

マイクロ波プラズマ法によるダイオキシン類除去について

大場 和 生

Removal of Dioxins by Microwave-induced Plasma

Kazuo Ohba

はじめに

ダイオキシン類の排出量は対策の進展により大きく減少し、環境濃度も低下している^{1, 2)}。しかし、PRTRデータ³⁾において埋立や廃棄物移動量が多いことに示されるように、焼却灰、特に飛灰には比較的多くのダイオキシン類が含まれている。そのため、灰の有効利用等に際しては、ダイオキシン類の除去が必要となる。

我々は、ダイオキシン類除去技術としてマイクロ波プラズマ法について名古屋大学エコトピア科学研究所と共同研究を行ってきた。一般的にプラズマは高温のもの（熱プラズマ）が知られており、熔融などに使われている。一方、マイクロ波プラズマは気体へのマイクロ波照射により生成し、熱プラズマより低温のものである。マイクロ波プラズマは、半導体エッチング、表面処理、化学気層蒸着（CVD）などに利用され、さらに、フロンや揮発性有機物質の分解にも使われている。低温であるため対象物質への熱的影響が小さく、エネルギー消費量も少ないという特長を活かした、ダイオキシン類除去技術の開発を目指した。その結果について報告する。

実 験

本研究で使用したマイクロ波プラズマ処理装置⁴⁾をFig.1に示す。これは、CVDで用いられたものを改良したものである。反応ガスには窒素と酸素を用いた。試料容器は石英製で、一回の飛灰処理可能量は最大5gである。

この装置を用いて、ダイオキシン類含有物について処理条件、処理対象の検討などを行った。

ダイオキシン類の分析については、ばいじん等の分析法⁵⁾により実施した。

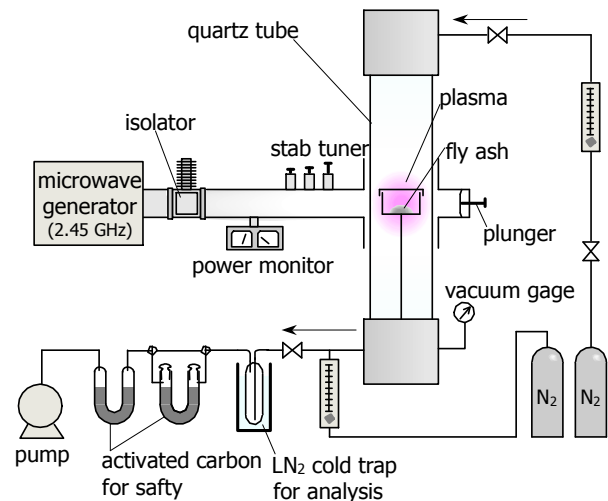


Fig.1 処理装置

結 果

1. 飛灰試料

飛灰試料については、既報⁶⁾の通りマイクロ波出力250W、5分間処理でダイオキシン類が殆ど分解された。しかし、分解過程を見るために行った100W処理では、飛灰により分解挙動が異なっていた。毒性等量(TEQ)濃度の除去率では、5分間では却って増加しているものもある(Fig.2)。

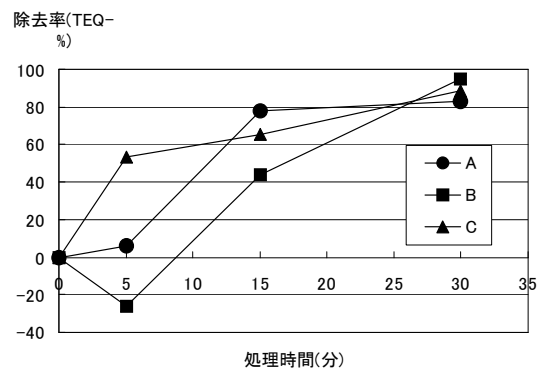


Fig.2 飛灰による分解挙動の違い(100W)

Table 1 飛灰表面元素組成

単位: %											
灰	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Pb
A	15.0	1.8	3.2	4.8	5.3	25.5	7.8	32.0	0.6	3.0	1.1
B	12.3	0.8	1.6	7.2	4.6	38.7	5.4	25.4	0.4	1.8	1.7
C	9.1	2.3	5.0	7.3	4.5	23.0	5.7	37.7	0.6	3.7	1.1

