[Regular Paper]

Stimulatory Solubilization of Activated Sludge from Refineries
by Using High Speed Mixer and Waste Alkaline SolutionKeitaro WATANABE^{†1)*}, Takashi MIZOGUCHI^{†1)}, Toshihiro KOBORI^{†1)}, Takanori FUJIMOTO^{†1)}, and Ken SASAKI^{†2)}^{†1)} Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Saitama 340-0193, JAPAN^{†2)} Biomaterial Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima Kokusai Gakuin University,
6-20-1 Nakano, Aki-ku, Hiroshima 739-0321, JAPAN

(Received August 5, 2005)

Solubilization of activated sludge using alkaline waste refinery spent caustic is feasible. Stimulatory solubilization of activated sludge with combinations of a high-speed mixer and alkaline treatment was investigated. A high-speed mixer operated at 12,000 rpm (liquid linear velocity, 15 m/s) containing 0.05 mol/l alkaline solution enabled solubilization of 40% and 50% solubilization after 30 min and 1 h, respectively, or 1.3–1.4 times greater compared with solubilization with only alkaline treatment. Higher temperature (50°C) stimulated solubilization up to 55% after 1 h. A pilot-scale solubilization reactor (1 m³) was constructed. Under the optimum conditions obtained in laboratory scale experiments, about 50% solubilization with “refinery spent caustic” was achieved, similar to that of laboratory experiments, in 1 h, suggesting that such combinations are practically possible.

Keywords

Activated sludge process, Excess sludge, Solubilization, Alkaline treatment, High speed mixer, Pilot scale

1. 緒 言

製油所等で発生する廃棄物を利用して、大量に発生する活性汚泥を減容化し、製油所のゼロエミッション化、クローズド化を図る目的で、活性汚泥のアルカリ性廃水による可溶化の可能性を見出し、前報^{1,2)}にて報告した。

廃ソーダで活性汚泥を可溶化した場合、0.05 mol/l のアルカリ濃度、25°C の条件で、活性汚泥 (MLSS 5000 mg/l) は、10～30 分で 30～34% の可溶化が可能であり、1 時間で 35% の可溶化であった。これは水酸化ナトリウムや硫化ナトリウムとほぼ同等の効果である。60°C では可溶化はさらに促進され、廃熱利用による可溶化の促進効果も確認された²⁾。

さらに、モノエタノールアミンやジエタノールアミン等のアミン類も可溶化を促進することが明らかとなった²⁾。

一方、活性汚泥の可溶化については、アルカリ処理のほかに、物理的処理として、ビーズミル処理³⁾や超音波処理⁴⁾、高速回転ディスク処理⁵⁾などが報告されている。ビーズミル処理は、ガラスビーズ等と汚泥を攪拌し汚泥を破碎するものだが、ビーズの回収等に手間を要し、また高速回転ディスク処理は比較的容易に汚泥が破碎できるが、特に製油所排水処理装置を含む大・中規模の排水処理施設に対しては、コスト的にも実用性が低いと思われる。

我々は前報²⁾で、製油所活性汚泥は都市下水活性汚泥に比較して、微生物相に細菌が多く、比較的短時間でアルカリ処理に

よる可溶化が達成されやすいことを報告した。このような汚泥を含め、アルカリ処理に物理的攪拌等を加えると、強力な攪拌でなくとも、多様な汚泥に対してより可溶化が達成されると推定し、大・中規模の排水処理施設から発生する余剰汚泥量に対して対応可能な処理方法の開発を目指した。

本報では、アルカリ処理と高速ミキサーによる物理的攪拌を組み合わせ、より汚泥の可溶化達成について基礎的な検討を行った。さらに、この基礎検討に基づき、1 m³ のベンチスケール可溶化装置を試作し、可溶化の実証試験を行った。

2. 実 験**2.1. 供試活性汚泥**

供試活性汚泥は前報²⁾のごとく、製油所で発生する活性汚泥を模擬排水²⁾で1カ月以上馴養し、性状や特性が安定したものを用いた。馴養は20 l の小型活性汚泥装置を用いて行った。

