

II. 国立機関公害防止等試験研究費による研究

1. 下水汚泥処理過程における 重金属等有害物質の制御技術に関する研究

汚泥研究室 室長 森田弘昭
主任研究員 川嶋幸徳
交流研究員 池田裕一

1. はじめに

近年、下水道普及率の向上に伴い下水汚泥発生量が増大しているにもかかわらず、新たな埋立処分場の確保は困難な状況にある。また、下水汚泥はエネルギー資源や資材原料として有用であり、その有効利用を進めることが求められている。下水汚泥の有効利用に際して、汚泥に含まれている有害物質はその含有量をできるだけ低減するとともに、少量残留する有害物質については安定化処理するなどの対策が必要である。

本研究は、下水汚泥を再生資材の安全な原料として供給し、有効利用を促進することを目的として平成10年度から実施しているもので、下水汚泥処理過程における重金属等有害物質の挙動とその制御技術の検討を行っているものである。

2. 過年度の研究内容

2. 1 焼却炉における重金属の挙動に関する調査

下水汚泥焼却灰や焼却灰を利用した再生製品の溶出試験を行った場合、比較的高い頻度でヒ素(As)、セレン(Se)が検出される。これらの物質は、その熱化学的特性から焼却炉内で一旦気化していると推定され、流動床焼却炉の場合、排ガス処理装置あるいは灰捕集装置内でガス温度の低下にともなって灰表面に凝縮あるいは吸着して灰とともに捕集されているものと考えられる。逆にこのことは、温度条件を適当に設定することにより、焼却灰中As、Seの含有量を制御できる可能性を示唆している。

このような観点から、平成10年度は灰捕集方法および灰捕集温度の異なる処理場において各種金属の収支を調査し、灰捕集温度の違いにより焼却灰へのSe移行率が大きく変化することを確認した。

また平成11年度は、汚泥脱水時に加える凝集剤の違いに着目し、凝集剤、灰捕集方法の異なる処理場における調査を行った。また、実験室において各種焼却灰を焙焼し、凝集剤の違いとAs、Seの挙動の関係について検討を行った。さらに、焼却灰の加熱実験により、As、Seの灰表面への吸着の温度特性についての検討を行った。この結果、消石灰を凝集助剤として用いた場合、Seは気化することなく灰中に留まること、高分子凝集剤を用いた場合は灰の再加熱によってSeは気化するものの、吸着時の温度特性と再加熱によってSeが気化する温度特性は一致しないことがわかった。

2. 2 球形灰からの金属溶出抑制技術に関する検討

下水汚泥焼却灰を高温火炎中で熔融状態にし、融液の表面張力を利用して球形化した微細な粉体を球形灰と呼ぶ。焼却灰を、熔融・球形化することにより、吸水性が高く、含有成分の溶出が懸念されるという焼却灰の欠点を解消することが可能で、例えばコンクリートの混和材として球形灰を加えることにより、コンクリートの流動性を改善することが可能である。しかしながら、球形灰をコンクリートモルタルなど高pH環境下においた場合、その表面のガラス質が侵され、溶出した灰中成分との反応でモルタル中のCaが消費され、モルタルの硬化に影響が出る場合があることが確認された。これを解決する技術について検討を行った結果、焼却灰に予め消石灰を添加し球形化することでその抑制が可能なこと、また消石灰の添加率は焼却灰に対して約5%程度で十分な効果が期待できることがわかった。

3. 調査方法

3. 1 実施設での Se, As 挙動調査

過年度に実施した調査で、高分子系汚泥の焼却では、灰捕集装置の運転温度が低い場合、一旦気化したSeが灰表面に凝縮または吸着する現象が確認された。ただし、前回は1つの処理場における調査のみで、汚泥中Seの収支を予測するには十分な結果が得られてはいなかった。このため、平成12年度は、バグフィルターによる低温灰捕集を行っている3処理場(4炉、E~H)について追加調査を行った。調査は、各処理場か

