The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	燃焼過程におけるダイオキシン類生成に及ぼす塩素源・塩素形態の影響
Author(s)	川端, 弘俊; 碓井, 建夫; 丸川, 雄浄 他
Citation	廃棄物学会論文誌. 2002, 13(4), p. 184-192
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/25986
rights	Copyright © 一般社団法人 廃棄物資源循環学会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

廃棄物学会論文誌, Vol. 13, No. 4, pp. 184 - 192, 2002

【論　文】

燃焼過程におけるダイオキシン類生成に及ぼす塩素源・塩素形態の影響

川端弘俊*・碓井建夫*・丸川雄浄**
原　茂太*・中里英樹*・田中敏宏*

【要　旨】ダイオキシン類は有機塩素化合物であることから，燃焼物中の塩素源およびその形態がダイオキシン類生成濃度に大きく影響する重要な因子になると考えられる。そこで本研究では，主として高温における燃焼実験および熱力学的平衡計算から，ダイオキシン類生成濃度に及ぼす燃焼過程における有機塩素，無機塩素などの塩素源およびその塩素形態の影響を実験室規模の燃焼炉を用いて調査した。

ダイオキシン類を構成する4元素が存在すると，800℃という高温燃焼においてもダイオキシン類は生成する。また，燃焼物中の塩素源および塩素形態が同一である場合，塩素濃度とダイオキシン類生成濃度はほぼ比例し，燃焼物質中の塩素源が有機塩素化合物か熱力学的に安定な無機塩素化合物かによりダイオキシン類生成濃度は大きく異なる。さらに，無機塩素化合物でも，その塩素形態すなわち水和物などの活性なClが存在すると高濃度のダイオキシン類が生成することを，小麦粉と塩との水和物の燃焼実験により明らかにした。

キーワード：塩素源，塩素形態，水和物，ダイオキシン／フラン，ダイオキシン類生成モデル

1. 緒　言

ダイオキシン類の発生源は，都市ごみや産業廃棄物などのごみ焼却による燃焼，製鋼用電気炉，自動車排出ガスなど様々であるが，特にごみ焼却によるものが90%以上を占めるといわれている。焼却施設におけるダイオキシン類の生成原因としては，燃焼室内における不完全燃焼，煙道や集塵器内でおこる *De novo* 合成が主な反応であるといわれている。塩素の供給源としては塩化ビニールなどの有機塩素化合物だけでなく，ダイオキシン類生成濃度は低いが食塩などの無機塩素も塩素の供給源[1]となりうることから，都市ごみ焼却炉においては塩素供与体存在下での燃焼を避けることは難しい。ダイオキシン類排出抑制対策に関する多くの研究がなされているが，燃焼過程を含むダイオキシン類に関する研究[1-5]は少ない。熱力学データを用いた基礎研究[3-6]も理論的な研究として行われている。

ダイオキシン類は有機塩素化合物であることから，燃焼物中の塩素源およびその形態がダイオキシン類生成濃度に及ぼす重要な因子となると考えられる。そこで本研究では，主として高温における燃焼実験および熱力学的平衡計算から，ダイオキシン類生成濃度に及ぼす燃焼過程における有機塩素，無機塩素などの塩素源およびその塩素形態の影響を実験室規模の燃焼炉を用いて調査した。

2. 実験・計算方法

2.1 燃焼実験方法

本研究で用いた燃焼炉の概略図をFig. 1に示す。燃焼炉は均熱帯を長くするために3分割制御型となっており，排ガス管の一部も均熱帯の一部に入っている。反応管は内径157 mmのSUS 316製である。また，反応管上部には *De novo* 合成の活発な温度域をできるだけ避

原稿受付 2001. 9. 14　原稿受理 2002. 3. 11
* 大阪大学大学院　工学研究科
** 大阪大学　先端科学技術共同研究センター
連絡先：〒565 - 0871　吹田市山田丘2 - 1
大阪大学大学院工学研究科 マテリアル応用工学　川端　弘俊
kawabata@mat.eng.osaka-u.ac.jp

