

XAFS を用いた焼却飛灰上のダイオキシン類生成機構の解明 Study on Formation Mechanism of Dioxins in Fly Ash Using XAFS

高岡昌輝¹, 藤森崇¹, 大下和徹¹, 武田信生², 森澤眞輔¹
Masaki Takaoka^{1*}, Takashi Fujimori¹, Kazuyuki Oshita¹, Nobuo Takeda² and Shinsuke Morisawa¹.

¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyotodaigakukatsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan.
²Eco technology Research Center, Ristumeikan University, Kusatsu, Shiga, 525-8577, Japan.

*e-mail: takaoka@environ.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

ダイオキシン類は様々な発生源から排出される。特にごみ焼却施設からの排出は大きな社会的問題となり、現在ではダイオキシン類は環境汚染物質の代名詞になっている。

ごみ焼却施設におけるダイオキシン類の生成には様々なルートがあることがわかっているが、焼却飛灰（ごみ焼却排ガスに伴って排出される軽い灰）が関与した反応の寄与が大きいとされている。特にその中でも 200°C~400°C 域での未燃炭素からのダイオキシン類の生成を「*de novo* 合成」と呼び、重要視されている[1]。この合成では触媒として銅や鉄が関与していることが従来の研究より明らかとされている[2, 3]。しかしながら、生成機構の詳細についてはこれまでわかっていなかった。これは、ダイオキシン類が極めて微量な物質であることと、反応場である飛灰に様々な物質が含まれていることにより、実際に起こっている反応を同定することが大変難しいためである。そのため、これまでの多くの研究では、組成を単純化した模擬飛灰をつかってダイオキシン類の生成量や生成パターンの分析を行うことにより調べられており、飛灰中の金属触媒の状態変化については詳しく調べてこられなかった。

そこで、著者らは、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析によりごみ焼却飛灰中の関与する元素の存在状態を明らかにし、さらに温度およびガス雰囲気における銅や鉄、塩素の存在状態の変化をとらえ、ごみ焼却に伴うダイオキシン類の生成機構の解明を試みた。本講演では銅、塩素の挙動を中心に報告する。

まず、飛灰中のごく微量の銅がどのような化学状態で存在しているのかを明らかにすることが必須であると考え、SPring-8BL01B1 にて実際の飛灰を対象に XAFS を測定した。XANES の解析より、焼却飛灰中の銅は、主に 2 価化合物で存在し、化合物形態としては、塩化物と酸

化物が共存もしくは複塩の形 ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl , CuO など) で含まれていることがわかった[4]。

次に、飛灰上で実際にダイオキシン類が生成している状態における銅の動的な変化を調べるため、SPring-8 の BL01B1 実験ハッチ内で飛灰を加熱し、ダイオキシン類の生成を再現し、その時の飛灰中の銅の化学状態を *in situ* XAFS 分析で直接測定した。その結果を図 1 に示す[5]。

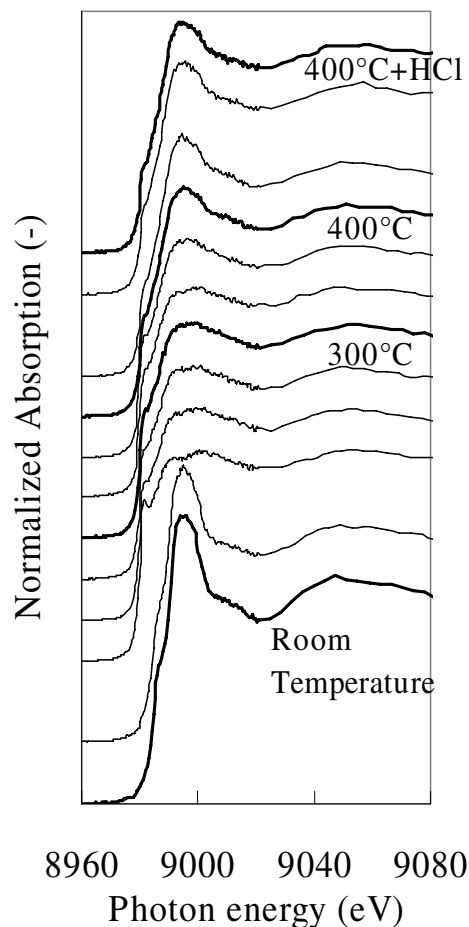


Fig. 1 飛灰中でのダイオキシン類生成時の銅の *in situ* XANES スペクトル変化[5]

この結果より, *in situ* XAFS 分析から, 実飛灰中の銅は温度により非常に複雑な化学変化を示し, 酸化還元反応が活発に生じていることが初めて明らかになった. 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単体の銅もしくは 1 価の銅化合物に変化することである.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた模擬飛灰の加熱においても, 室温では 2 価の銅が実飛灰と同様に低温域で強く還元されることが観察された. CuO ではそのような挙動を示さず, 以上より, 飛灰中の銅は塩化銅を中心としたサイクルを描いていることがわかった. これは従来, 他研究者によって推測されてきた挙動を実際に証明することとなった.

