

〈研究発表〉

下水汚泥焼却炉スクラバー水からの場内循環水銀の除去実験について

中谷圭佑¹⁾, 中野憲一²⁾, 檜原盛英³⁾

¹⁾ 豊中市上下水道局 技術部猪名川流域下水道事務所維持課
(〒561-0806 大阪府豊中市原田西町1-1 E-mail: inagawa@suidou.city.toyonaka.osaka.jp)

²⁾ 豊中市上下水道局 技術部猪名川流域下水道事務所維持課
(〒561-0806 大阪府豊中市原田西町1-1 E-mail: inagawa@suidou.city.toyonaka.osaka.jp)

³⁾ 豊中市上下水道局 技術部猪名川流域下水道事務所維持課
(〒561-0806 大阪府豊中市原田西町1-1 E-mail: inagawa@suidou.city.toyonaka.osaka.jp)

概要

平成30年4月1日に改正大気汚染防止法が施行され、焼却炉の排ガスに水銀の規制が加えられた。猪名川流域下水道原田処理場では規制基準値相当の排ガスが度々測定されているが、流入水と放流水に含まれる水銀は検出下限値未満である。汚泥処理系の水銀を調べた結果、焼却炉スクラバー水の水銀が処理場内で循環している状況が判ってきた。そこで、水銀キレート樹脂カラム実験等を行い、スクラバー水からの水銀除去の可能性を検討した。

キーワード：水銀, 汚水処理, 汚泥処理, 焼却炉, スクラバー水
原稿受付 2018.6.28

EICA: 23(2・3) 121-124

1. はじめに

猪名川流域下水道原田処理場 (Fig. 1) は、大阪府北部の豊中市と兵庫県東部の伊丹市に位置し、大阪府と兵庫県の境を流れる淀川水系猪名川の流域を処理区とした流域下水道 (分流式、一部合流式) である。流域参画市町は、豊中市、池田市、箕面市、伊丹市、川西市、宝塚市、猪名川町、豊能町の8市町で構成され、処理場の運営は、豊中市が受託し、建設、維持管理を行っている。施設概要は、以下のとおり。

水処理, 3系統 処理能力 425,500 m³/日

- 1系 2系 166,900 m³/日 (標準活性汚泥法)
- 3系 258,600 m³/日 (嫌気無酸素好気法: 188,600 m³/日, 凝集剤併用ステップ流入式多段硝化脱窒法: 70,000 m³/日)

汚泥処理, 2系統,

- 1・2系汚泥処理 消化槽7基 (合計容量 17,150 m³) 流動焼却炉 50 t/日
- 3系汚泥処理 消化槽5基 (合計容量 34,516 m³) 流動焼却炉 110 t/日

平成30年4月1日に改正大気汚染防止法が施行され、焼却炉の排ガスに水銀の規制が加えられた。Table 1 に焼却炉排ガスの水銀測定結果を示す。平成26年から平成27年にかけて3系焼却炉のみに高い時期があり、新規制値相当の水銀が検出されている。最近は減少傾向にあるが、規制値に対して余裕があるとは言えない。このため、本報告は3系焼却炉を対象に

行う。

流入下水、放流水の水銀濃度は全ての検査結果で検出下限値未満であり、水からの水銀の出入りはほとんど判っていない。3系の処理区域には、ごみ処理施設があるが、建替えに伴い、平成27年より排水処理施設も更新され、ごみ処理施設の排水からの流入はほとんどなくなったと思われる。このため、過去に流入した水銀が場内で循環、濃縮していることが疑われ、その実態調査と対策を行うこととなった。

Table 1 Exhaust gas mercury concentration in incinerator

1・2系焼却炉 (mg/Nm ³)		3系焼却炉 (mg/Nm ³)	
H25.7	0.01	H25.7	0.01
H25.12	<0.01	H25.12	0.02
H26.7	<0.01	H26.7	0.01
H26.12	0.01	H26.12	0.05
H27.7	<0.01	H27.7	<0.01
/		H27.8	0.01
H27.12	<0.01	H27.12	0.05
H28.7	0.01	H28.7	0.03
/		H28.8	0.02
/		H28.10	0.02
H28.12	0.01	H28.12	0.02
/		H29.2	<0.01
H29.5	0.016	H29.5	0.021
H29.7	0.017	H29.7	0.019
/		H29.8	0.017
H29.9	0.018	H29.10	0.024
H29.12	0.013	H29.12	0.012
H30.2	0.016	H30.2	0.014



