

## 14. 廃棄物焼却により生成するダイオキシン抑制技術の研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 竹内正雄

重点強化事項 循環型 研究期間 平成 11 年度～平成 14 年度  
研究予算総額 72,300 千円

### 研究の背景と目的

最近の調査では、我が国で環境中に排出されるダイオキシン類の 90%以上は、廃棄物焼却が排出源となっている。既に大型廃棄物焼却炉については対策技術の開発が進んでいるが、小型焼却炉や産業用炉など対策が難しい施設も多数残っているし、大型廃棄物焼却炉であってもフライアッシュ中のダイオキシン類処理はやっかいである。本研究は、廃棄物焼却によるダイオキシン生成を抑制するとともに、生成ダイオキシンを分解して環境に出さないための技術開発を行うものである。そのために、温度制御による燃焼場近傍での生成抑制技術、電子線、マイクロ波照射による排ガス中ダイオキシンの分解技術、焼却灰中ダイオキシンの触媒分解技術の開発を行い、焼却炉から環境中に排出されるダイオキシンを大幅に減少させることを目標とする。

触媒によるダイオキシン分解技術は、焼却灰中のダイオキシンを溶媒抽出して触媒反応により脱塩素無害化する技術を開発する。電子線照射による排ガス中のダイオキシン分解は、電子を加速して被処理物に照射して化学反応の促進などに利用する技術を、ダイオキシン分解に適用するための基礎技術を研究するものである。温度制御による生成抑制技術は、当研究所でのダイオキシン生成メカニズム研究の成果を基礎として生成抑制条件の実証的研究を行う。

### 研究の成果

#### 1) 触媒によるダイオキシン分解

本研究では、クロロベンゼン類をモデル物質として用いて基礎的な検討を行い、温和な条件で脱塩素機能をもつ触媒反応系を確立したのち、2塩化及び4塩化のダイオキシン試薬を用いて脱塩素反応を行い、反応特性及び反応機構について検討した。さらに、焼却灰中のダイオキシン類の脱塩素・無害化へ向けて、焼却飛灰から抽出したダイオキシン類の脱塩素特性について調べた。

1,2,4-トリクロロベンゼンの脱塩素反応を、アルカリ化合物を溶解したアルコール溶媒中、炭素担持パラジウム触媒(Pd/C)を懸濁させて64で行った。脱塩素反応は逐次的に進行し、2塩化物、1塩化物を経由してベンゼンが生成した。表1に、1,2,4-トリクロロベンゼンの転化率と生成物の収率を示す。2-プロパノールと NaOH または KOH の組み合わせが、触媒反応には最適であることがわかった。また、Pd/C 触媒と他の炭素担持貴金属触媒の活性を比較すると、その序列は Rh/C > Pd/C > Pt/C > Ru/C であった。

この触媒反応系を用いて、各種ダイオキシン試薬、2,7-DCDD、1,2,6,7-TCDD、1,2,3,4-TCDD、2,8-DCDF の脱塩素反応を行った。表2に示したように、2,7-DCDDおよび1,2,6,7-TCDDの脱塩素反応は、35以下という非常に温和な条件で進行し、脱塩素生成物(dibenzo-p-dioxin, DD)が得られた。1,2,3,4-TCDD、2,8-DCDFの脱塩素反応も同様に効率よく進行した。重水素(D)でラベルした2-プロパノールを用いて2,7-DCDDの脱塩素反応を行うと、D原子が2つ入った生成物が高収率で生成したことから、2

-プロパノールが水素源となり水素化脱塩素反応が進行することがわかった。脱塩素の反応スキームを図1に示した。

ダイオキシン実試料の脱塩素特性を調べるため、焼却飛灰からトルエンで溶媒抽出したダイオキシン類の脱塩素反応を82で行った。反応前後における同族体別のダイオキシン類濃度を表3に示す。反応前の溶液の毒性等量は146.9pg-TEQ/mlであったが、反応後には0.055pg-TEQ/mlとなり、99.9%以上の分解率が得られた。さらに、本触媒反応系に焼却飛灰を直接添加し、ダイオキシン類の抽出工程と分解工程を同時に行うことを試みた。処理後には飛灰中のダイオキシン類同族体分布が低塩素側へシフトし、脱塩素化が進んでいることがわかった。

