

一般論文

久留米都市ごみ焼却灰の焼成固化処理に関する研究

重 松 浩 気
吉 富 俊 之
久 保 甚一郎
馬 越 幹 男

Study on Firing Process for Making Firing Compacts from Ashes Produced
at Kurume City Rubbish Incinerator

Koki SHIGEMATSU
Toshiyuki YOSHIDOMI
Jinichirou KUBO
Mikio Umakoshi

The firing process for making useful materials like bricks from ashes produced in the stoker rubbish furnace of Kurume city has been investigated. Ashes were found to be made up of oxides mainly like CaO , SiO_2 and Al_2O_3 by a chemical analysis. The thermal analysis of ashes powder between 25°C and 1000°C showed that carbon and sulfur oxidation reactions, dissociation reactions of carbonate and sulfate compounds and melt of silicate like $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ took place during firing.

The disk shape pellets (10mm ϕ , 4mm~14mm in height) made of ashes by using press machine were heated in the electric furnace in air to find the ultimate conditions for producing the firing compacts with high mechanical strength. The 1300°C as the maximum firing temperature and 1 or 2 hours keeping time at the temperature were found to be the best for producing strong firing compacts. If the maximum temperature is over 1300°C or if the holding time at 1300°C is over 1 or 2 hours, bricks became fragile and which implies that the glassy constituents increased in the firing compacts because of the melt of silicate compounds.

1. はじめに

久留米市が所有するごみ焼却場（上津クリーンセンター）には約230t/dayの都市ごみがストーカ方式で焼却処理され約1.1万t/年の焼却灰を生成する。平成2年頃までは、生成した大部分の焼却灰は最終処分として福岡市や北九州市の海岸に「直接埋立て」用資材として使用された。

しかし、資源の有効利用を促進するため、平成3年4月に「再生資源の利用の促進に関する法律」（再生資源利用促進法）が制定され、事業者、消費者、国および地方公共団体に再生可能と思われる資源の利用法の確立、副産物の利用法の確立、および廃棄物の排出抑制などの取組みが義務付けられ、安

易に焼却灰を「直接埋立て資材」として使用できない状況になった。

そのような情勢を背景に、著者らは久留米市と共同して、ごみ焼却場から排出される主灰を、熔融処理ではなく、焼成処理のみで使用目的に応じた強度や物理化学的性質を持つ固形物に製造するための焼成プロセス、最適焼成温度や他に必要な条件、さらに技術的な問題点などを明らかにするために調査検討を行ったが、いくつかの知見が得られたのでここに報告する。

2. 久留米都市ごみの特徴

2.1 久留米都市ごみの化学分析

表1に久留米都市ごみの春夏秋冬の主灰の化学分析結果を示す。分析法は主にJISM8854によった。

成分 (wt%)	春ごみ		夏ごみ		秋ごみ		冬ごみ		東京都 ⁽¹⁾ 平成 6
	150rpm,24hr 強熱前	強熱後	150rpm,24hr 強熱前	強熱後	150rpm,24hr 強熱前	強熱後	150rpm,24hr 強熱前	強熱後	
CaO	27.2	22	25.7	25.7	28.0	28.0	17.0		
SiO ₂	28.6	33.9	31.3	25.7	25.7	25.7	34.0		
Al ₂ O ₃	15.3	14	14	17.5	12.0				
Fe ₂ O ₃	3.8	3	2.8	6.5	10.0				
MgO	3.1	2.5	3.1	2.8	3.0				
Na ₂ O	2.0	2.2	2.4	2.6	4.0				
K ₂ O	0.7	1	0.7	0.8	2.0				
P ₂ O ₅	4.13	3.2	4.8	3.14	3.0				
Cl	0.933	0.008	0.688	0.914	0.031	0.693	0.038	0.9	
SO ₃			0.7	0.01					
T・C	2.41	0.01		1.75	2.46	0.02			
Ig.Loss(600℃)	4.8		11.3	5.0	6.5				
Ig.Loss(1000℃)	10.0			9.7	12.6				

