

- ・溶融飛灰に対して、リサイクル原料としての付加価値を与えるためには、回収物中の珪素、カルシウム、アルミニウム等の濃縮を疎外する成分を分離し、目的重金属である亜鉛、鉛、銅の濃度レベルをさらに向上させる必要がある。

#### 4.1.4 溶融飛灰資源化の留意点

本章では、次世代型ごみ処理施設から排出される溶融飛灰の処理及び資源化の際の留意点等をまとめた。

##### 1) 技術上の留意点

灰溶融飛灰中には平均値で亜鉛8.7%、鉛3.2%が含有されているとの報告が有る<sup>\*)</sup>。これは、平成9年度の亜鉛・鉛の平均価格を当てはめると約2万円/tの潜在価値を持つことと推定されている<sup>\*)</sup>。同様にガス化溶融飛灰（以降単に「溶融飛灰」と称す）には平均値で亜鉛3.3%、鉛1.5%が含有され、約0.9万円/tの潜在価値を持つことと推定される。一方、溶融飛灰には塩類が大量に含まれており一般的には塩類の用途が限られるため重金属の回収・再利用の障害と成っている。

溶融飛灰の重金属類の再利用には、この不純物である塩類の除去と目的重金属類の濃縮を目的とした前処理を実施する必要が有る。前処理の方法は大きく分けて、溶融飛灰を塩酸等に溶解し重金属類を硫化物等の不溶物で回収する「湿式法」と、還元雰囲気下で塩化鉛を揮発除去し亜鉛を酸化亜鉛で回収する「乾式法」がある。

ごみ処理施設で実施する場合で両方法を比較した下記の結果より湿式法が、有利と考えられる。

- ・プロセスが比較的簡単である。
- ・適用する溶融飛灰の自由度が広い。
- ・設備規模の大小に自由度がある、設備建設費が比較的安い。

また、溶融飛灰は、かさ比重が低い・発じん性が大きい・吸湿性を持つ場合がある他に、灰のキャリアーオーバー成分（珪素+アルミニウム+カルシウム）が多い等の特徴に注意が必要である。

溶融飛灰の資源化工程（輸送・貯溜・前処理・有用金属回収）では二次公害を起こさないように以下の項目に留意する必要がある。

- ・輸送：溶融飛灰の飛散防止対策

利用機材等：粉体輸送車、フレコンパック、密閉コンテナ、ドラム缶、その他（前処理物）天蓋付トラック、スラリー運搬車、その他

・貯溜：溶融飛灰の飛散防止対策

利用機材等：サイロ、その他

(前処理物) バンカ、スラリータンク、ヤード、その他

・前処理：溶融飛灰の飛散防止対策、排水及び汚泥の無害化、排ガスの浄化

利用機材等：密閉コンベヤ、局所集じん機、排水処理設備、排ガス処理設備

・有用金属回収：排水及び汚泥の無害化、排ガスの浄化

利用機材等：排水処理設備、排ガス処理設備

## 2) 社会システム上の留意点

### (1) 溶融飛灰流通システムの留意点

溶融飛灰の資源化処理過程で二次公害を起こさない必要がある。また、4.1項に示した前処理設備をごみ処理施設毎に設置する場合と複数施設を合わせて中間処理設備建設する場合、もしくは、製錬工場に設置する場合が考えられる。いずれの場合も受入れ側の製錬業界の意見を取り入れて、各地域で効率的なシステムを構築することが重要である。更に溶融飛灰の資源化に関し、排出から貯溜、輸送、前処理、資源化処理に至るまでの全過程において二次公害を防止するシステム作りが重要である。

特に排出から貯溜・輸送に当たっては溶融飛灰の発生する自治体以外の自治体も関係してくると考えられることより、全国に共通した帳票により同じ管理を行うことが望ましい。溶融飛灰資源化研究会では「溶融飛灰資源化ガイドライン」(表4.1.31)と資源化工程の監視と管理のため「コントロールカード」(表4.1.32)を提案している<sup>\*)</sup>。

### (2) 溶融飛灰再資源化コストへの留意点

溶融飛灰資源化研究会では「溶融飛灰の山元還元にかかるコスト(埋立処分コスト)と比較する上では、直接的支出額のみでなく、溶融飛灰の発生から処理・処分過程で環境に与えるコスト(環境コスト)をも考慮する必要がある。すなわち、埋立処分の場合には、埋立による環境負荷など、外部不経済を形成する環境コストが発生しているはずである。一方、山元還元の場合における環境コストとしては、大きなものはなく、ほとんどが資源化に係るコスト(資

源化コスト) と考えられる<sup>\*1</sup>。」との指摘がある。

平成9年度研究にて灰溶融飛灰の処理コストをアンケート調査した結果では、約2～4万円/ト程度<sup>\*2</sup>である事が分かっている。これは、溶融飛灰資源化研究会の報告書では(埋立処分コスト)と呼ばれるものである。

