７－１　オートクレーブを用いた焼却灰無害化技術と資源化調査

計画調整部 技術開発課　緒方　孝次、宮本　彰彦、北村　清明
（現　日本下水道事業団）　杉山　佳孝

１　調査目的

東京都区部における下水汚泥焼却灰の資源化率は約 48%（平成 15 年度）と依然低迷している。その利用用途はセメント原料、粒度調整灰や軽量骨材等の建設資材が主なものとなっている。下水汚泥の有効利用を促進するためには、今後はコストや需要の面から焼却灰の形態での資源化メニューの拡大が有望視されるが、焼却灰にはヒ素やセレン等の重金属類が含まれており、土壌環境基準を超えて溶出する可能性があるため、そのままでは土壌等へ適用することはできない。

これまで用いられている焼却灰からの重金属類の溶出を抑制する技術としては、溶融処理や石灰処理が挙げられるが、溶融処理の場合には高温での処理が必要であるためにコストがかかり、石灰処理の場合には酸性雨等の曝露により溶出抑制効果を確保できなくなる懸念がある。そこで今回、低コストで環境中の曝露によっても焼却灰からの重金属類の溶出を長期間に渡って抑制する新たな技術の開発を行うこととした。その手法としては、オートクレーブによる水熱反応処理を用いた。水熱反応は臨界点（375℃、22MPa）以下の高温・高圧条件の水中における反応であり、水と比ベイオン積が非常に大きいため反応性が高くなるという特徴がある。本技術は、焼却灰中のシリカ分と消石灰中のカルシウム分を水熱条件下で反応させることにより、ケイ酸カルシウム（トバモライト）を合成し、物理的に安定した強度の高い結晶に成長させ、重金属類をこの結晶中に閉じ込めることにより溶出を抑えるものである。

本調査においては、この技術による重金属類溶出抑制効果と資源化用途への適用性を検討した。

２　調査期間

平成 15 年 8 月 6 日～平成 16 年 3 月 25 日

３　原理

図１に本調査で用いた水熱処理の原理を示す。焼却灰に石灰を加えて水熱反応を行うと、焼却灰の表面にケイ酸カルシウムの結晶（トバモライト）が生成する。一方、重金属類は石灰中のカルシウムとの塩形成により難溶化形態となる。トバモライト生成過程で難溶化した重金属類がトバモライトの結晶中に物理的に封じ込められることにより、重金属類の溶出が抑制されることとなる。トバモライトの結晶構造は石英結晶の基本構造を持つため、単なる消石灰添加処理

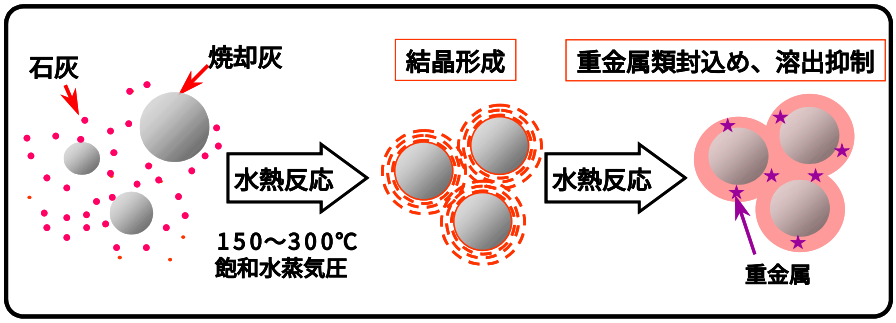

図１　水熱反応による重金属類溶出抑制の原理

に比べ、重金属類を確実に封じ込めることができるとともに、強度も大きいという特徴がある。また、消石灰添加処理の場合には、処理灰を環境中に暴露すると酸性雨等により pH が酸性側に移行する、カルシウムの流出により平衡が移動して重金属類の難溶性塩が溶解性へと転換する、等の危険性があるために長期安定性が確保できない恐れがあるのに対し、水熱処理の場合には重金属類を結晶中に封じ込めているためにこれらの原因による重金属類が溶出する心配がなく、長期間にわたって重金属類の溶出抑制効果を確保することができる手法であると考えられる。

