

平成 25 年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

有機ハロゲン化合物の
熱化学的破壊の可視化・最適化
(3K113025)

平成 26 年 3 月

大阪工業大学 渡邊信久

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成 23 年度～平成 25 年度)

所管 環境省

国庫補助金 12,914,000 円

研究課題名 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊の可視化・最適化

研究期間 平成 23 年 4 月 1 日から平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者 渡邊信久(大阪工業大学)

研究分担者 藤井滋穂(京都大学)
田中周平(京都大学)
高倉晃人(大阪市立環境科学研究所)

目次

総合研究報告書概要	1
本文	
1 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊	11
1.1 はじめに	11
1) PCB 等の熱化学的破壊に関する経緯	
2) ダイオキシン類の生成抑制・破壊および PCB 化学処理に関する知見から予測される破壊促進因子	
3) 分解残渣の評価方法	
1.2 実験方法	16
1) 試料と実験条件	
2) 方法及び操作	
1.3 結果および考察	20
1) 二次燃焼、温度燃焼ガス中水蒸気およびセラミックス充填物の効果	
2) アルカリ・ゼオライト添加の効果	
3) 臭素系難燃剤の熱化学的破壊	
4) 有機 Cl, Br の OX-RR	
1.4 結論	28
2.連続流れ式紫外線反応装置を用いたペルフルオロ化合物類の分解条件の検討	30
2.1.研究の背景と目的	30
2.2.方法	31
1) 実験	
2) 分析	
2.3. 結果および考察	36
2.3.1. 過硫酸カリウム添加紫外線照射による PFCs の分解に及ぼす影響要因の検討	
2.3.2. ヨウ化カリウム紫外線照射による PFOS の分解に関する影響要因の検討	
2.4 結論	48
3 気相試料中の元素別有機ハロゲンの計測	51
3.1 はじめに	51
3.2 方法	51
1) 装置	
2) 試薬	
3) 吸着分配実験	
3.3 結果および考察	56

1) 発光スペクトルと定量限界	
2) 連結した捕集管の吸着分配	
3.4 結論	59
4. 加熱保持された焼却飛灰上での有機塩素・有機臭素の生成および 生成抑制に関する検討	59
4.1 はじめに	59
1) 背景と目的	
2) 研究の構成	
4.2 【テーマ 1.】 有機塩素・有機臭素の生成	59
1) 既往の文献調査	
2) 実験上の共通事項	
3) 加熱時間による有機塩素・有機臭素の生成	
4) 加熱温度が有機塩素・有機臭素の捕集量に及ぼす影響	
5) 酸素の存在が有機塩素・有機臭素の捕集に及ぼす影響	
6) 加熱試料の違いがもたらす有機塩素・有機臭素の捕集量	
4.3 【テーマ 2.】 有機塩素・有機臭素の生成抑制	68
1) 既往の文献調査	
2) 実験	
3) 結果および考察	
4.4 結論	70
5 最終処分場浸出余水中 PFCs の活性炭吸着と賦活時の挙動	73
5.1 はじめに	73
5.2 方法	73
1) 最終処分場余水処理工程での PFCs の挙動	
2) 使用済み活性炭に含まれる総フッ素濃度の計測	
3) PFCs 原体、PFCs を吸着させた活性炭の窒素雰囲気での加熱	
5.3 結果および考察	75
1) 余水処理工程での PFCs	
2) 使用済み活性炭に含まれる総フッ素濃度の計測	
3) PFCs の窒素雰囲気加熱下での挙動	
5.4 結論	79
6 実焼却施設での調査	81
6.1 はじめに	81
6.2 方法	81
1) 施設の概況	
2) 調査方法	

3) ガス量の推定	
4) 排ガス中の有機 Cl, Br の調査	
6.3 結果および考察	86
1) 運転データ及び計測値	
2) 廃棄物 1 トンあたりの排ガスおよび灰の量	
3) ガス量の推算	
4) 熱量の推算	
5) F, Cl, Br の収支	
6) 排ガス中の有機 Cl, Br	
6.4 結論	98
7 総合的な考察と結論	99
8 研究発表	103
8.1 論文発表	
8.2 学会等発表	
研究概要図	107
英文概要	108

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

所管 環境省

国庫補助金精算所要額： 12,914,000 円

研究課題名 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊の可視化・最適化

研究期間 平成 23 年 4 月 1 日から平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者 渡邊信久(大阪工業大学)

研究分担者 藤井滋穂(京都大学)
田中周平(京都大学)
高倉晃人(大阪市立環境科学研究所)

研究目的

有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊は、技術のみならず、社会コミュニケーションが重要である。同時に、実現可能・持続可能な処理である必要がある。この両者を満足させるため、熱化学的破壊の可視化・最適化が必要である。

本研究の目的は、破壊の評価(モニタリング)を、迅速かつ包括的な指標で実施することで、安心コミュニケーションに資すること、熱化学的破壊を促進する因子を実験的・視覚的に明らかにして効率化を計ること、さらにハロゲンごとの特性から熱化学的破壊の方針決定に示唆を与えることである。

研究方法

各章で対象とした有機ハロゲン化合物とその位置づけを表 1 に示した。研究の

表題である熱化学的破壊の念頭の中心にあるものが、1 章の冒頭で述べた PCB 等の有機 Cl である。近年、我が国において、通常の廃棄物焼却に近い温度で、低濃度 PCB の焼却処理が可能になってきており、その実験的・理論的な裏付けを得ようというものである。実験では、PCB と類似の芳香族 Cl としてテトラクロロベンゼンを使用した。また、Cl との比較の意味から、有機 Br 化合物である難燃化剤を使用して、熱化学的破壊の特性を調べた。

2 章においては、水環境での有機 F(PFCs) 汚染が近年の喫緊の問題となっており、その排水処理工程で PFCs を分解する新規技術を対象とした。紫外線や酸化剤もしくは還元剤を適用して、PFCs を無機化しようというものである。

表 1 各章で対象とした有機ハロゲン化合物とその位置づけ

対象とする物質		室内実験を主とした研究			実フィールド調査を伴った研究	
		熱化学的破壊	熱化学的再合成	水系での分解	活性炭吸着状態で分解	焼却炉での挙動
F	撥水剤中間物(PFOA, PFHxA, PFOS 等)	3 章		2 章 ○	5 章 ○	6 章 △
Cl	芳香族有機塩素('テトラクロロベンゼン等)	1 章 ○	4 章 ○			6 章 ○
Br	難燃剤(TBBPA, DBDE)	○	○			6 章 ○

3 章では、熱化学的破壊を評価する手法の柱である有機ハロゲンの計測方法、とりわけ気相試料の導入と F の定量性について、実用上の課題を改善・解決した。

4 章では、熱化学的破壊とあわせて考慮に入れる必要のある再合成(de novo 合成)を調べるため、焼却灰を加熱保持することで生成する有機 Cl、Br とその抑制を調べた。

5 章では、実環境施設である最終処分場での PFCs を対象とした。排水処理工程の最終段の活性炭が PFCs を濃縮する機能を持つが、その活性炭を熱処理によって再生する工程(賦活)で、PFCs がどうなるのかを調べた。

6 章では、実環境施設である焼却処理施設での F,Cl,Br を対象とした。マスバランスと、排ガス中の有機 Cl, Br を調べ、投入される有機ハロゲンのどの程度が破壊されるのかを、実施設で求めた。この結果は、1 章の破壊効率と比較された。

なお、本研究で特徴的なことは、DRE(破壊除去効率)とは別に、破壊の効率を「有機ハロゲン残存割合(OX-RR)」で表現していることである。しばしば使用される DRE は、下記の式で表現される。

$$DRE = \frac{X_{input} - X_{output}}{X_{input}} \quad (1)$$

ここで、 X_{input} : 破壊処理を受ける当該化学物質の量、 X_{output} : 破壊処理後に残存し、系外に排出される量である。DRE では、対象となる物質が完全に無機化されずに、他の形態の有機化合物として残留していても、破壊されたものとして算入される。

一方で、OX-RR は、下記の式で表現される。

$$OX-RR = \frac{\alpha X_{output} + Y}{\alpha X_{input}} \quad (2)$$

ここで、 α : 破壊処理を受ける当該物質に含まれるハロゲンの割合、 Y 破壊処理対象でない残存有機物質に含まれるハロゲン量である。

DRE と OX-RR の比較を視覚的に表現したものが図 1 である。破壊対象の化合物は、破壊処理後に、元の形での残存と、一部が分解した形(不完全分解生成物)に分かれる。当該物質の収支に着目したものが DRE であり、当該物質と不完全分解生成物の和を評価したものが OX-RR である。OX-RR を求める際には、有機物の形態が不確定なので、ハロゲン量で計算する必要がある。

現実には、計測上の制約から、OX-RR は、一定の揮発性を持ったガス状物質の

総量を迅速に調べるものであり、いわば、「破壊モニター」としての役割を持つ。

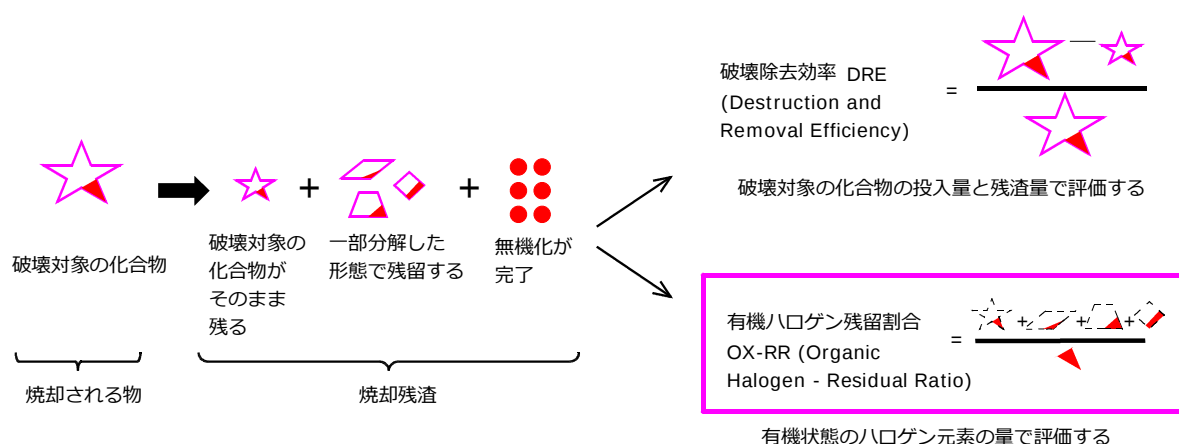


図 1 破壊除去効率 (DRE) と有機ハロゲン残存割合 (OX-RR) の比較

結果と考察

1) 各章での結果・考察

1 章においては、室内実験で種々の化合物を使用して、温度やアルカリ・ゼオライトの添加の有無、酸素濃度を変化させ、排ガス中の有機ハロゲンを計測し、破壊効率を求める実験を行った。その結果を図 2 にまとめた。

有機ハロゲンの熱化学的破壊において、二次燃焼温度 800 °C で燃焼するよりも 1100 °C で燃焼する方が破壊の効率が高いこと、しかし一方で固体試料にアルカリ剤を添加することで、破壊効率が大幅に向上することが明らかとなった。しかし、揮発性の物質については燃焼が開始する前に気相に逃げってしまうために、その効果は得られなかった。また、有機 Cl に比べ、有機 Br の方が破壊されにくいことがわかった。

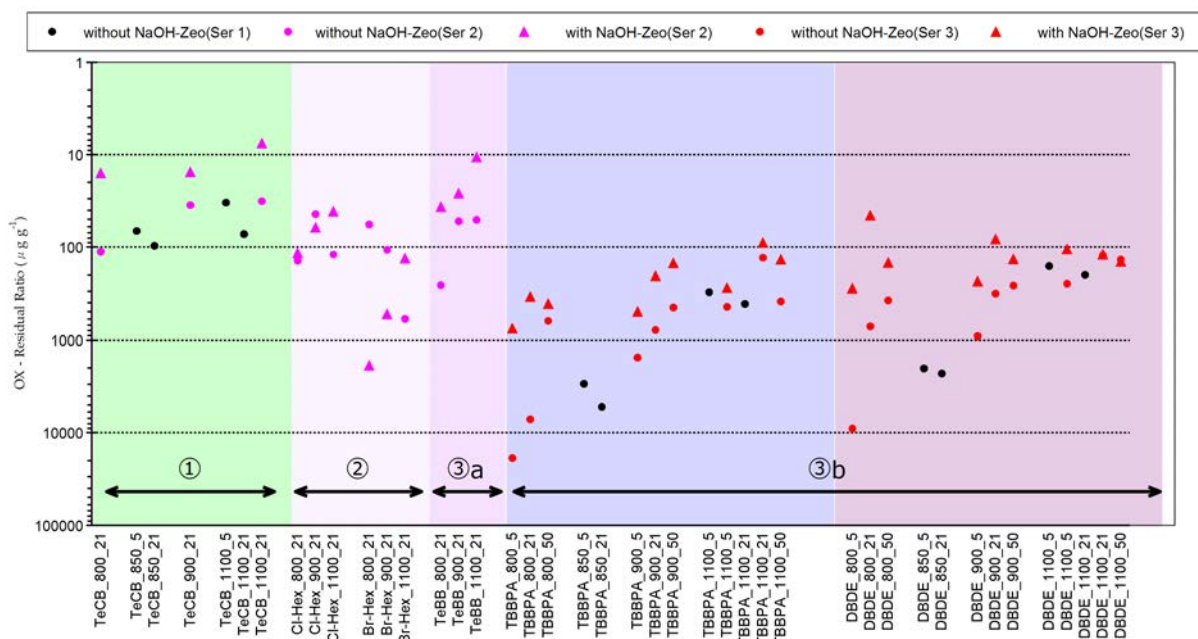


図 2 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊の効率

(図の説明) 横軸に種々の物質と実験条件、縦軸に破壊効率 (OX-RR で表しており、上に行くほど、効率が高い) を示す。

領域①は有機 Cl であり、アルカリ剤を添加していない状態 (●、OX-RR は $40 \sim 100 \mu\text{g g}^{-1}$) から、アルカリ剤を添加すると (▲、OX-RR は $5 \sim 20 \mu\text{g g}^{-1}$) 破壊効率が上昇した。

しかし、領域②にあるように、揮発性の有機 Cl, Br は、●と▲の上下関係に一貫性がなく、アルカリ剤の効果が見られなかった。

領域③-a は①と類似の構造の有機 Br であり①よりわずかに破壊されにくい程度だが、③-b の Br 系難燃化剤では、OX-RR が $10\,000 \sim 100 \mu\text{g g}^{-1}$ であり、破壊達成度が低い。

2 章においては、紫外線 (254 nm + 185 nm) と酸化剤・ラジカルによって、PFOA (化合物の親水基がカルボン酸) は F イオンになるまで破壊することができるが、PFOS (同、スルホン酸) では、スルホン基が引き抜かれた状態の C-F 化合物が残留する可能性があることを示した。すなわち、側鎖を順次切り離していく反応であれば十分な破壊を達成できるが、あまり強力な反応であると、切り離しやすい結合だけを切り、安定な有機物質の状態で落ち着く可能性がある。

3 章においては、気相試料の有機 F の計測が、検出限界は Cl や Br の 20 倍ほどであるものの、安定して行えるようになったことを示した。

4 章においては、都市ごみ焼却飛灰の加熱保持で放出される有機 Cl, Br が、それぞれ 1170 ng g^{-1} (このうち、加熱保持過程で生成したものは 250 ng g^{-1})、と 246 ng (同、 61 ng) であった。都市ごみの場合、Cl と Br の比は、2 オーダーほど異なる^{*1} はずであるが、有機状態のものを調べると、4 倍ほどの開きでしかない。

すなわち、Br は Cl に比べて有機態になりやすいと考えられる。これらの放出の抑制には、還元性・アルカリ性の添加剤が有効であり、とくに、還元性の反応剤の効果が高かった。抑制効果は、Br の方が高かった。

5 章においては、最終処分場での浸出余水処理工程で、種々の PFCs が検出され、最終段の活性炭処理で PFOA 等が濃縮されることを明らかにした。この活性炭を燃焼させて F 分を揮発させる際に、アルカリ性のカルシウム分の存在によるものと考えられる「固相への F 分の引き留め」が観察された。また、PFCs 試薬を使用して窒素雰囲気での加熱(模擬的な賦活)をしたところ、試薬を直接使用するより、活性炭に吸着させた状態や、加えて水酸化ナトリウムを添加した状態の方が、無機 F として回収される割合が高かった。

6 章においては、医療系廃棄物を受け入れている産業廃棄物焼却施設(二次燃焼出口温度 : 1100 °C)において、合計で 6 回のマスバランス調査を行い、廃棄物 1 トンあたりの F, Cl, Br 量が、平均で 330 g, 33242 g, 150 g であった。排ガス中で有機状態で残留する Cl の投入される Cl に対する割合 OX-RR は $8.4 \mu \text{g g}^{-1}$ であり、室内実験で到達可能なもっとも効率のいい破壊効率であった。

2) 熱化学的破壊を促進する要因 (総合的な考察 1)

以上の結果を総合して、熱化学的破壊を促進する要因を、図 3 のとおりに視覚的に表現できる。炭素とハロゲンの結合 (C-X) は、熱と酸素の攻撃を受け、 CO_2 を生成しながら解裂していくと考えられるが、さらに温度・酸素濃度以外の有効な因子として、

- ① 固相につなぎ止める
- ② アルカリが X に食いつく

の 2 点が上げられる。

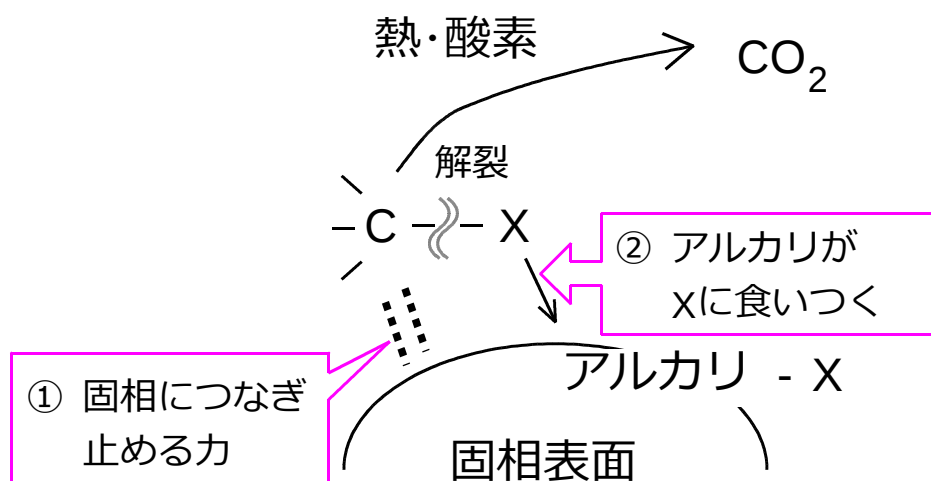


図 3 熱化学的破壊を促進する要因

①の「固相につなぎ止める」が如実に表れた例は、5 章において、PFCs の窒素雰囲気中での熱処理実験において、活性炭に吸着させておくことで、熱環境下でも揮発して逃げることができず、無機化した F が回収されるというものである。6 章での実焼却炉での破壊の効率が十分に高いということも、種々の廃棄物を混合して焼却しているために、結果的に固相反応が作用している可能性もある。

②の「アルカリが X に食いつく」は、1 章でのアルカリ・ゼオライト添加による破壊効率の大幅な改善に顕れた。5 章においては、排水処理に使用した活性炭に吸着された F 分を、燃焼分解・イオンクロマトグラフ法によって計測する実験を行ったが、大気中の CO_2 と水中の Ca^{2+} によって形成・沈着した CaCO_3 が熱環境下で CaO と CO_2 に分解し、この CaO がアルカリとして作用する、いわば、薬剤添加せずともアルカリの効果が得られる状態であった。

図 3 の状態は、言い換えると、C-X 結合に高いエネルギーを与えて、直接、断ち切ろうとする反応なのではなく、C と X にそれぞれ吸着やアルカリ源などの働きかけをすることで、結果的に C-X の結合が解裂するというものである。

有機ハロゲン化合物の破壊にあたって、単に対象物質を減少させるだけではなく、どの結合部分が解裂したのかに着目することは、完全破壊を考える上で、重要である。2 章で得られた「PFOS がスルホン酸の結合を解裂させながらも、C-F

結合を有した化合物が残留する」という結果は、光酸化・ラジカル反応は、強力な反応であるために、最も感受性の高い結合を迅速に切断するものの、それ以降の反応が進行しない可能性を考慮する必要を示すものである。

3) ハロゲン種類ごとの比較（総合的な考察2）

ハロゲンの種類ごとの比較も興味深い。熱化学的破壊・再合成のいずれにおいても、Br は Cl に比較して、存在量が著しく少ないにもかかわらず、有機状態で存在する量が Cl よりもわずかに少ない程度であった(1 章の熱化学的破壊、4 章の熱化学的再合成、6 章での焼却施設での調査)。このことは、「Br は Cl に比して、有機態になりやすい」ことを示している。

視覚的に熱力学データを用いて、視覚的考察をすると、次のようになる。図 4 にハロゲンと C, H, Na の結合解離エネルギー(各結合を切断するのに必要なエネルギー²⁾)を比較した。F, Cl と比較すると、Br の C, H, Na との結合解離エネルギーは小さい。すなわち、Br の結合に少し強いエネルギーを与えるだけで、容易に「たたき出す」、言い換えると「壺(つぼ)」から Br を引き上げることができ、別の形態に移り変わりやすい。「Na - Br の壺」や「H - Br の壺」に納めたとしても、その深さが十分ではないため、一部が「C - Br の壺」へ移行してしまうというイメージである。この考察は、とりわけ、再合成において Cl よりも Br の方が活性が高いという結果によって支持される。

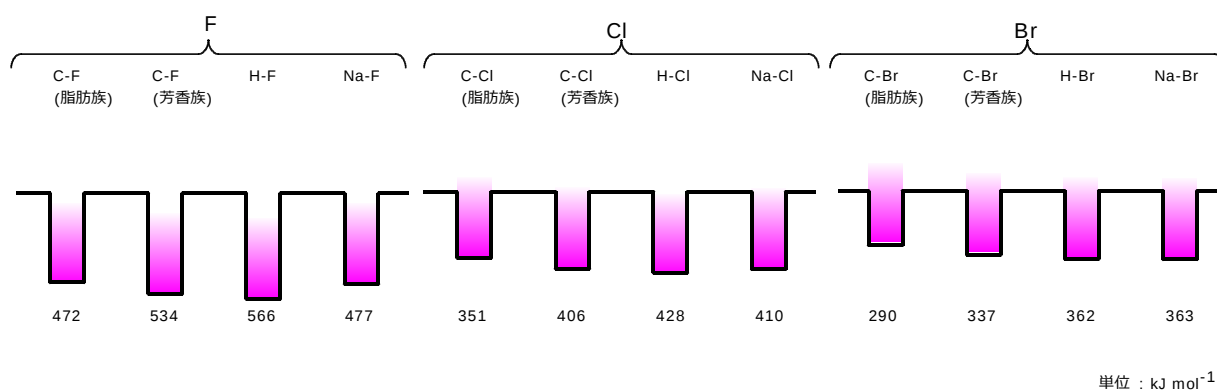


図 4 結合解離エネルギーの比較

図 3 に示した「固相へつなぎ止める」と「アルカリが X に食いつく」の効果を、図 4 の中で顕すとすれば、「壺の底が広がる = 多く吸い込もうとする」イメージである。

同様の考察で、今回、OX-RR で比較することができなかった F について予測すると、結合を切断する(「C - F の壺」から引き上げる)のに必要なエネルギーは、相当量が必要であるが、一旦、「H - F の壺」や「Na - F の壺」の納めれば、再び浮き上がってくる可能性は低いものと予測される。

環境政策への貢献

PCB 等の有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊について、本研究は次の貢献ができる。

1) OX-RR によるモニタリング

DRE よりも包括的、すなわち、不完全な破壊による有機ハロゲンをも含めた迅速なモニタリングが可能である。

2) 熱化学的破壊の効率化

アルカリ・ゼオライトの実験で明らかとなったように、固相に引き留めてハロゲンを取り込む機能を付加すれば、必ずしも高い温度が必要ではないことを示した。

3) ハロゲン別の方針決定

Br が有機態になりやすい傾向を持つなど、F, Cl, Br 間で挙動に違いが見られた。その特質にあわせて、熱化学的破壊の技術的方針を決定することができる。

研究成果の実現可能性

有機ハロゲンの熱化学的破壊は、技術のみならず、社会とのコミュニケーションに関わるものである。前節の「熱化学的破壊の効率化」は、実現可能・持続可能な廃棄物・化学物質処理のためには必要なことであるが、その安心コミュニケーションに OX-RR は貢献できるものと考えている。手分析の域を出ていないが、操作が単純で、視覚的にもわかりやすい本方法は、実現可能な手法である。

結論

本研究の評価手法である有機ハロゲン残留割合 (OX-RR) を適用しつつ、破壊を促進する二つの要因:「固相につなぎ止める」と「アルカリが食いつく」を考慮しながら、熱化学的破壊を実施することで、安心コミュニケーションを確保しつつ、効率的に熱化学的破壊を進めることができる。この研究で示したハロゲンごとの特性に関する知見は、今後、新たに対象物質が増えた場合においても、方針決定に有効に活用できる。

*1 酒井護・山本攻・鶴保謙四郎・渡辺信久(2003) 都市ごみ焼却施設搬入ごみ中の塩素および臭素量調査. 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報 65: 67-70

*2 日本化学会 (2004) 化学便覧 基礎編 改訂 5 版 p 315, 丸善

1 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊

1.1 はじめに

1) PCB 等の熱化学的破壊に関する経緯

PCB が健康被害をもたらし、有機塩素系の農薬による地球規模での環境汚染が明らかとなり、世界では、2001 年に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)」が採択された。この国際的約束によって、保有している負の遺産である PCB を破壊処理することとなった。その破壊にその焼却処理は、法令上は、「1100 °C 以上、滞留時間 2 秒以上」であること¹ が定められており、技術的には実施可能であるものの、1990 年代の焼却とダイオキシン類との関係が社会問題となった経緯もあり焼却を実施しにくい社会情勢が生まれた。1990 年時点ですでに、技術的達成度が「1100 °C、2 秒」をはるかに上回っていたことは、1988 年から 1989 年にかけての鐘淵化学工業高砂事業所で 5,500 t の液状 PCB 廃棄物の高温焼却による熱分解処理(1450 °C、滞留時間 2 秒、分解効率 99.99999%)が成功していることから明らかである。にもかかわらず、社会的情勢から、PCB を化学処理などの燃焼以外の方法で処理することとなり、2014 年現在でも、日本環境安全株式会社(JESCO)化学処理で、破壊作業を進めている。

図 1-1 に PCB 等の破壊に係わる温度条件を年表形式でまとめている。先ほど、「高砂」の熱分解処理から化学処理に移ったと述べたが、PCB 以外の物質を含んでの熱化学的破壊に関する検討は、進められてきた。紙や木などにしみこんだ PCB を遊離させて化学処理に持ち込むことは困難であることから、微量 PCB の焼却処理に関する検討が進められてきた²。この検討の結果、燃焼温度 1100 °C 以上での焼却処理を認定していき、それ以下の温度での処理の確実性についても、検討を行っていく方向性がとりまとめられた。この温度の目安と目されるのが、850 °C である。というのは、廃棄物処理法施行規則 12 条 2 の 5 によれば、「800 °C 以上」であることがうたわれているが、一方で、ダイオキシン類対策ガイドライン³では、「850 °C 以上での維持が望ましい」とされているからである。

実際、850 °C が持ち出されたのは、2011 年に環境省から発せられた「PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項(平成 23 年 3 月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部)」であり、ここでは、99.999%の分解効率を達成する 850 °C での焼却を「要件に該当する方法」として定めた。

	800 °C以上	850 °C以上	1100 °C以上	1200 °C以上
1980年	廃棄物処理法 (800 °C 滞留時間 2秒)			米国環境保護庁(USEPA) 液状PCBの焼却要件として 「1200 °C、2秒、O ₂ 3%」 「1600 °C、1.5秒、O ₂ 2%」 (1981)
1988年				鐘淵化学 (高砂) 液状PCB廃棄物 高温焼却 (1450 °C、滞留時間2秒) (1988-1989)
1997年 1998年		ダイオキシン類対策ガイドライン 「850 °C以上での維持が望ましい」 (1997)	国連環境計画(UNEP) 「PCBの燃焼には、 1100 °C、2秒以上、O ₂ 6%以上」 が典型的である(1998)	
2010年			低濃度PCB廃棄物無害化処理 認定施設 第1号 1100 °C (2010)	
2011年		PFOS含有廃棄物 分解効率 99.999%の 要件: 850 °C(2011 環境省)		
2012年		この間、850 °Cでの 実証試験を何度も繰り返している		
2013年		低濃度PCB廃棄物 無害化処理850 °Cでの 認定施設 第1号 (2013) 実証実験の報道発表なく、 850 °Cでの認定 (2013)		

図 1-1 PCB の破壊に係わる温度等条件の推移

さらに、低濃度 PCB 廃棄物については、2009 年、2010 年には 1100 °C 燃焼での実証試験が実施され、最初に「低濃度 PCB 廃棄物無害化処理認定施設」として認定を受けたのは、愛媛県廃棄物処理センター(2010 年 6 月)である。以降、1100 °C 以上の温度での実証実験を経て認定を受けた事業者は、光和精鉱(2010 年 12 月)、クレハ環境(2011 年 2 月)、東京臨海リサイクルパワー(2011 年 6 月)、エコシステム秋田(2011 年 11 月)、神戸環境クリエート(2012 年 5 月)、富山環境整備(2012 年 6 月)と続いた。

この間、上記の事業者等で、850 °C 以上での PCB 廃棄物焼却の実証試験がなされている。これらの結果を受け、850 °C 以上での PCB 廃棄物の焼却処理の実施に関する大臣認定が、上記事業者にあらためて交付される

にいたった⁴。すなわち、一部の事業者に対しては、大臣認定が 2 回出されていることになり⁵、それまで、1100 °C 以上での PCB の無害化事業を行っていた施設であっても、850 °C 以上での運転によってその事業を行うことが可能になる。

しかし 2013 年になると、「1100 °C 以上」の大臣認定を取得していない事業者が、「850 °C 以上」の大臣認定を受けた。しかも、この事業者(富士クリーン)については、「850 °C 以上」での PCB 廃棄物焼却の実証試験の報道発表がなされていない。このように、「1100 °C 以上」なし、「実証試験報道発表なし」の事業者は、関電ジオレ(兵庫県尼崎市)、JFE 環境(神奈川県横浜市)、エコロジスタ(群馬県太田市)、環境開発(石川県金沢市)である。なお、2013 年に大臣認定を受けた 2 事業者: 三光(鳥取県境港市、実証試験: 平成 24 年 10 月 16-18 日、850 °C 以上)、杉田建材(千葉県市原市、実証試験: 平成 22 年 11 月 30 日 ~ 12 月 2 日)は、実証試験の後の大臣認定取得である。

近年の以上の流れは、「1100 °C 以上」での燃焼が過剰に高い温度であったかのような印象を抱かせるものであるが、かつて海外でとりまとめられた記録を見ると、国連環境計画(UNEP)⁶によれば「温度 1100 °C、滞留時間 2 秒以上、酸素濃度 6%以上が典型的である」と記述され、米国環境保護庁(USEPA)⁷では液状 PCB の焼却要件として「1200 °C、2 秒、O₂ 3%」もしくは「1600 °C、1.5 秒、O₂ 2%」が記述されている。米国の研究では、分解効率が悪い側のレポートも見られ、「775 °C、滞留時間 2 秒でペンタクロロビフェニルやヘキサクロロビフェニルが 70 および 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ で残留することが報告されている。

すなわち、我が国の廃棄物委処理法施行規則 第十二条の二第 5 項に述べる「1100 °C 以上、滞留時間 2 秒以上」が、西暦 2000 年以前にとりまとめられた諸外国の知見に合致するものであり、「850 °C 以上」の条件のほうが、余裕が少ない条件のように見える。そのため、無害化処理認定施設で実施されている実証試験で焼却残渣中 PCB が十分に低いという事実は、温度や滞留時間だけではない、何らかの分解促進要因が作用していると考えられる。

2) ダイオキシン類の生成抑制・破壊および PCB 化学処理に関する知見から予測される破壊促進因子

分解促進因子を考察する上で、PCB の化学処理やダイオキシン類の生成抑制に係わる事項がヒントになる。両者ともに、有機塩素化合物であり、塩素を引き抜く反応の推進力があれば、分解が促進されと考えられる。すなわち、PCB の化学処理において、高濃度の水酸化ナトリウムを作用させ、Cl を NaCl として回収する方法があり、

これを燃焼系に適用させれば、高い温度によって C-Cl 結合を解裂させようとする力に加えて、有効であると考えられる(図 1-2)。廃棄物焼却施設のバグフィルターによる排ガス処理の工程で、消石灰の噴射がダイオキシン類生成の抑制に寄与していることはよく知られており、これも類似のメカニズムであると考えている。

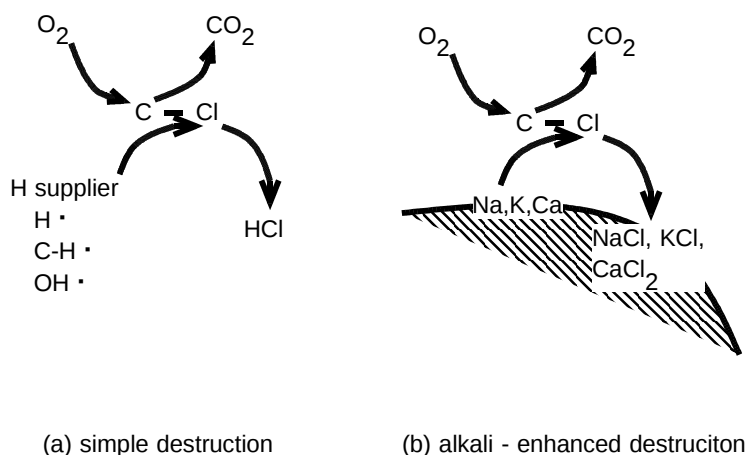


図 1-2 塩素を引き抜く反応の促進メカニズム

もう一つのヒントとなるのが、焼却飛灰中のダイオキシン類の加熱脱塩工程である。焼却飛灰は、その表面でダイオキシン類が生成する一方、加熱保持によってダイオキシン類を低減させることができる。ここで注目することは、飛灰に保持されたダイオキシン類が固相表面で反応し、熱力学的に安定な方向へすみやかに進むということである。すなわち、反応の表面積を与えることで、反応が促進されると予測される。

