

213  
平成 18 年度修士論文

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

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
環境システム学専攻 環境安全工学分野

56751 塚本多矩

## 目次

第1章 緒言	3
1.1 ダイオキシン類について	4
1.1.1 ダイオキシン類とは	4
1.1.2 ダイオキシン類の物性	4
1.1.3 ダイオキシン類の毒性	5
1.2 環境中へのダイオキシン類の排出の現状	11
1.2.1 ダイオキシン類の発生源	11
1.2.2 ダイオキシン類の環境への影響	11
1.2.3 健康への影響	12
1.3 ダイオキシン類排出抑制手法の現状	17
1.3.1 新規ダイオキシン類分解法-AGR システム-	17
1.4 目的	20
第2章 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	21
2.1 はじめに	22
2.2 目的および方針	22
2.3 既往の研究	22
2.4 実験	23
2.4.1 実験装置	23
2.4.2 実験方法	26
2.4.2.1 検量線の作成	26
2.4.2.2 ダイオキシン類モデル物質分解実験	26
2.5 結果と考察	28
2.5.1 分解生成物分析	28
2.5.2 o-クロロフェノール分解反応の温度依存性	31
2.5.3 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	36
第3章 酸化カルシウム存在下におけるダイオキシン類前駆体分解反応	40
3.1 はじめに	41
3.2 目的および方針	41
3.3 実験	44

3.3.1 実験装置	44
3.3.2 実験方法	44
3.3.2.1 検量線の作成	44
3.3.2.2 ダイオキシン類前駆物質分解実験	44
3.4 結果と考察	46
 第4章 酸化カルシウム表面における ダイオキシン類モデル物質分解反応の赤外分光分析	 51
4.1 はじめに	52
4.2 目的および方針	52
4.3 実験	53
4.3.1 赤外分光分析用反応セル	53
4.3.2 酸化カルシウム保持用ステンレスグリッド および加熱用電極ユニット	53
4.3.3 ステンレスグリッド上への酸化カルシウムの保持	54
4.3.4 ステンレスグリッドの加熱特性	55
4.3.5 赤外分光分析装置	55
4.3.6 実験方法	56
4.4 結果と考察	62
4.4.1 o-クロロフェノールの酸化カルシウム表面への吸着	62
4.4.2 酸化カルシウム表面上の o-クロロフェノールの分解	62
4.4.2.1 酸化カルシウムの外観の変化	62
4.4.2.2 赤外吸収スペクトルの変化	62
 第5章 結言	 65
5.1 まとめ	66
 参考文献	 67
 発表要旨	 68
 謝辞	 72

# 第 1 章

## 緒言



## 1.1 ダイオキシン類について

### 1.1.1 ダイオキシン類とは

ダイオキシン類という呼称はポリ塩化ジベンゾパラダイオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン、そして近年これにコプラナーポリ塩化ビフェニルが加わりこの三種の化学物質の総称として用いられている(図 1.1)。コプラナー塩化ビフェニルとは、塩化ビフェニルの内二つのベンゼン環がねじれることなく、平面状になっているものを指し、これらは塩化ビフェニルの中でも特に毒性が高い。それぞれ英語名は Polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs)、Polychlorinated Dibenzofurans(PCDFs)、co-planar Polychlorinated Biphenils(PCBs)である。塩素の置換数や置換位置によって PCDDs には 75 種、PCDFs には 135 種、PCBs には 209 種の物質が存在する。

ただし、これらの全てが高い毒性を持っているわけではなく、異性体ごとにその毒性は異なる。そこで、それぞれの異性体の毒性を評価する指標として毒性等価換算係数(toxic equivalent factors:TEF)が決定された(表 1.1)。これは最も毒性の強い 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD)の毒性を基準とした場合の、それぞれの各物質の毒性を数値で表したものである。それぞれの物質の濃度にこの係数を乗じて換算した濃度を積算したものを TCDD 毒性等価換算濃度(TCDD equivalent : TEQ)といい、いわゆる規制値などはこの濃度により決定される。

ダイオキシン類は化学的に非常に安定な物質であり、大気中に放出された場合、大気中の粒子などに凝縮して地表に降下し、土壌や水を汚染する。さらに、微生物や魚介類から食物連鎖を通じて生体内へ摂取・蓄積されていく。

### 1.1.2 ダイオキシン類の物性

#### ・分子量

ダイオキシン類の分子量はそれぞれの分子式における分子量から計算できる。ハロゲンの置換数によってダイオキシン類の分子量は幅広い値をとる。例として最も毒性が高いとされる 2,3,7,8-TCDD の場合は 320 であり、最大数の塩素が置換している OCDD の場合は 456 である。

#### ・融点と沸点

ダイオキシン類は、純粋な形態で 25℃の場合、無色の結晶状固体として存在する。表 1.2 にダイオキシン類の融点と沸点のデータの一部を示す。

#### ・蒸気圧

蒸気圧はオクタノール・水分配係数および水溶解度といったファクターとともに、土壌、水、大気といった環境における分配を支配する。

ダイオキシン類は難揮発性物質に分類され表 1.3 に主要なダイオキシン類の蒸気圧を示す。この表のデータはハロゲン置換数が増加するに従い、蒸気圧が低下することを示している。

#### ・水溶解度

水溶解度とは特定の温度において底質の存在のもとで、定義された両の純水のなかで溶解する溶質の最大量と定義されている。ダイオキシン類の水溶解度は、1 L に対してマイクログラムからナノグラムまでというレベルであり、非常に小さい値をとっている。表 1.4 に主なダイオキシン類の水溶解度を示す。

#### ・n-オクタノール/水分配係数

n-オクタノール/水分配係数は( $K_{ow}$ )は、n-オクタノール/水の二相系における分配の際の、オクタノール相における物質濃度の、水相におけるその濃度に対する比率と定義されている。

$K_{ow}$  値は、水相と環境局面中の有機成分との間の分配傾向を表す。これは、物質の生物蓄積および地質蓄積の評価に関する主要なパラメーターの一つである。主要なダイオキシン類の n-オクタノール/水分配係数を表 1.5 に示す。

### 1.1.3 ダイオキシン類の毒性

一般に化学物質の毒性は、体内に取り込まれてから速やかにおこる急性毒性と、ある時間が経過してからおこる慢性毒性がある。この二つは、その程度においても、現れる部位についても大きく異なる。

#### a) 急性毒性

急性毒性の強さは LD50 (ある動物群の 50%を死亡させるのに必要な薬物の容

量で統計学的に推定された容量)で表され、ある薬物のこの値が小さければ小さいほど、その急性毒性は強い毒性作用を持つ。ここで TCDD の各哺乳動物における急性毒性の強さの比較を表 1.6 に示す。表に示されるように動物種によって TCDD に対する感受性が大きく異なる。当然ではあるが、ヒトに関しては生体実験によるデータが存在しないため、ヒトの TCDD に対する感受性がハムスターのように比較的鈍感なのかモルモットのように敏感なのかは明らかになってはいない。モルモットの場合、青酸カリと LD50 の値と比較すると TCDD の毒性は 20000 倍以上、地下鉄サリン事件で有名になったサリンの数倍となっている。

1999 年に廃棄物焼却より排出されるダイオキシン類が大きくクローズアップされ、一般に広く知られるようになり社会問題となった際に、一部のマスメディアによりダイオキシン類の毒性がその定義すら不明瞭なまま、上記のデータから「ダイオキシン(類)の毒性は青酸カリの 20000 倍以上、サリンの数倍」として喧伝され、一般には非常に毒性の強い物質としてのイメージが定着している。しかし、誤って高濃度のダイオキシン類を経口摂取でもしない限り、一般に我々が日常的にダイオキシン類に暴露された際に発現する健康影響については、慢性毒性の知見に基づいて議論されるべきであり、上記のような喧伝は完全に的を外したものであるといえる。

## b) 慢性毒性

慢性毒性とは、すぐには害にならない程度の少量～極微量の化学物質を、長年にわたって摂取し続けたときに、あとから観察される有害影響のことである。ダイオキシン類を長期にわたり摂取しつづけた時に現れる症状の代表的なものとして「がん」があげられる。世界保健機構(WHO)の専門機関である国際がん研究機関(IARC)により 2,3,7,8-TCDD が発がん作用(正確には、直接遺伝子に作用するのではなく、他の発がん物質による発がん作用を促進する作用(プロモーション作用))を有すると評価されている。

また、ダイオキシン類の慢性毒性をおおまかに分類すると発がん性のほかに 4 つの症状が挙げられる。第一は、体重減少、貧血、皮膚炎、肝臓障害などの症状。第二は、催奇形性(先天性異状を引き起こす性質)で、胎児死亡や流産も含む。第三は、受胎率低下、生後生存率の低下、子宮内膜症などの生殖毒性。第四は、ウイルスや病原菌への感染抵抗性低下と言った免疫毒性である。また、近年では環境ホルモン様作用があることも示唆されている。

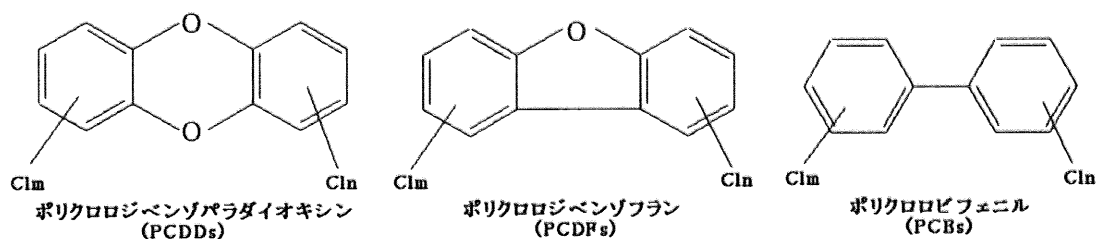


図 1.1 ダイオキシン類

表 1.1 ヒト・哺乳類に対する WHO の毒性等価係数(TEF)[案]

	ヒト・哺乳類	PCDF	ヒト・哺乳類	PCBs	ヒト・哺乳類
同族体		2,3,7,8-TCDF	0.1	3,4,4',5-TCB(81)	0.0001
PCDD		1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	3,3',4,4'-TCB(77)	0.0001
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	3,3',4,4',5-PeCB(126)	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4'-PeCB(105)	0.0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	2,3,4,4',5-PeCB(114)	0.0005
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5-PeCB(118)	0.0001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	2',3,4,4',5-PeCB(123)	0.0001
OCDD	0.0001	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	2,3,3',4,4',5-HxCB(156)	0.0005
		OCDF	0.0001	2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	0.0005
				2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	0.00001
				2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	0.0001

表 1.2 主なダイオキシン類の融点と沸点

同骨格体 PXDD	融点 $T_m$ (°C ; 未訂正)	沸点 $T_{vp}$ (°C) [Rordorf 1987]
1-Cl <sub>1</sub> DD	105 [Poland/Yang 1972]	315
2,3-Cl <sub>1</sub> DD	163 [Poland/Yang 1972]	358
1,2,4-Cl <sub>3</sub> DD	128 [Poland/Yang 1972]	375
1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> DD	188 [Kende et al. 1974]	419
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	305 [Poland/Yang 1972]	447
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	240 [Gray et al. 1976a]	464
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	273 [Poland/Yang 1972]	487
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	285 [Gray et al. 1951]	487
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DD	264 [Friesen et al. 1985]	507
Cl <sub>8</sub> DD	330 [Poland/Yang 1972]	510
1-Br <sub>1</sub> DD	104 [Gilman/Dietrich 1957]	338
2,7-Br <sub>2</sub> DD	193 [Tomita et al. 1959]	375
2,3,7,8-Br <sub>4</sub> DD	334 [Kende et al. 1974]	438
Br <sub>8</sub> DD	376 [Denivelle et al. 1960]	523
2,3-Br <sub>2</sub> -7,8-Cl <sub>2</sub> -DD	316 [Kende et al. 1974]	438

表 1.3 25°Cにおける主なダイオキシン類の飽和蒸気圧

PXDD の同骨格体	飽和蒸気圧 $p_o^s$ (298 K ; 結晶状固体) [Pa], [Rordorf 1989]	飽和蒸気圧 (298 ; 過冷却融解物), [Pa] <sup>a)</sup>
1-Cl <sub>1</sub> DD	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
2,3-Cl <sub>2</sub> DD	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$
1,2,4-Cl <sub>3</sub> DD	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> DD	$6.4 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-4b)}$ , $2.7 \cdot 10^{-4}$
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	$5.8 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-6b)}$ , $7.8 \cdot 10^{-6}$
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	$5.1 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-6b)}$ , $1.5 \cdot 10^{-6}$
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	$4.9 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DD	$7.5 \cdot 10^{-10}$	$4.0 \cdot 10^{-6b)}$ , $1.8 \cdot 10^{-7}$
Cl <sub>8</sub> DD	$1.1 \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-7b)}$ , $1.2 \cdot 10^{-7}$
1-Br <sub>1</sub> DD	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
2,3,7,8-Br <sub>4</sub> DD	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$
Br <sub>8</sub> DD	$4.1 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$
2,3-Br <sub>2</sub> -7,8-Cl <sub>2</sub> -DD	$6.2 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$
1,2,4,6,7,9-Br <sub>6</sub> -3,8-Cl <sub>2</sub> -DD	$4.2 \cdot 10^{-11}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$

表 1.4 主なダイオキシン類の水溶解度

同骨格体 PXDD	25°C での水溶解度 (mg/ℓ)	25°C での水溶解度 (mol/ℓ)
2-Cl <sub>1</sub> DD	278,000~318,000 [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup> ; 255,000 (c)	1.27~1.46*10 <sup>-6</sup> [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup> , 1.17*10 <sup>-6</sup> [Fiedler/Schramm 1990] <sup>b)</sup>
2,8-Cl <sub>2</sub> DD	16,700[Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>	6.6*10 <sup>-8</sup> [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>
1,2,4-Cl <sub>3</sub> DD	8,400[Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>	2.61*10 <sup>-8</sup> [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>
1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> DD	470~630[Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>	1.46~1.97*10 <sup>-9</sup> [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	8~200[Friesen et al. 1985, Webster et al. 1983; Crum- mett/Stehl 1973] (a)690 <sup>c)</sup>	2.5~6.2*10 <sup>-10</sup> [Friesen et al. 1985, Web- ster et al. 1983; Crummett/Stehl 1973] <sup>a)</sup> 2.2*10 <sup>-9</sup> [Schramm/Fiedler 1990] <sup>b)</sup>
1,2,3,4,7-Cl <sub>5</sub> DD	118(20°C) [Doucette/Andren 1988a] <sup>a)</sup>	3.3*10 <sup>-10</sup> [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	4.42(20°C) [Doucette/Andren 1988a] <sup>a)</sup>	1.12*10 <sup>-11</sup> [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DD	2.4(20°C) [Doucette/Andren 1988a] <sup>a)</sup>	5.64*10 <sup>-12</sup> [Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup>
Cl <sub>8</sub> DD	0.074[Shiu et al. 1988]; 0.4(20°C) [Doucette/Andren 1988a] <sup>a)</sup>	1.6-8.7*10 <sup>-13</sup> [Shiu et al. 1988; Doucette/Andren 1988a] <sup>a)</sup>
2-Br <sub>1</sub> DD	199,600 <sup>c)</sup>	7.59*10 <sup>-7</sup> [Fiedler/Schramm 1990] <sup>b)</sup>
2,3-Br <sub>2</sub> DD	43,100 <sup>c)</sup>	1.26*10 <sup>-7</sup> [Fiedler/Schramm 1990] <sup>b)</sup>
2,3,7,8-Br <sub>4</sub> DD	950 <sup>c)</sup>	1.91*10 <sup>-9</sup> [Fiedler/Schramm 1990] <sup>b)</sup>
Br <sub>8</sub> DD	1.7 <sup>c)</sup>	2.04*10 <sup>-12</sup> [Fiedler/Schramm 1990] <sup>b)</sup>
2,3-Br <sub>2</sub> -7,8-Cl <sub>2</sub> DD	820 <sup>c)</sup>	2.00*10 <sup>-9</sup> [Fiedler/Schramm 1990] <sup>b)</sup>
2,3,7,8-Br <sub>4</sub> -1,6Cl <sub>2</sub> DD	18.4 <sup>c)</sup>	3.24*10 <sup>-11</sup> [Fiedler/Schramm 1990] <sup>b)</sup>

表 1.5 主なダイオキシン類の n-オクタノール/水分配係数

PXDD 同骨格体	log $K_{ow}$ 25°C での [Fiedler/Schramm 1990]	log $K_{oc}$ 25°C での* [Fiedler/Schramm 1990]
2-Cl <sub>1</sub> DD	5.00 <sup>a)</sup> [Shiu et al. 1988]	3.92 <sup>d)</sup>
2,3-Cl <sub>2</sub> DD	5.60 <sup>a)</sup> [Shiu et al. 1988]	4.73 <sup>d)</sup>
1,2,4-Cl <sub>3</sub> DD	6.35 <sup>a)</sup> [Shiu et al. 1988]	5.91 <sup>d)</sup> (1,2,3-Cl <sub>3</sub> DD)
1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> DD	6.60 <sup>a)</sup> [Shiu et al. 1988], 8.65-8.96[Sarna et al. 1984] <sup>b)</sup>	
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	6.80 <sup>a)</sup> [Burkhard/Kuehl 1986], 6.64[Marple et al. 1986] <sup>b)</sup>	5.52 <sup>d)</sup>
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	7.40[Shiu et al. 1988] <sup>a)</sup> , 9.44-10.02[Sarna et al. 1984] <sup>b)</sup>	5.91 <sup>d)</sup> (1,2,3,4,7-Cl <sub>5</sub> DD)
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	7.80 <sup>a)</sup> [Shiu et al. 1988]	6.30 <sup>d)</sup> (1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD)
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DD	8.00 <sup>a)</sup> [Shiu et al. 1988]	6.69 <sup>d)</sup> (1,2,3,4,7,8,9-Cl <sub>7</sub> DD)
Cl <sub>8</sub> DD	8.20 <sup>a)</sup> [Shiu et al. 1988], 8.60 [Sarna et al. 1984] <sup>b)</sup>	7.08 <sup>d)</sup>
2-Br <sub>1</sub> DD	5.62 <sup>c)</sup>	4.39 <sup>d)</sup>
2,3-Br <sub>2</sub> DD	6.25 <sup>c)</sup>	4.73 <sup>d)</sup>
2,3,7,8-Br <sub>4</sub> DD	7.74 <sup>c)</sup>	5.54 <sup>d)</sup>
Br <sub>8</sub> DD	10.08 <sup>c)</sup>	6.82 <sup>d)</sup>
2,3-Br <sub>2</sub> -7,8-Cl <sub>2</sub> DD	7.72 <sup>c)</sup>	5.53 <sup>d)</sup>
2,3,7,8-Br <sub>4</sub> -1,6-Cl <sub>2</sub> DD	9.17 <sup>c)</sup>	6.33 <sup>d)</sup>

