〈論 文〉

余剰活性汚泥の嫌気性消化に及ぼす前熱処理および滞留時間の影響

李 玉 友* 野 池 達 也*

The Effect of Thermal Pretreatment and Retention Time on the Degradation of Waste Activated Sludge in Anaerobic Digestion

Yuyou LI* and Tatsuya NOIKE*

* Department of Civil Engineering, Tohoku University, Aoba, Sendai 980 Japan

Abstract

The effect of thermal pretreatment on the characteristics of degradation of waste activated sludge in anaerobic digestion was investigated using laboratory-scale batch and continuous experiments at $35 \pm 1^\circ\text{C}$. The pretreatment temperature of waste activated sludge ranged from 62 to 175°C and the holding time were 15, 30, 60 and 90 minutes.

organic solids were solubilized to soluble proteins and carbohydrates or converted into lower molecular weight compounds such as volatile fatty acid by the thermal pretreatment. The anaerobic biodegradability and methane gas production was increased, and the retention time necessary for anaerobic digestion was possible to be reduced by lower than 10 days. The optimum pretreatment temperature and holding time for the upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge were 170°C and 60 minutes respectively. In this pretreatment condition, at the retention time from 5.0 to 10.0 days, COD removal efficiencies was about 60% and gas production ranged from 223 to $235 \text{ ml} \cdot \text{gCOD}^{-1}$, which was about 2 times that of the control. The rate of increase in solubilization and anaerobic degradation of major organic compounds in waste activated sludge with thermal pretreatment decreased in the following order: carbohydrate > protein > lipid. The number of total methanogenic bacteria existing at retention time from 1.5 to 10.0 days ranged from 10^7 to 10^8 MPN per ml of digester content.

Key words: anaerobic digestion, thermal pretreatment, waste activated sludge, biodegradation, methane production

1. 結 論

嫌気性消化法は有機物を最終的にメタンおよび CO_2 に分解するプロセスであり、古くから下水汚泥・し尿などの有機廃棄物の有効な処理法またはガスエネルギー生産法として応用されてきた。本法は省資源・創エネルギーの利点を有する反面、下水汚泥に対する処理時間が長く、分解率が低いなどの欠点が指摘されている。汚泥の嫌気性消化の効率化を図るために、有機

物分解率の向上、消化ガス生産量の増大および消化日数の短縮が強く求められている。

従来、嫌気性消化の律速段階はメタン生成段階であるとされ、メタン生成相の浄化機能向上に関して多くの研究が行われてきた。しかし、近年盛んに行われるようになった二相消化の基礎的研究より、嫌気性消化の律速段階は基質によって異なることが明らかにされており¹⁾、とりわけ余剰活性汚泥の嫌気性消化において有機物の分解率が低く、しかも加水分解段階はプロ

* 東北大学工学部土木工学科, 〒980 仙台市荒巻字青葉

セス全体の律速段階であることが明確に認識されるようになった^{2,3)}。従って、加水分解反応における基質分解の促進についての検討を十分に行う必要があると思われる。

下水汚泥およびゴミなどの嫌気性消化の前処理技術として、熱処理、超音波処理、酸およびアルカリ処理などが挙げられる^{4)~8)}が、その中で熱処理法は下水汚泥脱水性を改善する処理法として開発され、また応用されてきた^{7)~10)}ので、技術的に簡易であることからその適用性が高いと考えられている。熱処理することにより余剰活性汚泥の脱水性が著しく改善される反面、脱離液の処理の問題が残る欠点を改善するために、Haugら^{11)~13)}は熱処理した汚泥を消化し、それから脱水するTP/AD (Thermal Pretreatment/Anaerobic Digestion) プロセスを提案し、室内およびパイロットプラント実験より、その有効性を実証している。Stuckeyら¹⁴⁾は熱処理した余剰汚泥の生物分解性に着目して、150~275°Cで熱処理した汚泥について嫌気性消化を行い、余剰汚泥の分解性を増大させる最適温度は175°Cであることを報告しており、佐藤ら⁵⁾は余剰汚泥の消化ガス生成量を増加させる最適温度は150°Cであることを報告している。また平岡ら¹⁵⁾は60°Cの低温熱処理による消化ガス発生量の増大効果を実証し、低温熱変性メタン発酵プロセスを提唱している。しかしながら、これらの研究では熱処理の有用性あるいは最適温度に関する議論が多いものの、熱処理した汚泥の嫌気性消化における物質分解の挙動、とりわけ滞留時間の影響を詳細に調べる研究は少なく、嫌気性消化は10日以上滞留時間で行われてきたことが多い。

これに対して、本研究では余剰汚泥の嫌氣的分解特性に及ぼす熱処理の促進効果の解明およびTP/ADプロセスの最適化を目的として、回分実験により汚泥

の可溶化およびガス生成量の増加に対する熱処理時間と温度の影響を明らかにし、また120°C~175°Cで熱処理した汚泥を用いて嫌気性消化の連続実験を行い、各種汚泥の物質分解過程に及ぼす滞留時間の影響を検討した。さらに、メタン菌の分布と有機物の分解状況に関する知見に基づいて、従来の汚泥消化プロセスを、熱処理により酸生成反応の促進が期待できる酸生成相と滞留時間の短いメタン生成相から構成される二相プロセスに改良する可能性について考察した。

2. 実験材料および方法

2.1 熱処理

100°C以下の熱処理は恒温水槽で行い、100°C以上の熱処理はオートクレーブを用いて行った。各熱処理温度に対して所定の温度に達した後の維持時間を熱処理時間とした。

