

粒径別に分画したごみ焼却飛灰中の芳香族塩素化合物の濃度分布および生成メカニズムの解明  
Concentration Profiles and Formation Mechanisms of Chlorinated Aromatic Compounds on  
Fly Ash by Particle Size

谷垣信宏 (Nobuhiro Tanigaki)

論文要旨: 粒径別分画飛灰中芳香族塩素化合物および重金属類を測定し、 $>500\mu\text{m}$  の飛灰中に CBzs および PCBs が多く含まれており  $<500\mu\text{m}$  では粒径が小さくなるにつれて濃度が高くなった。また、 $44\text{--}106\mu\text{m}$ 、 $106\text{--}500\mu\text{m}$  の画分で CBzs、PCBs と Fe、Cu、Zn、Sb および Pb といった重金属類と有意な正の相関を示すことがわかった。 $>500\mu\text{m}$  の飛灰に多く CBzs および PCBs が含まれていた原因を究明するために粒径別に分画した飛灰を用いて、温度、雰囲気、反応時間などのパラメーターを変化させ、粒径別飛灰の *de novo* 合成能について検討を行った。その結果、粒径によって生成経路に違いはなく、 $300^\circ\text{C}$  では粒径の小さい飛灰において *de novo* 合成能が高かったが、 $400^\circ\text{C}$  では未燃炭素量の多い  $>500\mu\text{m}$  の飛灰での生成能が高かった。また、CBzs、PCBs は2つの生成のピークを持ち、2つめの生成ピークは炭素の酸化分解に由来するものである。

キーワード: クロロベンゼン類、PCBs、未燃炭素、粒径、飛灰、*de novo* 合成

Abstract : In this study, to understand the effect of the composition of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash on the formation of chlorinated aromatics, the concentration profiles of chlorobenzenes (CBzs), polychlorinated biphenyls (PCBs), unburned carbon and heavy metals by particle size of fly ash were investigated. Chlorobenzenes and PCBs were enriched in the both fractions of over  $500\mu\text{m}$  and under  $44\mu\text{m}$ . Whereas, metals such as zinc, cadmium, iron, manganese and lead were concentrated in the smaller size particles. The mutual relationship between chlorinated aromatics and some metals were found in the fraction of under  $500\mu\text{m}$ .

And to understand the reason why CBzs and PCBs are enriched in the fraction of over  $500\mu\text{m}$ , reformation condition of CBzs and PCBs from fly ash divided by particle size are investigated. the amount of CBzs and PCBs generated by *de novo* synthesis in the formation of  $44\text{--}500\mu\text{m}$  is higher than in the fraction of over  $500\mu\text{m}$  at  $300^\circ\text{C}$  in the fraction of over  $500\mu\text{m}$ . It was observed that the amount of CBzs and PCBs increased at 2 temperature zone. First temperature zone was around  $350^\circ\text{C}$ , and the second one was  $475^\circ\text{C}$ .

Key Word : chlorobenzenes, PCBs, unburned carbon, particle size, fly ash, *de novo* synthesis

## 1. はじめに

飛灰を粒径別に分画し、クロロベンゼン類 (CBzs)、ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs)、未燃炭素および重金属類濃度を測定し、相関性について検討した。また、CBzs および PCBs の生成機構を解明するために粒径別に分画した飛灰を用いて様々な条件の下、加熱実験を行った。以下に得られた知見を示した。

- 1) CBzs および PCBs は  $>500\mu\text{m}$  の飛灰中に多く含まれており、 $<500\mu\text{m}$  の飛灰においてはおおむね粒径が小さくなるにつれ濃度が高くなった CBzs と PCBs は粒径の比較的大きな画分および飛灰全体では有意な正の強い相関があるといえ、CBzs は PCBs のよい指標物質になるといえた。
- 2) Zn、Cd、Fe、Sb といった高沸点重金属は粒径が小さくなるにつれ濃度が高く、Al、Ti は  $<500\mu\text{m}$  の飛灰において粒径が大きい方が濃度が高い傾向を示した。Hg は未燃炭素量の高い  $>500\mu\text{m}$  の飛灰中に多く含まれていた。
- 3)  $44\text{--}106\mu\text{m}$ 、 $106\text{--}500\mu\text{m}$  の画分では、CBzs および PCBs と Fe、Cu、Zn、Sb および Pb といった

