

ダイオキシン類生成時における飛灰中金属の相互作用

藤森 崇*

1 研究の背景および目的

都市ごみ焼却炉から発生するダイオキシン類を削減するためには、ダイオキシン類の生成機構を解明することが必要である。金属がダイオキシン類生成触媒として働くといわれている。実飛灰は金属が複数混合した系であり、その相互的な影響がダイオキシン類生成へ大きな影響を与えている可能性が高い。金属の複数混合系における各金属の化学形態の動的変化を明らかにできれば、実飛灰で生じている真のダイオキシン類生成メカニズムの解明が期待される。

これまで、我々の研究グループはダイオキシン類生成時の金属の温度変化に関して、*in situ* QXAFS をキャラクター化の主軸として研究してきた（課題番号: 2005B0439 および 2007A1798）。実際の測定に供されたサンプルは金属 1 種類 + 活性炭 + KCl (+BN) からなるシンプルな組成（単純系）であり、実飛灰の多種多様な組成とは大きく異なっていた。一方、実際の飛灰（複雑系）中金属の温度変化の測定は行っているが、XANES 領域までの測定に留まり、またスペクトルの質にも限界があり、単純系との関連性を言及するには至っていない。

実際の飛灰には金属だけでも無数の種類が混在しており、その複雑な組成がダイオキシン類生成にどのような影響を与えているかはほとんど未知の領域として残されている。そこで単純系と複雑系の飛灰の間に横たわるギャップを埋めるために、金属の種類を増やした組成のサンプル（混合系）によるモデル実験を行なったところ、ダイオキシン類生成量に関する興味深い結果が得られた。単純系であればダイオキシン類生成を促進する金属種が、混合系になるとそうなるとは限らないのである。

混合することとダイオキシン類生成量とが単純な線形関係ではないというこの結果を、単純系での *in situ*

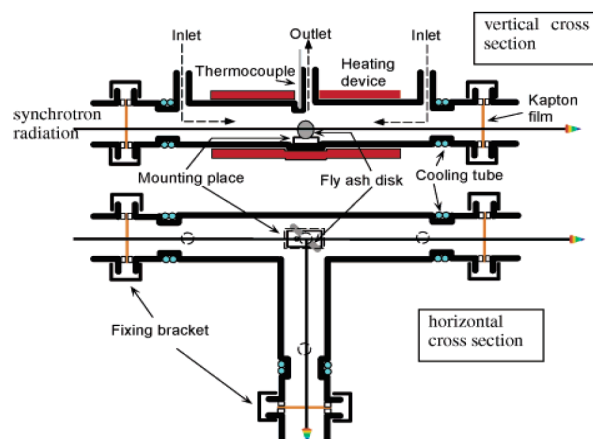


Figure 1 *in situ* cell.

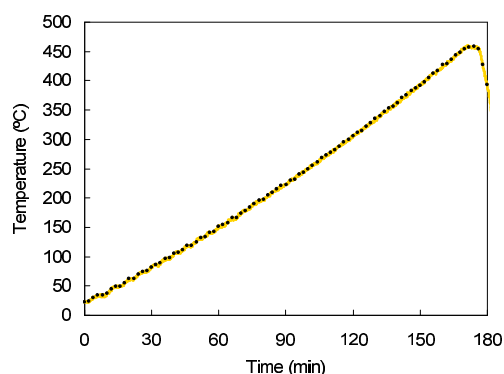


Figure 2 Time and temperature profile.

