

〈研究発表〉

下水汚泥焼却炉の焼結物生成メカニズムの解明と
金属含有薬剤の有効性に関する調査早坂 政紀¹⁾, 小橋 潤²⁾, 村田 道拓³⁾水上 紗智³⁾, 大谷 恭平³⁾¹⁾ 東京都下水道サービス(株)

(〒100-0004 東京都千代田区大手町2-6-3 E-mail:m-hayasaka5@tgs-sw.co.jp)

²⁾ (前) 東京都下水道サービス(株)

(〒100-0004 東京都千代田区大手町2-6-3)

(現) 東京都水道局

(〒163-8001 東京都新宿区西新宿2-8-1 E-mail:kobashi-jun@waterworks.metro.tokyo.jp)

³⁾ (株) 日水コン

(〒163-1122 東京都新宿区西新宿6-22-1)

E-mail:murata_m@nissuicon.co.jp, mizukami_s@nissuicon.co.jp, otani_k@nissuicon.co.jp)

概要

東京都下水道サービス(株)は、東京都区部の汚泥処理施設等の維持管理を行っている。近年、下水汚泥の焼却工程において焼却炉内や煙道・空気予熱器付近で生成する焼結物によるトラブルが発生していることから、焼結物生成を抑制する薬剤の添加を実施してきた。しかし、令和3年1月に一部の焼却炉で、色や形状が異なる複数のクリンカや閉塞物等の焼結物が発生し、焼却炉が緊急停止する事態となった。そこで、焼却炉の安定運転を実現するために、発生した焼結物の成分を分析するとともに、焼結物の発生メカニズムを解明し、りん含有率による焼結物生成への影響や焼結物生成を抑制する薬剤の有効性について検討した。

キーワード：汚泥処理、焼却炉、クリンカ、閉塞物、りん化合物

原稿受付 2024.6.28

EICA: 29(2・3) 79-83

1. はじめに

近年、下水汚泥の焼却工程において、焼却炉や煙道・空気予熱器付近で焼結物が生成し、焼却炉の緊急停止等の問題が発生している。この焼結物の発生原因は、過去の調査¹⁾から以下の2点が考えられている。

- ① 下水汚泥中のりん濃度の上昇
- ② 温室効果ガス (N₂O) 発生を抑制するための焼却温度の高温化

焼結物は、下水汚泥のりん含有率が高く金属含有率が低い場合に、高温で焼却することで低融点物質が融解し、これが冷却して付着・堆積することで生成されることが考えられている。

これまでは焼結物の発生を抑制する対策として、焼却前の下水汚泥に金属含有薬剤であるポリ硫酸第二鉄を添加し、薬剤の鉄と下水汚泥中のりん酸を反応させてりん酸鉄にすることで、焼結物の融点を上昇させて付着性を低下させる手法がとられてきた。この金属含有薬剤の添加量は、これまでの調査から閉塞抑制指標値（以下、指標値と呼ぶ）²⁾ が1以上となることが推奨され、この値が1以下になると焼結物が生成しやすくなると考えられている。なお、指標値は、焼却灰中

のP₂O₅含有率に対する金属酸化物含有率のモル比で表される。

このように、下水汚泥にポリ硫酸第二鉄を添加し、焼結物の発生を抑制した焼却を行っていたところ、令和3年1月に一部の焼却炉で色や形状が異なる複数のクリンカや閉塞物等の焼結物が発生し、焼却炉が緊急停止する事態が発生した。そこで本調査では、焼結物の発生を抑制し焼却炉をより安定して運転するために、生成された焼結物の発生メカニズムと薬剤添加による焼結物の生成・抑制効果について検討することとした。

2. 調査方法

2.1 焼結物の膠着度および成分調査

焼結物の発生メカニズムを検証するため、焼却炉で生成したクリンカおよび煙道に堆積した閉塞物を対象に膠着度および成分調査を行った。対象試料は、色や形状が異なるクリンカ2試料（赤色：流動珪砂から採取、灰色：炉内壁面に付着）と煙道に堆積した閉塞物2試料（赤色：焼却炉出口側、白色：空気予熱器入口側）を用いた。

