

(3) 下水汚泥の嫌気性消化に及ぼす消化槽内気相中の炭酸ガス濃度の影響

EFFECT OF CO₂ CONCENTRATION IN THE DIGESTER GAS ON ANAEROBIC
SEWAGE SLUDGE DIGESTION

落 修一 * , 佐藤 和明 *
Syuichi OCHI *, Kazuaki SATO *

ABSTRACT ; Anaerobic digestion is an important process in the sewage sludge treatment system by reason of sludge solid reduction, stabilization, and producing methane gas which is used as energy source. This paper shows the result of basic study on CO₂ concentration control in the digester gas for increasing methane gas production in the anaerobic digestion process of sewage sludge.

The methane gas production increased at a rate of approximately 30-% in comparison with that of the conventional process by controlling CO₂ concentration in the digester gas to 50 to 60 v/v-%. It was supposed that the increasing of methane gas production was might be related to the acceleration of the biological decomposition of hardly decomposable carbohydrates in the feeding sewage sludge, and to the existence of the biological oxidation-reduction reaction of sulfides in the sewage sludge digestion.

KEYWORDS ; Sludge, Anaerobic digestion, Methane fermentation, Carbon dioxide.

1. はじめに

嫌気性消化法は、下水汚泥処理プロセスの中で、下水汚泥の生物学的な安定化とともに、メタンガスの発生による資源回収が図れるユニットプロセスとして多くの実績を有してきている。また、メタンガス発生量の増加は下水処理場におけるエネルギー収支の改善に大きく寄与することから、その視点からの技術開発が進められてきている。

下水汚泥の嫌気性消化法においてメタンガスの増収を図るには、汚泥中固形物の低分子、溶解化を促進してメタン発酵微生物への基質供給量を増加させる方法が検討されてきており、種々の成果が報告されている。一方、同じくメタン発酵微生物にとっては基質となる炭酸ガスを従来法よりも多く供給して炭酸の還元によるメタン発酵量を増加させる方法が考えられてきた。市川、金井¹⁾によるキャベツ粉碎による厨芥モデル実験や、小寺、吉田、春木²⁾による熱処理汚泥分離液を対象とした実験、奥藤、春木³⁾による混合下水汚泥を用いた実験等からその効果が報告されている。他方、Hansson⁴⁾らによればグルコースを基質とした場合、炭酸ガスの至適分圧は 0.2 atm であるとの知見もある。以上の結果を精査すると、必ずしも至適炭酸ガス濃度や分圧については明確なものではなく、また効果発現の作用についても十分解明されていないと思われる。

本研究は、下水汚泥の嫌気性消化の促進策としての消化槽内気相中の炭酸ガス濃度を制御する方法を確

* 建設省 土木研究所 Public Works Research Institute, Ministry of Construction.

立するために行った基礎的な研究であり、ここでは、室内実験から得られた消化槽内気相中の炭酸ガス濃度の制御効果とともに、その効果発現の作用に関係していると思われた汚泥中の硫化物を利用する微生物の存在の可能性が示されたので報告するものである。

2. 実験方法

実験は、下水汚泥の嫌気性消化に対する消化槽内気相中の炭酸ガス濃度の制御効果を調べるための連続消化実験と、その効果発現に係わっていると思われた汚泥中硫化物に関する定性的な検討実験を行った。

2. 1 連続消化実験

連続消化実験は、図-1に示した実験装置6台を用いて20℃の恒温室内で実施した。実験装置の培養槽内の液量は6ℓであり、槽内は炭酸ガス濃度の調整時を除き常にガス攪拌されている。

実験は2種類行い、連続実験-1は、炭酸ガス濃度制御による効果を調べたもので、表-1に示した実験条件により各装置間で炭酸ガス濃度のみが異なる連続運転を30日間行った。連続実験-2は、連続実験-1の結果をもとに良好な成績を示した炭酸ガス濃度下において、表-2に示した実験条件により各装置間の消化日数が異なる連続運転を60日間行い、消化成績を調べたものである。なお、各実験では、連続実験に入る前に、個々の実験条件に馴養させるためのバッチ運転を行った。

