

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 焼却飛灰上での微量有機汚染物質の再合成における重金属の役割
解明

国庫補助金精算所要額 (円) = 69,894,000

研究期間 (西暦) = 2003-2005

研究年度 (西暦) = 2003-2004

代表研究者 = 高岡昌輝 (京都大学)

共同研究者 = 山本孝 (東京工業大学)、武田信生 (京都大学)、田中庸裕 (京都大学)

研究目的 = 都市ごみ焼却施設からのダイオキシン類の排出量は様々な対策により、削減されつつあるが、燃焼改善を行っても未燃分は残留し、ガス冷却過程においてダイオキシン類が再合成することは周知の事実である。都市ごみ焼却施設からの総量を削減し、かつ飛灰中のダイオキシン類の処理をしなくともよいような低濃度にするためには、ガス冷却過程におけるダイオキシン類の再合成をなくすことが必要である。これまで、多くの先行研究がなされているが、飛灰中の重金属の役割については明確になっていない。これは実際にダイオキシン類を生成している場(温度、雰囲気)での重金属の化学形態の変化がわからなかったことによる。本研究では飛灰上でのダイオキシン類の再合成メカニズムにおける重金属の役割を大型放射光施設 SPring-8 における *in situ* X 線吸収端微細構造 (XAFS) 分析により明らかにし、再合成抑制技術に資する基礎的知見を得ることを目的とした。

研究方法 = 本研究では、大きく 2 つの研究方法により焼却飛灰上でのダイオキシン類の再合成における重金属の役割の解明を行った。1 つは、模擬飛灰および実飛灰中の銅、鉛、鉄、亜鉛の化学形態の特定であり、SPring-8 における XAFS 分析により行った。XAFS 分析においては、*in situ* で測定可能なように特別な実験装置を作成し、加熱雰囲気下での各重金属のダイナミックな化学形態の変化について測定を行った。銅については、11 種の銅化合物を用いてそれぞれ模擬飛灰を作成した。鉛、鉄、亜鉛についてはそれぞれの塩化物および酸化物を用いて模擬飛灰を作成した。また、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた模擬飛灰では、より正確に反応温度を決めるために、時間分解能の高い白色光 *in situ* XAFS 分析を行った。実飛灰については、5 種類の実飛灰 (A-E) を採取し、そのうち 3 種類について加熱時の各種重金属の化学形態変化を調査した。

一方、各種飛灰におけるダイオキシン類等の微量有機汚染物質の再合成挙動については、同条件下で大学の実験室内において、加熱実験を行い、その濃度変化を測定した。*in situ* の実験では経時変化が重要であることから、いくつかの飛灰について、真空紫外光-飛行時間型質量分析計 (VUV - TOFMS) によるクロロベンゼン類測定をオンラインで行い、ダイオキシン類等の微量有機汚染物質の再合成挙動を考察するうえでの一助とした。

結果と考察 = まず、実験室内における各種飛灰のダイオキシン類生成量について調査した。今回使用した 5 種の実飛灰のうち C 灰が含有量および 300 における生成量ともに大きく、この理由として、C 灰中の銅化合物濃度が高く、ダイオキシン類の再合成能が高いことが一因と考えられた。

次に、模擬飛灰を用いて、銅化合物種によるダイオキシン類等の微量有機汚染物質の生成量について調査した。銅塩化物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$:アタカマイト) および硫化銅、硫酸銅を用いた場合に極めて高い生成量を示した。これは銅酸化物系(CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Cu_2O) のダイオキシン類生成量を比べると 200 倍以上の差があった。ダイオキシン類を測定しているものだけで、その生成量の大きさを、触媒効果の大きさを順位付けすると、

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CuS} > \text{CuSO}_4 > \text{CuCl} > \text{アタカマイト} \gg \text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO} > \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{銅なしの場合}$

となった。塩化銅については先行研究と比べても妥当であったが、硫化銅、硫酸銅、アタカマイトについてはこれまで高いダイオキシン類生成量は報告されておらず、新たな銅化合物のダイオキシン類生成能を明らかにすることができた。特にアタカマイトについては実飛灰中にもっとも含まれていると考えられている物質であり、模擬飛灰の実験からも実飛灰での生成の裏付けができた。

銅以外の重金属におけるダイオキシン類等の微量有機汚染物質の生成量について、鉄化合物を比較すると

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeS}$

の順番で生成量大きいことが分かった。鉛、亜鉛化合物は銅、鉄化合物よりもひと桁以上小さい生成量となることが分かった。塩化物 > 酸化物の順で生成量が大きかった。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 は銅塩化物、硫化物よりはやや少なかったが、銅酸化物などに比べると明らかに触媒活性が高かった。各種重金属を塩化物、酸化物同士で比較すると

