

# XAFSを用いた焼却飛灰上のダイオキシン類生成機構の解明



2009.3.10 (火)

PF研究会

「蛍光XAFS研究の現状と進展」

高岡昌輝<sup>1</sup>, 藤森崇<sup>1</sup>, 大下和徹<sup>1</sup>

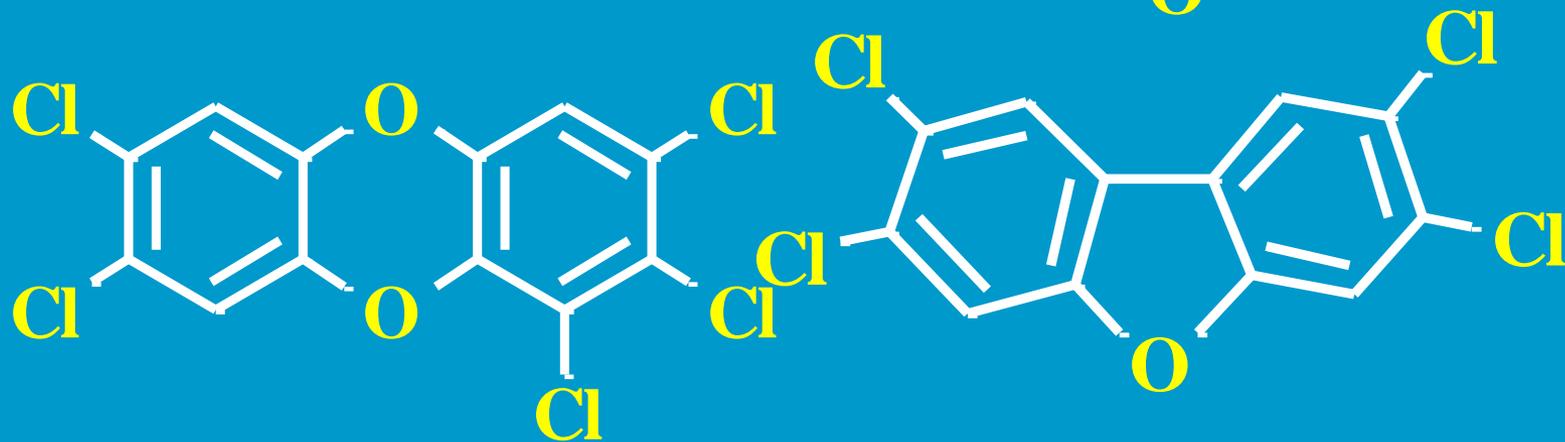
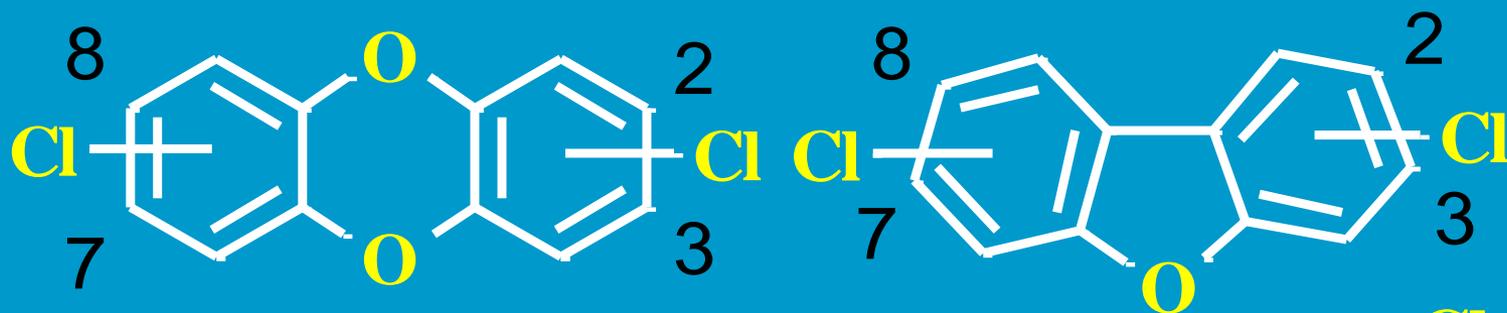
武田信生<sup>2</sup>, 森澤眞輔<sup>1</sup>

