

(5) ごみ焼却炉内での元素、特に重金属類の挙動

BEHAVIOR OF ELEMENTS, PARTICULARLY HEAVY
METALS IN MUNICIPAL REFUSE INCINERATORS

占部 武生^{*}

Takeo URABE^{*}

ABSTRACT ; This paper describes the behavior of elements, Na, K, Ca, Cd, Pb, Zn, Hg, Cl⁻, SO₄²⁻; etc., particularly heavy metals in two municipal refuse incinerators. Deposited dusts were sampled at 18 places from a combustion chamber to a chimney. Then their elementary concentrations and water solubility ratios were measured. Particles were sampled by means of Andersen stack sampler and their frequency distribution curves were determined.

Marked increases of the concentration of Cd, Pb and Zn in dusts were observed after the first room of EP. Their dusts and particles of EP outlet were composed of Na, K, Cl⁻ and SO₄²⁻ mainly. Particles and most elements in them had two peaks of frequency distribution curves. Cd, Pb, Na, Cl⁻, etc. had the higher peak at the extremely smaller size. Therefore it is suggested that they are formed thermally and condensed at the cooler parts of an incinerator. The removal efficiency of Hg gas was 29 percent in EP by blowing CaCO₃ for removal of HCl. By this and other facts, it is suggested that Hg is oxidized by corona discharge.

KEYWORDS ; Municipal refuse incinerator, dust, particle, frequency distribution, heavy metals

1. はじめに

都市ごみ焼却の主目的は、可燃物の焼却による減容化であるが、その際ごみ中に含まれる元素、特に重金属類¹⁾は焼却灰や集じん灰に濃縮しやすく、その処理、処分、資源化が大きな問題になっている^{2), 3)}。またばいじんは大気汚染の面から問題にされている^{4), 5)}。

このような元素、特に重金属類の炉内での挙動に関していくつかの報告^{6), 7)}がなされているが、元素の形態変化を含む系統的な調査は非常に少ない⁸⁾。

そこで、炉室から煙突までの灰（以下炉内灰という）の系統的なサンプリング、及びばいじんの粒径別捕集等を行い、炉内での元素の挙動に関する調査を行ったところ、有用な知見が得られたので報告する。

2. 調査方法

2.1 炉内灰

調査したA工場は分別収集した可燃ごみを1炉当たり300 t/d焼却し、塩化水素ガス対策として乾式除去設備（消石灰吹込み）を備えている。この工場の断面図及び試料採取場所をFig. 1に示す。試料はオーバーホール時に炉内に入

^{*} 東京都清掃研究所：Tokyo Metropolitan Cleansing Laboratory

り採取した。なお消石灰の吹込み量は炉停前のため通常より少ない。

試料は500～1000 g採取し、焼却灰は5 mm以上のものを除き、クリンカーは5 mm以下に粗破碎し、縮分していずれも約100 gとした。これをメノー乳鉢で微粉碎し分析用試料とした。このようにして得られた試料1 gをアルカリ溶解し、水抽出後ろ過し、 Cl^- はチオシアン酸第2水銀法、 SO_4^{2-} は比濁法で定量し、含有量とした。他の元素については、このろ液と残渣を0.5 N塩酸で抽出して得たろ液をCd、Pb、Zn、Cuは原子吸光法、Asは亜鉛還元気化原子吸光法、K、Caは炎光法で定量し、これらの含量を含有量とした。Naは別にHFと硫酸で分解し炎光法で、Hgは加熱気化還元気化法で定量した。

次に、試料2.5 gを蒸留水150 mlに入れて24時間溶出させろ過後pHを測定し、元素は含有量と同じ方法で定量し水溶出量とした。これらの値から水溶性比率を算出し、灰中の各元素の化学形態を考察した。

また炉内灰の溶融特性を知るため、円錐状（直径10 mm、高さ15 mm）に成型した粉末試料を、所定温度に設定した電気炉で20分間加熱して減量の測定及び溶融状態の観察を行った。この他に、化合物の気化量の温度変化を熱天びん法（容器断面積0.79 cm²）で測定し、気化速度と飽和蒸気圧の関係を調べた。

2.2 ばいじん

調査したB工場は分別収集した可燃ごみを1炉当たり300 t/d焼却し、塩化水素ガス対策として乾式除去設備（炭酸カルシウム吹込み）を備えている。

電気集じん器（以下EPという）の前後で粒径別にばいじんを捕集したが、このとき電気集じん灰（以下EP灰という）も同時に採取した。またHCl、O₂、CO₂は連続測定機、SO_xはアルセナゾⅢ法で測定し、EP灰の元素は炉内灰に準じた方法で定量した。

ばいじんの粒径別捕集は、発生源用として広範囲に使用可能なアンダーセンサンプラーを用いて行った⁹⁾。これを直接煙道に挿入し、JIS Z 8808に準じて等速吸引し、8段のステージ上にはばいじんを分級捕集した。捕集板はステンレス製でバックアップフィルターにはガラス繊維ろ紙GB-100Rを用いた。各ステージの捕集粒子径は、慣性衝突理論による動力的径(D_p)としてもとめた¹⁰⁾。この分級捕集方法では粒径の下限値は定まらないが、濃縮を考慮して0.1 μmとした⁹⁾。

