

# 実機焼結機におけるダイオキシン類排出状況の調査

笠間 俊次\*・山村 雄一\*<sup>2</sup>・渡辺 一臣\*<sup>2</sup>

Investigation on the Dioxin Emission from a Commercial Sintering Plant

Shunji KASAMA, Yuichi YAMAMURA and Kazuomi WATANABE

**Synopsis :** Recent studies concerning the dioxins emission from the iron ore sintering process have clarified a dominant mechanism of dioxins formation and the substances to promote or to inhibit the reaction. In this paper, a detailed analysis of the exhaust gas in Oita No. 1 sintering plant has specified the strand positions where dioxins were released to the exhaust gas. The release of dioxins was detected at two different positions. The first release position was located at the point where the drying zone reached to the hearth layer, showing a broad peak containing a large amount of furans. The second release position was located at the point where the melting zone reached to the hearth layer, showing a sharp peak. Differences in dioxins congeners at the release positions imply different mechanism of dioxins formation. The dioxins of the second release are considered to be formed in wind boxes at temperatures of 300°C or more. Controlling the burn through point to the discharge end is supposed to be effective for decreasing the dioxins emission in the second step.

**Key words :** iron ore sintering; dioxins; PCDDs; PCDFs; plant measurement; exhaust gas.

## 1. 緒言

2000年1月に施行された「ダイオキシン類対策特別措置法」によって、ダイオキシン類排出量が新たな焼結機排ガスの環境規制値として加わった。ダイオキシン類生成メカニズムに関しては、その反応の複雑さと測定の難しさのために完全な解明までには至っていないが、最近の焼結ダイオキシン類低減研究会(SDD)を中心とした精力的な研究によって、多くの知見<sup>1)</sup>が明らかとなりつつある。

葛西ら<sup>2)</sup>は、焼結層内の乾燥・仮焼帯においてダイオキシン類が*de novo*合成反応によって生成し、排ガス中へ揮散するメカニズムを解明した。この合成反応においては、未燃炭素粒子<sup>3)</sup>や銅などの金属触媒<sup>4)</sup>が反応促進効果をもたらすことも明らかとなった。

焼結層内で生成したダイオキシン類が、焼結機の排ガス中へどのように放出されるのかといった観点からも調査が進められてきた。商用の焼結機の調査例としては、PützおよびGudenau<sup>5)</sup>、Fisherら<sup>6)</sup>および葛西ら<sup>7)</sup>の報告があり、粉コークス燃焼完了点(以下、BTPと略す)近傍のストランド位置でダイオキシン類が集中的に排出される現象がそれぞれ確認されている。この現象は、焼結層内で生成したダイオキシン類が赤熱帯の降下に伴って下方へと移動・濃縮するモデル<sup>7,8)</sup>によってマクロな挙動は説明することができる。しかしながら、焼結機毎に排出パターンが異なるなど、未解明な現象も多く残されており、さらに踏み込ん

だ解析調査が必要である。

葛西ら<sup>7)</sup>の報告では、ダイオキシン類と主要な排ガス成分の排出パターンが詳細に記述され焼結層内の反応との関わりが考察されている。しかしながら、この排出パターンは最終風箱で不連続に切れたプロフィールを示しており、ピーク以降の排出現象が理解しにくいデータとなっている。本論文では、BTP以降のダイオキシン類排出挙動に着目し、BTPを意図的に給鉱部側に調整した条件での測定結果から、ダイオキシン類の生成メカニズムについて考察した。

## 2. 従来のダイオキシン類生成メカニズムとその問題点

### 2.1 従来の焼結ダイオキシン類生成モデル

焼結層内でのダイオキシン類の濃縮現象<sup>7,8)</sup>を考慮して、著者らがイメージした焼結機後半部でのダイオキシン類の排出パターンをFig. 1に示す。ダイオキシン類は焼結層内の乾燥帯付近で主に生成し、ガス流に同伴されて下方へ移動する。ただし、同伴されたダイオキシン類は湿潤帯で捕捉されるため、焼結層の外にはほとんど放出されない。焼結がさらに進行して乾燥帯がグレートに到達する段階になって初めて、ダイオキシン類は焼結機排ガス中へ放出される。このダイオキシン類排出モデルによれば、焼結機後半部からの集中的な排出現象<sup>5-7)</sup>を合理的に説明すること

平成17年5月17日受付 平成17年7月29日受理 (Received on May 17, 2005; Accepted on Jul. 29, 2005)

\* 新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

\*2 新日本製鐵(株) 大分製鐵所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.)

