

(5) 都市廃棄物嫌気性埋立層のガス発生特性に関する研究

GAS PRODUCTION CHARACTERISTICS OF ANAEROBIC SANITARY LANDFILL LAYER OF MUNICIPAL SOLID WASTE

田 中 信 寿*、神 山 桂 一*

Nobutoshi TANAKA *, Keiichi KOYAMA *

ABSTRACT ; Gas production characteristics of anaerobic and unsaturated solid waste layer were studied by using 10 small lysimeters. One of 3 kinds of solid waste, i. e., artificial refuse (pseudo-mixed-refuse), incinerator residue and mixture of both, was packed in each lysimeter. In Exp. A, an effect of anaerobic microbes adding into lysimeters was investigated with 20°C and anaerobic condition by measuring gas production rate and composition within 729 days. After about 100 days, active methane fermentation was observed only in lysimeters added anaerobes. In Exp. B, 8 lysimeters after Exp. A were used, but leachate was circulated with 20 or 30°C and anaerobic condition. In Exp. B1, it was investigated the relationship between gas production rate and characteristics of leachate circulated. In Exp. B2 and B3, by iteration of 1 ml acetic acid injection, it was obtained the influence of pH and temperature on methane fermentation and kinetic constants of methane fermentation, such as maximum value of specific growth rate constant, yield and half saturation constant.

KEYWORDS ; lysimeter study, anaerobic sanitary landfill, gas production, methane fermentation, kinetic constants.

1. はじめに

ごみ埋立に伴う環境汚染を制御するためには、その代表的汚染要素である浸出水及び発生ガスの挙動を知らねばならない。そのため、埋立層内で生じている生物学的、化学的、物理的諸過程を解明する必要がある。

埋立層は、大きくは嫌気性と好気性に分けられ、各々の状態での汚濁の生成・消滅過程には大きな相異がある。本報は嫌気性での現象を対象としている。筆者らは、これまで嫌気性埋立層での可溶性汚濁物生成過程に関して報告^{1), 2)}を行ない、汚濁物生成過程はごみの種類によらず、汚泥の嫌気性消化と同様に酸発酵とメタン発酵の両過程で構成されることや、埋立層における汚濁物生成過程の特徴や生成・分解速度などについて浸出水質を中心に明らかにしてきた。

本報では、嫌気性埋立層のガス発生特性をより明確にするために、ガス発生特性に注目した実験を構成した。小規模模擬埋立カラムに3種のごみを充填し、メタン生成が始った後は水の注入・排出は行なわず、発生ガスの量と組成のみを測定する実験(実験A)と、ごみ層内水と分析用採取水の一致を図るため、水をカラム内に循環させる実験³⁾(実験Bシリーズ)とを行った。実験B1では、ガス発生速度の推移と水質の関係を求め、実験B2、B3では、基質として酢酸を瞬間的に与えてガス発生速度を求める実験を繰返して行ない、メタン生成速度への温度、pHの影響、及びメタン生成反応の動力学定数を求めた。

2. 実験方法と実験装置

2. 1 実験A

この実験では、メタン生成開始に要する日数を早めることに対して嫌気性菌の植種やpH調整がどのように効果があるかについて検討すると共に、メタン生成開始後は、水の注入・排出は行わず、ガス発生特性のみについて測定した。

実験Aの装置をFig. 1に示す。図に示したカラム10個にごみを充填した。実験材料は混合ごみを模擬する人工ごみ⁴⁾(夏型、充填時含水率45.4%)と焼却残渣(既報¹⁾のものと同一、充填時含水率4.7%)であり、人工ごみと焼却残渣を充填時含水状態で1:1(重量比)で混合したもの(以下、混合物という)も用いた。各カラムの実験条件をTable 1に示す。このカラム番号は、全実験を通じて共通であり、以下の実験日数は、実験Aの開始日(充填日、昭和56年9月1日)を第0日としている。実験Aの実験期間は0~729

*北海道大学工学部衛生工学科 (Dept. Environ. & Sanitary Eng., Hokkaido Univ.)

(〒060 札幌市北区北13条西8丁目) (Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

Table 1 Conditions of experimental A

column number	packed weight [g]	number of injection										memo
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
		injection day (*4)										
		3	44	59	65	74	80	86	93	101	108	
* No.1	563	a	a	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	only water
* No.2	570	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	sludge
* No.3	567	a	a	b	d	c	c	c	c	c	c	sludge and pH
* No.4	885	a	a	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	only water
* No.5	800	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	sludge
* No.6	735	a	a	b	a'	b	c	c	c	c	c	sludge and pH
* No.7	1375	a	a	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	only water
* No.8	1375	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	sludge
* No.9	1375	a	a	b	a'	b	b	b	b	b	b	sludge
* No.10	1372	a	a	b	e	d	a'	a'	a'	a'	a'	once sludge, pH

injection mode : a ; pure water 400ml, a' ; sludge 10ml and pure water 250ml, b ; sludge 10ml and pure water 250ml, c ; sludge 10ml and NaOH added pure water 250ml, d ; NaOH added pure water 260ml, e ; HCl added pure water 260ml

