

## 研究論文

## 都市ごみ焼却システムでのヒ素の揮発・凝縮メカニズムに関する熱力学的考察

渡辺 信久\*, 井上 三郎\*, 福永 薫\*

(2001年3月22日受付, 2001年8月1日受理)

Thermodynamic Study on Volatilization and Condensation of Arsenic  
in Municipal Waste Incinerator

Nobuhisa WATANABE\*, Saburo INOUE\*, Isao FUKUNAGA\*

Volatilization and condensation of arsenic (As) in a municipal waste incinerator was studied using a new thermodynamic model based on the chemical equilibrium calculation. All As species were kept in equilibrium to the base compound:  $\text{As}(g)$ , while Raoult's law was assumed for As species in the solid/liquid phase. Computing the value of  $[\text{As}(g)]$  which made the total As equal to the initially given amount, the activities of all As compounds were calculated. Volatilization of As through  $\text{AsCl}_3$  formation induced by the chlorination in the solid/liquid phase (Weldon reaction) was feasible in a municipal waste incinerator. Being transferred to the flue gas, the formed  $\text{AsCl}_3$  will change to other stable compounds *e.g.* gaseous oxide or solidification in fly ash. If any sufficient chlorine source is not provided in the ash bed,  $\text{As}_2\text{O}_5(s)$  will be the dominant species in the bottom ash. If available Ca is present,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(s)$  will be predominantly formed, which can strongly confine As in the ash.

Key Words: arsenic, waste incineration, thermodynamics, volatilization, chlorine

## 1. はじめに

「ヒ素 (As) は揮発しやすい」という漠然とした印象を与えるが、その根拠は、決して明確なものではない。経験的に分析の有機物分解の過程で揮発しやすいこと、安定な酸化物である  $\text{As}_2\text{O}_5$  の沸点が  $459^\circ\text{C}$  であることから、そのように考えられているようである。

一方で、都市ごみ焼却処理工場での As のマスバランス<sup>1)</sup>を調べると、残灰に残留する As と、飛灰に移行する As の量はほぼ同じであり、洗煙装置での捕集は非常に少なく、とりたてて揮発しやすい元素ではない。また、相当量の As がガス中で凝縮して飛灰として捕集されていることがわかる。

揮発と凝縮を考察する上で、熱力学的検討は大変重要である。本論文では、雰囲気条件を設定可能で、凝縮相と気相が存在する系での分配平衡を求めるモデルを提案し、As について詳細な検討を行った。

## 2. モデルおよび計算

## 2.1. 従来のギブスエネルギー総和最小化モデル

これまでのこの種の熱力学的考察に用いられてきたモデルは、密閉容器内に既知の元素を既知量入れ、考えられる化合物のギブスエネルギーの総和を最小にするように、元素を各化合物間に割り当てるといったものが多い。図1にこの種のモデルの概念を表した。

たとえば占部と横川<sup>2)</sup>は、CTC/SOLGASMIX プログラムを用い、煙道中の初期ガス組成を与え、水銀の形態 ( $\text{HgCl}_2(g)$  と  $\text{Hg}(g)$ ) 間の分配を予測した。また、占部<sup>3)</sup>は、Sb を含むポリ塩化ビニル樹脂を異なる空気比で燃焼した場合の Sb の形態 ( $\text{Sb}_2\text{O}_4(s)$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6(g)$  あるいは  $\text{SbCl}_3(g)$ ) を考察した。

同種の計算機能を持つ STANJAN プログラムは、Wu and Biswas<sup>4)</sup>によって、酸素と塩素の存在する系での金属の酸化物—塩化物間の分配を計算するのに用いられた。この計算結果から、金属の塩素への親和性順列 (Chlorine affinity order) が提唱されている。

\* 大阪市立環境科学研究所 (〒543-0026 大阪市天王寺区東上町8-34)

