論文

燃焼ガス中におけるダイオキシン類抑制の反応 に関する熱力学的考察*

矢 澤 彬¹ 中 澤 重 厚²

Thermodynamic Consideration on the Inhibiting Reactions for Dioxins in Combustion Gas

by Akira YAZAWA¹ and Shigeatsu NAKAZAWA²

1. Professor Emeritus, Tohoku University

2. Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai,
980-8579

The formation and decomposition of dioxins (PCDD/Fs) in combustion gas have been discussed by thermodynamic calculations for the C-O-H-Cl quaternary gas system. The effects of temperature and gas composition are briefly summarized by changing the conditions based on the following "reference gas":

The effects of various additions (inhibitors) on the decomposition of PCDD/Fs are evaluated by use of thermodynamic package HSC Chemistry. The changes of the reference gas composition are calculated at 300 °C by addition of inhibitors such as CaO, SO₂, NH₃, sodium salts, organic compounds, and metals. The amounts of PCDD/Fs decrease efficiently by the additions of these substances, but it is clarified that the decrements are always reproduced by change in basic quaternary C-O-H-Cl gas composition. Increase in O or H, and decrease in Cl result in decomposition of PCDD/Fs, and thus, the regulation of the quaternary gas composition is of primary importance to control PCDD/Fs.

The derived amounts of PCDD/Fs by equilibrium calculation are much higher than those observed in practice because of kinetic reasons. Taking account of slow reaction rates of the formation of PCDD/Fs and solid carbon deposition, thermodynamic simulations for depression of the formation of PCDD/Fs are demonstrated.

KEY WORDS : Dioxin, Furan, Combustion Gas, Thermodynamic Calculation, Inhibitor, Carbon Deposition Reaction

1. は じ め に

ダイオキシン類は深刻な社会問題となっており、特集記事¹⁾等も多く見かけられるが、その科学的解明はようやく緒に就いた段階であり、多くの問題を残している。現在ではその生成の大部分は燃焼ガスに伴うといわれているが、反応挙動について納得するに足る理論的な説明は与えられておらず、現場所見に基づく低減対策が採られているに過ぎない。熱力学的な評価は反応の到達限界を与え、諸因子の及ぼす影響の方向を指示する点で、もっとも基本的な手法の筈であるが、基礎データの欠如と、速度論的な因子との摺り合わせの難しさ等のために、未だ見るべき成果を挙げていない。

さきの報告²⁾で著者らはC-O-H-Cl 4元均一気相平衡計算により、燃焼ガス中におけるダイオキシン、フラン（以下PCDD/Fs

と略記する）の生成分解挙動を追求し、温度ならびに基本的なガス種の影響につき理にかなった傾向を導くことができた。その際、得られるPCDD/Fs平衡量は、条件によっては非常に高い値を示したが、実際には低温で反応速度が非常に遅いこと、共存する抑制物質の作用、随伴する諸因子の影響などにより、生成量は世上いわれているナノグラムレベルまで低下しているものと思われる。ダイオキシン類の低減対策を追求する上でも、生成反応の抑制物質を探索し、その機構を解明することが重要である。本報ではこのような見地から、まず燃焼ガスを対象に低減対策物質（インヒビタ）類を取り上げて平衡論の立場から解明し、次に遅い反応速度を考慮に入れた熱力学的計算の例を示し、とくに炭素析出反応の重要性を論ずることとする。

2. 平衡計算の方法と基本因子の影響

手法は前報²⁾に詳述したが、熱力学計算ソフトウェアHSC Chemistry Version 3³⁾を用い、2, 3, 7, 8-PCDD/Fsと関連主要ガス種を対象に、C-O-H-Cl 4元の気相平衡計算を行った。ただし本報の場合は添加物、生成物の安定相を勘案し、必須の平衡凝縮相成分も考慮に入れている。PCDD/Fsの熱力学データ⁴⁾⁻⁷⁾は未だ検討の余地を多く残しているが、比較的無難と思われる

