

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21681008

研究課題名 (和文) 残留性有害有機ハロゲン化合物の生成を支配する要因の解明と安価な除去技術の開発

研究課題名 (英文) Crucial factors controlling the formation of halogenated organic compounds during high-temperature combustion processes

研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI NAOTO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90333898

研究成果の概要 (和文)：製鋼用電気炉のバグフィルターで回収したダストならびに微粉炭火力発電所の電気集じん機から回収したアッシュ中の炭素・塩素・フッ素・金属種の存在状態を主に調べた結果、ダスト中のヘキサクロロベンゼン濃度は、100°C までに生成する炭素活性サイトの数や表面 ZnCO₃ の量が多い種で高くなることを見出された。また、アッシュ中の F の多くは C と結合しており、C-F 結合の割合は炭素表面の含酸素官能基量とともに増加する傾向にあった。

研究成果の概要 (英文)：Six dust samples recovered from bag filters of electric arc furnaces for steelmaking or six fly ashes recovered from electrostatic precipitators in pulverized coal-fired power plants are characterized by use of XRD, SEM-EPMA, XPS and TPD techniques to examine several factors controlling the formation of organic halogen compounds in the steelmaking or coal combustion process, respectively. The dust samples contain 2.1-6.4 wt%-dry of carbon element, and some of the C can release CO₂ in the TPD up to 300°C to provide carbon active sites. The number is related closely to hexachlorobenzene (HCB) concentration of each dust. Further, it is suggested that the Zn present in the samples consists of ZnFe₂O₄, ZnO and surface ZnCO₃, and the dust with a larger content of the ZnCO₃ has a higher concentration of HCB. On the other hand, the ashes include 20-130 µg/g-dry and 0.5-4.2 wt%-dry of F and C elements, respectively, and these components are enriched at the outermost layer of the ash surface. The F consists of both inorganic and organic functionalities, and the proportion of the latter is as high as 84-93 mol%. The C has different types of surface oxygen species, such as carboxyl, lactone/acid anhydride and phenolic groups, and most of these groups decompose into CO₂ or CO up to 800°C to give carbon active sites. When the amount of the O-functional forms increases, the content of organic C-F forms tends to increase almost linearly.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2010 年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2011 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	19,900,000	5,970,000	25,870,000

研究分野：環境化学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：高温プロセス・塩化水素・フッ化水素・炭素活性サイト・有機ハロゲン化合物

1. 研究開始当初の背景

鉄スクラップや粉コークス中に含まれる塩素の一部は、電気炉製鋼工程で残留性有機塩素化合物 (ダイオキシン類やヘキサクロロベンゼン (HCB) など) に変化する。環境省の

報告によると、我が国の製鋼用電気炉からのダイオキシン類の排出量は“ダイオキシン類対策特別措置法”の施行以来大幅に減少し、平成 19 年には平成 9 年の 1/5 程度 (50 g-TEQ/年) まで低下した。しかし、HCB 生成に焦点を

当てた研究は非常に少ないのが現状である。一方、石炭中には通常 20~500 $\mu\text{g/g-dry}$ の F が存在し、燃焼時には HF として排出され、その一部は有機 F 種としてフライアッシュ中に移行する。先の研究に依ると、アッシュ中の F 濃度は約 10~200 $\mu\text{g/g-dry}$ の範囲にあり、その量は As や Hg などに比べて多い。したがって、石炭燃焼由来の有機 F 種の生成を制御する要因を明確にすることは重要であるが、この点に着目した研究は皆無である。

本研究者の先の研究に依ると、高温燃焼プロセスから非意図的に排出される残留性有機ハロゲン化合物は、炭素物質・ハロゲン系ガス・固体 (あるいは熔融状態) 触媒の三者が関与する不均一反応を経て生成する。従って、製鋼用電気炉由来の集じんダストや微粉炭燃焼由来のアッシュ中に含まれる「これらのキー元素」の化学形態や組成を調べることは、排ガス処理工程での有機ハロゲン化合物の生成機構に関連して非常に重要であり、その結果はハロゲン系環境汚染物質の発生量を効率良く削減・低減できる技術の開発原理に結び付くと着想した。

