

都市ごみ焼却プラントにおけるダイオキシン類の低減化

Reduction of Dioxins from Municipal Solid Waste Incineration Plant

技 術 本 部 魚 屋 和 夫^{*1} 洞 口 光 弘^{*2}
志 田 恵^{*2}
横 浜 製 作 所 吉 良 雅 治^{*3} 小 野 典 彦^{*4}

平成9年1月、ごみ焼却施設から発生するダイオキシン類を、これまでに比べて更に厳しく抑制するための国の新ダイオキシンガイドラインが出された。新ガイドラインに対処するため、燃焼でのダイオキシン低減、排ガス処理設備での高効率捕集と触媒分解並びに捕集されたダイオキシンを含む灰の灰処理設備での熱分解及び灰溶融について研究を行った。その結果下記の成果を得て、新ガイドラインを十分にクリアできるごみ焼却施設を基本設計できるに至った。(1)ごみ焼却炉の燃焼制御と活性酸化鉄吹込みによって、炉出口のダイオキシン類濃度を1.8 ng-TEQ/m³Nまで下げることができた。(2)排ガス温度を150℃まで下げた低温バグフィルタを使用し、消石灰と活性炭粉末を噴射する低温バグフィルタシステムによって、ダイオキシン類濃度を0.1 ng-TEQ/m³N以下まで低減できた。(3)低温バグフィルタの後流に、ダイオキシン分解触媒を設備することにより、更にダイオキシン類濃度を下げることができた(0.05 ng-TEQ/m³N以下)。(4)ダイオキシンを含む捕集灰(飛灰)は、加熱温度335℃、加熱時間0.5 h、O₂ 2%の処理条件下で加熱することにより、99%の高いダイオキシン分解率が得られた。(5)また、焼却灰、飛灰を黒鉛電極式のプラズマアーク炉で溶融処理することにより、灰中のダイオキシン類を99%以上分解することができた。

The new standards for dioxin were just published in Jan. 1997, and they give special attention to municipal solid waste (MSW) incineration. Under the new standards, dioxin in abated flue gas can only be present with a concentration of 0.1 ng-TEQ/m³N in or less. This standard is stricter than the previous one. Also, the total amount of dioxin emitted from the flue gas, collected dust, burnt ashes, and waste water from the MSW incineration plant must be limited. We at MHI has carried out a great deal of research to solve the problem of dioxin in MSW incineration. This short paper will treat of some of the results we have achieved. (1) Good combustion control technology has allowed us to limit the concentration of dioxin at the exit area of the furnace to 1.8 ng-TEQ/m³N. (2) A certain kind of combustion catalyst contributes to fine combustion. (3) Treating the flue gas at a lower temperature (150℃) using the filter bag system allows the dioxin concentration to be kept below 0.1 ng-TEQ/m³N. (4) Adapting the dioxin decomposing catalyst to the lower temperature treating bag filter system will lower the dioxin concentration at the entrance to the stack to below 0.05 ng-TEQ/m³N. (5) Dioxins in the ashes discharged from the dust collector were found to have decomposed more than 99% when treatment was performed at 335℃ for a 1/2 hour with a 2% concentration of oxygen. (6) Being treated in the plasma arc furnace caused 99% decomposition in the dioxin in the collected ashes.

1. 緒 言

ごみ焼却施設から発生するダイオキシン類(PCDDsとPCDFsの総称)については、発生防止、抑制の観点から、平成2年12月、厚生省から“ダイオキシン類発生防止対策等の推進について”の通知、いわゆる国のダイオキシンにかかわるガイドラインが出された。これによって、既設炉の改善並びに新設炉計画が行われてきたが、平成9年1月、上記ガイドラインの強化を図った新ダイオキシンガイドラインが出された。

新ガイドラインでは、煙突から排出されるガス中ダイオキシン濃度の目標を0.1 ng-TEQ/m³Nとし、旧ガイドラインの0.5 ng-TEQ/m³N(いづれも連続炉)を大幅に下回る値で、ドイツやスウェーデンなどと同じく世界で最も厳しい値となった。また、ダイオキシン排出総量規制を図り、ごみ焼却施設から排出される排ガス、焼却灰及び飛灰に含まれるダイオキシンの総量を5 µg-TEQ/ごみt(従来施設では、35~65 µg-TEQ/ごみt)としたことに大きな特徴がある。このため、新ガイドライン対応のごみ焼却施設では、燃焼でのダイオキシン低減技術の確立、排ガス処理設備及び灰処理設備の大幅な機能向上が図られなければならない。

