

(41) 下水汚泥の嫌気性消化における熱酸化処理の効果

Effects of oxidative thermal treatments on the anaerobic digestion of sewage sludge

高島正信*、田中義人**

Masanobu TAKASHIMA, Yoshihito TANAKA

ABSTRACT: In this study, various oxidative thermal treatments were examined in order to overcome the disadvantages of thermal treatment and improve the performance of anaerobic digestion of sewage sludge. The temperature and duration of the thermal treatment were fixed at 170 °C and 1 hour respectively. Anaerobically digested sludge was used as the substrate, particularly to see the effects on hardly biodegradable part of sewage sludge. Batch experiments using 120 mL serum bottles were run at 35 °C for 20 days, and then methane production, sludge destruction, dewaterability and color generation were measured. As the strength of oxidants, hydrogen peroxide and ozone, was increased, methane production was decreased, whereas sludge destruction was increased. The dewaterability and color became worst for the thermal treatment with oxygen and Na_2CO_3 . On the other hand, dewaterability was significantly improved and color generation was restricted most for the thermal treatment with oxygen and HCl. The oxidative thermal treatment at acidic pHs appears effective to suppress the color generation by Maillard reactions.

KEYWORDS: Anaerobic digestion; Color; Dewaterability; Oxidative thermal treatment; Sewage sludge.

1. はじめに

下水汚泥の嫌気性消化は、下水処理の過程で発生した汚泥を減量、安定化、そして有効利用するためのプロセスとして、数多くの下水処理場で採用されている。近年のわが国では、バイオマス・ニッポン総合戦略の下、地域における有機性廃棄物の資源循環とメタン・水素の形でエネルギー回収を達成する手段としてますます注目されている¹⁾。それに伴い、固形物の減量化およびバイオガス化の向上を目指した研究開発が積極的に実施されている。旧来、嫌気性微生物による処理だけでは限界が存在することも認識されているため、さらなる効率化を果たす方法の一つとして、さまざまな物理、化学または生物学的処理を嫌気性消化へ複合するやり方がある。しかしながら、今までのところ、それらの処理方式は利点とともに欠点も同時に有し、現場での採用がまだほとんどないのが実状である²⁾。

嫌気性消化との複合が試みられた種々の処理方式の中で、熱処理は最も早くから研究が進み、古典的ともいえる方法である。元々は汚泥脱水を容易にする単位プロセスとして実用化され、実績と信頼性は高いと考えられる。その後、Haug ら³⁾の研究などをきっかけにメタン発酵プロセスの促進化にも盛んに応用されてきた。その効果は周知なものの、色・においの発生、嫌気性微生物への阻害、脱水性の低下なども久しく認識され、熱処理の普及が妨げられている要因となっている^{2), 4), 5)}。

一方、好気性微生物を用いる活性汚泥プロセスでは、90年代以降、オゾン酸化、好熱細菌等を組み合わせ

* 福井工業大学原子力技術応用工学科 (Department for the Application of Nuclear Technology, Fukui University of Technology)

** 株式会社ホクコン技術統括部 (Technology Division, Hokukon Ltd.)

た処理方式が余剰汚泥の減量化を目的に開発され、実用化に至っている。嫌気性消化の分野でも、活性汚泥プロセスにやや遅れたものの、オゾン酸化⁶⁾、アルカリ性湿式酸化⁸⁾、熱処理+過酸化水素⁹⁾などの酸化分解する方法が有効であるとの報告が近年相次いでいる。

そこで本研究では、酸化剤と従来から実績のある熱処理とを組み合わせる熱酸化処理を数種類取り上げ、嫌気性消化と複合したときのそれらの効果を検討するとともに、総合的に比較評価することを目的とした。酸化剤として適用したのは、酸素（酸性、アルカリ性下を含む）、過酸化水素およびオゾンであり、熱処理で指摘されてきた欠点を十分に評価に反映させるため、メタン発生量、汚泥分解率のみでなく、脱水性と色度まで含めて検討した。

