

# 水熱反応を利用した汚泥削減化システム に関する基礎的研究

奥田 友章<sup>1</sup>・古崎 康哲<sup>2</sup>・村上 定暲<sup>3</sup>・笠原 伸介<sup>4</sup>・石川 宗孝<sup>5</sup>

<sup>1</sup>学生会員 工修 大阪工業大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

<sup>2</sup>正会員 博(工) 株式会社メイケン (〒658-0021 神戸市東灘区深江本町 3-5-25)

<sup>3</sup>正会員 理博 宇部工業高等専門学校教授 物質工学科 (〒755-8555 宇部市常磐台 2-14-1)

<sup>4</sup>正会員 博(工) 大阪工業大学講師 工学部土木工学科 (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

<sup>5</sup>正会員 工博 大阪工業大学教授 工学部土木工学科 (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

水熱反応を利用した汚泥削減化システムの基本設計に必要な水熱反応条件に関する知見を得ることを目的とし、水熱反応温度、反応時間および注入汚泥濃度が、汚泥の可溶性、低分子化、ガス化の各特性に及ぼす影響、水熱反応温度が、可溶性の生分解性に及ぼす影響について検討した。その結果、(1) 汚泥の水熱反応は、先ず汚泥が溶解化し、次に溶解成分のガス化が進行する逐次反応であること、(2) 反応温度が高いほど、反応時間が短くなること、(3) 150 °C (0.6 MPa) 以上の水熱反応により、汚泥の約 85 % が可溶性化されること、(4) 反応温度が高くなるにしたがって低分子化が進行し、可溶性の生分解性はわずかに増加すること、(5) 可溶性液と人工下水の混合液は、微生物を馴致することにより 6 時間程度で分解されること、を明らかにした。

**Key Words :** hydrothermal reaction, excess sludge, solubilization, depolymerization, biodegradation

## 1. はじめに

下水処理施設から排出される汚泥量は下水道の普及に伴い着実に増加している。この汚泥のほとんどが埋立処分されており<sup>1)</sup>、近年、埋立地の確保が難しくなるとともに処分費が高騰していることから、解決策の一つとして汚泥削減化技術の開発が必要となっている。汚泥削減化技術としては、最近、オゾン<sup>2)</sup>や水熱反応<sup>3)</sup>、高速回転ディスク<sup>4)</sup>、湿式ピーズミル<sup>5)</sup>、好熱細菌<sup>6)</sup>などを用いて物理化学的あるいは生物学的に汚泥を可溶性化処理し、その処理液を再度生物処理することにより微生物由来の汚泥を削減する技術が注目を集めている。この中で、水熱反応を利用する技術は、亜臨界域の高温高压水の加水分解反応によって汚泥を低分子化し、可溶性化する技術である<sup>3)</sup>。

水の 374 °C、22.1 MPa の状態を臨界点と呼び、臨界点以上の水を超臨界水といい、気体と液体の海面が消失する。また、臨界点以下の水を亜臨界水といい、酸・アルカリの性質が極めて強く加水分解能を有する<sup>7),8)</sup>。従来の高温高压水を利用した汚泥処理技術には、液状化、油化、原料化および湿式酸化があ

る。液状化<sup>9)</sup>は低温で生物細胞を破壊し、細胞質を漏出させて脱水汚泥等を流動化することによりパイプ圧送や噴霧焼却等操作性の向上を図る技術である。油化<sup>10)</sup>は炭酸ナトリウム等の触媒存在下の亜臨界水で、脱水汚泥を加水分解して低分子化し、さらに、脱炭酸・脱アミノ・再結合等により適当な分子量の炭化水素成分に富む油状物質を生成させる技術である。原料化は、汚泥を亜臨界水により糖・アミノ酸・脂肪酸等に加水分解し、工業原料として利用する技術である。湿式酸化<sup>11)</sup>は亜臨界水または超臨界水で、酸素や過酸化水素等の酸化剤と反応させ、汚泥を水、二酸化炭素、窒素酸化物等へ無機化する技術である。しかし、一般に酢酸、アンモニアまでは容易に酸化されるが、二酸化炭素や窒素酸化物にまで完全に酸化するには触媒が必要である。

著者ら<sup>3)</sup>は、装置化や運転エネルギーを考慮して、臨界点以下の水熱反応と生物処理を組み合わせた『水熱反応を利用した汚泥削減化システム』(以下、本システムと略す。)の開発を行っている。本システムは図-1 に示すようなフローとなり、その原理は次のようになる。活性汚泥は多数の微生物により構成されており、微生物の細胞は細胞質と外側を包む

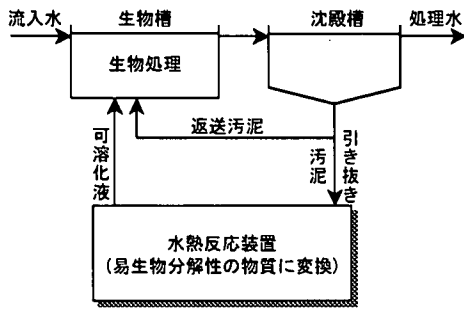


図-1 本システムのフロー

細胞壁からできている。細胞質は比較的分解され易いが、細胞壁は難分解性の高分子からできており、通常の生物機能による代謝分解は困難であるが、亜臨界域での水熱反応を利用することにより、易生物分解性の物質へ低分子化・可溶化することができる。本システムは、この可溶化液を生物槽へ返送して微生物により分解させるものである。

本システムでの低分子化・可溶化とは、汚泥を構成する微生物細胞の基本単位分子である糖・アミノ酸・脂肪酸等への完全な分解ではなく、難分解性の生体高分子物質を微生物で代謝可能な分子サイズにまで解重合することであるので、水熱反応の温度・圧力を低くできるのが特徴である。しかしながら、実際に下水処理場汚泥を対象に検討した例は少なく、どの程度の水熱反応条件で汚泥を可溶化処理すれば良いかわかっておらず、また、水熱反応による汚泥の可溶化特性や可溶化液の生分解性についてはほとんど明らかにされていないのが現状である。

