

超音波による有機塩素化合物の低エネルギー消費型無害化法*

前田 泰昭**

Degradation of halogenated organic compounds by sonolysis

Yasuaki Maeda

(はじめに) 我々の周りには多くの化学物質が放出され、健康への影響が危惧されている。グリーンケミストリーとして、原料、プロセス、製品に健康影響のないシステムの構築と、副生成物の少ないプロセスが望まれている。しかし、既に現在、水圈、大気圏、地盤を汚染している物質や PCB などのように適切な処理技術がないために貯蔵されている物質について、有効な処理方法の確立が焦眉の課題である。

有害汚染物質の処理法の必要条件としては以下が挙げられる。

- (1) ダイオキシンの副生が無いプロセス
- (2) クローズドシステムの構築が容易なシステム
- (3) 汚染物質を輸送するのではなく、処理システムの輸送が容易なシステム
- (4) 低濃度汚染物質に対応できるシステム
- (5) 気体、液体、固体に対応できるシステム

一方、水に超音波を照射して得られる、高温・高圧反応場は以下のような特徴を有する。

- (1) 10^9 K/s の急加熱、超急速反応場であるため、ダイオキシンが生成し易い 500°C 以下の温度での滞留時間が無視できるほど短い。
- (2) ミクロには 5000 K , 1000 atm の高温・高圧であるが、マクロには常温・常圧であるため、汚染物質の蒸発、揮散が極めて少ないクローズドシステムが構築しやすい。
- (3) マクロに常温・常圧であるため、断熱の必要が無く、超音波発生器と振動子だけの移動でシステムが構築できる。
- (4) トリクロロエチレン、PCB、ダイオキシンなど現在、対象になる汚染物質の大半は疎水性であり、気相である、超音波キャビティ内または近傍に集まり、濃縮される。
- (5) 超音波は固体に吸着している汚染物質の溶液中への抽出能が高く、気、液、固の3態の汚染物質に対応できる。

このように、超音波反応場は有害物質処理システムのほとんどのニーズに応えられるシーズを有している。

(実験) 超音波照射装置は図 2 に示すようである。超音波発生装置：海上電機製多周波超音波発生装置 Model TA-4021 型、(主発振電力増幅方式、最大出力 200 ワット) 超音波発振子：海上電機製超音波振動子 4611 型 200 kHz 、チタン製パリウム製

(実験結果と考察) 水に対して超音波照射することによって種々の分解生成物が得られることが知られている。間接的ではあるが分解生成物の生成量を調べることによってもキャビテーション温度の定性的な解析を行うことができる。たとえば純水に超音波を照射すると水素、過酸化水素、微量の酸素が検出されることが知られている。種々の希ガス雰囲気下での照射による水素、過酸化水素および酸素の生成量を表 1 に示す。表より明らかなように、熱伝導度の大きなヘリウムより熱伝導度の小

*平成 14 年 6 月 13 日 本会第 108 回例会において発表

**大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻機能物質科学
平成 14 年 4 月 22 日受理

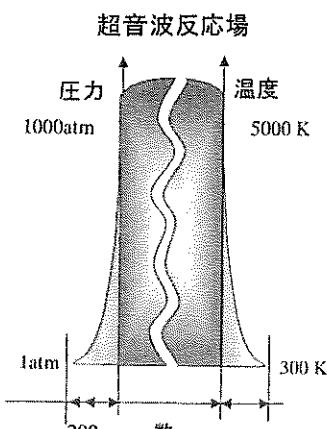
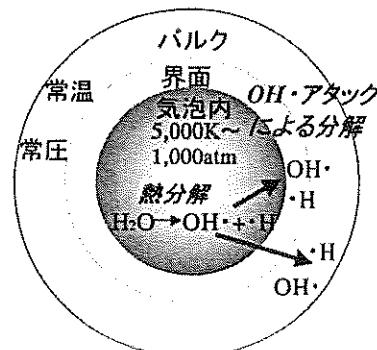


図 1 超音波反応場の概念図

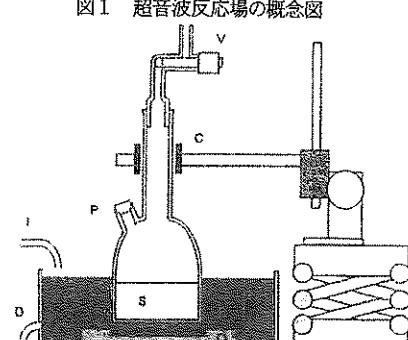


図 2 超音波照射装置 V:ストップバルブ, C:クランプ, P:冷却水流入口, I:試料溶液 (60 ml), O:振動子 (65 mmφ), D:冷却水出口振動子と反応容器 (内容積 100 ml, 底面:厚さ 1 mm, 60 mmφ) の間隔を 3.7 mm (200 kHz の超音波の $1/2 \lambda$) とした。

表1 種々の希ガス雰囲気下での純水の超音波分解生成物

Rare gas	Thermal conductivity ^{a)}	Solubility / cm ³ kg ⁻¹	Rate of formation / M min ⁻¹		
			R(H ₂)	R(H ₂ O ₂)	R(O ₂)
He	1510	0.86	b)	1.9	trace
Ne	493	10.5	b)	2.8	trace
Ar	179	33.6	12.3	10.6	0.94
Kr	94.2	59.4	20.9	15.8	2.36
Xe	56.2	108	27.2	17.8	3.82

a) $10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.b) Cannot be determined due to the overlapping retention times of H₂ and He or Ne.

さなキセノンを核としてキャビテーションが生成すると、崩壊時に外へ熱が逃散していくため温度が高くなり、水の分解速度が大きくなる事がわかる。アルゴン雰囲気下でクロロエチレンとクロロエタンの超音波分解を試みた。結果は図3に示すよう

で、10分程度の短時間の超音波照射によって極めて効率よく難分解性有害有機塩素化合物が無害化されたことが分かる。前述のように超音波分解によって水から生成する OH ラジカルとの反応が主な分解経路である場合には、分子内に不飽和二重結合を有するクロロエチレンの方がクロロエタンより分解速度が大きいはずである。図3から明らかなようにクロロエチレンの分解速度はクロロエタンのそれとほとんど変わらず、超音波によるこれら低分子量有機塩素化合物の分解反応が OH ラジカル反応によらないことが分かる。

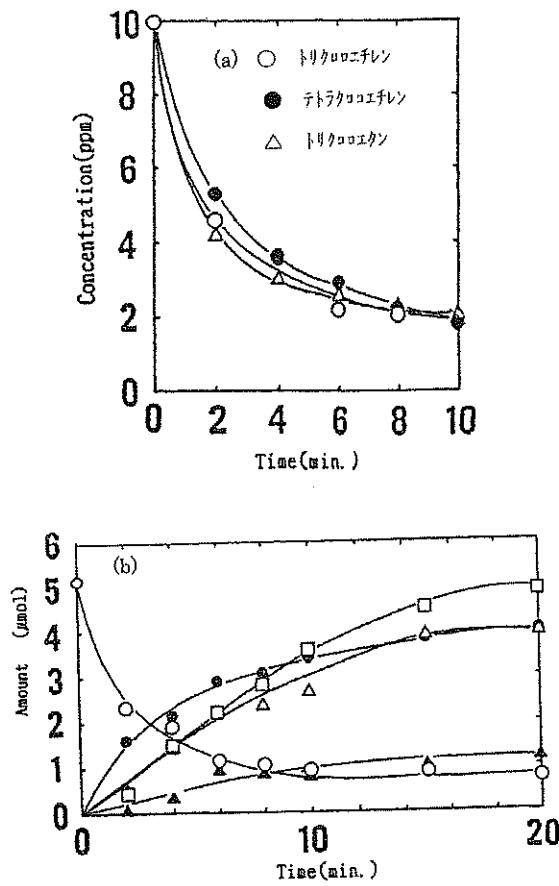


図3 クロロエチレン類の超音波分解

- (a) 反応物の経時変化 (b) 分解生成物の経時変化
- トリクロロエチレン △ CO
 - 塩化物イオン ($\times 1/3$) ▲ CO₂
 - 水素

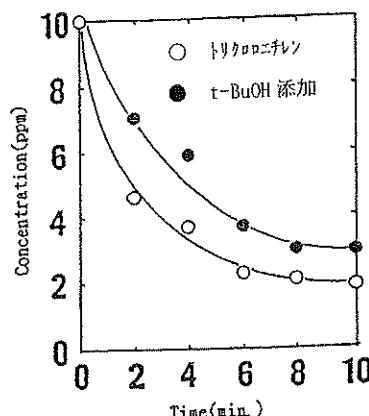


図4 t-BuOH 共存下のクロロエチレンの超音波分解

このことは図4に示す様にクロロエチレンの分解反応が OH ラジカルの捕捉剤である t-ブタノールを添加してもほとんど速度が遅くならないことからも確かめられた。また図5に示したように、OH ラジカルとの反応性の低いことが知られているフロン類の分解も超音波照射によって起こり、図6に示す様にかえって溶液の温度が低い場合に反応速度が速いことから、これら疎水性が高く比較的蒸気圧の大きい化合物については、キャビティ内の高温部で熱分解され、無害化されることが推定される。図7に示す様に、塩素化ベンゼン類の分解も 30 分程度の超音波照射で起こった。一方、図8に示す様に比較的親水性の高い有機塩素化合物であるクロロフェノール類は疎水性の化合物よりゆっくりと分解された。図9に示す様に t-ブタノールを添加すると分解がほとんど阻害され

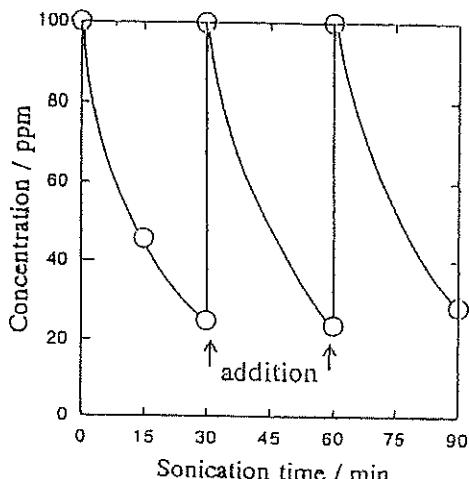


図5 フロン113の超音波分解

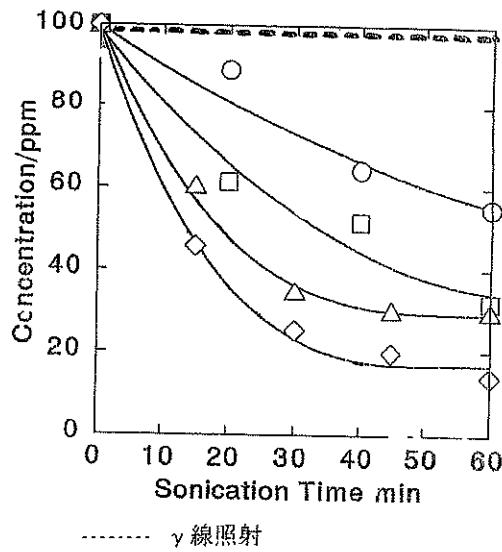


図6 フロン分解に対する水温の影響

たので、これら親水性化合物は水の分解によって生成したOHラジカルによる反応によって分解が進行することが分かった。ベンタクロロフェノール(PCP)に超音波を照射し、その毒性の減少をサルモネラ菌への殺菌作用を指標として検討した。図10に示す様に、30分の超音波照射でソノ毒性は殆ど減少し、PCPの分解が効率よく起こり、しかも生成物には毒性が無いことが分かった。

超音波照射による有害化学物質の分解を効率よく起こすため金属微粒子を共存させる実験を行った。結果は図11に示すよう、特にZnが有効であった。またFe(II)共存下の超音波

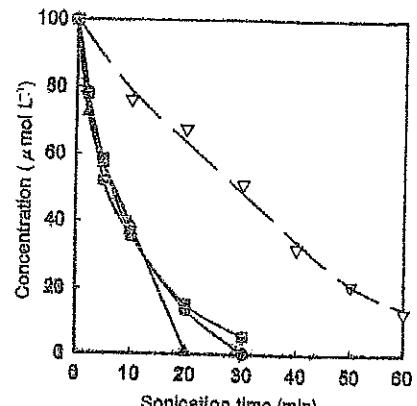


図7 塩素化ベンゼン類の超音波分解

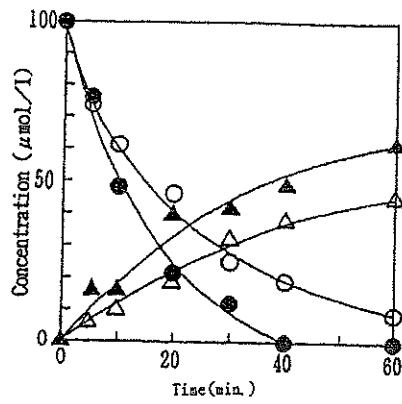


図8 クロロフェノール類の超音波分解

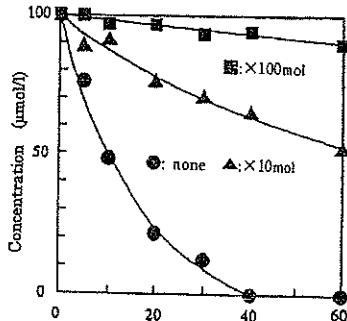


図9 クロロフェノールの分解に及ぼす捕捉剤の影響

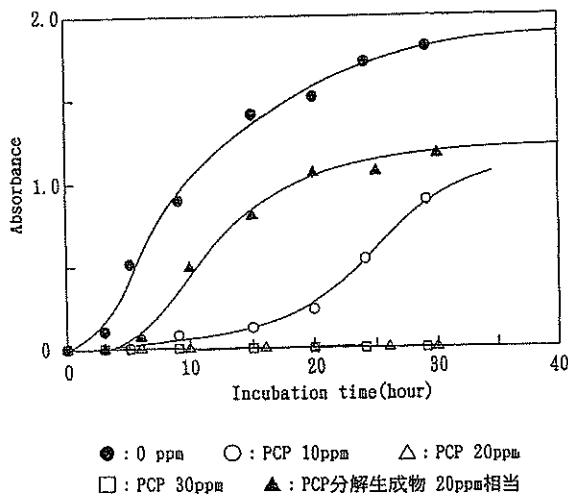
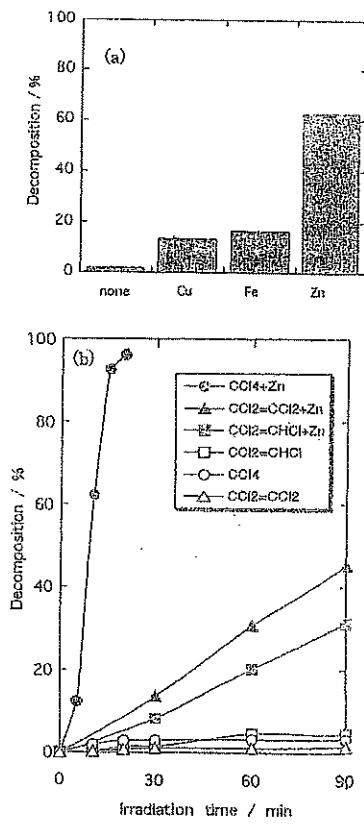


図 10 PCP またはその分解生成物を含む培地での TA 98 の増殖阻害



(a) 四塩化炭素 1000 ppm、金微粒子 0.1 g
(b) 四塩化炭素 1000 ppm、Zn 0.5 g

図 11 超音波分解の金属微粒子による加速作用
(奥津らによる)

