

(43) 活性汚泥モデルを用いた嫌気性消化加水分解過程における余剰汚泥の成分分画

ASM-based State Variables to Express Hydrolysis of Activated Sludge in the Anaerobic Digestion Process

安井 英斉* 杉本 美青* 小松 和也* ラジブ ゴエル* 李 玉友** 野池 達也**

Hidenari YASUI, Misao SUGIMOTO, Kazuya KOMATSU, Rajeev GOEL, Yu-you LI, Tatsuya NOIKE

ABSTRACT; Kinetic modelling of hydrolysis stage of municipal activated sludge, which is presumed to be rate-limiting step in the anaerobic sludge digestion process, was studied by measuring methane production rate (MPR) in anaerobic batch tests. The MPR curves revealed the degradable organic components in municipal sludge could be classified into two fractions having different kinetics. The first fraction (X_{S1}) constituted about 55% of the sludge COD and degraded with first order kinetics. The second fraction (X_{S2}), which degraded during the initial phase, accounted for about 21% of sludge COD. The degradation kinetics for X_{S2} was expressed by Contois-type equation with respect to concentration of substrate in the fed sludge and that of active biomass in the mixture. Simultaneous batch aerobic respirometric tests showed the activated sludge was composed of 53% heterotrophic biomass ($X_{H-Aerobe}$) COD and 20% of slowly biodegradable COD (X_S), that had same kinetic expressions as observed in the batch anaerobic tests. The observed correlation between substrate fractions suggests X_{S1} and X_{S2} could be directly mapped to aerobic state variables of $X_{H-Aerobe}$ and X_S respectively. The degradation of X_{S1} seems to be anaerobic decay of $X_{H-Aerobe}$ while X_{S2} is thought to be hydrolysis of X_S by microcosm of the sludge.

KEYWORDS; ADM1; ASM; Hydrolysis; Respirometry; Sludge composition

1 はじめに

Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)は、国際水協会 (IWA) のタスクグループによって作成された嫌気性消化反応の数学モデルである¹。ADM1 は、今まで様々に解釈されていた嫌気性微生物群集の反応や物理化学反応について整理したモデルであり、これを元に研究者が嫌気性消化の解析についてお互いに比較・議論できるよう意図されている。この点は、別のタスクグループが好気的条件下の生物処理について構築した一連の Activated Sludge Model (ASM: 活性汚泥モデル)と類似の狙いである²。

嫌気性消化プロセスは、酸生成細菌やメタン生成細菌をはじめとする多様な微生物群集の働きを利用して、固形有機物を生物学的に分解することを原理とする³。リアクターに投入された有機固形物は、微細化を伴いながら微生物によって加水分解を受け、比較的分子量の小さい成分に変化する。これらは有機酸酵酵を通して更に酢酸や水素に分解され、最終的にメタン生成細菌によって炭酸ガスとメタンに転換される。この過程はおおむね逐次反応で進むため、運転条件によっては、プロセスの進行を律速する段階が生じることがある。代表的な律速段階は、嫌気性消化プロセスの最初の生物反応である固形物の加水分解(可溶化)である^{4, 5}。

* 栗田工業株式会社 開発本部 (R&D Division, Kurita Water Industries)

** 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 (Department of Civil Engineering, Tohoku University)

ADM1 の発表で注目された点は、加水分解段階を固形物濃度の一次反応として簡略化したことであった。この理由は、タスクグループが下水汚泥や家畜糞尿をはじめとする多様な有機固形物を ADM1 の適用対象に想定したためである。タスクグループは、対象とする固形物の種類で反応速度式が厳密には異なるが、大抵は濃度の一次反応として近似・簡略化できると説明した⁶。この対処によって、モデル構造の理論的厳密性はやや乏しくなるものの、様々な有機固形物の消化反応を一定の精度でシミュレーションできると見なされている⁷。

一方、ASM では、活性汚泥の有機固形物は、遅生物分解性・加水分解性の固形物(X_S)、従属栄養微生物(X_H)、生物学的に不活性な固形物(X_I)の三成分に大きく区別される。活性汚泥処理施設から排出される余剰汚泥は、施設の運転条件によって成分の比率が異なる混合物として仮定される。ここで、これら二つのモデルを使って余剰汚泥の嫌気性消化処理を考えようとする、不都合なことが一つ起きる。それは、ASM の固形物成分と ADM1 の固形物成分は、同じ定義で考えられていないことである⁸。

上で示した ASM の固形物成分は、それぞれの動力学定数・化学量論・反応速度式が異なる状態変数(State variables)として定義される。これに対して ADM1 では、余剰汚泥分解の最初の反応場となる加水分解段階において、有機固形物は、加水分解される成分と生物学的に消化されない不活性固形物という二種の状態変数の和、すなわち合成変数(Composite variables)として定義される。従って、たとえ ASM を用いて余剰汚泥の成分を求めても、汚泥の嫌気性消化プロセスを解析する際にはこれらのデータを直接利用できないことになる。しかも、嫌気条件下で加水分解を受けて基質になる活性汚泥の微生物と汚泥に含まれるそれ以外の固形物は、それぞれの分解パターンが異なると考えられるにも関わらず、一括して同じ一次反応速度式が与えられている。この二点は、数学モデルを用いて一連のプロセスを解析する上で問題となり得る。

このことに対処するため、嫌気性消化プロセスで投入の活性汚泥が最初の生物反応を受け、プロセスの律速段階と見なされている加水分解反応に焦点を当て、この段階で分解される活性汚泥の成分を ASM に基づいて再分類することにした。本研究では、回分式の呼吸速度計を用いた嫌気的な呼吸速度試験によって各成分をまず分類し、次にこれらを好気の ASM で求めた成分比率や反応速度式と比較した。この比較結果をもとに、好気と嫌気の両条件でそれぞれ分類される各成分の関連を考察した。検討の中心は、(1)ASM で分類された汚泥の各成分(X_S , X_H , X_I)の比率は嫌気性消化プロセスにも利用できるかどうか、(2)各固形物の分解に関する反応速度式の構造は、好気条件と嫌気条件で類似しているかどうか、(3)反応速度式の動力学定数は、好気条件と嫌気条件でどの程度の違いがあるか、という三点であった。