表 1. 久留米都市ごみ焼却灰の化学組成

どの季節ごみもCaO, SiO₂ およびAl₂O₃ が主成分であることには変りないが、塩基度、すなわちCaO/ SiO₂ wt%比は春ごみでは、0.95、夏ごみでは0.65、秋ごみでは0.82、そして冬ごみでは1.09であり、平均すると0.88となり、比較のために表1の右欄に示した東京都¹⁾の都市ごみ0.5より大変高いことがわかる。また夏ごみの塩基度が酸性側の値を示すなど、季節による変動も比較的大きい。塩基度は焼成固化物の化学的、機械的性質に大きな影響を及ぼすことから実用焼成プラントでは、なるべく季節ごみを混合し、塩基度を一定にするなどの工夫が必要であろう。さらに東京都のごみ成分と比較すると、鉄分(Fe₂O₃)が大変低い。

また、約1kgの主灰をビーカーに入れ、120℃に保持した恒温乾燥器に入れ24時間放置した後の水分減少量は約14wt%であった。また乾燥させた主灰には、いわゆる不燃物としての金属物が9wt%程度あり、その他プラスチック類、動物の骨、ガラス・陶磁器なども観察された。

2. 2 主灰の成形体の軟化温度

本研究の主要な目的は、主灰を溶融せずに焼成して固化物を製造する方法や条件を確立することにあるから久留米都市ごみの主灰が持つ軟化温度を調査することは極めて重要である。軟化温度の調査は、季節によるごみの成分変動による影響をなくすために、四季のごみをすべて等量混合したものを原料として用いた。混合粉末を1t/cm²で、直径10mm、高さ5mmの円筒形に加圧成形したものを、研磨したアルミナ台に載せ、横型シリコニット電気炉で10℃/minで昇温し、図1に示すように成形体の角が丸く変形し始める点を軟化温度開始点、成形体が液滴状になったときを溶融温度とした。その結果、軟化温

度は約1170℃、溶融温度は約1185℃であること、また軟化から溶融までの温度範囲が狭いことなどが判明した。

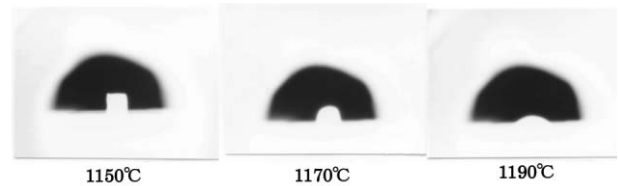


図 1. 主灰成形体の軟化および溶融過程

2. 3 焼成中に発生する気体

主灰を約50mg白金るつばに装入し、それをシリコニット電気炉中の密閉した反応管内に設置し、1100℃まで昇温した。昇温中、空気をエアーポンプで送り込んで発生する気体をKOH(1mol/l)水溶液に導き吸収捕集した。その結果を表2に示した。表2の結果から、主灰を仮焼すると、塩化水素、硫酸、硫化水素、SO_x, NO_x, フッ化水素や二酸化炭素などが生じると考えられる。

イオン種	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺
濃度 (mg/?)	1.2	0.8	2.0	0.3	0.2	0.2	>0.1

表 2. 主灰の加熱過程で発生した気体をKOH溶液に吸収させた時のイオン

2. 4 主灰の粉碎について

主灰を焼成し目的に応じた物理化学的な性質をもつ固化物を形成するには、まず主灰をさらに粉碎し粒度を調整しておく必要がある。すなわち焼成前の成形用の金型に装入する直前の粉体の形状や粒度が焼結固化プロセスの条件や得られた固化物の性質に大きな影響をおよぼすからである。そこで、まずごみのボールミルによる粉碎され易さを調査した。ボールミルは中島製作所UBM-2型で2個掛けである。ポット(80φx115mm, 内容積570ml), ボール(φ20mm)はともにアルミナ(日本化学陶業製HD質, Al₂O₃:91.0%, SiO₂:7.0%)で、試料のかさ体積とボール体積の和がポットの内容積の1/3となるようにした。粉碎結果を図2に示した。粉碎のされ易さは、回転数、粉碎時間が少なくても80mesh以下の割合が多いほど粉碎され易いと思なした。図2の結果から、粉碎時間を24hr一定にして、回転数だけの影響を夏

