

硫酸カルシウムの熱分解特性について

(正) 福田弘之¹⁾、大岡幸裕¹⁾、○草野洋平¹⁾

1) 株式会社クレハ環境

1. はじめに

硫酸ピッチの不法投棄あるいは不適正保管は深刻な社会問題となっている。その硫酸ピッチの処理法として、当社では消石灰で中和した後に焼却する、「中和焼却」法を採用している。主な利点としては、焼却炉への供給が容易な事、燃焼排ガス中のSO_x負荷を低減できる事、埋め立ての際に問題となる油分を除去できる事等が挙げられる。前回はラボと実炉の実験を通して、それらを実証することができた。また、硫酸カルシウム（硫酸ピッチ中和物）の熱分解特性についても、有機物が混在する還元雰囲気での燃焼時には、硫酸カルシウムの熱分解反応が促進される事を把握できた。

今回は無機塩類および塩化水素等の酸性ガスがもたらす硫酸カルシウムの熱分解特性変化を追求するため、硫酸カルシウムに塩化マグネシウムおよび塩化カルシウムを添加して同様の実験を行った。硫酸ピッチの処理において、燃焼排ガス中のSO_x負荷を抑制する一助になると考え、ここに結果を報告する。

2. 実験概要

一般的に物質の熱分解特性に対しては、熱重量分析(TG)が用いられる。しかし、ここではより実炉に近い燃焼条件が得られる、燃焼管式酸素法を採用した。所定の温度および時間ごとに燃焼した試料から放出される硫黄酸化物量を、沈殿滴定法で測定し、硫酸カルシウムの熱分解率とした。その実験方法のフローを図1に示した。実際の硫酸ピッチ中和物中には、硫酸カルシウム以外に油分が含まれており、さらに焼却炉内には他の廃棄物も多量に混在する。これらは、硫酸カルシウムの熱分解反応に影響を及ぼすと推定される。

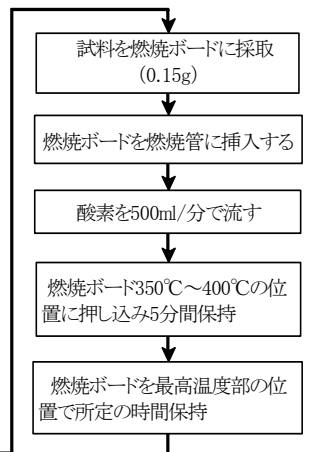
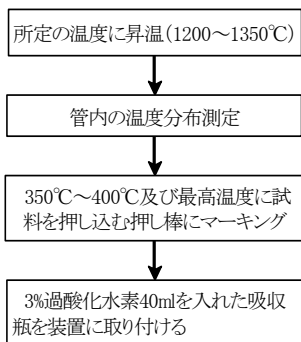
前回は混在有機物の影

響を確認する目的で、活性炭およびピッチを添加した系での熱分解反応について検証したが、今回は無機塩類の影響を主眼に塩化マグネシウム、塩化カルシウムを添加して行った。また、無機塩類と有機物の混合系を想定して塩化カルシウムとピッチを添加した系でも行った。実験に用いた試料の組成を表1に示した。尚、ピッチの組成はC:94.5%、H:5.4%、N:0.3%、O:0.7%、S:0.2%であり、活性炭に比べてHを多量に含んでいるのが特徴である。

表1. 実験試料組成

	混 合 比
MG-10	CaSO ₄ ·2H ₂ O : MgCl ₂ ·6H ₂ O = 9 : 1
CA-10	CaSO ₄ ·2H ₂ O : CaCl ₂ ·2H ₂ O = 9 : 1
CAP-30	CaSO ₄ ·2H ₂ O : CaCl ₂ ·2H ₂ O : ピッチ = 7 : 1 : 2

< 燃焼管式酸素法 >



< 沈殿滴定法 >

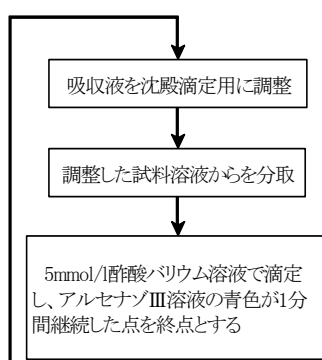


図1. 実験方法のフロー

[連絡先] 〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田 30 番地 TEL(0246)-63-1231 FAX(0246)-63-1380

株式会社クレハ環境 福田弘之、大岡幸裕、草野洋平

キーワード：硫酸カルシウム、硫酸ピッチ中和物、熱分解、共融、還元分解

3. 実験結果

上記の実験で測定した硫酸化物量から硫酸カルシウムの分解率を求め、縦軸を分解率(%)、横軸を反応時間(min)として図2～4に示した。各図から、全てのサンプルで温度上昇に伴って分解が促進されている事が解る。この熱分解反応の温度依存性については前回の実験で既に明らかになっている。

