

(39) 最初沈殿池汚泥の酸発酵に及ぼす消化温度の影響

Effect of digestion temperature on the acidogenic fermentation of primary sludge

北村 友一*, 落 修一*, 尾崎 正明*

Tomokazu KITAMURA*, Syuuichi OTHI*, Masaaki OZAKI*

ABSTRACT; Effects of digestion temperature and HRT on the acidogenic fermentation of primary sludge were investigated using anaerobic reactors. Organic matter decomposition of primary sludge was maximised at digestion temperature of 35°C at each HRT. Maximizing condition of organic matter decomposition was HRT 6 days, and 35°C of digestion temperature. Digestion ratio of this condition was 35 (VSS%). Carbohydrates degradation was maximised at 35°C. The degradation ratio of lipids was less than 20 % at all temperature and HRT. Proteins degradation was accelerated at the thermophilic conditions. Volatile fatty acid was accumulated in large quantities at thermophilic conditions. The composition of volatile fatty acid was different between mesophilic and thermophilic conditions. Especially thermophilic conditions accumulated large quantities of propionic acid. Hydrogen was detected in digestion gas at digestion temperature of 55 °C and HRT range of 0.5~4 days. Maximum value of Hydrogen ratio in digestion gas was 40 % at digestion temperature of 55°C, and HRT 1 days condition.

KEYWORDS; anaerobic digestion, sewage sludge, primary sludge, acidogenic fermentation, thermophilic digestion, mesophilic digestion

1. はじめに

下水汚泥の嫌気性消化法は、汚泥の減量化・安定化とともに、得られるメタンガスがエネルギー源として利用できる下水道システムにおける唯一のエネルギー生産プロセスである。著者らは、本法を将来のエネルギー供給源として重要なプロセスと位置づけ、メタンガスの生産・回収率の向上を目指している。

嫌気性消化の反応は、増殖特性、最適環境条件等の異なる酸生成菌とメタン生成菌の2つの細菌群の働きによって行われている。嫌気性消化法の効率化、運転の安定性の向上を高める試みとして、酸生成相とメタン生成相を分離し、それぞれの細菌群の最適生育条件下で運転を行う二相消化法についての検討が行われている^{1) 2)}。酸生成相は、炭水化物、脂質、蛋白質のような複雑な有機物を加水分解する過程と、その生成物を揮発性脂肪酸に転化する段階を含んでいる。下水汚泥のような不溶性の有機物を嫌気性消化する場合の酸生成相の分解特性に関する知見を得ることは、メタン生成を効率よく行わせる上できわめて重要である。蛋白質を主成分とした余剰汚泥の可溶化・酸発酵法については、これまでに多くの研究者により有効な方法が開発されてきている^{3) 4) 5)}。しかし、セルロース質が多く含まれる最初沈殿池汚泥については、効果的な方法は見い出されていない。若干、中温域での最初沈殿池汚泥の酸発酵特性を検討している例^{6) 7)}が見られるものの、最初沈殿池汚泥を対象として消化温度から酸発酵特性を調査している研究は少ない。

ここでは、最初沈殿池汚泥の嫌気性消化法における酸生成特性に関する基礎的な知見を得ることを目的として、実際の最初沈殿池汚泥を基質とし、生物処理において重要な環境因子となる消化温度と水理学的滞留時間(HRT)を変えた連続実験を行い、酸発酵における最初沈殿池汚泥の有機物分解特性、揮発性脂肪酸の生成及び発生ガスの性状を探究した結果について報告する。

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

2. 実験方法

実験は Fig.1 の実験装置 6 台を用い、Table 1 の実験条件により行った。最初沈殿池汚泥の系では消化温度を 25 ～65℃の間で 5 段階に設定し、並列運転による温度の影響が把握できるようにした。また、余剰汚泥の系は最初沈殿池汚泥の消化成績に対する対照系と位置付け、消化温度を 55℃に設定した。

