

(5) 嫌気性消化プロセスの前処理とする下水汚泥の熱処理に関する研究

— 汚泥固形物の可溶化反応を中心として —

SOLUBILIZATION OF SLUDGE SOLIDS IN THERMAL
PRETREATMENT FOR ANAEROBIC DIGESTION

王 偉*、 平岡正勝*、武田信生*
WANG Wei, Masakatsu HIRAOKA, Nobuo TAKEDA,

酒井伸一**、後藤暢茂*、岡島重伸*
Sin-ichi SAKAI, Nobusige GOTO and Sigenobu OKAJIMA

ABSTRACT; Solubilization of waste activated sludge during thermal pretreatment was experimentally studied. Thermal pretreatment increases biodegradability and gas production of sludge in anaerobic digestion process. In this study, a laboratory scale experiment was conducted to clear the mechanism of thermal pretreatment of sludge. Solubilization of sludge solids, and changes in constituents of organic materials, especially nitrogenous materials and volatile fatty acids were analyzed. The solubilization mechanism of sludge solids by thermal pretreatment was made, and model of the reaction was proposed. Solubilization of waste activated sludge was promoted with an increase of thermal pretreatment temperature. Relationship between solubilization ratio and pretreatment temperature was approximated by a logistic function with respect to COD and proteins, and approximated by a second order polynomial with respect to carbohydrates. The total solubilization was almost governed by proteins. The liquid phase analysis shows that proteins was hydrolyzed as protein→amino acid→anmonia+volatle acid. The simulation by the model shows that the effect of holding time on solubilization was small over 30 minutes.

KEYWORDS; Thermal pretreatment, Anearobic digestion, Sewage sludge, Solubilization, Protein.

1. はじめに

嫌気性消化法は、有機性廃棄物の有効な処理法として古くから広く用いられてきており、多量の水分を含み、燃料的価値の低い状態にある有機性廃棄物から燃料的価値の高いメタンが得られるという点から、省エネルギーあるいは創エネルギー処理として注目を集めているプロセスである。

嫌気性消化システムの価値を一層高めるためには、消化効率の向上を図り、消化ガスの発生量を増加させることと消化槽の加温に要するエネルギーを少なくするための対策が不可欠であることが認識され、消化プロセスの効率改善に関する研究は盛んに行われてきている。

従来、嫌気性消化の律速段階はメタン発酵であるとして、メタン発酵段階の効率向上に関して多くの研究が行われてきたが、下水汚泥のように固形性有機物が基質の主体となるようなものを処理対象とする場合に

* 京都大学工学部衛生工学教室(Dept. Environ. & Sanitary Eng., Kyoto University.)

**京都大学環境保全センター(Environment Preservation Center, Kyoto University.)

おいては、むしろ加水分解段階が全過程の律速段階であるという見解が最近の研究によって明らかになってきている^{1, 2)}。

筆者らは、嫌気性消化プロセスの効率を向上するために、前処理として熱変性プロセスを導入し、消化プロセスの律速段階とされている固形性有機物の可溶化・加水分解反応を促進する「熱変性メタン発酵プロセス」についての検討を進めてきた。熱変性が嫌気性消化プロセスの効率化に与える主な効果としては、汚泥中の固形性有機物の可溶化反応を促進することである。熱変性プロセスの導入によって嫌気性消化プロセスの効率が向上することはすでにいくつかの実験室およびパイロットプラント研究によって実証され³⁻⁷⁾、とくに、水の沸点以下の低温熱処理によっても嫌気性消化プロセスの効率が高められることが明らかとなり、実用化への道が開かれた。

本論文は熱変性メタン発酵プロセスの第1段階である熱変性プロセスについて、熱処理による汚泥固形物の可溶化反応を中心に、汚泥を構成する蛋白質、炭水化物、脂質の変化過程を追跡するとともに、可溶化反応機構の解明と反応モデルの定式化を目的として行ったものである。

2. 熱処理プロセスにおける可溶化反応

熱処理法は本来、汚泥の濃縮性、脱水性を高めるために提案された処理法であり、多くの研究者によって取り上げられてきたが、とくに、Brooks⁸⁾は下水汚泥の主要構成成分である蛋白質、炭水化物、脂質について、加水分解の機構を提案している。汚泥を熱処理すると、溶解性成分の増加が観察されるが、これらの溶解性成分の根元物質として考えられるのは、汚泥中の揮発性固形物質中の三大構成成分である蛋白質、炭水化物、脂質である。Brooksは最もその寄与が大きいのは、蛋白質の加水分解であると述べている。この反応は蛋白質からアミノ酸への加水分解とアミノ酸から脂肪酸への加水分解(脱アミノ反応)の2段階に分けられる。第2段の反応は、脂肪酸の生成と等モルのアンモニアの生成によって特徴づけられる。宗宮ら⁹⁾は、余剰汚泥の主成分である蛋白質が、熱処理プロセスにおいて蛋白質→アミノ酸→アンモニアの過程に従って分解することを明らかにし、熱処理温度の上昇はアミノ酸の絶対量を増加させ、さらに進んでアンモニア性窒素にまで分解すると指摘している。

