

課題名: in situ SR-XRD による模擬ごみ焼却飛灰中重金属の化学形態

藤森 崇*

1 概要

ごみ焼却過程で発生する飛灰中には極めて高い濃度の有機塩素化合物が生成する。その塩素化に際して金属が鍵となる働きを持っていることが知られており、さまざまな手法によってそのはたらきを解明しようと研究が行なわれている。実飛灰中の金属濃度は 0.1~1.0 重量 % オーダーであり、含まれている金属種も多岐に渡る。そのため実飛灰中の金属の化学形態を明らかにする手法が求められてきた。近年、Hsiao *et al.* により XAFS 測定が化学形態の解明への重要な手がかりを与えることが示された [1]。Takaoka *et al.* は、その手法をさらに発展させ *in situ* での XAFS 測定を行い、銅の化学形態の動的変化を記述することに成功した [2]。

一方、XAFS 以外にキャラクタリゼーションの手法として有益な情報源を提供する方法として粉末 X 線回折 (XRD) がある。粉末 XRD は測定試料の「全体像」を捕らえることができ、結晶状態の有無の判別が可能である。しかしながら、実飛灰の粉末 XRD 測定は困難であり、いまだ有益な情報源として確立されるには至っていない。これには実飛灰中の元素濃度の低さ、組成の複雑さ、および XRD 測定の角度分解能に起因していると考えられる。本研究では、飛灰中金属の粉末 XRD によるキャラクタリゼーションの確立を目指した。複雑さを廃した模擬飛灰と角度分解能の高い放射光粉末 XRD (SR-XRD) を組み合わせることで、結晶状態の温度変化が追跡できるかを検討した。その結果、金属の結晶状態が温度変化していく様子を捉えることに成功した。この手法を用いることで、より複雑な組成の灰サンプルへの適用可能性が示された。

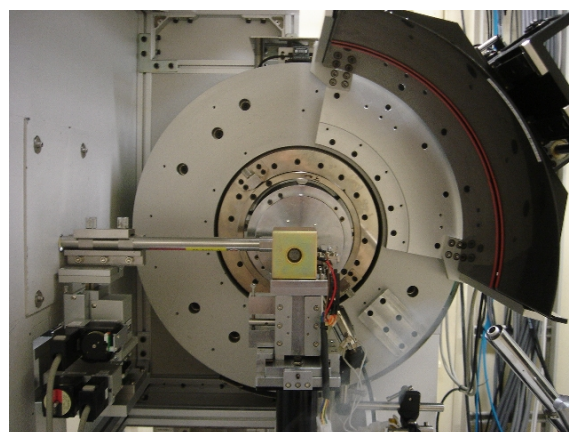


Figure 1 Debye-Scherrer camera (BL02B2).



Figure 2 Closeup of sample position.

2 実験方法

実験試料には、実飛灰から特定の金属種の濃度を代表させたサンプルを模擬飛灰と称して測定に供した。模擬飛灰は金属化合物 1 種類 (5 重量 %) と有機物を除去した活性炭 (5 重量 %) を混合し、母材として (従来の SiO_2 に比べて回折強度の低い) チッ化ホウ素 (BN) を乳鉢で約 10 分間混合したものである。金属種はこれまでの諸研究から実飛灰中で有機塩素化合物生成に関係すると考えられる銅、鉄、鉛、亜鉛の 4 種類とした。作成した模擬飛灰を石英製キャピラリー (直径 0.5mm、X 線

