

渡辺信久(2001)排ガス中の塩素分析にまつわる失敗の数々, 京都大学環境衛生工学研究会 第23回 シンポジウム(2001 Jul 17-18, 京都), 環境衛生工学研究, Vol. 15(3), 43-47

# 排ガス中の塩素分析にまつわる失敗の数々

大阪市立環境科学研究所

○渡辺信久

Unsuccessful story about Cl<sub>2</sub> determination from combustion flue gas

Osaka City Inst Publ Hlth Environ Sci Nobuhisa WATANABE

焼却排ガス中の塩素ガス(Cl<sub>2</sub>)は、ダイオキシン類生成メカニズムの議論で必ず現れるが、実測例が見あたらない。熱力学平衡計算によれば、Cl<sub>2</sub>は検出されてもよいはずである。そこで実測を試みたが、Cl<sub>2</sub>の酸化作用を利用した比色分析では、焼却排ガス中の二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)による妨害で検出することができなかった。SO<sub>2</sub>を酸化性水溶液で取り除いてから試料ガスを比色試薬に導入する方法を試みたが、共存する塩化水素(HCl)からCl<sub>2</sub>を生成してしまい、適用できなかった。さらに、焼却排ガス中の一酸化窒素(NO)が、空気中の酸素(O<sub>2</sub>)と反応して酸化作用を示すことが明らかとなった。結局、酸化還元反応を利用して、焼却排ガス中のCl<sub>2</sub>を検出することはできなかった。

キーワード: 塩素、ダイオキシン、金属、排ガス

Key words: Chlorine, Dioxins, Metal, Flue gas

## 1 はじめに

都市ごみ焼却は他の焼却プロセスが経験したことのないほどの大量の塩素(Cl)を含む燃焼系である。1tonneの都市ごみ中には3~6kgのClが含まれており、その一部が塩化水素(HCl)を生成し、燃焼排ガス中のHCl濃度は250~1300ppm(v/v)に達する[1]。一方、都市ごみ中のClは、HClを生成するだけでなく、金属塩化物の生成を通して、金属の飛灰への移行を促進する[2,3]。また、未燃炭化水素と反応し、ダイオキシン類等の有機塩素化合物を生成する[4,5]。つまり、これらの都市ごみ焼却に特異的に見られる現象は、塩素によって引き起こされていると考えることができる。

## 2 塩素化活性に関する理論的考察

塩素を伴う化学反応は、「焼却に伴う塩素化」と見ることができる。すなわち、水素、金属および未燃炭化水素の塩素化である。この塩素化活性(chlorinating activity)の程度と起源が、とても興味深いところである。chlorinating activityの定量的な表現方法として、Cl<sub>2</sub>の平衡活量(Cl<sub>2</sub>を含む化学反応式が平衡に達するようなCl<sub>2</sub>の活量)を用いることが有用である[6]。例えば、ガス中のHClのchlorinating activityについては次のように考えることができる。HClは、ClがHと結びついた形であり、塩素化(Clを他に与えること)活性は、HClだけでは決まらない。系内にHをClから奪い取る物質が存在することで、HClがchlorinating activityをもつ。例えば、Hを奪い取る物質として、酸素(O<sub>2</sub>)を考えると、次

の化学反応になる。



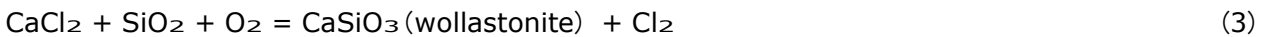
Cl<sub>2</sub> 平衡活量は、次の式で求めることができる。

$$[\text{Cl}_2] = [\text{HCl}]^2 [\text{O}_2]^{0.5} [\text{H}_2\text{O}]^{-1} K_p \quad (2)$$

ここで、[Cl<sub>2</sub>]: Cl<sub>2</sub> 平衡活量(分圧); [HCl]: HCl の活量(分圧); [O<sub>2</sub>]: O<sub>2</sub> の活量(分圧); [H<sub>2</sub>O]: H<sub>2</sub>O の活量(分圧); K<sub>p</sub>: 平衡定数 である。