汚泥は様々な物質の混合物であり、実際の熱処理過程では種々の反応が複雑な形で同時に進行していると考えられ、個々の素反応をすべて評価するのはほとんど不可能である。数学モデルを用いて下水汚泥の熱処理による加水分解を定量的に評価するには、これらの成分を大まかに分類し、総合的な挙動を評価する方法を取らざるを得ない。そこで、本研究では、熱変性プロセスにおける汚泥固形物の熱による可溶化を取り上げ、下水汚泥の主要有機構成成分である蛋白質、炭水化物、脂質の変化を追跡する上、固形性COD物質(以下「COD_{ss}」と略記)および蛋白質(同「PN_{ss}」)、炭水化物(同「CH_{ss}」)、脂質(同「LD_{ss}」)のそれぞれについて定式化し、定量的に、かつ、単位操作における操作条件との関連の上から解析し考察した。

2. 1 可溶化反応のモデル

汚泥固形物の可溶化反応が1次反応型で表されると仮定し、反応の速度式を以下のように定義する。

[可溶化反応モデル]

$$[\text{COD}_{ss}] \xrightarrow{k_h} [\text{COD}_{Ds}] \quad \dots\dots\dots (1)$$

[反応速度式]

$$\frac{d([\text{COD}_{ss}] - [\text{COD}_{ss}]_e)}{dt} = -k_h([\text{COD}_{ss}] - [\text{COD}_{ss}]_e) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 k_h と $[\text{COD}_{ss}]_e$ はそれぞれ可溶化反応速度係数および可溶化できない揮発性固形物濃度で、いずれも熱処理温度の関数であると考える。

これを積分して整理すると、次のような1次式になる。

$$[\text{COD}_{\text{SS}}]_t = [\text{COD}_{\text{SS}}]_e + ([\text{COD}_{\text{SS}}]_0 - [\text{COD}_{\text{SS}}]_e) \exp(-k_h t) \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

また、蛋白質、炭水化物、脂質の各成分についても同じ考え方でモデル化し評価した。これらの成分の場合には、上記の式中の COD を PN（蛋白質）、CH（炭水化物）、LD（脂質）のように変換して表示することができる。

2. 2 熱処理実験

実際の消化プロセスの運転では、投入汚泥として初沈汚泥と終沈余剰汚泥の混合汚泥を用いるのが一般的であるが、そのうち、初沈汚泥のガス発生量は投入有機物あたり400～600 ml/g-VSとなっているのに対し、余剰汚泥のガス発生量は200～400 ml/g-VSとかなり低くなっていることがわかっている⁴⁾。また、これまでの研究成果³⁾によれば、終沈余剰汚泥に対して熱処理を加えることによって、その生物分解性が大きく上がり、ガス発生量は14～70% 増加するが、初沈汚泥に対しては大きな効果が見られない。したがって、本研究では嫌気性消化プロセスにおける分解性が低い余剰汚泥を対象として実験を行った。

熱処理実験装置は、熱処理の昇温時間を短縮するために、内容積16mlのカプセル状リアクターを用いた。昇温時間を試験した結果では、室温から200℃までの昇温に要する時間は15分以内であった。熱処理温度は60～200℃の範囲で20℃おきに行い、保持時間は 0、15、30、45、60、90 分とした。

今回の実験に用いた汚泥は〇下水処理場から採取した浮上濃縮余剰汚泥であり、TS濃度は30～40 g/lであった。実験に用いた余剰汚泥の分析値をTable 1 に示している。なお、実験結果より考察する際には、今回の実験結果に加えて、これまで筆者らが行った別の実験の結果についても必要に応じて取り上げた。

本実験では、後続の嫌気性消化の定式化と統一するために、嫌気性消化プロセスの物質収支を知る上で有効であるCOD値（K₂Cr₂O₇法）を用いた。全固形物および溶解性物質（10,000rpm、5min で遠心分離したあとの上澄液を用いる）の実測値の差から浮遊性物質の濃度を求めた。以下の記述では全固形物、浮遊性固形物、溶解性物質などはすべてそのCOD値で示している。蛋白質の分析は、汚泥中の有機態窒素をKjeldahl 法で測定し、蛋白質中の窒素分が約 16%であることを利用して計算する方法を用いた。この方法では非蛋白性窒素などの妨害物を除去するため、コロイド状の蛋白質を強酸（PCAを用いた）で沈殿させ洗浄した。このため、コロイド状で存在しないアミノ酸なども無機窒素とともに除去されているはずである。炭水化物の分析には、アンスロン硫酸法を用いた。脂質はBligh-Dyer法で抽出し重量法で測定した。炭水化物および脂質の分析用サンプルには風乾試料を用いた。なお、蛋白質、炭水化物、脂質の各成分については分析上の困難から、いずれもCOD換算はしなかった。

汚泥が嫌気性雰囲気下での熱処理によって可溶化する過程においては、浮遊性固形物の一部分が液相に移行するが、全固形物濃度は保存されるはずである（すなわちCOD_{TS}=COD_{TS0}）。実験においては、熱処理過程における水分の損失などによって、全固形物の測定値にはかなりのばらつきが認められた。そこで、浮遊性固形物の測定値を各時点の全固形物濃度で補正する（COD_{SS}/COD_{TS}）と、ばらつきが小さくなるし、さらに、異なった濃度の生汚泥を用いた実験の結果を直接に評価することもできる。以下に示す浮遊性固形物はいずれも全固形物によって補正したものである。

今回の実験では、熱処理による汚泥固形物の可溶化反応機構の究明、および可溶化反応モデルの定式化を目的として、1)汚泥固形物の可溶化、2)有機物組成（とくに、含窒素物

