

下水汚泥焼却灰溶融時の灰分組成が 重金属の挙動に与える影響

高岡昌輝¹・武田信生²・長谷川明巧³

¹正会員 工修 京都大学助手 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

²フェロー 工博 京都大学教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

³正会員 工修 大阪府土木部下水道課 (〒540-0008 大阪市中央区大手前2丁目)

本研究は、下水汚泥焼却灰溶融時に焼却灰の灰分組成が重金属の挙動に与える影響を実験的に検討したものである。主たる灰分組成にカルシウム、リン、アルミニウムおよび鉄の酸化物を選び、試薬を焼却灰に添加して電気炉にて溶融させ、重金属のスラグ中への残留率を求めた。CaOとP₂O₅は添加量の増加とともに重金属の残留率を増大させ、重回帰分析によりCaOの添加効果はより明確になり、スラグ中の重金属等の残留率を増加させるには塩基度を増加させることが最も効果的であることが分かった。P₂O₅は焼却灰中で中間酸化物および修飾酸化物と結合して存在し、その際に重金属等とも結合して重金属の蒸散を抑制させると考えられた。逆にAl₂O₃については重金属の蒸散を促進させる傾向がみられた。

Key Words: sewage sludge incineration ash, melting process, heavy metal, thermal behaviour, calcium oxide

1. はじめに

溶融処理は下水汚泥・焼却灰のさらなる減容化・安定化・無害化および生成された溶融スラグの建設資材化という利点をもっている。最近では、運転管理の容易性や焼却炉の普及により従来の汚泥溶融ではなく、灰溶融を行う施設が建設されつつある¹⁾。溶融処理による重金属の安定化・無害化に関する調査・研究では生成されたスラグの溶出試験に重点が置かれ、スラグから重金属の溶出の有無、あるいはその試験方法の評価に関する報告が多くなされている^{2),3)}。溶融処理は1300～1500℃という高温が必要とされるにもかかわらず、下水汚泥焼却灰溶融時の重金属の蒸散に関する検討はあまりなされていない。ようやく、溶融技術自体もスラグを安定的に排出するといった基本的な運転条件を満たしつつあり、これからは再生材料の産出装置であるというような視点からさらなる高度化を目指していかねばならない。そのためには重金属のスラグへの移行割合および排ガスへの移行割合など、重金属の挙動を把握しておく必要がある。さらに、スラグ中へ残留する重金属はどのような形態にしておけば溶出しないのかといった点についても検討していかねばならない。

一方、下水中のリンはより高度な処理を求められ

ているがゆえに、下水汚泥に入ってくるリンの量は年々多くなっている。さらに、これらの高度処理の一つの手法として、無機凝集剤の添加が実施・検討されている^{4),5)}。溶融処理にとっては、灰中の構成物質の組成が大きく変化することが予想され、塩基度の変化だけでなく、他の主要な主成分であるアルミニウム、鉄、リンといった構成物質の変化に対応していかなければならない。このような背景にもかかわらず、これまで主成分を変化させて研究されている例としては、灰の溶融・溶流特性と粘度との関係^{6),7)}、溶融スラグの結晶化^{8),9),10)}、PACを用いた高度処理汚泥の溶融特性などの例¹¹⁾があるにすぎない。これらの研究と同時に今後は、塩基度以外の主成分の変化が溶融時の重金属の挙動にどのような影響をもたらすのか研究する必要がある。

そこで、本研究では下水汚泥焼却灰の主構成物質であるカルシウム (CaO)、リン (P₂O₅)、アルミニウム (Al₂O₃)、鉄 (Fe₂O₃) の割合を変化させ、その灰中に含まれている重金属の挙動が溶融時にどのような影響をうけるのかを電気炉を用いたるつば試験により実験的に検討した。さらに、スラグ中の重金属の固定形態を同定するため、試薬の重金属を添加して溶融した後、X線回折分析を行った。本報では、代表的な挙動を示す金属としてカドミウム、鉛、亜鉛、銅を

表-1 原灰の組成分析結果

	項目	割合
工業分析	水分(%)	0.2
	灰分(%)	97.0
	可燃分(%)	2.8
組成分析 (乾ベース)	SiO ₂ (%)	30.36
	Al ₂ O ₃ (%)	12.94
	CaO(%)	17.12
	MgO(%)	2.64
	Na ₂ O(%)	1.05
	K ₂ O(%)	2.16
	P ₂ O ₅ (%)	15.80
	Fe ₂ O ₃ (%)	11.21
	その他成分(%)	6.72
	R-Hg(mg/kg)	<0.01
	T-Hg(mg/kg)	2.5
	Cu(mg/kg)	1151
	Zn(mg/kg)	2539
	Cd(mg/kg)	21.6
	Pb(mg/kg)	205
	Ni(mg/kg)	546
	Mn(mg/kg)	2910
	T-Cr(mg/kg)	479
	As(mg/kg)	15
	Or-P(mg/kg)	<2
	Cr ⁶⁺ (mg/kg)	46
	CN(mg/kg)	5.7
	PCB(mg/kg)	<0.1

選んだ。得られた結果について、重回帰分析によりスラグ中の残留率と塩基度、各主成分の割合等との関連を調べ、ガラス工学および鉱物学の見地から考察し、重金属がスラグ中でどのように固定化されているかについて考察した。

2. 実験方法

(1) るつば試験

A 処理場の下水汚泥を B 処理場の流動床式焼却炉で灰化したものを試料として用いて、電気炉(共和高熱(株):昇降式エレマ電気炉)によるるつば試験を行った。原灰(試薬無添加)の工業分析と組成分析結果を表-1に、るつば試験の実験条件を表-2に示した。なお、本研究ではCaO/SiO₂を塩基度として用いた。原灰の塩基度は0.56であったため、CaOを添加して塩基度を調整後、各主成分の試薬(P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃)を加えて割合を変化させた。実験方法は以下

表-2 実験条件

項目	条件
温度(℃)	800,1000,1200, 1400
雰囲気	空気
塩基度	原灰(0.56),1.0,1.4
P ₂ O ₅	15.8%, 25%, 35%
Al ₂ O ₃	12.9%, 20%, 30%
Fe ₂ O ₃	11.2%, 20%, 30%
測定対象元素	Cd,Pb,Zn,Cu

の手順により行った。焼却灰80gをるつば(材質:SSA-H)に入れ、昇温速度5℃/minで各設定温度(800℃, 1000℃, 1200℃, 1400℃)まで上げた後その温度で2時間保持した。電気炉の降温速度は制御できないため、200℃程度(約16時間後)に下がるまで、自然降温とした。また、雰囲気ガスは実験時間中ガスポンベより、空気を0.5L/minで流し続けた。溶融後はスラグを微粉砕して、濃硝酸-濃塩酸による酸抽出を行い¹²⁾、ICP発光分析装置(島津製作所:ICPS-4960)にて重金属の分析を行った。さらに、いくつかのスラグについてはスラグ中の重金属の形態を同定するため、X線回折(理学電機:RAD-RC)によって分析した。また、溶融特性を連続的に把握するために熱重量示差熱分析(理学電機:TG8110)を行い、特にDTA曲線(示差熱曲線)に注目して結果の解析を行った。

(2) 蒸散率および重金属濃度の計算方法

各成分の濃度を調整するのに試薬を添加したため、試薬自体の影響を考慮する必要があった。表-3に試薬中の重金属濃度測定結果を示した。Fe₂O₃は重金属をかなり含んでいた。特にカドミウムは灰中濃度を考慮すると無視できない値となり、それぞれ元の灰との混合比によって計算し直した。蒸散率および重金属のスラグへの残留率の計算は以下の2式によって求めた。蒸散とは「蒸発して発散する」という意味で用いた。

$$\text{蒸散率(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

W₁: 加熱前の灰重量 (g)

W₂: 加熱後の灰重量 (g)

$$\text{残留率(\%)} = \quad (2)$$

$$\frac{\text{スラグ中濃度(mg/kg-スラグ)} \times \frac{(100 - \text{蒸散率})}{100}}{\text{焼却灰中濃度(mg/kg-溶融前調整灰)}} \times 100$$

表-3 試薬中の重金属濃度 (単位: mg/kg-D.B.)