これまで述べた実験では, 銅をターゲットとして測定してきたが, 塩化銅が変化する場合, それに応じて塩素も変化するはずである. したがって, 塩素の挙動を調べることにより, 一層塩化銅の変化が確かなものとなる. そこで, Photon Factory のビームライン BL-11B および BL-9A において, Cl K 吸収端 XANES を測定した. その結果を図 2 に示す.

温度上昇とともに, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルから CuCl のスペクトルに近づき, 250 - 350 °C の温度域では XANES スペクトルが大きく変化した. 特に 300 °C で, 2830 eV の post-edge ピークは潰れ, そこまで 2826 eV にあった white-line は約 1.0 eV 低エネルギー側にシフトした. XANES スペクトルは銅が 2 価から 1 価へと還元される過渡状態を表していると考えられるが, 塩素は銅以外の物質と結合している可能性がある. つまり, この 300 °C の状態は, 一部の塩素が銅から離れて炭素と結合していることを示唆しており, 実際に芳香族塩素化合物や鎖状塩素化合物の標準スペクトルの位置と合致することがわかった. また, その存在量も 300 °C で最大量を示し, 同時に測定しているクロロベンゼン類の生成量と同じ挙動を示していた. 以上より, ダイオキシン類そのものではないが, その指標となるべき有機塩素の存在を XANES から見出すことができた[6].

以上, ダイオキシン類の生成機構解明に XAFS を適用してきた事例を紹介した. XAFS は環境試料中の微量な元素の挙動を調べる場合, この上ないパワフルな方

法である. 今後も様々な系に適用していきたいと考えている. 最後に SPring-8, PF ともに多くの方々にお世話になっており, 感謝の意を表したい.

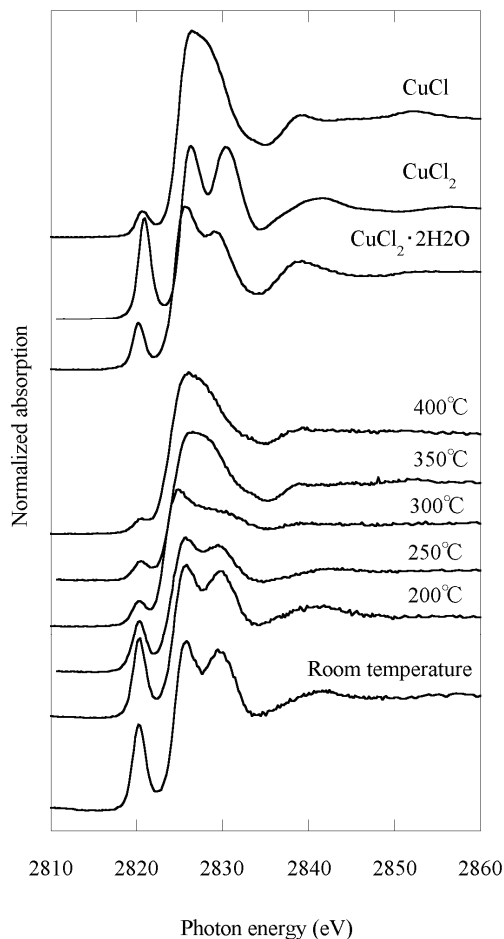


Fig. 1 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた模擬飛灰加熱時の塩素の XANES スペクトル変化[7]

参考文献

- [1] Karasek, F., *Organohalogen Compounds*, 23, 315 (1995)
- [2] Buckens, A., Huang, H., *J. of Haz. Mater.* 62, 1 (1998)
- [3] Stieglitz, L., Vogg, H.: *ISWA 88 Proceedings of 5th Int. Solid Wastes Conference*, 1, 331 (1988).
- [4] Takaoka, M., et al.: *Chemosphere*, 59, 1497 (2005).
- [5] Takaoka, M., et al.: *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5878 (2005).
- [6] Fujimori, T., and Takaoka M., *Environ. Sci. Technol.*, in press
- [7] 高岡昌輝; 放射光., 20, 1 (2007).