2. 1 実験装置の運転方法

実験装置の反応槽本体は、全容量が 5 L のガラス製細口瓶であり、液相部容量は 3 L である。投入汚泥は汚泥性状の変化を防ぐため冷蔵庫内に貯留した。汚泥の投入と引き抜きは 2 チャンネル式のチューブポンプ 1 台で制御した。汚泥の投入と引き抜きは、間欠的に行うこととし、ポンプの流量と稼働時間を一定とし、各設定 HRT になるようにポンプの作動回数で調整した。反応槽内の攪拌は、マグネチックスターラーにより行った。発生したガスは、ガスバッグに捕集し、1 日 1 回ガス袋のガス量を吸引ポンプ付きのガスメーターにより測定した。

2. 2 種消化汚泥

実験に使用した種消化汚泥は、土木研究所において、最初沈殿池汚泥を基質として長期間連続培養している高温嫌気性消化汚泥と中温嫌気性消化汚泥を混合して用いた。

2. 3 供試汚泥

実験に用いた最初沈殿池汚泥は、実下水処理場の最初沈殿池から採取、重力濃縮し、4.76mm 金網にて粗大物を除いた後、冷蔵庫に保存したものである。

余剰汚泥は、オキシデーションディッチ法による当所パイロットプラントの余剰汚泥を用いた。なお、実験に供した最初沈殿池汚泥と余剰汚泥の平均的な性状を Table 2 に示した。

2. 4 実験操作及び分析方法

実験は、始めに反応槽に種消化汚泥 3 L を植種し、気相部を N₂ ガスで置換した後、HRT が最も長い 6 日の条件から開始した。その後、順次、HRT が短い条件へと反応槽への汚泥の投入速度を高めて行く運転方法を取った。各 HRT では全ての系において十分に安定した消化成績が得られるまで運転した。汚泥の投入と引き抜きの回数は、HRT 6 日では 2 回/日、4 日では 4 回/日、2 日では 6 回/日、1 日では 12 回/日、0.5 日では 24 回/日とした。

実験における分析項目及び分析方法を Table 3 に示した。汚泥中の炭水化物、脂質、蛋白質は消化液を遠心分離(3000rpm、20 分)した後の汚泥について分析した。

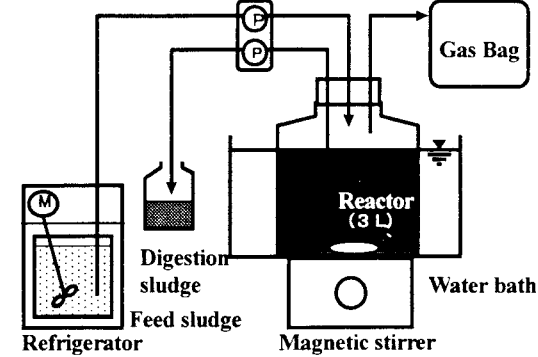


Fig.1 Experimental apparatus

Table 1. Experimental conditions

Temperature(°C)	25	35	45	55	65	55	Period (weeks)
A kind of feed	←	←	primary	→	←	excess	
HRT(days)	←	←	6	→	←		6
	←	←	↓	→	←	4	5
	←	←	↓	→	←	↓	4
	←	←	2	→	←	2	4
	←	←	↓	→	←	↓	4
	←	←	1	→	←	1	4
	←	←	↓	→	←	↓	
	←	←	0.5	→	←	0.5	3

Table 2. Composition of feed

Head	Unit	Primary sludge	Excess sludge
pH		5.01	6.96
TS	(g/L)	30.72	16.63
VS	(g/L)	24.32	13.00
SS	(g/L)	27.66	16.01
VSS	(g/L)	22.14	12.64
Carbohydrate	(%-SS)	30.1	10.9
Lipid	(%-SS)	11.8	8.04
Protein	(%-SS)	25.7	45.7
Volatile fatty acid	(g/L)	1.75	0.182

Table 3. Analytical methods

Analytical head	Analytical methods
TS, VS	Sewage Analytical Methods
SS, VSS	Sewage Analytical Methods
pH	pH meter(YOKOGAWA pH82)
TC, IC	TOC meter (SHIMADZU TOC-5000)
Volatile fatty acid	HPLC (WATERS Lambda481)
Carbohydrate	Sulfuric acid-Anthrone method ⁸⁾
Lipid	Chloroform-methanol extract method ⁹⁾
Protein	Lowrymethod ¹⁰⁾
CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , H ₂ , O ₂	Gas chromatography(SHIMADZUGC-3BT)
H ₂ S	Gas inspector