Table 1 Analysis of feed sludge

pH	Alkalinity (mg/l)	TS (g/l)	VS (g/l)	COD (g/l)	Protein (g/l)	Carbohydrate (g/l)	Lipide (g/l)
6.36	754	40.82	30.28	46.98	17.39	3.08	4.81

質の変性過程)、3)低級脂肪酸の3つの項目について分析を行った。

3. 実験結果

3. 1 固形性COD物質の可溶化

Figure.1には各熱処理温度におけるCOD_{ss}の変化を保持時間に対して示した。これらの図から、熱処理温度の上昇あるいは熱処理時間の経過とともに可溶化反応が促進されることがわかる。熱処理温度120℃以下でのCOD_{ss}の減少率に比べ、熱処理温度140℃以上での濃度の減少が顕著に現われている。熱処理温度200℃では最終的にCOD_{ss}物質の約58%が可溶化した。

一般に汚泥固形物の可溶化反応を評価する指標としてSSの溶出率(R_t)がよく使われる。その定義は

$$R_t(\%) = \frac{([SS]_0 - [SS]_t)}{[SS]_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。式中の添字 0は熱処理する前、すなわち生汚泥の濃度、添字 tはある温度で保持時間tでの汚泥固形物濃度であることを示す。

熱処理時間と溶出率との関係については、多くの研究者が高温域での熱処理実験の結果から、可溶化反応は30分ではば平衡に達することを示しているが、本実験での熱処理の結果においても、同じような傾向が認められた。60~200℃のいずれの温度系列において、保持時間15分で、各々の系列における溶出可能なCOD物質の75%以上が可溶化している。

3. 2 蛋白質と炭水化物の可溶化

本研究では、熱処理過程における汚泥固形物の可溶化反応モデルの同定は、主にCOD指標について行ったが、熱処理反応のメカニズムを解明するために、汚泥固形性有機物質の構成成分である蛋白質、炭水化物および脂質についてもデータを収集した。Figure.2はPN_{ss}(浮遊性蛋白質濃度)の経時変化を示している。これもFigure.1の場合と同じように、測定値をCOD_{TS}で補正した値を用いた。蛋白質の可溶化反応はCOD_{ss}の可溶化と同じように熱処理温度の上昇、または熱処理の保持時間の経過とともに促進されることが分かる。60℃においては初期濃度の約30%、200℃では初期濃度の約80%が最終的に可溶化した。このように、低い温度でも蛋白質が比較的大きな割合で可溶化することは、蛋白質が半分以上占めている余剰汚泥に対する熱変性の有効性を裏付けることになると考えられる。

炭水化物については、TS性炭水化物とSS性炭水化物のデータを得たが、これらのデータを比較してみると、160℃までの温度域では、熱処理温度の上昇につれて、溶出率が50%近くまで増加するが、トータルの分解率(熱処理過程に

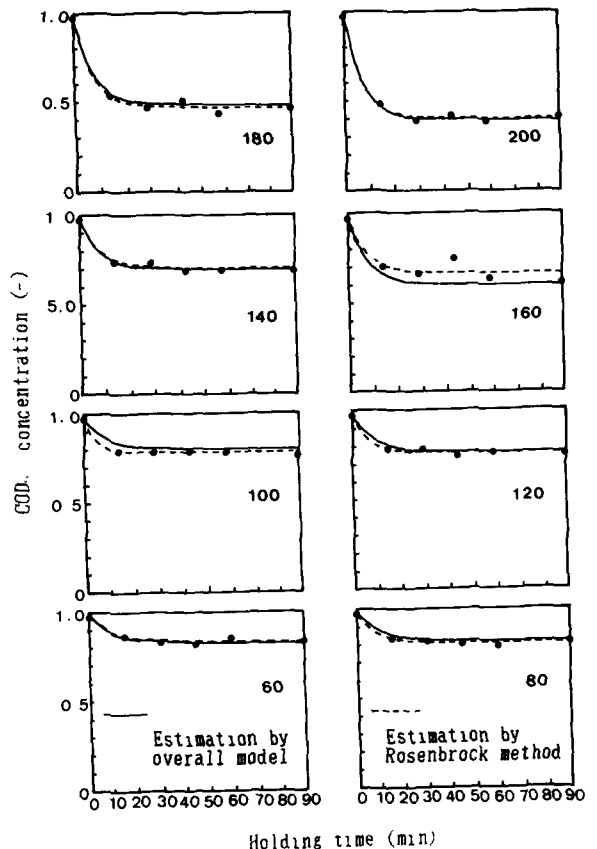


Figure.1 Changes in insoluble COD concentration with holding time under various pretreatment temperatures.

おける炭水化物としての減少分)は10~20%しかなかった。同じようなことは別に実験を行ったS処理場の汚泥についても見られた¹⁰⁾。

熱処理プロセスにおける脂質濃度の変化については、本実験のいずれの温度系列においても脂質の顕著な分解は見られなかった。

3. 3 含窒素物質の挙動

蛋白質は熱処理による反応過程において、アミノ酸やさらにアンモニア、脂肪酸への分解反応もあれば、高分子の蛋白質から、ペプチドやより低分子の蛋白質への反応もある。本実験では、トータルの蛋白質濃度(PN_{TS})と浮遊性の蛋白質濃度(PN_{SS})の両方を測定し、PN_{TS}の減少を分解、PN_{SS}の減少を可溶化とした。

