下水汚泥焼却灰の緑農地利用に関する研究

嶋 一徹¹⁾・片山博子²⁾

1) 岡山大学大学院環境学研究科 Grad. Sch. of Envir. Sci. Okayama Univ.
ittetsu@cc.okayama-u.ac.jp

2) 岡山大学大学院自然科学研究科 Grad. Sch. of Natural Sci. and Tech.
Okayama Univ.

摘要: 下水汚泥焼却灰を緑農地において資源として活用するために、焼却処理が肥料成分と含有重金属の質、量におよぼす影響を検討した。その結果、900℃で焼却した下水汚泥は亜鉛、銅、鉛の難溶化とカドミウムの揮発損失による減量が図られる事実を明らかにした。これと同時に窒素成分については失われるものの可給態リン含有率が増加することで肥料として利用可能であることが示唆された。さらに栽培試験の結果、黒ボク土においては十分な肥料効果が認められ、施用土壌の可溶性重金属の増加も認められないことを明らかにした。

キーワード: 下水汚泥、焼却灰、重金属元素

SHIMA, Kazuto and KATAYAMA, Hiroko: Utilization of incineration ashes of sewage sludge as the fertilizer
Abstract: In order to effectively utilize the sewage sludge as the fertilizer, we clarified the characteristics of the incineration ashes of sewage sludge. Concentration of cadmium and lead contained in the incineration ashes material decreased dramatically with burnt up at temperature more than 700℃, as result of volatilization. Zinc and copper contained in ashes of sewage sludge did not decrease after burnt up at temperature of 950℃ but were transformed into insoluble form by incineration treatments. Sequential fraction of heavy metals as affected by application of the incineration ashes material to soil was analyzed. A greenhouse experiment was conducted to compare the effect of application on the growth of grasses species. Application effect of phosphorus contained in the ashes was larger than that contained in the dried sludge cakes.

Key words: sewage sludge, incineration ashes, heavy metal elements

1. はじめに

下水道普及にともない、その処理過程で発生する汚泥は年々増加しており、平成16年度には終末処理場で発生した下水汚泥量が414百万トンにも達し、産業廃棄物の総排出量の約2割を占めるに至っている⁸⁾。下水汚泥の約半分は中間処理として焼却減量されたのち最終処分されているが、各自治体の埋め立て処分場の残余年数は少なく、減量化対策が急がれている。

下水汚泥は窒素やリンなどの肥料成分を多く含むことからコンポスト化による緑農地利用が進められている¹²⁾が、肥料成分とともに微量の有害重金属が含有されており、施用された緑農地の土壌汚染に対する懸念から利用率は伸び悩んでいる。また、埋め立て処分される下水汚泥の約87%は焼却灰として搬入されており、その減量化が求められているが、下水汚泥焼却灰の有効利用の大半は建設資材であり、窒素、リンなどの循環資源が十分に活用されていないのが現状である。

そこで、本研究では下水汚泥の焼却処理が含有重金属ならびに肥料成分の量と質におよぼす影響を明らかにするとともに、

緑化牧草類を用いた栽培試験を行い、肥料としての再利用の可能性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 焼却処理が主要重金属元素の存在形態におよぼす影響

下水汚泥の焼却処理過程で、条件の違いが含有重金属および無機元素の形態に及ぼす影響を明らかにするため、焼却処理の温度および時間が含有重金属元素（亜鉛、マンガン、銅、鉛、カドミウム）および肥効成分（全窒素、炭素、カリウム、マグネシウム、カルシウム、可給態リン酸）におよぼす影響を調べた。

実験には岡山県吉備中央町内の下水汚泥コンポスト製造工場に搬入されている岡山県南部地域の下水汚泥を供試資材として用いた。一般に下水汚泥は搬入された場所や時期により理化学的性質が多少変動する。そこで数日間隔で4回にわけて搬入された下水汚泥を採取して持ち帰ったのち、よく混合したものを実験に供試した。試料は発酵を防ぐため5℃の低温庫内で十分に風乾させたのち、高純度アルミナ製のつぼ（φ

