

硫酸ピッチ中和物の熱分解特性について

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

昨今、全国各地で多発している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である。

硫酸ピッチの処理方法としては、硫酸ピッチをそのまま焼却する「単純焼却」、消石灰で中和した後に中和物を埋め立てる「中和埋立」、消石灰で中和した後に中和物を焼却する「中和焼却」といった方法があるが、当社では「中和焼却」法を採用している。その理由としては、以下に示す2点が挙げられる。

- ① 硫酸に加えて油分（有機物）が含まれている硫酸ピッチを「中和埋立」する場合、油分を滋養とする硫酸還元菌により硫酸カルシウムが分解され、硫化水素の発生が予測される。これと似た現象は石膏廃材の埋め立てで実際に起こっていることである。そこで、埋め立てに際しては中和物中の油分を除去することが環境の面から求められ、焼却がそれを実現する簡便な方法として必要とされる。
- ② 硫酸根を多量に含む強酸性物である硫酸ピッチを、そのままの形で焼却炉へ導入することが容易でないことに加えて、「単純焼却」では燃焼排ガス中の SO_x 負荷の増大が大きな問題である。よって、焼却に先立ち硫酸ピッチを中和処理して、そのS（硫黄）分を固定することは有効な手段となり得るが、固定化されたS分の焼却による分解の程度によっては、「中和焼却」法の再検討も必要となる。

そこで、本報は、硫酸ピッチの中和生成物の熱分解特性を調べ、「中和焼却」法の有効性・優位性を確認することを目的とした。実際には、ラボスケール実験と、実焼却炉での焼却実験の2通りの実験を通して硫酸ピッチ中和物（硫酸カルシウム）の熱分解特性を調べた。今後、増え続けることが予測される硫酸ピッチ処理の一助となると考え、ここに結果を報告する。

2. 熱分解実験および焼却実験

2-① ラボにおける硫酸カルシウムの熱分解

(1) 実験概要

物質の熱分解特性を調べる時、熱重量分析（TG）がよく用いられるが、ここではより実炉に近い焼却条件が選べる、燃焼管式酸素法を採用した。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投入されている。これらは、硫酸カルシウムの熱分解反応に影響があると推定されるので、本実験ではそれらの代わりとして活性炭およびピッチを、それぞれ10%と30%添加した場合の熱分解について検証した（表1）。

・実験方法 … 燃焼管式酸素法（JIS K 2541）

所定の温度に加熱した石英燃焼管中に酸素（500ml/min）を送入して試料（0.15g）を燃焼させた。生成した硫酸化物を過酸化水素水（1%）に吸収させて硫酸とし、この硫酸を水酸化ナトリウム標準液で中和滴定して硫黄分を求めた。

(2) 実験結果

硫酸カルシウム濃度の時間的変化を図1、2に示す。分解反応次数を一次と仮定して、その傾きより求めた反応速度定数と温度との関係を図3、4に示す。図3に示すように、ブランクの反応速度定数変化はa、b、cの三段階である。これは硫酸カルシウムの熱的性質によるものであり、a（1250℃付近）でII型からI型 CaSO_4 への相転移が完結する。b～cでは、 $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$ の熱分解反応と共に、 $\text{CaSO}_4 - \text{CaO}$ の共融現象が起こっている。これらの変化については、既に関谷らによって確認されており（“石膏” 関谷

表1 実験試料組成

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Carbon
ブランク	100%	0%
C-10	90%	10% (活性炭: $\text{Cl}, \text{SO}_4 < 0.01\%$, $\text{H} < 1.3\%$)
C-30	70%	30% (活性炭: $\text{Cl}, \text{SO}_4 < 0.01\%$, $\text{H} < 1.3\%$)
P-30	70%	30% (ピッチ: $\text{Cl}, \text{SO}_4 < 0.01\%$, $\text{H} < 5.4\%$)