もし、ASM に基づいた成分比率が嫌気性消化プロセスにも用いることができれば、排水処理プロセスの出力値(余剰汚泥の状態変数)をそのまま汚泥処理プロセスの入力値に使えるため、システム全体の物質収支の解析が容易になる上、排水処理の運転条件と消化率の関連づけも理論的に検討できる。これは、リアクターの負荷計算等の実務利用にも大いに役立つと思われる。また、嫌気条件と好気条件で反応速度式の構造が類似していれば、それぞれの化学量論と動力学定数を求めるだけで、排水処理と汚泥処理の両プロセスを一つのモデル構造で表現することが可能になる。これは、数学モデルの利用に好都合であるばかりではなく、有機固形物の生物分解反応において共通の反応構造が与えられる可能性という生物学的に重要な意味がある。

2 実験方法

2.1 試験汚泥

試験の活性汚泥は、SRT がおよそ 5 日で運転されている標準活性汚泥法を適用した下水処理施設の重力濃縮槽から採取した。採取した汚泥は 4℃に保ち、2 日以内に実験に用いた。嫌気性消化の種汚泥は、同じ下水処理施設に設置した嫌気性消化実験装置から採取した。この実験装置は、施設の活性汚泥のみを供給している中温消化槽であり、60 日の HRT で長期間の運転をおこなっているものである。採取後の種汚泥は、水温の低下による失活を防ぐために消化槽と同じ程度の 30~35℃に保ち、採取の同日に実験室へ運んだ。この種

汚泥は、呼吸速度試験に先立ち、1日の間、基質を加えることなく採取場所と同じ35℃の嫌気条件下で静置した。

2.2 呼吸速度試験

(1) 呼吸速度計

ASMによる成分同定と諸定数の把握には、酸素吸収速度を経時的に測定・記録する回分的な呼吸速度計が広く用いられている⁹。解析には、Y軸を速度、X軸を時間でグラフにプロットしたレシピログラムを用いる。レシピログラムのプロットに検討の反応速度式が一致するよう、諸定数や成分比率等のパラメータを試行錯誤的に選ぶ¹⁰。基質の生物学的酸化、微生物の増殖や自己消化に従って酸素吸収速度が経時的に複雑に変化するため、このカーブを解析することでモデル構造の検討に十分な情報が得られる。嫌気性消化プロセスの解析にも、メタンガスの発生速度をプロットしたレシピログラムが用いられる¹¹。この方法も好気条件と同様な考え方に基づいたもので、回分的な実験によって各パラメータが把握される。

試験に用いた呼吸速度計（AER-8型、テクニクス社）をFigure 1に模式的に示した¹²。この呼吸速度計は、好気と嫌気の両条件に使えるよう作られており、(1)マグネティックスターで試験汚泥を攪拌する気密培養瓶、(2)メタンガスの発生・酸素ガスの吸収の検出器、(3)気泡の数を経時的に計数・記録する回路、(4)単位時間内に発生した気泡数を集計してガスの発生・吸収速度に演算する回路、の四つの機器から構成される。

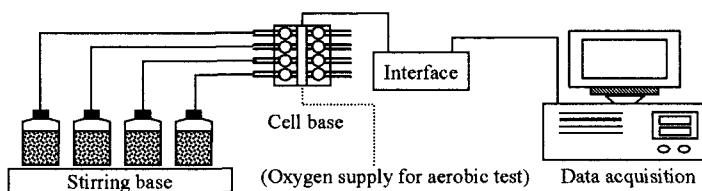


Figure 1 Illustration of schematic diagram of the test apparatus and the major components

検出器はシリコンオイルが満たされた細長い検出セルと光電管でできており、検出セル内をガスが上昇することで発生する気泡が光電管で検知される。メタンガスの発生を測定する試験では、ガスは培養瓶から検出セルに向かって流れる。これに対し、好気の試験では酸素を外部から補給する必要があるため、酸素吸収に従って、別に設置した酸素ボンベから検出セルを経由して培養瓶へ酸素ガスを送る。培養瓶と検出セルの間には、微生物の呼吸によって生成する炭酸ガスを吸収するためのソーダライムを充填した小さなカラムが設けられており、これによってメタンあるいは酸素に由来するガスだけが気泡として検出される。本試験では、呼吸速度計と500 mL容の培養瓶を35±0.2℃で維持された恒温槽に設置し、4時間平均の呼吸速度を解析に用いた。

(2) 試験手順

溶解性COD成分が十分に少ない活性汚泥の試料、種汚泥、消化汚泥上澄液と同程度の塩類濃度に調整した緩衝液(NaHCO₃: 872 mg/L, K₂HPO₄: 80 mg/L, KH₂PO₄: 80 mg/L)を所定の割合で混合し、混合液のpHを7.5に保った。その後、窒素ガスで培養瓶の気相部を十分に置換し、外気が混入しないように注意しながら密栓した。

本研究では、様々なパターンのレシピログラムが得られるよう、F/M比を0.00~0.31 COD/CODに段階的に変えた。このF/M比は、基質の活性汚泥濃度を一定にして種汚泥濃度を変えた条件(Type I)と、活性汚泥濃度を変えて種汚泥濃度を一定にした(Type II)の二種類とした。Type Iの実験は、加水分解が投入活性汚泥濃度のみの一次反応と仮定したADM1の考え方に対して、種汚泥濃度が反応速度に及ぼす効果を評価することを

意図した。Type II の実験は、活性汚泥の加水分解に関する反応速度式の動力学定数を得ることを目的とした。試験に用いた汚泥の濃度と F/M 比を Table 1 に示した。

活性汚泥の分解に由来する respirogram を抽出するために、種汚泥だけを添加した対照の試験も併せておこなった。活性汚泥由来の respirogram は、活性汚泥と種汚泥の混合物の respirogram から対照の respirogram を差し引くことで得た。また、活性汚泥と種汚泥を混合した試験では、投入の活性汚泥に含まれる遅生物分解性・加水分解性の固形物(X_S)が、活性汚泥中の微生物と種汚泥中の微生物の両方で分解される可能性があるため、種汚泥を添加しない活性汚泥だけの回分試験を別途に実施した。この系ではメタンガスを計測できないので約 10 時間毎に混合液を採取し、溶解性の COD 濃度を測定した。これを活性汚泥微生物による X_S 成分の嫌氣的な可溶化と微生物自身の自己消化によるものと考え、動力学定数の校正に用いた。

Table 1 Experimental condition of sludge concentrations and F/M ratios

F: Substrate (Activated sludge, mgCOD/L)	0	1,296	1,296	1,296	2,592	2,592
M: Seed Sludge (Anaerobically digested sludge, mgCOD/L)	10,646	10,646	7,985	5,323	10,646	7,985
F/M ratio	0.00	0.12	0.16	0.24	0.24	0.31

