

### 3-2-3 クリンカ及び煙道閉塞物の生成要因と

#### 薬剤添加による灰の性状変化に関する考察

東京都下水道サービス(株) 施設部 水質課 塩谷 聡  
(現 東京都下水道サービス(株) 国際事業支援室)  
佐伯 朋哉  
八木澤 和真

#### 1. はじめに

近年、下水汚泥焼却炉の煙道(焼却炉～空気予熱器間)で閉塞する事案が発生している。その要因として、東京都では水処理の高度処理化により汚泥中のりん含有率が上昇し、焼却灰が低融点化して熔融すること等により、煙道が閉塞する危険性が高まると報告<sup>1)</sup>している。

そこで、本調査では、薬剤の添加による焼却灰の性状変化、及び X 線回折装置(以下、XRD)による構造解析の視点から、クリンカ及び煙道閉塞物の生成及び抑制効果について考察したので報告する。

#### 2. 経緯及び目的

##### 2.1 閉塞抑制指標値とゼーゲル式

焼却灰の熔融メカニズムについては、様々な調査がなされており、焼却灰の組成による影響が大きいと考えられている。東京都では、閉塞の危険性を判断する指標として「閉塞抑制指標値」[以下、「指標値」(※1)]が提案されており、指標値が1以下の場合に「閉塞の危険性あり」と判断している。

$$\text{※1 閉塞抑制指標値} = \left\{ \frac{Fe_2O_3}{M(Fe_2O_3)} \cdot 2 + \frac{Al_2O_3}{M(Al_2O_3)} \cdot 2 + \frac{CaO}{M(CaO)} \cdot \frac{2}{3} + \frac{MgO}{M(MgO)} \cdot \frac{2}{3} \right\} / \left\{ \frac{P_2O_5}{M(P_2O_5)} \cdot 2 \right\}$$

$M_i$  [g/mol]: 化合物  $i$  の分子量

また、合流式下水道において、降雨後は晴天時に比べ、焼却灰の指標値及び融点が上昇することが分かっている<sup>2)</sup>。これは降雨に伴い、汚泥中の無機分が増加するため、流入した土砂由来の高融点物質であるアルミニウムやケイ素等を多く含有することに起因する影響と考えられている。

一方、窯業では高融点のアルミナ( $Al_2O_3$  中性酸化物)、ケイ素( $SiO_2$  酸性酸化物)を低融点で融解させるため、木灰、石灰等(塩基性酸化物)を添加し釉薬を調合している。その際に、ゼーゲル式(※2)を用いて木灰、石灰等の添加量を決定している<sup>3)</sup>。

$$\text{※2 ゼーゲル式: } \left. \begin{matrix} aR_1O \\ bR_2O \end{matrix} \right\} x Al_2O_3 \quad y SiO_2$$

a, b, x, y の係数はモル比を示し、 $R_1O$ ,  $R_2O$  は塩基成分( $K_2O$ ,  $Na_2O$ )を表す。a + b = 1 になるように式全体を除する。

## 2.2 指標値とゼーゲル値の関係について

都内水再生センターの煙道閉塞が無かった焼却灰と閉塞に至った焼却灰の成分分析を行った。調査期間は、平成30年4月～令和元年3月である。図1は、指標値とゼーゲル式から求めたゼーゲル値の関係を示したものである。閉塞に至った灰は、比較的ゼーゲル値が低い領域に多く存在している。これより、アルミニウム及びケイ素が焼却灰の融点の上昇等に関係し、両物質の添加による煙道閉塞の生成抑制効果(以下、抑制効果)が期待できた。そこで、両物質の添加、加熱実験を行い、抑制効果について検証した。

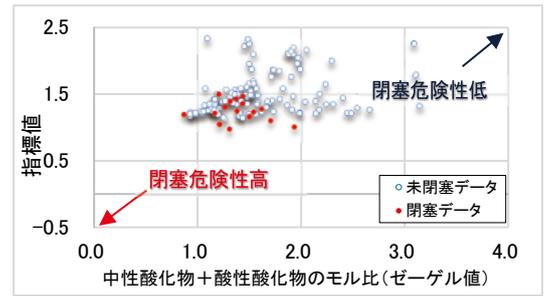


図1 指標値及びゼーゲル値の関係

## 3. 実験概要

煙道閉塞物を電子顕微鏡で観察すると部分的に溶解していることが確認できる(図2)。この時、溶解した閉塞物は、強度が増し、収縮が起きること(見かけ比重の増加)がこれまでの調査で分かっている(表1)。また、焼却炉内閉塞物の脆弱化(見かけ比重と強度の低下)が剥離性の改善に繋がったという報告もある<sup>4)</sup>。

