

群馬大学工学部 正会員 ○黒田 正和
群馬大学工学部 正会員 神原 豊

1. まえがき 嫌気性消化のガス発酵過程において揮発酸からメタンへの分解については種々報告されている。本研究は、先に報告した酢酸、プロピオン酸および酪酸からのメタン発生速度をもとに、これら酸のメタンへの分解経路について速度論的見地からの検討を行なったものである。

2. 実験装置および方法 馴養槽の概略および操作条件をそれぞれFig.1およびTable 1に示した。供給生汚泥として畜産廃棄物（生豚糞）を用い、桐生市衛生センターより得た消化汚泥を充分（1年以上）馴致させた。Fig.2は回分発酵槽の概略を示した図である。回分発酵槽は馴養槽排出汚泥を種汚泥として用い行なった。実験手順に関しては前回の報告と同様であるので省略する。

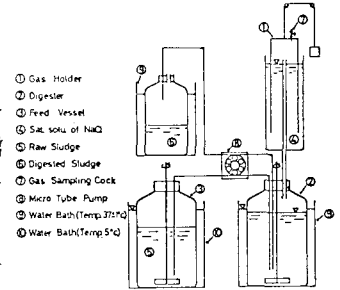


Fig. 1 馴養槽

3. 揮発酸の分解経路 一般的に酢酸の分解は、菌体収率 $Y_{X/Ace}$ 、メタン収率 $Y_{CH_4/Ace}$ とすると Egs. (1) に従うとされている。 $Ace \rightarrow Y_{X/Ace} \cdot X + Y_{CH_4/Ace} \cdot CH_4 + Y_{CO_2/Ace} \cdot CO_2$... (1)

プロピオン酸および酪酸からメタンへの分解は酢酸を経由することが報告されており、これら各酸から酢酸への転化率を $Y_{Ace/pr}$ 、 $Y_{Ace/bu}$ とすると Egs. (2)(3) となる。

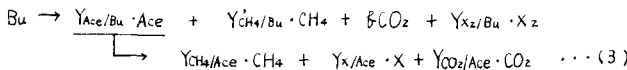
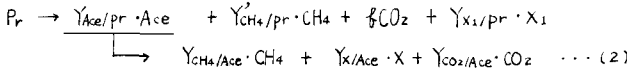


Table 1 操作条件

	Raw Sludge (livestock excreta)	Digested Sludge
TS (g/l)	50.	30.
Volatile Acid		
Ace Conc (g/l)	2.5	0.5
Pr Conc (g/l)	0.8	0.1
Bu Conc (g/l)	0.8	0.1
Element Analysis		
C (%)	41.78	33.2
H (%)	5.58	4.23
N (%)	4.96	3.67
Ash (%)	20	39.7
Gas Production	6.3 ~ 7.0 (l-gas/day)	4.2 ~ 4.6 (l-gas/day)
Digester Volume	V = 7.0 (l)	
Feed Rate	F = 0.35 (l/day)	

4. ガス発酵過程の基礎式 酢酸、プロピオン酸、酪酸の各酸を基質として回分発酵を行なった場合の各酸濃度変化は、それぞれ Egs. (4), (5), (6) となる。

$$\frac{dC_{Ace}}{dt} = -R_{Ace}(C_{Ace}) \quad \left| \quad \frac{dC_{pr}}{dt} = -R_{pr}(C_{pr}) \right. \quad \left| \quad \frac{dC_{bu}}{dt} = -R_{bu}(C_{bu}) \right. \dots (4)$$

$$\frac{dC_{Ace}}{dt} = Y_{Ace/pr} \cdot R_{pr}(C_{pr}) - R_{Ace}(C_{Ace}) \quad \left| \quad \frac{dC_{Ace}}{dt} = Y_{Ace/bu} \cdot R_{bu}(C_{bu}) - R_{Ace}(C_{Ace}) \right. \dots (5)$$

