

[研究報告編]

ごみ焼却灰の熱灼減量と熱灼残渣中の炭酸含有量に関する考察*

Investigation on the relationship between ignition loss and amount of carbonates in ash residues of refuse incinerators

宮川 隆** 今込 孝一郎** 二見 寿之** 矢込 堅太郎**
Takashi Miyagawa, Koichiro Imagome, Hisayuki Futami and Kentaro Yagome

1 はじめに

焼却残渣の熱灼減量の測定値は、ごみ焼却処理施設の性能を判断する上で最も重要な指標の一つであり、また、焼却残渣の埋立てにおいて、埋立工法や公害防止対策の選択上重要な意味を持つものである。

この熱灼減量の測定方法は、各都道府県あての厚生省水道環境部環境整備課長通知第95号（昭和52年11月4日）において、熱灼温度と熱灼時間とがそれぞれ600°C、3時間とするように指示されているが、この測定条件についてはいくつかの知見が出されている。たとえば、熱灼温度を変えて測定すれば、熱灼中に揮散した炭酸ガスなどが熱灼減量の測定値に影響を及ぼすことが報告されている^{1,2)}。

このような影響があるとすれば、熱灼減量の測定意義が低くなることが、最近、関係者によって指摘されている。そこで著者らは、各温度条件における熱灼減量と熱灼残渣中の炭酸含有量の測定を行い、適正な熱灼減量を得る温度条件について検討した。なお、今回の分析実験には、坂上元男（東京都葛飾清掃工場主事）、西沢千恵子（東京都清掃研究所主事）、小柳重之、小川泰一、高橋俊和（横浜市環境事業局廃棄物資源開発室）、石動四郎（菱日本エンジニアリング横浜事業所機械環境装置研究課）、沢崎哲夫（三菱重工技術本部横浜研究所実験課）、

池幡隆夫（日本鋼管技術研究所第六研究所化工プロセス研究室主任部員）の各氏の協力を得た。以上の各氏に、この機会を借りて深くお礼申し上げる。

2 試験方法

熱灼残渣中の炭酸含有量が熱灼減量の測定値に与える影響を明らかにするため、3種の試料を供試して、600°C、650°C、700°C、750°C、800°C、850°C、900°Cの7温度条件で熱灼減量と熱灼残渣中の炭酸含有量を測定し、両者の関係を比較し考察した。

1) 試料の調整

測定用試料には、連続炉のEPダストを含む焼却灰（以下、試料αとする）、連続炉のEPダストを含まない焼却灰（以下、試料βとする）および機械化バッチ炉の焼却灰（以下、試料γとする）を用いた。

これらの試料は、孔眼寸法4.76 mm (Mesh No. 4)のふるいを用いて分級し、ふるい上の試料についてはピッセット等を用いて未燃分と不燃分に分類した。このうち、未燃分については、粉碎機等で粉碎しうる以下の試料と混合した。これを供試試料とした。

2) 測定の分担

測定の分担は、次のとおりとした。すなわち試料αは、東京都葛飾清掃工場（以下、A機関とする）および三菱重工技術本部横浜研究所実験課（以下、B機関とする）、試料βは、東京都清掃研究所（以下、C機関とする）および日本環境衛生センター（以下、D機関とする）そして試料γは、横浜市環境事業局廃棄物資源開発室（以下、E機関とする）および日本鋼管技術研究所第六研究所化工プロセス研究室（以下、F機関とする）が

* 本研究は昭和54年度厚生省委託「ごみ焼却処理施設のアッシュ及びダストの処理・処分に関する調査研究」によって実施された研究の一部である。

** 日本環境衛生センター衛生工学部

Department of Sanitary Engineering, Japan Environmental Sanitation Center

それぞれ分担した。

3) 热灼減量の測定

(1) 測定条件

熱灼時間は3時間とし、熱灼温度は、600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, および900°Cとした。

