

鉄鉱石焼結プロセスにおけるダイオキシン類の挙動

葛西 栄輝*・青野 照彦*²

Behavior of Dioxins in the Sintering Process of Iron Ores

Eiki KASAI and Teruhiko AONO

Synopsis : The new "law concerning special measures against dioxins" is promulgated in January, 2000 in Japan and the emission control of dioxins has been enforced to the iron ore sintering plants and some other plants/processes for metals recycling.

In 1997, a collaborative research project was formed by the researchers and engineers of Japanese integrated steel makers and universities, in order to investigate the behaviors of dioxins and relating substances in the sintering process of iron ores and to search for new technological principles for suppression of the emissions rather than waste gas treatments. The project has carried out the examination of previous literatures and data, several plant measurements and tests, experiments using process simulators (sinter-pots) and fundamental researches.

The present paper reports a part of the results of the measurements and analyses of a sintering plant equipped with several waste gas treatment processes. Characteristics of behaviors and flows of dioxins in the sintering bed, windboxes and gas treatment processes are discussed. Further, the effect of additives to raw materials, especially chlorine-bearing materials, on the discharged amount of dioxins in exhaust gas is examined based on the results of sinter-pot tests.

Key words : sintering of iron ores; dioxins; PCDDs; PCDFs; co-PCBs; chlorine content; EP dust; plant measurement; sinter-pot; fingerprint; precursor.

1. はじめに

ダイオキシン類に関する我が国の公式な対策は、1990年の厚生省通知、いわゆる「ダイオキシンに係るガイドライン」¹⁾に始まる。この通知では、新設の一般廃棄物(都市ごみ)焼却炉に対する目標値(0.5 ng-TEQ⁺/Nm³)のみが示されており、既設炉に関しては排出量低減のための操業指針を述べるに留まっている。しかし、1997年の新ガイドライン²⁾では、新設炉に対して0.1 ng-TEQ/Nm³の基準値を設定し、既設炉にも目標値として1 ng-TEQ/Nm³を示した。1998年以降、大阪府豊能郡美化センター(一般廃棄物焼却施設)周辺土壌の高濃度汚染や産業廃棄物焼却施設が集中する埼玉県所沢市などの農作物汚染などがマスコミに取りあげられ、「ダイオキシン」はゴミ焼却によって発生する毒性物質として大きな注目を集めるようになる。これにより、我が国の取り組みは本格化し、産業廃棄物焼却炉や製鋼用電気炉にも排出ガス濃度の目標値が示されると共に、中央環境審議会は1999年6月にTDI(Tolerable Daily Intake: 耐容一日摂取量)として4 pg-TEQ/(kg·d)を答申した。

1999年7月に成立、2000年1月に施行された「ダイオキ

シン類対策特別措置法」では、TDIを「4 pg-TEQ/(kg·d)以下で政令が定める値」とし、大気、水質、土壌のそれぞれについて環境基準を定めることが明記されている。また、ダイオキシン類にコプラナーPCBs(co-PCBs)を含めること、特定施設に対し排出基準を定めること、施設設置者による測定とデータの公開義務、汚染土壌対策などについても記されている。関連政令(特別措置法と同日に施行)においては、TDIとして4 pg-TEQ/(kg·d)を定め、大気0.6 pg-TEQ/m³、水質1 pg-TEQ/l、土壌1000 pg-TEQ/gの環境基準が示されている。さらに、鉄鉱石焼結プロセス(政令においては鉄鋼用焼結炉と記載)は、大気関連特定施設に指定され、排出ガス中のダイオキシン類濃度規制を受けることとなった。

このような背景のもと、1997年7月、(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金の大規模研究助成研究プロジェクトとして「焼結ダイオキシン類低減研究会(SDD研究会)」が(社)産業環境管理協会に発足し、産学共同研究を遂行している。本研究プロジェクトは、国内高炉7社の環境や焼結技術開発・研究の各部門および大学に所属する研究者、技術者によって構成され、バグフィルター、活性炭吸着塔、酸化触媒法など主に廃棄物処理プロセスにおいて開発が進

平成12年9月28日受付 平成12年11月10日受理 (Received on Sep. 28, 2000; Accepted on Nov. 10, 2000)

* 焼結ダイオキシン類低減研究会(SDD研究会) (The Collaborative Research Project for Suppression of Dioxin Emissions from the Sintering Process (SDD Project)); 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

*² 焼結ダイオキシン類低減研究会(SDD研究会) (The Collaborative Research Project for Suppression of Dioxin Emissions from the Sintering Process (SDD Project)); (財)鉄鋼業環境保全技術開発基金 (The Steel Industry Foundation for the Advancement of Environmental Protection Technology)

† TEQ: 種々の異性体の質量に対して最も毒性が強い2378-T4CDDを1とした毒性等価係数(TEF: Toxicity Equivalency Factor)を乗じて求められる毒性等価換算濃度 (Toxicity Equivalent Quantity).

められている排ガス処理法によらない、新しいダイオキシン類排出抑制技術の原理探索を目的として発足した。これまで、関連情報の整理・解析、焼結試験機（焼結ポット）や実機による調査・試験、基礎実験と結果の解析を行ってきた。本報告では、従来の主要関連情報、およびこれまでのSDD研究会における研究概要を紹介しながら鉄鉱石焼結プロセスにおけるダイオキシン類の挙動について概説する。

2. 我が国のダイオキシン類排出インベントリーと今後の動向

Table 1 に我が国のダイオキシン類発生源および発生量をまとめて示す（政府資料）。一般および産業廃棄物焼却施設からの発生量は小型施設の廃炉、操業連続化、高温安定燃焼や排ガス処理設備の対策強化などに伴い、1997年から1999年にかけて大幅な低減が認められる。従来未規制となっていた小型廃棄物焼却施設も新たに規制対象となり、その排出実態が明らかにされている。これら廃棄物焼却施設には今後も排出削減が要求され、さらなる大幅な低減が見込まれている。一方、新たに規制対象となった鉄鉱石焼結以外の大気関連プロセスは、電気炉製鋼（政令では製鋼用電気炉、以下同様）、電気炉灰からの亜鉛回収（亜鉛回収用ばい焼炉、焼結炉、溶鉱炉、溶解炉および乾燥炉）、アルミニウムリサイクル（アルミニウム合金製造用溶解炉および乾燥炉と焙焼炉）である。これらはいずれも基幹金属のリサイクルを主目的とするプロセスであり、本表では前二者において排出削減が著しい。

関連政令により鉄鉱石焼結プロセスは、煙道排ガス（O₂ 15%）基準で、新設備は0.1 ng-TEQ/Nm³、既設備では2002年12月1日から1 ng-TEQ/Nm³の規制を受けることになるが、本表からは本プロセスにおいてもかなりの排出削減が行われていることがわかる。さらに、従来の自主および環境庁などの測定結果では、国内焼結機排ガス中の平均ダイオキシン類濃度が既設機に対する規制値である1 ng-TEQ/Nm³を下まわることが示している。しかし、廃棄物焼却施設からの発生量は激減しており、焼結機からの発生量に関してもいっそうの削減努力が必要と考える。また、ダイオキシン類の発生機構説明や発生原因となる原料特定などが進めば、原料種や操業変更・異常時への対応が容易になると考えられる。

3. 鉄鉱石焼結プロセスからのダイオキシン類発生の特徴

一般廃棄物焼却炉の飛灰中に高濃度のダイオキシン類が含まれることが我が国においても確認・公表され始めた1980年代、焼結におけるダイオキシン類発生への関心は

Table 1. Inventory for major dioxin source of environmental releases to atmosphere in Japan: 1997, 1998 and 1999 (including co-PCBs, unit in g-TEQ/year (WHO-TEF (1998))).

