

硫化ナトリウム添加による飛灰上の 塩素化芳香族化合物の生成抑制に関する実験的研究

高岡昌輝¹・中森研一²・武田信生³・藤原健史⁴

¹正会員 工修 京都大学助手 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

²工修 日立造船(株) (〒559-8559 大阪市住之江区南港北1丁目7-89)

³フェロー会員 工博 京都大学教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

⁴正会員 工博 京都大学助教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

都市ごみ焼却炉内における塩素化芳香族化合物の化学的生成抑制を目的とし、飛灰に硫化ナトリウムを添加することで、加熱時に生成されるポリ塩化ビフェニルおよびクロロベンゼン類量の削減を実験により試みた。硫化ナトリウムを飛灰に対し5%混合し、塩化水素を500ppm混合した空気雰囲気中で300℃に加熱した時、硫化ナトリウム無添加時に比べクロロベンゼン類は49%に、ポリ塩化ビフェニル類は22%に生成が抑制された。加熱前と加熱後の飛灰中の銅の化学形態を調べると、銅は硫化物になっていることが推定され、硫化ナトリウムは重金属の不溶化に対しても効力があることが示された。これらの結果より、硫化ナトリウムによる生成抑制機構は主に銅触媒の失活であると推定された。

Key Words: chlorinated aromatics, fly ash, sodium sulfide, inhibition

1. はじめに

焼却施設から排出されるダイオキシン類やポリ塩化ビフェニル類(PCBs)などの塩素化芳香族化合物は、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。そのため塩素化芳香族化合物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。ダイオキシン類生成抑制のために、これまで窒素化合物のトリメタノールアミンや尿素、硫黄などの抑制剤がラボスケール実験で使用されてきた¹⁻⁵⁾。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⁶⁻¹⁰⁾。今回用いる硫化ナトリウム(Na_2S)はこれまでAddinkらによってその抑制効果が確かめられているが、あまり詳細な実験はなされておらず、その機構は明確にされていない¹¹⁾。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、再合成に必要

な金属触媒の活性を低下させる機構が提案されているが、その機構は明確にされていない。

Na_2S はこれまで、スウェーデンやカナダの都市ごみ焼却炉で水銀除去のために用いられてきた経緯がある^{11), 12)}。これらの実験では水銀を硫化水銀の形態にしてバグフィルタで捕集するというものであり、他の重金属についても同様の効果が期待される。重金属を硫化物にすることができれば、難溶性となることからコンクリート固化などの中間処理を施した後も埋立処分場での重金属溶出のポテンシャルを低くすることができる。

つまり、 Na_2S の添加によりダイオキシン類などの塩素化芳香族化合物の生成を抑制し、飛灰中の含有量を減少させるとともに、重金属類の不溶化についても Na_2S は多大な効果を持つものと考えられ、他の化学抑制剤に比べ、最も実用化されるべきものである。

したがって、本研究では、 Na_2S による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、重金属の中で最もダイオキシン生成に高い活性を持つ銅¹³⁾への影響についても明らかにすることを目的とした。具体的には、次の4つの側面から Na_2S を添加した際に生じる効果について検討し、抑制機構

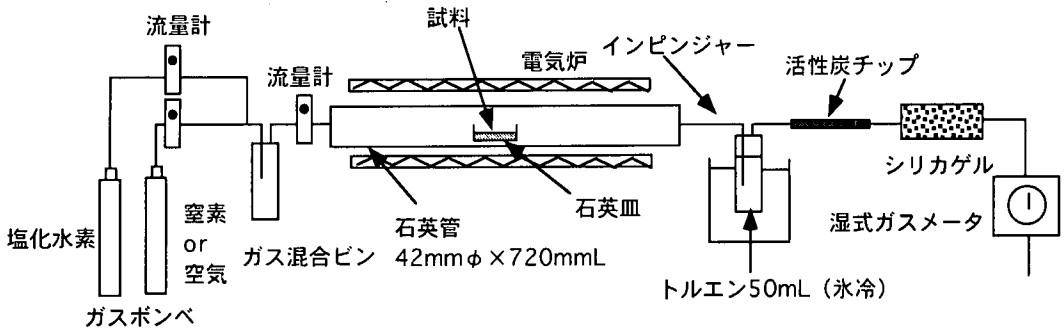


図-1 実験装置

を推定した。

- 1) 実飛灰における Na_2S の再合成抑制能
- 2) 塩素化芳香族化合物への Na_2S の直接影響
- 3) モデル炭素源からの再合成に対する影響
- 4) Na_2S が飛灰中銅に与える影響

2. 実験方法

(1) 実飛灰における再合成抑制実験

実飛灰における再合成抑制実験を図-1に示した実験装置により行った。飛灰は電気集じん機により捕集した都市ごみ焼却飛灰で、消石灰の吹き込みを行っていないものを使用した。この飛灰の組成を表-1に示した。CBz総量は2400ng/g-flyashであり、P5CBzが最も多かった。PCBs総量としては190ng/g-flyash、毒性換算濃度 (TEQ) : 0.35ng-TEQ/g-flyashであった。

あらかじめ50mL/minに調整したガスを流し、所定の温度に加熱した石英管内に5gの飛灰を乗せた石英ボートを設置し、飛灰の加熱を行った。実験条件はAddinkらの実験³⁾を参考にして、温度、雰囲気、 Na_2S 混合量について表-2に示すように変化させた。500ppmの塩化水素を気流中に混合した場合は最も再合成しやすい温度域である300℃、400℃についてのみ実験を行った。各実験条件により加熱を行った後、電気炉の上部を開け、室温になるまで急冷し、ガスはその間(約30分間)流し続け完全に管内のガスを押し出した。発生したガスは氷冷したトルエン50mLをいれたインピンジャー内を通過させ、気相中に移行したPCBs, CBzを捕集を行った。インピンジャーで捕集しきれなかったものについてはその後段に設置した活性炭チューブによって捕集した。石英管および接続チューブはヘキサン約50mLで洗浄し、その洗液はインピンジャー溶液と混合した。

加熱終了後の飛灰は、2mol/L塩酸50mL内に2時間

表-1 飛灰の組成およびCBz, PCBs濃度

項目	単位	濃度
Na	%	3.3
K	%	2.8
Ca	%	12
Mg	%	2.4
Si	%	12
Al	%	6.8
Zn	%	2.1
Fe	%	1.5
Mn	mg/kg	1000
Cu	mg/kg	1700
Pb	mg/kg	8200
Cl	mg/kg	130
T-Cr	mg/kg	290
Cr ⁶⁺	mg/kg	1.2
Hg	mg/kg	9.8
As	mg/kg	12
Cl	%	7.9
SO ₄	%	7.2
未燃炭素	%	3.0
総クロロベンゼン類	ng/g-fly ash	2400
D2CBz	ng/g-fly ash	46
T3CBz	ng/g-fly ash	180
T4CBz	ng/g-fly ash	530
P5CBz	ng/g-fly ash	970
H6CBz	ng/g-fly ash	710
総ポリ塩化ビフェニル類	ng/g-fly ash	190
D2CBs	ng/g-fly ash	31
T3CBs	ng/g-fly ash	24
T4CBs	ng/g-fly ash	30
P5CBs	ng/g-fly ash	66
H6CBs	ng/g-fly ash	19
H7CBs	ng/g-fly ash	11
O8CBs	ng/g-fly ash	8