(2) 測定方法

熱灼減量の測定方法は、以下に示すとおりである。

なお、図1は、試料調整から熱灼減量測定までのフローシートである。

ア) あらかじめ恒量にし、精秤したルツボ(B-3型

100 ml)に約25 gの試料を入れ、105°Cで1時間乾燥した後、デシケータ中で30分放冷し精秤する。

イ) このルツボにふたを付けて電気炉に入れ、所定の温度まで昇温した後、ルツボのふたをはずし3時間強熱する。

ウ) 3時間の強熱後、電気炉内で徐冷し、その後デシケータ中で30分放冷する。

エ) これを精秤し、強熱前後の差から熱灼減量を求める。

3) 炭酸含有量の測定

(1) 試薬

ア) 40% 水酸化カリウム溶液

イ) 8N 硫酸

ウ) 0.5N 水酸化バリウム溶液

エ) 0.5N 塩酸

オ) フェノールフタレイン溶液

(2) 測定装置

測定条件を統一するために、測定装置を供試試料と共に各分析機関に配布した。この装置の基本構造は、図2に示すとおりである。

(3) 測定方法

測定方法は、以下に示すとおりである。

ア) 原灰および熱灼残渣をめのう乳針で粉碎後乾燥する。

イ) 粉碎試料の適当量(約1~2g)を正確に秤量し、反応びんに入れ、蒸留水約50 mlを加える。

ウ) 2本の吸収びんの各々に約0.5N-水酸化バリウム溶液を正確に25 mlずつ加える。

エ) 各々のすり合せの部分に白色ワセリンを塗り、すり合わせをしっかりと密着させた後、ゴム管をつなぎセッタ完了する。

オ) ポンプで適度に吸引しながら、反応びんの中へ注射器で硫酸を約10 ml注入する。

カ) スターラで試料をよく攪拌する。

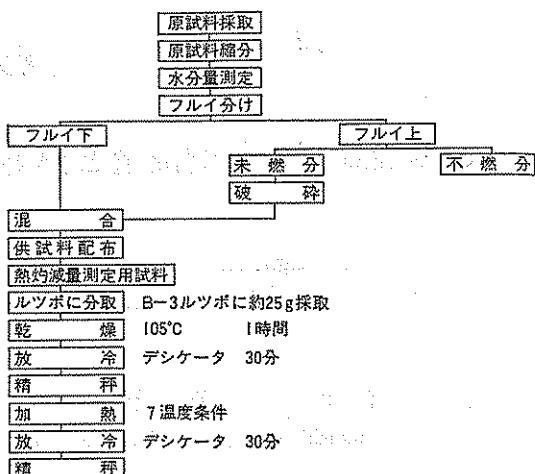


図1 試料調整から熱灼減量測定までのフローシート

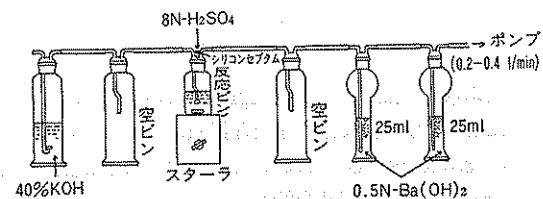


図2 炭酸含有量測定装置

キ) 約30分間、空気による曝氣を続ける。

ク) 吸收びんの中の水酸化バリウム溶液を清潔なビーカにあける。これをフェノールフタレイン指示薬を用いて、0.5N 塩酸で滴定する。

ケ) 空試験は、吸収液50 mlを0.5N 塩酸で滴定する。また、吸収液を新しく調整した場合は、その都度空試験を行うものとする。

(4) 計算

炭酸含有量(CO_3^{2-} , %)は、次の式により求めた。

$$\text{炭酸含有量}(\text{CO}_3^{2-}, \%) = \frac{1.5 \times f_{\text{HCl}} \times (B - A)}{W}$$

ここで f_{HCl} …… 0.5N-HCl のファクタ

A………滴定量 (ml)

B………空試験滴定量 (ml)