* 1999年6月1日受付 7月19日受理 資源素材学会平成11年度（1999年3月31日）春季大会にて一部発表

1. 正会員 工博 東北大学名誉教授

2. 正会員 工博 東北大学助教授 大学院工学研究科金属工学専攻

〔著者連絡先〕 FAX 022-217-7304（東北大・金属）

キーワード：ダイオキシン、フラン、燃焼ガス、熱力学計算、インヒビタ、炭素析出反応

Table 1 Thermodynamic data used for gaseous dioxins (J)

Compound	Sign	H	S	A	B	C	D
C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	4D	-345140	478.064	215.892	355.999	-67.006	-116.651
C ₁₂ H ₂ Cl ₅ O ₂	5D	-190000	550.100	243.560	336.203	-68.912	-112.653
C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	6D	-218939	578.173	268.839	312.861	-65.708	-105.792
C ₁₂ HCl ₇ O ₂	7D	-245000	607.100	288.009	299.214	-70.601	-103.159
C ₁₂ Cl ₈ O ₂	8D	-411540	572.078	302.525	282.366	-72.941	-97.132
C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	4F	-50000	489.700	204.984	344.25	-66.005	-113.833
C ₁₂ H ₂ Cl ₅ O	5F	-75000	524.200	227.340	325.61	-66.767	-109.046
C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	6F	-75000	524.100	227.320	325.638	-66.771	-109.052
C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	6F	-103971	558.093	253.896	299.673	-64.172	-100.729
C ₁₂ HCl ₇ O	7F	-130013	586.868	271.924	288.478	-68.209	-99.507
C ₁₂ Cl ₈ O	8F	-160000	603.700	294.326	269.748	-68.978	-94.677

$$C_p = A + 10^{-3}BT + 10^{-5}CT^2 + 10^{-6}DT^3$$

Table 2 Composition of reference gas (mol)

O ₂	CO	H ₂	HCl	C ₂ H ₅ Cl	O	C	H	Cl
0.1	1.8	0.15	0.9	0.1	2	2	1.5	1

Fig. 1 Effect of temperature on the formation of PCDD/Fs for the reference gas.

Menadら⁶⁾のデータを基本とし、同じ化学式、毒性のものは含量を与えるように再計算して、Table 1に示す自由エネルギーデータを用いている。4D 8Fなどはtetrachloro dioxin octachloro furanなどの略号で、以下に常用している。

前報でも本報でも、計算の出発値として多量のPCDD/Fs平衡値を与えるTable 2のガス組成を基準値 (reference gas) として選び、主として300℃において前後に組成を変えることにより、諸因子の影響につき興味深い結果を導くことができた。前報²⁾で論じたところであるが、Fig. 1にreference gasについて温度を変えた結果を、またFigs. 2, 3に300℃で系のO₂, H₂を0からそれぞれ3あるいは2.4 molまで変えた場合のPCDD/Fs生成量の変化を示した。reference gasの組成をFigs. 2, 3の上端軸に矢印で示したが、これを中心にO₂, H₂を増減させ平衡計算を行ったわけである。PCDD/FsはC-O-H-Cl 4元化合物であるから、O₂, H₂が0に近づくとき消滅傾向になることはうなづけるが、増加側でも一定限度を超えると急減している。O₂添加によるPCDD/Fsの分解はよく知られているが、実験室や現場の所見では分解に要する酸素濃度は数パーセント以上と報告されてい

る⁸⁾。Fig. 2の右側範囲は酸素が増加したとはいっても多くの炭化水素が存在し未だ還元気圏であるが、平衡論的にはPCDD/Fsは分解することになる。

H₂が示す分解作用は未だ一般に認知されていないが、前報でも述べたように、熱力学計算の結果ではFig. 3にも見るように

Fig. 2 Effect of oxygen on the formation of PCDD/Fs and principal species at 300 °C.

Fig. 3 Effect of hydrogen on the formation of PCDD/Fs and principal species at 300 °C.

