

人類が初めて経験する「金属 - 塩素共存燃焼系」におけるプラスチック類 -経緯・科学・今後の方向性-

大阪工業大学 工学部 環境工学科
廃棄物共存工学研究室 渡辺 信久

1 塩化水素

1.1 廃棄物焼却特有の問題

大気汚染防止法の成り立ちから見て、人類が経験した燃焼に伴う最初の酸性排ガスは、硫黄酸化物(SO_x)であり、さまざまな燃料・ばい煙発生施設を対象に規制が行われている。一方、塩化水素(HCl)は、廃棄物焼却に特有の問題として取り扱われている。すなわち、HCl 問題は、廃棄物燃焼で、初めて人類が直面したと言っても過言ではない。

1.2 無機ClからのHClの発生

都市ごみ焼却で HCl が発生するので、「元凶は Cl を含有するプラスチック類である」かのように扱われることもあった。しかし一方で Cl は、台所ごみにも含まれ、NaCl から HCl が発生することを明らかにする研究も行われた。このころの研究で、興味深い記述がある[1]。ごみ試料中の Cl を分析するために、試料を燃焼分解し、発生ガス中の HCl をガス洗浄液で捕集するのだが、燃焼ポートに入れたごみ試料を、アルミナやシリカを含む沸騰石でカバーすると、HCl の捕集量が増えるというものである(図 1)。以下の式のような反応が進行すると考えられた。



すなわち、アルカリ(土類)金属がシリカに取り込まれて、取り残された Cl が H₂O から H を引き抜いて HCl を生成するというものである。ただし、ごみ試料中の無機 Cl の全てが上記の反応をするわけでもなく、排ガス中 HCl の処理効率が上がるに従って、この議論は、消えていったのだろうと考える。

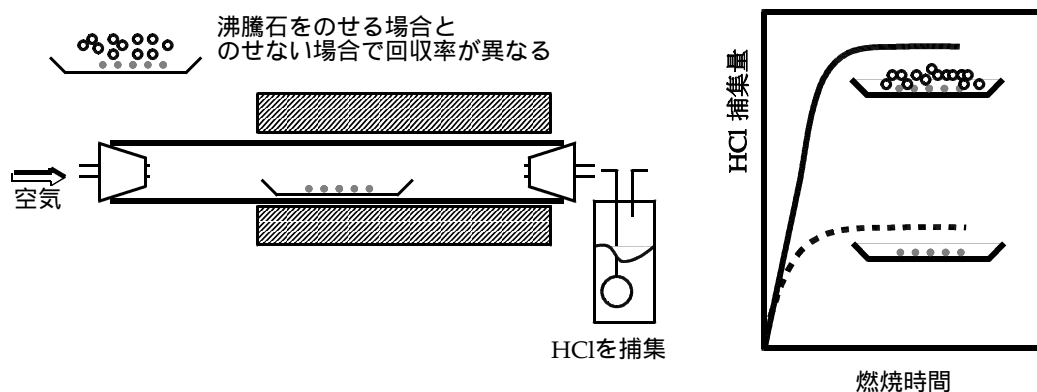


図1 燃焼管法で塩素分を計測する際に、沸騰石で覆った方が計測値が高くなる[1]

1.3 ごみ中Cl計測の問題

石炭中のS分の計測については、かなり古くから検討されてきており、JIS M 8813「石炭類およびコークス類 - 元素分析方法」[2]は1967年に規定されている(その後、数回にわたって改正され、現在に至っている)。しかし、廃棄物中のClの標準的な方法として見なされている、JIS Z 7302-6「廃棄物固形化燃料-第6部 全塩素分試験方法」[3]が規定されたのは1999年である。

石炭の方では、「燃焼性」と「非燃焼性」を分別する方法が提案される(現在は、「全硫黄」と「灰中の硫黄」という表現になっている)など、SO_x と灰中のS分との両方に気配りがされてきた[4]。これは、全量のSと公害物質であるSO_xを発生するポテンシャルの両方を把握するためである。

しかし、歴史の浅いJIS Z 7302-6(廃棄物固形化燃料中のCl)では、そのような区別をされることなく取り扱われており、ポンプ法と燃焼管法、およびるつぼ燃焼法(JIS「解説」欄)が併記されている。CaCl₂などの無機性のClが燃焼管法で回収されないことは自明なことであり、当然、計測値は方法によって変化する(図2 [5])。しかし、「JIS法に従って...」と謳われるとき、計測値が全塩素を表しているかのように取り扱われる傾向にあると思う。

