

(13) 下水汚泥加熱処理の反応機構について (第3報)

—セルロース・でんぷん・カゼインの湿式酸化反応過程—

東京大学工学部 中西 準子
〃 〇高橋 敬雄

1. はじめに

下水汚泥の湿式酸化法は、液相の水の存在下で有機物を燃焼せしめるという極めて化学的に興味深い方法である。本法は脱水性の良好な汚泥が得られる、大気汚染が少ない等種々の利点を有する反面、臭気強い、分離液が水処理系へ戻ると処理水を着色する、生物分解性も疑わしい等の欠点を有する。更に現在、稼動中のものは、酸化度が6~7割に設定されており、焼却法としては通常の乾式燃焼法と速く隔たりがある。演者等はこれらの矛盾を、酸化度をあげることによって解決していこうと試みつつあり¹⁾、当面の研究方針として、それぞれの問題を個別に追及していくのではなく、反応前後の成分変化を具体的に明らかにしていき、これら矛盾の解決の手がかりをみつけないかと考えている²⁾。本報では、自然界に、また汚泥中に広く存在する高分子有機化合物としてセルロース・でんぷん・カゼインを選び、これらの純品を湿式酸化し、反応機構の解明を試みた結果を報告する。

2. 実験条件

反応はバッチ式で行い、反応温度は260°C、反応圧力は7.5 Kg/cm²である。試料をあらかじめオートクレーブに封入後、直線的に加熱し、ほぼ20分で設定条件に致らしめた(図-1)。攪拌数は約500 r.p.m.とした。昇温中の成分変化を知るために160°C、210°C、235°Cにおけるバッチを設定した。設定条件に至ってからを反応時間とし、反応時間終了後はオートクレーブを直ちに冷水中に水没させ反応を停止せしめた。

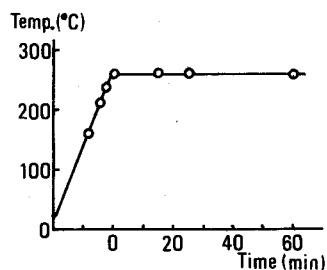


図-1. オートクレーブ昇温曲線

封入する酸素は純酸素を用い、試料COD(Cr)と等量を封入した。試料濃度は、COD=40 g/lとなるように水に溶解または混合させた。使用した三試料はいずれも級なし試薬で、でんぷんは溶性でんぷんを、セルロースについてはWhatmanのカラムクロマト用の粉末(CF11)を用いた。尚、各試料のCODは、セルロース1.15 g/g、デンプン1.03 g/g、カゼイン1.55 g/gであった。

3. 分析法

分析法は既報と同様におこなった。糖の分析はアントロン法を用いた³⁾。

TOCは、Beckman Model 915を、有機酸分析はガスクロで行い(柳本GCG550F)、蟻酸以外は、Polyester FF(15% on NeosorbNS, 60~80 mesh)または、Thermon 1000 + H₃PO₄(5% + 0.5% on ChromosorbW, 80~100 mesh (AW-DMCS))をFIDを用いて、蟻酸については前記後者のカラムをTCDを用いて測定した。

ゲル濾過は、Sephadex G-15、25、100を使用。分画範囲はそれぞれ1500以下、1500~5000、5000~15万である。カラムはG-15と25はPharmacia社K26を、G-100は、SR25を用いた。溶離液は0.02 MK₂SO₄で、G-100の場合は上向流とした。

4. 結果と議論—(1)でんぷん—

昇温時(160°C、210°C、235°C)と、反応時間0、15、60分の6点を調査した。各試料ともSSは、ほぼゼロで溶液状であった。ゲル濾過による分画結果をアントロン反応物質の結果と共に図-2に、分画例を図-3に、TOC・有機酸・色度・pHの結果を表-1に示す。色度・pH以外は単位が炭素当りに換算統一してあることに注意されたい。アントロン反応物質はglucose mg/lに0.4を乗じ算出した。

