

ポリ塩化ビニリデン及びその他の樹脂の 塩化水素存在下での燃焼とダイオキシン類の生成

塩化ビニリデン衛生協議会
環境委員会 大澤 直樹

1. はじめに

我が国では1997年頃から、ごみの焼却によるダイオキシン類（DXN）の生成が大きな環境問題になってきた。なかでもポリ塩化ビニル（PVC）やポリ塩化ビニリデン（PVDC）といった塩素系樹脂がDXN発生の原因とされ、一部の環境団体から批判された。

その後、この問題の重要性から国の積極的な調査・研究を通してDXN規制に関する法^{1),2)}が制定され、焼却炉の設備改善や管理強化などによってごみ焼却炉などから発生するDXN排出量は大きく減少してきた^{3),4)}。さらに、2002年12月から規制基準が強化され、一層の削減が見込まれている（参考図）。

しかし、1997年当時はPVDCの燃焼とDXNの生成に関する報告がほとんど無かったため、塩化ビニリデン衛生協議会として、1998年2月より(株)島津テクノリサーチの協力を得てPVDC及びその他プラスチックの燃焼実験を開始した。その結果、予備実験を含めて約4年の歳月を費やし、燃焼とDXNの生成との関係を明らかにすることができた。

まず、石英管状炉を用いたPVDCの燃焼とDXNの生成に関する実験を行った。その成果については第9回環境化学討論会（2000.6.20-22、於：北海道大学）で報告し、学術誌Chemosphere⁵⁾にも発表した。また、ビニリデン協だよりNo.63(2000.12)にも掲載されている。この実験により、PVDCを燃焼した場合750℃以下ではDXNの生成が認められるものの、800℃以上で燃焼（滞留時間を2秒以上）すればDXN生成量は極めて低レベル（ブランクレベルと同等）になることを実証した。

一方、一般廃棄物焼却炉内には数100 ppmの塩化水素(HCl)が存在している。一般廃棄物焼却炉を模した条件下では、食塩(NaCl)からHClが生成することは従来から知られており、我々独自の実験やNEDOの実験^{6),7)}などでもそれを確認している。従って、一般廃棄物焼却炉では、塩素系樹脂ばかりではなくNaClのような無機化合物からもHClが生成していると考えられ、常にHClの存在下で焼却されていると言える。

そこで次に、このような一般焼却炉の焼却の実態を想定して、HCl存在下で塩素を含まない樹脂を燃焼する実験を行った。ここではこの実験結果について概要を紹介する。また、この結果についてもChemosphere誌⁸⁾に投稿中である。

今回の燃焼実験結果は以下の通りである。

- (1) PVDCの場合、空気中のHClの有無にかかわらずDXNの生成量に差は認められなかった。
800℃以上では、DXNは極めて低レベル(ブランクレベルと同等)であった。
- (2) 非塩素系樹脂 (ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド(PA:通称ナイロン)でもHClが存在する条件では、明らかにDXNが生成する。

2. 燃焼実験

燃焼装置を図1に示した。石英管状加熱炉を用いて、HClガス中で各試料を燃焼した。

試料として下記の市販のフィルムを使用した。

- a) PVDCラップフィルム：厚み約10 μm
- b) PPフィルム：厚み約20 μm
- c) PETフィルム：厚み約20 μm
- d) PAフィルム：6-ナイロン(5 μm)/MXD*(5 μm)/6-ナイロン(5 μm)の複合フィルム
*メタキシリレンジアミン/アジピン酸 共重合体

HClの供給は、HClを約620ppm含む空気を二次空気として使用した。この実験では、一次空気として0.5 L/min、二次空気として2.0 L/minを供給した。燃焼の場でのHCl濃度は約500ppm(=620×2.0/2.5)である。実験は、一次燃焼炉の設定温度を700℃とし、二次燃焼炉の設定温度を700～850℃まで変えて行った。

