

## ダイオキシン類生成時の炭素の塩化反応の開始時の評価(1)

## Chlorination reaction to carbon during formation of dioxins(1)

高岡昌輝<sup>a</sup>, 大下和徹<sup>a</sup>, 塩田憲司<sup>a</sup>, 西本芳洋<sup>a</sup>, 中村まどか<sup>a</sup>, 中村尊郁<sup>a</sup>, 吉元直子<sup>a</sup>  
 Masaki Takaoka<sup>a</sup>, Kazuyuki Oshita<sup>a</sup>, Kenji Shiota<sup>a</sup>, Yoshihiro Nishimoto<sup>a</sup>, Madoka Nakamura<sup>a</sup>,  
 Takafumi Nakamura<sup>a</sup>, Naoko Yoshimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学大学院工学研究科

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University

都市ごみ焼却施設でのダイオキシン類の生成抑制のひとつとして、SO<sub>2</sub> ガスの混合が検討されている。ダイオキシン類の生成には塩化銅(I および II)が寄与しているが、SO<sub>2</sub> ガスによる生成抑制は塩化銅(II)模擬灰と塩化銅(I)模擬灰で効果に差があった。その抑制効果の違いを調べるため、Cl の K 吸収端 XANES 測定を行った。SO<sub>2</sub> ガスの添加の有無により C-Cl 結合の生成量に差があり、XANES の結果と実際の芳香族塩素化合物の生成量は定性的には整合することがわかった。

Sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) has been tested as a kind of inhibitors to formation of dioxins in municipal solid waste incineration (MSWI). Copper chlorides are most influential catalysts to form dioxins, however, the inhibiting effect by SO<sub>2</sub> is different between CuCl<sub>2</sub> than CuCl. Cl K-edge XANES measurement was performed to investigate the difference of the inhibiting effect between copper chlorides. As a result, it is revealed that the difference in generation of C-Cl bond with or without SO<sub>2</sub> is observed from XANES and is agreement with real generation amount of chlorinated aromatics qualitatively

**Keywords:** MSWI fly ash, dioxins, Cl K-XANES, SO<sub>2</sub>

**背景と研究目的:** 都市ごみ焼却に由来するダイオキシン類は、焼却施設の高度化によりその飛灰中に濃縮される形で多く存在している。ダイオキシン類の無害化処理として分解処理や脱塩素処理が挙げられるが、エネルギーやコストがかかることから、ダイオキシン類問題の解決には生成するダイオキシン類量を抑制することが重要である。ダイオキシン類の抑制法のひとつとして二酸化硫黄ガス(SO<sub>2</sub>)を用いる方法が検討されている。ダイオキシン類の生成には重金属類の塩化物、特に塩化銅(II)(CuCl<sub>2</sub>)が大きく寄与しているため[1][2]、SO<sub>2</sub>によりその活性がどのように変化するか、ダイオキシン類生成は抑制されるかを確認することは重要である。

銅化合物を含む都市ごみ焼却飛灰を模した灰(模擬飛灰)を用いた実験では、CuCl 灰および CuCl<sub>2</sub> 灰でクロロベンゼン類(CBzs)の生成量が多かったが、SO<sub>2</sub> 雰囲気では CuCl<sub>2</sub> 灰の CBzs 生成が抑制されたが CuCl 灰では抑制効果がなかった。この抑制効果の違いを明らかにするために、XAFS 測定により塩素の局所構造解析を行った。

**実験:** 模擬飛灰であるCuCl灰およびCuCl<sub>2</sub>灰は以下のように作成した。

CuCl、またはCuCl<sub>2</sub>を銅として0.2wt%、活性炭3wt%、残りを窒化ホウ素として混合したものを室温試料とした。

室温試料を管状炉中、温度300℃、雰囲気10%酸素/90%窒素ガスを流量100mL/minで流し30分加熱したものをSO<sub>2</sub>なし加熱試料とした。

室温試料を管状炉中、温度300℃、雰囲気10%酸素/90%窒素ガス/1000ppmSO<sub>2</sub>を流量100mL/minで流し30分加熱したものをSO<sub>2</sub>1000ppm加熱試料とした。

以上の6試料および標準試料は立命館大学SRセンター BL-10にて、ClのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はGe(111)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)、またはSDD検出器による蛍光X線収量(FY)にて行われた。

**結果、および、考察:** Fig. 1、2にCuCl灰、CuCl<sub>2</sub>灰のCl K吸収端XANES測定の結果をそれぞれ示す。

CuCl 灰について、室温試料の時点で CuCl スペクトルの 2817eV 付近に見られる

pre-edge ピークや white line が少し二山になっている特徴が見られなくなっていた。また、吸収端も低エネルギー側にシフトしていた。SO<sub>2</sub> なし加熱試料について、形状は室温試料とほぼ同じであったが、吸収端がさらに低エネルギー側にシフトしていた。SO<sub>2</sub> 1000ppm 加熱試料について、white line が台形状になった。吸収端はさらに低エネルギー側にシフトしていた。

