

# 液中燃焼式無機塩含有廃液焼却設備

出口 昌男\*

## 1. 緒言

ここでとりあげる液中燃焼法とは無機塩含有廃液焼却後の高温燃焼ガスを直接液中に吹込み、断熱冷却によりその排ガスを液温まで急冷する方法で、300℃近辺でダイオキシンが再合成されるとの考えからダイオキシン抑制の見地に立てば最良のガス冷却法である。

無機塩含有廃液を噴霧燃焼すれば、高COD有機化合物は完全に焼却除去でき、無機塩類は溶融して炉内を流下する。溶融温度以下となれば、固化、閉塞し、安定操業の妨げになる。本液中燃焼法は冷却缶で確実に融点以下に急冷すると同時に溶解捕集する技術で、今では液中燃焼装置はもともと一般的な無機塩含有廃液焼却装置の代名詞ともなっている。

無機塩含有廃液とは一般の有機廃液と異なり、有機酸の塩類を含む高COD有機化合物を含有し、Na塩を主体とした廃アルカリ液のことで、これ

らの無機塩含有廃液の焼却処理は、一般の有機廃液焼却と異なる技術上の問題点がいくつか挙げられ、アルカリ塩類に起因する ①耐火物腐食トラブル ②耐火物表面浸食に伴う、熱応力（伸び）の発生と閉塞トラブル ③アルカリヒュームによる粉じんトラブル ④炉温検出用熱電対破損トラブル等が連続操業を妨げる要素となっている。

当社は、創立85周年を迎えた燃焼機器の老舗で、燃焼に関する永い実績を基盤に、公害が社会問題に成った1970年代に環境設備事業をスタートさせ、公害防止設備のニーズ拡大において、当時未開発の液中燃焼式無機塩含有廃液焼却処理設備を開発し、これらの問題と直面、改善・改良を加え、今日の処理装置の技術を確立し、現在に至っている。

以下当社の経験をふまえ、プロセス順にその問題点と特徴を記述する。

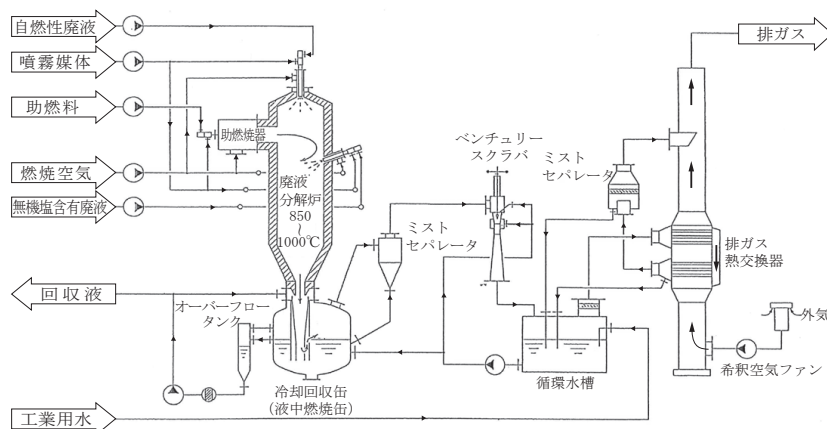


図1 無機塩含有廃液の焼却処理フロー

\* ボルカノ株式会社 取締役化工機事業部長 M. Deguchi

## 2. 設備の概要（図1参照）

本装置は、炉上部の助燃焼器にて補助燃料を燃焼させ、生成した高温の燃焼生成ガスを分解炉内へ吹き込み、その後流で廃液を微粒噴霧し、通常 850～1,000℃の雰囲気において水分を蒸発させ、有機物は炭素(C)をCO<sub>2</sub>に、水素(H)はH<sub>2</sub>Oに分解し、酸性ガスSO<sub>2</sub>はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に、HCl、Cl<sub>2</sub>にNaClに中和し、完全にCOD成分を酸化分解することを目的としている。分解炉内で生成した無機塩類はミクロンオーダーの熔融ヒューム状態となり、その半量は炉壁に付着し熔融流下する。

一方、その他の分解生成物（ガス及び無機塩ヒューム）は、ディップチューブ（浸漬管）を通り、冷却缶のシール液を潜ることにより約90℃に増湿冷却され、炉壁流下熔融塩はシール液中に溶解する。