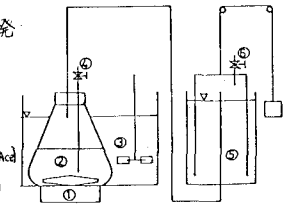


Fig. 2 回分発酵槽

ここで $R_{Ace}(C_{Ace})$, $R_{pr}(C_{pr})$, $R_{bu}(C_{bu})$ は、それぞれ酢酸、プロピオン酸、酪酸の分解速度である。いま、各酸分解菌を Mahr, Heuke Lekian²⁾らの報告により酢酸、酪酸分解菌 X_A とプロピオン酸分解菌 X_{pr} とに分け、また各菌体の死滅速度を R_d とすると各菌体の濃度変化は、それぞれ Egs. (7), (8) となる。

$$\frac{dC_{X_A}}{dt} = \mu_{X_A} \cdot C_{X_A} - R_d(C_{X_A}) \dots (7)$$

$$\frac{dC_{X_{pr}}}{dt} = \mu_{X_{pr}} \cdot C_{X_{pr}} - R_d(C_{X_{pr}}) \dots (8)$$

ここで $\mu_{X_A} \cdot C_{X_A}$, $\mu_{X_{pr}} \cdot C_{X_{pr}}$ は、それぞれ菌体 X_A および X_{pr} の増殖速度であり、増殖速度に比べて死滅速度 R_d は無視出来ると仮定すると、馴養槽における物質収支より Egs. (9), (10) を得る。

$$\frac{dC_{X_A}}{dt} = \frac{C_{X_A} | digester \cdot (R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{bu}(C_{bu}))}{[R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{bu}(C_{bu}) \cdot \bar{\theta}] | digester} \dots (9)$$

$$\frac{dC_{X_{pr}}}{dt} = \frac{C_{X_{pr}} | digester \cdot R_{pr}(C_{pr})}{[R_{pr}(C_{pr}) \cdot \bar{\theta}] | digester} \dots (10)$$

ここで $| digester |$ は、馴養槽における各値を示し、 $\bar{\theta}$ は平均滞留時間である。

5. 実験結果および考察 Fig. 3 は、酢酸を単一基質として回分発酵を行なった場合の発酵日数に対する酸濃度変化を示した図である。同様に Figs. (4), (5) は、それぞれプロピオン酸、酪酸に対して示した図である。プロピオン酸の場合、発酵後期に酢酸が検知されプロピオン酸の一部は酢酸を経由して分解されていると考えられるが、発酵初期に酢酸の蓄積がみられないことから酢酸への転化量は非常に小さいように思われる。

酢酸を発酵させた場合(Fig.5)酢酸の消費につれてかなりの酢酸が生成されていることがわかる。

以上酸濃度変化の結果より初期酸分解速度を求め、Lineweaver-Burk plotした図がFig.6である。なお比較のためメタン発生速度をBuswellの式に基づき酸分解速度に換算し求めた値をあわせて示した。酢酸の場合、酸濃度変化より直接求めた酸分解速度 R_{Bu} は、メタン発生速度より換算し求めた値に比べ、1.8倍程度大きい値となっている。これは、酢酸の分解が酢酸を経由するためであると考えられ、酢酸1molから酢酸1molが生成されるとするとEq.(11)に示すように両者はほぼ一致する。

$$R_{Bu} = \frac{(Y_{CH_4/Bu})_{Buswell}}{Y_{CH_4/Bu}} \times R'_{Bu} = \frac{2.5}{1.5} R'_{Bu} \dots (11)$$

6. 酸分解経路の速度論的検討

Figs.7,8,9は、各酸を回分発酵させた場合の槽内酸濃度およびメタン発生量に対する実測値とEqs.(4)~(6), (9), (10)による計算値を比較し示した結果である。なお、計算に用いたデータもTable2に総括し示した。

Fig.7は酢酸についての結果で、図中の一点鎖線は、菌体の増殖量が無視出来ると仮定した場合の計算結果である。図からわかるように増殖量を考慮することにより、実測値と計算値はよりよく一致することがわかる。

Fig.8は、プロピオン酸についての結果で、図中の点線は、プロピオン酸から酢酸への転化率 $Y_{Ac/pr} = 1.0$ (mol/mol)、実線は $Y_{Ac/pr} = 0$ とした場合の計算結果である。 $Y_{Ac/pr} = 0$ とした場合、実測値と計算値はほぼ一致している。

