

焼結プロセスにおけるダイオキシン類生成の促進物質 および抑制物質

川口 尊三*・松村 勝*・葛西 栄輝*²・大塚 康夫*²・野田 英俊*³

Promoter Material and Inhibitor Material for Dioxins Formation in Sintering Process

Takazo KAWAGUCHI, Masaru MATSUMURA, Eiki KASAI, Yasuo OHTSUKA and Hidetoshi NODA

Synopsis : Raw materials of the iron ore sinter contain certain amounts of carbon and chlorine sources, which are indispensable elements to form dioxins. It has been also pointed out that the properties and contents of the solid fuels and chlorides in the raw mixture significantly affect the dioxin emissions during the iron ore sintering process. However, their control is not always practically possible because coke is the main fuel of the process and chlorides are unavoidable impurities contained in the raw materials. It has been reported that some substances act as catalysts to promote the formation of dioxins or as inhibitors to suppress it, although the detailed mechanisms have not been comprehensively understood yet.

In the present study, the effect of the various additives to the raw mixture was examined by some series of sinter pot tests. Especially, copper compounds, e.g., metallic copper, copper oxide and copper chloride, were employed as catalysts and ammonia and its relating compounds to release the active nitrogen components in elevating temperatures, e.g., ammonium sulfate, urea, ethylene-di-amine and mono-ethanolamine, were acted as inhibitors. Further, the effects of the kinds of lime resources and iron ores on the dioxins emissions were studied.

Key words : sintering process; pot test; dioxin concentration; copper content; ammonia; urea; amine.

1. 緒言

焼結原料にはダイオキシン類が生成するための構成成分である炭素源や塩素源が含有しており、これらが焼結排ガスダイオキシン類（以下、DXNsと略す）濃度に多大な影響を及ぼすことを報告した^{1,2)}。しかし、DXNsの生成は炭素源や塩素源から簡単に生成することはなく、特定の条件や触媒の存在が必要とされる。

焼却炉から発生する飛灰に金属塩化物試薬を1 mass%添加した de-novo 合成試験³⁾では、CuCl₂で無添加の5000倍、FeCl₃で60倍と高い触媒作用が報告⁴⁾されている。また、これら触媒の活性を低下させる物質としてN含有物質、S含有物質および消石灰などが指摘⁵⁾されている。S. Southern⁶⁾らは焼結配合原料への顆粒尿素添加によるDXNs低減効果を報告している。

そこで、本研究では鉄鉱石焼結プロセスにおけるDXNs生成の促進物質として銅(Cu)成分に注目して、排ガスDXNs濃度に及ぼす影響について鍋試験により調査した。また、DXNs生成の抑制物質としてN含有物質および消石

灰の影響についても鍋試験により調査した。

2. 実験方法

2.1 焼結鍋試験

直径300 mmの鍋に10~15 mmの焼結鉱2.0 kgを床敷として敷き、乾量質量で54 kgの配合原料を装入し、排ガス風量が1.3 Nm³/minとなるよう風量を制御して焼結実験を実施した。焼成時間は35 min一定とし、排ガス中の5塩素フラン(P5CDFs)濃度を定量した。なお、鍋試験方法の詳細については前報⁷⁾に示す。

鍋試験における原料配合の基本構成は概ね同一である。1試験で配合し造粒する原料量が70 kgと多量であり、数十ケースに及ぶ原料を縮分作業して確保することは困難であるため、Table 1に示す配合11~配合22シリーズおよびTable 2に示す配合23~配合25シリーズに分割して実験を実施した。なお、各シリーズ間における原料は、同一名称であっても鉱石ロットは同一ではない。また、焼結燃料として粉コークスを4.0 mass%配合した。

平成14年1月4日受付 平成14年3月11日受理 (Received on Jan. 4, 2002; Accepted on Mar. 11, 2002)

- * 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)); 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-0255)
- * 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)); 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)
- * 3 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)); NKK 福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corp.)

各配合シリーズ内においては、原料鉱石をインクリメント縮分により所定量を計量し、合計が70kgとなるように配合した。粉末状の試薬については、この配合原料に添加配合し、ドラムミキサーに装入して2min間混合した。そして、造粒のために水分を添加するが、水溶液試薬はこの水分と混合して、配合原料表面に添加した。その後、ドラムミキサーを5min間回転させて配合原料を造粒した。

2.2 添加試薬条件

2.2.1 Cu成分の添加条件

Table 3に添加する各試薬の条件をまとめる。配合原料中に存在するCu成分の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響を調査するため、配合11シリーズにおいて金属Cu(m-Cu)試薬粉末、CuO試薬粉末をCu成分で400mg/kg添加した鍋試験を実施し、Cu成分の高い鉄鉱石(Ore E)単味配合のケースや無添加のケースと比較した。このシリーズではKCl水溶液でCl成分として40mg/kgを添加した。

Table 1. Blending ore ratio and addition Cl content in sinter mixture. (mass%)

Blends series NO.	11, 13, 22 15-18	12	14	19	20, 21
OreA	-	25	-	-	-
OreB	21	18	21	21	23
OreC	-	11	-	-	-
OreD	13	7	13	13	29
OreE	16	7	16	16	-
OreF	21	-	22	21	22
Serpentine	2	1	2	2	-
Dolomite	-	2	-	-	-
Limestone	13	11	13	13	13
Return fine	13	15	13	13	13
Sum	100	97	100	100	100
KCl	0.0084	0.0084	0.0420	-	-
EP dust at SP	-	-	-	0.4	0.4
dust at BF	-	3.0	-	-	-
Addition Cl(mg/kg)	+40	+104	+200	+18	+18

Table 2. Blending ore ratio of sinter mixture in the tests used various iron ore brands. (mass%)