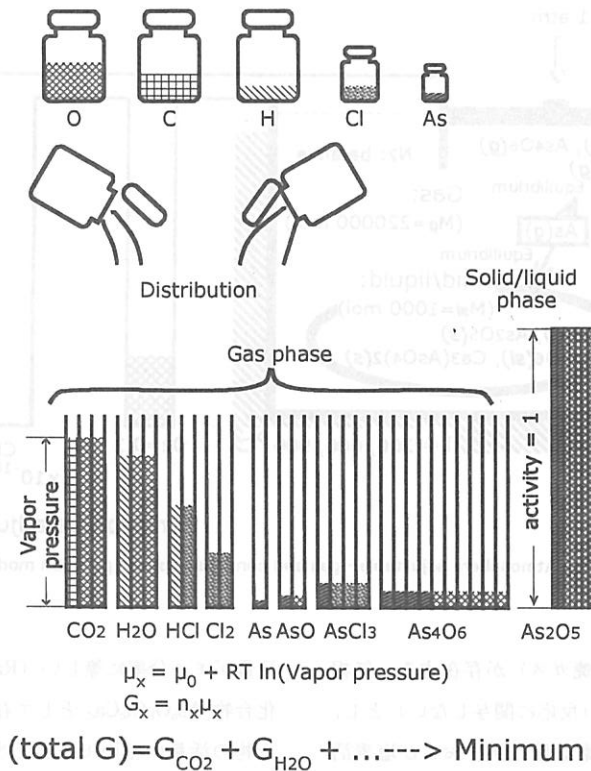


Fig. 1 Concept of Gibbs energy minimizing calculation

これらの「系内のギブスエネルギーの総和を最小にする」方法には、次の2点の弱みがある。ひとつは、初期の元素種類と量を入力する方法であるために、平衡時の雰囲気気活量を入力パラメーターとしての計算ができないことである。初期の元素種類と量を入力して、計算が終了したときに、HCl分圧とかO<sub>2</sub>分圧のような雰囲気気が最初の想定値と異なった計算結果が得られることがある。

水溶液系でのpH-Ehダイアグラム(Pourbaix線図)のように、雰囲気気活量を変化させたときの優勢化学種を表す図を得たい場合には、初期の元素種類と量を入力する方法ではなく、雰囲気気活量を入力する方法のほうが望ましい。

もう一つは、凝縮相の問題である。ごみ燃焼の場合、問題とされる金属(As, Cd, Pb, Sbなど)は比較的微量であり、一方で凝縮相には、例えばFe, O, Si, Al, Ca, Na等で構成されるマトリックスが存在する。しかし、この種のモデルでは凝縮相での活量を1として計算されることがある。すなわち、例えば、Asの

場合、活量1のAs<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s)(すなわち、純粋な化合物)が、計算上現れる。しかし、現実には、凝縮相中のAsはマトリックスの中にわずかに含まれているわけで、その活量は、1より小さい。Raoult則を適用するならば、例えば、モル比で1%であれば、活量も0.01になる。

## 2.2. 雰囲気気条件を設定可能な気相-凝縮相の平衡モデル

以上のようにギブスエネルギーの総和を最小にする方法の抱える(1)雰囲気気条件を入力できない、(2)凝縮相マトリックスの取り扱いが困難、という問題を解決するために、我々は雰囲気気条件を入力値として与え、凝縮相マトリックス中の化合物の活量にRaoult則を適用するモデルを提案する。本モデルでは、ギブスエネルギーの総和を最小化するのではなく、平衡定数を用いて計算を行う。

モデルの概念を図2に示した。温度T(°C)および圧力p(=1 atm)の系には、M<sub>s</sub>(mol)の凝縮相(灰)

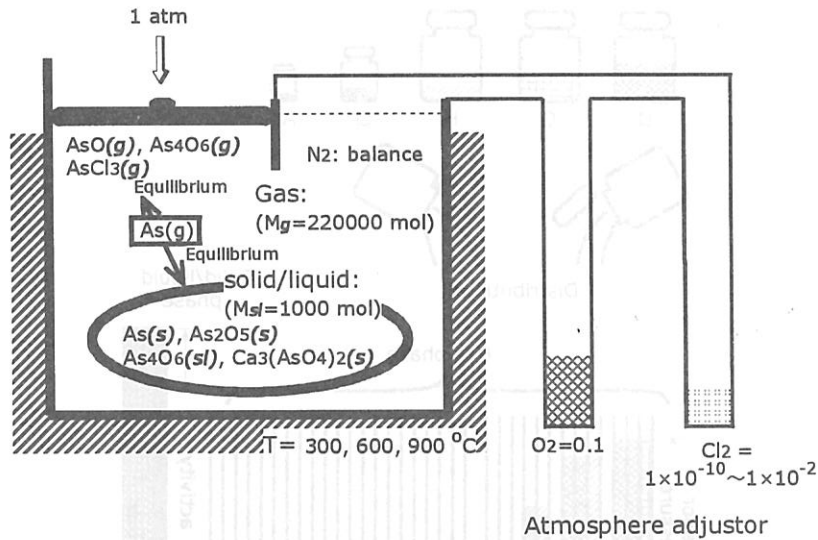


Fig. 2 Atmosphere adjustable-gas and condensed phase partition model

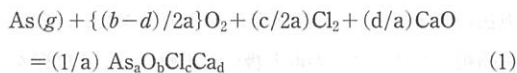
と、 $M_g$ (mol) の気相 (燃焼ガス) が存在する。気相の主要成分は、 $N_2$  である (反応に関与しない) とし、雰囲気パラメータは、酸素活量  $[O_2]$  および塩素活量  $[Cl_2]$  である。ただし、 $O_2$  と  $Cl_2$  が消費されたり、余剰に生成した場合には、雰囲気調節装置 (atmospheric adjustor) によって、常に  $[O_2]$  と  $[Cl_2]$  は設定値に固定されている。この雰囲気調節は、例えば水溶液系で pH を一定に保つことに相当する。

