

Cl-K NEXAFS による 無機系抑制剤のダイオキシン類生成抑制機構の解明

(京大院工) ○藤森 崇, 藤永泰佳, 高岡昌輝

【緒言】都市ごみ焼却プロセスの一次燃焼後に発生する灰(飛灰)中では、ダイオキシン類などの芳香族有機塩素化合物が高濃度で濃縮される。筆者らは、飛灰でのダイオキシン類などの生成抑制剤として知られる水酸化ナトリウム(NaOH)などによる抑制機構を塩素の K 端 X 線吸収端近傍構造(Cl-K NEXAFS)の測定・解析から解明することに成功した。

【実験】飛灰の元素組成は複雑であるため、組成を単純化した模擬的な飛灰(模擬飛灰)を作成し、NaOH などの無機系抑制剤を添加の有無により Cl-K NEXAFS に変化が生じるか否かを BL-9A および 11B において測定した。模擬飛灰の組成は[塩素源(KCl)+]炭素源(有機物除去した活性炭)+母材(BN)+金属触媒(CuCl_2 あるいは FeCl_3)とし、ここに NaOH などを添加した。ただし、Cl-K NEXAFS 測定時には模擬飛灰に塩素源は混合していない。

【結果と考察】無機系抑制剤を添加せず、模擬飛灰を飛灰中ダイオキシン類の生成が促進される 300°C ($10\% \text{O}_2$, 50 mL/min) で加熱した場合、大量のダイオキシン類などが生成した。一方、そこに NaOH などを添加した場合、加熱後のダイオキシン類などの量は最大で 99%抑制された。無機系抑制剤の添加により、金属触媒の働きが抑えられたと予想された。Cl-K NEXAFS 測定の結果、NaOH などの無機系抑制剤を添加すると、スペクトル形状が明瞭に変化した(Fig. 1)。これは、NaOH などが金属触媒の構造中の塩素を奪い NaCl に変化したことに対応する。NaCl などの無機塩は飛灰でのダイオキシン類生成を促進する効果が極めて小さい。つまり、無機系抑制剤による飛灰中ダイオキシン類などの生成抑制機構は、飛灰中の微量金属触媒のはたらきを、NaOH などによる「触媒金属に結合した塩素との優先的反応」により、塩化銅(II)や塩化鉄(III)といった金属触媒による炭素の直接塩素化^{1), 2)}を妨害する機構によることが明らかになった。

[1] Fujimori, T.; Takaoka, M. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 2241.

[2] Fujimori, T. et al. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, accepted.

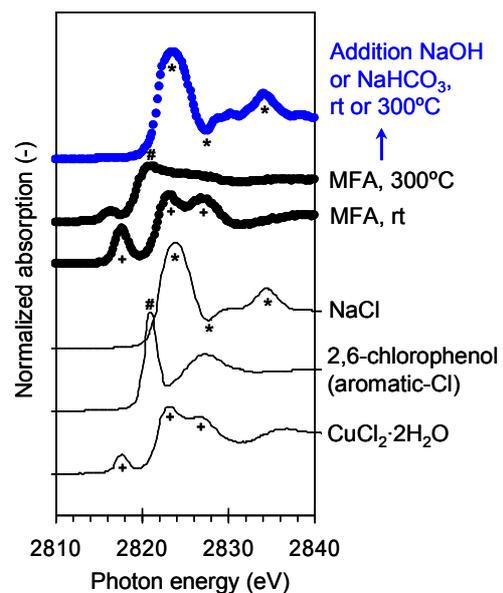


Figure 1. Cl-K NEXAFS spectra of model fly ash mixed with copper chloride (MFA), MFA after addition of NaOH or NaHCO_3 , and references.