

〈研究発表〉

加温+曝気処理による下水汚泥中シロキサンの除去に関する研究

大下 和徹^{*1)}, 尾森 圭悟¹⁾, 高岡 昌輝¹⁾, 水野 忠雄¹⁾, 森澤 眞輔¹⁾

1) 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: kazuyuki.oshita@fx5.ecs.kyoto-u.ac.jp

概要

本研究では下水汚泥の嫌気性消化プロセスの前段で、加温+曝気処理を行って下水汚泥中シロキサンを除去することを想定し、その基礎データを実験的に得ることを目的とした。下水処理場より採取した汚泥を対象に、加温+曝気処理実験を行って、シロキサンの挙動を評価した結果、80℃、48時間の加温+曝気処理により、汚泥中シロキサンとしてD5、D6は90%以上除去された。これにより、後段の嫌気性消化で生成する消化ガス中のシロキサン低減が期待でき、消化ガス精製のための吸着剤が不要にできる可能性が示された。

キーワード： シロキサン, 下水汚泥, 加温, 曝気

1. はじめに

下水汚泥を由来とする消化ガス中には、特に有機ケイ素化合物であるシロキサン (Fig. 1) が、10~100 mg/m³_N 程度含まれており、これがガスエンジン等の発電機器中で燃焼し、SiO₂のスケールとなってガス発電に悪影響をおよぼすことがわかっている。したがって、消化ガス中に移行したシロキサンは、ガスエンジン等の前で除去されなければならない、活性炭等による吸着除去が導入されるケースがある。シロキサンは、化粧品等に含まれ、生活排水経路で、下水処理場に流入し、汚泥に濃縮され、嫌気性消化の段階で消化ガス中に移行することが明らかになっている¹⁾。

ところで、近年、従来の嫌気性消化法では、汚泥減容化率は有機分減少率として60%程度にとどまっていることから、嫌気性消化の前段階で、汚泥を超音波、オゾン、加温、アルカリ添加などで前処理し、汚泥中の有機分を嫌気分解されやすい形にし、嫌気性消化を促進させる高度な手法が研究されている²⁾。この場合、汚泥減容化率、有機分減少率は増加し、消化ガス発生量も増加するが、この場合のシロキサンの挙動に関しては、国内外を含めほとんど報告がない。シロキサンは水への溶解度が低く、汚泥中ではそのほとんどが、汚泥粒子に抱合、吸着されていると考えられるが、常

温での蒸気圧が比較的高く、曝気槽上部のガスからも検出されている¹⁾。このため、嫌気性消化促進のための前処理と同時に、曝気処理を行うことで、汚泥中のシロキサンは比較的容易に気相へ除去できる可能性がある。あらかじめ汚泥中のシロキサンが除去できれば、汚泥減容化率、有機分減少率の向上とともに、シロキサンを含まない消化ガスをより多く得ることが期待できる。

以上のような背景の下で、本研究では、嫌気性消化促進のための前処理として、まず加温を対象とし曝気を組み合わせた処理により汚泥中のシロキサンを除去することを目的とした。具体的には、下水処理場より採取した未消化の汚泥を対象に、まず、汚泥中シロキサンを定性・定量するため、汚泥中シロキサンの抽出方法を検討した。次に、加温処理に窒素ガスによる曝気を組み合わせた前処理を行い、その際のシロキサンの挙動を実験的に検討した。

2. 実験方法

2.1 対象試料とその組成分析

試料の下水汚泥は、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日にA自治体の終末処理場において、重力濃縮汚泥(初沈濃縮汚泥)と遠心濃縮汚泥(余剰濃縮汚泥)の混和槽にて行った。

サンプリングした汚泥については、蒸発残留物(TS)および含水率、強熱減量(VTS)および強熱残留物(FTS)の測定を下水試験方法³⁾に従って行った。また、汚泥のCHN組成を、CHNコーダ(柳本製作所製、MT-2)を用い、1試料につき3回測定を行った。分析には汚泥試料を磁皿に乗せ、105℃で一昼夜加熱乾燥した後、固形分を葉さじで削り取り、均一とした試料を用いた。

