ダイオキシン類生成時における模擬飛灰中の塩化鉄の化学形態変化

藤森 崇*

1 概要

ダイオキシン類をはじめとした有機塩素化合物は、焼却 過程での複雑な気相・固相反応を経て非意図的に生じる。 本研究は、これらの有機塩素化合物の生成経路を解明する ことが目的である。これまで特に影響の強い粒子状炭素由 来の有機塩素化合物の生成経路である de novo 合成の場を 再現し、組成を単純化した灰(模擬飛灰)を用いた、有機塩 素化合物の定量実験を行なってきた。この de novo 合成に おいて、金属はその主要因子であるが、これまで金属のメ カニズムに関する情報には乏しい状況にあった。近年、筆 者の所属する研究室において、一連の実験から銅による有 機塩素化合物生成の促進機構が明らかにされつつある [1]。 銅に次いで鉄も de novo 合成を促すため、現在その反応機 構を研究している。

これまで、XANES を利用した鉄のキャラクタリゼーショ ンをしてきたが、化学形態を確実に判別するには至ってい ない。今回は EXAFS も利用した XAFS スペクトルを総合 的に使用した定性方法を試みた。Fe と炭素の組成、および Fe の種類を様々に変えた塩化鉄模擬飛灰を加熱しながら、 鉄の K 吸収端で XANES/EXAFS を測定した。XANES、 微分 XANES、EXAFS 振動、およびフーリエ変換のスペク トルそれぞれの温度変化を相互に比較し、鉄の価数、化学 形態、および近傍原子を吟味・決定した。このうち EXAFS 振動が Fe のキャラクタリゼーションの強力な道具となるこ とが明らかになった。また、配位数の変化から Fe に結合し た Cl が有機塩素化合物の生成に決定的な影響を及ぼしてい る可能性が示された。

2 実験試料および手順

塩化鉄(III) 六水和物、塩化鉄(II) 四水和物、オキシク ロライド(FeOCl) それぞれと有機物除去後の活性炭(AC) に窒化ホウ素(BN)を混ぜ、乳鉢およびメノウ鉢ですり合 わせた混合粉末(つまり模擬飛灰)を、円盤状に成型し実験



Figure 2 Time and temperature profile.

に供した。

Figure 1 に示す *in situ* セルに酸素 10 % ガスを 50mℓ/min で導入し、試料部分を室温から 450 まで昇 温させながら、Quick XAFS を使用して Fe-K XAFS スペ クトルを測定した。昇温プロファイルは **Figure 2** に従う。 Fe-K XAFS 測定は EXAFS 領域までを、Si(111) モノクロ メーターを 1.0min で回転させることで高速に測定するこ とができた。

3 XANES/EXAFS による総合的な Fe の定性

Fe の K 吸収端 XANES/EXAFS スペクトルを Figure 3 に示す。ここで示した模擬飛灰組成の濃度は Fe 1.5 wt %、AC 10 wt %、モル比 Fe/AC は 0.032 である。上段が

^{*} 京都大学 工学研究科 都市環境工学専行 博士後期課程1年



Figure 3 in situ Fe-K XANES/EXAFS spectra series during heating model fly ashes mixed with FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O, or FeOCl. (a-1) XANES of model fly ashes and (a-2) standards. (b-1) Differential XANES of model fly ashes and (b-2) standards. (c-1) Normalized and background subtraced $k^3\chi(k)$ spectra of model fly ashes and (c-2) standards. (d-1) Fourier transforms of the spectra of model fly ashes and (d-2) standards.