ができる。

### 2.2 実機焼結機におけるダイオキシン類の排出挙動

著者らは事前調査として、吸引面積400m<sup>2</sup>の焼結機Aと吸引面積600m<sup>2</sup>の焼結機Bについて、煙突でのダイオキシン類排出量と特定の風箱温度との関係を解析した。その結果をFig. 2に示す。これらの風箱は、ストランド方向の排ガス温度昇温勾配が大きい位置にあり、通常操作においては、その温度をBTPの管理に使用している。BTPとは、焼結層内の粉コークス燃焼が完了するストランド位置を示すものであるが、実機の焼結機では十分な検出端がないため、測定しやすい排ガス温度で代用管理されることが多い。すなわち、この風箱温度が上昇するとBTPが給鉱部側へ変化すると判断し、逆に低下した場合には排鉱部側へ変化すると判断する。なお、焼結機AのNo. 17風箱はストランド長の77.5~82.5%位置に相当し、焼結機BのNo. 24風箱はストランド長の75.0~78.0%位置に相当する。

Fig. 2より、いずれの焼結機においても、煙突からのダイオキシン類排出濃度は特定の風箱温度と正相関が認められる。すなわち、BTPが給鉱部側にあるほど、ダイオキシン類は高濃度で排出される。一般的には、BTPが給鉱部側へ移動するとBTP以降の冷却ゾーンで吸引される未燃焼空気（漏風）が増加するため、SO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>などの燃焼排ガス成分の濃度は見かけ上低下する。ダイオキシン類については、このような漏風希釈効果をも打ち消す濃度上昇が

何らかの原因で起こっていると考えられ、焼結層内生成ダイオキシン類の排出というメカニズムだけでは現象を説明できない。同様の傾向は、TEQ換算値のプロットでも認められるものであり、BTPの位置がダイオキシン類の排出現象に本質的な影響をもたらしていると考えられる。

### 3. 試験方法

#### 3.1 焼結機および操業条件

新日本製鐵（株）大分製鐵所第1焼結機において、煙突手前の煙道ならびに風箱毎の排ガス測定試験を実施した。第1焼結機の焼結面積は400m<sup>2</sup>（パレット幅5m×ストランド長80m）であり、21箇所の風箱に分割されている。風箱の長さは2種類あり、No. 2~No. 20については4m、No. 1とNo. 21については2mである。

焼結機の操業条件をTable 1に示す。本試験においては、BTP近傍の排ガス成分の排出現象を捉えやすくする観点から、目標生産率を通常操作よりも3%低減して、BTPを通常操作よりも5%給鉱部側に移動させた操業条件とした。この調整により、ダイオキシン類の排出量の高い条件を再現すると同時に、ストランド制約で測定の難しかったBTP以降の排出量を測定できるようにした。なお、この操業調整は決して特殊な条件ではなく、通常操作で容易に調整可能な範囲内である。

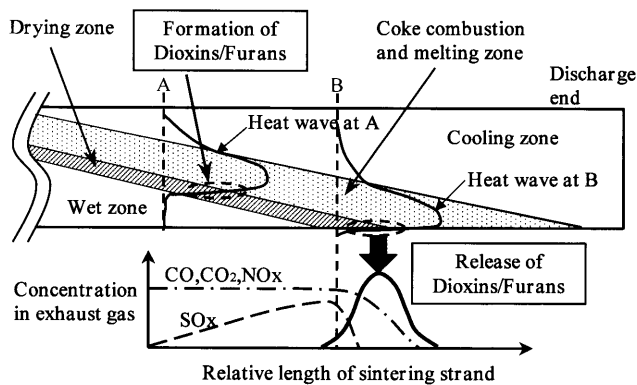


Fig. 1. A schematic image describing the release of exhaust gas components.

Table 1. Operational conditions of the sintering plant for measuring exhaust gas components.