QXAFS のテクニックを混合系に応用することで、各金属 (Cu, Fe, Pb, Zn など) のキャラクター化により説明できる可能性がある。本研究では、*in situ* QXAFS を用い、混合系での各金属の温度変化を追跡することを目的とする。具体的には、金属を混合することによる影響をみるために、有機塩素化合物の生成を促進する銅、鉄、鉛および亜鉛 4 種類の塩化物を混合した模擬飛灰 (CFPZ 灰) を作成し、金属塩化物を単独添加した模擬飛灰 (単一灰) で得られた結果と対照することで、銅および鉄元素の化学的な振る舞いに変化が生じるか否かを調べた。その結果、金属混合による銅と鉄の熱挙動に変化が生じていることが明らかになった。

* 京都大学工学研究科 都市環境工学専攻 博士後期課程 2 年
takashi.fujimori@t012002.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

2 実験方法

CuCl_2 (5 wt%) + FeCl_3 (5 wt%) + PbCl_2 (5 wt%) + ZnCl_2 (5 wt%) + 活性炭 (5 wt%) + BN (残り) を混合しディスク状に整形したものを用いた (CFPZ 灰)。銅および鉄の化学状態の測定は SPring-8 の BL01B1 で行った。試料ディスクを台座に乗せ *in situ* セルの中央に設置した (Figure 1)。セル内部は 50mL/min で 10% O_2 (N_2 バランス) ガスを流しながら、試料部分を室温から約 450 °C まで 2.5 °C/min で昇温した。昇温プロファイルは Figure 2 に従う。プロットは EXAFS 測定を行った時間と温度を示している。昇温中に銅および鉄の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を測定した。対照実験として $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 wt%) + 活性炭 (5 wt%) + BN (残り) (Cu 灰) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7 wt%) + 活性炭 (10 wt%) + BN (残り) (Fe 灰) を混合した単一灰のディスクを作成し、それぞれ昇温中の銅の EXAFS (2005 年課題番号: 2005B0439) および鉄の EXAFS (2007 年課題番号: 2007A1798) を測定した。EXAFS により元素の周辺環境 (結合状態、配位状態) を知ることができる。

3 実験結果

3.1 Cu-K EXAFS

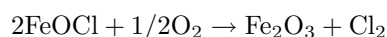
昇温中の Cu-K EXAFS フーリエ変換スペクトルの温度変化を Figure 3 に示す。高度をスペクトル強度とした等高線により表示した。等高線表示により Cu の周辺環境の変化が視覚化され、解析が容易になった。室温に近い 65 °C では、Cu-Cl 結合に帰属する位置のピークがみられた (Figure 3a)。X 線吸収端の近傍構造 (XANES) の形状は、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に類似していた。温度上昇にともない、そのピークの強度は小さくなった (Figure 3b)。より温度が高くなる (例えば 336 °C) と Cu-Cl 結合は消滅し、Cu-O 結合に帰属する位置のピークが成長した (Figure 3c)。これまでの研究から、スペクトル強度は対象元素周辺の配位数に比例することがわかっている。Cu-Cl および Cu-O の結合距離でのスペクトル強度の温度変化を Figure 4 に示す。Cu-Cl は 80-160 °C で強度が半分に減少した。Cu 灰の詳細な解析を援用すれば、これは (100 °C までに脱水して生じた) CuCl_2 からの脱塩素化プロセス (脱塩素化 I とする) を意味するといえる。Cu 灰では脱塩素化 I は約 300 °C で終了しているのに対して、CFPZ 灰では 160 °C が終了点であり 140 °C 低温化していることが明らかになった。一方、Cu-O が 300 °C で増加をは

じめた。これも単一灰の酸化開始点 350 °C と比較して、50 °C 低温化していた。この酸化反応は周辺の酸素により、CuCl から CuO に変化するものであると考えられる (脱塩素化 II とする)。

一般に実飛灰での有機塩素化合物の生成は 300-400 °C で最大であることと、今回の結果を合わせて考えると以下になる。Cu 灰の場合、脱塩素化 I の終了点が 300 °C であることから、脱塩素化 I が有機塩素化合物生成に関与する主たる反応であり、CFPZ 灰の場合、脱塩素化 II の開始点が 300 °C であることから、脱塩素化 II が主たる反応である可能性が高い。実飛灰の組成は一樣ではなく、局所的に異なった元素組成であると考えられるため、ダイオキシン類をはじめとした有機塩素化合物の生成機構は局所局所異なっていると思われる。従って、局所的な元素組成により脱塩素化 I および脱塩素化 II のどちらが主たる塩素化経路かも異なっていると考えられる。しかしながら、局所的な元素組成によらず、塩化銅 (II) により 300-400 °C で最大になる有機塩素化合物の生成が促進されていることは実証された。

