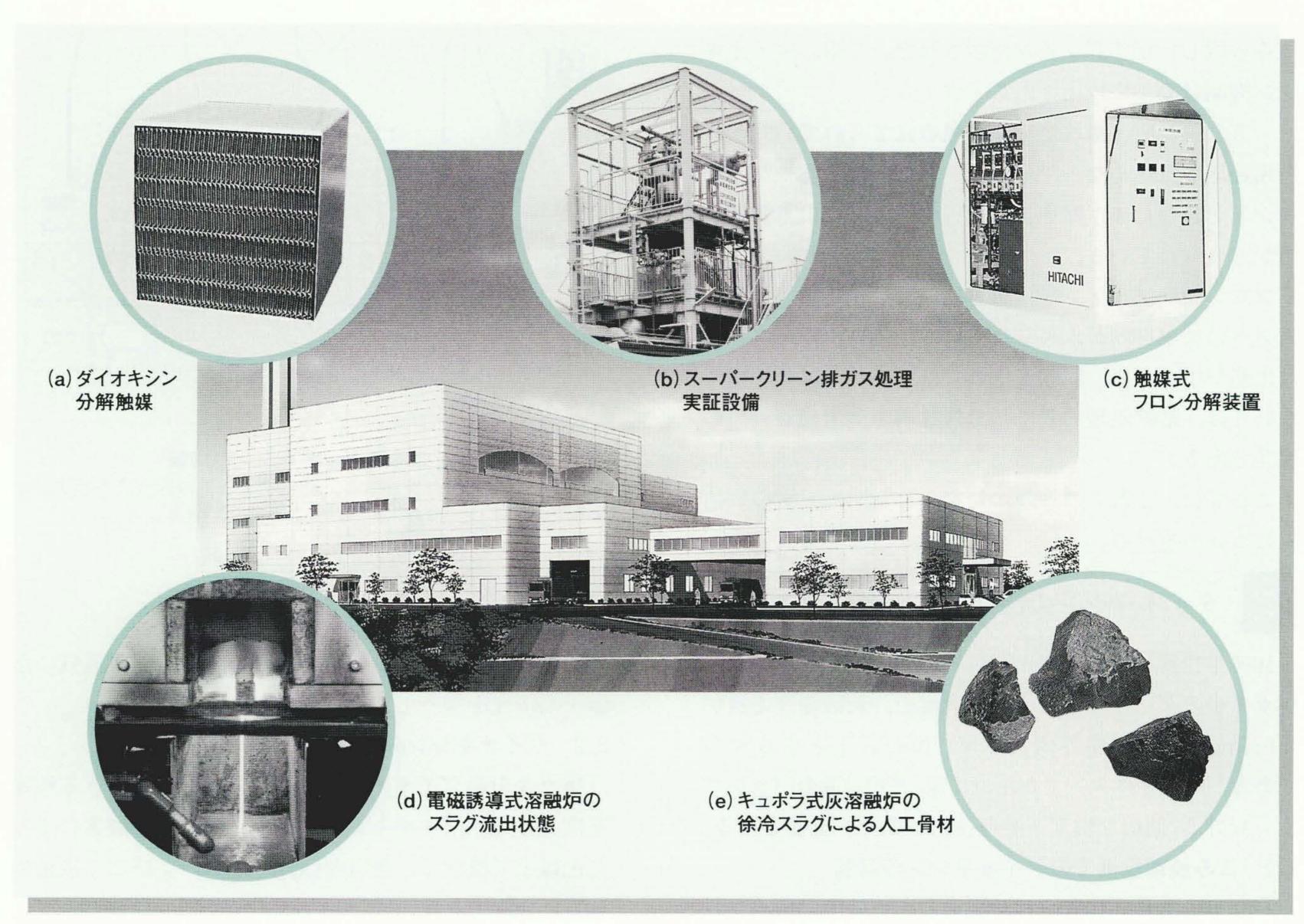
# ダイオキシン・焼却灰・フロン類の無害化技術

Conversion Technologies of Dioxine, Incinerated Ashes and Fluorides to Harmless Substances

榎本博康

Hiroyasu Enomoto 渡辺一平 Ippei Watanabe Hitoshi Ishimaru 玉田 愼 Shin Tamata



#### 都市ごみ処理設備と無害化技術

地球環境保全のために、高度な有害物質処理技術が求められている。それにこたえて日立グループは、排ガスのダイオキシン分解触媒(a)、排 ガスを改質し、高温燃焼するスーパークリーン排ガス処理システム(b)、触媒式フロン分解装置(c)を提供している。また、無害化から一歩進んで、 資源としての再利用として, 焼却灰を溶融スラグ化し(d), 徐冷して人工骨材とする技術(e)も実用化している。