ダイオキシン類の分解経路としては、脱塩素と骨格分解がある。脱塩素の場合は、塩素数が減少することにより、毒性の高いダイオキシン類が生成する可能性がある。

ダイオキシン類の熱分解において金属化合物が触媒として働くことが報告されている⁷⁾。そこで、反応に関与する飛灰表面の元素組成を測定した(Table 1)。処理時間5分のダイオキシン類除去率と元素組成の関係を見ると、Cu 組成比が高い飛灰ほど除去率が高い。また5分処理後の飛灰表面 Cu 組成は、A は余り変わらず、B は増加、C は減少しており、5分から10分の除去率変化に対応していた。このことから飛灰表面の Cu 化合物がダイオキシン類骨格分解の触媒として働いていると考えられる。

シリカビーズに各種金属化合物とダイオキシンを添加し、プラズマ処理を行った。結果を Fig.3 に示す。同じ金属でも塩の種類により結果が異なる。この実験では CuO、FeCl₃、Ca(OH)₂ に分解促進の効果が見られた。

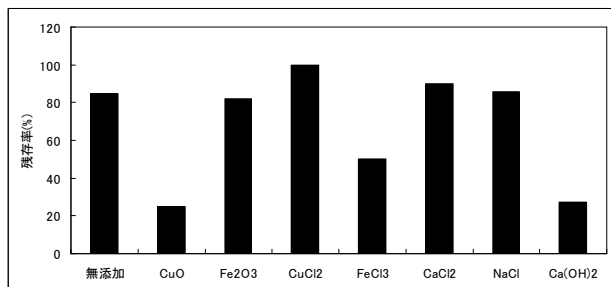


Fig.3 金属塩とダイオキシン残存率

2. 活性炭試料

マイクロ波プラズマは、前述のように比較的低温であり、この性質を利用して、活性炭の再生を試みた。活性炭に毒性等価係数を持たない(非2378体)7塩素体ダイオキシンを添加して、プラズマ処理をした。結果を Table 2 に示す。7塩素体が分解し、脱塩素により低塩素体が一部生成しているが、ダイオキシン全量は減少している。これは脱塩素と同時に骨格も分解していることを示している。また8塩素体、2378体の7塩素体ダイオキシン、ジベンゾフランが検出されなかったことから、ダイオキシンの再合成も起こっていない

Table 2 活性炭に吸着したダイオキシンの分解 (250W)

ダイオキシン	単位: pg/g		
	未処理	5分	15分
4塩素体	0	50	0
5塩素体	0	70	10
6塩素体	19000	110	60
7塩素体	254000	210	110
8塩素体	0	0	0

と考えられる。

処理後の活性炭について、比表面積、細孔構造などを測定した結果、始めの活性炭性能が維持されていた。このことは、本法が活性炭再生に使えることを示している。

まとめ

飛灰および活性炭に含まれるダイオキシン類について、マイクロ波プラズマを用いた除去技術を検討した。いずれの試料も比較的短時間かつ低エネルギーで、ダイオキシン類を除去することができた。また活性炭については、マイクロ波プラズマ法の特長を活かし、再生法として使えることがわかった。

ただ、この装置は Fig.1 のようにバッチ処理であり、処理効率を高めるためには連続処理にする必要がある。これに関して、愛知電機(株)において連続処理装置を試作し、液体試料について検討を行っている⁸⁾。

なお、本研究は平成19年度から20年度の調査研究費により実施された。ご指導下さいました伊藤秀章先生、笹井亮先生はじめ名古屋大学ならびに愛知電機(株)の皆様へ感謝致します。また本研究にご協力下さいました環境局工場課・各工場等、関係の皆様へ御礼申し上げます。

文献

- 1) 環境省:ダイオキシン類の排出量の目録について(平成21年11月),
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11841>
- 2) 環境省:平成20年度ダイオキシン類に係る環境調査結果について
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11843>
- 3) 環境省:PRTR インフォメーション広場
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>

- 4) 笹井亮, 伊藤秀章: 月刊エコインダストリー, **9**, No.11, 5-11 (2004)
- 5) 環境省告示第 31 号「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」平成 16 年 4 月 28 日
- 6) 大場和生, 鈴木直喜: 名古屋市環境科学研究所報, **37**, 53-54 (2007)
- 7) 藤田理人, 平井公人, 奥村奏一, 杉本富雄: 三井造船技報, **183**, 8-13 (2004)
- 8) 笹井亮, 板谷 義紀, 田中良: 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会要旨集, E3-1 (2009)