1: 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

2: 立命館大学エコテクノロジー研究センター

# ダイオキシン類の構造

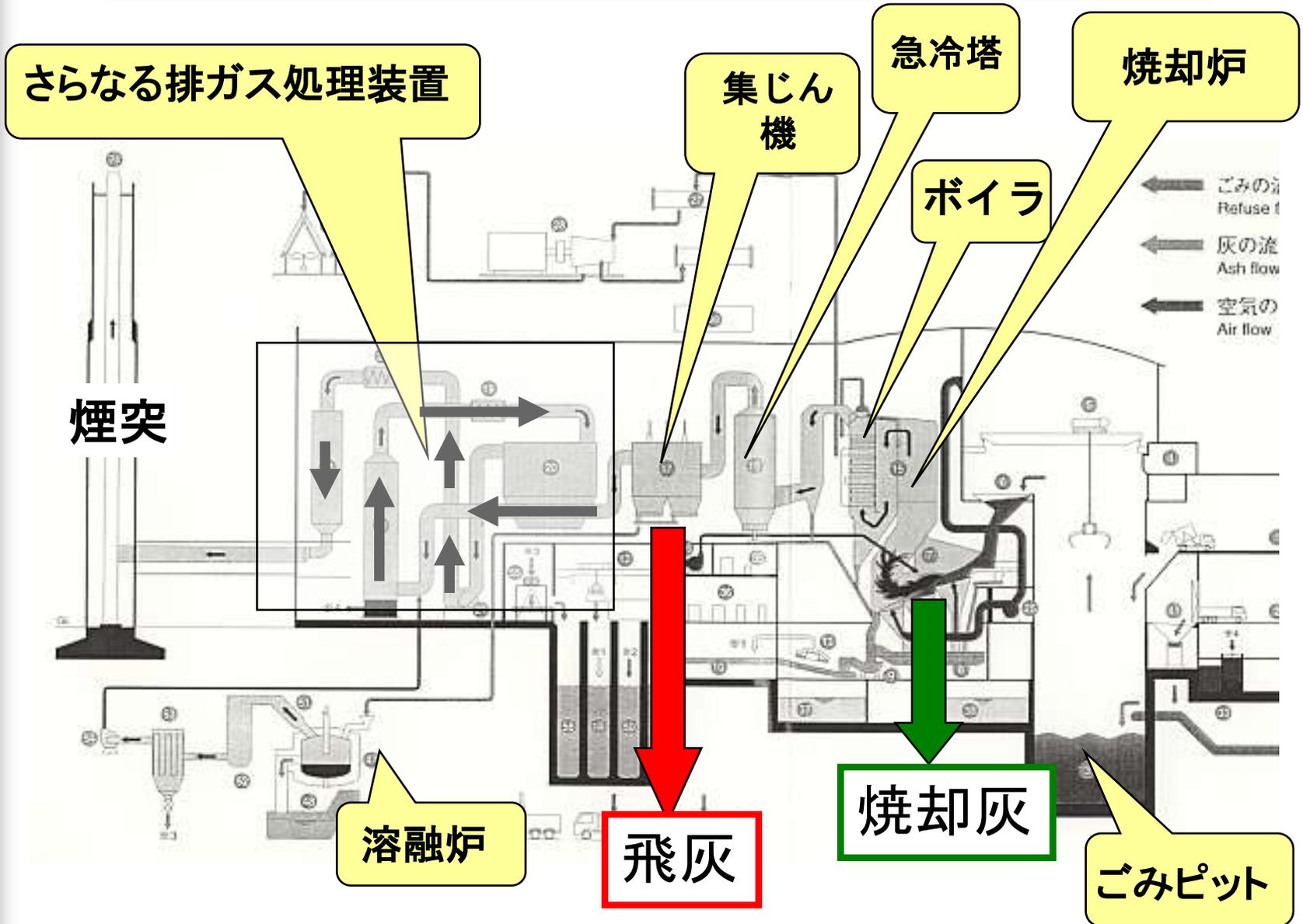
非意図的な生成物、燃焼発生源や農薬不純物として環境に放出



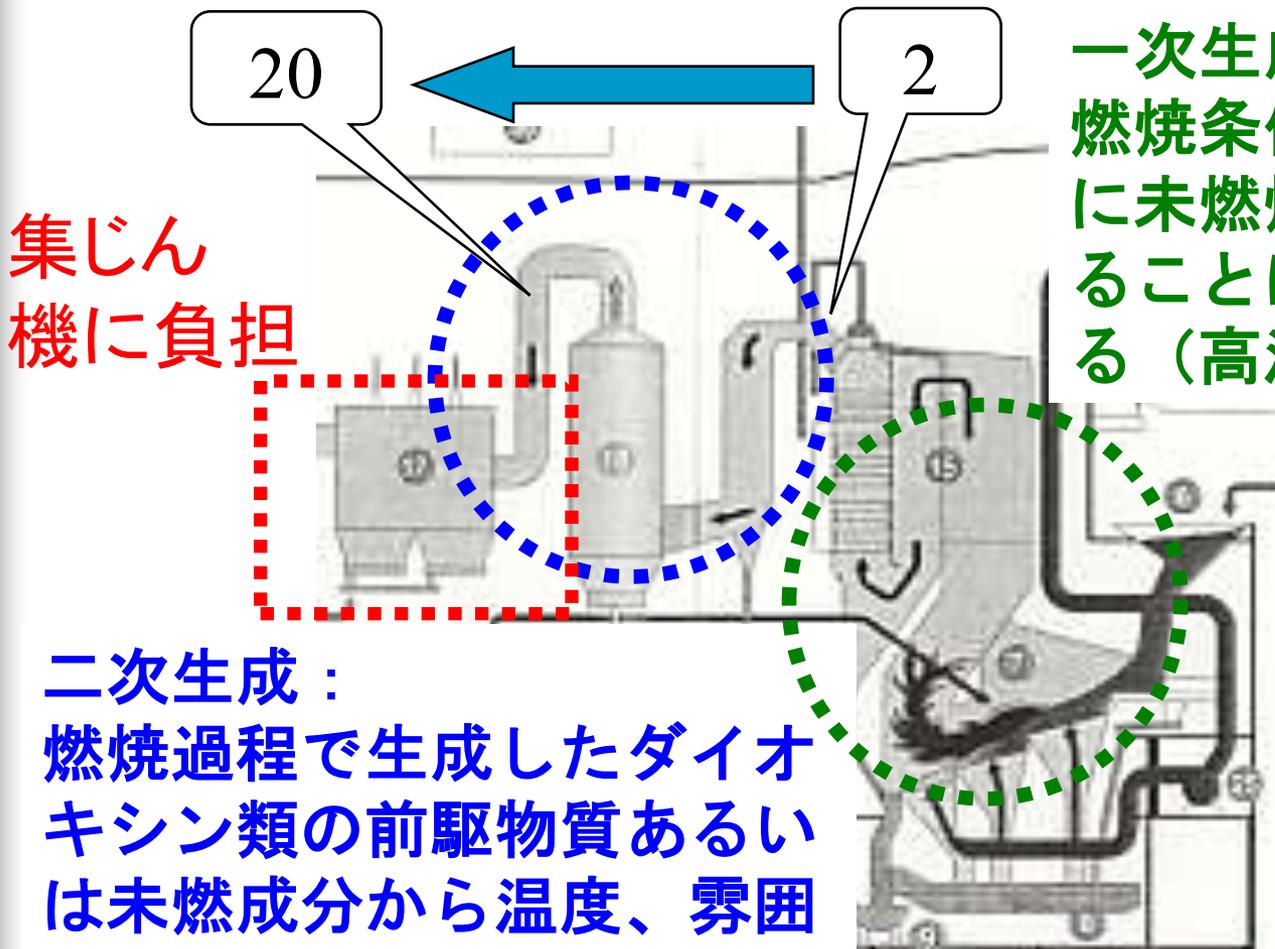
75 Congeners

135 Congeners

# ごみ焼却炉の一般的な流れ



# 一次生成と二次生成



一次生成：  
燃烧条件によって炉内に未燃烧状態が発生することによって生成する（高温で生成）

集じん機に負担

二次生成：  
燃烧過程で生成したダイオキシン類の前駆物質あるいは未燃成分から温度、雰囲気、触媒などの条件がそろって生成する。（ガス冷却〜集じん機温度で生成）

二次生成を抑制するには、二次生成機構を明らかにする必要がある

# 今までにわかっている主要点

- 飛灰を加熱するとダイオキシン類ができる。
- 生成は200°C程度から始まり、加熱温度300-400°Cで最も大量に生成する。この温度を超えると分解が顕著になる。
- 生成量は飛灰の組成によるが、飛灰中の重金属のうち銅が生成に関与している。
- 銅の中では塩化銅を使用した時に最も生成する。
- 反応サイクルはいくつか提案されている。

