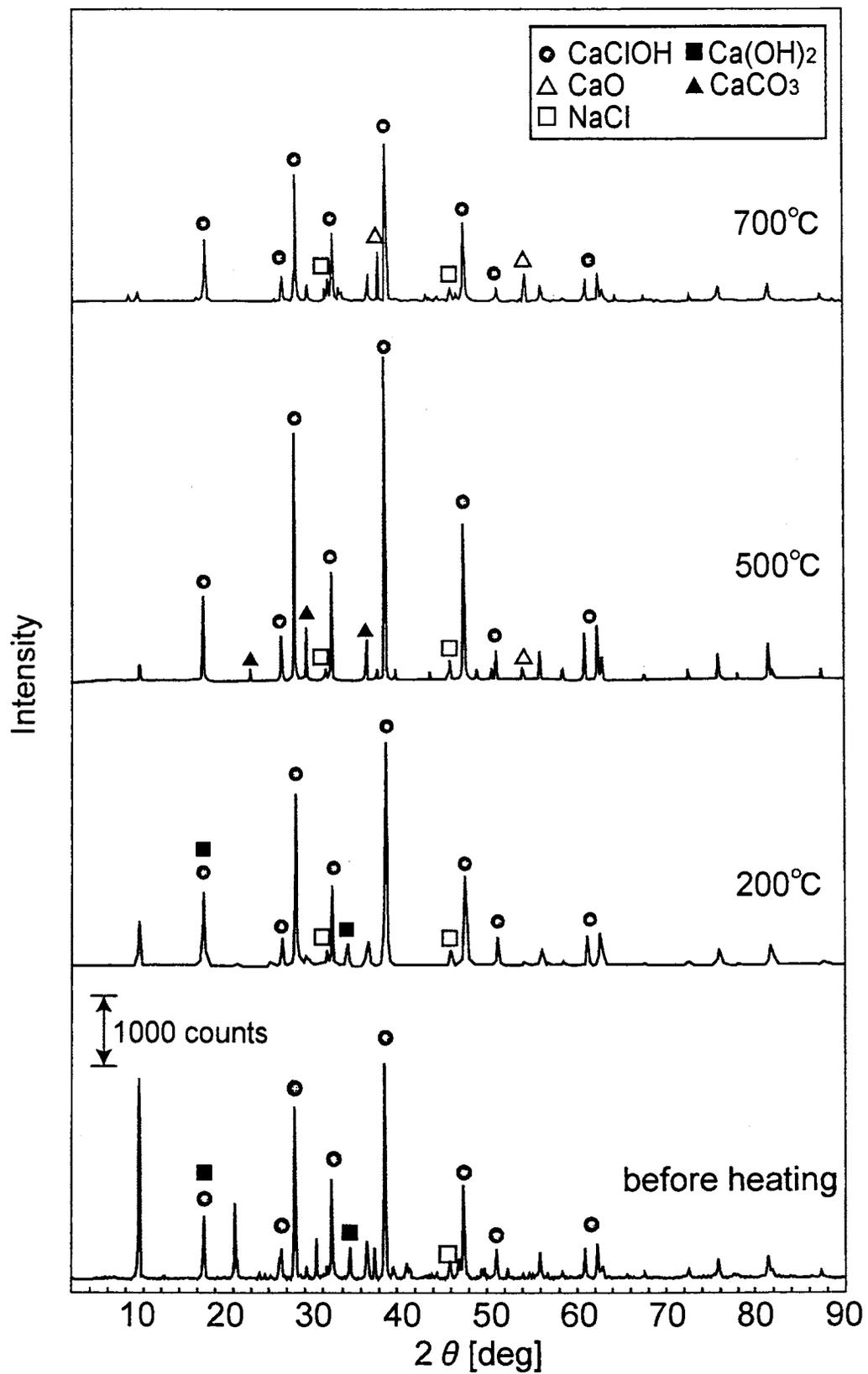


Fig.2-5 Comparison of XRD patterns of fly ash with and without heat treatment.

Table2-2 Elemental composition of fly ash.

Element	[wt%]
Ca	59.5569
Cl	18.0695
C	15.9866
Na	2.4920
S	0.8941
K	0.7380
Mg	0.7190
Si	0.4597
Zn	0.3255
Al	0.1939
Ti	0.1539
Pb	0.1242
Fe	0.1035
Br	0.0642
P	0.0547
Sr	0.0419
Cu	0.0224

第3章 薬剤添加による飛灰固化防止

第2章では、飛灰の高温処理によって固化が生じることが確認できた。また、固化には飛灰中の CaClOH が関与していると考えられると述べた。そこで本章では、薬剤を添加することで飛灰の固化を防止することを試みた。

3-1 様々な薬剤の添加による飛灰固化防止効果

3-1-1 実験装置および方法

前章の Fig.2-1 と同様の実験装置を用い、薬剤を添加した飛灰を 700°C で 1 時間加熱し、飛灰の固化状態について調べた。加熱処理後の飛灰は、前章同様 XRD, TG/DTA を用いて分析を行った。なお、固化を防止するための薬剤として、固化原因物質であると考えられる CaClOH をから塩素を除去する効果が期待できる NaOH , ムライト ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)^{*1)}, 石炭灰^{*2)} を選択した。それぞれの添加量は NaOH が 16.9%, ムライトが 50%, 石炭灰が 50% とし、飛灰と薬剤は粉碎器を用いて均一に混合した。

なお、今回用いた石炭灰の結晶構造および元素組成を XRD, エネルギー分散型 X 線分析装置 (EMAX-5770W; HORIBA) を用いて、それぞれ分析した。その結果を Fig.3-1, Table.3-1 に示す。図より、石炭灰はムライトと石英が大部分を占めていることが確認できる。

※1) ムライト (mullite) は、天然に存在するのは非常に希であるが、陶磁器材料中には普遍的に見られる。 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ($=3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) から Al_4SiO_8 ($=2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) の組成の範囲で固溶体を作り、常圧下では常温から 1850°C まで安定に存在し 1850°C で熔融する¹¹⁾。高温で塩化水素などと反応し、塩素を固定化する作用があると言われている。

※2) 石炭灰 (coal fly ash) は、主に石炭を利用した発電所などから大量に排出され、その有効利用が課題とされている。石炭灰の化学組成は、一般に SiO_2 が 55~65% 程度、 Al_2O_3 が 20~30%

程度でその大部分を占めている¹²⁾。

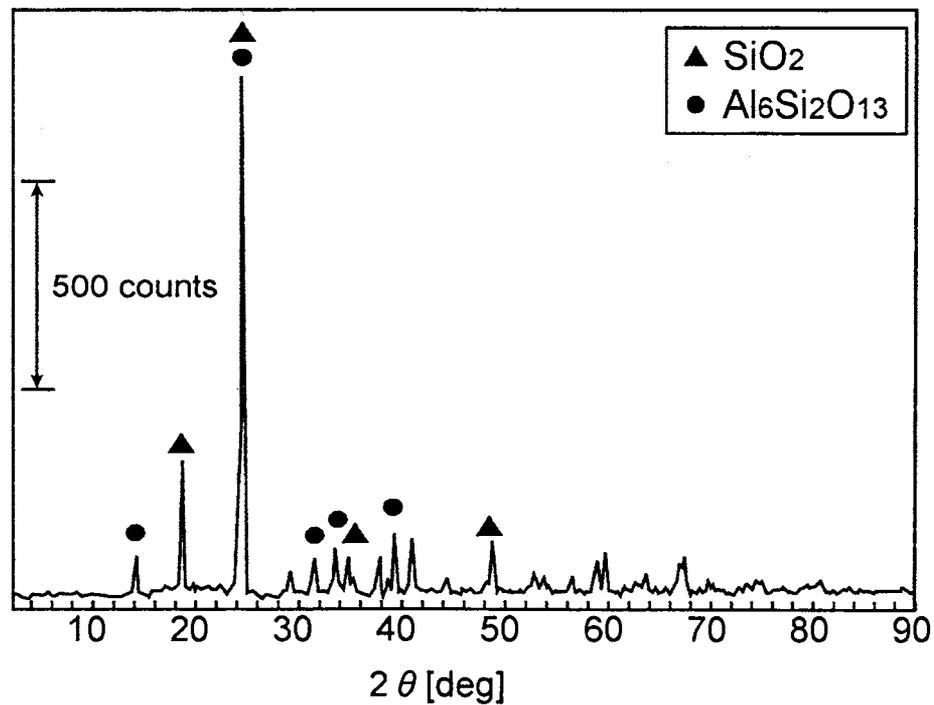


Fig.3-1 XRD pattern of coal fly ash.

