

元素分析法および熱分析法によるカルシウムスケール成分同定

久保倉宏一¹・田嶋広²・大平良一¹

Identification of Calcium Scale Components by HCN Element Analysis and Ignition Loss Measurement

Koichi KUBOKURA, Hiroshi TAJIMA, Ryoiti OHIRA

Summary

Qualitative analysis by X-ray fluorescence spectrometer were done for three kinds of scale, one was found in NaOH dilution tank for gas wet scrubber in incineration plant, and two was found in sampling line of leachate quality monitor and in air-bubbler of leachate treatment facility in landfill site. It gave only the information that the all scale consist of over 90% of calcium regarding elements which atomic weight is heavier than sodium.

More detailed analysis was done by using the CHN element analyzer and 900-degree ignition loss measurement for the calcium scale identification. As a result, the hydroxide and the carbonate content in the scale could be measured quantitatively. It clearly turned out by this method that the scale generated in the incineration plant at was hydroxide calcium and two kinds of scale generated in landfill site were calcium carbonate.

This became very profitable information for the cause elucidation and the prevention measures of calcium scale.

Key Words : スケール Scale, 清掃工場 Incineration Plant, 埋立場 Landfill Site,
水酸化カルシウム Calcium Hydroxide, 炭酸カルシウム Calcium Carbonate,
蛍光X線分析 X-ray Fluorescence Analysis, 元素分析 Element Analysis,
強熱減量 Ignition Loss

はじめに

スケールとは、水中に溶解あるいは懸濁している物質が、種々の原因で金属表面に析出したものである。スケールの種類は発生する施設や水の種類によって異なり、代表的なスケール成分にはTable 1に示したようなものがある。

清掃工場や埋立場においてスケール障害はボイラや冷却水系機器、污水处理設備、排ガス処理設備など多くの装置において、熱交換面、器壁、配管などに付着し、装置の破損、ポンプ吐出圧の上昇、流量低下など多くの障害を引き起こすことが知られている¹⁻³⁾。スケールが生成した場合、その成分を同定することは、スケール除去対策や以後のスケール生成抑制対策を実施する上で重要なことである。

当廃棄物試験研究センターにおいては、従来スケール物質試験は蛍光X線分析装置による非破壊定性分析のみを実施していたが、これだけではスケール成分の同定には至っていないかった。

今回、スケール同定試験にCHN元素分析と熱分析試験法の一つである強熱減量試験を適用して、より詳細な分

析を試みた。その結果、水酸化カルシウムと炭酸カルシウムスケールを明確に判別同定することができたので、その概要を報告する。

Table 1 Typical Component of Scales

スケール種呼称	化学式
炭酸カルシウム	CaCO_3
硫酸カルシウム	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
亜硫酸カルシウム	$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
リン酸カルシウム	$(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$
ケイ酸カルシウム	CaSiO_3
ケイ酸マグネシウム	$3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
水酸化マグネシウム	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
リン酸亜鉛	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
水酸化亜鉛	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
塩基性炭酸亜鉛	$\text{Zn}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

実験方法

1 福岡市保健環境研究所 廃棄物試験研究センター

2 福岡市保健環境研究所 廃棄物試験研究センター

(現所属 : 環境局指導部環境保全課)

1. スケール概要

1) 清掃工場で発生したスケール

清掃工場排ガス洗浄装置で使用する 24%水酸化ナトリウム水溶液は、市販 48%水酸化ナトリウム溶液を希釈タンクで 2 倍希釈して用いている。

この希釈タンクからガス洗浄装置に水酸化ナトリウムを供給することができなくなったため、タンク内部を空にして調べてみたところ、白色固形物が送液口を塞いでいるのが見つかった。また、タンク上部の液面に沿ってタンク壁面にスケールが多く生成していることも分かった。このような内部の状況から判断すると、スケールはまずタンク液面近くに生成した後、その量が増えるに従い脱落して、底面の送液口を塞いだものと考えられた。

