【 論 文 】

模擬ごみ燃焼に伴う PCDD/F 生成挙動に及ぼす
炉内酸素濃度の影響

畑 中 健 志*・北 島 暁 雄*・竹 内 正 雄*

【要 旨】 焼却炉等で非意図的に生成する残留性有機汚染物質の1つであるダイオキシン類の確実な排出抑制の実現のためには、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。本研究ではダイオキシン類の生成機構解明のため、炉内に供給する一次空気と二次空気の酸素濃度を 10vol% から 21vol% の範囲で変化させて、小型流動層実験装置による模擬ごみの燃焼実験を行い、PCDD/F 生成挙動に及ぼす炉内酸素濃度の影響を調べた。この結果、一次空気の場合も二次空気の場合も酸素濃度の低下に伴って PCDD/F 生成量が増加するが、その影響は一次空気の方が大きいことがわかった。また、酸素濃度の低下に伴い生成量は増加するが、酸素濃度一定の条件下と比較すると、良好な燃焼が維持しにくい燃焼条件でも未燃炭素や多環芳香族炭化水素の酸化分解・塩化反応による生成は促進されず、同族体分布も高塩化物側へ移行しなかった。

キーワード：酸素濃度、生成機構、酸化分解、異性体分布、ダイオキシン類

1. は じ め に

燃焼場で非意図的に生成する残留性有機汚染物質 (POPs) の焼却炉等からの排出抑制のため、多くの対策技術が開発され実施に移されているが、さらなる低減化が期待されている。また、工業炉など焼却炉以外からの排出も無視できない量であるが、焼却炉に比べてその対策は一段と困難と考えられる。これら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。このため、特に POPs の1つであるダイオキシン類を対象として、生成機構解明に向けたさまざまな調査・研究が行われてきたが、燃焼場での生成機構に関しては、工学的には未だ不明な部分が多い^{1,2)}。生成機構を解明するためには、反応の基礎研究とともにダイオキシン類生成に関してさらに多くの情報を集める必要がある。

燃焼場でのダイオキシン類生成挙動に影響を及ぼす重

要な要因の1つは炉内の燃焼状態である。筆者らは燃焼状態の影響を調べるため、燃焼室の温度を変化させてダイオキシン類の生成挙動を検討した³⁾。その結果、一次燃焼室の温度を下げると排ガスのダイオキシン類濃度も低下することを見出し、模擬ごみのガス化速度との関係からこの結果を説明した。この他に炉内の燃焼状態に多大な影響を及ぼす因子に酸素濃度がある。炉内の酸素濃度が増加すれば、燃焼が促進されてダイオキシン類などの不完全燃焼に伴う副生成物は減少すると考えられる⁴⁾。しかし実機での調査では、排ガスの酸素濃度が上昇するとダイオキシン類の生成量が増加したとの報告がある^{5,6)}。また他の研究では、中間レベル (4~7vol%) で多く生成することが示された⁷⁾。これらの研究では、炉内の酸素濃度以外に燃焼温度など他の燃焼条件も変化しており、酸素濃度の影響以外の要因がその生成挙動に多大な影響を及ぼしている。炉内の酸素は燃焼状態に影響を及ぼすだけでなく、ダイオキシン類の生成反応にも直接関わっており、生成挙動に多様な影響を及ぼす重要な因子と考えられ、その影響を正確に把握することは生成機構解明のための重要な一歩となる。

本研究では、炉内に供給する一次空気と二次空気の酸素濃度をそれぞれ変えて燃焼実験を行い、ポリ塩化ジベ

原稿受付 2008. 9. 29 原稿受理 2009. 4. 21

* 側産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門

連絡先：〒 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

側産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 畑中 健志

ンゾパラダイオキシシ (PCDDs) とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) の生成量, 同族体分布, 異性体分布を調べて炉内の酸素濃度の影響を明らかにし, その生成機構に関して知見を得ることを目的とする。

2. 実験装置と方法

燃焼実験に用いた装置は一次燃焼室, 二次燃焼室, 恒温部から構成される (Fig. 1)。一次燃焼室は石英製の流動層燃焼装置 ($\phi 60 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$) で, 流動媒体として珪砂 ($100 \sim 140 \mu\text{m}$) を用い, 静止層高は 100 mm とした。二次燃焼室は内径 30 mm , 高さ $1,450 \text{ mm}$ 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。恒温部は内径 30 mm , 長さ 300 mm 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。恒温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 (CO_2), 酸素 (O_2) の濃度がそれぞれ連続的に測定・記録される。模擬ごみは流動層の上部からスクリュウフィーダを用いて約 100 g/h の速度で供給した。

