

汚泥の熱処理に関する基礎的研究

京都大学工学部 正会員・宗宮 功

山田 春英

河村 正純

学生員 津野 洋

1. はじめに

汚泥の熱処理は現在すでにいくつかの都市において、試運転から実稼運転にとうとうつたある。汚泥の短時間処理を可能にする処理プロセスとして広く流布する勢いにあるが、処理する汚泥の性質が複雑であることもあって、処理メカニズムの解明や操作法の確立が遅れている。汚泥の脱水性が非常に改善される一方で、脱離液の下処理に与える効果の問題となることは、すでに多くの学者によって指摘されている。本研究は、汚泥の熱処理とは汚泥とどのように変質するものかを検討するために、余剰汚泥とある条件下で熱処理し、その混合液を分析し、従来の水質指標にみられる変化を検討したものである。

2. 実験方法

1) 実験装置および実験条件

実験に用いたオートクレーブは直火式の加熱方式をとる攪拌機付反応器で、容積35ℓ、最高圧力、23kg/cm²の回分式のものである。実験には比較的汚泥の組成が均質なものを採用するために、京都市島田下処理場の余剰汚泥を用いた。加熱状況はその例を図-1に示すが、2~3℃/分の速度で上昇させ、一定温度で一定時間保持して熱処理を行ない、その後水道水にて室温近くまで急冷した。実験条件因子である温度・処理時間については、表-1のような組合せをつくり、180℃で60分の処理を中心に検討を加えた。

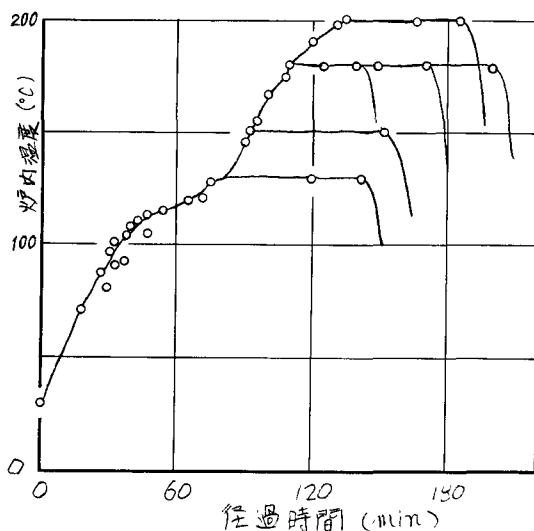
2) 分析項目と方法

通常の水質指標で質変化がどの程度に把握しうるかを知らるため、次のような15の分析項目を定めた。一般的指標として、pH、アルカリ度、COD(重クロム酸法)、BOD、蒸気残留物、熱収量、総窒素、アミノアミノ酸およびアルブミンノイド性窒素と、また蛋白質や炭水化物の変化を推定するために、蛋白質(牛血製アルブミン含量、Biuret法)、アミノ酸(Pope-Stevensの銅法)、炭水化物(アンスロン法)、単糖類(Tauber-

表-1 汚泥の熱処理条件

温度 処理時間	130℃	150℃	180℃	200℃
30分			○	
60分	○	○	○	○
90分			○	

図-1 熱処理状況



Kleiner法) および酢酸(Food Analysis), 揮発性有機酸を測定した。なお、一般的指標については下水道試験方法によって測定し、各水質に関してできるかぎり全濃度と溶解性濃度の2つを実測することとした。なお、定量法そのものに関する吟味・検討が十分でなく、データにバラツキをも生ずる一つの因となっているものと考ええる。さらに熱処理後の混合液のろ液については、ゲルろ過法を適用して分離を進め、分子量の変化状況や各成分画順位によるCOD量の変化を測定・検討した。

3. 実験結果と考察

実験結果の例を表-2に示す。実験NO. A系列は熱処理温度を180℃に保てて処理時間を変化させたものであり、実験NO. B系列は処理時間を60分に保て、処理温度を変化させたものである。各系列は同一時刻に採取した試料を用いて各々の条件にて処理したもの、水質データは濃度で表示したものである。だが、各実験は並行的に進められたものでなく、各実験毎に試料投入操作、サンプリングおよび測定など種々の誤差が入っており、かなりバラツキをも示している値もみられる。このことは量に關する物質収支を検討することを困難にしているが、直火式の加熱のため試料が蒸発されることはなく、質的な変動は十分検討しうると考えられる。以下の考察においては、できるかぎりデータと統一する目的で、すべてのデータも右々の全蒸発残留物と除し、一種の単位蒸発残留物あたりの水質要素単位的な値として比較検討するにこした。