(1) ラトラ試験機による膠着度試験

クリンカおよび閉塞物について、焼結する温度をラトラ試験機による膠着度試験により判定した。ラトラ試験機の概要を Fig. 1 に示す。ラトラ試験機は、一般社団法人粉体粉末冶金協会の規格「金属圧粉体のラトラ試験法 (JSPM 標準 4-69)」に定められた試験機で、加圧成形した金属圧粉体の耐摩耗性および先端安定性を測定するための装置である。この試験方法を応用して生成した焼結物を膠着度³⁾として測定した。

膠着度の測定では、微粉碎したクリンカおよび閉塞物を電気炉 800~1,200℃ (50℃ 間隔) で 1 時間加熱し、ミネルバ機器社製ラトラ試験機 (直径 100 mm, 長さ 120 mm の円筒形金網: 目開き 1 mm メッシュ) に投入して、80 rpm で 200 回転した後のメッシュ上に残った試料 (再焼結物) の重量を求めた。ラトラ試験機に投入する前の試料重量と投入して 200 回転後の試料重量の比が大きいほど膠着度は高く、膠着度が 0.2 以上で付着しやすい粉末状, 0.4 以上で軟らかい塊状, 0.8 以上で固い焼結物と判定した。

(2) SEM-EPMA による成分分析

焼結物の発生原因は、下水汚泥中のりん化合物や金属化合物 (Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Si) 等の含有率に関係があると推定されている。そこで、2.1(1) で生成した膠着度が 0.4~0.8 程度の試料が融解し始めた段階の付着性部分 (以下、バインダーと呼ぶ) と試料全体の成分含有率を測定し比較することで、バインダー部分の特性を調査した。

成分分析は、日本電子製 JXA-8200 SEM-EPMA (走査型電子顕微鏡-電子プローブマイクロアナライザー) を使用し、試料は樹脂包埋および断面調整のうえカーボン蒸着して前処理を行った。初めに SEM-EDS にて 100~300 倍で反射電子像を撮影し、Si 粒子周辺の P を主とする部分を選定後、SEM-EPMA にて 1,000 倍の視野からバインダー部分の成分含有率を求めた。

2.2 薬剤添加による示差熱調査

下水汚泥への薬剤添加による焼結物の生成・抑制効果を検証するため、下水汚泥にりん薬剤または金属含有薬剤を一定量添加し、試料が融解する温度 (吸熱

ピーク) を示差熱分析計にて測定した。

示差熱分析は、試料と基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その試料と基準物質との温度差 (吸発熱) を温度の関数として測定する方法である。試料の融解が生じると温度が一時的に低下し、融解が終了すると急速に元の温度上昇曲線に戻ることで、試料の融解する吸熱ピークを求めることができる。

示差熱分析計は NETZSCH 社製 STA 2500 Regulus を使用し、温度範囲は室温から 1,200℃, 昇温速度は 20℃/min (等速昇温), 測定雰囲気は Air 250 ml/min, 試料量は 20 mg とした。

(1) りん薬剤の添加試験

りん化合物が試料の融解温度を低下させることを確認するため、閉塞原因物質としてりん薬剤を汚泥に添加し、示差熱分析計にて吸熱ピーク温度の変化を試験した。

試料は、合流式下水道の処理場で発生する脱水汚泥を使用し、この処理場ではこれまで焼却炉における焼結物の発生が少なく、指標値は 1.5 以上を想定したものを使用した。この脱水汚泥 50 g に対し、りん酸カリウム (りん酸二水素カリウム) を 1.0 g 添加し、乾燥・灰化後の試料を示差熱分析計にて測定した。

なお、灰化試料については、指標値を算出するために蛍光 X 線分析による成分分析も行った。

(2) 金属含有薬剤の添加試験

金属化合物が試料の融解温度を上昇させることを確認するため、閉塞対策薬剤として金属含有薬剤を汚泥に添加し、示差熱分析計にて吸熱ピーク温度の変化を試験した。

試料は、合流式下水道の処理場で発生する濃縮汚泥を使用し、閉塞の恐れのある指標値 0.8 程度を想定したものを使用した。この濃縮汚泥 500 ml に対し、指標値が 1.0, 1.2 となるような目安でポリ硫酸第二鉄、ポリ塩化アルミニウム、水酸化カルシウムを薬剤ごとに別々に添加し、乾燥・灰化後の試料を示差熱分析計にて測定した。