## 2)電子線照射によるダイオキシン分解

ダイオキシン類分解に対する電子線照射の有効性を明らかにするために、分解による毒性変化を念頭に置いて分解模擬物質の分解特性を検討するとともに、詳細分析と量子化学計算により分解機構を検討した。実験には、五塩化ベンゼン(PCBz)と四塩化ダイオキシン(1,2,3,4-TCDD)をケイ酸マグネシウム粉末(Florisil)に吸着させた模擬試料を用いた。使用した電子線照射装置は定格エネルギー600KeVの高周波型電子線照射装置である。

PCBzを用いた照射実験により得られた分解率を図2に示す。照射量が増加すると明らかにPCBzは減少し分解率が増加する。照射量を増やして300kGyとすると、PCBz自体の分解率は96%まで到達するが、低塩素の塩化ベンゼンが生成するため、CBz全体としての分解率は62%に止まった。脱塩素反応について詳しく検討するために、CBzの異性体分布を詳しく調べた結果、両側に塩素が存在する位置が脱塩素し易いことがわかった。これを説明するために*ab initio*量子化学計算を行い、PCBzの3種のC-Cl結合解離エネルギー( $D^{\circ}_{298K}$ )の大きさを推定した。その結果、両側に2個ずつ塩素結合を持つ3位置の解離エネルギーが最も小さく、実験結果と矛盾なく説明出来ることがわかった。

次に、ベンゼン環を二個持つダイオキシン構造でPCBzと同様な結果が得られるか確かめるため、1,2,3,4-TCDDに対する照射実験を行った。表4に示す分解率(ダイオキシン構造が消失する場合)はPCBzの場合とほぼ同じ値になっており、その傾向も良く一致している。また、2塩素以下の異性体がほとんど生成しないので、電子線照射による分解では二塩化物の生成よりも、ベンゼン環が解裂する方がエネルギー的に有利と考えられる。ベンゼン環からの脱塩素傾向は、PCBzでも1,2,3,4-TCDDでもほぼ同じであるので、ダイオキシン構造の両方のベンゼン環に塩素が置換した場合も、脱塩素反応の結果は定性的には類似していると思われる。すなわち、OCDD等への電子線照射では、両隣が塩素置換している2(3)、7(8)位置の塩素は1(4)、6(9)位置よりも脱塩素し易いと推定され、2,3,7,8-への塩素置換を含むダイオキシン類は生成しにくいことが期待される。

## 3)温度制御による生成抑制

燃焼温度は、ダイオキシン生成について非常に強い影響を与えることが知られている。しかし、一般に焼却炉の燃焼温度は、空気量、廃棄物供給量、廃棄物発熱量などの従属変数であり、独立に制御することは難しい。本研究で使用する実験装置は、電気ヒーターにより炉内温度を強制的に、しかも流動層部とフリーボード部に分けて独立に制御することが出来る。これを利用して、他の変数を変えずに温度設定のみを変えてその影響を調べた。

使用した燃焼装置の概略を図3に示す。燃焼装置は燃焼ガスに接する部分を透明石英ガラスで製作した流動層燃焼器で、主要部を電気炉内に設置した。実験後には燃焼装置、反

応管をすべて取り外して洗浄し、必要に応じて失透した石英管を切断して交換した。模擬ゴミは無漂白パルプ 45%、小麦粉 40%、木粉 15%を基本組成とした。基本組成のみの試料を基準用とし、これに触媒( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0.25%)と塩素源(NaCl または PVC)を加えた試料を用意した。

図4は、一次燃焼温度を固定して二次燃焼温度を変えたときの PCDD/Fs 生成量であり、図5は、二次燃焼温度を 900 で固定して一次燃焼温度を変えたときの生成量を示している。図4の結果は、二次燃焼室の温度設定が高い方が生成量が少なくなっており、燃焼温度を高温にすればダイオキシン類生成が抑制できるとの従来の常識と一致する。生成する PCDD/Fs は二次燃焼室の高温で急速に分解することは明らかである。一方、図5に示した結果は、燃焼開始に先立つガス化過程が周囲の高温により急速に進み、模擬ゴミ粒子近傍で局所的な酸素不足を招いて、多量のすすや多環芳香族化合物を生成したためと考えられる。

図6は、二次燃焼室を 900 に固定し、一次燃焼室温度を 700 と 900 とした場合の模擬ゴミ中の塩素含有量に対する PCDD/Fs 生成量を示す。塩素量の増加とともに明らかに PCDD/Fs は増加しており、他の条件が一定であれば塩素量がダイオキシン生成量に強い影響を与えるとの筆者らの以前の研究結果が、温度条件を変えても成り立つことを示している。