以上の考察から、本研究では、複数種類の有機ハロゲン化合物を対象とし、熱化学的破壊の実験的研究を行った。対象とする化合物は、

揮発性の高い有機 Cl として、1-クロロヘキサン(Cl-Hex)

揮発性の高い有機 Br として、1-ブロモヘキサン(Br-Hex)

半揮発性の有機 Cl として 1,2,3,4-テトラクロロベンゼン(TeCB)

半揮発性の有機 Br として 1,2,4,5-テトラクロロベンゼン(TeBB)

不揮発性の有機 Br である難燃剤としてテトラブロモビスフェノール A(TBBPA)

不揮発性の有機 Br である難燃剤としてデカブロモジフェニルエーテル(DBDE)の 6 種類とした。

実験的には、対象となる化合物を、助燃剤であるセルロースとともに燃焼ボートにのせ、水平に設置した燃焼石英管で燃焼させる。アルカリを作用させる反応では、1 M NaOH 水溶液 50 μ L を添加し、反応の表面積を与える実験では、ゼオライト(沸騰石、Al-Si マトリックス)を、ボートの上に敷き詰めた。

助燃剤としてのセルロースを与えた理由は、水素の供給である。水素原子が十分に存在しない系では、Cl 原子同士が結合して Cl_2 が生成したり、C-Cl 結合を形成することが考えられる。この過程は、Cl が結びつく相手としての H 源が不足する際に起こるものと推察されるが、実際の焼却では、セルロース等の混焼物は大過剰に存在するので、現実的ではないと考え、予め助燃剤を加えることとした。

3) 分解残渣の評価方法

有機 Cl および Br の燃焼分解には、通常、破壊除去効率(Destruction and Removal Efficiency: DRE)が、破壊効率の評価軸として用いられる。これは、投入物中と残渣物中の当該化学物質質量から計算するものである。しかし、当該化学物質が検出されなくても、類似の物質として残留もしくは排出されている可能性もある。そのため、できる限り、類似の物質を総量として捉える計測方法の方が望ましく、その目的で、「有機ハロゲン(organic Halogen: OX)」を適用する。そして、OX としての残留割合を表現する方法として、有機ハロゲン残留割合 : Organic Halogen Residual Ratio : (OX - RR) [$\mu \text{ g g}^{-1}$]を求めて評価することとした。

DRE と OX-RR の概念上の違いを図 1-3 に示す。DRE は、投入量中の物質質量を分母とし、分子は投入物中の量から残渣物中の量を差し引いた値、すなわち減少した量であるから、たとえば「分解率 99%」という表現と同一である。一方、OX-RR は、分母が投入物中の有機ハロゲン量(当該物質由来の)で、分子が残渣中の有機状態でのハロゲン量(当該物質以外の形態の化合物も含む)である。

排ガス中の OX を計測するために、ヘリウムプラズマを使用した原子発光分析装置(He-rfBD-AES)を使用した。ガスを吸着捕集し、これを加熱脱着させ、プラズマに直接送り込んで、F, Cl, Br の発光線を観測する。迅速に ng レベルの検出が可能であり、元素選択性を有するので、実験室規模での繰り返し実験に最適である。また、装置が単純であるため、廃棄物焼却施設に持ち込んで、現場測定を実施することも可能である。

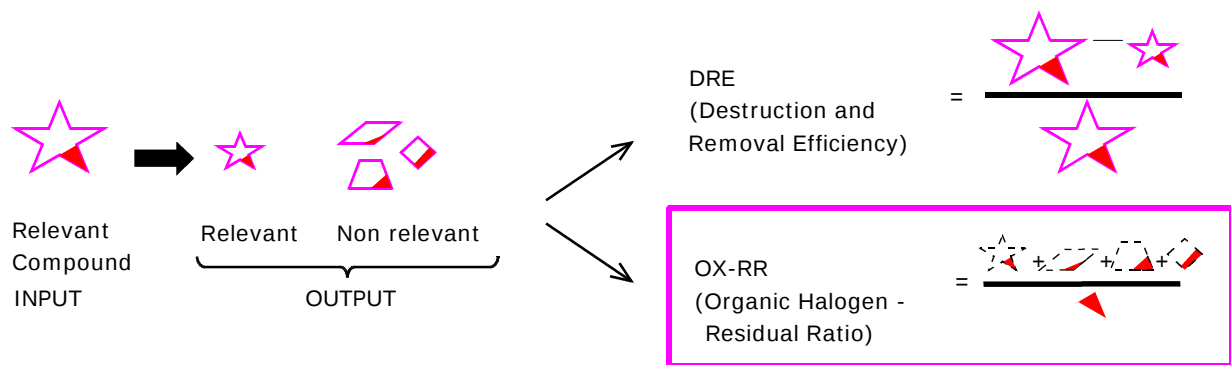


図 1-3 有機ハロゲン残留割合 (OX-RR) と破壊除去効率 (DRE) の違い

ただし、研究では計測の限界もあり、OX-RR は全ての形態の有機ハロゲンを把握していない。まず、排ガスを洗浄した水は計測対象に入れていない。排ガスには HCl などの無機ハロゲンが含まれているが、吸着捕集の前にこれを、取り除く必要があり、排ガスを水洗する。この水に、水溶性の有機ハロゲンが含まれている場合、OX-RR の評価から抜け落ちる。また、焼却残渣を計測対象から除外している。すなわち、本研究で、有望な破壊条件等が予測された後に、実施設に適用するにあたっては、焼却残渣や水溶性物質を含めた DRE を調べる必要がある。なお実施設において、He-rfBD-AES の活用方法としては、迅速で包括的な指標であることから、日常の燃焼破壊のモニタリングがある。

1.2 実験方法

1) 試料と実験条件

実験は3つのシリーズで実施した。Series 1 から3 で使用した試料および実験条件の一覧を表 1-1 に示す。

Series 1 では、有機 Cl, Br の両方を用いて、二次燃焼での条件を変動させるべく、燃焼ガスへの水蒸気の導入、二次燃焼室でのセラミックス充填物、酸素濃度および燃焼温度を変化させた。その結果、水蒸気の有無やセラミックス充填物の影響は小さく、燃焼温度の影響が大きいことがわかったので、以降の実験では燃焼ガスとして乾燥ガスを使用し、また、二次燃焼域では中空石英管のままとした。

表 1-1 実験に使用した試料と条件

	Series 1	Series 2	Series 3
Cl-Hex		○	
Br-Hex		○	
TeCB	○	○	
TeBB		○	
TBBPA	○		○
DBDE	○		○
	O ₂ 濃度の影響(5%と21%)	(O ₂ 濃度は 21%に固定)	O ₂ 濃度の影響(5%, 21%, 50%)
	二次燃焼温度の影響 (850, 1100 °C)	二次燃焼温度の影響 (800, 900, 1100 °C)	二次燃焼温度の影響 (800, 900, 1100 °C)
		NaOHを添加	NaOHを添加
		ゼオライトを添加	ゼオライトを添加
	ガス中水蒸気の効果 (乾燥ガス もしくは 25%)		
	二次燃焼室でのセラミックス 充填物の効果(有無)		
	2炉連結(一次・二次燃焼)	3炉連結(乾燥・一次・二次燃焼)	3炉連結(乾燥・一次・二次燃焼)

Series 2 では、有機 Cl, Br の両方を用いて、一次燃焼でのアルカリ添加やゼオライト添加の影響を調べた。すなわち、燃焼が始まる固体表面にあらかじめ、ハロゲン元素を吸収する化学種を供給することと、その反応の表面積を与えることとした。しかし、燃焼が始まる前に、揮発するのであればこの効果は現れないと予測されたため、揮発性の異なる物質でも同様に調べる必要があった。この実験の結果、とりわけアルカリ添加は、破壊の促進に効果が大きかった。

Series 3 では、不揮発性でしかも破壊効率が低い Br 系難燃剤に対してアルカリ・ゼオライトを添加して、その効果を見た。また、これらは難燃剤であることから、O₂ 濃度を変動させる実験も行った。

Series 1 では、3 ～ 4 mgCl を実験に使用していたが、Series 2,3 では、アルカリ添加実験を行うにあたって、ハロゲン量を減じる必要があったため、ハロゲン量を 1 mg 以下とした。

2) 方法および操作

使用した熱化学的破壊の装置(燃焼装置)を図 1-4 に示す。なお、研究の途中で装置を何度か改良しており、ここでは、最善の装置について説明する。

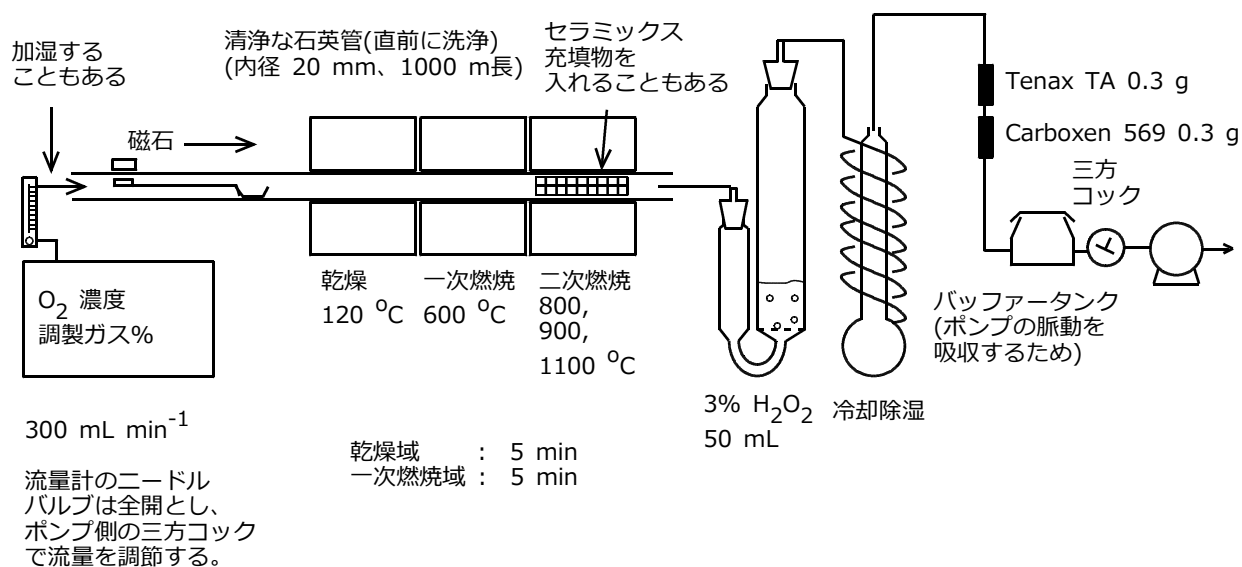


図 1-4 熱化学的破壊の実験装置

a. 燃焼ガスの調製

N₂ と O₂ を定量的にガスバッグに採取し、目的の O₂ 濃度の燃焼ガスを作成した。このガスを流量計を介して燃焼用石英管の入り口から供給した。燃焼ガスを加湿する際には、60 °C のヒートブロックに 4 連のガスバブラーを差し込み、水蒸気で飽和させた。石英管は、実験の直前に洗浄した清浄なものとし、内径 20 mm、長さ 1000 mm であり、3 台の独立な電気炉で加熱した。

b. 石英燃焼炉

1 台めの電気炉は、設定温度を 120 °C とし、試料乾燥用とした。その次には、600 °C に設定した電気炉を設置し、これを、一次燃焼(試料燃焼)用とした。最終は、二次燃焼用であり、設定温度を 800、850、900 および 1100

℃の4通りとした。二次燃焼部分でセラミックスの充填剤を入れる場合には、HB 熱電対用保護管丸形二つ穴(外径 3 mm, 二つ穴 径 0.8 mm x 長さ 100 mm)を束にして石英管内部に設置した。

c. ガスの捕集

石英管の出口から、ガス洗浄びん(3% H_2O_2 水溶液 50 mL)に導入し、ガス中の無機ハロゲンを除去した。冷却トラップにて除湿・乾燥させ、Tenax TA 0.3 g と Carboxen 569 0.3 g を直列にした吸着捕集管に導入した。吸着捕集管の出口には、バッファータンク、三方コック、ダイヤフラムポンプを接続した。ポンプの吸引流量は、5 L min^{-1} であるが、石英管内での吸引速度を 300 mL min^{-1} とし、なるべく、大気圧に近い状態に保つためするために、ガスバッグと石英管の間のニードルバルブは全開とし、ポンプとバッファータンクの間に設置した三方コックで流量調整を行った。

d. 試料の調製

図 1-5 に試料調製を視覚的に説明した。ろ紙 5C を事務用孔開けパンチで切り取った小片 3 枚(13.5 mg になる)を、セルロース源としてボートに乗せ、その上に、試料を乗せた。固体試料の場合には、粉末試薬をそのまま乗せたが、トルエンもしくはエタノールの溶液とした試料は、ろ紙にしみこませた。

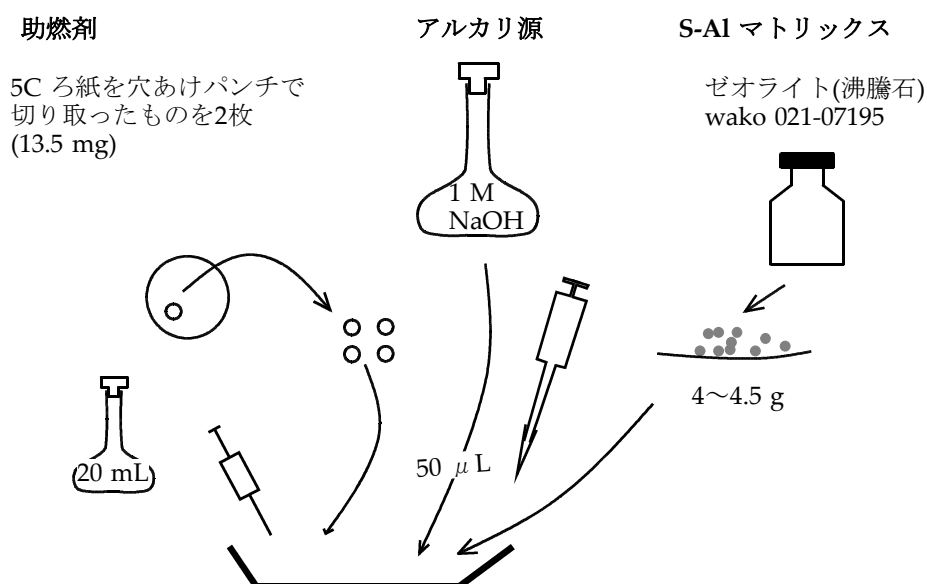


図 1-5 試料調製方法

アルカリ分を共存させるときには、1 M NaOH 水溶液 50 μ L を添加した。アルカリ分として与えた NaOH は、Na 元素が 1.15 mg である。この量は、1.8 mg の Cl 元素と当量であるから、0.7 mgCl の 1,2,3,4-テトラクロロベンゼンを試料とする場合には、当量比は 2.4 倍である。

ゼオライトを適用する際には、ボート上に積層した。ゼオライトの使用量は、4 ～ 4.5 g となる。

e. 操作

燃焼ボートを石英管に挿入し、乾燥域に静止させ、燃焼ガスを供給しながら乾燥させた(5 min)。その後、燃焼域に移動させた(5 min)。Tenax TA および Carboxen 569 の捕集管を取り外し、すぐさま、計測装置に接続し、加熱脱着を行い Cl および Br 量を定量した(測定装置に関しては 3 章で述べる)。Series 1 は条件のスクリーニング的な実験であるので、実験の回数は、各条件で 1 回とし、Series 2 および Series 3 では、繰り返し回数 2 回以上(再現性がよくないと判断した場合には 3 回以上)の実験を実施した。

1.3 結果および考察

1) 二次燃焼、温度燃焼ガス中水蒸気およびセラミックス充填物の効果

Series 1 での TeCB、TBBPA および DBDE の実験結果を図 1-6 (a)～(c)に示す。TeCB については、二次燃焼温度 850 $^{\circ}$ C および 1100 $^{\circ}$ C を比較すると、それぞれ、OX-RR が 70 ～ 100、30 ～ 70 μ g g⁻¹ であった。一方、燃焼ガスの加湿や、二次燃焼域でのセラミックスの充填は、OX-RR を押し下げる効果は見られなかった。

臭素系難燃剤である TBBPA と DBDE に関しては、二次燃焼温度を 850 $^{\circ}$ C から 1100 $^{\circ}$ C に上昇させることで、OX-RR は、TBBPA については 4000 から 400 μ g g⁻¹ へ、DBDE については 2000 から 200 μ g g⁻¹ へ大幅に改善された。しかし、この結果から、有機 Cl 系よりも、有機 Br 系の方が、OX-RR が高い値になることが予測された。

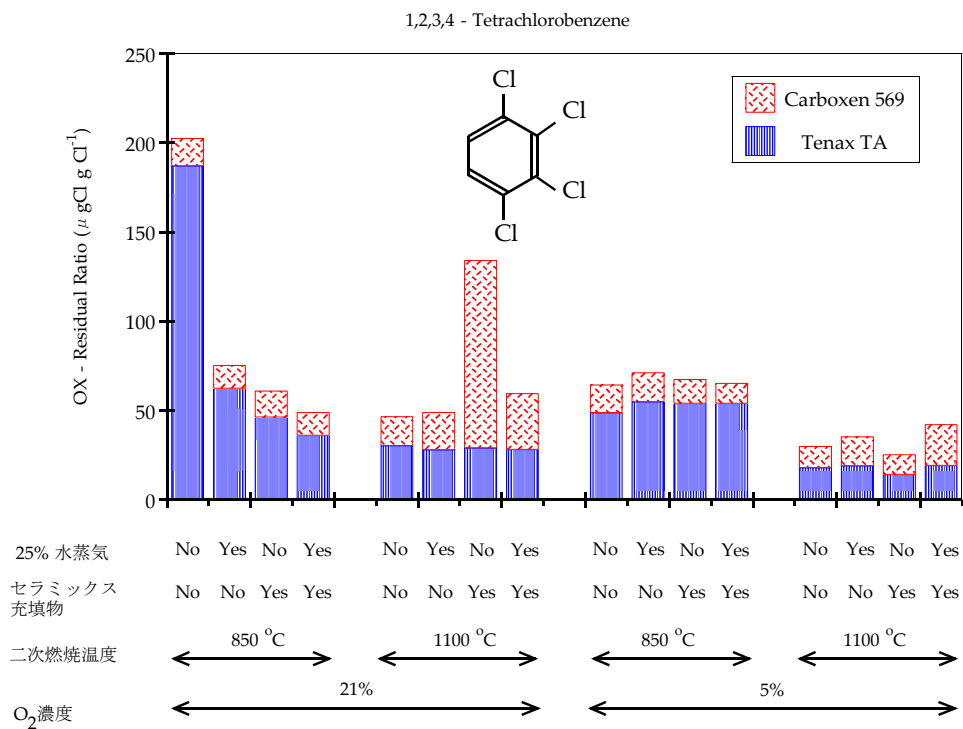


図 1-6 (a) 1, 2, 3, 4 - テトラクロロベンゼン (TeCB) の熱化学的破壊 (Seires 1 (1/3))

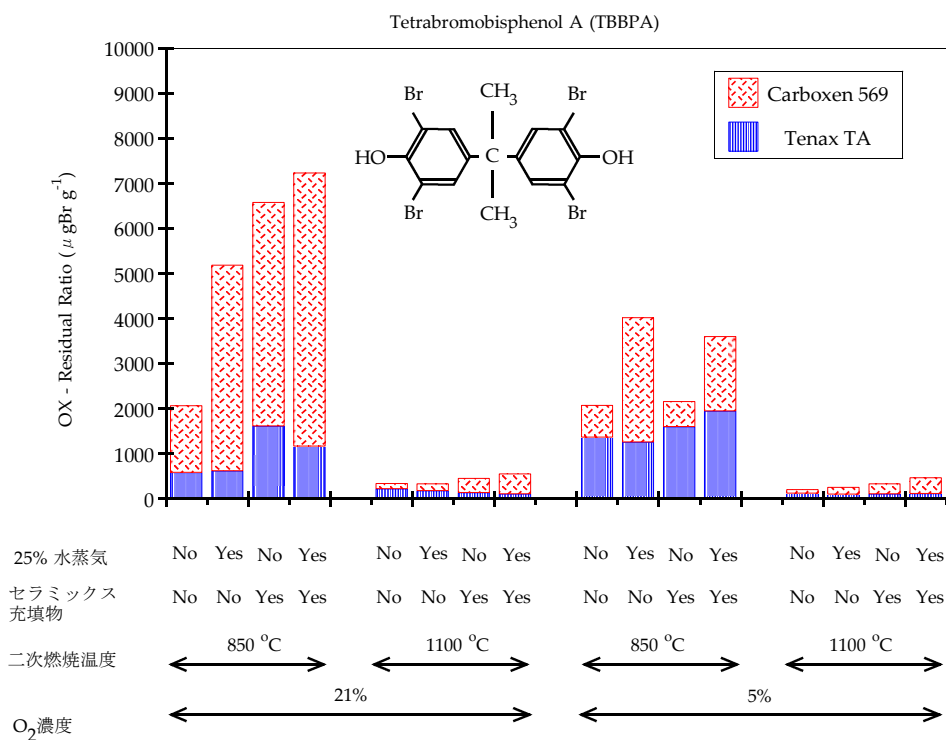


図 1-6 (b) テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) の熱化学的破壊 (Seires 1 (2/3))

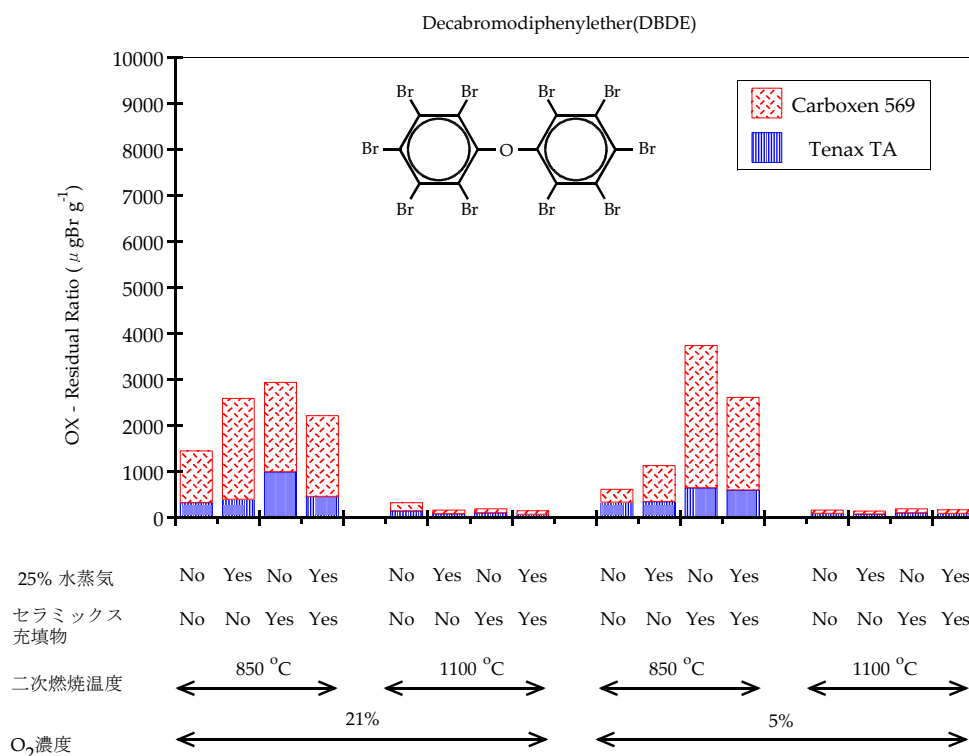


図 1-6 (c) デカブロモジフェニルエーテル (DBDE) の熱化学的破壊 (Seires 1 (3/3))

2) アルカリ・ゼオライト添加の効果

Series 2 での TeCB と TeBB の実験結果を、図 1-7(a),(b)に示す。TeCB について、二次燃焼温度を 800 °C としたところ、アルカリ・ゼオライトの添加がない系では OX-RR が平均で $112 \mu\text{g g}^{-1}$ であったが、アルカリ・ゼオライトの添加によって、OX-RR が平均 $15.8 \mu\text{g g}^{-1}$ にまで低下した。アルカリとゼオライトを別々に添加する実験も行ったが、この条件ではアルカリ添加の方が効果が大きいように見られた。さらに、二次燃焼温度を 900、1100 °C とし、アルカリ・ゼオライトの添加の効果を見ると、OX-RR は、35 から $15 \mu\text{g g}^{-1}$ へ、31 から $7 \mu\text{g g}^{-1}$ へ改善した。すなわち、二次燃焼温度の上昇が OX-RR の低減に効果を表すと同時に、アルカリ・ゼオライトの添加による効果も非常に大きいことがわかる。

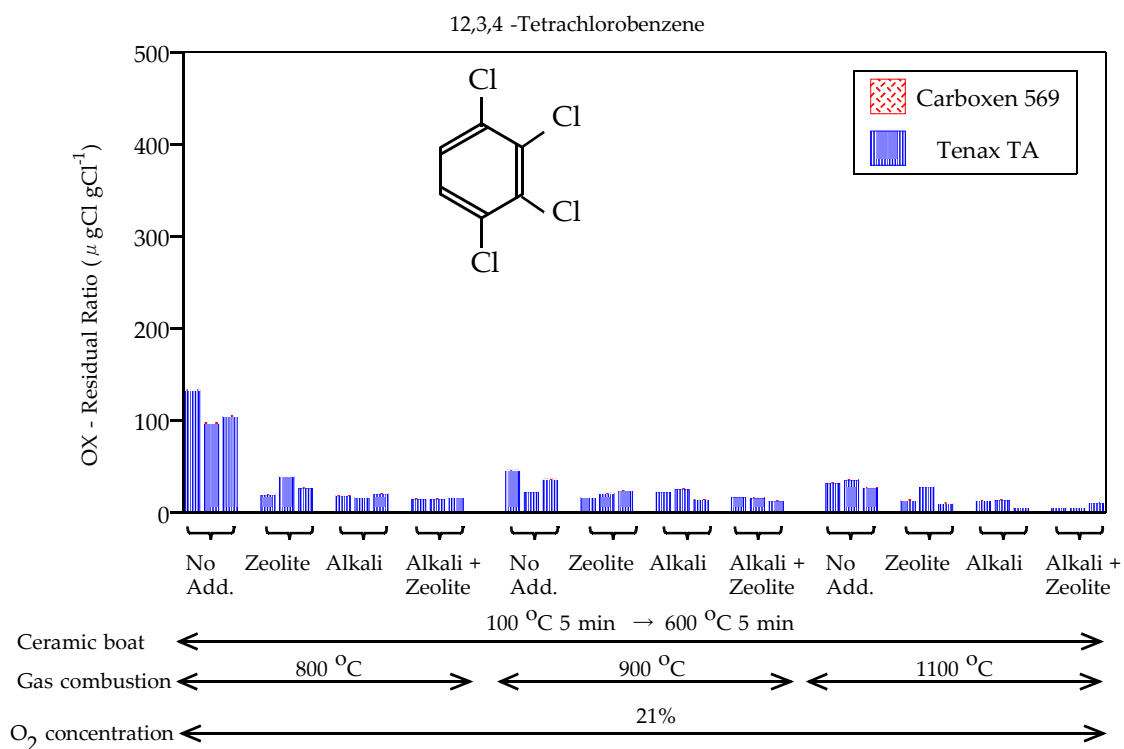


図 1-7 (a) 1, 2, 3, 4 -テトラクロロベンゼン(TeCB)の熱化学的破壊 (Seires 2 (1/4))

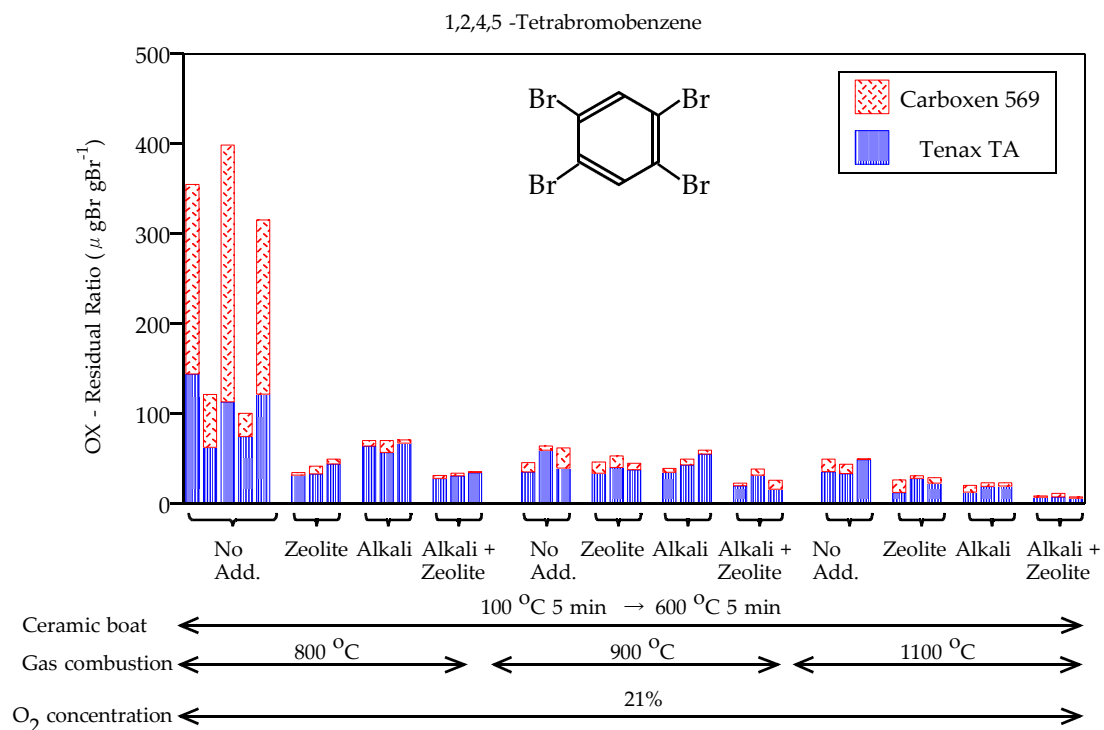


図 1-7 (b) 1, 2, 4, 5 -テトラブロモベンゼン(TeBB)の熱化学的破壊 (Seires 2 (2/4))

TeBB についても、TeCB と同様の傾向が見られたが、OX-RR は、800 °C において 258 から 37 $\mu\text{g g}^{-1}$ (アルカリ・ゼオライトを添加した場合)へ、900 °C において 53 から 26 $\mu\text{g g}^{-1}$ へ、1100 °C において 51 から 11 $\mu\text{g g}^{-1}$ へ変化した。いずれも、二次燃焼温度とアルカリ・ゼオライトの添加が効果的であることを示すものであった。

Series 2 での Cl-Hex と Br-Hex の実験結果を、図 1-8(a), (b)に示す。アルカリ・ゼオライトが存在しない系で OX-RR はそれぞれ 40 ~ 140 $\mu\text{g g}^{-1}$ 、60 ~ 600 $\mu\text{g g}^{-1}$ であり、アルカリ・ゼオライトを添加しても改善が見られなかった。これは、これらの化合物の揮発性が高いということに起因する。すなわち、乾燥工程でこれら化合物が燃焼ボートから飛び出してしまったため、アルカリ・ゼオライトの効果が発揮されなかったためと考えられる。むしろ、アルカリ添加による水分を揮発させる工程で、相当量の水蒸気と同時に二次燃焼域に進入するために、一時的に、温度が下がった可能性もあり、再現性が悪い結果となった。

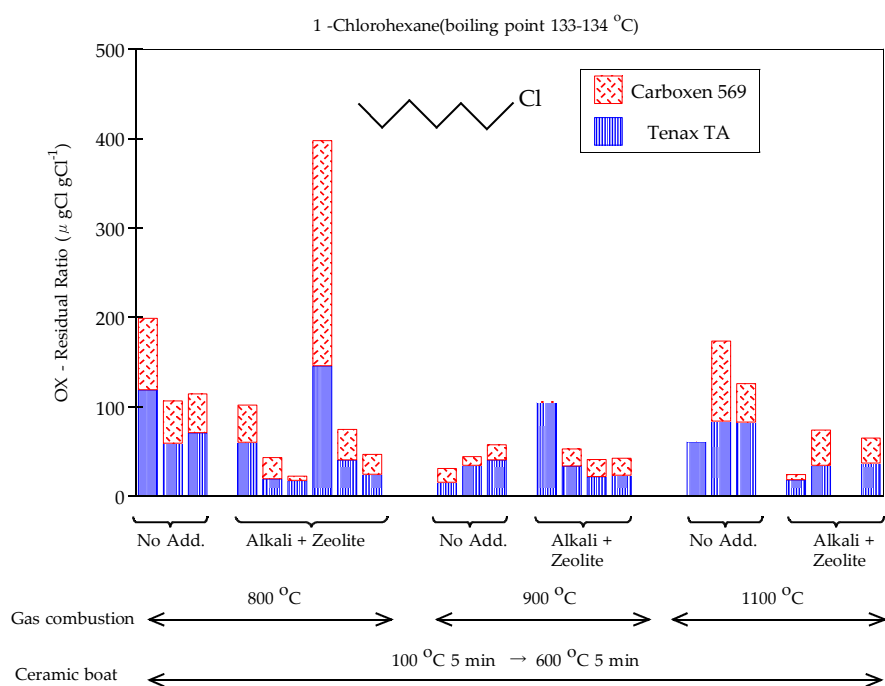


図 1-8 (a) 1-クロロヘキサン(Cl-Hex)の熱化学的破壊 (Seires 2 (3/4))