2. 実験方法

2. 1 供試汚泥

福井市内の合流式下水処理場から採取した嫌気性消化汚泥を供試汚泥とした。嫌気性消化済みの汚泥を用いたのは、難生物分解性の汚泥成分に対する影響を特に観察するためであり、また、酸化剤が適用される際には、前処理よりも、消化汚泥の返送ラインに処理を施す後処理のプロセス形態が多いこともある（例えば、文献6、7、9）。

2. 2 熱酸化処理

熱処理と酸化剤を組み合わせる熱酸化処理は、酸化剤の種類とその濃度を変化させて数種類実施した。用いた酸化剤は酸素、過酸化水素およびオゾンであり、酸素の場合のみ、酸・アルカリ剤として塩酸と炭酸ナトリウムを併用した。比較対照として、処理を施さない無処理および熱処理のみ（ヘッドスペースが空気）の条件も用いた。従来、熱処理の温度については170～180℃付近が最適で、それ以上では阻害が生じるとい報告が多い（例えば、文献10、11、12）。また、汚泥脱水性はおおよそ160℃以上で熱処理されないと改善されないとの報告もある¹³⁾。そのため、嫌気性微生物への阻害の心配が少なく、脱水性の向上も見込める上限側の熱処理温度として170℃を採用した。処理時間は約1時間で固定した。

熱酸化処理の条件を表1にまとめる。酸化剤の添加濃度は、熱処理+過酸化水素と熱処理+オゾンについてはそれ

表1 熱酸化処理の条件

方式	記号	酸化剤または薬品の濃度	備考
無処理	無処理		
熱処理のみ	熱のみ		ヘッドスペースは空気
熱処理+酸素	酸素-0.1	0.1 MPa O ₂	
	酸素-0.5	0.5 MPa O ₂	
	酸素+アルカリ-0.01 酸素+アルカリ-0.1 酸素+アルカリ-0.18	0.17 g/L Na ₂ CO ₃ (約 0.01 g/g VTS) 1.7 g/L Na ₂ CO ₃ (約 0.1 g/g VTS) 3.0 g/L Na ₂ CO ₃ (約 0.18 g/g VTS)	0.1 MPa O ₂
熱処理+酸素+酸	酸素+酸	0.085 mol/L HCl (約 0.005 mol/g VTS)	初期 pH 約 2、 0.1 MPa O ₂
熱処理+過酸化水素	過酸化水素-0.5	8.5 g/L H ₂ O ₂ (約 0.5 g/g VTS)	ヘッドスペースは空気
	過酸化水素-2.0	34 g/L H ₂ O ₂ (約 2 g/g VTS)	
熱+オゾン	オゾン-0.01	2% O ₃ (約 0.01 g/g VTS)	処理量 0.5 L
	オゾン-0.05	2% O ₃ (約 0.05 g/g VTS)	処理量 0.115 L

注) 熱処理の温度は170℃、時間は1時間。

ぞれ文献9)、6) で用いられた $2\text{ g H}_2\text{O}_2/\text{g VTS}$ 、 $0.05\text{ g O}_3/\text{g VTS}$ を上限とした。熱処理+酸素+アルカリのアルカリ剤の種類と濃度については文献8) を参考にし、熱処理+酸素+酸では pH が約 2 となるように塩酸濃度を決定した。

熱酸化処理のやり方は、ステンレス製耐圧容器 (容量 2.5 L、最高圧力 1.5 MPa ; ユニコントロールズ、東京) に供試汚泥を 0.5 L 投入し、液体または粉末の薬品は加温前に供試汚泥に直接注入した。一方、酸化剤が気体である酸素とオゾンの場合には、ステンレス製耐圧容器のヘッドスペースに注入した。酸素注入には純酸素ガスボンベ、オゾン注入には純酸素を発生源とするオゾン発生装置 (EO-302、岡野製作所、大阪) を使用し、この時得られたオゾン濃度は 2.0% であった。なお、例外として、オゾンを約 $0.05\text{ g O}_3/\text{g VTS}$ の量で適用したときのみ、処理汚泥量を 0.115 L に減らし、その分ヘッドスペースを大きくとってその添加条件を満たすようにした。熱酸化処理の間は、攪拌羽根によって 300 rpm の速度で汚泥を攪拌した。