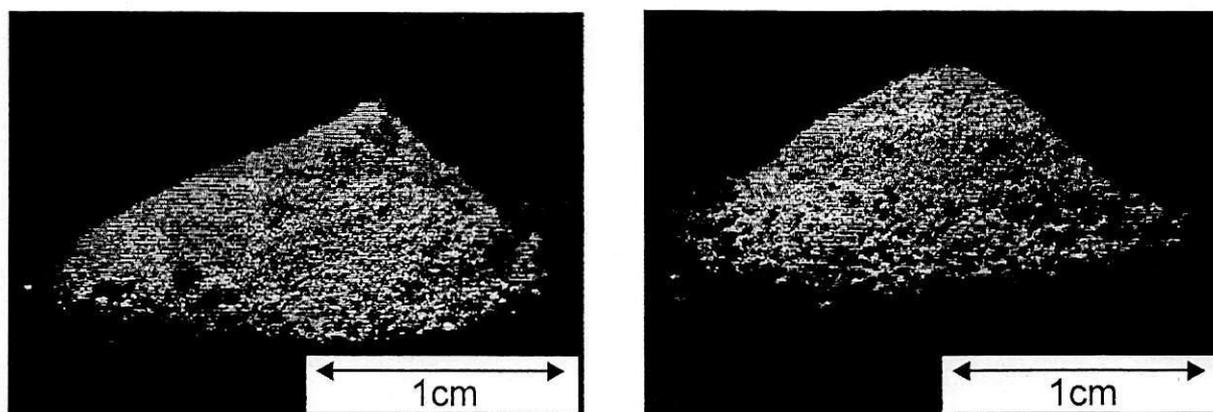
Table3-1 Elemental composition of coal fly ash.

Element [wt%]	
O	63.03
Na	1.90
Al	11.27
Si	21.66
S	0.44
K	0.21
Ca	0.66
Fe	0.82

3-1-2 実験結果および考察

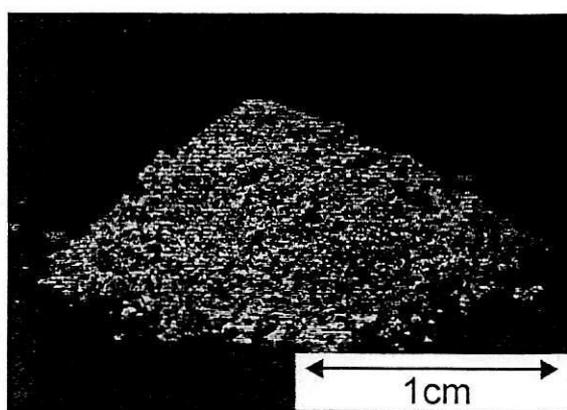
Fig.3-2 に薬剤を添加して 700°C で加熱処理した飛灰の状態を示す。図より、薬剤を添加することでいずれの場合も固化を防止でき

たことがわかる。ムライトを添加した場合は、淡緑色になっており、新たな生成物が存在していると考えられる。



(a) with NaOH(16.9wt%)

(b) with mullite(50wt%)



(c) with coal fly ash(50wt%)

Fig.3-2 Fly ash with additive after heating.

Fig.3-3 に、薬剤を添加して加熱処理した飛灰の DTA 分析結果を飛灰のみの場合と比較して示す。図より、NaOH を添加した場合は凝固を示すピークが減少し、ムライト、石炭灰を添加した場合は消失していることわかる。このことから、薬剤添加により凝固を示す物質が分解されたため、凝固を示すピークがみられなくなったと考えられる。

次に、Fig.3-4 に薬剤を添加して加熱した飛灰の XRD パターンを

加熱前の飛灰と比較して示す。図より、CaClOH のピークが減少あるいは消失していることがわかる。さらに DTA の分析結果における凝固のピークと CaClOH の強度に相関があることから、冷却過程で凝固を示していた物質は CaClOH であるといえる。また、NaOH の場合は NaCl が、ムライト、石炭灰の場合はワダライト ($\text{Ca}_6\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{Cl}_3$) が新たに生成していることが確認できる。以上のことから薬剤を添加することで CaClOH が分解され、飛灰は固化しなかったと考えられる。

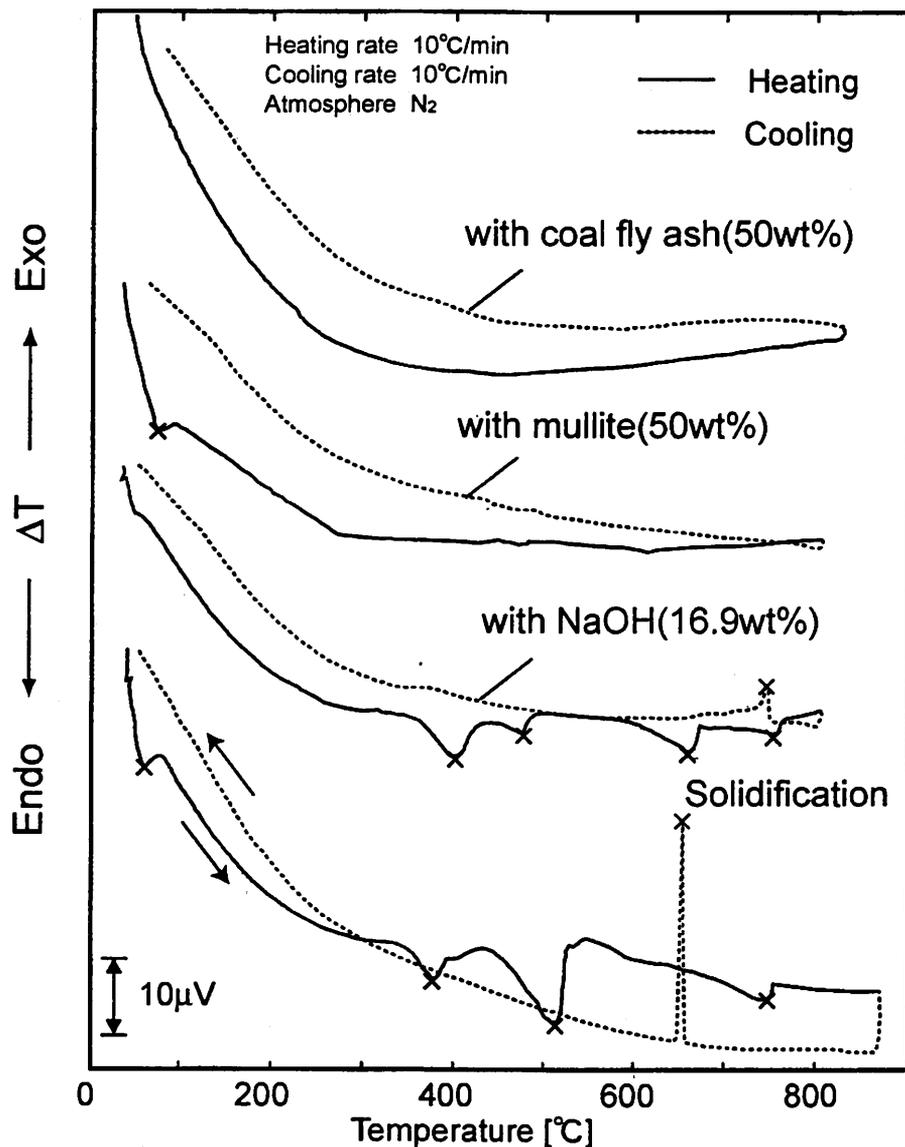


Fig.3-3 Comparison of thermograms of fly ash with and without additive.

