



## ダイオキシン発生機構調査研究

—— NEDO共同研究の紹介 ——

前技術委員長 大田 實

## 1. はじめに

1997年以降国を挙げてのダイオキシン対策が実施され<sup>(1)(2)</sup>、それと共にダイオキシン排出量も急激に減少してきた<sup>(3)</sup>。更に今年(2002年)の12月から一段と厳しい排出制限が課され、本問題の解決に向けて着実に対策が推進されている。

ダイオキシンの排出は金属産業や化学工業などの生産プロセスに起因するものもあるが、その量からみればごみ(一般廃棄物および産業廃棄物)焼却からの排出が最も大きい。

過去に塩素系樹脂(PVC、PVDCなど)の焼却がその原因と疑われたときもあったが、多くの研究結果から焼却条件(温度、滞留時間、空気との攪拌)を制御することでダイオキシン生成を抑制出来ること、塩素を含まない樹脂でも塩化水素(HCl)の存在下(一般の焼却炉では食塩もHClの生成源になり、相当量のHClが存在する)ではダイオキシンを生成することなどが明らかにされている。

当協議会では、PVDCの燃焼についてこれらの点を明確にすべく独自に調査・研究を行い、その結果を公表しており<sup>(4)(5)</sup>、上記の結果を裏付けるものであった。

本報告は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が1999年から3年間に亘って実施した燃焼とダイオキシン生成に関する研究<sup>(6)</sup>の概要を紹介するものである。

なお、本研究には当協議会も研究協力企業として参加している。

## 2. ダイオキシン発生機構調査研究

### 2.1 研究の概要

NEDO が 1999 年～2001 年に亘って実施したもので、小型流動床焼却炉でゴミ固形化燃料(Refuse Derived Fuel:RDF)を用いて行われたものである。

本研究は有機塩素化合物として PVC、PVDC を、無機塩素化合物として食塩(NaCl)を混合し、燃焼条件とダイオキシン(PCDD/Fs)生成を調査したもので、PCDD/Fs の生成に関与する各種要因(温度、空気過剰率、金属など)を明らかにし、燃焼条件と PCDD/Fs、塩素源と PCDD/Fs、金属(Cu)の触媒作用やカルシウム(Ca)、硫黄(S)による抑制効果などについて調査・検討したものである。

主な実験結果(実験範囲内の事実として)は下記のとおりである。

- (1) PCDD/Fs 生成の塩素源は PVC、PVDC など有機塩素化合物のみならず NaCl も塩素源になる。また、その燃焼炉内の生成(1 次生成)には塩素源、塩素量は無関係である。
- (2) PCDD/Fs の生成は 1 次生成とガス冷却過程での生成(de novo 合成:2 次生成)があるが、後者が圧倒的に大きい。従って、ガス冷却過程の温度制御が重要である。
- (3) PCDD/Fs の 1 次生成は温度、空気量(空気過剰率:  $\lambda$ )を適正(温度: 900°C、 $\lambda$ :2.0)にすることで抑制できる。2 次生成の抑制には燃焼ガスの冷却(200°C 以下)が必要である。
- (4) Cu は PCDD/Fs 生成に触媒として作用しその生成を増大させるが、Ca、S は抑制効果を示す。
- (5) PCDD/Fs の 1 次生成は局所的不完全燃焼状態に起因し、ガス冷却過程での生成(2 次生成)を抑えるには温度制御が重要であり、触媒となる金属の有無も重要な因子である。

なお、本研究では熱力学的平衡解析やコンピュータ・シミュレーションについても触れられている。

## 2.2 実験

本研究は立命館大学総合理工学研究機構に委託され、実験およびその結果の解析は同大学のエコテクノロジー研究センターで行われた。研究実施者は吉原福全教授(立命館大学理工学部機械工学科)である。

### (1) 試料

基本となる試料組成は下表のとおりで、Cl 量を 0.5%、1.0%、2.0%の3段階に調製した RDF である。

Table 1 Composition of RDF

(wt%)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paper	45	41	43	44	42	43.5	44.3	41	43	44
Flour	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Wood	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PE	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PVC	0	4	2	1	0	0	0	0	0	0
PVDC	0	0	0	0	3	1.5	0.7	0	0	0
NaCl	0	0	0	0	0	0	0	4	2	1
Moisture*1	6.1	5.7	5.7	5.7	5.4	6.3	5.3	6.0	6.8	5.2
Cl*2	0.04	1.64	1.25	0.43	1.93	0.94	0.48	1.9	0.9	0.51

