

平成 26 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

水熱処理技術を活用した
新規下水処理システムに関する研究
(3K123025)

平成 27 年 3 月

岐阜大学 小林 信介

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）
所管 環境省
国庫補助金 16,032,000 円（複数年度の総計）
研究課題名 水熱処理技術を活用した新規下水処理システムに関する研究
研究期間 平成 24 年 8 月 31 日～平成 26 年 3 月 31 日
研究代表者名 小林 信介（岐阜大学）

目 次

総合研究報告書概要	1
本文	
1. 研究背景と目的	12
2. 水熱処理と汚泥性状の関係	14
3. 水熱汚泥スラリーの脱水性能および乾燥性能	34
4. 水熱処理残差による水溶液中のアンモニア吸着の性能	48
5. 水熱処理スラリーのメタン発酵性能	56
6. ISTS プロセスの物質収支およびエネルギー収支	60
7. まとめ	67
8. 参考文献	68
9. 研究発表および論文発表	71
「国民との科学・技術対話」の実施 知的財産権の取得状況	
10. 研究概要図	73
11. Summary (英文概要)	74

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：水熱処理技術を活用した新規下水処理システムに関する研究

研究番号：3K123025

国庫補助金清算所要額：16,032,000 円（複数年度の総計）

研究期間：平成 24 年 8 月 31 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名：小林 信介（岐阜大学）

研究分担者：なし

研究目的

現在の下水汚泥処理プロセスにおいては、汚泥処理プロセスの高度化に伴う莫大なエネルギー消費、埋立地の問題から処理プロセスの大幅な省エネルギー化と汚泥の減容化が求められている。これまでに省エネルギー化、減容化に関する様々な処理プロセスが提案されてきたが、省エネルギー化と減容化の双方に優れた下水汚泥処理システムの構築には至っておらず、省エネルギー化、減容化に加えて低コスト化が実現できる新たな下水処理システムの構築が循環型社会形成の上で非常に重要となっている。

そこで本研究開発では、水熱処理技術を活用し、汚泥の加水分解による減量化を図るとともに、水熱処理汚泥の脱水性能向上による脱水プロセスの省エネルギー化、水熱処理溶液のメタン発酵によるエネルギー回収、さらにアンモニアの吸着による水熱処理残渣の高度利用を複合的に融合した Fig.S-1 に示すような新たな下水汚泥処理システム(Integrated Sludge Treatment System, ISTS)を構築することにより下水処理トータルシステムの省エネルギー化と高度化を目指している。

ISTS の早期構築の基盤技術開発を行うため本研究開発では、研究実施計画で示した

- ① 水熱処理条件が処理スラリーの性状および脱水特性に与える影響の把握、
- ② 水熱処理残渣の製造条件、およびアンモニアの吸着性能の確認、
- ③ 水熱処理汚泥のメタン発酵特性の把握

を行うことで ISTS 構築に必要な要素技術の確立を行うとともに、④として ISTS におけるエネルギー消費量を評価するため物質収支およびエネルギー収支計算を行った。

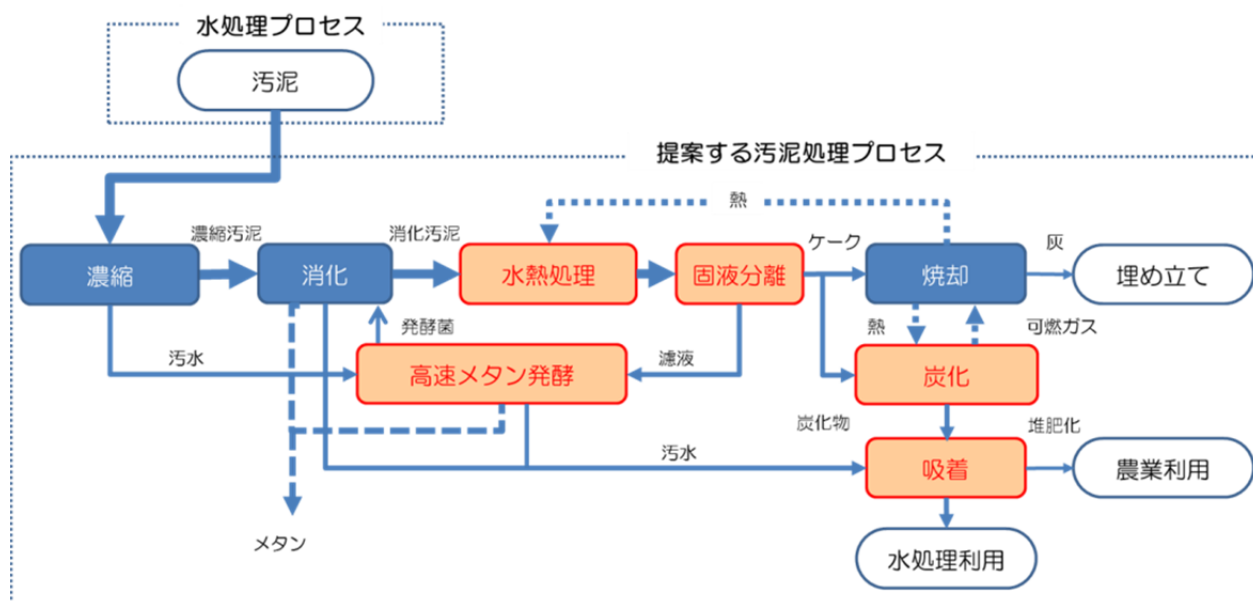


Fig.S-1 Schematic process flow of ISTS

研究方法

研究開発の実験では以下の3つの実験に加えて、ISTSの構築を目的とした物質収支およびエネルギー収支計算を実施した。

- ① これまでも汚泥に水熱処理を行うことで水熱処理が汚泥性状に及ぼす影響や脱水性能が向上することは経験的に明らかにはなっているものの、水熱処理条件が汚泥スラリーの性状および脱水性能に与える影響については全く明らかにされてこなかった。そこで本研究では、1. 脱水汚泥を原料として水熱処理実験を行い、水熱条件が水熱処理スラリーの性状に与える影響を明確にするとともに、2. 水熱処理スラリーの脱水実験を行うことで、水熱処理条件が処理スラリーの脱水性能に与える影響を把握し、水熱処理汚泥の脱水メカニズムについて検討を行った。
- ② 活性炭による水溶液中のアンモニア吸着能は極めて低いことから、水溶液中アンモニアの除去にはゼオライトや化学吸着可能な特殊な吸着剤が用いられている。水熱固体残渣は燃料としての利用も考えられるが水熱処理においては有機物の脱水縮合により細孔が比較的発達した水熱固体残渣が得られる。そのため、本研究開発においては水熱固体残渣の新たな利用方法として水溶液中のアンモニア除去について検討を行った。実験では得られた水熱処理残渣によるアンモニア吸着実験を行い、水熱処理残渣をアンモニア水に含浸させることで処理残渣のアンモニア吸着性能について評価を行った。
- ③ 食品廃棄物や汚泥等の水熱処理を行うことによりメタン発酵性能が向上することがこれまでも明らかにされ、数多くの研究報告がなされている。ただし、これまでの研究報告においては水熱処理後の固体残渣を分離してメタン発酵を行っている報告が多く、水熱固体残渣がメタン発酵に与える

影響については明らかになっていない。そのため当該研究開発では水熱処理により得られる水溶液および水熱処理スラリーのメタン発酵実験を行い、水熱固体残渣の有無がメタン発酵に与える影響について検討を行った。

- ④ ISTS を構築するためには水熱処理技術を適用した新たな汚泥処理プロセスを設計する必要がある。そこで当該研究開発では①-③の結果をもとに新たな ISTS を提案し、提案する汚泥処理プロセスにおけるマテリアルバランスおよびエネルギーバランスについて数値的計算を実施した。

① 水熱処理条件が処理スラリーの性状および脱水特性に与える影響の把握

①の実験においては、Fig.S-2 に示すマイクロ波照射型水熱処理装置を用いて水熱処理実験を行った。実験では水熱処理温度や水熱処理時間、スラリーの濃度などの水熱処理条件が汚泥性状に与える影響を評価するため、水熱処理後固体残渣の粒子径や元素分析、官能基変化、汚泥の可溶化率、得られるスラリー粘度等の測定を行うとともに、Fig.S-3 に示す定圧濾過装置を用いて水熱処理を施した汚泥スラリーの固体残渣と水溶液の分離を行い、上述した性状と濾過特性の関係を評価した。実験試料としては脱水汚泥を用いた。

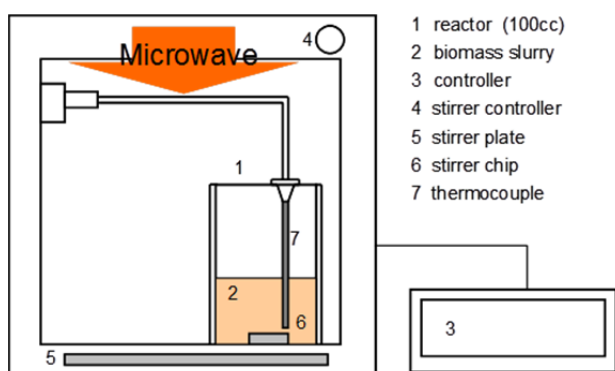


Fig.S-2 Schematic diagram of hydrothermal treatment unit

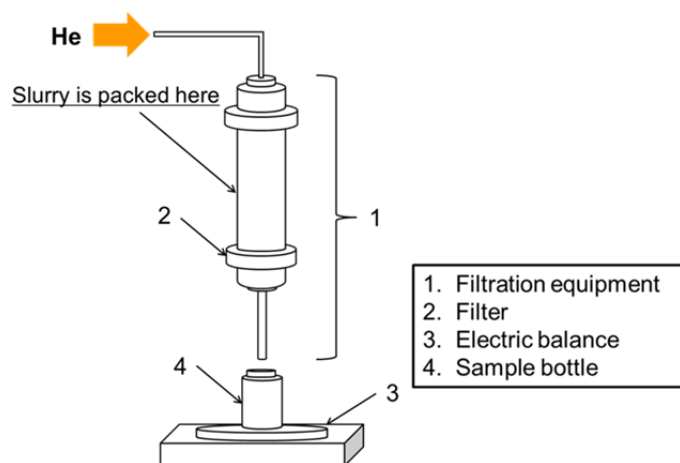


Fig.S-3 Schematic diagram of Constant pressure filtration unit

② 水熱処理残渣の製造条件およびアンモニアの吸着性能の確認

②の実験においては、水熱処理温度を変化させて水熱処理を行った固体残渣のアンモニア溶出挙動を評価するとともに、アンモニアの吸着・脱着実験を行い、市販のアンモニア吸着材との吸着・脱着性能比較を行った。実験では Fig.S-4 に示す振盪型恒温槽を用いてアンモニア水溶液中に水熱処理固体残渣を投入し、一定時間ごとにアンモニア濃度を測定することで固体残渣の吸着挙動を評価した。また、アンモニア吸着させた水熱処理固体残渣を蒸留水に投入し、水溶液のアンモニア濃度を測定することでアンモニアの脱着性能を評価した。

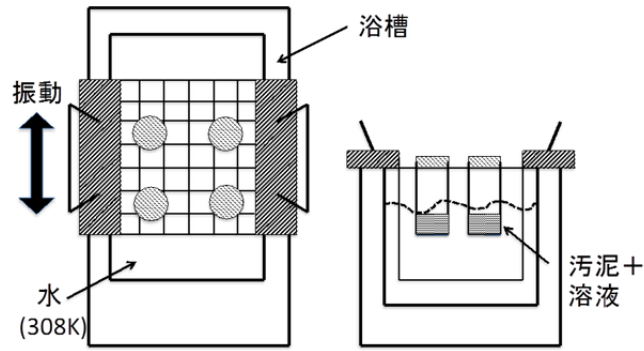


Fig.S-4 Schematic diagram of constant temperature reservoir

③ 水熱処理汚泥のメタン発酵特性の把握

③の実験では下水汚泥、水熱処理により得られた処理スラリーを原料とし、Fig.S-5 に示す回分式フェルメンターを用いてメタン発酵実験を行った。実験では 38℃ に設定したフェルメンター (5L) に水熱処理残渣、水熱処理後の濾液、および水熱処理後の乾燥固体残渣等とメタン発酵菌をそれぞれ投入することでメタンの発生量を計測し、水熱処理がメタン発酵性能に与える影響について検討を行った。発酵日数は 10 日間とし、固体物濃度は 6.1% とした。

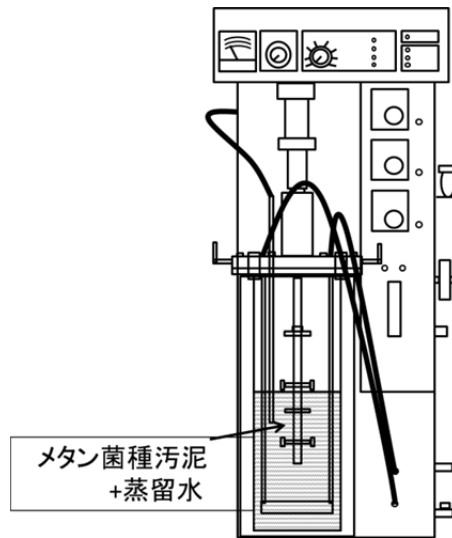


Fig.S-5 Schematic diagram of methane fermentation reactor

④ ISTS におけるマテリアルバランスおよびエネルギーバランスの計算

①から③の実験結果を基に汚泥の水熱処理、メタン発酵、アンモニア吸着および消化汚泥脱水を含む Fig.S-6 に示すような ISTS を新たに提案し、提案した ISTS における物質収支およびエネルギー収支を算出した。従来の汚泥焼却処理プロセスにおける消費エネルギー量との比較を行うことにより提案システムの評価を行った。処理規模は日量当たり 1 万 m^3 の下水処理場を想定しており、汚泥量は乾燥ベースで 2.8 t/day とし計算を行った。

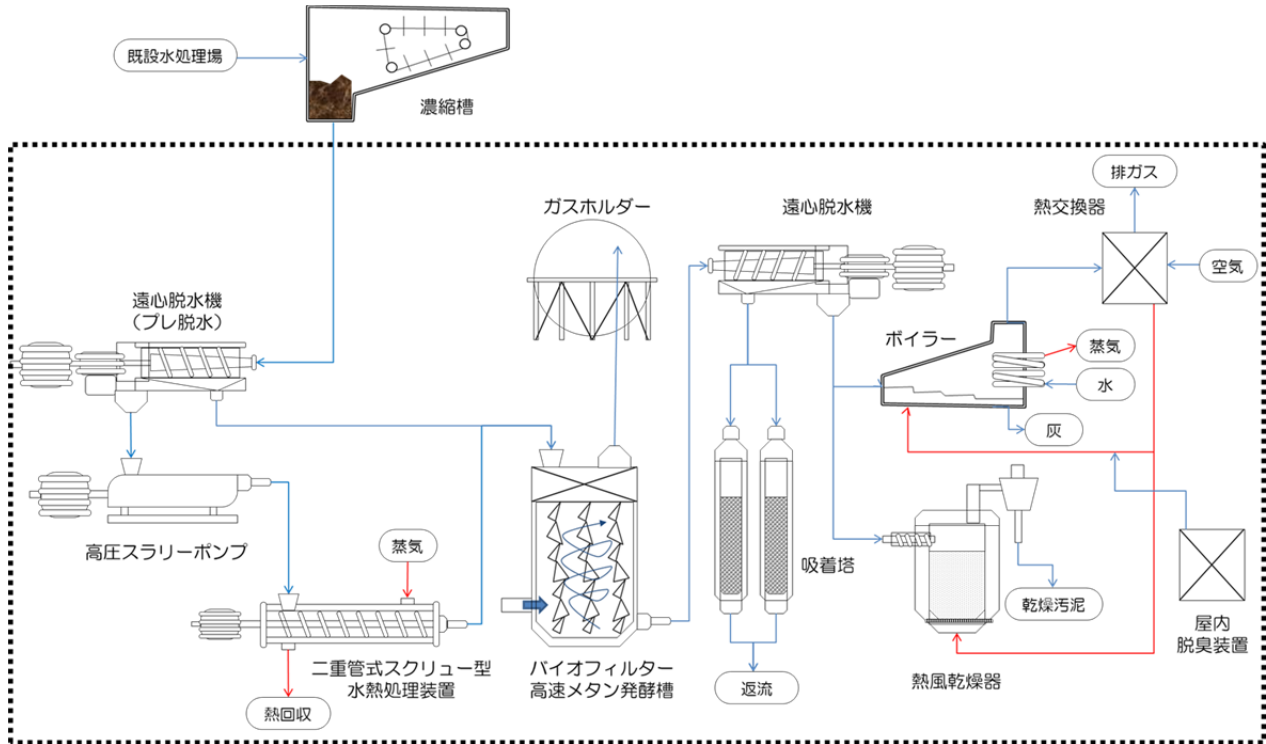


Fig.S-6 Schematic process flow of ISTS

結果および考察

① 水熱処理条件が処理スラリーの性状および脱水特性に与える影響の把握

Fig.S-7 に異なる処理温度、処理時間で水熱処理した汚泥の可溶化率を示す。可溶化率は処理前後の汚泥中固体分の重量変化割合から算出している。水熱処理を行った汚泥は含水率 87.4%、灰分割合 31.0%の脱水汚泥である。水熱処理時間が同じ場合において処理温度が高くなるほど可溶化率が大きくなる傾向がみられた。ただし、各処理時間における処理温度に対する可溶化率の変化は異なっており、処理時間 5 min のスラリーが一番変化が大きく、処理時間が長くなるほど変化は小さくなった。また、各処理温度における処理時間に対する可溶化率の変化は、処理温度が高くなるほど可溶化率の変化は小さくなっており、特に処理温度 513 K においてはほぼ可溶化率は変わらない結果となった。この結果から処理温度や処理時間などの処理条件を変化させたとしても可溶化率には限界値があることが分かった。スラリー濃度や汚泥種を変化させた場合においても処理温度や処理時間に対する可溶化率の変化傾向は変わらなかったものの、限界可溶化率に若干の違いが見られることも当該研究により明らかとなっている。

処理温度、処理時間、スラリー濃度を変化させて水熱処理させた汚泥の定圧濾過実験を実施し、その結果より脱水のし易さの指標となる平均濾過比抵抗 α_{av} を算出した。Fig.S-8 に可溶化率と平均濾過比抵抗 α_{av} 算出結果を示す。平均濾過比抵抗は、可溶化率に対して指数的な関係が見られたものの、特に低可溶化率において平均濾過比抵抗のばらつきが見られ、同じ可溶化率でも平均濾過比抵抗が大きく異なる場合もあった。可溶化率が高くなることで汚泥中の有機分が液中に溶けて水熱処理後のスラリー濃度が低くなることや可溶化によりスラリー中固形分の体積率が小さくなるのが平均濾過比抵抗に影響を及ぼす原因であると考えられる。ただし、汚泥中有機分の性状は水熱処理により大きく影響を受けているも

のと考えられるため、溶液側だけではなく固体側の粒子表面性状変化も脱水性能に大きく影響を及ぼしているものと考えられる。スラリー濃度は脱水性能を評価する上で重要な指標であり、スラリー濃度は水熱処理による可溶化率に大きく関係している。ただし、水熱処理時間が長い場合や処理温度が高い場合において可溶化率は大きな違いが見られておらず、また低温で処理を行った場合においても長時間の処理を行えば高温処理と同等の脱水性能が得られることが明らかとなったことから、453Kの低温で水熱処理を行うことにより水熱処理に消費するエネルギーを削減が可能であることが本実験より示唆された。

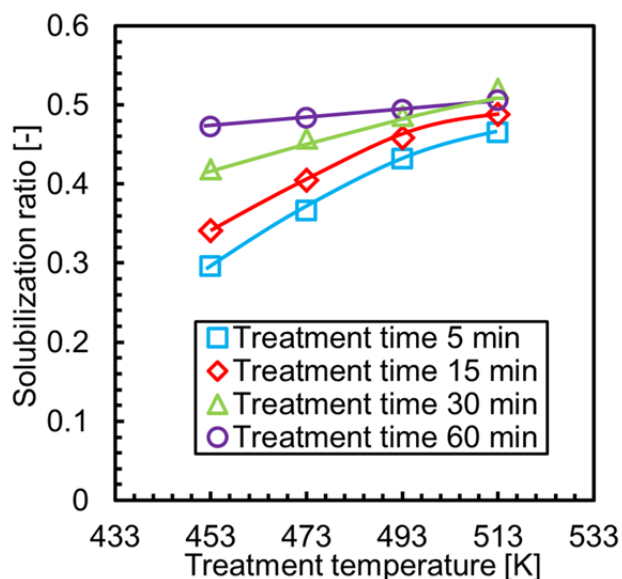


Fig. S-7 Effect of hydrothermal treatment temperature and treatment time on solubilization ratio of sludge slurry

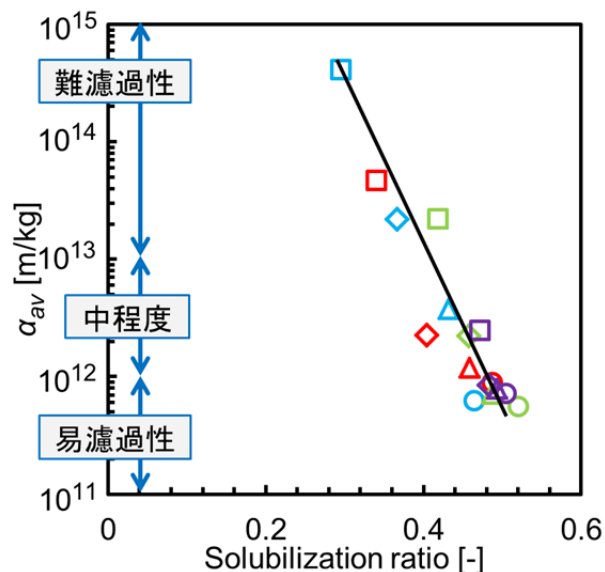


Fig.S-8 Relationship between solubilization ratio and α_{av}

② 水熱処理残渣の製造条件およびアンモニアの吸着性能の確認

水熱処理残渣は汚泥中の有機物の脱水縮合反応により形成される固体残渣で、水熱処理により固体残渣の炭化度が高くなることから一般的に固体燃料としての利用が考えられてきた。しかしながら、水熱処理残渣は脱水縮合だけではなく、加水分解反応の影響を受けているため、得られる固体物は汚泥よりも高い比表面積を有している。そのため、水熱処理固体残渣の BET 比表面積を測定したところ水熱処理温度が高いほど表面積が増加する傾向があることが明らかとなった。ただし、高温処理でも加水分解の影響を受けにくい 493K と 513K では BET 比表面積にほとんど差が見られず、493K、513K で水熱処理を行った BET 比表面積は約 $38 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。493K 以上の処理残渣 BET 比表面積は、873K の窒素雰囲気下で製造した汚泥炭化活性コークスの比表面積 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな比表面積を持っていることから水熱処理により生成されるアンモニアの吸着について検討を行った。未処理の汚泥に比べて水溶液中へのアンモニア溶出量は小さいものの、水熱処理後の固体残渣をそのまま用いた場合にも固体残渣中のアンモニアが水溶液中に溶出するため、当該実験では水熱処理後の固体残渣を乾燥処理することによりアンモニアの吸着剤として使用した。疎水表面を有する汚泥炭化物はアンモニアをほとんど吸着しないのに対して乾燥後の水熱処理汚泥残渣をアンモニア水溶液中に投入することでアンモニア濃度は減少することか

ら、乾燥させた水熱処理汚泥残渣にはアンモニアの吸着性能があることが明らかとなった。また、水熱処理時の処理温度が高いほどアンモニア濃度が減少することから、アンモニアの吸着量は水熱処理温度が高いほど若干多くなった。アンモニア吸着用の cellufine 繊維を用いてアンモニアの吸着実験を同様に行ったところ、比表面積が大きく異なっていることから吸着速度では cellufine に大きく劣っていたものの、吸着時間が 96 時間経過した場合には 513K で処理を行った水熱処理残渣とほぼ同等の吸着性能を示していた。FT-IR 分析により汚泥に水熱処理を行うことにより粒子表面に OH 基の大幅な増大が確認されていることからアンモニアの吸着においては比表面積だけではなく、粒子表面の官能基もアンモニア吸着に影響しているものと考えられる。

Fig.S-9 に各水熱処理条件および吸着条件における単位吸着材当たりのアンモニア吸着量および脱着量を示す。上述したように水熱処理温度が高いほどアンモニアの吸着量が大きくなる傾向はみられるものの、吸着条件が同じ場合には吸着量には大きな違いは見られなかった。アンモニアの吸着量は吸着温度により大きく異なり、308 K で吸着した場合が最も高い吸着量が得られ、328 K の高温吸着条件においては吸着量が少なくなる結果が見られた。この結果は市販のアンモニア吸着剤 cellufine と同じ傾向を示していた。一方、汚泥活性炭における吸着量は水熱処理残渣よりも少なく、また吸着温度が低いほど高い吸着量が得られることが明らかになっている。アンモニアの脱着については脱着温度が高いほど高い脱着率が得られている。水熱処理残渣のアンモニア吸着性能は比較的高く、吸着温度を制御することで水溶液中のアンモニアの除去が可能であることが明らかとなった。また、吸着温度が同じであれば水熱処理条件に関わらず、吸着性能がほぼ同じであることから、453K の低温水熱処理で得られる固体残渣もアンモニアの吸着剤として利用可能であることが明らかとなり、水熱処理に消費するエネルギーを低く抑えることが可能となることも明らかとなった。

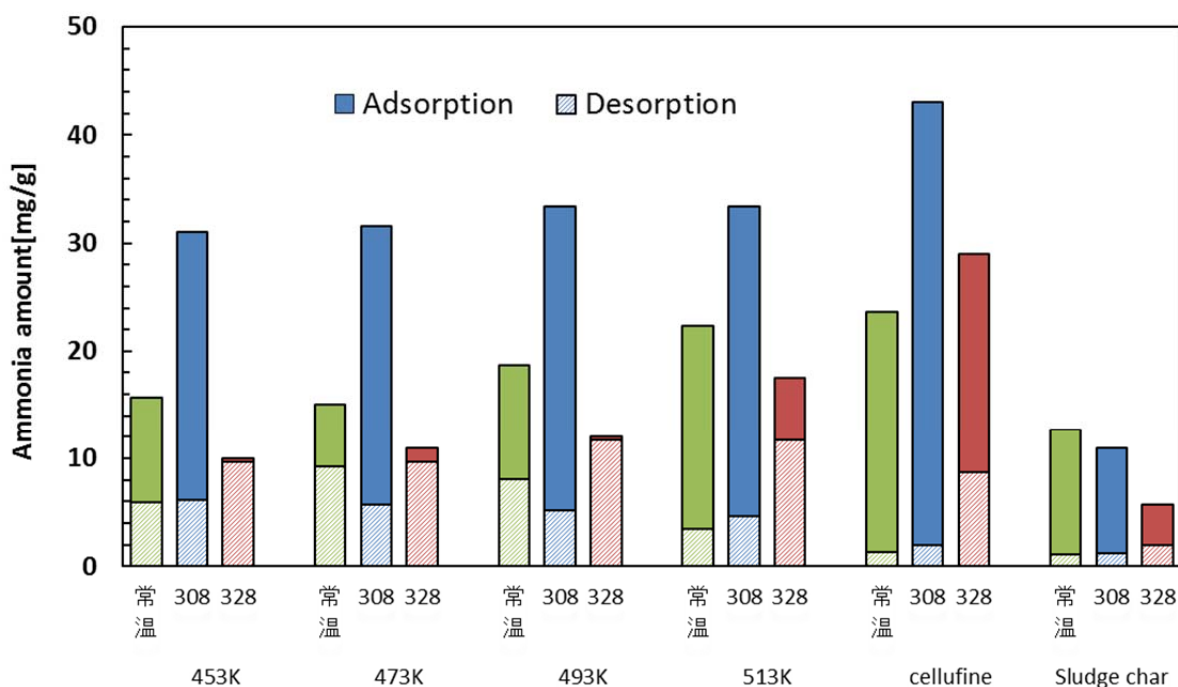


Fig.S-9 Ammonia adsorption amount with hydrothermally treated solid residue

③ 水熱処理汚泥のメタン発酵特性の把握

水熱処理によりメタン発酵性能の向上についてはこれまでも数多くの研究が行われ、水熱処理によりメタン発酵性およびメタン発酵速度が向上することが報告されている。ただし、汚泥を水熱処理した後分離し、メタン発酵を行っているケースがほとんどであるため、当該研究では水熱処理スラリーのメタン発酵を実施し、その発酵性についてのみ検討を行っている。Fig.S-10 に汚泥試料をそのままメタン発酵を行った場合、水熱処理スラリーのメタン発酵を行った場合、水熱処理後の濾液のメタン発酵を行った場合、および水熱処理後の固体残渣（ケーキ）のみをメタン発酵した場合の4条件において発酵日数10日間における単位試料当たりのメタン発生量を示す。ここでの水熱処理条件は453K、60minである。また、ケーキ含水率は約68%である。従来の研究で報告されているように水熱処理を行わない試料に比べて水熱処理を行った試料の単位重量当たりのメタン発生量は増加しており、当該実験においては1.64倍になっていた。水熱処理後に濾液と固体残渣に分離し、メタン発酵を行った場合にはそれぞれ15.1、3.1 ml/g/10daysとなり、従来の報告と同様に有機分が有機酸として可溶化している濾液の方が大量のメタンを発生することが可能であることが明らかになった。乾燥した固体残渣を原料とした場合にはメタンの発生は0.01ml/g/10days以下でほとんど見られず、メタン発酵に影響を与えなかったのに対して、処理残渣（ケーキ）中には可溶化成分（メタン発酵の原料となる成分）が含まれており、メタン発酵の原料となることも明らかになった。また、濾液によるメタンガス量と固体残渣によるメタンガス量を足し合わせたガス量は水熱処理スラリーのメタン生成ガス量とほぼ等しくなっていることも確認された。以上のことから、水熱処理残渣はメタン発酵において悪影響を及ぼすことは無いため、水熱処理後のスラリーは固液分離を行うことなくメタン発酵槽に投入可能であることが示唆された。ただし、水熱処理を行うことで水熱処理スラリーや濾液のpHは小さくなることから、メタン発酵条件に合わせてメタン発酵槽のpH調整が必要不可欠となる。

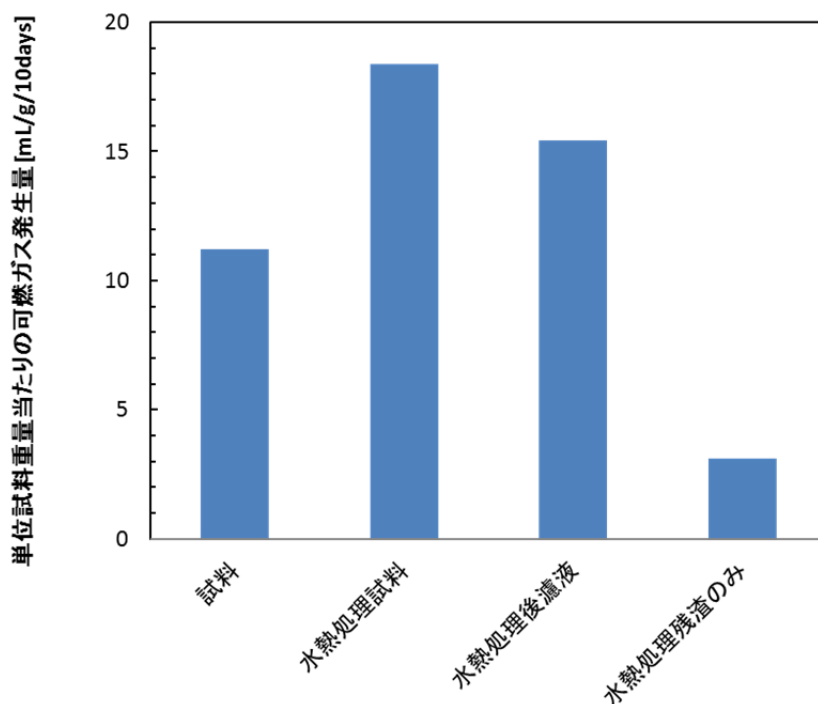


Fig.S-10 Combustible gas production rate per unit feedstock weight in fermentation experiment

④ ISTS におけるマテリアルバランスおよびエネルギーバランスの計算

上述の試験結果より、汚泥の水熱処理による脱水性能の向上、水熱処理残渣の新たな利用先として水溶液中のアンモニア吸着材としての利用、およびメタン発酵性能の向上が確認された。そこで Fig.S-6 に示す ISTS 全体のプロセスにおける物質収支計算およびエネルギー収支計算を行った。Fig.S-11 に ISTS におけるエネルギー消費量および従来型の汚泥焼却処理施設におけるエネルギー消費量の比較を示す。ISTS における水熱処理温度は上述した脱水性能、アンモニア吸着およびメタン発酵の結果より水熱処理温度は 453K として計算を行っている。図に示すように従来焼却施設における消費エネルギーの大半は汚泥焼却に伴う重油によるもので全エネルギー消費の 80%を上回っている。さらに焼却炉に必要な電力を加味すると全体の 92%を超える。一方、ISTS において最もエネルギーを消費するプロセスは水熱処理であり、ISTS 全体の約 85%を消費していることになる。ISTS においては水熱処理残渣をアンモニア吸着材として使用する場合には乾燥処理が必要であることから水熱処理残渣の乾燥にも大きなエネルギーを消費してしまうため焼却炉からの排熱利用など最適な乾燥方法を構築する必要がある。水熱処理スラリーの脱水性能は上述したように大幅に向上することから、脱水動力は半分以下に削減することが可能となっている。メタン発酵による創エネルギーについて考慮しない場合、汚泥の処理プロセス全体における消費エネルギーは ISTS では従来の汚泥処理システムの消費エネルギーよりも 56%程度削減が可能であることが明らかとなった。