計算のフローチャートを図 3 に示す。考慮する As 化学種は、以下の通りである。

気相:  $As(g)$ ,  $AsO(g)$ ,  $As_4O_6(g)$ ,  $AsCl_3(g)$

凝縮相:  $As(s)$ ,  $As_4O_6(sl)$ ,  $As_2O_5(s)$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2(s)$

気相の単原子分子  $As(g)$  を基準物質として、他の As 化合物 (一般式  $As_aO_bCl_cCa_d$ ) との反応は次の式で計算される。



化学平衡式は以下のように書ける。

$$[As_aO_bCl_cCa_d]^{1/a} = K_p \times [As(g)] \times [O_2]^{(b-d)/2a} \times [Cl_2]^{c/2a} \times [CaO]^{d/a} \quad (2)$$

ここで、 $K_p$  は平衡定数である。

活量がモル分率に等しい (Raoult 則) と仮定すると、化合物  $As_aO_bCl_cCa_d$  として存在する As 量は、As 化合物の活量に相のモル数と当量数を乗じて求められる。

$$(\text{amount of As as } As_aO_bCl_cCa_d) = aM[As_aO_bCl_cCa_d] \quad (3)$$

ここで、 $M$  は相のモル数である。

各化合物について As 量を計算し、その総和を予め設定している値 (total As) に一致するような  $[As(g)]$  の値を求める。

$$\Sigma(\text{amount of As as } As_aO_bCl_cCa_d) = (\text{total As}) \quad (4)$$

こうして得られた  $[As(g)]$  から、(2)、(3) 式によって各化合物への As の平衡分配が求められる。

### 2.3. 計算条件

計算条件の一覧を表 1 に示す。

系のモル数の決定は以下のように行った。ごみ 1 t を燃焼すると、100 kg の粉末状の灰と、5000 m<sup>3</sup>N のガス (湿) が発生するものと仮定し、 $M_{sl}$  と  $M_g$  を以下のように見積もった。

$$M_{sl} = 100(\text{kg}) \times 1000/1(\text{g/kg}) \times 1/100(\text{mol/g}) = 1000(\text{mol}) \quad (5)$$

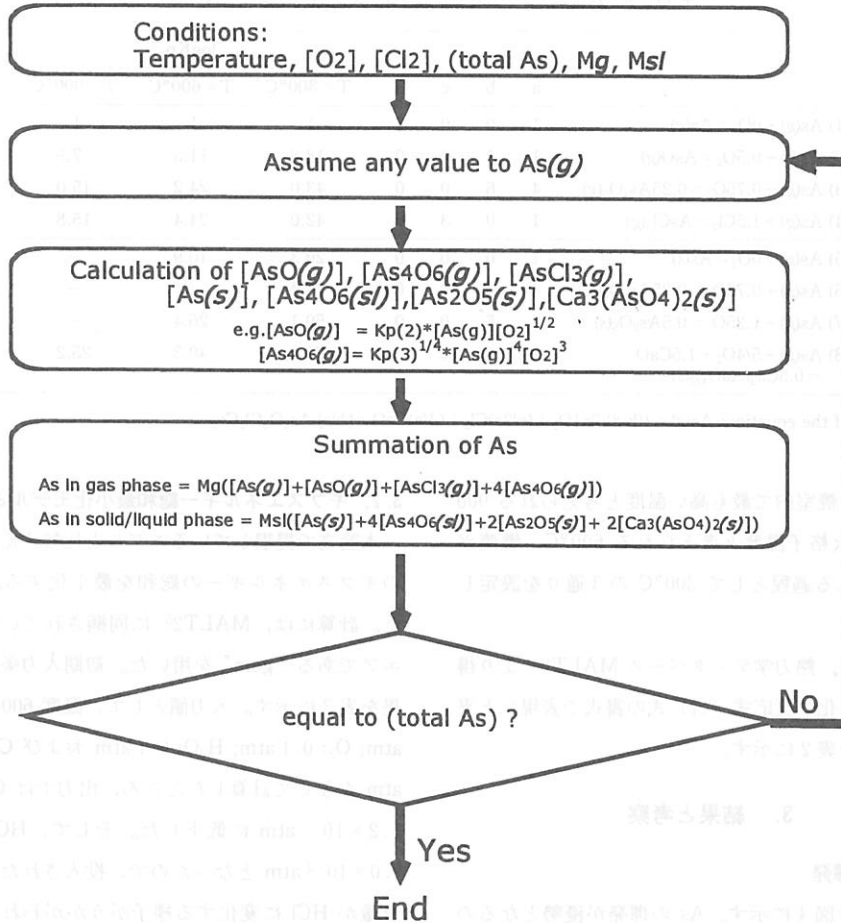


Fig. 3 Flow diagram of the calculation

Table 1 Simulation conditions

temperature (°C)	300, 600, 900
Amount of solid/liquid phase (M(sl))	1000
Amount of gas phase (M(g))	220000
total As (mol)	0.013
O <sub>2</sub> (atm)	0.1
Cl <sub>2</sub> (atm)	1 × 10 <sup>-10</sup> ~ 1 × 10 <sup>-2</sup>
CaO (mol fraction in solid/liquid phase)	0.1 × 10 <sup>-5</sup>

representative value for 1 tonne raw waste incineration

$$Mg = 5000 (\text{m}^3 N) \times (1 \times 10^3) / 1 (\text{L} / \text{m}^3 N) \times 1 / 22.4 (\text{mol} / \text{L}) = 220000 (\text{mol}) \quad (6)$$

