

## ガス冷却室における塩化水素除去効果について

Notes on HCl removal effect in gas cooling tower

土橋 正二郎\* 大沢 正明\* 嶋村 幸治\*

Shojoiro Tsuchihashi, Masaaki Osawa and Kouji Shimamura

### 1. はじめに

都市ごみ焼却処理施設から排出される塩化水素は、焼却するごみの種類(質)や設備・装置の形式、運転管理方法などにより異なるが、近年、ごみ質の高質化、つまり合成樹脂(プラスチック、塩化ビニール等)の増加により除去設備なしでは規制値(700mg/m<sup>3</sup>: O<sub>2</sub>換算値)を満足できないのが現状だと思われる。

ごみ焼却処理施設における塩化水素除去設備としては、湿式、乾式、半乾式等がその用途に応じて広く使用されている。地方の中小規模施設においては建設費、維持費が比較的廉価な乾式が主体となっているが、この乾式も生成物を除去するための電気集塵器が必要となる等の問題があり、特に50t/日以下程度の施設では採用しにくいのが現状である。そのため、一部の中小規模施設では、ガス冷却設備、洗煙設備等を利用した簡易除去方法も試みられているが、この除去効果について報告されている例は少なく、詳細については十分に把握されていない。そこで、著者らは、ガス冷却室入口出口における塩化水素濃度、及びその時の噴霧水質、水量等を測定し、その除去効果について検討した。

### 2. 調査方法

噴射水のpHをNaOHにより適宜調整し、ガス冷却室入口出口でHClを同時採取した。また、採取時の噴霧水、及び余剰汚水のpHも同時に測定した。

#### (1) 調査期間

昭和58年8月～59年6月

#### (2) 調査対象施設

調査対象施設の概要を表1に示す。

表1 調査対象施設概要

施設名	A	B	C
処理能力	25t/8時×1基	20t/8時×2基	50t/16時×2基
処理方式	機械化バッチ	機械化バッチ	准連続
実測排ガス量 (乾物)	11,000m <sup>3</sup> /s 時	15,000m <sup>3</sup> /s 時	5,300m <sup>3</sup> /s 時
ノズル	リターン方式	ノンリターン方式	リターン方式
噴霧圧力	20 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	20 kg/cm <sup>2</sup>
噴霧水量	3.0～4.0m <sup>3</sup> /時	1号炉 2.6～3.3m <sup>3</sup> /時 2号炉 1.4m <sup>3</sup> /時	2.4m <sup>3</sup> /時
余剰水量	250～350 l/時	1号炉 900～1,200 l/時 2号炉 200～500 l/時	0
霧化率	約 95 % (91～96)	約 50 % (30～80)	100 %

施設の選択にあたっては、ガス冷却室の水噴射圧力あるいは霧化効率[(噴射水量-余剰水量)/噴射水量]が異なること、施設規模が類似していることを条件にした。ガス冷却フローは、A、B施設は概ね図1のとおりであるが、C施設は余剰水が出ないのでNaOHを直接噴射水槽に注入し、pH調整を行った。

なお、HCl発生要因となるごみ質の試験結果を表2に示す。採取時期は各施設とも異なるが、福岡県内約30施

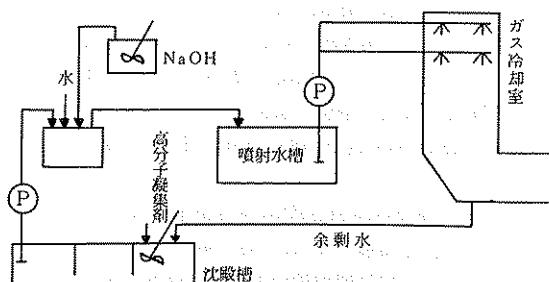


図1 ガス冷却フロー

\*日本環境衛生センター九州支局環境科学部

Department of Environmental Science, Kyushu Branch,  
Japan Environmental Sanitation Center