試薬	Cd	Pb	Zn	Cu
CaO	3.9	53.2	4.3	6.3
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	2.4
Al ₂ O ₃	0.4	0.0	0.0	1.9
Fe ₂ O ₃	175.0	112.0	74.0	6.6

3. 実験結果

(1) 予備実験

本実験に先立ち、分析上の予備的検討およびるつば試験における予備実験を行った。

溶融スラグのSiO₂の網目構造内に重金属が含まれていると考えられており、濃硝酸-濃塩酸による酸分解では、重金属を完全に抽出できない可能性がある。そのため、1400℃で溶融した原灰のスラグに対し、濃硝酸-濃塩酸分解した後、その残渣に対してフッ化水素酸（フッ酸）処理を行った。フッ酸処理した場合としない場合の測定結果を表-4に示した。濃硝酸-濃塩酸による酸分解により90%程度かそれ以上抽出できたため、濃塩酸-濃硝酸による分解でスラグ中の重金属はほぼ完全に抽出できると考え、以下本実験ではフッ酸処理は省略した。

るつば試験に対しては、るつば内重金属分布および重金属のるつば間移動等の予備実験を行った。

るつば内の重金属分布は、るつばの上層、下層で重金属（カドミウム、鉛、亜鉛、銅）の分布に偏りがないかを調べた。るつばに200gの焼却灰をいれ、昇温速度5℃/minで1400℃まで上げた後2時間保持した。生成したスラグを均等に上部と下部の2つに分けてそれぞれの重金属濃度を調べた。結果を表-4に示した。亜鉛は上層で2740mg/kg、下層で2930mg/kgで、銅が上層で1280mg/kg、下層で1460mg/kgであり、重金属は下層において若干高い濃度を示したが、るつば試験の上層、下層における重金属の大きな偏りはないと考え、本実験では全量粉碎混合することとした。

焼却灰の溶融を行う場合、蒸散した重金属がるつば間で移動する可能性があるため、電気炉内で5つのるつばのうち4つのるつばには、80gの焼却灰を入れ、残りの1つには焼却灰79gにカドミウム1gを添加した（カドミウム濃度約12500mg/kg）。昇温速度5℃/minで1400℃まで上げた後2時間保持し、溶融時の蒸散によるカドミウムのるつば間移動について調べた結果を表-4に示した。カドミウムを添加しなかったスラグでは75~106mg/kgとなっており、同条件でるつばを1つだけで実験した時の灰中濃度28mg/kgより

表-4 予備実験結果 (単位: mg/kg-D.B.)

	Cd	Pb	Zn	Cu
1)酸分解法の検討				
HNO ₃ +HCl分解(A)	21.8	177	2184	999
HNO ₃ +HCl+HF分解(B)	25.0	196	2220	1008
$\frac{(A)}{(B)} \times 100(\%)$	87.2	90.3	98.4	99.1
2)るつば内スラグ中重金属濃度分布				
上部	28	169	2740	1280
下部	27	177	2930	1460
3)るつば間の重金属移動量				
No.1	75	No.5のるつばの最初のCd濃度は12500mg/kg		
No.2	112			
No.3	84			
No.4	106			
No.5	5840			
焼却灰	28			

も3~4倍高くなった。これは残りの1つのるつばのカドミウムが蒸散により移動したためと考えられた。このように一度に数個のるつばで同時に溶融を行うと、蒸散した重金属はある程度るつば間を移動することがわかった。しかし、るつば試験を行う上では、今回用いた濃度(12500mg/kg)より各重金属濃度がはるかに低いため、るつば間の重金属移動量は実験誤差の範囲と考えられ、溶融時の重金属のるつば間の移動はないものと考えた。

(2) 蒸散率

P₂O₅を添加したときの塩基度ごとの蒸散率の結果を図-1に示した。P₂O₅は350℃で昇華する性質を持つため添加量の増加とともに蒸散率は大きくなると予想されたが¹³⁾、1400℃ではP₂O₅の添加量が多い方が蒸散率がやや低い傾向を示した。また、塩基度が高くなると蒸散率が減少することから、かなり低温ですでにP₂O₅がCaOと反応して蒸散しにくい物質に変化していることが推測された¹⁴⁾。

Al₂O₃を添加したときの塩基度ごとの蒸散率を図-2に示した。800℃では塩基度0.56の灰はAl₂O₃の量に関係なく2%程度であるが、1000~1400℃では全ての灰でAl₂O₃の量が増加すると、蒸散率が低くなった。また、1000℃では各塩基度でAl₂O₃の量に関係なく蒸散率はほぼ一定であるが、塩基度が高くなるにつれて4%程度から1.5%程度に減少した。

Fe₂O₃を添加したときの塩基度ごとの蒸散率の結果を図-3に示した。Al₂O₃の場合と同様の傾向を示し

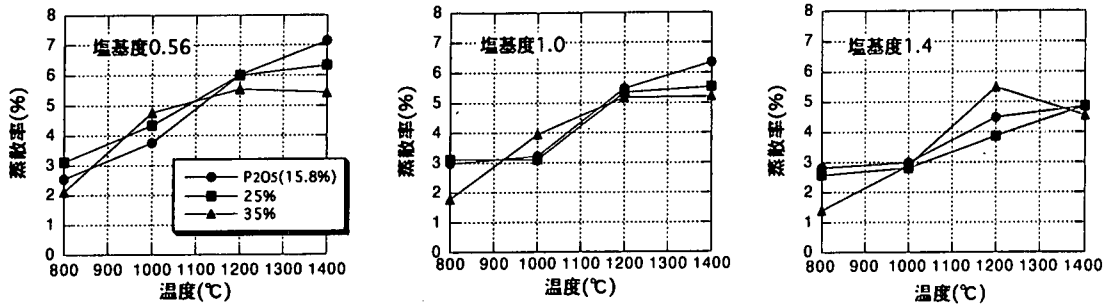


図-1 リン添加時の蒸散率

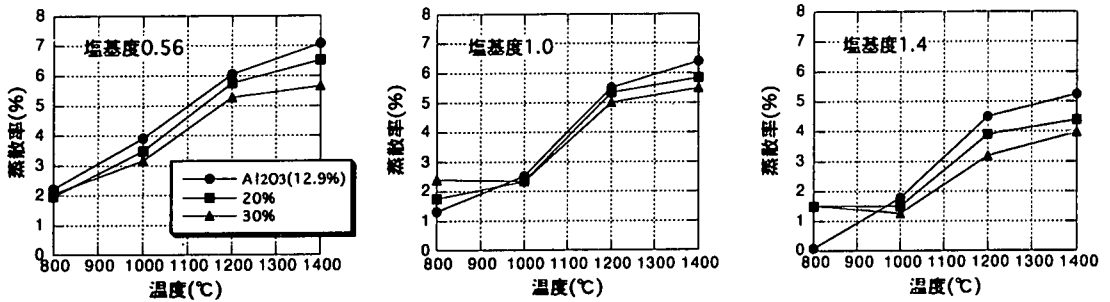


図-2 アルミニウム添加時の蒸散率

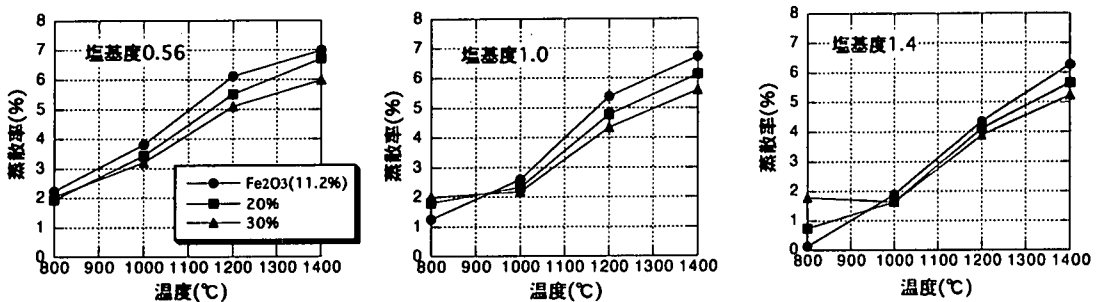


図-3 鉄添加時の蒸散率

た。ただ、塩基度 1.4 の 1400℃での蒸散率が 5~6%程度と他の物質に比べ高めの値となった。

(3) 溶融特性

溶融特性の指標としては、JISに規定された溶融試験や溶流性、流動性をみる試験があるが、本研究では、熱重量示差熱分析 (TG-DTA) での示差熱 (DTA) 曲線に注目した。DTA 曲線とは、試料と基準物質を同一の熱環境におき、一定速度で加熱していった際に観測される曲線をいう¹⁵⁾。この曲線により溶融開始温度および平均溶融温度、溶融終了温度の推測が可能である^{16), 17)}。今回の実験では、原灰の溶融開始温度は 1038℃、平均溶融温度 1243℃、溶融終了温度は 1325℃と推定された。