2.2 嫌気性消化の基質および種汚泥

本研究に用いた余剰活性汚泥はM下水処理場より採取したものであり、それを濃縮した後、熱処理して嫌気性消化の基質とした。下水汚泥消化槽より採取した消化汚泥に熱処理した汚泥を投入して、35°Cで2カ月以上馴養されたものを種汚泥として用いた。

2.3 嫌気性消化の実験装置および方法

2.3.1 回分実験

実験装置はFig. 1に示した容積120m^lのバイアル瓶を用いた。バイアル瓶に熱処理した余剰活性汚泥と種汚泥をそれぞれ40m^lずつ注入し、気相部をN₂ (65%) + CO₂ (35%)の混合ガスで換気した後、35°Cの恒温振動培養器に入れて実験を開始した。実験期間中、

Fig. 1 Experimental apparatus for the batch test

C, P₁: Cool dip system
A: Substrate tank
T₁, T₂: Time control system
P₂: Feed pump
R: Reactor
D: Mixed liquor sampling port
B: Gas sampling port
G, E, F: Mixed liquor overflow system
J, K: Gas collection system
P₃: Gas recirculation pump

Fig. 2 Continuous experimental apparatus

ガス生成量、ガス組成について測定した。ガス生成量はブチルゴム栓に注射器を差し込むことによって計量した後、ガス成分の分析を行った。

2.3.2 連続実験

本研究において用いた実験装置の概略は Fig. 2 に示したように、発生した消化ガスを循環させることによって反応槽内を攪拌混合し、連続的に基質の投入と消化液の引き抜きを行う嫌気性ケモスタット型反応槽であり、また温度をコントロールするために、反応槽とガス捕集装置を $35 \pm 1^\circ\text{C}$ の大型恒温槽に設置した。有効容積 $2.0 \sim 3.6\text{ l}$ の反応槽を5基用意し、滞留時間をそれぞれ0.5日、1.5日、3.0日、5.0日および10.0日と設定した。基質投入ポンプの目づまりを防ぐために、基質の投入は滞留時間に応じて1日4~20回、1回60秒間のタイマコントロールシステムを用いて行った。生成した消化ガスは酸性飽和食塩水による水上置換法によって捕集した。

熱処理の温度の違いによって、供試汚泥をRun 1 (Control), Run 2(120°C), Run 3(150°C), Run 4(170°C) および Run 5 (175°C) の5種類に分けて連続実験を行った。各Runで用いた汚泥の化学性状はTable 1に示す通りである。各Runの実験に対して定常状態に達したことを確認するために、ガス生成量、ガス組成、VFA濃度およびCOD濃度などに関して、1週間1~2回の測定を行い、定常状態における3~5回の実験データを平均して、各実験条件での代表値として採用した。

Table 1 The chemical composition of thermal pretreated waste activated sludge at different conditions (using for continuous experiment)

Sludge sample Sampling time (month) Thermal pretreatment Temperature ($^\circ\text{C}$) Time (min)	Run 1 Feb.~Apr. Control	Run2 Jul.~Aug. 120 30	Run3 Oct.~Nov. 150 30	Run4 Dec.~Jan. 170 60	Run5 Feb.~Apr. 175 30
PH	7.50	7.25	7.43	7.35	7.17
VSS ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	9580	4770	6100	4950	4760
VSS/SS (%)	82.0	76.3	77.4	76.3	76.5
Total COD _{cr} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	15090	13030	15040	15960	15930
Solubilization ratio(%) ^{a)}	7.9	43.7	41.0	49.7	55.2
T-Protein ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	5880	5930	5570	5570	5520
Solubilization ratio(%) ^{a)}	4.8	34.4	41.9	44.3	48.0
T-Carbohydrate ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	713	866	917	713	823
Solubilization ratio(%) ^{a)}	6.0	41.8	48.4	46.6	50.8
T-Lipid ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	738	685	862	1080	1492
Solubilization ratio(%)	16.6	30.3	28.7	38.2	30.1
VFA concentration ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ as COD)	166	1120	1233	2058	1912

a) Solubilization ratio = $\frac{\text{Soluble concentration}}{\text{Total concentration}}$

2.4 メタン菌の計数

定常状態におけるTotalメタン菌の計数は5本シリーズのMPN法を用いて行った。嫌気的操作法はHungateのガス噴射法を用い、噴射ガスは 350°C で還元銅カラムによって還元された CO_2 ガスを用いた^{16)~18)}。培地の組成は1 lに酢酸3.0g, ギ酸3.0g, メタノール3.0ml, KH_2PO_4 0.4g, K_2HPO_4 0.4g, NH_4Cl 1.0g, MgCl_2 0.1g, 微量無機元素 $10\text{ ml}^{19)}$, ビタミン溶液 $10\text{ ml}^{17)}$, 消化槽の上澄液 150 ml , 酵母エキス2.0g, NaHCO_3 6.0g, システイン $\cdot\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.5g, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.5g, レザズリン0.002gを含有し、最終pHを7.2に調節した^{17)~21)}。接種した試験管に H_2 (80%) + CO_2 (20%)の混合ガスを2気圧で注入した後、 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ のふ卵器において4週間培養した。メタン菌増殖の陽性あるいは陰性の判定はガスクロを用いてメタンガス生成をチェックすることによって行った。