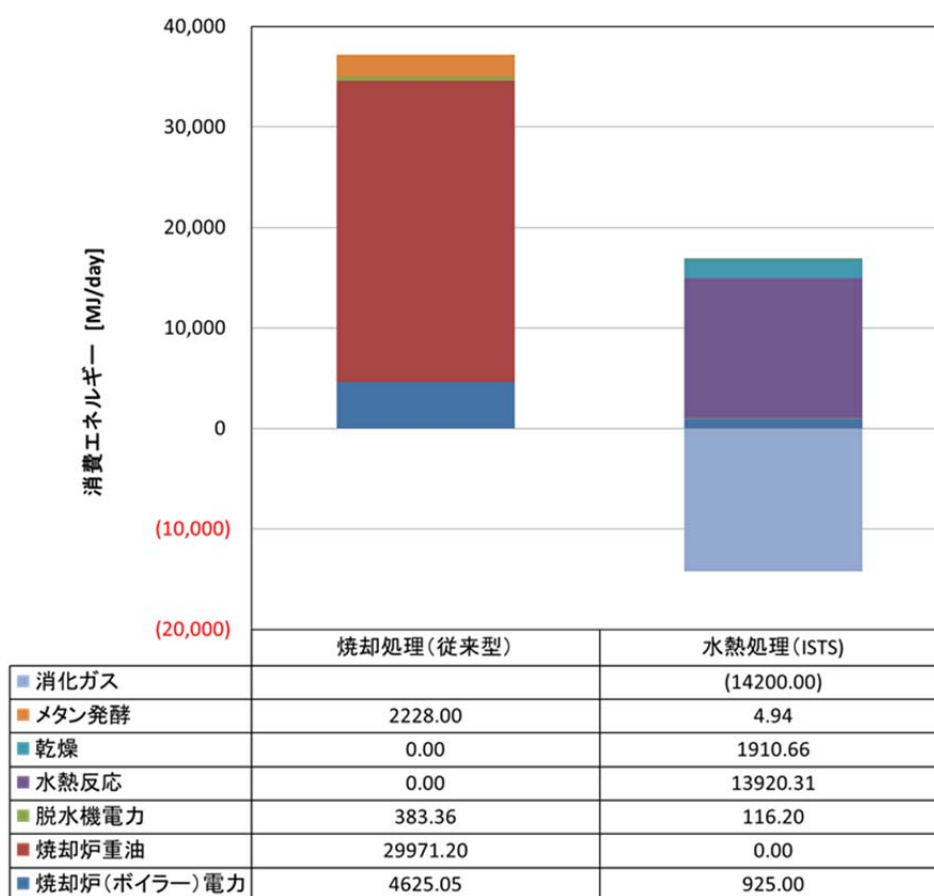


Fig.S-11 Total energy consumption on conventional sludge treatment system and hydrothermal treatment system

環境政策への貢献

これまでの汚泥処理施設においては、減容化のための脱水、焼却のための乾燥に莫大なエネルギーを消費してきたため、CO₂ 排出量削減の観点から汚泥処理施設における省エネルギー化は積極的に進めるべき環境政策の一つである。また、今後の汚泥処理技術や処理プロセスの海外輸出を考えると技術の省エネルギー化だけではなく、処理施設における創エネルギーも魅力的なポイントとなる。本研究開発は汚泥焼却施設の積極的な省エネルギー化・創エネルギー化に呼応すべく、減容化、脱水、乾燥、焼却における省エネルギー化を実現するために水熱処理技術を汚泥処理に適用し、更に水熱処理技術とメタン発酵技術を融合させた創エネルギー化技術の開発に関するものである。研究開発においては、水熱処理が汚泥の性状や脱水性能に与える影響について検討を行い、水熱処理により消化汚泥の脱水性能が大幅に向上することを明らかにした。また、水熱処理により得られる固体残渣は水溶液中のアンモニアの吸着に利用できることを明らかにし、水熱処理によりメタン発酵性能が向上することも明らかにしている。さらには、ISTS を構築することにより従来の汚泥処理プロセスに比べて大幅な省エネルギーが可能であることも示している。

以上のことから水熱処理技術を汚泥処理に適用した ISTS を構築することで、下水処理施設における大幅な CO₂ 排出量の削減が期待できることから、当該開発技術は我が国における環境政策に貢献可能であると考えられる。

研究成果の実現可能性

当該研究開発においては ISTS の構築を目的として、ISTS 実現のため①水熱処理による処理スラリーの性状および脱水性評価、②水熱処理残渣のアンモニア吸着能評価、③水熱処理スラリーのメタン発酵評価、および④ISTS における消費エネルギー評価の 4 つの要素技術開発を実施し、その成果として水熱処理による脱水性能向上、水熱処理残渣のアンモニア吸着能の発見、メタン発酵効率の向上および ISTS における消費エネルギーの大幅削減が可能であることを示した。実施したすべての要素技術開発において ISTS 構築において極めて優位な結果（成果）を示していることから、技術的には ISTS 構築の可能性は極めて高く、実現の可能性も高いものと考えている。ただし、今後は ISTS 構築におけるコスト計算を実施し、経済的観点から ISTS を評価する必要はある。

結論

当該研究開発においては ISTS 構築を目的とした要素技術開発を実施し、以下の結果（成果）が得られた。

- ① 下水汚泥に対して水熱処理することで処理スラリーの脱水性能は大幅に向上することが明らかとなった。また、453K の低温水熱処理温度においても処理時間を長くすることで脱水性能を向上させることが可能であることが明らかとなった。
- ② 乾燥させた水熱処理後の固体残渣は表面に親水性の OH 基を有しており、水溶液中のアンモニア除去に使用可能であることが明らかとなった。また、水熱処理温度により水熱処理残渣のアンモニアの吸着性能には大きな差が見られなかったため、453K における水熱処理残渣もアンモニア吸着剤と

して利用可能であることが分かった。ただし、吸着条件によりアンモニアの吸着能は大きく異なるため、ISTS では吸着条件の最適化が必要である。

- ③ 汚泥に水熱処理を施すことによりメタン発酵性能を向上させることが可能であることを改めて確認した。また、水熱処理固体残渣はメタン発酵に悪影響を与えないことが確認されたため、水熱処理スラリーを直接メタン発酵槽に投入可能であることが示唆された。
- ④ 上述の結果より 453K における水熱処理技術を汚泥処理に適用した ISTS 全プロセスにおける消費エネルギーを算出し、従来の焼却型汚泥処理プロセスに比べて 56%の消費エネルギーを削減することが可能であることを明らかにした。これにより、汚泥処理プロセスにおける CO₂ 排出量の大幅削減が期待できる。ただし、近年では高効率な脱水装置や脱水技術が開発されているため、それらを使用したプロセスに対して ISTS の優位性をエネルギー面および経済面から評価を行う必要がある。

1. 研究背景と目的

現在の下水汚泥処理プロセスにおいては、汚泥処理プロセスの高度化に伴う莫大なエネルギー消費、埋立地の問題から処理プロセスの大幅な省エネルギー化と汚泥の減容化が求められている。これまでに省エネルギー化、減容化に関する様々な処理プロセスが提案されてきたが、省エネルギー化と減容化の双方に優れた下水汚泥処理システムの構築には至っておらず、省エネルギー化、減容化に加えて低コスト化が実現できる新たな下水処理システムの構築が循環型社会形成する上で非常に重要となっている。

汚泥の減容化技術の一つとして水熱処理技術は 1990 年代後半から研究開発が進められ、Fig.1-1 に示すように有機成分の加水分解により大幅な汚泥減容化が可能であることが明らかにされている。しかしながら、処理溶液の水処理負荷の増大が指摘され実用化には至らなかった。2000 年中頃には汚泥に水熱処理を施すことでメタン発酵率が大幅に向上することが報告され、汚泥のメタン発酵前処理として水熱処理が再び注目されていた。しかしながら、我が国においては液体肥料がほとんど使用されないことからアンモニアを大量に含む発酵排液処理コストの増大が課題として挙げられていた。

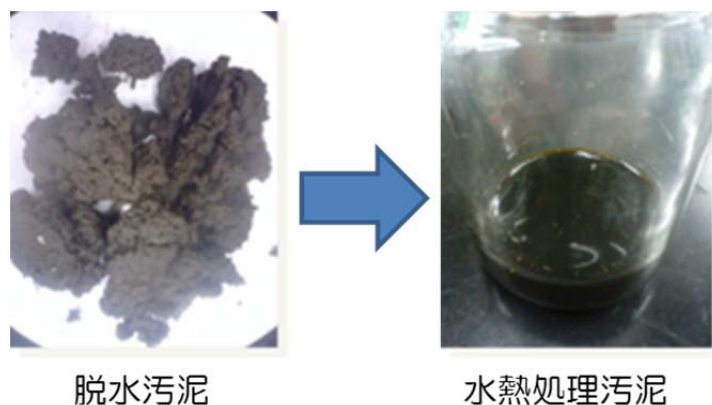


Fig.1-1 Appearance of sludge before and after hydrothermal treatment

このような状況の中、報告者は Fig.1-2 に示すような従来の水熱処理プロセスの欠点を補うことが可能な複合下水処理システム(Integrated Sludge Treatment System, ISTS)を提案している。ISTS では汚泥の水熱処理により有機成分の可溶化を行った後、処理スラリーは固体処理残渣と処理溶液に分離する。処理溶液中には有機分解物であるギ酸や酢酸、アミノ酸が大量に含まれており、高速メタン発酵原料として利用することができる。一方、自然可能なレベルまで脱水された固体残渣は燃料以外にも Fig.1-3 に示すような効果が期待できるため、当該研究開発においてはメタン発酵排液に含まれるアンモニアの吸着剤として利用し、最終的にはアンモニウム肥料として窒素、炭素を大地に還元する。

ISTS 構築のためには、その要素技術として水熱処理スラリーの性状および脱水特性を把握し、処理スラリーのメタン発酵性能について把握するとともに、固体残渣活性炭によるアンモニアの吸着特性についても明らかにする必要がある。しかしながら、それら要素技術に関する詳細な研究報告はほとんどなされていない。

そこで本研究開発は、ISTS 構築に必要な不可欠な要素技術である①水熱処理条件が処理スラリーの性状や脱水特性に与える影響について明らかにするとともに、②水熱処理残渣のアンモニア吸着最適条件を明らかにし、③水熱処理液スラリーのメタン発酵性能を明らかにすることを目的とする。さらに ISTS 構築の

可能性を評価するため①-③の結果を用いて ISTS における物質収支およびエネルギー収支計算を行った。

研究開発報告書の第 2 章では ISTS の根幹である水熱処理と汚泥性状の関係を明らかにし、第 3 章では水熱処理により得られる汚泥スラリーの脱水性能について評価を行った。第 4 章では水熱処理により得られる固体残差の新たな利用先として水溶液中のアンモニア吸着の性能について検討を行い、第 5 章では水熱処理スラリーのメタン発酵性能について評価を行っている。上述した ISTS に必要な要素技術の結果を用いて ISTS における物質収支およびエネルギー収支を計算し、ISTS 構築の可能性について第 6 章で評価を行った。第 7 章では 2 から 6 章において得られた結果をまとめて示した。

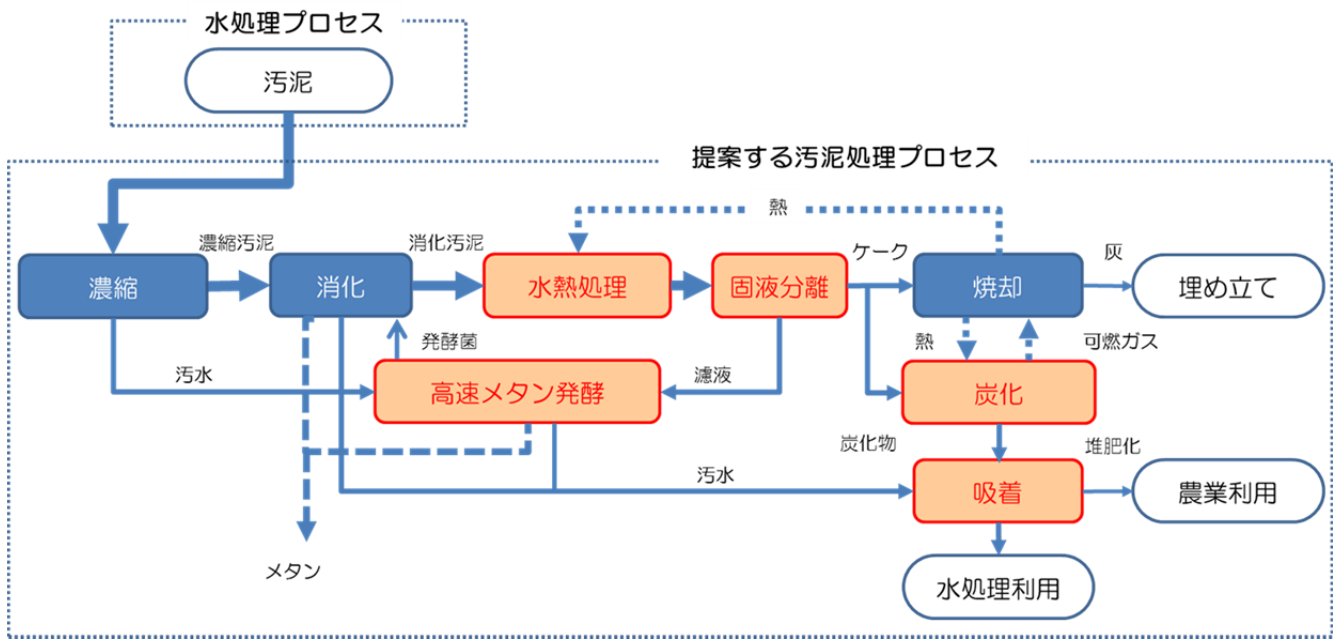


Fig.1-2 Schematic process flow of ISTS

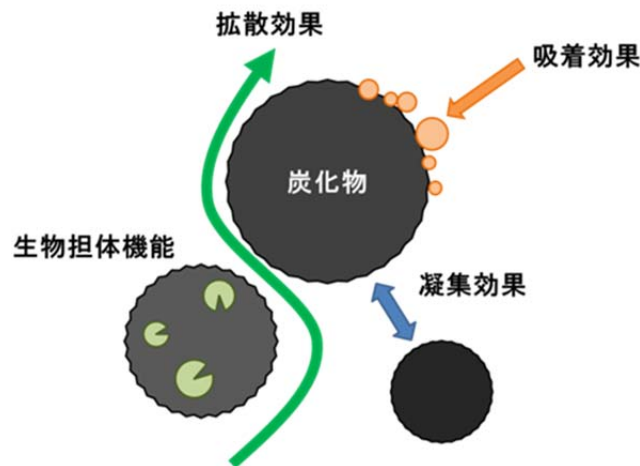


Fig.1-3 Effectiveness of hydrothermally treated solid residue

2. 水熱処理と汚泥性状の関係

2-1. はじめに

水熱処理技術を汚泥処理施設に適用するためには、水熱処理条件と水熱処理により得られる水熱処理スラリーの性状をまず明らかにする必要がある。そのため第2章では水熱処理条件が水熱処理汚泥の性状に与える影響について検討を行った。水熱処理条件として、水熱処理温度、水熱処理時間、水熱処理時のスラリー濃度を変化させて水熱処理を行い、水熱処理を施した汚泥の性状の評価項目として、粒子径、可溶化率、スラリー粘度、汚泥乾燥試料の有機化合物中におけるC、H、Nの重量比、汚泥中の有機物の官能基の変化に着目した。また、得られた濾液について評価するため、有機酸（ギ酸、酢酸、乳酸）濃度を測定するとともに、TOC、アンモニア濃度、全リン、全窒素の計測をおこなうことで水熱処理が水処理負荷に与える影響について検討を行った。さらに、水熱処理が下水汚泥中の有害成分に与える影響について検証を行うため、熱水処理前後の濾液中カドミウムおよび鉛濃度分析を行った。

2-2 実験装置および実験方法

水熱処理には、マイルストーンゼネラル社マイクロ波照射装置 ETHOS Touch Control（以下、ETHOSとする）、反応容器に同社製TFM（テトラフルオロメタキシノール）容器 HPV-100（以下、HPVとする）を用いた。（事前実験の結果、外熱式オートクレーブによる水熱処理実験とマイクロ波加熱による水熱処理結果がほとんど変わらないことから、今回の実験においては密閉した HPV に汚泥試料を投入後、マイクロ波を照射することで加熱を行う方式を採用している。）水熱処理装置概略図を Fig.2-1 に示す。マイクロ波照射装置は HPV にマイクロ波照射することで容器内の試料を目的の温度まで昇温させることが可能な回分式反応装置である。HPV は、高密度ポリプロピレン製の密閉型耐高温・耐高压（300℃・100bar）容器であり、HPV の蓋には未知の反応を行う際に耐圧限界を超えてしまう場合に備えて圧力を緩和するスプリング機能が備わっている。マイクロ波照射オープン内では密閉した HPV にマイクロ波を照射し、試料をマイクロ波加熱する。加熱条件はコントローラターミナルによって操作を行った。本装置の水熱処理最高温度は 260℃であり、処理温度は HPV 内に挿入した熱電対により計測することが可能である。水熱処理中は HPV 内に投入した攪拌子を回転させることで反応容器内での反応の均一化が可能となっている。

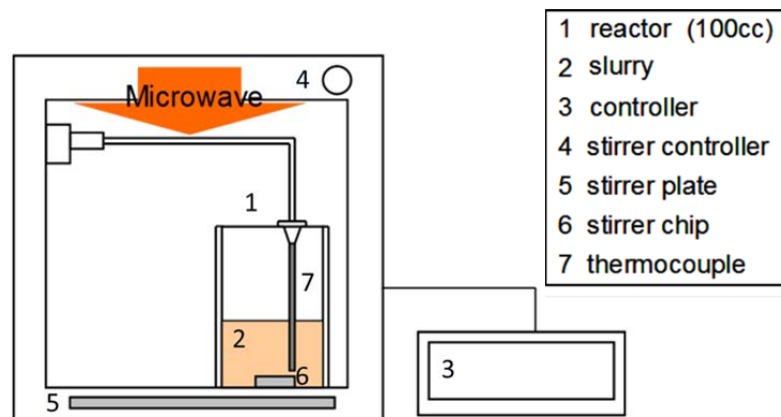


Fig.2-1 Schematic diagram of hydrothermal treatment unit

本研究では、下水汚泥処理場の異なる3種類の脱水汚泥(以下、実験に使用した3種類の汚泥を汚泥A、汚泥B、汚泥Cとする。)を用いているが、本章の水熱処理汚泥の性状評価においては汚泥Aを使用した。原料脱水汚泥の水熱処理前後の写真を Fig.2-2 に示しておく。汚泥Aの含水率は87.4%、灰分率は31.0%である。汚泥Bの含水率は81.4%、灰分率は29.0%である。汚泥Cの含水率は82.8%、灰分率は31.0%である。灰分率とは乾燥汚泥中において通常空気中で燃焼して残った不揮発性の無機物の割合のことである。また汚泥には脱水時に添加された凝集剤も含まれているものと考えられ、下水汚泥の性状については下水処理場や採取時期、前処理方法によっても大きく異なることが知られている。

水熱処理用の汚泥スラリーには、蒸留水未希釈の汚泥スラリー20g(スラリー濃度12.6%)、汚泥と蒸留水の重量比1:1で希釈したスラリー40g(スラリー濃度6.3%)、汚泥と蒸留水の重量比1:3で希釈したスラリー40g(スラリー濃度3.3%)の合計3種類のスラリーを作製した。なお、HPVの容器体積は決まっており、水熱処理中の汚泥スラリーは気化状態と液化状態に分かれる。スラリー濃度を低くすればするほど水熱処理中の液化状態部分の体積が増え、加水分解反応の促進につながることを考えられるため汚泥を蒸留水で希釈した。

今回すべての水熱実験条件において昇温速度が約100°C/minになるように加熱プログラム(Table 2-1)を設定した。そのため処理温度が高いほど昇温に要する時間が若干長くなり、処理温度が同じであればスラリー濃度や処理時間が異なっても昇温速度は変わらない。また処理時間は、各設定温度まで昇温後に保持した時間を示し、昇温時間は含まない。水熱処理後は反応容器を反応装置から取り出し、反応容器を直接流水槽に浸すことで急速冷却を行った。常温まで急速に冷却を行った後(約1時間)、スクリーを開け、ローターからHPVを取り外し、反応容器を開封した。



Fig.2-2 Appearance of initial feedstock and after hydrothermal treatment

Table 2-1 Heating program of sludge in microwave reactor

設定温度 [°C]	処理時間 [min]	昇温プログラム		
180	5,15,30,60	150°C (1min18sec)	170°C(15sec)	180°C(10sec)
200			190°C(25sec)	200°C(10sec)
220			190°C(25sec)	220°C(15sec)
240			190°C(25sec)	240°C(25sec)

*昇温プログラムの数値○○°C(Δsec or min)は、○○°CまでΔsec or min かけて昇温させるという意味

水熱処理条件と汚泥の性状を評価するため、当該研究開発においては処理前後の粒度分布、スラリー粘度、水熱固体残差元素分析、FT-IR による表面官能基分析および濾液性状の分析を行った。粒度分布測定においては、レーザ回折/散乱式測定装置 (Horiba、LA-920) を用い、測定対象を水に分散させて測定を行う湿式測定法を採用した。スラリー粘度測定については、音叉型振動式粘度計 (A&D 社) を用いて汚泥スラリーの粘度を測定した。汚泥試料乾燥試料の有機化合物中における炭素、水素、窒素の元素の重量比を定量する装置には、機器分析室のパーキンエルマー社製全自動元素分析装置 2400 II CHNS/O 型により、測定を行った。測定方式は、カラム分離方式、熱電導度検出器 (TCD) を採用している。汚泥試料の構造 (多重結合や官能基) の測定する装置には、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Nicolet iS5 FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計) を用い、ATR 法により測定した。得られた濾液については WTW 社製吸光度式水質測定器(PhotoLab シリーズ)を用いて、アンモニア濃度、全リン濃度、全窒素濃度の測定を行った。アンモニア濃度分析については濾液をインドフェノールブルー法で着色し、吸光度式水質測定器を用いてアンモニア濃度の測定を行った。全リン濃度については濾液中の全リンをオルトリン酸に分解し、モリブデンブルー法で着色し、全リン濃度を測定した。全窒素濃度分析については、濾液をジメチルフェノール法で着色し、吸光度式水質測定器を用いて全窒素濃度を測定した。ただし、上述したように吸光度式水質測定においては専用の試薬により溶液に着色し、その吸光度によって目的の物質の濃度を計測するため、夾雑物がある場合には目的物質の濃度が若干異なる場合があるので注意が必要となる。メタン発酵原料となる酢酸、ギ酸、乳酸については液体クロマトグラフィーを用いて分析を行った。カラムにはイオンクロマトグラフィー用カラム Acclaim Mixed-Mode WAX-1 を用い、検出器には電気伝導度検出器を用いた。移動相には 1.5mmol/l シュウ酸溶液を用い、移動相を 1.0ml/min で流しながらオートサンプラーを用いて濾液を 20 μ l 注入した。濾液は前処理としてシリンジフィルター (MILLIPORE 社製 Millex 保有粒子径 0.45 μ m)を用いて再度ろ過を行っている。得られた濾液に対して TOC (Total Organic Carbon) 分析も同様に実施した。分析方法については JIS K0102-22.2 に従っている。

水熱処理後の濾液中の重金属分析についても測定を行った。ただし、今回の重金属分析については一部条件において水熱処理を行った濾液を用いて分析を行っている。重金属分析装置には、サーモジャーレルアッシュ社製 ICP 発光分光分析装置 IRIS-AP 型(以降 ICP)を用いた。今回の重金属分析においては汚泥焼却時に問題となるカドミウムと鉛について測定を行った。さらに、水熱処理汚泥の粒子性状を評価するため、処理スラリーのゼータ電位および pH 測定も実施した。処理スラリーの ζ 電位の測定については、 ζ 電位測定装置 (Nihon Rufuto CO. Ltd., Model-502) を用い、水熱処理後の常温スラリーの ζ 電位測定を行った。 ζ 電位は吸引濾過前の水熱処理スラリーの上澄み液を採取し測定を行ったため今回の実験では比較的小さな粒子の ζ 電位を測定していることになる。濾液については pH 値の測定を行っており、常温における濾液を測定試料とし pH 計(Toa DKK, HM-20P)を用いて測定を行った。また、得られた粒子の SEM 写真を撮ることで粒子表面形状の変化についても考察を行った。

当該実験においては水熱処理における指標の一つとして可溶化率を用いた。可溶化率とは、汚泥中に含まれる有機物や微生物の死骸などの固形成分が水熱処理により液側へ溶けた割合のことを示しており、以下の式を用いて算出を行っている。

$$\text{可溶化率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{水熱処理後のケーキの汚泥試料乾燥重量}[g]}{\text{水熱処理前の汚泥試料乾燥重量}[g]} \right) \times 100$$

2-3 結果および考察

水熱処理を施した時の汚泥の粒子径測定結果を Fig.2-3 に示す。なお、Fig.2-3 上の凡例において 180℃、5min はそれぞれ処理温度と処理時間のことであり、他の処理条件についても同様のことを意味する。処理温度が高くなるほど汚泥の粒子径は小さくなっていることが分かる。これは汚泥中に含まれる有機物や微生物の死骸などの固形分が分解されたことにより粒子径が小さくなったということが考えられる。また同様にスラリー濃度 12.6 %、処理温度 240 °C の汚泥 A について処理時間を 60 分に長くして水熱処理を施した時の汚泥の粒子径について着目した時、処理時間 5 分で処理した時より粒子径は小さくなった。これらのことから処理温度 180 °C、200 °C、220 °C においても処理温度 240 °C の時と同じように処理時間が長い水熱処理汚泥の方が粒子径は小さくなる可能性があることが示唆された。処理残渣粒子径の変化は次に示す処理温度と可溶化率に見られる関係と一致している。ただし、可溶化率の変化割合に比べて粒子径の変化割合の方が大きいことから、有機成分の水溶液への可溶化や加水分解反応による可溶化により均一的に粒子径が小さくなるだけではなく、水熱処理時には比較的大きな粒子（凝集体）の分裂も同時に起こっているものと考えられる。

水熱処理時のスラリー濃度を变化させて水熱処理を施した時の汚泥の粒子径測定結果を Fig.2-4 に示す。スラリー濃度が低くなるほど汚泥の粒子径は小さくなっている。これは一般的にスラリー濃度が水熱処理時の加水分解反応に大きく寄与していることから、水熱処理時のスラリー濃度が汚泥の粒子径に及ぼす影響は大きい。そのためスラリー濃度を变化させることにより汚泥の粒子径にも大きな影響を及ぼしたものと考えられる。

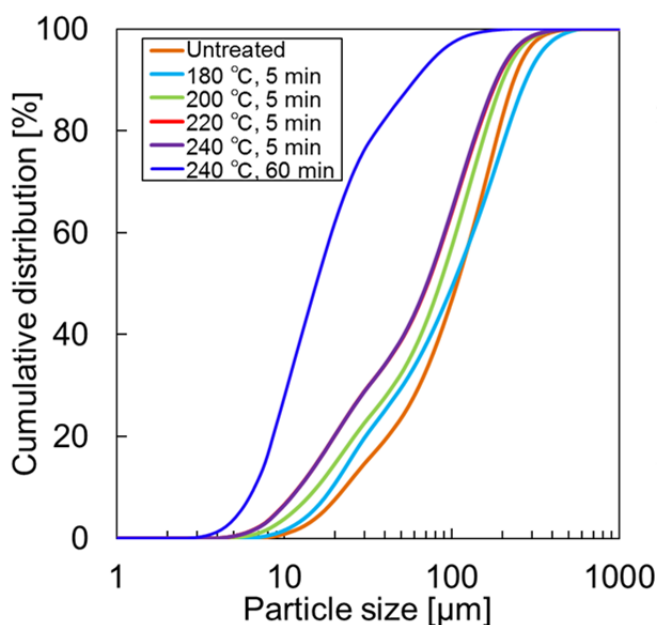


Fig.2-3 処理温度、処理時間を変化させて水熱処理を施した時の汚泥の粒子径測定結果

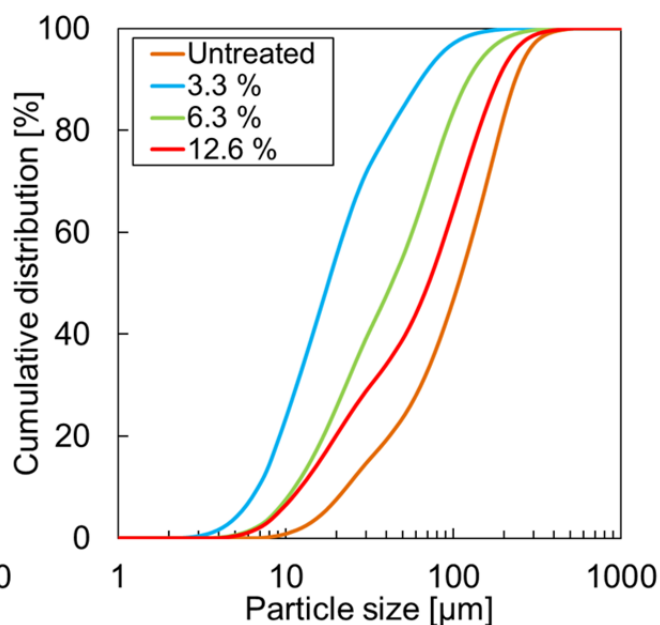


Fig.2-4 スラリー濃度を变化させて水熱処理を施した場合の汚泥の粒子径測定結果

スラリー濃度を变化させて水熱処理を施した汚泥の可溶化率測定結果を Fig.2-5 に示す。凡例において、S は水熱処理時のスラリー濃度、Time は処理時間のことであり、これは Fig.2-6 から Fig.2-8 においても

同様である。各スラリー濃度において処理温度が高くなるほど可溶化率は高くなった。しかし処理温度 200℃から 220℃において、可溶化率は処理温度に対する影響が大きかったが、処理温度 220℃から 240℃において可溶化率は処理温度に対する依存性は小さかった。また、各処理温度においてスラリー濃度の変化に対する可溶化率の変化について見た場合、どの処理温度においてもスラリー濃度が低くなるほど可溶化率は高くなった。

処理時間を変化させて水熱処理を施した汚泥の可溶化率測定結果を Fig.2-6 に示す。各処理時間において処理温度が高くなるほど可溶化率は高くなった。ただし、各処理時間において処理温度に対する可溶化率の依存性は異なり、処理時間 5min のスラリーは一番依存性が高く、処理時間が長くなるほど依存性は低くなった。また、各処理温度において処理時間に対する可溶化率の変化について見た場合、処理温度が高くなるほど処理時間違いにおける可溶化率の変化は小さくなっており、特に処理温度 240℃においてあまり可溶化率は変わらない結果となった。可溶化率 50%ぐらいであり変化をしなくなったことから、スラリー濃度 12.6%の汚泥を水熱処理した場合、処理温度を 240℃以上、また処理時間を 60min 以上で汚泥に水熱処理を施しても可溶化率 50%程度から変わらない可能性があることが示唆された。

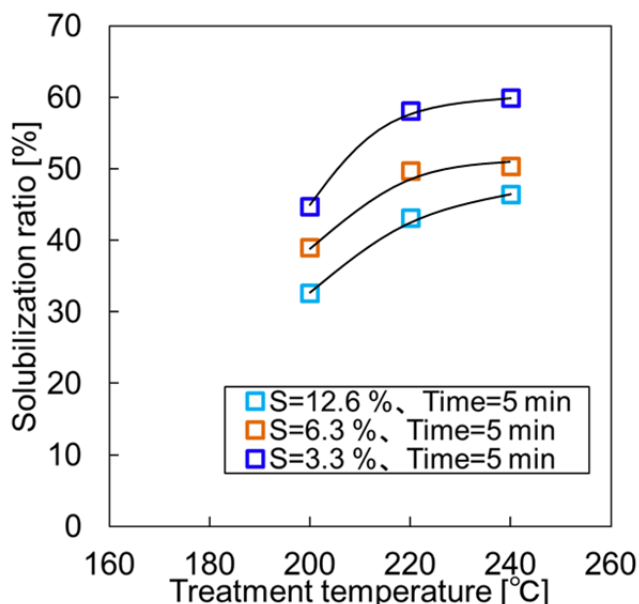


Fig.2-5 処理温度とスラリー濃度を変化させて水熱処理を施した汚泥の可溶化率測定結果

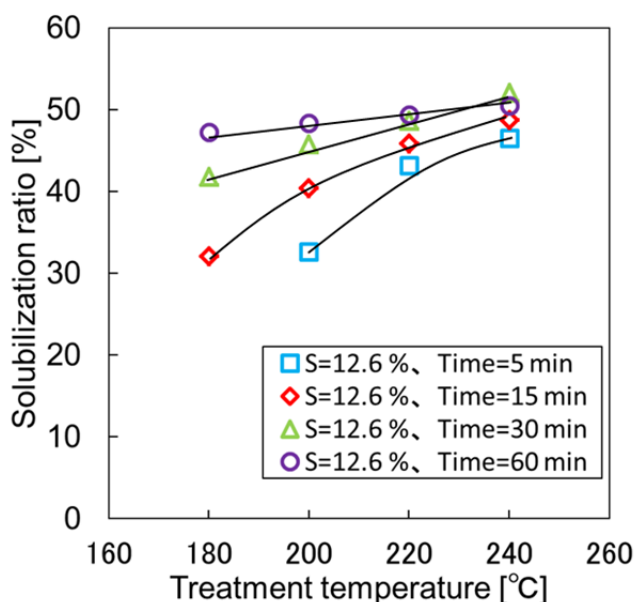


Fig.2-6 処理温度と処理時間を変化させて水熱処理を施した汚泥の可溶化率測定結果

水熱処理した汚泥のスラリー粘度測定結果を Fig2-7 および Fig.2-8 に示す。各処理条件において処理温度が高くなるほどスラリー粘度は指数的に小さくなった。また処理時間の違いがスラリー粘度に及ぼす影響について着目すると、各処理温度において処理時間が長くなるほどスラリー粘度は小さくなった。またスラリー濃度 12.6%において処理温度に対するスラリー粘度の依存性について着目した場合、処理時間が長くなるほど依存性は小さくなっており、スラリー粘度は 2.5mPa・s 程度が水熱処理により小さくなる限界値となっている。これらのことから、処理温度や処理時間は水熱処理後のスラリー粘度に大きな影響を及ぼしていることが分かる。

