

## 畜産廃棄物の嫌気性消化処理に対する速度論的研究

A KINETIC STUDY OF ANAEROBIC DIGESTION  
OF ANIMAL WASTE

黒田 正和\*・榊原 豊\*\*

By Masao KURODA and Yutaka SAKAKIBARA

## 1. 緒 言

嫌気性消化法は、廃水中に含まれる有機物質を嫌気的条件下で消化し、安定化させる処理法で、微生物の作用により有機物をメタン、二酸化炭素に分解するプロセスである。このプロセスは、種々の有機物を分解し揮発性脂肪酸を生成する酸生成反応と生成有機酸をメタンまで分解するメタン生成反応の逐次反応過程より成り立っている。

近年ますます増大する下水汚泥、産業廃棄物等の処理・処分において、省エネルギーの見地より汚泥の減量および安定化のみでなく、エネルギー源となるメタンの効率的回収を目的とした研究が重要となっている。しかしながら、これまでの多くの研究は、消化槽の温度<sup>1)~4)</sup>、pH およびアルカリ度<sup>5)~8)</sup>、揮発酸濃度<sup>9),10)</sup>、有機物負荷<sup>11)~14)</sup>、消化汚泥に対する種々のイオンの影響<sup>15),16)</sup>など培養あるいは定常操作されている消化槽の状態に関するものであり、消化槽の設計、操作、制御の基礎となる酸生成およびメタン生成両相の生成反応速度に関する研究は、比較的少ない。

メタン生成相に対して、Lawrence ら<sup>17)</sup>は酢酸、プロピオン酸、酪酸の各酸を単一基質として、各酸分解菌の増殖速度および酸分解速度について報告し、松本、野池ら<sup>18),19)</sup>は酢酸を単一基質として、より詳細な検討を行っている。一方、酸生成相に対して、松本、野池らはグルコース<sup>20)</sup>、セルロース<sup>21)</sup>を単一基質として、各有機物からの酸収率および酸生成菌の増殖速度について検討を行っている。

さて、実廃水では、酸生成相およびメタン生成相において基質となる物質は多種類あり、これらの物質の分解速度について、従来の単一基質による結果を一義的に適

用することは困難であると考えられる。種々の有機物の分解について速度論的検討が必要であるが、実廃水を対象として、有機物分解速度を検討した研究はみられないようである。

よって、本研究は消化プロセスを酸生成およびメタン生成の逐次反応過程とみなし、酸生成過程においては生汚水(汚泥)中の可分解有機物の分解速度および酸転化率、またメタン生成過程においては各種揮発性脂肪酸の分解速度およびメタン転化率について検討を行った。さらに、回分発酵槽のシミュレーションを行い、これら解析結果の妥当性についても検討を行った。なお、本実験の試料は、近年集団飼育に伴い環境汚染問題が生じている畜産廃棄物(豚糞)を用いた。

## 2. 実験試料および方法

## (1) 供試汚泥

供試汚泥は、人工飼料で飼育した豚の糞を使用し、25メッシュの金網でこした後、約4倍希釈の50g-TS/lに調整し、生豚糞の発酵を抑制するため、取得後数時間以内に5°C以下に冷却し保存した。なお、生汚泥の分析および回分発酵実験は試料採取後6時間以内に行い、種汚泥馴養槽に供給する豚糞は約2週間に1度新鮮な生汚泥に取り換えた。

生汚泥の元素分析結果、汚泥中の揮発性脂肪酸濃度、BOD<sub>5</sub>、COD 値および生汚泥上澄液のBOD<sub>5</sub>、COD を Table 1 に示した。

## (2) 連続発酵操作による種汚泥の馴致

馴養槽の概略を Fig. 1 に示した。種消化汚泥は、桐生市衛生センターより得た消化汚泥を生豚糞を用いて、Fill and draw 方式(12回/日)で1年以上馴致させた。

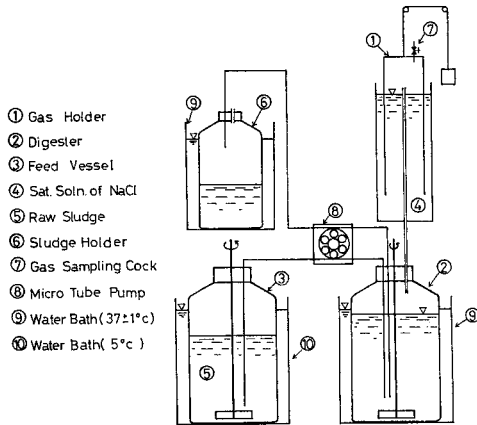
馴養槽容積は7l、操作は、滞留時間20日、消化温

\* 正会員 工博 群馬大学教授 工学部建設工学科

\*\* 正会員 工修 群馬大学助手 工学部建設工学科

**Table 1** Properties of raw sludge and digested sludge.

	Raw Sludge (Live stock excreta)	Digested Sludge
TS	50.0 [g/l]	30.0 [g/l]
BOD <sub>5</sub>	50.0 [g/l]	—
(Supernatant)	(26.5) [g/l]	—
COD	20.5 [g/l]	—
(Supernatant)	( 8.5) [g/l]	—
Volatile Acid Content		
Ace. Conc.	2.5 [g/l]	0.5 [g/l]
Pro. Conc.	0.8 [g/l]	< 0.1 [g/l]
Bu. Conc.	0.8 [g/l]	< 0.1 [g/l]
Element Analysis		
C	41.78 [%]	33.7 [%]
H	5.58 [%]	4.23 [%]
N	4.96 [%]	3.67 [%]
Ash	20.0 [%]	37.9 [%]
Gas Production Rate	0.93~1.0 [L-gas/l·day]	
	0.60~0.66 [L CH <sub>4</sub> /l·day]	

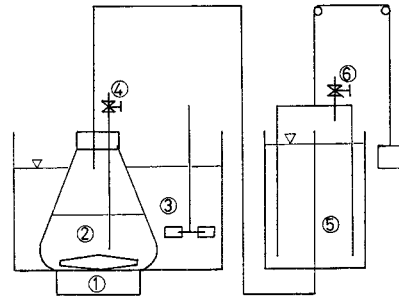
**Fig. 1** Schematic diagram of digester.

度  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  とし、槽内 TS, VS が一定で、ガス発生量は鎌田<sup>14)</sup>らの報告する  $0.46 \sim 0.5 \text{ l-gas/g-VS}\cdot\text{day}$  ( $0.28 \sim 0.36 \text{ l-CH}_4/\text{g-VS}\cdot\text{day}$ ) を指標として制御した。なお、馴養槽からのガス発生速度および消化汚泥の元素分析結果も **Table 1** に併せて示した。

### (3) 基質分解速度の測定法

回分発酵槽の概略を **Fig. 2** に示した。酸生成過程およびメタン生成過程における基質分解速度は、馴養槽排出汚泥を種汚泥として一定量採取し、これに試料（生汚泥あるいは揮発性脂肪酸）を投入し、回分発酵させることにより求めた。

回分発酵槽は、容積  $300 \sim 1000 \text{ ml}$  の三角フラスコを使用し、封液として飽和食塩水を用いたガスホルダーに連結させた。攪拌は、マグネチックスターラーによる連続攪拌あるいは手動による振盪攪拌（2~3 回/日）を



- ① Magnetic Stirrer
- ② Digester
- ③ Water Bath
- ④ Liq. Sampling Cock
- ⑤ Sat. Soln. of NaCl
- ⑥ Gas Sampling Cock

**Fig. 2** Batch-type digester.

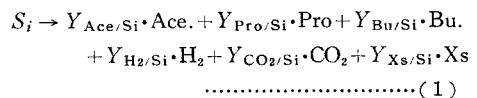
併用し行った。発酵は一定温度 ( $37 \pm 1^\circ\text{C}$ ) に設定した恒温槽内で行い、発生ガス量はガスホルダーにより捕集・計量し求めた。発生ガスのガス組成および揮発性脂肪酸濃度は、それぞれ TCD（熱伝導度検出器）ガスクロマトグラフィ、FID（水素炎イオン化検出器）ガスクロマトグラフィで分析し測定した。TCD ガスクロは自製で、充填剤は活性炭、キャリアガスに  $\text{N}_2$  を用いた。FID ガスクロは大倉理研製の MODEL-802 F を用い、充填剤に Chromsorb 101、キャリアガスに  $\text{N}_2$  を使用した。なお、酸濃度の分析は、試料を遠心分離 ( $4.5 \times 10^3 \text{ rpm}$ ) して SS を沈殿させ、上澄液を直接 FID に注入した。TS は乾燥残留物重量より求め、VS は TS 中の灼熱減量より求めた。

酸分解速度を検討する際、消化液の pH 変化に伴う環境変化を抑止するため酸水溶液に中和剤<sup>15), 22)</sup> を添加し、酸溶液を pH 6.5~7.0 に調整し使用した。

## 3. 有機物の分解式

### (1) 酸生成相における有機物の分解式

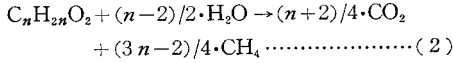
酸生成過程で生成される揮発性脂肪酸は、主として酢酸、プロピオン酸、酪酸とすれば、生汚泥中の可分解有機物  $S$  の成分  $i$  ( $S_i$ ) の分解により、これらの揮発酸は次式のように生成される。