83mm×H108mm)に容量の1/3程度充填して焼却処理を行った。焼却処理はマッフル炉(ヤマト・FP410型)の中心部にろつばを置き所定温度で2時間および5時間加熱した。本実験では溶融化した下水汚泥ではなく、焼却処理灰の資源化を目的とするため、加熱温度を300～900℃の4段階に設定した。処理後、下水汚泥はテフロン製乳鉢で細かく粉碎したのち以下の化学分析および施用試験に供した。

2.1.1 可溶性重金属 (Zn, Mn, Cu, Pb, Cd)

供試資材10.0 gに対して50.0mlの0.1 N塩酸溶液を加え、1時間振とうしたのち、ろ過(アドバンテック東洋No.5A)した溶液について、原子吸光分光光度計(島津製作所, AA6800型)でファーンズ法により亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、鉛(Pb)およびカドミウム(Cd)濃度を測定した^{9,10)}。

2.1.2 重金属元素の形態別分析

供試資材に含まれる主要重金属元素について形態別の構成割合をStoverらの連続抽出法^{9,10)}に準じて測定した。すなわち、供試資材を1.0 M硝酸カリウム(KNO₃)、0.5 Mフッ化カリウム(KF)、0.1 Mピロリン酸ナトリウム(Na₄P₂O₇)、および0.1 Mエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)で連続抽出した後、それぞれのフラクション溶液に含まれる重金属元素を原子吸光分光光度計を用いたファーンズ法により定量した。

そして、KNO₃画分を置換態、KF画分を吸着態、Na₄P₂O₇画分を有機結合態、EDTA画分を炭酸塩態とした。また、これら4つの画分の総和と硝酸一過塩素酸による湿式灰化により求めた全量¹⁾との差を残渣とした。

2.1.3 交換性塩基および可給態リン

資材の交換性塩基については20倍量の1N 酢酸アンモニウム溶液(pH7.0)で抽出したのち原子吸光分光光度計を用いたフレイム法で測定した。また、可給態リン濃度についてはトルオーグ法により抽出したのち分光光度を用いて測定し、全炭素および窒素についてはCNコーダー(ヤナコ, MT700型)を用いて測定した³⁾。

2.2 焼却資材の施肥効果と土壌重金属におよぼす影響

2.2.1 栽培試験

異なる温度で焼却した汚泥を用いて緑化牧草の栽培試験を行い、資材の施肥効果と土壌および植物体への重金属集積について調査を行なった。供試資材には凍結真空乾燥(以下、

乾燥汚泥と称す。)および300℃、900℃で5時間焼却処理を行ったものを細粉化して用いた。

栽培試験は客土として花崗岩風化土(マサ土)および黒ボク土を充填した1/5,000a ワゲネルポットを用い、リン施肥効果を比較するために、飼料作物の一般的な施肥量をもとにリン12.5 kg・10a⁻¹ 相当の資材を添加した。すなわち各ポットには可給態リンが250 mg・pot⁻¹ となるように、乾燥汚泥は39.1 g、300℃ 焼却処理は64.4 g、そして900℃ 焼却処理は15.3 gをそれぞれ添加して処理区とした。対照区には処理区と同量のリンを実験試薬(リン酸カルシウム)として添加した。栽培は粉碎した各資材とともに、ポットあたり窒素500 mg、カリウム660mgを硫酸および塩化カリウムとして客土によく混合したのち、広域適応性のイタリアンライグラス(*Lolium multiflorum* Lam; 雪印種苗, 品種名:マンモスB)を播種した。播種はポットあたり23粒(1 m²あたり1,150 粒)とし、発芽後約10日目に成長量の等しい15個体・pot⁻¹を残して間引きしたのち開始した。栽培期間は2006年8月3日から15週間で、降雨を避けビニールハウス内で適時灌水しながら栽培を行った。その間5週間ごとに成長した地上部を刈取り、乾重と主要重金属元素の含有率を測定した。

