

論文の内容の要旨

論文題目 灰処理プロセスにおける塩化反応の熱力学

氏名 岩沢 ころ

廃棄物の焼却処分の際に発生する焼却灰及び飛灰は、低密度であり、また有害成分を含むため、減容化と無害化処理を行う必要があり、両者を混合して溶融処理し固化する減容化灰処理施設の建設が進められている。焼却灰及び飛灰はアルカリ金属、重金属、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 らの酸化物と塩化物、炭酸塩、硫酸塩が混合する物質である。これらを溶融する際に溶融飛灰と呼ばれる二次飛灰が発生するが、この溶融飛灰には重金属が凝縮されて珪酸塩、塩化物、酸化物と共に混合して存在しており、この複雑な系の生成メカニズムと熱力学的特性の解析が必要となっている。

本研究は溶融飛灰の発生と重金属等が塩化揮発し蒸発後集塵機において凝縮するメカニズムを明確にし、実プロセスにおける問題を解決し、さらに有効で効率的な新規プロセスを提案することを目的とした。まずは灰処理プロセスにおいて酸化物と塩化物の間の反応に関して解析を行い、塩化反応を促進する要因を明らかにする。灰処理プロセス中に生成していることが確認されている溶融塩の基本組成である $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ 系、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系の熱力学データを調査した。さらに擬三元系のパラメータを二元系データより計算し、その信頼性を確認したうえで、得られたデータからポテンシャル状態図を作成し、それらを元に、実際に操業中のプロセスにおける問題点解決を行った。

灰処理における塩化揮発のメカニズム

飛灰の乾式処理において、 Pb 、 Zn などの重金属

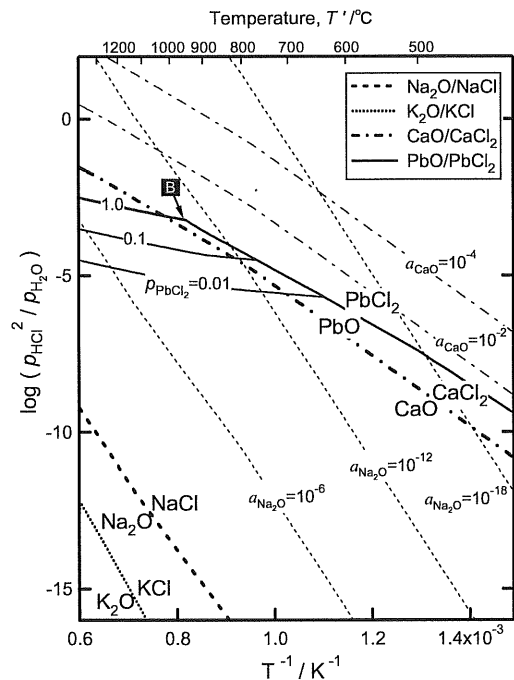


Fig.1 MCl-MO equilibrium as a function of $p_{\text{HCl}}^2/p_{\text{H}_2\text{O}}$ and reciprocal temperature. B is the boiling point of PbCl_2 .

類酸化物もしくは塩化物として存在している。酸化物・塩化物平衡を $\log(p_{\text{HCl}}^2/p_{\text{H}_2\text{O}})$ を縦軸、温度の逆数を横軸にとり Fig.1 に示す。これらの線上では各金属の酸化物と塩化物が平衡しており、これらの線を比較することにより 2 元素間の塩化反応においてどちらが塩化剤となるかの考察が可能である。すなわち、その平衡線が上に位置する金属の塩化物が塩化剤として作用し、平衡線が下に位置する金属の酸化物を塩化する。Fig. 1 より CaCl_2 が一つの強力な塩化剤として挙げられるが、実際のプロセスにはこの CaCl_2 がほとんど含まれないにも関わらず塩化反応は盛んに生じることが知られている。それ以外の塩化剤の存在が考えられる。 Na_2O の活量が低下した場合平衡線は上に移動し、Pb、Zn のそれよりも上に位置するので、 NaCl が塩化剤として作用することがわかる。実プロセスにおいて Na_2O 活量を下げる酸性酸化物成分として CO_2 、 SO_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 が挙げられる。そこで各温度において Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ の純成分中の Na_2O の活量を計算した。それぞれの Na_2O の活量は 1300°C 程度の高温度域ではほぼ同程度の活量の値を示すが、 $600\sim 900^\circ\text{C}$ の比較的低温域においては特に Na_2SO_4 中の Na_2O 活量が $10^{-8}\sim 10^{-15}$ 以下に及ぶ。すなわち Na_2SO_4 は Na_2O の活量を下げ塩化揮発の駆動力として働くことがわかった。