2. 研究の目的

本研究では、高温プロセスから排出される非意図的生成物質の代表である残留性有機ハロゲン (Cl と F) について、その主要な生成サイトであるダストやフライアッシュ中の炭素物質、ハロゲン化合物および金属 (触媒) 成分の化学状態や加熱過程におけるダイナミクスを詳細に解析することにより、有機ハロゲン化合物の生成機構を分子レベルで解明し、その結果に基づき、これらの塩素系・フッ素系環境汚染物質を効率よく除去する技術の原理を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ダスト試料: 六種類の製鋼用電気炉集じんダストを使用した。いずれの場合も、主な金属種は Fe と Zn であり、C と Cl の含有量は各々 2.1~6.4 と 1.9~8.0wt%-dry の範囲にあった。

(2) フライアッシュ: 六種類の亜瀝青炭 (C, 72~74; ash, 7.1~15 wt%-dry) を微粉炭燃焼した時に電気集じん機から回収したアッシュを用いた。化学分析の結果、C と F の濃度は各々 0.5~4.2 wt%-dry と 20~130 $\mu\text{g/g-dry}$ であった。

(3) 昇温脱離 (TPD) 実験: ガス流通式反応器を使用した。実験では、石英管に充填した試料を高純度 He (>99.99995%) あるいは高純度 N₂ (>99.9995%) 雰囲気下 5°C/min で所定温度まで加熱 (TPD) した。TPD 過程で発生する CO・CO₂ は高速マイクロ GC でオンライン分析し、HCl は FT-IR により 1 分間隔で定量した。また、ガスを全てガスバッグに捕集して Cl₂ 濃度を

ガス検知管で測定した。

(4) X 線回折 (XRD) 測定: 線源には Cu-K α を使用し、Ni フィルターで単色化した。めのう乳鉢で粉砕した試料をガラスホルダー上に保持し、管電圧 40kV、管電流 30mA、走査速度 1.00 degree/min(2 θ) の条件で測定した。

(5) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および電子プローブマイクロアナリシス (EPMA): 試料表面の塩素、炭素、金属種の状態観察には、EPMA を付属した SEM を使用し、加速電圧は 15.0kV とした。

(6) X 線光電子分光 (XPS) 分析: 粉末の試料を In 板上に保持し、Mg-K α を線源として、4~6 $\times 10^{-7}$ Pa の真空度で 500 回積算した。得られた全スペクトルの結合エネルギーは In₂O₃ の In 3d_{5/2}(444.9eV) にて補正し、バックグラウンドは Shirley 法により除去した。

4. 研究成果

(1) ダスト中のキー元素の化学形態: 使用したダスト試料の XRD 測定を行ったところ、主な結晶形態は Fe₃O₄ あるいは ZnFe₂O₄ であり、多くの場合 ZnO も存在し、また、塩素を多く含むダスト中には NaCl が観測され、その平均結晶子径は 40~60nm であった。

次に、表面の塩素の状態を調べるため、SEM-EPMA 法で数種の試料の元素マッピングを行ったところ、塩素分布は Na や Zn の場合に類似し、炭素とも部分的に重なった。これは、ダスト中の表面塩素が NaCl や ZnCl₂ として存在し、その一部は炭素と結合した状態 (C-Cl 結合) を形成していることを示唆する。

そこで、この点を明確にするため、使用した全てのダストに関し、Cl 2p XPS 測定を行った。いずれも 196~203 eV に幅広いスペクトルが現れ、これは六種の試料で共通していた。先の研究に依ると、無機塩化物、例えば NaCl、ZnCl₂、FeCl₃ の Cl 2p_{3/2} のシグナルは各々 198.3、198.5、198.8 eV に存在し、また、本研究で測定した 9-クロロアントラセン (C₁₄H₉Cl) は 200.0 eV に Cl 2p_{3/2} のピークを与えた。従って、ダストの表面には、無機塩化物のみならず C-Cl 結合の有機塩素が存在していることは明白であり、波形分離解析で求めた後者の割合は 37~48 mol% の範囲にあった。