そこで本研究では、水熱反応を利用した汚泥削減化システムの基本設計に必要な水熱反応条件に関する知見を得ることを目的とし、下水処理場の返送汚泥を可溶化処理した場合における、水熱反応温度、反応時間および注入汚泥濃度が、汚泥の可溶化、低分子化およびガス化の各可溶化処理特性に及ぼす影響について検討した。また、本システムでは、水熱反応によって処理された可溶化液を生物槽に返送して生物分解することから、水熱反応温度が可溶化液の生分解性に及ぼす影響についても検討した。

## 2. 水熱反応による汚泥の可溶化処理特性

### (1) 概説

ここでは、水熱反応を利用した汚泥削減化システムの基本設計に必要な亜臨界域での水熱反応条件に関する知見を得ることを目的とし、下水処理場汚泥を可溶化処理した場合における、水熱反応温度、反

応時間および注入汚泥濃度が、汚泥の可溶化、低分子化およびガス化の各可溶化処理特性に及ぼす影響について検討した。なお、亜臨界域では液相と気相の2相が存在するので液相および気相の両反応が起こる。液相ではイオン反応である加水分解反応が主体であるが、気相ではラジカル反応が主体で熱分解、再結合、脱水縮合、脱炭酸等の各反応が同時に進行する。反応容器内の水の充填率、反応温度、反応時間、共存する無機イオン等により異なるが、水熱反応温度が高くなるほど、気相反応が激しくなり、油状物質・炭化物の生成や揮発性有機低分子物質の生成量が多くなる。本システムでは、汚泥を構成する細菌等の細胞を加水分解して低分子化・可溶化することが目的であるので、熱分解、再結合、脱水縮合、脱炭酸等のラジカル反応は副反応となる。ガス化とは副反応によって生じた炭酸ガスや揮発性有機低分子物質が生じることをいう。

### (2) 実験方法

#### a) 回分式水熱反応装置および水熱反応条件

図-2 に示す回分式水熱反応装置を用いて汚泥の可溶化処理実験を行った。反応装置は容積 100 mL のインコネル製反応容器にスチール球を入れたものである。これを振とう機に取り付けて反応液を攪拌し、反応の促進と温度分布の均一化を図った。反応装置内の圧力は、液相での加水分解を促進させるため、図-3 に示すように水の飽和蒸気圧より高い圧力とした。昇温時間は約 30 分、冷却時間は約 30 分とし、昇温終了から冷却開始までの反応を保持した温度、時間をそれぞれ反応温度、反応時間とした。

供試汚泥は、表-1 に示す性状の下水処理場（標準活性汚泥法、最初沈殿池あり）の返送汚泥を用いた。反応容器に汚泥を 50 mL 注入し、表-2 に示す条件で実験を行った。実験 I では、各反応温度における可溶化処理特性を検討するために、反応時間を 60 min、汚泥濃度を 10,000 mg/L とし、反応温度を 120~360 °C に変化させて実験を行った。実験 II では、各反応時間における可溶化処理特性を検討するために、実験 II-1 では反応温度を 150 °C、汚泥濃度を 10,000 mg/L とし、反応時間を 10~120 min に変化させて実験を行い、実験 II-2 では反応温度を 330 °C、汚泥濃度を 10,000 mg/L とし、反応時間を 0~120 min に変化させて実験を行った。実験 III では、各注入汚泥濃度における可溶化処理特性を検討するために、反応温度を 150 °C、反応時間を 60 min とし、汚泥濃度を約 5,000~31,000 mg/L に変化させて実験を行った。また、実験 II、実験 III の実験条件は、実験 I の結果を参考に設定した。

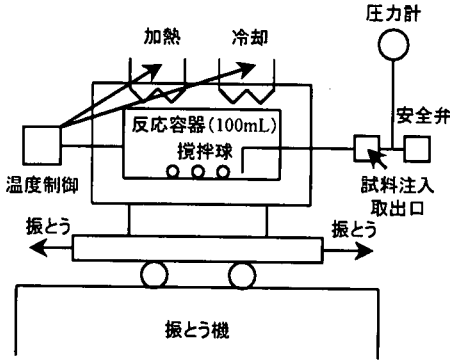


図-2 回分式水熱反応装置

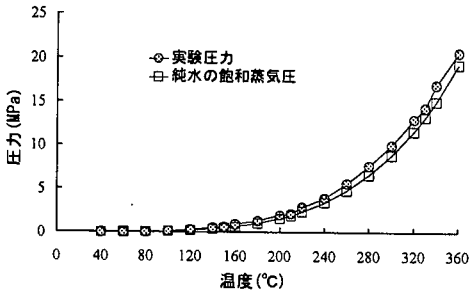


図-3 温度と圧力の関係

表-1 汚泥の性状

項目	濃度 (mg/L)
汚泥濃度	10000
蒸発残留物	13402
強熱残留物	4267
強熱減量	9135
TOC	4091
BOD <sub>5</sub>	4082
COD <sub>Cr</sub>	11465
全糖	1828

表-2 可溶化処理実験の実験条件

実験	反応温度	反応時間	汚泥濃度
	°C	min	mg/L
I	120~360	60	10000
II-1	150	10~120	10000
II-2	330	0~120	10000
III	150	60	約5000~31000

b) 分析方法

本研究では、水熱反応後の可溶化液を GF/C ろ紙 (粒子保持能力 1.2 μm) でろ過し、ろ紙に阻止された物質を懸濁性物質、通過した物質を溶解性物質とした。分析項目およびその方法を以下に示す。

SS および溶解性 BOD<sub>5</sub> (D-BOD<sub>5</sub>) は下水試験方

表-3 ゲルろ過の諸条件

ゲル担体	Sephadex G-25 Fine (排除限界 5000 Da)
ベッド高	90cm
押し出し液	蒸留水
押し出し流量	92mL/min
試料注入量	10mL
1フラクション体積	10mL