3. 実験結果

本実験における平均的な消化成績を Fig.2～4 に示した。これらの消化成績は、各実験条件における定常状態下のデータより求めたものである。

3. 1 pH

Fig.2 上段に HRT の違いによる消化温度と消化汚泥の pH の関係を示した。最初沈殿池汚泥を対象とした全ての実験の pH は、4.6～5.8 の範囲にあった。各消化温度で比べるといずれの HRT でも 45℃ のケースが高くなる傾向を示した。また、HRT が短くなるに従って pH は若干高くなる傾向を示していた。余剰汚泥を基質としたケースの pH は 6.41～6.71 の範囲にあり、最初沈殿池汚泥を基質とした場合より相当高い領域にあった。

3. 2 NH₄-N

Fig.2 2 段目に HRT の違いによる消化温度と消化液の NH₄-N 濃度の関係を示した。最初沈殿池汚泥を基質としたケースの NH₄-N 濃度は、いずれの HRT でも消化温度 45℃ において最も高くなっていた。また、HRT が短くなるに従って、NH₄-N 濃度は減少する傾向を示した。余剰汚泥を基質とした系の NH₄-N 濃度は約 300mg/L 程度であった。

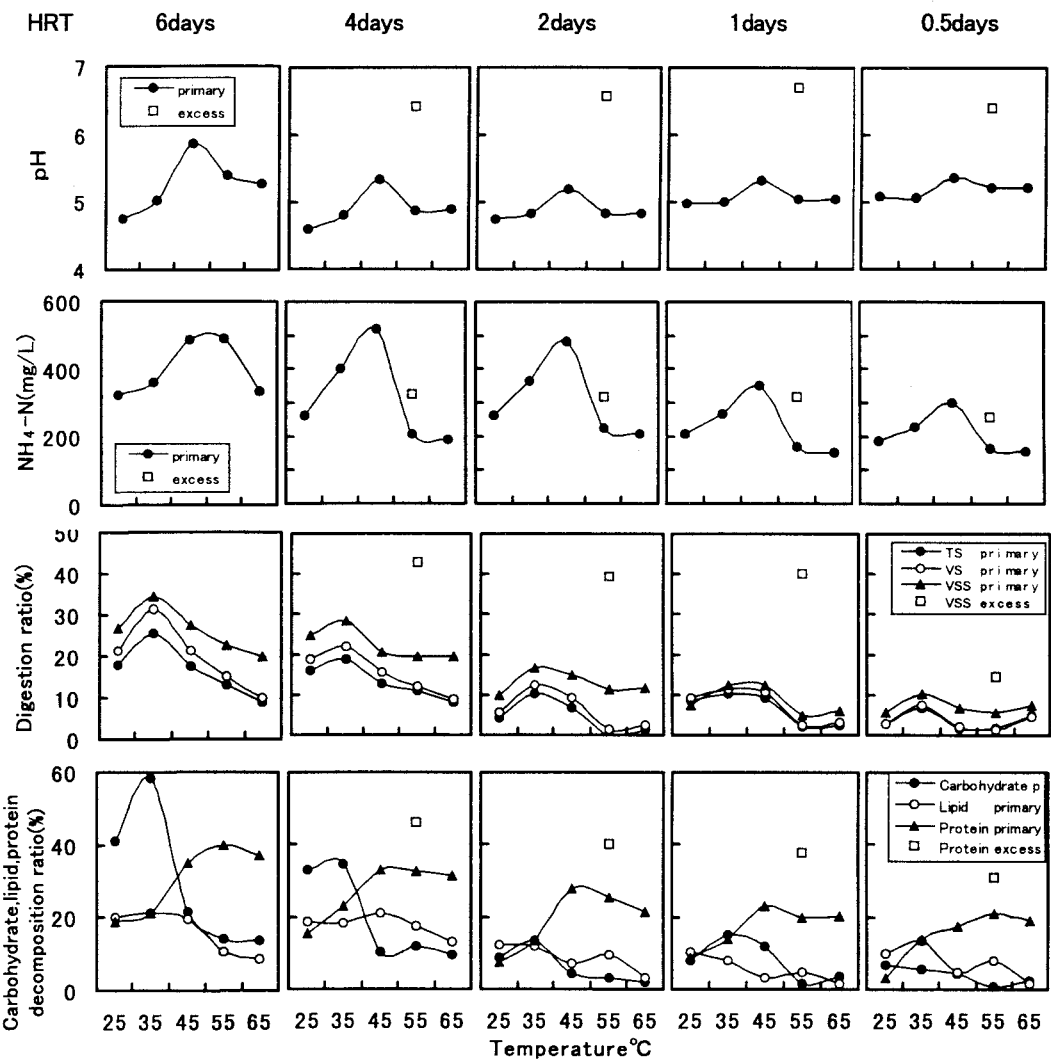


Fig.2 Result of pH, NH₄-N and decomposition ratio of carbohydrate·lipid·protein

3. 3 TS, VS, VSS 消化率

Fig.2 3 段目に各消化温度及び HRT における TS, VS, VSS の消化率を示した。なお、余剰汚泥については VSS の消化率を示した。最初沈殿池汚泥中のこれらの項目の消化率は、HRT が短くなるに従って大幅に低下した。また、消化温度において比較すると、各 HRT と同消化温度 35℃ の条件において、他の消化温度よりも高い消化率が得られた。HRT:6 日、消化温度 35℃ の条件が最高であり、この時の VSS の消化率は 35% であった。

