廃棄物熱処理プロセス排ガス中での重金属類の挙動解析とその成分分離法の検討

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2019-09-05
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 畑, 光彦, Hata, Mitsuhiko
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00054930

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

KAKEN
2004
19

様式Ｃ－１８

研究成果報告書

廃棄物熱処理プロセス排ガス中での重金属類の挙動解析とその成分分離法の検討

課題番号 14380267

平成14年度～平成16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１７年４月

研究代表者　　畑　光彦
（金沢大学大学院自然科学研究科助手）

はしがき

本報告書は，本研究は平成１４年度～平成１６年度の間に、平成１４年度科学研究費（基盤研究（B）（２））で実施した「廃棄物熱処理プロセス排ガス中での重金属類の挙動解析とその成分分離法の検討」の成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者：　畑　光彦　（金沢大学大学院自然科学研究科助手）
研究分担者：　古内正美　（金沢大学大学院自然科学研究科助教授）
（研究協力者：　金岡千嘉男（石川工業高等専門学校校長））
（研究協力者：　坂野健夫　（金沢大学２１世紀ＣＯＥ研究員））
（研究協力者：　増井　芽　（(株) アクトリー開発室室長代理））

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１５年度	１１，７００	0	１１，７００
平成１６年度	２，２００	0	２，２００
平成１７年度	１，４００	0	１，４００
総　計	１５，３００	0	１５，３００

研究発表（一部）

（１）　学会誌等（発表者名，テーマ名，学会誌名，巻号，年月日）

M. Furuuchi, M. Hata, C. Kanaoka, R. Takahashi, J. Yagi, R. Takehama and Y. Kawaminami, Characterization and Modeling Filtration in a Granular Coke Bed, Characterization & Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, 2004

M. Furuuchi, K. Gotoh, C. Kanaoka, The influence of humidity on dry separation of granular particles based on geometrical characteristics, Powder Technology, 2005, 掲載予定

S. Rodríguez, C. Almquist, T. G. Lee, M. Furuuchi, E. Hedrick, P. Biswas, A Mechanistic Model for Mercury Capture with In-Situ Generated Titania Particles: Role of Water Vapor, J. Air and Waste Management Association 54, 2004

Y. Ninomiya, L. Zhang, T. Sakano, C. Kanaoka and M. Masui, Transformation of Mineral and Emission of Particulate Matters during Co-combustion of Coal with Sewage Sludge, Fuel, 83, 6, 2004

L. Zhang, M. Ito, A. Sato, Y. Ninomiya, T. Sakano, C. Kanaoka and M. Masui Combustibility of Dried Sewage Sludge and its Mineral Transformation at Different Oxygen Content in Drop Tube Furnace, Fuel Processing Technology, 85, 8-10, 2004

（２）　口頭発表（発表者名，テーマ名，学会誌名，年月日）

M. Furuuchi, C.Kanaoka, Y. Shimizu, Separation Characteristics of a Supersonic Virtual Impactor, Proc. Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering 2004 (APCChE2004), 2004

（３）出版物（著者名，書名，出版者名，年月日）

古内正美他２１名，まちづくりのための気候学入門，建築学会，2005

研究成果報告書　　課題番号 14380267

廃棄物熱処理プロセス排ガス中での重金属類の挙動解析とその成分分離法の検討

目次

緒論　1

第一章 本研究の背景および目的
- 1.1 熱処理排ガス中の重金属類の挙動に影響を及ぼす因子　2
- 1.2 ガス中重金属類の捕集　8
- 1.3 本研究の目的　10

第二章 熱処理排ガス中重金属類の挙動解析と効率的な成分分離法の概念
- 2.1 排ガス中重金属類の挙動　11
- 2.2 排ガス中重金属類の挙動の解析方法　12
- 2.3 多段蒸留の発想に基づく成分分離の概念　15

第三章 廃棄物熱処理システム内排ガス中重金属類の挙動解析
- 3.1 管壁付着物解析による排ガス中重金属類の挙動の検討　16

第四章 直円管型シミュレータによる排ガス中重金属類の挙動解析
- 4.1 パイロットプラント運転時の排ガス中重金属類の存在状態　28

第五章 熱処理排ガス中重金属類の効率的な成分分離法の検討
- 5.1 熱処理排ガス中重金属類の成分分離の基礎的検討　39
- 5.2 多段フィルタ分離装置を用いた重金属類の成分分離　49

結論　65

参考文献　66

緒論

人間活動に伴い発生する各種廃棄物はその量、種類ともに年々増加しており、その発生抑制、リサイクル、再資源化などの重要性が増している。しかし、その一方で、焼却あるいはガス化･溶融処理などの熱処理による減量化が大きな役割を負っているのが現状である。このような熱処理では、常温では化学的に安定な重金属類化合物等の反応性が高くなり、その結果として気体に変化する可能性がある。これらの物質は、熱処理後、当然、排ガス中に移行する。このような環境中には、未燃炭素や塩素などが存在するので、熱処理方法、冷却方法などに対策を講じないと、ダイオキシン再合成を引き起こすことはよく知られている。しかし、熱処理から煙突にいたる排ガス経路中でのこれら物質の化学的･物理的状態変化は検証されておらず、重金属類の挙動に基づく装置の設計、運転が行われていない。このため、本申請研究では、重金属の挙動に基づいて新しい方式の廃棄物処理システム開発を目指している。

廃棄物の熱処理法は、今後ガス化･溶融処理が多くなると想定されるが、この処理は、焼却処理に比べより高温のプロセスであり、未燃炭素の排出量は減じるが、重金属類は増加することが容易に想起される。また、処理コストの上昇も想定されるので、排ガスの持つ熱エネルギーの有効利用を図ることがきわめて重要である。

熱処理ガス中に存在する重金属類や有害ガスは、温度の変化とともに、物理的、化学的に変化し、その存在状態が変化する。すなわち、ある温度域では金属類は固体金属化合物となっていたり、蒸気で存在したりしており、その存在状態は温度、金属により異なる。したがって、ガス中での金属、有害ガス組成、温度、ガス流量等がわかれば、温度変化による状態変化の推定ができるので、これらを適切な温度域で除去や制御を行う事により、従来にない廃棄物処理システム開発が可能であると考えられる。

本研究では、産業廃棄物のガス化･溶融処理後に任意の温度での運転が可能なセラミックフィルタを使用する高温集塵装置、熱交換器、バグフィルタが配置された廃棄物処理プロセスを想定し、その煙道中での重帰属類、SO_2、HCl などの有害ガス存在状態の変化をシミュレーションすることにより、有効と考えられる重金属成分分離法について以下の観点に基づき検討した。

1．廃棄物熱処理システム内排ガス中重金属類の挙動解析（第三章）
2．直円管型シミュレータによる排ガス中重金属類の挙動解析（第四章）
3．熱処理排ガス中重金属類の効率的な成分分離法の検討（第五章）

第一章　研究の背景と目的

廃棄物には人体や環境に有害とされる As, Pb, Cd, Hg 等の重金属類が含まれている。廃棄物の種類によって重金属類の含有量や種類は異なるが、いずれにせよ適切に処理される必要がある。また、重金属類は分解し無害化できるダイオキシン類とは異なり、元素単独で有害であるため、廃棄処理するよりは、資源として再利用することが望ましいとされている。

廃棄物中重金属類の再資源化は、混ざった状態から必要な金属だけ選択的に分離回収することから始まる。そこで、廃棄物の減容化、無害化、エネルギー回収などの面から有効もとされる、廃棄物の熱処理について着目した。熱処理により、廃棄物中の重金属類はフライアッシュや残渣等へ濃縮されるため、再資源としの利用性も高まる。しかし、熱処理にともない、重金属類がどのような挙動を示すかは十分把握されていない面もあり、挙動に影響を及ぼす因子等について多くの研究がなされているのが現状である。

本章では、熱処理排ガス中の重金属類の挙動や、挙動に影響を及ぼす因子、重金属類の捕集に関する既往の研究について紹介するとともに本研究の目的を述べる。

1.1 熱処理排ガス中の重金属類の挙動に影響を及ぼす因子

1.1.1 廃棄物熱処理による重金属類の挙動

Fig. 1-2 は典型的な廃棄物熱処理施設をあらわしており、重金属類が系外へと排出される可能性のある箇所を示している。Robert ら [1]は、廃棄物中に存在していた重金属類が熱回収装置や集塵機等に「分配」されることを重金属類の“partitioning”と呼んでいる。次に、Table 1-1 では全国 52 箇所のごみ施設焼却残渣の構成元素含有量のアンケート調査結果 [2]を示す。焼却灰と飛灰の元素の含有濃度は施設ごとに異なり、同じ施設であっても変動するが、おおよその傾向(Pb や Zn 等の低沸点金属の飛灰への濃縮等)を見ることができる。排ガス中の重金属類の性状は、熱処理対象である廃棄物の組成や Fig.1-1 であらわされる因子が排ガス中の重金属類の挙動に主要な影響を及ぼすものであると考えられている [2]。

■溶融雰囲気 …… (酸化／還元)
■溶融温度 …… (加熱方式)
■溶融時間 …… (炉内滞留時間)
■排ガス量 …… (燃焼式／電気式)
■被溶融物 …… (焼却灰／焼却灰＋飛灰／飛灰)
■排ガスの処理方法 …… (消石灰吹き込み)

Fig. 1-1 Melting conditions which affect the characteristics of flyash[2]

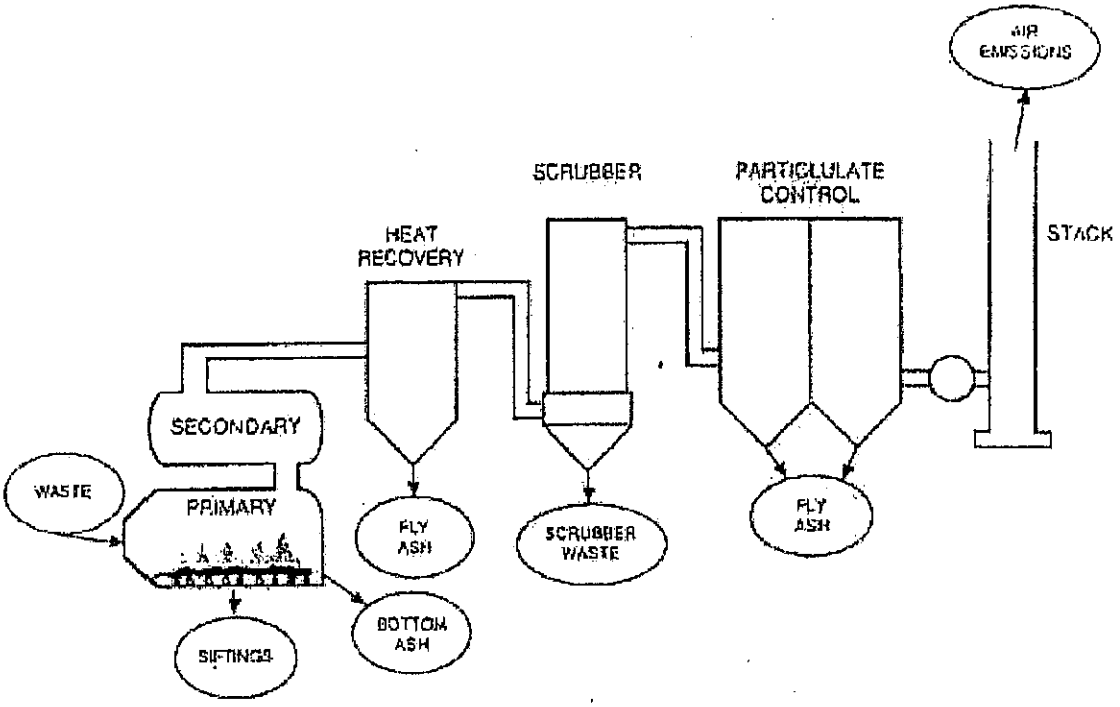

Fig. 1-2 Typical incineration effluents which may contain metals[1)]

Table 1-1 Content of metal element in bottom ash of municipal waste[2)]

焼却灰　：Si>Ca>Al>Fe>K>Na>Ti>Cl>Zn>Cu>Mn>Pb>F>Cr>Ni

飛　灰　：Ca>Si>Cl>Al>K>Na>Mg>Fe>Ti>Zn>Pb>F>Mn>Cu>Cr

焼却+飛灰：Si>Ca>Al>Fe>K>Na>Cl>Ti>Mg>Zn>Pb>Cu>Mn>F>Cr

元素	残渣中の金属濃度		ごみ100t当たり発生焼却残渣の金属含有量				
	焼却灰 [g／t]	飛　灰 [g／t]	焼却灰 13.4t [kg／ごみ100t]	%*	飛　灰 2.6t [kg／ごみ100t]	%*	合　計 16.0t [kg／ごみ100t]
Si	174,000	107,000	2,330	89	278	11	2,610
Ca	140,000	115,000	1,880	86	299	14	2,180
Al	75,000	74,000	1,005	84	192	16	1,200
Fe	50,700	13,500	679	95	35.1	5	714
K	20,400	68,900	273	60	179	40	452
Na	20,400	53,500	273	66	139	34	412
Cl	5,100	77,800	68	25	202	75	270
Ti	8,700	12,100	117	79	31.5	21	148
Mg	—	23,000	—	—	59.8	—	(59.8)
Zn	1,130	12,700	15.1	31	33.0	69	48.1
Pb	500	2,790	6.7	48	7.3	52	14.0
Cu	909	477	12.2	91	1.2	9	13.4
Mn	597	610	8.0	83	1.6	17	9.6
F	140	870	1.9	45	2.3	55	4.2
Cr	128	190	1.7	77	0.49	23	2.2
Cd	3.8	140	0.051	12	0.36	88	0.41
Ni	26.9	—	0.36	—	—	—	(0.36)
As	4.6	18	0.062	57	0.047	43	0.11
Hg	0.03	2.91	0.0004	5	0.008	95	0.008

*各元素の焼却灰と飛灰への分配率

1.1.2 重金属類の挙動に及ぼす塩素の影響

金属元素の揮発性に大きな影響を及ぼすのが蒸気圧である。また、金属結晶、塩化物、酸化物などの化学形態によってその蒸気圧は大きく異なる[3]。Fig. 1-3 では Zn, Pb, Cd の金属、酸化物、塩化物での蒸気圧を示す。この結果より、塩化物が比較的高い蒸気圧を持つことがわかる。塩素が共存して塩化物になると、大半の元素は金属単独の場合に比べて揮発しやすくなるため、金属を排ガス側移行させる手法を塩化揮発法と呼び、すでに実用化もされている[4]。重金属類の挙動を予測する熱力学平衡計算(詳細については後述)を利用し、Iddi ら[3]は、塩素や硫黄が排ガス中の金属元素に及ぼす影響について検討している。それによると、塩素濃度が高ければ高いほど、微量金属はガス側へ移行しやすいが、アルカリ金属の存在によりその効果は弱められることも明らかにされている。また、実験により排ガス中の硫黄の存在は金属元素の凝縮を促進することも知られている。Chris ら[5]は、Cl_2 と $CaCl_2$ を添加した場合を検討しており、基本的に Cl_2 の方が金属の揮発性を高めるが、Pb, Cd, Zn, Cu に関しては $CaCl_2$ を用いたほうが揮発性を高めることがわかった。G. Trouve ら[6]もカーシュレッダーダストを用いた燃焼実験において、塩素が重金属類の揮発に最も影響を及ぼす因子であるとまとめている。

塩素や硫黄以外にも、Masaki ら[7]は下水汚泥を用いた溶融実験により、汚泥中の塩基度（CaO/SiO_2）の上昇に伴い、リンの揮発が抑えられることに伴い Cd, Pb, Zn, Cu 等の金属類の揮発が促進されることを実験的に調べている。

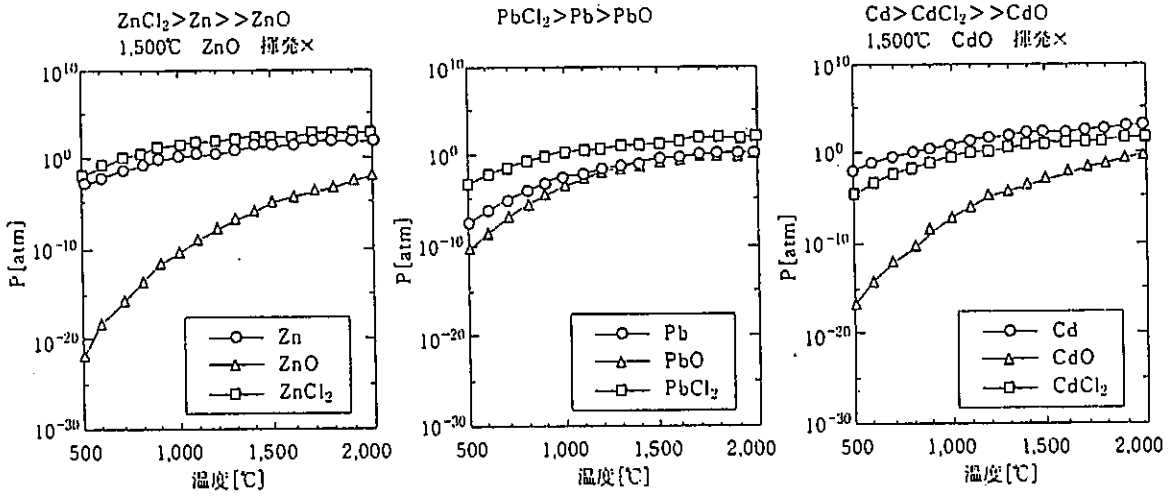

Fig. 1-3 Vapor pressure of metal, oxide, and chlorine of Zn, Pb, and Cd[3]

1.1.3 酸化・還元雰囲気における重金属類の挙動への影響

熱処理雰囲気が重金属類の揮発量に影響を及ぼすといわれている。Ryo ら[8]は RDF (Refused derived fuel)と SD (car shredder dust)の二種類の焼却灰に関して、酸化・還元雰囲気下での溶融実験を行った。その結果、SD 焼却灰に関しては雰囲気による影響はあまり見られなかったが、RDF 焼却灰に関して、還元雰囲気下において重金属類の揮発量が増加することが確認された(Fig. 1-4, Fig. 1-5 参照)。その後、廃棄物中のリンが重金属類と結びつくことにより、重金属類が揮発しないという現象が起因していることについても調べた。長田ら[11]も、熱力学平衡計算により、還元雰囲気下における Pb の揮発量の増加を確認している。また、Yi-chin ら[9]は CO/CO_2 比を用いて酸化・還元雰囲気を定義した上で、下水汚泥の溶融により、還元雰囲気での溶融残渣中重金属類の存在割合が低くなるという結果を導いている。

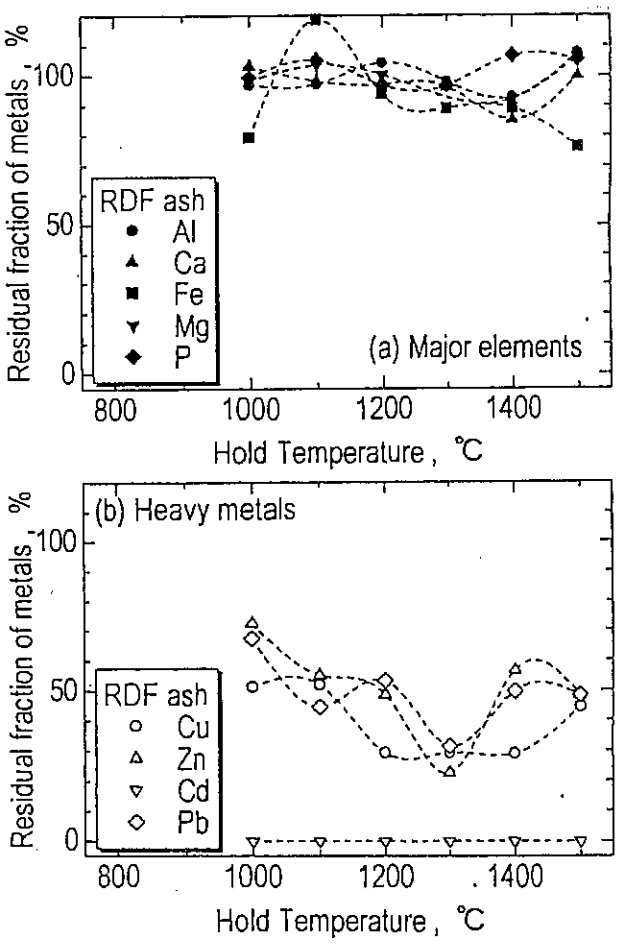

Fig. 1-4 Residual fraction of (a) major elements and (b) heavy metals in RDF ash under oxidizing conditions[8]

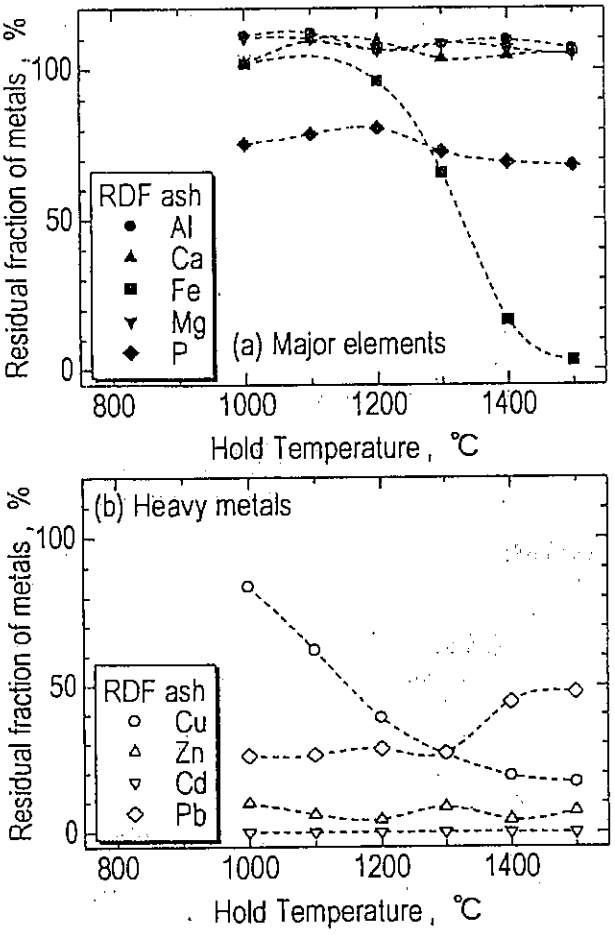

Fig. 1-5 Residual fraction of (a) major elements and (b) heavy metals in RDF ash under reducing conditions[8]

1.1.4 排ガス中重金属類の挙動メカニズム

排ガス中重金属類の挙動メカニズムはFig.1-6で表せる[10]。熱処理前の廃棄物は様々な形態（液体・固体）をとっており、熱処理操作中は炉内雰囲気（温度、滞留時間、雰囲気）の影響を受けながら、廃棄物は揮発成分と灰分に分かれることになる。この時、様々な化学反応がおこっているものと予測される。また、炉内気流によって粒子が飛散する巻き込み現象によって発生する固体成分と排ガスへ移行した揮発成分は、化学反応によって生じた反応性のガス（HCl, SOx, O_2）、煙道中の雰囲気（温度およびその勾配、滞留時間等）の影響を受けながら煙道を流れる。揮発成分は最終的に、無核凝縮や核を伴う有核凝縮によって気相から固相へ移行する。また、凝集などによって粒子の成長も起こる。

挙動に影響を及ぼす因子は多いため、細かいメカニズムの定量的な評価のために、排ガス中重金属類の挙動は熱力学平衡計算を用いた予測、反応速度論を導入した計算、エアロゾル力学等の知識が導入されている。長田ら[11]は熱力学モデルに基づくシミュレーションにより、低沸点重金属類の挙動を解析し、その妥当性をコークスベッド式焼却残渣溶融炉の実証試験結果と比較し、検討を行っている。その結果、酸素分圧などの溶融処理条件が低沸点重金属類の挙動に影響が大きいことを明らかにし、熱力学シミュレーションを用いてPbの挙動に着目しながら詳細な検討を行っている。O. E. Kashirenov[3]は巨視的な金属蒸気の化学反応は“macro kinetics”、つまり「工業反応速度論」によって解明できると述べ、反応の初期段階での動力学的挙動、拡散および気相-気相と気相-表面間での熱輸送を考慮に入れた計算により、反応域の機構や凝集粒子の粒径分布はおおよそ“kinetics of product vapor formation”により決定されると結論付けた。

このように平衡計算では反応に必要な時間は無限大とされるため、反応速度論を考慮した検討、核生成や凝縮等物理的な現象に必要とされる速度の検討が必要とされている。反応速度論においては、反応装置の設計や制御においても重要なことであり、各反応機構において反応モデルを組み立て、これを実験的に確認することが望ましいとされている。Arthur Fontijnら[17]はCrのHCl, N_2O, Cl_2, O_2との反応において、高温高速反応装置HTFFR(High- Temperature Fast- Flow Reactor)と金属高温場光学技術Metals-HTP (Metals High- Temperature Photochemistry)を用いて、高温場でのCrに対する反応速度定数データの構築に寄与している。また、Arthur Fontijnら[18]はAlについても同様の検討を行っている。

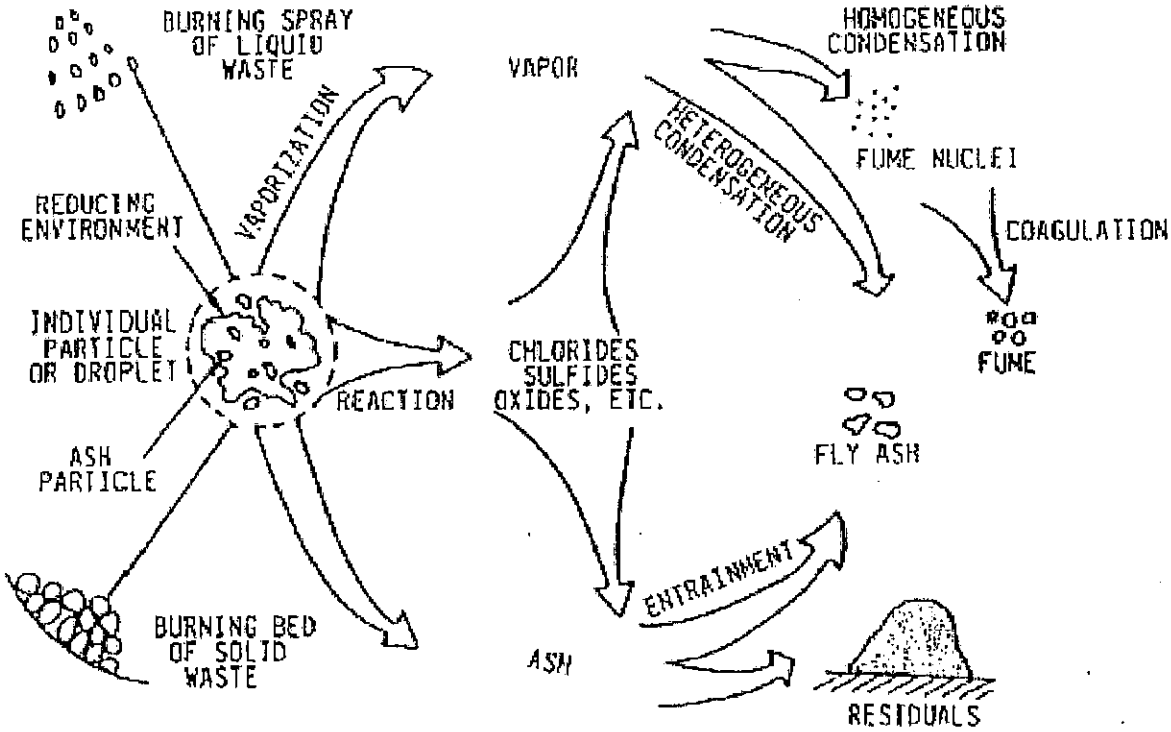

Fig.1-6 The behavior of metals in combustion devices[10)]

1.2 排ガス中重金属類の捕集

重金属類を多く含有した廃棄物を熱処理することにより、低沸点重金属類は排ガス側へ移行する[11]。そのため、排ガス中重金属類がダイオキシン発生の触媒となる可能性や重金属自身の有毒性により、大気への放出を防ぐ必要性があるため、吸着剤等を用いた重金属類の捕集性に関する研究が多くなされている。Fig. 1-7 に揮発した金属が吸着剤に捕捉されるメカニズムを示す。エアロゾルの生成と成長には様々な因子が複雑に絡み合っていることがわかる。化学反応、凝縮(有核凝縮と無核凝縮)、凝集などが代表的な因子といわれている[12]。吸着剤を用いた捕集には化学反応および吸着剤への凝縮効果が期待されており、金属粒子の粒径がサブミクロンオーダーである[13]ことから集塵装置等への導入も考えた場合に、吸着剤を用いた粒径分布のコントロールは有効であると考えられる。吸着剤として注目されているのはアルミノ珪酸塩、ボーキサイト、高陵石や消石灰等である。Mark ら[14]は Pb と Cd に関して、高陵石とボーキサイトを吸着剤として利用した場合の効果について調べた。その結果、両吸着剤ともに Pb への効果は高かったが、Cd に関しては高陵石の効果は低くいことがわかった。

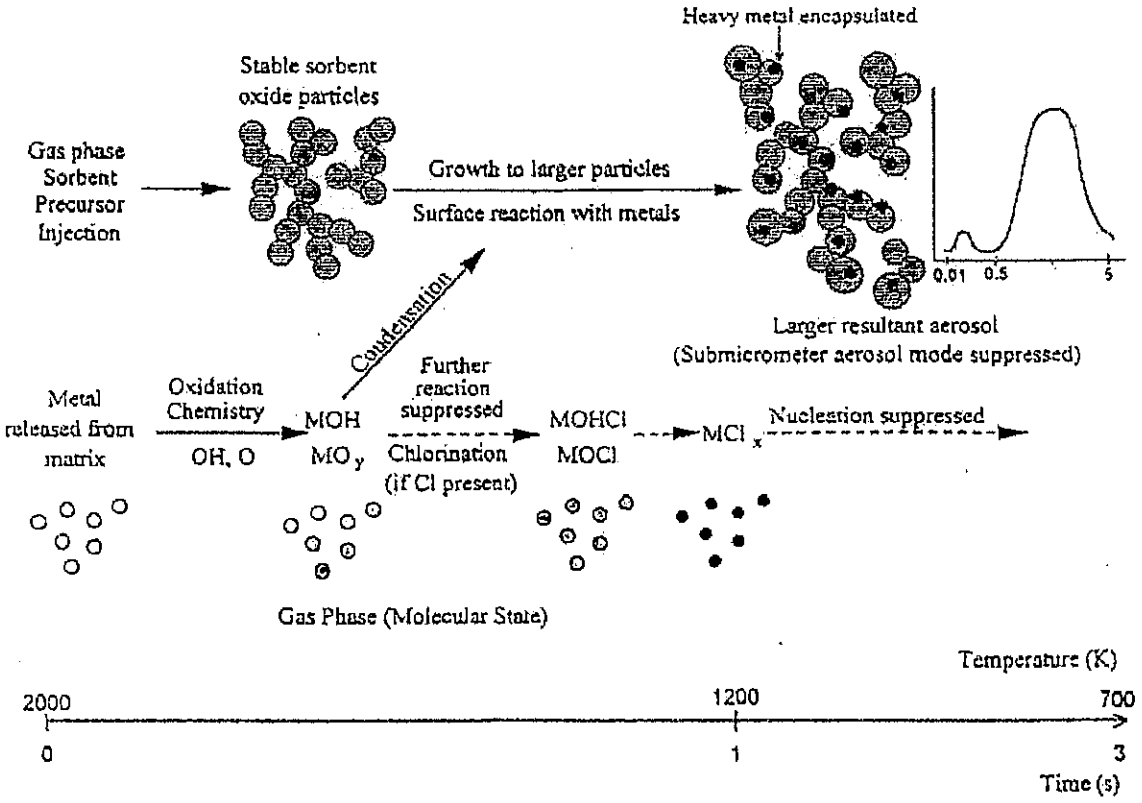

Fig. 1-7 Mechanistic description of sorbent-metal interactions in the combustor[12]

またMarkら[14]は、吸着されたPbおよびCd成分の水溶性、非水溶性の割合を調べた上で、水溶性成分の吸着は（金属の）塩化物が吸着剤の空隙に物理的凝縮（Kelvin効果）によって捕捉されたものであると述べている(Fig. 1-8参照)。