\* : 水溶液での濃度単位は mol/ℓ

a) ジェネレーターカラム法で実験を通して得られた値

b) 逆相高速液体クロマトグラフィーの保持データによって間接的に得られた値

c) QSAR 法で計算

d) c) の値から計算

表 1.6 TCDD の各哺乳類における急性毒性の強さの比較

動物種	LD50(g/kg)
モルモット	1
ラット	雄:22, 雌:44
サル	<70
ウサギ	115
マウス	114
イヌ	>300
ハムスター	5000

## 1.2 環境中へのダイオキシン類の排出の現状

### 1.2.1 ダイオキシン類の発生源

ダイオキシン類は分析のための標準品の作成などの研究目的で作られる以外には、意図的に生成されることはない。ダイオキシン類の主な発生源はごみ焼却による燃焼であるが、その他に製鋼用電気炉、たばこの煙、自動車排ガスなどの高温過程を経由するさまざまな発生源が存在する。また、かつて高圧トランスなどに使用されていた PCB や一部の塩素系農薬に不純物として含まれていたものが底泥などの環境中に蓄積している可能性があるといわれている。

環境中に排出された後の環境中運命は現在でも詳細には解明されていないが、例として大気中の粒子などに吸着したダイオキシン類は、粒子とともに地表に降下して土壌や水を汚染し、また様々な経路から長い年月を経て底泥などの環境中に既に蓄積しているものも含めて、プランクトンや魚介類に食物連鎖を通してとりこまれていくことで、生物にも蓄積されていくと考えられている。

我が国におけるダイオキシン類の平成 9 年から平成 16 年度の排出総量と大気および水質中のダイオキシン類濃度の推移を図 1.2 に、ダイオキシン類排出量の目録を表 1.7 に示す。近年のダイオキシン類対策の成果により、平成 10 年頃からダイオキシン類の排出総量は大幅に減っており、平成 16 年度の調査では総排出量が 341～363 g-TEQ/年と平成 9 年の 7680～8135 g-TEQ/年と比較して 1/20 以下に減少している。と同時に大気中、水質中の濃度も低減している。このダイオキシン類排出量低減は後述の廃棄物焼却処理分野における対策の影響がとりわけ顕著であり、かつてはダイオキシン類排出量の大半を廃棄物焼却処理分野が占めていたが、平成 16 年度の調査では廃棄物処理分野からのダイオキシン類排出量と産業分野からの排出量が同オーダー程度にまでなっている。

### 1.2.2 ダイオキシン類の環境への影響

我が国における環境中のダイオキシン類濃度の推移を表 1.8 に示す。平成 16 年度の調査によれば、ダイオキシン類の環境中での平均的な濃度は、大気中では 0.059 pg-TEQ/m<sup>3</sup>、公共用水域の水質では 0.22 pg-TEQ/L、底質では 7.5 pg-TEQ/g、地下水質では 0.063 pg-TEQ/L、土壌中では 3.1 pg-TEQ/g であり、大気、土壌では 100%、公共用水域の水質では 97.9%、底質では 99.7%、地下水質では 99.9%と、ほと



んどの観測地点で環境基準を達成している。

一方で、ダイオキシン類の環境への影響については未だ解明されていない点が多く、今後も更にダイオキシン類の環境への排出量を低減していく必要性がある。

### 1.2.3 健康への影響

日本人の一般的な食生活で取り込まれるダイオキシン類お総量は、厚生労働省の平成 15 年の調査(一日摂取量調査)では、人の平均体重を 50 kg と仮定して体重 1 kg 当たり約 1.33 pg-TEQ と推定されている。

その他、呼吸により空気から取り込む量が約 0.019 pg-TEQ、手についた土が口に入るなどして取り込まれる量が約 0.0052 pg-TEQ と推定され、人が 1 日に平均的に摂取するダイオキシン類の量は合計で、体重 1 kg 当たり約 1.35 pg-TEQ と推定されている(図)。この水準は、許容一日摂取量(TDI)を下回っている(図 1.3)。

ダイオキシン類は上述の n-オクタノール/水分配係数からも分かる様に、脂肪組織に溶解込み溶解やすく、残留しやすいので、魚介類、肉、乳製品、卵などに含まれる。また、人体においても取り込んだダイオキシン類の大半は脂肪に蓄積されて体内にとどまる。ダイオキシン類の生体への蓄積性は非常に高く、半減期は約 7 年程度とされている。

ダイオキシン類の一日摂取量も、近年のダイオキシン対策により、ゆつくりと低減している(図 1.4)。

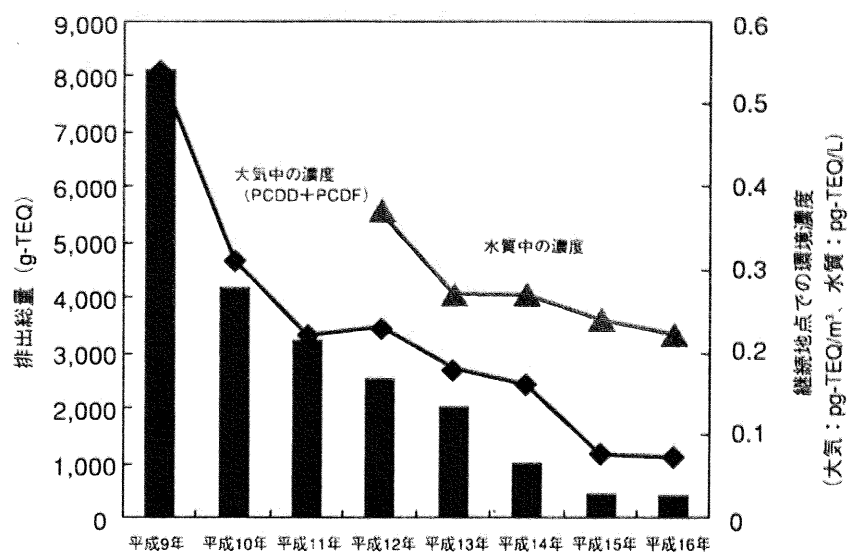


図 1.2 日本全国のダイオキシン類排出総量と大気および水質中濃度の推移

表 1.7 ダイオキシン類の排出量のイベントリー

発生源	排出量(g-TEQ/年)							
	平成9年	平成10年	平成11年	平成12年	平成13年	平成14年	平成15年	平成16年
1 廃棄物処理分野	7,205~7,658	3,355~3,808	2,562~2,893	2,121~2,252	1,689~1,801	748~771	219~244	212~231
「水」	5.3	5.3	5.3	2.5	1.5	0.87	0.60	0.65
一般廃棄物焼却施設	5,000	1,550	1,350	1,019	812	370	71	64
「水」	0.044	0.044	0.035	0.035	0.019	0.008	0.004	0.002
産業廃棄物焼却施設	1,505	1,105	695	558	535	266	75	70
「水」	5.3	5.3	5.3	2.5	1.5	0.86	0.60	0.65
小型廃棄物焼却炉等	700~1,153	700~1,153	517~848	544~675	342~454	112~135	73~98	78~97
2 産業分野	470	335	306	268	205	189	149	125
「水」	6.3	5.8	5.8	5.0	1.8	1.2	0.93	1.0
製鋼用電気炉	229	140	142	131	95.3	94.8	80.3	64.0
鉄鋼業焼結施設	135	114	101	69.8	65.0	51.1	35.7	30.4
亜鉛回収施設	47.4	25.4	21.8	26.5	9.2	14.7	5.5	8.1
「水」	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036	0.0026	0.0066	0.0047
アルミニウム合金製造施設	31.0	28.8	23.1	22.2	19.7	16.3	17.4	13.0
「水」	0.34	0.068	0.093	0.056	0.082	0.024	0.029	0.011
銅回収施設	0.053	0.053	0.048	0.038	0.013	0.088	—	—
パルプ製造施設(漂白工程)	0.74	0.71	0.74	0.73	0.90	0.65	0.46	0.62
「水」	0.74	0.71	0.74	0.73	0.90	0.65	0.46	0.62
その他の施設	26.5	25.6	17.8	17.9	15.3	11.0	9.9	8.7
「水」	5.2	5.0	5.0	4.2	0.85	0.52	0.44	0.38
3 その他	4.8~7.4	4.9~7.6	4.9~7.7	4.9~7.6	4.7~7.5	4.3~7.2	4.4~7.3	4.1~7.0
「水」	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	0.53	0.56	0.37
火葬場	2.1~4.6	2.2~4.8	2.2~4.9	2.2~4.8	2.2~4.9	2.3~5.1	2.3~5.1	2.3~5.1
たばこの煙	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2
自動車排出ガス	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3
下水道終末処理施設	1.1	1.1	1.1	1.1	0.99	0.51	0.54	0.36
「水」	1.1	1.1	1.1	1.1	0.99	0.51	0.54	0.36
最終処分場	0.093	0.093	0.093	0.056	0.027	0.021	0.020	0.018
「水」	0.093	0.093	0.093	0.056	0.027	0.021	0.020	0.018
合 計	7,680~8,135	3,695~4,151	2,874~3,208	2,394~2,527	1,899~2,013	941~967	372~400	341~363
「水」	12.8	12.3	12.4	8.7	4.4	2.6	2.1	2.0

注) 表中の「水」は、水への排出(内数)を表す。

表 1.8 環境中のダイオキシン類濃度の推移

		平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度
大 気	平均値	0.55	0.23	0.18	0.15	0.13	0.093	0.068	0.059
	濃度範囲	0.010~1.4	0.0~0.96	0.0065~1.1	0.0073~1.0	0.0090~1.7	0.0066~0.84	0.0066~0.72	0.0083~0.55
	地点数	68	458	463	920	979	966	913	892
公 共 用 水 域	水 質	平均値	-	0.50	0.24	0.31	0.25	0.24	0.22
		濃度範囲	-	0.065~13	0.054~14	0.012~48	0.0028~27	0.010~2.7	0.020~11
		地点数	-	204	568	2,116	2,213	2,207	2,126
	底 質	平均値	-	8.3	5.4	9.6	8.5	9.8	7.4
		濃度範囲	-	0.10~260	0.066~230	0.0011~1,400	0.012~540	0.0087~640	0.057~420
		地点数	-	205	542	1,836	1,813	1,784	1,825
地 下 水	平均値	-	0.17	0.096	0.092	0.074	0.066	0.059	0.063
	濃度範囲	-	0.046~5.5	0.062~0.55	0.00081~0.89	0.00020~0.92	0.011~2.0	0.00032~0.67	0.0079~3.2
	地点数	-	188	296	1,479	1,473	1,310	1,200	1,101
土 壌	平均値	-	6.5	-	6.9	6.2	3.8	4.4	3.1
	濃度範囲	-	0.0015~61	-	0~1,200	0~4,600	0~250	0~1,400	0~250
	地点数	-	286	-	3,031	3,735	3,300	3,059	2,618

※平均値、濃度範囲の単位は、大気pg-TEQ/m<sup>3</sup>、水質pg-TEQ/L、底質pg-TEQ/g、土壌pg-TEQ/g

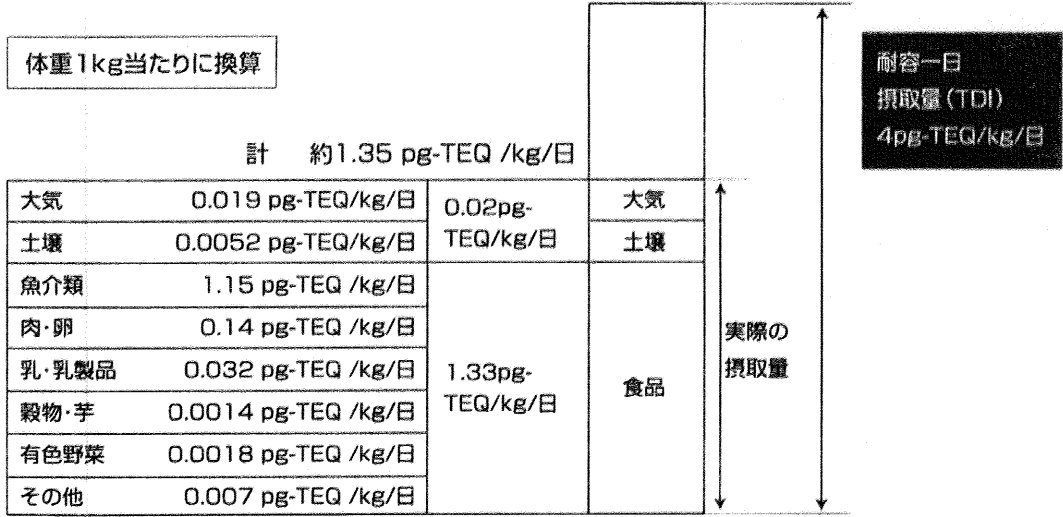
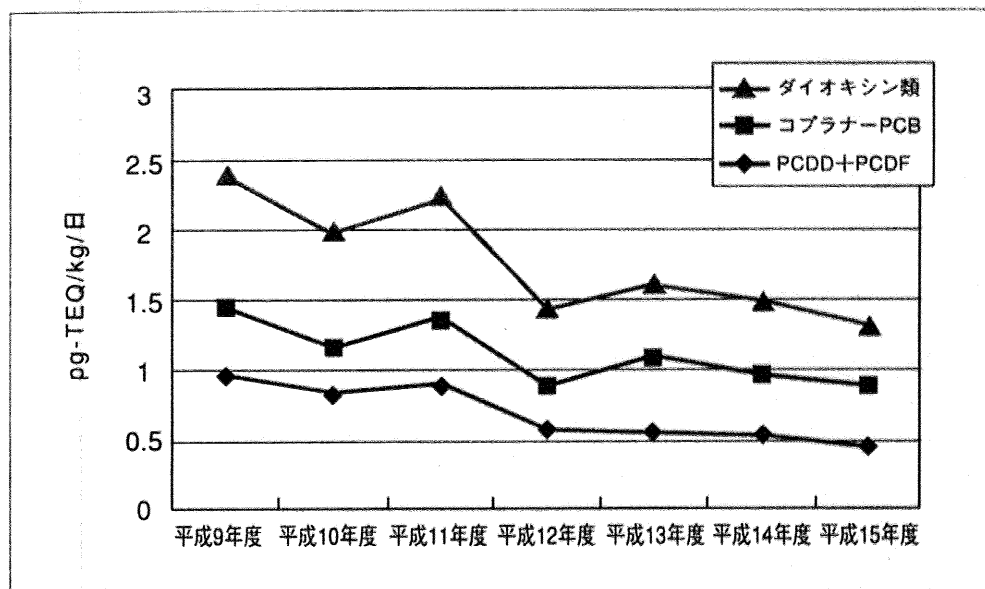


図 1.3 我が国におけるダイオキシン類の一人一日摂取量



出典:厚生労働省「食品からのダイオキシン類一日摂取量調査」

図 1.4 ダイオキシン類の一日摂取量の経年変化

### 1.3 ダイオキシン類排出抑制手法の現状

近年、わが国で排出される廃棄物の量は年間約 50 億トンを超え、廃棄物の焼却に伴い発生するダイオキシン類が深刻な問題になっている。ダイオキシン類の人体及び環境への影響の懸念から環境省は平成 14 年に告示第 46 号として廃棄物焼却場から大気へのダイオキシン類の排出基準を 0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup> 以下、土壌への排出基準を 1,000pg-TEQ/g 以下と強化した。同時に、廃棄物焼却におけるダイオキシン類合成・排出の抑制やダイオキシン類を含有する焼却灰と排ガスの無害化の研究が進められたが、ダイオキシン類の難分解性と複雑な生成機構、再合成性という特性のため、有効とされる処理法は少ない。

現在では高温溶融方式と呼ばれる特殊な焼却方法で廃棄物を焼却することにより、ダイオキシン類の排出を抑制する方法が有望視されている。これは廃棄物を 1200～1800℃の高温で廃棄物を焼却することにより、生成するダイオキシン類を熱分解する方法である。しかし、この手法では炉内が高温になるため、高度な耐熱構造を要し、また炉内の耐熱煉瓦の消耗に要する維持費など、イニシャルコスト・ランニングコストともに従来の焼却施設と比較して非常に高額であるという欠点を抱えている。また、一般にスケールダウン時にコストパフォーマンスが著しく悪化するため、多量の廃棄物の処理を要さない非人口密集地域での運用に適しているとは言いがたい。廃棄物行政の基本方針である、各地方自治体での分散処理という姿勢を鑑み、非人口密集地帯向けに低処理量でもコストパフォーマンスがあまり悪化しないダイオキシン類分解処理法の確立が求められている。