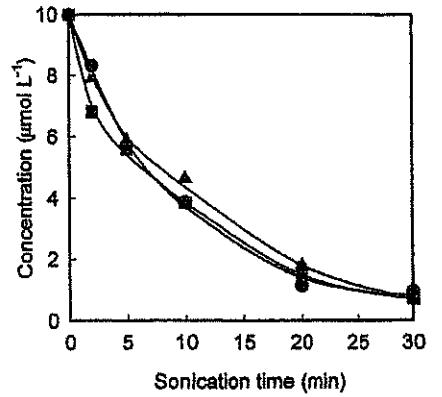


図 12 PCB 類の超音波分解

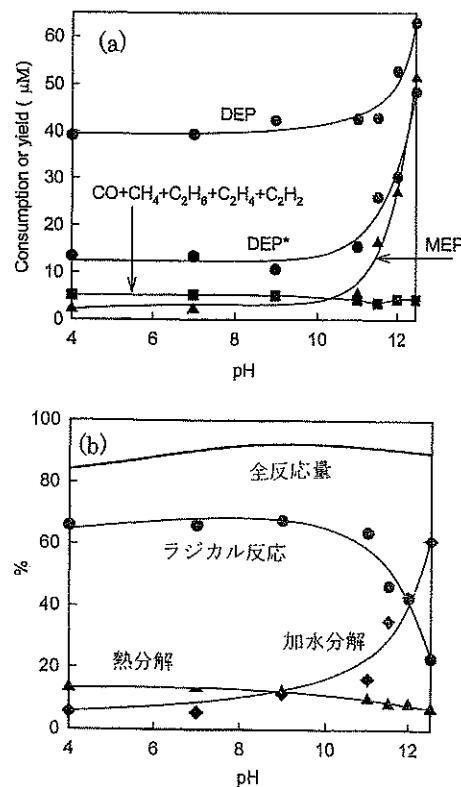


図 13 フタル酸エステルの超音波脱エステル化

ようで、特にZnが有効であった。またFe(II)共存下の超音波照射によって、表2に示すようにクロロベンゼンの分解反応が加速された。図12に示すように、反応速度はあまり速くはないが難分解性のPCBも容易に分解し、しかもこの系では、1gのPCBを分解して生成するダイオキシンはGC-MSの検出限界10 pg以下で極めて安全な分解法と言える。また環境ホルモンとしてその汚染が危惧されているフタル酸エステルは超音波照射によって脱エステル化反応が迅速に進行し、図13に示す様にフタル酸エステルの減少速度がpHにはほとんど影響されないことが分かった。これら種々の有害化合物の超音波分解をまとめると表3のようになる。

以上のように水溶液中の環境汚染物質に対して超音波を照射

すると、(1)OHラジカルによる分解、(2)燃焼反応、熱分解反応による分解、(3)キャビティー崩壊時のショックウェーブによる機械的破壊の3種の作用により極めて効率よく無害化が起こる。また水溶液中での反応のため、排ガスや分解生成物が系外に排出されることが無いので今後さらに応用が広がると思われる。

表3 クロロベンゼンの超音波分解の金属イオンによる効果

Products	FeSO ₄				Fe ₂ (SO ₄) ₃			
	0.45 mM		0.9 mM		0.45 mM		0.9 mM	
	10 min	60 min	10 min	60 min	10 min	60 min	10 min	60 min
1	4.8	11.4	7.9	22.4	5.9	7.8	3.7	2.8
2+3	85.5	224.5	92.5	262.5	40.3	158.1	131.6	321.5
4	17.3	7.1	18.4	13.6	-	-	-	-
5	42.5	56.0	48.2	95.5	57.8	39.5	-	-
6	3.5	13.6	3.2	13.5	5.4	15.1	4.79	16.6
7	8.2	11.9	10.1	17.4	8.8	20.3	10.4	25.0
8	88.6	178.7	101.7	185.3	83.3	149.9	82.8	170.7
9	34.3	65.4	41.2	92.4	33.3	94.9	42.5	106.6
10	91.5	22.0	120.3	73.0	84.5	76.5	130.0	134.0
11	108.2	38.1	137.4	96.1	111.7	98.4	137.4	147.4
12	344.4	-	344.4	-	137.0	-	382.0	-
CB conv. %	63.6	99.4	59	95	62.1	86.4	47.7	86.8

Products	PdSO ₄				No additives			
	0.45 mM		0.9 mM		10 min		60 min	
	10 min	60 min	10 min	60 min	10 min	60 min	10 min	60 min
1	2.9	10.5	2.4	9.6	6.5	-	18.5	-
2+3	37.7	175.9	-	66.4	21.5	-	161.5	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	135.0	112.5	11	39.5	-	-	-	-
6	3.7	7.2	4.0	18.4	0.8	-	3.4	-
7	5.4	2.9	-	1.4	7.4	-	13.9	-
8	56.3	116.0	6.4	271.7	30.9	-	53.2	-
9	29.1	77.0	-	10.9	20.4	-	54.0	-
10	42.5	-	-	-	104.9	-	25.8	-
11	40.3	10.5	-	9.9	85.0	-	13.7	-
12	-	-	-	-	174.0	-	131.5	-
CB conv. %	65.2	98.8	68.1	99.6	55.6	-	98.7	-

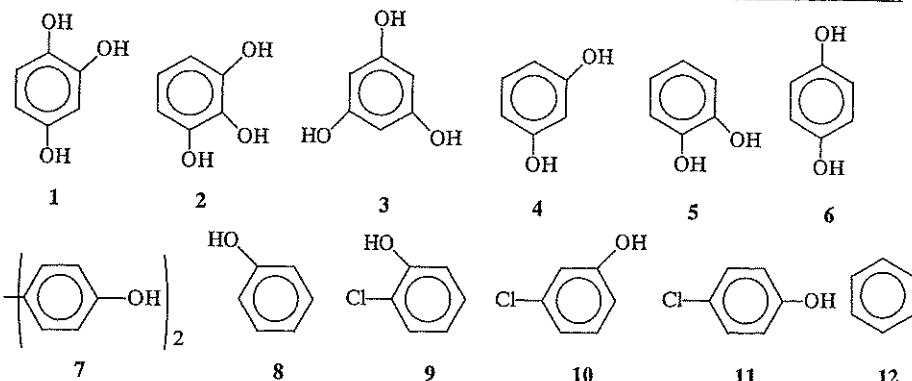


表3 化合物の性質と超音波分解速度

化合物	蒸気圧 (mmHg/°C)	水への 溶解度 (g/l, 20°C)	沸点 (°C)	濃度 (μmol/l)	分解速度 (μmol/l · min)	
					アルゴン	空気
CCl ₄	90/20°C	0.8	76.7	3250	720	630
CB	20/35.3°C	0.49 (30°C)	132.0	100	11	4.2
<i>o</i> -DCB	20/72.6°C	0.1	180.5	100	5.0	...
<i>m</i> -DCB	20/66.2°C	0.11	173.0	100	11	...
<i>o</i> -CP	20/60.9°C	28 (25°C)	176.5	100	6.0	5.0
<i>m</i> -CP	20/101.7°C	26 (25°C)	214.0	100	7.2	6.6
MCAA	...	可溶	85.0	127	0.94	...
DCAA	...	可溶	90.0	88	0.65	...
CH	...	可溶	97.8	60	0.45	...

CB: クロロベンゼン, DCB: ジクロロベンゼン, CP: クロロフェノール,
MCAA: モノクロロアセトアルデヒド, DCAA: ジクロロアセトアルデヒド,
CH: 抱水クロラール

(参考文献)

- 1) K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Jr., The sonochemical hot spot, J. Am. Chem. Soc. 108, 5641-5642 (1986).
- 2) K.S. Suslick, Sonochemistry, Science, 247, 1439-1445 (1990).
- 3) Y. Nagata, K. Hirai, K. Okitsu, T. Dohmaru and Y. Maeda, Decomposition of chlorofluorocarbon CFC113 in water by ultrasonic irradiation, Chem. Lett., 1995, 203-204 (1995).
- 4) Y.E. Yoo, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Nagata and Y. Maeda; Decomposition of Geosmin in aqueous solution by sonication, Chem. Lett., 1995, 961-962 (1995).
- 5) K. Hirai, Y. Nagata and Y. Maeda; Decomposition of chlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons in water by ultrasonic irradiation, Ultrasonics Sono-chemistry, 3, 205-208 (1996).
- 6) 劉永億、竹中規訓、坂東博、永田良雄、森岡純一、前田泰昭；超音波照射による臭気物の除去、悪臭の研究, 27, 143-149 (1996).
- 7) Y. Nagata, Y. Mizukoshi, K. Okitsu and Y. Maeda; Decomposition of hydroxy-benzoic and humic acids in water by ultrasonic irradiation, Environ. Sci. Technol., 30, 1133-1138 (1996).
- 8) Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim and Y. Maeda; Sonochemical degradation of chlorophenols in water, Ultrasonic sonochem, 7, 115-120 (2000).
- 9) 趙一先、張大年、稻津晃司、永田良雄、竹中規訓、坂東博、前田泰昭；超音波照射による水中のクロロエチレン類の分解の基礎的検討、環境化学, 9, 629-636 (1999).
- 10) 趙一先、張大年、稻津晃司、永田良雄、竹中規訓、坂東博、前田泰昭；超音波による有機塩素化合物の分解、環境化学, 9, 647-652 (1999).
- 11) C. Petrier, Y. Jiang, M. Lamy, Ultrasound and environment sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, Environ. Sci. Technol. 32, 1316-1318 (1998).
- 12) J.W. Kang, H.M. Hung, A. Lin, M.R. Hoffmann, Sonolytic destruction of methyl *tert*-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O₃, H₂O₂, frequency, and power density, Environ. Sci. Technol. 33, 3199-3205 (1999).
- 13) J.M. Joseph, H. Destaillats, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancement via Fenton's reactions, J. Phys. Chem. A 104, 301-307 (2000).
- 14) H. Destaillats, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation, Environ. Sci. Technol. 34, 311-317 (2000).

臭素系難燃材 PBDEs と TBBPA による環境汚染影響

太田壯一**、西村肇**、奥村尚志**、
中尾晃幸**、青笛治**、宮田秀明**

The influence of environmental pollution by PBDEs and TBBPA as brominated flame retardant

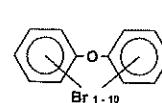
Souichi Ohta, Hajime Nishimura, Takashi Okumura,
Teruyuki Nakao, Osamu Aozasa, Hideaki Miyata

1. はじめに

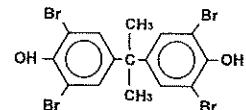
現在、種々のプラスチック製品、テレビ、コンピューター等の電気製品、新材および合成被服品等の工業製品には難燃加工を目的として種々の臭素系難燃材が添加されている。とりわけ、環境ホルモン物質として疑われている4臭化ビスフェノール A(TBBPA)、6臭化シクロデカン(HBCD)及びポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDEs)等の難燃材は、1970年以降から現在に至るまで大量使用されてきた結果、地球規模での抑制対策が必要な環境汚染物質になりつつある。その中でも、PBDEsは、その化学構造並びに毒性がPCBsと類似していることからも、欧米先進国を中心にその汚染動向が現在最も注目されている臭素系難燃材である。その端緒になったのは、1998年にスエーデンのNorenとMeironyte¹⁾によって調査された衝撃的な結果であった。それは、1972年から1997年までの長期保存された母乳中のDDT、DDE、PCBs、PCNs及びPCDDs/PCDFsといった有機塩素化合物の蓄積濃度が、この20年間で全て減少していたのに対して、有機臭素化合物であるPBDEsの蓄積濃度が、1972年には1 g脂肪当たり100 pg程度であったものが、その後指數関数的な増加傾向を示し、1997年にはその濃度が約4 ngに達していることが明らかにされたからである。上記の報告以来、欧米の研究者を中心にして、自国の環境、食品及び人体等の汚染レベル、並びにそのリスク評価に関する活発な研究報告が行われてきた。その結果、有機臭素系難燃剤の汚染が地球規模の汚染であること、並びに食物連鎖を介しての人体毒性影響の危険性が指摘されている。一方、我が国においては、これら難燃材汚染に関する知見は最近まで皆無に等しいのが現状であり、その汚染

実態の解明が急務となっている。図1に、現在世界的に問題となっているPBDEsとTBBPAの化学構造を示す。ところで、これら難燃材汚染がそれら自身の汚染問題だけではなく、より一層深刻な問題として捉えられている理由には、PBDEs等の臭素系難燃材の燃焼反応²⁾やその製造過程で環境中に排出されるPBDEsの光分解反応によって、より強力な毒性を有するとされる臭素化(PBDDs/DFs)及び臭素系(PXDDs/DFs, X=Cl, Br)ダイオキシンが生成することが次第に明らかになっているためである³⁾。

そこで、今回、我々は臭素系難燃材の需要動向を説明し、次に我が国のPBDEsとTBBPAによる環境汚染実態を、そして最後に臭素系ダイオキシン類を中心とした環境汚染物質の今後の問題点について解説したい。



PBDEs
(ポリ臭化ジフェニルエーテル)



TBBP - A
(テトラブロモビスフェノール - A)

図1 PBDEsとTBBP-Aの化学構造式

2. 試料と方法

2.1 使用試料

大阪湾で1986年から1999年までの14年間に渡って、毎年採取され、長期冷凍保存(-80°C)してあったスズキとボラの可食部20 gを用いて検討を行った。同様に大阪湾沿岸9地点で採取し、冷凍保存してあった底質試料10 g(1998年採取)を用いた。また、予め食事嗜好調査を賦していた12人の初産婦の1ヶ月目の母乳試料50 ml(1999年採取)を用いた。さらに、産業廃棄物施設から捕集した

*平成14年6月13日 本会第108回例会において発表

**振南大学薬学部食品衛生学研究室

平成14年4月18日受理

排ガス試料を分析に供した。

2.2 実験方法

魚試料中のPBDEsとTBBPAの分析法⁴⁾としては、均一化した試料に、¹³C₁₂ラベル化内標準物質を添加し、次に1 mol/L KOH/EtOH(10%H₂O)溶液150 mlを加えて2時間振とうした。そして、このアルカリ分解液を、n-ヘキサンと水で液液分配を行い、分取したヘキサン層を濃縮した。さらに、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分別精製を行った。一方、排ガス試料中の塩素化及び臭素系ダイオキシン(PXDDs/DFs)に関しては、まず試料を硫酸処理した後、上記と同様に多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、続いて活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製を行った。最後に、上記の精製試料中の環境汚染物質は、高分解能GC-MSを用いてEI-SIM法による定量分析を行い、それら試料中の汚染度を比較、評価した。

3. 日本の臭素系難燃材の需要動向

難燃材は、本来プラスチック、ゴム、繊維、紙、新建材等の可燃性物質に添加して、その燃焼速度を抑制あるいは低下させることによって、上記工業製品等による火災予防や人命保護のために用いられてきた。近年、日本人のライフスタイルの多様化に伴って、種々の工業製品