2.2.2 植物および土壌中の重金属

栽培終了後、植物体を地上部、地下部に分けて乾重を測定するとともに、栽培土壌の主要重金属元素の含有率を測定した。

3. 結果および考察

3.1 焼却処理にともなう下水汚泥の化学的性質の変化

下水汚泥の緑農地利用のために解決すべき課題のひとつは、有害重金属元素を含有していることであり¹²⁾、さらに下水汚泥に比較的多く含まれる亜鉛は、わが国の農用地における土壌汚染の管理指標となっているため²⁾、資源のリサイクルが進まない要因ともなっている。そこで、はじめに乾燥汚泥と5時間焼却処理した汚泥資材に含まれる重金属元素の含有率を比較し、焼却処理の影響について検討を行った(表・1)。

乾燥汚泥の重金属元素含有率をみると、測定対象とした元素では亜鉛が532.6mg・kg⁻¹と最も高く、次いで銅、マンガン、鉛、カドミウムの順であった。焼却温度の上昇にともなう変

表・1 脱水汚泥ケーキの焼却処理にともなう乾重と重金属含有率 (mg・kg⁻¹) の変化

Table 1 Changes of dry weight and concentration of heavy metals (mg・kg⁻¹) in the incinerated ash of sewage sludge

焼却温度	乾重(g)	亜鉛(Zn)	マンガン(Mn)	銅(Cu)	鉛(Pb)	カドミウム(Cd)
乾燥汚泥	100.00	532.6	174.7	335.2	27.85	1.32
300℃	60.57	884.4	268.5	554.8	70.50	2.10
500℃	32.68	1615.6	474.6	1030.0	89.75	3.98
700℃	31.12	1680.6	572.9	1096.9	90.42	2.68
900℃	26.52	1827.1	579.3	1207.7	74.38	<0.1

化をみると、亜鉛、マンガン、銅では含有率の増加が認められた。しかし、これと同時に焼却処理にともない乾重も大きく減少しており、乾燥汚泥100 gを500℃で焼却処理すると約1/3、また900℃で焼却すると約1/4まで減少していた。このような乾重減少は焼却処理にともなう有機物の燃焼・揮発によるものと考えられる。そこで燃焼にともなう乾重減少から、乾燥汚泥1 kgに含有されていた亜鉛532.6 mgの変化を推定すると、500℃で焼却処理した場合には527 mg、また900℃で焼却処理した場合には495 mgとなっていた。この結果から、焼却処理にともなう亜鉛の揮発損失はほとんど無く、有機物の燃焼・揮発損失にともなう乾重減少によって含有率が増加したと判断された。マンガン、銅についても亜鉛と同様であり、乾重あたりの含有率増加は有機物などの揮発損失にともなうものであることが明らかになった。

これに対してカドミウムでは焼却温度の上昇にともない含有率が大きく減少しており、900℃で焼却処理した場合、検出されなくなった。カドミウムの沸点は767℃と低く、これを高濃度で含む水産加工残渣の焼却処理過程でも、600℃を超

える温度域では排ガス中に放出が開始され、850℃の酸素希薄燃焼条件下ではほぼ全量が揮発したと報告されている¹¹⁾。また、下水汚泥焼却灰を窯業原料として活用するための低温焼結試験でも、亜鉛、銅では950℃以上でほとんど揮発損失が認められないのに対して、カドミウムでは950℃以上で完全に揮発して汚泥焼却灰から失われることが報告されている⁷⁾。

一方、鉛については沸点が1,750℃と高いにも関わらず、900℃で焼却処理した場合、乾重あたりの含有率が減少していた。同様の結果は有機質汚泥や食品残渣の焼却処理資材でも報告されているが⁴⁾、その原因については明らかになっていない⁷⁾。

以上の結果から、焼却処理により重金属元素のうち亜鉛、銅およびマンガンについては揮発することなく残留するため含有率の増加が認められるのに対して、カドミウムおよび鉛では700～900℃で焼却すると失われる事実が確認された。

次に緑農地へ施用する場合の影響について検討を行った。図-1は焼却処理の温度と継続時間が汚泥資材中の可溶性重金属および可給態養分含有率の変化に及ぼす影響を示したもの