浸し酸処理を行い、乾燥後の飛灰は活性炭チューブ内の活性炭と共にソックスレー抽出(溶媒:トルエン, 時間:24時間)により抽出を行った。活性炭を共

表-2 実飛灰における再合成抑制実験条件

飛灰量(g)	Na ₂ S混合割合(%)	温度(℃)	時間(分)	流量(mL/min)	雰囲気
5	0	200, 300,	30	50	空気,
		400,500,			窒素
		300,400			HCl 500ppm / 空気
	1	300	30	50	空気,
	2	200, 300,	30	50	窒素
		400,500,			HCl 500ppm / 空気
300,400	30	50	空気,		
5	300	30	50	HCl 500ppm / 空気	

表-3 GC/MS 分析条件

装置本体	GC : HP6890 MS : HP5973
カラム	HP-5MS 長さ×内径 : 60m×0.25mm 膜厚 : 0.25 μ m
注入口温度	200℃ (CBz) , 250℃ (PCBs)
試料注入量	1.0 μ L
インターフェイス温度	280℃ (CBz) , 295℃ (PCBs)
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.0mL/min

存させてもPCBsの抽出率に問題ないことはあらかじめ確認した。その際、内標準物質として¹³C-PCBs (IUPAC No.28, 52, 101, 118, 138) を各異性体が40ng, ¹³C-H6CBzが5 μ gになるように添加した。ソックスレー抽出液は、インピンジャー溶液と混合し、ロータリーエバポレーターにより5mL程度まで濃縮した。硝酸銀シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより試料をクリーンアップした後、再度ロータリーエバポレーターおよび窒素気流により100 μ Lに濃縮してGC/MS分析用試料とした。GC/MSの分析条件を表-3に示す。PCBs, CBzの定量は一点検量線による内標準法により定量した。PCBsの標準物質としてはKC400, KC600各10mg/L混合溶液を用い、KC400, KC600の主要異性体の存在割合は高菅らの報告¹⁴⁾を参考にした。

(2) Na₂SのPCBs, CBzへの直接的影響

加熱に際してNa₂Sの直接的効果を見るために不活性な担体として二酸化ケイ素(SiO₂)を選び、SiO₂にNa₂Sを混合したものをアンフル内に添加する物質として加熱実験を行った。

a) CBzに対する直接的影響

本実験では毒性の高いH6CBzを中心に、比較的揮発性の低い4-6塩素化のCBzを対象とした。不活性な担体であるSiO₂, SiO₂にNa₂Sを1, 2wt%混合したも

表-4 Na₂SのCBzへの直接影響把握実験条件

T4CBz,P5CBz, H6CBz各投入量(μ g)	添加物	添加量(g)	温度(℃)	時間(分)
100	無し	0	200, 300, 400	5
	SiO ₂	0.5		
	1wt%Na ₂ S/SiO ₂			
	2wt%Na ₂ S/SiO ₂			
	H ₂ O	0.021		

表-5 Na₂Sおよび重金属硫化物のPCBsへの直接影響把握実験条件

KC400,KC600 各投入量(μ g)	添加物	添加量(g)	温度(℃)	時間(分)
10	無し	0	200, 300, 400	5
	SiO ₂	0.5		
	2%Na ₂ S/SiO ₂			
100	無し	0	400	5
	SiO ₂	0.5		
	1%Na ₂ S/SiO ₂			
	2%Na ₂ S/SiO ₂			
	CdS/SiO ₂			
	CuS/SiO ₂			
	PbS/SiO ₂			
CaS/SiO ₂				

の(1%Na₂S/SiO₂, 2%Na₂S/SiO₂)をそれぞれアンフル内に添加する物質として加熱実験を行った。テトラクロロベンゼン(T4CBz), ペンタクロロベンゼン(P5CBz), ヘキサクロロベンゼン(H6CBz)が各100 μ gになるようにヘキサン溶液をアンフル内にいれ、溶媒を揮発させた後、アンフル内に0.5gのSiO₂あるいは1%Na₂S/SiO₂, 2%Na₂S/SiO₂を入れアンフルを密閉し、200, 300, 400℃で5分間加熱した。また、今回使用したNa₂Sは9水和物であり水分を含んでいるため、混合割合は無水Na₂Sとして計算した。また、水分の影響を調べるために2%のNa₂Sに含まれる水分と同量の水分をアンフル内にいれ、同様の実験を試みた。実験条件を表-4にまとめた。加熱を行ったアンフルは空気中で放冷した後、ろ紙に包んで破きろ紙と共にトルエン50mLで加熱を行いながら2時間超音波抽出を行った。その際、内標準物質として¹³C-H6CBzが5 μ gになるように添加した。超音波抽出後、抽出液をろ過し、ロータリーエバポレーターおよび窒素濃縮により1mLまで濃縮し、クリーンアップ後、再度窒素濃縮により試料全量を1mLとしGC/MS試料とした。

b) PCBsに対する直接的影響

KC-400とKC-600の100 μ g/mL溶液を各100 μ Lアンフル内にいれ、溶媒を揮発させた後のアンフル内に0.5gのSiO₂あるいは2%Na₂S/SiO₂を入れアンフル

表-6 ビフェニルの塩素付加実験条件

ビフェニル量(mg)	模擬飛灰	模擬飛灰量(g)	Na ₂ S混合割合(%)	温度(℃)	時間(分)	雰囲気
100	1%CuCl ₂ /SiO ₂	1	0	300	30	500ppm HCl/空気
			2			
			0	400		
			2			

ルを密閉し、200, 300, 400℃で5分間加熱した。実験条件を表-5にまとめた。加熱を行ったアンプルは空气中で放冷後、ろ紙に包んで砕き、ろ紙と共にトルエン150mLでソックスレー抽出を行った。その際、内標準物質として¹³C-PCBsを各異性体5種が40ngになるように添加した。以降の分析操作は2.(1)と同様の操作を行った。

また、400℃の条件については、アンプル内にいれる初期量を10倍量のKC-400、600各100μgの条件で、SiO₂、0.5%Na₂S/SiO₂、1%Na₂S/SiO₂、2%Na₂S/SiO₂について加熱実験を行った。さらに、他の硫黄化合物と比較するためにCdS、CuS、PbS、CaSの4種類についても同様の加熱実験を行った。なお、これらの硫化物とSiO₂の混合割合は、アンプル内の硫黄重量が2%Na₂S/SiO₂と同量になるように調整した(S:4.1mg)。

添加量a(μg)に対して、加熱後回収されたCBzあるいはPCBs量がb(μg)であった場合、その差(a-b)(μg)の分だけが反応し他の物質に変化したと考え、その割合(a-b)/aを反応率(%)と定義した。