\*1 Moisture は wet base で他は全て dry base

\*2 Cl は分析値

(2) 実験装置

Fig. 1 に示す小型流動床焼却炉を用いた。

PCDD/Fs のサンプリングは S3 から行われている。

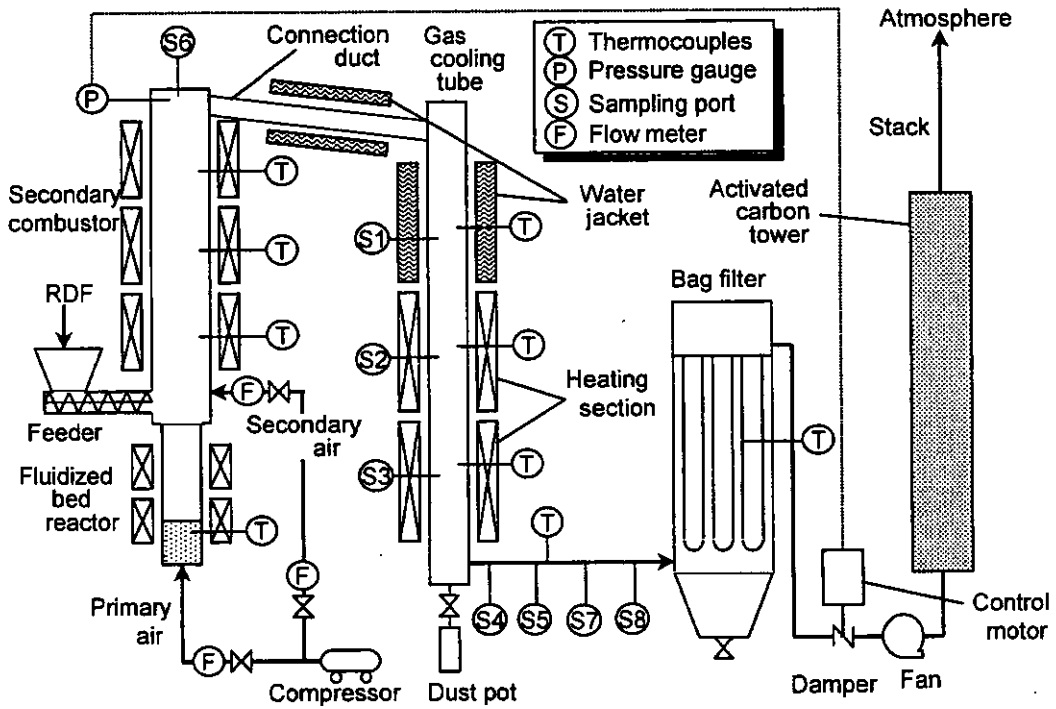


Fig. 1 Schematic diagram of the laboratory-scale fluidized-bed incinerator

### (3) 実験条件

基本的燃焼条件は Table 2 のとおりである。

ガス冷却部上部温度は実験目的に応じて空冷または水冷とし温度をコントロールした。空気過剰率( $\lambda$ )は1次空気( $\lambda_1$ )と2次空気( $\lambda_2$ )の合計である。

Table 2 Combustion conditions

流動床炉温度( $T_1$ )	800°C
燃焼炉温度( $T_2$ )	900°C
ガス冷却部上部温度	450°C
ガス冷却部下部温度	300°C
1次空気量 ( $\lambda_1$ : air/fuel ratio)	3.9m <sup>3</sup> /h (1.0)
2次空気量 ( $\lambda_2$ : air/fuel ratio)	3.9m <sup>3</sup> /h (1.0)
1次空気線速度	1.0 m/s at 800°C
流動砂サイズ	425 $\mu$ m
流動床高さ(静止時)	100mm(砂 1 kg 使用)
RDF 供給量	ca. 12g/min

## 2.3 実験結果

### (1) PCDD/Fs の塩素源

PVC、PVDC は熱分解や燃焼の過程で低分子塩素化合物を生成するが、塩素の大部分は HCl になる。一方、NaCl はそれ自体を加熱しても HCl は生成しない。しかし、燃焼炉内では SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(これらは、例えば砂の成分である)などと反応して HCl を生成する。