また、金属含有薬剤を添加した後の脱水分離液について、pH, 全りんおよび金属イオンを測定し、灰化試料については、指標値を算出するために蛍光 X 線

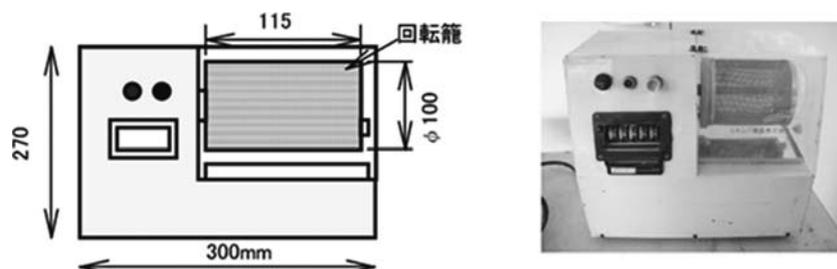


Fig. 1 Overview of Rattler tester

分析による成分分析も行った。

3. 結果と考察

3.1 焼結物の膠着度および成分調査

(1) ラトラ試験機による膠着度試験

膠着度試験の結果を **Table 1** に示す。クリンカ（赤色・灰色）と閉塞物（赤色）は加熱温度が 900℃～950℃、閉塞物（白色）は 850℃～900℃の間で、付着しやすい粉末状となる膠着度 0.2 以上となり再焼結が確認された。

膠着度から再焼結温度の低い順に試料を並べると、空気予熱器側の閉塞物（白色）≫焼却炉壁のクリンカ（灰色）≧焼却炉出口側の閉塞物（赤色）>焼却炉内の流動珪砂のクリンカ（赤色）となり、再焼結温度が低いものほど焼却炉の後段（空気予熱器側）で焼結することが示唆された。これらの試料は 850℃～900℃で再焼結することが確認されたため、下水汚泥を 850℃以上の高温で焼却することで焼結物が生成すると考えられる。

Table 1 Adhesion results using rattler test machine

		膠着度			
		クリンカ		閉塞物	
		赤色	灰色	赤色	白色
加熱温度	800℃	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	850℃	—	—	<0.01	<0.01
	900℃	<0.01	<0.01	<0.01	0.80
	950℃	0.20	0.95	0.71	1.00
	1,000℃	0.81	0.99	0.98	—
	1,100℃	0.99	1.00	—	—
	1,200℃	1.00	1.00	—	—

■：再焼結

(2) SEM-EPMA による成分分析

クリンカと閉塞物の成分分析の結果を **Table 2** に示す。試料全体とバインダー部分の成分を比較すると、焼却炉内のクリンカ（赤色・灰色）は、バインダー部分で P₂O₅、Al₂O₃等の含有率が高くなり、指標値は 1 を下回った。また、焼却炉出口側の閉塞物（赤色）の

バインダー部分は Al₂O₃、CaO 等の含有率が高くなったが、P₂O₅の含有率は試料全体と比較して同程度の含有率であり、指標値も 1 以上であった。空気予熱器側の閉塞物（白色）は試料全体でも P₂O₅が 40% 近くあるほか、バインダー部分で P₂O₅、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 等の含有率が高く、指標値は試料全体とバインダーともに 1 を下回った。

クリンカ（赤色・灰色）ではバインダー部分のりん化合物が付着性の成分として働いていたことが考えられたが、閉塞物（赤色）のバインダー部分は試料全体と同程度の P₂O₅含有率で指標値も 1 以上であるため、P₂O₅含有率以外の要因でも閉塞物を生成した可能性が推察される。閉塞物（白色）は試料全体とバインダーともに P₂O₅含有率が 40% 程度あり、P₂O₅含有率が高い灰が焼却炉の後段（空気予熱器側）で焼結していたことが示された。