2.5 分析方法

ガス組成(N_2 , CH_4 , CO_2)はガスクロマトグラフ法により分析し、水質項目の測定値は混合液を3500 rpmで15分間遠心分離して、その上澄液について分析したものである。なお、pH, SS, VSSおよびCOD(重クロム酸法)は下水試験法²²⁾, 炭水化物はアンスロン-硫酸法²³⁾, タンパク質はLowry法²⁴⁾, 脂質はBligh-Dexer変法²⁵⁾, 揮発性脂肪酸(VFA)はFIDガスクロマトグラフ法により、それぞれ測定した。

3. 実験結果

3.1 汚泥の可溶性に対する熱処理の効果

余剰活性汚泥は主として微生物によって構成されているので、熱処理することにより、菌体の死滅および細胞の破裂に伴い、細胞の内容物が溶出することが考えられる。熱処理の操作因子として処理時間と温度との2つがあるが、温度一定の場合、熱処理時間を15分以上としても可溶化率はわずかに増えないことが従来の研究より明らかにされている^{26), 27)}。そこで、本研究では熱処理時間を30分間に設定し、 62°C から 170°C までの温度範囲について可溶化率に及ぼす温度の影響を調べてみた結果、Fig. 3に示したように、VSの可溶化率(全有機物に対する溶解性有機物の比率)はおおむね熱処理温度の上昇に伴って増加するが、 100°C 前後では若干低下する現象が見られた。その原因を究明するために、汚泥の主成分であるタンパク質、炭水化物および脂質について測定してみると、 100°C におけるタンパク質の可溶化率は 80°C の場合よりも若干低くなっていることが分かった。このことは卵の熱による固化現象と関連して考えれば、 100°C 以下の熱処理において細胞の破裂に伴うタンパク質の溶出を生じ

Fig. 3 Effect of thermal pretreatment temperature on solubilization ratio of VS (pretreated for 30 minutes)

ると同時にタンパク質の一部が凝固反応によって固体になっていることが推察される。タンパク質は余剰活性汚泥 VSS の50~60%を占めているので、その熱変性機構は活性汚泥の可溶化過程を左右するものと考えられる。

Table 1 は熱処理による汚泥性状の変化を示している。これによれば、タンパク質と炭水化物の可溶化率は熱処理温度の上昇とともに増加している。また、タンパク質、炭水化物および脂質の3つの成分について比較すると、同じ温度における可溶化率は炭水化物>タンパク質>脂質の順になっており、熱処理による可溶化効果は成分によって異なることが分かる。

3.2 回分実験による検討

汚泥の消化ガス生成量を調べるために、30日間の回

分実験を行い、30日間で投入した汚泥 1 gVS 当たりのガス生成量を供試汚泥のガス生成能とした。Fig. 4 はガス生成能に及ぼす熱処理時間および温度の影響を示している。これによれば、熱処理温度を一定にした場合、処理時間が長ければ長いほどガス生成量が若干増える(特に、150°C の高温域ではこの傾向が著しい)が、30分間以上になると、メタンガス生成量の増加は少なかった。また、熱処理時間を30分間に一定にして温度を変える場合では、消化ガスの生成量はおおむね処理温度の上昇に伴って増えるものの、メタンガスの増加率で見ると、150°C で30%程度と最大値となっているのに対して、62°C の低温域熱処理においても12%程度の増加が見られる。しかし、100°C で熱処理した場合、メタンガスの増加率は80°C の場合と比べれば若干低くなっている。このことは Fig. 3 の可溶化率と関連しており、100°C 前後でタンパク質の可溶化率が低下したことによるものと考えられる。

上記の結果より、余剰汚泥の可溶化および消化ガス生成量の増加に対する熱処理の促進効果は100°C 前後を境界にして低温域と高温域に分けて考えられる。平岡ら¹⁵⁾によって報告されたように、60°C~80°C の低温域においても熱処理の効果は十分認められるが、高温域と比較すればその効果は著しく少ないので、本研究においては120°C~175°C の高温域熱処理汚泥について1.5日、3.0日、5.0日および10.0日の滞留時間で連続実験を行い、汚泥の嫌気性分解特性に及ぼす熱処理温度および消化時間の影響を考察した。

3.3 連続実験における物質の分解過程

3.3.1 COD の除去率

Fig. 5 は COD 除去率に及ぼす熱処理の促進効果を示している。これによると、熱処理することによって

Fig. 4 Effect of thermal pretreatment on gas production in anaerobic digestion (by batch experiments of 30 days)

Fig. 5 Effect of thermal pretreatment temperature on COD removal efficiency at different retention time. (▲) pretreated at 170°C for minutes (○) (△) (□) pretreated for 30 minutes

余剰活性汚泥の COD 除去率が大幅に向上されたことが分かる。例えば、滞留時間 5 日の条件において、120°C、150°C、170°C および 175°C で熱処理した汚泥の COD 除去率はそれぞれ 49.7%、54.9%、64.3% および 59.0% であり、対照系の 28.3% よりそれぞれ 21.4%、26.6%、36.0% および 30.7% ほど上回っている。筆者ら¹⁾は回分実験より 100 日間の嫌気性消化を通じて活性汚泥の COD の 57% 程度が除去された結果を報告しており、上記の結果と比較すれば、150°C~175°C で熱処理した余剰汚泥に対しては、消化時間を 5 日まで短縮しても活性汚泥の 100 日間消化に相当する高い COD 除去率が得られることが分かる。