加水分解がメタン醗酵よりも十分に遅ければ、測定 of メタンガス発生速度を固形物の加水分解速度に近似して扱うことができる。逆に加水分解がメタン醗酵よりも速いと、加水分解産物がメタンに転換されきらずに溶解性 COD 成分の濃度が上昇する。この場合は、メタンガスの発生速度を測定しても加水分解速度に正しく近似できない。従って、活性汚泥と種汚泥を混合した試験では、溶解性の COD 濃度が測定期間内であまり変化しないことを確認する必要がある。このことに対処するために、上と同じ F/M 比の条件で別の回分試験をおこない、混合液中の溶解性 COD 濃度を測定する予備実験をおこなった。これによって活性汚泥濃度が 2,592 mgCOD/L の条件では最初の 12 時間は溶解性 COD 濃度が 100 mg/L 以上増加することが判ったため、この期間のデータは respirogram の解析に用いないことにした。

好気の呼吸速度試験では、硝化による酸素消費を抑制するために 10 mg/L のアリルチオ尿素を添加して培養をおこなった。好気消化のアンモニア生成に起因する pH の上昇を無視できるよう、汚泥濃度は十分に低い 298 mgCOD/L と 595 mgCOD/L で試験をおこなった。

3 実験結果と考察

3.1 活性汚泥の成分分類

Figure 2 に嫌氣的呼吸速度試験で得られた respirogram の一例を示した。グラフで塗りつぶした領域は、生物分解された成分をおおまかに区分けするために記入したものである。グラフのプロットをもとに、目視によって嫌気条件で加水分解される固形物成分を二種類に分類した。一つは、培養の 2 日目から終了時点までメタンガス発生速度が緩やかに減少するプロットに着目したもので、この領域を X_{SI} 成分と名付けた。事前の予備検討で、この期間のメタンガス発生速度を培養時間に対して片対数プロットするとほぼ直線的に低下することが判ったため、 X_{SI} 成分は一次反応で分解してメタンに転換するものと考えた。もう一つの成分は、培養初期から 2 日目までの期間に高いメタンガス発生速度を示したプロットに着目したもので、これを X_{SO} 成分と名付けた。この成分は、片対数でプロットしても直線で示されなかった。

上と同じ目視の手法によって、好氣的呼吸速度試験で得られた respirogram から好気条件で生物分解可能な活性汚泥の固形物成分を分類した。この respirogram でも、生物分解可能な成分を ASM で示される典型的な二種類に分類することができた²⁾。これら二つの成分は、それぞれ活性汚泥中の好氣的従属栄養細菌($X_{H,Aerobe}$)と遅生物分解性・加水分解性の固形物(X_S)と考えられた。好氣的呼吸速度試験で得られた respirogram の一例を Figure 3 に示した。

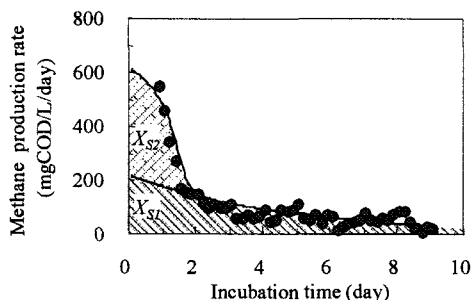


Figure 2 Respirogram in anaerobic condition, after subtracting base line, $F = 2,592 \text{ mg/L}$, $M = 10,646 \text{ mg/L}$

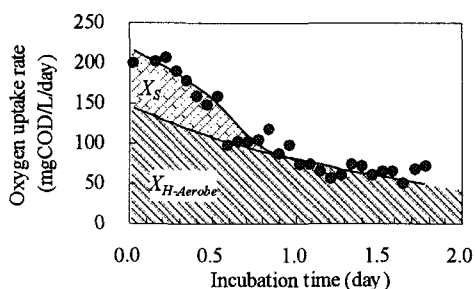


Figure 3 Respirogram in aerobic condition, activated sludge: 595 mg/L

3.2 消化の反応速度論

(1) X_{SI} 成分と $X_{H-Aerobe}$ 成分の相関

基質となる活性汚泥濃度を一定として、種汚泥濃度を段階的に変えた実験 (Type I) の respirogram を Figure 4 に示した。 X_{SI} 成分の分解を表す培養の 2 日後以降のメタンガス発生速度は、いずれの実験でも種汚泥濃度によらず、ほぼ同じパターンで経時的に減少することが観察された。そこで、この分解を X_{SI} 成分に関する一次反応と見なし、余剰汚泥の消化で報告されている数値の範囲である 0.21 day^{-1} の速度定数 ($k_{X_{SI}}$) をモデルに仮定してグラフに実線で記入した¹³。グラフの切片 (初期メタンガス発生速度) は、添加活性汚泥濃度が $2,592 \text{ mg/L}$ の条件では約 220 mgCOD/L/day 、添加が半分の $1,296 \text{ mg/L}$ では約 110 mgCOD/L/day になり、活性汚泥濃度にほぼ比例した。これらの結果をもとに、ASM のように、(1)有機固形物の分解に伴って、一定の収率 ($Y_{H-Anaerobic}$) で微生物が増殖すること、(2)この生物分解では、一定割合 (f_{XI}) で不活性の固形物が生成すること、を仮定した式(1)を用いて活性汚泥中の X_{SI} 成分の比率を求めた。既往の報告から、嫌気条件の酸生成段階における微生物収率 ($Y_{H-anaerobic}$) に 0.08 mgCOD/mgCOD 、不活性 SS 成分の生成割合 (f_{XI}) に 0.20 mgCOD/mgCOD をそれぞれ仮定し、55% の X_{SI} 成分の比率 ($X_{SI(0)}/X_C$) を得た¹²。

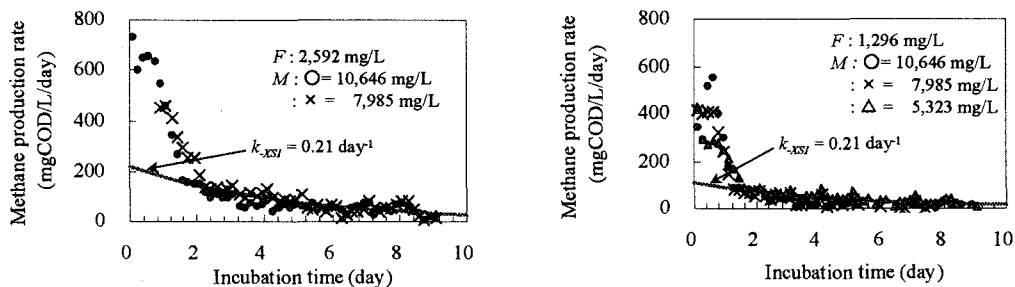


Figure 4 The degradation kinetics of X_{SI} in the anaerobic condition, comparison based on type I

$$\frac{X_{SI(0)}}{X_{C-AS}} = \left(\frac{\text{Initial methane production rate}}{(1 - Y_{H-Anaerobic}) \cdot (1 - f_{XI}) \cdot k_{X_{SI}}} \right) / X_{C-AS} \quad (1)$$

