

下水汚泥の有効利用に関する研究

——信濃川下流流域下水道汚泥とその焼却灰
並びに熔融スラグの性状について——

本間 ゆかり・布施 雅美・羽賀 孝英
結城 修・漆山 佳雄

Effective Utilization of Sewage Sludge

——Characterization of Sludge, Incinerated Ash and Molten Slag
from Lower Shinano-river Basin Sewage Treatment Plants——

Yukari Honma, Masami Fuse, Koei Haga,
Osamu Yuki and Yoshio Urushiyama

In a study on the effective utilization of incinerated ash and molten slag as construction materials, composition and variation in sludge and incinerated ash taken from Lower Shinano-river Basin Sewage Treatment Plants (Niigata, Niitsu and Nagaoka) for the past three years were investigated. The composition of molten slag was also investigated. To confirm the release capacity of heavy metals, an extraction procedure of incinerated ash and molten slag was developed.

The sludge of Niigata Sewage Treatment Plant showed higher values of Fe, Mn and As, while that of Niitsu had higher Ca. The composition of incinerated ash of Niigata and Nagaoka was comparatively stable, though that of Niitsu showed considerable variation especially in basicity.

The results of extraction showed all materials to have lower release capacity of heavy metals than the regulation value for a landfill.

1 はじめに

下水道の普及とともに下水汚泥の発生量も増加しており、その適正な処理、処分が重要な課題となっている。このため、脱水汚泥のコンポスト化や、汚泥焼却灰、熔融スラグの建設資材等への利用など、各地で下水汚泥の有効利用法について研究が進められており、中には実用化されているものもある。新潟県においても汚泥処理は将来大きな問題になると予想される。そこで、我々は、新潟県内の下水汚泥について建設資材等への利用を中心に検討を行ってきた^{1)~10)}。

下水汚泥の焼却灰及び熔融スラグを建設資材等に利用

する際、原料となる下水汚泥の性状が熔融特性や製品の色調等に影響を及ぼす。したがって、有効利用にあたっては、汚泥の成分とその変動を把握することは重要である。また、製品化にあたっては、有害金属の溶出等の点で安全性を確認する必要がある。

新潟県内の公共下水道等の汚泥及び焼却灰の成分については、布施ら³⁾が調査を行っている。我々はこの調査に引き続き、信濃川下流流域下水道の各浄化センターについて、排出された脱水汚泥とその焼却灰の主要成分の変動を3年間にわたって調査した。また、熔融スラグについても組成を調査し、さらに焼却灰、熔融スラグの溶出試験を行ったので、その結果を併せて報告する。

2 方 法

2.1 脱水汚泥の採取

信濃川下流域下水道新潟浄化センター、新津浄化センター、長岡浄化センターから、1989年4月から1992年1月までの期間に各々12回脱水汚泥を採取した。

なお、これらの浄化センターで汚泥脱水時に用いられている凝集剤は、新潟及び長岡が高分子系、新津が石灰系である。

2.2 分析試料の調製

2.2.1 脱水汚泥

水分率、強熱減量、pHについては採取した脱水汚泥をそのまま分析試料とした。その他の各項目については、脱水汚泥を乾燥器を用いて110℃で乾燥し、粉碎後、60メッシュのふるいを通してものを分析試料とした。

2.2.2 焼却灰

脱水汚泥を110℃で乾燥した後、電気炉を用いて650℃で焼却し、粉碎後、60メッシュのふるいを通して分析試料とした。

2.2.3 溶融スラグ

1990年5月及び1991年7月に採取した脱水汚泥の焼却灰を、電気炉で1,375℃（新潟浄化センター）もしくは1,450℃（新津浄化センター及び長岡浄化センター）で30分加熱し、溶融物を水中で冷却、これを粉碎後、60メッシュのふるいを通して分析試料とした。