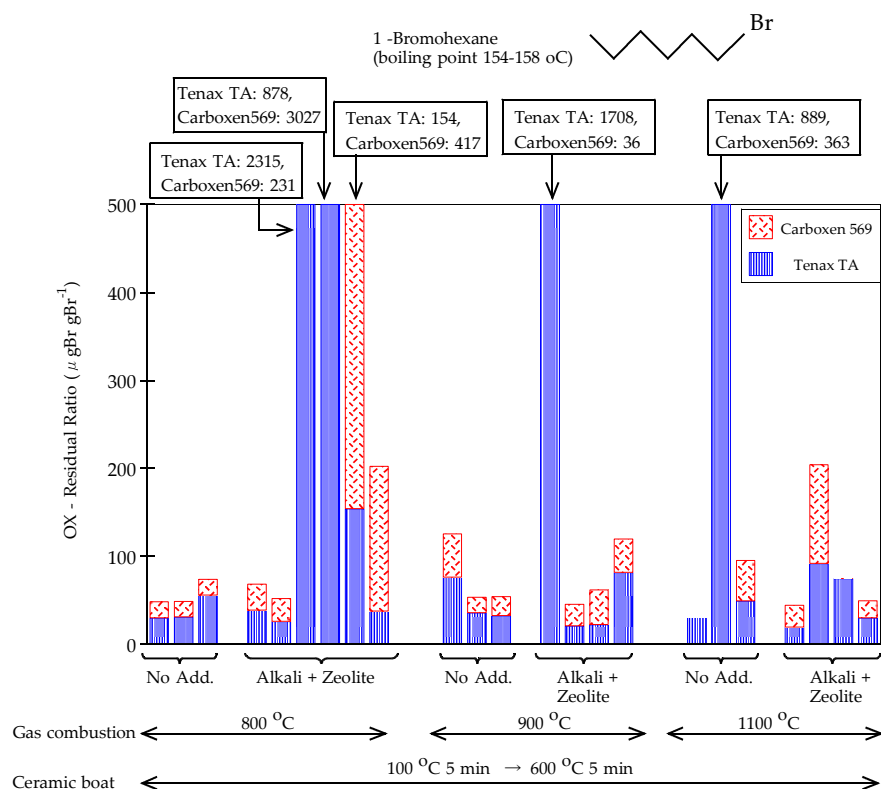


図 1-8 (b) 1-ブロモヘキサン(Br-Hex)の熱化学的破壊 (Seires 2 (4/4))

3) 臭素系難燃剤の熱化学的破壊

Series 3 での TBBPA と DBDE の実験結果を図 1-9 (a), (b) に示す。800, 900 および 1100 °C と燃焼温度を上げるにつれ、また、 O_2 濃度を上昇させるにつれ、OX-RR の低減が見られた。TBBPA が DBDE よりも破壊されにくい結果は、Series 1 のそれと同じであった。とりわけ、800 °C において O_2 濃度の影響は顕著で、TBBPA の OX-RR は、 O_2 濃度 5, 21, 50% において、18802, 7159, 627 $\mu\text{g g}^{-1}$ 、DBDE のそれは、9040, 718, 377 $\mu\text{g g}^{-1}$ であった。難燃剤であるがゆえに、800 °C での燃焼はかなり不完全であったと言える。

一方、アルカリ・ゼオライトを加えることで、これらの OX-RR は TBBPA で 100 ~ 750 $\mu\text{g g}^{-1}$ に、DBDE で 100 ~ 300 $\mu\text{g g}^{-1}$ まで低減された。しかし、TeCB や TeBB などのように 10 付近に達することはなかった。

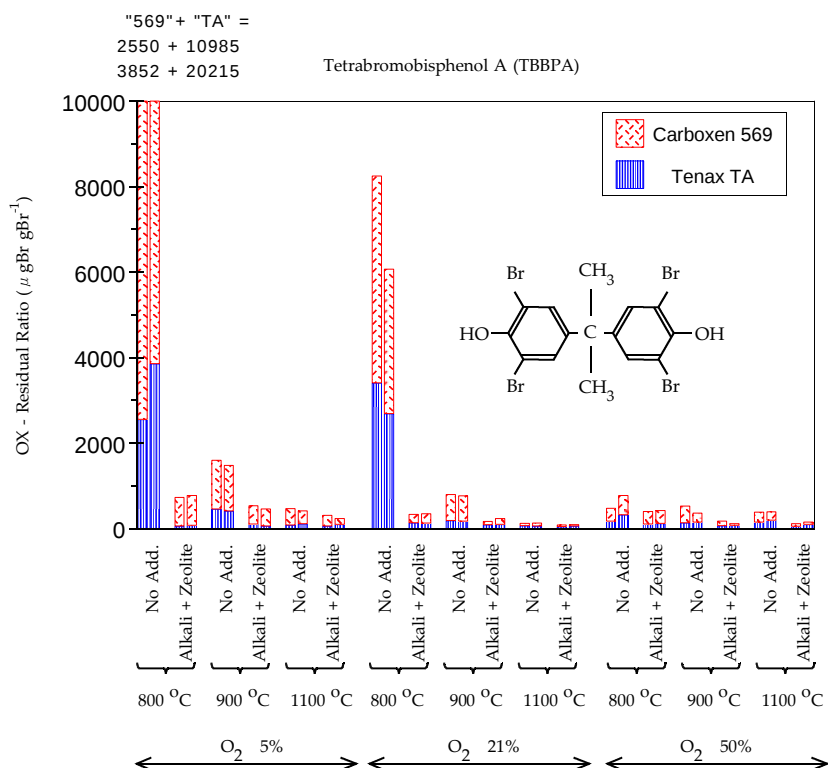


図 1-9 (a) テトラブロモビスフェノール A(TBBPA)の熱化学的破壊 (Seires 3 (1/2))

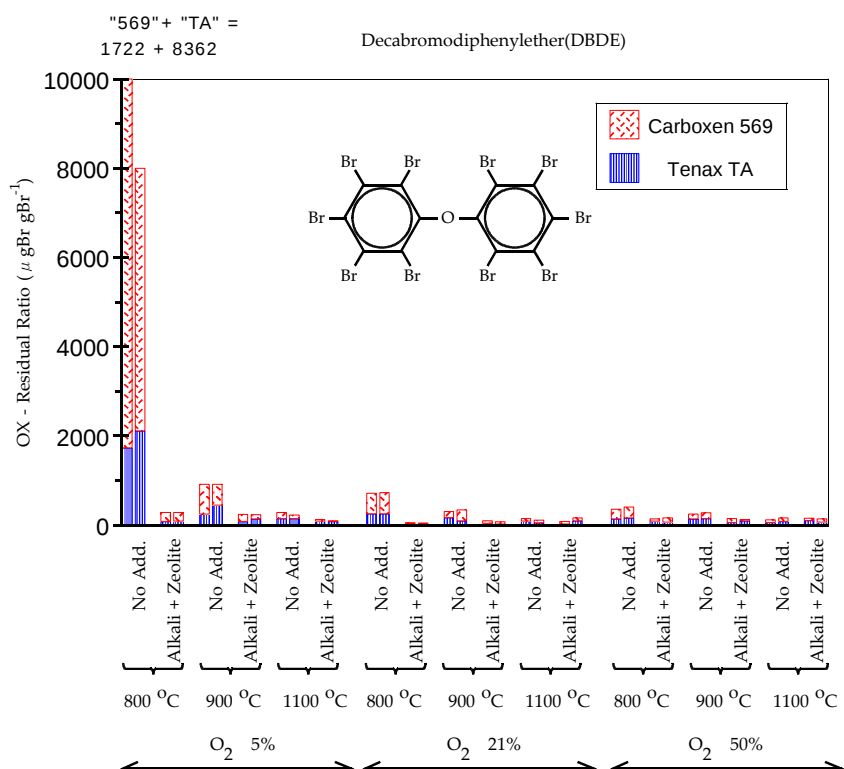


図 1-9 (b) デカブロモジフェニルエーテル(DBDE)の熱化学的破壊 (Seires 3 (2/2))

4) 有機 Cl, Br の OX-RR

Series 1 ～ 3 の各物質の OX-RR をとりまとめたものを 図 1-10 に示す。二次燃焼温度、O₂ 濃度ごとに配列しアルカリ・ゼオライトの添加がないものを●印で、添加されたものを▲記でプロットしている。上に向かう方が OX-RR が小さい、すなわち、「破壊の効率が低い」ことになる。

臭素系難燃剤は、TeCB や TeBB と比べると、破壊されにくいことがわかる。TBBPA のほうが DBDE よりもさらに破壊されにくい。とりわけ、800 °C で O₂ 濃度の影響を大きく受けている状況から考えると、この付近の温度では、燃焼そのものが O₂ 濃度によって大幅に影響され、十分に進行していない可能性もある。にもかかわらず、アルカリ・ゼオライトを添加すると、OX-RR が 20 分の 1 ～ 30 分の 1 に低下していることから、アルカリ・ゼオライトの効果は大変大きい。すなわち、二次燃焼温度を上昇させなくても、アルカリ・ゼオライトを添加することによって、OX-RR を高温燃焼のそれに近づけることができる。

全体を通して、Cl 系化合物の達成可能な OX-RR は、おおよそ 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ 付近であると見なせる。6 章で述べる産業廃棄物焼却施設での実測値も、Cl の OX-RR 値が 8.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ であったことから、室内実験の結果とよく一致しているものと考ええる。

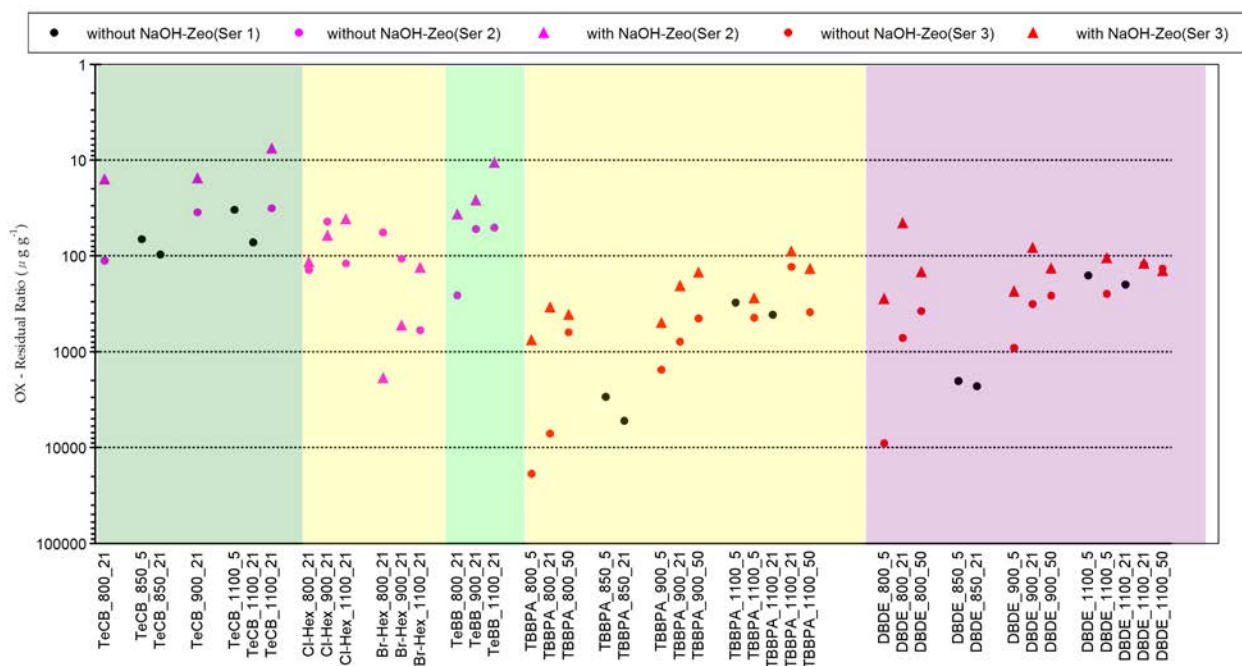


図 1-10 有機 Cl, Br 化合物の熱化学的破壊の有機ハロゲン残留割合 (OX-RR)

1.4 結論

6 種類の有機 Cl, Br 化合物を使用して、二次燃焼温度 800 ～ 1100 °C、酸素濃度 5 ～ 50%、試料にアルカリ・ゼオライトを添加する/しないの条件で、熱化学的破壊を行い、燃焼排ガス中の有機 Cl, Br を計測し、有機ハロゲン残存割合(Organic Halogen - Residual Ratio : OX - RR)を求めた。燃焼温度が高いほど、O₂ 濃度が高いほど、OX-RR が低減された。しかし、800 °C 付近の低い二次燃焼温度であっても、試料に予め、アルカリ剤およびゼオライトを作用させておくと、1100 °C で燃焼したときと同様の OX-RR を得ること予測された。一方、揮発性の高い物質(1-クロロヘキサン(Cl-Hex)および 1-ブロモヘキサン(Br-Hex))については、アルカリ・ゼオライトの効果を得ることはできなかった。不揮発性の臭素系難燃剤の場合には、燃焼そのものが抑制される傾向があるため、半揮発性の有機 Cl, Br よりもさらに、燃焼温度と O₂ 濃度に敏感であった(すなわち、燃焼温度と O₂ 濃度が低いと OX-RR が大変大きくなる)。しかし、これらの臭素系難燃剤についても、アルカリ・ゼオライトの効果は顕著であった。

*1 廃棄物委処理法施行規則 第十二条の二第 5 項

一 次の要件を備えた燃焼室が設けられていること。

イ 燃焼ガスの温度が摂氏八百度(令第七条第十二号 に掲げる施設にあつては、千百度)以上の状態で産業廃棄物を焼却することができるものであること。

ロ 燃焼ガスが、摂氏八百度(令第七条第十二号 に掲げる施設にあつては、千百度)以上の温度を保ちつつ、二秒以上滞留できるものであること。

*2 中央環境審議会 廃棄物・リサイクル部会 微量 PCB 混入廃重電機器の処理に関する専門家委員会(2007 Apr - 2009 Mar、座長：永田勝也 早稲田大学教授)

*3 厚生省 告示 1997 年 1 月 28 日 衛環 21 号「ごみ処理に係わるダイオキシン類の削減対策について(別表に、『ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン』を含む)

*4 環境省 報道発表資料－平成 25 年 3 月 29 日－低濃度ポリ塩化ビフェニル廃棄物の無害化処理に係る大臣認定について(財団法人愛媛県廃棄物処理センター)(お知らせ)

*5 たとえば、光和精鉱に対して、下記の 2 回の大臣認定が出されている。前者が、「1100 °C 以上」であり後者が

「850 °C 以上」である。なお、前者では「微量 PCB 汚染廃電気機器等」、後者では「低濃度ポリ塩化ビフェニル廃棄物」と記されている。この間、廃棄物処理法での PCB 処理に係わる法制度が改正されているためである。

環境省 報道発表資料－平成 22 年 12 月 13 日－微量PCB汚染廃電気機器等の無害化処理に係る大臣認定について(お知らせ).pdf

環境省 報道発表資料－平成 25 年 7 月 18 日－低濃度ポリ塩化ビフェニル廃棄物の無害化処理に係る大臣認定について(光和精鉱株式会社)(お知らせ).pdf

*6 United Nations Environment Programme(1998) Inventory of World-wide PCB destruction capacity
First Issue December 1998 pp 11-12

「有機ハロゲン物質に対して典型的には、ロータリーキルンの一次燃焼チャンバーは、温度 1100 °C(廃棄物の性状によっては 1300 °C まで)、滞留時間は 2 s 以上、余剰酸素レベルが 6%以上で運転する。」

*7 USEPA(1981) Guidelines of the Disposal of PCB and pcb items by thermal destruction
EPA-600/2-81-022 (2013 年に単行本として出版されている) Table 26 Requirement for approval to incinerate liquid PCBs に、「1200 °C 、2 秒、O₂ 3%」もしくは「1600 °C 、1.5 秒、O₂ 2%」が記述されている

2. 連続流れ式紫外線反応装置を用いたペルフルオロ化合物類の分解条件の検討

分担者 藤井滋穂、田中周平（京都大学）

2.1. 研究の背景と目的

人工的に作り出された有機化合物が地球上のさまざまな人々を含め生物から高濃度で検出され問題となっている。特にテフロン[®]の製造に使われ、製品にも含まれる化学物質ペルフルオロオクタン酸（以下 PFOA）が、テフロン樹脂の加熱で外部に出る恐れがあると推測されている。アメリカ環境保護局は、PFOA は「人間にとっておそらく発ガン性物質である」との毒性に関するリスク評価案をまとめた。また、ペルフルオロオクタンスルホン酸（以下 PFOS）は難分解性、生物濃縮性、哺乳類への毒性があり、ラットに対する肝細胞腺腫と甲状腺細胞の濾胞性膿瘍（Hazard assessment,2003）および血清蛋白質への結合と内分泌かく乱作用（Jones P.D., Env. Tox. and Chem.,2003）が報告された。除去技術の研究では、製造業者である Dupont が粒状活性炭を用いた除去技術の開発を行った（Pabon Martial, Dioxin2006）が、対象が高濃度に限られていること、また共存物質の影響等の物理化学的メカニズムの解明に対するアプローチが不十分であるため、さまざまな特徴を持つ産業廃水への適用には至っていない。国内では、光触媒を用いた PFOA の分解・無害化法（H. Hori *et al.*, Env.Sci. & Tec.2004）が示されたが、懸濁物質等の様々な形態を含む大量の産業排水へ適用するには、操作法が複雑でありコスト面からも汎用性に欠けると考えられる。

これまでの研究により、下水処理場で有機フッ素系界面活性剤（以下 PFCs）の処理が困難であり、河川を経て浄水場での処理も困難なことから、水道水を通した人への曝露が明らかになった。そこで、本研究では、特定汚染源である産業廃水処理工程での挙動の把握とより高度な処理方法を検討した。

2.2. 方法

1) 実験

最初に添加剤のみで紫外線を照射しない系での実験を行った。実験の概要を図 2-1 に示す。試料 2 mL にペルオキシ二硫酸カリウムと硫酸を 2 mL 添加し、振とう速度 100 rpm、65℃で、1,5,10,24 時間振とうした。その後、水酸化ナトリウムで中和し、固相抽出へと移行した。

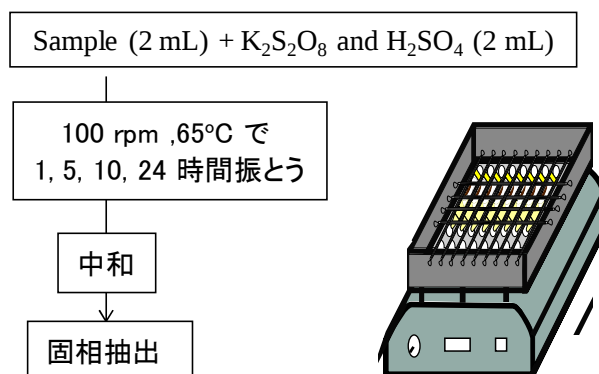


図2-1 振とう実験のフローチャート

PFOA を紫外線照射で分解するには 24 時間を超える長い照射時間が必要と報告されている。本研究では、紫外線の照射方法を工夫することでより効果的な処理条件の検討を行った。実験は PFOA、PFNA、PFOS それぞれの溶液を対象に行った。初期濃度は 10 µg/L と設定し、異なる紫外線波長、添加剤、反応時間別の分解特性について検討した。PFOA 溶液では反応温度を変更した実験を行った。溶媒は Milli-Q 水を使用した。照射時間は 10、20、30、60 分と設定した。紫外線照射装置の概要を図 2-2、実験装置の詳細を図 2-3 に示す。紫外線照射装置はビーエルテック社製 Auto Analyzer 3 のポンプ部と紫外線照射部を用いた。

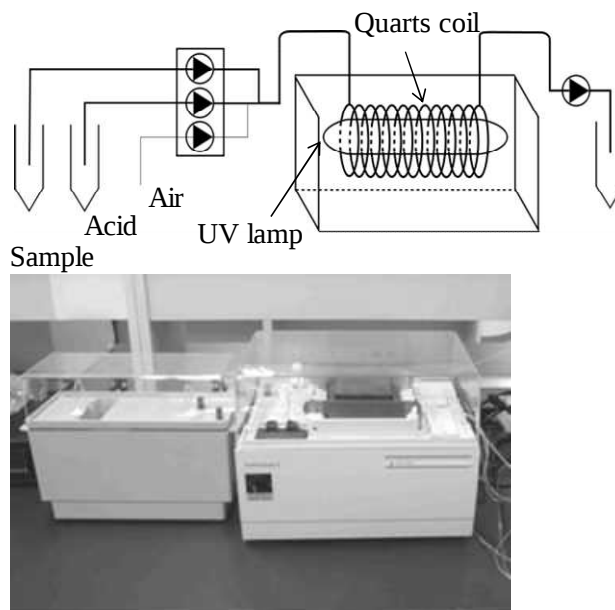


図2-2 連続流れ式UV照射試験装置の概要

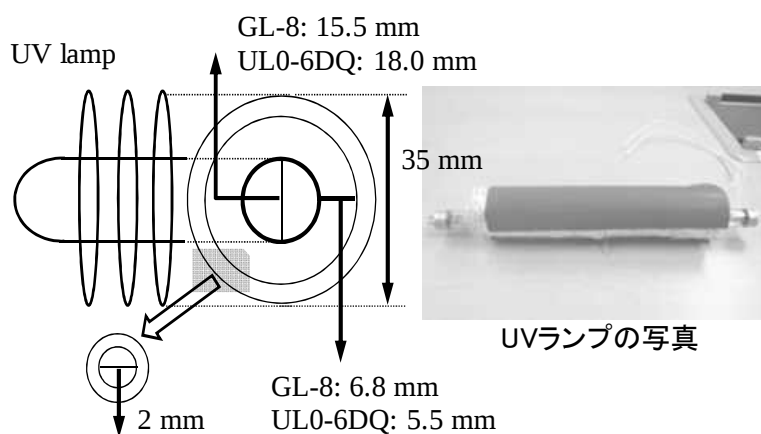


図2-3 紫外線照射部の詳細

UV ランプ部位の構成部品を表 2-1 に示す。コイル状になった石英管の中心部に UV ランプが配置されており、石英管の周りにはアルミホイル、プレートヒーター、保温用の綿が取り付けられた。サンプルと添加剤は個別のチューブ（TYGON 製およびポリエチレン製）よりポンプを用いて流入させた。本研究および先行研究の紫外線照射部の概要図を図 2-4 に示す。他の研究では UV ランプはリアクター内に沈められており、水溶液中で紫外線を放

射していた。紫外線照射時間は各チューブの流速により調整した。

表2-1 UVランプ部位の構成部品

名称	材質	規格
石英コイル	石英	内径: 2 mm、外径: 3 mm コイル形状: 35 φ 長さ: 5 m、容積: 15 mL
アルミホイル	アルミ	—
プレートヒーター	シリコンゴム	100 V、100W
保温綿	綿	—

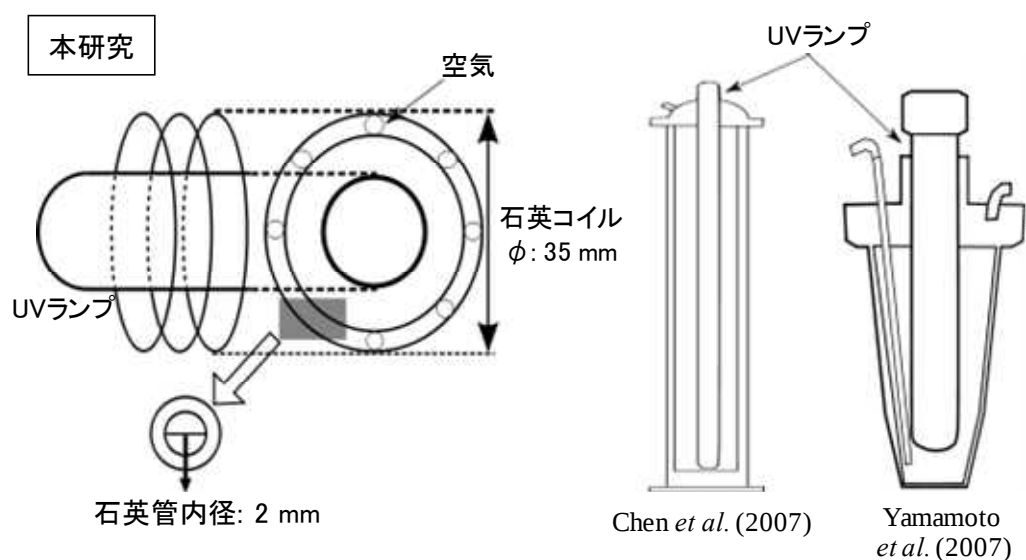


図2-4 本研究および先行研究の紫外線照射部の概要図

照射時間、流速の関係を表 2-2 に示す。サンプルおよび添加剤は空気とともに石英管内を流れ、ライン内で混合された。温度調整はプレートヒーターを用いて行った。

表2-2 流速と照射時間の概要

照射時間(分)	10	20	30	60
流速 (mL/min)				
空気	0.05	0.16	0.16	0.10
サンプル	0.32	0.32	0.16	0.10
添加剤	0.32	0.32	0.16	0.10

本研究では波長による違いを検討するために二種類の UV ランプを用いた。UV ランプの規格を表 2-3 に示す。GL-8 はパナソニック社より殺菌灯として市販されており電力は 8 W、平均寿命は 4,000 時間、取り付けた際の石英管とコイルの距離は 6.8 mm であった。Auto Analyzer 3 の規格に合う異なる紫外領域を放射する UV ランプがパナソニック社から販売されていなかったため、ウシオ電機社製 UL0-6DQ を購入し使用した。UL0-6DQ の電力は 6W、平均寿命は 1,000 時間、取り付けた際の石英管との距離は 5.5 mm であった。GL-8 は紫外光領域において 254 nm の波長を主に照射する。UL0-6DQ は紫外光領域では 254 nm および 185 nm を照射し、254 nm の強さを 100 とした場合 185 nm の強さは 1 程度であった。

表2-3 UVランプの規格

商品名	会社名	種類	寸法(mm)		石英管との距離 (mm)	電力(W)	平均寿命(h)
			長さ	φ			
GL-8	パナソニック	殺菌灯	287.0	15.5	6.8	8	4,000
UL0-6DQ	ウシオ電機	低圧水銀ランプ	180.0	18.0	5.5	6	1,000

2) 分析

PFCs の分析では、分析精度を上げるため、採水、貯蔵、前処理、測定の前過程でテフロン素材やガラス素材の使用を可能な限り省く必要がある。採水されたサンプルは、ろ過され (GF/B を使用)、固相カートリッジ (Presep-C Agri, Wako 製) に Oasis HLB(Waters 社製) を連結させて、加圧型固相抽出用定流量ポンプシステム (Waters 製) によって、10 mL/min の速度で通水された。脱水後、3 mL のメタノールで溶出し、溶出液を窒素ガスで乾固させ、25 %アセトニトリルで溶解させた。Presep-C Agri はスチレンジビニルベンゼン-メタクリレート系ポリマーゲルを充填剤とし残留農薬前処理用として販売されている。Oasis® HLB はピロリジンを導入したスチレンジビニルベンゼン共重合体を充填剤とし、親水性・親油性基を併せ持つカートリッジとして主薬とその代謝物の同時抽出などを目的として販売されている。

分析は高速液体クロマトグラフ質量分析計 (HPLC-MS/MS) を使用した。HPLC は Agilent

1200-SL (Agilent technologies 社製)、メインカラムは Zorbax Eclipse Plus C18 (φ2.1×100 mm, 粒子径 1.8 μm, Agilent 社製) を使用した。水系溶離液 (Solvent A) は 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液、有機系溶離液 (Solvent B) はアセトニトリルを使用してグラジエント条件により分析を行った。分析カラムのコンタミネーションを低減させるためにメインカラム前にオンラインフィルターとガードカラム Zorbax Eclipse XDB-C18 (φ 2.1×20 mm, 粒子径 1.8 μm, Agilent 社製) を取り付けた。流速は 0.25 mL/min、導入量は 10 μL と設定した。MS/MS は G6410A Triple Quad (Agilent technologies 社製) を使用した。イオンソースはマルチモードイオンソースのネガティブイオンモードでキャピラリー電圧を 2,000 (V) に設定した。マルチモードはエレクトロスプレー (ESI) 法および大気圧化学イオン化法 (APCI 法) の両方を行うことが可能なイオンソースである。マルチモードを用いることでイオンソース内の温度 (Vaporizer) を変更することが可能となる。有機フッ素化合物類は熱分解をしないため Vaporizer を 150 °C に設定して溶媒の揮発を促進することでイオン化効率が向上した。

イオンの検出は MRM (Multiple Reaction Monitoring) を使用した。その時の各種パラメーターと検出下限値 (IDL: Instrument Detective Limit) と定量下限値 (IQL: Instrument Quantitative Limit) を表 2-4 に示す。IDL と IQL の算出方法は、検量線用の標準溶液の最低濃度 (定量下限値付近) に相当するものを繰り返し 7 回分析し、得られた分析値の標準偏差 (σ) よ

表2-4 各PFCsの分析上のパラメータと分析下限値(IDL, IQL)

物質名	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Polarity	Fragmentor	Collision Energy (V)	IDL (μg/L)	IQL (μg/L)
PFBS	299			150		0.02	0.06
PFHxS	399	80		150	55	0.01	0.04
PFOS	499			200		0.05	0.17
PFBA	213	169				0.28	0.92
PFPeA	263	219	Negative			0.02	0.07
PFHxA	313	269		50	5	0.01	0.03
PFHpA	363	319				0.01	0.04
PFOA	413	369				0.01	0.04
PFNA	463	419		75		0.01	0.03

りIDLを 3σ 、IQLを 10σ として求めた。本研究の分析対象のPFCs9種の定量下限は $0.03\text{ }\mu\text{g/L}$ ～ $0.92\text{ }\mu\text{g/L}$ であった。次に $10\text{ }\mu\text{g/L}$ の標準溶液をLC/MS/MSで測定した際のクロマトグラフを**附図 2-1**に示す。一番上にTICを示し、それ以下に本研究で測定した物質のリテンションタイム順にそれぞれのクロマトグラフを示している。実際の分析ではサンプルを測定する前に $10\text{ }\mu\text{g/L}$ の標準溶液を流し、各物質のリテンションタイムのセグメントを確認した。PFHxAとPFOSのクロマトグラフにはメインピーク以前に小さなピークが検出され、これは直鎖以外の構造異性体であるため、定量はメインピークのみを使用した。

2.3. 結果および考察

2.3.1. 過硫酸カリウム添加紫外線照射によるPFCsの分解に及ぼす影響要因の検討

1) 酸化剤添加時の各PFCsの分解

初期濃度 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ のPFOA, PFNA, PFOSに、ペルオキシ二硫酸カリウム $8.1\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 、硫酸 1.3 mol/L を添加し、 65°C 、 100 rpm で振とうした時の酸化剤添加条件における振とう時間と分解率との関係を**図 2-5**に示す。PFOAは振とう時間1時間で72%、5時間で77%、10時間で88%、24時間で98%が分解した。PFNAはさらに分解し、振とう時間1時間で

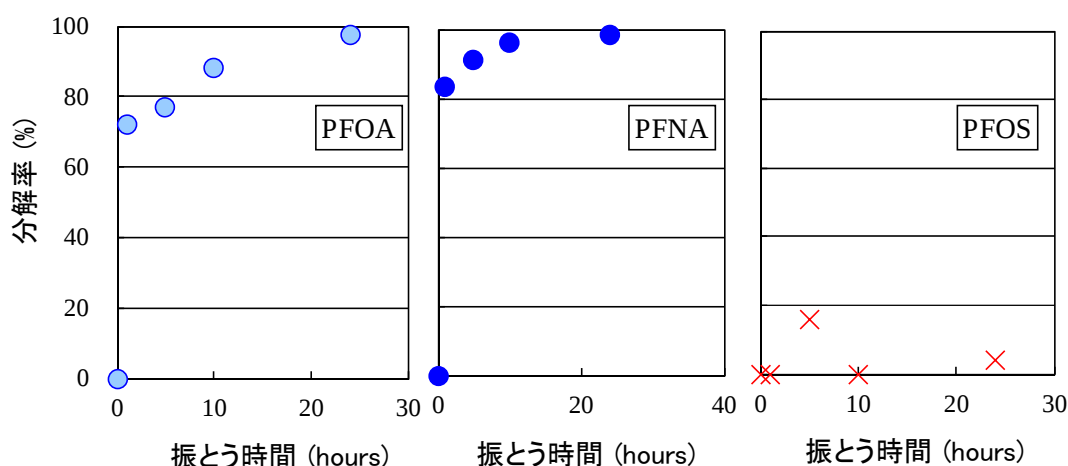


図2-5 酸化剤添加条件における振とう時間と分解率との関係

(65°C 、 100rpm 、初期濃度 $10\text{ }\mu\text{g/L}$)

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $8.1\times 10^{-2}\text{ mol/L}$

H_2SO_4 1.3 mol/L

83%、5 時間で 91%、10 時間で 96%、24 時間で 98%が分解した。一方で PFOS は、振とう時間 24 時間でも 4%の分解率であった。

2) 2 種類の紫外線照射による分解試験

初期濃度 10 µg/L の PFOA, PFNA, PFOS に、添加剤なしの条件で、2 種類の紫外線 (UV_{254nm}、UV_{254+185nm}) を照射したときの分解率を図 2-6 に示す。PFOA に対して UV_{254nm} を 10 分間、20 分間、30 分間照射した際の分解率は 0%であり、60 分間照射すると 50%の分解率を示した。PFNA でも同様に 10、20、30 分間の照射では 15%以下の分解率であったが、60 分間の照射により 62%の分解率を得た。一方で PFOS は 60 分間の照射でも 14%と低い分解率であった。次に PFOA に UV_{254+185nm} を 10 分間照射したときの分解率は 61%であり、UV_{254nm} の 60 分照射時より高い分解率を得た。60 分間の照射では 79%の分解率を得た。PFNA に対しても同様の傾向を示し、10 分間の照射で 72%、60 分間の照射では 94%の分解率を得た。PFOA に比べて PFNA の分解率が全体的に高い傾向は、添加剤のみの振とう試験結果と類似した。PFOS の分解率は 60 分間照射でも 27%と低く、この傾向も振とう試験結果と類似した。