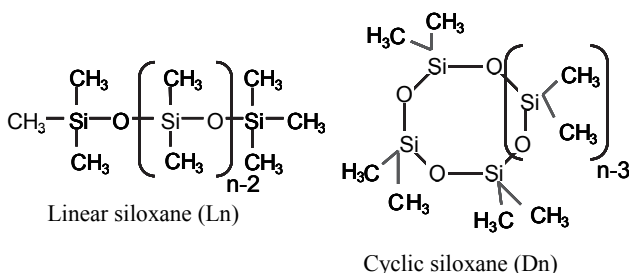


Fig. 1 The structure of siloxane

2.2 汚泥中シロキサンの分析

汚泥中シロキサンを分析するためには、まず汚泥からシロキサンを抽出することが必要となる。Dewilらは下水汚泥からのシロキサン抽出を、*n*-ヘキサンとの直接的な混合・攪拌により行い、良好な抽出結果を得ている⁴⁾。本研究においても、この方法を参考にして、汚泥からのシロキサン抽出を検討した。具体的には、汚泥と*n*-ヘキサン（関東化学製：残留農薬試験・PCB試験用5000倍濃縮、純度96%以上）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(ADVANTEC製:SR100)を用いて1,000~1,200rpmで1~48時間攪拌した。所定時間で攪拌後、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 (Hewlett Packard社製:HP6890/HP5973)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、確認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。GC/MSによるシロキサンの分析条件をTable 1に示した。

また、あらかじめ本抽出法によるシロキサン回収率を評価するためにシリカゲル（和光純薬製：Wakogel S-1）1gに蒸留水10mLを加え、シロキサン8種（信越シリコン製：L2~L5、D3~D6）の標準試薬0.1mg相当をスパイクし、攪拌時間を24時間として同様の抽出・分析操作を行い、回収率を測定した。

2.3 加温+曝気処理実験方法

汚泥の加温に曝気処理を併用した際のシロキサンの挙動を評価するため、Fig. 2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：N₂ZERO-A、純度99.999%以上）を用いた。

実験装置は高純度窒素ボンベ、流量計（コフロク製：N₂用流量計）、ガラス製汚泥処理槽、回転パドル

Table 1 GC-MS conditions of siloxanes analyzing

GC	HP 6890 (Hewlett Packard 社製)	
名称	HP-5MS	
カラム	膜厚	0.25 μm
	長さ×内径	60m×0.250mm
注入口温度	230°C	
試料注入量	1.0 μL	
昇温時間と温度	40°C(4min)	
	6°C/min→100°C	
	4°C/min→200°C	
	30°C/min→280°C(3min)	
キャリアガス	He	
キャリアガス流量	0.8mL/min	
MS	HP 5973 (Hewlett Packard 社製)	
インターフェイス温度	280°C	
定量イオン (確認イオン)	L2	147(-)
	L3	221(222)
	L4	207(295)
	L5	281(369)
	D3	207(191)
	D4	281(282)
D5	355(267)	
D6	341(429)	

とマグネチックスターラー（SIBATA製：MGP-305）、シロキサン吸着用カラム、および乾式ガスメーター（シナガワ製：DC-1）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熱電対と温度調節機（AS-ONE製：TC-1N）で行った。汚泥から分離されたシロキサンの捕集には、樹脂吸着剤（三菱化学製：SEPABEADS SP825L）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。本吸着剤は、都市ごみ直接埋立地にて、水分飽和したLFG中のシロキサンのサンプリングにも用いられているものである⁵⁾。

実験方法は、まず、ガラス製汚泥処理槽に汚泥を2L入れ、密封して120rpmで攪拌し、窒素ガスの通気と同時に加温を開始した。実験中は、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。具体的には、シロキサンが吸着した樹脂吸着剤を対象に*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吸着量を求めた。また、実験終了後に、加温+曝気処理後の汚泥中に残留したシロキサンを、2.2にて確立した手法で分析した。実験条件をTable 2に示す。温度条件は、80°Cを最高温度とし⁶⁾、常温に近い条件として30°C、その中間として60°Cの3条件とした。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。窒素ガス流量は1L/min一定とした。曝気のための汚泥処理槽内の窒素ガスの放出口は、ステンレスパイプ：内径7mmであり、特に散気板等は用いなかった。