クリンカと閉塞物のバインダー部分は、試料全体よりも P₂O₅含有率が高いことが多いことから焼結物生成にりん化合物が大きく影響していることが示された。ただし、一部の試料では、試料全体とバインダー部分の P₂O₅含有率が同程度の場合でも閉塞物が生成した事象が確認された。

3.2 薬剤添加による示差熱調査

(1) りん薬剤の添加試験

下水汚泥にりん酸カリウムを添加した示差熱分析の結果を **Fig. 2** に示す。下水汚泥にりん酸カリウムを添加することで吸熱ピーク温度が約 1,000℃から約 800℃に低下した。また、成分分析の結果では指標値が 1.69 から 0.93 に低下しており、下水汚泥中のりん濃度の上昇によって融点が低下し、焼結物の生成が促進されることが考えられる。

(2) 金属含有薬剤の添加試験

金属含有薬剤であるポリ硫酸第二鉄、ポリ塩化アルミニウム、水酸化カルシウムをそれぞれ添加した示差熱分析の結果を **Fig. 3** に示す。示差熱分析の結果（DTA 曲線）は、ベースラインや波形の標準化を行

Table 2 Qualitative analysis results by SEM-EPMA and blockage suppression index values

		クリンカ				閉塞物			
		赤色		灰色		赤色		白色	
		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 (%)	P ₂ O ₅	27.8	39.5	31.9	37.5	26.8	28.6	39.7	46.0
	Al ₂ O ₃	11.0	16.0	10.2	12.3	10.3	14.6	8.6	9.7
	Fe ₂ O ₃	11.2	4.7	10.8	6.4	9.0	7.0	9.9	11.7
	CaO	9.3	9.4	9.0	8.7	9.5	14.1	8.0	14.1
	MgO	4.9	1.8	4.9	2.1	4.8	5.1	6.7	5.8
	Na ₂ O	1.4	0.6	1.5	1.6	1.8	0.4	2.2	2.9
	K ₂ O	2.5	1.5	3.0	0.9	2.8	2.1	4.4	2.9
SiO ₂	29.8	26.6	25.6	29.0	25.2	28.1	18.3	4.8	
閉塞抑制指標値		1.40	0.92	1.16	0.87	1.34	1.56	0.89	0.93

