

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名=排ガス処理過程における DXN 類の挙動に与える固定炭素の影響に関する研究

研究期間=2000-2002

代表研究者=古角雅行（東京都）、長坂徹也（東北大学）

共同研究者=前田正史（東京大学）、岡部徹（東京大学）、上林史朗（株式会社クボタ）

研究目的=この研究は、排ガス処理過程における DXN の挙動と飛灰に含まれる未燃炭素の関係を明らかにすることを目的とする。その結果、排ガス処理過程で起こる DXN の再合成を極少化し、廃棄物の熱処理過程における DXN 排出総量の一層の低減を図ろうとするものである。

研究方法=飛灰あるいは飛灰中の固定炭素に着目し、排ガス処理過程で起きる DXN の二次生成に関する既往の研究を調査した。その内、特にその成果が注目される主要な文献について詳細に分析し、試験条件等の課題を整理すると共に既往知見の再現性および妥当性を検証した。

工業炭素材を中心に幅広い性状の炭素材を入手し、構成要素に基づく分類を行った。同時に、それら炭素材の工業組成、元素組成、灰分組成他の性状を分析し、ごみ処理過程から排出される未燃炭素の炭素材としての評価を試みた。

入手した炭素材から供試試料を選定し、供試炭素材の加熱に伴ない発生する CO_2 , CO を計測しパーセントレベルで起こる重量変化を調べる 低温酸化試験、炭素材の酸化・分解に伴い ppm レベルで発生する炭化水素類の挙動を TPD - MS により調べる 炭素材加熱時発生ガス試験および排ガスの集じん雰囲気模擬した低温酸化試験と同一条件の DXN 生成試験を行い、これら観測レベルが異なる試験間での整合性を考慮しつつ、結果の解釈を進めた。

アルカリ金属、アルカリ土類金属さらには遷移元素の多くが炭素の酸化触媒として作用することが古くから知られ、本研究においてもこの触媒作用の影響を考慮する必要があることが明らかになった。そのため、炭素の燃焼反応と金属触媒との関係に関する既往の研究も併せて調査し、その概要を整理するとともに、金属の塩化物および酸塩化物の挙動について基礎的な知見を蓄積すべく解析を行った。加えて、炭素の低温酸化試験、炭素材加熱時発生ガス試験および DXN 生成試験のすべてにおいて金属化合物の触媒作用を調べると同時に熱力学的平衡計算による金属の安定形態の考察を行い、一部の条件について確認試験を行った。さらに、ごみ処理排ガス自身からのカーボン析出の可能性、活性炭代替の可否および有害廃棄物低減を目的に、排ガス中に存在する CO - H_2 - CO_2 : 3 元系ガスからの炭素析出速度を測定し、その反応機構についても考察した。

結果と考察=

1. ごみ処理過程から排出される固定炭素（未燃炭素：チャー）の性状：ごみ処理過程から

排出されるチャーは比表面積が小さく、揮発分、固定炭素のレベルは石炭のそれに類似する。原料組成・発生過程を反映して揮発分、灰分が多く、相対的に発熱量は低い。灰分組成は石炭等と異なり植物由来の Na や K が多く、Cu, Pb, Zn 等も多い。

2. 炭素材の低温酸化：黒鉛化度の高い炭素材は燃焼率（燃焼速度）が低く、非晶質な炭素材は燃焼率が高い。非晶質炭素材では、官能基や未炭素化有機物に起因する揮発分、吸着分の影響が大きい。炭素材の燃焼速度には温度と酸素濃度の影響が大きく、水蒸気や CO_2 の影響は小さい。金属触媒存在下では燃焼が促進される結果、通気線速度の影響も明確になる。加熱初期に CO_2 , CO の発生量が最大となり、その後徐々に減衰する一定の時間変動を示す。炭素材の低温酸化における金属化合物の触媒作用には次の関係があり、接触効率の影響も大きい。 $\text{CuCl} > \text{溶融飛灰} > \text{焼却飛灰} > \text{NaCl} > \text{炭素材の灰分}$ また、飛灰構成金属の触媒活性の序列は $\text{Cu}(\quad) > \text{Cu}(\quad) > \text{Fe}(\quad) >> \text{Fe}(\quad) > \text{Pb}(\quad) > \text{Zn}(\quad) >> \text{K} \quad \text{Na}$ の順であり、塩化物の方が酸化物よりも活性は高い。多成分系金属の触媒活性については構成成分の加成性が成り立たず、固固接触効率及び熱平衡による形態変化の影響が推察される。

3. 炭素材加熱時発生ガス：グラファイトや活性炭の熱分解により H_2O , CO_2 などの無機系ガス、ベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素類が検出された。これらの発生量は、官能基や吸着分に富む活性炭がグラファイトに比較して多い。熱分解雰囲気(He)と酸化分解雰囲気(O_2 10%)とでは、発生するガスの組成と量が異なり、ベンゼン他、炭化水素類の発生量は熱分解雰囲気の方が多く、酸化速度と炭化水素生成量には負の関係がある。炭化水素の生成量には温度と酸素濃度が影響するが、発生速度を支配するのは炭素材へのエネルギー供給速度であると解される。

