

◆ 報 文 ◆

# 下水汚泥の焼却にともなう As および Se の挙動に関する実態調査

森田弘昭\*

## 1. はじめに

わが国で発生する下水汚泥は発生時固形物ベースで約 190 万トン（平成 12 年度）に達し、その約 70%以上が焼却処理されている。下水汚泥中には微量の重金属が含有されており、焼却過程ではその熱化学的特性により様々な挙動をとる。As（ヒ素）、Se（セレン）およびその化合物は焼却過程で比較的気化しやすく、気化した As、Se は飛灰中に濃縮されやすいことが知られている<sup>1~2)</sup>。また、焼却灰中の As、Se は他の重金属に比較して溶出しやすい傾向があり、下水汚泥焼却灰の有効利用にとっての問題のひとつとなっている。

現在、下水道で採用されている焼却炉の多くは流動炉である。流動炉の場合、焼却にともなって発生する焼却灰は燃焼排ガスとともに炉外に排出され、熱回収装置を経て灰捕集装置で回収される。この過程において、排ガス温度は低下し、一旦気化し気相側に移行した金属あるいは金属化合物が焼却灰中に移行することが考えられる。

本研究は、このような観点から、流動炉を対象に、汚泥処理プロセス、灰捕集装置などが異なる処理場において、焼却にともなう重金属の挙動を把握するため As、Se の挙動に注目して研究を行ったものである。

## 2. 調査方法

### 2.1 通年調査

本調査は、汚泥焼却灰の捕集方法が異なる焼却施設において年間を通じた重金属の収支をとり、重金属の種類毎の特性を把握することを目的にした調査である。調査対象処理場の概要を表-1に、焼却炉のフローを図-1に示す。

試料は表-2に示すとおりで、脱水汚泥（焼却炉投入汚泥）、焼却灰、洗煙排水（スクラバー排水、電気集塵機（以下、EP という）排水）、煙突排ガス、排ガス処理に供給される処理水（または

表-1 調査対象処理場の概要

項目	K 処理場	N 処理場
水処理方式	凝集剤添加活性汚泥法 嫌気-無酸素-好気法 循環式硝化脱窒法	嫌気-好気法
汚泥処理方式	重力濃縮 嫌気性消化（一部） 遠心脱水	重力濃縮 ベルトプレス脱水
焼 却 炉	流動炉（気泡流動式）	流動炉（気泡流動式）
灰捕集装置	サイクロン スクラバー 湿式 EP	サイクロン バグフィルター スクラバー

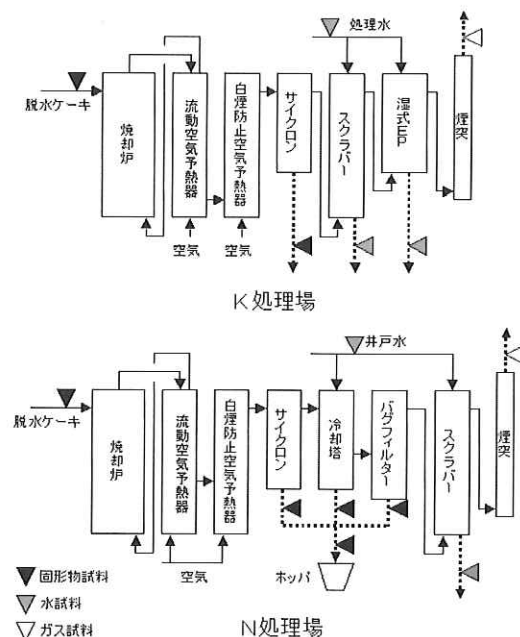


図-1 調査対象焼却炉のフロー

地下水)である。また、調査は原則として1回/月の頻度で11回行い、そのうち排ガス調査は冬季(12~2月)および夏季(7~9月)の6回について実施した。

なお、K処理場では嫌気性消化汚泥と消化を行っていない汚泥(以下、生汚泥という)の脱水を、時間帯を分けて行っている。今回は、嫌気性

A Study on the Behavior Arsenic and Selenium Involved in the Incineration of Sewage Sludge