#### 1.3.1 新規ダイオキシン類分解法-AGR システム-

高温溶融法にかわる処理法として、日本環境システムにより AGR システムが考案された(図 1.5)。

AGR システムは高温溶融方式のような特殊な焼却方法を用いずに、従来の焼却方法で発生したダイオキシン類を含む焼却飛灰を無害化する技術である。

飛灰とはごみなどを焼却した際に発生する灰のうち、排ガス出口の集塵装置によって集められたばいじんと、ボイラ等に付着して払い落とされたばいじんの総称で、英語では Fly Ash と称される。焼却施設の炉底などから排出される主灰(Bottom Ash)と区別してこう呼ばれる。発生量はごみ全量の3%ほどだが、主灰に比べてダイオキシン類

を多く伴い、焼却施設から発生するダイオキシン類の約9割が飛灰由来であるとする報告もある。

AGR システムでは廃棄物焼却炉から排出された飛灰に対し、いくつかの前処理工程を経て、必要に応じて酸化カルシウムを主成分とする添加剤を加え、攪拌羽のついた回転式の炉内で約 650℃～850℃という比較的低温で反応処理することによって、飛灰を無害化することができる。(図 1.6) この技術では高温熔融方式と比較して、低コスト化が見込めるとされている。

現時点では飛灰中の金属酸化物や添加剤の主成分である酸化カルシウムがこのダイオキシン類分解反応に作用していると考えられているが、反応機構については未だ未解明な点であり、システムの改良や導入の障害となっている。





#### 1.4 目的

本研究では AGR システムのダイオキシン類分解反応機構に着目し、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について解析するため、ダイオキシン類モデル物質と前駆体分解反応の挙動を観察し、特に脱塩素反応の機構について検討した。さらに、酸化カルシウム表面でのダイオキシン類モデル物質分解反応に着目し、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に吸着している反応中間体について検討した。

## 第 2 章

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

## 2.1 はじめに

酸化カルシウムや水酸化カルシウムは燃焼場中の塩化水素除去を直接的な目的として、廃棄物焼却炉の炉内への導入によるダイオキシン類の生成阻害などが検討されているが、AGR システムのように一度生成したダイオキシン類を分解する目的において酸化カルシウムを使用する手法は現在のところ実用段階にあるものは見られない。

この研究では酸化カルシウムによりダイオキシン類モデル物質が分解するのか、その場合、反応温度・雰囲気などの反応条件により分解反応がどのような挙動を示すのかという基礎的な部分について検討を行った。

## 2.2 目的および方針

酸化カルシウムがダイオキシン類の分解を促進する効果を有するのか検討するため、ラボスケールの実験により、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反応生成物の反応温度依存性・反応雰囲気依存性の面から観察し検討した。

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 o-クロロフェノールを使用した。o-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。

## 2.3 既往の研究

ダイオキシン類のモデル物質として使用した o-クロロフェノールについて、Evans らがパイロプローブ内での o-クロロフェノール分解実験と化学シミュレーション計算により、その気相での熱分解と酸化分解の反応モデルを提案している<sup>[8],[9]</sup>。但し、この反応モデルは低温における o-クロロフェノール分解実験の結果を説明するには十分でなく、著者らは気相における分解反応以外に不均一系反応による分解反応が存在することを示唆している。

## 2.4 実験

### 2.4.1 実験装置

実験装置は図 2.1、図 2.2 の固定床流通式反応装置を作成した。

炉は急速な昇温を得るため真空理工社製赤外線ゴールドイメージ炉(口径 52mm、加熱部 140mm、最高昇温速度 180°C/sec、降温速度-30°C/sec(1500-500°C))を用いた。炉の温度管理には同じく真空理工社製温度コントローラ TPC-1000 を用いた。

実験装置は反応管、試料皿(2-MCP)、熱伝対保護用の鞘管は高温に耐えられるように透明石英ガラスで製作し、耐ハロゲン性を考慮して反応管入口、出口部のジョイントにはシリコンゴム栓を使用し、インピンジャータ等のライン構成もシリコンゴム製のチューブを使用した。

反応管は口径 18.4mm、全長 400mm(低温用)及び 450mm(高温用)のものをを用いた。

試料皿はボート形状の石英皿を使用した。

反応管前部にはリボンヒーターを巻き、この部分に o-クロロフェノールを入れた試料皿を置くことにより、o-クロロフェノールの温度をコントロールできるようにした。

反応管入口ではシリコン栓を用いて反応雰囲気気流入口及び反応管前部温度コントロール用の熱伝対を保護する鞘管をジョイントした。

反応管の炉内部分に粉体の酸化カルシウムを充填するため、石英管を一度縦にして下方を石英ウール(繊維直径 4~9  $\mu\text{m}$  (東ソー))で填塞し、上方から酸化カルシウムを導入したあと、上からも石英ウールで填塞することにより、反応場の酸化カルシウムを固定した。

反応管出口ではシリコン栓を用いて反応雰囲気気排出口と炉内温度コントロール用の熱伝対を保護する鞘管をジョイントした。600°C 以上の反応温度での実験ではこの部位のシリコンゴム栓の耐熱性が問題となるため、高温用試験装置(図 2.2)では反応管を 50mm 延長し延長部位をリボンヒータで 200°C に保温した。

反応後の気相成分、特に高沸点成分を捕集するために反応排ガスをジクロロメタン 250mL が入った 2 本のインピンジャータに通した。実験中はインピンジャータを氷浴に入れ、十分に冷却した。更にインピンジャータを通過後のガスについてはテドラーバックでこれを捕集した。

反応管中に流通させるガスは、ガスボンベから供給し、ガス流量は東京計装社製の

マスフローコントローラおよび流量計を用いて調節した。

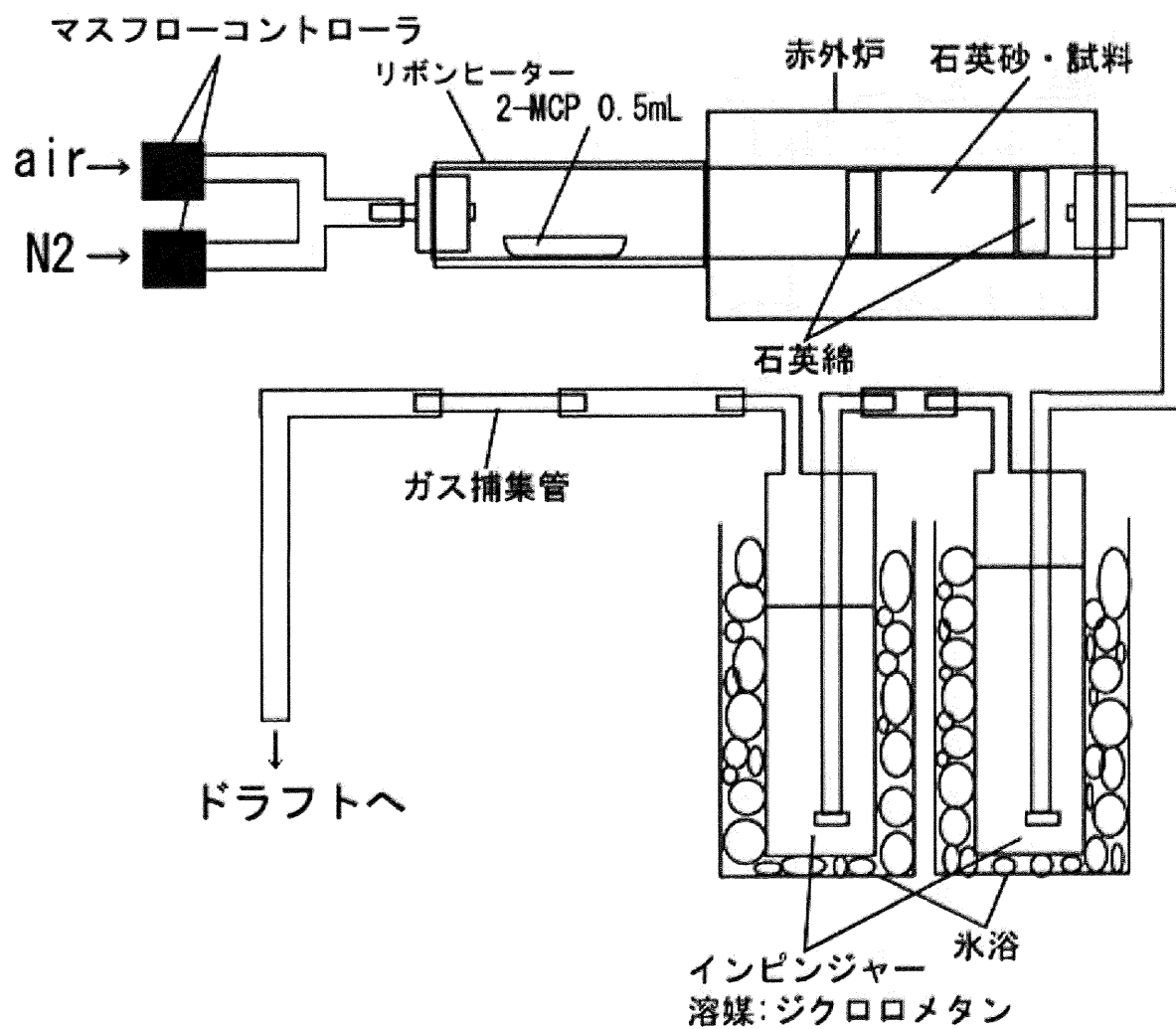


図 2.1 低温用試験装置

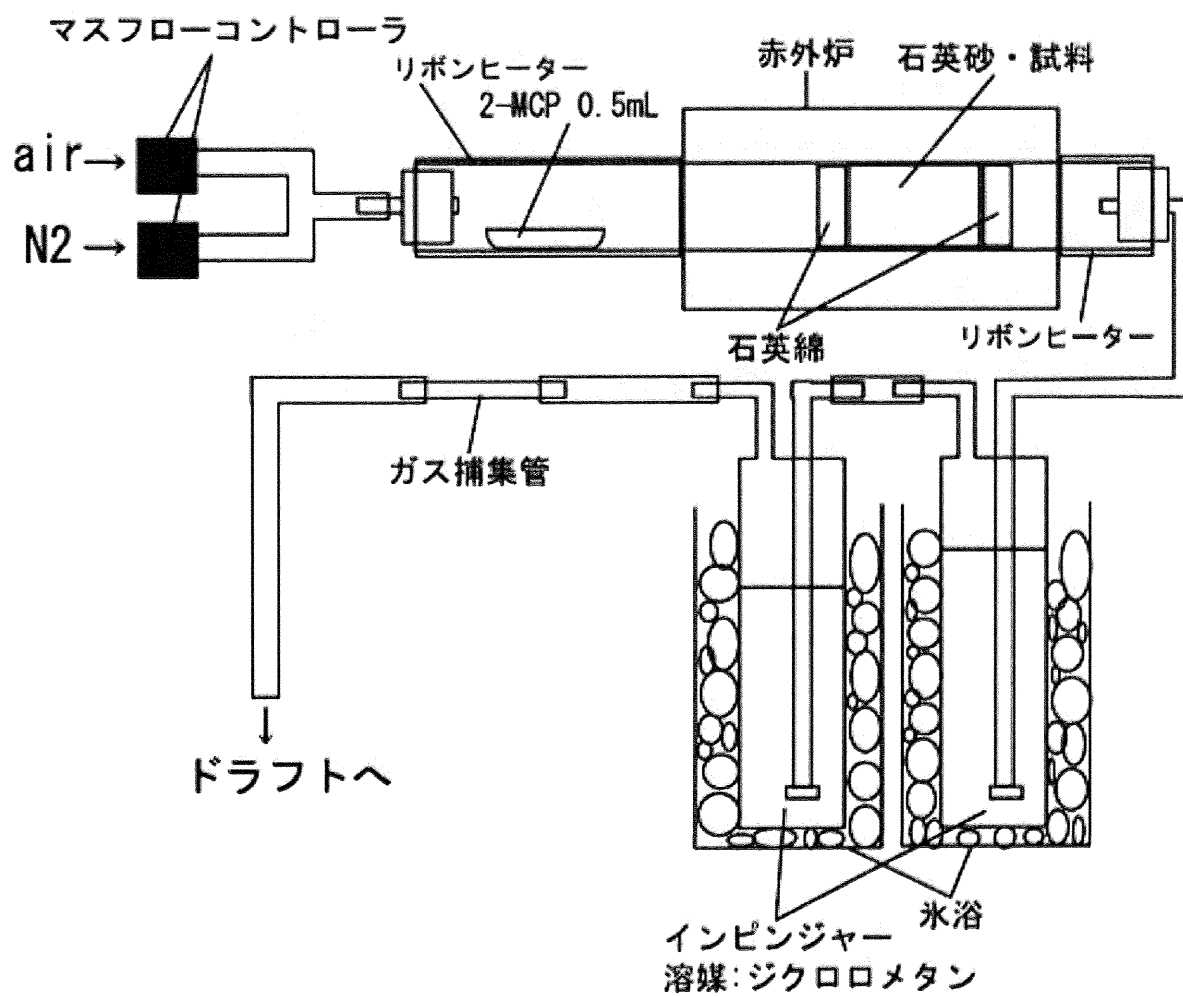


図 2.2 高温用試験装置

## 2.4.2 実験方法

### 2.4.2.1 検量線の作成

実験を始めるにあたり、まず検量線を作成した。

生成物の定量は内部標準法で行った。内部標準法とは、分析する試料中に常に一定濃度となるように内部標準物質をスパイクし、定量目的物と内部標準物質とのピーク面積の比を取る方法である。この方法であると GCMS の感度状況等に左右されず、常に同じ基準での定量ができる。

生成物を定量するにあたって、検量線の作成が必要となる。

本研究では o-クロロフェノール、フェノールを定量するにあたり、内部標準物質として o-ブロモフェノールを使用し、分析対象物質と内部標準物質の濃度比が既知の溶液をいくつか作成した。内部標準物質は環境中に存在しないもの、あるいはそれに近いものを用いる事が望ましく、今回の実験系に臭素は存在しないため上記の物質とした。

これらの溶液をそれぞれ GC-MS にかけて、分析対象物質のピーク面積/内部標準物質 o-ブロモフェノールのピーク面積の値をそれぞれ濃度別に計算し、この値をもとに直線近似を行い検量線を作成した。

### 2.4.2.2 ダイオキシン類モデル物質(o-クロロフェノール)分解実験

まず反応排ガス中の高沸点有機成分を補修する 2 本のインピンジャーをアセトンおよび蒸留水で洗浄し、よく乾燥させたうえで、ジクロロメタン 250mL を入れ、氷浴で十分に冷却しておく。

反応場に酸化カルシウムを充填した反応管を赤外炉に固定し、反応管前部に(高温用試験装置では反応管後部にも)リボンヒーターを巻く。この際、赤外炉とリボンヒーターの間に隙間ができるとその部位の温度が低下し、反応管内で気相中の o-クロロフェノール等が液化してしまうため、十分に保温されるように注意した。

その後、ガスボンベ、マスフローコントローラ、反応管、インピンジャー、テドラーバックをシリコンチューブで接続し、30 分間反応雰囲気気を流通させ、反応雰囲気気で実験系内部の雰囲気気を置換した。

リボンヒーターでの昇温は時間がかかるため、高温用試験装置では、反応管後部の

温度維持用リボンヒーターをあらかじめ 200℃に加熱しておく。

流通ガスの漏れがないことを確認した後、分解するダイオキシン類モデル物質(o-クロロフェノール)0.5mL をいれた試料皿を反応管内部に設置し、再度反応雰囲気中で反応管内の雰囲気を置換したあと、ただちに赤外炉で反応場の加熱を行う。あらかじめ赤外炉の温度コントローラの設定を行っておく。本研究では全ての実験において加熱開始後 1 分で設定温度まで昇温し、反応温度を 30 分間保持させた。加熱終了後は赤外炉の水冷機構で反応場を常温に戻した。通常加熱終了後から 10 分程度で 70 度前後まで冷却される。

反応管内部の温度が十分に下がったら、インピンジャーからジクロロメタンを回収し、内部標準物質 o-ブロモフェノールを 0.2mL スパイクした。これを島津製作所製の GCMS・MS-QP5000 によって分析した。カラムは J&W 社の DB5-MS(60m,0.25mm i.d, 0.25  $\mu$  m film thickness)を用いた。気化室温度を 250℃、インターフェイス温度を 230℃に設定し、オーブン温度は 50℃から 10℃/min で 250℃まで昇温後 15 分間維持した。

ここで得られたデータを検量線から作成した定量式に代入し、ジクロロメタン中の未反応モデル物質およびそれらの分解反応生成物を定量分析した。

さらにテドラーバックで捕集したインピンジャー通過後の気相低沸点成分については島津製作所製ガスクロマトグラフィー・GC-を使用して主に酸素・二酸化炭素・一酸化炭素の定量分析をおこなった。



## 2.5 結果と考察

### 2.5.1 分解生成物分析

500℃空気雰囲気下条件におけるo-クロロフェノール分解実験のo-クロロフェノール分解生成物の生成量および酸化カルシウム充填試料・反応雰囲気の変化量を表2.1および表2.2に示す。

反応前後の気相中の成分変化としては反応に伴ってo-クロロフェノールと酸素が減少し、分解反応生成物としてフェノール、一酸化炭素、二酸化炭素および微量のメタンとナフタレンの生成が確認された。また、反応管に充填した酸化カルシウム試料には黒変が認められ、XRD分析により反応場に充填した酸化カルシウム試料中からは炭酸カルシウムとカルシウムの塩素化合物が検出された。

