

13. 下水汚泥焼却灰の無機質特性に着目した有効利用方法に関する調査

土木研究所 リサイクルチーム 上席研究員 尾崎 正明
主任研究員 山下 洋正
宮本 綾子

1. はじめに

下水汚泥の約 8 割が焼却されて焼却灰が多量に生成されているが、その無機質特性は十分に解明されておらず、系統立てた有効利用方法が研究されていない。そのため、含有リンを資源として回収する場合に処理コストの面で問題があり、建設資材利用の安定的かつ有効な技術も限られている。本研究では、下水汚泥焼却灰のリン資源回収および建設資材利用の観点から、無機質の存在・分布状態や反応特性を明らかにするとともに、新たな資源回収方法と建設資材利用方法の提案および開発を行う。

平成 16 年度は、通常の下汚泥、リンを高度に蓄積させた室内馴養汚泥、およびそれらの焼却灰を対象とし、SEM-EDS を用いた観察、X 線回折試験、逐次抽出試験を行い、各試料中のリンの化合物状態および分布について調査した。

また、下水汚泥の建設資材への有効利用としては、2002 年に熔融スラグについて「一般廃棄物、下水汚泥等の熔融固化物を用いたコンクリート用細骨材」(TR A 0016)と「一般廃棄物、下水汚泥等の熔融固化物を用いた道路用骨材」(TR A 0017)の 2 つの TR が公表されており、今後、JIS として標準化される見通しとなっている。この JIS において溶出および含有量の基準が設定されているが、これまでは特に含有量基準について統一的にデータが集められていなかったため、今年度はこれらのデータ収集も行うものとした。また、コンクリート用骨材への利用の際、金属鉄を含有する場合は発錆による着色および密度変化の原因となる可能性があると考えられ、含有量の基準値が設定されている。ここでは、金属鉄の新たな測定方法として JIS に追加されることとなったメスバウアー分光分析法による分析を実施した。

2. 調査内容

2.1 下水汚泥焼却灰中のリンの性状に関する調査

本年度は下水汚泥焼却灰を対象としてリン回収のための基礎的な情報、すなわち粒子中のリンの含有量、分布状態および化合物の種類等について調査を行った。特に生物学的(嫌気-好気活性汚泥法)に除去したリンと、凝集剤を添加して化学的に除去したリンの焼却後の差異に着目した。

まず、焼却灰中のリンの分布について調べるため、SEM-EDS を用いた形状観察と主要元素のマッピングを行った。次に、処理方法等による焼却灰中の化合物の差異を調べるため、X 線回折による結晶相の分析を行った。

2.1.1 試料

試料は、表 1 に示すようにそれぞれ下水処理方式・焼却炉の形式の異なる下水汚泥焼却灰であり、ICP-AES による主要元素の含有量は表 2 に示す通りであった。

SEM-EDS 分析の際は、表面観察用の試料は直接、断面観察用の試料は樹脂硬化し研磨した後、炭素蒸着した。X 線回折には、110℃で炉乾燥させた後、めのう乳鉢で粉砕した試料を用いた。

また、生物学的リン除去法を用いた下水汚泥中でポリリン酸として菌体内に蓄積されるリンの性質を調査するために、表 3 に示すような人工基質で馴養し、ポリリン酸を高度に蓄積させた嫌気好気汚泥を試料とした。

表 1 試料詳細

	処理方式	薬品添加	焼却炉種別
A	標準活性汚泥法	—	階段式ストーカ炉
B	A2O法 修正バーデンフォ法 凝集剤併用型循環式 硝化脱窒法	ポリ鉄、PAC	流動焼却炉
C	A0法	ポリ鉄、高分子凝集剤	
D	標準活性汚泥法	高分子凝集剤	
E	ステップ流入式二段 循環硝化脱窒法	高分子凝集剤	
F	標準活性汚泥法 A2O法	高分子凝集剤、塩化第2鉄	

表 2 ICP による元素分析結果

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P
A	4.4	8.9	4.6	1.6	1.6	0.8	13.3
B	7.5	6.2	14.8	1.5	1.3	0.7	11.2
C	6.9	7.3	2.7	2.0	1.7	0.4	7.4
D	7.1	7.7	3.1	2.5	2.2	0.7	12.5
E	5.8	7.4	3.2	1.7	1.3	0.7	13.4
F	9.7	3.8	7.5	—	—	—	6.2