2. 3 バイアル回分実験

熱酸化処理後の汚泥について、回分式バイアル実験を実施し、そのメタンガス生成能と汚泥分解性を調べた。また、バイアル実験終了後の汚泥に対し汚泥脱水性と色度を測定した。

バイアル実験の方法は一般的なもので、熱酸化処理汚泥 25 mL (pH 7.0~7.3 に調整) を種汚泥の嫌気性消化汚泥 25 mL と一緒に 120 mL のバイアル瓶に加え、ヘッドスペースを $\text{N}_2 : \text{CO}_2 = 80 : 20$ のガスで置換し、ブチルゴム栓とアルミシールで密閉した後、 35°C 、40 rpm で振とう培養した。一条件当たりバイアル瓶を 2 本使用し、発生ガスの濃度と量を 20 日間にわたり測定した。

2. 4 分析方法

各汚泥について、TS、VTS、SS、VSS、 COD_{Cr} 、溶解性 COD_{Cr} 、揮発性有機酸および pH を測定した。分析の方法は主として Standard Methods¹⁴⁾ に従い、そのうち COD_{Cr} は DR/4000U 型分光光度計 (Hach, Loveland, Colorado, USA) を用いた Closed Reflux Colorimetric Method (5220D) で実施した。溶解性液は、15,000 rpm で 10 分間高速遠心した後、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過して作成した。揮発性有機酸の分析には、液体クロマトグラフ (LC-6A、カラム Shim-pack 102H、ポストカラム pH 緩衝電気伝導度検出法 ; 島津製作所、京都) を使用した。

バイアル実験におけるガス成分の分析は、ガスクロマトグラフ (GC-9A、カラム Parapak Q、キャリアガス Ar ; 島津製作所、京都) を用い、ガス発生量の測定にはメスシリンダーによる水上置換法を採用した。

汚泥の脱水性は、CST (Capillary Suction Time, Standard Methods 2710D) で把握した。これには CST メーター Type 304B (Triton Electronics Ltd, Dunmow, Essex, England)、CST 専用ペーパーと汚泥量 6.4 mL を用いた。汚泥溶解性液の色度は、ADMI 法 (Standard Methods 2120E) により DR/4000U 型分光光度計と 1 インチの試料セルを用いて測定した。

3. 実験結果と考察

熱酸化処理後およびバイアル実験後における汚泥の基本性状を表 2 にまとめて示す。実験に使用した嫌気性消化汚泥の濃度は、TS: 27.6 g/L 、VTS: 16.8 g/L 、SS: 24.6 g/L 、VSS: 14.4 g/L 、VTS/TS 比: 0.61、 COD_{Cr} : 26.8 g/L 、溶解性 COD_{Cr} : 0.59 g/L であった。

まず、20 日間のバイアル実験で得られた累積メタン発生量を図 1 に図示する。メタン発生量は数日間隔で測定したが、どの条件でも前半のうちに発生ピークがあり、熱酸化処理による阻害の影響は見受けられなかった。なお、図 1 では、種汚泥からの発生量をバックグラウンドとして差し引いて算出している (嫌気性消化汚泥が無処理条件の供試汚泥であり、同時に種汚泥でもあるので、種汚泥からのメタン発生量は無処理条件で得られたメタン発生量の半分とした)。ほとんどの条件において、累積メタン発生量は無処理の $0.11\text{ g COD}_{\text{Cr}}$ (COD_{Cr} ベースのメタン転換率 17% に相当) より増加しており、最大約 1.6 倍 (同 27%) となっている。しかし、過酸化水素-2.0 とオゾン-0.05 の条件では明らかにメタン発生量は減少している。