これらの実験に供した汚泥は、表-1、2に示した余剰汚泥を実験室で重力濃縮したものである。実験装置の連続運転方法は、1日1回の頻度で所定量の（休日が入る場合は、その前日に相当量の）汚泥の引抜きと供給を行う方法を取った。また、炭酸ガス濃度の制御も1日1回の割合で槽内ガス成分の分析結果をもとにCO₂ガスとN₂ガスを用いて調整した。調整の手順は次の通りである。

i) ガス循環ポンプを停止する。

ii) ガス捕集袋中の全

ガス量とそのガス組成を測定し、ガス捕集袋を空にする。

iii) 培養槽内気相中のガス組成を測定する。

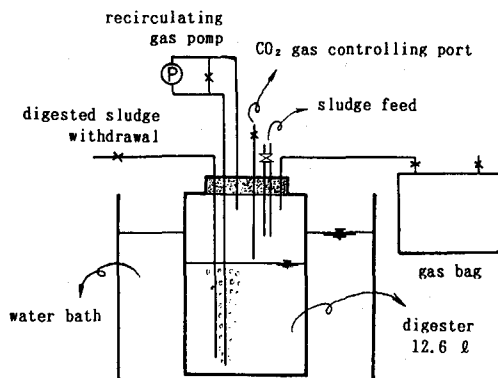


Fig.-1 Illustration of the experimental apparatus.

Table-1 Experimental condition of the continuous experiment 1.

No. of experimental condition	I	II	III	IV	V	VI
Controlled	without control	30	40	50	60	70
CO ₂ concentration (v/v%)			10.8			
Digestion period (days)			35 ± 0.5			
Digestion temperature (°C)						
Feed sludge	Excess activated sludge generated from a domestic waste water treatment plant with conventional activated sludge process.					
Seed sludge	Anaerobic digested sludge which has been cultivated with the same excess activated sludge as the feed sludge.					

Table-2 Experimental condition of the continuous experiment 2.

No. of experimental condition	A	B	C	D	E	F
Digestion period (days)	10	20	30	10	20	30
Controlled						
CO ₂ concentration (v/v%)					60	
Digestion temperature (°C)			35 ± 0.5			
Feed sludge	The same excess activated sludge as used for experiment 1, but it was taken at the time when PAC was added at the aeration tank.					
Seed sludge	Anaerobic digested sludge from the experiment 1.					

iv) 空になったガス捕集袋を装置に取り付ける。

v) 培養槽内気相中のCO₂濃度の測定値に基づいて、所定のCO₂濃度になるようCO₂又はN₂の純ガスを計量し、ガス調整口から徐々に培養槽気相部の最下部に供給する。

vi) ガス循環ポンプを作動させる。

また、各装置からのメタンガスの発生速度は、日々の培養槽気相部の存在量と装置外に引き抜いた量を経日的に累積して行くことにより、その経日的な累積値の増加傾向の勾配から求めた。

2. 2 汚泥中硫化物に関する検討実験

検討実験は、バッチ的な方法により2種類行った。

検討実験-1は、消化汚泥中の硫化物量の変化を調べるために、培養ガスの種類と基質濃度を変えた表-3の実験条件により、容積が2ℓの密閉容器内に500mlの培養液をそれぞれの培養ガスで嫌氣的に封入して36日間培養した。用いた基質は、最初沈殿池汚泥の酸発酵濾液(TOC ≒ 1 g/l)を表-4に示した無機塩培地により希釈調整したものである。

検討実験-2は、硫化物を利用する微生物の存在の可能性を調べるために、50ml用のガラス製試験管内で、検討実験-1で用いた無機塩培地とそれにより希釈調整した酸発酵濾液のそれぞれ30mlに、3種類の硫黄化合物を別々に添加し、少量の嫌気性消化汚泥を植種して(SS ≒ 100 mg/l)、異なる培養ガスにより嫌氣的にパージした後、37 ± 0.1 ℃の暗室で19日間培養した。これらの実験条件の組合せを表-5に示した。

2. 3 水質分析方法等

汚泥性状に係わる一般的な分析は下水試験方法(1984)により行い、揮発性脂肪酸とガス分析はそれぞれ高速液体クロマトグラフ法とガスクロマトグラフ法で行った。汚泥中の有機物成分の分析方法は、文献5)によった。

Table-6 Results of the continuous experiment 1.

