

京都大学 工学部 正員 平岡 正勝
 京都大学 工学部 正員 ○村上 忠弘
 京都大学 工学部 助員 富田 重幸

はじめに 近年下水汚泥の処理量の増加に伴って、種々の処理法が研究開発されている。そのような処理法の一つとして、熱処理も研究開発され、わが国でも、すでに実用フロントも稼働して数年が経ち大きな役割を果たしている。しかし、以前から言われているように、沈降性、脱水性の改善、ケーキ量の減少などの有利な面と、固形物の液相側への溶出、悪臭などの不利な面がある。本研究では図-1の反応器中の溶出現象と、脱り液処理を生物処理と仮定して、ゲル透過による分子量分布とTOD、TS、DS、COD_{Cr}などの指標を用いて研究した。試料は京都市島月下水処理場の初水/余泥の濃縮汚泥で、処理条件は表-1に示した通りである。処理に用いたオートクレーブ(内容積1ℓ、電気加熱)の昇温は図-2の通りである。

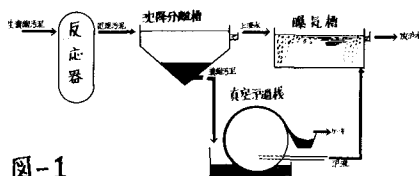


図-1

汚泥熱処理プロセスの想定フローシート

1. 溶出現象モデルの実験結果と考察
 汚泥の熱処理による溶出の反応モデルを立てる場合には、単に溶出する状況を定式化することだけが目的の場合には従来のような、固形性物質(SS)と溶解性物質(DS)という二成分系のモデルを立てば十分と思われる。しかし、熱処理脱り液はその着色の現象を伴ってもわかるように、反応の進行に伴って溶解性物質は負的にかなり変化しているものと考えられる。ゆえに、このような点をモデルに組み込むようにすることが必要不可欠となる。本研究では溶解性物質を、比較的大きな分子量のものと、小であるものとの二つの部分に分割して考え、生物処理プロセスにおける除去特性が、分子量の大小によってある程度左右されるであろうという見込のもとに、これらをそれぞれ独立した状態変数として扱えることによってこの課題に取り組むものである。溶出モデルとしては以下のような三角型反応モデルを採用した。

表-1 熱処理条件

温度 時間(分)	170℃	190℃	210℃
0	○	○	○
10	○	○	○
20	○	●	○
30	○	○	○
45	○	○	○
60	○	○	○

●は生物処理に用いた試料

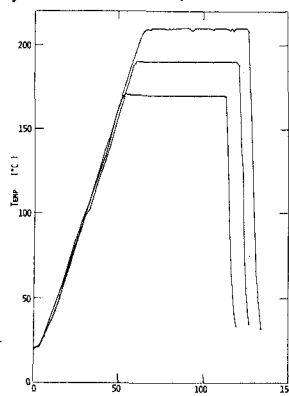


図-2 昇温曲線

図-3は溶出現象を溶解性物質のTOD値の増加を用いて表わした。5BFとは熱処理脱り液を東洋濾紙NO.5Bで予濾して得た予液、MFとは5BFを平均孔径0.45μmのメンデルフィルターによる予液である。また、図-4は予液脱り液(5BF)の煮沸率の経時変化を示したものである。また、図5～図-7はこれらの各熱処理条件で処理された熱処理汚泥MFの分子量分布はセフデックスG-25によるゲル透過法を用いて得たものである。(図は紙面の都合で大分省略したので、不足分は発表時にスライド等の方法で補足する。)

ES $\xrightarrow{k_1}$ D1 [ES]; 汚泥固形物のうち溶出可能な部分の全汚泥物質に対する比
 $\downarrow k_2$ [D1]; 分子量大の部分に属する溶解性物質の全汚泥物質に対する比
 $\xrightarrow{k_3}$ D2 [D2]; 分子量小の部分に属する溶解性物質の全汚泥物質に対する比

$$\frac{d[ES]}{dt} = -(k_1 + k_3)[ES]$$

$$\frac{d[D1]}{dt} = k_1[ES] - k_2[D1]$$

$$\frac{d[D2]}{dt} = k_2[D1] + k_3[ES]$$

横軸に展開液量を用いている。セフデックスによる分子分面では試料は分子量の大きいものから順次溶出されてくるが、これらの図から、熱処理汚泥溶解性物質の分子量分布は比較的分子量の大きな(展開液量にして80ml