に対する難燃化の要求が一層高まっている。

難燃材には非常に多くの種類が存在しているが、大きく分類すると有機臭素系、有機塩素系、有機リン系及び無機系難燃材の4タイプとなる。日本の難燃材の総需要量は1986年には約97,000トンであったものが、2000年には約170,000トンにまで増加しており、これは現在、世界の難燃材総需要量は年間約700,000トンであることから、我が国だけで世界の20%以上の難燃材を消費していることになる。また、過去15年間(1986-2000)の難燃材の需要動向の特徴としては、臭素系難燃材は20,000トンから67,250トンと3.4倍に、リン系難燃材は8,750トンから28,500トンと3.3倍の著しい増加が目立つに対して、有機塩素系のそれの顕著な減少が認められた⁵⁾。図2は、この値は1968年のカネミ油症事件で問題となり、その後第1種特定化学物質となったPCBの年間最大需要量が11,269トンであること²⁹⁾を考慮するならば、今日の臭素系難燃材の需要量が如何に莫大な量であるかが想像できる。その中でもTBBPAの需要量は極めて高く、32,300トンと全需要量の48%を占めていた。また、同系統のTBBPA epoxy oligomer(8,500トン)の需要量も高い。一方、PBDEs(Tetra-, Octa-及びDecaBDE)の使用実態に関しては、1986年に4,500トンであったものが、1990年に最大の12,100まで増加していったものの、1991年のOECDの使用

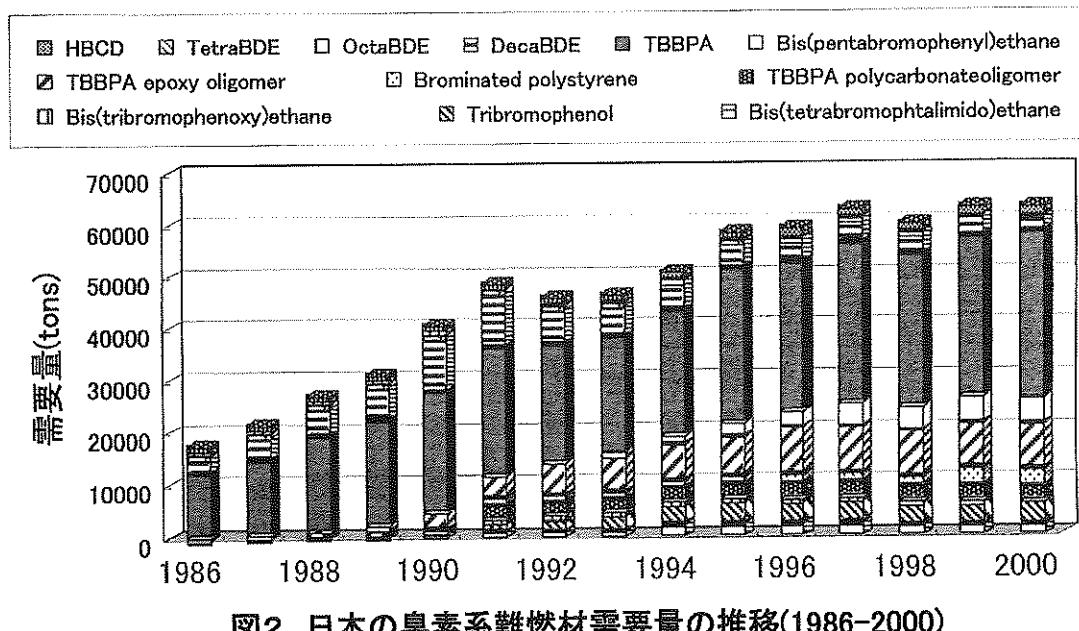


図2 日本の臭素系難燃材需要量の推移(1986-2000)

禁止勧告に従ってメーカーとユーザーが経年的に使用量の削減が進めた結果、2000年では、比較的毒性の低いDecaBDE(10臭素化体)だけが2,800トン使用されているに過ぎない。それに対して、その減少分を代替するかのようにTBBPAの増加(1991年; 24,500トン→2000年; 32,300トン)が認められた。この使用実態を世界の諸地域の需要実態と比較してみると、その違いがより一層鮮明となる。すなわち、2000年におけるPBDEsの全世界の総需要量は67,125トンであり、その内訳及び地域別需要量はPentaBDEs(TetraBDE等との混合製品)が8,500トン(北米8,290トン、欧州; 210トン、アジア; 0トン)、OctaBDEが3,825トン(北米; 1,375トン、欧州; 450トン、アジア; 2,000トン)、DecaBDEが54,800トン(北米; 24,300トン、欧州; 7,500トン、アジア[日本を除く]; 20,200トン)であった。従って、日本は世界的に最もPBDEsの生産、使用の中止及びその削減対策を進めている国の一つであると言える。しかし、北米では未だ大量のPBDEsが使用されていることより、北米で生産された工業製品が日本に輸入、使用され、最終的に廃棄されていることを考慮すれば、PBDEs等の臭素系環境汚染物質による二次的汚染の可能性が懸念される。

4. 日本のPBDEsとTBBPAによる環境汚染実態の解明

4.1 大阪湾沿岸から採取した底質中の汚染実態

図3は、1999年に大阪湾沿岸9地点から採取した底質中に観察されたlow-BDEs(低臭素化:3~6臭素化体; 27異性体)と現在でも難燃材として使用されているDecaBDE及びTBBPAのそれぞれの濃度を比較したものである。その結果、PBDEsの汚染レベルに関しては、low-BDEsは179~1620 pg/g乾重量であり、またDecaBDEは7,760~345,000 pg/g乾重量であった。そして、高濃度汚染の試料は工場及び人口が密集している地域である、尼崎、北港及び南港で採取された試料であった。TBBPAの汚染レベルに関しては、2040~22,900 pg/g乾重量であり、興味深いことには港湾業の盛んな六甲アイランドで採取した試料が最も濃度が高いことが観察された。次に、底質中のPBDEsの同族体、異性体について解析すると、全試料中に3~6臭素化の同族体が検出され、主要な異性体は、3,3',4-TriBDE(BDE35), 2,2',4,4'-TeBDE(BDE47), 2,2',4,4'-5-PeBDE(BDE99), 2,2',4,4'-5,5'-HxBDE(BDE153)であった。さらに、DecaBDEが予想以上に底質中に残留していることが印象的であった。De Boerら⁹⁾は、

オランダの17地点で22試料の底質を採取し、分析したこと、我々と同様な異性体を検出すると共に、主要成分であるBDE47、BDE99及びBDE153の3異性体だけの総濃度で、600~17,300 pg/g乾重量(平均値:2,400 pg/g乾重量)であったことを報告している。一方、Sellstr⁷⁾らもまた、バルチック海の沿岸8地点の底質を分析した結果、BDE47とBDE99の2異性体濃度の和が2,100~11,000 pg/g乾重量であった。従って、種々の環境汚染物質のモニタリング調査で高濃度汚染が検出される大阪湾の底質でさえ、ヨーロッパの汚染レベルと比較したとき、比較的軽度な汚染であることが観察された。この観察は先に述べた難燃材の需要量の推移からも支持された。

4.2 大阪湾で捕獲された長期保存魚試料を用いたPBDEsとTBBPA汚染の経年変動

1999年に採取された底質の汚染度が明らかになったので、今度は過去から現在に至るまでの大阪湾の汚染度の変動を推定することを試みた。図4は、長期冷凍保存魚(スズキ; 1986~1999)中に観察されたPBDEs汚染の経年変動を示している。使用したスズキの試料(可食部)は、大阪湾(堺市沖; 図3のX印地点)で過去14年間に渡って毎年捕獲したものである。その結果、スズキ試料では1988と1989年の両年に高濃度の汚染が認められるという極めて興味深い現象が観察され、その後1990~1991年を境に、PBDEsによる汚染度が経年的に減少していることであった。この現象もまた難燃材の年間需要量の推移と極めてよく一致していた(図2)。次に、両試料の同族体・異性体の特徴としては、上記した底質の場合と同様に、同族体は全ての試料でTetraBDEsの割合が最も大きいこと、異性体はBDE47が最高濃度として検出され、2,4,4'-TriBDE(BDE28), BDE99, 2,2',4,4'-6-PentaBDE(BDE100), BDE153, 2,2',4,4'-5,6'-HexaBDE(BDE154)の6種の異性体濃度の和は、全試料において総濃度の70%以上を占めていた。一方、臭素系難燃材の中で最も使用量の多いTBBPAに関しては、1986年に捕獲したスズキの可食部中に23.4 ng/g脂肪重量の最高濃度が観察されたものの、PBDEsの汚染レベルと比較すると軽度であることが観察された。これはPBDEsの環境及び生体内半減期と比較して、TBBPAのそれらはかなり短いためであるものと推察された。Dodder⁸⁾らは、1999年にアメリカ中西部のハッドレイ湖とオザーク湖からそれぞれマンボーとブルーギルを捕獲、分析した結果、ハッドレイ湖のマンボーと

図3 大阪湾沿岸で採取した底質試料中の臭化ジフェニルエーテル(Low-BDE*, DeBDE)及びテトラブロモビスフェノールA濃度の比較

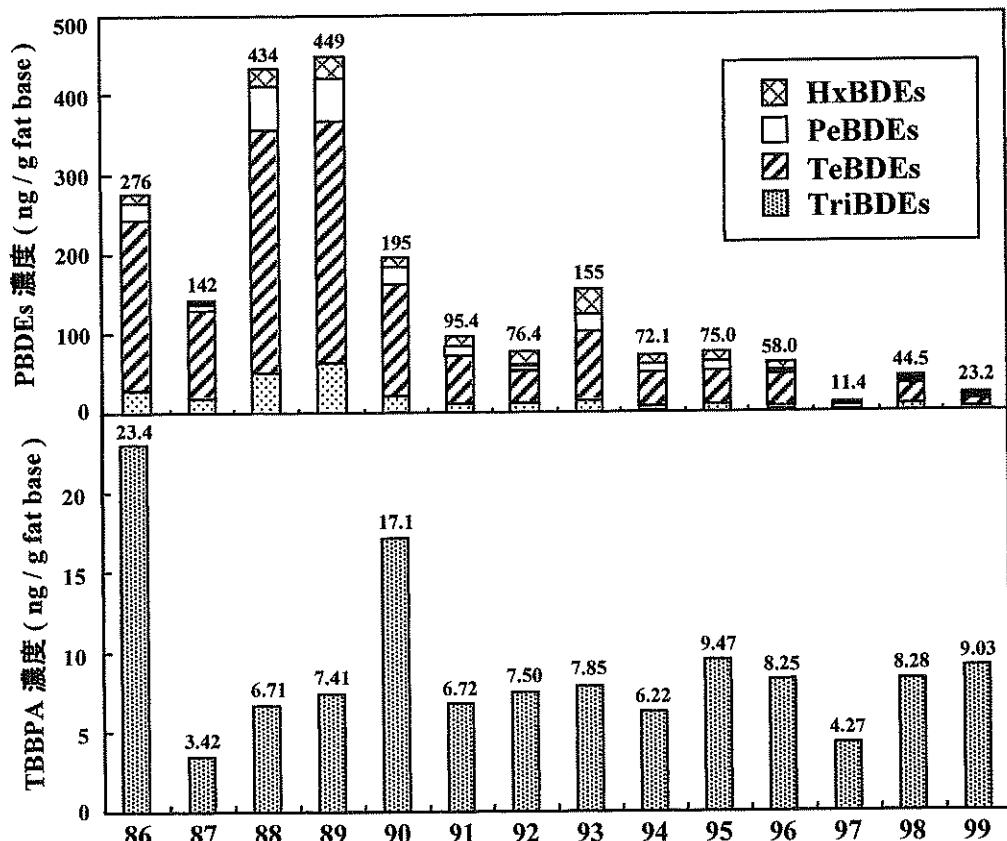
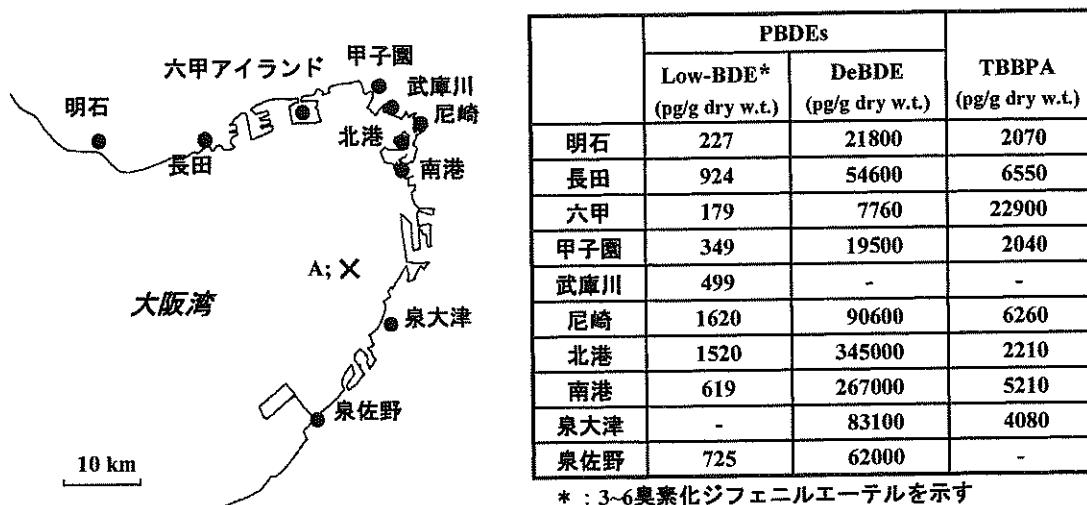


図4 過去14年間(1986~1999)におけるスズキ(沿岸魚; 堤場沖捕獲)中に観察された臭化ジフェニルエーテルとテトラブロモビスフェノールA濃度の経年変化

ブルーギルの PBDEs はそれぞれ 1500 と 1900 ng/g 脂肪重量であることが、一方、オザーク湖の両者はそれぞれ 340 と 390 ng/g 脂肪重量であった。Zegers⁹⁾ らもまた 1999 年にヨーロッパの北海のタラ(可食部)には、20~200 ng/g 脂肪重量のレベルで蓄積していたことを報告している。上記の蓄積濃度は、魚の種差によりその蓄積性は異なるものの、同年の我が国におけるスズキ試料の濃度と比較した場合、北米における PBDEs の汚染はかなり深刻なレベルであることがわかる。

5. ダイオキシン発生源としての産業廃棄物焼却施設からの臭素系ダイオキシンの生成実態

1970 年以降から多くの研究者によって種々の燃焼反応時においてジフェニル系化合物がダイオキシン類生成のための前駆体となることが報告されている。そこで、今回

我々は種々の工業製品が焼却処理される際に生成する臭素系ダイオキシン類の生成実態を調査することを試みた。表 1 は、産業廃棄物焼却施設から捕集した排ガス中に観察された臭素系及び塩素化ダイオキシン類の実測濃度を比較したものである。総ダイオキシン類濃度に関しては塩素化体では 2600 ng/m³(PCDDs/DFs) であり、臭素系では 17 ng/m³(PXDDs/DFs) であった。次に、臭素系ダイオキシン類の生成パターンに着目すると、塩素化ダイオキシン類の場合と同様に高ハロゲン化体になるほど、その生成量もまた低下することが観察された。さらに、両者の同族体毎の生成率を比較すると、塩素化ダイオキシン生成量に対して数%程度であることが認められた。ただし、今回測定したものは現在市販されている標準品 8 種類だけを対象として得られた結果であり、臭素系ダイオキシンの異性対数は理論的には約 4000 種(2, 3, 7, 8 异性体だけ)

