報 文

皮革汚泥_嫌気性消化に及ぼす温度の影響Effect of Temperature on Anaerobic Digestion
of Tannery Waste Sludge松 永 智 彦*・宝 月 章 彦**・梅 本 諭 ***
前 田 嘉 道*・安 積 敬 嗣 *

ABSTRACT

The anaerobic digestibility of tannery waste sludge from the cattlehide tannery factory was studied in batch culture under mesophilic (37°C) and thermophilic (55°C) conditions.

When the concentrations of the waste sludge under mesophilic and thermophilic conditions were respectively up to 75,000mg/l and 25,000mg/l, the gas production increased in proportion as the concentration, and under mesophilic condition the gasification rate and the methane yield were found to be 720ml/g and 560ml/g, respectively.

While under thermophilic condition the gas production was inhibited in the concentration of sludge beyond 12,500mg/l, which might be caused by accumulation of anaerobic metabolites inclusive of the lower fatty acids in the culture solution.

Thermal pretreatment under mesophilic condition did not effect on anaerobic digestibility of tannery waste sludge.

概 要

皮革加工工程から生ずる皮革汚泥の嫌気性消化について、回分法により添加濃度を0～75,000mg/lまで変化させて消化温度の影響を調べた。その結果、中温消化(37°C)では、初期汚泥濃度が75,000mg/l以下では順調なガス発生を示し、ガス化率は、約720ml/g、メタン化率は、約560ml/gの値を得た。一方、高温消化(55°C)では、汚泥濃度が25,000mg/l以上になると低級脂肪酸等の代謝産物の蓄積によってガス生成が阻害されることを認めた。また、皮革汚泥の加熱前処理の効果は認められなかった。

1. 結 言

製革工程は、準備工程、なめし工程、染色・加脂工程、仕上げ工程等から成り、排水量は原皮1枚当たり約2m³と推定される。この排水中には、相当量の固形物が含まれ、沈殿処理により約2kg/m³の汚泥が発生する。この汚泥は多量の毛質、皮質、脂質などの有機物を含む臭気の強い汚泥で、クロム含量も約3%と高く、今なお適切な処理方法が確立されていない。

従来、嫌気性消化におよぼす発酵温度の影響については多くの研究がみられ、一般的には中温消化よりも高温消化の方が消化能力が高いことが認められている¹⁾。しかし、Ruddら²⁾は合成肉エキス排水の流動床式嫌気性処理において、中温消化の方が高温消化より処理能力が高いことを認めている。さらに、宝月ら³⁾はステフェン排水の固定床式嫌気性消化において、常温、中温および高温処理を比較検討し、中温消化の処理性能が最も高いことを認めた。先に、著者ら⁴⁾は

* 姫路工業大学 Tomohiko MATSUNAGA, Yoshimichi MAEDA, Takatugu AZUMI

1989年12月11日受理

** 神鋼パントック(株) Akihiko HOGETSU

*** 兵庫県立公害研究所 Satoshi UMEMOTO

皮革汚泥の減量を目的とし、55℃における皮革汚泥ならびにシェービング屑の高温嫌気性消化について予備的な実験を行い、これらの消化性と消化前後のクロムの水溶性などについて基礎的な知見を得た。

ここでは、皮革汚泥の嫌気性消化における発酵温度の影響を明らかにする目的で、皮革汚泥の中温消化(37℃)と高温消化(55℃)を回分法により実験し、両者の比較検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 被検試料

皮革汚泥試料には姫路市高木前処理場で生ずる皮革汚泥を中和し、天日乾燥後、乳鉢により、粉碎均一化したものを被検試料として実験に供した。この汚泥の含水率は5.5%である。その他の性状をTable 1に示す。

2. 2 種汚泥

種汚泥は(株)山陽の皮革工場(姫路市)の総合排水沈殿槽の底部から採取した沈積汚泥を種汚泥とし、3ℓ容平底フラスコを用いて37℃および55℃で2年以上回分法により馴養を行い、本実験には37℃と55℃の馴養汚泥を等量ずつ混合して使用した。この種汚泥溶液の揮発性固形物量は約20,000mg/ℓであった。

2. 3 消化実験

実験は既報¹⁾同様にして、100ml容注射器に消化検液40mlを入れ、テフロン製硬質細管を通じて10分間N₂ガスを散気した後、シリコン製Wキャップをし、37℃または55℃の恒温水槽内で培養を行った。消化検

液の調整は被検汚泥0～3.0gに栄養液2ml、種汚泥10mlを添加した後、純水を用いて40mlとした。使用した栄養液の組成をTable 2に示す。このようにして調整した消化検液の分析結果をTable 3に示す。消化検液には、種汚泥に由来するアンモニウムイオンや揮発性脂肪酸(VFA)の濃度がかなり高い。

なお、汚泥の加熱前処理の効果を調べる実験では注射器に汚泥と栄養液を加えた後、高圧滅菌器を用いて120℃、20分間熱処理を行った後、種汚泥を接種して培養を行った。

2. 4 試薬および分析方法

培養液の分析はJIS K 0102および下水試験法に準じて測定した。揮発性脂肪酸および生成ガスの分析には、ガスクロマトグラフ法を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 累積ガス発生量

