

廃棄物の適正処理及びリサイクルに関する研究 (その1)

有害廃棄物と化学物質循環に関する研究総括報告書
(平成10年度)

平成11年3月

財団法人 廃棄物研究財団

はじめに

廃棄物処理法に設けられている特別管理廃棄物の制度では、政省令により指定された特別管理廃棄物は、その発生から収集運搬、再生、処理、処分に至る一連の過程で特別な管理が求められている。さらに、「特定有害廃棄物等の輸出入等の規制に関する法律」で定められたYコードに相当する有害廃棄物は順次処理基準を整備しつつ、特別管理廃棄物に追加していくこととされている。

そのため、ジクロロメタン等の揮発性有機塩素化合物の分解方法などについて研究が鋭意展開されているところであるが、未解明、未着手の問題として難分解性ハロゲン化合物を含む廃棄物に関するものが多くある。また、有害廃棄物の発生量を可能な限り少量とし、かつ、管理し易い形態とするためには予め有害化学物質が循環し得る製品設計や使用後の再生過程を念頭においた循環構造づくりが肝要となっており、こうした化学物質の循環管理のための解析手法等の開発が求められている。

以上の状況を踏まえて、財団法人廃棄物研究財団では、平成8年度より厚生科学研究費補助金（健康地球研究計画推進研究事業）を受けて「有害廃棄物と化学物質循環に関する研究」を開始した。平成10年度は難燃材及び難燃剤含有プラスチック廃棄物の燃焼分解技術の基礎的研究及び湿式燃焼法による分解試験、焼却飛灰、ダストなどの有害重金属類と塩類を含有する廃棄物から重金属類を塩化酢イオンとして抽出するプロセスの開発、廃電気・電子機器等の有害廃棄物再生処理技術の開発を目的とした調査を行った。一方、清掃工場で廃棄物の焼却処理により発生するダイオキシン類はごみ中の塩素化合物の存在が大きく影響を及ぼしていると考えられているため、清掃工場における塩素の由来と挙動について、また表面熔融炉での可燃物と灰の混合熔融における重金属、塩素、臭素の挙動調査を行った。

ここに、本研究にご指導をいただいた永田委員長はじめ、本委員会に参画され貴重なご意見、ご助言をいただいた各委員及び関係者の方々に厚くお礼申し上げますとともに、今後本研究が大きな成果を得られるよう引きつづきご指導の程をお願いする次第である。

平成11年3月

財団法人 廃棄物研究財団
理事長 山村勝美

有害廃棄物と化学物質循環に関する研究
委員会委員名簿

委員長	永田 勝也	早稲田大学 理工学部 機械工学科	教授
委員	池口 孝	国立公衆衛生院 廃棄物工学部 廃棄物処理工学室	室長
	大和田秀二	早稲田大学 理工学部 資源工学科	教授
	岡 泰資	横浜国立大学 工学部 物質工学科	助手
	小野 芳朗	岡山大学 環境理工学部 環境デザイン科	助教授
	金子 栄廣	山梨大学 工学部 土木環境工学科	助教授
	酒井 伸一	京都大学 環境保全センター	助教授
	中村 一夫	京都市 清掃局 ごみ減量リサイクル推進室	課長補佐
	西野 隆一	(財)大阪産業廃棄物処理公社 堺事業所	所長
	細見 正明	東京農工大学 工学部 物質生物工学科	教授
	安田 憲二	神奈川県環境科学センター 環境工学部	専門研究員
	山中すみへ	東京歯科大学 衛生学教室	助教授
	山本 和夫	東京大学 環境安全研究センター	教授

協力委員

戸田 久之	株式会社荏原製作所
岡島 重伸	川崎重工業株式会社
木村 哲雄	株式会社クボタ
二松 雅之	株式会社神戸製鋼所
高木 敏彦	新日本製鐵株式会社
佐藤 礼二	住友重機械工業株式会社
中里 有宏	株式会社タクマ
坪井 晴人	日本鋼管株式会社
向井 修	日立造船株式会社
高須賀玄太郎	三井造船株式会社
奥野 敏	三菱重工業株式会社
網本 博孝	ユニチカ株式会社

コンサルタント	榊原 篤	株式会社カネカテクノリサーチ
	汐崎 憲	同上

事務局	佐藤 哲志	財団法人廃棄物研究財団	技監
	三浦 孝	同上	技術振興部長
	安田 雅一	同上	主任研究員

(平成11年3月)

目 次

第1章 研究の概要-----	1
1.1 難分解性有機ハロゲン化合物を含む廃棄物の分解に関する研究-----	3
1.2 有害危険性を有する廃棄物の再生処理に関する研究-----	5
1.3 有害化学物質の循環管理のための物質フロー解析と循環方策に関する研究-----	9
第2章 難分解性有機ハロゲン化合物を含む廃棄物の分解に関する研究-----	17
2.1 燃焼による難燃剤コンパウンド等の廃棄物の分解技術の基礎的研究-----	19
(参考) 難燃化樹脂製品中の臭素化ダイオキシン類(PBDD/DFs)について-----	48
2.2 湿式酸化法による難燃化プラスチック処理に関する研究-----	55
第3章 有害危険性を有する廃棄物の再生処理に関する研究-----	69
3.1 廃棄物の分離回収技術の研究・開発-----	71
3.2 有害金属と塩を含む廃棄物からの金属抽出-----	85
3.3 シュレッダーダスト溶融処理後のスラグからの金属回収-----	107
第4章 有害化学物質の循環管理のための物質フロー解析と循環方策に関する研究---	123
4.1 表面溶融炉での可燃物と灰の混合溶融における重金属類・塩素・臭素の挙動調査-----	125
(還元溶融時における挙動調査)	
4.2 清掃工場における臭素の由来と挙動調査-----	141
<参考資料> 電気・電子機器廃棄物の取扱いに関する欧州調査報告書-----	149

第 1 章 研究の概要

1. 1 難分解性有機ハロゲン化合物を含む廃棄物の分解に関する研究

1. 燃焼による難燃剤コンパウンド等の廃棄物の分解技術の基礎的研究

1) 研究目的

本研究は、従来高温過程の挙動が明確にされていない化合物を念頭におき、環境負荷予測への基礎データとすると共に、制御方策を講じるための基礎情報入手を図ることを目的とする。廃棄物として臭素系難燃剤を含有した廃電気電子機器を取り上げ、焼却による難燃剤の分解特性を把握すると共に、臭素系難燃剤の焼却過程で発生する未規制有害物質であるポリ臭化ダイオキシン類等の排ガスや焼却灰中における挙動を調査した。