ひん度分布は、各々の分級巾Δlog D_pに対応する重量累積パーセントの変化ΔW、あるいは累積濃度の変化ΔCから、各々の分級巾の中央値を横軸に、ΔW/Δlog D_pあるいはΔC/Δlog D_pを縦軸にプロットしてもとめた¹¹⁾。各ステージごとの元素は1 N硝酸あるいは蒸留水で抽出し、前述の炉内灰に準じた方法で測定し、各々含有量、水溶出量とした。

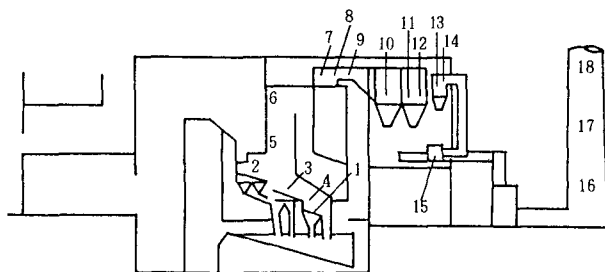


Fig.1 Cross section and sampling places of dusts (A incinerator)

1 combustion chamber (cinder ash), 2-4 combustion chamber (clinker), 5-6 boiler room, 7-8 gas air heater, 9 flue (blow of $\text{Ca}(\text{OH})_2$), 10. first room of EP, 11. second room of EP (front part), 12 second room of EP (back part), 13 inlet of multicyclone collector, 14. outlet of multicyclone collector, 15 induced draft fan, 16. chimney (H=10m), 17 chimney (H=50m), 18 chimney (H=90m)

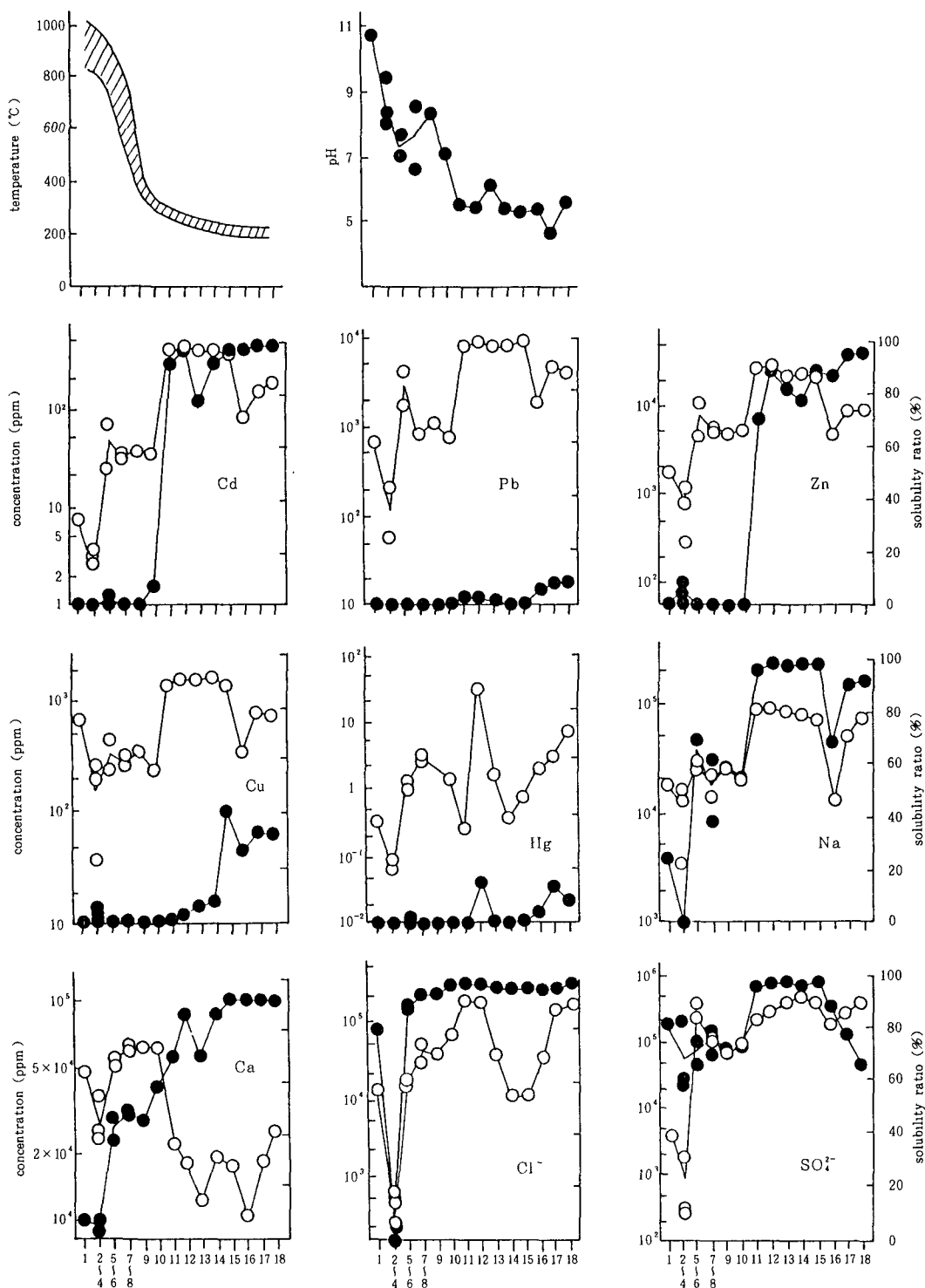


Fig.2 Changes of elementary concentration, etc (A incinerator)
 (Note) 1 Numbers of abscissa axis indicate sampling places (refer to Fig.1).
 2 ○ elementary concentration, ● solubility ratio