溶融飛灰の再資源化を進める方策として、現状の埋立処分コスト+環境コストを用いて溶融飛灰を有価物化(重金属濃縮等)し、製錬業界へ原料として引渡す事も考えられる。

表4.1.31 溶融飛灰資源化ガイドラインの構成項目（案）

No	目次	記載内容	備考
第1章	総則		
1.1	目的	ガイドラインの目的	溶融飛灰資源化のための処理技術およびシステム、制度等の構築
1.2	適用	ガイドラインの適用範囲	焼却残渣等の灰溶融施設、直接溶融施設から排出される飛灰 <sup>※</sup>
1.3	その他		
第2章	資源化計画		
2.1	基本的事項	発生者、輸送者、資源化者、受入自治体それぞれの資源化への係り	溶融飛灰の位置づけ
2.2	資源化計画	溶融飛灰の資源化計画	資源化の必要性 広域処理に係る合意形成等
2.3	資源化の手順	資源化の手順	溶融飛灰排出→収集・運搬→前処理→製錬
2.4	資源化計画書の作成	資源化計画書の作成要領	計画書フォーマットの提示
2.5	技術管理者	適正資源化推進のために、技術管理者を置く。	技術管理者の基本的な業務
第3章	排出・貯留		
3.1	排出	排出設備として、備えておくべき事項	排出装置の概要 飛散・吸湿防止
3.2	貯留	貯留設備として、備えておくべき事項	貯留装置の概要 飛散・吸湿防止、固化・ブリッジ防止
3.3	保管	保管設備として、備えておくべき事項	保管設備の概要 飛散・吸湿防止、固化・ブリッジ防止
第4章	輸送		
4.1	収集	収集の方法、留意事項について	乾式輸送を原則とする。 収集方法、輸送容器
4.2	積み替え	積み替えの方法、留意事項について	積み替えの方法、装置
4.3	輸送	輸送の方法、留意事項について	輸送方法、輸送車両
4.4	手続き	輸送に当たっての手続きについて	コントロールカードによる。
第5章	前処理		
5.1	前処理の目的	溶融飛灰の資源化を目的とした前処理について	資源化側での脱塩素、濃縮操作
5.2	前処理方法	溶融飛灰の前処理方法について	湿式、乾式前処理
5.3	留意事項	前処理の留意点と環境対策について	
第6章	製錬		
6.1	鉛、亜鉛製錬法	鉛、亜鉛製錬法の概要について	
6.2	留意事項	製錬の留意点と環境対策について	
第7章	管理		
7.1	目的	溶融飛灰の資源化工程での行く末の監視と資源管理	
7.2	コントロールカード	資源化工程の監視と管理を行う管理票について	
7.3	運用	コントロールカードの運用について	

表4.1.32 溶融飛灰のコントロールカード様式(案)

排出者	事業者名称 (施設名称)	所在地				
	代表者名 (管理者名)	電話番号		FAX番号		
	施設内処理方法 (排出方法)	1. 型式(乾式 湿式)、その他( )		2. 能力	t(m <sup>3</sup> )/日	
		3. フローシート				
	年間排出量					
	出荷日	年 月 日	重量(容量)	t(m <sup>3</sup> )	t(m <sup>3</sup> )	t(m <sup>3</sup> )
	形状	粉状、粒状、塊状、泥状、その他( )				
	貯留方法	専用ピット、ホッパ、容器(ドラム缶、袋)、その他( )				
	性状	水分(加湿条件 ) ( ) %				
元素組成(別添付)						
収集・ 運搬者	事業者名称 (施設名称)	所在地				
	代表者名 (管理者名)	電話番号		FAX番号		
	使用容器					
	運搬方法	トラック、JR貨物、その他( )				
	運搬主要経路			事故時の対応		
	飛散防止措置			自治体との協議	有、無	
	契約期間	年 月 日から 年 月 日まで				
一時 貯留者	事業者名称 (施設名称)	所在地				
	代表者名 (管理者名)	電話番号		FAX番号		
	入荷日	年 月 日	出荷日	年 月 日		
	貯留容量	t( m <sup>3</sup> )	受入量	t( m <sup>3</sup> )		
	貯留方法	専用ピット、ホッパ、容量(ドラム缶、袋)、その他( )				
	飛散防止措置			自治体との協議	有、無	
	契約期間	年 月 日から 年 月 日まで				
資源回収者	事業者名称 (施設名称)	所在地				
	代表者名 (管理者名)	電話番号		FAX番号		
	受入量	t(m <sup>3</sup> )/日、 t(m <sup>3</sup> )/回(車)		入荷日	年 月 日	
	受入方法	専用ピット、ホッパ、容器(ドラム缶、袋)、その他( )				
	施設内処理方法 (再生方法)	1. 形式(乾式、湿式)、その他( )		2. 能力	t(m <sup>3</sup> )/日	
		3. フローシート				
	飛散防止措置			自治体との協議	有、無	
契約期間	年 月 日から 年 月 日まで		事故時の対応			
その他	収集運搬時の 事故対応	溶融飛灰の収集運搬の過程で飛散流出の事故があった場合には、当事者は速やかに飛散流出を止める措置を講じ、既に流出した溶融飛灰については防塵マスクの着用など安全作業体制を確保し、水の噴霧など飛散防止のための措置並びに流出物を収集し、容器に収納するなどの措置を講じると共に、運搬者が所属する責任者及び溶融飛灰排出施設の管理者等に連絡する。連絡を受けた市の管理者等は、安全衛生委員会で定める局の緊急連絡体制に基づき、事態の状況に応じ必要とされる関係機関に速やかに連絡すると共に、事態収拾に必要な指示及び措置等を講ずる。				