No. of experimental condition	(feed sludge)	I	II	III	IV	V	VI
Concentration of CO ₂ (v/v%)	(—)	27.7	29.8	38.4	47.7	55.8	64.3
pH	(6.1~6.8)	7.1~7.2	7.1~7.2	7.0~7.1	6.9~7.0	6.8~7.0	6.8~6.9
TS (mg/l)	(17,100)	11,150	11,040	11,480	11,620	11,380	11,440
VS #	(14,220)	7,730	7,670	8,010	8,130	7,930	7,990
SS #	(15,880)	9,230	9,440	9,620	9,740	9,490	9,280
VSS #	(13,480)	7,130	7,320	7,440	7,540	7,380	7,240
VS / TS	(0.83)	0.70	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
VSS / SS	(0.85)	0.80	0.77	0.78	0.78	0.78	0.78
Reducing ratio of TS (%)		35.1	36.3	32.7	32.7	34.5	33.8
SS #		40.1	39.6	38.4	38.4	39.6	40.8
VSS #		44.9	46.0	42.6	42.1	43.7	43.0
VSS #		46.3	45.1	43.8	43.6	44.7	45.9
Yield of CH ₄ (i-CH ₄ /kg-VS feed)		168	185	195	201	215	209
(i-CH ₄ /kg-VS red.)		374	401	460	478	493	447

3. 実験結果

3. 1

連続実験-1:

培養槽気相中の炭酸ガス濃度の違いとメタンガスの発生傾向

連続実験-1か

Table-3 Experimental condition of the check experiment 1 for investigating sulfides in the digestion.

No. of experimental condition	a	b	c	d
Concentration of substrate (v/v%)	0	2	20	100
Sealed gas	N ₂	⊙	⊙	⊙
	CO ₂	⊙	⊙	⊙
Common conditions	Initial pH of culture fluid : 7.5 Temperature condition : 35±0.5 ℃ Seeding : Anaerobic digested sludge (SS≒2g/l)			

* : Substrate is filtrate of acid ferment.

Table-4 The composition of mineral culture fluid.

NH ₄ Cl	0.5 g	NiCl ₂ ·6H ₂ O	5 mg
K ₂ HPO ₄	0.5 g	MnSO ₄ ·4-6H ₂ O	1 mg
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.1 g	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.5 mg
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1 g	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1 mg
FeSO ₄ ·7H ₂ O	10 mg	Tap Water	1 l

Table-5 Experimental condition of the check experiment 2 for investigating sulfides in the digestion.

[Sealed gas] ×	[sulfur compound added] ×	[culture fluids]
[N ₂] ×	[Na ₂ S (lg/l as liquid) FeSO ₄ ·7H ₂ O (2g/l as granular) FeS (2g/l as granular) non] ×	[Mineral culture fluid (Table - 4) Diluted filtrate of acid ferment(TOC=180mg/l)]
[CO ₂]		

ら得られた平均的な消化成績を表-6に示した。図-2は、この結果をもとに、炭酸ガス濃度の違いによるメタンガスの発生量を、炭酸ガス無制御のケースとの増減比率として表したものである。

メタンガスの発生量は、炭酸ガス濃度を従来法よりも高く制御したことにより明らかに増加している。その増加傾向を投入VS当たりの結果でみると、炭酸ガス濃度が60-v/v%付近にピーク値を持つものであり、そのピーク値は従来法よりも約30%のメタンガスの増加が有ることを示している。図-2で、減少VS当たりのメタン発生量が投入VS当たりの発生量に比べて高くなっているのは、表-6からも分かるように、VSの減少率がいずれの実験ケースにおいてもほとんど変わらず、どちらかという炭酸ガス濃度を高めた方が小さくなっていることによるものである。

メタンガス発生量の増加傾向に、炭酸ガス濃度との関係においてピーク値が現われることについては、炭酸ガス濃度を高めることは培養液のpHを低下させる方向に作用することから、炭酸ガス濃度を従来法よりも高めて行くほどにメタンガスの発生量は増加して行くものの、ある濃度よりも高くなるとメタンガス発生量の増加作用に対して、pH低下によるメタン発酵の抑制作用が顕在化してくることによりピーク値が出現するものと推察される。