■：バインダーの含有率が 10% 以上増加または閉塞抑制指標値が 1 以下

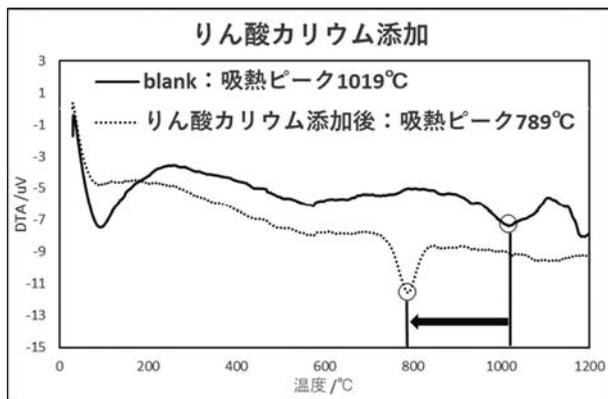


Fig. 2 Endothermic peak change due to potassium phosphate addition

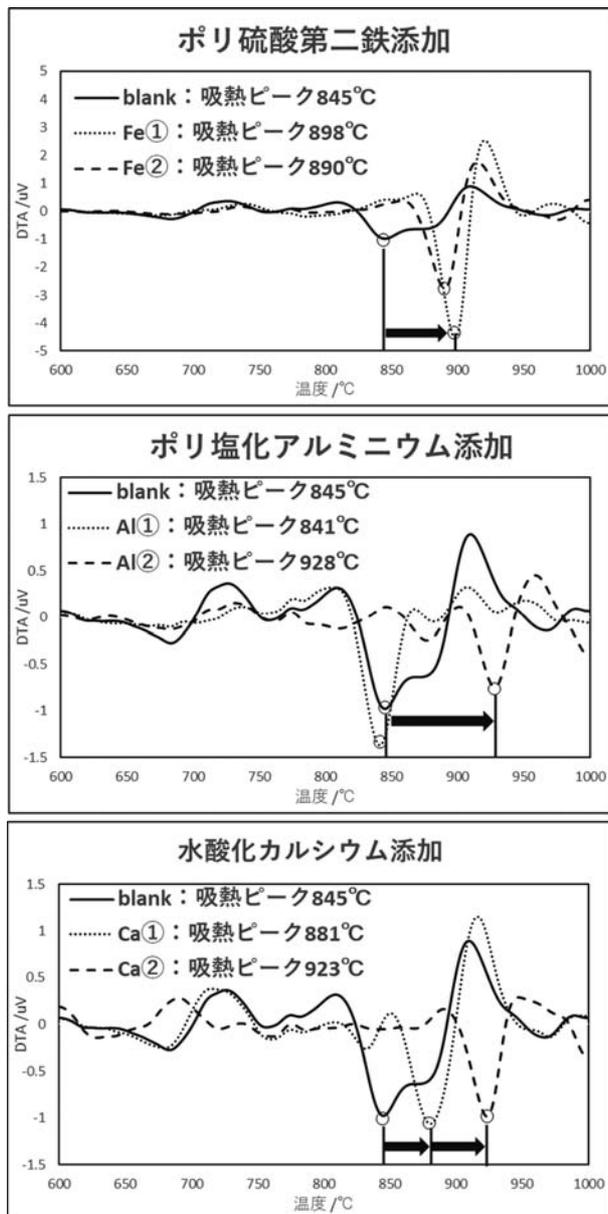


Fig. 3 Endothermic peak change due to addition of metal-containing agents

い、ピーク面積が最大となるピークを吸熱ピーク温度(融点)と定義した⁴⁾。

ポリ硫酸第二鉄の添加では、ブランクの845°Cの吸

熱ピークは指標値1.0目安(Fe①)および1.2目安(Fe②)の添加量で890°C付近まで上昇した。

ポリ塩化アルミニウムの添加では指標値1.0目安(Al①)の添加量では明確な吸熱ピーク温度の上昇は見られなかったが、指標値1.2目安(Al②)の添加量では930°C付近まで吸熱ピーク温度が上昇した。

水酸化カルシウムの添加では指標値1.0目安(Ca①)および1.2目安(Ca②)の添加量で吸熱ピーク温度は881°Cおよび923°Cと段階的に上昇した。このように、金属含有薬剤の種類によって吸熱ピーク温度の上昇傾向が異なることが確認された。

(3) 金属含有薬剤添加による指標値と吸熱ピーク温度の関係

金属含有薬剤ごとの指標値と吸熱ピーク温度の関係をFig. 4に示す。ポリ硫酸第二鉄の添加では指標値1.0目安の添加量では吸熱ピーク温度の上昇が見られたものの、指標値1.2目安とした添加量では吸熱ピーク温度が低下していた。ポリ硫酸第二鉄を添加した汚泥の脱水分離液を分析したところ、pHは3.0まで低下し、カルシウムやマグネシウム等の金属成分が溶出していた。ポリ硫酸第二鉄を過剰に添加した場合には、金属成分が溶出し指標値および吸熱ピーク温度が低下することが示された。

ポリ塩化アルミニウムの添加では、指標値1.0目安の添加量では吸熱ピーク温度に変化はなく、指標値1.2目安の添加量で吸熱ピーク温度の上昇が見られた。このことから、ポリ塩化アルミニウムの添加量が少ない場合には、薬剤添加による焼結物の生成抑制効果が小さいことが推察される。

水酸化カルシウムの添加では、指標値1.0および1.2目安の添加量で段階的に指標値および吸熱ピーク温度が上昇することが確認された。ポリ硫酸第二鉄とポリ塩化アルミニウムと比較すると、水酸化カルシウムは添加量に応じた焼結物の生成抑制効果があると考えられる。ただし、3.1(2)の結果では閉塞物のパイ