法に準拠して測定した。全有機炭素 (TOC) および溶解性有機炭素 (DOC)、懸濁性有機炭素 (POC) は全有機炭素計 (島津製作所, TOC-5000A) を用いて測定した。全糖は硫酸-フェノール法<sup>12)</sup>によって測定した。溶解性有機物の分子量分画は、Sephadex g-25 fine (排除限界 5,000 Da) を担体とするゲルろ過により行った。ゲルろ過の諸条件を表-3 に示す。

(3) 実験結果および考察

a) 各水熱反応条件における残留 SS 量

図-4 に各反応温度における残留 SS 量を示す。反応前の汚泥 (SS) 量が 500 mg であるのに対し、反応温度が 150 °C から可溶化液の残留 SS 量は約 75 mg に減少し、汚泥の約 85 % が可溶化している。また、反応温度が 150 °C 以上の条件においても同様の結果であった。このことは、汚泥中の SS 成分のほとんどが 150 °C の反応温度で分解を受け、可溶化されることを示している。

図-5 に各反応時間における残留 SS 量を示す。反応前の汚泥量 500 mg に対し、反応温度が 150 °C の場合、反応時間を長くするとともに残留 SS 量は減少し、反応時間が 60 min から可溶化液の残留 SS 量は約 75 mg に減少した。その後は、さらに時間を長くしても残留 SS 量に大きな変化は見られなかった。このことは、反応温度が 150 °C の場合、汚泥中の SS 成分のほとんどが、60 min の反応時間で十分に可溶化されることを示している。次に、反応温度が 330 °C の場合、反応時間が 0 min (温度が 330 °C に到達した瞬間に冷却) から可溶化液の残留 SS 量は約 75 mg に減少しており、その後、さらに時間を長くしても同様の結果であった。このことは、反応温度が高いほど反応が速く進むことを示しており、昇温・冷却中に反応が進み、汚泥が十分に分解されたと考えられる。

図-6 に各汚泥濃度における水熱反応前の汚泥量に対する反応後の SS 量の比 (以下、残留 SS 比と略す。) を示す。汚泥濃度 20,000 mg/L 以下を試料とし

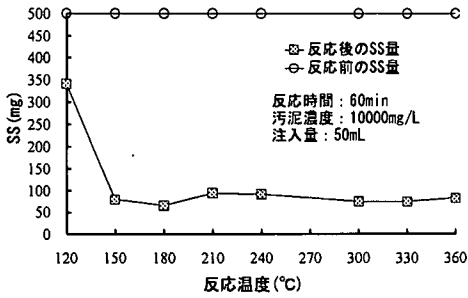


図-4 各反応温度における残留SS量(実験I)

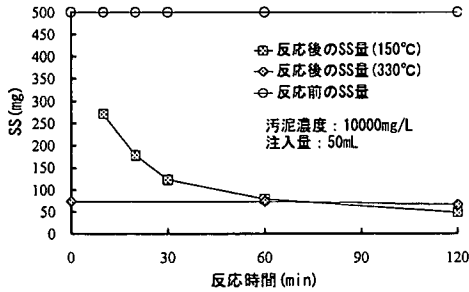


図-5 各反応時間における残留SS量(実験II)

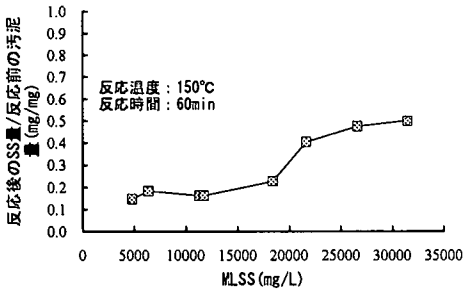


図-6 各汚泥濃度における残留SS比(実験III)

た場合、残留SS比は0.2前後であったが、20,000 mg/L以上では0.45前後となり、可溶化しにくくなることがわかった。

#### b) 各水熱反応条件におけるTOCの物質収支

汚泥の水熱反応に及ぼす因子として、反応温度、反応時間、反応容器内の試料混合物の充填率、汚泥濃度等が上げられる。本実験では、反応容器内の汚泥混合液の充填率を50%とした。反応温度、反応時間および汚泥濃度の各因子を変化させて水熱反応後の固形成分、溶解成分およびガス成分の各成分についての物質収支をTOCで示したものが図-7~9である。GOC(ガス状TOC=初期TOC-POC-DOC)には、ガス状有機物の他に有機物の脱炭酸化により生じた二酸化炭素等の無機炭素も含まれる。図-9については、汚泥の注入量(濃度)が異なる

ので、初期TOCに対する比率で示した。

反応時間60min、汚泥濃度10,000 mg/Lの実験条件での反応温度の影響については、温度上昇とともに固形成分が急激に減少し、150°C以上でほぼ一定となっている。溶解成分は温度上昇とともに増加して180~210°Cで最大に達し、それ以上の温度では減少している。ガス成分は150°Cまでは急激に増加しているが、150~240°Cで増加率が減少し、240°C以上でガス成分が再び増加している。

反応温度150°C、汚泥濃度10,000 mg/Lの実験条件での反応時間の影響については、固形成分は反応時間とともに急激に減少し、60min以上では減少率が低下している。溶解成分は10min以内で急激に増加し、その後の増加率は減少している。ガス成分は反応時間とともに一様に増加している。反応温度330°C、汚泥濃度10,000 mg/Lの条件での反応時間の影響については、反応時間0minでも反応がかなり進行しており、反応温度150°Cで120min反応させた場合よりも水熱反応が進行している。なお、本実験では所定温度までの昇温時間が30min、設定温度に達してからの保持時間を反応時間とし、所定の保持時間を経過してから約30min冷却して常温付近まで下げた。したがって、昇温および冷却の過程でも水熱反応が進行している。反応温度が高くなるほど、昇温・冷却過程における水熱反応の割合が高くなるが考えられる。