Blends series	23					24					25				
	Test NO.	231	232	241	242	243	244	251	252	253	254	255			
Ore F	21		21												
Ore C							22	22	22	22	22				
Ore D	13		13												
Ore B	22		22	72			5	5	5	5	5				
Ore E	16		16		72							50			
Ore G						72									
Ore A							50								
Ore H								50							
Ore I									50						
Ore J		72									50				
Serpentine	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-			
Limestone	13	13	13	13	13	13	11	11	11	11	11	11			
Dolomite	-	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2			
Return fine	13	13	13	13	13	13	10	10	10	10	10	10			
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
Addition Cl (mg/kg)		+18 (EP dust)				+40 (KCl)						no addition			

また、配合12シリーズにおいて、CuSO₄試薬粉末をCu成分で400mg/kg添加した鍋試験を実施し、無添加のケースと比較した。このシリーズでは高炉ダストでCl成分として104mg/kgを添加した。

さらに、配合13シリーズにおいて、CuCl₂試薬水溶液をCu成分で40mg/kg、Cl成分で44mg/kg添加した鍋試験を実施し、Cu成分およびCl成分が等量となるKCl試薬水溶液およびCuO試薬粉末を添加したケースと、高Cu鉄鉱石(Ore E)単味配合のケースおよび無添加のケースと比較した。

2.2.2 CaO成分の添加条件

配合原料中に存在するフリーCaO成分の排ガスP5CDFs濃度の低減効果を調査するため、配合14シリーズにおいてCa(OH)₂試薬粉末2.2mass%をCaO成分等量で石灰石と置換した鍋試験を実施し比較した。このシリーズではKCl水溶液でCl成分として200mg/kg添加した。

Table 3. Conditions of added materials in the sinter pot tests and P5CDFs concentration of exhaust gas.

Blend Series	Test NO.	Addition			P5CDFs (ng/Nm ³)	Relative rate of P5CDFs (-)
		Solution (*powder)	amount (mg/kg)	to the ore		
Blends 11	B11	no	-	-	69	1.00
	111	*m-Cu	Cu=400	whole mixture	670	9.7
	112	*CuO	Cu=400	whole mixture	890	12.9
	113	NH3	N=1178	whole mixture	4.3	0.06
(Blends 243)	2431	no	-	-	410, 430	6.1
Blends 12	B12	no	-	-	33	1.0
	121	*CuSO4	Cu=400	whole mixture	180	5.5
Blends 13	B13	no	-	-	140	1.00
	131	(NH ₂) ₂ CO	N=100	whole mixture	4.9	0.04
	132	*(NH ₂) ₂ CO	N=100	whole mixture	4.0	0.03
	133	Oil + (NH ₂) ₂ CO	N=100	whole mixture	3.5	0.03
	134	*CuO	Cu=40	whole mixture	310	2.2
	135	CuCl ₂ (without KCl)	Cu=40	whole mixture	310	2.2
(Blends 243)	2432	no	-	-	490	3.5
Blends 14	B14	no	-	-	540	1.00
	141	*Ca(OH) ₂	22,000	whole mixture	210	0.39
Blends 15	B15	no	-	-	69	1.00
	151	NH3	N=1178	whole mixture	4.3	0.06
Blends 16	B16	no	-	-	110	1.00
	161	NH3	N=412	whole mixture	1.8	0.02
Blends 17	B17	no	-	-	110	1.00
	171	NH3	N=412	whole mixture	1.8	0.02
	2433	no	-	-	930	8.5
	2434	NH3	N=412	whole mixture	8.1	0.07
(Blends 243)	B18	no	-	-	62	1.00
	181	NH3	N=82	whole mixture	28	0.45
	182	(NH ₂) ₂ CO	N=40	whole mixture	4	0.06
	183	(NH ₄) ₂ SO ₄	N=40	whole mixture	32	0.52
	184	NH ₄ Cl	N=40	whole mixture	86	1.4
	185	Ammonium water	N=40	whole mixture	48	0.77
Blends 19	B19	no	-	-	46	1.00
	191	(NH ₂) ₂ CO	N=13	whole mixture	21	0.46
	192	(NH ₂) ₂ CO	N=40	whole mixture	1.5	0.03
	193	(NH ₂) ₂ CO	N=40	EP dust	1.5	0.03
	194	(NH ₂) ₂ CO	N=40	coke	2.0	0.04
	195	(NH ₂) ₂ CO	N=40	Ore E	2.0	0.04
	196	NH3	N=40	whole mixture	25	0.54
	197	Mono-ethanolamine	N=40	whole mixture	2.6	0.06
	198	(NH ₂) ₂ C ₂ H ₅	N=40	whole mixture	1.9	0.04
	Blends 20	B20	no	-	-	46
201		*Activate sludge	Sol.N=40	whole mixture	7.5	0.16
Blends 21	B21	no	-	-	34	1.00
	211	*Activate sludge	Sol.N=40	whole mixture	8.3	0.24
Blends 22	B22	no	-	-	62	1.00
	221	*Quick lime	10,000	whole mixture	41	0.66

(Blends 243) : Blending with only Ore E as showed in Table4

2.2.3 N成分の添加条件

配合原料中に存在するN成分の排ガスP5CDFs濃度の低減効果を調査するため、配合11シリーズ、配合15~配合19シリーズにおいて、アンモニア試薬水溶液をN成分量で40~1178 mg/kg添加した鍋試験を、尿素試薬水溶液 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ をN成分で13~100 mg/kg添加した鍋試験を実施し、比較した。

また、配合18シリーズにおいて、アンモニア類としてアンモニア水溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液、 NH_4Cl 水溶液を選定し比較した。このシリーズではKCl水溶液でCl成分として40 mg/kg添加した。さらに、配合19シリーズにおいては尿素水溶液およびアミン類としてエチレンジアミン水溶液 $(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ およびモノエタノールアミン水溶液 $(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ を選定し比較した。このシリーズでは、焼結排ガス電気集塵機（以下EPと略する）ダストでCl成分として18 mg/kg添加した。

