

(4) 下水汚泥の嫌気性処理に関する速度論的研究(酸生成過程に対する検討)

DECOMPOSITION RATES OF WASTEWATER SLUDGE
IN ACIDOGENIC PHASE OF ANAEROBIC DIGESTION

黒田 正和*, 趙 哲石*, 榊原 豊*
Masao KURODA*, Zheshi ZHAO*, Yutaka SAKAKIBARA*

ABSTRACT; Decomposition rates of wastewater sludge were investigated in the acidogenic phase of anaerobic digestion. The activity of methanogenic bacteria was inhibited with iodopropane to prevent the decomposition of volatile organic acids produced, and time-concentration variations of volatile solids and organic acids were observed. The decomposition rate of fresh sludge (mixed sludge) was compared with the decomposition rates of primary sludge and waste activated sludge. Degradable organic materials contained in fresh sludge may be divided into two constituents which are fastly degradable organic materials(S1) and slowly degradable organic materials(S2). Observed values of decomposition rates of S1 and S2 correspond to the decomposition rates of primary sludge and waste activated sludge. Their decomposition rate equations were expressed by a Monod type rate equation. VS reductions of the primary sludge, fresh sludge and waste activated sludge were 47%, 40% and 38% respectively.

KEY WORDS; anaerobic digestion, decomposition rate, acid production, sludge decomposition

1. 緒 言

嫌気性消化法は下水汚泥、し尿及び高濃度有機性工場廃液の有力な生物的处理方法である。下水汚泥などに大量に含まれている固形有機物の嫌気性消化過程は生理特性の異なる酸生成菌とメタン生成菌の連続的作用による逐次反応プロセスと考えられる¹⁾。二つの微生物群の基質利用特性、基質分解速度、また棲息環境がそれらに与える影響などを明らかにすることは嫌気性プロセスを十分理解し、嫌気性プロセスを効率的に操作するためだけではなく、嫌気性プロセスを最適に制御できる条件を検討する上でも非常に重要である。

酸生成過程は蛋白質、脂肪、炭水化物のような複雑な有機物を加水分解する段階と、その生成物を揮発酸に転化する段階を含んでいる。現在、通常の嫌気性システムは、酸生成過程とメタン生成過程を一つの槽で行っているが、多くの研究者は化学的環境の変化に敏感なメタン生成過程について、メタン生成微生物に安定な環境を与えることにより嫌気性プロセスの効率化を図るよう種々研究されてきた^{2) 7)}。しかし、酸生成過程に対する速度論的研究は極めて少なく、複雑な有機物成分よりなる下水汚泥等の分解速度、揮発酸生成速度及び生成酸組成等に関する知見は十分に得られていない⁸⁾。本研究は下水汚泥(初沈汚泥、余剰汚泥、濃縮混合汚泥)を使用し、回分実験を行い、下水汚泥中の可分解有機物の分解と揮発性酸の生成について速度論的検討を行った。なお、メタン生成を抑制する見地より、メタン生成阻害剤を生汚泥と共に投入した。

* 群馬大学工学部建設工学科 (Dept. of Civil Eng., Gunma university)

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に馴養槽の概略を示した。種汚泥は、前橋市衛生センターより得た下水汚泥を用いて Fill and draw 方式で略 3 年間馴養した。馴養槽容積は 15 ℓ、操作は滞留時間 $\theta = 18.5$ 日、消化温度 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、投入 VS 濃度を $17.5 \text{ g-VS}/\ell$ に調節した。定常状態において、馴養槽流出 VS 濃度は、約 $8.5 \text{ g-VS}/\ell$ 、発生ガスは $0.36 \ell/\text{g-VS}$ ($0.231\text{-メタン}/\text{g-VS}$) であった。Fig. 2 に回分発酵槽の概略を示した。酸生成過程における基質分解速度は馴養槽排出汚泥を種汚泥として一定量採取し、さらに 3～4 日間残留 VS を消化安定させた後、基質及びメ

