

## ◆ 報 文 ◆

## 汚泥中 As および Se の熱化学特性

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)~3)</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。

本研究は、焼却灰中の As、Se 含有量を焼却灰の捕集温度を制御することによって、低減させる方法を見出し、下水汚泥の有効利用を促進することを目的に行ったもので、わが国で広く普及している流動床炉における気化および焼却灰等への移行について、その温度特性、共存物質の影響等に着眼して検討を行ったものである。

## 2. 実験方法

## (1) 汚泥焙焼実験

実験は、試料を 110℃ で乾燥した後、これを粉碎したものを適量磁皿にとり、電気炉で 800℃、2 時間加熱・焙焼し、As、Se 等の成分の挙動を調べた。実験に用いた脱水汚泥は、表-1 に示す処理施設で採取したもので、これらの施設は先に述べた実処理施設調査<sup>1)</sup> の対象施設である。

表-1 焙焼実験供試汚泥

| 処理場 | 水処理方式                    | 脱水助剤 |
|-----|--------------------------|------|
| N   | AO                       | 高分子系 |
| K   | AP, NP, A <sub>2</sub> O | 高分子系 |
| A   | AS                       | 高分子系 |
| B   | AS                       | 高分子系 |
| C   | AS                       | 石灰系  |
| D   | AS                       | 石灰系  |

AS：標準活性汚泥法    A<sub>2</sub>O：嫌気・好気・無酸素法  
 AP：凝集剤添加活性汚泥法    AO：嫌気好気法  
 NP：凝集剤添加循環式硝化脱窒法

A Study on the Thermo-chemical Characteristics of Arsenic and Selenium in Sludge

## (2) パイロット施設を用いた焼却実験

この実験では、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの化合物の沸点より高温での灰捕集が可能なセラミックフィルターと 200℃ 付近で灰捕集を行うバグフィルターが並列に設けられており、それぞれで捕集した灰を比較することで As 等の挙動を確認した。パイロット施設の概要を表-2 に示す。

なお、実験に使用した脱水汚泥は、パイロット実験施設に近い Y 処理場からトラック輸送した高分子系汚泥で、石灰添加の影響を確認するため、これに消石灰を添加（DS 比 35%：DS とは乾燥重量）した試料も合わせて実験に供した。供試汚泥の分析結果を表-3 に示す。

## (3) 熱化学平衡モデルによる検討

熱化学平衡モデルとは、既存の熱化学データベースから標準生成エンタルピー（H）、エントロピー（S）、定圧熱容量等を得て、自由エネルギーの変化量  $\Delta G = 0$  の条件から、反応の平衡状態を計算するものである。ここでは、熱化学平衡計算ソフト（HSC Chemistry for Windows 4.0）

表-2 パイロット施設の概要

|    | 焼却炉              | セラミックフィルター                     | バグフィルター                       |
|----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 形式 | 外部循環式            | パルス逆洗式                         | パルス逆洗式                        |
| 容量 | 汚泥処理量<br>100kg/時 | 処理ガス量<br>100Nm <sup>3</sup> /時 | 処理ガス量<br>15Nm <sup>3</sup> /分 |

表-3 パイロット実験供試汚泥の分析結果

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

を使用し、平衡計算を行うことで焼却炉過程における As、Se の状態を推定した。なお、計算の初期条件（各物質の存在量）は、実施設調査を行った K 処理場（高分子系）脱水汚泥分析結果をもとに表-4 のように設定し、石灰系汚泥の場合、これに Ca(OH)<sub>2</sub>（DS 比 40%）を加えた。

(4) 焼却灰の再加熱実験

ここでは、焼却灰を再加熱した場合の As、Se の挙動を知ることで、それらの存在形態あるいは灰とともに捕集される機構を間接的に推定することとした。

実験に供した焼却灰は表-5 に示すとおり実施設調査の対象施設で採取したものである。

高分子系汚泥については捕集温度の異なるバグフィルター灰とサイクロン灰を比較し、一旦気化した SeO<sub>2</sub> が主と考えられるバグフィルター灰に対し、サイクロン灰中に少量含有される Se が同

様の過程を経たものか、気化せずに残留したものを検討した。また、石灰系汚泥の場合、加熱・焙焼しても Se はほとんど灰中に残ると考えられることから、これを確認するため石灰系焼却灰中の Se についても検討した。