これらの結果からそれぞれの混合系における熱分解反応速度定数 k (1/h) を求め、得られた速度定数 k と温度の関係を図5に示す。尚、反応次数は一次とした。ブランク (硫酸カルシウムのみを燃焼した値) については前回の実験結果より引用した。ブランクと比較して全ての混合系で熱分解反応が促進されている事が解った。また促進の度合いは、ブランク < MG-10 < CA-10 < CAP-30 の順であった。

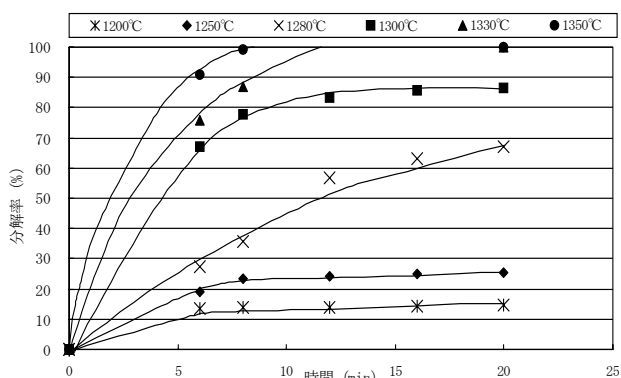


図2. MG-10の熱分解率

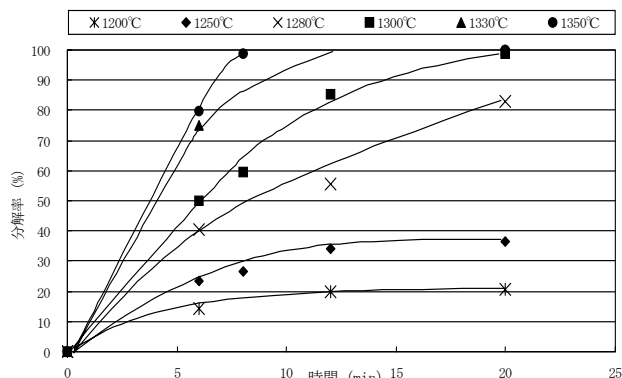


図3. CA-10の熱分解率

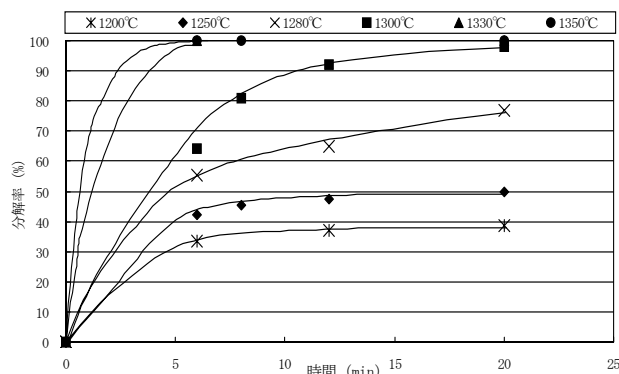


図4. CAP-30の熱分解率

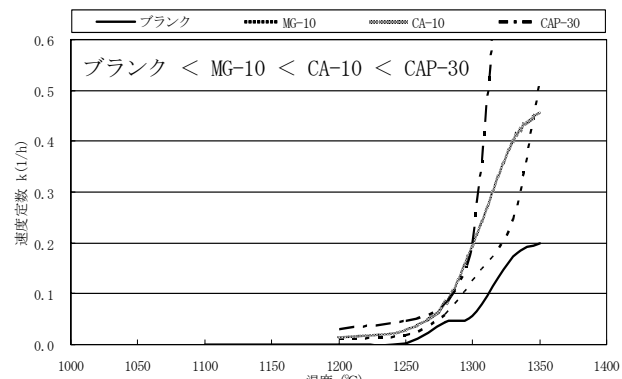
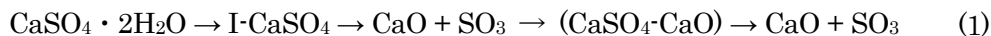


図5. 熱分解特性 (総比較)