地球環境保全のため,有害物質の利用禁止と排出抑制 への対応が急務となっている。日立グループは、有害物 質の無害化を図る技術の開発・実用化を強力に推進して いる。

ダイオキシンはきわめて毒性の強い物質であり、ごみ 焼却に伴う排出の実態調査が進められ、規制が強化され た。さらに、最近は環境ホルモンとしての総合的な対処 が求められている。またフロンは、かつて安定な物質と して産業利用が積極的に進められたが、紫外線によって 上空で塩素が遊離し、オゾン層を破壊していることが明

らかになり、使用が禁止されるとともに、回収が進めら れてきた。焼却灰は最終処分場に埋設されるのが一般的 であるが、重金属などの溶出による土壌や地下水汚染が 問題にされている。

このような動きに対して日立グループは, 有害物質を 使用しない、排出させないことを原則とし、有害物質の 分解技術や, 無害化技術を開発してきた。また, 溶融ス ラグを骨材として利用する再資源化技術を実用化した。 今後もいっそう高度となる環境保全の要求に対し、総合 的な技術力で取り組んでいく考えである。

# 1 はじめに

有害物質は、たとえ微量であっても長年にわたってわれわれの生活に影響を与えるものである。きわめて微量でも毒性の強いダイオキシンは、廃棄物の焼却排ガスに伴って排出されることがわかり、厚生省からヨーロッパ並みの厳しいガイドラインが示された。今や、ダイオキシン抑制は必須の技術であると言える。

一方、焼却灰は最終処分地に埋め立てられていたが、 利用適地が少なくなっているとともに、重金属やダイオ キシンを含むため、減容化、無害化、さらには再利用技 術が求められている。

フロン類は、オゾン層保護と地球温暖化防止のために 大気への放出抑制が求められている。特に、特定フロン は生産が中止され、回収が進められている。フロン類に ついては、最終処理としての分解技術の実用化が火急の 課題である。

ここでは,これらの課題に対する日立グループの取組 みについて述べる。

# 2 ダイオキシンの無害化

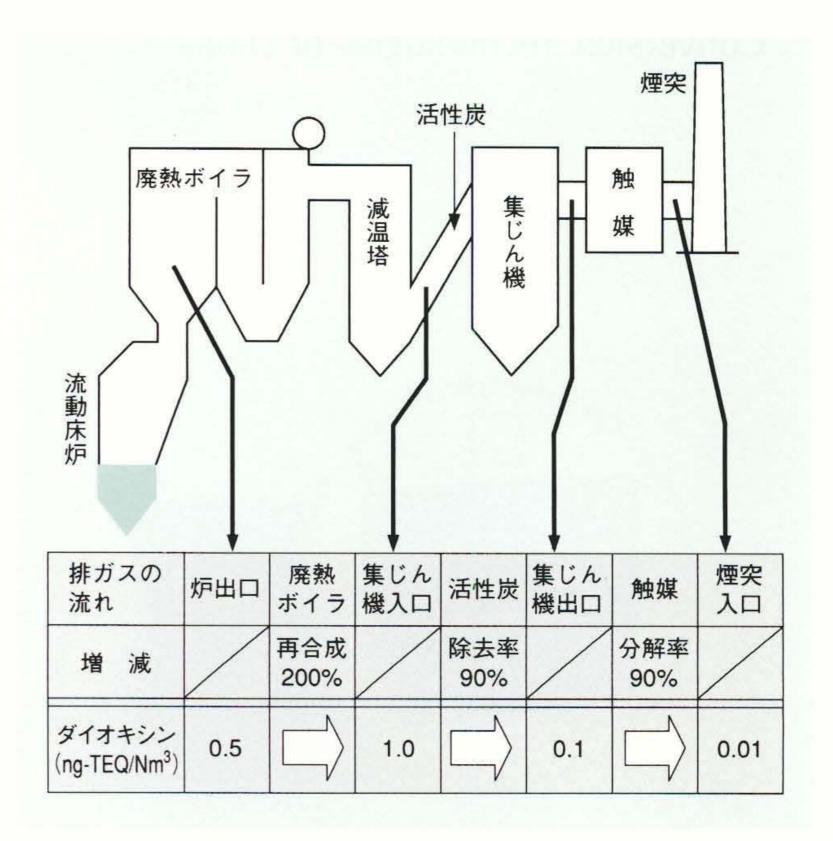
1997年12月に施行された厚生省の新ガイドラインは、 排ガス中のダイオキシンの許容濃度を、新設の全連続炉 で0.1 ng-TEQ(毒性等価換算値)/Nm³以下とするもの である。これをクリアするためには、焼却設備のバランス よい設計と、適切な排ガス処理技術の採用が重要である。