(1) 式は、乾燥させた HCl-O<sub>2</sub> ガスが chlorinating activity を発現することを示す反応で、ダイオキシン類の生成メカニズムに関する議論でもしばしば言及される Deacon 反応である[7]。

もうひとつの chlorinating activity の源として有力なのは、無機塩とシリカを混合して加熱したときに発生する Cl<sub>2</sub> である。例えば、CaCl<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> を混ぜて、O<sub>2</sub> 気流中で加熱すると、次の化学反応が考えられる。



上式の場合、Ca と SiO<sub>2</sub> が、CaCl<sub>2</sub> より強力なエネルギーで結合するために、Cl が放出されると解釈することができる。この反応は、Weldon がソルベー法で発生する廃棄物である CaCl<sub>2</sub> から塩素を回収する方法として発見したものであるので、Weldon 反応と呼ぶ[8]。Ca 以外、Mg, Na, K についても同様の反応を考えることができる。反応化学種から考えても、廃棄物焼却で、十分予見される反応である。

Deacon 反応と Weldon 反応から予測される [Cl<sub>2</sub>] を、熱力学的に計算した(図 1)。MgCl<sub>2</sub> による Weldon 反応は、非常に高い chlorinating activity (log [Cl<sub>2</sub>]=2) を示し、CaCl<sub>2</sub> のそれが続く。Deacon 反応での [Cl<sub>2</sub>] は、500°C 以上の領域で、10<sup>-5</sup> atm 以下であり、Ca による Weldon 反応での [Cl<sub>2</sub>] より低い。

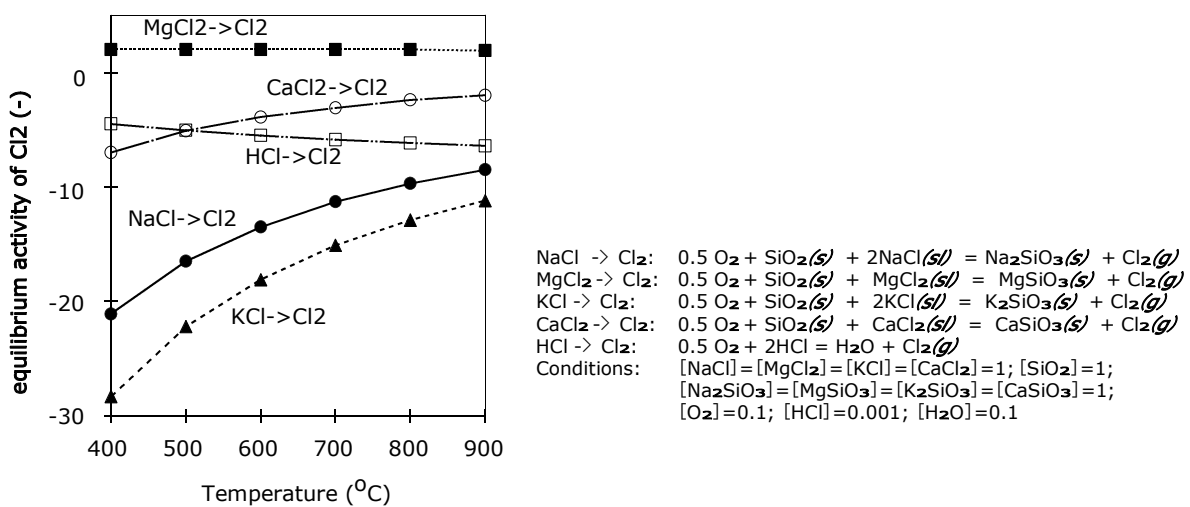


図1 Deacon 反応とWeldon反応から予測されるCl<sub>2</sub>の平衡活量

これらのことから、ごみ層中での Weldon 反応によって  $\text{Cl}_2$  が焼却排ガス中に放出されたとしても、 $\text{H}_2\text{O}$  と反応して、 $\text{O}_2$  と  $\text{HCl}$  に変化する (Deacon 反応の逆反応) と予測される。すなわち、 $10^{-5}\text{atm}$  ( $10\text{ppm (v/v)}$ ) 程度の  $\text{Cl}_2$  が残存するはずである。

