Original Paper

Changes of Homologue Profiles of PCDD/Fs in Waste Incineration
in a Laboratory-Scale Fluidized-Bed Reactor

Takeshi HATANAKA, Akio KITAJIMA, and Masao TAKEUCHI

(Received January 16, 2002)

小型流動層を用いた廃棄物燃焼に伴う排ガス中ダイオキシン類の同族体分布の変化
畑中健志, 北島暁雄, 竹内正雄

Combustion experiments using a laboratory-scale fluidized-bed reactor were performed to elucidate the influence of chlorine content in wastes and combustion temperature on homologue profiles of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) during incineration of model wastes with polyvinyl chloride or sodium chloride as a chlorine source and copper chloride as a catalyst. The experimental setup was carefully planned to obtain reliable data. In all experiments, the higher ratio of chlorination of PCDDs to PCDFs was obtained. As CO concentration in flue gas increased, the amount of PCDD/Fs increased and their homologue profiles were shifted toward higher chlorinated species. Such trends were more significant in PCDFs than PCDDs. The changes of the homologue profiles show that the major formation pathways are different between PCDDs and PCDFs. PCDDs could mainly form via materials that readily react with chlorine. The major formation pathways of PCDFs are strongly affected by combustion conditions.

Key Words

Homologue profile, PCDD/Fs, Combustion condition, Model waste incineration

1. 緒言

主に廃棄物焼却に伴って排出されているダイオキシン類は、微量でも生体への強い影響があると考えられており、その排出量を減らすために多大な努力が続けられている。すでに大型焼却炉に対する対策技術はかなり進んでおり、新鋭大型焼却炉から排出される排煙中のダイオキシン類は、コストは別として現在の法規制に比べても低レベルに抑えられるようになってきた。しかし、中小型焼却炉では大型炉と同等の排出抑制対策を行うことは技術的にもコスト面でも困難であり、さらなる低減化への強い要求がある。また、工業炉など焼却炉以外からの排出も現状では割合は低いものの無視できない量であり、焼却炉に比べて対策は一段と困難と考えられる。燃焼に起因するダイオキシン類の確実な排出抑制の実現には、生成機構を解明し、その理解に基づいて対策技術を確立することが極めて重要である。

ダイオキシン類の生成挙動に影響を及ぼす要因としては、廃棄物に含まれる塩素源や金属成分、炉内の燃焼状態などが考えられ、実機や実験室規模の装置を用いてさまざまな調

査・研究が行われている¹⁾²⁾。これらの要因はダイオキシン類の生成量に影響を及ぼすだけでなく、ダイオキシン類の生成挙動を考える上で重要な指標である同族体分布にも影響を及ぼすことが分かってきた。例えば、ダイオキシン類の生成触媒となる塩化銅が廃棄物中に存在すると、燃焼に伴い生成されるポリ塩化ジベンゾパラダイオキシン (PCDDs) やポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) の同族体分布が高塩化物側に移行する³⁾⁴⁾。これは触媒成分による塩素化の働きと深く関係している^{5)~7)}。また、炉内の燃焼状態が生成する PCDD/Fs など有機塩素化合物の塩素化の度合いに影響することも報告されている⁸⁾⁹⁾。今川ら¹⁰⁾は、実際の焼却施設から排出される PCDD/Fs の同族体分布を調べて、炉の形状によって特徴的な分布が現れることを明らかにした。このようにダイオキシン類の同族体分布はその生成過程と密接に関係しているが、同族体分布の変化に関する系統的な研究は行われておらず、どのような因子が同族体分布に影響を与えるかについては未だ未解明の部分が多い。同族体分布に影響を与える要因について検討することは、ダイオキシン類の生成機構を解明する上

で非常に重要である。

本研究では、廃棄物に含まれる塩素量と燃焼室の温度が PCDD/Fs の同族体分布に与える影響を明らかにし、これらの結果に基づいて PCDD/Fs の生成機構に関して知見を得ることを目的とする。筆者らはこれまでに、廃棄物の塩素含有量や燃焼室の温度が PCDD/Fs 生成量に及ぼす影響について明らかにした^{11) 12)}。これらの研究では、目的とする因子の影響について精度の高い結果を得るために、外熱式の小型流動層実験装置を用いて模擬ゴミの燃焼実験を行った。この実験では、装置内燃焼条件の空間的、時間的不均一性を最小限に抑えるために、外熱式の小型燃焼装置を用いた。また、前に行った実験の影響が現れないように、後述の通り装置と条件を整えて燃焼実験を行った。本報では、このように細心の注意を払って行った燃焼実験の排ガス中 PCDD/Fs の同族体分布を比較・検討することにより、ダイオキシン類の同族体分布に影響を与える要因について検討する。また、この結果に基づきダイオキシン類の生成挙動に関して考察する。