表2 汚泥の性状（上段：熱酸化処理後、下段：バイアル実験後）

記号	TS (g/L)	VTS (g/L)	SS (g/L)	VSS (g/L)	COD _{Cr} (g/L)	D-COD _{Cr} (g/L)	処理後 pH
無処理	27.6	16.8	24.6	14.4	26.8	0.59	7.0
	24.9	14.2	23.9	12.8	24.5	0.58	7.2
熱のみ	25.3	15.7	18.0	9.2	27.6	8.64	6.8
	23.0	12.5	21.6	11.9	22.1	1.08	7.2
酸素-0.1	25.9	16.0	18.0	8.5	26.1	8.69	6.6
	22.7	12.4	21.2	11.6	22.5	1.13	7.2
酸素-0.5	25.8	15.3	18.7	9.6	25.0	8.70	6.6
	22.3	12.1	20.8	11.2	22.5	1.07	7.2
酸素+アルカリ-0.01	25.2	15.3	18.1	8.5	24.8	9.14	6.6
	22.8	12.5	20.5	11.7	22.2	1.22	7.2
酸素+アルカリ-0.1	26.4	15.2	17.6	8.4	25.4	9.82	6.9
	23.2	12.4	19.6	10.1	23.7	1.89	7.3
酸素+アルカリ-0.18	27.1	15.1	14.8	6.5	25.0	10.3	7.6
	23.5	12.4	18.6	9.3	23.3	2.20	7.4
酸素+酸	27.3	17.4	15.8	7.9	25.2	7.97	3.1
	24.3	13.3	21.2	11.6	23.2	0.92	7.1
過酸化水素-0.5	24.8	15.2	16.4	8.0	25.5	8.54	6.2
	22.3	12.3	20.4	10.9	22.0	1.40	7.2
過酸化水素-2.0	22.2	13.1	13.0	5.2	19.3	9.11	4.7
	21.5	11.2	18.3	9.1	21.3	1.81	7.3
オゾン-0.01	25.8	16.0	17.8	8.6	24.8	8.83	6.4
	23.0	12.6	20.6	10.9	23.2	1.11	7.2
オゾン-0.05	22.1	13.8	12.8	6.2	21.1	8.81	5.6
	21.2	11.7	19.1	9.5	20.6	1.48	7.2

図2は、VSS を指標としてバイアル実験における汚泥分解率を見たものである。VSS 分解率は熱酸化処理が施されたすべての条件において上昇しており、無処理で11%だったものが、最大は過酸化水素-2.0の条件における37%であった。VSS 分解率の場合は、上述したメタン発生量とは逆に酸素+アルカリ-0.18、過酸化水素-2.0やオゾン-0.05といった、酸化剤やアルカリ剤の濃度が高い条件の方が高い値が得られている。

