

## 都市ごみ焼却処理におけるアンチモンの挙動—熱力学的考察—

大阪市環境科学研究所 渡辺信久

大阪市環境科学研究所 井上三郎

大阪市環境科学研究所 伊藤尚夫

### 1 はじめに

アンチモン(以下、Sb と略記)は、わが国での消費量が、約 10000t/y (Sb 換算) [1] で、リサイクルルートがないため、使用量の大半が廃棄物に流れていると考えられる。都市ごみ中には 10 ~ 40gSb/t 存在しており [2- 5]、焼却灰中に相当の濃度で検出されている [6,7]。燃焼系での Sb は、「揮発しやすい」部類に数えられている。焼却処理工場でのマスフロー調査から、平均して 50%程度が残灰に残留し、残りは飛灰あるいは洗煙水へ移行していることが明らかとなった [6]。ところが、高温環境での Sb の挙動は複雑で、500 °C 付近でガス状へ移行するとする報告 [8] がある一方、熱天秤での測定では、1150 °C まで固体のままであるとする結果が発表されている [9]。

Sb がガス状になるメカニズムの推定のためには、熱力学的考察が不可欠である。ここでは、化学ポテンシャルの定義から出発して、標準生成エンタルピー ( $\Delta H_f(298)$ ) と絶対エントロピー ( $S_0(298)$ ) を書物から拾い上げ、化学平衡を議論する。平衡計算を行う方法として、「系内のギブスエネルギーを最小にする」方法ではなく、ここでは、「反応式の前後で化学ポテンシャルの和が等しい」という連立方程式をたてて、平衡点を探す。すなわち、任意の雰囲気を設定し、その条件での化学種間の存在比を求めるものである。これは、対数濃度正規図 [10] や Pourbaix 線図 [11] の発想に近いものである。また、視覚的表現が計算結果の理解を深めるので、化学ポテンシャルと活量をタンクモデル的に表現する「化学ポテンシャルの壺」を提案する。

### 2 計算方法

#### 2.1 化学ポテンシャルと熱力学的平衡

化学ポテンシャルは、化学種毎に定義され、一般に次の式で表現される。

$$\mu(T, x_i) = \mu_0(T, x_i) + RT \ln(a(x_i)) \quad (1)$$

ここで、

$\mu(T, x_i)$ : 温度 T における化学種  $x_i$  の化学ポテンシャル (J/mol)

$\mu_0(T, x_i)$ : 温度 T における化学種  $x_i$  の標準化学ポテンシャル ( $x_i$  の活量が 1 のときの化学ポテンシャル) (J/mol)

R: 気体定数 (=8.31 J/mol/K)

T: 温度 (K)

標準化学ポテンシャルは、次式で求められる。

$$\mu_0(T, x_i) = \Delta H_m(T, x_i) - TS_m(T, x_i) \quad (2)$$

$$\Delta H_m(T, x_i) = \Delta H_f(298, x_i) + \int_{(298 \rightarrow T)} C_p(T, x_i) dt + \Delta H_t(x_i) + \int_{(T_t \rightarrow T)} C_p(T, x_i) dt \quad (3a)$$

$$S_m(T, x_i) = S_0(298, x_i) + \int_{(298 \rightarrow T)} C_p(T, x_i)/T dt + \Delta H_t(x_i)/T_t + \int_{(T_t \rightarrow T)} C_p(T, x_i)/T dt \quad (3b)$$

ここで、

$\Delta H_m(T, x_i)$ : 温度 T (K) における化学種  $x_i$  の 1 mol あたりのエンタルピー (J/mol)

$S_m(T, x_i)$ : 温度 T (K) における化学種  $x_i$  の 1 mol あたりのエントロピー (J/mol/K)

$\Delta H_f(298, x_i)$ : 温度 298 (K) における化学種  $x_i$  の 1 mol あたりの生成エンタルピー (J/mol)