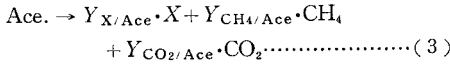
ここで  $Y_{\text{Ace}/S_i}$ ,  $Y_{\text{Pro}/S_i}$ ,  $Y_{\text{Bu}/S_i}$ ,  $Y_{\text{H}_2/S_i}$ ,  $Y_{\text{CO}_2/S_i}$  および  $Y_{\text{Xs}/S_i}$  は、それぞれ酢酸、プロピオン酸、酪酸、水素、二酸化炭素および酸生成菌  $X_s$  への転化率である。

(2) メタン生成相における揮発性脂肪酸の分解式

飽和脂肪酸が嫌氣的に分解され、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> が生成される時、菌体収率を無視すれば式 (2) (Buswell の式<sup>23)</sup>) に従うとされている。

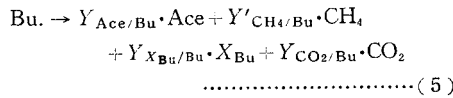
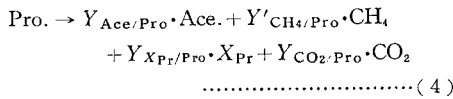


いま、菌体への転化を考慮すれば、酢酸の分解は式 (3) となる。



ここに Y<sub>X/Ace</sub>, Y<sub>CH<sub>4</sub>/Ace</sub>, Y<sub>CO<sub>2</sub>/Ace</sub> はそれぞれ酢酸から酢酸分解菌 X, メタンおよび二酸化炭素への転化率である。

プロピオン酸および酪酸は、酢酸を経由し、メタンへ分解されることが報告<sup>23), 24)</sup> されている。これら各酸から酢酸への転化率を Y<sub>Ace/Pro</sub>, Y<sub>Ace/Bu</sub> とすると、プロピオン酸および酪酸の分解はそれぞれ式 (4), (5) となる。



ここで Y<sub>X<sub>Pr</sub>/Pro</sub>, Y<sub>X<sub>Bu</sub>/Bu</sub> は、それぞれプロピオン酸からプロピオン酸分解菌 X<sub>Pr</sub> への転化率および酪酸から酪酸分解菌 X<sub>Bu</sub> への転化率である。また Y<sub>CO<sub>2</sub>/Pro</sub>, Y<sub>CO<sub>2</sub>/Bu</sub> は、プロピオン酸および酪酸から二酸化炭素への転化率である。

4. 回分発酵槽の解析

(1) 酸生成相における物質収支

回分発酵槽について、生汚泥中の可分解有機物 S および酸生成菌 X<sub>s</sub> の物質収支式は、式 (6), (7) となる。

$$\frac{dC_S}{dt} = \sum \frac{dC_{Si}}{dt} = -\sum R_S(C_{Si}) \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{dC_{X_s}}{dt} = \mu_{X_s} \cdot C_{X_s} - R_D(C_{X_s}) = \sum Y_{X_s/S_i} \cdot R_S(C_{S_i}) - R_D(C_{X_s}) \dots\dots (7)$$

また、全揮発性脂肪酸の生成速度は式 (8) で表わされる。

$$\sum Y_{Acid/S_i} \cdot R_S(C_{S_i}) = \sum Y_{Ace/S_i} \cdot R_S(C_{S_i}) + \sum Y_{Pro/S_i} \cdot R_S(C_{S_i}) + \sum Y_{Bu/S_i} \cdot R_S(C_{S_i}) \dots\dots\dots (8)$$

ここで R<sub>S</sub>(C<sub>Si</sub>) は、有機物 Si の分解速度であり、

μ<sub>X<sub>s</sub></sub> · C<sub>X<sub>s</sub></sub> および R<sub>D</sub>(C<sub>X<sub>s</sub></sub>) はそれぞれ菌体 X<sub>s</sub> の増殖速度および死滅速度である。いま式 (7) において、μ<sub>X<sub>s</sub></sub> · C<sub>X<sub>s</sub></sub> ≧ R<sub>D</sub>(C<sub>X<sub>s</sub></sub>) と仮定し、種汚泥に馴養槽排出汚泥を用いることを考慮すると、式 (7) は種汚泥の特性を用いて式 (9) のように表わされる。

$$\frac{dX_s}{dt} = \frac{\sum [Y_{X_s/S_i} \cdot R_S(C_{S_i})]}{[\sum Y_{X_s/S_i} \cdot R_S(C_{S_i}) \cdot \theta]} \dots\dots (9)$$

ここで |digester は、馴養槽における値を示す。

(2) メタン生成相における物質収支

生汚泥分解とメタン生成との中間物質として生成される揮発性脂肪酸に対する物質収支式は、式 (10), (11), (12) のように表わされる。

$$\frac{dC_{Ace}}{dt} = \sum [R_S(C_{S_i}) \cdot Y_{Ace/S_i}] - R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu}) \cdot Y_{Ace/Bu} + R_{Pro}(C_{Pro}) \cdot Y_{Ace/Pro} \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{dC_{Pro}}{dt} = \sum [R_S(C_{S_i}) \cdot Y_{Pro/S_i}] - R_{Pro}(C_{Pro}) \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{dC_{Bu}}{dt} = \sum [R_S(C_{S_i}) \cdot Y_{Bu/S_i}] - R_{Bu}(C_{Bu}) \dots\dots\dots (12)$$

ここで R<sub>Ace</sub>(C<sub>Ace</sub>), R<sub>Pro</sub>(C<sub>Pro</sub>) および R<sub>Bu</sub>(C<sub>Bu</sub>) はそれぞれ酢酸、プロピオン酸および酪酸の分解速度である。

また、メタン生成速度 R<sub>CH<sub>4</sub></sub> は式 (13) となる。

$$R_{CH_4} = R_{Ace}(C_{Ace}) \cdot Y_{CH_4/Ace} + R_{Pro}(C_{Pro}) \cdot Y'_{CH_4/Pro} + R_{Bu}(C_{Bu}) \cdot Y'_{CH_4/Bu} \dots\dots\dots (13)$$

さて、Barker<sup>24)</sup>, McCarty<sup>25)</sup> らの報告に基づき、偶数炭素数の酸と奇数炭素数の酸では酸分解に関与する菌体が異なるとして、式 (3), (4), (5) 中の各酸分解菌 X, X<sub>Pr</sub>, X<sub>Bu</sub> を酢酸・酪酸分解菌 X<sub>A</sub> とプロピオン酸分解菌 X<sub>Pr</sub> とに分け、それぞれの死滅速度を R<sub>D'</sub>, R<sub>D''</sub> とすると、各菌体の濃度変化は式 (14), (15) となる。

$$\frac{dC_{X_A}}{dt} = \mu_{X_A} \cdot C_{X_A} - R_{D'}(C_{X_A}) \dots\dots\dots (14)$$

$$\frac{dC_{X_{Pr}}}{dt} = \mu_{X_{Pr}} \cdot C_{X_{Pr}} - R_{D''}(C_{X_{Pr}}) \dots\dots\dots (15)$$

ここで μ<sub>X<sub>A</sub></sub> · C<sub>X<sub>A</sub></sub>, μ<sub>X<sub>Pr</sub></sub> · C<sub>X<sub>Pr</sub></sub> は、菌体 X<sub>A</sub> および X<sub>Pr</sub> の増殖速度である。式 (14), (15) において、μ<sub>X<sub>A</sub></sub> · C<sub>X<sub>A</sub></sub> ≧ R<sub>D'</sub>, μ<sub>X<sub>Pr</sub></sub> · C<sub>X<sub>Pr</sub></sub> ≧ R<sub>D''</sub> であると仮定し、種汚泥に馴養槽排出汚泥を用いることを考慮すると、式 (14), (15) は種汚泥の特性<sup>注1)</sup>を用いて式 (16), (17) のように表わされる。なお、式 (16) 中の C<sub>Ace<sub>f</sub></sub>, C<sub>Bu<sub>f</sub></sub> は馴養槽への流入酢酸および流入酪酸濃度であり、式 (17) 中の C<sub>Pro<sub>f</sub></sub> は流入プロピオン酸濃度である。

注 1) Appendix 参照

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu})}{\{[R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu})] \cdot \theta\} |_{\text{digester}}}$$

$$= \frac{R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu})}{[C_{Acef} + C_{Buf} - C_{Ace} - C_{Bu} + \theta \cdot \sum(Y_{Ace/Si} + Y_{Bu/Si}) \cdot R_S(C_{Si})] |_{\text{digester}}}$$

.....(16)

$$\frac{dX_{Pr}}{dt} = \frac{R_{Pro}(C_{Pro})}{[R_{Pro}(C_{Pro}) \cdot \theta] |_{\text{digester}}}$$

$$= \frac{R_{Pro}(C_{Pro})}{[C_{Prof} - C_{Pro} + \theta \cdot \sum Y_{Pro/Si} \cdot R_S(C_{Si})] |_{\text{digester}}}$$

.....(17)

5. 実験結果および考察

(1) 酸生成相における VS 減少率および酸転化率

Fig. 3 は、生汚泥を回分発酵させた結果の一例で、初期種汚泥濃度  $E=15.5 \text{ g-VS/l}$ 、初期生汚泥濃度  $11.3 \text{ g-VS/l}$  の場合について、槽内の VS および揮発性脂肪酸濃度、pH およびメタン発生量の発酵日数による変化を示したものである。図に示すように、発酵の経過につれ、生汚泥が分解され、槽内 VS が減少するとともに揮発性脂肪酸が生成されることがわかる。揮発性脂肪酸は  $C_2 \sim C_4$  の酢酸、プロピオン酸および酪酸が主で、 $C_5$  以上の脂肪酸およびアルコール等は非常に少なく無視できる程度であった。生成される揮発酸の割合は、発酵初期における各酸の濃度変化および最大蓄積濃度で比較すると酢酸 > プロピオン酸 > 酪酸の順となった。また、VS 減少率は、初期生汚泥 VS に対して  $0.58 \text{ g-VS/g-VS}$  であった。初期生汚泥濃度を種々変化させた場合の VS 減少率を Table 2 に示した。Table 2 からわかるように、VS 減少率は生汚泥濃度の増加につれ、低下

Table 2 Conversion of VS under various raw sludge loading.

