

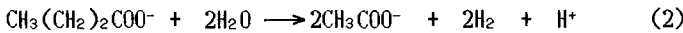
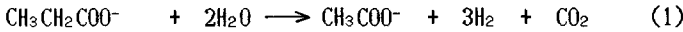
II-424 固定生物膜メタン発酵槽の有機酸除去機構

— 酢酸分解を促進する因子について —

北海道大学 正 井上 雄三 正 神山 桂一

1. はじめに 筆者らは、下废水の嫌気性処理法として二相システムを提案するなかで¹⁾、混合有機酸の除去のモデル化を進めてきた²⁾。しかし、シミュレーションを行ってみると、酢酸の除去速度を一定と置くことが困難であることが示され、また混合有機酸の場合の酢酸の除去速度が単一基質の1.5倍程度増加することが明らかにされた。メタン発酵が律速となる系では、酢酸分解が律速になる場合が多いので、酢酸分解反応の促進機構の解明は、工学的にも極めて重要である。そこで、分解速度に影響を与える因子を抽出し、これらについて実験的検討を加え、若干の知見が得られたので報告する。

2. 酢酸分解反応に影響を与える因子 最大分解速度に影響を与える因子としては、一般的にはpH、温度などが挙げられるが、現在までの研究結果からこれらの操作因子が一定であっても酢酸の分解速度が増加することが明らかになった。このことは、n-酪酸において特に顕著に現れる。プロピオン酸、n-酪酸は、acetogenic bacteria によって次のように分解されることが分かっている。したがって、考えられる因子と



しては水素およびプロトンということになる。これらは、メタン生成菌にとって極めて重要な酸化還元電位(ORP)およびpHに直接関係している。本実験では水素および関連因子ORPについて実験的検討を加えた。

3. 実験方法および条件 実験 A : 混合基質による酢酸分解速度の促進機構を検討するために、酢酸(C₂)、プロピオン酸(C₃)、n-酪酸(n-C₄)およびC₂単一基質による回分除去実験を行った。馴養期間は二ヶ月以上、C₂、C₃、n-C₄混合基質(各々2000 mg/l)によって連続培養を行った。

実験 B : 水素分圧およびORPの酢酸分解速度に及ぼす影響を調べるために、図-1に示した装置を用いて実験を行った。循環ポンプのサクション部分に設けた水素ガスの注入口より、定量ポンプによって一定量の水素ガスを供給した。A、B両回分実験条件を表-1に示す。

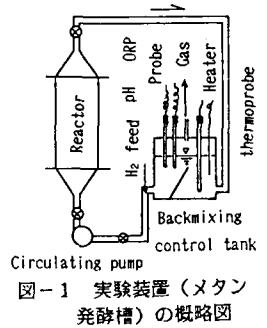


表-1 回分実験条件

	実験 A	実験 B
Circulation flow rate	40 x 10 ⁻³ m ³ /min	20 x 10 ⁻³ m ³ /min
Shape of packed material	honey comb	honey comb
Specific surface area	308 m ² /m ³	500 m ² /m ³
Temperature	35 °C	37 °C
H ₂ dosage rates	—	250 ml/h

4. 結果と考察 (1) プロピオン酸、n-酪酸による酢酸分解速度の促進効果 図-2、3、4は、各々C₂単一基質、C₂+C₃、C₂+n-C₄の回分除去実験結果の一例である。混合基質の酢酸分解速度は、C₃、C₄の等価酢酸濃度を残存酢酸濃度に加算し、全酢酸換算濃度(T-C₂)から求めた。なお、等価濃度の計算は(1)、(2)式に従った。既報で示したように²⁾、C₂、およびC₃単一基質分解の反応次数は0次となる。一方、n-C₄の分解速度はiso-C₄への異性化反応と酪酸の酢酸への分解反応で説明が可能である。C₂の真の分解速度はT-C₂残存濃度曲線の勾配によって求められる。C₂+C₃混合基質の場合には特に著しくはないが、C₂+n-C₄の場合には初期において酢酸の分解速度が著しく大きくなっており、その後n-C₄が消失するまで分解速度も徐々に低下している。図-5はC₂単一基質の最大分解速度に対する比でこれらの混合基質の場合のC₂の分解速度を表したものである。T-C₂の分解速度の増加は、C₃で1.8倍、n-C₄では1.8倍にも達しており、明らかに酢酸分

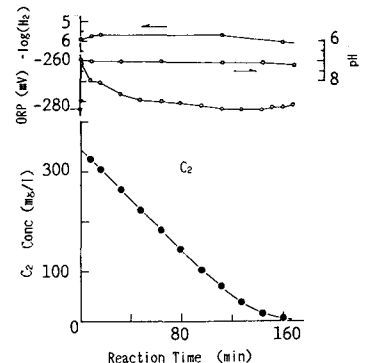


図-2 酢酸単一基質の回分除去実験結果

したものである。T-C₂の分解速度の増加は、C₃で1.8倍、n-C₄では1.8倍にも達しており、明らかに酢酸分

解が促進されている。ORPは、実験開始時に基質の投入によって急激に上昇し、その後徐々に回復し、基質がなくなると再び上昇するという変化パターンを描く。どの実験でも変化の傾向は類似してはいるが、 $C_2 + n-C_4$ では他の二つと変化量に大きな違いがある。ORPの回復量が大きく、最大で初期値を10mv程度上回っている。生物膜内では恐らく