なお、この時の加熱温度は、各々の焼却灰の溶融点・溶流点を考慮して設定した²⁾。

2.3 分析方法

2.3.1 成分分析

脱水汚泥の分析は主として下水試験方法¹⁾に準じて行い、鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、カドミウム、鉛、全クロム、亜鉛、ニッケル、銅については原子吸光法、全リン、ひ素については吸光光度法で分析した。全窒素については微量の汚泥を水中

に懸濁し、水酸化ナトリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム溶液で分解後、自動分析法で分析した。また、全水銀については底質調査法（環境庁水質保全局）に従って分析を行った。

焼却灰及び溶融スラグの分析は主として蛍光X線法（ガラスビード法）で行ったが、三酸化イオウについては試料を燃焼し、発生するガスを過酸化水素水で吸収して中和滴定、酸化ナトリウム、酸化カリウムについてはフッ化水素酸分解後原子吸光法で分析した。分析は各元素について行い、その結果を酸化物の含有率に換算した。焼却灰の塩基度は、次式により求めた。

$$\text{塩基度} = \frac{\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

2.3.2 焼却灰、溶融スラグの溶出試験

環境庁告示第13号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に準じて溶出試験を行った。溶出試験は、1989年7月に採取した汚泥の焼却灰、1990年5月に採取した汚泥の焼却灰及び溶融スラグ、並びに1991年7月に採取した汚泥の焼却灰及び溶融スラグについて行った。溶出試験の振とう溶媒として純水の他に、最近の雨水の性状を考慮し、pH 3.8に調整した水を用いた。なお、このpH調整には硝酸を用いた。

3 結 果

3.1 脱水汚泥の成分及びその変動

Table 1に各浄化センターの脱水汚泥の分析結果を示した。

新潟浄化センターの脱水汚泥は、3年間の平均値で水分率75%、強熱減量56%、pH 8.4であった。鉄の含有率が平均7.0%、マンガンの含有率が平均0.55%、ひ素の含有率が平均36 ppmあり、また、マンガンの含有率は最小0.13%、最大0.97%と7倍以上の変動幅があった。

新津浄化センターの脱水汚泥は、3年間の平均値で水分率80%、強熱減量29%、pH 12.6であった。カルシウム

Table 1 Sewage sludge characterization

		Water content (%)	Ignition loss (%)	pH	Fe (%)	Al (%)	Ca (%)	Mg (%)	Total -P (%)	Total -N (%)	Mn (%)	Total -Hg (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Total -Cr (ppm)	As (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)
Niigata	Mean	75	56	8.4	7.0	2.4	1.5	0.75	3.1	3.0	0.55	1.3	4.2	120	50	36	1,300	43	520
	Maximum	77	61	8.9	9.9	3.7	1.9	1.1	3.7	3.9	0.97	2.2	5.0	150	60	54	1,600	64	610
	Minimum	70	43	6.1	5.3	1.9	1.2	0.53	1.4	1.9	0.13	0.94	2.9	91	40	27	920	32	400
Niitsu	Mean	80	29	12.6	2.7	1.2	24	0.81	1.5	1.5	0.064	0.89	2.2	17	22	3.1	530	20	270
	Maximum	83	40	12.9	3.9	1.8	34	1.5	2.1	1.8	0.10	1.2	2.9	30	31	5.1	720	35	350
	Minimum	70	6.8	12.3	1.5	0.70	17	0.50	0.52	1.2	0.040	0.54	1.7	9.4	19	1.9	290	13	140
Nagaoka	Mean	83	64	8.4	2.5	2.8	2.0	0.38	2.3	3.6	0.14	1.6	3.4	89	41	9.6	1,700	32	1,000
	Maximum	85	69	8.7	3.6	3.4	2.4	0.47	2.6	4.5	0.24	2.4	4.1	120	49	15	2,200	42	1,800
	Minimum	82	56	8.2	1.7	1.9	1.4	0.31	1.9	2.9	0.078	1.0	2.5	63	35	6.5	1,200	25	440

Except for water content and pH, data are content per dry weight.

Number of samples, 10 for pH, 8 for Total-N, and 12 for others.