図-1 焼却温度が養分および可溶性重金属含有率におよぼす影響

Fig. 1 Contents of heavy metal elements and nutrients in the swage sludge ashes

である。窒素は焼却温度の上昇にともなう揮発損失が認められ、500℃で5時間あるいは700℃で2時間焼却処理したものでは完全に失われていた。また交換性カリウムおよび交換性カルシウム含有率は500℃で処理すると増加するが、それ以上の高温処理では逆に減少傾向を示していた。

これに対して可給態リン含有率については500℃以上の焼却処理を行うと増加する傾向が認められた。下水汚泥焼却灰の熔融スラグ化試験では、1,000℃以上の加熱によりリン酸アルミニウムの結晶化が進むためリンの溶出が減少することが報告されている⁷⁾。さらに有機物や窒素の燃焼、揮発にともなう乾重の減少なども考慮すれば、900℃程度の焼却処理が下水汚泥に含まれるリンを肥料として利用する上で最適な条件であると判断される。

また土壌中で比較的植物体へ移行し易いと考えられる0.1N塩酸可溶性重金属含有率をみると、亜鉛、鉛では300～500

℃の焼却処理で増加するものの、それ以上の温度では逆に減少していた。銅についても5時間の焼却処理を行った場合、同様の傾向が認められた。先に述べたように、亜鉛および銅では高温で処理しても揮発損失がほとんど認められず処理温度の上昇によって元素含有率が増加していた(図・1)。したがって、700℃以上で焼却することで汚泥資材中に存在する元素の大半が難溶性となっていると考えられた。鉛については処理にともなう揮発と難溶化の相乗作用であると推測された。しかし、マンガンについては処理温度の上昇とともに全量と同様に可溶性の含有率も増加しており、900℃以下の処理では存在形態に大きな影響を受けないと思われた。

このような焼却処理温度の違いが、重金属元素の存在形態に及ぼす影響をさらに詳細に比較するため、焼却処理を5時間継続した場合の亜鉛、銅、マンガンの形態別構成割合を示したのが図・2である。乾燥汚泥では亜鉛の約80%が有機結合態として存在していた。焼却温度の上昇にともなう変化をみると、500℃までは有機結合態の比率が減少し、これに代わって炭酸塩態の比率が増加していた。しかし、焼却温度が700℃以上となると有機結合態、炭酸塩態の比率はともに減少し、残渣画分が大半を占めていた。このような残渣画分の増加は可溶性亜鉛の減少にともなう難溶化と一致していた。

銅をみると乾燥汚泥には吸着態と炭酸塩態が比較的多く存在しており、有機結合態は10%以下であった。しかし、燃焼処理の温度が上昇すると吸着態が失われ炭酸塩態と有機結合態の占める割合が増えていた。これに対してマンガンは乾燥汚泥中で75%が有機結合態として存在していた。しかし、焼却処理にともない炭酸塩態の比率が増加し、900℃では全体の95%を占めていた。このような焼却温度の上昇にともなう変化は可溶性マンガン含有率の増加と一致していた。

以上の結果から、汚泥の燃焼処理にともなう可溶性重金属濃度の変化には炭酸塩態で存在する元素の比率が深く関係すると考えられた。

3.2 焼却資材の施肥効果と土壌重金属におよぼす影響

3.2.1 施肥効果

これまでの結果から、乾燥汚泥に比較的多く含まれる亜鉛、銅は900℃という高温で焼却処理すると難溶化させることができ、さらに微量であるが含まれる鉛、カドミウムも除去できることが判明した。さらに、肥料成分のうち窒素は300℃以上で完全に失われるものの、リンは揮発損失がなく焼却温度にともない可給態含有率が増加することを明らかにした。

そこで、重金属の難溶化する900℃焼却処理と窒素などの有機成分が残存する300℃焼却処理を行った下水汚泥を用いて、リン肥料として利用する際の問題点を検討した。図・3は、実験終了時の乾重を地上部と地下部に分けて示したものである。花崗岩風化土についてみると、地上部、地下部ともに乾燥汚泥区で最も成長が良好であり、次いで900℃の焼却処理区、対照区の順となっていた。そして、300℃の焼却処

図・2 焼却温度が重金属元素の存在形態におよぼす影響

Fig. 2 Effect of combustion temperature on composition ratio of heavy metals

図-3 汚泥焼却資材の施肥効果
Fig. 3 Effects of the swage sludge ashes as fertilizer on the growth of grasses