本研究では目的とする因子以外の影響をできるだけ抑え, 信頼性の高い実験結果を得ることが重要である。そのため実廃棄物の代わりに, 組成が均一になるように調整した模擬ごみを用いた。無漂白パルプ 45wt%, 小麦粉 40wt%, 木粉 15wt% をベースとし, これに塩素源としてポリ塩化ビニル (PVC, 重合度 ≈ 1100 , 和光純薬), 触媒成分として塩化銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬) を加え, 粉碎・混合して $1 \sim 3 \text{ mm}$ の粒子状に成形した。今回用いた模擬ごみの塩素と銅の含有率を Table 1 に示す。模擬ごみ組成の均一性を確保するため, 一連の実験では

一度に作製した模擬ごみをこれまで使用してきたが, 今回の実験では試料量が足りず, すべてを同じ試料で実施できなかったため, 組成の近い模擬ごみ A (二次空気の酸素濃度 21vol% の実験), B (その他の実験) を用いた。また模擬ごみ B では 2 種類の模擬ごみを混合して組成を調整した。排ガスの PCDD/F 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, 恒温部から 4 時間以上かけて行った。サンプリング, 抽出, 分析方法は既報の通りである⁸⁾。

装置に供給する空気量は, 酸素濃度 21vol% の空気で空気比 (λ) が一次空気で 1.3, 二次空気で 0.7, 全体で空気比 2.0 となるように設定し, すべての実験で一定とした。酸素濃度は空気と窒素ガスを混合することで調整した。今回の実験では, 一次空気の酸素濃度を 21vol% とし, 二次空気を 21vol% ($\lambda=2.0$), 15vol% ($\lambda=1.8$), 10vol% ($\lambda=1.6$) と変えた場合と, 二次空気の酸素濃度を 21vol% として, 一次空気を 15vol% ($\lambda=1.6$) にした場合について検討した。一次, 二次燃焼室の温度は 700°C と 900°C , 恒温部は 350°C に設定した。本研究では, 各条件に対する実験回数は 1 回とし, 酸素濃度以外の条件をできるだけ同一に保って実験を行うことで, PCDD/F 生成に及ぼす炉内酸素濃度のみの影響を調べ, その傾向から生成機構に関する考察を行っている。このため, 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

Table 1 Cl and Cu contents in model wastes

Model waste	Cl content [wt%]	Cu content [wt%]
A	1.24	0.07
B	1.11*	0.04*

* Calculated value

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

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。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。以上の手法により、筆者らはこれまでの実験において信頼性の高い結果を得てきた^{3,8)}。

3. 結果と考察

3.1 酸素濃度の影響

各実験で得られた PCDD, PCDF 濃度を Fig. 2 に示す。縦軸は四塩化物から八塩化物までの毒性換算していない濃度をそれぞれ合計した値とし、横軸は排ガスの平均酸素濃度とした。図に示した排ガスの酸素濃度の測定値と空気比から計算される理論値との違いは、試料の供給量が変化したためと考えられる。以下では、酸素濃度の測定値をもとに議論を行う。二次空気酸素濃度を 21vol% から 15vol%, 10vol% と変化させると、酸素濃度の低下に伴って直線的に PCDD/F 生成量が増加した。ここでは炉内酸素濃度が PCDD/F 生成に及ぼす影響が明確に表れており、二次燃焼室以降の炉内酸素濃度が低下した結果、不完全燃焼に伴って未燃炭素やクロロベンゼン、クロロフェノール、多環芳香族炭化水素 (PAHs) を含む副生成物が増加し、これに伴ってこれらを前駆物質とする PCDD/Fs の生成も促進されたと説明できる^{9,10)}。

一次空気酸素濃度を 15vol% にした場合、二次空気の場合と同様に酸素濃度の低い方が PCDD/F 生成濃度が高かった。ここで二次空気の場合と比較すると、同じ排ガスの平均酸素濃度では一次空気酸素濃度 15vol% の場合には 2 倍以上の PCDD/F 濃度となっており、一次燃焼室の酸素濃度の影響は二次燃焼室の場合より明

らかに大きい。同様の傾向は、PCDD/F 生成の塩素源として塩化水素ガスを燃焼器各部に供給する実験でも観察され¹¹⁾、一次燃焼室で生成した物質が下流での PCDD/F 生成に重要な役割を果たしていることを示している。

