

機関番号：25406

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20310046

研究課題名（和文）

金属カルシウムによる固相に吸着した残留性有機汚染物質の常温無害化処理

研究課題名（英文）

Decomposition of persistent organic pollutants in solid phase using metallic calcium under mild conditions

研究代表者

三苦 好治（YOSHIHARU MITOMA）

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：20301674

研究成果の概要（和文）：

これまでに我々は、常温下、アルコール溶液中、金属カルシウム（Ca）と貴金属触媒を用いて固相内部に吸着した残留性有機汚染物質（POPs）を密封容器中で24時間攪拌処理を行い、99%以上の高効率で分解できる手法を開発した。本研究では、この特異な反応機構を解明し、分解条件を最適化することで、さらに10倍以上の処理効率の達成を目的とした。検討の結果、金属Caによる固相表面の形態変化に起因するPOPsの溶出促進効果を明らかにした。また、最適条件下、実試料の分解において従来の10倍以上の分解率の向上にも成功した。

研究成果の概要（英文）：

In our previous researches, it was proved that 99% over of highly efficient degradation of persistent organic pollutants (POPs) in solid phase was accomplished in 24 h through a simple stirring operation using high workability metallic calcium and Rh/C catalyst in an alcoholic solution under mild conditions in a sealed tube at 25 °C within 0.15~0.5 MPa. This study aims to reveal the reaction mechanism and to improve the efficiency over tenfold. After our many investigations, we found that the leaching of some heavy metals and a change of the crystal lattice, such as hematite in fly ash, in alcoholic solution occur after the treatment, according to estimation using electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), inductively coupled plasma (ICP), and x-ray diffraction (XRD). We finally achieved 99.9% of degradation efficiency for POPs in solid phase such as fly ash under optimization conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2009年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	12,300,000	3,690,000	15,990,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境技術、省エネルギー、土壤汚染防止、触媒化学プロセス、環境材料

1. 研究開始当初の背景

これまでに、物理的あるいは化学的手法

による脱塩素化反応に関する多くの重要な

研究報告がなされているが、昨今の残留性

有機汚染物質 (POPs) によって引き起こされた環境問題に端を発して、再び本研究領域に注目が集まっている。POPs の中でも、特に人体に対して最も有毒な内分泌攪乱化学物質として知られるダイオキシン類 (以下、DXNs) に関して、脱塩素化反応による安全かつ確実な無害化技術の開発が精力的に行われている。しかしながら、既に環境中へ拡散した DXNs の多くは焼却灰や土壌中などのヘテロな固相中で長期間にわたって極めて安定に存在し続け、通常のラボ試験的な脱塩素化法を直接利用できない。これは、固相中に吸着された DXNs と分解剤の効率的接触が困難であり、かつ、共存する物質 (例えば、水分等) の影響を受け分解剤が失活するからである。そのため、従来法は、DXNs 含有固相全体を外部から強制的に加熱 (350°C~2000°C) により無害化するなど高エネルギー投入方式に依るところが大きい。このような状況下、『より温和な条件での固相中 DXNs の脱塩素化方法』の探索が当該分野のトレンドとなっている。例えば、メカノケミカル法では、高速ボールミルの衝撃波により固相中 DXNs を無害化可能だが、分解補助剤の酸化 Ca 添加量は被無害化物の数~数十倍に達するなど問題がある【*Environ. Sci. Technol.*, 2005】。あるいは、白色腐朽菌による微生物処理法も興味深い手法であるが、環境中の他の微生物に影響を受けて十分な処理能力を発揮できないなど克服すべき課題がある【*Science*, 1985】。これに対し、外部要因に影響を受け難い化学的な手法も盛んに検討されている。大別すると、分類 A: 取り扱いの容易な還元剤 (Mg など) による還元反応と、分類 B: 不均一触媒 (Pd/C 等) 存在下、水素源としてのアルコールを用いる接触還元反応がある。しかし、いずれも固相中 DXNs を分解できず、抽出物等の溶液処理という限界を越えられない。これは固相中での被分解物と薬剤との接触効率の低さに主因がある。当該研究者らも、金属カルシウム (Ca) を利用する新しい PCBs 分解技術【*Environ. Sci. Technol.*, 2001】や溶液状 DXNs 処理技術【*Environ. Sci. Technol.*, 2004】を見い出し、いずれも 99%以上の高い処理効率を達成した。