Sources	1997	1998	1999
Domestic waste incinerators	5000	1550	1350
Industrial waste incinerators	1500	1100	690
Small waste incinerators	340~591	340~591	279~481
Electric arc furnace (steel)	228	139.9	141.5
Iron ore sintering	135	113.8	101.3
Secondary zinc production	42.3	20.4	18.4
Secondary aluminum production	21.3	19.4	13.6
Rolled copper production	3.16	3.16	1.16
Paper manufacturing	5.3	5.3	5.3
Copper smelters	4.91	4.91	0.46
Crematories	2.1~4.6	2.2~4.8	2.2~4.8
Steam power plant	1.63	1.55	1.64
Electric wire & cable production	2.21	2.21	1.21
Cement kilns	2.47	2.47	2.32
Aluminum rolling	1.61	1.61	1.46
Smoking	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2
Exhaust gas from automobiles	1.12	1.12	1.12
Others (including release to water)	7.3	6.8	4.8
Total	7300~7550	3310~3570	2620~2820

あまり高くなかった。ドイツの焼結機において本格的な調査が行われ、3回の測定による平均値で43 ng-TEQ/Nm³と報告³⁾された1993年前後から徐々に話題に上ることになる。例えば雑談の中で、「焼結原料には塩素がほとんど含まれないのになぜ生成するのか」という問いに対し、「欧州では原料の造粒に河川水が使用され、その中に前駆物質が含まれるのではないか」という答えがあったことを記憶する。

ダイオキシン類について検討する際に、従来の環境関連諸課題と大きく異なる点は、その濃度である。NO_x、SO_x、煤塵などでは、排出規制が厳しいといっても高々数十~数百 ppm を問題にしているのに対して、ダイオキシン類は ng、さらには pg、濃度でいえば ppb~ppt オーダーの極めて低い濃度が問題となる。確かに、鉄鉱石、石灰石、コークスなど主原料の塩素含有量は少ないが、それでも平均すれば数十 ppm 程度の塩素を含有しており、焼結機 EP (Electrostatic Precipitator) ダストやその他所内発生ダスト、スケールなどのリサイクル原料の中には数千 ppm 以上のオーダーの塩素が含有する場合がある。また、焼結機下部のウインドボックスにおける排ガス中の平均 HCl 濃度も数十~百 ppm 程度である。このように、焼結プロセス内の塩素量は問題としているダイオキシン類濃度の 10³~10⁴ 倍のオーダーで存在しており、決して「ほとんど含まれない」レベルではない。しかし、その濃度レベルの塩素でさえ精度の高い定量分析は難しく、ダイオキシン類にしても最近の分析技術の目覚ましい進展はあるものの、精度や再現性

確保には様々な工夫が必要とされている。その中の重要な課題の一つにサンプリング方法がある。極低濃度の定量が必要であるため、サンプリングには通常長時間（廃棄物焼却炉等における煙道排ガス測定では検出限界値の30倍以上の量の採取を要求⁴⁾）を要し、非定常プロセスの排出ガス測定の結果は平均（積算）値を表すものとなる。

本稿では、実機測定によって得られたプロセス内各箇所での（気相に分散した微粒子を含む）ガス中および各排ガス処理装置で除去された物質（ダストやこれを含む排水）のダイオキシン類濃度データを基に、焼結プロセスにおけるダイオキシン類の挙動について考察する。測定は主に4塩素化以上のダイオキシン (PCDDs) とフラン (PCDFs) の同族体・毒性異性体を対象とし、一部 co-PCBs についても定量を行った。近年は生体への影響がダイオキシン類の作用と類似すると考えられている co-PCBs についても関心が高まっており、関連政令にもこれをダイオキシン類に含めると明記されている。以後、PCDDs, PCDFs に関するデータは PCDD/Fs と表し、co-PCBs と区別する。また、特に区別する必要のない場合については単にダイオキシン類と呼ぶ。なお、2378-T4CDD への毒性換算値（毒性等価量）は「-TEQ」を付記し、実濃度と区別する。

3.1 実機調査方法

SDD研究会の発足当時、排ガス処理設備を含めた焼結工場の PCDD/Fs に関する物質フローの公表データは少なく、各ウインドボックス (WB), EP 入口、煙道の各排ガス中濃度としてドイツから報告されたデータ⁵⁾ が唯一という状態であった。したがって、まずプロセス全体のマクロ的な挙動を確認するための実機測定調査を行った。第1回調査は、有効焼成面積 210m²、測定時における焼結鉍生産率 9600 トン/日の焼結機を対象とした。WB 数は15、焼結層厚 660 mm である。調査対象とした焼結機の排ガスは、順に乾式電気集塵機 (D-EP)、湿式脱硫装置 (De-SO_x)、湿式電気集塵機 (W-EP)、脱硝装置 (De-NO_x) により処理され、煙突より排気される。Fig. 1 に焼結機から煙道までのガスの流れを略記する。このように、我が国においても排ガス処理設備の整った焼結機であり、一連のガス処理におけるダイオキシン類の挙動を調査するために適当と判断した。測定調査時に使用した各原料の量および生産率を Table 2 にまとめて示す。

3.2 焼結過程におけるウインドボックス (WB) 排出ガス中 PCDD/Fs 濃度の変化

Fig. 2 に各 WB を通過する排ガス中の PCDD/Fs 濃度分布を排ガス温度および他のガス種濃度と比較して示す。ダイオキシン類定量のためのガスサンプリングは、各 WB から JIS 法⁴⁾ に準拠した方法によって行った。CO₂, NO_x は共にコークス燃焼速度に対応すると考えられる類似の濃度分布を示す。これに対し、PCDD/Fs は焼成終了間際に位置する WB 14 で濃度ピークを示し、排ガス温度と類似する。

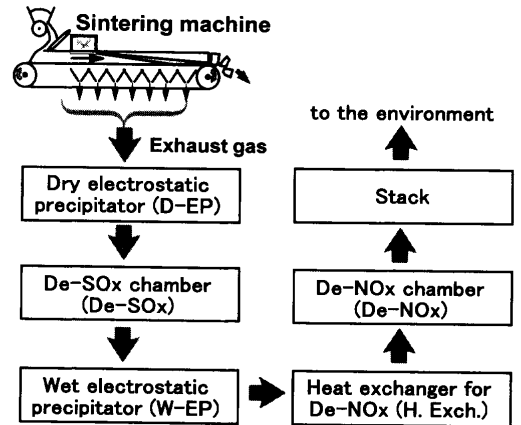


Fig. 1. Flow sheet of exhaust gas treatment in the plant.