3. 4 炭水化物, 脂質, 蛋白質の分解率

Fig.2 下段に全炭水化物, 全脂質及び全蛋白質の分解率を示した。なお、余剰汚泥については蛋白質の分解率のみを示した。

炭水化物の分解率は、全体的な傾向として HRT が短くなるにしたがって減少していた。また、各消化温度で比較すると、ほぼ VSS 消化率と同じ傾向を示し消化温度 35℃ において高い分解率が得られた。分解率が最大となっているのは、HRT:6 日の 35℃ のケースであり約 60% であった。

脂質の分解率は、全ケースにおいて約 20% 以下と低かった。脂質の分解に及ぼす温度の影響は明確に現れなかった。

最初沈殿池汚泥中の蛋白質の分解は、他の基質と同様に HRT が短くなるに従い低下する傾向にあった。また、各消化温度について比較すると蛋白質の分解は、炭水化物の分解と相反し 45℃ 以上の高温条件で分解率が高くなる傾向を示した。余剰汚泥を基質とした系の蛋白質の分解率は、最初沈殿池汚泥より高い値が得られた。

3. 5 溶解性 TOC 及び揮発性脂肪酸

Fig.3 上段に各消化温度及び HRT における溶解性の TOC 濃度を示した。最初沈殿池汚泥を基質とした実験の全体的な傾向として HRT:4~2 日で、最も高い TOC の蓄積が見られ、HRT が短くなるに従い TOC 蓄積量は減少した。また、消化温度について比較すると、温度を高く設定したケースほど蓄積量が多くなっており、特に消化温度 55℃ で多く蓄積され、HRT:4 日の条件では、3.8g/L に達していた。余剰汚泥を基質とした系では、HRT:4 日の 1.20g/L が最大であった。

Fig.3 下段には、最初沈殿池汚泥を基質とした系の揮発性脂肪酸濃度とその組成を示した。本実験の全体的な傾向としては、TOC の結果と同様に HRT:4~2 日で最も高くなっている。また、各消化温度について比較すると、45℃ において最も高くなっており、次に 55℃、65℃ の順序であった。