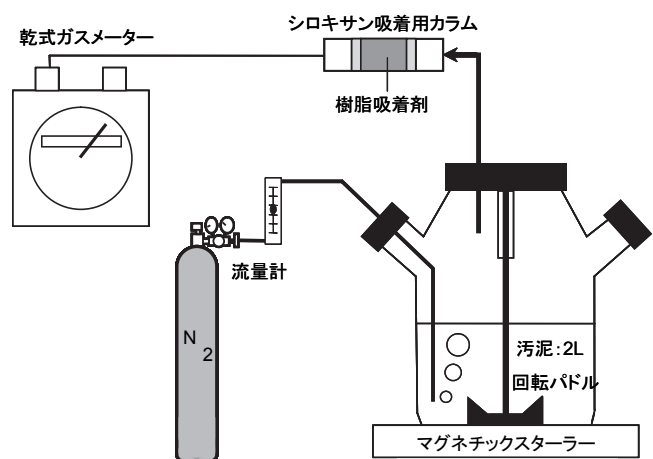


Fig. 2 Experimental apparatus

Table 2 Experimental condition

汚泥量	2L
攪拌速度	120rpm
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
樹脂吸着剤量	5g

3. 結果と考察

3.1 汚泥の組成

汚泥の含水率、TS、VTS、FTS、CHN組成をTable 3に、それぞれ3回測定の結果の平均値と標準偏差を示した。汚泥のTS濃度は平均値±範囲で29,900±119(mg/L)、強熱残量(VTS)は固形物基準で87.7±0.505(%-TS)であった。平成19年度の下水道統計⁷⁾によると汚泥消化設備投入汚泥の平均TSの全国平均±標準偏差は31,600±10,000(mg/L)で、VTSが82.1±5.0(%-TS)であることから今回サンプリングした汚泥はほぼこれらの範囲に入っていた。またCHN組成分析によるCの割合は固形物基準で平均値±範囲で42.1±2.3%であった。また、Hが8.9±0.3%、Nが4.7±0.3%であった。

Table. 3 The characteristics of sample sludge

評価項目	単位	平均値	標準偏差
TS	mg/L	29900	119
VTS	%-TS	87.7	0.505
FTS	%-TS	12.3	0.505
CHN組成	H(%)	%-TS	8.90
	C(%)	%-TS	42.1
	N(%)	%-TS	4.73

3.2 汚泥中シロキサン抽出

ヘキサン抽出によるシリカゲルからの回収率実験を2回行った結果をFig. 3に示す。図よりすべての化合物において、100%近い値が得られており、本手法の汚泥への適用可能性を確認した。次に、汚泥からのシロキサン抽出について、1、2、3、および24時間でのヘキサンによる抽出を行った結果をTable 4に示す。表より、D3、D4、に関してはそれぞれ1時間後に0.08mg/L、0.06mg/L抽出され、多少ばらつきがあるものの、24時間後についてもほぼ同じ濃度であり、汚泥中のシロキサンはほぼ抽出されていると考えられる。一方、D5、D6に関しては、1時間後ではそれぞれ0.98mg/L、0.08mg/Lであったが、時間の経過とともに抽出濃度が上昇し、24時間ではそれぞれ、3.52mg/L、0.26mg/L抽出された。ここで、24時間抽出後に残った汚泥について、新たにヘキサンを添加し、もう一度24時間同様の抽出を実施した結果を、Table 4に示す。

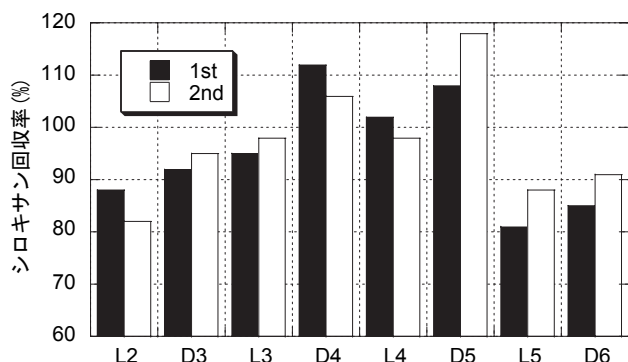


Fig. 3 Siloxanes recovery by solvent extraction using hexane

2回目のヘキサン抽出ではD3、D4はほとんど抽出されず、D5が0.12mg/L、D6が0.03mg/L抽出された。これは24時間で抽出された量のそれぞれ3%、10%に相当し、ほとんどが24時間で抽出されていると考えることができる。