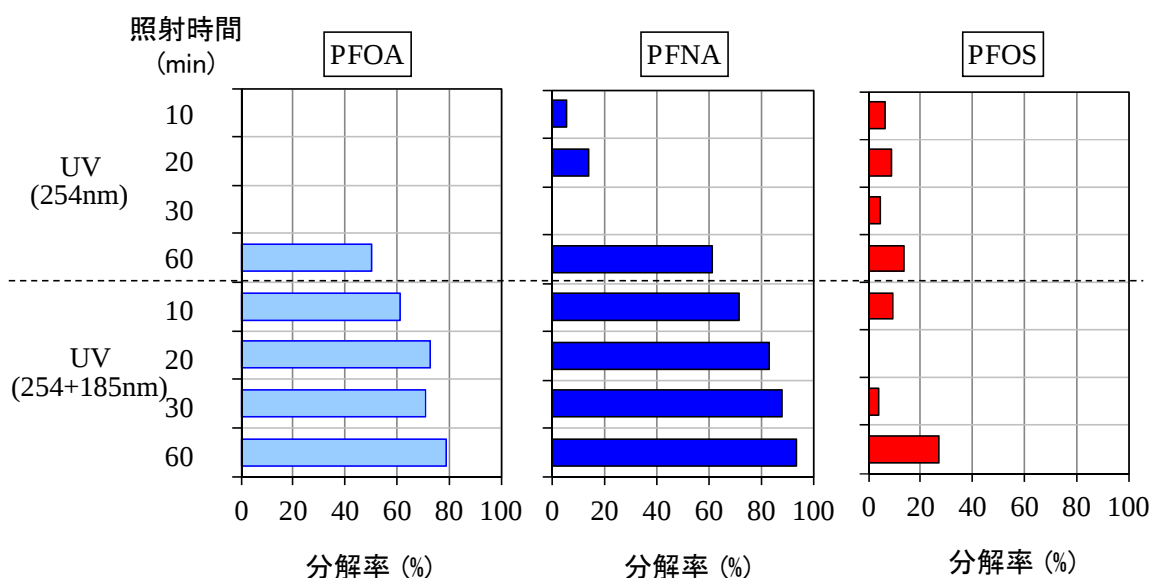


図2-6 2種類のUV照射によるPFOA、PFNA、PFOS分解試験(酸化剤なし、65℃)

3) 酸化剤添加条件下における 2 種類の紫外線照射による分解試験

初期濃度 10 µg/L の PFOA, PFNA, PFOS に、ペルオキシ二硫酸カリウム 8.1×10^{-2} mol/L、硫酸 1.3 mol/L を添加し、2 種類の紫外線（UV_{254nm}、UV_{254+185nm}）を照射したときの分解率を **図 2-7** に示す。PFOA に対して UV_{254nm} を 10 分間照射したときの分解率は 91% と高く、20 分間の照射で 98% が分解した。60 分間照射では分解率は 99.8% となり、添加剤なしの条件時とまったく異なる結果を得た。PFNA に対しても 10 分間の照射で 97%、10 分間で 97%、60 分間の照射では 99.9% の分解率を示した。一方、PFOS に対しては、60 分間の照射でも 61% と低い分解率であった。UV_{254+185nm} を照射した際の分解率はやや高いが、UV_{254nm} 照射時とほぼ同様の傾向を示した。10 分間の照射では、PFOA が 98%、PFNA が 99.5%、PFOS が 23% の分解率を示した。ペルフルオロカルボン酸塩については、高い分解率を効率よく得ることができたが、もっとも分解条件の高いと予想される添加剤ありかつ UV_{254+185nm} 60 分間照射の条件下でも、PFOS の分解率は 48% と低かった。

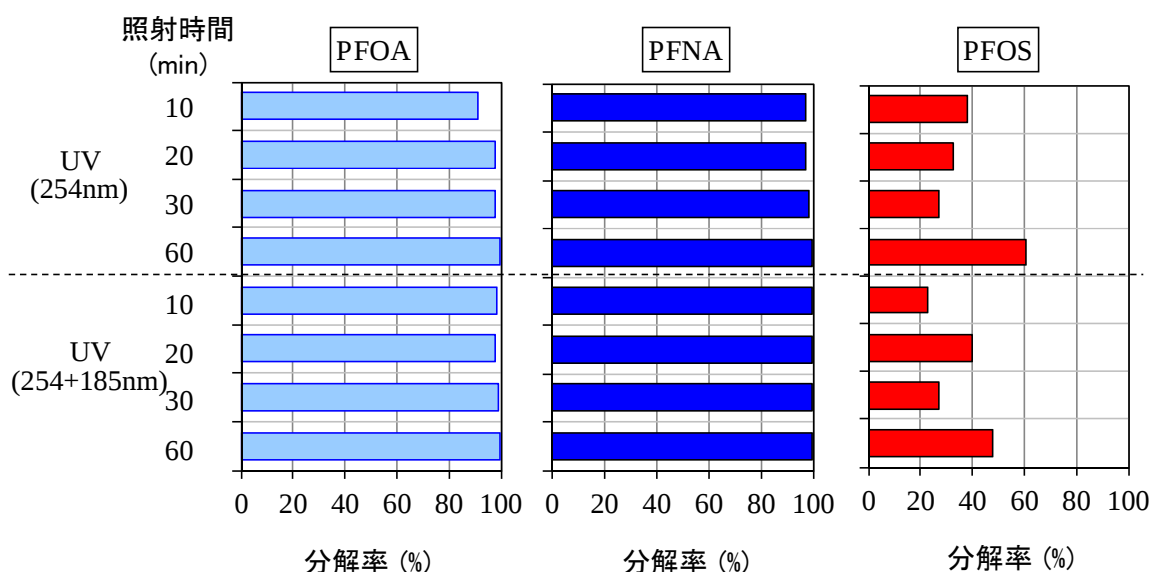


図2-7 2種類のUV照射によるPFOA、PFNA、PFOS分解試験(酸化剤あり、65°C)

4) 酸化剤添加濃度と分解率との関係

初期濃度 10 µg/L の PFOA、PFNA、PFOS に、3 段階の濃度別のペルオキシ二硫酸カリウム、硫酸を添加し、紫外線（UV_{254nm}）を照射したときの分解率を **図 2-8** に示す。ペルオキシ二硫酸カリウムが 8.1×10^{-6} mol/L、硫酸 1.3×10^{-4} mol/L 添加時は、PFOA の分解率が 19%、

PFNA の分解率が 25%、PFOS の分解率が 3%であった。二つの添加剤の濃度をそれぞれ 100 倍にした結果、分解率は、30% (PFOA)、57% (PFNA)、2% (PFOS) となり、さらに 100 倍にした結果、分解率は 98% (PFOA)、98% (PFNA)、27% (PFOS) にまで上昇した。添加剤濃度とペルフルオロカルボン酸の分解率には関係性があることが示された。

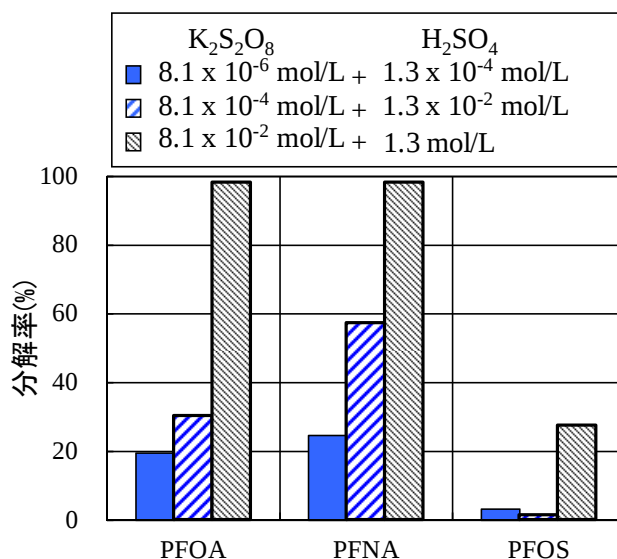


図2-8 添加剤濃度別の分解率

5) 酸化剤添加、紫外線照射条件下における分解性の検討

初期濃度 5 µg/L の PFOA にペルオキシ二硫酸カリウム 0.16 mol/L、硫酸 1.3 mol/L を添加し 65°C の条件下で UV_{254nm} を 10, 20, 30, 60 分間照射した際の生成化学物質をフッ素収支で図 2-9 に示す。照射時間 10 分では、未分解の PFOA がフッ素収支で 1.5%、短鎖のペルフルオロカルボン酸類 (PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA) がフッ素収支で 16% 残存していることが示された。フッ化物イオンまで分解されたのは 60% であり、全体の 22% のフッ素がペルフルオロカルボン酸塩、フッ素イオン以外の形態で存在した。照射時間 20 分ではペルフルオロカルボン酸塩が全体の 5.8% まで減少し、フッ化物イオンが 65% であった。照射時間 60 分では、ペルフルオロカルボン酸塩は全体の 1.1% にまで減少し、フッ化物イオンが 73% を占めた。照射時間が長くなるにつれ、逐次分解反応で低分子化したペルフルオロカルボン酸塩がさらに低分子化し、フッ化物イオンに変化する経過が観測された。

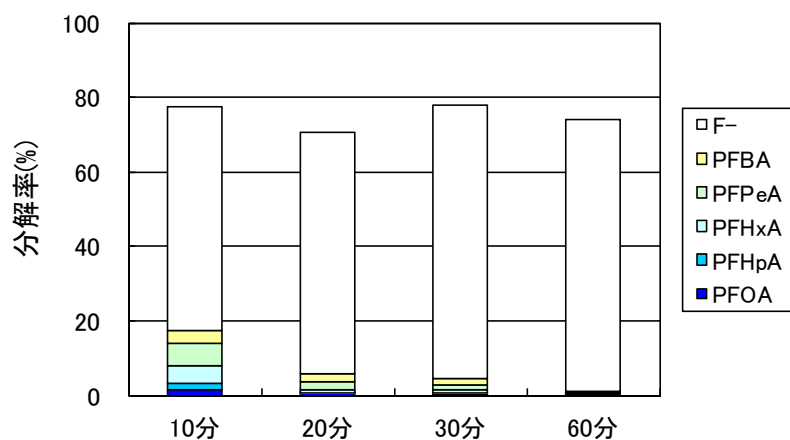


図2-9 UV_{254+185nm}照射によるPFOA分解試験(酸化剤あり、65°C)

K₂S₂O₈ 0.16 mol/L

H₂SO₄ 1.3 mol/L

初期濃度 5 µg/L の PFOA にペルオキシ二硫酸カリウム 0.16 mol/L、硫酸 1.3 mol/L を添加し 80°C の条件下で UV_{254nm} を 10, 20, 30 分間照射した際の生成化学物質をフッ素収支で図 2-10 に示す。照射時間 10 分では、未分解の PFOA がフッ素収支で 0.5%、短鎖のペルフル

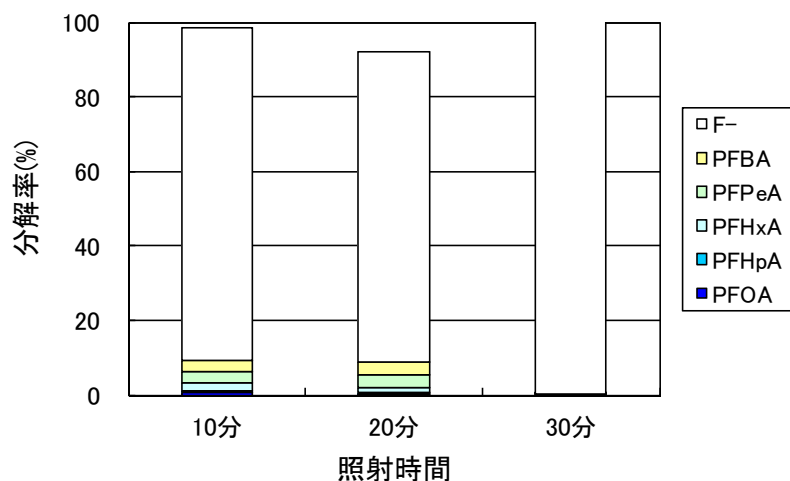


図2-10 UV_{254+185nm}照射によるPFOA分解試験(酸化剤あり、80°C)

K₂S₂O₈ 0.16 mol/L

H₂SO₄ 1.3 mol/L

オロカルボン酸類 (PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA) がフッ素収支で 9% 残存していることが示された。フッ素イオンまで分解されたのは 89% であり、全体の 1.6% のフッ素がペルフル

オロカルボン酸塩、フッ化物イオン以外の形態で存在した。すなわち、80℃の条件下では、98.4%のフッ素収支が短鎖のペルフルオロ化合物塩とフッ化物イオンで説明できた。照射時間 30 分ではペルフルオロカルボン酸塩が全体の 0.4%まで減少し、フッ化物イオンが 101%であった。すなわち、照射時間 30 分ではほぼ 100%の PFOA がフッ化物イオンに分解したことが示された。

2.3.2. ヨウ化カリウム紫外線照射による PFOS の分解に関する影響要因の検討

1) 紫外線波長の影響

ヨウ化カリウム添加紫外線照射による PFOS の分解に及ぼす紫外線波長の影響を検討した。主波長 254 nm を放射する紫外線ランプを用いた実験系を UV/KI、主波長 254 nm に加え 185 nm の紫外線を含む紫外線ランプを用いた実験系を UVU/KI とし、その実験結果を図 2-11 に示す。紫外線ランプに UV を用いた場合、PFOS の分解率は 24%であったのに対し、紫外線ランプに UVU を用いた場合、PFOS の分解率は 12%であった。したがって、UVU よりも UV を用いた方が PFOS の分解率が高く、紫外線波長は PFOS の分解率に影響を及ぼすことが示唆された。

2) 溶存酸素の影響

ヨウ化カリウム添加紫外線照射実験における溶存酸素の影響を検討した。PFOS 試料および添加剤溶存酸素の除去には 2 時間の窒素曝気を行った。UV を紫外線ランプに用いた場合を UV/KI/N₂、UVU を紫外線ランプに用いた場合を UVU/KI/N₂ と示す。溶存酸素と PFOS の分解率の関係を図 2-12 に示す。溶存酸素ありの結果は 5.1 で示したため記載を省略する。PFOS の分解率は UV/KI/N₂ では 27%であり、主要波長 254 nm の UV を用いた場合は、溶存酸素ありとなしで分解率の差は 1%とほとんど溶存酸素の影響はみられなかった。しかし、

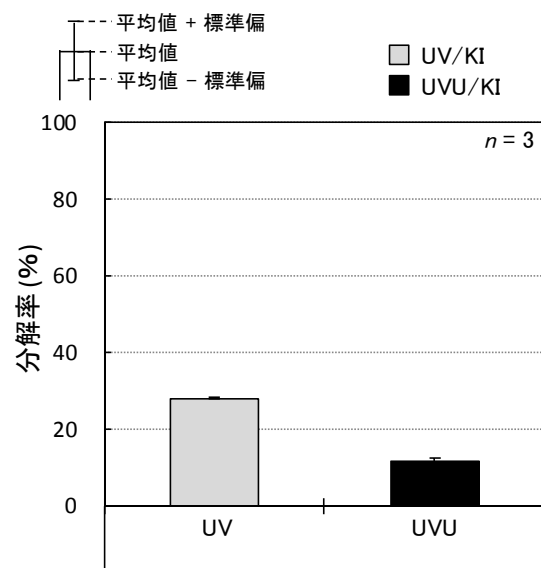


図2-11 紫外線波長とPFOSの分解率の関係
(初期濃度:5 mg/L、反応温度:65 °C、
照射時間:10分、添加剤:KI、溶存酸素:あり
添加剤濃度:5.0 × 10⁻⁴ mol/L)

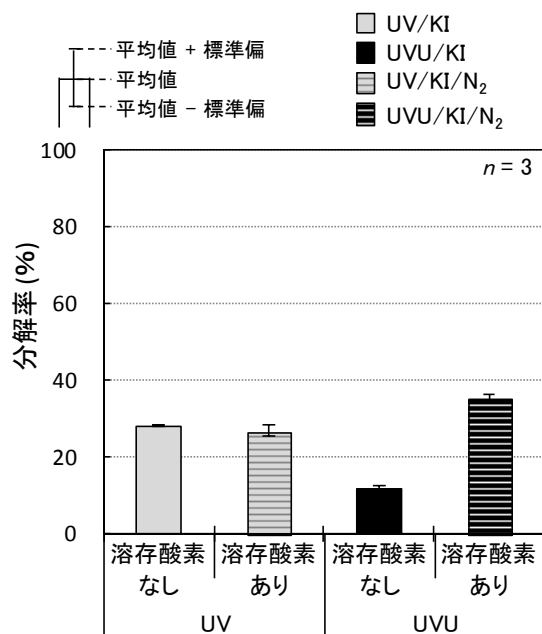


図2-12 溶存酸素とPFOSの分解率の関係
(初期濃度:5 mg/L、反応温度:65 °C、
照射時間:10分、添加剤:KI、
添加剤濃度:5.0 × 10⁻⁴ mol/L)

UVU/KI/N₂では分解率は35%であり、波長185 nmを放射するUVUを用いた結果を比較すると溶存酸素ありとなしの分解率の差はPFOSで23%であり、窒素曝気を行うことで分解率の上昇が見られた。また、UV/KI/N₂とUVU/KI/N₂ではUVU/KI/N₂の方が高い分解率を示した。よってUVU/KI/N₂では窒素曝気により溶存酸素を除去することでPFOSの分解効率が上昇する可能性が示唆された。酸素の影響についてThomas¹⁾は酸素の吸光係数を測定しており、酸素の吸光係数は250 nmよりも短い波長から上昇している(図2-13¹⁾)。また、酸素は185 nmの紫外線を吸収すると解離し、酸素原子を介してオゾンを生成することが知られている。したがって、溶存酸素存在下では、酸素が波長185 nmの紫外線を吸収し、オゾンや酸素原子等の化学種を介してヨウ素イオンと反応したことで、溶液中のヨウ素イオン濃度が減少し、PFCsの分解に寄与する水和電子の生成量が減少したことから、溶存酸素が分解効率を減少させたと考えられる。一方で溶存酸素の除去を行った場合、185 nmの紫外線がよりヨウ素イオンに吸収されることで水和電子を効率的に生成することができ、分解率が上昇したと考えられた。

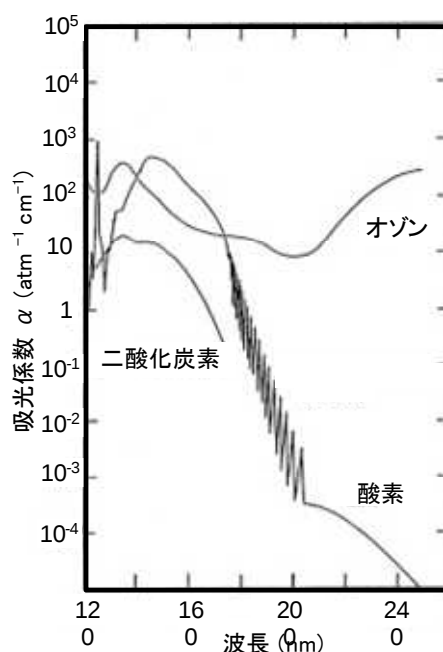


図2-13 二酸化炭素、オゾン、
酸素の吸光係数²⁾

3) ヨウ化カリウム濃度の影響

1)、2)の実験結果から紫外線ランプに UVU を用い窒素曝気により溶存酸素を除去した UVU/KI/N₂ 処理が最も分解率が高かった。本節ではヨウ化カリウム濃度による影響を検討した。ヨウ化カリウム濃度は5.2と5.1で検討した 5.0×10^{-4} mol/L に加え、 5.0×10^{-3} mol/L, 5.0×10^{-5} mol/L, 5.0×10^{-6} mol/L を検討した。ヨウ化カリウム濃度と PFOS の分解率の関係を図2-14に示す。ヨウ化カリウム濃度 5.0×10^{-6} mol/L, 5.0×10^{-5} mol/L, 5.0×10^{-4} mol/L, 5.0×10^{-3} mol/L における PFOS の分解率はそれぞれ 18%, 38%, 35%, 30%であった。ヨウ化カリウム濃度が 5.0×10^{-6} mol/L から 5.0×10^{-5} mol/L では PFOS の分解率は上昇したが、 5.0×10^{-5} mol/L、 5.0×10^{-3} mol/L の範囲では次第に減少していった。したがって、ヨウ化カリウム濃度が PFOS の分解に及ぼす影響が示唆された。ヨウ化カリウム濃度の影響に関して Ellio ら²⁾は紫外線照射により生成されたヨウ素ラジカルの一部はヨウ素イオン(I⁻)またはヨウ素ラジカル(I[•])と反応し、2 ヨウ素イオンラジカル (I₂^{•-}) もしくはヨウ素 (I₂) を生成することを報告した。

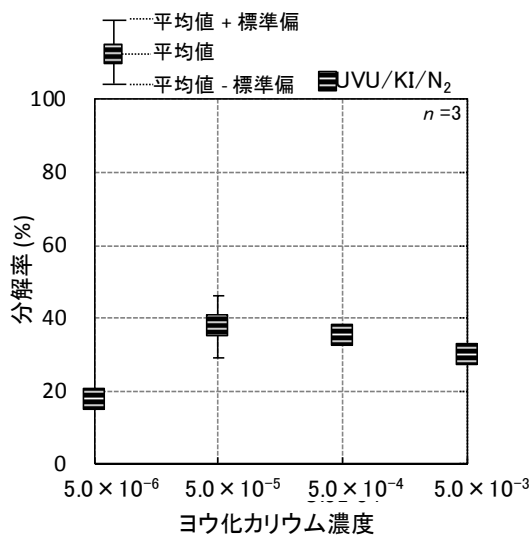


図2-14 ヨウ化カリウム濃度とPFOSの分解率の関係
(初期濃度: 5 mg/L、紫外線波長: 254+185 nm、
照射時間: 10分、反応温度: 65 °C、
添加剤: KI、溶存酸素: なし)

また、生成された 2 ヨウ素イオンラジカル (I₂^{•-}) 同士が反応し、3 ヨウ素イオン (I₃⁻) とヨウ素イオンを生成する。さらに 3 ヨウ素イオンはヨウ素の濃度に依存してヨウ素とヨウ

素イオンからも生成される³⁾。生成された 3 ヨウ素イオンは水和電子と反応し、2 ヨウ素イオンラジカルとヨウ素イオンを生成する。また、2 ヨウ素イオンラジカルは水和電子と反応し、ヨウ素イオンを生成する⁴⁾。よって、3 ヨウ化イオンと 2 ヨウ化イオンラジカルが水和電子の消費剤となるため水和電子が PFOS の分解に消費されない。以上の反応経路からヨウ素イオン濃度が増加すると 3 ヨウ化カリウム濃度が増加し、水和電子と反応するためヨウ化カリウム添加紫外線照射による PFOS の分解効率においてヨウ化カリウム濃度の極大値が存在する⁵⁾。よって、本実験においてはヨウ化カリウム濃度 5.0×10^{-5} mol/L が最も PFOS の分解に適している可能性が示唆された。

4) 照射時間の影響

a. 分解率の検討

ヨウ化カリウムを添加剤に用いた促進光分解法の特徴として紫外線照射によりヨウ素イオンが消費されないため、長時間の処理においても添加剤を追加投入する必要がないことが挙げられる。よって、本節では得られた結果を基に、ヨウ化カリウムの濃度を 5.0×10^{-5} mol/L に調整し、UVU/KI/N₂ 処理を用いて照射時間を 10 分, 30 分, 60 分, 120 分, 240 分に設定し、照射時間が PFOS の分解に及ぼす影響を検討した。照射時間と PFOS の分解率の関係を図 2-15 に示す。照射時間 10 分, 30 分, 60 分, 120 分, 240 分における PFOS の分解率は 35%, 40%, 51%, 70%, 81% であり、照射時間が長くなるにつれ分解率が上昇した。実験結果から零次反応および一次反応を仮定して反応速度係数を算出した。一次反応をモデルとした速度定数を表 2-5 に示す。一次反応を仮定した場合、速度定数は 0.008 (1/分)、半減期は 87 分、重決定係数は 0.75 であり、ヨウ化カリウム添加紫外線照射による PFOS の分解はおおよそ一次反応で表せられる可能性が示唆された。

b. 質量/電荷比の解析による分解機構の検討

分解過程における副生成物の確認のために、質量電荷比（以下 m/z）が 50-500 の範囲で

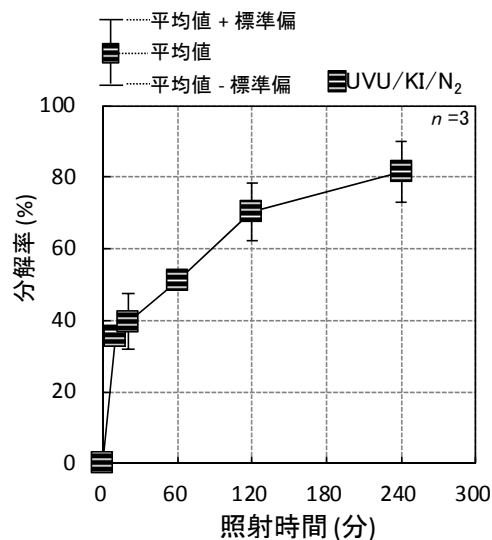


図2-15 照射時間とPFOSの分解率の関係
 (初期濃度: 5 mg/L、紫外線波長: 254+185 nm、
 反応温度: 65 °C、添加剤: KI、
 添加剤濃度: 5.0×10^{-5} mol/L、溶存酸素: なし)

トータルイオンクロマトグラム（以下 TIC）および MS スペクトルを測定した。

紫外線照射前、120 分間紫外線照射後および 240 分紫外線照射後試料の TIC の結果を図 2-16 に示す。紫外線照射前には保持時間 14.5 分付近に、 m/z が 499 の PFOS のピークが検出された。120 分間紫外線照射した試料では、PFOS のピークが紫外線照射前の試料と比べて低くなり、240 分紫外線照射後の試料ではさらにピークは低くなった。また 240 分紫外線照射した試料では、保持時間 5.1 分、7.7 分、10.5 分、13.2 分に高いピークを検出した。

各保持時間に検出された MS スペクトルを図 2-17 に示す。保持時間 5.1 分では m/z が 319, 363, 395、保持時間 7.7 分では m/z が 413, 369、保持時間 10.5 分では m/z が 463, 419、保持時間 13.2 分では m/z が 421, 445 において他の m/z と比較して高いピークが検出された。高いピークが得られた検出強度の m/z を比較すると、 m/z が 319, 369, 419、 m/z が 363, 413, 463 もしくは m/z が 395, 445 と m/z が 50 ずつ増加する傾向が見られる。炭素数 n における PFASs の化学式は $C_nF_{2n+1}O_3SH$ であり、ESI により $C_nF_{2n+1}O_3S^-$ にイオン化される。 $C_nF_{2n+1}O_3S^-$ の m/z は 50_n+99 で表され、PFASs の炭素数が 1 減少するごとに m/z は 50 減少する。したがって、

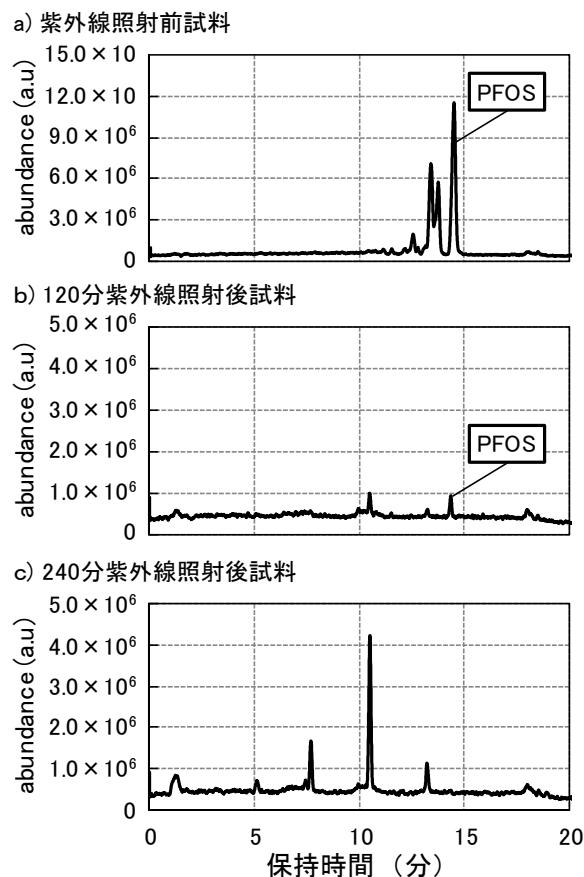


図2-16 各照射時間における紫外線照射後試料のTIC
 (初期濃度: 5 mg/L、紫外線波長: 254+185 nm、
 反応温度: 65 °C、添加剤: KI、
 添加剤濃度: 5.0×10^{-5} mol/L、溶存酸素: なし)

m/z が 319, 369, 419、m/z が 363, 413, 463 または 395, 495 の物質は PFASs が分解過程で生じた副生成物の可能性が考えられる。分解過程で生じることを考慮すると m/z が 319 の物質は $C_6F_{13}^-$ 、m/z が 369 の物質は $C_7F_{15}^-$ 、m/z が 419 の物質は $C_8F_{17}^-$ と PFASs のスルホン基が外れた物質であることが推測される。また、m/z が 363, 413, 463 の物質は PFASs のフッ素と水素が置換した $C_6H_2F_{11}O_3S^-$ 、 $C_7H_2F_{13}O_3S^-$ であると推測される。さらに m/z が 395, 495 の物質はそれぞれ $C_6F_{13}I$ 、 $C_5F_{11}I$ とスルホ基 ($-SO_3H$) が外れヨウ素が結合した物質であると推測される。したがって、PFASs のスルホ基が切断された物質、PFASs のフッ素と水素が置換した物質、PFASs のスルホ基が外れヨウ素と結合した物質を検出し、ヨウ化カリウム添加紫外線照射による PFOS の分解過程で生じる副生成物の一部が推測された。

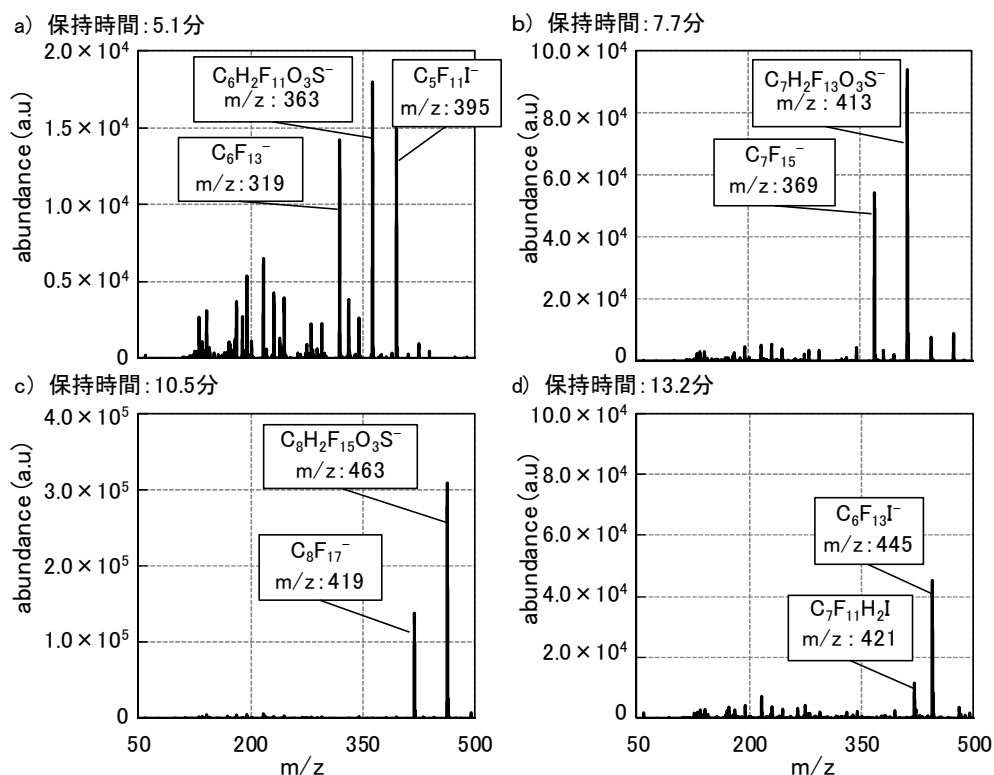


図2-17 各保持時間における紫外線照射後試料のMSスペクトル
(初期濃度: 5 mg/L、紫外線波長: 254+185 nm、反応温度: 65 °C、添加剤: KI、
照射時間: 240分、添加剤濃度: 5.0×10^{-5} mol/L、溶存酸素: なし)

表2-5 一次反応をモデルとした速度定数

	初期濃度 (mg/L)	速度定数 k_t (1/分)	決定係数 R^2 (-)	半減期 $t_{1/2}$ (分)
一次反応	5	0.008	0.75	953

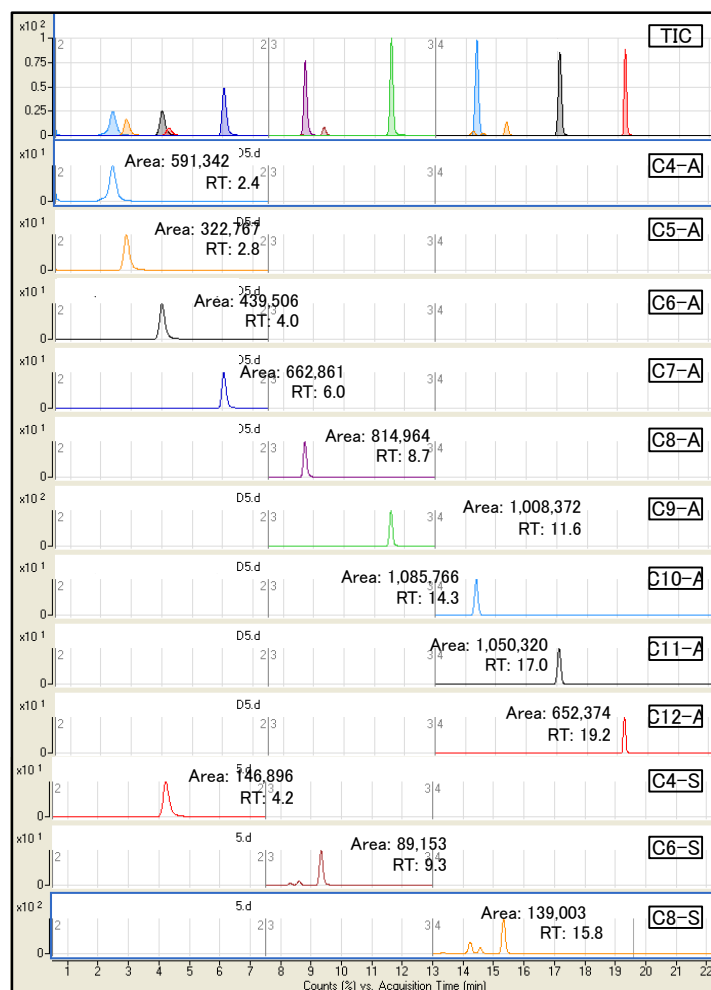
2.4. 結論

PFOA の分解条件として、ペルオキシ二硫酸カリウム 0.16 mol/L、硫酸 1.3 mol/L を添加し 80°Cの条件下で UV254nm を 30 分間照射で、ほぼ 100%の PFOA がフッ化物イオンに分解したことが示された。

PFOS の分解条件として、ヨウ化カリウム添加紫外線照射による PFOS の分解に及ぼす影響要因の検討を行った結果、溶存酸素なし、KI 濃度 5.0×10^{-5} mol/L、照射時間 240 分の条件下において PFOS の分解率は 81.4%を示した。

参考文献

- 1) Thomas Oppenländer (2003), Photochemical Purification of water and Air, Wiley-VCH, J. R. McNesby *et al.* (1964), Adv. Photochem., 3, 174.
- 2) Elliot, A. (1992). A pulse radiolysis study of the reaction of OH with I₂ and the decay of I₂. Canadian Journal of Chemistry. 70, 1658-1661
- 3) Ramette, R., & Jr, R. S. (1965). Thermodynamics of iodine solubility and triiodide ion formation in water and in deuterium oxide. Journal of the American Chem. Soc., 87, 5001–5005.
- 4) Bao, W., & Renganathan, V. (1991). Triiodide reduction by cellobiose: quinone oxidoreductase of *Phanerochaete chrysosporium*. FEBS letters, 279(1), 30–2.
- 5) Qu, Y., Zhang, C., Li, F., Chen, J., & Zhou, Q. (2010). Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. Water Research, 44(9), 2939–47.