ら焼却炉投入汚泥（脱水汚泥）と焼却灰を採取し、それぞれに含まれる Se およびその他の重金属等を測定し比較した。なお、試料採取は各施設 1 回である。

3. 2 パイロット施設を用いた汚泥焼却実験

過年度の調査では、Se が焼却炉内で気化し焼却灰表面に凝縮または吸着する現象が確認された。一方、As については、いくつかの事例¹⁾²⁾で Se と同様の挙動をとっている可能性が指摘されているにもかかわらず、その確認は出来なかった。このため、パイロット規模の焼却炉を用い、As およびその主な化合物の沸点より高い温度域での灰捕集、ならびに還元雰囲気での焼却を行って As の灰中含有量を制御する技術について検討を行った。なお、高温灰捕集にはセラミックフィルターを用いた。また、焼却炉内の酸化還元雰囲気の設定は空気比 (m) を調整することで行い、酸化雰囲気では m=1.4、還元雰囲気では m=0.8 とした。

3. 3 Se, As の溶出特性に関する実験

焼却灰の溶出試験を行った場合、Se, As は溶出率（溶出量／試料中含有量）が大きいいとされている。このため、焼却灰を埋立処分あるいは有効利用することで環境中に暴露する場合、どの程度の溶出が生じるかを予測することが重要となる。今回の調査では、一般に金属等の溶出に影響の大きい pH に対する依存性、捕集温度の異なる灰からの溶出量の違い、脱水助剤の影響等について種々の試料を用いた溶出試験を行った。なお、溶出試験方法は、原則として土壤環境基準に係る試験方法（平成 3 年環境庁令第 46 号）に準じた。

3. 4 試料の分析方法

試料の分析は、表-1 に示す方法で行った。

表-1 試料の分析方法

分析項目	前処理	分析方法
As, Se	硫酸、硝酸、過塩素酸分解	水素化合物発生原子吸光法
Hg	加圧ボンベ法	還元気化原子吸光法
Cd, Pb	汚泥試料は加圧ボンベ法	電気加熱原子吸光法
上記以外の金属	液体試料は硝酸、塩酸による分解	ICP 発光分光分析
Si		汚泥試料は重量法 液体試料は ICP 発光分光分析

4. 調査結果

4. 1 実施設での Se, As 挙動調査

調査対象の処理場および焼却炉の諸元を表-2 に示す。各施設の運転状況を見ると、灰捕集装置の運転温度は 190~215℃で過年度に調査した施設と同程度またはやや低温で運転されていた。また、炉内酸素濃度はおよそ 6~9%で炉内の雰囲気は酸化雰囲気であることが推測される。

図-1 は、試料の分析結果をもとに、焼却過程で安定な Al ベースの移行率（対象とする成分の焼却灰中含有量と脱水汚泥中の含有量の比／焼却灰中の Al 含有量と脱水汚泥中の Al 含有量の比）を示したものである。これによると、今回の調査における Se の移行率は G のケースを除いて約 80%以上であった。ただし、E 処理場を除く施設の焼却灰試料は灰ホッパから採取した試料でバグフィルター以外の灰も若干含まれるため、バグフィルター灰への移行率はこれよりやや高くなるものと考えられる。

なお、As については移行率を示していないが、これは脱水汚泥中の As 含有量より灰中の含有量がかなり大きくなっているため、過年度の室内実験でも脱水汚泥中の含有量よりこれを灰

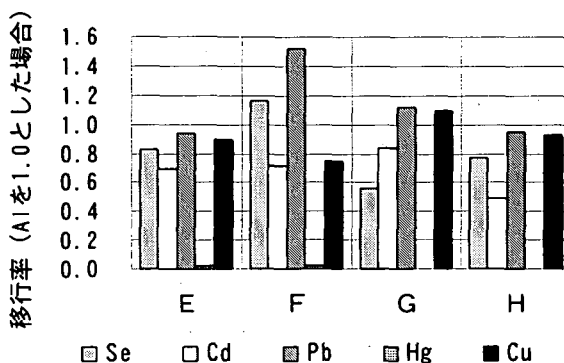


図-1 焼却灰への重金属移行率 (Al 比)

化した試料の含有量が大きく測定されるという現象がみられた。脱水汚泥中の灰分のほぼ 100%がバグフィルターで回収されることを考えると、As が灰へ濃縮されると考えるより測定誤差と考えることが妥当と考えられ、As の移行率はほぼ 1.0 であると推定される。