表-2のデータのうちpH、M-アルカリ度の一般的傾向は、pHについては温度上昇や処理時間の増加につれ若干低下する傾向がみられ、M-アルカリ度は増加傾向がみられる。ともに処理時間よりも処理温度の影響を強くうけるようであり、他の水質因子についてもほとんどこの傾向が強い。

表-2 実験データ

測定項目	熱処理条件	A 熱処理温度 180℃				B 熱処理時間 60分			
		A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
		生	30分	60分	90分	生	150℃	180℃	200℃
pH	T					6.70	6.58	6.30	6.18
	D	7.8	6.1	6.0	6.0	6.20	6.65	6.20	6.18
アルカリ度	D	109.8	103.2	102.6	84.8	37.6	84.4	90.0	114.8
COD	T	5302	5422	4526	7284	5620	6773	6192	5858
	D	48	1970	1695	2782	225	2801	2010	3144
BOD	T	2238	3512	3461	4264	3770	1854	1679	1730
	D	48	2817	2771	3311	58	1061	1128	1246
蒸発残留物	T	7790	8570	7020	10860	6360	6660	5820	4940
	D	196	2490	4360	4640	180	3060	2660	2500
熱灼減量	T	4840	5510	4710	3230	4240	4080	3860	3180
	D	533	722	567	602	482	550	553	499
トータルN	D	17	550	447	516	86	361	413	447
NH ₃ -N	T	120	103	86	86	155	120	172	155
	D	52	86	86	86	69	69	103	120
Alb-N	T	378	567	413	361	310	292	344	292
	D	69	292	310	206	0	206	172	224
蛋白質	T	12320	3816	3280	3524	4880	2640	2440	1792
	D	0	856	880	824	0	560	600	192
アミノ酸-N	T	9.7	11.4	18.3	26.7	22.3	32.0	12.5	13.7
	D	8.0	7.4	11.4	27.5	8.0	26.3	17.2	11.4
炭水化物	T	550	545	450	525	500	490	445	265
	D	17.5	31.5	332	400	20	288	268	163
単糖類	T	17.5	82.0	86.5	112.0	10	33	60	98
	D	5.0	92.5	91.5	110.0	5	30	48	103
揮発性脂肪酸	T	9.0	64.8	85.2	78.8	14.7	205.2	51.6	68.8
脂肪酸	D	0	0	0	0	5.9×10 ²	2.5×10 ²	2.0×10 ²	3.8×10 ²

単位は ppm である。

Tは熱処理混合液、Dは混合液のろ過液(No.5Aのろ紙にてろ過)について測定した値を表わしている。

1) 汚濁物質の溶解化 汚濁の熱処理により、その一部は溶解化し、固形物の基質の一部が水中へて放出される。処理データから汚濁は固形物の減少する状況を図示すると、図-2がえられる。図-2(1)は熱処理時間による効果を、図-2(2)は処理温度の効果を表している。図(1)から、処理温度180℃では、30分ていどの処理時間で固形物質のほとんど50%ていどがそれ以上のものが溶解(してしま)うことが示されている。図(2)では処理温度の上昇につれ

溶解性固形物の溶解化が進むようであるが、処理温度180°Cではやはり50%程度のものが溶解すると考えられる。一方図-2(3)は全溶解残留物質のVSS%を示したものである。1つの例外を除けば、熱処理時間・温度が若干変化しても全体としてのVSSの構成は変化しないようである。これは曝気を供給しない熱処理操作では大量の有機物が無機化するのではなく、固形物質の一部が中液状中にと溶けて保存されると考えられる。

汚泥の有機物変化という立場から上記事項を検討するため、図-3、図-4に熱処理汚泥混合液の全COD(T-COD)、溶解性COD(D-COD)ならびに全BOD(T-BOD)、溶解性BOD(D-BOD)を変化を示した。図-3(1)より、処理温度を一定としたケースでは、T-CODは各実験ごとにほぼ一定している。一方図-3(2)では処理温度の上昇につれ、T-CODは漸増傾向にあるが、D-CODの増加が著しく、ほとんどこれによる増分と考えられる。図-2にみられた汚泥の可溶化は図-3の溶解性CODの増加となっていると考えられる。