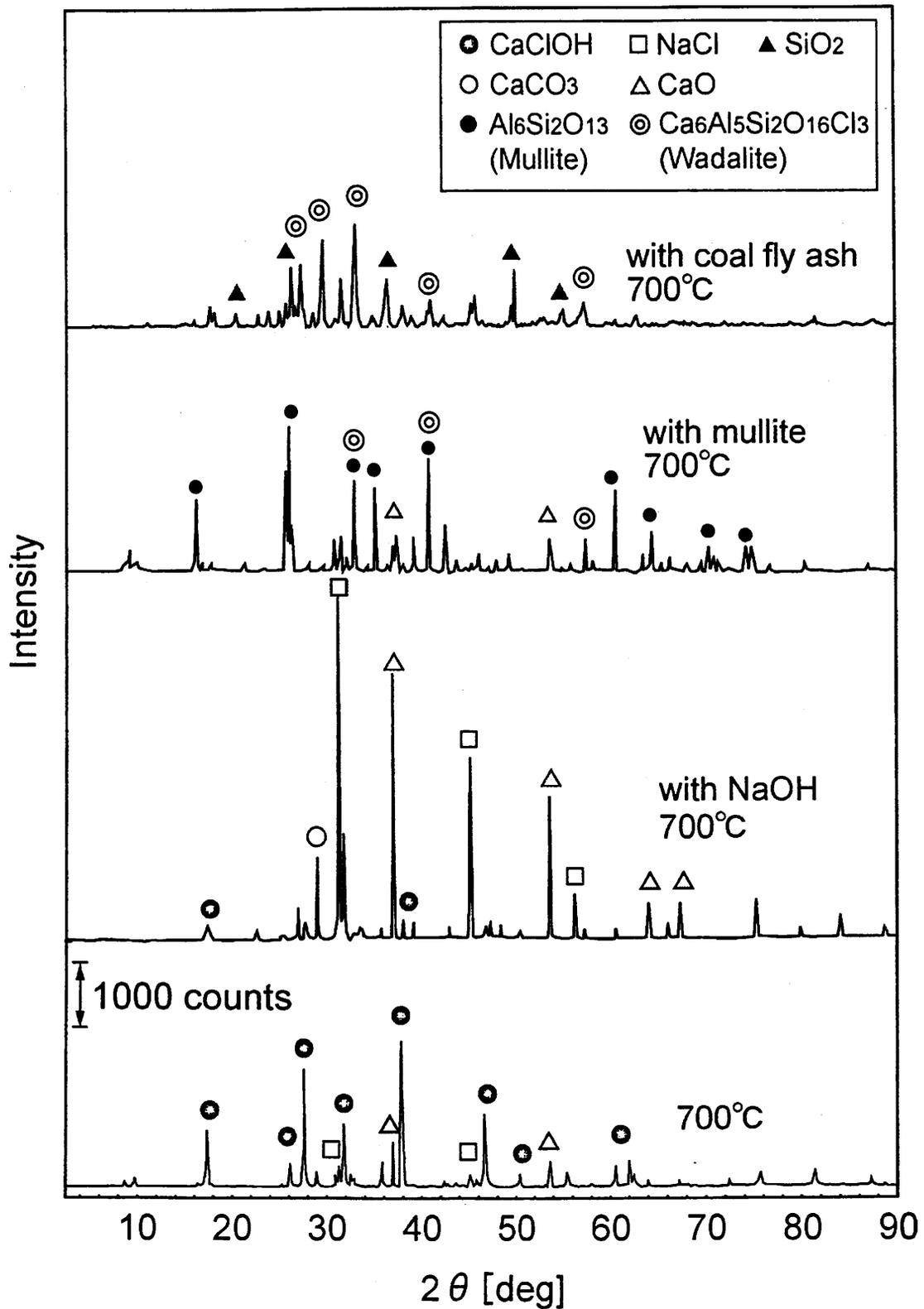


Fig.3-4 Comparison of XRD patterns of fly ash with and without additive.

次に、薬剤が CaClOH の分解に対してどのように寄与しているか

を調べるために、加熱中に揮散してくる塩素量の測定を行った。加熱により揮散すると考えられる塩素化合物を捕集瓶中の超純水で捕集し、その液をイオンクロマトグラフ（IC：DX-120；DIONEX）により分析した。また、加熱処理後の飛灰中に存在している塩素量の測定を次の手順で行った。

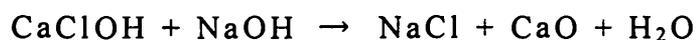
- 1) 飛灰を超純水に浸漬する。
- 2) 超音波を 20 分間照射し、飛灰中の可溶成分を溶出させる。
- 3) 浮遊粒子をイオンクロマトグラフ用フィルター（DISMIC-13HP；ADVANTEC）で除去した後に、イオンクロマトグラフで陰イオン分析を行う。

なお、イオンクロマトグラフの詳細を Appendix A-3 に記す。

Fig.3-5 に加熱処理により揮散した塩素量および加熱後の飛灰から溶出した塩素量を示す。図より、薬剤を添加しなかった場合と比較し、NaOH は 4 分の 1 程度、ムライトは 3 分の 1 程度しか揮散していないことがわかる。一方、石炭灰を添加した場合は、薬剤を添加しない場合と比較し、2 倍以上の塩素が揮散していることがわかる。このことから、NaOH およびムライトは、飛灰から揮散すると考えられる塩化水素や微量金属塩化物の塩素を固定化する作用が大きく、石炭灰は塩素固定化作用が小さいと考えられる。

以上の XRD およびイオンクロマトグラフの結果から、薬剤添加による CaClOH の分解機構は次のようになると考えられる。

NaOH を添加した場合



の反応で CaClOH が分解され、NaCl が生成したと考えられる。また、NaCl は熱的に安定であり、塩素が固定化されたと考えられる。

ムライト、石炭灰を添加した場合

CaClOH がムライトの働きにより塩素が固定化されたワダライト

になったと考えられる。



一方、石炭灰はムライトの含有量が少ないために塩素固定化作用が小さいと考えられるが、詳細な反応機構については不明である。

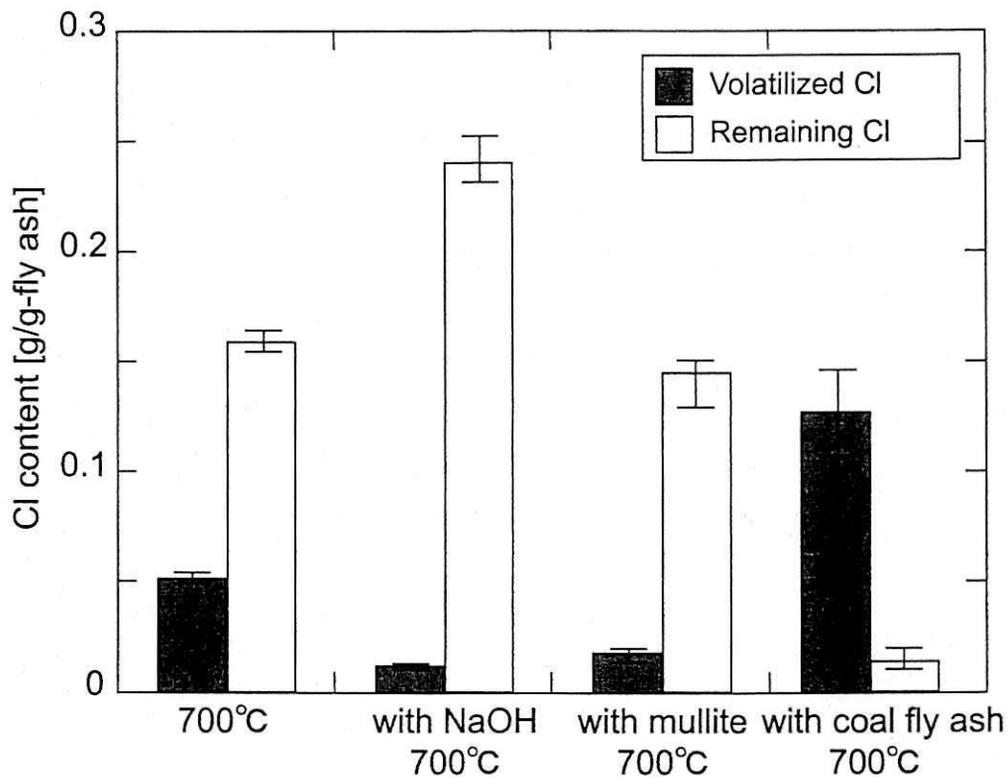


Fig.3-5 Comparison of the contents of volatilized Cl and one remaining in samples with various treatments.

3-2 薬剤添加量の固化防止効果への影響

3-2-1 実験装置および方法

前節の結果から、飛灰にムライト(50wt%)または石炭灰(50wt%)を添加することで、飛灰の固化防止ができることがわかった。本節ではムライトと石炭灰を薬剤として選択し、飛灰に添加する量を変化させて飛灰の固化防止に必要な最少添加量を調べた。飛灰の加熱には Fig.2-1 の実験装置を用い、加熱条件は前節と同様に、700°Cで1時間の加熱とした。

3-2-2 実験装置および考察

実験結果を Table3-2 に示す。ムライトの場合は 20wt%程度，石炭灰の場合は 9%程度飛灰に添加することで，飛灰の固化が防止できるとわかった。Fig.3-6 に，ムライトおよび石炭灰の SEM 写真を示す。図より，石炭灰の方がムライトに比べて粒径が小さく，球形に近いことがわかる。したがって，石炭灰の添加量が少なくても飛灰固化防止効果が得られるのは，石炭灰の比表面積が大きいためであると考えられる。

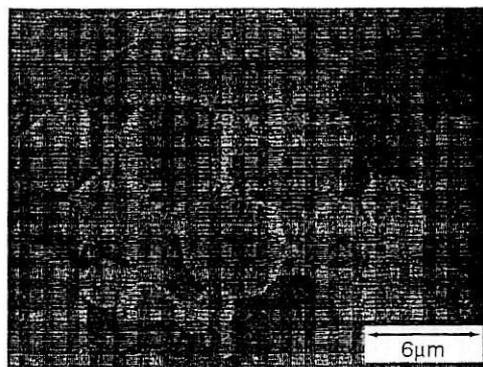
Table3-2 Relationship between the amount of additive and solidification of fly ash.

	Mullite	Coal fly ash
25 wt%	×	×
20 wt%	×	×
17 wt%	○	×
13 wt%	○	×
9 wt%	○	×
5 wt%	○	○

○Solidification × No solidification



(a) Mullite



(b) Coal fly ash

Fig.3-6 SEM graphs of the used additives.

