

# B-35 メタン発酵前での加温処理による 下水汚泥中シロキサン除去プロセスの検討

○大下 和徹<sup>1\*</sup>・尾森 圭悟<sup>1</sup>・高岡 昌輝<sup>1</sup>・水野 忠雄<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻（〒615-8540京都市西京区京都大学桂Cクラスター）

\* E-mail: oshita.kazuyuki.6e@kyoto-u.ac.jp

## 1. はじめに

下水汚泥からメタン発酵により消化ガスを得て、発電利用する際に、ガスに含まれるシロキサンはガスエンジン等の発電機器に悪影響をおよぼすことが明らかになっている<sup>1)</sup>。一方、メタン発酵の促進を狙い、その前段で下水汚泥を加温、オゾン添加などで前処理する方法が、従来より研究されている<sup>2)</sup>。この前処理により、消化ガス中のシロキサンがどのように変化するのかについては、報告例がないが、シロキサンは水への溶解度が低く、また、常温での蒸気圧が比較的高いことから、前処理に曝気等を組み合わせることで、比較的容易にシロキサンを気相へと除去できる可能性がある。本研究では、この前処理として加温に着目し、これに曝気を組み合わせて、あらかじめ汚泥からシロキサンを気相へ除去することを検討した。具体的には、実プラントから採取した未消化の混合生汚泥を対象に、前処理として、加温に曝気を組み合わせた処理を行い、その際のシロキサンの挙動を調査することにより、汚泥中のシロキサンを除去できる条件（加温温度や時間、曝気方法）の検討を行なった。

## 2. 実験方法

### (1) 対象試料とその組成分析

試料は、未消化の混合濃縮汚泥を用いた。サンプリングは 2009 年 12 月 7 日、2010 年 7 月 26 日、および 2011 年 7 月 7 日に、A 自治体の終末処理場において、嫌気性消化の前段にて行った。以下それぞれの汚泥を順に、汚泥 I、汚泥 II、汚泥 III と呼ぶこととする。

サンプリングした汚泥について、蒸発残留物 (TS) および含水率、強熱残量 (VTS) および強熱残留物 (FTS) の測定を下水試験法に従って行った。

### (2) 汚泥中シロキサンの分析

汚泥中シロキサンの分析は、Dewil et al. が報告している n-ヘキサン、あるいは n-ヘキサン+アセトンによる直接混合を用いた抽出法を参考に実施した<sup>3)</sup>。具体的には汚泥と n-ヘキサン(あるいは n-ヘキサン+アセトン, 1:1) をそれぞれ 100mL ずつ密栓付三角フラスコにいれ、マグネチックスターラーを用いて 800~1,200rpm で 48 時間

(n-ヘキサン+アセトンの場合は 4 時間) 攪拌後、遠心分離を 3,000rpm で 5 分間行い、n-ヘキサン層をディスポーザブルピペットでとり分析試料とした。

分析試料は GC/MS を用いて、シロキサン標準物質を SCAN モードで分析し、定量イオンを決定した上で SIM モードにて多点検量線法により定量分析を行った。測定対象は、L2~L5: 鎖状シロキサン、D3~D6: 環状シロキサンとした。GC/MS によるシロキサン分析条件を表 1 に示した。

### (3) 加温処理実験方法

汚泥を加温した際のシロキサンの挙動を評価するため、図 1 に示す実験装置を用いた。曝気には、不活性ガスとして高純度窒素(住友精化製: N<sub>2</sub>-ZeroA)を用いた。

実験装置は高純度窒素ポンプ、ガラス製の汚泥処理槽、回転パドルとマグネチックスターラー、シロキサンのサ

表 1 GC/MS 分析条件

GC	HP6890 (Hewlett Packard社製)
MS	HP5973 (Hewlett Packard社製)
名称	HP-5MS
膜厚	0.25 μm
長さ×内径	60m×0.250mm
注入口温度	200°C
試料注入量	1.0 μm
インターフェイス温度	280°C
	40°C(5min)
昇温時間	→-6°C/min→100°C →-4°C/min→140°C →-20°C/min→200°C
キャリアガス	He
キャリアガス流量	1.0mL/min