Table 2には各温度系列におけるPN_{TS}、PN_{SS}、PN_{DS}の濃度変化を示している。この表から分かるように、PN_{TS}のうちPN_{DS}が占める割合は、15分処理で5~15%であり、90分処理で5%前後であった。すなわち、熱処理過程において、可溶化した蛋白質はほとんど同時にアミノ酸にまで分解されている。このことは別に実験を行ったS処理場の余剰汚泥についても観察された。S処理場余剰汚泥の熱処理(30分間)における蛋白質の溶出率および分解率と熱処理温度との関係をFigure.3に示している。分解率曲線から蛋白質の可溶化と同時にアミノ酸への分解も進んでいることが認められる。蛋白質の分解によって生じたアミノ酸が溶液側にのみ存在するとして、分解率と溶出率から、可溶化した蛋白質のうちアミノ酸へ分解した割合を求めてみると、100℃までは70%程度であるが、140℃では93%、180℃では99%以上となっている。この中には、さらにアンモニア、脂肪酸へと分解されている部分もあると考えられる。

紙数の関係でデータを示すことが出来ないが、アンモニア性窒素やアルカリ度の熱処理過程における変化を分析した結果などを総合すると、蛋白質がアミノ酸を経てアンモニア、低級脂肪酸へ加水分解する反応が考えられ、この変化が熱処理過程において、そして低温領域においても起こっているものと考えられる。

3. 4 低級脂肪酸の生成

低級脂肪酸は嫌気性消化過程において、著しい基質選択性を有するメタン生成菌に利用される重要な物質であると同時に、高濃度の低級脂肪酸はメタン発酵を阻害するといわれ、消化プロセスにおいてはその挙動を注目すべきものの1つである。

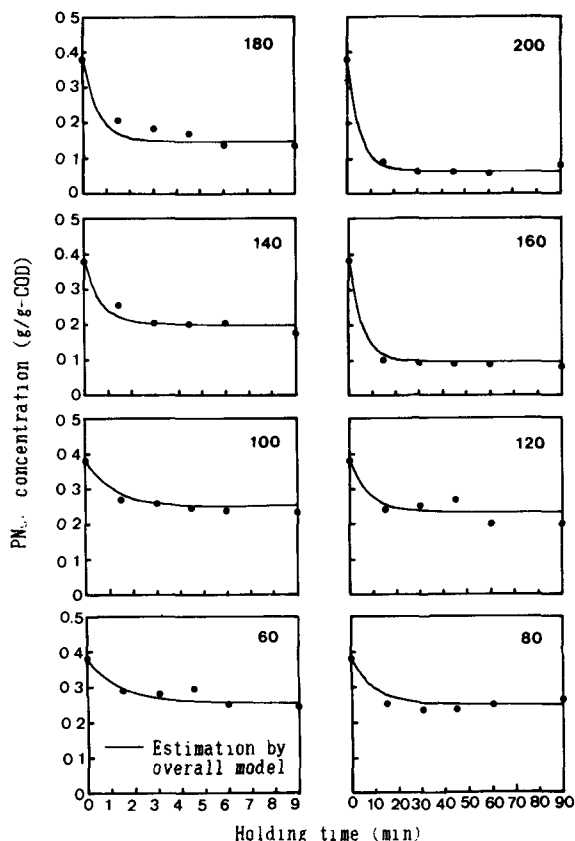


Figure.2 Changes in insoluble proteins concentration with holding time under various pretreatment temperatures.

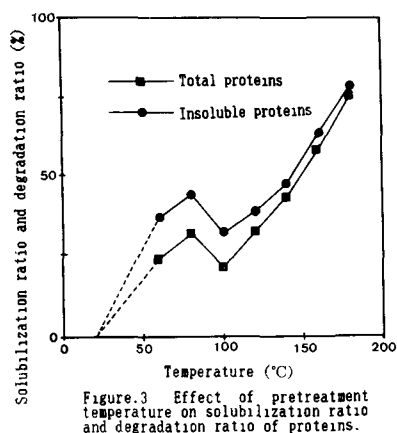


Figure.3 Effect of pretreatment temperature on solubilization ratio and degradation ratio of proteins.

熱処理による低級脂肪酸の生成をTable 3 に示しているが、熱処理温度が高くなるにつれて、汚泥中に低級脂肪酸が蓄積される。酢酸換算のトータル生成量については、熱処理時間90分の場合、無処理汚泥に比べて熱処理温度60℃で約2倍、80℃で約6倍、100℃以上の系列では約 8倍にも達している。

また、熱処理時間が低級脂肪酸の生成に及ぼす影響についてみると、いずれの温度系列においても熱処理時間が長いほど、低級脂肪酸濃度が高いが、低温域ではこの影響が顕著であり、高温域では15分ですでに高い濃度になり、時間をさらに長くしても顕著な増加は見られなかった。

Figure.4に低級脂肪酸の組成を示した。本実験の測定範囲(C₂~C₅)では、熱処理温度の上昇とともにいずれの低級脂肪酸とも増加したが、中でも酢酸の増加が最も大きかった。前にも述べたように、汚泥固形物の可溶化はいずれの温度系列

についても熱処理時間30分ではほぼ平衡に達していたが、低級脂肪酸については、高温域では熱処理時間の影響が比較的小さいが、低温域の熱処理（60～100℃）では熱処理時間の経過とともに、低級脂肪酸は大幅に増加することが分かった。すなわち、低温域で熱処理をする場合、可溶化した部分は熱処理時間の経過とともにさらに分解され、最終的に低級脂肪酸になるものと推察できる。

