

ごみ固形燃料化プラント用乾式オゾン脱臭技術

杉田 哲*・由良慶太*・蘭田雅志**

*技術開発本部・化学環境研究所 **都市環境本部・環境エンジニアリングセンター

Ozone Deodorization Process for RDF Facilities

Satoru Sugita・Keita Yura・Masashi Sonoda

An ozone deodorization process was considered for application to Refuse Derived Fuel (RDF) facilities. The process is comprised mainly of a deodorization catalyst and an ozone generator, both of which are produced by Kobe Steel. In bench tests using real odors at a refuse treatment site, operation conditions for removing methyl mercaptan (MM), dimethyl sulfide (DMS) and dimethyl disulfide (DMS) were determined. In operation with an ozone concentration and a space velocity of 10ppm and 30 000 h⁻¹ respectively, MM, DMS and DMS were completely decomposed and did not cause spontaneous spoiling in the catalyst.

まえがき = ごみ固形燃料化 (RDF 化) は、廃棄物有効利用の観点から注目されている技術であり¹⁾、当社においても現在メニュー化を進めているテーマの一つである。RDF 化施設はごみを固形燃料化することで、エネルギーの一つとしてリサイクルすることを目的としているが、その生産工程から発生する臭気の処理が問題となる。

一般的なごみ処理施設には焼却炉がありごみ臭気を燃焼除去できるが、RDF 化施設ではすべての臭気を脱臭設備を併設することで処理をおこなわなければならない。既存の脱臭方法として、薬液洗浄法、燃焼脱臭法、生物脱臭法、吸着脱臭法²⁾が知られており、比較的装置構成が簡単で、多成分かつ広範囲の濃度レベルに対応可能な活性炭による吸着脱臭法が広くもちいられている。しかし、高濃度臭気の脱臭や連続運転下では、頻繁な吸着剤の交換が必要のためランニングコストが高み、その改善が望まれている。

本稿では、脱臭触媒を併用した乾式オゾン脱臭法に着目し、ランニングコスト低減の可能性を検討するため、ごみ処理場の実臭気をもちいた脱臭実験を実施し、脱臭性能の評価をおこなった結果を報告する。

1. 脱臭性能の評価方法

1.1 実験装置の概要

第 1 図に実験装置の概略図を示す。乾式オゾン・触媒脱臭法では触媒性能が水分とダストにより低下することが懸念されるため、臭気ガスをドレンボットおよびミ

ストラップをもちい前処理をおこなった。

脱臭触媒とオゾン発生器には当社製の酸化物系の八二カム触媒³⁾、複合放電型オゾナイザ (KOF - 20A⁴⁾) をもちいた。

本装置をごみ処理場に持ち込み、ごみピット内の雰囲気ガスを原ガスとした脱臭試験をおこなった。

1.2 ごみ臭気成分

ごみピット内の雰囲気ガス中の臭気成分について分析した結果を第 1 表に示す。

この結果より、メチルメルカプタン、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド (以下、MM、DMS、DMS と略す) を代表臭気成分とし、原ガスおよび処理ガス中の各成分の濃度変化から脱臭性能評価をおこなった。ごみ臭気中のアンモニアはオゾンとの反応性が低く、本システムによる除去は困難であるので、今回の実験では脱臭性能の評価対象から除いた。その除去が必要な場合は別途アンモニア除去工程を考えなければならない。