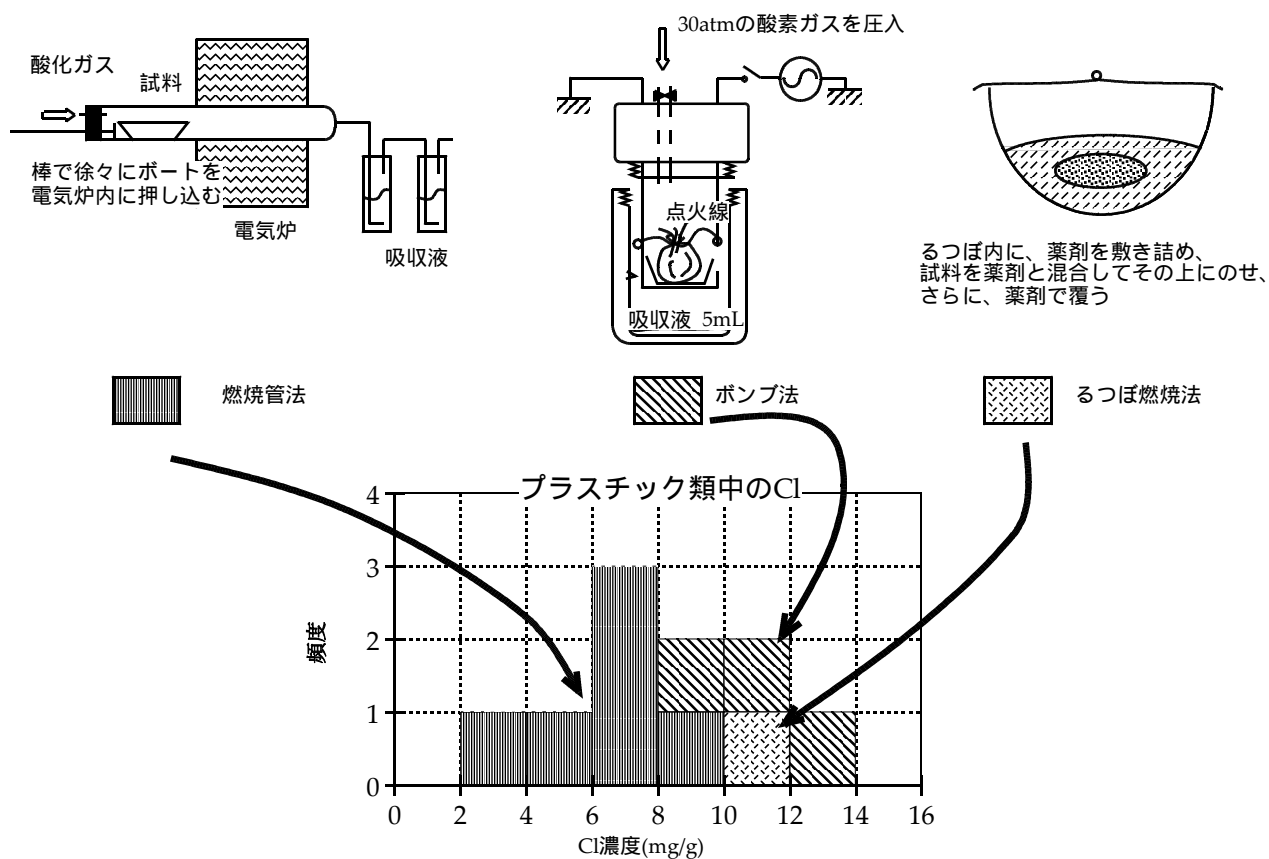


図2 塩素分計測の3種類の方法(燃焼管法、ポンプ法、るつぼ燃焼法)での計測値のばらつき (廃棄物学会 試験・検査法研究部会1999年度共同実験)

むしろ Cl の場合、「燃焼性」が HCl 発生ポテンシャルを表し、「非燃焼性」が灰のリサイクル阻害ポテンシャルを表すため、双方がそれぞれ重要な意味をもつ。この区分を設けることは社会的にも必要なことと考えられ、今後、改正の気運が高まることを望む次第である。