## 研究のまとめ

### 1) 触媒によるダイオキシン分解

水酸化ナトリウムを溶かした2-プロパノール中、貴金属触媒(Pd/C 等)を用いると、82 以下という非常に温和な条件で、ダイオキシン類を脱塩素化して無害化することができた。溶媒抽出と組み合わせることで、焼却飛灰中のダイオキシン類の毒性を低減できることが示唆された。

### 2) 電子線照射によるダイオキシン分解

焼却炉等の排ガス中のダイオキシン類分解処理に対する電子線照射の有効性を調べ、分解特性を明らかにするために、模擬試料を用いた分解実験と量子化学計算を行った。その結果、300kGy の照射条件において PCBz としての分解率は 96%と高かったが、CBz 全体の分解率は 62%に止まった。一方、1,2,3,4-TCDD を用いた分解実験では、分解率自体は PCBz の場合とほとんど同じだが、2(3)位置の塩素は1(4)位置よりも脱塩素し易く、両方のベンゼン環に塩素置換しているダイオキシンでは、高塩素化物から毒性の高い異性体は出来にくいと予想される結果を得た。しかし、現状では高い分解率を得るために比較的長い照射時間を必要とするので、さらに効率向上が必要である。

### 3) 温度制御による生成抑制

小型流動層燃焼装置を用いて模擬ゴミを燃焼させる実験を行い、一次燃焼と二次燃焼の設定温度を独立に変えて生成量を調べた。その結果、一次燃焼温度を固定して二次燃焼温度を変えると、温度が高い方が生成量が少なくなり、通常の焼却炉におけると同様に燃焼温度を高くするとダイオキシン生成量が少なくなるとの結果が得られた。しかし、二次燃焼温度を固定して一次燃焼温度を変えた場合は、これとまったく異なる結果となり、設定温度が高い方がダイオキシン生成量が多くなる事が分かった。これは、高温での一次燃焼は、ガス化速度が速すぎて局所的な酸素供給が間に合わないためと推定される。少なくとも、炉全体の温度設定とは関係なく、燃焼後期に高温に設定すれば大幅な生成抑制が可能であることが確認できた。

表 1 : 1,2,4-トリクロロベンゼンの脱塩素反応

溶媒	アルカリ	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)		
				ベンゼン	1塩化	2塩化
2-プロパノール	NaOH	3	100	93	0	0
2-プロパノール	KOH	2	100	82	0	0
2-プロパノール	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	14	0	0	3
2-プロパノール	Ca(OH) <sub>2</sub>	3	12	0	0	1
2-プロパノール	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	3	9	0	0	0
エタノール	NaOH	3	24	2	0	11
1-プロパノール	NaOH	3	39	5	0	36
2-ブタノール	NaOH	3	42	19	4	20

反応条件: 溶媒 (60ml), 1,2,4-トリクロロベンゼン (220mg), アルカリ (220mg), Pd/C (150mg), 反応温度 (64℃)

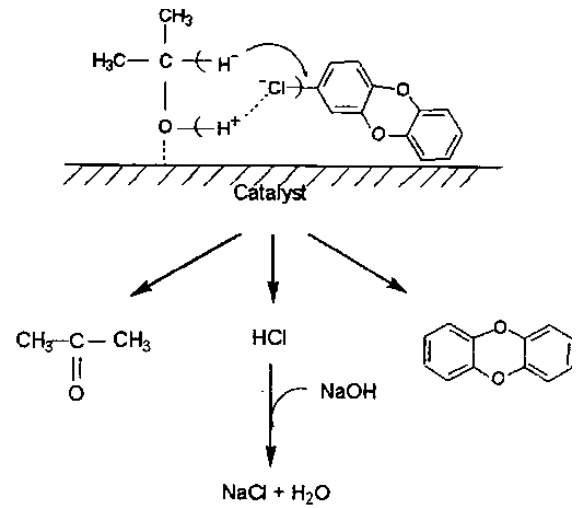


図 1 : ダイオキシンの脱塩素反応スキーム

表 2 : ダイオキシンの試薬の脱塩素反応

ダイオキシン	触媒	温度 (℃)	雰囲気	初濃度 (μg/ml)	転化率 (%)	収率 (%) <sup>2)</sup>	
						light-CDD <sup>3)</sup>	DD
2,7-DCDD	Pd/C	23	N <sub>2</sub>	215	99.9	0.02	80.1
2,7-DCDD	Pd/C	23	Air	236	99.9	0.02	74.5
2,7-DCDD	Rh-Pt/C	23	N <sub>2</sub>	213	97.6	7.6	70.0
2,7-DCDD	Rh-Pt/C	35	N <sub>2</sub>	209	99.8	0.1	69.6
1,2,6,7-TCDD	Pd/C	23	N <sub>2</sub>	167	99.9	< 0.01	74.1
1,2,6,7-TCDD	Rh-Pt/C	35	N <sub>2</sub>	139	99.8	0.06	59.9