3 種の鉄模擬飛灰を昇温した際のスペクトル群であり、下段 は 9 種類の鉄化合物 (FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O, FeOCl, FeO(OH), Fe₃O₄, FeO, Fe₂O₃, Fe₃C, Fe)のスペクトル群 である。模擬飛灰中の組成や気相に存在する元素から以上 の化合物を比較用として選択した。

3.1 XANES

XANES スペクトルは化学形態に関する情報を有して いる。室温(rt)でのスペクトル形状はそれぞれ異なって いた(Figure 3 (a-1))。得られたスペクトル形状を鉄化 合物のスペクトル形状(Figure 3 (a-2))と比較した結 果、FeCl₃·6H₂O、FeCl₂·4H₂O 模擬飛灰の場合、昇温中に FeOCl および Fe₂O₃ への変化が生じ、FeOCl 模擬飛灰で は一部が Fe₂O₃ に酸化されている可能性が示された。しか しながら、得られた模擬飛灰の XANES スペクトルは吸収 端や、XANES の形状が酷似しているため化学形態を特定 するのは容易ではない。

3.2 微分 XANES

XANES の微分スペクトルは、そのピーク位置が XANES の吸収端の立ち上がりのエネルギーを反映している。Figure 3 (b-2) よりピーク位置は 0 価 (Fe) で 7115 eV、 II 価 (FeCl₂·4H₂O および FeO)で約 7119 eV、III 価の物質 では 7122 eV 前後であり、価数とピーク位置 — すなわち 吸収端の立ち上がり位置(以下、エッジ)とが比例関係に ある。従ってエッジの位置から鉄の価数情報が得られると いえる。室温時の模擬飛灰の微分スペクトルは、いずれも 7119 eV および 7122 eV に二つ山を持つエッジがみられ た (Figure 3 (b-1))。このことは示唆に富み、7119 eV、 7122 eV は鉄の II 価および III 価のエッジであることから、 模擬飛灰中の塩化鉄は室温状態で一部が II 価 ↔III 価に変 化していることを示している。

エッジの変化は、昇温による鉄の III 価への変化を意味 し、かつ 7132 eV の小さい山の消失から、III 価のなかでも FeOCl および Fe₂O₃ の 2 種類が化学形態としてとり得る ことが分かった。

3.3 EXAFS 振動

EXAFS 振動を抽出した結果、FeOCl は、他の2種類の 塩化鉄とは異なる特有の振動パターンを持つことが分かっ た (Figure 3 (c-2))。これは XANES では捉えられな かった、FeOClと他の2種の塩化鉄との明確な差異であり、 キャラクタリゼーションへの有益な情報となる。Figure 3 (c-1) に示した室温での模擬飛灰の EXAFS 振動から、 FeOClの模擬飛灰は明らかに FeOClの EXAFS 振動を示 しており、物理的混合では FeOCl は形態を変化させない ことが分かった。FeOCl 以外の塩化鉄 2 種類の EXAFS 振 動をみると、振動パターンはほぼ同じであるのに対し、III 価の振動のほうが II 価の振動よりも大きく、フーリエ変換 後の Fe-Cl 対に帰属されるピークの高さも顕著であった (Figure 3 (c-2) and (d-2))。このことは、Fe に対する Cl の配位数に起因すると考えられる。模擬飛灰中の室温時 での状態も、パターンは一致しているが III 価のほうが II 価よりも振動が大きい、という上記の傾向と同じであり、 FeCl₃·6H₂O および FeCl₂·4H₂O の化学形態はあまり変化 していない可能性が示された。

昇温プロセスの終状態での Fe のキャラクタリゼーション に際し、XANES では困難であった Fe₂O₃ と FeOCl の判別 が、EXAFS 振動を利用することで可能になった。EXAFS 振動の変化から、450 までの昇温の間に 3 種類の模擬飛 灰はいずれも同様の振動パターンに収束することが分かっ た。鉄化合物の EXAFS 振動に照らし合わせたところ、5.2、 6.5、7.7、8.6 Å⁻¹ に山を持つ Fe₂O₃ の振動と類似の振動 であることが分かった (Figure 3 (c-1) and (c-2))。昇 温のプロセスで Fe 周辺の元素配置や種類が変化し、鉄が酸 化されたことを示しているといえる。