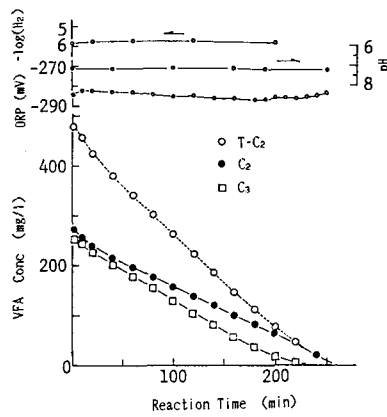


図-3 (酢酸+プロピオン酸)混合基質の回分除去実験結果

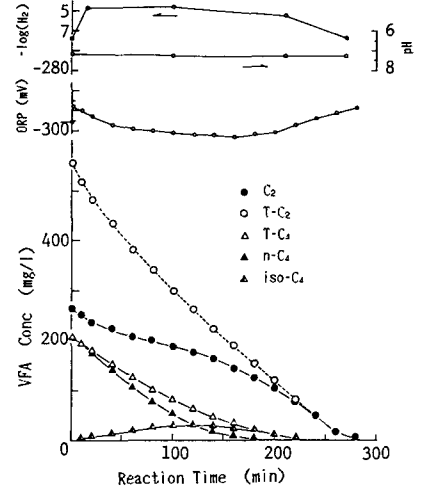


図-4 (酢酸+n-酪酸)混合基質の回分除去実験結果

もっと大きな変化が生じているものと思われる。水素分圧についても同様で、 C_2 単一、 $C_2 + C_3$ では初期値から僅かに増加しているに過ぎない。一方、 $C_2 + n-C_4$ では水素分圧が 10^{-6} から 10^{-5} まで増加している。この水素分圧の変化は、ほぼORPの変化と連動しており、系内のORPはおおよそ H^+ / H_2 によって決定されていると考えてよいものと思われる。

ところで、 C_3 と C_4 の分解速度から双方ともほぼ等量の水素が生成するにもかかわらず、 C_3 系の酢酸分解の促進効果が小さいことが明らかになった。このことは水素分圧にもORPにも現れている。これは、 C_3 の分解においては何等かの原因で生物膜内での水素の消費速度が $n-C_4$ の場合よりも速いために生物膜からの水素の放散が少なく、したがってORPの低下量も小さくなるものと思われるが、詳細については今後の課題としたい。

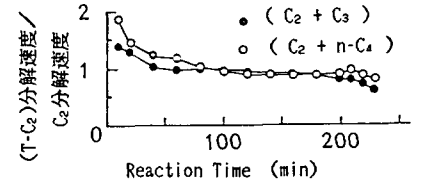


図-5 プロピオン酸およびn-酪酸混合基質における酢酸分解の促進効果

(2) 酢酸分解における水素の影響 図-6は C_2 分解における水素注入の影響を調べたものである。酢酸の分解は、槽内の基質が完全に消失してから回分実験を行うと、初期に遅滞することが分かっている。本実験結果においても遅滞現象が明瞭に現れている。ところが、水素を連続的に注入すると初期の遅滞現象が全く現れず、 C_2 が添加されると同時に0次反応で分解が進行している。しかしながら、分解速度についてはその比が1.1となり、有意の差があるかどうかこの実験結果からだけでは判定できない。槽内生物膜の C_3 および C_4 分解による水素の発生速度はそれぞれ350ml/h、230ml/hである。これに対して水素ガスの供給速度は250ml/hである。有機酸の分解によって水素が液本体側に殆ど放散されていないことを考えると、この程度の水素の供給速度では生物膜のごく表面部分しか水素ガスは達していないものと思われる。このため、 C_2 の分解速度に有意の差が生じなかったものと思われるが、この点についても今後の課題としたい。恐らく生物膜内のpH、ORPを測定して初めてこの問題が解明されるのであろう。

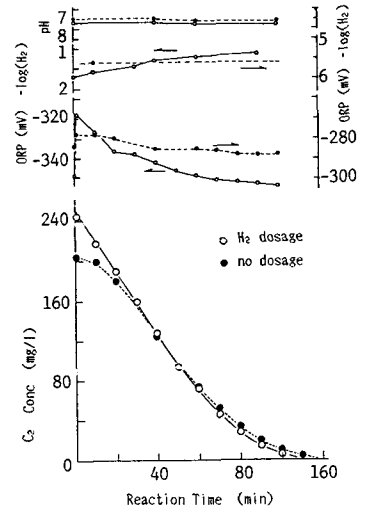


図-6 酢酸分解に及ぼす水素の影響

参考文献 1)井上、神山：下水道協会誌,22[252],13-25(1985)

2)井上、神山 他：第40回土木学会年講 2-470(1985)