

## 論 説

# 都市ごみ焼却処理工場でのPCDD/PCDFs生成の メカニズムと塩素源に関する考察

渡 辺 信 久\*

## 1. はじめに

都市ごみの焼却処理でダイオキシン類 (PCDD/PCDFs, 以下PCDD/Fs) が合成されているという事実は、当初、驚きをもって受け止められたが、現在は、至極当たり前のこととして知られている。このことは、PCDD/Fsの生成メカニズムが、「特殊な状況下で起こるもの」ではなく、「押さえるのが大変難しいくらいに当たり前の反応」として見なされなければならないことを示している。その反応として、precursor formationとde novo合成が提案されてきた。本論は、この両者の議論の推移を整理し(図-1)、塩素源問題に言及するものである。

## 2. precursor formationとde novo合成

### 2.1 それぞれの弱点

焼却処理工場でのPCDD/Fs生成は、主として、

ガス冷却に伴う再合成であることは1980年代初頭には、すでに知られていた。しかし、その生成経路については、「precursor formation (図-1(a))とde novo合成 (図-1(b))のどちらが主要であるのか」の議論が展開され、比較された<sup>1,3)</sup>。

興味深いことに、どちらのメカニズムも、弱点があった。precursor formationによって、EP灰に見られるほどの大量のPCDD/Fsを生成するならば、相応の高い濃度のクロロフェノール類 (CPs) あるいはクロロベンゼン類 (CBs) が気相に存在しなければならない。たとえば、Altwicklerらの行った実験での気相CPs,CBs濃度は、実焼却炉中のCPs,CBs濃度の $10^4 \sim 10^5$ 倍にも相当し、実焼却炉でそのようなことが起こるとは考えにくい<sup>2)</sup>。

一方、de novo合成、すなわち、EP灰加熱実験でPCDD/Fsを生成するには、少なくとも数分間の加熱を行うことが必要であった。しかし、パイロット

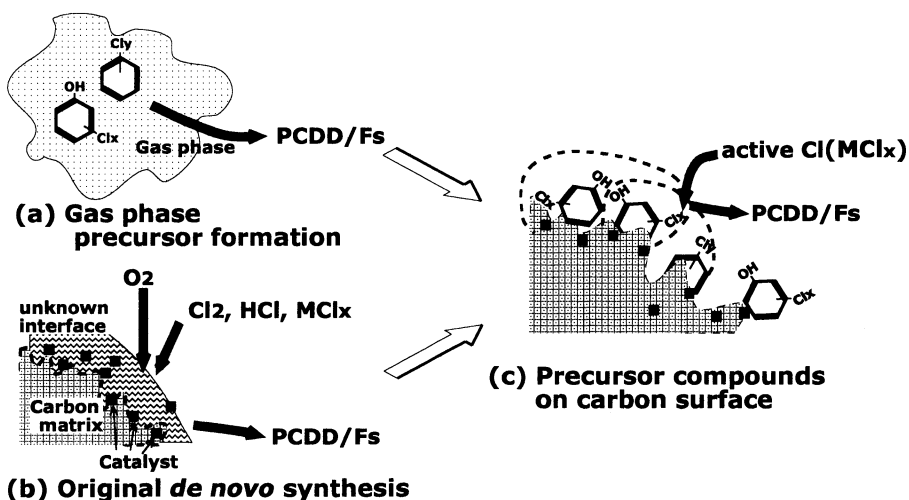


図-1 PCDD/Fs生成メカニズム理論の変遷

\*大阪市立環境科学研究所 Nobuhisa WATANABE

プラントの実験では、秒単位以下の滞留時間で、PCDD/Fsを生成しており、EP灰加熱実験では十分な説明がつかないほどに早い反応である。他方、precursor formationは反応が迅速で、「秒単位の滞留時間」の論点では有利であったのである<sup>3)</sup>。