2.2. アルカリ性廃水と可溶化実験

前報と同じく、製油所のスイートニングプロセスより発生する廃ソーダをアルカリ性廃水として用いた。その他のアルカリ薬剤は市販試薬一級を用いた。

可溶化実験も前報と同様に行った。スケールアップを行い、1 l ビーカーに模擬廃水を入れ800 ml とし、活性汚泥を MLSS 5000～12,000 mg/l になるように調整した。これに種々のアルカリ薬剤および廃ソーダが0～0.05 mol/l (Na 換算) になるように添加した。温度は25, 40, 50°C で180分間反応処理を行った。

攪拌処理として、低速攪拌は前報²⁾と同じくマグネティックスターラーで液が均一になる程度とした。一方、今回重要な検

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: keitaro_watanabe@cosmo-oil.co.jp

MLSS: 5000 mg/l.

a, c): High-speed mixer was operated at 12,000 rpm at 25°C (a) and 40°C (c).

b, d): Slow agitation by magnetic stirrer (100 rpm) at 25°C (b) and 40°C (d).

The concentrations of chemicals and waste materials were based on Na content. Only sodium sulfide was 0.025 mol/l.

● : Control (without NaOH), ■ : 0.01 mol NaOH/l, △ : 0.025 mol NaOH/l, ◆ : 0.05 mol NaOH/l.

Fig. 1 Effects of High-rate Agitation Using a High-speed Mixer on the Solubilization of Activated Sludge from a Petroleum Refinery

討項目である高速ミキサーによる攪拌処理は、市販の高速ミキサー（攪拌翼と固定環（ステーター）を組み合わせた高速回転せん断型攪拌機）を用い、8000～12,000 rpm、吐出量42 l/minで、外部設置による強制循環方式で行った。この高速ミキサーは比較的簡便なもので回転数も高くないものを選択した。低コストの物理的攪拌処理で可溶化が達成されないと、実用性が低いためである。

2.3. ベンチスケール可溶化実証試験

ビーカーによる実験室での実験より得られた最適条件に基づき、1 m³のベンチスケール可溶化槽を試作した。直径110 cm、高さ137 cm、容積1 m³で、底は沈降汚泥が引き抜きやすいよう約150度のテーパ型とした。このテーパの底、3インチ径のパイプより、外部設置の高速ミキサー（攪拌翼と固定環を組み合わせた高速回転せん断型攪拌機；吐出量550 l/min）に反応液を導き、強制循環により攪拌した。回転数は、小型高速ミキサーでの最適条件である線速度15 m/s（12,000 rpm相当）で行った。実験は、実際の製油所廃棄物の廃ソーダ（0.025～0.05 mol/l, Na換算）を用い、MLSS 7000 mg/l、温度25°Cで、60分間可溶化処理を行った。実証試験に用いた高速ミキサーは、実験室内で用いたのものと同型、同じ作動原理であり、吐出量のみが増加したものである。運転費やメンテナンスが低コストとなっている。

2.4. 分析

汚泥粒径は、レーザー回折・散乱方式粒度分析計（日機装（株）製、マイクロトラック FRA）を用い、フロックの平均粒径で表示した。

可溶化した反応液は3000 rpm（1660×g）で10分間、遠心分

離を行い、沈殿を純水で2～3回洗浄し、110°Cで2時間乾燥させ、乾燥重量を測定した後、前報²⁾と同様に可溶化率（%）を算出した。一方、上清は、COD（Mn）、全窒素（T-N）、全リン（T-P）をJIS K 0102⁶⁾に準じて分析した。

3. 結果と考察

3.1. アルカリ薬剤と高速ミキサーの組合せによる汚泥の可溶化

汚泥のアルカリ処理と高速での物理的攪拌処理の汚泥可溶化に及ぼす影響をFig. 1に示す。

Fig. 1 (b, d) は前報²⁾の可溶化処理と同じく、100 rpmでゆっくり液が均一になるように攪拌したものである。前報と同じく、約10～30分で30～32%、1時間で約34%の可溶化が行われた。アルカリ濃度を低減すると可溶化は低減した。40°Cでは可溶化はやや上昇した。