注：図中の縦線は標準偏差の幅を示す。
Vertical bars indicate standard divisions

刈取り1回目 ■ 刈取り2回目 ▨ 刈取り3回目 □

理区では、実験終了時の乾重が地上部、地下部とも他の処理区との間に1%水準で有意に少なくなっていた。

乾燥汚泥区では、実験終了時には地上部乾重が最も多くなっていたが、栽培開始から5週間目に行った刈取り1回目の乾重は少なかった。これに対して、刈取り2回目以降は時間経過にともない旺盛な成長が認められ最終的な乾重合計は最も多くなっていた。また同様に300℃の焼却処理区でも、施用直後の生育が極端に劣る傾向が認められた。このような施用直後の生育阻害は、乾燥汚泥に含まれる易分解性窒素の急激な無機化にともなう濃度障害の影響が考えられる。しかし、実験開始時の土壌窒素量がほぼ同じである乾燥汚泥区と300℃の処理区を比較すると、最終的な成長量に大きな違いが認められた。これに関しては焼却処理にともなう窒素の質的な変化が関与すると思われるが、本実験の結果からは明らかでない。

これに対して900℃の焼却処理区では、施用直後から栽培期間を通じて良好な生育が認められた。これは高温で焼却処理することにより汚泥中に存在するリンの可給化と施用直後の窒素の濃度障害の影響を受けないことで良好な施肥効果が認められた結果であると推測される。

次に黒ボク土に施用した場合をみると、焼却処理の有無や焼却温度の違いに関わらず、いずれも良好な生育が認められた。汚泥資材はいずれも対照区との間に1%水準で有意差が認められ、花崗岩風化土とは異なり施用直後の生育抑制も認められなかった。

3.2.2 施用土壌中の可溶性重金属

乾燥汚泥および焼却処理した汚泥を施用した土壌における

図-4 焼却汚泥の施用土壌における可溶性重金属濃度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Fig. 4 Contents of soluble heavy metals ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) of swage sludge ashes applied soil
注：図中の縦線は標準偏差の幅を示す。Vertical bars indicate standard divisions

可溶性重金属濃度を図-4に示した。花崗岩風化土の対照区における実験終了後の可溶性亜鉛濃度は $1.18\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ であった。これに対して乾燥汚泥および 300°C 焼却処理の実験終了時の可溶性亜鉛濃度は、それぞれ $6.75\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ および $16.41\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ で、汚泥を施用した影響が明確に現れていた。しかし、 900°C の焼却処理区では可溶性亜鉛濃度が $1.71\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ であり、対照区との間に有意な差は認められなかった。しかし、亜鉛に次いで含有率の高い銅をみると、いずれの処理区も、土壤中の可溶性濃度が対照区より高くなっていた。このような傾向は黒ボク土では認められず、その要因については明らかでない。これに対して鉛では供試土壤に含有される量に比べて施用にともなう添加が少なく、いずれの処理区においても対照区との間に差異を認めることはできなかった。またカドミウム、マンガンでは 900°C の焼却処理区と対照区との間にも有意な差は認められなかった。

これらの結果から花崗岩風化土に対しては、銅を除けば 900°C の焼却処理区でも土壤中の可溶性重金属濃度の増加をもたらさないことが明らかになった。しかし、乾燥汚泥区あるいは 300°C の焼却処理区では、土壤中の可溶性亜鉛、銅およびカドミウム濃度の増加を招くとともに、施用直後に供試植物の初期生育が劣る結果が認められたことから(図-3)、実際の利用に際しては更に検討を行う必要があると思われる。

一方、黒ボク土をみると 900°C の焼却処理区では、その直後の可溶性亜鉛濃度は $2.81\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ であった。これに対して対照区では $2.41\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ であり、両者の間に有意な差は認められなかった。また、実験終了時における可溶性亜鉛濃度を比較しても、 900°C の焼却処理区と対照区との間に有意差は認められなかった。これと同様の結果は亜鉛以外の元素でも認められた。