2) 研究方法

供給量 0.5～1 kg/hr のキルン高温燃焼実験装置を使用し、臭素系難燃剤 PBDE（ポリ臭化ジフェニルエーテル）を含有する廃テレビケーシング材とテレビのプリント基板を混合した廃棄物試料を対象に燃焼実験を実施し、難燃剤の分解特性と、排ガスや焼却灰中のポリ臭化ダイオキシン類、ポリ塩化ダイオキシン類や臭素塩素化ダイオキシン類等の挙動を調査した。本年度は投入塩素濃度を変化させ、燃焼炉排ガスや焼却灰中の各ダイオキシン類に対する影響を調査した。また、排ガスの冷却条件を、冷却時間 2sec、冷却温度 200℃の急冷条件と、冷却時間 3sec、冷却温度 300℃のポリ塩化ダイオキシン類の再合成温度域での冷却条件の 2 条件とし、排ガス冷却過程及び活性炭吸着による排ガス処理過程における各ダイオキシン類の挙動調査を調査した。

3) 結果と考察

排ガス、焼却灰において、測定した 5 種類のダイオキシン類の濃度の和について、投入塩素濃度に対する特定の関係は見られなかった。二次燃焼炉出口排ガス及び焼却灰中の各ダイオキシン類について、投入塩素濃度の増加に伴い、ポリ塩化ダイオキシン類の割合が増加、ポリ臭化ダイオキシン類の割合が低下し、臭素塩素化ダイオキシン類は高塩素化で低臭素化の成分の割合が増加する傾向が見られた。排ガス中の各ダイオキシン類は、ガス冷却ダクト出口、活性炭吸着塔出口と下流にいくに従い、高塩素化の成分が減少し、高臭素化の成分が増加した。排ガス冷却条件の影響について、排ガスを急冷した方が冷却後の排ガス中の各ダイオキシン類が総じて低濃度であった。活性炭吸着における排ガス中の各ダイオキシン類の除去率について、一部の例外を除いて 80 % 以上の高除去率であった。ただその中でも、ポリ臭化ダイオキシン類の除去率が低い傾向が見られた。

4) 結論及び今後の課題

廃テレビケーシング材の燃焼実験を実施し、以下の知見を得た。二次燃焼炉出口排ガス及び焼却灰中の各ダイオキシン類について、投入塩素濃度の増加に伴い、高塩素化成分の割合は増加し、低臭素化の成分割合は低下する。排ガスの冷却後の各ダイオキシン類濃度は、排ガスを急冷した方が低濃度に抑制される。一方、昨年度の研究で、近年使用量が増加している臭素系難燃剤 TBBP-A 含有物の焼却時にも高濃度のポリ臭化ダイオキシン類が生成されているという知見が得られており、TBBP-A を含有した実廃棄物の焼却時のポリ臭化ダイオキシン類等の発生挙動の調査が課題である。

2. 湿式酸化法による難燃化プラスチック処理に関する研究

1) 研究目的

昨年度に引き続き、臭素系難燃剤を含んだ廃プラスチックの湿式酸化処理を試み、本年度は処理時に発生する熱挙動の把握を目的として、反応熱量計による発熱速度、発熱量などの基礎変数を入手するとともに、これらの結果をもとにケーススタディーを行った。

2) 研究方法

ABS樹脂およびポリプロピレン(PP)を基本プラスチックとし、これにテトラプロモビスフェノール A(TBBA)あるいはデカプロモジフェニルオキシサイド(DBDPO)および三酸化アンチモン(Sb₂O₃)を添加した試料を用いた湿式酸化処理実験を METTLER 社製反応熱量計 (Reaction Calorimeter, RC-1)を用いて行った。

3) 結果と考察

ベースポリマーの種類により発熱曲線に違いが認められたが、ベースポリマーが同じであれば総発熱量への反応温度の影響は殆どなく、また難燃剤添加の有無の影響も少なかった。これより、温度による反応形態に変化はなく、単純に反応速度が低下しているものと考えられる。

試料の種類により吹き込み酸素濃度の影響が確認され、PPをベースポリマーとした難燃剤を添加していない試料の場合、酸素供給量に比例した1段階反応であったが、難燃剤が添加された試料では酸素濃度の低下とともに、2段階反応へと変化した。またABSをベースポリマーとした試料では難燃剤の有無に関わらず常に2段階の反応が認められ、1段目の反応は酸素濃度によらず最大発熱速度に到達するまでの時間(TMR)はほぼ一定であった。しかし、2段目の反応は酸素濃度の低下により、TMRが大きくなるとともにそのピーク形状も徐々に幅広くなった。このことから、1段目は酸素濃度の影響を受け難い反応が、2段目は酸素濃度の影響を大きく受ける反応が生じているものと考えられる。

中和剤添加量を変化させることにより発熱曲線の形状に変化が見られ、添加剤の量を多くすることによりTMRが短くかつ鋭いピーク形状となった。また、難燃剤の影響で2段階反応を示していた試料が1段階反応となった。この傾向はベースポリマーの種類によらず同様に確認された。このことから中和剤の添加量を増加させることにより反応経路が変化すると考えられる。

PPに対して得られた熱挙動に関する基礎変数を基に熱回収を検討した結果、402[kW/kg]の熱が利用可能であり、50%の熱交換機を使用し20℃の水を50℃へ上昇させるとすると、毎時5.8tの温水を供給できるという結果が得られた。

4) 結論

本年度行った反応熱量計を用いた難燃化プラスチックの湿式酸化処理実験から、処理時に発生する熱的性状の一端を把握することができた。

1. 2 有害危険性を有する廃棄物の再生処理に関する研究

1. 廃電気・電子機器等の有害廃棄物再生処理技術の開発・研究

1) 研究目的

従来、リサイクルが困難とされてきた複合材廃棄物について、有価物の回収ならびに有害物質を除去する技術の研究・開発を行うことを目的とする。

具体的には廃基板からの金属類の回収および重金属の溶出防止を目的として、廃基板からの金属成分の分離・回収技術の開発を研究目的とする。

また、同時に欧州における複合材リサイクルの事例現状調査を行う。

2) 研究方法

(1)概要

平成9年度の実験では、破砕と同時に素材別に剥離した廃基板を、粒度選別機で分級し、比重差選別機で樹脂分と金属類に選別した。その樹脂分中にはまだ若干金属成分が含まれているため、その中から金属成分を更に回収することができれば金属類の回収率が向上する。そこで平成10年度の実験では静電分離装置を用いて比重差選別後の軽量物からの金属類の選別テストを行なう。

(2)実験装置

処理対象物は高圧電極が設けられた回転ドラムの頂上に供給され、電極部を通過する時に帯電されるが、導電物は直ちに電荷を失ってそのままドラム前方に落下し、非導電物は電荷を失いにくくドラム表面に付着し遅れて落下する。落下位置の差によって導電物、中間物、非導電物の3種類に分けられ排出される。

3) 結果および考察

粒度別に静電分離後の選別結果をみると、0.71mm以下のサンプルでは導電物側・中間物側に金属分80%強の回収物が、非導電物側には金属分5%程度の樹脂分リッチの回収物が回収される。導電物側・中間物側回収物の30-40%はAlである。