* 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

回折試料用、W. Muller 社製）中に約 0.59 ± 0.40 mg 封入して、末端をバーナーで焼き切ったものを粉末 XRD 装置に設置した。

SR-XRD による測定は SPring-8 のビームライン BL02B2 で行った。高エネルギーの放射光 X 線（波長 $1.0 \text{ \AA}$ ）を利用した粉末 X 線回折が行えるため、実験室系に比べて高い角度分解能が実現できる。実験ハッチには、透過型粉末回折計である大型デバイ-シェラー・カメラが設置されている。**Figure 1** に示すように、写真左から X 線が中央にある粉末試料に入射し、回折 X 線がデバイ-シェラー環として右上にあるイメージング・プレート（IP）で検出される。カメラ半径は 286.48 mm 、 2θ の測定範囲は 0 から 75 度（ 0.01 度ステップ）である。飛灰は一次燃焼後のプロセスで必然的に 200°C から 400°C 程度の低温状態に曝され、そのときに壁面やバグ・フィルターなどに付着し数十分滞留することで大量の有機塩素化合物を生成することが知られている。そこで備え付けの高温窒素ガス吹き付け型装置（**Figure 2** の右下）を利用して、サンプル部分の温度を上昇させて、 50°C 刻み $450 - 500^\circ\text{C}$ までの XRD 回折パターンを測定した。既知の結晶の回折パターンにより測定した回折パターンの同定を行った。その際、MDI Jade 6j（理学電機社製）により解析を行なった。

以上のように現実の飛灰を単純化した模擬飛灰（Simple）および、高い強度（すなわち、高い分解能）を持ったシンクロトロン放射光（Strong）の組み合わせにより、現実の飛灰中金属が焼却炉の温度域で結晶状態および化学形態を捉えようと試みた。有機塩素化合物が生成する温度域で金属種がなんらんかの変化を生じていることが観測されれば、その生成機構の解明につながり、XAFS 以外の定性的な議論が可能となる。

3 実験結果および考察

組成を単純化した模擬飛灰と SR-XRD の角度分解能といった「Simple and Strong」な測定により、微量成分である金属の結晶状態が温度変化していく様子を克明に捉えることに成功した。

3.1 銅

銅は有機塩素化合物生成を促す最も強力な金属のひとつである。そのうち塩素の結合した化学形態の銅がとりわけ強い促進作用を持っており、II 価の塩化銅がよく知られている。だが、実飛灰の組成を XAFS でキャラク

タリゼーションした結果、II 価の塩化銅だけでなく、アタカマイト（ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ）と呼ばれる酸素と塩素が結合したオキシクロライド様の形態で存在していることが明らかになった [2]。アタカマイトを混合した模擬飛灰を作成し、有機塩素化合物の生成が促進されることも実験室の測定により示された。そこで、銅化合物であるアタカマイトを含有した模擬飛灰の SR-XRD による測定を行なった結果、**Figure 3** のような回折パターンが得られた。この結果、通常は微量成分であり、回折パターンに埋もれてしまう銅由来の回折パターンを検出することに成功した。解析の結果、 200°C までアタカマイトは結晶状態を保っているが、 250°C 以上になると回折強度が減少し始め、 350°C 以上では酸化銅（ CuO ）の結晶構造に変化していた。アタカマイト由来の回折強度が減少する 250°C から 350°C において、銅と結合していた塩素が結晶構造から外れ、炭素に対して塩素供与源として働いている可能性が示された。このことは銅に結合した塩素が炭素を直接塩素化するプロセスを支持する極めて有効な材料である。この結果は XAFS 測定の結果とも対応が取れており、アタカマイトによる有機塩素化合物生成プロセスでの働きはほぼ解明されたと考えられる。

上述のような塩化銅系の銅化合物以外で、研究の過程で硫化銅（II）が無機塩と共存したときに有機塩素化合物生成を促進するという結果を得ている。従来、硫化銅は有機塩素化合物の生成をむしろ抑制するという見解が主流ななか、非常にクリティカルな結果であったため、慎重に測定を繰り返したが、結果はやはり有機塩素化合物の生成を促進するというものであった。これは塩化銅とは異なり、硫化銅が無機塩の塩素を炭素源に供給する触媒としての働きが示唆されるが、XAFS でのキャラクタリゼーションだけではそれを確認する決定性に欠けていた。そこで SR-XRD を用いて測定したところ、銅そのものが塩素のやりとりをしている（つまり触媒作用が存在する）ことが、硫化銅（ CuS ）と塩化カリウム（ KCl ）を混合した模擬飛灰を測定することにより明らかになった。 250°C から 300°C に温度が増加する際に $\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$ or CuCl という相変化が生じており（**Figure 4**）、カリウムと結合していた塩素が銅に移動していることが分かった。同時に銅に結合していた硫黄がカリウムに移動してもいる。この変化は Cl-K および S-K 吸収端の XANES から示されている。この塩素と硫黄のキャッチボールにより銅が塩素の

