【 論 文 】

燃焼排ガス中のダイオキシン類生成濃度に及ぼす酸素濃度の影響

川 端 弘 俊*・秋 田 壮 一**・小 野 英 樹*・碓 井 建 夫*

【要 旨】 本研究では、実験室規模の燃焼炉を用いて、1,073 K の温度において燃焼物として用いたポリ塩化ビニル (PVC) 粉末試薬の添加速度ならびに供給 O_2-N_2 ガス組成の混合割合を広範囲に変化させて燃焼実験を行い、0.1vol% O_2 から 35vol% O_2 に及ぶ幅広い排ガス中の残存 O_2 濃度とダイオキシン類生成濃度との関連性を調査した。

残存 O_2 濃度が 3vol% 付近で、排ガス中ダイオキシン類濃度は極大値を示し、 O_2 濃度増加とともにダイオキシン類濃度が急激に減少するが、約 10vol% 以上ではダイオキシン類濃度の減少は非常に緩やかになる。一方、残存 O_2 濃度が 0.1vol% で、CO 濃度が高い還元雰囲気においても、ダイオキシン類濃度は減少する。

完全燃焼条件下では、高温域での燃焼ガスの滞留時間が短い場合、高塩素化度の PCDFs 濃度が高くなるフィンガーパターンを示す。一方、滞留時間が長い場合、低塩素化度の PCDFs 濃度が高くなる逆のフィンガーパターンとなる。また、不完全燃焼条件下における PCDFs 濃度分布は、塩素化度に依存しないフラットなフィンガーパターンになる傾向がある。高温域における燃焼ガスの長い滞留時間は、ダイオキシン類の Total 濃度を減少させるが、低塩素化度の同族体濃度が増加することにより TEQ 濃度が減少しない、あるいは増加する場合もある。

キーワード：残存 O_2 濃度、ダイオキシン類、都市ごみ・廃棄物燃焼、PVC 燃焼、還元雰囲気

1. 緒 言

近年、都市ごみや産業廃棄物などに含有される資源・エネルギーの有効利用がますます注目されている。しかしながら、都市ごみなどの焼却過程においては有害なベンゼンやダイオキシン類が生成されるので、その排ガス処理に多くの経費やエネルギーが費やされている。燃焼排ガスエネルギーの有効利用のためには、燃焼過程におけるダイオキシン類などの有害物質の生成抑制が必要となる。ダイオキシン類に関する研究の多くは 573 K 付近の *de novo* 合成 (排ガス徐冷過程でのダイオキシン類の生成) に関するもの¹⁻⁵⁾であり、燃焼過程におけるダイオキシン類の生成に関する基礎研究は多くない⁶⁻¹⁰⁾。

燃焼過程におけるダイオキシン類の生成に関して、 O_2 濃度も重要なパラメーターであると考えられるが、ダイオキシン類生成濃度と排ガス中残存 O_2 濃度との関係を示したデータは非常に少ない。Horaguchi ら⁸⁾によって行われた都市ごみ焼却炉の実験結果は、排ガス中残存 O_2 濃度の低下とともにダイオキシン類濃度が増加する傾向を示している。しかしながら、都市ごみ焼却炉の実機データであることからダイオキシン類濃度のバラツキが非常に大きく、排ガス中残存 O_2 濃度が 6vol% から 12vol% の間のダイオキシン類濃度のデータしかない。また、Miller ら¹⁰⁾は、1,223 K の高温域では 7vol% O_2 濃度以下でダイオキシン類が完全に分解され、10~12vol% O_2 濃度で分解しにくいと報告している。

本研究では、実験室規模の燃焼炉を用いて 1,073 K の温度において、燃焼物として用いたポリ塩化ビニル (PVC) 粉末試薬の添加速度ならびに供給 O_2-N_2 ガス組成の混合割合を広範囲に変化させて燃焼実験を行い、0.1vol% O_2 から 35vol% O_2 の広範囲に及ぶ排ガス残存 O_2 濃度とダイオキシン類生成濃度との関連性を調査した。