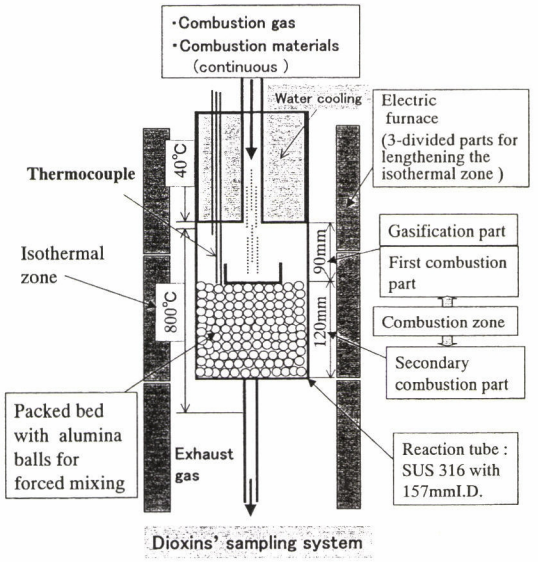

Fig. 1　Schematic layout of combustion furnace

けるために，Fig. 1に示したように水冷管を挿入している。燃焼物（粉末）は炉頂部に設けた微量試料定量フィーダーから連続的に燃焼炉に燃焼ガスとともに添加した。炉内に添加された燃焼物は坩堝内においてガス化，その上部空間で1次燃焼し，燃焼促進のためガスと燃焼物を強制混合する目的でアルミナ球粒子を充填した充填層で2次燃焼された後，排ガス管に流れる。また，燃焼炉内でのガスの滞留時間（反応時間）はガス流れを栓流と仮定し，充填層体積も考慮すると，温度800℃，ガス流量2 L/min（s. t. p.）の本燃焼実験条件下で約22秒である。大気中へ燃焼ガスを排出する場合は，安全対策としてダイオキシン類吸着システムと同一物質を装着した大型の水塔，ジエチレングリコール塔，イオン交換樹脂塔を通過させた。O_2，H_2，Cl_2，N_2ガスは，流量範囲が10 cm^3/min（s. t. p.）から10 L/min（s. t. p.）の4種類のマスフローメーターで調整し，O_2–N_2混合ガスは流量を2 L/min（s. t. p.）に調整した後，ガス混合炉を通して燃焼炉に導入した。ダイオキシン類分析用排ガスサンプリング方法は，リボンヒーターで150℃に保持した燃焼炉排ガス管（SUS 304フレキシブルチューブ）に分析用ガスサンプリングチューブを直結し，ダイオキシン類吸着システムに全燃焼排ガスを吸引ポンプで吸引すると同時に急冷した。したがって，*De Novo*合成が活発といわれている温度域[7, 8]（500～200℃）を通過する時間は，温度800℃，ガス流量2 L/min（s. t. p.）の本燃焼実験条件下でガス流れを栓流と仮定すると，約0.3 sとなることから，*De Novo*合成の影響は小さいと考えられる。ダイオキシン類分析用排ガスサンプリング量は約500 L（s. t. p.）である。主な燃焼排ガス組成CO，CO_2，O_2，N_2，CH_4，H_2などは4重極型質量分析装置を用いてリアルタイムで分析した。

2. 2　熱力学的平衡計算[4, 5]

熱力学的平衡計算にはMALT 2[9]（MAterials-oriented Little Thermodynamic database）を使用した。MALT 2はJANAFの熱力学データに基づいて，主として4,931種の無機・有機化合物の熱力学データが収納されている。収納されていない化合物は熱力学データを指定することにより使用できる。本研究では，データベースに収納されている108種類に，T_4CDD（テトラジベンゾ-*p*-ダイオキシン）など21種類の熱力学データを加え合計129種類の混合組成を基本系として熱力学的平衡計算を行った。この内の108種は，ダイオキシン類を構成する4元素（C–O–H–Cl）から成る化合物，特に熱力学的に安定であるもの，塩化ビニールを燃焼させた時に生成すると考えられる化合物，およびダイオキシン類の前駆体と考えられる化合物である。加えた21種の化合物うち11種はダイオキシン類の熱力学データである。本研究ではN. Menad[10]らのデータを基本とし，同じ化学式，毒性のものは合量を与えるように自由エネルギーを再計算したデータ[6]を用いている。残りの10種はW. M. Shaub[11]が推算したダイオキシン類の前駆体の熱力学データである。

3．実験結果および考察

3. 1　燃焼条件によるダイオキシン類の生成濃度

Fig. 1に示した実験室規模の燃焼炉を用いた，温度800℃一定における燃焼実験条件とダイオキシン類生成濃度の結果をTable 1に示す。Run No. 4，7を除いて，100%塩化ビニール（PVC）粉末試薬を0.1 g/minの添加速度，あるいはそれとほぼ同等のC，H，Clのモル添加速度で燃焼実験を行った。Run No. 4のCl濃度はその1 / 40，No. 7は1 / 100である。

Run No. 1はO_2，H_2，Cl_2ガスおよび活性C粉末すなわち，有機物がなくダイオキシン類を構成する4つの元素であるC，H，O，Clが存在する最も基礎的な条件下で燃焼を行った結果である。本燃焼実験では，反応管内へ添加する燃焼ガス（O_2–N_2混合ガス）流量を2 L/min（s. t. p.）に固定しており，その内の5%すなわち100 cm^3/min（s. t. p.）のO_2で添加した燃焼物を理論的にはすべて燃焼できる。しかしながら，5%O_2–95%N_2，2 L/min（s. t. p.）のガス組成・流量の場合，Table 1に示した排ガス中のCO，CO_2，O_2濃度からわかるよう

Table 1　Experimental conditions, and Dioxin's and gas concentrations in exhaust gas
Combustion temperature: 800℃, Input combustion gas flow rate: 2 L/min (s. t. p.)

