

飛灰上での芳香族塩素化合物の再合成に対する  
ナトリウムおよびカルシウム化合物の添加効果  
Effect of the Addition of Sodium and Calcium Compounds  
on the Formation of Chlorinated Aromatic Compounds on Fly Ash

佐々木崇(Takashi Sasaki)

論文要旨：都市ごみ焼却炉内における芳香族塩素化合物の再合成を化学的抑制方法によって抑制することを目的とし、ナトリウム、カルシウム化合物を対象に2,4,6-トリクロロフェノール(2,4,6-TCP)の吸着実験および飛灰に上記の物質を添加することで、加熱時に生成される PCBs、CBzs 量の抑制を実験的に試みた。2,4,6-TCP の吸着実験では、 $\text{NaHCO}_3$  により吸着効果が確認できた。また、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$  と 2,4,6-TCP を反応させることにより、2,4,6-TCP が分解され、他の物質に転換されたと考えられた。また、飛灰にナトリウム、カルシウム化合物を添加した実験では、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaBH}_4$  を添加した条件で再合成抑制効果が確認できた。これらの物質は何も添加しない条件と比較すると、400 加熱の条件で CBzs の生成量は 2%、29%に、PCBs の生成量は 19%、7%に減少し、生成抑制効果を示した。また、ナトリウム、カルシウム化合物は *de novo* 合成による芳香族塩素化合物の生成を抑制するのではなく、脱塩素化反応により生成を抑制していることが考えられた。

キーワード：飛灰、2,4,6-トリクロロフェノール、クロロベンゼン類、PCBs、吸着、脱塩素化

Abstract : In this study, the adsorption of 2,4,6-trichlorophenol on sodium and calcium compounds and the effect of the above compounds on the control of the amount of CBzs and PCBs were investigated. In the adsorption experiment of 2,4,6-TCP, the effect of adsorption was best confirmed by  $\text{NaHCO}_3$ . Moreover, it was thought that 2,4,6-TCP was decomposed by the reaction between  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  and 2,4,6-TCP, and that it had been converted to other compounds. Moreover, in the experiment adding sodium and calcium compounds to fly ash, the effect of the re-synthetic control was able to be confirmed on the condition of adding  $\text{NaOH}$  and  $\text{NaBH}_4$  in the condition of 400 heating. The effect of the control of these compounds was 2% and 29% for CBzs, 19% and 7% for PCBs compared with no addition condition. Moreover, it is thought that sodium and calcium compounds control the amount of chlorinated aromatic compounds by dechlorination and by not *de novo* synthesis.

Key words : fly ash, 2,4,6-trichlorophenol, chlorobenzenes, PCBs, adsorption, dechlorination

## 1. はじめに

本研究では、ナトリウム、カルシウム化合物による排ガス処理技術を評価するため、まず、流通式吸着実験により温度条件、加熱条件、充填薬剤を変えて 2,4,6-トリクロロフェノールの吸着実験を行い、次に飛灰にナトリウム、カルシウム化合物を添加し、添加薬剤、加熱温度、含水率、飛灰性状などのパラメーターを変化させて芳香族塩素化合物の生成抑制効果を検討した。

## 2. 2,4,6-トリクロロフェノール(2,4,6-TCP)吸着実験

1) 図 1 に示すように  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$  のうち、最も高い吸着能を示したのは  $\text{NaHCO}_3$  であり、180 の加熱条件において 69% の 2,4,6-TCP を吸着していた。また、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$  は吸着実験後の 2,4,6-TCP の回収率が低く、未回収の割合が多かった。これは、強塩基性により、2,4,6-TCP を分解して、他の物質に転換してしまったためだと考えられる。

2) 吸着後の  $\text{NaHCO}_3$  表面を FT-IR により分析したところ、図 2 のようなスペクトルが得られ、吸着物として、フェノール類などの芳香族塩素化合物の吸着が起こっていることが推測された。

### 3. 飛灰への薬剤添加実験

1) ナトリウム化合物は芳香族塩素化合物への直接的影響により CBzs、PCBs を分解する性質を持つ。塩基性の物質において分解反応は顕著であった。

2) 飛灰にナトリウム、カルシウム化合物を添加することにより、各薬剤で CBzs、PCBs の生成抑制効果に違いが見られた。中でも、NaOH、NaBH<sub>4</sub> を添加した条件において高い生成抑制効果が確認された。図 3 に示すように、400 の加熱条件では何も添加しない条件で加熱した時の生成量に比べて、NaOH、NaBH<sub>4</sub> を添加した条件では PCBs では 19%、7%の生成量であった。