次に、XPS 法で Cl/C 原子比を調べたところ、0.66~3.6 と定量され、これは元素分析により求めた値 (0.18~0.91) の 2~15 倍と高く、また、SEM-EPMA 法で調べた値も上回った。つまり、ダスト中の Cl はバルクに比べ数 nm 前後の表面に濃縮されていることが判明した。有機塩素種は XPS 法のみで観測されたことから、その生成には極表面に存在する C や塩化物触媒が関与しているものと思われ、その表面

有機塩素が HCB に転換される可能性がある。次に、ダストの主成分である Zn および Fe に着目したところ、表面の Zn/C 原子比はバルク値の 3~20 倍大きくなる一方、Fe/C 原子比はバルクで高い傾向にあった。

(2) ダストの熱処理にともなう炭素と塩素の状態変化と炭素活性サイトの定量: TPD 法は、熱処理時に炭素表面から発生する CO・CO₂ を定量化することで、反応に活性なサイト数を明らかにする方法として有用である。そこで、その全体像を調べるため、各ダストを不活性 He 中で 950°C まで加熱 (5°C/min) したところ、CO₂ 量は全ての試料で CO 量を大きく上回り、前者の脱離ピークは主に約 550、860、940°C で認められ、炭素表面には異なる活性サイトの存在が確認された。

次に、HCB の生成に関係すると期待される低温域での知見を得るため、各ダストを低速 (2°C/min) で 300°C まで加熱した。その結果の一例を図 1 に示す。多くの場合、CO₂ は 50°C 付近から形成され、160~170°C 前後には鋭いピークもしくはショルダーが出現した。この源として ZnCO₃ の可能性が考えられたので、ZnCO₃ 試薬の TPD を行ったところ、175°C に CO₂ のピークが現れた。従って、160~170°C の CO₂ は、バルクの ZnCO₃ より活性の高い表面 ZnCO₃ 由来なのかもしれない。多くのダスト試料では 200°C 以降も CO₂ が形成されたが、この CO₂ は主にエッジ炭素のカルボキシル (COOH) 基に由来する。CO は、全ての場合で殆ど発生しなかった。以上より、ダスト表面の含酸素官能基の一部は、排ガス処理の温度域 (50~300°C) で高い反応性を有する炭素活性

