

# チオ尿素による芳香族有機塩素化合物類の生成抑制機構 Inhibition Mechanism of Chlorinated Aromatic Compounds by Thiourea

藤森崇<sup>1,2\*</sup>, 中村まどか<sup>2</sup>, 塩田憲司<sup>2</sup>, 高岡昌輝<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院地球環境学堂,<sup>2</sup>同大学院工学研究科 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂  
Takashi Fujimori<sup>1,2\*</sup>, Madoka Nakamura<sup>2</sup>, Kenji Shiota<sup>2</sup>, and Masaki Takaoka<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Global Environmental Studies, and <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto  
University, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

## 1 はじめに

都市ごみ焼却飛灰中におけるポリ塩素化ジベンゾダイオキシン類 (PCDDs)、フラン類 (PCDFs)、ビフェニル類 (PCBs)、およびクロロベンゼン類 (CBzs) の濃縮は、その根本的な削減が求められている。様々な化学的抑制剤を用いた実験室レベルの研究では、抑制剤を添加した場合の PCDD/Fs の抑制率を論じたものが大多数を占めている<sup>1)2)</sup>。添加する対象である都市ごみ焼却飛灰の模擬飛灰の組成、実験条件などによっては、効果的な抑制率を示さない場合もある。抑制現象を支配する仕組み (抑制機構) が理解されていない、または、仮説のまま研究・議論が進められてしまっているため、こうした相反する結果に対して明瞭な根拠を示されていないのが実情である。本研究では、これまで継続的に実施してきた抑制剤添加実験の結果の中から、とりわけ抑制率の高かったチオ尿素に着目し、その抑制に関する支配的な反応機構を実証できたため、ここに報告する。

## 2 実験

チオ尿素 ( $S=C(NH_2)_2$ ) を模擬飛灰および実飛灰に添加した実験を行った。先行研究<sup>3),4)</sup>を参考にし、活性炭 (3.0% C)、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0.2% Cu)、NaCl (10% Cl)、 $SiO_2$  (残り) を添加無しの模擬飛灰とした (MFA-Cu とする)。実飛灰 (RFA) はストーカ炉で燃焼された後、電気集じん機で捕集された飛灰を用いた (活性炭および消石灰の噴霧は行われていない)。チオ尿素は 0.5, 1.0, 2.0% の添加率とした。石英製の反応管内に 10%  $O_2$  -90%  $N_2$  ガスを流量 50 mL/min で導入し、その中で各飛灰を 300°C で 30 分間加熱した。発生する PCDDs, PCDFs, PCBs, CBzs の濃度を定量し、添加無しの場合の生成量と比較し、生成抑制効果を調査した。活性炭、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、抑制剤を 1:1:2 の比で混合した模擬飛灰に対し、同様の加熱実験を行った。加熱後の残渣に対し X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定し、室温、200°C、300°C、400°C における残渣中の銅、塩素、硫黄、炭素の化学形態変化から、チオ尿素添加時の芳香族塩素化合物の生成抑制機構について考察した。この内、塩素および硫黄の XAFS 測定は、PF の BL-11B にて、炭素の XAFS 測定は BL-11A にて実施した。

## 3 結果および考察

### 3.1 抑制効果

模擬飛灰において、チオ尿素添加条件について高い抑制効果が得られた。1.0% 添加時 (MFA-T) において、PCDDs, PCDFs, PCBs, CBzs の抑制率は、それぞれ、99.98% 以上、99.97% 以上、99.7% 以上、99% 以上であった。添加率の増加 (0.5%, 1.0%, 2.0%) に伴って抑制率の向上が見られた。MFA-T は、チオ尿素および  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  無添加模擬飛灰 (MFA-B) とほぼ同じ濃度に抑制された。したがって、チオ尿素添加によって銅触媒 ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) の働きが抑制された可能性が示唆された。実飛灰へのチオ尿素添加実験の結果は、模擬飛灰に比べ抑制率が低くなる傾向が見られた。1.0% 添加時 (RFA-T) の PCDDs, PCDFs, PCBs, CBzs の抑制率は、加熱後の RFA (RFA-H) に比べそれぞれ、61%, 83%, 29%, 74% であった。これは、実飛灰に存在し、模擬飛灰に存在しない多岐にわたる組成元素に要因があると考えられる。しかし、チオ尿素添加条件では、RFA 中の有機塩素化合物量よりも低濃度、低 TEQ 値まで抑制した。この結果は、元々 RFA 中に含有されていた有機塩素化合物量を減少させていると解釈でき、直接的な抑制作用を示していると考えられた。