## 2.2 両者の相補

CPsとCBsは、排ガスだけではなく、集塵灰にも検出される。当初、precursor formationとして検討されたのは、気相反応であったが、固相表面で、これらの物質が縮合することも十分に考えられる<sup>4,5)</sup>。Weberら<sup>5)</sup>は、集塵灰中PCDDsの異性体分布で、2,6置換体が特異的に多いこととCPsの各化合物の収率から、PCDDは、2つのCPsが縮合してできたものであると考えた。同様に、PCDFsの生成はCPsとCBsの縮合によるものであるとしている。このことは、CBs同士が縮合してPCDD/Fsが生成する可能性が低いことを示唆しており、実際、吉林ら<sup>6)</sup>の実験結果（活性炭上にCPsが存在するときには、PCDD/Fsが生成するが、CBsのみが存在する系ではPCDD/Fsが生成しなかった）は、Weberらの理論を支持するものである。

ところで、ここで述べているCPs, CBsによるPCDD/Fs生成は、灰の表面上で起こる過程であり、前節で述べた「気相中のprecursor formation」とは明らかに異なる。そして、図-1(c)に示すとおり、灰表面でのCPs, CBsの生成が、炭素骨格の塩素化から始まるのであれば、まさにde novo合成を微視的に見ていることとなる。すなわち、従来、「precursor formationかde novo合成か」とあたかも対立候補のように論じられてきたが、もはやこの図式は過去のものである。

最近、この議論を立証する興味深い報告がなされた<sup>7)</sup>。すなわち、灰を加熱してPCDD/Fsを生成させる実験で、気流中にCPs, CBsを添加しても、PCDD/Fsの生成状況に変化はなかったのである。

## 2.3 触媒/塩素源としての金属

de novo合成が知られるようになって、1) PCDD/Fs生成のためには酸素が必要、2) CuやFeなどの金属が触媒となる、ことが強調されてきた。このことから、Deacon反応（塩化水素から塩素が生成する反応）： $2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ によって遊離塩素が作られるとするもの<sup>8)</sup>や、金属触媒の影響で有機骨格に塩素が導入されると説明する論文が過去には見られた<sup>9)</sup>。

しかし、触媒は、塩素活性の活量そのものを上げる能力はなくて、「活性化エネルギーを下げる」ものである。Deacon反応によって生成する塩素ガスの活量は、実焼却排ガス雰囲気中で計算すると、実はとても低いものであって、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  atmレベルである。仮に、金属が共存していても、この活性は変わるものではない。一方、高塩素化PCDDsが都市ごみ焼却飛灰で主要な化合物として検出されるといふ事態は、大変強い塩素化活性が作用していることの証拠でもあり、もはや、Deacon反応では説明のつかない塩素源の検索<sup>10,11)</sup>を要求されるのである。

むしろ、de novo合成の実験で観察された金属の効果は、触媒であると同時に、積極的な塩素源として振る舞っているとする考え方が、近年主流となりつつある。たとえば、AddinkとAltwickler<sup>11)</sup>は塩化銅(CuCl, CuCl<sub>2</sub>)の添加量を変化させたde novo合成実験を行い、塩化銅の量が多いほどPCDD/Fsの収率が高いことを示した。仮に、塩化銅が触媒であるならば、その量に関わらずに一定の収率を得るはずであるので、実験結果からも塩化銅を塩素源として見なすべきである。そして、塩化銅がとりわけ強い塩素化活性を持つ理由として、KClとの混合物が260~360°Cで液体状になる性質を強調している。同時に発表されたStieglitz<sup>4)</sup>の論文でも、CuClとKClの混合物がCuCl単体よりも塩素化活性が高いことが述べられている。

この強力な塩素化剤がEP灰に存在することを説明するメカニズムとして、Schwarzが最初に提出した「金属による塩素輸送」が考えられる<sup>10,12,13)</sup>。すなわち、ごみ中の塩素と金属が塩化金属を生成し、これが、排ガス中の未燃炭素に、強力な活性塩素を供給するというものである。そのメカニズムの図示を試みた(図-2)。火格子部で、塩化金属が発生し、気相に移行する。しかし、煙道ガス中で、塩化金属は周囲に比べて著しく不安定な存在となり、酸化物(もしくは、固相の他の化合物)に変化することで安定化する。このときに、活性塩素を放出する。その塩素活量は、CuClの場合0.01~0.1 atmであり<sup>12,13)</sup>、FeCl<sub>2</sub>およびFeCl<sub>3</sub>の場合は、計算上、1 atmを越える<sup>12)</sup>。これらの塩素活性は、ガス中HClがもたらす $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  atmよりも桁違いに大きい。