Where,

f_{XI} : Inert fraction in X_{SI} (0.20 mgCOD/mgCOD), k_{XSI} : Specific degradation rate of X_{SI} fraction (day^{-1}), $Y_{H-Aerobic}$: Yield of hydrolyzing biomass in anaerobic condition (0.08 mgCOD/mgCOD), X_{C-AS} : Fed activated sludge concentration (composite, mgCOD/L), $X_{SI(0)}$: Initial X_{SI} fraction in the activated sludge (mgCOD/L)

上と同様に、好気条件の respirogram をもとに、活性汚泥に含まれる好気の従属栄養微生物($X_{H-Aerobe}$)の存在割合と比自己消化速度定数($b_{H-Aerobe}$)を式(2)を使って求めた。この式は、微生物の自己消化反応を ASM で表現したものである。実測の酸素吸収速度と仮定した不活性固形物の生成割合から、これら二つのパラメータが求められる。Figure 5 に測定データのプロットと 0.55 day^{-1} の比自己消化速度定数を用いた自己消化モデルのパターンを実線で示した。35°C の培養条件で用いたこの値は、ASM の利用で採用が多い 1.07 の温度係数を使うと、20°C の条件で 0.20 day^{-1} に外挿される²。これは、好気性従属栄養微生物の典型的な比自己消化速度である²。活性汚泥に含まれる $X_{H-Aerobe}$ 成分の算出には、不活性 SS 成分の生成割合 (f_{XI}) に上と同じ 0.20 mgCOD/mgCOD を仮定した。 $X_{H-Aerobe}$ 成分を表す respirogram の切片は活性汚泥濃度にほぼ比例し、活性汚泥中の比率 ($X_{H-Aerobe(0)}/X_C$) は 53% と導かれた。

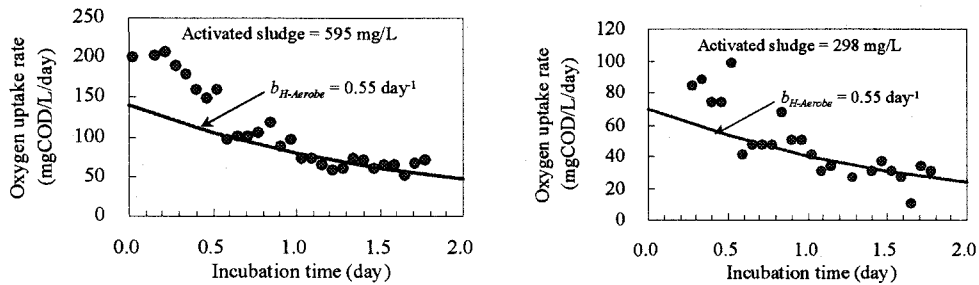


Figure 5 Decay of heterotrophic biomass ($X_{H-Aerobe}$) in the aerobic condition

$$\frac{X_{H-Aerobe(0)}}{X_{C-AS}} = \left(\frac{\text{Initial oxygen uptake rate}}{(1 - f_{XI}) \cdot b_{H-Aerobe}} \right) / X_{C-AS} \quad (2)$$

Where,

$b_{H-Aerobe}$: Aerobic decay of heterotrophic biomass $X_{H-Aerobe}$ (day^{-1}), f_{XI} : Inert fraction in $X_{H-Aerobe}$ (0.20 mgCOD/mgCOD), X_{C-AS} : Fed activated sludge concentration (composite, mgCOD/L), $X_{H-Aerobe(0)}$: Initial heterotrophic biomass fraction in the activated sludge (mgCOD/L)

上の結果では、活性汚泥中の X_{SI} 成分と従属栄養微生物($X_{H-Aerobe}$)の比率は、それぞれ 55%、53% と導かれ、両者の値は極めて近かった。また、これら二つの成分は、好気条件と嫌気条件で動力学定数は異なるものの、いずれも一次反応をモデルに仮定することで、respirogram のプロットを説明することができた。このことは、これら二つは同じ起源の物質であることを示唆する。嫌気条件の respirogram で同定された X_{SI} 成分の領域は、活性汚泥中の従属栄養微生物($X_{H-Aerobe}$)の嫌気的な自己消化反応を表しているものと考えられる。これは、ASM を使って $X_{H-Aerobe}$ 成分をいったん定義さえすれば、この物質を直接、嫌気性消化プロセスへ入力する状態変数に利用できることを意味する。

これら好気条件と嫌気条件の実験で興味深い点は、嫌気条件の一次反応速度定数 (k_{XSI}) が好気条件の速度定数 ($b_{H-Aerobe}$) の 40% に留まったことである。類似の現象として、Siegrist *et al.* (1998) は、硝化細菌の自己消化反応が無酸素・嫌気条件で大きく低下することを報告している¹⁴。一方、微生物の消化反応は極めて複雑な現象であり、Loosdericht *et al.* (1999) は、(1)維持代謝による微生物重量の低下、(2)死滅による可溶性、

(3)微小動物による捕食による微生物数の減少、自己消化の主要原因を整理している¹⁵。そのため、嫌気条件下で速度定数が低くなる正確な理由を推定することはかなり難しい問題である。

(2) X_{S2} 成分と X_S 成分の相関

本研究では、 X_{S2} 成分と X_S 成分は微生物ではない固形物と仮定し、いずれの加水分解反応も、混合液の微生物が固形物表面で進めると考えた。このことに基づき、表面反応の速度式として Contois 型の反応速度式を用い、混合液の二種類の微生物 ($X_{H-Aerobe}$ と $X_{H-Aerobe}$) を濃度に応じて固形物に配分した式(3)を使って、 X_{S2} 成分の比率と動力学定数を求めた。 X_S 成分の比率と動力学定数は、同じ考え方により、Contois 型の式(4)を使って求めた。Figure 6 と Figure 7 にレシピログラムのプロットとこれらモデルの実線を比較した結果を示す。モデルに用いた諸パラメータと補助式は、Table 2 と式(5)に示した。