試料は、第1ヒーターの中央部に20mgずつ石英ポートに入れて50回供給した(合計1g)。また、不完全燃焼時の挙動を調べるため、PPフィルムについて1回

に100mgずつ10回供給する実験も行った。各実験とも2ないし3回繰り返した。今回の実験はHClが一次燃焼の場で試料燃焼ガスとよく混合するように、試料の真上からHClを含む二次空気が出るように工夫した（図1）。

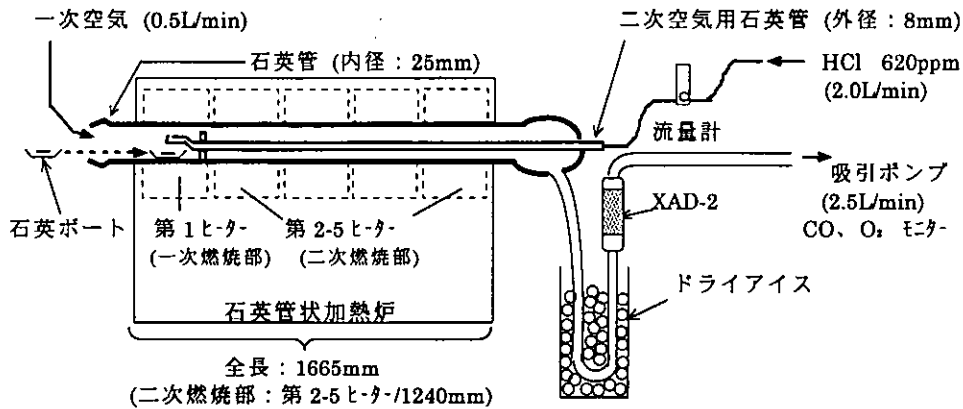


図1 実験装置

3. 結果及び考察

結果を図2に示す。

- (1) HCl存在下で燃焼させると、非塩素系樹脂からも明らかにDXNが生成する。
- (2) PVDCはHCl存在下で燃焼させても、空气中で燃焼させた場合とほとんど同じ結果であった（800℃以上ではブランクと同等）。PVDCの場合、それ自身の燃焼で生じるHClが燃焼の場で局所的に高濃度となるため、空气中に数100 ppmのHClが共存していてもDXN生成にはほとんど影響しないと考えられる。
- (3) 700℃、750℃の条件では、PP、PET、PAからもDXNが明らかに生成し、800℃、850℃になってもDXNの生成が認められた。この理由は必ずしも明確ではないが、PVDCの場合は、DXN生成の前駆体となる塩素化芳香族化合物がPVDCの脱HCl過程とほぼ同時に生成するのに対し、非塩素系樹脂は一旦芳香族化合物が生成してから塩素化されるために、DXNの生成に時間がかかることが原因だと思われる。

すなわち、非塩素系樹脂の場合、生成したDXNが分解される前に燃焼炉を通過してしまったと考えられる。従って、非塩素系樹脂の場合でも滞留時間を長くとることによって、DXNが完全に分解されると考えられる。

- (4) PPを1回に100 mgずつ燃焼させた場合、多量のDXNが生成した。また、温度が高くなるほど生成量も高くなる傾向が見られた。これは、高温になるほど燃焼速度が大きくなり、酸素の供給量が追いつかないため不完全燃焼となり、より多くの前駆体が生成したことが原因と考えられる。この場合、ススも大量に発生した。
- (5) HClの存在下で非塩素系化合物を燃焼させた場合、DXNが生成することは他の研究者の報告^{9),10)}とも一致している。

4. 結論

一般廃棄物焼却炉内では厨芥などに含まれる食塩やその他の塩素源を完全に排除することは事実上不可能である（常に数100ppmのHClが存在していることが知られている）。従って、今回の実験結果から明らかなように、非塩素系樹脂でもHCl存在下ではDXNを生成することから、一般廃棄物焼却炉から排出されるDXNを抑制するためには、PVCやPVDC等の塩素系樹脂を排除することで達成できるものではない。焼却炉で生成するDXNは、燃焼条件の適切な管理と焼却後の過程の管理（燃焼ガスの冷却など）によってのみ抑制できる。