3. 調査結果

3.1 炉内灰の変化

オーバーホール時に採取したA工場の炉内灰の調査結果をFig. 2に示す。

(A) pH

焼却灰のpHは10.7と高いが、EP前室ではほぼ中性になり、EP後室以降のpHはほぼ5.5で一定となった。これはFig. 2の温度変化と非常によく対応している。

(B) 重金属(Cd, Pb, Zn, Cu, Hg)

Cd, Pb, Znは非常に類似した濃度変化を示した。即ちクリンカーのCd, Pb, Zn濃度は、焼却灰の濃度の各々28%, 17%, 44%まで減少したが、ボイラー室以降の灰の濃度は急激に増加し、EP後室の灰中のCd, Pb, Zn濃度は、焼却灰の濃度の各々53倍, 13倍, 16倍となった。

水溶性比率の変化をみると、CdとZnはEP前室以前ではほとんど溶出しなかったが、EP後室以降では急激に可溶性に変化した。しかし、PbとCuの水溶性比率はCdやPbと比べると低く、最大でも各々9.9%, 42%であった。

Hgは濃度、水溶性比率ともこれまで述べた重金属とは非常に異なる変化を示した。即ちクリンカーは焼却灰の1/4に減少したが、それ以降ガスエアー灰まで増加した。しかし、その後EP後室の前部まで減少したあと、EP後室の後部で急激に29.7ppmまで増加し、水溶性比率も15%に達した。

(C) アルカリ成分(Na, K, Ca)

Fig. 2からNaの濃度、水溶性比率の変化はCd, Znのそれとほぼ同じことがわかった。Caの濃度はこれまでの元素とは異なり、EP後室で逆に焼却灰の45%に減少した。しかし、水溶性比率の方は徐々に増加し、煙突部では90%に達した。

(D) 主要アニオン成分(Cl^- , SO_4^{2-})

Fig. 2から Cl^- の濃度変化はCd, Pb, Naのそれとほぼ同じで、EP後室の濃度は焼却灰の13倍に増加した。しかし水溶性比率はボイラー室ですでに90%以上を示した。

SO_4^{2-} の濃度はボイラー室で焼却灰の80倍に達し、それ以降も漸増した。水溶性比率はボイラー室以降漸増し、EPではほとんどが可溶化した。

3.2 炉内灰の熔融試験

以上みてきたように、元素の濃度及び水溶性比率は、EP前室を境に急激に変化するものが多かった。そこで熔融試験を行い熔融性状からみた変化を調べてみた。その結果、Fig. 3より元の円錐形が平面状に熔融する温度は、EP前室を境にして約450℃減少し、1100℃に加熱したときの減量は逆に約3倍上昇した。

なお焼却灰は1125℃で元の高さの1/2、即ち大体半球状に熔融し、

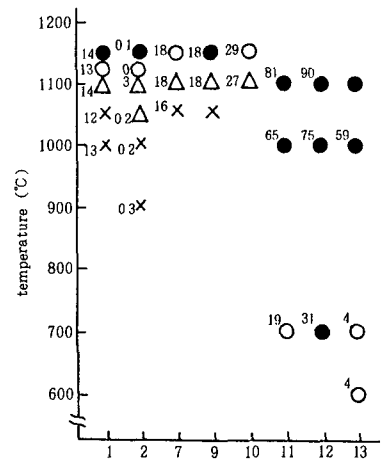


Fig. 3 Melt tests of various dusts
(A incinerator)

(Note) 1. Numbers of abscissa axis indicate sampling places (refer to Fig. 1).
2. result
x : no change
Δ : adhesion
○ : melt in the form of a hemisphere
● : melt in the form of a plane
3. Each value in this figure indicates the loss (%) in the stated temperature.

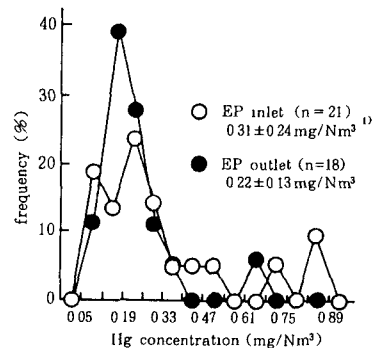


Fig. 4 Frequency of Hg concentration
in the exhausted gas
(Note) 1 $\bar{x} \pm \text{SD}$ mg/Nm³

1150℃になると平面状に溶融し黒色に変化した。またクリンカーは1000℃付近で塩化物等の低融点物質が溶融し、粉体間が固着することがわかった。

3.3 排ガス中のガス状 Hg

Fig. 4 に EP 前後でのガス状 Hg の測定結果を示す。これによれば、EP 前後での平均濃度(標準偏差)は各々 0.31 (0.24) mg/Nm³, 0.22 (0.13) mg/Nm³ で、EP 前では高濃度側にかなり尾を引く分布を示したが、EP 後ではこれはほとんどなかった。