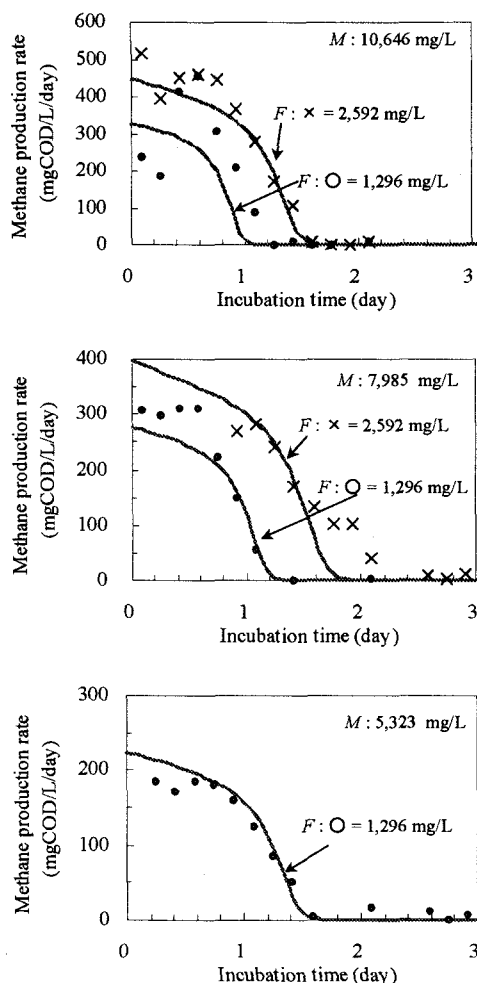


Figure 6 The degradation kinetics of X_{S2} in the anaerobic condition, comparison based on type II

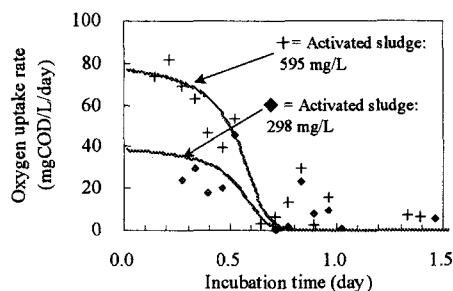


Figure 7 The degradation kinetics of X_S in the aerobic condition.

これらレシピログラムのプロットは、 X_{S2} 成分や X_S 成分が活性汚泥中に 20~21%存在すると仮定すると、嫌気と好気のいずれの条件でも Contois 型の反応速度式を用いたモデルでよく説明することができた。

このように、これら二つの状態変数の値が同程度であること、同じ反応速度式で分解を表現できること、の理由から、 X_{S2} 成分と X_S 成分は同じ物質を示していると思っても差し支えないと考えられる。この物質の起源は、活性汚泥のフロックに捕捉された下水中の微細な固形物・コロイド状成分と推定される。

データのプロットにモデルを一致させるためには、Contois型反応速度式の最大比加水分解速度定数 ($k_{H,ma}$) は嫌気と好気の条件で異なるものと考えが必要があった。これは、(1)固形物の加水分解を司る微生物が嫌気性消化の種汚泥と活性汚泥で種類が異なること、(2)活性汚泥中の微生物は加水分解酵素を産生する能力が嫌気条件下で低下すること、を仮定することでそれぞれの最大比加水分解速度定数の違いを説明できる。

Methane gas production rate from X_{S2}

$$\begin{aligned} &\cong k_{H-max-Anaerobe} \frac{X_{S2} \cdot \{X_{H-Anaerobe} / (X_{H-Anaerobe} + X_{H-Aerobe})\}}{K_{X-Anaerobe} \cdot X_{H-Aerobe} + X_{S2} \cdot \{X_{H-Anaerobe} / (X_{H-Anaerobe} + X_{H-Aerobe})\}} X_{H-Anaerobe} \\ &+ k_{H-max-Aerobe} \frac{X_{S2} \cdot \{X_{H-Aerobe} / (X_{H-Anaerobe} + X_{H-Aerobe})\}}{K_{X-Aerobe} \cdot X_{H-Aerobe} + X_{S2} \cdot \{X_{H-Aerobe} / (X_{H-Anaerobe} + X_{H-Aerobe})\}} X_{H-Aerobe} \end{aligned} \quad (3)$$

Where,

$k_{H-max-Aerobe}$: Maximum specific degradation rate of $X_{H-Aerobe}$ (day^{-1}), $k_{H-max-Anaerobe}$: Maximum specific degradation rate of $X_{H-Anaerobe}$ (day^{-1}), $K_{X-Aerobe}$: Dimensionless half-saturation coefficient of $X_{H-Aerobe}$ (-), $K_{X-Anaerobe}$: Dimensionless half-saturation coefficient of $X_{H-Anaerobe}$ (-), $X_{H-Aerobe}$: Heterotrophic biomass fraction in the activated sludge (mgCOD/L), $X_{H-Anaerobe}$: Hydrolyzing biomass in the seed sludge (mgCOD/L), X_{S2} : Slowly hydrolysable compounds (mgCOD/L)

Oxygen uptake rate from X_S

$$\cong k_{H-max-Aerobe} \frac{X_{S2}}{K_{X-Aerobe} \cdot X_{H-Aerobe} + X_{S2}} X_{H-Aerobe} \quad (4)$$

Where,

$k_{H-max-Aerobe}$: Maximum specific degradation rate of $X_{H-Aerobe}$ (day^{-1}), $K_{X-Aerobe}$: Dimensionless half-saturation coefficient of $X_{H-Aerobe}$ (-), $X_{H-Aerobe}$: Heterotrophic biomass fraction in the activated sludge (mgCOD/L), X_S : Slowly hydrolysable compounds (mgCOD/L)

Table 2 List of kinetic parameters and state variables for fraction of X_{S2} and X_S in the activated sludge

	Anaerobic condition	Aerobic condition
Maximum specific degradation rate (k_{H-max})	1.5 day^{-1} ^(a) , 0.18 day^{-1} ^(b)	0.83 day^{-1} ^(c)
Dimensionless half-saturation coefficient (K_X)	0.035 - ^(a) , 0.035 - ^(b)	0.035 - ^(c)
Initial slowly degradable substrate in the activated sludge	$X_{S2(0)}$ of 21% in the activated sludge ^(d)	$X_{S(0)}$ of 20% in the activated sludge ^(d)
Biomass in the sludge ($X_{H-Anaerobe(0)}$, $X_{H-Aerobe(0)}$)	$X_{H-Anaerobe}$ of 1.4% in the seed sludge ^(e)	$X_{H-Aerobe}$ of 53% in the activated sludge ^(f)