表2 ごみ質検査実績

施設名	A	B	C
採取年月	昭和55.7 ~58.7	昭和55.5 ~57.3	昭和58.1 ~59.3
項目	(N=4)	(N=6)	(N=7)
乾燥後の種類組成			
紙・布類(%)	52.7	40.7	37.2
木・竹類(%)	4.9	4.8	4.1
合成樹脂類(%)	21.4	16.8	15.7
厨芥類(%)	12.4	26.1	28.8
不燃物類(%)	3.0	4.2	7.5
その他(%)	5.6	7.4	6.7
理化学的性状			
水分(%)	61.3	66.0	62.3
可燃分(%)	32.0	27.2	30.2
灰分(%)	6.7	6.8	7.5
乾物発熱量(kcal/kg)	5,000	4,580	4,560
高位発熱量(kcal/kg)	1,930	1,560	1,730
低位発熱量(kcal/kg)	1,430	1,050	1,230

設の平均値(表3)と比較すると、3施設とも概ね平均的な性状である。

### (3) 採取分析方法

#### 1) 塩化水素

採取: JIS K 0095に準じた。採取時間は出口20~25分、入口10~15分

分析: JIS K 0107 硝酸銀法

#### 2) 酸素濃度

JIS B 7983 電極方式(ガルバニ電池形)で、出口は3~5分に1回、入口は2分に1回測定し平均した。

#### 3) 水素イオン濃度

JIS Z 8802 ガラス電極法

## 3. 結果及び考察

3施設の調査結果を表4及び以下に示す。

### (1) A施設

霧化効率約95%のA施設の測定結果を以下に示す。

#### 1) 入口塩化水素濃度(HCl)

入口HCl濃度は41検体中1,000mg/m<sup>3</sup>N以下が10検体、1,000mg/m<sup>3</sup>N~1,300mg/m<sup>3</sup>Nが26検体、それ以上(最高値1,430mg/m<sup>3</sup>N)が5検体で平均値は約1,100mg/m<sup>3</sup>Nであった。

表3 福岡県のごみ質検査実績

項目	平均値	
	51年度 (26施設)	58年度 (33施設)
紙・布類(%)	33.4	42.8
木・竹類(%)	4.3	5.3
合成樹脂類(%)	12.8	17.4
厨芥類(%)	26.6	21.6
不燃物類(%)	13.9	7.3
その他(%)	9.0	5.6
水分(%)	63.1	59.9
可燃分(%)	26.2	31.1
灰分(%)	10.7	9.0
乾物発熱量(kcal/kg)	4,100	4,510
高位発熱量(kcal/kg)	1,500	1,790
低位発熱量(kcal/kg)	1,100	1,310

### 2) 噴霧水の水素イオン濃度(pH)と出口塩化水素濃度

図2に示すようにpH 12以下では平均820mg/m<sup>3</sup>N(510mg/m<sup>3</sup>N~980mg/m<sup>3</sup>N)で11検体中10検体が規制値700mg/m<sup>3</sup>Nを越えていたが、pH 12以上では平均520mg/m<sup>3</sup>N(290mg/m<sup>3</sup>N~770mg/m<sup>3</sup>N)で、93%の検体が規制値以下であった。

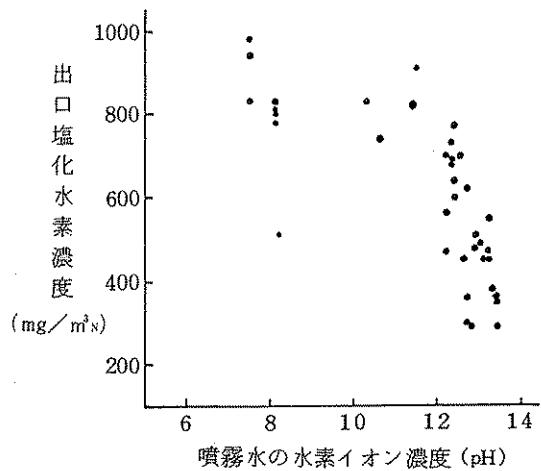


図2 噴霧水のpHと出口HCl濃度(A施設)

