

酸化カルシウムを用いたダイオキシン類分解反応に関する研究

環境システム学専攻 環境安全工学分野 56751 塚本多矩

1. 緒言

現在わが国では年間約50億トンもの廃棄物が排出されており、その焼却処分に伴い環境中へ排出されるダイオキシン類が問題視され、廃棄物焼却施設において焼却条件の改善によるダイオキシン類生成量の低減や焼却灰の薬剤処理による不溶出化といった対策がなされてきた。現在では、溶融炉で廃棄物を高温焼却することによりダイオキシン類を熱分解し、排出を抑制する技術が有望視されており、各地方自治体でこの技術を採用した新規焼却施設が導入されつつある。しかし、溶融炉は高度な耐熱構造を必要とし、施設の建設とその維持に多大なコストがかかるという欠点が指摘されており、より低コストなダイオキシン類排出抑制技術の開発が求められている。

そのような技術の一つとして、従来の廃棄物焼却施設から排出されたダイオキシン類を含有する焼却飛灰に酸化カルシウム添加し、攪拌・混焼することにより焼却飛灰中のダイオキシン類を分解するAGRシステムが株式会社日本環境システムにより開発された。このダイオキシン類分解手法は焼却飛灰の無害化および再資源化が比較的低コストで可能であるだけでなく、現行の廃棄物焼却施設をそのまま継続して使用できるという利点を持つ。しかし、そのダイオキシン類分解反応機構については添加する酸化カルシウムや飛灰に含有される金属酸化物やなどの影響が示唆されているが、十分には解明されておらず実用化には至っていない。

2. 目的および方針

本研究はAGRシステムでダイオキシン類の分解に使用されている酸化カルシウムに着目し、酸化カルシウムがダイオキシン類分解反応に与える影響について解明することを目的とした。

本研究はラボスケールの固定床流通系反応装置を使用した酸化カルシウム存在下におけるダイオキシン類モデル物質(2,3,7,8-テトラクロロフェノール)分解反応の温度・雰囲気依存性の解析、同装置を使用したダイオキシン類前駆体(2,3,7,8-テトラクロロフェノール、p-クロロフェノール、クロロベンゼン)の分解反応および脱塩素反応の挙動解析、そして反応場における酸化カルシウム表面の赤外分光分析の3点により構成される。

3. 酸化カルシウム存在下におけるダイオキシン類モデル物質分解反応の温度・雰囲気依存性

3.1 目的

酸化カルシウムのダイオキシン類分解促進効果の有無について検討するため、酸化カルシウム存在下におけるダイオキシン類の分解反応挙動についてダイオキシン類モデル物質分解率および分解生成物の温度依存性・雰囲気依存性の面から検討した。

ダイオキシン類を直接実験に使用することは、安全性の面から困難であるため、ダイオキシン類のモデル物質として2,3,7,8-テトラクロロフェノールを使用した。2,3,7,8-テトラクロロフェノールはハロゲン化芳香族化合物のなかでもダイオキシン類とよく似た分解挙動を示すこと、ハンドリングの容易さなどの理由により、ダイオキシン類のモデル物質として、ダイオキシン類関係の研究でよく用いられている。

3.2 実験

3.2.1 実験装置および実験条件

実験装置として固定床流通系反応装置を作成し、2,3,7,8-テトラクロロフェノールの分解実験を行なった(図 1)。

石英管に酸化カルシウムを充填した反応場を赤外炉により設定温度にまで加熱した後、リボンヒーターにより気化した2,3,7,8-テトラクロロフェノール 0.5 mLを反応場に流通させた。反応排ガス中の高沸点成分はジクロロメタンのインピンジヤーを用いて捕集した。インピンジヤー通過後の排ガスはテドラーバックにより捕集した。

空気雰囲気下400℃-700℃の温度範囲で実験を行い、各温度における2,3,7,8-テトラクロロフェノールの分解率の測定および分解生成物の定量を行った。ま

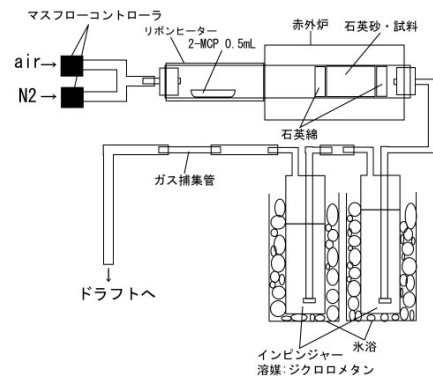


図 1 固定床流通系反応装置

た、対照実験として反応場に酸化カルシウム試料を充填しない系での o -クロロフェノール分解実験も同様の条件で行ない、酸化カルシウムの影響について検討した。

さらに o -クロロフェノール分解率の反応雰囲気依存性についても検討するため、窒素雰囲気下において同様の実験を行った。

3.2.2 分析

ジクロロメタンにより捕集した高沸点成分はGC-MS(島津製作所製,GCMS-QP5000)を、ジクロロメタン通過後の排ガス成分はGC(島津製作所製,GC-8A)を用いて定量した。また、充填試料中の成分はXRD(リガク製,MiniFlex)と検量線法定量分析ソフトウェア(リガク製)およびイオンクロマトグラフィを用いて定量した。