3.4 フーリエ変換スペクトル

EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルは、対象となる原 子周辺の環境を反映し、原子間距離や配位数に関する検討 が可能である。模擬飛灰中の鉄および鉄化合物の EXAFS 振動をフーリエ変換したスペクトルを Figure 3 (d-1) お よび (d-2) に示す。

鉄化合物 9 種類のフーリエ変換スペクトルにカーブフィ ッティングを施したところ、Fe 近傍元素との結合距離はそ れぞれ Fe-O(2.03±0.069 Å, n = 7), Fe-Cl(2.34±0.083 Å, n = 3), および Fe-Fe (2.88±0.28 Å, n = 6)であり、 これらの結合に帰属されるピーク位置を特定した。ここで いうピーク位置とはフーリエ変換後の動径分布関数のグラ フ中の R (Å)の値のことで、実際の原子間距離よりも 0.2 から 0.5 Å 短くなる。これは位相シフトを考慮していない ためである。その結果、模擬飛灰の塩化鉄が温度に影響さ れて、それぞれの Fe-Cl 対に帰属したピーク位置での強度 が弱くなり、450 に至るまでに酸化鉄における Fe-O 対 および Fe-Fe 対に帰属したピーク位置での強度が高くなっ た (Figure 3 (d-1))。

4 Fe 周辺環境の温度変化

4.1 配位数

鉄化合物でカーブフィッティングにより推算した、Fe 原子と周辺原子との結合距離を用いて、模擬飛灰中のFe に結合している周辺元素の配位数の温度変化を追跡した。 FeCl₃·6H₂O および FeCl₂·4H₂O 混合の模擬飛灰から得ら れたフーリエ変換スペクトルに対して、Fe-Cl、Fe-O、 Fe-Fe の第一殻の距離を 2.25、2.00、3.00 Å に固定して、 カーブフィッティングにより配位数を計算した。FeOCl 混 合の模擬飛灰に対しては、Fe-Cl、Fe-O、Fe-Fe の第一殻 の距離を 2.36、2.00、3.08 Å に固定した。これら結合距離 の決定は、鉄化合物および室温時の各模擬飛灰のフーリエ 変換スペクトルをカーブフィッティングした結果を基にし た。完全にカーブフィッティングに失敗した場合や、物理 的に有り得ない値をとった場合には配位数はゼロと考えた。

配位数の温度変化から、3 種類の模擬飛灰中で Fe の周辺環 境は混合した鉄塩化物により個別に変化した。FeCl₃.6H₂O 混合の場合 (Figure 4A)、Fe 近傍環境は 100 前後まで Cl および O が約 2 つずつ配位した状況で維持した。この ことは、水和物が脱離するであろう 100 が区切りである ことに起因すると思われる。100 前後から 300 前後ま で Cl の配位は約 1 にまで減少し、O の配位は約 4 まで増 加した。300 以上から新しく Fe 原子が結合し始め、400

前後までに約3つになり、代わりに Fe-O、Fe-Cl 結合 が減少し約3、ゼロに至りその状態で450 まで維持した。 塩化鉄(II)の場合、250 前後から Fe-Fe 結合が生じ、 Fe-Cl 結合は消滅した (Figure 4B)。350 以上の温度 域で Fe-Fe 対の配位数が激しく上下しているのに対して、 Fe-O 対は約4 で安定した。結合距離を固定しているため、 Fe-Fe 対は熱振動をしていると考えられる。同じ酸化状態 でも、2 つの段階が存在している可能性がある。3 種類目の 塩化物として測定した FeOCl 混合模擬飛灰中の Fe に対す る配位数の温度変化は上記2種とは趣を異にした。Figure



Figure 4 Coordination number of the first Fe–Cl, Fe–O, and Fe–Fe shell as a function of temperature, as fitted from the EXAFS spectra during heating model fly ash mixed with (A) FeCl₃·6H₂O, (B) FeCl₂·4H₂O, and (C) FeOCl.