次に、配合19シリーズでは、配合し混合した原料中に均一に尿素水溶液を添加するのではなく、全原料を配合する前に、EPダスト、コークス、高Cu鉱石(Ore E)のそれぞれ別個に尿素水溶液を添加した処理を行い、原料中N成分の賦存状況の影響を比較した。このシリーズでは、EPダストでCl成分として18 mg/kgを添加した。

2.3 鉄鉱石銘柄変更試験

配合23~配合25シリーズでは、鉄鉱石銘柄を変更した焼結鍋試験を行い、配合原料のT.Cl成分、Cu成分および水溶N成分の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響を調査し、試薬各成分のP5CDFs濃度に及ぼす影響と比較した。使用した鉄鉱石のT.Cl成分、Cu成分および水溶N成分をTable 4に、配合表をTable 2に示す。

また、N成分を含有する物質として、配合18シリーズではコークス工場で発生する安水を、配合20、配合21シリーズでは下水処理場で発生した粉末状の活性汚泥を、配合13シリーズでは粉末尿素を配合原料に添加した焼結鍋試験を実施し、低減効果を比較した。安水には種々のN含有物質が含まれるが、Cl成分も認められる。添加量はN成分で40 mg/kgとした。活性汚泥は有機物で、工業分析ではN成分が6.0 mass%である。硝酸塩は含有しないが、水溶N成分は1.37 mass%と低く、ここでは水溶N成分が40 mg/kgとなる量を添加した。

さらに、配合22シリーズでは石灰石を生石灰にCaO成分で1.0 mass%置換した焼結鍋試験を実施し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の低減効果と比較した。

2.4 原料成分の分析方法

2.4.1 塩素(Cl)成分

0.25 mm以下に粉碎した試料2.0 gを温水超音波により水溶Clを抽出し、水溶液をイオンクロマト法で定量するとともに、非水溶分である残渣を1200°Cで燃焼し、 NaHCO_3 水溶液で吸収させイオンクロマト法で定量し、両方を合計

してT.Clを算出した。

2.4.2 銅(Cu)成分

0.25 mm以下に粉碎した試料0.5 gを熱処理して、標準添加法によるICPS高感度分析を行い、定量下限10 mg/kgレベルまで分析した。

2.4.3 水溶窒素(Sol.N)成分

0.25 mm以下に粉碎した試料4.0 gを温水超音波により水溶抽出し、水溶液を分解処理した後、蒸留処理を行い、 H_3BO_3 水溶液で吸収しアミド硫酸で滴定定量した。なお、分解処理手順を入れた理由は尿素・アミン類を定量するためであり、分解処理および蒸留処理条件はJIS-G1228に示されるT.N分析における酸溶解残渣の処理条件と同一である。

3. 実験結果

3.1 DXNs生成の促進・抑制効果および同族体パターンへの影響

DXNsには種々の同族体が存在するが、鉄鉱石焼結プロセスにおける排ガスDXNsの同族体の構成比率は、ほぼ一定とされる^{1,7,8)}。Fig. 1には、前報実験⁸⁾において本実験と同一Cl成分濃度レベルでCu成分やN成分を添加しない配合原料（ベース配合と呼ぶ）の鍋試験排ガス中のDXNs毒性等量および同族体構成比率を示す。そして、本実験におけるDXNs生成促進の例として、高Cu鉱石(Ore E)単味配合(Test. No. 2431)の排ガスDXNsの毒性等量および同族体構成比率を示すとともに、DXNs生成抑制の例として、尿素水溶液添加(Test. No. 192)の毒性等量および同族体構成比率も示す。Ore E鉄鉱石単味配合はベース配合と比較して毒性等量が17倍上昇し、PCDFsの構成比率では高Cl同族体比率が増加する傾向が見られるが、増加比率としてはわずかである。定性的には川本らの結果⁸⁾に対応している。また、尿素水溶液添加はベース配合と比較して毒性等量が

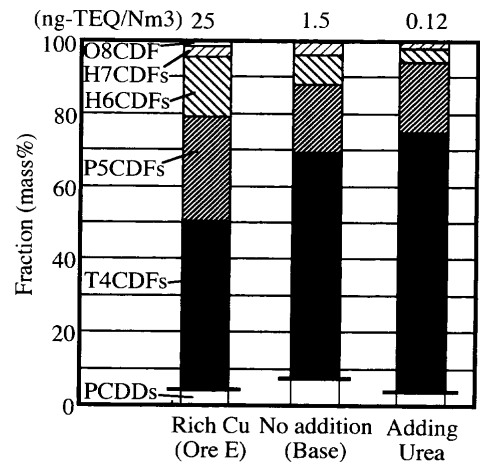


Fig. 1. Effect of Cu and N content in sinter mixture on the concentration and congener pattern of dioxins in exhaust gas.

0.08倍まで低減し、逆に低Cl同族体比率が増加する傾向が見られるが、増加比率としてはわずかである。以上の結果から、分析に要する時間および手間から、前報⁷⁾同様にDXNs濃度評価はP5CDFsにより実施することにした。

焼結鍋試験における排ガスのP5CDFs濃度をTable 3に示す。試験条件で述べたように、各配合シリーズ間では原料配合比率が異なることもあり、排ガスP5CDFs濃度には同一配合条件であっても絶対値として差が存在する。そこで、Table 3では試薬無添加ケース(Table 3のB)のP5CDFs濃度を1.0として、試薬添加ケースのP5CDFs濃度の倍率を示した。以降、配合シリーズが異なるケース間のP5CDFs濃度の評価については、このP5CDFs量の比較倍率で議論することにする。