0.71-1.5mmのサンプルでは、導電物側では金属分80%強で回収されているが、中間物の金属分は

35%程度で金属、樹脂分が混在している。導電物側回収物の約80%はAlである。

1.5-3mmのサンプルではさらに分離精度が落ち、導電物側でも金属分は35%程度である。

静電分離では粒度が小さく金属類が良く造粒しているほど効果的である。元々軽量物側に混入している、即ち比重差選別機で回収されなかった金属成分は比重の軽いAlが多いが、1.5mm以下の軽量物では静電分離装置にかけることでAlの回収率を向上させることができる。

同時に溶出試験を行なったが、非導電物側の金属類の溶出量の削減に目立った効果は見られなかった。

4) 結論

破砕された廃基板から粒度選別・比重差選別により金属成分を回収した後のサンプルに、

静電分離装置を用いてさらに金属類の回収率向上を試みた結果、小粒度（1.5mm程度以下）のサンプルについて効果があり、特にAlの回収率向上に有効である。一方溶出量の削減の点では効果を確認できなかった。

2. 有害金属と塩を含む廃棄物からの金属抽出

1) 研究目的

本研究は、有害金属と塩類を高濃度に含有するダスト、飛灰などの廃棄物から重金属を塩化錯イオンとして抽出し、抽出した重金属を硫化物(製錬原料)とする金属回収プロセスの開発を目的とした。本プロセスは、酸浸出プロセスに較べ薬剤の使用量を少なくできることから、低コストな金属回収技術として期待できる。平成8, 9年度の基礎研究に続き、平成10年度はプロセス検証とプラント試設計による実用化の可能性評価を目的とした。

2) 研究方法

平成8, 9年度の基礎研究の成果を基に確立した塩化錯イオン抽出法に、抽出した重金属を硫化物として回収する硫化処理法を結合し、金属回収プロセスを構築した。熔融炉ダスト、焼却炉ダストを供試して、金属回収プロセスに準じた実験を実施し、各工程毎に液分、固形分を採取し、これらの主要成分を分析した。分析結果から、鉛、亜鉛、カドミウム、銅の抽出特性などを求めた。実験では、抽出液循環(ダスト含有塩の利用)の有効性を検証するため、ダストの抽出処理により高濃度塩溶液を調製し抽出溶媒とした。実験結果からプロセスフローを最適化し、ダスト処理能力10t/日の金属回収プラントの試設計を行った。

3) 結果および考察

塩化錯イオン抽出と硫化処理を結合して、抽出処理、抽出残渣の分離、硫化処理、硫化沈殿の分離、循環液の調製の工程からなる金属回収プロセスを構築した。金属回収プロセスに準じた実験では、亜鉛、カドミウムはほとんど抽出せず、鉛が80～95%の高率で抽出した。これは、供試した熔融炉ダスト、焼却炉ダストが消石灰、塩化カルシウムを含み、抽出液pHが鉛抽出に有効となる11付近になったことによる。塩化錯イオン抽出は、中性領域では亜鉛、カドミウムの抽出に有効となるが、消石灰、塩化カルシウムを含むダストでは、実験例のように鉛の抽出が主体となる。抽出溶媒をダストの抽出処理により調製した高濃度塩溶液とした場合でも、試薬から調製した塩化カルシウム溶液と同等の抽出率が得られ、抽出液の循環利用の有効性を検証できた。抽出した鉛、亜鉛、銅など重金属は、水酸化ナトリウムによる硫化処理により硫化沈殿として回収できた。

4) 結論

塩化錯イオン抽出原理に基づく新規の金属回収プロセスを確立することができた。とくに消石灰、塩化カルシウムを含むダストでは、鉛の抽出に有効であった。熔融炉ダスト、焼却炉ダストは高濃度の鉛を含有することから、鉛を抽出、回収することにより、中間処理の負荷を低減し、最終処分における環境負荷も低減できる。抽出した鉛など重金属は硫

化物として回収し、製錬原料に利用の可能性がある。プラントの試設計により実用化の可能性を得た。

3. シュレッダーダスト熔融処理後のスラグからの金属回収

1) 研究の目的

廃自動車のシュレッダーダスト量は年間百万トン以上といわれ、このリサイクルと適正処理は緊急課題となっている。平成9年度は、シュレッダーダストに含まれる有価金属について、焼却・熔融処理した場合に生成する熔融状態のスラグから、炭素等を還元材として鉄、銅等の金属を回収する条件をピーカー規模の試験により明らかにした。平成10年度は、スラグの有効利用を目的としてスラグ中に含まれるクロム、塩素に着目して、これらの挙動と除去する方法について検討を行った。

2) 研究の方法

シュレッダーダスト熔融スラグからのクロム、塩素の除去について、次の方法により検討をした。

(1)熔融スラグのクロム化合物について、まず化学平衡計算で、酸化物とその還元反応の挙動を予測した。

(2)シュレッダーダスト熔融物を 100 メッシュ以下に粉砕し、50 g を実験材料として、アルミナ坩堝にとり、還元剤のカーボンブラックと混合した後、窒素ガス雰囲気電気炉において、1500℃～1600℃、保持時間 30 分から 180 分の条件で加熱処理し、冷却後、析出した金属量を測定した。

3) 結果および考察

(1)化学平衡計算により、Ⅲ価とⅥ価のクロム酸化物の挙動について次のような事柄が明らかとなった。

- a. 1300～1600℃の温度範囲では、Ⅲ価のクロムからⅥ価への酸化反応は起こり難い。
- b. Ⅲ価のクロム酸化物は、炭素による還元反応は起こり難い。
- c. Ⅲ価のクロム酸化物は、アルカリ金属、土類金属の酸化物と複合酸化物を形成し、1600℃以下で炭素により還元反応が起こる可能性がある。
- d. 珪素によるⅢ価のクロム酸化物の還元反応は、起こる可能性がある。

(2)高温における炭素による還元試験により、次のような事柄が明らかとなった。

- a. 1500℃でクロムの還元反応は進行するが、炭素を5%添加した場合、クロムの除去率は、約40%である。
- b. 炭素と珪素を比べた場合、還元効果は炭素の方が優れている。
- c. 1600℃、炭素添加率7%、保持時間1時間の条件で60%までクロムが除去されることがわかった。
- d. 加熱時間を1時間以上変化させても除去率の向上は見られない。
- e. 塩素除去については、高温加熱処理されたスラグを粉末にして、超音波水洗浄を行うことにより約70%まで除去されることがわかった。

4) 結論および今後の課題

シュレッターダストを試料として、熔融状態にある廃棄物からクロム、塩素を除去する方法について基礎的検討を行い、クロム、塩素を除去する条件および除去率について実験的に明らかとしたが、課題として今回採用とした除去条件では、クロムは完全に除去することが難しいことがわかった。