3.2 Fe-K EXAFS

昇温中の Fe-K EXAFS フーリエ変換スペクトルの温度変化を Figure 5 に示す。昇温初期段階では、Fe-Cl 結合に帰属する位置のピークがみられ (Figure 5a)、温度上昇にともない、そのピークの強度は小さくなった (Figure 5b)。これは鉄の周辺環境の塩素の数が減少していくことを示している。XANES を標準物質のスペクトルで重ね合わせた解析 (LCF) から、Fe-Cl 対の減少する 100-300 °C では、鉄のオキシクロライド (FeOCl) の形態である割合が最も高かった。高温 (例えば 344 °C) では Fe-Cl 結合は消滅し、Fe-O 結合に帰属する位置のピークのみになっていた (Figure 5c)。X 線吸収端の近傍構造 (XANES) をみると、ここでは酸化銅 (III) (Fe_2O_3) に類似したスペクトルを示していた。Fe-Cl および Fe-O の結合距離でのスペクトル強度の温度変化を Figure 6 に示す。Fe-Cl は 100-300 °C で強度が減少した。Fe 灰では脱塩素化は約 400 °C で終了しているのに対して、CFPZ 灰では 300 °C が終了点であり 100 °C 低温化していることが明らかになった。一方、Fe-O は変化しなかった。標準物質の EXAFS を解析すると、Fe-O 対に相当する位置での強度は FeOCl で 4.6 (配位数=4.3)、 Fe_2O_3 で強度は 4.8 (配位数=5.3) とほぼ同じ値であった。そのため Fe-O の値が変化しない理由は、 FeOCl の形態から Fe_2O_3 へ変化する反応:



