

京都大学

正 会 員

平岡正勝

学生会員

酒井伸一

学生会員

〇三野禎男

1. はじめに

近年、下水道の普及、生活水準の向上に伴い下水処理過程から発生する下水汚泥量が年々増加している。それに伴い、汚泥の処理処分問題が深刻化してきた現在、汚泥の処理処分法の再検討が必要となった。汚泥の処理処分法を考えるにあたり汚泥の性状を把握することは重要なことである。従来の分析法(CHN等の組成分析、発熱量、強熱減量、含水率等)により、ある程度の基礎的情報を得ることは可能であるが、明確には汚泥質をとらえず、その情報から汚泥の諸特性を推察するには限界がある。そこで今回、高分子成分の同定や組成分析に有効な手段である熱分解ガスクロマトグラフィー(PGC)法を用いた汚泥分析を試みた。各処理プロセスからの汚泥の性状がPGCによって得られるパイログラムにどのように反映されるかを検討し、汚泥の諸特性とパイログラムの対応関係を求めることを分析の目的としたが、まず、パイログラムの独自性、再現性を確認したうえで、PGC法によって得られたデータから汚泥の分類を行ない、CHN組成分析、強熱減量、含水率および示差熱分析、熱重量分析の結果をもとに、分類されたグループの性格を推定することにした。

2. 実験概要

試料として、5処理場から採取した21種の汚泥と汚泥中に多く含まれていると推定されるセルロース、デンプン、カゼイン、L-グルタミン酸を使用した。以上の25種の試料に対して、CHN組成分析、含水率、強熱減量の測定、示差熱分析、熱重量分析およびPGC法による分析を行った。PGCの操作条件を表.1に示しておく。

3. 分析結果、考察

CHN組成分析結果を表.2に示す。表より一般的に汚泥中の窒素分は初泥汚泥中に少なく、ばう気槽、余剰汚泥で増加し、脱水することによって再び減少する傾向が得られた。

PGCの再現性の検討は、ピーク出現の保持時間およびピーク高さ、試料量の相関関係を求めることによって行なった。その結果、再現性の乏しいと思われるピークが全体の一割程度あった。再現性の乏しいピークのほか、隣接するピークとの分離が困難なピークを除いて、ピーク高さを試料の可燃分1mgあたりに換算して汚泥分類のデータとした。得られたパイログラムから熱分解温度の高量化に伴い発生ピーク数が増加すること、発生ガスの低分子量化がみられていることが確かめられる。

汚泥の分類にはクラスター分析(ワード法)を用いた。熱分解温度380℃のクラスター分析結果としてデンドログラムを図.1に示す。図.1において試料は3つに大別できる。脱水ケーキの示差熱分析結果によれば、

理場の脱水ケーキの発熱反応が大きいことを除いて、他の4つの脱水ケーキのパターンは非常によくにているが、図.1に示す結果はこれとよく対応しており、A処理場を除く4つの脱水ケーキは第1クラスターに集まる

表.1 PGCの操作条件

PYROLYSIS TEMP.	380 °C
	535 °C
	690 °C
COLUMN PROG.	INITIAL 70 °C
	5°C/MIN
	FINAL 120 °C
FID	H ₂ 0.55 cc/min
	AIR 0.30 cc/min
TEMP.	220 °C
ICD	220 °C
CARRIER GAS	He 0.21 cc/min at 70 °C

表.2 CHN分析結果

		可燃分ベース			固定分ベース			IG LOSS
		H	C	N	H	C	N	
A	初泥汚泥	6.72	45.97	5.90	5.85	39.98	5.20	66.96
	余剰汚泥	6.76	47.36	10.69	5.73	40.34	9.04	64.75
	脱水ケーキ	6.43	47.77	7.75	5.71	42.33	6.67	68.62
	ばう気槽汚泥	6.67	46.69	7.84	5.93	42.96	7.18	61.60
B	初泥汚泥	7.23	49.45	6.70	6.04	41.65	3.92	63.57
	余剰汚泥	7.75	44.11	7.83	4.06	23.01	4.09	52.18
	脱水ケーキ	7.10	41.56	5.45	2.11	12.34	1.68	29.67
	ばう気槽汚泥	7.28	41.57	6.57	4.23	24.59	3.88	59.05
C	初泥汚泥	6.73	48.37	5.64	4.26	30.60	3.58	63.42
	余剰汚泥	7.11	47.94	5.82	5.95	40.24	8.29	63.93
	脱水ケーキ	6.63	46.82	5.63	5.93	39.45	8.33	64.32
	ばう気槽汚泥	6.57	52.71	11.62	5.14	41.99	9.08	78.20
D	初泥汚泥	6.97	48.34	10.12	5.89	40.82	8.55	64.48
	余剰汚泥	6.71	51.48	11.75	5.37	43.27	9.42	60.23
	脱水ケーキ	7.05	53.38	11.59	5.65	42.84	9.30	60.40
	ばう気槽汚泥	6.98	48.37	6.36	4.73	32.72	4.26	66.82
E	初泥汚泥	7.44	51.01	10.65	5.48	37.55	7.84	73.61
	余剰汚泥	7.08	48.57	10.10	5.31	36.60	7.57	74.93
	脱水ケーキ	7.73	51.26	10.80	5.71	37.87	7.98	73.88
	ばう気槽汚泥	7.99	54.34	11.24	5.46	37.14	7.68	69.69
F	初泥汚泥	7.29	44.24	7.42	3.75	22.76	3.62	51.50
	余剰汚泥	5.96	40.75	9.61	5.96	40.75	0.61	100
	脱水ケーキ	6.28	38.14	9.62	6.28	38.14	0.62	100
	カゼイン	6.66	47.17	12.75	6.66	47.17	12.75	100
G	L-グルタミン酸	5.64	37.15	9.01	5.64	37.15	9.01	100