Run Number	Initial Raw Sludge VS [g/l]	Degraded VS [g/l]	VS Conversion [-]
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	23.0	12.0	0.52
Average			0.59

Table 3 Conversion of VS in raw sludge to volatile fatty acid.

Run Number	Initial Raw Sludge VS [g/l]	Accumulated Acid Conc. [g/l]	Acid Conversion [Acid Conc./Initial VS]
Run 1	5.8	2.6	0.45
Run 2	12.1	6.0	0.50
Run 3	15.5	6.5	0.42
Run 4	26.0	9.0	0.35
Average			0.43

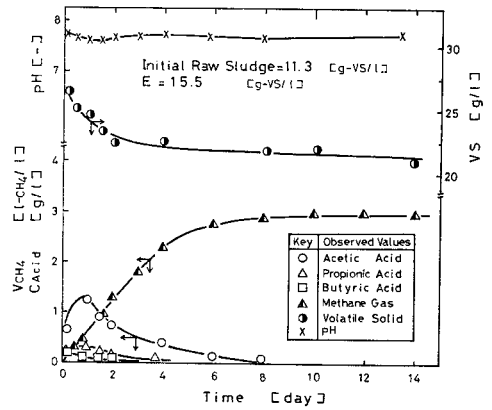


Fig. 3 Batchwise anaerobic digestion of raw sludge.

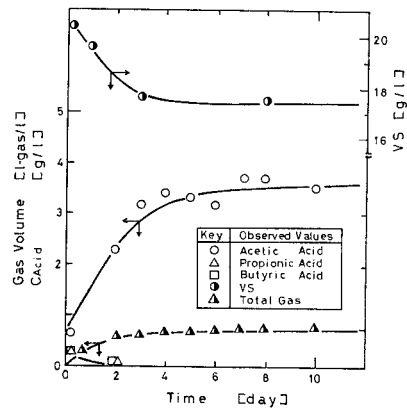


Fig. 4 Acid concentration accumulated in acid production phase.

する傾向がみられる。なお、本実験範囲では平均 VS 減少率（生汚泥中の平均可分解有機物率）は  $0.59 \text{ g-VS/g-VS}$  であり、既往の結果<sup>26), 27)</sup>と一致した。

Fig. 4 は、消化液に HCl 水溶液を添加し、pH を 6 以下に低下させることによりメタン生成菌の活性を抑え、生汚泥を発酵させた場合の結果である。発生ガスは、炭酸ガスが主で、メタン濃度は非常に低く 10% 以下であった。生汚泥の分解により生成される揮発酸は、メタン生成菌により分解されないため、酸の蓄積が生じている。図からわかるように、初期生汚泥の VS 当たりの酸生成率（転化率）は、 $0.4 \sim 0.5 \text{ g-Acid/g-VS}$  の値であった。Table 3 に有機物負荷を種々変化させを行った場合の結果をまとめて示した。Table より、平均酸生成率は  $0.43 \text{ g-Acid/g-VS}$  である。Tables 2, 3 より、可分解有機物より酸が生成される割合は、平均して  $0.73 \text{ g-Acid/g-VS}$  である。

(2) メタン生成相におけるメタン収率およびプロピオン酸、酪酸の酢酸への転化率

初期種汚泥濃度  $E=15.5 \text{ g-VS/l}$ 、消化液容積  $V_{\text{sludge}}$

=0.33 l とし、酢酸を単一基質としてガス発酵を行った場合のメタン発生量および酢酸濃度変化を発酵日数に対して示したのが Fig. 5 である。なお、基質の酢酸はドロマイトで中和し、酢酸塩として投入した。図からわかるように、初期濃度が高い場合、メタン発生時期は酸消費時期に比べて多少とも遅れる傾向がみられるが、初期酸濃度が高くなるほど初期メタン発生速度および酸消

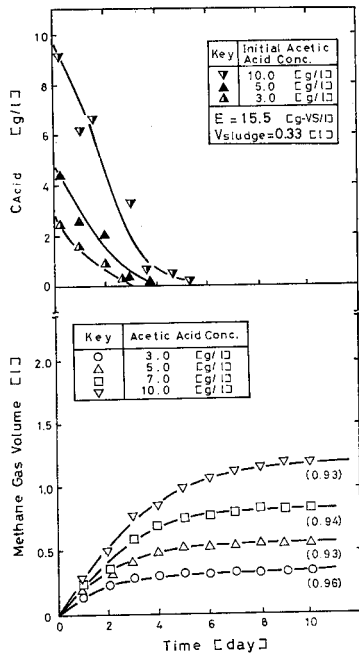


Fig. 5 Methane production from acetic acid.

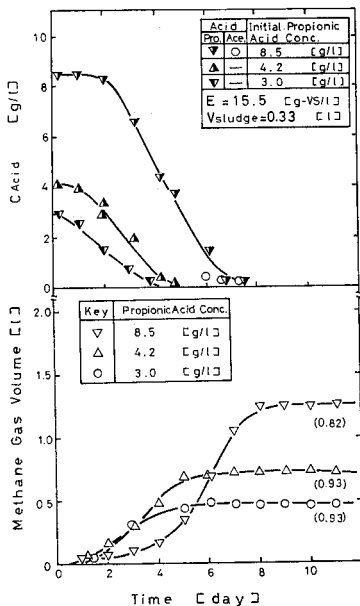


Fig. 6 Methane production from propionic acid.

費速度は大きくなる。図中 ( ) 内の数値は、全発生メタン量を式 (2) による理論発生メタン量で除した値 (メタン収率) であり、ガス発生終了時の平均メタン収率は 0.94 mol/mol であった。

Fig. 6 は、プロピオン酸を単一基質としてガス発酵を行った場合の結果である。発酵初期に誘導期がみられるが、この期間後のメタン発生速度およびプロピオン酸消費速度は、初期酸濃度の増加につれ大きくなるのがわかる。初濃度が 8.5 g/l の場合では、発酵後期に少量の酢酸が検知された。このことより、プロピオン酸は、一部、酢酸を経由して分解されると考えられる。しかしながら、発酵初期から中期にわたって酢酸の蓄積がまったくみられなかったことより、酢酸への転化率は見かけ上非常に小さいと考えられる。図中 ( ) 内の数値は、発生メタン量を式 (2) による理論発生メタン量で除した値であり、ガス発生終了時の平均メタン収率は 0.90・7/4 mol/mol であった。

Fig. 7 は、酪酸を基質としてガス発酵を行った場合の結果である。図より酪酸の消費につれ、酢酸が蓄積していき、酢酸蓄積量は初期酪酸濃度が高いほど大きくなるのがわかる。図中 ( ) 内の数値は、発生メタン量を式 (2) による理論メタン量で除した値であり、ガス発生終了時の平均メタン収率は 0.96・2.5 mol/mol であった。

(3) 揮発性脂肪酸の分解速度

Fig. 8 は、初期メタン発生速度と初期酸濃度との関係を示した図である。ここで初期メタン発生速度は、発

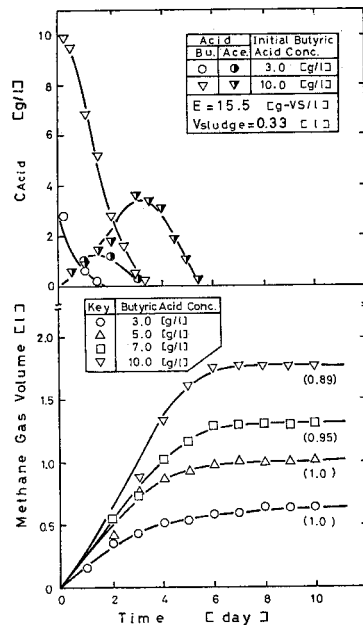


Fig. 7 Methane production from butyric acid.