Run No.	Input combustion gas compositions (vol%)	Exhaust gas compositions (vol%)			[Combustion materials : powder]	Input Cl rate (mol/min)	Input ratio		Dioxin's concentration in exhaust gas (s. t. p.)	
		CO	CO_2	O_2	Input rate (g/min)		C/O	H/O	Total (ng/m³)	TEQ (ng/m³)
1	5 %O_2-95% N_2	0.1	3.7	0.7	[Active C+H_2, Cl_2 gases] 0.04	1.6×10^{-3}	0.36	0.54	44	1.3
2	5 %O_2-95% N_2	0.2	3.0	1.5	[100 mass%PVC] 0.1	1.6×10^{-3}	0.36	0.54	14,000	230
3	40% O_2-60% N_2	0	4.0	35	[100 mass%PVC] 0.1	1.6×10^{-3}	0.045	0.068	120	4.7
4	40% O_2-60% N_2	0	4.0	35	[5 mass%PVC+ 95 mass%C] 0.05	0.04×10^{-3}	0.057	0.003	7.1	0.13
5	5 %O_2-95% N_2	0.05	3.8	0.9	[NaCl+PE] 0.14	1.6×10^{-3}	0.36	0.72	110	1.7
6	40% O_2-60% N_2	0	4.0	35	[NaCl+Flour] Hydrate 0.2	1.6×10^{-3}	0.04	0.051	750	19
7	40% O_2-60% N_2	0	4.0	35	[(1/100) NaCl+Flour] Hydrate 0.1	0.016×10^{-3}	0.04	0.051	11	0.57

に，未利用 O_2 が 1 %前後，CO が 0.1% 前後検出されていることから，実際上は不完全燃焼である。Run No. 1 は不完全燃焼条件であるが，800℃ の高温燃焼においてもダイオキシン類がトータルで 44 ng/m³ (s. t. p.) 生成する。

100% PVC 粉末試薬を燃焼した場合の結果が Run No. 2, 3 である。燃焼ガス組成 5 %O_2-95% N_2 の不完全燃焼条件（Run No. 2）においては，排ガス中の全ダイオキシン類生成濃度は 14,000 ng/m³ (s. t. p.), TEQ 濃度は 230 ng-TEQ/m³ (s. t. p.) となり，非常に高濃度である。Run No. 2 は 2 回行った実験の平均値であり，そのバラツキは 10 ～ 25% である。一方，燃焼ガス組成が 40% O_2-60% N_2 で，排ガス中の O_2 濃度が 35% である完全燃焼条件（Run No. 3）の場合，排ガス中の全ダイオキシン類生成濃度は 120 ng/m³ (s. t. p.) である。この値は 3 回行った実験の平均値であり，そのバラツキは 60 ～ 90% もある。誤差は大きいが，完全燃焼条件の全ダイオキシン類生成濃度は不完全燃焼条件の生成濃度の約 1 / 100 である。Run No. 1 を完全燃焼条件で行えば，ダイオキシン類が非常に低濃度になると予想されダイオキシン類の分析が困難であると考えられることから，排ガス中の CO 濃度が 0.1% も検出される不完全燃焼条件で燃焼実験を行った。100% PVC 燃焼実験の場合と同様に，完全燃焼条件のダイオキシン類濃度が不完全燃焼条件の 1 / 100 になると仮定すると，Run No. 1 の全ダイオキシン類濃度は，完全燃焼条件の場合 0.4 ng/m³ (s. t. p.) 程度と非常に低濃度になるが，やはり微量のダイオキシン類が生成されると考えられる。

次にダイオキシン類生成濃度に及ぼす有機塩素濃度の依存性を調べるため，PVC 濃度を 5 mass%に減らし，残りの 95 mass%を活性 C 粉末にした混合粉末試薬を添加速度 0.05 g/min，燃焼ガス組成 40% O_2-60% N_2 の完全燃焼条件で燃焼した。その結果を Run No. 4 に示す。この Run No. 4 の塩素濃度は 100% PVC 燃焼の場合の 1 / 40 である。Run No. 4 の全ダイオキシン類濃度は 7.1 ng/m³ (s. t. p.), TEQ 濃度は 0.13 ng-TEQ/m³ (s. t. p.) である。100% PVC 燃焼（Run No. 2）と比較して全ダイオキシン類濃度は約 1 / 20, TEQ 濃度は約 1 / 40 となり，ほぼ PVC 濃度すなわち有機塩素濃度とダイオキシン類濃度は比例している。

3. 2　ダイオキシン類生成モデルの推察[3-5]

燃焼排ガスを水中に吹き込むと，排ガス中のダイオキシン類濃度は簡単に水中に吹き込む前の値の 1 / 20 程度まで低くすることが可能である[3-5]。水中には燃焼の際に燃焼試料の分解で生成した未燃分である浮遊 C（カーボン），HC（ハイドロカーボン）がトラップされていた。燃焼排ガスから浮遊 C, HC を除去することでダイオキシン類濃度が低減できることから，ダイオキシン類の多くはこれらに吸着して排出されており，この浮遊 C, HC のごく近傍でダイオキシン類が生成されていたと考えられる。顕微鏡観察の結果から，これらの浮遊 C および浮遊 HC のそれぞれが約 0.5 μm, 2 ～ 10 μm の微細粉末が主体であるが，微細粉末（0.5 ～ 1 μm）の凝集体（10 ～ 30 μm）のような非常に複雑な形状をしているものもごく一部含まれていた。なお，実験終了後（反応管内への燃焼物停止後）の排ガス中の O_2, CO_2 濃

