

渡辺信久・井上三郎・伊藤尚夫(1998)焼却処理場での有機塩素化合物の生成に際しての金属類による塩素輸送に関する熱力学的考察, 第9回廃棄物学会研究発表会(1998 Oct 27-29, 名古屋), 講演論文集 687-689

# 焼却処理場での有機塩素化合物の生成に際しての 金属類による塩素輸送に関する熱力学的考察

大阪市環境科学研究所 渡辺信久・井上三郎・伊藤尚夫

## 1 はじめに

ごみの焼却処理工場でのダイオキシン類をはじめとする有機塩素化合物の生成に際して、議論の集中する点は、塩素源と金属の触媒効果の程度<sup>1-3)</sup>であろう。これまでの生成メカニズムに関する議論で、未燃炭素の表面での生成(*de novo synthesis*)が、主要なプロセスであろうとの一般的見解が得られている。塩素原子が入り込む塩素化反応については、ガス中の塩化水素と酸素の酸化塩素化反応(*Oxychlorination*):



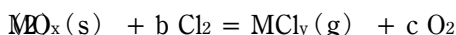
と、金属類による触媒効果（特に強調されている元素は、Cu と Fe であろう）が指摘されている。しかし、ダイオキシン類の同族体分布で、高塩素化物が多く検出されるということは、非常に強い塩素化剤が作用していることを伺わせるものである。

ここで、問題となるのは、(1)式が、ダイオキシンの高塩素化物を生成するほどの強力なものかという疑問である。たとえ金属触媒が存在していても、供給される塩素活性は変わらない。そもそも、塩素ガス自体が、*de novo* 合成に寄与していないとする考え方もある<sup>3)</sup>。

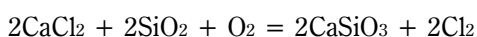
一方、金属が触媒として作用するという考え方よりも、金属塩化物がより積極的な塩素キャリアーとして振る舞うと考えることができる。なぜなら、塩化物として揮発した金属化合物は不安定で、飛灰表面で酸化物に変化する際に、かなり強力な反応活性を持った塩素原子を放出することが、予測されるためである。もちろん、金属元素によってこの挙動は大きく異なるはずで、ここでは、熱力学的に、Fe, Cu, Zn について比較を行う。

## 2 金属塩化物による塩素輸送モデル

モデルを図 1 に示す。800 °C の火格子より、金属酸化物を出発点として、金属塩化物（ガス相）を生成・揮発する：



このときの塩素源として、塩化カルシウムとシリカマトリックスとの反応：



$$K_p = 2.40\text{E}-2 \quad \text{at } T = 800^\circ\text{C} \quad (3)$$

を主要な反応と考える。この反応は、理論的には、かなり高い活量の塩素を生成するうえ、実験的にも、厨芥を熱したときに塩素ガスが発生することを我々は確認している<sup>4)</sup>。

生成した金属塩化物は、冷却されるに従い、凝縮する。そして、ガス中の酸素と反応して酸化物に変化するときに、塩素ガス（あるいは、反応活性のある塩素原子）

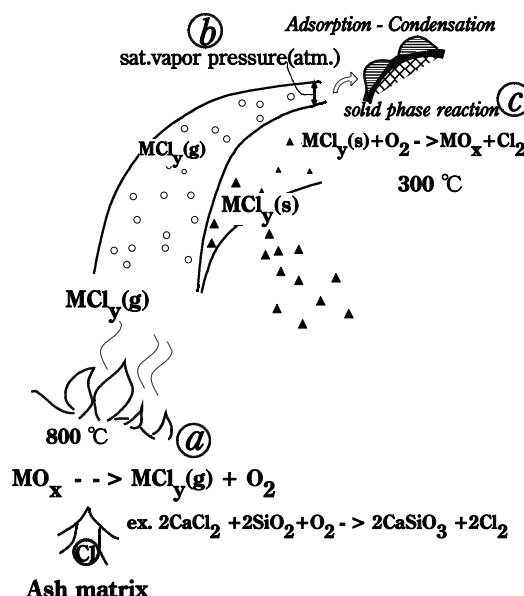


Fig. 1 Mechanism of chlorine transfer induced by metal chloride

を発生する。発生する塩素の反応活性は、平衡計算で、平衡状態での塩素活量で表現する。すなわち、(2)式の逆方向の反応を考える（ただし、ここで金属塩化物は固相である）。



すなわち、このモデルの評価軸は、塩化物として揮発しやすいか、300℃の領域に到達したときにガス相か凝縮相か、300℃での酸化反応で放出する塩素の活量がどの程度なのか、である。

