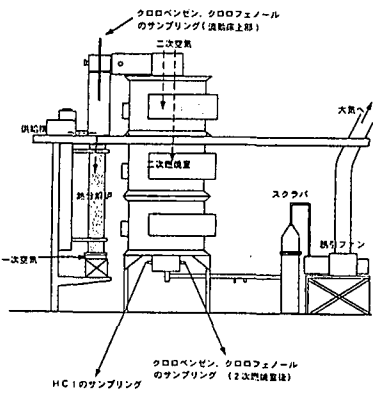


小型流動床式焼却炉における炭酸カルシウムや硫黄の添加がクロロベンゼンおよびクロロフェノールの生成に与える影響

京都大学 衛生工学科      〇李 源堉  
武田信生  
岡島重伸  
羽子田康之

1. はじめに

都市ごみの焼却処理はごみの容積を減らしたり、有害な有機成分を分解するなど、利点が多い。しかし、ごみ中の塩素含有量が多いため、焼却時に有機塩素化合物が生成する。特に、ダイオキシン類は毒性が強く、生成機構が複雑である。最近、ごみに炭酸カルシウムや硫黄を添加すると、ダイオキシン類の生成が抑えられたことが報告されている(1)。炭酸カルシウムの場合、燃焼ガス中の塩化水素(HCl)ガスを抑制することが主目的である。Gulletらは(2)、硫黄の添加はダイオキシン類生成過程に重要なCuの触媒活性を低下させることによって、ダイオキシン類を抑制すると考えた。しかし、燃焼中の炭酸カルシウムや硫黄がダイオキシン類に与える影響に関してはあまり研究がなされていない。このため、本研究では燃焼時に生成されるクロロベンゼン(CBzs)およびクロロフェノール(CPs)の濃度を与える炭酸カルシウムと硫黄との影響を調べた。



2. 実験

2.1 実験内容

今回の実験では炭酸カルシウムあるいは硫黄を添加した模擬ごみを作成し、図1に示した小型流動床式焼却炉で燃焼させた。流動床上部でCBzsとCPs、二次燃焼室後からはCBzsとCPs、HClを採取した。CBzsとCPsはGC/MSで、HClはイオンクロマトグラフィーで分析を行った。サンプリングおよび分析方法は前報によった(3)。

2.2 実験条件

模擬ごみは表1に示したように、K市の都市ごみの組成を参考に作成した。炭酸カルシウムは乾ベース重量比で5%、10%、15%を添加し、水分は重量比で10%加えた。炉の温度は流動床部を700℃に設定して、二次燃焼室の温度を800℃、900℃と2つの条件とし実験を行った。空気量は一次空気と二次空気ともに理論空気比と同じ量を提供した。硫黄を添加した実験では、硫黄をごみ中の塩素含有量のモル比で1:1になるように加えて、二次燃焼室の温度を850℃に設定した。空気比は一次空気と二次空気ともに理論空気比と同じ量を提供した。

表1 模擬ごみの組成 (乾重量ベース)

|        |                                |       |
|--------|--------------------------------|-------|
| 紙      | 段ボール                           | 25.0% |
| プラスチック | ABS                            | 8.0%  |
|        | PVC                            | 4.0%  |
| 木      | 木材チップ                          | 18.0% |
| 厨芥類    | 米                              | 35.0% |
| 金属     | FeCl <sub>3</sub>              | 1.5%  |
|        | CuCl <sub>2</sub>              | 2.0%  |
|        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.0%  |
| 無機物    | NaCl                           | 1.0%  |
|        | 砂                              | 4.0%  |

表2 排ガス中のHCl濃度 単位: ppm

| 2次燃焼炉の温度 | CaCO <sub>3</sub> 添加量 | ガス中HClの濃度 |
|----------|-----------------------|-----------|
| 800℃     | 0%                    | 430       |
|          | 5%                    | 310       |
|          | 10%                   | 13        |
|          | 15%                   | 21        |
| 900℃     | 0%                    | 384       |
|          | 5%                    | 135       |
|          | 10%                   | 180       |
|          | 15%                   | 77        |

### 3.結果

#### 3.1 炭酸カルシウムの影響

炭酸カルシウムの添加による燃焼ガス中のHCl濃度変化を表2に示した。900℃の場合は、5%の炭酸カルシウムでHCl濃度が0%の場合の半分以下になったが、800℃の場合は10%の炭酸カルシウム添加量でHCl濃度が大きく減少した。これは、炭酸カルシウムと酸化カルシウムの平衡濃度が二酸化炭素の濃度と温度によって変化することや、高温でのHClの挙動に関係すると考えられる(4、5)。