にもかかわらず、焼却排ガス中での塩素ガスの検出例は見あたらない。本研究は、この  $\text{Cl}_2$  が検出されるはずとの考えから出発し、次第に  $\text{Cl}_2$  の検出方法自体の考察に到ったものである。

### 3 $\text{Cl}_2$ 検出に関する誤認

ガス中  $\text{Cl}_2$  の計測は、通常、 $\text{Cl}_2$  の酸化作用を利用した発色法で行う。今回は、広く用いられてきた o-トリジン法を用いた。

実験装置を図 2 に示す。ポートに乗せたごみ試料を、石英管内で空気気流中で燃焼し、そのガスを (0.005%) o-トリジン水溶液に吹き込んだ (実験 1)。試料の加熱に従い、o-トリジン水溶液が着色を始めるが、着火すると o-トリジン水溶液の着色が消え、無色透明になった。

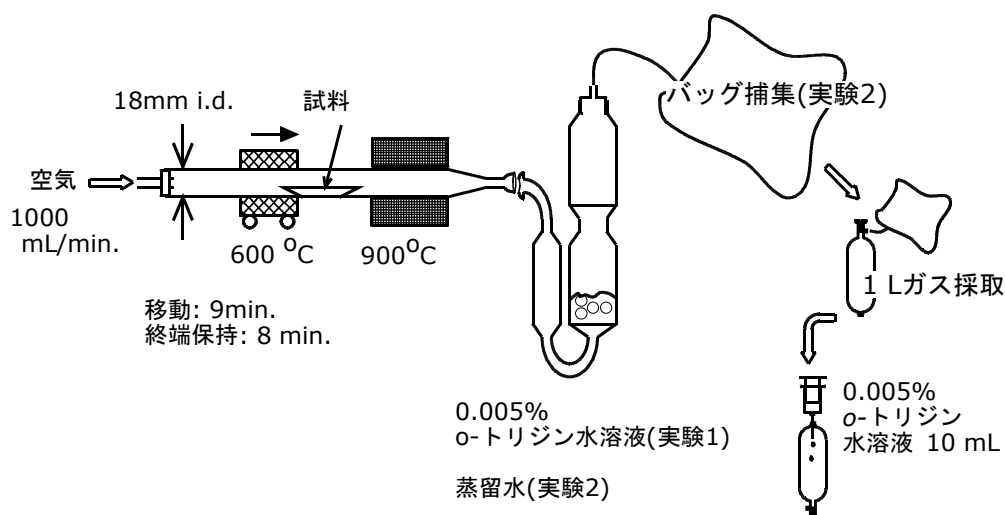


図2 ごみ焼却排ガス中の $\text{Cl}_2$ の計測に関する実験(実験1 および2)

実験 1 の結果から o-トリジン水溶液の発色を妨害する物質がガス中に存在するものと考え、燃焼ガスを一度蒸留水で洗浄してからナイロンバッグに捕集し、これを真空採気びんで分取し、o-トリジン水溶液を真空採気びんに注入した (実験 2)。しばらくすると、液が黄色に着色したので、ガスを蒸留水で洗浄することで、o-トリジン水溶液の発色を阻害する物質が取り除かれ、いくらかの  $\text{Cl}_2$  の損失はあるものの、 $\text{Cl}_2$  が検出されたと思いこんでいた。この現象は、実際の都市ごみ焼却炉でも確認した。