#### 4.1.5 溶融飛灰の無害化処理調査

##### 1) 研究目的

最終処分の対象となる溶融飛灰は、本分科会では重金属・塩類を回収して、リサイクルすることによって無害化、あるいは最終処分物の低減を図ることを目的としているが、設備の立地条件、あるいは経済的要因等によって、溶融飛灰を最終処分する場合の無害化技術について調査する。

##### 2) 研究方法

各社（各グループ）の実証施設において発生する溶融飛灰のうち、系外に搬出される

溶融飛灰について、埋め立て基準（環告13号溶出試験）を満足する無害化技術を検討した。

無害化処理技術としては、下記各種方法があるが、①セメント固化法が1社、他は全て②薬剤処理法による重金属の不溶化方法である。

- ①セメント固化法による重金属の不溶化
- ②薬剤処理法による重金属の不溶化
- ③フェライト化法による重金属の不溶化
- ④酸抽出法

##### 3) 実証試験結果

表4.1.33に各社（各グループ）の試験結果を示す。使用する薬剤の使用量は、溶融飛灰に含有される重金属の量、塩素分の量、溶融形態の違い（系外に搬出される溶融飛が一段バグのみの集塵飛灰、二段バグの二段目の集塵飛灰等の違い）などから異なっているが、各社（各グループ）とも埋め立て基準（環告13号溶出試験）を満足する方法である。

表 4.1.33 溶融飛灰の無害化試験結果

		pH [-]	Pb [mg/i]	T-Hg [mg/i]	Cd [mg/i]	Cr <sup>6+</sup> [mg/i]	As [mg/i]	Se [mg/i]
埋め立て溶出基準			0.3	0.005	0.3	1.5	0.3	0.3
A	飛灰含有量 [mg/kg]		5,100	5.3	50	140	17	1.2
一段バグ灰	処理前溶出		1.96					
有機系10%/飛灰	処理後溶出		0.01>	0.0005>	0.001>	0.02>	0.005>	0.002>
B	飛灰含有量 [mg/kg]		1,000	0.07	13	162	11	0.2>
一段バグ灰	処理前溶出	12.3	15	0.005>	0.001>	2.2	0.001	—
有機系 5%/飛灰	処理後溶出		0.1>	0.005>	0.001>	0.15	0.001>	—
C	飛灰含有量 [mg/kg]		4,490	2.08	62.6	220	9.9	0.78
一段+二段バグ灰	処理前溶出	12.2	1.47	0.006	2.70	0.09	0.003>	0.003>
有機系30%/飛灰	処理後溶出	12.2	0.039	0.0028	0.0001>	0.01>	—	—
D	飛灰含有量 [mg/kg]		1,300	2	10	250	7.5	1.69
一段バグ灰	処理前溶出	12.0	28	0.0005>	0.001	0.02>	0.001>	0.006
有機系10%/飛灰	処理後溶出	11.4	0.001>	0.0005>	0.001	0.02>	0.001>	0.001>
E	飛灰含有量 [mg/kg]		7,800	14.1	200	142	31.8	0.1>
一段バグ灰	処理前溶出	11.09	0.82	0.0005>	0.049	0.04>	0.005>	0.009
有機系 4%/飛灰	処理後溶出	11.23	0.008	0.0005>	0.001>	0.04>	0.005>	0.007
G	飛灰含有量 [mg/kg]		0.90	0.04	2.10	—	0.70	0.2>
二段バグ灰	処理前溶出							
有機系 1%/飛灰	処理後溶出	11.9	0.01	0.006	0.01>	0.05>	0.01>	0.01>
H	飛灰含有量 [mg/kg]		76,800	0.26	100	220	8.3	0.9
一段バグ灰	処理前溶出	7.6	57.3	ND	ND	0.22	0.063	ND
有機系 4%/飛灰	処理後溶出	10.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I	飛灰含有量 [mg/kg]		5,190	0.76	100	70	22	5>
一段バグ灰	処理前溶出	12.3	180	0.0005>	0.001>	0.12	0.05>	0.03
有機系10%/飛灰	処理後溶出	13	0.01>	0.0005>	0.001>	0.05>	0.05>	0.005>
J	飛灰含有量 [mg/kg]		1.6	0.11	1.2	1>	0.80	0.1>
二段バグ灰	処理前溶出							
無機系 1%/飛灰	処理後溶出	12.1	0.03>	0.0007	0.005>	0.01>	0.01	0.01>
K	飛灰含有量 [mg/kg]		500	2.97	100>	200	2.42	1.0>
二段バグ灰	処理前溶出	12.3	1.1	0.0005>	0.01>	0.05>	0.01>	0.01>
セメント10%/飛灰	処理後溶出	12.4	0.17	0.0005>	0.01>	0.05>	0.01>	0.01>
L	飛灰含有量 [mg/kg]		760	2.81	17.6	859	1.70	0.36
一段バグ灰	処理前溶出	12.5	0.79	ND	ND	12.6	0.006	ND
有機系 6%/飛灰	処理後溶出	12.2	ND	ND	ND	0.76	ND	0.004