しかし、果たして、火格子部分に、塩化金属を生成するほどの強力な塩素化活性が存在するのかとい

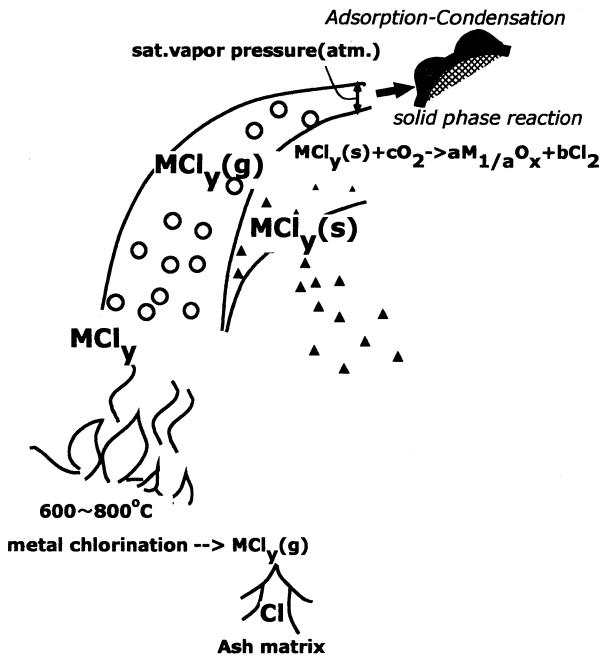


図-2 金属による塩素輸送のメカニズム

う疑問は残る。少なくとも、集塵灰での金属の濃縮は有力な状況証拠であるが、塩化金属の不安定さゆえ、集塵灰を観察して塩化金属を検出することは希である。ごみの燃焼に伴う塩素化活性を測る手段として、燃焼ガス中の塩素ガスの計測が考えられ、現在、調査中である。

2.4 塩素の由来

ごみ焼却が、他の燃焼系に比べてPCDD/Fsを生成しやすい系であることは最初に述べた。この端的な特徴は、燃焼系に大量の塩素を含むことである。都市ごみ中の塩素は、2~20 gCl/kg-wasteのレベルで含まれているのが普通である。その起源として、PVC等のプラスチック類が挙げられがちだが、厨芥類も相当量の塩素を含んでいる。

1998年に採取した2セットの都市ごみ試料の各組成毎の水溶性・非水溶性塩素を図-3に示す<sup>14)</sup>。水溶性塩素の含有量は、2.00および2.48 g/kg、非水溶性塩素の含有量は0.77および3.34 g/kgであった。非水溶性塩素の半分以上がプラスチック類由来であることがわかるが、水溶性塩素は、厨芥類、紙類、プラスチック類および雑物(5mmフルイ下)等が同等に寄与している。水溶性塩素は、厨芥類に付着していた水分に含まれていたものが、他に移行したものと

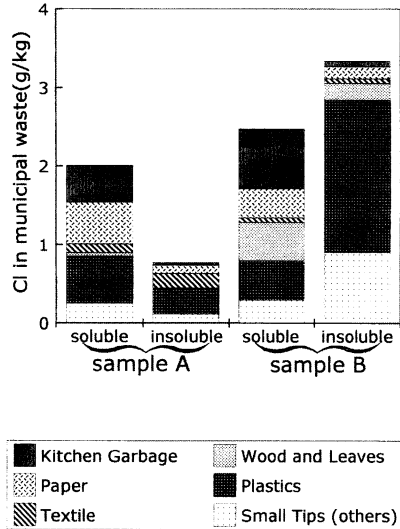


図-3 ごみ中各組成由来の水溶性・非水溶性塩素

考えられる。

今回の試料では、プラスチック類の塩素濃度は、18.4および26.0 mg/gであった。1970年代では、プラスチック類中の塩素濃度として50 mg/gが一般的であったようで<sup>15,16)</sup>、「プラスチックの脱塩ビ化」がうかがわれる。すなわち、ごみ中塩素の起源として、厨芥類の相対的重要性が高くなってきたのである。