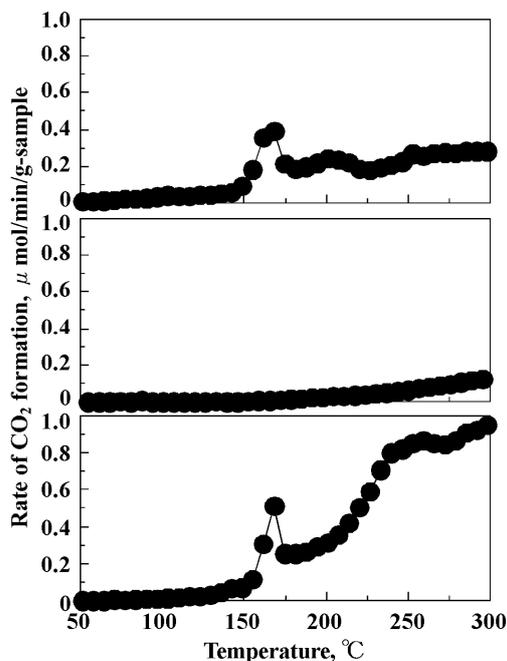


図1 300°C までの昇温脱離実験時の典型的な CO₂ 生成プロファイル

サイトに変化することが明確となった。また、幾つかの試料上には ZnCO₃ が存在している可能性が強く示唆された。

そこで、全ダストの Zn 2p XPS 測定を行った。その結果を図 2 に示す。いずれの場合も 1018~1026 eV 付近に幅広いスペクトルが現れたが、主ピークの位置には違いが見られた。ZnFe₂O₄、ZnO、ZnCO₃ は、それぞれ、1021.4、1021.8、1022.5 eV に Zn 2p_{3/2} の結合エネルギーを与えるので、数種のダストの XPS ピークは ZnCO₃ の結合エネルギー値に近かった。そのような特徴を持つダストの TPD 時には表面 ZnCO₃ 由来と考えられる CO₂ 生成ピークが認められたので、これらの試料上には、ZnCO₃ が存在している可能性は高い。XRD では、ZnCO₃ のピークは全く検出されなかったため、ダストの表面 (数 nm) にのみ存在する微量な化学種と考えられ、非常に興味深い結果である。

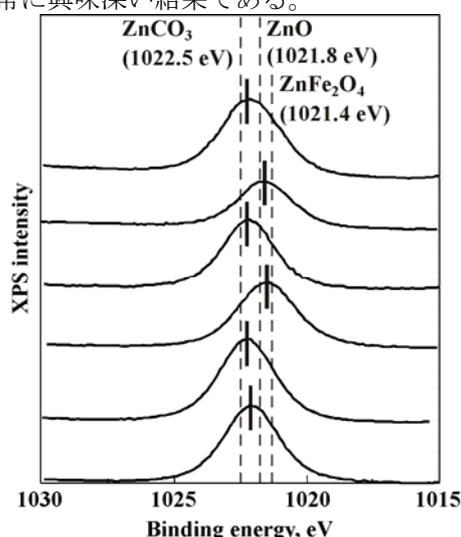
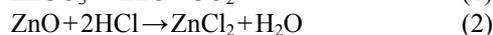
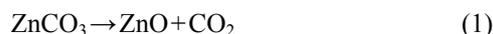


図2 使用したダストの Zn 2p XPS スペクトル

次に、ダスト中の塩素に関し、炭素と同様に TPD (2°C/min, 300°C) を行い、脱離する HCl を分析した。その結果の一例を図 3 に示す。HCl 生成は、通常、約 140~160°C で生じ、多くの試料は 180~230°C 付近に速度の極大を与え、また、175 と 235°C に二つのピークを有するダストも認められた。これに対し、Cl₂ 濃度は、ダストの種類に関わらず検出限界 (0.05 ppm) 以下であった。先に記載したように、幾つかの試料表面には ZnCO₃ が存在すると考えられ、この化学種は 160~170°C で ZnO に分解する (式 1) ので、ZnO は排ガス中の HCl やダスト由来の HCl との反応により ZnCl₂ に変化する (式 2) と思われる。