* : artificial refuse (mixed refuse) *2 : incinerator residue

*3 : equal weight mixture of Art.R. and Ash on wet base at packing

*4 : injection day is counted up from material packing day

日間である。カラムの埋立条件は、嫌気性湿潤型（層内の水は重力脱水状態にある）で、室温（約20℃、夏季には30℃近くまで上昇）にある。

水の注入・排出の方法は既報²⁾の湿潤型カラムでのそれと同様であり、流出水のpH、電気伝導度、TOC（全）を、10回、108日目迄、測定した（それらの測定結果は口頭発表報告⁵⁾の図3を参照されたい）。それ以後はガスの測定のみを行った。ガスの測定は、数日間隔でカラムとガス採取装置とを接続して行った。Table 1中の汚泥とは、第3～7回目注入時は、E市下水処理場消化槽汚泥を、また、第8～10回目注入時は、K市尿処理場消化槽汚泥をグルコース馴養したもの（前者のMLSS約4000mg/ℓ、後者のMLSS約5500mg/ℓ）を用いた。

2. 2 実験B

実験Bでは、ごみ層内の水質測定を可能とするため、あるいは、基質注入によるガス発生特性の測定を可能にするため、カラム内に浸出水を不飽和流で循環させた。そのため、Fig. 2に示すような装置構成とした。カラムNo.1, 2, 5, 8は室内（約20℃、夏季には30℃近くになる）、カラムNo.3, 4, 6, 9はカラム部分のみを恒温水槽（30℃）に入れた。カラム循環水量は約1.2～1.7ℓ、循環速度は約0.3～0.5ℓ/hである。液の注入・採取は、窒素ガスを流し込みながら水リザーバで行った。

実験B 1では、実験Aでメタン生成しなかったカラムNo.1（実験期間：736～901日間）とNo.4（736～819日間）に対して、汚泥の植種、pH調整、希釈などを行ないながらメタン生成開始まで、及び開始後のごみ層内水質の変化とガス発生速度との関係を経時的に観測した。そのためガス量、ガス組成の測定と共に、循環水の採取分析を行った。pH、酸化還元電位（ORP）は、水リザーバに固定した電極を用いて測定した。実験B 2（実験期間：736～901日間）では、水リザーバに瞬間的に酢酸・水酸化ナトリウム混合液（循環液のpHに近い状態に調整したもの）、又は酢酸を注入し、ガス発生速度（メタンガス発生速度）や循環水中の酢酸濃度変化を測定した（1回のバッチ実験）。基質注入後、ガス発生速度や酢酸分解速度が一定となる期間（この時の値を定ガス発生速度 $\bar{R}_G$ 、定メタンガス発生速度 $\bar{R}_M$ という）がある（4.4節参照）ので、 $\bar{R}_G$ 、 $\bar{R}_M$ を適当な間隔で測定した。基質注入は基本的には、予備的注入の後、1～2週間の間隔・同一条件で1～2回行った。循環液のpH設定値を数段に変更して $\bar{R}_G$ 、 $\bar{R}_M$ の変化を求めることにより、ガス発生活性に対するpH、温度の影響を考察した。

実験B 3（967～1679日間）では、ほぼ一定の間隔で酢酸1mlを瞬間的に注入するバッチ実験を繰返えし、 $\bar{R}_G$ やガス発生量 ΔG を測定した。これは、第Ⅰ期[1034～1244日間、酢酸注入間隔 $\Delta t=10.0$ 日（平均）]、第Ⅱ期[1259～1444日間、 $\Delta t=15.5$ 日（平均）]、第Ⅲ期[1477～1679日間、 $\Delta t=22.3$ 日（平均）]に分けられる。また、1196日と1203日には中和酢酸ナトリウム液10ml（酢酸1ml相当）を注入して、 $\bar{R}_G$ 、 $\bar{R}_M$ 、ガス発生量 ΔG 、ガス組成を詳しく測定した。

以上に述べた実験A、Bとカラム番号との対応及び実験期間を整理してTable 2に示す。

Table 2 Experimental days of Exp. A and B

column number	Exp. A	Exp. B		
		B1	B2	B3
No.1	0~729	736~901	—	967~1679
No.2	0~729	—	736~901	967~1679
No.3	0~729	—	736~901*	967~1679*
No.4	0~729	736~819*	—	967~1679*
No.5	0~729	—	736~901	967~1679
No.6	0~729	—	736~901*	967~1679*
No.7	0~729	—	—	—
No.8	0~729	—	736~901	967~1679
No.9	0~729	—	736~901*	967~1679*
No.10	0~729	—	—	—

Numerals mean experimental interval (day) and these are counted up from the start day when solid waste was packed in each column.

* : experimental temperature is 30 °C

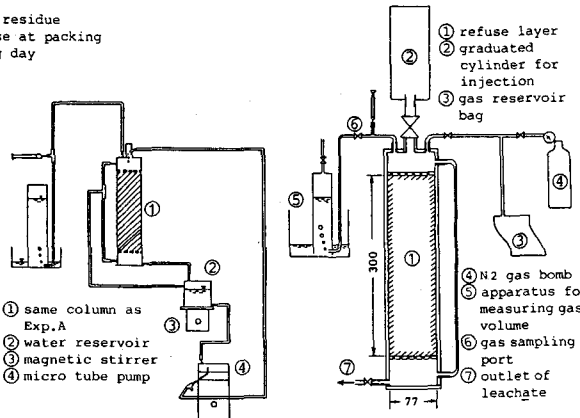


Fig.2 Schematic diagram of Exp.B

Fig.1 Schematic diagram of Exp.A

3. メタンガス生成比 γ について

メタン生成に伴って発生するガスは CH_4 と CO_2 である。 CH_4 の溶解度は小さい ($20\sim 30^\circ\text{C}$ 、 CH_4 分圧: 1 atm の条件で $0.02\sim 0.01 \text{ g-CH}_4/\ell$) ために、生成した CH_4 はガス化し、カラム外へ排出されるが、 CO_2 は水への溶解度が高く、高 pH ではさらに溶解度が高くなるため、生成した CO_2 のすべてがガス化しない。したがって、ガス発生速度からメタンガス発生速度を求めるためには、メタン生成率 γ (ガス発生速度に占めるメタンガス発生速度の割合) を求める必要がある。また、発生ガスがカラム内ガスと混合して排出ガスとなるため、メタン生成比 γ は排出ガスのメタン比 γ' (ガス排出速度に占めるメタンガス排出速度の割合) と一致しない。

