

群馬大学工学部 正会員 黒田 正和
群馬大学工学部 正会員 ○榊原 豊

1. まえがき 現在、集団飼育化に伴い環境汚染問題が多発するようになった畜産廃棄物を有効利用する見地から嫌気性消化処理が注目されている。筆者らは先に畜産廃棄物の嫌気性消化処理の速度論的解析を目的としてガス発酵については酢酸、プロピオン酸、酪酸からのメタン発生速度について報告している。

本研究は、酸発酵過程における生成酸収率（酸組成）および酸生成速度について検討を行なったものである。

2. 実験方法 実験は、畜産廃棄物（豚糞）で充分馴致した消化汚泥を種汚泥とし、生活泥を基質として回分発酵を行なわせ、発酵中の槽内VS濃度、揮発酸濃度およびメタン発生量を測定することにより生活泥からの生成酸収率および酸生成速度について検討を行なった。

3. 回分発酵槽の基礎式

生活泥中の可分解有機物（基質）Sのi成分をSiとすると、Sおよび酸生成菌Xsの濃度変化は、

Eqs. (1), (2)となる。ここで $\mu_{Xs} \cdot C_{Xs}$ は、菌体Xsの増殖速度であり、種汚泥に対する物質収支よりEq. (3)を得る。Eq. (3)中、 $C_{S_{i0}}$ は馴養槽供給生活泥中のSi濃度であり、 C_{Si} は馴養槽内におけるSi濃度である。

回分発酵槽内の酢酸、プロピオン酸、酪酸の濃度変化は、Eqs. (4)~(6)となる。なお基質Siから各酸への転化率は、近似的に等しいと仮定し、Eqs. (4)~(6)を変形すると各酸生成速度は、それぞれEqs. (7)~(9)となる。

$$\frac{dC_S}{dt} = -\sum R_S(C_{Si}) \quad \dots (1)$$

$$\frac{dC_{Xs}}{dt} = \mu_{Xs} \cdot C_{Xs} - R_D(C_{Xs}) \quad \dots (2)$$

$$\mu_{Xs} \cdot C_{Xs} = \frac{C_{Xs} \text{ digester} \cdot \sum R_S(C_{Si})}{[\sum (C_{S_{i0}} - C_{Si})] \text{ digester}} \quad \dots (3)$$

$$\frac{dC_{\text{Acce}}}{dt} = \sum [R_S(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Acce}/Si}] - R_{\text{Acce}}(C_{\text{Acce}}) + R_{\text{Bu}}(C_{\text{Bu}}) \cdot Y_{\text{Acce}/\text{Bu}} \quad \dots (4)$$

$$\frac{dC_{\text{Cpr}}}{dt} = \sum [R_S(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Cpr}/Si}] - R_{\text{Cpr}}(C_{\text{Cpr}}) \quad \dots (5)$$

$$\frac{dC_{\text{Bu}}}{dt} = \sum [R_S(C_{Si}) \cdot Y_{\text{Bu}/Si}] - R_{\text{Bu}}(C_{\text{Bu}}) \quad \dots (6)$$

$$Y_{\text{Acce}/S} \cdot \sum R_S(C_{Si}) = \frac{dC_{\text{Acce}}}{dt} + R_{\text{Acce}}(C_{\text{Acce}}) - R_{\text{Bu}}(C_{\text{Bu}}) \cdot Y_{\text{Acce}/\text{Bu}} \quad \dots (7)$$

$$Y_{\text{Cpr}/S} \cdot \sum R_S(C_{Si}) = \frac{dC_{\text{Cpr}}}{dt} + R_{\text{Cpr}}(C_{\text{Cpr}}) \quad \dots (8)$$

$$Y_{\text{Bu}/S} \cdot \sum R_S(C_{Si}) = \frac{dC_{\text{Bu}}}{dt} + R_{\text{Bu}}(C_{\text{Bu}}) \quad \dots (9)$$

4. 実験結果および考察 Fig. 1 に 生活泥濃度 23(gvs/l) 消化汚泥濃度 $E = 25(\text{g/l})$ として回分発酵させた場合の槽内VS濃度変化、メタン発生量および槽内揮発酸濃度変化を示した。初期VS濃度に対するVS減少率は、52%程度である。初期生活泥濃度を種々変化させ同様な実験を行なった結果をTable-1に示した。表より生活泥中の有機物可分解率は、60%程度の値であることがわかる。