表 2 加温処理実験条件

温度	30°C・60°C・80°C
ガス流量	窒素ガス1L/min
実験時間	48h・(72h)
測定間隔	6・12・24・48・(72)
吸着剤量	5g
汚泥量	2L
攪拌速度	120rpm

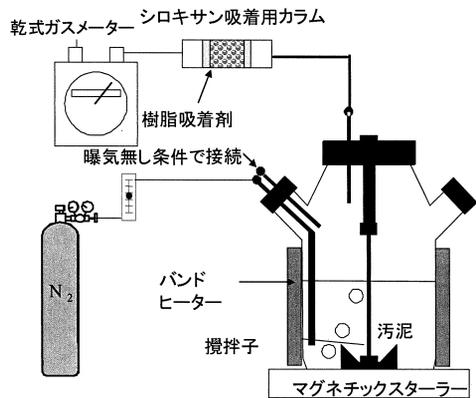


図 1 加温処理実験装置図

ンプリング装置, および乾式ガスメーターからなる。汚泥の加温は, 汚泥処理槽にバンドヒーターを巻き, K 熱電対と温度調節器(東邦電子製: TEMP.CONTROLLER BX-303)で行った。気相に移行したシロキサンは, 樹脂吸着剤(三菱化学製: SEPABEAD SP825L) 約 5g をガラスカラムに充填し, ガラスウールで両端を固定したもので捕集した。

実験方法は, まず, 汚泥処理槽に汚泥 I, あるいは汚泥 II を 2L 入れ, 密封して 120rpm で攪拌し, 窒素通気と同時に加温を開始した。実験中, 定期的にシロキサン吸着カラムを交換し, それぞれに吸着されたシロキサン量を分析した。シロキサン吸着量は, 樹脂吸着剤を n-ヘキサンにより約 65°C で 10 時間ソックスレー抽出を行い, 抽出液をメスアップした後 GC/MS で分析し, 抽出液中のシロキサン濃度から求めた。また, 加温処理後の汚泥中に残留したシロキサンを 2. (2) の手法で分析した。実験条件を表 2 に示す。実験時間は 48 時間を基本としたが条件により最大 72 時間まで評価した。曝気のための汚泥処理槽内の窒素放出口は, SUS パイプ: 7φ を用いた。また, 汚泥 II に対しては, 曝気を行わず。窒素による上部ガス置換のみの加温処理実験も行った。

以上の実験では, 汚泥 I, 汚泥 II について, 加温処理前後におけるシロキサンのマスバランスを評価したが, より詳細な検討として, 汚泥 III に D4, D5, D6 標準試薬を添加し, 48 時間, 80°C 処理で加温実験を行った。添加量は, 添加後に汚泥中各シロキサン濃度の約 10, 5.0, 2.5 倍となるよう標準試薬を添加した 3 ケースに加えて, 無添加の場合も行った。実験は各ケースについて 2 回行った。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 汚泥の組成およびシロキサン濃度

汚泥の組成分析結果を表 3 に, それぞれ 3 回測定の結果の平均値を示した。汚泥 I, 汚泥 II, および汚泥 III の TS は平均値としてそれぞれ 29,900(mg/L), 28,600(mg/L), および 30,400(mg/L)であった。シロキサンについては, 鎖状のシロキサンは検出されず, 濃度の差があるものの, 主に, D4, D5, および D6 が検出され最も D5 が高い値を示した。これは消化ガス中のシロキサンの分析結果<sup>1)</sup>とも, 概ね対応していた。

表 3 汚泥の組成分析結果 (3 回平均値)

評価項目	単位	汚泥I	汚泥II	汚泥III
TS	mg/L	29,900	28,600	30,400
VTS	%-TS	87.7	85.2	86.1
FTS	%-TS	12.3	14.8	13.9
シロキサン濃度	D4 mg/L	0.06	0.06	0.07
	D5 mg/L	3.52	1.12	7.33
	D6 mg/L	0.26	0.56	0.42

#### (2) 加温処理実験結果

##### (a) シロキサン除去率

加温処理実験では, 汚泥中のシロキサンとして量の多かった D5, D6 を主たる対象とした。まず, それぞれの温度で 48 時間加温処理実験を行った後の D5, D6 の汚泥からのシロキサン除去率: R を以下の式(1)で定義した。

$$R = (M_o - M_r) / M_o \times 100 \quad (1)$$

M<sub>o</sub>: 汚泥中の初期シロキサン量(mg)