Williamら[15]は高陵石、ボーキサイトだけでなく消石灰にも着目し、Pb、Cd、Niの3種類の金属に対する吸着剤としての効果をClが存在する場合としない場合の雰囲気下での実験を行った。その結果、ボーキサイトはCdに対して非常に高い効果を示すが、Clの存在下では高陵石においても、金属の吸着効果が低下することがわかった。しかしながら、Clの存在により消石灰へのCdの吸着率が多少促進される現象や、Niの揮発率を高め、結果的に吸着効果も高める等の効果も明らかにされている。M. Uberoiら[16]は金属だけでなくアルカリ成分に対しても、高陵石、ボーキサイト等の吸着除去が有効であることわかっている。

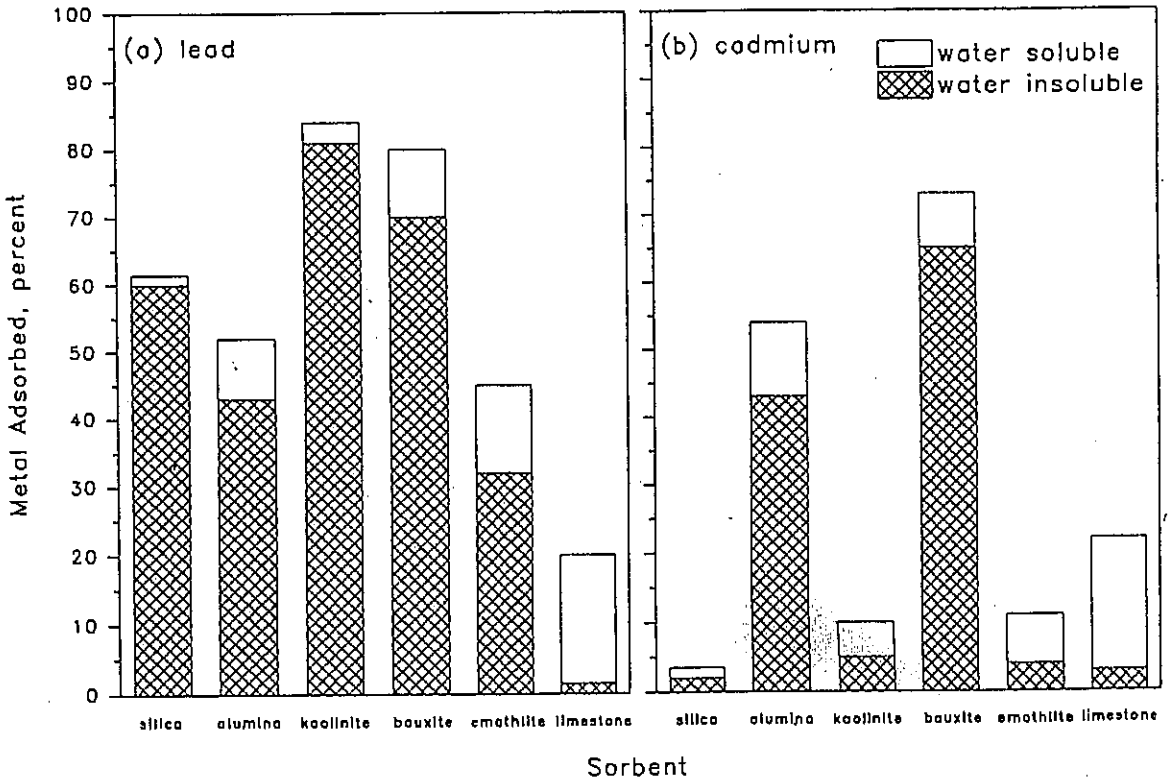

Fig. 1-8 Thermo-gravimetric reactor results: capture of (a) lead and (b) cadmium by sorbents[14]

1.3 本研究の目的

排ガス中重金属類の挙動は成分、温度、濃度、圧力等の様々な条件によって左右されるため複雑な系をなしており、既往の研究においても、排ガス温度や滞留時間の厳密な制御下での状態把握には至っていない。また、反応速度論、核生成や凝縮等の物理的現象を考慮した解析もさらに必要とされている。

また、排ガス側へ移行した重金属類は、除去と資源化を目的に、捕集に関する研究も既にいくつかなされているが、吸着剤を用いた捕集方法が主であり、この方法ではダスト濃度の増加に伴う、集塵機等の圧力損失の増加などが懸念される。

本研究では、吸着剤を使用せずに、排ガス中重金属類の蒸気状成分が固体となる温度が成分によって異なる現象を利用し、フィルタを複数用いた「その場」での成分分離(詳細は後述)の可能性について検討する。そのため、温度や滞留時間の制御下での基礎実験によって重金属類の状態変化を把握し、反応速度、核生成や凝縮等の物理的現象を考慮した解析を以下の手順により検討した。

1) 廃棄物熱処理システムでの排ガス中重金属類の挙動および存在状態の検討

① 管壁付着物解析による排ガス中重金属類の存在状態の検討

パイロットプラント解体時の管壁付着物の採取と成分分析による重金属類の存在状態の検討

② パイロットプラント運転時の排ガス中重金属類の存在状態

パイロットプラント運転時の排ガス成分およびダスト濃度測定と直円管を用いた粒子沈着実験と熱力学平衡計算ソフト FACTsage による検討

2) 熱処理排ガス中重金属類の成分分離実験

① 熱処理排ガス中重金属類の成分分離の基礎的検討

個別に温度制御されたフィルタへ、重金属含有排ガスを導入した基礎実験による成分分離の検討

② 多段フィルタ分離装置を用いた重金属類の成分分離

厳密な温度制御が可能な多段フィルタ分離装置を用いた成分分離実験

第二章 熱処理排ガス中重金属類の挙動解析と効率的な成分分離法の概念

前章では、排ガス中重金属類の挙動や存在状態へ及ぼす因子や捕集に関する既往の研究について述べた。本章では、排ガス中重金属類の挙動について整理し、本研究で提案する排ガス中重金属類の挙動解析と成分分離の概念について述べる。

2.1 排ガス中重金属類の挙動

前章で述べたように、排ガス中重金属類の挙動や存在状態は様々な因子からの影響を受ける。ここで、「挙動」は、化学反応、核生成や凝縮等の物理的変化を指しており、「存在状態」は気体、液体、固体のいずれかの状態を指す。Fig.2-1 で表わされる煙道内の排ガス中重金属類は、反応速度論に基づく温度、濃度、滞留時間などの影響を受けながら反応性ガス(HCl, SOx, O_2 等)や金属同士の化学反応によって化合物形態が決定されていると考えられる。また、同時に重金属類の存在状態（気・液・固）は、核生成を伴った凝縮、もしくは核を伴わない無核凝縮等の物理的現象によって決定される。また、化学反応と反応に伴う速度を考慮した速度論、核生成や凝縮による物理的現象のいずれが対象とする系において支配的であるかは、温度（もしくは温度勾配）、滞留時間、それぞれの成分濃度等の条件によって決まると考える。

いずれにしても、挙動に影響を及ぼす因子は多いため、細かいメカニズムの定量的な評価のためには、排ガス中重金属類の挙動は熱力学平衡計算を用いた予測、反応速度論を導入した計算、凝縮等の現象を考慮するためにエアロゾル力学等の知識が必要とされている。

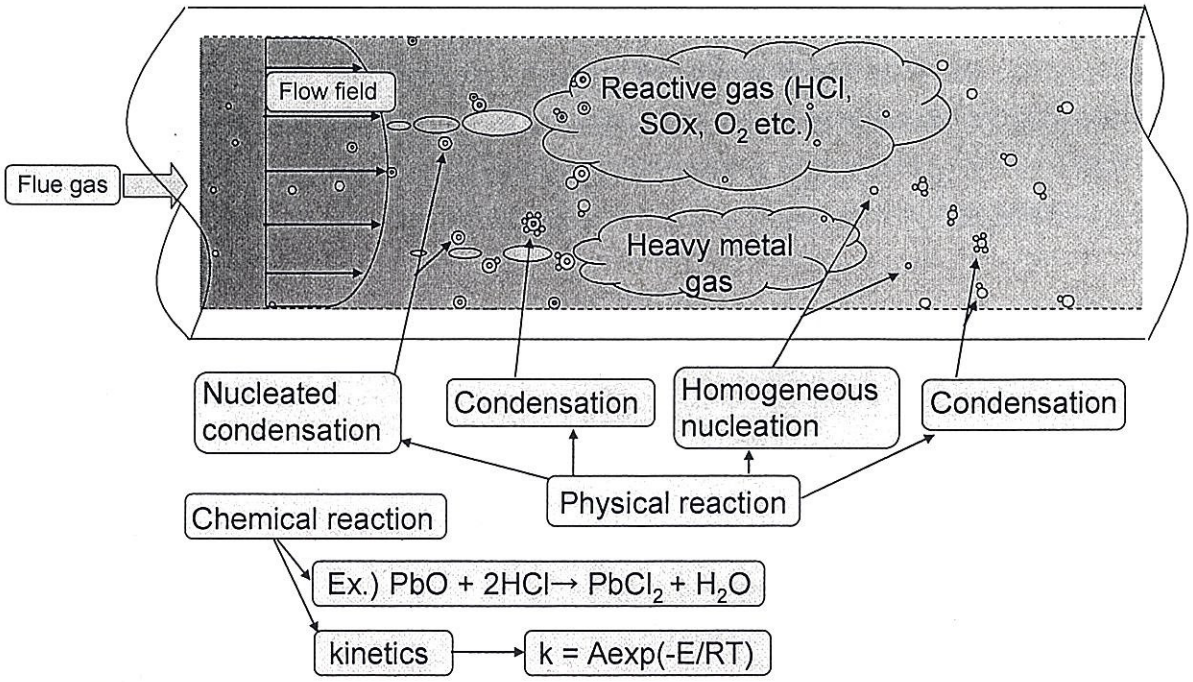

Fig.2-1 Factors governing the behavior and phase of metals in flue gas

2.2 排ガス中重金属類の挙動の解析方法

2.2.1 平衡移動の原理および熱力学平衡計算の導入

平衡状態のときの条件（濃度、温度、圧力等）に変化を与えると、普通の場合、正反応または逆反応がいくらか起こって、初めと違った新しい平衡状態になる。この現象を「平衡の移動」という。条件の変化と平衡移動の方向について、ルシャトリエ（フランス、1850～1936）は、「一般に平衡が成立しているときの条件を変えると、その影響を打ち消す方向に平衡が移動する。」という平衡移動の原理を発表している[1)]。

化学工学では固体の溶解、ガス吸収、抽出等の操作で、この平衡という現象が重要な役割を果たしている。また、異相間の平衡を相平衡といい、化学反応の起こる場合の平衡を化学平衡と呼んでいる[2)]。

廃棄物熱処理において、以上で述べた現象を考えた場合、まず、相平衡の移動現象の一つである蒸発が起こり得る。廃棄物中には様々な物質が含まれており、それぞれに、ある温度に対する蒸気圧は異なる。すなわち、この関係が蒸気圧-温度曲線である[2)]。廃棄物中に存在する物質はそれぞれの蒸気圧特性に従って、蒸発し気相へ移行する。また、同時に化学反応においても、平衡の移動現象が起こる。多くの化学反応は程度の差はあっても、可逆的なものである。この反応速度は濃度と比例関係にあり、反応がすすみ、ある濃度に達すると、正、逆方向の反応の速度が等しくなる[2)]わけだが、廃棄物熱処理においても、化学反応によって物質の化合物状態は変化を起こす。

次に、廃棄物熱処理により固相から気相へ移行した成分に注目する。廃棄物熱処理プラントにおいて、高温の排ガスは徐々に冷却されたのちに集塵機等で処理後、系外へ排出される。しかし、温度の低下に伴い、物質によって気相から固相への移行は異なることが予測される。実際、本研究においても第三章において詳細に述べるが、プラント内部壁に付着した成分の分析を行った結果、温度によって化合物形態の異なる成分が析出していた。本研究では、排ガス中重金属類が固相へ移行する温度が異なるという現象を利用し、フィルタを用いた一種の蒸留操作を行うことにより、排ガス中重金属類の分離の可能性を検討する。

また、実験による検討と同時に熱力学平衡計算ソフト FACTsage を用いた計算も行う。以下に熱力学平衡計算の手法について簡単に説明する。

＜熱力学平衡計算＞

平衡計算による解析はある温度・ある雰囲気で物質がどのような存在状態で安定するか（平衡状態）を平衡計算より推定する方法である。

ある物質がある反応系内において平衡状態である場合、その反応における Gibbs の自由エネルギーが最小になる法則がある。

（1） Gibbs の自由エネルギーについて

ある物質が外部エネルギーδqを受けた場合に、熱エネルギー保存即より

$$\delta q = \delta U + P\delta V \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}1)$$

U：系の内部エネルギー、P：圧力、V：系の容積

δqについて外部エネルギーを得た際の系内の状態数Wとの関係はBoltzmann式より

$$\delta \ln W \geq \frac{\delta q}{kT} \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}2)$$

k：Boltzmannの比例定数

二つの式を整理すると

$$0 \geqq \delta U + P\delta V - Tk\delta \ln W \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}3)$$

Boltzmannの式で状態数WとエントロピーSとの関係は

$$S = k \ln W \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}4)$$

式(2-3)式と式(2-4)を整理して

$$0 \geqq \delta U + P\delta V - T\delta S \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}5)$$

今、定温・定圧変化（$\delta T = \delta P = 0$）において式(2-5)は

$$0 \geqq \delta\ (U + PV - TS) \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}6)$$

系内のエネルギーの総和：エンタルピーHは

$$H = U + PV \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}7)$$

式(2-6)と式(2-7)を整理して

$$0 \geqq \delta\ (H - TS) \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}8)$$

Gibbsは式(2-8)において関数G=H−TSを用いて式(2-9)を表した。

$$0 \geqq \delta G、\ \delta G = \delta H - T\delta S \quad \cdots\cdots \quad (2\text{-}9)$$

GはGibbsの自由エネルギーと定義されている。

$\delta G_{T,P} \leqq 0$は化学的に解釈する場合、温度・圧力が一定であるとき化学反応はGibbs関数が減少する方向に進むといえる。そしてある反応が圧力、温度が一定である方向に行くかどうかを知りたいときは、その反応の Gibbs 関数の変化を調査する。反応が進むにつれて G が減少すれば、反応原系が生成系に変化する傾向がある。G が増大すれば、逆反応が自発的である。つまり G が低いほど反応が安定していることがいえる。これを Gibbs の最小自由エネルギー法といい、反応系内の平衡状態を推定することに多く用いられる。

2.2.2 反応速度論による検討

どのような化学反応においても、その反応に必要な時間があり、反応によってその時間、つまり反応速度は異なる。本研究においても、反応物質の転化する速さや、目的物の収量などに対する反応条件の効果を調べるためには、前節で述べた平衡移動の原理だけではなく、反応速度を検討することが重要となってくる。

化学反応は、反応速度に対する濃度の依存性、可逆性あるいは触媒の存否など、いろいろな方式によって分類される。気体、液体、固体のいずれかの 1 相のうちで起こる反応を、気相、液相、固相反応といい、これらを均一系反応といい、逆に少なくとも 2 相以上の存在が必要な反応を、不均一系反応という[2)]。

次の化学反応を考えた場合、

$$aA + bB \rightarrow rR + sS \qquad \cdots\cdots \quad (2\text{-}10)$$

式(2-10)は反応物質 A と B とが反応して生成物質 R と S を生ずること、これらの物質の変化量の間には量論的係数 a, b, r, s で与えられる一定の比例関係が成り立つことを示している。反応速度は、反応物質、生成物質のうちいずれか一つを選んで反応速度が定義される。成分 i の反応によるモル数 Ni の変化速度 dNi/dt であり、これを示強変数として表わすために、適当な基準量が用いられている。不均一系反応では、いろいろな基準が採用されるが、均一系反応では反応系の体積 V が選ばれ、反応速度は次のように表わされる。

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} \qquad \cdots\cdots \quad (2\text{-}11)$$

また、反応速度は一般に温度と濃度の関数であって、反応にあずかる成分の濃度のベキ乗の積の形で表わされる。

$$-r_A = kC_A{}^{\alpha}C_B{}^{\beta} \qquad \cdots\cdots \quad (2\text{-}12)$$

このように表わした速度式の指数 α, β を、それぞれ成分 A, B の次数といい、指数の和 n=A+B をこの反応の反応次数という。

また、反応速度は温度によって著しく影響される。これは速度定数の温度依存性によるもので、この関係は経験的な次の Arrhenius 式で表わされる。

$$k = Ae^{-E/RT} \qquad \cdots\cdots \quad (2\text{-}13)$$

ここで、E は反応の活性化エネルギーであり、A は頻度因子とよばれ、その単位は速度定数のそれと同じである[2)]。

2.3 多段蒸留の発想に基づく成分分離の概念

廃棄物は多種多様であるため、熱処理をした際に気相側に移行する重金属類成分も様々である。また、雰囲気ガスや温度により、挙動(化学反応等)や存在状態（気相・固相）も様々であるため、実際の煙道内の現象は複雑である。そのため、排ガス中重金属類の成分分離を行う前にその挙動や存在状態を把握する必要性がある。本研究で提案する廃棄物熱処理排ガス中重金属類の成分分離の概念を Fig. 2-3 に示す。一般的に、排ガス中重金属化合物はそれぞれ蒸気圧が異なるため、それに伴って気相から固相へ移行する温度に差が生ずる。このことを利用し、多段蒸留システムの原理を応用すれば、排ガス中重金属類の成分分離が可能であると考える。また、温度ごとに捕集された成分の分析により、排ガス中重金属類の存在状態や挙動を知ることもできる。

Fig. 2-3 では、煙道を通過する重金属含有排ガス温度を、ヒーターで制御し、気相から固相へ移行する成分のみをフィルタで捕集する。フィルタを通過したガスは温度の低下とともに、(気相から固相への)状態変化を起こし、固体成分のみをフィルタにより捕集する。この操作を繰り返すことによって、対象とする成分のみを温度をパラメータとして、選択的に回収することが可能であると考える。

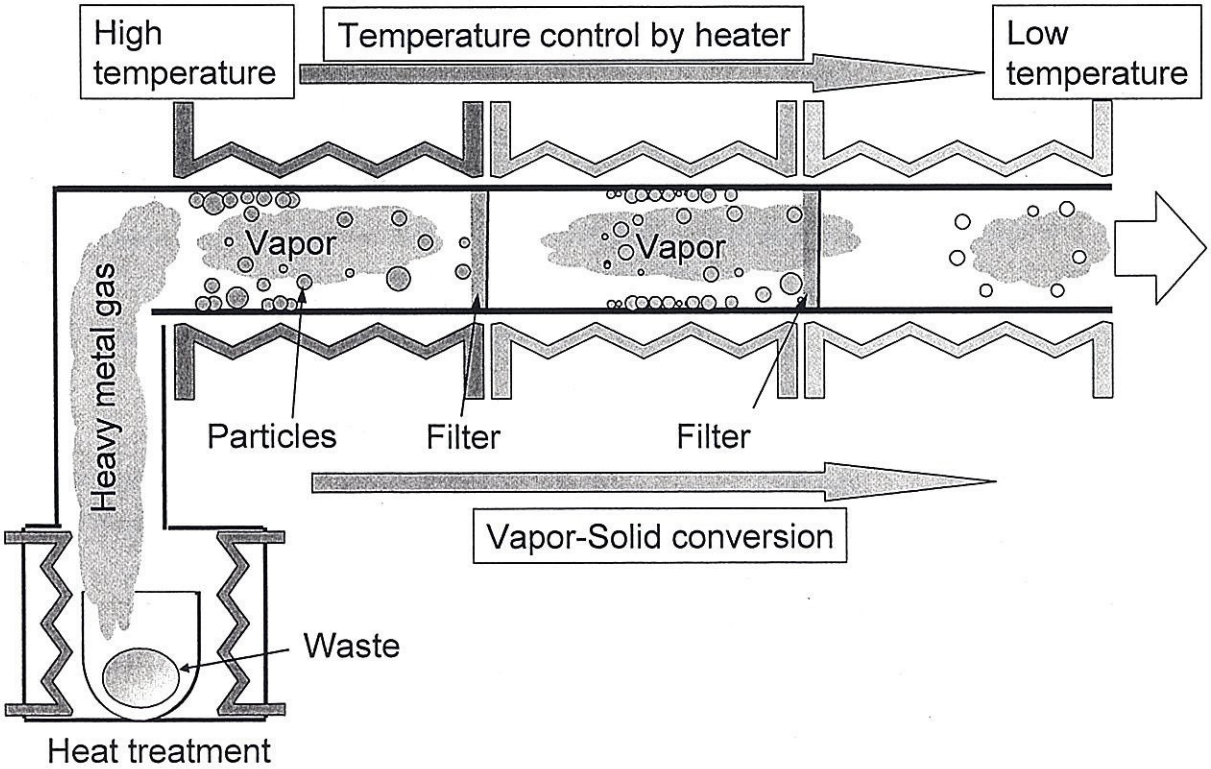

Fig. 2-3 Concept of heavy metal separation in flue gas

第三章 廃棄物熱処理システム内の排ガス中重金属類の挙動および存在状態

シミュレーターの開発のためには，模擬する対象である実際の産業廃棄物熱処理プラント内の排ガス中重金属類の挙動，とりわけ存在状態を知ることが不可欠である。ここでは脱水汚泥を 1400℃の高温下で溶融処理が行えるパイロットプラントを研究対象とし，パイロットプラント内部の管壁に見られた種々の色を呈する付着物を採取し，分析した。この結果から、排ガス中重金属類の温度による化合物形態変化について，興味深い知見が得られたので報告する。

3.1 管壁付着物解析による排ガス中重金属類の挙動の検討

改良のために解体されたパイロットプラントの管壁内部には種々の色を呈する付着物が見られた。管壁付着物はパイロットプラント運転時に排ガス中の気相重金属成分が化学反応、凝縮などにより堆積したものであると考えられる。その為、これらの壁付着物を詳細に分析することは、排ガス中重金属類の挙動を把握する上で重要である。

3.1.1 パイロットプラントおよび脱水汚泥

パイロットプラントは下水処理場に隣接しており、含水率約 80%の脱水汚泥は、プロパンバーナーによる直接溶融方式を採用した 1400℃の炉内へ 70kg/hr で供給される。Fig. 3-1-1 にパイロットプラントにおける脱水汚泥溶融処理工程の概要を示す。炉内より発生した排ガスは、二次燃焼室にて未燃分の燃焼が行われ、水冷壁構造をもつ管へ導入し、排ガス温度は急激に下げられる。次にサイクロン、高温集塵で排ガス中のダストを除去後、熱交換器へ導入された排ガスは、バグフィルタで再度ダスト除去後、系外へ排出される。脱水汚泥の溶融にはプロパン、酸素または空気が一次燃料として利用された。Table 3-1-1 にこれらの時間当たりの消費量と使用箇所を載せる。Table 3-1-2 にプラントで使用された脱水汚泥の組成を年間平均値にて示す。主要成分として Si、Fe、Al、Ca、P 等があり、微量金属成分として Mn、Mg、Zn、Cu、Pb、As がある。

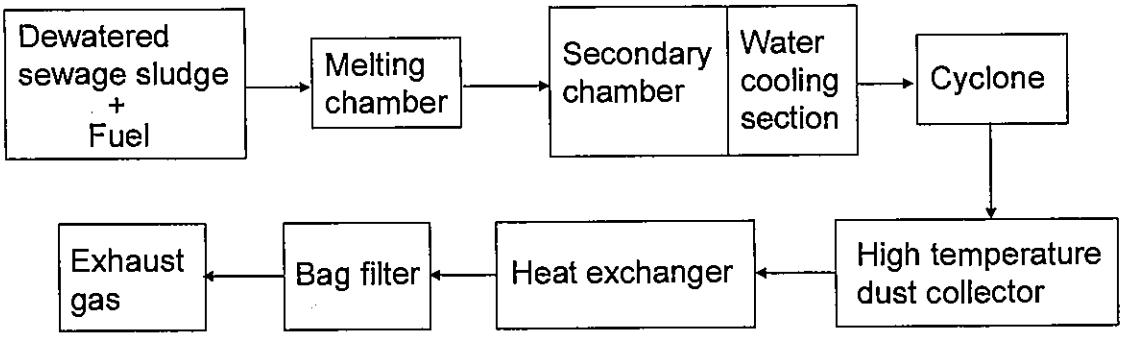

Fig. 3-1-1 General flowchart of pilot plant

Table 3-1-1 Fuel amount

Element	Nm^3/hr	Position
Air	103.03	Melting Furnace
C_3H_8	4.50	
O_2	31.52	
sludge(kg wet sludge/hr)	68.15	
Air	31.18	Secondary chamber
C_3H_8	1.19	

Table 3-1-2 Dewatered sewage sludge properties

Main element composition (w/w % Dry base)			
C	42		
H	6		
O	34		
N	6		
S	0.9		
Cl	0.35		
Ash content	10.75		
moisture	80		
Minor trace element composition (mg/kg) Dry base			
Al	11075	Mn	1647
As	41	Ni	25
B	72	P	23407
Ca	15944	Pb	31
Cd	4	Ti	608
Cr	27	Zn	6961
Cu	181	Si	86600
Fe	28455	K	100
Mg	1438	Na	1600
Hg	0.3		

3.1.2 管壁付着物の採取箇所

Fig. 3-1-2 は水冷部の内部壁写真である。奥行き方向に沈着物の色がオレンジ色から灰色へと変わっている。Fig. 3-1-4 に溶融炉から水冷壁までの構造と各部へ付着した灰の色を示す。運転時の二次燃焼室排ガス温度は約 760℃、水冷部出口の温度は約 550℃であった。二次燃焼室より水冷部まで色別に試料を 4 つに区分し、二次燃焼室で採取された付着灰から順に 1~4 の番号をふることとする。

3.1.3 分析手法

付着灰の採取後、断熱材等の異物と実際の付着物を区別するために 150μm または 75μm のふるいで試料を分けた。その後、採取されたダストの色や形を光学顕微鏡により観察を行った。また、試料の重金属成分を知るために ICP-AES (P-4010, HITACHI)、XRF(蛍光X線分析)(Rigaku)、化合物形態を知るために XRD(X線回折分析) (Rigaku multiflex 40KV-50mv, Cu K∝)。その際、試料を乳鉢でさらに細かくすりつぶした(Fig. 3-1-3 参照)。また、TG-DTA (Rigaku TG8120)を用いて、窒素雰囲気下で 1000℃まで昇温時の重量変化を観察し、試料の存在した温度域を予測した。

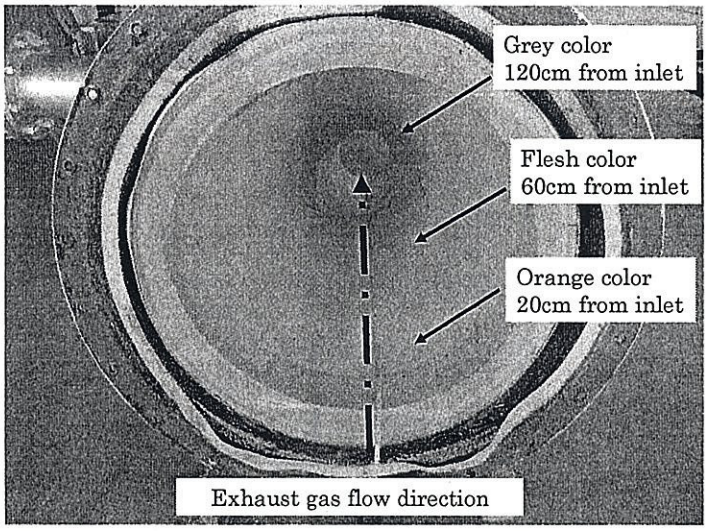

Fig. 3-1-2 Inner wall of water cooling section

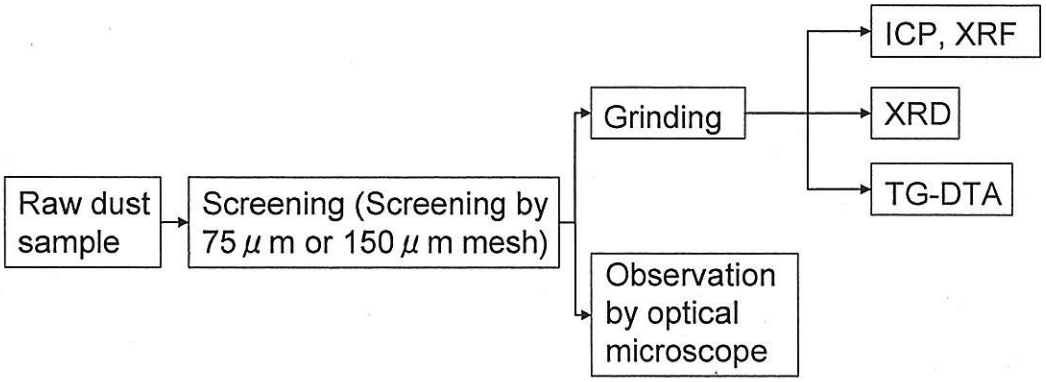

Fig. 3-1-3 Preparation flow of dust sample for analyzing

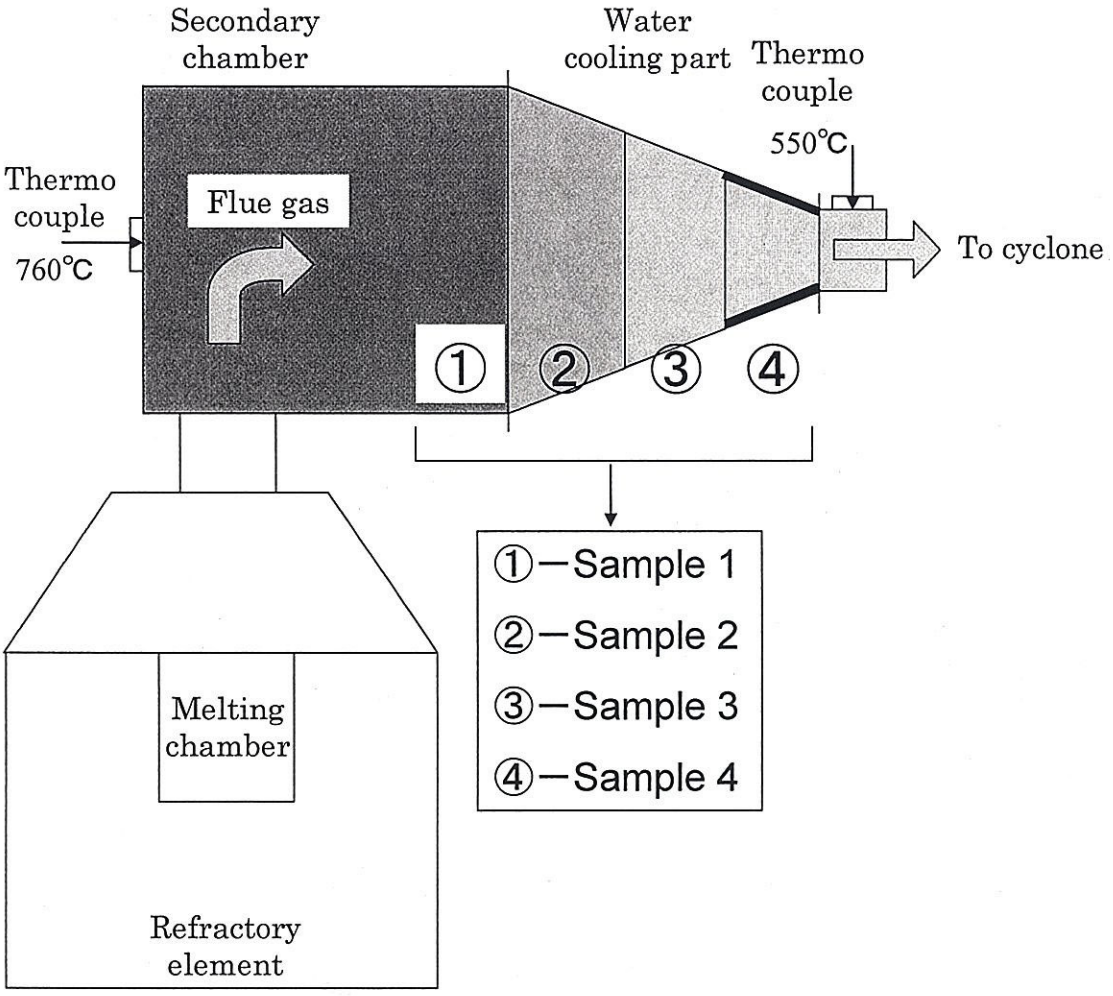

Fig. 3-1-3 Color of dust sample found on each part of pilot plant

3.1.4 結果および考察

3.1.4.1 熱重量測定および示差熱分析（TG-DTA）

Fig. 3-1-5 と、Fig. 3-1-6 にそれぞれ試料 2(水冷部入り口)と試料 4(水冷部出口)の熱重量測定および示差熱分析（以後 TG-DTA と呼ぶ）の結果を載せる。昇温速度 10℃/min で 1000℃までを窒素雰囲気下で行った。試料 2 は 700℃付近で重量減少を生じており、試料 4 に関しては 500℃と 900℃で 2 度の重量減少が生じている。プラント運転時の二次燃焼室から水冷部出口温度は 760℃から 550℃となっており、付着灰が重量減少を生じる手前の温度域で存在していた可能性を示唆している。また、DTA の結果より、両試料ともに 100℃から 300℃前後での吸熱ピークが現れている。試料からの水分蒸発および、試料が水和物を形成していた可能性を示唆している。