第 4 章 飛灰中有害物質の熱処理における薬剤添加の影響

第 3 章では、薬剤添加をすることで飛灰の固化が防止でき、高温処理の可能性が示された。本章では、従来の低温処理と比較して、高温処理におけるダイオキシン類の低減効果および薬剤添加の影響について調べた。また、飛灰中には有害重金属が含まれていることから、熱処理による重金属類の無害化についても検討した。

4-1 実験装置および方法

第 2 章の Fig.2-1 で示した実験装置を用い、飛灰および飛灰に薬剤を添加した試料を加熱した。従来の低温処理と高温処理を比較するために飛灰を 400℃と 700℃で 1 時間加熱した。薬剤を添加した飛灰は 700℃で 1 時間加熱した。なお、飛灰に添加する薬剤は、NaOH (16.9wt%)、ムライト (50wt%)、石炭灰 (50wt%) とした。

加熱前および加熱後の飛灰中ダイオキシン類濃度の測定は、外部の分析専門会社に委託した。また、加熱により揮散してくる成分を超純水で捕集し、陽イオン成分（主として金属）をプラズマ発光分析装置（ICP：ICPS-1000IV；SHIMADZU）により分析を行った。なお、プラズマ発光分析装置の詳細は Appendix A-4 に記す。

4-2 実験結果および考察

加熱処理後の飛灰中のダイオキシン類濃度について、Fig.4-1 には実測値、Fig.4-2 には毒性等量に換算した値を、それぞれ加熱前の値と比較して示す。また、Fig.4-3～8 にはそれぞれの飛灰に含まれる同族体・異性体の濃度を示す。Fig.4-2 より、従来の低温加熱（400℃）では、4 分の 1 程度のダイオキシンが残留していることがわかる。一方、700℃の高温処理では 10^4 の 1 以下に減少しており、薬剤を添加することでさらに濃度が 1 桁以上低くなっている。これは、薬剤を添加することで飛灰中の塩素を固定化または揮散させるため、ダイオキシン類生成の原料となる塩素がなくなり、ダイオキシン類の再合成が抑制されたと考えられる。

以上のことから、従来の低温処理と比較し、高温処理はダイオキシン類の削減において極めて効果的であり、薬剤を添加することで更なる低減が可能であるといえる。

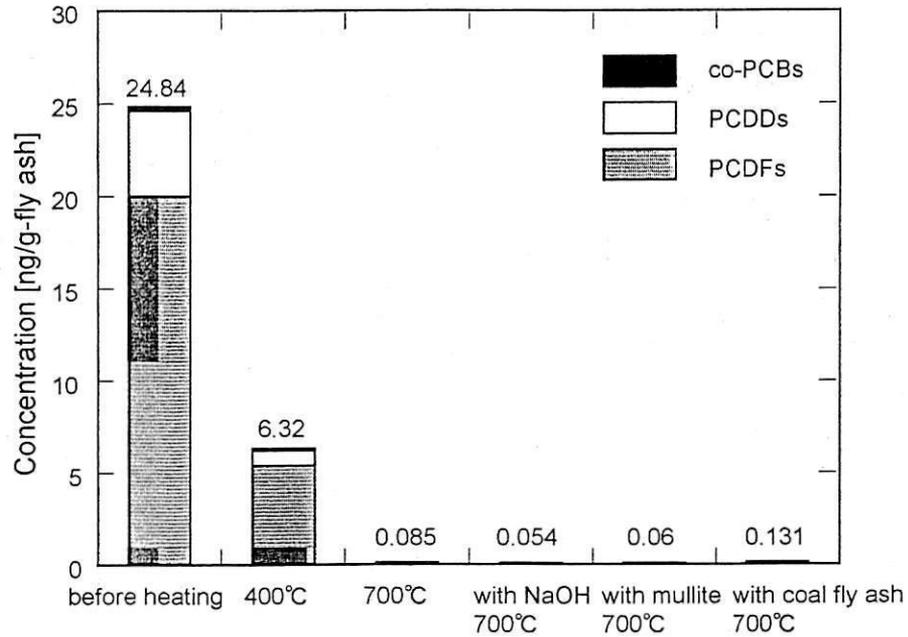


Fig.4-1 Comparison of concentrations of dioxins in fly ash with various treatments [ng/g-fly ash].

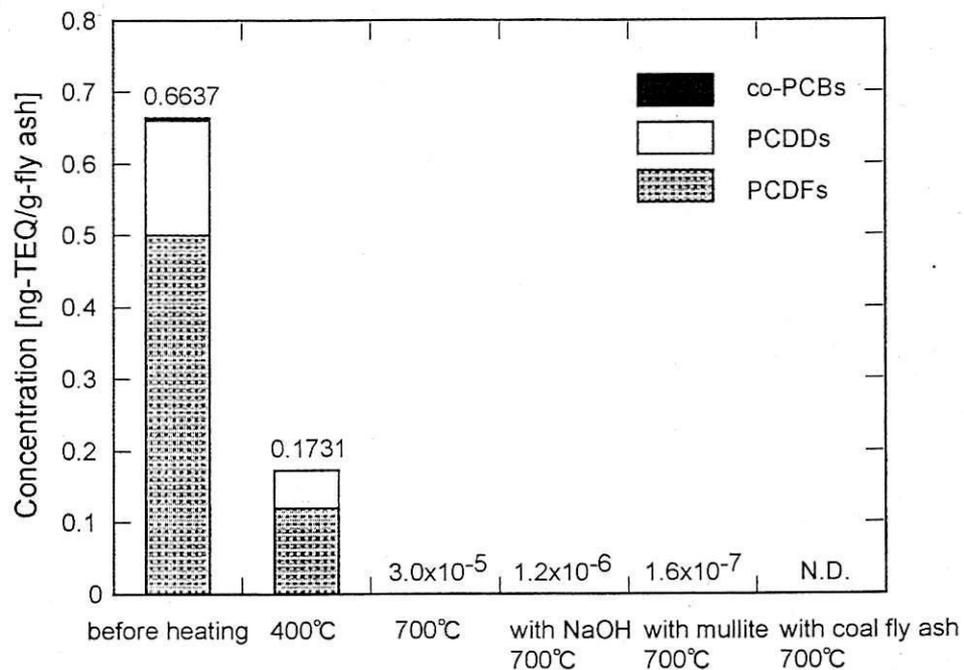


Fig.4-2 Comparison of TEQ-based concentrations of dioxins in fly ash with various treatments [ng-TEQ/g-fly ash].

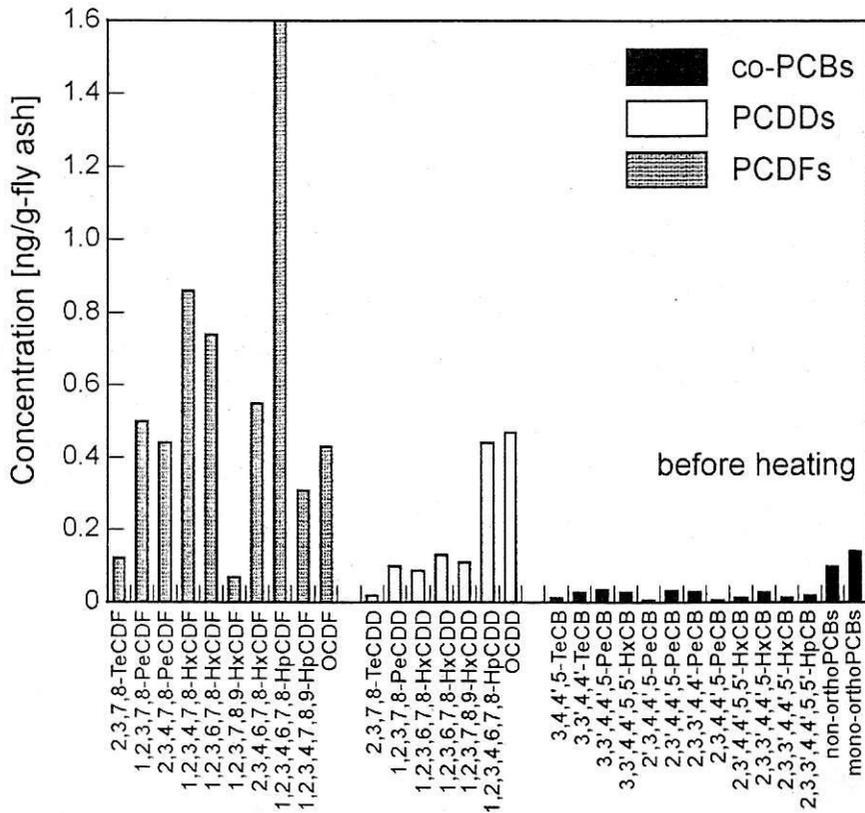


Fig.4-3 Comparison of concentrations of dioxins' homologues in fly ash (before heating).

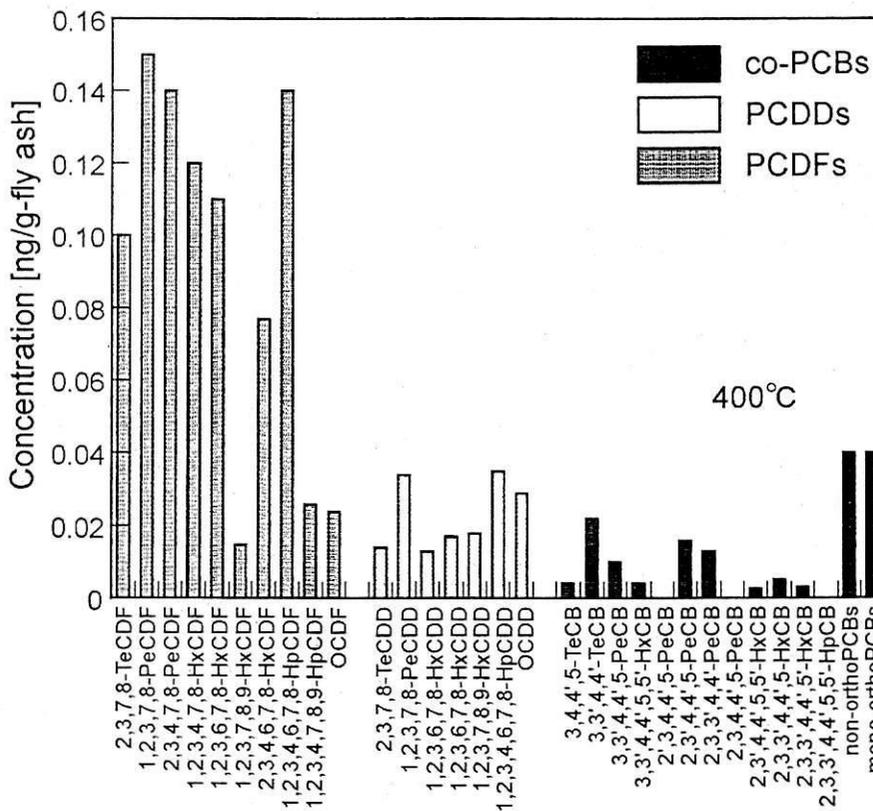


Fig.4-4 Comparison of concentrations of dioxins' homologues in fly ash (400°C).