Remark:

- (a) Parameters for k_{H-max} and K_X of $X_{H-Anaerobe}$: Determined by curve fitting in the anaerobic respirograms.
- (b) Parameters for k_{H-max} and K_X of $X_{H-Aerobe}$ in the anaerobic condition: Determined by curve fitting from the batch test without addition of seed sludge and anaerobic respirograms.
- (c) Parameters for k_{H-max} and K_X of $X_{H-Aerobe}$ in the aerobic condition: determined by curve fitting in the aerobic respirograms.
- (d) Initial substrate concentration ($X_{S2(0)}$ and $X_{S(0)}$): Calculated by corresponding area in the graph region, assuming yield coefficient of 0.08 mgCOD/mgCOD in the anaerobic condition and 0.67 mgCOD/mgCOD in the aerobic condition (Batstone *et al.*, 2002; Henze *et al.*, 2000)
- (e) Anaerobic biomass in the seed sludge ($X_{H-Anaerobe(0)}$): Calculated from the operating condition of the plant (SRT = 60 days) where the seed sludge was collected, by applying Equation (5) with assuming yield coefficient ($Y_{H-Anaerobic}$) of 0.08 mgCOD/mgCOD, f_{Xi} of 0.2 mgCOD/mgCOD and decay ($b_{H-Anaerobe}$) of 0.04 day^{-1} in the anaerobic condition (Batstone *et al.*, 2002). In the equation, it was approximated that most of X_{S2} had been consumed due to long sludge retention time of 60 days.
- (f) Aerobic biomass in the activated sludge ($X_{H-Aerobe(0)}$): Calculated from the area of X_H in the graphs of respirogram (Henze *et al.*, 2000).

$$X_{H-Anaerobe} \cong Y_{H-Anaerobic} \cdot \left\{ (1 - f_X) \cdot \left(\frac{k_{-XS1} \cdot SRT}{1 + k_{-XS1} \cdot SRT} \right) \cdot X_{S1(0)} + X_{S2(0)} \right\} \cdot \frac{1}{1 + b_{H-Anaerobe} \cdot SRT} \quad (5)$$

Remark: Assumed CSTR for the digestion tank and most degradation of X_{S2} fraction in the system.

Where,

f_{Xi} : Inert fraction in X_{S1} (0.2 mgCOD/mgCOD), k_{-XS1} : Specific degradation rate of X_{S1} fraction (0.21 day^{-1}), SRT = Sludge retention time in the anaerobic tank where the seed sludge was collected (60 day), $Y_{H-Anaerobic}$: Yield of hydrolyzing biomass in

anaerobic condition (0.08 mgCOD/mgCOD), $X_{H-Anaerobe}$: Hydrolyzing biomass in the seed sludge (mgCOD/L), $X_{SI(0)}$: Initial X_{SI} fraction in the activated sludge (mgCOD/L), $X_{S2(0)}$: Initial X_{S2} fraction in the activated sludge (mgCOD/L)

(3) レシピログラムのシミュレーション

上で得られたそれぞれの成分の動力学定数と反応速度式の整合性を確認するために、二つの成分を合計して実線で表し、実測のデータプロットと比較した。このシミュレーション結果を Figure 8 に示した。好気条件 (A のグラフ) のモデルは、添加濃度の異なる活性汚泥の分解を精度よく表現した。嫌気条件 (B-F) のシミュレーションでは、ベースラインとした種汚泥のみのメタンガス発生速度も加えて、レシピログラムを計算した。培養初期のデータプロットとモデルの計算値はやや乖離した結果が得られたが、残りの期間はよく整合した。

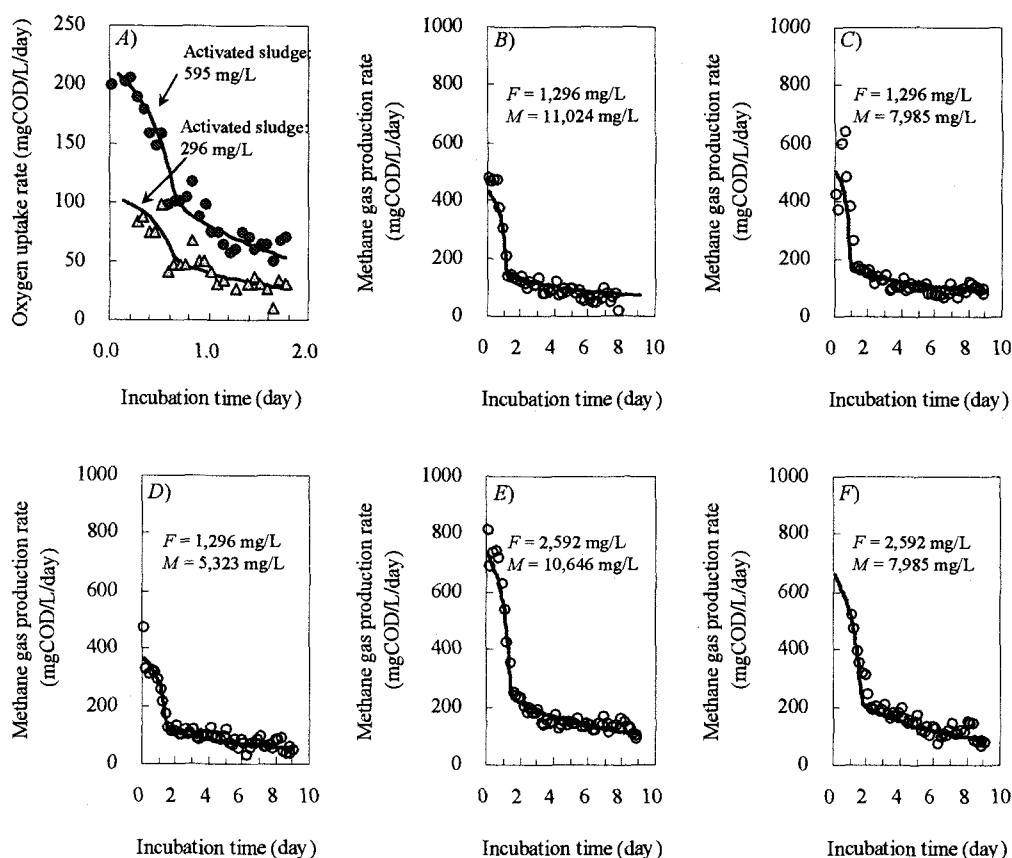


Figure 8 Simulation for aerobic and anaerobic respirometers
(A: Aerobic condition, B-F: Anaerobic condition)