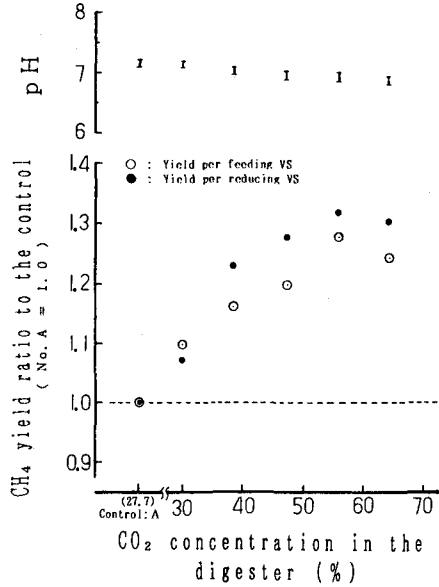


Fig.-2 Methane yield ratio to the control under various CO₂ concentration in the continuous experiment 1.

3.2 連続実験-2 : 培養槽気相中の炭酸ガス濃度の制御による消化污泥への影響

連続実験-2 から得られた平均的な消化成績を表-7に示した。

消化污泥のpHは炭酸ガス濃度を高めたケースで低くなっていたが、消化に阻害が出る程の低下にはなっていないものと

思われる。
消化率は、炭酸ガス濃度を高めたケースの方が幾分低く、従って消化污泥中の強熱減量の割合は幾分高いものとなっていた。しかし、それにもかかわらずメタンガスの発生量は増加していた。この現象は、連続実験-1からも確認されたものであり、

Table-7 Results of the continuous experiment 2.

No. of experimental condition	(feed sludge)	A	B	C	D	E	F
Digestion periods (days)	(—)	10	20	29.4	10	20	29.4
Concentration of CO ₂ (v/v%)	(—)	30.7	30.4	28.7	56.9	58.1	59.5
pH	(6.0~6.4)	6.8~7.1	7.0~7.2	7.1~7.3	6.5~6.9	6.7~6.9	6.7~7.0
TS (mg/l)	(13,760)	11,380	10,060	8,630	11,650	10,360	9,310
VS "	(10,930)	8,360	7,470	6,480	8,840	7,730	6,970
SS "	(12,770)	9,810	9,200	7,950	10,630	9,440	8,260
VSS "	(10,160)	7,310	6,840	5,940	8,020	7,080	6,200
VS / TS	(0.79)	0.74	0.74	0.75	0.76	0.75	0.75
VSS / SS	(0.80)	0.75	0.74	0.75	0.75	0.75	0.75
Formic acid (mg/l)	(—)	0	0	0	0	0	0
Acetic acid "	"	45	17	20	35	11	8
Propionic acid "	"	41	3	5	97	19	6
iso Butyric acid "	"	23	5	6	14	8	7
Butyric acid "	"	41	41	51	62	75	43
iso Valeric acid "	"	108	72	8	34	18	29
Valeric acid "	"	18	27	12	28	17	23
Caproic acid "	"	383	47	43	2,420	51	41
Reducing ratio of TS (%)		17.3	26.9	37.3	15.3	24.7	32.3
SS "		23.2	28.0	37.7	16.8	28.7	35.3
VS "		23.5	31.7	40.9	19.1	26.1	36.2
VSS "		28.1	32.7	41.5	21.1	30.3	39.0
Yield of CH ₄ (l-CH ₄ /kg-VS feed)		248	290	300	254	300	324
(l-CH ₄ /kg-VS red.)		1,016	917	733	1,280	1,023	894

炭酸ガス濃度を高めることによるメタンガス発生量の増加には、従来の総体としての有機物分解率のみでは説明できない別の要因が介在しているものと思われる。

図-3は、消化汚泥中の有機物組成について、その含有量を投入汚泥との比率として表したものである。消化汚泥の有機物組成には、炭酸ガス濃度を60-v/v%に制御したことによると思われる影響が図-3の右側に示した高分子の有機物組成の分析結果の中に明確に現われている。炭酸ガス濃度を高めることにより、高分子の炭水化物の分解は従来法よりも促進され、逆に、高分子の脂質や蛋白性物質等の分解は抑制されることが示唆されている。また、この結果は、前述の消化率の結果に反映されているものと推察される。

