

## 〈研究発表〉

### 成分分析及び示差熱分析から見た焼却炉施設の閉塞に関する一考察

島田 誠一<sup>1)</sup>, 小泉 僚平<sup>2)</sup>, 曾根 啓一<sup>1)</sup>

八島 卓寛<sup>1)</sup>, 後藤 麻希<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 東京都下水道サービス(株)

(〒100-0004 東京都千代田区大手町2-1-1 大手町野村ビル11階 E-mail: seiichi-shimada1@tgs-sw.co.jp)

<sup>2)</sup> 現 東京都水道局

#### 概要

近年、下水汚泥焼却プロセスにおいて、流動床式焼却炉内でクリンカが発生して流動不良を起したり、煙道において堆積物が固着して、閉塞する現象が発生している。これらの現象は焼却炉の運転に支障をもたらした大きな課題となっている。

今回、生成した焼却炉内クリンカ及び煙道閉塞物について熱的挙動を把握するため膠着度分析及び熱重量・示差熱分析(TG/DTA)を実施して、それぞれの熔融温度を調べるとともに、固着粒子の表面成分分析(EPMA)を実施して成分の分布について調査を行い、これらの生成プロセスについて知見が得られたので報告する。

キーワード：煙道閉塞、焼却灰、汚泥処理

原稿受付 2021.6.25

EICA: 26(2・3) 81-85

## 1. はじめに

東京都では近年下水汚泥焼却炉施設において、炉内で珪砂と投入汚泥などが焼結したクリンカの生成による流動不良や排ガスダクトや空気予熱器上部に焼却灰が固着し、煙道が閉塞する事象が発生している。

これらクリンカや閉塞物といった焼結物は、汚泥焼却炉の運転に支障を来すため運用上の課題となっている。これまでの調査では焼却灰中のりん濃度が経年的に上昇し、焼却時に融点の低いりん化合物が生成され、これらがクリンカ生成や煙道等に付着していることを解明し、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<sup>1)</sup>している。

本報告は、都内の水再生センターの焼却炉において発生したクリンカや閉塞物(焼結物)に関する調査結果の紹介と、都内の水再生センターの焼却炉で発生した焼結物の成分分析及び示差熱分析等から、これらの焼結物の発生メカニズムに関して考察したので報告する。

## 2. 区部で発生したクリンカによる焼却炉の閉塞状況

図1は都内にある汚泥焼却施設において焼却炉内や煙道内にクリンカや閉塞物が生成し、焼却炉の施設停止が発生した事例を示した。

特に、焼却炉内のクリンカについては2mを超え

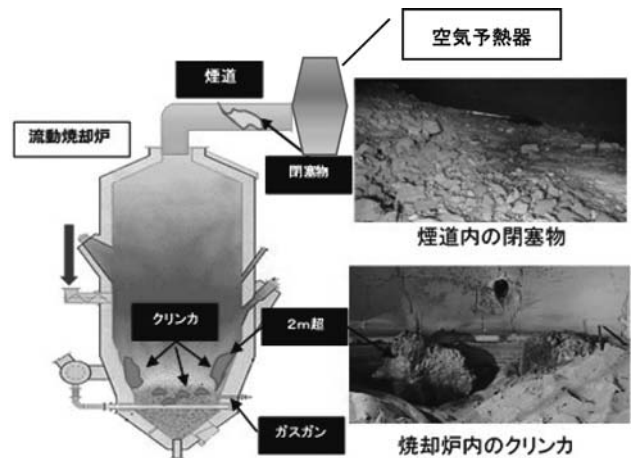


図1 汚泥焼却施設におけるクリンカ発生と煙道の閉塞状況

るものや小さいクリンカが大量に確認された。また、煙道から空気予熱器内にも閉塞物の発生が確認され、これは、焼却炉内のクリンカに比べると色や見かけ比重の違った大小さまざまなものが煙道等を塞ぐ状況であった。

### 2.1 焼却炉内のクリンカ

写真1に焼却炉内で確認されたクリンカを示す。

図1のガスガン付近から炉底にかけて2mほどのつらら状のものが数個確認された。また、流動砂内には写真右の大小のクリンカが大量に確認された。これらのクリンカは粒子同士が付着した状態で存在しており、一部あるいは全部が融解し相互に結合している状



(左：大きなクリンカ 右：大小のクリンカ)