ごみについてみると、回転数が50～150の範囲では回転数の増加とともに80mesh以下の粉体量が増加するが、回転数が200になると逆に減少し、ごみを粉碎するための最適回転数が存在することを示している。回転数が100と150では80mesh underの粉体量は変わらないと見て良い。また同一回転数で粉碎時間の影響をみるとどの季節ごみも粉碎時間が長い程、細かく粉碎された量の割合が多いという結果が得られた。

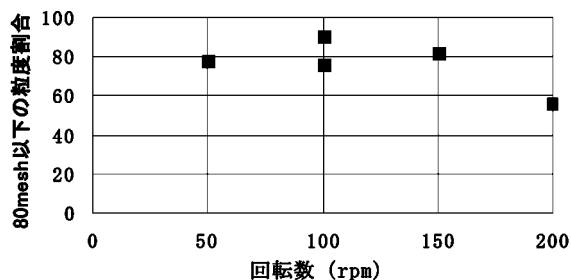


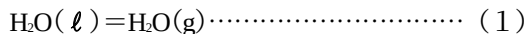
図2．夏ごみ主灰の粉碎に及ぼす回転数の影響

2. 5 主灰の熱分析

示差熱天秤装置（リガク製TG-8110）を用いて、夏ごみの熱分析を行った。主灰は実験前にボールミルで100および150rpmで粉碎したものを白金ルツボに約80mg装入し、10°C/minで1200°Cまで昇温した。標準試料は α - Al_2O_3 である。一例として150rpm、24hr粉碎した夏ごみ主灰のTG-DTA曲線の結果を図3に示した。著者らは、図3に示すように、温度区域をa, b, c, dおよびeの6つに分割しそれぞれの温度範囲でどのような反応が進行しているのか、熱分析から推定した。以下に説明とともに推定した反応式を示した。また、それぞれの反応式には、298K、1atm下におけるエンタルピー変化(2の値)も示した。

a領域（常温～200°C）：

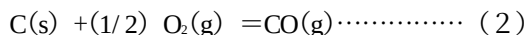
吸熱反応で重量減少が観察されるので、主灰の付着水や結合水の一部などが取れたと思われる。



$$\Delta H(\text{反応1}) = 44.01 \text{ kJ}$$

b領域（200°C～330°C）：

緩やかな重量減少と発熱が観察されるので、未燃焼の炭素が酸化され始めたのではないかと推定した。



$$\Delta H(\text{反応2}) = -110.5 \text{ kJ}$$

c領域（330°C～650°C）：

大きな発熱と比較的緩やかな重量減少が観察される

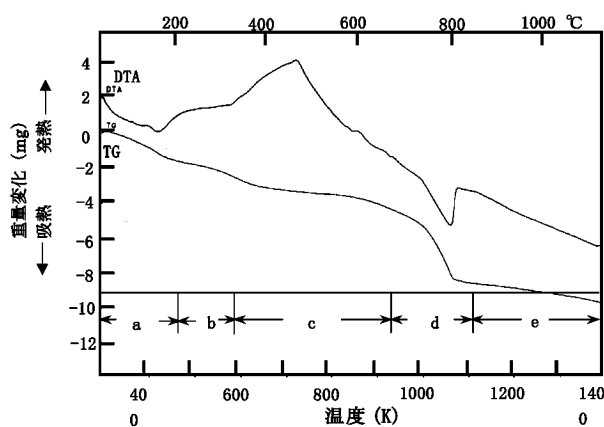
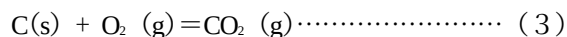
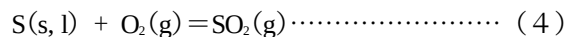


図3．粉碎した夏ごみ主灰（150rpm、24hr）のTG-DTA曲線

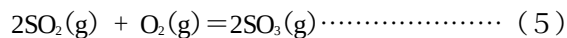
ので炭素が酸化する反応と、生成した CO_2 ガスの固定化が進行していると推定した。



$$\Delta H(\text{反応3}) = -393.5 \text{ kJ}$$



$$\Delta H(\text{反応4}) = -296.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H(\text{反応5}) = -23.6 \text{ kJ}$$



$$\Delta H(\text{反応6}) = -179.3 \text{ kJ}$$



$$\Delta H(\text{反応7}) = -104.2 \text{ kJ}$$

d領域：（650°C～850°C）

この温度領域では大きな吸熱と重量減少が観察される。したがってc領域で生成した炭酸塩やもともと主灰に含まれていた含水塩化物や水酸化物の結晶水などが分解する反応が進行したものと思われる。