強力な抑制物質として働く。PCDD/FsをC₆H₆その他の炭化水素類に転換するためと考えられる。H₂Oも同様で、酸素を含むのでより有効といえ、実用上検討に値すると思われる。Fig. 1～3を通じPCDD/Fsはクロロベンゼン類とピーク位置を同じくするが、これらが低減するとベンゼンが入り替わり増加する点が興味深い。

図に見るように、得られるPCDD/Fs平衡量はときには0.1 molにも及ぶが、実際の燃焼ガスでは300℃あたりでは反応速度が極めて遅い上に、種々の生成抑制因子も共存しており、平衡値より遙かに少ない量しか存在しない。次にreference gasに反応抑制物質、いわゆるインヒビタを加えた場合について検討してゆくことにする。

3. インヒビタ類に関する熱力学的解析

種々の物質がPCDD/Fsの生成を促進、あるいは抑制すると報告されているが、その作用機構は漠然と触媒反応という言葉で片づけられ、真偽や効果のほども定かでない場合が少なくない。従来不明確であった例として、H₂, H₂Oなどの抑制効果の重要性を前報で指摘したが、当然H₂O₂の分解効果⁹⁾も期待できよう。ここでは報告されながら評価や理由付けの定まっていなかった添加物についての計算結果を示し、機構を検討することにする。

3・1 CaO

CaOの添加は実際の焼却炉等でかなり広く行われている。300℃でreference gasにCaOを添加した場合の平衡計算結果をFig. 4に示した。計算に当たっては気相の他にCaO, CaCl₂固相を置いている。図の左端で見ると、reference gasそのものでは、これらPCDD/Fsが種類により10⁻³から10⁻⁵ mol程度と、かなり高いレベルに在るが、CaOの添加により急減してい

Fig. 4 Effect of CaO addition to the reference gas at 300 °C.
Top : Variations of PCDD/Fs and principal species by CaO addition.
Bottom : Effect of H₂O addition and HCl subtraction to the reference gas at the corresponding amounts.

る。その機構は次の反応で塩素が除かれるためと説明されている。

ガス中の塩素はほとんどがHClであるから、式(1)が主反応になる。HClのClだけがガスから除かれHは気相に残ってPCDD/Fs低減に寄与しているわけである。

実はこの場合CaOを直接関与させなくても、これらの式に従いreference gasにH₂OあるいはO₂を添加し、HClあるいはCl₂を減らして計算してやれば、全く正確にPCDD/Fsの減少を再現できるもので、下の図はその計算で描かれたPCDD/Fsの量で、完全に上の図と一致している。

この例のように、インヒビタと呼ばれ提案されているものの添加効果には、以下にも列挙するように、実はC-O-H-Cl 4元気相反応の平衡関係の変化で説明できるものが少なくない。Ca系化合物の中でもCa(OH)₂、CaCO₃、CaSO₄などはCaOに加えてH₂O、CO₂、O₂、次に述べるSO₂などの寄与も重なるので、単純なCaOより平衡論的にはCa 1 mol当たりの低減効果が大きいという計算結果になる。しかし固体で用いる場合、活性で反応速度の高い微粉のCaOの方が実用上は有効であろう。

なおFigs. 2, 3から分かるようにreference gasそのものは多量のPCDD/Fsを生成するが、僅かにその組成が動くと急激に生成量が減ってしまう。このことはインヒビタの影響が敏感に検出されるような出発ガス組成を、本報では仮定していることを示している。

3・2 SO₂

SO₂の効果についてはいくつかの報告¹⁰⁾¹¹⁾があるが、機構が不明で疑問視する意見もある。Fig. 5の上の図に300 °Cにおいて、上記のreference gasにSO₂を添加した場合の生成ガス量

Fig. 5 Effect of SO₂ addition to the reference gas at 300 °C.
Top : Variations of PCDD/Fs and principal species by SO₂ addition.
Bottom : Effect of CO₂ addition and CO subtraction to the reference gas at the corresponding amounts.

