

氏名	高松 さおり
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 1103 号
学位授与の日付	平成 21 年 3 月 23 日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	下水汚泥由来炭化物の地域循環利用システム
論文審査委員(主査)	池本 良子(理工研究域・教授)
論文審査委員(副査)	関 平和(理工研究域・教授), 古内 正美(理工研究域・教授), 近田 康夫(理工研究域・教授), 丁子 哲治(富山工業高等専門学校・教授)

## Abstract

Recycle system of carbonized waste sludge produced by a sewerage treatment plant was evaluated. When the carbonized waste sludge was added to the activated sludge collected from the municipal plant, the settling and concentration characteristics of the sludge were improved. 40-80 % of phosphorus contained in the carbonized sludge could be extracted by 0.1 mol/l of acid solution. The extraction behavior could be explained by shrinking core model. Adsorption capacity of the carbonized waste sludge was improved by the acid treatment, and effluent DOC concentrations decreased by the addition of carbonized sludge in a batch experiment. These results indicated that phosphorus can be recovered and effluent water characteristics can be improved, when carbonized sludge is returned to the aeration tank after acid treatment. Next, the recycle system was evaluated by using the warm production and organic loading.

## 1. はじめに

活性汚泥法は、我が国で最も一般的に用いられている排水処理方式だが、近年、排水処理過程で発生する余剰汚泥量が下水道の普及拡大に伴って、年々増加の一途を辿っている。今後も普及率の向上と高度処理化に伴い、余剰汚泥量は増加すると考えられている。汚泥の処理は焼却あるいは溶融による埋立てが一般的だったが、近年の産業廃棄物の増加と最終処分場の逼迫により、汚泥の減量化および再資源化、有効利用が強く求められている。従来は、下水汚泥の再資源化として焼却あるいは溶融処理による熱エネルギーの回収を行い、生成した焼却灰および溶融スラグはセメントなどの土木建設資材として利用されてきた<sup>1)</sup>。このような背景の中、近年、減量化および再資源化方法の一つとして炭化処理が注目されており<sup>2)</sup>、東京都では平成 20 年 4 月から日量 100 トン×3 炉の炭化炉が稼動し、製造された炭化汚泥は火力発電所の燃料として利用されている。また、群馬県では低温炭化することにより、炭化汚泥を肥料として用いる事業が進んでいる。しかし、その利用用途としては、燃料および肥料としての利用に限られているのが現状である。

そこで、本研究では、下水汚泥由来の炭化汚泥について、マテリアルとしての利用価値を評価するとともに、炭化汚泥を地域単位で利用することによる温室効果ガスと水系への負荷量の削減について検討をおこなった。マテリアルとしての利用価値を評価するにあたり、下記の 4 項目について検討した。まず、①高温賦活性炭化汚泥を用いて、活性汚泥処理槽に添加した場合を想定した沈降性促進効果を検討するとともに、②活性汚泥濃縮槽に添加した場合を想定し、炭化汚泥

投入による濃縮性の改善効果の検討を行った。次に、③枯渇資源であるリン<sup>3)</sup>を下水汚泥から回収する方法として、低濃度の酸による 4 種類の炭化汚泥からのリン溶出挙動について理論的な解析を行い、④酸抽出後の炭化汚泥の吸着材としての利用可能性について、メチレンブルー及び下水処理水を用いて評価するとともに、活性汚泥回分処理実験により、炭化汚泥の添加による処理水質の改善効果を明らかにした。さらに、炭化汚泥を下水処理場内で循環利用する方法および流域単位で循環する方法について、温室効果ガス排出量の負荷量削減効果を評価した。

## 2. 炭化汚泥添加による活性汚泥の沈降性および濃縮性改善効果

### 2.1 実験方法

実験に供した炭化汚泥の概要を表 1 に示す。炭化汚泥 TK は、都市部の集中汚泥処理施設で火力発電所の燃料として製造されたものである。GM は、肥料としての利用を目的に低温の実験炉で製造されており、IK は炭化炉にて炭化処理を行い、コンベア後段において炭化時に発生した高温の熱分解ガス中の水蒸気や CO<sub>2</sub> と接触させ、賦活性炭化処理を行っている。SG は、ベルトプレス脱水機への脱水助剤として製造された炭化汚泥である。