揮発性脂肪酸の組成は消化温度によって異なっていた。中でもプロピオン酸は特異な傾向を示し、45℃ 以上の高温域において顕著な蓄積を示した。

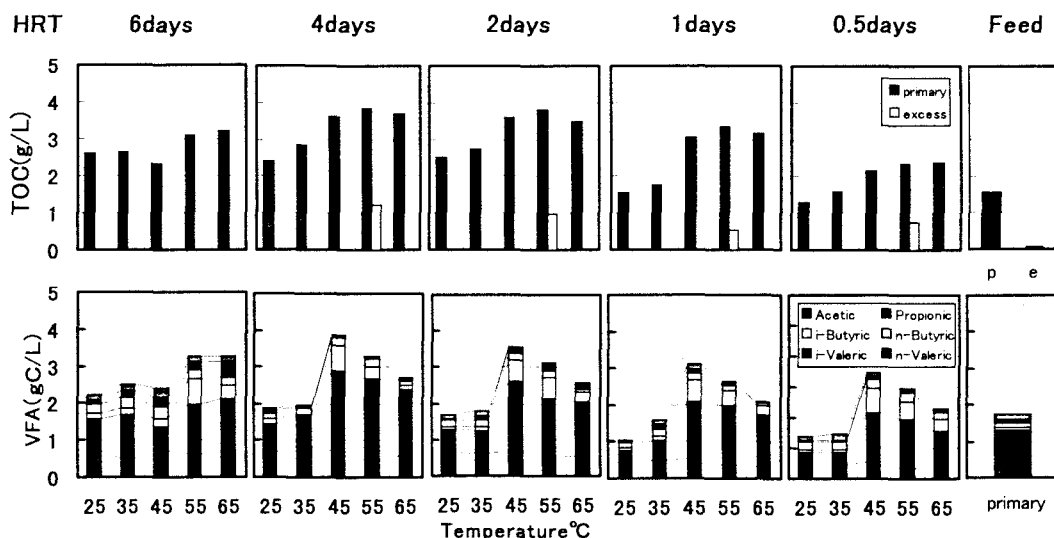


Fig.3 Result of dissolved TOC and volatile fatty acid

3. 6 ガス発生量及びその性状

Fig.4 に各消化温度と HRT におけるガス発生量とガス発生率及びガス組成の関係を示した。最初沈殿池汚泥の系の HRT:6 日の条件において消化温度 35℃と 45℃のガス発生率が高くなっていた。また、いずれの HRT でも、消化温度 45℃の条件において高い値を示していた。

Fig.4 下段に最初沈殿池汚泥の系における消化ガス組成を示した。各消化温度において 0.5 日と短い HRT でもメタンガスの発生が確認された。また、消化温度 55℃において HRT:4 日以下から発生ガス中に水素が検出されるようになった。消化ガス中の水素濃度は、消化温度 55℃、HRT:1 日で最大 40%に達した。余剰汚泥の系の各 HRT におけるガス組成の割合は CO₂:約 40%、CH₄:約 60%であった。そして、いずれの HRT においても水素が検出されることはなかった。

4. 考 察

4. 1 有機物分解に及ぼすの温度と pH の関係

最初沈殿池汚泥を基質とした系の pH は 4.6~5.8 の範囲にあった。遠藤¹¹⁾らは、消化温度 35℃において pH を 2.70~6.39 の範囲で 6 段階に制御し、各条件下におけるグルコースの酸生成特性を調べている。その結果、pH:4.48~5.15 の範囲が酸生成領域であり、pH:4.5 付近で単位菌体当たりの基質消費速度および有機酸発酵速度は、最も高くなることを報告している。また、矢口¹²⁾らはセルロースを基質として使用し、消化温度 35℃において pH を 5.4~8.0 の範囲で 4 段階に制御した実験からセルロースの分解率を調べている。その結果、pH 値 7.2 と 8.0 の系では、5 日以上 HRT でセルロースの分解率は 80%を越え、pH:6 以下では HRT:10 日以上でも 40~50%の分解率しか得られなかったと報告している。本実験の pH は、ほぼ、遠藤らの pH の範囲にあることから、グルコース等の易分解性物質の酸発酵領