4. 有害金属を含む廃棄物からの金属回収

1) 研究目的

産業廃棄物焼却飛灰の安価な重金属処理方法としてORP（酸化還元電位）の差を利用した重金属の分離回収方法を検討している。本年度は、焼却飛灰を酸抽出した重金属含有排水を対象として電気分解を行い、Cu、Pb、Cd、Znを分離回収することを目的とした。

また、本方式を用いたトータルシステムのFSを行った。

2) 試験方法

(1)電気分解による金属回収試験

酸抽出水 600ml を 700ml ビーカーに移して、電極、塩橋、電位計を設置し、直流電源のスイッチを入れて所定の電流を流し、溶液の攪拌を始めて試験を開始した。陽極電極はTiにPtコーティングしたもの、陰極電極はカーボン電極とし、電極面積を40cm²とした。また、分析項目は、Cu、Cd、Zn、Pbとし、分析方法は原子吸光法（JIS K 0102）とした。本試験では下記の2項目の試験を実施した。

① Cu 単独分離回収試験

焼却飛灰を酸抽出した排水を対象として電流密度をパラメータとした電気分解試験を実施した。（電流密度：25mA/cm²）

② Pb、Cd、Zn 回収試験

①の試験においてCuを99%以上回収した処理水を対象として電気分解を実施した。（電流密度：50mA/cm²）

(2)トータルシステムのフィジビリティ・スタディ

飛灰処理量10t/日(24h)のプラントについてフローシート（機器構成）、主要元素のマスバランス、液組成・量のマスバランス、平面配置計画を検討した。

3) 結果及び考察

Cu、Pb、Cd、Znを分離回収することを目的として焼却飛灰を酸抽出した重金属含有排水を対象とした電気分解を行い、Cu単独分離回収試験においてCu回収率：92.4%、純度ほぼ100%の結果を得た。

また、Pb、Cd、Zn回収試験では、各重金属の回収率はそれぞれPb：99.4%以上、Cd：70.5%、Cu：93.6%、Zn：84.3%でCd以外は高い回収率が得られた。

排水基準が存在するCd、PbのうちPbはクリアされたが、Cdはクリアできなかった。（基準値0.1mg/lに対して2.06mg/l）

4) 結論

本研究において灰中よりの有価金属の回収、重金属の溶出防止（基準値以下）についてはラポレベルではあるが目的を達成することができた。また、排水については排水基準を満足できない成分もあるが、濃度を大幅に低減でき灰処理の低コスト化の目処が得られた。合わせて実機の F S も実施し、成果が得られた。

1. 3 有害化学物質の循環管理のための物質フロー解析と循環方策に関する研究

1. 表面熔融炉での可燃物と灰の混合熔融における臭素・塩素・重金属類の挙動調査（還元時における挙動調査）

1) 調査目的と調査項目

今回の調査では、昨年度と同様に可燃物として臭素を含有する ABS 樹脂と PVC 樹脂を用い、これらと焼却残渣との混合物を実験試料とし、熔融処理時における臭素の挙動とともに塩素並びに重金属類の挙動の把握を行った。熔融条件としては、昨年度の熔融条件（酸化熔融）との比較という観点から、低沸点重金属の揮散や HCl などの酸性ガス発生抑制に効果があると考えられる還元状態として熔融処理実験を行った。

以下に今回の調査項目を示す。

- (1)還元熔融時の可燃性廃棄物と焼却残渣との混合熔融における熔融処理性能
- (2)熔融生成物並びに熔融排ガスの性状
- (3)臭素化 DXNs と塩素化 DXNs の挙動

2) 実験方法

(1) 実験設備

熔融実験を行った設備のフローを図 1 に示す。熔融燃料としては灯油を用いた。酸性ガス処理はガス冷却塔での苛性ソーダ希釈液並びにバグフィルタ前での石灰噴霧で行う。

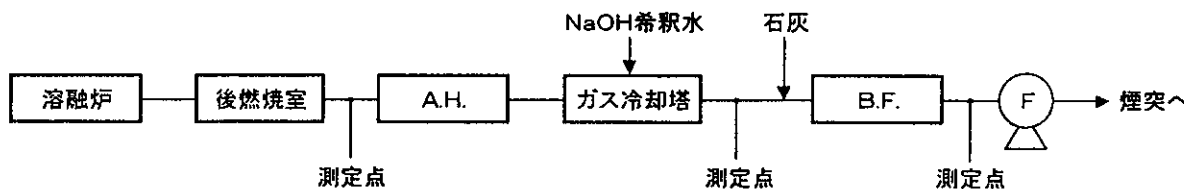


図 1 熔融実験装置フローシート並びに排ガス測定地点

(2) 熔融雰囲気制御方法と雰囲気条件

熔融炉における雰囲気制御は燃焼空気の供給バランスを調整して行った。雰囲気制御方法を図 2 に示す。還元熔融では主燃焼室での空気比を 1 以下として、還元雰囲気を得て発生した還元性ガスは後燃焼室で完全燃焼化を行う。還元状態の確認は二次室出口での CO と O₂ 濃度の測定により行った。

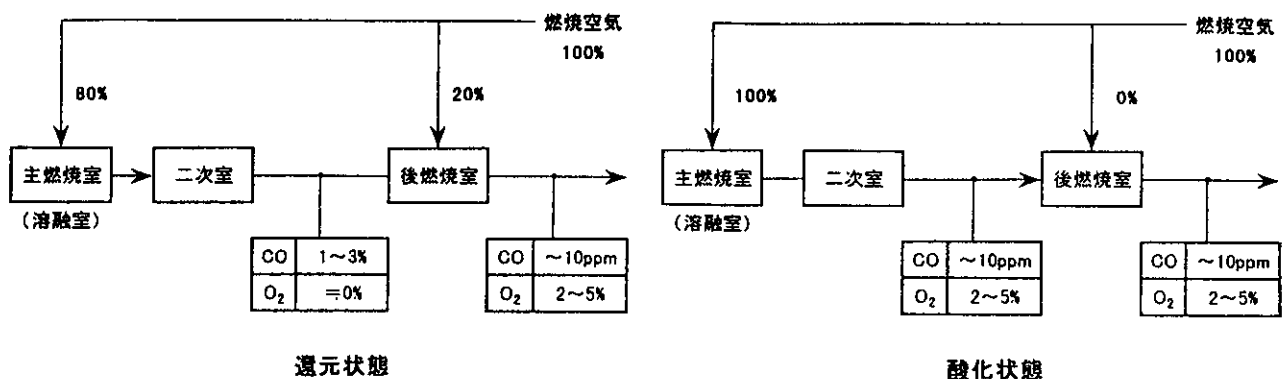


図2 溶融雰囲気制御方法

表1 実験試料性状

(3) 実験試料

昨年度と同様、実験試料は都市ごみ焼却プラントから採取した焼却灰と飛灰に可燃物として臭素系難燃材(PBBE)を含むABS樹脂と塩素系プラスチックである硬質PVC樹脂のペレットを混合して作成した。各試料の混合率も昨年度と同様とした。表1に各試料の成分分析結果と溶融実験試料とした混合物の成分の計算値を示した。