表-2 サンプルング試料

分類	K 処理場	N 処理場
液体試料	排煙処理給水 (処理水) 洗煙排水 (スクラバー排水、 湿式 EP 排水)	排煙処理給水 (地下水) 洗煙排水 (スクラバー排水)
固形試料	脱水汚泥 サイクロン灰 ホッパ灰*	脱水汚泥 サイクロン灰 冷却塔灰 バグフィルター灰 ホッパ灰*
ガス試料	煙突排ガス	煙突排ガス

\*ホッパ灰には、サイクロン灰、バグフィルター灰および熱交換器等で発生した灰が含まれる。

消化を行っていない N 処理場と比較するため、生汚泥が焼却される時間帯に試料採取を行った。また、排ガスは、円筒ろ紙を用いてダストをろ過した後、水、HNO<sub>3</sub>、KMnO<sub>4</sub> または水、NaOH を吸収剤として捕集した。

## 2.2 汚泥処理方法および灰補集方法に着目した調査

前項で述べた通年調査の結果、バグフィルターを用いて捕集された焼却灰の Se 含有量が、サイクロンにより捕集された灰に比較して高くなる傾向が確認された。

本調査は、通年調査の対象とした 2 つの処理場

表-3 調査対象処理場の概要

処理場	水処理	汚泥	凝集剤	灰捕集
A	AS	混合生	高分子	サイクロン
B	AS	混合生	高分子	サイクロン
C	AP	混合生	硝石灰 + 塩鉄	サイクロン
D	AS	混合生	硝石灰 + 塩鉄	サイクロン
E	AS	混合生	高分子	バグフィルター
F	AS	混合生	高分子	バグフィルター
G	AO	混合生	高分子	バグフィルター
H	AO	混合生	高分子	バグフィルター

AS：標準活性汚泥法 AP：凝集剤添加活性汚泥法  
AO：嫌気-好気法

表-4 分析項目および分析方法

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呼光法
Hg	加圧ボンベ	還元気化原子呼光法
Cd, Pb	汚泥試料は加圧ボンベ法、 液体試料は硝酸、塩酸に よる分解	電気加熱原子吸光法
上記以外の 金属		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

とは異なる条件で汚泥処理を行っている処理場を含めた調査を行い、同様の結果が得られるかを確認するとともに、Se 等の挙動に影響を及ぼす因子を推定することを目的に行ったものである。表-3 に調査対象処理場の概要を示す。

## 2.3 試料の分析

採取した試料は、表-4 に示す方法により分析を行った。なお、特に断らない限り、本研究における試料の分析はこの方法を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 通年調査

(運転状況)

調査期間中の焼却炉の運転状況 (排ガス温度) を図-2 に、図-3 に脱水汚泥の性状 (含水率、強熱減量) を示す。なお、排ガス温度は、運転日報から試料採取日の平均をとった。

これをみると、排ガス温度は各測定日を通じてほぼ安定しており、両処理場とも焼却炉出口で約 800 ~ 850℃、サイクロン出口温度は K 処理場は約 300 ~ 330℃、N 処理場は約 270 ~ 330℃ で運転されている。また、N 処理場のバグフィルター出口温度は約 200℃ である。一方、脱水汚泥性状をみると、含水率は年間を通じて両処理場とも約 80% で安定しているのに対し、強熱減量はやや季節的な変動が認められる。

(汚泥中重金属の挙動)

各試料中含有量およびケーキ投入量、灰発生量等を用いて収支計算を行った結果を図-4 に示す。収支計算は重金属含有量、ケーキ投入量、灰発生量等の平均値をもとに、次式により移行率を計算した。なお、移行率の合計が 100% を超えた場合には合計が 100% となるよう補正を行い、100% に満たない場合はその差を「不明」とした。また、焼却灰のデータは灰発生量の測定が行われている灰ホッパのもので、種々の装置で捕集された灰が混合されたものである。

移行率 = (灰等の発生量 × 各試料中含有量) / (脱水汚泥投入量 × 脱水汚泥中含有量)

重金属の移行率の傾向は、As、Cd、Cu、Pb は焼却灰への移行率が高く、Hg、Se は洗煙排水への移行率が高かった。なお、K 処理場の計算結果で、各成分の洗煙排水への移行率が比較的高いが、これは電気集塵機 (EP) がスクラバーの後段に設置されているため、サイクロンで捕集されなかつ