$S_0(298, x_i)$ : 温度 298 (K) における化学種  $x_i$  の 1 mol あたりの絶対エントロピー (J/mol/K)

$\Delta H_t(x_i)$ : 相転移エンタルピー (J/mol)

$T_t$ : 相転移温度 (K)

$C_p(x_i)$ : 定圧比熱 (J/mol/K)

化学反応式



において、平衡に達している状態では、次の式が成立する。

$$\sum n_j \mu(x_j, T) = \sum m_i \mu(y_i, T) \quad (5)$$

すなわち、

$$n_1(\mu_0(x_1, T) + RT \ln(a(x_1))) + n_2(\mu_0(x_2, T) + RT \ln(a(x_2))) \dots \\ = m_1(\mu_0(y_1, T) + RT \ln(a(y_1))) + m_2(\mu_0(y_2, T) + RT \ln(a(y_2))) \dots \quad (6)$$

## 2.2 複数の化学反応式を含む系での計算

Sbを含む任意の化学種を、基底となるSbを含む化学種(ここでは単体のSbを適用)と雰囲気ガスの関数として表現する(図1および(7)式)。

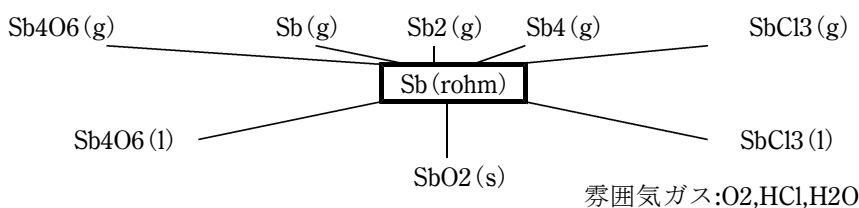


図1 計算方法の概念

$$\begin{pmatrix} \text{Sb(g)} \\ \text{Sb2(g)} \\ \text{Sb4(g)} \\ \text{SbCl3(g)} \\ \text{Sb4O6(g)} \\ \text{SbCl3(l)} \\ \text{Sb4O6(l)} \\ \text{SbO2(s)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0.75 & 3 & -1.5 \\ 4 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 0.75 & 3 & -1.5 \\ 4 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Sb(rohm)} \\ \text{O2} \\ \text{HCl} \\ \text{H2O} \end{pmatrix} \quad (7)$$

(7)式を(6)の形式に改め、 $a(x_i) = [x_i]$  (活量=モル分率)とすると以下の式を得る。

$$\begin{pmatrix} \mu_0(\text{Sb(g)}) + RT \ln[\text{Sb(g)}] \\ \mu_0(\text{Sb2(g)}) + RT \ln[\text{Sb2(g)}] \\ \mu_0(\text{Sb4(g)}) + RT \ln[\text{Sb4(g)}] \\ \mu_0(\text{SbCl3(g)}) + RT \ln[\text{SbCl3(g)}] \\ \mu_0(\text{Sb4O6(g)}) + RT \ln[\text{Sb4O6(g)}] \\ \mu_0(\text{SbCl3(l)}) + RT \ln[\text{SbCl3(l)}] \\ \mu_0(\text{Sb4O6(l)}) + RT \ln[\text{Sb4O6(l)}] \\ \mu_0(\text{SbO2(s)}) + RT \ln[\text{SbO2(s)}] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0.75 & 3 & -1.5 \\ 4 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 0.75 & 3 & -1.5 \\ 4 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mu_0(\text{Sb(rohm)}) + RT \ln[\text{Sb(rohm)}] \\ \mu_0(\text{O2}) + RT \ln[\text{O2}] \\ \mu_0(\text{HCl}) + RT \ln[\text{HCl}] \\ \mu_0(\text{H2O}) + RT \ln[\text{H2O}] \end{pmatrix} \quad (8)$$