Fig. 5 によれば、熱処理の最適温度は 170°C であり、Stuckey ら¹⁴⁾の結果と一致した。COD 除去率に対する滞留時間の影響については、5 日と 10 日の間には差が余り認められなかった。また、佐藤ら⁵⁾の実験データによれば 120°C と 150°C 熱処理汚泥の COD 除去率は 10 日と 20 日の条件でほぼ同じであった。従って、本研究の結果は熱処理汚泥の嫌気性消化に対して滞留時間が 10 日以下に短縮できることを裏づけている。

3.3.2 VSS の分解および溶解性 COD の除去

Table 1 に示したように、熱処理した汚泥に溶解性有機物の占める割合が大きいため、物質分解過程を解析するために、固形有機物および溶解性有機物を分けて考察する必要がある。

Fig. 6 に VSS の加水分解率に及ぼす熱処理および消化時間の影響を示している。これによれば、VSS の分解率に及ぼす熱処理の影響は消化の滞留時間によっ

Fig. 6 Effect of thermal pretreatment on VSS degradation in digester at different retention time

て若干異なるが、消化時間 5 日の条件においては熱処理した汚泥の VSS 分解率がそれぞれ 120°C の系：38.5%、150°C の系：38.1%、170°C の系：59.8% および 175°C の系：42.3% であり、対照系の 30.8% より上回っており、いずれの熱処理系においても VSS 分解率の向上が認められる。各系の VSS 分解率曲線を比較すれば、同じ消化時間における促進効果は 170°C の系が最も大きかった。また、同じ系における消化の滞留時間の影響を見てみると、120°C と 150°C 熱処理の場合は対照系と同じように、VSS の分解率が滞留時間の増大とともに大きくなるのに対して、170°C と 175°C の系では 10 日の VSS 分解率が逆に 5 日より若干低くなっている。この結果は高温熱処理した汚泥を長い滞留時間で消化させる場合には、VSS の分解に阻害現象が起こることを示唆している。

Fig. 7 に溶解性 COD 濃度に及ぼす熱処理および消化時間の影響を示している。従来、熱処理した汚泥を直接脱水した場合に高濃度の COD 成分を含有する脱離液が出てくることが問題となったが、Fig. 7 によれば、各温度条件で熱処理した汚泥の溶解性 COD 濃度は消化時間の増加に伴って低くなり、滞留時間 5 日以上条件においては溶解性 COD の濃度が 1430~1740 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になり、コントロール系の 1000 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ よりやや高いものの、大差はなくなった。このことは熱処理によって生成された溶解性有機物はほとんど分解されたが、一部分が分解しにくい成分に転化されたことを示唆している。

3.3.3 ガス生成

Table 2 はガス生成に及ぼす熱処理および消化時間の影響を示している。各処理系において、ガス生成量

Table 2 Effect of retention time and thermal pretreatment on the gas production rate, gas production and gas composition

Retention time (Days)		1.5	3.0	5.0	10.0
Gas production rate ($\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$)	Control	741	386	327	—
	120°C	1250	660	415	241
	150°C	1620	909	624	325
	170°C	1810	1047	712	376
	175°C	1725	947	690	339
Gas production ($\text{m}^3/\text{g}\cdot\text{COD}$)	Control	74	77	108	—
	120°C	144	152	159	185
	150°C	163	181	208	216
	170°C	170	197	223	235
	175°C	162	171	216	212
Percent methane (%)	Control	70.3	69.1	69.4	—
	120°C	73.0	71.0	72.4	72.6
	150°C	70.6	69.2	69.4	69.2
	170°C	69.5	69.6	69.1	70.0
	175°C	71.5	71.9	72.3	72.0

は滞留時間の増大に伴って増えるが、150～175°Cの系では5日と10日の間に大差がなかった。また、同じ滞留時間における各系のガス生成量を比較すると、熱処理することによって、投入汚泥1g COD当たりの生成量が著しく増大されることが分かる。例えば、滞留時間5日の条件において、対照系の $108\text{m}^3/\text{g}\cdot\text{COD}$ に対して、熱処理した系では $159\sim 223\text{m}^3/\text{g}\cdot\text{COD}$ であり、ガス生成量の増加率は120°Cの系で47%、150°Cの系で93%、170°Cの系で106%、175°Cの系で100%であって、150～175°Cで30分間熱処理したことにより、ガス生成量が倍増されている。消化ガス中のメタン含有率はいずれの条件においても70%程度に安定しており、熱処理による顕著な変化はなかった。

本研究の実験条件においてガス生成速度は滞留時間の増大に伴って少なくなり、5日におけるガス生成速度はおおよそ10日の条件の2倍であった。この結果をFig. 5におけるCOD除去率と関連して考察すると、両条件でのCOD除去率がほぼ同じであったため、ガス生成速度は主として有機物の投入負荷によって支配されたものと考えられる。

3.3.4 メタン菌の計数

前述した結果より短い滞留時間においてもメタン発酵が順調に進んでいることが推察される。一方、滞留時間が短くなるとメタン菌の洗い出しが生じるため、十分なメタン菌を保有することができないといわれている。本研究ではメタン菌の分布を明らかにするために、MPN法を用いてトータルメタン菌の生菌数を測定した。

Table 3 にトータルメタン菌の計数結果を示してい

Fig. 7 Effect of retention time and thermal pretreatment on soluble COD concentration of digester effluent

