

2-5-1 焼却炉内焼結物の成分と生成のメカニズムに関する一考察

東京都下水道サービス株式会社 技術部 技術開発課 小橋 潤
(現 東京都水道局 水質センター 企画調査課)
島田 誠一
(現 東京都下水道サービス株式会社 施設部 水質課)
曽根 啓一
(現 東京都下水道サービス株式会社 下水道技術研究室)

1. はじめに

東京都内の水再生センターでは近年、汚泥焼却工程において焼却炉内でのクリンカ発生による流動不良及び煙道や空気予熱器付近で焼却灰が付着し設備が閉塞するトラブルが頻発している。閉塞の原因については、今までの調査から焼却灰中のりん濃度が経年的に上昇している中で、焼却時に融点の低いりん化合物が生成され熔融し、これが煙道付近で冷えて固形化し付着することを解明し、その対策として焼却前の汚泥にポリ鉄を添加することが有効であることを報告¹⁾している。

東京都下水道サービス株式会社は、東京都水道局の汚泥処理の包括委託業務を行っているが、近年、高度処理の導入など汚泥中のりん含有率の上昇に伴い、クリンカの発生や煙道閉塞といったトラブルが発生している。令和3年1月には、23区内の一箇所の焼却設備から同時に色や形状が異なるクリンカや閉塞物等の焼結物が発生し、焼却炉が停止した。本調査では、その際に発生した焼結物について、成分分析、SEM-EPMAによるバインダー成分の解析及び膠着度試験を行い、生成メカニズムについて考察した。

2. 調査方法

本調査の分析対象試料として、焼却炉（令和3年1月採取）の閉塞事象が生じた際に採取したクリンカ2検体（赤色、灰色）、閉塞物2検体（赤色、白色）及び使用していた経年珪砂1検体の計5検体を選定した。また、調査方法としては以下の3項目である。

2.1 成分分析調査

選定した5検体及び珪砂の新砂1検体に対して、JISR5202に準拠し、9成分(SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5)の分析を行った。また、成分値を用いてそれぞれの試料の閉塞抑制指標値を算出した。この閉塞抑制指標値とは、焼却炉煙道閉塞の危険性を示す数値であり、焼却灰中の金属類とりんとの比率から算出される。この指標値が1以下になると閉塞等の危険性があるとされる。

2.2 SEM-EPMAによるバインダー成分調査

各焼結物の形状を作るためには何らかのバインダーが必要であると考えられた。そこで選定した5検体について、SEM-EPMA（走査電子顕微鏡-電子プローブマイクロアナライザ）により、焼結物中のSi等の核となる粒子と、その周囲を覆うバインダーを解析した。SEM-EPMA解析にはJXA-8200（日本電子（株）製）を用いた。加速電圧は15kV、倍率は1,000倍、観察像は反射電子像、測定元素は、Si, Al, Ca, Mg, Fe, P, K, Na, Sとした。

2.3 膠着度試験

選定した5検体の焼結温度を推定するために、膠着度試験を行った。この膠着度試験と

は、金属圧粉体の耐摩耗性及び先端安定性の定量的な評価に用いられるラトラ試験を応用し、焼結態の固さを定量化するための指標である「膠着度」を求める試験である。前処理した試料*をラトラ試験機にセットし、所定の回転数で回転させ、試料の減少重量を測定し、その差が少ないものほど膠着度が高いとされる。膠着度は次の式で算出できる。膠着度が 0.2 以上で付着しやすくなり、0.4 以上で軟らかい塊となり、0.8 以上で固い焼結物を形成する。

$$\text{膠着度} = \frac{\text{ラトラ試験後の重量}}{\text{ラトラ試験前の重量}}$$

*一度微粉碎した 5 検体（クリンカ・閉塞物・経年珪砂）を電気炉で 800℃～1,200℃で焼結したものの。

3. 調査結果

表-1 成分分析結果

3.1 成分分析調査結果

成分分析結果を表-1 に示す。閉塞抑制指標値は、白色閉塞物のみ、0.89 と 1 を下回ったが、その他の試料はいずれも 1 を超えていた。クリンカについて比較すると、灰色クリンカは、 P_2O_5 が多く含まれており、赤色クリンカに比べて指標値が低いものの、両クリンカの組成に大きな差異は見られなかった。閉塞物について比較すると、赤色閉塞物は SiO_2 及び SO_3 が多く存在したが、白色閉塞物は P_2O_5 が多く存在し、両閉塞物の組成に差が見られた。経年珪砂は新砂と比べて、 SiO_2 が大きく減少し、全体的に他の成分が増加しており、特に P_2O_5 が大幅に増加した。また、経年珪砂は、赤色クリンカ・灰色クリンカと同程度の組成であるため、クリンカは経年珪砂が主体となり形成された可能性がある。