さらに、常温微加圧下、密封容器内で金属 Ca と不均一触媒を用いて、溶液状 DXNs の分解効率を上述の手法に比べて 50 倍以上高めること【*Environ. Sci. Technol.*, 2006】にも成功した (以下、金属 Ca 触媒法)。この DXNs 分解効率の向上は、金属 Ca による電子移動還元プロセスと、金属 Ca とアルコールの反応により副生する水素ガスと不均一触媒による水添反応プロセスの相乗効果による。両プロセスは、含水率 20%を境に補完しあう働きを示し、結果的に含水率 80%までの溶液でも効率よく脱塩素化反応が進行する。特筆すべきは、この手法を焼却飛灰や土壌中などの固相中 DXNs の処理に適応したところ、99%以上の高効率で無害化可能であること【*Environ. Chem.*, 2006】も明らかにした。この反応では、50%含水アルコール反応溶液内の発熱は 10°C程度であり、また、副生する水素ガスによって内圧がわずか 0.1MPa 程度上昇するのみの温和な条件である。このように、常温・微加圧条件のような低エネルギー投入条件下、固相に吸着した DXNs を高効率に無害化できる技術は我々の知る限り本金属 Ca 触媒法を除いて皆無である。

2. 研究の目的

本研究では、従来にない温和な条件下、焼却飛灰内部に吸着したダイオキシン類 (DXNs) を高効率に分解可能な金属 Ca 触媒法について、その特異な反応機構を詳細に解明し、さらに分解の高度化を図ることを目的としている。金属 Ca 触媒法の最大の特徴である固相中 DXNs の分解を可能にしたものは、温和な条件での DXNs 溶出促進プロセスの関与と予想されるが、その一連の溶出・分解プロセスは不明な点が多い。予想では、1. 金属 Ca 等の外的要因によって焼却飛灰表面近傍に存在する金属酸化物の結晶構造が変化し、アルコールが飛灰内部へ容易に浸透可能になること、2. 浸透したアルコールが DXNs をバルクへ溶出させて金属 Ca によって還元的に無害化されること、3. 金属 Ca の消費に従い、副生した水素ガスが水素活性化触媒の作用で DXNs を触媒的に分解するプロセスが関与していると思われる。また、これまでに、アルコール溶液中、還

元を伴う金属酸化物の表面変化に関する系統的な報告もない。そこで我々は、まずは焼却飛灰の酸化被膜モデルを用いて「溶出プロセスの解明」を行い、次いで、金属 Ca と適切な触媒との組み合わせを検討して DXNs 分解効率の向上を目指すとともに、その分解特性を明らかにすることとした。さらなる適応可能範囲も明らかにする。最適化により、DXNs 処理効率を現状の約 10 倍高めて 2pgTEQ/g 以下まで削減することを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 焼却灰の性状把握

JIS 法に準拠して、試験に用いる焼却灰の含水率、粒度分布、酸化金属量、比表面積、密度、未燃炭素量、陽イオン交換容量等の初期物性値を求めた。また、アニオン成分の分析を既設のイオンクロマト (ICS-1000) で行った。また、処理灰の性状についても同様の物性値の把握を行った。

(2) 金属酸化被膜モデル (Fe_2O_3 及び Al_2O_3)

の溶出条件と溶出量との関係把握

N_2 雰囲気下、処理後にガラスフィルター (0.2 μm) で吸引ろ過を行い、ろ液と処理残渣中の酸化物由来の元素比を既設の ICP (SII 社製, SPS-7800) を用いて求めた。残渣の形態観察と元素分析は SEM-EDS (JEOL 社製 JSM-6510-EDS) で行った。また、その溶出量と Ca 粒度分布 (堀場製作所社製, LB-550) との関係把握した。次に、溶液中での微細 Ca 粒子の分散状態を評価するため、金属 Ca の表面電位を既設のゼータ電位測定装置 (Microtec 社製, ZC-2000) によって評価した。

(3) 金属酸化被膜モデル (Fe_2O_3 及び Al_2O_3)

の結晶性構造及び化学結合の解析

各種条件において処理した後の金属酸化物と金属 Ca による新たな化学結合の存在の有無を確認すべく、光電子分光法で検討した。反応条件 (圧力、温度、攪拌など) を設定し、各項目に与える影響把握を既設の圧力反応装置 (EYELA 社製, PPV) を用いて行った。