4　調査方法

4．1　水熱反応処理前後の溶出効果の確認及び焼却灰の性状

水熱反応による重金属類の溶出抑制効果は、平成 3 年環境庁告示第 46 号による溶出試験により確認した。また、原灰については化学性状試験、平成 15 年環境庁告示第 19 号による含有量試験も行った。

4．2　水熱反応の実験手順

図 2 に水熱処理の実験手順を示す。まず、焼却灰、消石灰及び水を均一に混合し、その後造粒する。造粒した試料を加圧容器であるオートクレーブに入れる。オートクレーブ底部にはあらかじめ水を入れておき、外部からの加熱により水熱反応条件（温度・圧力）に調整する。本調査では、植栽用土や埋戻土などに焼却灰の利用用途を想定しており、試料の混合・造粒工程では、5mm 以下程度の造粒品が製造できるような水添加量及び混合・造粒時間を設定した。なお、実験に用いたオートクレーブの内容積は 5L であり、1 回の実験で 1kg の焼却灰を処理した。

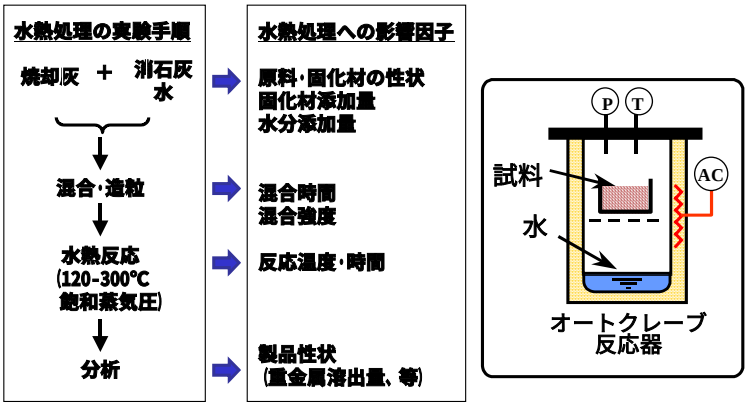

図 2　水熱反応の実験手順

水熱反応におけるトバモライトの生成に影響の大きな処理条件としては、反応温度、反応時間、消石灰添加量の影響を調査した。蒸気圧は 16Mpa に設定した。

4．3　植栽基盤適用性調査

焼却灰の水熱処理品及び基準土（赤玉土）を混合して植栽基盤材料を調製し、植栽機能試験（日本造園学会土壌分科会「緑化事業における植栽基盤整備マニュアル」）、及びコマツナの植栽試験を行った。植栽機能試験としては恒温槽内で発芽させたコマツナの苗を播種から 5 日目にポット試験器に植替えて温室内で生育を観察した。生育状況としては目視や重量測定にて葉長や葉重量等を確認した。

5　結果及び考察

5．1　焼却灰の基本性状

表 1 に焼却灰の基本性状として、化学性状試験、平成 15 年環境庁告示第 19 号による含有量試験及び平成 3 年環境庁告示第 46 号による溶出試験を行った結果を示す。3 ヶ所の汚

泥処理工場の焼却灰の性状はほぼ同様であり、化学組成試験結果からシリカ分を 37～43％含有していた。水熱反応によるトバモライト生成にはこのシリカ分を用いることになるが、量としては十分であると考えられた。

土壌環境基準については、含有量試験においては全ての重金属類について基準を満たす結果となったものの、溶出試験においては砒素の溶出量が 0.017～0.460mg/L、セレンの溶出濃度が 0.125～0.335mg/L と、いずれの焼却灰についても砒素とセレンが基準値を上回る結果となった。

表１　基本性状試験結果

試験項目	分析項目	単位	A処理場灰(サンプルA)	A処理場灰(サンプルB)	B処理場灰	C処理場灰	基準値
化学組成試験	SiO2	%	37.65	39.09	40.32	42.68	―
	Al2O3		16.67	13.34	14.91	20.75	―
	CaO		10.24	9.11	9.17	5.89	―
	P2O5		13.50	17.10	12.73	12.68	―
	K2O		1.76	1.90	1.52	1.36	―
	Na2O		1.09	1.40	1.39	0.98	―
含有量試験(環告19号法)	As	mg/kg	4.9	20.0	3.8	2.1	150
	Se		2.6	<5	1.3	2.3	150
	Cd		6.0	5.0	5.0	3.3	150
	Pb		126	140	137	109	150
	Cr6+		0.3	<5	0.3	0.2	250
	T-Hg		0.30	<0.1	0.17	0.04	15
溶出試験(環告46号法)	As	mg/L	0.018	0.460	0.022	0.017	0.01
	Se		0.258	0.335	0.125	0.250	0.01
	Cd		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.01
	Pb		<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.01
	Cr6+		0.03	0.02	<0.01	0.02	0.05
	T-Hg		<0.00025	<0.00025	<0.00025	<0.00025	0.0005
	pH	―	7.5	7.0	8.6	7.2	―