ここで一次空気と二次空気の酸素濃度の影響を直接比較するため、PCDD/F 生成量が近い一次空気の酸素濃度 15vol% の場合と二次空気の酸素濃度 10vol% の場合を検討する。まず両者の排ガスの平均 CO 濃度は、前者では 64 ppm、後者では 110 ppm となり、排ガスの酸素濃度の高い方が CO 濃度は低くなった。不完全燃焼の代表的な指標である CO 濃度は他の条件が同じであれば PCDD/F 生成量と強い正の相関があり⁸⁾、CO 濃度を見ると前者の方が PCDD/F 生成量が少ないと予想されるが、今回の実験では逆の結果となった。次に、燃焼場で非意図的に生成する POPs の 1 つであるヘキサクロロベンゼン (HCB) の濃度を PCDD/Fs と同じ場所で測定すると、前者では $170 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 、後者では $130 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ となり、PCDD/F 生成量と同じ関係となった。HCB 濃度は PAHs 等の PCDD/F 生成の前駆物質の生成量の 1 つの指標といえ、CO 濃度より PCDD/F 生成により密接に関係するため、このような関係となったと推定できる。以上のことから、一次燃焼室の酸素濃度の方が、未燃炭素や HCB 等の単環化合物、PAHs 等の前駆物質の生成に及ぼす影響が大きく、二次燃焼室の場合と比較すると、同程度の排ガスの酸素濃度でも PCDD/F 生成量が多くなったと考えられる。また、この影響は排ガスの CO 濃度のみでは推定できないことがわかった。酸素濃度がどのように PCDD/F 生成に影響したかについては、同族体分布や異性体分布を含めて以下で考察する。

3.2 同族体分布の変化

一次空気、二次空気の酸素濃度が PCDDs と PCDFs の同族体分布に及ぼす影響を見ると、両者とも酸素濃度の低下に伴って低塩化物側へ移行しているように見える (Fig. 3)。このような傾向は実機でも観察されている⁵⁾。本実験の場合、酸素濃度 21vol% から 15vol% の変化では、試料量の都合で模擬ごみの塩素含有率が 1.24wt% から 1.11wt% へと少し低下しており、同族体分布が低塩化物側へ移行した一因と考えられる。しかし、塩素含有率の低下は PCDD/F 生成も抑制するが、今回の実験では酸素濃度の低下に伴って PCDD/F 生成量は大幅に増加しており、酸素濃度が同族体分布へ影響を及ぼす可能性は十分にある。

これまでに筆者らは、模擬ごみ中の塩素源や生成触媒となる銅の種類や含有率、また燃焼室の温度等が

Fig. 2 Effect of oxygen concentration of primary and secondary air on PCDD/F formation

Fig. 3 Changes of relative homologue profiles of PCDD/Fs in different oxygen concentration of primary and secondary air

PCDD/F 生成挙動に及ぼす影響について詳細に調べてきた。これらの中で、模擬ごみの塩素含有率や燃焼室の温度を変えた一連の実験では、排ガスの CO 濃度や PCDD/F 生成量の増加とともに同族体分布が高塩化物側へ移行した¹²⁾。今回の実験では、酸素濃度が低下すると PCDD/F 生成量は増加するが、同族体分布は低塩化物側へ移行したように見える。これは既往の結果とは異なる傾向であり、上述の模擬ごみの塩素含有率の低下を考慮しても、PCDD/F 生成量の増加とともに同族体分布が高塩化物側へ移行していないのは明らかである。炉内酸素濃度の低下により同族体分布が今までと異なる傾向を示した原因としては、PCDD/F 生成反応への直接的な影響と燃焼状態の変化による間接的な影響が考えられる。生成反応への影響としては、未燃炭素や PAHs の酸化分解・塩化反応への影響と塩化反応に関わる Deacon 反応への酸素濃度の影響が考えられる⁷⁾。酸素濃度の低下に伴う燃焼状態の変化が PCDD/F 生成にど