P₂O₅の添加により融点が低下し、溶融開始温度は不明確となり同定することはできなかった。図-4に塩基度 1.0 の場合の P₂O₅ 添加時の DTA 曲線を示した。塩基度 0.56 と 1.0 では、P₂O₅ (25%) の灰の融点および溶流点が最も低くなり、溶融性を改善しているが、P₂O₅ (35%) の灰はピークが検出されなかった。また、塩基度 0.56 では P₂O₅ (25%) の灰の DTA 曲線は共融タイプに変化し、P₂O₅ が溶融時の吸熱ピークのパターンに影響を与えているのが分かった。

Al₂O₃ の添加は、各塩基度における溶融時の吸熱ピークのパターンに影響を及ぼさなかった。塩基度 1.0 の Al₂O₃ (12.9%) と Al₂O₃ (20%) の灰の平均溶融温度および溶融終了温度に差はみられなかったが、その他の灰では添加量の増加とともに平均溶融温度

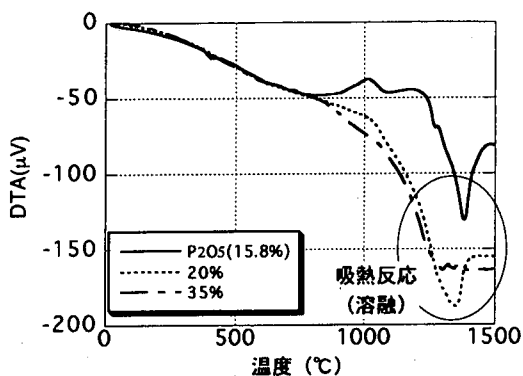


図-4 リン添加時のDTA曲線(塩基度1.0)

および溶融終了温度が高温側に移動しており、 Al_2O_3 の量の増加は溶融に効果的でないと考えられた。

Fe_2O_3 の添加も同様に各塩基度の溶融時の吸熱ピークのパターンに影響を及ぼさなかった。塩基度1.0の Fe_2O_3 (11.2%)と Fe_2O_3 (20%)の灰の平均溶融温度および溶融終了温度に差はなかったが、ほとんどの灰で Fe_2O_3 の量が増加すると、溶融開始温度および平均溶融温度が上昇していることから、融点および溶流点が上昇していると考えられ、 Fe_2O_3 の量の増加は溶融にあまり効果的でないと考えられた。しかし、鉄が灰の溶流性を改善する性質をもつことが報告されている例^{18), 19)}もあり、今後の検討を要する。

(4) 溶融時の重金属の挙動

図-5～図-8に各重金属の挙動について示すが、上段が P_2O_5 を添加した場合、中段が Al_2O_3 を添加した場合、下段が Fe_2O_3 を添加した場合である。また、図-5において棒グラフの上に黒丸(●)で記したものは明らかに表面が溶融していたものであった。各主成分の濃度は、何も添加しない場合は表-1に示した濃度であり、つまり図-5～図-8の塩基度0.56における黒棒は試薬を添加していない状態、つまり原灰での重金属の熱挙動を示している。この実験は各主成分変化ごとに行い、実験の再現性を見るために繰り返した。図より今回の実験はかなり再現性があるものと判断できる。以下、各重金属ごとにその挙動について結果をまとめた。

a) カドミウム

カドミウムは単体の融点が321°C、沸点が765°Cであり、一般に揮発性が高い物質であるといわれている²⁰⁾。しかしながら、一部のデータを除いて全般的にこのつば試験では残留率が高い結果となった。

P_2O_5 の添加効果からみていくと、塩基度0.56、温度1200°C、1400°Cでは添加効果が顕著に現れ、約40%ほど残留率が向上した。この傾向は塩基度が大き

くなるとはっきりしなくなり、塩基度1.4ではどの条件においても80%程度の残留率を示した。揮発性の高いカドミウムの中でもリン酸カドミウム($\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$)の融点は1500°Cであることから²⁰⁾、このような物性データからもリンのカドミウム固定への寄与は大きいと考えられる。

800°Cにおいて、カオリナイトやボーキサイトがカドミウムの収着に効果があることが報告されていることから、 Al_2O_3 の添加効果は大きいことが予測されたが²¹⁾、傾向ははっきりとしなかった。塩基度0.56では1200°Cでは添加することにより20%程度の残留率の向上が認められたが、むしろ、1200°C以上では塩基度が大きくなると Al_2O_3 の添加は残留率を低下させる方に働く傾向が見られた。ただ、塩基度による影響が大きいのか塩基度1.4では60～80%程度の残留率を示した。

カドミウムの場合、 Fe_2O_3 試薬に含まれる量が175mg/kg(表-3)と焼却灰に含まれる量(21mg/kg)より多く、 Fe_2O_3 の割合が増加するにつれて灰中の濃度が増加した。低温において、残留率が120%を超える結果がいくつか見られたが、これはカドミウム自体の濃度が小さいために分析誤差が大きな影響を与えることと、試薬の分析の前処理の際にカドミウムの抽出が不十分であったことが考えられた。しかしながら、その影響が同程度であるとする、 Fe_2O_3 に起因するカドミウムと灰中のカドミウムでは熱履歴、生成過程が異なるため考慮を要するが、 Fe_2O_3 の添加は残留率を低下させる傾向があることがわかった。塩基度1.0の1200°Cの場合、 Fe_2O_3 (11.2%)のスラグより、 Fe_2O_3 (30%)のものは30%程度も残留率が低く、同条件のリンの場合と正反対の傾向を示していた。ただ、塩基度が大きくなると全ての条件で60～80%の間に収まっていた。

b) 鉛

鉛も融点が327.5°Cであり、揮発性は高い物質である²²⁾。高温(1300～1400°C)で純物質として知られている化合物では安定な固体化学種はない。しかしながら、カドミウムと同様に全般に残留率が高い結果となった。

P_2O_5 を添加した場合、塩基度0.56、1.0では P_2O_5 の添加量が大きくなるしたがって残留率も増加した。塩基度0.56、温度1400°Cでは添加しない場合は40%程度の残留率が、 P_2O_5 (35%)で残留率は100%まで大きくなった。塩基度1.4ではどの温度条件でも80%程度の残留率を示した。

Al_2O_3 を添加した場合は、塩基度0.56では1000°Cと1200°Cの間で傾向が異なった。1000°Cまでは Al_2O_3 の添加が鉛の残留を阻害しているが、1200°C以上では