馴養の開始から 4 週間目で嫌気状態でのリンの吐き出しと好気状態におけるリンの摂取が顕著に現れるようになった。10 週目以降は基質中のリンを 1/4 に減らし、比較のための試料とした。この汚泥を酸化状態、700℃-2 時間で加熱した場合と加熱前の主要元素の含有量は表のようになった。780-800℃以上になると灰状の残留物がなくなり、るつぼ中で融解した。馴養前の汚泥は 850℃-2 時間の加熱で通常と同様の焼却灰が残ったことから、生物主体の汚泥の場合は融点が低くなるのではないかと考えられた。

この汚泥と、汚泥を 700℃で加熱したものの ICP 分析結果は表 4 のようになった。

表 3 人工基質 1L あたりの成分(mg)

CH ₃ COOH	302
CH ₃ COONa	222
酵母エキス	20
CaCl ₂ (2H ₂ O)	18
MgCl ₂ (6H ₂ O)	182
KCl	84
NH ₄ Cl	35
(NH ₄) ₂ SO ₄	43
K ₂ HPO ₄	36
KH ₂ PO ₄	28
ATU	0.025

表 4 ICP による分析結果

4w・・・4 週目の試料

10w・・・10 週目の試料

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P
4w	0.1	0.3	0.0	4.9	2.4	6.3	5.9
4w-700℃	0.2	0.6	0.2	12.7	10.7	1.1	34.2
10w	—	0.2	—	2.0	0.9	5.0	0.8
10w-700℃	0.1	1.7	0.1	13.2	8.6	20.9	22.4

2.1.2 焼却灰の表面分析

焼却灰に含まれる元素の分布状況を調査するために、エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) を用いた分析を行った。この分析では、存在する元素の種類にもよるが、一般的には表面から 2~3 μm 程度の元素を同定することができ、走査型電子顕微鏡で撮影した写真上に元素の存在をマッピングし、分布状況を把握することが可能である。

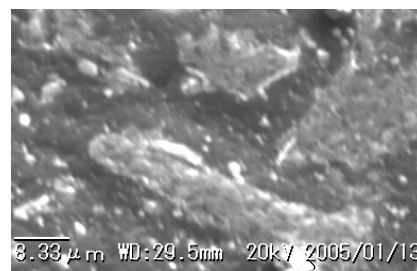
表 1 の試料 C の観察結果を図 1 に示す。焼却灰粒子はリンがその他の元素と同時に内部全体にわたって存在しているものと、カルシウム等を中心とした粒子の表面をリン化合物が覆っているものがあつた。

これは、リンの一部が溶けやすい状態になっており、核となる融点の高

図 1 X 線回折結果

上 : SEM 像 (×1200)

下 : 同一視野のリンをマッピングしたもの。
(白い点がリンの存在を表す)



い無機物の外部に付着したと考えられる。各試料について、リンの分布の仕方に大きな差異はなく、この分析からは、リンはアルミニウムあるいはカルシウム等と化合している割合が高く、リンのみで存在している粒子はほとんどないとみられた。人工基質馴養汚泥を加熱した試料では、リン、カリウム、マグネシウムが均一に分布した粒子がほとんどであった。また、これらの焼却灰の表面に存在する化合物の同定手段として光電子分光装置(ESCA)による分析があげられる¹⁾。同一の試料を用いてこの分析を行った結果、現段階では化合物の同定には至らなかったが、最表面のリン化合物はどの焼却灰にも共通した同一の物質である可能性が高かった。また、試料表面をアルゴンエッチングにより1.5~7nm削り、そこから1nm程度の深さまでの各元素濃度の測定値と、試料を全量分解しICPで測定した分析値を比較すると、リンの濃度はほぼ変わらなかったがカルシウムおよびアルミニウムは80%程度、マグネシウムは2倍~3倍となった。一方、鉄の濃度は30%以下のものが多く、元素によって深さによる分布の傾向が異なることがわかった。

2.1.3 X線回折による分析

X線回折の結果として得られたパターンの一例を図2に示す。処理方式等によらず、結晶化の割合が高かった。回折パターンをみると、主要なピークはどの試料でも同様に現れていることから、焼却した場合、すべての試料について主要な化合物はほぼ同じとなることがわかった。

リン化合物のピークと思われるものは複数現れたが、 SiP_2O_7 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 等が共通してみられた。 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ は凝集剤としてのアルミニウム添加の有無に関わらず存在していることから、流入水中の土壌等に由来するアルミニウムと化合した可能性がある。