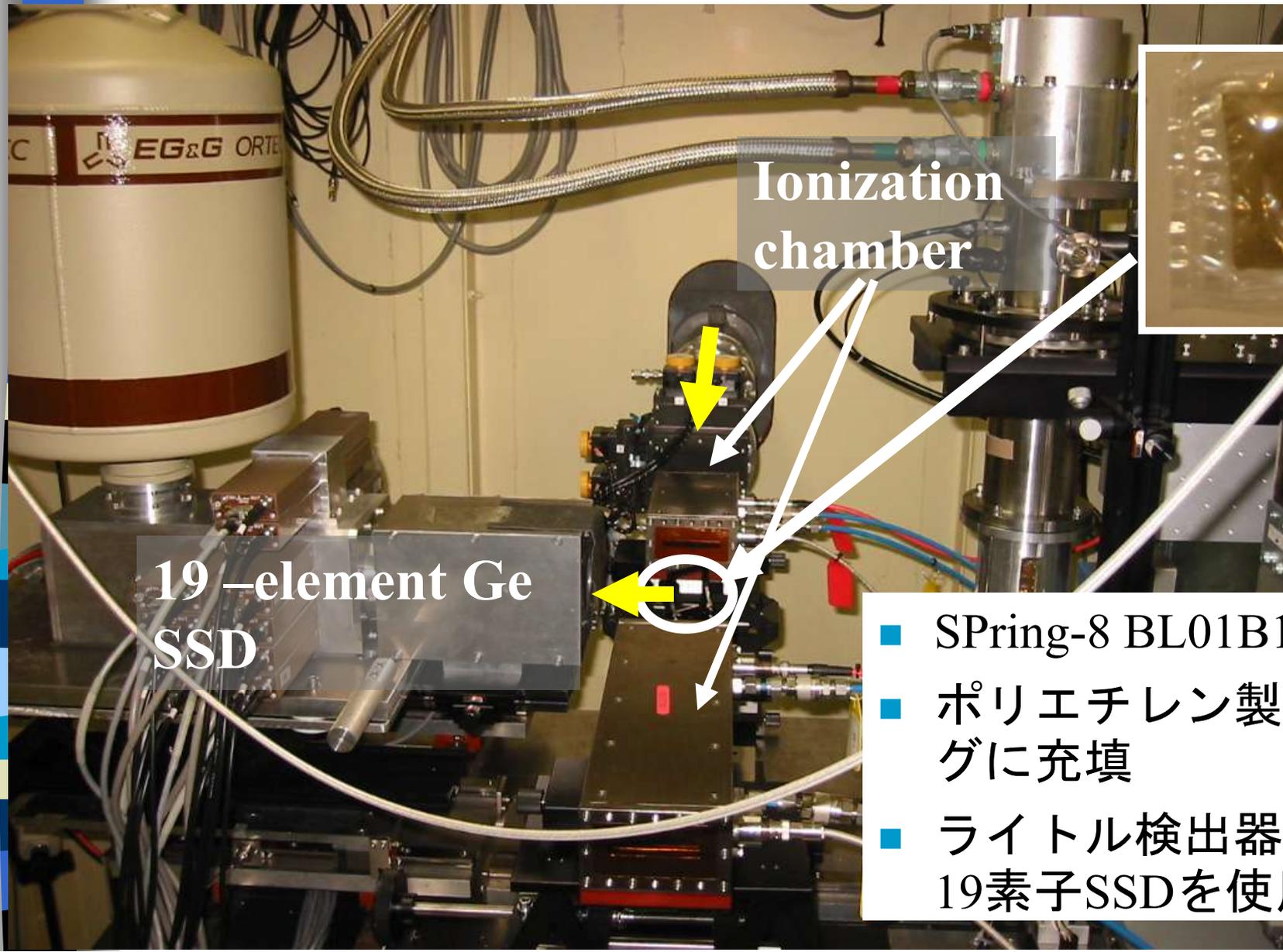
実飛灰  
模擬飛灰

模擬飛灰

# 新たに解明すべき点

- 実飛灰では銅はどのような化合物になっているのか？
- 実際に、ダイオキシン類ができる時に銅はどのように変化しているのか？
- その変化はダイオキシン類の生成を説明しているのか？
- 提案されている反応サイクルと同じか？
- 他の元素、手法により確認できるか？

# 実飛灰中銅の状態分析

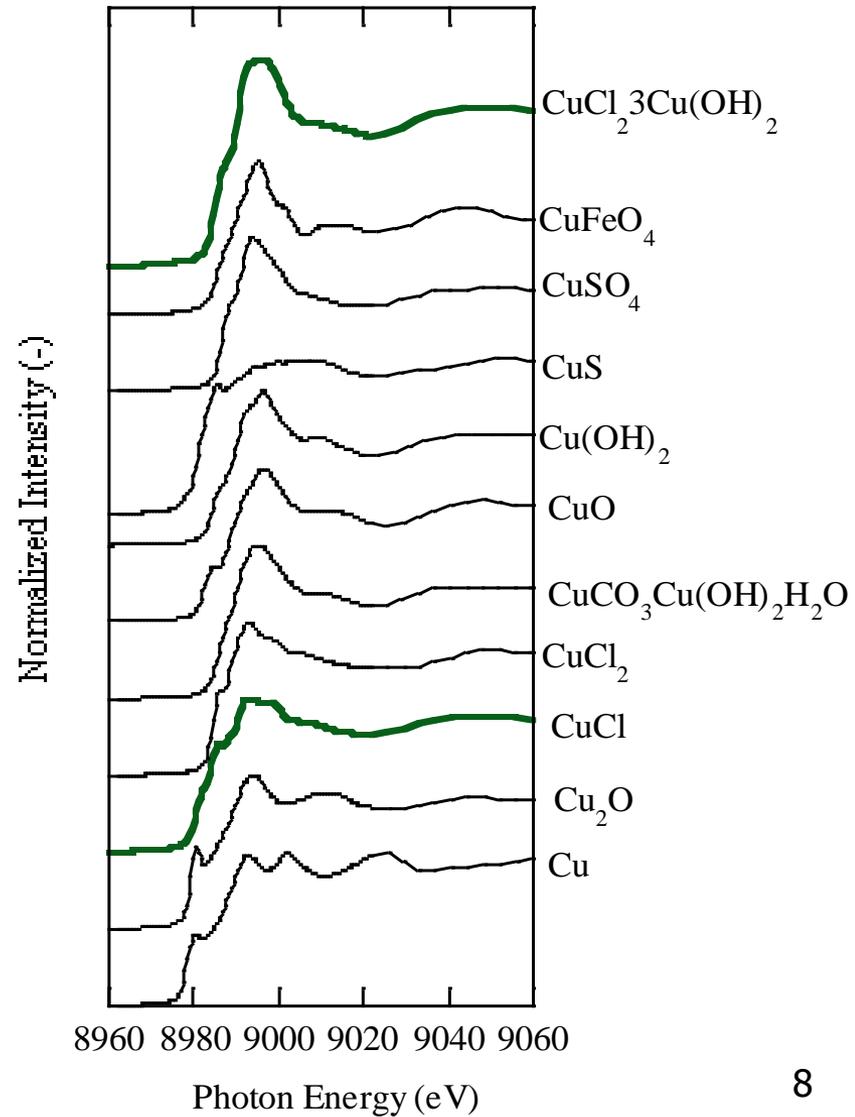
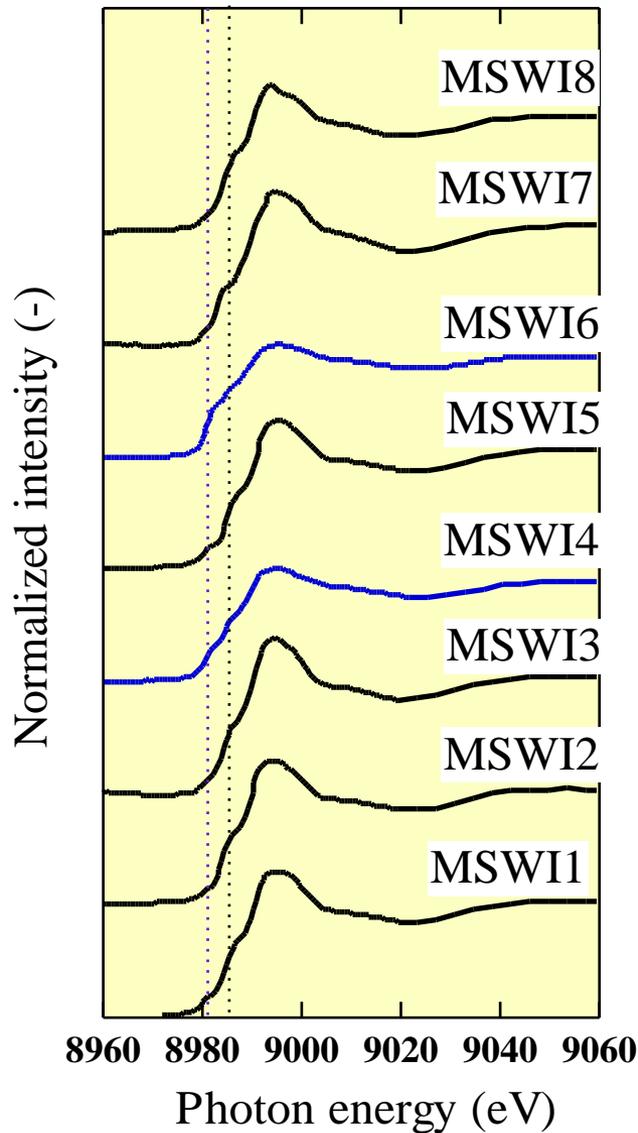


Ionization chamber

19-element Ge  
SSD

- SPring-8 BL01B1
- ポリエチレン製バッグに充填
- ライトル検出器  
19素子SSDを使用

# 実飛灰および標準のスペクトル



# 主な化合物種の推定

Name		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Cu <sub>2</sub> O	(%)					16			
CuCl	(%)	23	17		69		74		
CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	(%)				31				
CuO	(%)						26	36	
CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>	(%)	77	83	58		84			77
Cu(OH) <sub>2</sub>	(%)			42				64	
CuS	(%)								23
R	(%)	1.0	1.2	2.3	2.5	2.1	2.3	3.0	1.5

- XANESの線形重ね合わせ (Linear Combination Fitting: LCF) により推定
- 酸化物および塩化物が主な構成化合物
- #7は酸化物のみ → ダイオキシン類少
- #4,6は1価塩化物が, #1-3,5,7は2価の複塩が主