Table 2. Major production parameters of the plant.

Production	9,600 t-dry/d
Blended ore*	10,200 t-wet/d
Limestone	560 t-wet/d
Raw materials	
Burnt lime	120 t-wet/d
Coke	310 t-wet/d
Return sinter	620 t-dry/d
Ni-slag	70 t-wet/d
Mixing water	230 m ³ /d

* Dusts 4%, LD slag 4%, Mill scale 2%, others 4%

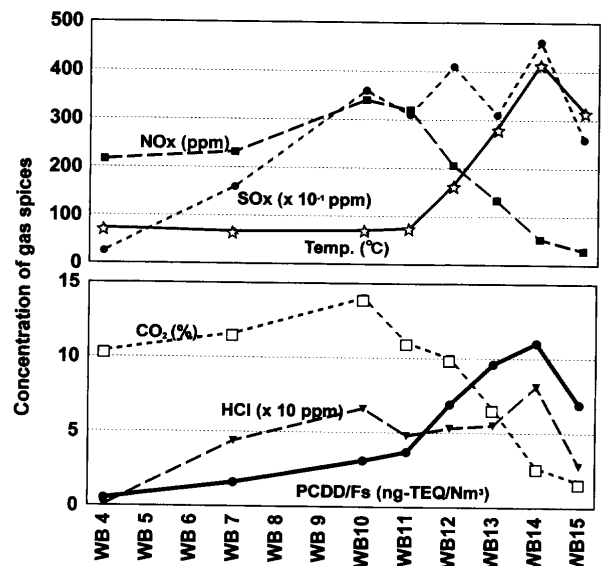


Fig. 2. Distribution of temperature and concentration of gas species in exhaust gas.

しかし、両者のピーク位置を比較すると、PCDD/Fs の方が若干排ガス温度より早いと判断することもできる。SO_x も焼成後半に濃度が上昇するが、PCDD/Fs に比較してさらに早い位置にピークが認められる。これらに比較して明確とは言えないが、HCl 濃度は焼成後半において濃度上昇

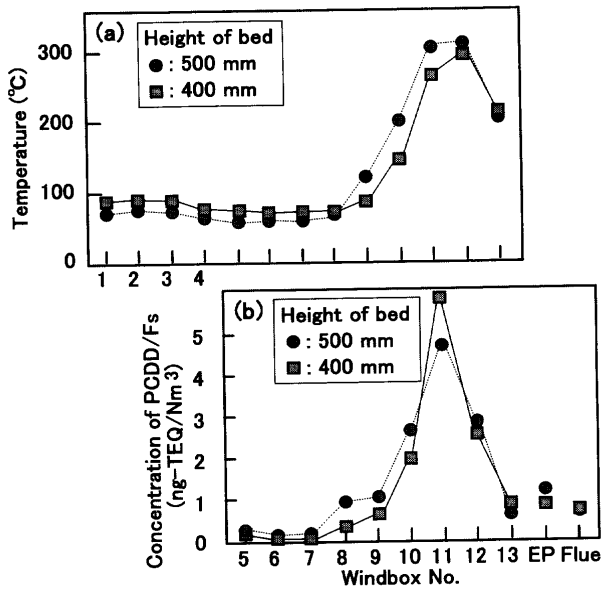


Fig. 3. Distribution of temperature and PCDD/Fs concentration of exhaust gas among windboxes⁵⁾.

が認められ「CO₂, NO_x」と「PCDD/Fs, SO_x」の中間的な分布を示す。Putz and Gudenau によって報告された PCDD/Fs 濃度分布パターン⁵⁾を Fig. 3 に示す。ここでは、原料層高を変化させた2つのケースの結果を示しているが、両者に顕著な相違は認められず、いずれも排ガス温度パターンと概ね良く対応している。したがって、Fig. 2, 3 のようなパターンは、焼結機 WB の排ガス中 PCDD/Fs の典型的な濃度分布であると考えられる。さらに、Fig. 3 においても Fig. 2 と同様、PCDD/Fs のピーク位置が温度よりも若干早いと判断されることは興味ある特徴と言える。

3.3 PCDD/Fs の fingerprint (指紋) と排出パターン

特定の前駆物質からダイオキシン類が生成する場合、その構造を反映した特定異性体の生成が顕著となることが多い⁶⁾。これは、主に過去の農薬製造など化学合成プロセスや製紙プロセスにおける漂白工程などでの発生で認められており、この場合、異性体パターンからその合成プロセスを特定することが可能な場合がある⁷⁾。廃棄物焼却炉などの燃焼プロセスから発生するダイオキシン類はすべての異性体が存在する比較的一様な異性体パターン (incineration pattern と呼ばれる) を示す。しかし、このパターンは、焼却対象物質や操作条件 (空気比、燃焼温度、排ガス処理方法など) によって変化するようであり、事実、一般焼却炉排ガスにおいても多くの異なる異性体パターンが報告されている。このように、ダイオキシン類の異性体パターンは生成条件の違いをある程度反映したものと考えられ、「fingerprint (指紋)」と呼ばれる。ただし、燃焼プロセスにおける異性体パターンは、プロセス内の様々な位置で生成・蓄積・混合された結果であるため、その解析は容易ではない。

鉄鉱石の焼結も主にコークス粒子の燃焼プロセスと位置

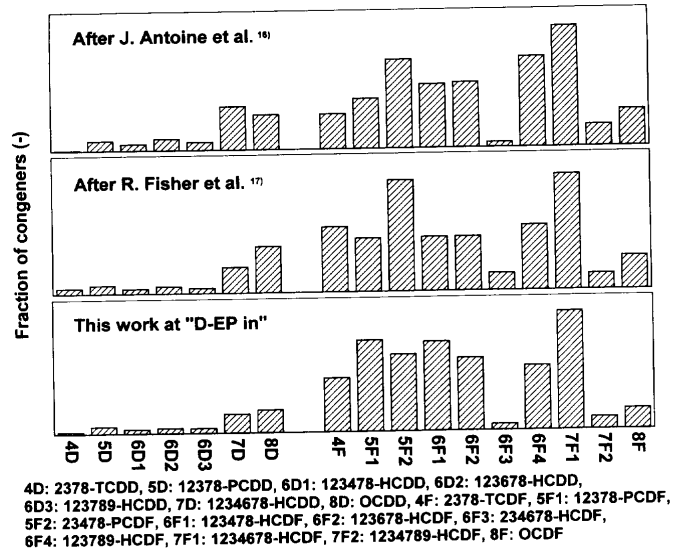


Fig. 4. Congener patterns of PCDD/Fs observed in the exhaust gas of the sintering process.