図-2 固形物の挙動

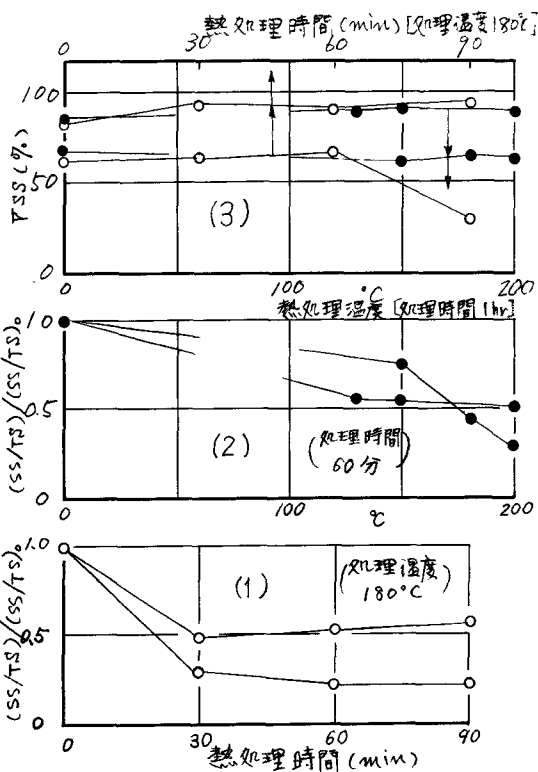


図-4 BOD の変化

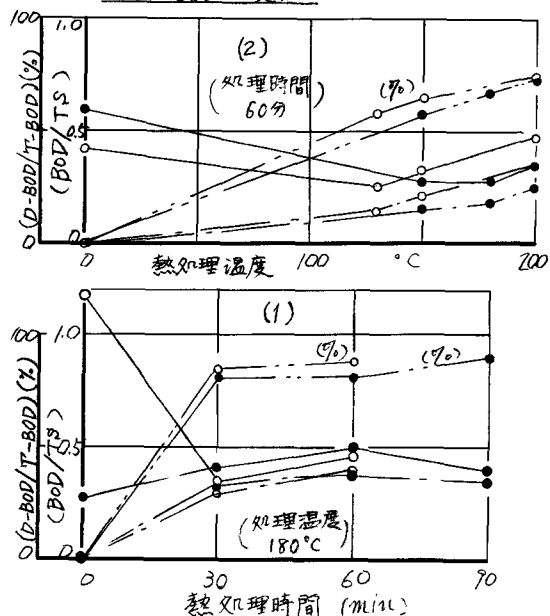
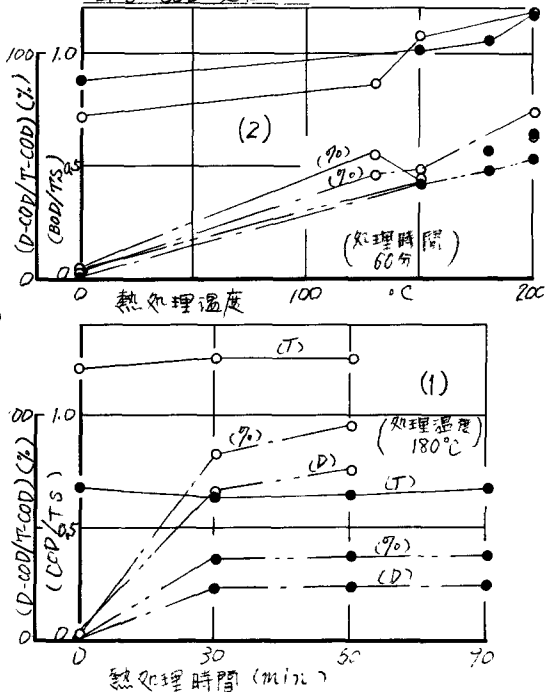