水熱処理時のスラリー濃度の違いがスラリー粘度について及ぼす影響について着目した場合には、各処理温度でスラリー濃度 12.6%から 6.3%においてスラリー粘度に大きな低下が見られたが、スラリー濃度 6.3%から 3.3%においてスラリー粘度はあまり変化しなかった。このことから、水熱処理後のスラリー粘度はある一定のスラリー濃度までは、濃度の違いがスラリー粘度に及ぼす影響は大きいがある一定以上においてはスラリー濃度を変化させてもスラリー粘度にあまり影響を及ぼさない可能性があることが示唆された。

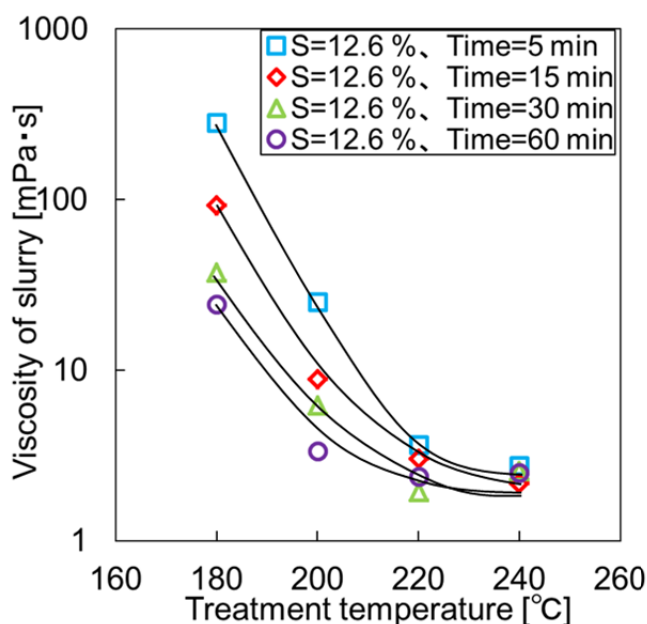


Fig.2-7 処理温度、処理時間を変化させて水熱処理を施した汚泥のスラリー粘度測定結果

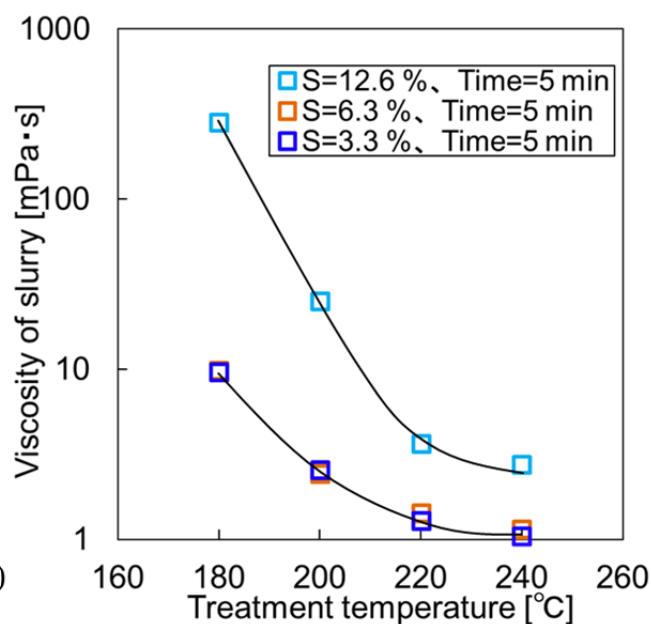


Fig.2-8 処理温度、スラリー濃度を変化させて水熱処理を施した汚泥のスラリー粘度測定結果

Fig.2-9、Fig.2-10 に水熱処理を施した汚泥 A の C、H、N の重量比のパーセント基準を示す。Fig.2-9 において Untreated は水熱処理を施していない汚泥、180, 5 は処理温度と処理時間を示し、他の処理条件についても同様のことを示している。また Fig.2-10 において 180, 12.6 は処理温度とスラリー濃度であり、他の処理条件においても同様のことを示し、これは Fig.2-12 においても同様である。Fig.2-9、Fig.2-10 から分かるように処理条件により汚泥の組成比にあまり違いは見られず、また水熱処理を施していない未処理の汚泥についても水熱処理を施した汚泥と同じような組成比となった。このことから、水熱処理が汚泥の組成比に与える影響は小さいということが示唆される。

ここで Fig.2-9、Fig.2-10 で得られた結果から、水熱処理を施した汚泥 A に定圧濾過を行い、得られたケーキを 80°C で 48 時間乾燥させたケーキの重量より、乾燥ケーキの C、H、N の重量比の重量基準を算出した結果を Fig.2-11、Fig.2-12 に示す。Fig.2-11 に示すように水熱処理を施していない汚泥に比べて、水熱処理を施した汚泥は大幅に C、H、N の重量が減少し、特に炭素の重量において大幅な減少が見られた。各処理条件において水熱処理を施した汚泥の C、H、N の重量は処理温度が高くなるほど減少する傾向にあったが、水熱処理を施していない汚泥と水熱処理を施した汚泥の C、H、N の重量の変化に比べて、大きな変化は見られなかった。また処理時間の違いが汚泥の C、H、N の重量に及ぼす影響について着目

した時、処理時間が長くなるほど汚泥の C、H、N の重量の減少量も大きくなるものと推測されたが、処理時間が長くなっても汚泥の C、H、N の重量の減少量は大きくなるとは限らなかった。また Fig.2-12 に示すように、スラリー濃度 12.6% の時だけでなく、スラリー濃度 6.3% や 3.3% の時においても処理温度を高くするほど汚泥の C、H、N の重量の減少量は大きくなる傾向を示した。しかしながら、スラリー濃度の変化が汚泥の C、H、N の重量に与える影響に着目した場合においては、スラリー濃度が小さくなっても汚泥の C、H、N の重量の減少量は大きくなるとは限らなかった。

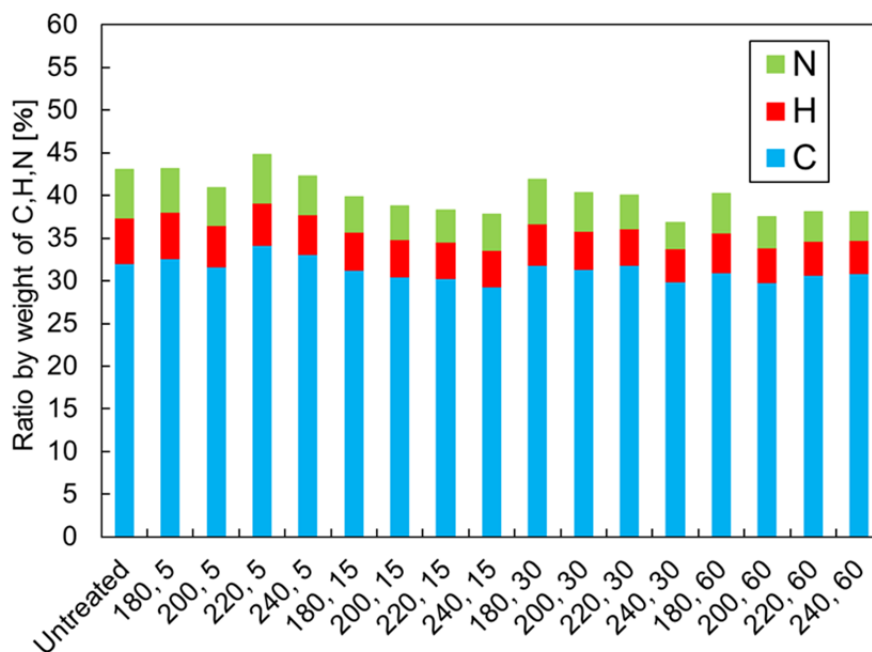


Fig.2-9 処理温度と処理時間を変化させて水熱処理を施した汚泥 A の C、H、N の重量比（パーセント基準）

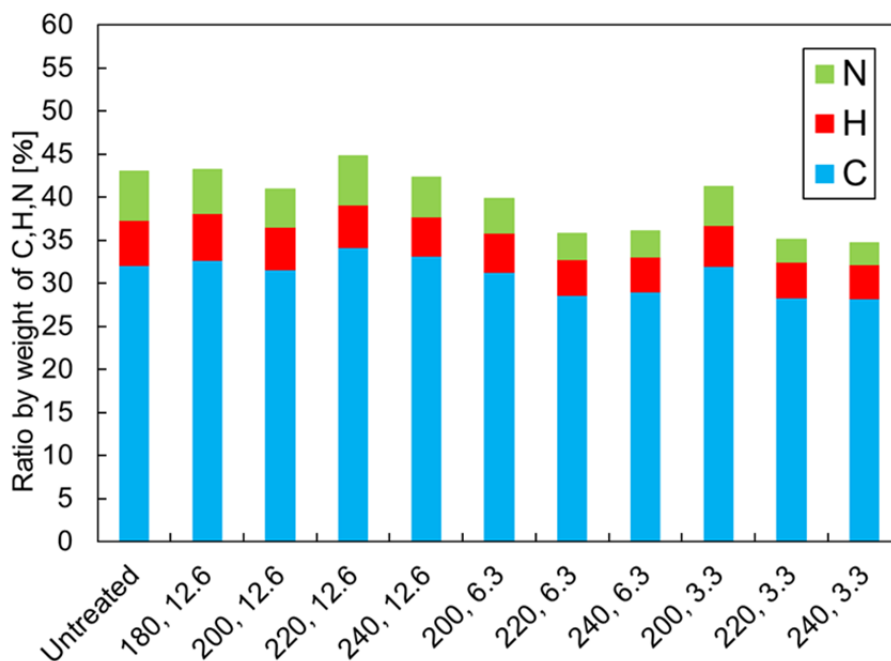


Fig.2-10 処理温度とスラリー濃度を変化させて水熱処理を施した汚泥 A の C、H、N の重量比（パーセント基準）

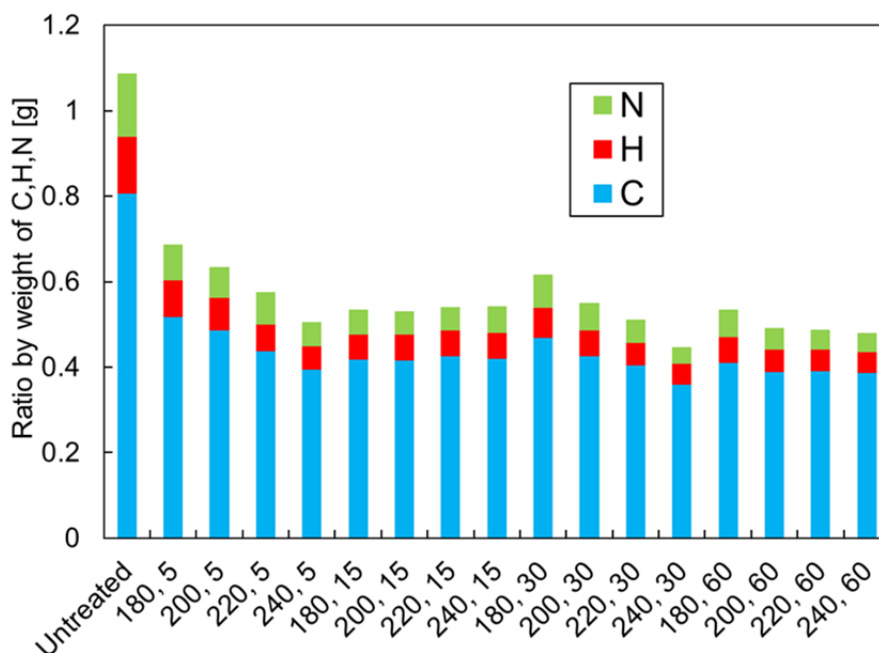


Fig.2-11 処理温度と処理時間を変化させて水熱処理を施した汚泥 A の C、H、N の重量比（重量基準）

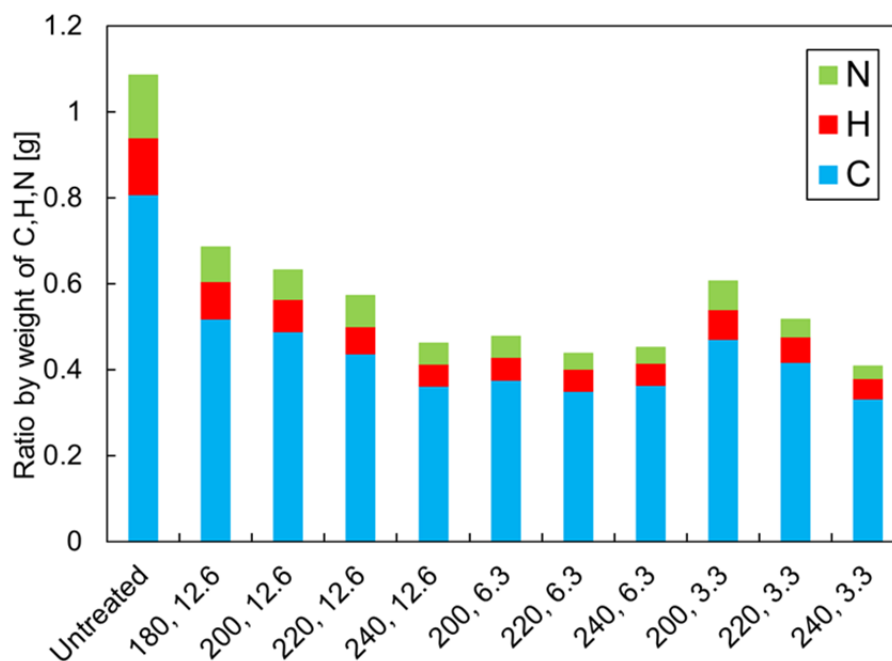


Fig.2-12 処理温度と処理時間を変化させて水熱処理を施した汚泥 A の C、H、N の重量比（重量基準）

元素分析結果より固体残渣の水熱処理温度に対する挙動を H/C、O/C 線図に示すと Fig.2-13 のように表される（スラリー濃度 12.6%、処理時間 5min の場合の結果）。図には木質バイオマス水熱処理固体残渣の結果も併せて示した。灰分割合が大きく異なっていることから木質バイオマスと汚泥の元素割合には大きな差がある。特に汚泥の炭素割合が木質バイオマスに比べて少ないことから H/C の値は大きく異なっている。しかしながら水熱処理温度に対する残渣の組成変化の傾向は汚泥と木質バイオマスはほぼ同じであり、処理温度が高くなるとともに加水分解により有機成分が可溶化し、H/C、O/C ともに減少する。

水熱処理残渣の組成は主に脱水反応により変化し、加えてわずかな脱炭酸反応や脱メタン反応も同時に起こっている。この傾向は処理温度が高い場合の方が強くなる。処理残渣の組成は汚泥有機成分の脱水反応の進行に伴い変化するため、処理温度が高くなればなるほど H/C、O/C の値は小さくなり、見かけ上炭化度は高くなる。そのため下水汚泥や木質バイオマスなどの有機物を高温で水熱処理を行なうと石炭（褐炭）組成に近づくことが知られている。

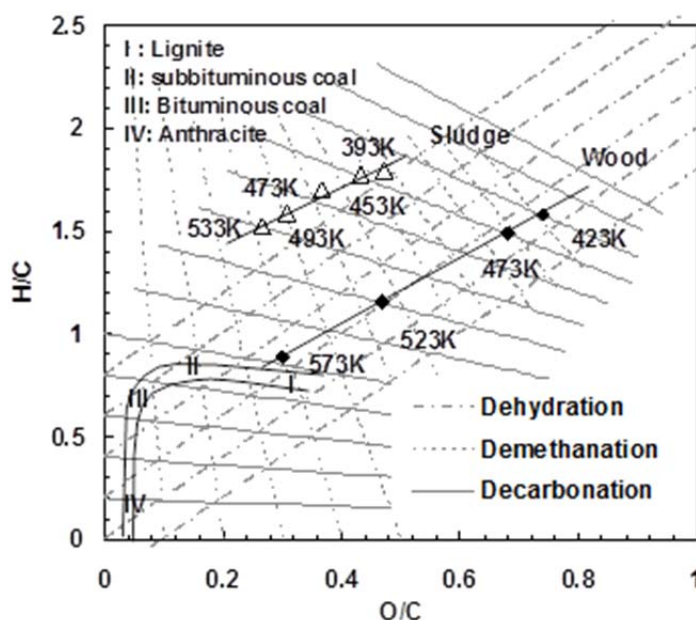


Fig.2.13 Effect of treatment temperature on chemical compositions, O/C and H/C, of reacted sludge and woody biomass

Fig.2-14 a, b, c に得られた処理残渣の SEM 写真を示す（スラリー濃度 12.6%、処理時間 5min の場合の結果）。a は原料粒子、b および c はそれぞれ 473 K、493 K の水熱処理で得られた処理残渣粒子の SEM 写真であり、各写真ともに倍率は 1000 倍である。SEM 写真に見られる原料粒子は比較的滑らかな表面を有しているが、灰分割合が多く粉砕を行なっているため角のある形状をしている粒子、表面が爛れたような粒子も多く観察された。中には繊維が絡まったようなものや毛羽立った粒子も観測されている。水熱処理を行なった粒子については比較的粒子の角がとれた粒子が多く、表面は原料よりもザラザラしているようにも見え、また粒子表面には細孔が発達している。観察前に水洗処理を行なっているため全体的に凝集体の割合は少なく、また粒子表面には微小粒子の付着はほとんど見られなかった。粒子ごとに粒子形状および粒子表面状態が大きく異なっているため水熱処理による粒子形状の影響を判断することは困難であるが、粒子群全体を観察すると水熱処理温度が高くなるとともに粒子は丸みを帯び、また粒子径が小さくなっている傾向があった。



Fig.2-14 SEM photograph of sludge and solid residues

Fig.2-15 に水熱処理を施した汚泥スラリーの定圧濾過後の乾燥ケーキに含まれる有機物の吸収波長に対する吸光度のスペクトルを示す。図に示されているピークをそれぞれ番号で表し、Table.2-2 に波長と官能基の関係をまとめた。 $-OH$ 基のピークに最も大きな差が見られ、水熱処理をせずに乾燥したスラリーの吸光度が一番小さく、処理温度が高くなるほど吸光度が大きくなっていった。ここで、水熱処理は亜臨界領域での熱水の化学作用を用いた処理であり、この化学作用の特徴として激しい加水分解作用が挙げられる。一般的に水は水素イオンと水酸化物イオンによる加水分解作用を持つが、これらのイオン量を示すイオン積が $200\sim 220^{\circ}\text{C}$ で極大値を示し、加水分解作用が最も激しくなる。このため、水熱処理温度が高いスラリーほど吸光度が大きくなったのは、水熱処理時の加水分解反応の影響で $-OH$ 基が生成するように切れたことが考えられる。また $-OH$ 基は、アルコール ($R-OH$) 系、フェノール系、カルボン酸系が考えられるが、参考文献により、⑩の吸収波長の位置と吸光度の強さからアルコール系であることが考えられる。②～⑧の飽和炭化水素、不飽和炭化水素のピークは処理温度によって大きな違いは見られなかった。②～⑧のピークは水熱処理をせずに乾燥した未処理の汚泥のピークにも違いがなかったことから、水熱処理により炭素原子同士の結合はほとんど切れていないことが考えられる。

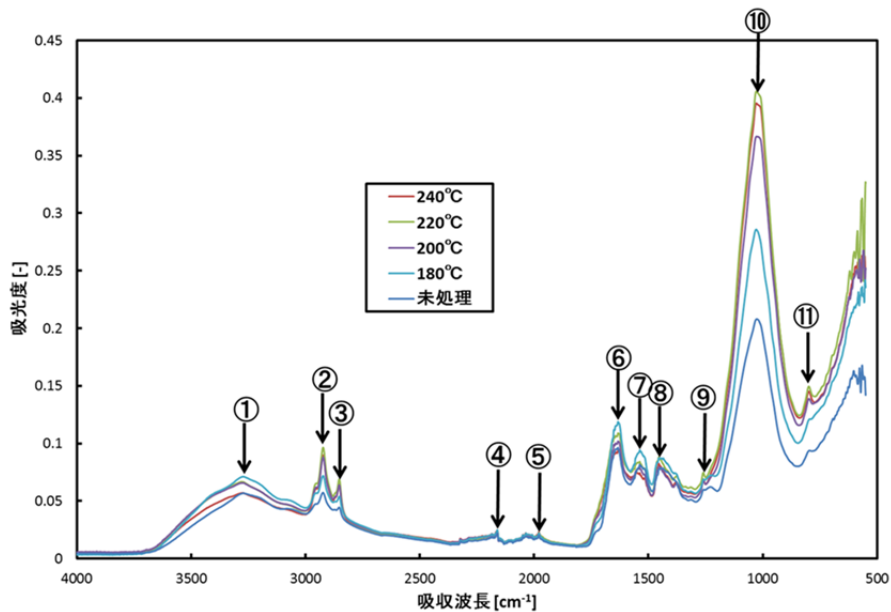


Fig.2-15 水熱処理温度を変化させて処理した時の乾燥ケーキの赤外吸収スペクトル

Table.2-2 Fig.2-15 で示されているピークと官能基の関係

番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
官能基	N-H	$-(CO_2)_2^-$	$-(CO_2)_2^-$	$C\equiv C$	$=C-H$	$C=C$	$-(CO_2)_2^-$	$-CH_3$	OH (会合)	OH (会合)	N-H
振動形式	伸縮	伸縮 (非対称)	伸縮 (対称)	伸縮	内面変角	伸縮	内面変角 (横揺れ)	内面変角 (はさみ)	伸縮	面外変角	面外変角

Fig.2-16 に処理時間 5 分、処理温度 180℃、200℃、220℃、240℃で水熱処理を施した時の汚泥スラリー中に含まれる有機物の吸収波長に対する吸光度を示す。また同様に処理時間 15 分、60 分で水熱処理を施した時の汚泥スラリー中に含まれる有機物の吸収波長に対する吸光度をそれぞれ Fig.2-16、Fig.2-17 に示す。2900 cm^{-1} の付近のピークは脂肪族性成分の C-H 伸縮振動、1650 cm^{-1} 付近の強いピークは主にアミド基 (I) および C=O の振動、1560 cm^{-1} 付近のピークはアミド基 (II) の振動、1460 cm^{-1} 付近の幅広いピークは脂肪族性成分の CH_2 -および CH_3 -の変角振動、1400 cm^{-1} 付近のピークは無機成分の複合体を形成した COO^- や C-H などの振動、1030 cm^{-1} 付近の著しく強いピークは主に多糖類及びアルコールの C-O 伸縮振動であるという報告がなされている。以上より、下水汚泥の組成は多糖類およびアルコール、タンパク質及び加水分解物、脂肪族成分などが主体であり、芳香族性成分は僅かであることが分かる。

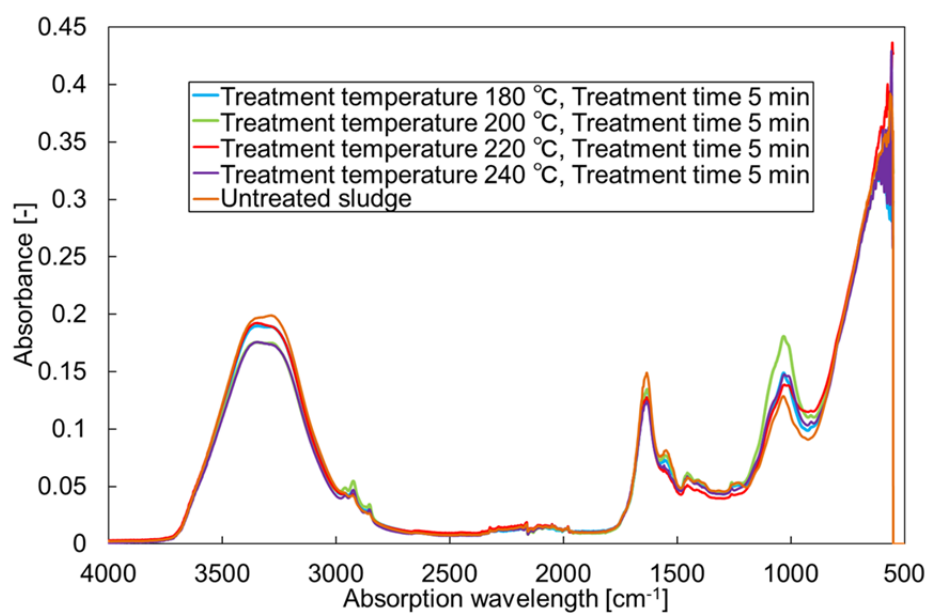


Fig.2-16 処理時間 5 分で水熱処理温度を変化させて処理した時の汚泥スラリー中に含まれる有機物の吸収波長に対する吸光度

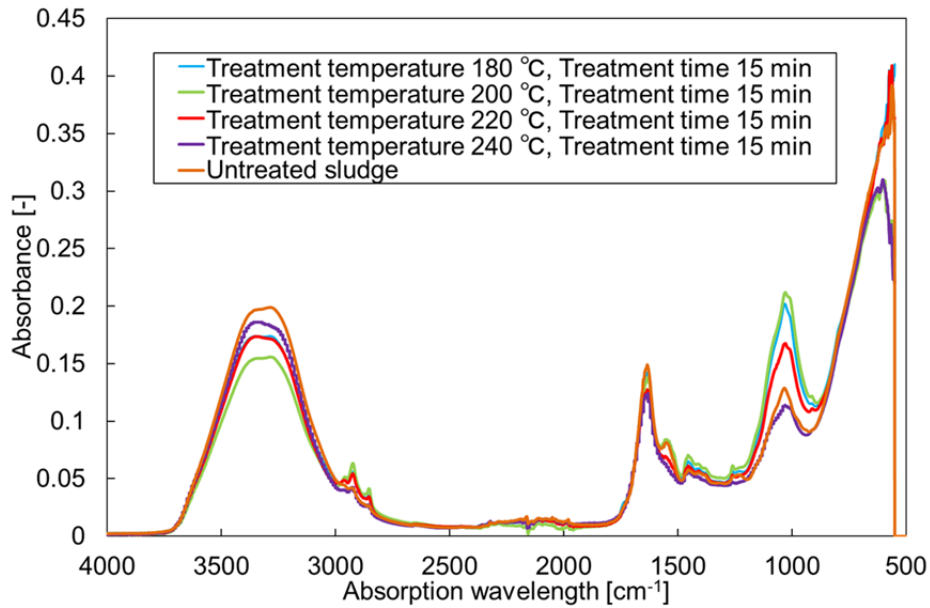


Fig.2-17 処理時間 15 分で水熱処理温度を変化させて処理した時の汚泥スラリー中に含まれる有機物の吸収波長に対する吸光度

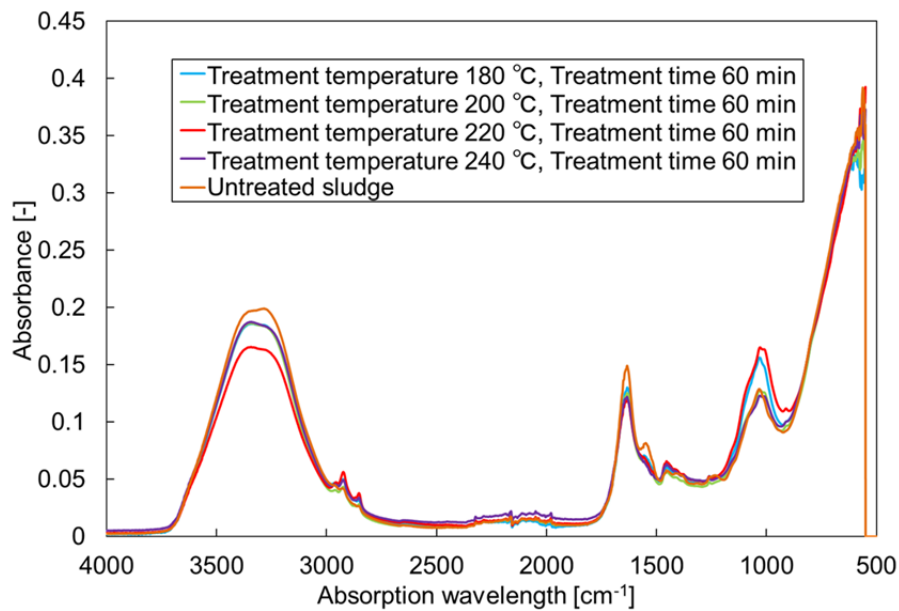


Fig.2-18 処理時間 60 分で水熱処理温度を変化させて処理した時の汚泥スラリー中に含まれる有機物の吸収波長に対する吸光度

Fig.2-16 から Fig.2-18 はそれぞれ 5~6 回ほど測定したうちの 1 つの測定結果となるが、同条件の吸収波長に対する吸光度を測定した際、ばらつきがあった。そのため、Fig.2-15 から Fig.2-17 において特に吸光度に違いが見られた吸収波長約 1024cm^{-1} 、 1634cm^{-1} 、 3345cm^{-1} の吸光度について検討した。処理時間と処理温度を変化させて水熱処理を施した時の汚泥スラリー中の有機物の吸収波長約 1024cm^{-1} の吸光度の

強さの平均値の推移を Fig.2-19 に示す。同様に吸収波長約 1634cm^{-1} の時を Fig.2-20 に、吸収波長約 3345cm^{-1} の時を Fig.2-21 に示す。Fig.2-19 に示すようにどの処理温度、処理時間で汚泥を水熱処理した時においても未処理のピークに比べて大きくなった。吸収波長 1634cm^{-1} 、 3345cm^{-1} と比べると吸収波長約 1024cm^{-1} において一番ばらつきが大きいということも見られた。上記でも述べているように 1030cm^{-1} 付近の著しく強いピークは主に多糖類及びアルコールの C-O 伸縮振動であることから、処理条件の違いが多糖類及びアルコールの C-O 伸縮振動に大きな影響を及ぼしている可能性があることが示唆された。

Fig.2-20 より水熱処理時間の違いにより吸収波長約 1634cm^{-1} における吸光度の強さに大きな変化は見られなかったが、未処理のピークと比べてもわかるように各処理時間において水熱処理温度を高くするほど吸光度の強さはゆるやかに小さくなるという結果が得られた。上記でも述べたように 1650cm^{-1} 付近の強いピークは主にアミド基 (I) および C=O の振動を示すが、一般的に汚泥中にはアンモニア成分が含まれていることから水熱処理温度を高くすることでこの成分がアンモニアとして液中に溶ける量が多くなっているのではないかとということが示唆された。

吸収波長約 3345cm^{-1} において Fig.2-16 から Fig.2-18 において、はっきりしたピークが見られた。このピークは汚泥の液側に含まれる水酸基によるピークであると考えられるが、未処理のものに比べると低くなったが処理温度、処理時間を変えて水熱処理を汚泥に施してもあまりピークの傾向に違いは見られなかった。また 2900cm^{-1} 付近の脂肪族成分のピーク強度は顕著に表れているが、未乾燥の水熱処理汚泥スラリーのピークでは 3200cm^{-1} 付近の水酸基の振動によるピーク強度に重なるため、大きな変化が表れていないことが分かる。