反応温度150°C、反応時間60minの実験条件での汚泥濃度の影響については、汚泥濃度が低くなるほど固形成分の割合が減少し、18,000 mg/L以下ではほぼ一定となっている。溶解成分の割合は本実験条件の範囲内ではほぼ一定である。ガス成分の割合は汚泥濃度の減少とともに増加して、18,000 mg/L以下ではほぼ一定となっている。

以上の反応温度、反応時間および汚泥濃度をそれぞれ操作因子とする汚泥の水熱反応に及ぼす影響についての実験結果は、多少の異差は認められるものの、いずれも操作因子の変化に伴って固形成分が減少し、溶解成分は増加して減少し、ガス成分は増加している。このことから以下の結論が得られる。汚泥の水熱反応においては、まず、加水分解反応により汚泥の構成物質が低分子化されて溶解し、次に溶解成分のガス化が進行する逐次反応である。ここで、溶解成分がどのような成分であるかはこの実験では不明であり、今後、成分分析を行う必要がある。また、ガス成分はおそらく前述したように、気相でのラジカル反応による熱分解、再結合、脱水縮合、脱炭酸等によって生じた炭酸ガス、揮発性有機低分子物質等が考えられるが、ガス成分の分析も行っていない

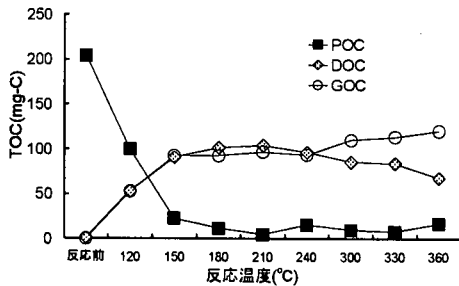


図-7 各反応温度における TOC の物質収支 (実験 I)

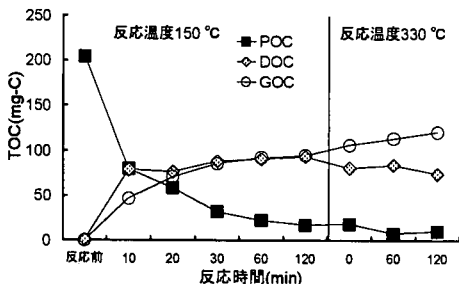


図-8 各反応時間における TOC の物質収支 (実験 II)

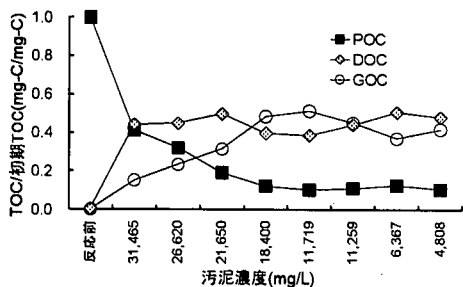


図-9 各汚泥濃度における TOC/初期 TOC の比 (実験 III)

ので、今後の検討課題である。さらに、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ および $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等の共存イオンが水熱反応を促進し、汚泥処理操作における反応温度の低下や反応時間の短縮に効果がある<sup>13)</sup>ことが知られており、個々の処理施設の汚泥により水熱反応の状況も異なることが予想される。なお、図-9に見られる汚泥濃度の影響については、汚泥量が多いので逐次反応の初期過程である汚泥の溶解化に時間を要すること、および、触媒作用を有する共存イオン(濃度一定)と汚泥(濃度変化)との量的比率が異なること等の理由が考えられるが、今回の実験結果のみから考察することは困難であり、汚泥濃度の影響についてはさらに検討を要する課題である。

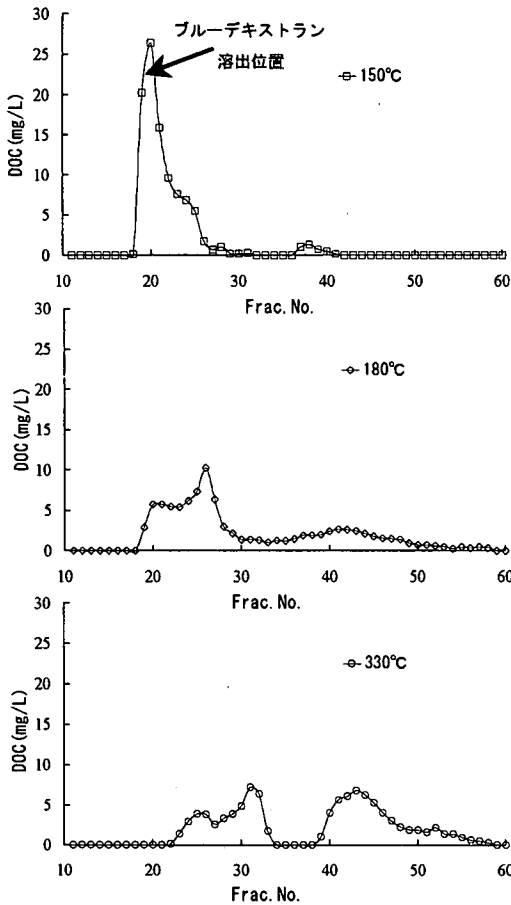
### c) 各水熱反応温度における溶解性有機成分の質変化

図-10は反応温度150℃、180℃および330℃で汚泥を可溶化処理したときの、可溶化液中有機物の分子量分布を示したものである。反応温度が150℃の場合、可溶化液成分のほとんどがFrac.No.25以下(ポリエチレングリコールで分子量約4,000 Da以上に相当)に出現した。このことから、150℃の可溶化液は比較的分子量の大きい成分で構成されていることがわかった。しかしながら、180℃においては、Frac.No.25以下の成分は少なくなり、ピークの位置は150℃のときと比べてフラクションの後段に移動し、330℃においてはFrac.No.40~50付近(ポリエチレングリコールで分子量約1,000 Da以下に相当)の成分が約半分を占めるようになったことから、反応温度が高いほど可溶化液中の成分は、より低分子化されることがわかった。以上のことから、反応温度が高くなるに従い、有機化合物の結合が弱い順に分解を受け、可溶化液中の有機物は低分子化されることが示唆された。