3. 1 γ 計算式の提案

そのため、次の計算式を提案する。そのための仮定は、①カラム内のガス空間は完全に混合している、②発生ガスは CH_4 と CO_2 のみである、③ガス発生速度とガス排出速度は一致する である。これを模式的に示すと、Fig. 3 のようになる。物質収支から $VdC_i/dt = q(C_i^* - C_i)$ (1)

$i = \text{M, C or N}$ (M はメタン、C は炭酸ガス、N は窒素ガスを示す)

$C_N^* = 0$ だから、初期条件 $t = t_0$ で $C_N = C_N^0$ において次式が求まる。

$$\ln(C_N/C_N^0) = -V^{-1} \int_{t_0}^t q(t) dt \quad (2)$$

次に $t = 0 \sim \Delta t$ の間で C_C^* 、 C_M^* を一定とおくと、式 (1) から

$$(C_C - C_C^*) / (C_C^0 - C_C^*) = (C_M - C_M^*) / (C_M^0 - C_M^*) = C_N / C_N^0 \quad (3)$$

この式から γ が次のように求まる。

$$\gamma \equiv C_M^* / (C_M^* + C_C^*) = \{C_M - (C_N / C_N^0) C_M^0\} / \{1 - (C_N / C_N^0)\} \quad (4)$$

なお、この関係は、ガスの排出が間欠的に生じる場合 (実験 A) にも次式が成立する。

$$\ln(C_N / C_N^0) = -\sum_j \ln(1 + \Delta q_j^i / V) = -\sum_j \Delta q_j^i / V \quad (5)$$

この関係が実験データに対して成立している例を Fig. 4 に示す。

$$\gamma = \{C_M^i (C_N^i / C_N^{i-1}) C_M^{i-1}\} / \{1 - (C_N^i / C_N^{i-1})\} \quad (j \text{ は } j \text{ 回目のガス排出を表わす}) \quad (6)$$

なお、以上の関係は、途中で窒素ガスの注入があっても成立する。

しかし、実験 B のように、基質投入によって短時間のガス発生を行わせる場合には、高い頻度と精度でガス分析を行なわないと安定した γ 値が得られない。そのような場合には、上述の仮定のもとでは、次の式で計算できる。

$$\gamma = \left\{ \sum_k \Delta q^k C_M^k + V (C_M^K - C_M^0) \right\} / \left\{ \sum_k \Delta q^k (1 - C_N^k) + V (C_N^K - C_N^0) \right\} \quad (7)$$

3. 2 γ 値の計算結果

実験 A における γ 値計算結果例を、排ガスのメタン比率 $\gamma' [= C_M / (C_M + C_C)]$ 値と比較しながら Fig. 5 に示す。 γ 値の初期の計算値にばらつきがあるが、メタンガス生成開始時に γ 値を計算する意味がある (長期的には γ と γ' は一致する)。また、その理由は明確でないが、初期部分を除いて γ 値に定数性が見られ、既報^{1), 2)} の測定値についても同様であった。それらの γ 値を Table 3 に示す。表から γ は $0.55\sim 1.0$ の範囲にあるが、カラムを通過する水量が多い程、焼却灰が多い程、発生ガス量あるいは速度が小さい程、 γ が大きくなる傾向が見られる。

4. ごみ層のメタン生成反応の速度定数解析

廃水処理研究では、汚泥 (微生物) が採取可能で

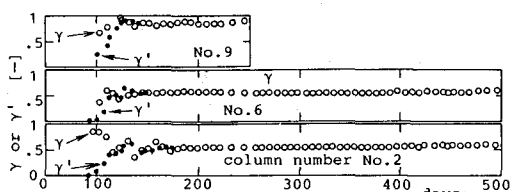


Fig. 5 Time-variation of γ and γ' (Exp. A)

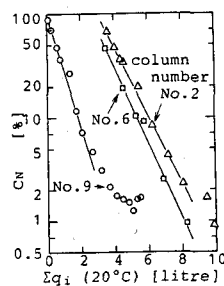


Fig. 4 Relation between C_N and Σq_i (Exp. A)

Table 3 γ and t_0 by Exp. A

packed material	γ [-]	t_0 [d]	column number
Art. R.	0.55	24	No. 2
Art. R.	0.55	31	No. 4
Art. R.*2	0.75*	110	Ref. 2)
Art. R.	0.80	95	Ref. 2)
Incomb.*3	0.55	53	Ref.
Mix	0.58	74	No. 5
Mix	0.55	61	No. 6
Ash	0.95	88	No. 8
Ash	0.87	92	No. 9
Ash	0.98	102	No. 10
Ash	1.0	240	Ref. 1)

*: γ becomes 0.63 at active gas production *2: This refuse is saturated with water, but others are unsaturated.