Fig.9は、酪酸の場合で、図中の点線は、酢酸分解菌と酪酸分解菌が異なるとした場合である。また図中の実線は、酪酸から酢酸への転化率 $Y_{Ac/Bu} = 1.0$ (mol/mol)とした場合であり、一点鎖線は、 $Y_{Ac/Bu} = 2.0$ とした場合の計算結果である。図からわかるように $Y_{Ac/Bu} = 1.0$ とした場合、実測値と計算値はよく一致している。

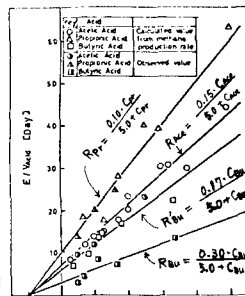
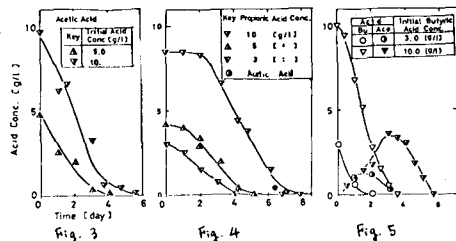
Fig.10は、混合酸に対する結果で、プロピオン酸は他の酸の消費より若干おくれる傾向がみられるが、各酸濃度変化およびメタン発生量の実測値と計算値はほぼ一致している。

7. まとめ

速度論的見地から酸分解経路について検討を行なった。プロピオン酸からのメタン発生は、一部酢酸を経由するが、その転化量は非常に小さく $Y_{Ac/pr} = 0$ とした場合の計算結果とほぼ一致する。酪酸から酢酸への転化率は、 $Y_{Ac/Bu} = 1$ (mol/mol)とすると槽内酢酸濃度変化および発生メタン量に対する実測値と計算値はほぼ一致することがわかった。

参考文献]

- 1) 黒田, 榊原ら ; 土木学会第35回年会講演集(1979)
- 2) Heuke Lekian ; Biological Treatment of Sewage and Industrial Treatment (1959)



Acid/A	Bioester	= 0.33 (wt/wt)
Y _{Ac/Ac}	Bioester	= 0.4 (wt/wt)
Y _{pr/Ac}	Bioester	= 0.3 (wt/wt)
Y _{Bu/Ac}	Bioester	= 0.1 (wt/wt)
E _{Ac(Ac)}	Bioester	= 20.8*25/30 (a/l)
E _{pr(Ac)}	Bioester	= 10.8*25/30 (a/l)
E _{Bu(Ac)}	Bioester	= 5.18*25/30 (a/l)
E _{Ac(Bu)}	Bioester	= 2.28*25/30 (a/l)
E _{pr(Bu)}	Bioester	= 13.1*25/30 (a/l)
T _{CH₄/Ac}		= 0.95 (mol/mol)
T _{CH₄/Ac}		= 0.97/4
Y _{CH₄/pr}		= 1.5 (mol/mol)
Y _{Ac/pr}		= 3.0 (mol/mol)

Fig.6 Lineweaver-Burk plot

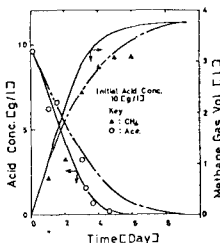


Fig.7 酢酸からのメタン発生

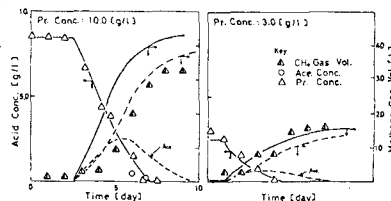


Fig.8 プロピオン酸からのメタン発生

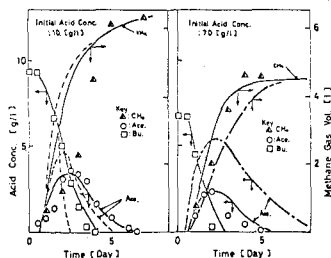


Fig.9 酪酸からのメタン発生

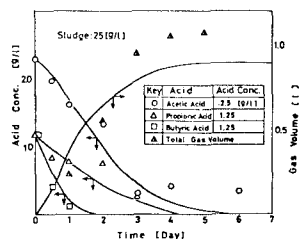


Fig.10 混合酸からのメタン発生