

硫化ナトリウム添加による塩素化芳香族化合物の生成抑制機構の解明

Inhibiting Mechanism of Chlorinated Aromatics Formation by Sodium Sulfide

中森 研一 (Kenichi NAKAMORI)

Abstract

The effect of sodium sulfide (Na_2S) on the formation mechanism of polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorobenzenes (CBzs) in the postcombustion zone (200-500°C) of a municipal waste combustor was investigated. A flow tube apparatus was used for the experiments which consisted of a quartz column inserted in a furnace. When flyash was heated with mixture of 2wt% Na_2S at the condition of 400°C and 30min in N_2 flow, the toxic equivalents (TEQ) of PCBs were decreased by 99.4% compared with fly ash before heating. The analysis using ESCA and sequential extraction procedure showed that copper compounds in flyash changed into copper sulfide. Na_2S acts as chemical inhibitor for PCBs and CBzs and makes heavy metals insoluble.

Key words : sodium sulfide, PCBs, CBzs, chemical inhibitor

1 研究の目的・背景

焼却施設から排出されるダイオキシン類は、燃焼改善に加え活性炭系吸着剤の使用などにより排ガス中濃度を98%以上低減することが可能であるが、環境中から消滅させているわけではない。そのためダイオキシン類の生成自体を抑制することが必要とされている。そこで、最近注目を集めているのが、化学抑制剤によるダイオキシン類生成抑制技術である。特に硫黄は、これらラボスケールだけではなく、石炭などに多く含まれることから海外では石炭とごみの混合燃焼などが試みられ、ダイオキシンの排出低減が図られている例がある。硫黄のダイオキシン生成抑制効果については、飛灰表面でのバイアリアル合成を阻害、二酸化硫黄 (SO_2) による塩素の消費により、塩素化の抑制、de novo合成に必要な金属触媒の活性を低下させる機構が提案されており、 Na_2S においても同様の機構が考えられる。本研究では、 Na_2S の塩素化芳香族化合物の生成抑制効果を重点的に検討するとともに、重金属への影響についても明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

飛灰と Na_2S を混合したものを、de novo合成温度域である200-500°Cで加熱を行い、 Na_2S 無添加の飛灰と比較してPCBs、CBzsの生成抑制効果を調べた。雰囲気は窒素雰囲気、空気雰囲気、塩化水素存在下について実験を試みた。 Na_2S の塩素化芳香族化合物の生成抑制効果を重点的に検討するとともに、重金属への影響についても明らかにすることを目的とする。具体的には、次の6つの側面から硫化ナトリウムを添加した際に生じる効果について検討した。

1. 飛灰におけるde novo合成の抑制の確認
2. 塩素化芳香族化合物への直接影響

- 3.モデル炭素源（ビフェニル、活性炭）によるde novo合成への影響
- 4.Na₂Sから発生するガスの確認
- 5.Na₂Sから発生するガスによるde novo触媒の改質
- 6.飛灰との混合による重金属への影響

3 実験結果および考察

(1) 飛灰にNa₂Sを混合することで、加熱時に生成されるPCBs、CBzsの量を抑制することが実験により確認された。Na₂Sを2wt%混合し、窒素雰囲気中で400℃に加熱することで、PCBsは毒性換算濃度で加熱前の飛灰の99.4%を削減することができた。また、Na₂Sを5wt%混合し、500ppmのHCl含む空気雰囲気中で300℃に加熱することにより、加熱前の飛灰と比較して、PCBsは毒性換算濃度で約50%の生成抑制が確認された。

(2) アンプルによる実験によりNa₂SのPCBs、CBzsに対する直接的な分解効果が認められたが、その転化物の同定はできなかった。また、CdS、CuS、PbS、CaSなどの金属硫化物もPCBsに対する直接的影響が認められた。

(3) 触媒としてCuCl₂を選び、ビフェニルおよび活性炭を前駆体としてPCBs、CBzsの加熱生成実験を行った結果、Na₂S添加によりビフェニルに対しては400℃でPCBsの生成が増加した。また、活性炭に対してもNa₂Sの添加によりCBzs、PCBs生成量が増加した。Na₂Sからの発生ガスの測定をした結果、特に400℃でCuCl₂からClが遊離していることを確認した。

(4) ESCAによる金属表面分析により、Na₂Sから発生したガスによってCuCl₂の表面は硫酸態もしくは硫化物態となっていることが確認された。これは上の(3)の結果と一致した。この反応により遊離した塩素が炭化水素および有機物とただちに反応すると考えられた。ビフェニルおよび活性炭を前駆体としてPCBs、CBzsの生成実験を行ったとき、Na₂Sの添加により生成量が増加したのはCuCl₂から遊離した塩素による塩化のためであると考えられた。

(5) 飛灰の逐次抽出の結果から、飛灰中に含まれる銅の形態の中で塩化物態の割合が少ないと推定できた。また、Na₂Sを混合し、加熱をした飛灰を逐次抽出した結果、飛灰中の銅の形態を硫化物態に変化させていると推定された。つまり、銅が硫化物態になることでde novo合成に対する活性が抑制されることが、Na₂SによるPCBs、CBzs生成抑制の主要メカニズムであると推定された。