\* 飛灰含有量のCr<sup>6+</sup>は、Cr含有量

#### 4.1.6 まとめ

次世代型ごみ焼却処理施設から排出される溶融飛灰について再資源化に関する検討と無害化処理の検討を行った。

##### 1) 溶融飛灰の有効利用への検討

###### (1) 有効利用先の検討

溶融飛灰の成分で有効利用の可能性のあるものとして、「塩類回収」と「重金属回収」に着目し検討した。

この内、「塩類回収」では、ソーダ工業会や塩工業会を調査したが、輸入岩塩の価格が安く、また溶融飛灰には他の成分が多いことなどより商業ベースでの引き取りの可能性は少ない。

「重金属回収」では、製錬業界に重金属原料として引き渡す事を検討し、引き渡す形態として、ごみ処理施設から無処理で引き渡す場合と、重金属濃縮等の前処理を実施し重金属濃度を一定レベルまで引き上げて渡す場合を検討した。

溶融飛灰及び重金属回収試験での回収物の品位を表4.1.34に示す。

表4.1.34 溶融飛灰及び重金属回収物の品位と製錬原料品位

項目	製錬原料品位	濃縮物	溶融飛灰
亜鉛	約50%以上	47.6%~2.6%	3.2%~0.2%
鉛	約60%以上	36.0%~13.6%	1.0%~0.1%
銅	約10~50%以上	16.8%~5.6%	1.3%~0.07%
塩素	—	2.2%~1.0%	3.5%~25.1%

製錬原料：非鉄製錬メーカーより回答のあった有価と成る原料濃度の範囲

濃縮物：濃縮実験での濃縮物の濃度分布

溶融飛灰：次世代型ごみ焼却処理試験プラントの集じん設備にて捕集された飛灰で消石灰等の反応剤を除いた平均（2段バグ方式の場合、1段目のバク灰を元データとした）

## 2) 製錬業界の評価

### (1)「溶融飛灰を無処理で引渡す場合」の製錬業界回答

製錬工程の有害物である塩素含有率が高く、回収対象金属の含有率は低いため、直接製錬工程に入れられる品質でなく、無処理受入の場合は、製錬工程の前に中間処理工程が必要となり逆有償となる。

### (2)「前処理後に引渡す場合」の製錬業界の回答

一部の回収物を除けば、有価のリサイクル原料として評価できるレベルになく、基本的に逆有償の扱いになる。

### (3)まとめ

今回の製錬業界の回答では、一部の回収物例を除いて溶融飛灰の引取は逆有償となった。

また、受入れに当ってはダイオキシン類や他の有害物質含有量について別途検討する必要がある。

## 2) 溶融飛灰資源化の留意点

溶融飛灰を資源化する際の「技術上の留意点」と「社会システム上の留意点」を検討した。

特に「社会システム上の留意点」では、溶融飛灰の資源化過程で全国統一の基準が必要と考えられ、「溶融飛灰資源化ガイドライン」「コントロールカード」等の提案を紹介した。

また、「技術上の留意点」では、以下の項目が挙げられた。

- ・ 溶融飛灰中の灰のキャリアー成分（珪素+アルミニウム+カルシウム）を下げる技術開発。
- ・ 溶融飛灰量の低減の為に、湿式法の活用や、反応剤へのナトリウム塩の適用。
- ・ 溶融飛灰中のダイオキシン類等、有害物質の低減。
- ・ 重金属の高効率回収法の開発  
(受入基準を製錬業界より提示される事が望ましい。)

### 3) 今後の方向性

資源循環型社会システムの構築が求められている。この為、溶融飛灰処理は無害化埋立処分から資源回収(有用元素回収)への移行が求められると考えられる。

次世代ごみ焼却処理施設の普及に伴い、本研究で実施した溶融飛灰の種類分けと前処理実験等のデータにより製錬業界等と協力の基に重金属回収システムが確立し普及する事が望まれる。