$\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III}) \gg \text{Fe}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$

の順番で生成量大きいことが分かった。

生成量を測定する一方で、SPring-8 において飛灰加熱時の重金属の化学形態変化を XAFS 分析した。最も注目される実飛灰中の銅の挙動について、飛灰では室温においてはアタカマイトが高い割合で存在した。アタカマイトは化学式から塩化第二銅と水酸化銅との複塩

であり、オキシクロライド ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO}$) の構造に近いものである。このことからオキシクロリネーションが生じることが推測された。300 ℃へ昇温・保持されると銅は室温から大きく化学形態を変化させた。300 ℃への昇温により 2 価の銅が存在しなくなり、単体、1 価の銅化合物のみで構成された。これは極めて飛灰中が還元雰囲気にあることを示唆している。以上のことから、温度により非常に複雑な変化を示し、酸化還元反応が活発に生じていることが *in situ* XAFS 分析により明らかになった。特に興味深いのは室温では 2 価の銅化合物が加熱することにより 1 価ないしは単体の銅化合物に変化することである。

模擬飛灰では、 Cu 、 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Cu_2O はいずれも 300 ℃、400 ℃へ昇温させることにより大部分が CuO になり、 CuCl の形態を含まないのが特徴であった。これに対して、 CuCl 、 CuCl_2 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuS については、いずれも 300 ℃において CuCl として存在する割合が 20%程度あった。アタカマイトについては加熱時にあまり変化がなかった。これはアタカマイトの主構成物質は水酸化銅であることが影響していると考えられた。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた模擬飛灰中反応をより正確にとらえるため、時間分解能が高い白色光 *in situ* XAFS での流通式加熱実験を行った結果、ダイオキシン類生成のための銅の還元反応が 210 ℃から生じ、260 ℃以上の温度から灰上の銅が酸化され始めることがわかった。

以上より、銅化合物が関与する場合、酸化還元反応を繰り返す触媒反応によりダイオキシン類が生成することがわかった。また、この生成反応においては 1 価の銅である CuCl が律速段階であることが示唆された。この反応は 200 ℃付近から始まることがわかり、一般に考えられているダイオキシン類合成温度よりも低い温度から始まることが明らかにされた。

銅以外の重金属において、実飛灰加熱時の鉄の変化についてはほとんどその化学形態変化はなかった。鉄化合物を用いた模擬飛灰では、酸化物はほとんど変化がなかったが、塩化物については温度上昇とともに変化した。亜鉛、鉛については、実飛灰では温度上昇とともに変化が認められ、塩化物から酸化物に移行する傾向が認められた。模擬飛灰では、酸化物および塩化物ともにあまり変化がなかった。これらのことから実飛灰では比較的低温で塩素が放出されていることが示唆されるが、亜鉛、鉛は銅に比べてダイオキシン類の生成には寄与していないことがわかった。また鉄は実飛灰中では塩化物で存在しておらず、寄与は小さいと考えられた。

結論 = 飛灰中の銅の存在化学形態は、加熱温度によりその形態を大きく変化させた。酸化雰囲気でも銅は還元され、300 ℃では CuCl が主体となった。模擬飛灰で同様の実験を行うと $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、同様の変化が認められ、これまでの研究者の結果を裏付ける証拠が得られた。加えて、硫化銅、硫酸銅もダイオキシン類生成能が大きいことがわかった。極めて複雑な酸化還元反応がダイオキシン類再合成温度域で生じていることがわかり、ダイオキシン類生成量と *in situ* XAFS 分析による銅の化学形態変化と一致した。これに対して、飛灰中の主要な重金属である亜鉛、鉛については、銅のようなダイナミックな変化は認められず、ダイオキシン類生成量も低かった。鉄については、模擬飛灰において塩

化鉄はダイナミックな変化が認められ、これらのダイオキシン類生成能とは一致したが、実飛灰中では塩化鉄では存在しておらず、実飛灰でのダイオキシン類生成の寄与は大きくないことが示唆された。したがって、ダイオキシン類の生成と重金属の化学形態変化の関係が本研究により明確になり、飛灰中の重金属のうち、亜鉛や鉛は塩素源としての役割をもつが、銅は塩素源および触媒として役割をもつことが明らかにされた。