(4) 分解効率に与える触媒の種類と組み

合わせの影響

触媒活性を検討する金属として、パラジウム、白金などの貴金属類、さらには、ニッケル、またはニッケル-モリブデン合金などの水素吸蔵合金など、担体には活性炭、シリカ、アルミナなども検討対象とした。特に活性炭については、水素吸着のための活性部位が露出した形状を最大限利用するため、可能な限りナノサイズのアモルファス状とした担体を利用した。これによって原子状水素を溶液中に高濃度に保持可能とする。水素吸蔵能の評価は、既設の圧力反応容器中で水素の内部上昇圧力対単位担体量を求めて評価した。分解試験には 4-クロロアニソールや 2-クロロビフェニルなどのモデル化合物を用いることとし、分解生成物の抽出は DXNs 公定法に準拠して行い、GC (GC-2010, 島津製作所社製)、GC-MS (JEOL Automass II)、HPLC (島津製作所社製, Prominence series) にて分解効率を求めた。

(5) ダイオキシン類 (DXNs) の分解特性の検討

最適化された分解条件にて、多塩素体から低塩素体への還元反応について分解経路を検討した。その際、ヘキサクロロベンゼンを標品とし、分解時間を変数として試験を行い、生成物を逐次同定して反応経路を決定した。また、最適化した条件において実試料を用いて試験を行い、その DXNs 分解効率を求めた。

(6) 応用範囲の探索研究

本手法のさらなる展開先を開拓すべく、アスベスト分解やリグニン分解技術への応用を試みた。アスベスト分解においては、処理物を光電子分光法にて構成成分の酸化状態を検討した。また、リグニン分解においては、原料にリグノクレゾールを用い、処理物を 1H NMR にて解析した。これらの技術は特許申請中であり未だ未公開特許であるため、実験手順や条件等の詳細の記述を控えた。

4. 研究成果

これまでに我々は、一般ごみの焼却 (40t/day 炉サイズ) によって排出された焼

却飛灰中の全金属成分の定量分析を行い、鉄及びアルミニウムが主成分として存在することを確認し、さらに、両元素に対応する酸化物 (Fe_2O_3 及び Al_2O_3) が飛灰表面を構成する酸化被膜モデルと見なせることを明らかにした。そこで本研究では、先ず溶出機構を明らかにすべく、金属 Ca 濃度、接触時間、あるいは分解温度などを変数として、光電子分光法や粉末 X 線回折によって処理残渣中の酸化物を分析し、Ca との新たな化学結合の有無、また、Ca 由来の結晶性構造の解析を行った。次いで、分解条件を最適化し、焼却灰中 DXNs の分解高度化を図った。

初年度は、金属 Ca が関与する飛灰表面での化学変化を追跡し、DXNs 溶出促進の詳細な実験的証拠を得た。以下に成果の一部を紹介する。JIS 法に準拠して焼却灰の性状把握を行ったところ、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、及び ZnO の 3 成分で全体のおよそ 48wt% を占めていたことから、それらを溶出に寄与する可能性の高い金属成分として注目した。次に、各種アルコール溶液への金属成分の溶解度を、Ca 濃度等を変数として ICP を用いて検討し、併せて残渣表面の観察を SEM-EDS 及び ESCA 等により行った。興味深いことに、アルコールのみでは溶出しない Fe_2O_3 及び Al_2O_3 が、所定量の金属 Ca 存在下、エタノールに対しては 1~5% 程度溶出することを見出し、その際、必ずしも低級のメタノールが好適ではないことも分かった。さらに処理後、鉄（零価）の生成も確認した。加えて、アルミ系金属酸化物に対して一定割合の塩化鉄が存在すると、その金属酸化物の溶出は、鉄塩が存在しない場合に比較しておよそ 10 倍に促進されるという新発見が得られた。

次いで、金属 Ca の溶液中での分散状態は、Ca が溶媒であるアルコールへ溶解した際に発生する水素の溶存量に影響を受けることを明らかにした。当初、内部圧力が高く水素量が多ければ還元反応も促進されると予想していたが、金属 Ca 表面への水素ガスの吸着量が必要以上に多くなれば、還元反応の場が減少し、電子移動還元はむしろ抑制された。一方、貴金属触媒の活性は増していき、低塩素体の分解に次第に効果を発揮した。この現象は、内部圧力が 0.1MPa を境界にして生じ

た。従って、燃焼が原因である DXNs の発生は多塩素体が優先して生成する傾向にあるため、反応開始当初は内圧を 0.1 MPa 以下に制御して還元反応することで低塩素体へ効果的に誘導できることを見出した。しかし、毒性は低塩素体が多塩素体に比較して高いため、反応途中で系外への水素ガスの放出を止めて内圧を 0.5MPa 程度に高めることで貴金属触媒の活性を高め、低塩素体の脱塩素化反応により無毒化が効果的に進行することを見出した。この反応条件は特許申請中で未公開であるため、これ以上の詳細な反応条件の公開は控えた。

