

# 都市ごみ排ガス中のダイオキシン除去

井田 徹(工博)\*・村上 裕\*・河端博昭\*\*・村越浩二\*\*・小山謙一\*\*

\*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

## Dioxin Reduction from MSW Incineration Effluent Gas

Dr .Toru Ida ・ Hiroshi Murakami ・ Hiroaki Kawabata ・ Koji Murakoshi ・ Kenichi Koyama

In this study effluent gas from municipal solid waste (MSW) incinerators was treated with catalysts. The dioxin concentration in the treated gas was less than 0.1ngTEQ/Nm<sup>3</sup>, which satisfies the guidelines provided by the Japanese Government. Highly efficient dioxin reduction was obtained through continuous operation (5 months operation). Relationships between the efficiency of dioxin reduction and the surface conditions of the catalysts were also studied.

まえがき = ごみの焼却処理法は、減容化が可能であること、無機化により安定化できること、さらに高温条件下での処理により無害化できるという利点ゆえに、わが国の都市ごみ処理法の主流となっている。

しかし、ごみ焼却排ガス中にダイオキシン類が検出されて以来、近年ますますダイオキシン類排出量低減への対策が強く求められるようになってきた。厚生省による、いわゆる新ガイドライン(1997年1月)では、恒久対策としてのダイオキシンの排出基準値がヨーロッパ先進国なみの厳しいレベルとなっている(たとえば、新設の全連続式焼却炉では0.1ngTEQ/Nm<sup>3</sup>、既設の連続式焼却炉で旧ガイドライン適用炉は0.5ngTEQ/Nm<sup>3</sup>など<sup>注)</sup>)。

当社では、従来より都市環境本部・環境エンジニアリングセンターを中心に、ダイオキシン除去を中心とした高度排ガス処理技術の開発を進めてきた。

本稿では、都市ごみ焼却炉における各種のダイオキシン除去技術の概要と主要技術の一つである触媒法について述べる。

### 1. 各種ダイオキシン除去技術の概要

都市ごみ焼却炉における処理過程は、第1図に示す

脚注) ダイオキシン類発生防止等ガイドラインから抜粋(厚生省,1997.1)

恒久対策のダイオキシン排出基準値 [ngTEQ/Nm<sup>3</sup>]

連続式焼却炉(新設)	: 0.1
連続式焼却炉	
(既設,旧ガイドライン適用)	: 0.5
(既設,旧ガイドライン非適用)	: 1
准連続炉・機械式バッチ炉・固定式バッチ炉	
(既設炉,連続運転)	: 1
(既設炉,簡潔運転)	: 5

(参考)旧ガイドライン(1990年):  
0.5ngTEQ/Nm<sup>3</sup>(連続式焼却炉,新設)

ように大きく分けて、(a) 燃焼、(b) ガス冷却、(c) 排ガス処理、および(d) 焼却灰処理からなり、当社ではダイオキシン低減のため、これら各過程での技術改良を押し進めてきた。

#### (a) 燃焼過程

ごみの完全燃焼をはかるため、高温(High Temperature)燃焼、燃焼ガスと空気との良好な混合・攪拌効果(Turbulence)、そして高温域での充分な滞留時間(Time)のいわゆる3Tが重要である。当社では、これらを実現するため流動床式焼却炉を採用し、高度な燃焼制御技術を開発してきた。

#### (b) 排ガス冷却過程

燃焼排ガス中に未燃炭素や芳香族化合物が存在すると、排ガス冷却過程でダイオキシンが再生するといわれている。厚生省のガイドラインでも排ガス処理温度をできるだけ低くするように指導されている。当社では、水噴霧などにより排ガスを急速冷却して、ダイオキシン再合成温度域での滞留時間を短縮している。また、添加剤(Inhibitor)を供給することにより再合成を防止している<sup>1)</sup>。