<参考文献>

- 1) 大気汚染防止法施行令、廃棄物処理法施行令改正（平成9年8月 公布、平成9年12月施行）
- 2) ダイオキシン類対策特別措置法（平成11年7月公布、平成12年1月施行）
- 3) ダイオキシン類の排出量の目録（排出インベントリー）について
2002年12月6日 環境省報道発表資料
- 4) 平成13年度ダイオキシン類に係る環境調査結果について
2002年12月6日 環境省報道発表資料
- 5) Ohta, M. et al., *Chemosphere*, 44, 1389-1394 (2001)
- 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ーダイオキシン発生機構調査研究分冊（2002.3（社）産業環境管理協会）
- 7) 塩化ビニリデン衛生協議会 ビニリデン協だよりNo.67（2002.12）・・・この報告は参考文献6)の要約である。
- 8) Ohta, M. et al., *Chemosphere* 投稿中
- 9) De Fre, R. and Rymen, T., *Chemosphere*, 19, 331-336 (1989)
- 10) Wirtz, M., Lorenz, W. and Bahadir, M., *Chemosphere*, 37, 1489-1500 (1998)

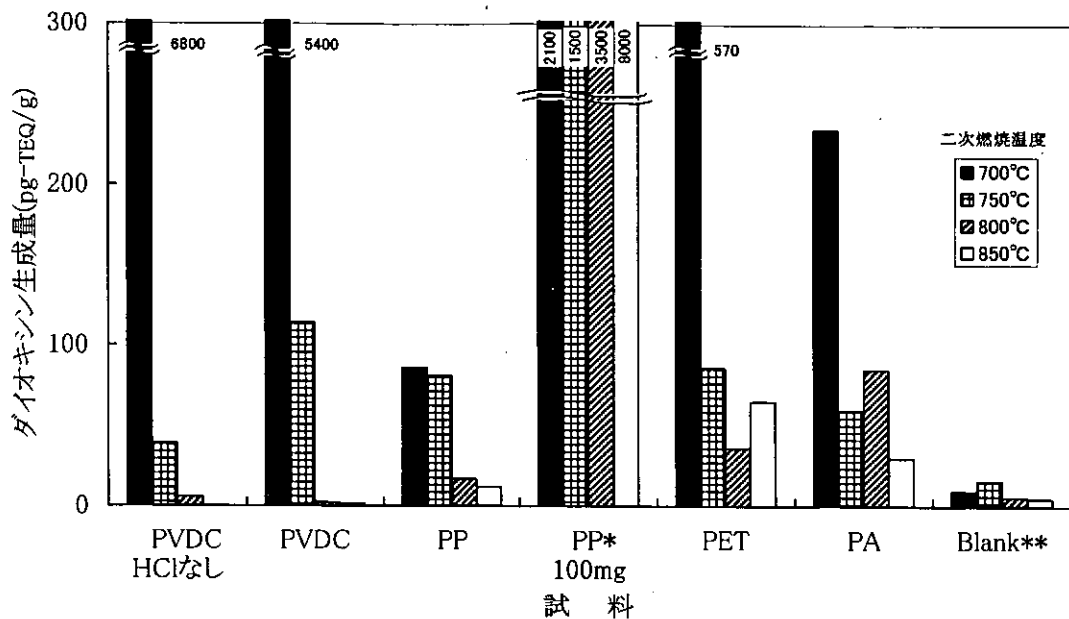
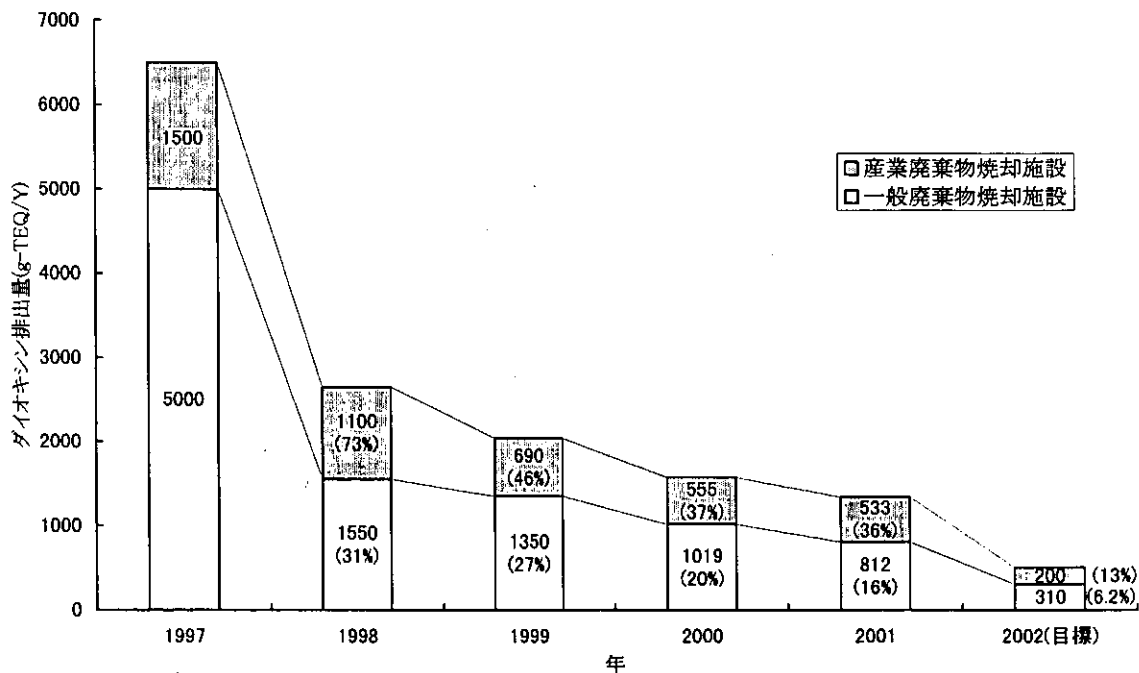