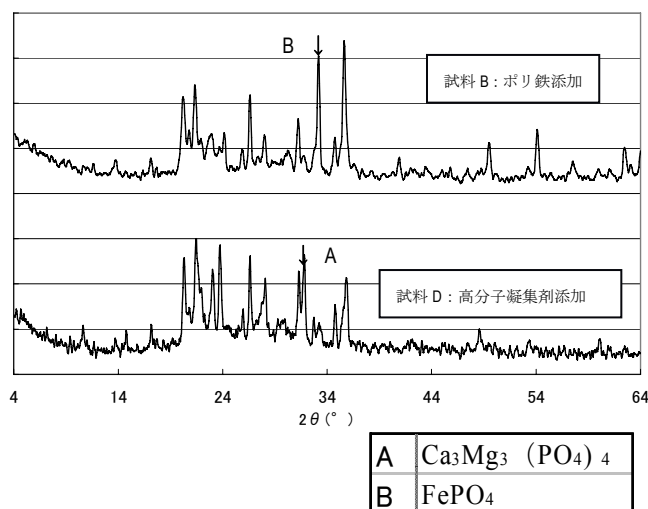


図2 X線回折結果

また、回折パターンは図に示したA、B2つのピークの大小で特徴づけられる2種類に分けられた。それぞれ $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 FePO_4 とみられ、1試料で両方のピークが小さかった以外はどちらかのピークのみが顕著となった。 FePO_4 のピークが現れた2つの試料は鉄を含む凝集剤を使用している。

2.2 下水汚泥および焼却灰の逐次抽出試験

処理場に流入した後、下水中に含有されるリンの存在形態は水および汚泥の処理過程で変化すると考えられる。リンの回収を行う場合にどの処理過程で回収すれば効率がよいか、また、どのような回収方法が適用できるかを検討するにあたって、その化学形態を明らかにすることが有効となる。ここでは、汚泥および焼却灰を対象として、汚泥や底質に含まれる元素の形態別定量手法として用いられている逐次抽出試験を適用し、処理過程におけるリンの形態の変化を調査した。本実験では、標準活性汚泥法およびA20法の二つの処理系をもち、高分子凝集剤を使用している処理場を対象として、流入水、活性汚泥(A20法による処理系の好気槽終端より採取)、消化汚泥、焼却灰を採取し、試料とした。

2.2.1 逐次抽出試験方法

焼却灰以外の分画には、各試料を遠心分離し固形分1gを使用した。逐次抽出試験は2種類の方法によった。はじめにストーパー分画試験の第2画分までを行い(図3-①)、イオン交換態および吸着態の分画を行った。次に無機態をより詳細に分画するために、川崎らの方法²⁾による分画試験(図3-②)を行った。これらの分画試験による形態分別は底質を対象として最適化されているため、本実験の供試試料から抽出された形態が

試験①、②ともに各画分は遠心分離(3000rpm、20min)により残渣と抽出液に分離し、抽出液は硝酸分解、残渣についてはマイクロウェーブ分解した後、ICP-AESにより定量分析した。

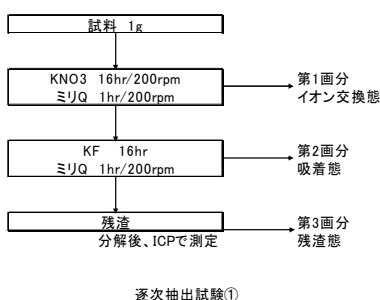
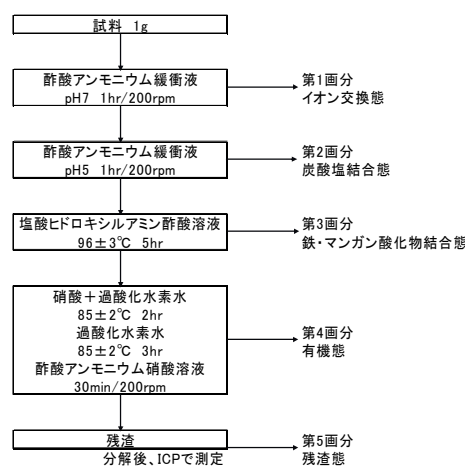


図 3 逐次抽出試験手順



必ずしも底質中での形態と同じであるとは限らず、それぞれの操作によって結合力の強さを分画するものといえる。

2.2.3 リンの分析結果

逐次抽出試験に供試した試料のリン含有量を表 5 に示す。表中の含有量は SS あるいは MLSS 中のものであり、液相中にもリンは含まれている。消化汚泥では全リンの 90%が固相中に含まれていたが、流入水および活性汚泥では 40%以下であった。活性汚泥については試料の採取から分析までに時間がかかったため、汚泥中に取り込まれたリンが液相中に放出され、実際の処理過程よりも固相中の含有量は減少したと考えられる。