- 1) 反応条件: 2-プロパノール (6.0 mL), NaOH (2000 μg/mL), 触媒 (10 mg), 反応時間 (180 min)  
 2) 触媒に吸着したものを含めて算出  
 3) 脱塩素中間生成物 (2,7-DCDD → 1塩化物, 1,2,6,7-TCDD → 3塩化物, 2塩化物, 1塩化物)

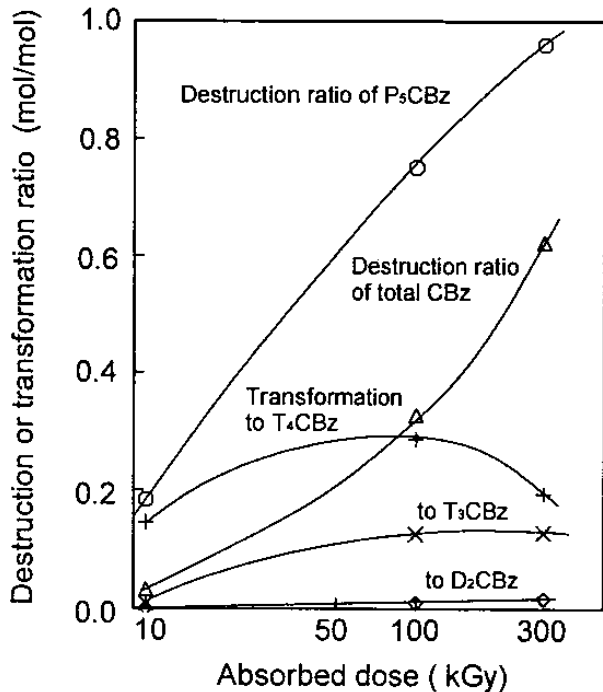


図 2 電子線照射による P<sub>5</sub>CBz の分解率および低塩素物への転換率

表 4 1,2,3,4-T4CDD の分解率及び低塩素物への転換率

Absorbed dose (kGy)	Destruction ratio of 1,2,3,4-T4CDD	Transformation ratio to T3CDDs	Transformation ratio to D2CDDs	Transformation ratio to M1CDDs and CDD	Destruction ratio of total dioxins
10	0.105	0.053	-	-	0.052
300	0.805	0.156	0.019	-	0.631

表 3 : 焼却飛灰から抽出したダイオキシン類の脱塩素反応

ダイオキシン類	濃度 (pg/ml)	
	反応前	反応後
T4CDDs	550	1.8
P5CDDs	950	0.2
H6CDDs	1800	1.6
H7CDDs	2200	2.2
O6CDD	2100	1.5
TEQ (pg/ml)	81.2	0.055
T4CDFs	340	ND
P5CDFs	650	ND
H6CDFs	950	0.4
H7CDFs	1100	0.5
O6CDF	550	ND
TEQ (pg/ml)	64.1	0
Co-PCBs	74	0.5
TEQ (pg/ml)	1.6	0.00005
Total TEQ (pg/ml)	146.9	0.055

反応条件: 2-propanol (20 ml), NaOH (100 mM), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (200 mg), 82℃, 3 h

