

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	4. 環境保全技術・リサイクル
中項目	4-1. 環境保全
小項目	4-1-1. 排ガス中のダイオキシン類の分解

概要（200字以内）

ダイオキシン類の分解は、触媒酸化法が主流技術であり、WO₃又はMoO₃を含むV₂O₅-TiO₂系触媒が、200℃以上で98%の高除去率とNH₃の添加による優れたNO_x除去活性を示し、焼却施設向けに実用化されている。今後、排ガス処理の更なる高度化と低処理コストへの展開が図られ、排ガスの再加熱が不要な約150℃の低温で使用可能な、ダイオキシン/NO_x同時除去触媒の開発、触媒寿命の延命化、劣化触媒の再生技術の確立等が達成されるであろう。

The diagram shows three chemical structures: PCDDs (polychlorinated dibenzodioxin), PCDFs (polychlorinated dibenzofuran), and Co-PCBs (coplanar polychlorinated biphenyls). Below them is a reaction scheme: (NO_x) and (NH₃) react with O₂ in the presence of a Catalyst to produce CO₂ + H₂O + HCl and (N₂ + H₂O).

Fig. 1 Catalytic decomposition of DXNs

現状と最前線

ごみ焼却炉、製鋼用電気炉、製紙工場等から排出されるダイオキシン(DXN)類は、ポリクロロジベンゾ - パラジオキシン (PCDDs) ポリクロロジベンゾフラン(PCDFs)及び、コプラナ - ポリクロロビフェニル(Co-PCBs)の総称であり、PCDDs と PCDFs だけでも塩素の位置と数が異なる210種の異性体が存在する。極微量で癌の発生や生殖、免疫、ホルモン等の異常を引き起こす最悪の合成毒である。

排ガス中のDXN類の除去技術として、大別して活性炭等による吸着法と触媒による酸化分解法があるが、吸着法ではDXN類を高濃度で含む使用済み吸着剤の二次処理が必要になるため、酸化分解法が有望なDXN類除去技術である。この原理は、DXN類が酸素存在下、150~400℃の温度域にて触媒により接触酸化され、CO₂、H₂O、HClに分解されるものである。また、必要であればアンモニアを注入することによりNO_xのN₂へ分解除去が可能である。(Fig. 1)。

ごみ焼却施設のDXN類の低減対策として、通常、燃焼温度850℃以上、滞留時間の確保等の燃焼条件の改善やガス冷却過程におけるDXN類の再合成を防止するための集塵工程の低温化、バグフィルター(BF)の採用、活性炭の排ガスへの吹き込み等が行われている。更に、BF後の排ガス中のDXN類は触媒で酸化分解される。高度排ガス処理では、BFの前で、SO_x、HCl等の酸性ガスを除去するために消石灰が添加される。(Fig. 2) 一般に、DXN類はBF入口排ガス中に1~5 ng-TEQ/Nm³ [DXN類の濃度は、毒性の異なる個々のDXN異性体の濃度に毒性等価係数を加算した毒性等量(TEQ)の総和で示される]、BF出口排ガス中に0.1~3 ng-TEQ/Nm³含まれ、粒子状のDXN類はBFで除去され、BFで補足されないガス状DXN類は触媒により分解される。BFと触媒塔を組み合わせることでDXN類の除去率を向上させ、規制値(0.1 ng-TEQ/Nm³)の達成を可能としている。

このプロセスにおいて、通常BFの温度は濾布材の耐熱性と集塵効率から150~170℃に設定されているが、触媒の劣化を避けるために排ガスは、200℃以上に再加熱された後に触媒塔に導入される。触媒の劣化は、BF出口排ガス中に残存する微量のSO₂(2~10 ppm)による活性種の硫酸塩化及び、NH₃を添加してNO_xを除去する場合、NH₃が触媒上でSO₂の酸化により生成したSO₃と反応し、生成する酸性硫酸アンモニウムが触媒の細孔を閉塞することに起因する。