写真1 焼却炉内から採取したクリンカ

態であった。特に、大きなクリンカは表面の一部あるいは大部分が溶けた状態で、表面には光沢があり、粒子は確認できない程度に融解していた。

## 2.2 煙道内の閉塞物

煙道から空気予熱器に確認された閉塞物は、写真2に示したように煙道内全体を閉塞物が埋め尽くしている状態であった。粒子同士は部分的に融解、あるいは焼結したような痕跡が多く観察され、さらに、外観が赤～褐色のものは、比較的細かい孔が多く見られ、白色のものは凹凸が多いものが多く確認された。



写真2 煙道内閉塞状況

## 2.3 焼却炉内のクリンカ及び煙道内の閉塞物の成分分析<sup>\*1</sup>

焼却炉内及び煙道内から採取したクリンカ及び閉塞物について蛍光X線分析装置を用いた成分分析及び密度分析を行った。焼却炉内のクリンカの結果を表1に煙道内の閉塞物の分析結果を表2に示した。

焼却炉内のクリンカ試料は、大小クリンカ2種類(試料A, B)と2m超クリンカ(試料C)の3種類を分析対象とした。

また、煙道内の閉塞物については、焼却炉側に堆積した閉塞物2種類(試料①, ②)、空気予熱器側2種類(試料③, ④)の4種類を分析対象とした。

クリンカ、閉塞物とも外観(色や硬さ)から推測するとかなり成分に違いがあると思われた。

クリンカのりん含有率は、試料C、試料B、試料Aの順に高く閉塞抑制指標値<sup>\*2</sup>は順に小さい結果となっている。また、密度については3試料とも真密度<sup>\*3</sup>2.7 g/cm<sup>3</sup>であったが、かさ密度<sup>\*4</sup>については1.1~1.8

表1 焼却炉内クリンカの成分分析、密度分析結果

試料名	試料A	試料B	試料C
試料外観			
※蛍光X線			
アルミニウム (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	13.7	13.2	14.3
けい素 (SiO <sub>2</sub> )	28.3	25.8	25.4
りん (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	25.5	29	30.1
カルシウム (CaO)	8.5	8	7.7
鉄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	11.6	11.3	10.4
閉塞抑制指標値	1.65	1.42	1.37
真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.7	2.7	2.7
かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.3	1.1	1.8

※蛍光X線の単位は (%)

表2 煙道内閉塞物の成分分析、密度分析結果

試料名	焼却炉側閉塞物		空気予熱器側閉塞物	
	試料①	試料②	試料③	試料④
試料外観				
※蛍光X線				
アルミニウム (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10.7	12.7	12.2	10.6
けい素 (SiO <sub>2</sub> )	19.6	22.5	22.1	20
りん (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	33	32.4	31.5	34.2
カルシウム (CaO)	8	7.2	7.6	7.4
鉄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	13.8	11.8	13.7	10.8
閉塞抑制指標値	1.26	1.26	1.26	1.33
真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.7	2.7	2.9	2.9
かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.7	0.7	0.8	1.5

※蛍光X線の単位は (%)

g/cm<sup>3</sup>と真密度よりも小さい値を示した。指で押した程度では壊れない硬さのものが多かった。

閉塞物については、りん含有率が31.5%~34.2%とクリンカに比べて高い結果であった。閉塞抑制指標値は1.15~1.33とクリンカに比べ小さいが閉塞の危険性を示す1.0以下は下回っていなかった。

真密度については、試料ごとの差異は見られなかった。しかし、かさ密度については、0.7~1.5 g/cm<sup>3</sup>とクリンカに比べて小さい値を示し、指で押して壊れる程度にもろく空隙の大きい性状のものが多くあった。

クリンカと閉塞物の性状の違いを成分含有量や物性で比べると、成分含有量に若干の違いが見られるが、炉内と煙道の温度条件の違いや流動珪砂の有無が大きく影響していると推測した。特に、これら焼結物が生成する最大の要因は焼却灰が高温で熔融し生成することから、どの程度の温度で焼却灰が融解するのか調査するため、都内の水再生センターの脱水汚泥を使った調査を行うこととした。

※1 成分分析：波長分散型蛍光X線分析装置(リガク Supermini200)を用いて元素分析を行った。

※2 閉塞抑制指標値：85ページ参照(参考)閉塞抑制指標値。

※3 真密度：試料を粉碎し、密度を測定したもので、物質自身が占める体積だけの密度。

※4 かさ密度：固形物のまま密度を測定したもので、試料中の細孔の間隙を考慮した密度。

### 3. 都内水再生センターの脱水汚泥を使った焼結物の生成要因調査

#### 3.1 熱重量測定, 示差熱分析調査 (TG/DTA)<sup>※5</sup>

都内水再生センターのうち閉塞現象が生起しているセンターと生起していないセンターの脱水汚泥及び閉塞が発生したセンターの降雨の影響のある期間と降雨の影響のない期間の脱水汚泥を電気炉 (600℃) で灰化し, 得られた焼却灰について熱重量・示差熱分析 (TG/DTA) 及び成分分析を行った。