原稿受付 2008. 6. 20 原稿受理 2009. 7. 6

* 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻

** 大阪大学大学院 (現在 阪和興業株)

連絡先: 〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 川端 弘俊

E-mail: kawabata@mat.eng.osaka-u.ac.jp

2. 燃焼実験方法

本研究で用いた実験室規模の燃焼炉の概略図を Fig. 1 に示す。燃焼域の均熱帯を長くするために3分割制御型の電気炉を用いて、内径 157 mm の SUS316 製反応管内の温度を 1,073 K に制御した。この温度は一般廃棄物燃焼炉の燃焼温度を参考にした。ただし、最近の燃焼温度は 1,127~1,173 K と本燃焼温度より高めである。燃焼物には、小型炉でも連続添加・連続燃焼しやすくするために、PVC 粉末試薬（和光純薬工業㈱；PVC ポリマー、重合度 $\approx$ 1100、大きさ $\approx$ 200 μ m）を用い、炉頂部に設けた微量試料定量フィーダーから連続的に燃焼炉に O₂-N₂ 混合ガスとともに 0.1, 0.25 g/min の速度で添加した。O₂, N₂ ガスは 2 種類のマスフローコントローラーでそれぞれ流量制御した。O₂-N₂ 混合ガスの供給ガス流量は、PVC の添加速度が 0.1 g/min の場合 2 L/min (s.t.p.)（(s.t.p.) とは標準状態 273 K, 1 atm を指す）、0.25 g/min の場合 5 L/min (s.t.p.) に調節した。この条件では、PVC は供給したガス量の 5vol%O₂ で理論上量論的にすべて燃焼できる。排ガス中の残存 O₂ 濃度は Table 1 に示したように 0.1~35vol% の広範囲に変化している。なお、

一般の空気を用いた燃焼と比較するために、排ガス中の残存 O₂ 濃度を 35vol% の高濃度に設定した実験も行った。

Fig. 1 Schematic layout of combustion furnace

Table 1 Relation between residual O₂ concentration and dioxin concentration in exhaust gas (combustion temperature : 1073K)

Run No.	Combustion conditions		PVC feed rate (g/min)	Dioxin concentration in exhaust gas			
	Supplied gas flow rate (L/min (s. t. p.)) : Gas composition	Residual O ₂ concentration (vol%) (Combustion condition)		(ng/m ³) (s. t. p.)		(Total/TEQ)	(Furan/Dioxin)
				TEQ	Total		
1*	2 5 vol%O ₂ -95 vol%N ₂	0.1 (Incomplete)	0.1	9.5	340	36	4.2
2	2	1.5	0.1	290	13000	45	15
3	5 vol%O ₂ -95vol%N ₂	(Incomplete)		170	15000	88	7.1
				Average	230	14000	61
4	5 8 vol%O ₂ -92 vol%N ₂	3 (Incomplete)	0.25	730	15000	21	92
5	5 10 vol%O ₂ -90 vol%N ₂	5 (Incomplete)	0.25	100	4700	47	12
6	5 12 vol%O ₂ -88 vol%N ₂	7 (Incomplete)	0.25	85	3500	41	45
7	2 20 vol%O ₂ -80 vol%N ₂	15 (Complete)	0.1	1.8	63	35	38
8	5 20 vol%O ₂ -80 vol%N ₂	15 (Complete)	0.25	1.7	110	65	28
9	2	35	0.1	1.8	39	22	31
10	40 vol%O ₂ -60 vol%N ₂	(Complete)		1.7	22	13	23
				Average	1.8	31	18
11	5	35	0.25	0.93	62	67	20
12	40 vol%O ₂ -60 vol%N ₂	(Complete)		0.65	45	69	13
				Average	0.79	54	68

1*: Sandwich ceramic blankets in Al₂O₃ packed bed

Residence time in combustion zone at 1073 K : 22 s at 2 L/min (s. t. p.), 8.8 s at 5 L/min (s. t. p.)

1,073 K の炉内に添加された燃焼物はアルミナ坩堝内においてガス化, その上部空間で1次燃焼し, 燃焼促進のためガスと燃焼物を強制混合する目的でアルミナ球粒子 (直径 ϕ 5, 10, 15 mm のアルミナ球) を混合充填した充填層内において2次燃焼され, 燃焼ガスは反応管最下部の排ガス管から排出される。大気中へ燃焼ガスを排出する場合は, 安全対策として JIS K 0311-1999 に規定されているダイオキシン類サンプリングシステムと同一物質を装着した大型の水槽, XAD-2 樹脂塔, ジエチレングリコール槽を通過させた。