５．２　重金属類溶出抑制効果

表２に３汚泥処理工場の焼却灰に対して消石灰添加量、反応温度、反応時間を変化させて溶出抑制処理を行った場合の重金属類の溶出量を示す。A 処理場のサンプル B 以外の試料については、消石灰添加量を増やすと水熱処理品からの溶出量は低下し、砒素については消石灰添加量５％以上、セレンは消石灰添加量 10％以上であれば環境基準値を概ね満足することが確認できた。しかし、砒素、セレンの溶出量が高い A 処理場のサンプル B については水熱処理により環境基準を満たす焼却灰を製造することはできなかった。この理由としては、処理後の pH が他のサンプルと比較して高いことから、トバモライトの結晶を生

表2　様々な水熱処理条件における重金属類溶出量

		水熱処理条件			溶出量		pH
		温度	時間	消石灰添加量	砒素	セレン	
		℃	hr	%	mg/L	mg/L	
A処理場	サンプルA	―	―	―	0.018	0.258	7.5
		200	20	3	0.022	0.022	5.3
				5	0.009	0.031	7.8
				10	0.005	0.007	9.1
				15	<0.001	<0.001	7.4
			10	3	0.017	0.013	6.9
				5	0.007	0.019	7.5
				10	0.003	0.004	7.7
				15	<0.001	0.003	7.8
		180	5	10	<0.001	0.004	9.3
	サンプルB	―	―	―	0.460	0.335	7.0
		200	20	10	0.009	0.011	9.4
				15	0.019	0.015	8.2
			10	10	0.028	0.014	7.5
				15	0.068	0.011	7.1
B処理場		―	―	―	0.022	0.125	8.6
		200	20	5	0.005	0.019	6.8
				10	<0.001	0.002	7.0
				15	0.002	0.002	7.4
C処理場		―	―	―	0.017	0.250	7.2
		200	20	5	0.006	0.02	7.0
				10	0.008	0.011	7.5
				15	0.012	0.003	7.6

注1）共通処理条件：飽和水蒸気圧　1.6MPa

成するための原料のうちシリカ分が不足したために結晶生成が十分に行われず、その結果として石灰が残留したと考えられる。そこで、シリカ分を添加した条件による水熱処理について今後検討を行うこととしている。他の重金属類については、A処理場のサンプルBの場合に一部で環境基準値を超過する鉛の溶出が見られたが、それ以外のサンプルでは他の重金属類については全て環境基準を満たしていた。

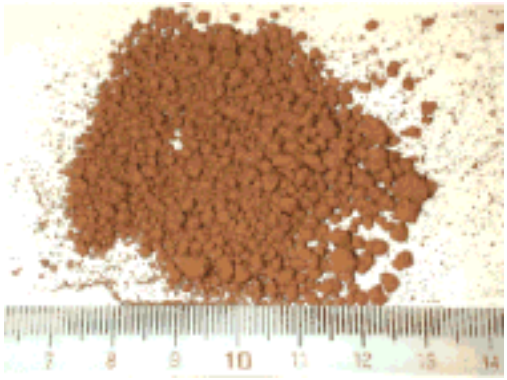

図３　水熱処理灰

反応温度や反応時間については今回行った調査の範囲では溶出抑制結果への影響は見られなかったことから、より低い温度、短い反応時間の条件においても十分な溶出抑制効果が見られる可能性がある。そのようなより温和な条件においては、副反応が抑制される可能性から溶出抑制がより効果的に行われる可能性もあり、実用化の際にはコストの低減に寄与することから、この点についても今後検討を行う予定である。