Fig. 1 Inagawa River Basin Sewer general plan view

2. 処理場内での水銀の循環及び消化槽での蓄積

2.1 汚泥処理の概要について

発生汚泥は、濃縮、消化処理を行った後、脱水し焼却している。当処理場では濃縮した汚泥を全量消化槽で消化処理を行っている。消化処理は35℃前後に加熱して約25日をかけて分解し、汚泥の固形物の減量化を図っている。それに伴って発生するメタンガスは、焼却炉の補助燃料、消化槽の加熱に利用し、残りのガスはFIT制度を活用した民設民営のガス発電事業用に売却している。

焼却炉は脱水汚泥を焼却している。燃焼温度は800℃で、排ガスは廃熱ボイラで熱回収した後、冷却塔を経由して、排煙処理施設に入る。排煙処理は集塵装置で灰(ばいじん)を集塵し、その後湿式スクラバーで処理して排出する。

2.2 汚泥処理からの返流水について

水処理や汚泥処理の過程で発生する廃水は、水処理の入口へ戻すことで処理し、これを返流水という。当処理場では返流水は流入幹線入口又は沈砂池に戻している。汚泥処理からの主な返流水として、汚泥濃縮時の分離液、汚泥脱水機からの脱水ろ液や焼却炉のスクラバー水がある。水処理、汚泥処理において系外から入るものは流入水のみであり、系外へ出るものは放流水、焼却灰及び排ガスである。

2.3 処理場内での水銀の循環

汚泥処理系の水銀を測定し、水銀の収支を求めた。消化槽投入汚泥、引抜汚泥の水銀濃度はどちらも0.05 mg/L程度で、投入量、引抜量は平均約650 m³/日程度なので掛け算すると35 g/日程度の水銀が消化槽を出入りしている。脱水汚泥の水銀濃度は平均0.38 mg/kg(wet)で脱水汚泥量90 wet-t/日として約35

g/日程度になり、汚泥の検査結果とよく合っている。脱水ろ液の水銀濃度は0.001 mg/L未満で、脱水ろ液として戻す水銀量は多くても1 g/日に満たない。スクラバー水の水銀濃度は変動が大きかったが、平均値は0.014 mg/Lとなったので日量を27 gと算出した。焼却灰は全て0.1 mg/kg未満で日量としてはほぼ0~0.1 gである。排ガス水銀量は仮に0.010 mg/Nm³として約1.7 g/日、0.050 mg/Nm³として約8.5 g/日と算出できる。これらから当処理場3系の水銀収支をFig. 2のように算出した。このように水銀の内部循環の実態が見えてきた。

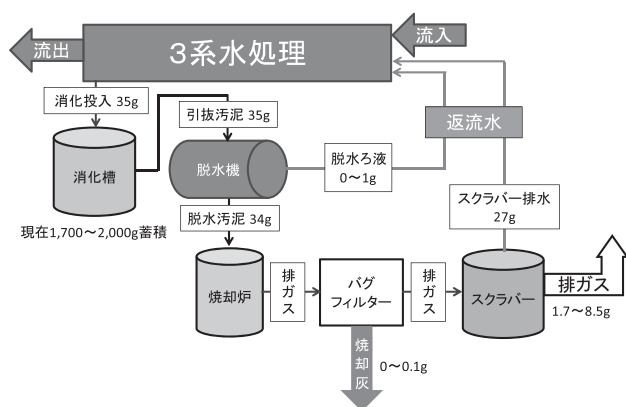


Fig. 2 Mercury balance of incinerator

2.4 消化槽への水銀の蓄積

スクラバー水の水銀は、再度水処理の汚泥に吸着されて引抜汚泥とともに、消化槽に入ると考えられる。現在3系消化汚泥の水銀濃度は0.05 mg/L程度であり、3系消化槽の合計容量は34,516 m³なので、掛け算すると消化槽内に1,700 g程度の水銀が蓄積されていることになる。流入水として処理場に入る水銀量は不明ながら、蓄積した水銀を減らすには、スクラバー水の水銀除去が重要になると考えられる。