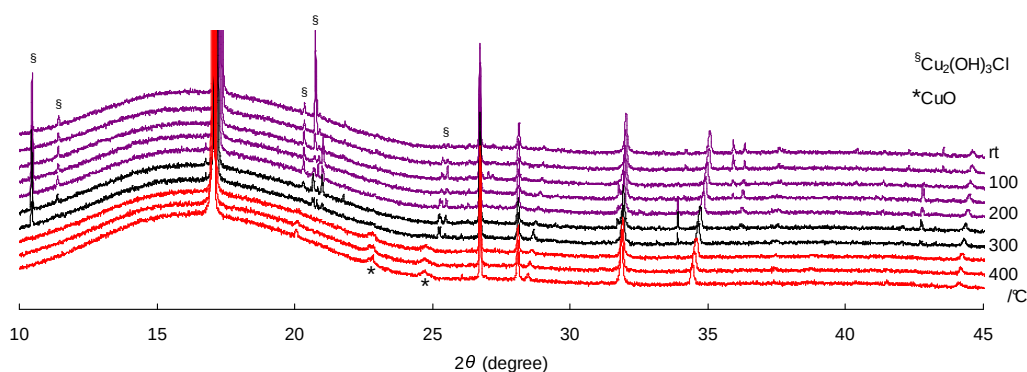


Figure 3 X-ray diffraction pattern about model fly ash mixed with atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).

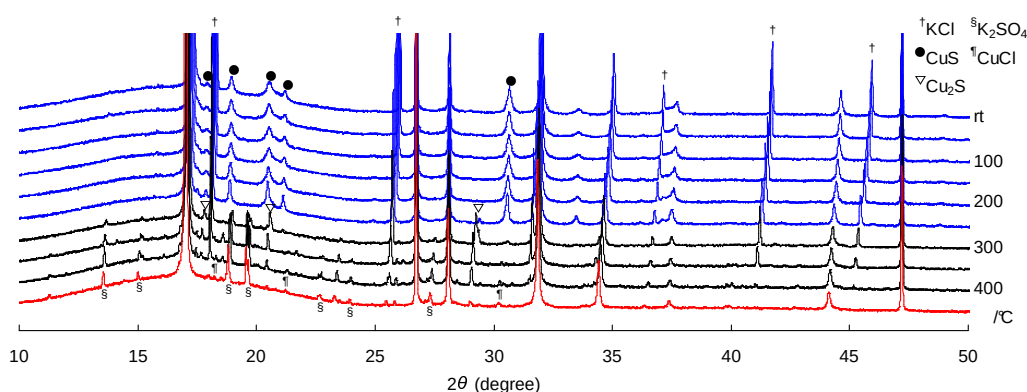


Figure 4 X-ray diffraction pattern about model fly ash mixed with CuS and KCl.

キャリアである可能性が示唆され、銅は塩素化に対する触媒効果を持っているという考え（スピルオーバー効果）[3]を支持している。

アタカマイト、硫化銅（KCl 混合）のいずれも 250～300 °C 付近で大きく相変化をしていることは注目に値する。一般に塩化銅を含む模擬飛灰は 300 °C 前後で加熱したときに最も有機塩素化合物が生成することが知られていた [4] が、その際、銅のどのような変化が生成を促進するかは推測であった。今回の結果は、銅による直接塩素化および触媒作用を説明する強力な証拠となる。