(8)式によれば、雰囲気ガス(O2,HCl,H2O)のモル分率が与えられた状態で、Sb(rohm)のモル分率を決定すると、他の化学種のモル分率が計算されることになる。

束縛条件として、「系内のSb量が既知量に等しい」を与える。すなわち、

$$\{[\text{Sb(g)}] + 2[\text{Sb2(g)}] + 4[\text{Sb4(g)}] + [\text{SbCl3(g)}] + 4[\text{Sb4O6(g)}]\} * M(\text{gas}) + \{[\text{SbCl3(l)}] + 4[\text{Sb4O6(l)}]\} * M(\text{liquid}) \\ + \{[\text{SbO2(s)}] + [\text{Sb(rohm)}]\} * M(\text{solid}) = (\text{Total Sb}) (\text{given}) \quad (9)$$

ここで、

M(gas):系内のガスのモル数 (mol)

M(liquid):系内の液体のモル数 (mol)

M(solid):系内の固体のモル数 (mol)

である。

すなわち、(9)式を満たすような Sb(rohm)のモル分率を求める収束計算を行えばよい。

## 2.3 焼却炉内での計算条件

### 2.3.1 ごみ中 Sb の濃度

生ごみ 1t 中に、40g の Sb が含まれると設定した。すなわち、0.3molSb/t- 生ごみである。

### 2.3.2 焼却生成物のモル数

ごみ 1t を燃やしたときの発生ガスを 6000Nm<sup>3</sup>- wet, 残渣を 150kg- dry と考える。発生ガスのモル数は、300000mol(6000/22.4 \* 1000 を近似)とした。残渣は焼却炉内では、50kg の液体と 100kg の固体に分かれると考え、平均分子量をそれぞれ、50,100g/mol とすると、M(liquid) =1000, M(solid) =1000 となる。

### 2.3.3 燃焼雰囲気および温度

焼却炉内でのストーカ一部での温度を考え、設定温度は 600 °C, および 800 °C とした。また、雰囲気ガスとして、十分に燃えている系(酸素濃度 10%, 塩化水素 500ppm (0.05%に相当))と、部分的に不完全燃焼で、なおかつ塩化水素が多い系(酸素濃度 1%, 塩化水素 5000ppm)を考えた。

### 2.3.4 熱力学データの収集

熱力学データ (Δ H<sub>f</sub>(298), S<sub>0</sub>(298), T<sub>t</sub> および Δ H<sub>t</sub>) の収集は、文献[12- 14]より行った。また、C<sub>p</sub>に関するデータは一部の化合物を除いて入手可能であったが、計算の煩雑さを避け、C<sub>p</sub>=0 と近似した(式(3a), (3b))。これは、μ の値を算出する上では不正確だが、反応の前後の自由エネルギー変化を見積もる点では妥当な近似である。用いたデータの一覧を表 1 に示す。

## 3 結果および考察

### 3.1 計算結果

計算結果を表 2 に示す。全ての条件で、SbO<sub>2</sub>(s)が支配的である結果となった。

計算結果の理解を深めるため、視覚的解釈を試みた。(1)式は、標準化学ポテンシャルと、ある濃度における化学ポテンシャルの差は、活量の対数に比例することを述べている。これを図で表現するために、「化学ポテンシャルの壺」を考えた(図 2)。これはあたかも、化学種が、(縄文式土器のような)上部が広がった形状の壺に収まり、液量が活量を表し、その液面が化学ポテンシャルであり、壺が満たされると活量が 1 になる(すなわち、ln [X]=0)ように表現したものである。すなわち、壺口の位置が標準化学ポテンシャルに等しいように配置すれば、異なる化学種の化学ポテンシャルの位置関係を、同時に把握することができる。