タン生成菌阻害剤(iodopropane、消化液設定濃度 $600 \mu\text{M}$) と共に回分発酵槽に投入した。消化液の初期反応条件を一定させるため、塩酸で消化液 pH を $6.7 \sim 7.0$ に調整した。発酵槽内部の空気は、窒素ガスによって置換した。また iodopropane の酸生成微生物に対する影響を確かめるため、iodopropane を投入しない試料に対しても検討した。回分発酵槽は、容積 600 ml と 1000 ml の 2 種類の三角フラスコを使用した。発酵槽は封液として飽

和食塩水を用いたガスホルダーに連結させた。攪拌はマグネチックスターラーによる連続攪拌を行った。発酵は一定温度 ($37 \pm 1^\circ\text{C}$) に設定した恒温槽内で行い、発生ガス量はガスホルダーで捕集、計量し求めた。発生ガスのガス組成および揮発性脂肪酸濃度はそれぞれ TCD (熱伝導検出器) ガスクロマトグラフィ、FID (水素炎イオン化検出器) ガスクロマトグラフィで分析し測定した。TS は乾燥残留物重量より求め、VS は TS 中の灼熱減量より求めた。生汚泥中の可分解有機物は微生物により分解される有機物成分で、その総量は回分実験初期の VS 量と終了時の VS 量との差とした。なお本実験では、可分解有機物量は TS の灼熱減少量より求めた VS とはほぼ一致した。

3. 酸生成相における物質収支

生汚泥中は、種々の可分解有機物 S が含まれており、各成分の分解速度 R_s は異なると考えられる。回分発酵槽について、生汚泥中の可分解有機物 S の i 成分 S_i の分解速度を $R_s(C_{S1})$ とすると、S 及び酸生成菌 Xs の物質収支は、Eq.s.(1)、(2)となる。

$$\frac{dC_s}{dt} = \sum \frac{dC_{S1}}{dt} = - \sum R_s(C_{S1}) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Xs}}{dt} &= \mu_{Xs} \cdot C_{Xs} - RD(C_{Xs}) \\ &= \sum Y_{Xs/S1} \cdot R_s(C_{S1}) - RD(C_{Xs}) \end{aligned} \quad (2)$$

