

嫌気性消化におけるCO₂の影響に関する研究

東北大学 学生員○金永哲
東北大学 正員 野池達也

1.はじめに

化石燃料の消費によって人類が放出する二酸化炭素の膨大な量の回収処理への対応は人類がこれまで経験したことのない問題であって、明快な解決策が容易に得られるものではない。その際、CO₂を単に炭素の最終副産物として処分するだけでなく、CO₂を一つの資源として、これを有用物質に転換する技術の開発が必要である。嫌気性消化におけるCO₂影響に関する従来の研究は、そのほとんどが反応槽内の炭酸ガス分圧の制御方法および最適分圧について明確に把握しておらず、また効果発現についても十分に解明されていないのが現状である。本研究はテンブンを基質として用いて、嫌気性消化槽の微生物の働きによって最終副産物として生成するCO₂ガスを気体分離膜を組み合わせて反応槽内に再循環利用できる可能性を確立するために行った基礎的な研究である。 2. 実験装置、材料及び方法

本実験に用いたガラス製の嫌気性ケモスタット型消化槽の概略をFig.1に示す。基質はマイクロチューブポンプを用いて連続的に投入し、発生する消化ガスおよび供給されたガスを循環させることによってガスと液相部間の接触を円滑になるよう同時に反応槽内を攪拌し、吸引力によって消化混合液の引き抜きを連続に行なう嫌気的ケモスタット型反応槽である。反応槽内のCO₂濃度は反応槽内の気相部を基準として、CO₂およびN₂ガスボンベからマイクロポンプ用いてガスを連続的に供給し、反応槽内の二酸化炭素濃度はガスクロマトグラフによって調節した。供給されるガスから汚染物質を除去するためにガスclean filterを設置し、酸素trapとoxygen indicator columnを設置してガス中の酸素の有無を確認した。本実験に用いた基質は溶解性テンブんに無機栄養塩を配合した合成基質である。炭水化物濃度は10500mg.ℓ⁻¹、COD_rとしては11000mg.ℓ⁻¹である。実験期間を通じて反応槽内の温度は35℃CHRTは10日と設定し、ガス供給量は段階的に増加させ、反応槽の気相部のCO₂濃度が10%から80%になるようにCO₂濃度を变化させた。

3.実験結果および考察

反応槽内の二酸化炭素濃度の制御によるpH、ガス組成、メタンガス生成速度および流出水濃度の経時変化をFig.2に示している。CO₂濃度が10%から80%まで変化させることによってpHは7.2から6.6まで、アルカリ度は1830mg.ℓ⁻¹から2400mg.ℓ⁻¹までそれぞれ変化した。反応槽単位容積あたりのメタンガス生成速度は、気相部のCO₂濃度10%気圧から40%間では、CO₂濃度の減少したにもかかわらず、発生速度はほとんど変化しなかったことが見られている。しかし、CO₂濃度50%では約20%まで増大し、70%以上になるとメタン発生速度が減少していることを示している。気相部のCO₂濃度を高めることによって少なくともメタンガス生成量は20%以上増加するといえる。CO₂濃度10~40%間で、流出水の炭水化物およびタンパク質の濃度はほぼ同じ値であった。CO₂分圧が50%から60%まで高くなると炭水化物およびタンパク質の濃度はそれぞれ200mg.ℓ⁻¹から68mg.ℓ⁻¹、340mg.ℓ⁻¹から93mg.ℓ⁻¹

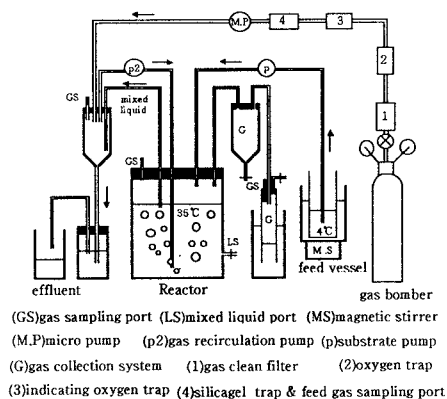


Fig. 1 Schematic of the continuous fermentation system

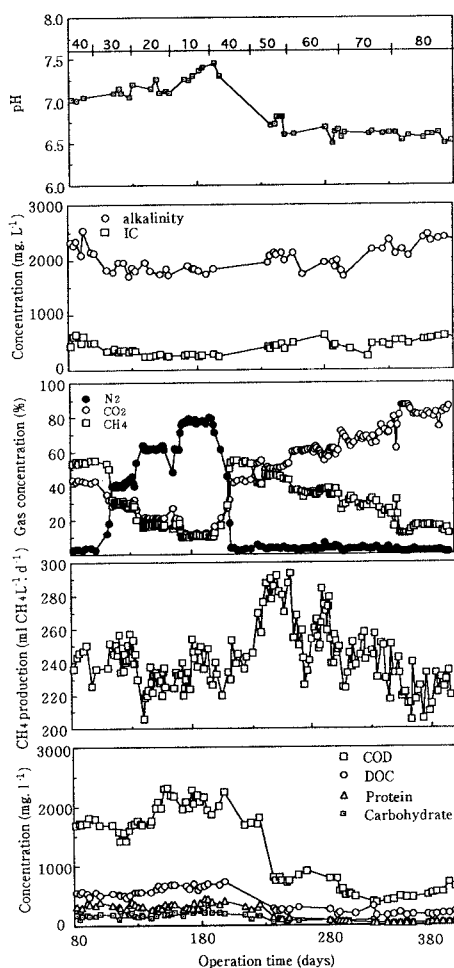


Fig.2 Time course of pH, alkalinity, methane production rate for change of carbon dioxide concentration