図-3 COD 変化



一方、図-4にはBODの衰化を示した。図-4(2)と図-3(2)とを比較してみると、熱処理後のT-BODは処理前の値に比し低い（ほぼ同じ程度の値であり）、熱処理後の汚泥や溶出した有機物は比較的BOD試験にかかりにくい物質になったのではないかと推察される。この傾向は処理温度の違いによっても異なる（図-4(1),(2)から処理温度180℃で処理時間が30分以上あればBODのほぼ70～80%のものが溶解性BODであることが知られる。初期における溶解性BODはほぼZeroに近いことを考えるとき、ほとんど溶出によるものであるといえる）。

2) 窒素類の挙動

熱処理の主眼点は蛋白質の溶出及び、いわば蛋白質の加水分解によるアミノ酸やアンモニアへの分解反応であると考えられることが多い。窒素に関する収支としてみると蛋白質からアミノ酸、アミノ酸からアンモニアへと分解されている過程と同等であるが、技術的には非常に困難である。ここでは大まかに全窒素、アンモニア性窒素、蛋白質、アミノ酸窒素の相互関係を実験データから検討してみる。

図-5は熱処理汚泥混合液の全窒素の溶解化状況を知る目的で、横軸に固形物質中の全窒素量の減量を、縦軸にろ液の全窒素を示したものである。固形物質中の窒素が減した場合、当然ろ液の窒素は比例して増加するはずであり、図-5にもそれに近い結果がみられる。ただ、わずかに溶液中の窒素の値が高い値を示すようであり、溶出した窒素の形態が固形物中にある場合より溶解しやすい形になっていたものがあるいは完全な測定誤差を十分に検討していない。図-6および図-7に処理時間、処理温度に対する全窒素、蛋白質、アミノ酸窒素、アンモニア性窒素の衰化を示した。図-6より、蛋白質の減少はすでに反応時間30分でもかなり進み、時間をかけてもそれほど大きく変化しない。また全窒素も180℃の処理で30分以上では75～85%が溶解性のものになっている。溶解性蛋白質もほとんど存在している。溶解性アミノ酸窒素やアンモニア性窒素は処理前の値に比し、ともに増加しており、固形は蛋白質の減量部に溶解性蛋白質

図-5 Total-N 収支

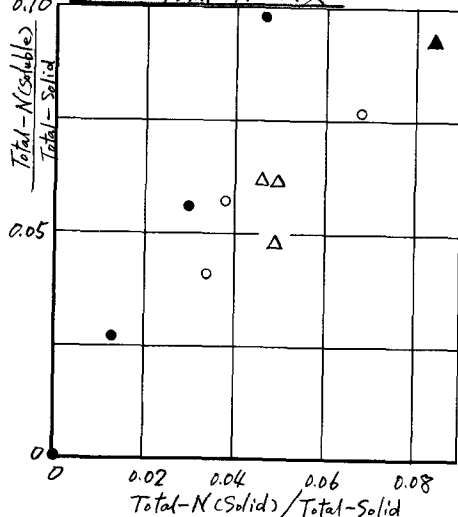
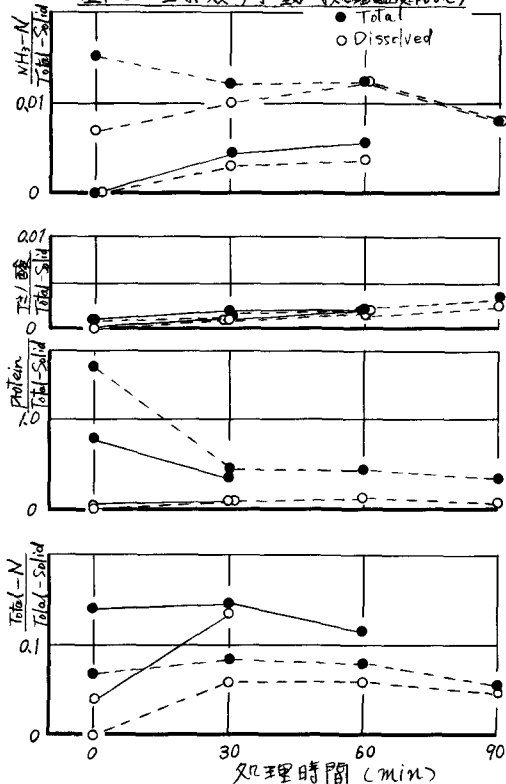
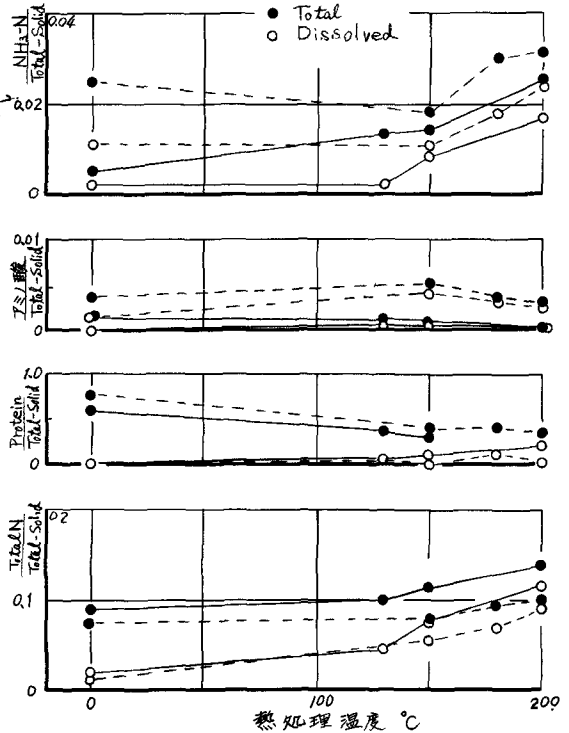