### 3 計算

熱力学データベース MALT II(科学技術社)を用いて、各反応の平衡定数を求め、目的の塩素活量および飽和蒸気圧を求めた。なお、計算にあたっては、以下の仮定を設けた。1)火格子での(3)式で供給される塩素の活量=1E-3(atm.);2)火格子での金属酸化物の活量=1(atm.);3)ガス中の酸素濃度=0.1(atm.);4)凝縮してから酸化物に変化する際の金属塩化物の活量=1(atm.)。

### 4 結果結果

塩化物としての揮発(図1中でaで示した)のしやすさを表1に示す。Znが最も揮発しやすく、Cu, Feと続く。しかし、Feでも、捕集飛灰中で10,000mg/kg程度で検出されるのに十分な蒸気圧であろう(注)。

300℃での飽和蒸気圧(図1中でbで示した)を表2に示す。FeCl<sub>3</sub>とCuClは十分な飽和蒸気圧があり、300℃でもガス状で存在し得る。すなわち、FeCl<sub>3</sub>の飛灰粒子表面での吸着-凝縮は、300℃でも起こり続けていることが予測される。一方、Zn(通常、捕集飛灰中で10,000mg/kg以上で検出される)と、FeCl<sub>2</sub>は、300℃の領域に達する前に、大部分が凝縮していると考えられる。

300℃での酸化塩素化反応の平衡塩素活量(図1中でcで示した)を表3に示す。ガス中の塩化水素と酸素の反応は、2E-4(atm.)の塩素を放出する([HCl]=1E-3, [H<sub>2</sub>O]=1E-1を仮定)ので、これよりも大きな活量の塩素を放出する反応は、FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>およびCuCl → CuOである。

### 5 考察

実験室内でのEP灰加熱によるダイオキシン類生成実験が、実焼却炉内での生成状況を正確には表していないとする指摘がな

**Table 1 Activity of metal chlorides generated under the combustion atmosphere(T=800℃)**

	[MCl <sub>y</sub> (g)]	K <sub>p</sub>
FeCl <sub>2</sub> (g) from Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.85E-06	1.26E-03
FeCl <sub>2</sub> (g) from Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44E-06	2.56E-04
FeCl <sub>3</sub> (g) from Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.00E-05	6.84E-02
FeCl <sub>3</sub> (g) from Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.47E-06	1.39E-02
CuCl(g) from Cu <sub>2</sub> O	1.54E-04	1.04E-02
CuCl(g) from CuO	5.85E-04	1.54E-03
ZnCl <sub>2</sub> (g) from ZnO	1.54E-01	4.86E+01
Unit: atm.		
Equation: a MO <sub>x</sub> (s) + b Cl <sub>2</sub> = MCl <sub>y</sub> (g) + c O <sub>2</sub>		
Assumption: [MO <sub>x</sub> ]=1, [Cl <sub>2</sub> ]=1E-3, [O <sub>2</sub> ]=1E-1		

**Table 2 Saturated vapor pressure of metal chlorides at 300℃**

FeCl <sub>2</sub> (g)	4.68E-09
FeCl <sub>3</sub> (g)	1.10E-03
CuCl(g)	7.93E-04
ZnCl <sub>2</sub> (g)	8.95E-06
Unit: atm.	

**Table 3 Chlorine activity released from metal chlorides (T=300℃)**

	[Cl <sub>2</sub> ]	K <sub>p</sub>
FeCl <sub>2</sub> (s) to Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9.78E+02	4.54E+03
FeCl <sub>2</sub> (s) to Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08E+05	1.17E+06
FeCl <sub>3</sub> (s) to Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.96E+01	7.48E+02
FeCl <sub>3</sub> (s) to Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06E+03	1.93E+05
CuCl(s) to Cu <sub>2</sub> O	6.11E-09	1.39E-04
CuCl(s) to CuO	8.06E-02	8.98E-01
ZnCl <sub>2</sub> (s) to ZnO	1.29E-04	4.09E-04
HCl(g) to H <sub>2</sub> O	2.06E-04	6.52E+01
Unit: atm.		
Equation: MCl <sub>y</sub> (s) + c O <sub>2</sub> = a MO <sub>x</sub> + b Cl <sub>2</sub>		
Assumption: [MCl <sub>y</sub> ]=1, [MO <sub>x</sub> ]=1, [O <sub>2</sub> ]=1E-1		
[HCl]=1E-3, [H <sub>2</sub> O]=1E-1		