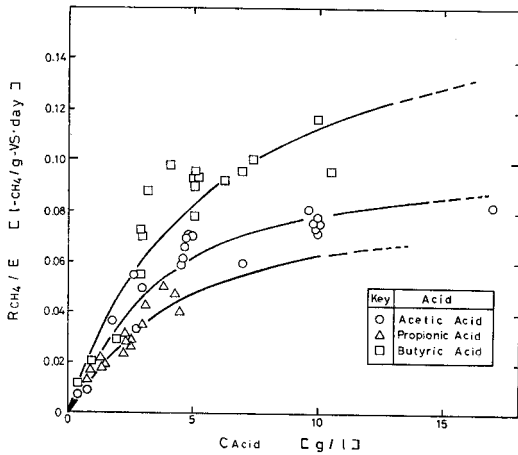


Fig. 8 Production rate of methane vs. initial acid concentration.

酵が始まってから1日経過したときまでの変化より求めた。なお、プロピオン酸のように誘導期が長い場合、誘導期終了後から1日経過したときまでの変化より求めた。図からわかるように、メタン発生速度は、酪酸 > 酢酸 > プロピオン酸の順となり平林ら<sup>29)</sup>の結果と一致した。メタン発生速度が Monod 型の反応速度式で表わせるとすると、図中の各実線の勾配と酸濃度の関係より各酸に対する飽和定数はほぼ 5 g/l の値となる。

Fig. 9 は、酢酸およびプロピオン酸に対して、初期酸分解速度と酸濃度との関係を Lineweaver-Burk plot した図である。図中、メタンガス発生速度から換算し求めた酸分解速度 ( $\Delta$  および  $\circ$ ) と、酸濃度変化より直接求めた値 ( $\triangle$  および  $\bullet$ ) とを併せて示した。なお、メタン発生速度から酸分解速度への換算は、式 (2) により行った。図の横軸切片および直線の勾配より求めた飽和定数および速度定数を Table 4 に示した。Fig. 9 からわかるように酢酸およびプロピオン酸の場合、メタン発生速度より換算し求めた酸分解速度  $R_{Ace}$ ,  $R_{Pro}$  は、直接酸濃度変化より求めた値と一致している。

Fig. 10 は、酪酸に対して Lineweaver-Burk plot した図である。メタン発生速度を式 (2) により換算し求めた酸分解速度  $R_{Bu}'$  (図中  $\square$ ) および酸濃度変化より求めた速度  $R_{Bu}$  (図中  $\blacksquare$ ) に対する飽和定数、速度定数を Table 4 に示した。図からわかるように酪酸の場合、 $R_{Bu}'$  は  $R_{Bu}$  の 1/2 程度の値となっている。この相違は主として、Fig. 7 に示すように、酪酸がかなりの比率で酢酸を経由して分解されることによると考えられる。いま、 $Y_{Ace/Bu} = 1 \text{ mol/mol}$  と仮定すると、式 (5) 中の  $Y'_{CH_4/Bu}$  はほぼ 1.5 mol/mol となり、式 (20-1) 中の速度定数 (0.27) は  $0.45 (= 0.27 \times 2.5/1.5)$  1/day となる。この値は式 (20) と大略一致し、酪酸から酢酸への転化率は  $Y_{Ace/Bu} \approx 1 \text{ mol/mol}$  と考えられ

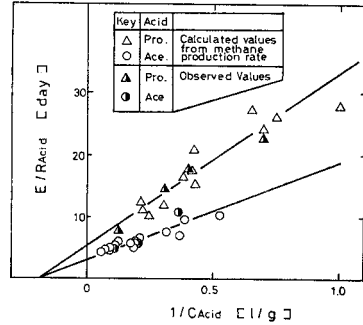


Fig. 9 Lineweaver-Burk plots of  $E/R_{Acid}$  and  $1/C_{Acid}$  on acetic and propionic acids.

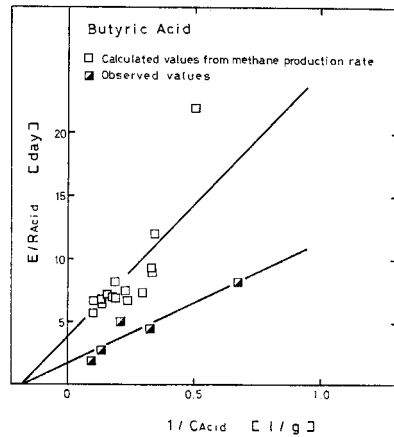


Fig. 10 Lineweaver-Burk plots of  $E/R_{Acid}$  and  $1/C_{Acid}$  on butyric acid.

Table 4 Degradation rates of acetic, propionic and butyric acids.

$$\text{Acetic Acid: } R_{Ace} = \frac{0.296 \cdot E \cdot C_{Ace}}{4.72 + C_{Ace}} \text{ [d/l} \cdot \text{day]} \dots\dots (18)$$

$$\text{Propionic Acid: } R_{Pro} = \frac{0.185 \cdot E \cdot C_{Pro}}{4.98 + C_{Pro}} \text{ [g/l} \cdot \text{day]} \dots\dots (19)$$

$$\text{Butyric Acid: } R_{Bu} = \frac{0.50 \cdot E \cdot C_{Bu}}{5.0 + C_{Bu}} \text{ [g/l} \cdot \text{day]} \dots\dots (20)$$

$$R'_{Bu} = \frac{0.27 \cdot E \cdot C_{Bu}}{5.68 + C_{Bu}} \text{ [g/l} \cdot \text{day]} \dots\dots (20-1)$$

る。

#### (4) 酸生成相における有機物分解速度 (酸生成速度)

酸生成速度は、式 (8) および式 (10)~(12) において、転化率 ( $Y_{Ace/Si}$ ,  $Y_{Pro/Si}$ ,  $Y_{Bu/Si}$ ), 酸濃度変化および酸分解速度がわかれば求められる。実廃水では、基質となる有機物組成はいろいろあり、その組成を分析し特定することは困難なこと、また単一物質についても混合培養系であるため分解経路が不明であるものが多いことなどより、各組成からの酸転化率および菌体収率は、以下に示すように等しいとする。

$$\left. \begin{aligned} Y_{Acid/S} &= Y_{Acid/Si}, Y_{Xs/S} = Y_{Xs/Si} \\ Y_{Ace/S} &= Y_{Ace/Si}, Y_{Pro/S} = Y_{Pro/Si}, \\ Y_{Bu/S} &= Y_{Bu/Si} \end{aligned} \right\}$$

以上の仮定を用い、式 (8)~(12)、(16)~(20) を連立して解き、 $Y_{Ace/S}$ 、 $Y_{Pro/S}$ 、 $Y_{Bu/S}$  および  $Y_{Acid/S}$  を求め、有機物分解速度を求めた。計算手順は、Table 5 に示した。計算に際し、槽内酸濃度変化の実測値を多項式近似し、また Table 4 に示した各酸の分解速度は式 (16)、(17) 中の  $X_A$ 、 $X_{Pro}$  にて補正し用いた。計算はまず、第 1 近似として、回分発酵期間中のメタン生成菌濃度は種汚泥中のそれと等しい ( $X_A=1.0$ 、 $X_{Pro}=1.0$ ) として式 (8)、(10)~(12)、(18)~(20) を解き、各転化率  $Y_{Ace/S}$ 、 $Y_{Pro/S}$ 、 $Y_{Bu/S}$ 、 $Y_{Acid/S}$  を求めた。次に、得られた各転化率を用い、式 (8)、(10)~(12)、(18)~(20) と式 (16)、(17) を連立させ同様な計算を行い、各転化率が収束したとき、計算終了とした。なお、式 (9)、(16)、(17) 中の  $\sum R_S(C_{Si}) \cdot \bar{\theta}|_{\text{digester}}$  は、馴養槽流入汚泥と排出消化汚泥の VS 変化量に等しいとし、 $\sum R_S(C_{Si}) \cdot \bar{\theta}|_{\text{digester}} = 21.4 \text{ g-VS/l}$  とした。

Fig. 11 に、生汚泥 23.0 g-VS/l、種汚泥  $E=15.5$

g-VS/l を用いて回分発酵を行った場合の生成酸の発酵日数による濃度変化 (図の下段)、VS 減少量および発生メタン量の発酵日数による変化 (図の上段) を点綴して示した。

図中上段の実線は、図の下段に示した酸濃度変化の実測値を多項式近似<sup>注2)</sup>して表わし、Table 5 の計算手順に従い、式 (10)~(12) および式 (16)、(17) より求めた生汚泥 VS 中の可分解有機物の酢酸転化量  $\Delta S_{Ace}$  (式 (10) 中、 $\sum [R_S(C_{Si}) \cdot Y_{Ace/Si}]$  の積分値)、プロピオン酸転化量  $\Delta S_{Pro}$  (式 (11) 中、 $\sum [R_S(C_{Si}) \cdot Y_{Pro/Si}]$  の積分値)、酪酸転化量  $\Delta S_{Bu}$  (式 (12) 中、 $\sum [R_S(C_{Si}) \cdot Y_{Bu/Si}]$  の積分値)、全揮発酸転化量  $\Delta S_{Acid}$ 、並びに式 (13) より求めた発生メタン量  $V_{CH_4}$  の計算値である。

