

3-6-1

発酵乾燥した下水汚泥の熱分解特性の検討

(京都大) ○中川浩行, 人見文隆

Pyrolysis behavior of biologically-dried sewage sludge

○Hiroyuki NAKAGAWA, Fumio HITOMI

(Environment Preservation Research Center, Kyoto University)

SYNOPSIS

Effective treatment of sewage sludge, which has a large amount of water, has been of great concern. Biodrying processes that utilize the biological heat through the aerobic degradation of organic matter are believed to reduce the moisture content of sludge without need for supplementary fossil fuels. In this study, pyrolysis behavior of biologically-dried sewage sludge to obtain solid fuel or material is examined. The degree of biological degradation has little effect on the weight-loss curve during pyrolysis. Nitrogen contained in the dried sludge almost exists as Kjeldahl nitrogen and has not changed to another type of nitrogen during pyrolysis. NH_3 is produced below 250 °C and above 400 °C during pyrolysis and the amount of N released as NH_3 was 20 % of the total amount of N released. About 60 % of nitrogen is released as tar-N during pyrolysis.

1. 緒言

下水汚泥は日本では年間 5000 万トン(含水ベース)発生しており、最終処分場の逼迫や処理時の省エネ化の要求から効率的に乾燥し、有用物に転換する方法の開発は急務と言える。「エネルギー自立型堆肥炭化プロセス」は、原料である下水汚泥を発酵乾燥してから熱分解するプロセスであり、熱分解時に生成するタール成分を燃焼させて熱源として利用することにより、エネルギーをインプットすることなしに燃料や炭素材料源となり得る炭化物を得ることができるプロセスである。既往の研究では、下水汚泥の炭化、燃焼挙動の研究は多く見られるものの、発酵乾燥した下水汚泥について検討したものあまり見られない。特に下水汚泥に多く含有されている窒素は、その後の処理で窒素酸化物になる可能性があるために、熱分解時の窒素の挙動に注意しておく必要がある。本研究では、発酵によって乾燥させた汚泥について、200～600 °Cで熱分解処理を実施し、特に窒素の挙動に着目して、生成ガスおよび固体の分析から熱分解挙動を検討することを目的とした。また、試料として発酵度の異なる試料を用い、発酵度の違いが窒素挙動に及ぼす影響も検討した。

2. 実験

用いた試料は、実際の下水処理場より発生した下水汚泥を発酵乾燥させたものであり、粉碎とふるい分けにより 0.35 mm 以下の粒径のものを使用した。

使用した 2 種類の乾燥汚泥の元素分析値を表 1 に示す。DS_A の方が DS_B よりも発酵が進んだ試料であるが、発酵度の違いで大きな差は見られない。

表 1 試料の元素分析値

	元素分析値 [wt% daf]			
	H	C	N	O(diff)
DS_A	5.9	47.0	5.8	41.3
DS_B	6.2	48.6	5.5	39.7

熱分解は窒素気流中、10 K/min で所定の温度まで昇温し、その後 60 min 保持することにより実施した。熱分解ガスは、タールをウールでトラップした後、希硫酸にバブリングさせて、生成したアンモニアを回収した。

3. 結果と考察

図 1 に各試料の窒素中での熱重量変化を示す(昇温速度: 10 K/min)。重量は灰分を除いた daf ベースで表わした。120°C くらいから重量が減少し始め、300～400°C で重量減少が大きく、500°C 以降ではあまり重量減少が見られない。また、発酵度の違いで熱重量変化を比べるとあまり変わらない。つまり、発酵度は異なるものの同様の熱分解特性を有することを示している。

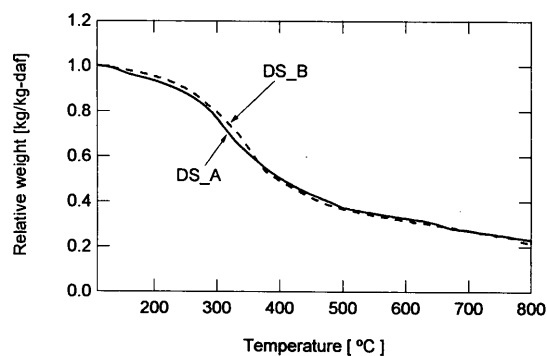


図 1 試料の窒素中での熱重量変化

各原料と得られた炭化試料について、含まれる元素のモル量を原料基準で表したものを図2に示す。まず、炭素量の変化について見てみると、DS_Aに関しては200℃まではほぼ減少していない。試料重量は減少していたことから、200℃までは、有機物の揮発はほとんどないと言える。200℃までに減少している水素量と酸素量の比($\Delta H/\Delta O$)を計算すると、1.8であったことから、200℃までの重量減少は、ほぼ水の生成によるものと考えられた。