ここで凝縮相の平均分子量を100と仮定した。なお、燃焼室での灰量（ボトムアッシュとフライアッシュの合計）と集塵機手前での煙道中の灰量（フライアッシュ）は、厳密には異なる（それぞれ、おおよそ50+20

kg/t, 20 kg/t)。しかし、凝縮相のモル数が数倍変化しても対数図で表現する計算結果に大きな違いはないことと、凝縮相の平均分子量を100 g/mol とすることの誤差を考えると、ここで厳密に燃焼室と煙道中での凝縮相の量を別々に設定することは重要な意味を持たないので、統一して100 kg/tを用いた。

ごみ1 t中にAsが1 g入っている<sup>1)</sup>とすれば、Asの全量は以下のように見積もられる。

$$(\text{total As}) = 1 (\text{g}) \times 1/75 (\text{mol} / \text{g}) = 0.013 (\text{mol}) \quad (7)$$

雰囲気条件は、酸素活量を0.1 atmに固定し、塩素活量を1 × 10<sup>-10</sup> ~ 1 × 10<sup>-2</sup> atmに変化させた。また、CaOが共存する場合（凝縮相中での活量1 × 10<sup>-5</sup>、凝縮相中Ca約10,000 mg/kgの0.1%がCaOの状態であると仮定）としない場合を想定した。

Table 2 Chemical reactions and their equilibrium constants

		a	b	c	d	logKp			remarks
						T=300°C	T=600°C	T=900°C	
gas phase	(1) $\text{As}(g)+\text{O}_2=\text{As}(g)$	1	0	0	0	1	1	1	
	(2) $\text{As}(g)+0.5\text{O}_2=\text{AsO}(g)$	1	1	0	0	18.8	11.5	7.9	
	(3) $\text{As}(g)+0.75\text{O}_2=0.25\text{As}_4\text{O}_6(g)$	4	6	0	0	43.0	24.2	15.0	
	(4) $\text{As}(g)+1.5\text{Cl}_2=\text{AsCl}_3(g)$	1	0	3	0	42.0	24.4	15.8	
condensed phase	(5) $\text{As}(g)+\text{O}_2=\text{As}(s)$	1	0	0	0	20.3	10.9	—	(sp. 603°C)
	(6) $\text{As}(g)+0.75\text{O}_2=0.25\text{As}_4\text{O}_6(s)$	4	6	0	0	43.4	—	—	(bp. 459°C)
	(7) $\text{As}(g)+1.25\text{O}_2=0.5\text{As}_2\text{O}_5(s)$	2	5	0	0	50.1	26.4	—	(dp. 799°C)
	(8) $\text{As}(g)+5/4\text{O}_2+1.5\text{CaO}=0.5\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(s)$	2	8	0	3	71.4	40.3	25.2	

General form of the equation:  $\text{As}(g)+\{(b-d)/2a\}\text{O}_2+(c/2a)\text{Cl}_2+(d/a)\text{CaO}=(1/a)\text{As}_a\text{O}_b\text{Cl}_c\text{Ca}_d$

温度は、燃焼室内で最も高い温度と考えられる 900°C、通常の火格子温度と考えられる 600°C、燃焼ガスが冷却される過程として 300°C の 3 通りを設定した。

平衡定数は、熱力学データベース MALT<sup>25)</sup> より得た。考慮した化学反応式 ((1) 式の書式で表現) と平衡定数の値を表 2 に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. As の揮発

計算結果を図 4 に示す。As の揮発が優勢となるのは、

- (1) 900°C で CaO が存在しない場合 (図 4 (a):  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$  および  $\text{AsCl}_3(g)$ ),
- (2) 900°C で CaO 共存下で,  $[\text{Cl}_2]>10^{-2.5}$  の場合 (図 4 (b):  $\text{AsCl}_3(g)$ ),
- (3) 600°C で, CaO が存在しない場合で,  $[\text{Cl}_2]>10^{-2.5}$  の場合 (図 4 (c):  $\text{AsCl}_3(g)$ )。

の 3 通りであった。すなわち, As が揮発する際の候補は,  $\text{AsCl}_3(g)$  と  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$  である。しかし, 都市ごみ焼却炉で, 火格子温度が 800°C を上回することは希であり,  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$  の揮発の可能性は低いと考えられる。