次に、DXNs 分解効率に与える触媒特性の検討、さらに DXNs 類であるポリクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン類 (PCDDs)、ポリクロロジベンゾフラン類 (PCDFs)、及びコプラナーポリクロロビフェニル類 (*co*-PCBs) の分解経路の検討に着手した。ここでは、バルク中での分解反応について紹介する。高い水素加圧条件で還元反応は効果的に進行することは自明であるが、金属 Ca 触媒法では、低い水素濃度においても高効率に還元反応が進行するという特徴的な結果が得られた。即ち、常温で 0.001MPa の加圧水素下、PCDDs/Fs のモデル化合物とした固相中クロロアニソール類を Rh 系触媒で処理すると効果的に脱塩素/環還元反応が進行し、対応する環還元体のみが定量的に得られた。分解の過程では、いかなる芳香環の部分還元体も検出されなかった。この低水素濃度での効果的脱塩素/環還元反応例はなく、系中で発生した原子状水素がこれまでになく効果的に還元反応に利用されていることが示唆された。

続いて、*co*-PCBs の分解機構について検討した結果、塩素低置換体に比較して塩素多置換体の分解速度が速いことが明らかとなった。その際、ビフェニル骨格の特定の置換位置にある塩素-炭素結合の開裂が阻害されることも明らかにした。また、PCDDs/Fs 誘導体と異なり、ビフェニル骨格が水素付加を受け、芳香環の部分還元体が生成することも明らかにした。さらに、触媒活性に影響を与える諸因子を研究する過程で、新規な固相有機反応の可能性も見出した。この新規固相反応は、ウルマン型カップリング反応、アルデヒ

ド類とアミン類からのイミン類の合成、アルデヒド類からのベンズイン合成反応、安息香酸からの脱炭酸反応など多くの展開が可能なが分かった。この研究成果も特許申請中で未公開特許内容である。

最終年度では、最適条件下、実試料を用いてダイオキシン類の無害化試験を行った。その結果、目標の処理濃度「2pgTEQ/g-ash 以下」を達成し、また、PCBs 類については溶出試験で検出下限値以下まで無害化することに成功した。さらに、本技術の応用展開例として、バイオマス資源として期待されているリグニン誘導体の芳香環部分を接触水素化し、収率良く対応する脂肪族化合物へ変換することに成功した。得られた脂肪族化合物は、ポリマーへの増量剤としても期待できることを明らかにした。

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 8 件)

- ① 三苫好治(他 2 名, 1 番目), 金属カルシウムナノ分散体による POPs 含有複合汚染土壌の無害化, *Chemical Engineering*, 査読無, 印刷中
- ② Y. Mitoma(他 4 名, 3 番目), *O*-Acylation of substituted phenols with various alkanoyl chlorides under phase transfer catalyst conditions, *Syn. Commun.*, 査読有, 印刷中
- ③ Y. Mitoma(他 5 名, 1 番目), Mechano-chemical degradation of chlorinated contaminants in fly ash with a calcium-based degradation reagent, *Chemosphere*, 査読有, 83 巻, 2011, pp. 1326-1330
- ④ Y. Mitoma(他 4 名, 1 番目), Rapid and convenient thioester synthesis under phase-transfer catalysis conditions, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 査読有, 185 巻, 2010, pp. 2480-2488
- ⑤ Y. Mitoma(他 4 名, 4 番目), A Flow through Electrochemiluminescence Sensor for Salt Stress on Rice Plants, *Anal. Sci.*, 査読有, 26 巻, 2010, pp. 371-373
- ⑥ Y. Mitoma(他 4 名, 1 番目), Metallic Ca-Rh/C-Methanol, A High-Performing System for the Hydrodechlorination /Ring Reduction of Mono- and Poly-Chlorinated Aromatic Substrates, *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 43 巻, 2009, pp. 5952-5958
- ⑦ Y. Mitoma(他 2 名, 1 番目), Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system, *Chemosphere*, 査読有, 74 巻, 2009, pp. 968-973
- ⑧ Y. Mitoma(他 4 名, 1 番目), Highly meso-Diastereoselective Pinacol Coupling of Aromatic Aldehydes Mediated by Al Powder/Copper Sulfate in Water, *Syn. Commun.*, 査読有, 38 巻, 2008, pp. 3243-3250

[学会発表] (計 11 件)