図-6 窒素類の挙動 (180℃, 30分)



溶解性のアミノ酸窒素およびアミノ酸窒素へと分解されている。図-7における処理温度の効果とみると、蛋白質の分解は150℃以上ではかなり一定しているような傾向を示すものの、加温されるにつれ溶解性アミノ酸窒素が増加する傾向がみられる。逆に、アミノ酸の全量は温度上昇により低下するようである。結局、温度上昇の効果は、アミノ酸の絶対的用量を増加させるものの、さらに進んでアミノ酸窒素まで分解するようである。

図-7 窒素類の挙動 (熱処理時間 1hr.)



3) 炭水化物等の挙動

図-8、図-9に炭水化物と単糖類の処理温度、処理時間に関する変化を示した。図-8では処理温度の増加により炭水化物は減少する傾向を示し、炭水化物の分解産物と考えられる単糖類は逆に増加傾向を示している。ただし熱処理温度が150℃であってもすでに60%近くのものに溶解性となっており、温度上昇させてもあまり差がない。また処理時間については、30分の処理で60~80%の溶解性となり、かなり短時間で分解するといえる傾向を示している。ただし高分子状態の炭水化物がより低分子の単糖類へと分解され、溶出したのではと考えられるが、両者の濃度差はかなりのものがあり、両者の測定法で測定しないようなものへ変質したのではと考えてみる必要がある。

図-8 炭水化物の挙動

(熱処理時間 1時間)

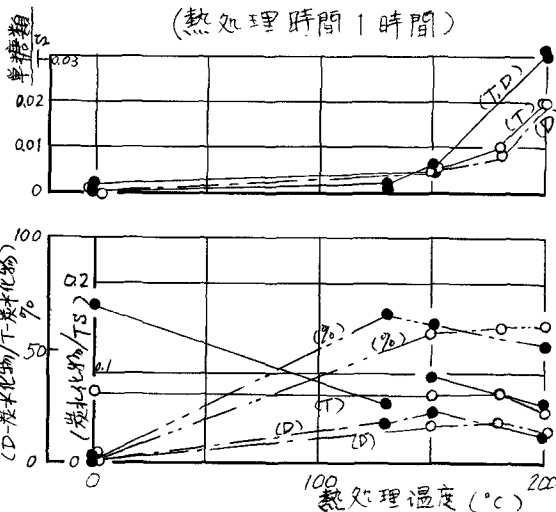
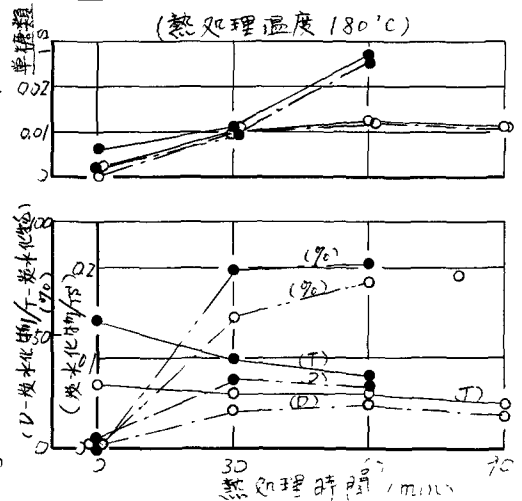