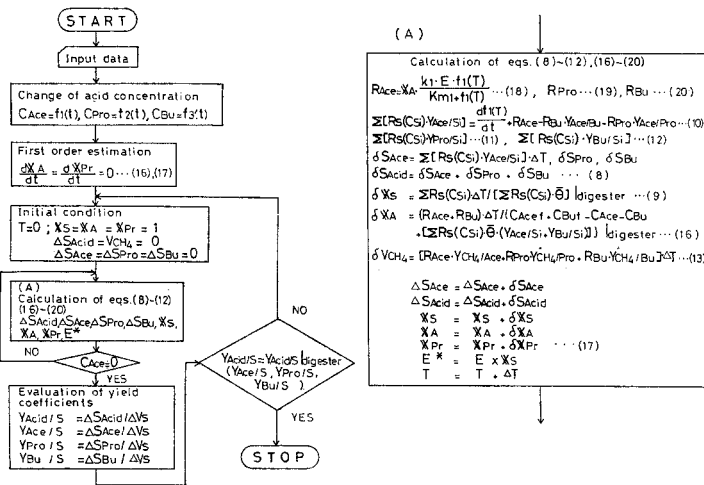
図中 ( ) 内の数値は、発酵終了時における各酸転化率 ( $Y_{Ace/S}$ 、 $Y_{Pro/S}$ 、および  $Y_{Bu/S}$ ) である。発酵期間中の生成酸割合は、酢酸 63~75%、プロピオン酸 17~28%、酪酸 8~11% と変動したが、発酵終了時では酢酸 65%、プロピオン酸 27%、酪酸 8% で生成揮発酸の最多成分は酢酸であり、次にプロピオン酸、酪酸の順であった。図からわかるように、 $\Delta S_{Acid}$  の変化は VS の減少

傾向とよく一致している。発酵終了時における全揮発酸転化率の計算値は 0.76 g-Acid/g-VS となり、Table 2、3 より求められる平均揮発酸転化率 0.73 g-Acid/g-VS にほぼ一致した。

Table 2 に示した各有機物負荷の条件について、Fig. 11 と同様の解析を行い、得られた全揮発酸転化率および各酸転化率は、 $Y_{Acid/S} = 0.52 \sim 0.76 \text{ g-Acid/g-VS}$ 、 $Y_{Ace/S} = 0.4 \sim 0.5 \text{ g-Ace/g-VS}$ 、 $Y_{Pro/S} = 0.04 \sim 0.2 \text{ g-Pro/g-VS}$ 、 $Y_{Bu/S} \leq 0.06 \text{ g-Bu/g-VS}$  であった。

メタン発生量の計算値は実測値の傾向をよく表わしており、可分解有機物の大部分は酢酸、プロピオン酸、酪酸を経由してメタンに分解されると考えられる。なお、メタン発生量の実測値は計算値に比較し大きくなっており、これは揮発酸以外の他の系路よりメタンが生成されることによると考えられる。揮発酸を経由しないメタンガス量は、P.N. Hobson ら<sup>30)</sup>によれば 8.3~33%、K.T. Rudolf ら<sup>31)</sup>によれば 22%、また J.E. Zajic ら<sup>32)</sup>によれば 0.025~33% で水素等 ( $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) より生成されると考え

Table 5 Flow chart for analysis of VS conversion and degradation rates of raw sludge to volatile fatty acids.



注 2) 多項式近似式は以下のとおりである。なお、他の条件における近似式も 4 次式とし、酢酸、プロピオン酸に関しては発酵期間を 2 分割し、近似を行った。

$$\begin{aligned} 0 \leq T < 3.0; & C_{Ace} = 1.702 + 2.150 T - 1.960 T^2 + 0.5949 T^3 - 0.06475 T^4 \\ 3.0 \leq T \leq 10.0; & C_{Ace} = 5.327 - 2.252 T + 0.37835 T^2 - 0.028895 T^3 \\ & \quad + 8.284 \times 10^{-4} T^4 \\ 10.0 < T & ; C_{Ace} = 0.0 \\ 0 \leq T < 3.6; & C_{Pro} = 0.387 + 0.343 T - 0.2 \times 10^{-3} T^2 - 0.0402 T^3 \\ & \quad + 0.561 \times 10^{-2} T^4 \\ 3.6 \leq T \leq 10.0; & C_{Pro} = -0.326 + 0.953 T - 0.27338 T^2 + 0.027593 T^3 \\ & \quad - 0.9417 \times 10^{-3} T^4 \\ 10.0 < T & ; C_{Pro} = 0.0 \\ 0 \leq T \leq 4.0; & C_{Bu} = 0.486 - 0.275 T + 0.0329 T^2 + 0.818 \times 10^{-2} T^3 \\ & \quad - 0.151 \times 10^{-2} T^4 \\ 4.0 < T & ; C_{Bu} = 0.0 \end{aligned}$$

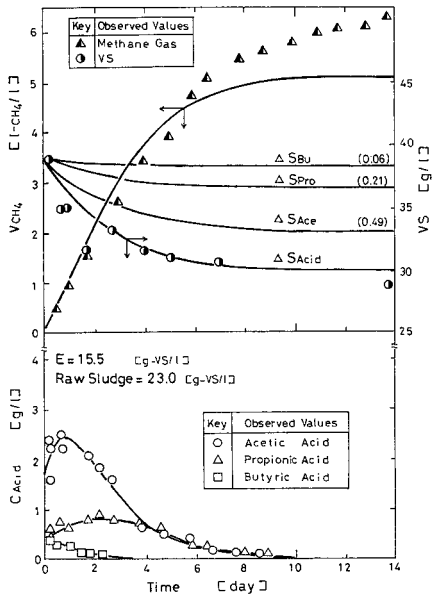


Fig. 11 Estimation of VS conversion of raw sludge to various volatile acids in acid production phase.

られている。本研究では、揮発酸を経由しないメタンガス量は 20~30% で、これらの研究結果と同様で、水素等よりのメタン生成が考えられる。

式 (10)~(12) の数値解析より得られた発酵任意時間における可分解有機物濃度  $\sum C_{Si}$  と  $\sum R_S(C_{Si})$  を Lineweaver-Burk plot したのが Fig. 12 (図中 ○, △ および □) である。縦軸の  $E^*$  は式 (9) により計算し求めた消化污泥濃度の値であり、 $E^* = X_S \cdot E$  である。また図中 ●, ×, ∨ は、初期生污泥濃度  $C_S = 12 \text{ g-VS/l}$  の場合において、それぞれ式 (10) (酢酸の濃度変化), 式 (11) (プロピオン酸の濃度変化), 式 (12) (酪酸の濃度変化) を数値解析することにより得られた  $\sum C_{Si}$  と  $\sum R_S(C_{Si})$  とを Lineweaver-Burk plot した結果である。図からわかるように、図中 ● と ○ はよく一致して

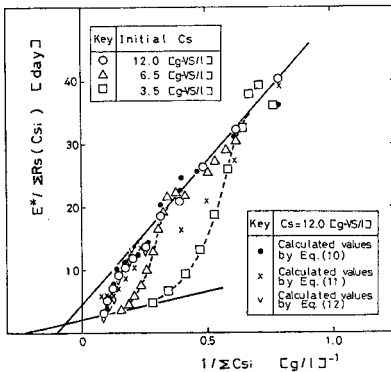


Fig. 12 Lineweaver-Burk plot of  $E^*/\sum R_S(C_{Si})$  and  $1/\sum C_{Si}$ .

おり、生成揮発酸の主成分である酢酸の変化に着目し、式 (10) により  $\sum R_S(C_{Si})$  を推定することも可能と考えられる。Fig. 12 において、 $E^*/\sum R_S(C_{Si})$  は可分解有機物の分解率  $f$  がほぼ 0.5 以上 ( $C_S = 12 \text{ g-VS/l}$  の場合  $1/\sum C_{Si} > 0.16 [l/g]$ ,  $C_S = 6.5 \text{ g-VS/l}$  の場合  $1/\sum C_{Si} > 0.3 [l/g]$ ,  $C_S = 3.5 \text{ g-VS/l}$  の場合  $1/\sum C_{Si} > 0.6 [l/g]$ ) では図中上部に示した実線に漸近している。一方  $f < 0.5$  では、 $E^*/\sum R_S(C_{Si})$  は初期生污泥濃度により異なる値となるが、 $f$  が小さくなるにつれ図中下部の直線に漸近するようになると思われる。すなわち、酸発酵初期は主として易分解性の有機物が分解され、その後難分解性の有機物が分解されると考えられる。したがって、可分解有機物は易分解成分  $S_1$  と難分解成分  $S_2$  とに大別されるとし、 $S_1$  の分解速度は図中下側の低勾配の実線、 $S_2$  の分解速度は図中上側の高勾配の実線に等しいと仮定する。下側の実線から上側の実線への変化が階段的变化を示さず、曲線的に変化するの  $S_1$  と  $S_2$  の混合効果の影響によるものと考えられる。

$S_1$  と  $S_2$  の分解速度  $R_S(C_{S1})$ ,  $R_S(C_{S2})$  は、それぞれ Fig. 12 より式 (21), (22) (Table 6) のようになる。ここで式 (21) 中の  $Y$  は、可分解有機物中の易分解成分の割合で、 $Y = C_{S1}/(C_{S1} + C_{S2})$  である。

Fig. 12-1 は、 $R_S(C_{S1})$  および  $R_S(C_{S2})$  の  $Y$  による変化を示したもので、Fig. 12 の解析結果もあわせて示した。ここで各  $Y$  に対する分解速度および有機物濃度の計算は、式 (21), (22) を式 (6) に代入し、任意時間における  $\sum_{i=1}^2 R_S(C_{Si})/E^*$  および  $\sum_{i=1}^2 C_{Si}$  を計算し求めたものである。図からわかるように、各操作条件にお

Table 6 Degradation rates of raw sludge.