灰の加熱は、磁皿に試料を適量とり、これを電気炉で 2 時間加熱した。なお、本実験では、焼却灰を再加熱することにより、揮発性成分の含有量を低減する技術の適用性についてもあわせて検討した。

3. 結果と考察

(1) 汚泥焙焼実験

焙焼実験の結果を図-1 に示す。図中の「計算値」は、脱水汚泥の強熱減量を用い、汚泥中の重金属がすべて灰分中に残存すると仮定した場合の値である。

表-4 熱化学平衡計算初期条件（高分子系汚泥）

| 組成              | 化合物   | 含有量                     |                         |
|-----------------|---|-------------------------|-------------------------|
|                 |   | [kmol/100kg 汚泥]         | [kg/100kg 汚泥]           |
| 水分<br>有機物       | H <sub>2</sub> O                              | 4.44                    | 80.0                    |
|                 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> | 8.33 × 10 <sup>-2</sup> | 15.0                    |
| その他             | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 7.36 × 10 <sup>-7</sup> | 1.46 × 10 <sup>-1</sup> |
|                 | SeO <sub>2</sub>                              | 9.55 × 10 <sup>-7</sup> | 1.06 × 10 <sup>-1</sup> |
|                 | SiO <sub>2</sub>                              | 1.36 × 10 <sup>-2</sup> | 0.818                   |
|                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 3.46 × 10 <sup>-3</sup> | 0.353                   |
|                 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 9.54 × 10 <sup>-3</sup> | 1.523                   |
|                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                 | 6.94 × 10 <sup>-3</sup> | 0.986                   |
|                 | CaCl <sub>2</sub>                             | 7.04 × 10 <sup>-3</sup> | 0.782                   |
| 空気<br>(空気比=0.8) | O <sub>2</sub>                                | 0.412                   | 13.2                    |
|                 | N <sub>2</sub>                                | 1.551                   | 43.4                    |
| 空気<br>(空気比=1.4) | O <sub>2</sub>                                | 0.721                   | 23.1                    |
|                 | N <sub>2</sub>                                | 2.714                   | 76.0                    |

※石灰系汚泥は、この表の組成に Ca(OH)<sub>2</sub> を 0.40kg/kg-DS 加えた。

表-5 再加熱実験供試試料

| 処理場 | 汚泥種別 | 灰捕集 | As (mg/kgDS) | Se (mg/kgDS) |
|-----|------|-----|--------------|--------------|
| N   | 高分子系 | BF  | 20.65        | 9.81         |
| A   | 高分子系 | CC  | 15.26        | 1.26         |
| C   | 石灰系  | CC  | 23.98        | 2.67         |
| D   | 石灰系  | CC  | 9.58         | 3.70         |
| E   | 高分子系 | BF  | 34.13        | 10.00        |
| F   | 高分子系 | BF  | 24.17        | 18.66        |
| II  | 高分子系 | BF  | 27.21        | 7.70         |

※灰捕集の欄で BF はバグフィルター、CC はサイクロンを示す。

この実験では、高分子系汚泥中の Se はほぼ全量が気化し、石灰系汚泥の場合は逆にほぼ全量が灰中に残った。As については、実施設調査<sup>1)</sup>の結果と同様に汚泥の種類に関係なくほぼ全量が灰中に残った。

この結果から、実施設においても汚泥中の Se は炉内で一旦気化していると考えられ、低温で灰捕集を行うバグフィルターでは、気化した Se が吸着、凝縮などにより灰に移行し、サイクロンでは一般にこれより高温であるため、Se は気化した状態で通過するものと推定される。

また、As の場合、汚泥中の化学形態は、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (沸点 465℃) や AsCl<sub>3</sub> (沸点 130℃) のように容

易に気化するものではなく、土壌の逐次抽出の例<sup>4)</sup>と同様に Ca 等と熱化学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が、このような化合物に関する十分なデータが得られなかったため、この点については推測の域を出ない。しかしながら、この実験では一旦気化した As が磁皿に残った灰に再吸着することは考えにくいことから、実施設調査で As の灰移行率が高い理由は、一旦気化した As が灰に吸着または凝縮するためでなく、気化せずに灰中に残るためであると考えられる。