したがって、24時間のヘキサンによる抽出により、汚泥中シロキサンをほぼ全量抽出することができ、その濃度は、D3、D4が0.06mg/L、D5が3.52mg/L、D6が0.26mg/Lであって、鎖状のシロキサンはほとんど検出されなかった。この結果は、消化ガス中のシロキサンの多くが環状シロキサンであり、最も多い成分がD5であるということと対応していたが、消化ガス中に次に多く見られるD4については、汚泥中の濃度が低くその理由についてはわからなかった。

Table. 4 The characteristics of sample sludge (mg/L)

抽出時間	D3	D4	D5	D6
1時間	0.08	0.06	0.98	0.08
2時間	0.04	0.06	1.81	0.12
3時間	0	0.05	2.63	0.14
24時間	0.06	0.06	3.52	0.26
再抽出24時間	0.00	0.01	0.12	0.03

3.3 汚泥の加温+曝気処理

汚泥の加温+曝気処理では、汚泥中のシロキサン濃度が高かったD5、およびD6を分析対象とした。

(1) シロキサンのマスバランスと除去率

まず、それぞれの温度において、48時間加温処理実験を行った後のD5、D6のマスバランスをTable 5にまとめた。全ての温度条件での回収率がD5で37~79%、D6で64~103%であり、整合しているケースもあったが多くの条件で100%以下となり、何らかの損失がある可能性が考えられた。原因としては、実験中に、装置のヘッドスペースの内壁に吸着してしまった可能性や、吸着剤でトラップしきれなかった可能性が考えられるが、D5、D6の吸着性は高いため、前者の可能性が高いことが考えられる。したがって、損失分のD5、D6は少なくとも汚泥から一度揮散していると考えられる。

このことから、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。

$$R = (M_0 - M_r) / M_0 \times 100 \quad (1)$$

Table 5 Mass balance of D5 and D6 in thermal treatment and stripping

化合物	温度	INPUT		OUTPUT		回収率=OUTPUT/INPUT
		投入量(mg)	吸着量(mg)	残渣量(mg)		
D5	30°C	7.04	0.49	2.13		37%
	60°C	7.04	4.75	0.22		71%
	80°C	7.04	5.37	0.18		79%
D6	30°C	0.52	0.00	0.33		64%
	60°C	0.52	0.40	0.13		103%
	80°C	0.52	0.32	0.06		73%

M_0 : 汚泥中の初期シロキサン量 (mg)

M_r : 実験後汚泥中に残留したシロキサン量 (mg)

Fig. 4に、それぞれの温度において、48時間加温処理+曝気実験を行った際の、D5、D6としてのシロキサン除去率を示した。除去率としては、30°Cでは、D5で70%、D6で44%であったが、80°CではD5が97%、D6が91%となり、温度上昇とともに、除去率が上昇する傾向がうかがえた。汚泥中の含有割合が最も高いD5に着目すると、60°C以上であれば、汚泥中のD5が90%以上除去できることがわかった。

(2) シロキサン除去の時間変化

30°C、80°Cでの加温処理+曝気実験期間における、シロキサン吸着カラムへの吸着量の時間変化を求め、比較検討を行った。具体的には、それぞれ加温開始から6、12、24、48、72時間後に吸着剤を交換し、時間変化を調査した。このD5、D6のシロキサン吸着量の時間変化をFig. 5に示す。これらの図から、80°Cにおいては、D5、D6でほぼ類似した揮発挙動を示し、約24時間まで急激に揮発が生じ、その後緩やかに揮発していく挙動が見られ、汚泥中のシロキサンは、確実に気相へ移行していることが確認できた。30°Cの場合では、80°Cの場合よりも、シロキサンの吸着量は減少し、気相へ移行割合が低い傾向にあった。特にD6はほとんど揮発されない結果となったが、これは他のシロキサンよりも分子量が大きく、沸点が高いため、30°C程度では、汚泥中に吸着されたままであるか、吸着剤まで到達するまでに汚泥処理槽上部の壁面に付着している可能性が高いと考えられた。80°Cにおいてはシロキサンの吸着量は48時間ではほぼ定常となっていた。このときのシロキサンはFig.4より90%以上除去されていたため、80°C、48時間の加熱処理+曝気により、汚泥中のシロキサンは90%除去できると考えられた。

4. おわりに

本研究は下水汚泥嫌気性消化の前段で、加温+曝気処理を行い汚泥中シロキサンを除去することを想定し、その基礎データを実験的に得た。

まず、下水処理場より採取した混合濃縮汚泥を対象に、汚泥中シロキサンの抽出を検討した結果、ヘキサンの直接抽出を24時間実施することで、汚泥中シロキサンをほぼ全量抽出することができ、その濃度は、D3、D4が0.06mg/L、D5が3.52mg/L、D6が0.26mg/Lであり、消化ガス中シロキサン組成の従来の知見とも概ね対応づけられた。