一方、高速ミキサーを導入し、12,000 rpmで高速攪拌を行った結果をFig. 1 (a, c)に示すが、低速攪拌に比べ可溶化は促進され、30分で40%、1時間で50%と、高速攪拌の効果が認められた。アルカリ無添加では可溶化率が低く抑えられており、これはアルカリと攪拌による物理的破壊力により、汚泥可溶化が促進されたものと思われる。温度を上昇させると可溶化は促進された。

汚泥の破碎について、0.05 mol/l アルカリ処理の場合の汚泥粒径を促進した結果をFig. 2に示す。このように汚泥粒径は細分化され、細胞破碎が高速ミキサーでよく進行していることが確認された。

MLSS and NaOH were 5000 mg/l and 0.05 mol/l, respectively.
 ● : High-speed mixer (12,000 rpm) was used. ■ : Slow agitation by magnetic stirrer (100 rpm) was used.

Fig. 2 Effects of High-speed Agitation Using a High-speed Mixer on the Floc Size of Activated Sludge from a Petroleum Refinery

3.2. 汚泥濃度の影響

製油所での通常の活性汚泥の濃縮汚泥濃度（余剰汚泥）は MLSS 5000～8000 mg/l 程度だが、高濃度でのアルカリ処理と高速撹拌処理が可能であると実用上望ましい。

アルカリ処理と高速ミキサーを組み合わせた場合の汚泥濃度の影響を検討した。

Fig. 3に、MLSS を 7000 mg/l から 12,000 mg/l に増加させた場合の各温度での可溶化試験の結果を示す。汚泥濃度を上げると可溶化率は低下するが、温度を上昇させると可溶化率は回復した。しかし、7000～12,000 mg/l の範囲の汚泥濃度では可溶化に著しい変化は見られなかった。

通常の MLSS 5000 mg/l (Fig. 1a) と比べると、やや可溶化効果は低減された。汚泥濃度を高く保つての可溶化も可能だが、高濃度で可溶化する場合、温度を 50℃ 程度まで上昇させる必要があることが明らかとなった。MLSS 12,000 mg/l で 50℃ の場合、1 時間で約 40% の可溶化が達成された。

3.3. 高速ミキサーの回転数の影響

撹拌速度が汚泥の可溶化に影響されることは十分推定される。高速ミキサーの回転数を変化させ、線速度を 15 m/s から 10 m/s に変化した時の汚泥可溶化を検討した。

Fig. 4に示すように、MLSS 5000 mg/l において、50℃ では最大回転速度 12,000 rpm（線速度 15 m/s）、1 時間で 55% の可溶化率が達成された。回転数を低減しても大きな可溶化率の低下は見られなかった。やはり温度と撹拌の組合せも重要であることが認識される。

前報²⁾では 60℃、1 時間で 43% の可溶化を報告したが、高速撹拌を組み合わせると 55% まで上昇した。今井ら⁵⁾は、高回転ディスクによる汚泥可溶化において、MLSS 9540 mg/l でアルカリ処理を行わず、45 分で約 45% の可溶化を達成している。これに比べると高速ミキサーとアルカリの組合せで 55% の可溶化は高い数値といえる。見手倉ら⁴⁾は、超音波を用いて汚泥の可溶化を試みているが、MLSS 10,000 mg/l で 1.5 W/ml の最大超音波照射で 25% の可溶化率しか達成されていない。

一方、ビーズミルを用いた可溶化率は数分間の処理で 30% であった³⁾。しかし、ビーズの回収等のコストや対応可能な規模に実用上の難点があると思われる。また、二階ら⁷⁾は、高压噴流（キャビテーション）による汚泥の減容化を試み、3～

a): 25°C, b): 40°C, c): 50°C.

Agitation and alkaline concentration were 12,000 rpm and 0.05 mol/l, respectively.

◆: MLSS 7000 mg/l, ■: MLSS 10,000 mg/l, ▲: MLSS 12,000 mg/l.