4. 可溶化反応モデルに基づく熱処理プロセスの評価

3章においては、余剰汚泥を熱処理温度60～200℃、保持時間15～90分の範囲で熱処理する際、その過程で見られる種々の特徴について考察した。その結果、汚泥固形物は熱処理することによって可溶化し、有機物の一部分が液相に溶出し、さらに低級脂肪酸などに分解されることが認められ、これらの反応の進行は、

Table 2 Changes in proteins during thermal pretreatment

Temperature (℃)	Holding Time (min)	PNTS* (g/l)	PNDS* (g/l)	PNSS* (g/l)	PNDS/PNTS (—)
Raw	0	17.39	—	17.81	—
60℃	15	16.39	2.41	13.98	0.147
	30	15.59	2.03	13.56	0.130
	45	15.52	1.87	13.65	0.120
	60	15.09	1.47	13.62	0.097
	90	14.06	0.61	13.45	0.043
80℃	15	12.27	0.02	12.25	0.002
	30	12.98	0.85	12.13	0.065
	45	13.76	1.53	12.23	0.111
	60	12.89	0.56	12.33	0.043
	90	11.97	0.06	11.91	0.005
100℃	15	12.17	0.63	11.54	0.052
	30	11.76	0.49	11.27	0.042
	45	11.67	0.29	11.38	0.025
	60	12.14	0.45	11.69	0.037
	90	11.07	—	11.20	—
120℃	15	12.48	0.98	11.50	0.079
	30	12.58	0.49	12.09	0.039
	45	12.16	0.60	11.56	0.049
	60	10.85	0.26	10.59	0.024
	90	10.32	0.62	9.70	0.060
140℃	15	11.49	0.53	10.96	0.046
	30	10.41	0.72	9.69	0.069
	45	9.44	0.65	8.79	0.069
	60	7.93	0.30	7.63	0.038
	90	8.87	0.35	8.52	0.039
160℃	15	9.86	0.63	9.23	0.064
	30	8.65	0.63	8.02	0.073
	45	8.11	0.60	7.51	0.074
	60	5.71	0.10	5.61	0.018
	90	6.19	0.39	5.80	0.063
180℃	15	5.05	0.43	4.62	0.085
	30	4.15	0.11	4.04	0.027
	45	4.61	0.20	4.41	0.043
	60	3.63	—	3.80	—
	90	3.65	0.04	3.61	0.011
200℃	15	4.12	0.42	3.70	0.102
	30	2.56	0.17	2.39	0.066
	45	2.97	0.45	2.52	0.152
	60	2.34	—	2.40	—
	90	3.22	—	3.33	—

Note: * original data.

熱処理温度および熱処理時間によりかなり異なることが分かった。とくに、汚泥固形物の可溶化は嫌気性消化の効率化にとって効果的であるといわれ、その反応過程を定量的に把握することは、熱処理プロセスの操作条件の決定、嫌気性消化に対する効果の評価、さらに熱変性メタン発酵プロセスの最適設計にとって重要である。

そこで、これらの知見に基づき熱処理過程における汚泥固形物の可溶化反応に対して先に述べた1

次反応モデルで表現し、さらに熱処理実験より得られたデータを当てはめ、反応速度係数を求めることにより、汚泥固形物の可溶化反応に対する熱処理の効果を評価することを試みる。反応モデルのパラメータ推定にはRosenbrock法を使用した。

4. 1 可溶化反応速度係数と熱処理温度

Figure.1 に示した固形性COD物質のデータに対し、式 (3) で与えた線型モデル式を用いてパラメータ推定を行った。その結果はTable 4に示してある。

表中の k_h は固形性 CODの可溶化反応速度係数、 S_0 は可溶化しない固形性 COD濃度の計算値であり、いずれも熱処理温度および汚泥性状の関数である。表中の可溶化反応速度係数を Figure.5 に(■)で示している。これによれば、可溶化反応速度係数は熱処理温

度の上昇とともに大きくなる傾向があるが、120℃を境に2つの領域に分かれていることが分かる。60～100℃の低温域では、熱処理温度の上昇とともに可溶化速度係数の増加が大きく、熱処理温度に対する強い依存性を示した。これに対して、140℃以上の高温域での k_h の増加は比較的小さかった。

これまでに筆者らはいくつかの処理場から採取した汚泥についてこういった現象を観察している。これは熱処理過程における汚泥固形物の変性機構が熱処理温度の領域によって相違していることによるものと考えられる。とくに、余剰汚泥の半分以上を占める蛋白質は、その熱処理過程における挙動を大きく左右していることが推察される。

固形性 COD 物質の可溶化反応速度係数と熱処理温度との関係を求めるのに、Arrhenius の式を用いた。Arrhenius の式は、基本的には素反応における反応速度の温度依存性を表現するものであり、ここで対象としているような非素反応の場合には、頻度因子や活性化エネルギーに相当するパラメータは各素反応の累積効果を表わしているものと解釈できる。式(5)と式(6)は、低温域と高温域において熱処理温度が固形性 COD

Table 3 Change of VFA concentration during thermal pretreatment
Unit: mg/l(as HAc)

Holding time (min)	Raw	60℃	80℃	100℃	120℃	140℃	160℃	180℃	200℃
0	411	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	448	1487	2306	2353	2490	2443	3274	2675
30	—	451	1384	2602	2611	2583	2574	3284	3296
45	—	363	1495	2763	2868	3184	3078	2774	3035
60	—	754	2672	3598	3341	3138	2881	3360	2978
90	—	932	2667	3331	3006	2683	2360	2952	3198