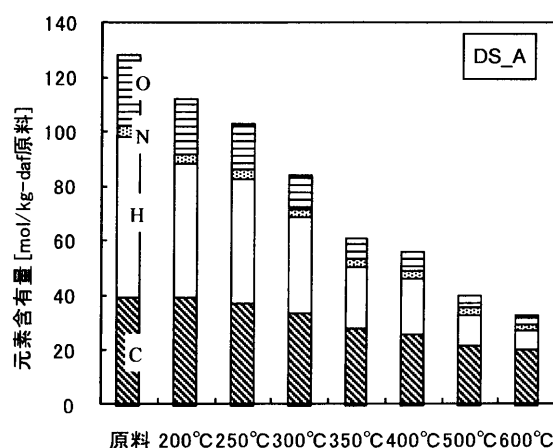


図2 熱分解に伴う試料中の各元素量の変化

次に、炭化試料中の窒素分の変化について検討する。炭化試料中の窒素形態の把握のため、ケルダール分解及び水蒸気蒸留を行い、ケルダール窒素量の定量をした。ケルダール分解では、試料中のアンモニア態窒素と有機態窒素をアンモニアに転換し、定量することができると言われている。図3に、元素分析値より計算した全窒素量とケルダール窒素量の変化を原料基準で示す。この図を見ると、熱分解温度が高くなると単調に窒素量は減少していくこと、原料および熱分解試料に含まれるケルダール窒素量は全窒素含有量とほぼ等しいことがわかる。よって、試料中の窒素分はほぼケルダール窒素の形態で存在していると言える。下水汚泥は微生物由来であり、汚泥中の窒素分はケルダール窒素として存在していると考えられる。よってこの結果から、発酵や熱分解処理を施しても、窒素分が硝酸態やジアゾ態には変化しないことが示唆される。

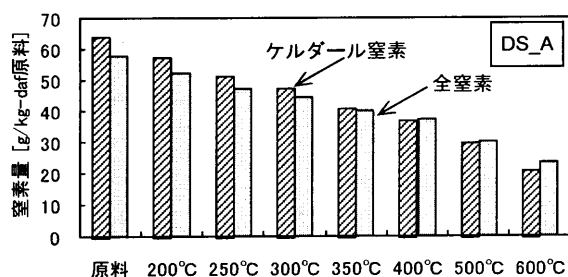


図3 熱分解に伴うケルダール窒素量の変化

図4に各温度で熱分解処理をした際の窒素脱離量を示す。窒素脱離量は炭化試料中の窒素量より算出した。図中には、アンモニアとして脱離した量も示した。アンモニアに関しては、希硫酸トラップで捕集された窒素がすべてアンモニアの窒素であるとしてその生成量を計算した。この図を見ると、250℃以下および400℃以上でアンモニアの生成が見られる。これは、窒素の形態が関係していると考えられる。またアンモニアとしての脱離量が窒素の全脱離量の占める量を見ると、400℃まではアンモニア以外で脱離している量が多いが、400℃以降は窒素はほぼアンモニアとして脱離していると考えられる。

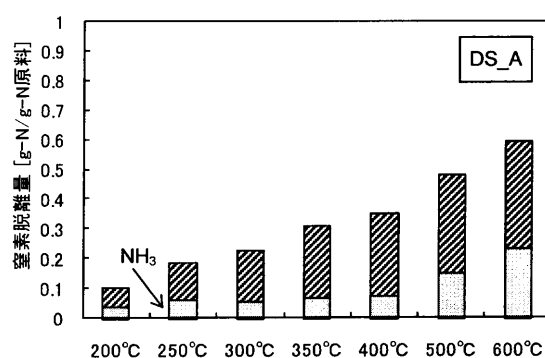


図4 熱分解に伴う窒素脱離量の変化

図4より、400℃までは、試料中の窒素分の多くがアンモニア以外の形で脱離していることがわかった。アンモニア以外の窒素分としては、タール中の窒素が考えられる。そのため、DS_Aについて、熱分解で生成したタール分を触媒で分解し、生成するアンモニアを定量した。熱分解温度は400℃とし、タルの触媒上での分解は600℃とした。その結果、タルの分解を行わない通常の熱分解では、脱離した窒素量のうち、20%程度しかアンモニアとして脱離してないのに対し、タルの分解を行った熱分解処理では、多量のアンモニアが生成し、脱離窒素中の82%にもなった。これは、熱分解によって固体から脱離する窒素の多くはタール中に存在し、それらは熱処理によってアンモニアに転換されることを示している。

4. まとめ

発酵乾燥した下水汚泥の熱分解処理について、窒素成分の挙動を中心に検討を行った。試料に含まれる窒素分のほとんどはケルダール態であり、発酵やその後の熱処理でも変化しないことがわかった。また熱処理中に脱離する窒素分は400℃以下では主にタール中に含まれており、熱分解によってアンモニアに転換されることがわかった。

5. 謝辞

本研究の一部は、「エネルギー自立型堆肥・炭化プロセスによる湿潤バイオマスの炭素固定システムの実証」事業の支援を受けて実施された。