図-9 炭水化物の挙動

(熱処理温度 180°C)



4) 溶液の分子分画 熱処理条件による溶液組成の違いをセファディクスによる分子分画で定性的な検討を行った。試料は処理前のナズル(実験 No. 2-1), 150°C-60分 (No. 2-2), 180°C-60分 (No. 2-3), 200°C-60分 (No. 2-4) の4つである。実験方法は熱処理液を No. 5A 3瓶でろ過し、ろ液 10 ml をセファディクス G-25 を充填した、直径 2.5 cm、高さ 40 cm のカラムで、蒸留水を用いて溶出展開した。流速は 0.46 (ml/分)、ろ液はフラクショソコレクターで 9.2 ml ずつ分取した。各フラクショソは紫外吸収(波長, 220, 280, 350 mμ)を用いて測定した。同時に重クロム酸法による COD、アンスロン法による炭化比物を測定した。

実験結果を図-10(1), (2), (3), (4) に示す。図(1)と(2), (3), (4)とを比較すると、明らかにろ液中に多くの有機物が移行したことが知られる。温度変化による溶液の組成については、図(2)に示すように、150°C で 280 mμ 紫外吸収測定によりピーク-1 (UP P-1 と表示) から P-6 までの6つのピークがある。概して P-3 と頂点とする三角形の想定で、温度上昇とともに三角形の右辺が増え、左辺が減少している。P-3 は 350 mμ でも最大の吸収をもち、色度とも相関があり、その波高は温度と比例関係にある。デキストランの溶出位置との関係から分子量 1000 程度と推測される。なお詳しくみると、150°C では P-1 から P-2 より高く、180°C ではほとんど同じであり、200°C では区別がつけにくい。このことは、一々大きな分子でとれた有機物が温度上昇につれ、小さな分子へ移行したことを示す。P-3 は温度上昇で増加するが、その限界はこの実験条件では推定できない。5 フラクショソを 1 グループとした COD 測定により、上記結果はより明確となる。図(2)に示した COD に関する C-1, C-2, C-3 のグループを比較検討すると、C-1 > C-3 > C-2 の順であり、全体で C-1 グループの占める割合が大きいが、図(3)では三者はほとんど差がなく、図(4)では逆に C-1 < C-2 < C-3 の順となり、顕著に分子量大から分子量小への移行があらわれている。一方、2 フラクショソを 1 グループとした炭化比物の測定も図-10 に示したが、炭化比物は意外に大きな形で溶液中に存在していることがわかる。H-1 グループは分子量約 5,000 程度と推定できる。また温度上昇により、小分子量への移行は、H-1 グループより明らかで、180°C では 150°C の 1/2, 200°C では 1/3 以下の量に減少している。一方、温度上昇とともに増加傾向にある単糖類については、アンスロン法ではとうてい示すことができず、また Tauber-Kleiner 法でも感度の点より明確にとらえることができなかった。このことは、存在している単糖類は 5 炭糖類未満の小さなものにまで移行していると推論できる。