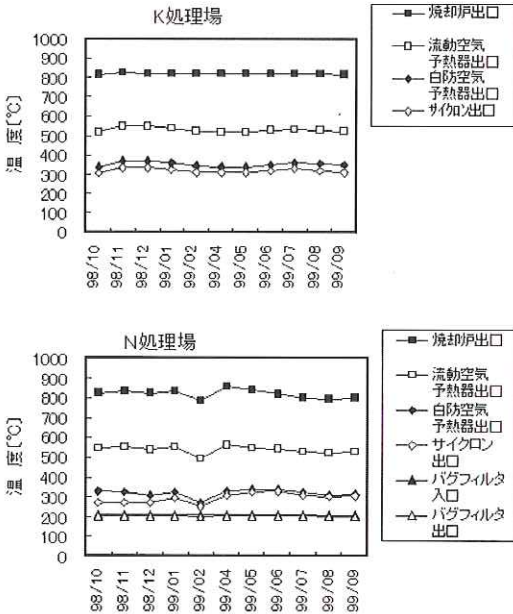


図-2 焼却炉運転状況 (排ガス温度)

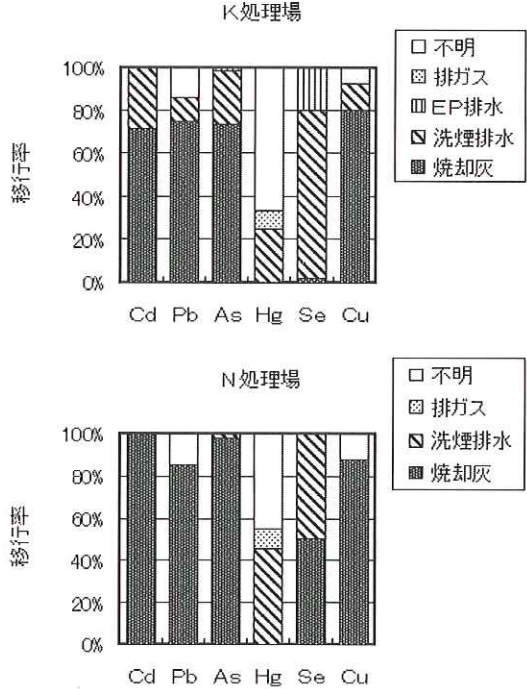


図-4 通年調査における重金属の収支平均値

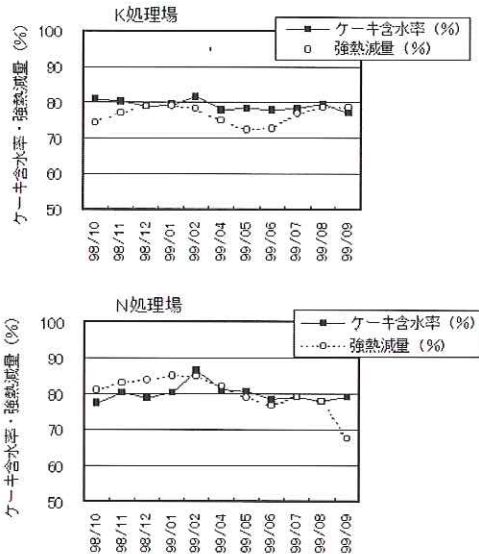


図-3 脱水汚泥性状

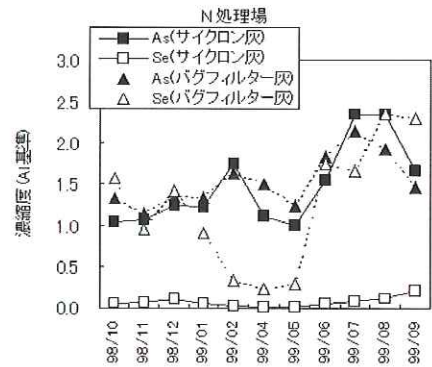


図-5 バグフィルター灰とサイクロン灰中のSe、Asの比較

た焼却灰が洗煙排水に移行したためと考えられる。また、両処理場の結果を比較すると、K 処理場ではSeの焼却灰への移行率が極めて小さいのに対し、N 処理場の場合はSeの焼却灰への移行率が高かった。