3) 飛灰に水溶液として薬剤を添加する場合と乾燥薬剤として飛灰に添加する条件では同じ添加量でも生成量に違いがみられた。水溶液として添加する条件の方が CBzs、PCBs とともに生成が抑制されていた。

4) ナトリウム、カルシウム化合物の飛灰への *de novo* 合成抑制能を調べるため、飛灰をソックスレー抽出し、飛灰中の CBzs、PCBs や他の有機分を除去した飛灰へナトリウム、カルシウム化合物を添加した実験を行った。その結果、図 4 に示したように、処理していない飛灰での生成量と変わらない、あるいは増加しているという結果となった。このことにより、ナトリウム、カルシウム化合物を添加することにより飛灰上での *de novo* 合成による芳香族塩素化合物の生成は抑制されず、未処理飛灰による添加実験で生成抑制効果のあった NaOH、NaBH<sub>4</sub> などの薬剤は飛灰上に存在するあるいは生成した芳香族塩素化合物を脱塩素化反応により分解していると考えられた。

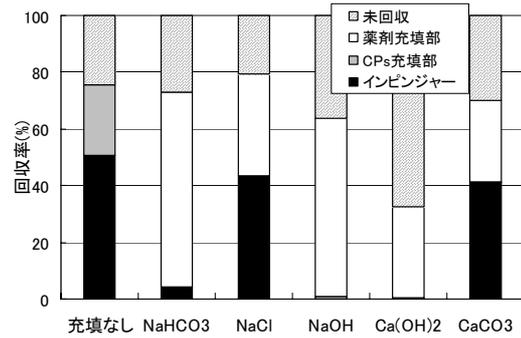


図 1 180 加熱での 2,4,6-TCP 回収率

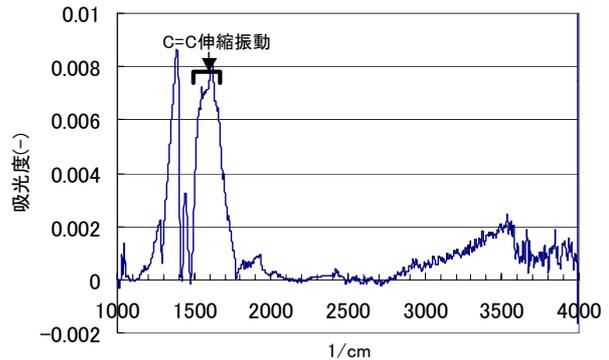


図 2 吸着実験後の NaHCO<sub>3</sub> 表面の FT-IR スペクトル

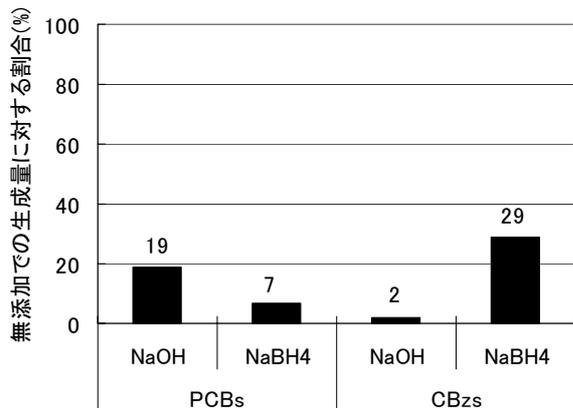


図 3 添加なしの条件での生成量に対する NaOH、NaBH<sub>4</sub> の生成量の割合

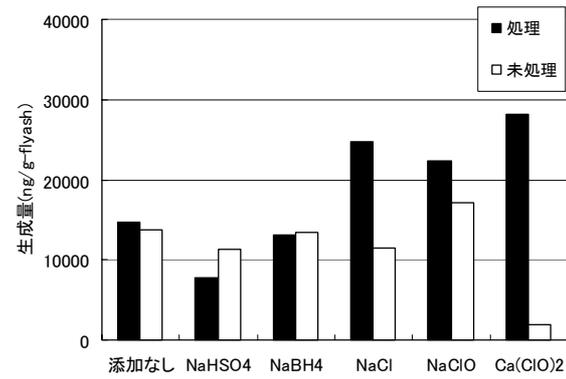


図 4 処理飛灰と未処理飛灰の生成量の比較 (CBzs、300 加熱)