2. 実験装置と方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置は一次燃焼室、二次燃焼室、冷却部から構成される。一次燃焼室は石英製の流動層燃焼装置 (ϕ 60mm $\times$ 300mm) であり、流動媒体として珪砂 (100 ~ 140 μ m) を使い、静止層高は 100mm とした。二次燃焼室は内径 30mm、高さ 1,450mm の石英の直管である。これらの燃焼室は、所定の温度になるように電気炉により加熱した。冷却部は内径 30mm、長さ 300mm のガラス管 3 本を直列に接続し、ヒーターにより一定温度に加熱した。冷却部を通過した排ガスは連続ガス分析計に入り、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂)、酸素 (O₂) の濃度がそれぞれ連続的に測定・記録される。模擬ゴミは流動層の上部からスクリュウフィーダを用いて供給した。

排ガスの PCDD/Fs 濃度測定のためのサンプリングは、実験装置内の燃焼状態がほぼ一定になった後、冷却部中間点 (X) から 4 時間以上かけて行った。排ガス中の固形分はガラスウールフィルターに捕集し、トルエンによるソックスレー抽出を 24 時間行った。気相部分は氷冷した捕集管とフロリジル吸着剤により捕集した。捕集液はヘキサンにより抽出した。これらの抽出液はシリカゲルカラムと活性炭カラムにより精製し、濃縮処理を施してから、ガスクロマトグラフ質量分析計 (日立 M-80B または JEOL JMS-700) により同定・定量を行った。

本研究では同族体分布の変化を詳細に検討するため、精度の高い実験データを得ることが重要である。そのため実廃棄物の代わりに、組成が明確かつ均一になるように調整した模擬ゴミを用いた。無漂白パルプ 45wt%, 小麦粉 40wt%, 木粉 15wt% をベースとし、これに塩素源や触媒成分を加え、粉碎・混合して 1 ~ 3mm の粒子状に成形した¹³⁾。塩素源としてポリ塩化ビニル (PVC, 重合度 $\approx$ 1,100, 和光純薬) または塩化ナトリウム (NaCl, 和光純薬) を用いた。各模擬ゴミの塩素源と塩素含有率を Table 1 に示す。触媒成分として、模擬ゴミすべてに塩化銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬) を 0.25wt% にな

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Table 1 Cl contents in artificial solid wastes *

Fuel No.	Cl source	Cl contents [%]
1) Effects of Cl contents in wastes		
1	PVC	0.18
2	PVC	0.45
3	PVC	0.64
4	PVC	1.24
2) Effects of temperatures of combustion zones		
A	NaCl	0.48
B	PVC	0.45

* All wastes contain 0.25% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

るように添加した。作製した試料量の関係で、塩素源として PVC と NaCl の両方を用いたが、燃焼室の温度が 900 $^{\circ}\text{C}$ の場合、PVC と NaCl を用いた場合の PCDD/Fs の生成挙動に大きな違いが無いことは確認している¹³⁾。また、塩素源の異なる模擬ゴミを用いた実験の結果は直接比較しなかった。実験を行う際には、実験順序の影響が現れないように、実験に用いるすべての石英、ガラス管を洗浄、もしくは新しい部品と取り替えて使用した。特に一次燃焼室は、ほとんどの場合新しい部品と取り替えた。流動媒体には新しい珪砂を用い、試料供給装置も実験毎に洗浄した。

3. 実験結果と考察

3.1 塩素含有量の同族体分布への影響

模擬ゴミの塩素含有量の影響を調べた一連の実験条件を Table 2 に示す。空気比 (λ) は全体で 2.0 とした。模擬ゴミには塩素源として PVC を含んだ Fuel 1 ~ 4 を用いた。Fuel 2 (塩素含有率 0.45%) の燃焼実験で得られた PCDDs (T4CDDs ~ O8CDD) と PCDFs (T4CDFs ~ O8CDF) の同族体分布を Fig. 2 に示す。模擬ゴミに添加した塩化銅は塩素化を促進する活性の高い触媒であり、塩素含有量が同じでも塩化銅を添加した模擬ゴミを燃焼すると、PCDD/Fs 生成量が増加するとともに同族

Table 2 Experimental conditions

Temperature [°C]	
Primary combustion zone	900
Secondary combustion zone	900
Post-combustion section	350
Flow rate [m ³ /h]	
Primary air	0.46 ($\lambda = 1.3$)
Secondary air	0.26 ($\lambda = 0.7$)
Fuel feed rate [g/h]	100