図-5は、N 処理場におけるSeの灰移行率の推移を、灰捕集装置別にAsと比較して示したもの

である。なお、ここではそれぞれの灰発生量が計測されていないため、高温で比較的安定で焼却灰への残存率が高いAlを基準とした濃縮度(灰中の金属含有量とAl含有量の比/脱水汚泥中の金属含有量とAl含有量の比)で表した。これは、アルミナトレーサー法と呼ばれる方法である。これをみると、Asについてはややばらつきが見られるものの濃縮度はほぼ1~2である。一方、Seはサイクロン灰ではほぼ0であるのに対し、バグ

フィルター灰では0.3～2.3と高くなっており、Se含有量の大きなバグフィルター灰が混入することによりN処理場の焼却灰へのSe移行率が高くなったことがわかる。なお、99年2月～5月の試料についてバグフィルター灰へのSe濃縮度が小さくなっているが、これは酸化したSeのバグフィルター通過量が多くなったためで、その原因は不明である。

AsおよびSeとその主な化合物の熱化学的特性を見ると比較的揮発性が高いことがわかる<sup>3)</sup>。

焼却炉内温度、約800℃は、これらの化合物の沸点より高温で、滞留時間が短いことを考慮しても、かなりの割合のAs、Seは酸化していると推定される。酸化したAs、Seは、焼却灰とともに排ガス処理過程に送られ、排ガス温度の低下に伴って灰表面に吸着、あるいは凝縮して灰とともに捕集されると考えられる。

N処理場における調査でバグフィルター灰のSe含有量が高くなった原因としては、排ガス中の主な存在形態と考えられる二酸化セレン(SeO<sub>2</sub>)が、その昇華点付近で運転されるサイクロンで捕集されず、昇華点よりかなり低い温度で運転されるバグフィルターで捕集されたためと考えられる。なお、灰捕集温度の影響については、篠塚ら<sup>4)</sup>が、サイクロンの場合でも捕集温度が230℃に低下したケースで灰中のSe含有量が大きくなったことを報告しており、灰中Se含有量の増加がバグフィルターに特有の現象ではなく、低い捕集温度がその主な原因と考えられる。

なお、焼却灰へのSe移行率が高くなる温度域は、図-2に示したN処理場の運転データから、サイクロン出口排ガス温度より低い領域、すなわち約270℃以下の領域であると推定される。また、先に述べた篠塚らの報告では230℃付近でSe濃度が高くなっており、この比較的狭い温度範囲で灰中含有量に変化すると考えられる。ただし、実際の灰捕集装置内では、装置内の圧力、Se化合物の分圧、装置内滞留時間、あるいは捕集粒子径などの影響が考えられるため、この温度域が全てのケースに適用できるとは限らない。

Asおよびその化合物の場合、バグフィルター灰とサイクロン灰で差は認められなかったが、Seおよびその化合物より酸化する温度が高く、焼却炉内で酸化したとしてもサイクロンの段階で既に吸着あるいは凝縮していることが考えられる。

捕集温度以外には、バグフィルターとサイクロンの捕集原理の違い、およびそれに伴う捕集粒子径の違いが考えられる。

バグフィルターはろ過による捕集で、遠心力を利用したサイクロンに比較して捕集効率が高く、微細な灰が捕集される。微粉炭燃焼等に関する研究の中で、金属の種類により灰中含有量と灰粒径の関係が異なり<sup>5)</sup>、サブミクロン粒子と呼ばれる1μm以下の領域に揮発性成分の濃縮が行われる<sup>6)</sup>ことが指摘されている。なお、サブミクロン粒子への濃縮は、微小粒子表面への吸着および揮発成分が凝縮した粒子そのものによると考えられる。

図-7は、N処理場のバグフィルター灰とサイクロン灰の粒度分布をレーザー散乱法により測定した結果である。この結果をみると、バグフィルター灰はサイクロン灰よりやや細かな粒子が多い傾向が認められ、特に20μm以下の領域で差が大きいことがわかる。

また、図-8は、灰粒径の違いによる重金属含有量の違いを見るため、サイクロン灰をフルイで分級し、フルイを通過した灰とフルイに残った灰中の重金属含有量を比較した結果である。分級に用いたフルイは、金属の混入を避けるためフルイ目70μmの樹脂製とした。分級した試料の比表面積をみると、フルイを通過した70μm未満の