表 1 産業廃棄物焼却施設排ガス中に観察された臭素系および塩素化ダイオキシン類実測濃度の比較

Isomer (臭素系)	実測濃度 (ng/m ³ N)
2-Br-3,7,8-Cl-DD	0.040
2,3-Br-7,8-Cl-DD	0.043
TeXDDs*	2.2
I-Br-2,3,7,8-Cl-DD	0.088
PeXDDs*	2.7
2-Br-3,6,7,8,9-Cl-DD	0.0051
HxXDDs*	0.45
I-Br-2,3,6,7,8,9-Cl-DD	0.15
HpXDDs*	0.64
I-Br-2,3,4,6,7,8,9-Cl-DD	0.14
OcXDDs*	0.21
Total PXDDs	6.2
3-Br-2,7,8-Cl-DF	0.11
TeXDFs*	7.7
I-Br-2,3,7,8-Cl-DF	0.0
PeXDFs*	2.5
HxXDFs*	0.14
HpXDFs*	0.39
OcXDFs*	0.13
Total PXDFs	11
Total PXDDs + PXDFs	17

*XはBrを一つ以上持つBr, Cl混合異性体を示す

Isomer (塩素化)	実測濃度 (ng/m ³ N)
2,3,7,8-TCDD	1.4
TCDDs	400
1,2,3,7,8-PeCDD	5.9
PeCDDs	360
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	14
1,2,3,7,8,9-HxCDD	11
HxCDDs	330
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	74
HpCDDs	150
OCDD	61
Total PCDDs	1300
2,3,7,8-TCDF	7.9
TCDFs	650
1,2,3,7,8-PeCDF	19
2,3,4,7,8-PeCDF	20
PeCDFs	330
1,2,3,4,7,8-HxCDF	19
1,2,3,6,7,8-HxCDF	12
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	22
HxCDFs	190
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	37
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	14
HpCDFs	100
OCDF	37
Total PCDFs	1300
Total PCDDs + PCDFs	2600

約 900 種)以上も存在していること、並びにその中には最強毒性を有する 2, 3, 7, 8-TCDD の毒性に匹敵する異性体が多数存在する可能性を秘めている可能性が高いことから、今後より詳細な検討が必要であるものと推察された。実際に臭素系ダイオキシンを投与したラットの体重増加抑制効果、胸腺萎縮及び肝葉物代謝酵素の誘導能を 2, 3, 7, 8-TCDD を投与した場合と比較したときに、今回検出された 2-Br-3, 7, 8-Cl-DD や 2, 3-Br-7, 8-Cl-DD といった異性体の方がむしろ強い毒性を発現するという興味深い結果が報告されている¹⁰⁾。もし、この結果が事実であるならば、ダイオキシン類の実測濃度から、各種基準値を算出する際に用いる毒性等価係数が極めて低い 7 ~ 8 塩素化ダイオキシン類を測定するよりも、生成率は低くてもその係数が極めて高くなる可能性を秘めた 4 ~ 5 臭素系ダイオキシン類を測定した方が、より信憑性の高い環境リスク評価が遂行できるものと確信された。また同時に、今後の毒性研究や環境調査の進展状況によっては、現行の環境や排出基準値の見直しを迫る事態が生ずる可能性も予測することができた。

6. おわりに

以上、臭素化難燃材の需要動向、代表的な難燃材としてのPBDEs と TBBPA の環境汚染実態および臭素系ダイオキシン類の発生実態等について紹介してきた。

ところで、PCB 問題は20年以上前に既に解決されたと一般的には捉えられているが、現実にはPCB の廃棄、無害化処理は今まで本格的に開始されようとしている。同様な問題は今回紹介したPBDEs やTBBPAについても例外ではない。確かに、難燃剤の需要動向を見ているとPBDEs の使用は減衰傾向にあり、近い将来完全に他の代替品に置きかわる可能性が高い。しかし、過去から今まで20年以上に渡って我が国で使用されてきた、臭素系難燃材含有の工業製品等が、その耐用年数を超えて廃棄処理が成されていく。そして、その処理には産廃焼却処理が中心となるであろう。この時に現在、常時モニタリングされている塩素化ダイオキシンの他に、塩素と臭素が混合置換した、いわゆる臭素系ダイオキシン類の環境汚染実態の解明及びその抑制対策が急務となる。また将来的には、製品設計の段階からその廃棄・資源処理時までの環境影響を見据えた工業システムの構築が、今後益々重要な課題となるものと考察された。

[謝辞]

最後に、本報告は筆者が所属する摂南大学薬学部食品衛生学研究室にて、ここ数年間精力的に進めてきた研究成果に基づくものである。これら成果を得るにあたって、長期保存魚試料を提供して頂いた大阪府公害センターの奥村為男先生と統計資料等を提供して頂いた大阪府公衆衛生研究所の渡辺功先生には貴重な御助言と親切な御指導を頂いた。さらに、この研究成果の一部は文部科学省科学研究補助金(基盤研究(C);課題番号12670371)によるものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) Noren, K., Meironyte, D.: Chemosphere, 40, pp. 1111-1123 (2000)
- 2) Hardy, M.L.: Organohalogen Compounds, 47, pp. 41-44 (2000)
- 3) Sakai, S., Honda, Y., Takatsuki, H., Watanabe, I., Aoki, J., Nakamura, K., Shiozaki, K.: Organohalogen Compounds, 52, pp. 35-38 (2001)
- 4) Ohta, S., Ishizuka, D., Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Shimizu, M., Ochiai, F., Kida, F., Nishimura, M., Miyata, H.: Chemosphere, 46, pp. 689-696 (2002)
- 5) 太田壯一:廃棄物学会誌, 12, pp 363-375 (2001)
- 6) De Boer, J., Horst, A., Wester, P.G.: Organohalogen Compounds, 47, pp. 85-88 (2000)
- 7) Sellström, U., Kierkegaard, A., Alsberg, T., Jonsson, P., Wahlberg, C., Wit, de C.: Organohalogen Compounds, 40, pp. 383-386 (1999)
- 8) Dodder, N.G., Strandberg, B., Hites, R.A.: Organohalogen Compounds, 47, pp. 69-72 (2000)
- 9) Zegers, B.N., Lewis, W.E., Michael, R., Choy, T.A., Smeenk, C., Siebert, U., Boon, J.P.: Organohalogen Compounds, 52, pp. 18-21 (2001)
- 10) WHO: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, Environmental Health Criteria, p. 205 (1998)

無冷媒型超電導マグネットの開発*

○ 渋谷和幸**、広瀬量一**、渡辺康次**

橋爪紀幸**、大谷靖彦**、林 征治***

Development of Cryogen-Free Superconducting Magnet

○ Kazuyuki SHIBUTANI, Ryoichi HIROSE, Yasuji WATANABE

Noriyuki HASHIZUME, Yasuhiko OTANI, Seiji HAYASHI

1. はじめに

超電導マグネットは高い電流密度を利用できることから 1) 電磁石では発生できない強磁場が必要な場合 2) 大空間に強磁場が必要な場合にはとても有効である。しかしながら従来、その利用は液体ヘリウムによる冷却が必須であるために実験物理系を主とする理化学機器や核磁気共鳴 (NMR) を用いた分析、診断装置などでのみ利用されてきた。液体ヘリウムを用いずに、小型冷凍機のみで超電導マグネットを冷却し励磁する構想は 1982 年に MIT の研究者[1]によって検討されたものの、当時の小型冷凍機の到達温度 (約 10K)、マグネット励磁に必要な大電流を導入するための金属製電流リードからの熱侵入がネックとなり、実現できずに忘れられていた。1990 年台に入り、磁性蓄冷材を利用して 4K レベルでも有効な冷凍能力を示す Gifford-MacMahon (GM) 冷凍機[2]と、金属に比較してその熱伝導率が 3 枝低いセラミックス製超電導電流リード[3]が、相次いで開発され、無冷媒型超電導マグネットの商品化が実現した。

到達できる磁場強度が急速に減衰すると同時に、2つのコイル間の巨大な電磁力支持構造などと相俟って、同様の磁場発生をソレノイド型と比較すると一般に製品価格は割高となる。

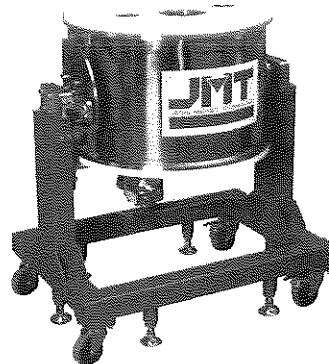


図 1. 10T-100mm ソレノイドマグネット

最大中心磁場 : 10T 室温貫通ボア径 : 100mm

最大励磁速度 : 10T/12 分

2. 研究・開発現場における無冷媒型マグネット

無冷媒型マグネットの普及とともに、強磁場下での新現象の発見、理解が「新磁気科学」として急速に進展しつつある。こうした主に研究・開発やパイロットプラントに多く用いられている弊社製品例を紹介する。一般に超電導マグネットの形状は、ソレノイド型とスプリット型に分けられる。ソレノイド型の中ほどを 2 つに分割したものがスプリット型と考えればよい。スプリット型は磁場中での変化を観察する場合、好都合である。その反面、スプリット幅の増大にともなって、スプリット部の

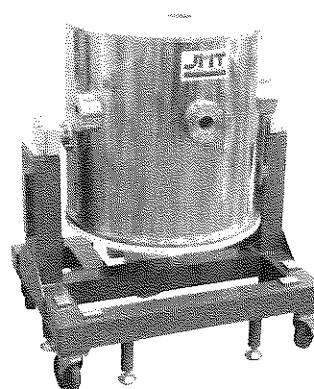


図 2. 8T-100mm/50mm スプリットマグネット

最大中心磁場 : 8T 室温貫通ギャップボア径 : 50mm

磁束平行ボア径 : 100mm 最大励磁速度 : 8T/30 分

*平成 14 年 6 月 13 日 本会第 108 回例会において発表

**ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー株式会社

***株式会社神戸製鋼所 電子技術研究所

平成 14 年 4 月 9 日受理

図1に10T-100mmソレノイド型の外形写真と主な仕様を示す。内径100mmの室温ボアが鉛直方向に貫通している。室温ボアは回転スタンドを用いて水平方向にも変更可能である。弊社の10T-100mm型は25台ほどが全国の大学、研究所などをを中心に稼動中である。

図2に8T-100mm/50mmスプリット型の外形写真と主な仕様を示す。磁束方向に内径100mmの室温ボアが1本鉛直方向に貫通すると同時に、磁束と直交する方向には内径50mmの室温ボアが2本互いに直交して水平方向に貫通している。室温ギャップ50mmに中心磁場8Tを実現するこのマグネットは無冷媒型スプリットマグネットとしては世界最大級である。

3. 産業応用現場における無冷媒型マグネット

これまで電磁石で利用されてきた産業用装置の中には、コイルの大型化に伴うランニングコストの増大を大幅に削減するために、超電導化された例も少なくない。産業応用の現場で稼動する弊社製品例を紹介する。

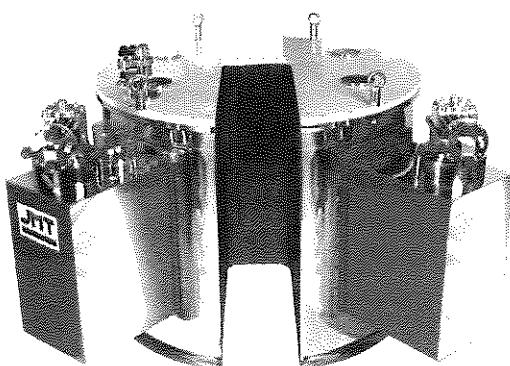


図3. 1.2T 250mm C型スプリットマグネット

最大中心磁場：1.2T 室温スプリットギャップ：250mm

最大励磁速度：1.2T/10分

表1. 1.2T 250mm ギャップマグネット

無冷媒型超電導と電磁石の場合の比較

	無冷媒型超電導	電磁石（従来型）
所要電力	16 kW	160 kW
所要冷却水	+10リットル/分	100リットル/分
装置重量	2 ton	6 ton

+ 空冷式の選択も可能。

図3は巨大磁気抵抗効果を利用したハードディスクドライブ(HDD)用薄膜ヘッドの製造プロセスに用いられる磁場中熱処理装置用無冷媒型スプリットマグネットの一例である。超電導コイルは左右に1対ずつ収納されており250mmの室温ギャップに水平な平行磁場を形成する。上部から見るとC型のギャップ部に熱処理炉がセットされ、そのメンテナンスを容易にしている。無冷媒型マグネットはその簡潔な構造のために、製造現場において求められる形状に対応し易いことも特長の一つである。

表1に従来の電磁石で同様のマグネットを実現した場合のユーティリティ比較を示した。電磁石の場合、投人する電力の全てが磁場発生に費やされ、その全ての電力が抵抗による発熱となる。この冷却に大量の冷却水を必要とする。それに対して、電気抵抗ゼロの無冷媒型超電導マグネットは、磁場の発生そのものには電力消費がほとんどない。必要電力は小型冷凍機で消費される。比較表から明らかなように、無冷媒型超電導マグネットの採用は、電磁石でも発生可能な1.2Tであっても、ランニングコストを一桁少なく抑えられ、装置重量も1/3にできるなどメリットが多い。

4. おわりに

無冷媒型超電導マグネットの普及を契機として、様々な分野で強磁場下における新たな現象発見、その科学的理説が急速に深まりつつある。弊社では、最大磁場として15T(-52mm)、最大室温ボア径としては(6T-)300mmまでをソレノイド型で、また最大磁場として8Tで室温ギャップ50mmまでをスプリット型で、それぞれカタログ標準品として対応している。その他に磁場中X線回折用、ジャイロトロン用など、各種特殊用途品も設計、製造してきた。また、産業用として、HDDヘッド製造用磁場中加熱炉、粘土鉱物などを対象とした大型(ボア径約1m)磁選機などの実用化にも対応してきた。汚水、排水など各種磁気分離用マグネットのフィールド試験にも対応し、信頼性を獲得しつつある。これら無冷媒型マグネットの出荷は80台に達しており、今後ますます適用範囲が広がるものと期待している。

参考文献

- [1] M.O.Hoening: IEEE Trans. Mag. 19(1983)880.
- [2] 橋本巍洲ら: 低温工学 31(1996)131.
- [3] 植田和雄ら: 低温工学 30(1995)552.

二軸混練機による飛灰中重金属の薬剤処理実施例*

阿片 肇**

Technology for prevention of heavy metals leaching from fly-ash
—by twin screw type kneader

Hajime Agata

In accordance with the amendment bill of the Waste Disposal and Public Cleaning Law, fly-ash being generated from refuse incineration plant is specified as specially controlled municipal wastes and consequently waste disposal institution is obliged to make intermediate-treatment of it by either one of the four methods specified by the Minister of Welfare and Health, prior to finally disposal at a landfill site. This paper reports the prevention of heavy metals leaching from fly-ash which uses chelate agent and that is the lowest in equipment cost and the easiest operation and maintenance¹⁾. The mixing and kneading equipment is twin screw type kneader — KRC kneader by our KURIMOTO.

This method treats heavy metals contained in fly-ash into an insoluble compound by combining it with chelate and thereby prevents contamination of ground water¹⁾.