のような影響を間接的に及ぼしたかについては、今回の実験結果のみでは議論できず、今後の課題と考えている。

3.3 異性体分布の変化

炉内酸素濃度が PCDD/F 生成反応に直接影響を及ぼしているかを検証するため、各同族体内での異性体の生成割合を検討するが、まず初めに同様の実験手法を用いた既往の研究での異性体分布の特徴を概観する。模擬ごみの銅含有率が PCDD/F 生成挙動に及ぼす影響を調べた実験では、銅含有率が増加すると 1,6,7,8-/1,2,3,4-, 3,4,6,7-, 2,3,4,6-T4CDFs, 2,3,4,6,7-P5CDF の同族体内での生成割合が増加した¹³⁾。このうち、3,4,6,7-, 2,3,4,6-T4CDFs, 2,3,4,6,7-P5CDF は未燃炭素や PAHs の酸化分解・塩化反応を通して生成したと推定され、これまでに行った模擬ごみの塩素含有率や燃焼室温度等に関する酸素濃度一定の実験では、良好な燃焼が維持しにくいような燃焼条件にすると、排ガスの平均 CO 濃度の上昇とともに PCDD/F 生成量が増加し、同時にこれらの異性体の生成割合も増加する傾向にあった。一例として、一次燃焼室の温度を 700℃ と 900℃ として同一の模擬ごみを燃焼した場合の T4CDFs, P5CDFs の異性体分布を Fig. 4 に示す。一次燃焼室の温度を上げると、排ガスの CO 濃度と PCDD/F 生成量の増加とともに、上述の異性体の生成割合も増加した。これは、ガス化速度の上昇に伴って部分的な酸素不足による不完全燃焼が起こり、PAHs 等の副生成物の増加とともに PCDD/F 生成が促進されたと推定できる。1,6,7,8-/1,2,3,4-T4CDFs については、クロロフェノール等の単環化合物が縮合して生成したと推測され、PCDD/F 生成量の増加とともにこれらの異性体の生成量も増加するが、それ以上に前述の異性体の生成量が増加したため、Fig. 4 では割合が減少したと考えられる。

今回の酸素濃度に関する実験で得られた T4CDFs, P5CDFs の異性体分布を Fig. 5 に示す。3,4,6,7-, 2,3,4,6-T4CDFs, 2,3,4,6,7-P5CDF について見ると、酸素濃度の低下に伴ってこれらの生成割合が増加するということではなく、どちらかといえば減少しているように見える。上述したとおり、炉内酸素濃度が低下すると不完全燃焼により未燃炭素や PAHs 等が増加するため、2,3,4,6,7-P5CDF や関連する異性体が優先的に生成すると予想したが、今までにない結果となった。PCDD/F 生成への炉内酸素の直接的な影響としては、塩化反応に関わる Deacon 反応への影響と PAHs 等の酸化分解への影響が考えられる。前者の場合、酸素濃度の低下により塩化反応自体が抑制されるため、前駆物質や PCDD/Fs の生成反応を抑制する効果がある。この効果は、同族体分布が

Fig. 4 Congener proportions of T4CDFs and P5CDFs in different temperature of the primary combustor

低塩化物側へ移行した一因とは考えられるが、生成経路を問わず影響するため、酸素濃度の低下に伴って特定の異性体の生成挙動が変化した原因とはいえない。一方後者では、単環化合物の縮合により生成する経路には直接影響しないが、PAHs 等から生成する経路では、酸素濃度の低下は酸化分解の反応速度を低下させる方向に働くため、この経路による生成を抑制する効果がある。酸素濃度の低下により不完全燃焼に伴う副生成物が増加するため、経路によらず PCDD/F 生成量は増加するが、縮合による生成と比較すると、酸化分解による生成は酸素濃度の低下により相対的に抑制されるため、PAHs 等からの生成割合は減少したと推測できる。また PAHs 等からの生成では高塩化物が多く生成しやすいと考えられるため¹²⁾、この経路での生成割合が減少したことで、模擬ごみの塩素含有率や燃焼室温度に関する実験で得られた結果と異なり、PCDD/F 生成量が増加したにも関わらず同族体分布が高塩化物側へ移行しなかったと説明できる。

4. ま と め

燃焼に伴う PCDD/F 生成挙動に及ぼす炉内酸素濃度の影響を調べるため、炉内に供給する一次空気と二次空気の酸素濃度を 10vol% から 21vol% の範囲で変化させて、小型流動層実験装置による模擬ごみの燃焼実験を行い、以下の結果を得た。

- ・一次空気の場合も二次空気の場合も、酸素濃度の低下に伴って PCDD/F 生成量が増加した。一次空気と二次空気を比較すると、一次空気の方が PCDD/F 生成への影響が大きかった。
- ・既往の研究では、PCDD/F 生成量が増加すると同族体分布が高塩化物側へ移行し、特定の異性体の同族体内での生成割合が増加していたが、今回の実験では同様の傾向は観察されなかった。これは、酸素濃度が低下すると PCDD/F 生成量は増加するが、酸素濃度一定の条件下と比較すると未燃炭素や PAHs の酸化分解・塩化反応による生成が促進されなかったためと推定した。またこの経路では高塩化物が生成しやすいため、この経路による生成が促進