しかし, 燃焼条件が変化すれば, 酸化物での揮発の可能性は増加する。すなわち温度が 800°C を越え,  $[\text{Cl}_2]$  が低ければ,  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$  が優勢となるし, また, 還元雰囲気であれば  $\text{AsO}(g)$  が優勢となる<sup>6)</sup>。

#### 3.2. ギブスエネルギー総和最小化モデルとの比較

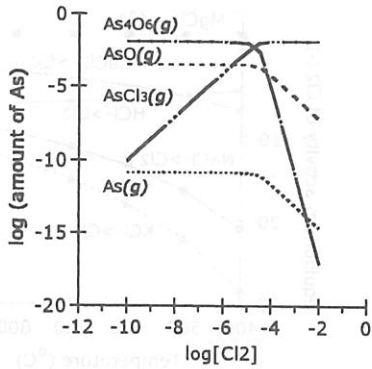
本論文で提唱しているモデルと比較するため, 従来のギブスエネルギーの総和を最小化する計算を行った。計算には, MALT<sup>25)</sup> に同梱されているソフトウェアである “gem” を用いた。初期入力条件と計算結果を表 3 に示す。入力値として, 温度 600°C,  $\text{N}_2$ : 0.8 atm;  $\text{O}_2$ : 0.1 atm;  $\text{H}_2\text{O}$ : 0.1 atm および  $\text{Cl}_2$ :  $1 \times 10^{-4}$  atm を与えて計算したところ, 出力では  $\text{Cl}_2$  の活量が  $1.2 \times 10^{-7}$  atm に低下した。そして, HCl の活量が  $2.0 \times 10^{-4}$  atm となったので, 投入された  $\text{Cl}_2$  のほぼ全量が HCl に変化する様子がかがわれた。すなわち, 雰囲気条件を一定に保つことができない。

投入した As (total As: 0.013 mol) のほぼ全量が,  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$  (0.0033 mol) に分配した。その一方,  $\text{As}_2\text{O}_5(s)$  の活量が 0.42 であるにも関わらず, そこに分配する As 量は 0 であった。この計算結果は, 凝縮相の活量が 1 に満たなければ, そこに元素が分配しないということを表している。

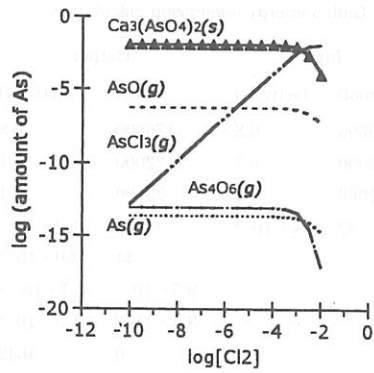
本研究で提唱するモデルでは, 600°C,  $\text{Cl}_2$ :  $1.2 \times 10^{-7}$  atm のとき, ほぼ全量の As が, 固相中の  $\text{As}_2\text{O}_5(s)$  に分配し, そのときの凝縮相中の濃度は, 4.9 mgAs/kg-ash であった。すなわち, 微量な物質の平衡分配を熱力学的に考察するためには, 反応に関与しない凝縮相の存在と, その中で活量 1 以下での微量物質の存在をモデルの中に組み込む必要がある。

#### 3.3. 塩素活性の起源について

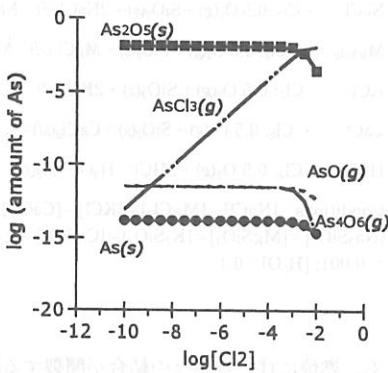
$\text{AsCl}_3(g)$  が優勢となるのに必要な塩素活性雰囲気は,  $[\text{Cl}_2]>10^{-2.5}$  であった。これは, 塩素ガス濃度