(4) 溶融条件と排ガス測定地点

今回の溶融実験では炉内の雰囲気(酸素)を酸化状態として行った。また排ガス分析試料の代表的な採取位置を図1に併記した。

なおDXNsの分析方法は、「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に準拠した。

3) 実験結果と考察

(1) 運転結果

今回の還元溶融での運転結果の概要を表2に示した。また昨年度の酸化溶融時の結果を併記した。

項目	単位	プラスチック類		単位	還元溶融		酸化溶融	
		PBBE含有ABS樹脂	硬質塩ビPVC樹脂		混合灰(焼却灰+飛灰)	実験試料(注2)	混合灰(焼却灰+飛灰)	実験試料(注2)
含水率(注1)	%	02	01	%	08	076	03	033
C	%	70	426	%	4.0	7.05	1.6	4.91
H	%	63	46	%	0.6	0.89	0.3	0.59
N	%	49	001	%	0.1	0.17	0.2	0.28
T-Cl	%	49	485	%	4.52	6.20	3.84	5.64
T-S	%	008	011	%	0.42	0.40	0.42	0.54
T-Br	%	104	<0.01	%	0.01	0.28	<0.01	0.25
Si	mg/kg	<10	67	%	12.6	11.8	18.2	18.0
Al	mg/kg	<10	26	%	7.56	7.09	8.9	8.80
Ca	mg/kg	38	250	%	17.3	16.3	15.8	15.6
Fe	mg/kg	<10	<10	%	1.57	1.47	1.67	1.65
Na	mg/kg	25	60	%	2.39	2.24	2.30	2.28
K	mg/kg	31	<10	%	1.41	1.32	1.89	1.87
Zn	mg/kg	3900	<10	%	0.36	0.35	0.30	0.30
Sb	mg/kg	28000	<10	mg/kg	84	751	215	884
Pb	mg/kg	32	<10	mg/kg	490	460	1196	1183
Cu	mg/kg	<10	<10	mg/kg	1900	1782	1238	1223
Cd	mg/kg	<10	<10	mg/kg	15	14	26	26
As	mg/kg	15	<0.5	mg/kg	3.6	3.7	5.2	5.5
T-Hg	mg/kg	<0.01	<0.01	mg/kg	0.34	0.32	0.31	0.30
Se	mg/kg	2.6	<1.0	mg/kg	<1.0	0.1	0.9	1.0
T-F	mg/kg	<5	0.05	mg/kg	360	338	285	281
B	mg/kg	<10	<10	mg/kg	330	310	84	83
PBBE	ng/g	800000	-	ng/g	-	19225	-	19225
PBDDs	ng/g	ND	-	ng/g	0.22	0.21	0.003	0.003
PBDFs	ng/g	27000	-	ng/g	120	762	0.18	649
PBDDs+PBDFs	ng/g	27000	-	ng/g	120	762	0.18	649
PCDDs	ng/g	ND	-	ng/g	1600	1503	720	676
PCDFs	ng/g	ND	-	ng/g	93	87	77	72
PCDDs+PCDFs	ng/g	ND	-	ng/g	1700	1597	802	752
TEQ	ng/g	0	-	ng/g	8.2	7.7	6	5.6

注1. 含水率以外は、乾物基準。 注2. 実験試料成分は計算値。

表 2 運転結果の概要

項目	単位	還元溶融		酸化溶融		
		還元溶融	還元溶融	酸化溶融	酸化溶融	
溶融実験試料		焼却灰+飛灰+ABS樹脂+PVC樹脂		焼却灰+飛灰+ABS樹脂+PVC樹脂		
溶融炉雰囲気		還元雰囲気		酸化雰囲気		
二次室出口O ₂ 濃度	%	0.0	~ 0.1	4.4	~ 5.2	
二次室出口CO濃度	ppm, %	0.9 (%) ~ 1.7 (%)		0.0 (ppm)		
スラグ量(湿)	kg/h	132	~ 152	171	~ 197	
BF灰量(湿)	kg/h	18.8 (平均値)		15	~ 31	
主室オイル量	l/h	90.3	~ 90.7	71.7	~ 72.5	
二次室オイル量	l/h	0		0		
主室空気量	m ³ N/h	589	~ 626	686	~ 725	
主室空気温度	°C	388	~ 403	449	~ 485	
二次室空気量	m ³ N/h	180	~ 187	51	~ 252	
二次室空気温度	°C	313	~ 327	362	~ 392	
後燃焼室空気量	m ³ N/h	223 ~ 241		0		
後燃焼室空気温度	°C	389	~ 403	362	~ 392	
各部温度	主燃焼室	°C	1347 ~ 1366	1352	~ 1362	
	二次室出口	°C	1109 ~ 1147	1077	~ 1090	
	後燃焼室出口	°C	973 ~ 1025	929	~ 934	
	空気予熱器出口	°C	751 ~ 774	731	~ 736	
	ガス冷却塔入口	°C	721 ~ 741	687	~ 693	
	ガス冷却塔出口	°C	205		199	~ 200
	バグフィルター入口	°C	174	~ 177	174	~ 176
	バグフィルター出口	°C	163	~ 165	160	~ 162
スラグピット水温	°C	82.0	~ 92.2	83.6	~ 67.8	
スラグピット補給水量	l/h	189	~ 325	240	~ 354	
ガス冷却塔噴射水量(上)	l/h	130	~ 151	90	~ 117	
ガス冷却塔噴射水量(下)	l/h	212	~ 235	229	~ 237	
ガス冷却塔噴射水量	l/h	347	~ 366	319	~ 354	
噴射水苛性濃度	%	2.5		2.5		
石灰噴霧量	kg/h	1.56		1.56		

今回実施した還元溶融においても、酸化溶融の場合と同様に溶融室の温度変動もほとんどなく安定した溶融状態が得られた。主燃焼室温度を酸化溶融時と一致させた結果、還元溶融では後燃焼室内でCOガスなどの還元性ガスが燃焼したため、後燃焼室出口の排ガス温度は酸化溶融に比べ50~100°C高い状態となった。また燃料使用量は、酸化溶融に比べ約20%増加した。燃料使用量が増加した要因は、先述と同様に主燃焼室温度を昨年度の酸化溶融の場合と同等としつつ還元雰囲気を持続したためである。