For fast degradation component $S_1$	
$R_S(C_{S1}) =$	$\frac{0.46 \cdot E \cdot C_{S1}}{4.2 \cdot Y + C_{S1}} \text{ [g/l} \cdot \text{day]} \dots \dots \dots (21)$
For slowly degradation component $S_2$	
$R_S(C_{S2}) =$	$\frac{0.22 \cdot E \cdot C_{S2}}{10 + C_{S2}} \text{ [g/l} \cdot \text{day]} \dots \dots \dots (22)$

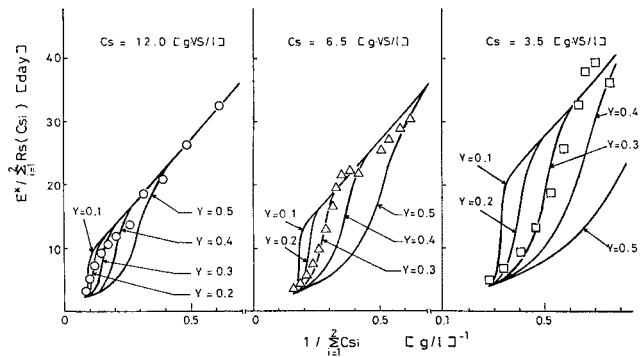


Fig. 12-1 Lineweaver-Burk plot of  $E^*/\sum_{i=1}^2 R_S(C_{Si})$  and  $\sum_{i=1}^2 C_{Si}$  on two components of S.



**Table 7** Values used in simulation of batch digestion.

$\sum R_S(C_{Si}) \cdot \bar{\theta}_{\text{digester}}$	= 21.4	[g/l]
$Y_{\text{Ace/S}}$	$\bar{\theta}_{\text{digester}} = 0.5$	[g/g]
$Y_{\text{Pro/S}}$	$\bar{\theta}_{\text{digester}} = 0.17$	[g/g]
$Y_{\text{Bu/S}}$	$\bar{\theta}_{\text{digester}} = 0.06$	[g/g]
$R_{\text{Ace}}(C_{\text{Ace}}) \cdot \bar{\theta}_{\text{digester}}$	= 12.7	[g/l]
$R_{\text{Pro}}(C_{\text{Pro}}) \cdot \bar{\theta}_{\text{digester}}$	= 4.3	[g/l]
$R_{\text{Bu}}(C_{\text{Bu}}) \cdot \bar{\theta}_{\text{digester}}$	= 2.0	[g/l]
$Y_{\text{CH}_4/\text{Ace}}$	= 0.94	[mol/mol]
$Y_{\text{CH}_4/\text{Pro}}$	= $0.9 \times 7/4$	[mol/mol]
$Y_{\text{CH}_4/\text{Bu}}$	= 1.5	[mol/mol]
$Y_{\text{Ace/Bu}}$	= 1.0	[mol/mol]
$Y_{\text{Ace/Pro}}$	= 0	[mol/mol]

いて、発酵初期における  $E^*/\sum_{i=1}^2 R_S(C_{Si})$  は  $Y=0.1 \sim 0.5$  でほぼ等しいが、発酵中期では  $Y$  によって異なり、最終的に1つの線(式(22)の線)に漸近することがわかる。Fig. 12の解析結果は、式(21)の  $Y$  が  $0.2 \sim 0.3$  ( $C_S=12 \text{ g-VS/l}$  の場合)あるいは  $0.3$  ( $C_S=6.5$  および  $3.5 \text{ g-VS/l}$  の場合)とした場合の計算値とよく一致しており、本実験に使用した畜産廃棄物では可分解有機物中の易分解有機物の割合はほぼ  $0.3$  と推定されるが、Table 1に示した生汚泥(固形物)とその上澄液(水溶成分)のBOD比、COD比より小さく、 $Y$  を実験的に簡単に測定する方法についてさらに検討が必要である。

(5) 単一酸および混合酸のメタン発酵の考察

Figs. 13, 14, 15に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、式(10)~(13), (16)~(20)による計算値とを比較し示した。計算に用いたデータをTable 7に示した。

Fig. 13は酢酸を基質とした場合の結果で、図中の一点鎖線は菌体の増殖を無視(式(16)において  $X_A=1.0$ )とした場合の計算結果である。また図中の実線は、式(16)に従って増殖量を考慮した結果である。メタン発生時期は酸消費期より若干遅れる傾向があるが、増殖を考慮することにより実測値と計算値はよりよく一致した。

Fig. 14は、プロピオン酸を基質とした場合の結果である。図中の実線は、増殖を考慮し、酢酸への転化率  $Y_{\text{Ace/Pro}}=0.0$  とした場合、鎖線は  $Y_{\text{Ace/Pro}}=1.0$  とした場合の計算結果である。また一点鎖線は、増殖を無視し、 $Y_{\text{Ace/Pro}}=0.0$  とした場合の計算結果である。図からわかるように、 $Y_{\text{Ace/Pro}}=0$  とし、増殖量を考慮することにより、プロピオン酸の濃度変化の計算値は実測値とよりよく一致するが、 $Y_{\text{Ace/Pro}}=1$  では理論的酢酸蓄積量は実測値に比べて非常に大きい値となるため  $Y_{\text{Ace/Pro}}=0$  と近似的にみなすことができる。しかしながら、メタン発生量はメタン発生が酸濃度変化より遅れる傾向に

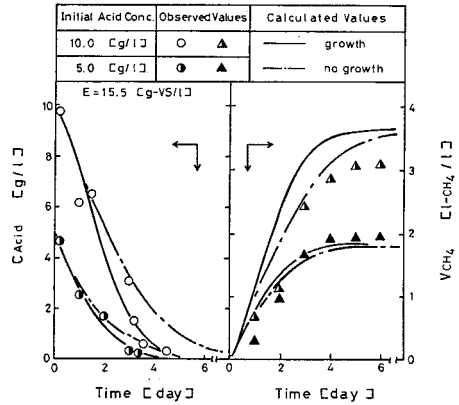


Fig. 13 Comparison of experimental values with calculated results (Acetic acid).

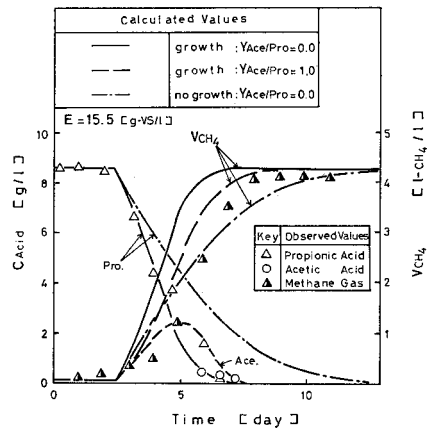


Fig. 14 Comparison of experimental values with calculated values (Propionic acid).

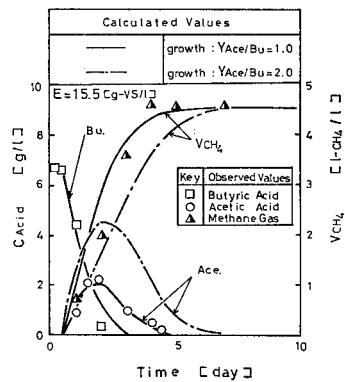


Fig. 15 Comparison of experimental values with calculated results (Butyric acid).

あるためもあり、 $Y_{\text{Ace/Pro}}=1$  とした場合の計算値は  $Y_{\text{Ace/Pro}}=0$  とした場合に比較し実測値により合う傾向があり、 $Y_{\text{Ace/Pro}}$  についてはさらに検討が必要である。

Fig. 15は酢酸を基質とした場合で、図中の実線は酢

酸への転化率  $Y_{Ace/Bu}=1.0$ , 一点鎖線は  $Y_{Ace/Bu}=2.0$  として計算した値である. 図に示したように, 蓄積酢酸濃度変化およびメタン発生量の計算値は,  $Y_{Ace/Bu}=1.0$  とした場合, 実測値とよりよく一致した.

**Fig. 16** は酢酸, プロピオン酸, 酪酸の混合酸を基質として, 図に示したような条件で発酵を行った場合の各揮発酸濃度および発生ガス量の実測値と, **Figs. 14, 15** の結果に基づいて計算した値とを比較し示したものである. 図からわかるように, 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.

以上の結果より, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸の分解速度は, 式 (16), (17) および (18)~(20) で表わされ,  $Y_{Ace/Bu}=1.0$  である.