#### 2.1 ごみ焼却設備でのダイオキシンの抑制

バブコック日立株式会社が製造している流動床式ごみ 焼却設備では、一例として図1に示す数値を設計値とし てダイオキシンを抑制している。このシステムでは、焼 却炉で十分な滞留時間をとってダイオキシンを熱分解す るが、排ガス冷却過程で再合成されるため、これを活性 炭やダイオキシン分解触媒(後述)により、新ガイドライ ン以下に低減する。

まず、ダイオキシンの炉内での熱分解については、焼却炉へのごみ供給を平準化する給じん機の開発により、熱分解に必要な高温を常に維持できるようにした。また、炉を偏心させ、直上の廃熱ボイラからの放射伝熱による炉内の冷却を防止する構造とした。

次に、廃熱ボイラでは、ダイオキシンの再合成を極力抑制するために、再合成温度である300~400℃の領域の伝熱管群を密に配置し、排ガスを急冷する構造とした。また、ダストの堆(たい)積を低減できる構造を採用して、



注:数値はシステム設計値を示す。

#### 図1 ごみ焼却設備でのダイオキシンの抑制

炉でのダイオキシン合成と, 廃熱ボイラでの再合成を極力抑制 することにより, 排ガス処理設備を簡略化できる。

腐食性の低共融点物質の付着を少なくし,発生蒸気の高温・高圧化を図って,発電効率を向上させた。

## 2.2 ダイオキシン分解触媒による分解

排ガス中のダイオキシンを低温で酸化分解できる触媒を開発した。ダイオキシンは排ガス中の残存酸素によって触媒上で酸化し、無害な $CO_2$ 、 $H_2O$ およびごく微量のHC1に分解する。

バブコック日立株式会社が開発したダイオキシン分解 触媒は、圧力損失が低く、排ガス中のばいじんによる目 づまりの少ない、板状構造である〔29ページの写真(a)参 照〕。排ガス中の焼却灰による劣化を軽減するため、集じ ん装置の後流に触媒を置く。一般的な触媒の設置位置を 表1に示す。同表のケース1では高温電気集じん機の後 流に、ケース2ではバグフィルタ出口の排ガス再加熱器 の後流にそれぞれ触媒を設置し、そこに排ガスを 200~250℃程度で導き、ダイオキシンを分解する。

それぞれのケースでの分解率の一例を表1に示す。いずれの場合でも、高い分解率を示す。ダイオキシン分解率は触媒量と密接な関係があり、高い分解率を得るには、触媒を多く設置する必要がある。したがって、前述のダイオキシンの再合成までの濃度を低減できれば、触媒が少量で済み、経済的である。

#### 表 1 ダイオキシン分解触媒の設置例と分解率

ケース」は既設設備に多い構成で、触媒を追設してダイオキシン の低減を図る。ケース2は、新設を想定した構成である。なお、ダ イオキシン分解率は触媒量による。

項目	ケース1	ケース2
	高温電気集じん機後流	バグフィルタ後流
系統	電気集一触・以上の一般は、一般は、一般は、一般は、一般は、一般は、一般は、一般は、一般は、一般は、	ーバグフィー 触媒 ター 無対   再加熱器
プラント	パイロットプラント	実設備
ガス量 (Nm³/h)	1,020	65,000
ガス温度(℃)	222	210
H <sub>2</sub> O(%)	23.3	14.8
SOx (ppm)	132	
HCI (ppm)	123	
AV値(m/h)*	10.2	7.0
ダイオキシン分解率(%)	90	93

注:\* AV値(m/h)=触媒表面積(m²)当たりの排ガス量(Nm³/h)

なおこの触媒は, 前流でアンモニアを排ガス中に添加 することにより、ダイオキシン分解だけでなく、NOx(室 素酸化物)も同時に分解できる。

触媒装置は運転操作が不要であり,既設炉に対しても, 大きな改造なしに設置できるので, ダイオキシン低減方 法として優れている。

### 2.3 スーパークリーン排ガス処理システム

この排ガス処理システムでは、日立製作所が開発した 改質燃焼器を用いて排ガスを再燃焼することにより, ダ イオキシンやNOxを分解する。これにより、ダイオキシ ンを従来レベルよりも一けた下の0.01 ng-TEQ/Nm³以 下に、NOxを70 ppm以下にそれぞれ低減し、焼却炉排ガ スのクリーン化を実現する。

スーパークリーン排ガス処理システムは, 改質器と燃 焼器で構成する(図2参照)。改質器は燃料のガス組成を 転換する反応装置であり, 重油などの炭化水素系燃料と 水蒸気の混合ガスを, 水素と一酸化炭素を含む燃料に改 質する。改質燃料は強還元性であり、高温燃焼時のNOx の発生を抑止し、低減することができる。