次に、汚泥について、加温+曝気処理実験を行って、シロキサンの挙動を評価した結果、80°C、48時間の加温+曝気処理により、汚泥中のシロキサンは90%以上除去された。今後、検証していかなければならないが、加熱+曝気処理によりシロキサンをあらかじめ

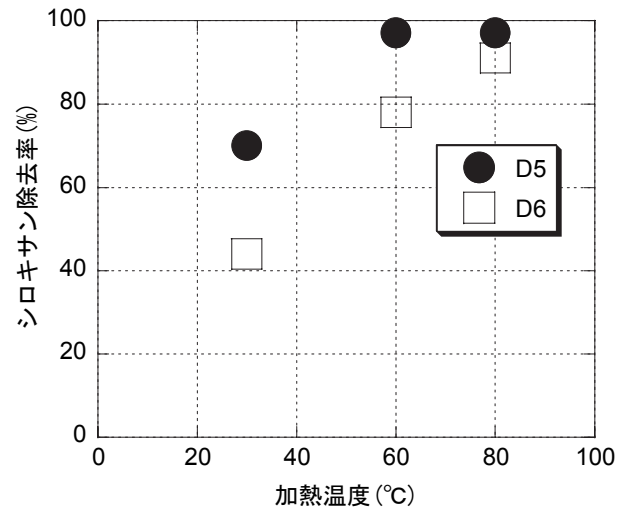


Fig. 4 Removal ratio of siloxanes by thermal treatment and stripping

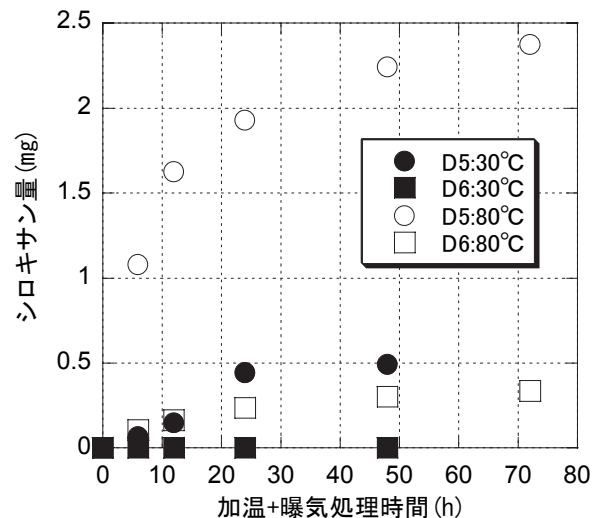


Fig. 5 Mass of adsorbed D5 and D6

除去した汚泥を、嫌気性消化すると、有機分分解率等の消化効率の向上に加え、消化ガス中シロキサンの低減が期待でき、消化ガス精製のための吸着剤を不要にできる可能性がある。

参考文献

- 1) 大下和徹, 小北浩司, 高岡昌輝, 武田信生, 松本忠生, 北山憲: 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)
- 2) たとえば, 小松和也, 安井英資, 大橋晶良, 原田秀樹: オゾン処理を用いた高効率嫌気性消化プロセス, 下水道協会誌, Vol.41, No.505, pp.111-117 (2004)
- 3) 日本下水道協会: 下水試験方法 - 上巻 -, pp.296-297 (1997)
- 4) R. Dewil, L. Appels, J. Baeyens, A. Buczynska and L. V. Vaeck: The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge, Talanta, Vol.74, No.1, pp.14-19 (2007)
- 5) Y. Takuwa, T. Matsumoto, K. Oshita, M. Takaoka, S. Morisawa and N. Takeda: Characterization of Trace Constituents in Landfill Gas and a Comparison of Sites in Asia, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.11, No.4, pp.305-311 (2009)
- 6) 坪田潤, 津野洋: 下水汚泥と厨芥類の混合消化における生物化学的超高温可容化の効果に関する研究, 下水道協会誌論文集, Vol.44, No.534, pp.122-130 (2007)
- 7) 社団法人日本下水道協会: 平成19年度版 下水道統計 (CD-ROM), 第64号 (2009)