Fig. 3 Effects of Concentration on the Solubilization of Activated Sludge from a Petroleum Refinery

6 MPa の高压で、1 回の処理にて約 70% の可溶化を達成しているが、これも設備費、メンテナンス等の必要性が予想され、我々の目標としている簡便な装置での低コスト可溶化方式とはシステムが異なる。

今回我々は、アルカリ処理と比較的簡易な高速ミキサーおよび廃熱利用を組み合わせれば比較的容易に 50% 以上の活性汚泥の可溶化が可能となることを明らかにした。これは実用上有用な知見と思われる。

3.4. 廃棄物アルカリ薬剤の影響

前報²⁾で、製油所廃棄物のアルカリ薬剤が汚泥の可溶化を促進することを報告した。そこで、高速ミキサーを組み合わせた場合の汚泥の可溶化を検討した。

Fig. 5に、試薬である水酸化ナトリウム、硫化ソーダ、硫酸、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンおよび実際の廃ソーダを用いて、高速ミキサーと組み合わせて可溶化を行った。MLSS は 7000 mg/l で実施した。

その結果、廃ソーダは前報²⁾と同じく、水酸化ナトリウムとほぼ同等の可溶化傾向を示し、30 分で 38%、1 時間で 44% の可溶化率を達成した。高速ミキサー導入で、廃ソーダを利用した汚泥可溶化の実用性がより強まった。他の薬剤と高速ミキ

MLSS, temperature and alkaline concentration were 5000 mg/l, 50°C and 0.05 mol/l, respectively.

◆: 12,000 rpm (liquid linear velocity, 15 m/s), ■: 10,000 rpm (12 m/s), ▲: 10,000 rpm (10 m/s).

Fig. 4 Effects of Agitation Speed on the Solubilization of Activated Sludge from a Petroleum Refinery Using a High-speed Mixer

Temperature, agitation and MLSS were 25°C, 12,000 rpm, 7000 mg/l, respectively. The concentrations of chemicals and waste materials were 0.05 mol/l based on Na content. Only sodium sulfide was 0.025 mol/l.

◆: Sodium hydroxide, ■: Sulfuric acid, ◇: Sodium sulfide, ○: Diisopropanol amine, ●: Monoethanol amine, □: Refinery spent caustic.

Fig. 5 Effects of Various Chemicals and Waste Materials on the Solubilization of Activated Sludge from a Petroleum Refinery

サーの組合せでも20～30%の可溶化が常に得られたことから、これらの廃棄物関連薬剤も前報と同じく可溶化に寄与するものと推定される。

この可溶化における可溶化成分（上清）について化学分析を行った結果をFig. 6に示す。

可溶化進行に対応してCOD, T-N, T-Pは上昇しており、可溶化が促進されていることが確認できる。廃ソーダの場合、CODが著しく高いのは廃ソーダに元々含まれるCOD成分が検出されているためで、これら上清は再度循環させ活性汚泥で処理する必要がある。

3.5. ベンチスケール実証試験

これまでの基礎研究に基づき、1 m³の可溶化実証試験装置を試作し廃ソーダを利用した可溶化を行った。25°Cの常温で、MLSSは7000 mg/lで行った。攪拌は高速ミキサーと同型の大型高速ミキサーを用いて、線速度が15 m/s、すなわち高速ミキサーで12,000 rpmになるように設定して運転した。

Conditions of solubilization and symbols as in Fig. 5.

Fig. 6 COD, Total Nitrogen (T-N), and Total Phosphate (T-P) Profiles during the Solubilization of Activated Sludge with Various Chemicals and Waste Materials

MLSS, temperature and agitation were 7000 mg/l, 25°C and liquid linear velocity 15 m/s, respectively. Concentrations of refinery spent caustic were 0-0.05 mol/l based on Na content.

●: Control (without refinery spent caustic), △: 0.025 mol/l, ◆: 0.05 mol/l.