表1 実験に供した炭化汚泥の概要

試料	炭化温度 [°C]	炭化方式	排水処理方式
TK	500	外熱式ロータリーキルン	標準活性汚泥法, 担体添加ステップA <sub>2</sub> O法, 生物膜ろ過法
GM	500	外熱式ロータリーキルン	標準活性汚泥法
IK	700-800	外熱式スクリュウコンベア	オキシデーションデイチ法
SG	800	外熱式ロータリーキルン	凝集剤添加活性汚泥循環変法, 砂ろ過法

実験には、炭化汚泥 IK を粒径 100 $\mu\text{m}$  以下, 100-212, 212-300, 300-425, 425-500 $\mu\text{m}$  の 5 段階にふるい分けで使用した。比較として市販のもみ殻活性炭 CCA を用いた。金沢市 KS 下水処理場から活性汚泥を採取し、直ちに実験室に持ち帰り、200ml メスシリンダーに投入し、炭化汚泥を種々の濃度で添加して、すばやく 2 回転倒させた後、経時的に汚泥界面を測定した。炭化汚泥による活性汚泥の沈降性改善効果は、MLSS が 2000mg/L のときの沈降曲線から界面沈降速度を、30 および 90 分後の沈殿率から SVIC および SVI<sub>90</sub> を求めて評価した。

## 2.2 結果および考察

KS 下水処理場の活性汚泥は比較的沈降性がよいが、炭化汚泥の添加量を増大させると、界面沈降速度がより増加した。界面沈降速度は CCA が最も速かったが、炭化汚泥にも同様の効果が見られた。炭化汚泥の粒径が大きいほど、界面沈降速度が増加する傾向が認められ、粒径 300 $\mu\text{m}$  以上になると界面沈降速度が低下し、425 $\mu\text{m}$  以上になると炭化物を添加しないものと同程度になった。このとき、メスシリンダー内の粒径の小さな炭化物は汚泥と混ぜて沈降したが、粒子の大きな炭化汚泥は活性汚泥よりも先に沈降し、2 層に分離する様子が観察された。活性汚泥フロックのサイズは 100-200 $\mu\text{m}$  であるので、これに近い炭化物を用いれば、フロックと凝集し、比重を増大させて沈降速度が上昇するものと考えられる。

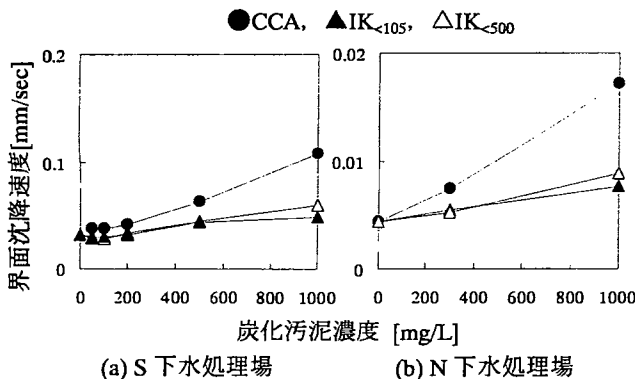


図1 炭化汚泥添加による沈降性への影響

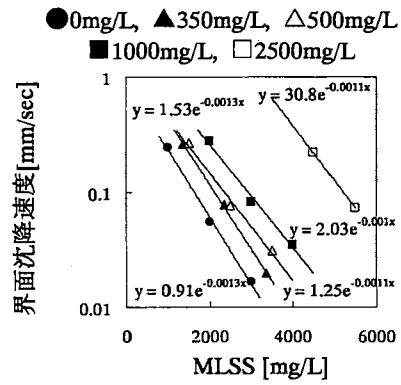


図2 IK<sub><sub><105</sub></sub>における界面沈降速度とMLSSの関係

## 3. 酸処理による炭化汚泥からのリン抽出

### 3.1 実験方法

実験には、表1に示す4種類の炭化汚泥を用いた。炭化汚泥は粒径 105 $\mu\text{m}$  以下に調整した後、105 $^{\circ}\text{C}$ に調節した恒温乾燥器に入れて恒量となるまで乾燥させ、デシケータ内で放冷して保管した。実験に先立ち、炭化汚泥中のリン含有量を下水試験方法に従って測定した。リンの抽出には、硝酸および硫酸を用いた。炭化汚泥に 0.1mol/L の酸溶媒を加え、振とう器にて 120stroke/min で1時間振とうした後、0.2 $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターで吸引ろ過し、ろ液と炭化汚泥に分離した。フィルター上の炭化汚泥には新たに酸溶媒に投入し、1時間振とうする操作を繰返した。ろ液中の DOC およびリン、金属濃度を測定した。