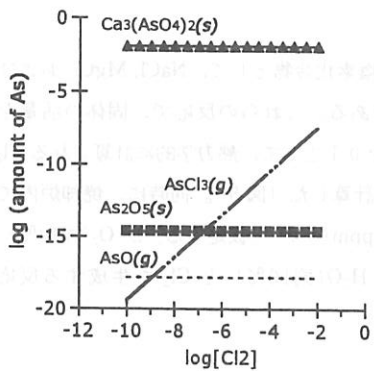
(a) 900 °C, CaO free



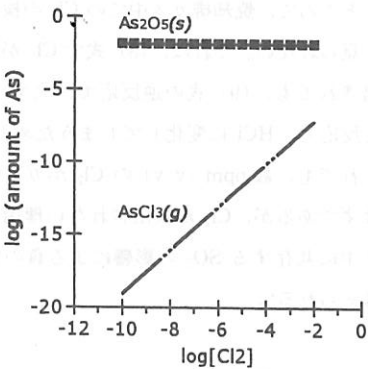
(b) 900 °C, with CaO



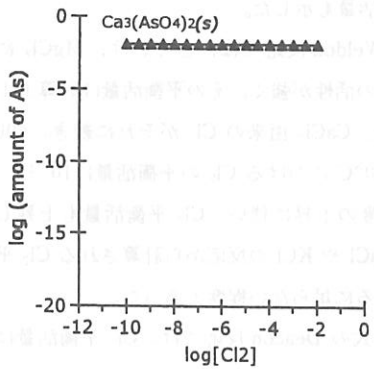
(c) 600 °C, CaO free



(d) 600 °C, with CaO



(e) 300 °C, CaO free



(f) 300 °C, with CaO

Fig. 4 Calculated equilibrium partition of arsenic compounds

0.3% (v/v) に相当する。この状況は、通常の焼却炉排ガスでは考えられないほどの高濃度である。この塩素活性の起源として、凝縮相中の無機塩化物とシリカの反応 (Weldon 反応<sup>7)</sup>) が考えられる。この反応は、Solvay 法で炭酸ナトリウムを生産した後に残る廃棄

物である  $\text{CaCl}_2$  に砂を混ぜて加熱すると塩素ガスが得られるというものであり、例えば  $\text{CaCl}_2$  を例にとると、次式で表される。

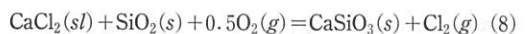


Table 3 Gibb's energy minimizing calculation

	Input		Output	
	(mol)	(activity)	(mol)	(activity)
N <sub>2</sub>	176000	0.8	176000	0.8
O <sub>2</sub>	22000	0.1	22000	0.1
H <sub>2</sub> O	22000	0.1	22000	0.1
Cl <sub>2</sub>	22	1 × 10 <sup>-4</sup>	0.027	1.2 × 10 <sup>-7</sup>
HCl	—	—	44	2.0 × 10 <sup>-4</sup>
AsCl <sub>3</sub> (g)	—	—	9.5 × 10 <sup>-5</sup>	4.3 × 10 <sup>-12</sup>
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (g)	—	—	3.3 × 10 <sup>-3</sup>	1.5 × 10 <sup>-8</sup>
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	—	—	0	0.42
(total As)	0.013	—	0.013	—

600°C, 1 atm

(8) 式の無機塩素化合物として、NaCl, MgCl<sub>2</sub> および KCl も可能である。これらの反応で、固体の活量を 1, O<sub>2</sub> の活量を 0.1 として、熱力学的に計算される Cl<sub>2</sub> の平衡活量を計算した (図 5)。同時に、焼却炉内での HCl (1000 ppm (v/v) と仮定する) が O<sub>2</sub> (同10%) と反応して、H<sub>2</sub>O (同10%) と Cl<sub>2</sub> を生成する反応 (Deacon 反応):

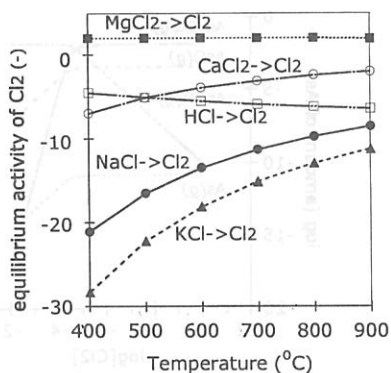
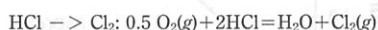
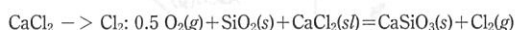
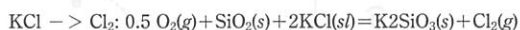
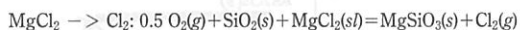
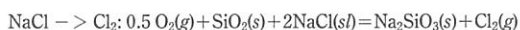


での Cl<sub>2</sub> 平衡活量も示した。

(8) 式の Weldon 反応では、とりわけ、MgCl<sub>2</sub> に由来する Cl<sub>2</sub> の活性が強く、その平衡活量は計算上 1 以上であった。CaCl<sub>2</sub> 由来の Cl<sub>2</sub> がそれに続き、600 °C および 700 °C における Cl<sub>2</sub> の平衡活量は 10<sup>-3.9</sup>, 10<sup>-3.1</sup> と、温度の上昇に伴い、Cl<sub>2</sub> 平衡活量も上昇した。一方、NaCl や KCl の反応から計算される Cl<sub>2</sub> 平衡活量は、とるに足らない程度であった。

一方、(9) 式の Deacon 反応では、Cl<sub>2</sub> 平衡活量は 400 °C での 10<sup>-4.5</sup> を最高として、温度条件の上昇とともに、低下した。すなわち、火格子付近の温度域 (600 °C) では、MgCl<sub>2</sub> や CaCl<sub>2</sub> 由来の Cl<sub>2</sub> よりも著しく低い。