	Base	Test operation
Productivity (t/d/m <sup>2</sup> )	38.7	37.5
Suction pressure (kPa)	17.4	17.1
Exhaust gas (Nm <sup>3</sup> /min)	18557	18129
Wind box temp. No.15 (°C)	88	98
No.17	202	247
No.18	306	348
No.19	378	407
No.20	430	447
No.21	325	342

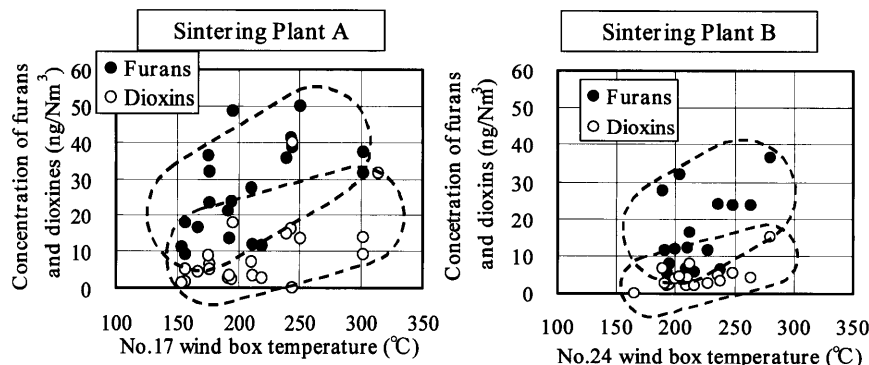


Fig. 2. Relations between the wind box temperature and the total amount of dioxins and furans.

### 3.2 排ガス分析方法

ストランド後半部を中心に10箇所の風箱(No. 9, No. 13~No. 21)を選定し、風箱毎の排ガス分析を行った。風箱より約4m下方の排風支管部にガスサンプリング孔を設け、排ガス流量の測定、ダストのサンプリングならびに主要排ガス成分の分析を行った。排ガス分析に関しては、焼結反応の進行指標としてCO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>および水分、環境規制項目としてSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、ダストおよびダイオキシン類を定量化した。また、ダストについては塩化物の排出挙動を調査するためにアルカリおよび塩素量の分析を行った。ダイオキシン類については、Co-PCBを除く全ての同族体についてJIS法に従った塩素数別の定量化を行った。さらにNo. 17風箱、No. 19風箱および煙突入口の煙道においては、サンプル採取時に高温状態のまま濾過を行い、ダスト状とガス状のサンプルを採取し、それぞれのダイオキシン類を定量化した。

## 4. 排ガス分析結果

### 4.1 一般排ガス成分の排出パターン

排ガス温度および排ガス流量の測定結果をFig. 3に示す。排ガス温度はNo. 16風箱で100°C以上となり、No. 20風箱で最大値を示した。単位吸引面積あたりの排ガス流量はNo. 20風箱以降で大幅に増加した。

排ガス中のO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>および水分の測定結果をFig. 4に示す。これらの排ガス成分パターンから、粉コークス類の燃焼はNo. 17風箱付近でほぼ完了し、風箱No. 18以降は吸引した空気が排ガスの主体であったことがわかる。

### 4.2 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>およびダストの排出パターン

排ガス中のNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>およびダスト量の測定結果をFig. 5に示す。NO<sub>x</sub>については、CO<sub>2</sub>や水分と同じパターンを示し、No. 17風箱までに排出がほぼ完了した。SO<sub>x</sub>については、No. 15風箱からNo. 17風箱の範囲に高い領域があり、前後にもブロードな排出が見られた。ダストについては、No. 16風箱からNo. 18風箱へと続く高いピークと、No. 21風箱だけの低いピークが見られた。また、各風箱で採取したダストのアルカリ成分と塩素成分の分析値をFig. 5に示す。これより、No. 18風箱においては、他の風箱では見られない高アルカリかつ高塩素のダストが集中的に排出されることが確認された。

### 4.3 ダイオキシン類の排出パターン

ダイオキシンおよびフランの排出量分布をFig. 6に示す。ダイオキシンとフランのいずれもNo. 19風箱に高いピークが見られた。フランについてはNo. 13以降の風箱で広く排出されており、No. 17風箱には中規模のピークが認められた。Fig. 6の下図はNo. 1風箱から当該風箱までのダイオキシン類排出量の累計値を示す。これより、No. 17風箱までのダイオキシン類排出量は全体の37%であり、残

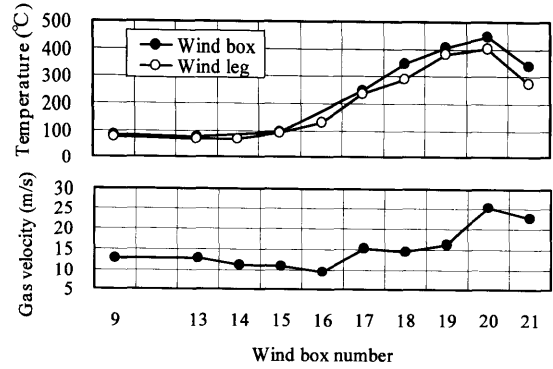


Fig. 3. The exhaust gas temperature and the gas velocity calculated by the gas flow rate divided by the suction area at each wind box.