また、炭化汚泥からのリンの溶出挙動を理論的に解析するため、SG を用いて抽出実験を行った。SG に pH1 に調整した酸溶媒を加え、120stroke/min で4時間振とうし、0.45 $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで吸引ろ過し、ろ液中のリンおよび金属濃度を測定した。

### 3.2 結果および考察

#### 3.2.1 抽出回数とリン抽出率

表2に炭化汚泥中のリン含有量と金属含有量を示す。炭化汚泥中には、リンが約 4~7% 含有されていることが確認された。

表2 炭化汚泥中のリンおよび金属含有量

試料	P	Fe	Al	Ca	Mg	Si	Zn
TK	46.4	38.5	33.3	22.7	94.2	N.D.	8.9
GM	57.2	7.7	25.1	27.4	96.0	N.D.	N.D.
IK	65.1	21.8	23.4	61.3	93.3	1.7	N.D.
SG	63.1	36.2	46.1	23.3	90.3	N.D.	6.2

図3は、繰返し硫酸処理によるリン抽出率を示している。炭化汚泥 GM は1~2回の酸抽出でリン抽出率が約 60% に達したが、SG および IK は1~2回ではリン抽出率が少なく、5回繰返すと約 70% に向上した。IK および SG は、酸抽出を繰返すことでリン抽出率は向上するが、80%程度が限界であると考えられる。TK については、繰返し酸抽出しても 40% 前後であるため、リン抽出に不向きだと考えられる。

一方、カルシウムおよび鉄、アルミニウムの抽出についても、リンと同様の傾向を示した。GM は、1~2回の酸抽出で金属成分がほとんど抽出された。IK および SG、TK は、酸抽出を繰返すと抽出率が増加した。

■ 1回 ▨ 2回 ▩ 3回 □ 4回 ▪ 5回 ◻ 未抽出分

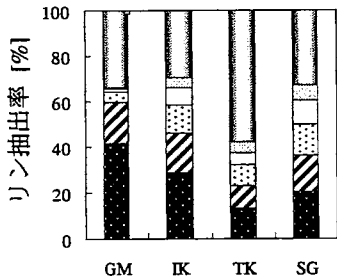


図3 炭化汚泥の種類とリン抽出率

以上のように、金属とリンが同時に抽出される現象が認められたことから、炭化汚泥中のリンの形態について検討した。図4は、抽出された金属濃度から金属リン酸塩としての等価のリン濃度を計算し、リンの実測値と比較したものである。ここで、両者がほぼ一致していることから、炭化汚泥中のリンは、金属のリン酸化合物として存在しているものと推定される。

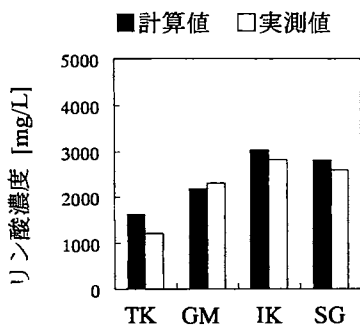


図4 計算値および実測値のリン酸濃度

一方、酸による炭化汚泥からのリンおよび金属の抽出を繰返した結果、リンおよび金属抽出量は徐々に減少したが、リンは炭化汚泥から全量抽出されなかった。少量の酸溶液による炭化汚泥からのリン抽出結果が、炭化汚泥からリンが脱着するような現象を示したことから、(1)式に示すような Freundlich 型の関係式により表現することを試みた。

$$Q = kC^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

ここで、 $Q$  は炭化汚泥 1g 当りの残存成分量 [mg/g]、 $C$  は試料中の溶出成分濃度 [mg/L]、 $k$  および  $n$  は定数である。炭化汚泥中のリン含有量は表2の値を用いた。

Freundlich 式を用いた検討結果を図5に示す。炭化汚泥により、定数  $k$  および  $n$  は異なっているが、同じ炭化汚泥では、金属成分によって、 $k$  の値がことなるものの、 $n$  はほぼ等しい値を示した。 $k$  の値が異なる

のは、初期含有量が異なるためであるが、 $n$  の値が等しいことは、金属による溶出挙動がほぼ等しいことを示している。即ち、溶出挙動の違いは含有する金属成分の違いよりもむしろ、炭化物の構造などによるものが大きいと推定できる。