すなわち、凝縮相中の As を塩素化して AsCl<sub>3</sub>(g) を生成する塩素源として、気相中の HCl による塩素化であるとは考えにくく、むしろ (8) 式に示すような、無機塩素化合物を有力な候補として挙げることができる。また、ポリ塩化ビニル等の有機塩素化合物

Fig. 5 Equilibrium activity of Cl<sub>2</sub> generated by possible chlorine sources

Conditions: [NaCl]=[MgCl<sub>2</sub>]=[KCl]=[CaCl<sub>2</sub>]=1; [SiO<sub>2</sub>]=1; [Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>]=[MgSiO<sub>3</sub>]=[K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>]=[CaSiO<sub>3</sub>]=1; [O<sub>2</sub>]=0.1; [HCl]=0.001; [H<sub>2</sub>O]=0.1

も、燃焼に伴い炭素との結合が開裂する際には、活性の強い塩素を生成すると考えられ、さらに検討が必要である。

ところで、焼却排ガス中での Cl<sub>2</sub> の検出例はほとんど見られない。これは、(8) 式で Cl<sub>2</sub> が凝縮相から放出されても、(9) 式の逆反応で、大半の Cl<sub>2</sub> が H<sub>2</sub>O と反応し、HCl に変化してしまうためと考えられる。それでも、数 ppm (v/v) の Cl<sub>2</sub> がガス中に存在するはずであるが、Cl<sub>2</sub> が検出されない理由は、焼却排ガス中に共存する SO<sub>2</sub> の影響による負の妨害であると考えられる<sup>8)</sup>。

### 3.4. As の凝縮

凝縮相で塩素化されて生成した AsCl<sub>3</sub>(g) は、気相に移行した途端に、非常に不安定な存在になる。というのは、Deacon 反応に由来する Cl<sub>2</sub> 平衡活量は炉頂点部の 800~900 °C の領域では、10<sup>-6</sup> 以下であり、AsCl<sub>3</sub>(g) を維持するのに十分な Cl<sub>2</sub> を供給できないからである。すなわち、火格子から飛び出した AsCl<sub>3</sub> は、ガス燃焼域でガス中のダストと反応して凝縮相へ移行もしくは、As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g) や AsO(g) に変化すると考

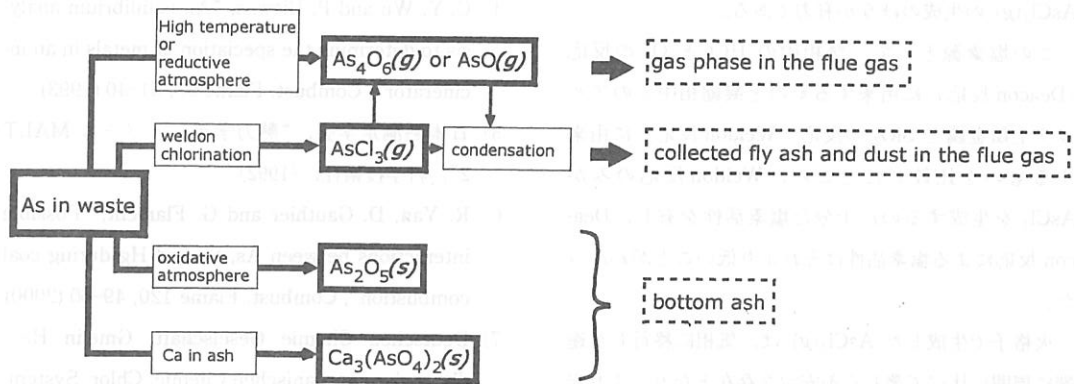


Fig. 6 Fate of arsenic in the incinerator

えられる。  
 300°C では気相の As 化合物が優勢となることはない。すなわち、燃焼室で生成したガス状 As は、燃焼ガスが冷却されるに従い、非常に不安定な存在となり、粒子への吸着・反応をするものと推定される。

AsCl<sub>3</sub> の凝縮後の形態変化は、焼却飛灰中 As の挙動からも伺い知ることができる。亜鉛やカドミウムなどの塩化物として吸着していると予測される元素は、灰を中性および pH4 の水で溶出させた際に、約50%が水相に移行したが、As は、9%のみであった<sup>9)</sup>。すなわち、As は AsCl<sub>3</sub> のままではなく、水に溶け出しにくい形態に変化している。

### 3.5. As の固体中への封じ込め

図4(d)の結果から、600°C で CaO が共存していれば、ほぼ全ての As は、ヒ酸カルシウム Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(s) に閉じこめられることがわかる。このことは、排ガス処理で石灰噴射を行うことで、気相中 As が取り除かれることを支持している。実験的にも、Mahuli ら<sup>10)</sup>によって、水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)が、カオリナイト、アルミナ、シリカよりも、ガス状 As(As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g)を気化させて生成)を効率的に捕捉することが確認されている。