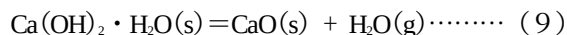
$$\Delta H(\text{反応6}) = 179.3 \text{ kJ}$$



$$\Delta H(\text{反応7}) = 104.2 \text{ kJ}$$



$$\Delta H(\text{反応8}) = 383 \text{ kJ} \quad (x=6 \text{ のとき})$$

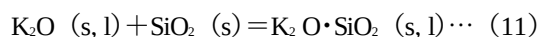
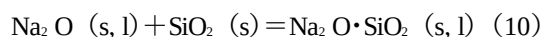


$$\Delta H(\text{反応9}) = 110 \text{ kJ}$$

e領域（850°C以上）

e領域では緩やかな重量減少が見られるだけで大きな発熱や吸熱を伴う反応は生じていないと思われる。この領域の温度範囲から判断して、次のようなシリケートを生成する反応やすでに主灰中に存在してい

る低融点のシリケート化合物が溶融する反応などが起きていると考えられる。さらに低融点シリケートの溶融に伴い、それらの融液が高融点シリケート（例えばCaO-SiO₂系化合物やCaO-Al₂O₃-SiO₂系化合物など）と接触し共晶反応を起こして融解するなどの反応も進行すると思われる。



3. 主灰成形体の焼成固化

著者らは主灰を0.6g秤量し、超硬モールド（内径10mm）内に入れ、これを万能試験機（島津製RH-30）により荷重1000kgf/cm²で1分間一軸加圧し円筒形錠剤に加圧成形する。この成形体について、重量を電子天秤により、直径及び厚さを工場顕微鏡（ニコン製MEASURSCOPE10, 精度0.001mm）によって測定し、かさ密度を計算する。これをアルミナボートに乗せ、シリコニット電気炉の均熱帯部分にセットして空气中で昇温—一定温度保持—降温などの操作を開始する。本研究の主目的は主灰を溶融せずに焼成して得られた固化物を有効利用することにあるが、焼成固化物の化学的・機械的性質はこの焼成パターンにより大きな影響を受ける。そこで本実験では加圧成形体をどのような焼成パターン、つまり昇温時間、最高温度とその保持時間さらに降温時間などをあらかじめ図4および図5のように決めてそれらの各焼成パターンで得られた固化物の物性を評価することにした。温度はアルミナボートに接する位置にある白金—白金ロジウム熱電対により測定し、自動制御する。得られた焼成体について、成型体と同様にかさ密度、真密度、気孔率、線収縮率などを測定した。真密度はアルキメデス法によった。

4. 1それぞれの焼成パターンによって得られた焼成固化物の性質

まず、図4に示す焼成パターンは、昇温時間、最高温度の保持時間を1時間そして降温時間を同一にし、最高焼成温度を1110℃、1120℃、1130℃および1140℃と4段階に分けてその影響を見ようとしたものである。表3に、焼成固化物のかさ密度、真密度、気孔率、線収縮率などの測定結果を示す。表3の結果から、焼成固化物の真密度は最高保持温度が1130℃まで大きくなるが、1140℃では小さくなる。また焼成固化物の強度に影響すると思われる気孔率は最高温度が高くなるほど改善されて減少するが、1140℃では極端に気孔率が小さな値を示した。以上の結果

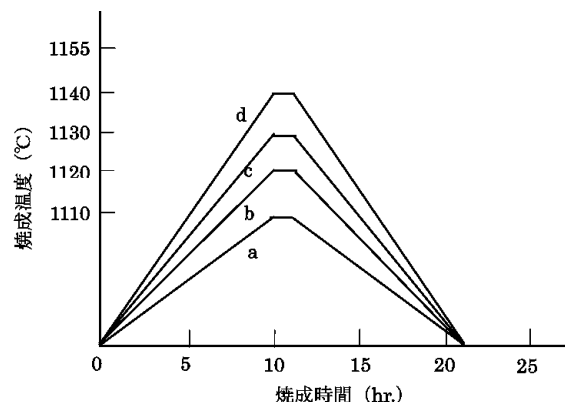


図4. 最高温度保持時間を一定にし、最高温度を変化させたときの焼成パターン

焼成パターン	最高保持温度 (°C)	保持時間 (h r)	かさ密度 (g/cm ³)		真密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)	線収縮率 (%)	
			成形体	焼成体			直径方向	高さ方向
a	1110	1	1.87	2.07	2.49	24.51	6.25	6.28
b	1120	1	1.87	2.13	2.65	13.06	7.24	7.65
c	1130	1	1.87	2.16	2.76	10.77	9.39	7.61
d	1140	1	1.88	2.11	2.23	0.56	8.58	8.58