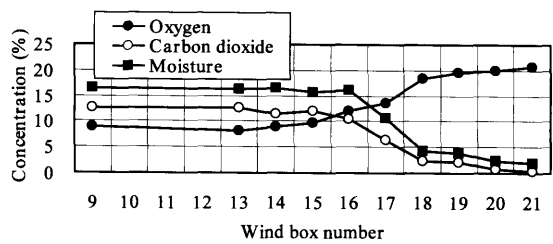


Fig. 4. Concentrations of oxygen, carbon dioxide and moisture in the exhaust gas at each wind box.

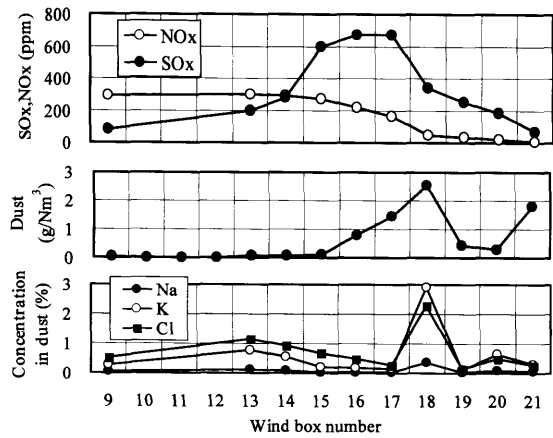


Fig. 5. Concentrations of SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and the dust in the exhaust gas at each wind box.

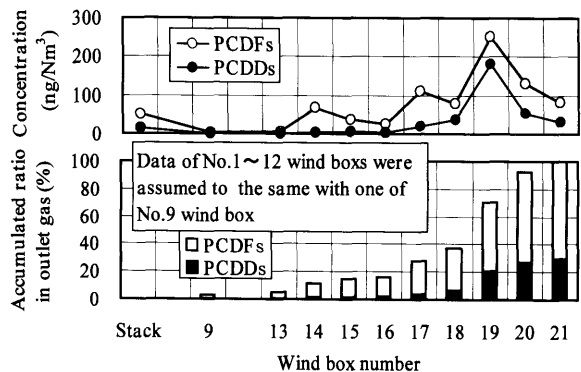


Fig. 6. Concentrations of dioxins and furans in the exhaust gas at each wind box.

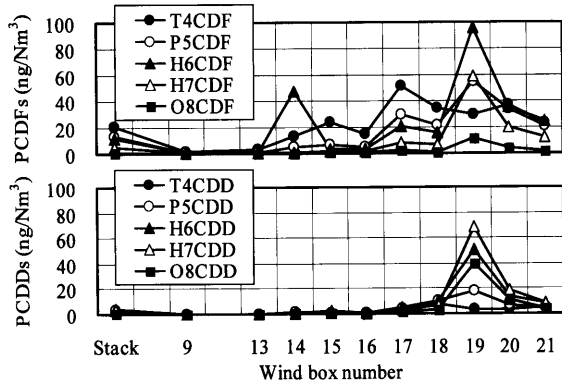


Fig. 7. Concentrations of dioxins and furans classified by the number of chlorine.

Table 2. Concentration of dioxins and furans separated into gaseous and solid samples.

	Stack	No.9WB*	No.17WB	No.19WB	
Temperature (°C)	149	84	247	408	
PCDFs (ng/Nm³)	gaseous	22.6	0.429	8.86	240
	solid	27.3	3.47	103	11.1
PCDDs (ng/Nm³)	gaseous	8.18	0.325	0.655	179
	solid	5.26	0.735	18.0	1.40

\* WB: Wind Box

りの63%はNo. 18以降の風箱で排出されたことがわかる。

Fig. 7に塩素数毎に分類したダイオキシンおよびフランの排出量分布を示す。フランについては、風箱ごとに塩素数が異なり、No. 17風箱では4塩素型、No. 19風箱では6塩素型が主体であった。ダイオキシンについては、ピークのあるNo. 19風箱で6~8塩素型が多く認められた。