本実験での HCl 生成を Fig. 2 に示した。

NaCl から HCl への転換率は 30%程度であるが、NaCl から HCl が生成し、それが PCDD/Fs の塩素源になっていることが分る。

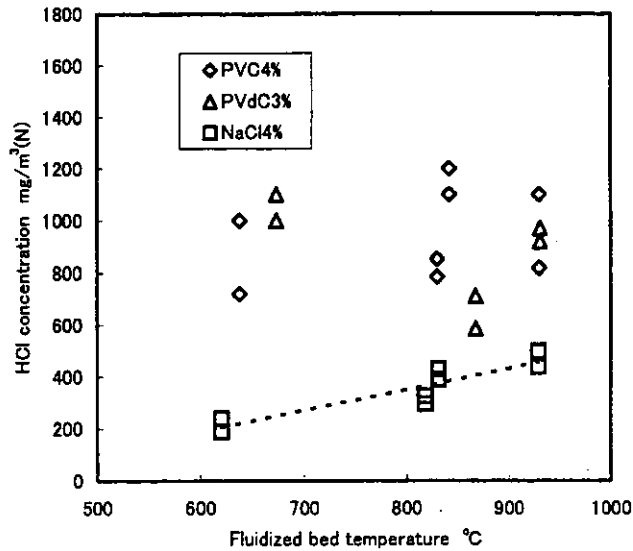


Fig. 2 Fluidized-bed temperature ( $T_1$ ) and HCl concentration  
( $T_2 = 900^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 2.0$ )

(2) 燃焼温度と PCDD/Fs

流動床炉温度  $T_1=800^\circ\text{C}$  とし、燃焼炉温度  $T_2$  を  $900^\circ\text{C}$  と  $1000^\circ\text{C}$  にした場合と  $T_2=900^\circ\text{C}$  で一定として  $T_1$  を変えた場合の結果がある。

Fig. 3 に前者の、Fig. 4 に後者の結果を示す。

- i) Fig. 3 から、 $T_2=1000^\circ\text{C}$  としても PCDD/Fs の生成は減少していない。これは PCDD/Fs の 2 次生成の寄与分が大きいために  $T_2$  を  $1000^\circ\text{C}$  にしてもその効果は小さかったためと考えられる。
- ii) Fig. 4 から、 $T_1$  を高くした場合、必ずしも明確とは云えないが PCDD/Fs が大きくなる傾向がある。これは  $T_1$  が高いほど燃焼速度が大きくなり酸素(空気)供給不足となって不完全燃焼になりやすいためと考えられる。

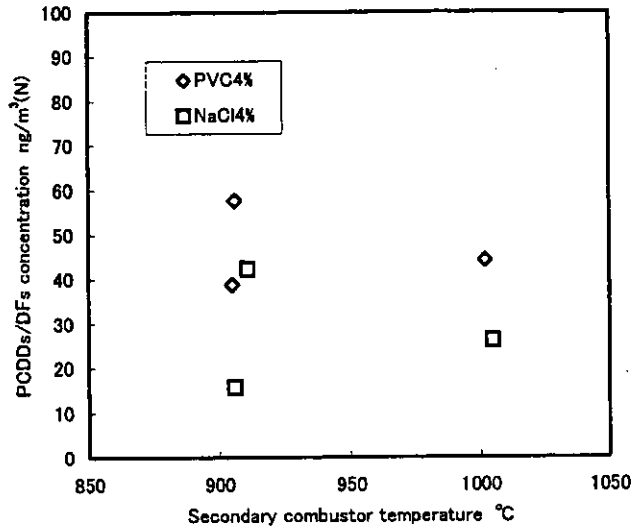


Fig. 3 Secondary combustion temperature ( $T_2$ ) and PCDD/Fs ( $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 2.0$ )

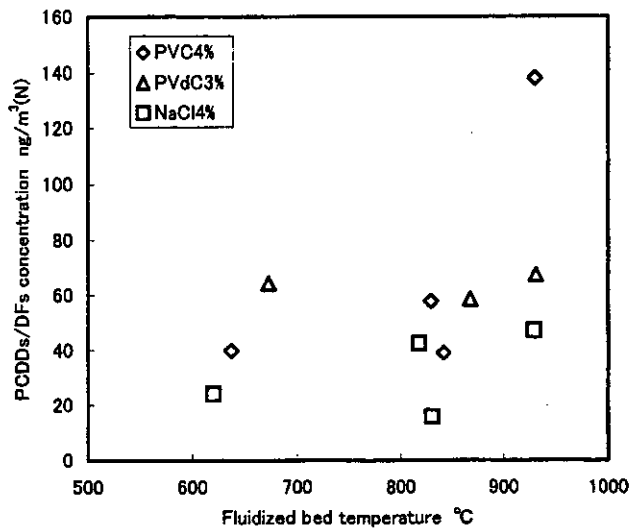


Fig. 4 Fluidized-bed temperature ( $T_1$ ) and PCDD/Fs ( $T_2 = 900^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 2.0$ )