表4 測定結果

施設名	噴霧水 pH	HCl濃度(mg/m <sup>3</sup> N)		除去率 (%)	施設名	HCl濃度(mg/m <sup>3</sup> N)		除去率 (%)	施設名	HCl濃度(mg/m <sup>3</sup> N)		除去率 (%)		
		入 口	出 口			入 口	出 口			pH	入 口			
A	7.5	1,290	980	24	A	12.9	1,120	510	54	B	12.5	1,160	590	49
	7.5	1,190	830	30		12.9	960	480	50		12.6	1,240	550	56
	8.1	1,220	800	34		13.0	950	490	48		8.5	950	530	44
	8.1	1,200	830	31		13.1	1,390	450	68		9.6	1,020	680	33
	8.1	1,250	800	36		13.1	1,410	490	65		10.0	1,160	640	45
	8.1	1,040	790	24		13.2	1,050	470	55		11.0	1,190	730	39
	8.2	860	510	41		13.2	1,010	450	55		11.3	1,120	730	35
	10.3	1,320	830	37		13.2	1,430	550	62		11.6	1,140	690	39
	10.6	1,060	740	30		13.3	1,140	380	67		11.7	1,170	640	45
	11.4	1,030	820	20		13.4	1,010	360	64		11.7	1,200	690	43
	11.5	1,210	910	25		13.4	1,060	350	67		11.8	1,170	630	46
	12.2	1,000	700	30		13.4	1,050	290	72		11.8	1,120	650	42
	12.2	820	560	32						C	12.0	1,020	650	36
	12.2	1,090	700	36		8.9	1,220	740	39		12.0	1,050	660	37
	12.3	1,140	730	36		9.9	1,030	680	34		12.2	1,010	600	41
	12.3	1,210	690	43		10.8	1,120	650	42		12.3	1,090	620	43
	12.3	1,060	680	36		11.3	910	390	57		12.4	1,070	630	41
	12.4	1,160	770	34		11.7	970	410	58		12.4	1,120	680	39
	12.4	940	610	35		12.1	1,020	320	69					
	12.4	960	600	38		B	12.1	1,020	580	C	10.8	890	990	0
	12.5	1,220	700	43		12.2	1,040	620	40		11.7	1,130	1,190	0
	12.6	830	450	46		12.2	1,150	740	36		12.0	1,240	1,070	14
	12.7	1,060	620	42		12.2	1,180	780	34		12.2	1,190	920	23
	12.7	680	300	56		12.4	1,010	420	58		12.3	1,160	870	25
	12.7	1,060	360	66		12.4	880	590	33		12.4	1,300	850	35
	12.8	890	290	67		12.4	1,140	630	45		12.6	1,190	680	43

注) HCl濃度はO<sub>2</sub>換算した値

## 3) 余剰水の pH と出口塩化水素濃度

図3に示すように、pH 4以下では54%の検体が規制値を越えていた。pH 4以上になると平均420mg/m<sup>3</sup>N (290mg/m<sup>3</sup>N~620mg/m<sup>3</sup>N) すべて規制値以下であった。

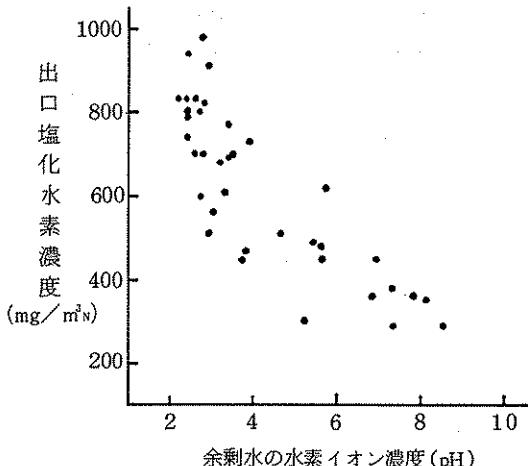


図3 余剰水のpHと出口HCl濃度(A施設)

