活性コークスによるダイオキシン類の低減化 * Reduction Treatment of Dioxins by Activated Coke

古 山 邦 則 ** 岩 永 豊 *** 清 水 志 郎 **
FURUYAMA Kuninori IWANAGA Yutaka SHIMIZU Shiro

Abstract The new law regulation for dioxins has been published in Dec.1997, and it gives a special attention to municipal solid waste incinerators. In order to observe the strict regulation for dioxins, the greater part of existing municipal solid waste incinerators must be carried out some reduction of dioxins. This paper presents the removal systems for dioxins using Activated Coke (AC). These systems are effective for reduction of dioxins at existing municipal solid waste incinerators.

Keywords : Dioxins, Activated Coke(AC), Circulated Moving Bed, Fixed Bed, Counter Washing Air, Adsorption Removal System

1. はじめに

ダイオキシン類はいわゆる有機化合物の一種であり、古くはベトナム戦争の時にまかれた枯葉剤に含まれて付近一帯を汚染したことから毒性が注目された。そして現在、ダイオキシン類による我々の生活環境の汚染は深刻な社会問題となっている。

世間一般には「ダイオキシン」といわれているが、正式にはPCDD(ポリクロロジベンゾパラジオキシン)、PCDF(ポリクロロジベンゾフラン)、Co-PCB(コプラナーポリクロロビフェニル)の総称をダイオキシン類といい、行政的にはPCDDとPCDFをダイオキシン類として規制している。構造はFig.1のように、ベンゼン環2個

が幾つかの酸素(PCDDで2個、PCDFで1個、Co-PCBで0個)でつながり、更に周囲の水素が幾つかの塩素に置換されたものである。毒性は塩素の置換場所及び数で異なり、各異性体により大きく差がある。毒性評価の対象となる異性体数はPCDDで7種、PCDFで10種、Co-PCBで13種である。最も毒性の強い異性体が2,3,7,8位に塩素の置換したPCDDであり、それぞれの異性体の毒性を2,3,7,8-PCDDの相対的な毒性に置き換えて積算した毒性等量(TEQ)としてダイオキシン類濃度を評価する。排ガス中でのダイオキシン類の状態は気体と固体が存在し、昇華するため液体では存在しない。

ダイオキシン類は、2,3,7,8-TCDDでモルモ

* 1998.1.20 受付

** 三井鉱山(株)環境事業本部エンジニアリング部 〒328-8503 栃木県栃木市国府町一番地
TEL(0282)28-1113 FAX(0282)27-7027

*** 三井鉱山(株)総合研究所

Fig.1 Chemical structure and isomer of dioxins

ットの半致死量 $0.6 \mu\text{g/kg}$ という最強の致死毒性を有することが知られている [1]。一般毒性としては体重減少、胸腺萎縮、脾臓萎縮、肝臓障害、造血障害などが報告されている [2] [3] [4]。また、一般毒性の他に発がん性、生殖毒性があることも報告されている [3] [4] [5]。

ダイオキシン類の発生源としてはごみ、産業廃棄物、病院廃棄物及びし尿処理汚泥の焼却施設、製鉄、非鉄金属、製紙、セラミック、セメント、自動車、塩化フェノール関連の化学工場、クリーニングの各工場などが挙げられる [6]。しかし、ごみ焼却施設以外の発生実態は現在のところ不明である。

そのような状況の中、全国のごみ処理施設から排出されるガス中のダイオキシン類濃度が厚生省の調査により明らかとなった。厚生省では平成9年1月に新ガイドラインを発表し [7]、環境庁ではダイオキシン類を大気汚染防止法の「指定物質」に指定して排出基準を設け、平成9年12月より規制がはじまった (Table 1 参照)。これらにより、ダイオキシン類排出量が明らかとなってい