附図 2-1 PFCs のクロマトグラム

3 気相試料中の元素別有機ハロゲンの計測

3.1 はじめに

大気圧ヘリウムラジオ波バリエー放電原子発光分析 (Atmospheric Pressure - Helium Radiofrequency Barrier Discharge - Atomic Emission Spectroscopy : He - rfBD - AES) は、気相試料の F, Cl, Br を元素選択的に計測できる方法である。本研究においては、有機ハロゲン熱化学的破壊の排ガスを採取して、この方法で Cl, Br を定量し、破壊効率を調べるので、計測の中心的な手法である。これまで、ダイオキシン類の指標物質としての低・中揮発性有機 Cl の定量に使用してきた。また、Br についても、感度よく測れることが明らかとなっている。

F については、これまで、放電管との反応によるテーリング、分子ピークによるバックグラウンド、分光器の分解能が不十分であったために、発光線の確認ができる程度であり、Cl や Br との干渉の有無や検出限界について実用的な検討ができていなかったが、装置の改良によってこれらが可能になったので、そのことを報告する。

熱化学的破壊をモニタリングする目的では、さらに低分子の揮発性有機ハロゲンを調べる必要がある。これまでダイオキシン類の指標物質をサンプリングする際に Carbotrap B と Carbotrap C を使用した吸着捕集方法であったが、さらに揮発性の高い画分を調べるべく Carboxen 569 を接続し、同時に Carbotrap B-Carbotrap C よりも脱着性に優れた Tenax TA を使用した方法に切り替えることとした。その適用性について捕集・加熱脱着可能な物質の吸着分配を調べた。

3.2 方法

1) 装置

使用した装置 (図 3-1) の構成は、標準試料導入部、加熱脱着ガス導入部、放電管および集光部、分光・光検出部である。

標準試料導入部は、ほうけい酸ガラスで作成した Y 字型の注入口にシリコンゴム製の注入口を取り付けたものであり、標準試料ヘリウムキャリアーガス (80 mL min⁻¹) を供給する。ガスタイトシリンジ (イトー製) でガスマウスから定量的に採取したサンプルガス (20 ~ 200 μL) を注入し、注入ガスバッファーチャンバー (ほうけい酸ガラス製、10 mL) を

経て、キャリアーガス混合チャンバーに送られる。ここで、プラズマサポートヘリウムガス (120 mL min^{-1}) と混合される。

捕集管は、温度制御コントローラーに差し込んだヒートリボンによって、Tenax TA を加熱する際には 220°C に、Carboxen 569 を加熱する際には 300°C に昇温した。

放電管には、内径 4 mm、外径 6 mm のアルミナ管 (SSA-S、ニッカトー製) に、電極として幅 20 mm の 2 枚の銅粘着テープ (日東電工製) を 10 mm 間隔で巻き付けたものを用いた。He ガスの入口側の電極にバイポーラーラジオ波高電圧 (100 kHz , $\pm 5 \text{ kVp (max.)}$ 、 100 W (max.) ハイデン研究所製) を与え、他端を設置した。放電中は、外部から空冷した。

集光部および分光・検出部は、非球面集光レンズ (レンズ直径 25 mm、焦点距離 20 mm, シグマ光機製, AGL-25-20P)、コリメーター (Ocean Optics 製 74-VIS)、光ファイバー (Ocean Optics 製 コア径 $200 \mu\text{m}$ 、長さ 25 cm) および CCD 付き分光器 (Ocean Optics 製、HR2000, 測光範囲 710 ~ 870 nm, 分解能 (半値幅) 0.2 nm) で構成した。

なお、加熱脱着ガス導入部、放電管および集光部は、QIOPTIC 社製光学マイクロベンチに組み込んで作成した。

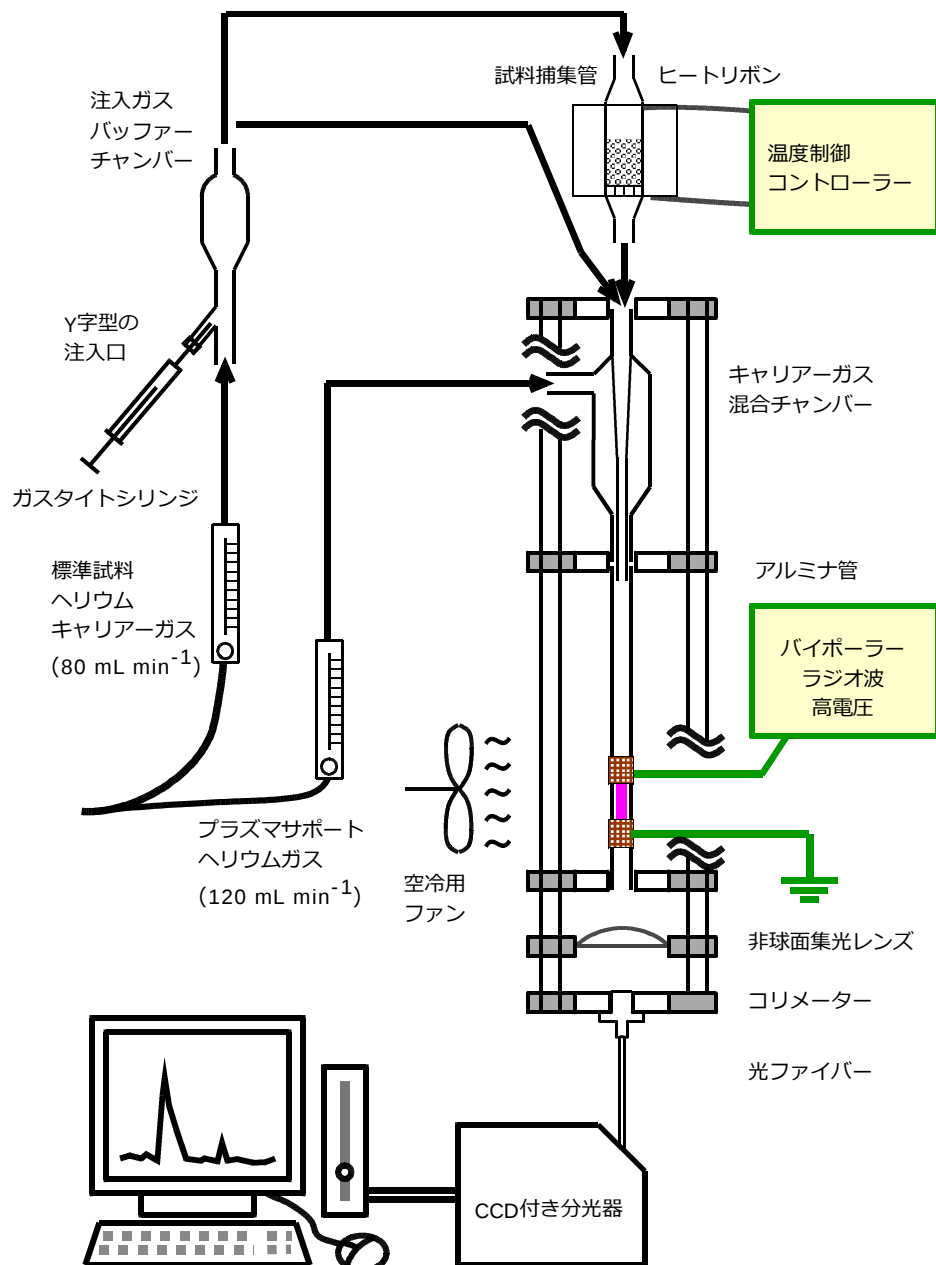


図 3-1 大気圧ヘリウムラジオ波バリアー放電原子発光分析装置の構成

2) 試薬

F を含む有機化合物として、3 種類の化合物 Hexafluorobenzene、2,2,2-Trifluoroethanol、1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol(全て、和光純薬工業より購入)を、He ガスで満たしたガスマウス内で揮発させて使用した。なお、標準物質として Hexafluorobenzene を使用した。

吸着分配の実験に用いる際には、各試薬をメスフラスコ内で秤量し、メタノール(和光純薬工業製)で希釈し、マイクロシリンジで分取した。この際メタノール溶液 5 μ L あたりの Br 量が 100 ng になるように秤量した。

Br を含む 3 種類の脂肪族炭化水素: Bromochloromethane(CAS 74-97-5); Dibromoethane(CAS 74-95-3); Bromoform(75-25-2)); Bromobenzene(CAS 108-86-1) と 3 種類の芳香族炭化水素: p-Dibromobenzene(CAS 106-37-6); m-Dibromobenzene(CAS 108-36-1); 1,2,4,5-Tetrabromobenzene(CAS 636-28-2)を用いた。Bromochloromethane と Bromoform は東京化成工業より購入した。その他の 4 種類の試薬は和光純薬工業より購入した。標準物質として Bromochloromethane を用いた。He ガスで満たしたほうけい酸ガラス製のガスマウス(522.0 mL)に 2 μ L の Bromochloromethane(密度 1.93 g/mL)を注入し、このガスマウスから 20 μ L のガスを分取すると、40.6 ngCl、91.4 ngBr に相当する。

吸着捕集・加熱脱着の充填剤 Carbotrap C 20/40 mesh、Carbotrap B 20/40 mesh、Carboxen 569 および Tenax TA 35/60 mesh はすべて、ジーエルサイエンスより購入し、孔径 200 ~ 300 μ m の焼結ガラスフィルターを備えたほうけい酸ガラスカラムに充填した。充填後には、メタノールを通過させて洗浄し、Tenax TA については 300 °C で、Carboxen 569 については 350 °C で 24 h 以上、ヘリウムガスを流しながらエージングを行った。

3) 吸着分配実験

吸着分配を調べる実験の方法を図 3-2 に示す。Carbotrap を使用する実験においては、試料注入用のガラスカラムにつづいて、Carbotrap C 20/40 mesh 0.2 g を 2 本、Carbotrap B 20/40 mesh 0.2 g を 2 本、Carboxen 569 0.2 g を 2 本、合計 7 本を連結した。Tenax TA を使用する実験においては、試料注入用を 1 本 - Tenax TA 35/60 mesh 0.2 g を 2 本 - Carboxen 569 0.2 g を 2 本、合計 5 本を連結した。

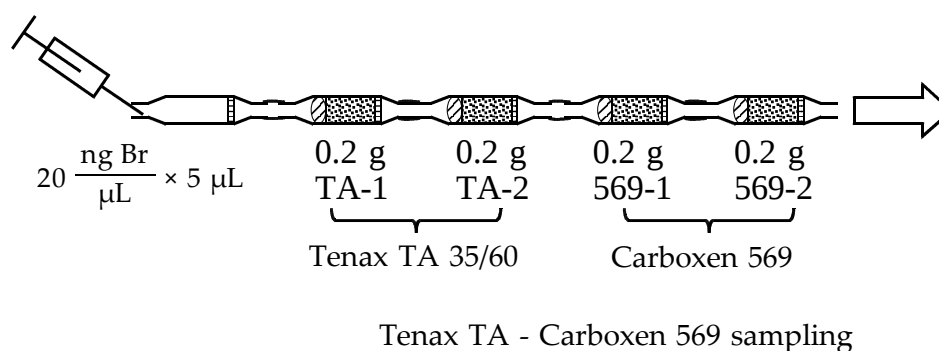


図 3-2 吸着分配を調べる実験の方法(Tenax TA - Carboxen 569の場合)

メタノールに溶解した Br を含む脂肪族および芳香族炭化水素を、試料注入用のガラスカラムに注入し(メタノールで希釈する際に注入量が 100 ngBr になるように調製した)、すぐさま $1.5 \sim 2 \text{ L min}^{-1}$ の流量で、10 L、20 L、30 L、40 L の乾燥空気を通過させた。そのあと、各捕集管を取り外し、He-rfBD-AES に接続して、Br 量を測定した。

3.3 結果および考察

1) 発光スペクトルと定量限界

発光スペクトルを図 3-3 に示す。F は 733.2 nm と 739.9 nm に発光線があり、Cl, Br の発光線と重なることはなく、すなわち、元素選択的に F を定量することができる。F の 3 物質を連続して注入してピーク面積から、Hexafluorobenzene、2,2,2-Trifluoroethanol および 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol の応答比が、1.000、0.892、0.875 であることがわかった。従って、F の定量にあたって、Cl や Br の影響は受けず、また化合物の形態に依存せずに、F の量に従った信号が得られるものと考えてよい。

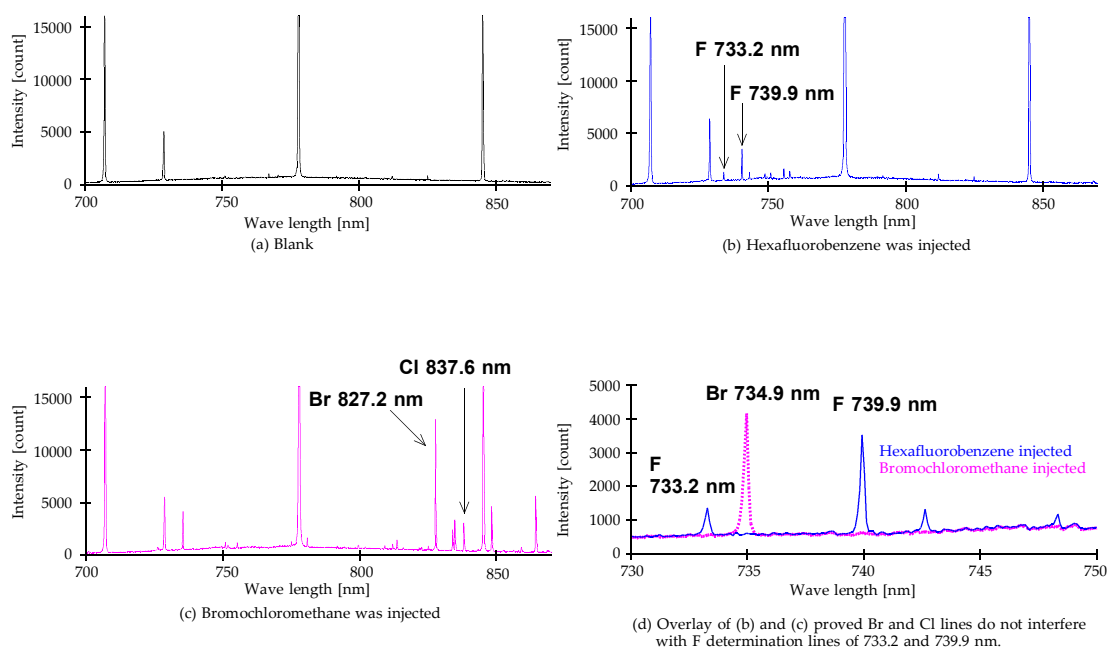


図 3-3 発光スペクトル

検出限界 ($S/N = 3$) を求めたところ、F: 7.4 ng ; Cl : 0.70 ng ; Br:0.44 ng であった。

放電管の空冷は、次の 2 点で効果があった。空冷しない状態であると、放電管の温度が次第に上昇し、最終的には絶縁が破壊され、アーク放電に移行し、安全装置が作動して電源ブレーカーが遮断されるため、放電出力を控えておく必要があったが、空冷することで温度過度の上昇を抑制し、安定でかつ適度な出力の放電を継続することができた。また、F 原子は放電管と反応する性質を持ち、とくに温度が高いと、ピークのテーリングが観察されたが、空冷によって温度上昇が抑制されると、この現象も回避された。

2) 連結した捕集管の吸着分配

吸着分配の実験結果を表 3-1 に示す。まず、最も揮発性の高い Bromochloromethane (沸点 68 °C) を見ると、通気量の増加に伴い、Carboxen 569 の 2 段目のカラムに移動している様子が見られることから、Carboxen 569 の捕集限界が、沸点 70 °C であると見なせる。同様に、Carbotrap C - Carbotrap B - Carboxen 569 の連結系で、通気量を 10 から 40 L に増加させたときに吸着分配が移動する様子から、Carbotrap B と Carboxen 569 の境界が沸点 100 °C 付近、Carbotrap C と Carbotrap B の境界が沸点 160 °C 付近であると見なせる。

表 3-1 吸着分配の実験結果

有機臭素	沸点 [°C]	ガス量	吸着分配%							吸着分配%				
			C-1	C-2	B-1	B-2	569-1	569-2	Total	TA-1	TA-2	569-1	569-2	Total
ブロモクロ ロメタン	68	10 L	0	0	0	0	79	14	93	5	17	69	0	91
		20 L	0	0	0	0	82	13	95	5	6	82	0	93
		30 L	0	0	0	0	83	24	107	0	1	90	3	94
		40 L	0	0	0	0	75	25	100	0	1	85	6	92
ジブロモメ タン	97	10 L	0	0	8	66	17	0	92	48	36	10	0	94
		20 L	0	0	0	31	61	2	95	35	32	10	0	77
		30 L	0	0	0	22	66	2	90	17	25	48	0	90
		40 L	0	0	0	2	101	0	103	9	26	57	0	92
ブロモホル ム	150	10 L	0	3	107	0	0	0	110	85	7	0	0	92
		20 L	4	4	106	0	0	0	114	83	9	0	0	92
		30 L	0	0	97	2	0	0	99	84	9	0	0	93
		40 L	0	0	109	0	0	0	109	78	18	0	0	96
ブロモベン ゼン	156	10 L	81	36	0	0	0	0	117	105	0	0	0	105
		20 L	53	60	0	0	0	0	113	100	0	0	0	100
		30 L	44	79	0	0	0	0	123	98	0	0	0	98
		40 L	26	72	11	0	0	0	109	100	0	0	0	100
p-ジブロモ ベンゼン	220.4	10 L	109	0	0	0	0	0	109	105	0	0	0	105
		20 L	112	2	0	0	0	0	115	109	0	0	0	109
		30 L	113	3	0	0	0	0	116	112	0	0	0	112
		40 L	116	0	0	0	0	0	116	113	0	0	0	113
m-ジブロモ ベンゼン	224	10 L	107	0	0	0	0	0	107	98	0	0	0	98
		20 L	99	0	0	0	0	0	99	94	0	0	0	94
		30 L	100	2	0	0	0	0	102	97	0	0	0	97
		40 L	103	5	0	0	0	0	108	96	0	0	0	96
1,2,4,5-テト ラブロモベ ンゼン	327.5	10 L	67	0	0	0	0	0	67	70	0	0	0	70
		20 L	66	0	0	0	0	0	66	87	0	0	0	87
		30 L	71	0	0	0	0	0	71	88	0	0	0	88
		40 L	50	0	0	0	0	0	50	90	0	0	0	90

一方、Tenax TA と Carboxen 569 の境界は沸点 100 °C 付近である。Tenax TA は、Carbotrap B が捕集対象としている化合物と Carbotrap C のそのの両方を捕集し、しかもシャープな脱着ピークを示した。

以上のことから、Tenax TA の捕集範囲は、沸点 100 °C 以上で沸点 300 °C 付近までの非水溶性物質(沸点が 300 °C 以上になると、ガスバブラーや冷却除湿で凝縮捕捉され、捕集管まで到達しにくくなる)であることが明らかとなった。沸点 100 °C 以下の物質は、

Tenax TA を通過するが、Carboxen 569 で捕集される。ただし、沸点 70 °C 未満の物質は、Carboxen 569 も通過する。

3.4 結論

He-rfBD-AES によって、Cl,Br に加え、F も元素選択的にかつ化合物形態に依存せずに定量が可能であることがわかった。また、検出限界は、Cl、Br については 1 ng 以下であったが、F については 7.4 ng であった。

Tenax TA と Carboxen 569 を連結した揮発性物質の捕集方法で、吸着分配を調べたところ、沸点が 300 °C 以下から 100 °C 以上までは Tenax TA に捕集され、沸点 100 °C 以下 70 °C 以上の物質が Carboxen 569 に捕集されることがわかった。

4. 加熱保持された焼却飛灰上での有機塩素・有機臭素の生成および生成抑制に関する検討

分担者 大阪市立環境科学研究所 高倉晃人

4.1 はじめに

1) 背景と目的

都市ごみ焼却施設におけるダイオキシン類排出削減の手法としては、1) 燃焼状態（燃焼温度、ガスの炉内滞留時間、ガス攪拌）の改善、2) ガス冷却過程での再合成の抑制、3) 集じん器での適切な運転管理が挙げられる。このうち、2) 再合成は「*de novo* 合成」と呼ばれ、排ガスの冷却過程である 300-400 °C の温度域において、焼却飛灰中の未燃炭素が、塩化銅の触媒作用により塩素化される反応である。この反応によりクロロベンゼン、クロロフェノール、クロロスチレン等の様々な有機塩素化合物が生成され、それらと比較し最終生成物であるダイオキシン類の生成量は僅かである。

人為活動により環境に排出される有機ハロゲンとしては、上記の塩素化体だけでなく、臭素系難燃剤や PC 基板等に含まれるポリ臭化ビフェニル、臭素化ジフェニルエーテル類等の有機臭素化合物が挙げられる。都市ごみ焼却施設は、臭素を含む廃棄物が搬入され、焼却される場であることを考えると、有機臭素の有力な発生源の一つとみなすことができる。有機塩素とは異なり、この有機臭素に関する生成および生成抑制については未解明な部分が多い。

本研究では、室内実験装置を用いて、都市ごみ焼却施設から採取した焼却飛灰の加熱実験を行い、焼却飛灰上での有機塩素・有機臭素の①生成および②生成抑制について検討した。本研究の独自性としては、塩素・臭素の元素別の定量分析を行い、燃焼過程での有機塩素および有機臭素の挙動を個別に捉える点にある。

2) 研究の構成

本研究では燃焼過程における有機塩素・有機臭素の挙動に関して、次の 2 つのテーマを設定した。

【テーマ 1.】有機塩素・有機臭素の生成

【テーマ 2.】有機塩素・有機臭素の生成抑制

いずれについても、都市ごみ焼却施設から採取した焼却飛灰を加熱し、生成した有機塩素・有機臭素を吸着剤により捕集した。その後、塩素・臭素の元素別の定量分析を行った。

4.2 【テーマ 1.】 有機塩素・有機臭素の生成

1) 既往の文献調査

燃焼過程での有機塩素の生成に関する研究例を以下に示す。

Yasuhara ら^{1), 2)}は、燃焼ごみ中の塩素は無機・有機に関わらず、ダイオキシン類の生成と強い相関性を持ち、その中でも特に NaCl および PVC の寄与が大きいとしている。また無機塩については、Cl と金属との結合エネルギーが小さい程、塩素原子が離れ易く、その結果としてダイオキシン類の

生成量が多くなるとしている。

Fujimori ら³⁾ および Takaoka ら⁴⁾ は、ダイオキシン類生成における焼却飛灰中の CuCl_2 が果たす役割を、X 線吸収微細構造の変化から明らかにした。具体的には、排ガス温度が 200～300 °C においては CuCl_2 が CuCl や $\text{Cu}(0)$ へと還元され、400 °C において CuO に酸化される。この過程で銅原子と結合していた Cl が放出（脱塩素）され、炭素の塩素化が進むとしている。

Littarru ら⁵⁾ は、都市ごみ焼却施設の排ガス流れに沿って焼却飛灰中のダイオキシン類測定を行い、排ガスの冷却過程でのダイオキシン類濃度の上昇傾向を明らかにするとともに、*de novo* 合成を抑制する重要性を指摘している。また Cunliffe ら⁶⁾ は、*de novo* 合成が起こる温度域は 250 - 300 °C であり、他の温度域ではごく僅かであることを明らかにした。Takasuga ら⁷⁾ は、廃棄物に含まれる NaCl は 700 °C、15 分の燃焼により HCl に変化しダイオキシン類生成における塩素源として働くこと、および焼却飛灰中の金属塩がダイオキシン類生成において触媒として働くことを明らかにしている。

2) 実験上の共通事項

a. 実験装置

焼却飛灰上での有機塩素・有機臭素の生成メカニズムを明らかにするため、図 4-1 に示す実験装置を用いて焼却飛灰の加熱実験を行った。表 4-1 に実験条件を示す。加熱試料として、450 t/d×2 炉のストーカー式燃焼炉を持つ都市ごみ焼却施設のバグフィルター灰（以下 BF 灰）を用いた。当施設ではバグフィルターにおいてアルカリ剤添加を行っていない。この BF 灰 0.1 g を円筒ろ紙 (Advantec, No. 88RH) に入れ加熱炉に設置した。加熱温度は *de novo* 合成が起こるとされる 300-400 °C を含め、150-450 °C の範囲で設定した。キャリアガス組成は、酸素存在の有無が有機塩素・有機臭素の生成に及ぼす影響を調べるために、 $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 80 \% : 20 \%$ および $100 \% : 0 \%$ とした。BF 灰の加熱後、ガスを氷冷されたドレイン水 30 ml に通し無機ハロゲン除去し、次の 4 本の空瓶により除湿を行った。その後、4 段の連結されたグラファイトカーボンブラック系吸着剤に通した (1, 2 段目 : Carbotrap C, 0.60 g、3, 4 段目 : Carbotrap B, 0.45 g, SUPELCO 社製)。表 4-2 に Carbotrap C および Carbotrap B の物理特性を示す。なお本実験とは別に、様々な有機ハロゲン標準物質を同様の連結カラムに導入し、2 種のカラムへの分配を調べた⁸⁾。その結果、2-6 塩素化芳香族および 2-4 臭素化芳香族が含まれる沸点が 170-300 °C の物質は Carbotrap C のみに分配し、沸点が 120-170 °C の物質は Carbotrap C および Carbotrap B に分配した。また沸点が 60-120 °C の脂肪族は Carbotrap B のみに吸着し、沸点が 60 °C 以下については、いずれの吸着剤にも捕集されなかった。さらに、同様の連結カラムを用いて、11 の都市ごみ焼却施設においてダイオキシン類との相関性を調べた結果、Carbotrap B よりも Carbotrap C の方がダイオキシン類との高い相関性を示し、その理由として、Carbotrap C に捕集される化合物の方が Carbotrap B よりも高い沸点を持つためと考えられた⁹⁾。

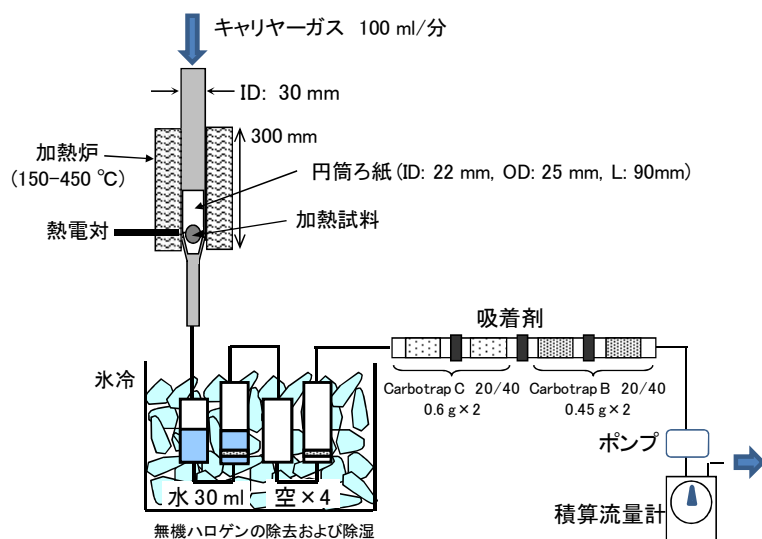


図 4-1 加熱実験装置

表 4-1 実験条件

キャリアーガス組成	N ₂ :O ₂ =80 %:20 %, 100 %:0 %
キャリアーガス流量	100 mL/分
加熱温度	150-450 °C (50 °C刻み)
吸着剤	グラファイトカーボンブラック系吸着剤、Supelco社製 1,2段目: Carbotrap C (0.60 g×2段) 3,4段目: Carbotrap B (0.45 g×2段)

表 4-2 吸着剤の物理特性

	表面積 (m ² /g)	密度 (g/ml)
Carbotrap C	10	0.68
Carbotrap B	100	0.37

b. 有機塩素・有機臭素の定量分析法

有機塩素・有機臭素の定量分析は Watanabe ら¹⁰⁾が開発した大気圧ヘリウムラジオ波バリエー放電原子発光法を用いた(図 4-2)。測定条件を表 4-3 に示す。ライン A より標準物質としてブロモクロロエタンを注入し、塩素および臭素の検量線を作成した。その後、ライン B において Carbotrap C を 300 °C、Carbotrap B を 150 °C に加熱し、脱着した有機塩素・有機臭素をヘリウムガスとともにプラズマ放電管に導入した。この手法では、励起された塩素および臭素の発光線が個別に得られ (Cl : 837.6 nm, Br : 827.2 nm)、また元素の検出感度は ng オーダーと高い (10 ng-Cl および 2 ng-Br)。なお、従来の TOX(total organic halogen)分析において主に用いられてきた電量滴定法の検出感度は μ g オーダーであり、また元素別の定量が不可能である。図 4-3 に標準物質および Carbotrap B のチャート例を示す。発光線のピークが得られる時間は数分程度である。

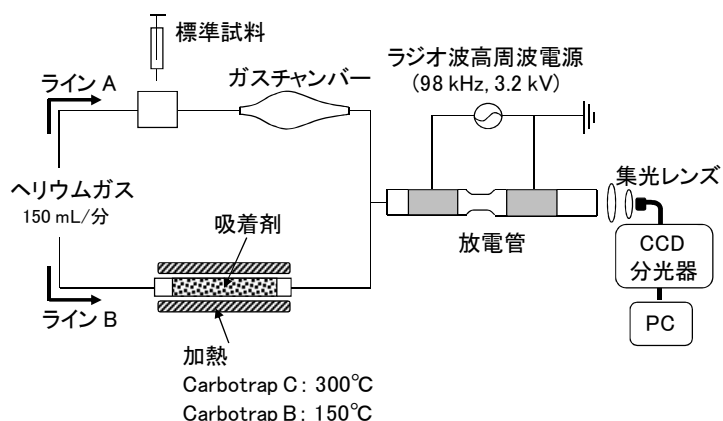


図 4-2 大気圧ヘリウムラジオ波バリエー放電原子発光装置

表 4-3 測定条件

ヘリウムガス流量	150 mL/分
加熱脱着温度	Carbotrap C: 300°C
	Carbotrap B: 150°C
電源電圧	98 kHz
電源周波数	3.2 kV

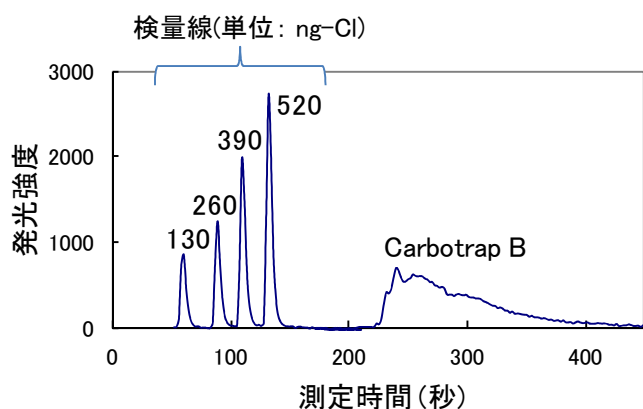


図 4-3 分析チャートの例（塩素のみ）

3) 加熱時間による有機塩素・有機臭素の生成

a. 実験

図 4-1 に示す実験装置において、BF 灰上での有機塩素・有機臭素の生成が終了するまでの時間を把握することを目的とし、加熱時間を 0-60 分の範囲で 10 分おきに設定し、10 分毎の生成量を求めた。実験条件を表 4-4 に示す。図 4-1 の実験装置において、BF 灰量を 0.1 g、キャリアーガス組成を $N_2:O_2=80\%:20\%$ 、キャリアーガス流量を 100 ml/分、加熱温度を 300 °C とした。加熱時間を 0-60 分の範囲で 10 分おきに吸着剤を交換しながら、生成する有機塩素・有機臭素の時間変動を調べた。この実験を 3 回行い、その平均を結果とした。

表 4-4 加熱時間に関する実験条件

キャリアーガス組成	N ₂ :O ₂ =80 %:20 %
キャリアーガス流量	100 ml/分
加熱試料	BF灰 0.1 g
加熱温度	300°C
加熱時間	0-60分の範囲で10分おき

b. 結果および考察

実験結果を表 4-5、それをグラフ化したものを図 4-4(有機塩素)および図 4-5(有機臭素)に示す。有機塩素については Carbotrap C、Carbotrap B ともに 10-20 分に捕集量のピークを迎え、その後、減衰傾向が見られた。また 60 分までの捕集量が全量であると仮定した場合、50 分迄の捕集率は Carbotrap C で 94 %、Carbotrap B で 96 %であり、多くが捕集されていることが分かった。有機臭素についても同様の傾向が見られた。以上の結果より本実験の加熱時間として 60 分を設定することとした。

表 4-5 加熱時間ごとの有機塩素・有機臭素捕集量

経過時間(分)	n	有機塩素 (ng-Cl/g)		有機臭素 (ng-Br/g)	
		Carbotrap C	Carbotrap B	Carbotrap C	Carbotrap B
0-10	3	43	95	10	50
10-20	3	50	230	16	77
20-30	3	47	160	13	50
30-40	3	35	122	9	40
40-50	3	22	99	7	30
50-60	3	12	33	2	25
合計	-	208	739	57	272
50分までの捕集量*(%)	-	94	96	96	91