NaCl- Na_2CO_3 系、 Na_2CO_3 - Na_2SO_4 系の状態図と熱力学諸量

ホットフィラメント法を用い $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ 系の状態図中の各相変化温度の測定を行ったうえで、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を固体電解質として用いた起電力法により Na_2CO_3 の活量測定を行った。ホットフィラメント法により得られた液相線温度や共晶温度は既存の研究による値とよく一致した。また起電力法により得られた結果を Fig. 2 に示す。起電力の直線・曲線の屈曲点はそれぞれ状態図上の相変化温度とよく一致し、またその値は Dessureault ら¹⁾ によって状態図データの最適化により求められた過剰エンタルピーの値より計算した起電力値とよく一致した。また本系の起電力測定の際に正の起電力が検出されることは、 Na_2CO_3 の各生成が抑制されて過飽和状態が生じることから説明され、このように起電力法によって非平衡状態の考察も可能であることを示した。

Na_2CO_3 - Na_2SO_4 系の Na_2CO_3 の起電力測定の結果を Fig. 3 に示す。これらも同様に計算による値²⁾ とよい一致を示した。よって計算によるパラメータの信頼性を確認した。 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ 系の実測による Na_2CO_3 活量は本研究により初めて報告されるものである。

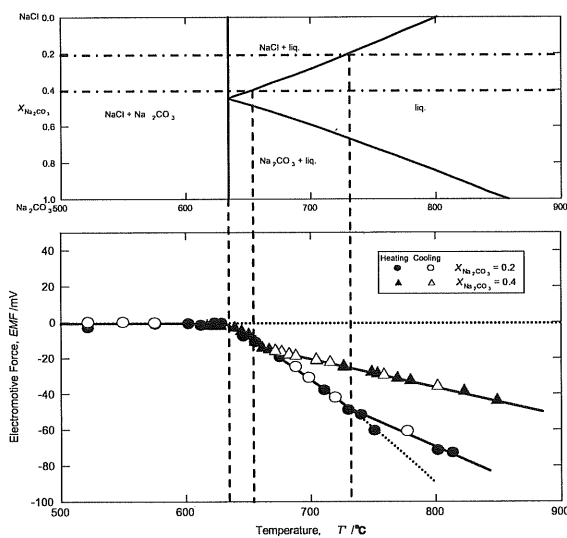


Fig. 2 EMF values measured for the composition of $X_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2$ and 0.4 . The upper figure indicates the phase diagram for the present system.

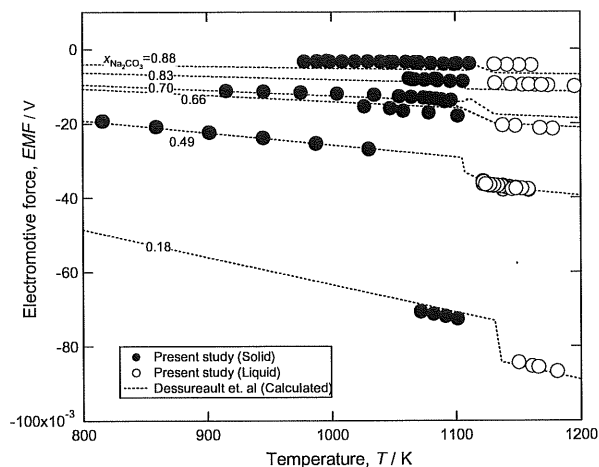


Fig. 3 EMF values measured for the various compositions of the Na_2CO_3 - Na_2SO_4 system.

アルカリ金属塩化物-炭酸塩-硫酸塩系の計算状態図と活量

$\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ 系、 $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 系、 Na_2CO_3 - Na_2SO_4 系とこれらの K 系の二元系のパラメータは報告されている。しかし $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ - Na_2SO_4 、 $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$ - K_2SO_4 擬三元系の熱力学諸量に関する報告は無い。そこでこれら二元形データを用いて $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ - Na_2SO_4 、 $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$ - K_2SO_4 擬三元系のパ

ラメータ計算を行った。各二元系の液相は理想溶液からほとんど差が見られなかったため Muggianu の式を用いて三元系の過剰モル自由エネルギーを得た。この値は理想溶液のそれから少し偏倚したものであることが明らかになった。得られた値を用いて、各相関係より $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ の二系の状態図計算を行った。その結果得られた状態図を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。両系共に 2 つの液相面からなり、塩化物と炭酸塩-硫酸塩の固溶体をそれぞれ初晶とする固液共存領域より低温側に液相と固溶体と塩化物の三相共存相が存在することがわかった。これに加えて $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系の起電力法による活量測定を行った結果、計算値とよく一致し、本研究により行われた計算が信頼できることがわかった。

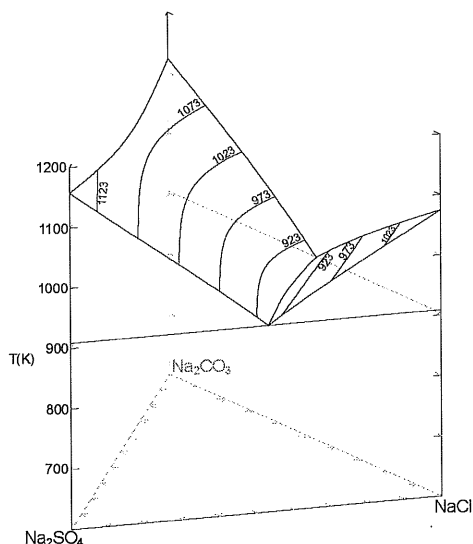


Fig. 4 The composition phase diagram for the $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ system.