### 3.2.2 Shrinking core model による解析

酸による炭化汚泥からのリン溶出について時間的変化を検討した。炭化汚泥投入直後にリン濃度が急激に上昇し、その後もゆるやかに上昇した。金属成分についても同様な挙動を示した。そこで、本実験におけるそれぞれの金属の脱着平衡濃度を(1)式に示す Freundlich 型の関係式から算出し、試料溶液中のそれぞれの金属濃度を脱着平衡濃度で除した値を反応率  $X$  [%] とし、(2)式に示す Shrinking core model を適用して、炭化汚泥からの金属の溶出挙動を解析した。

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (2)$$

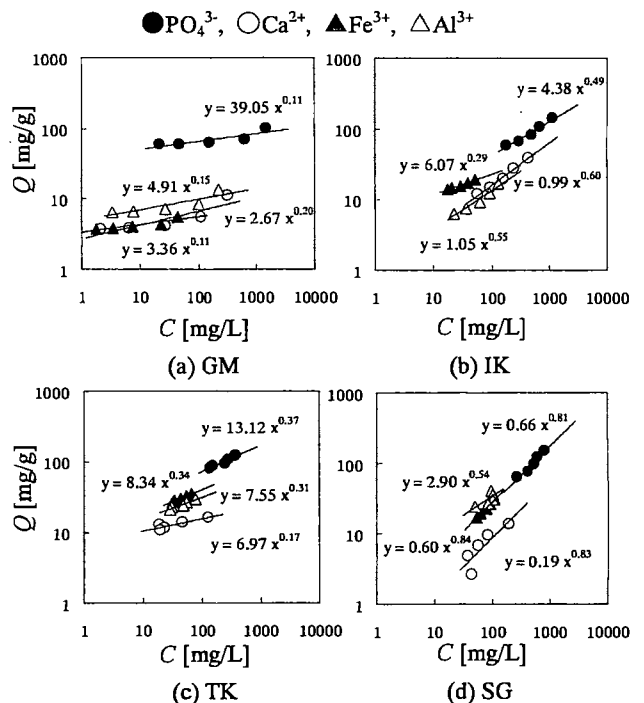


図5 Freundlich 型吸着等温線

図6より、炭化汚泥から溶出した金属成分は良好な直線を示したことから、金属の溶出挙動を本モデルであらわすことが可能であった。特に、溶解度の高いカルシウムの溶出速度が高いことがわかる。次に、計算した金属の溶出濃度から等価のリン濃度を計算し、計算した結果を実験結果と合わせて図7に示す。計算値は実験値をよく表しており、添加汚泥の金属化合物の溶解としてリンの溶出を表わすことが可能であった。

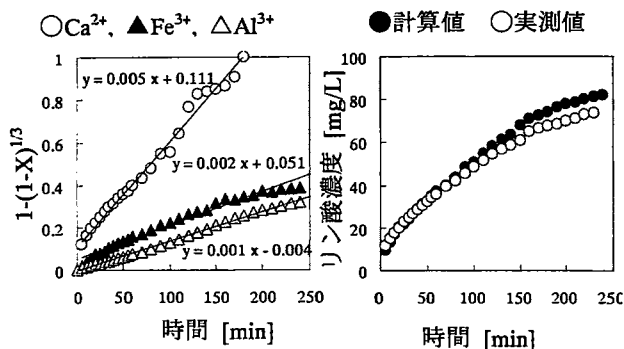
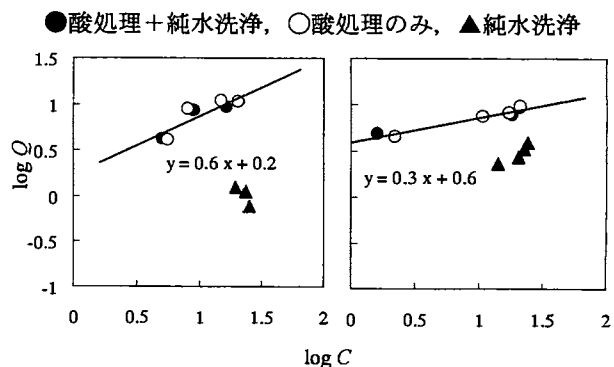