また、全揮発性脂肪酸の生成速度は Eq.(3)で表される。

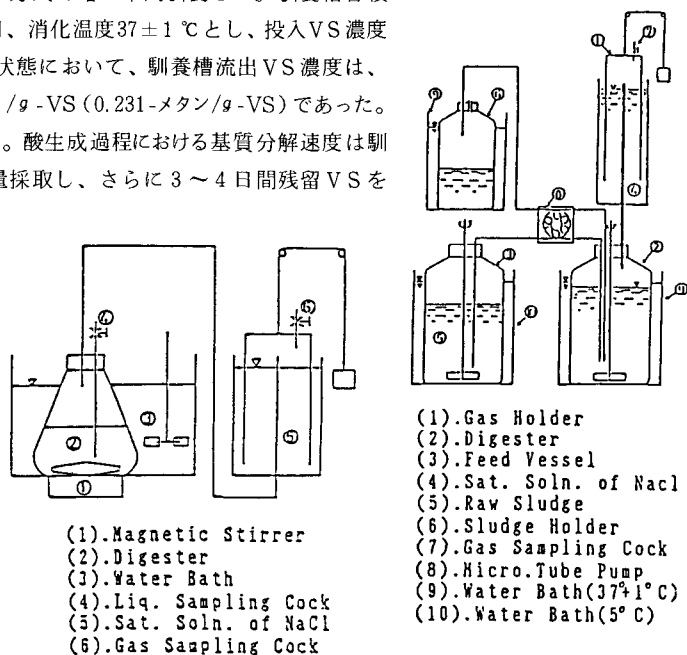


Fig.2 Batch-type digester

Fig.1 Schematic diagram of digester

$$\begin{aligned} \Sigma Y_{\text{Acid}}/Si \cdot Rs(C_{Si}) &= \Sigma Y_{\text{Ace}}/Si \cdot Rs(C_{Si}) + \Sigma Y_{\text{Pro}}/Si \cdot Rs(C_{Si}) \\ &+ \Sigma Y_{\text{Bu}}/Si \cdot Rs(C_{Si}) + \Sigma Y_{\text{Va}}/Si \cdot Rs(C_{Si}) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 Y_{Ace}/Si (g-C/g-VS)、 Y_{Pro}/Si (g-C/g-VS)、 Y_{Bu}/Si (g-C/g-VS) 及び Y_{Va}/Si (g-C/g-VS) はそれぞれ有機物 Si から酢酸、プロピオン酸、酪酸及び吉草酸への転化率である。 $\mu_{xs} \cdot C_{xs}$ 及び $RD(C_{xs})$ はそれぞれ菌体 X_s の増殖速度及び死滅速度である。いまEq.(2)において $\mu_{xs} \cdot C_{xs} \gg RD(C_{xs})$ と仮定し、種汚泥に馴養槽排出汚泥を用いることを考慮すると、Eq.(2)は種汚泥の特性を用いてEq.(4)のように表される¹⁾。

$$\frac{dx_s}{dt} = \frac{\Sigma Rs(C_{Si})}{[Rs(C_{Si}) \cdot \theta] + \text{digester}} \quad (4)$$

ここで| digesterは、馴養槽における値を示し、 xs は $xs = C_{xs}/C_{xs}|_{\text{digester}}$ である。生汚泥とメタン生成との中間生成物として生成される揮発性脂肪酸は主として酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸とすると、それぞれの酸の物質収支式は、次のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{dCA_{\text{Ace}}}{dt} &= \Sigma [Rs(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Ace}}/Si] - RA_{\text{Ace}}(CA_{\text{Ace}}) + RBu(CBu) Y_{\text{Ace}}/Bu \\ &+ RPro(CPro) \cdot Y_{\text{Ace}}/Pro + RVa(CVa) \cdot Y_{\text{Ace}}/Va \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dCPro}{dt} = \Sigma [Rs(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Pro}}/Si] - RPro(CPro) + RVa(CVa) \cdot Y_{\text{Pro}}/Va \quad (6)$$

$$\frac{dCBu}{dt} = \Sigma [Rs(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Bu}}/Si] - RBu(CBu) \quad (7)$$

$$\frac{dCva}{dt} = \Sigma [Rs(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Va}}/Si] - RVa(CVa) \quad (8)$$

ここで $RA_{\text{Ace}}(CA_{\text{Ace}})$ (g-C/ℓ・day)、 $RPro(CPro)$ (g-C/ℓ・day)、 $RBu(CBu)$ (g-C/ℓ・day)、及び $RVa(CVa)$ (g-C/ℓ・day)はそれぞれ Si の分解によって生成した酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸の分解速度である。

4. 実験結果及び考察

(1) 酸生成相におけるVS減少率及び酸転化率

Figs.3,4,5はそれぞれ初沈汚泥、余剰汚泥、濃縮混合汚泥を発酵させた結果で、いずれも初期種汚泥濃度 $E=4$ (g-VS/ℓ)、試料初期VS濃度は6(g-VS/ℓ)、iodopropane濃度は600(μM)の場合について可分解有機物濃度および揮発性脂肪酸濃度の発酵日数に対する変化を示した。図に示したように発酵の経過につれ生汚泥が分解され、槽内VSが減少するとともに揮発性脂肪酸が生成した。揮発性脂肪酸は酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸が主で他の脂肪酸は無視できる程度であった。Table.1に初期生汚泥濃度を種々変化させた場合の処理結果をまとめて示した。表より、生成した揮発酸の割合は、最大蓄積濃度で比較すると、初沈汚泥では酢酸 > プロピオン酸 > 吉草酸 > 酪酸の順で、余剰汚泥では酢酸が約65%でプロピオン酸、酪酸、吉草酸の割合はほぼ同じであった。濃縮混

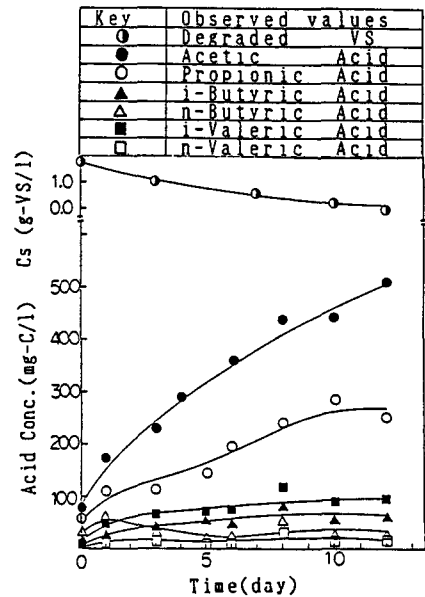


Fig.3 Variation of volatile fatty acid concentration produced in the acid production phase (Primary sludge)