旧ガイドラインが出されて7年、これまでに当社はごみ焼却施設のダイオキシン問題に鋭意取り組み、かつ、新ガイドラインを想

定したより厳しいダイオキシン低減目標を掲げて研究開発を行ってきた。

本報では、新ガイドライン対応に臨んだごみ焼却施設のダイオキシン抑制技術の概要について、とりわけて排ガス処理と灰処理についてのこれまでの研究開発の成果と実際の施設への適用方法について報告する。

2. ダイオキシン類の低減化

都市ごみ焼却時のダイオキシン類の低減については、燃焼時の発生量の抑制、排ガス中からのダイオキシン類の除去、そして灰中ダイオキシンの分解の三つの過程での処理が必要となってきた。ダイオキシン類は、いったん消滅しても条件さえ整えば再合成されることが知られており、燃焼という過程において未燃分の完全燃焼であることが理想的である。本報では、燃焼制御を除いて排ガス処理と灰処理にかかわる点を主眼として、前章で述べた各技術の開発成果について報告する。

2.1 排ガス中からのダイオキシン類の除去

燃焼排ガス中からのダイオキシン類の除去については、ここに問題意識が集中していたこともあり、多くの研究開発例が報告されている。ダイオキシン類の物性が少しずつ明らかになるにつれて、その物性を利用して排ガスからのダイオキシン類の除去が提

*1 横浜研究所環境装置研究推進室長 工博

*2 横浜研究所環境装置研究推進室主務

*3 環境装置技術部設計一課長

*4 環境装置技術部設計二課

表1 低温バグフィルタシステムによるダイオキシン類の処理効果

Dioxins removal efficiency at lower temperature-treated bag filter system

(ダイオキシン計測値は O_2 12 % での毒性換算値 ITEQ^{*})

No.	燃焼負荷 (%)	蒸発量 (t/h)	CO (ppm)	排ガス中ダイオキシン濃度 (ng/m ³ N)			バグフィルタ内ガス温度 (°C)	飛灰中濃度 (ng/g)	焼却灰中濃度 (ng/g)	HCl (ppm)		ダスト濃度バグ出口 (mg/m ³ N)
				ボイラ出口 G1	バグフィルタ入口 G2	バグフィルタ出口 G3				ボイラ出口	バグ出口	
1	100	28	19	6.5	-	0.056	-	1.1	-	-	-	-
2	100	28	18	4.0	1.6	0.041	158	0.79	0.009	415	29.7	1.0
3	100	28	27	3.3	4.4	0.014	154	0.90	0.018	393	27.7	0.3
4	80	22	55	5.0	2.7	0.031	155	1.1	0.010	406	17.9	0.1
5	120	34	47	7.7	10	0.069	160	2.2	0.10	282	23.4	0.1
6	100	28	21	5.8	-	0.027	-	0.97	-	-	-	-

* 1: International Toxic Equivalent Quantity

案されてきている。その代表的な事例として、排ガス処理温度を低くすることによって気相中のダイオキシン類をダスト相に移行させる方法がある。この方法については数年前から研究を進めており、神戸西クリーンセンターへの実機納入にて技術として完成を見たものである。神戸西クリーンセンターの排ガス処理システムはこれからの低温排ガス処理の基本的なシステムになると考えている。この方法は、ダイオキシン類が蒸気圧を有しており、気相中でガス温度を下げることによって一部のダイオキシン類がミスト化してガス中に共存している微細粒子（固形粒子）上に付着移行する性質を利用したものであり、集じん装置としてバグフィルタを使用することによってより顕著な効果が発現している。この方法でガス中ダイオキシン類濃度 $7.7 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ を $0.069 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ まで低減することが検証されている（表1 参照）。