昇温条件は, 10℃/min 又は 20℃/min で 1200℃ まで昇温した際の熱量・重量変動について測定した。

閉塞事象の有無焼却灰の分析結果を図 2, 図 3 に示した。閉塞が発生するセンター (図 2) では, 816℃ から 986℃ にかけて吸熱反応 (融解反応) が見られたが, 閉塞が発生しないセンター (図 3) の焼却灰については, 焼却炉の運転時と同程度の温度域内 (800℃ ~ 900℃ 付近) でピークが認められなかったことから, 閉塞が発生しないセンターの焼却灰には通常の運転条件において融解する物質がほとんど存在しないことが分かった。

次に, 降雨の影響の有無の焼却灰の分析結果を図 4, 図 5 に示した。

閉塞が発生したセンターの降雨の影響が無い期間 (図 4) の焼却灰は, 850℃ ~ 900℃ 付近で吸熱反応 (融解) が見られたが, 降雨の影響のあった期間 (図 5) の焼却灰では, 同じ温度域付近での吸熱反応 (融解) は見られなかった。閉塞が発生するセンターの焼却灰も降雨時に土砂等の流入があった場合には, 汚泥中の無機物の割合が変化することで, 焼却灰の融解温度が高温側に上昇することが分かった。つまり, 焼結物による閉塞が発生するセンターでは 800℃ ~ 900℃ の融点物質が生成されることが原因であると推測した。

なお, 熱重量についてはいずれも 2% 程度の減少であった。

※5 熱重量測定 (TG), 示差熱分析 (DTA)

熱重量測定: 試料を加熱または冷却した時に試料の重量変化を連続的に測定する方法。

示差熱分析: 試料を加熱または冷却した際に起こる物理変化や化学変化に伴って試料内で発生する熱変化を基準物質との温度差として検出する方法。

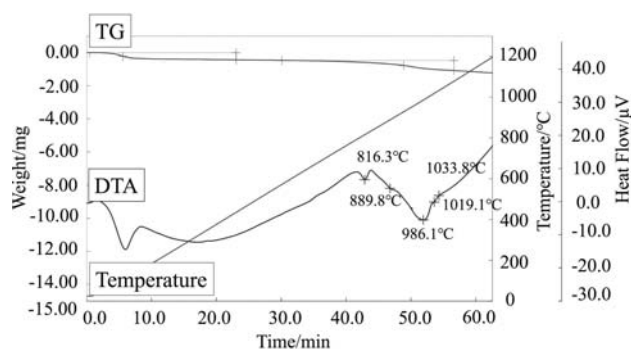


図 2 TG-DTA 測定結果 (閉塞有)

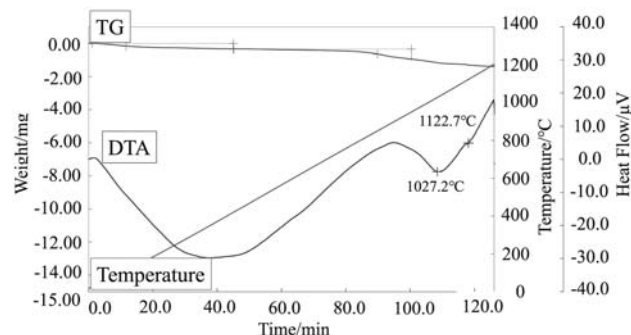


図 3 TG-DTA 測定結果 (閉塞無)