燃焼炉内でのガスの滞留時間 (反応時間) は, ガス流れをプラグフローと仮定しアルミナ球充填層体積も考慮すると, 温度 1,073 K, ガス流量 2 L/min (s.t.p.) の実験条件下で約 22 s, 5 L/min (s.t.p.) の実験条件下で約 8.8 s である。ダイオキシン類分析用排ガスサンプリング方法は, 燃焼炉下部の排ガス管にリボンヒーターで 423 K に保持したフレキシブルチューブ (内径約 10 mm×長さ 600 mm, SUS304) を連結し, それと分析用ガスサンプリングチューブを連結してダイオキシン類サンプリングシステム (JIS K 0311-1999 に準拠) に吸引ポンプで全燃焼排ガスを吸引すると同時に急冷した (氷水でインピンジャーを冷却)。したがって, *de novo* 合成が活発である温度域^{1,2)} (773~473 K) を通過する時間は 0.3 s 以下と短く, *de novo* 合成の影響が無視できることも確認した。ダイオキシン類分析用排ガスサンプリングは, PVC 粉末を燃焼し始めてから約 1 時間後, すなわち炉内の燃焼が十分安定してからサンプリングを開始した。排ガスのサンプリング量は約 600 L (s.t.p.) である。サンプリングした排ガス中ダイオキシン類の濃度分析については, 住友金属テクノロジー㈱に依頼した。また, 主な燃焼排ガス組成 CO, CO₂, O₂, N₂, CH₄, H₂ などは四重極型質量分析装置 (アネルバ M-QA100) を用いてリアルタイムで分析した。毎回実験終了後に, SUS 反応管は水とアセトンで洗浄し, フレキシブルチューブやコックなどの配管はすべて分解し, 水およびアセトンで超音波洗浄することによりクリーンアップを行った。アルミナ坩堝やアルミナ球は実験ごとに新品を使用した。

なお, 本実験における燃焼条件を排ガス中の残存 O₂ 濃度により次のように分類した。排ガス残存 O₂ 濃度が 0.1, 1.5, 3, 5, 7 vol% O₂ の場合を不完全燃焼条件, 15, 35 vol% O₂ を完全燃焼条件と呼ぶ。また排ガス中の残存 O₂ 濃度が極端に低い場合の現象も便宜的に燃焼と呼ぶ。

3. 実験結果および考察

3.1 ダイオキシン類のフィンガーパターンに及ぼす残存 O₂ 濃度の影響

Fig. 1 に示した実験室規模の燃焼炉を用いて 1,073 K の温度で PVC 粉末の燃焼実験を 12 回行った。その PVC 添加速度, 供給ガス流量などの燃焼条件, ならびに残存 O₂ 濃度と排ガス中のダイオキシン類濃度などの分析結果を Table 1 に示す。Run No. 1~12 に示したように, 供給ガス組成を 5 vol% O₂-95 vol% N₂~40 vol% O₂-60 vol% N₂ に変化させたことにより, 残存 O₂ 濃度も 0.1~35 vol% と変化し, ダイオキシン類濃度も大きく変化している。

4~8 塩素化度別の PCDDs および PCDFs 同族体の濃度分布 (フィンガーパターン) を排ガス中の残存 O₂ 濃度別に分けて Fig. 2~8 に示す。黒い棒グラフがダイオキシン (PCDDs), 灰色の棒グラフがフラン (PCDFs) を表している。また, 図中の N.D. は測定値が検出下限未満であったことを示している。

3.1.1 35 vol% O₂ 濃度の完全燃焼条件

残存 O₂ 濃度が 35 vol% の完全燃焼条件における PVC 燃焼実験は, ガス流量が 2 L/min (s.t.p.) (Run No. 9, 10) と 5 L/min (s.t.p.) (Run No. 11, 12) の条件において, それぞれ 2 回ずつ行った。ガス流量 2 L/min (s.t.p.) の場合, 燃焼反応管内におけるガスの滞留時間は約 22 s で, 5 L/min (s.t.p.) の場合は 8.8 s である。Table 1 に示した Run No. 9, 10 および 11, 12 の結果から, ダイオキシン類の Total (全) 濃度や TEQ (毒性等量 (毒性等価係数 WHO-TEF を使用)) 濃度は比較的良好な再現性を示していることがわかる。

Fig. 2 は Run No. 9 のガス流量 2 L/min (s.t.p.), 滞留

Fig. 2 Finger pattern of PCDDs/PCDFs in exhaust gas with 35 vol% O₂ (residence time 22s)