Table 2 Incinerated ash composition

		Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	Basicity
Niigata	Mean	23	13	5.0	3.1	1.5	1.1	1.7	18	27	5.5	0.87
	Maximum	27	18	6.1	4.1	1.7	1.5	3.1	20	42	11	1.1
	Minimum	19	11	3.4	2.2	1.3	0.75	0.49	11	22	2.4	0.50
Niitsu	Mean	5.5	3.9	51	2.2	0.23	0.32	0.11	6.1	6.9	2.7	6.1
	Maximum	7.2	5.4	57	3.4	0.36	0.49	0.20	9.7	11	4.3	14
	Minimum	2.2	1.6	46	1.6	0.07	0.12	0.06	2.1	2.9	1.4	3.8
Nagaoka	Mean	9.6	17	8.1	2.3	0.93	1.1	0.49	16	36	3.6	0.42
	Maximum	11	20	10	2.5	0.99	1.3	0.68	19	39	5.3	0.47
	Minimum	8.7	12	5.3	2.1	0.86	0.67	0.34	11	33	2.3	0.35

Basicity = (CaO + Fe₂O₃ + MgO + Na₂O + K₂O) / (SiO₂ + Al₂O₃)

Number of samples, 12.

の含有率は平均24%であった。強熱減量は6.8%～40%で、6倍程度の変動幅があった。

長岡浄化センターの脱水汚泥は、3年間の平均値で水分率83%、強熱減量64%、pH 8.4であった。調査2年目の後半から銅の含有率が高まり、1989年4月～1990年8月の平均が510 ppm (440～630 ppm)、1990年11月～1992年1月の平均が1,500 ppm (1,200～1,800 ppm)であった。その他の成分については、含有率の変動幅はほとんどが1.5～2倍程度に収まった。

なお、各浄化センターの汚泥の成分の変動に、季節的な周期は認められなかった。

3.2 焼却灰の成分及びその変動

Table 2 及び Fig. 1 に各浄化センターの汚泥焼却灰の主な成分とその変動を示した。いずれの浄化センターにおいても、焼却灰の主な成分の変動の傾向は、脱水汚泥中の当該成分の変動と概ね一致していた。

新津浄化センターの焼却灰では、酸化カルシウム含有率が高いと他の成分の含有率が低くなる傾向があり、このため塩基度が3.8～14と大きく変動していた。

長岡浄化センター汚泥の焼却灰の成分変動は、3つの浄化センターの中で最も少なかった。

分析を行った成分の含有率を合計すると、新潟浄化センター及び長岡浄化センターの焼却灰では90～100%に達したが、新津浄化センターの焼却灰では70～85%にとどまった。

3.3 溶融スラグの組成

Table 3 に溶融スラグの分析結果を示した。また、Fig. 2 に1991年7月に採取した汚泥の焼却灰と溶融スラグの組成の比較を示した。

新潟浄化センター及び長岡浄化センターの溶融スラグは、焼却灰の組成と比較して三酸化イオウの含有率が1/100以下に低下していた。他の成分はいずれも焼却灰とほぼ同様であった。