[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、硫酸カルシウム、熱分解、還元雰囲気、反応速度

道雄 著 技報堂 1965)、本実験でも、燃焼管式酸素法による試験であるにもかかわらず同様な結果が得られた。

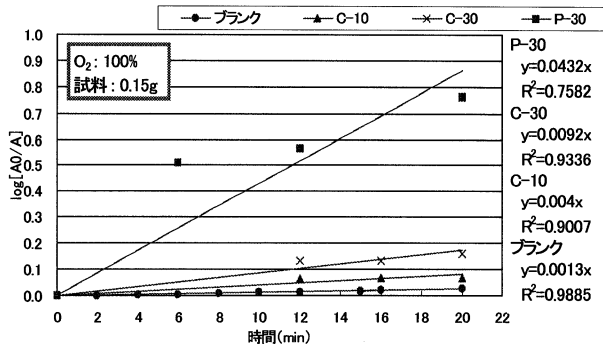


図1 1250°Cの分解率

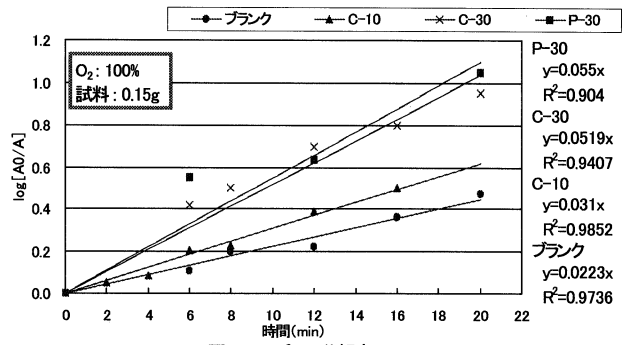


図2 1300°Cの分解率

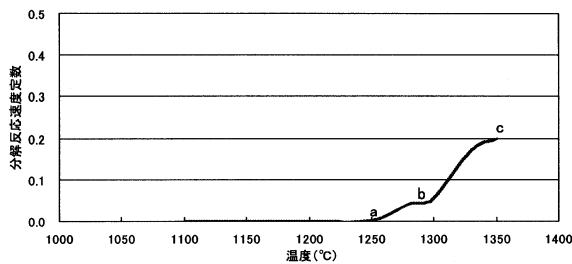


図3 ブランクの分解特性

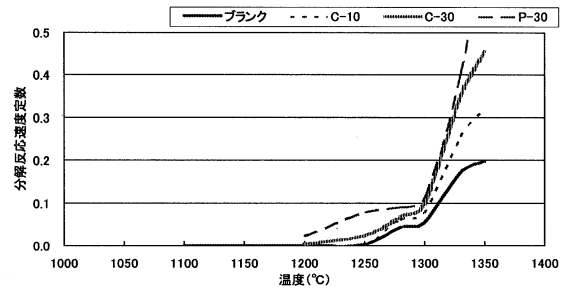


図4 分解特性比較

実験結果から次の3点が明らかになった。

- ① 炭素 (C) 分の添加量増加に伴い硫酸カルシウムの分解が促進される。
- ② C分添加時にも相転移、共融に伴う段階的な速度定数変化がブランクと同様に認められる。
- ③ C-30、P-30の結果より、水素含有量の多いP-30の方が分解を促進させる。

上記結果より、酸素雰囲気である燃焼管内においても、炭素・水素が共存する系ではCO、H₂等の還元ガスが発生し、硫酸カルシウムの還元分解に寄与すると考えられる結果となった。また、硫酸カルシウムの分解速度に与える還元ガスの影響としては、COよりH₂の方が大きいと推測される。

2-② 焼却施設における硫酸ピッチ中和物の熱分解

(1) 実験概要

・実験施設 … 呉羽環境 (株) KB7号炉 (図5)

・実験方法 … 硫酸ピッチ中和物を40Lポリペールに30kg/個で小分けし、

図5に示す<昼モード>より投入した(23回/hr)。排ガスの分析はJIS K0103で行い、採取位置は①急冷塔入口・②出口・③煙突出口とした。さらに急冷塔出口ではSO₂連続分析計にてモニタリングを行った。硫酸ピッチ中和物の分解率は、急冷塔入口のSO_x値より算出し、ロータリーキルン焼却炉内の長さ位置(=温度変化)での硫酸ピッチ中和物の分解特性は、連続分析計の結果から考察した。

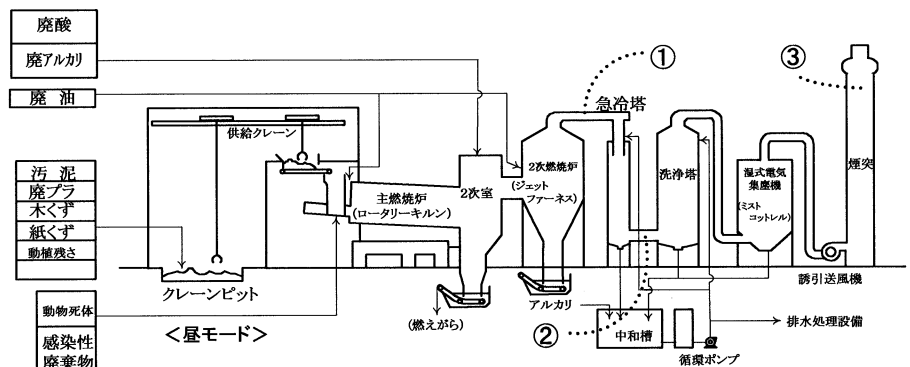


図5 焼却炉フロー

硫酸ピッチ中和物の分解率は、急冷塔入口のSO_x値より算出し、ロータリーキルン焼却炉内の長さ位置(=温度変化)での硫酸ピッチ中和物の分解特性は、連続分析計の結果から考察した。

- ・実験に用いた硫酸ピッチ中和物 …総重量 1037kg、総 S 分 6.83% (通常の廃棄物約 5.7 t と混焼)
 - 油分及び未反応硫酸由来 S 分 0.96%
 - 硫酸カルシウム由来 S 分は、 $6.83\% - 0.96\% = 5.87\%$