このため消化汚泥の水銀濃度を注視しながら、スクラバー水の水銀除去の可能性を検討することとした。

2.5 分析方法

水銀の分析は、水試料についてはJIS-K0102-66.1.1、汚泥試料については(社)日本下水道協会「下水汚泥分析方法 2007年版 9.14.1」に基づいて行った。装置は日本インスツルメンツ(株)製還元気化水銀測定装置RA-5を使用した。

3. キレート樹脂カラムによる実験

水銀用キレート樹脂について、室内実験で性能確認をした。水銀標準液(塩化第2水銀)を0.01 mg/Lに調整した試料を通水した場合、検出限界まで除去出

来た。スクラバー水でも60~80%程度除去出来たので、Photo 1に示すように、スクラバー水を連続通水出来る実験用カラムを製作し、焼却施設横に設置し、実験を始めた。

カラム前後の水銀測定を行い、次に2か月後カラムから樹脂の一部を回収して純水で洗い、回収樹脂中の水銀を測定した。その間の通算通水量約105,000 L、カラム入口水銀濃度0.014 mg/L、カラム出口水銀濃度0.007 mg/Lで吸着されている水銀量は回収樹脂1 gに対して80 μg程度と見込んだが、回収樹脂の水銀を測定すると8.2 μg/g(wet)で見込みの10分の1程度だった。

回収樹脂を純水で洗った洗液と、洗液を5Cろ紙でろ過したろ液の水銀を測定したところ、洗液の水銀は0.06 mg/L、ろ液からは検出しなかった。洗液の固形分から水銀が検出されたとすると、SS当たり約3500 mg/kg-ssと換算され、非常に高濃度となった。



Photo 1 Mercury chelate column

4. スクラバー水中のSSの水銀

カラム実験の結果、回収樹脂の周りに付着していたSSから高濃度の水銀が検出されたので、次にスクラバー水中のSSの水銀を測定した。スクラバー水のSSは3~20 mg/Lの範囲で平均10 mg/Lであった。スクラバー水をガラスフィルター(メルクミリポア製AP4004705)でろ過し、SSを補集したガラスフィルターを乳鉢ですり潰し、汚泥試料の方法で処理して水銀を測定した。別に純水を通したガラスフィルターを同様に測定して空試験とした。その結果730~1700 mg/kg-ssの範囲で水銀が検出された。焼却灰にはほとんど検出されなかった水銀がスクラバー水中のSSに高濃度で存在していたことになる。

排煙処理においてスクラバー水に至るまでには集塵装置があり、ここで排ガス中に存在する灰(ばいじん)のほとんどが除去される。当集塵装置にはろ布にガラス繊維を使用したろ過集塵機を採用しており、これにより集塵装置の出口濃度で0.005 g/Nm³まで灰

(ばいじん)を除去している。しかし、集塵装置で除去された灰(ばいじん)には水銀がほとんど存在せず、集塵装置を通過した微粉灰に水銀が含まれ、後の湿式スクラバーで、微粉灰がスクラバー水に移行し水銀が集まったものと考えられる。スクラバー水とスクラバー水を5Cろ紙でろ過した試料の水銀を測定した結果をFig. 3に示す。これによりスクラバー水の水銀の8割程度が微粒子内の固体の水銀として存在しているものと考えられる。

過去の報告や資料では焼却炉排ガス中の水銀の内60~90%が水溶性の塩化水銀(II)という報告があったので、実験開始当初はスクラバー水中の水銀を水溶性水銀と考えて、キレートによる除去を検討したが、当処理場ではほとんどが固体として存在していた。