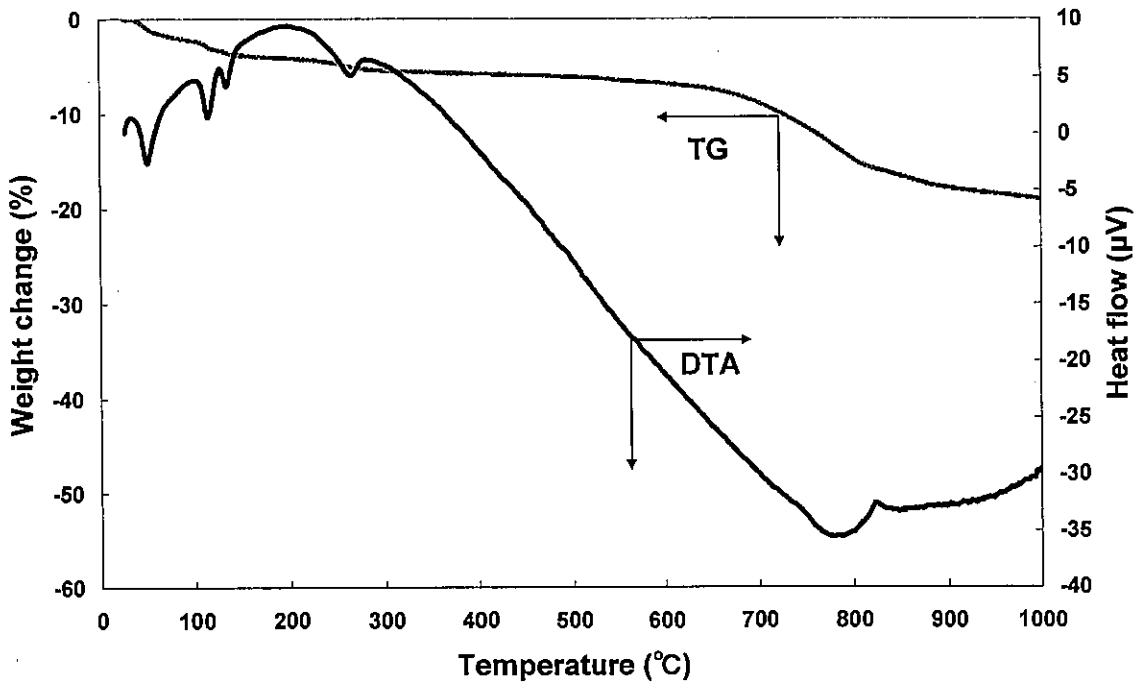

Fig. 3-1-5 TG-DTA result for sample 2

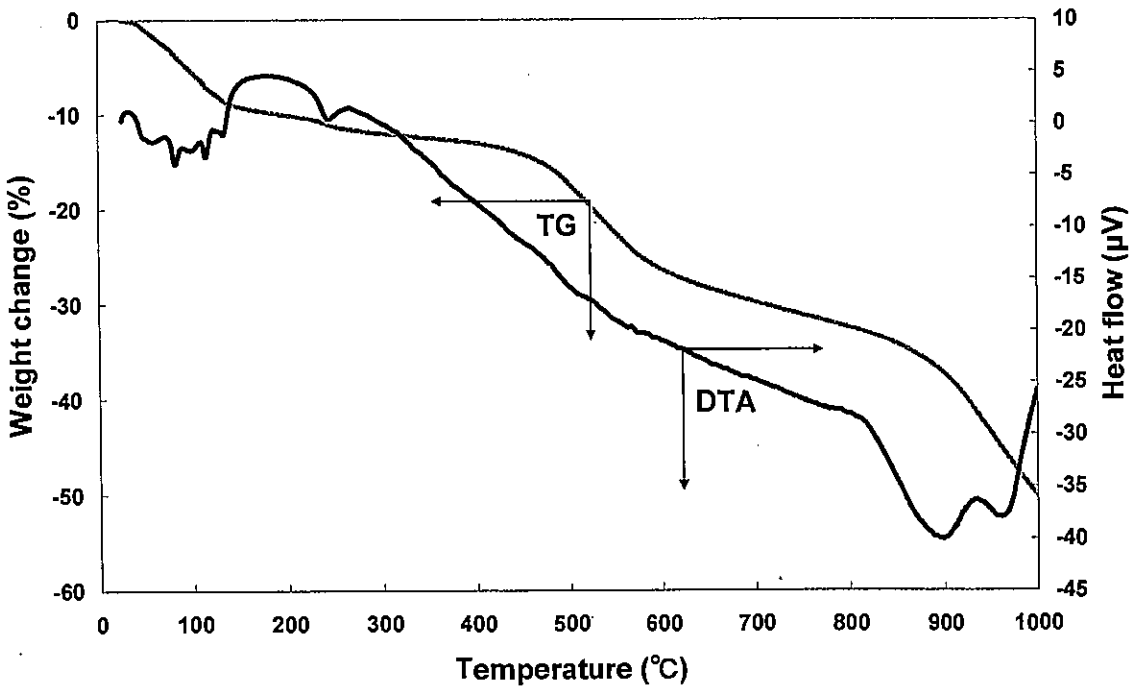

Fig. 3-1-6 TG-DTA result for sample 4

3.1.4.2 ICP 発光分析および蛍光X線分析(XRF)

Fig. 3-1-7, Fig. 3-1-8, Fig. 3-1-9, Fig. 3-1-10 にそれぞれ試料 1, 2, 3, 4 の ICP 結果を載せる。試料の前処理法については、酸分解法の硝酸と過塩素酸を用いた[1]。グラフ中の成分は水溶性成分と非水溶性成分に分けて表示してある。結果より、試料番号が大きくなるにつれて Fe が減少し、P および Zn は増加する傾向が見られる。また水溶性成分も同様に増加している。

次に、Table 3-1-3 に理学電気工業株式会社によって行われた蛍光X線分析(XRF-ZSX100e)の結果を載せる。試料 2, 3 と 3, 4 のそれぞれ中間にあたる位置に存在した試料の分析も今回行った。結果は ICP と同様な傾向を示している。また、陰イオンの S は試料 3 と 4 で多く、P は試料 2 と 3 に多いことから、これらの陰イオンと結びつく陽イオンが温度の低下とともに化合物形態を変えて存在している可能性を示唆している。

後半の試料に炭素分が多く検出されているが、これはプラントの運転初期段階において生じた不完全燃焼から発生した未燃炭素分が、壁へ付着したためと考えている。前半の試料に炭素が見られない原因については、炭素が燃えてしまった可能性が考えられる。

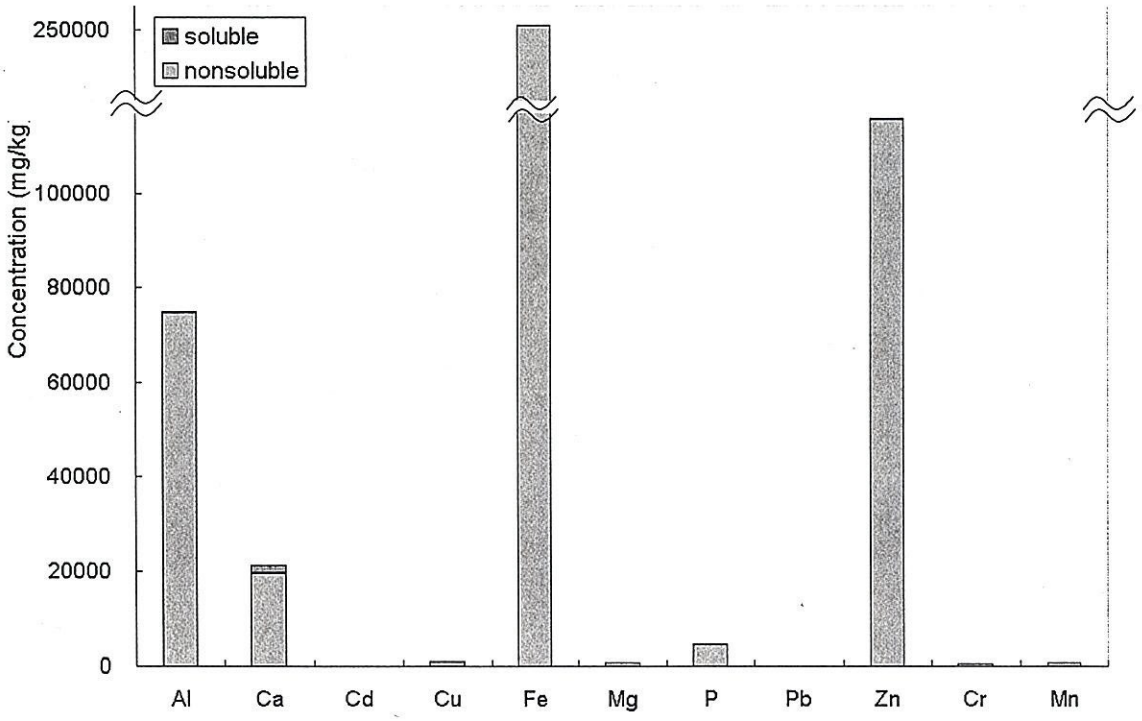

Fig. 3-1-7 Element concentration and solubility of sample 1

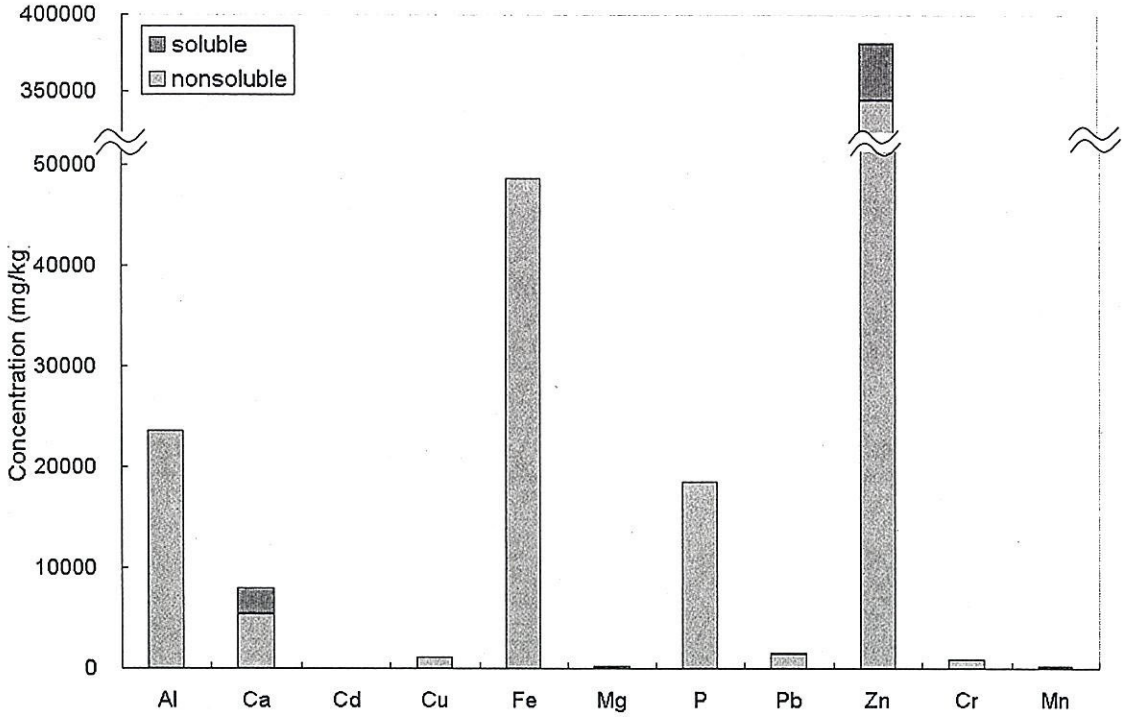

Fig. 3-1-8 Element concentration and solubility of sample 2

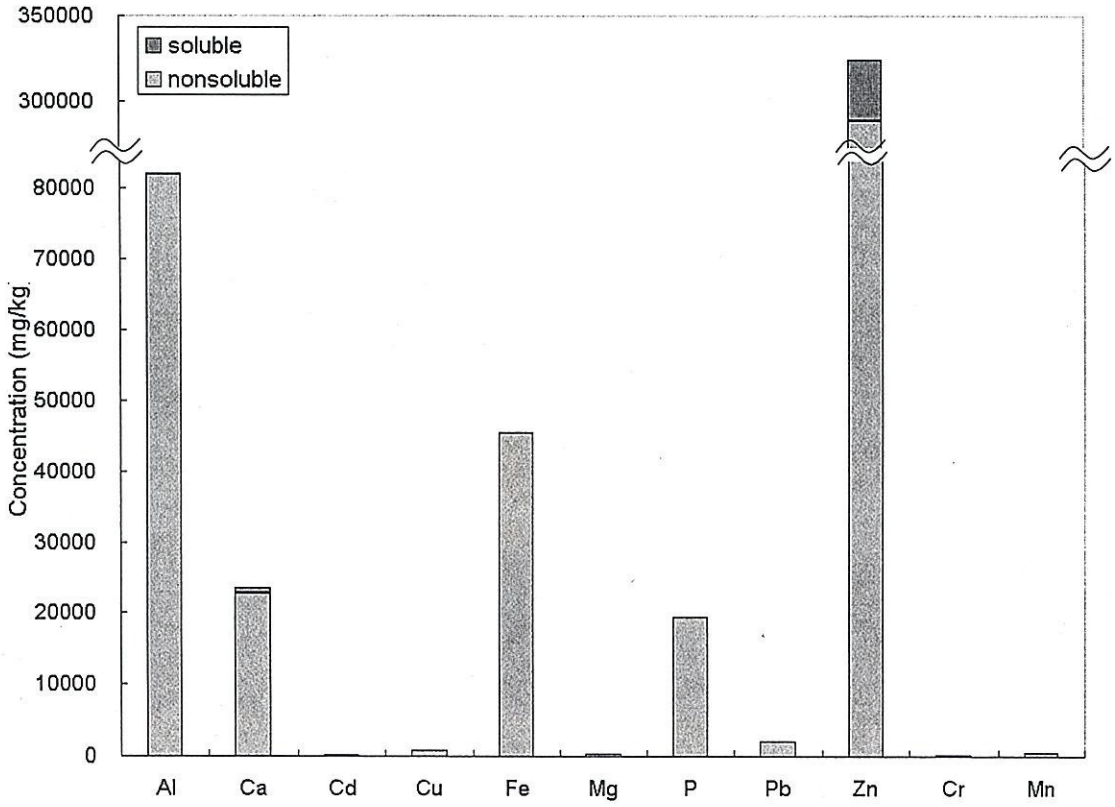

Fig. 3-1-9 Element concentration and solubility of sample 3

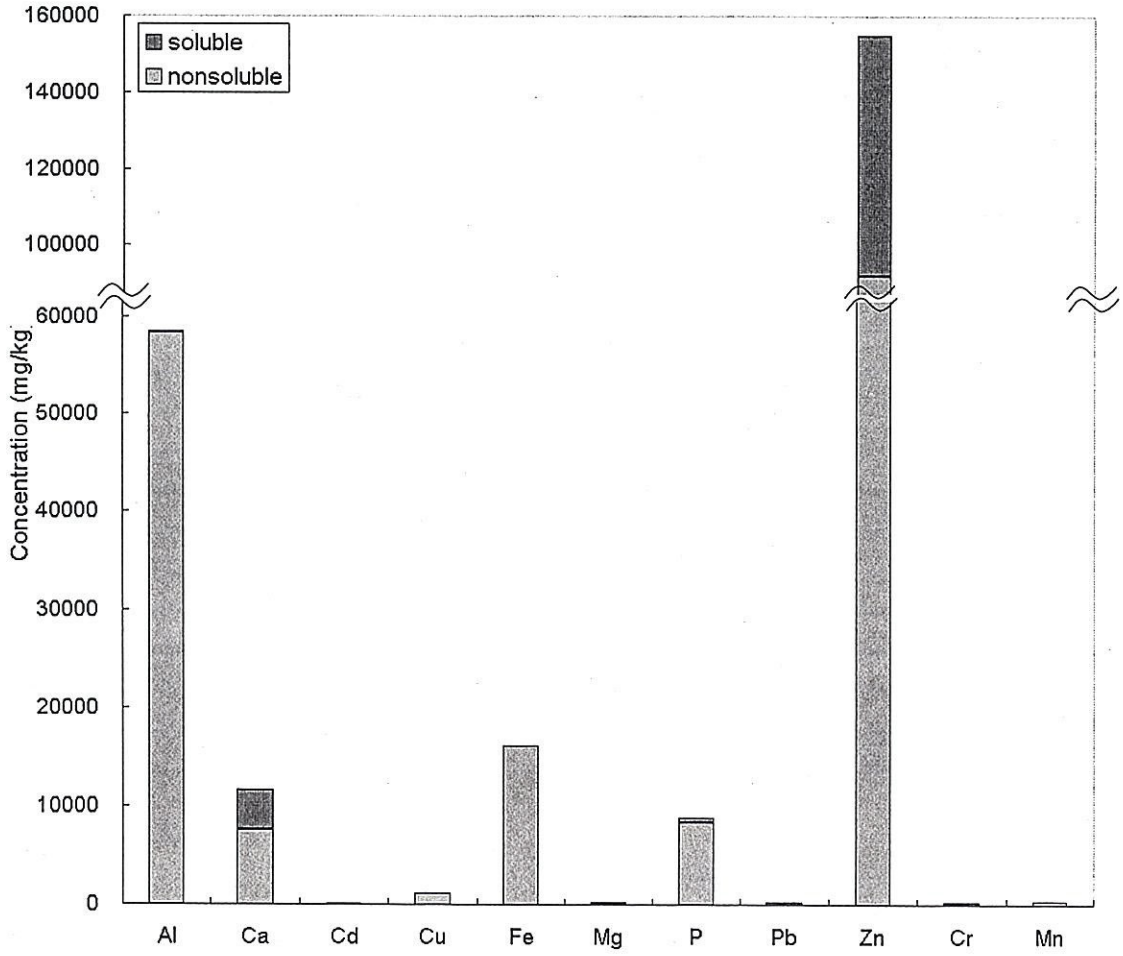

Fig. 3-1-10 Element concentration and solubility of sample 4

Table 3-1-3 XRF result for each sample

Component	Sample 1	Sample 2	Sample 2, 3	Sample 3	Sample 3, 4	Sample 4
Na2O	12	4.2	6.3	4.3	4.7	3
MgO	–	–	–	–	–	–
Al2O3	24	1.5	1.7	1.7	0.49	0.86
SiO2	3.3	8.1	7.1	7.2	2	2.6
P2O5	4	16	13	18	7.5	8.1
SO3	7.3	10	17	12	15	8
Cl	–	0.042	0.029	0.063	0.095	0.12
K2O	0.37	0.91	0.91	2	1.3	1.1
CaO	1.2	1.3	1.2	1.5	0.39	0.75
TiO2	0.12	0.03	0.023	0.039	0.019	–
V2O5	–	–	–	–	0.014	–
Cr	0.055	0.1	0.076	0.071	0.023	0.028
Mn	0.14	0.027	0.027	0.042	0.026	0.034
Co	0.0095	–	0.0043	–	0.0014	–
Fe2O3	33	6.4	4.6	6.2	1.7	2.3
Ni	0.021	0.023	0.024	0.22	0.013	0.016
Cu	0.11	0.24	0.19	0.24	0.13	0.14
ZnO	15	49	47	45	23	18
Ga	0.023	0.025	0.039	0.025	–	0.016
Ge	–	–	0.0077	–	0.0043	0.0074
As	0.15	1.2	0.94	1.1	0.44	0.44
Br	–	–	–	0.0038	0.013	0.021
Rb2O	–	0.0047	–	–	0.0018	0.0032
SrO	0.0052	0.0071	–	0.0051	0.0034	0.005
ZrO2	0.17	0.1	0.072	0.13	0.047	0.075
Mo	0.0014	0.021	0.017	0.028	0.068	0.085
Ag	–	0.058	0.048	0.073	0.028	0.032
Cd	–	–	–	–	0.0046	0.013
Sn	0.031	0.21	0.18	0.19	0.061	0.074
Sb	–	0.022	0.018	0.028	–	–
Pb	0.028	0.25	0.21	0.42	0.13	0.15
Bi	–	–	–	0.038	0.015	0.019
C	–	–	–	–	43	54
Total	101.0341	99.7698	100.715	99.9886	100.2175	99.9886

3.1.4.3 X線回折(XRD)分析

試料 2, 3, 4 に対して XRD を用いて、化合物形態の同定を行った。Fig.3-1-11, Fig.3-1-12 に試料 2 と試料 4 の XRD 結果を載せる。試料 2 は $Zn_3(PO_4)_2$、試料 4 に関しては $Zn_3(PO_4)_2$ の水和物である $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ と硫酸化物として $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ の二種類の主要化合物が検出された。これらの化合物は熱力学平衡計算による予測結果

とほぼ等しく Premrudee ら[2]によって詳細にまとめられてある。また、Fig. 3-1-13 に試料2, 3, 4を並べて表示した。試料2から4へいくにしたがって、$Zn_3(PO_4)_2$ から $ZnSO_4$ へ化合物形態が変化していることがわかる。

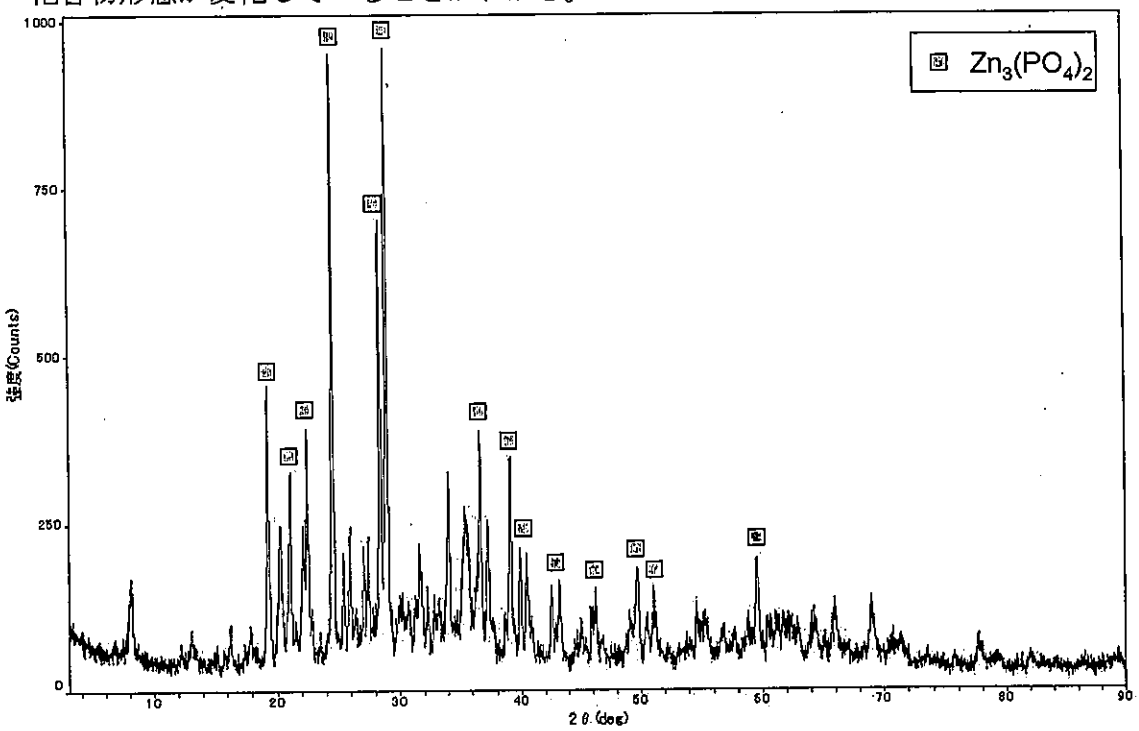

Fig. 3-1-11 XRD result for sample 2

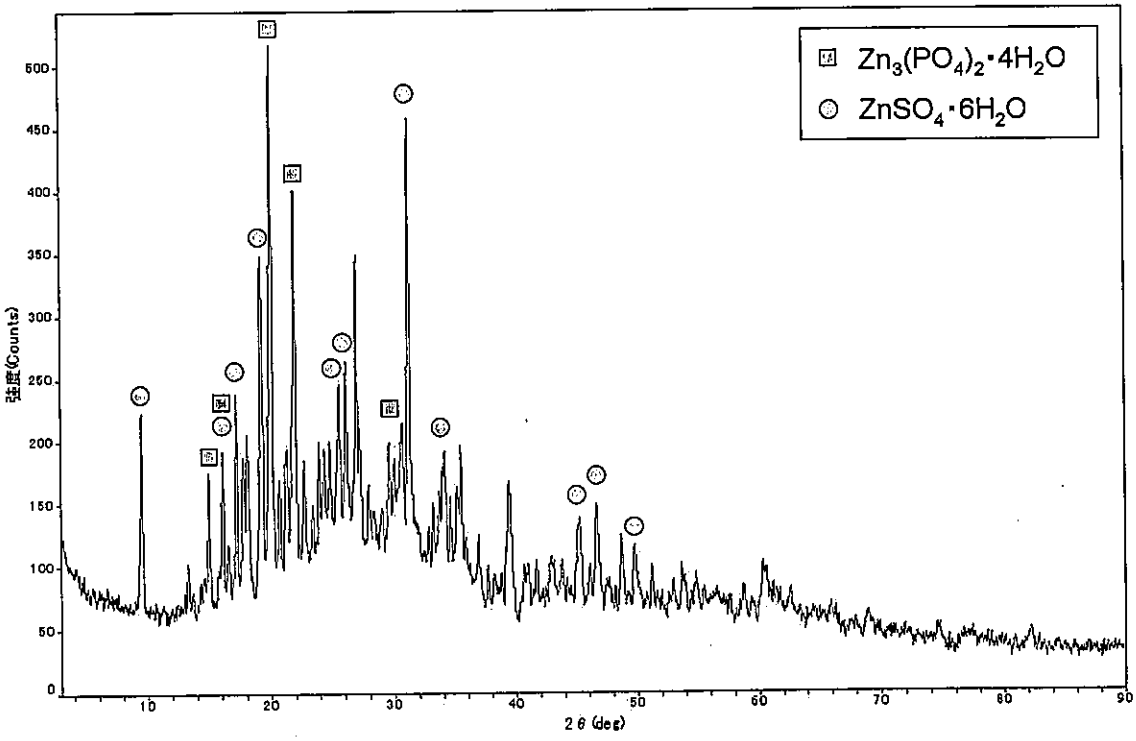

Fig. 3-1-12 XRD result of sample 4

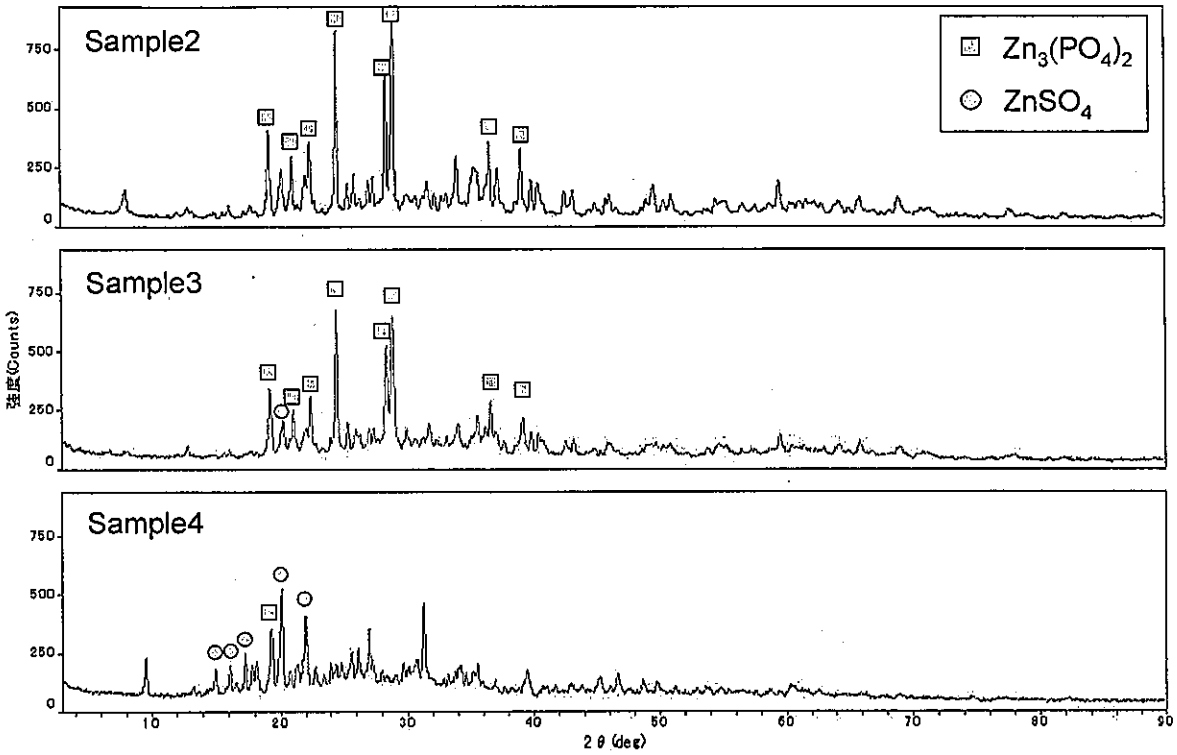

Fig. 3-1-13 XRD result comparison of sample 2, 3, and4

3.1.4.4 光学顕微鏡

Fig.3-1-14, Fig. 3-1-15, Fig. 3-2-16, Fig. 3-2-17 は試料 1, 2, 3, 4 を光学顕微鏡を用いて撮影された写真である。光学顕微鏡での観察だけでは詳細な検討はできないが、XRD 分析等によって得た結果をもとに "Perry's Chemical Engineers' Handbook[3)]" を参考に、考えられる化合物形態の色などの特徴を調べて、顕微鏡での結果と照らし合わせることによってさらに確実な成分同定が行えるものと考えた。XRD の結果より試料の主要化合物は $Zn_3(PO_4)_2$ であった。"Perry's Chemical Engineers' Handbook[3)]" によると $Zn_3(PO_4)_2$ はオレンジ色である。また、後半の試料で見つかった $ZnSO_4$ は白色とされており。どちらも顕微鏡によって観察された色に近い。また、試料 3, 4 では未燃炭素分が多いとされており、試料 4 の顕微鏡写真に見られる黒い成分は未燃炭素成分と考えられる。試料 1 では大小の異なった色を持つ粒子が確認されており、Fe, Al, Ca 等が ICP 分析で他の試料より多く検出されたことから、それらの成分を含んだものではないかと考えられる。

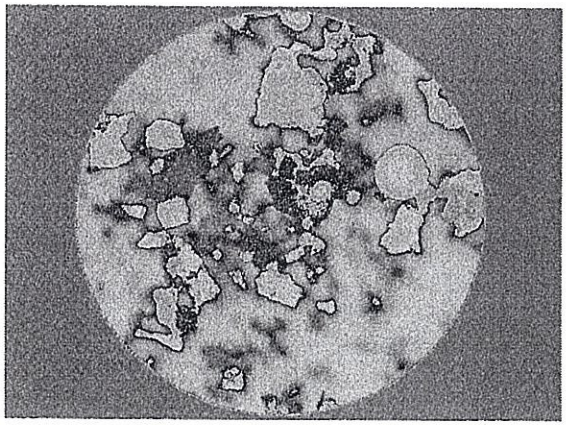

Fig. 3-1-14 Microscope observation (sample 1)