排ガス中に微細粒子が少ない状態ではこの効果は低減されるので、酸性ガス成分の中和薬品として消石灰を噴射し、集じん装置としてバグフィルタを導入しているシステムには非常に有効な方法である。前述の方法は排ガス中の微細粒子上にダイオキシン類を付着移行させるものであるが、ここに積極的に吸着剤を供給する方法も考えられる。この場合は、排ガス処理温度をそれほど低くしなくてもダイオキシン類の排ガス中からの効果的な除去が可能となる。

吸着剤として粉末状の活性炭を供給する方法は、排ガス中の水銀を捕える方法として研究してきた経緯がある。活性炭自体が高温度雰囲気中で発火する可能性があり、従来の 250°C 前後の排ガス処理への適用はできなかったが、排ガス処理温度も 200°C 以下で行われるようになるとともに、活性炭自体の改良も進み、改めてダイオキシン類を対象としての研究により、排ガス処理温度 220°C のときで活性炭を飛灰量の5%添加することによりダイオキシン類の除去効果が高められることが確認された。この成果をベースとして台湾（新店及び樹林）プラントでの実用化を図り、活性炭の対飛灰添加量約6%で95%以上のダイオキシン類の除去効果が得られた（図1 参照）。粉末活性炭の効果は、バグフィルタとの併用によって発現する効果であり、電気集じん器を使用する場合は導電体である活性炭の長期連続使用による荷電への影響も考えられるので、更に検討が必要となる。活性炭は充てん吸着塔とすることにより、最終的なバックアップリアクタとして排ガス側のダイオキシン類濃度を $0.05 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ 以下を維持する上で有効な方法である。しかしながら活性炭自体に選択吸着性はなく、ダイオキシン類の濃度と活性炭の充てん容量についての最適値を決定するまでには至っていない。

すなわち、活性炭の充てん容量とその寿命については詳細なデータが得られていない。吸着塔でのダイオキシン類の除去試験を

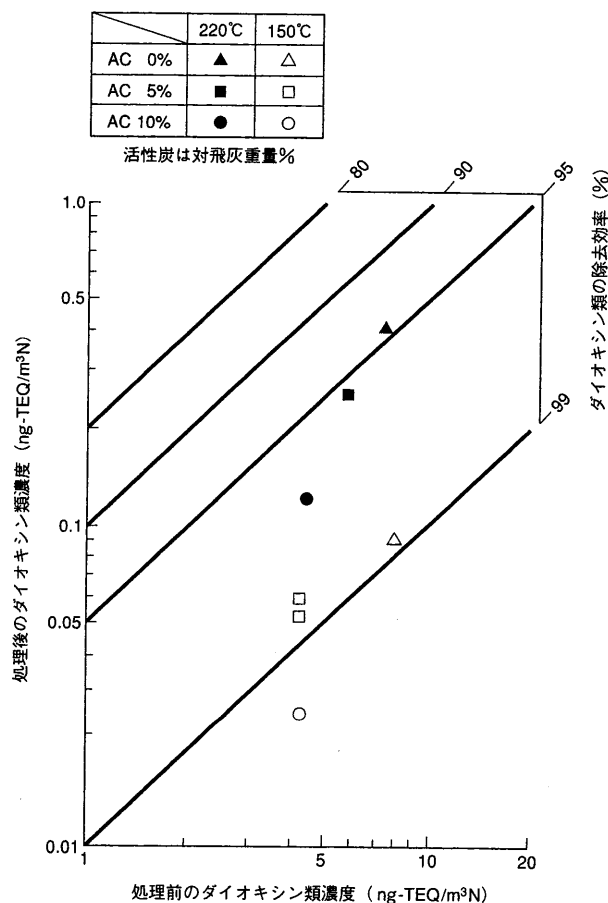


図1 粉末活性炭供給時のダイオキシン類の除去効果 排ガス中に粉末活性炭を噴射することによって、排ガス中のダイオキシン類を高効率で除去できる。
Dioxins removal efficiency by powdered activated carbon injection

実際の都市ごみ焼却排ガスを使用して行った結果、 $SV=1000 \text{ H}^{-1}$ で最大95%のダイオキシン類が除去された。このときのダイオキシン類濃度は、 $0.4 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ から $0.02 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ まで低減された。 $SV=1500 \text{ H}^{-1}$ になると除去効率は60~70%まで低下した（図2 参照）。