160°Cでは、TOC成分の2/3が分子量5000以上であることがわかる。この温度ではTOCは原料と殆

ど変わらず（図-2）、CO₂発生も殆どなく（表-1）、アントロン反応物質もTOCとほぼ同じ値である（図-2）。また外観上も原料（酸化処理前の試料）と殆ど変わりのないところから、160℃における分子量分布は原料のそれと殆ど変わっていないことが推察された。

尚、160℃の試料のG-15におけるTOCの溶出末端は、Kav = 0.41であり、グルコースの溶出位置Kav = 0.46の前であった。すなわちG-15分画成分も未だグルコースになっていない。

210℃でも、TOC成分は減少しておらず（図-2）、CO₂の発生も極くわずかであるので（表-1）、まだ酸化反応はおこっていないと考えられる。アントロン反応物質もTOCとほぼ同じ値である。

ただ160℃と異なるのは、分子量分布で低分子の占める割合が多くなっていることである。ところが、この温度でもグルコース相当成分はまだ現われていない。従って、160℃から210℃への変化は、溶性でんぷんが、でんぷんとしての性質を保ったまま細分化され低分子化する過程であると言える。210℃から235℃への変化は著しい。TOC成分の一部が酸化され、CO₂を生じ、210℃で存在していた画分が全て姿を消し、グルコース相当成分が現われ、更にグルコースよりあとの溶出成分が出現している（図-3）。図-3には各有機酸の溶出位置が併記してある。ゲル濾過の原則に反し、低分子のものから順に溶出していることに注意されたい。分画Bが酢酸を中心とした（約半分程度）ものであることがわかる。

260℃、0分になると、グルコース相当画分が殆ど姿を消し、15分、60分と経るに従いC画分が次第に小さくなっていく。B画分も減っては行くが、その減少率は低い。

ここで、でんぷんの酸化機構を考えてみたい。まず235℃で出現したグルコースが分画BまたはCを経て酸化されるか否かについてである。260℃、0分から15分の変化をみてわかることは、前述のように分画BまたはCの減少率が低いこと、つまり、なかなか酸化されにくいことである。更に、分画Bの主成分である酢酸が酸化作用を受けにくいとの指摘はかなり以前からある⁴⁾。今、試料のCOD（Cr）の2倍量の酸素を封入した以外は、「2 実験条件」で示したと同じ条件で、あらかじめNaOHで中和した酢酸を湿