炭酸カルシウムが、CBzsの生成に与える影響を表3に示した。表3の結果をみると、炭酸カルシウムはCBzsの塩素数の多いP5CBzとH6CBzに対して最も効果があった。二次燃焼室のHCl濃度がP5CBzおよびH6CBzの生成量と強い関係があると考えられる。T3CBzは、異性体の生成パターンがCaCO<sub>3</sub>の添加量によって変わった。表4に示すようにCaCO<sub>3</sub>なしの条件では1,2,5-T3CBの濃度がもっとも高いが、CaCO<sub>3</sub>の濃度を増加させることによって、1,2,4-T3CBの割合が大きくなった。

CPsの濃度は表5に示した。CPsもCBzsと同じように塩素数の多いP5CPが2次燃焼室で大きく減少した。しかし、HClガス濃度の影響は少ないと考えられた。

表3 炭酸カルシウムの添加による燃焼ガス中のクロロベンゼンの濃度変化 単位:  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

| 炉温度                   | 800℃  |       |       |       |        |      |     |     | 900℃  |       |       |       |        |       |       |     |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-----|
| サンプリング場所              | 流動床上部 |       |       |       | 2次燃焼室後 |      |     |     | 流動床上部 |       |       |       | 2次燃焼室後 |       |       |     |
| CaCO <sub>3</sub> 添加量 | 0%    | 5%    | 10%   | 15%   | 0%     | 5%   | 10% | 15% | 0%    | 5%    | 10%   | 15%   | 0%     | 5%    | 10%   | 15% |
| M <sub>1</sub> CBz    | 69.8  | 57.6  | 76.4  | 78.5  | 5.7    | 7.5  | 8.4 | 7.7 | 53.2  | 44.6  | 62.8  | 68.5  | 3.6    | 6.62  | 8.45  | 7.6 |
| D <sub>2</sub> CBz    | 84.7  | 55.2  | 90.8  | 105.1 | 8.7    | 13.5 | 8.6 | 3.0 | 86.7  | 68.3  | 106.5 | 104.9 | 13.6   | 15.15 | 13.99 | 5.6 |
| T <sub>3</sub> CBz    | 96.3  | 111.9 | 121.1 | 125.1 | 13.3   | 10.6 | 7.7 | 4.5 | 119.0 | 136.9 | 150.8 | 2.7   | 11.4   | 10.5  | 11.3  | 2.7 |
| T <sub>4</sub> CBz    | 33.3  | 33.7  | 25.8  | 27.5  | 10.4   | 7.8  | 5.8 | 2.7 | 33.5  | 28.7  | 25.3  | 1.6   | 8.3    | 8.5   | 3.5   | 1.6 |
| P <sub>5</sub> CBz    | 21.1  | 24.22 | 27.6  | 19.7  | 19.4   | 9.8  | 2.4 | 1.0 | 19.6  | 29.0  | 23.6  | 1.4   | 12.5   | 7.8   | 3.6   | 1.4 |
| H <sub>6</sub> CBz    | 16.1  | 12.28 | 11.0  | 9.3   | 19.0   | 8.5  | 1.6 | 0.6 | 12.1  | 114.5 | 7.4   | 10.9  | 17.0   | 6.97  | 3.09  | 1.1 |

表4 炭酸カルシウムの添加による燃焼ガス中のT<sub>3</sub>CBz異性体の濃度変化 単位:  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

| 炉温度                      | 800℃   |      |      |      | 900℃   |      |      |      |
|--------------------------|--------|------|------|------|--------|------|------|------|
| サンプリング場所                 | 2次燃焼室後 |      |      |      | 2次燃焼室後 |      |      |      |
| CaCO <sub>3</sub> 添加量    | 0%     | 5%   | 10%  | 15%  | 0%     | 5%   | 10%  | 15%  |
| 1,3,5-T <sub>3</sub> CBz | 0.41   | 1.20 | 0.81 | 0.36 | 0.51   | 1.46 | 1.12 | 0.11 |
| 1,2,4-T <sub>3</sub> CBz | 3.59   | 4.64 | 5.00 | 3.09 | 2.71   | 6.97 | 9.23 | 1.91 |
| 1,2,5-T <sub>3</sub> CBz | 9.27   | 4.73 | 1.93 | 1.02 | 8.23   | 2.06 | 1.03 | 0.67 |