(3) 前駆物質からのPCBs, CBz生成

a) ビフェニルへの塩素付加に対するNa₂Sの影響

PCBsの前駆物質としてビフェニルを選択し、塩素付加によるPCBs生成を試み、その際のNa₂Sの影響について調べることを目的とした。実験方法は高菅らの実験を参考にした¹⁵⁾。塩素付加の触媒として塩化銅(II)を選び、SiO₂を担体として模擬的に飛灰を調整した。筆者らの分析では飛灰中には0.02-0.5%程度の銅が含まれている¹⁶⁾。しかし、今回は完全に混合が行われるように塩化銅(II)の混合割合が銅として1wt%になるように調整した模擬飛灰(1%CuCl₂/SiO₂)を用いて実験を行った。図-1に示した実験装置により実験を行い、石英ボート上に上の方法で調整した模擬飛灰1gをのせ、その上にヘキサン溶液のビフェニル溶液をビフェニルが100mgになるようにスパイクし、溶媒を揮発させた後表-6に示すような実験条件で、PCBsの加熱生成実験を行った。また、Na₂Sの混合割合の影響を調べるため、Na₂Sの混合は模擬飛灰(1%CuCl₂/SiO₂)に対して、無水Na₂Sとして2wt%になるように混合調整したもの(2%Na₂S/1%CuCl₂/

表-7 活性炭からのPCBs, CBzの生成実験条件

模擬飛灰	模擬飛灰量(g)	Na ₂ S混合割合(%)	温度(℃)	時間(分)	雰囲気
20%AC/1%CuCl ₂ /SiO ₂	1	0	300	30	500ppm HCl/空気
		2			

SiO₂)についても同様の実験を行った。それぞれの模擬飛灰からのPCBs抽出はトルエン50mLにより加熱を行いながら2時間超音波抽出により行い、クリーンアップおよびGC/MS分析は2.(1)と同様の操作を行った。

b) 活性炭からのPCBs, CBzの生成に対するNa₂Sの影響

PCBs, CBzの前駆物質として、活性炭を用いて生成実験を行い、その際のNa₂Sの影響について調べることを目的とした。使用した活性炭(ノリットGL50)はあらかじめトルエンによりソックスレー抽出を行い、有機分を抽出除去した。活性炭からのPCBs, CBz生成触媒として塩化銅(II)を選び、活性炭(AC)および塩化銅(II)の混合がそれぞれ20wt%, 2wt%(Cuとして)の割合でSiO₂に混合し、模擬的に調整した飛灰(20wt%AC/2%CuCl₂/SiO₂)を実験に使用した。活性炭量は他の研究者に比べ多いが、模擬飛灰からのPCBs, CBz生成量の見当がつかなかったことおよび活性炭の割合が高い報告例¹⁷⁾もあることから20wt%とした。図-1に示した実験装置で実験を行い、石英ボート上に上の方法で調整した模擬飛灰1gをのせ、表-7に示すような実験条件でPCBs, CBzの加熱生成実験を行った。また、Na₂Sの混合割合の影響を調べるため、Na₂Sの混合は模擬飛灰(20wt%AC/2%CuCl₂/SiO₂)に対して、無水Na₂Sとして2wt%になるように混合調整したものについても同様の実験を行った。それぞれの模擬飛灰からのPCBs抽出はトルエン50mLにより加熱を行いながら2時間超音波抽出により行い、クリーンアップおよびGC/MS分析は2.(1)と同様の操作を行った。

(4) Na₂S添加が重金属に与える影響

Na₂Sが飛灰中の重金属の形態変化に与える影響について調べるため図-1に示した装置により、飛灰の加熱実験を行った。実験条件を表-8に示した。加熱後の飛灰およびNa₂Sを混合した飛灰を、逐次抽出法により形態の変化を調べた¹⁸⁾。Tessierらの提案した方法¹⁹⁾を参考にして存在形態別に分画した。Tessierらはイオン交換態、炭酸態、酸化物態、有機物態、残留物の5つに分画することを提案しているが、本研究では酢酸アンモニウムによるイオン交換の前に、蒸留水に溶解する画分を水溶性画分

表-8 Na₂Sが飛灰中の銅に与える影響把握実験条件

飛灰量(g)	Na ₂ S混合割合(%)	温度(℃)	時間(分)	流量(mL/min)	雰囲気
10	0	非加熱	-	-	-
	2	400	30	50	空気
	0				500ppm HCl/空気
	2				窒素

と考え、別途分別し、6分画とした。以下に逐次抽出の手順を示した。

(F1) 水溶性画分

内径26mmのカラムにガラスウールを詰め、その上にセルローズパウダーを約1.5cm詰め、試料10gを充填する。蒸留水100mLを6時間かけて流し、抽出液を採取する。この溶液に含まれている元素を水溶性画分とする。

(F2) イオン交換態

F1につづき、カラムに1M酢酸アンモニウム100mLを6時間かけて流し、抽出液を採取する。この溶液に含まれている元素をイオン交換態とする。

(F3) 炭酸塩態

試料をカラムから取り出し、105℃で6時間乾燥させた試料と酢酸でpH5に調整した1M酢酸ナトリウム80mL/10g-sampleをコニカルピーカーにいれ、水平振とう幅4cmの恒温振とう器で室温で5時間振とうする。3000rpmで15分間遠心分離を行い上澄み液を採取する。この溶液に含まれている元素を炭酸塩態とする。

(F4) 酸化物態

F3の残留物を105℃で6時間乾燥させた試料と体積で酢酸を25%含む0.2M塩酸ヒドロキシルアミン溶液100mL/10g-sampleをコニカルピーカーにいれ、恒温振とう器で6時間約85℃で振とうする。3000rpmで15分間遠心分離を行い上澄み液を採取する。この溶液に含まれている元素を酸化物態とする。

(F5) 有機物・硫化物態

F4の残留物を105℃で6時間乾燥させた試料と0.02M硝酸でpH2に調整した30%過酸化水素水50mL/10g-sampleと0.02M硝酸30mL/10g-sampleをコニカルピーカーにいれ、恒温振とう器で2時間約85℃で振とうする。0.02M硝酸でpH2に調整した30%過酸化水素水30mL/10g-sampleを加え、3時間振とうする。冷却後、体積で硝酸を11.1%含む1.78M酢酸アンモニウム溶液96.6mL/10g-sampleを加え、30分室温で振とうする。3000rpmで15分

間遠心分離を行い上澄み液を採取する。この溶液に含まれている元素を有機物・硫化物態とする。

(F6) 残留物態

F5の残留物を105℃で6時間乾燥させた試料0.5gに濃塩酸7.5mLと濃硝酸2.5mLを加え、マイクロウェーブで分解する。5Bろ紙でろ過した溶液に含まれる元素を残留物態とする。

多くの研究は全ての画分をバッチ式で行っているが、本研究では、水溶性画分とイオン交換態における抽出でカラムを使用した。

採取した飛灰抽出液の濃度は、ICP発光分析装置(島津製作所製、ICPS-4960)を用い、イットリウム内標準法によって定量した。1試料につき2回逐次抽出を行い、平均をとった。

3. 実験結果

(1) 実飛灰における再合成抑制実験

様々な条件で飛灰の加熱を行い、生成するPCBsおよびCBz量を測定した。その際、飛灰にNa₂Sを混合し、PCBs、CBz生成に対する効果を調べた。

a) 加熱による飛灰中CBz量の変化

・窒素雰囲気

窒素雰囲気下でのCBz含有量変化を図-2に示した。200℃ではNa₂Sを添加してもしなくとも非加熱の場合とほとんど変化がなかった。Na₂Sを添加しない場合は、300℃においてはすべての同族体が増加し、総量としては非加熱の場合のCBz含有量の2.6倍となった。400~500℃ではD2~T4CBzは増加し、D2CBzは最高で非加熱の場合と比べて約66倍の生成量であった。しかし、P5~H6CBzは減少傾向にあった。この結果から、窒素気流中では400℃、500℃で低塩素化成分の再合成と高塩素化成分の脱塩素化が生じることがわかった。加熱を行うことでCBzは分解と合成が同時に起こっているが、この飛灰では400℃で最もCBz量が増加したため、400℃で最も合成が盛んであることがわかった。