3.3 結果

3.3.1 o -クロロフェノール分解反応の温度依存性

空気雰囲気下での各反応温度における o -クロロフェノール分解率を図 2 に示す。反応場に酸化カルシウムを充填しない場合、700°Cにおいても分解率は10%程度にとどまったのに対し、酸化カルシウム存在下では300°Cから400°Cで急激に分解率が向上し、700°Cでは98%となった。

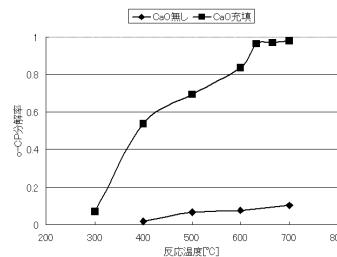


図 2 空気雰囲気における o -CP 分解率の温度依存性

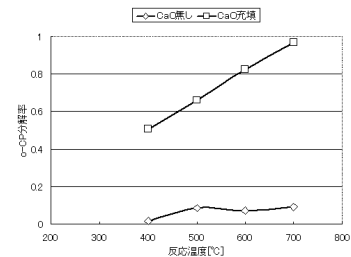


図 3 窒素雰囲気における o -CP 分解率の温度依存性

また、窒素雰囲気下での各反応温度における o -クロロフェノール分解率を図 3 に示す。窒素雰囲気下においても空気雰囲気下と同様に、反応管に酸化カルシウムを充填することにより、測定した全温度領域で o -クロロフェノールの分解率が向上する様子が確認された。

このことから、空気、窒素雰囲気下において、酸化カルシウムは o -クロロフェノールの分解を促進する効果を有することが示唆された。これは気相中での熱分解および酸化分解に加えて、酸化カルシウム表面での吸着が関与する不均一系反応により o -クロロフェノールが分解しているためと考えられる。

3.3.2 酸化カルシウム存在下での o -CP分解における雰囲気依存性

400°Cから700°Cの温度範囲において、空気雰囲気および窒素雰囲気での o -クロロフェノール分解率は近い値となっており、雰囲気中の酸素濃度による o -クロロフェノール分解率への影響は小さいと考えられる。一方で二酸化炭素などの反応生成物の生成量は空気雰囲気と窒素雰囲気で大きく異なっており、この点については雰囲気中の酸素濃度の寄与が示唆される。

4. 酸化カルシウム存在下におけるダイオキシン類前駆体の分解反応および脱塩素反応

4.1 目的

ダイオキシン類は高温燃焼場において一度分解した後も燃焼場を通過した後に排ガス冷却過程において、再合成により生成するという性質が知られている。再合成経路としては生成経路と同様にハロゲン化フェノールやハロゲン化ベンゼンなどの前駆体からの合成と関連元素からの $de novo$ 合成を経由していると考えられる。特に o -ハロゲン化フェノールからのダイオキシン類合成反応は300°C以下の低温でも進行することが知られている。このため、ダイオキシン類を加熱過程を経て分解するためには、加熱反応場を通過後に再合成を阻害する必要がある。

このような観点から、ダイオキシン類の前駆体として、モデル物質としても使用した o -クロロフェノールに加えて p -クロロフェノール、クロロベンゼンを選出し、酸化カルシウム存在下における分解反応挙動、特に脱塩素反応の挙動について観察し検討した。

4.2 実験

4.2.1 実験装置、分析手法および実験条件

実験装置および分析手法は3.2の実験と同様に行った。反応雰囲気は窒素雰囲気下とし、反応温度500°Cおよび700°Cにお

いて分解実験を行なった。

4.3 結果

窒素雰囲気下での500°Cおよび700°Cにおけるo-クロロフェノール、p-クロロフェノール、クロロベンゼンの分解率および脱塩素反応による反応生成物(クロロフェノールの場合はフェノール、クロロベンゼンの場合はベンゼン)への転化率を表 1に示す。

クロロフェノールについては、どちらの反応温度においても有意な量の分解が確認され、o-クロロフェノールの分解率がp-クロロフェノールを上回った。一方で、クロロベンゼンでは、500°C、700°Cともに約16%程度とかなり低い値となった。この結果からは、クロロベンゼンの分解反応に関しては、酸化カルシウムはクロロフェノールの分解反応にみられる程の分解促進効果は確認できなかった。

