

亜臨界水処理後の余剰汚泥の嫌気性処理における生分解性の把握

山口大学大学院 ○吉田健一 今井剛 荒金光弘 浮田正夫 関根雅彦 樋口隆哉
宇部高等専門学校 村上定瞭 竹内正美

1. 研究背景及び目的

わが国における産業廃棄物の排出量は年間約4億トンにも達する。そのうち下水汚泥が占める割合は全体の約5分の1であり、今後、下水道普及率の向上に伴いその発生量は増加するものと考えられる。現在の廃棄物最終処分場の逼迫を考えると、その発生量を削減すること、ならびにそれを有効利用することが必須である。現在、余剰汚泥の減量化およびそのバイオガス化の効率向上を目指した研究開発が積極的に進められている。旧来、嫌気性微生物による処理だけでは汚泥の減量化に限界が存在することも認識されているため、さらなる高率化を果たす方法のひとつとして、さまざまな物理、化学または生物学的処理を用いることで汚泥を可溶化し、嫌気性消化効率を向上させる方法が研究されている。そこで昨年度、本研究グループは亜臨界水を利用することで汚泥の可溶化を図り、その後、嫌気性処理（UASB法）を行うことによって汚泥の減量化およびバイオガス化の効率向上を目指した。しかしながら亜臨界水処理によって得られた可溶化汚泥をUASB装置に連続投入しても、グラニュールの失活により高い除去率が得られなかったり。その対策として行った実験により、可溶化汚泥に微量栄養塩を添加することで若干除去率を向上させることができた。しかし、さらなる除去率向上のためにはUASB法の処理に適するように亜臨界水処理の設定条件を把握する必要がある。そこで本研究では、回分式亜臨界水処理において反応時間と反応温度を変化させることで、UASB法の処理に適するように亜臨界水処理の運転条件の検討を行った。

2. 亜臨界水について

本研究で用いた亜臨界水は高温高压な状態の水のことである。亜臨界水は水のイオン積が大きく加水分解力が最大となるという特徴を持つ。従って汚泥が生分解可能なレベルの分子サイズまで可溶化することができる。

3. 実験方法

3.1 供試汚泥

本実験で使用した汚泥は山口県内の下水処理施設で採取した余剰汚泥（MLSS=約19000mg/L）である。処理対象汚泥に余剰汚泥を用いた理由としては、汚泥自体の生分解性が低い（あるいは、分解に要する時間が長い）ことに加え、他の動植物由来の固形成分や繊維質などがほとんど含まれておらず、汚泥を構成する高分子物質のみを考慮できるからである。

3.2 余剰汚泥における回分式亜臨界水処理

本研究で用いた亜臨界水処理装置を図1に示す。反応容器は容積100mLのインコネルという合金製で、この中に汚泥と攪拌用ステンレス球を入れて密閉した。また、亜臨界水処理装置を安全に操作するため、ならびに反応容器の構造上の都合から反応器の供試汚泥量は60mLとした。密封された反応容器を加熱・保温する容器に収納し、その収納容器を振とう器に取り付けた。振とう攪拌時において、温度制御器を用いて反応容器を加熱した。反応時間と反応温度は表1に示す通りである。反応終了後、収納容器を開けて反応容器を送風により室温になるまで30分間冷却した。亜臨界水処理された汚泥のろ過液（ポアサイズ：1μm）を可溶化汚泥とした。そして可溶化汚泥のTOC濃度（島津製作所TOC-5000）、可溶化率を測定した。可溶化率の計算方法を以下に示す。

$$\text{可溶化率}(\%) = 100 \times \{1 - (\text{処理後汚泥のMLSS濃度}) / (\text{未処理汚泥のMLSS濃度})\}$$

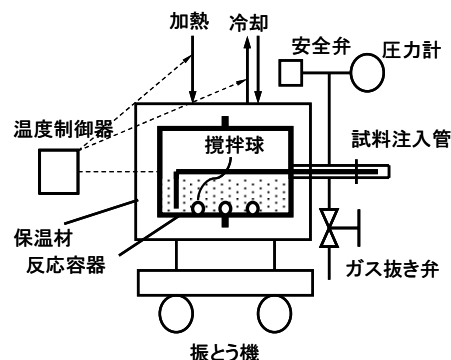


図1. 回分式亜臨界水処理装置における概略図

表1. 回分式亜臨界水処理における実験条件

反応温度(°C)	反応時間(分)
150	60
200	15
200	60
200	180
300	60

キーワード：亜臨界水処理、可溶化、嫌気性処理、下水汚泥

連絡先：〒755-8861 山口県宇部市常盤台2-16-1 山口大学大学院理工学研究科 TEL0836-85-9312

3.3 バイアル回分実験による可溶化汚泥の生分解性把握

亜臨界水処理後の余剰汚泥（可溶化汚泥）について回分式バイアル実験を実施することにより、可溶化汚泥における分解速度を測定した。なお、分解速度とは基質が消費される速度をバイアル瓶内のVSSで除したものと示した。