- ① Y. Mitoma(他 4 名, 1 番目), New Ullmann-type, solvent-free, coupling of halogenated aryls in the presence of nano-size metallic calcium and calcium oxide, 2010 環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM2010), 2010 年 12 月 18 日, Honolulu, Hawaii, USA
- ② Y. Mitoma(他 6 名, 1 番目), Solvent-free reductive coupling of benzaldehydes with nano-size calcium on amorphous carbon, 2010 環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM2010), 2010 年 12 月 18 日, Honolulu, Hawaii, USA
- ③ Y. Mitoma(他 5 名, 1 番目), Mild catalytic hydrogenation of lignin precursors and derivate, 2010 環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM2010), 2010 年 12 月 16 日, Honolulu, Hawaii, USA
- ④ Y. Mitoma(他 1 名, 1 番目), Decomposition of Polychlorinated Biphenyls Using a Metallic Calcium Oxide Dispersion Mixture, 2010 年 日韓環境化学シンポジウム, 2010 年 11 月 5 日, Sookmyung Women's University, Seoul, Korea
- ⑤ 三苫好治(他 5 名, 1 番目), ナノ粒子化した金属カルシウムによる土壌中の残留

性有機汚染物質の分解, 第 19 回環境化学討論会, 2010 年 6 月 23 日, 中部大学

- ⑥ 三苫好治(他 1 名, 1 番目), 金属カルシウムによる残留性有機汚染物質の分解に関する研究, 日本化学会第 90 春季大会, 2010 年 3 月 29 日, 近畿大学
- ⑦ Y. Mitoma(他 4 名, 1 番目), Non-heated decomposition of asbestos (2) Metals supported generation of a new amorphous material for plaster preparation, The 13th Asian Chemical Congress, 2009 年 9 月 14 日, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
- ⑧ Y. Mitoma(他 5 名, 1 番目), Direct and Efficient Degradation of PCBs in Transformer Oils Using Metallic Calcium, DIOXIN 2009 International Symposium, 2009 年 8 月 28 日, Tsinghua University
- ⑨ Y. Mitoma(他 5 名, 1 番目), Mechano-chemical Degradation of Chlorinated Contaminants in fly Ash Using Metallic Calcium-Based Degradation Reagent, DIOXIN 2009 International Symposium, 2009 年 8 月 27 日, Tsinghua University
- ⑩ 三苫好治(他 4 名, 5 番目), 金属カルシウムを用いた有害ハロゲン化合物類の脱ハロゲン化反応 (16) 金属カルシウム触媒法による置換クロロベンゼン類の脱クロロ化反応に関する反応機構の検討, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日, 日本大学理工学部
- ⑪ 三苫好治(他 3 名, 1 番目), アスベストの非加熱式分解技術に関する研究 (1) 還元剤として作用する金属粉末の影響に関する検討, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部

[図書] (計 1 件)

- ① 三苫好治 (監修: 船岡正光), CMC 出版, 木質系有機資源の新展開 II, 2010, 総頁数 237 (担当部 pp. 65-74)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ① 名称: PCB 含有油の無害化処理方法
発明者: 三苫好治, 谷浩和
権利者: タニ工業株式会社

種類と番号: 特願 2011-067046

出願年月日: 2011 年 3 月 25 日

国内外の別: 国内

- ② 名称: 有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法

発明者: 三苫好治, 宮田秀明

権利者: 公立大学法人県立広島大学,
宮田秀明

種類と番号: 特願 2010-279188

出願年月日: 2010 年 12 月 15 日

(優先権主張)

: 2010 年 1 月 14 日

(特願 2010-006074)

国内外の別: 国内

- ③ 名称: 重金属汚染土壌処理方法

発明者: 三苫好治, 崎田省吾, 奥田哲士

権利者: 公立大学法人県立広島大学,
国立大学法人広島大学

種類と番号: 特願 2010-231354

出願年月日: 2010 年 10 月 14 日

国内外の別: 国内

- ④ 名称: 固相有機反応方法

発明者: 三苫好治

権利者: 公立大学法人県立広島大学

種類と番号: 特願 2010-161238

出願年月日: 2010 年 7 月 16 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.pu-hiroshima.ac.jp/~mitomay/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三苫 好治 (MITOMA YOSHIHARU)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号: 20301674

(2) 研究分担者

江頭 直義 (EGASHIRA NAOYOSHI)

県立広島大学・生命環境学部・教授

研究者番号: 90094060

河地 貴利 (KAWAJI TAKATOSHI)

和歌山工業高等専門学校・物質工学科・

准教授

研究者番号: 30290779