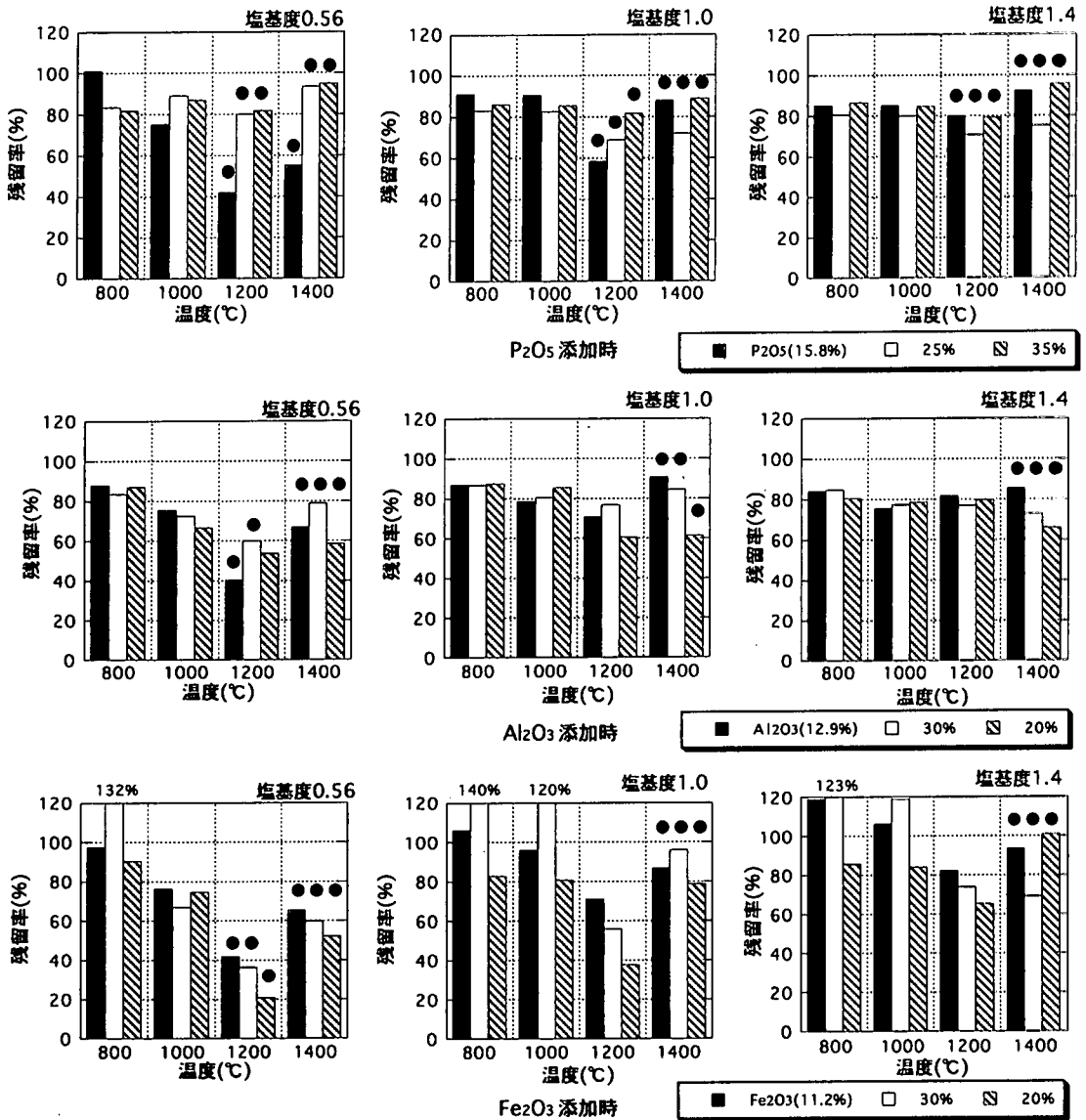


図-5 下水污泥焼却灰溶融時のカドミウムの挙動 (●: 溶融しているもの)

残留を促進していた。この傾向は塩基度が大きくなるにつれて、低温側で生じているように見えた。

Fe₂O₃を添加した場合も、鉄自体には鉛はあまり固溶しないので添加効果は見られないことが予想されたが²²⁾、温度が高い場合は残留に寄与し、低い場合は添加すると残留を阻害する傾向が見られた。

c) 亜鉛

亜鉛はカドミウムや鉛に比べるとやや揮発性は低く、融点は420°Cである¹³⁾。しかし、本実験結果からは最も残留率が低く、他の重金属とは異なった挙動を示した。特に1000°Cにおける残留率が低かった。この原因の一つとして、1000°Cまでは熱的に安定な化合物を生成しないが、1000°C以上では非常に熱的

に安定な化合物が生成されることが挙げられる。Jakobらによると、ZnOとSiO₂、ZnOとAl₂O₃を混合させて加熱すると、それぞれZn₂SiO₄、ZnAl₂O₄が1150°Cで生成され、950°Cでは生成されなかったと述べている²³⁾。しかし、組成の変化により微妙に結晶形態が変化することを考慮に入れても、後述するようにAl₂O₃の増加とともに残留率の増加が認められないことなどからこの現象が主たる要因ではないと考えられた。むしろ、酸抽出の方法に濃硝酸-濃塩酸分解を採用していることが一因であると考えられた。1400°Cのスラグにおける予備実験ではフッ酸分解との比較を行った際、亜鉛はほとんど抽出されていたが、1000°Cではスラグというより、灰が焼成された状態

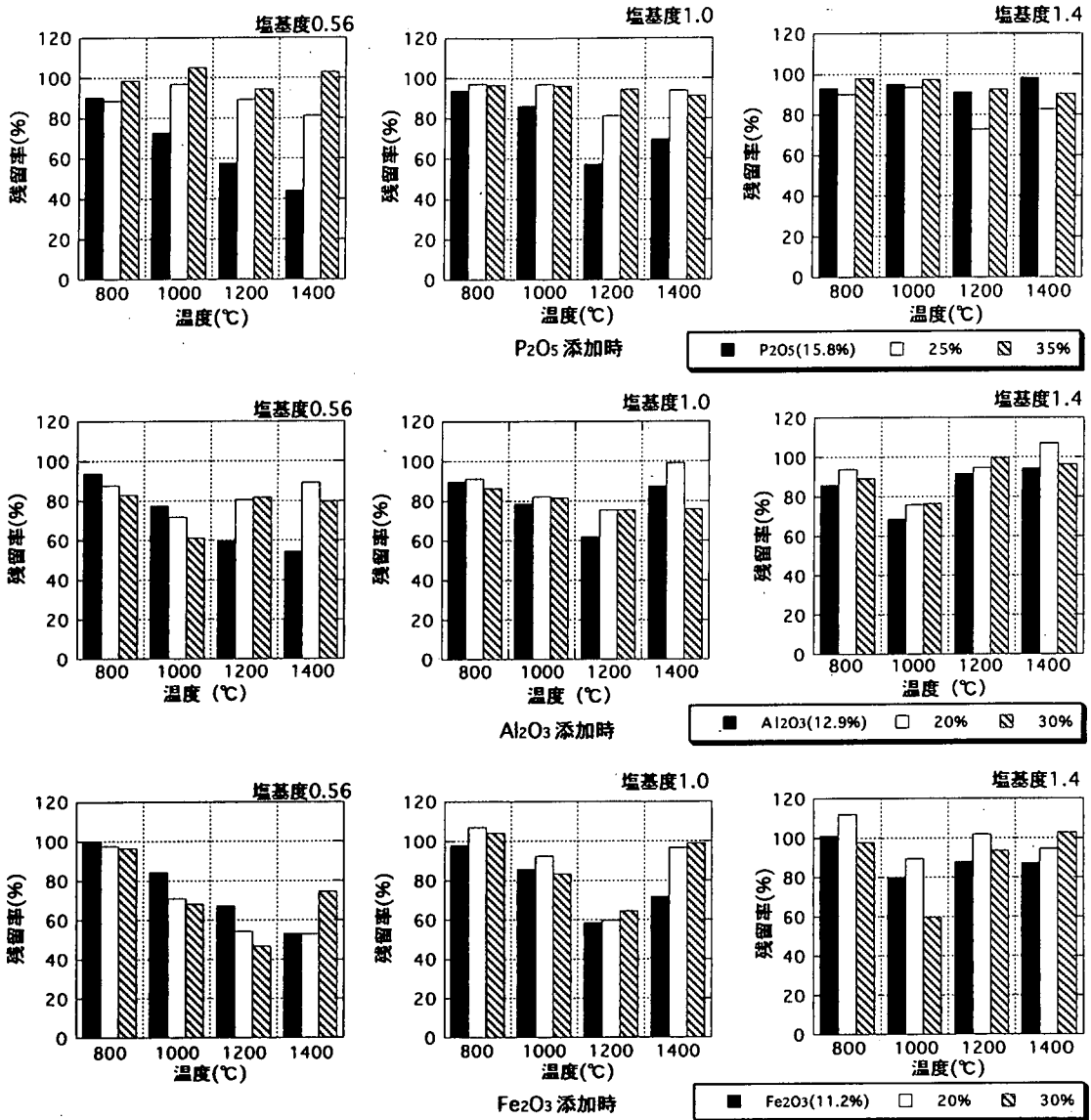


図-6 下水汚泥焼却灰溶融時の鉛の挙動

であった。このような状態の差が亜鉛の抽出を困難にしているのかもしれない。しかし、実験結果より各主成分の傾向をみることは可能である。

P₂O₅による亜鉛の残留に対する効果は大きく、塩基度0.56の場合、P₂O₅を添加することによって60～80%程度の残留率の向上が見られた。P₂O₅(35%)の時はほとんど90%以上の残留率であった。