燃焼器では, 焼却炉排ガスを燃焼空気とし, 改質ガス を燃料として燃焼させる。燃焼は"3T", すなわち, Temperature (温度: 800 ℃以上の高温), Turbulence (混合: 排ガスの十分な混合), Time(時間:下流煙道での1秒以 上の滞留時間)の確保により、ダイオキシン類を高温分解 する。その特徴は、ダイオキシンやNOxの有害物質を捕 そくするのではなく、分解してCO2やH2Oなどの無害物 質にすることにある。また、既設炉に適用する場合、煙 道にこれを追加するだけであり、大がかりな改造を必要 としない。さらに、このシステムは、廃熱回収による使用 燃料の低減や発電効率の向上といった特徴を持っている。

平成8年度に高効率発電のテーマで通商産業省補助事 業の認定を受け、その中でこのシステムを適用して、産 業用廃棄物焼却炉の実証試験を行い, 排ガスのクリーン 化を達成した。現在は一般廃棄物焼却炉で実証試験を進 め,余熱利用による発電効率の向上を含めて実用化を目 指している〔29ページの写真(b)参照〕。

# 焼却灰の無害化

焼却灰の溶融設備は,灰中に含まれる重金属類の無害 化と減容化を目的として多くの方式が開発され、実用段 階に至っている。「キュポラ式」は多種灰の大容量溶融に, 「電磁誘導式」はごみ発電電力が利用できる場合での焼却 灰溶融に,「表面加熱式」は比較的小容量の飛灰溶融にそ

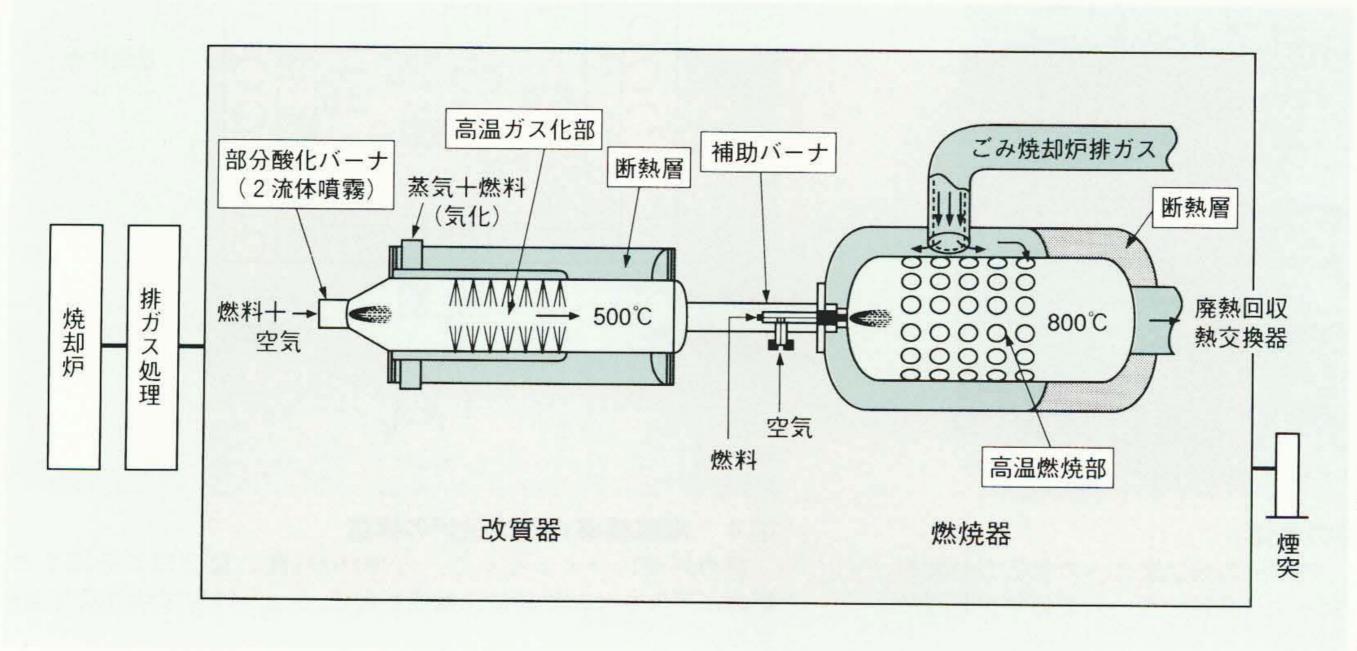


図2 スーパークリーン 排ガス処理システム

ダイオキシンと窒素酸化 物を同時に分解する。ダイ オキシンの低減目標は0.01 ng-TEQ/Nm³である。

れぞれ適する。また近年は、灰中の残留ダイオキシンの 除去が注目され、廃棄物処理に不可欠な技術となってき た。さらに、溶融スラグの有効利用や溶融飛灰の山元還 元などの技術検討も進み、焼却灰の処理を機軸としたシ ステム構築の時代に入っている。