### (3) 空気過剰率( $\lambda$ )と PCDD/Fs

酸素(空気)不足では当然のことながら不完全燃焼となり、多量の PCDD/Fs が生成する。本実験には  $\lambda=1.6\sim 2.0$  の結果があり、Fig. 5 に示されているように、 $\lambda$  が大きくなると共に PCDD/Fs の生成は明確に減少している。 $\lambda$  の増大は酸素供給量の増加のみならず燃焼ガスの攪拌にも寄与していると考えられる。

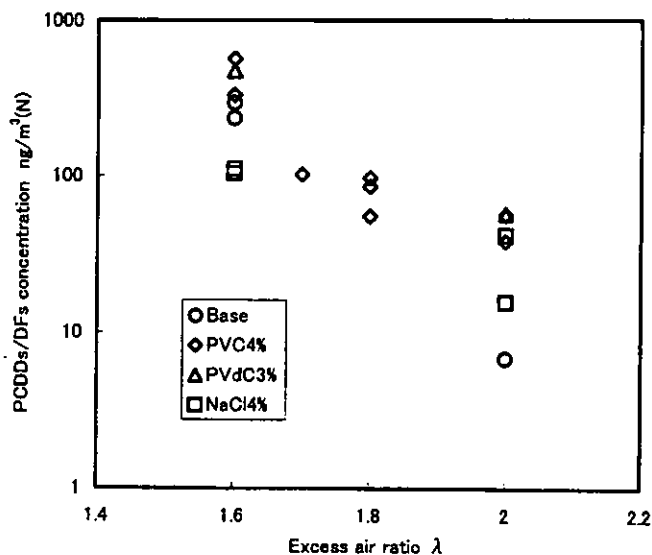


Fig. 5 Excess air ratio( $\lambda$ ) and PCDD/Fs  
( $T_1 = 800^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 900^\circ\text{C}$ )

### (4) HCl 濃度と PCDD/Fs

これまでに HCl 濃度と PCDD/Fs 生成に相関ありとする報告もあるが、相関なしとする報告もある。本実験結果を Fig. 6、Fig. 7 に示した。

実験条件は、 $T_1=800^\circ\text{C}$ 、 $T_2=900^\circ\text{C}$ 、 $\lambda=2.0$  は共通であるが、Fig. 6 はガス冷却上部を水冷として PCDD/Fs の 2 次生成が抑制された場合で、Fig. 7 は空冷で 2 次生成が抑制されなかった場合である。即ち、Fig. 6 は PCDD/Fs の 1 次生成の、Fig. 7 は 1 次生成、2 次生成を含めた場合の HCl との関係を示したものである。



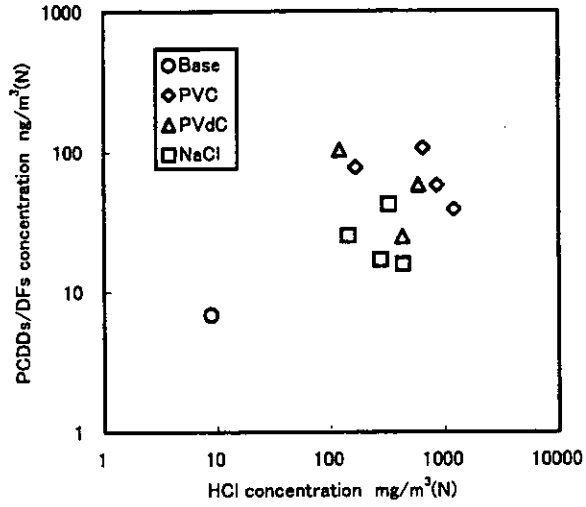


Fig. 6 Effect of HCl on PCDD/Fs formation  
 ( $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 900^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 2.0$ , gas cooling : water cooled)

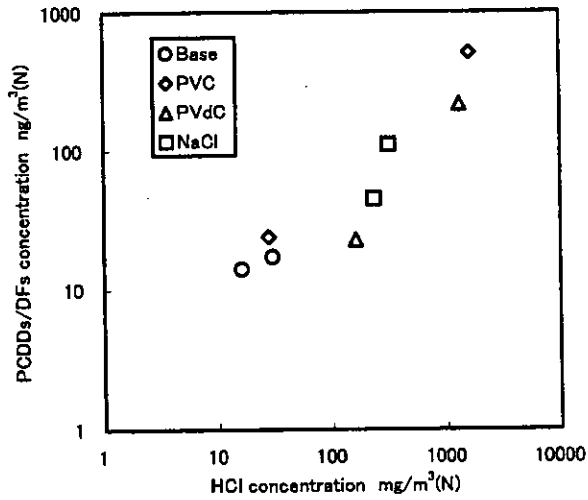


Fig. 7 Effect of HCl on PCDD/Fs formation  
 ( $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 900^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 2.0$ , gas cooling : air cooled)