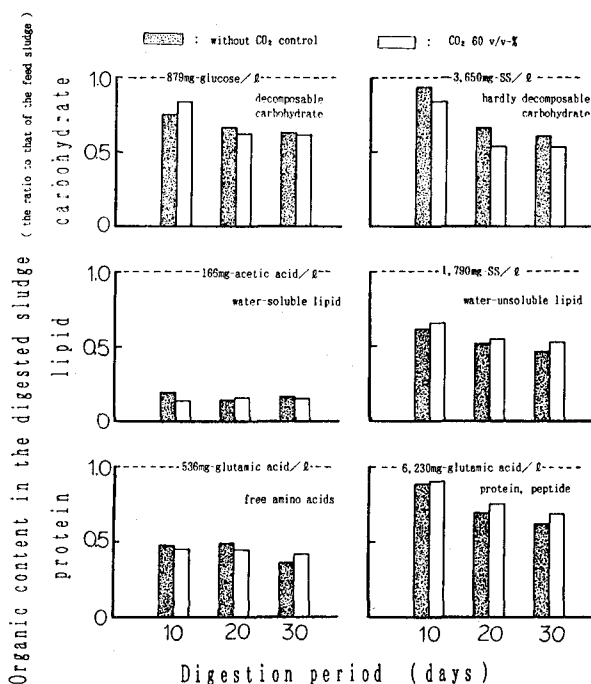


Fig.-3 Change of organic content in the digested sludge under the condition that CO_2 was controlled at 60 v/v-% in the digester.

3.3 検討実験-1 : 培養槽気相中の炭酸ガス濃度と消化汚泥中の硫化物

下水汚泥を十分に嫌気性消化した消化汚泥は、鮮やかな黒色を呈する。ところが、槽内の気相中の炭酸ガス濃度を高めた嫌気性消化の消化汚泥は、その濃度を高める程に黒色が褪せて新鮮な投入汚泥の呈色に近づくことが観察された。この現象は、筆者らが実施した全ての実験において全般的に観察されたものであり、これには消化汚泥中の硫化物量が関係しているものと推察された。

図-4は、培養パージガスの違いと培養液中硫化物濃度の関係を、培養液中の初期の有機物濃度を加味して表したものである。

従来法による消化汚泥中の硫化物量は、一般的に N_2 ガスパージのケースのように、汚泥の分解にともなう S^{2-} の発生に起因して投入汚泥中よりも増加する。しかし、 CO_2 ガスでパージしたケースでは、硫化物量が明確な有意差をもって減少していることがわかる。また、その減少傾向は、初期の基質量が多い程、顕著に現われている。

これは、嫌気性消化過程における硫化物の分解生成に関して、今までに注目されていない生物学的作用の介在の可能性を示唆するものである。

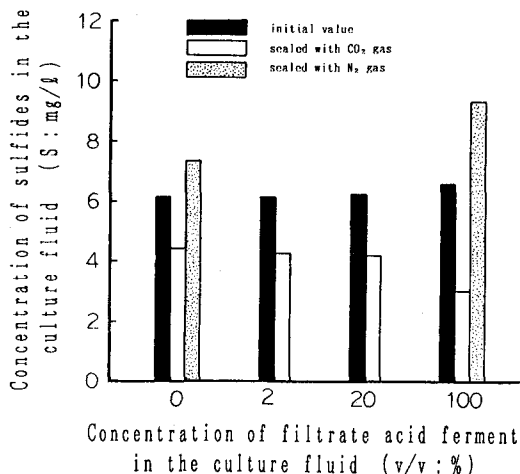


Fig.-4 The relationship between sealed gas kind and concentration of sulfides in the culture fluid.