ここでは、無機塩ヒュームはほとんど捕捉されず、後流のベンチュリースクラバにて含じん気流を水滴と高速で衝突させ、粉じんを規制値以下に除去する。SO<sub>x</sub>、HCl、Cl<sub>2</sub>等の酸性ガスは、分解炉内で完全に中和され無機塩となり、排ガス中には存在しない。

一方、冷却缶より排出される液には、分解炉内で生成した無機塩類が溶解しており、回収液として再利用されたり、工場排水として放流される。

このように、液中燃焼式廃液焼却設備は含まれる高COD成分（主に有機物）を完全に燃焼（酸化分解）処理し、生成する無機塩類を水溶液として回収する設備である。

## 3. 廃液の焼却（分解炉）

### 3.1 焼却温度の決定と閉塞対策

処理廃液は生産工程の多様性に起因した多種多様の化合物となるのが一般的であり、有機廃液焼却と異なる点は、焼却温度が生成される無機塩の融点によって決定されることである。

一般的な無機塩の融点は表1のとおりである。焼却組成によって炉で生成される無機塩が異なり、またその熔融温度（融点 m. p）も異なる。

常に炉の温度が融点以上で操業されることが重要で、その場合、熔岩流のように液相で流下する。

しかし、いったん融点以下の個所が存在すると、急激に固着、固相化に至り、閉塞状態が発生、操業停止に陥る。したがって、熔融状態を維持できる装置であることが重要で、炉床がある炉では炉

表1 無機塩の融点

無機塩	融点（℃）
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	864
NaCl	800
NaBr	755
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,340
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,069
KCl	776
CaSO <sub>4</sub>	1,193
MgCl <sub>2</sub>	712
MgSO <sub>4</sub>	1,450

底に堆積していくことになり、無機塩含有廃液焼却炉としては好ましくない。

当社は安全操業の目安として生成無機塩の融点+50℃を焼却温度としているが、表中の高融点物質が含まれる場合は高温での焼却が余儀なくされ、炉材へのアルカリアタックが急激に増大し、耐火物寿命を短くする。混合物の融点は通常融点降下を起こすことが知られており、熔融に至らない場合、閉塞トラブルを引き起こすので高融点物質の混入割合には十分注意を払う必要がある。

当社では高融点（1,000℃以上）物質の混入限界を全無機塩量の約5%としている。

### 3.2 耐アルカリ用れんがの選定と寿命

次に重要な技術上の問題点は、無機塩類によるれんが腐食である。

廃液焼却の運転に伴いアルカリ浸食が進行していき、特に高温燃焼ガスと接触する廃液スプレヤ廻りでの浸食が顕著である。

最も浸食の激しいところで通常4～5年に1度は局部修理を必要とするのが一般的寿命であり、その他の部所は長期耐用がある。

アルカリ塩類によるれんが腐食は、一般的にアルカリの融液や蒸気が、れんが成分であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>と反応して浸食されていくものと言われている。

このようにアルカリ塩類によるれんが腐食は著しく、耐アルカリれんがを使用しても4～5年で局部補修を必要とする短寿命であり、一般の有機物だけの焼却炉用れんが（標準SKれんが）では数週間～数ヶ月の寿命である。したがって、常にれんが点検を怠らず、定期的なれんが補修が必要である。

このれんが寿命を延ばすには、ひとえにれんが材質の選定と運転技術にかかっている。

#### A. 耐アルカリ用れんがの特長

- (1) 浸食性は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が最もシビアで、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  は高い酸質にシビアで、含有  $\text{SiO}_2$  量との関係がある。
- (2) 高温であるほど浸食、浸透が増大し、更に雰囲気中に水蒸気が存在すると浸食が促進する。
- (3) 炉材間では、アルミナ含有量、鉱物構成、物理特性などによって、耐アルカリ性に大きな差異を生じるが、一般的な傾向として純アルミナ、高アルミナ質は  $\text{Na}_2\text{O}$  を吸収して  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  を形成するため、組織の膨化による弾力的な破壊を起こし、一方、高い酸になるほど溶損とガラス化反応が進行しやすい。

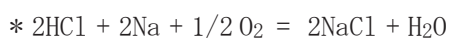
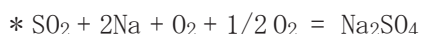
これらを総合してアルカリ抵抗性に優れるものは、温度  $900 \sim 1,200^\circ\text{C}$  の範囲で、シリマナイト (sillimanite)、ムライト (Mullite) を主とするアルミナ含有量  $55 \sim 65\%$  のもので、硬微組織のものである。