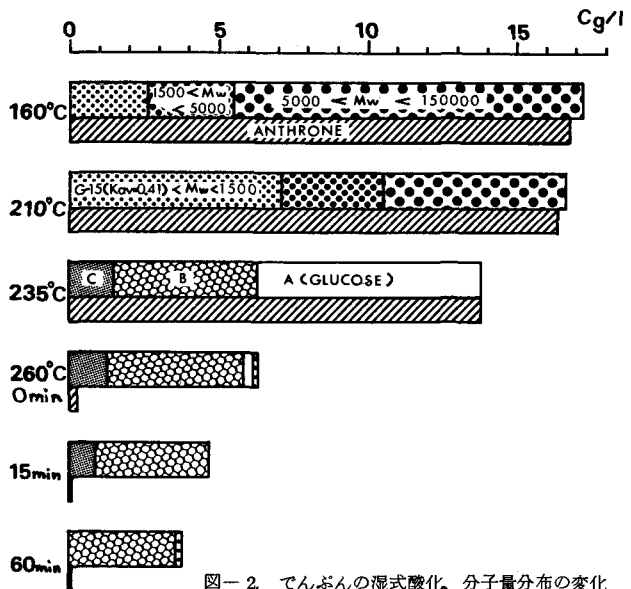


図-2 でんぷんの湿式酸化、分子量分布の変化

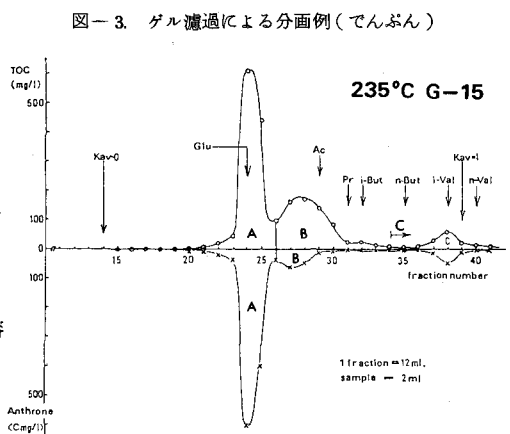


図-3 ゲル濾過による分画例（でんぷん）

表-1 諸指標の変化（でんぷん）

	160℃	210℃	235℃	260℃		
				0min	15min	60min
CO ₂	0.05	0.24				
TOC	17.2	16.4	13.8	6.28	4.73	3.78
Volatile Acid	Acetic	0.06	0.12	0.572	1.48	1.67
	Propionic	ND	ND	0.011	0.05	0.05
	i-Butyric	ND	ND	0.041	ND	ND
	n-Butyric	ND	ND	0.015	0.02	0.02
	i-Valeric	ND	ND	ND	ND	ND
Anthrone	16.8	16.4	13.8	0.276	0.039	0.122
pH	5.05	3.53	2.60	2.50	2.60	2.95
Colour	白濁	330	10700	858	267	49

CO₂, TOC, Volatile Acid, Anthrone; Cg/l

式酸化させた結果を表-2(1)に示す。酢酸そのものは極めて燃えにくいことがわかる。

従って、グルコース相当成分が画分Bを経て酸化されるならば、当然235℃から0分の変化で、画分Bの蓄積がおこるはずであるが、それがおこっていない。よって、グルコースは燃焼に際し、画分B・Cを経ないと言える。

では、グルコースの湿式酸化の難易はどのようなのであろうか。酢酸と同じ条件で湿式燃焼させた結果を表-2(2)に示す。260℃までの昇温過程で殆ど燃焼しつくしていて、燃えやすいことがわかる。結局、グルコースは他と関係なく単独で燃焼し、水とCO₂になると推測されよう。

次に、210℃から235℃間の变化で、なぜ、燃焼しやすいグルコース相当成分と、しにくい画分B・Cができるのかが問題である。グルコース相当成分の生成は、でんぶんの加水分解で説明できるが、画分B・Cについては適当な説明がみつからない。画分B・Cが多数の成分から成っているとは考えられないので、

表-2 酢酸・グルコースの湿式酸化

	Raw	0min	30min	60min	120min
COD(O ₂ g/l)	34.9	34.0	33.2	32.9	31.9
CO ₂ (Cg/l)	--	0.13	0.11	0.22	0.35
TOC (Cg/l)	11.2	11.8	10.5	11.0	10.4
AceticAcid	13.1	11.9	11.4	11.7	11.2
Colour	0	43	201	331	1050
pH	6.97	7.26	7.89	8.32	8.59

	Raw	160°C	210°C	260°C	
				0min	15min
COD(O ₂ g/l)	37.4	36.3	25.4	1.06	0.91
CO ₂ (Cg/l)	--	0.08	2.29	10.4	11.1
TOC (Cg/l)	12.2	11.6	9.76	0.58	0.36
AceticAcid	--	ND	ND	ND	ND
Colour	0	0	236	0	0
pH		4.08	2.50	3.79	4.13

酢酸をはじめとする有機酸以外の成分を明らかにすることが可能であると考えている。このことと、210℃から235℃までの区間をもう少し詳しく調べてみることで、反応機構はより具体的に知り得ると考えている。

5. 結果と議論—(2)セルロース—

昇温時(210℃)と、反応時間0、7.5、15分の4点を調査した。炭素収支を図-4に、ゲル濾過による分画例(260℃、0分)を図-5に、諸指標の変化を表-3に示した。