(2) パイロット施設を用いた焼却実験

パイロット施設を用いた実験では、酸化還元雰

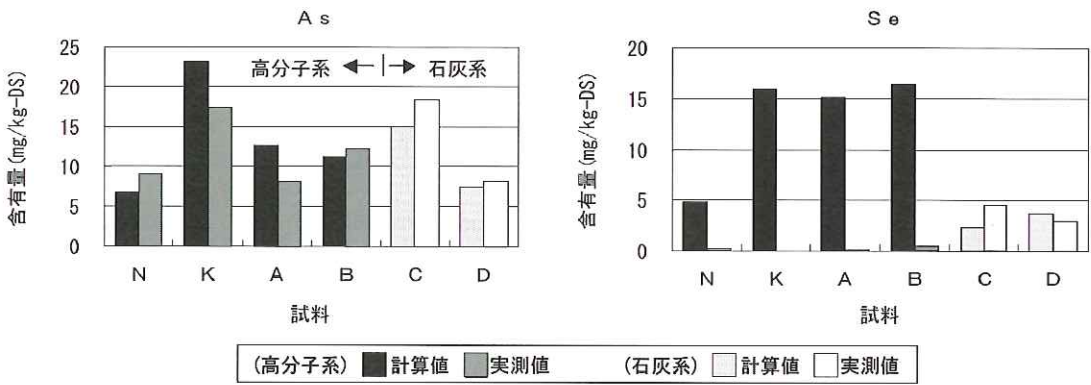


図-1 汚泥培焼実験の結果

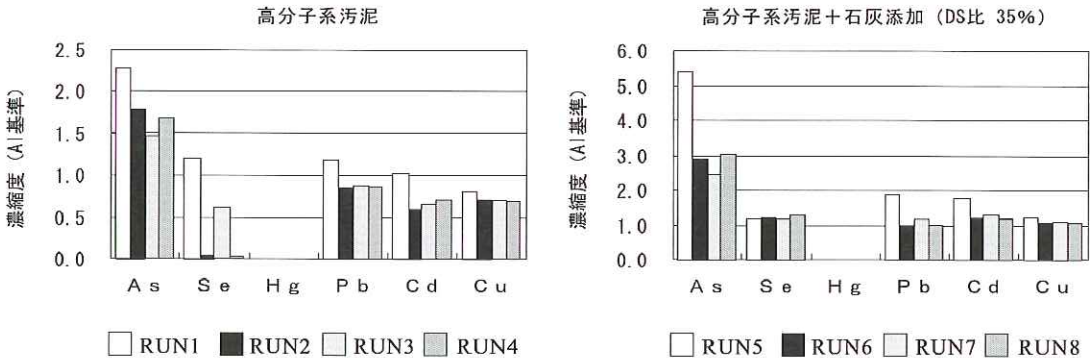


図-2 パイロット施設による焼却実験の結果

表-6 パイロット実験条件

| 項目              | RUN1 | RUN2 | RUN3 | RUN4 | RUN5 | RUN6 | RUN7 | RUN8 |     |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 石灰添加率 (DS比) [%] | -    | -    | -    | -    | 35   | 35   | 35   | 35   |     |
| 燃焼空気比 (m)       | 設定値  | 1.40 | 1.40 | 0.80 | 1.40 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |     |
|                 | 測定値  | 1.48 | 1.32 | 0.93 | 1.44 | 1.33 | 0.98 | 0.96 |     |
| 灰捕集装置           | BF   | CF   | BF   | CF   | BF   | CF   | BF   | CF   |     |
| 灰捕集温度 [℃]       | 入口   | 150  | 764  | 163  | 149  | 762  | 151  | 717  | 771 |



囲気（炉内の酸素の存在状態）を変えることによる As の酸化の有無、セラミックフィルターを用いた高温捕集を行った場合の揮発性成分の挙動、ならびに石灰を添加した場合の Se 酸化抑制効果を確認する目的で、表-6 に示す条件の実験を行った。実験結果は、焼却炉投入汚泥と焼却灰の間の Al 基準濃縮度として図-2 に示す。なお、焼却空気比  $m$  が 1 以上の状態が酸化、1 以下が還元雰囲気を表す。

この結果から、実施設においても汚泥中の Se は炉内で一旦酸化していると考えられ、低温で灰捕集を行うバグフィルターでは、酸化した Se が吸着、凝縮などにより灰に移行し、サイクロンでは一般にこれより高温であるため、Se は酸化した状態で通過するものと推定される。