時間 22 s の実験条件におけるフィンガーパターンを、Fig. 3 は Run No. 11 のガス流量 5 L/min (s.t.p.)、滞留時間 8.8 s の実験条件におけるフィンガーパターンを示している。滞留時間が長い Run No. 9 では、TEF 値の大きな低塩素化度の PCDFs 濃度が高い傾向を示すが、滞留時間が短い Run No. 11 は、逆に TEF 値の小さな高塩素化度の PCDFs 濃度が高くなっている。PCDDs は、どちらの場合も TEF 値の小さな高塩素化度の PCDDs 濃度が高い傾向を示すが、PCDFs と比較して塩素化度別同族体の絶対値はかなり小さい。

Table 1 に示したように排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度は、ガス流量 2 L/min (s.t.p.)、滞留時間 22 s の場合が 31 ng/m³ (s.t.p.)、5 L/min (s.t.p.)、8.8 s の場合が 54 ng/m³ (s.t.p.) となり、滞留時間が長くなるとダイオキシン類 Total 濃度が減少傾向にある。一方、TEQ 濃度は滞留時間 22 s の場合が約 1.8 ng-TEQ/m³ (s.t.p.)、滞留時間 8.8 s の場合が約 0.8 ng-TEQ/m³ (s.t.p.) を示し、滞留時間が長くなると TEQ 濃度が増加傾向にある。この逆転傾向は、Fig. 2, 3 に示した PCDDs および PCDFs のフィンガーパターンより、滞留時間の長い Run No. 9 が TEF 値の高い低塩素化度の PCDFs 濃度が高く、滞留時間の短い Run No. 11 が TEF 値の低い高塩素化度の PCDFs 濃度が高くなったことから説明できる。また、滞留時間の長い Run No. 9 において低塩素化度の PCDFs 濃度が高くなった主原因は、高温燃焼域での長い滞留時間によりダイオキシン類の脱塩素や熱分解¹⁰⁾が生じ、熱力学的に安定な低塩素化度の PCDFs へと移行した結果であると考えられる。

3.1.2 15vol%O₂ 濃度の完全燃焼条件

残存 O₂ 濃度が 15vol% の完全燃焼条件における PVC 燃焼実験は、ガス流量が 2 L/min (s.t.p.) (Run No. 7) と 5 L/min (s.t.p.) (Run No. 8) の条件で行った。Fig. 4 に Run No. 8 のフィンガーパターンを示す。滞留時間は Run No. 11, 12 と同じ 8.8 s である。滞留時間が短い Run No. 8 は、TEF 値の値の小さい高塩素化度の PCDFs 濃度が高い傾向を示している。滞留時間が長い Run No. 7 は、PCDFs 濃度は塩素化度により依存せずに全体的にフラットな分布であった。PCDDs はどちらの場合も高塩素化度の PCDDs 濃度が高い傾向を示すが、PCDFs と比較して塩素化度別同族体の絶対値はかなり小さい。

Table 1 に示したように、残存 O₂ 濃度が 15vol% の完全燃焼条件では、Run No. 8 (滞留時間 8.8 s) の排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度は 110 ng/m³ (s.t.p.)、TEQ 濃度は 1.7 ng-TEQ/m³ (s.t.p.) であり、Run No. 7 (滞留時間 22 s) の排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度は 63 ng/m³ (s.t.p.)、TEQ 濃度は 1.8 ng-TEQ/m³ (s.t.p.) となった。Total 濃度は、滞留時間の長い Run No. 7 の値が滞留時間の短い Run No. 8 の値の約半分になり、残存 O₂ 濃度が 35vol% の完全燃焼条件の結果と同じ傾向である。しかしながら、それぞれの Total 濃度の絶対値は、残存 O₂ 濃度が 35vol% の完全燃焼条件の結果の約 2 倍の値である。このように残存 O₂ 濃度が 15vol% 以上の完全燃焼条件でも、残存 O₂ 濃度の増加によりダイオキシン類の生成濃度が少し減少する。

3.1.3 7vol% および 5vol%O₂ 濃度の不完全燃焼条件

Run No. 6 は、燃焼ガス流量が 5 L/min (s.t.p.) で残存 O₂ 濃度が 7vol% の不完全燃焼条件である。Fig. 5 に示したフィンガーパターンから、PCDDs は高塩素化