2 重金属

2.1 微粒子への濃縮

排ガスへ重金属が移行する現象は、廃棄物燃焼よりむしろ、石炭燃焼のほうが先に問題になったものとおもわれる。1970 年代初頭には、粗大粒子より、微粒子側に有害性のある金属類(As, Cu, Cd など)が濃縮されていることが見いだされた[6]。これら元素の微粒子への偏在は、気化した重金属類が、気相中で核形成(nucleation)-凝集(coagulation)した結果であると考えられている[7]。

石炭燃焼の場合、塩素の含有量は少なく、単体もしくは酸化物としての気化が有力と考えられるが、廃棄物燃焼では、同時に塩素と、Ca-Si-Al などのマトリックス元素が存在するため、複雑になる。すなわち、塩化物を生成して気化するものの、その塩化物が酸化物やマトリックス元素に比べて、不安定であるために、再度固相へ移行するのである。仮に、生成した塩化物が安定であれば、固相へ移行することはなく、気体の状態のままとなる(図 3)。

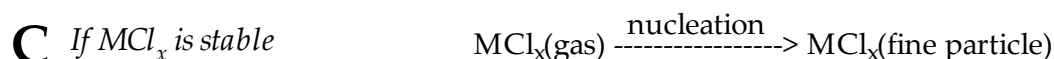
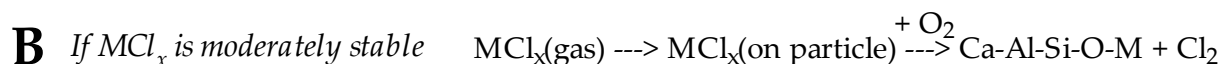
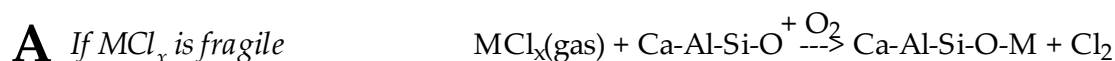
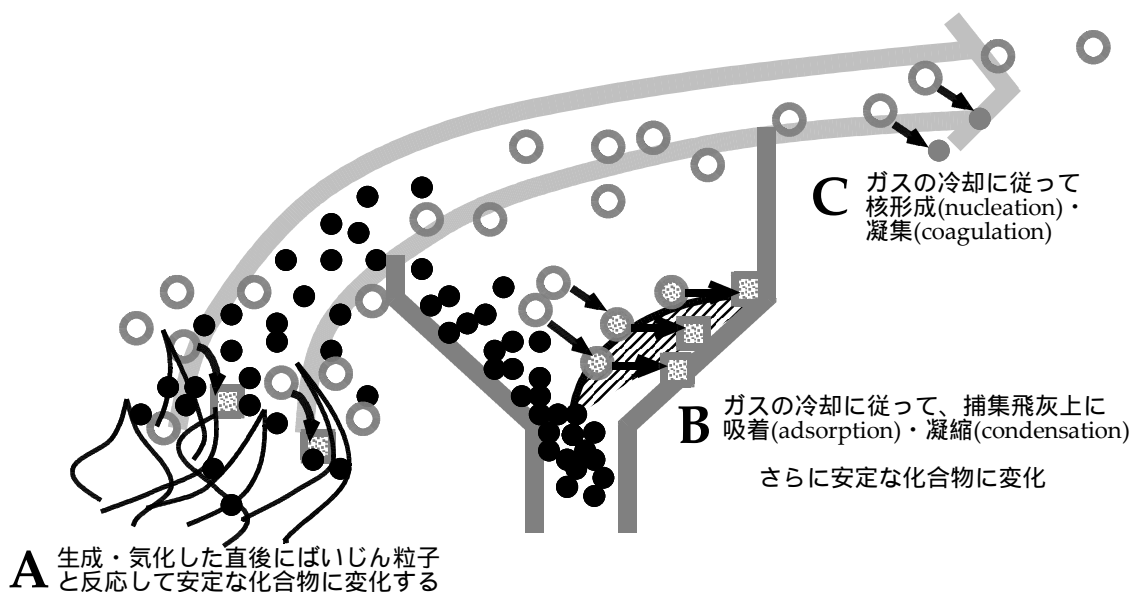