*3: incombustible refuse

微生物量を MLVSS などの指標を用いて表現できる。しかし、ごみ埋立層の場合、これが困難であり、層内の微生物活動をガス発生速度から推定するのが簡便な方法である。以下のように、ガス生成速度と微生物反応速度を関係付け、最大比増殖速度定数 μ_m 、菌体収率 Y_C 、自己代謝速度定数 b の解析方法について述べる。

4. 1 基礎式の設定⁶⁾

ごみ分解の場合、基本的な栄養基質（炭素源）は、炭水化物（糖、セルロース、揮発性有機酸）で近似できる⁴⁾ので、増殖反応式を炭素に着目して書くと次のようになる。X：菌体、S：基質において



この式は、1モルの基質（炭素）から Y_C モルの菌体（炭素）、 $(1 - Y_C)/2$ モルのメタンと炭酸ガスが生成することを示していて、 CH_4 と CO_2 の生成モル比が 1：1 となっている。Table 3 に示したように、 CO_2 の吸収が少ないと考えられる実験 A のカラム No. 2, 3 において $CH_4 : CO_2 = 1.2 : 1$ となっており、上記の関係をほぼ満足している。

また、基質が低濃度または供給されない時には、菌体が自家消費される。これを次式のように書く。



両反応の速度式は、一般的な表現に従い、菌体増殖速度 $(dX/dt)_g$ はモノー型の速度式 [式 (10) の最右辺]、菌体の自己代謝速度 $-(dX/dt)_d$ は菌体量に比例する [式 (11) の最右辺] と表現する⁶⁾。また、量論関係式 [式 (12), (13)] は、式 (8), (9) の化学式に従い、次のように書ける。

$$-Y_C (dS/dt)_g = \{2 Y_C / (1 - Y_C)\} (d[CH_4]/dt) = (dX/dt)_g = \mu_m SX / (S + V' K_S) \quad (10)$$

$$(dS/dt)_d = -(dX/dt)_d = bX \quad (11)$$

$$-Y_C \Delta S_g = \{2 Y_C / (1 - Y_C)\} \Delta [CH_4]_g = \Delta X_g \quad (12) \quad \Delta S_d = -\Delta X_d \quad (13)$$

式 (12), (13) で Δ は変化量を示す。

4. 2 最大比増殖速度定数 μ_m

$S/V' \gg K_S$ で増殖反応が主な反応である時、式 (10) から次式が成立する。

$$R_G \equiv (\bar{\gamma} \bar{V})^{-1} d[CH_4]/dt = \{(1 - Y_C) / (2 \bar{\gamma} Y_C \bar{V})\} \mu_m X \\ = \{(1 - Y_C) / (2 \bar{\gamma} Y_C \bar{V})\} \mu_m X_0 \exp \{\mu_m (t - t_0)\} \quad (14)$$

よって、 $\ln R_G$ と t の間に線形関係が成立し、その勾配から μ_m が求まる。また、式 (14) おいて初期条件 t_0 または X_0 が設定できれば、上記のプロットから、 X_0 または t_0 が求まる。

4. 3 菌体収率 Y_C

Fig. 2 に示した循環型カラムで、一定量の基質 (ΔS) を瞬間的に投入すると、短時間 (Δt_1) に、ガス発生が生じ、その後ガス発生のない（あるいは一定となる）期間 (Δt_2) に移行する (Fig. 6)。 Δt_1 の間は、増殖反応が主な反応となるので、式 (12) から次式により菌体収率 Y_C が求まる。

$$Y_C = 1 - 2 \Delta [CH_4] / \Delta S = 1 - 2 \bar{\gamma} \Delta G / \Delta S \quad (15) \quad \text{ここで } \Delta G \equiv \Delta [CH_4] / \bar{\gamma} \quad (16)$$

4. 4 少量の基質を瞬間的に注入した時の定ガス発生速度 $\bar{R}_G$ と μ_m の関係

実験 B 2, B 3 において基質投入後、一定の期間、ガス発生累積量が時間と共に直線的に増加（ガス発生速度 R_G が一定）するのが観察された (Fig. 6 又は Fig. 11)。それは、増殖反応が主体で菌体量増加 ΔX が菌体量 X より十分に小さい（菌体量が時間的に一定とみなせる）時に式 (10) から導かれる次式が $S/V' \gg K_S$ の領域で定数とみなせることを意味している。

$$R_G = \{(1 - Y_C) / (2 \bar{\gamma} Y_C \bar{V})\} \mu_m X S / (S + V' K_S) \quad (17)$$

$$\text{よって } \left. \begin{aligned} \bar{R}_G &= \{(1 - Y_C) / (2 \bar{\gamma} Y_C \bar{V})\} \mu_m X \\ \bar{R}_M &= \{(1 - Y_C) / (2 Y_C \bar{V})\} \mu_m X \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

即ち、測定した定ガス発生速度 $\bar{R}_G$ は $\mu_m X$ に比例し、 X が実験の繰返しに対して一定であれば、 $\bar{R}_G$ は μ_m の相対的尺度となる。また、式 (17) から、 R_G または酢酸濃度減少速度が一定定速度の 1/2 になる時の酢酸濃度を求めることで飽和定数 K_S が求まる。

4. 5 自己消費速度定数 b

実験 B 3 は、Fig. 7 に示したように、酢酸 1 ml を、ほぼ一定の周期で繰返して注入する実験である。4. 4 節で述べたようにこの実験により、定ガス発生速度 $\bar{R}_G^i$ が離散的に求まる。

近似的であるが、これを次のように解析して、 b を求める。増殖反応が主体となる期間 (Δt_1) では、式 (12) から $X' - X^i = -Y_C \Delta S$ (19)