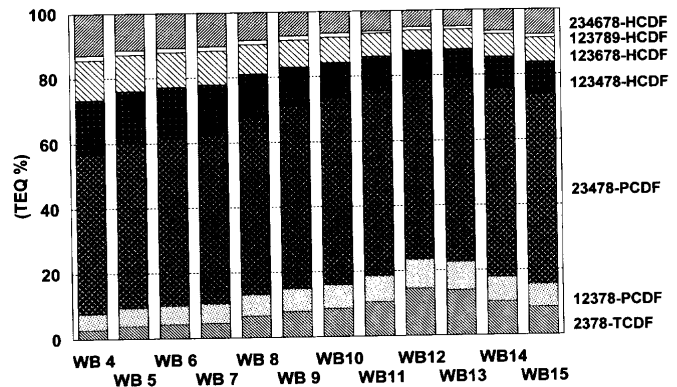


Fig. 5. Toxic congener patterns of exhaust gas from windboxes.

付けられ、発生するダイオキシン類の各異性体濃度も incineration pattern の特徴である一様な分布を示す。Fig. 4 に従来公表された焼結プロセス排ガスの毒性異性体の実濃度パターン例を、本測定で得られた結果 D-EP 入口における測定結果と比較して示す。本図の縦軸は PCDD/Fs 毒性異性体の総濃度に対するそれぞれの異性体の相対濃度である。これらのパターンには、PCDDs に比較して PCDFs のトータル濃度が 10 倍以上高いという共通点が認められる。また、PCDDs では高塩素化分子が高いなど、ある程度共通する特徴がある。Fig. 5 に各 WB における TEQ 基準の異性体比パターンを示す。焼成進行に伴い多少変化が認められるものの 23478-PCDF が 50~60% を占め、この異性体を実質的な問題物質であることがわかる。

Fig. 6 には NO_x, SO_x および PCDD/Fs の累積排出率を (CO+CO₂) の累積排出率に対してプロットした。(CO+CO₂) の積算排出率はコークス燃焼率に相当し、焼結の進行度合いを表す指標である。なお、測定対象外の WB データについては内外挿法により濃度を推算した。NO_x は

(CO+CO₂) と直線的な対応があり、コークス燃焼により生成した NO_x がそのまま排出されることを表す。これに対し、SO_x は焼成後半に排出が集中する傾向を示す。これは、層内で生成した SO_x がいったん下部の低温層にトラップされ、揮発・トラップを繰り返しながら焼成終了直前に排出されるためである。PCDD/Fs の排出パターンは NO_x 型より SO_x 型に近く、焼成前半には SO_x と同様に下部湿潤帯など低温層にトラップされ、WB へ排出されにくいことがわかる。

3.4 排ガス処理による PCDD/Fs の変化

Fig. 7 に WB から煙道に至る過程での PCDD/Fs 実濃度および PCDDs, PCDFs の濃度割合変化を示す。WB (av.) の値は、各 WB において測定された濃度を各排ガス量を考慮、平均化して推算した結果である。

各 WB から D-EP に至るダクト前後での濃度変化は少なく、D-EP, de-SO_x, W-EP の各排ガス処理プロセスにおいてそれぞれ同程度低下する。de-NO_x においても濃度低下が認められ、煙道入口 (Flue (in)) において 7.3 ng/Nm³ (0.04 ng-TEQ/Nm³) という値を示す。この間、PCDFs は 90% 以上で

一定の割合を示している。脱硝装置出口 (de-NO_x (out)) で PCDD/Fs 比が異なっているが、極低濃度であるための分析誤差が原因と考えている。このように、いずれの排ガス処理プロセスにおいてもダイオキシン類濃度の低減が認められたが、D-EP, de-SO_x, W-EP では主にダストへ付着 (吸着)・混入したダイオキシン類がダスト粒子と共にトラップされ、de-NO_x では触媒酸化が起こるためと推察される⁸⁾。

3.5 焼結工程における PCDD/Fs のマテリアルフロー

Table 3 にミルスケール、高炉ダスト、D-EPダストの各リサイクル原料、コークス、返鉱の各原料、造粒後原料トータルの PCDD/Fs 分析値を示す。D-EPダスト中濃度が 28 ng/g (0.73 ng-TEQ/g) と他の原料に比較して圧倒的に高い。成品焼結鉱中濃度は極めて小さく、返鉱はこれより高いものの 0.043 ng/g のレベルである。

各箇所における排ガス測定結果、および各種原料、成品焼結鉱、ダスト、排水などの分析結果より実濃度ベースでの単位時間あたりの PCDD/Fs フローを推算した結果を Fig. 8 に示す。あらかじめ配合原料 (Mixture) 中に含まれる PCDD/Fs 量は比較的多く、焼成過程で相対的増加は認め

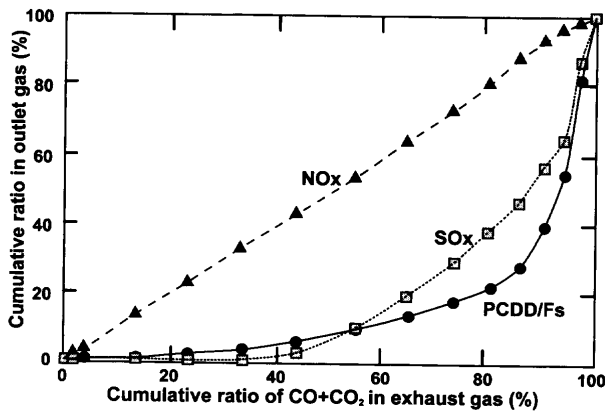


Fig. 6. Relation between cumulative ratios of NO_x, SO_x and PCDD/Fs, and CO+CO₂ in exhaust gas.

Table 3. PCDD/Fs concentration of raw materials, mixed material and produced sinter.