## 4) 噴霧水のpHと除去率

図4に示すように、噴霧水がpH 7~12付近まではHCl除去率は約30%前後で、変化はみられなかったが、pH 12を超えると急激に向上し、pH 13以上では約60~70%の除去率が得られた。

このようにpH 11~13で除去率に大きな差異が見られたが、これは表5に示したNaOHによるHCl理論除去量と類似した傾向である。また、噴霧当量比(後述)でみると当量比0.5で約50%，1以上では60~70%の除去

表5 HCl理論除去量(A施設)

本素イオン濃度(pH)	11	12	13
苛性ソーダ必要量(kg/m <sup>3</sup> )	0.04	0.4	4.0
HCl除去量*(mg/m <sup>3</sup> N)	10~13	100~130	1,000~1,300

\*噴霧したNaOHがすべてHClと反応したと仮定すると下式からHCl除去量が求められる。

$$\text{HCl除去量 (mg/m}^3\text{N}) = \frac{36.5}{40} \times \frac{\text{NaOH量 (kg/時)}}{\text{排ガス量 (m}^3\text{s/時)}} \times 10^6 \quad (1)$$

噴射水量: 3~4 m<sup>3</sup>/時

NaOH使用量: 1.2~1.6 kg/時

排ガス量: 11,000 m<sup>3</sup>s/時

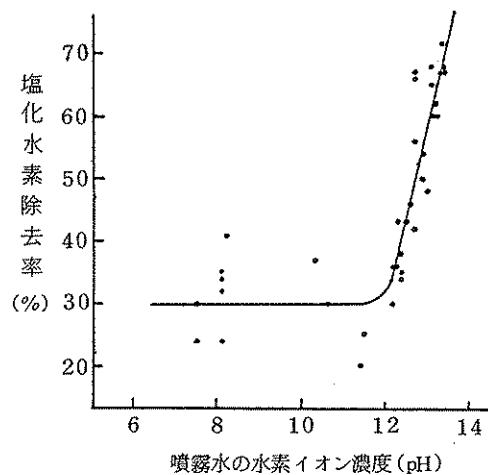


図4 噴霧水のpHとHCl除去率(A施設)

率である。

一方、pH 7~12の余剰水中の塩素イオンについて見てみると、以下のようになる。

ガス冷却によって増加した塩素イオン(余剰水の塩素イオン-噴霧水の塩素イオン=11,000mg/l)がすべて塩化水素によるものと仮定すると、

$$\begin{aligned} \text{HCl除去量 (mg/m}^3\text{N}) &= \frac{\text{Cl}^- (\text{mg/l}) \times \text{余剰水量 (l/時)}}{\text{排ガス量 (m}^3\text{s/時)}} \times \frac{36.5}{35.5} \quad (2) \\ &= \frac{11,000 \times 250 \sim 350}{11,000} \times \frac{36.5}{35.5} \\ &= 260 \sim 360 (\text{mg/m}^3\text{N}) \end{aligned}$$

となる。それを平均入口HCl濃度から除去率を求めるところ24%~33%となり、ほぼpH 7~12の除去率に一致する。

## 5) 噴霧水のpHと余剰水のpH

図5に示すように、噴霧水がpH 12以下では余剰水もpH 2~3の間でそれほど変化がないが、pH 12以上になると急激に変化し、噴霧水がpH 13以上になると余剰水はpH 7付近を示した。

## 6) 余剰水のpHと除去率

図6に示すように、pH 2~3の間で30%前後、pH 7で60%以上除去されていた。ただ今回は調査の手順上急速なpH操作を行ったので、冷却室のダストの影響により余剰水のpHがやや低めに出ていると思われる。