る。メタン菌の生菌数は $1.6\times 10^7\sim 3.5\times 10^8\text{No}\cdot\text{m}^3/\text{L}$ あるいは $5.4\times 10^9\sim 1.8\times 10^{11}\text{No}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}$ であった。一方、Zeikus²⁸⁾は汚泥消化槽におけるメタン菌の数が $10^6\sim 10^8\text{No}\cdot\text{m}^3/\text{L}$ と報告し、Mackie and Bryant²¹⁾は滞留時間10日の畜産廃棄物の消化槽において $2.1\times 10^8\text{No}\cdot\text{m}^3/\text{L}$ のメタン菌が生息していると報告しており、本研究の結果と一致するものである。また、3.0日の短い滞留時間においても、 $10^8\text{No}\cdot\text{m}^3/\text{L}$ のメタン菌が検出されたことから、滞留時間が3日以上になればメタン菌は十分増殖できることが分かる。

3.3.5 汚泥の各成分の分解

汚泥の各成分の分解特性に及ぼす熱処理の影響を明らかにするために、Fig. 8 に嫌気性消化におけるタンパク質、炭水化物および脂質の分解率を示した。タンパク質および炭水化物に対する熱処理の促進効果がいずれの条件でも大きいものに対して、脂質に対する促進効果は120°Cおよび150°Cの系では認められなかった。また、Fig. 8 に示したように、対照系において各成分の分解率は脂質>タンパク質>炭水化物の順になっており、炭水化物は最も分解されにくい、熱処理による促進効果は炭水化物に対して最も顕著であった。通常、炭水化物が分解されやすいといわれているが、活性汚泥に含まれた炭水化物は大部分が細胞壁の構成成分として強固な構造になっているため、嫌気性細菌に分解されにくいと考えられる。Table 1 に示された通り、熱処理による炭水化物の可溶性率が大きく、また溶解性糖類が嫌気性消化で $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下の低い濃度まで分解されたので、結果として炭水化物の分解率は大幅に向上した。これに対して、熱処理によってタンパク質の

Table 3 MPN values of methanogenic bacteria in different conditions

RT (Days)	1.5	3.0	5.0	10.0
	$\times 10^6 \text{ No} \cdot \text{m}^{-1}$			
170°C	—	300	350	—
175°C	19	94	230	410
	$\times 10^9 \text{ No} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS}$			
170°C	—	138.0	176.0	—
175°C	5.4	28.4	84.6	121

Table 4 Conversion factors used in COD material balance

Parameter	Conversion factor
Carbohydrate	1.067 mg-COD $\cdot$ mg $^{-1}$ -glucose
Protein	1.240 mg-COD $\cdot$ mg $^{-1}$ -protein
Lipid	2.880 mg-COD $\cdot$ mg $^{-1}$ -lipid
Acetic acid	1.066 mg-COD $\cdot$ mg $^{-1}$ -acetic acid
Propionic acid	1.512 mg-COD $\cdot$ mg $^{-1}$ -propionic acid
Butyric acid	1.816 mg-COD $\cdot$ mg $^{-1}$ -butyric acid
Valeric acid	2.037 mg-COD $\cdot$ mg $^{-1}$ -valeric acid
Methane gas	2.857 mg-COD $\cdot$ ml $^{-1}$ -CH ₄

分解率が向上されたものの、残存溶解性タンパク質濃度も400mg $\cdot$ l $^{-1}$ 以上に増えてきた。これは溶解性タンパク質の一部が難分解性のものに変質したため¹⁴⁾と思われる。

4. 考察

4.1 連続実験における物質収支

嫌気性消化における物質の分解過程は固形物の加水分解、酸生成およびメタン生成の三段階に分けられるが、各条件での物質転化状況を把握するために、本研

究においては、有機物をその存在形態によって固形物、溶解物およびメタンガスの3つの部分に分類し、さらに溶解物に対してSVS（溶解性タンパク質、炭水化物および脂質）、VFA（揮発性有機酸）およびその他の3種類に分けてCOD物質収支を算出してTable 5に示した。また、計算に用いた各成分のCOD換算係数はTable 4に示した。

全流入CODに対する流出CODの回収率（Recovery）はほとんど80%を超えているものの、100%に近い値が少なかった。これは硫酸還元菌の代謝によるCODの消費を計算していないことと、投入汚泥COD濃度の変動に伴う分析の誤差などによるものと考えられる。硫酸還元菌の代謝についてはZeikus²⁸⁾は汚泥消化槽において10⁴個 $\cdot$ m $^{-1}$ の硫酸還元菌が検出されたことを報告しており、この硫酸還元菌は酢酸利用メタン菌および水素生成性酢酸生成菌との間に基質の競合関係が存在し、メタンガスの回収率を低下させる^{29),30)}と指摘されてきた。また、本研究に用いた基質は下水処理場から採取した余剰汚泥であったため、できるだけ基質の均一性を保つよう工夫したが、投入基質濃度および反応槽流出水濃度に10%程度の誤差は避けられなかった。

4.2 熱処理の促進作用

メタン発酵に及ぼす熱処理の促進効果を明らかにするために、熱処理および嫌気性消化による物質存在形態の変化をCOD物質収支でTable 5に示した。まず、熱処理だけによる影響に注目してみると、対照系汚泥において有機物の92.1%が固形物であるのに対して、熱処理汚泥には固形物（VSS）の分解に伴い、SVS（溶解性タンパク質、炭水化物および脂質）とVFAが増えてきて、175°C系の場合では固形物44.8%、SVS

Fig. 8 Effect of thermal pretreatment on anaerobic biodegradation of proteins, carbohydrates and lipids in waste activated sludge

Table 5 COD material balance (Unit: %)