これらの効率については、使用する活性炭の比表面積、粒度、細孔容積などによる差について、今後の長期連続試験によって明らかにして行くことになる。吸着塔方式での活性炭使用は活性炭上にダイオキシン類を濃縮していく操作にほかならない。このため使用済みの活性炭を処分することも重要な要因となる。最も簡単な方法は、再度焼却炉に投入して焼却処分することであるが、再度賦活して再生使用する方法も検討して行きたい。

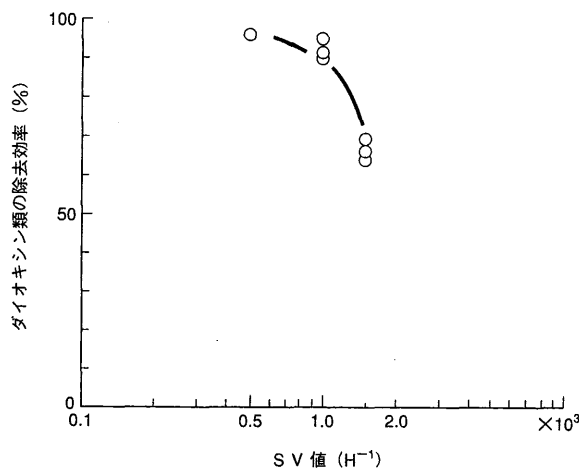


図2 活性炭吸着塔によるダイオキシン類の除去効果
活性炭吸着塔により90%以上のダイオキシン類除去率が可能である。
Dioxins removal efficiency at adsorber filled with activated carbon

ダイオキシン及びNOx同時分解触媒による、都市ごみ焼却炉排ガスからのダイオキシン除去を目的として、実機プラント〔150 t/(d・炉)×3炉〕に触媒試験装置を設置し、実ガスの一部（バグフィルタ出口ガス）を分岐して種々の試験を行った。

供試触媒はV₂O₅/TiO₂系のハニカム触媒3種であり、U字形の触媒試験装置の内に口150×700 mm長さの同一触媒を4列直列に配置した。ガス分析はリアクタの入口、中間、出口にて行った。

図3及び図4に脱硝率及び(PCDDs+PCDFs)の除去率を示す。図3において、脱硝率は排ガス温度が高くかつ接ガス面積速度AVが小さくなるにつれて高くなることが分かる。脱硝率についてはA触媒が最も優れ、235℃で97%、200℃においても81%の初期脱硝率を示した。A触媒は比表面積が最も大きく(78 m²/g)、比表面積の増大が脱硝率の向上につながったものと思われる。C触媒は五酸化バナジウム(V₂O₅)の含有率を増やして酸化力を増大させた触媒であるが、V₂O₅の増量により比表面積が低減したため、期待した効果が得られなかった。B触媒は平均細孔径を大きくして細孔内のガス拡散性の向上をねらったものであるが、脱硝反応に有効と考えられるメソポア容積(400~1500 Åの細孔容積)が小さくなり、性能の向上につながらなかった。図4において、供試触媒のダイオキシン類除去率はSV=2100 H⁻¹で、おおむね96%以上と高い除去率が得られている。また、脱硝性能のような温度依存傾向は見られなかった。これは、ダイオキシン類の酸化分解反応は高温側で進む一方、低温ではダイオキシン類が触媒に吸着されやすいため、性能に差が見られなかったものと思われる。触媒出口排ガス中のダイオキシン類の濃度については0.02~0.10 ng-TEQ/m³Nであり、新ガイドライン値を満足する結果が得られた。また、実機触媒反応塔内の触媒の一部を供試触媒3種と入替えて12000 hの耐久試験を実施した。触媒反応塔出口の排ガス条件はおおむね200℃、水分30%、O₂14%であった。試験後の触媒は拔出し、実験室に持帰り、ダイオキシン類の代替物質としてモノクロロベンゼンを用いて劣化状況を調査した。図5から、触媒の劣化は200℃でA触媒及びB触媒は10%以内に収まり、耐久性に富む。C触媒についてはV₂O₅含有量が高いためにSOx酸化率が上昇し、排ガス中のSOxとアンモニアが反応して酸性硫酸を形成し、触媒が劣化したためと思われる。これらのことからダイオキシン及びNOx同時分解触媒としては、