# In situ 実験

実際に、ダイオキシン類ができる時に銅はどのように変化しているのか？

## サンプル

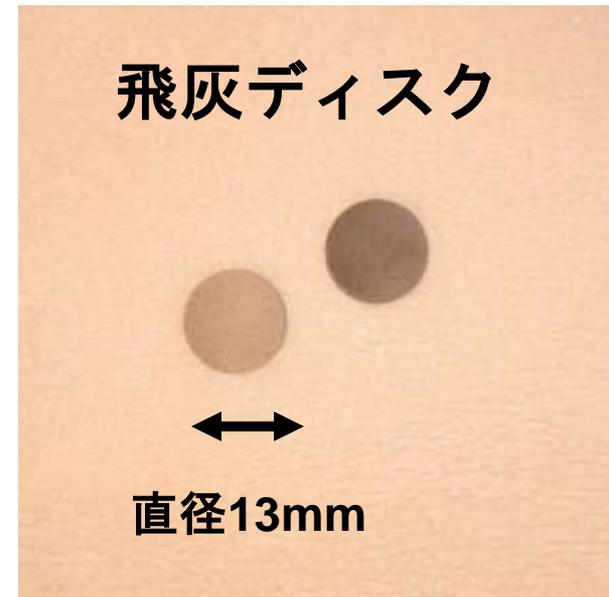
### ■ 実焼却飛灰

- ストーカ焼却炉のバグフィルタから採取。消石灰および活性炭の吹込みはない。
- Cu:0.26%, Cl:14%, C:1.5%

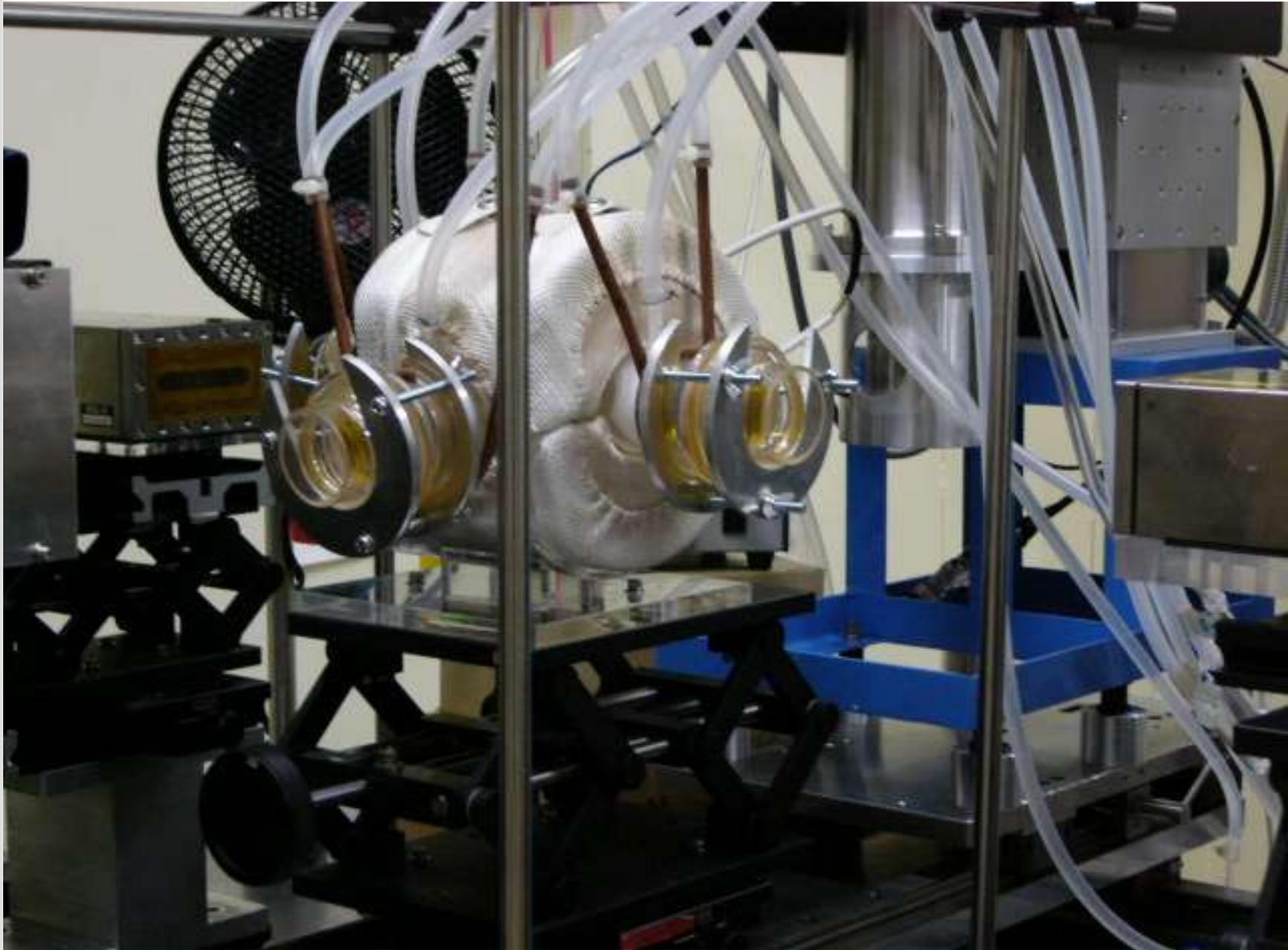
### ■ 模擬飛灰

- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{AC} + \text{BN}$
- $\text{CuO} + \text{AC} + \text{KCl} + \text{BN}$
- Cu:1.8%, Cl:2%, AC:5%