表-2 調査対象施設の諸元

処理場名	A 処理場	B 処理場 2号炉	C 処理場	
			1号炉	2号炉
濃縮方式	初沈汚泥：重力 余剰汚泥：遠心	初沈汚泥：重力 余剰汚泥：遠心	重力濃縮	同左
汚泥消化	嫌気2段	なし	なし	なし
脱水機	ベルトプレス	ベルトプレス	ベルトプレス	ベルトプレス
凝集助剤	高分子系	高分子系	高分子系	高分子系
焼却炉形式	流動床炉	流動床炉	循環流動炉	流動床炉
処理能力	20tonケキ/日	100tonケキ/日	50 tonケキ/日	50 tonケキ/日
灰捕集装置	バグフィルター	バグフィルター	バグフィルター	バグフィルター
炉内温度*1	℃ 819	889	880	851
炉内酸素濃度*2	% 6.4	7.3	8.5	8.8
灰捕集温度*3	℃ 193	215 (入口)	204 (入口)	193 (入口)
試料採取箇所	定量フィーダー バグフィルター下部	脱水ケキコンベア 灰ホッパ	脱水ケキコンベア 灰ホッパ	脱水ケキコンベア 灰ホッパ

*1) 試料採取日におけるフリーボード部温度の平均値

*2) 試料採取日における炉出口酸素濃度の平均値

*3) 試料採取日におけるバグフィルター出口 (入口) 排ガス温度の平均値

4. 2 パイロット施設を用いた汚泥焼却実験

酸化還元雰囲気を変化させること、あるいは高温での灰捕集を行うことにより、Asをはじめとする低沸点重金属等の焼却灰中含有量がどのように変化するかを実験により確認した。実験に使用した汚泥の分析結果を表-3に示す。パイロット実験に使用した脱水汚泥 (高分子系) は、実験施設に近いY処理場からトラック輸送した。石灰系はこの高分子系汚泥に消石灰を脱水汚泥 DS に対して 35%添加して調整したものである。

また、パイロット施設の概要と運転条件をそれぞれ表-4、表-5に示す。表-5中の空気比実測値は、理論空気量と実際に供給した燃焼用空気量の比から算出した空気比である。(後燃焼炉における燃焼用空気は含まない。)なお、RUN3,4,7,8における還元雰囲気での運転は、燃焼条件の設定が十分行えず、結果的に設定値よりやや高い空気比の運転になった。

なお、図-2(a)~(b)は、実験により得られた試料中の含有量測定結果を用い、Al ベースの移行率を示したものである。

表-3 供試汚泥の性状

酸化物換算組成 [% (Ash)]	高分子系汚泥	石灰添加汚泥
Al ₂ O ₃	10.9	4.4
CaO	7.7	53.9
Fe ₂ O ₃	8.7	2.6
K ₂ O	1.3	0.6
MgO	2.0	1.8
Na ₂ O	0.7	0.4
P ₂ O ₅	18.2	7.3
SiO ₂	38.3	9.2
強熱減量[%]	80.9	59.3
含水率[%]	79.6	77.1

表-4 パイロット施設の概要

機器名称	焼却炉	後燃焼炉	セラミックフィルター	バグフィルター
形式	外部循環式	縦型	パルス逆洗式	パルス逆洗式
容量	汚泥処理量 最大 100kg/h	処理ガス量 最大 600Nm ³ /h	処理ガス量 100Nm ³ /h	処理ガス量 15m ³ /min
主寸法	φ300×H10,900	φ1,100×H3,300	850×950×H2,300	1100×850×H4,000
基数	1	1	1	1

表-5 パイロット施設運転条件

RUN	消石灰 (kg/kg-ds)	燃焼空気比		灰捕集装置	集塵温度		
		設定値	実測値		設定値	実測(入)	実測(出)
1	0	1.4	1.48	BF	200℃	150℃	-
2			1.32	CF	800℃	764℃	416℃
3		0.8	0.93	BF	200℃	163℃	-
4			0.93	CF	800℃	771℃	370℃
5	0.35	1.4	1.44	BF	200℃	149℃	-
6			1.33	CF	800℃	762℃	361℃
7		0.8	0.98	BF	200℃	151℃	-
8			0.96	CF	800℃	717℃	396℃