Fig. 3 Finger pattern of PCDDs/PCDFs in exhaust gas with 35vol%O₂ (residence time 8.8 s)

Fig. 4 Finger pattern of PCDDs/PCDFs in exhaust gas with 15vol%O₂

度の同族体濃度が高い傾向を示すが、やはり PCDFs と比較して塩素化度別同族体の絶対値はかなり小さい。PCDFs については 4, 7, 8 塩素化の PCDFs 濃度が高く、5, 6 塩素化の PCDFs 濃度は低いことがわかる。Table 1 に示したように、排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度は $3,500 \text{ ng/m}^3$ (s.t.p.)、TEQ 濃度は 85 ng-TEQ/m^3 (s.t.p.) となり、残存 O_2 濃度が 15vol% の完全燃焼条件と比較して非常に高い値である。

Run No.5 は燃焼ガス流量が 5 L/min (s.t.p.) で残存 O_2 濃度が 5vol% の不完全燃焼条件である。Fig. 6 に示したフィンガーパターンから、PCDDs は高塩素化度の同族体濃度が高い傾向を示すが、やはり PCDFs と比較して塩素化度別同族体の絶対値はまだかなり小さ

Fig. 5 Finger pattern of PCDDs/PCDFs in exhaust gas with 7vol% O_2

Fig. 6 Finger pattern of PCDDs/PCDFs in exhaust gas with 5vol% O_2

い。PCDFs については、Fig. 5 の残存 O_2 濃度が 7vol% の不完全燃焼条件のフィンガーパターンと比較すると、5, 6 塩素化の PCDFs 濃度も高く全体的にはフラットな PCDFs 分布である。PCDDs については、Fig. 5 の値より O_2 濃度の低い Fig. 6 の値の方が高くなるとともに、より高塩素化度の同族体濃度も高くなる。排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度は $4,700 \text{ ng/m}^3$ (s.t.p.)、TEQ 濃度は 100 ng-TEQ/m^3 (s.t.p.) となり、残存 O_2 濃度が 7vol% の不完全燃焼条件の値より少し高い値である。

3.1.4 3vol% および 1.5vol% O_2 濃度の不完全燃焼条件

Run No.4 は、燃焼ガス流量が 5 L/min (s.t.p.) で、残存 O_2 濃度が 3vol% の不完全燃焼条件である。排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度は $15,000 \text{ ng/m}^3$ (s.t.p.)、TEQ 濃度は 730 ng-TEQ/m^3 (s.t.p.) となり、Run No. 5, 6 の不完全燃焼条件の値よりもさらに高く、非常に高濃度である。

Run No. 2, 3 は、燃焼ガス組成が 5vol% O_2 -95vol% N_2 、残存 O_2 濃度が 1.5vol% の不完全燃焼条件である。燃焼ガス流量が 2 L/min (s.t.p.)、PVC の添加速度が 0.1 g/min であることから、PVC は供給した 5vol% O_2 で理論上量論的にすべて燃焼できる。しかしながら、排ガス中には約 1.5vol% の O_2 が残存し、同時に約 0.2vol% と高濃度の CO が検出された。2 回行った燃焼実験結果の平均値は、排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度が $14,000 \text{ ng/m}^3$ (s.t.p.)、TEQ 濃度が 230 ng-TEQ/m^3 (s.t.p.) である。Run No.2 のフィンガーパターンを Fig. 7 に示す。8 塩素化の PCDD が高い濃度を示し、他の Run と比較して全体的に PCDDs 濃度が増加しているが、やはり PCDFs に対する PCDDs の塩素化度別同

Fig. 7 Finger pattern of PCDDs/PCDFs in exhaust gas with 1.5vol% O_2

族体の絶対値はまだかなり小さい。PCDDs および PCDFs の濃度分布は、8 塩素化の PCDD と PCDF が少し高いが全体的にはフラットである。Total 濃度は $13,000 \text{ ng/m}^3$ (s.t.p.) であり、残存 O_2 濃度は 3vol% の不完全燃焼条件の Run No. 4 とほぼ同じ濃度であるが、TEQ 濃度は Run No. 4 の 1/3 の値の 290 ng-TEQ/m^3 (s.t.p.) である。