#### B. 運転操業面での注意事項

- (1) 高温であるほど浸食、浸透が増大するので、炉内温度は無機塩溶融物の融点 (m. p) 以上で、かつ可能な限り低い温度で操業する。
- (2) れんが表面は、温度変化によって非常にスポーリングしやすい組成となっており、特に運転開始時及び停止時の急熱・急冷によって裏面剥離が進行していく。したがって、炉内温度の変動はできるだけ避け、休転 / 運転回数は極力少なく、連続操業が好ましい。

#### 3.3 炉内での有害物質の挙動

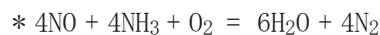
廃液焼却装置を計画する上で着目すべき有害物質としては、 $\text{NO}_x$  成分としての N 分、 $\text{SO}_x$  成分としての S 分、その他酸性ガス成分としての F、Cl、Br、I 等ハロゲン族が挙げられ、このうち S 分及び Cl 分を代表とするハロゲン族元素は炉内において各々下記のとおりアルカリ (Na) と反応し、



排ガス中にはほとんど存在しない。

一方、N 分は一部 ( $\text{NO}_x$  転換率)  $\text{NO}_x$  発生の原因となるものと、 $\text{NH}_3$  を初めとして  $\text{NH}_2$  基、もしくは

は NH 基を有するものはアンモニア還元脱硝に示されるように  $\text{NO}_x$  還元性を有し、 $850 \sim 1,000^\circ\text{C}$  の雰囲気において、下式により  $\text{NO}$  を効果的に  $\text{N}_2$  に還元する。



当社の酸性ガス炉内中和における除去実績は  $\text{SO}_x : 1 \text{ ppm}$  以下、 $\text{HCl} : 3 \text{ ppm}$  以下 ( $\text{O}_2 = 12\%$  換算) である。

#### 4. 排ガスの冷却と塩回収 (冷却缶)

分解炉から出る高温排ガスは炉壁流下溶融塩並びに溶融ヒュームを伴い冷却缶へと導入され、ガス冷却缶のシール液を潜ることによって飽和温度まで効果的に増湿冷却され、炉壁流下溶融塩はシール液中に溶解する。

ここでの問題は、溶融塩が固着せず排出が容易な構造であることが必要で、また非常に強い腐食性を有しているため、取出し部における材質の選定である。

当社の液中燃焼缶ガス導入部にあたるディップチューブ (浸漬管) 材質は、Ti (チタン) または、SUS316L 製で、缶内回収液または、工業用水を濡れ壁状に流すことにより、金属の腐食、熱歪み、塩の付着防止を図っている。したがって、濡れ壁の形成はこの個所の最も重要なポイントであり、濡れ壁量の不足は致命的な焼損トラブルにつながるため、流量低下時には緊急停止するシーケンスが組み込まれている。

一方、回収塩は後方のベンチュリースクラバでの除じん塩と合流し、排出されるが、排出塩濃度についても抜出配管系での結晶析出による閉塞等を考慮しなければならない。

特別の事情がなければ、通常回収液濃度は、約  $10 \text{ wt}\%$  前後である。

その他回収液の管理は、「pH」と「COD」である。

pH 管理については、炉内でアルカリが不足した場合、pH 値が 7 以下に下がり、酸性ガスによる缶体腐食並びに大気への酸性ガス拡散が起こるので、缶内 pH 値は若干アルカリサイド (pH  $7 \sim 8.5$ ) で運転管理されている。

COD 管理上の問題で一般的に COD が上昇する要因としては、炉内における未燃物の発生と廃液スプレーの噴霧不良に起因する液だれであるが、正常運転時当社実績では  $10 \text{ ppm}$  以下である。

## 5. 無機塩ヒュームの捕集(ベンチュリースクラバ)

無機塩類を含有する廃液を微粒噴霧（平均粒径  $100 \mu$  以下）すると、液滴は高温燃焼ガスによって表面蒸発し、気化する。

しかし、無機塩類はミクロンオーダーの溶融ヒューム状態となり、冷却回収缶内のシール液中に一部捕捉されるが、ほとんどはシール液を潜り、後流のベンチュリースクラバにて捕集することが必要である。

