

飛灰における銅の化学形態がダイオキシン類の再合成に及ぼす影響  
Effect of Copper Compounds on Formation of PCDD/Fs on Fly Ash

塩野敦弘(Atsuhiko Shiono)

論文要旨：都市ごみの焼却処理で発生する飛灰上におけるダイオキシン類の再合成に与える銅化合物の影響を調べる研究を行った。飛灰および模擬飛灰を流通式管状炉内で加熱し、発生したダイオキシン類の生成量と同族体分布などを評価するとともに、SPring-8における *in situ* XAFS 分析によって加熱中の銅の化学形態を調べ、銅化合物の化学形態とダイオキシン類の生成の関係について考察した。その結果、飛灰を加熱すると、飛灰中の炭素が還元剤として働いて銅塩化物や銅酸化物の価数を下げ、そのとき、銅を中心とする周囲から銅への塩素および酸素の供給と銅から炭素への塩素供給といった酸化還元反応のバランスが満たされるとダイオキシン類などが生成すると考えられた。中でも加熱時における CuCl が酸化還元反応の中心的役割を果たしていることが示唆された。その他、各温度域においてダイオキシン類の発生量と飛灰中の銅化合物の性状との対応がうかがえる知見が得られた。  
キーワード：飛灰、ダイオキシン類、再合成、銅化合物、XAFS、CuCl、酸化還元反応

Abstract : This study investigated the influence of copper compounds in *de novo* synthesis on fly ash generated from MSWI. Amount and its homologues profiles of dioxins formation from fly ash heating in a tubular furnace were evaluated. The change in the chemical form of copper compounds was analyzed under heating by *in situ* XAFS analysis in SPring-8, and the relationship of the chemical form of copper compounds and dioxins formation was investigated. It was found that when fly ash was heated, the carbon in fly ash worked as a reducing agent, decreasing the valence of the copper chloride and copper oxide. Therefore when the balance of redox reaction (which is chlorine and oxygen supply to copper, and chlorine supply to carbon from copper) was equilibrated, dioxins were formed. Above all, it was suggested that CuCl under heating played the primary role in *de novo* synthesis. In addition, the relationship between the amount of generated dioxins and the chemical form of the copper compounds in fly ash was found in each temperature region.

Key Words: fly ash, dioxins, *de novo* synthesis, copper compounds, XAFS, CuCl, redox reaction

## 1. 研究背景と目的

わが国の廃棄物処理は、減容化や安定化とともに埋め立て処分地の延命化を図ることができる焼却処理に依存している一方で、都市ごみ焼却施設からのダイオキシン類の生成・排出が問題となっている。中でも排出割合が70%以上の飛灰においては、燃焼室後段の集じん機内でダイオキシン類が再合成し、その生成経路には前駆体物質の縮合反応によるものと、有機化合物と無機塩素源からの複雑な熱分解反応に起因する *de novo* 合成があることが知られている。再合成には重金属、とりわけ銅化合物が高い触媒作用を示すことが指摘されているが、そのメカニズムに関する明確な知見はまだ十分ではない。本研究では、飛灰中の銅化合物の化学形態がダイオキシン類の再合成に及ぼす影響を調べることを目的とし、銅化合物の作用として、ダイオキシン類あるいは前駆体物質の骨格形成の促進と、炭素の燃焼促進、炭素への塩素の供給に着目して、実際の飛灰と模擬飛灰を対象とした実験を行った。具体的には、飛灰および模擬飛灰を流通式管状炉内で加熱し、発生したダイオキシン類の生成量と異性体分布などを評価するとともに、クロロベンゼン類のリアルタイム計測からダイオキシン類生成の時間因子を調べた。さらに SPring-8 における *in situ* XAFS 分析によって加熱中の銅の化学形態を調べ、以上の実験結果から、銅化合物の化学形態とダイオキシン類の生成の関係について考察した。