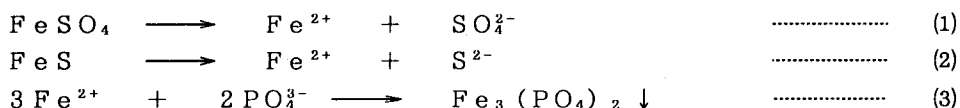
3. 4 検討実験-2 : 汚泥中硫化物を利用する微生物介在の可能性

図-5は、検討実験-1で示唆された汚泥中の硫化物の分解生成に関する微生物の介在の可能性を調べるために行った検討実験-2の結果を示したもので、イオウを含む培養液中の PO_4^{3-} とTOCの培養前後における変化を表したものである。

(1) 培養液中 PO_4^{3-} の

減少傾向からの推察

培養液中の PO_4^{3-} は、鉄塩添加のケースで著しく減少している。これは、一般的な考え方として、 PO_4^{3-} が鉄塩の解離 (1) 式, (2) 式) で生じた Fe^{2+} との凝集沈殿作用 (3) 式) により沈積、除去されたものと理解することができる。しかし、 FeS は通常は解離しづらく、 FeS を添加しただけで容易に PO_4^{3-} との凝集沈殿作用が起こったとは考えにくい。しかし、この FeS 添加のケースにおける PO_4^{3-} も減少しており、特に CO_2 ガスバージ下では著しい減少を示している。



この FeS 添加のケースでは、通常は解離しづらい FeS に何らかの作用が働いて (2) 式で表されるような解離が促進され、そこで生じた Fe^{2+} が (3) 式により PO_4^{3-} を減少させたものと推察される。この FeS の解離促進には、検討実験-1からも示されたように何らかの生物学的な作用が介在していたものと思われる。また、それが生物学的作用により生じた結果であるとするならば、同じ CO_2 ガスバージの条件下における FeSO_4 添加のケースでの PO_4^{3-} の減少量が FeS 添加のケースよりも少ないことから FeS に作用した微生物は FeSO_4 には作用しづかったことを示している。

一方、 FeSO_4 添加のケースにおける PO_4^{3-} の減少には、 N_2 ガスバージの酸発酵液添加のケースでの減少量が著しいことから硫酸塩還元細菌が介在していたことが考えられる。そこでは、固形物で供給した FeSO_4 が (1) 式で解離するときに、(1) 式における SO_4^{2-} が硫酸塩還元細菌により消費される ((4) 式) ことにより (1) 式が進行しやすくなり、結果として Fe^{2+} が多く供給され、(3) 式による凝集沈殿作用がより進行したものと推察される。

(硫酸塩還元細菌)

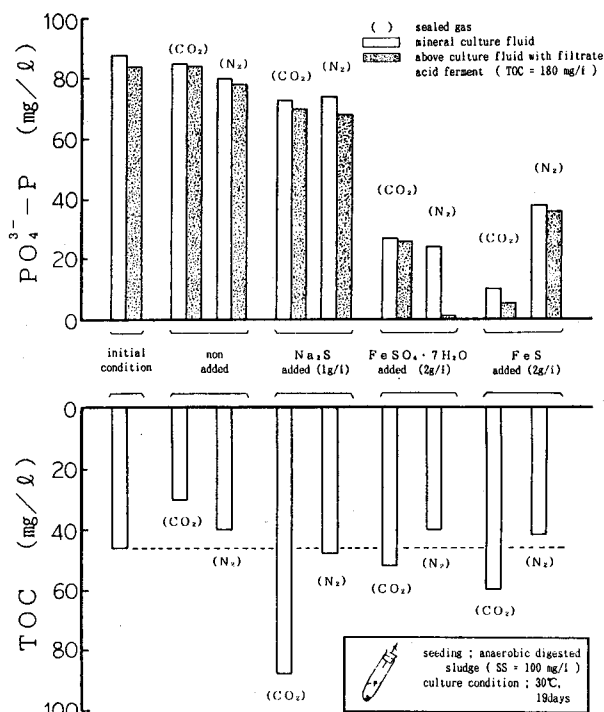


Fig.-5 The change of TOC and PO_4^{3-} in the culture fluid under different sulfur compound addition and sealed gas condition.