4C を見ると 350 前までは Fe の周辺には常に Cl、O、Fe 原子が存在し配位数を頻繁に変動させている。FeOCl とし ての化学形態は維持しつつも化合物中では Fe、Cl、O 原子 が熱により揺れ動いていることを示していると思われる。 350 以上から 400 にかけて Fe-O 対は増加し、Fe-Cl 対は 400 前後で消滅した。約 400 以上で Fe-Fe 対は 急増した。

4.2 化学状態

EXAFS 振動および配位数の温度変化から、模擬飛灰中 の Fe の化学状態を規定する 2、3 種類の構成要素を抽出 できる。模擬飛灰から得られた XAFS の温度変化データ を、II 価および III 価の塩化鉄は 3 種の、オキシクロライド (FeOCl)の場合は 2 種の構成要素によって 99.99 % 表現す ることができた。FeCl₃·6H₂O を混合した模擬飛灰を例に とると、室温 ~100 前後の塩化物のままの状態(Fe^{IIIA}) 300 前後の脱塩素化状態(Fe^{IIIB}) 400~450 の酸化物 状態(Fe^{IIIC})が化学状態を規定する構成要素と考えられ る。実際、3 つの状態での EXAFS 振動をみると、明確な

差異が確認された。そこで、XANES/EXAFS 領域である 約 7050 から約 7600 eV までの範囲で 3 つの構成要素の割 合が温度に伴ってどのように変化するかをスペクトルの線 形重ね合わせによって行なった。その結果を Figure 5A に示す。化学状態として Fe^{IIIA} のまま 100 まで維持し、 約 200 まで支配的であることが分かる。200~350 あた りまで Fe^{IIIB} が支配的であり、350 をこえると酸化状態 (Fe^{IIIC})が支配的となった。II 価の塩化鉄の場合も III 価と 似た温度変化を示していたが、室温から100 においても 構成要素 Fe^{IIB} が増加し、Fe^{IIA} が減少する変化が生じた点 は異なった(Figure 5B)。そのため、塩素化状態(Fe^{IIA}) が支配するのは約150 までとなり、III 価よりも約50 低い温度となった。また、FeOCl を混合した模擬飛灰から 得られた情報から、2つの構成要素に分割できることが分 かった。FeOCl を保った初期の状態である Fe^{*A} と、酸化 状態である 400 以上の温度域での Fe^{*B} である。Figure **5C** に示すように、室温から 200 付近までは Fe*A の状態 を持続させ、そのまま 400 前まで支配的な状態であるこ とが分かった。400 以上の温度になると酸化状態 Fe^{*B} の 占める割合が急増した。

5 塩化鉄による炭素に対する塩素化経路および 有機塩素化合物生成の促進

ところで、模擬飛灰の 300 加熱後残渣中の有機塩化 物の量は FeCl₃·6H₂O、FeCl₂·4H₂O において (Fe 0.2 wt % 混合) PCDDs が 2900、540 ng/g、PCDFs で 3400、910 ng/g、PCBs で 290、84 ng/g、CBzs で 17000、4700 ng/g で あった。どの有機塩化物においても FeCl₃·6H₂O 混合模擬 飛灰が FeCl₂·4H₂O のそれの約 4 倍の発生量である。300

では Fe-Cl 対はほぼ消滅しており、Fe に配位していた Cl のほぼ全量が系外に放出されたことを意味し、その個数 は、すなわち室温・安定時の配位数が代表しているといえ、 III 価で約2であり、II 価の約0.5の4倍である(Figure 4A and B)。この有機塩化物発生量とのアナロジーは、炭 素に対するCl の結合経路として、塩化鉄に含まれていたCl による直接塩素化が支配的であることを暗に意味している と言えないだろうか。温度変化によりFe から外れた塩素原 子の挙動は、Cl-K 吸収端の測定をすることで追跡できる。 これまでに蓄積されたCl-K 吸収端 XANES を詳しく読み 取れば、現象の解明につながるため、今後の課題とする。

塩化鉄(II,III)および FeOCl それぞれを混合した模擬飛 灰において、PCDD/Fs 生成量は 300 以上で増加してい く傾向が報告されている [3]。もし、脱塩素化による直接塩 素化のみの効果により PCDD/Fs が生成するのであれば、 300 において最大の生成量を示すはずである。Figure



Figure 5 Phase composition of each XAFS spectra during heating model fly ash mixed with (A) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, (B) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, and (C) FeOCl.