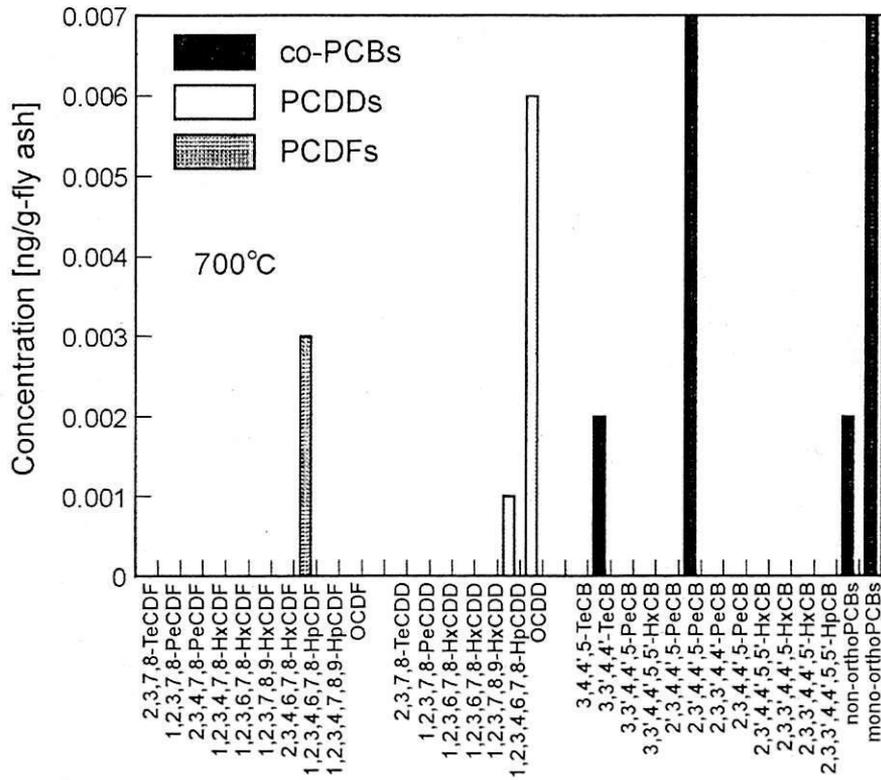


Fig.4-5 Comparison of concentrations of dioxins' homologues in fly ash (700°C).

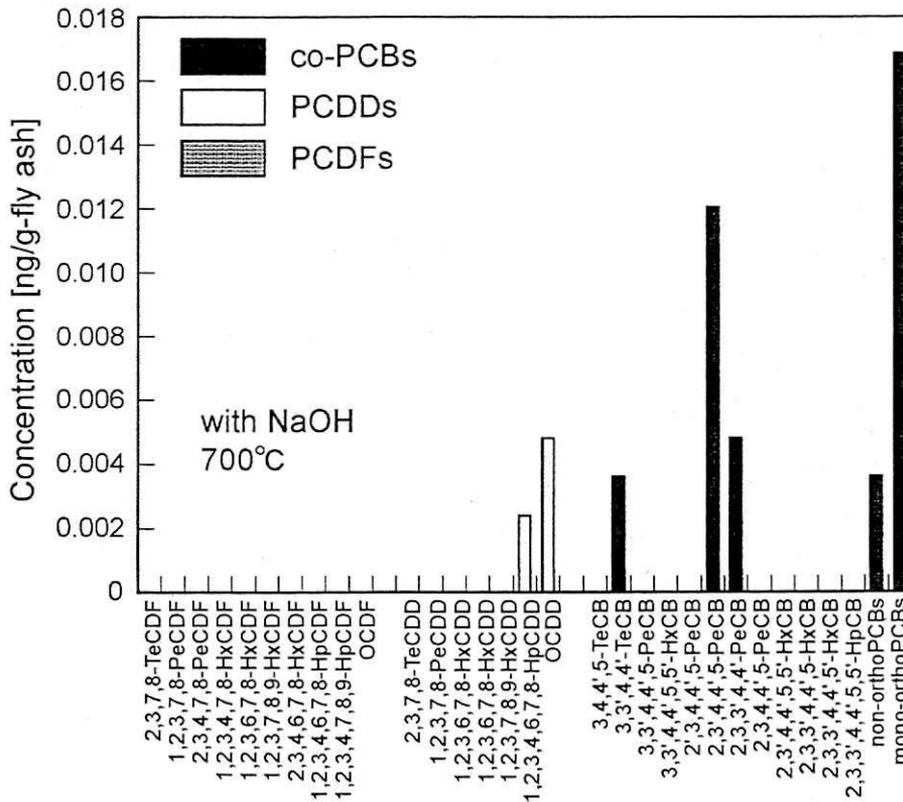


Fig.4-6 Comparison of concentrations of dioxins' homologues in fly ash (with NaOH, 700°C).

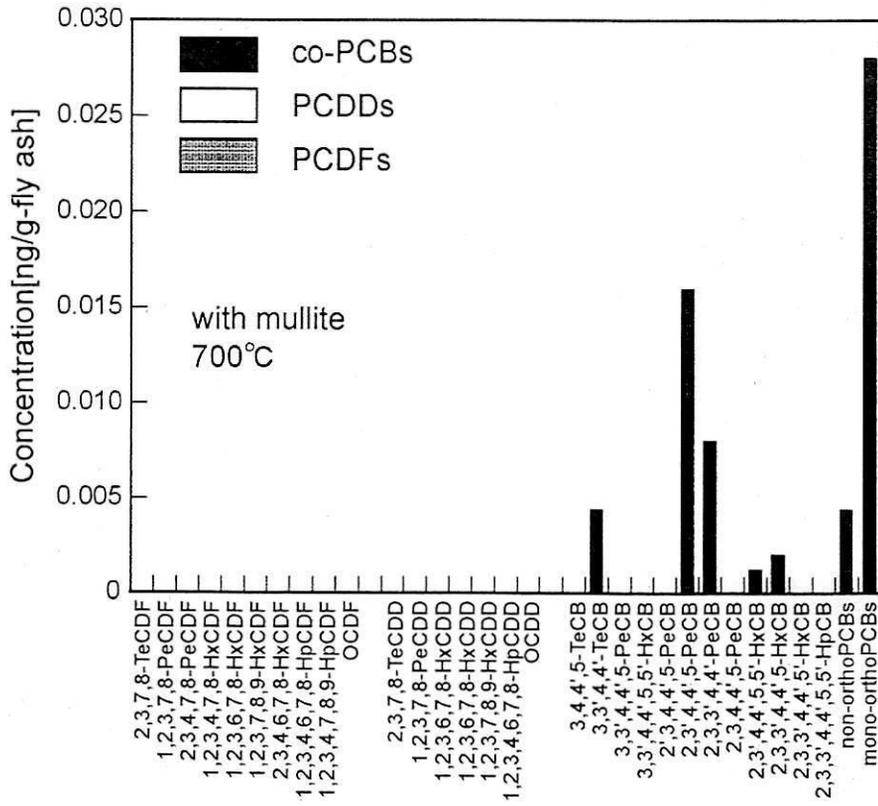


Fig.4-7 Comparison of concentrations of dioxins' homologues in fly ash (with mullite, 700°C).