#### 3.1 キュポラ式灰溶融炉

新明和工業株式会社の灰溶融炉は、鋳鉄用溶融炉として実績の多い、キュポラを原型としたコークスベッド方式であり、「焼却灰を原料として骨材を製造する施設」をコンセプトとして開発したものである。その炉本体を図3に示す。

コークスベッド方式は、(1) 炉底灰、飛灰、有機性末燃物など多種の灰の処理が可能である。(2) 溶融物が炉内最高温度帯を通過し、完全に溶融して出滓(さい) されるので、品質が良い。(3) 還元雰囲気で重金属が還元されるので、溶融飛灰への揮散率が高い。またNOxの発生が少ないなどの特徴を持つ。さらに、独自の改良点として。(4) 炉壁を水冷方式にすることで構造を簡略化し、保守が容易である。(5) 被溶融物を少なくすることにより、立ち上げ、立ち下げが容易である。(6) COガスを炉内上部の燃焼部で燃焼させるために安全性が高い。(7) 連続出滓方式で操業が容易である。(8) 補助燃料としてRPF(廃プラスチ

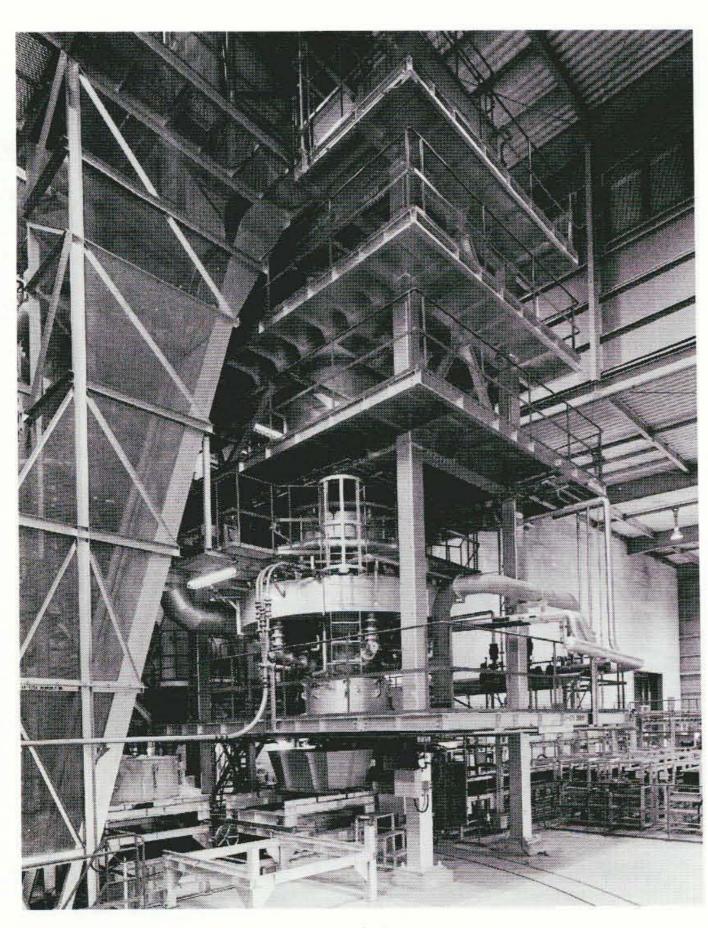


図3 キュポラ式灰溶融炉の本体

コークスベッド方式により、焼却灰の物性変化への対応力が大きい。また、完全溶融スラグが得られ、品質の高い人工骨材が製造できる。

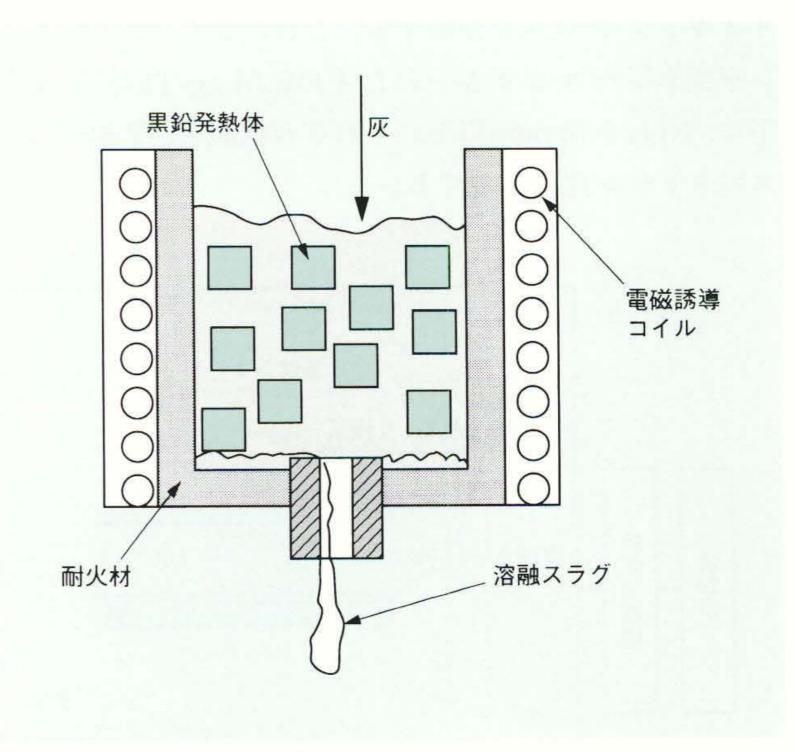
ック燃料)を混焼させることにより,燃料を削減できるなどがあげられる。また、溶融スラグを鋳物型枠に入れ、自然通風で徐冷することによって結晶化を進行させ、天然石に近い組織を得て、骨材などのリサイクル利用が可能な材料とする技術も開発した。

骨材の品質については、重金属溶出試験は環境庁の基準である土壌環境基準を、機械的特性は再生路盤材「クラッシャーラン(RC-40)」の規格をそれぞれ満足しており、土建材として再利用できることを確認した〔29ページの写真(e)参照〕。