次に、自己消費反応が主体となる期間 (Δt_2) では、式 (11) から

$$X^{i+1} = X' \exp \{-b \Delta t_2\} \quad (20)$$

式 (18)、(19)、(20) から、

$$\bar{R}_G^{i+1} \exp(b \Delta t_2) = \bar{R}_G^i - \{(1 - Y_C) / 2 \gamma \bar{V}\} \mu_m \Delta S \quad (21)$$

いま、 $\Delta t_2 = \Delta t_2^*$ で繰返した時、 $\bar{R}_G^i = \bar{R}_G^*$ (一定) となったとすると、式 (21) は次のようになる。

$$\bar{R}_G^{i+1} \exp(b \Delta t_2) - \bar{R}_G^i = \bar{R}_G^* \{ \exp(b \Delta t_2^*) - 1 \} \quad (22)$$

この差分式を解いて

$$\begin{aligned} \bar{R}_G^i / \bar{R}_G^* &= \{1 - \exp(-ib \Delta t_2)\} \{ \exp(b \Delta t_2) - 1 \} / \{ \exp(b \Delta t_2) - 1 \} + \{ \exp(-ib \Delta t_2) \} \bar{R}_G^0 / \bar{R}_G^* \\ &\doteq \{1 - \exp(-ib \Delta t_2)\} \Delta t_2^* / \Delta t_2 + \{ \exp(-ib \Delta t_2) \} \bar{R}_G^0 / \bar{R}_G^* \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{よって } \ln \{1 - \bar{R}_G^i \Delta t_2 / (\bar{R}_G^* \Delta t_2^*)\} = \ln \{1 - \Delta t_2 \bar{R}_G^0 / (\Delta t_2^* \bar{R}_G^*)\} - b \Delta t (\Delta t_2 / \Delta t) \quad (24)$$

上式から、実験日 $i \Delta t$ と実測値 $1 - \bar{R}_G^i \Delta t_2 / (\bar{R}_G^* \Delta t_2^*)$ を片対数プロットすることにより、 b が求まる。

5. 実験Aの結果と考察

実験Aの結果 (単位埋立層容積当りのガス発生速度 R_G の経時変化) を、実験温度の変化と共に、Fig. 8 に示す。メタンガス発生速度 R_M は R_G に Table 3 または Fig. 5 の γ を掛けることによって求まる。

蒸留水のみを注入したカラム (No. 1, 4, 7) を除いて、他のカラムは活発なメタン生成を生じたことから植種の効果が明らかである。本格的なメタン生成に至る経過を半定量的にみるため、対数増殖開始日 t_0 を $R_G = 0.01 \text{ mol} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ になる日と定め、式 (14) の関係を用いて t_0 、及び最大比増殖速度定数 μ_m を求めた (Table 3, 4)。なお、 t_0 は実験開始日からの日数として示した。既報^{1, 2)} の実験の t_0 と比較しても継続的植種の効果がみられる。 t_0 から活発なメタン生成に至るまで長い日数を経るのは、 μ_m の低さによっていて、しかもそれは低 pH、及び低温に原因すると考えられる。

一方、植種を行なわなかったカラム No. 4 では、メタン生成開始の兆しがあったが持続しなかった。その後400日目頃から R_G が測定可能な値になった (上記と同様に t_0 を求めると負値になる)。しかし、 μ_m は極めて小さく (Table 4)、そのため本格的なメタン生成 (700日目頃) を示すまでに長時間を要したものと考えられる。

実験条件として設定したアルカリ注入の効果については、アルカリ注入によるごみ層内汚水の pH 改善が起らず、アルカリ注入がメタン生成の早期開始に効果があったかどうか評価するに至らなかった。

6. 実験B1の結果と考察

No. 1 及び No. 4 カラムのガス発生速度 R_G 及び水質の経時変化を Fig. 9, 10 に各々、示す。図中の $C_2 - C$, $VA - C$ とは酢酸及び揮発性有機酸の濃度を炭素換算で示したものである。ORP は白金電極の読み (mV) である。

R_G と水質の関係を見ると、No. 1 カラムについて対数増殖開始日 t_0 を前節と同様に求めると、 $t_0 = 800$ 日となり、これは、この実験B1で最初に植種した日 (770日目) から30日目となり、実験Aのカラム No. 2, 3 の t_0 と一致する。したがって、pH や OPR は阻害領域にないことから、この場合も植種が大きな効果をもっていたと考えられる。

次に、メタン生成時の水質を見ると、メタン生成が活発になると酢酸濃度は急激に減少し、続いて遅れて他の揮発性有機酸濃度が低下する (30℃では、その遅れがわずかである)。そして、揮発性有機酸が無くなってもガス発生があることから、セルロース分解が生じていることが考えられ、これは、前報²⁾ で物質収支から得られた結果と一致している。ごみ層のガス発生特性を理解するためには、セルロース分解過程を明らかにする必要がある。

7. 実験B2の結果と考察

実験B2での1バッチ実験の測定例を Fig. 11 に示す。このバッチ実験を循環水の pH を変更して繰返した。図に示した Na の濃度の経時変化は、注入基質に含有する Na が、ガス発生速度の一定となり始める頃には、均一濃度となりカラム内水への混合が終了したことを示している。累積ガス発生量の増加速度が一定となる