		クリンカ		閉塞物		珪砂	
		赤色	灰色	赤色	白色	経年珪砂	新砂
含有率 (%)	SiO_2	29.8	25.6	25.2	18.3	26.1	95.2
	Al_2O_3	11.0	10.2	10.3	8.6	10.2	1.5
	CaO	9.3	9.0	9.5	8.0	9.0	0.4
	MgO	4.9	4.9	4.8	6.7	4.9	0.0
	Na_2O	1.4	1.5	1.8	2.2	1.5	0.1
	K_2O	2.5	3.0	2.8	4.4	3.1	0.8
	Fe_2O_3	11.2	10.8	9.0	9.9	10.8	0.2
	SO_3	0.2	0.0	6.3	0.0	0.1	<0.01
	P_2O_5	27.8	31.9	26.8	39.7	31.5	0.1
	閉塞抑制指標	1.40	1.16	1.34	0.89	1.18	-

3.2 SEM-EPMA によるバインダー成分調査結果

SEM-EPMA によるバインダー成分調査結果を表-2 に示す。3.1 で行った試料全体の成分分析結果と比較すると、赤色クリンカ及び灰色クリンカは、バインダー部分の Al_2O_3 及び P_2O_5 が増加し、閉塞抑制指標値は 1 を下回った。一方、赤色閉塞物は、バインダー部分の Al_2O_3 及び CaO が増加し、 P_2O_5 に大きな変化はなかった。白色閉塞物は、バインダー部分の CaO 及び P_2O_5 が増加した。経年珪砂は、バインダー部分の CaO が大きく増加した。以上よりクリンカ及び閉塞物ともにバインダー部分の主元素はりんであることがわかったが、バインダー成分の化合物の特定には至らなかった。

表-2 SEM-EPMA 定性分析結果との成分比較

		クリンカ				閉塞物				珪砂	
		赤色		灰色		赤色		白色		経年珪砂	
		試料全体	バインダー	試料全体	バインダー	試料全体	バインダー	試料全体	バインダー	試料全体	バインダー
含有率 (%)	SiO_2	29.8	26.6	25.6	29.0	25.2	28.1	18.3	4.8	26.1	32.3
	Al_2O_3	11.0	16.0	10.2	12.3	10.3	14.6	8.6	9.7	10.2	8.0
	Fe_2O_3	11.2	4.7	10.8	6.4	9.0	7.0	9.9	11.7	10.8	8.1
	CaO	9.3	9.4	9.0	8.7	9.5	14.1	8.0	14.1	9.0	17.6
	MgO	4.9	1.8	4.9	2.1	4.8	5.1	6.7	5.8	4.9	2.4
	Na_2O	1.4	0.6	1.5	1.6	1.8	0.4	2.2	2.9	1.5	0.9
	K_2O	2.5	1.5	3.0	0.9	2.8	2.1	4.4	2.9	3.1	0.8
	P_2O_5	27.8	39.5	31.9	37.5	26.8	28.6	39.7	46.0	31.5	29.9
		閉塞抑制指標	1.40	0.92	1.16	0.87	1.34	1.56	0.89	0.93	1.18

た。

3.3 膠着度試験結果

膠着度試験の結果を表-3に示す。白色閉塞物は850℃～900℃、赤色閉塞物及び灰色クリンカは900℃～950℃、赤色クリンカは950℃～1,000℃で焼結していた。閉塞物、クリンカともに色の違いによって焼結温度が異なっていた。また、経年珪砂は赤色閉塞物と似た膠着度の傾向を示した。

表-3 膠着度試験結果

		クリンカ		閉塞物		珪砂
		赤色	灰色	赤色	白色	経年珪砂
膠着度 (-)	焼結なし	0.82	0.99	0.88	0.63	-
	800℃焼結	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	850℃焼結	-	-	<0.01	<0.01	-
	900℃焼結	<0.01	<0.01	<0.01	0.80	<0.01
	950℃焼結	0.20	0.95	0.71	1.00	0.60
	1,000℃焼結	0.81	0.99	0.98	-	0.91
	1,100℃焼結	0.99	1.00	-	-	1.00
	1,200℃焼結	1.00	1.00	-	-	1.00

膠着度が0.8以上

4. 結果と考察

4.1 膠着度及び成分分析の関係

図-1のクリンカと経年珪砂の膠着度試験結果から、経年珪砂の膠着度は、赤色クリンカと灰色クリンカの膠着度の中間にある。また成分分析結果より、赤色クリンカ、灰色クリンカ及び経年珪砂は同程度の成分組成である。さらに、いずれの3試料も膠着度上昇温度が900℃以上であることから、クリンカは、経年珪砂が炉内の高温部分（炉内のガスガン付近）で熔融し焼結したものであると考えられる。