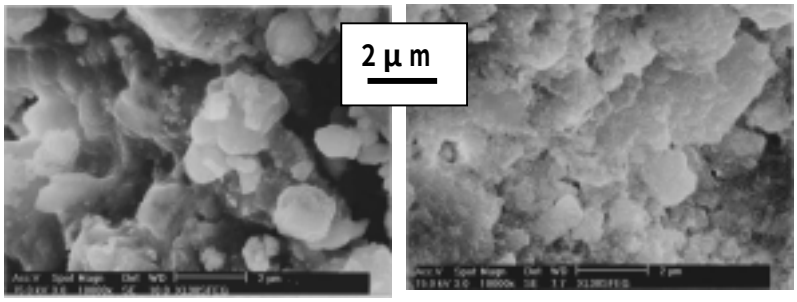

図４　電子顕微鏡写真
（左：焼却灰原灰、右：水熱処理後トバモライト結晶構造）

なお、水熱処理を行った灰の形状は、平均粒径が10～100μm程度の原料焼却灰とは異なり、図３に示すように1mm程度の粒状となっている。また、図４には水熱処理前後の電子顕微鏡写真を示した。水熱処理前は表面が滑らかであるが、水熱処理後には表面に繊維状の結晶が見られる。このことから、水熱処理により焼却灰の表面にはトバモライトの結晶が生成され、焼却灰どうしを結晶がつなぎ合わせる役目を果たしていることがわかる。

５．３　資源化用途調査

水熱処理品は微粉である焼却灰と異なり、予め造粒してあるため図３に示したような粒径1mm程度の形状を有しており、空隙を多く含み比較的低密度であることなどから、屋上緑化等の用途に適していると考えられる。また、トバモライト結晶の生成により、造粒品の強度を向上させることができる。そこで本調査ではこのような特性を生かせる資源化用途として、植栽土への適用について調査した。

植栽機能試験に用いた植栽用土は、水熱処理品と市販赤玉土の混合土である。水熱処理品は、A処理場のサンプルA焼却灰を消石灰添加量15%、200℃飽和水蒸気圧、20時間の条件下で調整した。混合比（重量比）は、水熱処理品／赤玉土＝4/0、2/2、1/3、0/4（試料A、B、C、D）とした。表３に植栽機能試験の結果を示した。

植栽基盤土壌に必要な物理的条件としては、良好な透水性、適度な硬度と保水性があること、また化学的条件としては、植物の生育に障害を与えるような有害物質を含まないこと、酸度（pH）が適当であること、および適度の養分を含んでいることが必

表３　水熱処理品の植栽機能試験結果

試料			A	B	C	D	良好範囲*1
混合比率		水熱処理品	4	2	1	0	
		赤玉土	0	2	3	4	
測定項目	かさ密度	[g/ml]	1.298	1.005	0.925	0.822	
	有効水分保持量	[L/m^3]	85.1	61.3	75.4	81.2	>80
	透水係数	[cm/s]	9.68×10^{-4}	2.10×10^{-2}	2.02×10^{-2}	4.50×10^{-2}	$>10^{-4}$
	三相分布 固相率	[%]	40.6	29.0	25.0	21.0	<50%
	三相分布 水分率	[%]	16.1	21.8	25.5	26.7	-
	三相分布 空気率	[%]	43.3	49.2	49.5	52.3	-
	陽イオン交換容量	[meq/100g]	23.7	14.4	17.6	28.3	>6
	可給態窒素	[mg/100g]	2.3	1.0	1.4	0.6	-
	可給態りん酸	[mg/100g]	1200	1450	1270	15.4	>10
	交換性カリウム	[mg/100g]	566	240	186	16.9	-
	有機炭素含有量	[%]	0.2	0.3	0.4	0.8	-
	pH	―	8.3	7.6	7.5	7.1	4.6～8.0

*1：有効水分保持量、透水係数、固相率、陽イオン交換容量、可給態りん酸については「緑化事業における植栽基盤整備マニュアル（日本造園学会土壌分科会）」による

要となる。表３からわかるように、水熱処理品単独の試料 A は、透水係数がやや小さくアルカリ性であり、固相率も大きい。アルカリ性であるのは、石灰の添加率が 15%とやや多い条件であるためである。一方、水熱処理品を混合した土（試料 B、C）の特徴として、養分である可給態リンおよび交換性カリウムが多く、基準土（赤玉土）の約 10 倍保有している。有効水分保持量はややばらつきがあるものの、水熱処理品を混合しても基準土と比較して大きな変化は無い。これらより、植栽基盤土壌への資源化利用は有効な用途であると考えられる。