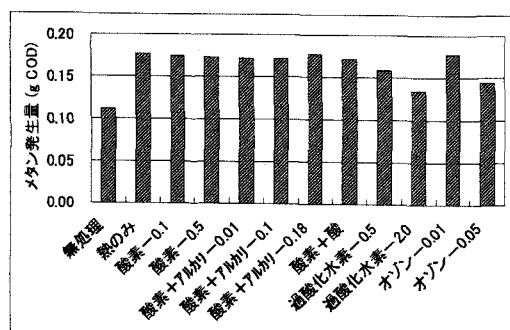


図1 バイアル実験のメタン発生量

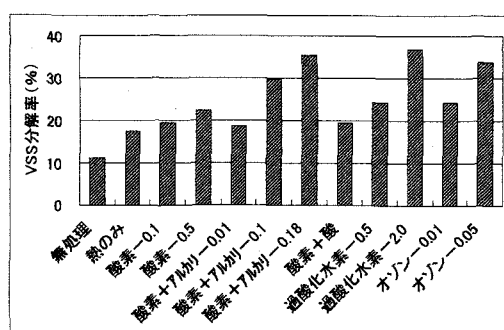


図2 バイアル実験の汚泥分解率

一般の嫌気性消化では、汚泥分解率に比例してメタン発生量も多くなるが、図1と2を見比べると必ずしもそうではない。本実験の VSS 分解率が高い条件では、特にアルカリ剤が添加された場合、バイアル実験後に残存する溶解性 COD_α 濃度が高い傾向にあった (表2 参照)。これから、汚泥の分解に伴って、後述する色度成分のような難分解性の溶解性有機物が生成していることが伺える。また、過酸化水素-2.0 とオゾン-0.05 で代表される酸化力が強い条件ほど、バイアル実験後の COD_α 回収量が少ない、つまり、COD_α の不明部分が多い傾向にあった (図示なし)。これらの条件では、メタン前駆物質も酸化分解されてしまい、メタン発生量が低下したと思われる。以上がメタン発生量と VSS で見る汚泥分解率が対応しない理由であろう。

今回の実験では、熱処理に空気と純酸素を常圧で用いた両条件において (記号はそれぞれ熱のみ、酸素-0.1)、結果に顕著な違いが見られなかった。また、アルカリ剤を併用しない酸素圧力 0.1 と 0.5 MPa (記号はそれぞれ酸素-0.1、酸素-0.5) の比較においてもわずかな差にとどまっているが、pH アルカリ性下の湿式酸化を嫌気性消化汚泥に適用した最近の研究⁹⁾は、0.1~1.3 MPa の間で酸素圧力による影響が著しかったと報告している。おそらく、嫌気性消化汚泥の性状の違いやアルカリ剤の有無が結果のくいちがった原因であろうと推測している。

図3と4には、CST 値でみた汚泥脱水性と ADMI 法による汚泥溶解性液の色度を棒グラフ化してある。CST 値は、蒸留水による CST 値を差し引く補正を行い、さらに汚泥濃度の違いを考慮するため、蒸留水補正した CST 値を SS 濃度で除した値をここでは採用している。汚泥脱水性は、熱処理のみ、熱処理+酸素、熱処理+過酸化水素および熱処理+オゾンの方式で無処理と大差なかったが、熱処理+酸素+アルカリでは大幅に悪化し、逆に熱処理+酸素+酸では著しく改善された。色度については、熱酸化処理が施されるとすべての条件において悪化した。しかし、汚泥脱水性と似通った傾向も見られ、熱処理+酸素+アルカリでは色度が激増したが、他の熱酸化処理ではそれに比べると低くとどまり、熱処理+酸素+酸のみその増加が最も低く抑えられた。また、色度と表2に示す溶解性 COD_α 濃度には比例関係が見られ (図示なし)、一方で、バイアル実験後の VFA 濃度は検出下限より低いことがほとんどであったため、着色成分が残存溶解性 COD_α 濃度に大きな影響を及ぼしたと思われる。

汚泥脱水性と色度については、上記のように酸・アルカリ添加による影響が大きく出たので、熱酸化処理後の pH を横軸に、CST 値と色度をそれぞれ縦軸にプロットしてみたのが図5と図6である。大部分の点是一群となって集まっているが、pH が比較的大きく変化した条件 (低い方から、酸素+酸、過酸化水素-2.0、酸素+アルカリ-0.1、酸素+アルカリ-0.18) においてかなりはっきりした pH 依存性が観察される。色度については、活性汚泥処理プロセスにオゾン処理を適用した減量化の場合であるが、酸性下での色度生成が少ないことを安井ら¹⁰⁾も報告している。