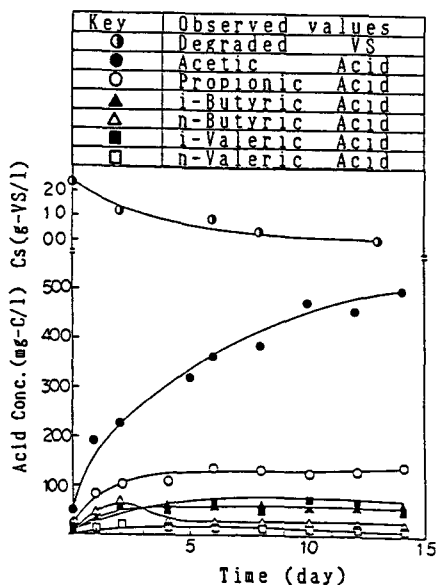


Fig.4 Variation of volatile fatty acid concentration produced in the acid production phase (Waste activated sludge)

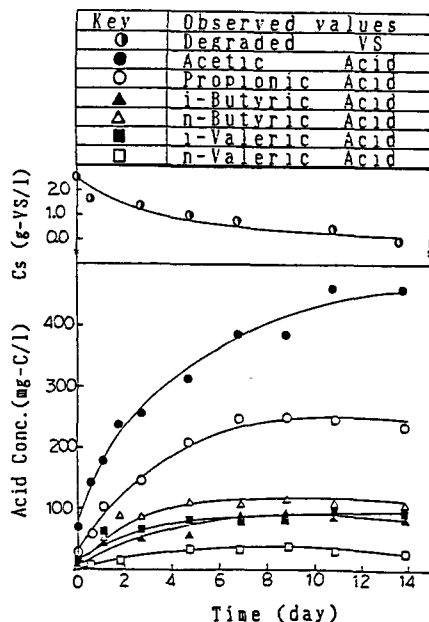


Fig.5 Variation of volatile fatty acid concentration produced in the acid production phase (Mixed sludge)

合汚泥の場合は、酢酸>プロピオン酸>酪酸>吉草酸の順で酢酸が47%、プロピオン酸が23%、酪酸が16%、吉草酸が14%であった。またVS減少率は初沈汚泥>濃縮混合汚泥>余剰汚泥の順で、その平均はそれぞれ47%、40%、38%であった。なお、単位可分解有機物から生成された酸の量は、初沈汚泥、余剰汚泥、濃縮混合汚泥がそれぞれ平均して0.434 (g-C/g-VS)、0.434 (g-C/g-VS)、0.416 (g-C/g-VS)で、大略同じであった。またTable.1からわかるように濃縮混合汚泥から生成された揮発酸の組成は、生汚泥の負荷を変化してもほとんど変わらなかった。しかし初沈汚泥、余剰汚泥及び濃縮混合汚泥の揮発酸の組成はかなり差があった。これより下水汚泥から生成した揮発酸の組成は汚泥の成分に大きく影響される⁴⁾ことがわかった。

Table.1 conversion of VS and acid production ratio with various sludge

Mixed sludge							
Initial Sludge VS	VS Conversion	Accumulated Acid Conc.	Acid Conversion	Acid Percentage (%)			
g-VS/l)	(-)	(mg-C/l)	(mg-C/g-VS)	Ace.	Pro.	Bu.	Va.
2	0.39	455	583	48	25	13	14
3	0.39	489	418	47	25	13	15
5.5	0.40	930	422	46	23	16	15
5.7	0.40	910	400	44	24	21	11
8.5	0.44	1140	305	50	20	15	15
12	0.37	1630	367	45	21	19	15
Primary sludge							
1.8	0.49	457	520	71	18	5	6
4.0	0.46	641	348	64	21	3	12
Waste Activated Sludge							
4.0	0.39	598	382	71	11	8	10
6.0	0.40	770	320	58	16	16	10
7.5	0.35	965	367	62	14	10	14