CaCl<sub>2</sub> が共存するとどうなるであろうか。CaCl<sub>2</sub> は、Ca 源であり、同時に Cl 源でもある。この興味深い実験は、Chan と Kirk<sup>11)</sup>によって、飛灰中の金属を塩化揮発法によって回収する目的で行われた。塩素化の方法として、Cl<sub>2</sub> ガスを通じる方法と、CaCl<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> を混合して加熱する方法と比較したところ、

Cl<sub>2</sub> ガスを通じることで、飛灰中の As の10%が揮発したが、CaCl<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> で処理をしても、As は揮発しなかった。すなわち、As の AsCl<sub>3</sub>(g) 生成による揮発を、Ca による封じ込めが上回っていたのである。

### 3.6. As の挙動

以上の考察から、都市ごみ焼却炉内での As の挙動の全体像は、図6のように表現される。ごみ中の As が揮発するのは、主として凝縮相中での塩素化による AsCl<sub>3</sub>(g) の生成によるものであるが、高温(900°C)もしくは還元状態であれば、As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g) もしくは AsO(g) を生成する。気相に移行した AsCl<sub>3</sub>(g) は、不安定な存在となり、ダストと反応して飛灰に移行するか、もしくは安定な As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g) に変化する。300°C まで冷却されれば、熱力学的にはガス状 As よりも凝縮相の As のほうが優勢になる。

ごみ中の As の周囲に十分な Cl が存在しなければ、As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s) の状態で残灰中にとどまる。また、Ca が存在すれば、Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(s) を生成する。なお、Ca 以外の灰中マトリックス成分も、As と安定な固体を形成する可能性がある。

## 4. 結 論

都市ごみ焼却処理に伴うヒ素(As)の揮発と凝縮について、気相と凝縮相を含む雰囲気条件を設定可能な系内での化合物の分配を求めるモデルを作成して、熱力学的考察を行った。As の揮発は、AsCl<sub>3</sub>(g) と As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g) のいずれによっても起こり得るが、都市ごみ焼却炉の灰の温度(火格子温度)を考慮すると、



$\text{AsCl}_3(g)$  の生成のほうが有力である。

この塩素源として、気相中の  $\text{HCl}$  と  $\text{O}_2$  の反応 (Deacon 反応) に由来するものと凝縮相中でのアルカリ土類金属と  $\text{SiO}_2$  の反応 (Weldon 反応) に由来するものを比較したところ、Weldon 反応のみが  $\text{AsCl}_3$  を生成するのに十分な塩素活性を有し、Deacon 反応による塩素活性はそれより低いことがわかった。

火格子で生成した  $\text{AsCl}_3(g)$  は、気相に移行した途端に周囲に比べて著しく不安定な存在となり、より安定な酸化物に変化するか、あるいは飛灰に取り込まれる。

一方、凝縮相中に  $\text{CaO}$  が存在すると、ほぼ全ての  $\text{As}$  をヒ酸カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(s)$ ) として封じ込めることが推定された。

#### 謝 辞

本研究は、鉄鋼業環境保全技術開発基金による助成 (研究課題: 集塵で除去困難な燃焼排ガス中金属に関する研究) を受けたものである。

#### 文 献

- 1) N. Watanabe, S. Inoue and H. Ito, "Mass balance of arsenic and antimony in municipal waste incinerators", *J. Mater. Cycles Waste Manage* 1, 38-47 (1999)
- 2) 占部武生, 横川晴美, "ごみ燃焼ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察", *廃棄物学会論文誌* 1, 10-18 (1990)
- 3) 占部武生, "簡単に行える化学平衡計算—廃棄物分野への適用", *清掃技報* 20, 100-107 (1995)
- 4) C. Y. Wu and P. Biswas, "An equilibrium analysis to determine the speciation of metals in an incinerator", *Combust. Flame* 93, 31-40 (1993)
- 5) 日本熱測定学会, "熱力学データベース MALT 2", 科学技術社, (1992)
- 6) R. Yan, D. Gauthier and G. Flament, "Possible interactions between As, Se and Hg during coal combustion", *Combust. Flame* 120, 49-60 (2000)
- 7) Deutschen Chemie Gesellschaft, *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Chlor*, Systemnummer 6, 16-17 (berücksichtigt bis Juni 1927)
- 8) J. Q. Sun, C. R. Crocker and C. M. Lillemoen, "The effect of coal combustion flue gas components on low-level chlorine speciation using EPA method 26A", *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50, 936-940 (2000)
- 9) T. T. Eighmy, J. D. Eusden Jr., D. S. Dcomingo, D. Steampfli, J. R. Martin and P. M. Erickson, "Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash", *Environ. Sci. Technol.* 29, 629-646 (1995)
- 10) S. Mahuli, R. Agnihotri, S. Chauk, A. Gohsh-Dastidar and L-S. Fan, "Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime", *Environ. Sci. Technol.* 31, 3226-3231 (1997)
- 11) C. C. Y. Chan and D. W. Kirk, "Behaviour of metals under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents", *J. Hazardous Mater. B* 64, 75-89 (1999)