試料 A、B、C、D を基盤土壌として用いてコマツナを生育した状況について、草丈、葉数、葉長の推移を図５に示す。また、播種後に刈取って葉重量、根重量及び根長を測定した結果を図６に、播種後 41 日目の生育状況の写真を図７に示す。これらの図よりわかるように、いずれの指標においても水熱処理品を 25%あるいは 50%混入した試料 B、C におけるコマツナの生育状況がよかった。また、基準土壌である試料 D における生育状況と水熱処理品 100%である試料 A における生育状況はほとんど変わらなかった。これは、試料 B、C においては可給態りん酸が基準土の 100 倍程度、交換性カリウムが基準土の 10 倍程度と多く、これらが養分として寄与したことが考えられる。なお、試料 A においては pH が高いために生育がやや阻害されたと考えられる。

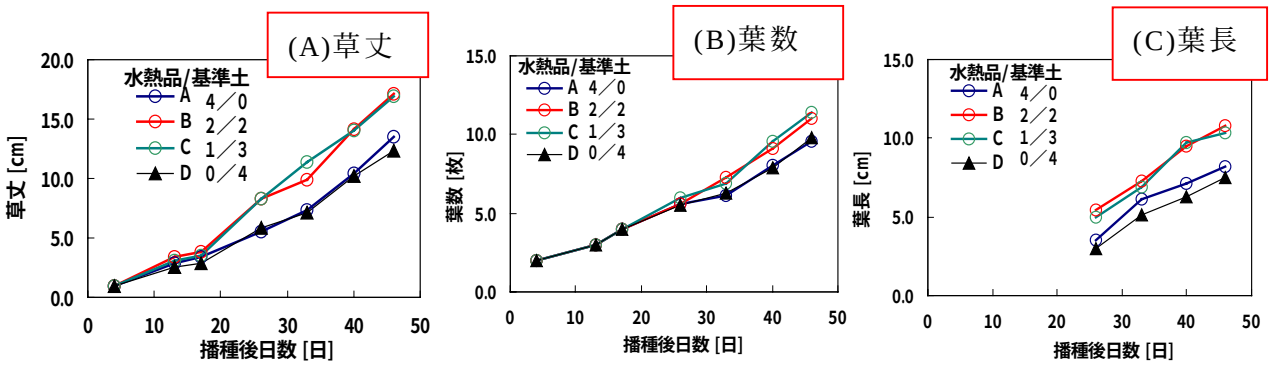

図５　コマツナの生育状況

このように、重金属類の溶出が抑制される一方、りんやカリウムについては高濃度で溶出する結果となっているが、これは、りんやカリウムについては焼却灰中の含有量が大き

いことと、特にカリウムについては水熱反応処理過程において反応に関与していないことが理由として挙げられる。

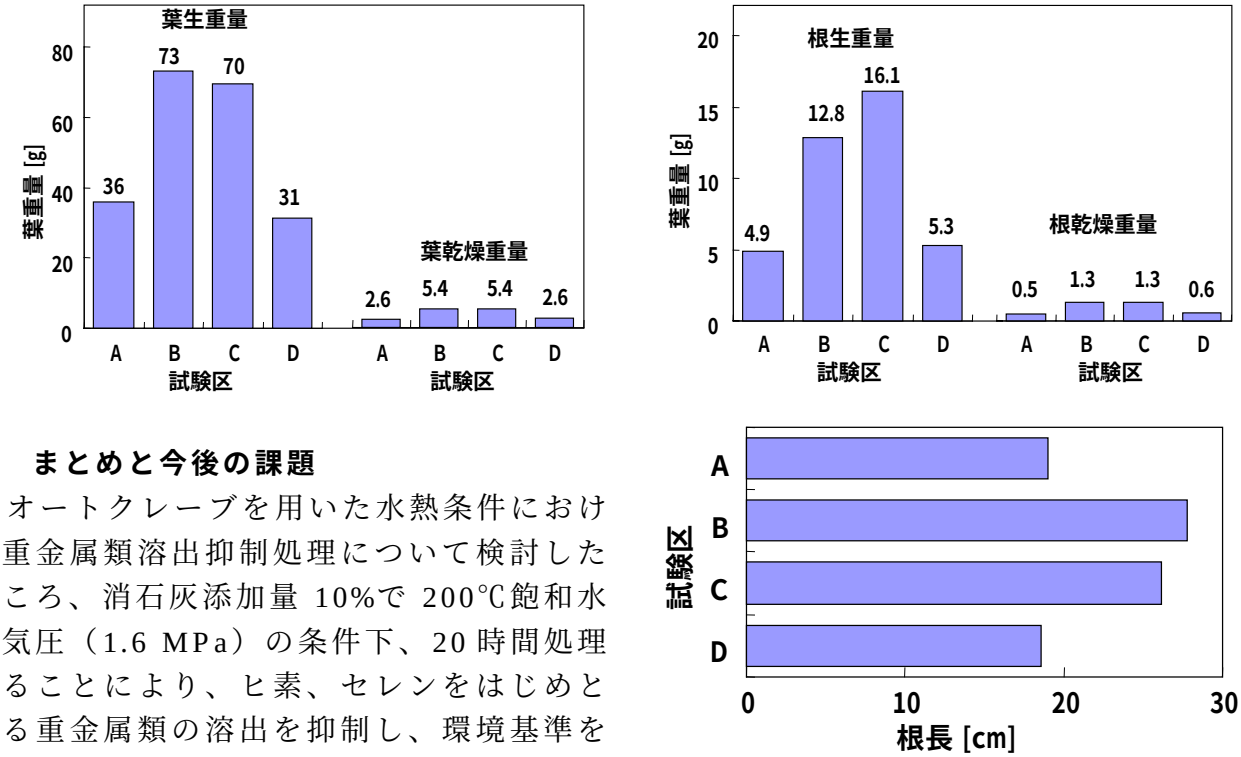

図６　コマツナ刈取り後の葉重量、根重量及び根長