そこで本実験では、加熱による試料の収縮の割合を示す面積収縮率(図3)と、加熱後の試料の圧壊強度(図4)の計測を実施し、煙道閉塞物等の生成抑制効果について評価を行った。以後は試料の収縮及び強度の低減効果を「抑制効果」と定義し、調査を行った。

各試料に対する添加、加熱実験の内容を以下に示す。

- 実験試料 : 灰化脱水汚泥(脱水汚泥を600℃で強熱したもの)
- 添加薬剤 : ①乾燥させたPAC( $Al_2O_3$ として90.5%含有)  
②粉砕したケイ砂( $SiO_2$ として89.7%含有)
- 添加割合 : 無添加、5wt%、10wt%、20wt%、30wt%
- 試料データ : 試料1 指標値0.96、ゼーゲル値0.79  
試料2 指標値0.99、ゼーゲル値0.88  
試料3 指標値1.26、ゼーゲル値0.99

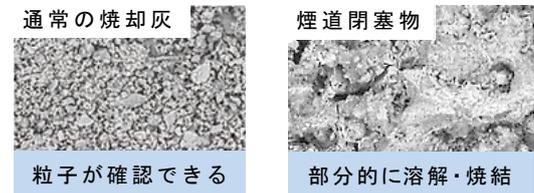


図2 顕微鏡観察(1000倍)

表1 加熱実験結果

加熱温度(℃)	850	875	900	950
面積収縮率(%)	0	2.03	21.6	48.4
圧壊強度(N/mm <sup>2</sup> )	0.13	0.81	15	計測不能
粒子の溶解	なし	微量の溶解あり	部分的に溶解	ほぼ全体が溶解

※実際に煙道に閉塞した塊を粉砕して試験を実施

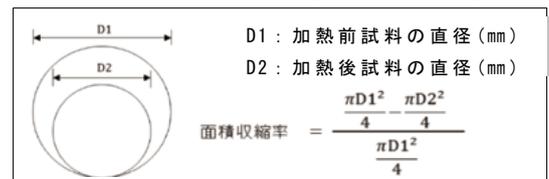


図3 面積収縮率の算出方法

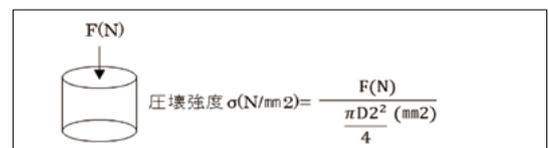


図4 圧壊強度の算出方

試料に各物質を添加して、外径φ5mmの白金製容器

に充填し、900℃で1時間加熱後、面積収縮率を算出した。なお、東京都における焼却炉の設定温度は850℃であるが、比較実験のため、900℃を加熱温度とし、加熱した試料が完全に崩壊する荷重F(N)及び強度σ(N/mm<sup>2</sup>)をフォースゲージ(IMADA DST-500N)にて計測した。

## 4. 実験結果

試料に①乾燥させた PAC( $Al_2O_3$ として 90.5%含有)、②粉砕したケイ砂( $SiO_2$ として 89.7%含有)を添加後、添加率ごとの面積収縮率、圧壊強度を計測し、無添加の計測値を 100%として相対評価を行った。

### 4.1 アルミニウム添加による抑制効果

アルミニウム添加試料の面積収縮率、圧壊強度は共に無添加試料に比べ、低下した(図 5)。添加率 5wt%では、面積収縮率が無添加時の絶対値に比べ 13~17%低下し、圧壊強度は最大で無添加時の約 60%まで低下した。添加率 30wt%では、いずれの試料においても粉体に近く、面積収縮率、圧壊強度は小さかった。