* 60分までの捕集量を全量として算出

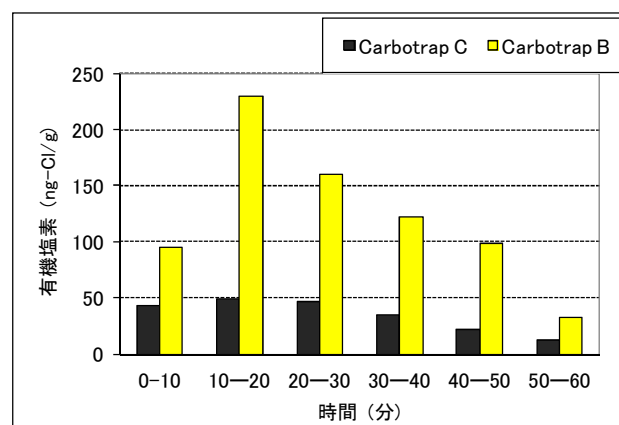


図 4-4 加熱時間ごとの有機塩素捕集量

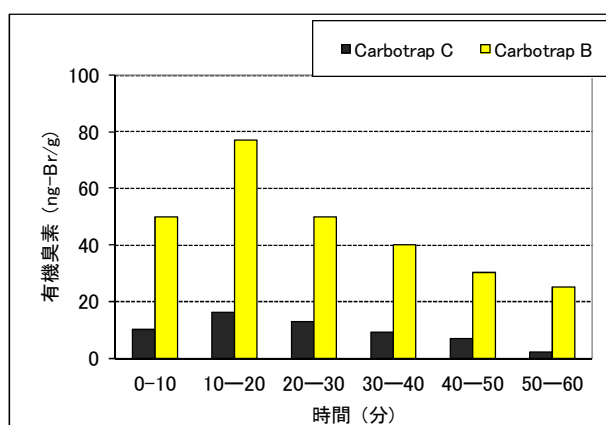


図 4-5 加熱時間ごとの有機臭素捕集量

4) 加熱温度が有機塩素・有機臭素の捕集量に及ぼす影響

a. 実験

焼却飛灰において有機塩素の再合成が起こる温度域は 300–400 °C とされる。本実験では、BF 灰の加熱温度が有機塩素・有機臭素の捕集量に及ぼす影響について調べた。

実験条件を表 4-6 に示す。図 4-1 の実験装置において、キャリアガス組成を $N_2:O_2=80\%:20\%$ 、キャリアガス流量を 100 ml/分、BF 灰量を 0.1 g、加熱時間を 60 分、加熱温度を 150–450 °C の範囲で 50 °C 毎に設定した。この実験を 3 回行い、その平均を結果とした。

表 4-6 加熱温度に関する実験条件

キャリアガス組成	$N_2:O_2=80\%:20\%$
キャリアガス流量	100 ml/分
加熱試料	BF 灰 0.1g
加熱温度	150–450°C (50°C 刻み)
加熱時間	60分

b. 結果および考察

実験結果を表 4-7、それをグラフ化したものを図 4-6（有機塩素）および図 4-7（有機臭素）に示す。有機塩素のピークは 250–350 °C であり、*de novo* 合成が起こるとされる温度域 300–400 °C とほぼ一致した。有機臭素については 300–350 °C において高い傾向が見られ、有機塩素と同様の結果であった。

表 4-7 加熱温度ごとの有機塩素・有機臭素捕集量

加熱温度 (°C)	n	有機塩素 (ng-Cl/g)		有機臭素 (ng-Br/g)	
		Carbotrap C	Carbotrap B	Carbotrap C	Carbotrap B
150	3	67	175	22	95
200	3	77	320	34	133
250	3	240	778	44	205
300	3	320	900	119	440
350	3	290	840	109	480
400	3	173	690	45	160
450	3	110	500	40	155

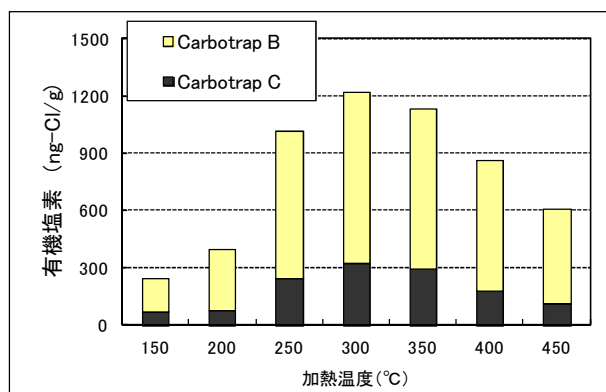


図 4-6 加熱温度ごとの有機塩素捕集量

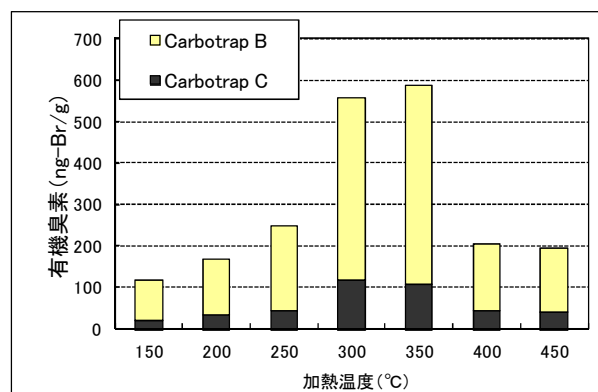


図 4-7 加熱温度ごとの有機臭素捕集量

5) 酸素の存在が有機塩素・有機臭素の捕集に及ぼす影響

a. 実験

BF 灰の加熱により捕集される有機塩素・有機臭素が、①元来 BF 灰に含まれており、加熱により脱離したものなのか、もしくは②BF 灰上で新たに生成したものかについて検討した。酸素条件下においては、①脱離、②生成ともに捕集されるが、無酸素条件下では②生成は起こりえず、①脱離のみが起るものと推測される。これを踏まえ実験パラメータとして酸素存在の有無を設定した。実験条件を表 4-8 に示す。図 4-1 の実験装置において、キャリアガス組成を $N_2:O_2=80\%:20\%$ (酸素 20 %気流) および $100\%:0\%$ (窒素気流)、キャリアガス流量を 100 ml/分、BF 灰量 0.1 g、加熱温度 300 °C、加熱時間を 60 分とした。実験回数について、酸素 20 %気流下は 6 回、窒素気流下は 5 回行い、各々の平均を結果とした。

表 4-8 酸素の存在に関する実験条件

キャリアーガス組成	$N_2:O_2=80\%:20\%$ (酸素 20 %気流) $N_2:O_2=100\%:0\%$ (窒素気流)
キャリアーガス流量	100 ml/分
加熱試料	BF 灰 0.1 g
加熱温度	300°C
加熱時間	60分

b. 結果および考察

実験結果を表 4-9、それをグラフ化したものを図 4-8 に示す。Carbotrap C について、窒素気流下では有機塩素、有機臭素ともにほとんど検出されず、酸素 20 %気流下では有機塩素が 248 ng-Cl/g、有機臭素が 61 ng-Br/g 捕集された。捕集されたこれら有機塩素・有機臭素は、酸素の存在により生成したものと考えられた。一方、Carbotrap B には窒素気流下であっても有機塩素が 606 ng-Cl/g、有機臭素が 145 ng-Br/g 捕集され、これらは BF 灰からの加熱脱離によるものと考えられた。Carbotrap B に捕集される有機塩素・有機臭素は Carbotrap C と比較し沸点が低い画分であることから、加熱脱

離しやすい傾向にあると考えられた。同じく Carbotrap B について、酸素 20 % 気流下では有機塩素が 922 ng-Cl/g、有機臭素が 185 ng-Br/g 捕集された。このことより、酸素 20 % 気流下において Carbotrap B に捕集される有機塩素は、BF 灰からの加熱脱離によるものと、生成されたものとが混在していると考えられた。

表 4-9 酸素の有無による有機塩素・有機臭素の捕集量

キャリアーガス組成 (N ₂ :O ₂)	n	吸着剤		有機塩素 (ng-Cl/g)		有機臭素 (ng-Br/g)	
					合計		合計
80 %:20 % (酸素20 %気流)	6	Carbotrap C	1本目	216	248	61	61
			2本目	32		0	
		Carbotrap B	1本目	790	922	162	185
			2本目	132		23	
100 %:0 % (窒素気流)	5	Carbotrap C	1本目	0	0	6.4	6.4
			2本目	0		0	
		Carbotrap B	1本目	512	606	134	145
			2本目	94		11	

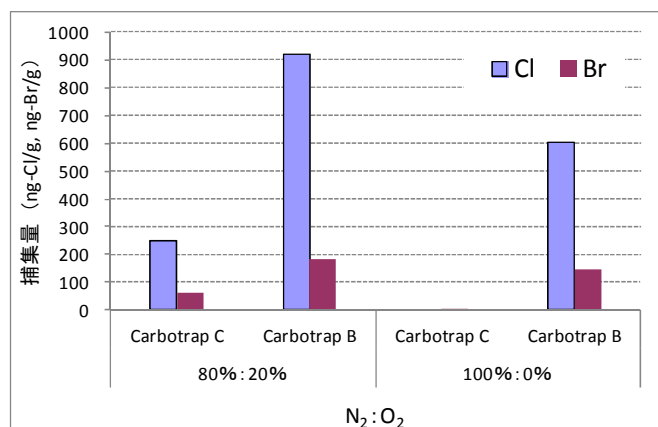


図 4-8 酸素の有無による有機塩素・有機臭素の捕集量

6) 加熱試料の違いがもたらす有機塩素・有機臭素の捕集量

a. 実験

加熱試料の違いが有機塩素・有機臭素の捕集量に及ぼす影響を調べた。加熱試料として BF 灰、活性炭、ブランクとして円筒ろ紙を用い、各々の試料を加熱した場合の有機塩素・有機臭素の捕集量を調べた。実験条件を表 4-10 に示す。図 4-1 の実験装置において、キャリアーガス組成を N₂:O₂=80 %:20 %、キャリアーガス流量 100 ml/分、加熱試料として BF 灰 0.1 g、活性炭粉末(wako chemicals, 037-02115)0.1 g、および円筒ろ紙(Advantec, No. 88RH)を用いた。加熱温度 300 °C、加熱時間を 60 分とした。実験回数について BF 灰は 6 回、活性炭は 4 回、円筒ろ紙は 3 回行い、各々の平均を結果とした。

表 4-10 加熱試料に関する実験条件

キャリアーガス組成	N ₂ :O ₂ =80 %:20 %
キャリアーガス流量	100 ml/分
加熱試料	BF灰 0.1 g
	活性炭 0.1 g
	円筒ろ紙
加熱温度	300 °C
加熱時間	60 分

b. 結果および考察

実験結果を表 4-11、それをグラフ化したものを図 4-9 に示す。ブランクとして用いた円筒ろ紙では、有機塩素・有機臭素は全く捕集されなかった。活性炭の加熱により Carbotrap C では有機塩素・有機臭素がほとんど捕集されなかったが、Carbotrap B では BF 灰の 1/3 程度の 307 ng-Cl/g が捕集された。これは実験室内に存在する塩素ブランクが寄与したものと推測された。有機臭素については捕集されなかった。以上のことから、酸素 20 %気流下で Carbotrap B に捕集された 922 ng-Cl/g は、予め BF 灰に含まれていた有機塩素 (606 ng-Cl/g、表 4-9) および実験室ブランク (307 ng-Cl/g、表 4-11) に由来するものと考えられ、以降、この試料で生成する有機塩素・有機臭素は、Carbotrap C の画分に注目して論ずることとした。

表 4-11 加熱試料ごとの有機塩素・有機臭素捕集量

加熱試料	試料量 (g)	n	吸着剤	有機塩素 (ng-Cl/g)		有機臭素 (ng-Br/g)	
					合計		合計
BF灰	0.1	6	Carbotrap C	1本目	216	248	61
				2本目	32		0
			Carbotrap B	1本目	790	922	162
				2本目	132		23
活性炭	0.1	4	Carbotrap C	1本目	10	10	0
				2本目	0		0
			Carbotrap B	1本目	258	307	0
				2本目	48		0
円筒ろ紙	-	3	Carbotrap C	1本目	0	0	0
				2本目	0		0
			Carbotrap B	1本目	0	0	0
				2本目	0		0

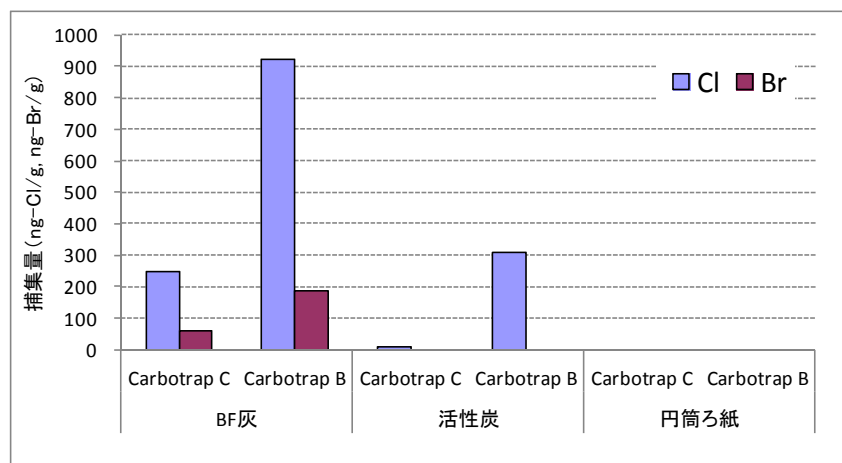


図 4-9 加熱試料ごとの有機塩素・有機臭素捕集量

4.3 【テーマ 2.】有機塩素・有機臭素の生成抑制

1) 既往の文献調査

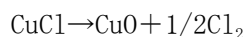
焼却飛灰上での有機塩素の生成を抑制する手法として、排ガス冷却過程でのアルカリ剤および尿素（およびその熱分解物質）の添加がある。既往の研究例を以下に示す。

尿素およびその熱分解物質（アンメリド、アンメリン等）による有機塩素生成抑制

排ガス冷却過程における焼却飛灰上での有機塩素生成においては、 CuCl_2 が大きく関与することが知られている^{*,3),4)}。尿素の添加により、銅のアンミン錯体が形成されるため、 CuCl_2 が持つ有機塩素の生成促進作用が失活する¹¹⁾。

* CuCl_2 が200～300℃において CuCl や Cu (0) へと還元され、400℃において CuO へと酸化される。

この過程で銅原子と結合していたClが放出（脱塩素）され炭素の塩素化が進む。



アルカリ剤の添加による有機塩素生成抑制

焼却飛灰へのアルカリ剤（ NaOH 、 NaHCO_3 、 Ca(OH)_2 ）の添加は、有機塩素の生成を抑制することが知られている。藤永ら¹²⁾は、そのメカニズムをX線吸収微細構造（XAFS）により調べ、その結果、アルカリ剤の添加により、有機塩素の生成に大きく関わる焼却飛灰中の CuCl_2 が持つ還元状態が失活するとしている。

2) 実験

実験条件を表 4-12 に示す。図 4-1 の実験装置において、キャリアーガス組成 $N_2:O_2=80\%:20\%$ 、キャリアーガス流量 100 ml/分、BF 灰 0.1 g とし、生成抑制剤として尿素および 2 種のアルカリ剤 ($NaHCO_3$, $Ca(OH)_2$) をそれぞれ BF 灰に対する重量比 1.0, 6.0, 10 %になるよう添加した。加熱温度 300 °C、加熱時間を 60 分とした。この実験を各生成抑制剤につき 3 回行い、平均を結果とした。

表 4-12 生成抑制に関する実験条件

キャリアーガス組成	$N_2:O_2=80\%:20\%$
キャリアーガス流量	100 ml/分
加熱試料	BF 灰 0.1 g
生成抑制剤	尿素
	$NaHCO_3$
	$Ca(OH)_2$
生成抑制剤の添加率 (BF 灰に対する重量比)	0, 1.0, 6.0, 10 %
加熱温度	300 °C
加熱時間	60 分

3) 結果および考察

尿素およびアルカリ剤添加による有機塩素および有機臭素の生成抑制率を表 4-13、それをグラフ化したものをそれぞれ図 4-10(有機塩素)および図 4-11(有機臭素)に示す。

尿素による抑制効果

有機塩素については、尿素の添加率が 1.0 %で Carbotrap C、Carbotrap B とともに 30 %程度が抑制率され、添加率を 6.0 %、10 %と増やすごとに抑制率の上昇が見られた。この現象は BF 灰中の塩化銅が持つ触媒作用が、尿素の添加により弱まったためと考えられる。有機臭素の抑制率は有機塩素と比較し高い傾向が見られた。

アルカリ剤による抑制効果

$NaHCO_3$ および $Ca(OH)_2$ による有機塩素の抑制効果は、尿素と比べ低い傾向が見られ、これは有機臭素についても同様であった。ダイオキシン類の生成過程では、焼却飛灰中の $CuCl_2$ が昇温により $CuCl$ や $Cu(0)$ へ還元され、*de novo* 合成の温度域である 250-350°Cにおいて CuO に酸化される。この間に Cu 原子と結合していた Cl 原子が放出され、炭素の塩素化が進む。今回の抑制効果はアルカリ剤の添加により、この酸化還元反応が失活したためと考えられた。

表 4-13 抑制剤による有機塩素・有機臭素の生成抑制率

添加率 (%) (BF灰に対する 重量比)	n	吸着剤	生成抑制率* (%)					
			有機塩素			有機臭素		
			尿素	NaHCO ₃	Ca(OH) ₂	尿素	NaHCO ₃	Ca(OH) ₂
0	5	Carbotrap C	—	—	—	—	—	—
		Carbotrap B	—	—	—	—	—	—
1.0	5	Carbotrap C	29	10	12	51	14	9
		Carbotrap B	32	18	19	100	24	28
6.0	5	Carbotrap C	63	13	34	88	22	33
		Carbotrap B	77	28	31	100	39	42
10	5	Carbotrap C	82	30	49	93	39	58
		Carbotrap B	100	65	43	100	55	66

*添加率0 %時の生成量との差から算出

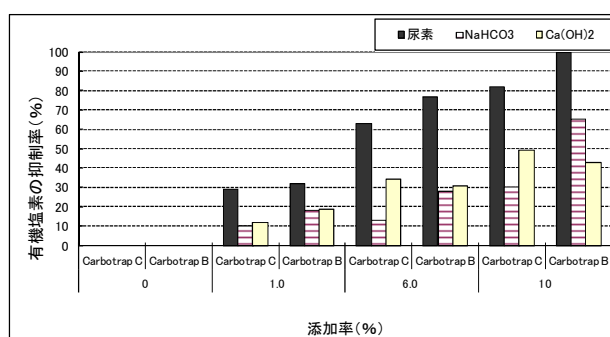


図 4-10 抑制剤による有機塩素の抑制効果

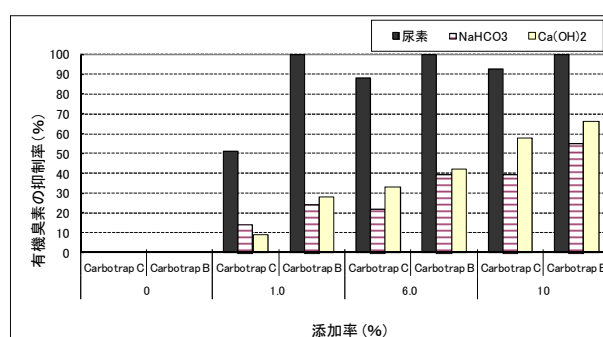


図 4-11 抑制剤による有機臭素の抑制効果

4.4 結論

酸素存在下で加熱された焼却飛灰の表面で有機塩素が生成する。このことは廃棄物焼却に由来するダイオキシン類生成メカニズムの一経路である「*de novo* 合成」としてよく知られている。この研究では、有機塩素と並行して有機臭素も対象に含め、有機ハロゲンの包括的な計測で、元素別の *de novo* 合成の特徴をつかむものである。

都市ごみ焼却施設のバグフィルターで捕集した焼却飛灰（アルカリ剤を添加していない）を使用して、空気気流中で加熱し、放出される気体を吸着捕集し、有機塩素・有機臭素の生成量の様子を調べた。300～350℃の温度域で生成量が最も多く、実験時間としては60分が適切であった。空気気流中で焼却飛灰表面上で生成する有機塩素・有機臭素は、沸点120℃以上の画分（Carbotrap Cで捕集）でそれぞれ248 ng-Cl/g および61 ng-Br/g であった。全臭素の存在量は、全塩素に比べると、かなり小さいはずであるが、有機塩素・有機臭素として生成する量は数倍の違いでしかない。まだ十分な定量性のある議論にならないが、有機臭素は有機塩素よりも、かなり生成しやすいものであることが予測される。

これら有機塩素・有機臭素の生成は、未燃有機物のハロゲン化反応であるから、尿素等の還元剤

や、ナトリウム系もしくはカルシウム系のアルカリ剤を添加することで、それを抑制できる。生成抑制の効果は、アルカリ剤よりも還元剤の方が大きく、焼却飛灰との重量比で 1.0, 6.0, 10 %の添加で、有機塩素生成の 30 %, 60 %, 90 %が、有機臭素生成の 50 %以上、90 %以上、95 %以上が抑制された。すなわち、有機塩素よりも有機臭素の方が尿素による抑制効果が強く現れた。

以上のことから、塩素と比較して臭素は反応性が高い、すなわち生成しやすいが抑制の効果も現れやすいことが分かる。有機ハロゲンの熱化学的破壊でのモニタリングで、日常的に有機臭素を検出できる状況であれば、その変動を知ることで、施設内の状況変化を推し量るツールとして活用できる可能性がある。今後は、定量的な議論に結びつくよう、他の種類の試料も対象に含めて研究を進めたい。

【参考文献】

- 1) Akio Yasuhara, Takeo Katami, Toshikazu Okuda, Noriko Ohno, Takayuki Shibamoto: Formation of dioxins during the combustion of newspapers in the presence of sodium chlorine and poly(vinyl chloride), *Environmental Science & Technology*, Vol.35, pp.1373-1378 (2001)
- 2) Akio Yasuhara, Takeo Katami, Toshikazu Okuda, Takayuki Shibamoto: Role of inorganic chlorides in formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from combustion of plastics, newspaper, and pulp in an incinerator, *Environmental Science & Technology*, Vol.36, pp. 3924-3927 (2002)
- 3) Takashi Fujimori, Masaki Takaoka, Kazo Kato, Kazuyuki Oshita and Nobuo Takeda: Observing copper chloride during dioxin formation using dispersive XAFS, *X-Ray Spectrometry*, Vol.37, pp. 210-214 (2008)
- 4) Masaki Takaoka, Atsuhiko Shiono, Takashi Yamamoto, Tomoya Uruga, Nobuo Takeda, Tsunehiro Tanaka, Kazuyuki Oshita, Tadao Matsumoto, Hiroki Harada: Relationship between dynamic change of copper and dioxin generation in various fly ash, *Chemosphere*, Vol.73, pp.S78-S83 (2008)
- 5) Paolo Littarru and Luciano Vargiu: Generation of PCDD/F in fly ash from municipal solid waste incinerators, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol.53, pp.914-917 (2003)
- 6) Adrian M. Cunliffe, Paul T. Williams: De-novo formation of dioxins and furans and the memory effect in waste incineration flue gases, *Waste Management*, Vol.29, pp. 739-748 (2009)
- 7) Takumi Takasuga, Tetsuya Makino, Katsuya Tsubota, Nobuo Takeda: Formation of dioxins (PCDDs/Fs) by dioxin-free fly ash as a catalyst and relation with several chlorine-sources, *Chemosphere*, Vol.40, pp.1003-1007 (2000)

- 8) 渡辺 信久, 南 吉隆, 水谷 聡, 高月 紘, 高倉 晃人: 排ガス中の中一低揮発性有機塩素化合物 (SLVOC1) の捕集および定量に関する基礎的検討, 環境化学, Vol. 14, No. 3, pp. 597-604 (2004)
- 9) 高倉 晃人, 渡辺 信久: 一般都市ごみ焼却施設における有機ハロゲンの運転管理への活用, 廃棄物資源循環学会誌, Vol. 20, No. 6, pp. 383-393 (2009)
- 10) N. Watanabe, W. Buscher and G. Boehm: Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine by barrier discharge radiofrequency helium plasma, Analytical sciences, Vol. 18, pp. 1191-1194 (2002)
- 11) 服部 成真, 高岡 昌輝, 松本 忠生: 尿素による焼却飛灰上でのダイオキシン類再合成抑制機構の解明, 第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 582-584 (2008)
- 12) 藤永 泰佳, 藤森 崇, 服部 成真: アルカリ剤添加による飛灰上でのダイオキシン類生成抑制, 第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 884-886 (2008)

5 最終処分場浸出余水中 PFCs の活性炭吸着と賦活時の挙動

5.1 はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)は、撥水剤等の用途で使用され、近年、POPs 条約リストに掲載され、環境汚染と生体影響が心配されている化合物である。水系環境に放出されてからの分解性はきわめて悪く、社会のシンクとして、廃棄物最終処分場に集まり、浸出余水に高濃度で検出されている。浸出余水の COD 対策の処理工程の一つで、活性炭による吸着除去があるが、PFCs も一部、その吸着捕集で除去されることがわかっている。

COD 対策の活性炭は、定期的に、賦活処理がなされる。その工程で吸着された PFCs が有機状態のままで大気に放出されるのか、あるいは無機化するのかは、興味のあるところである。そこで、本章では、次の調査および実験を実施した。

最終処分場余水処理工程での PFCs の挙動(各処理工程出口での PFCs 濃度調査)

使用済み活性炭に含まれる総フッ素濃度の計測(実験)

PFCs 原体、PFCs を吸着させた活性炭を窒素雰囲気中で 700 °C で加熱して無機化する割合(実験)

5.2 方法

1) 最終処分場余水処理工程での PFCs の挙動

大阪湾フェニックス・神戸沖埋立処分場内にある排水処理施設にて、2011 年 11 月 10 日に採水を行った。採水地点は、処理上流入水、生物処理水、凝集沈殿処理水、ろ過処理水、活性炭処理水である。分析項目は、11 種類の有機フッ素化合物類 PFCs (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoDA, PFBuS, PFHxS, PFOS) である。

2) 使用済み活性炭に含まれる総フッ素濃度の計測

2011 年 11 月 10 日に上記施設で入手した活性炭を試料として、燃焼管法にて F 分の計測を行った。通常の燃焼管法では、試料を完全燃焼させて、燃焼ガスを吸収液でトラップし、吸収液中の F を計測するが、予備実験において、燃焼温度が高いほど計測値が低下する傾向が見られたので、実験的に、2 段階での燃焼を行うこととし、最初に空気中、その後高温の酸素で燃焼させ、それぞれの工程で吸収液で捕集された F イオンを測った。すなわち、

流量 1 L min⁻¹ での空気気流中での熱処理もしくは燃焼(200 ~ 800 °C)

流量 1 L min⁻¹ での酸素気流中での完全燃焼(1000 °C)

の2段階での燃焼を行った。

燃焼後のガスを3%過酸化水素のバブラーで捕集し、イオンクロマトグラフに注入してFイオンを定量した。

3) PFCs 原体、PFCs を吸着させた活性炭の窒素雰囲気での加熱

使用した装置を図 5-1 に示す。石英管の左端から N_2 ガスを通気し、内部の気体を N_2 で置換した後に、ガスバッグをとりつけ、その後に、ボートに乗せた試料を電気炉に挿入する。試料に含まれる水分が加熱によって蒸発して、気体が膨張しても、ガスバッグで内部の気体を捕集することができる。

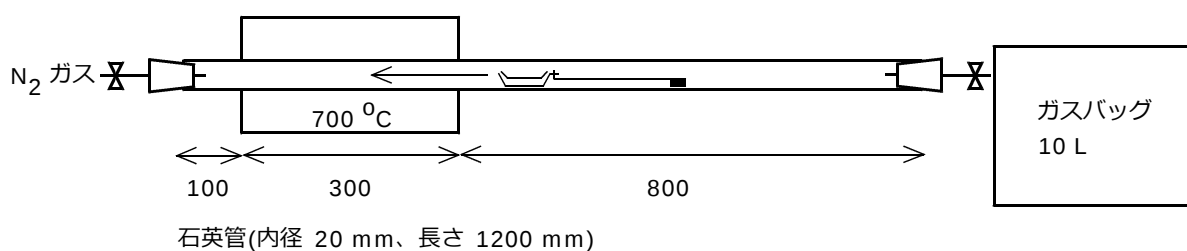


図 5-1 PFCs 原体もしくは PFCs を吸着させた活性炭を窒素雰囲気で加熱する装置

PFOA、PFHxA および PFOS の原体、もしくはこれらを別々に吸着させた活性炭(Filtrisorb 300 カルゴンカーボンジャパン社製、予め PFOA 50 mg g^{-1} 、PFHxA 50 mg g^{-1} 、PFOS 10 mg g^{-1} のいずれかを吸着させている) 0.1 g を燃焼ボートにとり、石英管内部の空気を窒素で置換し、封入した状態で、石英管加熱域に挿入し、 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で加熱した(10 分間)。水蒸気の影響を調べる実験では、試料と同時に、別の燃焼ボートに 1 mL の精製水を入れ、同時に石英管加熱域に挿入した。アルカリ添加の影響を見る実験では、 $8 \text{ M NaOH } 0.5 \text{ mL}$ を活性炭に添加し、さらに 0.5 mL の精製水も同時に加熱した。

加熱処理後、活性炭を取り出し、石英管内壁を精製水で洗浄し、洗液をイオンクロマトグラフに注入して F を定量した。石英管内壁洗液とは別に、活性炭を精製水で洗浄し、別途、F を定量した。なお、これらの試料で、 $C_4 \sim C_8$ のカルボン酸・スルホン酸形態の PFCs も定量した。

5.3 結果および考察

1) 余水処理工程での PFCs

最終処分場污水处理工程別の PFCs の挙動を図 5-2 に示す。流入水中の PFOA 濃度は 1340 ng L^{-1} 、PFHpA は 470 ng L^{-1} 、PFHxA は 1610 ng L^{-1} 、PFPeA は 1090 ng L^{-1} 、PFBA は 230 ng L^{-1} であった。接触酸化、凝集沈殿、ろ過の操作では、ほとんど濃度に変化はなく、従来の水処理工程がこれらの物質の処理にあまり効果的でない傾向が示された。活性炭吸着では、PFOA 濃度が 350 ng L^{-1} まで低下した。活性炭の交換直後は処理効率が高いとの報告もあり、活性炭交換時期など詳細な情報を今後整理する必要がある。

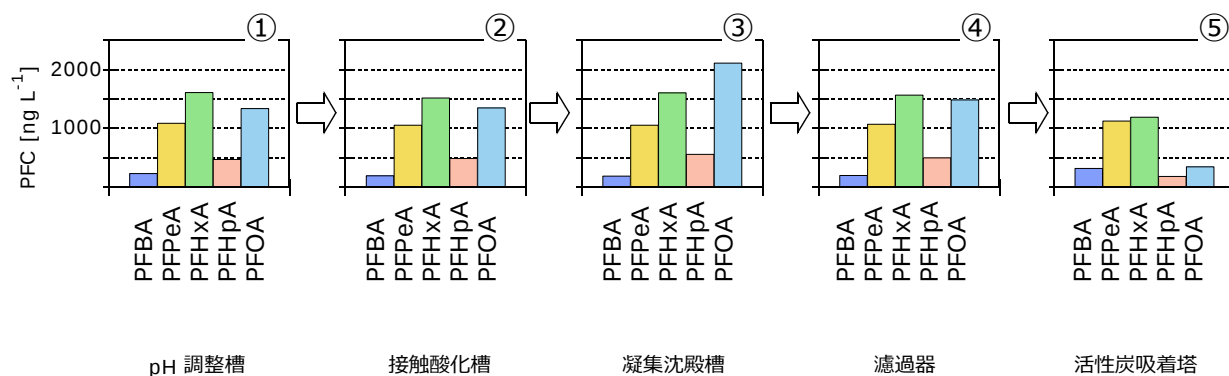


図 5-2 最終処分場余水処理工程の各地点で検出された PFCs の濃度

2) 使用済み活性炭に含まれる総フッ素濃度の計測

空気燃焼の後に酸素で完全燃焼させ、それぞれの工程で得られた無機 F の濃度を図 5-3 に示す。活性炭が完全燃焼するためには、800 °C 以上の温度が必要であるが、回収される F 分は、600 °C での回収濃度 $215 \mu\text{g g}^{-1}$ を最高に、それ以上高い温度で燃焼させても、回収率が低下する一方であった。

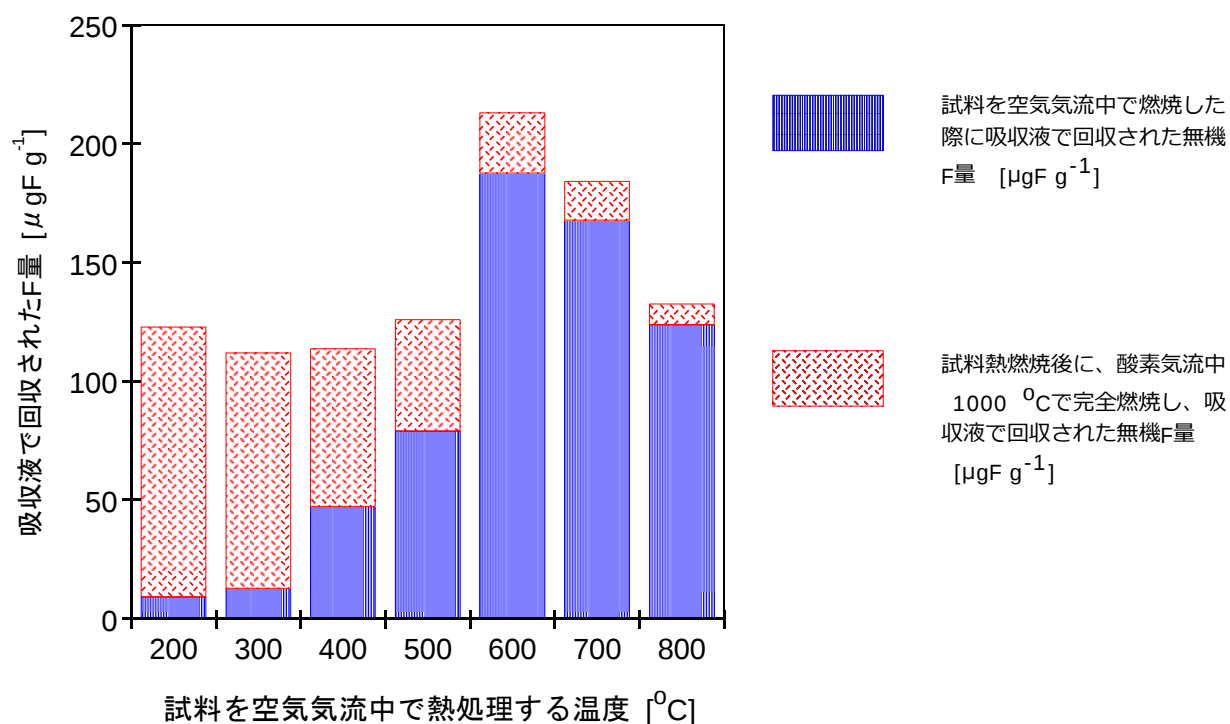
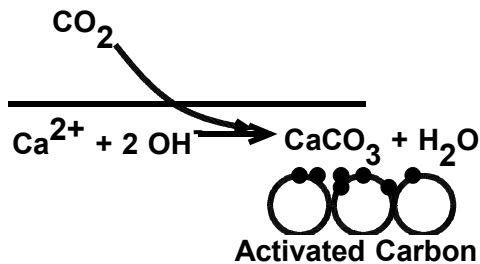