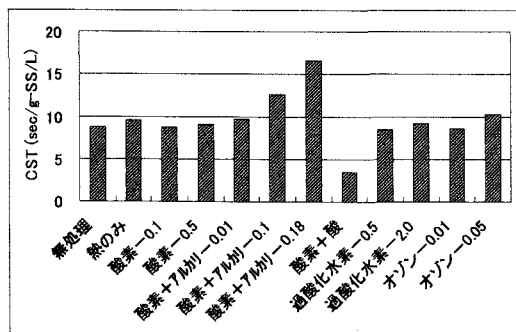


図3 バイアル実験の汚泥脱水性

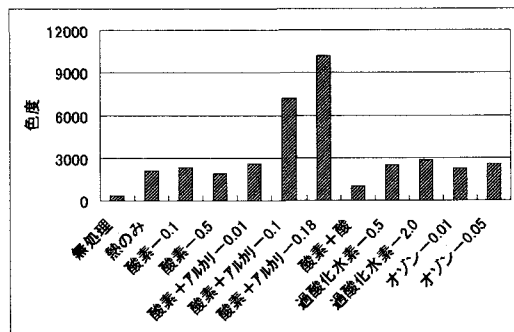


図4 バイアル実験の汚泥溶解性液色度

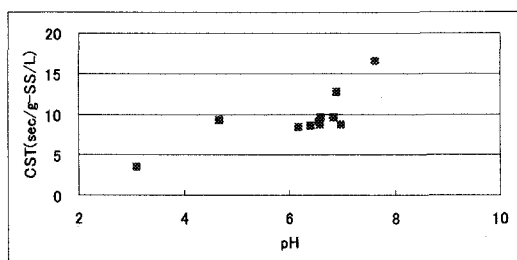


図5 熱酸化処理後 pH と汚泥脱水性との関係

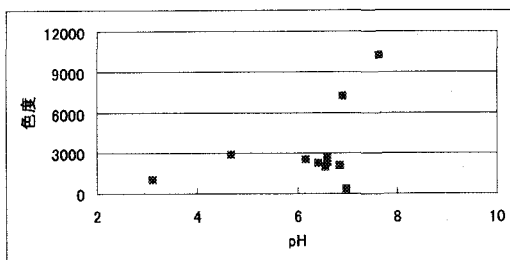


図6 熱酸化処理後 pH と色度との関係

Müller ⁴⁾によると、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 (Maillard reactions) と呼ばれ、還元糖やアミノ酸が反応してメラノイド (Melanoids) が生成することによる。メラノイドは茶褐色の窒素含有ポリマー物質であり、難生物分解性かつ毒性を有し、100℃より低い温度から生成が始まる。この着色成分の生成は熱処理の短所の一つとみなされてきたが、本研究により、pH 酸性下の熱酸化処理ではメイラード反応が顕著に抑制されることが示唆されたと思われる。

表3には、無処理と各種熱酸化処理を施したときのおおまかな比較評価をまとめてある。この表では酸化剤等の薬品濃度については、今回実験した中で最も高い濃度条件を基準としてある。現在のところ、筆者らは、汚泥分解性はやや劣るものの、メタン発生量はほぼ最大値が得られ、汚泥脱水性が著しく改善され、着色の度合いも他よりきわめて低い熱処理+酸素+酸の方式が、熱処理の欠点を克服できる、総合的にパフォーマンスの最も高い熱酸化処理方式であると考えている。しかし、実用化の際には、熱処理反応器にチタン合金など耐酸性の材質を用いる必要があり ²⁾、これに伴い設備費の上昇が予想される。また、色度については、一般に水質基準に含まれず、しかも感覚的な因子であるため、定量的に評価しにくい項目である。本来は、コストやLCAまで含めた評価が望ましいが、それらの定量的検討については今後の課題としたい。

表3 無処理と各種熱酸化処理の比較まとめ

	メタン発生	汚泥分解	脱水性	着色
熱処理のみ	+	+		—
熱処理+酸素	++	+		—
熱処理+酸素+アルカリ	+	++	---	---
熱処理+酸素+酸	++	+	++	—
熱処理+過酸化水素	+	++		—
熱処理+オゾン	+	++		—