(IG LOSSは950℃値)

っている。同様に、示差熱・熱重量分析においてよく似たパターンを示した初泥汚泥と混合汚泥は第2クラスターにまた、第3クラスターにはCHN組成分析において、比較的N分の高かったばら、気槽・余剰汚泥の大部分が集まった。今回の分類では、混合汚泥は初泥汚泥と同クラスターに分類されたが、これは初泥汚泥と余剰汚泥の混合割合によってクラスター遷移するものと思われる。熱分解温度550℃のクラスター分析の結果は4つのクラスターに大別できたが、おのののクラスターの特徴は推定できなかった。熱分解温度690℃のクラスター分析結果としてデンドログラムを図2に示す。図2に示すように3つに大別すると、2,3の例外はあるが第1クラスターにはB処理場汚泥、第2クラスターにはA処理場汚泥、第3クラスターにはD処理場、E処理場の汚泥が含まれており汚泥の処理プロセスによる変化よりもむしろ地域の特徴が反映されている分類といえるだろう。535℃におけるクラスター分析結果において、各クラスターの特徴の推定が困難であったのは、その遷移領域であるためではないだろうか。

4. おわりに

3.において示したように、PGC分析は低い熱分解温度では汚泥の処理プロセスによる変化を、また、高い熱分解温度(690℃)では、地域の特徴を示すと思われるが、熱分解温度が低い場合、分解度の劣化やタールによるカラム効率の低下など装置的な面に問題が出てくる。今後の実験により、PGCの操作条件の検討を行い、最適な操作法、および、カラム充填剤の決定を行えば、PGC法は汚泥分析の有効な手法と成り得るであろう。

今後、汚泥の沈降特性、脱水特性、乾燥特性、燃焼特性などの実験を行ない、汚泥の特性を十分把握したうえで、PGC法による分析を行ない、処理特性とパイログラムの対応関係を明らかにして行きたい。そして、処理特性との対応関係を明らかにした数種の汚泥のパイログラムを計算機に記憶させ、指標判定法により汚泥の同定を行えば、同時にその汚泥の処理特性も把握できるだろう。しかし、すべての分析法がそうであるように、PGCにも得手不得手があり、複雑な組成および分子構造をもつ汚泥の分析は1つの方法でなく数種の分析手法を用いて行なう必要がある。

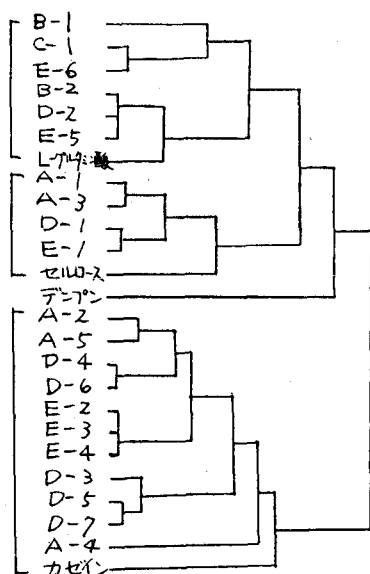


図1 クラスター分析結果(Pyrolysis Temp. 380℃)

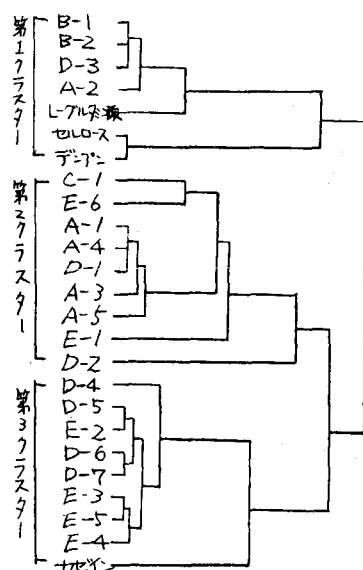


図2 クラスター分析結果(Pyrolysis Temp. 690℃)

A, B, C, D, Eは処理場、数字は表2に付したとおり汚泥をあらわす。