熱力学的な検討に依ると、式 2 の標準ギブス自由エネルギー変化 (ΔG) は、165°C では -17 kcal/mol であり、生成系に有利である。

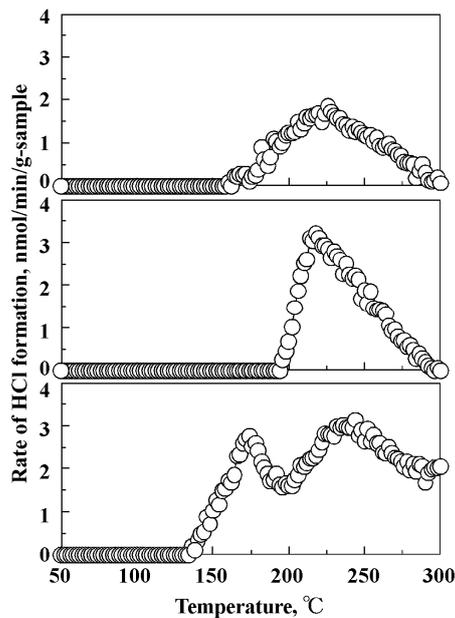


図3 300°Cまでの昇温脱離実験時の典型的なHCl生成プロファイル

図1と図3の温度変化曲線を積分しCO₂とHClの脱離量を求めた。但し、ZnCO₃の分解に起因するCO₂量(0.43~1.6 μmol/g)は除いた。300°CまでのCO₂発生量の合計は、使用した六種のダストでは4~41 μmol/gの範囲にあり、試料間に最大で10倍の違いがあった。つまり、炭素活性サイトの量は、ダストの種類に強く依存した。これに対して、HCl脱離量は17~170 nmol/gの範囲(HCl収率は0.001~0.014 Cl-%)で、CO₂の量に比べて小さかった。次に、溶媒抽出-GC/MS法でダスト中のHCB量を調べたところ、その量は3.8~64 ng/g(0.013~0.22 nmol/g)となり、CO₂発生量の多いもので大きい傾向が認められた。そこで以下では、ダスト中のHCB濃度を決定する支配要因の検討に取り組んだ。

(3)ダスト中のヘキサクロロベンゼンの量に関与する主要因の検討: 図4に、ダスト中のHCB濃度と300°Cまでに生成する炭素活性サイト数の関係を示す。例外はあるが、HCB量は活性サイト数が増すと増大する傾向を示し、炭素の表面に存在する含酸素官能基がHCB生成サイトとして機能していることが強く示唆された。

上に記載したように、HCB濃度は炭素活性サイト数が増すと増大したが、この傾向から大きく外れるダストが存在した。この理由は不明であるが、その試料のTPD時には、200°C以降も多量のCO₂が生成し、その発生速度は温度とともに大きくなったことから、図4に示した活性サイトの数にはCOOH基以外の寄与も含まれているのかもしれない。既往の研究に基づく、表面酸素種と強い相互作用(イオン交換等)を有する金属イオンは、酸素

官能基の分解を促進されている。

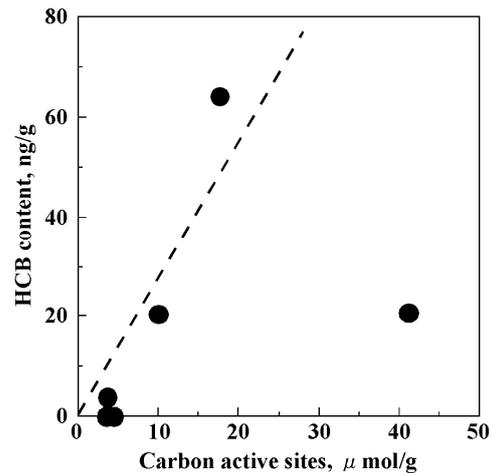


図4 ダスト中のHCBの濃度と300°Cまでに生成する炭素活性サイト数の関係

次に、ダストを回収したバグフィルターの温度を考慮し、100°Cまでに形成される活性サイト数とHCB量の関係を調べた。図5に、その結果を表わす。両者の間には良好な相関関係が存在し、HCBの量は活性サイトの数が増加するとほぼ直線的に増大した。大変興味深い結果ではあるが、100°Cまでに脱離するCO₂量には物理吸着したものも含まれるので、今後の検討課題である。

図6は、TPD過程でダスト表面のZnCO₃の分解で生成するCO₂量から求めたZnO量に対して、HCB濃度をプロットしたものである。このCO₂は0.43~1.6 μmol/gであった。図6に表わすように、ZnO量が多くなるにしたがい、HCB量も多くなった。化学分析法で定量したダスト中のZn含有量とHCB量との間には、明確な関係は認められなかった。排ガス処理工程で生成した活性なZn種がHCBの形成に関与している可能性が考えられる。