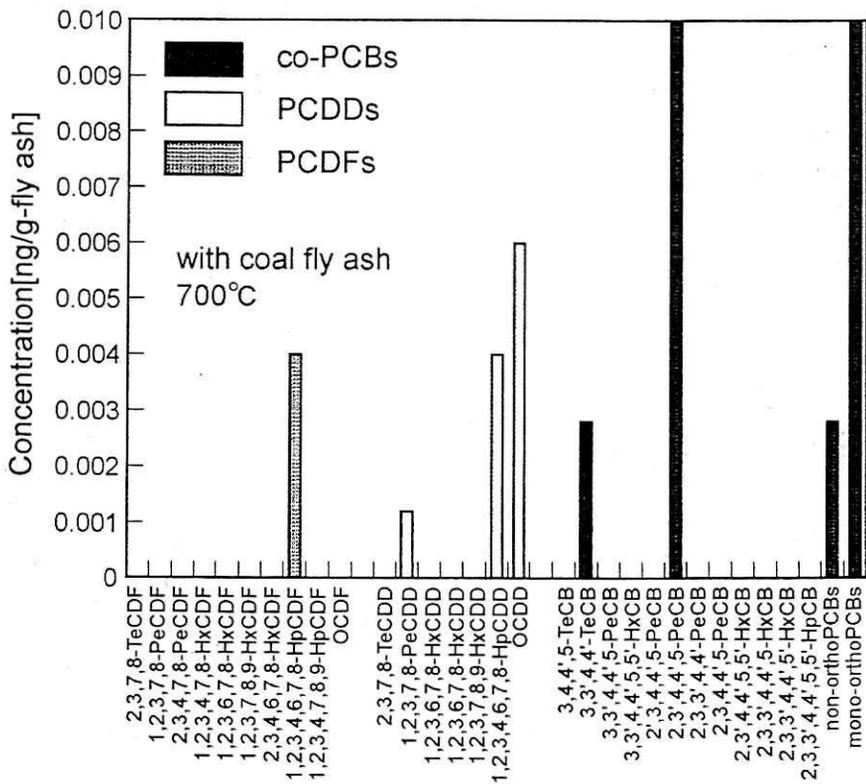


Fig.4-8 Comparison of concentrations of dioxins' homologues in fly ash (with coal fly ash, 700°C).

次に、揮散した成分（陽イオン成分）の ICP による分析結果を Fig.4-9 に示す。図より 400℃と比較して 700℃で加熱処理を行った場合は、総量で 3.5～9 倍揮散していることがわかる。成分別で見ると、重金属類では亜鉛，鉛，銅の揮散量が多いことがわかる。なお，検出された金属はそのほとんどが低沸点である金属塩化物として揮散していると考えられる。そのため，それぞれの加熱処理による金属の揮散量は 3 章の Fig.3-5 で示した塩素の揮散量と相関があることがわかる。

次にカルシウム，ケイ素，ナトリウム，カリウムを除いた微量有害金属成分について，揮散した割合を Fig.4-10 に示す。図より，400℃での加熱処理では金属は全体量の 5%未満しか揮散していないことがわかる。一方，飛灰のみおよびムライト，石炭灰を添加した飛灰を 700℃で加熱処理した場合は，約 50%揮散していることがわかる。しかし，NaOH を添加した場合は 15%強しか揮散しなかった。

以上のことから，従来の低温処理では飛灰中の有害金属類を揮散させる効果はほとんどなく，700℃での高温処理を行うことにより有害金属を揮散させる効果があることがわかった。また，飛灰中有害金属類を除去するという面では，飛灰の固化を防止するための薬剤に，ムライトまたは石炭灰を選択すると効果的であると言える。

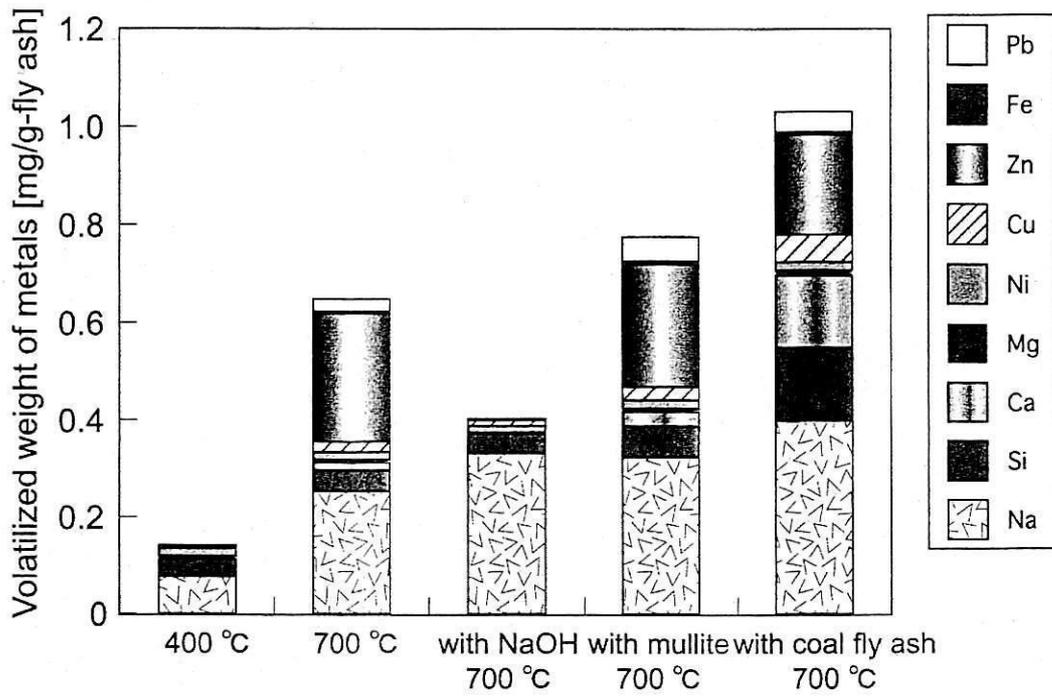


Fig.4-9 Comparison of volatilized weight of metals in fly ash with and without additive.

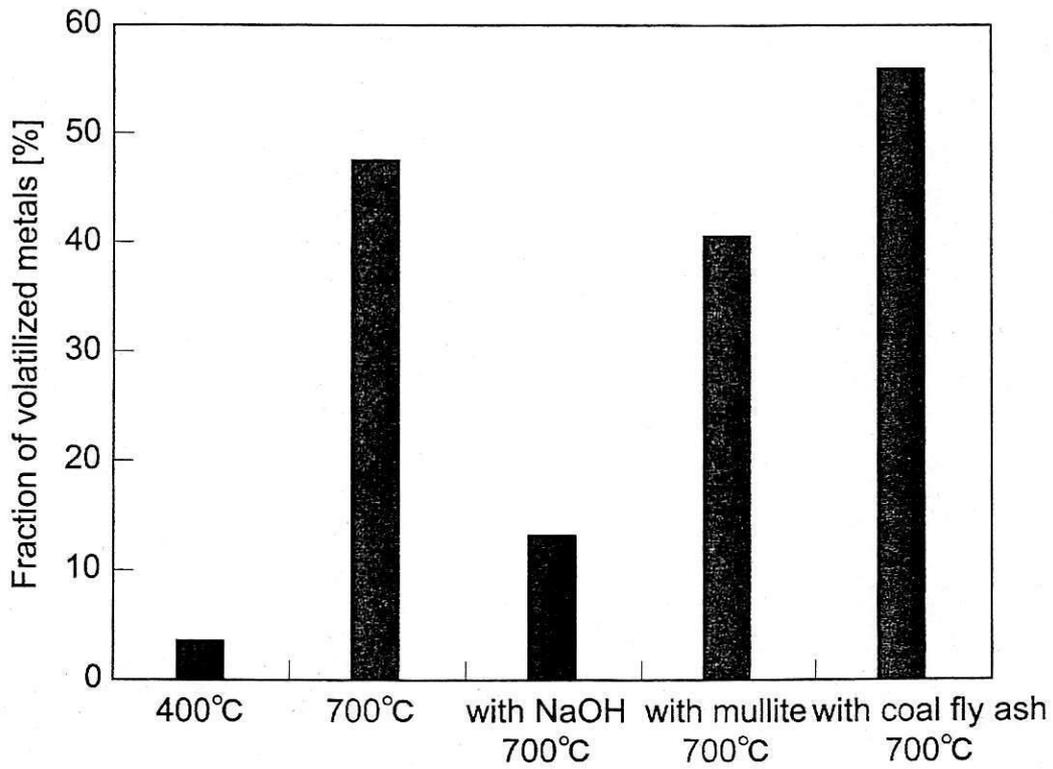


Fig.4-10 Comparison of volatilized fraction of metals in fly ash with various treatments.

