

硫酸ピッチ処理の検討

呉羽環境株式会社 (正) 福田 弘之、○大岡 幸裕、草野 洋平

1. はじめに

硫酸ピッチの処理方法として、これまで行われているのは、焙焼処理、焼却処理、消石灰添加後の埋め立て処分、消石灰中和・焼却処理などである。これらの中で、硫酸回収を目的としている焙焼処理は、産廃処理業者にとってはなかなか採用しにくい方法であり、焼却処理には、その性状が多岐に渡る硫酸ピッチ(表-1参照)を焼却炉へ導入することの難しさに加えて、焼却ガス中の排ガス(SO₂)負荷の増大のため大量処理が困難といった問題がある。また、消石灰添加後の埋め立て処分では、石膏廃材と有機物の硫酸還元菌による硫化水素の発生問題が起きている。硫酸ピッチを消石灰で中和し、埋め立てた場合においても、これと類似した問題の発生が予測される。

以上より当社では、Ca系の中和剤により硫酸を固定し、その後油分等の有機物を分解するべく中和焼却処理の方法を採用している。以下にその処理方法について概要を述べる。

2. 処理概要

表-1 ドラム缶内硫酸ピッチの性状

形態		塊	ガム塊状	泥状	グリス状	タール状	オイル状
硫酸濃度	wt%	5~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60~70
比重		1.00~1.10	1.10~1.30	1.15~1.35	1.25~1.45	1.3~1.5	1.4~1.65
粘度	mPa·s(20℃)	~10000~			5000~2000	~1000~	400~600
高位発熱量	kJ/kg	25100~20900	20900~16700	~12500~		~8400~	
Total-S	wt%		10	10~15	15~20	~20~	20~25
Oil-S	wt%	~5%~					

原料油の性質により変動はあるが、最も活性の強い硫酸ピッチで概ね60~70%・H₂SO₄、比重1.50~1.65程度で、缶内には4000ppmを超えるSO₂ガスが溜まっている。長期保管されたような物は、全体として活性が失われ濃度及び比重の低下がある。硫酸ピッチの荷姿は主にオープンドラムであり、ドラム缶の許容気密圧力は0.03MPaとされている。硫酸ピッチのSO₂蒸気圧曲線を図-2に示す。図より、気密圧力0.03MPaを超える温度は、比較的低いことがわかる。よって硫酸ピッチの入っているドラム缶は、昼夜の気温差により外気の出入りが容易に発生し、缶内に吸湿した水分は、希硫酸となり内袋なしのドラムの場合、硫酸ピッチと空間の界面部を腐食、内袋ありのドラムでは、内袋と缶の溜まり部より缶を腐食し、内容物を漏出させる。漏出物は、さらに缶の外側及び密接する周辺のドラム缶をも腐食し、漏洩を広める。結果として、地盤及び周辺環境へ高濃度