前後の領域)ピーク1と比較的分子量の小さな(展開液量にして160 ml 前後の領域)ピーク2との2ヶ所にピークを有していることがわかる。そして、このピークの高さは熱処理反応の進行に伴って逐次変化している。これらのピークの挙動の意味は展開液量130ml を境界として、それより分子量の大きな部分をD1'、小さな部分をD2とし、この両者の時間的変化を見れば明らかになる。図8～図9の210℃の系列ではD1は最初から減少しているが、これは210℃に達するまでの昇温過程において、すでに減少の段階に入っているためと考えられる。なお、D1+D2は従来の二成分系モデルにおける[DS]の増加曲線に対応している。よく、溶出モデルの状態変数[ES][D1][D2]は重量基準のものを使用しているため、TODを指標として得られた分子量分布を用いて、[D1][D2]を決定するには[DS]とTODとの換算係数が必要となる。図10は[TOD]と[DS]との相関関係を示したもので、換算係数は最小自乗法により $\gamma=1.936$ を得た。この係数を用いて[D1]_{TOD}、[D2]_{TOD}を[D1]、[D2]に換算したものが図11である。

ここで一点線は[S]中の溶出しえない部分を示している。このデータをもとにして三角型反応モデルのparameter estimationを行なった結果、表2の結果を得た。ただし、この値は厳密には極値ではない。その理由は k_3 に関する値が他のものに比べて十分小さかったため、あえて三角型にしなくても逐次反応型 $[ES] \xrightarrow{k_1} [D1] \xrightarrow{k_2} [D2]$ として十分に溶出現象を表現し得るであろうとの推論から $k_3=0$ としたためである。しかし、データ自身のもつ誤差の程度に依じたbest fitができれば、それで十分とみなすべきであろう。図12はこれらのパラメータを用いた時の理論線とデータとを比較したものである。図13は、これらの速度定数の熱処理温度依存性を示したものであり、最小自乗法によって下の式を得た。

$$K_1(T) = -0.0381 + 0.000325T$$

$$K_2(T) = -0.0984 + 0.000630T$$

$$K_3(T) = 0.000$$

2. 生物処理モデルに関する実験と考察

熱処理汚泥脱り液の生物処理特性を得るために行なったものである。この目的は①にはTOD値を指標とした基質除去曲線を得るため、②には生物処理の前後における分子量分布を知るための2通りの実験を行った。しかし、②の方は試料の減圧濃縮が困難で、分り水の方へNOD物質が若干移行したため、データとしては不十分な点がある。実際に使用した活性汚泥はスギミミルクを用いて4ヶ月固相馴致した後に、2つに分けて、一方は熱処理汚泥脱り液で4ヶ月固相馴致し、一方はスギミミルクで4ヶ月固相馴致したものである。各々の槽のMLSSは表3のようである。図14は曝気によるTOD物質の除去の経過を示したものである。この図からもわかるように、脱り液による馴致の効果があらわれている。しかし、いずれの場合にも、熱処理汚泥脱り液中には生物によって処理しえない部分がかなり含まれている。