### 3.2 XAFS

チオ尿素による抑制機構を実証的に把握する目的で、XAFS 用のチオ尿素添加模擬飛灰 [MFA-T] 中の主要な元素の XAFS 測定を行った。銅と塩素の XAFS スペクトルの測定結果および化学形態変化を図 1 に示す。[MFA-T] 中の銅の XANES スペクトルは、加熱と共にその形状を変化させた (図 1A)。標準スペクトルとの線形重ね合せの結果、加熱により銅は硫黄と結合し  $CuS$ ,  $Cu_2S$ ,  $CuSO_4$  が形成している可能性が示された (図 1B)。塩素の NEXAFS スペクトルは、[MFA-T] の非加熱時、200°C、300~400°C の 3 パターンの形状を示した (図 1C)。とりわけ、200°C では塩素の 71% が塩化アンモニウム ( $NH_4Cl$ ) として固相に存在していると考えられた (図 1D)。400°C において、 $NH_4Cl$  は同定されなかったが、融点 (338°C) 以上となり揮発したと思われる。チオ尿素構造中の窒素および塩化銅 (II) 中の塩素が由来となって  $NH_4Cl$  が生成したと考えられる。また、硫黄の NEXAFS スペクトルから、[MFA-T] 中のチオ尿素の熱化学挙動を把握できた。200°C までチオ尿素と類似の形状を保持したが、