2) 埋立場で発生したスケール

最終処分埋立場より発生する浸出水は、一箇所に集水して汚水処理施設にて水処理して放流されている。この集水された浸出水の導電率を自動測定機により常時観測しているが、検出器にサンプル水が流れなくなり、導電率の測定ができなくなった。サンプル送液ポンプを引き上げてみたが正常に動作していた。そこで、サンプル水採水管を調べてたところ、管内がスケールで閉塞していた。

また、水処理施設の原水槽散気ブローア装置の電流値が、監視装置で異常に高くなっているのが見つかった。実際に、原水槽を見てみると曝気量が平常よりも少なくなっていたので、散気管を水中から引き上げてみたところ、散気用の穴がスケールで閉塞していた。

2. 装置および分析条件

蛍光X線分析装置 HORIBA MESA - 500

測定条件 電圧 : 50 kV, 15kV

電流 : 自動, 自動

時間 : 50 秒, 50 秒

DT% : 自動, 自動

試料セル : あり

試料室 : 大気または真空

H/C/N 元素分析計 YANACO MT - 700H/C/N

オートサンプラー MTA - 600

電気炉 ADVANTEC KM - 600

イオンクロマトグラフ DIONEX DX - 100

オートサンプラー DIONEX AS1000

データ処理ソフト: SIC480 データステーション

イオンクロマトグラフ測定条件

カラム : IonPac CS12(4×250mm)

ガードカラム : IonPac CG12(4×50mm)

溶離液 : 20mM メタンサルホン酸

流量 : 1.0mL / 分

注入量 : 25 μL

検出器 : 電気伝導度(サブレッサー使用)

サブレッサー:

カチオンオートサブレッサー(リサイクルモード)

3. 方法

清掃工場での希釈タンク内スケール、埋立場でのサンプル水採水管内スケールおよび散気管内スケールの 3 件を試験用の試料として用いた。

採取したスケールを乳鉢で十分粉碎し、蛍光X線分析装置による原子量がナトリウム以上の元素組成分析およびH/C/N元素分析計による水素、炭素および窒素の定量を定法により行った。

カルシウム含有量の定量は、スケールを少量の過塩素酸にて溶解して、イオンクロマトにより行った。

また、粉碎した試料数十mgを用いて、900℃強熱減量を定法により測定するとともに、約 0.1%(w/v)懸濁水溶液のpHをpHメーターで測定した。

結果および考察

1. 蛍光X線分析装置分析結果

蛍光X線分析装置による、スケールの元素組成測定結果は、Table 2のとおりであった。

Table 2 Element analysis of scale by X-ray fluorescence analysis(relative %)

No.	サンプル名	カルシウム	鉄	珪素	その他
1	希釈タンク	99.2	0.8		
2	サンプル水採水管	97.3	1.4		
3	散気管	93.2	1.2	1.2	4.0

この結果、3 種類のスケールは全てカルシウムを主成分とするということが分かった。また、蛍光X線法では原子量がナトリウムより大きな元素を検出できるため、イオウやリンを含んでおらず、硫酸塩やリン酸塩スケールでないということも分かった。

3 種類のスケールの元素組成結果に差異はほとんど認められず、蛍光X線法による分析では同じ物質であるとも考えられた。スケールは、おそらく水酸化物あるいは、炭酸塩であると推察できた。

2. スケール懸濁液の pH 測定結果

スケールは水に不溶であるため、約 0.1%(w/v)の懸濁液のpHを測定したところ、表3のとおりであった。同時に水酸化カルシウムと炭酸カルシウム懸濁液のpHもあわせて測定し、Table 3に記した。