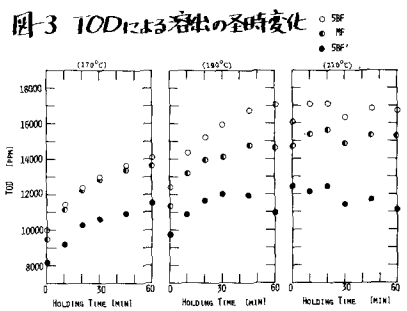


図3 TODによる溶出の経時変化

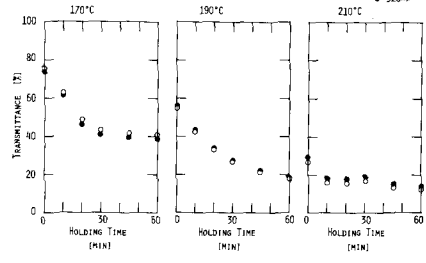
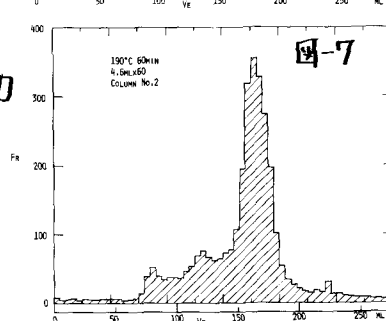
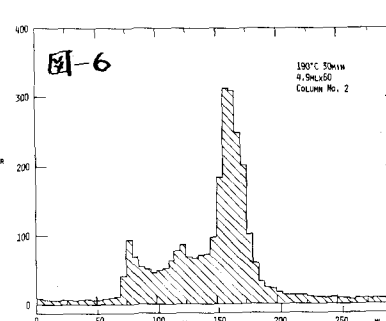
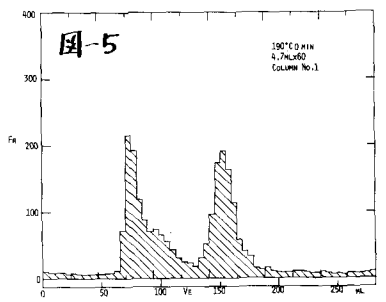


図4 熱処理汚泥脱り液の透過率



なお図中の曲線はTOD除去速度式を反応型としてのbest-fit曲線である。反応次数および反応速度定数は図中に示した通りである。また、図-15は生物処理前後における熱処理脱液の分子量分布を示したものであるが、TOD除去率の基質分子量に対する依存性は当初予想していた程に顕著でなかった。しかし、脱液容量130mlを境界として処理性の差がみとめられたため、この値をD1'とD2'の境界点とした。

おわりに 本研究では、下水汚泥の熱処理プロセスの脱液の処理を生物処理として想定しているが、分子量分布を用いて評価しているので、他の処理プロセスを用いる場合にも応用できると考えている。

本研究は、上記の3名と武田信生氏、戸島広明氏との共同で行なったものである。

図-8 TODによるD₁, D₂の経時変化(190℃)

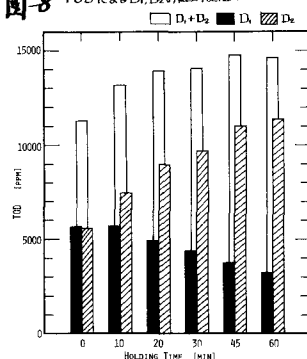


図-9 TODによるD₁, D₂の経時変化(210℃)

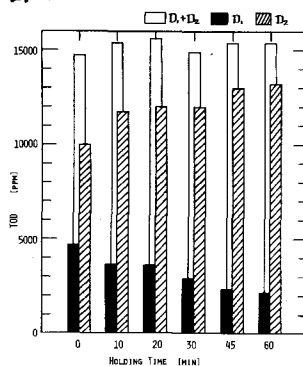


図-11

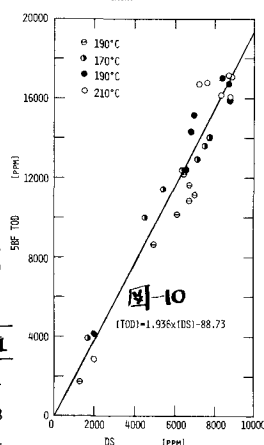
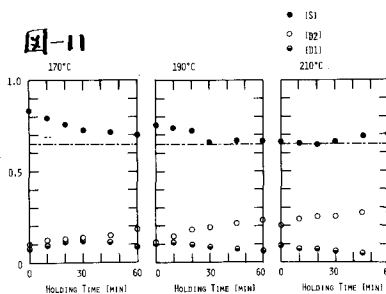


表-2 三角型反応モデルのパラメータ推定値

TEMP	k1	k2	k3	評価成績値
170℃	0.0170	0.0088	0.000	0.02211
190℃	0.0240	0.0210	0.000	0.03148
210℃	0.0300	0.0340	0.000	1.35286

表-3

活性汚泥の種類	MLSS濃度	
	INITIAL	FINAL
脱液による熱処理汚泥	5716	5846
スキムミルクによる熱処理汚泥	6790	7146