BF:バグフィルター、CF:セラミックフィルター

石灰添加無し

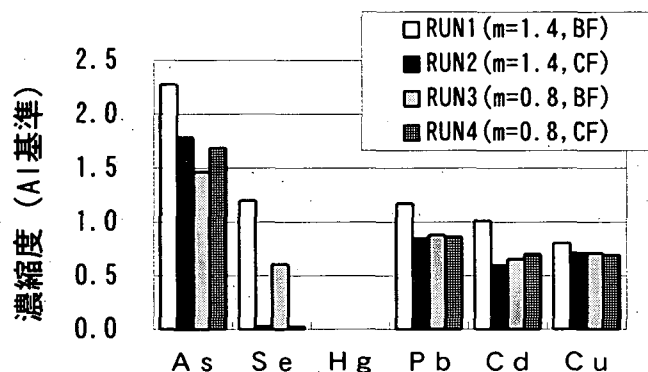


図-2(a) パイロット実験結果(高分子系)

石灰添加(DS比 35%)

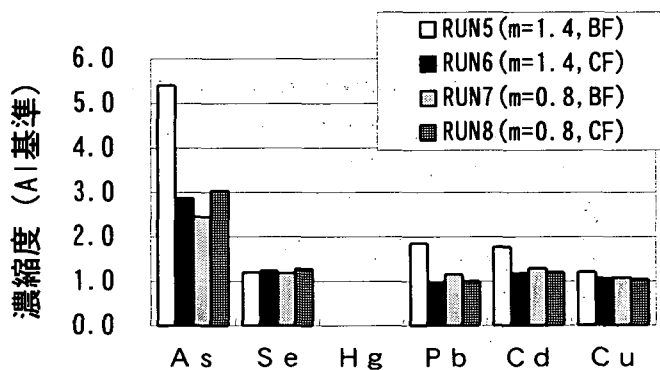


図-2(b) パイロット実験結果(石灰添加)

パイロット実験の結果、高分子系汚泥焼却灰をセラミックフィルターを用いて高温で捕集した場合、実施調査や室内実験から予測されたように灰中のSe含有量を低減することが出来た。また、石灰系の汚泥ではSeはほとんど焼却灰中に残存し、これも室内実験結果と一致した。なお、今回の実験では消石灰を用いて脱水を行った汚泥ではなく、高分子系汚泥に消石灰を添加して混練りしたものを焼却したが、このことにより石灰系汚泥でSeが灰中に留まるのは主として汚泥中に加えられた消石灰の影響によるものであることが推測される。消石灰の作用については、脱水汚泥中でSeとCaSeO₂など熱的に比較的安定な化合物を形成している可能性が考えられる。また、蘭田等³⁾がCalia(CaO)を用いて下水汚泥焼却炉排ガス中のSeを高い効率で捕捉出来たしていることから、一旦気化したSeO₂が消石灰から生成したCaOにより捕捉されていることも考えられる。

炉内の酸化還元雰囲気の影響については、還元雰囲気においてAsが気化し、高温で灰捕集するセラミックフィルターでは灰とともに捕集されることなく通過するものと予測したが、セラミックフィルターを用いた実験の結果は酸化雰囲気と還元雰囲気では差がなかった。この原因としては、やや空気比が大きく炉内の雰囲気を還元状態に維持できなかったこと、セラミックフィルターの出口温度が約400℃(入口温度は700℃以

上) でフィルター内の付着灰層の温度が十分に高い温度でなかったことが考えられる。ただし、通常の焼却炉で空気比を 0.8 程度まで下げて運転することは困難で、さらにセラミックフィルターをより高い温度で運転した場合、捕捉した灰の焼結による障害も予想され、As を熱化学的に灰から除去することは通常の流動床焼却炉では困難であると考えられる。

図-3 は熱化学平衡計算を用いたシミュレーションの結果で、これをみると還元雰囲気では As が気化しやすい傾向があることがわかる。このため、例えば炭化炉のような空気比の低い運転を行う場合、As の気化が生じているものと推測される。¹⁾ なお、今回のシミュレーションは、HSC Chemistry for Windows Ver.4.0 を用いて行った。