(6) 生污泥嫌気性消化における発生ガス量の考察

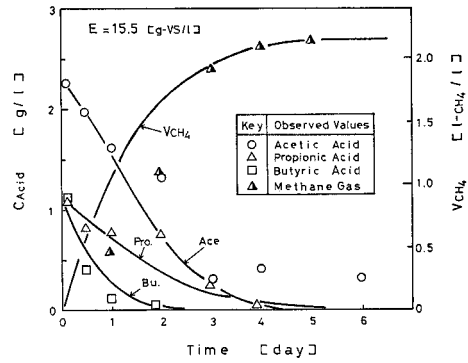
**Fig. 17** は, 油川ら<sup>29)</sup>の図中に示した条件による豚糞の回分中温メタン発酵におけるガス発生量の実測値と, 式 (6), (9)~(13), (16)~(22) による計算値とを比較し示した図である. なお, 計算に際し, **Fig. 11** の結果に基づき揮発性酸を経由するメタンガス量は全メタンガス量の平均 75% とし, また生污泥は **Table 1** に示したものと等しいとした.

図からわかるように, 初期生污泥濃度がほぼ 50 g/l 以上の高負荷では, 計算値は実測値と比較しかなり大きくなるが, 50 g/l より低い負荷においては計算値と実測値はほぼ一致している. このことより, 初期生污泥が 50 g/l 以下の負荷においては, 回分発酵におけるガス発生量は本解析モデルにより推算できる. 初期生污泥濃度が非常に高い場合, ガス発生速度が低下する現象は油川ら<sup>29)</sup>も報告しており, このような場合のガス発生速度に対する負荷の影響については今後検討する必要がある.

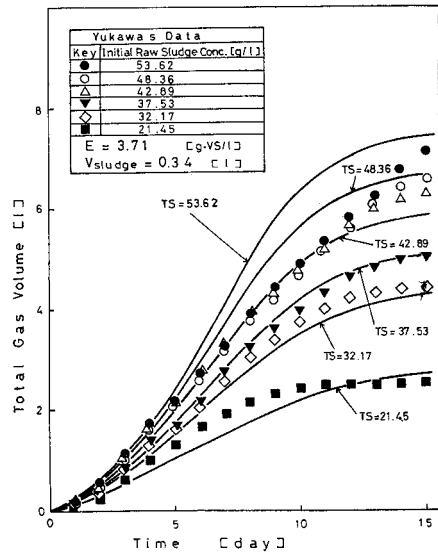
6. 結 言

生豚糞を試料とし, 嫌気性消化を回分発酵槽で行い, 酸生成およびメタン生成両相における有機物の分解速度, 酸転化率, メタン転化率を求め, 既往の結果と併せ検討することにより以下のことが明らかになった.

- (1) 生豚糞中の可分解有機物は, VS のほぼ 60% で, 易分解性有機物と難分解性有機物に大別でき, 分解速度式はそれぞれ式 (21), (22) のように表わされる.
- (2) 可分解有機物の揮発性脂肪酸への転化率は, 酢酸が  $Y_{Ace/S}=0.4\sim 0.5$  [g-Ace/g-VS], プロピオン酸が  $Y_{Pro/S}=0.04\sim 0.2$  [g-Pro/g-VS], 酪酸が  $Y_{Bu/S}\leq 0.06$  [g-Bu/g-VS] である.
- (3) 酪酸から酢酸への転化率はほぼ 1 mol-Ace/mol-Bu である.



**Fig. 16** Comparison of experimental values with calculated results (Acid mixtures).



**Fig. 17** Comparison of calculated results with experimental values obtained by Yukawa et al.

- (4) 酢酸, プロピオン酸, 酪酸の分解速度は, それぞれ式 (18), (19), (20) のように表わされる.
- (5) 生豚糞から生成されるメタンの 70~80% は, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸を経由して生成される.

Appendix

式 (16) の誘導過程

$$X_A = \frac{C_{XA}}{C_{XA|digester}} \dots \dots \dots (2-1)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{1}{C_{XA|digester}} \cdot \frac{dC_{XA}}{dt} = \frac{1}{C_{XA|digester}} \cdot \mu_{XA} \cdot C_{XA} \dots \dots \dots (2-2)$$

$$\mu_{XA} \cdot C_{XA} = [R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu})] \cdot Y_{XA/Acid} \dots \dots \dots (2-3)$$

ここで  $Y_{X_A/Acid}$  は、酢酸、酪酸から酢酸・酪酸分解菌  $X_A$  への転化率である。

$$C_{X_A}|_{\text{digester}} = [\mu_{X_A} \cdot C_{X_A} \cdot \bar{\theta}]|_{\text{digester}} = \{Y_{X_A/Acid} \cdot [R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu}) \cdot \bar{\theta}]\}|_{\text{digester}} \dots\dots\dots (2-4)$$

式 (2-3) および式 (2-4) を式 (2-2) へ代入すると次式となる。

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{Y_{X_A/Acid} \cdot [R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu})]}{\{Y_{X_A/Acid} \cdot [R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu}) \cdot \bar{\theta}]\}|_{\text{digester}}} \dots\dots\dots (2-5)$$

ここで  $\{[R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu}) \cdot \bar{\theta}]\}|_{\text{digester}}$  は馴養槽内における酢酸および酪酸の消費量であり、式 (2-6) で表わされる。

$$\begin{aligned} & \{[R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu}) \cdot \bar{\theta}]\}|_{\text{digester}} \\ & = [C_{Acef} + C_{Bulf} - C_{Ace} - C_{Bu} + \bar{\theta} \cdot \sum(Y_{Ace/Si} + Y_{Bu/Si}) \cdot R_S(C_{Si})]|_{\text{digester}} \dots\dots\dots (2-6) \end{aligned}$$

式 (2-6) を式 (2-5) へ代入すると式 (16) を得る。

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{R_{Ace}(C_{Ace}) + R_{Bu}(C_{Bu})}{[C_{Acef} + C_{Bulf} - C_{Ace} - C_{Bu} + \bar{\theta} \cdot \sum(Y_{Ace/Si} + Y_{Bu/Si}) \cdot R_S(C_{Si})]|_{\text{digester}}} \dots\dots\dots (16)$$

式 (17) の誘導過程

$$X_{Pr} = \frac{C_{X_{Pr}}}{C_{X_{Pr}}|_{\text{digester}}} \dots\dots\dots (3-1)$$

$$\frac{dX_{Pr}}{dt} = \frac{1}{C_{X_{Pr}}|_{\text{digester}}} \cdot \frac{dC_{X_{Pr}}}{dt} = \frac{1}{C_{X_{Pr}}|_{\text{digester}}} \mu_{X_{Pr}} \cdot C_{X_{Pr}} \dots\dots\dots (3-2)$$

$$\mu_{X_{Pr}} \cdot C_{X_{Pr}} = R_{Pro}(C_{Pro}) \cdot Y_{X_{Pr}/Pro} \dots\dots\dots (3-3)$$

$$C_{X_{Pr}}|_{\text{digester}} = [\mu_{X_{Pr}} \cdot C_{X_{Pr}} \cdot \bar{\theta}]|_{\text{digester}} = \{Y_{X_{Pr}/Pro} \cdot [R_{Pro}(C_{Pro})] \cdot \bar{\theta}\}|_{\text{digester}} \dots\dots\dots (3-4)$$

式 (3-3), (3-4) を式 (3-2) に代入すると式 (3-5) となる。

$$\frac{dX_{Pr}}{dt} = \frac{Y_{X_{Pr}/Pro} \cdot R_{Pro}(C_{Pro})}{\{Y_{X_{Pr}/Pro} \cdot [R_{Pro}(C_{Pro})] \cdot \bar{\theta}\}|_{\text{digester}}} \dots\dots\dots (3-5)$$

$[R_{Pro}(C_{Pro}) \cdot \bar{\theta}]|_{\text{digester}}$  は馴養槽内におけるプロピオン酸消費量であり、式 (3-6) で表わされる。

$$[R_{Pro}(C_{Pro}) \cdot \bar{\theta}]|_{\text{digester}} = [C_{Prof} - C_{Pro} + \bar{\theta} \cdot \sum Y_{Pro/Si} \cdot R_S(C_{Si})]|_{\text{digester}} \dots\dots\dots (3-6)$$

式 (3-5), (3-6) より式 (17) を得る。

$$\frac{dX_{Pr}}{dt} = \frac{R_{Pro}(C_{Pro})}{[C_{Prof} - C_{Pro} + \bar{\theta} \cdot \sum Y_{Pro/Si} \cdot R_S(C_{Si})]|_{\text{digester}}} \dots\dots\dots (17)$$