## 2. 飛灰・模擬飛灰の加熱実験

炭素量、塩素量、銅量をそれぞれ飛灰中の濃度の近い値になるように調整したものを模擬飛灰とし、銅源としての銅化合物は CuO や CuCl などの 9 種類とし、5 種類の実際の飛灰とともに実験の供試試料とした。流通式の管状炉内で 200°C、300°C、400°C、O<sub>2</sub> が 10% (N<sub>2</sub> バランス) の条件下で加熱実験を行い、ダイオキシン類、CBzs、PCBz の生成量を分析した (図)。その結果、模擬飛灰においては、銅塩化物および銅硫化物では銅酸化物の場合に比べて約 3 倍の生成量が見られたほか、塩素源として KCl ではなく銅塩化物のみの場合では PCBs の生成量が著しく減少していた。また温度の影響として、400°C における PCBs 生成量は 300°C の場合に比べて 10% 程度以下になることが認められた。実飛灰の場合では、飛灰の種類と加熱温度によって生成量に大きなばらつきがあった。

## 3. 熱分析による測定

実飛灰および模擬飛灰の加熱時の重量変化を熱分析によって調べた。総じて、塩素源としての KCl および銅塩化物が重量減少に関与する傾向が見られ、昇温中の試料中の炭素の燃焼が示唆された。また 200°C ではどの試料についても重量減少はほとんどみられなかった。

## 4. in situ XAFS 分析による Cu の状態分析

実飛灰および模擬飛灰の加熱中の化学形態を分析するために、SPring-8 における XAFS 専用ビームラインにおいて、電気炉内で加熱した試料に直接 X 線を照射して Cu の形態分析を行った。その結果、模擬飛灰では、銅塩化物は 200°C で還元が進行し、一価あるいは単体のスペクトルが観測された。さらに 300°C では塩化が進行し、400°C では酸化物に変化することが確認された。これは、先の加熱実験におけるダイオキシン類などの生成量との対応がとれた。また、銅酸化物は、300°C、400°C いずれにおいても顕著な形態の変化が見られなかった。特に 300°C において銅塩化物の場合 CuCl が確認されたが、銅酸化物では確認できなかった。実飛灰中に含まれる Cu は酸化物と塩化物の混合体であり、加熱に対する変化は飛灰の種類によってばらつきがあったが、概ね 200°C では Cu の還元が進行する傾向が見られ、300°C、400°C では CuCl が大きな割合を占めていた。

## 5. まとめ

以上の実験から得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 飛灰を加熱すると、飛灰中の炭素が還元剤として働いて銅塩化物や銅酸化物の価数を下げる。このとき、銅を中心として、銅への周囲の塩素源からの塩素供給、O<sub>2</sub> からの O の供給、銅から炭素への塩素供給といった酸化還元反応のバランスが満たされるとダイオキシン類などが生成すると考えられた。
- ・ 飛灰中で炭素に還元された Cu<sup>+</sup> (CuCl) は、KCl などの周囲に存在する Cl と結合しやすいため、ダイオキシン類などの生成への Cl の間接的な供給源となっていることが示唆された。
- ・ 模擬飛灰では 400°C では酸化物が主体となって PCBs が生成しにくかった。
- ・ 実飛灰ではいずれの温度域でも CuCl が存在するが、PCBs の生成量にはばらつきがある。これは、前駆体物質による反応の寄与が大きいためにばらついていると考えられた。

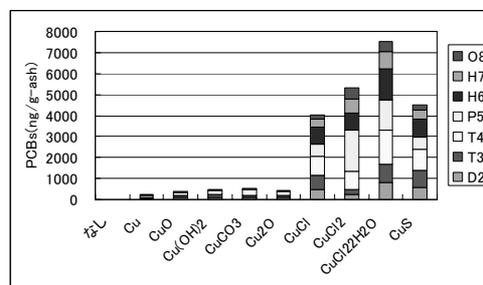


図 300°C 加熱実験結果 (PCBs)