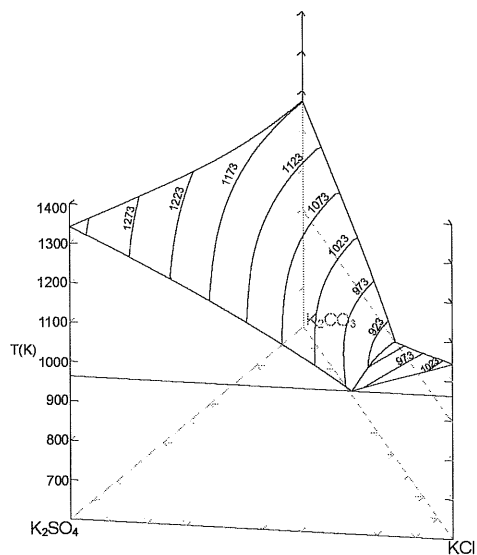


Fig. 5 The composition phase diagram for the $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ system.

実存の灰処理プロセスにおける反応解析と新規プロセスの提案

実プロセスにおける反応を理解し問題点を解決するためには、スラグ-溶融塩-ガス相間の反応を統括的に捉えて表現し、それにより考察を行う必要がある。そこでまずは固体スラグ中の Na_2O の活量に着目し、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の固相における各領域における Na_2O の活量の計算を行った。その結果、 SiO_2 に近い組成域で $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ より Al_2O_3 側の組成ある組成においては Na_2O の活量が 1.0×10^{-16} まで著しく下がることがわかった。

またガス相の主要成分である HCl 、 SO_x 、 CO_2 等の関数としてのポテンシャル状態図上に $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ 擬三元系の各相関係、等組成線と等蒸気圧線を示した。また Na と K のシリケートの相関係を重ねて示すことにより、スラグ-溶融塩-ガス相間の反応の考察を可能にした。以上をもとに、電気式灰溶融炉の一例として電気抵抗式溶融炉、燃料燃焼式灰溶融炉の一つとしてロータリーキルン式灰溶融炉における問題点の解析、解決法の提案を行った。いずれも Al_2O_3 の添加により固体スラグの組成制御を行い、反応時間を延長することにより当面の問題解決につながることを明らかにした。しかし依然不完全である資源回収などの目的を満たすプロセスとして、灰混合物を比較的低温に保持して含まれる重金属類を塩化物として蒸発凝縮相に移行させ、その後の残渣を高温に保持し溶融塩類を十分に分解させて化学的機械的安定性をもつスラグ及びペレットを得るという新規プロセスに向けての指針を示した。

結言

灰の溶融処理において重金属やアルカリ金属の塩化揮発が活発に生じるが、これはアルカリ金属酸化物の活量低下に大きく起因しており、活量低下の要因となるのは溶融塩中に含まれる硫酸塩と、ある組成における $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系化合物であることがわかった。 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ 擬三元系の計算により得られたパラメータを用いて作成した各ポテンシャル状態図を用い、実際の灰処理炉内で生じている反応解析が可能であり、操業中の処理炉の問題解決を行ったうえで以下のような要因が灰処理プロセスの問題解決において重要であり、かつ、灰からの資源回収と、

効率よく有効利用可能な無害物を得ることを可能とする新規プロセスの指針を与えた。

1. 1000°C程度の比較的低温と 1300°C程度における高温における反応は異なり、低温では熔融塩中への硫酸塩の生成と共に塩化反応が活発に生じ、高温では熔融塩の分解反応、直接揮発反応が生じる。
2. 固体スラグ - 熔融塩間の反応は固体スラグ中の組成を Al_2O_3 の添加により制御しスラグ中アルカリ金属酸化物活量を低下させることにより、 NaCl や KCl による塩化反応や熔融塩の分解反応を促進することが可能である。
3. 気相中の各成分のポテンシャルを制御することで特に熔融塩-ガス相間の反応を制御することが容易である。

Reference:

- 1) Y. Dessureault, J. Sangster, and A. D. Pelton, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 19 5 (1990) 1149.
- 2) Y. Dessureault, J. Sangster, and A. D. Pelton, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2941.