の変化を示した。やはりPCDD/Fsの分解減少が認められ、その効果は熱力学的に確認されたといえることができる。この温度では、添加SO₂は次の反応によって大部分がCOSに、ごく一部がCS₂、H₂Sなどに変わることが、図から理解される。

下の図は、この主反応のモル関係に基づき、reference gasの組成にCO₂を漸次加えCOを漸減することにより導かれた熱力学計算の結果である。この場合硫黄元素は全く関与していないが、得られるPCDD/Fsの量は上の図の値と一致しており、C-O-H-Cl 4元平衡だけで説明がついている。SO₂の存在下でPCDD/Fsが消滅することは、非鉄製錬関係者を安心させることではあるが、銅の溶鋳炉製錬で存在が報告された例もあり、局部的でも還元性になる場合は油断は禁物であろう。

3・3 NH₃

アンモニアの噴霧により、PCDD/FsならびにHClを大幅に低

Fig. 6 Effect of NH₃ addition to the reference gas at 300 °C.

減できたという報告がある¹²⁾。同じく reference gas に 300℃ で NH₃ を加えて変化を計算したところ、Fig. 6 のような結果を得た。この際も PCDD/Fs の低減が見られるが、これは次式を仮定して気相に H₂ が加わったとして平衡計算を行った場合に期待される低減と全く同一になり、この機構によると推定される。

ただし NH₃ の分解によりもたらされる H₂ は、H を含む多くの成分間に分配され平衡を保つので、Fig. 6 から明らかなように、平衡 H₂(g) 量は与えた NH₃ の 1.5 倍相当増加するというわけではない。複雑系の平衡計算では単一の式で全体を表わせないことは当然であり、以下にも理解の便宜上、主要反応式を示すが、解釈に当たっては同様の注意が必要である。

この際の HCl 量は、PCDD/Fs の分解により NH₃ 添加量とともにむしろ増えている。報告のように HCl も減るためには次式、

を考えたいが、設定したガス組成、300℃ という温度では NH₄Cl は安定になりそうもない。したがってアンモニアにより PCDD/Fs は減るであろうが、HCl(g) も減るというのは 300℃ では考え難い。より低温になれば急激に NH₃ の分解が抑えられ、NH₄Cl の安定度が増すので、式(5)の反応が右に進みやすくなり PCDD/Fs とともに HCl も減ることになる。

3・4 ナトリウム塩

ナトリウム塩が塩素除去に有効なことはよく知られており、PCDD/Fs への添加効果も散見されるので、2 Na を基準に計算を行い比較した。その中から、Na₂S と 2 NaOH の結果を Fig. 7 に示す。それぞれの反応は、

なる形で合理的な説明ができ、このような機構による PCDD/Fs

の低減と推定される。この図で比較すると Na₂S に比べ 2 NaOH の方が格段の差でインヒビタ能力が大きいことが分かる。種々のナトリウム塩の効果を示すと、熱力学的には

のようになるが、NaCl の添加は効果がない。

3・5 有機化合物

種々の有機物、とくにアミノ基とヒドロキシル基を有する有機化合物がインヒビタとして有効と報告されている¹³⁾。その機構については的確な説明が与えられていないが、やはり基本 4 元素のガス組成変化に帰することができると。Fig. 8 にトリエタノールアミンと EDTA を 300℃ で添加した場合についての計算結果を例示した。これらの化合物は種々の塩の形で用いられるが、ここでは簡単化して基本的な反応式を示すと、

のように表われ、PCDD/Fs を消滅させるようなガス種が増大することが分かる。H や O を多く含む有機物ほど PCDD/Fs 低減が顕著になると期待されよう。

3・6 メタル

PCDD/Fs の生成条件が、還元雰囲気中で塩素の存在する場合となると、多くのメタルは塩化物が安定になり、PCDD/Fs の抑制物質として働くことになる。Fig. 9 に Fe と Al の場合の同様な平衡計算結果を例として示した。平衡論的には CuCl < FeCl₂ < AlCl₃ のように Cl を多く採るメタルほど効果的といえる。このように多くのメタルは平衡論的には塩素を奪って生成抑制剤になる素質を潜在的に持っている。

しかし現実にはメタルの生成するような還元ガスに塩素が含

Fig. 7 Effect of sodium salt addition to the reference gas at 300℃. Top: Na₂S. Bottom: NaOH.