3.4 ばいじんの元素特性

Fig. 5 のばいじんの累積粒度分布から、1 μm 以下の粒子の割合が EP 前後で 22~34% から 64~78% に増加した。それに伴って粒子の重量中央値は EP 前後で 4~7 μm から 0.45~0.6 μm に減少した。また粒度分布は Fig. 6, 7 からわかるように対数正規型ではなく、2 山型の分布を示した。2 つのピークは EP 前後ともほぼ一致し、粒径の大きいピークは 4~9

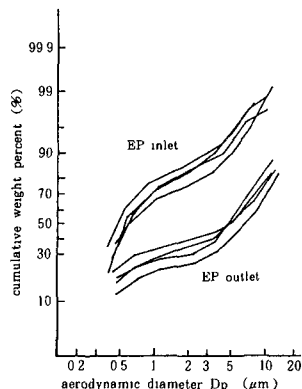


Fig 5 Cumulative size distribution of particles (log-normal probability paper)

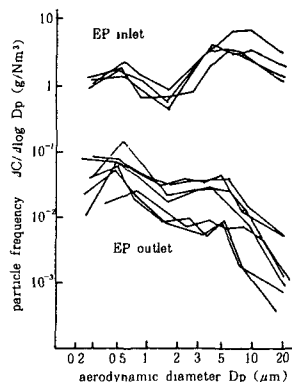


Fig 6 Frequency distribution curves of particles

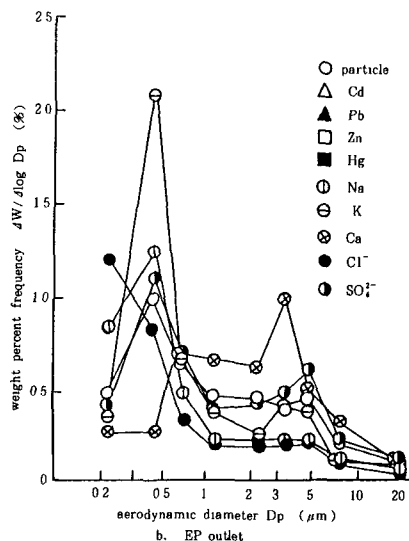
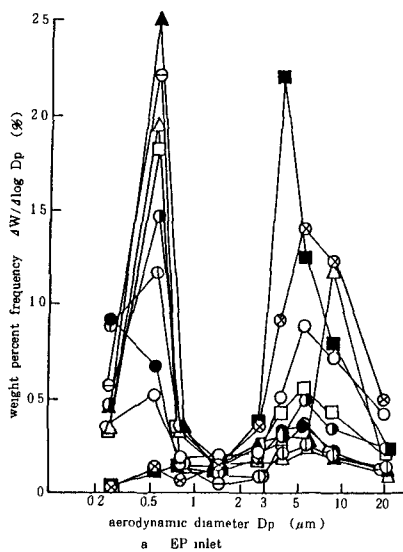


Fig 7 Frequency distribution curves of elements in particles

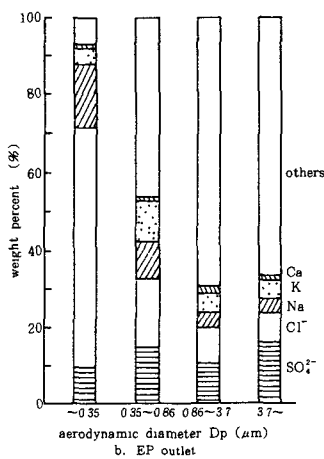
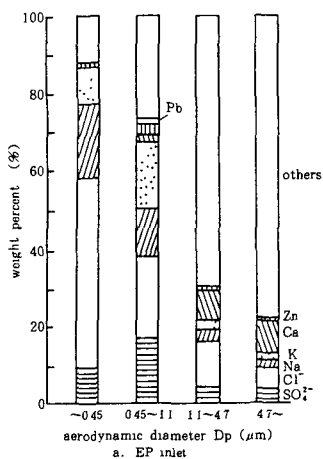


Fig 8 Elementary composition by particle sizes

μm , 小さい側のピークは $0.45 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の範囲にあった。ピーク高さに関しては, EP 前では粒径の大きい側の方が高かったが, EP 後では粒径の小さい方が高かった。

Fig. 7 の元素ごとのひん度分布から, Cd, Pb, Zn, Na, K, SO_4^{2-} は微小粒子側に高いひん度ピークを持ち, Hg と Ca は逆に粒径の大きい側に高いひん度ピークを持つことがわかった。 Cl^- は Cd, Pb 等よりさらに粒径の小さい側に高いひん度をもつことが認められた。

次に, 各ステージごとに分析した元素を粒径範囲別に図示すると, Fig. 8 のようになった。これによると, EP 前の $0.45 \mu\text{m}$ 以下の粒子では Na, K, Ca, Zn, Cl^- , SO_4^{2-} の総和が 87 % に達したが, $4.7 \mu\text{m}$ 以上の粒子ではこれらの総和は 20 % にすぎなかった。EP 後の粒径範囲別の元素組成も EP 前のそれとほとんど同じであった。