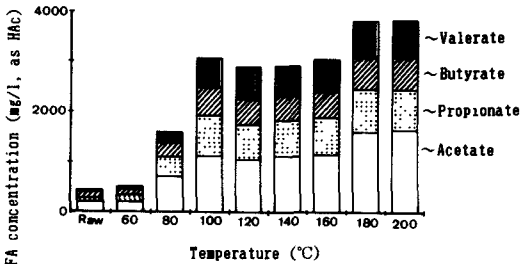


Figure.4 Effect of pretreatment temperature on VFA composition. (Holding time=30 min)

Table 4 Solubilization rate constants of insoluble COD

Temperature (℃)	60	80	100	120	140	160	180	200
k_h (1/day)	133	189	303	246	167	190	200	202
S_0 (COD _{SS} /COD _{TS})	0.829	0.807	0.784	0.764	0.702	0.662	0.467	0.401

物質の可溶化反応速度に及ぼす影響が異なると考え、低温域(60~100℃)のデータと高温域(140~200℃)のデータに対して、それぞれ最小自乗法で近似して得られた結果である。

低温域における k_h の温度依存関係：

$$\ln k_h = 12.49 - 2539/T \quad \text{..... (5)}$$

高温域における k_h の温度依存関係：

$$\ln k_h = 6.63 - 613/T \quad \text{..... (6)}$$

一方、モデル式を簡素化するために、熱処理過程における可溶化反応速度係数の熱処理温度に対する依存性は連続的であると仮定し、100℃と120℃のデータを除いたすべてのデータについて最小自乗法で近似し、次式のような k_h の温度依存関係を得た（これを総括モデルと呼ぶことにする）。

$$\ln k_h = 6.01 - 335/T \quad \text{..... (7)}$$

低温域と高温域において温度依存性が異なる原因としては、100℃以下の低温域で熱処理するとき、污泥固形物の可溶化反応とともに、蛋白質の一部に凝固反応が起こっていることが考えられる。卵アルブミンの熱による凝固反応はよく知られている。このとき観測した可溶化反応速度係数はこの2つの反応の総括的な効果を表すものである。熱処理温度がさらに上昇すると、可溶化反応が卓越してくるために、活性化エネルギーは120℃を境にして異なる値となるものと考えられる。しかし、污泥の構成成分は非常に複雑で、そして蛋白質の熱変性機構も未解明のままであるため、これは推測の域を出ない。Figure.2に示した蛋白質のデータに対して計算した可溶化反応速度係数(●)の温度依存性も Figure.5 に示したが、蛋白質の可溶化反応速度係数の熱処理温度に対する依存性は固形性 CODのそれよりはるかに強いことが分かる。

4. 2 可溶化率と熱処理温度

Figure.1をみると、すべての熱処理温度にわたって污泥の可溶化反応は熱処理時間の経過とともに進むが、熱処理の保持時間30分ではば平衡に達し、それ以上になると溶出率の増加が極端にぶくなり、最終的にある定数に漸近することが分かる。この定数はその温度で熱的に分解できない污泥固形物濃度を表すと考え、この溶出率を熱処理による污泥固形物の可溶化率(R_e)と定義する。

$$R_e(\%) = \frac{([\text{COD}_{\text{SS}}]_0 - [\text{COD}_{\text{SS}}]_e)}{[\text{COD}_{\text{SS}}]_0} \times 100 \quad \text{..... (8)}$$

式中の添字0は熱処理する前、すなわち生污泥の濃度、添字eはある温度で熱的分解できない污泥固形物濃度であることを示す。

COD_{TS} による補正值を用いて式(8)を書き直せば、

$$R_e(\%) = (1 - S_e/S_0) \times 100 \quad \text{..... (9)}$$

となる。ただし、 $S_0 = [\text{COD}_{\text{SS}}]_0 / [\text{COD}_{\text{TS}}]_0$ 、 $S_e = [\text{COD}_{\text{SS}}]_e / [\text{COD}_{\text{TS}}]_e$ である。

この可溶化率は熱処理温度と污泥の性状の関数である。したがって、可溶化率と熱処理温度の関係は污泥の性状によって異なることが考えられ、すべての污泥に対して一義的に決まるものではない。

本研究に用いた污泥に対して得られた結果は、Figure.6 に示してある。固形性CODの可溶化率(■)は熱

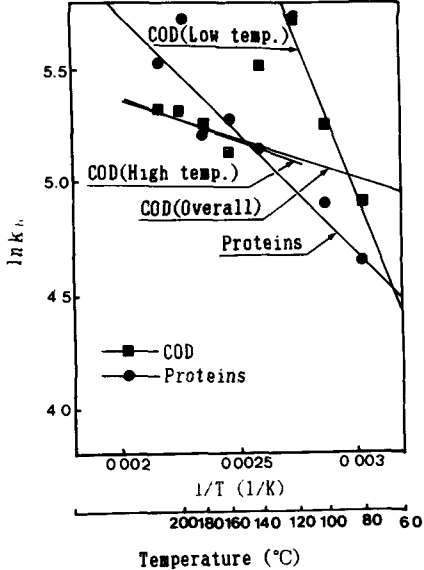


Figure.5 Relationship between solubilization rate constants of sludge solids and pretreatment temperature.