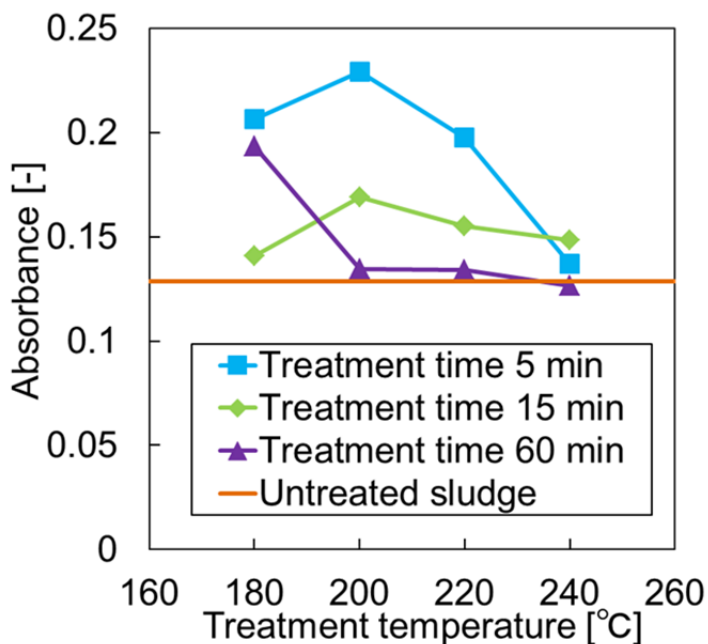


Fig.2-19 各水熱処理条件における吸収波長約 1024cm^{-1} の吸光度の強さの平均値

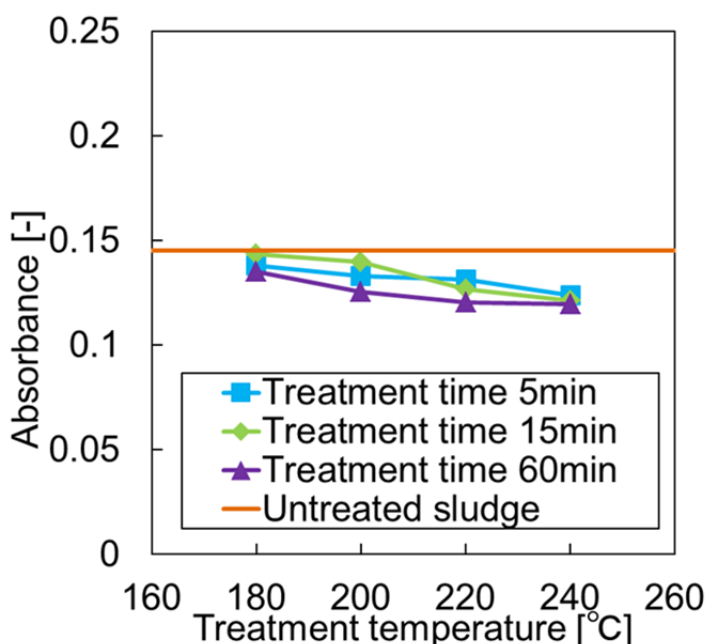


Fig.2-20 各水熱処理条件における吸収波長約 1634cm^{-1} の吸光度の強さの平均値

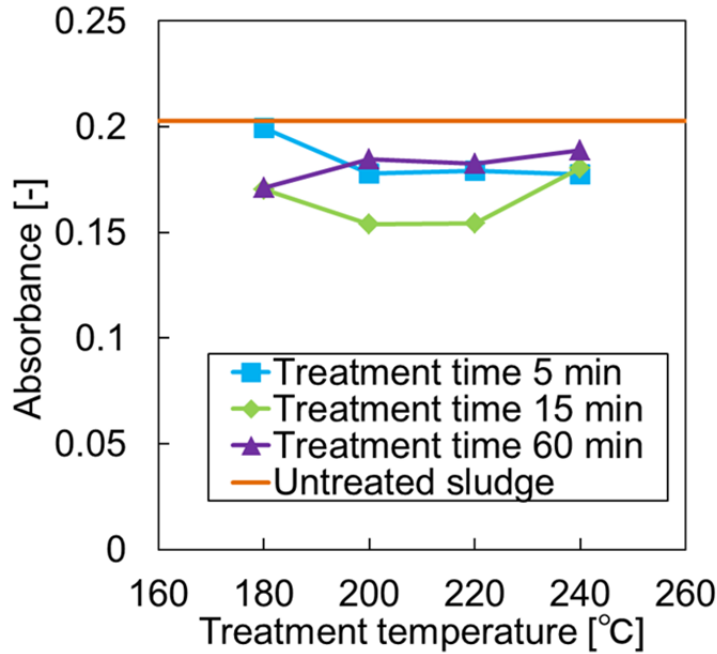


Fig.2-21 各水熱処理条件における吸収波長約 3345cm⁻¹ の吸光度の強さの平均値

水熱処理後の濾液中の TOC の値を Fig.2-22 に示す。濾液性状についてはスラリー濃度 12.6% の場合の結果についてのみ示している。下水汚泥に水熱処理を行うことによって液側の TOC の値は大幅に増加する。これは水熱処理の加水分解作用によって下水汚泥中の有機物が分解され、液側に溶出したためである。水熱処理時間 5min では水熱処理温度が高くなるほど TOC の値は増加しており、低い水熱処理温度では分解反応が遅いため長い水熱処理時間が必要となる。しかし、低い処理温度であっても十分に長い時間水熱処理を行えば、高い処理温度とほぼ同じ TOC の値となる。上述した可溶化率については処理温度が高くなり、また処理時間が長くなるとともに可溶化率が高くなる傾向がみられたが、475K 以上の水熱処理においては TOC の値はほぼ一定となっている。水熱処理においては加水分解反応とともに脱水反応も競合的に進行していることから液中に溶出する炭素溶出量には上限があるものと考えられる。ただし、水熱処理により水溶液中の TOC が増大していることから水処理負荷が懸念されるため、今後はメタン発酵により消費される炭素量について実験的検討を進める必要がある。

水熱処理により濾液中の TOC が大幅に増大することから、液体クロマトグラフより得られた水熱処理後汚泥の濾液に含まれるギ酸、酢酸、乳酸等の有機酸（低級脂肪酸濃度）測定を行った。これら低級脂肪酸は従来の固体分を含むメタン発酵に比べて高速でメタン発酵することができることが知られている。濾液に含まれるギ酸濃度を Fig.2-23 に示す。未処理汚泥の濾液および 453K で処理を行った濾液において、ギ酸は濾液中にほとんど含まれていないことから、453K 以下の温度ではギ酸への分解反応が進んでいないものと考えられる。473K 以上の処理においてはギ酸の生成が見られたが、処理温度や処理時間により大きく変化し、その挙動は 473K、493K で処理した際は 5min から 30min にかけては増加し、30min から 60min にかけては減少していた。一方 513K で処理した際は処理時間が長いほど減少していた。これはギ酸の生成反応後、ギ酸の分解反応も進行したためと考えられる。ギ酸の生成・分解には二酸化炭素と水素も寄与しているため、ギ酸濃度についてはガス分析と合わせて考察を行う必要がある。

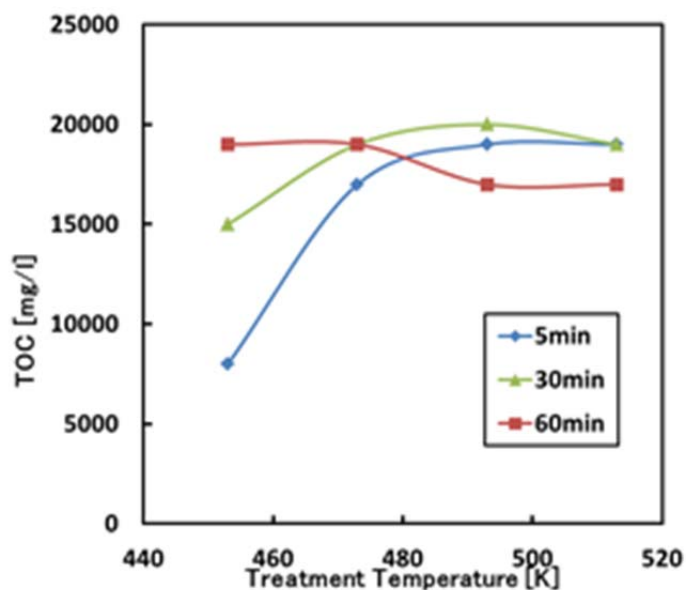


Fig.2-22 水熱処理条件と TOC の関係

濾液中の酢酸濃度については Fig.2-24 に示すように未処理、453K、473K の 5min 処理では水熱処理後汚泥の濾液中に酢酸はほとんど含まれていなかった。しかしながら 493K 以上の処理温度では 5min の短い処理時間でも酢酸が検出された。473K でも処理時間を長くすることで酢酸の生成が確認されたが、453K では長時間処理してもほとんど生成されなかった。これより 453K 以下の温度では酢酸への分解反応が進まず、また 473K の処理条件においては酢酸への分解速度は極めて遅いことが明らかとなった。473K 以上の処理温度では処理時間が長くなるほど酢酸濃度は高くなるが、いずれ平衡に達する。ただし、濾液中に溶出可能な酢酸濃度は処理温度が高いほど大きくなっていった。また、高温処理ほど濾液量が増大していることから取得可能な酢酸量は高温になるほど多くなることを付け加えておく。

濾液中の乳酸については、Fig. 2-25 に示すようにギ酸や酢酸同様に未処理の濾液中には乳酸は含まれていなかった。しかしながら、酢酸、ギ酸とは異なり、453K の低温処理においても乳酸の生成が確認された。ただ、473K での乳酸濃度は 453K とほぼ変わりがなかった。493K の処理においてはその濃度が大幅に増大するものの 513K の乳酸濃度は 493K の濃度とほぼ変わりが無い。処理時間が乳酸濃度に与える影響も大きく、処理時間が長くなるとともに乳酸濃度は高くなっている。乳酸への分解についても酢酸同様、処理温度が高く、処理時間が長いほうが適していることが明らかとなった。

今回分析した 3 種の有機酸は高速メタン発酵の際の原料となる。期待の通り 3 種類とも水熱処理により溶出液中の低級脂肪酸量は増え、処理温度が高いほど、短い時間でより大きな増加が確認された。酢酸および乳酸について今回の実験条件の範囲においては 513K で 60 min の水熱処理において最大濃度が得られており、生成した酢酸および乳酸がすべてメタン発酵に利用されるとすると原料汚泥 1 kg 当たり 0.7 L のメタン生成が可能となる。ただし、原料汚泥の含水率が 88 %であることを考慮し、乾燥汚泥基準でメタン生成量を計算すると、乾燥汚泥 1 kg 当たり 5.8 L のメタン生成が可能となる。30 万 m³/day 規模の汚泥処理施設においては乾燥基準で約 40 t の汚泥が得られることから、この施設においては約 230 kL/day ものメタン生成が可能となる。ただ、汚泥処理施設で消費されるエネルギーに比べてわずかであ

るため、メタン生成量を向上させるための工夫が必要とはなる。

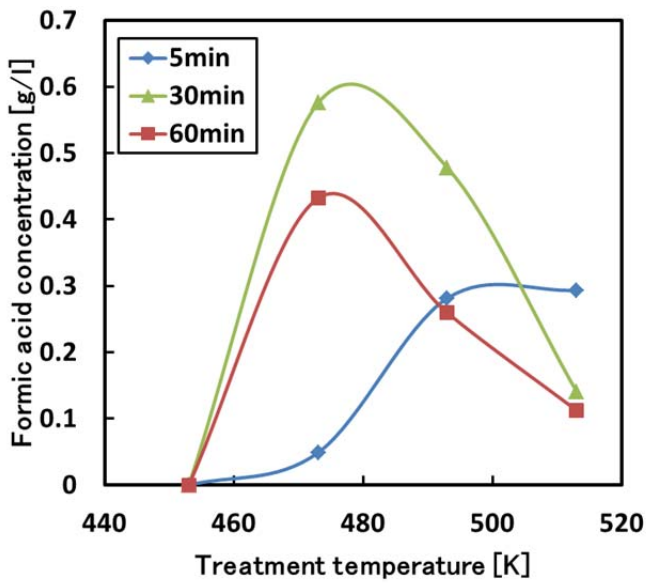


Fig.2-23 水熱処理条件とギ酸濃度の関係

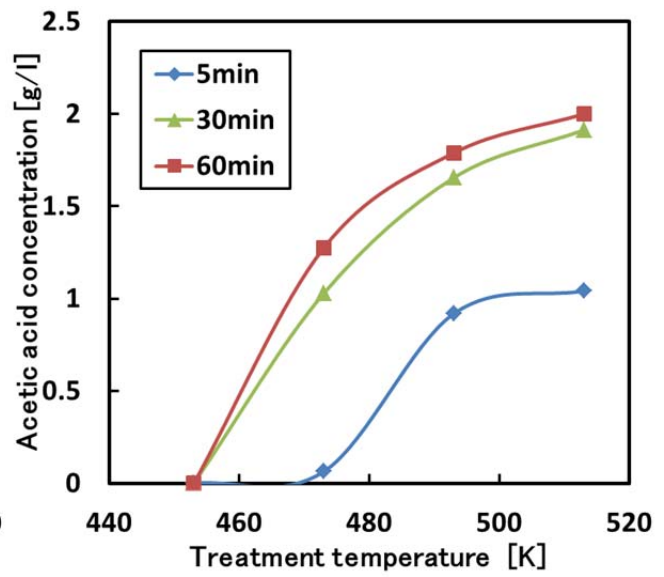


Fig.2-24 水熱処理条件と酢酸濃度の関係

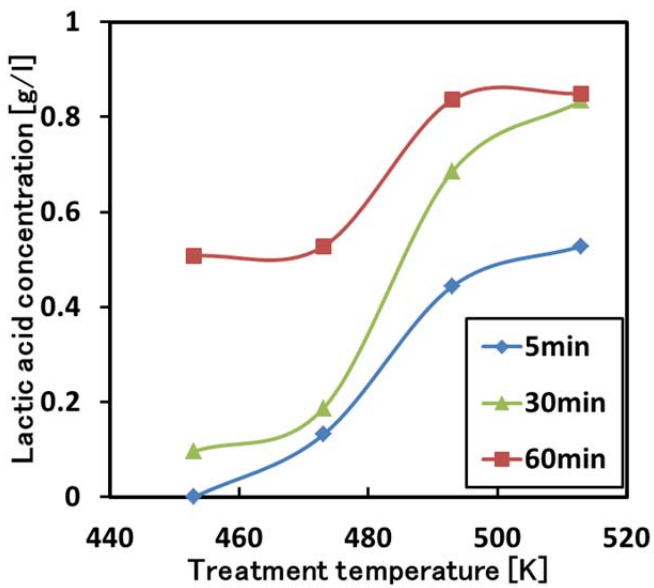


Fig.2-25 水熱処理条件と乳酸濃度の関係

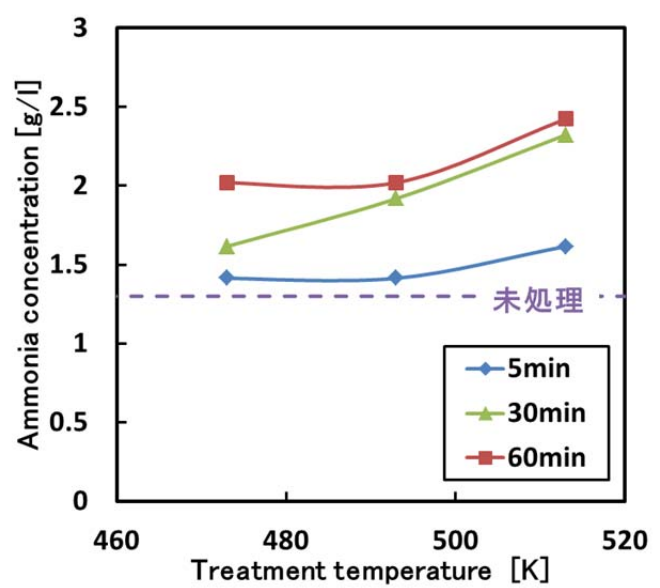


Fig.2-26 水熱処理条件とアンモニア濃度の関係

上述した有機酸はメタン発酵原料になるのに対して、液中に溶出するアンモニアはメタン発酵の阻害物質であることが知られている。そのため、有機酸同様に濾液中のアンモニア濃度測定を行った。吸光度分析により得られた水熱処理後汚泥の濾液に含まれるアンモニア濃度を Fig.2-26 に示す。水熱処理により濾液に含まれるアンモニア濃度は大幅に増大する。同じ処理時間では温度が高いほど濾液のアンモニア濃度は高くなり、同温度では処理時間が長いほど濾液のアンモニア濃度は高くなっている。濾液へのアンモニアの溶出は有機酸の分解で見られた傾向とは異なり、水熱処理温度よりも、処理時間の影

響のほうが大きい。今回の水熱処理条件の中で一番アンモニア濃度が高くなった 513K、60min 処理したものは、未処理のもの比べて約 2 倍のアンモニア濃度となっていた。上述したようにアンモニアはメタン発酵を行う際の阻害物質であるため、中温メタン発酵では 3.5~4.5g/l 以下、高温メタン発酵では 2.5g/l 以下に維持する必要がある。今回の処理条件ではすべてアンモニア濃度 2.5g/l 以下を満たしているが、513K で 60min の水熱処理においては高温メタン発酵を行える限界値近い濃度であるため、処理時間を制御するなどの必要がある。水熱処理によりアンモニアだけではなく多く窒素分が液側に溶出することも知られ、これら窒素分は水処理負荷を大幅に増大させることになる。そのため、アンモニア同様に濾液中に含まれる窒素分についても分析を行った。Fig.2-27 より、水熱処理によって窒素分は液中に溶出している。水熱処理温度が高く、処理時間が長い方が窒素濃度は大きくなる傾向にあり、513K で 30min 以上水熱処理したものは未処理のもの比べて約 2.5 倍の濃度となっている。この値はアンモニアの増加割合よりも大きいため、溶出する窒素分はアンモニア以外の形態で溶出していることになる。処理条件にかかわらず水熱処理を行うことで濾液中の窒素濃度は大幅に増大しているため、水熱処理において窒素分の溶出を制御するための工夫が今後の大きな課題となる。

下水汚泥中にはリンも高濃度で含まれており、現在様々な手法を用いてリン回収が試みられている。しかしながら、水熱処理が汚泥中のリン挙動に与える影響はほとんど明らかにされていない。そのため、本研究では濾液中リン濃度についても測定を行った。吸光度分析により得られた水熱処理後汚泥の濾液に含まれる全リン濃度のグラフを Fig.2-28 に示す。上述した窒素分については固体中の窒素分が液側に溶出するのに対して、液側に存在していたリンも水熱処理により固体側に固定化されていることが明らかとなった。処理時間や処理温度により濾液中のリン濃度に大きな変化はないが、水熱処理を施すことで液中に存在していた約 70%のリンが失われていた。この温度条件においてリンが気体として存在していることは考えられないため、水熱処理をかけることで固体の形で固定化されているものと考えら、今後は固体残差中に存在するリンの化合物形態について調査を進める必要がある。

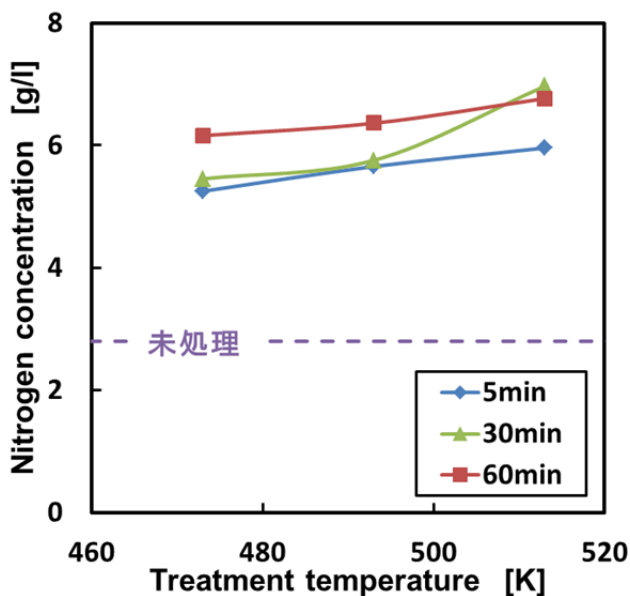


Fig.2-27 水熱処理条件と全窒素濃度の関係

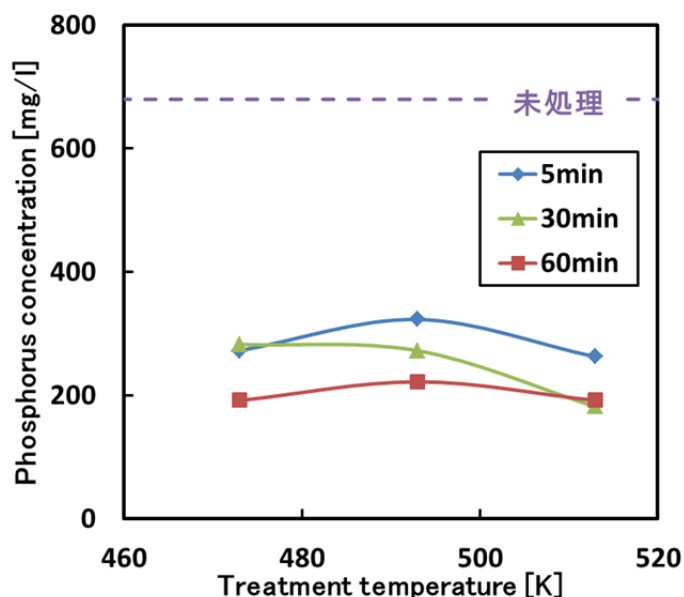


Fig.2-28 水熱処理条件と全リン濃度の関係

Fig2-29 に水熱処理により得られた処理液の pH 値および処理スラリーの ζ 電位を示す（スラリー濃度 12.6%、処理時間 5min の場合の結果）。横軸に pH 値、縦軸に ζ 電位絶対値、また各測定点における処理温度を示している。この実験での水熱処理時間は 5 分で、スラリー濃度は 33.3 %である。常温で可溶化した処理液の pH は 6.2 であるが、処理温度が高くなるとともに pH は徐々に小さくなり酸性度が強くなる。可溶化率が高くなる 453 K の水熱処理で pH は急激に小さくなり、493-493 K で極小値となった後、533 K の処理液は中性に近づく。木質バイオマスの水熱処理液でも処理温度が高くなるとともに pH は減少し、pH の値が 3 程度下まで小さくなることが報告されているが、pH に極小値は見られなかった。汚泥の水熱処理による pH 変化は汚泥中有機可溶化成分の過分解による有機酸の生成およびアンモニアの生成によるものと考えられ、窒素含有量が多い汚泥の特徴であるといえる。

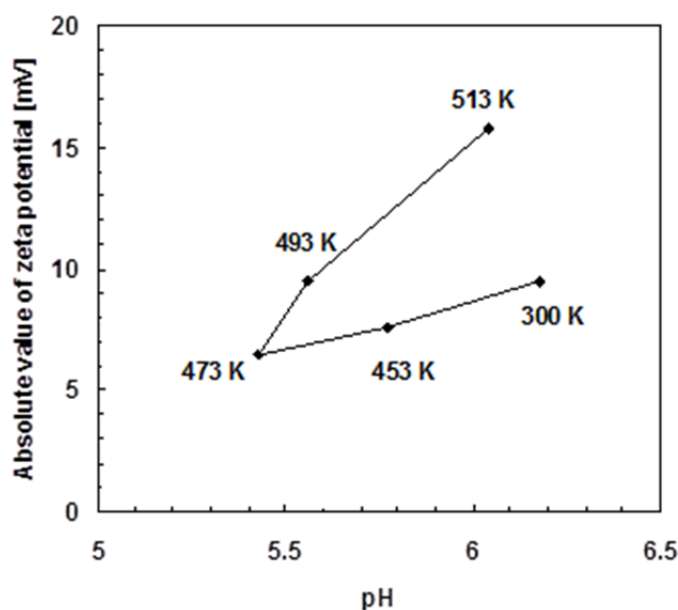


Fig.2-29 pH value of filtrate and zeta potential of slurry conducted hydrothermal treatment at various treatment temperatures

処理スラリーの ζ 電位絶対値は処理温度が高くなるとともに徐々に減少し、pH 値同様に 493-493 K で極小値をとり、533 K では最大となる。処理液の pH がほぼ同じでも処理温度によって ζ 電位絶対値は異なっているため水熱処理による粒子改質は認められる。特に 513 K における ζ 電位絶対値の急激な増大は粒子表面のカルボキシル基の増大であると推察される。ただし、水熱処理における汚泥スラリーの ζ 電位の変化については水熱処理による粒子改質よりも処理溶液の pH に大きく依存しているものと考えられる。 ζ 電位絶対値は処理温度とともに小さくなるため粒子の凝集性が増し大きな凝集体を形成しているものと推測されたが、処理スラリー凝集体の平均粒子径は可溶化が進むとともに小さくなっていった。ただし、超音波処理前後の平均粒径の変化割合（超音波処理後の平均粒子径を超音波処理前の平均粒子径で除した値）は処理温度に対する ζ 電位変化の傾向と一致しており、 ζ 電位絶対値の最も小さい 473 K の処理において最も小さくなっている。

水熱処理による重金属挙動についてもほとんど明らかになっていないことから今回の実験では汚泥焼却時に問題となるカドミウムと鉛の濃度分析を行った。それぞれの定量分析結果を Table 2-3 に示す。ここでの水熱処理条件は 513K で 60 min である。ろ液中の鉛濃度は水熱処理を行うことで増大し、原料汚泥に含まれる鉛の約 17~34%が液側に溶出した。一方、カドミウムについては処理前と処理後の濃度に変

化がなく、固体側に濃縮しているものと考えられる。重金属成分により水熱処理による溶出挙動は大きく異なっていることが明らかとなったため、今後はその他重金属の挙動についても詳細に検討し、水熱処理と重金属挙動について明らかにしておく必要がある。

Table 2-3 重金属定量分析結果

	カドミウム	鉛
検査報告値	0.05mg/L	0.2mg/L
液中に完全に溶解したと仮定した場合	0.0507ppm	0.202ppm
処理前汚泥サンプル	0.0018ppm(3.6%)	0.0076ppm(3.7%)
処理後汚泥サンプル 1 回目	0.0033ppm(6.5%)	0.0693ppm(34%)
処理後汚泥サンプル 2 回目	0.0020ppm(3.9%)	0.0336ppm(17%)

*スラリー密度 1g/cm^3 と仮定して概算

* () は溶出率

2-4 まとめ

脱水汚泥を原料として水熱処理を行い、得られた処理スラリーの性状分析を行った。以下に得られた知見をまとめて示すとともに、ISTS 構築に対する考察を示す。

● 水熱処理条件と可溶化率の関係

水熱処理温度を高くし、また水熱処理時間を長くすることにより下水汚泥の可溶化率は高くなる傾向が見られた。ただし、初期のスラリー濃度が同じ場合には処理温度を高くしても限界があり、また処理時間を長くしても可溶化率には上限があることが確認された。そのため、低温処理においても長時間の水熱処理を行うことで可溶化率の向上が可能であることが明らかとなった。ただし、可溶化率の上限値は初期の汚泥スラリー濃度により異なっており、初期スラリー濃度が低い方が可溶化率は高くなる傾向が見られた。そのため、汚泥の水熱処理を行う際には初期のスラリー濃度を高くし、また低温で長時間の水熱処理を行うことで可溶化率の向上が可能であることが明らかとなった。

● 水熱処理条件とスラリー粘度の関係

水熱処理温度が高く、また水熱処理時間が長くなるとともに得られる水熱処理スラリーの粘度は小さくなる傾向が見られた。ただし、水熱処理温度が水熱処理スラリーの粘度に与える影響は処理時間がスラリー粘度に与える影響よりも大きく、処理温度を高くすることにより短時間でスラリー粘度が下がることが明らかになった。一方で、低温処理においては処理時間を長くしてもスラリー粘度が下がらなかった。これは水熱処理時間と水熱処理温度が処理スラリーの粒子径に与える影響に大きく関係があるものと考えられる。初期のスラリー濃度は可溶化率に与える影響が大きいことから、初期スラリー濃度が処理スラリーの粘度に与える影響も大きく、処理スラリー濃度が小さいほど処理スラリーの粘度が小さくなる傾向が見られた。処理スラリーの粘度はスラリーの搬送やメタン発酵における動力と大きく関連することから、水熱処理時には初期のスラリー濃度を上げるなどの工夫を行う必要があることが明らかとなった。

● 水熱処理条件と水熱処理残渣分析結果

水熱処理温度を高くし、また水熱処理時間を長くすることで、水熱処理残渣の炭化度は高くなることが明らかとなった。ただし、水熱処理温度が水熱処理残渣中の C の分解に与える影響は処理時間が C 成分の分解に与える影響よりも大きいものと考えられるが、180℃の処理でも処理時間を長くすることにより 220℃で処理した場合と同様の炭化物が得られることが明らかになった。このため、水熱処理温度を高くした場合や水熱処理時間を長くした場合においては水熱処理残渣の燃料としての利用が可能であることが示唆された。

水熱処理残渣の表面は炭化水素の一部が OH 基に置き換えられたアルコール系の OH 基が多く存在し、水熱処理温度が高く、また水熱処理時間が長くなるとともに増大する傾向が見られた。これは炭化度が高くなるとともに粒子表面が疎水性になる酸素が存在しない条件下で得られる汚泥炭化物の性状とは大きく異なり、水熱処理で得られる炭化物はアンモニア等の吸着が可能な親水性を有する官能基が存在していることが明らかとなった。

● 水熱処理条件と濾液性状の関係

得られる濾液については高温水熱処理により有機分が液側に溶出するが、可溶化分の中にはメタン発酵に利用可能な酢酸が大量に含まれていることが明らかとなった。ただし、水熱処理温度が高く、処理時間が長くなるとともに、メタン発酵阻害となるアンモニア濃度も液中に増大するため、アンモニア濃度を低くするための処理条件を模索する必要がある。

有機酸とアンモニアの溶出挙動は処理スラリーの pH から判断でき、比較的低温では酸やアンモニアの生成が見られないため pH は低くないものの、処理温度が高くなるとともに汚泥有機物の分解が進行し、pH が小さくなる傾向が見られる。ただし、水熱処理温度がさらに高くなるとアンモニアの生成がおこるため、処理スラリーの pH が再び増大する。水熱処理温度および水熱処理時間により酸やアンモニアの溶出挙動が大きく異なる。ただし、TOC については低温処理でも長時間処理を行うことで処理条件により大きな違いが見られなくなることから、メタン発酵においては低温、長時間処理を行う方がエネルギー的なメリットが得られやすいと考えられる。

上述したように汚泥に水熱処理を施した場合、その水熱処理条件により得られる水熱処理水ラリーの性状は大きく異なる。ISTS を構築する上では、処理スラリーの可溶化率（分解率）、粘度がメタン発酵性能や輸送動力を決定する上で重要なパラメーターとなる。上述した結果と水熱処理に要する消費エネルギーを考慮し、総合的に判断すると ISTS を構築する場合の水熱処理条件は 180℃程度の低温で、60 分程度の長時間処理を行うのが良いものと判断される。

3. 水熱汚泥スラリーの脱水性能および乾燥性能

3-1. はじめに

本章では処理条件を変えて下水汚泥に水熱処理を行うことで、水熱処理が汚泥の脱水性能に与える影響について考察する。処理条件を変えて下水汚泥に水熱処理を施すことで脱水性能に影響を及ぼすことは経験的に明らかになっているものの、その詳細は分かっていない。そこでパラメータとして水熱処理温度、水熱処理時間、水熱処理時の汚泥スラリー濃度、汚泥原料の種類を変化させて実験を行い、脱水性能の詳細について検討した。水熱処理条件として処理温度や処理時間、水熱処理時の汚泥スラリー濃度、汚泥原料や冷却時間を変えて汚泥に水熱処理を施し、定圧濾過実験を行った。また、水熱処理汚泥の脱水メカニズムの解明に向けて、水熱処理汚泥の性状と脱水性能の関係性について検討するとともに、汚泥の脱水性能が向上したことによる汚泥の減容化率についても検討した。さらに水熱処理後の脱水ケーキの乾燥実験を実施し、水熱処理固形残渣の乾燥性能についても併せて検討を行った。

3-2. 実験装置および実験方法

3-2-1 脱水実験

水熱処理には、第2章で説明したマイクロ波照射型の水熱処理装置を用い、水熱処理方法は2章と同様とした。定圧濾過実験の実験装置にはステンレス製の定圧濾過器を用いた(Fig.3-1 参照)。本実験装置は、直径2.56cm、長さ20cm、濾過面積は5.14cm²であり、フィルターは保留粒子径50 μ mのシリコンフィルターの上部に保留粒子径1 μ mのセルロース濾紙(桐山製作所)を用いた。濾液出口には電子天秤(A&D社製FX-300i)が置いてあり、電子天秤は同社製プログラムソフトウェアRsMulti ver.1.10wにより1秒おきに計量データを保存した。定圧濾過実験においては準備した汚泥試料をHPV内で十分に攪拌した後、濾過装置に投入した。濾過装置を密閉した後、Heガスを作用させて0.5MPaの一定圧力を加圧した状態でデッドエンド濾過を行った。得られる濾液は濾過装置下部に設置してある電子天秤にて秤量し、濾過時間に対する濾液重量を測定した。濾過ケーキの固形分率については、濾液が完全に搾り出させる前にケーキ部分を取り出し、80 $^{\circ}$ Cの乾燥器内で48h乾燥させた後の乾燥重量から計算している。

実験試料には、下水汚泥処理場の異なる脱水汚泥である汚泥A、汚泥B、汚泥Cを用いた。水熱処理温度が汚泥の脱水性能に与える影響、水熱処理時のスラリー濃度が汚泥の脱水性能に与える影響、および水熱処理時間が汚泥の脱水性能に与える影響の実験では汚泥Aを用いた。汚泥原料を変えた時の水熱処理が汚泥の脱水性能に与える影響の実験では汚泥A、汚泥B、汚泥Cを用いた。水熱処理後の冷却時間の変化が汚泥の脱水性能に与える影響の実験では汚泥Bを用いている。実験に使用した汚泥スラリーの作製については、第2章に説明の通りである。ただし、汚泥B、汚泥Cのスラリー濃度について、蒸留水未希釈の汚泥スラリーはそれぞれ18.6%、17.2%である。また同様に汚泥と蒸留水の重量比1:1で希釈したスラリーはそれぞれ9.3%、8.6%であり、汚泥と蒸留水の重量比1:3で希釈したスラリーはそれぞれ4.6%、4.3%である。水熱処理温度が汚泥の脱水に与える影響の実験ではスラリー濃度12.6%の汚泥に処理温度180 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、220 $^{\circ}$ C、240 $^{\circ}$ C、処理時間5分の条件で処理した。水熱処理時のスラリー濃度が汚泥の脱水性能に与える影響の実験ではスラリー濃度12.6%、6.3%、3.3%の汚泥に処理温度180 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、220 $^{\circ}$ C、240 $^{\circ}$ C、処理時間5分の条件で処理を行った。水熱処理時間が汚泥の脱水性能に与える影響の実験ではスラリー濃度12.6%の汚泥に処理温度180 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、220 $^{\circ}$ C、240 $^{\circ}$ C、処理時間5分、15分、30分、

60 分の条件で処理を行った。汚泥原料を変えた時の水熱処理が汚泥の脱水性能に与える影響の実験では処理温度 180℃、200℃、220℃、240℃、処理時間 5 分の条件で処理した。またスラリー濃度は、汚泥 A は 3.3%、6.3%、12.4%、汚泥 B は 4.6%、9.3%、18.6%、汚泥 C は 4.3%、8.6%、17.2%を用いた。水熱処理後の冷却時間の変化が汚泥の脱水性能に与える影響の実験ではスラリー濃度 9.3%の汚泥に処理時間 240℃、処理時間 5 分の条件で処理を行った。