ガス状とダスト状に分けたダイオキシン類分析値をTable 2に示す。排ガス温度の低いNo. 17風箱では、ダイオキシン類の大半がダスト状であるのに対し、排ガス温度の高いNo. 19風箱では、ガス状が大半であった。煙突直前の煙道では両者が半分ずつ混在した状態であった。

## 5. 考察

### 5.1 排ガス成分の排出順序からみたダイオキシン類生成現象

今回の試験における排ガス測定結果をFig. 8にまとめた。この結果に基づいて、ストランド後半部における焼結層の内部状況と諸成分の排出現象について考察する。

まず、乾燥帯がグレート面へ到達し始めるのは、排ガス温度が100°Cに達するNo. 15風箱の排鉞側付近と思われる。その後、排ガス温度は緩やかに上昇し、No. 17風箱の範囲内で湿潤帯はほぼ消滅することが、水分変化から読み取れる。No. 16風箱以降でのダスト上昇やNo. 17風箱付近の第1段階のダイオキシン類上昇については、湿潤帯の消

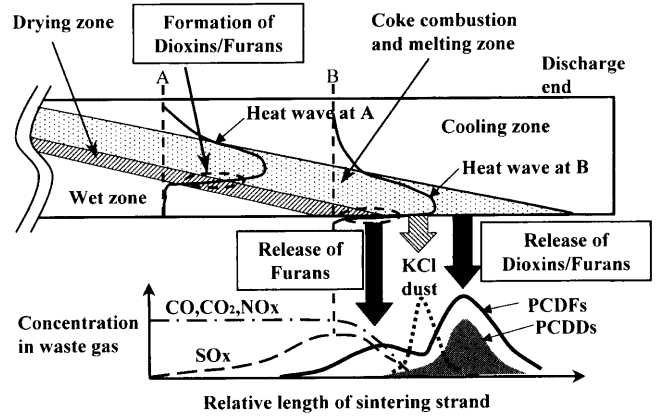


Fig. 8. A new schematic image describing the release of exhaust gas components.

失によって、これらを焼結層内に捕捉する機能がなくなった結果と考えられる。

O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>の測定結果から、粉コークス燃焼についても、No. 17風箱までに大半が終了したと考えられる。したがって、No. 17風箱の最も排鉞側の位置では、コークス燃焼帯が消滅し1000°C以上の高温領域が床敷まで達した状態にあったと推測される。それにもかかわらず、風箱の排ガス温度の上昇が比較的緩やかであるのは、床敷層やグレートなどの昇温に顕熱が奪われるためである。

次のNo. 18風箱では、高アルカリ高塩素のダストが大量に排出された。主な排出形態と考えられるKClおよびNaClについては、融点がそれぞれ770°Cおよび801°C、沸点がそれぞれ1510°Cおよび1413°Cと高温であり、これらを揮発させるためには焼結層内の最高温度近傍の条件が必要である。したがって、No. 18風箱においては、焼結の最高温度部分がグレート面まで到達していたものと考えられる。この結果は塩素揮発に関する川口らの考察<sup>9)</sup>とも一致する。

塩素の排出ピークが完了した後のNo. 19風箱において、第2段階のダイオキシン類の排出ピークが見られた。粉コークス燃焼完了以降に発生するダイオキシン類については、TanおよびNeuschuetz<sup>10)</sup>が計算上で焼結完了帯の冷却過程で発生する可能性を示唆しているものの、実機焼結機はこれまでに報告例がない。これは、風箱数が少ない焼結機やBTPが排鉞側に近い操業においては、2つの現象が1つの風箱内で起こるため、通常の測定では両者を分離して検知できなかったと考えられる。

### 5.2 ダイオキシン類の同族体パターンの特徴

煙道および風箱毎に測定されたダイオキシン類の塩素数別の構成比率をFig. 9に示す。第1段階のピークがあるNo. 13~18風箱においては、4塩素フランを最高値として、塩素数が高いほど構成比率が減少する特徴的な分布を示す。一方、第2段階のピークにあるNo. 19以降はダイオキシンが高く、塩素数とフランの関係も異なっている。このこと