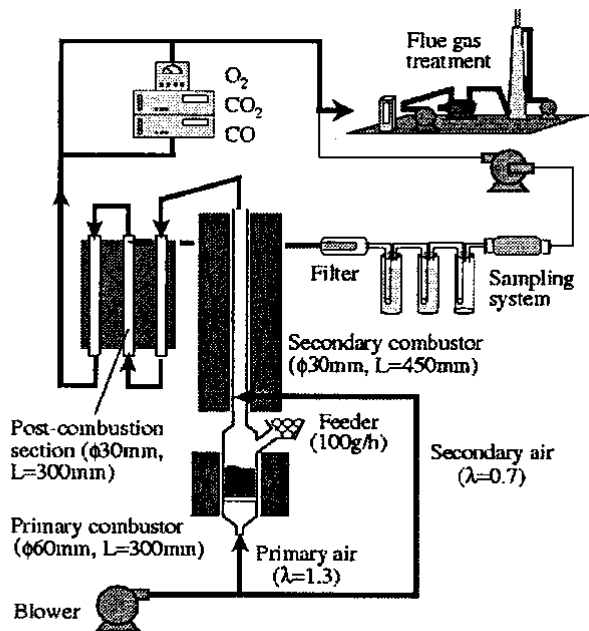


図3 流動層燃焼実験装置の概略

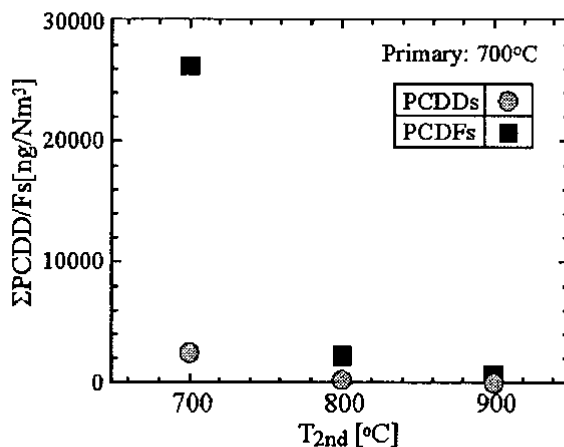


図4 二次燃焼温度とPCDD/Fs生成量の関係

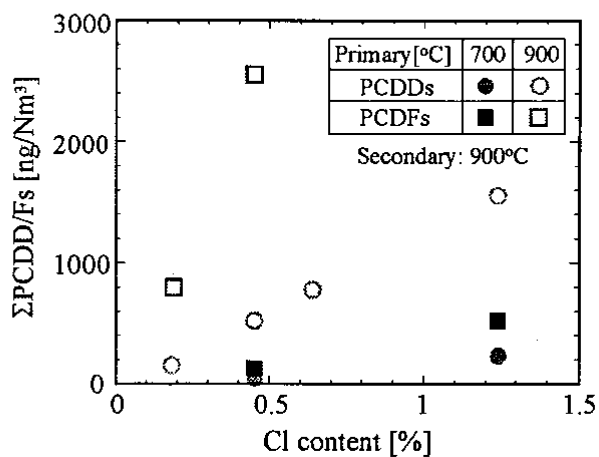


図6 温度条件が異なる場合の塩素量とPCDD/Fs量の関係

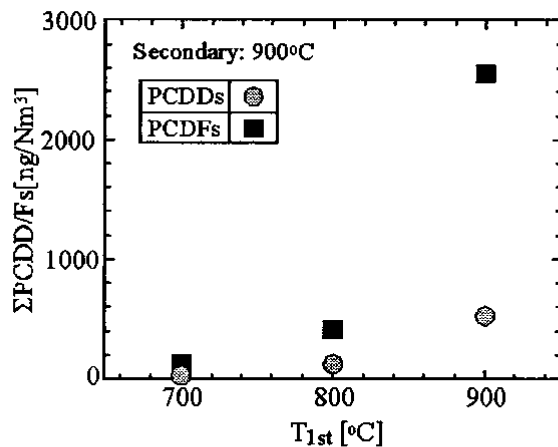


図5 一次燃焼温度とPCDD/Fs生成量の関係

## 研究発表

発表題名	掲載法 / 学会等	発表年月	発表者
(誌上発表)			
・ Dehalogenation of Organic Halides with Noble Metal Catalysts under Mild Conditions	Proc. of Fifth Int.Symp. on East Asian Recycling Technology	1999.9	浮須, 亀岡, 宮寺
・ Formation of PCDD/Fs in Artificial Solid Waste in a Laboratory-scale Fluidized Bed Reactor: Influence of Contents and Forms of Chlorine Sources in High-temperature Combustion	Environmental Science and Technology, vol.34, No.18	2000.1	畑中, 今川, 竹内
・ Catalytic Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins with Supported Noble Metal Catalysts	Journal of Advanced Science, vol.13	2001.10	浮須, 宮寺
・ 電子線照射による五塩化ベンゼンと1,2,3,4-四塩化ダイオキシンの分解特性 他 12 編	廃棄物学会論文誌, vol.14, No.2	2003.1	竹内, 土屋, 畑中, 北島, 原田, 平島
・ 担持パラジウム触媒によるダイオキシン類の脱塩素処理	第 12 回廃棄物学会研究発表会	2001.10	浮須, 宮寺
・ 模擬ゴミ燃焼に伴うダイオキシン類生成挙動の研究 他 26 編	日本機械学会 2002 年度年次大会	2002.9	畑中, 北島, 竹内, 宮寺, 大屋

## 工業所有権

特許等の名称	願書年月日	公告番号	公告期日	登録番号
ダイオキシン類の無害化処理方法	2000.6			特願2000-165974