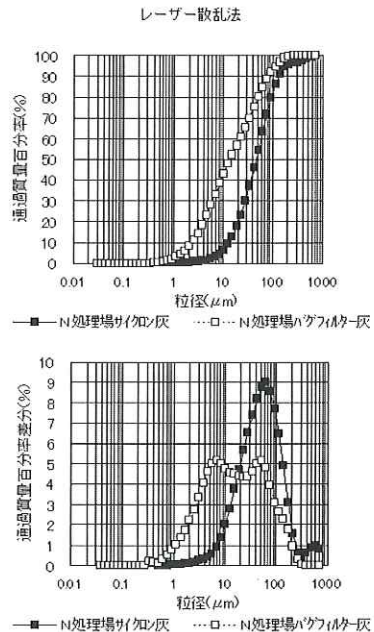


図-7 バグフィルター灰とサイクロン灰の粒度分布

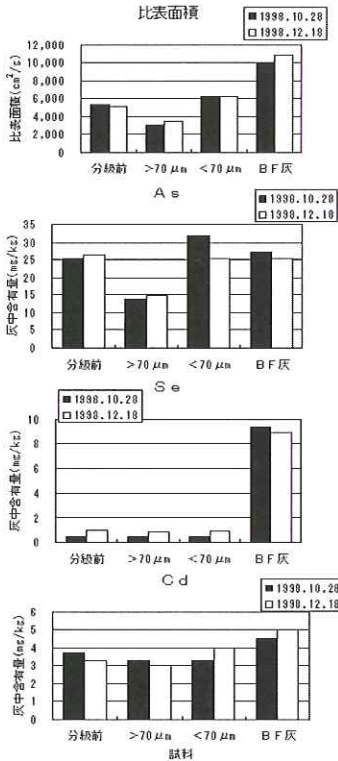


図-8 灰粒径の違いによる比表面および重金属含有量の比較

試料の比表面積はフルイ上の試料の約2倍であったが、バグフィルター灰より小さかった。また、両者の重金属含有量を比較すると、70 μm未滿の灰中の重金属含有量が70 μm以上の灰に比較してやや大きくなっており、下水汚泥焼却灰においても粒径の小さな灰の重金属含有量が大きい傾向があるものと考えられる。金属毎の違いをみると、Asは他の金属に比較して灰粒径の影響が大きい傾向が認められる。一方、Seについては70 μm未滿と70 μm以上で差は認められず、両者ともバグフィルター灰の含有量と比較して極めて小さな値で、サイクロンの運転条件では粒径の影響は小さく、むしろ運転温度の影響が大きいと考えられる。

### 3.2 汚泥処理方法および灰捕集方法に着目した調査

表-5に各施設の運転状況(灰捕集温度)、図-9に調査結果をAlを基準とした濃縮度で示す。灰捕集温度は、原則として試料採取日における装置出口の平均値である。

表-5 調査対象処理場の運転状況

処理場	灰捕集	試料採取	脱水助剤	捕集温度(℃)
A	CC	サイクロン	高分子系	(342)
B	CC	サイクロン	高分子系	(393)
C	CC	サイクロン	石灰系	400
D	CC	灰ホッパ	石灰系	-
E	BF	バグフィルター	高分子系	193
F	BF	灰ホッパ	高分子系	(215)
G	BF	灰ホッパ	高分子系	(204)
H	BF	灰ホッパ	高分子系	(193)

CC : サイクロン BF : バグフィルター  
( ) : 施設入口温度

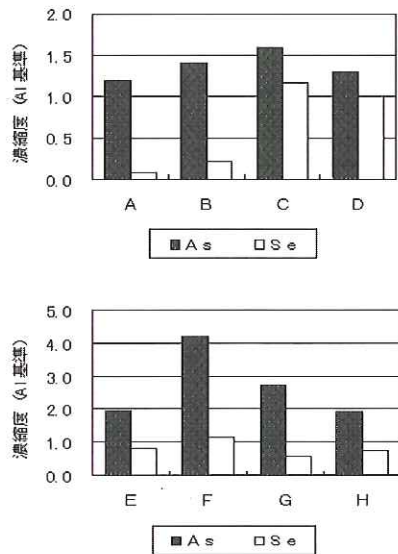


図-9 汚泥処理法・灰捕集方法の異なる施設での調査結果

この結果をみると、高分子系凝集剤を用いて脱水した汚泥(以下、「高分子系汚泥」という)の場合、N処理場での調査と同様に、捕集温度の高いサイクロン灰(A、B)のSe濃縮度は低く、捕集温度が約200℃で運転されているバグフィルター灰(E~H)のSe濃縮度は0.5~1前後と高くなっており、先に行った通年調査の結果と同様であった。