3.2 Cu成分の影響

Fig. 2に、CuO試薬の添加量を変更した場合のP5CDFs倍率を示す。CuO添加量の増加によってP5CDFs倍率は増加する。また、Fig. 3には配合13シリーズにおけるCl成分は同レベルでCu成分無添加、CuO粉末、CuCl₂水溶液添加および高Cu鉄鉱石(Ore E)単味配合の排ガスP5CDFs濃度を示す。Cu成分の添加およびOre E鉄鉱石単味配合は、P5CDFs濃度を上昇させる。添加Cu成分の形態差としてCuO粉末とCuCl₂水溶液を比較すると、P5CDFs濃度に差が認められない。しかし、Ore E鉄鉱石単味配合の原料Cu成分はCuO粉末とCuCl₂水溶液のCu成分よりも低かったにもかかわらず、P5CDFs濃度は高い結果を示した。さらに、Fig. 4には、Cu成分添加に関連する配合シリーズにおける排ガスP5CDFs濃度の増加倍率を示す。Ore E鉄鉱石単味配合は試薬CuCl₂やCuO添加よりも低Cu濃度にもかかわらず、P5CDFs倍率が高いことが再確認された。また、添加Cu成分が+400 mg/kgレンジでは、粉末CuOのP5CDFs倍率が高く、金属粉末CuO、粉末CuSO₄の順に低くなっている。

3.3 N成分およびCa(OH)₂成分の影響

Fig. 5に、アンモニア水溶液(NH₃)および尿素水溶液((NH₂)₂CO)を添加した鍋試験の排ガスP5CDFs倍率を示す。いずれも少量添加でP5CDFs倍率は大幅に低減したが、尿素水溶液では40 mg/kg添加で、アンモニア水溶液では400 mg/kg添加で倍率は0.1以下となった。また、Fig. 6には、尿素・アミン類として尿素水溶液、エチレンジアミン((NH₂)₂C₂H₄)水溶液およびモノエタノールアミン(NH₂C₂H₅OH)水溶液のP5CDFsの低減効果を示すとともに、アンモニア類として、アンモニア水溶液、硫酸アンモニウム水溶液((NH₄)₂SO₄)、および塩化アンモニウム水溶液(NH₄Cl)の低減効果を示した。尿素・アミン類の3物質は添加N成分40 mg/kg程度にもかかわらず、P5CDFs濃度は低く、倍率で0.1以下と低減効果は大きい。そして、3物質間における低減効果の差は明確ではない。

一方、アンモニア類のアンモニア水溶液、硫酸アンモニウム水溶液では、添加N量40 mg/kg程度では倍率0.5程度の低減で、尿素・アミン類よりも低減効果は小さい。塩化アンモニウム水溶液の添加では逆にP5CDFs濃度は上昇

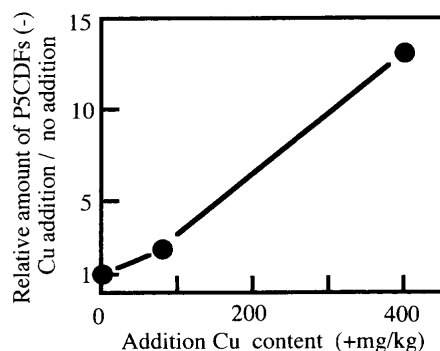


Fig. 2. Effect of the amount of CuO added to the mixture on the P5CDFs concentration of exhaust gas.

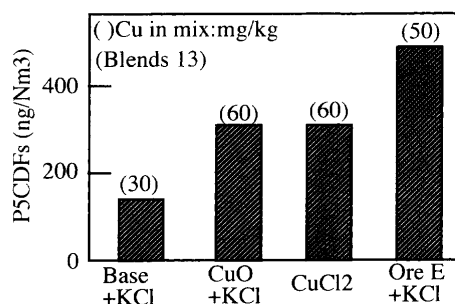


Fig. 3. Effect of Cu in the mixture on the P5CDFs concentration of exhaust gas. (Addition Cl = +40 mg/kg)

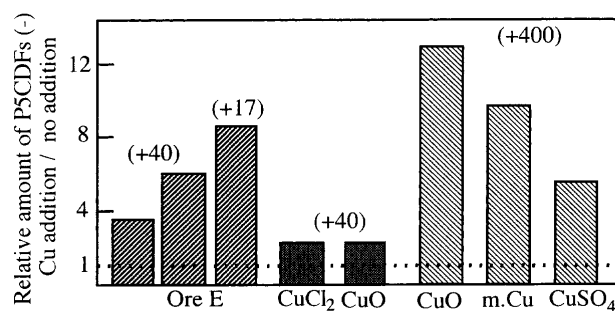


Fig. 4. Effect of Cu in the mixture on relative rate of P5CDFs concentration of exhaust gas. (Addition Cu: mg/kg)

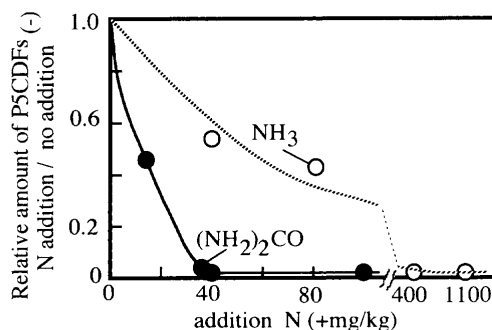


Fig. 5. Effect of the amount of N added to the mixture on the P5CDFs concentration.

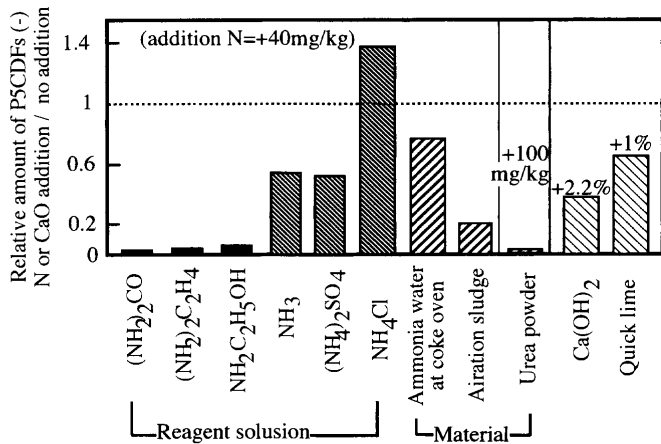


Fig. 6. Effect of the urea, amine, ammonium and free lime addition to the mixture on the P5CDFs concentration.