図-11に各反応温度における溶解性物質中の全糖を測定した結果を示す。各反応温度における溶解性の全糖は、反応前と比較すると高い値を示し、反応温度が180℃以下では、温度上昇とともに値が大きくなっており、反応温度が180℃のとき最大となった。しかしながら、反応温度が180℃より高い条件においては、全糖は可溶化液中にほとんど存在しなくなることがわかった。これは、200℃前後で糖の分子環の開裂反応が起こったためと考えられる。

図-4~9および図-10、11の結果より、水熱反応によって微生物細胞内の生体高分子物質(多糖、タンパク質、核酸、ポリリン酸等)が加水分解され、これらの高分子物質の単量体またはそれらの低重合体へ解重合されて可溶化したと推察される。生体高分子物質の中でも細胞壁(ペプチドグリカンと呼ばれる多糖鎖が短いペプチド鎖で架橋された複雑な構造)成分は特に生物分解が難しいといわれているが、水熱反応を利用することで容易に低分子物質へ分解できることが示唆された。

また、これまでに報告した研究<sup>14)</sup>において、スキムミルクに無機塩類を加えた人工下水を原水とする活性汚泥法の余剰汚泥を用い、反応時間60 min、汚泥濃度10,000 mg/Lの実験条件で各反応温度における溶解成分を液体クロマトグラフ法により分析したところ、以下の結果が得られている。汚泥の低分子化に伴って生成した物質は、各種のオリゴ糖・単糖およびその分子環が開裂したもの、ポリペプチド、アミノ酸、有機酸等であった。生成した各低分子物



—可溶化液を約20倍希釈—

図-10 各反応温度における可溶化液中  
有機物の分子量分布

質の一部についてその濃度（相対量）を調べたところ、180 °C付近からこれらの低分子物質が生成し、これらの濃度は温度上昇とともに増加した。これらの低分子物質の中には、増加して減少したものもあった。さらに、低分子物質の総量（相対量）を調べたところ、総量は 200 °C付近から急激に増加し、270 °C以上でほぼ一定となった。さらに、反応液中のリン濃度を測定したところ、100 °Cから急激にリン濃度が増加し、180 °C以上では汚泥中のリンはすべて溶出してオルトリン酸態として存在した。また、アンモニアについては、160 °Cから検出され、温度上昇とともに一様に増加した。200 °Cにおいてオルトリン酸とアンモニアのモル比が 1:1 で、これ以上の温度ではアンモニアのモル濃度がリン酸より高くなった。

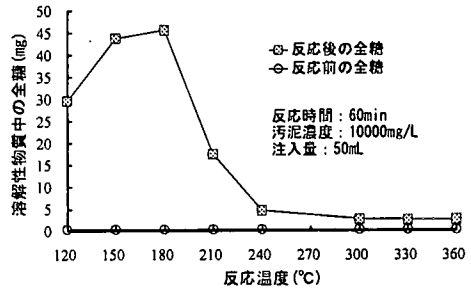


図-11 各反応温度における溶解性物質中の全糖

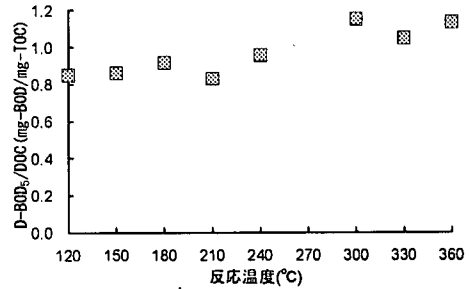


図-12 各反応温度における D-BOD<sub>5</sub>/DOC の比

次に、可溶化液の低分子化にともなう生分解性の変化について検討してみると、図-12 に示す各反応温度における D-BOD<sub>5</sub>/DOC の結果から、反応温度が高くなると D-BOD<sub>5</sub>/DOC の値がやや高くなる傾向がみられ、反応温度が高いほど生分解性が改善されている。しかし、生分解性の反応温度による影響は大きいものではないと推察される。

#### d) 水熱反応条件の検討と処理コスト

水熱反応条件を決める上で考慮しなければならない点を以下に示す。

- ①汚泥が水熱反応により十分に可溶化されること。
- ②可溶化液の生分解性が高いこと。
- ③装置化および維持管理面から、反応温度および圧力が低いこと。
- ④コスト面から、反応時間が短く、注入汚泥濃度が高いこと。

以上の点を考慮に入れて水熱反応条件を検討すると、2.3.a~2.3.cの結果から、汚泥が約 85 %可溶化される反応温度は 150 °C (反応圧力 0.6 MPa) 以上であり、この温度以上では、固形成分の量、溶解成分の量に大きな違いが無いことが明らかとなった。しかしながら、全糖および分子量分画の結果から、200 °C前後で可溶化液の低分子化が進行することが示唆され、さらに、反応温度によって可溶化成分が異なることが明らかとなった。このことから、150 ~200 °Cの比較的低温での可溶化液と 240~360 °C

の可溶化液では、生分解性が異なる可能性が示唆された。

反応時間については、比較的低温（150℃）での水熱反応においては、十分な可溶化液を得るためには60 min以上の反応時間が必要であるが、高温の場合では昇温、冷却中に反応が十分進むため、反応時間はほとんど考慮する必要がない。

反応に供する汚泥濃度は、反応時間60 minの条件下で汚泥の約85%の可溶化を考えた場合、5,000～20,000 mg/Lが適当であり、返送汚泥、濃縮汚泥などが適用可能である。

以上の結果から、装置化および維持管理を考慮した反応温度、反応時間を決定することになるが、比較的低温での可溶化液と高温での可溶化液の生分解性についてはさらに検討する必要がある。