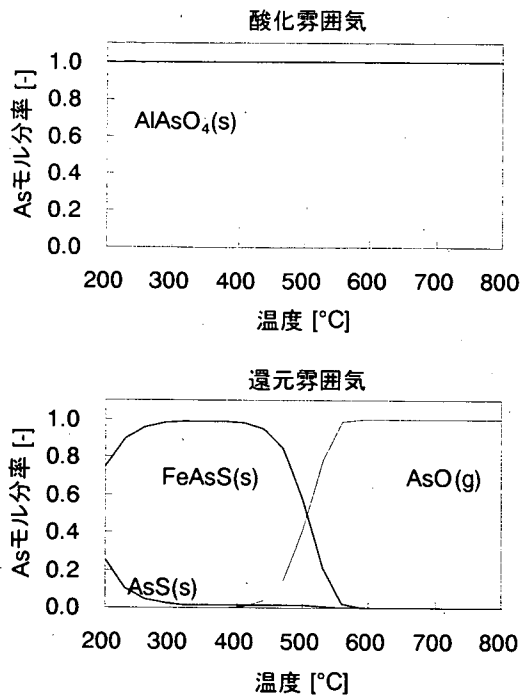


図-3 熱化学平衡計算結果 (As の挙動)

表-5 熱化学平衡計算条件

化合物	含有量	
	[kmol]	[kg]
As ₂ O ₃	7.36×10 ⁻⁷	1.46×10 ⁻⁴
SeO ₂	9.55×10 ⁻⁷	1.06×10 ⁻⁴
SiO ₂	1.36×10 ⁻²	0.818
Al ₂ O ₃	3.46×10 ⁻³	0.353
Fe ₂ O ₃	9.54×10 ⁻³	1.523
P ₂ O ₅	6.94×10 ⁻³	0.986
CaCl ₂	7.04×10 ⁻³	0.782
S	1.56×10 ⁻²	0.500
C ₆ H ₁₂ O ₆	8.33×10 ⁻²	15.0
H ₂ O	4.44	80.0
O ₂ (還元雰囲気)	0.412	13.2
N ₂ (還元雰囲気)	1.551	43.4
O ₂ (酸化雰囲気)	0.721	23.1
N ₂ (酸化雰囲気)	2.714	76.0

4.3 Se, As の溶出特性に関する実験

溶出試験に供した焼却灰の性状等を表-6 に示す。また、試料N1、N2 を用いて行った pH 依存性試験の結果を図-4 に、土壤環境基準に係る溶出試験方法による結果を図-5 に示す。なお、N処理場は平成 10、11 年度に通年調査を行った施設で、サイクロンとバグフィルターを用いて灰捕集している施設である。また、pH を固定した実験は、pH コントローラーを用い NaOH または HCl により pH を一定に保った。

pH 依存性に関する実験では、As は酸性域で高い溶出率を示し、Se は pH 4 以上の領域で 50~60% の溶出率であった。これらの溶出率は他の重金属等と比較して極めて高い溶出率であり、焼却灰中の含有率が小さくても溶出濃度が高くなることを示している。

また、土壤環境基準に係る溶出試験方法による試験結果をみると、As は溶出液の pH の影響を強く受けており、pH 7 の近傍における溶出率は約 10% で pH 依存性の実験と一致した。一方、Se は灰中含有量が低いセラミックフィルターで捕集された灰の溶出率が高い傾向がみられた。ただし、問題となるのは灰中含有量が比較的高い場合で、バグフィルターを用いて捕集された試料の溶出率は約 50% で、炉の酸化還元雰囲気の影響は認められなかった。消石灰を添加した試料については、As、Se ともに溶出率は極めて小さかった。

なお、これらの実験結果をもとに Se の溶出試験結果を容易に推定できる。また、先に示した Al ベースの移行率から、脱水汚泥中の含有量を知ることによって灰中含有量を推定することも可能で、汚泥の処理処分、有効利用を検討する際の指標の一つになるものと考えられる。