作成した固定床流通系反応装置でのo-クロロフェノール分解実験における未反応o-クロロフェノールおよび反応生成物の回収精度を確認するため、500℃空気雰囲気における未反応試料および分解生成物の回収量から分解実験前後のマスバランスを計算した。o-クロロフェノールおよびフェノールは島津製作所製GC-MS・MSQP5000とJ&W社製キャピラリーカラムDB5-MSを用いて、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素はあらかじめ作成した検量線をもとに窒素を標準物質として島津製作所製ガスクロマトグラフィー・GC-8Aを用いて定量分析した。メタンやナフタレンについては生成量が極めて微量であるため、計算から除外した。反応場に充填した酸化カルシウム試料中に生成した炭酸カルシウムはRigaku製XRD・MiniFlexと検量線法定量分析ソフトウェア(Rigaku)を使用して定量分析を行った。またカルシウムの塩素化合物についてはイオンクロマトグラフィーにより、無機塩素イオンを定量することにより定量した。表2.2には塩化カルシウムに換算した値を示した。

酸素、塩素および炭素について、分解実験により減少したo-クロロフェノールおよび酸素中に含まれる各元素の量と分解生成物として回収された各元素の量を比較した結果、酸素では92%、塩素では89%が回収されていることが確認された。一方で分解生成物として回収された炭素は70%にとどまった。分解反応に伴い、酸化カルシウム充填試料が黒変することから、回収されなかった炭素の一部は未燃炭素のような形で充填試料中に存在しているものと考えられる。炭素のマスバランスについては未燃炭素の定量が困難であること、炭酸カルシウムの定量に使用したXRDは本来固体表面の定性

分析方法であるため検量線法定量分析ソフトウェアを使用しても定量精度が十分でないことなどにより確認できなかったが、酸素および塩素に関して十分なマスバランスがとれていることが確認できたため、未反応のo-クロロフェノールは十分に回収できていると判断し、 $(1 - \text{回収率})$ を分解率と定義して、これをo-クロロフェノール分解度合の指標とした。

表2.1 o-クロロフェノール分解反応に伴う気相成分変化例

(反応温度500℃、空気雰囲気下)

compound	$\times 10^{-5} \text{mol}$	
	反応前	反応後
o-CP	4.82	1.73
O <sub>2</sub>	90.08	80.18
Phenol		0.24
Naphthal		trace
end		
CO <sub>2</sub>	0.17	2.02
CO		1.51
CH <sub>4</sub>		trace

表2.2 o-クロロフェノール分解反応に伴う酸化カルシウム中成分変化例

(反応温度500℃、空気雰囲気下)

compound	$\times 10^{-5} \text{mol}$	
	反応前	反応後
CaO	25.36	14.5
CaCO <sub>3</sub>		8.12
CaCl <sub>2</sub> OH		2.74

### 2.5.2 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2.3に示す。測定した温度範囲では反応場に酸化カルシウムを充填しない場合、700℃においても10%程度の分解しか確認されなかったのに対し、酸化カルシウム存在下では300℃から400℃で急激に分解が起こり、700℃では98%が分解した。このことから、空気雰囲気下において、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働きを有することが示唆される。

さらに分解生成物である二酸化炭素、一酸化炭素、フェノールの生成量の温度依存性は図2.4のようになった。CO<sub>2</sub>の生成量の反応温度依存性をo-クロロフェノール分解率の反応温度依存性と比較すると、600℃までの反応温度では類似した依存性を示しているのに対し、667℃と700℃の間にo-クロロフェノール分解率の上昇以上に急激にCO<sub>2</sub>の生成量が増加している。これは単純に温度上昇により炭素の酸化反応が促進され、未燃炭素の生成量が減少するという理由の他に、図2.5に示した炭酸カルシウムの生成量温度依存性のグラフで炭酸カルシウムの生成量が700度で急速に低下することから明らかなように、反応場が高温になることによって炭酸カルシウムの熱的安定性が低下し、酸化カルシウムと反応して炭酸カルシウムへ転化するCO<sub>2</sub>の量が減少していると推察される。この推論は図2.6に示した二酸化炭素と炭酸カルシウムの生成量の和の反応温度依存性およびその値にさらに一酸化炭素の生成量を加えた値の反応温度依存性のグラフに700℃での急激な変動が見られないことから支持される。

この実験系におけるo-クロロフェノール分解反応の見かけの分解速度がEvansらが提案した気相中のo-クロロフェノールの熱分解反応モデルのinitiation反応



のような1次反応で表現できると仮定し、o-クロロフェノールの転化率の温度依存性から、各反応温度における反応速度係数を算出して、アレニウスプロットを作成した。(図2.7) プロットが400℃から600℃までと633℃から700℃までで異なる直線にのっている。このことからこの反応温度の間でo-CP分解反応の律速段階の変化や別機構によるo-クロロフェノールの分解が開始している可能性が考えられる。他にも、仮説のひとつとして、この温度領域は炭酸カルシウムの生成量が減少しはじめる領域でもあり、o-クロロフェノールの分解を促進する酸化カルシウムの二酸化炭素との化合による減少量が

低下するために、反応速度が向上しているという可能性も考えられる。

以上のことから、空気、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働きを有することが示唆される。この効果の要因として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中間体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ことが考えられる。

これに対して、酸化カルシウムがo-クロロフェノールの分解を促進しているのではなく、反応場に酸化カルシウムを充填した系では反応場に酸化カルシウムを充填せず反応雰囲気しか存在しない系と比較して反応場の熱容量などが異なることから、温度分布の相違などによる影響を受けていることや、反応場に充填した酸化カルシウム試料中に反応終了後もo-クロロフェノールが残存している可能性なども考えられるが、前者に対しては反応場に多量の石英砂(Aldrich, QUARTS SAND-50+70 mesh)を充填し、その中に少量の酸化カルシウムを混合した場合としなかった場合とで固定床流通系反応装置を使用してo-クロロフェノールの分解実験を行った結果(表2.3)、酸化カルシウムを混合した場合に明確にo-クロロフェノールの分解率が向上していることから否定できる。また、後者についても反応後の酸化カルシウム試料をジクロロメタン・n-ヘキサン、エタノール、アセトンなどを溶媒として超音波抽出を行っても抽出溶液中からo-クロロフェノールが検出されなかったこと、回収されなかったo-クロロフェノール中の塩素の9割がイオンクロマトグラフィにより水溶媒による酸化カルシウム試料の抽出溶液から無機塩素として検出されていることなどから主要因としては否定される。

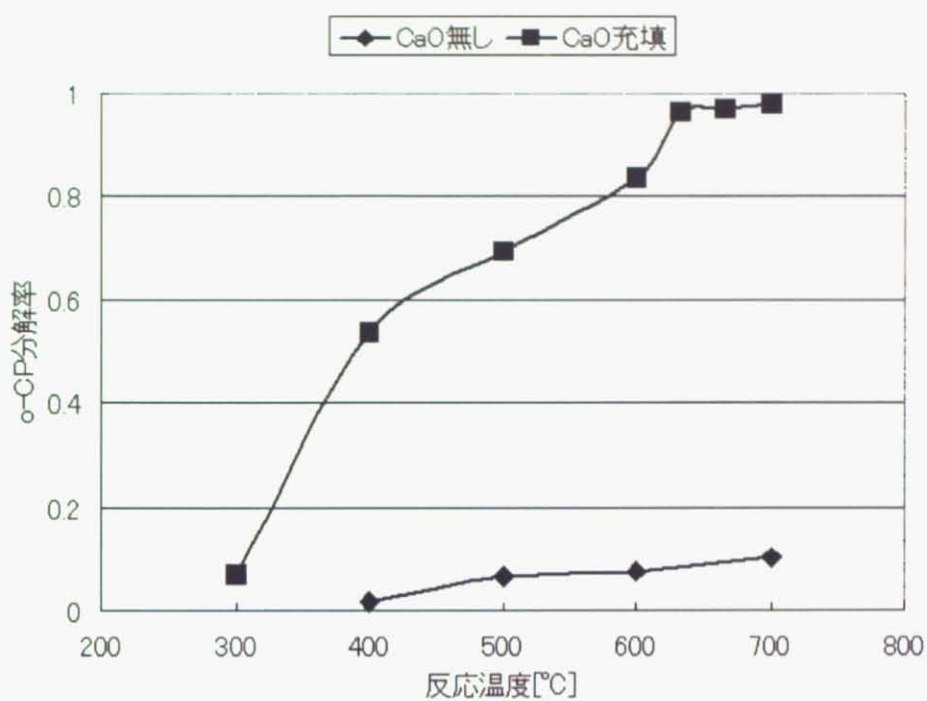


図2.3 o-クロロフェノール分解率の反応温度依存性

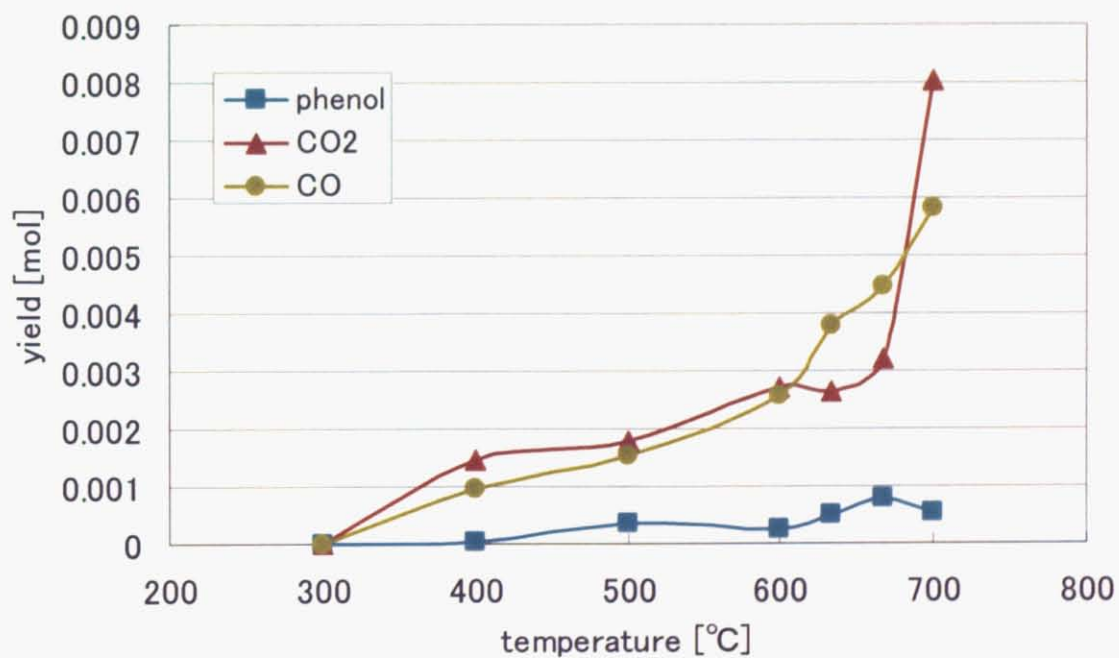


図2.4フェノール、二酸化炭素、一酸化炭素生成量の反応温度依存性

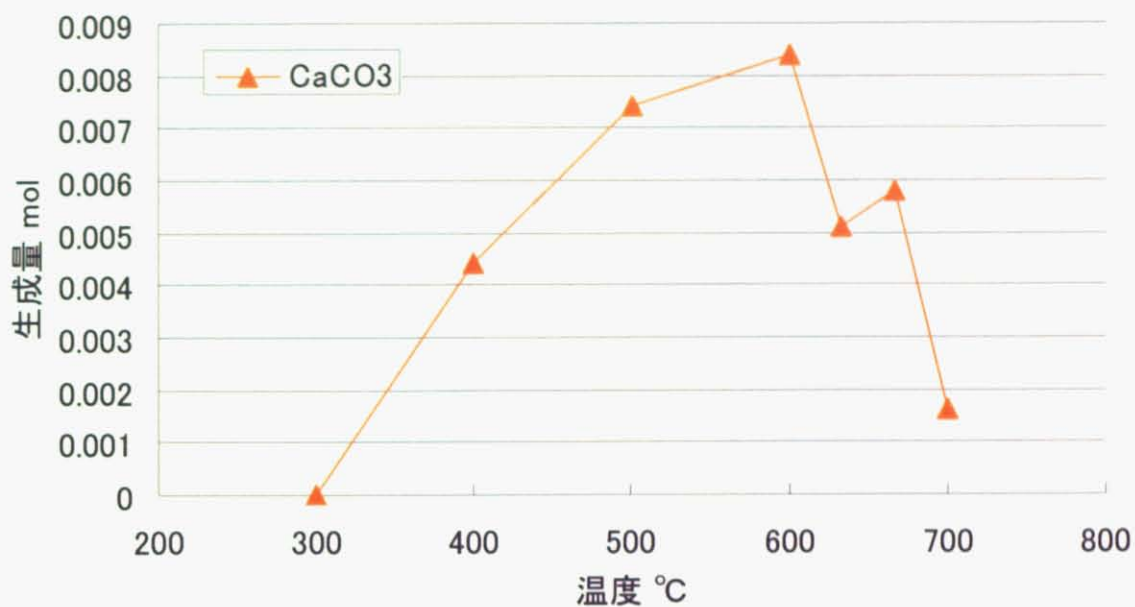


図2.5 炭酸カルシウム生成量の温度依存性

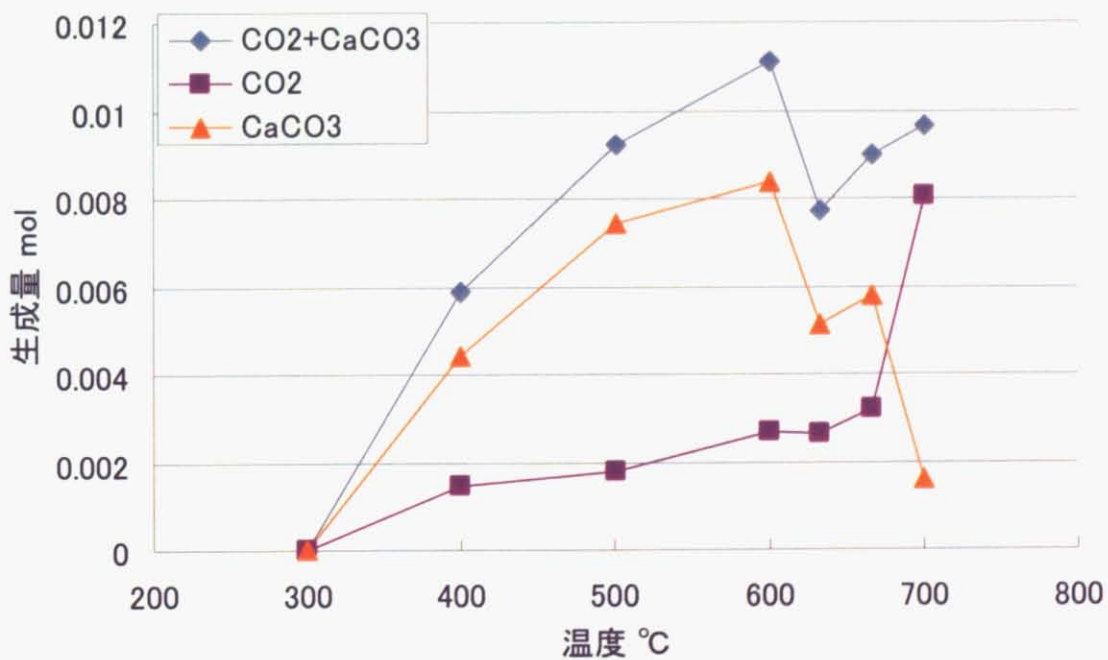


図2.6 二酸化炭素と炭酸カルシウムおよびその和の反応温度依存性

表2.3 反応場の熱的条件を同一にした場合のo-クロロフェノール転化率

	o-CP転化率
石英砂のみ	0.057
石英砂+酸化カルシウム	0.551



### 2.5.3 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

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2.7に示す。窒素雰囲気下においても空気雰囲気下と同様に、測定した全温度領域で反応管に酸化カルシウムを充填することにより、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。

酸化カルシウムを充填した系における窒素雰囲気および空気雰囲気下でのo-クロロフェノール分解率の比較を図2.8に示す。測定した400℃から700℃の温度範囲において、両雰囲気下での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。

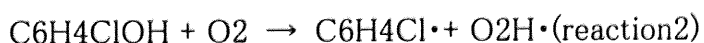
反応系の均一不均一を問わず、o-クロロフェノールの分解反応が気相での分解反応機構と同様に進行していると仮定すると、Evansらが提案した気相におけるo-クロロフェノールの熱分解および酸化分解の反応モデルを使用することにより、o-クロロフェノール熱分解と酸化分解の寄与、つまり反応雰囲気中の酸素がo-クロロフェノールの分解反応に与える影響についてある程度定量的に考察することができる。

o-クロロフェノールの熱分解、酸化分解ともにEvansらの反応モデル<sup>[8],[9]</sup>におけるinitiation反応(reaction1, 2)が律速段階であると仮定すると、

・熱分解のinitiation反応



・酸化分解のinitiation反応



窒素雰囲気下では熱分解のみが起きるので、o-クロロフェノールの分解率ConvN2はreaction1の反応速度定数k1と反応時間tを用いて

$$-\ln(1 - \text{ConvN}_2) = k_1 t$$

と表せる。

一方で空気雰囲気下では熱分解と酸化分解の両方が起きるので、反応雰囲気中の酸素濃度の変化を無視できるとすると、o-クロロフェノールの分解率Convairはreaction2の反応速度定数k2を用いて

$$-\ln(1 - \text{Convair}) = k_1 t + k_2 [\text{O}_2] t$$

と表せる。

以上から、窒素雰囲気下での $-\ln(1 - \text{ConvN}_2)$ を熱分解による寄与 $k_1 t$ として、空気雰

雰囲気下での $-\ln(1-\text{Conv}_{\text{air}})$ と窒素雰囲気下での $-\ln(1-\text{Conv}_{\text{N}_2})$ の差を酸化分解による寄与 $k_2[\text{O}_2]t$ として評価することができる。