① 比表面積の増大

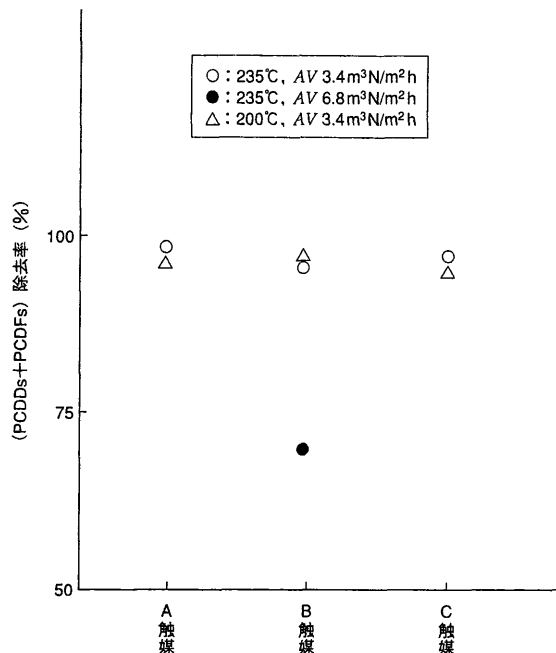


図3 触媒の脱硝効果 ダイオキシン類分解触媒は、NOxも同時に選択還元する。
NOx removal efficiency with dioxins decomposition catalysts

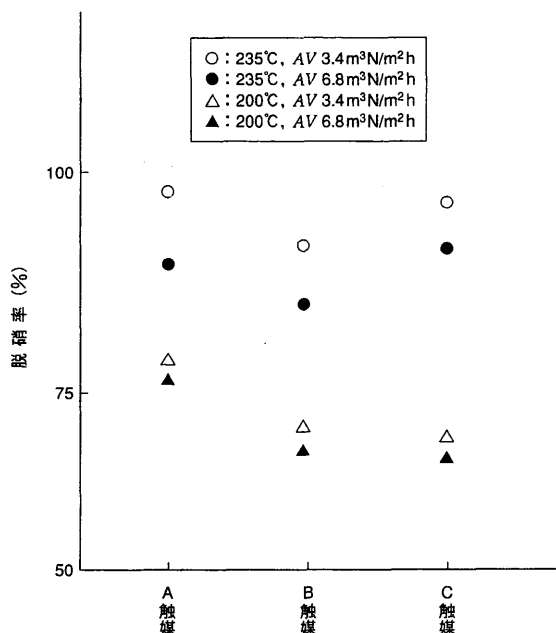


図4 触媒のダイオキシン類除去効果 ダイオキシン類分解触媒により、排ガス中ダイオキシン類は高効率で分解できる。
Dioxins removal efficiency with dioxins decomposition catalysts

- ② V₂O₅に替わる耐SOx性に富む複合酸化物(WO₃等)の添加
 - ③ 耐酸性に富むチタニアの形成
- が必要であると考えられる。現在、これらの点を反映した触媒を開発し、実ガス試験中である。

2.2 飛灰中ダイオキシンの処理

2.2.1 灰中ダイオキシンの熱分解

排ガス処理によるダイオキシンの除去では、処理装置で捕集された飛灰中にダイオキシンが残ることになる。Y焼却場に納入した灰中ダイオキシン分解装置(灰処理能力120 kg/h)の性能データの一例を表2に示す。加熱温度335℃、加熱時間0.5 h、O₂ 2