ここで、20,000 mg/Lの余剰汚泥を150℃、60 min水熱反応処理するときの汚泥処理コストを試算すると次のようになる。なお、水熱反応処理装置は、連続処理装置とし、汚泥導入部、加熱部、反応（温度保持）部、冷却部、減圧部から構成されるものとし、加熱部と冷却部との間で熱交換を行うものとする。もし、仮に装置の保温が完全で、冷却と加熱との熱交換率が100%であれば、水熱反応装置の運転コストは汚泥導入部の高圧ポンプの駆動エネルギーを除いて外部からのエネルギーは不要である。ここで、装置の保温を完全なものとし、熱交換率を0.80、電気代を12円/kWhとすると、汚泥1 m<sup>3</sup>の電気代は(150-20) [°C] × 4.2 [MJ/m<sup>3</sup>-SS] × (1-0.8) / 3.6 [MJ/kWh] × 12 [¥/kWh] = 364 [¥/m<sup>3</sup>-SS]となる。なお、1日に下水処理場から1%濃度の余剰汚泥が流入水量に対して2%発生する<sup>15)</sup>と流入水量1 m<sup>3</sup>に対して、20,000 mg/Lの余剰汚泥が0.01 m<sup>3</sup>発生することになるので、汚泥処理コストは3.6 [¥/m<sup>3</sup>-原水]となる。また、電気エネルギー以外の低コストの熱源を用いれば、処理コストはさらに低減できる。ただし、このコストに汚泥の濃縮、移送および導入のコストは含まれない。

### 3. 可溶化液の生分解性

#### (1) 概説

ここでは、先に得られた知見を基に、水熱反応によって可溶化処理された処理液の生分解性を検討するために回分式の生物処理実験を行った。

#### (2) 実験方法

可溶化液の生分解性を検討するために回分式の生

表-4 回分実験の実験条件

Run.	微生物	投入基質	
		可溶化液のDOC濃度 (mg/L)	人工下水のDOC濃度 (mg/L)
1	下水処理場汚泥	反応温度150℃	50, 100, 200
2	下水処理場汚泥	反応温度330℃	50, 100, 200
3	馴致汚泥	反応温度150℃	50, 100, 200
4	下水処理場汚泥	-	50, 100, 200
5	下水処理場汚泥	反応温度150℃	40
6	下水処理場汚泥	反応温度330℃	40
7	馴致汚泥	反応温度150℃	40
8	下水処理場汚泥	-	200

物処理実験を行った。実験方法としては、1 Lの三角フラスコに表-4に示す条件となるように、微生物（下水処理場汚泥と馴致汚泥：汚泥濃度約2,000 mg/L）と基質（ペプトン、肉エキスを主成分とした人工下水と可溶化液）を合計500 mL投入し、所定時間ごとにサンプリングを行い、DOCとMLSSを測定した。実験に供した可溶化液の水熱反応条件は、反応温度150℃と330℃、反応時間60 min、注入汚泥濃度10,000 mg/Lである。

Run.1～Run.4では、投入基質濃度を3段階に変化させてDOCの経時変化を測定し、Monod式より動力学パラメータを算出した。Run.5～Run.8では、人工下水と可溶化液の負荷の割合を5:1としてDOCの経時変化を測定した。

本研究では、可溶化液により馴致された微生物を馴致汚泥とした。なお、1日に下水処理場から1%濃度の余剰汚泥が流入水量に対して2%発生する<sup>15)</sup>として、その全量の水熱反応により可溶化した場合の、原水と可溶化液の負荷の割合を、原水5に対して可溶化液を1と定めた。馴致汚泥は、表-1に示す性状の下水処理場返送汚泥を種汚泥とし、水熱反応温度150℃・反応時間60 min・注入汚泥濃度10,000 mg/Lの条件で処理した可溶化液を基質として1日1サイクルのFill and Draw方式で3週間馴養した活性汚泥である。

#### (3) 実験結果および考察

##### a) 可溶化液の生分解性

図-13に回分実験Run.1～Run.4のDOCの経時変化を示す。Run.1, Run.2ともDOCの減少傾向はほぼ同じであり、反応温度による可溶化液の生分解性に大きな違いは見られなかった。また、これらはいずれも人工下水と比較して分解を受けにくいことがわかった。馴致汚泥を用いた実験では、生分解性がかなり向上し、6時間後までにDOCが50%以上分解されている。しかし、馴致汚泥でも6時間以内で分解できない成分があり、約50%のDOCが残存している。図-10に示すように150℃での可溶化液中

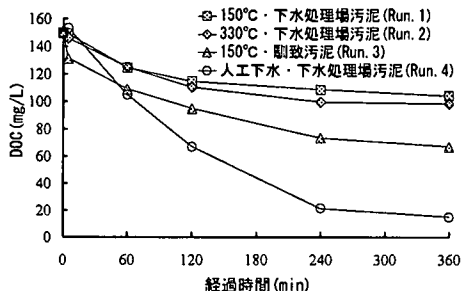


図-13 回分実験 Run.1~Run.4 の DOC の経時変化

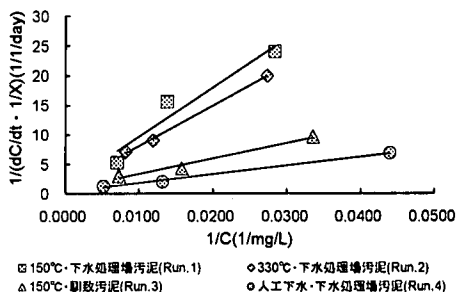


図-14 回分実験 Run.1~Run.4 の L-B プロット

の溶解成分は比較的分子量の大きい成分（エチレングリコールで分子量約 4,000 Da 以上）である。また、図-12 に示すように、可溶化液の生分解性は、可溶化液の  $BOD_5/DOC$  が 1 前後の値 ( $BOD_5/COD_{Cr}$  が 0.3 前後の値) であり、微生物の馴致が必要であるが生物処理できる範囲である<sup>16)</sup>と推定される。これらの事実は、下水処理場汚泥は溶解成分を分解する酵素を有しているものの、その酵素活性を発現するまでに本実験時間以上の時間を要することを示唆している。