Na₂Sを添加した場合も300~500℃ではCBz量は増加した。しかし、飛灰のみの加熱よりも発生量は少なく、最も生成量の多いときで約4300ng/g-flyashであり、非加熱の場合の2倍にも達しなかった。Na₂Sの添加によりH6CBzの挙動に違いがあり、Na₂Sを添加すると再合成温度域でも合成することなく分解した。

・空気雰囲気

空気雰囲気下でのCBz含有量変化を図-3に示した。

Na₂Sを添加しない場合、200℃では窒素雰囲気とは

とんど変化がなかったが、400℃ではCBz量が60000 ng/g-flyashとなり、非加熱の場合のCBz含有量に比べて約20倍以上に増加した。窒素雰囲気と比較して分解よりも合成の方が優位であり、特に低塩素化成分の増加が著しく、D2CBzは177倍であった。500℃では窒素雰囲気と同様に脱塩素化の傾向がみられた。

Na₂Sを混合したときは、200℃では非加熱時と比較して約2.5倍程度にCBz量は増加したが、300～500℃では無添加のものに比べて増加が抑制された。特に400℃では無添加のものに比べて60%に抑えることができ、顕著なNa₂Sの添加効果が認められた。窒素気流の場合と同様に温度別同族体変化は大きくなかった

・HCl混合空気雰囲気

塩化水素500ppm(空気バランス)でのCBz含有量変化を図-4に示した。無添加の飛灰では300℃、400℃ともに空気雰囲気よりもCBz発生量がそれぞれ1.7倍、1.1倍に増加したが、Na₂Sを添加した場合はCBzの発生を抑制することができ、H6CBzではNa₂Sの添加により、400℃で非加熱の原飛灰中よりも低い濃度となった。300℃についてはNa₂Sの混合量を0、1、2、5%の4段階に変化させた。その結果、Na₂Sの混合量が多いほどCBzの生成が抑制され、無添加時と比較して、添加割合が5%の場合でCBzの生成を49%に抑制することができた。

b) 加熱による飛灰中PCBs量の変化

・窒素雰囲気

窒素雰囲気下でのPCBs含有量変化を図-5に示した。Na₂Sを混合しない場合、200℃では原飛灰の含有量とほぼ変わらなかった。400℃、500℃で加熱を行った場合もCBzの場合と同様に塩素化の高い同族体の減少が顕著であり、脱塩素化がみられ、総濃度では400℃で約50%、500℃で65%が分解していた。さらに塩素化の低い同族体において増加はみられなかった。しかし300℃においては約2倍の濃度を示し高塩素化物の合成が進んだ。

窒素雰囲気下で飛灰を350℃以上に加熱するとダイオキシン類が脱塩素化反応によって分解することが知られているが²⁰⁾、本研究ではPCBs、CBzともに逆の結果となり、無酸素状態でも*de novo*合成することが示された。この結果の違いは、飛灰成分(触媒成分・量、未燃炭素の形態・量)の違いおよび加熱時間、ダイオキシン類とPCBs、CBzsとの骨格構造の違いなどに由来すると考えられる。本研究と同様の結果はSakaiらによっても確かめられており²¹⁾、その報告では#126、#169などのノンオルトコプラナーPCBsの生成が窒素雰囲気でも高くなっていることが示されていた。またGrabicらの報告ではPCBsだけでなく

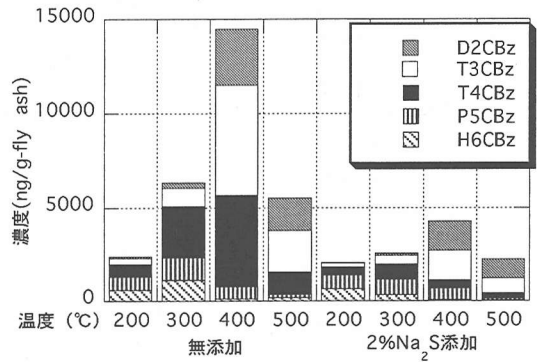


図-2 窒素雰囲気下でのCBz含有量の変化

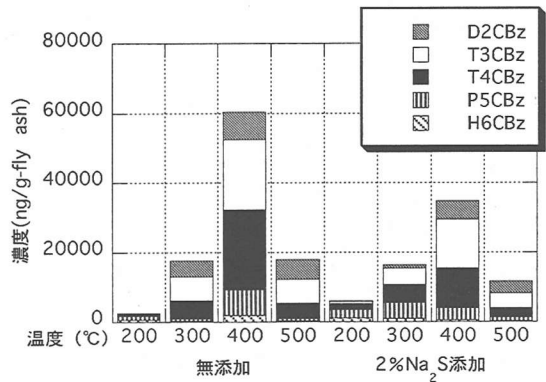


図-3 空気雰囲気下でのCBz含有量の変化

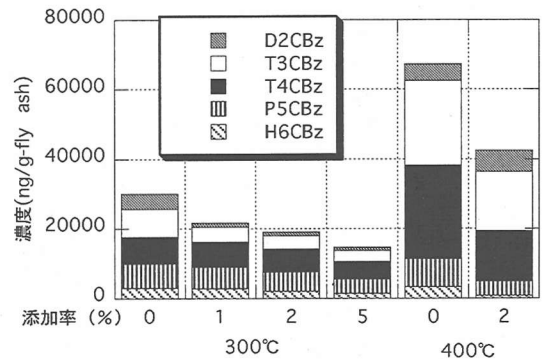


図-4 HCl混合空気雰囲気下でのCBz含有量の変化

ダイオキシン類も窒素雰囲気下で合成することが報告されている^{22)、23)}。

PCBsの生成量をCBzと比較するとCBzでは400℃で最も合成されたのに対し、PCBsでは300℃での合成が最も高かった。つまり、CBzにはPCBsの分解も一部寄与しているかもしれないが、濃度差を考慮すると大きな影響を及ぼすとは考えられなかった。

Na₂Sを混合した場合も、200℃においてはほとんど変化がなかった。300℃では合成することなく非加熱よりも減少した。300℃ではその傾向が見られないが、400℃、500℃で加熱を行った場合、H₆-, H₇-, O₈CBsの減少が顕著であった。特に400℃での加熱は総量では1/3程度に減少し、抑制効果が顕著であった。

・空気雰囲気

空気雰囲気下でのPCBs含有量変化を図-6に示した。Na₂Sを添加しない場合、窒素雰囲気下と比較して200℃では総量で約1.5倍に増加し、300℃では2.2倍となった。これは高塩素化物の生成が多くなったため、最も顕著な差が現れたのが400℃で総量で約9倍に増加した。