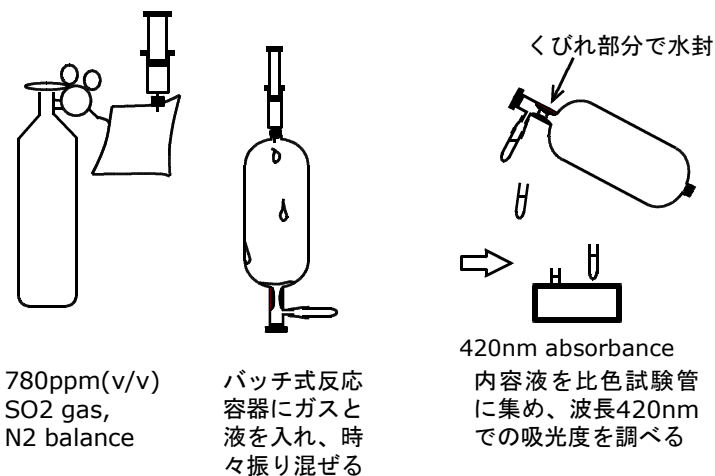
## 4 共存ガスの干渉

### 4.1 負の干渉

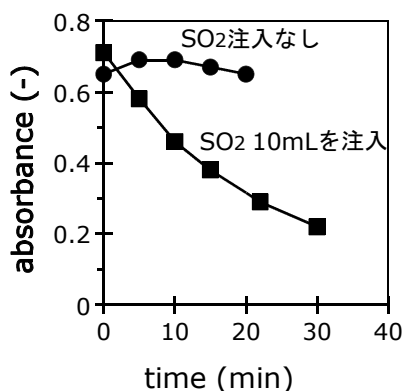
実験 1 で見られた o-トリジン水溶液の着色が消える様子をもう少し詳しく調べるために、予め、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して黄色く着色させた o-トリジン水溶液に焼却排ガスを吹き込んだ。しばらくすると着色が消え、それから次亜塩素酸水溶液をわずかに追加しても、無色透明のままであったが、

相当量追加すると黄色く発色した。この現象から、o-トリジンの発色阻害は、Cl<sub>2</sub>の酸化作用をうち消す還元性物質によるものであると推定され、焼却排ガス中の二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)が疑われた。

o-トリジン水溶液の着色がSO<sub>2</sub>によってうち消されることを確認する実験を行った(実験3, 図3(a))。有効塩素濃度1 mmol/Lの次亜塩素酸ナトリウム水溶液を作成し、200 μLを10mLの0.005% o-トリジン水溶液に添加して発色させた。1Lの真空採気びんに取り外し可能な比色用試験管をつなぎバッチ式反応容器を作成した。これに空気を満たし、780ppm(v/v)のSO<sub>2</sub>標準ガス(N<sub>2</sub> balance)10mL(350 nmol SO<sub>2</sub>)を注入した後に、上記の発色させたo-トリジン水溶液を注入した。軽く振り混ぜ、一定時間後に内容物を比色用試験管に集め、主波長420nmでの吸光度を計測し、内容物を反応容器に戻し、これを繰り返した。結果を図3(b)に示す。次第に吸光度が低下し、15分で最初の吸光度の54%に、30分で同31%に低下した。同時にSO<sub>2</sub>標準ガスを注入しないブランク実験を行ったが、30分経過後でも、吸光度の低下は、ほとんど見られなかった。つまり、SO<sub>2</sub>の共存によって、o-トリジンの発色が阻害されることが確認された。



(a) 実験方法



(b) 結果

図3 SO<sub>2</sub>によってo-トリジンの発色が阻害されることを確認する実験(実験3)

そこで、SO<sub>2</sub>を予め取り除くことを企て、図4(a)のサンプリングトレインを試みた(実験4)。硫酸酸性過マンガン酸カリウム(KMnO<sub>4</sub>)水溶液でSO<sub>2</sub>のみを選択的に捕集してから、ガスをo-トリジン水溶液に導入する。焼却排ガスに適用したところ、すぐさまo-トリジン水溶液が発色した。しかし、実は、この方法は失敗であって、焼却排ガス中に大量に含まれるHClがKMnO<sub>4</sub>によって酸化され、Cl<sub>2</sub>を生成したのであった。標準電極電位で比較すると、容易に理解できる(図4(b))。