第 5 章 結論

本研究では、高温処理における飛灰の固化機構を解明し、薬剤添加により飛灰の固化を防ぎ、飛灰の高温処理の可能性について検討した。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- ・ 高温処理における飛灰の固化には、飛灰中に存在する CaClOH が関与している。
- ・ NaOH 、ムライト、石炭灰などの薬剤を飛灰に添加することで、 CaClOH を分解し、飛灰の固化を防止できる。
- ・ 従来の低温処理と比較して、高温処理は飛灰中のダイオキシン類および有害重金属の削減において極めて効果的である。
- ・ 薬剤として石炭灰を選択すると飛灰の固化防止効果、無害化効果および経済性の面で最も優れている。

以上のことから、飛灰の処理には、飛灰の無害化と安定化の面から高温処理が有効であり、その際に問題となる飛灰の固化も石炭灰を薬剤として添加することが最も効果的であると結論づけられる。

参考文献

- 1) 田中勝, 増田義人, 安田憲二, 高橋孝一, 手島肇, 河上勇, 宮田秀明, 浅田正三, 小田烈弘: “ごみ処理に係るダイオキシン類の発生防止等技術～人体影響から新ガイドラインへの対応まで～”, 株式会社エヌ・ティー・エス (1977) pp.155-157.
- 2) 新井紀男: “燃烧生成物の発生と抑制技術”, 株式会社テクノシステム (1997), pp.207-214.
- 3) 平岡正勝, 岡島重伸: “廃棄物処理におけるダイオキシン類対策の手引き”, 環境新聞社 (1998), pp.13-18.
- 4) H. Vogg, L. Stiglitz: “Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators”, *Chemosphere*, 15 (1986), pp.1373-1378.
- 5) 金子栄廣, 鈴木義男, 板谷真積, 島岡隆行, 福永勲, 吉田義晴, 塚本一夫, 中原啓介, 泉川千秋, 村川忠夫: “飛灰対策 有害物質除去・無害化・再資源化技術”, 株式会社エヌ・ティー・エス (1996), pp.3-4, 63-70.
- 6) 永田勝也: 廃棄物学会誌, Vol.1 (1992), pp.20-37.
- 7) 佐藤健二: “飛灰加熱脱塩素化处理装置”, 産業機械, 588 (1999), pp.39-42.
- 8) 佐々木加津也, 清水徹, 外園博之, 野村和夫, 岡田利幸, 廣常晃生, 森脇栄輔, 小林雄二: “新型飛灰ダイオキシン熱分解装置の開発”, 日立造船技報, 62, 2 (2001), pp.21-25.
- 9) 塩満徹, 平山敦, 岩崎敏彦, 明石哲夫: “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散脱離分離”, NKK技報, 176 (2002), pp.6-10.
- 10) E. R. Altwicker et al.: “Organohalogen Compounds”, 54, 381 (1994).
- 11) 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂: “鉍物学”, 岩波書店 (1975), pp.513.
- 12) 勝世敬一, 堀川弘善, 古賀卓哉, 鈴木敏之, 福島康典: 石炭灰

複合板の材料設計－力学的強度と石炭灰特性の関係－；北海道立工業試験場報告，No.296，pp.7-14.

Appendix

A-1 X線回折装置 (X-Ray Diffractometer ; XRD)

X線を結晶に照射すると、Braggの条件^{※1)}が満たされれば、そのX線はその結晶構造によって決まる特定の方向に回折する。X線回折は結晶と測定の対象とすることが多いが、結晶以外の物質でも原子配置にある程度の規則性があれば、気体・液体・非晶質固体などを測定の対象とすることも可能である。X線回折装置では、結晶を測定の対象とする場合、回折が起こる角度と回折強度はその結晶に特有なものであるから、回折角度と回折強度を測定することによって、物質中の結晶がどのような構造であるか、すなわち定性分析を行うことができる。さらに試料中の結晶の含有量と回折強度が比例することを利用した定量分析が可能である。

X線回折の主な特徴は、組成分析（状態分析）ができることにある。結晶構造や同じ組成の化合物の多形、例えば、石英、トリジマイト、クリストバライト、シリカガラス（化学式は全て SiO_2 ）を判別できる。ただし、成分が微量である場合や、試料に配向がある場合などは、正確な定性および定量をすることが難しい。

Fig.A-1 に本研究で使用した X線回折装置の構成を示す。装置は大きく分けて、X線発生装置（XG）、ゴニオメーター、計数記録装置、制御演算装置で構成されている。試料に照射されるX線は、X線管球に負の高電圧を供給することで発生する。試料により回折したX線の回折角度はゴニオメーターで測定され、その強度は計数管により検出、電気的な信号に変換され記録される。

※1) Braggの条件

結晶中では、原子または原子の集団が周期的に配列し、数 Å 間隔で空間格子をつくっている。この間隔と同程度の波長を持つX線が入射すると、結晶格子が回折格子の役目をして、X線は特定の方向へ回折される。Fig.A-2 に示すように面間隔が d の原子配列面に波長 λ の X線が原子配列面と角度 θ をなして入射する

とき、散乱角が入射角に等しければ、各散乱波の位相はそろっており、波は干渉し互いに強め合う。ある面とこれに隣り合う面によるそれぞれの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が、波長の整数倍に等しければ、すなわち $2d\sin\theta = n\lambda$ (5-1)

λ : X線の波長 d : 格子面間隔

θ : Bragg角 n : 1, 2, 3...

であれば、これらの散乱波は位相がそろって強め合い、回折が起こる。Eq.(5-1)の条件は Bragg の条件と呼ばれる。

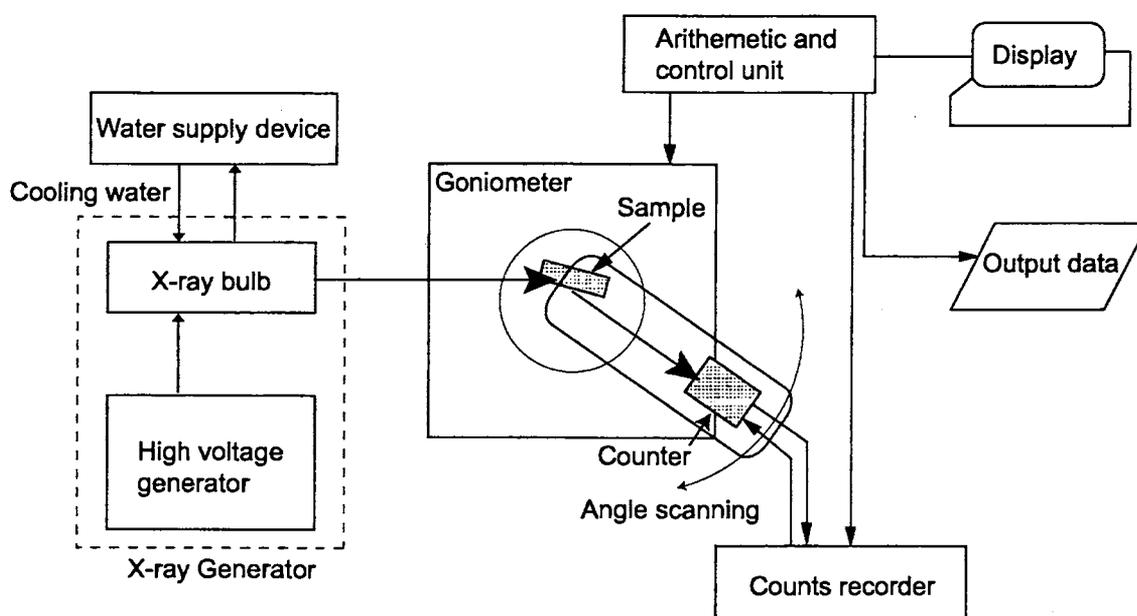


Fig.A-1 Schematic diagram of X-ray diffractometer.

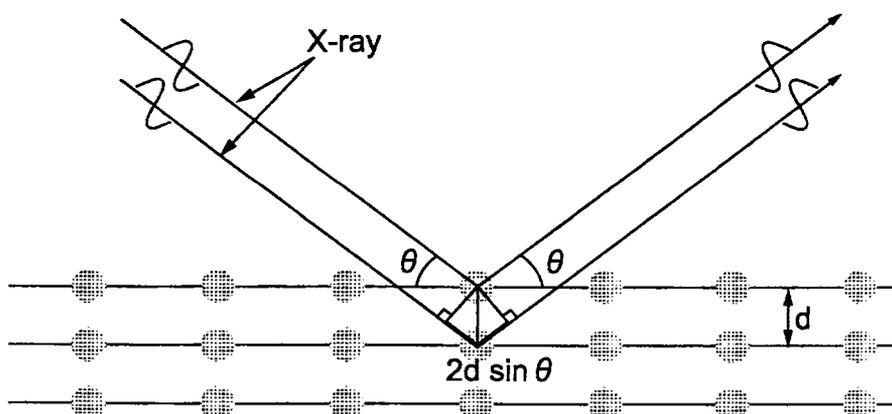


Fig.A-2 Bragg's condition.

A-2 示差熱重量同時測定装置

(ThermoGravimetry/Differential Thermal Analysis: TG/DTA)

TG/DTA は熱分析のうち、物質の重量変化、示差熱変化を測定するものである。熱分析とは、物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質の温度変化に応じた物性の変化に基づく状態の変化を定める方法のことをいう。TG

(Thermogravimetry) は物質の質量を、DTA (Differential Thermal Analysis) は物質及び基準物質の温度を変化させた時、二つの物質間の温度差を温度の関数として連続的に測定するものである。

Fig.A-3 に TG/DTA の測定原理を示す。TG/DTA の天秤機構には、水平差動方式により重量変化を計測している。サンプル側天秤ビーム及び、リファレンス側天秤ビームは、それぞれ別の支点機構に独立に支持され、それぞれのビーム先端で重量変化が生じると、駆動コイルを介してビーム後部に動きが伝えられ、そこに取り付けられたスリットの位置が変化する。スリットの位置は、光学センサーで検出され、検出信号はバランス回路に送られる。バランス回路は駆動コイルにフィードバック電流を流し、スリットが定位置にとどまるようにコントロールされ、このとき、サンプル側とリファレンス側の駆動コイルに流れる電流の差が検出され、重量信号に変換される。DTA の測定は、熱伝対（白金-白金ロジウム 13%）が天秤ビームのセラミック管内に内蔵されており、サンプル側とリファレンス側のサンプルホルダー間の温度差が検出される。この信号は増幅され、サンプルの熱変化を計測する示差熱信号となる。