６　まとめと今後の課題

オートクレーブを用いた水熱条件における重金属類溶出抑制処理について検討したところ、消石灰添加量 10%で 200℃飽和水蒸気圧（1.6 MPa）の条件下、20 時間処理することにより、ヒ素、セレンをはじめとする重金属類の溶出を抑制し、環境基準を概ね満足する水熱処理灰を製造することができた。しかし、砒素、セレンの溶出量が 0.3～0.5mg/L 程度と大きい焼却灰については、上記の処理条件では土壌環境基準を満足できなかった。今後、反応条件の再検討とシリカ分の添加により、原料焼却灰の性状が変化する状況においても溶出抑制処理を適切に行うことができる条件を確立していきたい。また、溶出抑制効果が長期間安定することを確認することも必要であると考えられる。

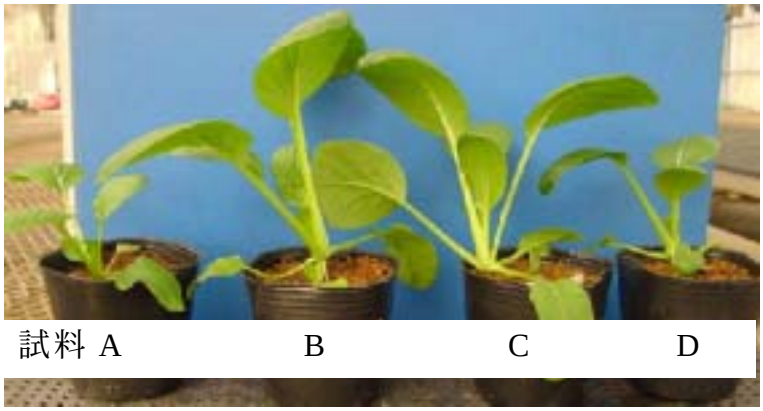

図７　播種後 41 日目のコマツナの生育状況

水熱処理を行った灰の資源化用途調査として、植栽基盤への適用性を検討した結果、水熱処理灰を 25%あるいは 50%混入させた土壌におけるコマツナの生育状況は基準土である赤玉土における生育状況より良かった。これは、カリウムやリンが豊富に含まれていることにより栄養分として働いたこと、透水性や保水性が一般土壌並みと良好であること等、水熱処理品の特徴が有効に寄与したためと考えられる。今後は形状等水熱処理品の特長を生かした他の資源化用途についての検討も進めていきたい。