し、低減効果は認められなかった。これは、塩化アンモニウム水溶液に含まれるCl成分（N量の2.5倍）の影響によるものと思われる。ちなみに、N成分40mg/kgに対しCl成分は100mg/kg添加されたことになり、前報²⁾のCl成分添加量の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響結果から推算すると、Cl成分効果によりP5CDFs濃度は200ng/Nm³程度となる。したがって、NH₄Cl添加のP5CDFs濃度が86ng/Nm³という実験結果から、NH₄イオンの低減効果は0.5倍程度で、上記のアンモニア水溶液や硫酸アンモニウム水溶液の低減効果とほぼ同レベルで整合している。

また、高Cu鉄鉱石(Ore E)単味配合前提においても、アンモニア水溶液を添加したケース(Table 3: NO. 2434, NO. 2435)および尿素水溶液を添加したケース(Table 3: NO. 2436)ともにP5CDFs倍率は大幅に低下した。配合原料に圧延油500mg/kgを添加した前提においても、尿素水溶液を添加したケース(Table 3: NO. 133)は無添加と同レベルまでP5CDFs濃度は低下した。以上より、尿素などN含有物質のDXNs生成の抑制効果は、DXN生成を促進する要因であるCl成分、Cu成分、油分のいずれにも有効である。

さらに、試薬Ca(OH)₂粉末を2.2mass%添加した効果をFig. 6に併せて示す。Ca(OH)₂粉末も排ガスP5CDFs濃度を低減する効果を示すが、尿素・アミン類やアンモニア類と比較すれば添加量に対する低減効果は圧倒的に小さい。

Fig. 7には、尿素添加のDXNs抑制メカニズムを調査するため、尿素的原料賦存状況を変更した焼結鍋試験結果を示す。高Cu鉄鉱石(Ore E)、燃料コークス、およびEPダストに集中的に添加したいずれのケースも排ガスP5CDFs濃度に差がなく、また、混合後の配合原料に均一添加したケースの排ガスP5CDFs濃度とも差は認められない。

3.4 原料鉄石の影響

Fig. 8に、鉄鉱石銘柄および同配合比率を変更した鍋試験における排ガスP5CDFs濃度の結果を示す。配合原料中のCl成分を横軸に整理すると、数点を除いて、Cl成分上

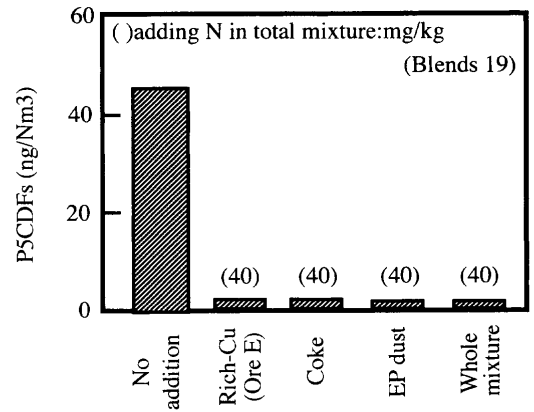


Fig. 7. Effect of the way of addition of urea on the P5CDFs concentration.

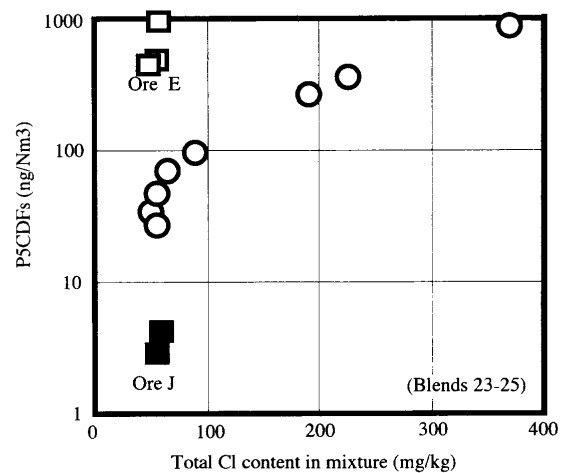


Fig. 8. Effect of iron ore brands on the P5CDFs concentration.

昇にともないP5CDFs濃度が上昇する良好な対応関係が認められた。そして、これらの関係より外れた数点の鉄鉱石銘柄を見ると、すなわち、Fig. 8において上側に外れた□点はCu成分の高い鉄鉱石(Ore E)のケースであり、逆に下側に外れた■点は水溶N成分の高い鉄鉱石(Ore J)のケースである。

また、N成分を含有する原料として安水、活性汚泥、粉末尿素を添加したケースの排ガスP5CDFs低減効果をFig. 6に示す。純粋試薬でなくてもN成分を含有する物質の添加により、排ガス中のP5CDFs低減効果が確認された。また、石灰石を粉生石灰(CaO)と置換した場合の排ガスP5CDFs抑制効果もFig. 6に示す。粉生石灰の置換による排ガスP5CDFs濃度の低減効果も確認された。

4. 考察

4.1 原料Cu成分によるDXN生成の促進メカニズム

Fig. 9に、焼結プロセスにおける焼結層内の各反応帯と温度パターンの模式図を示す。そして、本章で考察する焼結原料のCl成分、Cu成分、水溶N成分およびCa(OH)₂の

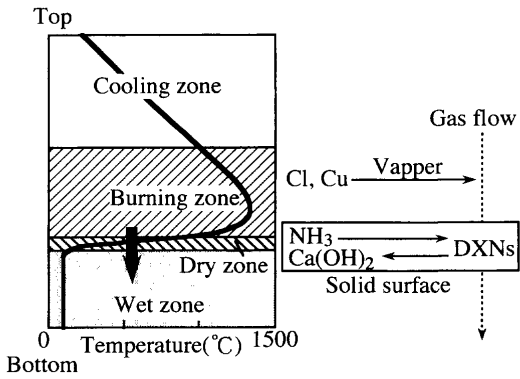


Fig. 9. Concept of reaction zone, heat pattern and behavior of Cu, NH₃, Ca(OH)₂ and dioxin in sintering bed.