W………試料重量

4) X線回折分析の測定

X線回折分析は、試料 α と試料 β について行った。

3. 試験結果

1) 热灼減量および炭酸含有量の測定結果

試料 α の測定結果は、図3に示すとおりである。熱灼減量は600°Cと650°Cでは大差ないが、650°Cと750°C

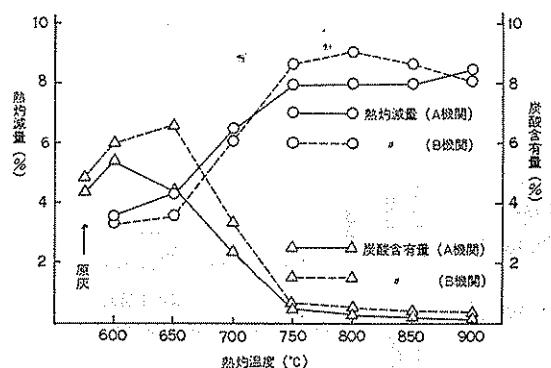


図3 試料αの熱灼温度と熱灼減量および熱灼残渣中の炭酸含有量の関係

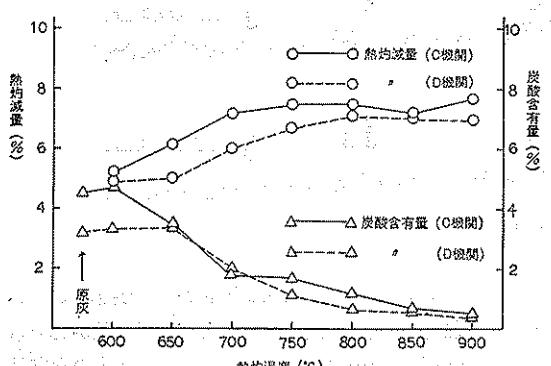


図4 試料βの熱灼温度と熱灼減量および熱灼残渣中の炭酸含有量の関係

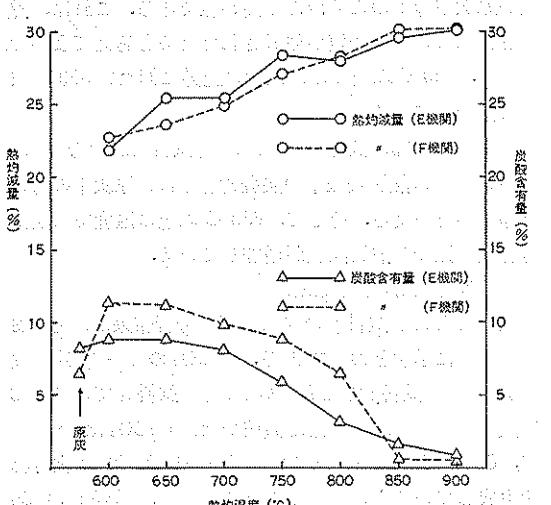


図5 試料γの熱灼温度と熱灼減量および熱灼残渣中の炭酸含有量の関係

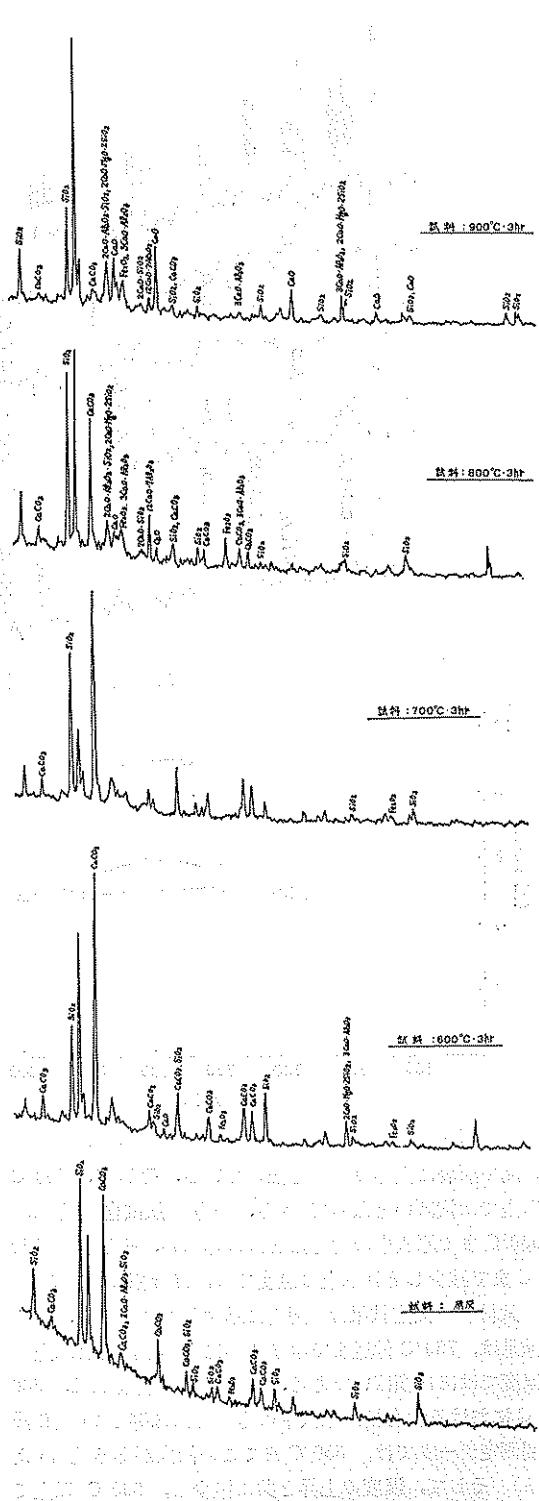