Na₂Sを添加した場合、200℃では、添加しない場合と比べてほとんど変化がなかったが、窒素雰囲気下と同様に高塩素化成分がやや多かった。300℃では24%、400℃では9%と減少したもののあまり効果はみられなかった。500℃ではNa₂Sの添加により38%の生成抑制が認められた。

・塩化水素混合空気雰囲気

塩化水素500ppm(空気バランス)でのPCBs含有量変化を図-7に示した。Na₂Sを添加せずに加熱したものは300℃、400℃ともに原飛灰に対して総量で10倍前後の増加がみられた。これは空気雰囲気だけの時と同等以上の再合成であった。しかし、飛灰にNa₂Sを2%添加することで300℃の場合総量で25%削減することができた。Na₂Sの混合割合は増加するとともにPCBsの再合成は抑制され、5%添加時はPCBsの再合成抑制効果は顕著になり、無添加時の22%に生成を抑制することが可能であった。

以上の結果から雰囲気によらず飛灰にNa₂Sを混合することで300~400℃の再合成域でCBz, PCBsの再合成を抑えることができることが明らかになった。ただし、ダイオキシン類の再合成に対する抑制効果を示したAddinkらの報告では、その減少率は高い値が報告されており、若干異なった³⁾。これはダイオキシン類とPCBs, CBzの構造の違いによる生成抑制を引き起こすメカニズムがやや異なることを示しているのかもしれない。

(2) Na₂SのPCBs, CBzへの直接影響

CBzのアンブルでの加熱実験の結果を添加物別に図-8に示した。図からアンブル内に何も入れない場合は、300℃で反応率がマイナスとなり添加量よりもやや増加する現象が見られたが、400℃でもせいぜい20%程度しか影響を受けないことがわかった。SiO₂, 水を添加した場合もそれぞれ20%程度の影響しか与

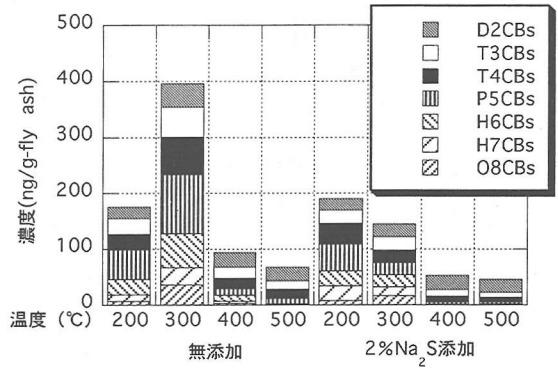


図-5 窒素雰囲気下でのPCBs含有量の変化

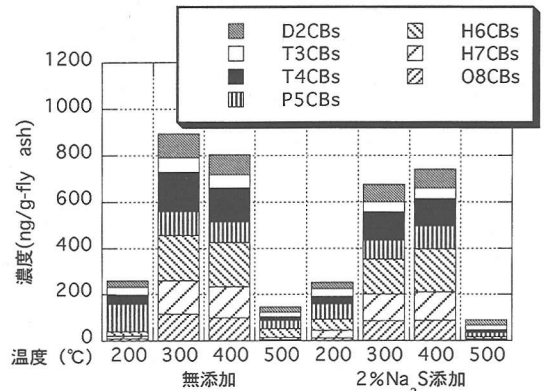


図-6 空気雰囲気下でのPCBs含有量の変化

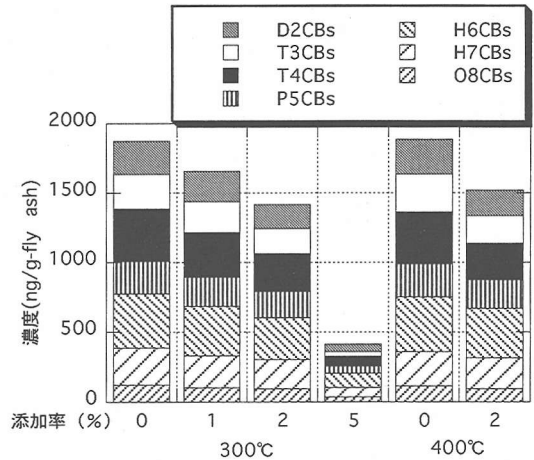


図-7 HCl混合空気雰囲気下でのPCBs含有量の変化

えずSiO₂, 水による影響はほとんどなかったため、これらのことからCBzの生成および分解は熱による影響が支配していると考えられた。しかし、Na₂Sを1%添加した場合は400℃でT4CBz~H6CBzが40%ほど反応し、さらに2%添加の場合は55%程度反応してい

た。このことから、CBzは熱分解以外に Na_2S により何らかの反応が生じ、分解が促進されたと考えられた。本実験のCBzと Na_2S との反応生成物を高分解能のGC/MS (HP6890/JMS-7000) によるSCAN分析で調べを試みたが、データベースライブラリにヒットする物質が存在せず同定できなかった。

PCBsのアンプルでの加熱実験結果を添加物別に図-9に示した。この結果から200℃では無添加 SiO_2 のみ変化はないが、300℃および400℃では SiO_2 に Na_2S を2%添加すると反応率は大きくなり、各PCBs同族体の90%以上がPCBs以外の物質になっていた。

次に、アンプル内の初期PCBs量を100 μg にし、 SiO_2 に対する Na_2S 添加量を変化させて400℃での加熱実験を行った。結果を図-10に示した。 Na_2S 添加率の増加とともに反応率は増加し、明らかにPCBsと Na_2S とが反応していることが確認された。 Na_2S 2%添加では反応率は高塩素化物ほど高く、低塩素化物ほど低いという結果が得られ、 Na_2S 添加による脱塩素化効果が示された。これは、先の各10 μg を投入した実験においても同じ傾向が現れていた。PCBs初期添加量による結果の差は Na_2S 量とPCBs量との比に由来するものと考えられた。

Na_2S 以外の硫化物(CdS, CuS, PbS, CaS)にも脱塩素化効果があるかどうかを調べるため同条件で実験を行い、結果を図-10に示した。その結果、すべての硫化物について、無添加よりも高い反応率が得られた。CuSやCaSは Na_2S と逆の傾向を示し、高塩素化のものほど反応率が低かった。PCBs総量の反応率から考えると、硫化物の中で Na_2S が特にPCBsとの反応に直接寄与しているわけではなかった。Hintonらの研究では、水酸化ナトリウムがやはり生成抑制剤として効果があることが確かめられている²⁴⁾。 Na_2S もアルカリ性を呈することから、アルカリによる塩素引き抜き効果により、脱塩素化が促進されたと考えられた。

(3) 前駆物質からのPCBs, CBz生成に対する Na_2S の影響

a) ビフェニルへの塩素付加に対する影響

$\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ からなる模擬飛灰にビフェニルを100mgスパイクし、500ppm塩化水素雰囲気下で300, 400℃で加熱を行った結果を図-11に示した。 Na_2S を添加しないものは、300℃では総量として約48 μg のPCBsが生成したが、 Na_2S を添加した場合は総量として0.9 μg であり、ほとんど生成しなかった。しかし、400℃では Na_2S を添加した方が総生成量で1.4倍多い結果となった。ヘキサン溶液に溶解させたビフェニルをスパイクしたため、塩化銅表面にビフェニルが存

