下水汚泥ケーキの環境リスク低減型炭化处理 バイオマスに関する基礎的研究*

竹 村 昌 太¹ 坂 本 昭 一² 崔 玉 順³
遠 田 幸 生⁴ 杉 山 重 彰⁵ 杉 本 文 男⁶
今 井 忠 男⁷ 佐 藤 勇⁸ 佐 藤 勇 博⁹

Carbonized Biomass Tablets made from Sewage Sludge for Reducing Environmental Impact

by Shohta TAKEMURA^a, Shoichi SAKAMOTO^a, Yushun CUI^a, Yukio ENDA^b,
Shigeaki SUGIYAMA^b, Fumio SUGIMOTO^a, Tadao IMAI^a,
Isamu SATO^a and Hiroshi SATO^{a*}

a. Department of Earth Science and Technology, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University,
1-1, Tegata gakucho, Akita 010-8502, Japan (*Corresponding author : FAX 018-889-2391)
b. Akita Prefectural Industrial Technology Center

According to an official report, the annual total discharge of the sewage sludge in Japan shows a tendency to increase in more than 72 million tons in 1998. An efficient utilization technique should be developed to facilitate decreasing of sewage sludge, because the landfill cannot be accepted for the industrial waste any more.

The purpose of this paper is to renovate the conventional treatment of the sludge with the decrease of the environmental impact, adding the convenience of the application and handling to it. An solidification technology was developed for making carbonized tablets from the sewage sludge through mixing the malt feed and zeolite as additive.

Moreover, the thermal properties of the carbonized sludge, which was dependent on the temperature and the time of carbonization of it, were evaluated with thermal analyzers such as TG (thermogravimetry), DTA (differential thermal analysis), DSC (differential scanning calorimetry), and calorimeter.

It was confirmed that the carbonized tablets had the high quantity as biomass, when they were produced at the lower temperature of 300 °C for 25 minutes to 75 minutes. The analytical results with calorimeter indicated that the heating value of the tablets were about 3,800 cal which was corresponded to nearly 60 % of the one of charcoal.

The carbonized tablets made from the sewage sludge can be expected to make application as a fuel in the heating systems of greenhouses, factories, and households.

KEY WORDS : Sewage Sludge, Additives, Malt Feed, Zeolite, Carbonization, Biomass Tablets

1. 結 言

科学技術の進歩に伴って深刻な環境問題を引き起こすまでに増加した産業廃棄物は、もともと産業の活動の副産物として企業および工場から排出されたものであり、政令で定められた主な産業廃棄物の排出状況およびその再生利用状況については、公表されたデータ¹⁾を図にまとめると Fig.1 のようになる。

現在、日本国内における産業廃棄物の年間総排出量は 4 億 t を

超えるが、中でも排出量が最も多い種目は汚泥であり、その汚泥の約 40% は下水汚泥で占められている¹⁾。下水処理場より発生する下水汚泥は、最終処分形態の別に脱水ケーキ、焼却灰、乾燥汚泥、消化・濃縮汚泥の 4 種類に分類されるが、Fig.2 に示すように全下水汚泥の約 70 % が脱水ケーキとして処分されている。この脱水ケーキが、主として処分コストを抑える理由から埋立地や処分場に運搬される量は年間約 120 万 t²⁾ に及んでいる。今後は埋立地の確保が増々困難となることが予想され、また環境への負担の軽減が求められているため、脱水ケーキや焼却灰等の有効利用率を高めることが望まれている。

著者らは、下水汚泥焼却灰の有効利用とハンドリング性の向上を目指した一連の研究を進めて、重金属の封じ込め効果と固化作用を同時に期待し得る焼成タブレット作製技術を開発し、そのタブレットの物性値を確認している³⁻⁶⁾。

本研究は、下水汚泥ケーキの有効利用を図るとともに、環境リスクの低減化を目指し、下水汚泥ケーキの炭化处理技術を開発することを目的としている。下水汚泥ケーキは、含水率が 80% 以上のため、炭化处理に際し、水分調整が必要となるが、処理コスト