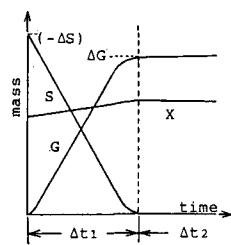


Fig. 6 Schematic diagram of acetic acid decomposition

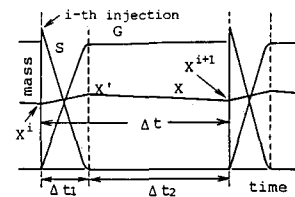


Fig. 7 Time-variation of iterative acetic acid decomposition

部分の勾配から定ガス発生速度 $\overline{R}_G$ が計算できる。これにメタン生成比 γ を掛けることで定メタン発生速度 $\overline{R}_M$ が求まる。4.4 節で述べたように、 $\overline{R}_M$ は μ_m の相対的尺度である。(しかし、この実験 B 2 では、菌体量 X の定常性が確認できていない。) 実験 B 2 の中性付近での実験データ群から、20, 30℃における中性域の $\overline{R}_M$ として 5.7, 10.7 mol/(m³・d) と決め、各 pH における相対活性度を計算し、Fig. 12 に示した。温度によらず、ほぼ同じ傾向となり、pH 6~7 に最大活性があり、pH 5, 8 では活性度が約 30~40% に低下した。図中の実線は anaerobic filter の pH 特性として示されている⁷⁾ ものである。

同時に測定した酢酸濃度の経時変化から飽和定数 K_S の概略値を求め、Table 5 に示した。さらに、この実験 B 2 中で対数増殖期にある測定値から μ_m を求め、Table 4 に示した。浸出水循環による μ_m の増加は明確でなかった。

8. 実験 B 3 の結果と考察

実験 B 3 の測定経過例を Fig. 13, 14, に示す。第 i 回目のバッチ実験で得られた定ガス発生速度 $\overline{R}_G^i$ を実験日と対応させて示す。第 I 期 (菌体量増加期)、第 II 期 (定常期)、第 III 期 (減少期) に分類できる。なお、Fig. 13 に示した No. 5 カラムの例は、室温状態のものであり、第 II 期で温度上昇によって $\overline{R}_G^i$ が増加している。

8. 1 温度の影響

この実験列の内、中和酢酸液を注入した 2 回分の実験において、7 節と同様の解析により、 $\overline{R}_G$ 、 $\overline{R}_M$ を求め、アレニウスプロットした (Fig. 15)。併せて、7 節で用いた中性域 $\overline{R}_M$ 値、及び中間温度での様子を示すためカラム No. 1, 5, 8 の室温上昇時 (1,358~1,448 日間) の $\overline{R}_G$ も示した。この図から活性化エネルギー ΔE を求めると 49~65 kJ/mol となった。この時、次の理由で、混合物、30℃ (No. 6 カラム) 及び人工ごみ、20℃ (No. 1, 2 カラム) のデータは除外した (図中の記号を () で囲んだ)。No. 6 のデータはまだ十分に菌体量が定常に達していない (Fig. 14)、また No. 1, 2 は実験 B 1, B 2 の結果から考えて $\overline{R}_M$ が小さく、微量栄養素の欠乏阻害などを起こしていると思われるからである。

Alexander ら⁷⁾ の示した温度活性図から ΔE を求めると、digesting sludge 36 kJ/mol, lake sediment 36 kJ/mol であり、ごみに対しては池口の解説⁸⁾ では、H. E. Harty は短い時間の応答では $\Delta E = 94 \sim 99$ kJ/mol、十分な時間経過での応答では 78~91 kJ/mol を得ている。浦辺は 55 kJ/mol, F. B. Dewalle は 61 kJ/mol を得ていると述べている。

8. 2 菌体収率 Y_C と自己消費速度定数 b

実験 B 3 の中和酢酸液注入時のガス発生量と基質量 (1 mol 酢酸相当) とか

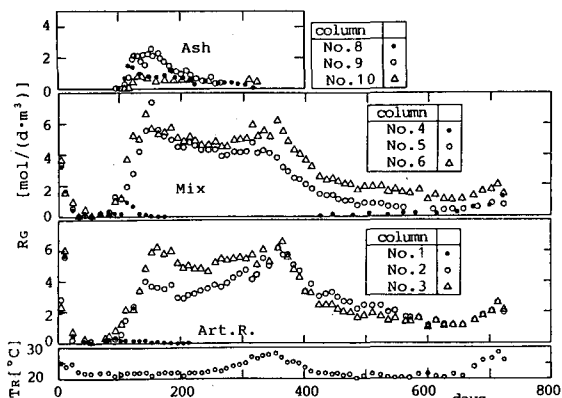


Fig. 8 Time-variation of R_g and T_r (room temperature)

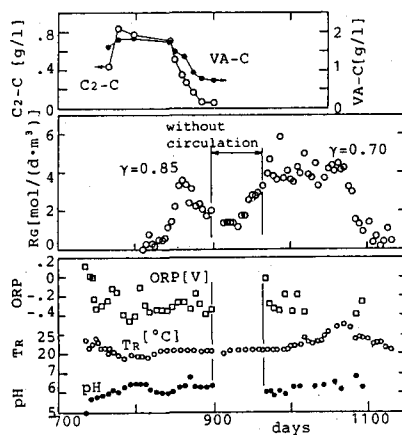


Fig. 9 Experimental result of Exp. B1 (column No. 1)

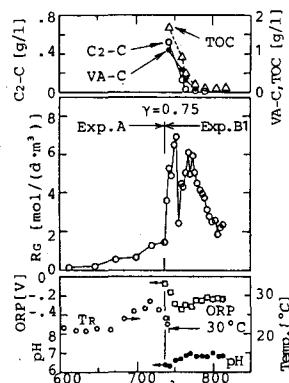


Fig. 10 Experimental result of Exp. B1 (column No. 4)