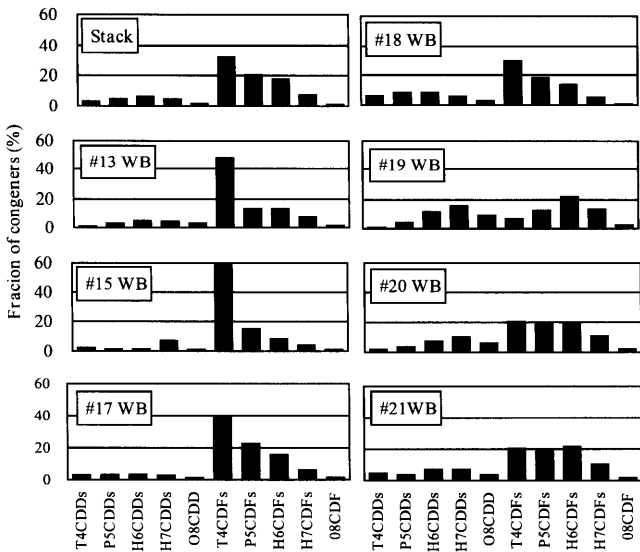


Fig. 9. Congener profiles of dioxins observed in the exhaust gas at each wind box.

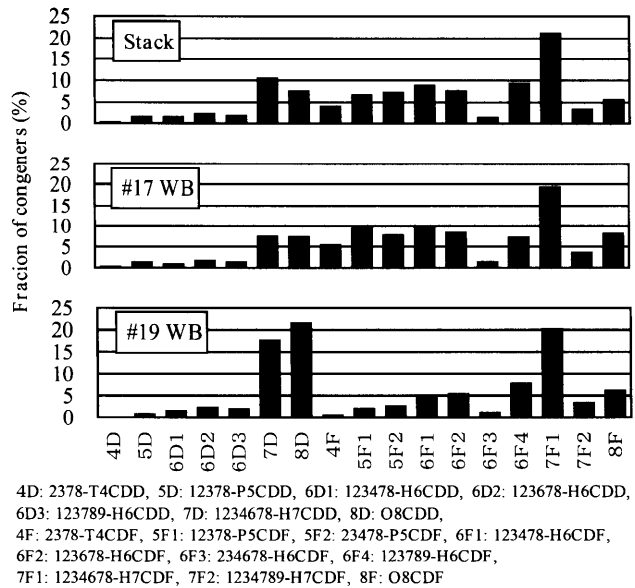


Fig. 10. Congener profiles of dioxins observed in the exhaust gas at representative wind boxes.

から、両者のダイオキシン類は、それぞれ別の反応メカニズムによって生成したと考えることが妥当である。

葛西ら<sup>7)</sup>は、焼結機のダイオキシン類の同族体パターンを詳細に解析している。ここでは同じ手法を用いて、本試験で得られたダイオキシン類の同族体パターンを整理した。その結果をFig.10に示す。No. 17風箱のダイオキシン類同族体パターンは、葛西らが解析した焼結機のパターン<sup>7)</sup>と似た特徴をもっていることから、一般的な焼結層内での燃焼反応に伴って生成したダイオキシン類である可能性が高い。一方、No. 19風箱のダイオキシン類は1234678-H7CDDやO8CDDなどの高塩素ダイオキシンが高い独特な同族体パターンを示しており、生成のメカニズムについてはよくわかっていない。しかしながら、この両者が混ざった煙道でのダイオキシン類同族体パターンをみると、7,8塩素ダイオキシンや5,6塩素フランの形などが、葛西らの紹介したUSINORの同族体パターン<sup>7)</sup>に似ていることがわかる。以上のことから、1つの仮設として、焼結層内生成ダイオキシン類に別生成ダイオキシン類が混ざることによって、焼結機毎の同族体パターンに多様性が生じるのではないかと考えられる。

### 5.3 第2段階でのダイオキシン類生成メカニズム

第2段階のダイオキシン類に関しては、現時点では生成メカニズムは全く解明されておらず、その推定も非常に難しい。No. 19風箱の直上では、1000°C以上の最高温度領域がグレート面へ到達した状態であり、ダイオキシン類の生成温度(300~500°C)<sup>11)</sup>をはるかに超えている。また塩素についても、No. 18風箱でほぼ排出が終わっており、供給源が特定しにくい。

第2段階のダイオキシン類生成で、カーボンや塩素の供給ルートには次の2つが考えられる。1つは、焼結層の火落ち不良箇所に残る燃焼帯である。火落ち不良箇所とは、

焼成のバラツキによって焼結が完了しないまま排鉦される部分であり、排鉦部のシンターケーキ観察でもしばしば確認される。ここから少量のカーボンと塩素が供給され、風箱内で *de novo* 合成などの生成反応が起こる可能性は考えられる。この場合、原因物質の供給は非常に少量であるが、危険な温度領域に晒される時間が数秒単位と長いため高濃度化する危険性はありうる。