3.1.5 0.1vol% O_2 濃度の不完全燃焼条件

Run No. 1 の実験条件は、Run No. 2, 3 とほぼ同じ実験条件であり、燃焼ガス組成が 5vol% O_2 -95vol% N_2 、燃焼ガス流量が 2 L/min (s.t.p.)、滞留時間が 22 s、PVC の添加速度が 0.1 g/min である。Run No. 2, 3 と異なるのは、Fig. 1 に示した燃焼反応管の Al_2O_3 球充填層内にセラミックブランケットを 4 層設置した点である。なお、セラミックブランケットは繊維の直径が $2\sim 5 \mu\text{m}$ 、空隙の大きさは $20\sim 100 \mu\text{m}$ 、厚さ 15 mm である。燃焼域にセラミックブランケット層を設置したことで、Run No. 1 の残存 O_2 濃度は Run No. 2, 3 の 1.5vol% から約 0.1vol% に減少し、排ガス中の CO 濃度が 0.2vol% (Run No. 2, 3) から約 2.5vol% へと増加した。ただし、本実験のように高濃度の CO ガスを四重極型質量分析装置に導入して連続分析すると、四重極のフィラメントに C が析出・付着することにより、徐々に CO、 CO_2 ガス濃度が実濃度よりも高めに、その他のガスは実濃度よりも低めに検出されるので、排ガス組成 CO、 O_2 などの測定精度は非常に悪い。これは、セラミックブランケット層の空隙が $20\sim 100 \mu\text{m}$ で Al_2O_3 球充填層の空隙より小さいために、 Al_2O_3 球のみを充填した場合より燃焼ガスの強制混合ならびに熱交換がさらに活発になり燃焼が促進されたこと、また、空隙が狭いため燃焼過程で発生した浮遊カーボン系物質 (C^*)⁶⁾ がセラミックブランケットに一時的に付着することにより燃焼炉内での未燃物燃焼がさらに促進されたことが原因である。一方、Run No. 2, 3 のように、 Al_2O_3 球充填層にセラミックスブランケットを挟んでいない場合 (Fig. 1 参照)、排ガス中には多量の黒い浮遊 C^* が目視でも観察された。

Run No. 1 は、残存 O_2 濃度が 0.1vol%、排ガス中の CO 濃度が約 2.5vol% も検出されたので、非常に強い不完全燃焼実験である。しかしながら、排ガス中のダイオキシン類 Total 濃度は 340 ng/m^3 (s.t.p.)、TEQ 濃度は 9.5 ng-TEQ/m^3 (s.t.p.) となり、Run No. 2~6 の不完全燃焼条件の値よりかなり低い値である。フィンガーパターンは、Fig. 8 に示したように、PCDDs は 7 塩素化にピークが見られ、PCDFs は 5 塩素化にピークがある。また、他の Run と比較して Furan/Dioxin 比 (Table 1 参照) が 4 と、PCDDs の割合が非常に高い傾向にある。

Fig. 8 Finger pattern of PCDDs/PCDFs in exhaust gas with 0.1vol% O_2

3.2 ダイオキシン類生成濃度と残存 O_2 濃度との関連性

PVC 燃焼排ガス中の残存 O_2 濃度とダイオキシン類 Total 濃度との関連性を Fig. 9 に、TEQ 濃度との関連性を Fig. 10 にそれぞれ示す。なお、縦軸は対数標記であり、図中の実線は測定値をスムーズに結んだ線である。燃焼過程でのダイオキシン類の生成は、残存 O_2 濃度が 0.1vol% から 1.5vol% まで Total 濃度、TEQ 濃度とも急激に増加する。残存 O_2 濃度が 3vol% 付近のときに Total 濃度、TEQ 濃度とも極大値を示す。さらに残存 O_2 濃度が 5vol% から 10vol% 付近まで増加すると、ダイオキシン類濃度が急激に減少するものの、その後は残

Fig. 9 Influence of residual O_2 concentration on total dioxin concentration in exhaust gas

Fig. 10 Influence of residual O₂ concentration on TEQ-dioxin concentration in exhaust gas