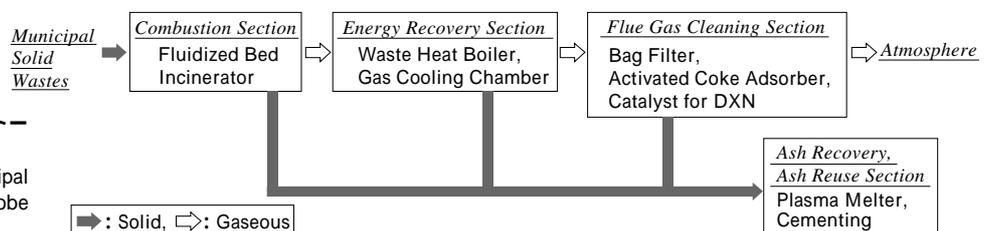
#### (c) 排ガス処理過程

排ガス中のダイオキシンは固体状のものとガス状のものが知られており、ガス状のものうちの一部は、灰やダストなど微粒子に吸着していると考えられている。当社では、高効率バグフィルターシステム、ダイオキシン分解触媒システムおよび活性コークス吸着システムの技術開発をおこなってきた。

これらのうちバグフィルターシステムは、上流側から消石灰または活性炭を添加することにより、ダイオキシンを含んだサブミクロン粒子をも高効率に捕集できる技術である。また、バグフィルタ運転温度を200以下に設定することにより、灰中の金属によるダイオキシン再

第1図 神戸製鋼の都市ごみ焼却トータルシステム

Fig. 1 Total system of municipal wastes incineration by Kobe Steel



合成を抑制している。

ダイオキシン分解触媒システムとしては、通常バナジウム系の酸化触媒がもちいられ200～300℃で運転されるが、当社の触媒システムは低温活性に優れた触媒系をもちいた信頼性の高いシステムである。

当社の活性コークス吸着システムは安価で吸着性能の高い活性コークスをもちいており、安定して高いダイオキシン除去能を有するシステムである。

#### (d) 焼却灰処理過程

当社では燃焼・排ガス処理過程で排出された灰中に含まれるダイオキシンを無害化するため、プラズマ溶融炉を開発した。プラズマ溶融炉では、高温の炉内でダイオキシンは完全に分解され、溶融した灰は冷却・固化され、スラグとして建設材料などに再利用される。

## 2. 触媒によるダイオキシン除去システムの検討

触媒によるダイオキシン類の除去システムでは、通常は300℃前後の温度域で触媒が採用される。いっぽう、上述の新ガイドラインでは、ダイオキシン除去効率を高めるために集塵機などの排ガス入口温度を200℃以下にすることが定められている。

このような制約から、200℃以下の低温でダイオキシン除去活性の高い触媒が望まれる。そこで、本稿では低温活性型の触媒をもちいて、その触媒組成とダイオキシン類除去性能との関係などについて調べたので、その結果を報告する。

### 2.1 実験

触媒の性能試験は、稼働中の都市ごみ焼却炉の排ガスをもちいた実ガス試験と、ダイオキシンモデル化合物としてハロゲン化芳香族化合物をもちいた模擬試験をおこなった。

使用した触媒の性状は、第1表に示すように、 $V_2O_5 + TiO_2$ 系の触媒であり、触媒Bおよび触媒Cは低温活性を高めたものである。

ごみ焼却炉および実ガス試験装置のフローを第2図に示す。実ガス試験は、当社が納入した既設の180t/d流動床式焼却炉(60ton/d×3炉、廃熱ボイラ付き全連続式燃焼炉)から発生した燃焼排ガスの一部をバグフィルタ出口で分岐し、触媒をもちいた試験装置ラインに導いておこなった。焼却炉内には排ガス脱硝用の尿素水が噴霧され、またバグフィルタにはダストや酸性ガス除去のための消石灰が添加されている<sup>1)</sup>。

試験装置の3本の反応管にはそれぞれ3種類のハニカム触媒を充填し、装置のガス導入部および反応管は、ヒータにより反応温度に保持した。試験装置の主な実験条件は、触媒温度170℃、SV(空間速度、触媒の単位体積あたりのガス流量)=3.000h<sup>-1</sup>である。

触媒反応塔は5カ月間連続運転し、ダイオキシンの測定は、運転開始時(Run-1)と5カ月経過後(Run-2)にバグフィルタ(BF)出口と各触媒出口のガスについておこなった。測定および分析は、常法<sup>2)</sup>に準拠しておこなった。実験済み触媒は、窒素気流中で焼成(450℃、2時間)することにより再生処理した。また、触媒の表面