表 5 各試料のリン含有量

	リン含有量	
	SS mg/L	mg/kg・DS
流入水	123.3	15,346
	MLSS mg/L	灰分 %
活性汚泥	1401.8	22,808 13.4
消化汚泥	6546.5	28,324 34.0
焼却灰	82,039	

試験①のリンの分析結果を図 4 に示す。この分画試験によるイオン交換態および吸着態、すなわち易溶性のリンが各試料中に占める割合は 17%~36%程度であり、活性汚泥でもっとも残渣態が少なくなった。イオン交換態は焼却灰にはほぼ存在しなかった。試験②の結果を図 5 に示す。ただし、試験①とは抽出に用いた試薬が異なるため名称が同じ画分でも定量される値は異なる。焼却灰ではリンの 94%が残渣態に含まれている。活性汚泥および消化汚泥の残渣態の割合は焼却灰より低く、それぞれ 12%、60%であった。それ以外の元素は、カルシウムとマグネシウムの第 3 画分がどの試料でも 40%程度と高かった。アルミニウムは図 6, 7 に示すように、第 3 画分が 40%と最も高くなった以外は残渣態が 80~95%を占めた。鉄もすべての画分で 80-95%が残渣態であった。これらのことから、流入水以外ではアルミニウムや鉄等との化合物となったリンが残渣態に存在していると考えられる。

活性汚泥および消化汚泥について試験①と②を比較すると、試験①で易溶性に分画されたリンが試験②の第 3 画分までの合計に近くなっている。一方、流入水では第 4 画分までの合計が①の易溶性画分の値に近い。これらのことから、試験②で定義される有機態に分画されるリンは、2 つ以上の異なった化合物から構成されているものと想定される。

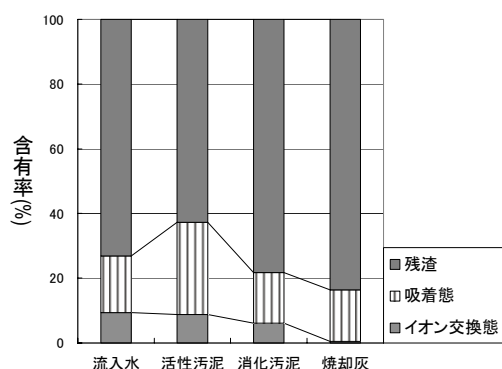


図4 逐次抽出試験①結果（リン）

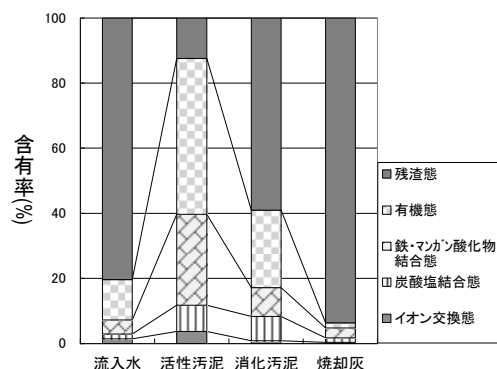


図5 逐次抽出試験②結果（リン）

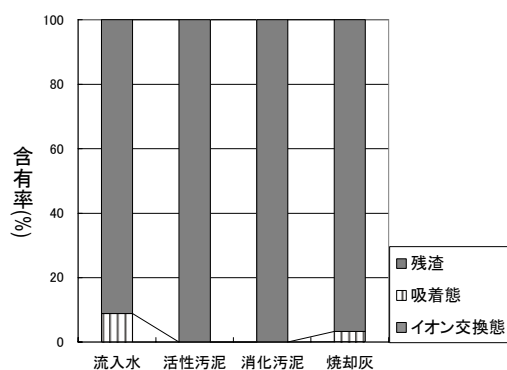


図6 逐次抽出試験①結果（アルミニウム）

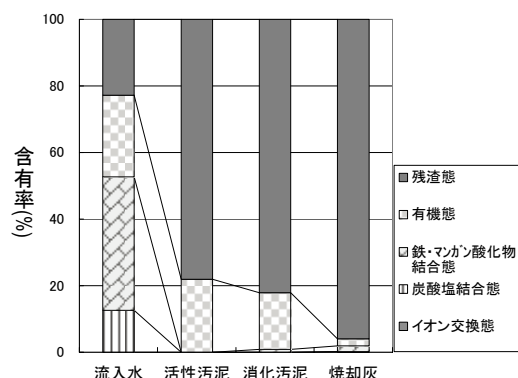


図7 逐次抽出試験②結果（アルミニウム）

2.3 下水汚泥溶融スラグの分析

2.3.1 含有量試験

溶融スラグ骨材 TR の JIS 化に先立ち、「スラグ類の化学物質試験方法-第 1 部：溶出量試験方法」（JIS K0058-1）および「スラグ類の化学物質試験方法-第 2 部：含有量試験方法」（JIS K0058-2）が平成 17 年 3 月 20 日に制定され、この内容が溶融スラグ骨材 JIS に盛り込まれることとなった。今回の調査では、17 の自治体の下水汚泥溶融スラグを試料として環告 19 号に基づく含有量試験を行い、それぞれの試料の安全性を確認した。この試験は試料を酸分解する全含有量試験とは異なり、1mol/L の塩酸を溶媒とした溶出試験による溶出量を、人体へ影響するという意味での含有量とみなすものである。