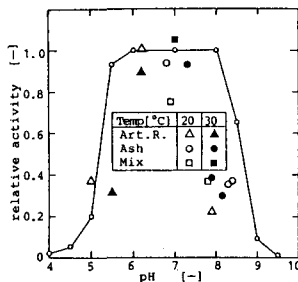


Fig. 12 Relation between pH and activity of methane gas production

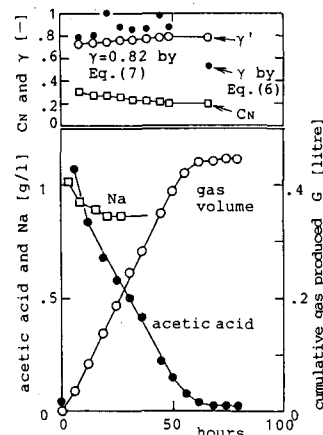


Fig. 11 Time-variation of one batch experiment in Exp. B2

ら、式 (16) を用いて Y_C を求め、Table 5 に示した。

また、実験値 R_G^i を用いて、4.5 節の解析により、 b を求めた (Fig. 16, Table 5)。求めた b を用いて、式 (23) により R_G^i を求め、示したのが Fig. 13, 14 の実線である。

9. おわりに

嫌気性ごみ層のガス発生特性の測定実験を通して次のような結論を得た。

- ① メタン発生比 γ の計算モデルを提案し、 γ を計算したところ、実験カラム毎に、 γ はほぼ一定の値となった。 γ 値は 0.55~1.0 の範囲にあるがカラム毎にみると、カラムを通過する水量が多い程、焼却灰が多い程、発生ガス量あるいは速度が小さい程、 γ 値が大きくなる傾向があった。
- ② メタン生成開始に対して植種の効果が大きい。しかし、その後、活発なメタン生成にまで長い日数を要するのは、メタン菌の最大比増殖速度定数 μ_m が小さいからであり、これは低 pH や温度の影響を受けるからである。温度が 30℃ の場合は、室温の場合と比較して μ_m が大きく、活発なメタン生成に要する日数が短い。
- ③ メタン生成が活発になると、まず、ごみ層内の酢酸が急激に減少し、少し遅れて他の揮発性有機酸が減少する (30℃ では遅れは、極くわずか)。さらに、その後はセルロース分解が支配的と考えられる。
- ④ 少量の酢酸基質を投入した場合、ガス発生速度が一定とみなし得る領域があることを利用して、(まだ、不十分な面があるが)、メタン生成活性に対する pH の影響を求めた (Fig. 12)。同様に温度に対する影響を求め、活性化エネルギー $\Delta E = 49 \sim 65 \text{ kJ/mol}$ となった。
- ④ メタン生成反応式を設定し、ガス生成速度を用いてごみ層内におけるメタン生成反応の最大比増殖速度定数 μ_m 、飽和定数 K_S 、自己分解速度定数 b 、菌体収率 Y_C を求めた (Table 4, 5)。これらは、一般の嫌気性消化における値とオーダー的に一致した。

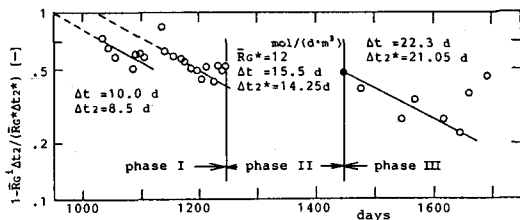


Fig. 16 Semi-log plot for obtaining b

Table 5 Y_C, b and K_S by Exp. B2 and B3

packed material	temp. [°C]	Y_C [-]	b [h ⁻¹]	K_S (mg/l)	column number
Art.R.	20	(0.06)	—	—	No. 1
Art.R.	20	(0.07)	—	80	No. 2
Art.R.	30	0.13	2.9×10^{-4}	100	No. 3
Mix	30	0.15	1.5×10^{-4}	95	No. 4
Mix	20	0.10	2.0×10^{-4}	80	No. 5
Mix	30	0.12	3.7×10^{-4}	140	No. 6
Ash	20	0.13	3.1×10^{-4}	100	No. 8
Ash	30	0.13	3.8×10^{-4}	110	No. 9
av.		0.13	2.8×10^{-4}	100	
s.d.		0.02	0.9×10^{-4}	20	
Ref. 7)		0.11	7.9×10^{-4}	$10 \sim 160$	

Table 4 μ_m on various conditions

packed material	μ_m [h ⁻¹]	temp. [°C]	pH [-]	
Art.R.	0.0021	21.7	5.5*(5.5)	No. 2
Art.R.	0.0015	21.7	= 6*	No. 3
Art.R.	0.0028	20.5	6.4	No. 1*2
Art.R.	0.011	30.4	6.3	No. 3*2
Art.R.*3	0.0040	20.5	5.3	Ref. 2)
Art.R.	0.0016	20.5	6.0*(5.9)	Ref. 2)
Incomb.	0.0066	17.8	5.8*(5.3)	Ref. 1)
Mix	0.00014	21	—	No. 4
Mix	0.0040	21.7	6.0*(5.9)	No. 5
Mix	0.0048	21.7	6.5*(6.4)	No. 6
Mix	0.011	30.0	6.8	No. 6*2
Ash	0.0075	22	7.4*(7.5)	No. 8
Ash	0.0075	22	7.4*(7.5)	No. 9
Ash	0.0075	22	7.4*(7.5)	No. 10
Ash	0.0084	21.2	7.2	No. 8*2
Ash	0.014	30.0	7.0	No. 9*2
Ash	0.013	25	7.0*(6.5)	Ref. 1)
Ref. 7)	0.014	35	acetate enrichment	
	0.011	30		