以上より、HCB濃度は炭素活性サイト数や表面ZnCO₃量が多いと高い傾向が判明した。

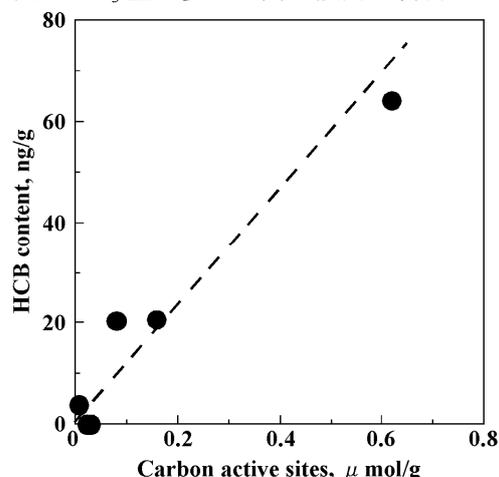


図5 ダスト中のHCBの濃度と100°Cまでに生成する炭素活性サイト数の関係

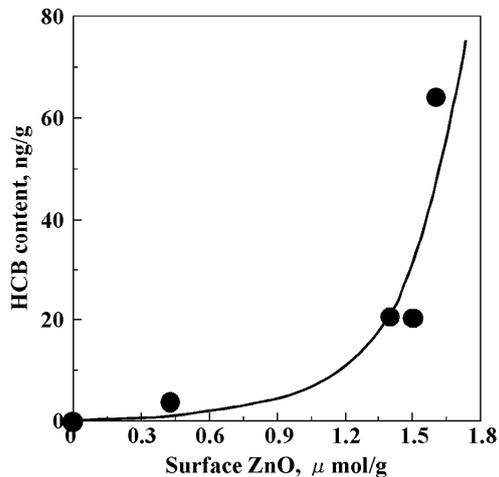


図6 ダスト中の HCB 濃度と表面 $ZnCO_3$ から生成した ZnO 量の関係

(4) フライアッシュ中のフッ素と炭素の化学形態：図 7(a) に、フライアッシュの典型的な F 1s XPS スペクトルを示す。実線で表すように、684~691 eV に幅広いスペクトル(主ピークは 687.8 eV) が観測され、これは測定した三種のフライアッシュで共通していた。そこで、F の化学形態を CaF_2 (684.6±0.1 eV)、 Na_2SiF_6 (685.8±0.1 eV)、フッ素化黒鉛 (C-F) 構造 (688.2±0.1 eV) と仮定して実際のスペクトルの波形分離解析を行ったところ(破線)、C-F 種の割合は 84~93 mol% と定量された。これは、フッ素の大部分はアッシュ中の未燃炭素と結合した状態で存在することを強く指摘する。

図 12(b) は、図 12(a) と同一試料の C 1s XPS プロファイルを表わす。実線で示したように、約 285.5 と 287.5 eV に二つのピークを有する