4. 考察

前回のラボと実炉で行った実験結果が関連していた事から、今回のラボ実験は十分に実炉での反応が再現できると判断する。

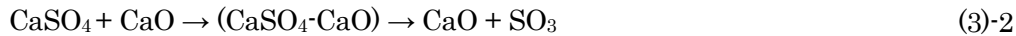
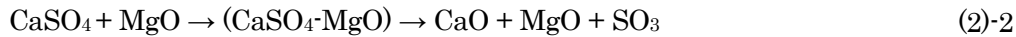
まず、硫酸カルシウム本来の熱分解特性について、図5に示すブランクのグラフを用いて説明する。硫酸カルシウムの熱分解反応には段階的な過程が存在しており、「脱水→相転移→共融」を経て熱分解反応が進行する。グラフの推移から推定すると、1250°C付近でI型無水セッコウへの相転移が完結し、温度の上昇に伴って徐々に熱分解反応が起こる。分解後に生成する酸化カルシウムと未反応の硫酸カルシウムとが1280°C～1300°C付近で共融状態 (CaSO₄-CaO) を形成し、さらに温度が上昇すると、熱分解反応が急速に促進される。その反応経路を式(1)に示した。本実験に供した塩化マグネシウム、塩化カルシウムからの塩化水素の発生は1000°C以下の低温域で起こる反応であるため、硫酸カルシウムがI型無水セッコウへ相転移する温度 (1250°C付近) では塩化水素の発生は完結している。1200°Cでも僅かに分解反応促進が認められ、発生する塩化水素の影響も考えられるが、1250°C以上の高温域では塩化水素の関与は無視した。



そこで本実験におけるセッコウの熱分解反応促進の原因としては以下の2点が挙げられる。

- 添加物の脱塩素後に生成する酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムと硫酸カルシウムの共融
- ピッチ添加による、硫酸カルシウムの還元分解反応

まず、MG-10 と CA-10 を見ると、相転移温度（1250℃付近）以上では熱分解反応が促進され続けているのが解る。それぞれの添加物である塩化マグネシウム、塩化カルシウムはこの高温域においては式(2)-1 と式(3)-1 に示すように酸化マグネシウム、酸化カルシウムを生成している。本来硫酸カルシウムのみの場合なら相転移が完結後、徐々に熱分解し酸化カルシウムが生成してから共融状態に至る。しかし、MG-10、CA-10 の場合では相転移が完結した時点から共融が始まり、そのまま熱分解反応が式(2)-2 と式(3)-2 に示すように進行していると考えられる。MG-10 と CA-10 とで促進の度合いに違いがあるのは、(CaSO₄·MgO) よりも(CaSO₄·CaO)の方が共融状態を形成しやすいのではないかと推測される。



次に CAP-30 では塩化カルシウムの混合比が大きく、上記共融状態の早期形成に加え、ピッチを添加した事により、硫酸カルシウムの還元分解反応が関与し反応が促進したと考えられる。前回の実験で検証したように、熱分解反応の系に有機物が共存する事で発生する還元ガスが硫酸カルシウムの熱分解反応を促進する。硫酸カルシウムの還元分解に作用するのは、種々の経路を経て生成した還元ガスであるが、ここでは総括してピッチを C として表した。(式(4)-1、(4)-2、(4)-3)



以上に述べたように、本実験から硫酸カルシウムの高温域における熱分解反応促進には還元と共融が主な因子となっている事が解った。

前回は、当社のような混焼炉では混在する有機物により還元され熱分解反応が促進する事を報告したが、今回の実験からマグネシウムやカルシウム等の無機塩類も硫酸カルシウムの熱分解反応を促進する事が確認できた。硫酸ピッチを中和する際の中和剤として水酸化カルシウム（消石灰）を使用しているが、硫酸ピッチの状態や性状にばらつきがある事に加え、硫酸ピッチ中和物から未中和な硫酸の遊離を防止するために、中和点よりも過剰に水酸化カルシウムを加えている。この過剰分の水酸化カルシウムから、酸化カルシウムが生成し、高温域中では容易に硫酸カルシウムと共融状態を形成すると考えられる。当社のような焼却施設にて硫酸カルシウムを含む硫酸ピッチ中和物を焼却処理する場合は、有機物の存在を避ける事ができない。しかし、マグネシウムやカルシウム等の無機塩類や水酸化カルシウム添加量についてはコントロール可能な因子であり、過剰な Ca 分等が存在しないよう努めていかなければならない。

5. まとめ

当社の焼却施設は混焼炉であり、この系を想定して前回・今回とで硫酸カルシウムの熱分解特性についてラボおよび実炉での実験を通して追求してきた。この高温域においては熱的に安定な硫酸カルシウムでも「脱水→相転移→共融」という過程を経て、熱分解反応が進行する事が解った。さらに有機物および過剰な Ca 分が存在すると、還元や共融などによって熱分解反応が促進されている事が実証された。今後の処理にあたっては、硫酸ピッチを中和する際の水酸化カルシウム添加量の最適化を図って、SO_x 発生量の低減を目指す必要がある。この結果を反映させて硫酸ピッチの処理量増加に努める。

—参考文献—

- 1) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック（無機マテリアル学会 編集）技報堂（1996）
- 2) 石膏（関谷道雄 著）技報堂（1965）
- 3) 環境圏の新しい燃焼工学（本田尚士 監修）フジ・テクノシステム（1999）
- 4) 福田弘之、大岡幸裕、草野洋平：第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集Ⅱ p.1479～1481（2004）