#### (参考文献)

- \* 1 溶融飛灰からの金属資源回収の研究 平成10年3月 溶融飛灰資源化研究会
- \* 2 次世代型ごみ焼却処理施設の開発 平成9年度報告書 (財)廃棄物研究財団

## 4.2 排ガス分科会

### 4.2.1 小型試験機によるダイオキシン類の再合成模擬実験

#### 1) 本試験研究の概要

次世代型ごみ焼却処理施設でのダイオキシン類の生成はその高温燃焼の故に極めて少ないが、より一層の低減を図るためには焼却工程下流の熱回収・減温工程での再合成を抑制することが重要である。このダイオキシン類の再合成挙動に及ぼす各種因子の影響は、従来型実炉や次世代型実証プラント等で一部定性的には把握されているが、定量的な検討のためには未解明な部分も多い。本分科会では、このボイラ部での再合成挙動をダイオキシン類の再合成過剰なモデル反応系で、且つ各因子の影響が極力独立して把握できるような実験条件で確認試験した。即ち、飛灰を充填した固定床型反応管に、模擬排ガス ( $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$ ) を前駆体蒸気、 $HCl$  ガスおよび  $SO_2$  ガスと共にまたは同伴させずに通過させ、反応器下流側でのガス中のダイオキシン類濃度および反応後の残留飛灰中のダイオキシン類濃度を分析して、各因子の影響を検討した。その結果以下のことが分かった。

(1)次世代炉飛灰上でもダイオキシン類の再合成反応は生じたが、ガス側と灰側の生成総量を従来炉灰と比較すると約 1/30 と少なかった（残留灰中濃度は約 1/100、排ガス側濃度はほぼ同等）（図 4.2.52 参照）。

(2)次世代炉灰への塩化銅の添加は、ガス側のダイオキシン類濃度を増加させたが（約 5 倍）、灰側の濃度はそれほど増えなかった。塩化銅の添加は PCDFs 特に OCDF の生成を助長した。従来炉灰中の有機物（炭素質）を燃焼前処理で低減させると、ダイオキシン類の生成量が次世代炉灰と同レベルに減少した（図 4.2.48、図 4.2.49、図 4.2.53 および図 4.2.54 参照）。

(3)次世代炉飛灰へ接触させる模擬ガス中の前駆体の有無、種類および濃度を変えた実験では、排ガス側および残留飛灰側ともダイオキシン類濃度に大きな差は無かった。またその時の異性体・同族体分布も、前駆体フィードの有無・濃度によらず、また前駆体が芳香族系の場合でも脂肪族系の場合でもほぼ同一であった。このことから、今回のようなダイオキシン類の生成過剰な条件下では、ガス中の前駆物質よりも飛灰中に元々存在する有機物または炭素質が（次世代炉灰の場合極微量であるが）、ダイオキシン類の生成に大きく影響しているこ

とが推察された(図4.2.32、図4.2.34、図4.2.36、図4.2.40 および図4.2.42 参照)。

(4)次世代炉<sup>i</sup>飛灰での再合成挙動に及ぼす反応温度の影響としては、排ガス側のダイオキシン類濃度ピークは350℃にあり、その前後(275, 420℃)で急激に低下した。灰側での濃度ピークは275℃にあり、200℃でもその約半分の濃度が確認された。350℃では200℃よりも濃度が低く、揮散しやすいことが推察された(図4.2.7、図4.2.10、図4.2.13 および図4.2.14 参照)。

(5)滞留時間の影響については前述3)の挙動と合致して、前駆体を含むガスの滞留時間はダイオキシン類の生成挙動には影響しなかった。線速度を同一として飛灰充填量を変更した今回の実験では、排ガス側のダイオキシン類濃度は飛灰充填量に比例して増加し、灰側の濃度は同一であった。異性体・同族体分布も変わらなかった(図4.2.23、図4.2.25、図4.2.28 および図4.2.30 参照)。

(6)共存無機ガスの影響に関して、HClについては0と1,000ppmとの比較では生成を助長する効果が確認された。但し、多塩素価物が増えるので毒性等量としての増加はそれほど大きくなかった。SO<sub>2</sub>の影響については、500ppmの添加は排ガス側の生成抑制にやや効果のあることが確認されたが、50ppmの添加では抑制効果は確認されなかった(むしろやや増加)(図4.2.61、図4.2.63、図6.2.71 および図4.2.72 参照)。

(7)コプラナPCBの生成挙動は概ね一定で、排ガス側ではPCDD/Fsに対する比率として平均で約6%(酸素12%換算濃度比)であった。灰側では次世代炉灰では約10%(実測濃度比)であったのに対し、従来炉灰では約2%(同)であった。組成の構成割合は、排ガス側ではdi-ortho:mono-ortho:non-ortho=35:45:20程度で、灰側では排ガス側数値よりdi-orthoがやや少なくnon-orthoがやや多い傾向であった。各因子に対する傾向としては、PCDD/Fsの挙動とほぼ連動しており、前述の前駆体フィードの有無や灰種類の影響についても同様の傾向が確認された(図4.2.85、図4.2.86、図4.2.87 および図4.2.88 参照)。