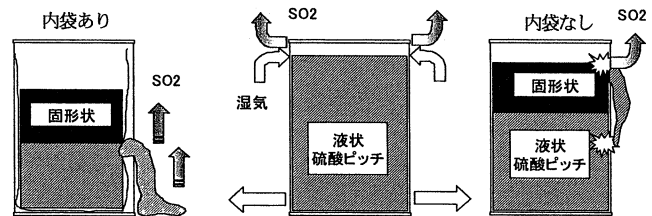


図-1 硫酸ピッチ漏洩図

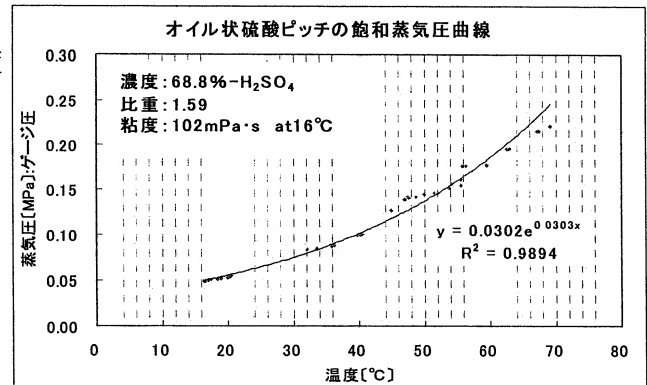


図-2 硫酸ピッチの飽和蒸気圧曲線

[連絡先] 〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田7番地1 TEL(0246)-63-1218 FAX(0246)-62-7855
 呉羽環境株式会社 福田弘之 大岡幸裕 草野洋平
 キーワード：硫酸ピッチ、硫酸ピッチ前処理装置

の硫酸及びSO₂ガスが放出され、大気・水質・土壌への汚染が引き起こされる。

SO₂ガスを放出している硫酸ピッチは、時間の経過とともにその性状を表-1の右側から左側へとシフトしていき、始めはオイル状またはタール状の液状物であったものが、最終的には塊状またはガム塊状の固形物にまで変化する。そして、その中間の状態として、図-1に示す様なドラム上部が固形で、下部が液状に分離したグリス状または泥状の状態が存在する。このような硫酸ピッチの性状変化を踏まえた、当社における硫酸ピッチの処理系統図を図-3に示す。