Table 1 The regulation for dioxins

燃焼室の 処理能力	新設の 基準	既 設 の 基 準		
		1年後まで	1～5年後	5年後以後
4t/h以上	0.1 ng/m^3	基準の適用を猶予	80 ng/m^3	1 ng/m^3
2t/h～4t/h	1 ng/m^3			5 ng/m^3
2t/h未満	5 ng/m^3			10 ng/m^3

(注)ダイオキシン濃度は毒性等量濃度に換算したもの

るごみ焼却施設はもちろんのこと、新しく建設される焼却施設のすべてに法規制がかかることとなった。また、その他の発生源でも発生実態が明らかとなるにつれ、法規制の対象となるに違いない。

しかし、これらの国の対策はあくまで大気中のダイオキシン類を規制したものであり、土壌・水質の汚染についての対策は未だなされていない。今後、ダイオキシン類の土壌汚染・水質汚濁の実態が明らかとなるにつれて規制の検討がなされるであろう。

2. ダイオキシン類の低減対策

厚生省により、廃棄物の焼却施設の構造基準及

Fig.2 An image of structure and maintenance management standard at municipal solid waste incinerator

び維持管理基準が設けられている。Fig.2 に概要を示す。実際問題として、このような基準に従うにあたり排ガス中のダイオキシン類を低減する対策で一番に挙げられるのは燃焼改善である。焼却施設におけるダイオキシン類の発生要因は、大別すると燃焼時の不完全燃焼と設備内でのダイオキシン類の再合成にあるとされている。燃焼時の不完全燃焼については、酸素不足を補うための燃焼二次空気の吹き込みや燃焼温度を高温で安定化させることが重要であり、厚生省のガイドラインにおいても燃焼温度を 800°C 以上に保つ、ごみを均質化させるといったことが明記されている [7]。

ダイオキシン類の再合成については、再合成温度 (350°C 程度) での燃焼時間を短くすることが大切であり、焼却炉の立ち上げ、立ち下げをなるべく短時間で言うようにする。また、 350°C 付近で運転する電気集じん機などは運転温度を低くする等の措置が必要となる [7]。

以上のように、燃焼状態の改善でダイオキシン類の発生をある程度防ぐことは重要なことであるが、現実問題として現在のダイオキシン類の規制値 $80\text{ng-TEQ/m}^3\text{N}$ が平成 14 年 12 月までに $0.1 \sim 10\text{ng-TEQ/m}^3\text{N}$ になるので、現存する焼却施設において燃焼改善だけで規制値をクリアするのは難しいものと思われる。

3. ダイオキシン類の除去技術

ダイオキシン類を除去する技術について、代表的なものを簡単に説明する。

a. バグフィルター

いわゆる集じん装置の一種であるが、かつて焼却施設で主流であった電気集じん機よりも低温温度域 ($150 \sim 200^{\circ}\text{C}$) で運転されることから、ダイオキシン類を再合成する危険性の大きい電気集じん機に代わって新設の焼却施設ではバグフィルターを設置するのが主流となっている。また、既存

の焼却施設において電気集じん機とバグフィルターを交換するケースが増えつつある。ダイオキシン類の除去性能は除去率で99%以上であるということが報告されている[8]。しかし、最小の規制値0.1ng-TEQ/m³Nを保証するためには別のダイオキシン類除去技術と組み合わせる必要がある。

b. 活性炭粉末吹き込み

集じん機上流に活性炭粉末を吹き込むことによりガス状のダイオキシン類を活性炭に吸着させ、集じん機でダイオキシン類を除去する。活性炭の吹き込みに際しては消石灰(水酸化カルシウム)と混合して吹き込むケースが多い。ダイオキシン類除去性能は条件によって除去率95%以上であることが報告されている[8]。この方式はバグフィルターとの併用によって効果を発揮するが、電気集じん機にも適用される場合がある。

c. 活性炭(活性コークス)吸着塔

粒状活性炭を用いてダイオキシン類を吸着除去する。この方式では活性炭を循環させて用いる移動床循環方式と循環しないで用いる固定床方式があり、処理ガス量が多い場合は移動床、少ない場合は固定床が適している。いずれの方式においてもばいじん中に含まれる粒子状のダイオキシン類を吸着するほかにガス状のダイオキシン類も吸着するところがバグフィルターと異なる点である。詳細については後述する。

d. S C R金属触媒

通常脱硝に用いられるV₂O₅/TiO₂系触媒でのダイオキシン類を酸化分解除去する試験において、ダイオキシン類除去率がおおむね96%以上であることが報告されている[8]。