Fig. 2は、ガス発酵を抑制して同様な実験を行なった結果である。槽内VS濃度の減少につれて揮発酸が蓄積していくことがわかり、初期生活泥濃度に対する酸収率は、44%程度である、種々の条件の下での酸収率をTable-2に示した。表より酸収率は、43%程度である。

Table-1, 2より、可分解有機物より酸が生成される割合は、本実験範囲では平均0.73 [wt/wt]であった。

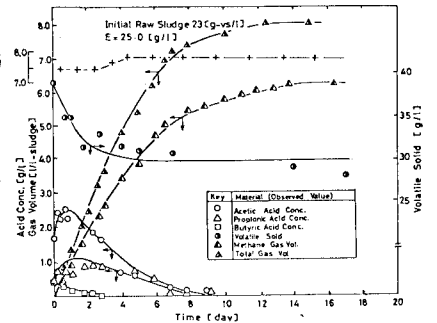


Fig. 1 生活泥の回分発酵

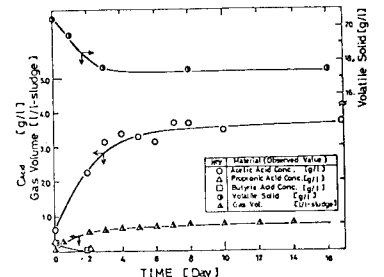


Fig. 2 生活泥からの酸生成

Table-1 有機物可分解率

Run Number	Initial Raw Sludge VS(g/l)	Degraded VS(g/l)	Conversion (wt/wt)
Run 1	5.8	3.5	0.60
Run 5	5.25	3.5	0.67
Run 6	11.25	6.5	0.58
Run 7	23	12	0.52
Average			0.58

Table-2 生活泥からの酸収率

Run Number	Initial Raw Sludge VS(g/l)	Accumulated Acid Conc. (g/l)	Acid Conversion (wt/wt)
Run 1	5.8	2.6	0.44
Run 2	12.1	6.0	0.55
Run 3	15.5	6.5	0.42
Run 4	26.0	9.0	0.35
Average			0.43

Fig. 3は、回分発酵期間中の槽内揮発酸濃度の実測値より、生活泥から各酸への転化量、及び酸からメタンへの転化量を計算し示した図である。計算に用いたデータは、Table-3に示した。表中、()内の数値は計算結果である。

図からわかるように、生成酸から推定したVS減少と槽内VS濃度変化との傾向、並びに発生メタン量に対する計算値と実測値との傾向はよく一致しており、メタンまで分解される有機物の大半は、酢酸、プロピオン酸、酪酸を経由することが推察される。なお、計算値に比べ実測値が20~30%程度大きい値となるのは酸経由以外(例えばH₂等)からメタンが生成されることによるものと思われる。

生活泥からの各酸生成率は、 $Y_{Ac/S} = 0.6$ (wt/wt), $Y_{Pr/S} = 0.3$, $Y_{Bu/S} = 0.1$ 程度の値となった。

Fig. 4は、発酵任意時間における可分解有機物濃度と有機物分解速度とをLineweaver-Burk plotした図である。ここでE*は、種消化汚泥濃度をEq.(3)に従って補正した値である。図からわかるように、プロピオン酸の濃度変化より求めた分解速度(Eq.(8))は、他の酸濃度変化より求めた値より大きくなる傾向があるが、各酸から求めた分解速度は、ほぼ一致している。図中上部——○——で示した線は、 $C_s = 12$ (g/l)における槽内VS濃度変化の実測値である。図からわかるようにVS減少が50%程度以上になると生活泥分解速度の逆数と可分解有機物濃度の逆数は、ほぼ直線関係にあることがわかる。また発酵初期の分解速度は、発酵後期のそれと比較して7倍程度大きい値となっている。

いま、生活泥中の可分解有機物を易分解性物質S₁と難分解性物質S₂とに大別すると発酵初期の分解速度より、S₁の分解速度はEq.(10)のように求まる。またS₂に対する分解速度は、発酵後期の分解速度よりEq.(11)のように求まる。

$$R_s(C_{S1}) = \frac{0.33 \cdot E \cdot C_{S1}}{10 \cdot Y + C_{S1}} \quad [g/l \cdot day] \quad \dots (10)$$

$$R_s(C_{S2}) = \frac{0.054 \cdot E \cdot C_{S2}}{10 \cdot Y + C_{S2}} \quad [g/l \cdot day] \quad \dots (11)$$