重金属と正の強い相関が見られ、塩素化芳香族化合物の生成にSbの関与が示唆された。

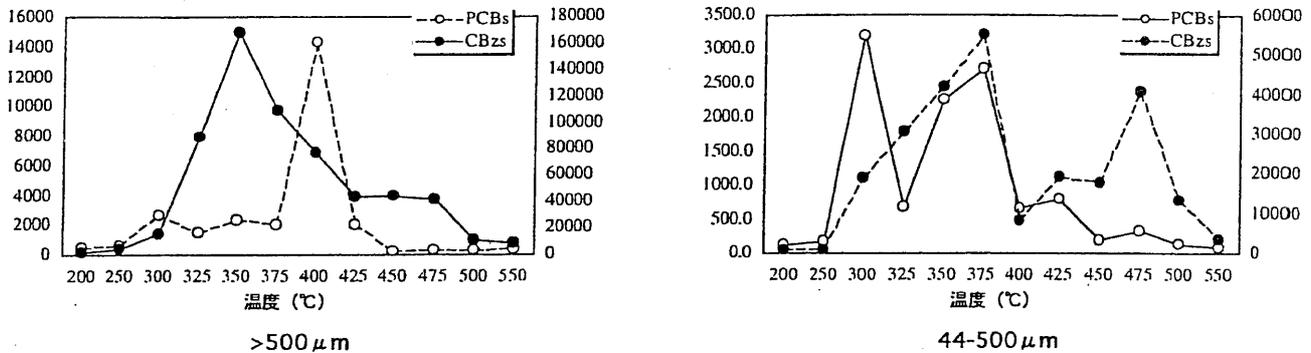
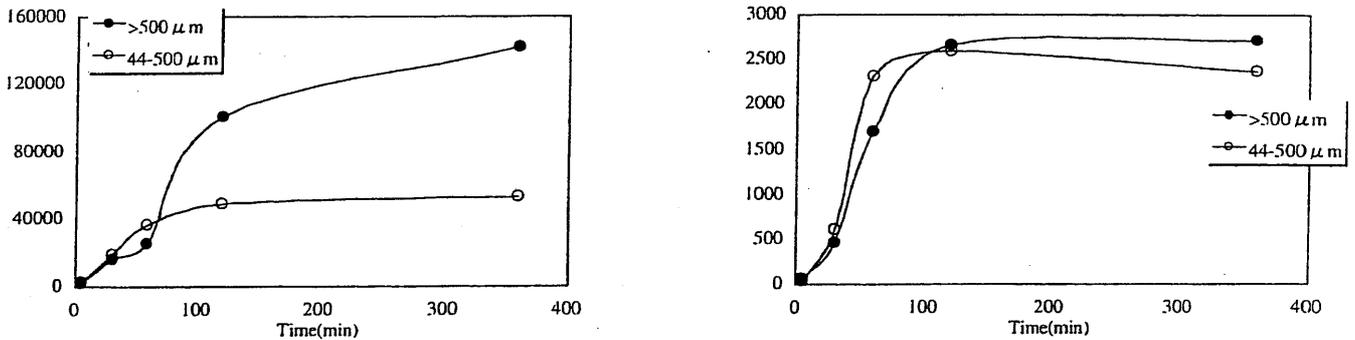


図1 飛灰粒径別CBzsおよびPCBsの生成ピーク温度



飛灰を粒径という尺度で分画を行い、雰囲気、加熱温度、加熱時間などのパラメーターを変化させて *de novo* 合成に関する実験を行い、以下のような知見を得た。

- 1) 300°Cでは粒径の小さい飛灰において *de novo* 合成能が高かったが、400°Cでは未燃炭素量の多い >500 μm の飛灰での生成能が高かった。
- 2) Deacon 反応による塩素源の供給の影響は小さく、塩素化の反応は固相-固相反応が支配的である
- 3) CBzs は飛灰粒径に関係なく、350°Cと 475°Cの2つの生成のピークを持ち、PCBs は>500 μm では300°Cと400°Cに、44-500 μm の飛灰では300°Cと375°Cで生成のピークを持つ。
- 4) 475°Cの生成ピークは酸化分解によってガス化した炭素由来によるものである。
- 5) 飛灰粒径、組成、特に未燃炭素量によってCBzsおよびPCBs生成能はことなる。