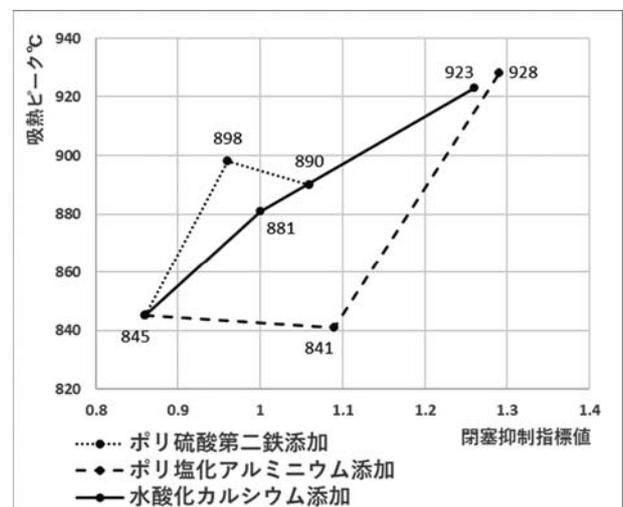


Fig. 4 Endothermic peak and blockage suppression index values

ンダー成分にCaOが多く含まれていたことから、閉塞物の生成には留意が必要である。今後は水酸化カルシウムの添加による影響について、詳細に検討していく予定である。

4. ま と め

① 焼結物は、ラトラ試験機による膠着度試験により850℃～900℃で再焼結することが確認されたため、下水汚泥を850℃以上の高温で焼却することで焼結物が生成すると考えられる。

② クリンカと閉塞物のバインダー部分は、試料全体よりもP₂O₅含有率が高いことが多いことから焼結物生成にりん化合物の影響があることが示された。

一部の試料では、試料全体とバインダー部分のP₂O₅含有率が同程度の場合でも閉塞物が生成した事象が確認された。

③ 下水汚泥にりん酸カリウムを添加した試験では、りん濃度の上昇によって融点が低下し、焼結物の生成が促進されると考えられる。

下水汚泥に金属含有薬剤を添加した試験では、すべての金属含有薬剤で吸熱ピーク温度が上昇したが、薬剤の種類によって吸熱ピーク温度の上昇傾向が異なることが確認された。

④ ポリ硫酸第二鉄を過剰に添加した場合には、pHの低下により金属成分が溶出し、指標値および吸熱ピーク温度が低下することが示された。

ポリ塩化アルミニウムの添加量が少ない場合では、薬剤添加による焼結物の生成抑制効果が小さいことが推察される。

水酸化カルシウムは添加量に応じた焼結物の生成抑制効果があると考えられる。ただし、閉塞物のバインダー成分にCaOが多く含まれていたことから、水酸化カルシウムの添加による影響について詳細に把握する必要がある。

今回の調査では、クリンカ・閉塞物ごとの焼結温度やP₂O₅等の含有率の違い、薬剤添加による吸熱ピーク温度の変化を把握することができた。また、焼結物の生成抑制対策として、水酸化カルシウムが添加量に応じて効果を発揮することが考えられる。

今後は、下水処理工程における金属含有薬剤の最適な添加位置・添加量を検討するとともに、金属含有薬剤ごとのコスト・リスクを比較検討し、焼結物の生成を抑制する効果的・効率的な手法を確立して焼却炉の安定運転を実現していく。

参 考 文 献

- 1) 鳥田誠一, 小泉僚平, 曾根啓一, 八島卓寛, 後藤麻希: 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, 環境システム計測制御学会誌, Vol. 26, No. 2/3, pp. 81-85 (2021)
- 2) 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, 下水道協会誌, Vol. 53, No. 647, pp. 88-97 (2016)
- 3) 茂田潤一, 知恵賢二郎, 高野卓, 長島陽一: 「灰の膠着度」による石炭・バイオマス混焼時の灰汚れ予測評価, IIC REVIEW, No. 63, pp. 31-37 (2020)
- 4) 幸田直也, 貫上佳則, 有吉欽吾, 下岸徹也, 田仲弘幸: 下水汚泥焼却時における溶融物生成に及ぼす下水汚泥中の無機成分の影響, 土木学会論文集 G (環境), Vol. 77, No. 7, pp. III_393-III_401 (2021)