表3. 図4に示した焼成パターンで焼結した固化物の性質

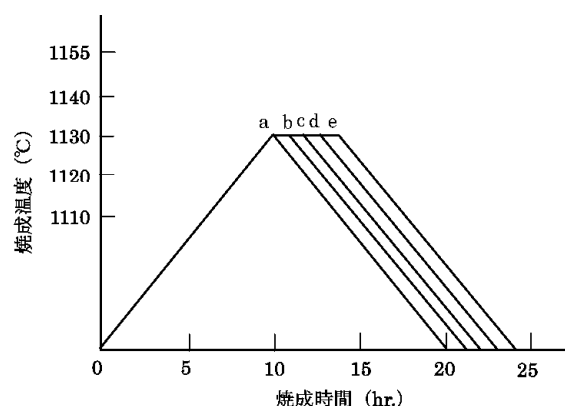


図5. 最高温度を一定にし、保持時間を変えた場合の焼成パターン

から、1140℃の焼成固化物は低融点化合物が溶融し、融液が気孔を埋めて気孔率を減少させたが、凝固時にガラス化したために真密度が低くなったのではないかと推定した。そこで1140℃で得られた固化物の破断面をSEM観察し調査した。その結果を図6に示した。低倍率の写真aからは分からないが、気孔部を拡大した写真bでは明らかに一端溶融した様子が分かる。さて図4に示す各焼成パターンで得られた

固化物の機械的強度を調査するために圧縮強度試験を島津製ロードマスター（AG5000D）を使って行った。クロスヘッドスピードは0.5mm/min. で行い、圧縮強度は以下の式で計算した。

$$\text{圧縮強度} = \frac{\text{破壊時の最高応力 (N)}}{\text{断面積 (mm}^2\text{)}} \dots\dots (12)$$

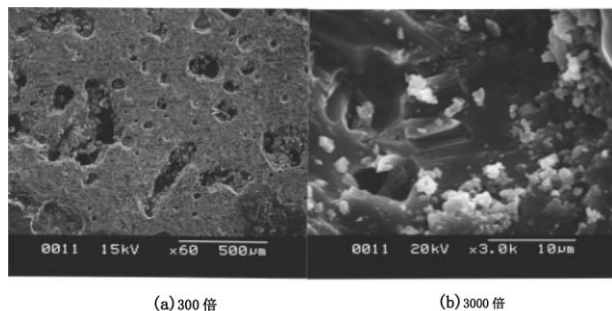


図6．図4の焼成パターンdで焼成した固化物のSEM写真

しかし、このようにして測定された圧縮強度は、テストピースの形状や大きさによって異なると予想される。そこで形状は円筒形（10mmφ）で高さを成形時に4mm, 6mm, 8mm, 10mm, 12mmおよび14mmと変えた試料を各焼成パターンで焼結し固化物を作製した。それらの圧縮強度結果を表4に示した。また、表4の結果をグラフにし、図7に示した。

特に図7の結果から分かるように、最高焼成温度の保持時間を一定にした場合、最高温度が1110℃と1120℃の圧縮強度は大差ないが1130℃では圧縮強度が非常に大きくなることが分かる。しかし、最高温度が1140℃になると圧縮強度は大きく下がる。この理由を表3の結果と併せて考えると、1140℃で焼成した場合、低融点シリケートなどが溶融し、凝固する際に生成したガラス成分が焼成物中に多くなるために圧縮強度を減少させるからだと思われる。また

焼成パターン 試料の高さ (mm)	a	b	c	d
4	550	975	2827.4	917.9
6	469.5	870	1953.3	486.5
8	418.5	650	1683.2	356.6
10	436	655	1175.6	570.6
12	393.5	643.5	1174.6	239.3
14	397.5	880	1228.5	345.4