図2 HCl存在下各種フィルムの燃焼実験結果 (20mg投入実験)

*PPフィルムを1回100mgずつ投入した実験

**ブランク実験は、試料1mgを燃焼するのに必要な時間(120分)、管状炉を通過した空気+HClを分析して求めた。



参考図 焼却施設からのダイオキシン排出量の推移
(環境省報道発表資料 2002.12.6)



協議会の活動 (2002. 12～2003. 2)

| | |
|-------|---|
| 2002年 | |
| 12月 | <ul style="list-style-type: none"> 2 ・厚生労働科学研究 溶出試験-WG 3 ・<u>J I S改正分科会</u> ・厚生労働科学研究 P L-WG 5 ・ソーダ工業会/塩素関連製品連絡協議会 ・食品衛生協会/食品衛生法改正説明会 9 ・プラ工連/プラスチック加工懇談会 11 ・<u>環境問題連絡会</u> 17 ・<u>第二分科会</u> 25 ・<u>総務委員会</u> ・<u>エコバランス研究会</u> 26 ・<u>第一分科会ワーキンググループ</u> |
| 2003年 | |
| 1月 | <ul style="list-style-type: none"> 14 ・プラ工連/プラスチック加工懇談会 ・厚生労働科学研究 P L-WG 16 ・厚生労働科学研究 溶出試験-WG 21 ・<u>環境問題連絡会</u> 23 ・<u>第二分科会</u> 24 ・<u>エコバランス研究会</u> |
| 2月 | <ul style="list-style-type: none"> 3 ・プラ工連/プラスチック加工懇談会、広報委員会 4 ・厚生労働科学研究 班会議 5 ・プラ処理協/関係業界団体連絡会 14～15 ・<u>エコバランス研究会</u> 17 ・<u>広報分科会</u> ・<u>環境委員会</u> 27 ・<u>第一分科会</u> ・<u>J I S改正分科会</u> 28 ・プラ工連/研修会 |

※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 ー 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 68号

2003年3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/>