挙動とDXNsの生成と吸収に関する基本概念を示した。

焼結層は下部から上部に向かって湿潤帯、乾燥帯、燃焼帯、冷却帯に大別されるが、各反応帯は上部から下部に向かって伝播していくので、焼結層内の固体原料は、時間の経過とともに湿潤帯から乾燥帯、燃焼帯、冷却帯へと変化していく。湿潤帯に存在する時間は焼結層高さ位置にもよるが、1~20 min程度である。次に乾燥帯に移行するのだが、高温の通過ガスの加熱によって急速な温度上昇が起こる。この乾燥帯通過は2 min程度と短く、700°C付近で燃料の燃焼が開始され燃焼帯に入る。ここでは、燃料の燃焼により1300°Cまで昇温され焼結化反応が起こるが、1100°C以上の時間は3~10 min程度である。そして、燃料の燃焼が完了すると温度は低下し始め、層内通過ガスによって常温近くまで焼結ケーキは冷却される。

一方、焼結層表面から吸引されたガス側から見ると、冷却帯、燃焼帯、乾燥帯、湿潤帯を通過し風箱に排出されるが、この間わずか1 s程度である。

一般に燃焼飛灰の充填層におけるde-novo合成試験では、350°C付近で最もDXNsが生成されやすいとされている⁹⁾。これは、低温すぎると合成速度が遅く、高温すぎるとDXNsが分解するためと理解されている。川本らは¹⁰⁾焼結配合原料ミニペレットを用いたde-novo合成試験で、焼結配合原料だけではDXNs生成量は廃棄物ガス化溶融飛灰の0.01倍と少なく、Cu成分で1000 mg/kg量のCuO粉末試薬添加およびCuCl₂水溶液の含浸により、無処理時のDXNs生成量の21倍および470倍に上昇したと報告している。この実験結果から、焼結層におけるDXNs生成サイトは乾燥帯の固体粒子表面と考えられ、粒子表面に存在するCuCl₂がCuClに遷移するときに放出される活性のClがDXNs生成促進に関与し、CuCl₂がDXNs生成の触媒として作用するメカニズムを示唆している。

Fig. 2の結果から、焼結プロセスにおけるDXNs生成量は触媒となるCu化合物の量、すなわち触媒の量に強く関係することが示唆される。そして、乾燥帯粒子表面が生成サイトとすれば、触媒となるCu化合物が粒子表面に広く

分散し、DXNs生成量に深く関与するガス中の揮散Cl成分や有機成分²⁾と接触できるかが重要となる。

Fig. 4では、原料準備段階におけるCu化合物形態での排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響が比較されている。このなかで、Cu成分量等価で比較すると、最もP5CDFs生成を促進しているのがOre EのCuであり、次にCuOとCuCl₂のCuが同レベルであり、以下、金属Cu、CuSO₄となる。ここでCu以外の成分の影響であるが、Ore EはCu成分が高いことを除けば不純物成分の含有量が低いのが特徴で、P5CDFs生成を促進する要因は見あたらない。CuCl₂については、Cl成分レベルは一定に調整されているのでマクロCl成分の影響はない。CuSO₄については、S成分レベルは考慮されていないので、S成分によるP5CDFs生成の抑制作用により最も低い値になったものと考えられる。

次に試薬の状態であるが、CuCl₂だけが水溶液で、残りは粉末状である。またOre Eであるが、エネルギー分散型および波長分散型X線マイクロアナライザーを用いて含有するCu成分の形態を調査したが、微量でもあり鉱石中に広く分散していて特定の形態を同定できなかった。したがって、水溶液として添加することによって原料表面にCu成分が広く分散していることがDXNs生成を促進しているとは言えない。

そして、Fig. 3に示されるCuCl₂添加はCuO添加とP5CDFs濃度に差がなく、高Cu鉄鉱石よりもP5CDFs濃度が低かった結果から、DXNs生成に関連するCu形態は原料添加時のCu形態でなく、燃焼帯で揮散するCu形態が関連していると推察される。

焼結原料の金属成分はほとんど揮散することなく焼結ケーキに残留するが、極微量に金属塩化物として揮散するものが存在する²⁾。CuCl₂の揮散温度は500°C付近と低く、揮散物の形態として十分に考えられる。Table 5にベース配合および鉄鉱石Ore E多配合の鍋試験における排ガスフィルターダスト成分と量を示す。排ガスダストのCu成分は成品焼結鉱の100倍に上昇しており、Cu成分の塩化揮発を裏付けているが、量的には数十μg/Nm³程度で極微量である。しかし、DXNs生成量が1 μg/Nm³程度で、触媒として作用すると考えれば、DXNs生成にとってフィルターダスト量は決して少ない量ではない。

以上より、配合原料中のCu成分は燃焼帯になるまでは揮散することはないが、燃焼帯でCl成分とともに例えばCuCl₂のような形態で揮散し、ガス流により移動し乾燥帯で吸着されてDXNs生成の触媒として機能するものと考えられる。この結果、排ガスP5CDFs濃度は揮散CuCl₂量に影響されるものと思われ、原料全体に広く分散した鉄鉱石中のCu、CuO粉末、CuCl₂水溶液では、燃焼揮散するCuCl₂量に差が少なかったためにP5CDFs濃度の差も少なかったものとする。しかし、金属Cu粉末だけはCuCl₂を形成しにくいために揮散しにくく、排ガスP5CDFs濃度はやや

Table 4. Trace chemical component of iron ore.