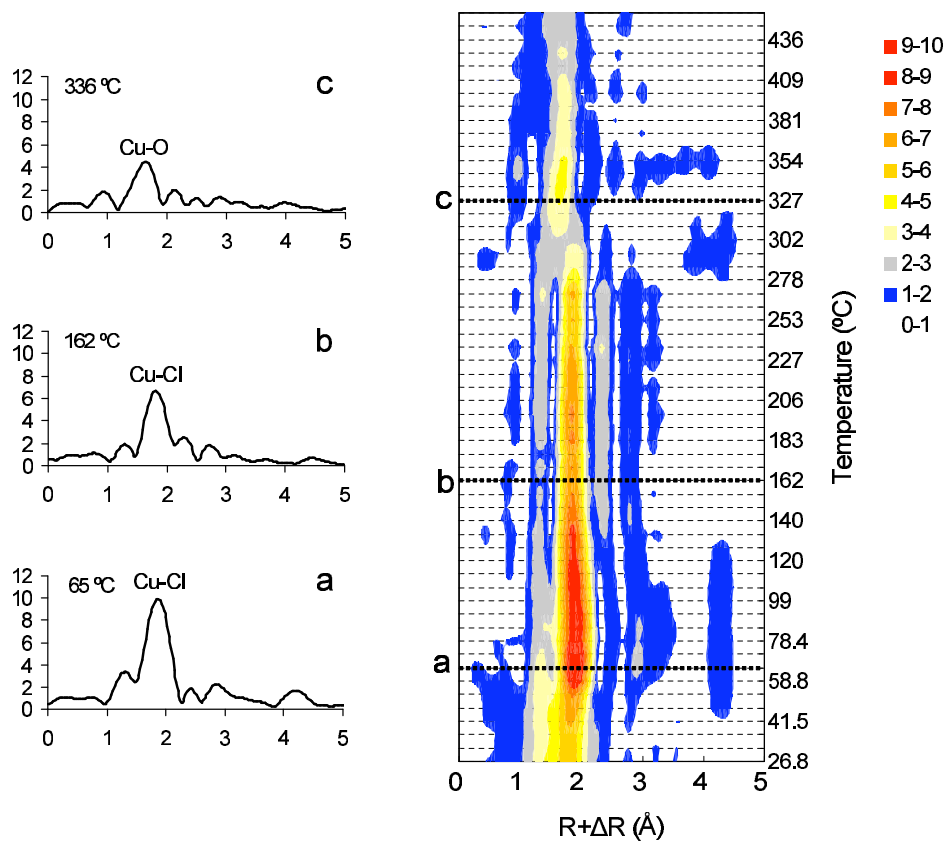


Figure 3 Contour plot of Cu-K EXAFS upon heating.

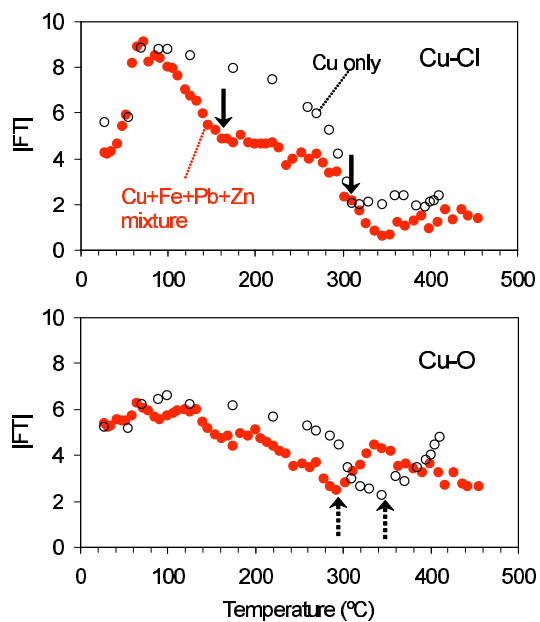


Figure 4 Change of Cu-Cl and Cu-O upon heating.

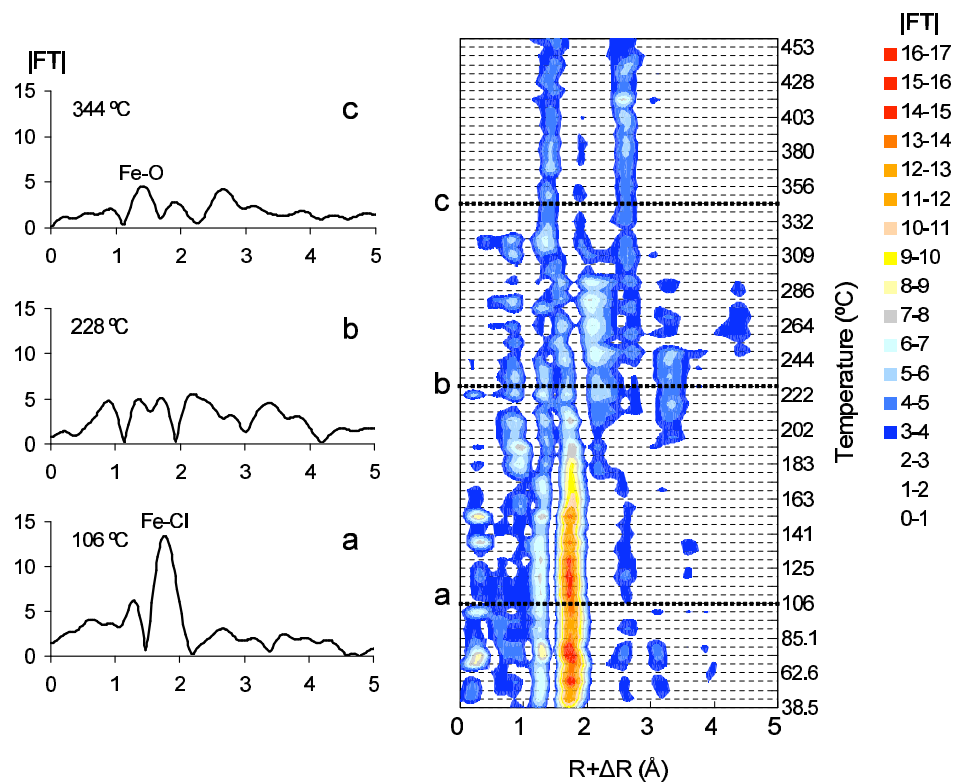


Figure 5 Contour plot of Fe-K EXAFS upon heating.