今回の小型機模擬テストは、前述のように操作因子の影響を極力独立的に抽出

し、且つその傾向を定量的に把握することを目的として変化が強調される条件で実施した。実機では個々の要素が単独ではなく複合的に作用するので、本実験の結果が相似的に反映されるとは限らないし、各種データの絶対値はそのまま実機・実証炉と結びつけられるものではない。しかし、今回の試験結果は独立した要素試験データであるが故に、次世代型ごみ焼却施設の各種形式に関わらず共通に応用・利用が可能なものである。今後、実機・実証炉データとの相互検討を積み重ねると共に、各設備の装置条件や運転条件に合わせて適宜調整して応用され、次世代型ごみ焼却施設のさらなるD X Ns 低減対策に寄与することを期待する。

## 2) 目的および基本方針

「ガス化-溶融」という高温燃焼を核とした廃棄物処理プロセスにおけるダイオキシン類の挙動を考察する上では、現実のプロセスに近い条件を設定して現象を再現すべきである。しかし、ガス化プロセスには種々の方式があり、また、実験は比較的小規模な装置で可能な範囲としたいこと、および高温燃焼場においてはダイオキシン類はほとんど分解していると推測されることから、ここでは、ガス化-溶融プロセスにおいても再合成の可能性のある排ガス冷却過程に着目し、実験による検討を加えることとした。

すなわち、従来型の焼却方式とおそらく性状の異なる灰が存在する場において、ダイオキシン類がどのような生成特性を有するのかを解明することを目的として、以下の点を基本方針とした。

- ① 試験範囲は排ガスの徐冷工程とする。
- ② 溶融工程後の灰を用いて、これに前駆物質のモデル有機化合物を供給する。
- ③ 別途実施中の調査・研究成果を含めて事前調査を十分に行い、試験条件を絞り、精度および再現性のある評価可能な実験・分析データを取得する。
- ④ ダイオキシン類の再合成挙動について、定性的には一部既知であっても基準となる定量的データを共通の場で取得することをねらいとする。

## 3) 実験

### (1) 主な実験項目

- ① 灰の組成

適用する灰の組成については以下の5通りを検討する。すなわち、ガス化溶融方式実証炉の飛灰に対し、共存する有機物を除去することで灰由来の生成の可能性がないと考えられる場合、触媒としての機能が予想される銅の塩化物を添加する場合、有機物とともに重金属分を含まない灰の基本的なマトリックスのみとする場合、および異種の灰と考えられる従来炉の飛灰を用いる場合である。下記に本報告で用いる灰の記号を示す。

- A：実証炉飛灰
- B：上記飛灰から有機物を除いたもの
- C：従来炉飛灰
- D：実証炉飛灰に銅の塩化物を加えたもの
- E：有機物および重金属を含まないもの

## ② 雰囲気ガス

雰囲気ガスとしては、乾燥ガス組成で $N_2$ ：80%、 $O_2$ ：6%、 $CO_2$ ：10%前後とし、また、共存水分を20%の条件で設定するものとする。ただし、初期の実験では酸素濃度を10%で行った場合がある。

## ③ 供給有機成分

供給する有機成分として、一般に前駆物質とされるクロロベンゼン類、クロロフェノール類のほか、有機塩素化合物以外からも含めて以下のものを取り上げることとする。

- クロロベンゼン類からクロロベンゼン ( $C_6H_5Cl$ )
- クロロフェノール類から *o*-クロロフェノール ( $C_6H_4Cl(OH)$ )
- ベンゼン ( $C_6H_6$ )
- n*-オクタン ( $C_8H_{18}$ )

上記の供給有機成分のなかで、ダイオキシン類の生成のもっとも典型的な前駆物質とされるのがクロロフェノール類であることから、*o*-クロロフェノールを主として用いることとする。

ここで、上記有機成分の供給濃度については、通常の従来型焼却炉の排ガス中に存在するクロロベンゼン類が2～6塩素化物の合計で数十 $\mu g/m^3$  (川本,1993)であり、クロロフェノール類も同程度の濃度で存在することから、100～200 $\mu g/m^3$ の範囲とすることが妥当と考えられる。また、このような比

較的低濃度の有機ガスを供給する方法に関しては、低濃度標準ガスの校正用に従来用いられる拡散管を備えたパーミエーター<sup>TM</sup>が適用可能と考えられる。

#### ④ 共存無機ガス

排ガス中に通常存在し、ダイオキシン類の生成に影響すると考えられる無機成分として塩化水素 (HCl) を同時に供給するほか、生成を抑制する可能性が指摘されている二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) を供給する条件も適用する。