可溶性カドミウムについては花崗岩風化土と比べて黒ボク土での濃度が高くなっていた。しかし、カドミウムは沸点が低いため、 900°C の焼却処理によって汚泥から失われていた(表-1)。さらに供試した黒ボク土の可溶性カドミウム濃度は花崗岩風化土のそれよりも高くなっていた。このことから黒ボク土で可溶性カドミウム濃度が高い理由は、供試土壤の含有量の違いを反映したものであり、焼却汚泥の施用の影響ではないと判断された。マンガンについても同様に供試土壤に比較的多く含まれているため施用した影響は認められなかった。

また、先に示したように 900°C の焼却処理区では、イタリアンライグラスの成長が良好であり(図-3)、その有効利用には問題がないと思われた。

乾燥汚泥区および 300°C の焼却処理区では、可溶性亜鉛濃度は対照区よりも若干高くなっていた。しかし、それ以外の元素については施用にともなう影響が認められず、いずれの元素でも花崗岩風化土に対して同じ資材を施用した場合と比べると可溶性重金属濃度は低くなっていた。

4. おわりに

これまで下水汚泥の緑農地における資源化はおもにコンポスト化による肥料としての利用であった⁸⁾。また、中間処理により減量化された廃棄物は熔融スラグ化され建設資材として再利用されるか最終処分場で埋め立て処分されてきた。本研究では燃焼灰をリン肥料として緑農地に還元して資源の有効活用を図るための検討を行ってきた。その結果、これまで最終処分されていた燃焼灰を有効に活用することが可能であることが示された。しかし、実際の利用に際しては、汚泥焼却の条件や土壌の性質により含有重金属の挙動が異なることが示された。また、花崗岩風化土では施用直後に供試植物の生育が劣っており、窒素の濃度障害が疑われたが、この点に関しても、今後明らかにしていく予定である。

なお、本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金(基盤研究B, 課題番号17380094)により行われたものである。

引用文献

- 1) 浅見輝男・加藤景子(1977) 土壤中のカドミウム、亜鉛、銅の全量定量法の比較, 日本土壤肥科学会誌, 48: 335-336.
- 2) 浅見輝男(2001) 日本土壌の有害重金属汚染, アグネス技術センター, 東京: pp402.
- 3) 土壌環境分析法編集委員会(2003) 土壌環境分析法, 博友社, 東京: pp427.
- 4) 早川修・渡辺紀元(1990) 下水汚泥の理化学的性状に対する焼却処理の影響, 日本土壤肥科学会誌, 61: 127-133.
- 5) 早川修・渡辺紀元(1990) 下水汚泥焼却灰の施用が土壌の化学性およびリン酸の形態に及ぼす影響, 日本土壤肥科学会誌, 61: 565-571.
- 6) 鎌田賢一・南松雄(1981) 下水汚泥中の重金属の形態, 日本土壤肥科学会誌, 52: 385-391.
- 7) 熊谷哉・伊藤啓一・伊藤隆・林茂雄(1999) 汚泥の低温焼結技術の開発(第1報), 三重県工業技術総合研究所研究報告, 23: 18-25.
- 8) 三島慎一郎・川崎晃・駒田充生(2006) 下水汚泥コンポストの重金属含有率の傾向と利用における問題点の評価, 日本土壤肥科学会誌, 77: 83-86.
- 9) 定本裕明・飯村康二・本名俊正・山本定博(1994) 土壌中重金属の形態分別法の検討, 日本土壤肥科学会誌, 65: 645-653.
- 10) STOVER, R.C., L.E. SOMMERS, and D.J. SILVIERA (1976) Evaluation of metals in wastewater sludge, Journal WPCF, 48: 2165-2175.
- 11) 義家亮・橋本雄貴・星合麻里・上宮成之・西村誠・守富寛(2004) ホタテガイ廃棄物燃焼排ガスに含まれるカドミウムの鉱物粒子による分離除去, 廃棄物学会論文誌, 15 (3): 215-223.
- 12) 有機質資源化推進協議会編(1997) 有機廃棄物資源化大辞典, 農文協, 東京: pp510.

(2007. 7.14 受理)