度変化から，反応管内に残存しているC系物質は，完全燃焼条件の場合ほとんど無く，不完全燃焼条件の場合少量残存していたと考えられる。

Fig. 2に熱力学計算によるダイオキシン類生成領域分布を示す。ダイオキシン類の生成・分解挙動を推察するために，熱力学的計算ソフトMALT 2を用いて，平衡計算を行った。その一例として，H=1，Cl=1 molの初期条件において，800℃におけるT_4CDDの生成に及ぼすOとCの影響を調べた結果をFig. 2(a)に示す。図中の★☆印は，本燃焼実験における不完全燃焼（Run No. 1, 2, 5）と完全燃焼（Run No. 3, 4, 6, 7）の実験条件の位置をそれぞれ示している。どちらの実験条件においてもT_4CDDがほとんど生成されない領域（白い部分）にある。しかしながら，C濃度の増加に伴って，O濃度の低い領域（原点付近）から右上のC，O濃度が高い領域にかけてT_4CDD濃度の高い領域（黒い部分）が存在する。この傾向は他のダイオキシン類についても同様である。また，ダイオキシン類生成濃度と同様な挙動を示すのが，Fig. 2(b)に示したCO/CO_2比の変化である。すなわち，ダイオキシン類はCO/CO_2比が$10^{2.5}$～10^{10}と非常に高い限られた一部の領域で生成されることになる。このように，高温におけるダイオキシン類の生成はCO/CO_2比の高いごく限られた非平衡な場で起こっていると考えられる。

600℃あるいは700℃以上ではダイオキシン類が分解され存在しないといわれているが，上述した実験結果および熱力学的平衡計算結果から，800℃の燃焼条件においても排ガス中に浮遊CあるいはHCが存在する場合，ダイオキシン類濃度が高くなることが判明した。これらのことから，800℃の高温燃焼でもダイオキシン類が生成されるモデルは，バルクフローがO_2過多状態すなわち排ガス中のO_2濃度が高い場合でも，浮遊C，HCのごく表面近傍にはCO/CO_2比が非常に高い非平衡な場が存在し，その中でダイオキシン類が生成されていると推察される。浮遊C，HCのごく表面近傍のCO/CO_2比の高い場で生成したダイオキシン類が冷却過程でそれら浮遊C，HCに吸着して排出されたと推察される[3-5]。

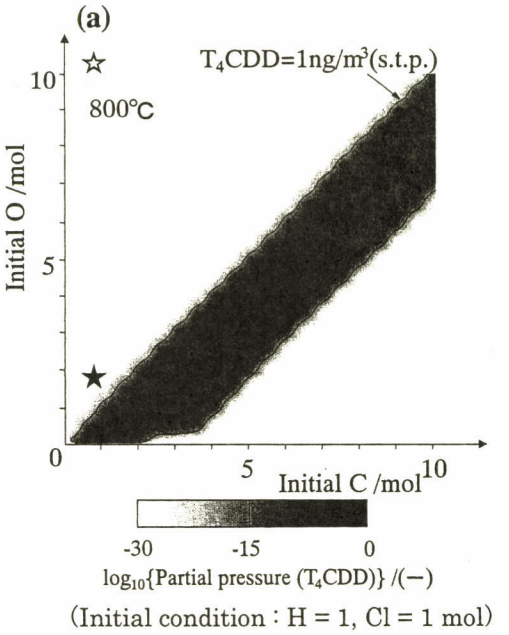

Fig. 2 (a) Influence of O and C on the formation of T_4CDD by thermodynamic evaluations

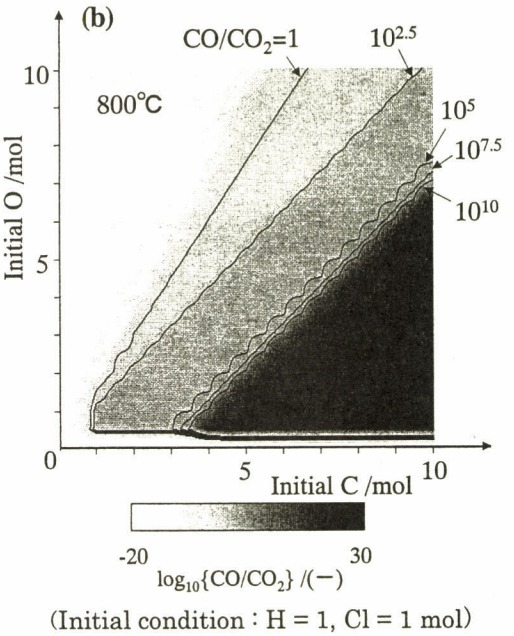

Fig. 2 (b) Influence of O and C on CO/CO_2 ratio by thermodynamic evaluations

3. 3 塩素源および塩素形態によるダイオキシン類生成への影響

Run No. 2, 3では，燃焼試料として有機塩素化合物である塩化ビニール（PVC）粉末試薬を用いた。これは有機物自身にClが結合しており，そのため燃焼すなわち分解過程において非常に活性なClが生成されることになる。したがって浮遊C，HCごく周囲あるいはそれら自身にも活性なClが含まれている。このことにより全ダイオキシン類生成濃度が不完全燃焼条件（Run No. 2）では14,000 ng/m^3（s. t. p.），完全燃焼条件（Run No. 3）においても120 ng/m^3（s. t. p.）と非常に高くなったと考えられる。