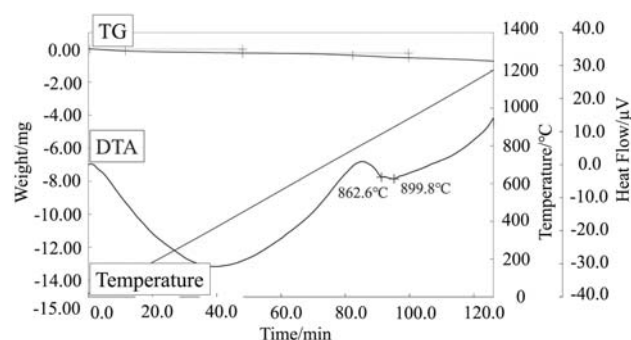


図 4 降雨の影響のない期間

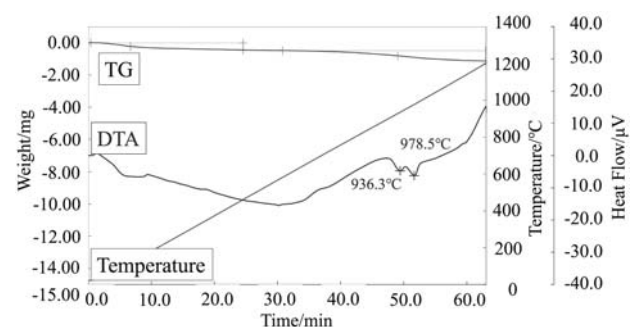


図 5 降雨の影響のある期間

### 3.2 成分分析調査

3.1 熱重量測定, 示差熱分析調査で調整した焼却灰について, 蛍光 X 線分析装置で成分分析を行った。結果を表 3, 表 4 に示した。

閉塞経験有のセンターでは P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の含有率が約 40% であるのに対して, 閉塞経験無のセンターでは約 27% と両者に違いが見られた。しかし, その他の物質については大きな違いは見られなかった。

このことから, 他の物質に対する割合が最も大きい P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が焼結物の生成に関与していると判断した。

また, 閉塞経験有のセンターでは閉塞対策としてポリ硫酸第二鉄 (以下, ポリ鉄) を投入しており, 閉塞経験無のセンターに比べて Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度が高くなっていた。しかし, 閉塞抑制指標値を見ると 1.0 を下回っており, 閉塞のリスクを抱えた運転を継続していたことが分かった。また, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO を見ると閉塞経験無のセンターの成分比は, 閉塞経験有のセンターに比べ相対的に高い数値を示していた。

次に, 閉塞が発生するセンターの降雨の影響の有無で比較した結果を表 4 に示した。

降雨時には土砂等に多く含まれている SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO の含有率が増加していることが分かった。これにより P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の含有率が大きく下がることで閉塞のリスクが低減することが分かった。つまり, 降雨によって流入した土砂等は焼却灰の融解温度を高温側に改善

し, 焼結物の生成を大きく抑制していることが分かった。

### 3.3 熱重量分析と示差熱分析結果と蛍光 X 線分析結果比較

示差熱分析から得た吸熱ピーク温度と蛍光 X 線分析から得た焼却灰の各成分の含有率についてグラフを作成した。閉塞抑制指標値 X に関わる成分の中で指標値と負の相関をもつ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 正の相関を持つ金属で含有率が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の次に高い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のグラフを図 6 に示した。なお, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は土砂由来とポリ鉄注入に由来しているが, ポリ鉄注入による閉塞抑制効果が十分整理できないため, 今回の検討から除外した。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の含有率が上昇することにより焼却灰の吸熱ピーク温度が下がっていくこと, 含有率が 40% 付近に近づくと吸熱ピーク温度が 850℃ に近づき, 温室効果ガス (主に N<sub>2</sub>O ガスを対象) の削減で行っている高温焼却運転 (850℃ 以上) による閉塞リスクが高まることが推測された。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については含有量が 9% を超えると吸熱ピーク温度が上昇し, 9% を下回ると吸熱ピーク温度が下がる傾向があることを確認した。また, 閉塞抑制指標値については, 1.0 を下回ると吸熱ピークが 850℃ を下回り閉塞抑制指標値が 1.0 以上で 900℃ を上回ることが確認できた。

表 3 閉塞の有無による焼却灰成分の違い

水再生センター	蛍光 X 線分析結果 (wt%)											閉塞抑制指標値	
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	その他		
閉塞経験有	A	0.6	4.7	7.9	15.9	39.6	0.33	4.2	7.2	0.9	17.1	2.0	0.96
	B	0.6	6.4	7.8	14.1	42.3	0.3	3.2	9.5	—	13.5	2.3	0.91
閉塞経験無	C	1.5	4.0	11.2	27.7	27.3	2.1	2.6	13.2	1.1	7.4	4.1	1.39
	D	1.2	5.2	17.6	22.6	26.9	2.69	2.9	11.4	0.9	6.7	4.8	1.72