M<sub>r</sub>: 実験後汚泥に残留したシロキサン量(mg)

図 2 に, それぞれの温度において, 48 時間加温処理を行った際の D5, D6 の除去率を示した。ただし, 汚泥 II に含まれる D6 は分析が困難であり, 除去率を求めることができなかった。図より, いずれの化合物も温度上昇に伴って, 除去率が上昇する傾向が見られ, 最も多く含まれる D5 に注目すると, 60°C であれば 85% 以上が, 80°C であれば 90% 近く除去できることが明らかとなった。また, ヘッドスペースのみのガス置換により, 同条件(48h, 80°C 加温)にて曝気した場合とほぼ同等のシロキサン除去率(D5 では 96%)が得られた。したがって, 曝気量や気泡径などの汚泥-ガスの接触効率に関する因子よりも, シロキサン除去には温度が支配的である可能性が高いと考えられた。これにより, 曝気による汚泥粘性の上昇<sup>4)</sup>, 加温処理への悪影響を回避するとともに, 通気抵抗が比較的高い汚泥への曝気動力の削減が期待できる。

##### (b) シロキサン吸着量の時間変化

汚泥 I, 汚泥 II に対して, 30°C, 80°C での加温処理+曝気実験期間におけるシロキサン吸着量時間変化を求め, 比較検討を行った。最も汚泥中で濃度の高かった D5 の吸着量時間変化を図 3 に示す。この図から, 80°C においては, 汚泥 I, 汚泥 II について, 24 時間まで急激に気相への移行が生じ, その後緩やかになる挙動が見られ, 汚泥中の D5 は確実に気相へ除去できていることが確認できた。30°C 処理では 80°C 処理よりも D5 吸着量は減少し, 常温に近い状態では 80°C に比較して気相への移行は抑制されている結果となった。80°C では 48 時間で D5 の吸

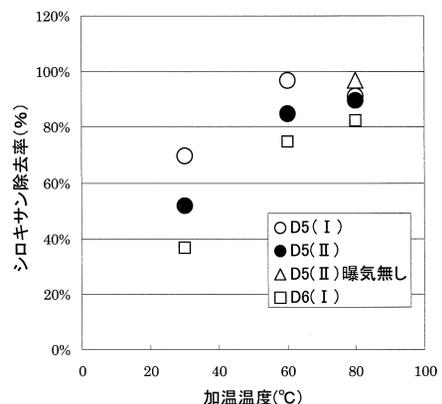


図 2 加温処理実験におけるシロキサン除去率

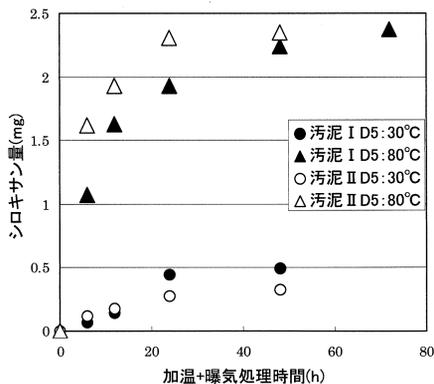


図3 D5の吸着量時間変化

表4 加温処理実験でのシロキサンマスバランス

汚泥種	化合物	温度	INPUT		OUTPUT		回収率
			投入量(mg)	吸着量(mg)	残渣中量(mg)	=OUTPUT/INPUT	
汚泥 I	D5	30°C	7.04	0.49	2.13	37%	
		80°C	7.04	2.24	0.62	41%	
	D6	30°C	0.52	0	0.33	63%	
		80°C	0.52	0.32	0.06	73%	
汚泥 II	D5	30°C	2.23	0.33	1.07	63%	
		80°C	2.23	2.35	0.23	116%	
	D6	30°C	1.11	0.17	2.36	228%	
		80°C	1.11	0.24	0.66	81%	