* 2002 年 10 月 3 日受付 2003 年 1 月 9 日受理 資源・素材学会平成 14 年度春季大会にて一部講演

1. 普通会員 工博 秋田大学大学院研究生 工学資源学部 地球資源学科
2. 前・秋田大学大学院生 鉱山学研究所 資源・素材工学専攻 博士前期課程
3. 工博 前秋田大学講師 工学資源学部 地球資源学科
4. 秋田県工業技術センター 環境システム部
5. 秋田県工業技術センター 工業材料部
6. 普通会員 工博 秋田大学教授 工学資源学部 地球資源学科
7. 普通会員 工博 秋田大学助教授 工学資源学部 地球資源学科
8. 普通会員 秋田大学技官 工学資源学部 地球資源学科
9. 普通会員 工博 秋田大学教授 工学資源学部 地球資源学科
[著者連絡先] FAX 018-889-2391(秋田大・佐藤)
キーワード: 下水汚泥, 添加材, モルトフィード, ゼオライト, 炭化, バイオマスタブレット

Fig.1 The total discharge and recycling quantity of industrial wastes in 1998.

Fig.2 Disposal situation of sewage sludge in 1995.

Table 1 Elementary analysis of malt feed and chaff.

Element	Malt feed	Chaff
C	46.7 %	38.1 %
H	7.1 %	5.4 %
N	3.7 %	0.4 %

の減少と他種目の産業廃棄物の有効利用率の増大を期待し、水分調整には、乾燥したモルトフィードを使用することとした。モルトフィードに関しては佐藤ら⁷⁾がこれを炭化処理する方法を提案し、その物性と燃焼特性について検討している。また芝田ら⁸⁾は、ビール粕炭の、水質浄化材としての適用性を評価する実験を行い、ビール粕炭の物性特性と吸着特性について検討している。

下水汚泥ケーキを炭化処理して作製したタブレット（以下、これを下水汚泥炭化タブレットと呼ぶことにする。）の用途としては、土壌改良材、吸着材、保温材、燃料等が考えられるが、本研究では、特にこれをバイオマス燃料として使用することを提案し、炭化処理条件と熱的特性との関係を明らかにした。

2. 試料の前処理および炭化処理

2・1 下水汚泥ケーキの水分調整

下水汚泥ケーキの炭化処理の前処理として必要な水分調整に当たり、その調整用添加材に、当初、いずれも産業廃棄物として減量化が求められているモルトフィードとモミ粉を選択した。汚泥ケーキは Fig.3 に示すように、処理場内のベルトプレス型脱水機を経て、含水率 84% に水分調整されたものを用いた。

Fig.3 Dewatered cake of sewage sludge.

Fig.4 Compressed sludge-chaff tablets before carbonization.

乾燥させたモルトフィード、モミ殻のそれぞれについて元素分析を行った結果を Table 1 に示す。モルトフィードの炭素分 (C = 46.7%) はモミ殻の値 (C = 38.1%) に比べて多く、下水汚泥ケーキの炭化処理において、その熱的特性をより高める方向に働くことが期待される。なお、下水汚泥ケーキに 6 メッシュ (3.3mm) 以下に粉碎したモルトフィード、モミ殻の添加材を混入した後に、固化材としてゼオライトを添加し、さらにこれを圧縮成型してタブレットを作製する一連の予備実験を行った結果、モミ殻を使用すると、Fig.4 に示したように、75 ~ 100MPa 程度のプレス圧では、ハンドリングに耐え得るタブレットは作製できないことがわかった。それゆえ、本研究では以後、炭化処理上の水分調整材として、モルトフィードのみを使用することとした。ゼオライトは秋田県山本郡二ツ井町から産出されるクリノプチロライトであり、下水汚泥に含まれる重金属の浸出を抑制させるとともにタブレットの圧縮時における形状安定性を高める効果が確認されている^{9,10)}。この市販のゼオライトを JIS 標準ふるいにより 0.1mm 以下にふるい分けして、実験に供した。

Fig.5 The change of moisture content with drying time of sewage sludge at forced drying method.

Fig.7 The change of moisture content with drying time of malt feed under the sun.

Fig.6 The change of moisture content with drying time of malt feed at forced drying method.

Fig.8 The change of moisture content with drying time of malt feed at room temperature.