表4．高さを変えた円筒形焼成固化物（図4の焼成パターンで作製）の圧縮強度試験結果（N/mm²）

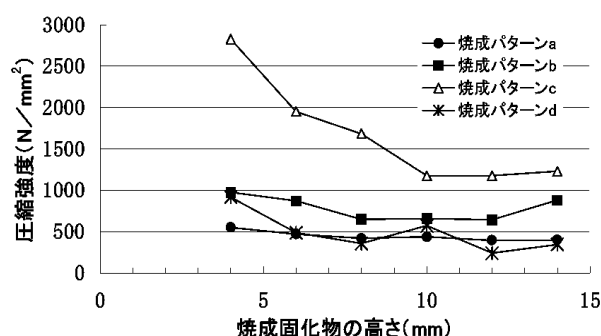


図7．図4に示したそれぞれの焼成パターンで焼結した場合の圧縮強度

図7の結果から、久留米都市ごみの焼却主灰を焼成して強度の大きい固化物を形成させるためには1130℃付近が最適であることが分かる。さらに、圧縮強度に及ぼすテストピースの高さは10mm以上では小さいことも分かった。

次に図5の焼成パターン、すなわち、最高焼成温度を最適な1130℃に固定し、保持時間を1～4時間まで変えた場合の固化物の性質を表5に示した。

焼成パターン	保持時間 (h r)	かさ密度 (g/cm ³)		真密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)	線収縮率 (%)	
		成形体	焼成体			直径方向	高さ方向
a	0	1.88	1.98	2.61	24.03	6.2	5.92
b	1	1.87	2.23	2.65	9.98	10	9.63
c	2	1.85	2.15	2.59	8.47	9.86	7.59
d	3	1.88	2.15	2.17	1.33	9.41	7.53
e	4	1.87	2.06	2.09	2.08	8.39	5.13

表5．図5に示した焼成パターンで焼結した固化物の性質

表5の結果から最高温度保持時間が3時間以上になると急激に気孔率が減少し、真密度の値も小さくなる。これは、保持時間が長くなると低融点シリケートが融解し、融液が気孔を塞ぐと同時にガラスを形成するからである。図5の焼成パターンで焼成固化した固形物の圧縮強度試験を行いその結果を表6に

焼成パターン	圧縮強度 (N/mm ²)
a	350.5
b	1736.4
c	1217.8
d	813.3
e	584.5

表6．図5に示した焼成パターンで焼結固化した固形物の圧縮強度試験結果

示し、それらのデータをグラフにしたものを図8に示した。この場合、テストピースの直径は10mmであるが、高さはその影響が小さいと思われる10mmとした。図8から分かるように、1300℃、保持時間0の場合は、焼結が進行していないために圧縮強度は小さい。しかし、保持時間が1時間を過ぎると圧縮強度はむしろ小さくなる。これは表5で説明したように、保持時間が長くなると焼成固化物中にガラス成分が多く含まれるようになるからだと思われる。図4と図5に示した焼成パターンにしたがって得られた固化物の圧縮強度を調査した結果、最高焼成温度は1300℃、保持時間は1～2時間が最適であることが判明した。また、焼成固化物にガラス成分が多くなると圧縮強度が小さくなりことも分かった。

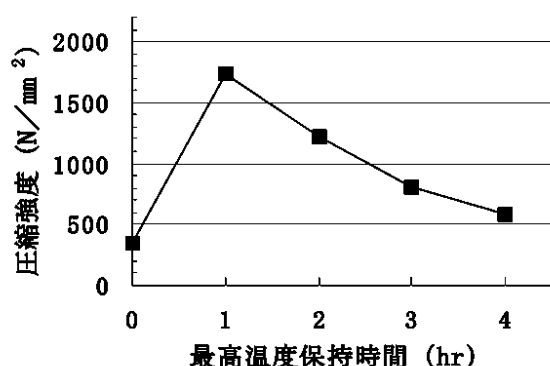


図8．図5に示された焼成パターンにより焼結した固化物の圧縮強度

5. 焼成固化物のEPMAによる成分分析

主灰を、直径10mmφ、高さ10mmの円筒形に成形した物を図5に示した焼成パターンbに従って焼成した固化物をEPMA（日立製）により成分分析した。分析した元素は、Ca, Si, Al, Fe, Mg, NaおよびKで加速電圧は18kVとした。分析して得られたこれらの元素の質量%を全て酸化物を形成していると仮定し、酸化物の質量%とモル%に換算した結果を表7に示した。表7より、主灰の焼成物はCaO-SiO₂-Al₂O₃系化合物から成り立っていることが分かる。焼成物の塩基度（CaO/SiO₂ モル比）は0.66付近で塩基性が強い。