1. はじめに

国内の一般廃棄物の発生量は年間 5000 万トンに達し、その約 1 割が主灰と飛灰（以後「ばいじん」とする）として発生している。ガス化溶融や炭化などのリサイクル技術により減量の方向にあるものの飛灰の中間処理が必要である。

廃棄物の処理及び清掃に関する法律の改正により、ごみ処理施設の集じん装置で補修された飛灰が、特別管理一般廃棄物に指定された。このことにより、埋立てなどの最終処分の前に厚生大臣が定める次に 4 つの方法のいづれかにより有害物質の安定化、飛散防止などの中間処理することが義務づけられた。

（平成 4 年 7 月 3 日 厚生省告示第 194 号）

- ①高温で十分に溶融したうえで固化する溶融固化法。
- ②十分な量のセメントと均質に練り混ぜ、適当な形に成形し、十分養生して固化するセメント固化法。
- ③十分な量の薬剤と均質に練り混ぜ、重金属が溶出しないよう化学的に安定させる薬剤処理法。
- ④酸その他の溶媒で重金属を溶出したうえで、脱水処理するとともに、抽出溶液中の重金属を化学的に安定した状態にする溶媒抽出法。

これら方法のうち既存のごみ処理施設に増設する場合

*平成 14 年 6 月 13 日 本会第 108 回例会において発表

**株式会社栗本鐵工所 産業機械部 粉体システム部

平成 14 年 4 月 16 日受理

や中小規模の施設において採用しやすいと考えられる設備が小規模かつ安価であり、運転管理の容易な薬剤処理法による重金属安定化処理について報告する¹⁾。

この薬剤処理において、使用する薬剤は水酸化物、硫化物やキレート剤とに大別できる。しかし、水酸化物、硫化物による重金属との結合は線状構造のイオン結合に対して、キレート剤のものは立体構造のキレート結合であり、強固で吸着力が強い²⁾。さらに、安全性を考慮し本実施例においては、キレート剤を用いている。主題となる混練機は、ランニングコストを削減するため、つまり、できる限り少量のキレート剤で効率良く飛灰中に含まれる重金属を安定化するために、連続式 2 軸混練機である KRC ニーダ（商品名）を用いている¹⁾。

2. 混合・混練機について

キレート剤は、一般に液体で粘性も低くかつ水にもまざりやすいため、加湿などを行なうことができる混合機や混練機であれば、比較的容易にばいじんと混合しやすい性質にある。したがって、薬剤処理に使用される機種は様々である。

しかし、その中でも比較的キレート剤が少量ですみ、作業性・環境性のよい当社製 KRC ニーダの紹介を本節で行ない、後述に実施例について説明する。

2. 1 混合・混練機の種類

実用されていると思われる混合・混練機をタイプ別に第1表に示し、その代表例の概略構造やメカニズムを説明する。

振動式というのは、円柱状のロッド数本を入れたドラム本体に強力な円運動を与え、ロッド間、ロッドとドラム間で原料に圧縮、衝撃やせん断などを与え混合・混練を行なう装置である。

ホイール回転式というのは、通常2個のタイヤ状のホイールを円柱皿型パン内で円周方向にころがり運動を与え、ホイールとパン底部の間で圧縮やせん断などを与えるものであり、一般にマラミキサーとして知られ、回分式として使用される。

縦型攪拌羽根式は、縦型円筒状容器の中に複数の特殊形状の回転羽根がある一定間隔で上下方向に配置させ、それらの回転により原料に流動とせん断を与える混合するものである。

2軸スクリュ回転式は、2本の羽根付軸が互いに反対方向に回転する異方向回転型と同じ方向に回転する同方向回転型に大別される。異方向回転型としては、回転軸に扇型のパドルやスクリュを設けたパドルミキサ（パグミル）が広くばいじんの加湿処理機として使用されていた。

同方向回転型混練機も特殊形状（一般に羽根の断面は凸レンズ形状）を有したパドルやスクリュが回転するタイプであるが、優れた混練性能を生かし、本機は從来樹脂といった化学分野や窯業関係、食品関係など幅広い範囲で使用されていた。本文で説明する混練機KRCニーダもこれに属する。

第1表. 混合・混練機の種類

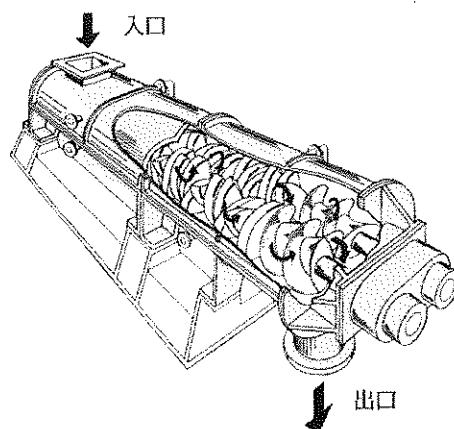
振動式（連続式）	
ホイール回転式 （一般に回分式）	
縦型攪拌羽根式 （回分式又は連続式）	
2軸スクリュ回転式 （連続式）	異方向回転型 （パドルミキサなど）
*上記縦型に対して 横型である	同方向回転型 （KRCニーダなど）

又、重金属の溶出防止だけなら、粉状またはフレーク状で排出しても問題ないが、乾燥すると中間処理現場や最終処分場での処理粉末の飛散が生じ易くなるため、造粒物にされる場合が多い。そのため、装置自身に造粒又は成形機能を持たせているか、次工程に造粒機又は成形機が設けられている。同方向回転型の2軸スクリュ回転式混練機は、一般に出口にダイス又はノズルを設け棒状

の成形物を生成している。当社KRCニーダもその例外ではない。

2. 2 KRCニーダの構造と特徴³⁾

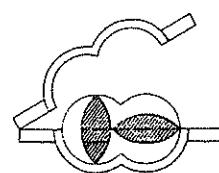
まゆ型の断面を有する容器内に、2本の回転軸を横一列に並べ、それぞれの軸にスクリュとパドルを組み、同一方向に等速で回転させる。容器の一端上部より供給された原料は、スクリュで混練ゾーンに送り込まれ、ここでパドルにより混練されて、容器の他端下部又は前方より連続的に排出される。第1図にその模式図を示す。



第1図. KRCニーダ構造模式図

①容器

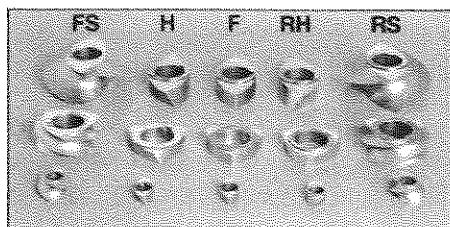
容器は第2図に示すように上部が開閉できるため、部品の取替えはもとより、機内清掃や万一による混入異物の除去が比較的容易である。



第2図. 容器断面

②スクリュ及びパドル

スクリュ及びパドルとも断面形状は、凸レンズ型をしている。スクリュは主に原料を混練部に送る役目をする。パドルは第3図のように、フラットパドル（F）—混練、ヘリカルパドル（H）—混練と送り、逆ヘリカルパドル（RH）—混練と逆送りの3種類がある。この3種類のパドルにはキー溝がおのおの45度ずつの角度の異なる4種類のものがある。

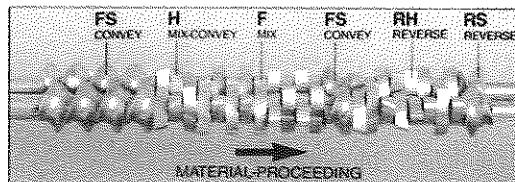


第3図. スクリュ・パドルの種類

③パドルの組合せ

第4図のように2本のシャフトには、スクリュと20~40個のパドルが組込まれており、これらは1枚ずつ自由に組替えることができる。したがって、この「パドルの自由な組合せ」により、このニーダの適応用途は広く、プラスチック、食品、化学反応、薬品、窯業、汚泥のセメント固化等と多岐にわたっている。

ばいじんについても同様で、幅広く不安定な灰の物性に対して比較的柔軟に対応処理できる可能性が高いと考える。

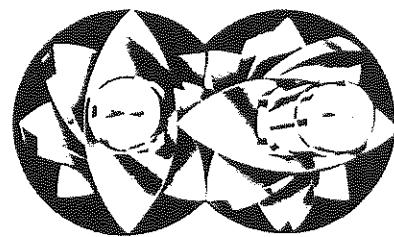


第4図. パドルの種類及び組合せ一例

④セルフクリーニング機構

第5図のように、2本のシャフトに組込まれた左右一対のパドルは90度位相ずれており、一方のパドルの先端が他方のパドル側面をクリーニングするように、一定の微少な間隙を保ちながら、同一方向に回転する。したがって、投入された原料は、パドルと容器間、パドルやスクリュ相互間の非常にシビヤなセルフクリーニング作用により、遅滞にくくピストンフローに近い状態で排出されていく。

これら主たる構造・特徴により、軸方向やその直角方向への材料の圧縮・引伸ばしが発生し、さらにパドルと容器間やパドル相互間での材料へのせん断が発生する。そして、材料に不連続な体積変化を次々与え、短時間で有効な混練を行なうことができる。

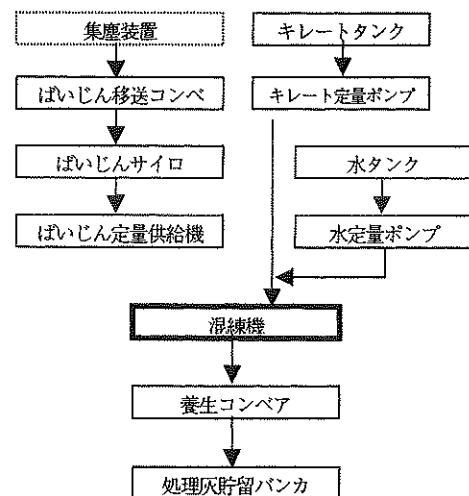


第5図. パドルの位相

3. 薬剤処理フロー

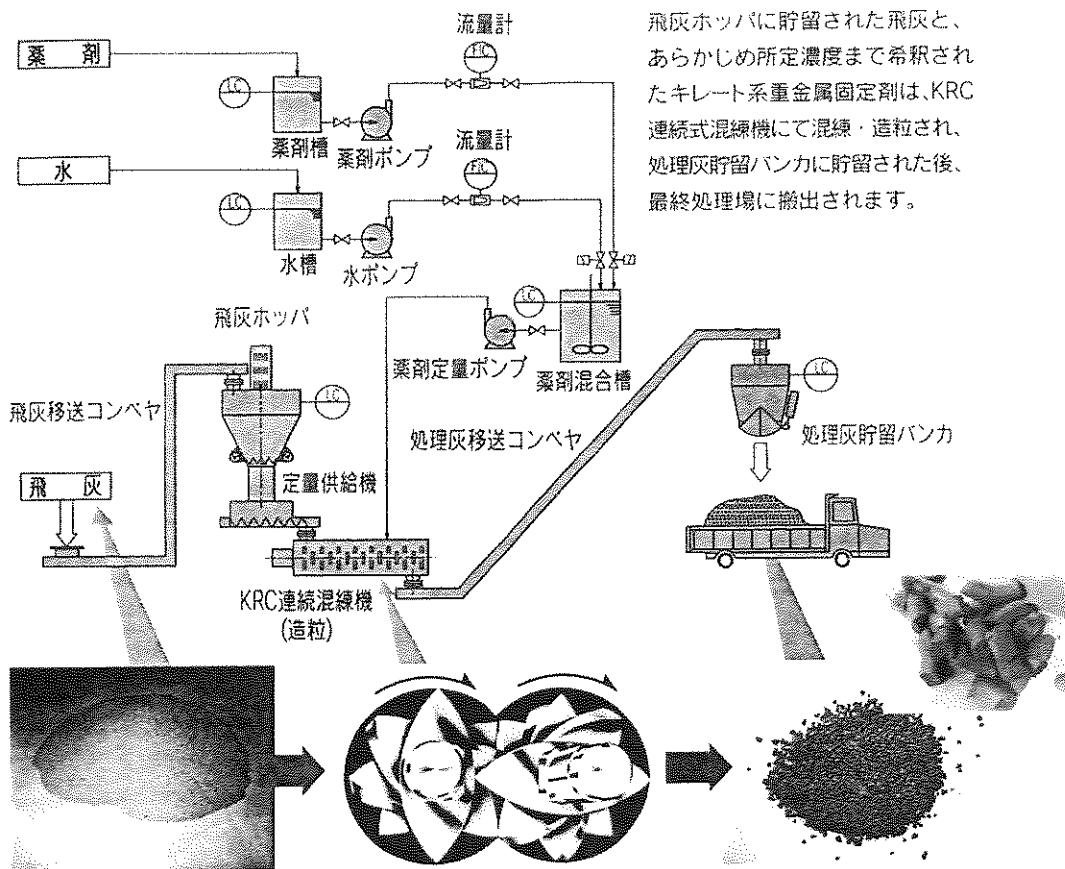
集塵装置等により捕集されたばいじんは、第6図に示すフローチャートに従って流れ、ばいじん中に含まれている重金属類をキレート系重金属固定剤で吸着固定化し無害化する。

集塵装置等により捕集されたばいじんは、移送コンベヤにてサイロに貯留される。これを一定量、定量供給機により混練機に供給する。一方、あらかじめ水とキレート系重金属固定剤を所定濃度に希釀混合したキレート系重金属固定剤を定量ポンプにより混練機に供給する。混練機でそれらを混合・混練及び成形する。成形直後は、まだ貯留するには硬さが不足しているので、貯留パンカまでの間にコンベヤを設け、搬送しながら養生固化させる。



第6図. ばいじん処理フローシート（一例）

システム模式図（一例）を第7図に示す⁴⁾。



第7図. ばいじん処理システム概要図

4. 溶出試験結果

含む産業廃棄物に係る判定基準の項目について行なった。

4. 1 法に基く溶出試験¹⁾

環境庁告示第13号（昭和48年2月17日、平成4年7月3日改正、環境庁告示第44号）の陸上埋立処分の検定方法に基いて溶出試験を行なう。

- ① 混練処理したばいじんに溶媒（水；塩酸にてpH5.8～8.3に調整）を重量体液比10%の割合で混合しつつ、その量が500ml以上となるようにする。
- ② ①の溶液を常温、常圧下で振とう機で6時間振とうする。
- ③ ②の溶液を孔径1μmのグラスファイバーフィルターペーパーでろ過し、試料溶液とする。その際、ろ過が著しく困難な場合は3000min⁻¹で20分間延伸分離し、試料溶液とする。
- ④ ③の試料溶液について、各種金属濃度を測定する。

その際、測定項目は基本的に第2表に示す重金属等を

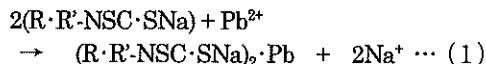
第2表. 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準
(ばいじんに適用されるものを示す)

項目	基準値(mg/l)
アルキル水銀化合物(R-Hg)	不検出
水銀またはその化合物(Hg)	0.005 以下
カドミウムまたはその化合物(Cd)	0.3 以下
鉛またはその化合物(Pb)	0.3 以下
六価クロム化合物(Cr ⁶⁺)	1.5 以下
砒素またはその化合物(As)	0.3 以下
セレン(Se)	0.3 以下

4. 2 キレートについて

今回使用した薬剤は分子内にジチオカルバミン酸基を有する有機化合物で、pH10.4~11.6の水溶性キレート剤である。

この化合物は金属イオンと反応して、水に不溶性のキレート化合物を生成する。その例として鉛との反応式を式(1)に示す¹⁾。



4. 3 溶出試験結果

当社実施例における溶出試験結果の一部を第3表に示す。

第3表. 溶出試験結果

実施例	A	B	B'	C	D	D'
炉形式	流動床	流動床	流動床	流動床	ストーカ	ストーカ
ばいじんWT%	100	100	100	100	100	100
水 WT%	20	25	25	38	23	23
キレート WT%	0.4	3.0	5.0	2.0	1.0	1.5
含有量 mg/kg	Hg	0.2	1.9	4	8	
	Cd	30	29	16	33	
	Pb	2500	1400	150	1100	
	Cr	300	200	190	150	
	As		63	20	6	
	Se		<1		<0.1	
溶出試験 mg/L	R-Hg(0.005)	ND	ND	ND	ND	ND
	Hg(0.005)	ND	ND	ND	ND	ND
	Cd(0.01)	ND	ND	ND	ND	ND
	Pb(0.1)	ND	0.2	0.14	ND	0.14
	Cr ⁶⁺ (0.01)	ND	0.02	0.03	0.12	ND
	As(0.01)	ND	ND	ND	ND	ND
	Se(0.01)	ND	ND	ND	0.02	0.02
	pH	10.4			12.4	12.6