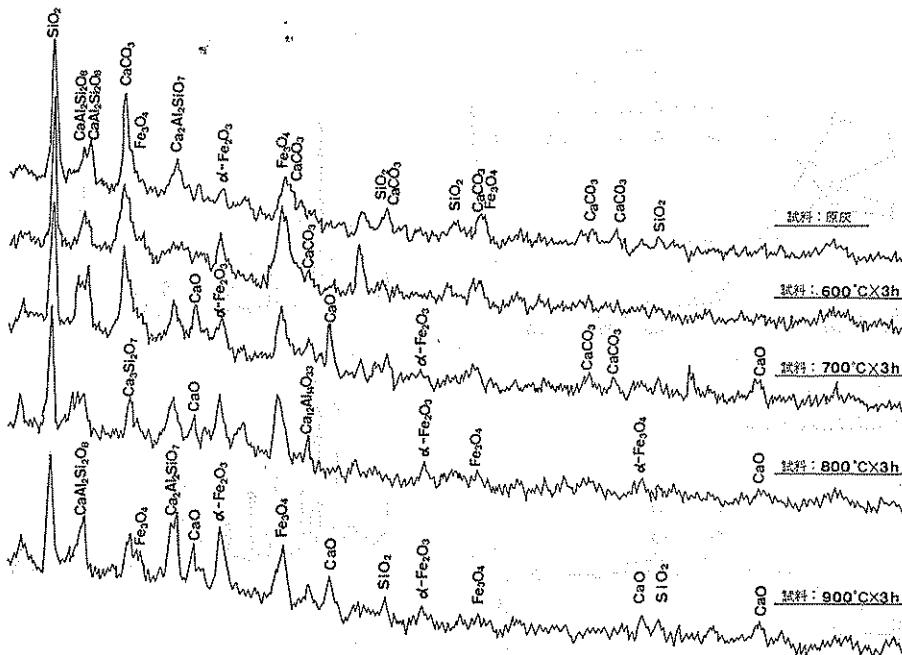
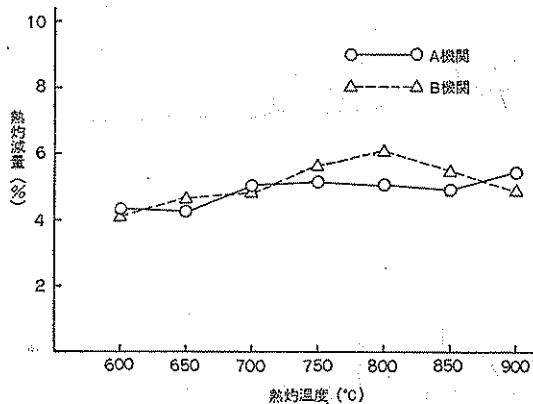


図6 試料γの原灰および熱灼残渣のX線回折

図7 試料 α の原灰および熱灼残渣のX線回折図8 炭酸含有量から補正した熱灼減量(試料 α)

の間で顕著に上昇カーブを描いている。そして、750°C以上では横ばいとなっている。一方、炭酸含有量は、650°Cまで原灰中の含有量とほぼ等しい。そして、750°Cまで減少しそれ以上の温度では、ほぼ横ばいである。

試料 β の測定結果は、図4に示すとおりである。熱灼減量は、750°C付近までゆるやかに上昇し、それ以上の温度ではほぼ横ばいである。一方、炭酸含有量は、600°Cにおける含有量が原灰中のものとほぼ等しい(D機関測定データでは、650°Cまでこの傾向があるといえる)。そして、温度の上昇と共に減少し、800°C以上では、ほぼ横ばいとなっている。