3.5 EP 前後のばいじん, EP 灰の元素組成

EP 前後のばいじん, EP 灰の元素組成等を Table 1 と Fig. 9 に示す。これらによると Na, K, Ca, Cl^- , SO_4^{2-} の総和は, EP 前のばいじん, EP 灰, EP 後のばいじんでは各々 43 %, 30 %, 69 % となった。このことから, EP 前のばいじんは燃焼空気によって巻き上げられた粒径の大きい土砂等が主成分と思われるが, EP 後のばいじんは Na, K 等の塩化物や硫酸塩が主成分になっていることがわかった。また EP 後の煙道に挿入したガラス管に付着したばいじんの元素組成は, Table 1 からわかるように EP 後のばいじんのそれとほとんど同じであった。従って EP 後のばいじんの pH は弱酸性と推定される。EP 灰の pH が 12.0 であることを合わせ考えると, ばいじんは EP によって pH の点でも非常に大きな影響を受けていることがわかった。

EP 灰は重金属類を多量に含み処分上からも大きな問題になっているが, 濃度は $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Hg}$ の順であった。また変動係数は Cu, Pb, Zn が 16.2 ~ 27.6 %, Hg, As が 47.4 ~ 60.8 % で, Cd が特に高く 142 % であった。水溶性比率は Pb が 0.73 % であったほかは, Cd, Zn, Cu, As とも 0.06 % 以下であった。重金属以外の元素では, 炭酸カルシウム吹込みのため Ca が 8.59 % と高く, Cl^- , SO_4^{2-} も各々 8.52 %, 6.24 % と高かった。

EP 灰の元素濃度と焼却条件及び排ガス成分との相関分析を行ったところ, 排ガス中の O_2 濃度と EP 灰中の Hg には正相関, Cd には逆相関が認められた。EP 灰の元素間では, 重金属の場合相関はなかったが, 水溶性 Cl^- と SO_4^{2-} は, 水溶性 Na, K との間に強い正相関が認められた。

3.6 EP での部分集じん率及び元素別除去率

EP 前のばいじん量は, 同じ A 工場でもある炉では $3.76 \sim 6.43 \text{g}/\text{Nm}^3$, また別の炉では $0.85 \sim 2.78 \text{g}/\text{Nm}^3$ というように, 炉によりかなりの差がみられた。EP での平均集じん率は 97.6 % であった。

ここで粒径別の部分集じん率について考えてみる。部分集じん率 η_D は次式によって計算できる⁹⁾。

$$\eta_D = 1 - \frac{(\Delta C / \Delta \log D_p)_o}{(\Delta C / \Delta \log D_p)_i}$$

$$\therefore \log \frac{1}{1 - \eta_D} = \log (\Delta C / \Delta \log D_p)_i - \log (\Delta C / \Delta \log D_p)_o$$

ここで右边を Δy とおくと

$$\eta_D = 1 - 0.1^{\Delta y} \quad (1)$$

η_D は粒径が $D_p \mu\text{m}$ の粒子の部分集じん率, $\Delta C / \Delta \log D_p$ はばいじんの濃度ひん度で添字 i, o は各々 EP 前, 後を表わす。Fig. 6 から (1) 式を用いて部分集じん率を計算すると, $10 \mu\text{m}$ 以上では約 99.9 % であったが, $1 \mu\text{m}$ 付近では 90 ~ 98 % に減少した。しかし $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ でもそれほど減少せず 90 % 以上あった。

EP での元素別除去率はサンプラーの通過量が無視できる場合^{(2), (3)}, EP 灰及び EP 後のばいじん中の濃度を用いて次式により計算できる。

$$\eta_M = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \times \frac{C_{MO}}{C_{MA}}} \quad (2)$$

ここで η_M は元素Mの除去率、 η は集じん率、 C_{MO} は元素MのEP後のばいじん中濃度 ppm、 C_{MA} は元素MのEP灰中の濃度 ppm。(2)式にTable 1の値を代入し、元素別の除去率を計算した結果をFig. 10に示す。これによれば、ばいじんの平均集じん率97.6%より高いのはCaのみで、Zn、K、Asは96～93%、Na、Cd、Pbは89～85%といくらか低目であった。

ところでEP前後の平均濃度からガス状Hgの除去率を計算したところ29%であった。

4. 考 察

4.1 アルカリ剤吹込みの影響

A工場の通常の消石灰吹込み量は10～30 kg/hであるが、炉停前には0～10 kg/hに減少させる。またB工場の通常の炭酸カルシウム吹込み量は35～50 kg/hである。

そこで、アルカリ剤をほとんど吹込まない状態を経たA工場の炉停時と、通常ベースで吹込んでいるB工場の運転時の灰性状を比較してみた。EP灰に関する結果では、B工場のpH = 12.0はA工場のpH = 5.48～7.12と比べて非常に高かったが、Cd、Zn、Ca、 SO_4^{2-} の水溶性比率はA工場の方が高かった。これはEPで未反応アルカリ剤のほとんどが捕集されるためと考えられる。しかし、Table 1よりB工場のEP以降のばいじん（ガラス管付着ばいじん）のpH=6.8であり、A工場のEP以降の炉内灰のpHと大差はなかった。従ってEP以降のばいじん及び炉内灰の性状は、アルカリ剤吹込みとほとんど関係がないと考えられる。

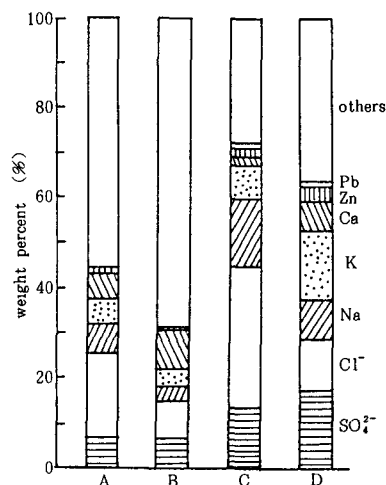


Fig.9 Elementary composition of particles and EP dusts

(Note) 1. A : particles at EP inlet
B : EP dusts
C : particles at EP outlet
D : dusts adhering to the glass (EP outlet)