Al₂O₃の添加時は塩基度により明らかに傾向が異なった。塩基度0.56では1200℃までアルミニウムの添加効果はほとんど見られないが、1400℃ではAl₂O₃の添加量とともに残留率は大きくなり、無添加とAl₂O₃(30%)では約60%の差があった。しかし塩基度1.0, 1.4では1200℃, 1400℃において逆の現象が

見られ、Al₂O₃の量の増大とともに残留率は減少した。塩基度1.4, 温度1400℃では、無添加とAl₂O₃(30%)では80%以上の差があった。

Fe₂O₃の添加では塩基度0.56の1400℃においてのみ添加量の増加とともに残留率が大きくなる現象が見られた。他の条件ではFe₂O₃の添加量は亜鉛の残留率にほとんど変化を及ぼさなかった。塩基度1.0, 1.4では1000℃を除いて残留率は80%程度であった。

d) 銅

銅はこれら重金属の中ではもっとも揮発性が低く(融点:1083℃)¹³⁾、実験結果も他の重金属と比べ、残留率は全般的に高かった。

P₂O₅の添加は銅に対しても、残留率を向上させる

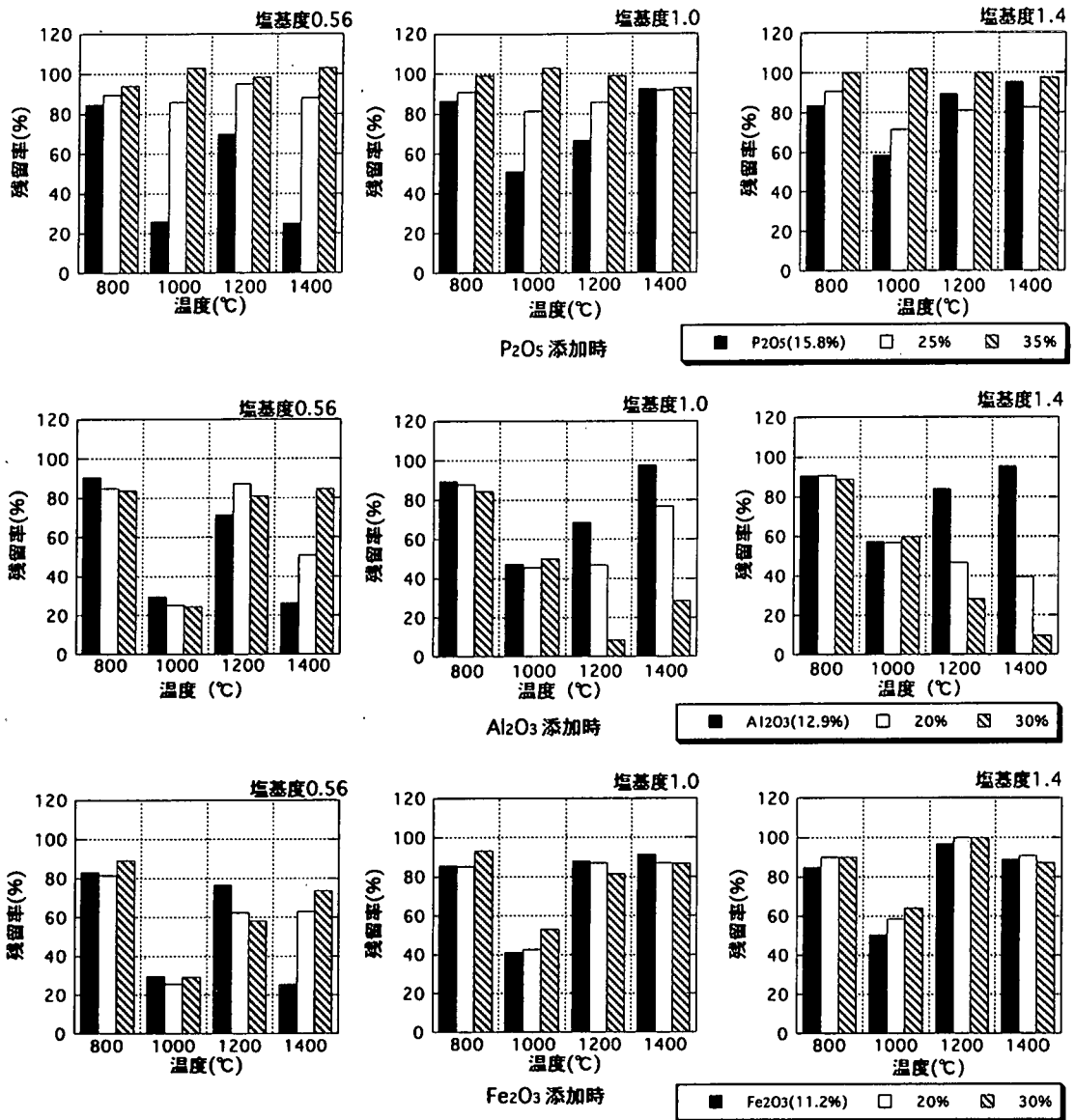


図-7 下水汚泥焼却灰溶融時の亜鉛の挙動

方向へ働いた。その傾向は塩基度が大きくなると顕著でなくなった。残留率は塩基度1.0、温度1200℃の無添加時が最低であったが、60%程度と比較的高かった。

Al₂O₃ 添加時は亜鉛ほど残留率は低下しなかったが、同様の挙動を示した。塩基度1.0、1.4の1200～1400℃ではAl₂O₃の添加量の増加とともに残留率は減少し、20～50%程度の開きがあった。

銅はもし酸化物で灰中に存在しているならば1100℃以上でCuOからCu₂Oへ変化する¹³⁾。この価数の変化がAl₂O₃を加えた際に高温で残留率の減少に影響を及ぼしているかもしれない。

Fe₂O₃ 添加時は、どの温度条件でもほとんど変化は

見られなかった。塩基度の違いでは高い塩基度の方がやや残留率も高くなる傾向にあった。

(5) スラグ中の重金属の形態

スラグ中で重金属がどのような形態で固定されているかは興味深い。しかし、通常の灰を使用した場合スラグ中に残留している重金属の量がSiO₂やCaO等と比べると相対的に少ないため、重金属濃度を高めるために重金属酸化物を溶融前の灰に添加し、溶融後、粉碎したスラグについてX線回折分析を行った。