500℃および700℃での計算結果(表2.4)より、500℃および700℃において酸素を伴う分解の寄与は酸素を伴わない熱分解の寄与と比較してオーダーで1桁ほど小さいといえる。

しかし、CO<sub>2</sub>をはじめとするo-クロロフェノールの分解生成物の生成量は雰囲気によって異なり(表2.5)、は反応雰囲気中の酸素による影響が存在すると考えられる。

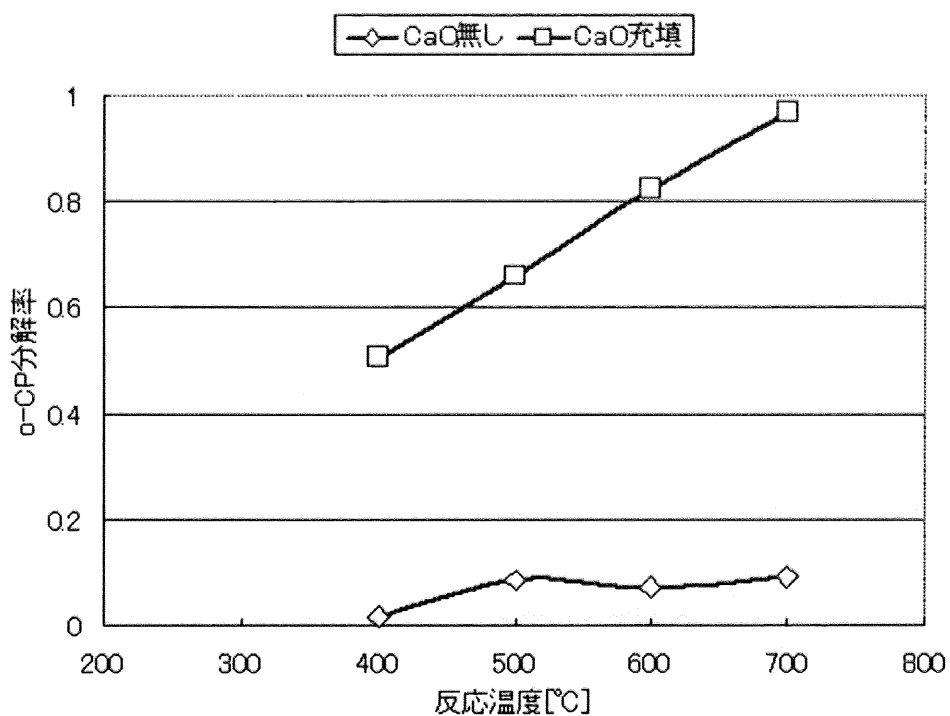


図 2.7 窒素雰囲気下での o-クロロフェノール分解率温度依存性

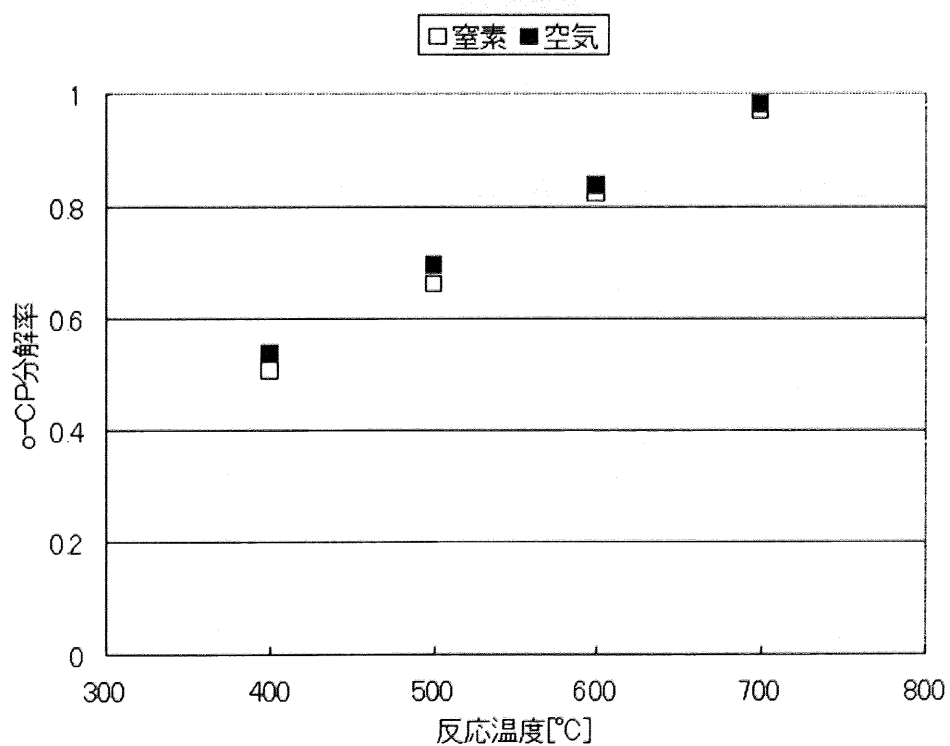


図 2.8 空気雰囲気と窒素雰囲気での o-クロロフェノール分解率の比較

表 2.4 o-クロロフェノールの分解における熱分解と酸化分解の寄与の比較

	500°C	700°C
Conv <sub>N2</sub>	0.661	0.968
Conv <sub>air</sub>	0.694	0.98
k <sub>1</sub> t (熱分解)	1.08	3.45
k <sub>2</sub> [O <sub>2</sub> ]t (酸化分解)	0.102	0.301

表 2.5 反応雰囲気・温度による反応生成物の変化

	CO <sub>2</sub> [mol]	CO[mol]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH[mol]
500°C			
N <sub>2</sub>	ND	ND	$1.53 \times 10^{-4}$
air	$1.91 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^{-3}$	$2.45 \times 10^{-4}$
700°C			
N <sub>2</sub>	$8.5 \times 10^{-4}$	$5.7 \times 10^{-4}$	$1.23 \times 10^{-3}$
air	$8.04 \times 10^{-3}$	$5.83 \times 10^{-3}$	$7.49 \times 10^{-4}$

## 第 3 章

酸化カルシウム存在下における

ダイオキシン類前駆体分解反応

### 3.1 はじめに

第 2 章において酸化カルシウムが *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。一方でその分解生成物に着目すると、CO<sub>2</sub> などへの転化の他にフェノールが生成していることが明らかになった。これはベンゼン環の開裂による *o*-クロロフェノールの分解の他に、ベンゼン環からの脱塩素反応によるフェノールへの転化が起きていることを示唆している。本章ではこの脱塩素反応について特に着目した。

序論において触れたように、ダイオキシン類は高い再合成性を有する。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再合成の中でも、とくにオルトハロゲン化フェノールからの縮合によるダイオキシン類生成経路は 300℃以下の低温でも進行することが知られており、これらの前駆体を反応系から除外することがダイオキシン類の再合成を阻害することにつながる。

### 3.2 目的および方針

ダイオキシン類分解後の再合成防止という観点から、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挙動について検討した。

ダイオキシン類生成経路の一つとして前駆体からの直接的な熱変換、特に燃焼物質の中に既に存在していたハロゲン化フェノール、ハロゲン化ベンゼン、ハロゲン化ビフェニル、ハロゲン化ジフェニルエーテルの熱変化反応が挙げられる。その場合のダイオキシン類の実際の合成は、とりわけフリーラジカルを含めた縮合反応、環化、ハロゲン化および脱ハロゲン化反応によって行われる。

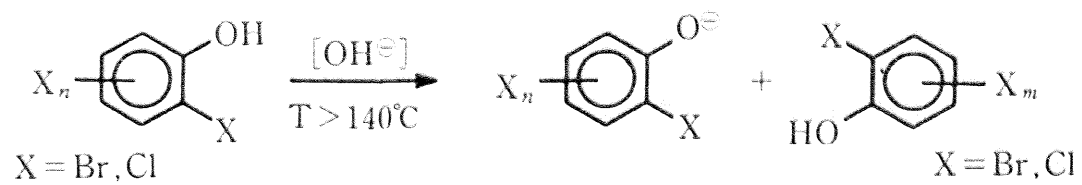
ダイオキシン類のもう一つの熱生成経路として、有機化合物、木材、石炭。コークスの不完全燃焼によるアレーン(芳香族炭化水素)の化学反応において、炭素、水素、酸素、塩素ないし臭素という関連元素から連鎖的に生成される *de novo* 合成が挙げられる。

また、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、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

オルト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℃以下の低温でも進行することが知られている(図 3.1)。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。

ダイオキシン類の前駆体からの再合成阻害方法としては大きく分けて2種類が考えられ、一つは反応雰囲気に含まれる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のベンゼン環を開裂することによって、冷却過程の排ガス中からハロゲン化芳香族を除去するという方法である。もう一つは反応雰囲気中のハロゲン化フェノールから塩素を、特にオルト位に置換している塩素を引き抜き、オルトハロゲン化フェノールの濃度を低下させる方法が考えられる。

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、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。



オルトハロゲンフェノール

オルトハロゲンフェノラート

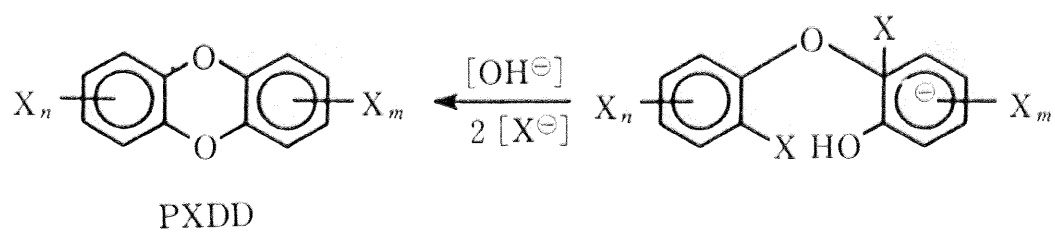


図 3.1 o-クロロハロゲンフェノールの縮合反応



### 3.3 実験

#### 3.3.1 実験装置

実験装置は第 2 章でも使用した固定床流通系反応装置を使用した。

#### 3.3.2 実験方法

##### 3.3.2.1 検量線の作成

第 2 章と同様に、実験を始めるにあたり、まず検量線を作成した。

o-クロロフェノール、p-クロロフェノール、フェノール、クロロベンゼン、ベンゼンを定量するにあたり、内部標準物質として o-ブロモフェノールを使用し、分析対象物質と内部標準物質の濃度比が既知の溶液をいくつか作成した。これらの溶液をそれぞれ GC-MS にかかけ、分析対象物質のピーク面積/内部標準物質 o-ブロモフェノールのピーク面積の値をそれぞれ濃度別に計算し、この値をもとに直線近似を行い検量線を作成した。

##### 3.3.2.2 ダイオキシン類前駆物質(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)分解実験

まず反応排ガス中の高沸点有機成分を補修する 2 本のインピンジャーをアセトンおよび蒸留水で洗浄し、よく乾燥させたうえで、ジクロロメタン 250mL をいれ、氷浴で十分に冷却しておく。

反応場に酸化カルシウムを充填した反応管を赤外炉に固定し、反応管前部に(高温用試験装置では反応管後部にも)リボンヒーターを巻く。この際、赤外炉とリボンヒーターの間に隙間ができるとその部位の温度が低下し、反応管内で気相中の o-クロロフェノール等が液化してしまうため、十分に保温されるように注意した。

その後、ガスボンベ、マスフローコントローラ、反応管、インピンジャーをシリコンチューブで接続し、30 分間窒素を流通させ窒素で実験系内部の雰囲気置換した。

リボンヒーターでの昇温は時間がかかるため、高温用試験装置では、反応管後部の温度維持用リボンヒーターをあらかじめ 200℃に加熱しておく。

流通ガスの漏れがないことを確認した後、ダイオキシン類前駆体(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)  $5.06 \times 10^{-3} \text{ mol}$  を入れた試料皿を反応管内部に設置し、再度反応雰囲気中で反応管内の雰囲気を置換したあと、ただちに赤外炉で反応場の加熱を行う。本研究では全ての実験において加熱開始後 1 分で設定温度まで昇温し、反応温度を 30 分間保持させた。加熱終了後は赤外炉の水冷機構で反応場を常温に戻した。通常加熱終了後から 10 分程度で 70°C 前後まで冷却される。

反応管内部の温度が十分に下がったら、インピンジャーからジクロロメタンを回収し、内部標準物質 o-ブロモフェノールを 0.2mL スパイクした。これを島津製作所製の GCMS・MS-QP5000 によって分析した。カラムは J&W 社の DB5-MS(60m, 0.25mm i.d, 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness)を用いた。気化室温度を 250°C、インターフェイス温度を 230°C に設定し、オープン温度は 50°C から 10°C/min で 250°C まで昇温後 15 分間維持した。

ここで得られたデータを検量線から作成した定量式に代入し、ジクロロメタン中の未反応前駆体およびそれらの分解反応生成物を定量分析した。

### 3.4 結果と考察

窒素雰囲気下での500℃および700℃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3.1に示す。

どちらの反応温度においても、o-クロロフェノールの分解率が最も高く、p-クロロフェノールではo-クロロフェノールのそれよりやや低い値となった。一方で、クロロベンゼンでは、500℃、700℃ともに約16%程度の分解しか確認されずとクロロフェノール類と比較するとかなり低い値となった。この結果からは、酸化カルシウムにはクロロベンゼンの分解反応に関してはクロロフェノール類の分解反応にみられる程の明確な分解促進効果は確認できなかった。(図3.2) このことから、酸化カルシウムのクロロフェノール類の分解促進効果はクロロフェノール類の水酸基による酸化カルシウム表面への吸着に起因していると推察される。

クロロフェノール類・クロロベンゼンからの脱塩素反応については、500℃および700℃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℃におけるp-クロロフェノールの分解において、脱塩素反応生成物の生成が確認された。しかし、700℃における分解反応においてはクロロフェノール類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。(図3.3)

酸化カルシウムを反応場に充填しない系におけるo-クロロフェノール類の分解反応では、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、クロロフェノール類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。クロロフェノール類のみでなく、クロロベンゼンにおいても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の吸着点または吸着点に置換した水酸基や吸着している水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℃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3.4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の吸着点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℃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 3.5 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  $\pi$  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。

この bronsted 塩基性の吸着点をもつ表面に吸着したフェノールのベンゼン環が起つという考え方は、耐熱性樹脂 PPO の原料である 2,6-キシレノールをフェノールとメタノールから合成する際に選択的に *o* 位をメチル化するために金属酸化物触媒として酸化マグネシウムを主成分としたものが有効である理由を説明する際にも用いられている。田部らはメチル化の選択性はフェノールの金属酸化物触媒への吸着状態において、塩基性の MgO ではベンゼン環の  $\pi$  電子と表面との相互作用が弱く、*m*、*p* 位は離れているので、*o* 位が選択的にメチルカチオンに攻撃されメチル化するのに対し、強い酸性を持つ SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではベンゼン環の  $\pi$  電子と表面との相互作用が強く、*o*、*m*、*p* 位のいずれも表面に接近するためメチル化されうるとしている<sup>[7]</sup>。

表 3.1 クロロフェノール類・クロロベンゼンの分解率

および脱塩素反応生成物の生成量

	分解率	フェノール・ベンゼンへの転化率
500℃		
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℃		
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