次に、これらの結果を次式に示す Monod 型反応式を用いて検討した。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kXC}{K_s + C} \quad (1)$$

ここで、 $dC/dt$  : 基質除去速度 (mg/L·day),  $k$  : 最大基質除去速度定数 (1/day),  $K_s$  : 飽和定数 (mg/L),  $X$  : 汚泥濃度 (mg/L),  $C$  : 基質濃度 (mg/L)

式 (1) を変換し、図-14 に示す L-B プロットから、最大基質除去速度定数と飽和定数を求めたものを表-5 に示す。下水処理場汚泥を用いた場合の最大基質除去速度定数および飽和定数は、反応温度 330 °C の可溶化液の方がやや高いもののいずれも約 0.8 1/day, 約 600 mg/L であった。先に、可溶化処理を行うときの反応温度が高い方が、より可溶化液成分が低分子化されることを示したが、水熱反応による低分子化は、生分解性そのものの向上にはつながらないことが示唆された。また、これらは、基質を人工下水とした場合のパラメータと比較して、最大基質除去速度定数が約 1/3 であり、馴致を行った場合でも約 1/2 であった。以上のことから、可溶化液には、通常の排水中には含まれない成分が含まれていることが示唆された。水熱反応による可溶化液の生分解性については、反応生成物の化学分析および

表-5 各 Run の動力学パラメータ

Run.	微生物	投入基質	最大基質除去速度定数 $k$ : (1/day)	飽和定数 $K_s$ : (mg/L)
1	下水処理場汚泥	150°C 可溶化液	0.78	647
2	下水処理場汚泥	330°C 可溶化液	0.84	578
3	馴致汚泥	150°C 可溶化液	1.45	383
4	下水処理場汚泥	人工下水	3.40	505

微生物の馴致等を含めて、今後さらに詳しく検討を行う必要がある。

#### b) 混合液 (人工下水 + 可溶化液) の生分解性

図-15 に回分実験 Run.5~Run.8 の DOC の経時変化を示す。混合液 (人工下水と 150 °C および 330 °C の可溶化液) を下水処理場汚泥に投入した Run.5 および Run.6 と人工下水のみを投入した Run.8 を比較すると、実験開始直後から DOC の減少傾向に大きな差がみられ、混合液の方が分解されにくいことがわかった。また、Run.5, Run.6 とともに、6 時間後までに処理しきれなかった有機物が DOC として約 30 mg/L 残存した。このことから、可溶化液が負荷として約 17% 混合した場合、流入下水の分解が阻害される可能性が示唆された。

ところが、馴致汚泥を用いた Run.7 では、DOC の減少傾向は人工下水のみを投入した Run.8 とほぼ同じであった。このことは、可溶化液を原水と混合した場合でも、微生物を馴致することにより、6 時間程度で生物分解できることを示している。前述した汚泥の可溶化液の馴致汚泥による生分解性試験では、約 50% の DOC が残存しているのに対し、可溶化液と原水の混合液では、原水のみと同等な処理水質が得られている。何故このような異差が生じたのか、現在のところ不明である。しかし、これまでに報告した研究<sup>14), 17)</sup>、すなわち、スキムミルクおよび無機塩類から調整した人工下水を連続投入した活性汚



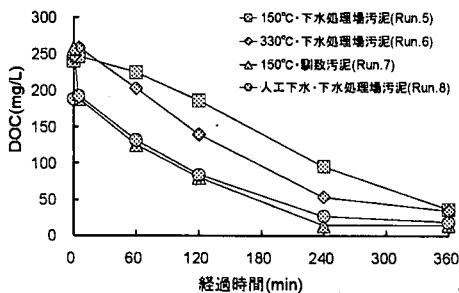


図-15 回分実験 Run.5~Run.8 の DOC 経時変化

泥法 (原水 BOD 300 mg/L, HRT 24 時間, SRT 20 日) においても、余剰汚泥を 200 °C で 1 時間水熱反応処理し、人工下水と混合して曝気槽へ投入した実験系 (MLSS 3,000 mg/L) の処理水質は、余剰汚泥を抜き取った対照系 (MLSS 2,500 mg/L) の処理水 (BOD<sub>5</sub>: 5 mg/L 以下, COD<sub>Mn</sub>: 10 mg/L 以下, TOC: 10 mg/L 以下) と同等の水質が得られている。

以上のことから、150 °C、60 min の水熱反応により余剰汚泥を処理した可溶化液を曝気槽へ連続的に返送した系においては、微生物が馴致され、馴致された微生物が可溶化液を分解し、余剰汚泥を抜き取って排出する系と同等な処理水質が得られることが示唆されるが、今後、余剰汚泥の可溶化液を原水と混合して連続投入する活性汚泥法により、可溶化液の生分解性を実験的に調べる必要がある。

#### 4. おわりに

本研究では、水熱反応を利用した汚泥削減化システムの基本設計に必要な水熱反応条件に関する知見を得ることを目的とし、下水処理場の返送汚泥を可溶化処理した場合における、水熱反応温度、反応時間および注入汚泥濃度が、汚泥の可溶化、低分子化、ガス化の各特性に及ぼす影響、水熱反応温度が、可溶化液の生分解性に及ぼす影響について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 汚泥の水熱反応は、まず、加水分解反応により汚泥の構成物質が低分子化されて溶解し、次に溶解成分のガス化が進行する逐次反応であった。反応温度が高いほど、反応時間が長いほど、逐次反応が進行した。例えば、反応時間 60 min、汚泥濃度 10,000 mg/L の実験条件では、温度上昇とともに固形成分が急激に減少して、150 °C (0.6 MPa) 以上ではほぼ一定 (汚泥可溶化率 85 %) に達し、溶解成分は温度上昇とともに増加して 180~210 °C で最大に達して減