設定温度は1400℃、雰囲気は空気です。前述のつば試験と同様の方法で試料を作成した。対象重金属は灰中濃度を考慮してカドミウム以外の亜鉛、銅、鉛を

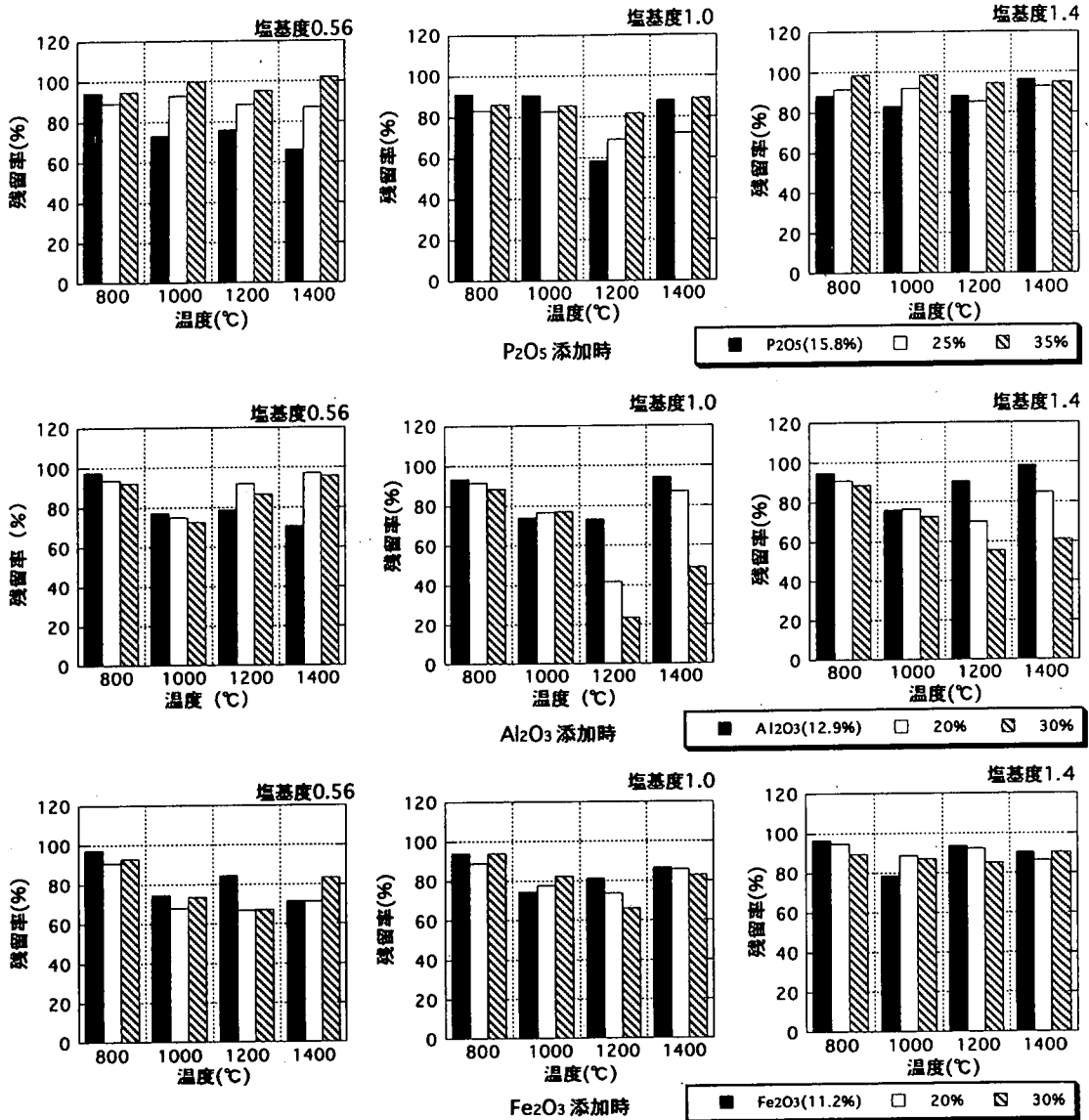


図-8 下水汚泥焼却灰溶融時の銅の挙動

選んだ。スラグ中では酸化物として存在すると考え、酸化物形態で単独に塩基度調整灰(0.56, 1.0)に添加した。多量の酸化物を灰に添加した場合、実際のスラグ中での組成と異なることが予想されたので、溶融後スラグ中に重金属酸化物がX線回折分析で同定するのに必要とされている1%以上残留するように重金属酸化物を2g添加し、全量を80gにして溶融した。この時の溶融前の重金属酸化物の量は、それぞれZnOが2.81%、CuOが2.64%、PbOが2.52%であった。

実験の結果、対象重金属が同定された試料は一つもなかった。原灰(0.56)に酸化亜鉛を添加した試料のみZn₃P₂O₇の存在が推定された。X線回折分析で同定するには1%以上スラグ中に存在する必要がある

が、それぞれ溶融後のスラグ中の含有量は塩基度0.56でZnOが0.24%、CuOが1.57%、PbOが1.27%、塩基度1.0でZnOが1.94%、CuOが2.37%、PbOが2.22%であった。ほとんどの条件でX線回折で検出されるはずであるが、検出されなかったのは結晶化しておらず、非晶質の中にとりこまれているためおよび結晶形態が多様であり各物質の濃度がX線回折分析の検出限界以下であったためと考えられた。前述したようなZn₂SiO₄、ZnAl₂O₄といった化合物は検出されなかった。

唯一、副成分として推定されたZn₃P₂O₇は既報の塩基度調整灰の溶融スラグにおいても、検出されている²⁴⁾。

4. 考察

(1) 重回帰分析

上記の実験結果のみでは、定性的な傾向は分かるが、様々な因子の影響が相殺されることもあり、各因子の影響を定量的に整理しておく必要がある。そこで、下水汚泥焼却灰の主成分である CaO 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 および温度の変化が重金属の挙動に及ぼす影響を明らかにするために、重回帰分析を行った。既報の塩基度を調整した際の残留率のデータを塩基度のデータ²⁴⁾、 P_2O_5 を添加した際の残留率を P_2O_5 のデータ、 Al_2O_3 を添加した際の残留率を Al_2O_3 のデータ、 Fe_2O_3 を添加した際の残留率を Fe_2O_3 のデータと命名し、用いた。説明変数には他の灰へも拡張できるように塩基度 (CaO/SiO_2) を使用するために、4種類の主成分を SiO_2 で割った値を説明変数、残留率を目的変数とした。説明変数のうち、温度とその他の変数は単位も値のオーダーも異なるため回帰係数からその説明変数が残留率にどの程度寄与するかを把握できない。この問題点を解決するためにデータの標準化を行った。重回帰式 (3) および説明変数を以下に示す。

$$Y = a_1 \times T + a_2 \times X_{\text{Ca}} + a_3 \times X_{\text{P}} + a_4 \times X_{\text{Al}} + a_5 \times X_{\text{Fe}} \quad (3)$$

Y: 残留率 (%)

T: 温度 (°C)

X_{Ca} : 塩基度 (CaO/SiO_2)

X_{P} : $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

X_{Al} : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

X_{Fe} : $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

(a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5): 標準回帰係数

まず、全ての説明変数を使用して変数増減法により重回帰分析を行った。説明変数は互いに独立であり、採択基準として標準回帰係数の F 値 = (標準回帰係数/標準回帰係数の誤差)² が 2 以上とした。温度に関しては多重共線性が存在しない限り採択した。回帰式の有効性をみる指標に寄与率があるが、重回帰分析では、説明変数を増やせば寄与率が大きくなるため、自由度を考慮した指標である自由度調整済寄与率により回帰式の有効性を評価した。重相関係数で 0.750 以上、自由度調整済寄与率で 0.500 以上を相関のある回帰式と判断した。有意差の検定は有意水準を 5% とし、行った。また、800°C での残留率はほぼ一定であり、1000°C 以上で残留率に主成分調整の影響が出始めているので、800°C の残留率は考慮し

ないことにした。まず、全ての残留率 (1000°C 以上) のデータを使用して回帰分析を行ったが、自由度調整済寄与率の値が低く、相関のある重回帰式で表すことはできなかった。この理由として、各主成分の変動幅が広い場合、低融点を示す領域がいくつかあるため、残留率に対する主成分の寄与がばらつくことから、重回帰式では表せなかったと考えられた。そこで、塩基度のデータを基本として、各データと塩基度のデータとを組み合わせ、主成分範囲を限定して解析を行った。