4. 各自治体におけるダイオキシン類対策の問題点

現在、ごみ焼却施設は全国で1,800箇所あまり存在し、それぞれにおいて様々なダイオキシン類対策が検討されている。国(厚生省)によりガイドラインが示され方針は固まっているが、現実問題として焼却炉の改造をしたり、電気集じん機をバグフィルターにそっくり取り替えたりするのはコスト的にも大変であり、工事期間中は焼却炉自体の施設が使えなくなるといった問題が残る。比較的大規模な焼却炉では2基以上炉をもつので片方ずつ工事もできるが、小・中規模の焼却炉では完全に炉を停止しなければならず、工事期間中のごみは他の自治体に引き取ってもらうなどの措

置が必要となる。国としてはRDFも含めた形で大規模集約化を検討し、小・中型焼却炉は廃止する方針であるが、まだ比較的新しく原価償却が終わっていない小型焼却炉が全国に約400基存在している現状からみて集約化・広域化はなかなか難しいものと思われる。

以上のように、広域化に加わるかどうか迷っている比較的新しい既設の焼却施設でのダイオキシン類対策は深刻である。このような施設に適用されつつあるのが活性コークスによるダイオキシン類の除去である。前述したように、活性コークスによるダイオキシン類除去方法には微粉状活性コークスを集じん機上流に吹き込む方法と粒状活性コークスを充填した塔にガスを流す方法の2種類がある。それぞれ特徴があるが、微粉炭吹き込みは省スペースである一方、集じん機で捕集するばいじん量が吹き込んだ微粉炭分増えるため、ばいじんの処分方法によってはあまり適さない。加えて常時微粉炭を吹き込まなければならないのでランニングコストが大きくなる。一方、粒状活性コークス充填塔は、設置スペースは要するが集じん機でのばいじん捕集量が増えることはない。また、常時活性コークスを追加する必要はないのでランニングコストはさほど大きくない。加えてこの方式では施設建屋外に別棟として建設し、完成後に本流ダクトにつなぎ込むので建設中も本体炉施設を動かすことができるといった利点もある。小・中型焼却炉のダイオキシン類対策としては活性コークス充填塔がより多く適用されるであろう。

5. 活性コークスによるダイオキシン類の除去

1. 活性コークス(略称:AC)

活性コークス(AC)は文字通りコークスを原料とした活性炭の一種であり、ヤシガラ活性炭などの植物原料の活性炭に比べて比表面積は小さいが強度は大きく、価格も安い。また、脱硫・脱硝

Table 2 Characteristics of activated coke

形状	円筒状	7-モント [*] 状
寸法	5mmφ×6~7mm 10mmφ×12~13mm	13×11×8mm
ログ強度	95%以上	
嵩密度	0.60~0.65±0.06 g/cc	
着火点	380°C以上	
比表面積	150~300 m ² /g

Fig.3 An outline of dioxines removal system using circulated moving bed AC

・脱ばいじん性能が大きいという特徴を持つことから火力発電所等での排ガスの脱硫・脱硝装置の吸着材あるいは触媒として利用されている。また、水銀、ヒ素、ダイオキシン類の有毒物質を吸着除去することが最近になって注目されている。活性炭コークスについての詳細なデータを Table 2 に示す。