表-6 溶出試験供試焼却灰の性状等

記号	原汚泥	備考
N1	N 処理場	高分子系、サイロン灰
N2	"	"、バグフィルタ-灰
A	A 処理場	"、バグフィルタ-灰
B	B 処理場	"、バグフィルタ-灰
C1	C 処理場	"、(1号炉)、バグフィルタ-灰
C2	"	"、(2号炉)、バグフィルタ-灰
P1	Y 処理場	"、パイロット実験 RUN1、酸化雰囲気
P2	"	"、パイロット実験 RUN2、酸化雰囲気
P3	"	"、パイロット実験 RUN3、還元雰囲気
P4	"	"、パイロット実験 RUN4、還元雰囲気
P6	"	高分子系 (消石灰 35%添加)、パイロット実験 RUN5、酸化雰囲気
P7	"	" (")、パイロット実験 RUN6、酸化雰囲気
P8	"	" (")、パイロット実験 RUN7、還元雰囲気
P9	"	" (")、パイロット実験 RUN8、還元雰囲気

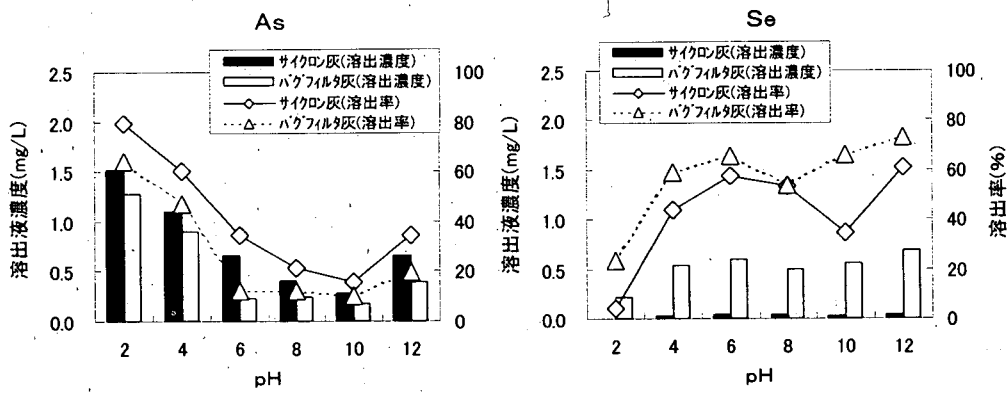


図-4 焼却灰の溶出試験結果 (pH 依存性試験)

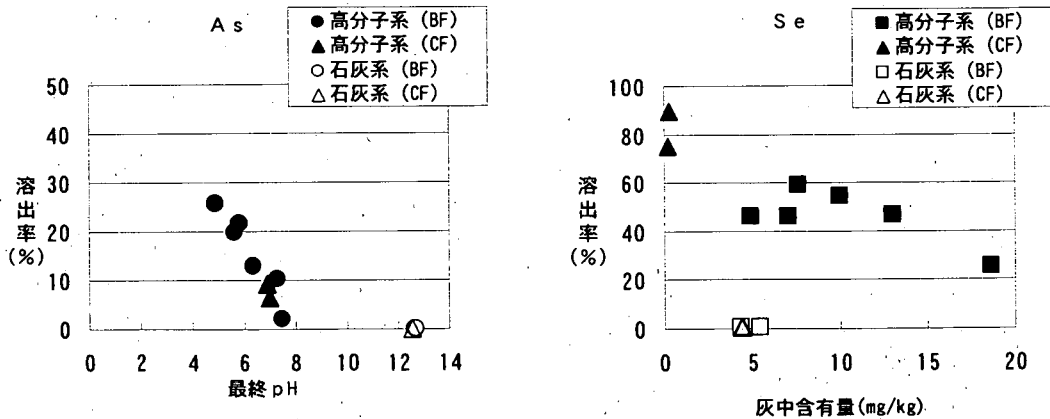


図-5 焼却灰の溶出試験結果 (環告第 46 号)

5. 参考文献

- 1) 三羽ら：下水汚泥の炭化処理における重金属の挙動，第 36 回下水道研究発表会講演集，pp944-946，1999
- 2) 湊ら： 焼却プロセスにおける微量金属成分の挙動，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp663-665，1999
- 3) 藪田ら： 微量重金属の流動層焼却炉排出濃度測定及び捕捉剤粒子による高温除去技術，第 5 回流動層シンポジウム，pp302-308，1999