## (2) B施設

霧化効率約50%のB施設の測定結果を以下に示す。

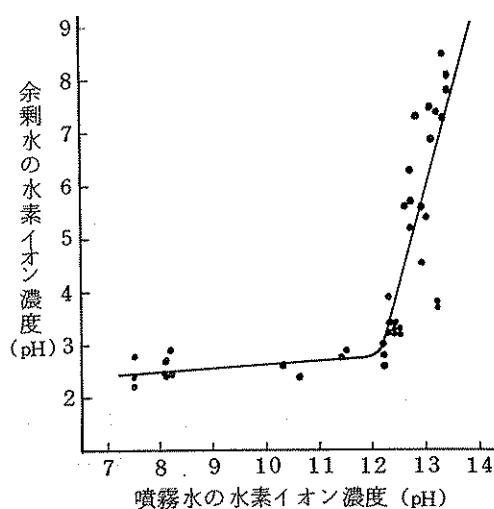


図5 噴霧水と余剰水のpH (A施設)

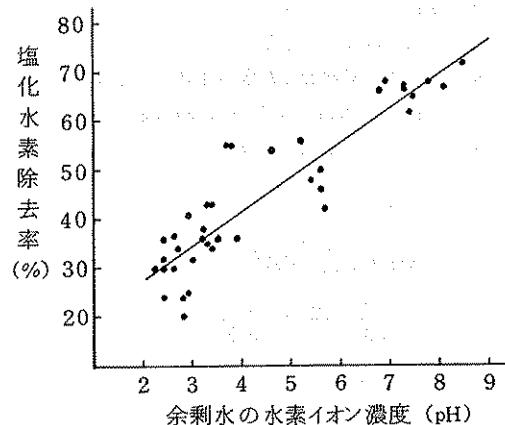


図6 余剰水のpHとHCl除去率 (A施設)

## 1) 入口塩化水素濃度

入口 HCl 濃度は、31検体中  $1,000 \text{ mg/m}^3$  以下は 4 検体、 $1,000 \text{ mg/m}^3 \sim 1,200 \text{ mg/m}^3$  が 25 検体、 $1,200 \text{ mg/m}^3$  以上が 2 検体で、平均濃度は  $1,100 \text{ mg/m}^3$  であった。

## 2) 噴霧水の pH と出口塩化水素濃度

図 7 に示すように、出口濃度は平均  $620 \text{ mg/m}^3$  で 31 検体中 26 検体、84% が規制値に適合していた。

## 3) 噴霧水の pH と除去率

図 8 に示すように、除去率の pH に対する相関はとくに認められず、33% ~ 69% の範囲で、平均は 43% であった。

## (3) C施設

霧化効率100%のC施設の測定結果を以下に示す。

## 1) 噴霧水の pH と除去率

入口 HCl 濃度は  $890 \text{ mg/m}^3 \sim 1,300 \text{ mg/m}^3$  で平均  $1,160 \text{ mg/m}^3$  であった。HCl 除去効果は pH 10 ~ 12 の範囲ではほとんど認められず、pH 12 を越えると徐々に増加し、pH 12.6 では約 43% の除去率が得られた (図 9)。

噴霧した NaOH がすべて HCl と反応したとすると、pH 12 では式(1)より、

$$\begin{aligned} \text{HCl 除去量 } (\text{mg/m}^3) &= \frac{36.5}{40} \times \frac{2.4 \times 0.4}{5,300} \times 10^6 \\ &= 165 \text{ (mg/m}^3\text{)} \end{aligned}$$

$$\text{除去率 } (\%) = \frac{165 \text{ (mg/m}^3\text{)}}{1,160 \text{ (mg/m}^3\text{)}} \times 100 = 14\% \quad \dots$$