脱塩素反応については、500°Cおよび700°Cにおけるo-クロロフェノール、クロロベンゼンの分解および700°Cにおけるp-クロロフェノールの分解において、脱塩素反応の反応生成物の生成が確認され、特に700°Cにおける分解反応においてはクロロフェノールからのフェノールへの転化率がクロロベンゼンからベンゼンへの転化率を大きく上回った。

酸化カルシウムを反応場に充填しない系におけるo-クロロフェノールの分解反応では、脱塩素反応によるフェノールの生成がどの反応温度においても観測されなかったことから、クロロフェノールおよびクロロベンゼンからの脱塩素反応は酸化カルシウム表面における不均一系反応により進行していると考えられる。クロロベンゼンにおいて脱塩素反応が進行することから、ベンゼン環に置換した塩素基と酸化カルシウム表面との反応による脱塩素反応の経路が存在することが示唆される。一方で700°C反応温度領域においてクロロフェノールからの脱塩素反応がクロロベンゼンからの脱塩素反応と比較して著しく速いことから、図4のようにベンゼン環上の水酸基により酸化カルシウム上に吸着した状態から、塩素基と酸化カルシウム表面または表面上に吸着している化学種との反応により脱塩素反応が進行する経路の存在も示唆され、この経路からの脱塩素反応が700°C程度の反応温度においては、支配的となると考えられる。

また、脱塩素反応によるo-クロロフェノールのフェノールへの転化率がp-クロロフェノールのフェノールへの転化率と比較して高い値をとっているが、これは図 4に示した各クロロフェノールの酸化カルシウム表面への吸着状態において、酸化カルシウム表面がBronsted塩基性であるため、ベンゼン環上のπ電子との相互作用が弱く、ベンゼン環が酸化カルシウム表面に対して比較的起きている状態で吸着しているため、p位の塩素と比較して、o位の塩素が酸化カルシウム表面に近くなっていることが原因のひとつとして考えられる。

表 1 o-CP・p-CP・CBの分解率および脱塩素反応生成物への転化率

	分解率	フェノール・ベンゼンへの転化率
500°C		
o-CP	6.61 E-01	3.12 E-02
p-CP	3.42 E-01	0.00 E+00
CB	1.61 E-01	3.52 E-03
700°C		
o-CP	9.68 E-01	2.40 E-01
p-CP	8.11 E-01	1.51 E-01
CB	1.69 E-01	9.03 E-03

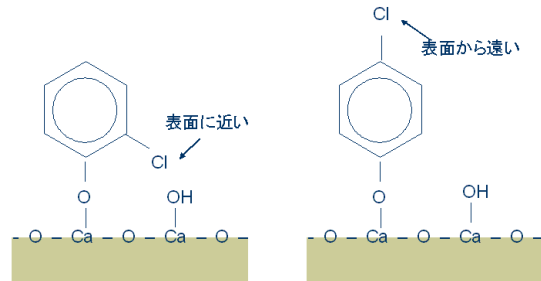


図 4 o-CP と p-CP の酸化カルシウム表面への吸着状態の相違

5. 反応場における酸化カルシウム表面の赤外分光分析

5.1 目的

ダイオキシン類モデル物質分解反応から気相反応の影響を除外し、反応場を酸化カルシウム表面に限定して検討するため、セル内部を真空引き可能な反応セルを作成し、反応場の酸化カルシウム表面を赤外分光分析することにより、酸化カルシウム表面へのo-クロロフェノールの吸着、およびその分解を観察した。

5.2 実験

5.2.1 赤外分光分析用反応セル

図 5のような赤外分光分析用反応セルを作成した。外部から電圧を負荷することにより加熱可能なセル内部のステンレスグリッド上に酸化カルシウムを保持する。反応セルは側面の2面にCaF₂製のビューイングポートを有し、FT-IRの赤

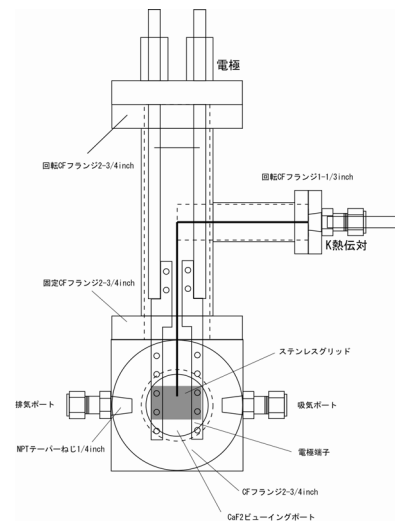


図 5 赤外分光分析用反応セル

外光の光路上にステンレスグリッドを位置させることにより酸化カルシウム表面を赤外分光分析することができる。また吸気ポートと真空ポンプに接続する排気ポートを有し、セル内部への α -クロロフェノール蒸気の導入およびセル内部の排気ができる。