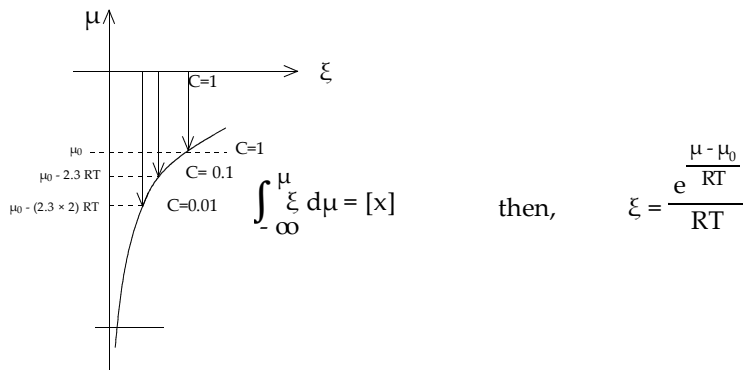


図 2 「化学ポテンシャルの壺」の概念

表1 用いた熱力学データ

化学種	出典	T(K) T(°C)	298	873	1073
			25	600	800
H2O	化学便覧	ΔH(T)	-242	-242	-242
		S(T)	189	189	189
		ΔH- TS	-298	-407	-444
HCl	化学便覧	ΔH(T)	-92	-92	-92
		S(T)	187	187	187
		ΔH- TS	-148	-255	-293
O2	化学便覧	ΔH(T)	0	0	0
		S(T)	205	205	205
		ΔH- TS	-61	-179	-220
Sb(rohm)	Kuba	ΔH(T)	0	0	20
		S(T)	46	46	68
		ΔH- TS	-14	-40	-53
Sb(g)	Kuba	ΔH(T)	265	265	265
		S(T)	180	180	180
		ΔH- TS	211	107	71
Sb2(g)	Kuba	ΔH(T)	231	231	231
		S(T)	255	255	255
		ΔH- TS	155	9	-42
Sb4(g)	Kuba	ΔH(T)	207	207	207
		S(T)	350	350	350
		ΔH- TS	102	-99	-169
SbCl3(orth- >liq)	Kuba	ΔH(T)	-381	-368	-368
		S(T)	183	221	221
		ΔH- TS	-436	-561	-605
SbCl3(g)	Kuba	ΔH(T)	-312	-312	-312
		S(T)	339	339	339
		ΔH- TS	-413	-608	-675
Sb2O3(cub- >orth- >liq)	Kuba	ΔH(T)	-716	-708	-653
		S(T)	133	142	201
(採用せず)					
Sb4O6(cub- >orth- >liq)	化学便覧	ΔH(T)	-1441	-1427	-1304
		S(T)	221	237	370
		ΔH- TS	-1506	1634	-1701
Sb4O6(g)	(化学便覧より推定)	ΔH(T)	-1230	1230	-1230
		S(T)	413	413	413
		ΔH- TS	-1353	1590	-1673
SbO2(cubic)	Kuba 理化学事典ではSb2O4	ΔH(T)	-454	-454	-454
		S(T)	64	64	64
		ΔH- TS	-472	-509	-522
Sb2O5(cubic)	Kuba	ΔH(T)	-1005		
		S(T)	125		
		ΔH- TS	-1045		
SbOCl(monocl)	Kuba	ΔH(T)	-381		
		S(T)	106		
		ΔH- TS	-413		

注) "Kuba"はKubaschewskiraの書物のこと  
 ボールド数字は、文献に記載されていた値。  
 その他は、(3a)(3b)式で、Cp=0として計算したものである。  
 単位: ΔH(kJ/mol), S(J/mol/K), ΔH- TS(kJ/mol)