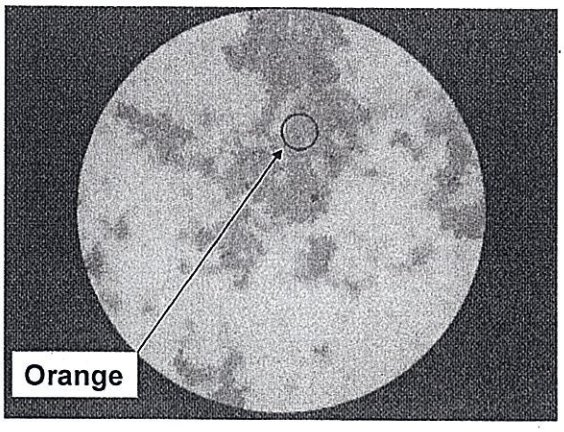

Fig.3-1-15 Microscope observation (sample 2)

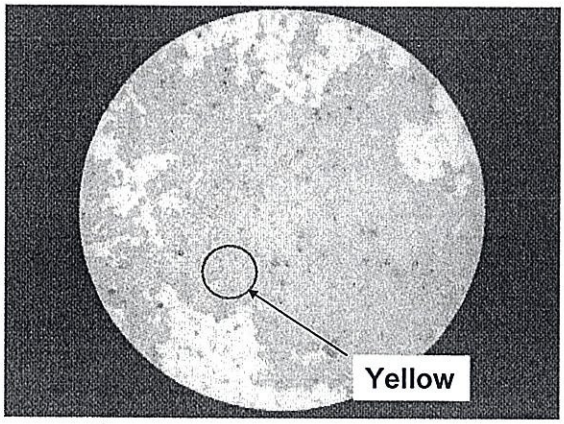

Fig. 3-1-16 Microscope observation (sample 3)

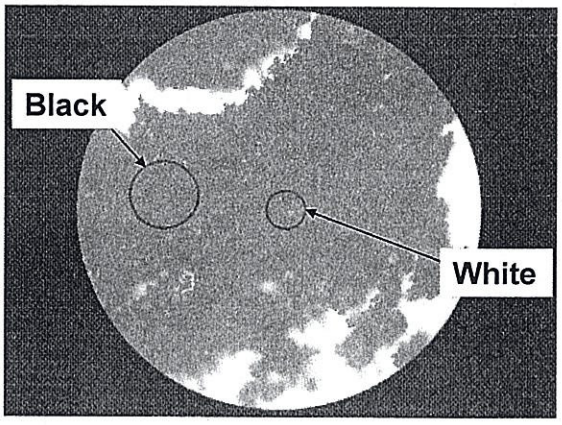

Fig.3-1-17 Microscope observation (sample 4)

第四章 直円管型シミュレータによる排ガス中重金属類の挙動解析

本研究の主要な目的のひとつは，直円管を利用したシミュレータを開発し，廃棄物を処理するパイロットプラントの熱処理炉から単一円管モデルに従った実験装置を使用し、排ガスを引き込んでダストと排ガスの挙動を調査することである。本章ではフィルタのない直円管を使用し，管壁付着物の解析および排ガス組成、ダスト濃度の詳細な分析を行った。排ガス中重金属類の存在状態が排ガス温度に依存して変化した結果が得られたので、ここに報告する。

4.1 パイロットプラント運転時の排ガス中重金属類の存在状態

前節の結果より、パイロットプラント解体後に調べた管壁に、沈着物質が発見され、これらの物質は温度変化に伴い、化合物形態が異なっていた事がわかった。これは、温度をパラメータとして平衡状態が移動したためと考えられる。しかし、管壁付着物分析により、パイロットプラント運転中の排ガス中重金属類の存在状態を検討する場合に、運転中の温度変化、排ガス成分（NOx, SOx, CO, CO2, O2 等）の経時変化、ダスト濃度等を知る必要がある。運転中に生じた不完全燃焼などによって、一酸化炭素が発生し、管壁付着物へ影響を及ぼす可能性があるためである。運転後の管壁付着物は結果のみを示すため、運転中の情報がなければ、排ガス中の重金属類の存在状態の予測は難しくなる。

本節では、安定運転時の排ガス組成およびダスト濃度測定を行う。次に、直円管を用いた排ガスサンプリングにより、直円管の壁に付着した成分および温度分布を測定することによって排ガス中重金属類の存在状態を調べた。また、排ガスや燃料データおよび脱水汚泥の組成を初期条件に熱力学平衡計算ソフト FACTsage による比較も行った。

4.1.1 排ガス成分およびダスト濃度測定

Fig. 4-1-1 にパイロットプラントの概要を示す。前章で紹介したパイロットプラントから水冷部を除去し、温度の降下を防ぐ改良が施され再運転を行った後の実験である。Table4-1-1, Table 4-1-2 に今回使用した脱水汚泥の組成を載せる。前章で使用した脱水汚泥の組成と多少異なっており、Zn の濃度が大幅に減っている。これは、脱水汚泥処理時に散布する防腐剤を塩化亜鉛から亜硝酸系の薬剤へ変更されたことが大きな要因であると考えられている。パイロットプラント運転時の各部温度は Table4-1-3 にしめす。

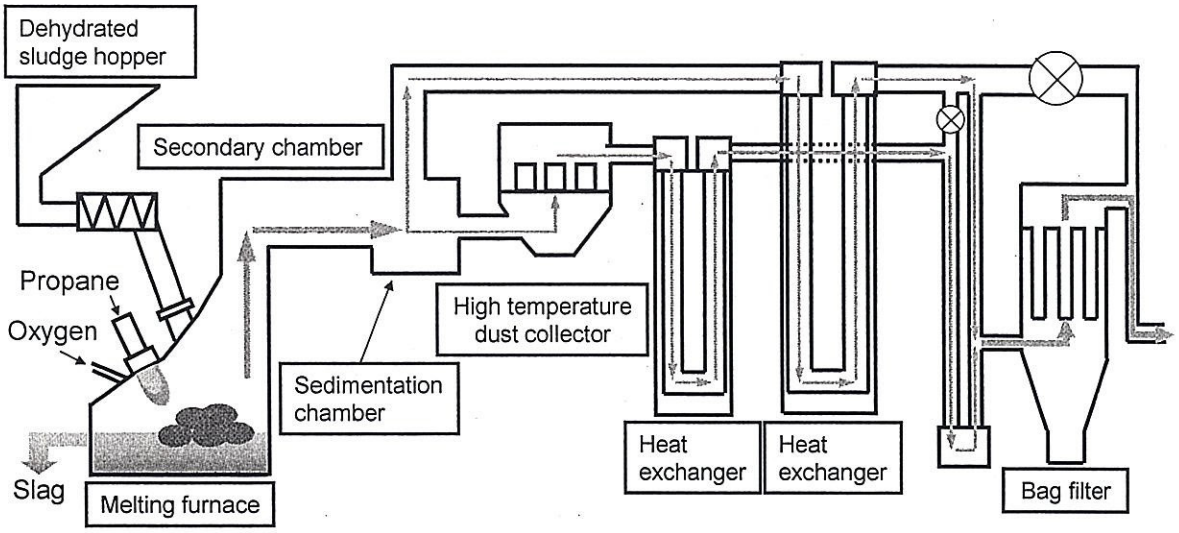

Fig. 4-1-1 Schematic diagram of pilot plant

Table 4-1-1 Composition of sludge

Element	Weight percent (%)
C	8.4
H	1.2
O	7.3
S	0.2
N	1.2
Cl	0.03
Ash content	1.7
Water content	80
Total	100

Table 4-1-2 Ash content of sludge

Element	Amount (mg/kg-dry sludge)
P	21500
Fe	27800
Si	17600
Ca	14000
Al	13400
Zn	398
Mn	1330
Mg	1370
Ti	608
Cu	151
B	<100
As	<100
Pb	<100
Cr	<100
Ni	<100
Cd	<100

Table 4-1-3 Temperature distribution of each part of pilot plant

Position of thermo couple	Temperature (℃)
Melting furnace	1400
Secondary chamber outlet	1320
High temperature dust collector inlet	900
High temperature dust collector	575
High temperature dust collector outlet	250
Bag filter	180

①排ガス分析

含水率約 80%の脱水汚泥を約 73.5kg/hr で溶融炉内に投入し、炉内のバーナーのプロパン吹き込み量、空気量、酸素量は、それぞれ 5.3 (m^3/hr), 133 (m^3/hr), 10 (Nm^3/hr) となっており、空気比は約 1.06 であった。また、出口排ガス流量は約 770 (Nm^3/hr)であった。以上が排ガス分析中の運転条件である。

排ガスサンプリングは沈降室上部から熱交換器間の煙道にて行った。NOx、SO_2、O_2、CO、CO_2濃度を 5 成分同時測定可能なポータブルガス分析計（HORIBA PG-250）を用いて測定した。Fig.4-1-2 に安定運転時の、実験を行った時間帯のガス分析結果を載せる。途中のデータが抜けているのは、ガス分析計のフィルタ交換等によって分析を行わなかったためである。NOx, SOx, CO, CO2, CO, O2 の平均値はそれぞれ 270ppm, 410ppm, 98.75ppm, 16.8vol%, 1.74vol%であった。

本パイロットプラントは酸素富化型脱水汚泥溶融システムとしての開発も目指されており、酸素濃度等の変化時におけるガス成分の挙動についても検討されているが、詳細は坂野ら[4]によってまとめてある。

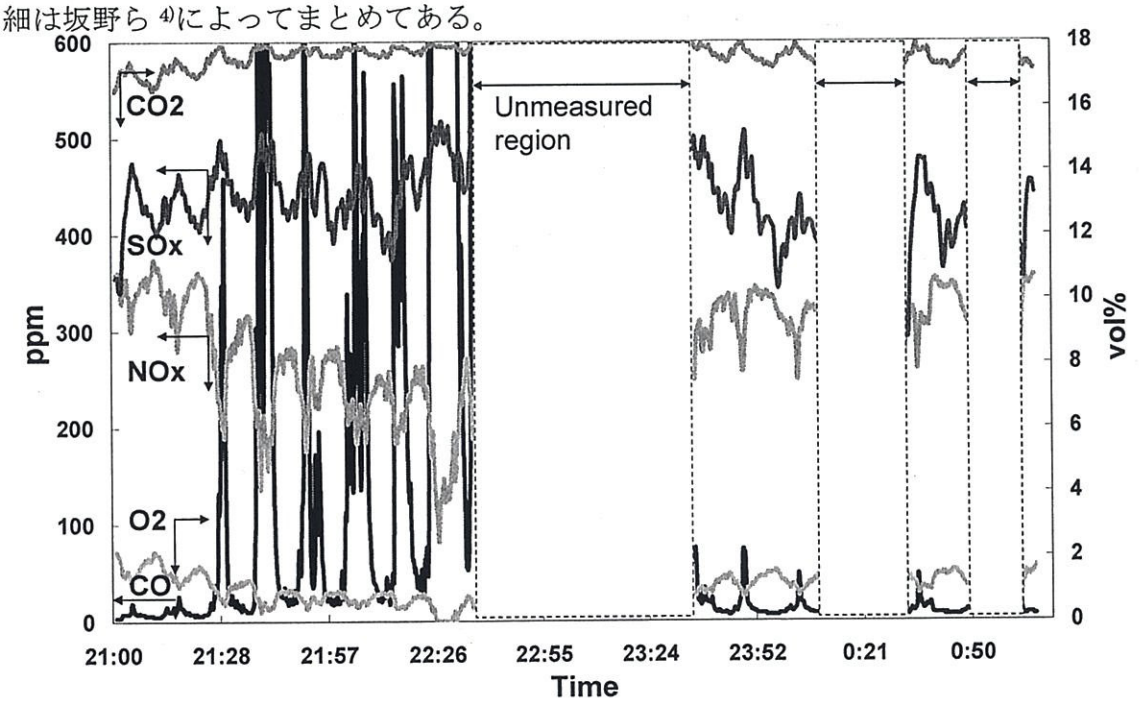

Fig. 4-1-2 NOx, SOx, CO, CO_2, and O_2 value at stable operation

②排ガス中のダスト濃度測定

排ガス中のダスト濃度測定は JIS Z 8808「排ガス中のダスト濃度の測定方法」に準じて行った。測定点は Fig. 4-1-3 で示すパイロットプラントの高温集塵部入り口とした。測定方法は、測定点の排ガス流速をあらかじめ測定し、等速吸引流量を求め、それにあわせて排ガスを吸引した。さらに、Fig. 4-1-4 に示す系へ導入し、ダストをろ過捕集する。また、排ガス中の水分量においても JIS Z 8808 に記載されている方法に準じて行った。Table 4-1-4 にその結果を載せる。結果より、ダスト

濃度の平均値 49 (mg/Nm³)であった。

Table 4-1-4 Average result of dust concentration and moisture content

Dust concentration (mg/Nm³)	49
Moisture content (%)	10

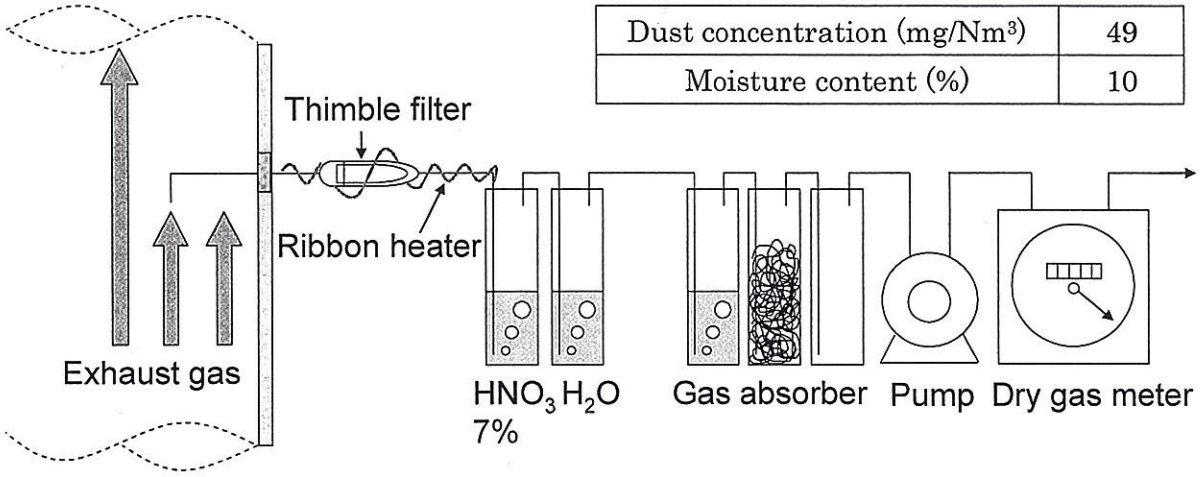

Fig. 4-1-3 Dust concentration measurement according to JIS Z8808

4.1.2 直円管を用いた粒子沈着実験および分析手法

本実験で用いた排ガスは、高温集塵装置の手前に設置されたサンプリング口より Fig. 4-1-4 に示す直円管を用いたサンプリング管へ導入した。

直円管には石英製の管(φ30mm×1m)を用いた。直円管の端は栓をし、円筒濾紙への接続と管内部の温度分布測定用の熱電対を差し込む穴を設けた。管内部の温度が安定したことを確認し、100mm 間隔で温度を測定した。出口流量は 10ℓ/min とし、約 4 時間サンプリングを行った。直円管を抜けた固体成分は円筒濾紙フィルタを用いて捕集し、ガス状成分はガス吸収びんを用いて採取した。

測定終了後、直円管内部を一定間隔で、硝酸を用いて洗浄し、ICP 発光分析装置（以後 ICP）を用いて重金属成分を分析した。また、円筒濾紙およびガス吸収びんの溶液も同様に前処理（酸分解）を行った後に ICP により分析を行った。

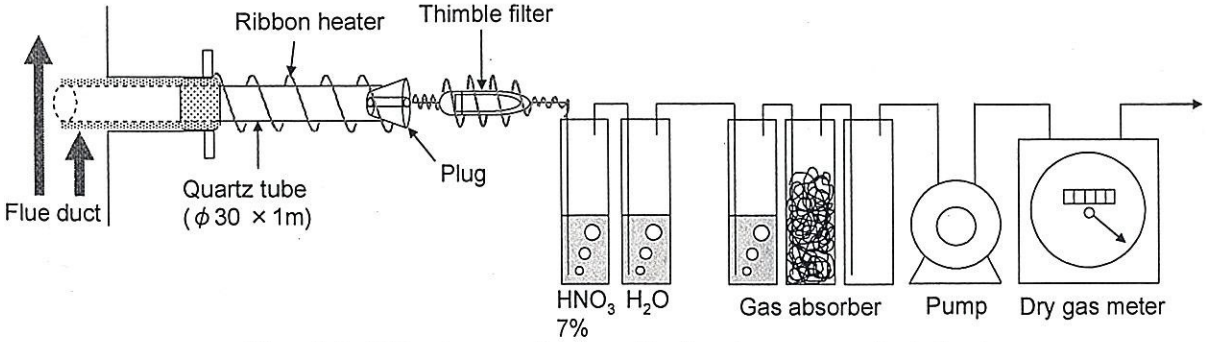

Fig. 4-1-4 Dust sampling method using a quartz tube

4.1.3　結果

Fig. 4-1-5 に管内部の温度分布を示す。導入された排ガスの温度は直円管先端で約920℃である。先端より 400mm の地点より温度が一定なのはリボンヒーターにより保温しているためである。Fig. 4-1-6 では直円管の壁を一定間隔で ICP により分析した結果を温度域別に表示する。表示温度は分析区間の平均温度である。Zn が非常に多く、P, Na, K と続く。また、As も検出された。次に、この結果を元に式(4-1-3)を用いて、直円管の各温度域でのダスト付着率を求めグラフ化した（Fig. 4-1-7 参照)。

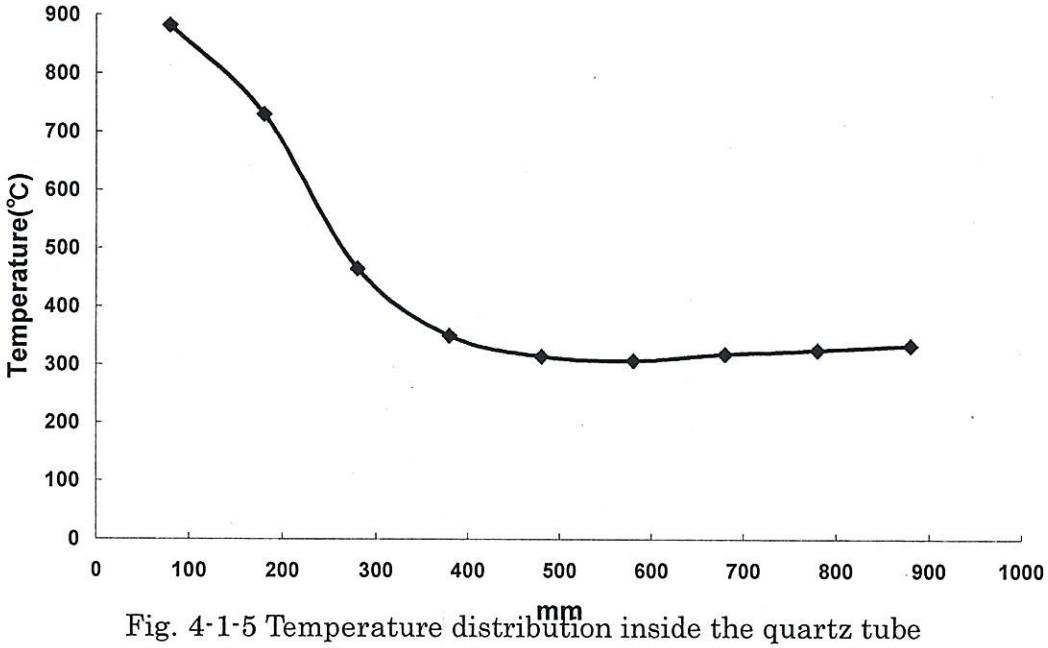

Fig. 4-1-5 Temperature distribution inside the quartz tube

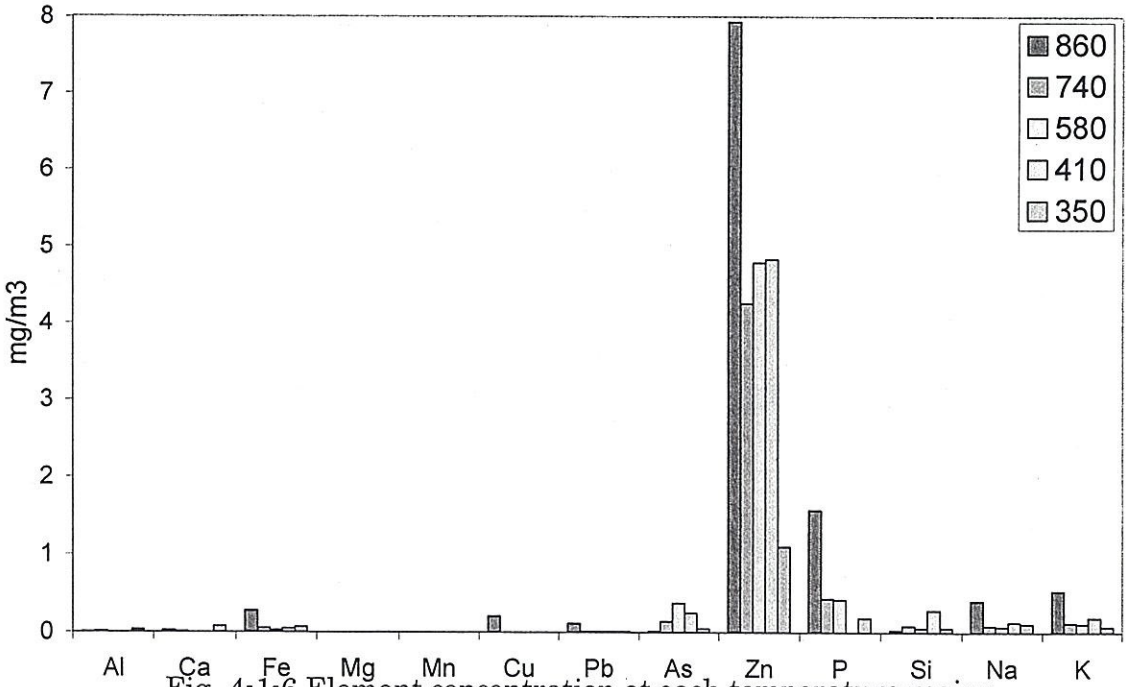

Fig. 4-1-6 Element concentration at each temperature region

$$\frac{Concentration\ of\ an\ element\ at\ a\ particular\ temperature\ region}{An\ elements\ total\ Concentration} \times 100$$

$$= \text{Deposition rate} \cdot \cdot \cdot (4.1.2)$$

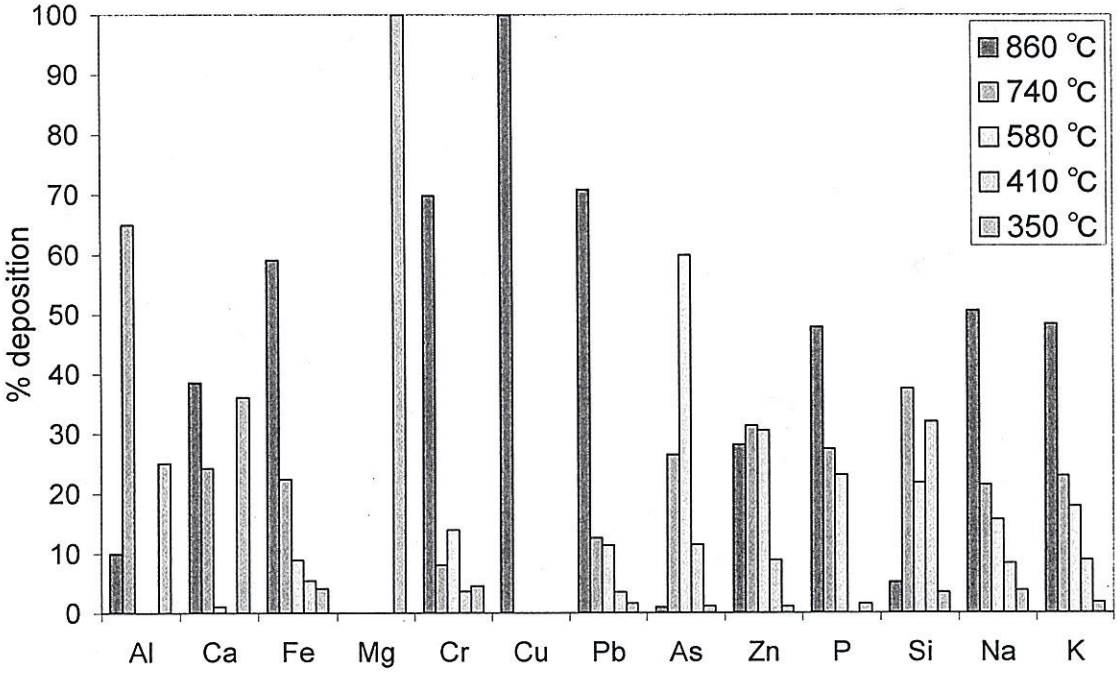

Fig. 4-1-7 Deposition rate of element for each temperature region

Fig. 4-1-7 の結果より、Cu, Cr, Pb 成分の大半は 860℃以上の温度域での沈着率が高い。Na, K, P, Fe 等も比較的高い温度で沈着している。一方、As は 580℃での沈着率が高く、違う挙動を示した。Zn は 860℃～580℃の間で同じぐらいの沈着率を示した。Mg は 350℃でほぼ 100%沈着しており、Al, Ca は 860℃～580℃の温度域でいったん高い沈着率を示した後、580℃～410℃では沈着せず、350℃で沈着率が再度増加した。

4.1.4 考察

実験結果より、成分ごとに各温度域での沈着率は異なることがわかった。排ガス中の物質の壁への沈着は、壁温度よりも高い温度で気相から固相へ移行し、重力沈降や熱泳動などの作用によって生じたものであると考えられため、Fig. 4-1-7 は各成分の気相から固相への移行温度と考えることができる。

Na, K, P 等の成分のように高い温度域から低い温度域にまで分布して沈着しているのは、高い温度域で固体となった成分が排ガスの流れとともに徐々に壁へ沈着していくためであると考えられる。そのため、各成分の気相から固相への移行温度を限定することは難しい。しかし、今回の結果より元素ごとに各温度域での沈着率は異なっており、

固相へ移行する温度が異なることは確かである。

つぎに、今回の実験結果を利用し、熱力学平衡計算ソフト FACTsage をもちいて直円管と同じ温度域での各元素の化合物形態および存在状態の予測を行った。計算には Table 4-1-1 および Table 4-1-2 で示す脱水汚泥組成と燃料投入量、そしてガス分析結果を初期条件にして各元素の温度域別の存在状態の予測を行った。計算の結果は Fig. 4-1-8~23 に載せる。平衡計算によると、Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, P, Zn, Si 成分は、ほとんど 900℃以上の温度域で固相へ移行していた。Na, K は 740℃、Pb, Cu, Cd は 580℃、As は 500℃までに固相へ移行している。これらの結果を実験結果と比較した場合に、ほとんどの成分に対して平衡計算結果が高めの温度での固相変化を予測している。この理由として、気相から固相への移行時間や化学反応時間が FACTsage による平衡計算結果に考慮されていないことや、実際の化合物形態が異なっていた可能性などが原因として考えられる。