この溶融,徐冷設備を中心として,前処理(乾燥,成形), 後処理(破砕,排ガス処理),環境保全(排水処理,集じん) 設備で構成した,灰処理量120 t/dのプラントを栃木県小 山市に建設し,実証試験中である。

#### 3.2 電磁誘導式灰溶融炉

日立製作所が開発した電磁誘導式灰溶融炉は、耐火材で構築した炉の外周にコイルを巻き、このコイルに1,000 Hz程度の交流電流を流して、炉内に混入させた黒鉛などの発熱体に、渦電流によるジュール熱を発生させて、灰の溶融熱源とする構成である(図4参照)。前処理として、磁力による鉄分の除去、ふるいによる10 mm以上の粗大物の除去後、1,400℃以上の溶融炉内に灰を投入する。炉内で高温に加熱された灰は溶解し、90%以上が溶融スラグに、残りはガスになる。溶融スラグを炉底部の出滓口から流下させる〔29ページの写真(d)参照〕。



#### 図 4 電磁誘導式灰溶融炉の構造

炉の外周にコイルを巻き、1,000 Hz程度の交流電流を流すと、 炉内に混入させた黒鉛に渦電流が生じ、ジュール熱で焼却灰を溶融 する。

この溶融炉は電源のオンオフで起動・停止ができ、操 作が容易である。また, 灰が発熱体からの放射熱で静的 に溶融されるので, ガスに同伴されて飛散する溶融飛灰 の量が少ないなどの特徴がある。

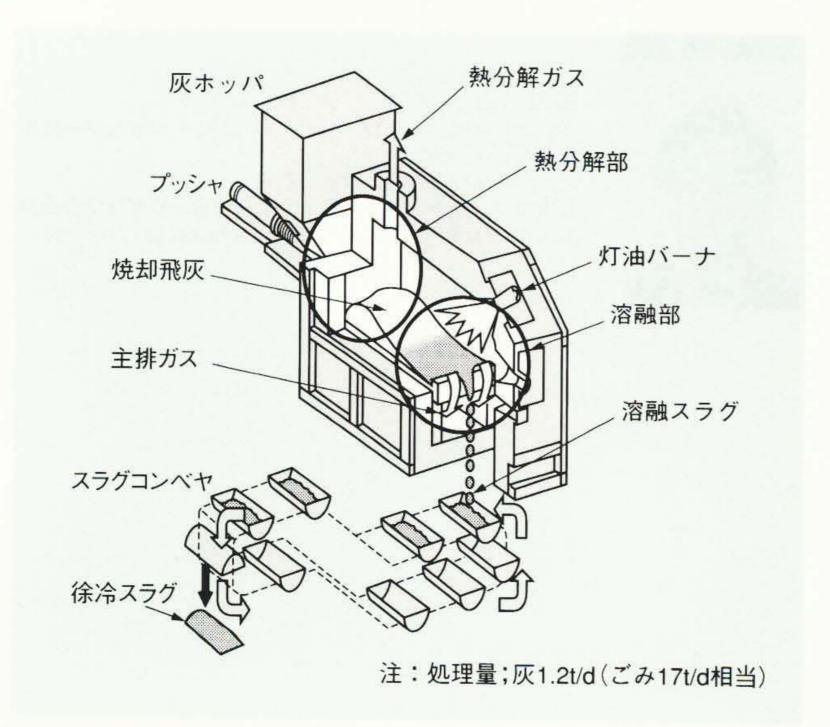
灰処理量0.8 t/dの装置を用いて,ごみ焼却灰溶融特 性, 黒鉛の消耗量, ランニングコストなどを検討した。 その結果、ストーカ式ごみ焼却炉の焼却灰を用いた場合、 灰の93%がスラグ、6%がガス、1%が溶融飛灰となっ た。運転中は発熱体である黒鉛の消耗に応じて黒鉛を追 加投入することで温度を安定させ,連続運転が可能で ある。