図6 金属成分の溶出挙動

図7 リン酸濃度



(a) CWS<sub>GM</sub>

(b) CWS<sub>IK</sub>

図8 メチレンブルー吸着性能

#### 4. 炭化汚泥の吸着能

##### 4.1 実験方法

吸着実験には、GM および IK の 2 種類の炭化汚泥を用いた。硝酸または硫酸でリンを抽出した後、そのまま乾燥させた炭化汚泥および酸処理せずに純水のみで洗浄した炭化汚泥を用いた。被吸着物質として 25mg/L のメチレンブルー溶液、および金沢市 JH 下水処理場の処理水の 2 種類を用いた。100ml 三角フラスコに炭化汚泥を投入し、メチレンブルー溶液あるいは下水処理水を加えて室温 20℃、150stroke/min で 3 時間振とうした。3 時間後に 0.2μm メンブレンフィルターでろ過して水質分析を行った。メチレンブルー溶液の濃度は、波長 665nm の吸光度で、処理水濃度は DOC により評価した。

また、GM および IK を用いて、活性汚泥処理水質の改善効果を以下の手順で評価した。金沢市 JH 処理場から採取した活性返送汚泥 100ml に MLSS 濃度に対して 2 割となるよう炭化汚泥を投入し、マグネチックスターラーにて攪拌培養した。6 時間の培養後、0.2μm メンブレンフィルターでろ過し、DOC 濃度を測定した。

##### 4.2 結果および考察

800℃で炭化した IK と 500℃で炭化した GM を用いて、酸処理した炭化汚泥のメチレンブルー吸着性能について比較した結果を図 8 に示す。酸処理せずに純水洗浄して乾燥させた炭化汚泥と比較すると、炭化汚泥を酸処理することによってメチレンブルー吸着性能が約 3~4 倍向上することがわかる。酸処理することにより、炭化汚泥中のリンおよび金属成分が除去され、炭化汚泥内の細孔が多くなるため吸着能が向上したと考えられる。また、炭化汚泥 GM と IK を比較すると、GM の方が比較的高いメチレンブルー吸着性能を示した。吸着等温線に違いが認められたことから、両者の吸着機構に違いがあることが示唆される。

図 9 は、炭化汚泥 IK を用いた下水処理水中 DOC の吸着等温線を示したものである。炭化汚泥の下水処理水中 DOC の吸着性能は、市販活性炭と比較すると、1/60 程度と低く、吸着による処理水質改善に大きな効果は期待できないが、炭化汚泥を酸処理することにより、DOC 吸着能を市販活性炭の 1/10 程度まで向上させることができた。炭化汚泥を処理槽にもどしても、汚泥発生量が増加しないことから、市販活性炭を投入するよりも多くの炭化物を投入することが可能であり、処理水質の改善に寄与できると考えられる。

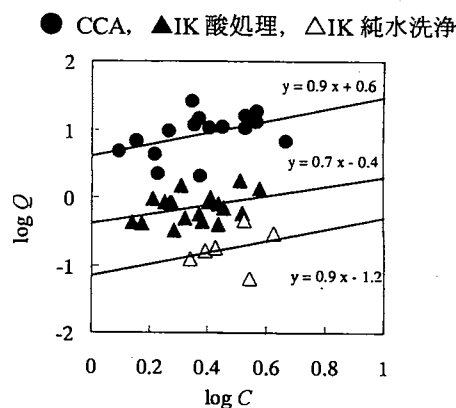


図9 下水処理水中 DOC 吸着性能

表 3 は活性汚泥回分処理実験の結果をしめしたものである。炭化物の添加により処理水質が向上することがわかる。また、酸処理をした炭化物のほうがその効果がたかい。これは、炭化汚泥が処理槽内の DOC を吸着することによると考えられる。未洗浄の炭化物 GM での処理水質改善効果が低いのは、炭化物から溶出した DOC によるものであると考えられ、炭化物による違いは小さいものと予想される。

表3 活性汚泥処理槽内 DOC 吸着能

試料名	酸処理回数 [回]	DOC 濃度 [mg/L]
ブランク 0h	-	12.5
ブランク 6h	-	6.0
GM	1	4.4
	5	4.1
IK	1	5.2
	5	4.3

## 5. 炭化汚泥の地域循環リサイクル

### 5.1 評価シナリオ

本システムは、炭化汚泥を下水処理場内で循環利用するだけでなく、流域内のその他の排水処理施設に供給し、処理水質と濃縮性を向上し、含水率が低下した汚泥を下水処理場に輸送して炭化し、流域単位で水系への負荷量を削減するとともに、リンの回収を目指すものである。そこで、地域循環リサイクルシステムを構築するため、現状の下水処理場に炭化炉を導入した場合の効果について、1) 全量焼却、2) 500℃で炭化して燃料化、3) 800℃で炭化して燃料化の3パターンを検討した。