図3 燃焼場での金属の塩化物形成による揮発とその凝縮

塩化物が酸化物等に変化する場所は、その反応の進みやすさによって、燃焼場の直上である場合(図 3 の A)、ガス冷却・集塵装置付近(同 B)である場合、集塵装置後である場合(同 C)に分かれるはずである。C の過程が支配的であれば、微粒子への濃縮が起こり、石炭燃焼でしばしば観察される結果と一致するのだが、Fe, Pb, Cu, Zn などのように塩化物が中程度に安定な元素では、B の過程をたどる。この場合、微粒子の nucleation よりむしろ、排ガス中の大量のばいじんの表面で吸着(adsorption)-凝縮(condensation)するほうが支配的となるはずである。さらに不安定な塩化物(たとえば、AsCl₃ など)は、生成・気化した直後にばいじん粒子と反応して安定な化合物に変化すると考えられ、A の過程をたどる。

2.2 ボトムアッシュとフライアッシュ間の分配

廃棄物燃焼と重金属の問題を取り扱う際に、巨視的には、廃棄物中の重金属量と、ボトムアッシュとフライアッシュの分配が最大の関心事である。しかし、温度を上げれば、「フライアッシュへの分配が増える」という単純なものではない。図 4 は、ごみ試料(繊維類およびフルイ下)の Sb を 500°C、700°C で燃焼させたときの、Sb の分配を調べたものである[8]。標準試薬の Sb₄O₆ を試料とした場合には、500°C では吸収液まで到達する Sb は 15.4%であり、700°C では 69.1%であった。一方ごみ試料では、500°C では 34.9 ~ 40.0%、700°C では 22.5 ~ 28.5%と、燃焼温度が低い方が吸収液まで到達する割合が高いという結果を得た。このことから考察されることは、以下の通りである。