3.3 動力学定数と状態変数の確認

次に、好気と嫌気のレシピログラムのカーブフィッティングから得られたそれぞれの状態変数、動力学定数と化学量論をもとに、汚泥を採取した消化槽の消化率を計算して実測値と比較した。メタン菌の収率が十分に低いことと X_{S2} 成分の分解が比較的速く終了することことを考慮すると、定常状態の消化槽における消化汚泥 (X_C) の組成は、主に X_{SI} 成分 (活性汚泥中の従属栄養微生物 $X_{H-Aerobe}$)、消化槽内で増殖して加水分

解に関わる微生物 ($X_{H-Anaerobe}$) と生物学的に不活性な固形物 (X_I) で近似できる。このとき、定常状態の消化槽における消化率は、式(6)で表される。また、消化槽が完全混合で運転されていると仮定すると、 X_{SI} 成分と X_I 成分は、それぞれ式(7)と式(8)で求められる。 $X_{H-Anaerobe}$ 成分の算出は、前述した式(5)の通りである。

これらをもとに、各成分の状態変数および種汚泥を採取した消化槽における消化率の計算値と実測値を Figure 9 に比較した。実際の消化率は、活性汚泥中に含まれる生物分解可能な固形物の比率の合計よりわずかに低く、活性汚泥中の生物分解可能な成分は、60 日の SRT でほとんど消化されているものと判断される。計算の消化率は実測よりも 3%ほど低い値に留まり、回分試験で求めた諸パラメータは実際のプロセス性能を矛盾無く説明できた。

$$\text{Observed sludge digestion efficiency in the plant} \cong 1 - \left(\frac{X_{SI} + X_{H-Anaerobe} + X_I}{X_{C-DS}} \right) \quad (6)$$

$$X_{SI} = \frac{1}{1 + k_{-XSI} \cdot SRT} \cdot X_{SI(0)} \quad (7)$$

$$X_I = (X_{C-AS} - X_{SI(0)} - X_{S2(0)}) + f_X \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + k_{-XSI} \cdot SRT} \right) \cdot X_{SI(0)} + f_X \cdot b_{H-Anaerobe} \cdot SRT \cdot X_{H-Anaerobe} \quad (8)$$

Where,

$b_{H-Anaerobe}$: Anaerobic decay of hydrolyzing biomass $X_{H-Anaerobe}$ (0.04 day^{-1}), f_X : Inert fraction in X_{SI} (0.20 mgCOD/mgCOD), k_{-XSI} : Specific degradation rate of X_{SI} fraction (0.21 day^{-1}), SRT = Sludge retention time in the anaerobic tank where the seed sludge was collected (60 day), $Y_{H-Anaerobic}$: Yield of hydrolyzing biomass in anaerobic condition (0.08 mgCOD/mgCOD), X_{C-AS} : Fed activated sludge concentration (composite, mgCOD/L), X_{C-DS} : Digested sludge concentration (composite, mgCOD/L), X_I : Biologically inert solids (mgCOD/L), $X_{H-Anaerobe}$: Hydrolyzing biomass in the digestion tank for seed sludge (mgCOD/L), X_{SI} : X_{SI} fraction in the digestion tank (mgCOD/L), $X_{SI(0)}$: Initial X_{SI} fraction in the activated sludge (mgCOD/L), $X_{S2(0)}$: Initial X_{S2} fraction in the activated sludge (mgCOD/L)

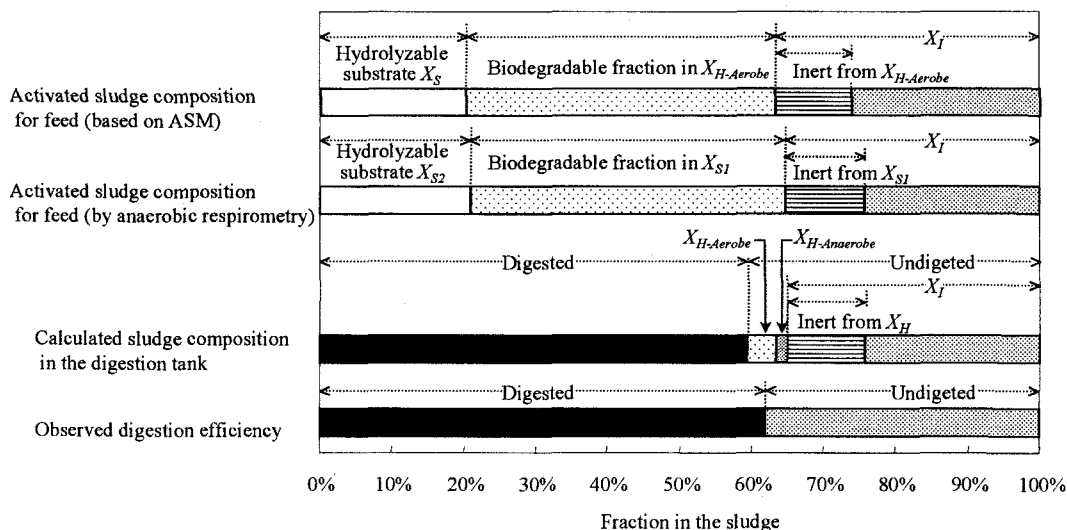


Figure 9 Comparison of state variables of the activated sludge and observed sludge digestion efficiency in the plant.

3.4 ASM と ADM1 の統合

以上の検討結果より、余剰汚泥の嫌気性消化プロセスに関する COD フラックスを作成し、Figure 10 に図示した。活性汚泥処理施設から排出される余剰汚泥の有機固形物は、ASM をもとに三種類の状態変数が定義される。これらは、前述の $X_{H-Aerobe}$ (活性汚泥の好気性従属栄養微生物、 X_S (遅生物分解性・加水分解性の固形物) と X_I (生物学的に不活性な固形物) である。これらは嫌気性消化プロセスにおいて、 X_{SI} 、 X_{S2} と X_I としてそれぞれ再定義される。