Thermal pretreatment temperature	Retention time (days)	Particulates (VSS)	Soluble organic material			Gas (CH ₄)	Recovery
			SVS ^{a)}	VFA	Others ^{b)}		
Control	Substrate	92.1	5.0	1.1	1.8	0	100.0
	0.5	83.6	4.1	0.8	2.0	2.8	93.3
	3.0	75.8	3.7	0.6	2.0	14.8	96.9
	3.0	69.1	3.8	0.6	2.2	15.3	91.0
	5.0	65.0	4.3	0.3	2.1	21.1	92.8
120°C	Substrate	56.3	26.9	8.6	8.2	0	100.0
	1.5	48.2	16.2	2.2	4.1	26.6	97.3
	3.0	50.5	10.9	0.9	2.1	30.8	95.2
	5.0	38.6	10.6	0.5	0.6	32.9	83.2
	10.0	39.3	8.1	0.2	1.0	38.3	87.0
150°C	Substrate	61.5	27.1	8.2	3.2	0	100.0
	1.5	57.2	13.3	1.6	5.6	29.9	107.6
	3.0	42.2	8.9	0.6	1.7	35.8	89.2
	5.0	38.4	7.7	0.2	1.6	41.1	89.0
	10.0	39.5	5.6	0.2	1.0	42.7	89.1
170°C	Substrate	50.3	29.0	12.9	7.8	0	100.0
	1.5	25.0	11.5	1.3	4.5	33.8	76.1
	3.0	23.0	9.4	0.6	3.0	39.1	75.1
	5.0	24.8	8.6	0.4	1.9	44.0	79.7
	10.0	25.6	7.9	0.1	2.3	45.2	82.4
175°C	Substrate	44.8	30.0	12.0	13.1	0	100.0
	1.5	35.7	12.1	1.2	6.3	32.3	87.6
	3.0	34.4	9.7	0.4	2.7	33.6	80.8
	5.0	29.5	8.9	0.3	2.3	42.5	83.5
	10.0	34.5	6.7	0.1	3.4	41.7	86.4

a), SVS = soluble protein + soluble carbohydrate + soluble lipid

b), Others = soluble COD - VFA - SVS

30.0%, VFA 12.0% およびその他 (Others 13.1%) になった。このデータは熱処理によって固形有機物が可溶化されただけでなく、その一部分がさらに VFA およびその他の低分子有機物まで分解されたことを示唆している。これより、熱処理によって難分解性の固形物がメタン発酵しやすい物質に変質されることが分かる。嫌気性消化においては上記の熱処理汚泥に含まれる VSS がさらに分解され、170°C および 175°C 熱処理・5 日消化の場合、未分解の VSS はトータル COD の 30% 以下になり、対照系に比較して VSS の分解率は 35% 程度向上した。また、加水分解されて生成した溶解性有機物は滞留時間の増加に伴い、徐々に除去され、大部分がガス相へ移行する。その結果、熱処理した系ではメタンガスの回収率は著しく増加し、滞留時間 5 日の条件で比較すると、対照系の 21.1% に対して、120°C, 150°C, 170°C および 175°C 熱処理の系において

それぞれ 32.9%, 41.1%, 44.0% および 42.5% であった。このように、前熱処理は余剰汚泥の分解率およびメタン回収率の向上に対して有効な方法であり、その促進効果は以下の 3 つの作用によるものと考えられる。

- (1) 熱処理に伴う固形有機物の可溶化,
- (2) 熱処理に伴う低分子および VFA などのメタン発酵しやすい有機物の生成,
- (3) 熱変性による固形有機物の嫌氣的加水分解率の向上。

4.3 最適熱処理条件

嫌気性消化に及ぼす熱処理時間の影響については、熱処理による汚泥の可溶化反応は 30 分ではほぼ平衡になることとそれ以上熱処理時間を増やしてもガス生成量の増加が少ないことから、30 分で妥当と考えられた。本研究の回分実験 (Fig. 4) によれば、熱処理の時間が

Fig. 9 Optimum thermal pretreatment temperature for increase anaerobic degradation of waste activated sludge by this and another studies

長ければ長いほど、消化ガス生成量の増加率が若干高くなる傾向が見られる。熱処理温度の影響については本研究ではまず62°C~175°Cの温度範囲にわたる回分実験 (Fig. 4) により150°C前後に最適温度が存在することを予想した上で、120°C、150°C、170°Cおよび175°Cの条件についてさらに連続実験を加え、嫌気性消化を促進するための最適熱処理温度を検討した。Fig. 5およびTable 2に示したように、有機物分解率およびメタンガス生成量を向上させる最適熱処理温度は170°Cであることが分かる。また、その他の研究者の結果と比較するために、本研究および今まで報告されたデータをFig. 9にまとめた。これによれば、各研究者の用いた汚泥および消化時間がそれぞれ異なるため、データのばらつきがあるものの、170°C前後で有機物分解率は一番高い点において一致した。

4.4 嫌気性消化における滞留時間の影響

嫌気性消化の各滞留時間においてVFAがほとんど蓄積せず投入CODの2.2%以下 (Table 5) になっている。これをメタンガスの回収率およびTable 3に示したメタン菌の生菌数と関連してみれば、生成したVFAが速やかにメタンまで分解されたことが分かる。それゆえ、熱処理によって可溶性反応が促進されたものの、汚泥の主成分がタンパク質と脂質であり、酸発酵しやすい炭水化物が少ないため、酸生成段階が律速段階になっていると思われる。嫌気性消化における汚泥の分解率およびガス生成に及ぼす滞留時間の影