次に塩素源として無機塩素である塩化ナトリウム（NaCl）粉末試薬を用いて，それと有機物であるポリエチレン（PE）粉末試薬とを混合して燃焼した結果をRun No. 5に示す。塩素源がNaClであることからダイオキシン類生成濃度は低いと考えられ，不完全燃焼条件で燃焼実験を行った。なおC, H, Clモル添加速度は100%PVC燃焼の場合とほぼ同じに調整した。Run No. 5の全ダイオキシン類生成濃度は，110 ng/m^3（s. t. p.）と100% PVC不完全燃焼条件の場合（Run No. 2）の1/130である。これは燃焼試料における塩素源が熱力学的に安定なNaClで与えられていることにより，有機塩素化合物であるPVCの場合とは異なり，浮遊C, HCごく周囲に活性なClが非常に少ないためである。Run No. 1, 2, 3, 5の比較より，燃焼ガス中の平衡塩素濃度よりも，Cを含む燃焼物それ自身にClが含まれているか否かがダイオキシン類の生成濃度に大きな影響を与えると考えられる。

次に，同じ無機塩素源でもNaClの存在形態によりダイオキシン類生成濃度が影響を受けるかどうかを調べた。NaClを有機物と均一に混合させるために，100% PVCの場合とほぼ同等のC, H, Clモル量の小麦粉とNaCl粉末をイオン交換水に溶かし込み，20日間空気中で自然乾燥した後，粉砕した試料を用いて燃焼実験を行ったものがRun No. 6である。Tabel 1に示したようにRun No. 6の全ダイオキシン類濃度は，40% O_2-60% N_2の完全燃焼条件下であるにもかかわらず，非常に高濃度750 ng/m^3(s. t. p.)となり，Run No. 3の100% PVC燃焼の場合よりも高い値である。これは，C, H, Oで構成される小麦粉中（主成分はデンプン：$C_6H_{10}O_5$）にNaClの多くが水和物すなわち活性な状態の塩素あるいはClイオンとして存在しているために，Run No. 5のPEとNaClの混合粉末を燃焼させた場合より，燃焼過程で生成した浮遊C, HCごく周囲あるいはそのもの自身に活性なClが存在していることから，ダイオキシン類濃度が高くなったと考えられる。次にダイオキシン類生成濃度に及ぼすNaCl濃度の影響を調べるため，NaCl濃度をRun No. 6の1/100にして，Run No. 6と同様に小麦粉との水和物を自然乾燥した粉末の燃焼実験を行った。その結果がRun No. 7である。Run No. 6と比較して全ダイオキシン類濃度はおよそ1/70の11 ng/m^3（s. t. p.）になり，NaCl濃度とダイオキシン類濃度はほぼ比例している。

以上のように，NaClを含む日常の食材調理物も都市ごみ燃焼過程におけるダイオキシン類生成源になっていると考えられ，燃焼物の塩素濃度，塩素源あるいは安定な塩素源であってもその塩素の存在形態，すなわち安定な塩化物であるか，活性な塩化物あるいは活性な状態のClが存在するか否かによって，ダイオキシン類の生成濃度が大きく変化することになる。

3. 4　塩素化度別ダイオキシン類濃度

Run No. 1～7の塩素化度別ダイオキシン類濃度（フィンガーパターン）をFig. 3～9に示す。黒いバーがダイオキシン，灰色がフランを表している。ダイオキシンについては，一部検出不能（N. D.）が見られるが，どの実験条件においても高塩素化度のものが多く生成する

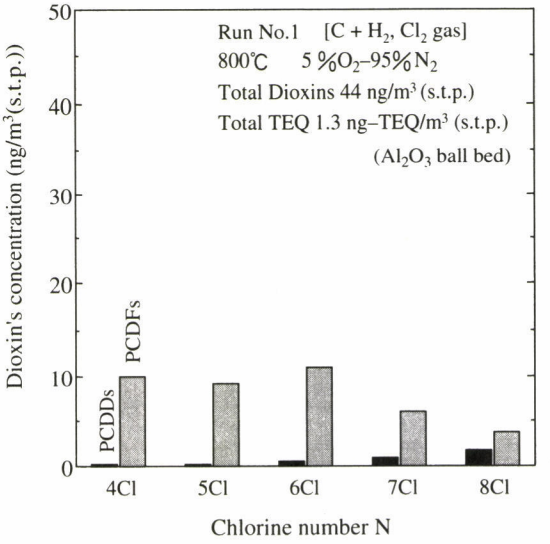

Fig. 3　Effect of gaseous reaction on Dioxin's concentration under incomplete combustion condition