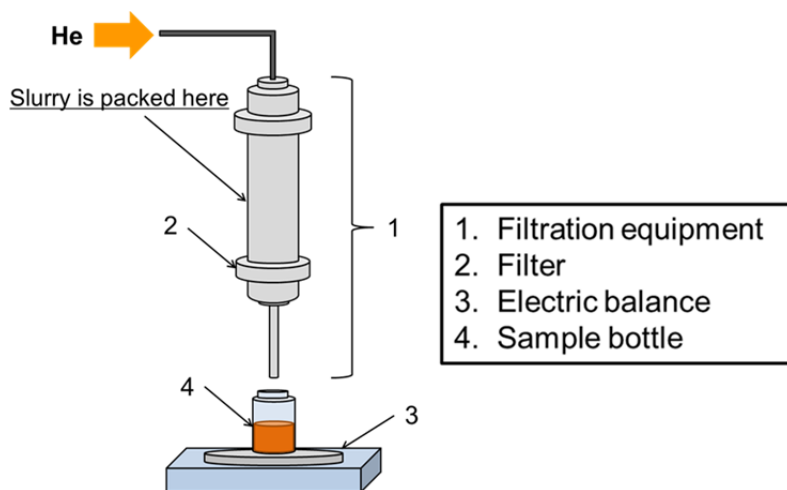


Fig.3-1 定圧濾過器

汚泥スラリーの濾過性能を評価するため次式を用いて平均濾過比抵抗の算出を行った。平均濾過比抵抗 α_{av} を (式 3-1) の Ruth の定圧濾過速度式と (式 3-2) の Ruth の定圧濾過係数の式より算出した。

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{2}{KA^2} (V + V_m) \quad (3-1)$$

$$K = \frac{2p(1-ms)}{\mu\rho s\alpha_{av}} \quad (3-2)$$

$d\theta$ はろ過時間変化[s]、 dV は単位時間当たりのろ液体積変化[m³]、 K は Ruth の定圧濾過係数[-]、 A は濾過面積[m²]、 V はケーキの濾液体積[m³]、 V_m は仮定のケーキの濾液体積[m³]、 p は濾過圧力[Pa]、 m はケーキの湿乾質量比[-]、 s は水熱処理後のスラリー濃度[-]、 μ は濾液粘度[Pa・s]、 ρ は濾液密度[kg/m³]、 α_{av} は平均濾過比抵抗[m/kg]である。一般的に平均濾過比抵抗 α_{av} の値は10ⁿオーダーで評価を行い、10¹¹m/kg程度までのケーキは易濾過性、10¹²~10¹³m/kg程度のケーキは中程度、10¹³m/kg以上のものは難濾過性と評価することができる。そのため、平均濾過比抵抗の値の大小により脱水性能を評価することができる。

3-2-1 乾燥実験

水熱処理汚泥の乾燥実験には Fig.3-2 に示す気流乾燥装置を用いた。気流乾燥試験装置はコンプレッサー(ZWT150)、分散板、スタイルフォーム製乾燥トンネル、測定用電子天秤から構成されている。乾燥トンネルは内寸 10×10cm の矩形型で 1200 mm の長さ有している。トンネルの吸入口から 1000 mm の底面に 10×10cm の正方形の穴が開いており、そこから試料を挿入する。試料は電子天秤の上に置かれたガラス

板の上に置かれており、電子天秤をパソコンと接続し、A&D社の計量プログラム WinCT によって連続的に重量を記録できるようになっている。また、試料を置くガラス板表面には熱電対が取り付けられており、試料温度が測れるようになっている。トンネル上部から試料上に熱電対が差し込まれており、試料上部を流れる空気の温度も同様に計測可能となっている。乾燥時の空気流量は 320 l/min とし、トンネル内温度は 313 K とした。乾燥試料は直径 27mm、厚さ 16mm のタブレット状に成形し、成形した試料をガラス板の上に置き、ジャッキを用いてトンネル底部の穴から挿入した。この際、試料表面とトンネル内部の底の高さが同じ高さになるようにした。気流乾燥終了後、473 K の乾燥機で完全に乾燥させることで無水材料質量を求めている。今回の乾燥試料には 2 章で説明したマイクロ波照射型の水熱処理装置により水熱処理を行った固体処理残渣を用いた。乾燥実験に用いた処理残渣の水熱処理条件を Table 3-1 に示しておく。水熱処理温度は 473K とし、処理時間は 20 min および 40 min とした。比較のため、乾燥試料として未処理の汚泥も用いた。

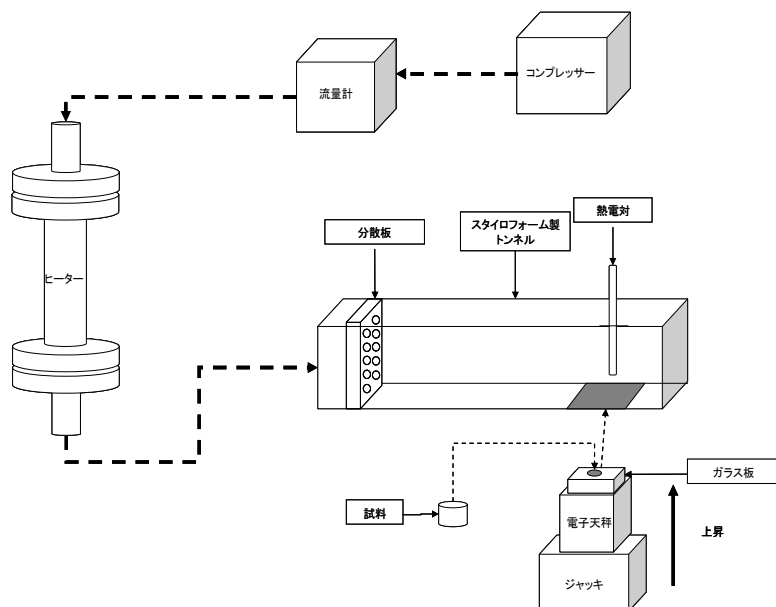


Fig.3-2 乾燥装置概略図

本実験においては水熱処理汚泥と未処理汚泥の乾燥速度について評価を行った。含水率は乾量基準の重量基準含水率を用い、次式より算出をおこなった。

含水率 ω [kg - 水 / kg - 無水]

$$\omega = \frac{W_w}{W} \quad (3-3)$$

W_w : 水の重量[kg]、 W : 無水材料質量[kg]

また、含水率と時間、試料温度と時間の関係から次式より乾燥速度を算出した。

乾燥速度 R [kg - 水 / hr · m² - 乾燥面積]

$$R = -\frac{Wd\omega}{Ad\theta} \quad (3-4)$$

W : 無水材料質量[kg]、 A : 乾燥面積[m²]、 θ : 時間[hr]

Table 3-1 乾燥実験処理試料作製条件

	試料	水熱処理条件
Run 1	脱水消化汚泥（水熱未処理）	×
Run 2	脱水消化汚泥（水熱処理）	473 K (20min)
Run 3	脱水消化汚泥（水熱処理）	473 K (40min)

3-3. 結果および考察

3-3-1 脱水実験

汚泥 A に水熱処理を施した後の汚泥スラリーに対して定圧濾過した際の濾過時間に対する濾液重量の測定結果を Fig.3-3 に示す。各処理温度におけるろ過時間に対する濾液重量を比較しやすくするため、濾過時間を 0 秒から 100 秒、濾液重量を 0g から 14g の測定結果を示す。濾液重量について着目した場合、220℃で処理した汚泥より、240℃で処理した汚泥の方が多くなった。図には示していないが 200℃で処理した汚泥の濾液重量は 220℃で処理した汚泥の濾液重量よりも少ない結果となった。これは汚泥の固形成分が液中に可溶化したことが原因であると考えられる。汚泥を水熱処理することで汚泥中の有機物や微生物などの固形成分が加水分解されて液側に溶出し、その溶出した量だけ濾液重量が多くなることが考えられる。実際に水熱処理により汚泥の固形成分が液中に溶けだした割合を示す可溶化率は、水熱処理温度が高くなるほど高くなっており、可溶化した汚泥の重量を考慮して濾液重量を算出した場合には、過不足分はほぼ一致する。また水熱処理温度が高くなるほど汚泥の濾過速度は速くなっていることが分かる。ただし、水熱処理が汚泥の性状に与える影響は、各水熱処理温度で異なっており、同条件で濾過速度を評価できているとは言い難い。そのため、濾過時間に対する濾液重量の測定結果から、濾過のしにくさを表す指標である平均濾過比抵抗 α_{av} により評価した。処理温度に対する平均濾過比抵抗 α_{av} の算出結果を Fig.3-4 に示す。処理温度が高くなるほど平均濾過比抵抗は指数的に小さくなった。一般的に平均濾過比抵抗は 10^{11} m/kg 程度までのケーキは易濾過性、 10^{12} ~ 10^{13} m/kg 程度のケーキは中程度、 10^{13} m/kg 以上のものは難濾過性と評価できるため、処理温度 180℃、200℃で水熱処理した汚泥の脱水性能は難濾過性、処理温度 220℃で水熱処理した汚泥の脱水性能は中程度の濾過性、処理温度 240℃で水熱処理した汚泥の脱水性能は易濾過性ということが言える。そのため、処理温度が汚泥の脱水性能に与える影響は非常に大きいと言える。

処理温度 180℃、200℃、220℃、240℃において処理時のスラリー濃度を変えて水熱処理を施し定圧濾過実験を行い、濾過時間に対する濾液重量を測定し、その結果より平均濾過比抵抗 α_{av} の算出を行った。各処理温度において各水熱処理時のスラリー濃度に対する平均濾過比抵抗 α_{av} の算出結果を Fig.3-5 に示す。水熱処理時のスラリー濃度が 12.6%の時と同様に、3.3%と 6.3%の時も同じように処理温度が高くなるほど平均濾過比抵抗は小さくなった。また各処理温度において水熱処理時のスラリー濃度が高くなっても平均濾過比抵抗はあまり変わらなかった。一般的に水熱処理時の加水分解反応により汚泥の固形成分が液側へ溶けるため、スラリー濃度は水熱処理により大きく寄与している。そのため、処理後のスラリー濃度が平均濾過比抵抗に、つまり脱水性能に大きく影響を与えることが推測される。ここで水熱処理による汚泥の固形成分を考慮したスラリー濃度を水熱処理後のスラリー濃度としている。

次に水熱処理後のスラリー濃度に対する平均濾過比抵抗 α_{av} の算出結果を Fig.3-6 に示す。各水熱処理時のスラリー濃度において水熱処理後のスラリー濃度が高くなるほど平均濾過比抵抗は大きくなった。

しかし、同程度の平均濾過比抵抗であっても水熱処理後のスラリー濃度に大幅な違いが見られる。また、図上の曲線について着目した場合、水熱処理時のスラリー濃度が高くなるとともに曲線も水熱処理後のスラリー濃度が高い方向へ移行している。そのため、水熱処理後のスラリー濃度だけが平均濾過比抵抗に影響を及ぼすのではなく、水熱処理時のスラリー濃度と水熱処理後のスラリー濃度の両方により平均濾過比抵抗の値が決定されることが示唆された。

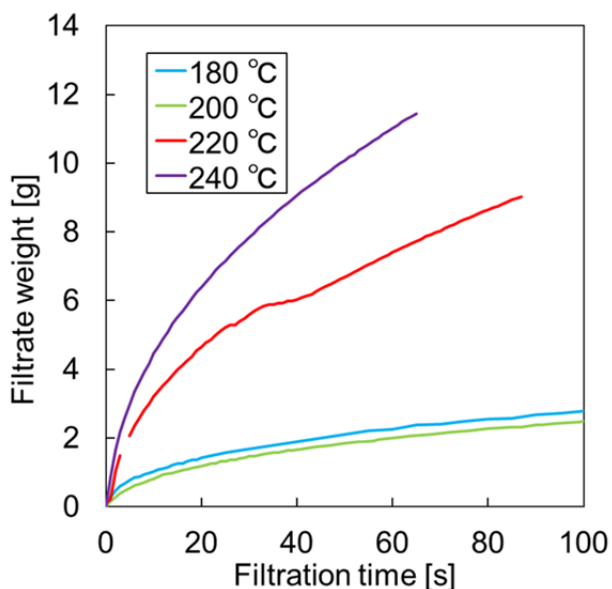


Fig.3-3 処理温度を変えて水熱処理を施した汚泥の濾過時間に対する濾液重量 (スラリー濃度 12.6%)

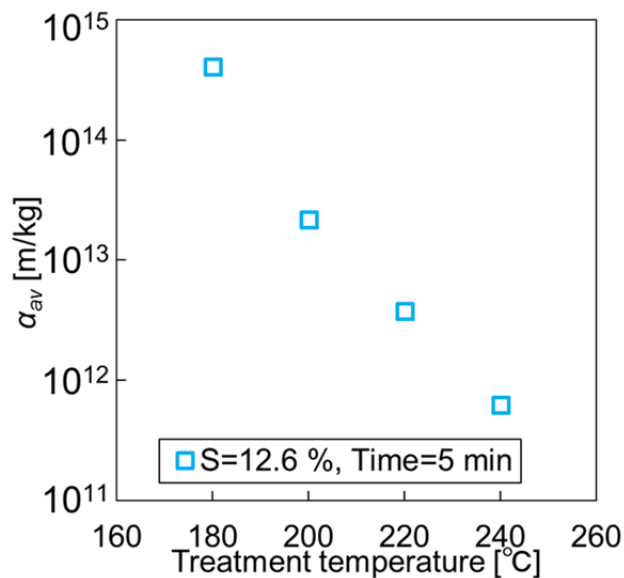


Fig.3-4 処理温度を変えて水熱処理を施した汚泥の平均濾過比抵抗 α_{av}

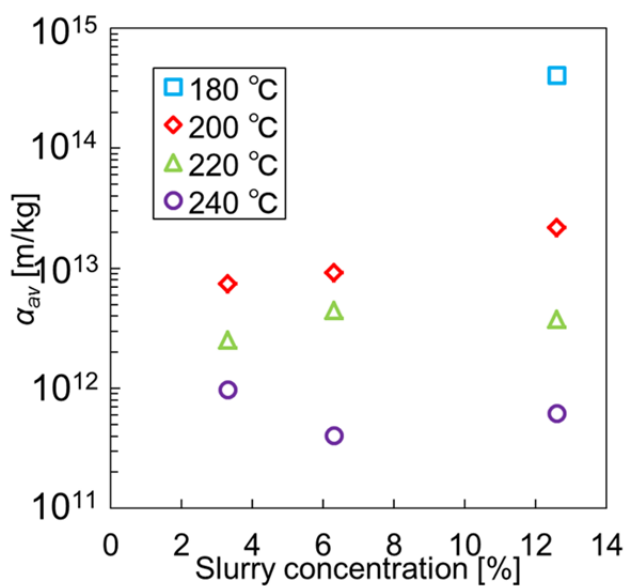


Fig.3-5 水熱処理時のスラリー濃度に対する平均濾過比抵抗 α_{av}

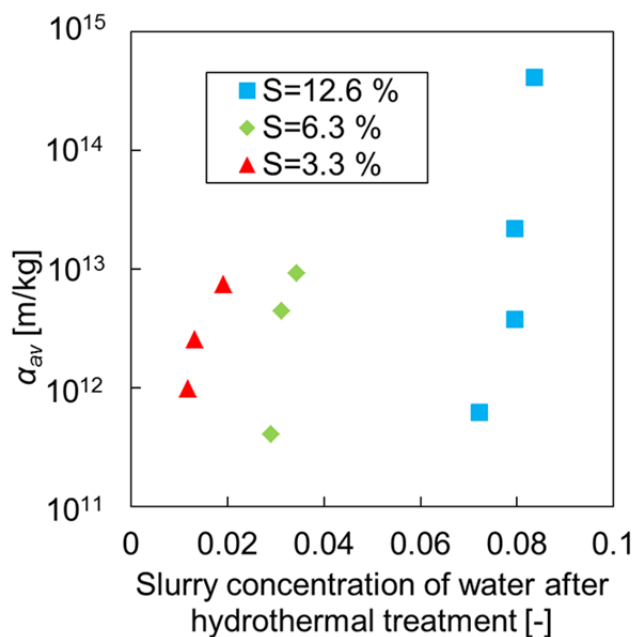


Fig.3-6 水熱処理後のスラリー濃度に対する平均濾過比抵抗 α_{av}

処理温度 180℃、200℃、220℃、240℃において処理時間を変えて水熱処理を施した後の汚泥スラリーの濾過時間に対する濾液重量を測定したところ、各処理温度において処理時間が長くなるほど濾過速度は速くなっていた。ここでも、平均濾過比抵抗 α_{av} により脱水性能の評価を行った。各処理温度において各処理時間に対する平均濾過比抵抗 α_{av} の算出結果を Fig.3-7 に示す。各処理温度において処理時間が平均濾過比抵抗に及ぼす影響は異なった。処理温度 180℃においては、処理時間が長くなるほど平均濾過比抵抗も指数的に小さくなった。処理温度 200℃においては、処理時間 5 分から 15 分では 10 分の 1 ほど平均濾過比抵抗が小さくなったが、処理時間 15 分から 60 分ではあまり平均濾過比抵抗が変化しなかった。処理温度 220℃においては、処理時間 5 分から 15 分ではやや平均濾過比抵抗は小さくなったが、処理時間 15 分から 60 分ではあまり平均濾過比抵抗は変化しなかった。さらに処理温度 240℃においては、すべての処理時間であまり平均濾過比抵抗は変わらなかった。これらのことから、処理温度が低い処理スラリーについても処理時間を長くすることで、処理温度が高い処理スラリーと同じような脱水性能を持つということが分かる。また処理温度を高くし、処理時間を長くしたとしても平均濾過比抵抗は約 10^{12} m/kg で一定となり、これ以上を脱水性能は向上しないということが言える。そのため、処理温度 180℃においては、処理時間を 60 分より長くした場合には、平均濾過比抵抗の値が約 10^{12} m/kg まで小さくなり、脱水性能が向上する可能性があることが示唆された。

汚泥 B においてスラリー濃度 18.6%、9.3%、4.6% で水熱処理した汚泥スラリーの濾過時間に対する濾液重量の測定を行うとともに、汚泥 C においてもスラリー濃度 17.2%、8.6%、4.3% で水熱処理した汚泥スラリーの濾過時間に対する濾液重量の測定をおこなった。Fig.3-8 に汚泥 A、汚泥 B、汚泥 C において処理温度を変化させて水熱処理を施した時の平均濾過比抵抗 α_{av} 算出結果を示す。各汚泥について処理温度が高くなるほど平均濾過比抵抗は小さくなった。しかしながら、各汚泥について各処理温度における平均濾過比抵抗については、平均濾過比抵抗の値は 10^n オーダーで評価を行うため、処理した汚泥の種類の違いが平均濾過比抵抗に及ぼす影響はほとんどないことが分かった。また、蒸留水未希釈の汚泥 A、汚泥 B、汚泥 C は、水熱処理時のスラリー濃度に違いがあったにも関わらず、平均濾過比抵抗の違いが見られなかった。水熱処理時の加水分解反応により汚泥の固形成分が液側へ溶けるため、スラリー濃度は水熱処理により大きく寄与し、水熱処理時のスラリー濃度ではなく、水熱処理による汚泥の固形成分を考慮したスラリー濃度が平均濾過比抵抗に及ぼす影響は大きいことが推測される。また汚泥処理場の脱水槽で投入される凝集剤の種類や量は処理場により異なるが、各処理温度において汚泥原料の違いにより平均濾過比抵抗は変わらなかったため、本研究に用いた処理場の異なる 3 種類の水熱処理汚泥においては凝集剤が脱水性能に及ぼす影響が小さい可能性があることが示唆された。

Fig.3-9 に汚泥 A、汚泥 B、汚泥 C において水熱処理時のスラリー濃度を変化させて水熱処理を施した時の平均濾過比抵抗 α_{av} 算出結果を示す。蒸留水未希釈で汚泥を水熱処理した時と同じように蒸留水を希釈した時においても平均濾過比抵抗はあまり変わらなかった。これらのことから処理した汚泥の種類の違いが汚泥の脱水性能に及ぼす影響は、水熱処理時のスラリー濃度の影響はほとんどなく、処理温度により影響は非常に大きいことが言える。

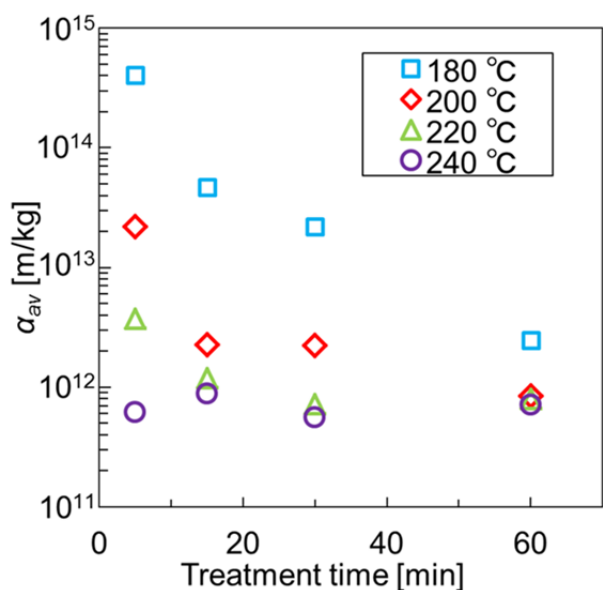


Fig.3-7 水熱処理時間に対する平均濾過比抵抗 α_{av}

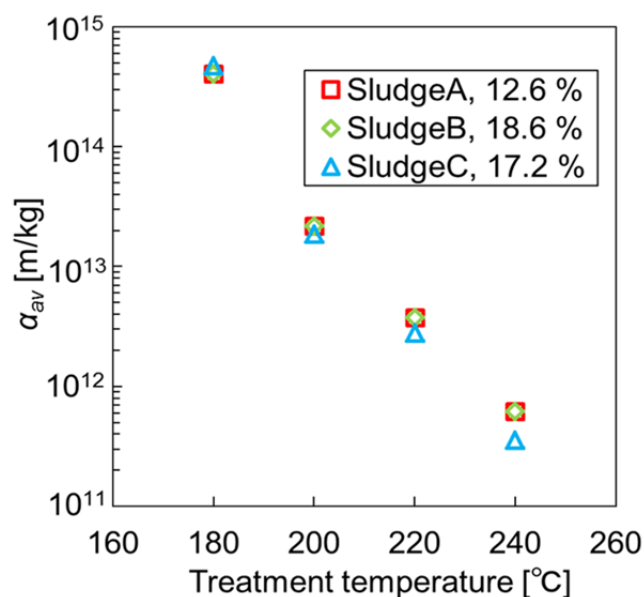


Fig.3-8 汚泥 A、汚泥 B、汚泥 C の処理温度変化時の平均濾過比抵抗算出結果

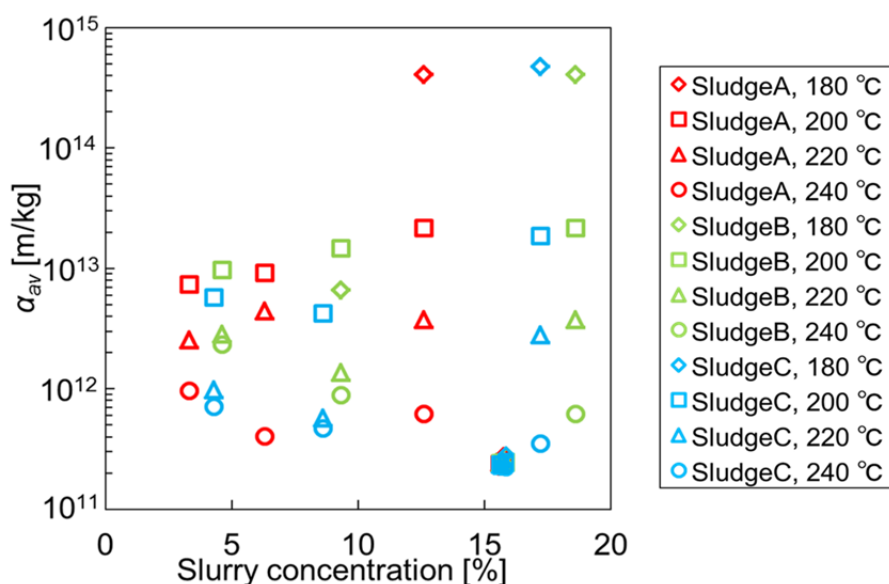


Fig.3-9 汚泥 A、汚泥 B、汚泥 C の水熱処理時のスラリー濃度変化時の平均濾過比抵抗算出結果

汚泥 B を用い、水熱処理温度 240°C、スラリー濃度 9.3%の汚泥に水熱処理を行った。その後、1h、96h、173.3h で冷却し、定圧濾過実験を行った。水熱処理後の冷却時間が長くなるにつれて濾過速度は遅くなっていること、また冷却時間が長くなるにつれて濾過終了時の濾液重量が少なくなっていることが分かった。冷却時間変化の汚泥スラリーの濾過のしにくさを考察するため、平均濾過比抵抗 α_{av} を算出した。ここで冷却時間と平均濾過比抵抗 α_{av} の関係を Fig.3-10 に示す。平均濾過比抵抗は冷却時間に対して指数的に大きくなっていることが分かる。一般的な α_{av} の評価から冷却時間 1h の汚泥スラリーはケーキ抵抗が小さく、冷却時間 96h、173.3h の汚泥スラリーはケーキ抵抗が中程度と評価することができる。このことから冷却時間変化が濾過性能に非常に影響を与えるということが分かる。

冷却時間が長くなるにつれて可溶化率が低くなっていることが分かる。先述の条件で冷却した汚泥スラリーの水熱処理時のスラリー濃度は、当然のことながらそれぞれほぼ変わらない。そのため、可溶化率が低くなっていくことは、冷却時間が長くなるにつれてケーキ中から固形成分が析出していくことを示している。この結果を Fig.3-11 に示す。この結果より、冷却時間が長くなるにつれて濾過終了時の濾液重量が少なくなるのは、濾液重量の減少分だけケーキ中に析出していることが考えられる。このため、冷却時間とともにケーキ体積が増えたことが、濾過速度が遅くなり、濾過時間も長くなる原因の一つと考えられる。

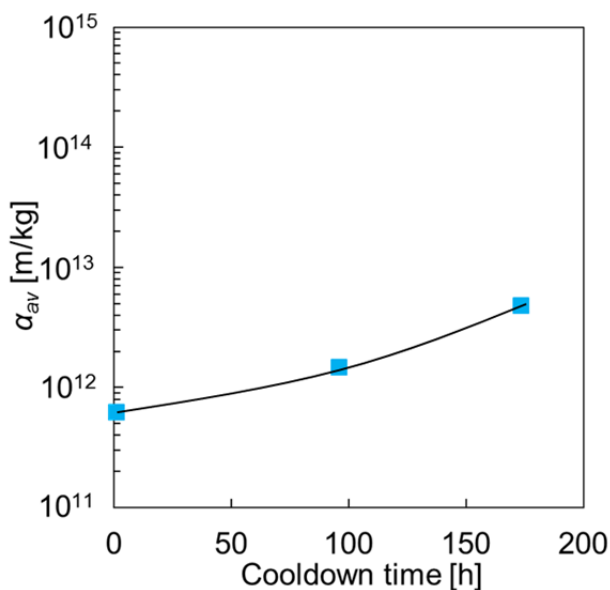


Fig.3-10 冷却時間変化時の平均濾過比抵抗 α_{av}

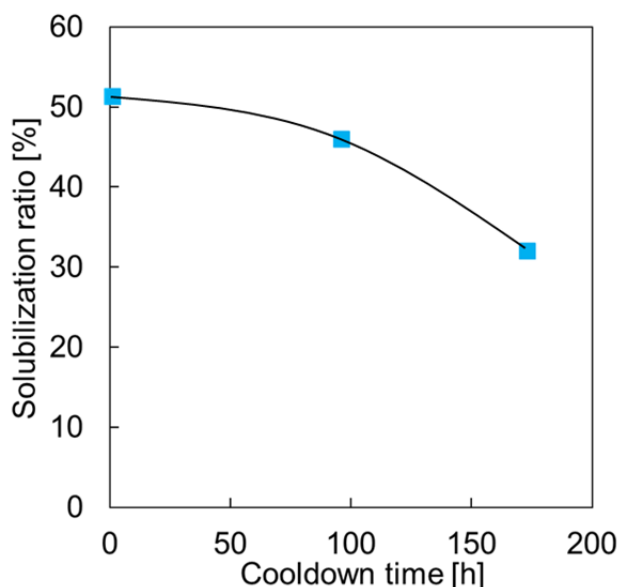


Fig.3-11 冷却時間変化時の可溶化率測定結果

冷却時間と水熱処理スラリーの濾過性について詳細な考察を行うために、濾過性能のパラメーターの一つである粒度分布測定を行った。冷却時間変化ごとに乾燥ケーキの粒度分布を測定した結果を Fig.3-12 に示す。冷却時間とともに乾燥ケーキ中に含まれる粒子径は大きくなった。一般にケーキ中に含まれる粒子の粒子径が大きい方が濾過速度は速くなるが、粒子径が一番大きいスラリー、つまり冷却時間が一番長いスラリーほど濾過速度が遅くなっている。このことより、ケーキ体積、ケーキ中に含まれる粒子数、粒子径のパラメーターを用いて考慮すると、濾過速度が遅くなったのは、粒子径における影響よりも、ケーキ体積、ケーキ中に含まれる粒子数による影響の方が大きかったのではないかと考えられる。

水熱処理後のスラリーの粒子径（メジアン径）に対する平均濾過比抵抗の関係を Fig.3-13 に示す。一般的に粒子径が小さいスラリーの方が脱水性能は悪くなることが分かっている。しかし水熱処理後のスラリーの粒子径が小さくなるほど平均濾過比抵抗は小さく、つまり脱水性能は向上しており、一般論と相反する結果となった。様々な処理条件で汚泥に水熱処理を施しており、どの処理条件においても粒子径が小さくなるほど脱水性能が向上しており、実験操作は正確であるということが窺える。また水熱処理は汚泥に加水分解反応を施していることから、処理温度が高く、また処理時間が長くなるほどスラリーの粒子径は小さくなる。そのため、水熱処理後のスラリーの粒子径が脱水性能に与えている影響以上にスラリー濃度や粒子性状が脱水性能に影響を与えているものと考えられた。

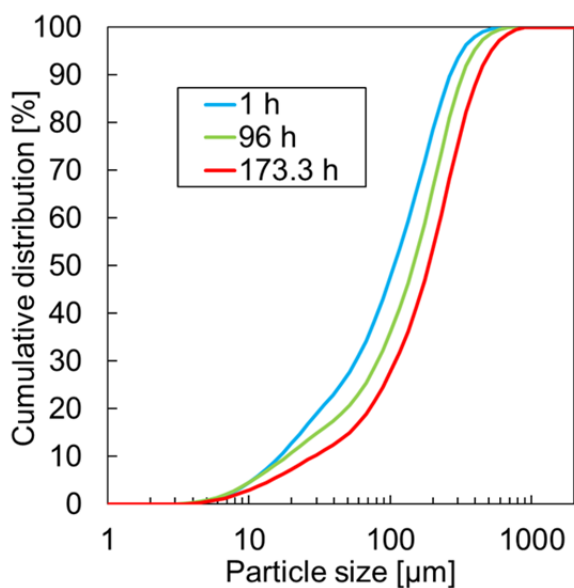


Fig.3-12 冷却時間変化時粒度分布測定結果

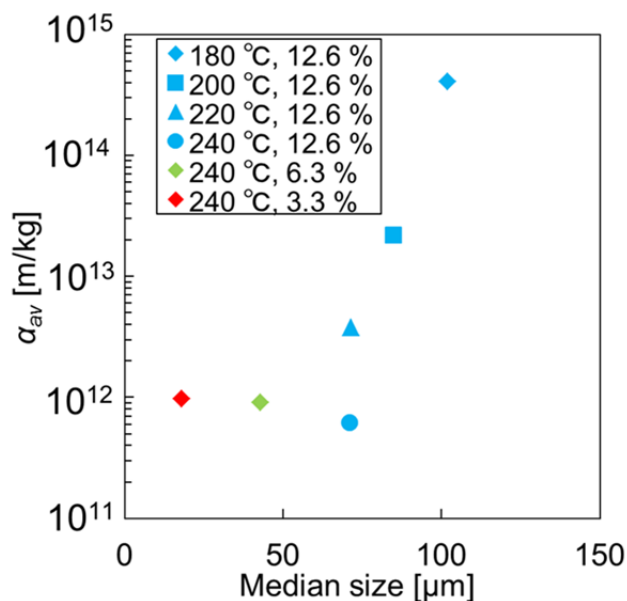


Fig.3-13 粒子径変化時の平均濾過比抵抗 α_{av}

上述の結果より水熱処理時のスラリー濃度と水熱処理後のスラリー濃度の両方により平均濾過比抵抗の値が決定されることが示唆されるため、処理前後のスラリー濃度と脱水性能の関係について検討を行った。ここで水熱処理時のスラリー濃度と水熱処理後のスラリー濃度の比（式 3-3）に着目した。

$$\frac{\text{水熱処理後のスラリー濃度}}{\text{水熱処理前のスラリー濃度}} \quad (3-5)$$

(3-2)の可溶化率の定義式は下記の(3-6)のように表すことができる。

$$\text{可溶化率} = 1 - \frac{\text{水熱処理後の脱水汚泥乾燥重量}}{\text{水熱処理に用いた汚泥試料乾燥重量}} = 1 - \frac{\text{水熱処理後のスラリー濃度}}{\text{水熱処理前のスラリー濃度}} \quad (3-6)$$

(3-6)からも分かるように水熱処理時のスラリー濃度と水熱処理後のスラリー濃度の比は可溶化率に関係していることが分かる。そこで可溶化率に対する平均濾過比抵抗の関係を Fig.3-14 に示す。図には A だけでなく汚泥 B、汚泥 C についても示す。水熱処理温度、水熱処理時間、水熱処理時のスラリー濃度、汚泥原料の処理条件が異なっても、可溶化率 0.3 から 0.5 程度において平均濾過比抵抗は、可溶化率に対して指数的に小さくなる傾向が見られ、平均濾過比抵抗は可溶化率に大きく影響を与えることが示唆された。しかし特に低い可溶化率において α_{av} のばらつきが見られ、同じ可溶化率でも α_{av} が大きく異なる場合もあった。また平均濾過比抵抗は可溶化率により決まっているため、汚泥原料が異なっても、可溶化率が分かれば平均濾過比抵抗を求めることができ脱水性能の良し悪しを評価できる可能性があることが示唆される。