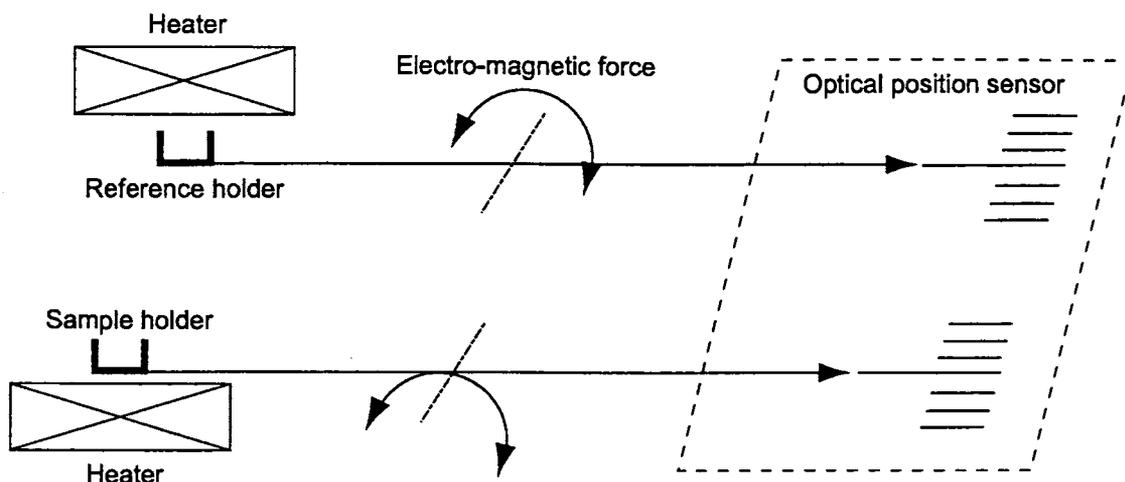


Fig.A-3 Principal of TG/DTA.

A-3 イオンクロマトグラフ (Ion Chromatograph: IC)

IC は、高速液体クロマトグラフィーに属するイオン交換クロマトグラフィーの一種で、従来から主に電気伝導度による無機イオンの高感度検出、分離、定量の用途で主に使用されている。基本構成は、Fig.A-4 に示すように送液部、分離部、検出部、記録部の4つの部分で構成される。分析時は、送液部から一定流量で送られる溶離液によって注入された試料が分離部に運ばれ、そこで各成分が分離されて順番に溶出し、検出部でその量を測定し、記録部でクロマトグラム（波形図）として記録される。本実験で対象となる塩素イオンの分析は、イオン価数とイオン半径の差を利用したイオン交換分離により行った。この分離方法は、無機陰イオン、陽イオン、金属イオンの分析に適している。

イオン交換分離は、分析イオンと溶離液とのイオン交換部位に対する相対的な親和力に基づいている。したがって、強い親和性を示すイオンは、より強くカラムに保持されるため、溶出が遅くなる。一般に、陰イオン交換での溶出順序は、主にイオン交換樹脂への親和力の強弱、イオンの価数によって決まる。本研究で用いた陰イオン分析用カラム (AS12A) では、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} の分析が可能である。なお本研究での IC の分析条件を Table 5-1 に示す。

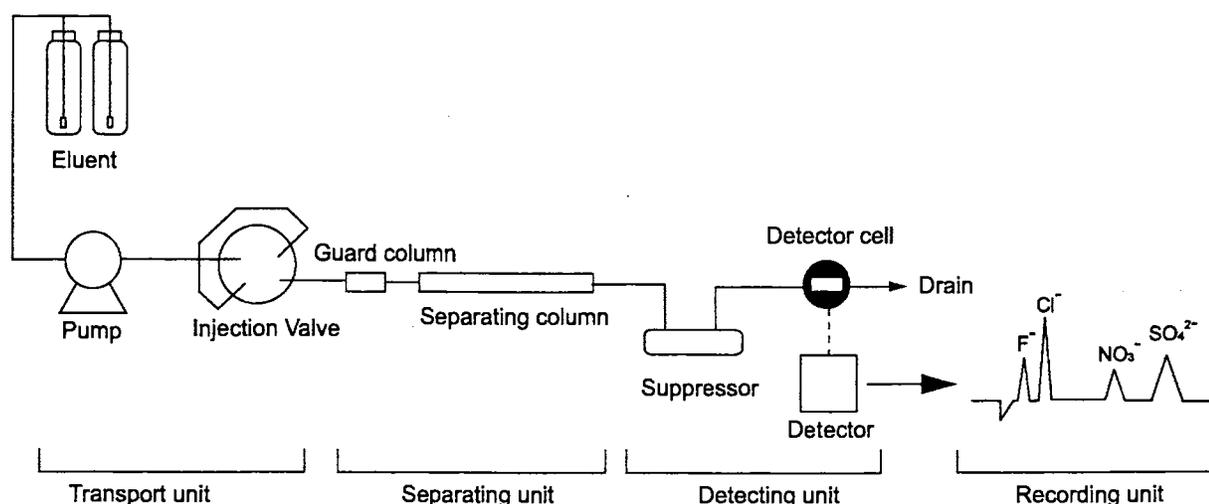


Fig.A-4 Flow diagram of ion chromatograph.

Table A-1 Analytical conditions of IC.

Separation column	Ion Pac AS12A
Guard column	Ion Pac AG12A
Eluent	2.7mmol/LNa ₂ CO ₃ /0.3mmol/LNaHCO ₃
Flow rate	1.5mL/min
Suppressor	ASRS
Detection type	Conductivity detection
Injection volume	25 μl
Background	14 ~ 16 μS

A-4 誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy; ICP-AES)

発光分析とは、試料に電氣的、熱的エネルギーを与えることにより発光させ、放射された光を分光器により元素特有のスペクトル線に分け、そのスペクトル線の有無と強度を測定することにより試料に含まれる元素の定性、定量分析を行うものである。ここで、プラズマとは電離気体 (Ionized gas) のことであり、真空放電管の中央発光部分の電離したガス、アーク放電の電極間の気体などがその例である。本研究で使用した装置では、誘導結合型高周波プラズマ (Inductively Coupled Plasma; ICP) により原子を励起発光させてい

る。

Fig.A-5 に本研究で使用した ICP-AES の構成図を示す。装置は、高周波電源部、プラズマ発生部、分光器、データ処理部から構成されている。高周波電源部からは 27.12MHz の高周波電流が供給される。高周波電流はプラズマ発生部内のコイルに伝えられ、プラズマとの間で誘導電流によってアルゴンガスを熱し、電離させることでプラズマを持続させる。分光器は、高分解能と広い波長範囲を得るため、2枚の回折格子を搭載しており、163~458nmの間では、1/3600の平面回折格子を使用し、それ以上に分析線が存在するアルカリ金属元素 (Na, Li, K) 等の測定は、格子定数が 1/1800の平面回折格子を使用している。得られた波長は、データ処理部に取り込まれ、スペクトルが表示される。

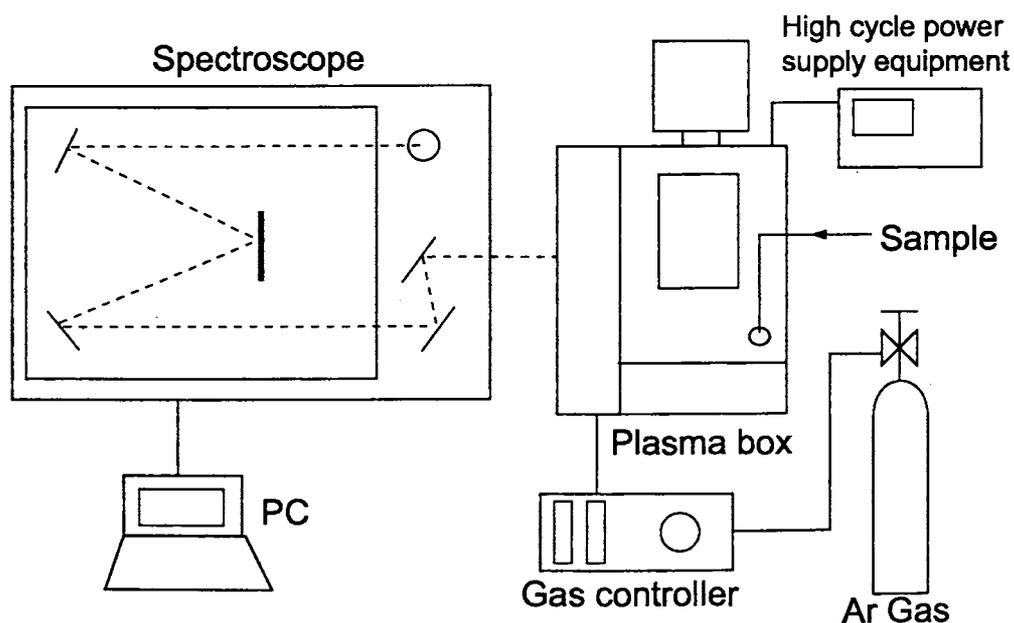


Fig.A-5 Schematic diagram of ICP-AES.