(2) 実験結果

図 6 にキルン内に投入した硫酸ピッチ中和物量とその時点での SO₂ 濃度、さらに図中左上には投入した硫酸ピッチ中和物の先端が到達したキルン内の炉床温度(滞留時間から推定)を示す。

図から、以下のことが分かった。

- ① 0-40min 間の SO₂ 濃度は直線的に増加している。(接線①)
- ② 40-60min 間で SO₂ の発生が促進されている。(接線②)
- ③ 60-110min 間は、多少変動はあるが SO₂ 濃度は直線的に増加している。(接線③)
- ④ SO₂ 濃度は 110min 時をピークに減少しており、これはキルン内の中和物の排出時間と一致する。

上記の結果を考察すると、0-40min 間についてはキルン内の温度がまだ低い (900~1000℃) 区間であり、そこでの SO₂ の濃度増加は硫酸カルシウムの分解よりも油分及び未反応硫酸由来の S 分によるものと考えられる。40-60min 間は、キルン内の温度が最も高い (1100~1200℃) 区間であり、ここでは硫酸カルシウムの分解が促進されていると推測される。そして、硫酸ピッチ中和物中の硫酸カルシウムのうち、分解されたのは 29%であり、硫酸ピッチ中和物全体では、総 S 分の 39%が分解したとの結果が得られた。

2-③ 両実験結果の比較

図 7 に燃焼管式と実炉による硫酸カルシウムの分解反応速度定数を示す。実炉における分解反応速度定数は、0.013 (管型流通系の反応速度式より) となった。硫酸ピッチ中和物は自燃性を持たないため、その温度はキルン炉床温度と同じと考え、900~1200℃で推移しており、燃焼管式による実験より低い温度で分解が促進されている。これは、キルン内雰囲気の高い還元作用に起因するともいえるが、今回の実験では無視した共存する無機塩類や酸性ガスの影響により分解が促進された可能性も考えられる。

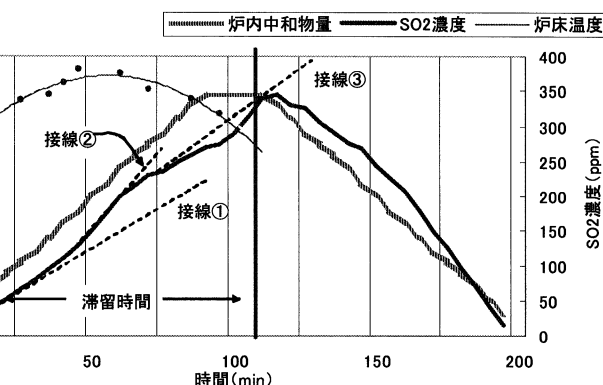


図 6 焼却時SO₂発生推移

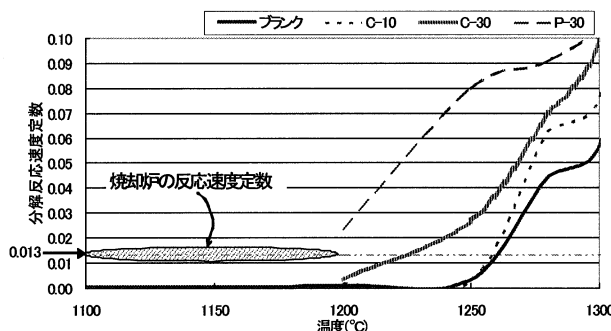


図 7 焼却炉とピロの分解特性比較

3. まとめ

二つの実験を通して、焼却炉における硫酸ピッチ中和物(硫酸カルシウム)の熱分解反応の傾向を掴むことができた。焼却炉では、共存有機物による還元、他の無機塩類との結合による共融点の低下等の要因により、分解が促進されている可能性を示唆する結果となった。

硫酸ピッチを中和後、実炉で焼却した場合、硫酸ピッチ中の S 分は 39%分解し、硫酸カルシウムとしては 29%分解するとの結果が得られた。これは、中和処理なしで焼却した場合に対し、SO_x の排ガス負荷が 5 分の 2 に抑えられ、単位時間当たり 2.25 倍の硫酸ピッチを処理することが可能であることを示す。

硫酸ピッチを処理する上で、埋め立て後の硫化水素発生を考慮すると、共存する油分の焼却分解が不可欠になる。硫酸ピッチを中和処理せずに「単純焼却」しても油分の分解は十分に可能だが、先に述べたように実炉へそのままの形で導入するのは困難である。しかし、当社で採用している硫酸ピッチ→消石灰中和→焼却処理という「中和焼却」法ならば炉への導入が容易であり、本実験により排ガス負荷の緩和、単位時間当たりの処理量増加になることが確認された。よって、焼却のみよりも中和+焼却で処理することの優位性が確認できた。