(2) 溶融生成物の性状と重金属類の挙動

還元溶融においてもSi、Al、Caなどの高沸点物質は溶融スラグへ、Na、Kなどの塩類並びにZn、Pbなどの低沸点重金属は溶融飛灰へ移行し、それぞれの含有割合が高くなった。Sbは溶融スラグでの含有割合は低く溶融飛灰中の含有割合が高かった。

溶融飛灰中のCaとNaの含有割合が高いのは酸性ガス処理のために使用した苛性ソーダと石灰の影響である。還元溶融と酸化溶融での溶融生成物の性状を比較すると、還元溶融で得られた溶融スラグではZn、Pb、などの低沸点物質およびSbの含有割合が若干小さい結果となった。

(3) 排ガス性状

本実験における炉出口のHCl+Cl₂、HBr+Br₂並びにNO_xの発生濃度は各々1420mg/m³N、71mg/m³N、22ppmであり、またSO_x濃度は9.1ppmであった。

表 3 溶融生成物の性状

項目	単位	還元溶融		酸化溶融	
		溶融スラグ	溶融飛灰	溶融スラグ	溶融飛灰
Si	%	17.35	<0.1	20.6	1.44
Al	%	9.28	0.02	11.3	0.016
Ca	%	20.79	9.9	20.7	8.96
Na	%	1.7	20.2	1.54	16.8
K	%	0.46	7.52	0.668	13.9
T-Cl	%	0.96	32.9	0.30	37.62
T-S	%	0.01	0.86	0.34	2.09
T-Br	%	<0.01	1.27	<0.01	1.98
Zn	%	0.02	2.09	0.061	3.06
Sb	mg/kg	52	2100	81	4200
Pb	mg/kg	30	5400	61	6100
Cu	mg/kg	1200	3400	600	2700
As	mg/kg	1.4	15	0.95	17
Se	mg/kg	<1.0	1.1	1.2	1.6
T-F	mg/kg	240	660	230	1000
B	mg/kg	330	170	110	24
PBBE	ng/g	N.D	N.D	3.1	3.9
PBDDs	ng/g	0.006	0.093	N.D	0.013
PBDFs	ng/g	0.23	1.9	0.014	0.031
PBDDs+PBDFs	ng/g	0.24	2	0.014	0.044
PCDDs	ng/g	0.092	2	0.23	0.66
PCDFs	ng/g	0.18	0.81	0.15	0.22
PCDDs+PCDFs	ng/g	0.27	2.8	0.38	0.88
TEQ	ng/g	0.0033	0.031	0.0055	0.0097

表4 排ガス性状

項目	単位	還元溶融(本実験)			酸化溶融		
		炉出口	BF入口	BF出口	炉出口	BF入口	BF出口
排ガス量(乾き)	m ³ N/h	1390	1340	1340	1600	1300	1300
排ガス量(湿り)	m ³ N/h	1780	2170	2170	2000	2000	2000
排ガス温度	°C	1040	207	161	938	203	159
O ₂	%	4.1	6.4	6.5	6.3	7.9	8.4
CO	ppm	< 1	-	< 1	< 1	< 1	< 1
HCl+Cl ₂	mg/m ³ N	1420	24	11	4200	690	99
HBr+Br ₂	mg/m ³ N	71	< 1	< 1	310	14	7.8
SO _x	ppm	9.1	2.4	0.68	7.7	7.2	1.1
NO _x	ppm	22	-	24	47	-	47
ダスト濃度	g/m ³ N	5.95	9.56	0.0014	8.06	9.65	< 0.001
HCl	mg/m ³ N	1420	21	8.8	3800	410	29
Cl ₂	mg/m ³ N	1.3	2.8	2.2	370	270	68
HBr	mg/m ³ N	71	< 1	< 1	220	8.2	2.1
Br ₂	mg/m ³ N	< 1	< 1	< 1	85	5.8	5.6
PCDDs	ng/m ³ N	13	15	42	21	7.7	4.1
PCDFs	ng/m ³ N	6.1	33	48	6.2	18	26
PCDDs+PCDFs	ng/m ³ N	19	48	90	27	26	67
TEQ	ng/m ³ N	0.22	1.2	1.6	0.21	0.49	0.90
BBs	ng/m ³ N	ND	ND	ND	N.D.	N.D.	220
BP _s	ng/m ³ N	N.D.	1500	140	260	420	900
PBDDs	ng/m ³ N	0.89	1.3	0.84	0.050	ND	1.7
PBDFs	ng/m ³ N	2.5	1.9	0.78	3.3	0.73	1.7
PBDDs+PBDFs	ng/m ³ N	3.4	3.2	1.6	3.4	0.73	3.4

注1. O₂、CO、ダスト濃度以外は全てO₂12%換算値。
 注2. HCl、Cl₂、HBr、Br₂濃度は、参考値。

今回の還元溶融での酸性ガス類の発生濃度は、酸化溶融に比べHCl+Cl₂、HBr+Br₂で約1/3、NO_xで約1/2の濃度となった。このように溶融室の雰囲気還元状態とすることでこれらの酸性ガスの発生は抑制される。SO_xの発生濃度に対する影響については今回の条件では確認できず、酸化溶融時の場合とほぼ同等であった。酸化溶融時と同様に、これらの酸性ガスはガス冷却塔での苛性ソーダまたバグフィルタ部での石灰噴霧により中和除去され、バグフィルタ出口でHCl+Cl₂は11mg/m³N、HBr+Br₂は1mg/m³N未満、SO_xは0.68ppmとなった。ばいじん濃度は、炉出口：5.95g/m³N、バグフィルタ入口で9.56g/m³N、バグフィルタ出口で0.0014g/m³Nであった。

(3) PBBE 並びに DXNs の挙動

今回の還元溶融においても酸化溶融の場合と同様に、実験試料中の臭素化難燃剤PBBEは効率よく分解された。表1、表3に示すように、実験試料中に約19200ng/gの濃度で含まれたPBBEは、溶融生成物である溶融スラグ、溶融飛灰ではともに検出限界値以下となった。

図3、図4に実験試料と溶融生成物中の臭素化DXNsの同族体分布を示した。実験試料の各濃度は計算値である。

実験試料中の臭素化DXNsはそのほとんどがABS樹脂に起因するものであるが、今回の試料では昨年度の試料に比べ灰中(焼却灰+飛灰)のPBDFsの濃度が高かった。混合の結果として実験試料

中の PBBE 濃度は約 760ng/g となり、同族体分布では O8BDF の濃度が高かった。また塩素化 DXNs はそのほとんどが飛灰が要因であり、今回の実験試料では約 1600ng/g の濃度となった。

熔融処理により実験試料中の臭素化並びに塩素化 DXNs はほとんどが分解され、熔融スラグでは臭素化 DXNs が 0.24ng/g、塩素化 DXNs が 0.27ng/g、また熔融飛灰では臭素化 DXNs は 2.0ng/g、塩素化 DXNs では 2.8ng/g となった。臭素化 DXNs の同族体分布では、熔融スラグで T4BDDs、P5BDDs、H7BDDs また T4 ~ H7BDFs が僅かに検出された。これに対し熔融飛灰では T4BDDs、P5BDDs、並びに T4 ~ O8BDF が検出され、中でも P5BDFs、H6BDFs の濃度が高かった。