2・2 下水汚泥ケーキおよびモルトフィードの乾燥特性

下水汚泥ケーキの水分調整に当たっては、ケーキ本体とその添加材であるモルトフィードの乾燥特性を把握することが重要となる。それゆえ両者を熱風循環式恒温乾燥機にて、温度 110℃で、24 時間強制乾燥させ、含水率の時間的な変化を調べた (Fig.5, Fig.6)。このとき、乾燥機内のバット上に置かれた不規則な塊状ケーキの状態は、その量によって異なったため、含水率 50% 以下に達するまでに要する時間に 40～90 分と違いが認められた。この結果から推測すれば乾燥機を用いた脱水には、相当のコストを要することが見込まれる。また、乾燥時に汚泥ケーキから発生する臭気の対策も講ずる必要があり、実用上、この方法による水分調整は困難であると考えられる。

一方、ビール醸造工場から発生するモルトフィードの、乾燥前の含水率は約 76.4% であり、その乾燥特性は、Fig.6 に示したとおりで、下水汚泥ケーキの結果に類似する。しかし、乾燥時において、不快な臭気を発生することがないため、泥炭やピートモスのように屋外において天日による脱水も可能である。そこで、20 メッシュの金網上に重量 11.6g、17.1g、26.5g それぞれの試料を均一な厚みになるように載せ、天日により、繊維質の小塊状モルトフィードを乾燥させた結果を Fig.7 に示した。乾燥実験は 8 月の快晴日 (実験中の平均気温 33.4℃) の日中に行われ、実験に供した試料については約 3 時間で平均含水率が 0.44% になった。次に、モルトフィードを室内で乾燥させ、含水率の時間的な変化を調べた結果は Fig.8 に示したとおりである。このときの室内の環境は平均気温 27.8℃、平均湿度 66.8% であった。その結果、室内では試料の重量が大きいほど、時間の経過に伴って含水率は緩やかに変化し、含水率が約 3% 以下になるまでには 48 時間を要することがわかった。したがって、モルトフィードの乾燥に当たっては、天日による方法が有効であると結論できる。

2・3 ゼオライト (固化材、重金属浸出抑制剤) の添加

木材、竹などから品質のよい炭を作る場合には、自然乾燥や燻

煙熱処理によって含水率を 12～35% に調整することが求められる¹¹⁾が、本研究では、乾燥したモルトフィードとゼオライトを下水汚泥ケーキに添加することによって、その含水率を木炭の原料となる生木の含水率約 50%¹¹⁾まで下げることにした。

下水汚泥焼却灰にゼオライトを 8:2 の割合で混入させて固化圧縮成型し、さらにこれを焼成すると、浸水時における P、Mn、Zn の浸出が下水汚泥焼却灰に比べて約 60～90% 抑制されることが確認されている¹⁰⁾。このように、ゼオライトは、下水汚泥炭化タブレットの強度を高めるとともに重金属の封じ込め効果を有するが、これを下水汚泥ケーキに加えることによって、下水汚泥炭化タブレットの発熱量は減少する。それゆえ、環境リスクを低減させる機能とバイオマスの機能とのバランスを考慮し、モルトフィードとゼオライトの添加割合を重量比で 3:1 とした。両者をこの比率で含水率 85% の下水汚泥ケーキに添加し、その値を含水率 50% に調整するためには、下水汚泥ケーキ、モルトフィード、ゼオライトのそれぞれを重量比 100:49:16 の割合で混ぜ合わせることを求められる。

2・4 下水汚泥炭化タブレットの作製およびその炭化処理

Fig.9 は、本研究で提案した、下水汚泥炭化タブレットの固化・成型方法を概略的に示したものである。汚泥ケーキにモルトフィードとゼオライトを添加して含水率 50% に調整した約 0.8g の混合汚泥は、1) 混練、2) 圧縮成型、3) 燃焼・炭化の一連の工程を経て、成型下水汚泥炭化タブレットが作製される。本研究では、混合汚泥を十分に混練した後、手動式圧縮成型機を用いてプレス圧 73.9MPa にて、径 13mm、厚み約 4mm のタブレットを作製した。次に、これをふた付きのつぼに入れ、電気炉内で、炭化処理の条件である炭化温度、加熱処理時間を Table 2 に示したように変化させ、炭化実験を行った。

焼却温度が 300℃ のときは加熱処理時間 (25 分、50 分、75 分) の別にかかわらず、下水汚泥炭化タブレットの外見の形状に明確な違いは認められなかった。しかし、焼却温度を 375℃、450℃

Fig.9 An experimental diagram of making carbonized tablets from sewage sludge.