Fig. 8 Effect of organic compound addition to the reference gas at 300℃. Top: Triethanolamine. Bottom: EDTA.

Fig. 9 Effect of metal addition to the reference gas at 300 °C.
Top : Iron. Bottom : Aluminum.

まれると、凝縮相を足場（触媒）にした気相反応で生ずる PCDD/Fs がメタルによる分解作用を受けず、インヒビタであるはずのメタルがプロモータのように見えるということは、このような低温ではあり得ることである。代表的な例として銅については多くの研究者が触媒として生成を促進すると報告している。C-O-II-Cl 系ガスが PCDD/Fs 生成条件にある場合、Cu あるいは CuCl が触媒として働き促進剤になるということは十分考えられよう。

4. 反応の遅れを考慮した熱力学計算について

4・1 PCDD/Fs 自体の生成速度が遅い場合

多くの製錬反応の例から推して、一般に 500℃ 以下になると

Fig. 10 Effect of temperature on the formation of tetra dioxin (4D) and furan (4F) for the reference gas. Adjustment coefficient of 4D and 4F are 1 (thick lines), 10^5 (dotted lines) and 10^6 (thin lines).

Fig. 10はFig. 1に示した reference gas の PCDD/Fs 生成量の温度変化の計算結果から、tetra dioxin (4D) と tetra furan (4F) のみを示したが、この際 PCDD/Fs の 活性係数項、すなわち adjustment coefficient を 1, 10^3 , 10^6 と変えている。1は通常の平衡達成を仮定した計算の場合で Fig. 1 に相当するが、これを 10^3 , 10^6 と大きく採ると PCDD/Fs が著しく活性で存在し難いことになり、「生成反応が遅く、生成量が少ない状態」をシミュレートすることができる。図に見るように このように遅い反応を仮定した場合の 4D, 4F の生成量は、平衡値 (4D1, 4F1) よりずっと少なくなり、現実に観測されるレベルに近づくことが分かる。

4・2 炭素析出反応について

以上の計算は、還元製錬での基本反応の一つである炭素析出反応 $2\text{CO}(\text{g}) = \text{C} + \text{CO}_2(\text{g})$ を、あえて無視することにより成り立ってきた。このような低温では無視できるほど遅い、という現実に基づくが、他方もしこの平衡を認めると、系に存在する炭素はほとんどすべて固体 C となり、一部の $\text{CO}_2(\text{g})$ の他は、CO も炭化水素ガスも極く少量で、PCDD/Fs は全く存在できないことになる。従来この種の計算を手がけた研究者は常に炭素析出に触れずに議論を進めている。

実際の還元性燃焼ガスはこの中間にあるわけで、スス程度の少量の固体 C が析出し、気相には相当量の炭化水素ガスや重合酸塩化物ガスに伴われ、少量の PCDD/Fs が存在するという姿をシ

Fig. 11 Effect of adjustment coefficient of carbon on the amounts of precipitated carbon, principal gases and PCDD/Fs at 300 °C.

ミュレートすることが望まれることになる。

Cの析出反応が遅く量が少なくなる、という設定のためには、Cのadjustment coefficientをずっと大きく採ればよい。Fig. 11は300℃においてreference gasと固体Cを共存させ、Cのadjustment coefficient f とその析出量、PCDD/Fsの生成量(mol)の関係を対数軸で示したものである。上の図の縦軸だけは普通尺度で対数でないが、この図のずっと左端 $\log f = 0$ のところは $f = 1$ 、すなわちC析出が平衡論どおりに起こった場合で、そのときのC量は1.1 molとなりPCDD/Fsは全く存在しない。逆に右側はCを無視した場合、つまり前報や上述の諸計算の場合に相当する。下の図は両軸対数プロットであるが、たとえば $\log f = 5.5$ では、C析出量が約0.1 molつまり理論平衡析出量の1/10、PCDD/Fsが 10^{-7} mol以下と少量になり、かなり現実の還元性燃焼ガスに近いシミュレーションが可能になる。