表5 炭酸カルシウムの添加による燃焼ガス中のクロロフェノールの濃度変化 単位:  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

| 炉温度                   | 800℃  |       |       |      |        |      |      |      | 900℃  |       |       |      |        |      |      |     |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|--------|------|------|------|-------|-------|-------|------|--------|------|------|-----|
| サンプリング場所              | 流動床上部 |       |       |      | 2次燃焼室後 |      |      |      | 流動床上部 |       |       |      | 2次燃焼室後 |      |      |     |
| CaCO <sub>3</sub> 添加量 | 0%    | 5%    | 10%   | 15%  | 0%     | 5%   | 10%  | 15%  | 0%    | 5%    | 10%   | 15%  | 0%     | 5%   | 10%  | 15% |
| M <sub>1</sub> CP     | 246.8 | 165.0 | 158.9 | N.A  | 6.9    | 5.2  | 6.2  | N.A  | 173.9 | 128.2 | 153.6 | N.A  | 6.9    | 10.8 | 5.7  | N.A |
| D <sub>2</sub> CP     | 123.6 | 108.4 | 72.6  | 56.7 | 11.8   | 19.6 | 10.5 | 5.0  | 131.5 | 108.9 | 86.2  | 74.7 | 10.1   | 15.8 | 9.3  | 4.7 |
| T <sub>3</sub> CP     | 117.1 | 82.1  | 96.4  | 72.8 | 19.2   | 20.1 | 14.2 | 10.6 | 70.7  | 75.1  | 83.2  | 66.5 | 16.5   | 12.2 | 6.2  | 8.1 |
| T <sub>4</sub> CP     | 48.4  | 49.1  | 39.9  | 33.6 | 13.2   | 10.0 | 6.4  | 1.8  | 56.3  | 71.3  | 59.5  | 36.2 | 11.8   | 9.2  | 7.3  | 5.0 |
| P <sub>5</sub> CP     | 17.2  | 16.3  | 24.2  | 31.3 | 16.2   | 24.0 | 11.7 | 5.7  | 19.0  | 18.7  | 30.3  | 35.0 | 21.8   | 20.4 | 14.4 | 7.2 |

### 3.2 硫黄の影響

硫黄がCBzsの生成量に与える影響を表6に示した。硫黄の場合、二次燃焼室を850℃で実験した。流動床上部からのサンプリングの試料は硫黄成分の分析上の妨害によってデータは出なかったため、2次燃焼室後からサンプリング結果だけを示した。硫黄を添加した場合は、炭酸カルシウムを使用した場合に比べて、CBzの抑制の効果は少なかった。

表6 硫黄の添加による燃焼ガス中のクロロベンゼンの濃度変化 単位:  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

|                    | 硫黄なし | 硫黄あり |
|--------------------|------|------|
| M <sub>1</sub> CBz | 30.7 | 43.6 |
| D <sub>2</sub> CBz | 9.4  | 8.1  |
| T <sub>3</sub> CBz | 7.6  | 9.2  |
| T <sub>4</sub> CBz | 25.9 | 19.2 |
| P <sub>5</sub> CBz | 17.2 | 7.3  |
| H <sub>6</sub> CBz | 25.9 | 19.2 |

### 4.おわりに

これまで、炭酸カルシウムは酸性ガスに対する効果のみが考えられてきたが、実験結果からみると、ダイオキシン類の前駆物質になるCBzsとCPsの抑制にも効果があった。今後、炭酸カルシウムと脱塩素反応の関係について研究を進め、また、塩化水素濃度とCBzsおよびCPsとの関係についてもさらにデータを蓄積して検討する必要がある。

### <参考文献>

- 1) M.Frankenhaeuser, I.Koji, H.Manninen, J.Ruuskanen, T.Vartiainen, 1992: Dioxin'92, Organohalogen compounds, vol. 9, p79
- 2) B.Gullett, K.Bruce, O.Beach, 1992: Environ. Sci. Technol, vol. 26, p1938
- 3) 李 源燮、高月 紘、武田信生、岡島重伸: 廃棄物学会論文誌(投稿中)
- 4) N. Mizutani, M. Kato, 1975: Analytical Chemistry, Vol. 47, No. 8, p1389
- 5) 村岡利紀、片畑 正、堤 香津雄、1994: 化学工学第27回秋季大会研究発表要旨集講演 p195