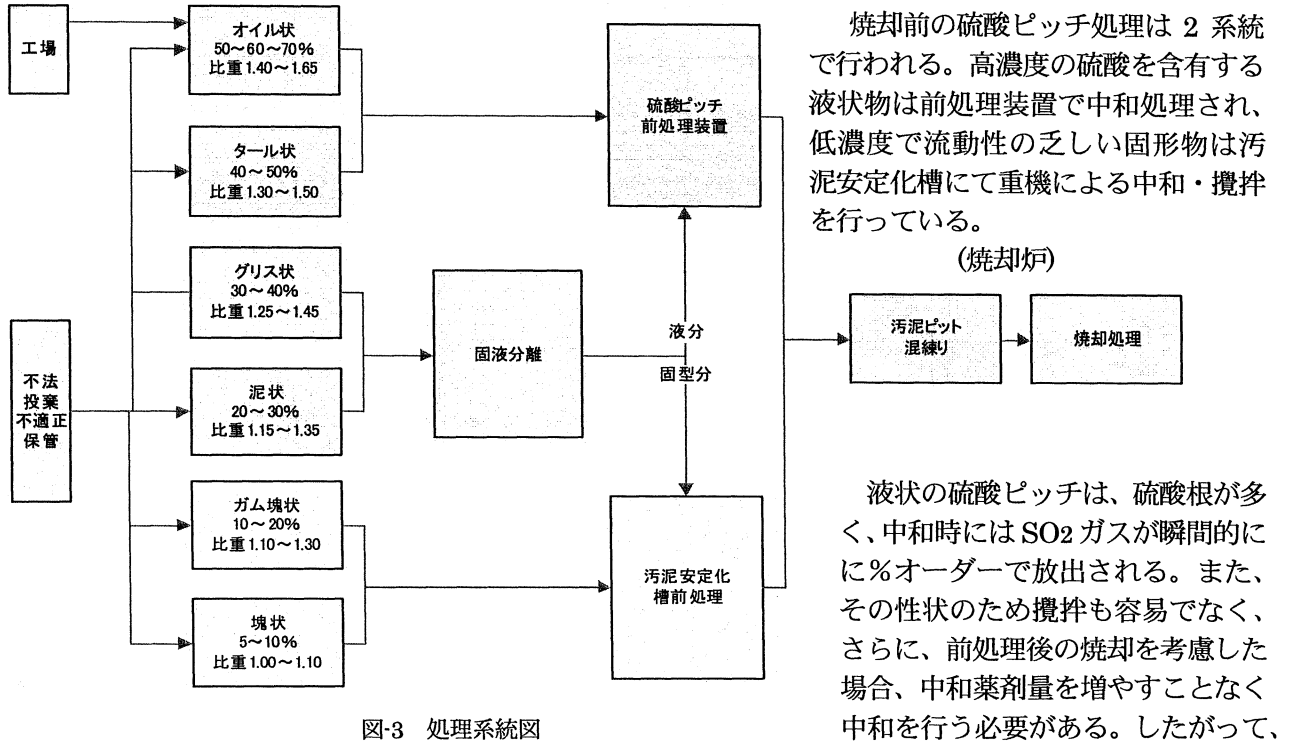


図-3 処理系統図

液状硫酸ピッチの中和処理は、次の4点に配慮して行う必要がある。

- (1) SO₂ガス対策 (2) 中和率 (3) 除熱及び処理時間 (4) 中和後の生成物量

一方、固形状の硫酸ピッチは、遊離する硫酸根が少なく、SO₂ガスの発生も少ない。よって、固形状の硫酸ピッチは、汚泥安定化槽(汚泥pH調整槽:pH調整薬剤は消石灰)にて重機によりせん断・攪拌することで表面に石膏と消石灰の被覆を作り、その後、他の汚泥と混合して焼却処理される。

3. 硫酸ピッチの前処理装置

図-4に前処理装置のフローを示す。機器類の構成は、ドラム缶反転装置、ミキサー、排ガス洗浄塔、消石灰スラリー供給設備である。

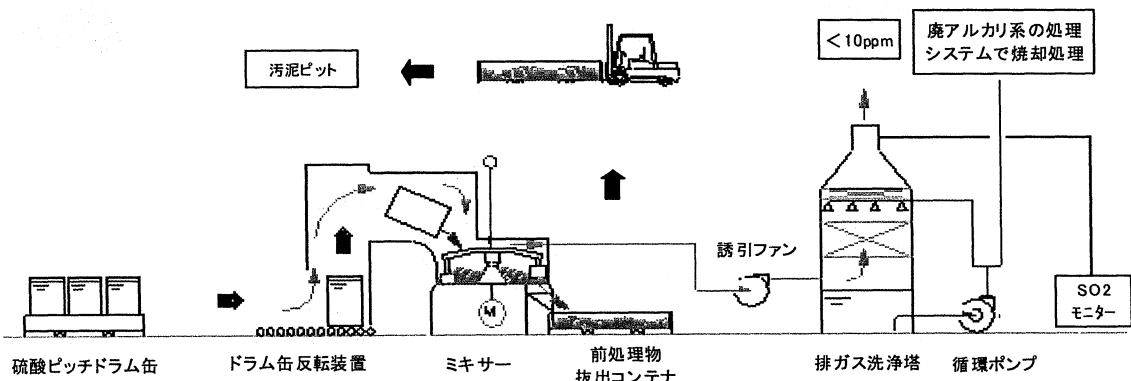


図-4 前処理装置フロー

処理操作としては、ミキサーに粘度調整剤を仕込み、攪拌を開始、その後硫酸ピッチの入ったドラム缶を反転して硫酸ピッチをミキサーに投入、同時に消石灰スラリーを定量供給する。処理能力は20～25min/本である。このプロセスでは、運転初期時に粘度調整剤として廃棄物ではない添加剤を加えることになるが、2本目以降のドラム缶については、中和剤である消石灰スラリーのみで処理することが可能である。