(2) 培養液中のTOC増加傾向からの推察

一般的に培養液中の有機物(TOC)は、培養時間の経過とともに減少する。しかし、無機塩培養液のみにおけるCO₂ガスバージのケースでは、イオウ化合物を添加したケースにおいて、明らかなTOCの増加がみられる。これは、有機物の合成を意味し、何らかの微生物の関与が考えられる。中でも、Na₂S添加でのTOC増加が著しいことから、その微生物は硫化物を利用する性質のものであることが推察される。また、その微生物がFeSにも作用していたとするならば、その微生物は、CO₂が豊富な環境下で活性が刺激され、おそらくFeSからS²⁻を獲得するために通常は解離しづらいFeSにも作用していたものと思われる。

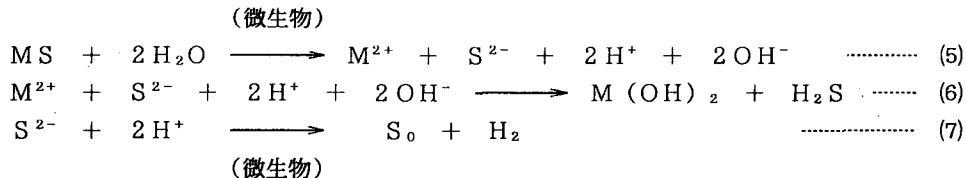
FeSO₄添加のケースにおけるTOCの増加については、硫酸塩還元細菌と、生成した硫化物を資化する上述の微生物の介在が考えられる。

(3) 介在微生物種の推察

これまでの実験から、消化汚泥中の硫化物は、炭酸ガスが多く存在する条件下において微生物に利用されていると結論付けられる。

また、現段階において、その微生物種を推測すると、硫化物と炭酸ガスの存在下で生育できる光合成硫黄細菌が上げられる。そこでは、消化汚泥中の硫化金属等を解離させることによりS²⁻やH₂Sを獲得し((5)式、(6)式)、これらとCO₂、或いは、これらと有機物とを基質として生育しているものと思われる。

以上の推測が正しければ、これによるH₂代謝の可能性も高く((7)式)、H₂はメタン生成細菌の良好な基質となることからメタンガスの生産にもつながるものである。



4. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 消化槽内の気相中の炭酸ガス濃度を高めるとメタンガスの発生量が増加する。その増加傾向は炭酸ガス濃度60-v/v %付近にピーク値を有するものであり、そのときのメタンガスの増加率は従来法の約1.3倍であった。
- (2) 消化槽内気相中の炭酸ガス濃度を高めるとメタンガスの発生量は増加するものの、投入汚泥の消化率はわずかに低下する。

これには、炭酸ガス濃度を高めると高分子系の炭水化物の分解は促進されるが、逆に高分子系の脂質や蛋白性物質の分解は抑制される、或いはイオウ代謝微生物の生成が増すこと等が影響しているものと思われる。

- (3) 消化槽内気相中の炭酸ガス濃度を高めた消化汚泥では、黒色が褪せた新鮮な投入汚泥の呈色に近いものとなる。

これには、消化汚泥中の硫化物の減少が起因しているものと思われ、その減少には光合成硫黄細菌の介在が推測された。また、このことがメタンガス発生量増大のひとつの要因となっているものと考えられた。

[参 考 文 献]

- 1) 市川茂樹, 金井晶邦「炭酸の利用によるメタン発酵に関する研究」, 下水道協会誌, Vol.19, No.216, pp62～67, 1982.5
- 2) 小寺保, 吉田恵男, 春木裕人「膜分離技術を応用したメタンガス生成について」, 第23回下水道研究発表会講演集, pp627～629, 昭和61年度
- 3) 奥藤武, 春木裕人「膜分離技術を応用したメタンガス生成について(第2報)ー下水汚泥への適用ー」, 第26回下水道研究発表会講演集, pp580～582, 平成元年度
- 4) Hannson G, Molin N 「End product inhibition in methane fermentations : Effect of carbon dioxide on fermentative and acetogenic bacteria 」, Vol 13, No 4, pp 242～247, Eur J Appl Microbiol Biotechnol, 1981
- 5) 建設省, 建設省総合技術開発プロジェクト「バイオテクノロジーを活用した新排水処理システムの開発報告書(下水道編)」, pp356～358, 平成3年2月