

高温域におけるNaClからの塩化水素および塩素ガスの発生に関する研究

5ASKM002 安達 岳
指導教員 関根 嘉香

1. 緒言

ゴミの焼却によって生成するダイオキシン類の塩素源として、ポリ塩化ビニル等の可燃性塩素が指摘されているが、食品ゴミ等に含まれる塩化ナトリウム (NaCl) はダイオキシン類の塩素源にはならないとされてきた。しかし実際のゴミ中には種々の金属が含まれており、この金属類とNaClが高温で加熱されることにより、金属塩化物が生成する可能性がある。また、金属塩化物からはCl₂が発生することが示唆されている¹⁾。そこで本研究では、NaClと金属塩の混合物を高温で加熱し、それに伴って発生するHClおよびCl₂を測定することで、NaClがダイオキシン類の生成に関与するか検討を行った。

2. 実験方法

2.1 塩素種測定方法

NaClと金属塩混合物の加熱の際、Cl₂やHClなど複数の塩素種が発生する可能性がある。そのため、Cl₂とHClを吸収液に分離捕集し、イオンクロマトグラフ装置を用いてCl⁻として測定した。HClは酸性溶液 (0.3mM - H₂SO₄と0.042mM - (NH₄)₂SO₄の混合溶液) で捕集し、Cl₂は酸性溶液の後に設置した塩基性溶液 (10mM - KOHと0.41mM - NaHSO₃の混合溶液) で捕集した。

2.2 NaClと金属塩混合物の燃焼実験

NaClと金属塩の混合水溶液所定量をセラミック製燃焼ポートに滴下し、100℃で乾燥した。次に、電気炉の温度を500,750 および 1000℃に加熱した後、吸引ポンプを稼働し (流量 0.5L/min) 混合試料を乗せた燃焼ポートを石英ガラス管内に挿入した。出口側で発生するHClおよびCl₂を、インピンジャー内に15mLずつ用意した各吸収液で30分間捕集した。捕集後、吸収液をイオン交換水で25mLに定容して、各吸収液中のCl⁻をイオンクロマトグラフ装置を用いて定量した。なお、酸性溶液については偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いてNa⁺および金属イオン量も定量し、NaClおよび金属塩化物由来だと考えられるCl⁻を差し引いた。混合試料中のNaClおよび金属塩のモル濃度(M=Cu, Fe, Zn)を表1に、加熱実験装置図を図1に示す。

表1. 混合試料の濃度と燃焼ポート上の試料滴下量

run	NaCl(mol/l)	MSO ₄ (mol/l)	M(NO ₃) ₂ (mol/l)	M	滴下量 (μL)
1	0.1	0.01	-	Zn,Cu,Fe	100
2	0.1	0.05	-	Zn,Cu,Fe	100
3	0.1	0.1	-	Zn,Cu,Fe	100
4	0.1	-	0.01	Zn,Cu,Fe	100
5	0.1	-	0.05	Zn,Cu,Fe	100
6	0.1	-	0.1	Zn,Cu,Fe	100
7	0.1	-	-	-	100
8	-	0.1	-	Zn,Cu,Fe	100
9	-	-	0.1	Zn,Cu,Fe	100

2.3 焼却廃棄物中の金属分析

焼却廃棄物サンプル0.5gをテフロン®ピーカーに取り、ここに60%硝酸5ml、40%フッ化水素2mlおよび50%過塩素酸を加え、150℃に設定したホットプレート上で加熱分解した。分解終了後、溶液をイオン交換水で50mlに定容し、偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いて金属イオンを定量した。