備考；溶出試験欄の金属元素横に記載の数値は検出限界を示し、これ以下であれば検出できなかつたこととして結果には“ND”と表記した。

第3表は、納入実績より実施結果として紹介した一部のデータであるが、当社KRCニーダーのラボ機を用いた実験から以下の傾向が報告されている¹⁾。紙面の都合上それらデータについては割愛するが、概ね以下のとおりである。

- ①水の添加量は重金属の溶出量にあまり大きな影響を与えないもので、混練後の取扱いを考慮して調整する。
- ②pHが下がることにより（中性付近で確認）重金属の溶出量が増加する。しかし、添加量を増やすことにより溶出防止が図れる。
- ③必要キレート配合量は、ばいじん100に対する重

量比ではほぼ2%以内であった。

5. まとめ

ばいじん中に含まれる重金属の量は、ごみの分別に大きく左右されるため施設ごとに大きく異なることや、同一の施設においても季節により燃やすごみの内容が変わることから、ばいじん中に含まれる重金属量も異なる。また施設によっては、ばいじんを一日程度大量に貯留した後、処理することを考慮すると、ばいじんの水分も変わることが予想される。これらより、薬

剤添加量や添加水量は実際に混練実験を数回行ない、
その適量を求めることが最もと思われる。

紹介した2軸混練機KRCニーダは、スクリュ・パドルがもつセルフクリーニング作用により、清掃の手間が比較的かからず、高分散挙動により薬剤使用量の低減が可能で、ばいじんが飛散しない密閉構造である。ますますの利用を期待する。

参考文献：

- 1) 堂野 千里ほか：ばいじんの重金属溶出防止技術
Global Environment and Friendly Energy
Technology(1994)
- 2) ユニチカ(株)：重金属吸着剤 キレート樹脂について
- 3) 小林 隆ほか：栗本技報N0.15 第9章別冊 KRC
ニーダの用途例について
- 4) (株)栗本鐵工所：ばいじん処理システム カタログ

ごみ焼却主灰、飛灰の無害化プロセスへの応用技術について *

高田 一三 **
松山 博章 **

Application technology for detoxification process of waste incineration bottom ash and fly ash.

Kazumi Takata
Hiroaki Kajiyama

1. まえがき

ごみ焼却施設の焼却灰については平成14年12月からのダイオキシン類排出規制の強化に対応して、焼却主灰、飛灰（ダイオキシン、有害重金属）の処理が必要となっています。しかしながら、その処理については、まだ実績が少ないので現状です。

今回は、その焼却灰溶融炉前処理プラントでの弊社の分級・破碎技術の応用例を紹介いたします。

2. 一般焼却灰について

焼却灰は、灰という一言で言い表せないぐらいさまざまなもの性を有しています。ごみと同様に発生した場所、収集状況、発生する時期などにより、水分・付着の度合い・飛灰の量・有価物の性状・流動性・腐食性などさまざまです。主灰または飛灰は、その発生過程及び冷却やキレート処理、搬送のため、凝固剤や水分を含んでいます。このため、非常に付着性が高く、設備における灰の搬送・貯留・分級には特別な配慮が必要となります。また、貯留中に固化化するということも考えられます。特に、水分調整は、設備の能力、維持に関わるため、非常に重要な要素となります。一般的には灰の水分は20～40%ですが、その処理設備における運転管理には特別な配慮が必要です。

3. 設備の概要

まず、焼却主灰、飛灰、金属類混合物（以下処理物）は、重機により投入ホッパに投入されます。

投入ホッパには、200mm角の格子状の網と振動モータがついており、投入と同時に、振動により200mm以上の大塊はあらかじめ取り除かれます。

200mm以下の処理物は急傾斜コンベヤによりバクトロンに投入されます。バクトロンは、回転ふるい（トロンメル）の内部にハンマー付きローターが組み込まれた複合機械で、投入物は、まず機械の前半で小さい粒度のものを網下へ落とし、後半で網上を破碎、分離します。分離した灰と金属の内、灰は網下へ、金属類は堅型破碎機に投入されます。

堅型破碎機に投入された灰は50mm程度に破碎されるとともに、捻り破碎により、圧縮されます。この破碎物は、磁選機にかけられ、磁性物と、非磁性物と灰の混合物とに分けられます。

バクトロンのふるい下はV3セパレータ（堅型円筒ふるい）によりふるい下（-6mm）と、ふるい上（6～50mm）に分けられます。設備の要所（トロンメル下、破碎機出口、V3セパレータ下）は集塵機で集塵を行っています。

この設備から排出される処理物のうち、-6mm及び6～50mmは、溶融処理され、破碎金属は、有価物として回収されます。残りの非鉄金属は、埋め戻されます。

この設備は、18t/hの能力を有しています。図1

4. 主要機器概要

この設備の破碎機には、バクトロン及び堅型破碎機が採用されています。

4-1 バクトロン

バクトロンは、焼却湿灰など付着性の強い物質のふるい分け解碎に有効な機械です。構造は、回転ふるい（トロンメル）の内部にハンマー付きローターが組み込まれています。投入された処理物は回転網によりふるい分けされながら搬送され、内側のローターで網に処理物を叩き付けて、付着した灰と、金属類を分離しながら50mmで篩い分けま

*平成14年6月13日 本会第108回例会において発表

**近畿工業株式会社 設計部

平成14年4月10日受理

す。網には付着防止のエアノズルがあり、長手方向に動きながら全周をエア洗浄しています。

4-2 堅型破碎機

堅型破碎機は、ごみ処理機械によく使用される機械で、ローター軸を縦向きに配置し、上部より投入した破碎物を、回転しているリングハンマーに衝突させて破碎します。破碎された処理物は、下部にあるチョーク板の隙間を通り排出されます。隙間を通らない処理物は、破碎室にとどまり、隙間を通るまで破碎されます。金属などの有価物は、ここで、捻り破碎され、丸まった形で排出されます。

異物は、ケーシング上部の異物排出口より排出されます。

4-3 分級機

この設備の分級機には、パクトロンと、V3 セパレータが採用されています。

V3 セパレータは焼却湿灰のように付着性の非常に高く一般的な篩い機では篩い分けが困難な処理物の篩い分けを可能とする機械です。

一般的な跳躍型平面振動篩の篩分けの力は、1 G 以下であるのに対し、円筒状の篩網を回転させ、遠心力と振動と重力の相互作用による篩分け力により、3 ~ 5 G とすることが可能です。網には付着防止のエアノズルがあり、長手方向に動きながら全周をエア洗浄しています。

この篩は、従来、石炭などの粘着物の篩分けに使用されていましたが、今回は焼却灰に応用することにより、焼却湿灰の 6 mm 分級を可能とし、主灰と飛灰の分離に成功しております。

5.まとめ

今後このような灰処理設備の需要は増加していくと考えられます。また、設備に求められる性能も様々です。この設備を得たデータをもとに、更に設備の処理能力、管理のし易さ、処理物の品位を向上させる必要があると考えています。

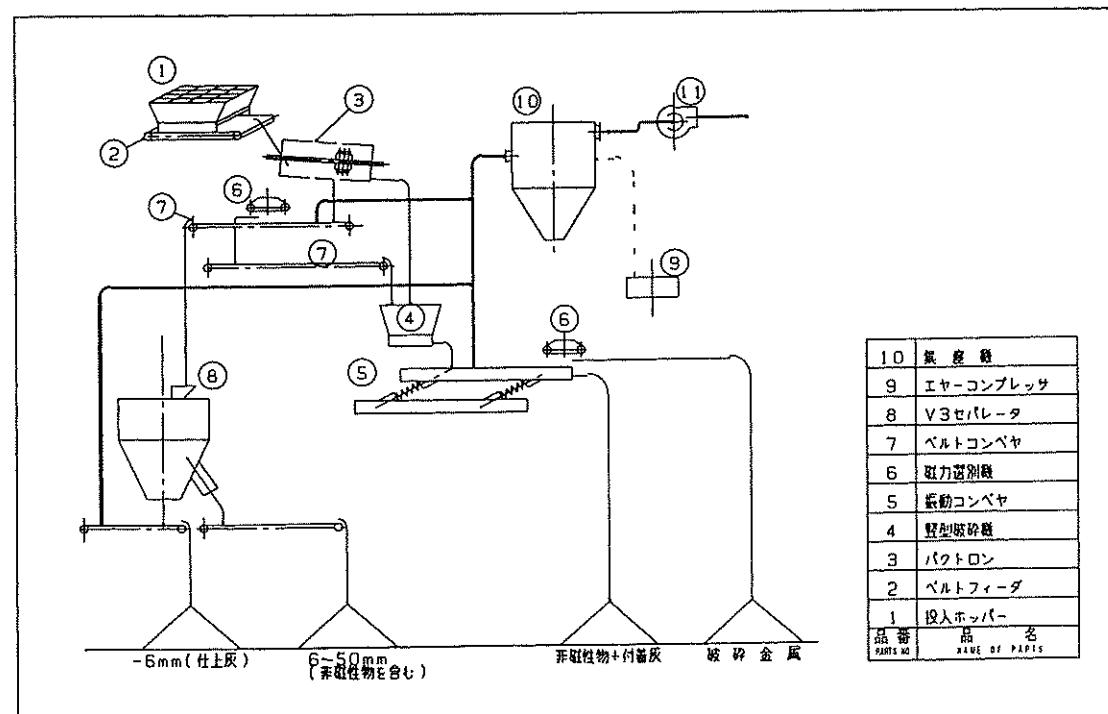


図 1 焼却灰処理設備フロー

松下電器におけるLCAの取り組み*

○上野貴由、岡田夕佳、大西宏

Activity of LCA in Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

Takayoshi UENO, Yuka OKADA, Hiroshi ONISHI

1.はじめに

電気製品に関しては、「エネルギーの使用の合理化に関する法律（省エネ法）」、「特定家庭用機器再商品化法（家電リサイクル法）」、「資源有効利用促進法」をはじめとした各種法規制が整備され、製品に対して地球環境との調和が強く求められるようになってきた。また、グリーン調達／購入の面からも製品の環境負荷低減が必要となり、エコラベルという形で購買者に対して製品の環境情報を適切に開示することが望まれている。

このような製品の環境負荷低減および環境情報開示においては、製品の環境負荷を定量化することが重要となる。材料調達から製品の廃棄までの間の環境負荷を定量的に評価できるライフサイクルアセスメント（LCA）はその一手法として注目されており、国際規格としてISO14040シリーズの中でLCA手法の標準化が進められている。例えば包装容器のライフサイクルと比較

して、電気製品のライフサイクルは素材製造時に外部から多くの素材と多様な部品を調達し、また製造者の手を離れて消費者が数年間以上使用（電力消費）した後に廃棄されることが特徴である。このため、製品設計の段階でライフサイクル全体を把握しながら製品の環境負荷低減に取り組むことが特に電気製品では重要となる。

当社では、1996年以降、製品の定量的評価の支援としてLCAを実施してきており、製品毎に環境問題との関わりを整理してきた。本稿では、電気製品のLCAの取り組み例について紹介する。

2.家電4製品の評価例

当社で主要製品となる家電4製品（冷蔵庫、エアコン、テレビ、洗濯機）の地球温暖化への影響に関する評価事例を図1に示す。製品のライフサイクルを素材製造、電子部品製造、組立製造、製品輸送、使用時、埋立廃棄に

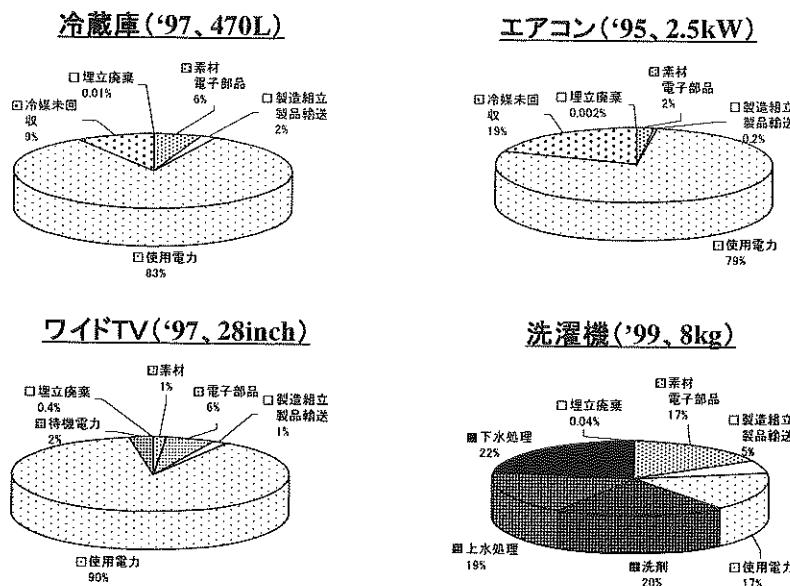


図1 家電4製品のLCA結果（地球温暖化への影響）

*平成14年6月18日 本会第108回例会において発表

**松下電器産業株式会社 くらし環境開発センター

平成14年4月8日受理

分類して評価した。4 製品共に使用時の負荷が大きく、製品の消費電力低減や省エネを推進する使用方法の提示が重要である。更に、冷蔵庫とエアコンでは「冷媒未回収」の比率が高い。これは製品廃棄時に冷媒を全く回収しない場合を示しており、冷媒回収の重要性を把握できる。また、洗濯機では使用時の消耗品である洗剤、水の使用量の削減が重要となる。

次に地球温暖化以外の評価項目に関する評価例としてテレビの資源枯渇に関する結果を図2に示す¹⁾。なお、資源枯渇評価では化石燃料および金属資源を対象としてそれらの埋蔵量の逆数を規格化した値を特性化係数とした。

地球温暖化の結果とは異なり、電子部品製造、素材製造、使用時の順に大きい結果となった。電子部品製造ではブラウン管の鉛ガラスに含まれる鉛、素材製造ではプリント基板で使用されているはんだがそれぞれのステージの大部分を占めており、視聴時に消費される電力ではウラン、石油、天然ガスの割合が高かった。この結果は、鉛ガラスやはんだに使用されている錫、鉛の高い資源枯渇性（埋蔵量が少ないと）を反映している。現在、テレビではリサイクル率向上や廃棄物無害化などの点からブラウン管やはんだの回収／再資源化が行われているが、資源枯渇の点からも両者のリサイクルの必要性が高いことがわかった。