### (2) 実験方法

#### ① 灰および試薬

試料として用いた灰のうち実際のプラントで採取した灰は、次世代炉の灰 (灰A-1, A-2, A-3およびA-4)、A-1を脱有機物処理した灰 (灰B-1およびB-2)、および従来炉の灰 (試料C-1およびC-2) である。A-1～A-3は異なるガス化-熔融実証プラントで採取されたものであり、A-4はA-1と同じプラントであるが、灰を採取した場所が異なる。なお、B-1はトルエンを用いてソックスレー抽出処理を行ったもの、B-2はマッフル炉を用いて大気雰囲気のもと600℃で1時間の加熱処理を行ったものである。

このほか、塩化第二銅 (CuCl<sub>2</sub>) をA-1の灰に含浸させることによって含有濃度を10倍程度増加させた灰、および二酸化ケイ素などの無機化合物のみを試薬から調製した模擬灰を用いた。

以上の灰について、一般の無機物質や金属類などの成分とダイオキシン類の含有濃度を測定した。

前駆物質として供給した *o*-クロロフェノール、クロロベンゼン、*n*-オクタンおよびクロロベンゼン類各個別物質は、和光純薬工業(株)製または東京化成工業(株)製の特級試薬 (一部一級試薬) を用いた。また、ソックスレー抽出用の溶媒であるトルエンには、和光純薬工業(株)製または関東化学(株)製の残留農薬分析用トルエン 300 を用いた。ガスクロマトグラフィー質量分析法によるクロロベンゼン類個別測定用の標準溶液の調製には、同じく残留農薬分析用アセトン 300 を用いた。

## ② 実験装置

### ア. 全体構成

図4.2.1に実験装置を示す。反応管は内径50mm、長さ1,600mmの石英ガラス製またはパイレックスガラス製で、この内部に標準的に容積500ml（重量で490g）の灰を充填する。石英ガラス製反応管の場合、使用可能温度は最高850°Cである。また、ガス供給量は5~40l<sub>g</sub>/minとして使用する。ガス供給系は、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、HCl、SO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>O（水の場合定量ポンプで供給した後、蒸発機で気化させる）の6系列から成る。o-クロロフェノールなどの前駆物質は、N<sub>2</sub>ガスラインの一部を分岐し、有機物供給装置であるパーミュータを経由させることにより、低濃度で定量的に供給する。

徐冷工程すなわち典型的には廃熱ボイラーを模擬する反応管は、実機におけるよりも排ガスと飛灰との接触効率が高くなるように充填床とした。したがって、本実験装置では、実機におけるよりもダイオキシン類の再合成現象を強調できると期待され、灰の来歴（従来炉飛灰、次世代炉飛灰、有機物除去処理の有無など）の影響、共存ガス（HCl、SO<sub>2</sub>）の影響、および温度や滞留時間など接触条件の影響をより明確に把握できると考えられる。以下に、実験装置の主要な仕様を示す。

#### a) 蒸気発生用管状炉

炉内寸法	φ50×300mm
最高温度	800°C
使用温度	120°C
ヒータ	ニクロム線
容量	2kW
熱伝対	J I S K 1本（制御用）
炉芯管	S U S 310 製 25 × 400 mm