試験の結果を表 6 に示す。すべてのサンプルで、指定の項目についての基準値を下回った。なお、六価クロムについてはこの表に示していないが、クロム含有量が六価クロム基準値を超えた 5 検体についてのみ試験を行っており、いずれも基準値を下回った。含有量に関する調査結果はまだ少ないが、今回の調査結果からは下水汚泥溶融スラグの有害物質含有量は、基準値と比較して低い水準にあると考えられる。

2.3.2 金属鉄の分析

下水汚泥溶融スラグ中の金属鉄含有量の分析は、これまでフェロニッケルスラグに適用される金属鉄分析法と同様の化学分析が行われることとされていた。しかし、この分析方法では下水汚泥溶融スラグに特有であるリン鉄なども金属鉄として定量されてしまい、測定値が基準値の 1% を超える場合があり、このままでは JIS 規格適用の支障となる可能性が高い。一方、メスバウアー分光分析では化合物中の鉄を価数ごとに定量することができるため、より精度の高い金属鉄の分析が可能と考えられ、コンクリート用溶融スラグ JIS の

付属書に記載されることとなった。今回の調査では、これまで金属鉄の分析データのなかったものおよび従来の分析方法では金属鉄が基準値を超える可能性のあるスラグ4試料についてメスバウアー分析による金属鉄の定量を行った。

結果は表7に示すとおりとなった。ここで、Fe含有量とは酸分解による全量分析の結果である。試料Aでは金属鉄が検出されたが基準値の1%を満たしており、その他の試料には金属鉄は含まれていなかった。なお、スラグ中の鉄は酸化鉄あるいは Fe_3P 等として存在している可能性が高く、使用時の発錆による悪影響はないと考えられる。

表6 含有量試験結果(mg/kg・DS)

	測定値			基準値
	最小値	最大値	平均値	
As	N. D.	109.72	7.19	150.0
Cd	N. D.	1.44	0.46	150.0
Hg	N. D.	0.02	0.00	15.0
Pb	0.00	39.23	4.56	150.0
Se	N. D.	0.18	0.01	150.0
B	0.72	70.00	27.83	4000.0
F	N. D.	392.37	83.53	4000.0

表7 メスバウアー分析 結果

試料	炉形式	スラグの種類	Fe含有量(wt%)	金属鉄含有量(wt%)
A	旋回溶融	水冷	37.8	0.57
B	コークスベッド		6.7	0.0
C	旋回溶融		4.8	0.0
D	表面溶融		3.4	0.0

3. まとめ

- ① 下水汚泥を焼却した場合、処理方式等によらずほぼ同じ化合物を形成し、結晶化の割合は高かった。また、アルミニウム、カルシウム、鉄との化合物が多かった。
- ② 焼却灰粒子表面のリン濃度は焼却灰全体での濃度とほぼ同じであったが、鉄の濃度は表面で低く、マグネシウムは逆に表面で高いなど、元素によっては表面と全体で濃度に顕著な差がみられた。
- ③ 逐次抽出試験の結果、焼却灰中のリンは含有量が高いものの難溶性の化合物が多かった。これらは主にアルミニウム等の金属との化合物と思われる。
- ④ 活性汚泥および消化汚泥に含有されるリンは、有機態に分画される割合が高かった。金属塩の割合が少なく、リンが最も溶出しやすいのは活性汚泥であった。
- ⑤ 下水汚泥溶融スラグの有害物質含有量調査の結果、安全性に問題のないことがわかった。また、今回調査した試料ではすべて金属鉄含有量も基準値の1%を下回っていた。

参考文献

- 1) T. Taylor Eighmy et al., Comprehensive Approach toward Understanding Element Speciation and Leaching Behavior in Municipal Solid Waste Incineration Electrostatic Precipitator Ash, Environ. Sci. Technol. Vol. 29, 1995 pp.629-646
- 2) 川崎晃、木村龍介、新井重光 (2001). 廃水処理汚泥中の微量元素の存在形態、農業環境技術研究所資料、第25号