第1表 触媒の性状

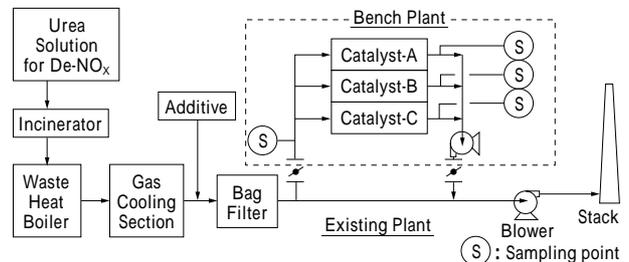
Table 1 Properties of catalysts

Catalyst <sup>*1)</sup>	Composition	Decomposition of o-Chlorophenol <sup>*2)</sup>
A	$V_2O_5 + TiO_2$	89.6%
B	$V_2O_5 + TiO_2 + \text{Additives (Metal Oxides)}$	82.9%
C	$V_2O_5 + TiO_2 + \text{Additives (Metal Oxides)}$	79.5%

\*1) Honeycomb type, 100×100×100mm, 5mm pitch

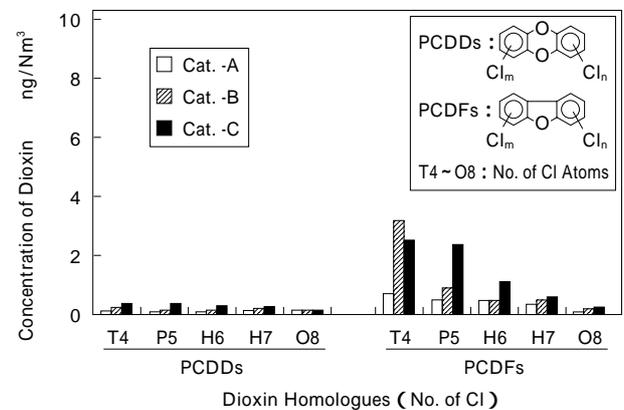
\*2) Conditions: NO/NH<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub> = 160/128/150ppm, Temp 250

SV = 5.000h<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> 10%, H<sub>2</sub>O 5%, o-Chlorophenol in gas: 200ppm



第2図 実ガス試験装置フローシート

Fig. 2 Schematic flow diagram of bench plant



第3図 触媒出口のダイオキシン同族体の濃度 (Run-1)

Fig. 3 Concentration of dioxin homologues at outlet of catalytic reactors (Run-1)

分析は、赤外分光法(KBr錠剤法、日本電子製JIR-100型FT-IR)およびESCA法(X線源MgKα, Ar<sup>+</sup>スパッタ、パーキン・エルマー製PH15400MC X線光電子分光装置)によりおこなった。

模擬試験は、実ガス試験と同じ触媒をもちいておこない、実ガスと同様な組成となるように標準ガスを混合・調整してもちいた。ダイオキシンモデル化合物としては、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンあるいはo-クロロフェノールをもちいておこない、ガスクロマトグラフィーにより触媒入/出口の濃度を測定して転化率をもとめた。