皮革汚泥の中温消化および高温消化における嫌気性消化を検討するため、Table 3に示した消化検液について累積ガス発生量の経時変化を調べた。なお、累積ガス発生量は毎日測定したが、図中では4日毎の測定値をプロットした。

中温消化では、Fig. 1に示すように、汚泥の可溶性が十分進行していないために初期のガス発生速度は低い。しかし、約15日経過後は順調なガス発生が見られ、汚泥添加量の増加に伴って生成ガスの発生量も増大する。一方、高温消化では、Fig. 2に示すように、初期のガス発生速度は中温消化よりも大きく、汚泥の

Table 1 Composition of tannery waste sludge (dry %)

Volatile solids	70.7
Ash	29.3
Mg	1.0
Ca	8.3
Al	1.3
Cr	2.8
SiO ₂	1.2
Fe	3.2
C	36.4
H	5.9
N	5.9
P	0.3
S	1.1
Chloride-Cl	0.6
Ammonium-N	0.08
Nitrate-N	0.03

Table 2 Composition of nutrient solution (g/ℓ)

Yeast ext.	0.5
KH ₂ PO ₄	2.0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
NaHCO ₃	2.0

Table 3 Composition of culture solution before digestion (mg/ℓ)

Run	1	2	3	4	5	6	7
Sludge	0	2500	6250	12500	25000	50000	75000
Total solids	9700	13500	17600	22300	33800	50800	79200
Ash	3900	4500	5900	6900	10100	17200	23500
Volatile solids	5800	9000	11700	15400	23700	33600	55700
Ammonium ion	1860	1830	1830	1800	1780	1780	1750
Total VFA	1350	1400	1300	1380	1250	1330	1390
pH	8.5	8.3	8.3	8.0	7.7	7.9	8.1

Fig. 1 Effect of concentration of sludge on gas production during mesophilic digestion Concentration of sludge (mg/ℓ)
1 : Control, 2 : 2500, 3 : 6250, 4 : 12500, 5 : 25000, 6 : 50000, 7 : 75000

Fig. 2 Effect of concentration of sludge on gas production during thermophilic digestion Concentration of sludge (mg/ℓ)
1' : Control, 2' : 2500, 3' : 6250, 4' : 12500, 5' : 25000, 6' : 50000, 7' : 75000

添加量の増加に伴いガス発生量も増大する。しかし、汚泥の添加量が多い場合にはガス発生の抑制が早期に

Fig. 3 Effect of thermal pretreatment for sludge on gas production during mesophilic digestion concentration of sludge (mg/ℓ)
1 : Control, 2 : 2500, 3 : 6250, 4 : 12500, 5 : 25000, 6 : 50000, 7 : 75000

始まりガス発生速度が次第に低下する傾向が認められた。

Haug⁸⁾ は、175℃、30分間の加熱処理により、中温消化が促進されると報告している。また、Dhavesら⁹⁾ は、稲わらなどの農業廃棄物の高温メタン発酵において、アルカリ加熱処理によりガス発生量が向上することを報告している。そこで、加圧・加熱処理後の皮革汚泥の中温消化についてもガス発生量の経時変化を調べ、熱処理汚泥と未処理汚泥との比較検討を行った。その結果、Fig. 3 に示すように、皮革汚泥の中温消化では、加熱処理の効果は認められなかった。

3. 2 消化液の組成

消化に伴う培養液の組成変化を調べるために、中温消化および高温消化における36日間培養後の消化液の分析を行った。その結果をそれぞれ Table 4 と Table 5 に示す。

中温消化および高温消化のいずれの場合も、検液の消化に伴う pH 値の変化は少なかったが、汚泥濃度が高い高温消化ではわずかに pH が低下する傾向を示した。

消化に伴い揮発性固形物濃度は減少する。消化前の検液中の揮発性固形物濃度と36日間培養後の揮発性固形物濃度との差から消化による減少揮発性固形物量を算出し、これと培養液単位体積当たりの初期揮発性固形物濃度との関係を求めた。この結果を Fig. 4 に示す。

Table 4 Composition of culture solution after mesophilic digestion (mg/ℓ)

Run	1	2	3	4	5	6	7
Total solids	8000	8700	10300	13000	22200	34200	54900
Ash	3700	4300	5700	6700	9700	16900	23200
Volatile solids	4300	4400	4600	6300	12500	17300	31700
Ammonium ion	1900	2020	2990	3890	4040	5020	5130
Total VFA	1380	1450	1510	1630	1960	2150	2330
pH	8.1	8.1	8.0	8.1	8.1	8.2	8.3

Table 5 Composition of culture solution after thermophilic digestion (mg/ℓ)

Run	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
Total solids	8500	10000	13000	15100	23500	38000	63000
Ash	3700	4200	5500	6500	9800	16800	22900
Volatile solids	4800	5800	7500	8600	13700	21200	40100
Ammonium ion	2210	2380	2640	2910	3350	3740	3920
Total VFA	1400	1600	1650	2350	2400	3400	5070
pH	8.1	8.2	8.2	8.1	7.9	7.7	7.7

Fig. 4 Relationship between initial volatile solids and decrease of those concentration.