ダイオキシン生成試験で用いた CuCl は触媒活性が強く、炭素材の分解温度を下げる。活性の低い NaCl を用いた場合においても、 NaCl の共存に伴い無機系ガスだけでなく有機系の炭化水素類全般にも明確な増加傾向が認められ、触媒存在下の酸化分解では炭化水素類も確実に増加し、有機塩素化合物の生成も促進される。

4. 炭素材の燃焼に伴う DXN 生成：低揮発分のグラファイト、ガラス状炭素は燃焼率と DXN 生成量が比例関係を示した。高揮発分の活性炭、炭素化物からの DXN 生成量は、燃焼率が同レベルであったにも関わらず、ガラス状炭素よりも桁違いに多かった。DXN 生成はベース炭素（炭素の六角網面結晶子）起因、表面構造起因、未炭素化物起因に区分することができ、揮発分を含有しない炭素材からの DXN 生成は大部分がベース炭素起因であり、DXN 生成量は燃焼率と比例する。多量の揮発分を内在する炭素材は、加えて揮発分起因の生成が起こる。官能基など比較的 low molecular weight の未炭素化物は DXN 生成への寄与が小さく、活性炭における揮発分起因の大部分は表面構造起因である。未分解有機物など高分子の未炭素化物

質は DXN 生成への寄与が大きく、チャーなど炭素化物における揮発分起因の大部分は未炭素化物質起因と言える。

5. 炭素材非存在下における DXN 生成：炭素材非存在下においても DXN は低レベルであるが生成し、その主要な炭化水素源は試薬への吸着有機物であった。この結果は、熔融排ガス処理過程で起こる DXN の炭化水素源が熱平衡によりガス相から飛灰表面に吸着した有機物に拠ることを示唆する。

6. DXN 生成における金属化合物の影響：CuCl を炭素材と混合せず二層に分離し CuCl を Cl₂ 供給源に限定した場合、DXN は高塩素化物主体とならないことから、塩素化における Cl₂ ガスの寄与は小さく固相表面で起こっていることが示唆された。熱平衡計算から CuCl は高濃度の Cl₂ を放出せず酸化物 - 塩化物系複合塩(オキシクロライド)として安定することが示された。実機排ガス組成から金属の安定化合物形態はオキシクロライドであると推察され、気相成分との熱平衡で決まる金属の安定形態が炭素燃焼、塩素化反応を支配していると考えられる。

7. オキシクロライド混合物の物理化学的特性：燃焼排ガス中に廃棄物由来の Zn、Pb が濃縮されることから、亜鉛系、鉛系のオキシクロライドについて、相平衡および熱力学的性質を解明した。まず上記オキシクロライドを構成するターミナル 2 元系として、NaCl-ZnCl₂、KCl-ZnCl₂ 2 元系状態図の再評価、および KCl-PbCl₂、NaCl-PbCl₂ 系の相平衡を熱力学的に検討した。その際、流出法およびダブルセルクヌードセン質量分析法を用いて 2NaCl・ZnCl₂ 等中間化合物の生成自由エネルギーを直接測定し、その結果を基にして各系における熱力学的パラメーターを再評価した。また、熱分析、熱平衡法により NaCl-KCl-ZnCl₂、NaCl-KCl-PbCl₂ 3 元系の相平衡を実測し、これら 3 元系塩化物の計算状態図を構築した。更に、NaCl-KCl-ZnCl₂ 3 元系塩化物への固体 ZnO の溶解度を測定し、NaCl-KCl-ZnCl₂-ZnO オキシクロライドにおける ZnO の液相面、および ZnO のポテンシャルダイアグラムを決定した。3 元系塩化物や 4 元系オキシクロライドの熱力学的性質については、今後更に詳細に検討していく必要があるが、本研究結果より、燃焼条件下での Zn、Pb の塩化物としての挙動を任意の温度、組成において予測可能となった。

8. 気相析出炭素の挙動：CO-H₂ 混合ガスからの析出速度は CO : H₂ = 6 : 4、600 付近で極大を示す特異な傾向を示した。また、排ガス中の CO₂ や H₂O は炭素析出速度を大きく低下させる。炭素析出速度の温度、ガス組成依存性は、水性ガス反応および吸着した CO₂ の脱離過程を考慮したモデルによってほぼ説明でき、燃焼排ガスからの炭素析出挙動を大略把握することができた。析出炭素を DXN 類の吸着媒体として利用するには、有効表面積が十分ではなく、析出炭素の細孔構造を制御するための検討が必要である。また、Fe 以外の触媒とし

では Co を用いた場合に Fe の 1/10 程度の析出速度が得られたのみで、Cr、Ti、Cu、Ni では析出は起こらなかった。これより、Fe は燃焼排ガスから炭素を析出させる最も有効な金属触媒であることを実験的に明らかにした。

結論=排ガス処理過程における DXN の生成に与える未燃炭素の影響を解明すべく、炭素の低温酸化試験、DXN 生成試験他を行い、未燃炭素の特性とその構成、DXN 生成との関係ならびに共存する金属化合物の触媒作用の概要を明らかにした。