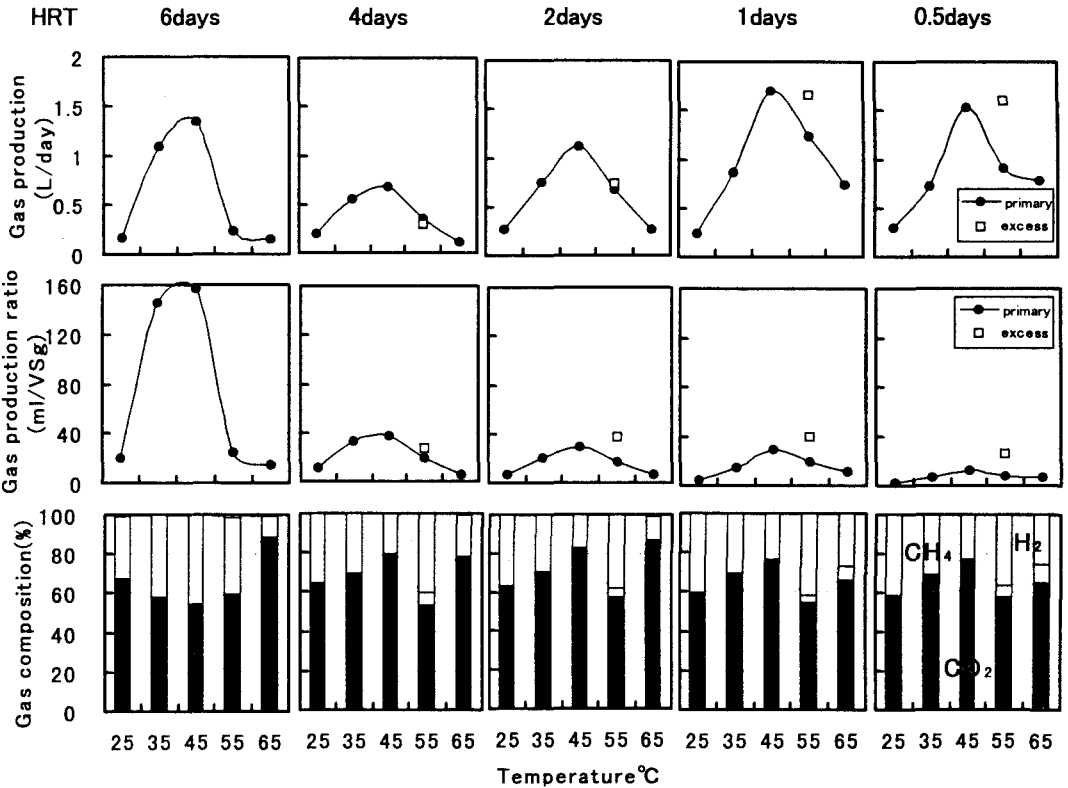


Fig.4 Result of gas production, gas production ratio and gas composition

域にあったと考えられる。

また消化温度 45℃で pH が高くなった理由としては、消化温度 45℃以上から蛋白質の分解率が高くなっていることから、蛋白質の分解により生じた $\text{NH}_4\text{-N}$ が、緩衝作用を高めたことによると推察される。

余剰汚泥を基質としたケースの pH が、最初沈殿池汚泥を基質としたケースより大幅に高い値を示した。これは、Fig.3 の TOC 及び揮発性脂肪酸の実験結果からわかるように、余剰汚泥の系は、揮発性脂肪酸の蓄積がすくないことによる。最初沈殿池汚泥は酸発酵が進行しやすく、本実験においても、投入前の最初沈殿池汚泥からも揮発性脂肪酸が 2g/L 程度検出されており、最初沈殿池汚泥の投入時の pH が平均 5.0 だったことにもよると考えられた。

本実験では炭水化物の分解率は消化温度 35℃で高くなっていた。遠藤¹³⁾らがグルコースの酸発酵の至適温度を 5～60℃の範囲で調べた結果では、20～40℃の中温条件において酸生成菌の基質消費および増殖活性は最も高くなり、45℃以上の高温条件及び 15℃以下の低温条件では低下すると報告している。本実験の結果も、35℃付近において炭水化物の分解率が最も高くなっており、45℃以上では顕著に低下していた。

本実験の脂質の分解率は、全てのケースで 20%以下と低いものであった。長瀬¹⁴⁾らが、嫌気性消化におけるペービーミルク分解特性を調べた結果においては、脂質の分解率は消化温度 37℃、HRT:30 日でも 10%以下であったと報告していることから、脂質の分解速度は遅いことがわかる。脂質の低分解率は、酸生成相における固形物の可溶化率を低下させている可能性もあった。

蛋白質の分解率は 45℃以上の高温域で高まる傾向を示していた。A. M. Breure¹⁵⁾らは蛋白質の分解は、pH6.3 以上が必要と報告しているが、低 pH 域でも高温条件にすることによって蛋白質の分解が促進される結果を得た。