Fig. 5 Congener proportions of T4CDFs and P5CDFs in different oxygen concentration of primary and secondary air

されなかった結果、同族体分布も高塩化物側へ移行しなかったと考えられる。

参考文献

- 1) R. Addink and K. Olie : Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, pp. 1425-1435 (1995)
- 2) K. Tuppurainen, I. Halonen, P. Ruokojärvi, J. Tarhanen and J. Ruuskanen : Formation of PCDDs and PCDFs in Municipal Waste Incineration and its Inhibition Mechanisms : A Review, *Chemosphere*, Vol. 36, pp. 1493-1511 (1998)
- 3) T. Hatanaka, T. Imagawa, A. Kitajima and M. Takeuchi : Effects of Combustion Temperature on PCDD/F Formation in Laboratory-scale Fluidized-bed Incineration, *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, pp. 4936-4940 (2001)
- 4) R. Ishikawa, A. Buekens, H. Huang and K. Watanabe : Influence of Combustion Conditions on Dioxin in an Industrial-scale Fluidized-bed Incinerator : Experimental Study and Statistical Modelling, *Chemosphere*, Vol. 28, pp. 465-477 (1997)
- 5) D. Lenoir, A. Kaune, O. Hutzinger, G. Mutzenich and K. Horch : Influence of Operating Parameters and Fuel Type on PCDD/F Emissions from a Fluidized Bed Incinerator, *Chemosphere*, Vol. 23, pp. 1491-1500 (1991)
- 6) J. Jäger, M. Wilken, A. Beyer, H. Rakel, B. Zeschmar-Lahl and E. Jäger : Practical Concepts to Minimize the Emission of Halogenated Organic Compounds from Municipal Solid Waste Incinerators, *Chemosphere*, Vol. 27, pp. 141-148 (1993)
- 7) B. K. Gullett, P. M. Lemieux and J. E. Dunn : Role of Combustion and Sorbent Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, pp. 107-118 (1994)
- 8) T. Hatanaka, T. Imagawa and M. Takeuchi : Formation of PCDD/F in Artificial Solid Waste Incineration in a Laboratory-scale Fluidized-bed Reactor : Influence of Contents and Forms of Chlorine Sources in High-

- temperature Combustion, Environmental Science and Technology, Vol. 34, pp. 3920-3924 (2000)
- 9) M. S. Milligan and E. R. Altwicker : Mechanistic Aspects of the *de Novo* Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Furans in Fly Ash from Experiments Using Isotopically Labeled Reagents, Environmental Science and Technology, Vol. 29, pp. 1353-1358 (1995)
 - 10) L. Stieglitz, H. Bautz, W. Roth and G. Zwick : Investigation of Precursor Reactions in the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash, Chemosphere, Vol. 34, pp. 1083-1090 (1997)
 - 11) T. Hatanaka, A. Kitajima and M. Takeuchi : Role of Chlorine in Combustion Field in Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans during Waste Incineration, Environmental Science and Technology, Vol. 39, pp. 9452-9456 (2005)
 - 12) 畑中健志, 北島暁雄, 竹内正雄 : 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, 日本エネルギー学会誌, 第 82 巻, 第 2 号, pp. 86-90 (2003)
 - 13) T. Hatanaka, A. Kitajima and M. Takeuchi : Role of Copper Chloride in the Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans during Incineration, Chemosphere, Vol. 57 pp. 73-79 (2004)

Effect of Oxygen Concentration in Combustors on PCDD/F Formation in Model Waste Incineration

Takeshi Hatanaka*, Akio Kitajima* and Masao Takeuchi*

* Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

† Correspondence should be addressed to Takeshi Hatanaka :
(16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569 Japan)

Abstract

Understanding the formation mechanisms of dioxins is indispensable to develop control technologies to minimize their emission from furnaces. Combustion experiments in a laboratory-scale fluidized-bed reactor using model wastes were conducted to investigate the influence of the oxygen concentration of primary and secondary air on PCDD/F formation. The concentration was adjusted between 10 and 21%. Decreased oxygen concentration in the furnace promoted PCDD/F formation. The oxygen concentration of the primary air exerted a stronger influence on the amounts of PCDD/Fs formed than that of the secondary air. The homologue profiles and the proportions of certain congeners showed tendencies opposite to those of previous studies. This meant that they were not preferably formed through oxidation/oxychlorination and breakdown of carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons in lower oxygen concentration in the furnace, although the formation of products of incomplete combustion was promoted.

Key words : oxygen concentration, formation pathway, oxidative breakdown, congener distribution, PCDD/Fs