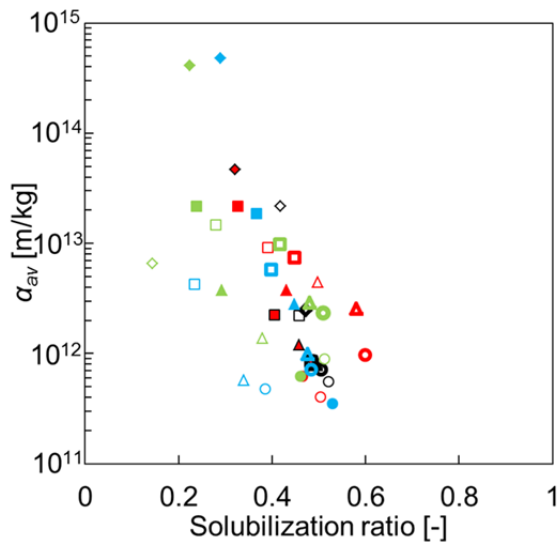
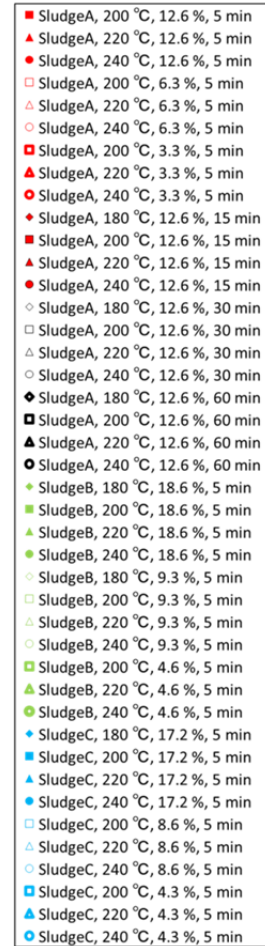


Fig.3-14 可溶化率に対する平均濾過比抵抗 α_{av}



水熱処理後のスラリー粘度に対する平均濾過比抵抗 α_{av} を Fig.3-15 に示す。スラリー粘度が大きくなるほど平均濾過比抵抗は大きくなり、またスラリー粘度に対して指数的な関係が見られた。水熱処理後のスラリーの粘度に対する α_{av} のばらつき ($R^2=0.98$) は、Fig.3-14 において見られた可溶化率に対する α_{av} のばらつき ($R^2=0.72$) よりも小さく、可溶化率に比べて水熱処理後のスラリー粘度の方が平均濾過比抵抗に影響を与えている可能性があることが示唆され、可溶化率は水熱処理時のスラリー濃度と水熱処理後のスラリー濃度の比と関係があり、スラリー粘度と可溶化率はスラリー濃度に関係していることが示唆された。

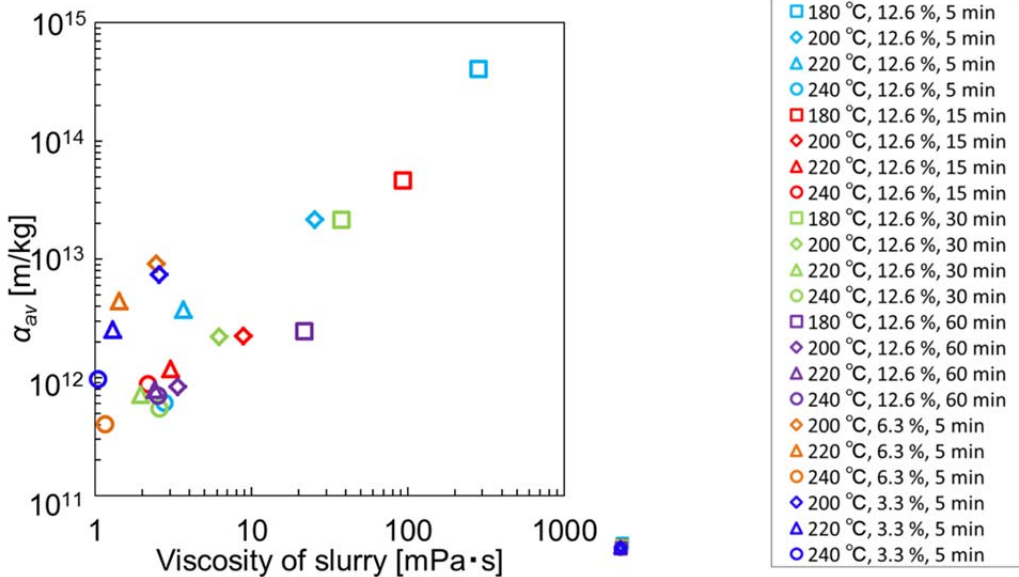


Fig.3-15 スラリー粘度に対する平均濾過比抵抗 α_{av}

このことから、Fig.3-16 にスラリー粘度と可溶化率の関係性について示す。スラリー粘度と可溶化率には帯状のような関係性が見られたものの、可溶化率に対してスラリー粘度のばらつきは大きく、水熱処理後のスラリー粘度と可溶化率に密接な関係があるとは言い難いことが分かった。

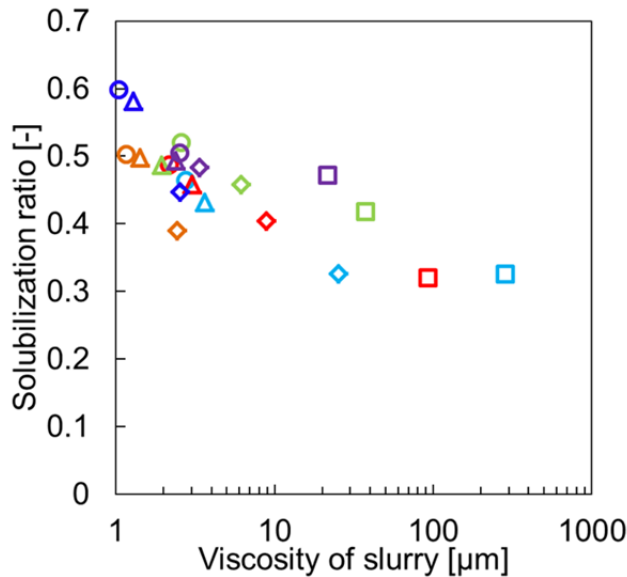


Fig.3-16 スラリー粘度に対する可溶化率

処理温度 180℃、200℃、220℃、240℃に対してスラリー濃度を 3.3%、6.3%、12.6%に変化させて汚泥 A に 5 分間水熱処理を施し、定圧濾過実験を行ったことにより得られた圧搾ケーキの重量と水熱処理時に用いた投入汚泥の重量から求めた減容化率算出結果を Fig.3-17 に示す。各処理温度においてスラリー濃度が低い汚泥スラリーほど、より減容化されることが分かり、各スラリー濃度において水熱処理温度が高くなるほど減容化率も大きくなっていることが分かった。またスラリー濃度 12.6%の汚泥 A を処理温度 180℃、200℃、220℃、240℃に対して処理時間 5 分、15 分、30 分、60 分に変化させて水熱処理を施した汚泥スラリーの減容化率を Fig.3-18 に示す。処理温度 200℃において処理時間が長くなるほど減容化率は大幅に大きくなったが、処理温度 220℃、220℃においては処理時間が長くなっても減容化率約 20%ではほぼ変わらなくなっており、60 分以上に処理時間を長くしても減容化率は約 20%以上に増えないことが明らかとなった。これらのことから、水熱処理技術を用いた汚泥処理プロセスにおいて焼却を行わずにそのまま埋め立て処理を行う場合、大幅に汚泥が減容化されていることから埋め立て処理にかかるコストを大幅におさえることができることが示唆された。

Fig.3-19 に得られた脱水ケーキの含水率と高位発熱量の関係を示す（汚泥 A、スラリー濃度 12.6%、処理時間 5min の場合の結果）。脱水ケーキの含水率は圧搾後のケーキを 105℃の乾燥器内で乾燥し、その重量変化より算出を行った。また、ケーキの高位発熱量はボンベ熱量計を用いて計測を行っている。図に示すように用いた汚泥の含水率は 85%以上で燃料なしでは焼却することができないのに対して、水熱処理条件に関わらず、処理後の脱水ケーキの発熱量は 15 MJ/kg を超えており、燃料なしで自燃が可能であることが明らかとなった。

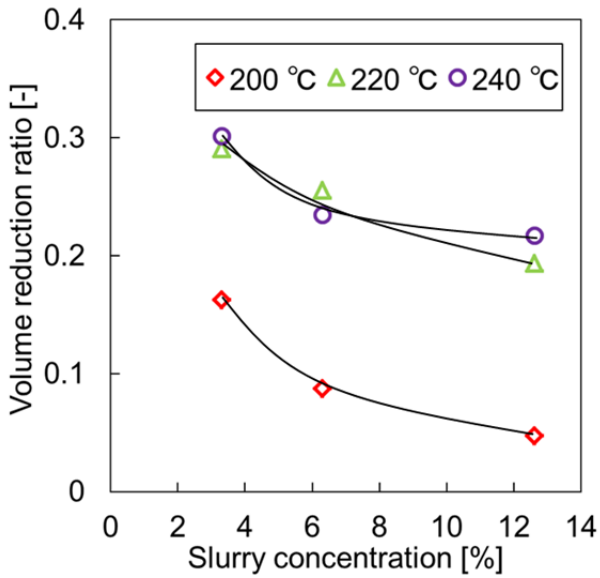


Fig.3-17 スラリー濃度変化時の減容化率

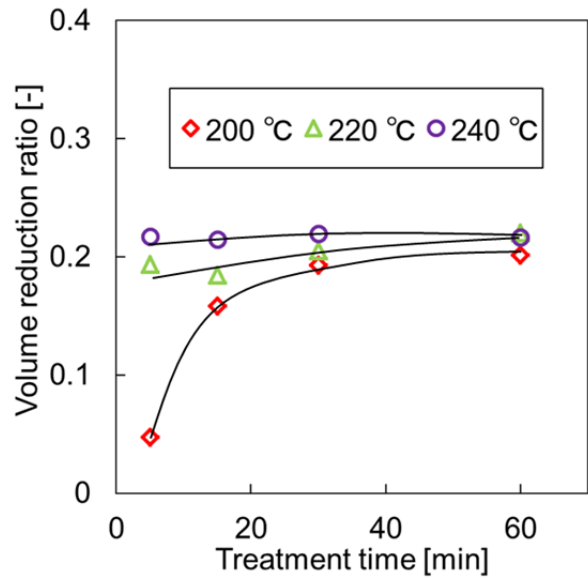


Fig.3-18 処理時間変化時の減量化率

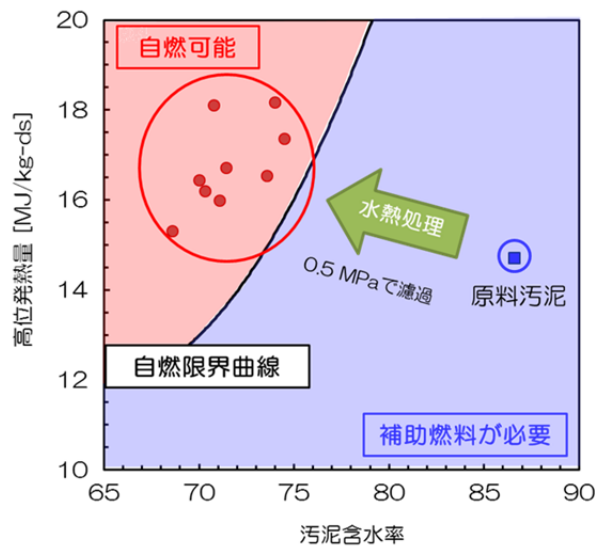


Fig.3-19 水熱処理脱水ケーキの含水率と高位発熱量の関係

3-3-2 乾燥実験

気流流通型乾燥実験により得られた乾燥時間と試料含水率の関係を Fig.3-20 に示す。含水率 0.5kg/kg に達するまでの時間は未処理汚泥、20min 処理汚泥、40min 処理汚泥の順に、500min、390min、350min と加圧熱水処理時間が長くなるにつれて短くなっている。試料により初期含水率が若干異なっているため、それぞれの試料の乾燥特性曲線を Fig.3-21 に示す。乾燥特性曲線はそれぞれの試料の含水率における乾燥速度を比較したものである。図に示すように 473K で処理を行った試料については処理時間により大きな乾燥速度の変化は見られなかった。しかしながら、未処理試料と水熱処理試料を比較した場合、明らかに水熱処理を行った試料の乾燥速度は速い。特に含水率 10-20%程度においては乾燥速度に約 2 倍の差が見られている。以上のように汚泥に水熱処理を行うことで、脱水性能を向上することが可能であ

るだけではなく、脱水後の乾燥においても優位性が見られた。汚泥に水熱処理を行うことで処理残渣の乾燥速度は大幅に向上し、含水率が 10-20%の範囲において乾燥速度は約 2 倍も異なっていた。ただし、473K の水熱処理温度において処理時間は乾燥速度に大きな影響は与えなかった。今回の実験においては水熱条件および乾燥条件が限定的であるため、今後は水熱処理条件や乾燥条件が処理汚泥の乾燥特性に与える影響について詳細に検討を行う必要がある。

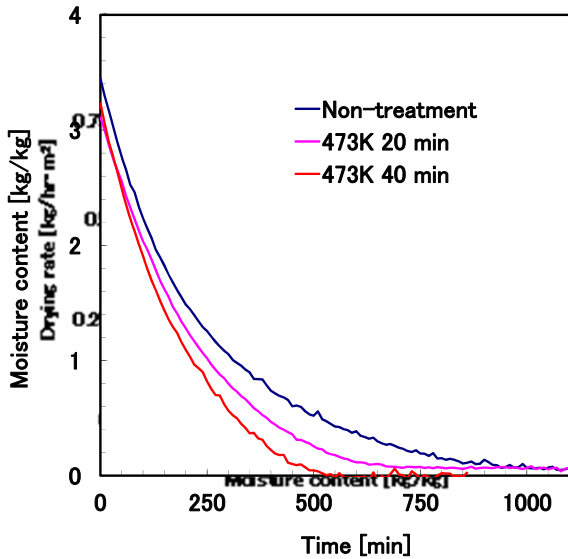


Fig.3-20 乾燥時間に対する含水率変化

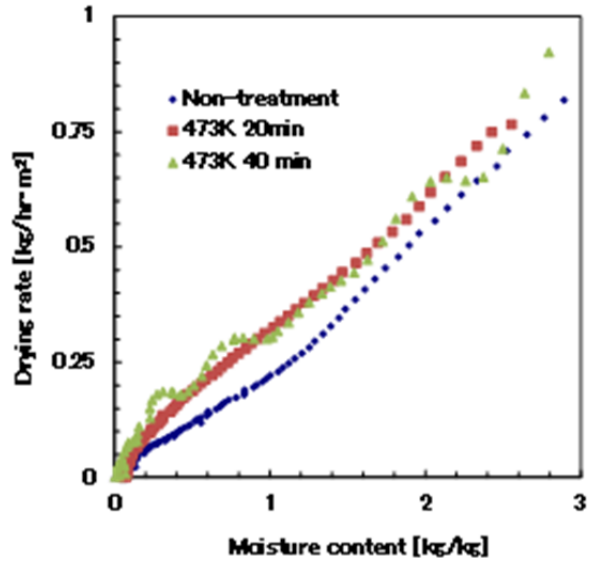


Fig.3-21 水熱処理汚泥の乾燥特性曲線

3-4 まとめ

脱水消化汚泥を原料として水熱処理を行い、得られた処理スラリーの脱水および乾燥実験を試みた。以下に得られた知見をまとめて示すとともに、ISTS 構築に対する考察を示す。

● 水熱処理条件と処理スラリーの脱水性能

水熱処理条件により水熱処理スラリーや水熱処理固体残渣の性状が大きく異なるため、水熱処理スラリーの脱水性能も大きく異なる。ただし、水熱処理温度が高く、水熱処理時間が長くなるほど脱水性能は向上し、水熱処理温度が低くても水熱処理時間を長くすることで脱水性能を大きく向上させることが可能であることが明らかとなった。また、脱水性能に関しては汚泥種に関わらず、この傾向が見られることから、ISTS を目的とする場合には水熱処理温度を低くし、処理時間を長くすることでエネルギー的なメリットが得られることが示唆された。

● 水熱処理条件と乾燥性能

第 2 章において水熱処理を行うことで固体残渣表面は親水性になることを示したが、水熱処理残渣の乾燥実験を行ったところ汚泥に水熱処理を行うことで処理残渣の乾燥性能が向上することが明らかとなった。また、乾燥速度は処理時間が長くなった場合においてもほとんど変化が見られないことが明らかとなった。現段階では乾燥メカニズムの詳細は明らかになってはいないが、水熱処理により粒子径が小

さくなっていることが乾燥速度向上の原因の一つであると考えられる。

水熱処理スラリーの脱水性能および水熱処理固体残渣の乾燥性能や発熱量は、脱水動力や水熱処理残渣の利用方法を考える上で非常に大きな評価パラメーターである。水熱処理条件に関わらず水熱処理後の圧搾ケーキの発熱量は自燃可能なレベルに達しており、また水熱処理残渣の乾燥性能も向上することが明らかとなった。さらに脱水性能は水熱処理温度が低温でも処理時間を長くすることで向上可能であることも明らかになった。脱水性能や処理スラリーの発熱量および乾燥性に加えて ISTS 構築において水熱処理に要するエネルギーを考慮して総合的に判断すると、180℃で 60min の水熱処理で十分対応が可能であることが示唆された。

4. 水熱処理残渣による水溶液中のアンモニア吸着の性能

4-1 はじめに

水熱処理後の固体残渣はエネルギーとしての利用が考えられるものの、水熱処理後の固体残渣は乾留処理により製造した汚泥炭化物よりも高い BET 比表面積を有していることから、メタン発酵廃液のアンモニア吸着に利用できれば水熱処理を用いた汚泥処理プロセスにおける一つのメリットとなる。しかしながら水熱処理後の汚泥固体残渣をアンモニアの吸着剤として用いた研究報告はなく、固体残渣の吸着剤としての性状も明らかにされていない。そのため本章では、汚泥の水熱処理実験を行い、得られた固体残渣の BET 比表面積を測定するとともにアンモニア吸着性能の評価を行った。

4-2 実験装置および実験方法

水熱処理実験の実験装置には、2 章、3 章と同様にマイルストーンゼネラル社製 ETHOS を用いた。また、汚泥試料として、2 章、3 章で用いた汚泥 A を使用し、水熱処理を行っている。水熱処理実験では HPV に試料攪拌用スターラーを入れ、サンプル 20g を投入し、所定の処理温度、時間で水熱処理を行った。水熱処理温度は 453-513K で変化させ、処理時間は 5min とした。水熱処理スラリーは 3 章で説明を行った定圧濾過装置を用いて濾過することにより濾液と固体残渣に分離した後、固体残渣についてはヤマト科学株式会社製の定温乾燥機 DY440 を用いて、353K で 24h の乾燥を行った。乾燥前後の水熱処理残渣を Fig.4-1 に示しておく。

水熱処理により得られた水熱処理固体残渣の細孔構造を調べるため、乾燥後の固体残渣はすり鉢で粉碎した後、篩で分級を行った。比表面積測定においては、乾燥水熱処理固体残渣試料をマントルヒーターで 423K、1h の脱気を行った後、全自動ガス吸着量測定装置 NOVA4200e を使用し、細孔分析を行った。また、比較の試料として 873K で乾留処理を施した汚泥炭化物も同様の実験を行っている。

一方、アンモニアの吸着実験においては、乾燥、分級した固体残渣を用いた。今回用いた試料は乾燥、分級のみであり、水洗浄等の特別な処理は全く施していない。実験では試料 0.3g をアンモニア濃度約 162、1380、3320mg/L のアンモニア水 10ml に投入し、Fig.4-2 に示す恒温振盪浴槽機を用いて、試料を攪拌しながらアンモニアの吸着を行った。ここで振盪速度は 100/min で一定とした。吸着挙動は吸着温度により大きく変化することが知られていることから、吸着温度を 278-328K で変化させ、吸着実験を実施した。アンモニアの濃度については吸光度式水質測定器(WTW 製 PhotoLab 6100VIS)を用いて、光学的に測定している。また、水熱処理残渣のアンモニア吸着性能と比較するため、東洋紡株式会社製のアンモニア吸着剤セルフライン N と 873K で乾留処理を施した汚泥 A の炭化物を用い、同様の吸着実験を行った。セルフライン N はアンモニアを化学吸着する繊維状の吸着剤である。



Fig.4-1 乾燥前後の水熱処理固体残渣

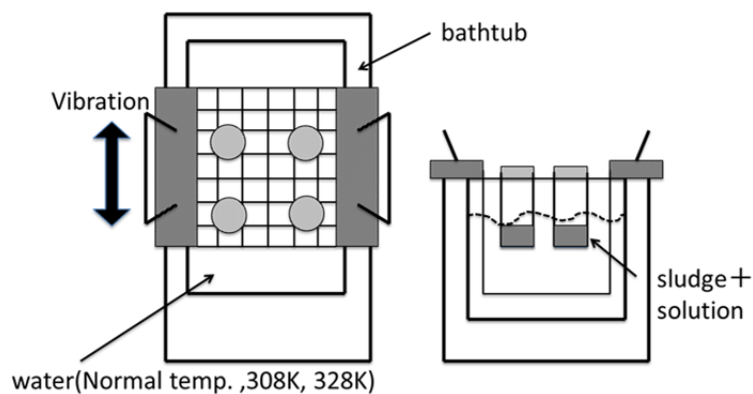


Fig.4-2 恒温振盪浴槽機概略図

4-3 実験結果および考察

Fig.4-3 に水熱処理温度と得られた水熱処理残渣乾燥物の BET 比表面積の関係を示す。水熱処理を行っていない乾燥汚泥の比表面積は約 $4\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔の発達はほとんど見られなかった。水熱処理を行うことにより比表面積は増大し、また、水熱処理温度が高くなるとともに線形的に BET 比表面積が増大する傾向が見られた。ただし、 493 K 以上の処理温度で得られた乾燥残渣の BET 比表面積には大きな違いが見られなかった。これは水熱処理による有機物の可溶化により細孔が増大したものと考えられる。ただし、市販吸着材の BET 比表面積に比べると極めて小さく、最大でも $36\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であった。

Fig.4-4 に水熱処理残渣の積算細孔比表面積、Fig.4-5 に積算細孔容積を示す。両図とも横軸は細孔直径を示しており対数表示となっている。参考のため 873 K で炭化処理した汚泥 A の細孔径分布も併せて図に示した。 873 K で炭化した汚泥炭化物の比表面積は 473 K で水熱処理を行った固体残渣とほぼ同等の比表面積を有しているものの、汚泥炭化物の細孔は 50 nm 以下のメソ孔が発達しているのに対して水熱処理を施すことにより $30\text{--}400\text{ nm}$ のマクロ細孔が発達していることがわかる。また、水熱処理温度が高くなるとともに、マクロ孔の発達が顕著であり、 453 K で処理した固体残渣の 3 倍ほど大きな比表面積を有していることが分かった。水熱処理条件に関わらず 400 nm 以上のマクロ孔の発達は抑制されており、特に水熱処理温度が低い 453 K の処理においては比表面積の増大はほとんど見られなかった。水熱処理を行った

処理残渣にはメソ孔やマイクロ孔の発達はほとんど見られず、炭化処理で得られた汚泥炭化物とは細孔の大きさや分布において大きな差が見られた。細孔容積で比較すると温度が高くなるほど 400nm 以上の細孔容積が急激に増大している傾向が見られ、水熱処理においては比較的大きな細孔がほとんどであることが明らかとなった。

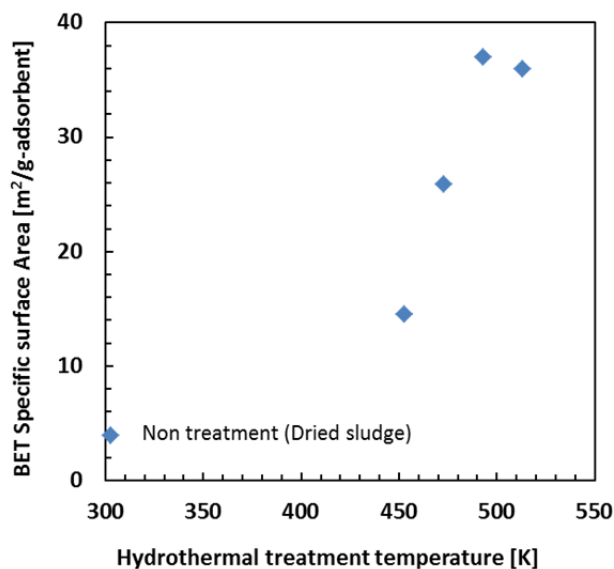


Fig.4-3 水熱処理温度と BET 比表面積の関係

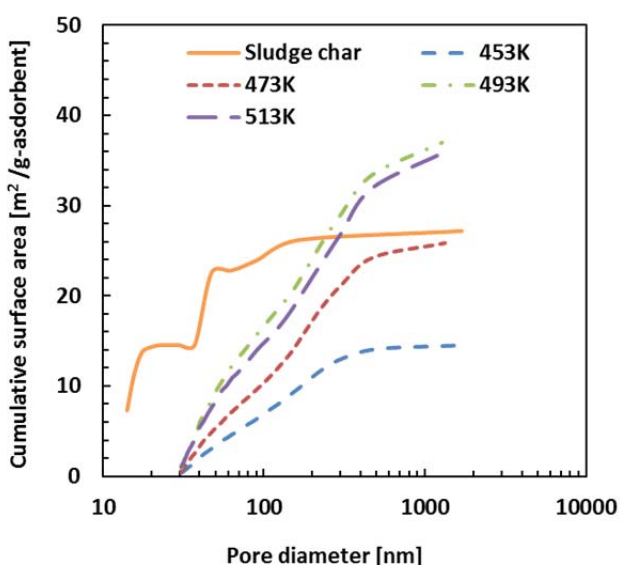


Fig.4-4 異なる水熱処理温度で得られた乾燥水熱固体残渣の積算 BET 比表面積

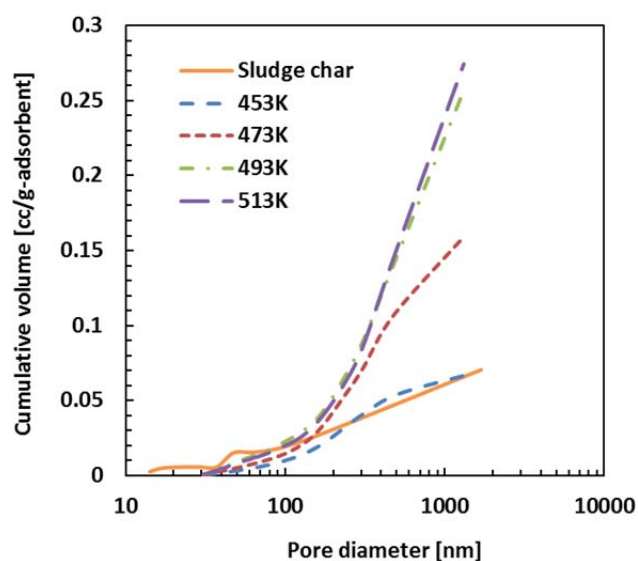


Fig.4-5 異なる水熱処理温度で得られた乾燥水熱固体残渣の積算細孔容積

Fig.4-6 に乾燥水熱処理残渣の水溶液へのアンモニア溶出挙動を示す。水熱処理残渣は濾過した後、0.3g の乾燥ケーキを 10ml の蒸留水に浸し、水溶液のアンモニア濃度の測定を行っている。図には水熱処理を行わない場合の乾燥汚泥のアンモニア溶出挙動についても示してある。単に乾燥し汚泥を蒸留水に浸した場合には、汚泥中に含まれるアンモニアは蒸留水側に溶出し、アンモニア濃度は最大で 25 mg/L に達

した。一方、水熱処理を乾燥水熱処理残渣のアンモニア溶出量は処理温度に対してバラつきがあるものの乾燥汚泥の 1/4-1/5 以下であった。水熱処理を行った場合の方が濾液中のアンモニア濃度は高くなるのに対して、固体中にもアンモニアが含まれているものの、固体中に含まれているアンモニア量は減少していることが明らかとなった。乾燥処理だけでアンモニアの脱着挙動およびアンモニア溶出量が異なっていることから、水熱処理によるアンモニア吸着状態は通常の汚泥と異なっていることが示唆された。また、平衡アンモニア濃度は異なるものの、乾燥汚泥、乾燥水熱処理残渣に関わらず、アンモニアが水溶液に溶出する速さはほとんど変わらず、約 50h で平衡に達していることから、固体中に含まれるアンモニアの存在形態は異なっているものと考えられる。

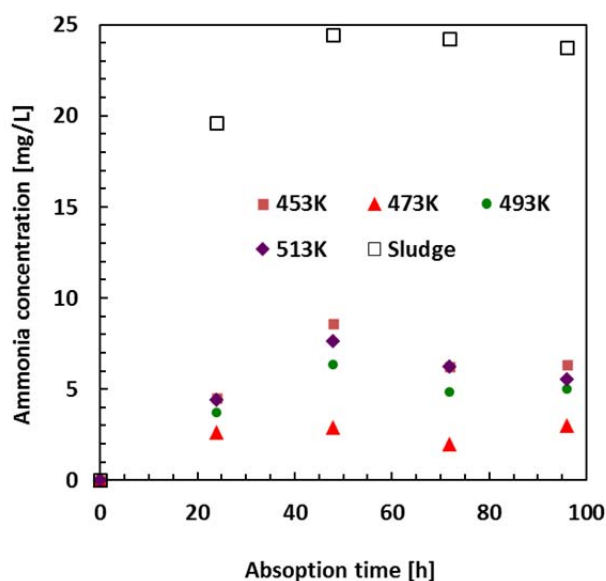


Fig.4-6 水熱処理温度とアンモニア溶出挙動の関係

Fig.4-7 に吸着時の吸着温度と吸着時のアンモニア濃度の経時変化を示す。ここでは 493K で処理を行った乾燥水熱処理残渣のアンモニア吸着挙動を示している。吸着時の温度により吸着挙動は大きく異なっており、常温 (298K 程度) よりも、308K に加温した方がアンモニアの吸着量が多く、さらに加温した 328K においては吸着量が急激に減少した。一般的に物理的に吸着する場合には吸着時の温度が低いほど吸着量が増大するため、水溶液中のアンモニアは乾燥水熱処理残渣と化学的に吸着していることが示唆された。2 章に示した乾燥水熱処理残渣表面の官能基は水熱処理を行うことで親水性 OH 基が増大していることから、水溶液中のアンモニアは乾燥水熱処理残渣表面で OH 基にトラップされているものと考えられる。ただし、吸着時の温度が高くなると吸着できないため吸着量が大幅に低下したものと考えられる。

Fig.4-8 から Fig.4-10 に異なる水熱処理温度で得られた乾燥水熱処理残渣のアンモニア吸着挙動を示す。初期のアンモニア濃度は異なっており、それぞれ 162mg/L、1380mg/L、3320mg/L となっている。また、参考のため、汚泥活性炭および市販のアンモニア吸着剤であるセルファインのアンモニア吸着挙動についても併せて示しておく。水溶液に乾燥水熱処理残渣を浸した場合における平衡アンモニア濃度は 5mg/L 程度であることから、それよりも高いアンモニア水溶液中においてはアンモニアの濃度低下が見られた。

初期のアンモニアの濃度に関わらず、アンモニアの平衡吸着濃度はほぼ同じであり、乾燥水熱処理残渣のアンモニア吸着性能はほとんど変わらないことが明らかとなった。また、水熱処理時の温度により処理時の温度が高い方が、アンモニアの吸着量は若干多いものの、BET 比表面積の違いで見られたように顕著な差が見られるわけでは無かった。一方、汚泥炭化物の吸着エネルギーは乾燥水熱処理残渣よりも低く、高濃度のアンモニア水からの吸着能力は極めて低いものであった。これは乾燥水熱処理残渣の表面は親水性を有しているのに対して、比較的小さな細孔を有しているものの汚泥活性炭の表面は疎水性であることが原因であると考えられる。アンモニア除去用の吸着剤セルファインの吸着能は水熱処理残渣の吸着能よりも優れており、また吸着速度も速いことが分かった。

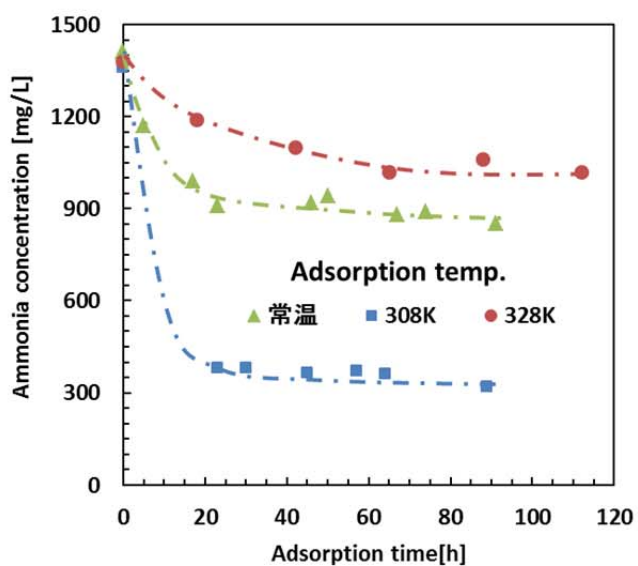


Fig.4-7 吸着時の温度とアンモニア濃度の経時変化

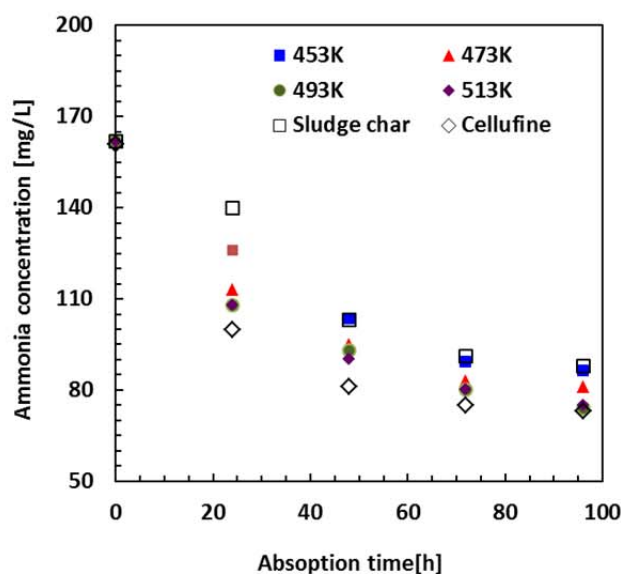


Fig.4-8 水熱処理温度とアンモニア吸着挙動の関係
(初期濃度 162mg/L)