210℃では、SS、COD(mix)の値が原料のそれと殆ど変わらず、溶解化・酸化は殆どおこっていない。260℃、0分では、SS成分が半分以上残ったまま溶解化がおこり、CO₂も少量発生するが、溶解成分は全てがG-15の分画範囲に含まれている(図-5)。即ち、セルロースの場合、はじめに大きな分子のものが溶出、それが小さな分子のものになっていくのではなく、懸濁性分から小さな分子量のものが直接溶けだしていると考えられる。実際、静置試料を肉眼で観察してみると、上澄はやや橙色となつて溶解化が観察されるものの、沈殿部は純白色で、原料セルロースと全く変わらなかった(カゼインなどタンパク系のものが試料であると、沈殿部の変性が明瞭に肉眼で観察できる)。

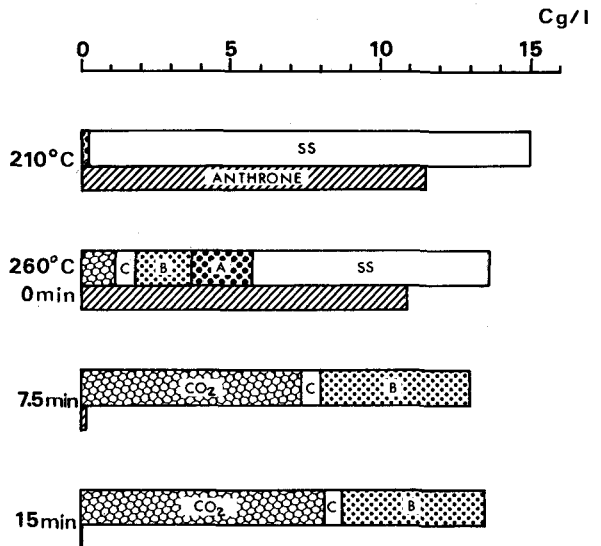


図-4 セルロースの湿式酸化、分子量分布の変化

図-5 の分画について述べると、Aはグルコースの溶出位置に相当し、ほぼTOCに相当するだけ、アントロン反応物質も存在しており、一応グルコースと考えてよいであろう。Bの主成分の一つは酢酸である。蟻酸の溶出位置は確かめていないが、でんぷん、カゼインと異なり、蟻酸が著しく多いということ(表-3)、分画Cでは蟻酸がおさまりきらないことの二点から、蟻酸も分画Bの主成分と考えられる。

7.5 分を経過すると、A分画は姿を消し、B・C分画のみが残る。でんぷんと同様、セルロースも画分AとB・Cとは別の経路で生成し、別の経路で酸化されると見てよいようだ。しかしながら、日ごろ、化学構造的によく似たものと考えがちででんぷんとセルロースの溶解のありさまが全く異なることは銘記しておかなければならない。

6. 結果と議論 — (3)カゼイン—

昇温時(160°C、210°C)と反応時間0、15、60分の5点を調査した。炭素収支を図-6に、ゲル濾過による分画例を図-8に、窒素収支を図-7に、諸指標の変化を表-4に示す。ゲル濾過流出液の全窒素分析はケルダール法・蒸留滴定法を用い、回収率は90~110%であった。

まず炭素収支から見ていきたい。160°C、210°Cではカゼインがオートクレーブ内壁に固着した。両温度の試料とも、セルロースの時と異なり、固着カゼインは明らかに変性していた。260°C、0、15、60分の収支がよくそろっていることと、160°C、210°CのCO₂の発生量が少なく、これの収支誤差への影響は無視できることから、260°Cにおける炭素合計と、160°Cまたは210°Cにおける炭素合計との差が、ほぼ固着カゼインの炭素量に対応すると考えられる。

160°Cでは、6割が既に溶解している。注意したいのは、溶解性TOCのうち、半分強が分子量5000~15万であり、残りは分子量1500以下であることである。分子量が1500から5000で、G-25の分画範囲に相当するものは全く存在しない。つまり、カゼインは溶解する際、分子量5000以上の大きな分子として溶け出し、それが、非連続的に分子量1500以下の小さな分子になるわけである。