3.2 鉄

有機塩素化合物の生成を促進する金属は銅のみではない。鉄はそれに次ぐ、あるいは匹敵する金属種である。銅と同様に塩化物に強い促進作用があることが知られているため今回 SR-XRD での測定を試みた。その結果、塩化鉄 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を混合した模擬飛灰の場合、室温状態で鉄化合物の回折パターンは検出されなかった (Figure 5)。金属化合物の混合割合は一律で 5

重量 % としたので、アタカマイトのように結晶構造を維持していれば回折パターンは検出されるはずである。おそらく模擬飛灰作成時の混合により塩化鉄がアモルファス化したためと考えられる。100 °C における回折パターンは $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に一致し、2 モル分の水和物が脱水したことが分かった。250 °C 以上の温度域では、酸化鉄 (Fe_2O_3) 結晶構造に変化した。回折強度は温度増加に伴って成長しているため、模擬飛灰中の割合を増加させていることになる。アモルファス化した塩化鉄から酸化される過程で、鉄と結合していた塩素の脱着が生じ、炭素の塩素化に関与している可能性が示された。同定作業によって 150 °C、200 °C における回折パターンは炭素に結合した鉄 ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) である可能性が高く、Hoffman *et al.* が提唱した炭素表面での鉄の触媒サイクル [5] が生じている証拠を得られた可能性がある。

3.3 鉛

銅と鉄は有機塩素化合物の生成を促進する重要な物質であることが、*in situ* SR-XRD の利用によりこれま

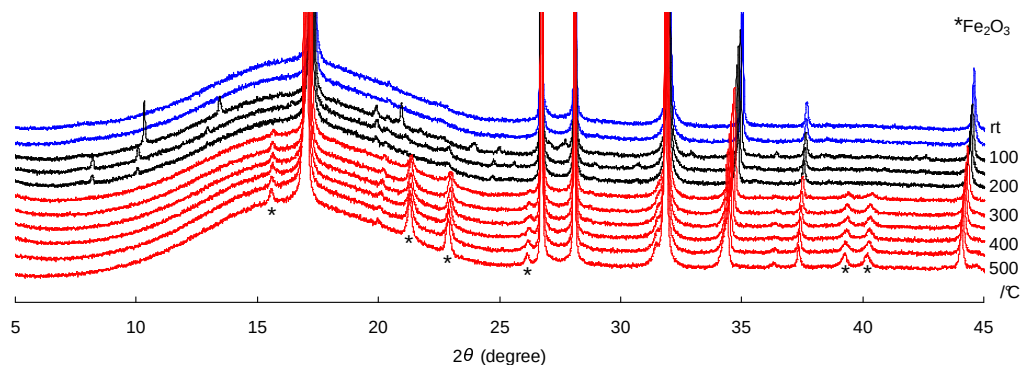


Figure 5 X-ray diffraction pattern about model fly ash mixed with iron chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

で以上に明確化され、新たな知見を得ることに成功した。この2つの金属種とは対照的に、有機塩素化合物の生成促進能が低い金属種として、これまでの実験レベルでの実験から鉛および亜鉛が確認されている。そこで上述のような強い促進作用を持つ金属種との相違点を *in situ* SR-XRD を用い、比較・検討を試みた。

塩化鉛 (PbCl_2) を混合した模擬飛灰の回折パターンから、400～450 °C で $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ および Pb_3O_4 へと相が変化していることが分かった。変化の始まる温度は銅や鉄よりも 100 °C ほど高かった。ここで、300 °C で加熱した塩化鉛を混合した模擬飛灰では有機塩素化合物の生成は促進されないデータを得ている。この原因として、今回の結果から（塩化銅の場合、最大の有機化合物の生成量を示す）300 °C では PbCl_2 相のまま存在しているため、塩化鉛由来の炭素の塩素化は進行していないことが示唆された。実際、有機塩素化合物の生成量は無機塩 (KCl) のみの場合と同レベルであり、その定性的な理由が SR-XRD により明らかにされたと考えられる。今後、相変化が終了した 450 °C での有機塩素化合物の生成量を測定することで確認をとることで、300 °C 以上での有機塩素化合物生成量の温度傾向を捉えれば、（生成量のピークが 100 °C 高いなどといった）より正確な議論が可能になる。鉛の回折パターンはピーク数が多く複雑であり、検出の明確で主要な回折パターンについてのみ解析対象としたが、今後さらに検討する余地がある。