Brands	T.Fe mass%	T.Cl mg/kg	Cu mg/kg	Sol.N mg/kg
Ore F	63.4	75	10	13
Ore C	59.3	33	10	18
Ore D	64.2	12	10	13
Ore B	57.2	36	10	19
Ore E	67.9	22	40~70	12
Ore G	64.4	404	30	11
Ore A	62.3	80	10	12
Ore H	61.8	280	10	19
Ore I	61.9	720	10~40	16
Ore J	62.5	57	20	52
Airation sludge	—	800	21	13700
Ammonia water	—	2310	—	4670

Table 5. Metal content of dust in the exhaust gas at sinter pot test.

Blends NO.	251	255	
Main Ore	Ore A	Ore E	
Sinter Cu (mg/kg)	20	50	
Filter dust Cu	(mg/Nm3)	0.093	0.034
	(mg/kg)	3,000	2,000
Filter dust Pb (mg/kg)	11,000	21,000	
Filter dust Zn (mg/kg)	5,000	2,000	
Filter dust Na (mg/kg)	29,000	14,000	
Filter dust K (mg/kg)	149,000	106,000	

低下したものと考え。

なお、鉄鉱石 Ore E 単味配合の高 P5CDFs 濃度は説明できていないが、更なる触媒物質を含有している可能性も含め、今後の研究課題である。

4.2 原料 N 成分による DXNs 生成の抑制メカニズム

Fig. 5 の実験結果から、N 成分で数十 mg/kg のアンモニア水溶液や尿素水溶液を原料に添加すれば、DXNs 生成を大幅に抑制できることは明白である。N 成分による DXNs 生成抑制メカニズムとして、Cu 成分による DXNs 生成促進の触媒作用の活性を低下させる効果が指摘されている⁴⁾。しかし、原料処理段階での微量 Cu 成分と微量 N 成分の接触機会は極めて少なく、単純な原料処理段階における Cu 成分と N 成分の反応では説明が困難である。

また、Fig. 5 に見られるように、アンモニア水溶液と尿素水溶液で P5CDFs の低減効果は異なる。尿素、エチレンジアミン、モノエタノールアミンの尿素・アミン類において N 成分 40 mg/kg 等価で排ガス P5CDFs 濃度はほぼ等しい。一方、アンモニア水や硫酸アンモニウムのアンモニア類において、N 成分 40 mg/kg 等価で排ガス P5CDFs 濃度はほぼ等しい。したがって、これら含 N 成分物質の効果差は、尿素・アミン類とアンモニア類の差と推察される。また、安水はアンモニア水溶液よりも P5CDFs の低減効果が小さいが、含有する Cl 成分の影響が含まれていると思われる。活性汚泥の水溶 N 成分は尿素・アミン類やアンモニア類から構成されているものと思われ、P5CDFs 低減効果がアンモニア水溶液と尿素水溶液の間にあることは、妥当な結果と思われる。

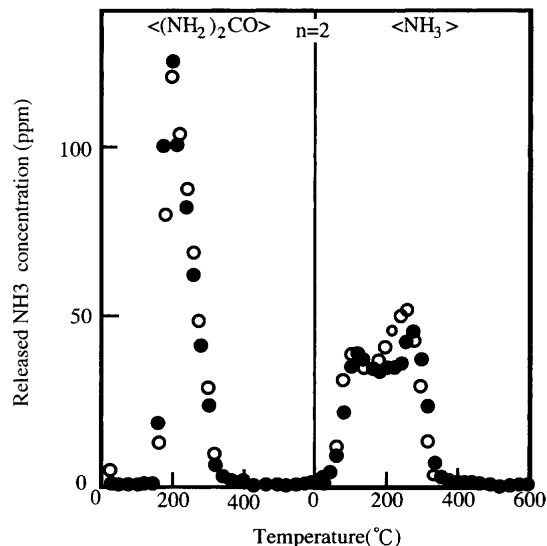


Fig. 10. Released NH₃ concentration from sinter mixture added urea and ammonium under the condition of rising temperature (10°C/min).

さらに、Fig. 7 に見られるように、尿素水溶液を配合原料全体に均一添加したケースと、DXNs 生成を促進する原料である高 Cu 鉱石 (Ore E)、コークス、EP ダストのそれぞれに集中添加したケースでは、排ガス P5CDFs に差がなかったことから、初期原料中の N 成分賦存状態が DXNs 抑制に関与しているとは考えにくく、N 成分が NH₃ として揮発することで DXNs 抑制に関与しているものと思われる。アンモニア水溶液や尿素水溶液は、比較的低温で加水分解し NH₃ ガスを生成すると言われている。Fig. 10 に、N 成分で 400 mg/kg のアンモニア水溶液または尿素水溶液を添加した配合原料を赤外線イメージ炉で昇温加熱し、揮発 NH₃ ガス濃度を連続分析した結果を示す。NH₃ ガス発生開始温度は、アンモニア水溶液が 60°C、尿素水溶液が 180°C で、発生終了温度は双方とも 320°C 付近であった。焼結プロセスにあっては昇温速度が速いので、NH₃ ガス発生の温度域は Fig. 10 よりも高温側にずれる傾向にあると思われる。しかし、本実験で使用した試薬 N 成分は Cu 成分のように燃焼帯にならなければ揮発しないものではなく、乾燥帯において揮発しているものと考え。この揮発した NH₃ ガスが別途揮散してきた Cu 成分や Cl 成分や C 成分を含有するダストと反応し、DXN 生成を抑制した可能性が推察される。この場合、アンモニア類の揮発温度は DXNs 生成温度よりも低く、尿素・アミン類の揮発温度は DXNs 生成温度に近いために、同一 N 量であっても DXNs 生成の抑制効果に差が現れたものと思われる。