Table 1 Elementary composition of particles, EP dusts, etc. (B incinerator)

sample	number of samples	pH		concentration										
				Cd	Pb	Zn	Cu	Hg	As	Na	K	Ca	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
				ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%
particle (EP inlet)	3	—	C	129	3610	13000	—	128	297	650	5.49	584	185	6.67
EP dusts	11	—	C ¹⁾	212 ± 302	1430 ± 288	9080 ± 2510	576 ± 931	98 ± 47	146 ± 89	323 ± 0.47	3.83 ± 0.59	857 ± 1.15	852 ± 1.28	624 ± 0.86
	11	12.0 ± 0.88	W	ND	11.3 ± 20.3	14 ± 4.5	ND	—	0.01 ± 0.01	1.98 ± 0.39	2.91 ± 0.66	1.28 ± 0.31	6.94 ± 1.33	1.59 ± 0.39
particles (EP outlet)	3	—	C	1110	10700	16600	—	16.5	45.5	15.1	7.40	184	31.0	13.5
	4	—	W	124	ND	6130	—	11.6	—	10.8	6.51	1.23	33.5	15.7
dusts adhering to the glass (EP outlet)	5	—	C	408	9050	32600	1810	23.1	70.6	8.89	15.4	6.66	11.3	17.5
	5	6.8	W	318	163	10800	15.0	—	ND	7.99	14.1	4.55	9.62	24.3

(Note) 1. C : concentration (dry base), W : water soluble content

2 condition of combustion : combustion rate 96 ± 6.2 t/h, temperature of first combustion chamber outlet 868 ± 51 °C O₂ = 13.6 ± 0.4 %

(EP outlet) HCl = 231 ± 30 ppm, SO_x = 36 ± 12 ppm, H₂O = 11.9 ± 2.4 %

4.2 元素の炉内での挙動

都市ごみ中には非常に多くの元素が混入し、その化学形態も相当複雑であると考えられる。しかし、これらの多様な化学形態も、焼却によってある程度限定されると考えられるので、ここでは元素、酸化物、塩化物等に単純化してその挙動を検討する。

富沢らは CdO 、 PbO が未燃炭素の共存下で還元される可能性を指摘している¹⁴⁾。また酸化物から塩化物への生成自由エネルギー変化を計算すると¹⁵⁾、Fig. 11の結果からこの反応は低温側で起こりやすく、 800°C 付近では $\text{NaCl} > \text{HgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{PbCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{ZnCl}_2$ の順に生成されやすいことがわかる。

次に、Fig. 12の蒸気圧の温度変化^{16), 17)}によると、塩化物の蒸気圧は一般的に高く、 Pb 、 Zn 、 Na では各々 $\text{PbCl}_2 > \text{Pb} \div \text{PbO}$ 、 $\text{ZnCl}_2 > \text{Zn} > \text{ZnO}$ 、 $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{O}$ となっているが、 Cd では $\text{Cd} > \text{CdCl}_2 > \text{CdO}$ 、 Hg では $\text{Hg} \div \text{HgCl}_2$ となっている。ところで、気化速度と蒸気圧との関係であるが、Fig. 13の N_2 気流中で行った熱天びん法による実験によって、それらの間には、次に示すような比例関係のあることがわかった。

$$V = k \times P \times M \quad (3)$$

ここで V は気化速度 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 、 P は飽和蒸気圧 mmHg 、 M は分子量 g 、 k は比例定数 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot 1/\text{mmHg} \cdot \text{g}$ で $k = 1.0 \times 10^{-3}$ であった。

従って、他の物質でも同様な関係が成り立つとし、かつ炉室での化学形態が推定できれば、その蒸気圧に対応した気化速度も推定できることになる。Fig. 14は元素及びその化合物の融点、沸点等を図示したものであるが¹⁶⁾、高温下の炉室で気化した元素またはその化合物は、ガスが冷却されるとともに逐次凝縮すると考えられる。

そこで、各種実験データにこのような熱力学的な検討を加えてみる。Fig. 7が示すように重金属やアルカリ成分等は粒径の小さいばいじん粒子に高いピークを持っていた。従って、これらの元素は燃焼空気の巻き上げ等によって生じたものではなく、熱的に気化、凝縮を経て生成したものと考えられる。

重金属と Na の場合、EP前室を境に1桁近い濃度の増加がみられたが、これはEP前室までに粒径の大きなばいじんが沈降あるいは捕集されるためであろう。またいずれの元素とも焼却灰よりクリンカーの濃度の方が低く、 Na 、 Cl^- の場合水溶性比率も大きく減少した。これはクリンカーが炉室の壁に付着し、高温に長時間曝露され気化が促進したためで、水溶性比率の減少はクリンカーが溶融状態になり元素またはその化合物が不溶化されるためと思われる。

前述したように、 Cd は未燃炭素が存在すると CdO から還元生成され、その蒸気圧は CdCl_2 より高いことから、 Cd° の形で気化することが指摘されている。EP灰中の Cd は排ガス中の O_2 濃度と逆相関の関係があり、また Cd は濃度、水溶性比率とも Zn とほとんど