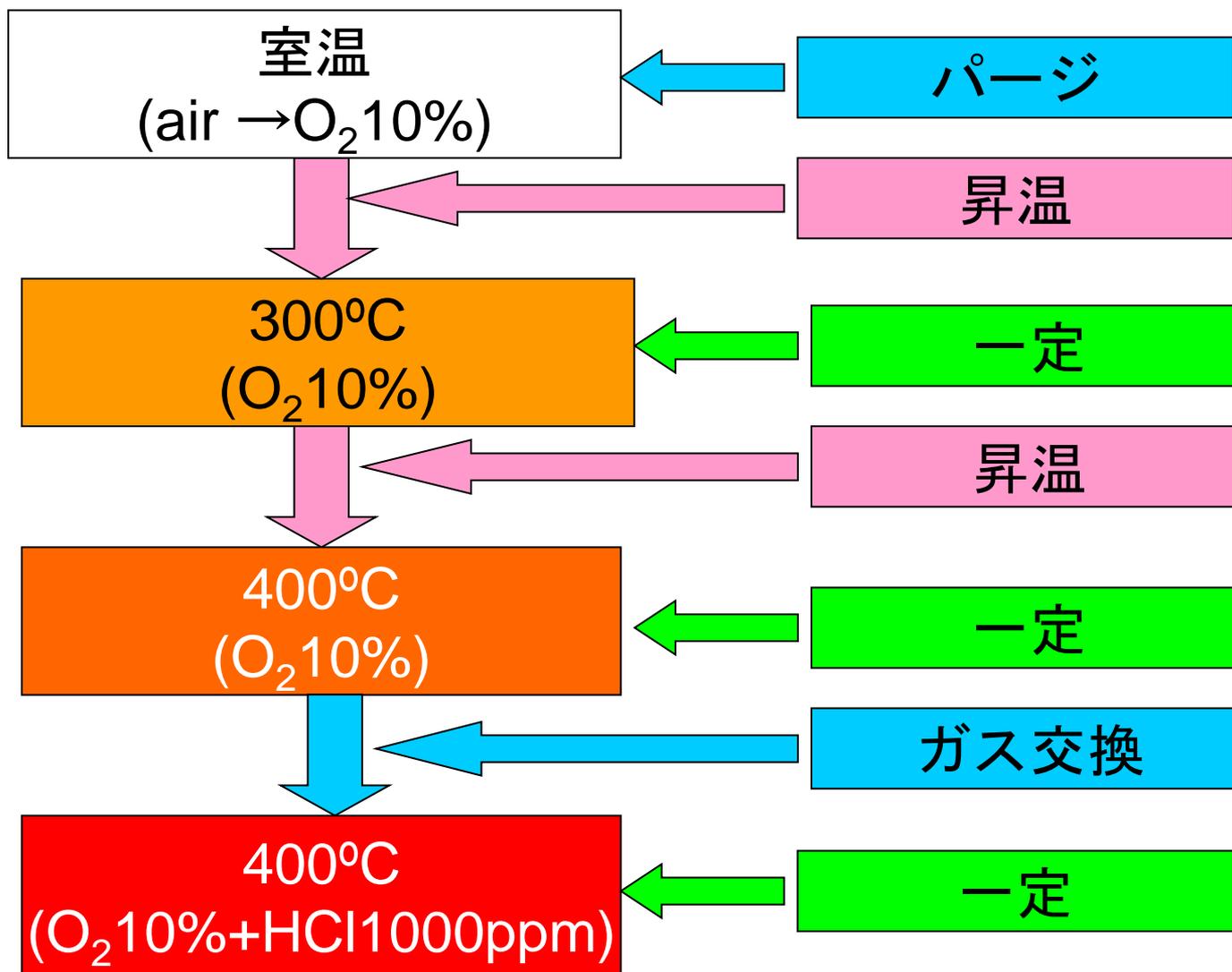
- 200mgを乳鉢にいれ、10分間良く混合し、ディスク成型



AC: Activated Carbon (活性炭)  
BN: Bron Nitride (窒化ホウ素)

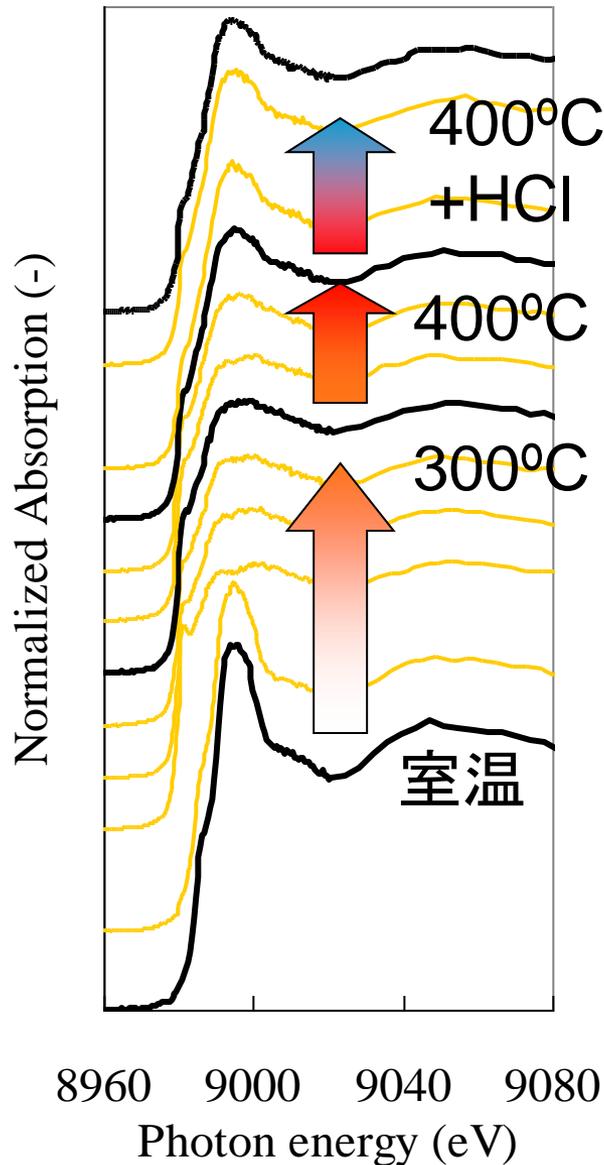


# 加熱手順



SSDで最短XANESでレポート (1回あたり7分程度)

# 実飛灰（都市ごみ焼却飛灰）



49% CuCl  & CuO が現る  
 HC I 切換えでは、塩素化よりも酸化が進行

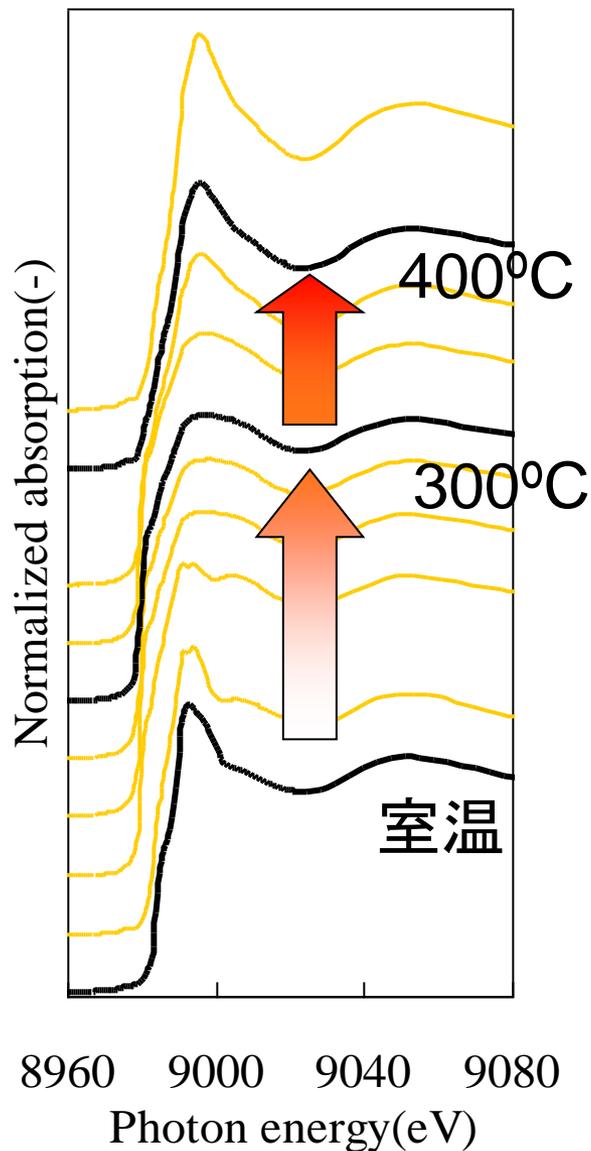
61% CuCl , 20% Cu & 20% Cu<sub>2</sub>O  
 まだ 1 価と 0 価の銅化合物のみで構成

45% CuCl, 29% Cu & 26% Cu<sub>2</sub>O  
 2 価化合物は全く認められない  
 強還元雰囲気（ガスは O<sub>2</sub> を多量に含むが、）

2 価化合物の還元  
 は 200° C 以下で  
 始まった

非加熱、室温での銅の化学形態は  
 75% CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub>（アタカマイト）  
 86% : 2 価化合物