もう1つは、風箱内面に付着したグリースやダスト類からの供給である。焼結パレットの摺動面にはシールグリースが常時供給されている。このグリースは、ストランド後半部での昇温により粘性が低下して、風箱内に吸引され風箱内壁に付着する。グリース自体が含有する少量の塩素や付着物に混入したダスト類が原因物質となって、ダイオキシン類生成が緩やかに進行する可能性も考えられる。川口らは銅試験において風箱に残留したClが乾燥過程で再揮散するメモリー効果<sup>12)</sup>を報告しているが、実操業においては、これらの付着物の影響を今後詳しく解析していく必要がある。

BTPより手前で排出されるダイオキシン類については、焼結配合原料中へ塩素入量あるいは油分入量の管理強化によって低減可能であるが、第2段階で生成されるダイオキシン類については、別の管理手段が必要となる。現実的には、BTPの位置を適正に管理することが有効と考えられる。すなわち、歩留、強度および排ガス温度などの操業制約条件が許す範囲内で、目標のBTPを排鉦部側へ設定する管理方法である。目的はダイオキシン類の生成空間を縮小させることにあり、その有効性はFig. 2の相関からも推定できる。高生産操業においては、そもそも焼結速度に余力がないためBTPを最も排鉦側へ設定することになるが、低生産操業においては、今回の試験のようにBTPをストラ

ンドの給鉾側へ調整する場合もありうる。Fig. 2の操業実績は、様々な要因でBTPが変動している事実を端的に示しており、BTPを安定的に排鉾部側で維持すれば、ダイオキシン類の排出をある程度抑制できると考えられる。

## 6. 結言

BTP以降のダイオキシン類排出挙動に着目して、ダイオキシン類およびその他の排ガス成分の詳細調査を行い、以下の結論を得た。

(1) 排ガス中へのダイオキシン類の排出については、乾燥帯が床敷層へ到達する第1段階での排出現象と、粉コークス燃焼完了後の高温度領域が床敷層へ到達する第2段階での排出現象が確認された。

(2) 第2段階で排出されるダイオキシン類は、同族体分布の特徴からみて、第1段階のダイオキシン類とは生成メカニズムが異なると考えられる。第2段階では、火落ち不良箇所から供給される有機物や塩素、あるいは風箱内のグリースやダスト類を原料として風箱内でダイオキシン類

が生成された可能性が考えられる。

(3) 第2段階でのダイオキシン類生成を抑制する方法としては、BTPを排鉾側に設定し、生成空間を縮小させることが有効と考えられる。

## 文 献

- 1) E.Kasai and T.Aono: *Testu-to-Hagané*, **87** (2001), 228.
- 2) E.Kasai, Y.Hosotani, T.Kawaguchi, K.Nushiro and T.Aono: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 93.
- 3) S.Kuzuhara and E.Kasai: *Testu-to-Hagané*, **89** (2003), 811.
- 4) T.Kawaguchi, M.Matsumura, E.Kasai, Y.Otsuka and H.Noda: *Testu-to-Hagané*, **88** (2002), 370.
- 5) R.Pütz and H.W.Gudenau: *VDI-Berichte*, (1996), No. 1298, 249.
- 6) R.Fisher, T.A.T.Fray and D.R.Anderson: ICSTI/47th Ironmaking Conf. Proc., ISS, Warrendale, PA, (1988), 1183.
- 7) E.Kasai, T.Aono, Y.Tomita, M.Takasaka, N.Shiraishi and S.Kitano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 86.
- 8) T.Aono and E.Kasai: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 180.
- 9) T.Kawaguchi, M.Matsumura, Y.Hosotani and E.Kasai: *Testu-to-Hagané*, **88** (2002), 59.
- 10) P.Tan and D.Neuschuetz: *Metall. Mater. Trans. B*, **35B** (2004), 983.
- 11) 平岡正勝, 岡島重伸編著: 廃棄物処理におけるダイオキシン類削減対策の手引き, 環境新聞社, 東京, (1998), 107.
- 12) T.Kawaguchi and M.Matsumura: *Testu-to-Hagané*, **88** (2002), 16.