響についてはFig. 5~8およびTable 2~3によれば5日以下の条件において有機物の分解率とメタン生成量が滞留時間の増大に伴って増大するが、5日と10日の間には余り差が認められなかった。このことは熱処理汚泥に含まれた分解可能性有機物が5日の滞留時間でほとんど分解されたことを示唆している。加えて、COD除去率が高かったこと、メタン菌の生菌数が多かったこと、メタン発酵が十分行われたこと、などの結果から判断して、150~175°Cで熱処理した余剰活性汚泥に対しては消化時間は10日以下に短縮することが可能である。

5. 結 論

本研究により得られた主な結果および結論は以下のようまとめられる。

- 1) 余剰活性汚泥の嫌気性消化に及ぼす熱処理の促進効果は顕著であり、そのメカニズムが①熱処理に伴う有機物の可溶化、②熱処理に伴うVFAおよびその他のメタン発酵しやすい有機物の生成、③熱変性による固形物の加水分解率の向上の3つにまとめられる。熱処理の結果、有機物分解率とメタンガスの回収率が向上されただけでなく、嫌気性消化の滞留時間を10日以下に短縮することが可能である。
- 2) 汚泥の可溶化率は熱処理温度の上昇に伴って増加するのに対して、嫌気性消化における有機物の除去およびメタンガス生成に及ぼす熱処理温度の影響については最適温度が存在する。
- 3) TP/ADプロセスの最適運転条件は有機物の除去率およびガス生成量から判断すれば、熱処理が時間60分、温度170°Cであり、嫌気性消化時間が5~10日である。この条件においてCOD除去率およびガス生成量はそれぞれ約60%および223~235mL・g⁻¹CODであり、対照系より倍増する。
- 4) 汚泥の嫌気性消化におけるメタン菌の生菌数は10⁷~10⁸No・mL⁻¹あるいは10⁹~10¹¹No・g⁻¹VSSであり、その分布が滞留時間に影響される。滞留時間が3日以上になれば、メタン菌は10⁸No・mL⁻¹まで増殖することが可能である。
- 5) 熱処理した余剰活性汚泥の嫌気性消化においても、基質の大部分がタンパク質と脂質であるため、律速段階がメタン生成段階ではなく、酸生成相にある。よって、熱処理した汚泥に対してさらに二相分離を行う必要はなく、むしろTP/ADプロセスを熱処理により酸生成反応の促進が期待できる酸生成相+メタン生成相との改良式二相消化プロセスに見直した方が適切と考えられる。
- 6) 熱処理による余剰汚泥の各成分の嫌気的分解率の

向上は可溶化率と同じく、炭水化物>タンパク質>脂質の順で大きい。

7) TP/AD プロセスの脱離液の有機物濃度は通常の消化槽より高くなるが、滞留時間が5日以上になれば、流入 COD 濃度の10%以下になることが可能である。

謝辞：本研究を行うにあたり、汚泥採取の面で御協力頂いた仙台市下水処理場の皆様に深く謝意を表します。また、実験を行うにあたり、御尽力下さった東北大学工学部土木工学科学生足利伸行君に心から感謝致します。（原稿受理 昭和63年10月13日）