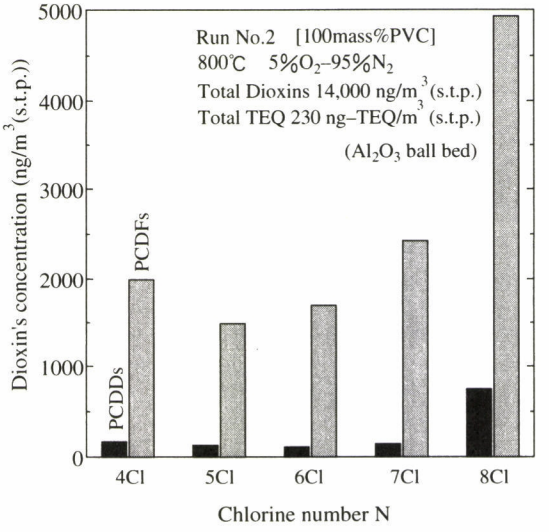

Fig. 4　Effect of organic chloride on Dioxin's concentration under incomplete combustion condition

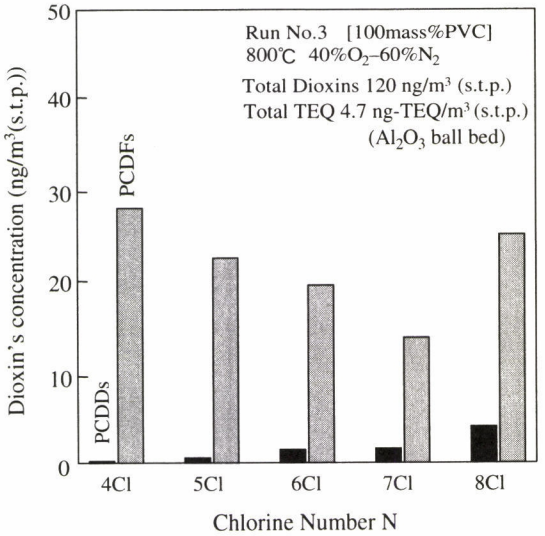

Fig. 5 Effect of organic chloride on Dioxin's concentration under complete combustion condition

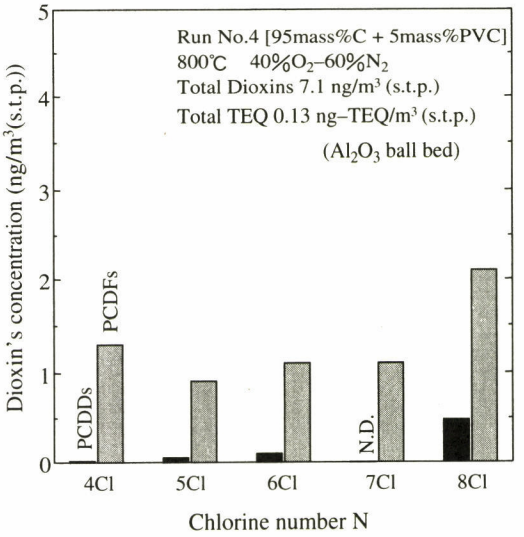

Fig. 6 Effect of PVC concentration on Dioxin's concentration under complete combustion condition

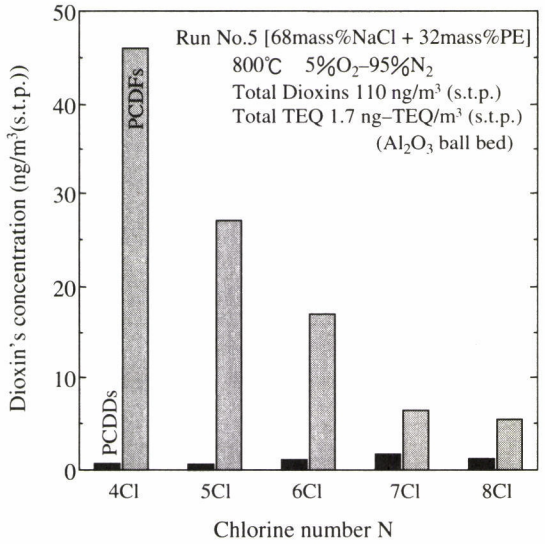

Fig. 7 Effect of inorganic chloride on Dioxin's concentration under incomplete combustion condition

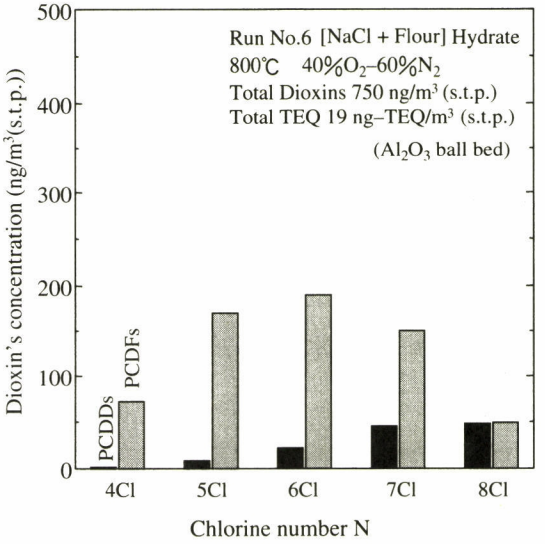

Fig. 8 Influence of NaCl hydrate on Dioxin's concentration under complete combustion condition