新津浄化センターの溶融スラグは、焼却灰と比べ酸化

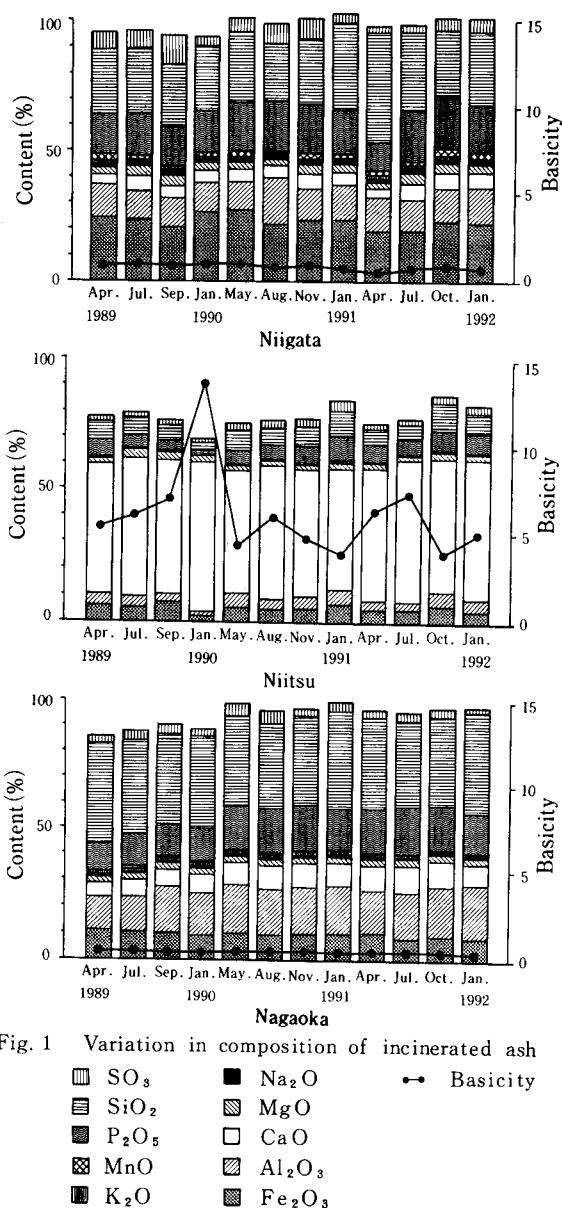


Fig. 1 Variation in composition of incinerated ash

ナトリウムが0.25%から0.08%へ、酸化カリウムが0.28%から0.02%へ、三酸化イオウが2.3%から1.9%へとそれぞれ含有率が低下した。他の成分は概ね1.2倍程度含有率が増加し、分析を行った成分の含有率の合計が、焼却灰では80%前後であったのが溶融スラグでは95%以上となった。

これらの傾向は、1990年5月に採取した汚泥の焼却灰と溶融スラグの間でも同様であった。

3.4 焼却灰及び溶融スラグの溶出試験結果

焼却灰の溶出試験結果を、Table 4 に示した。新潟浄化センター及び長岡浄化センターの焼却灰で若干ひ素の溶出があり、また新津浄化センター及び長岡浄化センターの焼却灰でクロムの溶出が時に見られたが、埋立基準値と比較するといずれも低い値であった。他の項目についてはいずれも検出下限値未満であった。振とう溶媒として純水またはpH 3.8に調整した水を用いたが、1989年の試料についての結果から、両者に差は認められなかった。

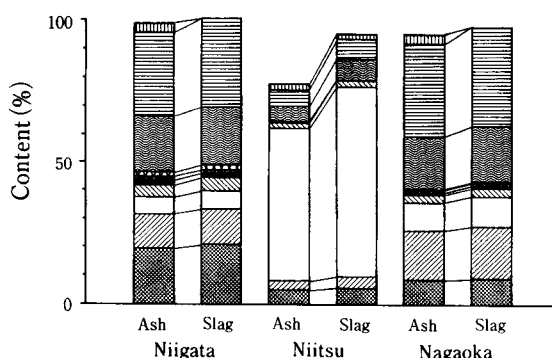


Fig.2 Comparison of incinerated ash and molten slag (Jul. 1991)

SO₃ Na₂O
 SiO₂ MgO
 P₂O₅ CaO
 MnO Al₂O₃
 K₂O Fe₂O₃

Table 3 Molten slag composition

		Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	Total (%)
Niigata	May. 1990	29	12	5.0	2.8	1.5	1.2	2.0	21	28	0.015	103
	Jul. 1991	21	13	6.4	4.3	1.8	1.2	1.7	21	31	0.016	101
Niitsu	May. 1990*	5.7	12	58	2.1	0.12	0.05	0.14	7.3	11	2.8	99
	Jul. 1991	6.1	3.7	67	2.2	0.08	0.02	0.07	7.8	6.7	1.9	96
Nagaoka	May. 1990	11	20	9.2	2.4	0.92	0.96	0.67	19	38	0.007	102
	Jul. 1991	9.1	18	11	2.7	1.0	0.82	0.38	20	35	0.011	98

* Slag of Niitsu, May. 1990 was melted in aluminum crucible; thus data (especially for Al₂O₃) are shown for reference.