# 模擬飛灰 ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{AC} + \text{BN}$ )



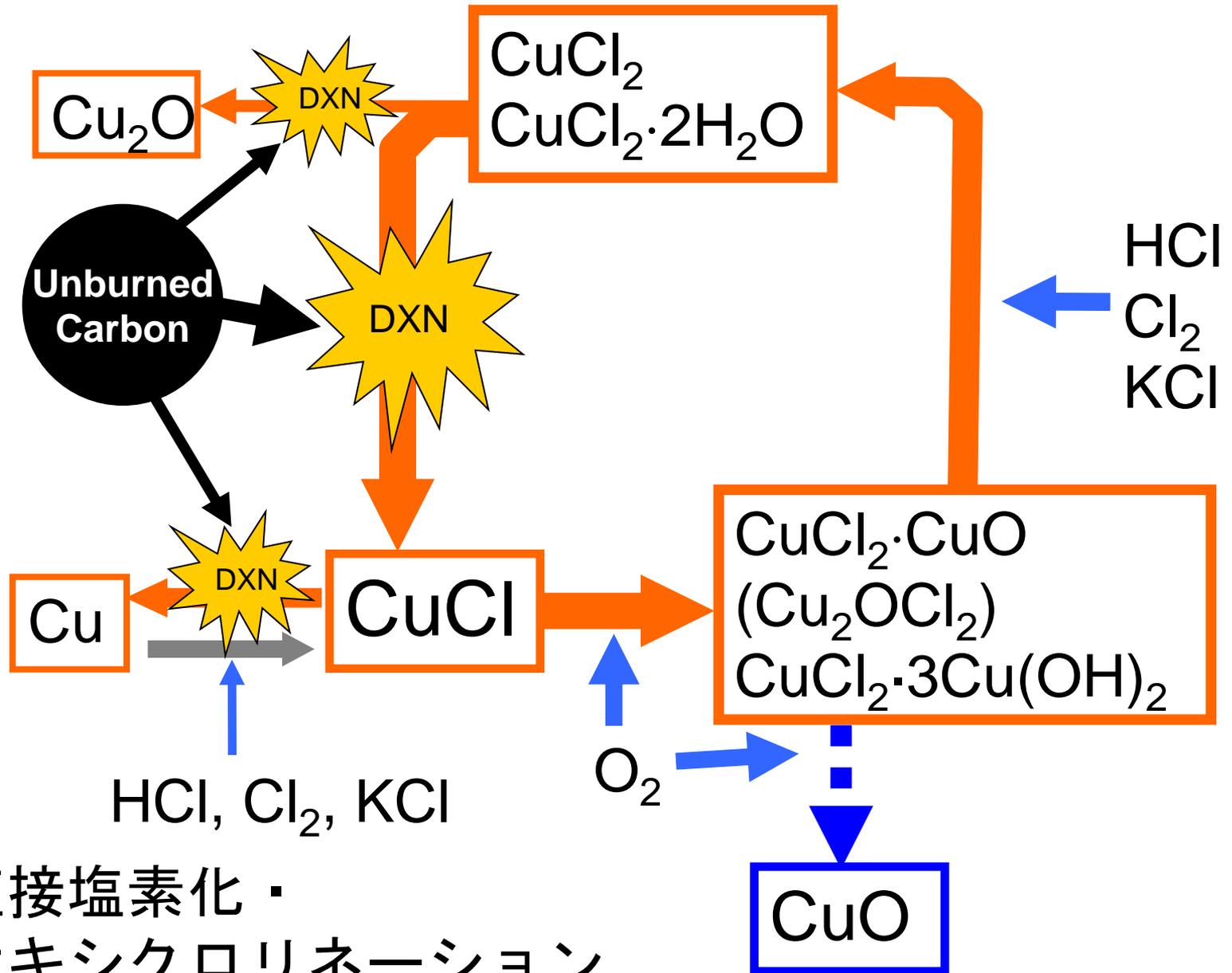
5.2%  $\text{CuCl}$  ↓, 60%  $\text{CuO}$  & 23%  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
400°Cでは、 $\text{CuO}$  が主構成化合物。再酸化。

60%  $\text{CuCl}$ , 20%  $\text{Cu}$  & 20%  $\text{Cu}_2\text{O}$   
 $\text{CuCl}$  がダイオキシソ類生成に中心的な働き  
をしていることが示唆される

2回目の昇温時 (200°C以下)  
で、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  そのものでは  
ない。すでに還元が開始  
この変化は、実飛灰での変化  
と合致

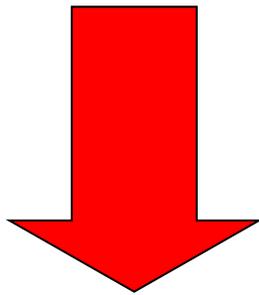
77%  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 23%  $\text{CuO}$  (室温)

# ダイオキシン生成時の銅の挙動



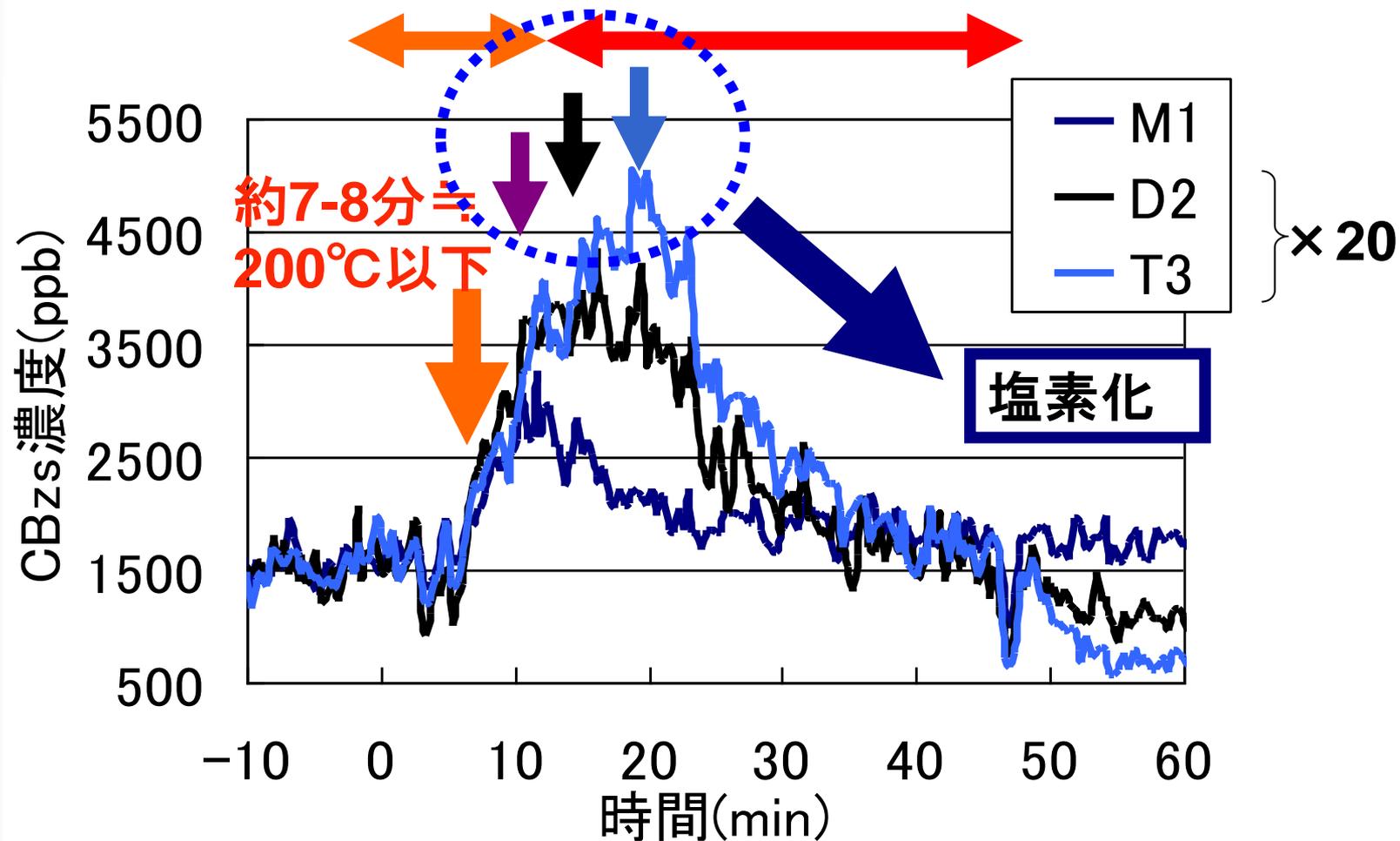
# CBzsのリアルタイム計測

飛灰加熱時のダイオキシン類および関連物質の挙動をリアルタイムで知ることは生成機構の解明に重要



VUV-TOFMSを用い、オンラインで飛灰加熱時に生成するガス側に放出されるクロロベンゼン測定をおこない、銅の化学形態変化との対応をとり、生成機構解明の一助とする