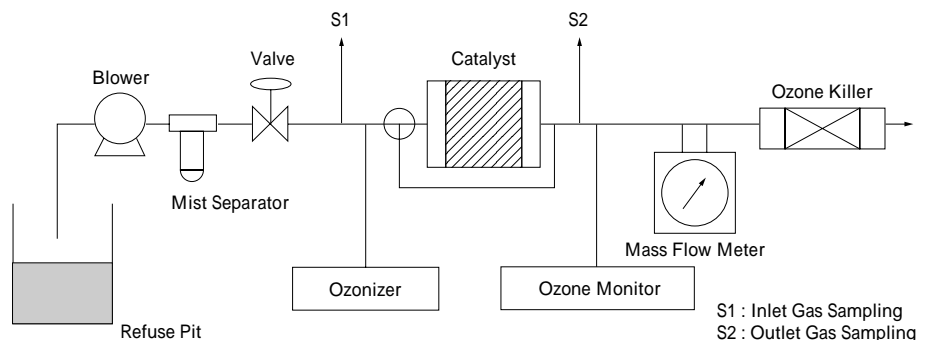
1.3 脱臭性能の評価方法

脱臭性能の評価はガス流量および共存オゾン濃度を変化させておこなった。

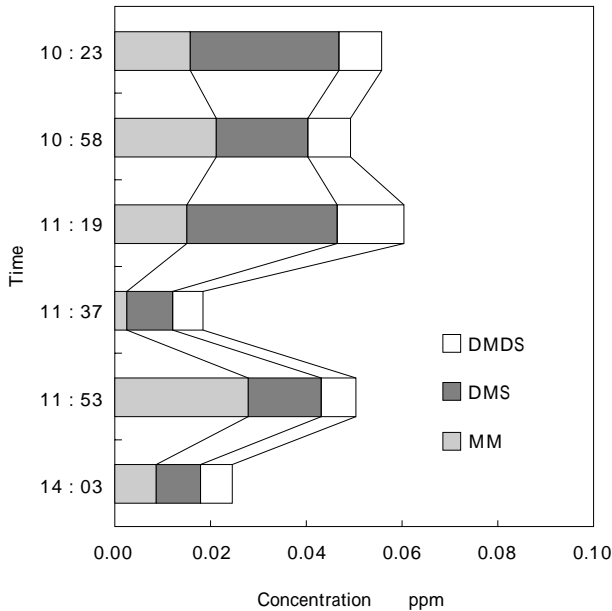
第 1 表 ごみ臭気の成分

Table 1 Main components of odor

Component	H ₂ S	MM	DMS	DMS	Me ₃ N	NH ₃
Concentration ppm	<0.002	0.036	0.028	0.007	<0.002	0.4
Odor Intensity ⁵⁾	-	4.2	2.8	2.2	-	1.7



第 1 図 乾式オゾン脱臭装置の概略図
Fig. 1 Schematic diagram of dry ozone deodorization system



第2図 ごみ臭気成分の濃度変化
Fig. 2 Fluctuation of odor concentration

臭気成分濃度測定はガスクロマトグラフ（以下、GCと略す、検出器：FPD）をもちいておこなった。分析ガスはごみ臭気中のMM、DMS、DMDSの濃度が非常に希薄なため、濃縮管をもちい100倍に濃縮した。

脱臭性能の定量評価には臭気成分（MM、DMS、DMDS）の除去率をもちいた。計算式を以下に示す。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{1 - \text{処理ガス中臭気成分濃度 (ppm)}}{\text{入口ガス臭気成分濃度 (ppm)}} \times 100$$

GC分析の検出限界は各臭気成分とも0.0005ppm以下である。本稿では検出限界以下の分析値は便宜上0ppmと見なし、除去率は100%と表記した。

2. 結果

2.1 臭気の濃度変動

悪臭の状況は、ピット内へのごみの投入など、ごみを攪拌することにより変化し、その変化も不規則である。第2図に、ある一日の悪臭3成分の濃度変動の測定結果を示す。この結果より、時間帯により各成分とも大きく変動していることがわかる。また、本実験期間中に検知された最大濃度および平均濃度を第2表に示した。最大濃度は平均濃度にくらべ6倍程度となっており、最大濃度に対応したオゾン投入量が必要と思われる。

2.2 空間速度（SV）の影響

オゾン濃度20ppmで悪臭3成分除去率のSV依存性を調べた。その結果を第3図に示す。なお、SVは以下の式をもちいて算出した。

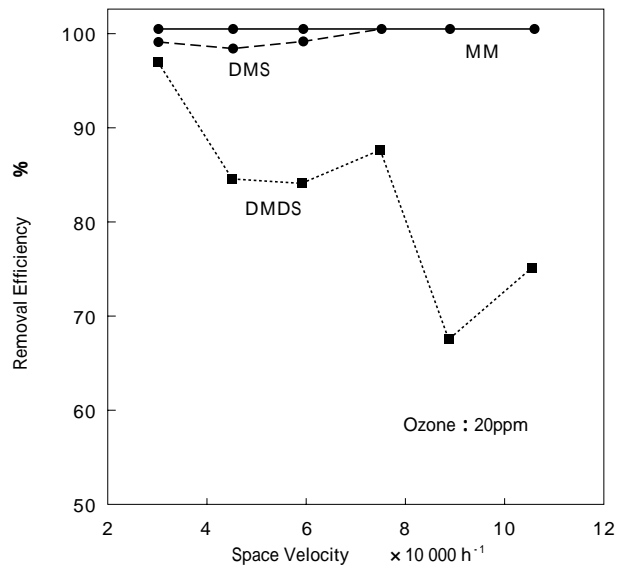
$$\text{SV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{処理風量 (l/h)}}{\text{脱臭触媒見掛け体積 (l)}}$$