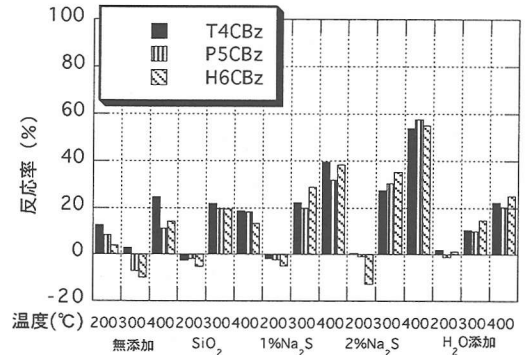


図-8 CBzへの Na_2S の直接影響

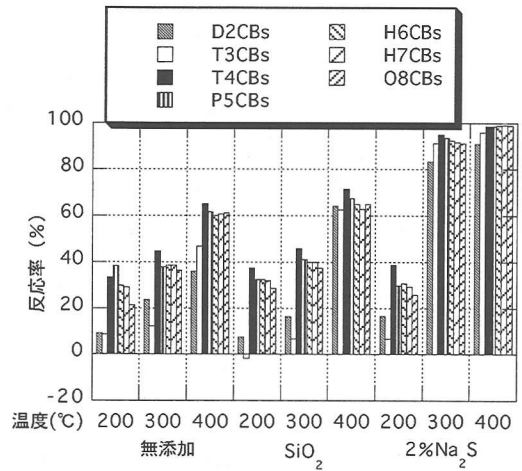


図-9 PCBsへの Na_2S の直接影響

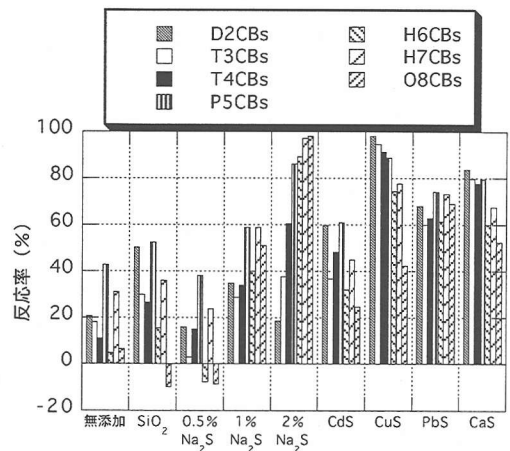


図-10 PCBsへの Na_2S 添加量および重金属硫化物の影響

在すると考えられる。そのため、触媒として添加した塩化銅が Na_2S により硫化物態もしくは硫酸態となり、逆に塩素を放出し、塩化銅より遊離した塩素が即座にビフェニルを塩化することに寄与したと考えられ

る。300℃という温度ではまだNa₂SとCuCl₂の反応が充分に進まず、量的に小さくなったと考えられた。また300℃の時は同族体内の低塩素化物から順に生成量が多かったが400℃ではP5CBsが多いというパターンを示した。

b) 活性炭からのPCBs, CBzの生成

炭素骨格として関連性の低い活性炭からの*de novo*合成に対するNa₂Sの効果を見るために、SiO₂、活性炭(AC)、CuCl₂からなる模擬飛灰(1%CuCl₂/20%AC/SiO₂)を500ppm塩化水素雰囲気下で300℃で加熱し、PCBs, CBzの生成実験を行った。CBz生成量の結果を図-12, PCBs生成量の結果を図-13に示した。Na₂Sを添加した方がPCBs, CBzともに生成量が多い結果となった。CBzは総量で3倍、PCBsは総量で1.6倍に増加した。先に述べたビフェニルの場合と同様に塩化銅から遊離した塩素により、塩化が進むものと考えられた。これは、Deacon反応由来の塩素よりも金属塩化物由来の塩素による有機物質の塩化の方が生じやすく、また低温(300℃)でもその反応は進むことを示している。活性炭からの*de novo*合成の結果見られた同族体パターンは、原飛灰のものと同様であり、ビフェニル由来より活性炭のような未燃炭素からの生成の寄与が大きいことが示唆された。

CuCl₂/SiO₂からなる模擬飛灰において、ビフェニルや活性炭といった前駆物質からのCBz, PCBsの生成抑制にNa₂Sが影響していることにはならず、逆に生成を促進するような働きがあることがわかった。

(4) Na₂Sが飛灰中重金属に与える影響

原飛灰およびNa₂Sを添加せず、空気または500ppm塩化水素雰囲気下で400℃加熱を行った飛灰、およびNa₂Sを2%添加し窒素、空気、500ppm塩化水素雰囲気下で400℃加熱を行った飛灰の計6サンプルについて逐次抽出法による銅の形態分画を行った。結果を図-14に示した。Na₂S添加をしない場合は、その分画割合に大きな変化はなかったが、Na₂Sを添加した場合、有機物・硫化物態に分画される割合が増加し、特に窒素雰囲気下で加熱を行ったものはほとんどが有機物・硫化物態に分画された。銅化合物の標準試薬を逐次抽出した結果を図-15に示した。分画パターンの相関が0.9以上のもの同士で平均をとってひとまとめにし、10%以下の割合は単純化するために削除し、表示した。Cu(NO₃)₂・3H₂O, CuSO₄, CuCl₂はイオン交換態に分画された。CuClは19%が水溶性画分に、36%がイオン交換態に、46%炭酸塩態に分画された。Cu(OH)₂はほぼ100%がイオン交換態に、Cu₂OおよびCuCO₃・Cu(OH)₂・3H₂Oはほぼ100%が炭酸塩態に分画された。Cuおよび

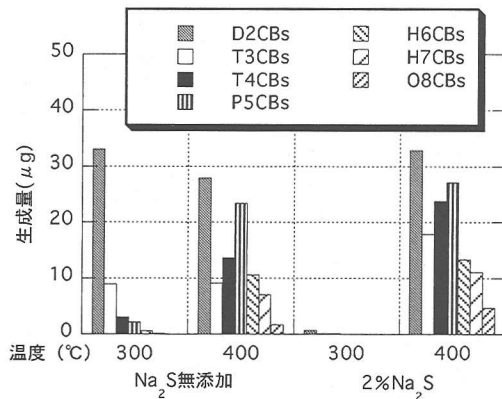


図-11 ビフェニルの塩素付加へのNa₂Sの影響

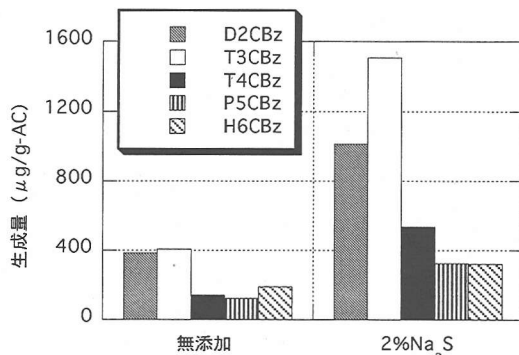


図-12 活性炭からCBz生成に対するNa₂Sの影響

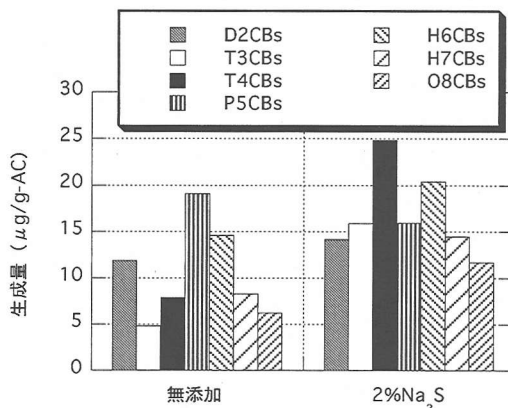


図-13 活性炭からPCBs生成に対するNa₂Sの影響

CuOは約25%が炭酸塩態、75%が酸化物態に分画された。CuSは100%が有機物・硫化物態に分画された。サンプルと標準試薬の逐次抽出結果を比較すると、Na₂Sを飛灰に添加し、加熱することで飛灰中の銅は硫化銅に変化することが容易に推測される。したがって、この銅の形態変化が飛灰中でのCBzお