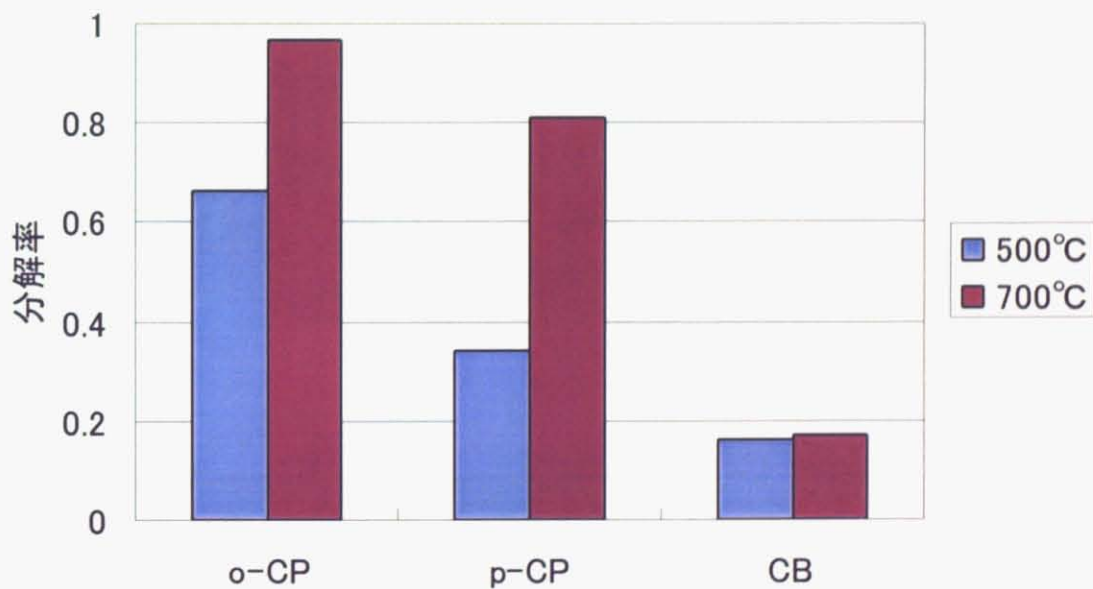


図 3.2 クロロフェノール類・クロロベンゼンの分解率

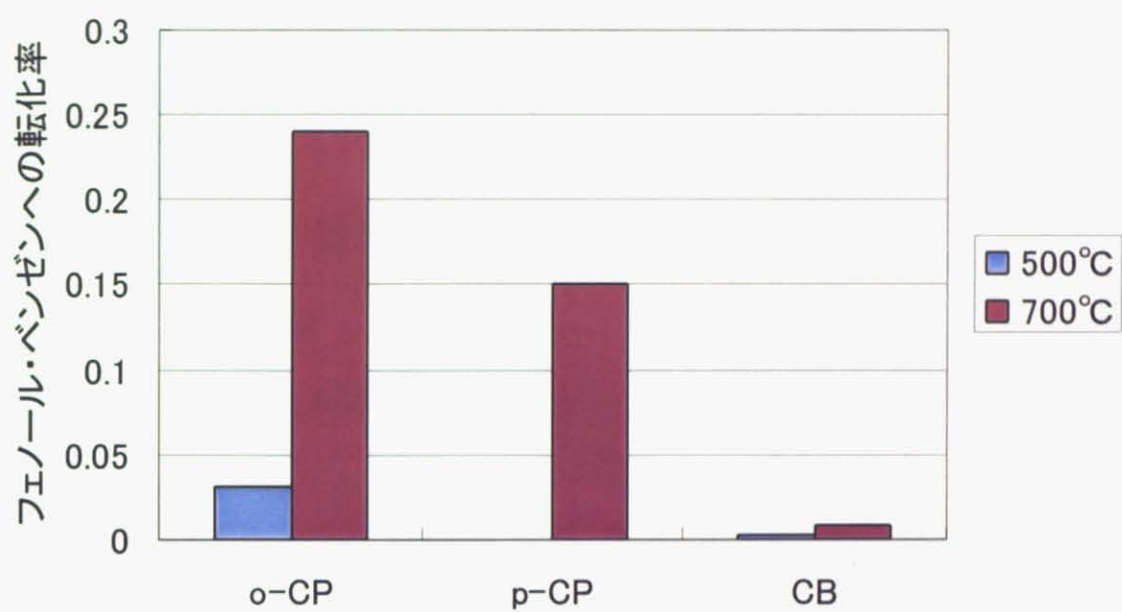


図 3.3 クロロフェノール類・クロロベンゼン脱塩素反応生成物の生成量

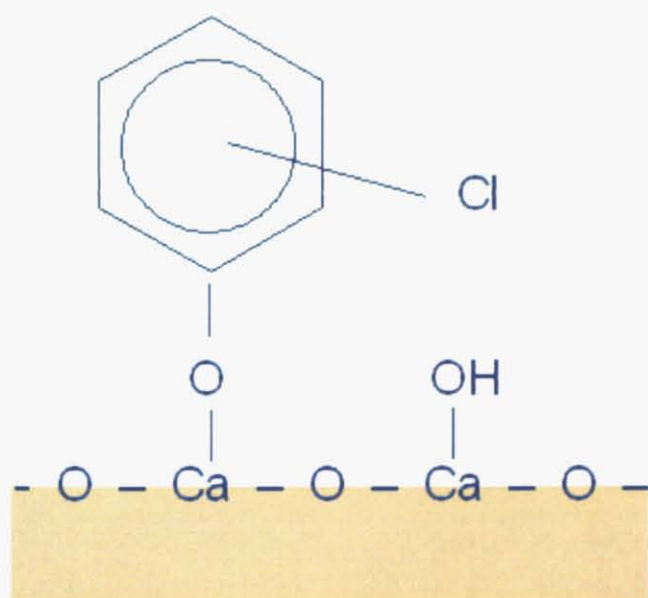


図 3.4 クロロフェノール類の酸化カルシウム表面への吸着

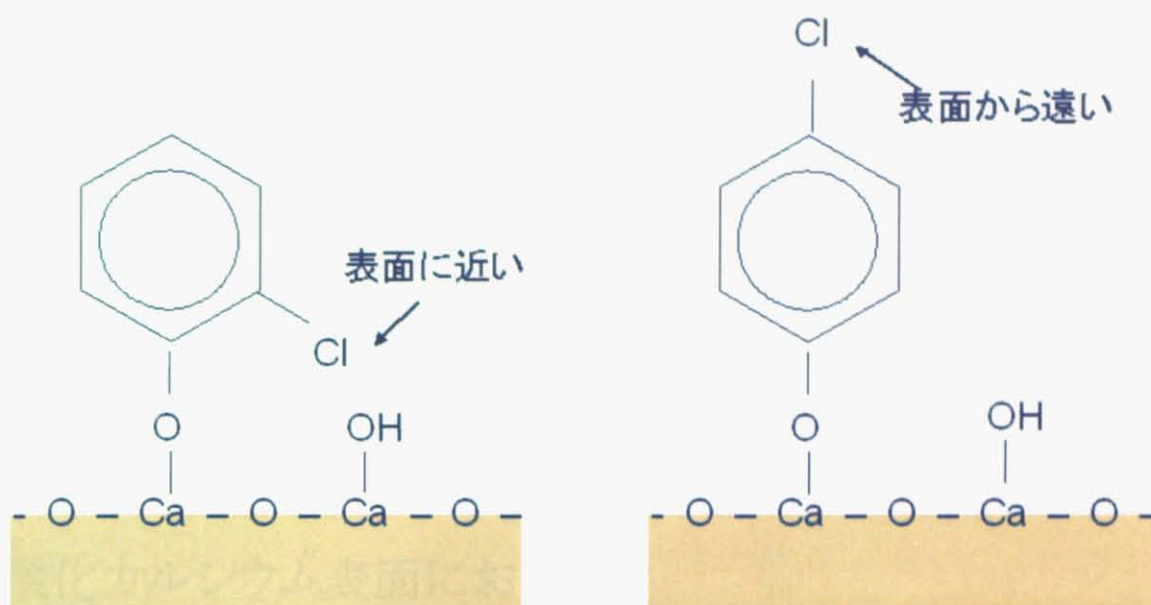


図 3.5 o-クロロフェノールとp-クロロフェノールの酸化カルシウムへの吸着

## 第 4 章

酸化カルシウム表面における

ダイオキシン類モデル物質分解反応の赤外分光分析



#### 4.1 はじめに

第2章および第3章における検討から、酸化カルシウムが存在する高温反応場において *o*-クロロフェノールが分解される様子が確認された。しかし、この実験条件における分解反応では気相反応と酸化カルシウム表面での不均一反応の2つの切り離しが完全にはできない。また、不均一系反応の存在はあくまで実験条件と結果から二次的に推察されるものであり、第3章においてクロロフェノール類、クロロベンゼンにおいて脱塩素が酸化カルシウム表面における吸着状態に依存されることが推察されることなどから、特に酸化カルシウム表面への吸着に対象を絞って反応挙動を検討する必要性がある。

#### 4.2 目的および方針

気相でのダイオキシン類モデル物質分解反応の影響を除外し、酸化カルシウム表面でのダイオキシン類モデル物質分解反応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した。

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不均一系反応での分解を分光学的に確認することに加えて、反応中間体などとしてベンゼン環の開裂により精製する不飽和炭化水素の  $\text{C}=\text{C}$ -結合の赤外吸収やカルボニル基の  $\text{C}=\text{O}$  結合のスペクトルが観測されれば、酸化カルシウム表面における不均一系反応により *o*-CP の分解反応に伴ってベンゼン環の開裂が進行していることが示唆される。

## 4.3 実験

### 4.3.1 赤外分光分析用反応セル

酸化カルシウム表面における *o*-クロロフェノール分解反応の赤外分光分析をおこなうために、図 4.1 に示す赤外分光分析用反応セルを作成した。

赤外分光反応セルの基本概念は P.Basu らにより Dosing Cell として紹介されている<sup>[15]</sup>。

反応セルの中心は SUS304 製の 70 mm 六方の立方体であり、上面と側面の向かい合った 2 面が 2-3/4 inch のコンフラットフランジのポートになっている。(図 4.2) このうち側面のコンフラットフランジのポートは赤外分光分析用の IR ビームの光路となるため、フッ化カルシウムの IR 分析用ビューイングポート(藤アイデック製)と接合されている。フッ化カルシウムは 1000  $\text{cm}^{-1}$  以下の波長の赤外光を透過する。SUS の立方体セルの残りの側面 2 面には 1/4 inch の NPT テーパーねじが切っており 1/4 inch の Swagelok への変換をとおして吸気ポートと排気ポートとなっている。吸気ポートは 1/4 inch の SUS チューブで窒素ボンベおよび SUS 製の *o*-クロロフェノール供給セルへとつながっている。排気ポートは真空ポンプへとつながっている。吸気ポートと排気ポートはニードルバルブを介して外部の SUS チューブ配管と連結しており、流量の調節が可能になっている。これは後述の酸化カルシウムを保持したステンレスグリッドに高速のガスが接触することで、ステンレスグリッド上から酸化カルシウムが脱落することを防ぐためである。

### 4.3.2 酸化カルシウム保持用ステンレスグリッド及び加熱用電極ユニット

固体表面の吸着質を FT-IR などで分光分析を行う場合、固体結晶を使用する、固体粉末を KBr などの赤外不活性な素材でペレット化する、反射散乱光をミラーで収束するなどの手法が挙げられるが、本実験に要求される加熱性能を満たすために、本装置ではステンレスメッシュ上に固体粉体試料を保持する手法を採用した。

ステンレスグリッドを銅製の電極に接続し、電圧をかけることにより、抵抗電熱でステンレスグリッドおよびグリッド上に保持された酸化カルシウム粉体試料を加熱することができる。

ステンレスグリッドは全体形状として SUS304 製、縦 15 mm、横 27 mm、厚さ 0.05 mm、

メッシュ仕様として窓部 0.22 mm 四方、窓枠幅 0.05 mm のものをフォトエッチングで作成した。(富士精密工業) ステンレスグリッドの形状を図 4.3 に示す。メッシュ仕様から、計算上グリッド正面からの投影面積の約 66%が透過することになる。実際に FT-IR でステンレスグリッド単体をサンプルとして  $4000\text{ cm}^{-1}$ ~ $1000\text{ cm}^{-1}$  の赤外光の透過率を測定した結果、全波長領域において約 6~7 割が透過し、計算上の数値と一致する。実際の実験においては後述の方法によりステンレスグリッド上に酸化カルシウムを保持するため、これよりも透過率は低くなる。

ステンレスメッシュを加熱するために、ステンレスグリッドの両端を銅製の電極端子(図 4.4)にねじを使用して接続する。これを 2-3/4 inch のコンフラットフランジと接続できる電極(米国 MDC 製 MC-152)に接続して外部から電圧をかけることが出来るようにする。これに、さらにこの電極全体を保護する 2-3/4 inch-1-1/3 inch のコンフラットフランジ規格のレデュースングティーの枝管から 6 mm の Swagelok への変換を通して、シース径 1 mm の K 熱伝対のスリーブと接続する。熱伝対はステンレスグリッドの中心部分に固定する。

この一連の加熱用電極ユニット(図 4.5)を反応セル上方の 2-3/4 inch のコンフラットフランジと接続することで、反応セルの内部でステンレスグリッドの温度・雰囲気調整が可能になる。(図 4.6)

#### 4.3.3 ステンレスグリッド上への酸化カルシウムの保持

酸化カルシウムをステンレスグリッド上へ保持するにあたり、まず、アセトン・水混合溶媒と酸化カルシウムのスラリーを作成する。

混合溶液中の水とアセトンの比率はおよそ 1 対 1 とした。この混合溶液 10 ml あたり酸化カルシウム 0.5 g を加え、攪拌後に超音波を使用して酸化カルシウムを分散させた。

このスラリーにステンレスグリッドを浸し、引き上げた後、温風を使用してスラリー中のアセトン・水混合溶液を気化させる。結果、酸化カルシウムがステンレスグリッド上に均一に保持される。(図 4.7) ステンレスグリッドを更に乾燥させた後、再度スラリーにひたして乾燥を行うことにより、ステンレスグリッド上に保持される酸化カルシウムの量を増やすことができる。

スラリー中の酸化カルシウム量及び、ステンレスグリッドをスラリーに浸す回数などで

ステンレスグリッド上のサンカカルシウム量を調節可能ではあるが、本研究では赤外光の透過率が約 20%程度(計算上ステンレスグリッドの窓部の 2/3 程度が酸化カルシウムで覆われていることになる)のものを使用した。このサンプルの場合、酸化カルシウム保持前後の質量差から約 0.01 g の酸化カルシウムがステンレスグリッド上に保持されていることになる。

#### 4.3.4 ステンレスグリッドの加熱特性

ステンレスグリッドの加熱は前述のとおり、ステンレスグリッド両端への電圧負荷による抵抗電熱を用いて行う。SUS304 の材料的物理特性は表 4.1 に示すとおりであり、ステンレスグリッドの形状から計算して常温で約 66 mΩ の抵抗を有すると考えられる。SUS304 の融点からこのステンレスグリッドで熱的には 1400℃程度までは到達可能であるが、実際には 7 V 程度の電圧を負荷したときに到達する 700℃前後が使用可能な温度上限であり、7 V 以上の電圧を負荷すると容易にステンレスグリッドが焼き切れてしまう。P.Basu らはより高温に耐えられるタングステンのグリッドを使用している。参考までに表 4.1 にタングステンの電氣的・熱的物性も示す。

ステンレスグリッドの最高温度および昇温速度は、電極に繋いだスライダックおよび PID 制御可能な温度コントローラを使用してコントロールする。例として表 4.2 に 5 V を負荷し 520℃程度まで昇温する際の加熱時間と温度の関係を示す。およそ 30 秒程度で目的温度±20℃程度に到達できる。

またこのステンレスグリッドによる加熱の特徴として冷却速度が比較的速いという特徴が挙げられる。加熱時間が長時間に及ぶとステンレスグリッドからの熱放射のためにセル外壁部の温度が上昇し、冷却までに時間を要することもあるが、本実験のように数分程度の過熱に用いる場合、ステンレスグリッド自体の熱容量が極めて小さく、また接続している銅製電極がヒートパイプの役割を果たすため、500℃程度までの加熱の場合、加熱終了後 30 秒程度で 100℃近傍まで温度が降下する。

#### 4.3.5 赤外分光分析装置

赤外分光分析装置として Thermo 製 nicolet6700 を使用した。反応セルを測定部に設置し測定部全体をビニールで覆うことにより測定部内部の空気組成が測定中に大きく変化することを防止した。

赤外スペクトルの測定方法としては測定条件は、積算無し、測定領域を 4000  $\text{cm}^{-1}$ ~1000  $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数32回とした。

#### 4.3.6 実験方法

まず、ステンレスグリッド上に酸化カルシウムを付着させる際に使用した水・アセトン混合溶媒中の水との反応で生成していると思われるステンレスメッシュ上の水酸化カルシウムを酸化カルシウムに戻すために、反応セル内を真空にし、ステンレスグリッドを 600℃に加熱した。水酸化カルシウムは高温化で分解し、酸化カルシウムと水に分解する。この反応はおよそ 540℃程度で完全に進行する。

この状態で赤外分光分析のバックグラウンドをとった。

つぎに排気バルブを閉じて o-クロロフェノール供給セルを開放し、o-クロロフェノールの蒸気圧で反応セル内に導入する。この状態で 5 分放置し、o-クロロフェノール供給セルを閉塞して再度排気バルブを開放し、反応セル内を 10 分間真空引きする。この工程を 3 回繰り返し、ステンレスグリッド上の酸化カルシウム表面に o-クロロフェノールを吸着させた。

その後反応セル内部を30分間真空引きし、反応セル内部の気相中のo-クロロフェノールを除去した。

その後反応セルの排気バルブを閉塞し、反応セルを真空状態のまま維持した。ステンレスグリッドを反応温度に加熱し、酸化カルシウムに吸着した o-クロロフェノールを分解させた。