(2) 酸生成相における可分解有機物の分解速度及び酸生成速度

下水汚泥には種々の有機物が含まれている。これらの有機物が酸生成菌により分解される場合、先に体外酵素により可溶化、低分子化される。次に酸生成菌によって低分子化された物質が揮発性酸等に分解される。然るにそれぞれの物質の分解速度は必ずしも同じとは限らない。通常濃縮混合汚泥は、初沈汚泥と余剰汚泥の混合物でそれぞれの分解速度は異なる。初沈汚泥の成分は、処理場によって差はあるが分解しやすい成分が多く、一方、余剰汚泥の主成分は微生物であり、

処理場によってあまり変わらないと考えられる。余剰汚泥が微生物によって分解される時、加水分解が困難なので分解速度が遅いと考えられる⁵⁾。

Fig. 6の●点は、濃縮混合汚泥の可分解有機物の分解過程の実測値を示している。図に示したように可分解有機物の濃度は、反応初期に急激に減少し、時間の経過につれ減少速度は次第に緩徐になる。すなわち反応初期には生汚泥中の分解しやすい成分が先に分解されるとみなされる。濃縮混合汚泥の初期の分解速度は初沈汚泥の初期可分解有機物濃度変化から求めた速度とはほぼ同じであった。図の後の部分は可分解有機物の分解しにくい成分

の分解過程を表しているとみなされるが、余剰汚泥の分解過程に似ている。以上より下水汚泥中の有機物は、次のように分類することができる。

1) 下水汚泥中の有機成分は可分解有機成分と非分解有機成分に分けられる。

2) 可分解有機成分は、分解速度の速い有機物（易分解有機物） S_1 と分解速度の遅い有機物（難分解有機物） S_2 に分けられる。

即ち、下水汚泥の有機物は分解速度がそれぞれ $R_s(S_1)$ と $R_s(S_2)$ で代表される有機物の混合物と考え、有機物 S_1 及び S_2 の分解速度式は最大比基質分解速度を ν_{S1} 、 ν_{S2} として、Eq.s.(9)、(10)のように表されるとする。

$$R_s(C_{S1}) = \frac{\nu_{S1} \cdot X_s \cdot C_{S1}}{K_{S1} + C_{S1}} \quad (9)$$

$$R_s(C_{S2}) = \frac{\nu_{S2} \cdot X_s \cdot C_{S2}}{K_{S2} + C_{S2}} \quad (10)$$

Fig. 7に初沈汚泥、余剰汚泥、濃縮混合汚泥の初期分解速度と可分解有機物濃度の関係を Lineweaver-Burk plotした。図に示したように、いずれの汚泥の分解速度も初期可分解有機物の濃度の増加に伴って増加している。余剰汚泥の分解速度は遅く、初沈汚泥や濃縮混合汚泥の初期濃度変化から求めた分解速度の略1/2であった。初沈汚泥と濃縮混合汚泥の初期可分解有機物濃度から求めた分解速度は、上述したようにほぼ同じで、濃縮混合汚泥の初期分解速度は初沈汚泥の分解速度によって決められることを表している。図の横軸切片および直線の勾配より求めた飽和定数、および速度定数はEq. (11)、(12)のように表されるとする。

初沈汚泥

$$R_s(C_{S1}) = \frac{1.0 \cdot E \cdot x \cdot C_{S1}}{9.17 + C_{S1}} \quad (g \cdot VS / \ell \cdot d) \quad (11)$$

余剰汚泥

$$R_s(C_{S2}) = \frac{1.0 \cdot E \cdot x \cdot C_{S2}}{20.65 + C_{S2}} \quad (g \cdot VS / \ell \cdot d) \quad (12)$$