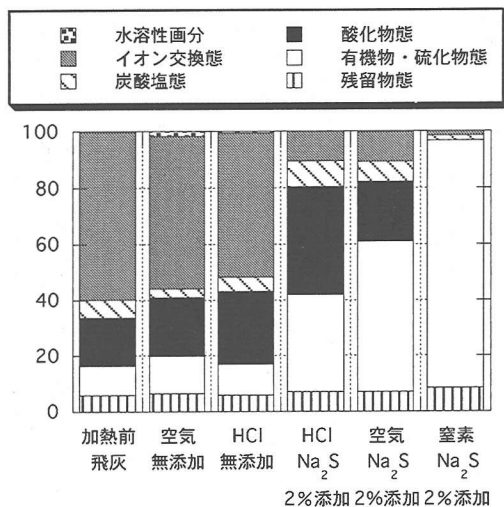
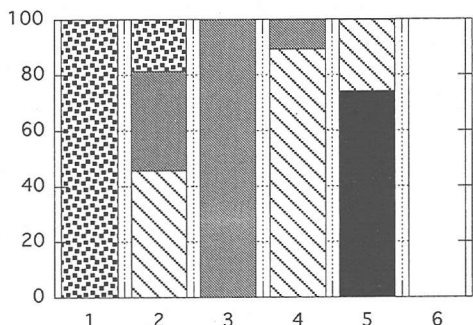


図-14 逐次抽出法による飛灰中銅の分画パターン



1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ CuSO_4 CuCl_2	水溶性画分
2	CuCl	イオン交換態
3	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	炭酸塩態
4	Cu_2O $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	酸化物態
5	Cu CuO	有機物・硫化物態
6	CuS	残留物態

図-15 逐次抽出法による銅化合物の分画パターン

およびPCBsの生成抑制に寄与しているものと考えられた。また原飛灰中の銅の形態は塩化銅の形態ではなく、銅単体、水酸化銅や酸化銅の形態が多いことが推定された。

4. 考察

飛灰と Na_2S を混合した場合はPCBs, CBz生成量が減少する結果が得られたが、触媒として CuCl_2 を選

び、ビフェニルおよび活性炭を前駆体として塩化水素存在下で加熱実験を行った結果、 Na_2S を添加することによりPCBs, CBzの生成量が増加した。この2つの結果は相反するが、これは模擬飛灰中の銅化合物として CuCl_2 を用いたことに由来すると考えられる。実際に、飛灰を逐次抽出分析した結果、銅は飛灰中では CuCl_2 ではなく、 Cu , CuO もしくは $\text{Cu}(\text{OH})_2$ などが支配的であると考えられた。 CuCl_2 は、ダイオキシン類の合成能が最も強いことが報告されているために、*de novo*合成実験を模擬飛灰で行う場合、多くの研究者が用いるが、実飛灰ではその形態は支配的ではなく、 CuO もしくは Cu などの表面においてDeacon反応が生じ、 HCl から塩素を生じ、芳香環の塩化をもたらしていると考えられる。

Gullettら⁶⁾の実験によるとフェノールを前駆体を選び、1000ppm $\text{HCl}/10\% \text{O}_2/1000\text{ppmSO}_2/\text{N}_2$ 雰囲気、300, 400, 500℃の実験条件でダイオキシン類生成に対する触媒能を調査するため、 CuO , CuSO_4 を触媒としてダイオキシン類生成実験を行っている。この結果、すべての温度域で CuSO_4 を触媒とした時の方が CuO の時よりも生成量が減少し、300, 500℃では生成量が約1/100, 400℃で約1/10程度に減少していることが得られた。つまり、銅の硫酸態は300~500℃では触媒性能がより低いということがいえる。本実験では飛灰に Na_2S を添加して加熱を行うことでほとんどが硫化物になったことが確認された。硫化物の触媒能については詳細な実験を行っていないためわからないが、本実験でもPCBsの分解に寄与することは確かめられており、また CuS の形態ではDeacon反応のサイクルは生じない。 CuS は比較的容易に表面が CuSO_4 に酸化されやすいため、Gullettらが指摘するように表面は硫酸態である可能性もあり、いずれにせよ銅触媒を失活させていると考えられる。

Na_2S は9水和物であるため、飛灰中の銅と一種の液固反応を生じている可能性もあるが、本実験では空気雰囲気よりも窒素雰囲気あるいは HCl 雰囲気の方がCBzおよびPCBsの生成抑制効果は大きかった。本実験では H_2S の生成を実測できていないが、 Na_2S による塩素化芳香族化合物の生成抑制機構は、窒素雰囲気や HCl 雰囲気下では Na_2S から弱酸性の H_2S が遊離し、 Cu などと気固反応を生じ、硫化させると同時に水素を放出し、さらにPCBsなどの脱塩素化反応を進行させるのではないかと考えられた。空気雰囲気では Na_2S から遊離した H_2S が酸素によって消費されるため抑制効果がやや低くなったと考えられた。 SO_2 が Cl_2 を消費するため、 SO_2 が塩素化を抑制することが報告されているが^{6)~10)}、本実験ではむしろ Na_2S からの SO_2 の生成よりも H_2S の生成により生成抑制機

構が働いたと考えられるため、 Na_2S は生成した塩素の消費よりも触媒を失活させる方が抑制機構への寄与は大きいと考えられた。Stieglitzらが、あらかじめ飛灰を H_2S で処理し、ダイオキシン類の生成実験を行った場合にも同じく生成抑制効果が認められていることから裏付けられる²⁵⁾。

また、 Na_2S はPCBsやCBzと直接反応し、それら以外の物質へ変化させることが本実験から確認されたため、生成したPCBsなどと反応し、消費（分解）する効果もあると推定された。

5. おわりに

本研究では、以下の知見が得られた。

(1) 飛灰に Na_2S を添加することが、加熱時に生成されるPCBs、CBzの量を抑制することがわかった。HCl500ppm 雰囲気下では Na_2S を5%添加することにより、CBzで無添加時の49%に、PCBsで22%に生成量を抑制することができた。

(2) アンブルによる実験により Na_2S のPCBs、CBz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 CuCl_2 を選び、ピフェニルおよび活性炭を前駆体としてPCBs、CBzの加熱生成実験を行った結果、 Na_2S 添加によりピ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 Na_2S の添加によりCBz、PCBs生成量が増加した。