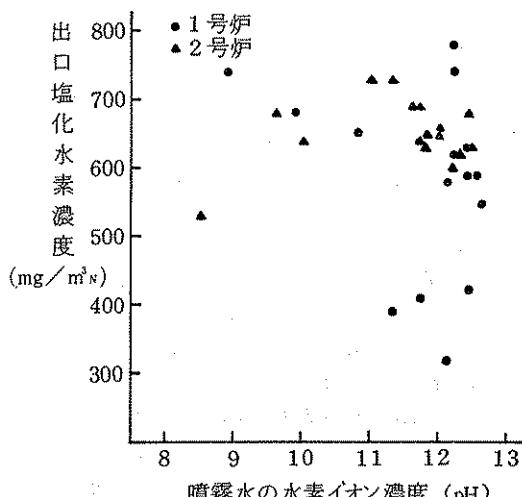


図7 噴霧水のpHと出口HCl濃度 (B施設)

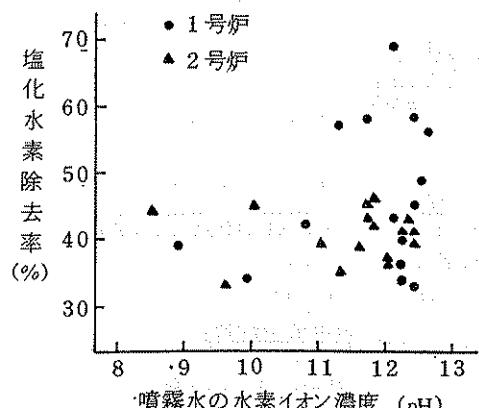


図8 噴霧水のpHとHCl除去率 (B施設)

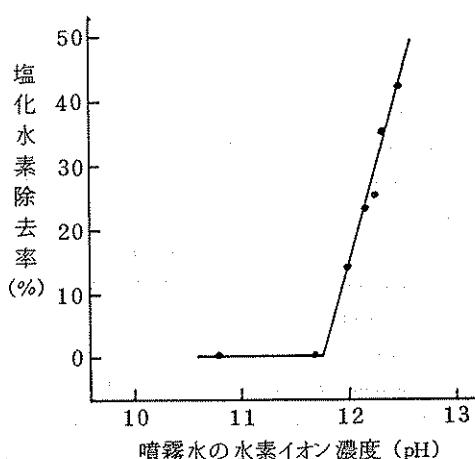


図9 噴霧水のpHとHCl除去率(C施設)

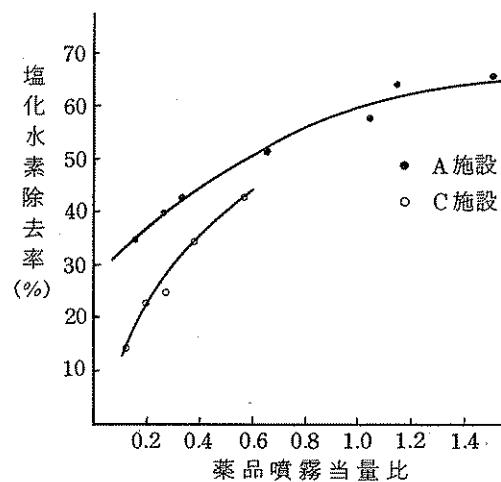


図10 NaOH噴霧当量比とHCl除去率

となり、図9と一致する。

## 2) 噴霧当量比と除去率

噴霧当量比は式(3)で表わされ、図10のように当量比0.5で41%の除去率が得られた。

$$\text{噴霧当量比} = \frac{\text{噴霧薬品量}^{**} (\text{mol}/\text{時})}{\text{排ガス中 HCl 総量}^* (\text{mol}/\text{時})} \quad (3)$$

\*排ガス中の HCl 総量 (mol/時)

$$= \text{排ガス量} (\text{m}^3/\text{時}) \times \text{入口 HCl 量} (\text{mg}/\text{m}^3) \times \frac{1}{36.5} \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$= 5,300 \times 1,160 \times \frac{1}{36.5} \times 10^{-3} = 168 (\text{mol}/\text{時})$$