処理温度が高くなるにしたがって増加する傾向を示している。熱処理温度 60℃では、汚泥固形物の約15%が液相に移行し、その後、熱処理温度の上昇につれて可溶化率は徐々に大きくなり、160℃では 60℃の約2倍の32.4%に達したが、熱処理温度がさらに上昇すると、可溶化率は急激に増大し、180℃で 52%、200℃では 60%となった。同じようなことは蛋白質の可溶化率についても見られた。これらの結果から推察すれば、熱処理温度150℃前後までの範囲では、汚泥中に含まれている比較的分解しやすい物質は先に可溶化し液相に移行するが、熱処理温度が160℃以上になると、汚泥中の熱的に難分解性の物質も分解しはじめるため、可溶化率は急激に増大することが考えられる。

熱処理汚泥を用いて行った嫌気性消化の研究によれば、高温域で熱処理した汚泥を消化槽に投入する場合、嫌気性菌に阻害がもたらされることが報告されている。この温度は175℃であると Haug³⁾により指摘されている。筆者らも熱処理汚泥について行った嫌気性消化実験の結果¹⁰⁾より、熱処理温度180℃前後で消化槽に悪影響が現れることを確認している。

熱処理温度が180℃を越えると、可溶化率の増加はふたたび緩やかになる傾向が認められた。すなわち、熱処理温度200℃前後では、汚泥中の分解可能な有機物の大部分が分解され、熱処理温度をさらに上げてても可溶化率の大きな増加は期待できないことを示唆している。

以上の結果に対して、本研究では汚泥固形物の可溶化率と熱処理温度との関係を成長曲線としてよく使われるLogistic関数で近似した。その結果は、

固形性COD物質の可溶化率：

$$R_e(\%) = \frac{54.7}{1 + 2.98 \cdot \exp(-0.043 \cdot (T - 140))} + 15.3 \quad (10)$$

熱処理温度 (T) が高くなるにしたがって、 R_e は70に近づくことになる。これを固形性CODの最大可溶化率とする。(10)式による計算結果はFigure.6に示してある。

一方、蛋白質の可溶化率 (●) と熱処理温度の関係についても同じように近似し、次のような式を得た。

蛋白質の可溶化率：

$$R_e^p(\%) = \frac{57.0}{1 + 2.86 \cdot \exp(-0.052 \cdot (T - 140))} + 33.0 \quad (11)$$

熱処理温度が高くなると、 R_e^p が90に近づく。この値を蛋白質の最大可溶化率とする。(11) 式による計算結果はFigure.6に示してある。

炭水化物の可溶化率と熱処理温度との関係を固形性CODや蛋白質と比較すれば、固形性CODと蛋白質が低温域から中温域にかけて可溶化率の増加は緩やかであるのに対し、炭水化物の可溶化率の増加は大きく、直線に近い形になっていることが分かる。炭水化物に対しては、Logistic関数よりもむしろ次のような2次多項式の方が良い近似となった。

炭水化物の可溶化率：

$$R_e(\%) = 10.55 + 0.1330 T + 1.47 \times 10^{-3} T^2 \quad (12)$$

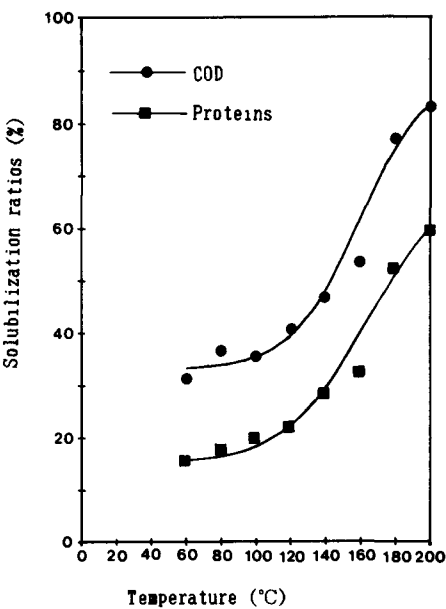


Figure.6 Relationship between solubilization ratios of insoluble COD and insoluble proteins and pretreatment temperature.

以上の結果をまとめてみると、汚泥固形物の可溶化率は熱処理温度の上昇とともに大きくなり、160℃以上の高温域では急激に増大する。これは汚泥固形物の可溶化にとって有利であるが、後続の嫌気性消化に障害をもたらす原因であると考えられる。汚泥中の有機物の大部分は200℃前後で分解され、これ以上の温度では可溶化率の大きな増加は期待できない。固形性COD物質と蛋白質の可溶化率はLogistic曲線で近似でき、炭水化物の可溶化率の近似は2次の多項式がよく適合した。また、蛋白質の可溶化率が30～80%にも達していることは蛋白質が半分以上占めている余剰汚泥に対する熱変性の有効性を裏付ける根拠の一つとなる。

4. 3 モデル予測値に対する比較

熱処理過程における汚泥の固形性CODと蛋白質の可溶化反応に対して、先に同定したモデル式を用いてシミュレーションした結果を Figure.1、2 示し、実験データと比較した。

Figure.1 には固形性CODの可溶化速度係数(k_h)として、Rosenbrock法による計算値(点線)と総括モデルによる推測値(実線)を用いたシミュレーション曲線を示した。低温域と高温域とに分けて定式化した結果を用いた計算では、Rosenbrock法によった結果とほぼ同じとなった。

これらの図から、Rosenbrock法あるいは低温域と高温域に分けて定式化した結果を用いた予測値は実測データによく一致していることが分かる。そのうち、60～100℃の低温域では可溶化率より可溶化速度の向上が顕著であった。これに対して、高温域においては可溶化速度の増加は比較的緩やかであるが、可溶化率が約3倍になる。