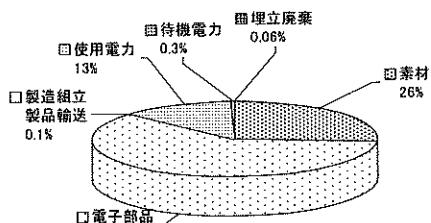


図2 テレビの資源枯済影響におけるステージの内訳

次に、資源枯済影響の大きさははんだについて、現在開発／実用化が進められている鉛フリーはんだを資源枯済の点から評価した。なお、はんだ製造工程の詳細を把握できなかったため製造時の投入エネルギーに関する使用資源は考慮せずに、鉛フリーはんだの構成金属素材の枯済性のみを考慮した（図3）。錫／鉛はんだでは枯済性の大部分を錫が占めており、各組成の鉛フリーはんだの枯済性は錫／鉛はんだと比較してさらに大きかった。はんだの基本構成材料である錫は枯済性の高い資源であり、それに加えて今回取り上げた鉛代替候補金属である銀およびビスマスの枯済性が鉛に比べてさらに高いことが鉛フリーはんだの資源枯済性を増大させている要因となっている。今後開発／実用化される鉛フリーはんだは錫

を基本構成材料とするため資源枯済性が依然として高くなると考えられ、プリント基板からはんだを除去回収することは鉛フリーはんだに代替化された場合でも必要になる。

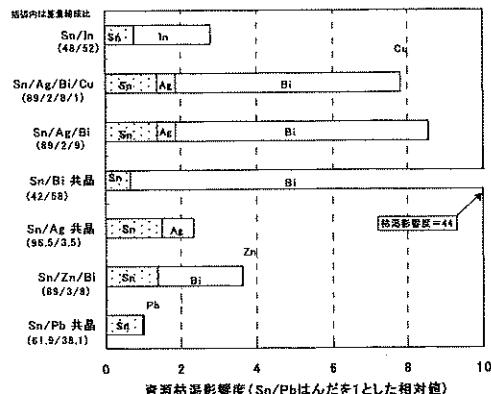


図3 鉛フリーはんだの資源枯済影響度の比較

3. ランプの評価例²⁾

環境に配慮した製品設計を行う上では、単に個別製品ごとに環境負荷の低減を推進するだけでなく、関連する製品群ごとに環境負荷面で比較して各製品群の位置付けを明確にすることが重要となる。LCAを製品群に適用した事例としてランプの検討結果を紹介する。ランプは製品1個当たりの使用材料が少ないので関らず、家庭での電力消費量の約16%も占めており、省エネルギーによる環境負荷低減が重要な製品である。さらに、製品に封入される水銀などの化学物質の使用に関しても配慮が必要な製品である。

ランプとして、シリカ電球、ハロゲンランプ、電球形蛍光灯、一般蛍光灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプの6つの製品群に対して合計32品種に対してLCA（地球温暖化への影響度、水銀排出量）を実施した。なお、ランプは製品によって寿命が異なるため、比較分析では地球温暖化への影響度および水銀排出量をランプの寿命で割って得られる単位時間あたりの値で比較した。水銀排出量の計算では、ランプに封入されている水銀の

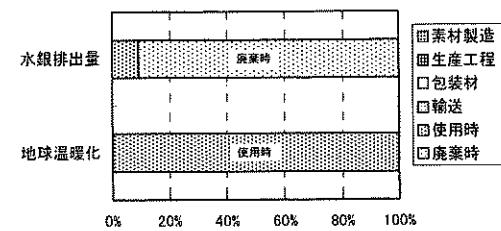


図4 一般蛍光灯のLCA結果例

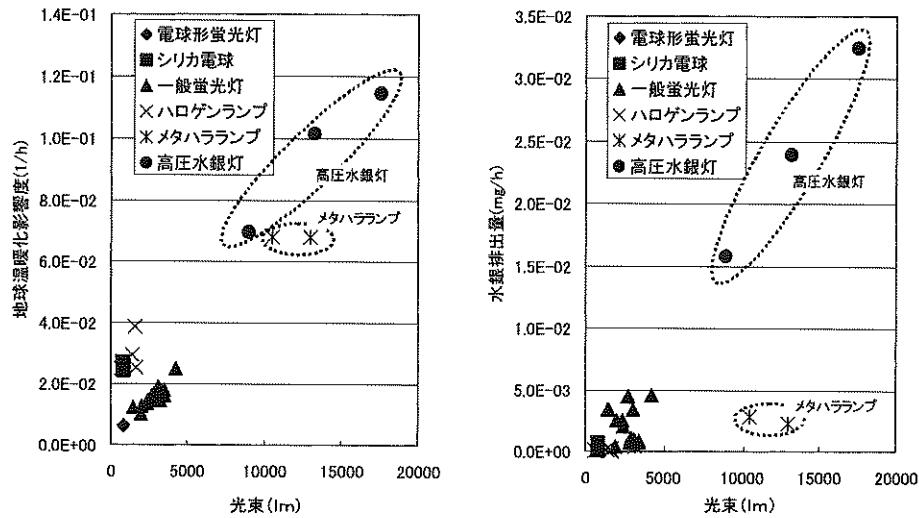


図5 光束に対する環境負荷量（地球温暖化・水銀排出量）の関係

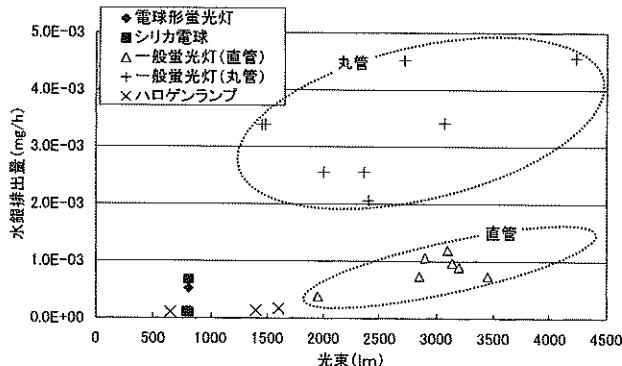


図6 低光束域での水銀排出量の比較

廃棄時の排出と、ランプ使用時の電力消費による発電における化石燃料の燃焼に起因する発電所からの水銀排出を考慮した。

一般蛍光灯のLCA結果例を図4に示す。地球温暖化については約99%が使用時の電力消費の影響であり、素材製造や生産工程などの占める割合は小さかった。これは他のランプでも同様であった。水銀の総排出量については、使用時の電力消費に伴う発電所からの排出に比べて、蛍光灯内の水銀が廃棄時に排出される方が多かった。

これらの結果をもとに、光束に関して地球温暖化および水銀排出量について各製品の比較分析を行った(図5)。光束に関して地球温暖化への負荷を比較すると、蛍光灯(電球形蛍光灯、一般蛍光灯)は、シリカ電球やハロゲンランプよりも地球温暖化への負荷が小さかった。また、高光束域では、高圧水銀灯よりメタルハライドランプの方が地球温暖化の負荷は小さかった。

水銀の総排出量を比較した結果では、地球温暖化で得られた結果とは異なり、高圧水銀灯に比べてメタルハライドランプで排出量が1/3未満と大幅に少なかった。さらに、5000lm以下の蛍光灯群は、地球温暖化の場合とは異なり水銀排出量にばらつきが見られた。図6に示すように、一般蛍光灯の中で形状の違い(丸管および直管)を区別して5000lmまでの結果を拡大すると、丸管蛍光灯は直管蛍光灯に比べて水銀排出量が多くなった。丸管蛍光灯ではライフサイクルを通じて排出される水銀の大半は製品に使用されている水銀で占められているため、今後丸管での水銀使用量の低減が必要であることが明らかになった。このように、LCAを製品群に適用することで、環境面から見た製品群間の特徴を明確にできる。

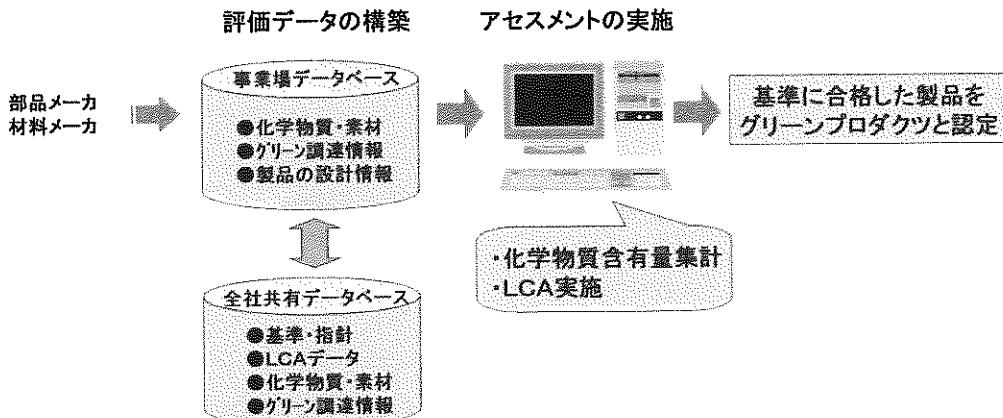


図7 松下製品アセスメントにおける支援システムの概要

4. 製品アセスメントでのLCAの活用

当社では、セーブ・クリーン・3R (Reduce, Reuse, Recycle)の3つの環境面の価値をつけた製品をグリーンプロダクトと定めて開発を推進している。このグリーンプロダクトの開発を推進するために、製品の企画設計段階で環境への負荷を事前に評価する「松下製品アセスメント制度」を構築して実施している。製品アセスメントでは、エネルギー削減率、化学物質管理、リサイクル性(リサイクル可能率、分解性、分別性、材料統一)、部品共通化、小型・減量化、保守容易性、グリーン調達、情報開示などの項目について、製品本体だけでなく生産工程、包装、取扱説明書を含めて評価が行われる。評価にあたっては各項目に対してチェック評価を行っていく形になっているため、簡便に製品の環境配慮性を評価できる。

製品の環境への評価をより効果的に行うために、製品アセスメントではLCAが総合評価として追加されている。LCAの追加によって、従来の製品アセスメントの個別項目に対するチェックに、製品のライフサイクル全体の定量評価が加わり、チェック項目の中でトレードオフがある場合などに対してもLCAの結果を用いて定量的な判断を下すことができるようになった。LCAを含めて実施された製品アセスメントの結果が基準に合格した製品はグリーンプロダクトとして認定される。

製品アセスメントにおけるLCAやグリーン調達の実施にあたっては、製品に使用する個々の部品材料の素材情報や含有する化学物質情報が必要となる。そこで、これらの情報を効率的に収集してLCAや化学物質含有量調査を実施できる図7に示すような松下製品アセスメント支援システムを構築した。部品材料メーカーから収集された部品材料情報をシステム上で集計するため、LCAの実施にあたって従来負担が大きかった製品の素材構成調査を自動的に集計できるようになった。これによって、

製品設計現場では製品使用時の条件などの必要項目を入力するだけで容易にLCA結果を得ることができ、その結果を製品設計に迅速にフィードバックできる。

5. おさび

以上、電気製品のLCAの取り組み例について紹介した。LCAは様々な角度から環境面での課題あるいは環境に配慮した製品開発に向けた指針を提供してくれる。製品の環境面での課題抽出は製品設計の早い段階で行うことが重要となるため、LCAの製品設計現場への導入を促進してグリーンプロダクトの開発を加速していくたいと考えている。

6. 参考文献

- 1)上野貴由 他 : Matsushita Technical Journal, 45, 335(1999)
- 2)上野貴由 他 : 第4回エコバランス国際会議講演集 567 (2000)

特別
講演

ごみ 固形燃料 (RDF) 化技術*

松本雅彦**

RDF(Refuse Derived Fuel) Production System

Masahiko Matsumoto

1. はじめに

我が国においては、従来から、ごみ処分方式の主流は焼却処分である。図-1に環境省発表データをまとめると、平成10年度の年間ごみ発生量(5,160万t)の内、約4,000万tが焼却処分されている。このごみ焼却により排出されるダイオキシンの問題が、1980年頃からクローズアップされ、原因特定・対策策定に向けた様々な調査／研究が、産官学で進められてきた。

その結果、平成9年1月に、旧厚生省から「ごみ処理に係わるダイオキシン類発生防止ガイドライン」が示された。

- 年間ごみ総排出量：5,160万t
- 焼却施設数
 - 焼却（直接溶融、ガス化溶融・改質以外）：1,760箇所
 - 直接溶融：6箇所
 - ガス化溶融・改質：3箇所
- 全連炉（24時間連続炉）以外の比率：約73%（施設数ベース）
- 100t/日未満処理規模施設の比率：約69%（施設数ベース）

図-1 日本のごみ排出・処理状況(平成10年度)
(環境省発表データによる)

図-1に示すように、100 t／日未満処理規模の施設数は、全施設の約69%であり、また、全連炉以外の間欠運転炉の比率は約73%である。上記調査により、この小規模／間欠運転焼却炉のダイオキシン発生への寄与率が高いことが分かった。

そのため、ガイドラインの中で、次に示す観点から、焼却施設を一定規模以上（300t/日程度以上、最低でも100t/日以上）の全連炉（24時間燃焼炉）に集約すること（ごみ処理の広域化）の考えが、示された。

○連続運転では、間欠運転と違い、燃焼が不安定になりやすい毎日の起動停止がない

○一定規模以上になるとほど、高度な燃焼管理、排ガス処理が実施やすい

○リサイクル可能物の集約化によるリサイクルの推進、焼却量の削減が図れる

○焼却灰・飛灰が一箇所で集中管理でき、溶融固化等の高度処理化が図れる

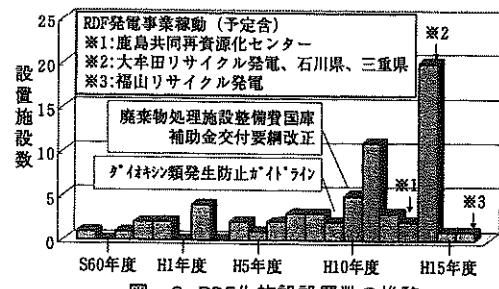
また、ガイドラインの中で、ごみのまでの広域化が困難な場合、RDF化施設導入による広域化の考えも示された。そのため、広域化が困難な自治体では、RDF化することによる輸送コストの低減や、未利用エネルギー回収の観点から、RDF化施設を導入、検討することが多くなった。

さらに、平成10年には、廃棄物処理施設整備費国庫補助金交付要綱が改正され、その中で、下記が示されたことで、 RDF化施設／RDF発電焼却施設の導入が後押しされた。

○ごみ焼却施設の採択基準を100t/日以上とする。
(沖縄及び離島は除く)

○ R D F 発電等焼却施設の補助対象を都道府県まで拡大する。

図-2に、各年度のRDF化施設設置数の変遷をまとめるが、上記に示した流れおよび既設焼却施設のダイオキシン規制の経過措置期間が平成14年11月で終了することもあり、3件のRDF発電事業が始まる平成14年度に、RDF施設設置件数がピークになっている。



以上が、最近のR.D.Eを取り巻く状況である。

その由で、当社は、平成9年3月に審証プロセスを実施する。

*平成14年6月13日 本会第108回例会において発表
**株式会社神戸製鋼所 都市環境・エンジニアリングカンパニー 環境ソリューション部
平成14年6月13日 謹啓

完成し運転データを取得した後、平成10年に1号機(30t/日)を受注した。

本施設は、平成11年1月末に引き渡し、3年以上が経過しており順調に稼動している。

また、平成13年1月に2号機、平成13年9月に3号機を受注し、現在建設中である。

以下に、ごみ固形燃料(RDF)化技術について概説する。

2. ごみ固形燃料(RDF)について

2.1 RDFとは

ごみ固形燃料(RDF)について、認知度は高まっていると思われるが、まず、RDFについて概説する。

RDFとは、ごみ由来の燃料と言う意味の「Refuse Derived Fuel」の頭文字をとった略称である。よって、広義には、ごみ由来で燃料として使われている場合は、一定性状に固形化されていないものやごみの熱分解から得られるガス／油もRDFである。