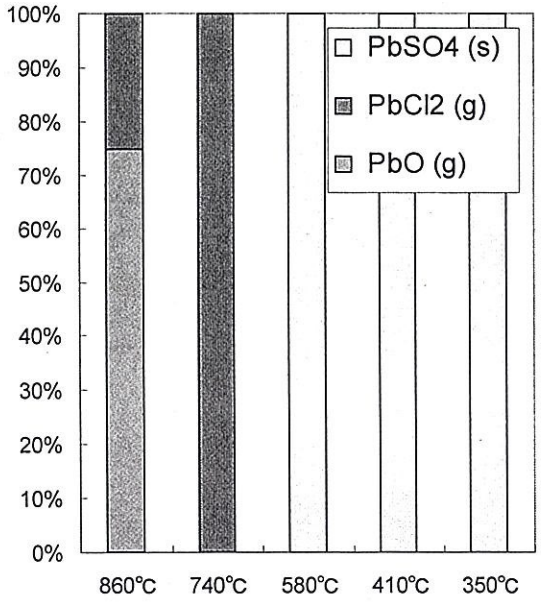

Fig.4-1-8 Phase condition for Pb

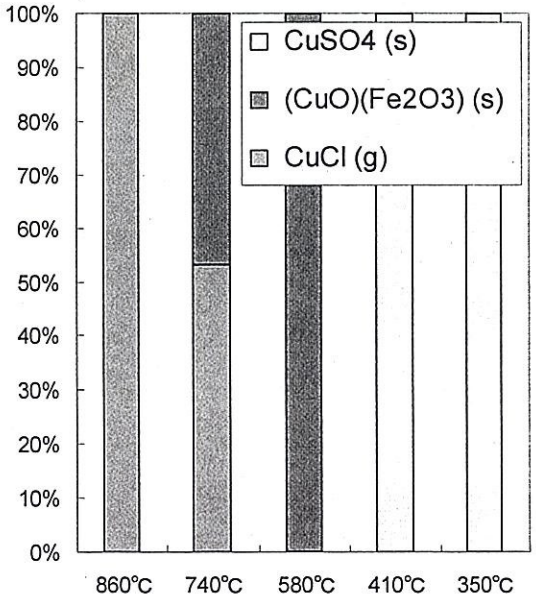

Fig.4-1-9 Phase condition for Cu

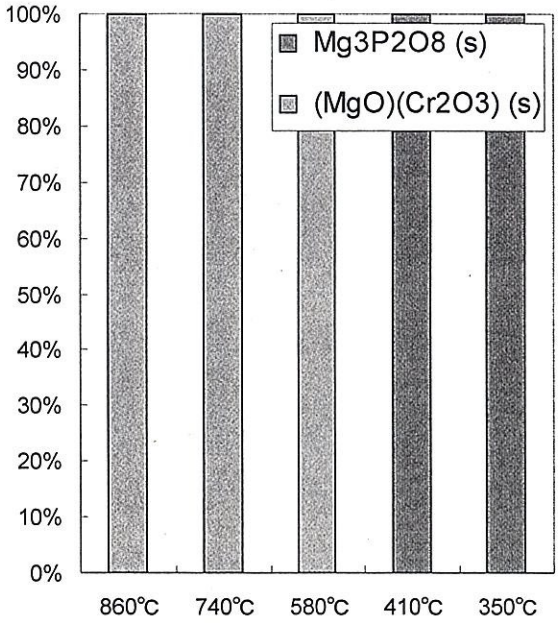

Fig.4-1-10 Phase condition for Mg

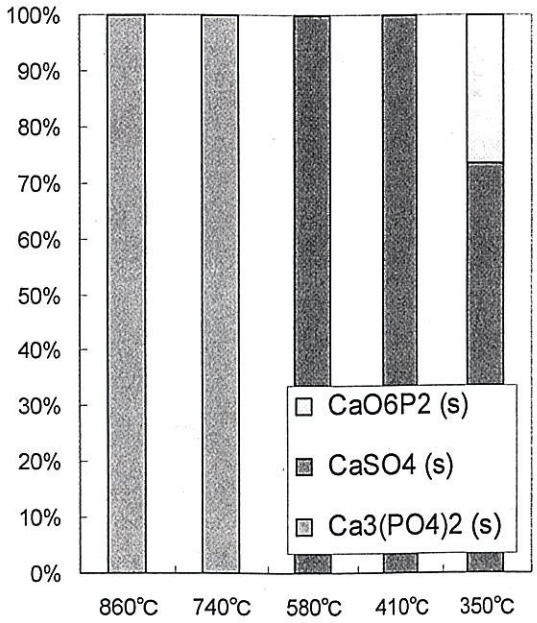

Fig.4-1-11 Phase condition for Ca

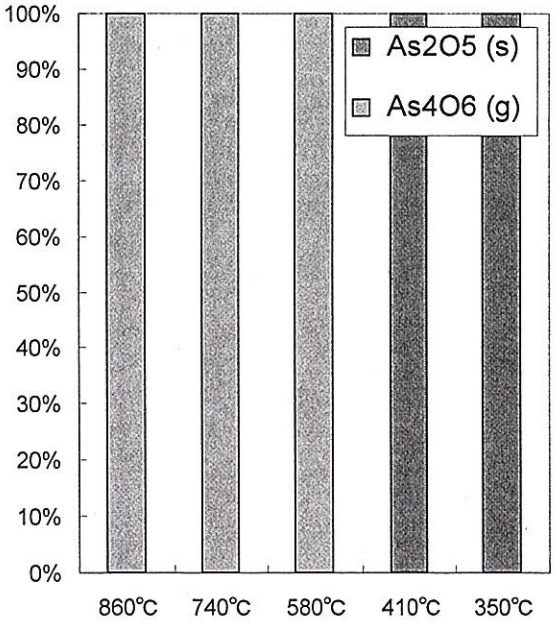

Fig.4-1-12 Phase condition for As

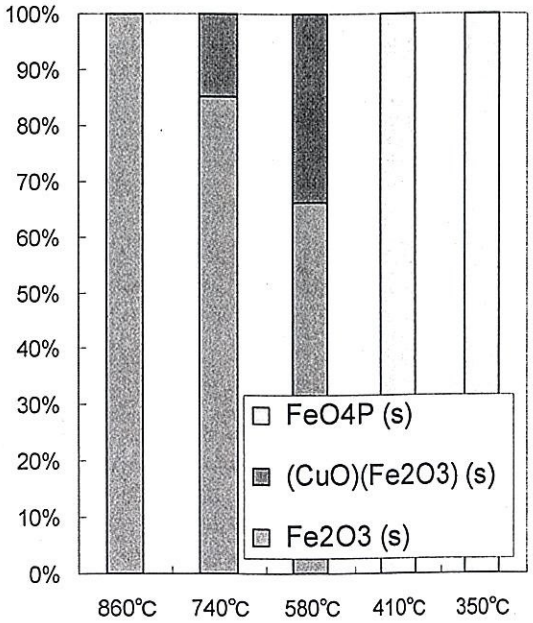

Fig.4-1-13 Phase condition for Fe

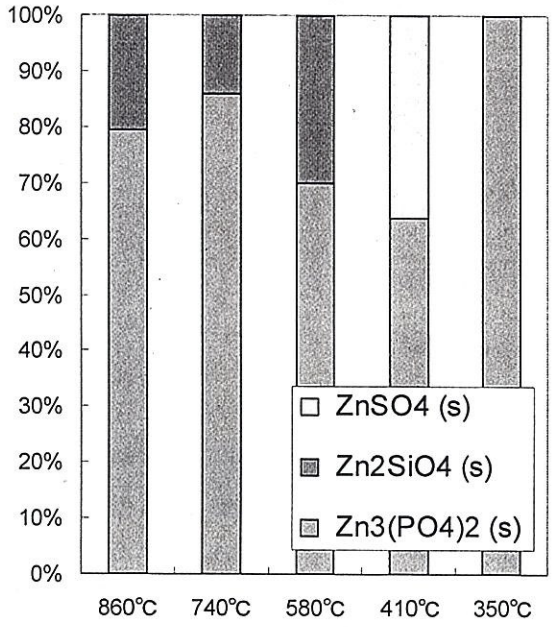

Fig.4-1-14 Phase condition for Zn

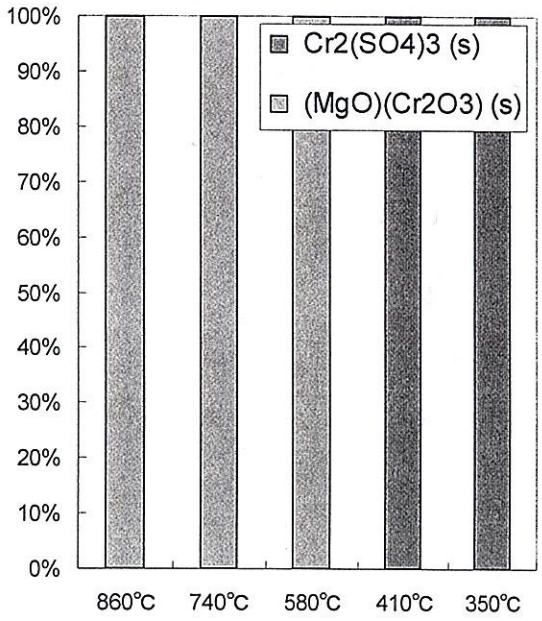

Fig.4-1-15 Phase condition for Cr

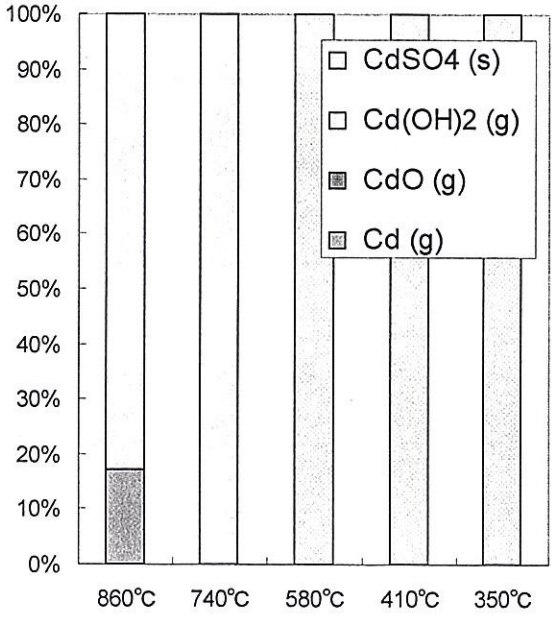

Fig.4-1-16 Phase condition for Cd

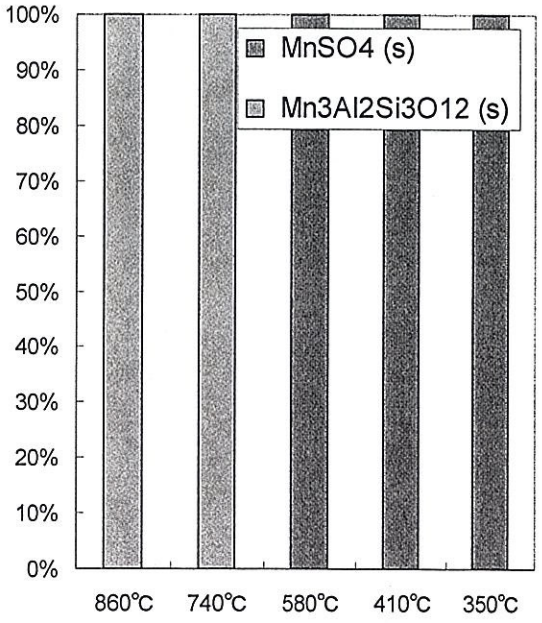

Fig.4-1-17 Phase condition for Mn

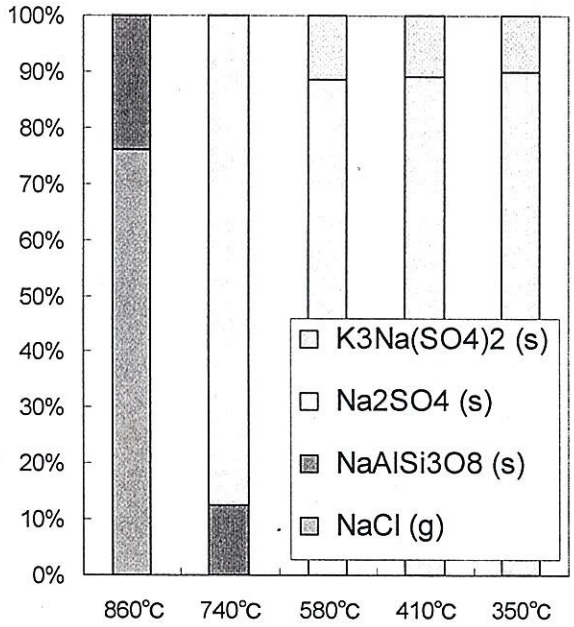

Fig.4-1-18 Phase condition for Na

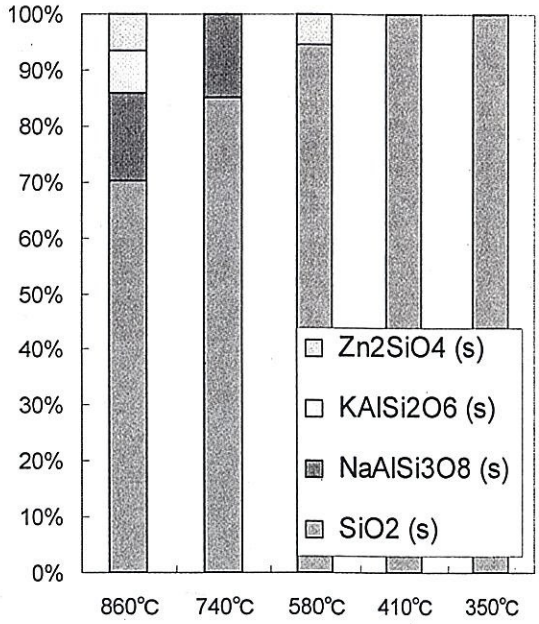

Fig.4-1-19 Phase condition for Si

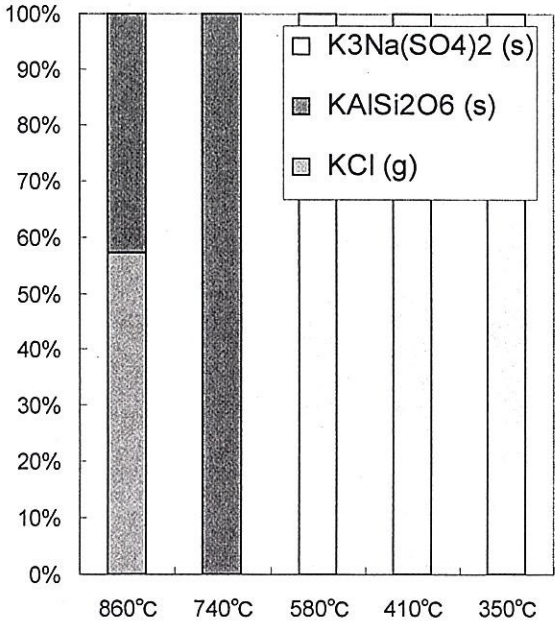

Fig.4-1-20 Phase condition for K

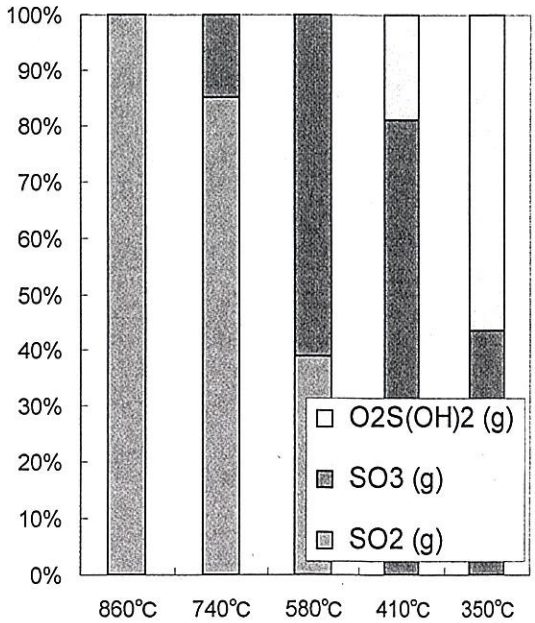

Fig.4-1-21 Phase condition for S

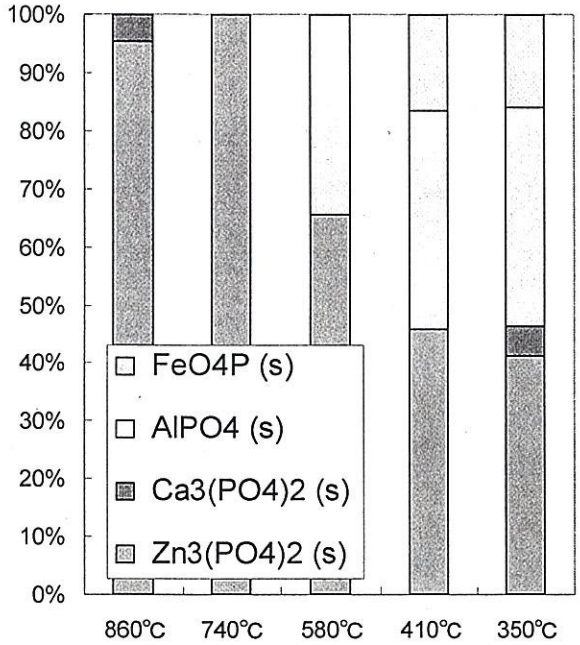

Fig.4-1-22 Phase condition for P

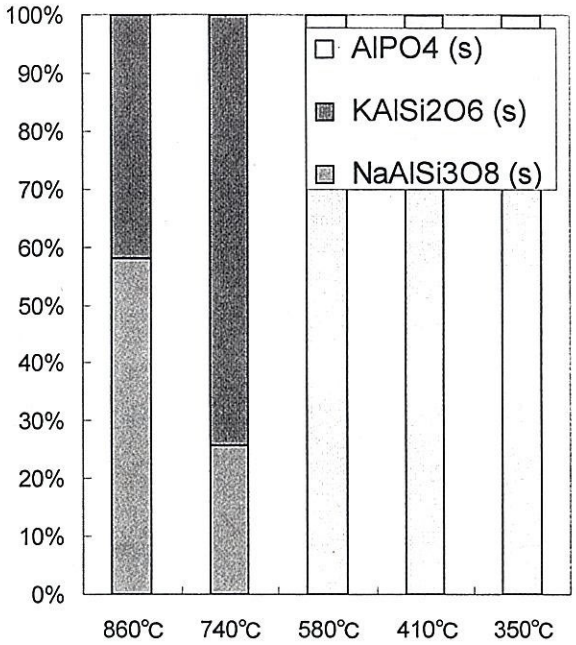

Fig.4-1-23 Phase condition for Al

第五章　熱処理排ガス中重金属類の効率的な成分分離法の検討

前章では、パイロットプラント管壁付着物解析とパイロットプラント運転中の直円管を用いた沈着実験により排ガス中重金属類の挙動と存在状態が温度によって変化することがわかり、排ガス中重金属類の成分分離の可能性が示唆された。本章では、排ガス中重金属類の成分分離の可能性について、廃棄物中重金属含有濃度が 1%近く含まれている廃棄物を用いて、基礎実験と厳密な温度制御が可能な多段フィルタ分離装置を用いた実験を行った。基礎実験として、重金属含有廃棄物をロータリーキルンにて焼成し、重金属含有排ガスを発生させた。重金属含有排ガスは小型のマントルヒーターを用いて個別に温度を制御したフィルタへ導入し、実験を行った。また、基礎実験の結果を参考に、多段フィルタ分離装置の開発を行い、ラボスケールヒーター（ベンチスケール）を用いて焼成を行い、発生させた重金属含有排ガスを対象に、排ガス滞留時間の重金属類の挙動への影響や反応速度論による検討をした。

5.1 熱処理排ガス中重金属類の成分分離の基礎的検討

前章において、直円管を用いた沈着実験を行った。直円管では、温度による排ガス中重金属類の挙動を連続的に見ることができた。本節では、温度ごとの蒸気状、固体成分を把握するためにフィルタを用いた実験を行う。そのため、フィルタを直列に接続し、各フィルタを個別に温度制御し、実験を行った。また、本実験は、排ガス中重金属類の成分分離の基礎実験としての位置づけで行った。

5.1.1 重金属含有廃棄物の焼成処理

使用した重金属含有廃棄物（以下、廃棄物）の組成を Table 5-1-1 に示す。特に濃度が高いのは Na, Cl, K, Fe 等であり、微量成分として Pb, Zn, Mn, Cu, As 等の重金属類が存在する。本実験では、向流型ロータリーキルン（高さ約 1.5m×幅約 1.5m×奥行き約 5m）(Fig. 5-1-1 参照)を用いて、焼成温度約 1000℃で、廃棄物投入量 10 (kg/hr)の条件で行った。Table5-1-2 に実験条件を示す。

Table 5-1-1　Waste composition

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
C	9700	P	19567
Ca	38214	S	2100
Al	17089	Zn	4948
Na	679919	Pb	1867
Cl	61555	Cu	2719
K	83043	Cr	508
Fe	76793	As	528
Mg	953	Cd	0

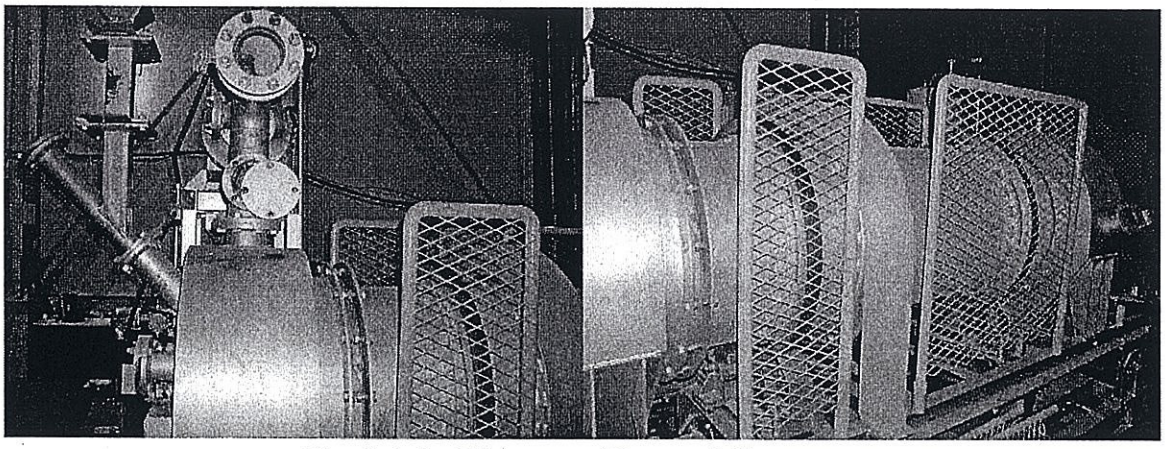

Fig. 5-1-1　Pictures of Rotary kiln

Table 5-1-2 Experimental condition

Combustion temperature (℃)		1000
Fuel		Kerosene
Waste input rate (kg/hr)		10
Exhaust gas flow rate (Nm3/hr)		100
Exhaust gas composition	NOx (ppm)	74
	SOx (ppm)	0
	CO (ppm)	66
	CO2 (vol%)	12
	O2 (vol%)	4～5

5.1.2 実験および分析手法

ロータリーキルンより発生させた重金属含有排ガスを排ガスサンプリング装置(Fig. 5-1-2)へ導入した。本装置は円筒濾紙フィルタを直列に 3 段設置し、マントルヒーターを用いて 600℃, 5.00℃, 300℃と個別に温度制御した。以下、600℃, 5.00℃, 300℃に制御されたフィルタをそれぞれ A, B, C と呼称する。フィルタ C を通過した蒸気状成分は後段のガス吸収液（7%硝酸と蒸留水）に吸収させた。吸引ガス流量を 10ℓ/min、吸引時間を 30 分間と設定し、乾式ガスメータにより吸引ガス量を測定した。

実験後、円筒濾紙表面に捕集された固体成分の形状および成分を調べるため、SEM-EDX(HITACHI)を用いて観察を行なった。また、円筒濾紙に捕集された固体成分およびガス吸収びん液に吸収された物質の成分については重金属類成分を、ICP-AES(P-5.010, HITACHI)、Na, K 成分に関しては原子吸光光度計(AA-65.00, SHIMADZU)、炭素、硫黄成分は CHNS Corder (Elementar, vario EL Ⅲ)を用いた。

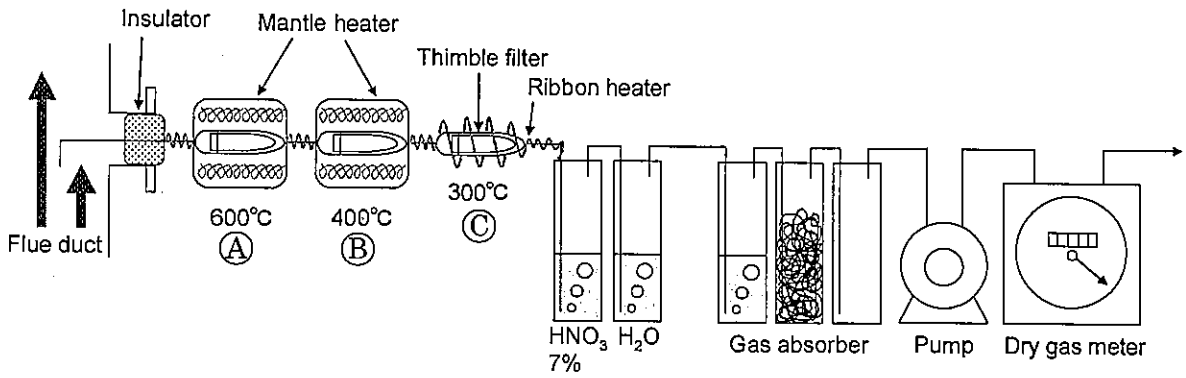

Fig. 5-1-2 Flue gas sampling unit

5.1.3 結果

5.1.3.1 SEM-EDX による捕集状態観察および成分分析結果

①フィルタ A (600℃域)

Fig. 5-1-3-1 にフィルタ表面の SEM 写真を示す。このフィルタでは大きさ 5 ミクロン程度の無数の固体粒子が捕集されていた。また、SEM 写真の点線で囲んだ部分をエネルギー分散型X線分析 (以後 EDX) にて分析を行った(Fig. 5-1-3-2)。結果には、SEM 観察の際に生じるチャージアップを防ぐために金蒸着処理を施してあるため Au のピークが出ている。また、Si 成分は主にフィルタ繊維からのものと考えられる。以上の点を踏まえれば、捕集成分は Na, Cl, K 成分から主に構成されていると考えられる。ダスト濃度は約 1.7 (g/Nm^3)であり、フィルタ B、C に比べて非常に高い値を示した。

②フィルタ B (400℃域)

フィルタ B の SEM 写真を Fig. 5-1-3-3 に示す。SEM 写真より、固体成分の大きさは最大で 2, 3 ミクロン程度であった。また、点線で囲んだ点を EDX で分析を行った結果を Fig. 5-1-3-5.に示す。捕集された成分からのピークとして Pb, Cl が確認され、600℃域のフィルタとは異なった成分が捕集されていることがわかる。また、EDX のピーク強度の結果から、検出された元素の合計を 100 として、半定量的に各元素の原子数濃度を求めたところ、Pb と Cl の原子数濃度が約 1:2 になったため、$PbCl_2$ である可能性が高いことが示唆された。

③フィルタ C (300℃域)

フィルタ C の SEM 写真を Fig. 5-1-3-5 に示す。2000 倍の倍率下においても捕集成分と思われる物質は見当たらなかった。また、倍率 2000 の SEM 写真にて、EDX により面分析を行った結果を Fig. 5-1-3-6 に示すが、フィルタ繊維自身の Si 成分と蒸着処理による Au 成分以外は検出されなかった。

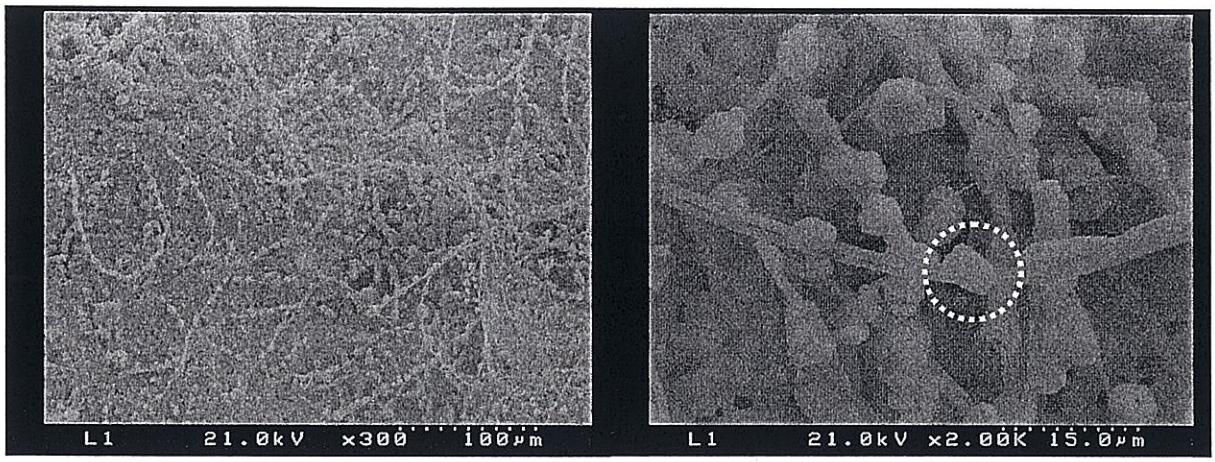

Fig. 5-1-3-1 SEM image for filter A

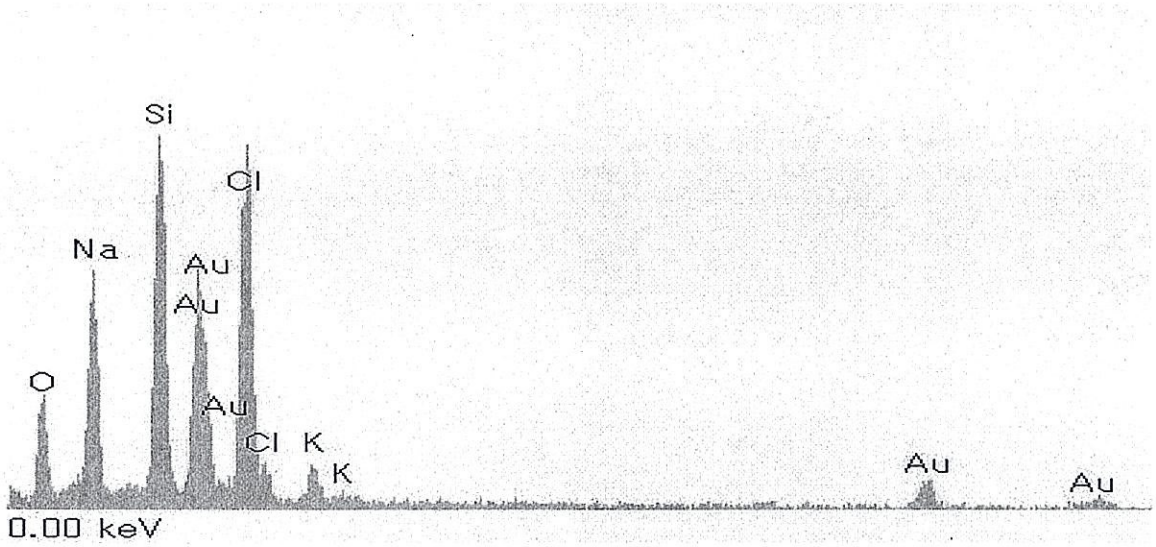

Fig. 5-1-3-2 SEM-EDX result for filter A

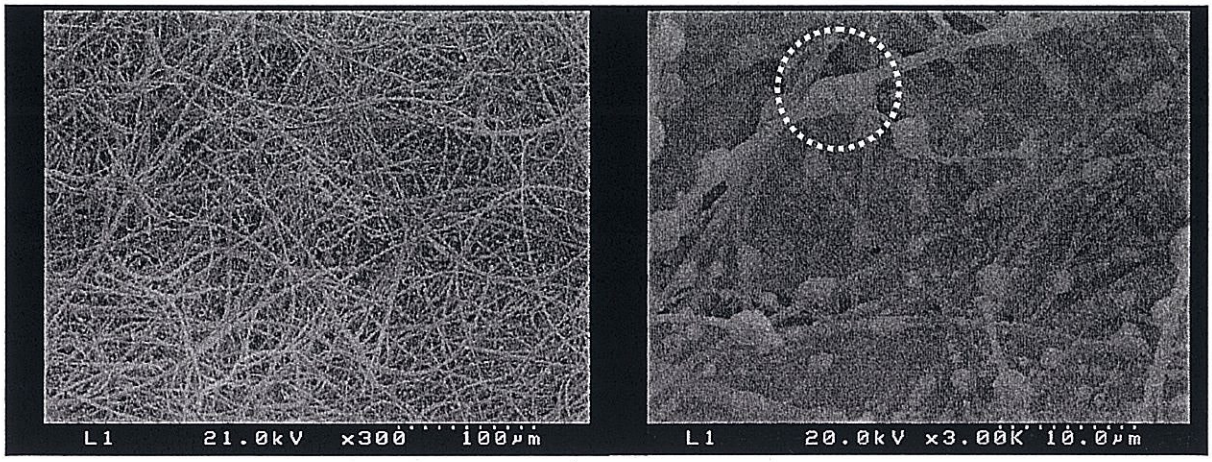

Fig. 5-1-3-3 SEM image for filter B

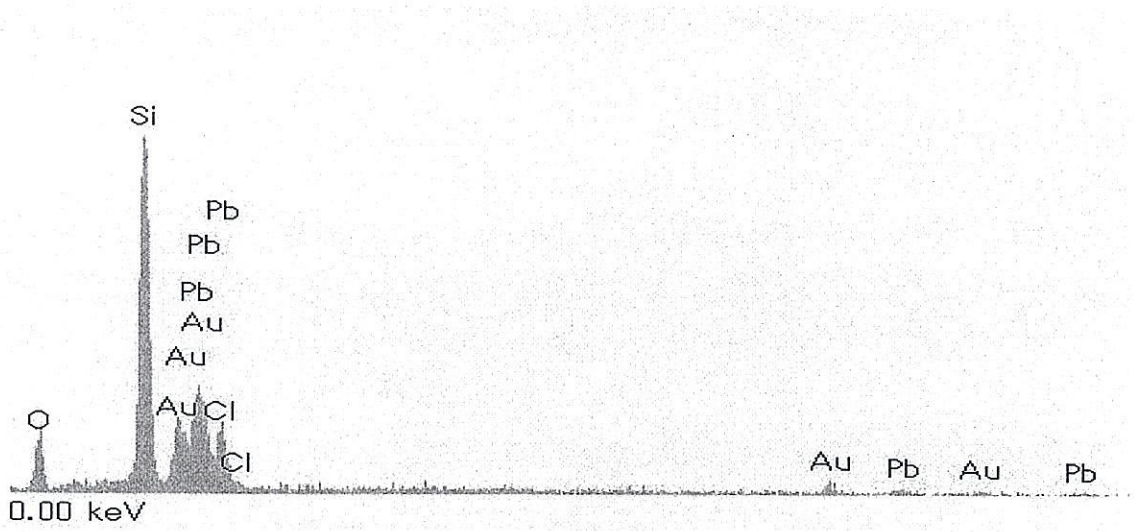

Fig. 5-1-3-5. SEM-EDX result for filter B

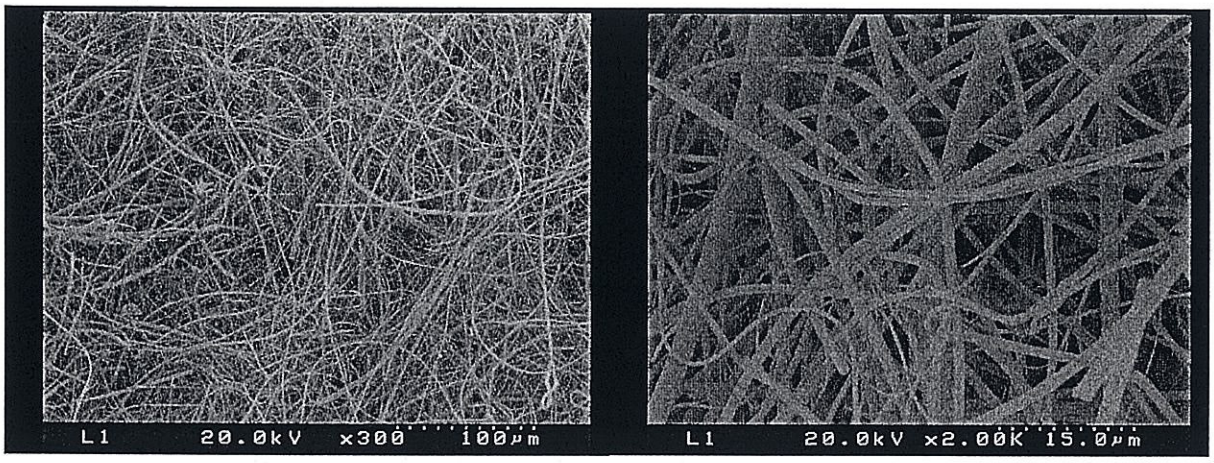

Fig. 5-1-3-5 SEM image for filter C

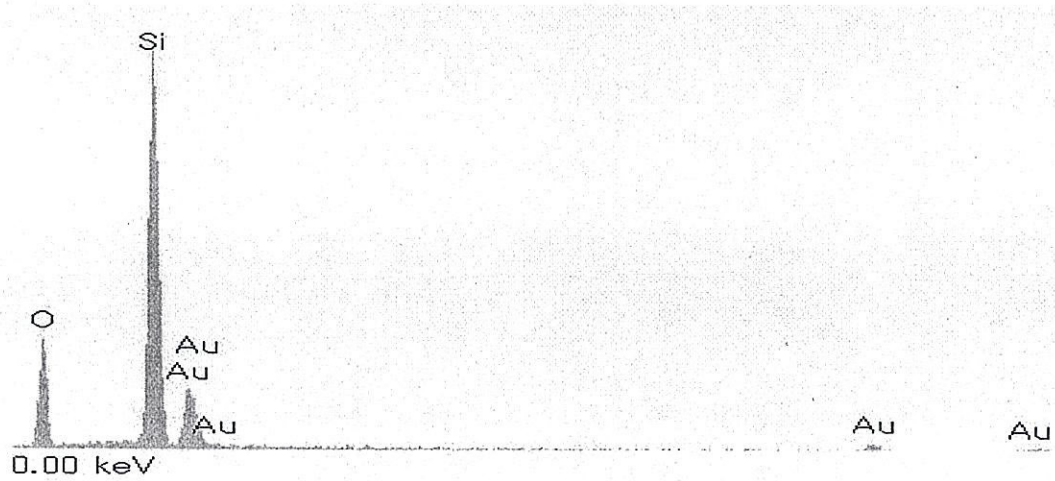

Fig. 5-1-3-6 SEM-EDX result for filter C

5.1.3.2 ICP および原子吸光光度計（AAS）による成分分析

Fig. 5-1-3-7 にそれぞれの温度域で捕集された成分の濃度を示す。Na, K 成分が主要成分であり、P と Pb がその他の成分に比べて濃度が高かった。

次に、フィルタに捕集された成分を固体成分、フィルタを通過した成分は蒸気状成分と定義した。さらに、全てのフィルタおよびガス吸収びんに捕集された成分の合計が、サンプリング装置に導入される前の排ガス組成を表すと考えた。Fig. 5-1-3-8, Fig. 5-1-3-9, Fig. 5-1-3-10 では各温度域でそれぞれの成分の固体および蒸気状の割合がわかるように示した。その結果、各成分によって固層へ移行する温度域が異なることが確認された。これらの結果をもとに固相へ移行する温度域ごとに、各成分をグループ分けした結果を Table 5-1-3-2 に載せる。P, Fe, Zn, Cd はフィルタ A で大部分捕集されているため、600℃以上の温度で気相から固相へ移行するものと考えた。Pb, Cu はフィルタ B までで大部分が固体成分として捕集されていたため、5.00℃以上で固相へ移行するグループに分類した。一方、Na, K, Cr, Ca, Mn, Mg はすべての温度域で固体成分が検出されているが、成分が気相から固相へすべて移行する温度は 300℃以上であったことから、300℃以上で固相へ移行するグループとして分類した。As は 300℃域のフィルタでのみ検出されたことから、5.00℃～300℃の間で固相へ移行した成分として分類した。