このことは、210°Cにおける分画結果をあわせみることにより、より明瞭となる。ほ

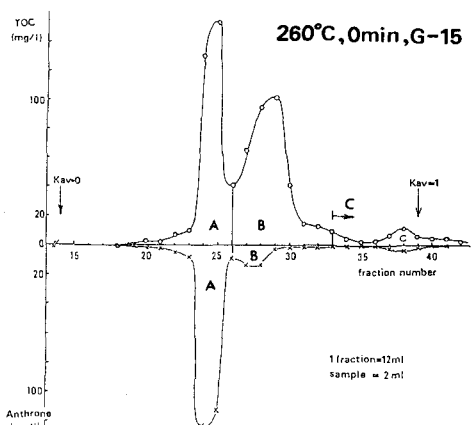


図-5. ゲル濾過による分画例(セルロース)

	210°C	260°C		
		0min	7.5min	15min
TS	35.0	27.5	--	--
SS	34.7	20.3	--	--
COD(mix)	33.6	33.3	--	--
COD(filt)	0.284	10.2	9.65	9.14
CO ₂	0.09	1.15	7.42	8.23
TOC(mix)	14.9	12.5	3.62	3.09
TOC(filt)	0.126	4.56	5.53	5.17
Formic	0	0.375	2.31	2.13
Acetic	0.003	0.197	1.40	1.33
Propionic	ND	0.017	0.024	0.021
i-Butyric	ND	ND	ND	ND
n-Butyric	ND	0.009	0.012	0.003
Anthrone (mix)	11.5	10.9	0.000	0.027
(filt)	0.082	1.90	--	--
Colour	27	653	15	11
pH	4.00	2.55	2.30	2.30

*Valeric(n-,i-), Caproic(n-,i-): ND

RAW SAMPLE TS=34.8g/l

表-3. 諸指標の変化
(セルロース)

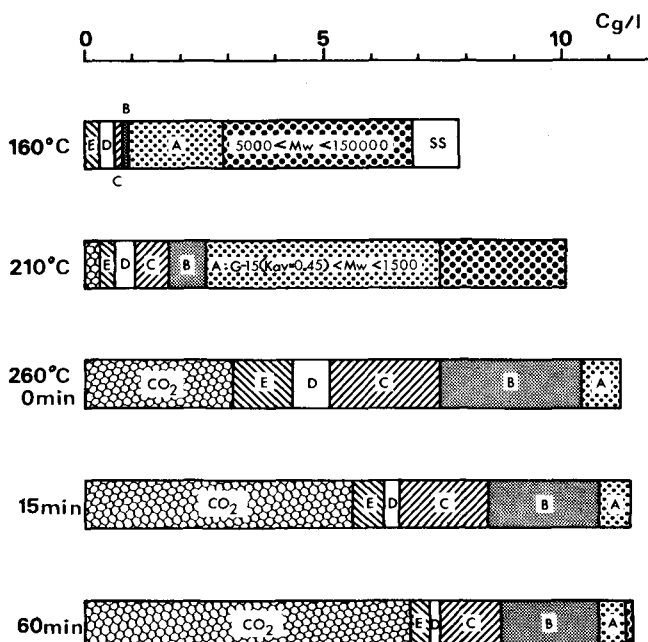


図-6. カゼインの湿式酸化、分子量分布の変化(炭素)

ほぼ全てが溶解化しているが、ここでも分子量が1500から5000に相当するものは存在しない。ここでようやくCO₂が有意量発生していることに注意したい。つまり、カゼインを湿式酸化する場合、溶解完了後に酸化反応が開始されるわけである。

260℃に至ると、全てG-15の分画範囲におさまり、図-8のように、いくつかの群に分画できる。画分Cは酢酸を中心とするものであるが、鋭いピークをもつBの主成分が何かは不明である(アントロンとは反応しない)。