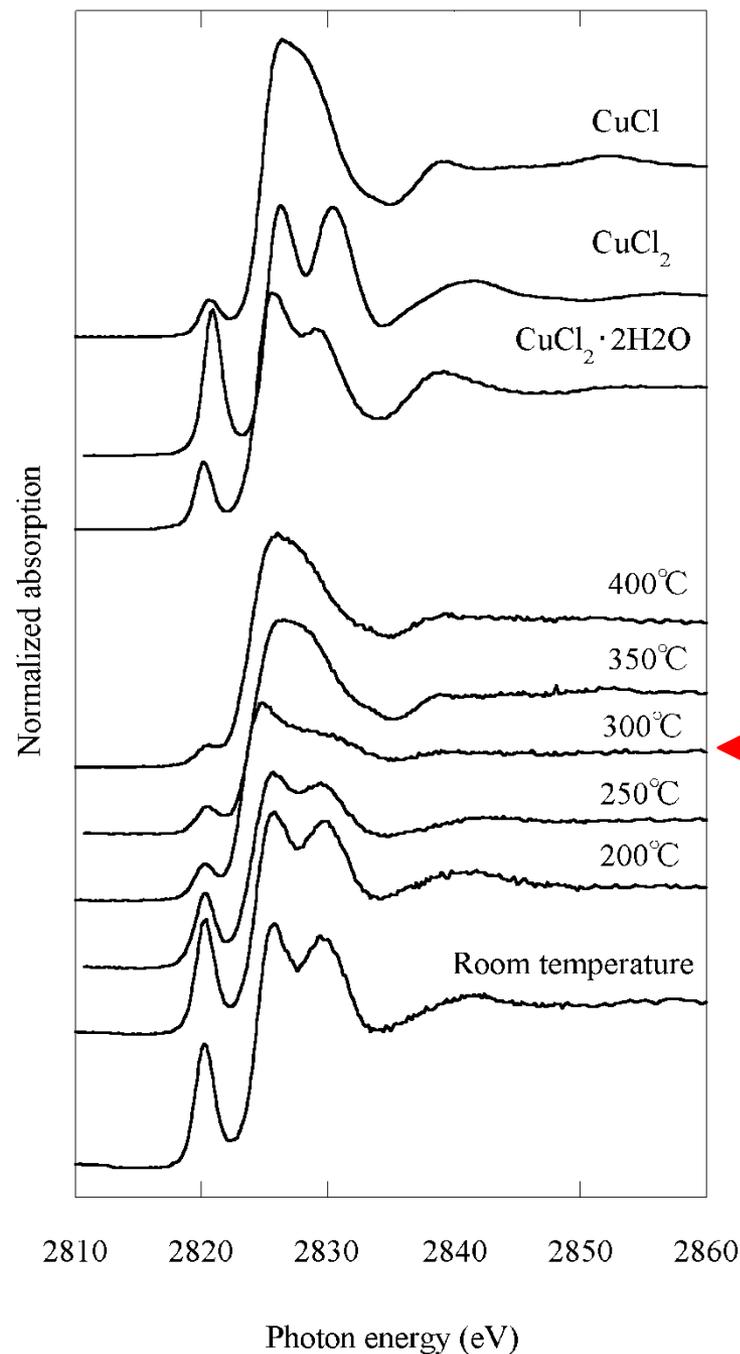
# CBzsの経時変化 (昇温300°C)



VUV-TOFMSのCBzsのリアルタイム測定からも200°C付近になれば、CBzsを放出し始めることが確認。

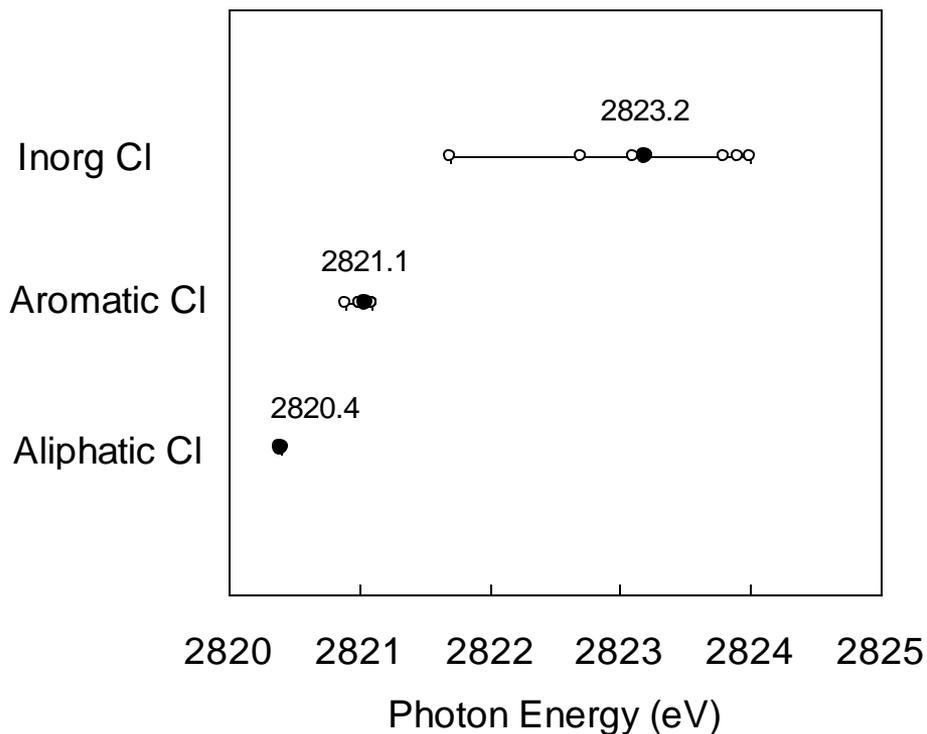
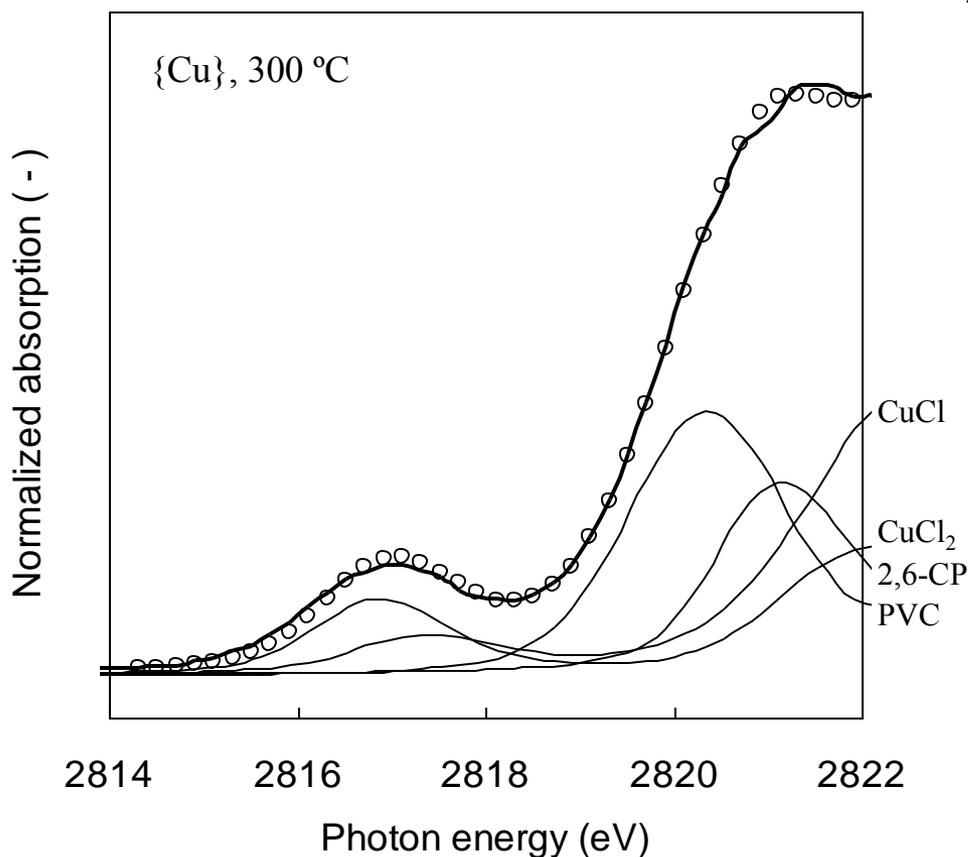
# Clから見た場合