加熱開始と同時に赤外スペクトルを連続的に測定し、赤外スペクトルの変化を分析した。

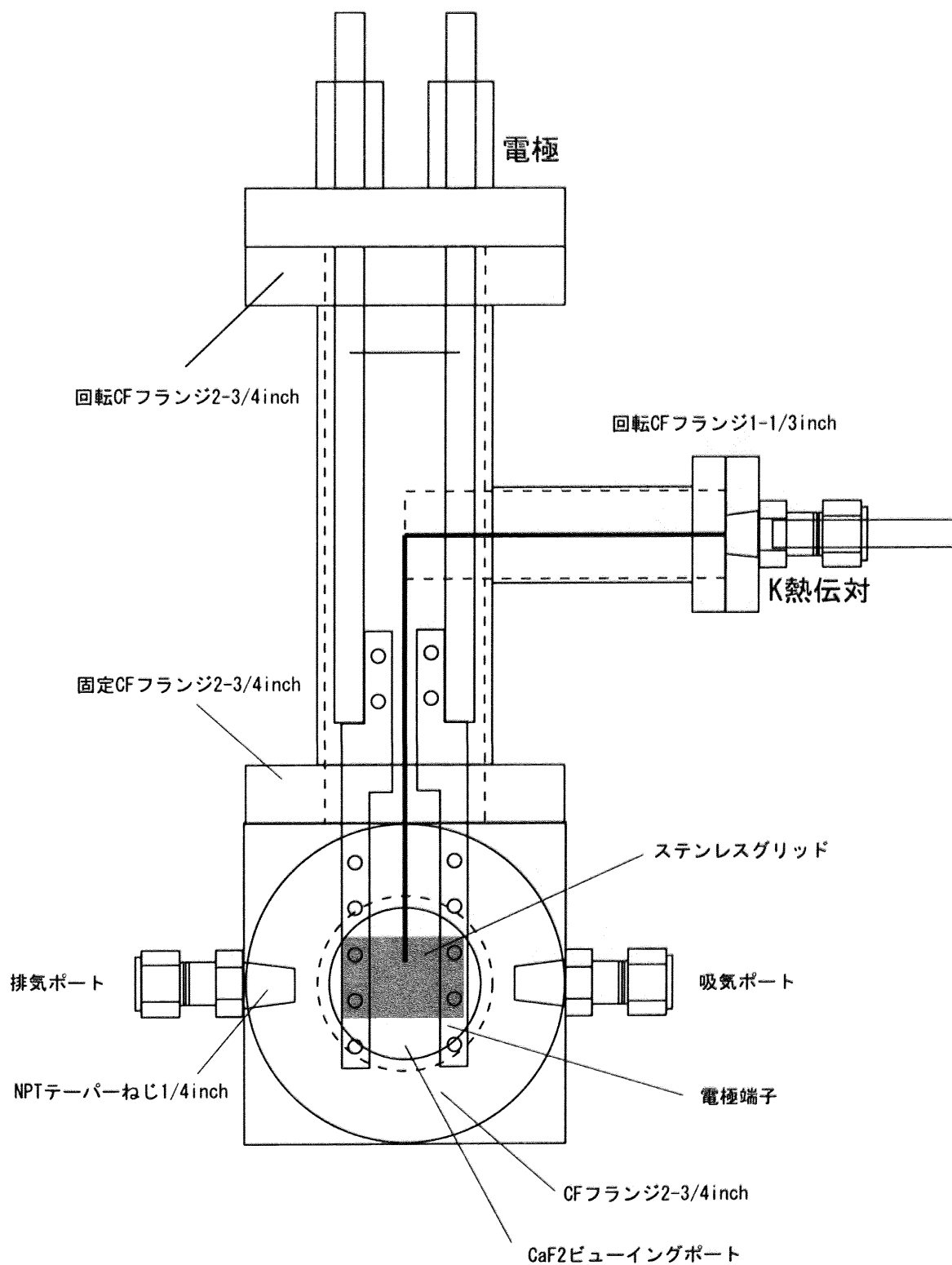


図 4.1 赤外分光分析用反応セル

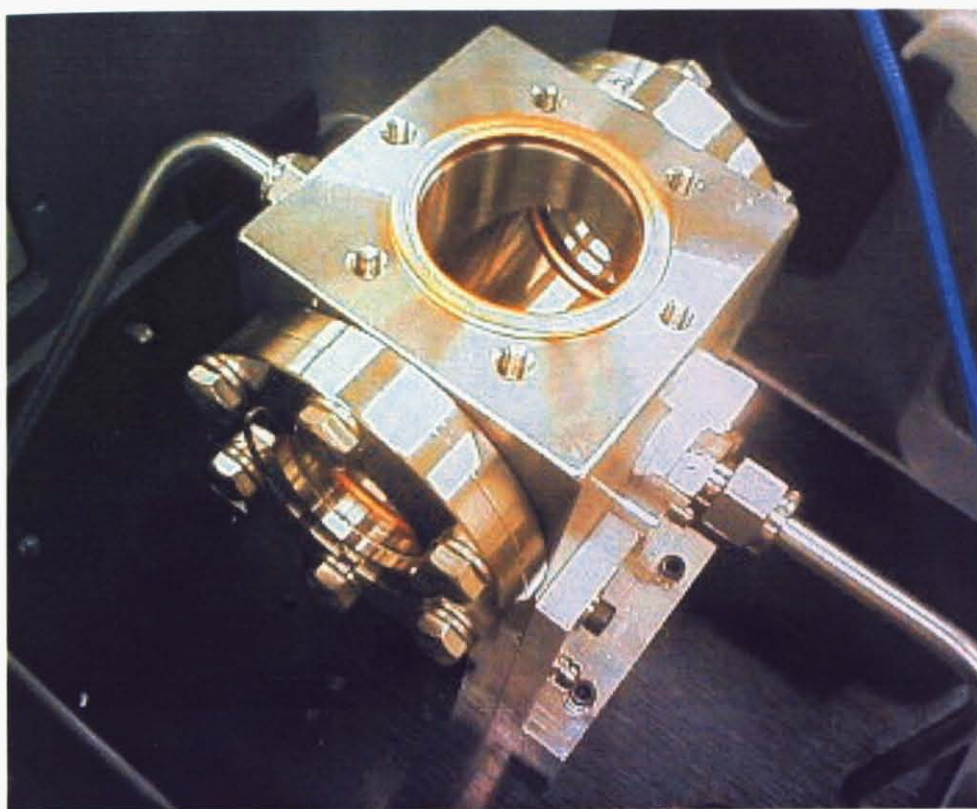


図 4.2 セル中央部(左手前と右奥:ビューイングポート、右手前:吸気ポート、左奥:排気ポート、セル上方:電極ユニットとの接続)

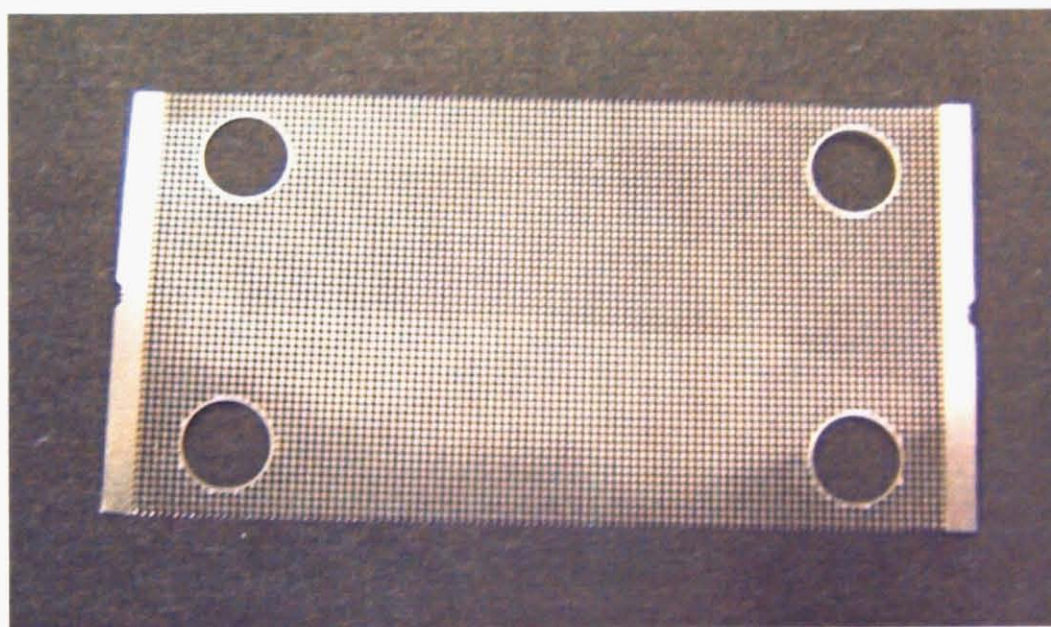


図 4.3 ステンレスメッシュ



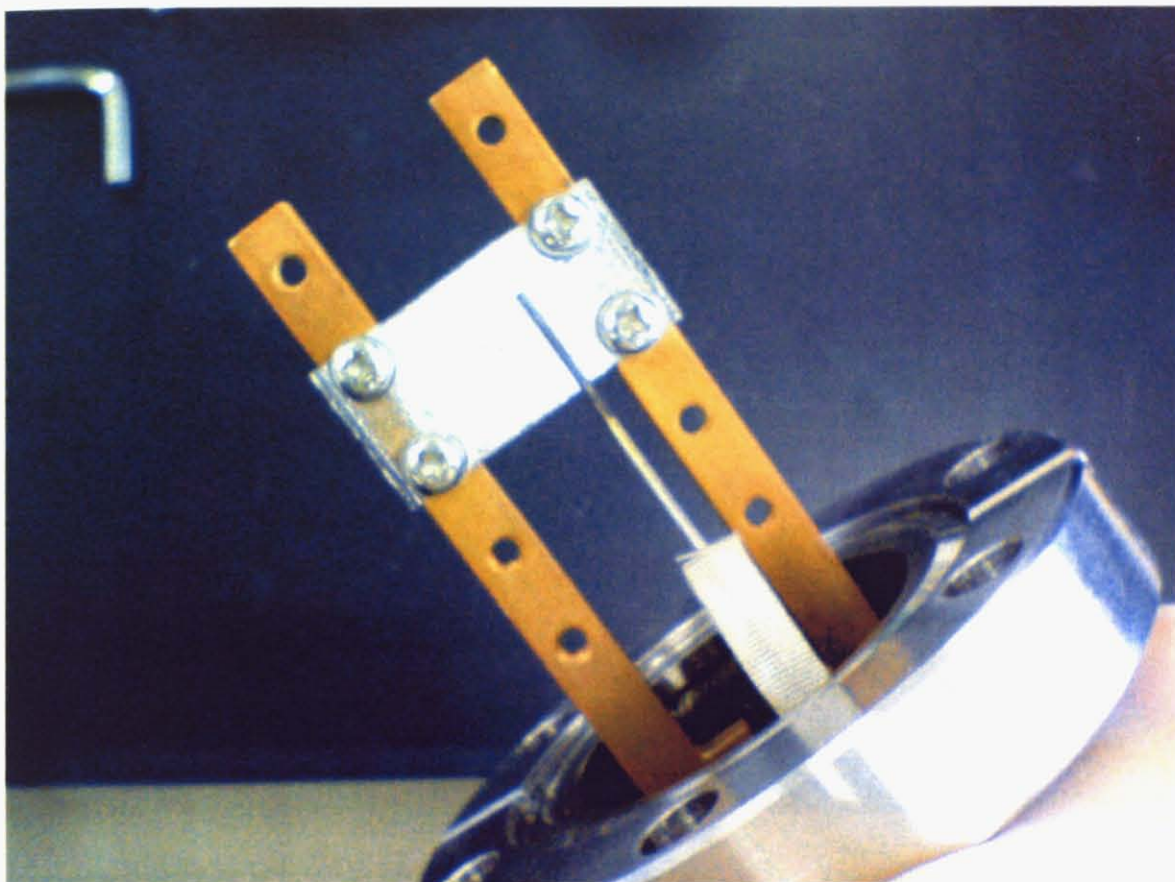


図 4.4 電極端子へのステンレスグリッドの接続

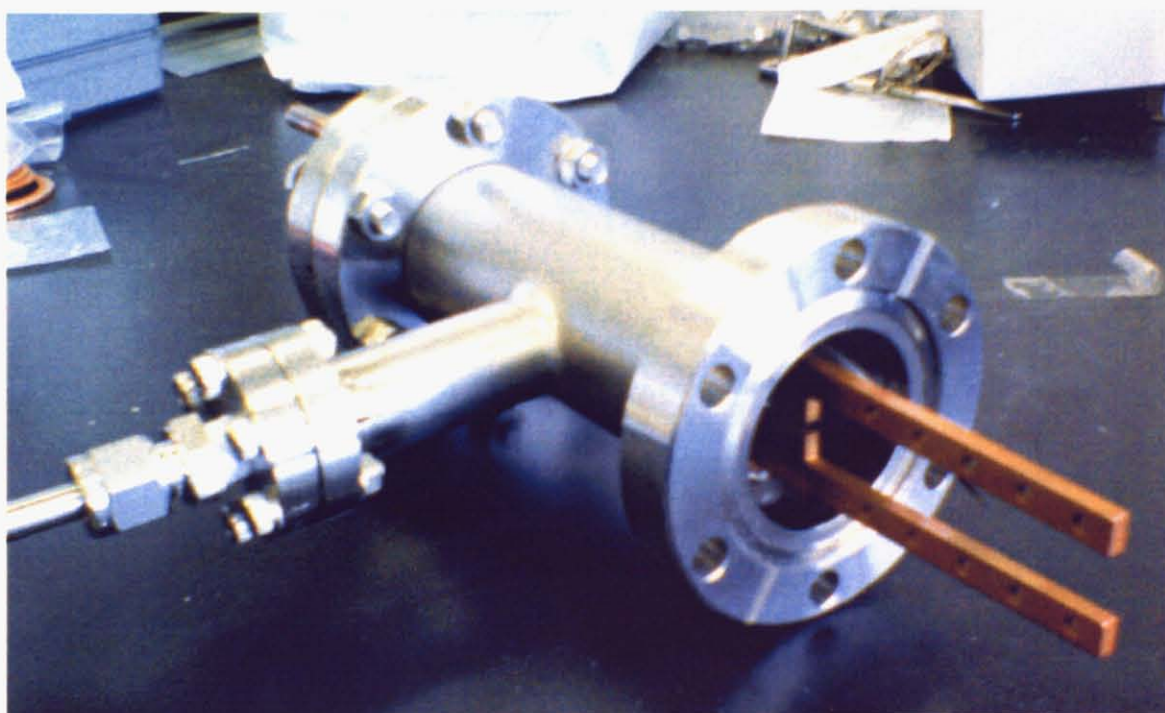


図 4.5 加熱電極ユニット





図 4.6 赤外分光分析用反応セル

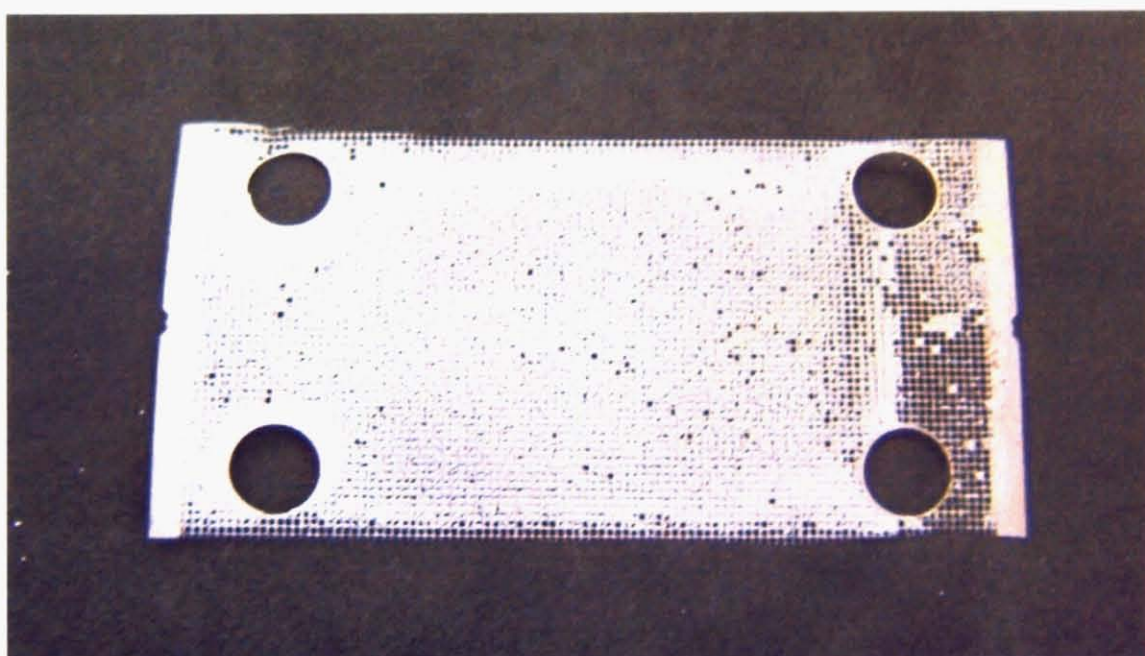


図 4.7 ステンレスグリッド(参加明るし有無保持後)

表 4.1 SUS304 およびタングステンの電気・熱的物性

	密度 g/cm <sup>3</sup>	融点℃	熱伝導率 cal/cm/sec/℃	固有電気抵抗 10 <sup>-6</sup> Ω cm
SUS304	7.93	1400~1450	0.039	72
タングステン	19.3	3380	0.39	5.5

表 4.2 ステンレスグリッド昇温速度例

time sec	temperature °C
4	100
6	200
9	300
15	400
28	500
平衡温度 520℃	
負荷電圧 5 V	

## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 o-クロロフェノールの酸化カルシウム表面への吸着

反応セル内に o-クロロフェノール蒸気を導入する前の参加カルシウム表面の赤外吸収スペクトルをバックグラウンドとし、o-クロロフェノール蒸気を導入した後、反応セル内部を真空に引き直し、20 分間真空に引き続けたときの酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルを図 4.8 に示す。これより、o-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へ o-クロロフェノールが吸着していることが確認できる。

### 4.4.2 酸化カルシウム表面上の o-クロロフェノールの分解

#### 4.4.2.1 酸化カルシウムの外観の変化

o-クロロフェノールの吸着および加熱により酸化カルシウムの外観は図 4.9 のように変化した。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 o-クロロフェノールが分解していることが明示された。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。このことから o-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。

#### 4.4.2.2 赤外吸収スペクトルの変化

ステンレスグリッドの加熱に伴う酸化カルシウム表面のスペクトル変化を図 4.10 に示す。ステンレスグリッドの加熱開始と同時に o-クロロフェノールのピークが消失する様子が確認された。一方で新たに生成するピークとしては、(o-CP の分解反応に伴い発生した未燃炭素によるものと推察される  $1600\text{ cm}^{-1}\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  という広い領域に渡る赤外吸収や、同じく o-CP の分解に伴って発生する  $1800\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  にみられる水の吸収などによって赤外吸収スペクトルが大きく変化してしまい、反応中間体や反応生成物として予想される C=O 結合や C=C 結合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 o-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。また、o-クロロフェノールの分解終了後に酸化カルシウムを高温で長時間保持しつづけても、特に赤外吸収スペクトルの変化は見られなかった。