* : pH of leachate and parenthesized value is pH of water in refuse layer (calculated)
 *2 : leachate is circulating
 *3 : this refuse only is saturated with water

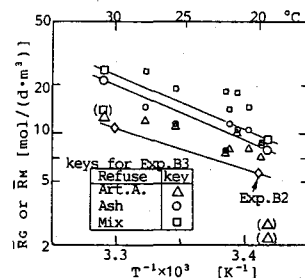


Fig. 15 Relation between Temp. and gas production rate (Arrhenius plot)

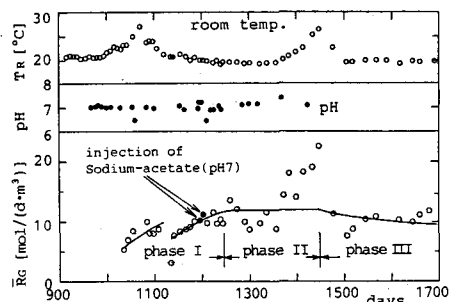


Fig. 13 Experimental result of Exp. B3 (No. 5)

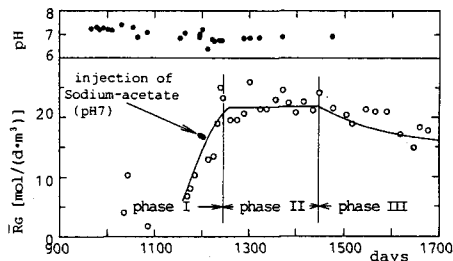


Fig. 14 Experimental result of Exp. B3 (No. 6)

本論文は、土木学会広域処分小委員会の昭和57～59年度研究の一部として実施したもので第33回及び35回廃棄物処理対策全国協議会講演集^{5), 9)}の口頭発表をもとにまとめたものである。

最後に、メタン発酵の実験技術等について示唆を与えていただいた当研究室 井上雄三助手、装置の制作・運転に協力していただいた当研究室 松尾孝之技官、実験に協力していただいた当学科卒業生 中田昌則、竹中弘幸、佐藤寿、高村和典君に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 田中信寿、神山桂一、土木学会論文集、第381号／II-7、217/225 (1987年 5月)
- 2) 田中信寿、神山桂一、衛生工学研究論文集、第24巻、189/196 (1988)
- 3) 田中信寿、神山桂一、廃棄物処理対策全国協議会第38回全国大会講演集、105/110 (1987)
- 4) 神山桂一、田中信寿、井上雄三、衛生工学研究論文集、第19巻、136/145 (1983)
- 5) 田中信寿、神山桂一、中田昌則、竹中弘幸、廃棄物処理対策全国協議会第33回全国大会講演集、88/91 (1982)
- 6) 山根恒夫、「生物反応工学」pp. 346 (1980) 産業図書(株)
- 7) ALEXANDER J. B. ZEHNDER, KJELD INGVOSEN and THERESE MARJI, Anaerobic digestion (1981), Hughes et al, eds. 45/67 (1987) Elsevier Biomedical Press B. V.
- 8) 池口孝、都市清掃、第37巻、第138号、76/87 (昭和56年2月)
- 9) 田中信寿、神山桂一、廃棄物処理対策全国協議会第35回全国大会講演集、101/104 (1984)

Nomenclature

- | | |
|--|--|
| b : biomass (methane bacteria) decay rate constant [h^{-1}] | $\bar{R}$: constant mole rate of gas produced, which is found when small amount of substrate is instantaneously injected into column [$\text{mol} / (\text{d} \cdot \text{m}^3)$] |
| C : composition of gas discharged from column [-] | S : mass of substrate as Carbon [mol] |
| C* : composition of gas produced from refuse layer [-] | t : time [d] |
| [CH₄] : mass of methane produced [mol] | T_R : room temperature [°C] |
| G : mass of gas produced [mol] | V' : volume of water circulated in the apparatus shown in Fig.2 [ℓ] |
| K_S : half saturation constant (mass of acetic acid per volume of water) [mol / ℓ] | $\bar{V}$: volume of refuse layer in column [ℓ] |
| q : volume rate of gas produced from refuse layer, or discharged from column [mℓ/d] | V : volume of air space in column [ℓ] |
| R : mole rate of gas produced (mass of gas per volume of refuse layer per time) [mol / ($\text{d} \cdot \text{m}^3$)] | X : mass of biomass as Carbon [mol] |
| | Y_C : yield, biomass formed per substrate used, as Carbon ratio [-] |
| | Δt : time interval [d] |
| | Δq : volume of gas discharged within Δt [mℓ] |
| | μ_m : maximum value of specific growth rate constant [h^{-1}] |
| | r : methane production ratio, $\equiv C_M^* / (C_M^* + C_C^*)$ [-] |
| | r' : methane ratio of gas discharged, $\equiv C_M / (C_M + C_C)$ [-] |
| | superscript |
| | * : pseudo steady state |
| | o : initial state |
| | j : number of iteration |
| | subscript |
| | 1 : growing phase of biomass |
| | 2 : decaying phase of biomass |
| | d : decay reaction |
| | g : growth reaction |
| | G : total gas |
| | M : methane gas |