一般的な廃液焼却炉で無機塩類を焼却すると、ミクロンオーダーの無機塩ヒュームによる紫煙がたなびき、あたかも霧におおわれたような粉じん公害となり、操業できないことになる。

したがって、無機塩類を含有する廃液の焼却においては、必ず頭に入れておかなければならない問題である。

参考に各種粉じんの種類と粒径を図2に示す。

通常、アルカリヒュームは図2にも示したように  $0.1 \sim 10 \mu$  の粒径分布のものである。

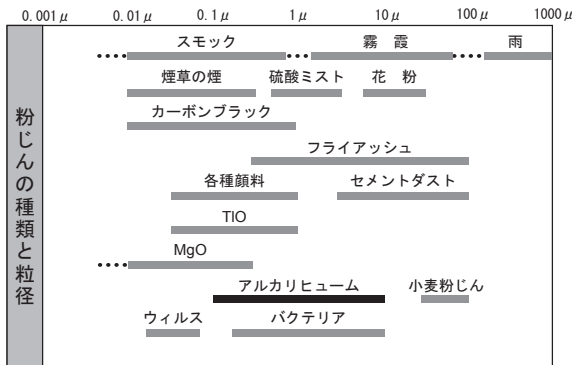


図2 各種粉じんの粒径

集じん装置としては、一般的に電気集じん装置、バグフィルタ、遠心力集じん装置、洗浄集じん装置等があるが、冷却缶からの飽和水蒸気を多量に含む排ガス中のヒューム除去として、洗浄集じん装置の中でも特に、高圧ベンチュリースクラバが採用されている。

原理は、ベンチュリー管の、のど部（スロート部）に水を注入して水滴とし、この水滴に、高速気流中の固体粒子（無機塩ヒューム）が慣性衝突することによって、捕捉するものである。

これによって、 $0.1 \mu$  程度の固体粒子を捕集することができ、その後流にはデミスタ、サイクロン等のミスト分離器を設置する。

なお、当社実績でのばいじん量は  $30 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$  ( $\text{O}_2 = 12\%$  換算) 以下である。

## 6. ダイオキシン対応炉としての液中燃焼

廃棄物焼却施設から排出されるダイオキシンを削減するため、許可対象施設の構造基準及び維持管理基準が下記のように強化された。

構造基準で主なものとしては、

- ・ 燃焼ガスの温度が  $800^\circ\text{C}$  以上で2秒以上の滞留時間を設けた炉の設置
- ・ 燃焼ガスの温度をおおむね  $200^\circ\text{C}$  以下に冷却できる冷却設備の設置
- ・ ばいじんを除去する高度の機能を有する排ガス処理設備の設置
- ・ 燃焼ガス温度及び排ガス中の  $\text{CO}$  濃度の連続測定・記録計の設置

維持管理基準で主なものとしては

- ・ 排ガス中のダイオキシン濃度を処理能力別に
 

4 t/h 以上	$0.1 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$
2 ~ 4 t/h	$1 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$
2 t/h 未満	$5 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$

の基準以下とする。

- ・ 排ガス中の  $\text{CO}$  濃度を  $100 \text{ ppm}$  以下とする。  
がうたわれている。

ダイオキシン抑制の見地からみれば、当社の液中燃焼方式はダイオキシンが再合成される温度領域の  $300 \sim 400^\circ\text{C}$  を一気に通り過ぎ急冷させることから、非常にダイオキシン対応上好ましい方式といわれている。

技術上の問題としてはダイオキシンよりむしろ  $\text{CO}$  濃度の低減であり、有機物濃度が上がることによって、有機物発熱量が増加、焼却炉における気化ゾーン温度の著しい低下による未燃物発生の要因となる。

したがって、 $\text{CO}$  濃度低減のため、焼却温度が無機塩の融点によって決定されるよりむしろ、 $\text{CO}$  の発生を基準に決定される場合が増えつつある。

## 7. あとがき

以上無機塩含有廃液の焼却処理について概要を記述した。各種産業廃液の中でもとりわけいろいろのノウハウが要求される分野であり、過去いろいろと問題点もあり、特にその点を中心とした内容にしたが、いまなお苦労が多く、本拙文がこの分野に関係する読者諸兄に少しでも参考になれば幸いである。

今後も当社は顧客の信頼を得るべく最善の努力をしていく所存である。