Fig. 7 Solubilization of Activated Sludge from a Petroleum Refinery Using a Pilot Vessel for Solubilization (1 m³) with Refinery Spent Caustic

その結果をFig. 7に示す。0.05 mol/lの廃ソーダでは約1時間で50%の可溶化となり、これは実験室での結果と同じか、やや優れた可溶化が達成でき、高速攪拌と廃アルカリの組合せで可溶化の実用性が高まった。Fig. 7の結果は25°Cでの実証

結果であるが、廃熱が利用でき温度を付加できると、さらに可溶化効果を向上させることも可能と考えられる。

この試作装置の攪拌は低コスト運転が可能ないように設計されているので、廃棄物利用のゼロエミッション化、クローズド化、汚泥減容の低コスト化が可能と思われ、今後、コスト試算等実施する所存である。

4. 結 論

製油所内廃棄物を用いて製油所由来活性汚泥を減容化することを目指して、種々のアルカリ薬剤と高速攪拌を組み合わせで可溶化を行った。その結果、

(1) アルカリ処理と高速ミキサーを組み合わせで可溶化すると、可溶化は30分で40%、1時間で50%と促進され、攪拌をほとんど行わない場合に比べて1.3～1.4倍の可溶化効果が増加した。

(2) 温度を加えるとさらに可溶化は促進され、12,000 rpmの高速回転、50℃の場合、30分で48%、1時間で55%もの可溶化率が達成され、廃熱利用の有用性も再確認された。

(3) 1 m³のベンチスケール処理装置を試作し、実験室での諸条件を加味し、実際の廃ソーダにより運転した。25℃、MLSS 7000 mg/l

の条件では、1時間で50%の可溶化が達成され、実験室内での結果と同等か、やや上回る可溶化効果が得られた。実用化の可能性が十分確認された。

なお、本稿記載の「製油所余剰汚泥の削減技術の開発」は、(財)石油産業活性化センターの石油産業高度化技術開発事業の一環として実施されたものである。

References

- 1) Watanabe, K., *PETROTECH*, **28**, (5), 334 (2005).
- 2) Watanabe, K., Mizoguchi, T., Kobori, T., Watanabe, K., Sasaki, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**, (3), 134 (2006).
- 3) Nawa, Y., *Kankyo Gijutsu*, **28**, (8), 562 (1999).
- 4) Mitekura, Y., Furusaki, K., Ishikawa, M., *Yousui to Haisui*, **44**, (10), 34 (2002).
- 5) Imai, T., Ukita, M., Fukagawa, M., Kawamura, T., Sekine, M., Higuchi, T., *Environ. Eng. Res.*, **38**, 131 (2001).
- 6) Japanese Industrial Standard Association, JIS K 0102, Japanese Industrial Standard Association, Tokyo (1900).
- 7) Nikai, Y., Isemura, H., Abe, H., Inoue, E., *Yousui to Haisui*, **47**, (2), 69 (2005).

要 旨

高速攪拌処理と製油所廃棄物を用いた活性汚泥の可溶化促進

渡辺 圭太郎^{†1)}, 溝口 隆^{†1)}, 小堀 寿浩^{†1)}, 藤本 尚則^{†1)}, 佐々木 健^{†2)}

^{†1)} コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂1134-2

^{†2)} 広島国際学院大学大学院物質工学専攻, 739-0321 広島市安芸区中野6-20-1

前報にて、製油所由来活性汚泥を製油所由来アルカリ廃棄物で減容化（可溶化）できることが認められたため、今回、高速攪拌による物理的処理を組み合わせで、可溶化処理の促進効果を検討した。

その結果、市販高速ミキサーを用いて12,000 rpm（線速度15 m/s）で、0.05 mol/lのアルカリ条件で可溶化すると、30分で40%、1時間で50%と、高速攪拌処理を行わない場合に比べ、

効果が1.3～1.4倍に増大した。温度を50℃に上昇させると、可溶化促進効果は1時間で55%にも達し、高速攪拌処理に温度を加えると、可溶化効果はより促進されることを認めた。

さらに、1 m³のベンチスケール可溶化装置を試作し、実験室で得られた最適条件下、実際の廃ソーダを用いた可溶化処理を行ったところ、ほぼ同等の可溶化効果が達成され、簡易な高速攪拌とアルカリ廃棄物の組合せの実用性が確認された。