傾向にある。一方，フランについてはRun No.1（Fig. 3）の活性CとH_2, Cl_2ガスの場合，7，8塩素化度のものが少ない。Run No. 2，4（Fig. 4，6）のPVCの場合，8塩素化度のものが多いが，Run No. 3（Fig. 5）は7塩素化度のものが少なくなっている。Run No. 5（Fig. 7）のPEとNaClの場合，高塩素化度から低塩素化度へとフラン濃度が大きく増加している。低塩素化度のフラン濃度が増加する要因の1つとして，塩素源が熱力学的に安定なNaClではないかと推察される。また，Run No. 2，5（Fig. 4，7）のような不完全燃焼条件ほどはっきりとしたフィンガーパターンを示す傾向にある。Run No. 6，7（Fig. 8，9）のNaClと小麦粉の水和物の場合，低塩素および高塩素化度のフランの生成量が少ない。

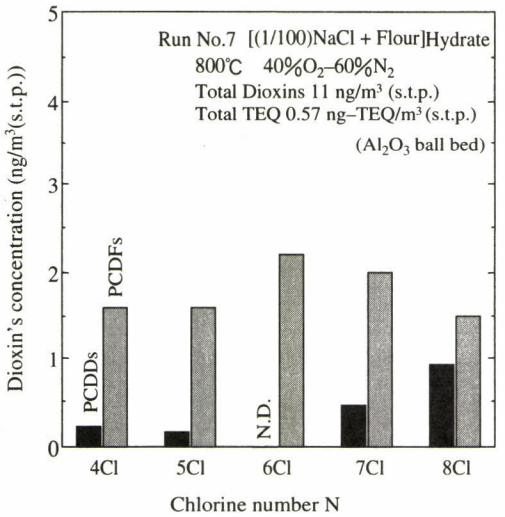

Fig. 9　Influence of concentration of NaCl hydrate on Dioxin's concentration under complete combustion condition

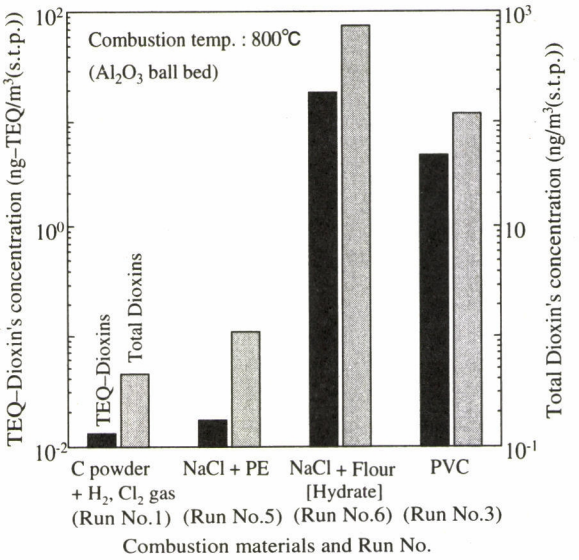

Fig. 10　Effect of chlorine sources and forms on Dioxin's concentration at 800℃

3. 5　塩素源・塩素形態によるダイオキシン類濃度の比較

Fig. 10 に塩素源および塩素形態によるダイオキシン類濃度の比較を示す。ただし，Run No. 1, 5 の不完全燃焼条件のダイオキシン類濃度については，100% PVC 燃焼実験の場合と同様に完全燃焼条件のダイオキシン類濃度が不完全燃焼条件の 1 / 100 になると仮定して，比較を行った。有機物（PE）と熱力学的に安定な塩素源 NaCl の混合粉末燃焼では，ダイオキシン類生成濃度（Run No. 5）が低い。しかしながら，熱力学的に安定な NaCl でも Run No. 6 のように小麦粉との水和物にすると，ダイオキシン類生成濃度は急激に増加する。また有機塩素化合物（PVC: Run No. 3）の場合，やはり高いダイオキシン類濃度であるが，Run No. 6 の小麦粉と NaCl の水和物の場合より低い値である。

このように，安定な塩素源であってもその塩素の存在形態，つまり安定な塩化物であるか，活性な塩化物あるいは活性な状態の Cl であるかによって，ダイオキシン類の生成濃度が大きく変化する。すなわち，浮遊 C, HC ごく表面近傍あるいはそれ自身に活性な Cl が存在するか否かが，ダイオキシン類生成濃度を大きく支配すると考えられる。

4．結　　論

ダイオキシン類生成濃度に及ぼす燃焼過程における有機塩素，無機塩素などの塩素源およびその塩素形態の影響を実験室規模の燃焼炉を用いて調査した結果，以下の結論が得られた。