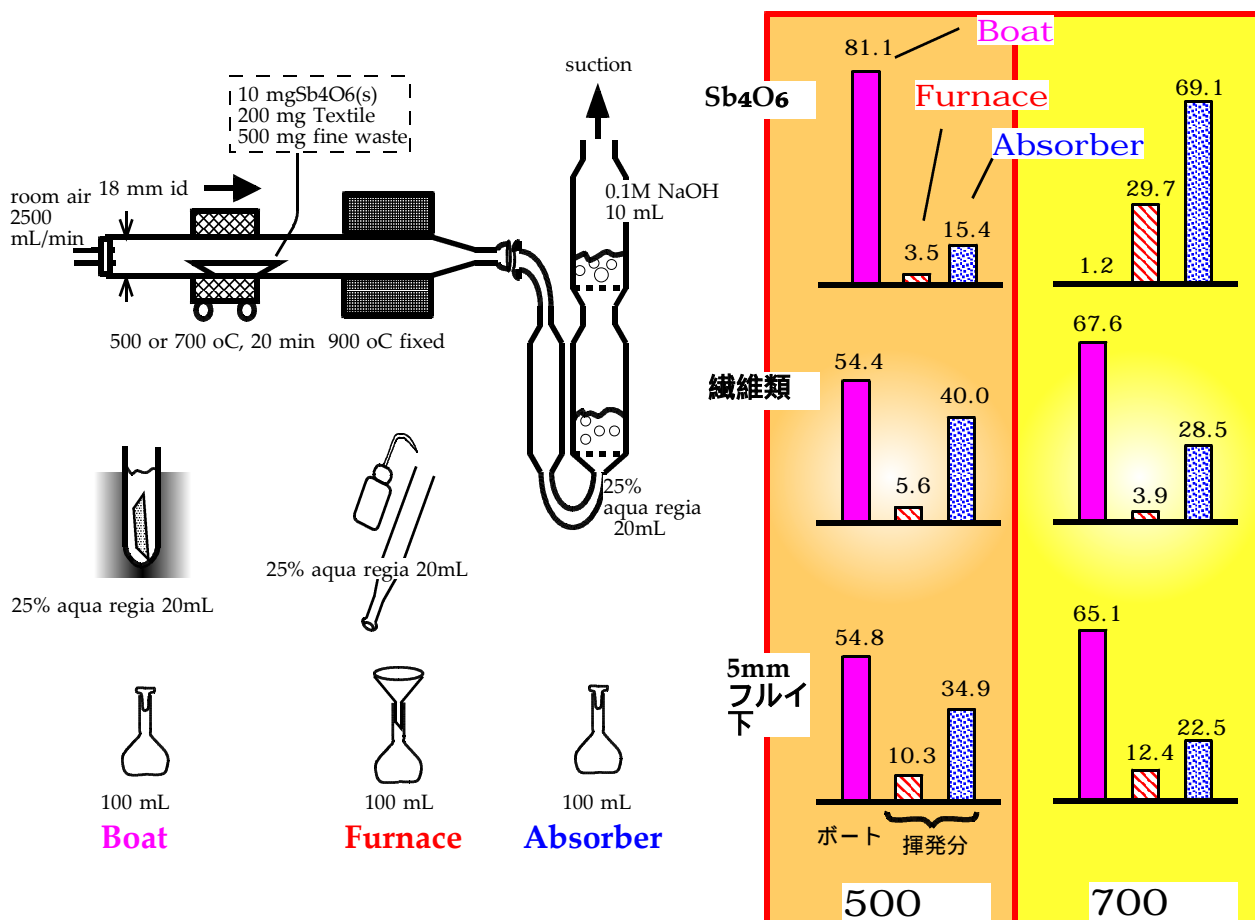


図4 燃焼に伴うごみ中アンチモンの揮発に関する実験

- 1) Sb_4O_6 は $500^\circ C$ で吸収液へ移行する割合が小さいが、ごみ試料の燃焼では、吸収液へ移行する割合が多い。すなわちこれは、 $SbCl_3$ の生成によるものと考えられる。
- 2) ごみ試料中の Sb は、 Cl との結びつきによって揮発性の $SbCl_3$ を生成する反応と、マトリックス元素が灰中にとどめようとする反応が競合しているものと考えられる。

2.3 塩化金属はそんなに簡単に生成するものなのかー熱力学的取り扱いの重要性ー

ここまで、かなり都合よく、「塩化物として」とか「酸化物として」という議論をしているが、その生成のしやすさを金属分野で培われた熱力学を適用して考察することが大切である。さきの Sb での実験結果から $SbCl_3$ の生成を考察したわけだが、果たして、 $SbCl_3$ がそんなに簡単に生成するものなのかという比較を行った(図 5)。その結果、 Sb_4O_6 と $SbCl_3$ が共存できるような Cl_2 の活量(分圧)は 10^{-4} atm であって、焼却排ガス中の HCl と O_2 と熱力学的に平衡な Cl_2 活量($10^{-6} \sim 10^{-4}$ atm)では、説明がつかないことが明らかとなった。

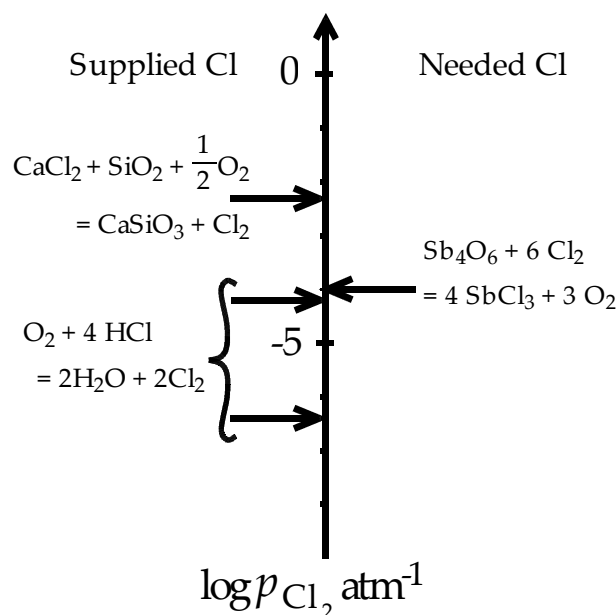


図5 Sb の塩化物形成に要する塩素活量と、固相反応もしくは雰囲気から供給される塩素活量の比較

すなわち、他に、強力な塩素化剤が存在しているはずで、その一例としてあげられるのが、 $CaCl_2$ と SiO_2 の反応である。



この反応は、ソルベー法の廃棄物である塩化カルシウムを、砂や粘土と混ぜて乾燥空気を通じながら加熱してやれば、再び塩素を回収することができるという反応であり、1900 年以前から知られている[9]。平衡計算を行ったところ、 Cl_2 の活量は 10^{-2} レベルになる。興味深いことに、(1)式の「無機塩素から HCl の発生」

と、類似の反応であることがわかる。感覚的な表現であるが、「塩と砂にエネルギーを与えて、岩石のような安定な物質を作るかたわら、活性をおびた塩素を生み出す」と言ってもよいと思う。