上記の通り、(4)式の順反応と(5)式の逆反応が自発的に起こる。

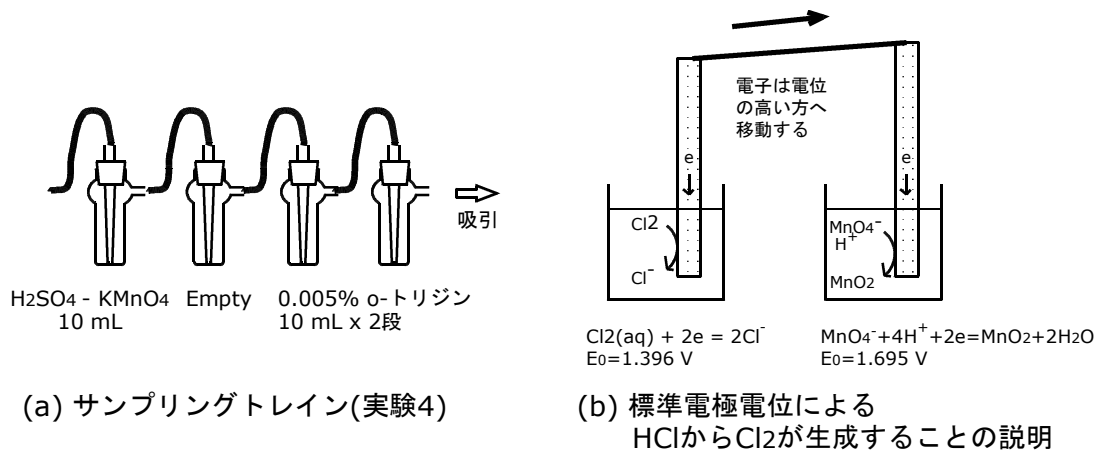


図4 SO<sub>2</sub>を酸化性試薬で取り除いてから試料ガスをo-トリジン水溶液に導入する試み(失敗)

#### 4.2 正の干渉

実験2で確かにo-トリジンの発色が見られたが、真空採気びんを振り混ぜてから、数分後に発色が確認される程度に遅い反応であった。一方、わずかにCl<sub>2</sub>を真空採気びんにとり、o-トリジン水溶液を注入すると、数秒で発色した。このことから、実験2で観察したo-トリジンの発色は、Cl<sub>2</sub>によるものではなく、共存物質による正の干渉であると予測された。焼却排ガスに含まれる酸化性ガスであるNO<sub>x</sub>が関連していると考え、次の実験5を行った。

180ppm(v/v)のNO標準ガス(N<sub>2</sub> balance)もしくは、NO標準ガスと空気を実験3に使用したバッチ式反応容器に満たして、0.005% o-トリジン水溶液10mLを注入し、時々振り混ぜ、実験3と同様にo-トリジン水溶液の主波長420nmでの吸光度を調べた。

結果を図5に示す。NO標準ガスのみでは発色は見られなかったが、NOと空気の両方を反応させると次第に発色を始め、吸光度が安定するまで20~30分を要した。このことから、Cl<sub>2</sub>が存在しなくても、NOと空気中のO<sub>2</sub>がゆっくりと反応して酸化性を示しているものと推察された。

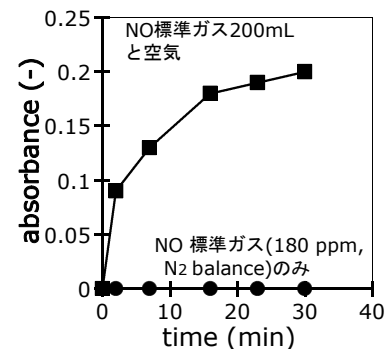


図5 NOと空気で酸化性を示す(o-トリジンを発色させる)ことを確認する実験(実験5)

**謝辞** 本研究は、(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金より助成を受けた「集塵で除去困難な燃焼排ガス中金属に関する研究」の成果の一部であります。

#### 文献

- [1] 廃棄物学会: 廃棄物ハンドブック, オーム社(1996)
- [2] Fernández, M.A. et al: Environ.Sci.Technol., Vol. 26, 1040-1047. (1992)
- [3] Sidhu, S. et al: Chemosphere, Vol.42, 499-506 (2001)
- [4] Stieglitz, L.: Environ. Eng. Sci., Vol.15, 5-18 (1998)
- [5] Gullet, B.K. et al. Process Saf. Environ. Prot. Vol 78 (B1), 47-52 (2000)
- [6] Chan C. et al: J Hazardous Mater. Vol 50, 1-13 (1996)
- [7] Hagenmaier, H et al: Environ. Sci. Technol. Vol. 21 1080-1084 (1987)
- [8] Deutschen chemischen Gesellschaft: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 6, Chlor, 8th edition, pp.16-17