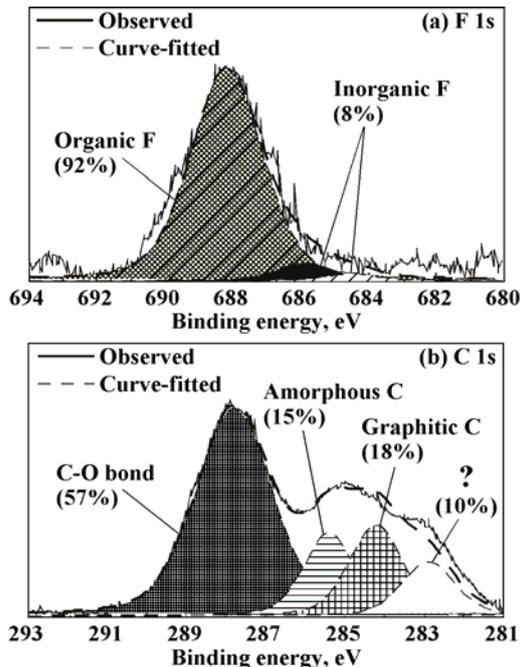


図7 フライアッシュ試料の典型的な F 1s (a) および C 1s (b) XPS スペクトル

スペクトルが出現し、これは測定した全てのアッシュで認められた。後者のピークは C-O/C=O/O-C=O 結合に帰属され、このような表面酸素種は、高温場では CO や CO_2 を放出して活性炭サイトに変換される。そこで、その割合を求めるため、C 1s スペクトルのピーク分離を行ったところ(破線)、C-O/C=O/O-C=O 種は 43~60 mol% と算出され、その値が高いアッシュでは、全表面 C に対する C-F 結合の割合も大きくなる傾向が認められた。

また、XPS 法により定量した F/C 原子比は元素分析から得た値の 10~30 倍に上り、C/Si 比は XPS で 3~10 倍大きかった。つまり、F は表面の未燃炭素に濃縮されていた。

(5) フライアッシュ中の活性炭サイトの量と形態：上記の結果は、炭素活性サイトが有機フッ素の生成を制御する一つの重要な因子であることを示唆する。そこで、上述した TPD 法により炭素の化学構造解析を行った。結果の一例を図 8 に表わす。発生する CO と CO_2 の量は、それぞれ、1.0~9.6 C-% と 1.8~10 C-% であり、いずれの場合も CO_2 が多かった。六種のアッシュから生成する CO_2 は、多くの場合、150°C 付近から脱離し始め、300 と 620°C 前後には、それぞれ、非常に小さなピークと主ピークを与え、800°C を越えてもその生成は進行した。これは、未燃炭素表面には種々の含酸素官能基が存在することを強く指摘する。そこで、 CO_2 のソースをカルボキシル基 (100~400°C)、ラクトン/酸無水物類 (350~800°C)、 $CaCO_3$ (650°C) と仮定し、TPD プロファイルのピーク分離解析を行ったところ、(COOH 基+ラクトン/酸無水物) 量は 0.3~1.6 wt%-dry と求められた。800°C 以降に形成される CO_2 の発生源の解明は、今後の課題である。

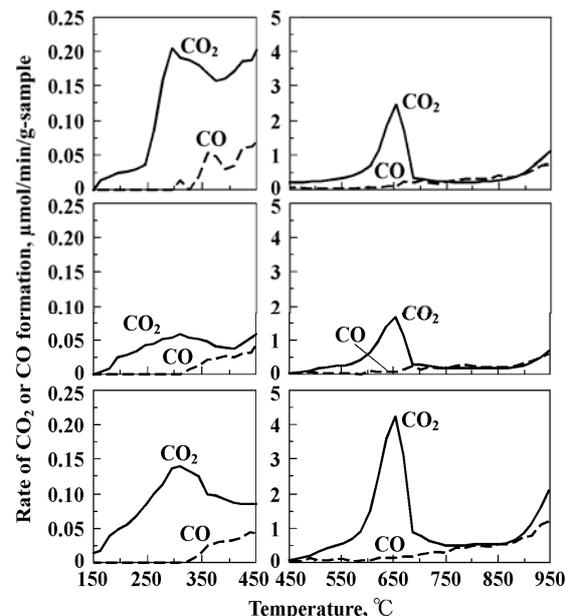


図8 アッシュ試料の昇温脱離時の典型的な CO_2 生成プロファイル

(7) 有機フッ素化合物の生成機構の検討：図7(a)で述べたように、フライアッシュ中のFの大部分は表面の未燃炭素と結合した状態で存在し、その割合は C-O/C=O/O-C=O 結合の割合と密接に関係する。そこで、アッシュ中のF含有量が C-F 結合の量を反映すると仮定し、F量と (COOH 基+ラクトン/酸無水物) 量の関係を検討した。図9には、その結果を示した。例外はあるものの、両者には良好な相関関係が存在した。反応性の高い酸素官能基が多ければ、ガス状 F 化合物との反応が起こり易くなり、その結果、大部分を C-F 種で占める F 量が増加しやすくなると推論される。