4. 2 揮発性脂肪酸とその性状

揮発性脂肪酸は、加水分解された有機物が酸発酵段階で分解されて生成される物質であるが、それらの組成は、pH、温度、基質組成及び基質負荷速度によって異なることが知られている¹⁶⁾⁷⁾。生成された揮発性脂肪酸の組成比率は消化温度:45℃付近から異なり、45℃以上の条件ではプロピオン酸の顕著な蓄積があった。黒田¹⁸⁾らは、最初沈殿池汚泥を基質とした酸発酵の回分実験 (37℃) を行い、揮発性脂肪酸の存在量 (組成) は、酢酸>プロピオン酸>酪酸の順であったと報告している。本実験においても 35℃以下の条件では、黒田らとほぼ同様の結果を示した。

45℃以上において蓄積されていた多くのプロピオン酸を始めとする揮発性脂肪酸は、高温域での蛋白質分解に依存した結果となっていることから、これらは蛋白質由来と考えられる。

Fig.3 において揮発脂肪酸以外の溶解性有機物 (TOC-VFA) を読みとると、HRT が 4 日より短い領域の 55℃と 65℃の条件において、溶解性の有機物質の蓄積がみられる。水素分圧が高い状態では酪酸等の分解反応は停止し、そして酸生成過程での水素生成が減少し、その代わりにプロピオン酸、乳酸、アルコールのような酸化レベルの低い物質が多く生成されるようになるため、反応過程で生成する ATP が減少し、酸生成菌の増殖効率が低下する¹⁹⁾。本実験の 55℃以上の高温域における消化率の低下や、プロピオン酸の高濃度の蓄積、また、Fig.4 に示したガスの性状にみられるような高い水素分圧は、上記のような状態であった可能性を示している。

4. 3 ガス発生量とその性状

HRT:6 日の条件の消化温度 35℃と 45℃でガス発生率が高くなった理由としては、これは、消化ガス中のメタンガスの割合も高くなっていることから、中温域の比較的長い HRT では、メタン生成菌の活性が維持されたことにある。また、いずれの消化温度において 0.5 日と短い HRT でもメタンガスの発生が確認された。このときの pH 値は約 5 と低かったが、低 pH 域においてもメタンは生成することがわかる。余剰汚泥を基質とした系の消化ガス中のメタンの割合は約 60%であり、最初沈殿池汚泥の系より高かった。余剰汚泥の系の揮発性脂肪酸の蓄積は 1gC/L 以下であり、pH 値も 6.5 付近にあったことからメタン生成菌の活性が最初沈殿池汚泥より高かったためと考えられた。最初沈殿池汚泥を基質とした系の消化温度 55℃の HRT:4 日から水素が検出されたが、水素利用性のメタン生成菌が活性阻害を受けたため、水素が利用されず蓄積していたためと考えられた。余剰汚泥を基質とした系では水素は検出されなかった。また、余剰汚泥を基質とした系では、プロピオン酸の顕著な蓄積もみられなかった。

一般に、高温嫌気性消化法は、中温嫌気性消化法よりも高速に処理できるといわれているが、最初沈殿池汚泥を基質とした酸発酵の場合は、消化温度 35～45℃付近が最適条件と考えられた。今回の実験からは、最初沈殿池の酸発酵

に及ぼす pH の効果については明確にできなかったため、酸発酵に及ぼす pH の影響について検討する必要がある。

5. まとめ

最初沈殿池污泥の酸発酵における消化温度:25~65℃と HRT:6~0.5 日の影響に関する実験より得られた結果をまとめると以下の通りである。

- 1) 最初沈殿池污泥の酸発酵は、消化温度 35℃において有機物の分解率が高かった。消化温度 35℃の条件で分解された有機物の多くは炭水化物であった。脂質の分解は約 20%以下であり、脂質の低分解率が固形物の可溶化率を妨げている可能性があった。蛋白質については、高温域で高い分解率を示した。
- 2) 揮発性脂肪酸は高温域で多く蓄積された。また、揮発性脂肪酸の組成は中温域と高温域で異なり、高温域では特にプロピオン酸の蓄積が顕著であった。
- 3) 消化温度 55℃において HRT4 日以下から消化ガス中に水素が検出された。HRT1 日の条件で最大 40%に達した。余剰污泥を基質とした場合には、いずれのケースにおいても水素が検出されることはなかった。