### 5.2 評価結果

発生した下水汚泥を脱水し、機能単位を脱水汚泥1tの処理としてCO<sub>2</sub>発生量の評価を行った結果、全量焼却したシナリオ1でのCO<sub>2</sub>発生量が最も多くなった。シナリオ2が最もCO<sub>2</sub>発生量が少なく、正味のCO<sub>2</sub>発生量は5kg-CO<sub>2</sub>/tであった。

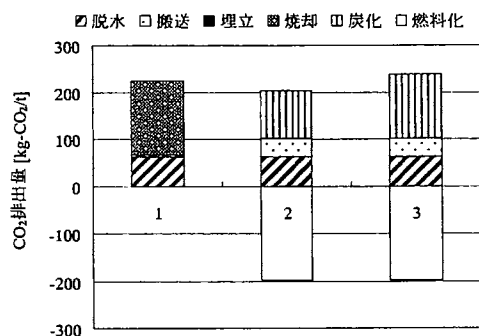


図10 シミュレーション結果

## 6. 結論

下水汚泥由来の炭化汚泥について、マテリアルとしての利用価値および下水処理場に炭化炉を導入した場合の温暖化ガスの負荷量の削減について検討し

た結果、以下の結論が得られた。

- 1) 活性汚泥もしくは余剰汚泥に炭化汚泥を添加することにより、汚泥の沈殿池での沈降性および濃縮層での濃縮性の改善効果があることが確認された。
- 2) 炭化汚泥を酸で処理することにより、炭化汚泥中のリンを約70~80%抽出することができた。両論的な検討より、炭化汚泥中ではリンは金属のリン酸化合物として存在していると推定された。金属およびリンの溶出挙動を *Freundlich* 型の脱着反応で表現した結果、炭化物による溶出挙動が異なることが明らかとなった。さらに、炭化汚泥からの金属の溶出速度を、*Shrinking core model* で近似することにより、リンの溶出速度をあらわすことができた。
- 3) 炭化汚泥を酸処理することにより、メチレンブルーおよび下水処理水中DOCに対する吸着能が向上した。回分処理実験により、吸着による処理水質の改善効果が確認された。
- 4) 下水処理場に炭化炉を設置し、燃料化することにより、温暖化ガスの排出量を削減することが見込まれた。

### 参考文献

- 1) W. Saktaywin, H. Tsuno, H. Nagare, T. Soyama, J. Weerapakkaron, Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery, *Water Research*, Vol. 39, pp.902-910, 2005.
- 2) 大下和徹, 森彰宏, 高岡昌輝, 武田信生, 松本忠生, 北山憲, 下水汚泥の熱分解挙動と生成物の組成・発熱量に関する研究, *土木学会論文集 G*, Vol.64 (3), pp.221-230, 2008.
- 3) 加藤文隆, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信生, 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望, *土木学会論文集 G*, Vol.63 (4), pp.413-424, 2007

## 学位論文審査結果の要旨

提出学位論文について、第1回審査委員会において審査方針を決定するとともに、1月28日の公聴会の後に第2回審査委員会を開催し、慎重に審査を行なった結果、以下のように判定した。

本論文は、近年余剰汚泥の再資源化方法として注目されている炭化に着目し、炭化汚泥を下水処理場内および地域で循環利用するシステムを提案し、マテリアルおよびシステムの両面から評価を行ったものである。まず、炭化汚泥を活性汚泥に添加した場合に沈降性改善が認められることを明らかにし、炭化汚泥と活性汚泥が凝集することによりフロックの沈降速度が向上することを理論的に示した。次に、炭化汚泥から枯渇資源であるリンを回収することを目的に、酸処理によるリン溶出挙動と溶出速度について検討し、リンの溶出を金属の溶解および shrinking core model で表すことができることを示した。また、炭化汚泥のメチレンブルーおよび下水中有機物吸着能を評価した結果、酸処理によって吸着能が飛躍的に向上することを示すとともに、回分処理実験により、処理水質の向上効果を確認した。最後に、柴山潟流域をモデル地区として、下水処理場への炭化炉導入による効果を、温暖化ガス発生量およびリン回収量、負荷量削減効果の観点から検討することにより、炭化汚泥のリサイクルシステムの有効性を評価した。これらの成果は今後の炭化処理の導入に、有用な知見を与えるものであると評価できる。

以上のことから、本論文は、新規性、有用性に優れたものであると評価できることから、博士(工学)の学位に値すると判断した。