着量はほぼ定常となっており、図2よりこのときD5は80%以上除去できていると考えられる。

#### (c) マスバランス

汚泥 I, 汚泥 II に対する加温処理実験における D5, D6 のマスバランスを表4に示す。回収率  $R_0$  は以下の式(2)で定義した。

$$R_0 = (Mv + Mr) / Mo \times 100 \quad (2)$$

Mv: 吸着剤に吸着したシロキサン量(mg)

表より D5, D6 の回収率は、多くの場合において、40~80%と100%を下回る結果が見られた。これは加温処理においてシロキサンが損失されていることを意味する。この原因を詳細に調査するため汚泥 III を用いたシロキサン標準物質を添加した加温実験をおこなった。

式(2)によって得られた各条件での回収率を図4に示す。これより、高倍率で添加した場合は、回収率は100%に近い値を示したが、添加倍率が低下するにつれ、回収率は減少し、表4の結果と概ね同レベルまで低下する傾向が見られた。この原因としては、汚泥に元来含まれるシロキサンは、添加したシロキサン標準物質とは異なる挙動を示すことによると考えられ、汚泥に元来含まれる

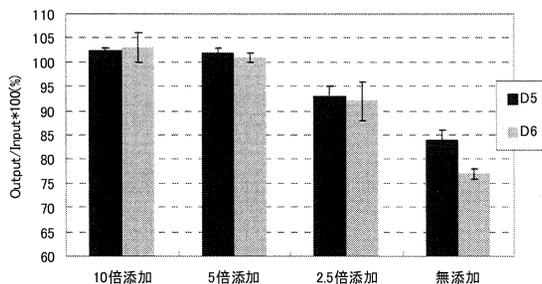


図4 添加式回収率実験におけるシロキサン回収率

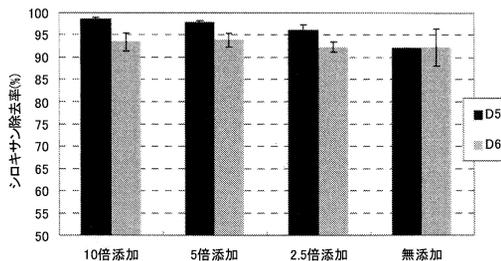


図5 添加式回収率実験におけるシロキサン除去率

D5やD6の一部が変化していると考えられた。具体的には、加温処理の段階で水酸化され、GC-MSでは検出されにくいシラノールなどの別の化合物に転換していることが推測される。また、図5に式(1)より、添加式回収率実験における各条件でのシロキサン除去率を示したが、図より、シロキサン濃度にかかわらず、80°C, 48時間の処理により、90%以上の高い値が得られた。

#### 4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 汚泥I, 汚泥IIに対して、加温処理実験を行った結果、特にD5に注目すると、60°Cであれば85%以上が、80°Cであれば90%近く除去できることが明らかとなった。
- 加温処理実験(80°C, 48時間)において、曝気とヘッドスペース置換の結果を比較すると、ほぼ同じ除去率となり、本実験系でのシロキサン除去は温度が支配因子である可能性が高いと考えられた。ヘッドスペース置換の採用により、汚泥粘性の上昇を回避できる上、曝気動力の削減などが期待できる。
- 汚泥IIIを対象に、添加式回収率実験を行った結果、D5, D6では2.5倍添加以下では、汚泥Iや汚泥IIの場合と同様、回収率が100%以下となる傾向が見られた。原因はD5やD6が加温処理の段階で水酸化され、GC-MSでは検出されにくいシラノールなど別の化合物に転換されていることが推測された。今後、LCMS等でそれらを定量することで、マスバランスの整合性を把握するとともに、加温処理された汚泥のメタン発酵実験により、シロキサン除去効果を検証する必要がある。

#### 参考文献

- 大下ら: 下水処理場におけるシロキサンの挙動に関する研究, 下水道協会誌論文集, Vol.44, No.531, pp.125-138, 2007.
- たとえば小松ら: 下水道協会誌論文集, オゾン処理を用いた高効率嫌気性消化プロセス, Vol.41, No.505, pp.111-117, 2004.
- Dewil et al.: The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge, *Talanta*, Vol.74, pp.14-19, 2007.
- 日本下水道事業団技術開発部: 効率的な汚泥濃縮法の評価に関する第1次報告書—造粒濃縮法について—, p.8, 1990.