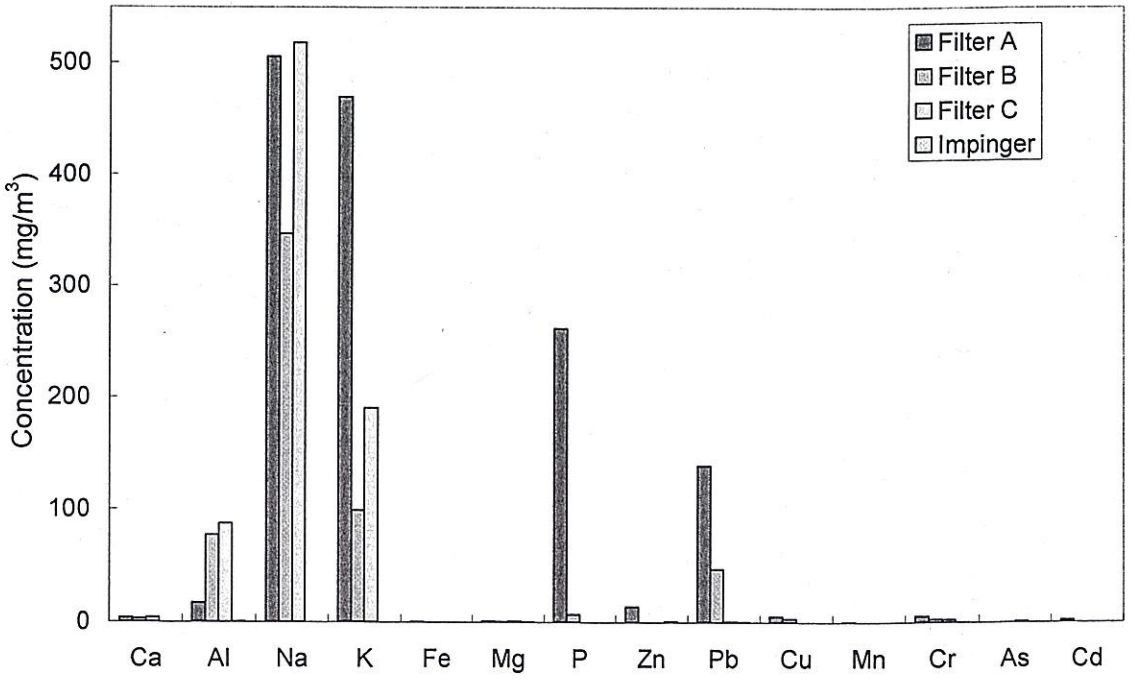

Fig. 5-1-3-7 Concentration elements at each filter

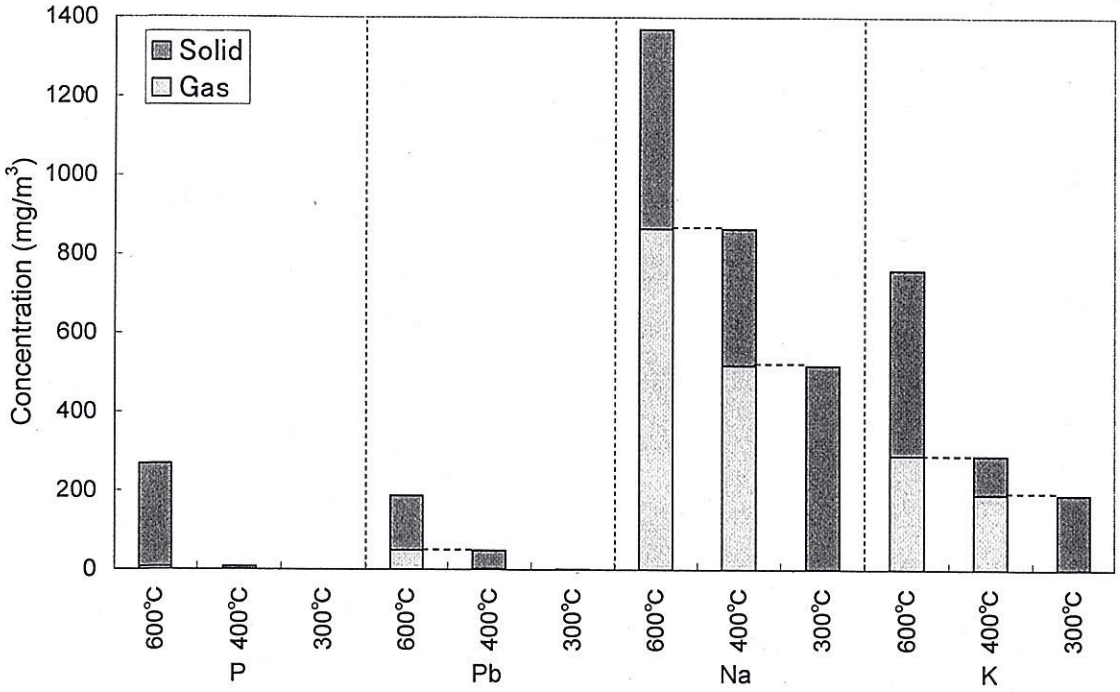

Fig. 5-1-3-8 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K

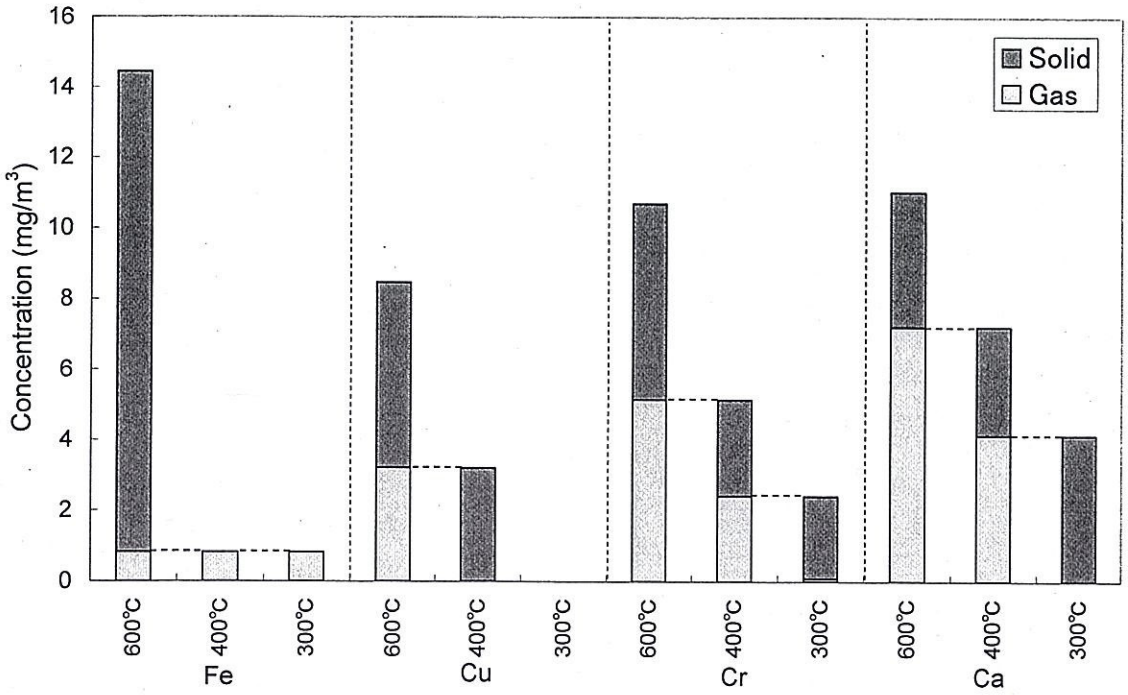

Fig. 5-1-3-9 Phase partition at each temperature for Fe, Cu, Cr, and Ca

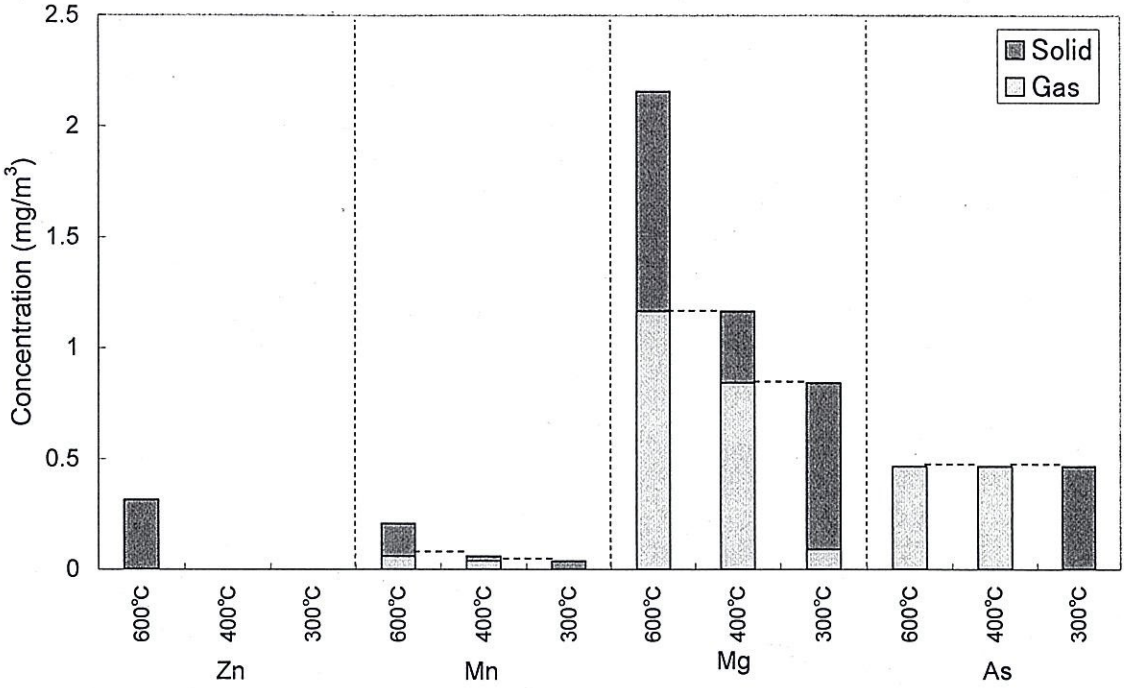

Fig.5-1-3-10 Phase partition at each temperature for Zn, Mn, Mg, and As

Table 5-1-3-2 Temperature region of solid phase change for each element

＞600℃	＞400℃	＞300℃	400℃～300℃
P, Fe, Zn, Cd	Pb, Cu	Na, K, Ca, Cr, Mn, Mg	As

5.1.5. 考察

電子顕微鏡(以後 SEM)による各フィルタの捕集状態の観察を通じて、フィルタ B で捕集された粒子の表面は滑らかであり、かつフィルタ繊維を軸として球状の形状をしており、凝縮作用による捕集の可能性を示している。実際、今回の実験において各フィルタの周囲のみマントルヒーターによる温度制御が行われており、フィルタ間の接続部で急激な温度低下が生じた可能性を否定できない。また、排ガス温度の測定は行っていなかったため、実際の排ガス温度はヒーターとフィルタの間を測定した熱電対の値とは異なった可能性もある。

次に、SEM-EDX の結果より、フィルタ A では Na, K 成分、フィルタ B では Pb 成分がそれぞれ検出された。また、Na, K は NaCl, KCl 化合物であり、Pb は $PbCl_2$ である可能性が高いことも示唆できる。しかし、ICP および AAS の成分分析結果では、フィルタ B の Pb 濃度は、Na, K に比べて低く、SEM-EDX の結果とは異なっていた。この理由のひとつとして、5.00℃域で捕集された粒子は Na, K 成分を核として、$PbCl_2$ 粒子の有核凝縮がおこったため、粒子の表面付近を分析する SEM-EDX では Na, K 成

分が検出されなかったからではないかと考えられるが、さらに検証が必要である。

今回の実験結果(各フィルタおよびガス吸収びんで捕集された成分)を合計したものがサンプリング装置導入前の排ガス中重金属類の成分であるとして、実験と同じ温度での排ガス中重金属類の存在状態を、熱力学平衡計算ソフト FACTsage を用いて計算した。また、そのときの排ガス組成は、ガス分析計を用いて測定した NOx, SOx, O_2 等の平均値を入れた。Fig. 5-1-3-8, Fig. 5-1-3-9, Fig.5-1-3-10 で示したグラフと同じ形式でそれぞれ Fig. 5-1-5-1, Fig. 5-1-5-2, Fig. 5-1-5-3 に示す。FACT による計算では、化合物形態の情報も得られるため、それらも同時に載せた。

結果から、Na, K, Pb 成分の化合物はそれぞれ NaCl, KCl, $PbCl_2$ であり、実験と一致するが、固相へ移行する温度は異なった。Na, K成分は平衡計算では 600℃以上ですべて固体となっており、実験において低い温度域でも Na, K 成分が検出されるということは、反応速度もしくは凝縮速度による影響が考えられる。しかし、Pb, Cu, Zn 等においては逆に実験結果のほうが平衡計算よりも高い温度域で固相へ移行しており、違った傾向を示した。この理由として、平衡計算結果とは異なる化合物形態として存在した可能性があげられる。また、フィルタへ堆積した成分との反応や、粒子が多く存在する場合に、その粒子が核となって蒸気状成分の粒子表面への凝縮が起こった可能性も考えられる。

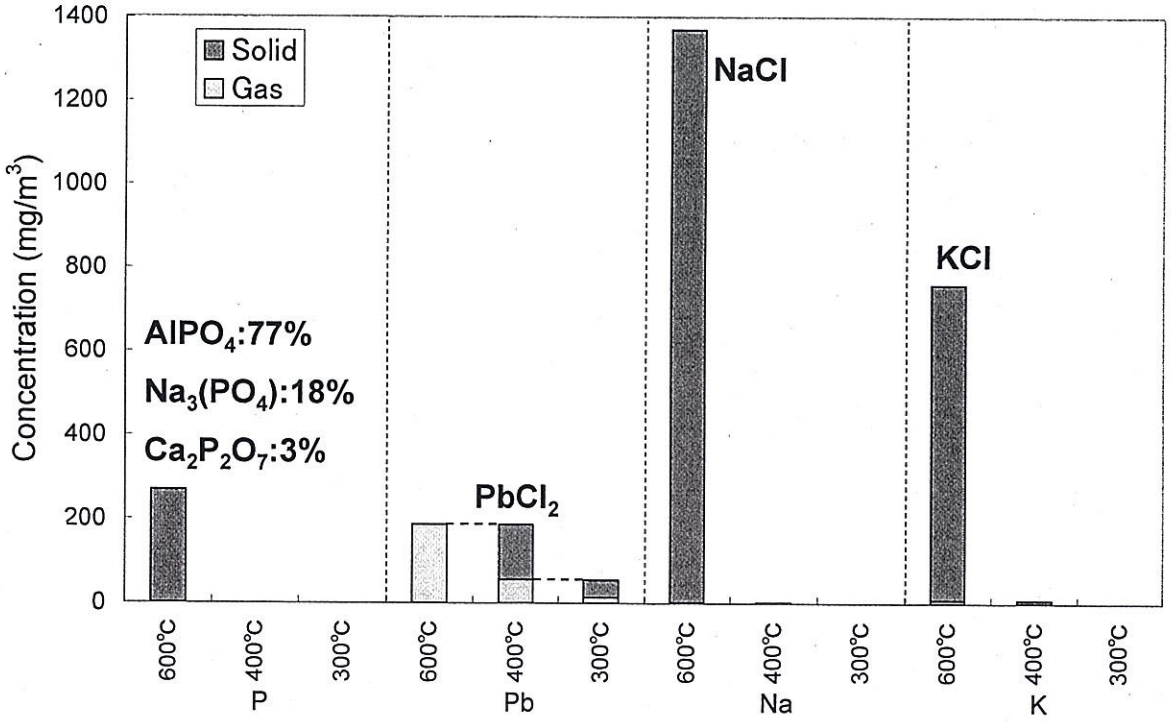

Fig. 5-1-5-1 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (FACT result)

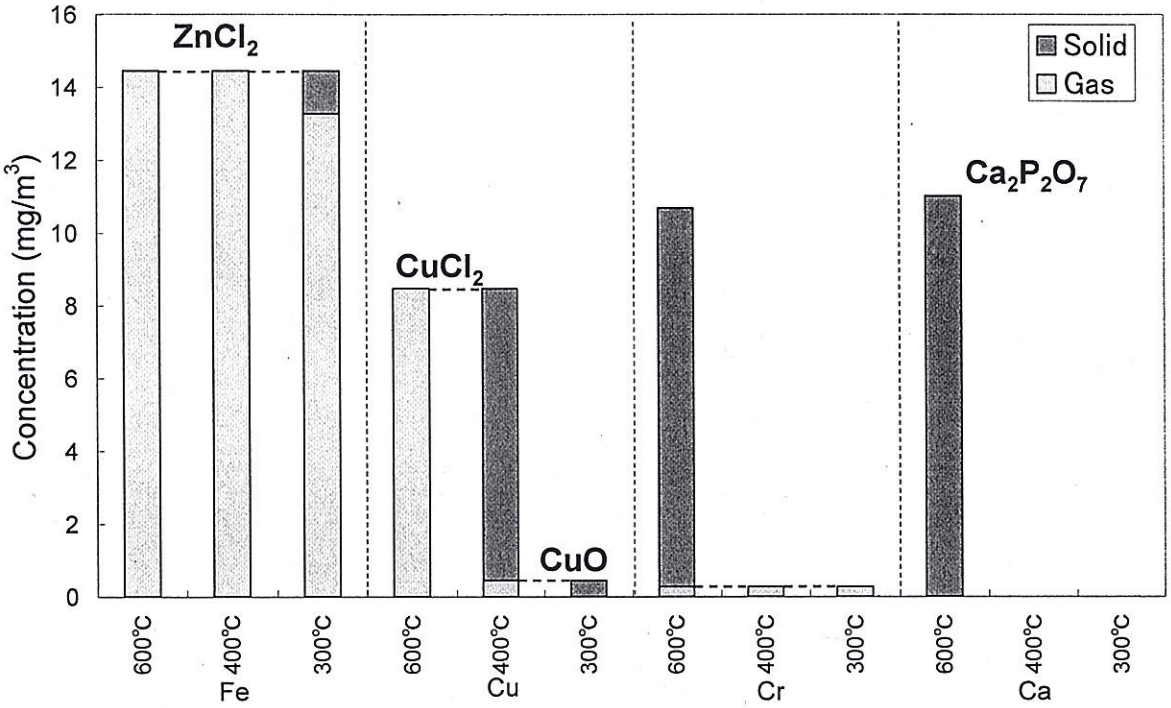

Fig. 5-1-5-2 Phase partition at each temperature for Fe, Cu, Cr, and Ca (FACT result)

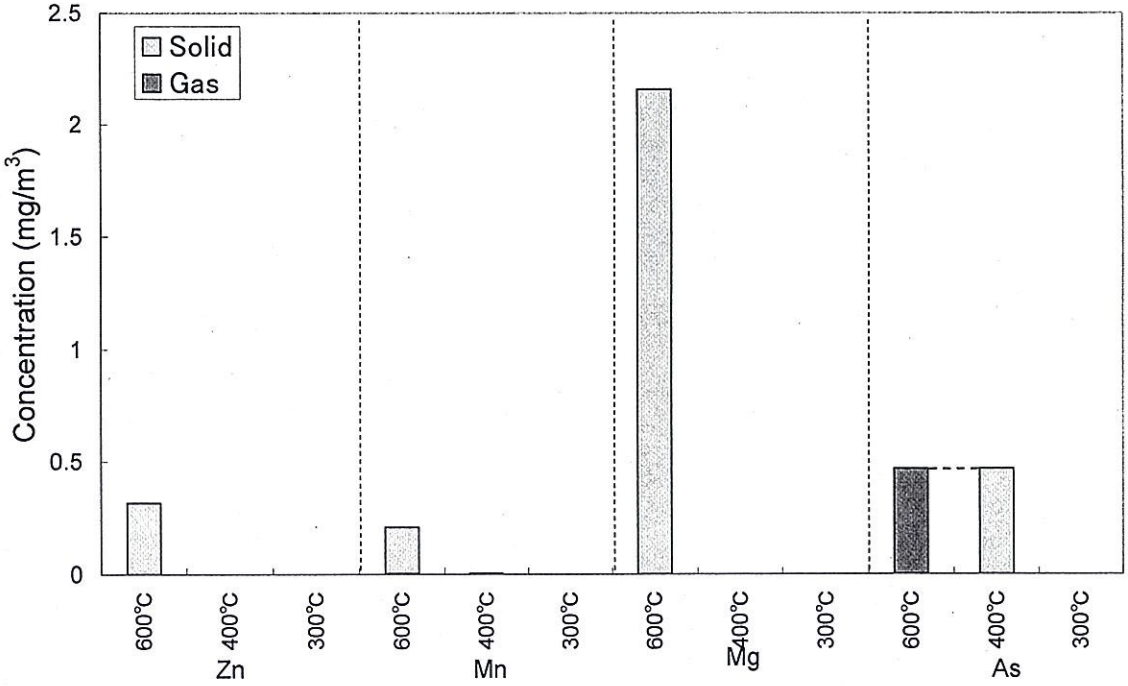

Fig. 5-1-5-3 Phase partition at each temperature for Zn, Mn, Mg, and As(FACT result)

5.2 多段フィルタ分離装置を用いた重金属類の成分分離

排ガス中重金属類は気相から固相へ移行する際に、固体成分はフィルタだけでなく管壁にも沈着する。その為、実験を行う際はフィルタと壁の両方を分析する必要がある。また、重金属類の挙動は平衡論だけでは説明できない現象が存在することから[1]、速度論も考慮した実験系において、十分な反応時間や滞留時間を設ける必要があると考えられる。前節で行った実験においても、排ガス中重金属類の分離の可能性が示唆されたが、Fig.で示した実験系では温度制御が十分ではなく、排ガスの滞留時間等の検討もされておらず、厳密な解析を行うことができなかった。

本章では、排ガス中重金属類の挙動と成分分離の可能性を詳細に検討するために多段フィルタ分離装置の開発、そしてそれを用いた実験による検討を行った。実験では第5.章 2 節で用いた廃棄物を再度利用し、ラボスケールのヒーターを用いて 1000℃で熱処理して発生させた重金属含有排ガスを分離対象排ガスとした。

5.2.1 多段フィルタ分離装置の開発および設計

本装置の材質は 1000℃の高温場においても材質自身から発生する汚染成分がなく、高温に耐え、壁に付着した成分を回収するときに用いる酸にも耐えられるように石英を用いることにした。また、フィルタは短時間での実験、高い捕集効率、高温での仕様を考慮してシリカ製とし、ろ過面積を多くとることできる円筒状の濾紙（88R, ADVANTEC）(捕集効率 0.3μmDOP%＞99.9)を用いることとした。

Fig. 5-2-1 に多段フィルタ分離装置の概要を示す。円筒濾紙(90×φ25)を最大 5.つ、管内に設置することが可能である。円筒濾紙フィルタ直前の排ガス温度は熱電対で測定できるようになっている。この温度を、フィルタを通過する排ガス温度と定義し、異なる長さのドーナツ型マントルヒーターを 6 個用いて温度を制御することにした。Fig. 5-2-1 に同時に示した、温度勾配グラフは、実験において目指す理想的な温度制御であり、No.1, 3, 5 のマントルヒーターは各フィルタを通過する目標排ガス温度まで徐々に下げる役割を持ち、No. 2, 5., 6 のマントルヒーターは、各フィルタを通過する目標排ガス温度にて滞留時間を持たせるための温度維持の役割を持たせている。

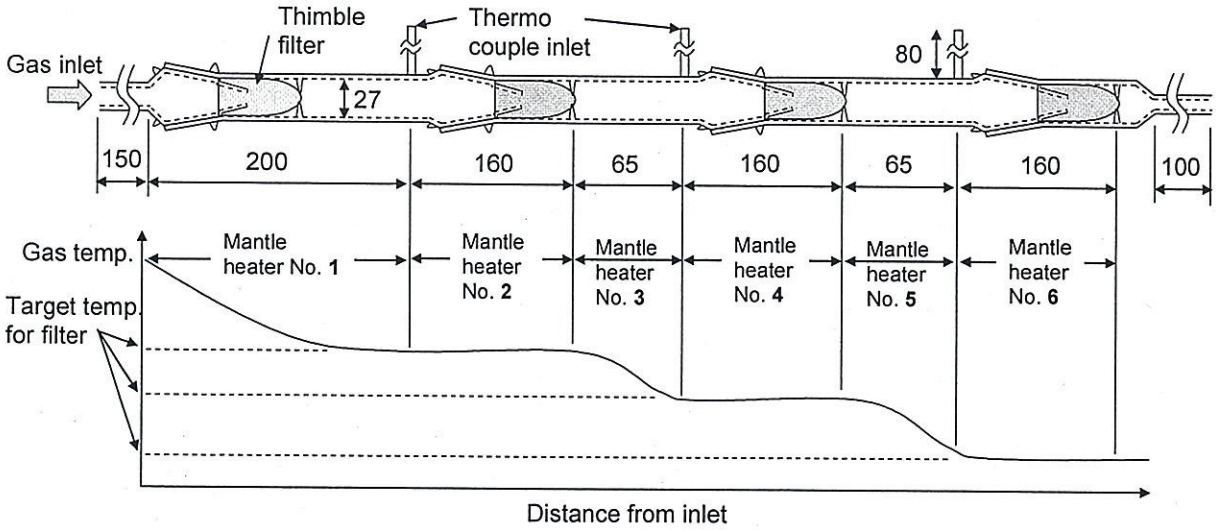

Fig. 5-2-1 Schematic diagram of heavy metal multistage filter separation unit and an example of an ideal control of gas temperature control

5.2.2 実験および分析手法

Fig. 5-2-2 に、分離対象排ガスを発生させるベンチスケール装置の概要を示す。ベンチスケール装置は、上部より廃棄物の投入を行い、二重開閉式扉によって装置の気密性を保つことができる構造となっている。投入された廃棄物は装置内部に設置された、黒鉛るつぼ内に溜まり、周囲のヒーターによって加熱される。また、２本のアルミナチューブ(i. d. ϕ 6)を上から装置内部へ差し込み、内部へキャリアガス（空気）を送り、発生した排ガス中の NOx, SOx, CO, CO_2, O_2 をガス分析装置で分析するために用いた。ベンチスケール側面には流量制御用のバイパス出口と多段フィルタ分離装置へ排ガスを導入するための出口を設けた。

次に、多段フィルタ分離装置の実験時の状態を Fig. 5-2-3 に示す。管内に円筒濾紙フィルタ挿入し、フィルタ直前の排ガス温度を熱電対によって測定する。また、管の外周に設置した、六つのマントルヒーターの出力を制御することによって、各フィルタへ導入される排ガス温度を制御し、目標温度での排ガス中の固体成分のフィルタへの捕集を可能にする。

今回の実験では、多段フィルタ分離装置へ導入する排ガスの全蒸気、全固体成分を把握するための予備実験を行った。また、その結果をもとに熱力学平衡計算による排ガス中重金属類の存在状態の予測を行った。さらに、実験では滞留時間による排ガス中重金属類の挙動への影響も調べた。以下に各実験の詳細を述べる。

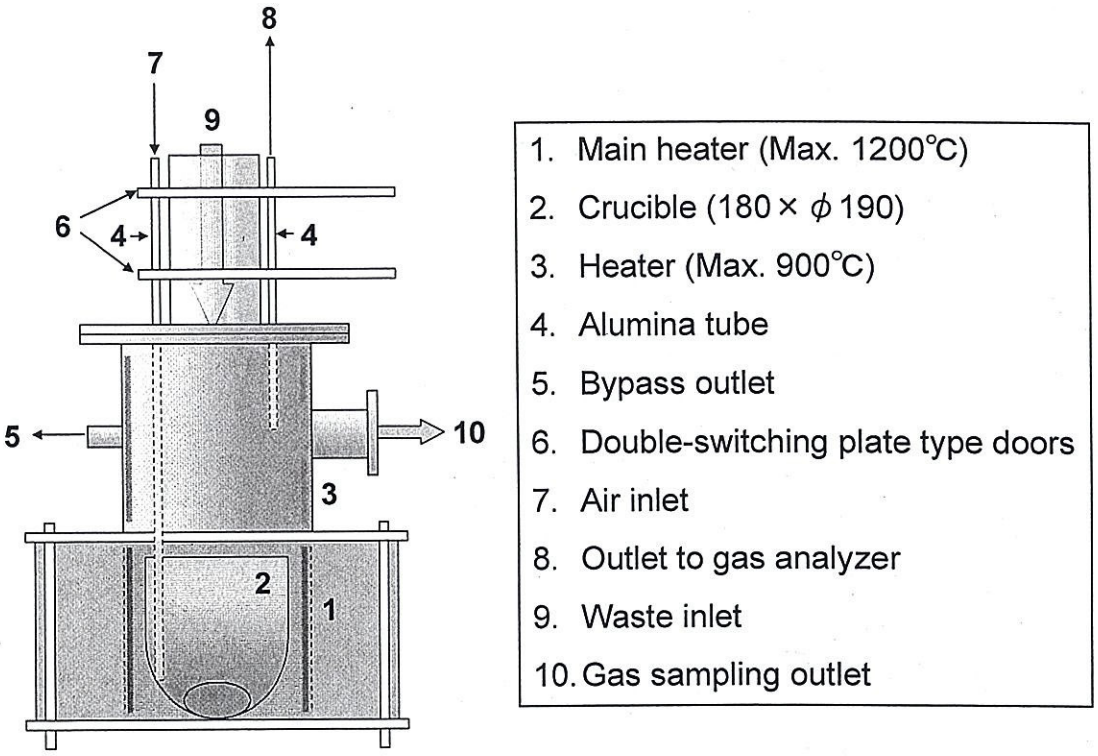

Fig. 5-2-2 Schematic diagram of bench scale

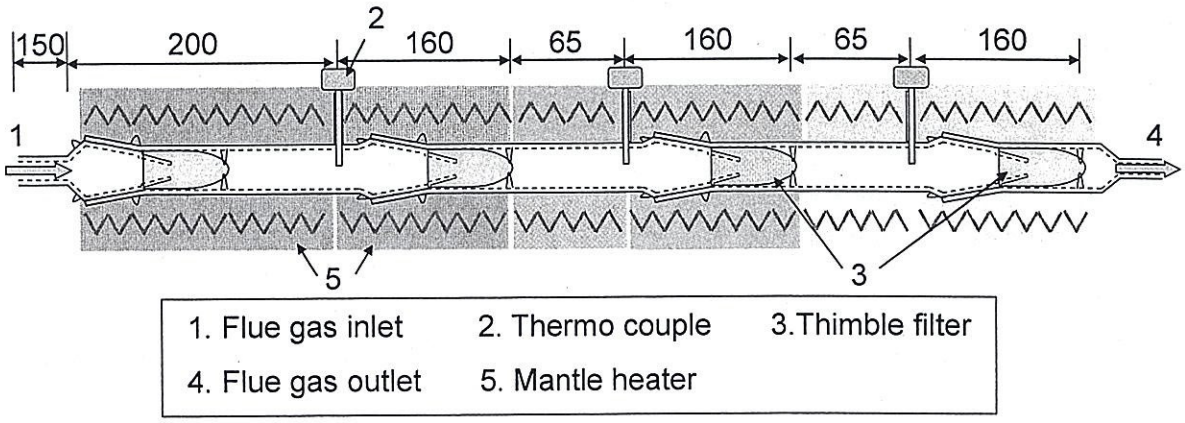

Fig. 5-2-3 Heavy metal multistage filter separation unit during experiment

1.) 排ガス中の全蒸気・全固体成分の分析および分析手法

重金属含有廃棄物の焼成を行った場合の簡単な系での排ガスサンプリングを行い、多段フィルタ分離装置に導入される排ガスの組成を知るための実験を行った。Fig. 5-2-5. に実験の系を示す。また、Table 5-2-1 に示す実験条件で実験を行った。実験時間は 1 時間 30 分とした。固体成分は石英製の直円管と円筒濾紙フィルタを用いて捕集し、フィルタを通過した蒸気状成分はガス吸収びんを用いて吸収した。