実用触媒として、極低濃度(約 1 ng/Nm^3 : 10 億分の 1 g/Nm^3)の DXN 類を低温で高効率で分解し、共存する SO_x 、 HCl の影響を受けずに優れた耐久性を有し、更に、通常、 NO_x の低減も必要とされる為、 NH_3 の添加により NO_x も高効率で同時に分解できることが必要とされる。

DXN 類の酸化触媒として、Pt、Pd、Rh 等の貴金属や V、W、Mo、Cr、Co、Mn 等の酸化物を活性成分とし、酸化チタン、アルミナ、シリカ、活性炭等を担体とする触媒系が提案されている。Pt-Pd/ Al_2O_3 触媒等の貴金属系触媒は、高活性であるが、低温(約 200°C)で脱塩素化反応が起こり、毒性の強い低塩素化 DXN 類を新に合成することがある。一方、 V_2O_5 - TiO_2 触媒は、DXN 類を再合成することなく、低温域で高活性を示す。 WO_3 又は、 MoO_3 を含む V_2O_5 - TiO_2 系触媒、更に酸性度及び、細孔径が制御された TiO_2 系複合酸化物(TiO_2 - SiO_2 等)を担体とする V_2O_5 系触媒等が開発され、実用化されている。これらの触媒は、ごみ焼却炉排ガスにおいて、 $200\sim 400^\circ\text{C}$ の幅広い温度域で DXN 類を再合成することなく、全ての DXN 異性体を 98% 以上の高効率で分解除去でき、良好な耐久性に加えて、優れた脱硝活性を示す。触媒形状は、煤塵が堆積しにくい上に、圧力損失が低く、触媒の幾何学的表面積が大きいため必要触媒量が少なくて済む等の理由から、ハニカム形状が主に採用されている。

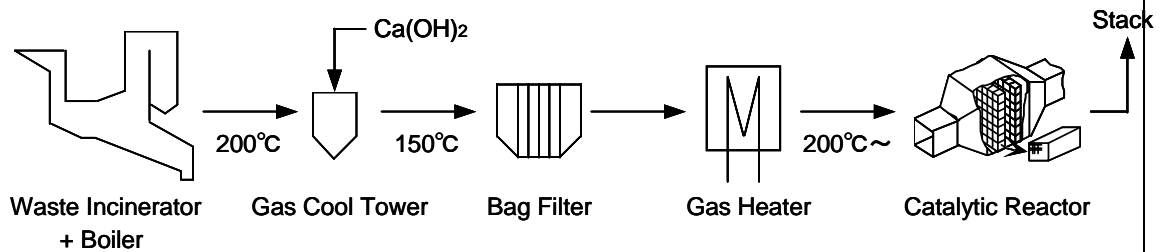


Fig. 2 Catalytic DXNs decomposition process at waste incineration plant

文献：

杉島昇, 小林基伸, *触媒* 43, 559 (2001).

岩本 正和 監修, *環境触媒ハンドブック*, エヌティーエス, 2001.

将来予測と方向性

ごみ焼却炉等から排出される DXN 類、煤塵、 NO_x 、 SO_x を含む排ガスの更なる高度処理が、今後、益々要求される。現状では、NXN 類分解触媒の劣化を避けるために BF 後排ガスを 150°C から 200°C 以上に再加熱することが必須であり、また DXN 類の高効率除去を図るために BF の前で活性炭の噴霧も必要である。このことが、排ガス処理費の大幅な上昇の主原因となっている。今後、更なる高度排ガス処理及び、処理コストの低減の達成に向けて、排ガスの再加熱及び、活性炭の噴霧が不要である、低温(約 150°C)で優れた DXN 類分解活性と脱硝活性を有する低温高活性触媒の実用化、さらには、触媒寿命の延命化が達成されるであろう。また、劣化触媒の低コスト再生技術の確立も期待される。

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

低温(約 150°C)ダイオキシン/ NO_x 同時除去触媒の実用化

劣化触媒の低コスト再生技術の開発

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

高効率・長寿命低温ダイオキシン/ NO_x 同時除去触媒の実用化

キーワード

ダイオキシン類の分解触媒・PCDDs・PCDFs・Co-PCBs・ダイオキシン/ NO_x 同時除去触媒

(執筆:小林 基伸)