引用文献

- 1) Noike, T., Endo, G., Chang, J., Yaguchi, J. and Matsumoto, J. (1985) Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion, *Biotechnology and Bioengineering*, **27**, 1482-1489.
- 2) 李玉友, 野池達也 (1987) 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, 水質汚濁研究, **10**, 729-740.
- 3) Eastman, J.A. and Ferguson, J.F. (1981) Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Journal of water pollution control federation*, **53**, 352-366.
- 4) 山内徹 (1982) 下水余剰汚泥・嫌気性消化の前処理の研究, 第18回衛生工学研究討論会講演論文集, **18**, 184-189.
- 5) 佐藤和明, 館山祐清 (1982) 熱処理汚泥の嫌気性消化に関する研究, 第18回衛生工学研究討論会講演集, **18**, 176-181.
- 6) 清水達雄, 岡村享, 釜沢正実, 那須義和 (1986) 嫌気性消化による汚泥処理の効率化—汚泥の可溶化の効果—, 土木学会第41回年次学術講演会講演集, II-458, 915-916.
- 7) R.B. Brooks, B.Sc., M.Sc., Grad.I.Chem.E. (1968) Heat treatment of activated sludge, *Water Pollution Control*, **67**, 592-601.
- 8) R.B. Brooks, B.Sc., M.Sc., Grad.I.Chem.E. (1970) Heat treatment of sewage sludge, *Water Pollution Control*, **69**, 92-99.
- 9) Everett, J.G. (1972) Dewatering of wastewater sludge by heat treatment, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **44**, 93-100.
- 10) 土木学会 (1972) 下水汚泥の処理・処分および利用に関する研究報告書.
- 11) Haug, R.T. (1977) Sludge processing to optimize digestibility and energy production, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **49**, 1713-1721.
- 12) Haug, R.T. (1978) Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludge, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **50**, 73-85.
- 13) Haug, R.T., LeBrun, T.J. and Tortorici, L.D. (1983) Thermal pretreatment of sludges—a field demonstration, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **55**, 23-24.
- 14) Stuckey, D.C. and McCarty, P.L. (1984) The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge, *Water Research*, **18**, 1343-1353.
- 15) 平岡正勝, 武田信生, 酒井伸一, 北井克彦, 小林信博 (1986) 熱変性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, **264**, 38-49.
- 16) 日本細菌学会教育委員会編 (1982) 嫌気性菌の分離と同定法, 菜根出版, 東京.
- 17) Balch, W.E., Fox, G.E., Magrum, L.J., Woese, C.R. and Wolfe, R.S. (1979) Methanogens: Reevaluation of unique biological group, *Microbiological Reviews*, **43**, 260-296.
- 18) 古賀洋介, 森井宏幸, 西原正照 (1987) メタン生成細菌の分離・培養法の実践, 発酵工学, **65**, 419-430.
- 19) 李玉友, 足利伸行, 野池達也 (1988) 汚泥の嫌気性消化におけるメタン菌およびその活性の定量, 土木学会東北支部技術研究発表会, 240-241.
- 20) Braun, M., Schobert, S. and Gottschalk, G. (1979) Enumeration of bacteria forming acetate from H₂ and CO₂ in anaerobic habitats, *Archives of microbiology*, **120**, 201-204.
- 21) Mackie, R.I. and Bryant, M.P. (1981) Metabolic activity of fatty acid oxidizing and the contribution of acetate, propionate, butyrate, and CO₂ to methanogenesis in cattle waste at 40 and 60°C, *Applied and Environmental Microbiology*, **41**, 1363-1373.
- 22) 日本下水道協会 (1974) 下水道試験法.
- 23) Herbert, D., Phipps, P.J. and Strange, R.E. (1971) Chemical analysis of microbial cells, *Academic Press*, London and New York, **53**, 210.
- 24) 菅原潔, 副島正美 (1982) 蛋白質の定量法, 95-131, 学会出版センター, 東京.
- 25) 日本生化学会編 (1974) 生化学実験講座 3, 脂質の化学, 7-15, 東京化学同人, 東京.
- 26) 李玉友, 野池達也 (1988) 余剰汚泥の嫌気性消化に対する前熱処理の促進効果, 第25回下水道研究発表会講演集, 478-480, 日本下水道協会.
- 27) 王偉, 平岡正勝, 武田信生, 酒井伸一, 後藤茂, 岡島重伸 (1988) 嫌気性消化プロセスの前処理とする下水汚泥の熱処理に関する研究—汚泥固形物の可溶化反応を中心として—, 衛生工学研究論文集, **24**, 41-51.
- 28) Zeikus, J.G. (1980) Microbial populations in digesters, *Anaerobic digestion*, Applied Science Publishers Ltd 1980, 61-67.
- 29) Yoda, M., Kitagawa, M. and Miyaji, Y. (1987) Long term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria for acetate in anaerobic biofilm, *Water Research*, **21**, 1547-1556.
- 30) 銭鋒澍, 関航編著 (1986) 沼気発酵微生物学, 浙江科学技术出版社, 中国杭州.
- 31) 王偉, 平岡正勝, 武田信生 (1985) 熱変性メタン発酵プロセスに関する研究, 土木学会第40回年次学術講演会講演概要集第2部, 725-726.

余剰活性汚泥の嫌気性消化に及ぼす前熱処理と滞留時間の影響

李 玉友* 野池 達也*

* 東北大学工学部土木工学科

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.2 (1989) pp.112~121〉

余剰活性汚泥の嫌気性分解特性に及ぼす前熱処理の促進効果の解明および TP/AD プロセスの最適化を図るために、62~175℃での熱処理実験と35±1℃での回分および連続式嫌気性消化実験を通じて、余剰汚泥の嫌気的分解に及ぼす熱処理条件と消化時間の影響を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。1) 熱処理に伴う汚泥の可溶化、低分子化および固形有機物の熱変性によって、余剰活性汚泥の嫌気的分解率と消化ガス生成量が向上されただけでなく、消化時間も10日以下に短縮できる。2) 嫌気性消化の効率化のための最適熱処理条件は温度170℃前後、時間60分程度である。この条件では消化時間5~10日における COD 除去率およびガス生成量はそれぞれ60%および223~235ml・g⁻¹COD であり、対照系より倍増する。3) 汚泥の各成分の分解に対する熱処理の促進効果は炭水化物>たんぱく質>脂質の順で大きい。4) 滞留時間1.5~10日の汚泥消化槽におけるメタン菌数は10⁷~10⁸No・ml⁻¹である。

制限曝気式回分活性汚泥法による豚舎汚水中の窒素の除去

長田 隆* 羽賀 清典** 原田 靖生***

* 農林水産省畜産試験場飼養技術部環境整備第一研究室 ** 農林水産省農業環境技術研究所資材動態部肥料動態科廃棄物利用研究室 *** 農林水産省農業環境技術研究所環境資源部土壌管理科土壌生化学研究室

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.2 (1989) pp.122~130〉

制限曝気式回分活性汚泥法による豚舎汚水中の窒素・リンの除去について検討した。投入汚水の水質は BOD:T-N:PO₄-P=100:33:4 であった。試験は BOD 容積負荷0.25および0.50 kg・m⁻³・d⁻¹について、従来法である無制限曝気区 (NLAP)、汚水投入後曝気を13時間および8時間制限する制限曝気区 (LAP-13およびLAP-8)の3つの区の処理効果を比較検討した。LAPのBODとTOCの処理効果はNLAPと同様に良好で、試験区間で差異はなかった。窒素の除去率は、BOD容積負荷0.50 kg・m⁻³・d⁻¹の場合、NLAPが19.2%であるのに対しLAP-13では52.4%、LAP-8では53.9%と高かった。1日の処理過程における各種成分の変化を経時的に測定した結果、LAP-13は幾分曝気不足と考えられる。また、窒素の除去率を向上させるためには、硝酸化成を効率よく進行させることが必要と考えられる。