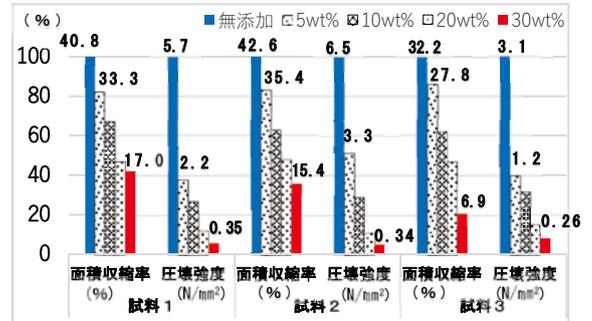


図 5 面積収縮率と圧壊強度(Al 添加)

### 4.2 ケイ素添加による抑制効果

ケイ素添加による試料の面積収縮率、圧壊強度は、アルミニウム添加と同様ともに低下した(図 6)。一方、添加率毎の抑制効果は 5wt%の場合、面積収縮率の低下が無添加時の絶対値に比べて、6.5~12%程度、圧壊強度の低下も最大 36%に留まりアルミニウムと比較し抑制効果はやや低い結果となった。

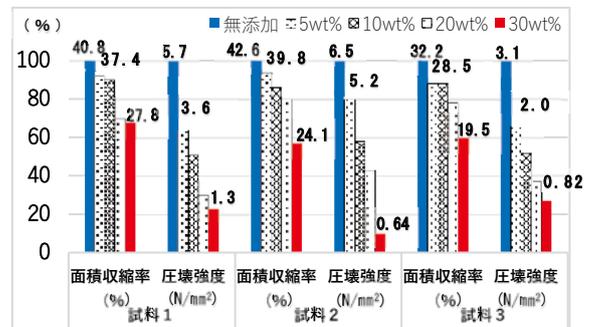


図 6 面積収縮率と圧壊強度(Si 添加)

以上のことから、汚泥へのアルミニウムとケイ素の添加は、煙道閉塞の生成抑制対策として一定の効果があることが見出された。しかし、実施設での添加運用を想定した場合、珪砂については一度粉砕し、かつ汚泥中で十分に攪拌混合するために新たな付帯設備が必要となることから、実用面において課題が残る。そこで、薬剤添加に既存設備を活用でき、ハンドリングが比較的容易なアルミニウム系薬剤である PAC を添加剤とした調査を実施することとした。

## 5. アルミニウム添加による灰性状の変化について

### 5.1 PAC 添加、加熱による灰性状の変化

アルミニウム添加による灰の性状変化を把握するため、脱水汚泥 200mL(指標値 0.97 ゼーゲル値 0.70)に対して、PAC を 1~4mmol 添加し、焼却温度である 850℃に加熱した際の生成物質について、XRD でデータ解析した(図 7)。

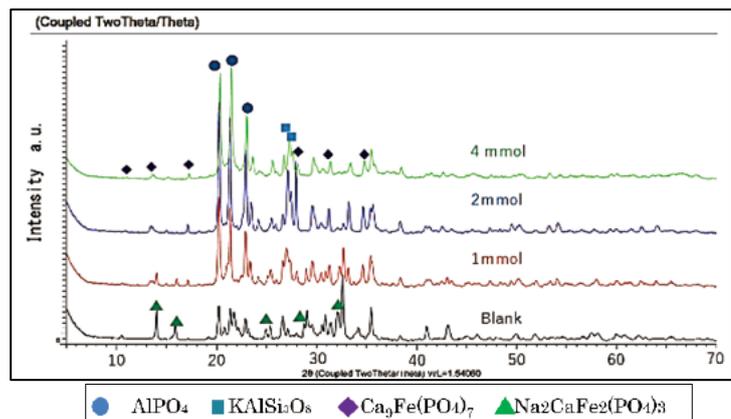


図 7 PAC 添加後の XRD データ

無添加の状態ではりん酸鉄アルカリ(土類)金属である  $\text{NaCaFe}(\text{PO}_4)$  が検出されていたが、PACの添加により  $\text{AlPO}_4$  以外に  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  が発現し、 $\text{NaCaFe}(\text{PO}_4)$  のピークが消失したことから、PAC添加による灰性状の変化が確認された。