(3) 熱化学平衡モデルによる検討

熱化学平衡モデルを用いた検討結果を図-3 (a)、(b) に示す。これらの図は、汚泥中の As、Se が各温度の平衡状態でのどのような割合で存在するかをモル比で表したもので、いずれも 1.0 気圧における計算結果である。なお、図中 (s) は、固体、(g) は、気体状態であることを表している。まず Se については、石灰添加の有無を比較した結果を示す。石灰添加を行わない高分子系汚泥の場合、比較的低温で  $SeO_2$  の形で酸化する傾向が強く、石灰を添加し Ca 含有量が大きくなった場合、Ca との化合物の形で高温域まで固

体で存在する傾向がみられた。この結果は、これまでの焙焼実験等の結果と一致しており、このことから高分子系汚泥の Se は  $SeO_2$  の形態で酸化すると考えてもよいものと思われる。

また、As については、高分子系汚泥について酸化還元雰囲気の違いを比較した結果を示す。酸化雰囲気では金属と熱化学的に安定な化合物を作り、焼却炉内で酸化しにくい傾向があることがわかる。一方、還元雰囲気では、 $400^{\circ}C$  以上の高温域で  $AsO$  の形で酸化する方向に反応が進む傾向がみられ、炭化炉における調査<sup>3)</sup>を裏付ける結果となった。今回の一連の実験では As の酸化が確認できなかったが、この計算結果や炭化炉の調査結果から、さらに強い還元雰囲気では As は酸化することが推定される。

(4) 焼却灰の再加熱実験

焼却灰の加熱は、主として灰に含まれる Se 成分の熱化学的特性を知ることにより、その由来を推定する目的で実施したもので、結果は図-4、5 に示すとおりであった。なお、図-5 に示す試験は、バグフィルター灰中の Se の熱特性、特に  $300^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$  の温度域での特性に関する再現性を確認するために追加的に行ったものである。Se の灰へ取り込みは、一旦酸化した Se が温度低下による飽和蒸気圧の低下に伴い凝縮する、あるいは気体の状態の Se 成分が灰表面に物理的あるいは化学的に吸着することが考えられる。また、こ

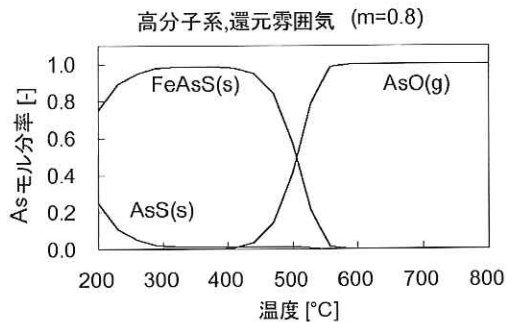
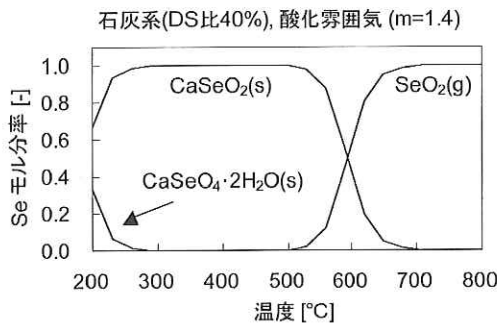
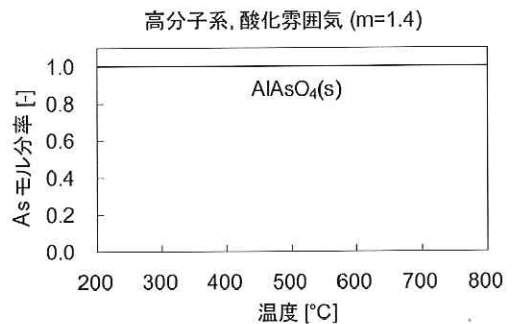
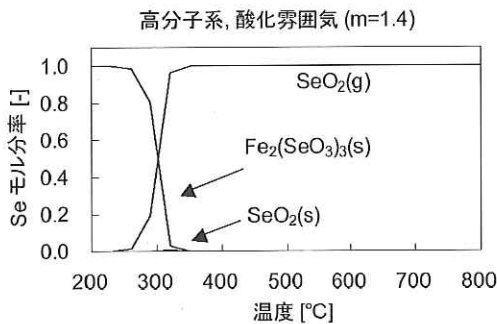


図-3 (a) 熱化学平衡計算結果 (Se)

図-3 (b) 熱化学平衡計算結果 (As)