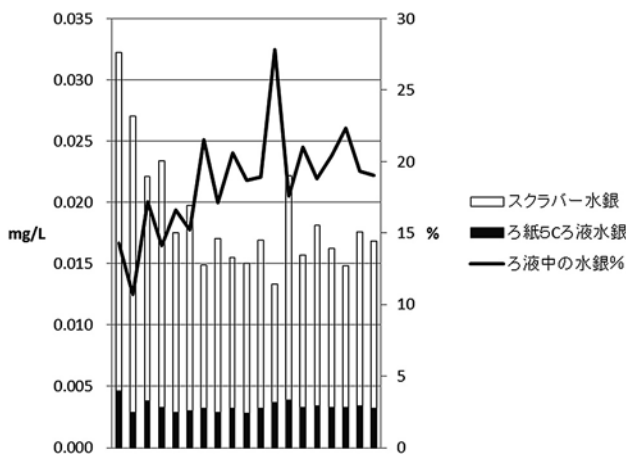


Fig. 3 Comparison of scrubber water and filtrate

5. 焼却炉に薬品(塩化アンモニウム)を添加する実験

炉内燃焼ガス中の塩化水素濃度が高いと、水溶性水銀の割合が増加するとの報告をもとに、水溶性水銀の割合を変化させることが出来るかどうか、焼却炉に薬品(塩化アンモニウム)を添加する実験を行った。塩化アンモニウムが炉内で分解して塩素系のガスになれば、排煙処理の過程で水銀と反応して、水溶性水銀が増えるのではと予想した。塩素がガス量の100 ppm, 400 ppmになる量の塩化アンモニウムを添加して、スクラバー水及びろ液の水銀並びにスクラバー水の水質を調査した。

100 ppmでは目立った違いを見つけることが出来なかったが、400 ppmでは薬品添加の影響を受けたと考えられる時間帯のスクラバー水の塩素イオン濃度が上昇した。水銀についてはFig. 4に示すように、薬品添加の影響を受けていると考えられる時間帯のスクラバー水のろ液の水銀の割合が低下した。薬品添加に

よって、水溶性水銀ではなく不溶性の塩化水銀(I)が生成したものと考えられる。これについては現時点で一度しか実験していないので、再度調査する。

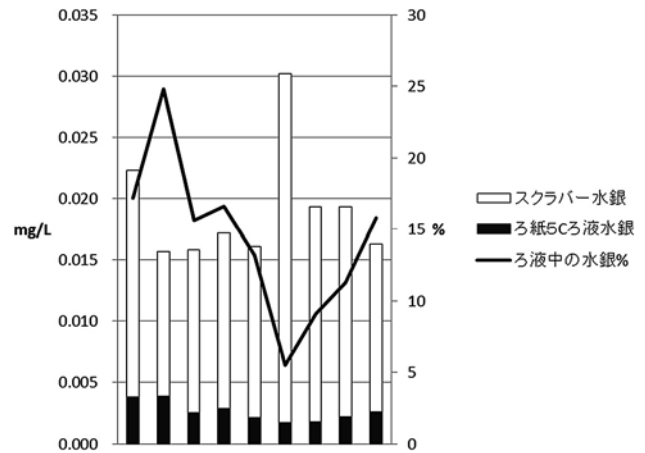


Fig. 4 Experiment with addition of ammonium chloride

6. 今後の課題

以上より当処理場の集塵装置で集塵される焼却灰には水銀はほとんど検出しないが、集塵装置を通過した微粉灰に高濃度の水銀を検出した。実験開始当初はスクラバー水の水銀を水溶性水銀と考えて、キレートによる除去を考えたが、水銀のほとんどが固体であったため、今後はスクラバー水の粒度分布試験、粒度分布ごとの水銀試験、脱水性試験などを行ってSS回収が可能かどうか検討する。

また薬品添加実験については、不溶性の水銀の割合が増加したという結果になったが、さらに排ガス測定と併せて行い、排ガスからの水銀排出の低減につながるかどうかを、施設への影響や排ガス成分への影響を考慮しながら、併せて検討する。

参考文献

- 1) 高岡昌輝：廃棄物燃焼過程における水銀の挙動と制御，廃棄物学会誌，vol. 16, No. 4, pp. 213-222, (2005)
- 2) 高岡昌輝，堂本真吾，大下和徹，武田信生，森澤真輔：下水汚泥焼却施設からの水銀排出量および水銀排出挙動に関する研究，環境システム計測制御学会誌，第13巻 第2・3合併号，pp. 179-182 (2008)
- 3) 山田啓太：京都市における下水処理場での水銀の物質収支について，下水道協会誌，Vol. 55, No. 667, pp. 28-30 (2018/05)
- 4) 吉川博文，下平和佳子，長安立人，清澤正志，永井良憲，香川晴治：AQCS (Air Quality Control System) による石炭火力発電所排ガス中の有害微量成分及び煤塵の高度除去，三菱重工技報，Vol. 52, No. 2, pp. 94-100 (2015)
- 5) (一)日本環境衛生施設工業会技術委員会：一般廃棄物処理施設における大気への水銀排出対策技術，中央環境審議会大気・騒音振動部会水銀大気排出対策小委員会(第3回)資料2-7 (2014/7)