

京大工 高松武一郎, 橋本伊織, 塩谷裕明, 大野弘, 小山武徳

2.1. はじめに

汚泥の湿式酸化法については既に Hummrich 等⁽¹⁾の研究がある。しかし反応を定量的に取扱った研究はまだ見当らない。汚泥の湿式酸化反応を定量的に扱う困難性は次のようなことにある。汚泥は非常に多くの物質から構成されており、その物質を見い出すことは非常に難しい。もしそれが可能であれば、たとえ各物質について反応モデルを同定してゆくことは非常に莫大な仕事となり、各物質ごとの反応モデルをそのまま使って数式的に扱うことは困難である。さらに工学的観点からみればそのような取扱いには疑問が残る。しかしながら反応を定量的に表現することは最適操作設計を行なうためにはどうしても必要である。このため我々は汚泥をマクロに把えて湿式酸化反応を定量的に表現することを考える。本報告では固形物の熱分解による変化を実験的に考察する。

2.2. 湿式酸化反応における汚泥のマクロ的表現

汚泥を湿式酸化反応させた場合固形物量が非常に急激に減少し、溶解性物質の量は異なった挙動を示す。このため湿式酸化反応における汚泥内容を表-1 のように大まかに分類する。ここで溶解性物質を二つに分けたのは溶解性物質といっても実際にはいろいろな物質から構成されており、それらの組成の違いをマクロに表現する為である。尚この湿式酸化反応を定量的に表現する状態量としては現在のところ、各成分(A~C)の2時間加熱重量ロム酸カリ法によるCODと重量を考える。そして表-1に示す方法で測定した値を各成分のCOD値、重量とする。

2.3. 汚泥の熱分解反応

汚泥を電磁攪拌式オートクレーフ(容量500^{cc}, 試料量300^{cc})にて酸素を圧入せずに窒素を圧入して高温高压にするとCOD、重量とも固形物量については非常に減少し、溶解性物質については増加する。ペプトン、ブドウ糖、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KCl , MgSO_4 を用いて培養した人工汚泥をドライアイスで凍結保存し、試料とした。酸素を最初から圧入した場合と窒素のみを圧入した場合の比較をFig. 2に示す。尚この時、温度、圧力などの条件は両者でほぼ一定であった。この結果Aの変化は酸素の有無にかかわらずその他の反応条件のみによることがわかる。この高温高压にしただけで変化する過程を熱分解反応と呼ぶことにする。汚泥の湿式酸化反応においては熱分解反応と酸化反応が同時に起こっていると考えられ、特に固形物量(A)は熱分解反応により一旦

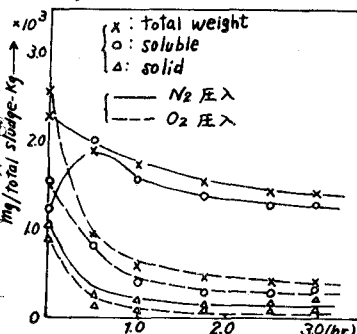
Table-1. 汚泥の模型的分類と測定法

汚泥	固形物 (A: 残す)
	溶解性物質で120°Cで Volatile しない物質 (B)
	溶解性物質で120°Cで Volatile する物質 (C)
	水

*重量測定法; 遠心分離 (2000 rpm 5 min) を用いて分離した上澄を120°Cで蒸発乾固したもの (B), 120°Cで蒸発残渣物 (A+B) の量とする。両者の差より (A) の重量を求める。熱分解反応時の (C) の重量は Mass Balance より求める。

*COD₂測定法; 重量の場合と同様、遠心分離し上澄は (B+C) のCODを測定。Total Sludge のCODを (A+B+C) のCODとし、上記蒸発乾固したBを Pure H_2O に溶解しB) のCODを測定、A) のCODはこれらの差より求める。

Fig. 1. 酸素圧入のいさよう (Weight)