排ガス中の O₂12%換算での DXNs 濃度では、臭素化 DXNs で熔融炉出口 : 3.4ng/m³ N、バグフィルタ入口 : 3.2ng/m³ N、バグフィルタ出口 : 1.6ng/m³ N であり、昨年度の酸化熔融の場合と異なりバグフィルタで除去された。

一方、塩素化 DXNs は熔融炉出口で 19ng/m³ N であったものがバグフィルタ入口で 48ng/m³ N、バグフィルタ出口で 90ng/m³ N と排ガス処理系並びにバグフィルタ部で増加した。

図 5 と図 6 に熔融排ガス中の各 DXNs の同族体分布 (O₂12%換算値) を示した。臭素化 DXNs では、熔融炉出口排ガスで T4BDDs 並びに T4 ~ H7BDFs の濃度が高く、また排ガス系を経てバグフィルタ入口までで分布パターンが変化し、バグフィルタ出口では T4BDDs がやや高く T4 ~ H7BDFs は低下した。

また塩素化 DXNs においては、熔融炉出口では全体的に低い濃度であったものの、バグフィルタ入口までで PCDFs 側が増加するとともにバグフィルタ部で PCDDs 側も全体的に増加した。中でも H6、H7CDDs 並びに T4 ~ H7CBFs の増加が顕著であった。

今回の還元熔融では、臭素化 DXNs の前駆体で

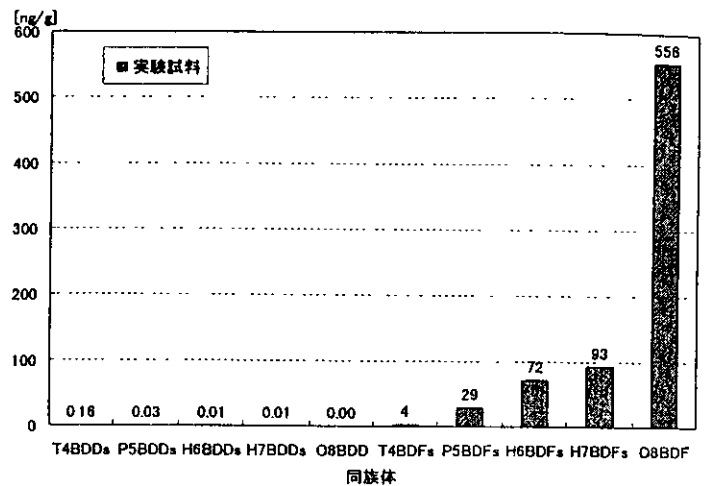


図 3 実験試料中の臭素化 DXNs 分布

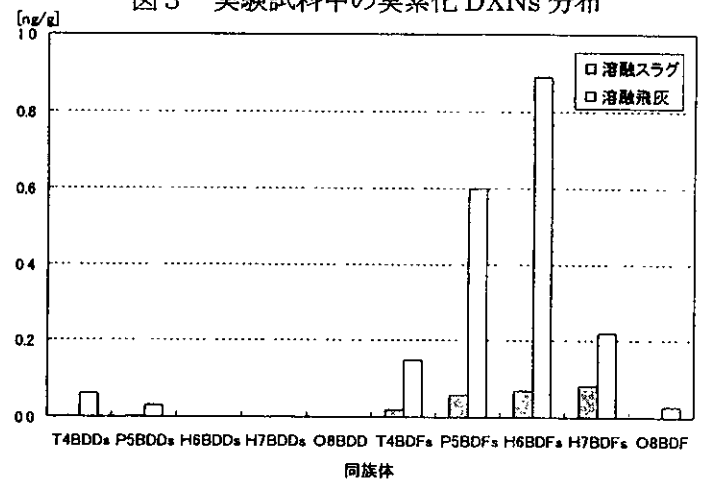


図 4 熔融生成物中の臭素化 DXNs 分布

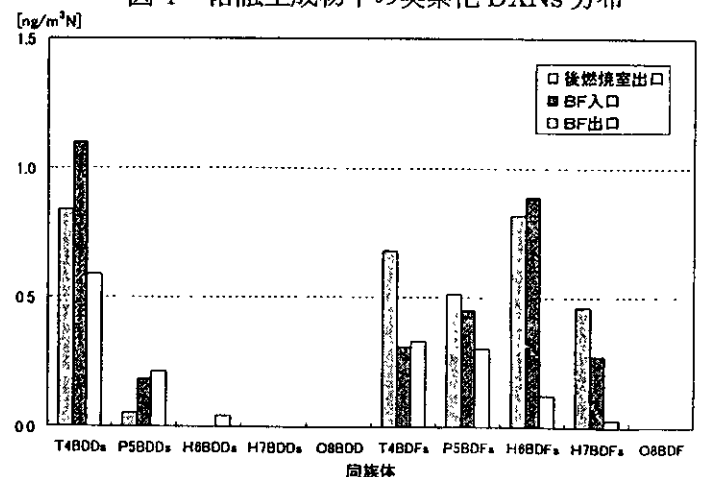


図 5 排ガス中の臭素化 DXNs 分布

あるブロムフェノールがバグフィルタ入口で酸化溶融時の約3倍の濃度となったがバグフィルタで減少した点と、同様に臭素化 DXNs がバグフィルタで除去されている点があり、これらが溶融飛灰の臭素化 DXNs 濃度を高めたものと考えられる。また塩素化 DXNs について、溶融炉出口では酸化溶融時とほぼ同等の濃度であったが、排ガス冷却過程での濃度増加傾向に若干の差異があった。以上の結果から還元溶融と酸化溶融での DXNs の挙動は異なった。特に臭素化 DXNs の差異は大きく、炉内雰囲気は臭素化 DXNs の分解や生成に鋭敏な影響を与えると考えられるが、この点の解明については今後の課題である。