今後は、実証規模での溶融性能、運転性を検証する。

#### 3.3 表面加熱式熱分解型灰溶融炉

流動床式ごみ焼却炉のバグフィルタなどで捕集される 飛灰は、ダイオキシン類に加えて、アルカリ金属類の塩 化物を含んでいる。この飛灰を溶融処理する場合,ダイ オキシン類は溶融時の高熱によってほぼ完全に分解され るが、アルカリ金属類は排ガス中に揮散し、下流の低温 煙道部で再び凝固する。

バブコック日立株式会社は、トラブルの原因となる塩 化物を溶融前に気化させ、熱分解ガスとして抜き出して 処理する「熱分解型灰溶融炉」を開発した(図5参照)。 バーナ側から見て炉後部のプッシャで炉内に押し出され た飛灰は,灰層を形成する。炉前面に設けたバーナで灰 層の表面を加熱し、溶融する。溶融したスラグは斜面を 流下し、羽口を経由してスラグコンベヤに落下し、冷却 する。気化したアルカリ金属類を炉後部の熱分解ガス抜



表面加熱式熱分解型灰溶融炉の構造 凶 5

灯油バーナでごみ焼却飛灰を溶融し,灰中のダイオキシンや重金 属を無害化する。徐冷スラグは骨材として利用できる。

出し孔から排出し,専用の排ガス処理設備で無害化する。 この熱分解ガス量は、全灰溶融炉排ガス量の約3であ る。残りの主排ガスは塩化物の濃度が低く,量も焼却炉 本体の数パーセント程度と少ないため、焼却炉本体側の 排ガス処理設備で処理できる。したがって,この灰溶融 炉の排ガス処理設備はコンパクトである。

性能は,スラグ化により,流動床飛灰を約号に減容で き,徐冷スラグ中のダイオキシンは検出限界以下,重金 属の溶出は無しであり、機械物性値もアスファルト舗装 材,路盤材の骨材として必要な値を満足している。

# フロン類の無害化

フロンのように、これまで安全で無害と考えられてい た物質が、地球規模の環境破壊を招くと指摘されるケー スが出てきている。これらの物質はきわめて安定してお り、長期にわたって環境に残留、蓄積する。日立製作所 は、触媒を用いて効率よくフロンを分解する技術を開発 した。

#### 4.1 フロン分解技術

特定フロンはオゾン層破壊の原因物質と指摘され, 1996年から生産が禁止されている。一方、代替フロンは 温暖化効果が大きく、1997年に京都で開催された「気候変動 枠組み条約第3回締約国会議(COP3)」で規制対象とされた。

フロンは安定性の高い物質であり, 高温で熱分解する には大きなエネルギーを必要とするが, 触媒を用いると, 比較的低い温度で効率よく分解することができ、また、 装置はシンプルに構成できる。一例をあげれば, フロン 分解触媒によるフロン12の分解特性は,400℃で99.99% 以上である。

能力 1 kg/hの触媒式フロン分解処理装置の外観を29 ページの写真(c)に示す。フロンを所定濃度に調整し、所 定量の水を加えて400℃に加熱して触媒層へ供給し、水 と反応させて分解する。分解で発生した酸性ガスを, ア ルカリ溶液で中和,除去する。一方,使用後のアルカリ 溶液を, 沈降槽や脱水機で固形分を分離して再利用し, 再利用後の廃液は中和して排出する。

#### 4.2 PFC分解技術

PFC(Perfluorocompound)ガスは半導体製造に必須 であり、ドライ エッチング ガスやクリーニングガスと して使用されている。しかし、温暖化係数が非常に大き く,同じくCOP3で大気放出の抑制が求められた。