(2) 塩基度調整が残留率に及ぼす影響

まず、塩基度のデータを使用して重回帰分析を行った。銅、亜鉛、カドミウム、鉛は表-5 に示す重回帰式で表すことができた。塩基度はすべての重金属の残留率に正の寄与をしており、また、他の標準回帰係数に比べると寄与率が大きく、重金属残留率を増加させるには塩基度を増加させることが最も効果的であるのが分かった。また、 Al_2O_3 が銅と鉛の残留率に負に寄与し、温度はカドミウムに負の寄与を、銅、亜鉛、鉛に正の寄与をしていた。この結果からは主に温度と塩基度で表されており、その他の主成分の影響はあまり見受けられなかった。この式は塩基度調整時に適用できると考えられる。

X線回折分析により、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 、 CaAl_2O_4 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{26}$ 等が同定され、 CaO は単独では網目を形成できないが、ガラスの成分として網目中にはいることができる修飾酸化物であるため²⁵⁾、 P_2O_5 や SiO_2 等の網目形成酸化物と Al_2O_3 等の中間酸化物と結合すると考えられる。溶融前 (1000°C 以下) の試料から SiO_2 が同定されており、 SiO_2 の一部は、溶融前は網目中に他の酸化物を取り込んでいないと考えられる。塩基度が高くなるにつれて重金属の残留率が高くなったのは、溶融前に他の酸化物を取り込んでいない SiO_2 の網目を CaO により切断することで生じる構造の変化によるものであると考えられた。つまり、カルシウムが網目構造に入ることにより、一つの網目構造自体が大きくなり、より多くの重金属イオンが構造内部空間に入り込めることと Si よりもカルシウムの方が2価の重金属イオンと置換しやすいことが主因であると考えられた。

(3) 塩基度調整および他の主成分の影響

塩基度のデータに P_2O_5 のデータを加えて重回帰分析を行ったところ、銅、亜鉛、鉛は表-5 に示す式で表すことができた。銅では、温度において標準回帰係数と単相関係数の符号が異なったため、説明変数から除外した。銅、亜鉛、鉛の残留率に塩基度および

表-5 重回帰分析結果

対象元素	回帰式	重相関係数	自由度調整済寄与率	有意統計値
1) 塩基度データ				
銅	$Y = 0.044T + 0.762X_{Ca} - 0.162X_{Al}$	0.803	0.603	5×10^{-6}
亜鉛	$Y = 0.317T + 0.698X_{Ca}$	0.766	0.557	6×10^{-6}
カドミウム	$Y = -0.098T + 0.743X_{Ca}$	0.750	0.530	1×10^{-5}
鉛	$Y = 0.148T + 0.692X_{Ca} - 0.290X_{Al}$	0.801	0.600	5×10^{-6}
2) 塩基度とP ₂ O ₅ のデータ				
銅	$Y = 0.738X_{Ca} + 0.191X_P - 0.155X_{Al}$	0.799	0.618	9×10^{-12}
亜鉛	$Y = 0.209T + 0.616X_{Ca} + 0.302X_P$	0.751	0.540	1×10^{-9}
鉛	$Y = -0.050T + 0.591X_{Ca} + 0.309X_P - 0.228X_{Al}$	0.764	0.552	2×10^{-9}
3) 塩基度とFe ₂ O ₃ のデータ				
銅	$Y = 0.139T + 0.747X_{Ca} - 0.185X_{Al} - 0.182X_{Fe}$	0.783	0.583	3×10^{-10}
亜鉛	$Y = 0.428T + 0.622X_{Ca} - 0.115X_{Fe}$	0.763	0.559	4×10^{-10}

P₂O₅が正の寄与を、銅、鉛にはAl₂O₃が負の寄与を与えており、塩基度の増加が重金属残留率の増加に最も効果的であることが分かった。塩基度とP₂O₅の影響を表した残留率をデータとして用いているため、この式により塩基度調整およびリン濃度の高い場合の溶融時の残留率を推定できると考えられた。

P₂O₅とSiO₂は単独で網目を形成しうる網目形成酸化物であるが、焼却灰中でSiO₂が他の酸化物と結合せずに存在できるのとは異なり、P₂O₅は中間酸化物および修飾酸化物と結合して存在していると考えられた。P₂O₅の量が増加するにつれて、全ての重金属の残留率は増加したが、これはP₂O₅の網目中に重金属酸化物が取り込まれたためである。網目形成酸化物が様々な修飾酸化物を溶解させると考えれば、単純に溶媒であるP₂O₅が増えると、多くのものがとけ込むと仮定することもでき、理解しやすい。また、リン酸塩ガラスはアルカリ土類酸化物や重金属の酸化物を多量に含有しやすいという特徴を備えている⁴⁾。残留率の結果はこの特徴を示しており、P₂O₅は重金属類と結合して、重金属類の蒸散を抑制する役割を果たしているものと考えられた。また、低軟化点を特徴とする接着用ガラスも作られており、P₂O₅は軟化点を低くするという特徴を備えており²⁶⁾、これが溶融開始温度の同定が不可能になった原因と考えられた。

塩基度のデータにAl₂O₃のデータを加えて重回帰分析を行ったところ、全ての元素で自由度調整済寄与率の値が低く、相関のある重回帰式で表すことはできなかった。

Al₂O₃は単独で網目を形成できないが、網目形成酸化物の一部と置き換わって、網目形成に加わるとともに、修飾酸化物の役割も果たす中間酸化物である。

重回帰式では表せなかったが、実験結果からは高温で塩基度およびAl₂O₃量が多い場合は亜鉛、銅に対して明らかに負の寄与を示すと考えられた。塩基度とAl₂O₃のデータからは各重金属の残留率を定式化することができなかったが、他のデータを用いた解析では、残留率に負に寄与することが判明し、実験結果との傾向の一致が見られた。

塩基度のデータにFe₂O₃のデータを加えて重回帰分析を行ったところ、銅、亜鉛は表-5に示す式で表すことができた。銅、亜鉛の残留率に塩基度が正の寄与を、銅の残留率にAl₂O₃が負の寄与を、Fe₂O₃は亜鉛には正の寄与を、銅には負の寄与を与えており、相対的に塩基度の標準回帰係数が大きく、このデータからも塩基度の増加が重金属残留率の増加に最も効果的であることが分かった。塩基度とFe₂O₃の影響を表した残留率をデータとして用いているため、この式により塩基度調整をした高い鉄含有量の灰の溶融時の残留率を推定できると考えられた。

単体の酸化還元平衡を示したT-μ状態図によると、Fe³⁺の酸化物であるFe₂O₃とFe²⁺、Fe³⁺が混在するFe₃O₄との大気圧下での酸化還元平衡は約1300℃である²⁷⁾。原灰のX線回折分析により1000~1300℃でFe₂O₃が、1400℃でFe₃O₄が同定されたことから、Al₂O₃やP₂O₅と異なり鉄酸化物は形態を変え、他のものと結合せずに単独でスラグ中に存在することがわかった。Fe₂O₃は単独で網目を形成できない中間酸化物であり、Sunらの手法により計算すると、FeOは修飾酸化物に分類される²⁵⁾。Fe₂O₃とFeOは網目中に取り込まれうるはずであるが、高塩基度でAl₂O₃の量が増加したときのように、高塩基度でFe₂O₃の量が増加するにつれて重金属類の残留率が減少するという挙

動は示さなかった。これは上で述べたように、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の形態の酸化物は他の酸化物と結合せずにスラグ中で存在することができるために重金属が取り込まれる場が存在するためと考えられた。亜鉛については、筆者らの同様の実験においてX線回折分析により FeZnTiO_4 の形態でも存在することが確認され、鉄が亜鉛の固定に寄与していることが傍証されている。

最後に、温度の影響について考察する。この重回帰分析では塩基度データを使用した時のカドミウムと塩基度と P_2O_5 のデータを使用した時の鉛の回帰式のみ温度が残留率に負の寄与を示し、他の場合の重金属は全て正であった。ただし、亜鉛以外は標準回帰係数の値が小さく、 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲では重金属の残留に温度は主たる要因でないことを示していた。一般的には各物質の物性値から考えると温度の上昇とともに蒸散量が大きくなるはずである。これは重回帰分析で得られた式が電気炉によるつば試験のデータから得られた式であり、実機でも同様の現象が起きると結論づけることを難しくしている。この理由として、実験中ガスボンベより空気を流し続けたが、実機と比較するとより密閉された系であることや実機においては雰囲気が還元性の場合もあることなどが挙げられる。今後は、雰囲気などを考慮しながら、実機においてもつば試験と同様に塩基度の残留率への正の寄与が大きくなるかどうかを確認する必要がある。重回帰分析においては、さらに多くのデータを集めて、温度や主成分の範囲についていくつかの区分に分けて、残留率の変化を検討することなどが残留率の予測の精度を高めていく上で必要である。