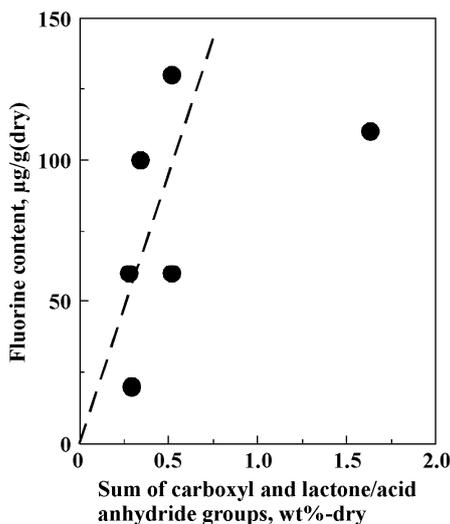


図9 フライアッシュ中の F 含有量と (COOH 基+ラクトン/酸無水物) 量の関係

(8) 結論：製鋼用電気炉のバグフィルターから回収した六種類のダスト中に含まれるキ元素 (炭素、塩素、金属種) の存在状態を主に調べたところ、ダスト中の炭素の一部は 50~300°C 間で容易に CO₂ を放出し、その量より求めた炭素活性サイト数が多いとダストの HCB 濃度は高くなる傾向が認められた。また、ダストに含まれる Cl の一部は 300°C までに HCl として脱離した。XPS の結果に基づくと、表面塩素は無機塩素化合物のみならず C と結合した状態で存在したことから、その有機塩素が HCB に変化する可能性が示唆された。ダスト中の Zn のバルクの状態は ZnFe₂O₄ と ZnO であったが、TPD と XPS 測定の結果より表面 ZnCO₃ の存在が示唆され、その量と HCB 濃度との間には相関関係が認められた。

次に、微粉炭火力発電所の電気集じん機で回収したフライアッシュ中の F と C の構造解析を行ったところ、F の多くは表面の未燃炭素と結合した状態で含まれ、このような C-F 種の割合は未燃炭素表面に存在する含酸素官能基量とともに増加する傾向にあった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

- ① Matsuyama, T.; Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Catalytic decomposition of N-containing heterocyclic compounds with highly dispersed iron nanoparticles on carbons, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, 356, 14-19.
査読有り
- ② Ohshima, Y.; Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Iron-catalyzed nitrogen removal as N₂ from PAN-derived activated carbon, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 111-112, 614-620.
査読有り
- ③ Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Ono, Y.; Uebo, K. Functional forms of nitrogen and sulfur in coals and fate of heteroatoms during coal carbonization, *Tetsu to Hagane - Journal of the Iron and Steel Institute of Japan* **2012**, 98, 161-169.
査読有り
- ④ Tsubouchi, N.; Hayashi, H.; Kawashima, A.; Sato, M.; Suzuki, N.; Ohtsuka, Y. Chemical forms of the fluorine and carbon in fly ashes recovered from electrostatic precipitators of pulverized coal-fired plants, *Fuel* **2011**, 90, 376-383.
査読有り
- ⑤ Tsubouchi, N.; Hashimoto, H.; Ohtaka, N.; Ohtsuka, Y. Chemical characterization of dust particles recovered from bag filters of electric arc furnaces for steelmaking: some factors influencing the formation of hexachlorobenzene, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 183, 116-124.
査読有り

[学会発表](計 29 件)

- ① 坪内直人, アルゴン系標準炭中の塩素のファンクショナルリティと熱分解時の形態変化, 第 12 回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 北海道大学学術交流会館.
(2012.1.31)
- ② 坪内直人, 赤間佑紀, 大塚康夫, 熱分解チャーの燃焼時におけるフッ素の脱離と濃縮, 第 47 回石炭科学会議, 岐阜県長良川国際会議場.
(2010.9.22)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI NAOTO)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 90333898

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者