Table 4 Results of extraction procedure of incinerated ash

		Extraction solvent	Total-Hg (mg/l)	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Total-Cr (mg/l)	As (mg/l)	CN (mg/l)
Niigata	Jul. 1989	A	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	< 0.05	0.11	< 0.03
	Jul. 1989	B	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	< 0.05	0.16	< 0.03
	May. 1990	B	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	< 0.05	0.13	< 0.03
	Jul. 1991	A	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	< 0.05	0.12	< 0.03
Niitsu	Jul. 1989	A	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	0.06	< 0.01	< 0.03
	Jul. 1989	B	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	0.05	< 0.01	< 0.03
	May. 1990	B	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	0.17	< 0.01	< 0.03
	Jul. 1991	A	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	< 0.05	< 0.01	< 0.03
Nagaoka	Jul. 1989	A	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	0.39	0.06	< 0.03
	Jul. 1989	B	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	0.39	0.06	< 0.03
	May. 1990	B	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	< 0.05	0.04	< 0.03
	Jul. 1991	A	< 0.0001	< 0.02	< 0.1	< 0.05	0.07	< 0.03
Regulation value						(Cr ⁶⁺)		
for landfill			0.005	0.3	3.0	1.5	1.5	1.0

Extraction solvent A : purified water

B : purified water pH adjusted to 3.8 by adding HNO₃

溶融スラグの溶出試験結果は、全項目が検出下限値未満であった。

4 考 察

汚泥脱水時に高分子系の凝集剤を使用している新潟浄化センター、長岡浄化センターに比べ、石灰系の凝集剤を使用している新津浄化センターでは汚泥中のカルシウム含有率が高く、強熱減量が低い結果となった。下水汚泥の成分は、鎌田ら¹²⁾、本多ら¹³⁾、相坂ら¹⁴⁾、森ら¹⁵⁾、埼玉県下水汚泥資源利用推進委員会¹⁶⁾、高橋¹⁷⁾の調査を総合すると、鉄 0.2～5%，マンガン 30～1,700 ppm、ひ素 1～19 ppm、銅 65～3,300 ppm といった値が示されており、大きなばらつきがある。新潟、新津、長岡の各浄化センターの脱水汚泥の成分は概ねこれらの調査例に見られる値のばらつきの範囲内であったが、新潟浄化センターの汚泥の鉄、マンガ、ひ素含有率は、その中でも比較的高い部類に属していた。しかし、県内の公共下水道、特定環境保全公共下水道の汚泥と比較すると³⁾、特別高い値ではなかった。焼却灰の成分については、大嶋¹⁸⁾、吉柳ら¹⁹⁾の調査と同程度の値であった。

鉄、マンガンの含有率が比較的高い新潟浄化センターの汚泥の焼却灰、溶融スラグを建設資材に利用する場合、これらの酸化物が製品の発色に影響する。したがって、これらの有効利用にあたっては、鉄及びマンガ含有率の変動に留意する必要がある。

新津浄化センターの焼却灰は、酸化カルシウム含有率が高くなると他の成分含有率が低くなる傾向を示したが、これらの変動には凝集剤の添加量が影響していると考えられる。酸化カルシウムの含有率が高い時に、二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムの含有率が低いため、塩基度の変動が大きい。塩基度は溶融スラグ作成時の溶融温度や融液の粘性に影響を与える²⁰⁾ので重要であり、新津浄化センターの焼却灰を溶融するには塩基度に特に注意すべきである。