Materials	PCDDs	PCDFs	PCDD/Fs
	(ng/g)		
D-EP dust	4.0	24	28
BF dust	0.2	0.18	0.37
Mill scale	0.064	0.084	0.15
Coke	0.04	0.07	0.11
Returned ore	0.027	0.016	0.043
Mixture	0.033	0.12	0.15
Produced sinter	0.004	0.0008	0.005

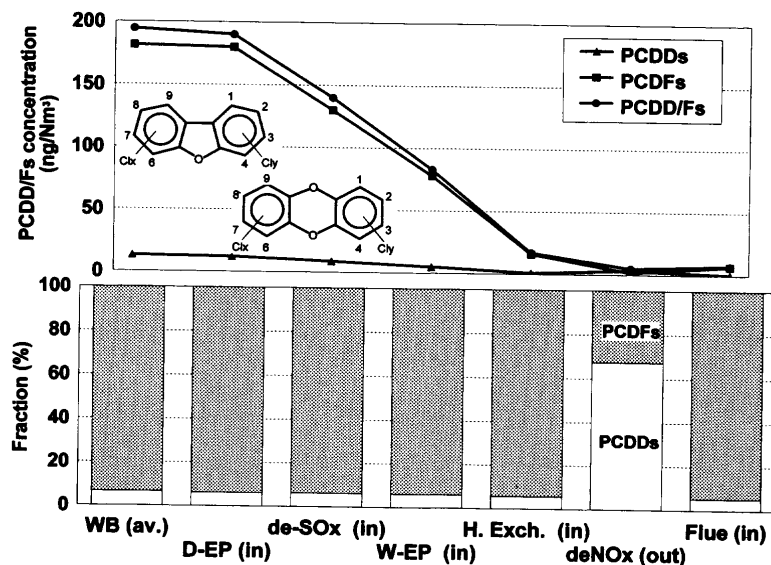


Fig. 7. Distribution of PCDD/Fs concentration and their ratio during gas treatment.

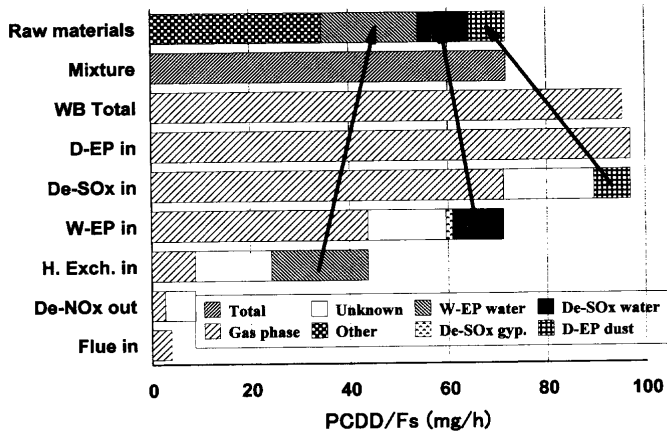


Fig. 8. Flow of PCDD/Fs in the sintering plant.

られるが割合としては小さい。各排ガス処理過程で捕捉された PCDD/Fs の一部は、ダストや原料造粒水の形でリサイクルされ、系外へ排出される量は極めて少ない。しかしながら、図中に Unknown と表示した部分はその行方が明らかでないことを意味しており、無視できない量である。これは、固体・液体試料の分析（およびサンプリング）誤差に起因する可能性があり、結果的にその大半が配合原料にリサイクルされている可能性が高い。

以上のように、本焼結機では配合原料中 PCDD/Fs 量に比較して、焼成による増加は相対的に小さい。しかし、配合原料中 PCDD/Fs 量は、排ガス処理設備の相違、およびそれにより捕集されたダスト類の予備処理やリサイクル状況によって多少異なると考えられ、Fig. 8 のフローにも影響する。本プロジェクトでは他の実機についても測定を行っており、順次報告する予定である。

3.6 co-PCBs 測定例

焼結プロセス排ガス中の co-PCBs 濃度については、実機および焼結ポット試験の一部で検討している。これによると、実濃度としては、IPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) No. 77, 118, 105 の各異性体（構造式はそれぞれ、3,3',4,4'-T4CB, 2,3',4,4',5-P5CB, 2,3,3',4,4'-P5CB）が比較的高い。しかし、毒性等価濃度では IPAC No. 126 の異性体 (3,3',4,4',5-P5CB) の寄与が極めて大きい。また、PCDD/Fs に対する co-PCBs の毒性等価濃度比は 5~10% である。したがって、焼結プロセス排ガスにおいては co-PCBs を含むダイオキシン類毒性等価濃度は、PCDD/Fs のみによる値に比較して 5~10% 高くなると推測される。

4. 小型焼結試験機（焼結ポット）による検討

実機は排ガス組成が安定しているため、長時間のサンプリングを要するダイオキシン類定量に適していることに議論の余地はないが、種々の探索試験を実機で行うことは現実的とは言えない。焼結ポット試験は従来より原料特性、

焼成条件、成品焼結鉱性状などの相関を得るためのシミュレーターとして多用され、その手法が確立されている。また、CO, CO₂ はもちろん、NO_x や SO_x 排出挙動の検討に対しても多くの実績を持つ。

本プロジェクトではダイオキシン類生成要因や発生抑制法の探索のために焼結ポットを利用した試験を行っており、以下、その概要と結果の一部を紹介する。

4.1 試験方法および排ガスサンプリング方法

使用した焼結ポット内の原料層高は 600 mm 程度であり、焼結に要する時間は高々 30 min 程度である。したがって、JIS 法⁴⁾に明記される 3~4 h の連続したガスサンプリングは不可能である。また、ガス採取装置容量などの制限からサンプリングガス流量の増加も困難であり、低濃度ダイオキシン類の定量は難しくなる。さらに、焼結層の通気性は特に焼成後半で大幅に上昇し、排ガス流量が増大することから、実機と同様の等負圧条件下ではサンプリングに工夫が必要となる。このため、以下のような条件で試験を行った。

- (1) PVC, NaCl, KCl など塩素源の原料混合による、ダイオキシン類生成量の増加

Cl 基準で 1000 ppm の塩素源添加から始め、現在、200 ppm の添加でも十分な再現性を有する実験・測定が可能となっている。今後の分析精度の向上などを見込めば塩素源を意図的に添加しない条件でも検討可能と考えている。

- (2) 等負圧焼成条件でのサンプリングガス流量の適正化

排ガス総流量を連続測定し、排ガス線速変化に対応したサンプリング流量になるようにオンライン制御する。

- (3) 等排ガス流量焼成法の適用

一定排ガス流量で焼成を行うことにより、ガス流量一定でのサンプリングが可能となる。これにより、焼成後半での層内熱履歴は若干変化するが、ダイオキシン類発生総量への影響は少ないと考えられる。また、サンプリング誤差が減少することによって測定精度も向上し、例えば、5 min ごとに採取装置を取り替えることにより、経時的な測定もある程度可能となる。

採取したダイオキシン類の定量は、当初 4 塩素化以上の PCDD/Fs 同族体および全毒性異性体について行った。しかし、焼結プロセス排ガス中のダイオキシン類の同族体・異性体パターンデータを蓄積する中で、PCDD/Fs 濃度・毒性濃度と P5CDFs 同族体（あるいは 23478-P5CDF 異性体）濃度に極めて高い相関があることを見出した⁹⁾。よって、分析の簡略化および分析コスト抑制のため、一部、P5CDFs 同族体と 23478-P5CDF 異性体のみの測定も併用している。