と上昇させるに伴い、下水汚泥炭化タブレットはもろくなり、多くの「割れ目」が発生することが確認された。したがって、焼き上りのタブレットの形状とその品質は炭化温度に大きく依存していると言える。

3. 下水汚泥炭化タブレットの熱的特性

3・1 熱重量測定 (TG)/ 示差熱分析 (DTA) および示差走査熱量分析 (DSC)

下水汚泥炭化タブレットの熱重量測定 (TG)/ 示差熱分析 (DTA) および示差走査熱量測定 (DSC) の結果を市販の備長炭の測定結果と比較してそれぞれ Fig.10, Fig.11, Fig.12 に示した。なお、本実験に使用した装置はセイコーインスツルメンツ (株) 製の示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA 6300) および示差走査熱量計 (DSC 6300) であり、測定装置における昇温速度および空気量はそれぞれ

Fig.10 Thermogravimetry of compressed sludge tablets.

Fig.11 Differential thermal analysis of compressed sludge tablets.

Table 2 Carbonization temperature and heat treatment time of compressed sludge tablets.

Carbonization temperature (°C)	Heat treatment time (min)
300	25, 50, 75
375	25
450	25

10 °C/min, 200cc/min と一定にした。炭化温度を 300 °C に設定し、加熱処理時間を 25 ~ 75 分に変化させた下水汚泥炭化タブレットの TG 分析および DSC 分析の結果 (Fig.10, Fig.12) によると、加熱処理時間を変えても燃焼開始温度が約 220 °C、燃焼終了温度は約 580 °C とほぼ一定であり、燃焼後の無機質成分 (灰分) の割合も約 40% の一定値をとる。一方、Fig.11 の DTA 分析における下水汚泥炭化タブレットの発熱反応のピーク値に着目すると、加熱処理時間が 25 分から 50 分、75 分と長くなるにつれて、そのピーク値の起

電力値が 183 μV から約 25% も減少することが確認され、本実験範囲では炭化温度が一定のとき、加熱処理時間が短いタブレットの方が燃焼性に優れていると言える。

次に加熱処理時間を 25 分に固定し、炭化温度をさらに上げた 375 °C, 450 °C のそれぞれにおいて下水汚泥炭化タブレットを作製すると、Fig.10 の TG 分析結果に認められるように、燃焼後の灰分の割合が増大する傾向を示した。また、炭化温度 450 °C の DSC 分析結果を炭化温度 300 °C の DSC 分析結果に比較するとき、炭化温度の低い方が、着火点が低くて (火つきが容易)、発熱反応がより長時間続く (火もちがよい) ことがわかる (Fig.12)。タブレットの炭化温度を上げることで、その有機分、揮発分が消失し、炭の品質を低下させることにつながったものと考えられる。下水汚泥炭化タブレットを作製する実作業においては、少しでも低温で、短時間の炭化処理が可能であれば、処理コストを低く抑えることができるため、この本実験結果の実用的な意義は大きい。

なお、測定試料については、下水汚泥炭化タブレット、備長炭のいずれにおいても、これを磁性乳鉢にて十分に粉碎し、使用した。TG/DTA および DSC の測定条件に従って、TG/DTA には約 17mg を、また DSC には約 11mg の粉末試料を実験に供した。

備長炭は、400 °C を超えた段階で燃焼が活発になり、その最大発熱量 188mW の値は下水汚泥炭化タブレットの 2 倍に達する。また、燃焼後の灰分の割合は約 4% (TG 分析結果) と極めて少ないことがわかる。

3・2 自動ボンベ熱量計による熱量測定

自動ボンベ熱量計 (島津製作所製: CA-4PJ) を用いた下水汚泥炭化タブレットの熱量の測定を行い、その結果を Fig.13 に示した。

Fig.12 Differential scanning calorimetry of compressed sludge tablets.