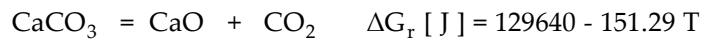
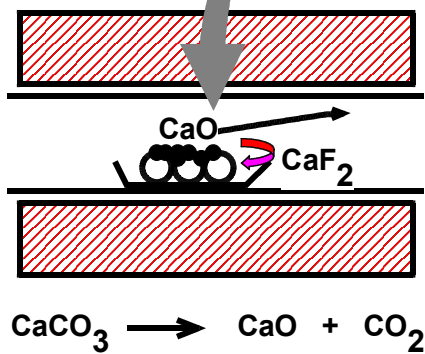
図 5-3 石英管燃焼法による最終処分場余水処理で使用了活性炭に含まれる F 分の計測結果(空气中で熱処理もしくは燃焼させたのちに 1000 °C での酸素気流中で完全燃焼させた)

この理由として考えられるものが、 CaCO_3 の存在である(図 5-4)。排水処理の過程で空気中の CO_2 を吸収し、これが排水中の Ca^{2+} と CaCO_3 を生成して活性炭表面上に沈着し、温度の上昇とともに CO_2 と CaO に解離し、 CaO が F 結びついて CaF_2 を形成し、ガス吸収液に捕集される F 分が低下したと考えられる。すなわち、活性炭上の「アルカリ源」が、F 分を固相に閉じ込めることに寄与していた。なお、このアルカリ分の存在は、「活性炭を希硫酸で洗浄した後に同様の実験を行うと、温度上昇に伴う回収率の低下が見られない」ことから、確認している。

[Effluent treatment site]



[In quartz furnace combustion]



$$K = \frac{[\text{CaO}] p_{\text{CO}_2}}{[\text{CaCO}_3]} = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}}$$

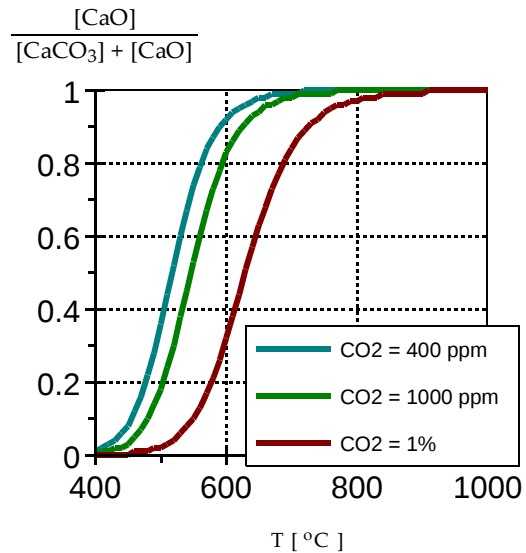


図 5-4 CaCO_3 の存在によって F 分計測の値が燃焼温度の上昇に従って低下するメカニズム

3) PFCs の窒素雰囲気加熱下での挙動

結果の一覧を表 5-1 に示す。試薬原体を N₂ 雰囲気中で加熱した後に回収された F 分は 29.7 ～ 48.5%、水蒸気中で加熱した場合には 4.0 ～ 71.5%であった。PFOA、PFHxA に比べて、PFOS の回収率の方が高かった。これは、PFOA、PFHxA が揮発性をもち、加熱保持の初期に揮発散逸したためであると考えられる。揮発散逸の後に、石英管内壁に付着し、加熱域であれば分解し、無機 F として回収されたと考えられ、また、室温域にまで到達すれば、未分解もしくは部分的に分解することで、C₄～C₈ カルボン酸・スルホン酸として回収された。

表 5-1 PFCs を窒素雰囲気中で加熱した際に回収された割合

		無機化後、F として 回収された割合(%)		C ₄ ～C ₈ カルボン酸・ スルホン酸PFCsとして 検出された割合(%)		合計
		石英管	GAC	石英管	GAC	
原体の試薬をN ₂ 雰囲気中で 700 °Cで加熱	PFOA	29.5	-	0.165	-	29.7
	PFHxA	46.0	-	0.115	-	46.1
	PFOS	48.5	-	0.000	-	48.5
原体の試薬を1 mLの精製水とともに N ₂ 雰囲気中で700 °Cで加熱	PFOA	12.5	-	0.725	-	13.2
	PFHxA	3.5	-	0.480	-	4.0
	PFOS	71.5	-	0.000	-	71.5
GACに吸着させたものを N ₂ 雰囲気中で700 °Cで加熱	PFOA	50.0	0.9	0.000	0.000	50.9
	PFHxA	74.0	0.1	0.000	0.000	74.1
	PFOS	69.0	0.9	0.000	0.000	69.9
GACに吸着させたものに 4 M NaOHを 1 mL加え、 N ₂ 雰囲気中で700 °Cで加熱	PFOA	12.0	61.9	0.000	0.000	73.9
	PFHxA	16.0	74.45	0.000	0.000	90.5
	PFOS	6.5	73.1	0.000	0.000	79.6

ボートの洗液は、原体の試薬を使用した実験では石英管の洗液とあわせて分析し、GACを使用した実験ではGACの洗液とあわせて分析した。

PFOS は不揮発性であるため、試薬原体を加熱する実験での回収率が、48.5 および 71.5%と、他の 2 つにくらべて良好であった。また、C₄～C₈ カルボン酸・スルホン酸として検出されることもなかったため、無機化しているもの

と考えられた。

活性炭に吸着された状態の PFCs を加熱した場合、回収された F 分は 50.9 ～ 90.5%であり、試薬原体を使用した実験よりも良好であった。また、精製水を使用した実験では、活性炭に残留する F 分が 1%以下であるのに比べ、NaOH を作用させた実験では、活性炭の表面に無機 F が 61.9 ～ 74.5%残留した。実験の観察でも、活性炭の表面において白色の点が見られ、ボートと活性炭の質量も、実験初期に比べて増加していた。すなわち、NaF 等の固体として残留したものと考えられる。

NaOH を作用させずに、乾燥状態で活性炭を加熱した実験では、無機 F のほとんどが石英管内壁で回収されていたので、この場合には、HF の形態で活性炭から飛び出したものであると考えている。なお、回収率が 100%に比べて、相当低くなっていることは、Fイオン自体が、石英ガラスと反応性を持ち、一部が石英管内壁に強く吸着し、水洗で回収されないためであると考えられる。

この実験を通して、PFCs を熱化学的に破壊・無機化させる上で、加熱時の揮発散逸を抑制すべく、活性炭等に吸着させておくことが有効であることがわかった。NaOH の存在が破壊に寄与しているかどうかは、気体試料の有機 F を吸着捕集・計測することで明らかになると考えられる。Cl や Br での実験結果において、NaOH を作用させることで、気相に有機状態で放出される画分が減少することが確認できており、F についても、同様に研究を進めたい。

5.4 結論

撥水剤等の用途で使用され、近年、POPs 条約リストに掲載され、環境汚染と生体影響が心配されている化合物である有機フッ素化合物(PFCs)の挙動を調べた。

余水処理で種々の PFCs が検出されており、生物処理は凝集沈殿では除去に効果がなく、活性炭で部分的に吸着された。

活性炭に吸着された PFCs 量を総量として把握すべく、燃焼管法で F 分を計測したところ、活性炭の燃焼温度によって計測値が変動し、600 °C での $215 \mu\text{g g}^{-1}$ をピークに、燃焼温度を上昇させるほど、計測値が低下する傾向が見られた。これは、余水処理工程で大気中の CO_2 を吸収して生成した CaCO_3 が加熱によって分解して CaO を生成し、 CaF_2 を形成することで、気相に飛び出す HF の量を抑制したものであると考えられた。

活性炭に吸着された PFCs の賦活時の挙動を調べるため、 N_2 雰囲気中で加熱した。活性炭に吸着されている状態であると、試薬原体をそのまま加熱する場合よりも効率よく無機化し、さら NaOH を作用させると、活性炭から飛び出す量が減少し、表面に無機 F が残留することが明らかとなった。すなわち、活性炭 F 分の計測時の燃焼温度に回収率が依存する現象と一致した。

以上の結果を総合すると、廃棄物として社会のシンクである最終処分場に集まる PFCs の回収・破壊を、活性炭吸着・活性炭賦活で実施することは、実現可能あると考えられる。

6 実焼却施設での調査

6.1 はじめに

有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊を実際に担うのは、ほとんどの場合、廃棄物焼却施設である。投入する廃棄物、灰、排ガスの量、さらにそれらに含まれるハロゲン濃度を総合して、廃棄物 1 トンあたりの有機ハロゲン進入量、破壊量および系外流出量を調べておくことは大変重要である。

本研究では、PCB 無害化認定施設として的大臣認定を取得した焼却施設において、F, Cl, Br のマスバランス調査を実施した。まず、灰、排ガスを調べ、廃棄物 1 トンあたりの焼却炉から排出される F, Cl, Br 量を求めた。さらに、集じん装置の手前および煙突での排ガスを採取し、排ガス中の有機 Cl, Br の濃度の計測を実施した。

以上のデータを総合し、廃棄物中に含まれる Cl, Br の全量が有機態であると仮定し、そのうちの、どれだけの割合が有機状態で放出されるのかという値である OX-RR を得た。さらに、計測をルーチン化し、焼却施設から排出される有機 Cl および Br のモニタリングを可能とすることを目的とした。

6.2 方法

1) 施設の概況

施設のフローを図 6-1 に示す。調査を行った産業廃棄物焼却施設は、全連続型焼却炉であり、日量約 40 トン(発熱量によって調整している)の医療系廃棄物を含む産業廃棄物を焼却しており、ポリ塩化ビフェニル(PCB)無害化処理の認定も取得している施設である。受け入れた廃棄物は、ストーカーもしくはストーカー壁面に接続されたロータリーキルンに投入され、ガス燃焼室・二次燃焼室(PCB を受け入れる際にはガス温度 1100 °C 以上、滞留時間 2 sec 以上に保つことが可能である)を経て、水噴射によって冷却され、熱交換機器によって白煙防止空気と熱交換を行う。その後、さらに水噴射によって約 200 °C まで減温し、2 段バグフィルター(1 段目には消石灰を、2 段目には消石灰と活性炭を噴射している)で酸性ガスやダイオキシン類等を除去し、白煙防止空気と混合して、煙突から放出している。

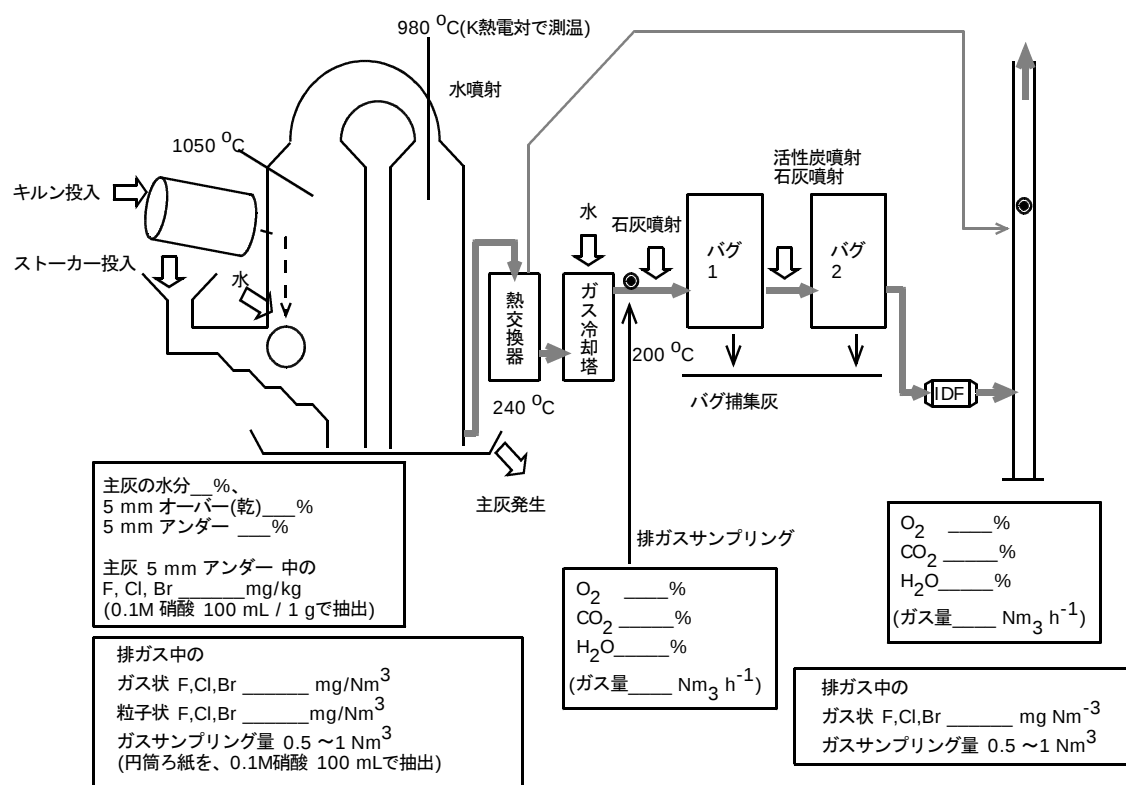


図 6-1 調査を実施した産業廃棄物焼却施設のフロー

2) 調査方法

当該産業廃棄物焼却施設での廃棄物 1 トンあたりの F, Cl, Br 量マスを得るために、次の考え方で調査を行った。廃棄物として炉に投入された F, Cl, Br は、炉から放出される際に、以下の 3 つの経路に分かれる。

焼却排ガス中の粒子状物質、

焼却排ガス中のガス状物質、

焼却主灰

次の方法でそれぞれの経路での廃棄物 1 トンあたりの F, Cl, Br 量を求める。

焼却排ガス中の粒子状物質は、バグフィルターで捕集されるので、バグフィルター入口でのガス中ばいじんを採取し、このばいじんを希硝酸で抽出し(円筒ろ紙に対して 0.1 M HNO₃ 100 mL を使用)、イオンクロマトグラフに注入して F, Cl, Br を定量する。その後、ガス量を

乗じて廃棄物 1 トンあたりの F,Cl,Br 量を求める。

焼却排ガス中のガス状物質は、バグフィルター入口でのガスを、除塵後、ガスバブラー(0.1 M NaOH)を通過させて、捕集液を希釈後、イオンクロマトグラフに注入して、F,Cl,Br 量を定量する。その後、ガス量に乗じて廃棄物 1 トンあたりの F,Cl,Br 量を求める。

焼却主灰は、湿状態の主灰を採取し、これを、5 mm ふるいで「ふるい上」と「ふるい下」に区分し、「ふるい下」を乾燥後、希硝酸で抽出(灰 1 g に対して、0.1 M HNO₃ 100 mL を使用)し、イオンクロマトグラフに注入して F,Cl,Br を定量する。その後、廃棄物 1 トンあたりの「ふるい下」乾燥重量に乗じて廃棄物 1 トンあたりの F,Cl,Br 量を求める。なお、「ふるい上」は金属や石が目立ち、この画分での F,Cl,Br 量は無視している。

3) ガス量の推定

焼却排ガス中の F,Cl,Br 量を求めるために、バグフィルター入口部分でのガス量の情報が必要である。しかし、この部分でのガス量の実測は不可能(煙道が直線ではない)であり、一方で、ガス量測定は通常、煙突で行っているため、そのデータを活用する。ただし、煙突でのガス量は、バグフィルターを出てから白煙防止空気と混合しているため、バグフィルターを通過するガス量とは異なる。しかし、煙突を通過する CO₂ 量と、バグフィルターを通過する CO₂ 量が等しいと考え(白煙防止空気(CO₂ 濃度は 400 ppm = 0.04%)に含まれる CO₂ を無視する)、バグフィルターを通過するガス量を推定した。

なお、煙突とバグフィルターでの排ガス中の水分データを使用して、上記と同様の計算をすることも可能であるが、連続測定を行う CO₂ データの方が変動が小さいので、CO₂ 濃度を使用することとした。

以上の調査を実施するために、表 6-1 に示す通りの、排ガスおよび焼却主灰の測定を実施した。なお、調査は 2011 年 10 月 13 日および 10 月 20 日、2012 年 12 月 06 日および 12 月 14 日、2013 年 11 月 18 日および 12 月 17 日の計 6 回実施した。

表 6-1 マスフロー推定のために実測した項目

運転データからのヒアリング項目	バグフィルター入口 での実測 ^{1,2)}	煙突での実測 ²⁾	焼却主灰での実測 ^{3,4)}
廃棄物投入量 [tonne d ⁻¹]	ガス中ガス状F濃度 [mg Nm ⁻³]	ガス中ガス状F濃度 [mg Nm ⁻³]	分析対象となる5 mm ふるい下の乾燥重量 [kg t ⁻¹]
炉内および減温塔での水噴射量 [tonne d ⁻¹]	ガス中ガス状Cl濃度 [mg Nm ⁻³]	ガス中ガス状Cl濃度 [mg Nm ⁻³]	5 mm ふるい下中のF濃度 [mg kg ⁻¹]
主灰搬出量 [tonne d ⁻¹]	ガス中ガス状Br濃度 [mg Nm ⁻³]	ガス中ガス状Br濃度 [mg Nm ⁻³]	5 mm ふるい下中のCl濃度 [mg kg ⁻¹]
	ガス中粒子状F濃度 [mg Nm ⁻³]		5 mm ふるい下中のBr濃度 [mg kg ⁻¹]
	ガス中粒子状Cl濃度 [mg Nm ⁻³]		
	ガス中粒子状Br濃度 [mg Nm ⁻³]		
	ばいじん濃度 [g Nm ⁻³]		
	CO ₂ 濃度(乾ガスベース)%	CO ₂ 濃度(乾ガスベース)%	
	O ₂ 濃度(乾ガスベース)%	O ₂ 濃度(乾ガスベース)%	
	ガス水分(湿ガスベース)%	ガス水分(湿ガスベース)%	
		ガス量 [Nm ³ dry h ⁻¹]	

- 1) 粒子状F、Cl、Brを円筒ろ紙から抽出する際には、100 mLの0.1 M HNO₃を使用する。
- 2) ガス状F、Cl、Brの計測に際しては、ガスを0.1 M NaOH水溶液に吸収させる。
- 3) 焼却主灰を5 mmふるい分けを行い、「ふるい下」画分を乾燥させ、秤量する。
- 4) ふるい下画分1 gあたり0.1 M HNO₃ 100 mLを加えて抽出する。

4) 排ガス中の有機 Cl, Br の調査

バグフィルター入口および煙突で、排ガスを採取・Tenax TA 吸着樹脂に吸着させ、加熱脱着させて He-rfBD-AES に導入し、Cl および Br を定量した。排ガスサンプリグトレインを図 6-2 に示す。サンプリグプローブ先端には、円筒ろ紙を取り付けてダストを取り除き、吸引した排ガスを 2 段のガスバブラーにて洗浄し、氷冷した蛇管つき冷却トラップで冷却除湿後、0.3 g の Tenax TA を充填した捕集管に導入した。排ガス吸引速度および量は、 $2 \sim 3 \text{ L min}^{-1}$ 、 $20 \sim 80 \text{ L}$ である。Tenax TA はカラムに充填後、ヘリウムガスを流しながら、 250°C で 30 h エージングを行ってから使用した。このカラムは繰り返し使用することができる。

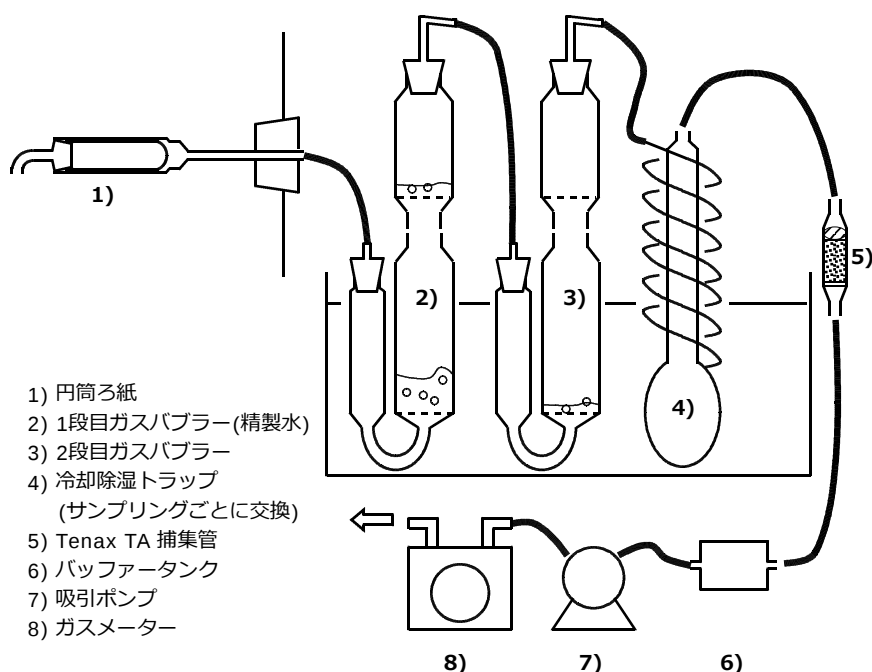


図 6-2 排ガス中有機 Cl, Br のサンプリグトレイン

排ガスのサンプリグにあたっては、サンプリグトレインの内部を試料ガスで十分に飽和させるために、まず捕集管を取り付けない状態で約 10 L を吸引し、それから、捕集管を取り付けて吸引することとした。また、捕集管の使用にあたっては、サンプリグ直前に加熱脱着操作を行い、室内空気由来の汚染と水分を除去した。

He-rfBD-AES での定量にあたっては、プラズマ維持用の He ガス流量を 120 mL min^{-1} 、サ

ンプル注入および捕集管加熱脱着の He ガス流量を 80 mL min^{-1} とし、SSA-S $4 \times 6 \text{ mm}$ 放電管、プラズマ出力 40 W の条件とした。標準物質としてブロモクロロメタンを注入した後、捕集管を加熱脱着させ、ピーク面積の比から、Cl 量および Br 量を決定した。

調査は、2012 年度には 24 データ、2013 年度には 30 データを採取した。1 回の調査では 2 日連続とし、一日に原則 3 回のデータ採取を行った。

6.3 結果および考察

1) 運転データおよび計測値

ヒアリングによって得た運転データを表 6-2 に示す。廃棄物投入量は平均で日量 38.7 トン、主灰量は同 3.7 トンであった。水噴射量は、平均で日量 136.7 トンであった。

表 6-2 マスフロー推定のためにヒアリングで得た運転データ

	Date	Waste [t d ⁻¹]	Water [t d ⁻¹]	Bottom Ash [t d ⁻¹]
Run 1	2011 Oct 13	35	100	3.5
Run 2	2011 Oct 20	35	100	3.5
Run 3	2012 Dec 6	37	151.33	3.6
Run 4	2012 Dec 14	37	126.17	3.6
Run 5	2013 Nov 18	44.3	163.8	4.0
Run 6	2013 Dec 17	43.8	178.9	4.0
Average		38.7	137	3.7

バグフィルター入口での実測値を表 6-3 に示す。CO₂ 濃度は平均 8.7%、ガス温度は 200 °C であった。F, Cl, Br の濃度の平均値は、ガス状+粒子状の順で、 $18.8+4.2 \text{ mgF Nm}^{-3}$, $2550 + 307 \text{ mgCl Nm}^{-3}$, $7.8 + 4.4 \text{ mgBr Nm}^{-3}$ であった。ガス状 F の値の変動が大きく、変動範囲は 0.1 以下から 70 mg Nm^{-3} であった。なおガス水分は、平均で、35.9% であった。

煙突での実測値を表 6-4 に示す。ガス量は平均で、 $54300 \text{ Nm}^3\text{-wet h}^{-1}$ および $44700 \text{ Nm}^3\text{-dry h}^{-1}$ であった。CO₂ 濃度およびガス温度は平均で 3.4%、180 °C であった。F, Cl, Br 濃度は、 0.1 mgF Nm^{-3} 以下 (6 データのうち、5 データで検出限界以下)、 8.6 mgCl Nm^{-3} 、 $0.11 \text{ mgBr Nm}^{-3}$

であった。なお、平均操作や和の計算を行うにあたって、検出限界以下のデータについては、検出下限値の3分の1の値を適用することとした。

表 6-3 バグフィルター入口での排ガス性状 (実測値)

	CO ₂ [%]	Temperature [°C]	gaseous F [mg Nm ⁻³]	gaseous Cl [mg Nm ⁻³]	gaseous Br [mg Nm ⁻³]	particulate F [mg Nm ⁻³]	particulate Cl [mg Nm ⁻³]	particulate Br [mg Nm ⁻³]	水分実測値%
Run 1	7.1	204	<u>0.1</u>	1700	2.3	1.3	220	0.72	33.2
Run 2	7.9	196	<u>0.1</u>	2100	3	1.6	230	0.66	40.8
Run 3	11.3	194	70	3100	17	10	340	12	34.2
Run 4	7.2	200	25	3900	9.4	9.5	310	8.5	32.8
Run 5	9.33	202	8.4	2200	4.9	1.8	450	2.5	39.9
Run 6	9.1	202	9	2300	10	0.89	290	2.1	34.2
Average	8.7	200	18.8	2550	7.8	4.2	307	4.4	35.9

アンダーラインは検出限界以下の意味である。

表 6-4 煙突での排ガス性状 (実測値)

	Gas [Nm ³ wet h ⁻¹]	Gas [Nm ³ dry h ⁻¹]	CO ₂ [%]	Temperature [°C]	gaseous F [mg Nm ⁻³]	gaseous Cl [mg Nm ⁻³]	gaseous Br [mg Nm ⁻³]	O ₂ 実測値%
Run 1	52900	46200	2.2	155	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	18.2
Run 2	52600	42000	3.1	179	<u>0.06</u>	0.22	<u>0.06</u>	17.5
Run 3	63700	52900	4.6	193	<u>0.09</u>	22.00	0.21	15.9
Run 4	49500	41600	3.9	183	0.099	7.40	0.11	17.0
Run 5	53000	42000	3.6	187	<u>0.07</u>	10.00	0.07	16.3
Run 6	54300	43300	2.9	182	<u>0.09</u>	12.00	0.12	17.0
Average	54333	44667	3.4	180	0.04	8.61	0.09	17.0

焼却主灰での実測値を表 6-5 に示す。平均で 1.14 kg の主灰を採取して、分析対象となる 5 mm ふるい下の乾燥重量は、0.51 kg である。平均で 738 mgF kg⁻¹ および 7933 mgCl kg⁻¹ を得た。Br については、検出限界 (50 mgBr kg⁻¹) 以下であった。

表 6-5 焼却主灰の性状 (実測値)

	Sampled [kg]	sieved to pass 5 mm, dried [kg]	F [mg kg ⁻¹]	Cl [mg kg ⁻¹]	Br [mg kg ⁻¹]
Run 1	0.142	0.043	380	4800	<u>50</u>
Run 2	0.208	0.098	250	9300	<u>50</u>
Run 3	0.451	0.168	2100	8600	<u>50</u>
Run 4	1.529	0.557	1600	19000	<u>50</u>
Run 5	3.635	1.765	<u>50</u>	2600	<u>50</u>
Run 6	0.881	0.454	<u>50</u>	3300	<u>50</u>
Average	1.141	0.514	738	7933	<u>50</u>

アンダーラインは検出限界以下の意味である。

2) 廃棄物 1 トンあたりの排ガスおよび灰の量

廃棄物 1 トンあたりでの水噴射量、主灰量、排ガス量を表 6-6 に示す。水噴射量、主灰量、ガス量は、それぞれ、平均で 3499 kg t⁻¹ および 96 kg t⁻¹ であった。ただし、主灰で分析対象となった「ふるい下」乾燥画分の重量は平均で 40.1 kg t⁻¹ であった。また煙突でのガス量は、平均で、34039 Nm³-wet h⁻¹ および 28043 Nm³-dry h⁻¹ であった。

表 6-6 廃棄物 1 トンあたりでの水噴射量、主灰量、排ガス量 (計算値)

	Injected Water [kg t ⁻¹]	Bottom Ash [kg t ⁻¹]	Bottom ash analyzed fraction [kg t ⁻¹]	wet Gas at Stack [Nm ³ wet t ⁻¹]	dry Gas at Stack [Nm ³ dry t ⁻¹]
Run 1	2857	100	30.53	36274	31680
Run 2	2857	100	47.13	36069	28800
Run 3	4090	97	36.31	41319	34314
Run 4	3410	97	35.42	32108	26984
Run 5	3698	90	43.84	28713	22754
Run 6	4084	91	47.10	29753	23726
Average	3499	96	40.1	34039	28043

3) ガス量の推算

以上のことから、廃棄物 1 トンあたりのガス量の推定を行った。その過程と結果を表 6-7 に示す。Run 1 のデータを例にとって説明する。煙突での乾燥ガス量は $31680 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ 、 CO_2 濃度は 2.2%であった。すなわち、煙突部分で、 $31680 \times 0.022=697 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ の CO_2 ガスが流れていることになる。この CO_2 ガス量がバグフィルター入口でも同量であり、バグフィルター入口ガスでの CO_2 濃度が 7.1%であったことから、バグフィルター入口での乾燥ガス量は、 $697/0.071 = 9816 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ であることが推定される。すなわち、煙突での乾燥ガス量と、バグフィルター入口での乾燥ガス量の差である $21864 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ は、白煙防止空気として吹き込まれた量であることがわかる。

表 6-7 廃棄物 1 トンあたりでのガス量(計算値)

	Dry Gas at Stack [Nm ³ t ⁻¹]	CO ₂ at Stack		CO ₂ before BF		Dry Gas before BF [Nm ³ t ⁻¹]	Dehumidification Air [Nm ³ t ⁻¹]
		[%]	[Nm ³ t ⁻¹]	[Nm ³ t ⁻¹]	[%]		
Run 1	31680	2.2	697	697	7.1	9816	21864
Run 2	28800	3.1	893	893	7.9	11301	17499
Run 3	34314	4.6	1578	1578	11.3	13968	20345
Run 4	26984	3.9	1052	1052	7.2	14616	12368
Run 5	22754	3.6	819	819	9.3	8780	13974
Run 6	23726	2.9	688	688	9.1	7561	16165
Average	28043	3.4	955	955	8.7	11007	17036

このようにして求めたバグフィルター入口、白煙防止空気および煙突での排ガス量は、平均でそれぞれ、11007, 17036, 28043 Nm³ t⁻¹ となった。

4) 熱量の推算

煙突でのガス温度が計測されていることから、煙突から放出されている熱量を推算することができる(表 6-8)。ガスが持ち出す熱は、

$$\text{乾燥ガスの顕熱} = \text{比熱} \times \text{廃棄物 1 トンあたりのガス量} \times \text{温度}$$

$$\text{水蒸気の顕熱} = \text{比熱} \times \text{廃棄物 1 トンあたりのガス量} \times \text{温度}$$

$$\text{水蒸気の潜熱} = \text{水の気化熱} \times \text{廃棄物 1 トンあたりの水蒸気量}$$

の3つであり、それぞれを足しあわせたところ、20784 MJ t⁻¹を得た。この熱は、廃棄物の高位発熱量(HHV)に相当する。実際には、廃棄物が施設に持ち込む熱量の全量が煙突から放出されることはなく、一部は装置周辺に散逸するので、真の HHV はさらに大きな値になる。

燃焼と熱量に関しては、工学的には、低位発熱量(LHV)が燃料の性状値として重要視される。LHV は、燃焼によって得られる熱(ボンブ熱量計で得られる熱量)から、水蒸気の潜熱を差し引いたものであるから、今回の調査対象施設で言えば、ガス冷却水を噴射する前の燃焼排ガス量(乾燥ガス)、水蒸気量およびガス温度から推定することができる。乾燥ガス量と水蒸気量は、以下のように計算することができる。

$$\begin{aligned} &\text{ガス冷却水を噴射する前の燃焼排ガス量(乾燥ガス)} \\ &= \text{バグフィルター入口での燃焼排ガス量(乾燥ガス)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{ガス冷却水を噴射する前の燃焼排ガス中の水蒸気量} \\ &= \text{煙突での水蒸気量} - \text{ガス冷却等で噴射した水の量} \end{aligned}$$

なお、ガス冷却水を噴射する前のガス温度は、運転条件によって異なるが、ここでは 1100 °C と仮定した。LHV を推算した結果を、表 6-9 に示す。ガス冷却水を噴射する前のガスが保有する顕熱と潜熱の和(HHV)は平均で 22987 kJ kg⁻¹、HHV から水蒸気の潜熱を減じた値である LHV は 19689 kJ kg⁻¹ と計算された。

表 6-8 廃棄物発熱量の推算 (煙突での温度、ガス量、水分からの計算値)

H ₂ O at Stack						
Dry Gas at Stack [Nm ³ t ⁻¹]	Cp(Dry Gas) [kJ Nm ⁻³ °C ⁻¹]	[Nm ³ t ⁻¹]	[kg t ⁻¹]	Cp(Dry Gas) [kJ Nm ⁻³ °C ⁻¹]	Temperature at Stack [°C]	Total Heat at Stack [MJ t ⁻¹]
Run 1	31680	1.38	4594	3692	1.65	155
Run 2	28800	1.38	7269	5841	1.65	179
Run 3	34314	1.38	7005	5629	1.65	193
Run 4	26984	1.38	5124	4118	1.65	183
Run 5	22754	1.38	5959	4789	1.65	187
Run 6	23726	1.38	6027	4843	1.65	182
Average	28043		5997	4819		180
						20784

表 6-9 廃棄物発熱量の推算 (二次燃焼室出口温度、ガス量、水分からの計算値)