### 2.2 結果と考察

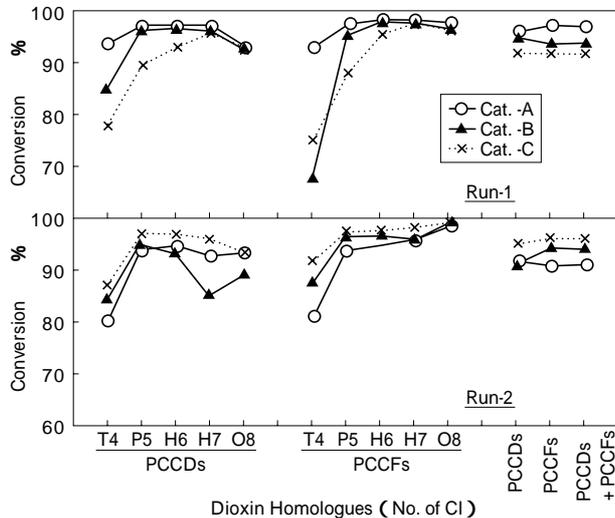
#### 2.2.1 実ガス試験におけるダイオキシン類の除去性能

第3図には、Run-1における触媒出口でのダイオキシン濃度を示す。第2表には、ダイオキシン全体の合計(毒性等価換算濃度)を示す。塩素置換数の少ないダイオキシン同族体は、沸点が低く除去が難しいとされているが<sup>3)</sup>、全塩素にわたって低濃度となった。触媒出口のダイオキシン濃度は0.1～0.04ngTEQ/Nm<sup>3</sup>であり、新ガイドラインにおける新設全連続式焼却施設の期待値

第2表 実ガス試験でのダイオキシン濃度 (Run-1)  
Table 2 Dioxin concentration of effluent gas (Run-1)

Sampling Point	Total Dioxins* <sup>1)</sup> [ngTEQ/Nm <sup>3</sup> ]
BF Outlet	2.15
Catalyst -A	0.04
Catalyst -B	0.03
Catalyst -C	0.10

\* ) PCDDs + PCDFs



第4図 ダイオキシンの置換塩素数ごとの除去率  
Fig. 4 Conversion of dioxin homologues

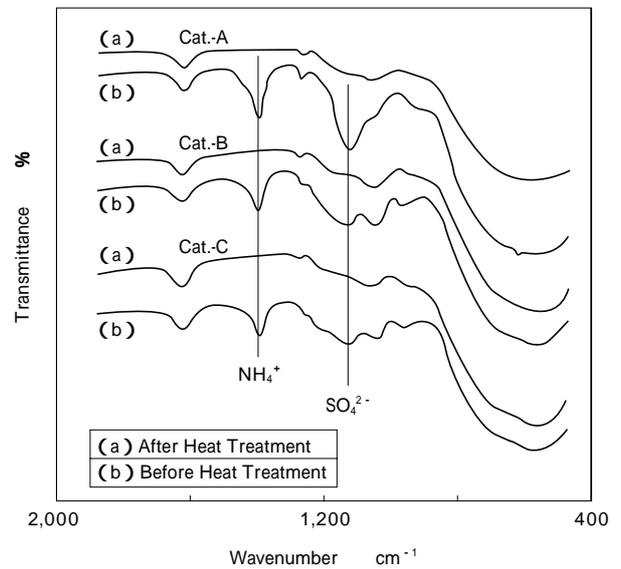
0.1ngTEQ/Nm<sup>3</sup>を十分に下回っている。

第4図には置換塩素数ごとの除去率を示す。各除去率は、BF出口と各触媒出口における各異性体濃度から計算した。ダイオキシン除去率は91~97%であり、170という反応温度においても高い活性が確認された。いっぽう、5カ月間の連続運転後のRun-2も、低温活性型の触媒-Bおよび触媒-Cは高い除去率を維持しているものの、触媒-Aの除去率の低下が大きいことがわかった。