このpH測定結果より、No.1 希釈タンクスケールは水酸化カルシウム、No.2, 3 埋立場スケールは炭酸カルシウム

であろうと推察できた。

Table 3 pH of scale and calusium salt suspension

No.	サンプル名	pH
1	希釈タンク	12.0
2	サンプル水採水管	9.4
3	散気管	9.2
	水酸化カルシウム	12.0
	炭酸カルシウム	9.8

3. HCN 元素分析, カルシウム定量, 強熱減量
水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの判別および同定を目的として, HCN 元素分析, カルシウム定量および強熱減量の測定を行い, その結果を Table 4 に示した。

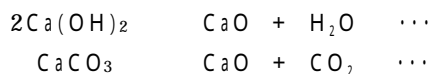
Table 4 Result of element analysis, calusium and ignition loss (%)

No.	サンプル名	水素	炭素	窒素	カルシウム	強熱減量
1	希釈タンク	2.4	0.2	0.0	52.0	26.0
2	サンプル水採水管	0.2	11.8	0.1	38.2	42.7
3	散気管	0.1	11.7	0.1	40.2	44.0
	水酸化カルシウム	2.7	0.0	0.0	54.1	24.3
	炭酸カルシウム	0.0	12.0	0.0	40.0	44.0

注: 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウムの値は計算値

以上の炭素, 水素およびカルシウム含有量から考えて, No. 1 スケールはほぼ 100% 水酸化カルシウムであり, No. 2, 3 スケールはほぼ 100% 炭酸カルシウムであるということが, 定量的に明確となった。

水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの熱的安定性については, 両者はそれぞれ 580 および 900 以上で, 式のとおり分解する⁴⁾。



従って, 900 強熱減量の測定により水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの判定が可能である。また, HCN 元素分析計は, 900 - 1000 において試料を燃焼させるため, 両者に含まれる水素および炭素の測定が可能であり, 水酸基または炭酸基の定量が可能である。

固体中の炭酸基定量方法には, 酸を加え発生した二酸化炭素をガスクロで定量する方法⁵⁾もあるが, 分析操作が煩雑であり, 水酸基の定量することはできない。炭酸ナトリウムは 1000 以上でも熱的に安定なため, 炭酸基含有量を元素分析計で分析できないため, 酸分解法による分析を実施しなければならない。しかし, 炭酸カルシウムの場合は, 元素分析法は有効な手段となる。更に, 炭素含

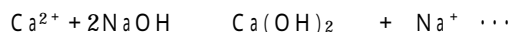
有量だけでなく水素含有量も同時に測定するには, 元素分析法を用いなければならない。

元素分析計が利用できない場合でも, 900 強熱減量の測定により, 水酸基および炭酸基の含有量を半定量的に測定可能であり, カルシウムスケール同定において非常に有効な手段であることも判明した。

4. スケール生成原因および対策

清掃工場排ガス洗浄装置で発生したスケールは, 市販 48% 水酸化ナトリウム水溶液を水で希釈するタンクで生成しており, そのスケールはほぼ 100% 水酸化カルシウムであった。このカルシウムは, 希釈用の水に由来していると考えられる。

元来, 水酸化カルシウムの製法の一つに, 式で示すカルシウム塩水溶液に水酸化アルカリを加えるという方法がある。従って, 希釈用水として地下水や水道水を使用していれば, 水中のカルシウムにより水酸化カルシウムスケールの発生は当然であるといえる。



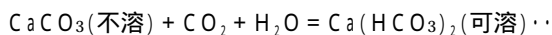
数年前に別の清掃工場において, 排ガス洗浄装置内の希釈水酸化ナトリウム水溶液をヘッドタンクに送水する配管がスケールで閉塞し送液不能となったため, 焼却停止せざるを得なかったという事例があった。復旧のために, 閉塞した送液管を新しいものに取り換えて焼却再開をしたが, 交換には多大の費用を要した。同時に, スケールの分析を蛍光 X 線法のみで行った結果, 表 2 と同じようにカルシウム 99.1% と分析されたが, スケール成分同定や原因の把握まで至ってなかった。このため, 再発防止策も不明であった。今回の結果および状況から判断して, 当時のスケール成分も水酸化カルシウムであったと考えられる。