4. まとめ

本研究は、下水汚泥の嫌気性消化に適用する熱酸化処理の効果を比較検討することを目的とした。熱処理の温度は170℃、時間は1時間に固定したうえで、酸化剤として酸素、過酸化水素およびオゾンを採用し、酸素の場合のみ、アルカリ（炭酸ナトリウム）と酸（塩酸）を併用した。実験は、20日間のバイアル実験による回分式で行い、メタン生成、汚泥分解率、脱水性および着色の観点から総合評価した。

- (1) メタン発生量は酸化力が比較的穏やかなときに最も高い値が得られ、逆に汚泥分解率は酸化力が強まると上昇した。
- (2) 汚泥脱水性は、熱処理+酸素+アルカリの方式で著しく悪化したのに対し、熱処理+酸素+酸の方式では著しく向上した。色度はどの熱酸化処理方式でも無処理より高くなり、特に熱処理+酸素+アル

カリにおいて激増した。しかし、熱処理+酸素+酸の方式では色度生成は比較的わずかにとどまっておき、pH 酸性下ではメイラード反応の抑制されることが示唆された。

- (3) 今回検討した熱酸化処理方式の中では、熱処理+酸素+酸が熱処理固有の欠点を最も克服できる方式であると思われた。

謝辞

汚泥脱水性に関するアドバイスをいただきました㈱西原環境テクノロジー井上洋一氏に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 津野洋 (2004) 資源回収型の都市廃水・廃棄物処理システムの現状と展望、水環境学会誌 27, 619-621.
- 2) Weemaes, M. P. J. and Verstraete W. H. (1998) Evaluation of current wet sludge disintegration techniques. *J. Chemical Technol. Biotechnol.* 73, 83-92.
- 3) Haug, R. T., Stuckey, D. C., Gossett, J. M. and McCarty, P. L. (1978) Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges. *Journal WPCF* 50, 73-85.
- 4) Müller, J. A. (2001) Prospects and problems of sludge pre-treatment processes. *Water Science and Technology* 44(10), 121-128.
- 5) Delgenès, J. P., Penaud, V. and Moletta, R. (2003) Pretreatments for the enhancement of anaerobic digestion of solid wastes. in Mata-Alvarez, J. ed., *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*, IWA Publishing, London, UK.
- 6) Goel, R., Tokutomi, T., Yasui, H. and Noike, T. (2003) Optimum process configuration for anaerobic digestion with ozonation. *Water Science and Technology* 48(4), 85-96.
- 7) Battimelli, A., Millet, C., Delgenès, J. P. and Moletta, R. (2003) Anaerobic digestion of waste activated sludge combined with ozone post-treatment and recycling. *Water Science and Technology* 48(4), 61-68.
- 8) Lissens, G., Verstraete, W., Thomsen, A. B. and Ahring, B. K. The use of thermal wet oxidation to enhanced biogas conversion from raw and digested biowaste. *10th World Congress on Anaerobic Digestion*, Montreal, Aug. 29-Sep. 2, 1042-1044.
- 9) Cacho Rivero, J. A., Madhavan, N., Suidan, M. T., Ginester, P. and Audic, J.-M. (2004) Oxidative and thermo-oxidative co-treatment with anaerobic digestion of excess municipal sludge. *10th World Congress on Anaerobic Digestion*, Montreal, Aug. 29-Sep. 2, 611-616.
- 10) Li, Y.-Y. and Noike, T. (1992) Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment. *Water Science and Technology* 26(3/4), 857-866.
- 11) Pinnekamp, J. (1989) Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion. *Water Science and Technology* 21, 97-108.
- 12) Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K. and Bildan, M. L. N. S. (1997) Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated skudge. *Water Science and Technology* 35(8), 209-215.
- 13) Elbing, G. and Dünnebeil, A. (1999) Thermal disintegration with subsequent digestion – lab-scale investigations (in Germany). *Korrespondenz Abwasser* 46, 538-547.
- 14) APHA, AWWA and WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA.
- 15) 安井英斉、柴田雅秀、深瀬哲郎 (1997) 酸性条件下におけるオゾン反応による汚泥原料処理の効率化、環境工学研究論文集 34, 211-220.