存 O₂ 濃度が 15vol% 以上増加しても Total 濃度および TEQ 濃度の減少は非常に緩やかである。

残存 O₂ 濃度が 0.1vol%, CO 濃度が高い還元雰囲気下でダイオキシン類生成が抑制される原因は、ダイオキシン類の前駆体物質である塩素化ベンゼンや塩素化フェノールなどの六員環 2 個を架橋する O 原子の不足がダイオキシン類生成を抑制し、さらに O₂ 不足状態でダイオキシン類の分解・脱塩素化反応が進行¹⁾することが原因であると考えられる。この傾向は排ガス徐冷過程でのダイオキシン類生成と類似している。すなわち、飛灰 (Fly ash) を用いた 573 K 付近の *de novo* 合成実験における O₂ 濃度とダイオキシン類生成濃度との関係は、O₂ 濃度が低下するとダイオキシン類生成濃度も減少する傾向にある^{2,4,11)}。Hagenmaier ら¹⁾も O₂ 不足状態ではダイオキシン類の分解・脱塩素化反応が進行すると報告している。したがって、排ガス徐冷過程においては O₂ 濃度が低下するとダイオキシン類生成速度も減少する傾向にある。

次に残存 O₂ 濃度が 5vol% から 15vol% まで増加すると、それとともにダイオキシン類濃度が急激に減少する。この傾向は、Horaguchi ら⁸⁾の都市ごみ焼却炉の実験結果「排ガス中残存 O₂ 濃度が 6vol% から 12vol% に増加するとともにダイオキシン類濃度が減少する」と一致している。また、著者ら⁶⁾は「O₂ リッチな高温場におけるダイオキシン類の生成は、浮遊 C* 表面上の CO/CO₂ 比の高い非平衡な場で活発になる。さらに、浮遊 C* の個数とダイオキシン類濃度との間には正の相関がある。浮遊 C* にはダイオキシン類の前駆体物質であるベンゼンおよびフェノール、それらの塩化物なども含有されてい

る。」ことを報告した。したがって、残存 O₂ 濃度が 5vol% 以上に増加した場合、ダイオキシン類の主な生成源である浮遊 C* の分解・燃焼が促進されることにより微細化・消失され、その個数と表面積も減少し、ダイオキシン類生成濃度も減少したと考えられる。

残存 O₂ 濃度が 15vol% および 35vol% の完全燃焼条件下における PVC 燃焼排ガス中のダイオキシン類の Total 濃度と TEQ 濃度との比率は、Table 1 に示したように、1,073 K での高温域での滞留時間が 8.8 s と短い Run No. 8, 11, 12 の場合、Total/TEQ 比は約 70 であり、Kato ら¹²⁾が多くの実機燃焼炉のデータを用いて導出した Total ダイオキシン濃度と WHO-TEQ との変換比率の値とはほぼ一致する。ところが、滞留時間が 22s と長い場合、Total 濃度が減少することにより Run No. 7, 9, 10 の Total/TEQ 比は約 20~35 と小さくなり実機燃焼炉の値より低くなっている。このことは、滞留時間が長くなるとダイオキシン類の脱塩素・熱分解¹⁰⁾が進み TEF 値の小さな高塩素化度 PCDFs から TEF 値の大きな低塩素化度の PCDFs へ移行する傾向 (Fig. 2, 3 参照) があることから、実機燃焼炉においても高温域での滞留時間を長くすることによりダイオキシン類 Total 濃度は減少するが、TEQ 濃度はあまり減少せず逆に増加する可能性もあることを示唆している。

4. 結 論

燃焼排ガス中のダイオキシン類濃度と残存 O₂濃度との関連性を調査するための基礎研究として、実験室規模の燃焼炉を用いて 1,073 K の温度で PVC 粉末の燃焼実験を行った結果、以下の結論が得られた。

- 1) 残存 O₂ 濃度が 3vol% 付近で排ガス中ダイオキシン類濃度は極大値を示し、O₂ 濃度増加とともにダイオキシン類濃度が急激に減少するが、残存 O₂ 濃度が約 10vol% 以上ではダイオキシン類濃度の減少は非常に緩やかである。
- 2) 残存 O₂ 濃度が 0.1vol%, CO 濃度が高い還元雰囲気においては、ダイオキシン類濃度は減少する。
- 3) 高温域における燃焼ガスの長い滞留時間は、ダイオキシン類の Total 濃度を減少させるが、低塩素化度の同族体濃度が増加することにより TEQ 濃度は減少しない、あるいは増加する場合もある。

参 考 文 献

- 1) H. Hagenmaier, M. Kraft, H. Brunner and R. Haag: Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of

- Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, *Environmental Science & Technology*, Vol. 21, pp. 1080-1084 (1987)
- 2) H. Vogg, M. Metzger and L. Stueglitz : Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration, *Waste Management & Research*, Vol. 5, pp. 285-294 (1987)
- 3) M. S. Milligan and E. Altwicker : The Relationship between *de novo* Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 8, pp. 1595-1601 (1993)
- 4) R. Addink and K. Olie : Role of Oxygen in Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins/Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, pp. 1586-1590 (1995)
- 5) L. C. Dickson, D. Lenolr and O. Hutzinger : Quantitative Comparison of *de novo* and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions, *Environmental Science & Technology*, Vol. 26, pp. 1822-1828 (1992)
- 6) H. Kawabata, T. Usui, K. Marukawa, S. Hara, T. Tanaka and H. Ono-Nakazato : Mechanism of Dioxins/Furans Formation at High Temperature in Combustion Processes, *ISIJ International*, Vol. 43, No. 3, pp. 461-467 (2003)
- 7) 川端弘俊, 碓井建夫, 丸川雄浄, 原 茂太, 中里英樹, 田中敏宏 : 燃焼過程におけるダイオキシン類生成に及ぼす塩素源・塩素形態の影響, *廃棄物学会論文誌*, 第13巻, 第4号, pp. 184-192 (2002)
- 8) M. Horaguchi, H. Ogawa, K. Ose, S. Tomisawa and S. Matsuura : PCDDs & PCDFs from the MSW Incinerator, *Chemosphere*, Vol. 18, pp. 1785-1797 (1989)
- 9) T. Hatanaka, T. Imagawa, A. Kitajima and M. Takeuchi : Effects of Combustion Temperature on PCDD/Fs Formation in Laboratory-Scale Fluidized-Bed Incineration, *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, pp. 4936-4940 (2001)
- 10) H. Miller, S. Marklund, I. Bjerle and C. Rappe : Correlation of Incineration Parameters for the Destruction of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins, *Chemosphere*, Vol. 18, Nos. 7-8, pp. 1485-1494 (1989)
- 11) M. B. Chang and T. F. Huang : The Effects of Temperature and Oxygen Content on the PCDD/PCDFs Formation in MSW Fly Ash, *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 159-164 (2000)
- 12) M. Kato and K. Urano : Convenient Substitute Indices to Toxic Equivalent Quantity for Controlling and Monitoring Dioxins in Stack Gas from Waste Incineration Facilities, *Waste Management*, Vol. 21, pp. 55-62 (2001)

Influence of O₂ Concentration on Dioxin Concentration in Exhaust Gas

Hirotooshi Kawabata*, Soichi Akita**, Hideki Ono*
and Tateo Usui*

* Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School
of Engineering, Osaka University

** Formerly Graduate Student of Osaka University
(Current affiliation : Hanwa Co., Ltd.)

† Correspondence should be addressed to Hirotooshi Kawabata :
Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School
of Engineering, Osaka University
(2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871 Japan)

Abstract

In the present study, the influence of residual O₂ concentration on the concentration of dioxin formation has been investigated through combustion experiments at 1073 K with polyvinyl chloride (PVC) powder. The residual O₂ concentration was changed widely from 0.1vol% to 35vol% by setting the mixture ratio of O₂-N₂ gas composition and the PVC feed rate to various values.

Maximum dioxin concentration occurs at a residual O₂ of about 3vol%, and its concentration sharply decreases in proportion to the rise in the residual O₂ concentration, but the decrease in dioxin concentration becomes very gradual after the residual O₂ concentration exceeds 10vol%. On the other hand, dioxin concentration decreases in a reducing atmosphere with residual O₂ of 0.1vol% and a high CO concentration.

Under a complete combustion condition, a PCDFs finger pattern for short residence time of combustion gas at high temperature zone tends to be high concentration with increasing chlorine numbers. On the other hand, that for long residence time shows an inverse tendency to have a high concentration with decreasing chlorine numbers. In addition, under incomplete combustion condition, the PCDFs finger pattern has no special tendency for chlorine number differences. Although a long residence time of combustion gas in a high temperature zone causes to decrease in total dioxin concentration, sometimes TEQ-dioxin concentration not only does not decrease but also increases because of the increase in less chlorinated homologues by the dechlorination of more chlorinated dioxins.

Key words : residual O₂ concentration, dioxin, municipal and industrial waste incinerations, PVC combustion, reducing atmosphere