4.2 モデル原因物質によるダイオキシン類生成の検討

ダイオキシン類の生成には、ベンゼン、フェノールなどダイオキシン類に関する構造パーツを保有する前駆物質からの合成と、有機物質の燃焼残渣（すす）などマクロ構造

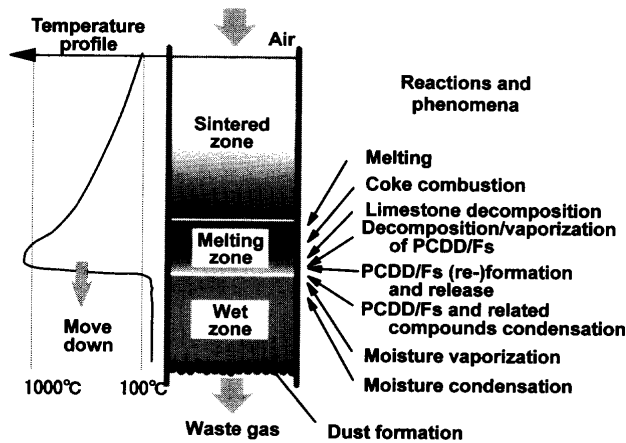


Fig. 9. Possible reactions and phenomena occurred in the sintering process.

を持つカーボンの部分酸化による *de-novo* 合成の2つの経路が指摘されている。*de-novo* 合成については後述するが、その中間段階でも前駆物質となり得る化合物が形成されている可能性が十分あり、究極的には両経路を統一的に理解することも可能と考えられる。しかし、*de-novo* 合成反応に関与する活性分子を含めた前駆物質は複雑多岐にわたると推定され、現状においてそれらの同定は不可能である。したがって、上記2つの経路はマクロ的な整理法として意味あるものと考えられる。

1次元的に見た焼結層断面各位置における現象と反応の概略を Fig. 9 に示す。コークス燃焼が進行する 1000°C 以上の燃焼・熔融帯下面から 2, 3 cm 下方には 100°C 以下で水分を保持する湿潤帯上面が位置し、この間の乾燥・仮焼帯で急速昇温が起きている。

de-novo 合成反応は 200~500°C で顕著と考えられており、短時間とはいえ乾燥・仮焼帯の一部はこの温度域にある。また、ここでダイオキシン類が生成すれば、その後の温度上昇により揮発し、層内ガス流によって下層へ運ばれる可能性を指摘できる。このように、焼結層内は *de-novo* 合成反応が進行する条件を備えている。

de-novo 合成に不可欠な物質因子は、カーボンおよび塩素源と触媒物質である。もちろん、焼結はカーボン源としてのコークス、銅化合物には及ばないもののダイオキシン類生成に対し触媒能を持つとされる鉄化合物を主成分とする鉄鉱石を主原料とする。さらに前述したように塩素源も十分にあると考えてよい。しかし、自身の EP ダストを含め、製鉄所内発生ダスト類のリサイクルをも担っており、これら雑(副)原料の影響についても考察する必要がある。ここでは原因物質の探索のための検討の端緒として、PVC, NaCl, 圧延油, ミルスケール, 無煙炭, ダスト類を原料に添加した焼結ポット試験を行った。Table 4 に試験条件を示す。シリーズ A は等負圧, シリーズ B, C は等排ガス流量法を適用した。表には各配合原料中の塩素濃度もまとめており、50~1050 mg/kg の範囲にある。

Table 4. Experimental conditions for sinter-pot tests.

No.	Gas flow rate (Nm ³ /min)	Additives	Mixing ratio (mass%)	Coke added (mass%)	T.Cl content in mix. (mg/kg)
A-1	Variable	PVC	0.18	4.5	1050
A-2	Variable	NaCl	0.17	4.5	1050
A-3	Variable	Oil for rolling	0.10	4.5	50
A-4	Variable	NaCl + Oil	0.17+0.10	4.4	1050
B-1	1.3	PVC	0.09	4.0	580
B-2	1.3	NaCl	0.08	4.0	580
B-3	1.3	Oil for rolling	0.05	4.0	90
B-4	1.3	NaCl + Oil	0.08+0.05	4.0	580
C-1	1.6	Anthracite	3.0	1.5	62
C-2	1.6	Mill scale	5.0	4.2	55
C-3	1.6	EP dust (Sintering)	1.0	4.5	84
C-4	1.6	BF dust	3.0	3.7	90
C-5	1.6	Anth. + EP dust	3.0+1.0	1.5	370
C-6	1.6	Anth. + Mill scale	3.0+5.0	1.2	170
C-7	1.6	Mill scale + EP dust	5.0+1.0	4.2	250
C-8	1.6	Anth. + Mill scale + EP dust + BF dust	3.0+5.0 +1.0+3.0	0.42	400

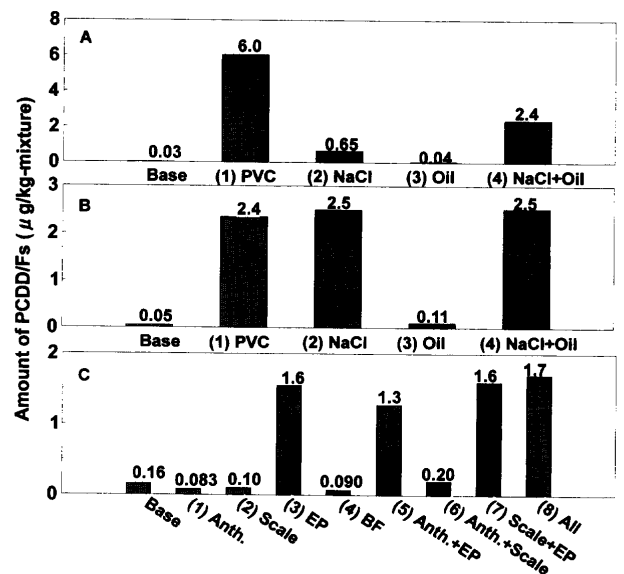


Fig. 10. Effect of additives on PCDD/Fs formation.