表2 計算結果

	T	O2	HCl	H2O	Sb2(g)	Sb4(g)	SbCl3(g)	Sb4O6(g)	SbCl3(l)	Sb(rohm)	Sb4O6(s)	SbO2(s)
シナ1	600°C	10%	500ppm	10%	4.5E-40	6.6E-78	1.1E-07	9.6E-24	5.7E-13	1.2E-17	1.4E-23	3.0E-01
シナ2	600°C	1%	5000ppm	10%	4.5E-38	6.6E-74	1.9E-04	9.5E-23	1.0E-09	1.2E-16	1.4E-22	3.0E-01
シナ3	800°C	10%	500ppm	10%	2.3E-27	2.5E-55	4.4E-07	3.2E-17	5.6E-13	2.1E-12	2.6E-18	3.0E-01
シナ4	800°C	1%	5000ppm	10%	2.3E-25	2.4E-51	7.9E-04	3.2E-16	1.0E-09	2.1E-11	2.6E-17	3.0E-01
再計算												
シナ5	600°C	10%	500ppm	10%	4.8E-29	7.4E-56	3.5E-02	1.1E-01	1.9E-07	3.9E-12	1.6E-01	not considered
シナ6	600°C	1%	5000ppm	10%	1.1E-31	4.2E-61	3.0E-01	6.1E-10	1.6E-06	1.9E-13	9.0E-10	not considered

また、(8)式は、任意の物質の化学ポテンシャルを、雰囲気ガスと Sb(rohm)の化学ポテンシャルの線形和で表現されることを示している。すなわち、これらの化学ポテンシャルの位置関係を図示することができる。

図3に、case 2の計算結果を示した。SbO2のみが、圧倒的に、 $\mu_0$ と $\mu$ が近づいており、ほとんどのSbがSbO2の壺に吸い込まれている様子が伺われる。他の条件でも同様であった。