○ : 37°C ● : 55°C

中温消化、高温消化どちらの場合でも、汚泥添加量の増加に伴い揮発性固形物の減少量は増加する傾向を示した。また、揮発性固形物の減少量は、中温消化の方が高温消化に比べて大きく、中温消化では有機物の分解が順調に進行していることがわかった。

そこで、中温消化および高温消化における36日後の累積ガス発生量と消化前の揮発性固形物濃度との関係を調べた。その結果、Fig. 5 に示すように、中温消化における累積ガス発生量は、初期揮発性固形物濃度が75,000mg/ℓまではほぼ比例的に増加し、汚泥濃度の高い条件下でも順調に消化が進行することがわかった。一方、高温消化では、初期揮発性固形物濃度が約24,000mg/ℓまでは累積ガス発生量が比例的に増大す

Fig. 5 Relationship between initial amounts of volatile solids and gas productions

○ : 37°C ● : 55°C

るが、それ以上の濃度では減少する傾向が認められた。

36日間培養後の消化液中のアンモニウムイオン濃度は Table 4 及び 5 に示すように、中温消化および高温消化のどちらにおいても汚泥添加量の増加に伴いアンモニウムイオン濃度は増加する。しかし、その増加傾向は高温消化よりも中温消化の方が大きく、中温消化では可溶化反応が順調に進行していることが推察される。

また、揮発性脂肪酸濃度は中温消化、高温消化ともに汚泥添加量の増加に伴い増加する傾向を示すが、汚泥添加濃度の高い場合には中温消化より高温消化の方が高濃度となり、高温消化では脂肪酸の蓄積が起りやすいことを示している。

Table 6 Volatile fatty acids in culture solutions after mesophilic digestion (mg/ℓ)

Run	1	2	3	4	5	6	7
Acetic acid	250	180	190	130	190	180	130
Propionic acid	1130	1270	1320	1340	1620	1770	2010
i-Butyric acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
n-Butyric acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
i-Valeric acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
n-Valeric acid	<10	<10	<10	160	150	200	190
i-Caproic acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
n-Caproic acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

Table 7 Volatile fatty acids in culture solutions after thermophilic digestion (mg/ℓ)

Run	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
Acetic acid	890	890	390	230	200	1380	2080
Propionic acid	360	510	790	1270	1280	780	1100
i-Butyric acid	<10	<10	90	190	250	230	310
n-Butyric acid	<10	<10	<10	<10	<10	260	550
i-Valeric acid	150	200	370	660	670	700	940
n-Valeric acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
i-Caproic acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
n-Caproic acid	<10	<10	<10	<10	<10	50	90

そこで、揮発性脂肪酸の組成の分析を行った結果、中温消化では Table 6 に示すように、一般に酢酸よりもプロピオン酸濃度の方が高い。また、汚泥添加量が多くなると n-吉草酸の存在が認められた。一方、高温消化では Table 7 に示すように、中温消化に比べて酢酸の濃度もきわめて高く、プロピオン酸以外に i-酢酸の生成も認められ、汚泥濃度の高い場合には n-酢酸や n-カプロン酸のようなかなり高級な酸も認められた。以上の結果より、高温消化において汚泥添加量が多くなると、酸生成反応が活発に起こる結果、揮発性脂肪酸が多量に蓄積し、メタン化反応が追いつな

くなり、可溶化反応も抑制されることを暗示している。

3. 3 生成ガスの組成

消化に伴い生成するガスの組成の分析を行った。中温消化の結果を Table 8 に、高温消化の結果を Table 9 に示す。ここで、ガス化率 (Gasification rate, ml/g) およびメタン化率 (Methane yield, ml/g) は減少揮発性固形物量あたりのガス生成量とメタン生成量を示す。

中温消化では、汚泥添加量の増加に伴い、発生ガス中のメタン含有率は、徐々に低下する傾向を示した。一方、高温消化でも汚泥添加量の増加に伴い、メタン

Table 8 Produced gas after mesophilic digestion

Run	1	2	3	4	5	6	7
Cumulative gas production (ml/l)	1100	3000	5350	6000	8700	12600	17600
Methane content (%)	84.2	81.3	78.8	77.4	74.6	72.2	69.3
Methane production (ml/l)	947	2440	4220	4640	6510	9080	12200
Gasification rate (ml/g)	750	652	754	659	779	771	734
Methane yield (ml/g)	632	530	584	510	581	557	509

Table 9 Produced gas after thermophilic digestion

Run	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
Cumulative gas production (ml/l)	1250	3300	4725	5800	8000	5200	7125
Methane content (%)	76.9	80.3	79.2	73.3	66.4	38.8	31.9
Methane production (ml/l)	961	2650	3740	4250	5310	2020	2270
Gasification rate (ml/g)	1250	1031	1125	853	800	419	457
Methane yield (ml/g)	961	828	891	625	531	163	146