3.4 亜鉛

亜鉛は鉛と同様の有機化合物の生成傾向を示す、300 °C での促進作用のあまりない金属である。塩化亜鉛 (ZnCl_2) を混合した模擬飛灰の回折パターンからは、350～400 °C で ZnO に相当する相に変化することが分

かった。この相変化の生じる温度域も 300 °C より高温であり、やはり有機化合物の生成は促進されなかった。やはり、実験室での生成量の確認からは、300 °C では有機塩素化合物は生成はほとんど促進されていなかった。つまり鉛のようにして、300 °C では塩化亜鉛由来の炭素の塩素化は進行していないことに起因していると考えられる。鉛と同様の手法で、相変化した 400 °C での有機塩素化合物の生成量を測定し検討するつもりである。また、亜鉛は鉄と同じく、室温状態ではアモルファス化している可能性が示唆された。

4 まとめ

複雑な組成を除外したシンプルな模擬飛灰と、角度分解能の高い SR-XRD を組み合わせることにより、模擬飛灰中に微量に含まれた金属の結晶状態の温度変化を追跡することに成功した。これまでの手法では知りえなかった模擬飛灰の粉末「全体」の情報を *in situ* で与える本測定方法により、有機塩素化合物に重要なキーとして働く金属のキャラクタリゼーションに、新たな側面から知見を提供することが可能となった。この方法は、測定試料の準備、測定時間、など総合的にみて簡易かつ迅速に結果を出せる点も特筆に価する。

今回検討した金属種は、有機塩素化合物の生成促進する銅と鉄、および対照物質として促進作用のほとんど見られない鉛と亜鉛の相の温度変化を捉えることができた。各金属の主要な結果を以下に示す。ただし、以下の促進作用とは、300 °C における有機塩素化合物の生成量を促す効果に着目した記述であり、200 °C や 400 °C とした他の温度域でのそれに関するものではない点に注意されたい。300 °C は、実際の飛灰や模擬飛灰の実験に

において、総じて有機塩素化合物の生成量が最も大きくなる温度であるため、このような考え方を採っているのである。

- 銅による促進作用は、Cu-Cl 結合由来の炭素の直接塩素化、および銅自体の炭素の塩素化への触媒作用（間接塩素化）の2種類が存在する可能性が示された。前者はアタカマイト ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)、後者は硫化銅 (CuS) を用いた測定結果による。
- 鉄による促進作用は、Fe-Cl 結合由来の炭素の直接塩素化が主たるものであることが、塩化鉄を用いた測定により示唆された。また、報告のある鉄の触媒サイクルが生じている証拠を得られた可能性もある。
- 鉛および亜鉛は 300 °C において、塩化物は形態を変えないことが分かり、これよりも高温域において、有機塩素化合物の生成促進効果が見られる可能性が示された。

今後、「全体」を捉えられる本手法の利点を生かすために、複数の金属を混合したより現実の飛灰に近い組成の模擬飛灰を用いた *in situ* SR-XRD 測定を実施しようと計画している。これまでにない金属多種間の相互作用を究明することに繋がり、ひいては実飛灰中での有機塩素化合物の生成機構解明に結びつくことが期待される。

参考文献

- [1] Hsiao *et al. Environ. Sci. Technol.* 35, 2532, 2001
- [2] Takaoka *et al. Environ. Sci. Technol.* 39, 5878, 2005
- [3] Mul *et al. Appl. Catal. B* 12, 33, 1997
- [4] Vogg *et al. Waste Manage. Res.* 5, 285, 1987
- [5] Hoffman *et al. Environ. Sci. Technol.* 24, 1635, 1990