図2にバイアル実験装置の概略を示す。バイアル実験の方法は、可溶化汚泥（表1参照）5.5mLを種汚泥の嫌気性消化汚泥50mLと一緒に75mLのバイアル瓶に投入し、ヘッドスペースを窒素ガスで置換し、ブチルゴム栓とアルミシールで密閉した後、35℃に設定した恒温振とう槽に設置し、100(Stokes/min)で振とう培養した。経時的にサンプリングしたものについて実験終了後、揮発性脂肪酸(VFA)をガスクロマトグラフ(島津製作所GC-8APF)により測定した。

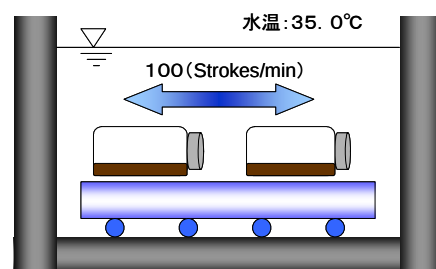


図2. バイアル実験装置概略図

4. 実験結果と考察

表2に可溶化汚泥の分解速度を、図3にその際のVFA蓄積量を示す。表2より、反応温度が200℃の場合、反応時間が15、60、180minと長くなっても可溶化率に大きな変化はみられなかったが、分解速度は高くなったことがわかる。これは、反応温度が一定であれば、可溶化汚泥の分解速度は反応時間に依存することを示している。次に、反応時間が60minの場合、反応温度が150℃、200℃、300℃と上昇に伴い可溶化率は高くなったが、逆に分解速度は低下したことがわかる。これは、反応温度が高いほど汚泥中のSS成分を液中に可溶化させることでSS濃度を減少させることができるが、SS成分が減少することが分解速度の上昇にそのまま繋がるわけではないといえる。また図3より、VFAの蓄積量はどの条件においても非常に少なかった。よって、可溶化汚泥中には生物分解可能な有機物がほとんど存在しないことがわかる。以上の結果より、汚泥を可溶化したことで例えば色度のような難分解性の溶解性有機物が生成したと考えられる。熱処理による着色副産物の生成は一般にメイラード反応と呼ばれ、還元糖やアミノ酸が反応してメラノイドが生成され、メラノイドは難分解性であり毒性を有するという報告がある²⁾。本研究においても、余剰汚泥を亜臨界水処理した際、メラノイドが生成した可能性がある。実際に、可溶化汚泥は茶褐色に着色していることも確認された。

表2. 可溶化汚泥の分解速度

運転条件	TOC(mg/L)	可溶化率(%)	分解速度(mg/gVSS/hr)
150℃-60min	3090	13.3	0.93
200℃-15min	3820	58.3	0.76
200℃-60min	3640	57.1	0.84
200℃-180min	3660	61.4	0.87
300℃-60min	3120	68.1	0.58

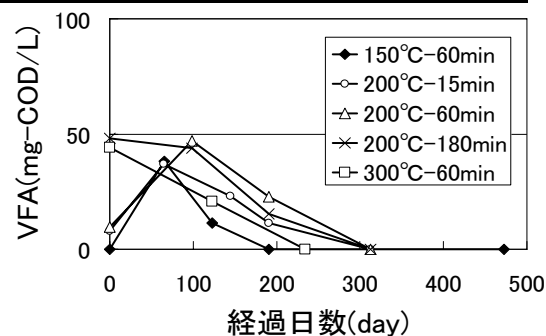


図3. 可溶化液におけるVFAの経日変化

昨年度行った研究では亜臨界水処理における反応温度は200℃であり、前述のように、得られた可溶化汚泥の生分解性が低く、嫌気性処理における除去率が低かった¹⁾。そこで表2より、200℃と150℃、300℃を比較すると、150℃における分解速度が最も高いことがわかる。よって余剰汚泥における亜臨界水処理は200℃より低い温度（今回は150℃付近）で処理を行うことが可溶化液における生分解性が向上すると考えられる。

5. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。①余剰汚泥の亜臨界水処理において反応温度が一定の場合、可溶化液の分解速度は反応時間が長い方が速かった。②反応時間が一定の場合、反応温度が高い方が可溶化率は高くなるが、分解速度は低かった。③可溶化汚泥における生分解性向上のためには、亜臨界水処理における反応温度を150℃付近に設定することが望ましいと考えられる。

参考文献

- (1) 荒金光弘他：連続式亜臨界水処理法およびUASB法の組み合わせによる下水汚泥からのメタンガス回収に関する実験的研究，環境工学研究論文集 Vol. 42, 2005, pp. 415-422
- (2) 高島正信他：下水汚泥の嫌気性消化における熱酸化処理の効果，環境工学研究論文集 Vol. 42, 2005, pp. 377-384