H ₂ O before BF						
Dry Gas before BF [Nm ³ t ⁻¹]	Cp(Dry Gas) [kJ Nm ⁻³ °C ⁻¹]	[kg t ⁻¹]	[Nm ³ t ⁻¹]	Cp(Dry Gas) [kJ Nm ⁻³ °C ⁻¹]	The Highest Temperature [°C]	H ₂ o [kJ kg ⁻¹]
Run 1	9816	1.38	835	1039	1.65	1100
Run 2	11301	1.38	2984	3713	1.65	1100
Run 3	13968	1.38	1539	1916	1.65	1100
Run 4	14616	1.38	708	881	1.65	1100
Run 5	8780	1.38	1091	1358	1.65	1100
Run 6	7561	1.38	759	944	1.65	1100
Average	11007		1319	1642		1100
						22987
						19689

以上のことを平均値ベースで述べると、廃棄物の熱量は、HHV: 22987 kJ kg⁻¹ および LHV:19689 kJ kg⁻¹(= 4688 kcal kg⁻¹)であり、煙突から持ち出される熱量は HHV の 9.6%減である 20784 kJ kg⁻¹、すなわち、装置周辺に散逸する熱は全熱量の約 10%であることが推測された。

5) F, Cl, Br の収支

焼却炉から排出される廃棄物 1 トンあたりの F,Cl,Br の量を次の式によって求めた。

排ガス中のガス状成分として排出される量 =

バグフィルター入口でのガス状濃度

× バグフィルター入口での廃棄物 1 トンあたりのガス量

排ガス中の粒子状成分として排出される量 =

バグフィルター入口での粒子状濃度

× バグフィルター入口での廃棄物 1 トンあたりのガス量

焼却主灰として排出される量 = 焼却主灰の 5 mm ふるい下の乾燥画分中の濃度 × 廃棄物 1 トンあたりの 5 mm ふるい下の乾燥重量

廃棄物 1 トンあたりの F 量を表 6-10 に示す。全量の平均が 330 g であり、その範囲は 24.7 ~ 1193.7 g であった。排ガス中でガス状で存在する量が最も多かったが、その変動範囲は大変大きく、検出限界以下から 977.8 g であった。煙突から放出される F 量は、6 データ中 5 データで検出限界以下であり、平均で、1.04 g(全 F 量が 330 g であったので 0.3%に相当する)であった。F の変動幅が大きかったことから、F が廃棄物中で偏在していることがわかる。

廃棄物 1 トンあたりの Cl 量を表 6-11 に示す。全量の平均が 33242 g であり、その範囲は 18994 ~ 62207 g であった。都市ごみの平均的な含有濃度 2 ~ 5 kg t⁻¹ に比べ、10 倍程度の濃度レベルであった。全量の約 90%がガス状で存在していた。煙突から放出される Cl 量は、平均 246 g(全 Cl 量が 33242 g であったので 0.7%に相当する)であった。なお、Run 1 および

Run 2 については、バグフィルターで噴射する消石灰を過剰に吹き込むことで、煙突から放出される Cl 量を低くすることができた。

廃棄物 1 トンあたりの Br 量を表 6-12 に示す。全量の平均が 150 g であり、その範囲は 30.2 ~ 405.7 g であった。全量の約 60% がガス状で存在していた。煙突から放出される Br 量は、平均 2.66 g (全 Br 量が 150 g であったので 1.8% に相当する) であった。煙突から放出される割合が、F や Cl に比べて高いが、これはガス状の Br の一部が Br₂ として存在していることをうかがわせるものである。HF や HCl は消石灰を伴うイオン性物質を対象とした排ガス処理方式で除去が容易であるのに比べ、Br₂ として存在している場合には、除去されにくいものと思われる。

表 6-10 廃棄物 1 トンあたりの F 量 (計算値)

	gaseous F before BF [g t ⁻¹]	particulate F before BF [g t ⁻¹]	F in bottom ash [g t ⁻¹]	total F [g t ⁻¹]	gaseous F at Stack [g t ⁻¹]
Run 1	<u>1.0</u>	12.8	11.6	24.7	<u>2.22</u>
Run 2	<u>1.1</u>	18.1	11.8	30.2	<u>1.73</u>
Run 3	977.8	139.7	76.3	1193.7	<u>3.09</u>
Run 4	365.4	138.9	56.7	560.9	2.67
Run 5	73.7	15.8	2.2	91.7	<u>1.59</u>
Run 6	68.0	6.7	2.4	77.1	<u>2.14</u>
Average	248	55	27	330	1.04

アンダーラインは検出限界以下であり、平均操作や合計計算を行うときには、検出限界の 1/3 の値を使用した。

表 6-11 廃棄物 1 トンあたりの Cl 量 (計算値)

	gaseous Cl before BF [g t ⁻¹]	particulate Cl before BF [g t ⁻¹]	Cl in bottom ash [g t ⁻¹]	total Cl [g t ⁻¹]	gaseous Cl at Stack [g t ⁻¹]
Run 1	16688	2160	146.6	18994	<u>2.22</u>
Run 2	23733	2599	438.3	26770	6.34
Run 3	43302	4749	312.3	48363	755
Run 4	57003	4531	673.0	62207	200
Run 5	19315	3951	114.0	23380	228
Run 6	17390	2193	155.4	19739	285
Average	29572	3364	307	33242	246

アンダーラインは検出限界以下であり、平均操作や合計計算を行うときには、検出限界の1/3の値を使用した。

表 6-12 廃棄物 1 トンあたりの Br 量 (計算値)

	gaseous Br before BF [g t ⁻¹]	particulate Br before BF [g t ⁻¹]	Br in bottom ash [g t ⁻¹]	total Br [g t ⁻¹]	gaseous Br at Stack [g t ⁻¹]
Run 1	22.6	7.1	<u>1.5</u>	30.2	<u>2.22</u>
Run 2	33.9	7.5	<u>2.4</u>	42.1	<u>1.73</u>
Run 3	237.5	167.6	<u>1.8</u>	405.7	7.21
Run 4	137.4	124.2	<u>1.8</u>	262.2	2.97
Run 5	43.0	21.9	<u>2.2</u>	65.7	1.62
Run 6	75.6	15.9	<u>2.4</u>	92.3	2.85
Average	92	57	<u>1</u>	150	2.66

アンダーラインは検出限界以下であり、平均操作や合計計算を行うときには、検出限界の1/3の値を使用した。

6) 排ガス中の有機 Cl, Br

排ガス中の有機 Cl, Br の計測結果を図 6-3 に示した。また、代表的な分析チャートとして、2012 年 Dec 12 の 3 データおよび 2013 年 Oct 8 のデータを図 6-4 に示す。平均的には、2012 年度に採取したバグフィルター入口での有機 Cl, Br はそれぞれ 13.8 μ gCl Nm⁻³ および 0.95 μ gBr Nm⁻³、2013 年度に採取した煙突では 9.4 μ gCl Nm⁻³ および 5.9 μ gCl Nm⁻³ であった。バグフィルター入口でのガス量に比べ、煙突でのガス量が 2.5 倍ほど大きいので、濃度は、煙突でのそれがバグフィルターの 40%程度になるものと予測されたが、実際には、両者は近接した値となった。ただし、データの採取時期が異なることから、比較には慎重になるべきである。2012 年にバグフィルター入口で採取したデータより、2013 年度に採取した煙突での

データのばらつきが大きかったが、この様子は、図 6-4 のチャートでも見て取ることができる。

実は、当初、排ガスの採取には Tenax TA の捕集管に引き続き、Carboxen 569 捕集管を接続して計測していた。しかしながら、特に 2013 年のチャートを見ると明らかであるが、Carboxen 569 の加熱脱着に際しての Cl のベースラインの上昇が顕著であり、有機 Cl に由来する面積を定量することが困難であった。バックグラウンド波長は上昇せず、また波長スペクトルを観察すると、Cl 原子の発光線で明らかにピークであることが確認されるので、これは塩分の影響であると考えている。すなわち、バグフィルターを通過した後であっても、KCl などの微粒子は、フィルターを通り抜け、ガス中でヒュームとして存在する。これが、ガスバブラーを通過し、Carboxen 569 で一部が捕集される。Carboxen 569 は脱着に際して、300 °C 以上の温度をかけるので、KCl などの塩の一部が気化して、プラズマに入るものと推察された。一方、Tenax TA は、脱着温度が 220 °C 付近であるため、この効果は現れない。また、Carboxen 569 で捕集される低分子の有機 Cl、Br 化合物群で、毒性や生体蓄積性で問題となる化合物はほとんどなく、排ガスモニタリングでは除外することが適切である。

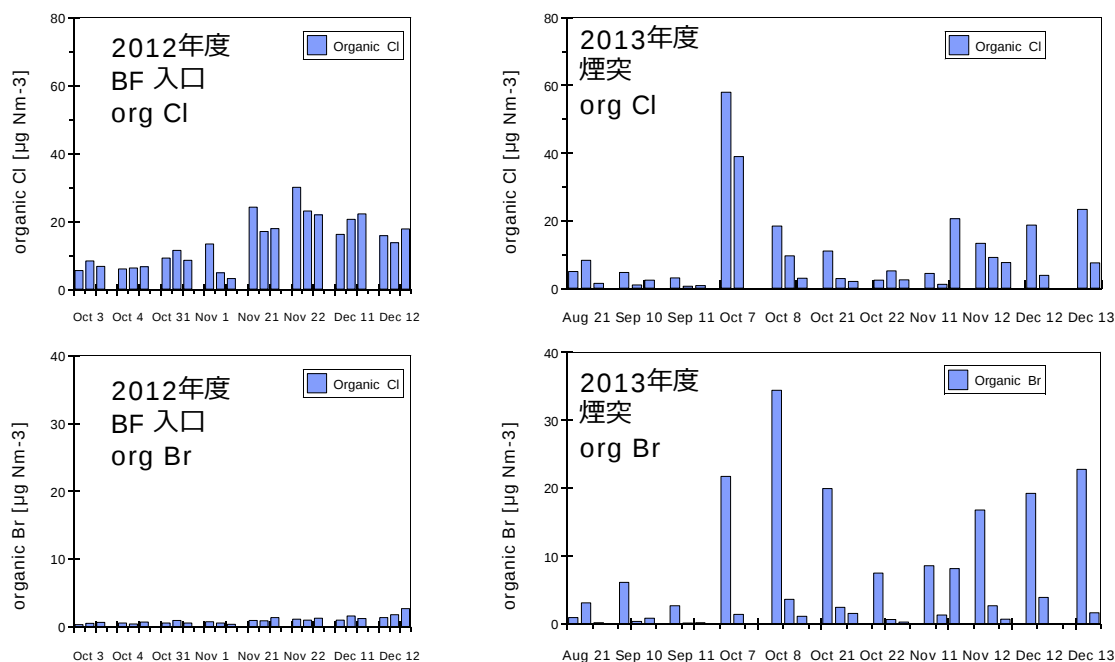


図 6-3 産業廃棄物焼却施設での有機 Cl, Br の計測結果

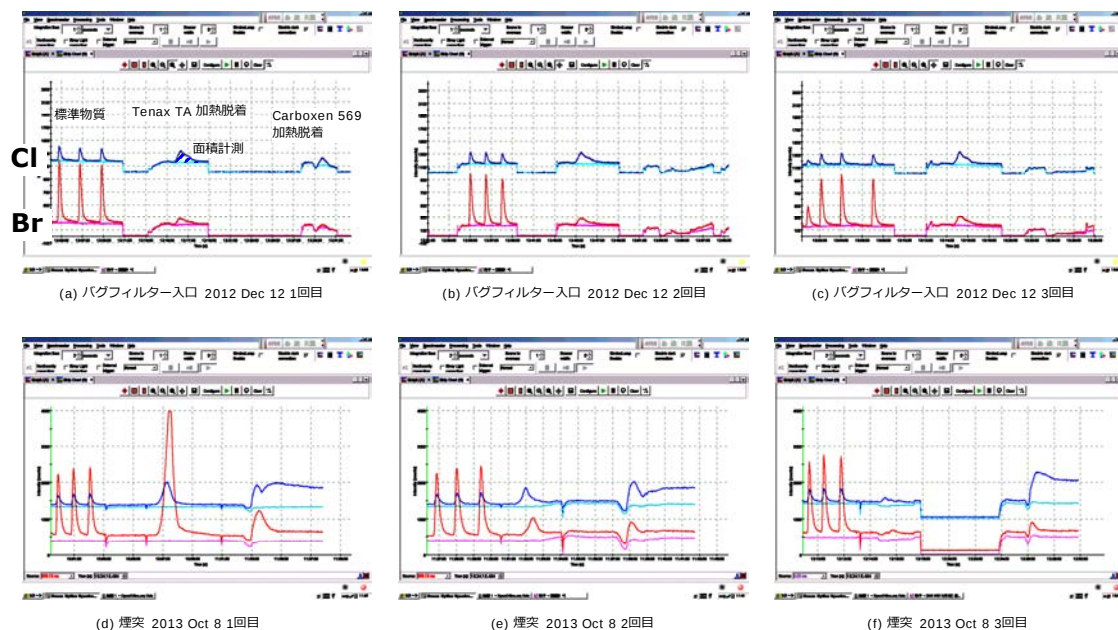


図 6-4 排ガス中の有機 Cl, Br 分析チャート

焼却施設に進入した Cl, Br のどれほどが有機状態で排出されるのかを次の通りに推定した。廃棄物 1 トンあたりの Cl の進入量は平均で 33242 g(全量を有機状態で進入すると仮定する)、煙突での排ガス量は平均で $28043 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ 、有機 Cl 濃度を $10 \mu \text{gCl Nm}^{-3}$ であるとするれば、廃棄物 1 トンあたりの有機 Cl 放出量は 0.280 g、すなわち OX-RR は $8.4 \mu \text{g g}^{-1}$ であると計算できる。この値は、室内実験で有機 Cl 化合物を燃焼分解させた際の OX-RR の最低値(すなわち、もっとも、破壊効率がよいとき)の値と同レベルである。

同様の計算を Br についても行うと(煙突での有機 Br 濃度を $5 \mu \text{gNm}^{-3}$ とする)、OX-RR は $935 \mu \text{g Nm}^{-3}$ となる。Cl に比べて Br のほうが OX-RR が高くなることは、室内実験の結果とも一致するが、Br については、煙突から放出される Br 量が廃棄物として進入する Br 量の 1.8%に上ることから、たとえば Br_2 等の石灰噴射バグフィルターで捕集されにくいと考えられる形態での存在の可能性もあり、それによる煙道中での有機 Br 化合物の生成が関与しているのかもしれない。しかし、有機 Br については、2013 年度の調査結果では、1 日の 3 回の計測のうち、1 回目のみ高い値を示すという現象がみられ、計測に何らかの不備がある可能性があり、現段階では未解決のままである。従って、Br の OX-RR は、一応の算出は可能であるが、現段階では暫定的な値であると考えている。

しかし、有機 Br の濃度が 2012 年度にくらべて 2013 年度は 10 倍程度の値であることには、着目している。有機 Br が有機 Cl に比べて残留しやすい、生成しやすいという性質があるこ

とから、焼却施設内で何らかの変化が起こっていることを示唆しているのかもしれない。それも、有機 Cl のモニタリングだけでは検知できない変化が、有機 Br の濃度変動に顕れている可能性もある。

6.4 結論

実焼却施設での F, Cl, Br のマスバランス調査と、排ガス中の有機 Cl, Br の濃度測定を実施した。調査を実施した焼却施設では、廃棄物 1 トンあたりの排ガス量は、平均で、バグフィルター入口で $11007 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ 、煙突で $28043 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ であった。廃棄物の発熱量(LHV)は、平均で $4688 \text{ kcal kg}^{-1}$ であった。

廃棄物 1 トンあたりの F, Cl, Br 量は、平均で、330 g, 33242 g, 150 g であった。無機状態で煙突から放出される割合は、0.3%以下, 0.7%, 1.8% であった。排ガス中の有機 Cl の量は、廃棄物 1 トンあたりで 0.280 g であると見積もられ、これは、有機ハロゲン残存割合 OX-RR にして、 $8.4 \mu \text{ gCl g}^{-1}$ であり十分な無機化が達成できている。

一方、有機 Br については顕著な濃度変動が見られた。有機 Br が有機 Cl に比べて、残留しやすく生成しやすい性質を持っていることから、焼却処理施設内での何らかの変化が有機 Br によって検知されている可能性もある。

7 総合的な考察と結論

7.1 熱化学的破壊を促進する要因

この研究の熱化学的破壊の実験では、ハロゲンに炭素よりも魅力的な結合相手を与えて、炭素からハロゲンを奪うという考え方で進めてきた。すでに実施されている PCB の化学分解も、アルカリを作用させて Cl を引き抜かせようというものであり、本研究は燃焼においても、その反応を利用しようというものである。その結果、試料の熱化学的破壊の操作に先だって、アルカリを添加すると OX-RR が著しく低下する現象を確認してきた(1 章での TeCB、TeBB)。

しかしながら、揮発性の高い化合物の熱化学的破壊にあっては、アルカリの効果を十分に発揮することができなかった(1 章の Cl-Hex, Br-Hex, 5 章での PFHxA 試薬の適用)。理由は、温度を上昇させるに従い、化学反応が起こるよりも先に揮発散逸してしまうためであると考えられた。さらに、気相での破壊反応は、固相でのそれに比べると効率が悪かった。実験事実を上げると、これらの揮発性化合物の OX-RR が、1100 °C という高温の条件であっても、総じて高かったからである。それよりも、低めの温度で、揮発散逸を抑制して、固相反応によって破壊するほうが OX-RR が低くなる傾向であった。

すなわち、揮発散逸を抑制すべく、試料を固相につなぎ止めておき、固相反応に持ち込むことが、アルカリとの反応に加えて、熱化学的破壊を促進するもう一つの重要な要因となる。当初、ゼオライトを添加した実験も実施していたが、それより活性炭による吸着保持の方が効果が高かった。アルカリと物理吸着の両方の効果を発揮した理想的な系が、5 章で取り扱った最終処分場浸出余水の処理で使用した活性炭である。活性炭表面上に沈着した CaCO_3 は、排水処理と大気によって形成した、いわば、天然のアルカリ源であるので、この賦活処理は、実は格好の PFCs の分解工場となり得る可能性がある。以上のことを、イラスト的に表現すると図 7-1 の通りとなる。有機ハロゲン(図中では X)化合物を固相表面につなぎ止めながら、一方でハロゲンにアルカリ活性が食いつく構造である。「固相へのつなぎ止め」は炭素骨格への作用であり、「アルカリの食いつき」はハロゲンへのアタックであるから、C-X の結合に直接エネルギーを与える方法ではなく、構成元素にそれぞれ、別方面から「魅力的な結合相手」

を与え、結果的に C-X 結合が解裂する仕組みである。

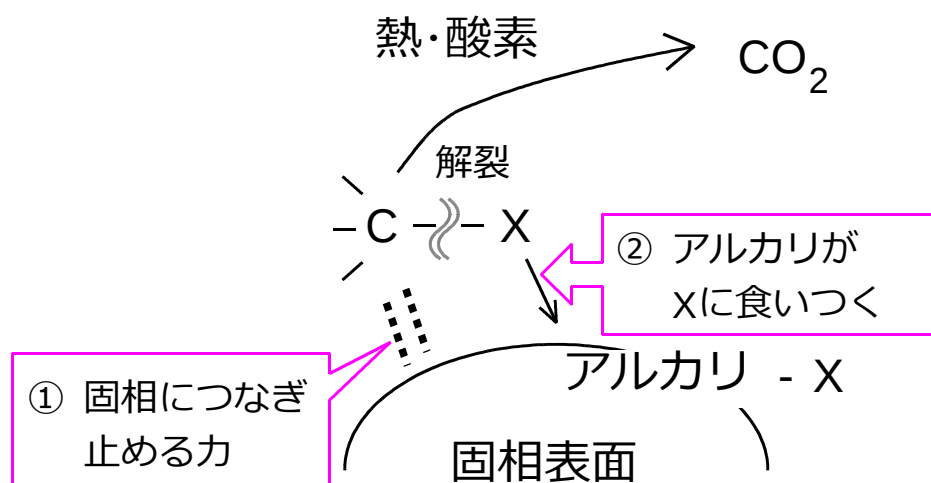


図 7-1 熱化学的破壊を促進する 2 つの要因

一方で、高いエネルギーをあたえて、炭素とハロゲンの結合を解裂させるという考え方は、完全分解には不向きである可能性がある。というのは、2 章の PFOS の光・ラジカルによる強力な分解反応は、スルホン基の結合を切断して安定な形態を生成して、実は C-F 結合を有するイオンが検出されたからである。しかし PFOA については、連続的な装置で、無機 F が回収されることを確認できており、連続装置化する際の優位性は変わらない。

7.2 ハロゲン元素ごとの比較

これまで、有機ハロゲンに関する知見は、Cl に関するものがほとんどであったが、今回の研究では Cl と Br を平行して取り扱い、比較した。その結果、室内実験および実焼却施設での Br の OX-RR は Cl よりも高いこと (1 章および 6 章) と、Br の再合成のポテンシャルは Cl のそれよりも大変高いこと (4 章) がわかった。4 章についてもう少し詳しく述べると、試料とした都市ごみ焼却飛灰から生成した有機 Br は有機 Cl の約 1/4 であったが、もともと、都市ごみ中の Br は平均的には Cl の 1/200 である¹⁾ から、焼却飛灰にも同じ割合で存在するとすれば、有機 Br が再合成するポテンシャルは有機 Cl の 50 倍であると読み替えることができる。

しかし、有機 Br は単に生成しやすいというだけではなく、還元剤を使用して加熱保持された焼却飛灰からの放出を抑制する実験(4 章)において、有機 Cl よりも著しく鋭敏に抑制されているのである。以上のことを総合すると、有機 Br は、生成しやすいだけではなく、抑制しやすいものであると考えられる。

このことを説明するため、結合解離エネルギー² で比較することを試みた。結合解離エネルギーは、たとえば、CH₃Br における C-Br 結合のエネルギーを次の式で評価する方法である。

C-Br 結合の結合解離エネルギー =

$$\text{CH}_3 \text{ の標準生成エンタルピー} + \text{Br の標準生成エンタルピー} \\ - \text{CH}_3\text{Br の標準生成エンタルピー}$$

すなわち、CH₃Br を、CH₃ と Br に分裂させ、この両者を十分に引き離すのに必要なエネルギーの目安値を求めている。脂肪族と芳香族では、芳香族の方が脂肪族よりも共鳴構造になっている分だけ、安定であるから、たとえば C-Br 結合の結合解離エネルギーであっても、それぞれ 290 kJ mol⁻¹, 337 kJ mol⁻¹ と、芳香族の結合解離エネルギーのほうが大きくなる。このようにして得られる結合解離エネルギーは

F : 472 (C-F 脂肪族), 534 (C-F 芳香族), 566 (HF), 477 (NaF) kJ mol⁻¹

Cl : 351 (C-Cl 脂肪族), 406 (C-Cl 芳香族), 428 (HCl), 410 (NaCl) kJ mol⁻¹

Br : 290 (C-Br 脂肪族), 337 (C-Br 芳香族), 362 (HBr), 363 (NaBr) kJ mol⁻¹

である。Br に着目すると、どの結合もエネルギーが F, Cl より小さい。このことは、一旦、どれかの結合に落ち着いた後であっても、外部から何らかのエネルギーを受けたときに、他の結合との遷移状態に移りやすいのではないかと考えられる。このように考えると、Br 化合物の OX-RR が高い理由は、一旦熱化学的破壊を受けた後であっても、再び C-Br 結合を形成する、すなわち熱化学的破壊と同時に再合成が起こっているのではないかと考えているのである。

「熱化学的破壊の過程で、C-Br の再合成がおこる」ことの傍証となるのが、Br 系難燃剤の OX-RR が O₂ 濃度を高めることで小さくなるという実験事実である。すなわち、C-Br 再合成を妨げるべく、C が CO₂ になりやすいように O₂ 濃度を高めておけば、Br の OX-RR が小さくなった。一方で、Cl 化合物での OX-RR が O₂ 濃度から受ける影響は小さかった。

以上、Br に着目して考察したが、F については逆のことが予測される。一旦、どれかの結合で安定すれば、エネルギーを与えるだけで、別の結合を目指して遷移状態に移る可能性は低いのではないであろうか。今回の研究では、有機 F については計測上の進歩を達成したので、今後、このような考察に結びつく研究を展開したい。

*1 酒井護・山本攻・鶴保謙四郎・渡辺信久(2003) 都市ごみ焼却施設搬入ごみ中の塩素および臭素量調査. 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報 65: 67-70

*2 日本化学会 (2004) 化学便覧 基礎編 改訂 5 版 p 315 , 丸善

8 研究発表

8.1 論文発表

Shuhei Tanaka, Shigeo Fujii, Yuki Suto, Chinagarn Kunacheva, Dinh Quang Hung, Hidenori Harada, Tomoyuki Nomura (2011) Effects of UV Irradiation on Decomposition of Perfluorinated Compounds in Aqueous Solution, IWA World Water Congress and Exhibition 2011, vol.4 (CD)

Sun Y, Watanabe N, Wan W, Zhu T (2013) Determination of gaseous semi- and low-volatile organic halogen compounds by barrier-discharge atomic emission spectrometry. J Environ Sci 25: 213-219

高田光康・山本周作・西岡良太・竹峰秀祐・田中周平・藤井滋穂・渡辺信久 (2013) 最終処分場余水処理工程で活性炭に吸着保持された有機フッ素化合物の熱処理による挙動, 廃棄物資源循環学会誌, 24:105-112

8.2 学会等発表

川畑義広・渡辺信久: 1,2,3,4 - テトラクロロベンゼンとデカブロモジフェニルエーテルの熱化学的破壊、第 21 回 環境化学討論会 (2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 917-918

山本周作・渡辺信久: 大気圧ヘリウムラジオ波バリアー放電原子発光分析法を用いた有機フッ素の定量について、第 21 回 環境化学討論会 (2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 316-317

山本周作・渡辺信久: Tenax TA-Carboxen569 と CarbotrapC-CarbotrapB-Carboxen569 の吸着捕集範囲の比較、第 21 回 環境化学討論会 (2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 705-706

西岡良太・高田光康・宮崎悟・渡辺信久: 最終処分場余水処理で使用した活性炭の賦活時における有機フッ素の挙動について、第 21 回 環境化学討論会 (2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 827-828

渡辺信久・水口弘務・今村豪: 最高使用温度 1600 °C、雰囲気制御が可能な電気炉および電源装置の作成、第 21 回 環境化学討論会(2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 917-918

高倉晃人・渡辺信久: 加熱保持された焼却飛灰で生成する有機塩素と有機臭素、第 21 回 環境化学討論会(2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 917-918

杉浦誠一・山本勝也・竹峰秀祐・松村千里・藤森一男・高田光康・渡辺信久・中野 武・熊谷 哲: 廃棄物試料中の PFCs の分析方法の検討、第 21 回 環境化学討論会(2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 823-824

竹峰秀祐・山本勝也・松村千里・藤森一男・高田光康・渡辺信久・中野 武・近藤 明: 活性炭中の PFCs の分析方法の検討、第 21 回 環境化学討論会(2012 Jul 11-13, 松山市), 講演論文集 825-826

山本周作・渡辺信久: 大気圧ヘリウムラジオ波バリヤー放電原子発光法(He-rfBD-AES)でフッ素を定量する際の観測波長、感度および化合物間応答, 第 12 回 環境技術学会 研究発表会(2012 Sep 3 立命館大学 草津) 120 - 121

西岡良太・高田光康・山本周作・渡辺信久: 最終処分場余水処理で PFCs を吸着した活性炭から加熱時に放出されるフッ素について, 第 12 回 環境技術学会 研究発表会 (2012 Sep 3 立命館大学 草津) 118 - 119

山本周作・高田光康・西岡良太・渡辺信久・竹峰秀祐・藤井滋穂・田中周平: 熱処理・燃焼分解による活性炭に保持された F 分の計測とその阻害要因, 第 23 回 廃棄物資源循環学会研究発表会(2012 Oct 22-24, 仙台) D4-5, 講演論文集 549-550

Watanabe N, Takata M, Hayakawa K: Mass flow of fluorine, chlorine and bromine in an industrial waste incinerator. 23rd Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management (JSMCWM), FC3, pp 631-632, 2012 Oct 22-24, Sendai

河野佑太, 田中周平, 藤井滋穂, 埜村朋之, Chinagarn Kunacheva, 鈴木裕識, Dinh Hung QUANG (2012) 過硫酸カリウム／紫外線照射によるペルフルオロ化合物類の分解条件の検討
日本水環境学会年会, 講演集, vol.46, p.55

河野佑太, 田中周平, 藤井滋穂, 埜村朋之 (2012) 連続流れ式紫外線反応装置を用いたペルフルオロ化合物類の完全分解条件の検討, 環境技術学会研究発表会予稿集, vol.12, p116-117

過硫酸カリウム／紫外線照射によるペルフルオロ化合物類の分解条件の検討, 河野佑太, 田中周平, 藤井滋穂, 埜村朋之, Chinagarn Kunacheva, 鈴木裕識, Dinh Hung QUANG, 第 46 回日本水環境学会年会, vol.46, p55-55 (2012)

山本 周作・渡辺 信久 : 有機ハロゲン化合物の分解に及ぼす温度・添加剤の影響, 第 22 回環境化学討論会 (2013 Jul 31- Aug 2, 府中市), 講演論文集 364-365

Dinh Quang Hung, Shigeo Fujii, Shuhei Tanaka, Yuta Kono, Chinagarn Kunacheva, Tomoyuki Nomura, Hidenori Harada, Effects of acid and oxidant concentrations on continuous flow analysis of PFCAs by a colorimetric method, 第 47 回日本水環境学会年会, vol.47, p324-324 (2013)

渡辺信久 : 医療系廃棄物を受け入れる産業廃棄物焼却施設でのハロゲン・マスバランス調査, 第 22 回 環境化学討論会 (2013 Jul 31- Aug 2, 府中市), 講演論文集 598-599

山本周作・渡辺信久: 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊における反応促進因子に関する実験的検討, 第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2013 Nov2-4, 札幌) C1-9, 講演論文集 423-424

Yamamoto S, Takata M, Watanabe N (2014) Destruction of organic Cl and Br through incineration enhanced by alkali and zeolite. The 3R International Scientific Conference on

Material Cycles and Waste Management and 13th Expert Meeting on Solid Waste Management in Asia and Pacific Islands, A_066, 2014 Mar 10-12, Kyoto Japan

■知的財産権の取得状況■

特になし

■特許 実用新案登録 ■

特になし

有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊の可視化・最適化 (研究代表者 大阪工業大学 渡辺信久)

【対象】有機ハロゲン化合物

org F : PFOS/PFOAなどの撥水剤
org Cl : 農薬、PCBなど
org Br : 難燃剤など
org I : 医薬品など

製品廃棄物および
排水・廃棄物処理残渣

【現状】

- 焼却に対する不安感・アレルギー
- 製品には「廃棄時には自治体のルールに従って、処理してください・・・」⇒余計に不安
- 排水処理残渣など、PFOS/PFOAの最終的な行き場所は、やはり焼却か
- 熱化学的処理での効率のいい条件は？

【到達目標】

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各化合物の分解の序列 = メカニズムの可視化

迅速な排ガス中の元素別有機ハロゲンの計測 = モニタリングの可視化

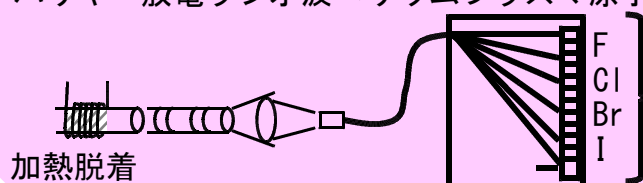
「効率的な破壊の実現」=最適化

既存のシステムがどの程度の破壊効率を持つのか

さらなる効率化・改善に向けた工夫

【研究の特徴 1 迅速でわかりやすいモニタリング(可視化)】
バリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ原子発光法(独自で開発)

【研究の特徴 2
ハロゲン種類
ごとの比較】



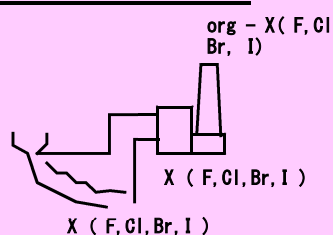
【研究手法】

実炉でのマスバランス

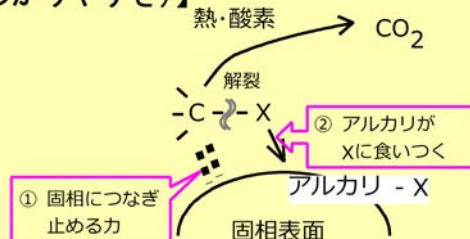
室内実験

熱化学的破壊

再合成



【破壊メカニズムの可視化 (わかりやすさ)】



【結論】

- 1) OX-RRによるモニタリング
包括的かつ迅速な有機ハロゲン破壊モニタリングが可能である。
- 2) 熱化学的破壊の効率化
効率的な熱化学的破壊のメカニズムとして、下記の2点が有効である。
 - ① 固相に引き留めておくこと
 - ② ハロゲンを取り込む機能(アルカリの付与)
- 3) ハロゲン別の方針決定
Brが有機態になりやすい傾向を持つなど、F, Cl, Br間で挙動に違いが見られた。その特質にあわせて、熱化学的破壊の技術的方針を決定することができる。

Visualization and optimization of thermochemical destruction of organohalogen compounds
(Research leader: WATANABE Nobuhisa, Osaka Institute of Technology)

Destruction of organic chlorinated compounds must be accompanied by not only technology but also social communication. The visualization and optimization of techniques can contribute to consensus for it. In particular, simple and quick monitoring and mechanism discussion easy to understand are the aim of the research.

Laboratory experiments were conducted as follows:

thermochemical destruction organic Cl and Br in quartz tube furnace;

organic F compounds in aqueous solution was mineralized using photo radical process;

gaseous organic F determination by helium plasma spectroscopy

and

thermochemical resynthesis of organic Cl and Br from municipal waste incinerators fly ash.

Real sample from two waste treatment sites was studied as follows:

charcoal bearing organic F from leachate treatment in landfill was re-activated

and

mass flow of F, Cl and Br in industrial waste incinerator was analyzed.

Destruction of organic halogen was evaluated by residual ratio (OX-RR) instead of destruction and removal efficiency (DRE). Element selective halogen determination were performed by helium plasma atomic emission spectroscopy. Those methodology provides simple, overall and quick monitoring of destruction residue.

Scientific investigation proved that enhancement of thermochemical destruction of organic halogen are achieved by fixation of compound to solid phase and alkali attack during thermal process. Adsorption to activated carbon has a role of solid phase fixation; at the same time, carbon lime or sodium hydroxide addition are valuable for effective destruction.

Organic Br was found to occur more easily than organic Cl throughout experiments both in destruction and resynthesis. A visual and theoretical comparison was illustrated, which gives element - specific information for new halogen based compounds issue.