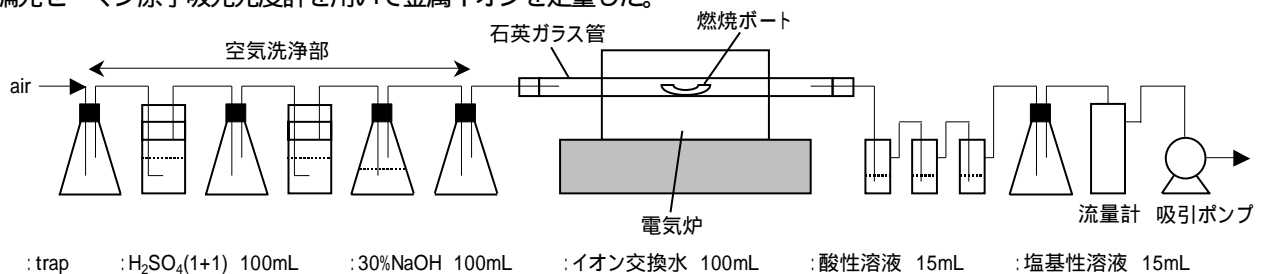


図1 加熱実験装置図

3.結果および考察

3.1 NaClの燃焼(run7)

NaClのみを加熱したrun7ではいずれの加熱温度においてもHCl, Cl₂の発生は見られなかった。

3.2 NaClと金属塩混合水溶液の燃焼(run1-6)

NaClと金属塩混合水溶液の燃焼実験によって発生したHClおよびCl₂量(μmol)を表2に示す。

表2.硫酸塩、硝酸塩を用いた加熱実験で発生したHCl, Cl₂量

硫酸塩	run	HCl(μmol)			Cl ₂ (μmol)			硝酸塩	run	HCl(μmol)			Cl ₂ (μmol)		
		500	750	1000	500	750	1000			500	750	1000	500	750	1000
ZnSO ₄	1	0.11	0.74	0.84	N.D	0.59	0.57	Zn(NO ₃) ₂	4	0.10	0.51	0.98	0.24	0.36	0.81
	2	0.49	1.1	1.7	0.37	1.0	1.2		5	0.60	0.38	1.0	0.55	0.87	0.93
	3	0.69	1.2	2.4	0.43	1.2	1.6		6	0.74	0.88	1.9	0.61	1.1	1.8
CuSO ₄	1	0.55	1.1	2.9	0.19	0.43	0.81	Cu(NO ₃) ₂	4	0.085	0.29	1.5	0.19	0.28	1.2
	2	1.1	2.0	3.2	0.68	1.2	1.6		5	0.33	0.88	2.0	0.61	1.1	1.3
	3	1.6	2.1	3.3	0.71	1.4	1.6		6	0.42	0.91	2.7	0.67	1.1	1.9
FeSO ₄	1	0.37	0.44	4.3	0.24	0.43	0.89	Fe(NO ₃) ₃	4	0.26	0.21	2.1	0.36	0.34	1.1
	2	1.2	2.0	5.4	0.55	0.93	1.6		5	0.53	1.3	2.8	0.94	0.96	1.8
	3	1.8	4.2	6.9	0.93	1.4	2.3		6	1.1	1.8	4.8	1.70	1.8	2.4
								7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	

金属塩濃度：いずれの金属塩についても金属塩濃度が高くなるにつれ、HCl, Cl₂ともに発生量が多くなった。したがって、NaClからの塩素種の発生に金属が影響を及ぼすことが示唆された。

金属の種類、加熱温度：HCl, Cl₂発生量はいずれの金属塩についても概ねFe > Cu > Znの順に多くなった。また加熱温度が高くなるにつれてHCl, Cl₂発生量は多くなった。de novo合成においては銅が最も影響の大きい金属とされているが²⁾、NaClから塩素種が発生する過程においては鉄の影響が大きいことが示唆された。さらに、焼却廃棄物中の金属濃度はCu : 0.048, Fe : 1.8, Zn : 0.15 (mg/g)となり、Fe量が最大となった。よって実際の焼却炉においても鉄の影響が無視できないと考えられる。

3.3 金属塩の燃焼(run8,9)

金属塩のみを燃焼したrun8,9では、どの金属においても吸収液中にCl⁻が見られなかった。また、金属イオンも吸収液中に見られなかった。しかし、run1~6では吸収液中に金属イオンの存在が確認されることがあったため、NaClと金属塩混合系からは、揮発性の高い金属塩化物が生成されていることが示唆された。

3.4 金属塩化物(MCl₂)の析出量と塩素ガス発生量

反応式：2NaCl(s)+MSO₄(s)=MCl₂(s)+Na₂SO₄(s)の平衡定数を $K = ([MCl_2][Na_2SO_4])/([NaCl]^2 [MSO_4])$ とおく。[NaCl]、[Na₂SO₄]、[MCl₂]および[MSO₄]は各塩の混合溶液中のモル濃度である。混合溶液は炉内で速やかに乾燥されることから、この溶液中で生成した各塩類がその比率を保ったまま析出されると仮定し、平衡定数を表す式に $[MCl_2] = [Na_2SO_4]$ 、 $[NaCl] = [NaCl]_0 - 2[MCl_2]$ 、 $[MSO_4] = [MSO_4]_0 - [MCl_2]$ 、Kを代入し、これを展開して得られる三次方程式をMathematicaを用いて解いた。得られた値(虚数解や理論的に不適な解は除く)を金属塩化物の析出量の指標とした。図2に一例としてCuCl₂析出量と滴下量当たりのCl₂発生量の関係を加熱温度別に示す。両者には良好な相関関係が見られ、系内における金属塩化物の生成量と加熱温度が塩素ガス発生量を決定すると考えられる。

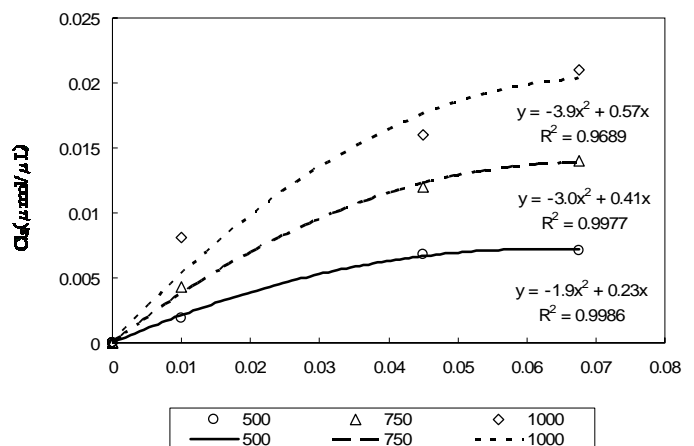


図2. CuCl₂析出量とCl₂生成量の関係

そこで、Cl₂発生量を予測するため、重回帰分析を行った結果、次式が得られた。

$$Cl_2(\mu mol/\mu L) = 0.12 \times \text{加熱温度} + 8.0E-06 \times \text{加熱温度}^2, R^2 = 0.93$$

この式より実際のゴミ中の金属量とNaCl量,および加熱温度が分かれば、そのゴミを燃焼させた時に生成されるCl₂量が予測可能であると考えられる。

【参考文献】 1)北野誠, 廃棄物学会論文誌, 10, 111-115(1999) 2) L.Stieglitz, et al, *Chemosphere*, 18, 1219-1226(1989)