CuCl<sub>2</sub> 灰について、室温試料の時点で CuCl<sub>2</sub> スペクトルの 2817eV 付近に見られる pre-edge ピークや white line が二山になっている特徴が見られなくなっており、吸収端が低エネルギー側にシフトしていた。これは CuCl 灰より低エネルギー側であった。SO<sub>2</sub> なし加熱試料について、white line は台形状となり、吸収端がさらに低エネルギー側にシフトしていた。SO<sub>2</sub> 1000ppm 加熱試料について、SO<sub>2</sub> なし加熱試料と似た形状のスペクトルであったが、吸収端は室温試料と SO<sub>2</sub> なし加熱試料の中間にあった。

吸収端の低エネルギーシフトは、有機塩素化合物が生成し有機炭素と塩素の C-Cl 結合が増加したため考えられる[3]。CuCl 灰では SO<sub>2</sub> なしに比べ SO<sub>2</sub> 存在下のほうがより低エネルギー側に吸収端がシフトしており、台形状ピークも 2821.5eV 付近の低エネルギー側の肩がはっきりしていた。SO<sub>2</sub> の CuCl 灰における抑制効果が低い傾向と一致していた。一方、CuCl<sub>2</sub> 灰においては SO<sub>2</sub> 存在下のほうが吸収端の低エネルギー側へのシフトは小さく台形状のピーク形状も肩が緩やかになっていた。SO<sub>2</sub> の CuCl 灰における抑制効果と相関があった。

以上より、SO<sub>2</sub> による抑制効果の違いが Cl K-edge XANES から見て取れた。しかし、抑制のメカニズムを明らかにするまでは至っていないので、今後は SO<sub>2</sub> がどのようなメカニズムで抑制に寄与しているかを明らかにしていく。

## 文 献

- [1] M. Takaoka, T. Yamamoto, A. Shiono, N. Takeda, K. Oshita, T. Matsumoto, T. Tanaka, *Chemosphere* **59** (2005) 1497
- [2] T. Fujimori, M. Takaoka, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 2241
- [3] T. Fujimori, Y. Tanino, M. Takaoka, S. Morisawa, *Bunseki Kagaku* **58** (2009) 221

## 論文・学会等発表 (予定)

未定

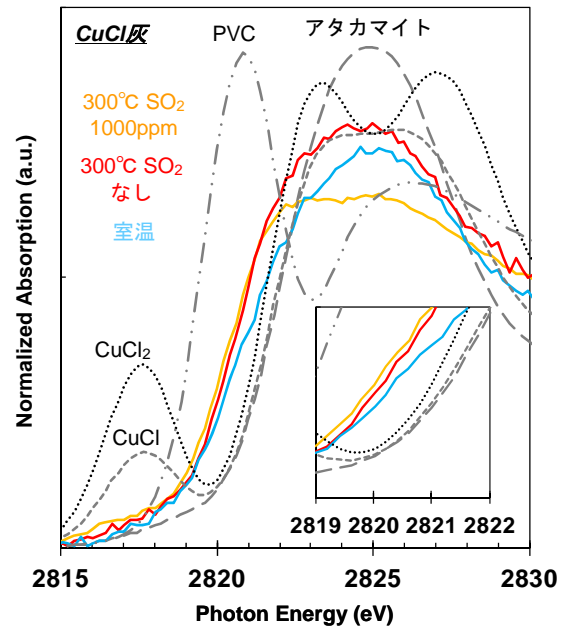


Fig. 1. Cl K-edge XANES spectra of CuCl model fly ash

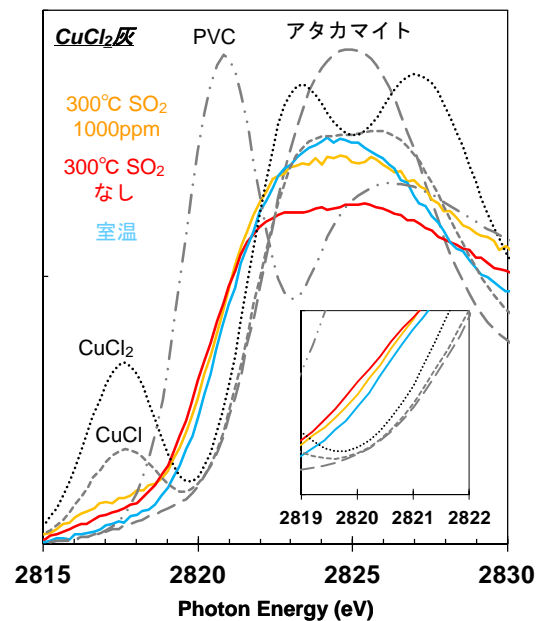


Fig. 2. Cl K-edge XANES spectra of CuCl<sub>2</sub> model fly ash