溶解性物質に変化してその溶解性物質が酸化反応により変化すると考えられる。通常温式酸化反応の対象になる汚泥ではAの占める割合が非常に大きいのでAの変化をまず同定することが必要である。それもまず熱分解反応から同定することが必要である。それ故次のような実験を行った。前記同様に培養した汚泥を固形物と水以外の物質の大部分を占めるように水で洗淨しこれを試料とした。この試料を小型オートクレーフ(容量16L、試料10g)に入れ窒素を圧入する。この反応器をカネフロールに入った恒温槽に入れ、COD、重量の時間変化を測定した。このときの実験条件を表-2に、結果の一例として初期濃度の異なるものについて重量の時間変化をFig.3

Fig.2 固定窒素圧入のとき(COD)

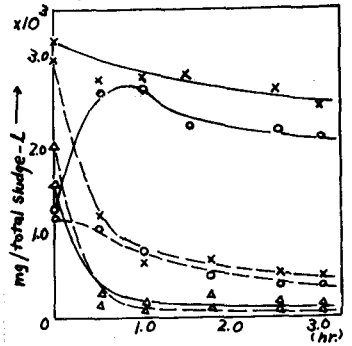
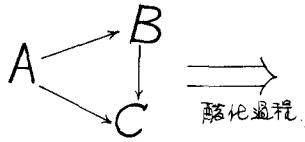


Table 2 反応条件

Run No	1	2	3	4	5	6
Ami COD(mg/l)	9830	21830	30800	9620	10300	8800
Ami Weight(mg/kg)	7080	15700	26220	7230	6450	6430
強熱残渣(mg/kg)	1150	2920	3740	1360	1090	1440
温度(°C)	217.5	216.4	217.5	246.0	177.0	220.2
圧力(Kg/cm ² -g)	66.7	65.0	66.7	91.6	49.0	85.4

(但し、圧力は計算値)

~5. に示した。表-2に掲げた温度は大抵反応時間6~8分で一定となるその温度を示す。尚Fig.3~5 では熱分解反応以外からある溶解性物質をB,C反応によってAが変化しと考えられる溶解性物質をB',C'としB,Cと区別する。反応以外からあるB,Cは熱分解によってほとんど変化しないので一定として、全体の溶解性物質の値とを差をもってB',C'の値とした。この結果Aの重量の値はほぼ汚泥の強熱残渣物量に漸近している。この反応に関与するのはAmiから強熱減量を差引いた量と考えられる。またB'は一旦増加のち減少の傾向がある。このことからB'は中間生成物になっていることが予想される。結局熱分解反応モデルとしては次のようなものが考えられる。



§4 考察

熱分解反応は上のような過程で起こっていると、実際は複雑な事反応の組み合わせになっていると考えられるから、率式モデルとして表現するには実験結果を数値的に検討しなければならない。これについては発表の際述べる。

参考文献; Hurwitz, E. Teletsklee, G. H and Gitchel, W. B.

"Net Air Oxidation of Sewage Sludge" Water & Sewer Works 112(1965)

Fig.3 AのWeight変化

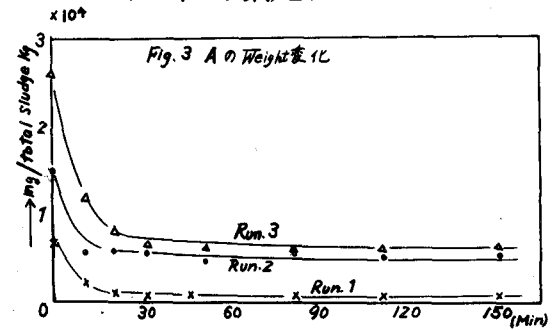


Fig.4 B'のWeightの変化

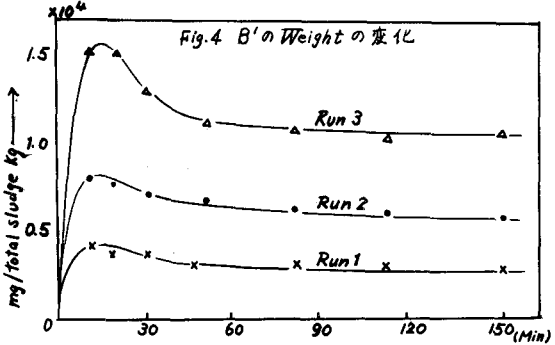


Fig.5 C'のWeightの変化