濃縮混合汚泥で、分解しやすい成分の割合 Y をつぎのように表す。

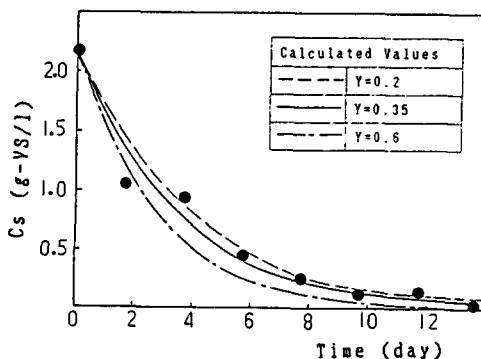


Fig.6 Comparison of experimental values with calculated results in different Y

$$Y = \frac{Cs_1}{Cs_1 + Cs_2} \quad (13)$$

Fig.6には、濃縮混合汚泥の可分解有機物初期濃度が2.17(g-VS/l)のときEqs.(1)、(4)、(11)、(12)を用いて、 $S_1=2.17 \cdot Y$ 、 $S_2=2.17 \cdot (1-Y)$ として、Yをいろいろ変化させ求めた計算値を併せ示した。図で示したよう

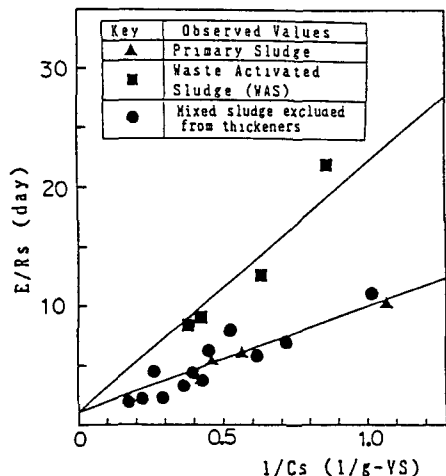


Fig.7 Lineweaver-Burk plots of E/Rs and 1/Cs on various sludge

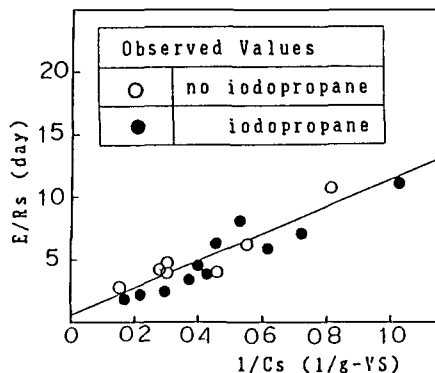


Fig.8 Effect of iodopropane on acid production phase

に濃縮混合汚泥の場合、 $Y=0.35$ で計算した結果が実測値によく一致した。iodopropaneはメタン生成微生物の阻害剤²⁾であるが、本実験ではiodopropane添加濃度が600 μ Mの時、メタン発生量は蓄積した酸より計算したメタン発生量の約4~7%であった。酸の蓄積によってpHは低下したが約6.5程度であった。これはEastmanら³⁾が下水汚泥を基質とする酸生成相において、加水分解率がpH 5.2~6.7前後で増加するという結論を得た範囲である。水素が検出されることがあったが、その量は極めて少なかった。Fig.8はiodopropaneを添加した場合と添加しない場合の初期分解速度と初期可分解有機物濃度の関係をLineweaver-Burkplotした図である。図で示したように二つの方法の可分解有機物の分解速度はほぼ同じと見なされる。すなわちiodopropaneを添加して濃縮混合汚泥を発酵させた場合、酸生成微生物は阻害されなかったことを示している。またFig.9に示すように酪酸、プロピオン酸等の揮発酸濃度は時間の経過に伴って増加し、実験中でこれらの揮発酸の減少は起こらなかった。これはメタン生成微生物の阻害による水素分圧の影響によってacetogenic微生物の活性低下によることも一因と考えられる。以上の現象からEqs. (5)、(6)、(7)、(8)は次のようになる。