3. おわりに

1990年代に展開されたPCDD/Fsの生成メカニズムに関する研究は、農薬原体の副生成物を中心とした議論から、「ごみ焼却での特異的な現象」への移行であった。EP灰でのde novo合成は、大きな発見であったが、未だ反応速度に関する少々の弱点は残る。ごみ燃焼の特殊性は、「塩素と金属を含む燃焼系である」ことであり、この「特殊な燃料」が鍵を握っているように考える。

参考文献

- 1) Addink, R. and Olie, K., Mechanism of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems, Environ. Sci. Technol., **29**, 1425-1435(1995)
- 2) Huang, H. and Bueckens, A., On the mechanism of dioxin formation in combustion processes, Chemosphere, **31**, 4099-4117 (1995)
- 3) Tuppurainen, K., Halonen, I., Ruokojarvi, P., Tarhainen, J. and Ruuskanen, J., Formation of PCDDs and

- PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review, *Chemosphere*, **36**, 1493-1511 (1998)
- 4) Stieglitz, L., Selected topics on the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash, *Environ. Eng. Sci.*, **15**, 5-18 (1998)
  - 5) Weber, R. and Hagenmaier, H., PCDD/PCDF formation in fluidized bed incineration, *Chemosphere*, **38**, 2643-2654 (1999)
  - 6) 古林通孝・長井健一・長屋喜一, 活性炭上でのダイオキシン前駆物質の挙動, 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.705-707 (1998)
  - 7) 馬淵邦雄・川本克也・武田信生, モデル実験によるガス化溶融飛灰上でのダイオキシン類の生成機構の検討, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 815-817 (1999)
  - 8) Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H. and Haag, R., Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1080-1084 (1987)
  - 9) Hoffman, R. V., Eiceman, G. A., Long, Y., Collins, M.C. and Lu, M., Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1635-1641 (1990)
  - 10) Addink, R., Bakker, W. C. M. and Olie, K., Influence of HCl and Cl<sub>2</sub> on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2055-2058 (1995)
  - 11) Addink, R., Espourteille, F. and Altwicker, E. R., Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3356-3359 (1998)
  - 12) 渡辺信久・井上三郎・伊藤尚夫, 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(名古屋)講演論文集, 687-689 (1998)
  - 13) 北野誠, 焼却排ガスの熱力学平衡論による考察—金属塩化物からの塩素ガスの発生—, *廃棄物学会論文誌*, **10**, 111-115 (1999)
  - 14) Watanabe, N., Inoue, S. and Fukunaga, I., Source of chlorine in municipal waste and chlorine gas generation through combustion, *Chemosphere*, submitted.
  - 15) 平岡正勝・武田信生・藤田勝康「都市ごみ焼却炉における塩化水素ガスの発生と挙動」, *公害と対策*, **15**, 1102-1109 (1979).
  - 16) 久保田宏・金谷健「ごみ焼却炉内における無機塩素化合物からの塩化水素生成反応の熱力学的考察」都市と廃棄物, **9**(12), 19-241 (1979).

## 行事案内

### シンポジウム 循環型社会基本法の今後

新しい法律の要点および今後の資源循環型社会の構築と環境保全のあり方についての最新情報を提供し、意見を交換する場を企画。

期 日：2000年5月12日(金)

場 所：プラザ・エフ(旧主婦会館) / JR四谷駅下車徒歩1分, 地下鉄丸の内線・南北線下車徒歩3分

主 催：エコケミストリー研究会

共 催：日本化学会, 化学工学会, 環境科学会, 廃棄物学会, 日本水環境学会, 大気環境学会

内 容：「21世紀の循環型社会構築への提言」加藤三郎(環境文明研究所)「循環型社会基本法とその目指すもの」(環境庁)「ドイツの循環経済・廃棄物法と環境保全活動」北山雅昭(早稲田大学)「OECDの拡大生産者責任プロジェクト日本の対応」田中勝(国立公衆衛生院)「ゼロエミッション産業技術構築への提案」藤江幸一(豊橋技術科学大学)「有害化学物質管理と資源循環への提案」浦野紘平, など

参加費：会員種別による(7000円, 10000円, 15000円)

申込み：横浜国立大学環境安全工学研究室内

エコケミストリー研究会

FAX : 045-336-4036 または e-mail : ecochemi@ynu.ac.jp.