活性を帯びた塩素が、結びつく先として、近傍の金属類を選ぶことは、容易に理解できる。さらに、生成した塩化金属は不安定であるがゆえに、その塩素を手放して、自らは安定化しようとする。その塩素を渡す相手が未燃炭素であれば、有機ハロゲンの生成につながり、そのうちのいくつかは、ダイオキシン類としてカウントされることになる。

3 有機塩素

3.1 生成メカニズム

1980 年代後半、「ダイオキシン」というシンボリックな呼称で、燃焼とプラスチック類と塩素は 1970 年代の「塩化水素」の時以上に、注目を浴びることとなり、特別措置法が作られるまでの一大分野にまで発展した。ここでは、燃焼でのダイオキシン類生成メカニズムと、そこでの塩素の役割、およびダイオキシン類の制御について述べる。

ダイオキシン類の生成は、燃焼場での生成と、ガス冷却に伴う生成という 2 つのプロセスに分けられる。未燃炭素に塩素を作用させれば、有機塩素化合物ができることは容易に想像できることであり、Hunsinger ら [10] が包括的な結論を述べている。すなわち、「低塩素、低金属、低未燃炭素」がダイオキシン類を生成させない有効な手段である。

塩素の起源は、ポリ塩化ビニルなどの有機塩素と、食塩などの無機塩素である。現在は、両方ともダイオキシン類の生成に寄与することが広く認められている。象徴的な論文として、Yasuhara ら [11] の「食塩水をしみこませた新聞紙の燃焼でダイオキシン類が生成する」がある。

金属の役割は、しばしば「触媒」と表現されるが、正確ではないと筆者は考えている。NaCl はとても安定で、この塩素を炭素骨格に強引に押しつける(しばしば、八塩素化ダイオキシンが大量にできる)わけであるから、NaCl 由来の塩素はなんらかのエネルギーを得てから反応の場に現れるはずである。この高い活性塩素を作り、未燃炭素まで運ぶ「塩素キャリアー」の役割を、金属が担っていると考えるとわかりやすい。図 3 で表しているとおり、塩素の輸送は、不安定な揮発性の塩化金属を生成し、塩素を再び手放すことによって進行すると考えられる [12]。このときの塩素の活性は、相当強い。

3.2 有機ハロゲンモニタリング

筆者は、排ガス中の有機塩素を監視しながら、ボイラの清掃や運転制御を管理することが重要であると考え、有機ハロゲンモニタリングを研究テーマとしている。「バリアー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ」を開発し、気相の Cl, Br 等を検出する装置を開発し、都市ごみ焼却排ガスを吸着捕集・加熱脱着し、有機塩素・臭素の計測を行ってきた(図 7 [13,14])。