一方、消石灰+塩化第二鉄を用いて脱水した汚泥(C、D以下、「石灰系汚泥」という)の場合は、捕集温度の高いサイクロン灰でもSe濃縮度がほぼ1で、脱水汚泥中のSeがそのまま焼却灰に移行している。この原因については、脱水汚泥中のSeまたはその化合物が脱水助剤として加えた消

石灰あるいは塩化第二鉄と不揮発性の化合物を生成し、炉内で気化しなかったことが考えられる。また、菌田ら<sup>7)</sup>が行った揮発性重金属を捕捉剤を用いて除去する実験では、CaOを捕捉剤として用いた場合にSeの除去率が大きかったことから、炉内で気化したSeまたはその化合物が添加した石灰から生じるCaO粒子に捕捉されている可能性も考えられる。

Asについては、全てのケースで濃縮度が1より大きくなっており、バグフィルターを採用している施設の灰の濃縮率がサイクロンを採用している場合に比較して大きい傾向が認められる。

ここで、濃縮度が1を超えるのは、揮発性金属がガスの状態で存在する間に灰の一部が捕集され、残った灰（いわゆる飛灰）とともに排ガス温度の低下に伴い凝縮した金属が回収されることによる。ただし、下水汚泥焼却炉の場合、いわゆるボトムアッシュや熱交換器で回収される灰量は少なく、濃縮度が1を大きく超えることは考えにくい。このことについては、著者らの汚泥の焙焼実験でも、脱水汚泥灰分換算含有量と焙焼後の灰中含有量に差があることから、今後、分析方法の問題を含めた検討が必要であると考えている。

#### 4. まとめ

汚泥の焼却過程について、汚泥中の揮発性重金属の挙動に着目して実施設の調査を行い、特に流動炉におけるAs、Seの挙動について次のようなことがわかった。

- (1) 焼却過程におけるSeの挙動は、脱水時の助剤と灰捕集温度の影響が大きい。高分子系汚泥の場合、汚泥中Seの大部分が炉内で気化し、灰捕集温度が低下すると凝縮または吸着により灰への移行率が大きくなる。一方、石灰系汚泥では、SeはCaと揮発性の低い化合物を生成していると推定され、気化することなく焼却灰にとどまっていると考えられる。
- (2) Asの挙動については、脱水時の助剤に、影響を受けず、灰捕集温度については、明確な傾向が見られなかった。
- (3) 今回の調査では、270℃以上で運転されている灰捕集装置ではSeはほとんど灰に移行することはなかった。一方、約200℃で運転した場合

には灰移行率が大きくなり、アルミナトレーサー法で求めた濃縮率は約1となる。なお、他の調査例でも約230℃でサイクロンを運転した場合に灰移行率が大きくなっており、200～270℃の温度域が流動炉におけるSeの灰移行率の遷移域と考えられる。ただし、実際の灰捕集装置内では、装置内の圧力、Se化合物の分圧、装置内滞留時間、あるいは捕集粒子径などの影響が考えられるため、この温度域が全てのケースに適用できるとは限らない。なお、焼却炉の酸化還元雰囲気等の操炉条件の違いにより得られる結果は、異なる可能性があるが、このことについては、今後の検討課題となっている。

#### 参考文献

- 1) 守富：微量成分に対して我々はなにをすべきか、燃焼プロセスにおける微量成分ワークショップ，2000
- 2) 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，pp.944-946，1999
- 3) 理化学辞典（第四版），岩波書店，1987
- 4) 篠塚ら：下水汚泥の焼却灰に検出されるセレンについて，第34回下水道研究発表会講演集，pp.851-853，1997
- 5) 野坂ら：ごみ焼却飛灰の基礎粒子と構成元素（第3報），第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.398-400，1998
- 6) 化学工学協会：石炭種別大気汚染負荷評価調査報告書，1984
- 7) 菌田ら：微量重金属の流動層焼却排出濃度測定及び捕捉粒子剤粒子による高温除去技術，第5回流動層シンポジウム講演集，pp.302-308，1999

森田弘昭\*



国土交通省都市・地域整備局下水道部下水道事業課町村下水道対策官，工博  
Dr. Hiroaki MORITA