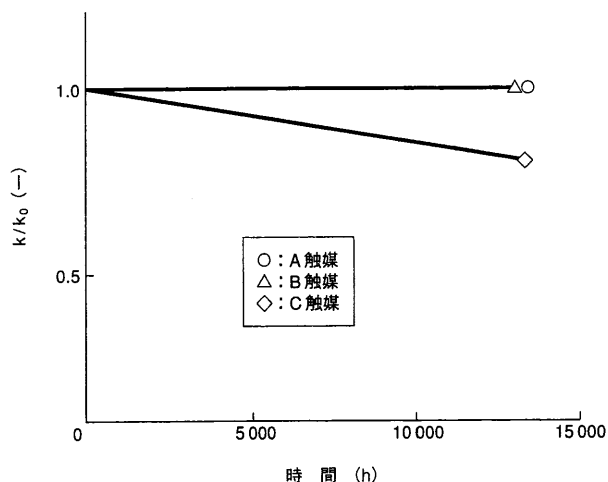


図5 触媒の耐久性評価 ダイオキシン類分解触媒は優れた耐久性を示した。
Durability test results of dioxins decomposition catalysts

表2 灰中ダイオキシン類の分解試験結果
Dioxins removal efficiency of flyashes by thermal decomposition equipment

サンプル	未処理	1	2
搬送速度 (kg/h)	—	55	55
加熱温度 (°C)	—	335	345
加熱時間 (h)	—	0.5	1.0
ダイオキシン類 (ng-TEQ/g)	0.35	0.005	0.003
ダイオキシン分解率 (%)	—	99	>99
O₂ (%)	—	2	2

表3 灰溶融炉のダイオキシン類測定結果
Dioxins removal efficiency of ashes by arc plasma furnace

サンプル	排ガス (ng-TEQ/m³N)		灰・スラグ (ng-TEQ/g)		
	炉出口	減温塔出口	混合灰	スラグ	溶融飛灰
ダイオキシン類濃度	20	7.2	2.9	3.7×10⁻⁴	0.03
ダイオキシン類分解率 (%)	—	64	—	99	—

3. 終 り に

新ガイドライン対応に臨んで、当社がこれまでにごみ焼却施設のダイオキシン低減対策について研究開発してきた排ガスからのダイオキシン除去、飛灰中ダイオキシンの分解やそれら技術に基づいた既設プラントへの対応について述べた。

ダイオキシン類は 10^{-9} ~ 10^{-11} g オーダのごく微量な有害物質であり、かつ 200~500℃の雰囲気下で比較的容易に前駆体物質から再合成されやすい物質である。ごみ焼却施設のちょっとした変動で、予想を上回るダイオキシン類の発生を経験したこともしばしばであった。ごみ焼却施設の定常運転、適正な燃焼管理、ごみ質の均質化や排ガス処理設備の適正運転が新ガイドライン達成には不可欠であることも事実である。

ごみ焼却施設メーカーと運転管理者（自治体）との連携が大変重要との認識を持っている。ごみ処理において焼却処理への依存度が他国に比べて高い我が国においては、ダイオキシン低減の努力は継続して行う必要がある。研究開発に携る筆者らの研究成果が役立てば望外の喜びである。

研究を進めるに当たり、実際のごみ焼却施設での試験をご認可頂いた関係者の方々に厚くお礼申し上げる次第です。

%の処理条件下で、99%の高いダイオキシン分解率が得られ、処理後の灰中ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の濃度は 0.005 ng-TEQ/g で、日常はん用している紙（事務用、コーヒー濾過用フィルタ等）の中に含まれているダイオキシン類の濃度（約 0.01 ng-TEQ/g）以下にまで低減されており、全く問題ないことが分かる。本装置は新ダイオキシンガイドライン値と比べて、よりマイルドな条件でより高効率な分解を実現でき、現在も順調に稼働中である。

2.2.2 飛灰の溶融処理

焼却灰、飛灰に含まれるダイオキシン類を分解する他の技術として溶融処理があり、現在 K 清掃工場にて実証試験中である。処理方式は黒鉛電極式のプラズマアーク炉で 15 t/d の処理能力を有する。表 3 に試験結果を示す。焼却灰と EP 灰の混合灰を 460 kg/h 投入し N₂ ガス雰囲気中で溶融処理した。スラグ及び溶融飛灰中のダイオキシン類は約 0.03 ng-TEQ/g で新ガイドラインに示されている達成可能な分解率（99%以上）をクリアしている。一方、排ガス側では減温塔出口で 7.2 ng-TEQ/m³N の濃度であり、排ガス処理により新ガイドラインに示されている達成可能濃度 0.1 ng-TEQ/m³N をクリアすることは可能である。