この結果は、PCDD/Fs の 1 次生成と HCl 濃度の相関は極めて弱いのにに対して、2 次生成と HCl 濃度とは相関があることを示している。2 次生成と HCl 濃度に相関がある理由については更なる検討が必要であろう。

冷却過程においては HCl が反応に直接関与するとは考えられない。少なくとも飛灰中の金属塩化物などの反応に関わると考えられる因子との関係を明確にしなければならぬ。

また、1 次生成は極めて短時間 ( $\mu\text{s}\sim\text{ms}$ ) の反応であるのにに対して 2 次生成は時間がかかる ( $\text{min}\sim\text{h}$ ) 反応であるとされている。1 次生成と 2 次生成を厳密に区別した結果に基づいて議論する必要がある。

### 3. おわりに

本研究では数多くの実験が行われ、膨大なデータが得られている。ここでは触れなかったが、熱力学的平衡解析やコンピュータ・シミュレーションも行われている。この種の燃焼炉の設計などには貴重な資料と考えられる。

ただ、燃焼と PCDD/Fs に関しては、その生成要因および抑制手段などにおいて特に新しい発見はなく、これまでに報告されていることをあらためて再確認したものと云ってよい。

詳細については報告書<sup>(6)</sup>を参照して頂きたい。

### 参考文献

- (1) 厚生省 新ガイドライン：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. 1)
- (2) ダイオキシン類対策特別措置法(1999. 7 成立、2000. 1 施行)
- (3) 環境省報道発表資料(2001. 12. 18)
- (4) Ohta, M. et al. : Chemosphere, 44, pp1389-1394(2001)
- (5) Chemosphere 投稿中
- (6) 環境負荷抑制対応廃棄物エネルギー利用促進調査研究成果報告書：ダイオキシン発生機構調査研究分冊(2002. 3 社団法人産業環境管理協会)

## 協議会の活動 (2002. 9～11)

2002年			
9月	3	・ <u>塗剤部会、コート部会合同会議</u>	
	4	・ 関係業界団体連絡会	
		・ <u>第二分科会</u>	
	5	・ <u>広報分科会</u>	
	9	・ プラ工連/プラスチック加工懇談会	
	12～14	・ 北陸パック	
	18	・ <u>J I S改正分科会</u>	
10月	1～5	・ 東京パック	
	2	・ <u>第二分科会</u>	
	7	・ プラ工連/プラスチック加工懇談会	
		・ 環境省/内分泌かく乱化学物質問題検討会	
	8	・ 厚生労働科学研究 班会議	
	16	・ <u>J I S改正本委員会</u>	
		・ プラスチック衛生連絡会	
	30	・ <u>第一分科会</u>	
11月	1	・ 厚生労働科学研究 P L - W G	
	5	・ <u>第二分科会</u>	
	6	・ 厚生労働科学研究 試験項目-WG	
	11	・ プラ工連/プラスチック加工懇談会	
	13	・ <u>塗剤部会、コート部会合同会議</u>	
	18	・ <u>第一分科会ワーキンググループ</u>	
	25	・ <u>広報分科会</u>	

※下線付は当協議会開催

加 盟 会 社 (五十音順)

旭 化 成 株 式 会 社  
岡 田 紙 工 株 式 会 社  
関 東 電 化 工 業 株 式 会 社  
呉 羽 化 学 工 業 株 式 会 社  
呉 羽 プ ラ ス チ ッ ク ス 株 式 会 社  
株 式 会 社 興 人  
サ ラ ン ラ ッ プ 販 売 株 式 会 社  
シ ー ル ド エ ア ー ジ ャ パ ン 株 式 会 社

ダ イ セ ル 化 学 工 業 株 式 会 社  
東 セ ロ 株 式 会 社  
東 タ イ 株 式 会 社  
東 洋 紡 績 株 式 会 社  
日 本 ソ ル ベ イ 株 式 会 社  
二 村 化 学 工 業 株 式 会 社  
ユ ニ チ カ 株 式 会 社

ビニリデン協だより 67号

2002年12月発行

塩化ビニリデン衛生協議会 〒105-0003 東京都港区西新橋1-14-7 山形ビル

Phone: 03-3591-8126 Fax: 03-3591-8127 ホームページ: <http://www3.ocn.ne.jp/~vdkyo/>