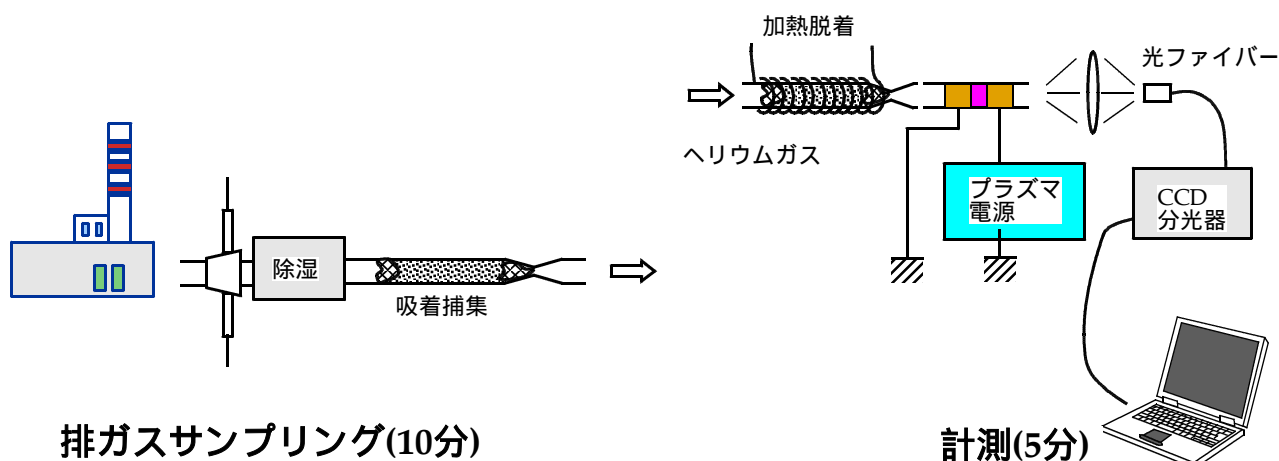
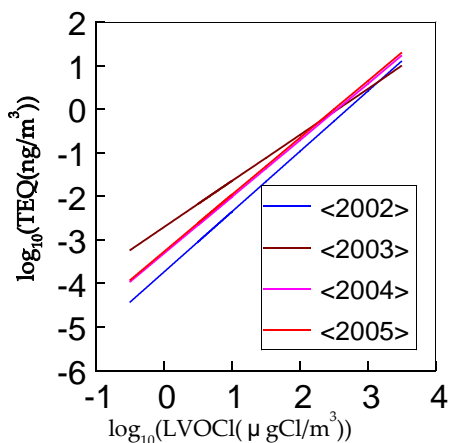
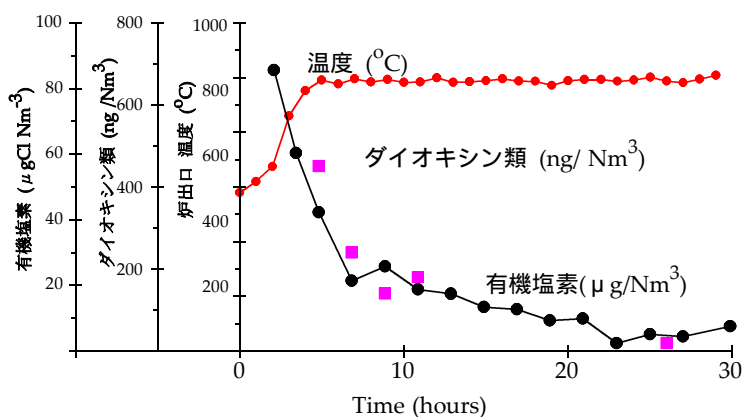


図6 都市ごみ焼却排ガス中の有機ハロゲンを計測するシステム

しかし残念なことに、有機ハロゲンモニタリングは「ダイオキシン類との相関」で評価される傾向にある(図7)。筆者は、塩と火と金属を使うヒトは、燃焼由来の有機ハロゲンとの共存を受け入れなければならないと考えており、そのコミュニケーションツールとして、有機ハロゲンモニタリングを提案したい。



ダイオキシン類と低揮発性有機塩素(LVOCl)相関



焼却炉スタートアップ時のダイオキシン類と有機塩素の急激な濃度変動

図7 都市ごみ焼却排ガス中の有機ハロゲンモニタリング[14]

3.3 現行の解決策

ダイオキシン類の生成を徹底的に抑制することは、実際には困難であるから、都市ごみ焼却については、生成したダイオキシン類を捕集し、その後で分解するという方法で、対応している。具体的には、排ガス中に消石灰や活性炭を噴射して、バグフィルターで捕集し、その後、捕集飛灰を加熱脱塩装置もしくは溶融によって、無害化している。しかし、灰に塩分と重金属類を丸め込んで処理するというものであって、後で述べるように、焼却灰をリサイクルするという観点からは決して得策ではない。

4 塩類問題から資源化とリスクシェアリングへ

これまで、塩素と金属は忌避物質として取り扱われ、廃棄物焼却による公害を防止する技術が進展してきた。排ガス処理については「消石灰噴射・バグフィルター捕集」が、灰処理については「加熱脱塩処理とキレート薬剤もしくはスラグ化」によって、鉄壁とも思われる対策が施されてきた。

これにより、廃棄物の焼却に自信をつけたのか、環境省は、一般廃棄物処理の基本方針「一般廃棄物の処分の最適な方法の例示として、廃プラスチック類について、まず発生抑制を、次に再生利用を推進し、なお残るものについて、直接埋立を行わず、熱回収を行うことが適当である」を発表した[15]。すなわち、長らく続いた「プラスチックは燃えるごみか燃えないごみか」の論争に終止符を打つものである。

しかし、ハッピーエンドではない。熱回収の残渣に多量に含まれる塩類(Ca,Na,K,Cl)が、灰の資源化の足かせとなっている。塩類は、重金属やダイオキシン類などのように、健康に対する有害性がなく、規制対象でもない。しかし、資源化を行う上では、負の材料である。