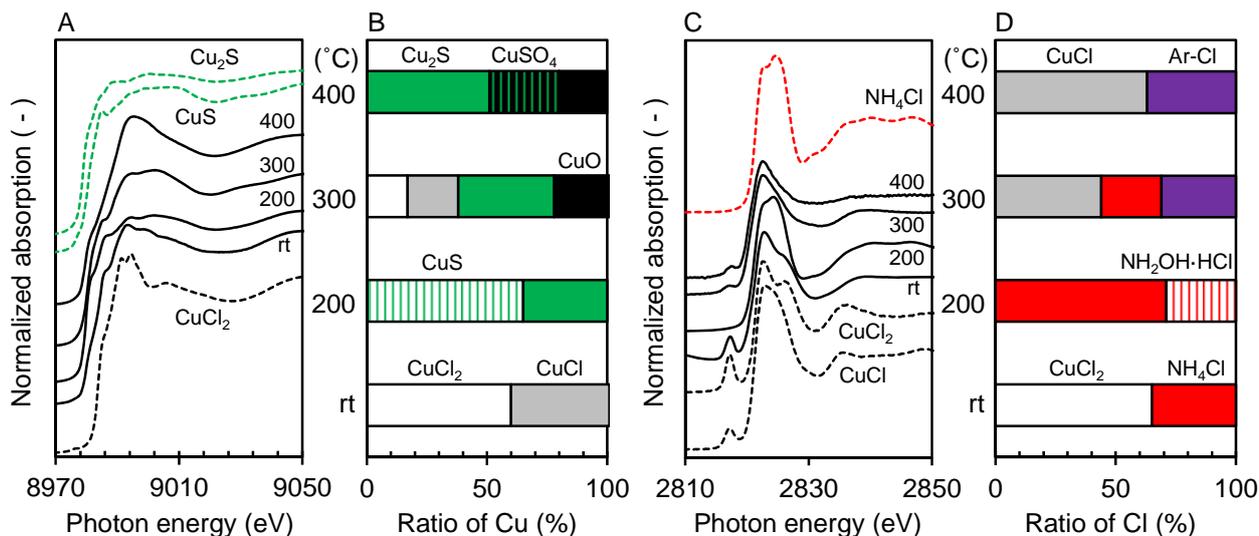


図1 銅および塩素の XAFS スペクトルおよび化学形態解析. A, Cu K-edge XANES スペクトル. B, 銅の化学形態変化. C, Cl K-edge NEXAFS スペクトル. D, 塩素の化学形態変化.

300°C 以上の温度域で大きく変化し、硫黄が銅と結合すると考えられた (図 2)。これより、固体として存在したチオ尿素が融点 (182°C) に達し、構造中の硫黄が銅と結合する反応機構が示唆された。炭素の NEXAFS 測定からは、炭素-硫黄の結合を示すピーク強度の温度による減少が見られ、チオ尿素からの硫黄の脱離が示唆され、これは硫黄の NEXAFS の結果と調和的であった (図は示していない)。また、反応性の高い芳香環の  $\pi$  電子由来構造に変化がなかった。このことはチオ尿素による芳香族有機塩素化合物の生成抑制が反映されていると考えられた。

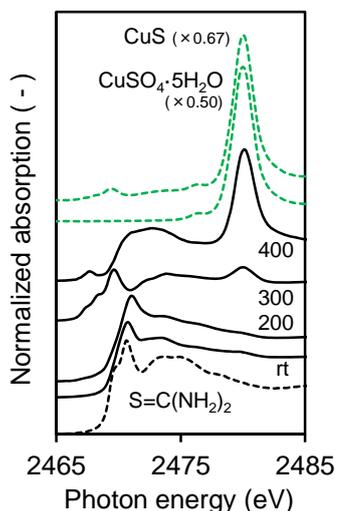


図2 S K-edge NEXAFS.

### 3.3 チオ尿素による抑制機構

以上の結果から、チオ尿素による抑制機構について考察する。チオ尿素の添加・加熱により、強い触媒作用を持つ塩化銅 (II) が、チオ尿素由来の硫黄と反応することで弱い触媒作用の硫黄との反応生成物 (CuS, Cu<sub>2</sub>S, CuSO<sub>4</sub>) に変化したことが、抑制効果の一因となっていると考えられる。しかし、硫黄

との反応生成物が生じる際に塩化銅 (II) から塩素が放出され、これにより炭素網が塩素化される可能性が十分にある。チオ尿素は構造中の窒素が、熱分解によりアンモニアガスになる等して塩化銅 (II) 由来の塩素と反応し、塩化アンモニウムが生成する (e.g.  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ ) ことで、炭素網の塩素化を阻害していると考えられる。

### 4 まとめ

チオ尿素は、都市ごみ焼却飛灰中の PCDD/Fs, PCBs, CBzs を効果的に抑制する効果を示した。模擬飛灰実験から、特に触媒銅の働きを抑制する可能性が示され、実飛灰中に含有されている PCDD/Fs, PCBs, CBzs が削減されることも判明し、直接的な分解作用も示唆された。銅、塩素、硫黄の XAFS 測定・解析の結果、触媒銅の硫 (酸) 化および、塩化アンモニウム形成による炭素網の塩素化阻害が、実証的に示されたチオ尿素の支配的な抑制機構であると考えられた。

### 謝辞

本研究は科研費・若手研究 (A) (26701012) および住友財団環境研究助成 (123120) の助成を受けて実施した。

### 参考文献

- [1] P. Samarasinghe *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5092 (2000).
  - [2] M. E. Pandelova *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3345 (2005).
  - [3] T. Fujimori *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 8053 (2009).
  - [4] T. Fujimori *et al.*, *Anal. Sci.* **26**, 1119 (2010).
- \* fujimori.takashi.3e@kyoto-u.ac.jp