試料 γ の測定結果は、図5に示すとおりである。熱灼

減量は、900°Cまでゆるやかに上昇カーブを描いている。一方、炭酸含有量は、測定機関により若干の差が認められる。E機関のデータでは、700°Cまで原灰中の含有量とほぼ等しく、それ以上の温度ではゆるやかに減少している。また、F機関のデータでは、600°Cにおける含有量が原灰中のものよりかなり高い値である。これは、熱灼過程において炭酸塩が生成されたためと考えてよいであろう。650°C以上では、温度の上昇に伴ない850°Cまでに減少している。

つまり、一部の例外はあるが、各試料共おおむね600°C~650°Cの熱灼残渣中の炭酸含有量は、原灰中のものと等しいといえる。そして、650°C以上の温度では炭酸含有量が減少し熱灼減量が増加している。

2) X線回折の分析結果

試料 α および試料 γ のX線回折の分析結果は、図7および図6に示すとおりである。CaCO₃のピークが消失するのは、試料 γ では900°C以上、試料 α では700°C以上である。これらの温度領域では、CaCO₃は分解して、CaO、Ca₃Si₂O₇、あるいはCa₁₂Al₁₄O₃₈等の化合物を生成しているものと考えられる。また、試料 γ のCaCO₃の分解が遅れた理由は、試料中に未燃分が多く電気炉内の炭酸ガス分圧が高くなつたためと考えられる。この傾向は、化学分析の結果と一致している。

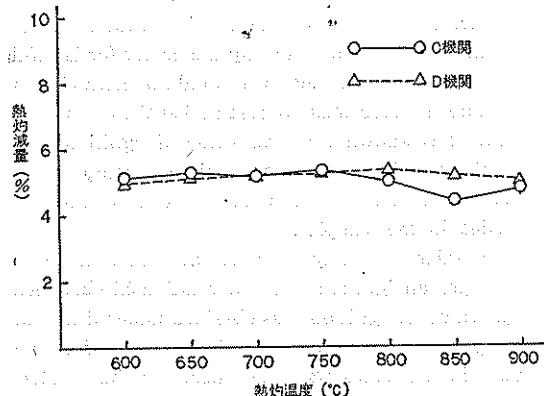


図9 炭酸含有量から補正した熱灼減量（試料 β）

4 考 察

下水試験法の強熱残留物の分析方法では、強熱過程における炭酸塩の分解に起因して生ずる測定誤差を補正するため、強熱後炭酸アンモニウム(25%)で処理している³⁾。しかし、焼却灰のように原試料の性状が一定でない試料の場合、それを適用することは困難である。この場合に、炭酸塩の分解(あるいは生成)による誤差を補正するためには、熱灼前後の炭酸含有量を求め、炭酸塩の分解(あるいは生成)による增加分を熱灼減量から減じればよい(生成の場合には、減量分を熱灼減量に加えればよい)。

今回の測定結果をこの方法で炭酸補正すれば、図8～10の結果が得られる。この場合の補正式は次のとおりである。

$$I' = I - (\text{原灰の } A \times 0.73 - \text{熱灼残渣中の } A \times 0.73 \times \frac{100 - I}{100})$$

ここで I' : 補正熱灼減量(%)

I : 热灼減量(%)

A : 炭酸含有量(CO_3^{2-} , %)

試料 α および試料 γ は、750°Cまでわずかながら増加の傾向を示している。つまり、試料 α および試料 γ の高温度領域における熱灼減量の増加分は、炭酸ガスの揮散による増加の他に無機質の揮散や未燃分によるものが含まれていると考えられる。一方、試料 β の場合、高温度領域における熱灼減量の増加分は、ほとんど炭酸ガスの揮散によるものと考えられる。

いずれの場合も、炭酸ガスの揮散が熱灼減量に与える影響は大きく、この点を考慮して適正に温度条件を設定する必要がある。今回の測定結果によれば、600°Cおよび650°Cにおける熱灼残渣中の炭酸含有量は、原灰中の