5A および B で示したように、300 以上では Fe の酸化 が進行する。この増加傾向と、PCDD/Fsの増加傾向とは 一致しており、価数の議論においても述べたように、酸化 によって生じる Fe₂O₃ が PCDD/Fs 生成に影響を与えて いると考えられる。FeOCl に関しても、酸化の進行傾向が 明らかであり、PCDD/Fs 生成への同様の影響をもたらし ていると思われる。Fe₂O₃は炭素のガス化を促進する触媒 効果がある [4,5] ことで知られており、塩素化されたグラ ファイト骨格の表面がガス化によって破壊され有機塩素化 合物生成が促されることになると推定される。また、Mul et al. の研究にある、炭素の酸化機構である(塩化銅と類似 の)スピルオーバー効果が塩化鉄でも生じていると考えら れる [6]。

以上から、塩化鉄による有機塩素化合物の生成には2つ の鍵となるステップが存在すると推定された(Figure 6)。 塩化鉄による有機塩素化合物の生成は、約300 まで進行 する塩化鉄由来の塩素による炭素の直接塩素化、および300



Figure 6 Organic-Cl formation mechanism by Fe chlorides.

以上で約 400 まで進行する Fe の酸化によって生じた 酸化鉄による炭素のガス化促進によって、グラファイト様 骨格が切断されることの複合的な影響であると考えられる。 400 以上の温度になるとガス化の進行がさらに増すため、 有機塩素化合物の分解する確率が増加すると考えられる。 また、同時に有機塩素化合物自身の熱分解も起こるため、温 度増加に伴っていつまでも有機塩素化合物の生成量が増加 することはなく、どこかで頭打ちになると予想される。

6 結論

in situ XANES/EXAFS を利用し、模擬飛灰中の塩化鉄 の温度変化を詳細に解析した結果、明確なキャラクタリゼー ションに成功した。また、キャラクタリゼーションから得 られた情報を化学状態の変化にフィードバックし、定量的 な Fe 周辺環境の温度変化を記述することも可能になった。 までの配位数の変化と、有機塩素化合物の生成量と 300 の比較により、塩化鉄に直接結合した Cl 原子が炭素を直接 塩素化することが有機塩素化合物の生成へ決定的な影響を 及ぼしている可能性が示された。また 300 以上から 400

までの Fe-Fe 結合の増加、Fe が酸化された化学状態へ の変化それぞれが、模擬飛灰中の PCDD/Fs 生成量の温度 変化と一致した傾向を示したことから、酸化鉄(Fe₂O₃)が PCDD/Fs 生成に影響している証拠といえる。これらから 塩化鉄による有機塩素化合物生成モデルを提案した。

参考文献

- [1] a) Takaoka M, Shiono A, Nishimura K, Yamamoto T, Uruga T, Takeda N, Tanaka T, Oshita K, Matsumoto T, Harada H, Environ. Sci. Technol. 39, 5878, 2005. b) Takaoka M, Yamamoto T, Shiono A, Takeda N, Oshita K, Matsumoto T, Tanaka T, Chemosphere, 59, 1497, 2005.
- Kauzlarich SM, Teo BK, Averill BA, Inorg. Chem. 25, 1209, 1986.
- Ryan SP, Altwicker ER, *Environ. Sci. Technol.* 38, 1708, 2004. McKee DW, *Carbon.* 8, 865, 1970.
- Neeft JPA, Makkee M, Moulijn, JA, Appl. Catal. B: Environ. 8, Ì5 57. 1996.
- [6] Mul G, Kapteijn F, Moulijn JA, Appl. Catal. B: Environ. 12, 33, 1997.