2. 活性炭コークス移動床式ダイオキシン類除去装置

活性炭コークスによりボイラーや焼却炉から排出される排ガスを処理する場合、同時に飛来するばいじんも捕集することは前述したが、ばいじん量が多い排ガスでは活性炭コークス層がばいじん目詰まりを起こしてしまう。このため吸着層から一定量の活性炭コークスを抜き出して篩にかけ、ばいじん及び損耗により発生した活性炭コークス粉を除去した後再び吸着層へ投入し、損耗により減少した活性炭コークスは補給される。このように活性炭コークスを循環させる方式でダイオキシン類を除去する装置が活性炭コークス移動床式ダイオキシン類除去装置である。概略図を Fig.3 に示す。

さらに、この方式では専用の塔を設置すること

Fig.4 An outline of dioxines removal system using fixed bed AC

により装置内でダイオキシン類を分解することも可能である。この塔では400～500℃の無酸素雰囲気中で活性炭コークス及びばいじんを加熱する。この塔はダイオキシン類の脱塩素化反応による無毒化を利用したものであり、最近実用化されている飛灰中のダイオキシン類分解装置と原理は同じである。

活性炭コークス移動床式ダイオキシン類除去装置の実機における例を紹介すると、A施設に納入した32,000m³N/hの装置が挙げられる。本来この装置は脱硝装置であるが、ダイオキシン類の除去原理及び装置機構はほぼ同じであり、規制をクリアできる結果を得ている。

3. 活性炭コークス固定床式ダイオキシン類除去装置

活性炭コークスでばいじんが多い排ガスを処理する場合、活性炭コークス層がばいじん目詰まりを起こしてしまうことは前述したが、ばいじんがそれほど多くない場合は目詰まりは起こしにくい。よって移動床式のような大掛かりなAC循環機器を設置せず、AC固定床のまま排ガス処理を行う。但し、量は少ないにしてもばいじんにより目詰ま

Table 3 Ash,DXN and Hg removal results by a circulated moving bed of activated coke (AC)

No.	Temp.	Fry Ash		D X N			H g		
		Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	removal efficiency	Inlet	Outlet	removal efficiency
	℃	mg/Nm ³	mg/Nm ³	ng/Nm ³	ng/Nm ³	%	mg/Nm ³	mg/Nm ³	%
1	173	-	-	2.5	0.24	90.4	0.310	0.051	83.6
2	146	10.8	0.8	3.3	0.06	98.2	0.465	0.043	90.8
3	175	14.1	2.0	-	-	-	-	-	-
4	178	11.8	6.0	4.5	0.14	96.9	0.330	0.024	92.7

(注)表中のダイオキシン類濃度は毒性換算等量 (TEQ) の値である。

Table 4 DXN removal test results by a fixed bed of activated coke (AC) ¹⁾

(O₂ 12% basis)

Adsorbents		Inlet DXN	Outlet DXN	DXN removal efficiency
		ng-TEQ/Nm ³	ng-TEQ/Nm ³	%
AC5 φ-150 m ² /g (Test period 1800h)	total	9.2	0.19	97.9
	gas		0.043	
	particle		0.15	
AC5 φ-300 m ² /g (Test period 1200h)	total	9.2	0.11	98.8

*1)Test conditions

Temp. = 150 °C

SV = 2000 h⁻¹

りは起こすことから、ばいじんが堆積したら逆洗空気 (もしくは排ガス) を流してばいじんを吹き飛ばして付設バグフィルターで捕集する。また、逆洗空気量をより少なく効率的に逆洗するために、パイプレーターを設置して逆洗と同時に吸着塔自体を振動させる。このような仕組みで長期の安定運転を可能とし、ダイオキシン類を除去する装置を活性コークス固定床式ダイオキシン類除去装置という。概略図を Fig.4 に示す。

活性コークス固定床式では省スペース化を図るため、ダイオキシン類分解塔は設置しない。活性コークスは1～2年に1回全交換するが、この活性コークスは本体施設の焼却炉で焼却することにより処分するか、別施設の活性コークス再生センターにて一括でダイオキシン類の分解を行うかの選択が可能である。