SV 30 000 ~ 106 000 h⁻¹において、MMおよびDMSはほぼ100%の除去率を示した。DMDSについてはSVが小さくなるにつれ除去率の増加する傾向が見いだされた。SV 75 000, 106 000 h⁻¹でDMDSの除去率が増加し

第2表 ごみピット内のごみ臭気成分濃度

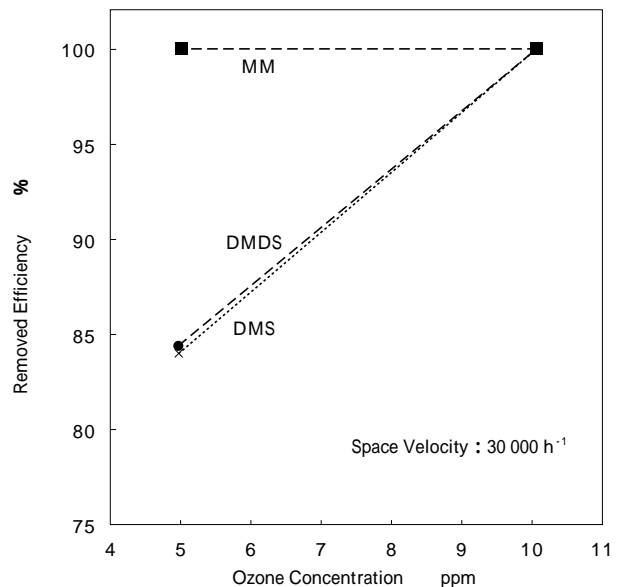
Table 2 Concentrations of garbage odor components in refuse pit

Component	MM	DMS	DMDS
Average Concentration ppm	0.0298	0.0112	0.009
Maximum Concentration ppm	0.178	0.0405	0.0627



第3図 ごみ臭気成分除去率のSV依存性

Fig. 3 Relationship between removal efficiency and space velocity



第4図 臭気成分除去率のオゾン濃度依存性

Fig. 4 Relationship between removal efficiency and ozone concentration

ているのは原臭濃度の低下によるものと考えられる。

2.3 共存オゾン濃度の影響

SV 30 000 h⁻¹で悪臭3成分除去率の共存オゾン濃度依存性を調べ、第4図にその結果を示した。

共存オゾン濃度5~10ppmにおいて、MMはほぼ100%の除去率を示したが、DMSおよびDMDSは共存オゾン濃度5ppmでは完全には脱臭されず、10ppmで除去率100%となった。

2.4 触媒劣化試験

上記の結果より悪臭3成分をほぼ100%除去できる条

第3表 乾式オゾン脱臭装置の連続運転試験結果

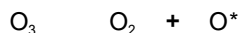
Table 3 Results of short range operation of bench scale apparatus

Time	h	0.0	22.8	24.4	28.2	29.3	46.8	70.7	94.8
Treated Gas Volume	Nm ³	0.0	12.4	13.3	15.4	16.0	25.5	38.6	51.8
Inlet Concentration of MM	ppm	0.0128	0.0140	0.0086	0.0315	0.0203	0.0046	0.1472	0.01
Inlet Concentration of DMS	ppm	0.0016	0.0003	0.0003	0.0064	0.0048	0.0021	0.0174	0.006
Inlet Concentration of DMDS	ppm	0.0038	0.0007	0.0009	0.0017	0.0017	0.0005	0.009	0.0015
Removal Efficiency of MM	%	100	100	100	100	100	100	100	100
Removal Efficiency of DMS	%	88	100	100	100	100	100	100	100
Removal Efficiency of DMDS	%	55	100	78	100	100	20	100	100