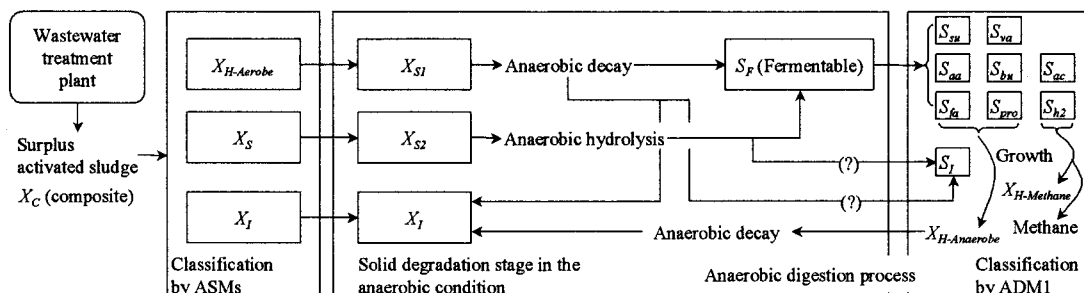


Figure 10 A bridge to meet ASM with ADM1 for solid degradation stage in the anaerobic condition

生物分解可能な成分である X_{SI} と X_{S2} は、嫌気性消化反応によって生物学的に溶解性の成分(S_F)に分解される。 S_F 成分は消化汚泥中の醗酵微生物によって更に分解し、最終的に酢酸や水素を経て、メタンに転換する。ADM1 には溶解性成分の分解が詳述されているので、これを利用して挙動を検討することが可能である。 X_{SI} 成分は一次反応で分解し、20%の割合で生物分解されない不活性な残渣が発生する。これには、ASM の自己消化と同じ反応速度式を与えたため、“Anaerobic decay”の用語が適すると考えられる。一方の X_{S2} 成分は、固形物表面で微生物によって加水分解が進む。この反応では、好気と嫌気のいずれも同じ反応構造を与えたので、“Anaerobic hydrolysis”の用語が妥当である。一方、これら固形物の消化に伴い、少量の生物学的に難分解性の溶解性成分 (S_I) が生成することが考えられる。このことは ADM1 にも採用されているが、本研究では詳細を検討しなかった。

ここで述べた考え方は、ASM による状態変数をそのまま嫌気性消化プロセスに用いようとするものである。好気・嫌気の条件に関わりなく、微生物は自己消化で加水分解、固形物基質は汚泥中の微生物によって加水分解というように、好気と嫌気の両条件で同じ反応速度式の構造を考えた。このため、それぞれの動力学定数を求めるだけで活性汚泥処理と嫌気性消化処理を一つの数学モデルで統合することができる。

4 結論

余剰活性汚泥を用いて、嫌気性消化の加水分解段階に関する動力学的検討をおこなった。呼吸速度計を用いた回分試験によって好気と嫌気条件のレシピログラムを測定し、両者の状態変数の特徴を比較した。得られた知見は以下のようである。

- 1) 回分的な呼吸速度試験によって、動力学定数の異なる複種類の成分を分類できた。この試験は、好気条件と嫌気条件のいずれにも適用可能であった。
- 2) 嫌気条件下で生物分解される活性汚泥の有機固形物は、動力学定数の異なる二種類の成分に分類された。これら二つと生物学的に不活性な固形物の存在比率は、ASM で求めた値と極めて近い値であった。
- 3) 嫌気条件下で生物分解される第一の成分は、活性汚泥中の従属栄養微生物が起源と考えられた。この分解は従属栄養微生物の嫌気的な自己消化を表すものと考えられ、一次反応で表現することができた。第二の成分は活性汚泥に含まれる遅分解性の固形物が起源と考えられ、Contois 型の表面反応で分解を表現することができた。

- 4) ASM によって分類した状態変数の種類は大きな変更を加えることなく、嫌気性消化の加水分解過程にもそのまま適用できると考えられた。これは、排水処理と汚泥処理の数学モデルの統合が容易になることを意味する。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）によるバイオマスエネルギー高効率転換技術開発プロジェクトの一環でおこなわれた。

参考文献

- ¹ Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H. and Vavilin V.A. (2002). Anaerobic Digestion Model No.1. (ADM1). IWA Scientific and Technical report No.13, *IWA*, ISBN: 1 900222 78 7
- ² Henze M., Gujer W., Mino T. and Loosdrecht M. (2000). Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D, ASM3. IWA Scientific and Technical report No.9, *IWA*, ISBN: 1 900222 24 8
- ³ Speece R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archæ Press: USA, ISBN 0-9650226-0-9
- ⁴ Eastman J. A. and Ferguson J. F. (1981). Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *JWPCF*, **53**, 352
- ⁵ Li Y.Y. (1989). A Study on Degradation Mechanism of Municipal Sludge in the Anaerobic Digestion. *Ph.D. thesis*. Tohoku University, Sendai, Japan, *in Japanese*
- ⁶ Pavlostathis S.G. (1991). Kinetics of Anaerobic Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Control*, **21**(5/6), 411-490
- ⁷ Blumensaat F. and Keller J. (2005). Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1), *Water Res.*, **39**, 171-183
- ⁸ Copp J.B., Jeppsson U. and Rosen C. (2003). Towards an ASM1 – ADM1 state variable interface for plant-wide wastewater treatment modeling. *Session 13 in Water Environment Federation Conference, WEFTEC 2003*, Los Angeles, California, USA
- ⁹ Copp J.B., Spanjers H. and Vanrolleghem P.A. (2002). Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Benchmarking Control Strategies. IWA Scientific and Technical report No.11, *IWA*, ISBN: 1 900222 51 5
- ¹⁰ Kappeler J. and Gujer W. (1992). Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass under Aerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling. *Wat. Sci. Tech.*, **25**(6), 125-139
- ¹¹ IWA-AD task group on Harmonization of Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition Assay (TG ABAI). (2003) www.fms.wau.nl/mt/abai/
- ¹² Young J.C., Kuss M.L. and Nelson M.A. (1991). Use of Anaerobic Respirometers for Measuring Gas production in Toxicity and Treatability Tests. *Proc.84th Annual Meeting of Air and Waste Management Association*, AWMA
- ¹³ Vavilin V.A., Rytov S.V. and Lokshina L.Ya. (1996). A Description of Hydrolysis Kinetics in Anaerobic Degradation of particulate Organic Matter. *Biores Technol.*, **56**, 229-237
- ¹⁴ Siegrist H., Brunner I., Koch G., Phan L.C. and Chieu V. L. (1998). Reduction of Biomass Decay Rate under Anoxic and Anaerobic Conditions, *Proceedings of Fourth Kollekolle Seminar on Activated sludge Modeling*, Paper 19
- ¹⁵ van Loosdrecht M.C.M. and Henze M. (1999). Maintenance, Endogenous Respiration, Lysis, Decay and Predation. *Wat.Sci.Tech.*, **39**(1), 107-117