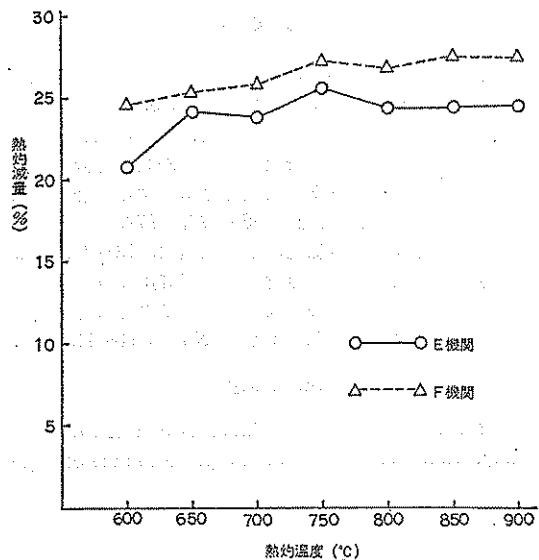


図10 炭酸含有量から補正した熱灼減量（試料 γ）

ものとおおむね等しいので、現行の600°Cの温度条件は、炭酸ガスの揮散による影響を防ぐための適正な測定条件と考えられる。しかし、600°Cで測定した場合には、①試料 γ のように未燃分の多い試料では、完全燃焼せず②熱灼過程において炭酸含有量が増加するものもある。この場合には熱灼減量が低く表示される等の問題を残しているので、今後さらに検討を重ねる必要があろう。

5 まとめ

熱灼減量の測定値は、温度条件の相違により変化することが知られている。この原因としては、熱灼過程において炭酸塩等の無機質が生成したり、揮散したりしていることが考えられると報告されている。

本研究は、昭和54年度厚生省委託「ごみ焼却処理施設のアッシュ及びダストの処理・処分に関する調査研究」によって実施された研究の一部であり、熱灼減量と炭酸含有量の関係を中心に検討した。この結果、炭酸塩の分解が起こり得る温度で熱灼減量を測定すれば、この測定値には炭酸ガスの揮散による減量が含まれることが明らかになった。今回の測定データからは、炭酸ガスの揮散が無視できるのは、600°Cと650°Cである。この2条件の熱灼残渣中の炭酸含有量は原灰のものと大差なく、したがって、現行(環整95号)の温度条件600°Cは適正であるといえる。しかし、600°Cでも他に二・三の問題があり、今後さらに検討する必要があろう。

参考文献

- 1) 坂上元男: 热灼減量の測定法について、東京都清掃技報、No.3: 49~57, 1978.
- 2) 日本環境衛生センター: 焼却残渣の熱灼減量の測定法に関する研究、ごみ焼却処理施設のアッシュ及びダストの処理処分に関する調査研究報告書(厚生省委託), 86~127, 1979.
- 3) 強熱残留物の測定、下水試験法, 73~74, 1974.
- 4) 土橋正二郎、稻垣哲、近藤直彦: ごみ焼却場から排出される焼却灰の熱灼減量の分析方法について第2報、日環セ所報、No.4: 41~44, 1977.

Summary

Ignition loss of ash residues is one of the most important factors to evaluate performance of refuse incinerators. It is also useful to evaluate as to whether ash residue is adequate or not for landfill operations. According to a standard method, ash residue is prescribed to heat at 600°C for 3 hours. But, it is known that the value of ignition loss is likely to be variable by different temperature conditions, due to the presence of carbonates included in the samples.

In order to clarify a preferable temperature to measure an ignition loss, the relationship between the value of ignition loss obtained under different temperature conditions and the amount of carbonate in the ashes was examined. As the results, 600°C of temperature was confirmed to be a preferable temperature at which measure the ignition loss.

参考文献

- 坂上元男: 热灼減量の測定法について、東京都清掃技報、No.3: 49~57, 1978.
- 日本環境衛生センター: 焼却残渣の熱灼減量の測定法に関する研究、ごみ焼却処理施設のアッシュ及びダストの処理処分に関する調査研究報告書(厚生省委託), 86~127, 1979.
- 強熱残留物の測定、下水試験法, 73~74, 1974.
- 土橋正二郎、稻垣哲、近藤直彦: ごみ焼却場から排出される焼却灰の熱灼減量の分析方法について第2報、日環セ所報、No.4: 41~44, 1977.

ごみ焼却場から排出される焼却灰の熱灼減量は、その性質によっては、測定結果が異なる場合がある。

そこで、この問題を解決するため、標準的な測定法による測定結果と、異なる温度条件による測定結果との関係を検討した。

その結果、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。

したがって、600°Cの温度で測定した場合、標準的な測定法による測定結果とよく一致する。