件を SV 30 000 h⁻¹ , 共存オゾン濃度 10ppm と決め、その条件下で約 5 日間の連続試験をおこなった。この間に、触媒 (18.1cm³) 上を通過した原ガスの全量は約 50m³ に相当する。第 3 表に連続試験中の臭気成分濃度および臭気成分の除去率を示した。上記実験条件では臭気成分濃度が高負荷時に完全に脱臭がなされていない時間帯もみられるが、時間経過ともなう脱臭効果の低下は認められない。この結果から、実ガス中には 5 日間の連続試験期間中に触媒を急激に劣化する物質は含まれていないこと、すなわち触媒被毒成分などによる短期間の劣化はおこらないことが示された。次のフェーズでは、中長期的な触媒性能の維持が課題となる。

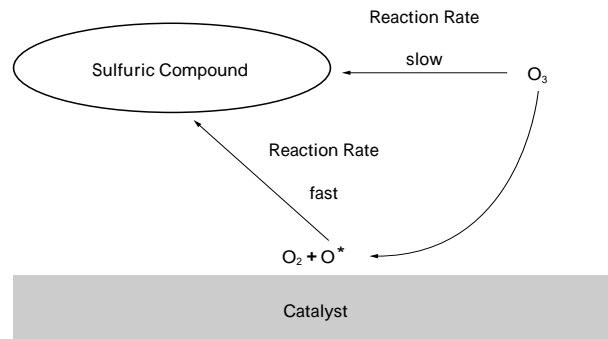
3. 考察

本研究でもちいた触媒は元来オゾン分解剤として開発されたものであるが、その表面上では



の反応により活性酸素種 (O^{*}) が生成していると考えられる⁶⁾。本システムにおいては、第 5 図に示すように臭気成分と活性酸素種の接触が触媒表面上で生じることにより、短接触時間 (0.12s) での脱臭が実現しているものと思われる。

C. Nebel ら⁷⁾によれば、各悪臭成分を除去に必要なオゾン濃度比は MM に対して 3 倍量のオゾン、DMS に対しては 2 倍量、また DMDS に対しては 5 倍量が必要であると考えられている。今回の実験にもちいた原ガス中の各成分濃度の最大値は MM 0.18ppm、DMS 0.04ppm、DMDS 0.06ppm (第 2 表) であった。したがって、もっとも臭気負荷の高い時に除去をおこなうに必要なオゾン量は、0.93ppm となる。本試験で十分な脱臭に必要なであった共存オゾン濃度 10ppm はその 10 倍に相当し、9 割以上のオゾンが自己分解での消失や未反応のまま排出されていることになる。効率よくオゾンと臭気成分が反応する触媒の選定および調製が今後の検討課題である。



第 5 図 オゾン脱臭のメカニズム

Fig. 5 Mechanism of ozone deodorization

むすび = ごみ処理場での実ガス臭気試験により、触媒をもちいた乾式オゾン脱臭装置の性能を把握することができ、短接触時間での臭気処理の可能性を見出したが、今回もちいた実験装置の規模はガス流量 10l/min 程度の小型のものであった。そこで実用化へ向けた次のステップとして現在運転中の RDF 化デモプラントにパイロット脱臭装置を設置し、エンジニアリングデータの採取および長期連続運転試験をおこなっていく予定である。

また、安全性・経済性の両面から、処理ガス中の残存オゾンの低減が必要となる。そのため、今回考察に示した脱臭反応機構の検証をおこない、それらの知見をもとに脱臭効率を低下させることなくオゾン投入量の低減を図れるような、触媒の選定および調製をすることで高性能な脱臭装置の完成を目指す所存である。

参考文献

- 1) 羽田壽夫：化学工業，Vol.58 No.12 (1994)，p.972。
- 2) 浜野 治：PPM，Vol.15 No.6 (1984)，p.20。
- 3) 公告特許，平 6 - 26671。
- 4) 西村喜之ほか：第 5 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集，(1996)，p.69。
- 5) 日本環境衛生センター：悪臭物質の測定等に関する研究報告書 (昭和 54 年度環境庁委託研究)，(1980)，p.248。
- 6) L. Zafonte et al. : Anal. Chem. , Vol.46 (1974)，p.1872。
- 7) C. Nebel et al. : Workshop Ozone Anal. Aspects Oder Control. (1976)，p.52。