実際の燃焼系ではタールその他、各種の不完全燃焼の炭素質微粒子が存在し、このように簡単ではないが、非平衡系におけるPCDD/Fsの挙動は、基本的にはここに提示するモデルが参考になるものと思われる。なおFig. 11においてPCDD/Fsの量が低濃度になるとPCDD/Fs異性体間の存在比のパターンが変わり、4D、4Fなどが優勢になってくる点も興味深い。

5. おわりに

C-O-H-Cl 4元系で、C析出を無視して単純な気相均一平衡反応を計算すると、PCDD/Fsの生成につき理にかなった傾向を導くことができるが、得られる平衡値は現実の観測値に比べずっと高いものになる。本報では現実の姿に近づくための要因として、まず共存抑制物質の影響を取り上げ、基本4元ガスの平衡関係で基本的に説明できることを示した。つぎにPCDD/Fs生成反応そのものの遅いことを考慮しての熱力学的計算を示した。さらに反応速度の遅れを炭素析出反応につき考慮して計算を行い、現実の燃焼ガスが不完全少量のC析出と、単純平衡計算よりずっと少ないPCDD/Fsを与えていることを推論した。

前報ならびに本報で、熱力学計算によりPCDD/Fsの燃焼ガス中の挙動につき興味ある傾向を得ることができたが、得られた数値そのものには定量的な意義は乏しい。ひとつには基礎熱力学データの信頼性に問題がある上に、数百にのぼる異性体や低蒸気圧成分を無視したまま主要成分間の平衡関係を求める他はなかったことによるが、もうひとつの理由としてはいうまでもなく300℃という低温での速度現象が把握しきれず定量的な補正が難しいことが大きい。今後に残しているが、それにもかかわらずここに得られている傾向は反応の遅れを念頭におくことにより、実際のPCDD/Fsの挙動の解析に役立つものと思われる。

引用文献

- 1) たとえば エネルギー・資源, 20, No. 1, p. 37-86, (1999)
- 2) Yazawa, A. and Nakazawa, S.: Chemosphere, Vol. 39, p. 2419-2432, (1999)
- 3) Roine, A.: Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Version 3, (1997)
- 4) Shaub, M. W.: Thermochimica Acta, No. 55, p. 59-73, (1982); No. 58, p. 11-44, (1982); No. 62, p. 315-323, (1983)
- 5) Thompson, D.: Chemosphere, Vol. 29, p. 2583-2595, (1994)
- 6) Menad, N., Bjorkman, B., Zhang, S. and Forsberg, E.: EPD Congress 1998, ed. by B. Mishra, p. 657-673, TMS, (1998)
- 7) Saito, N. and Fuwa, A.: Technical Report No. 99-4, Advanced Research Institute, Waseda University, p. 1-19, (1999)
- 8) Gullett, B. K. and Lemieux, P. M.: Environ. Sci. Technol., Vol. 28, p. 107-118, (1994)
- 9) Vogg, H., Hunsinger, H. and Stieglitz, L.: Chem. Eng. Technol., Vol. 13, p. 221-229, (1990)
- 10) Lindbauer, R. L.: Chemosphere, Vol. 25, p. 1409-1414, (1992)
- 11) Raghunathan, K. and Gullett, B. K.: Int. Incineration Conf., p. 225-230, (1994)
- 12) Takacs, L. and Moilanen, G. L.: J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 41, p. 716-722, (1991)
- 13) Dickson, L. C., Lenoir, D., Hutzinger, O., Naikwadi, K. P. and Karasek, F. W.: Chemosphere, Vol. 19, p. 1435-1445, (1989)
- 14) Yazawa, A. and Nakazawa, S.: EPD Congress, ed. by B. Mishra, TMS, p. 641-655, (1998)
- 15) Nakazawa, S. and Yazawa, A.: Metall. Mat. Trans. B, 30 B, No. 3, p. 393-401, (1999)