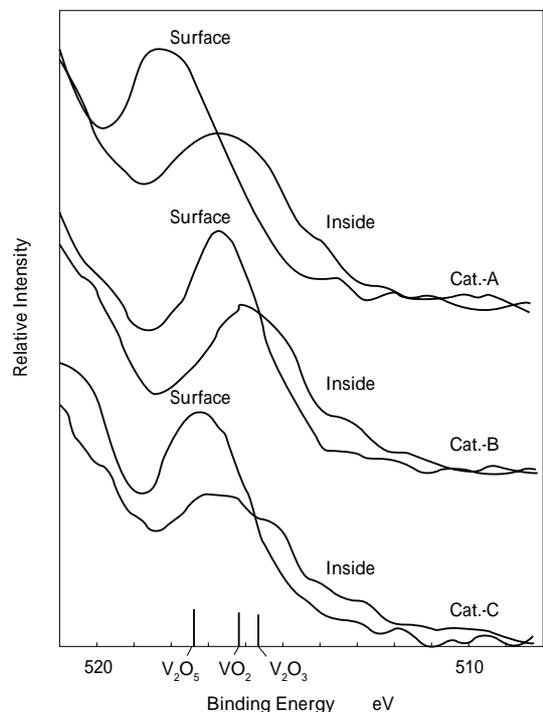
### 2.2.2 実験済み触媒の分析結果

赤外分光法をもちいて、これら実験済み触媒の表面分析をおこなった結果を第5図に示す。吸収ピークのうち1,120および1,400cm<sup>-1</sup>付近のピークはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンに対応すると考えられる<sup>4)</sup>。これら触媒を窒素気流中で450/2h焼成した後は、第5図(a)のようにこれらのピークがほぼ消失することがわかった。また、焼成後には触媒の脱硝活性が回復したことから、連続運転中に排ガス中の余剰アンモニアとSO<sub>2</sub>ガスなどが触媒表面に吸着して、酸性硫酸のようなアンモニウム塩が形成されたためと考えられる(硫酸の分解温度は280以上)。

第6図には、ESCA法をもちいて未使用のパナジウムの結合状態を観察した結果を示す。ESCA分析において、Ar<sup>+</sup>スパッタにより深さ約15(Si換算)の触媒内部を観察したところ、第6図のように触媒-A触媒-Bおよび触媒-Cともに4価のパナジウム(V<sup>4+</sup>)が多いことがわかった。いっぽう、触媒の最表面を観察したところ、触媒-Aでは5価(V<sup>5+</sup>)のパナジウムが多いのに対し、触媒-Bおよび触媒-Cでは内部と同様に4価(V<sup>4+</sup>)のパナ



第5図 触媒の焼成前後のFT-IRスペクトル  
Fig. 5 FT-IR spectra of used catalysts before and after heat treatment



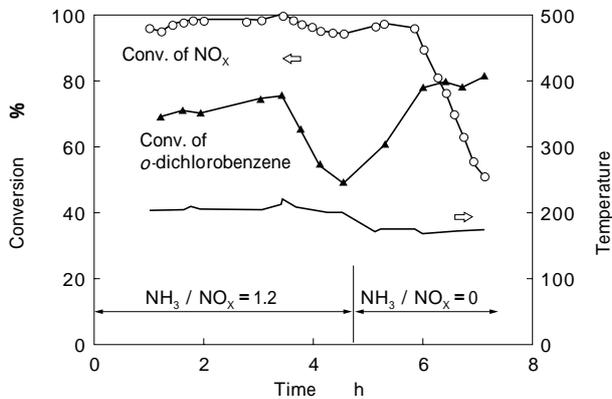
第6図 触媒のESCA分析結果  
Fig. 6 Results of ESCA analyses of catalysts

ジウムが多く存在することがわかった。

これら表面分析の結果から、触媒-A触媒-Bおよび触媒-Cのダイオキシン除去率の変化の違いはアンモニウム塩の吸着しやすさと相関があり、触媒表面でのバナジウムの結合状態の差が表面の吸着しやすさに影響すると考えられた。

### 2.2.3 模擬試験結果と触媒表面の吸着シミュレーション

第7図には、アンモニアを過剰量(NH<sub>3</sub>/NO=1.2)添加し、その後NH<sub>3</sub>/NO=0に変化させたときのo-ジクロロベンゼンの分解率の経緯変化を調べた結果を示す。反応初期の分解率は約75%であったが、余剰アンモニアによって約45%まで低下した。しかし、アンモニア



第7図 クロロベンゼン分解率に及ぼす NH<sub>3</sub>/NO 等量比の影響  
Fig. 7 Effects of NH<sub>3</sub>/NO ratio on decomposition of chlorobenzene

添加を停止すると、分解率は約78%まで回復した。本実験の反応温度は180~200と硫酸の分解温度よりも低いことから、このような分解率低下は触媒活性点へのアンモニアの吸着によるものであり、分解率の回復は吸着していた余剰アンモニアが供給されたNOの分解反応(脱硝反応)に消費されたためであると考えられる。