また、図-2の閉塞物の膠着度試験結果から、白色閉塞物は、赤色閉塞物や図-1中の赤色及び灰色クリンカよりも低い温度（850℃）で膠着度が上昇している。また、成分分析結果より、赤色閉塞物と比較して白色閉塞物はP₂O₅の割合が高い。以上のことから、焼却灰中のP₂O₅成分比率が高まると現状の焼却温度（850℃）でも、白色に焼結する可能性がある。

4.2 色と焼結物の関係

赤色クリンカ、灰色クリンカ及び経年珪砂を1,200℃まで焼結させたとき、元色に関わらず灰色になった様子を確認した（一例として図-3に、赤色クリンカの焼結時の色変化を示した）。クリンカの色は、成分組

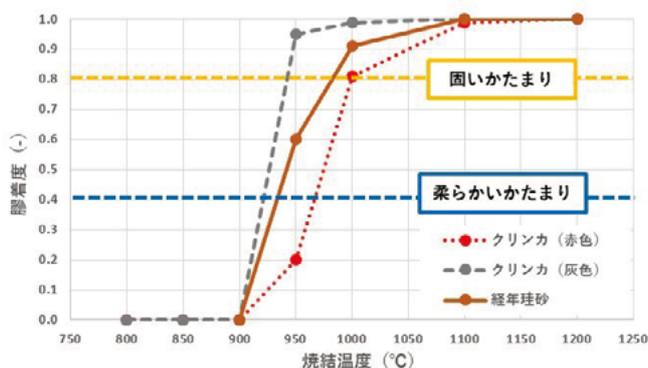


図-1 クリンカ・経年珪砂の膠着度比較

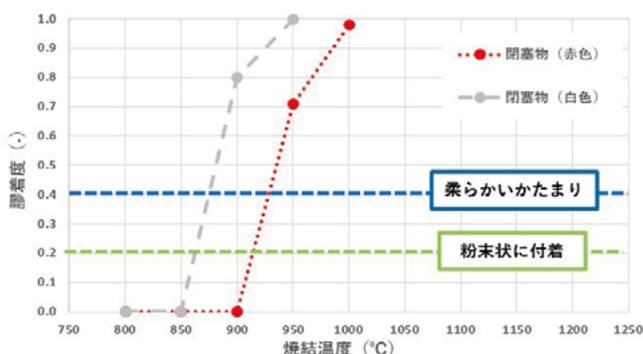


図-2 閉塞物の膠着度比較

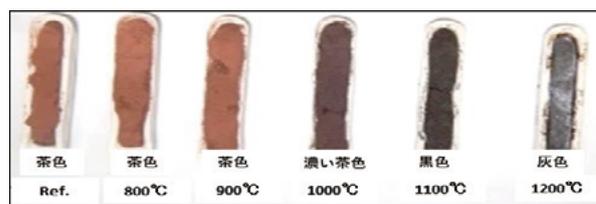


図-3 赤色クリンカ焼結時の色変化の一例

成のみからではなく、熱履歴（試料が受けた温度変化の履歴）の違いからも変化し得ると考えられる。つまり、焼却灰と珪砂の混合物は、炉内の最も温度の高いガスガン付近でより高温に曝されることで金属成分が溶融して、灰色（メタリックな色合い）まで変化することを示唆している。一方で閉塞物の色の違いは、成分組成の違いにより生じると考えられる。つまり白色閉塞物は、赤色閉塞物に比べると、りん濃度が高いため、色の違いが生じたと考えられる。

4.3 焼結物の生成メカニズム

本調査により、クリンカの生成メカニズムについては、900℃以上の温度帯（焼却炉内のガスガン付近）で、焼却灰と経年珪砂が溶融し焼結すること。さらに、クリンカの色は、熱履歴の違いからも変化する可能性があることがわかった。一方、閉塞物の生成メカニズムについては、焼却灰中のりん濃度が高まると 850℃付近の温度帯でも、焼却灰が溶融し煙道内で焼結することがわかった。また、閉塞物の色の決定要因は、焼却灰中の成分比によるものであり、焼却灰中のりん濃度が高まると閉塞物の色がより白色になる可能性がある。

参考文献

1) 黒住光浩、冠城敏之、中田友三、塚原純哉：下水汚泥焼却炉の閉塞危険性評価方法及び閉塞防止方法、Vol. 53、No. 647、下水道協会誌、2016、PP. 88-97