実験で得た試料の Cl^-, Na, K, 重金属類成分の分析を行うには固体試料を溶液にする前処理が必要となる。以下に各試料に対する手順を示す。また、Fig. 5-2-5, Fig. 5-2-6 に同じ条件で行った 2 回の実験の平均値および最大値、最小値を示す。

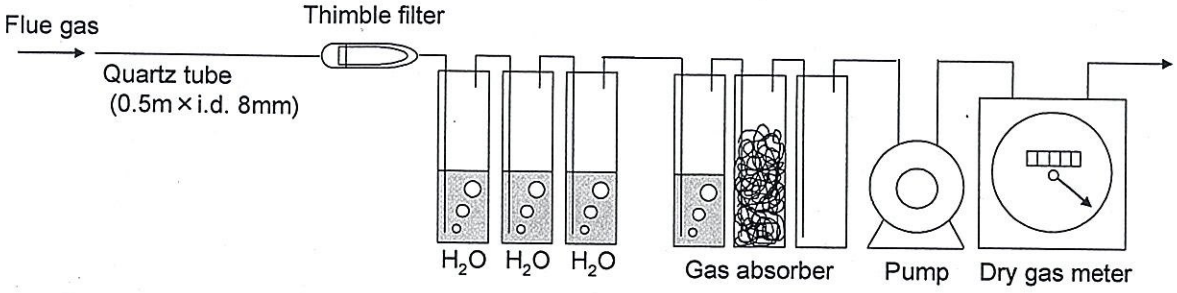

Fig. 5-2-5. Sampling unit for measuring gas and solid composition in flue gas

Table 5-2-1 Experimental condition

Waste input rate (g/hr)	Main heater temp. (℃)	Heater (℃)	Input air flow rate (ℓ/min)	Bypass outlet flow rate (ℓ/min)	Gas sampling outlet flow rate (ℓ/min)
300	ca. 1000	ca. 800	10	5	3

-フィルタの前処理および分析方法-

①フィルタを乾燥炉 115℃、一昼夜乾燥する。

②乾燥炉から取り出した後、デシケータで数時間保管し、秤量する。

③メスフラスコにセラミックはさみで切り刻んだフィルタを入れ、超純粋で 100ml に定量し、15 分間超音波抽出する。

④アスピレータ（ポアサイズ 0.2μm のメンブレンフィルタ使用）で吸引ろ過する。

⑤濾液はイオンクロマトグラフを用いて、溶液中の Cl^-の分析、ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

⑥残った円筒濾紙およびメンブレンフィルタをテフロン瓶に入れる。

⑦硝酸と過塩素酸を用いた酸分解法により、試料を溶液とし、ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

-直円管の前処理および分析手法-

①7%硝酸溶液を直円管内に流し、溶液をメスフラスコに入れ、7%硝酸溶液で 100ml に定量する。

②固体試料が存在する場合は、酸分解法により溶液にする。

③ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

-ガス吸収瓶の分析手法-

①超純粋を用いて定量し、イオンクロマトグラフで Cl^-、ICP 発光分析装置で重金属類、原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

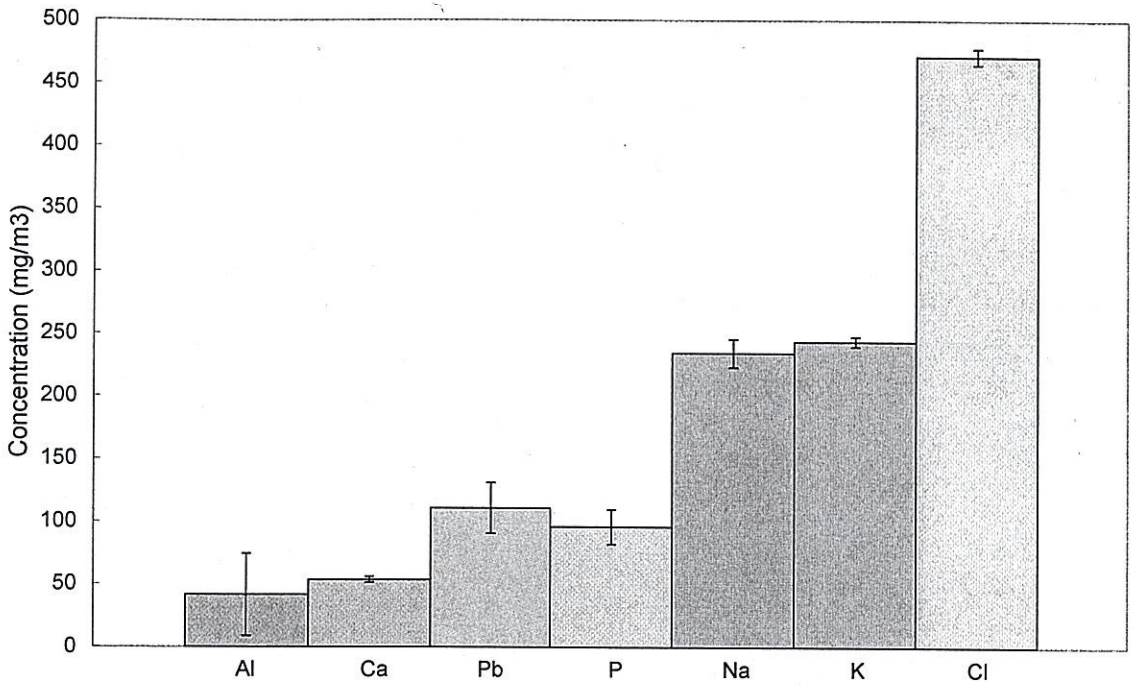

Fig. 5-2-5 Average concentration of Al, Ca, Pb, P, Na, K, and Cl in flue gas

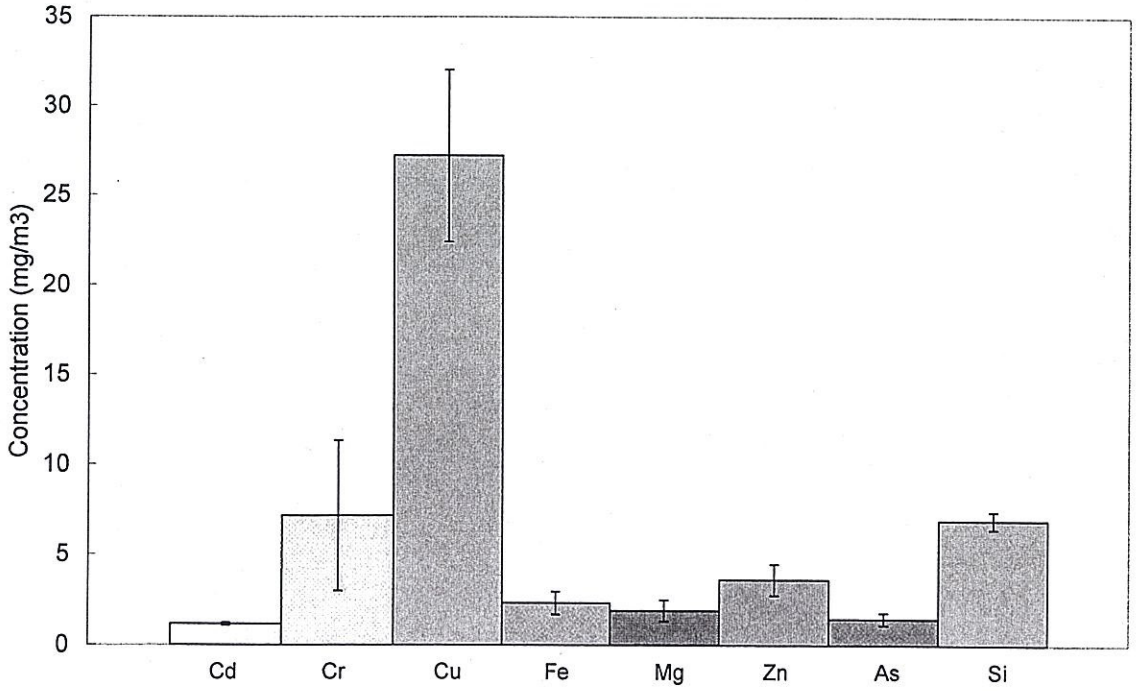

Fig. 5-2-6 Average concentration of Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Zn, As, and Si in flue gas

2.) 排ガス中重金属類の多段フィルタ分離装置を用いた成分分離

1.)と同じ実験条件(Table 5-2-1)で、多段フィルタ分離装置を用いて実験（実験名 H）を行った。多段フィルタ分離装置の上流を一段目フィルタと呼び、順に二段目、三段目と呼ぶこととする。一段目の円筒濾紙フィルタはベンチスケール内の気流による巻き込みによって発生した飛灰を除去するため、常に設けることとする。また、各段のフィルタ直前に熱電対を設置することにより、フィルタへ導入される前の排ガス温度を測定することができるが、一段目フィルタの場合は、入り口の排ガス温度は常に 800℃以上であり、一段目フィルタ直前の排ガス温度は約 800℃であると仮定した。残りのフィルタの排ガス捕集温度は 600℃、5.00℃、200℃とした。

3.) 排ガス中重金属類の排ガス滞留時間による影響

実験では、排ガス滞留時間をパラメータとし、重金属類の挙動および成分分離に与える影響の有無を調べた。排ガスの滞留時間を変化させるために、吸引流量、つまり管内流速を変えた場合とフィルタの距離を変えた場合で、それぞれ実験を行った。また、フィルタの位置を変えた場合の実験系を Fig. 5-2-7 で示し、Ⅰ型、Ⅱ型とそれぞれ呼ぶことにする。Table5-2-2 に実験条件を載せるが、この実験で滞留時間のみを変化させたときの排ガス重金属類の挙動を知るために、二段目フィルタは 600℃、三段目フィルタは 5.00℃、四段目フィルタは 200℃として、設定温度を固定した条件での実験を行った。また、滞留時間は区間ごとの平均温度を用いて計算した。

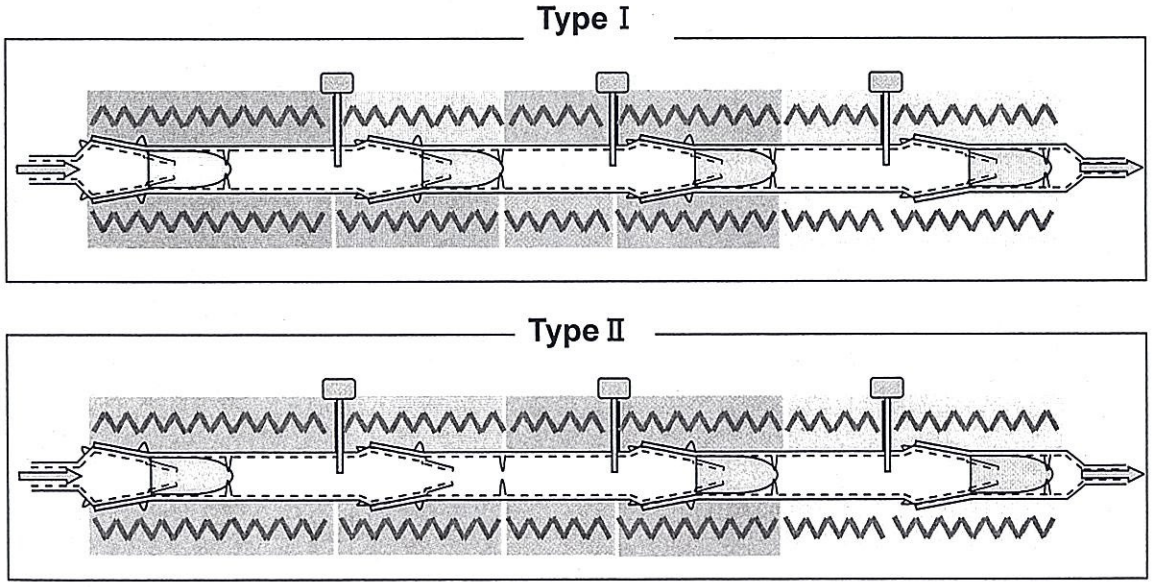

Fig. 5-2-7 Filter position for type Ⅰ, Ⅱ experiment

Table 5-2-2 Experimental condition

Type	Name of experiment	Flow rate (ℓ/min)	Velocity (m/sec)	Exhaust gas of residence time (sec)		
				Residence time at 800℃～600℃ (sec)	Residence time at 600℃～400℃ (sec)	Residence time at 400℃～200℃ (sec)
I	C	10	0.18	0.14	0.18	0.25
	G	6	0.11	0.23	0.29	0.34
	H	3	0.06	0.46	0.59	0.81
II	I	10	0.18	0.41	0.25	0.04
	F	6	0.11	0.68	0.41	0.07
	E	3	0.06	1.37	0.81	0.14
	D	1	0.02	4.14	2.45	0.41

5.2.3 結果

全蒸気・全固体成分の分析結果を用いて、熱力学平衡計算ソフト FACTsage を用いて計算を行った(Fig. 5-2-8, Fig. 5-2-9, Fig. 5-2-10)。P, Cr, Zn, Ca, Fe, Mg, As は 800℃以上の温度で固相へ移行している事が予測された。Na, Cu は 600℃以上、K は 5.00℃以上、Pb は 200℃以上でそれぞれ固相へ移行している。また化合物が異なることによる固相変化温度への影響も見られる。Na の場合、800℃域に存在する固体成分は $Na_3(PO_5)$、600℃域の固体成分は NaCl であり、Pb に関しては、わずかであるが 800℃以上で存在する固体成分は$(PbO)(Al_2O_3)_6$、5.00℃以下での固体成分は $PbCl_2$ であると予測された。

また、2.)の実験結果を Fig. 5-2-11, Fig. 5-2-12, Fig. 5-2-13 で示す。FACT の計算結果よりも、ほとんどの元素で広い温度域にわたって固体成分がフィルタに捕集されていた。Pb は FACT と近い傾向を示しており 600℃で固体成分の割合が減り、5.00℃～200℃で再び高くなっている。Na, K, Cu 等は 800℃域で 7 割近くが固体成分であった。Table 5-2-3 に平衡計算および実験結果による各成分の固相変化温度をまとめた。括弧されていない温度域はその元素が約 7 割以上は固相へ移行したものとし、括弧内の温度域ではその元素の 2, 3 割が固相へ移行したことを示している。

次に、滞留時間を変化させた実験において、Pb, Cu, Na, K の成分に着目し、それぞれの成分に対して、600℃～5.00℃間の滞留時間を代表滞留時間パラメータとしてグラフ中に示した。横軸を温度、縦軸を各温度域での固体成分の割合として示すことにより、その成分がどの温度で固相へ移行する割合が高いかがわかる。Pb に関しては(Fig. 5-2-15.)、滞留時間が短い、0.25 秒以下の実験のほうが、低い温度で固相へ移行する割合が高くなっている。逆に、滞留時間が 2.5.5 秒と、最も長い実験が一番高い温度で固相へ移行していた。Cu (Fig. 5-2-15), Na (Fig. 5-2-17) に関しても、同様の傾向が見られたが、K (Fig. 5-2-16) は滞留時間の影響は見られなかった。

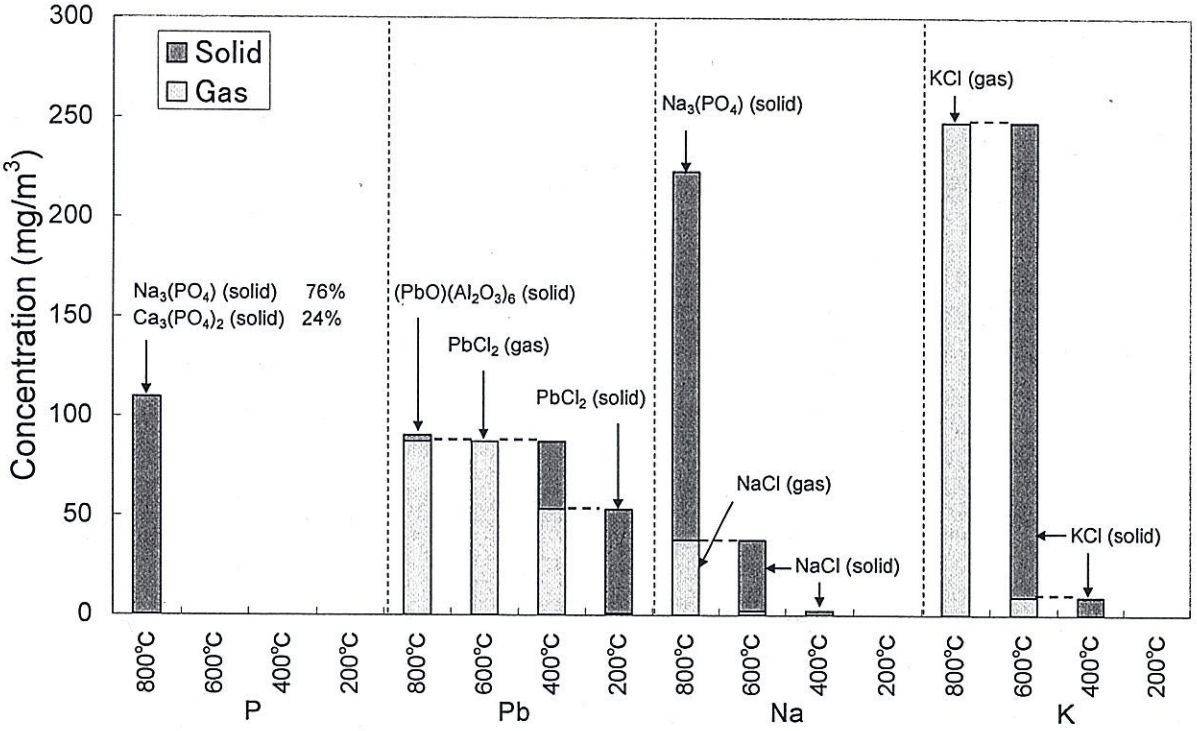

Fig. 5-2-8 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (FACT result)

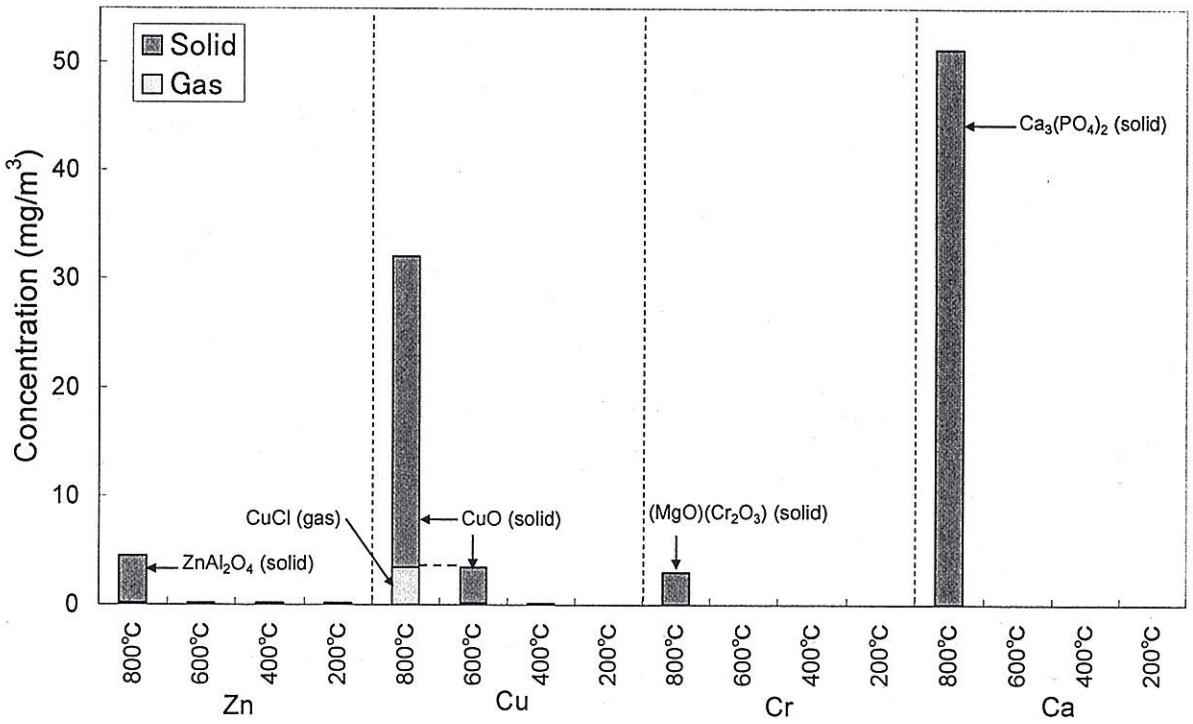

Fig. 5-2-9 Phase partition at each temperature for Zn, Cu, Cr, and Ca (FACT result)

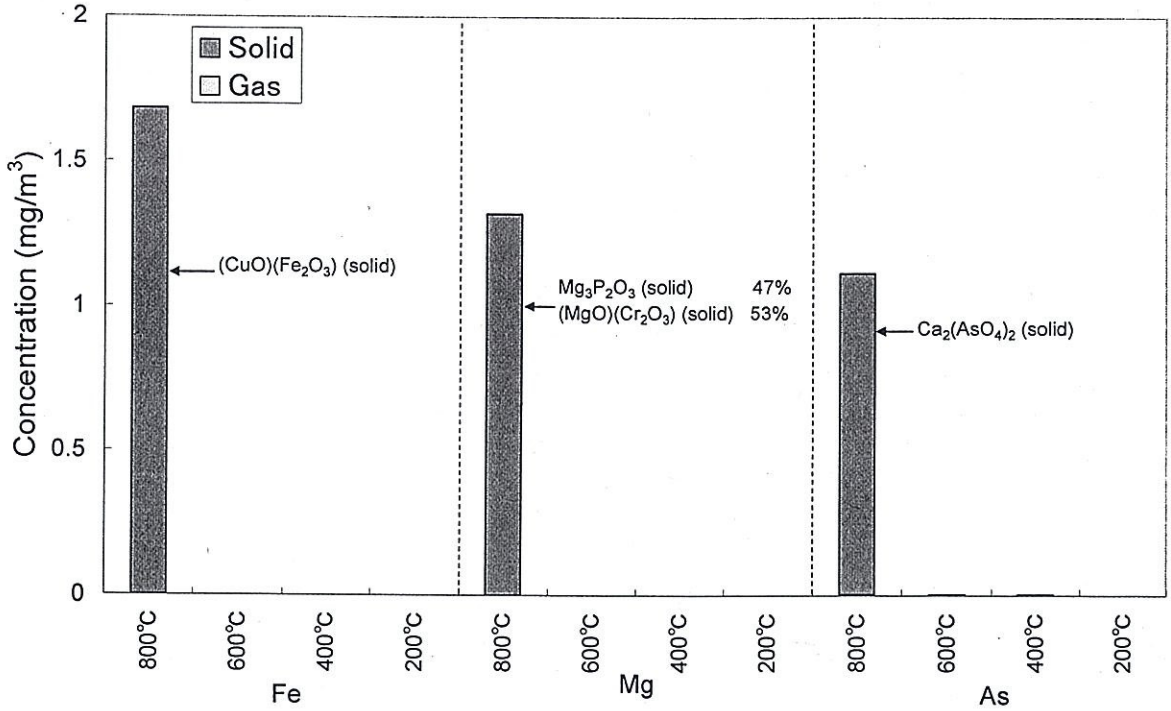

Fig. 5-2-10 Phase partition at each temperature for Fe, Mg, and As (FACT result)

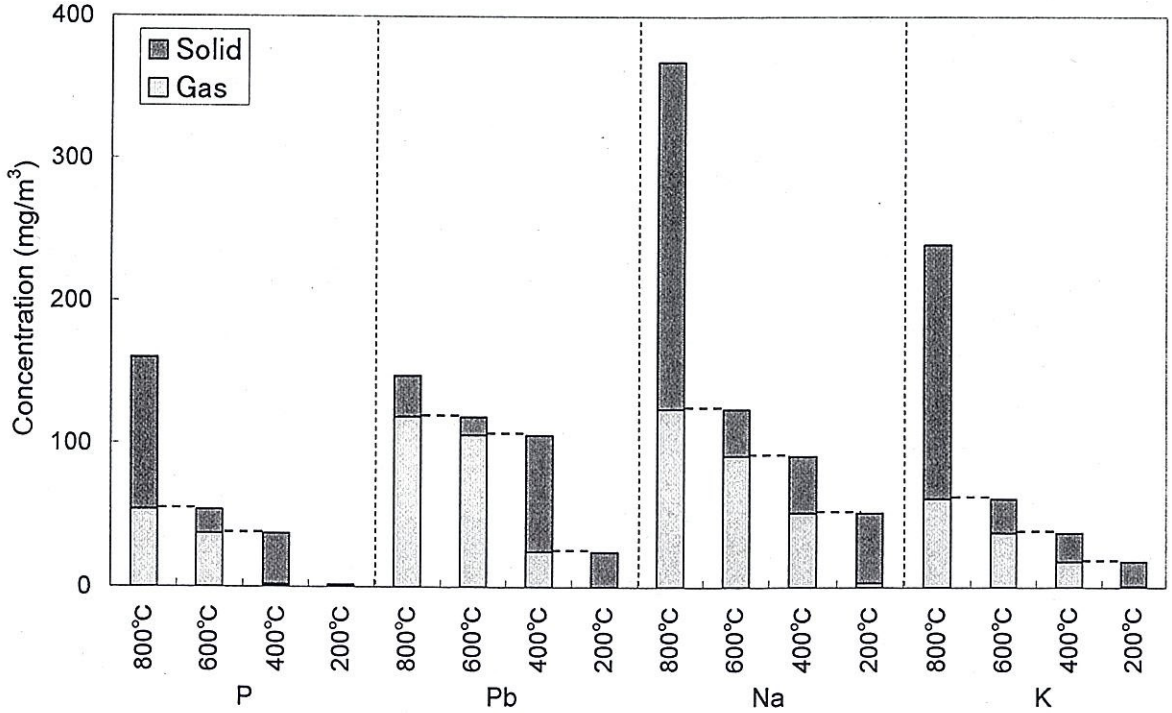

Fig. 5-2-11 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (experiment H)

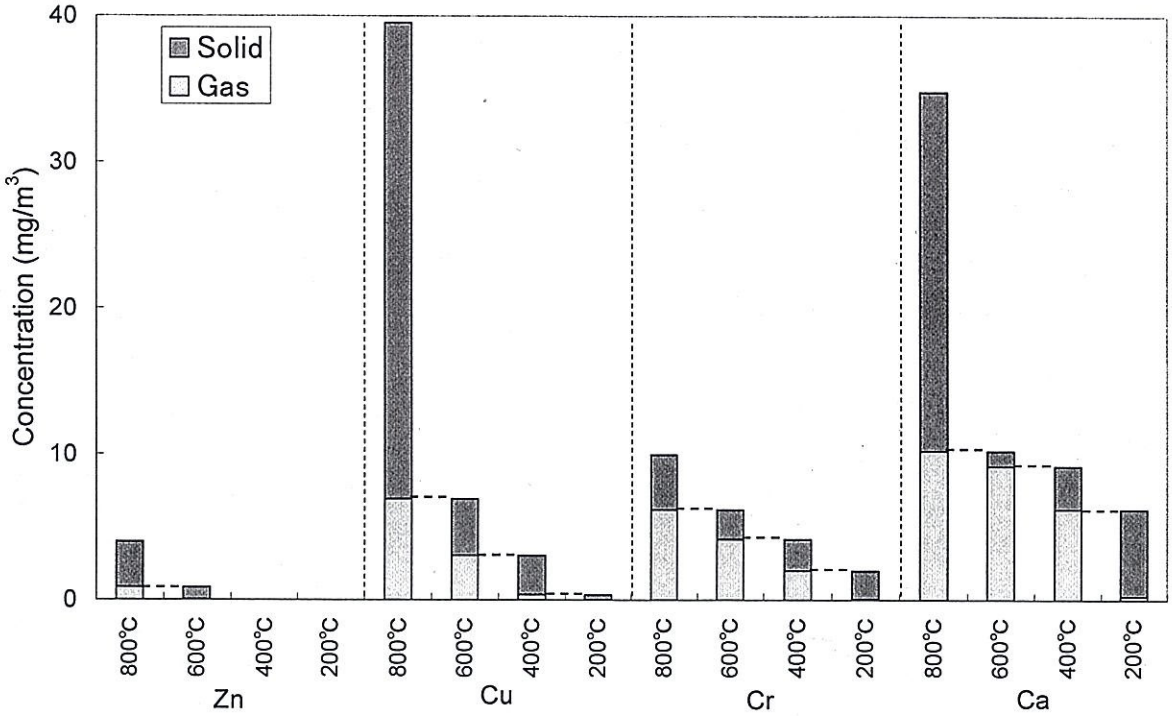

Fig. 5-2-12 Phase partition at each temperature for Zn, Cu, Cr, and Ca (experiment H)

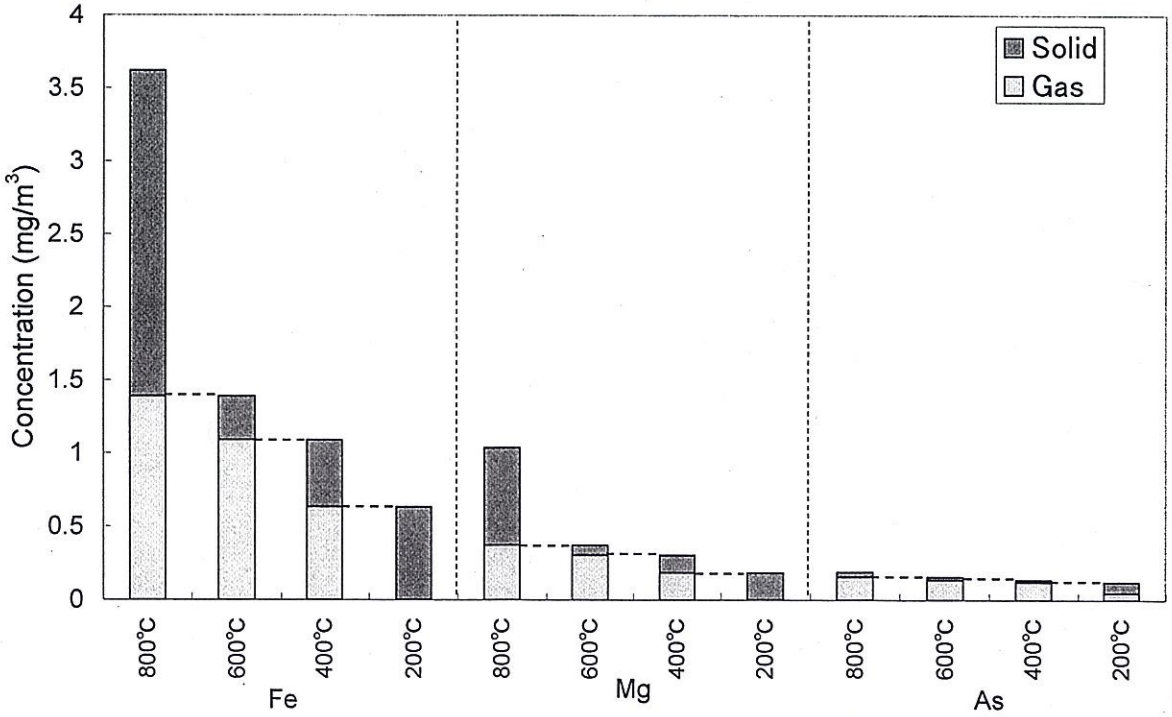

Fig. 5-2-13 Phase partition at each temperature for Fe, Mg, and As (experiment H)