Fig.10 に各シリーズで測定された排ガス中ダイオキシン類量を示す。シリーズ A, B の結果より、PVC や NaCl など塩素源増加によりダイオキシン類発生量が増加することがわかる。しかし、両シリーズを比較すると、カーボン源としての圧延油添加の影響が少ないことは一致するものの、塩素源、すなわち PVC と NaCl の影響の程度が異なっている。この原因の一部は等負圧と等排ガス流量条件の差に起因する可能性もあるが、詳細は不明である。シリーズ C の結果からは、焼結 EP ダストを添加した場合にのみ顕著な

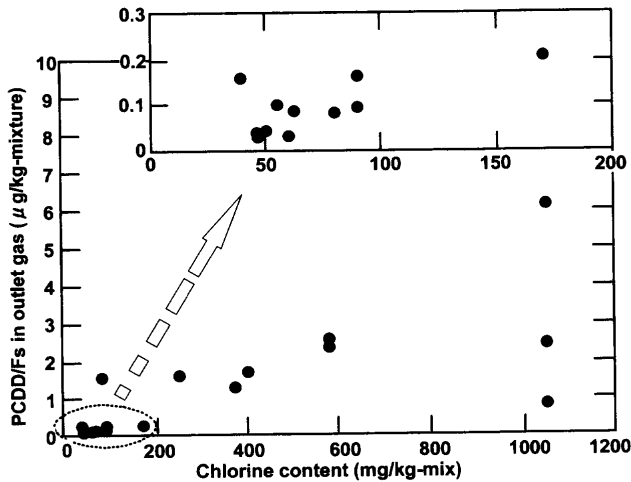


Fig. 11. Effect of chlorine content on the amount of PCDD/Fs in exhaust gas.

生成量増加が認められる。無煙炭＋ミルスケールの添加でも若干増加しているが、精度的には誤差範囲程度である。これに対し、無煙炭、ミルスケール、高炉ダストの各単独添加においてはいずれも生成量が低下する結果が得られた。

焼結EPダストがダイオキシン類の *de-novo* 合成に対するポテンシャルを持つことは他の研究によっても明らかにされている^{11,12)}。本実験で用いた焼結EPダストは炭素含有量5.0mass%、塩素含有量4.0mass%であり、Cl/C質量比としては0.80である。これに対し、高炉ダストのCl/C比は0.0043と極めて小さい。焼結プロセスにおけるダイオキシン類生成の主体が乾燥・仮焼帯における *de-novo* 合成によるものとするれば、あらかじめ多量の塩素を構造内に含有するマクロカーボンの存在は無視できない。さらに、焼結EPダストに含有される触媒物質の作用も考慮する必要があると考えるが、いずれも今後の課題である。

Fig.11は、ポット試験による一連のダイオキシン類生成量を原料中塩素濃度に対してプロットしたものである。一部の結果を除き、両者には直線的な関係が認められる。しかしながら、バラツキも大きく、特に原料中塩素濃度1050 mg/kg-mixでの3点の大きな相違は、塩素濃度のみがダイオキシン類生成を決定する要因ではない可能性を示唆する。

4.3 ダイオキシン類および前駆物質の焼結工程内リサイクルの検討

上述したように、焼結プロセスで発生するダストはダイオキシン類を含む。加えて、クロロフェノールなどのダイオキシン類生成の前駆物質と考えられる物質をも含有すると推察される。したがって、このようなダスト類を焼結プロセスにリサイクル使用することは、焼結原料中のダイオキシン類や前駆物質の濃度を必然的に上昇させることになる。ここで、もしあらかじめ原料中に混合されたダイオキシン類や前駆物質の大部分が、乾燥・仮焼帯での揮発によ

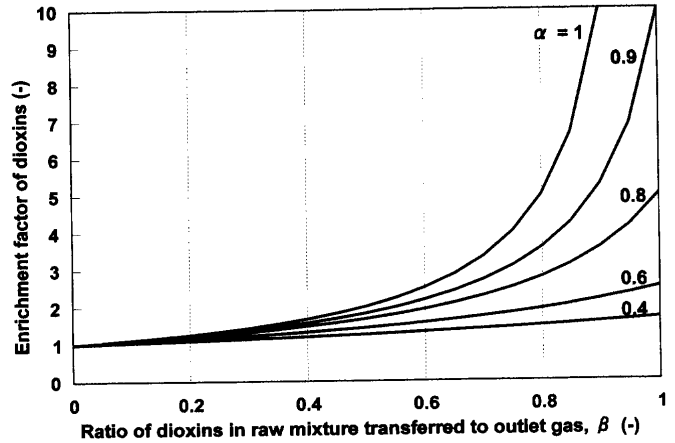


Fig. 12. Enrichment behavior of dioxins due to their recirculation in the process. (α : Recirculating fraction of dioxins in exhaust gas)

り排ガスへ移行し、再度ダスト類などの形で捕捉されれば、これらは濃縮を繰り返す、循環量が增大する懸念がある。

Fig.12は、あらかじめ原料中に混合したダイオキシン類がそのまま排ガスに移行する割合 (β) に対して、原料中へのダイオキシン類の濃縮度を推算したものである。図中の α は、いったん排ガスへ移行したダイオキシン類が排ガス処理により再度捕捉され、リサイクルされる割合を表す。本図より、 α が高い場合でも β が0.2程度以下であれば、原料中へのダイオキシン類の濃縮率が30%以下のレベルに抑制可能である。言い換えれば、排ガス処理の徹底などにより排ガス中ダイオキシン類の捕捉率が上昇しても、 β の値が小さければ大きな問題にはならない。 β の値は、原料中ダイオキシン類の焼成中分解率および焼成ケーキ残留率が高ければ小さい値となる。成品焼結鉱および返鉱中ダイオキシン類濃度は小さく (Table 3)、残留率は小さいと推定され、よって β は焼成中分解率と相反する関係にあると考えられる。

本実験では、焼結機EPダストおよび、いずれも¹³CでラベリングしたO8CDF、2378-T4CDF、246-CP (クロロフェノール) 各試薬を添加したポット試験により、ダイオキシン類等の循環濃縮に関する検討を行った。なお、焼結機EPダスト中ダイオキシン類の同族体濃度パターンは、排ガスのパターン (Fig. 4) と良い対応があるため、相対的にT4CDFs濃度が高い。

Table 5に添加物質がそのまま排ガスに移行する割合 (β) を示す。¹³Cでラベリングした試料を添加したケースでは、排ガス中の¹³Cで構成されるPCDD/FsおよびCPsを直接定量することにより β が求められる。一方、焼結機EPダスト添加のケースでは、無添加の場合に生成したT4CDFs量との差を、排ガスへ移行した量と見なして β を算出した。ダイオキシン類に関する β は最大3.7mass%であり、化合する塩素数増加により低下する。これは、各異性体の沸点

Table 5. Fractional amount of PCDD/Fs and chlorophenol in the mixture transferred into exhaust gas during sintering.