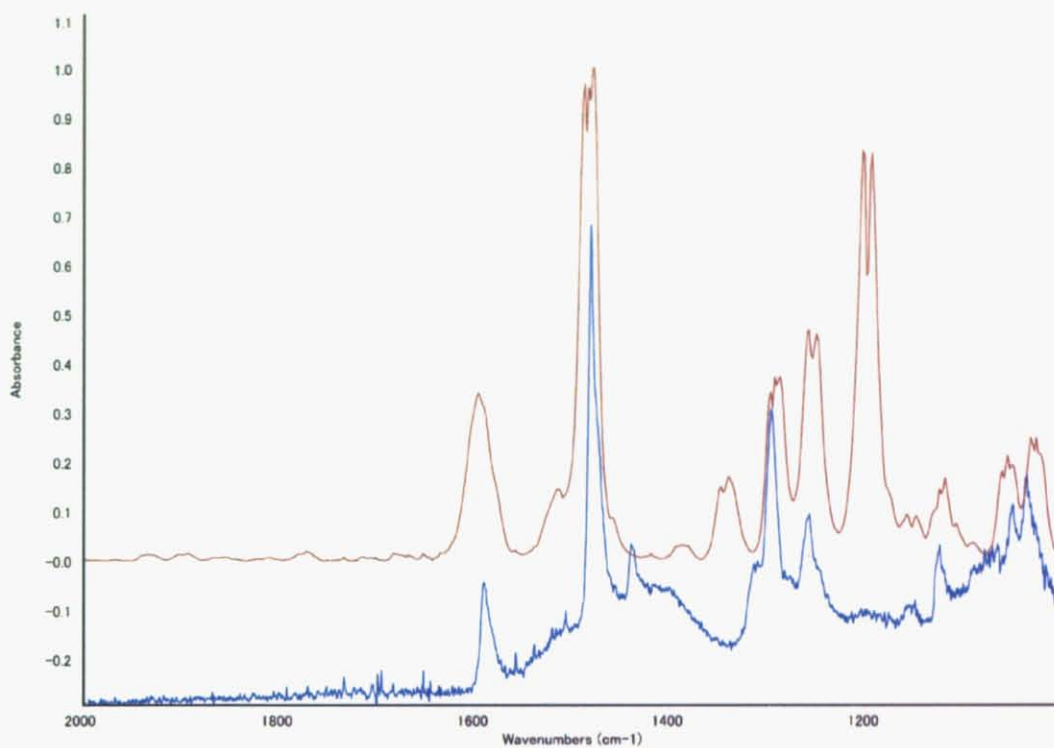


図 4.8 o-クロロフェノール暴露前後の酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化(下)と、リファレンスより気相 o-クロロフェノールの赤外吸収(上)

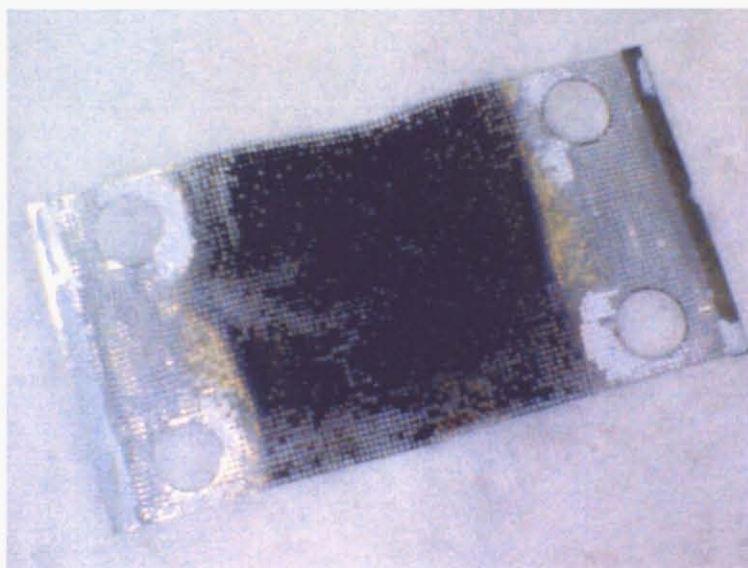


図 4.9 反応終了後の酸化カルシウム

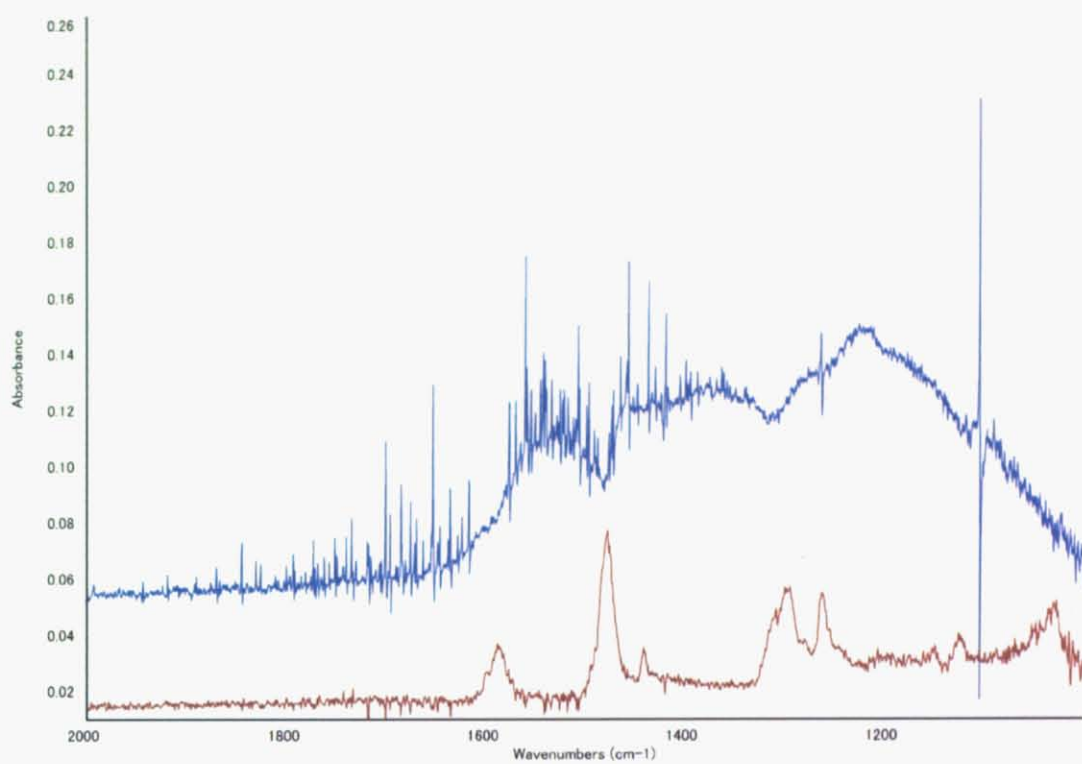


図 4.10 加熱前(下)と後(上)の酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化

## 第 5 章

## 結言

## 5.1 まとめ

酸化カルシウムがダイオキシン類分解反応に及ぼす影響について解析することを目的とした。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(o-クロロフェノール)の分解挙動、ダイオキシン類の前駆体である 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反応挙動および脱塩素反応の相違について、作成した固定床流通系反応装置を用いた実験から検討した。結果、以下のことが示唆された、

1. 空気および窒素雰囲気において 400℃以上の反応場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。
2. o-クロロフェノールの分解率は 0~20%程度の範囲では雰囲気中の酸素濃度にあまり依存しない。ただし、二酸化炭素などの反応生成物の濃度には大きく影響する。
3. クロロベンゼンの分解反応については酸化カルシウムは o-クロロフェノールや p-クロロフェノールに見られるような明確な促進効果はみられない。
4. p-クロロフェノールからの脱塩素反応は o-クロロフェノールからの脱塩素反応と比較して遅い。一因として、OH 基側で酸化カルシウム表面に吸着した際の塩素と酸化カルシウム表面の距離が影響していることが考えられる。

また、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を o-CP 蒸気に暴露した後、セル内部を真空にして加熱する際の赤外スペクトルの変化を観測した。結果、以下のことが確認された。

1. 酸化カルシウムを o-クロロフェノール蒸気に暴露することにより、酸化カルシウム表面に o-クロロフェノールが吸着する。
2. 酸化カルシウムを加熱することにより、吸着していた o-クロロフェノールの一部が分解する。

## 参考文献

- [1] 関係省庁共通パンフレット ダイオキシン類 2005
- [2] 環境省 環境白書 平成 18 年度版
- [3] 環境省 循環白書 平成 18 年度版
- [4] K. Ballschmiter;R. Bacher ダイオキシン 化学・分析・毒性 NTS 出版
- [5] ごみ処理に係るダイオキシン類の発生防止等技術 NTS 出版
- [6] 環境ホルモン汚染対策 NTS 出版
- [7] 清山哲郎 金属酸化物とその触媒作用
- [8] Evans, C. S.;Dellinger, B. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 1325-1330
- [9] Evans, C. S.;Dellinger, B. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 122-127
- [10] Brezinsky, K.;Pecullan, M.;Glassman, I. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 8614-8619
- [11] 小林義雄 廃棄物学会誌, 1999, 10, 1, 86-98
- [12] Higgins, B.;Thomson, M. J.;Lucas, D.;Koshland, C. P.;Sawyer, R. F. Chemosphere 2001, 42, 703-717
- [13] Alderman, S. L.;Farquar, G. R.;Poliakoff, E. D.;Dellinger, B. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 7396-7401
- [14] Akderman, S. L.;Dekkinger, B. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 7725-7731
- [15] Basu, P.;Ballinger, T. H.;Yates,Jr., J. T. Rev. Sci. Instrum. 1998, 59, 8, 1321-1327
- [16] 稲葉利晴;神田伸靖;山本 誠;高須賀玄太郎;板谷真積 廃棄物学会研究発表会論文集 1996, 559-561
- [17] 稲葉利晴;神田伸靖;山本 誠;高須賀玄太郎;板谷真積 廃棄物学会研究発表会論文集 1997, 558-561
- [18] 神田伸靖;田中 烈;稲葉利晴;杉浦公昭;板谷真積 廃棄物学会研究発表会論文集 1998, 742-744
- [19] Kung, K. S.;McBride, B. Environ. Sci. Technol. 1991, 25, 702-709



# 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 low 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(o-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(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o-クロロフェノールを使用した。o-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、o-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させたo-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ャーを用いて捕集した。インピンジャー通過後の排ガスはテトラ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o-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

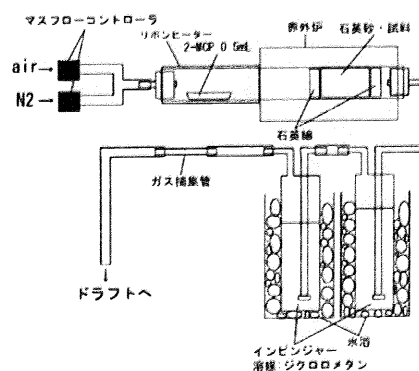


図 1 固定床流通系反応装置

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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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℃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℃から400℃で急激に分解率が向上し、700℃では98%となった。

また、窒素雰囲気下での各反応温度における $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -クロロフェノールが分解しているためと考えられる。

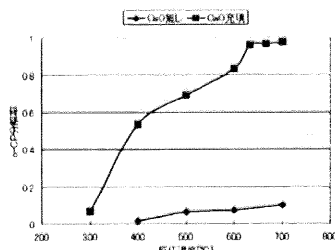


図 2 空気雰囲気における  $\alpha$ -CP 分解率の温度依存性

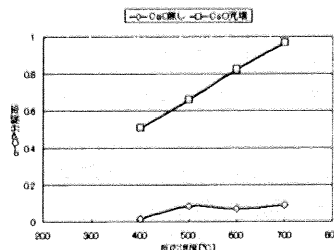


図 3 窒素雰囲気における  $\alpha$ -CP 分解率の温度依存性

### 3.3.2 酸化カルシウム存在下での $\alpha$ -CP分解における雰囲気依存性

400℃から700℃の温度範囲において、空気雰囲気および窒素雰囲気での $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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℃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 $\alpha$ -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℃および700℃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℃および700℃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℃、700℃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℃および700℃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℃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℃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℃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℃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。

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℃		
o-CP	6.61E-01	3.12E-02
p-CP	3.42E-01	0.00E+00
CB	1.61E-01	3.52E-03
700℃		
o-CP	9.68E-01	2.40E-01
p-CP	8.11E-01	1.51E-01
CB	1.69E-01	9.03E-03

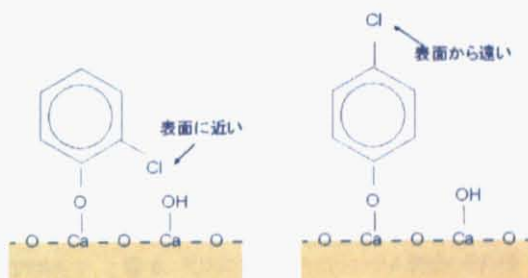


図4 o-CPとp-CPの酸化カルシウム表面への吸着状態の相違

### 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CaF<sub>2</sub>製のビューイングポートを有し、FT-IRの赤

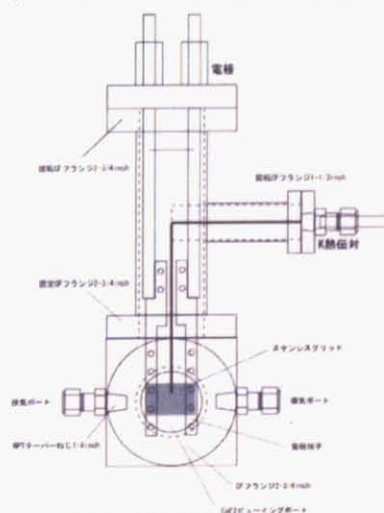


図5 赤外分光分析用反応セル



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 $\alpha$ -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℃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 $\alpha$ -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℃に加熱して、酸化カルシウム表面の $\alpha$ -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

$\alpha$ -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 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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 $\text{cm}^{-1}$ )やC=C結合(1667～1640 $\text{cm}^{-1}$ )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 $\alpha$ -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。

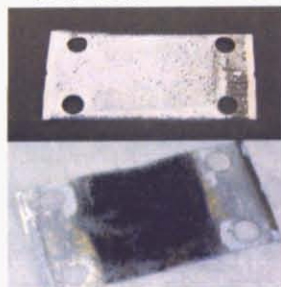


図7 反応に伴う酸化カルシウム表面の外観の変化

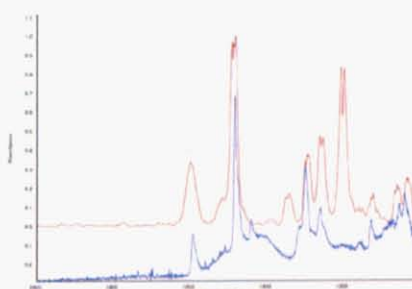


図6  $\alpha$ -CP 蒸気暴露による酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化(下)と気相  $\alpha$ -CP のリファレンス(上)

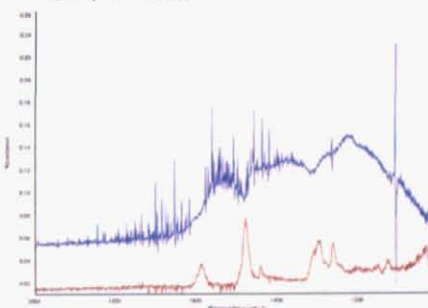


図8 反応に伴う酸化カルシウム表面の赤外吸収スペクトルの変化(反応前:下 後:上)

### 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( $\alpha$ -クロロフェノール)と前駆体( $\alpha$ -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℃以上の反応温度で $\alpha$ -クロロフェノールの分解を促進する。
- ・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、 $\alpha$ -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 $\alpha$ -クロロフェノールが吸着すること、および吸着した $\alpha$ -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

## 謝辞

本研究を行うにあたって多くの方々にお世話になりました。

指導教官である新井充教授には研究テーマの設定から実験、本論文の作成に至るまでご指導をいただきました。土橋教授をはじめとする土橋研究室の方々にも輪講で様々なご意見を頂きました。

産業安全研究所の熊崎女史には昨年末のお忙しい時期に、突然本研究へのご助力をお願いしたにもかかわらず、快く引き受けて下さいました。また、AGRシステムの開発者である(株)日本環境システムの廣幸氏にもご助言を頂きました。

本研究室の諸先輩方には多くのご助言を頂き、励まして頂きました。川原さんにはダイオキシン類について様々な知見を教えて頂きました。貴志さんには研究のみならず多くのことについて熱く語って頂きました。貴志さんのご助力無くして本研究は成り立たなかったと思います。和田さんにはゼミ・輪講の場にて度々鋭い指摘・ご助言をして頂きました。研究室の中ではやや毛色の異なるテーマを扱っていた著者にとって、非常に貴重なご助言でした。清水さんには他の学生の方達とは一寸異なった立場から貴重なご意見を頂きました。同期の中浜君と舌野君には研究の他にも研究室行事の企画・進行、研究室の業務など様々な面で助けて貰いました。学部時代には同期がいなかったため、同期のありがたさというものを痛感しました。後輩の三矢君と湯浅君は人手が足りない中、懸命に研究室の業務を手伝ってくれました。

他にも家族や友人、私を支えてくれたすべての人に感謝いたします。

平成 19 年 2 月

塚本 多矩