長岡浄化センターの焼却灰は主要成分の変動が最も少なく、安定した組成であるので、最も有効利用しやすいと考えられる。

焼却灰と溶融スラグの組成の比較によれば、新潟浄化センター、長岡浄化センターの焼却灰では、溶融によりイオウ分が消失する。一方、新津浄化センターの焼却灰では溶融により酸化ナトリウム、酸化カリウムの含有率が低下し、三酸化イオウの含有率もやや減少した。

下水汚泥焼却灰、溶融スラグを有効利用するにあたって、重金属等の溶出による環境汚染が心配されるが、溶出試験の結果は埋立基準値と比較して低値であった。振とう溶媒として pH 3.8 に調整した水を用いた場合でも、純水の場合と違いはなかった。しかし、建設資材への利用では、長期に渡って雨水にさらされることになるため、

その安全性についてはさらに慎重に検討する必要がある。

5 ま と め

下水汚泥有効利用の資料とするため、信濃川下流域下水道の各浄化センターから排出された汚泥及びその焼却灰について、主要成分とその変動を調査した。また、溶融スラグについても組成を調査し、さらに焼却灰と溶融スラグの溶出試験を行った。

新潟浄化センターの脱水汚泥は、他に比べて鉄、マンガ、ひ素の含有率が高く、またマンガ含有率の変動幅が大きかった。新津浄化センターの脱水汚泥は使用している凝集剤の影響でカルシウムの含有率が高いのが特徴であった。焼却灰の主な成分の変動は、脱水汚泥の当該成分の変動傾向に概ね一致していた。新潟浄化センター及び長岡浄化センターの焼却灰の組成は比較的安定していたのに対し、新津浄化センターの焼却灰の組成には変動が見られ、このため塩基度の変動が大きかった。

溶出試験の結果、焼却灰から微量のひ素、クロムが検出されることがあったが、埋立基準値と比較して低値であった。

謝 辞

この調査は、新潟県土木部都市整備局下水道課の依頼により、昭和62年度から実施している「下水汚泥建設資材化等有効利用調査」の一環として行ったものです。このような調査を行う機会を与えてくださった同課関係各位に感謝いたします。また、試料の採取に御協力いただいた新潟浄化センター、新津浄化センター、長岡浄化センターの皆様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 羽賀孝英，他：新潟県衛生公害研究所年報，4，109 (1988)。
- 2) 羽賀孝英，他：新潟県衛生公害研究所年報，5，121 (1989)。
- 3) 布施雅美，他：新潟県衛生公害研究所年報，5，127 (1989)。
- 4) 羽賀孝英，他：新潟県衛生公害研究所年報，6，137 (1990)。
- 5) 布施雅美，他：新潟理化学，16，50 (1990)。
- 6) 永野多美雄，他：新潟理化学，16，52 (1990)。
- 7) 羽賀孝英，他：第11回全国都市清掃研究発表会講演論文集，190 (1990)。
- 8) 永野多美雄，他：第11回全国都市清掃研究発表会講演論文集，193 (1990)。
- 9) 羽賀孝英：新潟理化学，17，25 (1991)。
- 10) 羽賀孝英，他：第29回新潟県公衆衛生研究大会資料，116 (1991)。

- 11) 日本下水道協会：下水試験方法（1984年版）.
- 12) 鎌田賢一，南 松雄：日本土壤肥科学雑誌，**52**，385（1981）.
- 13) 本多淳裕，他：下水道協会誌，**26**（296），31（1989）.
- 14) 相坂清子，平間幸雄：下水道協会誌，**24**（282），56（1987）.
- 15) 森 忠洋，他：水質汚濁研究，**10**，415（1987）.
- 16) 埼玉県下水汚泥資源利用推進委員会：下水汚泥資源利用に関する調査報告書，（昭和62年3月）.
- 17) 高橋敬雄：公害研究，**8**（3），39（1979）.
- 18) 大嶋吉雄：月刊下水道，**11**（2），6（1988）.
- 19) 吉柳輝穂，田中義則：月刊下水道，**11**（2），22（1988）.
- 20) 桃井清至：化学と工業，**42**，1992（1989）.