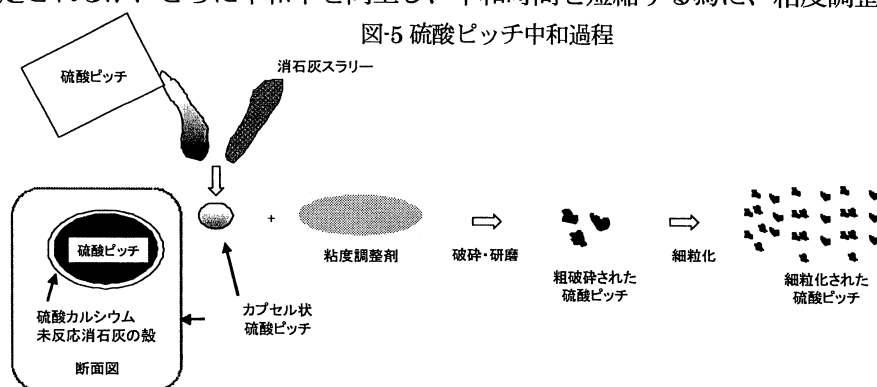
上述した、中和処理に求められる配慮について、当該装置では以下の対策・工夫を講じている。

(1) SO₂ ガス対策

ドラム缶搬入部からミキサーまでを覆い、覆いの内部を負圧に保つことで、SO₂ ガスの大気飛散を防ぐと共に、30,000ppmのSO₂ ガスを除去可能な洗浄塔を用いている。

(2) 中和率

液状の硫酸ピッチは中和過程で、その性状を液状から表面が殻状に固化し、内部に液を内包したカプセル構造の集合体へと変化する。これは、硫酸ピッチ表面に硫酸カルシウムの膜が生成し、内部まで中和剤が浸透しないことによる変化である。このため、見掛けは安定化した硫酸ピッチに見えても、その内部にはまだ相当量の硫酸根が残っている。そこで、ミキサーとしては、カプセル構造の硫酸ピッチをより効率良く攪拌する為に、せん断力があり、異物（金属屑等）にも強く、固液を高効率で混合するミキサーが選定されるが、さらに中和率を向上し、中和時間を短縮する為に、粘度調整剤が添加される。粘度調整剤



の添加により、カプセル状の硫酸ピッチは徐々に砕かれ粒径が小さくなる（図-5）。そして、全体として流動性が増して粘度が調整されると共に、表面積が大きくなり効率的（未反応分10%以下）に攪拌・中和が行えるようになる。

(3) 除熱及び処理時間

除熱は、中和反応時の水の蒸発潜熱により行われる。硫酸を消石灰スラリーで中和した際に発生する熱は水和熱・中和熱を合わせて約2424kJ/kgであり、この熱の40～50%程度が水の蒸発により除去される（残りの熱は生成物の昇温、装置からの放熱、SO₂ ガスの蒸散などに使われる）。水は消石灰スラリーにより、定量的に供給され、ミキサー内の攪拌・中和が十分に行われていれば、水も定量的に蒸発し、ミキサー内の温度を一定に推移させることが可能である。

また水の蒸気圧は、温度が高い程大きく、高い水温を維持する程、単位時間当たりに蒸発する水量を大きくとることができる。そこで、本装置では、消石灰スラリーの供給速度にて操作温度を制御し、高温（90℃程度）を維持し処理時間の短縮化を図っている。

(4) 中和後の生成物量

その濃度が処理後の物量に直接影響を及ぼすため、可能な限り高濃度な消石灰スラリーを用いることにしている（現状では25wt%）。さらに、高温を維持して水の潜熱で除熱することにより、中和生成物の減量化並びに低含水率化が図られた結果、その中和生成物の一部を以降に処理する際の粘度調整剤として再利用することが可能となり、硫酸ピッチと中和剤である消石灰スラリーのみでの運転が可能となった。

4. おわりに

当社では2系統の方法で、焼却前の硫酸ピッチ処理を行っているが、特に液状硫酸ピッチの前処理装置では、上述した中和時における問題を解決し、機構的にシンプルで、処理時間が短く、処理対象の硫酸ピッチを中和剤である消石灰スラリーのみで処理することが可能となった。一方、硫酸ピッチを処理する一連の流れの中で、その処理方法と同様に重要な、保管または投棄現場からの速やかで環境負荷の少ない硫酸ピッチの撤去方法（特に夏季）の確立も重要である。