Fig. 2 Homologue profiles of PCDD/Fs obtained by the experiment using Fuel 2

体分布が高塩化物側に移行する傾向がある^{3) 4)}。実際に Fuel 4 (塩素含有率 1.24%) の場合には、PCDDs, PCDFs の双方とも高塩化物が多く生成した。しかし塩素含有率が少ない Fuel 2 では、PCDFs で異なる傾向が現れ、八塩化物の量が七塩化物より少なくなった。今回用いた模擬ゴミの塩化銅含有量は、塩素化触媒としての役割を果たすには十分な量であるが⁴⁾、PCDFs では高塩化物ほど多く生成している訳ではないことは興味深い事実である。そこで模擬ゴミの塩素含有量が PCDD/Fs の同族体分布に及ぼす影響について詳細に検討する。

Fig. 3 (a) に T4CDDs から O8CDD までの生成量全体に対する各同族体の割合を示す。どの実験結果でも高塩化物ほど割合が多くなっているが、模擬ゴミの塩素含有率が高くなるにしたがって高塩化物がより多く生成し、PCDDs の塩素化が進んでいる。例えば八塩化物の割合は Fuel 1 で 37%, Fuel 4 では 76% と約 2 倍になっている。次に PCDFs について同様の図を Fig. 3 (b) に示す。ここでも塩素含有率が高くなるにしたがって高塩化物が多く生成している。Fuel 1 では四塩化物と八塩化物が若干少ないが、各同族体の割合に大きな違いはない。これが Fuel 2, 3 と塩素含有率が高くなるにつれて、低塩化物が減少し、八塩化物が増えている。Fuel 4 では四塩化物が 1% 以下、八塩化物が 63% と圧倒的に高塩化物が多くなる。一方、PCDDs と PCDFs の結果を比較すると、すべての実験で PCDFs に比べて PCDDs の方が塩素化が進んでいることが分かる。また模擬ゴミの塩素含有率が増加した時、PCDDs に比

(a) PCDDs

(b) PCDFs

Fig. 3 Changes of homologue profiles of PCDD/Fs in the experiments with changes in the chlorine content in model wastes

べて PCDFs の方が塩素化の進み方が大きく変化している。例えば八塩化物の割合に注目して Fuel 1 と Fuel 4 を比較すると、PCDDs では約 2 倍、PCDFs では約 5 倍となっている。さらに、四塩化物から八塩化物までの合計濃度を PCDDs と PCDFs それぞれについて求め、その合計濃度と PCDFs に対する PCDDs の生成量比とを Fig. 4 に示す。PCDD/Fs 生成量は塩素含有率の上昇とともに増加するが、生成量比は低下しており、PCDFs の方が増加量が多いことを示している。したがって塩素含有率が低い場合には PCDDs の生成が相対的に重要になる。

3.2 燃焼室温度の同族体分布への影響

前述の通り模擬ゴミの塩素含有率を変えた実験では、塩素含有率が高くなるにつれて PCDD/Fs 生成量が増加するとともに、同族体分布が高塩化物側に移行する傾向が明確に現れた。この原因としては、模擬ゴミの塩素含有率の増加により、PCDD/Fs 生成に関わる塩素量が増えたことが考えられる。すなわち、反応場の塩素濃度の上昇により塩素化の機会が増し、結果として高塩化物の増加となって表れたことが考えられる。一方、これらの実験では、塩素含有率が高くなると排ガスの

Fig. 4 PCDD/Fs concentrations and their ratio obtained by changing the chlorine content in model wastes

CO 濃度も高くなった。炉内の燃焼反応の変化は生成する CO 濃度を変え、PCDD/Fs 生成量にも大きな影響を与えることが分かっている¹¹⁾。以上のことから、Fig. 3 で観察された同族体分布の変化は、反応に関わる塩素量の変化だけが原因ではなく、模擬ゴミ中の塩素量の変化に伴う燃焼反応の変化に起因するとも考えられる。そこで模擬ゴミ中の塩素量の影響を受けないように、燃焼実験を同一組成の模擬ゴミについて、燃焼室の温度だけを変えて行った場合の同族体分布の変化について検討する。