**Nomenclature**

		acid from S	[g/g]
		$Y_{Ace/S}$ : Yield coefficient for formation of acetic acid from S	[g/g]
$C$	: Concentration	[g/l]	
$E$	: Concentration of digested sludge	[g/l]	
$E^*$	: Concentration of digested sludge calculated by eq. (9)	[g/l]	
$f$	: VS conversion of biodegradable organic matter	[g/g]	
$k_i$	: Rate constant	[1/day]	
$K_m$	: Saturation constant	[g/l]	
$R$	: Degradation rate	[g/l·day]	
$R_D$	: Death rate	[g/l·day]	
$T$	: Digestion time	[day]	
$V_{CH_4}$	: Volume of methane produced	[L-CH <sub>4</sub> /l]	
$V_{\text{sludge}}$	: Volume of liquid in batch-type digester	[l]	
	$X_S = C_{X_S}/C_{X_S} _{\text{digester}}$	—	
	$X_A = C_{X_A}/C_{X_A} _{\text{digester}}$	—	
	$X_{Pr} = C_{X_{Pr}}/C_{X_{Pr}} _{\text{digester}}$	—	
	$Y = C_{S_i}/C_S$	—	
$Y_{\text{Acid}/S}$	: Yield coefficient for formation of		
		$Y_{Ace/Bu}$ : Yield coefficient for formation of acetic acid from butyric acid	[g/g]
		$Y_{Ace/Pro}$ : Yield coefficient for formation of acetic acid from propionic acid	[g/g]
		$Y_{Bu/S}$ : Yield coefficient for formation of butyric acid from S	[g/g]
		$Y_{CH_4/Ace}$ : Yield coefficient for formation of CH <sub>4</sub> from acetic acid	[mol/mol]
		$Y'_{CH_4/Bu}$ : Yield coefficient for formation of CH <sub>4</sub> from butyric acid defined by eq. (5)	[mol/mol]
		$Y'_{CH_4/Pro}$ : Yield coefficient for formation of CH <sub>4</sub> from propionic acid defined by eq. (4)	[mol/mol]
		$Y_{H_2/S}$ : Yield coefficient for formation of H <sub>2</sub> from S	[g/g]
		$Y_{Pro/S}$ : Yield coefficient for formation of propionic acid from S	[g/g]
		$Y_{X_S/S}$ : Yield coefficient for formation of	

$X_s$ from S	[g/g]
$Y_{CO_2/S}$ : Yield coefficient for formation of $CO_2$ from S	[g/g]
$Y_{CO_2/Ace}$ : Yield coefficient for formation of $CO_2$ from acetic acid	[mol/mol]
$Y_{CO_2/Pro}$ : Yield coefficient for formation of $CO_2$ from propionic acid	[mol/mol]
$Y_{CO_2/Bu}$ : Yield coefficient for formation of $CO_2$ from butyric acid	[mol/mol]
$Y_{X/Ace}$ : Yield coefficient for formation of X from acetic acid	[g/g]
$Y_{X_{Bu}/Bu}$ : Yield coefficient for formation of $X_{Bu}$ from butyric acid	[g/g]
$Y_{X_A/Acid}$ : Yield coefficient for formation of $X_A$ from acetic and butyric acid	[g/g]
$Y_{X_{Pr}/Pro}$ : Yield coefficient for formation of $X_{Pr}$ from propionic acid	[g/g]
$\Delta S_{Acid}$ : VS conversion of S to total acid	[g/L]
$\Delta S_{Ace}$ : VS conversion of -S to acetic acid	[g/L]
$\Delta S_{Bu}$ : VS conversion of S to butyric acid	[g/L]
$\Delta S_{Pro}$ : VS conversion of S to propionic acid	[g/L]
$\bar{\theta}$ : Hydraulic residence time	[day]
$\mu$ : Specific growth rate	[1/day]
Subscript	
Ace	: Acetic acid
Bu	: Butyric acid
$CH_4$	: Methane
Pro	: Propionic acid
S	: Biodegradable organic matter
$S_1$	: Fast degradation component of S
$S_2$	: Slowly degradation component of S
$X_S$	: Acid formers
X	: Methane formers (acetic acid consumers)
$X_A$	: Methane formers (acetic and butyric acid consumers)
$X_{Pr}$	: Methane formers (propionic acid consumers)
$X_{Bu}$	: Methane formers (butyric acid consumers)
$d_{digester}$	: Component of continuous digester
f	: component of feed sludge

## 参 考 文 献

- 1) Heukelekian, H. and A.J. Kaplovsky : Effect of change of temperature on thermophilic digestion, *Sewage Wks Jour.*, Vol. 20, No. 5, pp. 806~816, 1948.
- 2) Brown, J.M. and B. Kinchusky : Digester indigestion

- from high temperature, *Jour. WPCF*, Vol. 37, No. 3, pp. 416~417, 1965.
- 3) Speece, R.E. and J.A. Kem : The effect of short-term temperature variations on methane production, *Jour. WPCF*, Vol. 42, No. 11, pp. 1990~1996, 1970.
- 4) 羽賀清典 : 家畜ふん尿のエネルギー利用・特にメタンガス生産利用法, 畜産の研究, Vol. 30, No. 1, pp. 122~126, 1976.
- 5) Yenchko, J. : Digester operation problems in Pennsylvania, *SIW*, Vol. 27, No. 1, pp. 94~99, 1955.
- 6) Gould, R.H. : Economical practices in the activated sludge and sludge digestion processes, *SIW*, Vol. 31, No. 4, pp. 399~405, 1959.
- 7) Albertson, O.E. : Ammonia nitrogen and the anaerobic environment, *Jour. WPCF*, Vol. 33, No. 9, pp. 978~995, 1961.
- 8) Hindin, E. and G.H. Dunstan : Anaerobic digestion of potato processing wastes, Vol. 35, No. 4, pp. 486~492, 1963.
- 9) Schulze, K.L. and B.N. Raju : Studies on sludge digestion and methane fermentation II. Methane fermentation of organic acids, *SIW*, Vol. 30, No. 2, pp. 164~184, 1958.
- 10) McCarty, P.L. and R.E. McKinney : Volatile acid toxicity in anaerobic digestion, Vol. 33, No. 3, pp. 223~232, 1961.
- 11) Mueller, L.E. et al. : Some characteristics of anaerobic sludge digestion I. Effect of loading, *SIW*, Vol. 31, No. 6, pp. 669~677, 1959.
- 12) Keefer, C.E. : Effect of premixing raw and digested sludge on high-rate digestion, *SIW*, Vol. 31, No. 4, pp. 388~398, 1959.
- 13) 松本順一郎・遠藤郁夫 : Anaerobic digestion of night soil, Second International Conference on Water Pollution Research, Part 2, 24~28, 1964.
- 14) 鎌田信一・内田和夫 : メタン発酵による家畜ふん尿処理に関する研究, 日本獣医畜産大学紀要, Vol. 21, pp. 84~92, 1972.
- 15) McCarty, P.L. and R.E. McKinney : Salt toxicity in anaerobic digestion, *Jour. WPCF*, Vol. 33, No. 4, pp. 399~415, 1961.
- 16) 松本順一郎・野池達也 : 汚泥消化に及ぼす重金属類の影響 (V), 下水道協会誌, Vol. 14, No. 152, pp. 24~31, 1977.
- 17) Lawrence, A.W. and P.L. McCarty : Kinetics of methane fermentation in an-aerobic treatment, *Jour. WPCF*, Vol. 41, No. 2, Part 2, R1~R17, 1969.
- 18) 高尾治海・松本順一郎・野池達也 : 嫌気性消化のメタン生成相に及ぼす滞留時間と pH の影響について, 土木学会第 34 回年次学術講演概要集, II-219, pp. 435~436, 1979.
- 19) 張 祖恩・松本順一郎・野池達也 : 嫌気性消化のメタン生成相に及ぼす基質負荷および滞留時間の影響について, 土木学会第 35 回年次学術講演概要集, II-333, pp. 662~663, 1980.
- 20) 松本順一郎・野池達也・遠藤銀朗 : 嫌気性消化における酸生成菌の増殖及び揮発酸発酵に関する研究, 土木学会第 34 回年次学術講演概要集, II-218, pp. 433~434, 1979.
- 21) 遠藤銀朗・松本順一郎・野池達也 : 嫌気性消化の酸生成相における律速段階について, 土木学会第 35 回年次学術講演概要集, II-334, pp. 664~665, 1980.
- 22) 黒田正和・榊原 豊・武井 章 : 揮発酸のメタン発酵に

- における中和剤の添加効果, 水処理技術, Vol. 21, No. 12, pp. 1105~1108, 1980.
- 23) Buswell, A.M. and H.F. Muller : Mechanism of methane fermentation, IEC, Vol. 44, No. 3, pp. 550~552, 1952.
- 24) Barker, H.A. : Biological formation of methane, IEC, Vol. 48, No. 9, pp. 1438~1443, 1956.
- 25) McCarty, P.L. et al. : Individual volatile acids in anaerobic treatment, Jour. WPCF, Vol. 35, No. 12, pp. 1501~1516, 1963.
- 26) 黒田正和・武井 章・榊原 豊 : 二段階嫌気性消化におけるガス発生速度の解析, 水処理技術, Vol. 22, No. 1, pp. 3~6, 1981.
- 27) Ngian, M.F. and G.R. Pearce : Utilization of piggery waste, Agriculture and Environment, Vol. 4, Pt. 2, pp. 181~188, 1978.
- 28) 平林 隆・小野谷達郎・大塩敏樹 : 低級脂肪酸からのメタン生成, 用水と廃水, Vol. 9, No. 3, pp. 19~24, 1967.
- 29) 油川 博ら : 中温メタン発酵における分解反応速度について, 化学工学論文集, Vol. 4, No. 3, pp. 300~304, 1978.
- 30) Hobson, P.N. et al. : Methane production from agricultural and domestic waste, Applied Science Publishers Ltd., pp. 16~38, 1981.
- 31) Rudolf, K.T. et al. : Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria, American Society for Microbiology, Vol. 41, pp. 143~147, 1977.
- 32) Zajic, J.E. et al. : The production of hydrogen Gas by citrobacter intermedius, AIChE, Vol. 74, No. 181, pp. 98~104. 1978.

(1982.2.12・受付)