次に窒素収支をみてみたい。

図-8でフラクションナンバー20から24の画分で窒素の溶出が多いのは、アンモニアがこの画分に溶出するからである。図-7では窒素の分画結果とアンモニアが併せ記してある。260℃、60分の分析はしていない。炭素収支に比べると同様、260℃、0・15分の収支合計がよく一致しており、これと160℃または210℃の合計との差が固着したカゼインの窒素分であると考えてよいと思われる。

温度、反応時間の上昇と共に、溶解性窒素、特にアンモニアの溶出が増加している。260℃に達すると、画分Aと画分Bの全てをアンモニアが過不足なく占めるのがよくわかる。従って他の窒素成分は画分C、D、Eのいずれかに含まれることになる。炭素収支の議論で、画分BのTOCのピーク成分が不明であることを述べたが、この画分の窒素は全てアンモニアで説明されてしまったので、このピーク成分は窒素を含まぬ有機物であることがわかる。

C/Nを検討したところ、160℃と210℃の分子量5000以上の部分はC/Nがそれぞれ4.4と4.2であり、原料カゼイン(4.2)とほぼ同じ値であった。その他の画分は3～8であった。

7. まとめ

でんぷん・セルロース・カゼインの湿式酸化過程の解明を、主としてゲル濾過を用いて試みた。その結果、以下のことがわかった。

1)でんぷん：でんぷんの湿式酸化反応では、まず溶解性成分の低分子化がおこる。低分子化に際してTOC成分はG-15、G-25、G-100のいずれの分画範囲にも出現し、低分子化が分子量の高いものから低いものへ

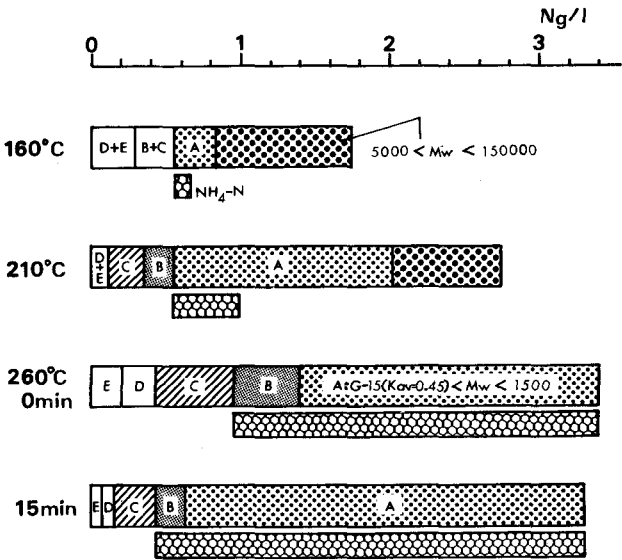


図-7. カゼインの湿式酸化、分子量分布の変化(窒素)

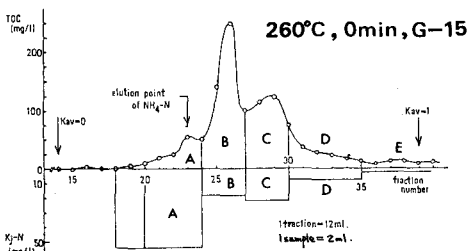


図-8. ゲル濾過による分画例(カゼイン)

表-4. 諸指標の変化(カゼイン)

		160℃	210℃	260℃		
				0MIN	15MIN	60MIN
CO ₂		0.08	0.30	3.13	5.58	6.87
TOC(mix)		7.76	9.33	7.80	5.51	4.24
TOC(filt)		6.65	9.80	8.12	5.31	4.67
Volatile Acid	Acetic	0.035	0.033	0.880	1.42	1.64
	Propionic	tr.	0.005	0.091	0.088	0.066
	i-Butyric	ND	ND	0.036	0.033	0.025
	n-Butyric	ND	ND	0.013	0.008	tr.
	i-Valeric	ND	ND	0.047	0.028	0.009
	n-Valeric	ND	ND	ND	ND	ND
	i-Caproic	0.009	0.019	ND	tr.	0.009
	n-Caproic	ND	ND	ND	ND	tr.
	Kjeldahl-N					
(mix)		1.78	~	3.31	3.03	2.85
(filt)		1.76	2.75	3.40	3.10	2.85
NH ₄ -N		0.097	0.43	2.42	2.68	2.73
Colour		白濁	2020	3980	1240	271
pH		4.25	4.50	8.03	8.30	8.40