しかし、我が国においては、一般的にRDFと言えば、ごみを一定性状に成形した固形燃料である。都市ごみのRDFとは、破碎、乾燥、選別、成形の各技術を組み合わせたシステムにより製造された固形燃料のことであり、原料であるごみに比べて減容・低水分化されているため、輸送性、貯留性が良好で、かつ性状が均質で燃焼が安定しているという特徴がある。

2.2 RDF化対象物

RDFは、利用可能な燃料でなくてはならず、その原料は必然的に可燃物となる。よって、RDF化対象物は、都市ごみの中の生活系可燃ごみである。

一方、受入れ不適物には、RDF化不適物と処理困難物がある。RDF化不適物は、RDFの燃料としての質の低下を招くもの、あるいは処理をするにあたり衛生上好ましくないものであり、金属、ガラス、陶磁器などの小型の不燃物、および感染性廃棄物、動物の死骸などが挙げられる。処理困難物は、粗大ごみに代表されるもので、主に破碎ができないか、破碎できても機器の重大トラブル、損傷を招くものである。(ただし、粗大ごみ処理施設で破碎、選別処理された可燃性残渣は混合させて処理可能である。)

従って、RDF化施設の採用を検討される際には、客先に、少なくとも上記に即した分別収集を合せて御検討頂く必要がある。

とはいって、住民モラルの問題もあり、前述の小型不燃物などのある程度の混入は、避けられないため、一般的に都市ごみRDF化施設では、この不燃物の選別設備を備えている。当社も各機器仕様／システム構成に留意し、

必要最小限の選別設備を備えている。

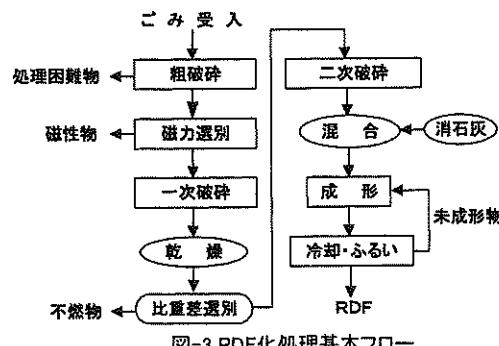
しかし、混入率が高くなると、機器の消耗が早く維持費が増加する、あるいは選別工程の付加が必要となり建設費が増加することになる。この観点からも分別収集は徹底されるべきである。

さらに、これから「循環型経済社会」においては、処理の優先順位として、1.抑制(Reduce)、2.再使用(Reuse)3.再生利用(Recycle)、4.熱回収、5.適正処分が法定化されており、可燃物でも、紙、布類のように再資源化が推進されているものについては、分別収集の徹底によりそのルートで再資源化するべきであると考える。

3. RDF化技術の概要

3.1 RDF化処理基本フロー

都市ごみには、前述したように不燃物が含まれておりまた、水分が多く含まれている。よって、良質なRDFを製造するためには、破碎、乾燥、選別、成形の方式および各工程を適切に構成する必要がある。大別して、成形後に乾燥するシステムと乾燥後に成形するシステムがあるが、図-3には、当社が採用した乾燥後に成形する場合のRDF化処理基本フローを示し、その概要を説明する。



①受入れごみは、粗破碎工程で、破袋および粗破碎される。また、ごみ中に混入した処理困難物（破碎不適物）を除去する。

②粗破碎されたごみからは、磁力選別機にて磁性物を除去する。

③一次破碎工程では、ごみは乾燥し易いサイズ以下に破碎される。

④一次破碎されたごみは、投入量および水分を計測されながら、乾燥機に投入される。この乾燥機において、300℃程度の熱風によりごみの水分（一般的に40～60%程度）が、10%になるまで乾燥される。

- ⑤乾燥ごみ中の不燃物（非鉄金属、ガラス、陶器、砂等）は、比重差選別工程で除去される。
- ⑥不燃物除去後のごみは、二次破碎工程で成形に適した設計サイズに細破碎される。
- ⑦二次破碎ごみは、消石灰を混合された後、成形機に投入される。消石灰添加量は、二次破碎ごみ重量比で約2%である。
- ⑧成形機では、φ15mm（当社標準）、長さ20~30mmの円柱状に成形される。
- ⑨成形直後のRDFの温度は、80~90°Cであり、まだ柔らかいため、冷却工程で室温+10°C程度に冷却する。その後、ふるいで未成形物を除去し、これでRDFの完成である。除去した未成形物は、成形工程へ再投入・成形される。

3.2 システムの特徴

乾燥後成形するタイプのRDF化システムの基本フローは、他社システムでもほぼ同様なものであるが、その採用機器仕様や細部のシステム構成などが、各社のノウハウにより異なっていると考えられる。

その中で、全国のRDF施設のアンケート調査に基づいた報告¹⁾の中で、順調に稼動していない事例もあるようであるが、当社1号機では、順調な稼動実績が得られている。

もちろん、この稼動実績は、納入先での御努力（住民への啓蒙活動によるごみ分別収集の推進）によるところも大きい。

また、当社としては、様々な性状のごみという対象物に対して、最小限の設備でいかに安定して処理できるかを考慮して、システムを構築しており、さらにこの3年以上の稼動期間で、ノウハウを培ってきた。

そこで、以下では、各設備の特徴を説明すると共に、当社の考え方を示す。

3.2.1 破碎設備

破碎設備は、粗破碎機、一次破碎機、二次破碎機で構成されている。各破碎機の仕様およびシステム構成は、以下の考え方に基づいて行っている。

- ①破碎粒度は、次工程で許容される最大粒度に設定し、破碎機動力を極力抑える
- ②粗破碎機には異物除去装置を、一次破碎機前に磁力選別機を、二次破碎機前に比重差選別機を備え、破碎機への異物の投入を極力避けるようにし、破碎刃の消耗を低減する
- ③しかし、各工程の異物混入/その性状を想定した、破碎形式/破碎刃仕様（取付方式、材質、硬度など）の選定を行う・・・一般的に、破碎刃の硬度と特性には以下の関係があり、それを考慮した材質/硬度の選

定を実施している。

硬度高：耐磨耗性はアップ、衝撃への耐性はダウン
硬度低：耐磨耗性はダウン、衝撃への耐性はアップ

各破碎機の仕様は、以下の通りである。

- ・粗破碎機：低速回転式二軸せん断式、破碎刃先端交換方式（異物による損傷の際、交換しやすい）
- ・一次破碎機：低速回転式二軸せん断式、一体刃方式
- ・二次破碎機：一軸せん断式、回転刃、固定刃およびスクリーンで構成

3.2.2 選別設備

選別設備は、磁力選別機、比重差選別機で構成されている。各破碎機の仕様およびシステム構成は、以下の考えに基づいて行った。

- ①上述した各破碎機の保護の為の異物除去

- ②高い選別精度を確保するために、除去不燃物への可燃物付着を低減するために、最終選別工程である比重差選別機を乾燥機後段に設置

また、図-4に、比重差選別原理を示す。比重差選別機は、傾斜したデッキの振動とデッキ下方から吹上げる風力を利用して、高比重物と低比重物を分離するもので、従来穀物の選別に使用されていたものである。当社では、ごみ中の不燃物（転がり易い丸いものも含まれる）に合わせてデッキ形状を変更し、選別精度の向上を図っている。

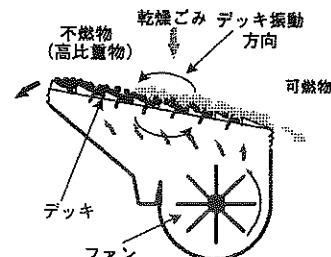


図-4 比重差選別原理

また、現在建設中の案件に対しては、さらに選別精度を上げるために、以下の機器設置を計画している。

・アルミ選別機または2段目磁力選別機

これらは、比重差選別工程の前段に設置し、細かな鉄分（クリップ、釘等）やアルミ分を除去するとともに、結果、比重差選別機での選別精度を増すことが出来る。

・比重差選別機排出不燃物の再破碎および再選別

比重差選別機の場合、比重を利用して分離する原理であるため、可燃物でも比重が大きいもの（雑誌背張部や大きな野菜屑等）が、不燃物として排出される場合がある。そのため、これらを再破碎し再度比重差選別機で処理することで、不燃物中への可燃物混入を低減することが出来る。

3.3.3 乾燥設備

乾燥機は、通気回転式を採用している。乾燥機の概略構造を図-5に示す。

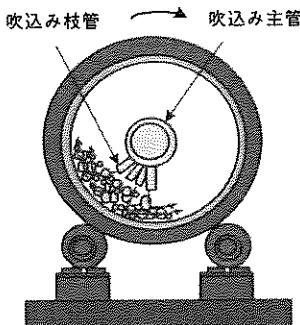


図-5 乾燥機断面

通気回転式乾燥機は、回転シェルの内側に固定された主管とそれにつながる多数の枝管を備えており、この枝管から材料に直接熱風を吹き付ける構造になっている。このため、通常の回転式乾燥機に比べ、ごみと熱風間の伝熱係数が大きくなり、300°C程度の比較的低温での乾燥が可能である。また、熱風と材料の接触を良くするための攪拌羽根等が不要で、ごみのからみつき、溶着、着火といったトラブルが生じにくく、安定運転が可能で、メンテナンスも容易である。

ただし、投入ごみに長尺物が多い場合や破碎刃の磨耗進行による破碎不足ぎみの場合には、回転シェル内からごみ同士が絡み合ったものが排出されることがある。そのため、そのような物の対策として、それらの分離装置と再破碎機を設置している。

また、着火に対して万全を期すため、以下の対策を実施している。

- ・着火検知による自動散水装置の設置

- ・ごみ溜まり部が生じない構造に留意（ごみ溜まり部では、過乾燥になりやすく着火の原因となりやすいため）

3.2.4 成形設備

成形機にはリングダイ式を採用している。リングダイ式の成形の仕組みを図-6に示す。

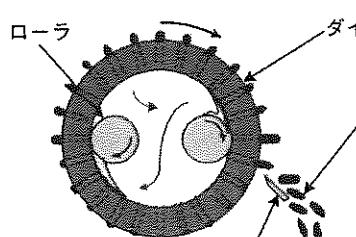


図-6 成形機のしくみ

回転するリング状のダイの穴から、ダイの内側にセットされたローラで原料を押し出し、成形する方式である、その構造上ダイとローラは均一に接觸しており偏磨耗が生じず、長期にわたり均一なペレットが製造できる。また、前面のカバーを開けるだけで、ダイ・ローラの点検、交換ができるなど、メンテナンス性に優れる、といった特徴を有する。

3.2.5 公害防止設備

RDF化システムでは、全工程にわたりごみをハンドリングするので、その臭気対策に留意している。

ごみピット部はもちろん、製造ラインは可能な限り密閉構造とし、臭気の洩れを防いでいる。さらに、比重差選別機、冷却機等の排気とともに、密閉各所より有臭空気を吸引し、活性炭吸着塔で脱臭処理している。

乾燥機の排ガスは、サイクロンで除塵した後、燃焼脱臭炉において800°C以上の高温で酸化処理しほんどう臭のガスとして放送出する。

また、最近では、ダイオキシンの規制は、焼却施設と同様の0.1ng-TEQ/Nm³以下（より厳しい場合もある。）であるが、この燃焼脱臭炉と触媒反応塔により、分解・除去する。

ごみ汚水等は、乾燥機での噴霧蒸発処理を行っている。

3.2.6 その他設備

RDF化施設では、ごみが性状を変えながらRDFになるまで、色々な搬送機器で搬送されることになり、焼却施設と違い、搬送機器の割合が高い。これらの搬送機器の仕様や接続部の形状等にも留意することが、施設の安定運転には必要である。

3.2.7 ユーティリティ

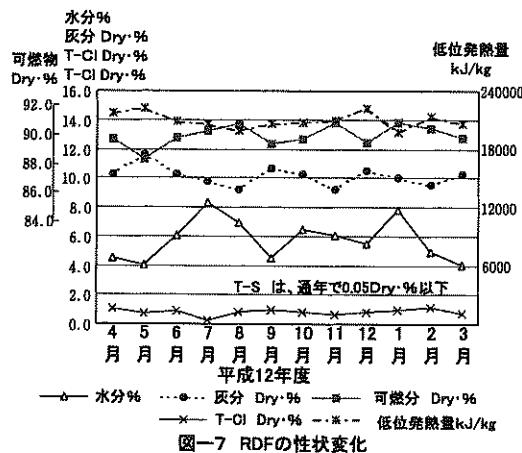
RDF化システムに必要なユーティリティは、電気、乾燥機設備・燃焼脱臭炉の燃料、消石灰および脱臭用活性炭である。これらの消費量については、ごみ水分、施設規模により変動するが、一例として、処理規模30t/日、ごみ水分約60%の場合についてまとめると、以下のようになる。

- ・電力：135kWh/ごみ t
- ・燃料（灯油）：95L/ごみ t
- ・消石灰：10kg/ごみ t
- ・活性炭：1.6kg/ごみ t

4. RDFの性状

図-7にS広域行政事務組合での平成12年度の年間を通じての低位発熱量、成分の変化を示す。ここでRDFの発熱量は、平均20,930kJ/kg(5000kcal/kg)であり概して高くなっている。また、塩素量は、1%前後

で推移している。



T-S は、通常で0.05Dry-%以下
図-7 RDFの性状変化

塩素成分は、利用先のボイラー等の腐食に影響を与えると考えられ、その含有量の低減化が望まれている。しかし、RDF中の塩素成分量は、原ごみの塩素含有量に左右されるため、塩素成分を低減するためには、次に述べる炭化技術などを適用することが考えられている。

ただ、現状のところ、石炭の代替として数%のRDFの混焼などであれば、問題なく稼動している。

5. 最後に

はじめに述べたように、本年度（平成14年度）に、3件のRDF発電施設が立ち上ることがもあり、新規RDF化施設設立上げ件数がピークに達する。しかし、今後的新規RDF化施設設置予定件数は激減している。

これは、図-2に示した広域RDF発電以外の計画が進んでいないこと、および、利用先として下記に示すように、県広域RDF発電以外の用途での使用またその検討がされているものの、大きな需要量や需要先の確保が未だ進んでいないことによる。

- ・県広域RDF発電
- ・県境を越えた工場地帯でのRDF発電
- ・セメントキルン用補助燃料
- ・下水污泥焼却・溶融のための補助燃料
- ・RDF化施設における乾燥用熱源
- ・小規模発電用燃料利用

その中で、最近では、RDFの品質向上および用途開発を目的として、RDFの炭化についての技術開発や実施設での導入も進められつつある。

この炭化技術は、製造したRDFを乾留し、ガスと残渣（炭化物）に分解するものである。この残渣は、RDFの約25%程度に減量化¹⁾されるし、洗浄工程を経た場合には塩素分などもRDFに比べて低くなる。

そのため、RDFそのままに比較し、運搬費が低くなることや、また性状が安定しているため、用途が広がることを期待されている。

このように、RDFは広域発電以外では大きな需要が見込めないため、岐路にたたされているが、いずれにせよ、本年度には3件のRDF発電施設が稼動するとともに、新規のRDF化施設が多く稼動を開始する。これらが順調に稼動し、循環型経済社会の構築に向けての新たな一歩となることを期待している。

参考文献

- 1) ごみ固体燃料（RDF）の現状と課題：鍵谷 司、第13回ごみ固体燃料化技術に関するセミナー講演要旨集（平成13年7月）