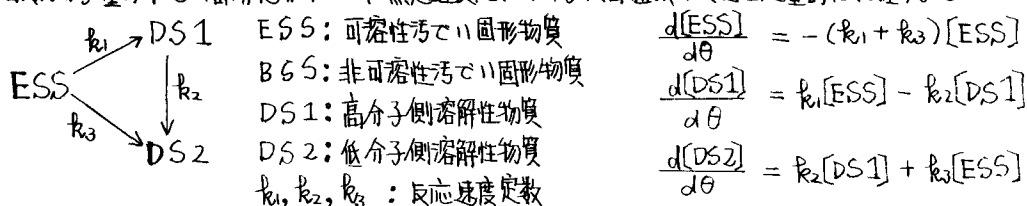


京大工学部 学生員 上田 誠一郎
正員 平岡 正勝
学生員 中村 一

1. はじめに 汚水の脱水前処理法として熱処理を採用した場合、その分離液の処理が問題となるが、その分離液の質について操作条件しのかねあから定量的な議論がなされたことは少ない。そこで、ここでは下水汚水を熱処理した場合の反応機構のモデル化を試みた結果について述べることにする。

2. 熱処理反応理論 汚水熱処理の反応モデルを立てる場合、単に溶出する状態を定式化することが目的の場合は、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れば十分と思われる。しかし、汚水熱処理プロセスに含まれる分離液処理プロセスにおける処理特性は、たとえ分離液が同じ溶解性物質濃度であったとしても、その内部組成の相違のために異なってくるものと考えられる。本研究では、熱処理反応の進行に伴う汚水溶解性物質の分子量分布(ゲルクロマトグラム)の変化を一つの目安として以下に示すような成分系の線型モデルを検討する。すなわち、分子量分布を手がかりとして溶解性物質を比較的小分子の大きい部分と比較的小分子の小さい部分に分ければ、熱処理反応における内部組成の変化を定量的に把握することができる。



I.C. at $\theta=0$ $[\text{ESS}] = [\text{ESS}]_0$, $[\text{DS1}] = [\text{DS1}]_0$, $[\text{DS2}] = [\text{DS2}]_0$. 添字0は試料汚水の値を示す
束縛条件 $[\text{ESS}] + [\text{BSS}] + [\text{DS1}] + [\text{DS2}] = [\text{TS}]$

ここで、DS1, DS2はゲルクロマトグラムの結果より換算されるDS濃度である。この換算という操作が入る理由は、ゲルクロマトグラフィーによって得られる各フラクション毎サンプル量も少なく濃度も低いために直接これを用いてDS濃度を求めるのは無理であるから、今回はTODで各フラクションを評価し、DSに換算したということである。さらに、[TS]濃度は反応を通じて一定と考えられるからTSで速度式に含まれる各項を割ることによって無次元化する。この理由は、モデルを同定する際に用いる時系列のデータをとるときに入ってくる各バッチ実験での投入汚水濃度のばらつきによる誤差を補正するためである。すなわち、状態変数をフゼのようにおきかえると $[\text{ESS}]/[\text{TS}]_0 = [\text{ES}]$, $[\text{BSS}]/[\text{TS}]_0 = [\text{BS}]$, $[\text{DS1}]/[\text{TS}]_0 = [\text{D1}]$, $[\text{DS2}]/[\text{TS}]_0 = [\text{D2}]$

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d[\text{ES}]}{d\theta} &= -(k_1 + k_3)[\text{ES}] \\
 \frac{d[\text{D1}]}{d\theta} &= k_1[\text{ES}] - k_2[\text{D1}] \\
 \frac{d[\text{D2}]}{d\theta} &= k_2[\text{D1}] + k_3[\text{ES}]
 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{I.C. at } \theta=0 \\ [\text{ES}] = [\text{ES}]_0, [\text{D1}] = [\text{D1}]_0, [\text{D2}] = [\text{D2}]_0 \\ \text{束縛条件} \\ [\text{ES}] + [\text{D1}] + [\text{D2}] = 1 - [\text{BS}] \quad (\text{ここで} [\text{BS}] \text{は一定}) \end{array}$$