この N 成分の DXNs 抑制効果は、Fig. 6 の粉末尿素や粉末活性汚泥においても試薬水溶液と同レベルで認められ、また Fig. 8 の水溶 N 成分の高い鉄鉱石 (Ore J) 配合においても認められることから、原料の N 成分賦存状態に関係するのではなく、NH₃ 成分が揮発して作用すると考える方が

妥当と思われる。しかし、焼結配合原料においてはN成分の高い原料としてコークスが挙げられるが、コークスのN成分は水溶性ではなく、燃焼しなければN成分は揮散しない。コークス中のN成分は燃焼によりNO_xとN₂が生成されると言われているが、NH₃ガスなどの生成は明確にされていない。焼結原料におけるアンモニア類や尿素・アミン類以外のN成分形態がDXNs生成抑制に効果的かどうかの評価、ならびにNO_xやN₂などのガス成分もDXNs生成に関与するののかの評価も今後の研究課題である。

4.3 原料フリーCaO成分によるDXN生成の抑制メカニズム

Fig. 6に見られるように、石灰石(CaCO₃)を消石灰試薬Ca(OH)₂または生石灰(CaO)に置換することによって、排ガスP5CDFs濃度は低減する。これらのP5CDFsの無添加ベースに対する低減効果はそれぞれ1~2mass%配合による効果で、単純にCaO成分1mass%当たりに換算すると、消石灰では0.36倍、生石灰では0.34倍の低減効果となり、ほぼ同等の効果である。一方、前節のN成分の低減効果は40mg/kg程度の添加で同等以上の低減効果を示し、フリーCaOとN成分の低減メカニズムは根本的に異なるものと思われる。

生石灰は造粒時の水分添加および湿潤帯での水分供給により、焼結層内ではほぼ消石灰化しており、消石灰置換と同等の効果になったものと推察される。消石灰は乾燥帯では石灰石と異なるが、燃焼帯では両方ともに熱分解してCaOとなって挙動し、その差がなくなるものと考えられる。したがって、消石灰や生石灰のDXNs生成抑制メカニズムは燃焼帯に到達するまでの湿潤帯、乾燥帯のCa(OH)₂に関連するものと思われる。消石灰や生石灰の添加配合量はCu成分やN成分と異なり、量的に多くなければ効果が発現しないことから、上記の考え方が裏付けられる。

消石灰によるDXNs低減メカニズムとして、焼結層の湿潤帯、乾燥帯に存在するCa(OH)₂がDXNsやDXNs生成前駆物質などのCl成分を吸収する能力が高く、吸収されたDXNsやDXNs生成前駆物質が燃焼帯にて分解される可能性が考えられる。

5. 結言

配合原料のCu成分、N成分、フリーCaO成分を変更する焼結鍋試験を実施し、排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響を調査し以下の結果を得た。

(1) Cu成分を含有する試薬の添加により、P5CDFs濃

度は大幅に上昇した。

(2) 添加Cl成分とCu成分が等量の条件において、CuO粉末試薬添加とCuCl₂水溶液添加のP5CDFs濃度に差は認められなかった。

(3) 添加Cu成分等量の条件において、P5CDFs濃度はCuO粉末>金属Cu粉末>CuSO₄粉末であった。

(4) 微量のアンモニア水溶液または尿素水溶液の添加により、P5CDFs濃度は大幅に低下した。添加N成分等量の条件において、尿素水溶液添加の方がアンモニア水溶液の添加よりもP5CDFs濃度は低い。

(5) 添加N成分等量の条件において、エチレンジアミンやモノエタノールアミンにおいても尿素と同等のP5CDFs濃度となった。また、硫酸アンモニウム水溶液はアンモニア水溶液と同等のP5CDFs濃度であったが、塩化アンモニウム水溶液は無添加よりもP5CDFs濃度は上昇した。

(6) 尿素水溶液をコークス、高Cu成分鉄鉱石、焼結ダストのそれぞれに集中的に添加しても、あるいは配合原料全体に均一に添加しても、P5CDFs濃度に大差はなかった。

(7) 石灰石を消石灰または生石灰に置換すると、P5CDFs濃度は低下した。

(8) 鉄鉱石銘柄を変更した実験においては、P5CDFs濃度は配合原料のCl成分と対応が認められる。また、Cu成分の高い鉄鉱石のP5CDFs濃度は高く、水溶N成分の高い鉄鉱石のP5CDFs濃度は低い。

本研究の一部は、(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金の大規模研究助成金によってなされたものである。また、本研究実施にあたり多大なるご支援を給わった焼結ダイオキシン類低減研究会の各位に謝意を表す。

文 献

- 1) E.Kasai and T.Aono: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 228.
- 2) T.Kawaguchi, M.Matsumura, E.Kasai and Y.Hosotani: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 59.
- 3) R.Addink and K.Olie: *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995), 1425.
- 4) 村川忠夫: *ダイオキシン類の対策技術*, 平山直道監修, シーエムシー出版, 東京, (1998), 249.
- 5) 志田 恵: *ダイオキシン類の対策技術*, 平山直道監修, シーエムシー出版, 東京, (1998), 127.
- 6) S.Southern, J.Edmundson and M.Hakimian: Proc. of 4th European Coke and Ironmaking Congress, Vol. 1, ATS, Paris, (2000), 373.
- 7) T.Kawaguchi and M.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 16.
- 8) E.Kasai, T.Aono, Y.Tomita, M.Takasaki, N.Shiraishi and S.Kitano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 86.
- 9) K.Kawamoto and K.Mabuchi: *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, (2001) No. 3, 38.
- 10) K.Kawamoto, E.Kasai and T.Aono: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 114.