これらの結果より、触媒上のアンモニアまたはアンモニウムイオンの吸着点がモデル化合物やダイオキシンの分解活性点と一致することが予想される。

そこで、ベンゼンとアンモニアの吸着状態のシミュレーションを、*ab initio* 分子軌道法をもちいたクラスターモデルによりおこない、その安定化エネルギーを計算した。安定化エネルギー  $E$  は、吸着前後のエネルギー差を次のように計算して求めた。

$$E = E_{\text{ads}} - (E_o + E_{\text{cat}})$$

$E_{\text{ads}}$ : 吸着状態モデルのエネルギー

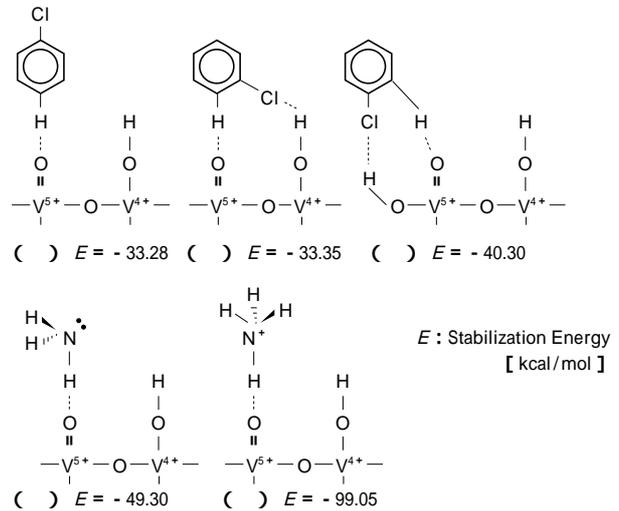
$E_o$ : 吸着分子単独のエネルギー

$E_{\text{cat}}$ : 触媒クラスターモデルのエネルギー

第8図( )~( )に示すように、クロロベンゼンの安定な吸着状態は、いずれも5個のパナジウムに結合する酸素( $V^{5+}=0$ )が関与することがわかった。いっぽう、第8図( ),( )に示すように、アンモニウムイオンも5個のパナジウムに結合する酸素に吸着しやすく、しかもその安定化エネルギーはクロロベンゼンの場合にくらべ明らかに大きいことがわかった。

これらの結果から考察すると、触媒表面に5個のパナジウムに結合する酸素( $V^{5+}=0$ )が多い触媒Aは、ダイオキシン分解活性が高いものの同時にアンモニウムイオンの吸着量も多いため、長期運転中に硫酸のようなアンモニウム塩が多く形成される可能性が高く、したがってダイオキシン除去率の低下も大きいと予想される。

触媒の活性劣化を防ぎ、ダイオキシンの高除去率を維



第8図 分子軌道法による安定化エネルギーの計算結果  
Fig. 8 Stabilization energies calculated by molecular orbital method

持するためには、本試験でもちいた低温活性型の触媒をもちいることや、リークアンモニア(余剰アンモニア)ができるだけ少なくなるように脱硝用アンモニア供給量などの運転条件の管理が重要であると考えられる。

むすび= 当社では、都市ごみ焼却における燃焼・ガス冷却・ガス処理・焼却灰の無害化処理の各過程において、高効率なダイオキシン除去のための技術開発を進めてきた。

本稿では、上記のうち触媒をもちいたダイオキシン除去システムの検討をおこない、

- (a) 低温活性型触媒をもちいることにより、170 という低温度域においても高い除去性能を発揮する、
  - (b) 排出ダイオキシン濃度は新ガイドラインにおける新設全連続式焼却施設の基準値0.1ngTEQ/Nm<sup>3</sup>を十分に下回る、
  - (c) 触媒によるダイオキシン除去率の変化は、アンモニウム塩が触媒表面に吸着したことによる触媒表面状態の変化によると考えられ、ダイオキシン除去率の変化の度合いと触媒表面のパナジウムの結合状態の間に相関関係がある、
- などが明らかになった。

今後は都市ごみ焼却のトータルクリーンシステムをめざし、さらなる技術開発を推進したい。

#### 参考文献

- 1) 河端博昭ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.43, No.2(1993), p.51.
- 2) 廃棄物におけるダイオキシン類測定分析マニュアル, (財) 廃棄物研究財団, (1991).
- 3) 平岡正勝: 廃棄物学会誌, Vol.1, No.1(1990), p.20.
- 4) 堀口 博: 赤外吸光図説総覧, 三共出版(株), (1983), p.99.