表 4 降雨の影響の違いによる焼却灰成分の違い

水再生センター	降雨影響	蛍光 X 線分析結果 (wt%)											閉塞抑制指標値
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	その他	
閉塞経験有	有	1.4	5.9	13.5	30.4	26.8	0.74	3.3	7.0	0.8	8.5	2.3	1.46
	無	1.7	8.1	7.6	16.8	42.6	0.2	5.5	5.6	—	10.0	1.9	0.79

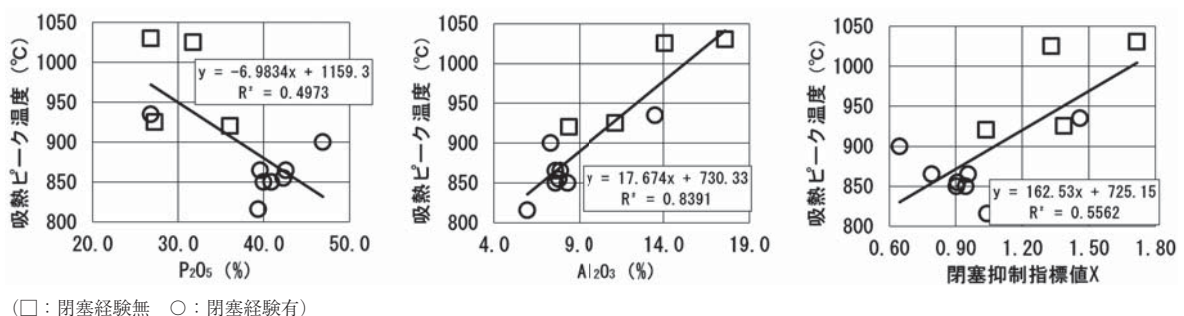


図 6 焼却灰中の主成分と吸熱ピーク温度の比較

#### 4. まとめと考察

焼結物の成分調査や疑似焼却灰を用いた熱分析および成分分析を行った結果、以下のことが確認できた。

- (1) 炉内クリンカと煙道閉塞物の成分含有量、物性を比較した結果、成分含有量の違いは若干あるものの炉内と煙道の温度条件の違いや流動珪砂の有無の関与が大きく影響している。
- (2) TG/DTA で分析を行った結果、閉塞が発生するセンターでは、焼却灰の吸熱反応が 850℃～900℃で融解現象が生じていた。また、同センターでも降雨の影響により焼却灰の融解反応が起きる温度が高温側へ上昇していることが確認できた。
- (3) 蛍光 X 線分析による成分分析の結果から、閉塞の事象の有無に着目して比較すると、 $P_2O_5$ が閉塞に影響していることが確認できた。降雨の影響の有無による比較では、降雨による土砂の流入により閉塞現象の抑制に影響を与えることが推測された。
- (4) TG/DTA 分析と蛍光 X 線による成分分析を行った結果、吸熱ピーク温度と主成分について比較すると  $P_2O_5$ は負の相関、 $Al_2O_3$ については正の相関が見られており、(参考)閉塞抑制指標値の考え方との関連が見られた。
- (5) 今後は炉内クリンカと煙道閉塞物の生成プロセスの違いを明らかにし、流動不良と煙道閉塞の対策を検討していく。

#### (参考) 閉塞抑制指標値

焼却炉閉塞の危険性は焼却灰中の金属類とりんの比率からなる指標値 (式 1)<sup>1)</sup> で判定を行う。

この指標値が 1.0 以下になると閉塞等の危険性があると判断。

$$X = \left\{ \frac{Fe_2O_3}{M(Fe_2O_3)} \cdot 2 + \frac{Al_2O_3}{M(Al_2O_3)} \cdot 2 + \frac{CaO}{M(CaO)} \cdot \frac{2}{3} + \frac{MgO}{M(MgO)} \cdot \frac{2}{3} \right\} / \left\{ \frac{P_2O_5}{M(P_2O_5)} \cdot 2 \right\} \quad (\text{式 1})$$

X : 閉塞抑制指標値

$Fe_2O_3$  [%] : 焼却灰の酸化鉄 (Ⅲ) 分析値

$Al_2O_3$  [%] : 焼却灰の酸化アルミニウム分析値

CaO [%] : 焼却灰の酸化カルシウム分析値

MgO [%] : 焼却灰の酸化マグネシウム分析値

$P_2O_5$  [%] : 焼却灰の五酸化二りん分析値

$M_{(i)}$  [g/mol] : 化合物  $i$  の分子量

#### 参考文献

- 1) 黒住光浩ら, 下水汚泥焼却炉の閉塞危険性評価方法および閉塞防止方法, 下水道協会誌, Vol. 53, No. 647, pp. 88-97 (2016)