排ガス洗浄装置は多量のプラスチックを焼却する現代の清掃工場の環境対策装置として重要なものであるため, 今回のようなスケール発生による装置停止は極力回避しなければならない。スケール防止には, 水酸化ナトリウム溶液の希釈にカルシウムが低濃度の水を使用すればよいが, 脱イオン水を用いることは費用面から相応しいものとはいえず, 水道水または地下水が適切であると考えられる。これらの水中のカルシウム濃度はゼロではないので, 水酸化カルシウムのスケールが発生する可能性があることを理解した上で装置の運転を行う必要がある。

水酸化カルシウムは, 酸による洗浄で容易に除去可能である。したがって, 清掃工場の定期修理の際に, 水酸化ナトリウム水溶液希釈装置周辺のタンクや送水管を, 酸により定期的に洗浄することが, 停止事故を未然に防止するために重要であると考えられた。

一方, 埋立場のスケール生成については, 近年多くの最終処分埋立場で問題となっている⁶⁾。これは, 近年の埋

立場では埋立物の主体は焼却残渣であるため、その浸出水中のカルシウム濃度が上昇しているからである。埋立地から発生した浸出液は埋立地を通過しているため、溶存二酸化炭素濃度が通常より高くなっていると考えられる。従って、カルシウムは炭酸水素カルシウムとなって溶解している。



しかし、浸出水流入槽や処理原水槽で攪拌のため曝気されると、溶存二酸化炭素濃度が減少し、式の反応が左へ進行し、炭酸カルシウムがスケールとして析出してくると思われる。従ってスケール防止法の一つとして、空気攪拌に換えて機械攪拌を導入することも考えられる。しかし、将来的に浸出水中のカルシウム濃度が上昇していくことを考えると、この方法でもスケール防止ができず、逆にスケールが発生する機会を増やすことになりかねない。従って、今後、スケール分散・防止剤の利用などについて検討をしていく必要があると考えられる。

カルシウムスケール成分の定量同定に対して、従来の蛍光X線分析に加えて、HCN 元素分析および強熱減量の適用性を検討した。工場および埋立場で発生したスケール成分の同定には非常に有効な手段であった。しかし、実際のプラントなどで発生するスケールは更に複雑な組成を持っており、鉄、マンガンなどを含む例も多い。今後このようなスケールに対しても、HCN 元素分析および強熱減量の適用性を検討していきたいと考える。

ま と め

1. 清掃工場および埋立場で発生したスケール 3 件に

ついて、原因物質および原因について試験を行った。

2. 原子量がナトリウム以上の元素についての蛍光X線定性分析では、3 件のスケールともカルシウムが 90% 以上を占めていた。
3. CHN 元素分析と 900 強熱減量試験を行い、スケール中の水酸基含有量と炭酸基含有量を測定することができた。
4. その結果、清掃工場のスケールは水酸化カルシウムであり、埋立場の 2 件のスケールは炭酸カルシウムであると同定できた。
5. CHN 元素分析と 900 強熱減量試験は、カルシウムスケール発生原因の解明と防止対策に対して有用であった。

文 献

- 1) 基 昭夫 他：清掃工場の煙突内筒鋼板のスケールに関する調査，東京都清掃研究所研究報告 20，129-139，1990
- 2) 竹内 誠 他：埋立処分場における送水管付着スケールの性状について(その 1)，東京都清掃研究所研究報告 21，177-183，1991
- 3) 川西 敏雄 他：埋立浸出水処理施設の管理，都市清掃 45，66-75，1992
- 4) 化学大事典，共立出版
- 5) 日本分析化学会北海道支部編：環境の分析化学，117(1998)
- 6) 内田敏仁 他：ゴミ埋立地浸出水系におけるスケール防止，埋立地における高塩類問題と技術的対応(廃棄物埋立処理処分部会報告書)，96 - 102，1996