となる。ここで、実験データを用いてパラメータ推定を行ない、それによって得られた k_1, k_2, k_3 の熱処理温度依存性を定式化することができたから、熱処理反応モデルは操作変数との関連のうえで確立されたことになる。

3. 実験 実験に用いた試料汚水は、下水処理場の初沉余剰混合濃縮汚水である。熱処理に用いた装置は、内容積16 mlのカプセル状リアクターであり、また、加熱は $\pm 1^\circ\text{C}$ でコントロール可能なオイルバスを用い、熱媒体としてはシリコンオイルを用いた。嫌気性熱処理の場合は N_2 ガスで、好気性熱処理の場合は O_2 ガスで加圧して実験を行った。反応温度は、好気性の場合、140, 160, 180 $^\circ\text{C}$ 嫌気性の場合 160, 180, 200 $^\circ\text{C}$

を測定し、時系列条件として、15, 30, 45, 60, 90分を各々の温度に於いてとった。昇温時間は約2分であって、この程度であれば熱処理反応過程の全容を等温系として扱うことが可能である。原料でいおよび各熱処理方法についてTS, SS, DS, および孔径0.45μmのメンブレンフィルターで吸引ろ過して得られるろ液（以下これをMFと略記する）のガルクロマトグラフィーによって得られる各フラクションのTODを測定する。使用したガルー担体はセファテックスガルーB5であり、展開液には蒸留水を用いた。

4. 実験結果 図1にMFのガルクロマトグラムの一例を示す。これらのガルクロマトグラムを見ると展開液量にして105 ml 前後の比較的分子量の大きい領域と175 ml 前後の比較的分子量の小さい領域の2つの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130 ml 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' として、この両者の時間的変化を見れば明らかになる。図2, 図3に一例として嫌気性180℃と好気性180℃の場合を示した。低分子化の傾向がはっきりわかる。ここで、D1' とD2' の境界値として展開液量130 ml という値を採用したのは、図2, 3に示すようにこれによって熱処理反応をうまく説明できることに加えて、標準物質の溶出位置から展開液量130 ml までに溶出する物質は分子量1500以上のものであると考えられ、これを境として生物処理その他の処理性が異なってくると考えたからである。すなわち、これが分離液処理特性の評価に参考になると考えたからである。さて、熱処理反応モデルの状態変数[ES], [D1], [D2]は重量基準のものを用いているために、TODを指標として得た前述の[D1'], [D2']をこれらに換算する。これには、あらかじめ求めた[MFのTOD]と[DS]の相関関係式

$$[MF-TOD] = 1.956[DS] - 3.115$$

を用いた。さらに[BS]については嫌気性200℃, 90分のデータから[BS] = 0.69とした。これらのデータを用いて、3成分系反応モデルのパラメータ推定（最大傾斜法）を行なった。図4, 図5に嫌気性200℃, 好気性160℃の場合の理論曲線と実測値を示した。また、これらのパラメータがアレニウス型で表わされると仮定してアレニウスプロットを行なった（図6は嫌気性の場合を示す）、反応速度定数の温度依存性を次式で表現できた。T: 熱処理温度(°K) R: ガス定数 (cal/mol・°K)

嫌気性熱処理

好気性熱処理

$k_1(T) = 2.57 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1.034 \times 10^4}{R \cdot T}\right)$	$k_1(T) = 3.71 \times 10^7 \exp\left(-\frac{1.863 \times 10^4}{R \cdot T}\right)$
$k_2(T) = 6.72 \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.044 \times 10^4}{R \cdot T}\right)$	$k_2(T) = 1.74 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{2.562 \times 10^4}{R \cdot T}\right)$
$k_3(T) = 3.55 \times 10^8 \exp\left(-\frac{2.093 \times 10^4}{R \cdot T}\right)$	$k_3(T) = 1.73 \times 10^8 \exp\left(-\frac{2.007 \times 10^4}{R \cdot T}\right)$