## 5.2 煙道閉塞物等のXRD解析結果

令和元年から令和4年にかけて都内の下水汚泥焼却炉で生成した①クリンカ、②煙道閉塞物、③閉塞危険性が低いと判定された焼却灰(指標値1.5以上)について、XRDにより解析したデータを集計した。全ての試料には、高融点物質である  $\text{AlPO}_4$  や  $\text{SiO}_2$  以外にりん酸鉄アルカリ(土類)金属が共通して検出された(図8)。

②煙道閉塞物の全試料(N=15)には、りんと鉄やアルカリ金属類が混合した  $\text{KCa}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{KFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$  等のりん酸鉄アルカリ(土類)金属が確認された(表2)。一方、③閉塞危険性が低い焼却灰の試料の9割(N=50中45該当)に、 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  が存在することを確認した。

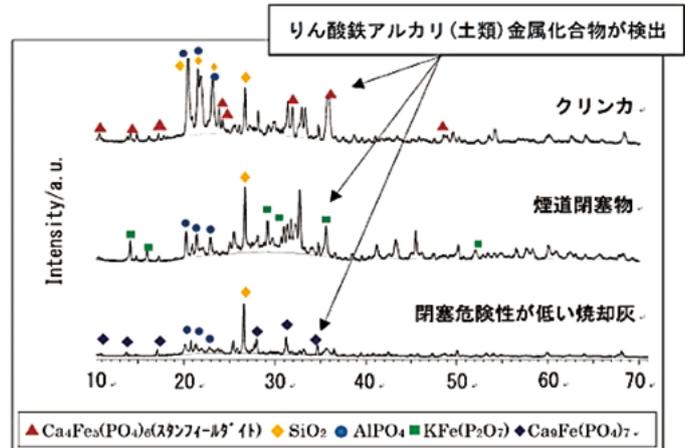


図8 XRDによる解析結果

表2 煙道閉塞物及び焼却灰の構造式

### ■煙道閉塞物から確認された物質

化合物	構造式
りん酸鉄カリウムカルシウム	$\text{KCa}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$
りん酸鉄カリウム	$\text{KFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$
りん酸鉄ナトリウムカルシウム	$\text{Na}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

### ■閉塞危険性が低いと判定された焼却灰から確認された物質

りん酸鉄カルシウム	$\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$
-----------	---------------------------------------

## 6. 考察及び今後の取組み

実験及び調査により、得られた知見は以下のとおりである。

- ・アルミニウム、ケイ素ともに煙道閉塞物等の生成抑制の効果を確認できた。特に、アルミニウム系薬剤を添加5wt%した場合、圧壊強度が無添加時に比べ、最大60%以上低下し、効果が最も大きくなった。
- ・アルミニウム添加により、 $\text{NaCaFe}(\text{PO}_4)$  が消失し、 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  が生成する傾向を示した。また、高融点物質の  $\text{AlPO}_4$  も生成され、抑制効果のある可能性が示唆された。
- ・クリンカ、煙道閉塞物、焼却灰には、りん酸鉄アルカリ(土類)金属が共通して含まれ、閉塞危険性が低い焼却灰には  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  が含まれる傾向を示し、アルミニウムを添加した場合と同じ物質が存在することを確認した。
- ・りん酸鉄アルカリ金属は、煙道閉塞の発生に何等かの形で関与していると予想できるものの、これらの物質が煙道閉塞物等の発生メカニズムにどのような影響を及ぼすかまで解明するには至らなかった。
- ・今後の取組みとして、アルミニウムの添加による抑制効果と合わせ、焼却灰における組成割合や熱的性質、汚泥中の物質との化学反応等を含めた生成要因を解明するため、引き続き調査を進めていきたい。

## 参考文献

- 1) 黒住光浩ほか「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」下水道協会誌 No647 2016.9
- 2) 小泉僚平ほか「示差熱分析及び成分分析から見た焼却炉閉塞についての一考察」第57回下水道研究発表会
- 3) 高嶋廣夫「陶磁器釉の科学」内田老鶴圃
- 4) 森祥紀ほか「石炭ボイラのクリンカ脆弱化薬剤の検討」中部電力㈱技術開発ニュース 2014年3月(150号)