Fig. 5 に二次燃焼室の温度を変えて行った燃焼実験で得られた PCDD/Fs の各同族体の割合を示す。一次燃焼室の温度は 700 °C とし、二次燃焼室の温度を 700 °C と 900 °C に設定した場合の結果を比較した。その他の実験条件は Table 2 と同じである。模擬ゴミには Fuel A を用いた。塩素含有率を変えた場合と同様、PCDDs の方が高塩化物が多く、PCDFs より塩素化が進んでいる。また二次燃焼室の温度が上昇すると、排ガスの CO 濃度は大幅に低下し、それに伴って PCDD/Fs 生成量も減少するが¹²⁾、この時 Fig. 5 に示す通り高塩化物の割合も少なくなっている。一方、PCDFs に対する PCDDs の生成量比は大きくなっている (Table 3)。次に二次燃焼室の温度を 900 °C とし、一次燃焼室の温度を 700 °C と 900 °C に設定した場合の結果を Fig. 6 に示す。模擬ゴミには Fuel B を用いた。同族体の割合を見ると、Fig. 5 と同じく PCDDs の方が塩素化が進んでいる。また一次燃焼室の温度を上げると、排ガスの CO 濃度とともに PCDD/Fs 生成量が増加するが¹²⁾、この時 Fig. 6 に示す通り高塩化物の割合も増加している。一方、PCDFs に対する PCDDs の生成量比は小さくなっている (Table 4)。つまり、CO 濃度と PCDD/Fs 生成量の減少に伴って高塩化物の割合が少なくなり、PCDFs に対する PCDDs の生成量比は大きくなっている。これは、上述した二次燃焼室の温度を変えた場合と同様の傾向である。一連の実験では、同一の模擬ゴミを同じ速度で供給しているため、供給した塩素量は同じであり、PCDD/Fs 生成に関わる塩素量は 700 °C の場合と 900 °C の場合で大きな違いはないと推定できる。また、塩素化の機構については明確になっていないが、一次燃焼室と二次燃焼室で塩素化の機構が同じと仮定すると、温度上昇とともに一次燃焼

Fig. 5 Changes of homologue profiles obtained by changing the temperature of the secondary combustion zone. (The temperature of the primary combustion zone is 700 °C.)

Table 3 Results of the experiments on the effects of the temperature of the secondary combustion zone *

Temperature of the secondary combustion zone [°C]	700	900
CO [ppm]	2,700	27
PCDDs [ng/m ³ N]	2,300	130
PCDFs [ng/m ³ N]	26,000	480
Ratio of PCDDs to PCDFs [-]	0.09	0.27

* The temperature of the primary combustion zone is 700 °C.

Fig. 6 Changes of homologue profiles obtained for the different temperature of the primary combustion zone. (The temperature of the secondary combustion zone is 900 °C.)

Table 4 Results of the experiments on the effects of the temperature of the primary combustion zone *

Temperature of the primary combustion zone [°C]	700	900
CO [ppm]	14	64
PCDDs [ng/m ³ N]	32	520
PCDFs [ng/m ³ N]	130	2,600
Ratio of PCDDs to PCDFs [-]	0.24	0.20

* The temperature of the secondary combustion zone is 900 °C.

室の場合には高塩化物側に移行し、二次燃焼室の場合には低塩化物側に移行したことを考えると、本実験条件下では、温度による塩化速度の違いが同族体分布の塩素化の度合いに与える影響は比較的小さいと考えられる。

以上の実験結果において、排ガスのCO濃度とPCDD/Fs生成量が正の相関を示し、これらの変化と同時に同族体分布も変化していることを考えると、燃焼反応がPCDD/Fs生成挙動に大きな影響を及ぼしていることは確かである。このことを踏まえて前述した模擬ゴミの塩素含有率を変えた実験の結果を再考すると、模擬ゴミ中の塩素は塩化反応に関与するだけでなく、燃焼反応にも影響を与え、その結果PCDD/Fsの生成量、同族体分布が変化したと言える。

3.3 生成機構について

上述の実験では、PCDDsの方がPCDFsに比べて塩素化が進んでいた。また排ガスのCO濃度が増えると、PCDDs、PCDFsともに生成量が増加し、同族体分布は高塩化物側に移行した。この生成量と同族体分布の変化はPCDFsの方がPCDDsに比べて大きかった。この結果は、本実験条件下ではPCDDsとPCDFsの主要な生成機構が異なることを示していると考えられる。すなわち、PCDDsとPCDFsの生成挙動の違いを、単純にジベンゾパラダイオキシンやジベンゾフランの塩素化やPCDD/Fsの塩素化・脱塩素化の違いのみによって説明することは難しい。

燃焼過程でのダイオキシン類の生成経路として主に2つの経路が考えられている。ダイオキシン類と構造が近いクロロフェノールやクロロベンゼンなどの前駆物質が縮合して生成する場合と、すすや未燃炭素などの分解に伴って生成する場合である¹³⁾。ここで以下の2つの仮定をおく。