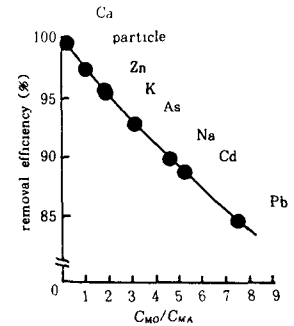


Fig. 10 Elementary removal efficiency in EP

(Note) 1 C_{MO} : concentration of M in particles at EP outlet
 C_{MA} : concentration of M in EP dusts

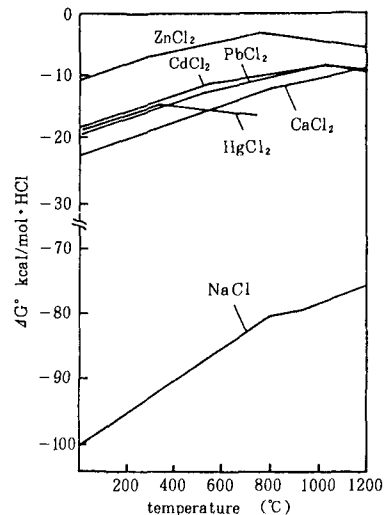


Fig. 11 Standard free energy changes for the reaction $\text{MO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

同じ炉内変化を示した。これらのことから、炉室の局部的な雰囲気によってはCd⁰として気化し、煙道を通過中に塩化物が多くなり、温度の降下とともに凝縮したものと思われる。Zn、Pbも同様な機構によっているものと思われるが、Pbの水溶性比率が低いのは、考えられる生成化学種PbCl₂の溶解度が低いためであろう。

Na、Cl⁻の炉内変化は重金属類のそれに近く、EP灰中の水溶性Cl⁻と水溶性Na、Kの間には強い正相関が認められた。これらのことは、ごみ中に多く含まれるNaCl、KCl等の塩化物の蒸気圧が高いため、重金属並みに気化していることを示している。

次にHgの炉内での挙動について考察する。高温下の炉室ではFig. 15よりHgOの分解及びHgCl₂の生成が考えられる¹⁸⁾。Fig. 12からわかるようにHg、HgCl₂の蒸気圧はいずれも高く、ほとんどが気化しているものと思われる。EP前のばいじん中のHgは他の重金属類と異なり粒径の大きい側にひん度ピークがあったが、EP前室の水溶性Hgは検出されなかった。従って、EP前のばいじん中のHgのほとんどはHg⁰で、ひん度ピークがほとんど同形のCa化合物等への吸着が示唆される。

しかし、EP後室後部で濃度、水溶性比率とも急激に増加した。またTable 1にみられるようにEP後のばいじん中の含有量、水溶出量も各々16.5 ppm、11.6 ppmと高かった。EPでのHgガス除去率は29%と高かったが、岩崎らも消石灰吹込みで30~40%の除去率があり、炭酸カルシウム吹込みではそれ以上の効果の可能性のあることを指摘している¹⁹⁾。またMizunoは、EPコロナ放電によりradical (O, OH, OH₂, etc)が生じ、これらがSO₂やNO_xと反応して一部エアロゾルを生成することを述べている²⁰⁾。これらのことから、コロナ放電によるHg⁰のイオン化が示唆される。

次にSO₄²⁻の挙動について考える。重金属の硫酸塩の中にはZnSO₄のように767℃で分解するものがあるが、アルカリ金属の硫酸塩は1000℃付近までは分解せず、また蒸気圧も低いためSO₄²⁻の気化もほとんど無視できる。しかし、次に示すHargreaves反応を考え

$2NaCl + SO_2 + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$
 例えば O₂=14%, H₂O=12%, SO₂=40 ppm, HCl = 400 ppm, T = 800℃の初期条件下で計算すると、久保

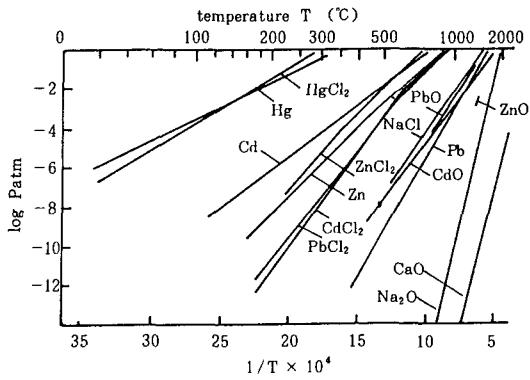


Fig. 12 Vapor pressure of metals and their compounds

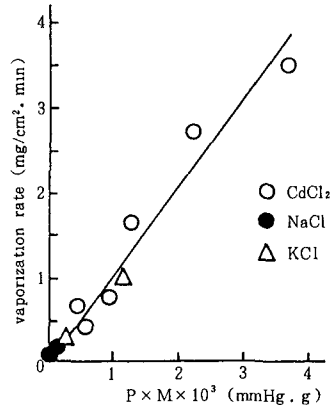


Fig. 13 Relation between vaporization rate and vapor pressure
 (Note) 1 Sample : 50 mg
 Gas : N₂ 0.4ℓ/min
 2. P : vapor pressure (mmHg)
 M : molecule weight (g)