図-10 分子分画

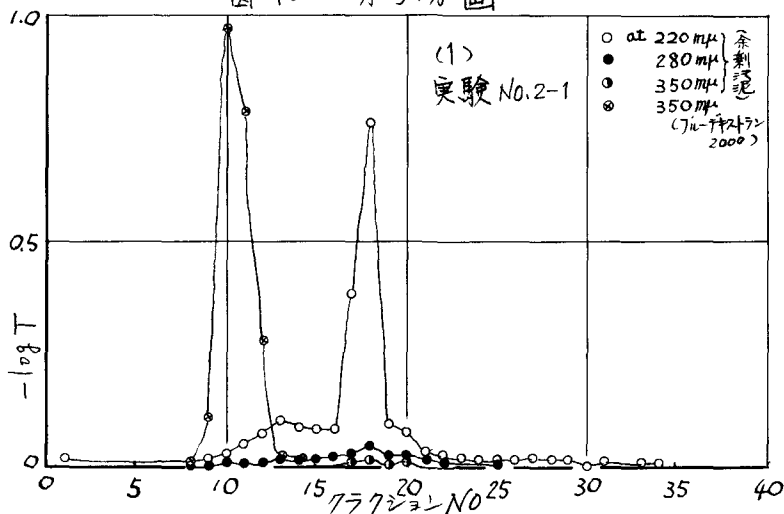
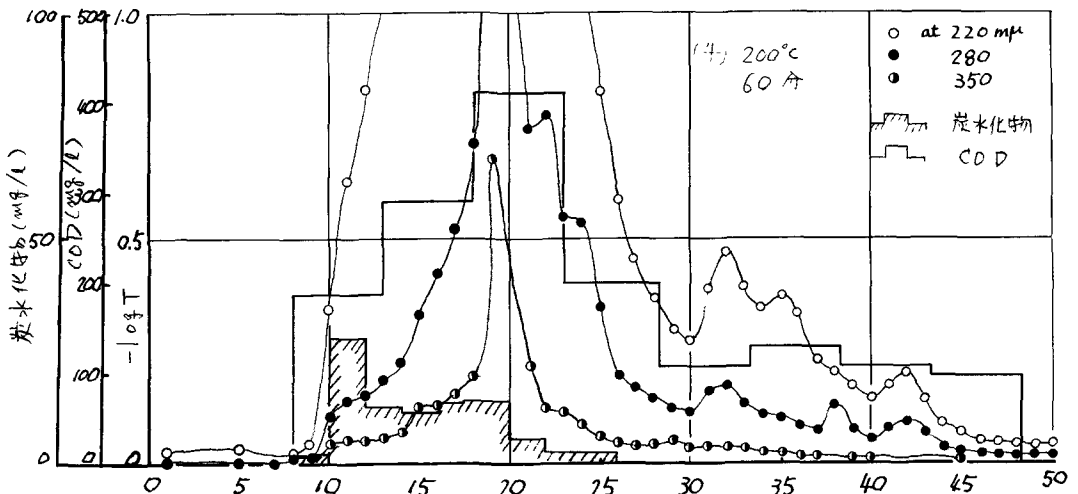
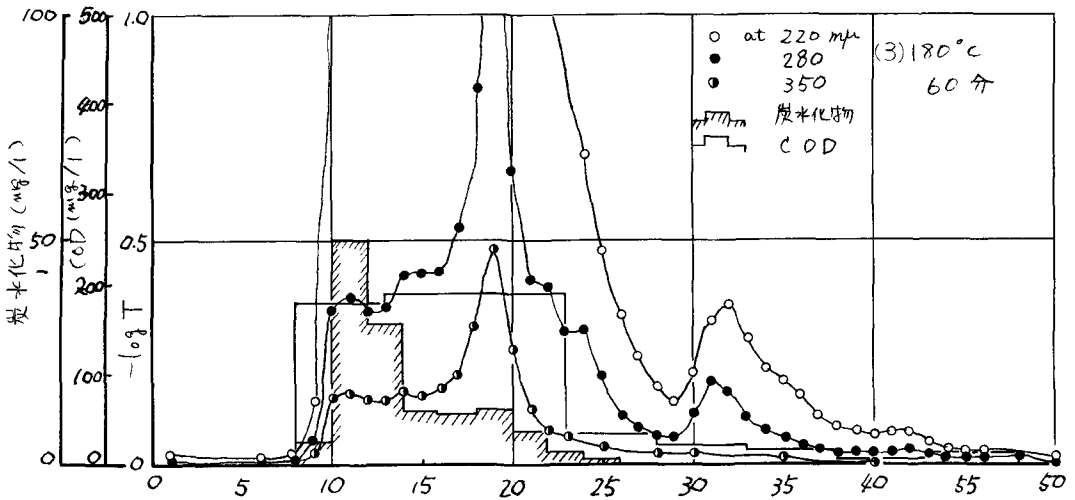
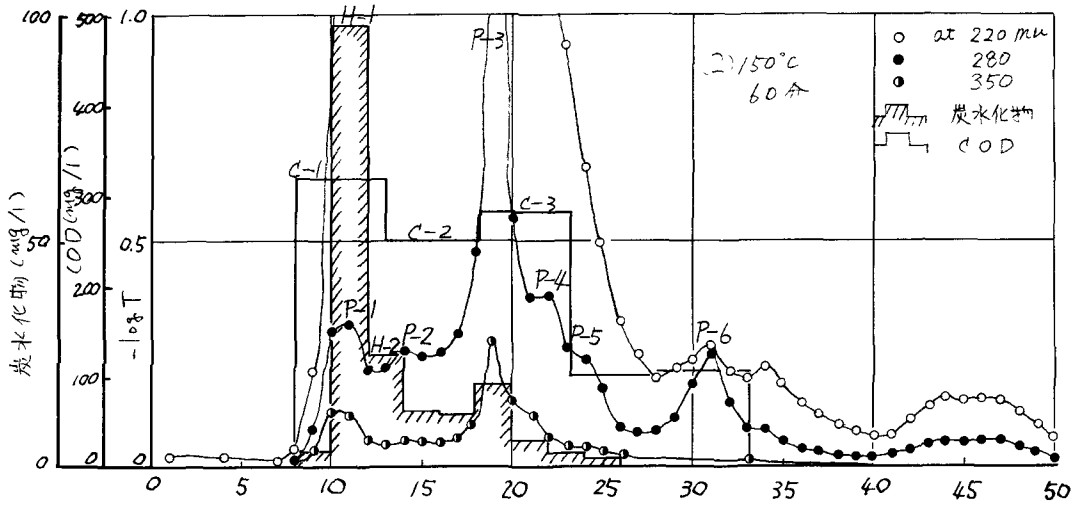