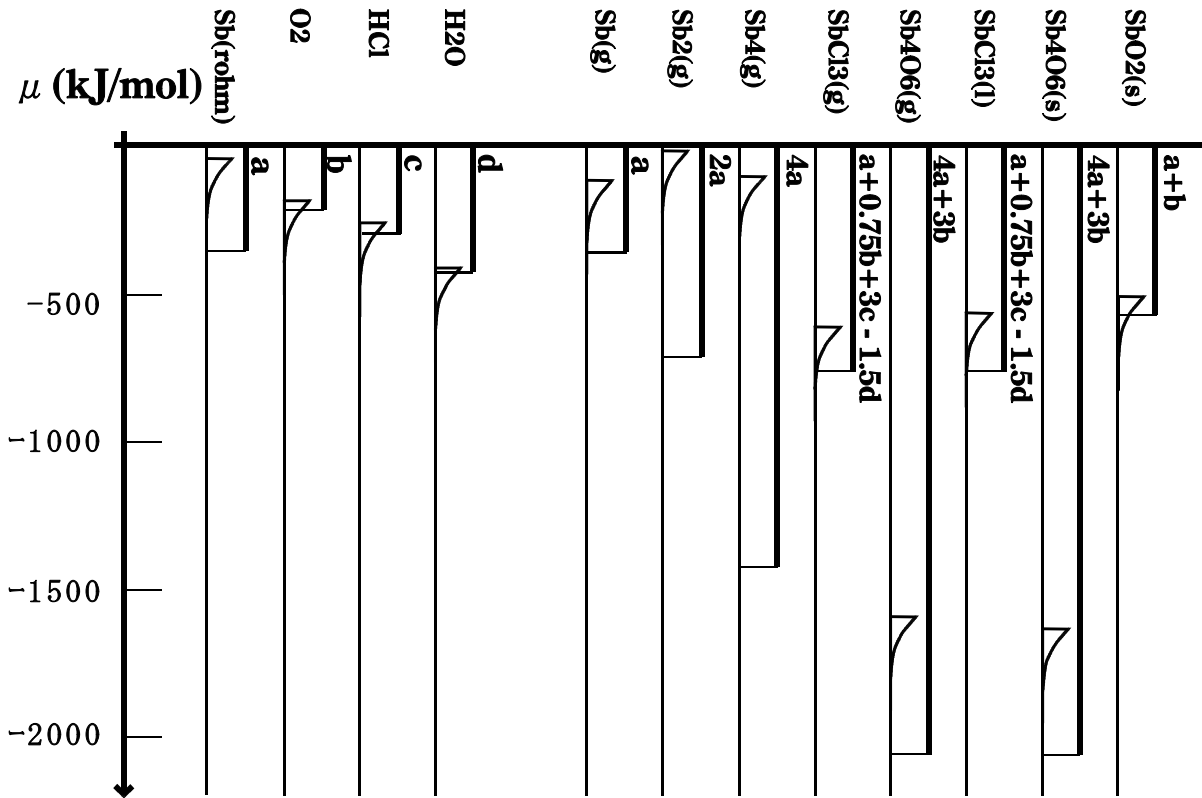


図3 化学ポテンシャルの比較

### 3.2 既往情報との比較

上述の計算結果からは、焼却炉雰囲気では、Sbは揮発しないものと推定されるが、このことは調査・実験事実と矛盾している。占部[15]は焼却炉内でのSbの挙動について熱力学計算を適用し、Sbの揮発は1000℃でのSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(g)の生成(800℃ではSb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(s)(あるいはSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s))が支配的)、あるいは強塩化水素雰囲気でのSbCl<sub>3</sub>(g)の生成によるものであるとしている。しかし、ストーカー一部が1000℃の高温にさらされることは考えにくく、一方で、文献[16]では「Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は真空中で400℃で昇華する」旨の記述がある。すなわち、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が揮発性であることを示唆している。

### 3.3 SbO<sub>2</sub>は生成するか

図3において、ほとんどのSbを吸い込んでしまったSbO<sub>2</sub>は、実際に燃焼系で生成しているのだろうか。SbO<sub>2</sub>は、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Sbを含む水溶液から生成)を加熱する際に生成する(653K)[14]。SbO<sub>2</sub>はさらに加熱するとSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になる(1203K)[14]が、一方、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を冷却しても、すぐさまSbO<sub>2</sub>(s)に変化するのではなく、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のままであろう。「Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が昇華する」というのは、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を急速に加熱しても、SbO<sub>2</sub>にはならず、Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g)を生成しているものと推測される。一方、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を徐々に加熱すると、加熱の過程で、エネルギー的に低いSbO<sub>2</sub>に変化している可能性がある。一見矛盾した二者の報告[8,9]は、このように加熱速度と雰囲気の違いによって理解することができる。図4に以上のことを模式的に表す。

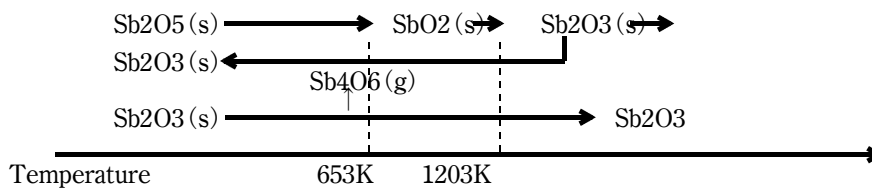


図4 酸化アンチモンの温度に伴う形態変化

また、SbO<sub>2</sub>源として有力と考えられるSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、ごみ中には非常に少ないと考えられる。なぜなら、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>としてのSbの消費はごくわずかであり、Sbの消費は圧倒的にSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に占められているからである。

### 3.4 再計算

以上のことから、速度論的に考えて、SbO<sub>2</sub>が生成しないものと仮定して、再計算を行った(表2)。すると、600℃で、Sbの揮発が進行する様子が見えかわれた。O<sub>2</sub>:10%;HCl:500ppmの雰囲気(シリオ5)で、30%のSbがSb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g)になり、O<sub>2</sub>:1%; HCl:5000ppmの雰囲気(シリオ6)で、Sbのほぼ全量がSbCl<sub>3</sub>(g)になる。