ここでYは、有機物S中のS₁の割合であり、 $Y = C_{S1}/C_S$ である。

Table-4は、生活泥のBOD、COD値と生活泥上澄液中のBOD、COD値とを比較示したものである。いま、生活泥中の易溶化成分をS₁、懸濁成分をS₂と考えると $Y = 0.3 \sim 0.5$ 程度の値となる。

Fig. 5は、初期種消化汚泥の濃度 $E = 6.18$ (g/l)一定として、生活泥濃度を種々変化させた場合のガス発生量に対するシミュレーション結果である。なお、計算に用いたデータをTable-5に統括して示した。図からわかるように計算値と実測値とは極めてよく一致していることがわかる。

5. まとめ メタンまで分解される生活泥の大半は、酢酸、プロピオン酸、酪酸を経由するが、20~30%は他の経路で生成されると思われる。生活泥から生成される各揮発酸は、酢酸が主で全体の60%程度を占め、次いでプロピオン酸(30%)、酪酸(10%)の順となった。

回分発酵中の揮発酸濃度変化より、生活泥からの酸生成速度及び生活泥分解速度を求めた。

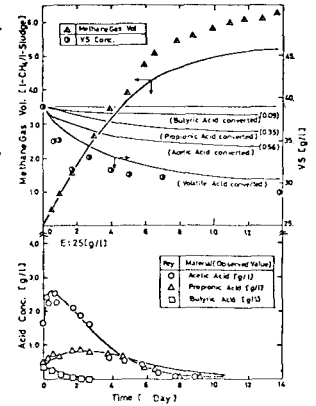


Fig. 3 生活泥分解速度の推定

Table-3

$Y_{Acid/S}$	Idigester = 0.73	(wt/wt)
$R_g(C_{S1})$	Idigester = 20*25/30	(g/l)
$Y_{CH_4/Ace}$	= 0.95	(mol/mol)
$Y_{CH_4/Pr}$	= 0.90*7/4	(mol/mol)
$Y_{CH_4/Bu}$	= 1.5	(mol/mol)
$Y_{Acid/Bu}$	= 1.0	(mol/mol)
$Y_{Acid/Acid}$	Idigester = 0.56	(wt/wt)
$Y_{Pr/Acid}$	Idigester = 0.34	(wt/wt)
$Y_{Bu/Acid}$	Idigester = 0.10	(wt/wt)
$R_g(C_{S2})$	Idigester = 12.7*25/30	(g/l)
$R_g(C_{Pr})$	Idigester = 5.88*25/30	(g/l)
$R_g(C_{Bu})$	Idigester = 0.78	(wt/wt)

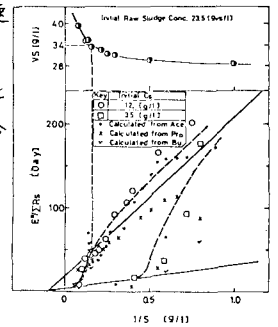


Fig. 4 Lineweaver-Burk plot

Table-5

$Y_{Acid/S}$	Idigester = 0.73	(wt/wt)
$Y_{Acid/Acid}$	Idigester = 0.4	(wt/wt)
$Y_{Pr/Acid}$	Idigester = 0.3	(wt/wt)
$Y_{Bu/Acid}$	Idigester = 0.1	(wt/wt)
$R_g(C_{S1})$	Idigester = 20*25/30	(g/l)
$R_g(C_{S2})$	Idigester = 13.1*25/30	(g/l)
$R_g(C_{Pr})$	Idigester = 5.18*25/30	(g/l)
$Y_{CH_4/Ace}$	= 0.95	(mol/mol)
$Y_{CH_4/Pr}$	= 0.9*7/4	(mol/mol)
$Y_{CH_4/Bu}$	= 1.5	(mol/mol)
$Y_{Acid/Bu}$	= 1.0	(mol/mol)

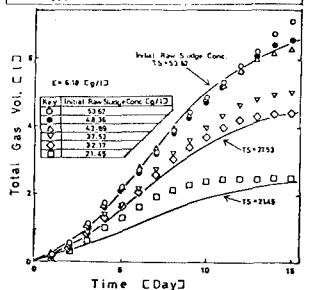


Fig. 5 ガス発生量に対するシミュレーション