1．ダイオキシン類を構成する 4 元素が存在すると，800℃ という高温燃焼においてもダイオキシン類は生成する。
2．燃焼物中の塩素源および塩素形態が同一である場合，塩素濃度とダイオキシン類生成濃度はほぼ比例する。
3．燃焼物質中の塩素源が有機塩素化合物か熱力学的に安定な無機塩素化合物かによりダイオキシン類生成濃度は大きく異なる。
4．無機塩素化合物でも，その塩素形態すなわち水和物などの活性な Cl が存在すれば，高濃度のダイオキシン類が生成する。

［謝　辞］

本研究は，大阪大学先端科学技術共同研究センター，大阪大学大学院工学研究科，住友金属工業㈱，住友金属テクノロジー㈱，住友重機械工業㈱，日立造船㈱および住金関西工業㈱で構成された共同研究（民間との共同研究）である。また，本研究の遂行に多大なるご協力をいただいた住友金属テクノ

ロジー㈱　中山恵美子氏，元 大阪大学大学院生 谷井智彰氏，大阪大学大学院生　田邊昌幸氏に感謝の意を表す。

参考文献

1) T. Takasuga, T. Makino, K. Tsubota and N. Takeda: Formation of dioxins (PCDDs/PCDFs) by dioxin-free fly ash as a catalyst and relation with several chlorine-sources, Chemosphere, Vol. 40, pp. 1003 - 1007 (2000)

2) R. L. Rawls: Dow finds support, doubt for dioxin ideas, Chemical and Engineering News, Feb. 12, pp. 23 - 28 (1979)

3) H. Kawabata, T. Usui, K. Marukawa and S. Hara: Fundamental studies on the formation and decomposition of Dioxins/Furans in combustion gas (Formation mechanism of Dioxins/Furans at high temperatures), ICSS 2000 Proc. International Conference on Steel and Society, 2000-June, Osaka, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, pp. 162 - 165

4) 丸川雄浄，川端弘俊，碓井建夫，原　茂太，田中敏宏：ダイオキシン類の発生機構に関する研究，日本学術振興会，未来開拓学術研究推進事業研究成果報告書，製鋼第19委員会（平成13年5月），pp. 332 - 336 (2001)

5) H. Kawabata, T. Usui, K. Marukawa, S. Hara and T. Tanaka: Recycling of used transformers containing toxic polychlorinated biphenyl (PCB), ASIA Steel 2000 Proc. International Conference on ASIA Steel, Beijing, China, 2000-Sep. C, pp. 645 - 651

6) A. Yazawa, S. Nakazawa and N. Menad: Thermodynamic evaluations on the formation of dioxins and furans in combustion gas, Chemosphere, Vol. 39, No. 14, pp. 2419 - 2432 (1999)

7) H. Vogg, M. Metzger and L. Stieglitz: Recent findings of the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration, Waste Management & Reseach, Vol. 5, pp. 285 - 294 (1987)

8) H. Hagenmaier, M. Kraft, H. Brunner and R. Haag: Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated Dibenzofurans, Environmental Science and Technology, Vol. 21, No. 11, pp. 1080 - 1084 (1987)

9) H. Yokogawa, S. Yamauchi and T. Matsumoto: Thermodynamic database MALT 2 and its applications to high temperature materials chemistry, Thermochimica Acta, Vol. 245, pp. 45 - 55 (1994)

10) N. Menad, B. Bjorkman, S. Zhang and E. Forsberg: Thermodynamic conditions for the formation of dioxin during the recycling of non ferrous metals from electric and electronic scrap, EPD Congress, pp. 657 - 673 (1998)

11) W. M. Shaub: Procedure for estimating the heats of formation of aromatic compounds: Chlorinated benzenes, phenols and dioxins, Thermochimica Acta, Vol. 55, pp. 59 - 73 (1982)

Effects of Chlorine Sources and Forms on Formation of Dioxins/Furans in the Combustion Process

Hirotoshi Kawabata*, Tateo Usui*, Katsukiyo Marukawa**, Sigeta Hara*
Hideki Ono-Nakazato* and Toshihiro Tanaka*

* Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan
** Cooperative Research Center for Advanced Science and Technology, Osaka University, Japan

† Correspondence should be addressed to Hirotoshi Kawabata:
(2-1, Yamadaoka, Suita-city 565-0871 Japan)

Abstract

Chlorine sources and forms are considered to be the most important factors in the formation of Dioxins/Furans (Dioxins) due to the fact that Dioxins are organochlorine compounds. In the present work, effects of chlorine sources and forms on the formation of Dioxins in the combustion process have been investigated, mainly through combustion experiments and also through thermodynamic evaluations on the formation of Dioxins in the combustion furnace of a laboratory scale at 800℃.

Dioxins are formed even at the combustion temperature of 800℃ by the existence of four constituents, i. e. C, H, O and Cl. The formation concentration of Dioxins is nearly proportional to the chloride concentration of combustion materials under the conditions of the same chlorine sources and forms, and is significantly influenced by chlorine sources, i. e. organochlorine compound or inorganic chloride. Even in the case of inorganic chloride, Dioxins of high concentration are shown from combustion experiments to be formed by the existence of an active chlorine such as the hydrate, made from salt and flour.

Key words: chlorine source, chlorine form, dioxins/furans, hydrate, formation model of dioxins