焼却灰を資源化物とする際に、塩類を分離しておけばいいと考え方もある。実際、セメント産業では、灰を水で洗浄・脱塩してから、原料にしている例もある。しかし、現段階では、灰を引き取った側の努力として実施しているのであって、採算のとれる事業として成立するかどうかは、難しいところである。業として灰を引き取る側の論理としては、リサイクルを目指してややこしい後処理をして、フェロシルト事件のように、自らが墓穴を掘ることは、どの事業者も避けたいので、やはり、焼却灰は埋立地での最終処分というのが最も、確実な方法であると判断するのが適切であると思う。

焼却灰を受け取る側の苦悩と対照的に、一般廃棄物を焼却する側は、「重金属とダイオキシン類を最優先」の旗印のもと、塩分を大量に含んだ状態で焼却灰を廃棄物として排出している。他方、産業廃棄物の世界では、最終処分するものを最小にし、リサイクルという形で世の中に戻そうとしている。すなわち、産業廃棄物の中間処理施設は、原料を生産・出荷するという感覚で運営される。

リサイクル製品が、「遠くの廃棄物処理とつながっている」という現実を、世間はどれほど受け入れるのであろうか。冷静にリスクを理解することを、われわれは、大変苦手なこととしているが、リスクの大きさだけでなく、由来や必然性、そしてバックグラウンドリスクとの比較をしながら、受け入れることが重要であると、筆者は考えている。有害物を一カ所に集めて、都会から引き離しておくことで良しとする「臭いものにフタ」の発想と対比をなすものとして、リサイクルリスクは存在するが、それが受け入れ可能なものかどうかを、オープンで議論する「リスクシェアリング」の発想があってよいと思う。

分離した塩分の行き先は、もともとの由来である海がふさわしいと考えられる。塩分と重金属類・ダイオキシン類の分離技術や、海へ還す際のリスクが課題になると思う。そこで生じるリスクは、「廃棄物処理によって生じるリスク」ではなく「サステナビリティを保つために必要なリスク」としてであれば、受け入れられるのではなからうか。

文献

- [1] 久保田宏, 内田重男, 局俊明, 片山 新太, 土谷活美, 鈴木哲雄, 犬飼 智, 加茂 浩: 都市ごみ中の揮発性塩素について, 都市と廃棄物, Vol.12(8), pp.15-23(1982)
- [2] JIS M 8813 「石炭類およびコークス類 - 元素分析方法」(2004)
- [3] JIS Z7302-6 「廃棄物固形化燃料-第 6 部: 全塩素分試験方法」(1999)
- [4] 燃料分析試験法 舟阪渡 編, 南江堂(1968)
- [5] 渡辺 信久・谷川 昇・石川千晶・山本 実・前 弘・篠原明義・松江 努・佐藤 茂夫・及川 智・河村清史、ごみ中塩素計測法に関する検討、廃棄物学会誌, Vol. 12(1), 60-66(2001)
- [6] Gladney E S, Small J A, Gordon G E, Zoller W H: Composition and size distribution of in-stack particulate material at a coal-fired power plant, Atmos Environ, Vol 10, 1071-1077 (1976)
- [7] Lee C C: A model analysis of metal partitioning in a hazardous waste incineration system. JAPCA, Vol 38 941-945 (1988)
- [8] Watanabe N, Inoue S, Ito,H: Chlorine promotes antimony volatilization in municipal waste incineration, J Mater Cycles Waste Manag, Vol. 2, 10-15 (2000)
- [9] Deutschen Chemie Gesellschaft, Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie(berücksichtigt bis Juni 1927), Chlor, Systemnummer 6: pp.16-17.
- [10] Hunsinger H, Jay K, Vehlow J: Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace. Chemosphere Vol.46, 1263-1272 (2002)
- [11] Yasuhara A, Katami T, Okuda T, Shibamoto T: Role of Inorganic Chlorides in Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Combustion of Plastics, Newspaper, and Pulp in an Incinerator. Environ Sci Technol, Vol.36, 3924-3927 (2002)
- [12] 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
- [13] Watanabe N, Takakura A, Minami Y, Mizutani S, Takatsuki H: Correlation of low-volatile organic chlorine (LVOC) and PCDD/Fs in various municipal waste incinerators (MWIs), Chemosphere Vol 67, S198-S204 (2007)
- [15] NEDO 2006 「ダイオキシン類の化学的簡易代替モニタリングに関する調査」
- [14] 平成 17 年 5 月 26 日 環境省告示第 43 号(平成 13 年 5 月環境省告示第 34 号の改正)