5. 結論

本研究では、下水汚泥焼却灰の熔融時に温度、塩基度、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 が重金属類の挙動にどのような影響を及ぼすかについて実験的に検討した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) CaO の添加量の増加とともに重金属の残留率は増大した。重回帰分析により、 CaO の添加効果はより明確になり、スラグ中の重金属等の残留率を増加させるには塩基度を増加させることが最も効果的であることが分かった。塩基度を調整した際の重金属等の残留率は塩基度と温度から推定できることが分かった。
- (2) 同じ網目形成酸化物である SiO_2 が他の酸化物と結合せずに存在できるのは異なり、 P_2O_5 は焼却灰中で中間酸化物および修飾酸化物と結合して存

在していると考えられ、その際に重金属等とも結合して重金属の蒸散を抑制し、スラグ中の残留率を増加させた。重回帰分析からもその傾向ははっきりとした。

- (3) Al_2O_3 は定性的にはその量の増加につれて、重金属の残留率は減少した。特に亜鉛、銅においては塩基度1.0と塩基度1.4、 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ で大幅に低下した。塩基度と Al_2O_3 のデータからは、各重金属の残留率を定式化することはできなかったが、他のデータを用いた解析では、残留率に対し負の寄与をすることが判明した。
- (4) Fe_2O_3 は P_2O_5 や Al_2O_3 と異なり、スラグ中で酸化物の価数が変化し、 Fe_2O_3 の量が増加すると 1400°C では重金属残留率は増大した。
- (5) 重金属酸化物を添加したX線回折分析では、亜鉛についてのみ $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶が推定されたが、他の重金属化合物は同定されなかった。

謝辞:本研究において、様々な面でお世話になりました遠藤正人氏をはじめとする日本ガイシ株式会社の方々ならびに当時学生であり、精力的に実験を進めてくれた川上寛明氏(現:川崎重工業)に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 佐伯敏明, 山田光利, 荒木宏彰: 下水汚泥焼却灰溶融設備実証実験報告, 第33回下水道研究発表会講演集, pp.916-918, 1996.
- 2) 例えば, 神尾恵一, 平尾知彦, 藤原祐治: 下水汚泥焼却灰の溶融特性, 第32回下水道研究発表会講演集, pp.790-792, 1995.
- 3) Ozaki, M., Watanabe, H. and Wiebusch, B.: Characteristics of Heavy Metal Release from Incinerated Ash, Melted Slag and Their Re-products, *Wastewater Sludge-waste or resource?-*, pp.296-303, 1997.
- 4) 茂木勝三, 葛西孝司, 野口廣: 凝集剤を用いたリン除去法の検討, 第32回下水道研究発表会講演集, pp.391-393, 1995.
- 5) 岩部秀樹, 堅田智洋, 小松敏宏, 武田信生: 沈殿凝集法と生物膜法を組み合わせた下水の高度処理システムの特性, *PPM*, Vol.27, No.4, pp.59-66, 1996.
- 6) 早瀬宏, 上田義一: 下水汚泥灰分融液の粘性に関する研究, *環境工学研究論文集*, Vol.31, pp.369-379, 1994.
- 7) 早瀬宏, 上田義一: $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグにおける粘性特性の解析, *環境工学研究論文集*, Vol.33, pp.289-300, 1996.
- 8) 笠倉忠夫, 井元義訓, 石川理: 下水汚泥溶融スラグ結晶化過程の研究, *下水道協会誌論文集*, Vol.28, No.324, pp.78-85, 1991.
- 9) 山浦武, 坂本優, 金子拓己: 下水汚泥焼却灰の結晶化

- ガラス製造に関する研究, 環境衛生工学研究, Vol.7, No.1, pp.5-15, 1993.
- 10) 早瀬宏, 上田義一: 下水汚泥溶融スラグ結晶化研究の現状と課題, 下水道協会誌, Vol.32, No.386, pp.45-66, 1995.
 - 11) 村田康弘, 早瀬宏: 高度処理汚泥の溶融処理に与える影響について, 月刊下水道, Vol.16, No.6, pp.66-73, 1993.
 - 12) 環境庁水質保全局水質管理課編, 改訂版底質調査方法とその解説, 丸善, 1996.
 - 13) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋: 岩波理化学辞典第4版, 岩波書店, 1987.
 - 14) 高岡昌輝, 川上寛明, 武田信生, 遠藤正人: 下水汚泥焼却灰の溶融時における重金属およびリンの挙動, 第33回下水道研究発表会講演集, pp.922-924, 1996.
 - 15) 神戸博太郎, 小澤丈夫, 新版熱分析, 講談社サイエンスティフィク, 1993.
 - 16) 川上寛明, 高岡昌輝, 武田信生: 下水汚泥焼却灰の溶融特性, 廃棄物学会第7回研究発表会講演論文集, pp.273-275, 1996.
 - 17) 芦沢正美, 犬丸淳, 市川和芳, 高橋毅, 浜松照秀: 超高温融点測定手法の開発と石炭灰溶融特性, 火力原子力発電, Vol.46, No.6, pp.42-47, 1995.
 - 18) 村上忠弘, 石田貴, 鈴木和美, 角田幸二, 笹部薫: 汚泥溶融に係る指標の検討, 下水道協会誌, Vol.26, No.300, pp.32-47, 1980.
 - 19) 大下和徹, 武田信生, 高岡昌輝, 松本暁洋, 長谷川明巧: 塩化第二鉄を用いた化学凝集沈殿汚泥の処理特性に関する研究, 土木学会第52回年次学術講演会, pp.506-507, 1997.
 - 20) LIDE, D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC PRESS, 1992.
 - 21) Uberol, M. and Shadman, F.: High-Temperature Removal of Cadmium Compounds Using Solid Sorbents, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol.25, No.7, pp.1285-1289, 1991.
 - 22) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼化学分析全書第6巻, 日刊工業新聞社, 1963
 - 23) Jakob, A., Stucki, S. and Kuhn, P.: Evaporation of Heavy Metals during the Heat Treatment of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol.29, No.9, pp.2429-2436, 1995.
 - 24) Takaoka, M., Takeda, N. and Miura, S.: The Behavior of Heavy Metals and Phosphorus in an Ash Melting Process, *Wastewater Sludge-waste or resource?-*, pp.304-311, 1997.
 - 25) Sun, K. H.: Fundamental Condition of Glass Formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 1947.
 - 26) 山根正之: はじめてガラスを作る人のために, 内田老鶴圃, 1993.
 - 27) 白垣信樹: 下水汚泥溶融スラグを原料とするガラスの作製と物性評価, 長岡技術科学大学大学院工学研究科修士課程修士論文, 1994.

(1997.11.14 受付)

THE INFLUENCE OF ASH COMPOSITIONS ON THE BEHAVIOR OF HEAVY METAL IN MELTING PROCESS

Masaki TAKAOKA, Nobuo TAKEDA and Akiyoshi HASEGAWA

The bottom ash of sewage sludge was examined to investigate the influence of ash compositions on the behavior of heavy metal in the melting process by a lab-scale test. Calcium oxide, diphosphorus pentoxide, aluminium oxide and iron oxide were enriched to the tested ash, which in crucibles were melted in the electric furnace. The proportions of heavy metals remaining in residue after the melting were affected by the compositions of ash, especially basicity (CaO/SiO_2) and the amount of P_2O_5 . The proportion of heavy metal in residue increased with the elevated basicity and the amount of P_2O_5 , whereas it decreased with the increase of the amount of Al_2O_3 . According to multiple regression analysis, contribution of each composition to the proportion of heavy metal in residue was calculated.