【謝辞】

本研究は、寺元克子氏の多大な協力を得て行われたことをここに付記し、深く感謝致します。

【参考文献】

- 1) 松尾友矩, 山本和夫, 小松俊哉: 複合基質各成分に対する二相嫌気性消化法適用の効果の比較に関する研究, 下水の嫌気性処理に関する調査, 土木学会, pp.1~6, 1987
- 2) 野池達也, 張 天成: 単相消化と二相消化の性能比較, 下水の嫌気性処理に関する調査, 土木学会, pp.79~94, 1990
- 3) 清水達雄, 工藤憲三, 那須義和: 嫌気性消化プロセスによる余剰污泥のメタンガスへの変換機構と速度論的解析, 下水道協会誌論文集, Vol.29, No.339, pp.82~92, 1992
- 4) 北詰昌義, 上山貞夫, 辨野義己: 自然界より分離した酸生成菌による余剰污泥の可溶化分解, 発酵工学会誌, Vol.69, No.5, pp.363~372, 1991
- 5) 平岡正勝, 武田信生, 酒井伸一, 北井克彦, 小林信博: 熱変成メタン発酵システムのパイロットプラント研究, 下水道協会誌, Vol.23, No.264. pp.38~49, 1986
- 6) John A. Eastman, John F. Ferguson: Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, Journal WPCF, Vol.53, No.3, pp.352-366, 1981
- 7) P. Elefsiniotis and W. K. Oldham: Substrate degradation patterns in acid-phase anaerobic digestion of municipal primary sludge, Environmental Technology, Vol.15, PP.741-751, 1994
- 8) 佐藤和明: 下水污泥の嫌気性消化法の機能改善に関する研究, 建設省土木研究所報告, pp.19-25, 1987
- 9) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編: 食品分析法, 光琳, pp.133-136, 1992
- 10) 菅原 潔, 福島正美: 蛋白質の定量法, 学会出版センター, pp.98-107, 1984
- 11) 遠藤銀朗, 野池達也, 松本順一郎: 嫌気性消化の酸生成相におけるセルロースとグルコースの分解特性, 土木学会論文報告書集, 第 325 号, pp.61~68, 1982
- 12) 矢口淳一, 佐々木正昭, 松本順一郎: 嫌気性消化におけるセルロースの分解に及ぼす pH の影響, 第 39 回土木学会年次学術講演概要集, pp.909~910, 1976
- 13) 遠藤銀朗, 野池達也, 松本順一郎: 嫌気性消化の酸生成相に及ぼす温度と pH の影響, 土木学会論文集, 第 330 号, pp.49~57, 1983
- 14) 長瀬道彦, 松尾友矩, 花木啓祐: 複合基質からの酸生成及びメタン生成に及ぼす相分離の効果, 衛生工学研究論文集, 第 20 巻, pp.157~163, 1984

- 1 5) A. M. Breure, J. G. van Andel: Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein. gelatin. in an anaerobic continuous culture, Appl Microbiol Biotechnol, Vol.20, pp.40-45,1984
- 1 6) 李 玉友, 野池達也: 嫌気性消化の酸生成相における余剰活性汚泥の分解特性, Vol.10, No.12, pp.729~740, 1987
- 1 7) 車 基詰, 李玉友, 野池達也: 低温域における酸発酵特性に及ぼす温度と HRT の影響, 衛生工学研究論文集, 第 28 巻, pp.29~37, 1992 花木啓祐, 松尾友矩, 長瀬道彦: 嫌気性消化における脂肪酸の代謝, 下水道協会誌, Vol.18, No.207, pp.30~39, 1981
- 1 8) 黒田正和, 趙 哲石, 榊原 豊: 下水汚泥の嫌気性処理に関する速度論的研究, 衛生工学研究論文集, 第 24 巻, pp.33~39, 1988
- 1 9) 花木啓介, 松尾友矩: 嫌気性消化における種々の基質の分解過程 (I), 下水道協会誌, Vol.17, No.189, p.51, 1980