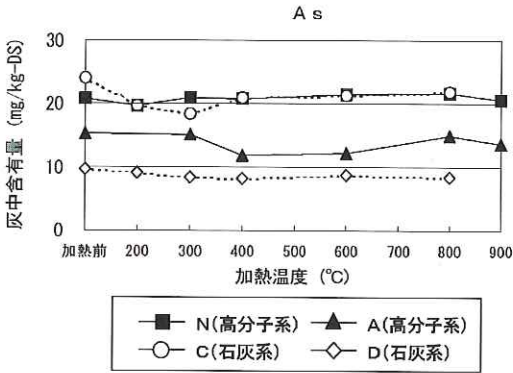
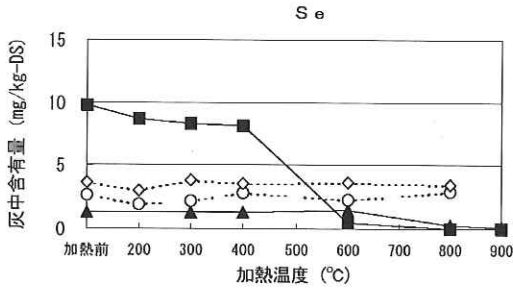


図-4 灰再加熱実験結果 (1)

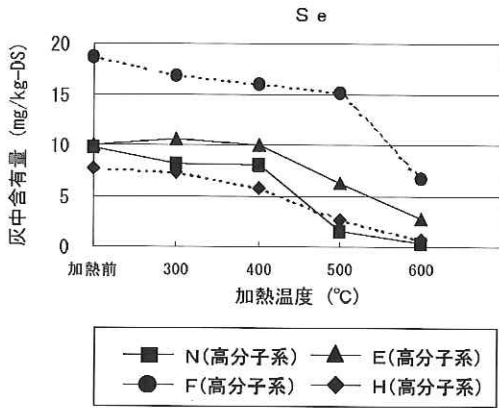


図-5 灰再加熱実験結果 (2)

れとは別に気化することなく灰中に残存することも考えられる。実験に用いた試料のうちバグフィルター灰は、先に述べたように一旦気化した成分が凝縮または吸着したものが大部分を占めると考えられる。また、石灰系焼却灰中の成分は、汚泥焙焼実験などの結果から気化することなく灰中に残存したものと考えられる。

なお、捕集温度が高いサイクロン灰にはほとんどSeは含まれないが、この実験では、わずかながらSeを含有しているサイクロン灰中についても試験を行った。このサイクロン灰中のSe成分

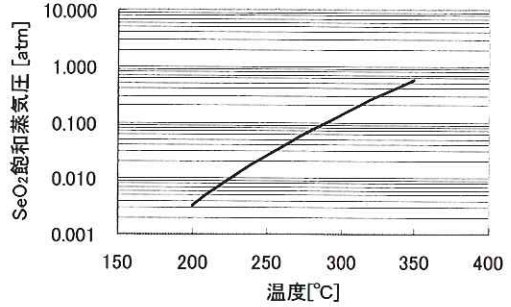


図-6 SeO<sub>2</sub> 飽和蒸気圧計算結果

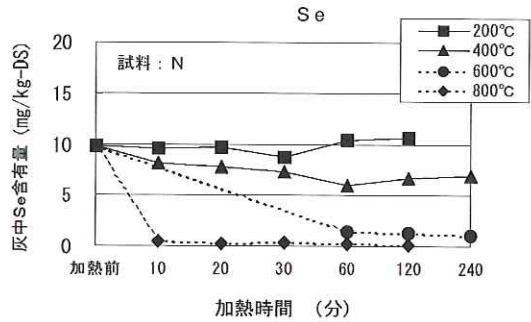


図-7 灰加熱温度・加熱時間とSe残存量の関係

は、焼却炉内で気化し得る成分か、あるいは気化しにくいものかは不明で、この点の確認を行ったものである。

実施の調査では、Seは約300°Cで運転されていたサイクロンでは捕集されず、約200°Cで運転されるバグフィルターで捕集される成分が大部分であった。また、熱化学平衡モデルおよび主なSe化合物の物性<sup>5)</sup>からその成分はSeO<sub>2</sub>であることが推定される。熱化学データベース<sup>6)</sup>の値を用いて計算したSeO<sub>2</sub>の飽和蒸気圧の計算結果(図-6)からわかるように、この温度域ではSeO<sub>2</sub>の飽和蒸気圧が大きく変化する。これらのことから、Seの灰への取り込み機構としては、SeO<sub>2</sub>の凝縮であることがまず考えられる。