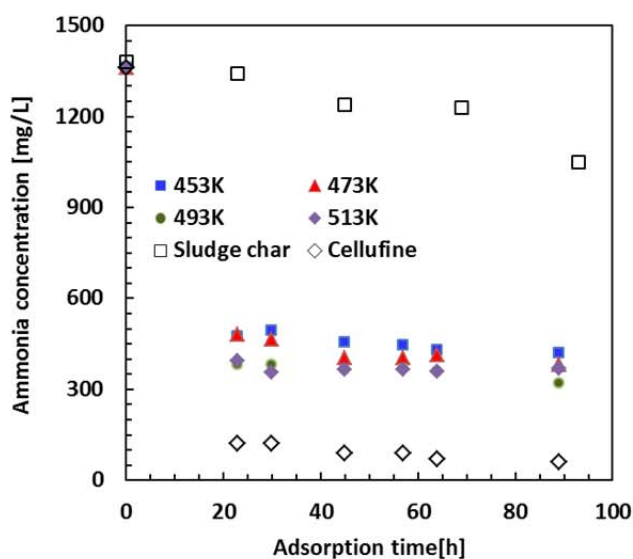


Fig.4-9 水熱処理温度とアンモニア吸着挙動の関係
(初期濃度 1380mg/L)

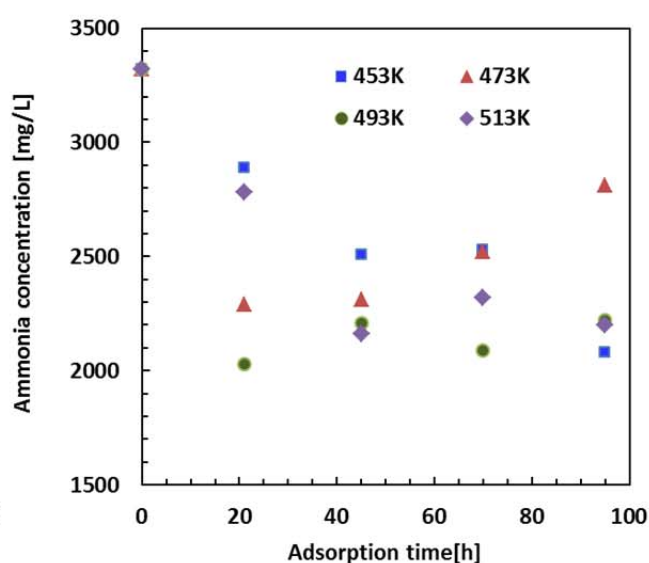


Fig.4-10 水熱処理温度とアンモニア吸着挙動の関係
(初期濃度 3320mg/L)

Fig.4-11 に平衡アンモニア濃度とアンモニア吸着量の関係を示す。平衡アンモニア濃度に対するアンモニア吸着量は水熱処理温度により若干の違いは見られたが、493K 以上の水熱処理を行った乾燥水熱処理残渣のアンモニアの吸着特性はほとんど変わりがなかった。また、最大の吸着量については水熱処理温度に寄らずほぼ一定であることも明らかとなり、低温で水熱処理を行ってもアンモニアの吸着能があることが明らかとなった。

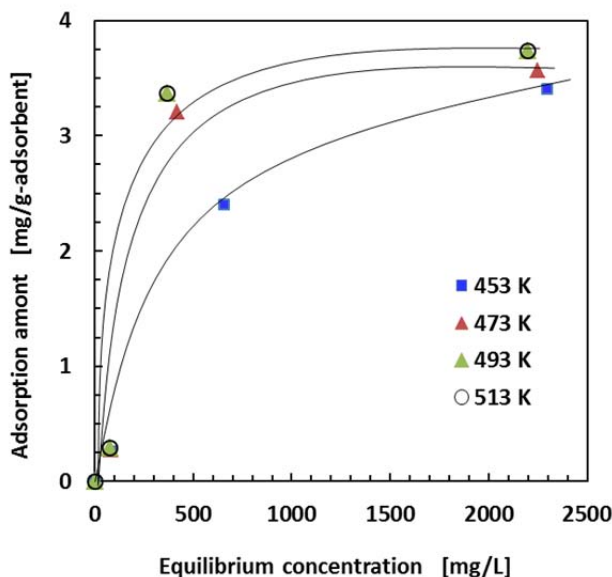


Fig.4-11 水熱処理温度とアンモニア吸着量の関係

Fig.4-12 にアンモニア吸着後、吸着物を蒸留水に含浸させた場合の水溶液のアンモニア濃度の経時変化を示す。ここで水溶液の温度は 328K で一定にした。アンモニアを吸着させた乾燥水熱処理残渣からのアンモニアの溶出が確認され、水熱残渣により吸着された水熱処理残渣は弱い結合により吸着されていることが示唆された。水熱処理温度によりアンモニアの吸着量に大きな違いが見られなかったため、アンモニアの脱着挙動もほぼ同じであった。ただし、水熱処理残渣に吸着されたアンモニアの脱着速度は極めて遅く、200h 脱着しても平衡に達することは無かった。アンモニアの吸着量が少ない汚泥炭化物を投入した場合のアンモニア濃度はすぐに平衡に達し、アンモニア濃度も低かった。一方、アンモニア吸着量の最も多いセルファインについては脱着速度は遅く、また脱着量も少なかった。これはセルファインが化学的にアンモニアを吸着する吸着剤であるためである。

Fig.4-13 に脱着温度と脱着時のアンモニア濃度の関係を示す。ここでは 493K で水熱処理を行ったアンモニア吸着後の水熱処理残渣を含浸させた場合の結果を示す。脱着時の水溶液温度によりアンモニアの溶出挙動は異なっており、脱着温度が低い方が脱着量が少ないことが明らかとなった。ただし、常温 (298K) における脱着挙動と 308K における脱着挙動はほとんど同じであり、328K で脱着を行った場合の約半分程度であった。脱着温度が低い場合においても脱着速度は遅く、アンモニア濃度は徐々に上昇している傾向が見られた。

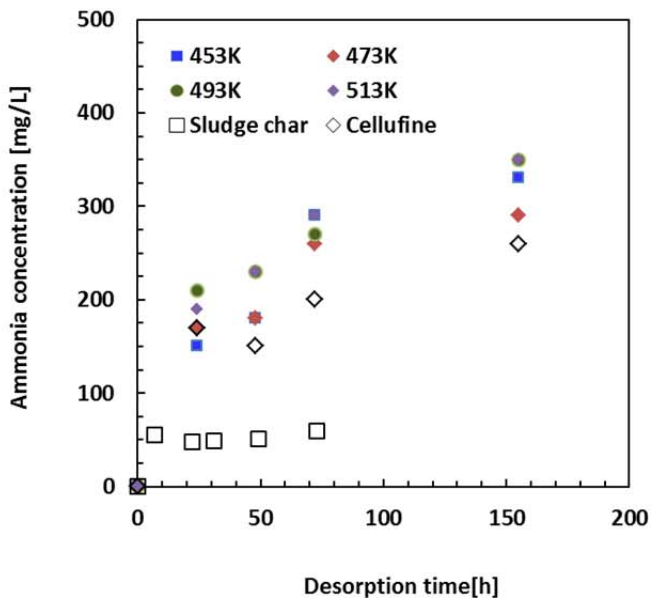


Fig.4-12 水熱処理温度とアンモニア脱着挙動の関係

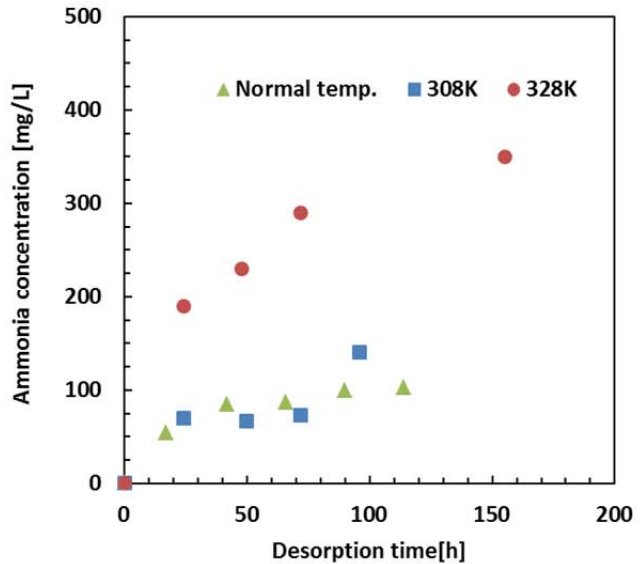


Fig.4-13 脱着時の温度とアンモニア濃度の経時変化

Fig.4-14 に実験で使用した吸着物の吸着および脱着量を示す。脱着量については脱着時間が長いことから脱着時の近似曲線から外装し算出を行っている。上述したように 308K の吸着温度において最も吸着量が多く、また水熱処理温度が高いほど吸着量が多い結果となった。ただし、308K の吸着温度においては水熱処理時の温度に関わらずアンモニアの吸着量に大きな差は見られなかった。また、308K で吸着した場合の脱着割合が少なくなっていることから、308K における吸着においては粒子表面において化学的に吸着が行われていることが考えられる。アンモニア吸着用のセルファインの吸着量は水熱処理残渣に比べて多いものの、吸着量については約 1.3 倍程度にとどまっていた。汚泥活性炭の吸着量が最も少なく、また吸着温度とともに吸着量が少なくなっていることからアンモニアは物理的に吸着されたものと考えられるが、脱着割合が少ないため、吸脱着メカニズムについては今後の検討課題となる。

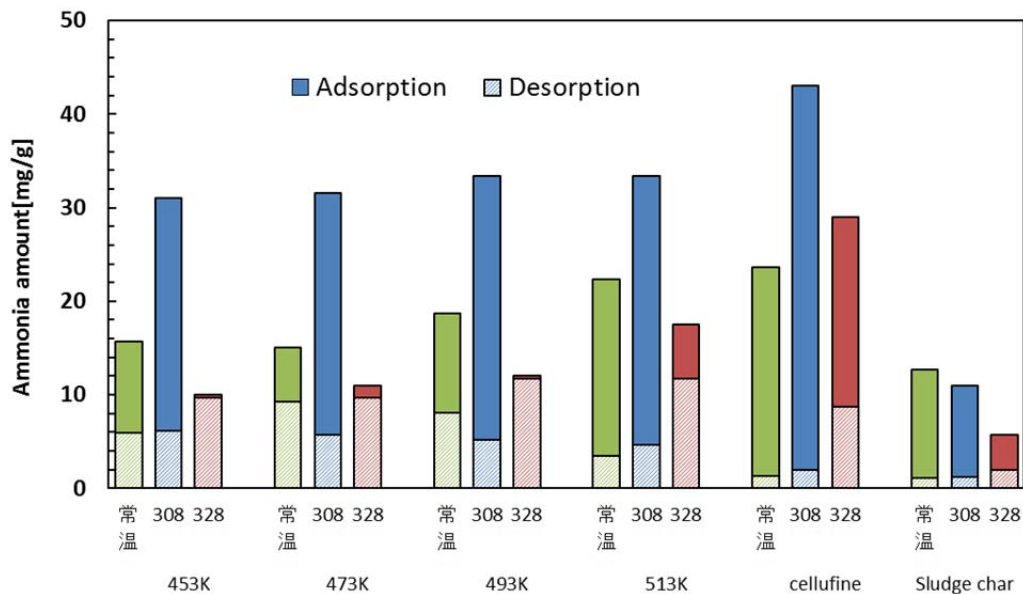


Fig.4-13 アンモニア吸着量と脱着量の関係

4-4 まとめ

脱水汚泥を原料として水熱処理を行い、得られた水熱処理残渣のアンモニア吸着・脱着性能について評価を行い以下の知見が得られた。

- 水熱処理温度を高くするとともに、乾燥水熱処理残渣の BET 比表面積は増大し、493K において最大 $38\text{m}^2/\text{g}$ 程度になることが分かった。ただし、一般的な吸着剤に比べると比表面積は小さかった。
- BET 比表面積は小さいものの、乾燥した水熱処理残渣にはアンモニアの吸着性能があることが明らかとなった。また、水熱処理温度が高いほどアンモニアの吸着能が高くなる傾向が見られた。
- 乾燥水熱処理残渣によるアンモニアの吸着時の温度は 308K が最も高く、それよりも低い場合、あるいは高い場合には吸着量が少なくなることが明らかになった。得に 328K に温度を高くした場合には吸着量は半分以下に減少した。
- 水熱処理汚泥のアンモニア吸着能力は $30\text{mg}/\text{g}$ 程度であり、市販のアンモニア吸着剤に比べて小さかった。ただし、吸着性能の差はわずかであり、市販吸着材の 2/3 程度のアンモニアが除去可能であることが明らかとなった。
- 水熱処理を行った水熱処理固体残渣表面には親水性 OH 基が多数存在しており、この官能基によりアンモニアの吸着が可能であったと考えられる。そのため、水熱処理技術による炭化物製造により水溶性物質の除去効果を有する吸着剤を製造できる可能性があることが明らかとなった。

5. 水熱処理スラリーのメタン発酵性能

5-1 はじめに

水熱処理技術は汚泥メタン発酵の向上技術としてすでに知られており、また水熱処理条件が汚泥メタン発酵に与える影響についても数多くの研究報告がある。活性汚泥法により最終的に汚泥処理される汚泥は生物の死骸等の有機物を多く含んでおり、通常メタン発酵においてはメタンガスが得られるまでに時間を要することが知られているが、180℃以上の水熱反応により細胞壁を破壊するとともに、加水分解により有機物を有機酸に分解する効果があるため、比較的短時間でメタン発酵が可能であることが知られている。しかしながら、これまでの研究報告は実験室において水熱処理を行い、固液を分離した後に液成分のメタン発酵について実験的検討を行っているものが多く、固体残渣がメタン発酵に及ぼす影響についてはほとんど報告されていない。そこで、本研究では水熱処理後の処理スラリーを分離することなくメタン発酵を行い、固体残渣を含む処理スラリーのメタン発酵挙動について確認を行った。

5-2 実験装置および実験方法

汚泥のメタン発酵の実験では下水汚泥の水熱処理により得られた処理スラリーを原料とし、Fig.5-1に示す回分式ファーメンターを用いてメタン発酵実験を行った。実験では38℃に設定したファーメンター（5L）に水熱処理残渣、水熱処理後の濾液、および水熱処理後の乾燥固体残渣等とメタン発酵菌をそれぞれ投入することでメタンの発生量を計測し、水熱処理がメタン発酵性能に与える影響について検討を行った。培養したメタン菌の量100mLに対して、約90gのメタン発酵原料を投入し、さらに100mLの蒸留水を加えて固体分濃度の調整を行った。それぞれメタンガスの分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。発酵日数は15日間とし、固体物濃度は6.1%である。メタン発酵菌についてオオブユニティー（株）様より提供を受けた。水熱処理条件は180℃、60minで一定とし、水熱処理後に固液分離を行うことで濾液とケーキの分離を行った。

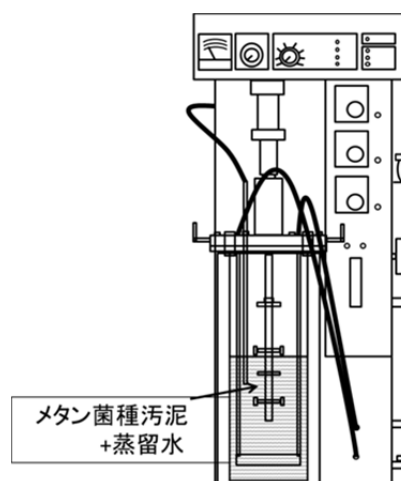


Fig.5-1 Schematic diagram of methane fermentation reactor

5-3 実験結果および考察

Fig.5-2 に汚泥、水熱処理後の濾液、ケーキおよび水熱処理スラリーを原料としてメタン発酵を行った場合のガス生成量を示す。水熱処理スラリーを原料とした場合が最もガス生成量が多く、続いて濾液、未処理の汚泥、ケーキの順番であった。ただし、濾液と汚泥を原料とした場合のガス発生量の違いはわずかであった。いずれの試料においても15日後にはほぼ平衡に達しており、ガスの生成はほとんど見られなかった。ただし、いずれの試料においても投入試料重量は同じであるため、水熱処理を行っていない試料についてはさらに長時間の発行により徐々にガス量が増加することも考えられる。ガスの生成が見られなくなるまでの発酵時間は若干異なっており、メタン発酵原料の量が少ないケーキが最も速く、その次に水熱処理スラリーであった。

Fig.5-3 に各種試料と用いた場合のメタン発生量を示す。メタンガス発生量は、ガス発生量と同じく、水熱処理スラリーが最も多く、続いて水熱処理を行った濾液を試料とした場合のメタン発生量が多くなった。ガス生成における速度は試料により違いがほとんど見られなかったものの、メタン発生速度だけ見てみると、汚泥をそのまま用いた場合において若干ガス発生速度が遅くなっていた。生成ガスに占めるメタンガスの割合は試料により若干異なっており、濾液を試料とした場合に最も高く、メタンガスの占める割合は約48%であり、水熱処理スラリーは44%であった。汚泥を試料とした場合のメタンガス含有割合は40%であり、水熱処理を行った場合よりもメタン発生割合が小さくなった。ケーキを試料とした場合のメタンガス含有割合はわずか15%であり、メタン発生挙動は大きく異なっていた。ただし、現時点において処理残渣がメタン発酵に与える詳細なメカニズムについては分かっていない。

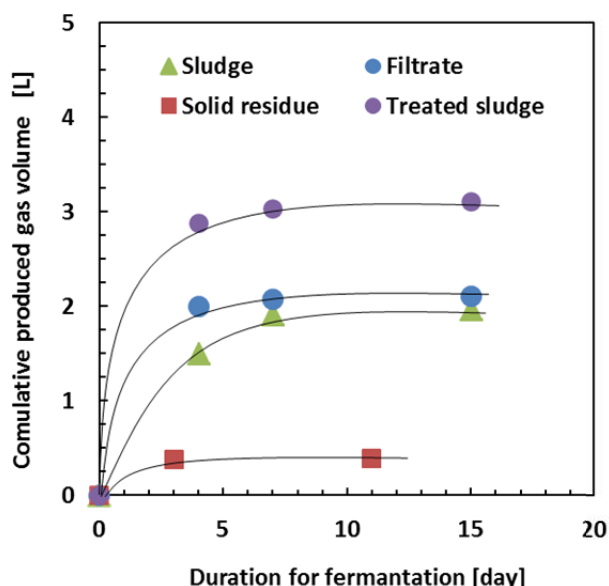


Fig.5-2 各種試料と発生ガス量の関係

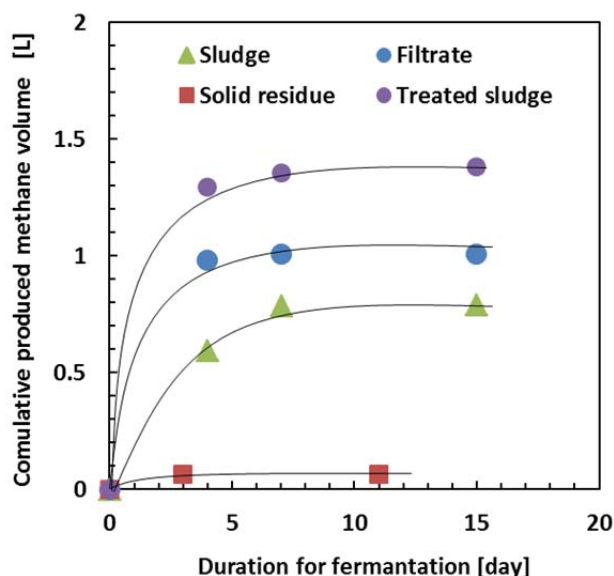


Fig.5-3 各種試料と発生メタンガス量の関係

Fig.5-4 に汚泥試料をそのままメタン発酵を行った場合、水熱処理スラリーのメタン発酵を行った場合、水熱処理後の濾液のメタン発酵を行った場合、および水熱処理後の固体残渣（ケーキ）のみをメタン発酵した場合の4条件において発酵日数10日間における単位試料当たりのメタン発生量をまとめて示す。

ここでの水熱処理条件は 453K、60min である。また、ケーキ含水率は約 68 % である。従来の研究で報告されているように水熱処理を行わない試料に比べて水熱処理を行った試料の単位重量当たりのメタン発生量は増加しており、当該実験においては 1.64 倍になっていた。水熱処理後に濾液と固体残渣に分離し、メタン発酵を行った場合にはそれぞれ 15.1、3.1 ml/g/10days となり、有機分が有機酸として可溶化している濾液の方が大量のメタンを発生することが可能であることが明らかになった。図には示していないが乾燥した固体残渣を原料とした場合にはメタンの発生は 0.01ml/g/10days 以下でほとんど見られず、メタン発酵に影響を与えなかったのに対して、処理残渣（ケーキ）中には可溶化成分（メタン発酵の原料となる成分）が含まれており、メタン発酵の原料となることも明らかになった。また、濾液によるメタンガス量と固体残渣によるメタンガス量を足し合わせたガス量は水熱処理スラリーのメタン生成ガス量とほぼ等しくなっていることも確認された。以上のことから、水熱処理残渣は脱水作用により炭化されているもののメタン発酵において悪影響を及ぼすことは無いため、水熱処理後のスラリーは固液分離を行うことなくメタン発酵槽に投入可能であることが示唆された。

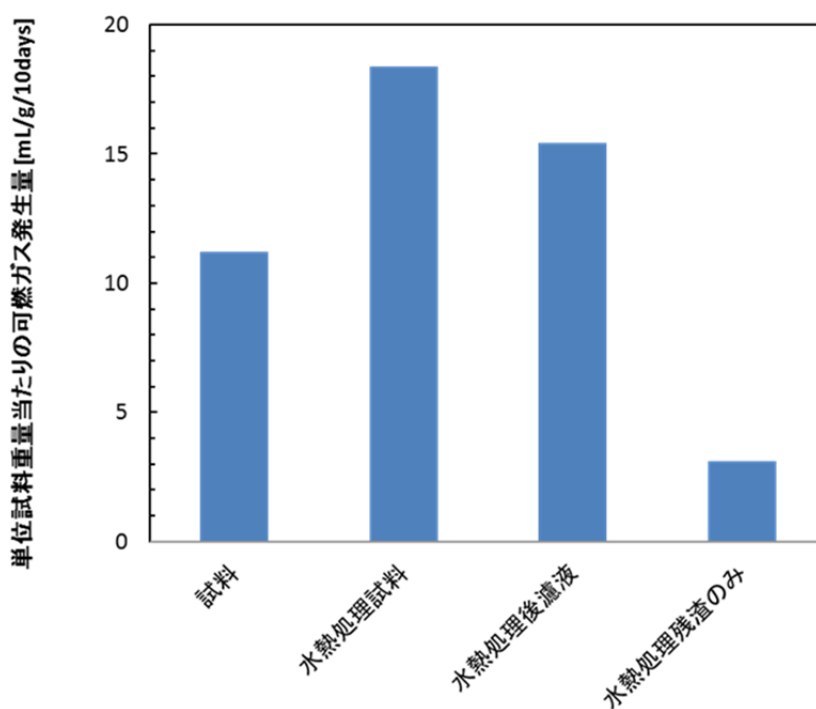


Fig.5-4 各種メタン発酵原料と単位試料重量当たりのメタンガス発生量

5-4 まとめ

水熱処理汚泥に対してメタン発酵実験を行い、以下の知見が得られた。

- 水熱処理を行った汚泥のメタン発酵を行った場合、水熱処理を行わなかった汚泥よりもメタン発酵量が多いことが明らかになった。メタンの生成速度は水熱処理を行うことにより速くなることが確認されたが、メタン発酵により発生するガスの生成速度については水熱処理により大幅に変化する傾向は見られなかった。

- 生成ガスに含まれるメタンガスの含有割合は試料により異なっており、濾液を試料として用いた場合が最も高く、一方でケーキを試料とした場合にはわずかであった。
- 水熱処理残渣を含むことで水熱処理スラリーの生成ガス中メタン含有量は水熱処理濾液よりも若干低下するものの、汚泥よりは高く、また水熱処理スラリーをメタン発酵原料とすることで高いガス生成量を得られることが明らかとなった。そのため、ISTSにおいては水熱処理汚泥を分離する前にメタン発酵を行った方が良いことが明らかとなった。

6. ISTS プロセスの物質収支およびエネルギー収支

6-1 はじめに

2章から5章において、ISTS構築に必要な要素技術に関する実験結果を示した。本章ではこれらの結果を用いてISTSを新たに提案し、提案したISTSにおける物質収支およびエネルギー収支の計算を行い、ISTSの評価を行った。また、従来の汚泥焼却プロセスにおける消費エネルギーとISTSにおける消費エネルギーを比較することでISTSの省エネ性について検討を行った。

6-2 計算方法

Fig.6-1に上述した要素技術試験結果をもとに水熱技術を利用する提案下水処理プロセスの概略図を示す。提案するプロセスにおいては、水処理施設においては従来と同じ手法を用いるものとし、下水処理プロセスにおいて水熱技術を適用する。計算では99.9%以上が水で、下水流入量が約1万 m^3/day 規模の下水処理場を想定している。この場合、含水率98%の濃縮汚泥を140 t/day で処理を行う必要がある。

まず、物質（汚泥）の流れとして、提案プロセスでは図に示すように含水率約98%の濃縮汚泥は遠心脱水機を用いてプレ脱水を行い、含水率89%まで固液分離を行い、高圧スラリーポンプを介して二重管式スクリー型水熱処理装置へと搬送される。上述してきた結果より水熱処理温度 180°C 、水熱処理時間60 min で水熱処理を行った水熱処理スラリーは、プレ脱水機で分離した濾液と混合し、温度およびスラリー濃度、 pH を調整した上でバイオフィルターを用いたメタン発酵槽に輸送される。輸送時および発酵槽へのスラリーの投入時には発酵槽内の攪拌が十分に行えるような工夫が必要となる。 38°C で設定した発酵槽では10日間の発酵期間を経て、発生したメタンは槽上部より取り出し、ガスホルダーへと貯蔵され、一方発酵槽上部より溢流するスラリーは遠心脱水機にて脱水を行う。含水率68%の脱水水熱処理残渣の約8割はボイラーに投入し燃焼を行い、熱エネルギーの回収を行い、残りの2割は熱風乾燥器に送られ、乾燥処理を行う。乾燥処理を行った水熱処理残渣は吸着塔に充填し、遠心脱水機からの濾液中に含まれるアンモニアの除去に用いる。ボイラーにより排出される灰については従来の通り、灰利用、あるいは埋め立て処理を行うものとする。

一方、エネルギーの流れについて、最も大きな熱源は水熱処理残渣を燃焼するボイラーであり、エネルギーの消費先は水熱反応を行う二重管式スクリー型水熱処理装置である。ボイラーで得られる水蒸気は水熱反応装置に送られ処理スラリーの加熱に利用する。水熱処理装置より得られる熱は高圧スラリーポンプから水熱処理装置への中で汚泥の予熱を行う。メタン発酵槽では槽内を 38°C に制御する必要があるが、水熱処理装置から排出される高温の処理スラリーとプレ脱水装置からの脱水液を混合することにより温度調整を行う。ただし、水熱処理装置より排出される処理スラリーが持つエネルギーの方が大きいと、季節や時期によってはメタン発酵槽の冷却が必要となると思われる。水熱処理装置とは別に出す固体残渣の乾燥においてもエネルギーを必要とすることから、ボイラー排ガスの熱交換を利用して脱水汚泥の乾燥を実施する。乾燥固体残渣のアンモニア吸着の最適温度は 30°C 程度であることから、発酵槽から吸着塔までは放熱が少なくなるような工夫が必要となる。

上述した水熱処理を利用した汚泥処理プロセスにおける物質収支およびエネルギー収支について計算を行い、ISTSの評価をおこなった。

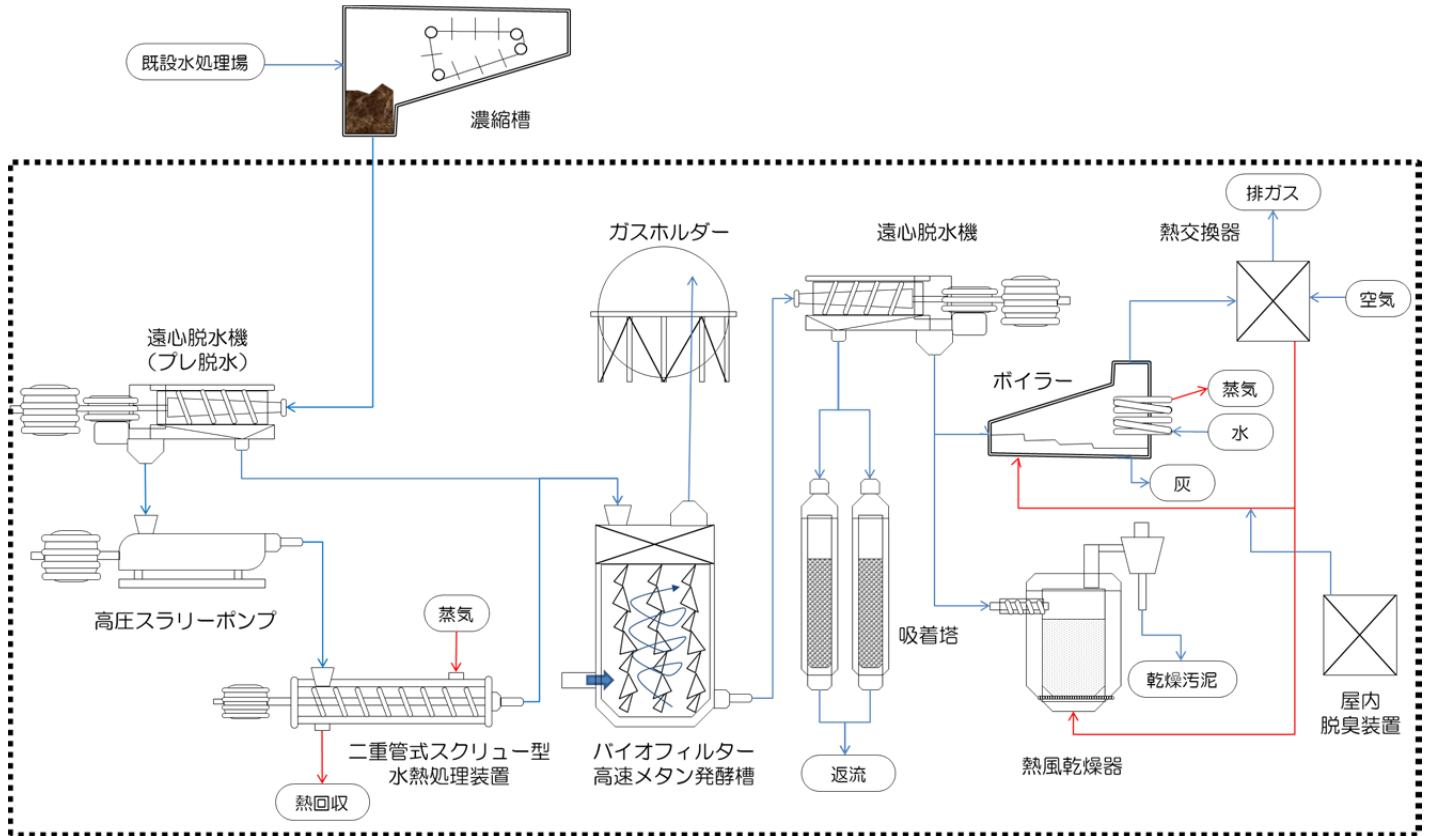


Fig.6-1 水熱処理を利用した ISTS 汚泥処理プロセスの概略図

6-3 結果および考察

Fig.6-2 に ISTS における汚泥の物質収支、カーボン収支、窒素収支を示す。前提条件として示したように、濃縮槽から搬出される含水率 98%の汚泥重量は日量 140t であり、固体分の元素分析および水質分析の結果より、炭素含有量は約 2.6t/day、窒素含有量は 0.5t/day となる。プレ脱水により固体を多く含む汚泥スラリーと固体をほとんど含まない濾液に分離され、固体を多く含む汚泥スラリーは水熱処理装置へと搬送される。水熱処理に要するエネルギーを軽減するため、プレ脱水において汚泥スラリーの含水率を下げたいが、含水率が 89%以下になると著しく搬送性が悪化することから、プレ脱水における脱水においては含水率 89%としている。プレ脱水した溶液中には炭素分や窒素分も多く含まれており、水熱処理される汚泥スラリーに含まれる炭素分量や窒素分量よりも溶液中に含まれる炭素化合物や窒素化合物の重量の方が実際には多く、窒素分の濃度は約 2800ppm 程度となっている。