PFCガスの代表例であるCF<sub>4</sub>ガスは、大気中の寿命が 5万年ときわめて安定で、温暖化係数も二酸化炭素の

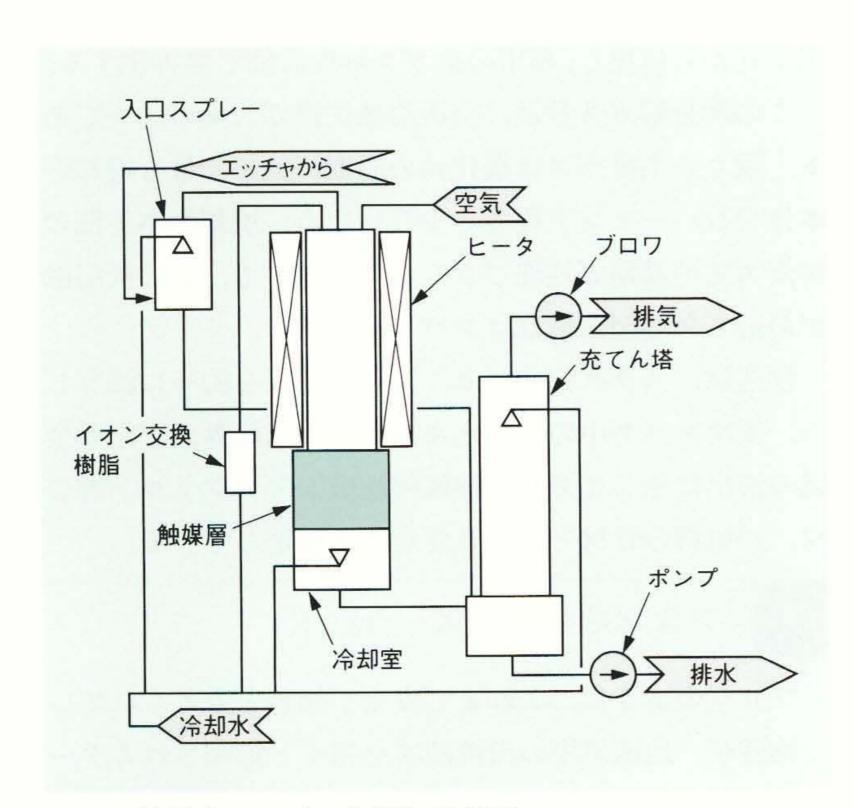


図 6 触媒式PFCガス分解処理装置のフロー

半導体製造装置から発生したPFCガスは、入口スプレーで不純物が除去され、ヒータで700℃まで加熱された後、触媒層で分解する。

6,500倍と非常に大きい。このため、燃焼分解技術や回収 再利用技術の開発が進められている。しかし、PFCガス が非常に安定なため、燃焼分解では十分な分解率が確保 できない。また回収再利用技術では、一部のPFCガスの 回収が困難などの問題がある。地球温暖化防止の観点か ら、より省エネルギーで、高い除害性能を持つ技術が求 められている。

新たに開発したPFC分解触媒は、約700  $^{\circ}$ C という比較的低い温度で、すべてのPFCガスを分解することができる。また、CF<sub>4</sub>を用いた連続試験では、2,000時間後でも99%以上の分解性能を持っている。

触媒式PFCガス分解処理装置のフローを図6に示す。 半導体製造装置から発生したPFCガスは,入口スプレー で同伴した不純物を除去した後,ヒータで700  $^{\circ}$ C まで加 熱し,触媒層で分解する。冷却室で分解ガスを冷却し, 分解で生成した酸性ガスを充てん塔で除去して排出 する。

## 5.

# おわりに

ここでは、ダイオキシン、焼却灰、およびフロン類に 関する無害化技術について述べた。

今後も、環境への認識が深まるに従って、新たな有害 物質の出現が予見される。

このような状況にあって、日立グループは、有害物質を使用しない、排出させないシステム・アプローチを追求しつつ、高度な無害化技術を提案し、豊かな地球環境の保全に貢献していく考えである。

#### 執筆者紹介



#### 榎本博康

1971年バブコック日立株式会社入社, 呉工場 横浜エンジニアリングセンタ 所属 現在, 廃棄物処理システムの開発, 設計に従事

技術士(情報工学部門) 日本機械学会会員,情報処理学会会員,日本シミュレーショ ン学会会員, IEEE会員

E-mail: enomoto-h@yec. bhk. co. jp



#### 石丸 等

1978年日立エンジニアリング株式会社入社,1996年日立製作所 日立工場に出向,環境・エネルギー技術開発センタ所属

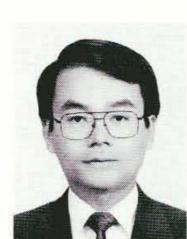
現在,環境製品の開発に従事 日本ガスタービン学会会員



#### 渡辺一平

1986年新明和工業株式会社入社,環境システム事業部所属

現在、焼却灰溶融システムの研究開発に従事



#### 玉田 愼

1980年日立製作所入社, 日立工場 環境・エネルギー技術 開発センタ 所属

現在,環境技術開発,設計に従事

日本機械学会会員,日本原子力学会会員,廃棄物学会会員 E-mail:tamata@cm. hitachi. hitachi. co. jp