\*\*噴霧薬品量 (mol/時)

$$= \text{噴霧水量} (\text{m}^3/\text{時}) \times \text{NaOH} (\text{g}/\text{m}^3) \times \frac{1}{40} \quad (5)$$

## 4. まとめ

ガス冷却室の霧化効率が異なる3施設でHCl除去効果を調査した結果、霧化効率約95%のA施設と霧化効率100%のC施設において、噴霧水のpH調整による除去効率の相違の傾向が明瞭に認められた。A施設においては、噴霧薬品当量比0.5の場合で約50%，同じく1.0以上の場合では60~70%という高い除去率が得られた。C施設は操作上の都合でpH 12.6までしか上げることができ

なかったが、当量比0.5で40%強の除去率が得られた。A施設はC施設に比してやや除去率が高いが、これは約5%の余剰水によるものと考えられる。A施設の場合、平均入口 HCl 濃度  $1,100 \text{ mg}/\text{m}^3$  を規制値の  $700 \text{ mg}/\text{m}^3$  まで低下させるためには、除去率36%，噴霧水 pH 12.3以上、余剰水 pH 3.4以上とする必要がある。その場合、平均噴霧水量を  $3.5 \text{ m}^3/\text{時}$  とすると、NaOH 使用量は  $0.8 \text{ kg}/\text{噴霧水 } 1 \text{ m}^3$ ，  $2.8 \text{ kg}/\text{時}$ ，  $0.9 \text{ kg}/\text{ごみ t}$  となる。同様に、最高値  $1,430 \text{ mg}/\text{m}^3$  を対象とすると、噴霧水 pH 12.8以上、余剰水 pH 5.2以上、NaOH 使用量  $2.8 \text{ kg}/\text{ごみ t}$  となる。

なお、A施設はすでに2年ほど以前から本除去方式を採用し、同様の処理効果をあげているが、配管、噴射ノズルの清掃は1回/2~3月の頻度で塩酸により行っているということである。

霧化効率約50%のB施設では、pH調整による除去効果の相違はとくに認められなかった。これは噴霧水の50%もが余剰水として再循環されているため、NaOHが炭酸あるいは重金属と反応し、HCl除去機能に支障を及ぼしているためと思われるが、詳細については今後の調査を待たなければならない。

## Summary

In the investigation of HCl removal effect in three facilities where the spray efficiency of gas coolers was different, the difference of HCl removal effects by pH conditioning of spray water was observed between facility A

with 95% spray efficiency and facility C with 100%. In facility A, approximately 50% of HCl removal effect was obtained in the case of 0.5 equivalent spray-remedy content and 60 ~ 70% in the case of more than 1.0 content. In facility C where pH could not be up to pH 12.6, only 40% of HCl removal effect was obtained. As the removal effect was higher in facility A than in C, it was caused by about 5% of waste cooling water. In order to lower to 700 mg/m<sup>3</sup> HCl concentration of the regulation limit from 1,100 mg/m<sup>3</sup> in fine gas, it was necessary to maintain 36% removal effect, more than pH 12.3 of the spray water, and more than pH 3.4 of the waste cooling water. In this case, NaOH consumption was 0.8 kg/m<sup>3</sup> (spray water), 2.8 kg/hr, and 0.9 kg/t (refuse material) in 3.5 m<sup>3</sup>/hr of average spray water. All the same, 2.8 kg/t (refuse material) of NaOH consumption, more than pH

12.8 of spray water, and more than pH 5.2 of waste cooling water were needed to lower HCl 1,430 mg/m<sup>3</sup> concentration.

Since this treatment system was applied two years ago in facility A, this treated result was obtained all the same and the cleaning of pipe and spray nozzle was carried out by hydrochloric acid once/two ~ three months.

The difference of the removal effect on pH conditioning was not particularly observed in facility B which was 50% spray efficient.

It was caused by the fact that the removal function of HCl was disturbed by the reaction of NaOH and carbonic acid or heavy metal in order that 50% of spray water can be recirculated as waste water. More detailed results must await the conducting of further investigations.