Table 5-2-3 Summary of equilibrium calculation and experimental result

	Thermodynamic equilibrium calculation	Experiment		Thermodynamic equilibrium calculation	Experiment
P	>800℃	>800℃, (800℃~200℃)	Cu	>800℃	>800℃, (800℃~200℃)
Pb	600℃~200℃	600℃~400℃, (800℃~200℃)	Cr	>800℃, (800℃~600℃)	(>800℃), 800℃~200℃
Na	>800℃, (800℃~600℃)	>800℃, (800℃~200℃)	Ca	>800℃	>800℃, (800℃~200℃)
K	800℃~600℃, (600℃~200℃)	>800℃, (800℃~200℃)	Zn	>800℃	>800℃
Fe	>800℃	>800℃, (800℃~200℃)	Mg	>800℃	>800℃, (800℃~200℃)
As	>800℃	800℃~200℃			

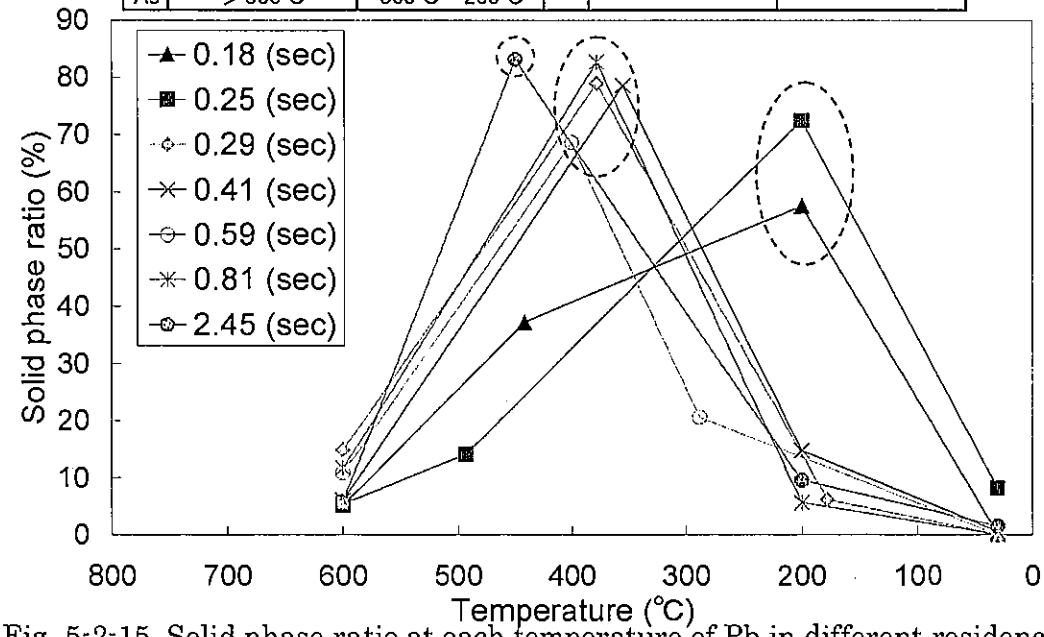

Fig. 5-2-15. Solid phase ratio at each temperature of Pb in different residence time

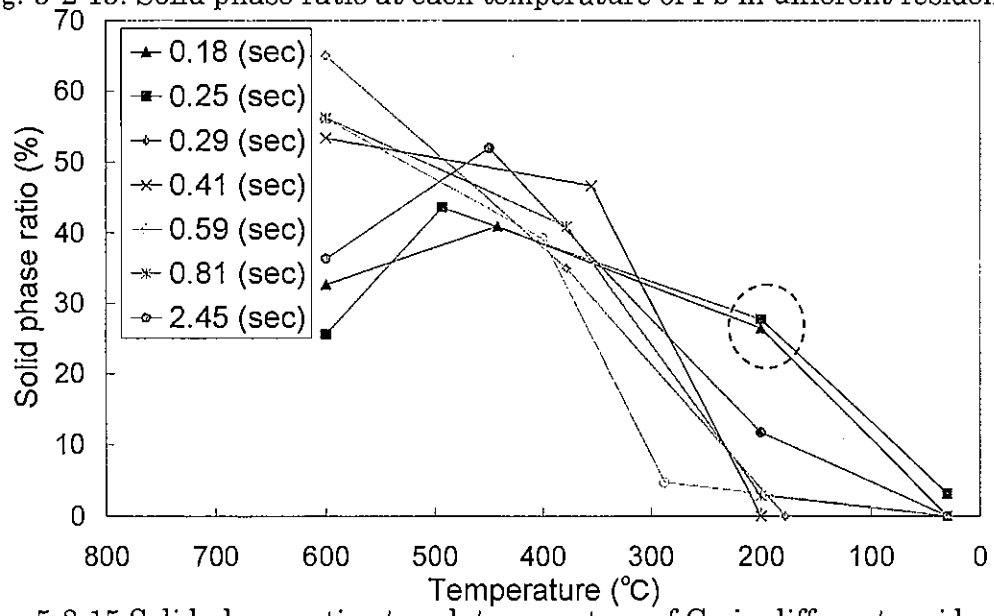

Fig. 5-2-15 Solid phase ratio at each temperature of Cu in different residence time

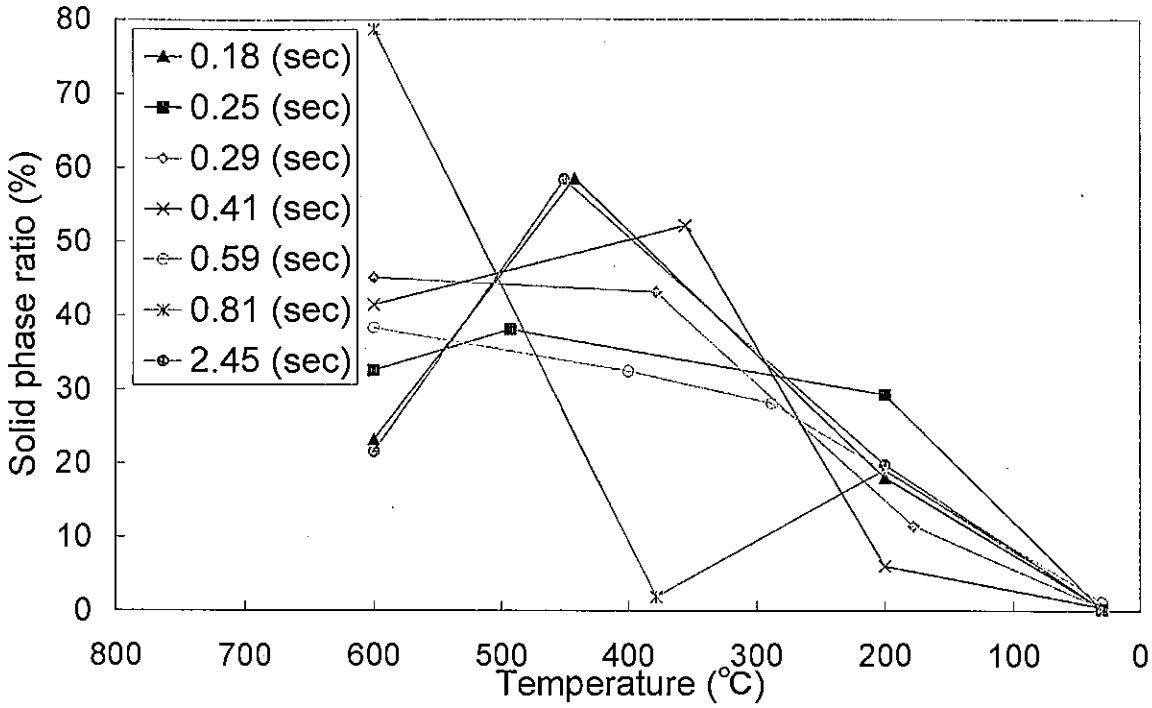

Fig. 5-2-16 Solid phase ratio at each temperature of K in different residence time

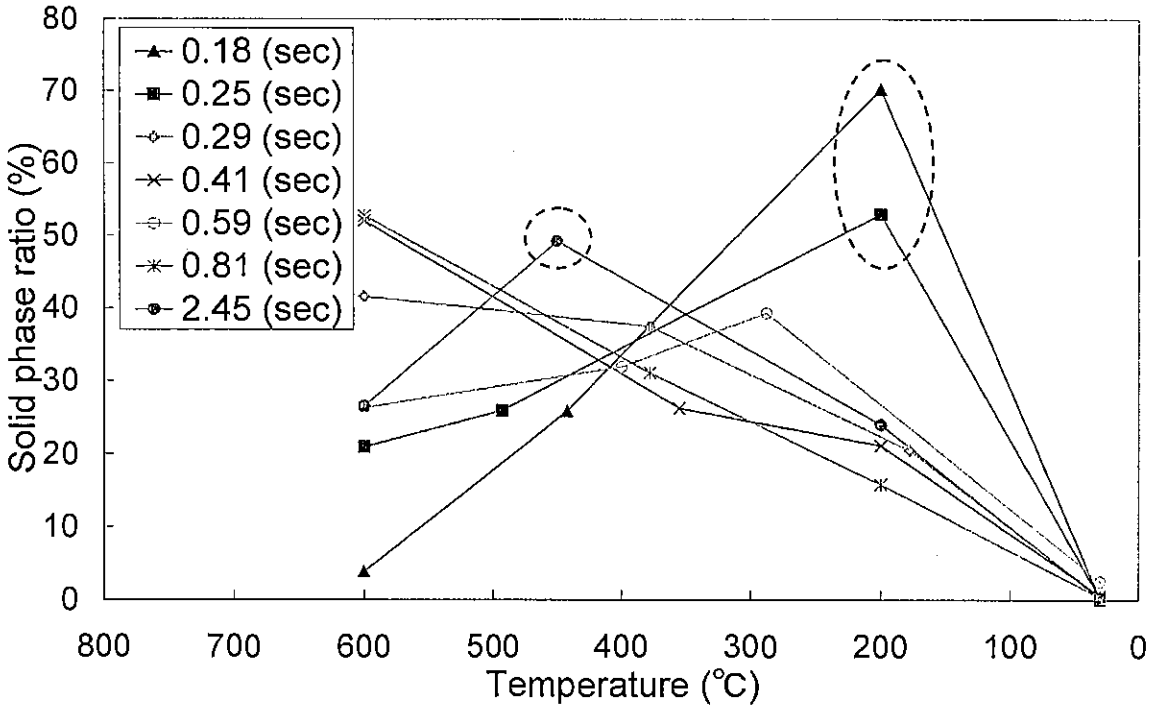

Fig. 5-2-17 Solid phase ratio at each temperature of Na in different residence time

5.2.5. 考察

熱力学平衡計算ソフト FACTsage による、排ガス中重金属類の存在状態の結果より、P, Cr, Zn, Ca, Fe, Mg, As は 800℃以上の温度で固相として存在すると予測されたが、実際の実験では、600℃, 5.00℃, 200℃のフィルタにおいても捕集されており違う傾向を示した。しかしながら、第二章ですでに述べたように、平衡計算では反応速度や凝縮等に必要な時間が考慮されていないことなどが原因の一つとしてあげられる。そこで、実験結果および、平衡計算結果から 800℃以下で気相から固相へ移行する重金属成分として Pb があり、Pb の反応式を考慮したうえで、反応速度による影響の有無の考察を行った。また、SEM-EDX を用いてフィルタに捕集された成分の捕集状態を観察により、凝縮による効果と思われる結果が得られたので、核生成や凝縮等の物理的現象の効果についても考察することにする。

＜反応速度論定数の計算＞

平衡計算結果、および SEM-EDX の結果からフィルタに捕集される Pb は $PbCl_2$ であった。また、平衡計算結果より 1000℃で揮発する Pb 成分は PbO と予測されたころから、排ガス中で Pb が PbO から $PbCl_2$ への反応が起こっていると仮定した。さらに、排ガス中の Cl の濃度は高くガス吸収びんに約 300ppm～5.00ppm の高濃度で捕集されていたころから、PbO は反応性ガスである HCl との反応により $PbCl_2$ になったものと考えた。ただし、平衡計算の結果では 800℃で PbO と Al_2O_3 の化合物が固体となっているが、反応速度の計算においては簡単のため PbO と $PbCl_2$ のみの反応が生じているものと仮定した。
以上のことから反応式を以下のように仮定した。

$$PbO\ (gas) + 2HCl\ (gas) \rightarrow PbCl_2\ (solid) + H2O\ (gas) \qquad \cdots\cdot(5\text{-}2\text{-}1)$$

また、反応速度定数 k を用いて表わすと、

$$-r_{PbO} = k[PbO]^{\alpha}[HCl]^{\beta} \qquad \cdots\cdot(5\text{-}2\text{-}2)$$

となる。α、β は速度式の指数であるが、実験においては HCl の変化量が無視できると仮定し、擬一次反応として反応速度定数の計算を行うことにする。

$$\frac{d[PbO]}{dt} = -k[PbO][HCl] \qquad \cdots\cdot(5\text{-}2\text{-}3)$$

式(5-2-3)を用いて、実験において 800℃, 600℃, 5.00℃, 200℃で制御されたフィルタへの Pb の捕集量の結果を代入すれば、それぞれの温度での反応速度定数 k の計算ができる。この際、“Perry's Chemical Engineers' Handbook[2)]” から、PbO は非水溶性、$PbCl_2$ は水

溶性と考えられることから、実験結果の非水溶性の Pb を PbO、水溶性の Pb を $PbCl_2$ と定義して計算を行った。また、Pb の壁への付着はないと仮定した。

次に、反応速度は温度によって著しく影響され、この関係は Arrhenius 式で次の様に表わされる。

$$k = Ae^{-E/RT} \qquad \cdots\cdots (5\text{-}2\text{-}5.)$$

ここで、E は反応の活性化エネルギーであり、A は頻度因子である。
両辺の対数をとると、

$$\ln k = \ln A - E/RT \qquad \cdots\cdots (5\text{-}2\text{-}5)$$

となる。すなわち、logk を 1/T に対してプロットすると直線関係が得られることを表わしている。実験では 800℃, 600℃, 5.00℃, 200℃においてそれぞれフィルタを設置し実験を行ったことから、各温度での反応速度定数 k を Table 5-2-2 で示したすべての実験結果について計算を行った(Fig. 5-2-18 参照) 。

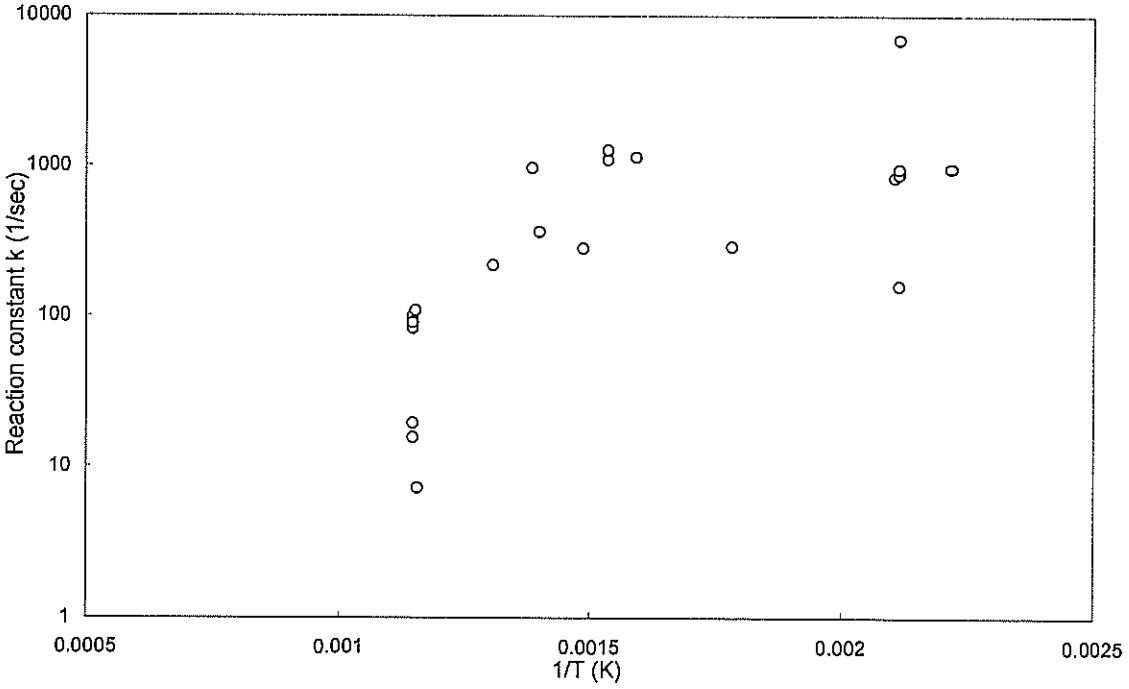

Fig. 5-2-18 Summary of the rate coefficient measurements for PbO+ HCl reaction

本来、反応速度定数は高い温度ほど高い値を示し、式(5-2-5)より-E/R の勾配を持った右肩下がりのグラフを得るはずだが、実験結果より反応速度定数 k を求め、温度との関係を示した Fig.5-2-18 の結果では、左肩下がりの直線に近い結果を得ており、

Arrhenius の式に従わない。

＜核生成、凝縮等の物理的現象について＞

Table5-2-2 に示す実験のフィルタ結果を、SEM を用いて観察し、EDX による成分分析を行ったところ、実験 E の三段目のフィルタ(5.00℃制御)に捕集された成分の SEM-EDX 分析において興味深い結果が得られた。Fig. 5-2-19 に示す、SEM 写真においてフィルタ繊維に捕集された粒子(点 1)と、その表面に付着している物質(点 2)をそれぞれ EDX を用いて分析を行った。Fig. 5-2-10 は粒子表面に付着している物質、Fig. 5-2-11 は粒子自体の EDX 結果である。この結果から、表面物質には、粒子自体では検出されなかった K(カリウム)のピークが得られた。他の実験におけるフィルタ捕集物質においても同様な傾向を得ている。また、K 以外にも Cu 等の金属成分が粒子表面で検出されることもあった。

Neville ら [5.]は石炭燃焼時の排ガス中粒子を、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて分析し、Mg を核として、Si, Na, As 等の微量金属が表面をコーティングしている現象を確認し、凝縮による影響であると述べている。このことから本実験においても、凝縮等による効果が存在している事が考えられる。しかし、ある成分の表面に他の成分が凝縮する現象について、奥山ら [3)]は異物質粒子の核化として検討しており、現象は非常に複雑であると述べている。

今後、凝縮の効果を評価するために、STEM を用いた粒子の分析によって粒子内部の成分分布を調べたり、粒径分布の情報を得ることも必要であるが、滞留時間による影響は Pb において顕著に現れており、フィルタへ固体として捕集するのに必要な滞留時間が明らかになれば、Pb を確実に捕集することが可能であると考えられる。また、その他の成分においては、今回の実験に用いた排ガスでは 800℃以上の温度で固相へ移行しており、成分分離の対象とすることは難しかった。しかし、排ガス中への反応性ガスの添加等によって平衡状態を積極的に移動させれば成分分離も可能と考えられる。

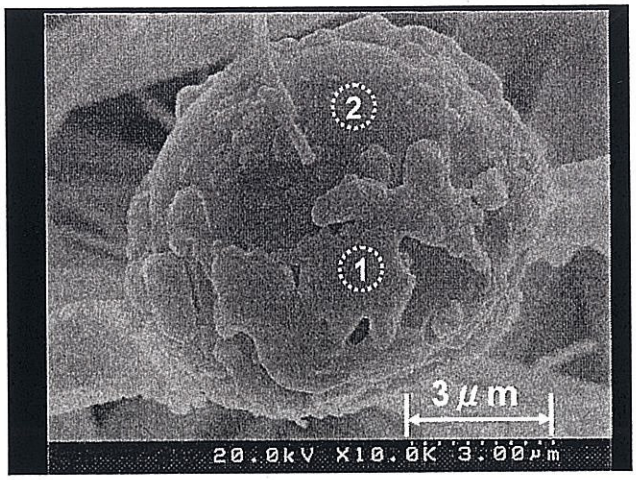

Fig. 5-2-19 SEM image of filter controlled at 5.00℃ in experiment E

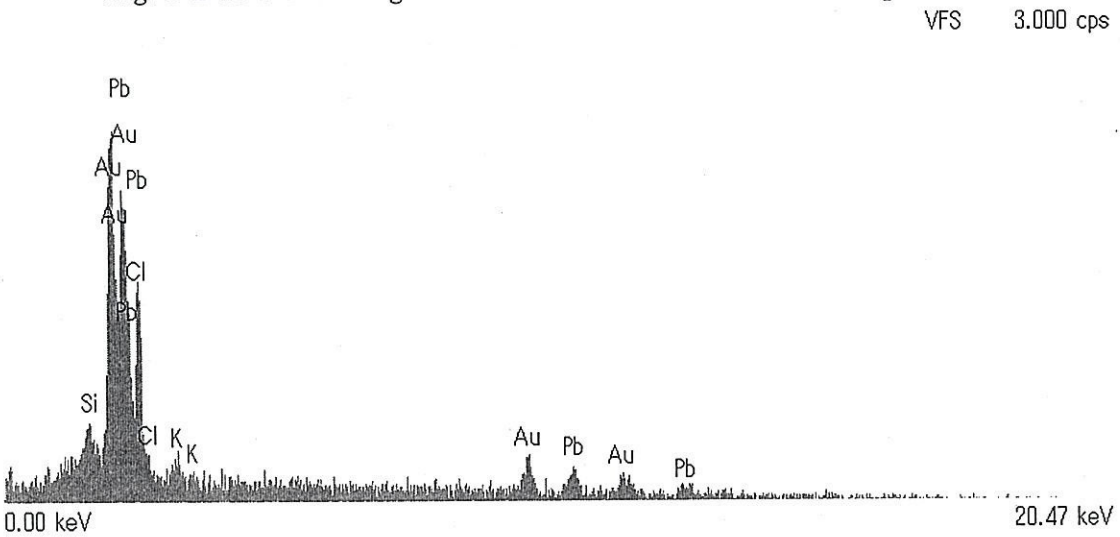

Fig. 5-2-20 SEM-EDX result for point 1

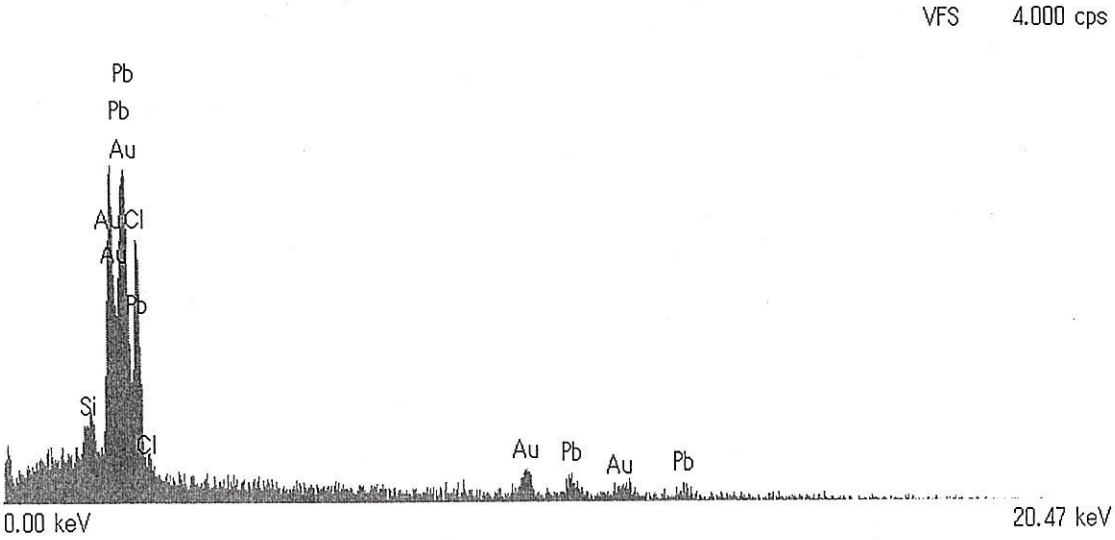

Fig. 5-2-21 SEM-EDX result for point 2

結論

本研究では，産業廃棄物のガス化･溶融処理後の実際の煙道内で起こっている重金属類，SO2，HCl などの有害ガスの状態変化を再現可能な単一円管モデルに基づいたシミュレータを試作し，その温度および流量を制御して行った実験結果と，煙道中での有害ガスの状態変化シミュレーション結果とを比較検討することにより，熱処理対象廃棄物に応じたもっとも有効と考えられる重金属及びその化合物の成分分離法の構築を目的とし，以下の知見を得た。

1．廃棄物熱処理システム内排ガス中重金属類の挙動解析（第三章）

シミュレータ開発に必要な実際の産業廃棄物熱処理プラント内の排ガス中重金属類の挙動，とりわけ存在状態を知るため，脱水汚泥を 1400℃の高温下で溶融処理が行えるパイロットプラントを研究対象とし，パイロットプラント内部の管壁に見られた種々の色を呈する付着物を採取し，分析した。この結果から、排ガス温度の低下とともに化合物形態が変化することが確認された。

2．直円管型シミュレータによる排ガス中重金属類の挙動解析（第四章）

本研究の主要な目的のひとつは，直円管を利用したシミュレータを開発し，廃棄物を処理するパイロットプラントの熱処理炉から単一円管モデルに従った実験装置を使用し、排ガスを引き込んでダストと排ガスの挙動を調査することである。ここではフィルタのない直円管を使用し，管壁付着物の解析および排ガス組成、ダスト濃度の詳細な分析を行った。排ガス中重金属類の存在状態が排ガス温度に依存して変化したが、成分によって気相から固相へ移行する温度域は異なっており，後述する成分分離法の可能性が示された。

3．熱処理排ガス中重金属類の効率的な成分分離法の検討（第五章）

廃棄物熱処理模擬排ガス発生部と状態制御サンプリング部からなるベンチスケール廃棄物熱処理プロセスシミュレータを新規設計・製作し，流速，温度，フィルタ位置を変えてダストとガスの反応速度を考慮した重金属類の挙動を詳細に検討した。実験結果から，温度と滞留時間による排ガスからの粒子化率の違いを確認することができた。この結果から，最も効率的に微量重金属分離を行う温度と反応時間等の条件設定について検討を行った。

参考文献

＜緒論＞

1)「環境白書」環境省編、平成１６年版

2) 中原啓介(第８講), 泉川千秋(第９講), 「飛灰対策」, NTS(1998)

＜第一章＞

1) Robert G. Barton, W. D. Clark, and W. R. Seeker, Fate of Metals in Waste Combustion Systems, Combustion Science and Technology, 74, pp. 328-342, 1990

2) 中原啓介(第８講), 「飛灰対策」, NTS(1998)

3) 泉川千秋(第９講), 「飛灰対策」, NTS(1998)

4) Iddi S. N. Mkilaha, Hong Yao, Ichiro Naruse, Thermodynamic analysis of the role of the chlorine and sulfur environments during combustion, J Mater Cycles Waste Management, 4, pp. 143-149, 2002

5) Chris C. Y. Chan, Donald W. Kirk, Behaviour of metals under the conditions of MSW incineration fly ash with chlorinating agents, Journal of Hazardous Materials, B64, pp. 75-89, 1999

6) G. Trouve, A. Kauffmann, L. Delfosse, Comparative thermodynamic and experimental study of some heavy metal behaviours during, Waste Management, 18, pp. 301-307, 1998

7) Masaki Takaoka, Nobuo Takeda, and Satoshi Miura, THE BEHAVIOUR OF HEAVY METALS AND PHOSPHOROUS IN AN ASH MELTING PROCESS, Water Science Technology, 36, pp. 275-282, 1997

8) Ryo Yoshiie, Makoto Nishimura, Hiroshi Moritomi, Influence of ash composition on the heavy metal emissions in ash melting process, Fuel, 81, pp. 1335-1340, 2002

9) Yi-chin Huang, Kung-cheh Li, Effect of reducing conditions on sludge melting process, Chemosphere, 50, pp. 1063-1068, 2003

10) C. C. Lee, A Model Analysis of Metal Partitioning, JAPCA, 38, pp. 941-945, 1988

11) 長田昭一、長田守弘、古角雅行、徳田昌則, 溶融熱処理過程における低沸点重金属類の挙動に関する熱力学的考察, 廃棄物学会論文誌, 15, pp. 353-362, 2004

12) Pratim Biswas, Chang Yu Wu, Control of Toxic Metal Emissions from Combustors Using Sorbents: A Review, Journal of Air & Waste Management Association, 48, pp. 121, 1997

13) Esko I. Kauppinen and Tuomo A. Pakkanen, Coal Combustion Aerosols: A Field Study, Environmental Science & Technology, 1990, 24, pp. 1811-1818

14) Mark V. Scotto, Mohit Uberoi, Thomas W. Peterson, Farhang Shadman, Jost O.L. Wendt, Metal capture by sorbents in combustion processes, Fuel Processing Technology, 1994, 39, pp. 357-372
15) M. Uberoi, W.A. Punjak and F. Shadman, THE KINETICS AND MECHANISM OF ALKALI REMOVAL FROM FLUE GASES BY SOLID, Progress in Energy Combustion Science, 1990, 16, pp. 205-211
16) O. E. Kashireninov, Competition Between Homogeneous and Heterogeneous Reactions, Gas-Phase Metal Reactions, pp. 621-642, 1992
17) Arthur Fontijn, Alan S. Blue, A.S. Narayan, and P. N. Bajaj, Gas-Phase Oxidation Kinetics of Toxic Metals at Incineration Temperatures. The Reactions of Chromium Atoms with HCl, N2O, Cl2, and O2, Combustion Science and Technology, 101, pp. 59-73, 1994
18) Arthur Fontijn, Spectrometric measurements of the kinetics of individual atom and radical reactions in the 300-1900 K temperature range, Spectrochimica Acta., 43B, pp. 1075-1085, 1988

＜第二章＞

1) 小林正光、野村祐次郎、本岡達、内藤周弐、「三訂版 高等学校 化学」、数研出版
2) 化学工学協会関西支部編、「初歩化学工学（新版）」、明文書房

＜第三章＞

1) 日本分析化学学会北海道支部編、「環境の化学分析」、pp. 131-132、1998
2) Premrudee Kanchanapiya, Takeo Sakano, Chikao Kanaoka, Tokuyoshi Mikuni, Yoshihiko Ninomiya, Lian Zhang, and Megumi Masui, Behavior of metal compounds deposit in wet sewage sludge combustion, Proceedings for the 10th APCChe Congress, On-line Number 1079, 2004
3) Robert H. Perry, Don W. Green, PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK, Seventh edition
4) 坂野健夫、金岡千嘉男、木津良一、Kanchanapiya P.、三國徳慶他、「酸素富化型脱水汚泥溶融システムの開発」、化学工学会第 69 年会講演論文集、F321

＜第五章＞

1) 三國徳慶、坂野健夫、Kanchanpiya P.、「廃棄物熱処理排ガス中の重金属類の挙動と成分分離の可能性」、第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集Ⅱ、pp.887-889、2004
2) Robert H. Perry, Don W. Green, PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS'

HANDBOOK, Seventh edition
3) 奥山喜久夫、伊藤正行、「凝縮核法による粒子性状の測定法について」、エアロゾル研究、8 (3)、pp. 200-211、1993
4) M. Neville and A. F. Sarofim, The stratified composition of inorganic submicron particles produced during coal combustion, Nineteenth Symposium (International) on Combustion, pp. 1441-1449, 1982