Fig.13 The analytical results of calorific value of carbonized sludge tablets and charcoal.

測定には、自動ボンベ熱量測定条件に従って、約 1g の粉末試料を用いた。この結果からも下水污泥炭化タブレットの熱量は炭化温度が高くなるにつれて減少する傾向が認められる。また、300℃の低温で炭化させたタブレットについては加熱処理時間の別（25分、50分、75分の別）にかかわらず、熱量の値に大きな違いは認められず、約 3,800cal であることがわかった。この値は備長炭の熱量（熱量約 6,400cal）の約 60% に相当する。しかし、DSC の測定結果に認められるように下水污泥炭化タブレットは、市販の備長炭と比較して、熱量は劣るが燃焼速度がゆるやかで、火もちも劣らないことが確認され、燃料としての利用価値は高いと考えられる。

4. 結 言

下水污泥ケーキに産業廃棄物の一種であるモルトフィードを混入して炭化させ、これらを有用なバイオマスに変換させる基礎的な実験について考察した結果、以下の結論を得た。

(1) 下水污泥炭化タブレットの作製に当たり、含水率の調整ならびに燃焼性を高めることを目的として、生物系廃棄物であるモミ殻とモルトフィードを添加材として選択したが、元素分析の結果ならびにタブレット圧縮成型性の結果によると、モルトフィードが適する。

(2) TG/DTA 分析、DSC 分析等を行った結果、本実験範囲内では温度 300℃、加熱処理時間 25 分で炭化させると、燃焼後の灰分が少なく、また、この条件では発熱反応がよく（火もちがよく）、最大発熱量も大きい。

(3) 自動ボンベ熱量計によって、下水污泥炭化タブレットの熱量を調べた結果、炭化温度としては比較的低温とされる 300℃の低温で炭化させたときに、熱量は高く、その値は備長炭の熱量の約 60% に相当する 3,800cal に達する。

References

- 1) Ministry of the Environment: Report of Discharge and Disposal Situation of Industrial Waste of Japan in 1998, (in Japanese), (2001), pp.1-69.
- 2) Suido-Sangyo-Shinbun-Sha: *Sewage Yearbook / 1999 ed.*, (in Japanese), (Suido-Sangyo-Shinbun-Sha, Osaka, 1998), p.348.
- 3) S. Takemura, Y. Cui, F. Sugimoto, T. Imai, I. Sato and H. Sato: Proc. MMIJ Annual Meeting (2000), Vol. I, pp.53-54.
- 4) S. Takemura, Y. Cui, F. Sugimoto, T. Imai, I. Sato and H. Sato: Proc. 50th Anniv. Int. Symp. on Mater. and Resour., (Akita, Japan, 2000), pp.47-48.
- 5) S. Takemura, Y. Cui, F. Sugimoto, T. Imai, I. Sato and H. Sato: Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., **8** (2000), 43-49.
- 6) S. Takemura, Y. Cui, F. Sugimoto, T. Imai, I. Sato and H. Sato: Proc. MMIJ Fall Meeting (2000), Vol. C, pp.192-193.
- 7) K. Sato, N. Yagi, H. Okamoto, M. Inoue, T. Ajiri and J. Shibata: Shigen-to-Sozai, **117** (2001), 587-590.
- 8) J. Shibata, H. Yamamoto, N. Murayama, H. Okamoto, S. Imabayashi and M. Inoue: Proc. MMIJ Annual Meeting (2002), Vol. II, pp.189-190.
- 9) S. Takemura, Y. Cui, F. Sugimoto, T. Imai, I. Sato, S. Sakamoto and H. Sato: Proc. 4th Int. Conf. on Mater. for Resour., (Akita, Japan, 2001), Vol.2, pp.39-44.
- 10) S. Takemura, Y. Cui, F. Sugimoto, T. Imai, I. Sato and H. Sato: Proc. MMIJ Annual Meeting (2001), Vol. I, pp.159-160.
- 11) S. Kishimoto and Y. Ikeshima: *Chiku-tan-Chikusaku-eki no Tukuri-kata to Tukai-kata*, (Noubunkyo, Tokyo, 1999), pp.66-74.