水熱処理装置では 180℃で 60min の処理を行うことで加水分解により固形分の約 40%が可溶化し、固体中の炭素分および窒素分は水溶液中に溶出する。ただし、固形分の一部は脱水反応により縮合し、固体残渣中の炭化度は高くなる。一方で、固体中の窒素分はアンモニア等の窒素分として水溶液中に溶出するため固体残渣中の窒素割合は減少することになる。水熱処理後の高温の処理スラリーはプレ脱水で分離された水溶液と混合し、温度、pH、濃度等を調整した後メタン発酵槽へと投入される。

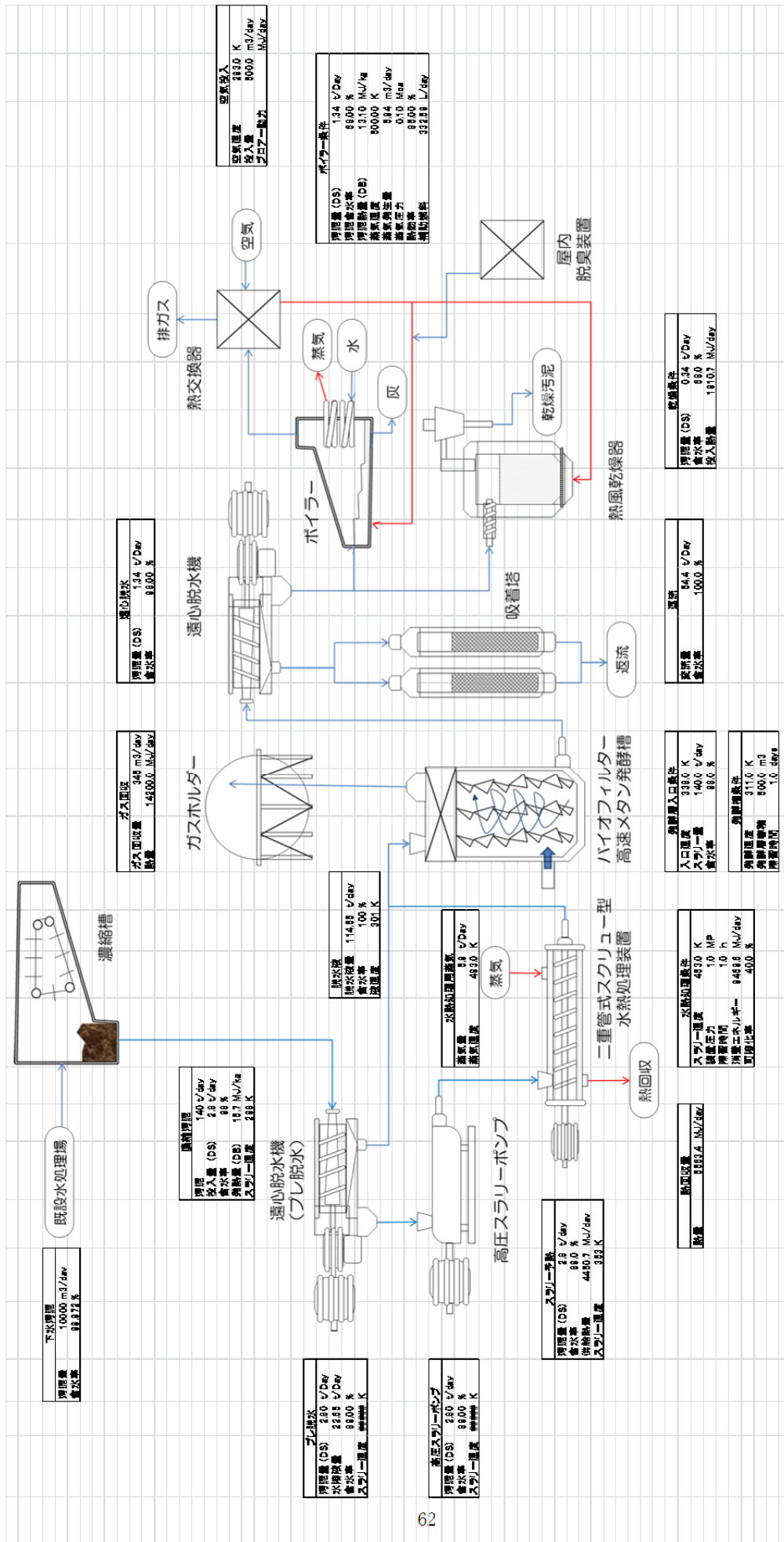


Fig.6-2 ISTS における汚泥、炭素分、窒素分収支

プレ脱水された水溶液中にも大量の炭素分が含まれており、また水熱処理を行った処理スラリーにも炭素分が含まれていることからこれら炭素分がメタン発酵原料として利用される。水熱処理残渣もメタン発酵槽に直接投入されるが、メタン発酵において水熱処理残渣はほとんど影響しないことが明らかとなっている。38℃に保たれたメタン発酵槽ではメタンガスおよび二酸化炭素が発生するため、水溶液中の炭素分はガスへと分解される。メタン発酵実験において得られた水溶液中のガス変換率は非常に低く、本件においてはわずか13%程度であった。これは最終的に得られる炭化物の発熱量とのバランスによるものであり、当然のことながら、メタン発酵におけるカーボン利用率を向上させることは可能である。水熱処理により有機物中の窒素分が水溶液中に大幅に増大するもの、窒素濃度は3400ppm程度であるが、アンモニア濃度としてはその半分程度であると考えられるため、メタン発酵におけるアンモニア阻害はほとんどないものと考えられる。ガス中の窒素成分については測定を行っていないが、ガス中の窒素成分量はメタンや二酸化炭素に比べて非常に少ないものと考えられる。

メタン発酵槽から溢流するスラリーの含水率は98%以上であるため、遠心脱水装置を通して、固液分離を行う。水熱処理残渣を含むスラリーの脱水性能は極めて良好であることから、従来の遠心分離装置でも含水率68%まで脱水が可能であると考えられる。含水率68%の脱水スラリーは自燃可能であり、ボイラーにより焼却、熱回収される。遠心脱水装置から得られるケーキの一部は乾燥装置に搬送され、熱風乾燥した後、アンモニアの吸着塔に送られる。遠心脱水機から分離される水溶液中には大量のアンモニア等窒素分が含まれているため、乾燥水熱処理固体残渣により水質基準以下まで窒素分濃度を下げることが不可能であった。ただし、水熱処理固体残渣にはリンが濃縮されており、吸着塔においてアンモニアが吸着されることから窒素およびリンを含有した肥料としての利用方法が考えられるが、これについては今後の検討課題となる。

Fig.6-3にISTSの各プロセスにおける処理条件とエネルギー収支を示す。ISTSを構築するためには、各プロセスにおける装置動力および水熱処理や乾燥処理に要する熱エネルギーが必要となっている。ポンプ等の電気を使用する設備の運転動力については参考文献を参照し、算出を行っている。主な熱源は水熱処理固体残渣の燃焼するボイラーであり、ボイラーでは蒸気温度500Kの水蒸気を利用して汚泥の水熱処理を行い、ボイラーの排熱回収により水熱処理固体残渣の乾燥を行うことになる。

上述してきた結果から、水熱処理温度はエネルギー消費量を抑制するため、180℃、60minと設定し、水熱処理装置からの排熱は水熱処理装置までの汚泥スラリーを80℃まで昇温することが可能となっている。水熱処理後の処理スラリーはプレ脱水により得られる濾液と混合することでメタン発酵に必要な38℃の温度を維持することが可能であるため、従来のメタン発酵プロセスのようにメタン発酵槽の加温のためにエネルギーを投入する必要性はない。熱風乾燥器においても含水率69%の水熱処理残渣を完全に乾燥するためにエネルギーが必要となるが、ここではボイラー排熱を利用する予定である。

生産されるメタンガスは水熱処理時間や発酵槽における滞留時間を制御することでメタンガス主体の生産、あるいはボイラーの燃料としての利用のどちらかの選択が可能である。現時点では水熱処理に必要なエネルギーは水熱処理残渣の熱量だけでは賄うことができないため、後述するようにボイラーでは水熱処理残渣とともに燃料を投入する必要があるが、生産されたメタンガスを水熱処理用のエネルギー源として利用することも考えられる。ただし、FIT等により発電を優先的に行った方がコスト的にメリットのある場合においては、メタンガスの生産量を上げることにより、全体におけるコスト削減を図ることも可能であるものと考えられるので、今後は設備のコスト等も含めて経済的指標からISTSを評価する

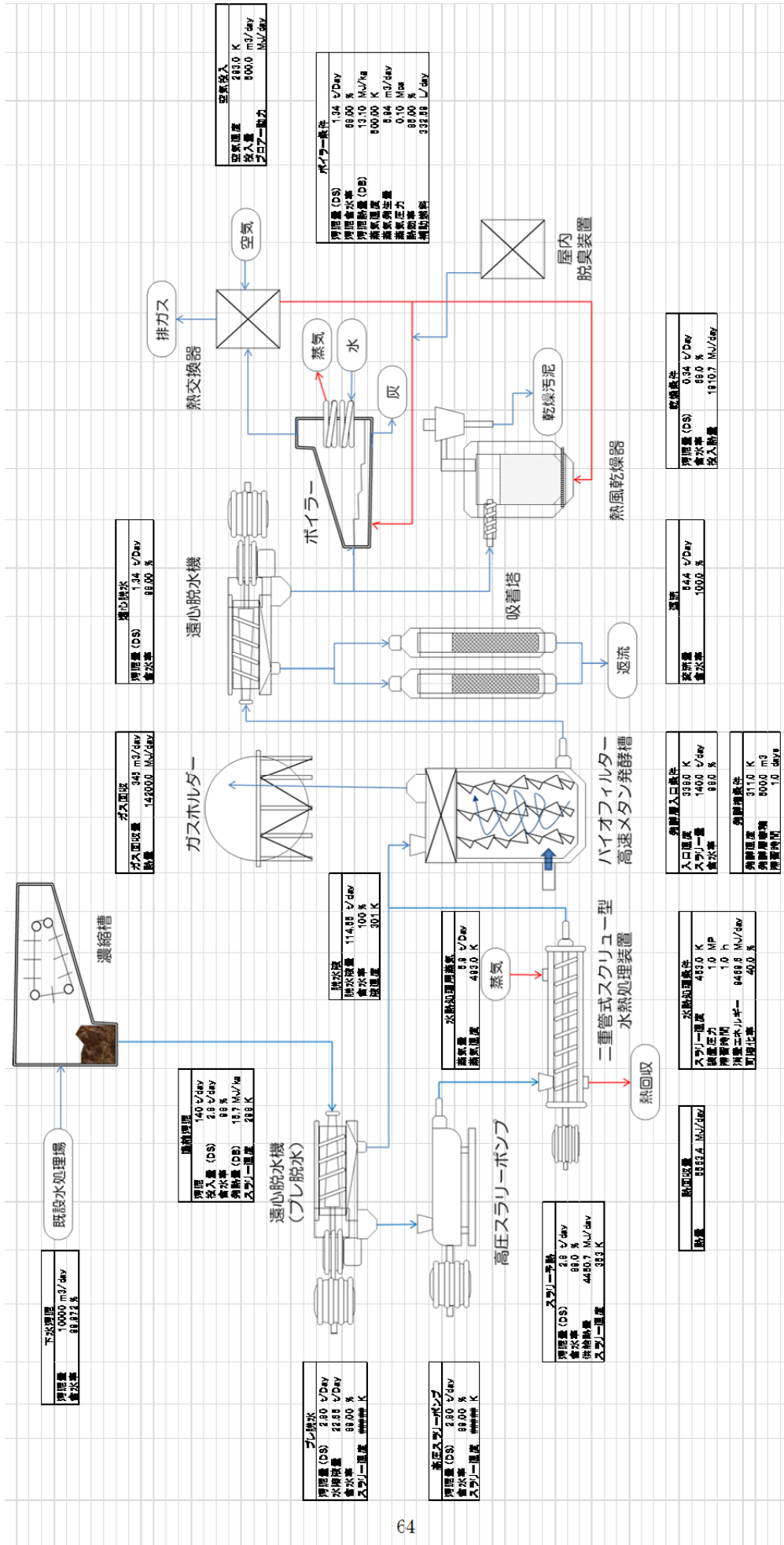


Fig. 6-3 ISTS における各プロセスにおける条件およびエネルギー収支

必要がある。

Fig.6-4に物質収支およびエネルギー収支より得られたISTSのエネルギー消費量についてまとめて示す。図は従来の焼却プロセスにおける消費エネルギーと比較を行っている。図に示すように従来焼却施設における消費エネルギーの大半は汚泥焼却に伴う重油によるもので全エネルギー消費の80%を上回っている。さらに焼却炉に必要な電力を加味すると全体の92%を超える。一方、ISTSにおいて最もエネルギーを消費するプロセスは水熱処理であり、ISTS全体の約85%を消費していることになる。ISTSにおいては水熱処理残渣をアンモニア吸着材として使用する場合には乾燥処理が必要であることから水熱処理残渣の乾燥にも大きなエネルギーを消費してしまうため焼却炉からの排熱利用など最適な乾燥方法を構築する必要がある。水熱処理スラリーの脱水性能は上述したように大幅に向上することから、脱水動力は半分以下に削減することが可能となっている。メタン発酵による創エネルギーについて考慮しない場合、本プロセスには別の投入エネルギーが必要で、重油換算量として日量330Lが必要となっているものの、汚泥の処理プロセス全体における消費エネルギーはISTSでは従来の汚泥処理システムの消費エネルギーよりも56%程度削減が可能であることが明らかとなった。一方、メタンによる創エネルギー効果も加味した場合における消費エネルギー量については、メタンによる創エネルギー量と水熱処理に必要な消費エネルギー量がほぼ同量であることから、ISTSの運転を維持する動力のみとなる。ただし、ISTS運転においてすべて汚泥が有するエネルギーだけで賄うことはできないため重油換算で日量68Lが必要となるが、エントロピーベースで80%のエネルギーが削減可能となっている。

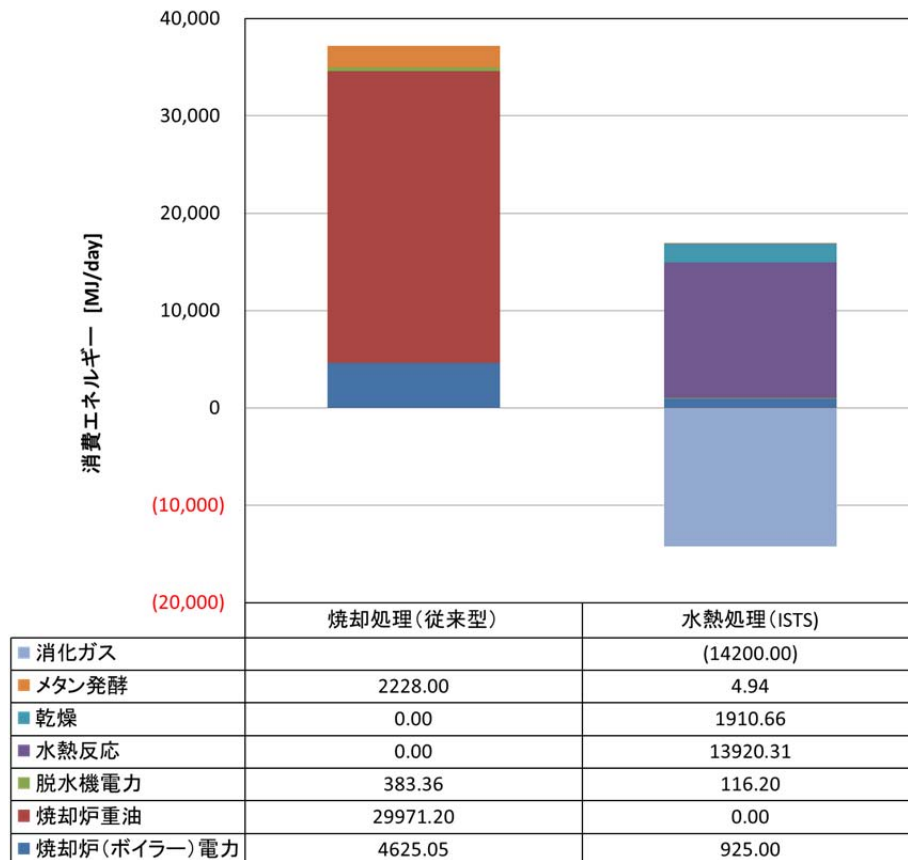


Fig.6-4 ISTS と従来焼却汚泥処理プロセスにおける消費エネルギーの比較

6-4 まとめ

2章から5章に得られた結果を基に ISTS における物質収支およびエネルギー収支の計算を行うとともに、従来の汚泥焼却処理プロセスとの比較を行った。以下に得られた知見をまとめて示すとともに、ISTS 構築に対する考察を示す

高含水率有機廃棄物の処理において有機廃棄物が有するエネルギーだけではプロセス全体のエネルギーを賄うことは当然できないため、高含水率有機廃棄物の処理プロセスにおいては従来のプロセスと比較して、如何に消費エネルギーを削減できるかが大きな課題となる。

ISTS においては水熱処理に必要なエネルギーが最も大きくなるものの、従来の汚泥焼却プロセスと比較した場合には 56%程度の省エネが可能であることが明らかになった。また、水熱処理技術を利用した新たなメタン発酵技術を採用することにより、さらに大きな省エネが達成可能であることが明らかとなった。

現在では脱水技術およびメタン発酵技術が発達し、焼却に要するエネルギーの削減見通しがすでに立ち始めているため、今後はさらに細かいプロセス、例えば脱水プロセス等、において消費するエネルギーの削減が求められるものと考えられるが、その場合においても脱水における動力削減が可能である水熱技術を利用した汚泥処理プロセスは極めて有効であると考えられる。

7. まとめ

当該研究開発においては ISTS 構築を目的とした要素技術開発を実施し、以下の結果（成果）が得られた。

- 下水汚泥に対して水熱処理することで処理スラリーの脱水性能は大幅に向上することが明らかとなった。また、453K の低温水熱処理温度においても処理時間を長くすることで脱水性能を向上させることが可能であることが明らかとなった。
- 乾燥させた水熱処理後の固体残渣は表面に OH 基を有しており、水溶液中のアンモニア除去に使用可能であることが明らかとなった。また、水熱処理温度により水熱処理残渣のアンモニアの吸着性能には大きな差が見られなかったため、453K における水熱処理残渣もアンモニア吸着剤として利用可能であることが分かった。ただし、吸着条件によりアンモニアの吸着能は大きく異なるため、ISTS では吸着条件の最適化が必要である。また、市販の吸着剤と比較しても最大のアンモニア吸着量に大きな違いは見られなかったものの、水溶液中に含まれるアンモニアの完全除去は不可能であるが、水熱処理残渣にリンが濃縮されていることから、アンモニアを吸着した水熱処理固体残渣は肥料としての利用の可能性もあることが示唆された。
- 汚泥に水熱処理を施すことによりメタン発酵性能を向上させることが可能であることを改めて確認した。また、水熱処理固体残渣はメタン発酵に悪影響を与えないことが確認されたため、水熱処理スラリーを直接メタン発酵槽に投入可能であることが示唆された。
- 上述の結果より 453K における水熱処理技術を汚泥処理に適用した ISTS 全プロセスにおける消費エネルギーを算出し、従来の焼却型汚泥処理プロセスに比べて 56%消費エネルギーを削減することが可能であることを明らかにした。これにより、汚泥処理プロセスにおける CO₂ 排出量の大幅削減が期待できる。ただし、近年では高効率な脱水装置や脱水技術が開発されているため、それらを使用したプロセスに対して ISTS の優位性をエネルギー面および経済面から評価を行う必要がある。
- ISTS 構築を目的として ISTS における要素技術開発を実施し、①-④の結果に示すようにすべての結果において ISTS 構築の技術的実現性が示唆された。ただし、上述したように水熱処理汚泥によるアンモニア全量回収は不可能であるため、従来のプロセス同様にメタン発酵後には水溶液を水処理プロセスへと返流する必要がある。ただし、リンと窒素を含む水熱処理残渣は燃料としてだけでなく、肥料としての利用も検討対象となることが示唆された。

8. 参考文献

- 環境 goo <http://eco.goo.ne.jp/>
- 「一般廃棄物の排出及び処理状況等（平成 18 年度実績）について」 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課
- 「産業廃棄物の排出及び処理状況等（平成 18 年度実績）」 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課
- 「産業廃棄物排出・処理状況調査（平成 18 年度実績）」 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課
- EIC ネット <http://www.eic.or.jp/>
- 宮城県下水道課 <http://www.pref.miyagi.jp/gesui/>
- 濾過工学ハンドブック 世界濾過工学会日本会編(2009) p290~324
- トコトンやさしいバイオガスの本 澤山茂樹 日刊工業新聞社(2009)
- 湯川英明 監修 バイオマスエネルギー利用技術 シーエムシー出版(2001) p175~187
- 末継、井本、宮崎、中野、下水汚泥水溶液のゾル・ゲル転移的挙動、農業土木学会論文集、No.198, pp.47~52 (1998.12)
- 濾過工学ハンドブック 世界濾過工学会日本会編(2009) p2~5
- 中山賢人、水熱処理後の高温状態が汚泥の脱水性能と性状に与える影響、修士論文 (2013)
- Ashida, R., A. Hagimoto, K. Miura, N. Okuyama, M. Hamaguchi, T. Shishido and N. Komatsu; “Examination of Coking Behavior of Coking Coal and Binder through Characterization Utilizing High Temperature Solvent Fractionation,” J. Jpn. Inst. Energy, 91, 48-55 (2012)
- Catallo, W. J. and J. L. Comeaux; “Reductive hydrothermal treatment of sewage sludge,” Waste Management, 28, 2213-2219 (2008)
- Imai T., M. Arakane, T. Higuchi, M. Sekine, S. Murakami and M. Takeuchi; “Research Review on Sewage Sludge Treatment Using Solubilization Technologic,” J. Japan Society Waste Management Experts, 19, 1-8 (2008)
- Ishikawa, M.; “The feature and future of the reduction technology of waste sludge (in Japanese),” Environ. Conservation Eng., 28, 523-526 (1999)
- Judd, S.; “A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment,” Water Sci. Technol., 49, 229-235 (2004)
- Kobayashi, N., N. Okada, Y. Tanabe and Y. Itaya; “Fluid Behavior of Woody Biomass Slurry during Hydrothermal Treatment,” Ind. Eng. Chem. Res., 50, 4133-4139 (2011a)
- Kobayashi, N., S. Nomura, Y. Fujimura, H. Tsuboi, T. Kimoto and Y. Itaya; “Effect of Hydrothermal Condition on the Characteristics of Sludge,” Kagaku Kougaku Ronbunshu, 37, 460-476 (2011b)
- Kobayashi, N., S. Tachibana, S. Nomura, Y. Tanabe, Y. Fujimura, H. Tsuboi, T. Kimoto and Y. Itaya; “Effect of Hydrothermal Reaction Conditions on Filtration Performance of Sludge,” J. Jpn. Inst. Energy, 94, 119-126 (2014)

- Kobayashi, N., N. Okada, S. Hatano, Y. Itaya and S. Mori; “Study on Biomass Hydrothermal Treatment in a Continuous Slurry-Flow Type Reactor,” *Kagakukogaku Ronbunshu*, 35, 459-464 (2009a)
- Kobayashi, N., A. Hirakawa, N. Okada, J. Kobayashi, S. Hatano, Y. Itaya and S. Mori; “Characteristics of the solid residues in hot compressed water treatment of woody biomass,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 373-379 (2009b)
- Li, Y. Y., I. B. Ko, T. Noike, K. Funaiishi and H. Sasaki; “Comparison of ammonia inhibition between the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal solid wastes,” *The Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion*, 1, 507-514 (2004)
- Matsuhira, S.; “Carbonylation of Methyl Acetate to Acetic Anhydride and Application of the reaction,” *J. Synthetic Organic Chemistry Japan*, 42, 115-124 (1984)
- Meng, D. W., Z. L. Jiang and H. Y. Mu; “The effect of Operating Parameters on the Hydrothermal Drying Treatment,” *Renewable Energy*, 42, 90-94 (2012)
- Miyakawa, H., Y. Yamamoto, A. Moritani, K. Fukazawa and M. Ishikawa; “Volume reduction system of excess sludge by low temperature hydrothermal reaction process,” *Environ. Conservation. Eng.*, 32, 873-877. (2003)
- Murakami, S., M. Taniguchi, H. Shimizu, M. Takeuchi, M. Ishikawa and H. Nakanishi; “Research on the sludge disappearance method using hydrothermal reaction (in Japanese),” *Environ. Conservation Eng.*, 28, 566-570 (1999)
- Mursitua, A., T. Hirajima, T. Sasaki and S. Kumagai; “The effect of hydrothermal dewatering of Pontianak tropical peat on organics in wastewater and gaseous products,” *Fuel*, 89, 3934-3942 (2010)
- Nishio, N. and Y. Nakashimada; “Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes,” *J. Bioscience and Bioengineering*, 103, 105-112 (2007)
- Nakazawa, T., H. Inoki, K. Mizuta and M. Shimada; “Research on Practical Use of Highly-. Efficient Anaerobic Sludge Digestion Method Combined with Thermally Liquefying Process,” *J. Japan Sewage Works Association. Res. J.* 46, 77-85 (2009)
- Okuda, T., Y. Kosaki, S. Murakami, S. Kasahara and M. Ishikawa; “Study on the volume reduction system of excess sludge by hydrothermal reaction,” *Proc. JSCE*, 692, 21-30 (2001)
- Ohmura T., N. Ukai, K. Horizoe, J. Sato, R. Ueda, H. Horizoe; “A Study on Hydrothermal Enhancement of Sewage Sludge Anaerobic Digestion,” *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 41, 220-223 (2004)
- Ohta, N. and H. Murayama; Effects of Catalysts on the Liquid Phase Oxygen Oxidation of Acetaldehyde to Acetic Acid and Acetic Anhydride,” *J. Synthetic Organic Chemistry Japan*, 18, 850-853 (1960)
- Okuda T., Y. Kosaki, S. Murakami, S. Kasahara and M. Ishikawa; “Study on the Volume Reduction System of Excess Sludge by Hydrothermal Reaction,” *Proceedings of JSCE*, 692, 21-30 (2001)
- Sakai, K., M. Taniguchi, S. Miura, H. Ohara, T. Matsumoto and Y. Shirai; “Making Plastics from Garbage : A Novel Process for Poly-L-Lactate Production from Municipal Food Waste,” *J. Ind. Ecol.* 7, 63-74 (2003)
- Shanableh, A. and S. Jomaa; “Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment,” *Water Sci. Technol.*, 44, 129-135 (2001)
- Voet, D. and J. G. Voet; *Biochemistry*, second ed. Wiley, New York (1995)

- Yoshida, H., H. Tokumoto, K. Ishii and R. Ishii; “Efficient, high-speed methane fermentation for sewage sludge using subcritical water hydrolysis as pretreatment,” *Bioresour. Technol.*, 100, 2933-2939 (2009)

9. 研究発表

学会発表

	日時	会議名	人数	発表タイトル
1	8/2012	第21回 日本エネルギー学会	400	水熱処理条件が汚泥の脱水に与える影響
2	9/2012	化学工学会 第44回秋季大会	800	水熱処理汚泥の高温分離に関する研究
3	10/2012	2013 AIChE Annual Meeting	数千	Enhanced Drying Process of Sewage Sludge with Carbonized Sludge
4	1/2013	第8回 バイオマス科学会議 (ポスター)	250	水熱処理時の高温脱水が脱水性能と汚泥性状に与える影響
5	1/2013	第8回 バイオマス科学会議 (ポスター)	250	水熱処理条件が汚泥の脱水および汚泥性状に与える影響
6	12/2013	International Symposium on EcoTopia Science 2013	300	Effect of Hydrothermal Reaction Conditions on Filtration Performance of Sewage Sludge
7	12/2013	Filtech 2013	1500	Effect of Hydrothermal Reaction Conditions on Dewatering Performance of Sludge
8	1/2014	第9回 バイオマス科学会議 (ポスター)	300	水熱処理条件が及ぼす汚泥脱水性能について
9	3/2014	化学工学会 第79年会	900	汚泥水熱処理残渣のアンモニア吸着材としての利用
10	9/2014	第25回 廃棄物資源循環学会	350	汚泥水熱処理残渣のアンモニア吸着剤としての利用
11	1/2015	第10回 バイオマス科学会議 (ポスター)	300	汚泥水熱処理残渣のアンモニア吸着剤としての利用

展示会

	日時	会議名	人数	発表タイトル
	7/3-5/2013	Thermotec 2013 (ポスター)	1万9千	水熱処理技術を用いた下水汚泥処理

セミナー

	日時	会議名	人数	講演タイトル
	8/2014	環境エネルギーサマーセミナー	60	バイオマスの有効利用技術
	11/2014	グリーン・イノベーション EXPO 2014	30	下水汚泥処理施設における省エネルギー化と汚泥の利用技術

学術論文

発行年	雑誌名	論文タイトル
2014	J. Jpn Inst. of Energy	Effect of Hydrothermal Reaction Conditions on Filtration Performance of Sewage Sludge
2015	化学工学論文集	高温濾過における水熱処理汚泥の濾液性状
投稿中	日本エネルギー学会誌	水熱処理汚泥残渣を用いたアンモニアの吸着挙動

「国民との科学・技術対話」の実施

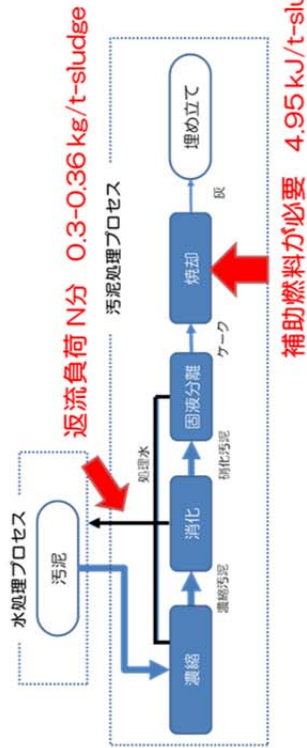
インターネット上（岐阜大学 研究室の URL）にて研究成果を発信。

知的財産権の取得状況

岐阜大学知的財産部と水熱処理技術によるアンモニア吸着剤製造技術に関する特許の出願可能性について検討実施中。

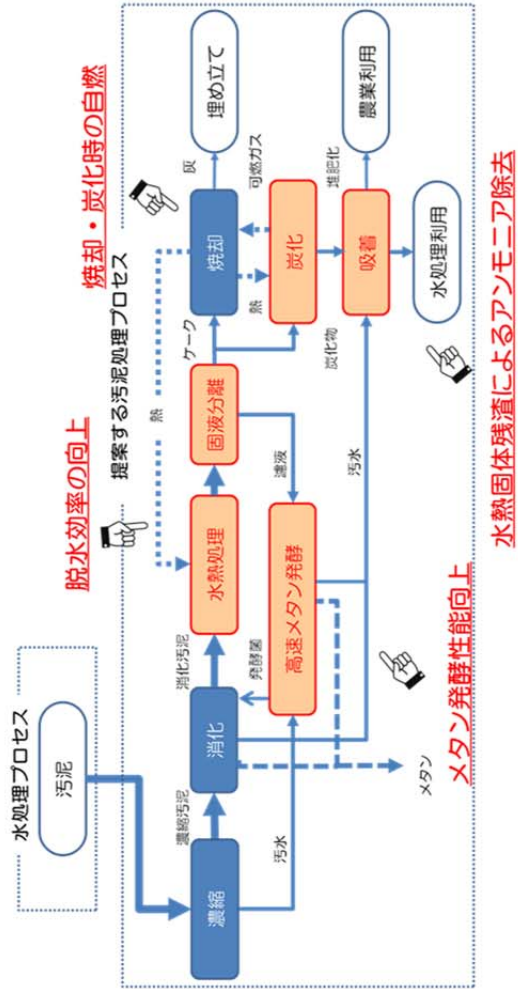
水熱処理技術を活用した新規下水処理システムに関する研究

従来の汚泥処理プロセス（焼却型）



水熱処理技術を用いた汚泥処理プロセス（当該研究開発）

水熱処理技術の利用による脱水効率の向上およびエネルギーの自立可能な汚泥炭化プロセスの提案と要素技術の確立が可能！



10. 研究概要図

従来汚泥処理プロセスにおける課題

- ・ 脱水や焼却における消費エネルギーが莫大
- ・ 脱水時に凝集剤の添加が必要 ⇒ 処理コスト増大
- ・ メタン発酵速度が遅い（30-45日）⇒ 有機物への分解速度
- ・ 窒素による逆流負荷

汚泥処理施設における省エネが望まれている。

提案プロセスにより、

56%のエネルギー消費量削減可能！

1 1 . Summary

To develop Integrated Sludge Treatment System (ISTS), (1) the evaluation of hydrothermally treated sludge characteristic and dewatering performance, (2) the study of ammonia adsorption by hydrothermally treated sludge, (3) the study of methane fermentation behavior of hydrothermally treated sludge, and (4) the calculation of material balance and energy balance in ISTS, was conducted in this project. Result was obtained as following.

- 1) Dewatering performance of hydrothermally treated sludge was significantly improved. Hydrothermal treatment temperature effected on the dewatering performance, but dewatering performance of sludge treated at low hydrothermal temperature was able to improve by increasing hydrothermal treatment time.
- 2) Dried sludge after the hydrothermal treatment had adsorption capability of ammonia in solution, because it had –OH radicals on the surface. Big difference in ammonia adsorption ability depends on hydrothermal temperature was not observed, but adsorption temperature strongly affected on adsorption capability.
- 3) Improvement of methane fermentation performance of hydrothermally treated sludge was confirmed. Direct injection of solid residue after the hydrothermal treatment into methane fermentation tank could be possible, because the residue hardly affected on methane fermentation performance.
- 4) By development of ISTS, 56 % of consumption energy could be saved compared with conventional sludge treatment system. By saving energy consumption, CO₂ emission could be reduced from sludge treatment process as well. But evaluation of ISTS constriction in the aspect of economic was still needed.