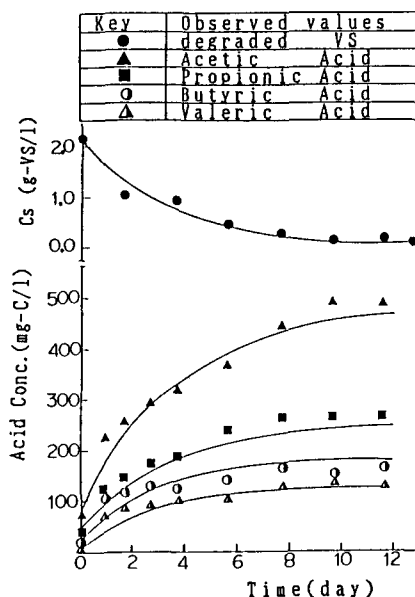


Fig.9 Comparison of experimental values with calculated results on mixed sludge

$$\frac{dCA_{\text{Ace}}}{dt} = \sum R_s(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Ace}}/S_i \quad (14)$$

$$\frac{dC_{\text{Pro}}}{dt} = \sum R_s(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Pro}}/S_i \quad (15)$$

$$\frac{dCBu}{dt} = \sum R_s(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Bu}}/S_i \quad (16)$$

$$\frac{dCVa}{dt} = \sum R_s(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Va}}/S_i \quad (17)$$

Fig. 9 は Eq.(11) を分解しやすい成分の分解速度、Eq. (12) を分解しにくい成分の分解速度として、また $Y=0.35$ 、揮発酸の最大蓄積濃度を参考して S_i から揮発酸への転化率をそれぞれ $Y_{\text{Ace}}/S_i=0.18$ [g-C/g-VS]、 $Y_{\text{Pro}}/S_i=0.095$ [g-C/g-VS]、 $Y_{\text{Bu}}/S_i=0.08$ [g-C/g-VS]、 $Y_{\text{Va}}/S_i=0.055$ [g-C/g-VS] と設定して Eqs.(14)～(17) より求めた理論的可分解有機物 S_i 及び酸濃度変化を実測値と比較して示した。図からわかるように初期では理論値（実線）の方が遅い傾向が見えるが実験全過程からみると理論値は実測値の傾向とかなりよく一致した。

5. 結 言

下水汚泥の嫌気性消化処理における酸生成過程の有機物分解および揮発酸生成について速度論的検討を行い、次のことが明らかになった。

- (1) 濃縮混合汚泥の可分解有機物成分は、VS の約40%で、可分解有機物はさらに分解しやすい成分と分解しにくい成分に分類することができる。またその分解速度はそれぞれ Eq.(11)、(12) で表すことができる。
- (2) 濃縮混合汚泥の可分解有機物から揮発酸への転化率はそれぞれ平均 $Y_{\text{Ace}}/S=0.18$ [g-C/g-VS]、 $Y_{\text{Pro}}/S=0.095$ [g-C/g-VS]、 $Y_{\text{Bu}}/S=0.08$ [g-C/g-VS]、 $Y_{\text{Va}}/S=0.055$ [g-C/g-VS] であった。
- (3) 初沈汚泥、濃縮混合汚泥、余剰汚泥の VS 減少率は、初沈汚泥 > 濃縮混合汚泥 > 余剰汚泥の順でそれぞれ47%、40%、38%であった。

謝辞：本研究の遂行に大和設備工事(株)社長柴山大五郎氏に多大のご援助を受けた。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 黒田・榊原：畜産廃棄物の嫌気性消化処理に対する速度論的研究、土木学会論文報告集、342、pp.1-13. (1984)
- 2) William Kenealy and J.G.Zeikus: Influence of Corrinoid Antagonists on Methanogen Metabolism, Journal of Bacteriology, pp, 133-140, (1981)
- 3) Eastman, J.A. and J.J.Ferguson: Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion, J. WPCF, Vol. 53, pp. 352-366 (1981)
- 4) 巖・佐藤・野池・松本、し尿の嫌気性消化における酸生成相に及ぼす pH の影響、水質汚濁研究、第九巻 1 号、pp. 30-37 (1986)
- 5) Parkin, G.F. and W.F.Owen: Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges, ASCE, Jour. of Environ. Eng., Vol. 112, No. 5, pp. 867-919 (1986)
- 6) Pohland, F.G. and M.L.Massey: An Application of Process Kinetics for Phase Separation of The Anaerobic Stabilization Process, Progress in Water Technology, Vol. 7, No. 1, pp. 173-189 (1975)
- 7) Graef, S.P. and J.F.Andrews: Mathematical Modeling and Control of Anaerobic Digestion, AICHE Symposium Series, Vol. 70, No. 136, pp. 91-131 (1973)