少した。また、溶解成分の生分解性は温度の上昇とともに改善したが、その効果はわずかであった。

- (2) 反応時間 60 min の条件では、150 °C 以上で汚泥の可溶化率は約 85 % でほぼ一定となるので、装置化および運転コストから考えて、150 °C での可溶化処理が適当と思われる。
- (3) 反応時間 60 min、150 °C の条件では、反応に供する汚泥濃度は、85 % 程度の汚泥可溶化率を考えた場合 5,000~20,000 mg/L が適当であり、返送汚泥、濃縮汚泥などが適用可能である。
- (4) 汚泥の溶解成分は、通常の排水には含まれない物質であり、下水処理場汚泥では分解性が低いが、汚泥を馴致することにより分解性が改善された。また、150 °C、60 min の水熱反応による可溶化液と人工下水の混合液は、馴致汚泥により 6 時間程度で生物分解された。
- (5) 余剰汚泥を処理した可溶化液を曝気槽へ連続的に返送した系においては、微生物が馴致され、馴致された微生物が可溶化液を分解し、余剰汚泥を抜き取って排出する系と同等な処理水質が得られることが示唆されるが、今後、余剰汚泥の可溶化液を原水と混合して連続投入する活性汚泥法により、可溶化液の生物処理特性を実験的に調べる必要がある。

今後、本報で得られた知見をもとに、従来型の活性汚泥装置に連続式水熱反応装置を組み込んだ連続排水処理実験を行い、可溶化液の生物処理特性を調べるとともに、水熱反応を利用した汚泥削減化システムの最適設計に必要なデータを収集する予定である。

謝辞：本研究を遂行するに当たり、松下環境空調エンジニアリング(株)、水道機工(株)、前澤工業(株)、アタカ工業(株)から多大な御協力を頂きました。また、大阪工業大学衛生工学研究室の皆様にも大変お世話になりました。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 石川宗孝：余剰汚泥の削減化技術の特徴と今後、環境技術, Vol.28, No.8, pp.523-526, 1999.
- 2) 安井英斉, 深瀬尚朗, 堺好雄, 松橋隆治：余剰汚泥を生成しない活性汚泥法の運転例, 環境技術, Vol.28, No.8, pp.527-531, 1999.
- 3) 村上定瞭, 谷口稔, 清水英男, 竹内正美, 石川宗孝, 中西弘：水熱反応を用いる汚泥削減型生物法 (水熱・生物法) に関する研究, 環境技術, Vol.28, No.8, pp.566-570, 1999.

- 4) 今井剛, 深川勝之, 永田博文, 原田利男, 浮田正夫: 高速回転ディスクによる汚泥の可溶化処理, 環境技術, Vol.28, No.8, pp.556-561, 1999.
- 5) 名和慶東: ミル破碎工程を含む汚泥減容化の研究, 環境技術, Vol.28, No.8, pp.562-565, 1999.
- 6) 塩田憲明, 赤司昭, 長谷川進: 好熱細菌を利用した余剰汚泥の発生しない活性汚泥法, 環境技術, Vol.28, No.8, pp.532-534, 1999.
- 7) Shaw, R.W., Brill, T.B., Clifford, A.A., Eckert, C.A. and Frnck, E.U.: Supercritical Water, C&EN, No.12, pp.26-39, 1991.
- 8) 向坊隆, 増川重彦: 高温高圧水の化学, 電気化学, Vol.32, pp.252-259, pp.336-341, pp.416-423, 1964.
- 9) オルガノ, 中外炉工業: メルトシステム, Cat.No.A-50-5, 1997.
- 10) 横山伸也, 鈴木明: 下水汚泥の油化処理技術, 産業公害, VOL.26, No.7, pp.530-536, 1990.
- 11) 原田吉明, 山崎健一: 触媒湿式酸化法による汚泥処理適用研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.7, No.3, pp.123-132, 1996.
- 12) 福井作蔵: 生物化学実験法 I -還元糖の定量法-, (株)学会出版センター, pp.45, 1978.
- 13) 石川島播磨重工株式会社: 有機性廃棄物の可溶化処理法, 特開 2001-009410 号.
- 14) 村上定瞭: 水熱反応を用いる汚泥削減型生物の開発事例, 新しい水処理技術③ 汚泥の減量化と発生防止技術, エヌ・ティー・エス, pp.271-288, 2000.
- 15) 松本順一郎, 西堀清六: 新版 下水道工学, 朝倉書店, pp.153-155, 1995.
- 16) Symons, J. M., Mckinney, R. E. and Hassis, H. H.: A Procedure for Determination of the Biological Treatability of Industrial Waters, Jour. WPCF, Vol.32, No.8, pp.841-852, 1960.
- 17) 村上定瞭, 竹内正美, 石川宗孝: 余剰汚泥消滅型活性汚泥法の類型と汚泥・処理水の性状, 第 35 回日本水環境学会年会講演集, pp.288, 2001.

(2000. 10. 19 受付)

## STUDY ON THE VOLUME REDUCTION SYSTEM OF EXCESS SLUDGE BY HYDROTHERMAL REACTION

Tomoaki OKUDA, Yasunori KOSAKI, Sadaaki MURAKAMI,  
Shinsuke KASAHARA and Munetaka ISHIKAWA

The characteristics of solubilization of excess sludge by hydrothermal reaction and the biodegradability of hydrothermally treated sludge were investigated. The effects of the reaction temperature, time and sludge concentration were evaluated. Experimental results suggested that (1) the hydrothermal reaction of the excess sludge was successive reaction, the solubilization of the sludge followed by the gasification, (2) the reaction time was shorten with the temperature increasing, (3) about 85 % of the sludge was solubilized above 150 °C (0.6 MPa), (4) the depolymerization of the sludge cell was advanced with the temperature increasing, while the biodegradability was slightly increased, (5) the mixture of the hydrothermally treated sludge and the artificial sewage was biologically destructed in about 6 hours by acclimated microorganism.