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Wt%	24.44	39.51	19.89	8.59	3.81	1.90	1.86
モル%	29.30	44.21	13.10	3.63	6.35	2.06	1.34

表7．焼成固化物のEPMAによる成分分析結果

6. 焼成粉末を用いた溶出試験

5節で述べたように久留米都市ごみ焼却灰の主灰の加圧成形物を1300℃、1～2時間焼成すると強度の大きい固化物が得られることがわかった。この固化物は、路盤材や建築資材などに使用できると思われるが、その場合、主に雨水などで固化物から有害元素が溶出ししないことを確認する必要がある。そこで本受験では図5の焼成パターンbにしたがって作製した焼成固化物をクラッシャーで粉碎し2mmの篩を通過させて得た粉末を溶出試験の試料とした。試料溶液の調整は高速液体クロマトグラフ用の蒸留水に特級塩酸を加えてpHが5.8から6.3以下になるようにする。この水溶液と粉末試料の重量比が10：1になるように混合し、しかも水溶液の全量が500mlになるようにした。それを振とう器に設置し、振とう回数200/分、振とう幅4cm以上5cm以下の条件で6時間振とうさせ、30分静置後、3000回転/分で20分間遠心分離機に掛けた後、孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過した液体を溶出試験の検液とした。溶出液は酸性雨などを考慮し、pH6と4の溶液で行った。その結果を表8に示す。表8の結果から図5の焼成パターンbで作製した焼成固化物は中性付近の水には有害元素は溶出ししないが、酸性雨などが降ると六価クロムが溶出することが分かる。

分析溶液 分析元素(mg/l)	分析結果		分析方法
	蒸留水	pH4	
カドミウム	N.D	N.D	JISK0102,55.1
六価クロム	N.D	N.D	JISK0102,54.1
ひ素	N.D	0.005	JISK0102,65.2.1
総水銀	N.D	N.D	JISK0102,61.2
セレン	N.D	N.D	S46環境庁告示59号, 付表1
			JISK0102,67.2

表8．焼成固化物（図5の焼成パターンb）の破碎粉末の溶出試験結果

7. 結 言

久留米市の都市ごみをストーカ方式で焼却処理して得られた主灰を、熔融処理ではなく、焼成処理して有益な固化物を製造する目的で研究を行った。まず主灰の特性を化学分析、焼成過程で発生する気体、熱分析などを通じて明らかにした。また、主灰の加圧成形体を焼成処理して必要な性質を持つ固化物の製造プロセスを確立するために二種類の焼成パターンを用いて最適条件を決定した。つまり昇温－最高焼成温度保持時間－降温時間を同一にし、最高焼成

温度を1110から1140℃まで変えた場合は1130℃で焼成した固化物がもっとも圧縮強度が大きく路盤材として使用できる強度を持ち合わせていた。また、最高焼成温度を1130℃に保持し、保持時間を1～4時間と変えた場合は1～2時間の保持で十分であり、これ以上保持時間を長くすると焼成体にガラス成分が増加するため圧縮強度が低下することが判明した。さらに焼成物の E P M A による元素分析から、焼成体の主成分はCaO、Si O₂ およびAl₂ O₃ などでありいわゆる塩基度は大きいほうに属することがわかった。

さらに図 5 に示す焼成パターンbで焼成体を作製し、その破碎粉末の溶出試験を行ったところ、pH6の水溶液では有害元素の溶出は認められなかったが、pH4の水溶液では六価クロムの溶出が認められ問題点があることが分かった。

文 献

- 1) 「廃棄物の溶融処理技術とスラグの有効利用」,
NTS発行, (1996) , p14
- 2) Lange's Handbook of Chemistry, Dean編12版, 1979,
9-4～9-65