されている<sup>1-3)</sup>。その違いは、以下の通りである。1)現場での飛灰は生成直後なので、採取－持ち帰り－保存後の実験室での飛灰より、反応活性が高い。2)実験室での生成は、数時間を要しているが、捕集飛灰中での生成は、数秒以内の迅速な反応である。すなわち、金属塩化物が飛灰表面で、吸着－凝縮－反応（塩素放出）を爆発的に行うことが、「現場でのダイオキシン類生成」の状況であると考えられる。

FeCl<sub>2</sub>は、確かに、高い活量の塩素を放出するようだが、大部分が、300℃まで冷却される前に吸着－凝縮していて、「生成直後」の高い活性を300℃まで維持しているか疑問である。CuCl → CuOは、Cuの価数がI → IIに変化する反応なので、「迅速な反応」かどうかは疑問が残る。ZnCl<sub>2</sub>が放出する塩素の活性は、(1)式のそれと同程度である。FeCl<sub>3</sub>は、沸点が332℃なので、300℃付近で急激に吸着－凝縮を起こすことが考えられ、さらに、FeCl<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応は、価数がIII価のままなので、迅速な反応が予測される。FeCl<sub>3</sub>, CuCl および ZnCl<sub>2</sub>の挙動の特徴を図2に模式的に示した。

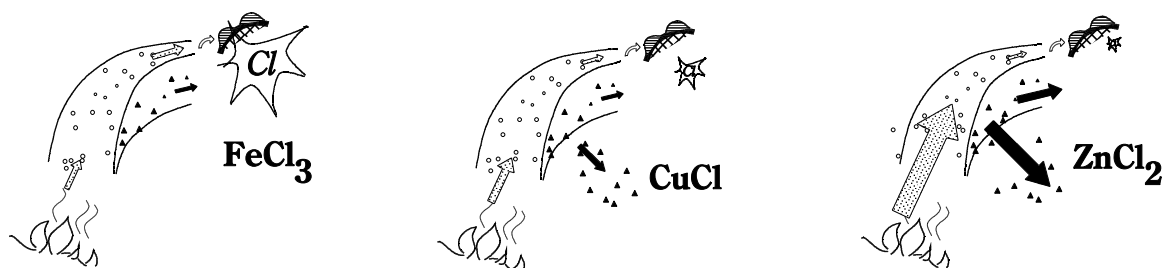


Fig. 2 Comparison of the volatilization, condensation and chlorine transfer activity of metals

## 6 結論

焼却処理場における有機塩素化合物の生成で、金属によって塩素が運ばれるとするモデルを想定して、Fe, Cu および Zn について熱力学的考察を行った。Zn によって運ばれる塩素の活量は、ガス中塩化水素の酸化塩素化反応と同程度であったが、FeCl<sub>3</sub>の生成による塩素運搬は、ガス中塩化水素由来の塩素の百万倍以上の塩素活量を示した。Cuの塩素運搬の機能は、Feより小さいと考えられる。

## 謝辞

この研究は、廃棄物学会奨励研究「焼却処理場におけるガス状金属の挙動」に助成されたものであります。

## 文献

- 1) Huang, H. and Buenkens, A. (1995) Chemosphere, Vol. 31, 4099- 4117, On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes
- 2) Addink, R. and Olie, K. (1995) Environ. Sci. Technol., Vol. 29, 1425- 1435, Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo- p- dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems
- 3) Halonen, I., Tuppurainen K and Ruuskanen, J. (1997) Chemosphere, Vol. 34, 2649- 2662, Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron
- 4) 渡辺信久・井上三郎・伊藤尚夫(1996) 第7回廃棄物学会研究発表会(福岡)講演論文集 579- 581 ごみ中の塩素分測定法に関する検討

## 注)

発生する金属塩化物の蒸気圧と飛灰中濃度の関係の評価は以下のように行った。いま、蒸気圧が 1E- 6(atm.)のガス状化合物(分子量=100とする)が飛灰(ガス中濃度=2g/ρとする)表面上で吸着－凝縮すると、飛灰中の濃度は、

$$100(\text{g/mol}) \times 1\text{E}-6(\text{mol/mol}) \times 44.64(\text{mol}/\rho) / 2(\text{g}/\rho) = 2232\text{E}-6(\text{g/g})$$

により、約 2000mg/kg になる。すなわち、蒸気圧が 1E- 6(atm.)で揮発した化合物が吸着－凝縮すれば、捕集飛灰中で、2000mg/kgの濃度になる。