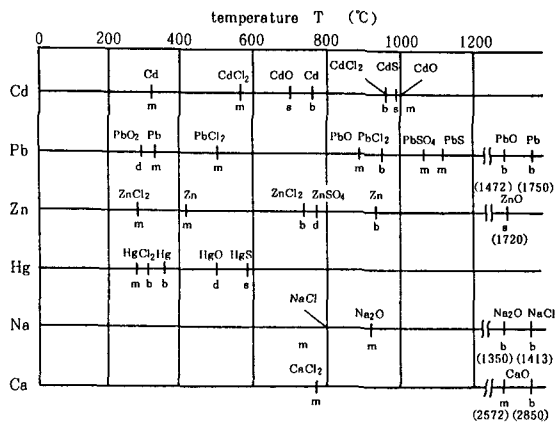


Fig. 14 Melting point, boiling point, etc. of metals and their compounds
 (Note) m : melting point
 b : boiling point
 s : sublimation point
 d : decomposition point

田²⁾も指摘しているように平衡上ほとんどのSO₂が酸化し硫酸塩が生成されることになる。ところで、焼却灰中のSO₄²⁻濃度は0.47%とそれほど高くないが、ボイラー室の段階でかなり高濃度になっている。またEP灰の水溶性SO₄²⁻は水溶性Na、Kと強い正相関があった。これらのことからSO₄²⁻は煙道でHargreaves反応により生成されている可能性が強い。

5. ま と め

ごみ焼却炉内での元素、特に重金属類の挙動に関して得られた知見をまとめると、次のようになる。

1) Cd, Pb, Zn 濃度の炉内変化は非常によく類似していた。炉室の雰囲気によっては金属状態で気化することも考えられるが、煙道通過中には塩化物が多くなり逐次凝縮するものと思われる。

2) ばいじんはEPの前後とも2山型のひん度分布をなし、Cd, Pb, Zn, Na, K, Cl⁻は微小粒子側にひん度ピークを持つことがわかった。それらは主として気化、凝縮によって熱的に生成されたものと考えられる。

3) EPの部分集じん率は10μmで99%以上あったが、1μm付近では90~98%に減少した。EP前では粒径の大きなばいじんが主体であったが、EP後ではこうした集じん特性によって微小粒径のNa, Kの塩化物、硫酸塩主体のばいじんに激変した。

4) 重金属類の濃度がEP前室を境に1桁近く増加した。

5) 炭酸カルシウム吹込み時のEPのHgガス除去率は29%であった。ばいじん中のCa化合物等によるHgの吸着、コロナ放電によるHg⁰のイオン化が示唆された。

6) アルカリ剤の吹込みが少ないと、EP灰は酸性を呈し、Cd, Zn等の水溶性比率が急激に増加した。EP後のばいじん及び炉内灰へのアルカリ剤吹込みの影響はほとんどなかった。

7) クリンカーの重金属濃度は焼却灰のそれより低く、かつ水溶性比率も小さかった。

末語ではありますが、本研究に際して御指導や御協力を頂いた北海道大学神山桂一教授、東京都清掃研究所の秋山薫、鹿田幸雄他の各位に深甚の感謝を表します。

引用文献

- 1) 占部武生, 他: 都市と廃棄物, **9**, 17 (1979)
- 2) 本多 淳, 他: 水処理技術, **19**, 12 (1978)
- 3) 大竹 武, 他: 第4回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 1983
- 4) 真室哲雄, 他: 大気汚染学会誌, **14**, 5 (1979)
- 5) 松下秀鶴, 他: 大気汚染学会誌, **15**, 2 (1980)
- 6) 井上三郎, 他: 大阪市立環境科学研究所報告, 1974
- 7) 古角雅行, 他: 清掃技報, **3**, 14 (1978)
- 8) 富沢 敏, 他: 都市清掃, **36**, 135 (1983)
- 9) 佐保満夫, 他: 横浜市公害研究所報告4号, 1979
- 10) 高立機器(株)資料

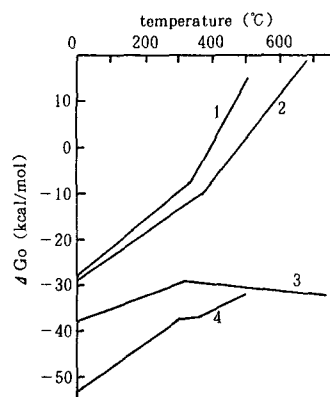


Fig. 15 Standard free energy for the reaction of mercury compounds

1. $\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HgO}$
2. $\text{Hg} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{O}$
3. $\text{Hg} + 2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{HgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- 11) 藤村 満, 他: 分析化学, **24** (1975)
- 12) F. Søbby, et al, Waste Management & Research, **1** (1983)
- 13) 日野浩一, 他: 分析化学, **22** (1973)
- 14) 富沢 敏, 他: 化学技術研究所報告, **79**, 1 (1984)
- 15) 金属便覧: 丸善 (1971)
- 16) 化学便覧 — 基礎編: 丸善 (1966)
- 17) G. B. Samconov, 酸化物便覧, 日ソ通信社, 1969
- 18) 井出 明, 他: 都市と廃棄物, **15**, 4 (1985)
- 19) 岩崎好陽, 他: 東京都公害研究所年報, 1982
- 20) A. Mizuno, Second International Conference on Electrostatic Precipitation-Extended Abstracts, 1984
- 21) 久保田宏, 他: 公害と対策, **15**, 8 (1979)