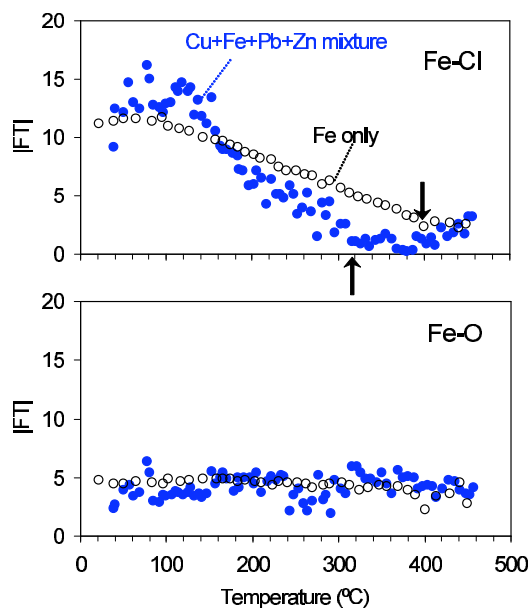


Figure 6 Change of Fe-Cl and Fe-O upon heating.

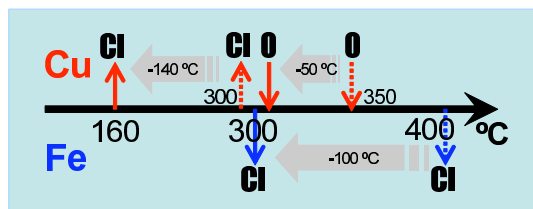


Figure 7 Lower temperature of reaction in mixture condition.

により、鉄の周辺環境に存在する酸素の数に変化が生じないためだと考察された。またこの反応により炭素が直接塩素化されることで、有機塩素化合物の生成を促進していると考えられる。

4 金属混合による反応の低温化

EXAFS の *in situ* 測定により、金属混合により銅および鉄の脱塩素化および銅の酸化の反応温度が低温化することが示された。低温化の模式図を **Figure 7** に示す。銅は 140 °C、鉄は 100 °C 低い温度で脱塩素化が終了し、それぞれ 160 °C、300 °C であった。更に銅は酸化開始が 50 °C 低く 300 °C であった。実飛灰での有機塩素化合物の生成量は 300 °C 前後が最も多い。金属が混合した実飛灰では、300 °C は鉄の脱塩素化により有機塩素化合物が生成している可能性がある。銅の脱塩素化は実飛灰では 160 °C ほどで終了してしまい有機塩素化合物が生成しやすい温度に到達せず、塩素ガスとして揮発してしまう可能性がある。300 °C 以上で銅の酸化は進行すると同時に還元された CuCl 由来の塩素が放出され、有機塩素化合物の生成に寄与する。実飛灰での銅と鉄の分布にしかたや混合割合などにより、低温化の効果の有無で実飛灰の微小な領域で脱塩素化の終了点は異なり、主因となる金属が銅であったり鉄であったりすると考えられる。

混合による反応の低温化は実飛灰などの複雑系では、反応を支配する重要な現象であることが分かったため、今後同様の研究報告例の調査や低温化する理由の追求を行う必要があると考えている。また、固体の化学としてみたとき、混合による反応温度の低下現象は、それ自体興味深い研究対象であり、シンプルにした単一系のみで現象を記述する限界を示す一例でもあるといえる。