CO₂, TOC, Volatile Acid; Cg/l. Kjeldahl-N, NH₄-N; Ng/l

と連続的に起こっていることがわかった。

低分子化は、酸化されやすいグルコースと思われるもの、及び酸化されにくい物質群の二群を生ぜしめ、酸化反応は、この後に開始される。

- 2)セルロース：はじめは懸濁性であるセルロースからの溶解性成分の溶出は、セルロースの熱的変性なしにおこなわれ、しかも溶出成分は分子量の比較的小さなもので、分子量の大きなものを経ることなく直接出現したものである。セルロースとでんぶんは、化学構造的によく似た物質と考えがちで、燃焼のありさまもよく似ていると考えやすいが、それは誤りであることがわかった。

溶解性成分はでんぶん同様、酸化されやすいグルコース相当物質と、酸化されにくい物質群の二群にわかれるが、酸化は多分この溶解化の後に開始される。

- 3)カゼイン：セルロースと同様、はじめは懸濁性であるカゼインからの溶解性成分の溶出は、カゼインの熱的変性を伴いながら進行する。溶出成分の分子量分布は不連続であり、分子量 5000 以上の群と、分子量 1500 以下の群とに、二分された。1500 以下の群で、でんぶん・セルロースの湿式酸化におけるような易酸化性画分はみられなかった。酸化反応は全ての成分が溶解した後に開始される。

本報では、着色について言及しなかったが 表-1、2、3 に色度の変化を記してあるので参考にされたい。一般に溶解化とともに着色度が増し、酸化と共に減っていく。発色の程度は含窒素化合物のカゼインが最大であると予想していたが、235°C におけるでんぶんが最大であった。分子量分布と発色の関係をゲル濾過を用いて検討することを試みたが、一部着色成分のゲルへの吸着・溶出の著しい遅れがあり 今のところ成功していない。

臭気については、でんぶん・セルロースは甘ずっぱいカラメル臭であり、横浜市北部下水処理場の実装置のにおいとはかなり異なっていた。カゼインのにおいは横浜のとおく似ていた。下水汚泥の湿式酸化独得のにおいは主としてタンパク質に由来していることが想起された。酸化をある程度進行させた時の溶解性成分は本報のゲルクロマトグラフィックな挙動から明らかなように いくつかの単純な有機物から成り立っていることはほぼ間違いないが、臭気成分の研究にあたっては 本報では解明できなかった成分を明らかにし更に微量に含まれている成分を検討していくことが不可避であると考えられる。現在、この点を GC-MS で克服しようと考えている。

本研究をすすめるにあたり、多くの友人・先輩の御協力・御寛容をいただいた。特に北村充成氏には直接・間接に大変お骨折りをいただいた。深くお礼申し上げます。

＜参考文献＞ 1)本報第一報：第14回下水道研究発表会講演集，p663 (1977)。第2報：土木学会第34回 年次学術講演概要集，第2部，p450 (1979)。 2)我々と同様に Ewing も汚泥の熱処理法も含めて、溶解性成分の全成分の分析はまだおこなわれておらず、これを明らかにすることが 生物分解性・臭気問題の解明に必須であることを述べている(具体的手法は提示していない)。Ewing, et al. Proceedings of the 3rd National Conference on Sludge Management Disposal and Utilization p179, Florida (1976)。 3) Gaudy, A. F., Industrial Water & Waste, Vol.7, (1967/1, 2)。 4) 山崎武，修士論文(東京大学，1969)。