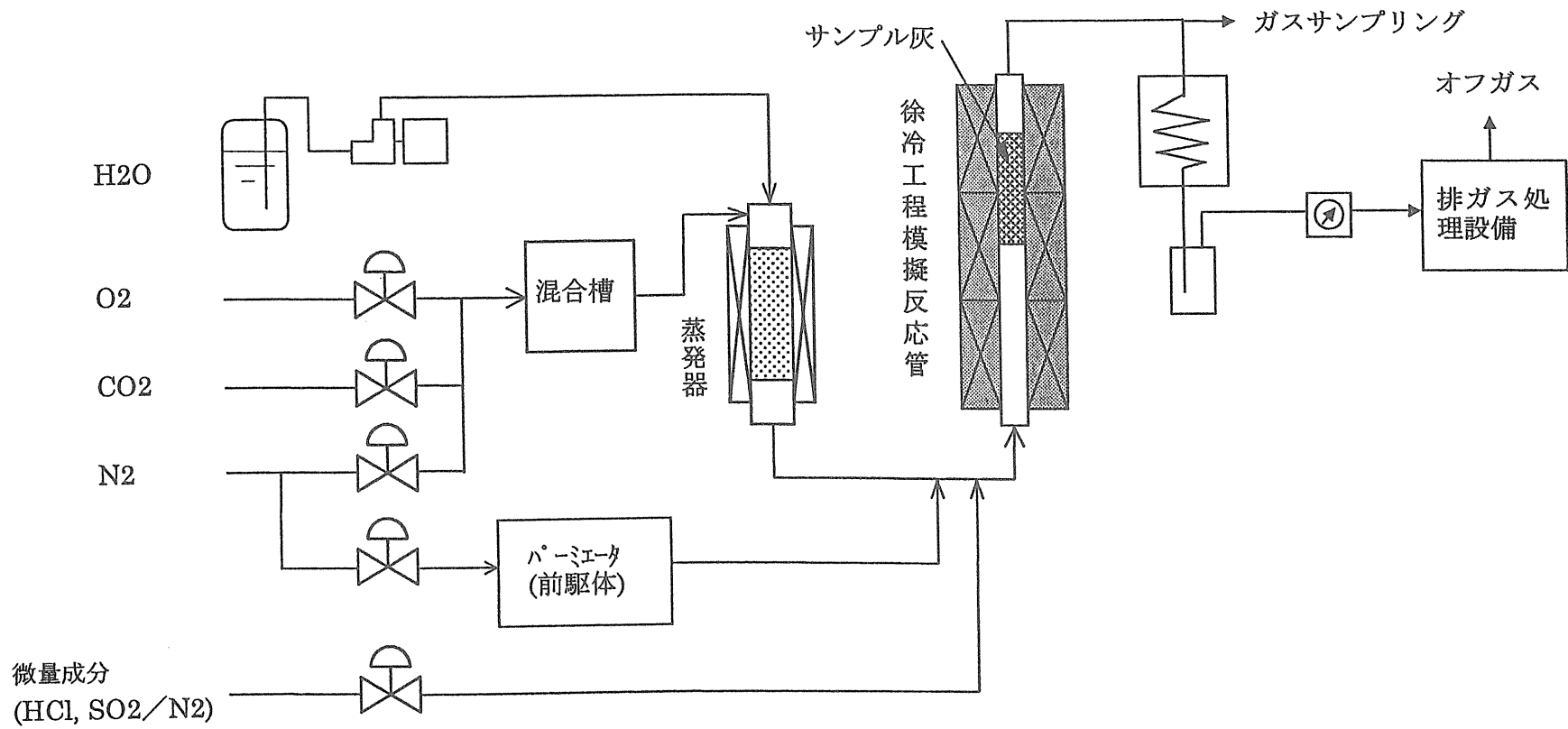


図4.2.1 実験装置の構成

b) 予熱器、反応器

形式	縦型開閉式管状炉 予熱器と反応器を一体型にする
炉内寸法	φ100×1,300mm 反応器 上部 1,000mm 3分割制御 予熱器 下部 300mm
最高温度	900℃
使用温度	反応器 850℃ 予熱器 800℃
ヒータ	T E L F - S S S
容量	反応器 2kW×3ゾーン 予熱器 2kW
熱電対	J I S K 反応器 4本 (制御用3本、内部1本) 予熱器 1本 (制御用1本、内部1本)
反応管	透明石英製およびパイレックスガラス製 φ50×1,600mm, φ30×1,600mm

c) 制御盤

型式	炉台型 温度制御とガスコントロールを含む
電源	A C 200 V 1 φ 50 Hz
電気容量	11 k V A
制御	デジタル温度調節器と S S R による P I D 制御
温度調節器	理化工業 R E X - D 400 型 5台
S S R	200 V 20 A 5台
記録計	横河電機 μ R 1800 型 1台

	180mm チャート 打点式
	入力 24 点 (温度 9 点、流量 5 点)
電装品	漏電ブレーカ
	電源表示灯
	過昇温警報灯
	操作用スイッチ他
ガス導入	$N_2$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $HCl/N_2$ 、 $SO_2/N_2$
	水は定量ポンプで供給
	マスフロー 6 台
	定量ポンプ 1 台
	パーミエーター 1 台

#### イ. 有機物供給装置

希薄な濃度の有機化合物含有ガスをほぼ一定濃度で供給するために、本実験では(株)ガステック製パーミエーター™ PD-1B型を用いた。パーミエーターは動的校正ガス調製用として、連続的に微量濃度のガスを発生する装置である。装置に一定圧力のキャリアガスを供給し、パーミエーター内部の恒温槽にパーミエーションチューブまたはディフュージョンチューブを設置して一定速度で物質を揮発させることによって、一定濃度のガスが発生する。一般に蒸気圧の大きい物質の場合はパーミエーションチューブを使用し、蒸気圧が比較的低い物質の場合にはディフュージョンチューブを使用する。

パーミエーションチューブはテフロンチューブ内に液体試料を封じ込めたものであり、物質はチューブ材質を透過して外部に放散される。一方ディフュージョンチューブは、図4.2.2に示すような構造のガラス製チューブ内に液体物質を入れたものであり、拡散管の長さや径で拡散速度が決まる。本実験では、ベ

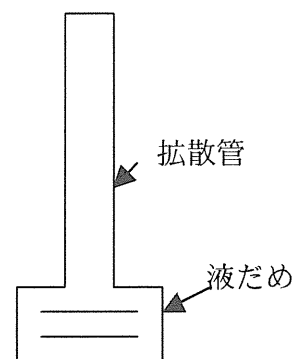


図4.2.2 ディフュージョン  
チューブの構造