4. ダイオキシン類除去性能

移動床式装置において、ダイオキシン類 (DXN) を測定した結果を Table 3 に示す。これによると、活性コークス移動床において除去率90%以

上でダイオキシン類を除去しているほか、水銀も80%以上の除去率であることが明らかとなった。

固定床式での実機はまだ存在しないので、実証試験でのACを用いたごみ焼却排ガス中のダイオキシン類の除去試験結果を Table 4 に示す。AC 5φ-150 充填槽の通ガス 1800h経過時の出口DXN濃度は 0.19ng-TEQ/Nm³で除去率は 97.9%であった。また、出口DXNをガス状及び粒子状に分けて分析した結果、ガス状DXNは 0.043ng-TEQ/Nm³、粒子状DXNは0.15ng-TEQ/Nm³であった。これより、ガス状DXNの除去は十分行われており、1800hの通ガス経過時でACの性能低下は認められない。一方、粒子状DXNは出口DXNの大半を占めているが、吸着塔容量を大きくする、AC充填槽の前段にバグフィルターを設置する等の対策により粒子状DXNの除去を強化することが可能である。さらに操作温度を下げることによりガス状DXNの除去を強化することも可能であり、総合で 0.1ng-TEQ/Nm³以下が十分クリアできる。なお、150m²/gと300m²/gの性能にこれまでのとこ

ろ差はなく、D X N除去性能に関する比表面積の影響は小さいものと推察する。

現在、当社においてA C固定床式ダイオキシン類除去のA C耐久テストが続けられている。平成9年12月現在で通ガス時間3200hを経過したが、逆洗機構により吸着塔通風差圧(ΔP)は一定の値で安定化することが判っている。

6. おわりに

以上のように、活性コークスによるダイオキシン類の吸着除去装置はごみ焼却施設でのダイオキシン類の緊急対策及び恒久対策に対して非常に有効な手段となりうるものであることが示唆された。各自治体をはじめとする様々なダイオキシン類対策を必要とする施設において、活性コークスによるダイオキシン類除去システムが適用されるであろう。しかし、ダイオキシン類の規制についての問題点として、既設のごみ焼却施設については恒久対策の期限が平成14年12月なので、各自治体とも本格的な恒久対策は計画段階のところがほとんどであり、恒久対策を実施するところは今のところ数少ないことが挙げられる。また、ダイオキシン類は異性体が多いせいもあり、サンプリングの手段が複雑なうえ分析の時間もコストもかかる。これが発生源の実態調査がはかどらない原因であり、ダイオキシン類の簡易測定方法及び機器

の登場が待たれるところである。このように、ダイオキシン類対策及びこれらを取り巻く環境はまだまだ問題点が多く、一つ一つ解決してゆかねばならない。そして、我々人類の未来のため、ひいては自分自身のためにダイオキシン類による環境汚染を防いでいかなければならない。

参考文献

- [1] M.Hiraoka et al, Abstract of The Kyoto Conference on Dioxin Problem of MSW Incineration 1991, 1-9(1991)
- [2] R. J. Kociba et al, Toxicol. Appl. Pharmacol., 63, 279-303(1978)
- [3] NTP(National Toxicol Program), NTP tech. Rep. ser. No. 209, Research Triangle Park, NC. (1982)
- [4] K. Toth et al, National Cancer Institute, 82, 486-490(1979)
- [5] F. J. Murray et al, Toxicol. Appl. Pharmacol., 50, 241-252(1979)
- [6] (財)日本環境衛生センター, ごみ焼却に関わるダイオキシン問題の基礎知識 4P(1996)
- [7] 厚生省, ごみ処理に関わるダイオキシン類発生防止等ガイドライン (1997)
- [8] 魚屋他, 三菱重工技報 Vol. 34 No. 3, 174-177(1997)