图-2 含氮化合物



4. まとめ

熱処理操作による汚泥の溶解化状況も既に水質指標をもとに検討した。本研究では、余剰汚泥という特殊な汚泥を用いたのであるが、得られた知見をいくつか以下に列挙する。今後の実験データの蓄積を待って結論づけなければならぬ問題が多い。分析データ以前の問題としては、処理対象汚泥の不均質さ、熱処理条件下における脱気状態の確認とそのタイミングなどにより、処理汚泥の性状がかなり異なってくる。分析法についても、処理混合液の着色、にじりのため、比色や滴定が困難なケースがみられ、着色・にじりそのものの定量と同時に使用する分析法の再検討が必要である。

固形物の可溶化現象についてはつぎのような特徴がみられた。

- 1) 固形物の溶解化が著しく、 180°C 処理では全体の約50%の固形物が可溶化するようである。つまり、脱水分の向上した汚泥は処理前汚泥の約50%でいいのであることを示す。
- 2) 溶解性有機物の変化も、COD、BOD、蛋白質、全窒素、炭水化物などみれば、 180°C 処理温度では、あまり処理時間に関係なく溶解化が進むようであり、処理時間を固定してみると、比較的处理温度の上昇によって増加したり、減少したりする傾向がみられた。
- 3) 180°C という熱処理にみられる固形物の溶解化状況をみると、溶解性物質の割合は、BODで70~80%、全窒素で75~85%、炭水化物で60~80%を示し、熱処理後の汚泥の有機成分は処理前の値に比し、およそ1/4でいいと減じていると考えられる。
- 4) 汚泥中の蛋白質はかなり容易に、アミノ酸やアンモニアに分解されるようであるが、処理温度の上昇によりアンモニアへの分解が増加する。
また、熱処理混合液のろ液をゲル化させた結果では、
- 5) 熱処理による固形物の溶解は顕著であり、案外pHやCOD、炭水化物等々において、処理温度が高くなるにつれ、溶存有機物の組成は大きな分子から小さな分子へ移行していることが示された。とくに、分子量5,000付近あるいはそれ以上のものの分子量1,000付近への移行が明確に示された。熱処理水の着色の原因となる有機物は分子量約1,000程度で、この物質量の増加は温度上昇と比例関係にあることがわかった。

本研究を進めるにあたり、反応槽等種々の便宜を計っていただいた 平岡 正勝教授、村上 忠弘 氏官に感謝いたします。