総括モデルによる予測値(実線)は低温域において、固形性CODの可溶化率について過小評価となった。しかし、これを点線による予測値と比較すると、熱処理の保持時間が30分以上では、両者の誤差は1%以下であり、また、この総括モデルは可溶化反応速度係数の安全側の値を与えたので、熱処理プロセスの評価や設計には十分利用価値があると考えられる。

また、可溶化反応に対する熱処理時間の影響については、総括モデルを用いて保持時間10、30、60分について溶出率(R_t)を計算した。その結果、各熱処理温度において R_{30} は R_{10} に比べ、5%以上大きい、 R_{60} は R_{30} に比べ、1%くらいの差しかなかった。したがって、すべての熱処理温度において、保持時間を30分以上にしても可溶化率の大幅な増加は望めない。

蛋白質の可溶化反応に対するシミュレーション結果はFigure.2に示したとおり、予測値は比較的实验値によく一致し、そのモデルは精度の高いものであることが分かる。

5. 結論と今後の課題

本研究では、終沈余剰汚泥の熱処理実験を行い、汚泥固形物の可溶化反応を中心として、熱処理プロセスにおいて汚泥固形物の熱による可溶化反応速度、可溶化率および汚泥の各構成成分の挙動について考察した。その結果、次のことが分かった。

- (A). 余剰汚泥に熱を加えると、熱処理温度が高いほど汚泥固形物の可溶化反応が促進される。この可溶化反応は可溶化率(R_e)で評価することができた。可溶化率と熱処理温度の関係については固形性COD物質、蛋白質に対してLogistic関数で近似し、炭水化物に対しては2次式で近似することができた。
- (B). 汚泥固形物の可溶化反応速度は熱処理温度の上昇とともに増大する。可溶化反応速度係数の温度依存性はArrheniusの式で表すことができた。
- (C). 汚泥の構成成分である蛋白質、炭水化物、脂質の熱処理プロセスにおける挙動を追跡した結果から、汚泥固形物全体の可溶化率に対して影響を及ぼす因子としては、汚泥の半分以上を占める蛋白質の可溶化が最も大きいと考えられた。
- (D). 液相の有機物組成について検討した結果、可溶化した蛋白質はまずアミノ酸に分解され、さらにアンモニア性窒素に分解されることを確認し、高温域では低級脂肪酸の生成が顕著であることが分かった。

また、低温域においては、熱処理時間の経過とともに、低級脂肪酸へ、さらに酢酸へと低分子化されることが低級脂肪酸組成の分析結果から確認された。

(E).可溶化反応モデルを用いてシミュレーションした結果から、汚泥固形物の可溶化率は熱処理温度の上昇とともに増大するが、保持時間が30分以上になると、可溶化反応はほとんど進まず、すべての熱処理温度において保持時間を30分以上にしても、可溶化率の増加は望めないことが示された。

本論文では以上のような考察にとどまったが、研究の目的のところで述べたように、この研究は熱変性メタン発酵プロセスに関する研究の第一段階として行ったものであり、これから嫌気性消化プロセスの効率向上に対する熱処理の効果、熱的前処理を含めた嫌気性消化プロセスの物質収支・エネルギー収支を検討する上で、トータルプロセスの動力学モデルを同定し、最終的に汚泥処理システムの最適化を行うことが必要となる。

参考文献

- 1)遠藤 銀朗、松本 順一郎、野池 達也 ” 嫌気性消化の酸生成における律速段階について”、土木学会 第35回年講、pp.664-665 (1980)
- 2)J.E.Eastman and J.F.Ferguson, ” Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion”, Jour. WPCF, 53(3), pp.352-366 (1981)
- 3)R.T.Haug, D.C.Stuckey, J.M.Gossett and P.L.McCarty, ” Effect of Thermal Pretreatment on Digestibility and Dewaterability of Organic Sludges ”, Jour. WPCF, 50(1) pp.73-85 (1978)
- 4)平岡 正勝、武田 信生、大隅 欣一、奥 兼美 ” 下水汚泥の嫌気性消化システムに関する研究(第1報)”、環境技術、10(9) pp.9-19(1981)
- 5)D.C.Stuckey and P.L.McCarty, ”Thermochemical Pretreatment of Nitrogenous Materials to Increase Methane Yield”, Biotechnology and Bioengineering Symp. No.8 pp.219-233(1978)
- 6)M.Hiraoka, N.Takeda, S.Sakai and A.Yasuda, ”Highly Efficient Anaerobic Digestion with Thermal Pretreatment”, Water Science and Technology, 17, pp.529-539(1984)
- 7)平岡正勝、武田信生、酒井伸一、北井克彦、小林信博 ” 熱変性メタン発酵システムのパイロットプラント研究”、下水道協会誌、23(264) pp.38-49 (1986)
- 8)R.B.Brooks, ”Heat treatment of Activated Sludge”, Wat. Pollut. Control, 67(1) pp.592 (1968)
- 9)宗宮 功、山田 春美、河村 正純、津野 洋 ” 汚泥の熱処理に関する基礎的研究”、第8回衛生工学研究討論会講演論文集、pp.91-98(1972)
- 10)王 偉、平岡 正勝、武田 信生、酒井 伸一、後藤 拓 ” 熱変性メタン発酵プロセスにおける有機物三成分の挙動に関する考察”、汚泥研究年報 1984~1985、pp.255-257(1985)