Congeners added	Mixing ratio (ng/kg-mixture)	Transferred ratio (β) (mass%)
T4CDFs in EP dust	46	3.7
13C-2378-T4CDF	200	2.6
13C-O8CDD	142	0.13
13C-246-TCP	20000	40

と逆相関の関係にあり、高温で揮発しにくい異性体ほど焼結層内で分解しやすいことを示唆する。一方、246-CPに関する β は40mass%と高く、ダイオキシン類に比較して沸点が低く蒸気圧が高い性質と対応する。しかし、この実験における排ガス中には ^{13}C で構成されるその他のCPsやPCDD/Fs同族体は検出されていない。このことは、60mass%の246-CPは焼成中に分解し、他のCPs異性体への転化やダイオキシン類生成の前駆物質として挙動しないことを示す。

以上、あらかじめ原料中に混合されたダイオキシン類の大部分は焼成中に分解するため、ダスト類のリサイクルによる濃縮の問題がないことを確認した。さらに、クロロフェノールについては濃縮の可能性は残されるが、Fig.12からは2倍以下の濃縮率に抑制可能と考えられる上、これを直接の前駆物質とするダイオキシン類生成の可能性も少ないことを確認した。

5. 考察および今後の検討課題

5.1 焼結プロセスにおけるダイオキシン類生成メカニズム

Fig. 4, 7 に示したように焼結過程においてはPCDFsの生成割合が極めて多い。廃棄物焼却炉やその飛灰の熱処理において発生するPCDD/Fsの場合には、必ずしも一貫した傾向はないようである。興味深いのは、金属製錬プロセスの中でも、銅や亜鉛の溶解工程から発生する排ガスに同様の傾向が認められる¹²⁾こと、さらには、塩化鉄や塩化銅とsootや活性炭などカーボン粒子の混合試料の熱処理において、塩化鉄の場合はPCDFsがPCDDsの約20倍¹³⁾、塩化銅の場合は約10倍¹⁴⁾の生成比が報告されていることである。また、最近、PVCと酸化銅の密閉容器内の熱分解反応において、低温ほどPCDFsの生成割合が大きい結果も得られている¹⁵⁾。このように、焼結プロセスのダイオキシン類生成メカニズムを探るにあたっては、まず金属化合物触媒による*de-novo*合成反応を考慮する必要があると考えられる。

一般的に、*de-novo*合成の主体は「すす (soot)」など不完全なグラファイト構造を持つマクロカーボン粒子の部分酸

化反応と考えられているようであり、塩素や触媒能を持つ金属化合物などと共存する場合にダイオキシン類生成が顕著となる。金属塩化物は塩素源と触媒能の両方を合わせ持ち、ダイオキシン類生成反応を促進する物質とされる。以上を考慮すれば、焼結層内におけるダイオキシン類生成は、あらかじめ配合されたダスト等を構成するマクロカーボン粒子、あるいは上部高温層から運ばれた「すす」状物質が下部の低温層でトラップされ、それらの昇温過程でダイオキシン類を生成するという経路を考えることができる。

しかし、無煙炭や圧延油などコークスに比較して揮発成分含有量が多く、焼成中の「すす」発生量が増加すると推定される物質添加の影響は顕著ではない (Fig.10)。また、焼結層内にはマクロカーボンとしてはダスト中カーボンや「すす」を遥かに上回る量のコークスが存在する。したがって、マクロカーボン構造および含有する塩素や触媒物質の形態などの性質がより重要な意味を持つことが示唆される。したがって、焼結EPダスト添加によってダイオキシン類生成量が増加するという結果は極めて重要であり、炭素の構造および共存物質の形態などとの関連について、基礎実験も併用した検討を行う必要があると考えている。

5.2 ダイオキシン類生成抑制法の探索

焼結プロセスにおけるダイオキシン類発生メカニズムの解明が進むことにより、排出削減のための原料および焼成条件などが明らかになると期待される。しかし、より積極的にダイオキシン類生成抑制法の開発を狙う探索的検討も研究開発戦略として有効であると考えている。

これらには、層内の塩素ポテンシャル低下、ダイオキシン類生成要因を保持する「すす」の発生抑制、触媒作用を持つ物質の改変・被毒化などがあげられ、さらに、焼成後半における発生量増加を利用し、上記方法の焼結層下部への集中適用などの複合化技術開発の可能性も考えられる。現在、このような検討も数多くのポット試験等により推進している。

6. おわりに

SDD研究会の発足から3年が経過した。しかし、現在も日々有力な新情報が本プロジェクトから生まれている状況である。大量の原料処理を行う焼結プロセスとそれから発生する極微量の有機塩素化合物であるダイオキシン類という次元が全く異なるとも言える対象に対し、第1回実機測定調査から生成メカニズムの絞り込みまでの過程は、必ずしも最短距離を進んできたとは言えない。現時点でもメンバー間の生成メカニズムや抑制法に対する詳細イメージはまだ統一していない状況である。しかし、実機プロセスをシミュレート可能な実験手法構築と妥当性検証、2ヶ月以上の長期間を要する分析、関連する微量物質の分析精度問題など、山積する課題を乗り越えながらの活動であり、総

合的には順調と言えるものと考えている。

本稿では、本プロジェクトにおいてこれまで得られた成果の一部を概説したが、主に確度が高いと考えられる情報に限った。これは、本課題が現在注目される環境問題に関連しており、不確実な情報提供に起因する誤った波及効果を防止するためである。本プロジェクトの活動期間は2000年度で終了予定である。限られた時間ではあるが、新たな技術開発につながる研究成果と共に、焼結および関連プロセスに対する有効な科学技術情報の提供を目指している。

文 献

- 1) 厚生省通知：ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止対策等の推進について、(1990年12月)。
- 2) 厚生省：ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン、(1997年1月)。
- 3) G.Broker, P.Bruckmann and H.Gliwa: *Organohalogen Compounds*, **11** (1993), S303.
- 4) JIS K 0311: 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法、日本規格協会、東京、(1999)。
- 5) R.Putz and H.W.Gudenau: *VDI-Brichte*, (1996) No. 1298, 249.
- 6) O.Hutzinger and H.Fiedler: NATO/CCNS, B2, Report No. 173, North Atlantic Treaty Organization, (1988).
- 7) C. Rappe: *J. Anal. Chem.*, **348** (1994), 63.
- 8) R.Spahl, I.H.Dorn, H.C.Horn and K.Hess: *Entsorgungs Praxis*, **5** (1993), 87.
- 9) T.Aono, E.Kasai, N.Shiraishi, Y.Hosoya and K.Sato: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 792.
- 10) A.Buekens, P.Prakhar, F.Rivet and L.Stieglitz: *Organohalogen Compounds*, **41** (1999), 121.
- 11) L.Stieglitz and A.Buekens: *Organohalogen Compounds*, **41** (1999), 129.
- 12) A.Buekens, E.Cornelis, H.Hiang and T.Dewettinck: *Organohalogen Compounds*, **36** (1998), 123.
- 13) S.P.Ryan and E.R.Altwicker: *Organohalogen Compounds*, **36** (1998), 269.
- 14) R.Addink and E.R.Altwicker: *Organohalogen Compounds*, **36** (1998), 73.
- 15) E.Shibata, S.Yamamoto, T.Nakamura and E.Kasai: *Organohalogen Compounds*, **46** (2000), 221.
- 16) USINOR, France: Private communication.
- 17) R.Fisher, T.A.T.Fray and D.R.Anderson: 47th Ironmaking Conference Proceedings, ISS, Warrendale, (1988), 1183.