5.2.2 実験方法

セル内部を真空にし、ステンレスグリッドをゆっくりと540°Cまで加熱することにより酸化カルシウム中の水分を除去する。セル内部を常温に戻した後、吸気ポートから α -クロロフェノール蒸気を導入して酸化カルシウム表面に暴露させる。この状態から吸気ポートを閉塞し、反応セル内部を真空に引きなおして気相での反応が進行しないようにし、酸化カルシウムを400°Cに加熱して、酸化カルシウム表面の α -クロロフェノールを分解した。反応に伴う酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化を観察した。

5.3 結果

α -クロロフェノール蒸気の暴露による酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化と気相 α -クロロフェノールのリファレンスを図 6に示す。これより、 α -クロロフェノール蒸気への暴露により、酸化カルシウム表面に吸着することが確認された。

次に、 α -クロロフェノールが吸着した状態からの加熱による酸化カルシウム表面の外観の変化と赤外吸収スペクトルの変化を図 7、図 8に示す。酸化カルシウム表面が黒変していることから、酸化カルシウム表面に吸着した α -クロロフェノールが分解して炭化していることが示唆された。また、図 8より反応に伴って α -クロロフェノールの赤外吸収スペクトルのピークが消失する様子が確認された。反応セル内部は真空になっているので気相での反応は進行しないため、 α -クロロフェノールの分解は酸化カルシウム表面での不均一系反応のみでも進行することが示唆された。

一方で新たに生成するピークとしては、ベンゼン環開裂反応の中間体や生成物として予想されるC=O結合(1870~1540 cm^{-1})やC=C結合(1667~1640 cm^{-1})などの特徴的な化学結合を検出することはできず、目的の1つとしていた α -クロロフェノールの分解に伴うベンゼン環の開裂の確認には至らなかった。

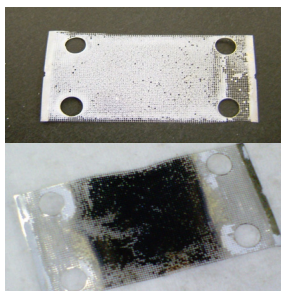


図 7 反応に伴う酸化カルシウム表面の外観の変化

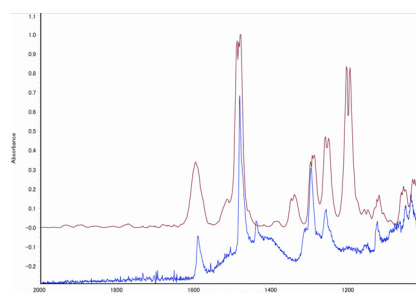


図 6 α -CP 蒸気暴露による酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化(下)と気相 α -CP のリファレンス(上)

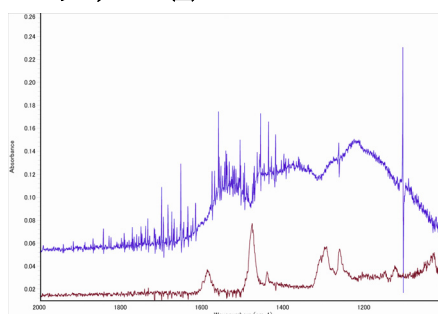


図 8 反応に伴う酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化(反応前: 下 後: 上)

6. まとめ

酸化カルシウムのダイオキシン類分解反応に対する影響について検討するため、固定床流通系反応装置を作成してダイオキシン類モデル物質(α -クロロフェノール)と前駆体(α -クロロフェノール、 p -クロロフェノール、クロロベンゼン)の分解実験を行い、分解率や脱塩素反応の挙動について解析した。結果、以下のことが示唆された。

- 酸化カルシウムは空気・窒素雰囲気下において400°C以上の反応温度で α -クロロフェノールの分解を促進する。
- α -クロロフェノール類の脱塩素反応にはOH基側で酸化カルシウム表面に吸着した状態から塩素が引き抜かれる経路が存在し、吸着状態における酸化カルシウム表面と塩素の距離が脱塩素反応の速度に影響する可能性がある。

さらに、反応場における酸化カルシウム表面を赤外分光分析可能な反応セルを作成し、酸化カルシウム表面における不均一系反応に対象を限定して検討した。結果、 α -クロロフェノール蒸気の暴露により酸化カルシウム表面へ α -クロロフェノールが吸着すること、および吸着した α -クロロフェノールが高温において不均一系反応のみによっても分解することを確認した。

7. 参考文献

- [1] Evans, C. S.:Dellinger, B. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 1325-1330
- [2] Basu, P.;Ballinger, T. H.;Yates,Jr., J. T. Rev. Sci. Instrum. 1998, 59, 8, 1321-1327