- 1) すすや未燃炭素などの分解に伴ってPCDD/Fsが生成する際の塩化速度は、前駆物質の塩化速度より遅いが、PCDD/Fs自体の塩化速度より十分速い。
- 2) すすや未燃炭素などの分解に伴ってPCDD/Fsが生成する経路は、前駆物質から生成する経路より燃焼反応の影響を強く受ける。

上記のすすや未燃炭素などの分解に伴ってPCDD/Fsが生成する際の塩化速度という表現は、すすや未燃炭素などの分解によりPCDD/Fsの炭素骨格が作られる過程で、その炭素骨格と塩素が結合するみかけの速度を意味している^{14) 15)}。これらの仮定の上で考えると、PCDDs、PCDFsともに両方の反応経路が関与しているが、PCDDsは主に前駆物質を経由して生成し、PCDFsは主にすすや未燃炭素などの分解に伴って生成したと考えると、今回の実験結果をうまく説明できる。塩化速度が速い前駆物質経路による生成割合の多いPCDDsは、PCDFsに比べて塩素化が進んだ結果となる。また、すすや未燃炭素などの分解に伴って生成する割合の多いPCDFsは、炉内の燃焼反応の変化によって、同族体分布や生成量の変化がPCDDsより大きくなる。このことは、すすや未燃炭素などが多く生成するほど、これらの分解に伴って生成するPCDFsの割合も多くなることを意味している。

排ガスのCO濃度の上昇とPCDD/Fs生成量の増大に伴って同族体分布が高塩化物側に移行した原因については、燃焼反応における塩素の挙動が強く影響していると考えられるが、本実験結果から反応の詳細を議論することはできない。

4. 結 言

外熱式の小型流動層実験装置を用いて模擬ゴミの燃焼実験を行い、廃棄物に含まれる塩素量と燃焼室の温度が排ガス中PCDD/Fsの同族体分布に与える影響を明らかにした。本実験条件下では、PCDDsの方が高塩化物の割合が多く、PCDFsに比べて塩素化が進んでいた。また、排ガスのCO濃度が増えるとPCDDs、PCDFsともに生成量が増加するが、この時それぞれの同族体分布は高塩化物側に移行した。この生成量と同族体分布の変化はPCDFsの方がPCDDsに比べて大きかった。

さらに、本実験で得られた同族体分布の挙動を説明できるPCDD/Fsの生成経路について考察した。PCDDsとPCDFsでは主要な反応経路が異なり、PCDDsは塩化速度が速い物質を経由して生成し、PCDFsの生成経路は燃焼反応の影響を強く受けると推測した。

文 献：References

- 1) Addink, R., Olie, K., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1425 (1995)
- 2) Tuppurainen, K., Halonen, I., Ruokojarvi, P., Tarhanen, J., Ruuskanen, J., *Chemosphere*, **36**, 1493 (1998)
- 3) Mattila, H., Virtanen, T., Vartiainen, T., Ruuskanen, J., *Chemosphere*, **25**, 1599 (1992)
- 4) 畑中健志, 今川隆, 竹内正雄, 燃焼の科学と技術, **8**, 163 (2001)
- 5) Addink, R., Bavel, B. V., Visser, R., Wever, H., Slot, P., Olie, K., *Chemosphere*, **20**, 1929 (1990)
- 6) Gullett, B. K., Bruce, K. R., Beach, L. O., *Chemosphere*, **20**, 1945 (1990)
- 7) Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W., Vogg, H., *Chemosphere*, **18**, 1219 (1989)
- 8) Watanabe, T., Asai, M., Kondo, T., Shimizu, M., Takeuchi, Y., Aramaki, H., Naito, M., *Chemosphere*, **32**, 177 (1996)
- 9) Wikstrom, E., Tysklind, M., Marklund, S., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4263 (1999)
- 10) Imagawa, T., Takeuchi, M., *Organohalogen Compounds*, **23**, 487 (1995)
- 11) Hatanaka, T., Imagawa, T., Takeuchi, M., *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3920 (2000)
- 12) Hatanaka, T., Imagawa, T., Kitajima, A., Takeuchi, M., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4936 (2001)
- 13) 竹内正雄, 日エネ誌, **80**, 278 (2001): Takeuchi, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **80**, 278 (2001)
- 14) Iino, F., Imagawa, T., Takeuchi, M., Sadakata, M., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1038 (1999)
- 15) Hatanaka, T., Imagawa, T., Takeuchi, M., *Chemosphere*, **46**, 393 (2001)