ごみ中のSbの大半がSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形態であるので、Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g)の生成は疑いがないであろう。SbCl<sub>3</sub>の生成については、現在のところ、確証はないが、少なくとも熱力学的に考察して、Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g)とほぼ同レベルの化学ポテンシャルを持つことがわかった。

## 4 まとめ

焼却処理工場でのアンチモンの挙動について熱力学平衡論的な考察を行った。焼却炉内での通常の条件(T=600～800℃; O<sub>2</sub>=1～10%; HCl=500～5000ppm; H<sub>2</sub>O=10%)では、平衡論的には、SbO<sub>2</sub>(s)が常に支配的となり、Sbガス相へ移行する割合は非常に小さいものと計算された。しかし、既往の調査・観察によると、Sbは揮発しやすいとされている。この開きは、SbO<sub>2</sub>の生成が現実には多く起こっていないためと考えられ、SbO<sub>2</sub>が生成しないものと仮定して、再計算を行った。すると、T=600℃で、SbがSbCl<sub>3</sub>(g)あるいはSb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(g)として、ガス相に移行する様子が見えかわれた。

## 文献

- [1] Maeda,S., Safty and environmental effects, III antimony, *In* S.Patai, The chemistry of organic arsenic, antimony and bismuth compounds, pp.737- 747,John Wiley & Sons (1994)
- [2] Law,S.L. and Gordon,G.E.,Sources of metals in municipal incinerator emissions, *Environ.Sci.Technol.* Vol.13, 432- 438 (1979)
- [3] Rigo,H.G., Chandler,A.J. and Sawell,S.E., Debunking some myths about metals, *In* Municipal Waste Combustion: Proceedings of an international specialty conference, Williamsburg, Virginia, pp.609- 627 (1993)
- [4] 渡辺信久ら, 都市ごみ中のアンチモン,,第5回廃棄物学会研究発表会(川口) 講演論文集,pp.528 - 530 (1994)
- [5] 中村一夫ら, 清掃工場における鉛、カドミウムおよびアンチモンの由来と挙動, 廃棄物焼却残渣の循環処理技術に関するセミナー,京都,pp.137 - 144, (1996)
- [6] 渡辺信久ら, 都市ごみ中のアンチモンⅡ-焼却処理場での物質収支-, 第6回廃棄物学会研究発表会(神戸), 講演論文集 pp.363 - 365 (1995)
- [7] 欧陽通ら,都市ごみ焼却飛灰中のアンチモンの含有量の定量方法について, 第6回廃棄物学会研究発表会(神戸), pp.720- 722 (1995)
- [8] 高木晋洋ら, 難燃化プラスチックの焼却処理に関する研究, 第6回廃棄物学会研究発表会(神戸), pp.469- 470 (1995)
- [9] 鮎川大佑ら,熱硬化性樹脂の成形残からの無機充填材回収および排ガス処理,第6回廃棄物学会研究発表会(神戸), pp.504- 506(1995)
- [10] 松井三郎・野口基一訳,「(C.N.ソーヤー,P.L.マッカーティ著)環境工学のための化学 基礎編」,森北出版(1982) ISBN4- 627- 24020- 1 C3043
- [11] Pourbaix,M.,Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers, Texas (1974)
- [12] Kubaschewski,O.,Alcock,C.B. and Spencer,P.J., Materials Thermochemistry, 6th edition, Pergamon Press (1993) ISBN0- 08- 041- 8899
- [13] 日本化学会,化学便覧 基礎編 改訂4版,丸善(1993),ISBN 4- 621- 03870- 2 C3043
- [14] 久保亮五・長倉三郎・井口洋夫・江沢洋,理化学辞典第4版,岩波書店(1987)ISBN4- 00- 080015- 9
- [15] 占部武生,簡単に行える化学平衡計算-廃棄物分野への応用-,清掃技報,Vol.20, 100- 107(1995)
- [16] 化学工業日報社,12394の化学商品(1994)ISBN 4- 87326- 148- 1 C3543