仮に、灰への取り込み機構が、飽和蒸気圧の低下に伴う凝縮であれば、灰中Se成分の温度特性はその成分単体の温度特性に従い、300°C以上で長時間加熱することにより気化するものと予測される。しかしながら、実験結果をみると、400°C以下の加熱ではSeの気化はほとんど生じないか、または極めて緩慢で、灰捕集時の温度特性とは一致しなかった。この取り込みと放出の温度特性の相違は気体の固体表面への物理吸着の特性と類似しており、灰へのSeの取り込みは凝縮ではなく灰表面への物理吸着によるものである可能性がある。



また、汚泥中の Ca 化合物が酸化して生成する CaO は酸化した Se の捕捉剤としての効果があるとの実験結果<sup>7)</sup>があり、CaO をはじめとする灰成分への化学吸着による可能性も考えられる。

石灰系焼却灰の実験結果では、Se の気化は認められなかった。このことは、汚泥焙焼実験あるいはパイロット実験から予測されたことで、焼却灰中の Se は脱水助剤中の主として Ca と熱化学的に比較的安定な化合物を形成しているものと考えられる。

Ca の効果については、先に CaO を用いた Se の捕捉について述べたが、高分子系汚泥の場合もかなりの割合の Ca を含んでいる。バグフィルター灰への Se の取り込みが灰中の CaO への化学吸着で、その生成物が石灰系汚泥中で生成する Se と Ca の化合物 (例えば、CaSeO<sub>3</sub>) と同じであるとすると、灰の加熱による Se の挙動は石灰系焼却灰の場合の挙動と同じであるはずであるが、今回の実験では異なる挙動を示した。これらのことから総合して、Se の取り込みは物理吸着である可能性が高いと考えられるが、これまでの研究ではこれを確認するには至っていない。

また、サイクロン灰中の Se 成分の温度特性はバグフィルター灰のそれとほぼ同様であった。このことは、サイクロン灰中の Se 成分が揮発しにくい成分ではなく、炉内滞留時間が短く完全に気化しなかったか、気化した成分が捕集時の条件によりわずかに灰に取り込まれたものである可能性が高いことを示しており、今回の調査の範囲では、汚泥中の Se 成分はほとんど焼却炉内で気化し得るものと考えて良いと思われる。

今回の実験では、一旦灰に取り込まれた Se を加熱により分離する方法の可能性についても検討した。図-7 に種々の温度で加熱した場合の、加熱時間と灰中 Se 含有量の関係を示す。この結果から、灰中の Se を効率的に低減するためには 600℃ 以上の温度が必要で、現在の熱回収システムでは焼却炉廃熱を利用するといった方法は困難であることがわかる。

#### 4. まとめ

焼却灰の捕集温度を制御することによって、灰中の重金属濃度を低減化させることを目的に、実験的な検討を行い以下のような知見を得た。

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 のほとんどが炉内で気化し、約 200℃ またはそれ以下の低温で灰捕集すると大部分の Se が灰へ移行する。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

にとどまることがわかった。

- 2) As の熱化学的特性および化学平衡シミュレーションの結果などから、還元雰囲気における焼却では As は気化しやすいと考えられたが、パイロット施設を用いた還元雰囲気の焼却実験でも As の気化は確認できず、標準的な下水汚泥の流動床焼却炉では灰中の As 含有量を熱化学的に制御することは困難であることがわかった。
- 3) 焼却灰を加熱することにより、灰中 Se の由来を推定するとともに Se の含有量を低減する技術についての基礎的検討を行った。その結果、400℃ 以下では灰からの Se の気化が観察されず、汚泥焼却時における温度特性とは異なる結果となった。また、灰中の Se を効率的に除去するためには 600℃ 以上で加熱することが必要であった。

#### 参考文献

- 1) 森田弘昭、川嶋幸徳、池田裕一：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、環境技術, Vol.32 (11) 掲載予定
- 2) 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 年
- 3) 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 年
- 4) 大山 将ら：ヒ素汚染土壌の特性と洗浄処理に関する基礎的検討, 第 4 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, pp245 ~ 248, 2001 年
- 5) 理化学辞典 (第四版), 岩波書店, 1987 年
- 6) 化学便覧 (改訂 4 版), 日本化学会, 1993 年
- 7) 藪田ら：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, pp302-308, 1999 年

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