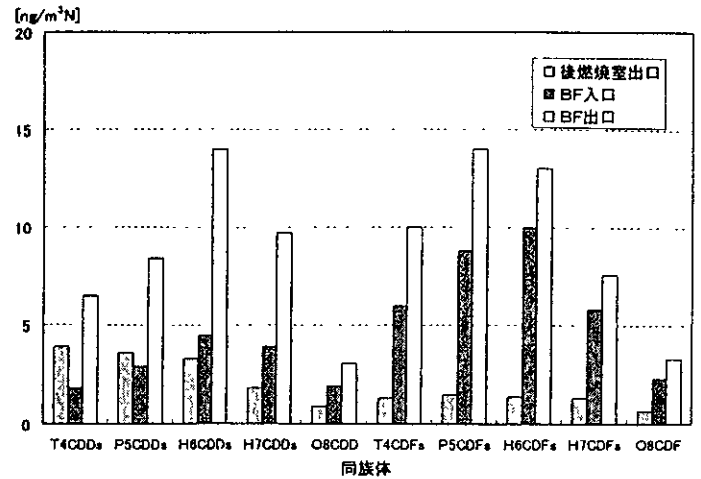


図6 排ガス中の塩素化 DXNs 分布

4) まとめ

今回の調査結果の概要を以下にまとめる。

- (1)空気比制御による溶融室の還元状態の維持並びに還元状態での溶融処理も安定的に行えた。
- (2)還元溶融においても、実験試料中の低沸点重金属類、塩素、臭素並びに難燃材に起因するSbも溶融過程で揮散し溶融飛灰中に濃縮された。また溶融スラグ中のZn、Pb、Sbの含有割合は酸化溶融時に比べ低かった。
- (3)還元状態での溶融は酸性ガス発生の抑制に効果があり、溶融炉出口でのHCl、HBr、NOxの発生濃度は酸化溶融時に比べ1/2～1/3程度に低減化された。
- (4)還元溶融においても溶融スラグ並びに溶融飛灰中のPBBE濃度は非常に低く、被溶融物中のPBBEはそのほとんどが分解された。
- (5)溶融生成物中の臭素化 DXNs 濃度は低濃度ではあるものの酸化溶融時より高かった。
- (6)溶融排ガス中の臭素化 DXNs、塩素化 DXNs 濃度は溶融炉出口では酸化溶融時とほぼ同等であったが、続く排ガス処理システム内での臭素化 DXNs の挙動には差異があり、酸化溶融においてはバグフィルタ部で増加したのに対して還元溶融においては除去された。
- (7)溶融生成物、溶融排ガス中の臭素化 DXNs の同族体分布は溶融雰囲気の差異により大きく変化した。
- (8)臭素化 DXNs、塩素化 DXNs とともに分解され、その分解率は溶融炉本体で99.9%以上となった。

今後の課題として、還元溶融時の排ガス処理過程、特にバグフィルタ部での臭素化 DXNs 並びに塩素化 DXNs の挙動の把握と再合成の抑制方法の検討などが挙げられ、今後ともダイオキシン類の極小化に向けた研究調査を進める予定である。

2. 清掃工場における臭素の由来と挙動調査

1) 研究目的

平成9年度に引き続き、清掃工場における臭素、及び臭素化ダイオキシン類の由来と挙動を把握するため、今年度は臭素系難燃剤を含むごみについて、その物理組成比率及び臭素含有率を調査するとともに、臭素化ダイオキシン類の測定に関しては、廃家電製品及び清掃工場で発生する燃滓、EP灰、ボイラー灰について行った。

2) 研究方法

(1) 由来調査

家庭ごみ及び粗大ごみを破碎したごみについて、物理組成ごとに5分類し、臭素含有量を測定した。なお、破碎ごみについては、廃家電等に臭素が含まれていることから、合成樹脂をさらに「黒色」と「その他」に分類して、臭素含有量を測定した。

また、廃テレビの樹脂カバー及び廃PCモニター、1検体ずつについては臭素化ダイオキシン類を測定した。

(2) 挙動調査

ごみ質の違いによる臭素の発生挙動をみるため、家庭ごみのみ焼却するN工場及び破碎ごみと家庭ごみとを混合焼却するS工場においては、廃家電の割合を変化させて、排ガス、燃滓、EP灰等の全臭素及び臭素化ダイオキシン類の測定を行った。

3) 結果と考察

(1) 由来調査

a. 全臭素

家庭ごみ中の全臭素は、紙、合成樹脂、繊維で検出したが、濃度範囲は4.4～7.1mg/kgであった。一方、破碎ごみでは、廃テレビの樹脂カバーを含む合成樹脂（黒色）が1300mg/kgと最も多く、次に繊維類が74mg/kg、合成樹脂（その他）が67mg/kgであり、同じ物理組成でも家庭ごみより破碎ごみの方が濃度が高い傾向がみられた。

これらの結果から、家庭ごみ及び破碎ごみ1トン当たりの臭素量を求めるとそれぞれ3g、68gであり、破碎ごみについては黒色の合成樹脂の寄与率が約86%（58g/t）であった。

b. 臭素化ダイオキシン類

廃テレビ及び廃PCモニター、それぞれ1検体ずつについて臭素化ダイオキシン類を測定した結果、テレビの樹脂カバー（A社）が34000ng/g、PCモニター（B社）が0.18ng/gであり、同族体分布において7臭化ジベンゾフラン類が非常に多かった。

(2) 挙動調査

a. 全臭素

全臭素については、最終排ガス（EP出口）中の濃度は0.2mg/m³N以下～5.4mg/m³Nであり、破碎ごみを混合焼却する場合の方が濃度が高く、廃家電の割合が高い時はさらに高濃度であった。また、燃滓及びEP灰中の濃度はそれぞれ2.0～8.5μg/g、210～3300μg/gであった。

これらをもとに移行率を推定すると、全臭素については排ガスへの移行率が87～100

%であり、ほとんどが排ガスへ移行していた。

b. 臭素化ダイオキシン類

臭素化ダイオキシン類の最終排ガス（E P 出口）中の濃度範囲は 1.5～19ng/m³Nであり、全臭素と同様に、破碎ごみを混合焼却する場合の方が濃度が高くなっていた。なお、同時に測定した塩素化ダイオキシン類の濃度範囲は 160～2100ng/m³Nであり、これと比較すると臭素化ダイオキシン類の濃度は比較的低濃度であった。

また、燃滓及びE P 灰中の濃度はそれぞれ0.24～27ng/g, 0.46～13ng/g, ボイラー灰は1.3ng/gであった。

これらをもとに移行率を推定すると、全臭素は排ガスラインにその多くが移行するのに対して、逆に臭素化ダイオキシン類では、燃滓への移行率が大きくなっており、特に破碎ごみを混合焼却した場合には83～96%であった。

4) 結論

全臭素の由来に関して、破碎ごみについては、廃テレビの樹脂カバーを含む合成樹脂（黒色）の寄与率が約86%であった。

また、清掃工場における全臭素と臭素化ダイオキシン類の挙動については、全臭素は排ガスラインに多くが移行するのに対して、臭素化ダイオキシン類は燃滓に移行する割合が高く、特に破碎ごみを混合焼却した場合の方が移行率が大きくなる傾向が認められた。

したがって、臭素系難燃材を含むごみについては、今後ストーカー炉での焼却以外の処理法、例えば熔融等による処理も含めた適正処理の方法について検討していく必要があると考えられる。

第 2 章 難分解性有機ハロゲン化合物を含む廃棄物の分解に関する研究