(4) 飛灰の逐次抽出の結果から、飛灰中に含有される銅は塩化物態の割合が少ないと推定された。また、 Na_2S を混合し、加熱すると、銅は硫化物に変化することが推定された。

(5) 飛灰に Na_2S を添加したときにPCBs、CBz生成量が減少するのは、飛灰中の銅の形態を硫化物態もしくは硫酸態に変化させることにより、触媒能を低下させるとともに Na_2S とPCBs、CBzが直接反応する効果によるものであると推定された。

本研究では、ダイオキシン類およびPCBs、CBzなどの芳香族塩素化合物の焼却炉出口から排ガス処理設備までの再合成を抑制する手法の一つとして、 Na_2S の添加効果を検討した。飛灰中の重金属の分析結果から、 Na_2S は重金属を硫化物として不溶性形態へと変化させ、重金属の形態自身もコントロールできることが示された。さらに、窒素雰囲気での効果は著しいため、この成果を適用することで、現在飛灰処理として用いられている加熱脱塩素処理法における

応用も期待される。

今後は、実際のごみ焼却炉煙道での噴霧および飛灰処理装置でのフィールド試験により、その成果および腐食などの悪影響を確かめていく必要があるとともにラボスケールベースでの詳細な機構解明実験が必要と考えられる。

謝辞：本研究では、谷川熱技術研究財団より助成を受けた。ここに記して深く感謝する。

参考文献

- 1) Dickson, L.C., Lenoir, D., Hutzinger, O., Naikwadi, K. P. and Karasek, F. W.: Inhibition of chlorinated dibenzo-p-dioxin formation on municipal incinerator fly ash by using catalyst inhibitors, *Chemosphere*, Vol.19, pp.1435-1445, 1989.
- 2) Naikwadi, K. P. and Karasek, F. W.: Prevention of PCDD formation in MSW incinerators by inhibition of catalytic activity of fly ash produced, *Chemosphere*, Vol.19, pp.299-304, 1989.
- 3) Addink, R., Paulus, R. H.W.L., Olie, K.: Prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.30, pp.2350-2354, 1996.
- 4) Ruokojarvi, P., Halonen, I., Tuppurainen, K., Tarhanen, J. and Ruuskanen, J.: Effect of gaseous inhibitors on PCDD/F formation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, pp.3099-3103, 1998.
- 5) Tuppurainen, K., Aatamila, M., Ruokojarvi, P., Halonen, I. and Ruuskanen, J.: Effect of liquid inhibitors on PCDD/F formation. prediction of particle-phase PCDD/F concentrations using PLS modelling with gas-phase chlorophenol concentrations as independent variables, *Chemosphere*, Vol.38, pp.2205-2217, 1999.
- 6) Gullett, B. K., Bruce, K. R. and Beach, L. O.: Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, pp. 1938-1943, 1992.
- 7) Lindbauer, R. L., Wurst, F. and Prey, T.: PCDD/F emission control by sulphur addition - new results with high-S lignite, SO_2 and SO_3 , *Organohalogen Compounds*, Vol.11, pp.35-38, 1993.
- 8) Ogawa, H., Orita, N., Horaguchi, M., Suzuki, T., Okada, M. and Yasuda, S.: Dioxin reduction by sulfur component addition, *Organohalogen Compounds*, Vol.19, pp.331-336, 1994.
- 9) Lindbauer, R. L., Wurst, F. and Prey, T.: PCDD/F-emission control for MSWI by SO_3 -addition, *Organohalogen Compounds*, Vol.19, pp.355-359, 1994.

- 10) Raghunathan, K. and Gullett, B. K.: Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.30, pp.1827-1834, 1996.
- 11) Andersson, C. and Weimer, B.: Sodium sulphide dosing at the Hogdalen plant in Stockholm, *municipal waste combustion by A&WMA*, pp.664-674, 1991.
- 12) Rigo, H. G. and Chandler, A. J.: Metals in MSW-Where are they and where do they go in an incinerator?, *National Waste Processing Conference Proceedings ASME*, pp.49-63, 1994.
- 13) Stieglitz, L. and Vogg, H.: Carbonaceous particles in the fly ash - A source for the formation of PCDD/PCDF in incineration process, *ISWA88 Proceedings of 5th International Solid Waste Conference*, Vol.1 pp.331-335, 1988.
- 14) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅: 各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法, *環境化学*, Vol. 5, No.3, pp.647-675, 1995.
- 15) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅, 梅津令士, Philip Ireland, 武田信生: 熱プロセス過程で発生するPCBsのキャラクターゼーション, 第4回環境化学討論会講演要旨, pp.426-427, 1995.
- 16) 高岡昌輝, 中塚大輔, 武田信生, 藤原健史: ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光X線分析法の適用性, *廃棄物学会論文誌*, Vol.11, No.6, pp.333-342, 2000.
- 17) Lujik, R., Akkerman, D. M., Slot, P., Olie, K. and Kapteijn, F.: Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.28, pp.312-321, 1994.
- 18) 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史: 逐次抽出法による飛灰中亜鉛, 鉛, 銅およびカドミウムの化学形態推定, *土木学会論文集*, No.685/VII-20, pp.79-90, 2001.
- 19) Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, Vol.51, No.7, pp.844-850, 1979.
- 20) Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H. and Haag, R.: Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.21, pp.1080-1084, 1987.
- 21) Sakai, S., Hiraoka, M., Takeda, N. and Shinozaki, K.: Behavior of coplanar PCBs and PCNs in oxidative condition of municipal solid waste incineration, *Chemosphere*, Vol.32, pp.79-88, 1996.
- 22) Grabic, R., Pekarek, V. and Ullrich, J.: Effect of reaction time on formation of PCB, PCDD and PCDF in the system containing extracted fly ash, copper chloride, activated carbon, oxygen and nitrogen atmosphere, *Organohalogen Compounds*, Vol.46, pp.209-212, 2000.
- 23) Pekarek, V., Grabic, R., Marklund, S., Puncochar, M. and Ullrich, J.: Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt, *Chemosphere*, Vol.43, pp.777-782, 2001.
- 24) Hinton, W. S. and Lane, A. M.: Effect of zinc, copper and sodium of formation of polychlorinated dioxins on MSW incinerator fly ash, *Chemosphere*, Vol.25, pp.811-819, 1992.
- 25) Stieglitz, L. and Vogg, H.: On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators, *Chemosphere*, Vol.16, pp.1917-1922, 1987.

(2000.11.2 受付)

EXPERIMENTAL STUDY ON INHIBITION OF CHLORINATED AROMATICS FORMATION ON FLYASH USING SODIUM SULFIDE

Masaki TAKAOKA, Ken-ichi NAKAMORI, Nobuo TAKEDA
and Takeshi FUJIWARA

The effect of sodium sulfide (Na_2S) on the formation of chlorinated aromatics such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorobenzenes (CBz) in post combustion zone (200-500°C) of municipal solid waste incinerator was investigated. When fly ash was heated with mixture of 2% Na_2S at the condition of 300°C and 30min in air with 500ppm hydrogen chloride, total levels of CBz and PCBs decreased by 49% and 22% compared with that of fly ash without addition of Na_2S , respectively. The analysis using the sequential chemical extraction method indicated copper compounds in fly ash changed into copper sulfide. The main inhibiting mechanism was estimated to be the reduction of catalytic activity of fly ash.