- 塩化銅が変化する場合、それに応じて塩素も変化するはず
- PF BL-11B, BL-9A(TFY)
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{AC} + \text{BN}$
- RT-250°C :  $\text{CuCl}_2$  関連
- 300°C : **過渡的状态**
- 350°C :  $\text{CuCl}$
- この変化は、銅の場合と対応



# 300°Cでは？

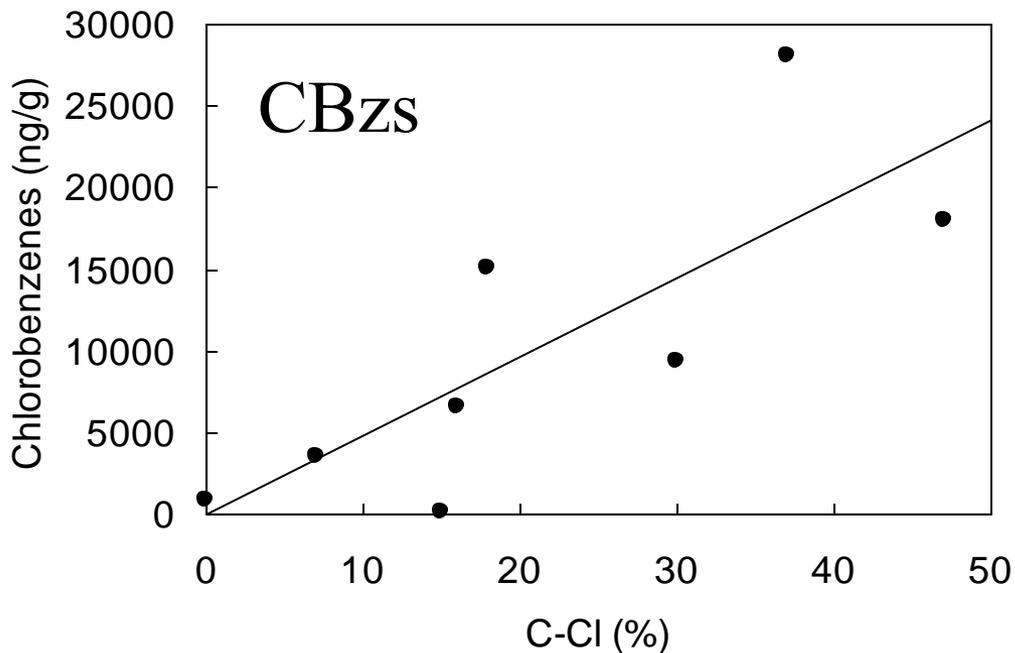
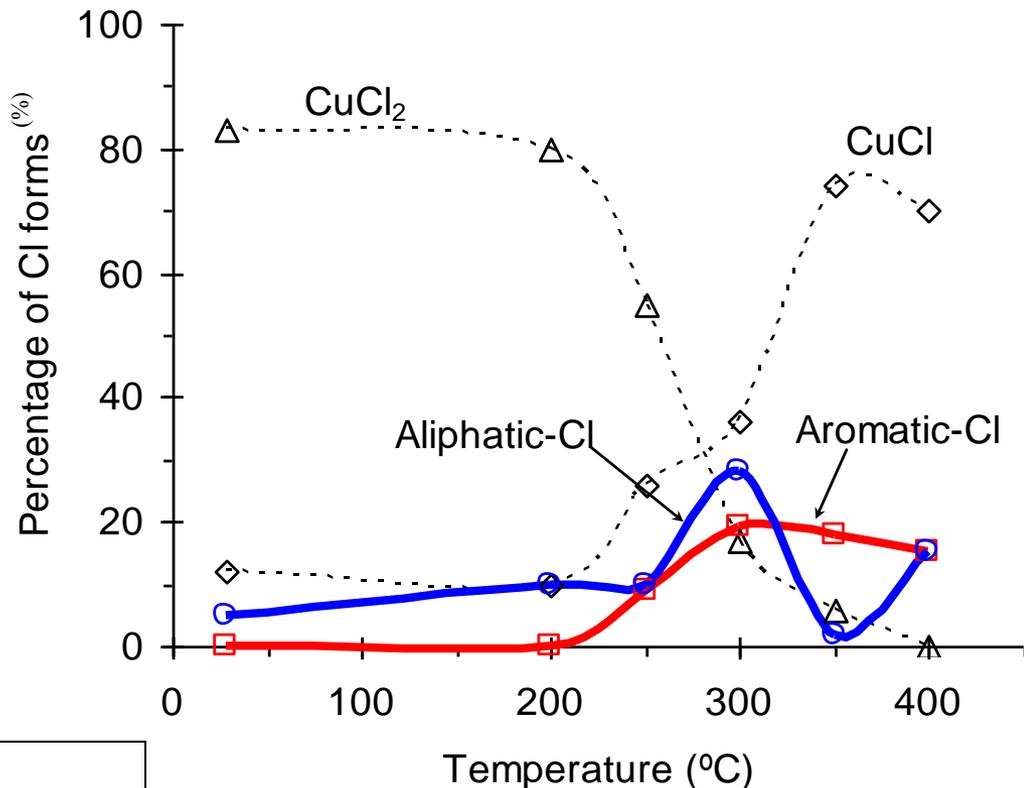
- 塩素は銅だけでなく、他の元素と結合している可能性



- 無機と有機塩素はXANESのピーク位置で分離可能
- XANES部分のLCFを行い、有機塩素を考慮すると合致

# C-Cl結合の割合の変化

- C-Clの割合は300°Cで最大



- CBzs量の変化と有機塩素を表わすC-Clの割合は対応

# まとめ

- 酸化物および塩化物が主な構成化合物。 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  が実飛灰中に主に存在。模擬飛灰 ( $\text{CuCl}_2$  使用) においても加熱後のサンプルに存在。
- 実飛灰、模擬飛灰 ( $\text{CuCl}_2$  使用) のどちらにおいても、2価の銅化合物が  $200^\circ\text{C}$  以下の低温から1価の銅化合物、0価の単体にまで還元される。→ ダイオキシン類が生成し始める温度と合致。
- 実飛灰・模擬飛灰 ( $\text{CuCl}_2$  使用) 加熱時は  $\text{CuCl}$  が生成後、。エチレン塩素化工業触媒と類似 → 直接塩素化・オキシクロリネーション反応。
- リアルタイム計測より、 $200^\circ\text{C}$  付近から M1CBz のピークが現れ、塩素化。→ ダイオキシン類の生成し始める温度と合致。塩素化が生じている。
- 塩素の XANES から銅に対応する変化を裏付け。クロロベンゼン類の生成量と XANES から C-Cl 結合割合との対応から、C-Cl 結合の裏付け

# 謝辞

## ■ 主な共同研究者

- 京都大学工学研究科材料工学専攻： 山本孝 助教
- 京都大学工学研究科分子工学専攻： 田中庸裕 教授
- SPring-8：宇留賀朋哉 博士、谷田肇 博士、加藤和男 博士
- Photon Factory: 稲田康宏 准教授、北島義典 助教
- 京都大学工学研究科都市環境工学専攻環境デザイン工学講座スタッフおよび学生

## ■ 主な研究ファンド

- 環境省廃棄物処理等科学研究補助金 (K1514+K1632)
- JSPS科学研究費補助金若手研究 (A) (17681008)

## ■ 主な協力会社

- 島津テクノリサーチ (ダイオキシン類分析)
- 三菱重工業横浜研究所 (CBzリアルタイム計測)