に減少している。CO₂濃度80%以上になると、流出水の炭水化物およびタンパク質の濃度は徐々に増加した。Fig.3に流出水COD濃度およびCOD除去率に及ぼすCO₂の影響を示した。CO₂40%以下の条件ではCO₂濃度が減少してもCOD濃度は1740mg.ℓ⁻¹~2050mg.ℓ⁻¹を示し、CO₂50%から70%間では炭水化物およびタンパク質の濃度の減少によって、COD除去率はコントロール槽に比較して9~13%大きな値が得られた。しかし、80%以上になると、CO₂による阻害を受けてCOD除去率が減少することを示している。この実験結果より、気相部のCO₂濃度に伴うCOD除去率およびメタン生成速度が増大されることが分かった。各条件での物質収支状況を把握するために、有機物をその存在形態によって、固形物、液体およびガスの3つの部分に分類し、その結果をFig.4に示した。Fig.4より、流出水の溶解性炭水化物の割合はすべてのCO₂条件において2%以下であった。これは流入デンプンの98%以上が分解されたことを示している。中間生成物であるVFAの割合は2%以下であり、気相部のCO₂濃度によって物質収支中の微生物(VSS)の割合は18%から21%ほどにほとんど同じ数値を示している。メタンガスの割合はCO₂10~40%では62.5%であった。CO₂濃度が50%の場合は、75.3%としてCO₂濃度の増加に伴って増加しているが、80%以上になるとメタンガスの占める割合が減少していることが分かる。全流入CODに対する流出CODの除去率は82%~96%である。定常状態における反応槽内の細菌分布をFig.5に示した。CO₂10~80%における酸生成菌の生菌数は1.3×10⁶MPN.ml⁻¹から2.4×10⁹MPN.ml⁻¹の値を示している。CO₂10%気圧から60%間でホモ酢酸生成細菌数は1.3×10⁴MPN.ml⁻¹および1.3×10⁵MPN.ml⁻¹であり、CO₂濃度の増加とともに2オーダー以上高い値を示している。さらにCO₂濃度が増加して60%以上になる場合、ホモ酢酸生成細菌数はCO₂による阻害を受けて5.4×10⁵MPN.ml⁻¹として徐々に減少している。酢酸酸化性メタン生成細菌および水素酸化性メタン生成細菌は反応槽内の二酸化炭素濃度60%まではそれぞれ1.3×10⁷から7.9×10⁷MPN.ml⁻¹、1.3×10⁷から3.3×10⁷MPN.ml⁻¹としてCO₂濃度の増加とともに増加しているが、これ以上の濃度になると酢酸酸化性メタン生成細菌および水素酸化性メタン生成細菌はそれぞれ6×10⁴MPN.ml⁻¹および1.7×10⁶MPN.ml⁻¹として、水素酸化性メタン生成細菌より酢酸酸化性メタン生成細菌がもっと大きな影響を受けていることを示している。CO₂濃度50%から60%間でホモ酢酸生成細菌、酢酸酸化性メタン生成細菌および水素酸化性メタン生成細菌の生菌数が増加したことより、CO₂には生菌数の増加を促進させる効果があることを示唆している。プロピオン酸酸化性水素生成性酢酸生成細菌の生菌数はCO₂濃度10%から80%までCO₂濃度に従って3.3×10⁷~9.2×10⁷MPN.ml⁻¹であり、CO₂濃度に関わらず、若干増加している。酪酸酸化性水素生成性酢酸生成細菌はほとんど変化することなく、10⁷MPN.ml⁻¹であった。

4.まとめ

1. 気相部のCO₂濃度の制御によるメタンガス生成速度はコントロール(40%)に比べて50%に濃度を上げると、約20%のメタンガス発生量の増加が見られた。COD除去率は気相部CO₂濃度の増加に伴って約10%程度の増加することが明らかになった。
2. 水素酸化性および酢酸酸化性メタン生成細菌はCO₂60%以上になると急激な減少が見られた。ホモ酢酸生成細菌はCO₂60%まではCO₂濃度に従って増加し、これ以上の濃度では徐々に減少した。酸生成、プロピオン酸および酪酸酸化性アセトジェニック細菌数はCO₂の影響を受けておらずほぼ同じである。

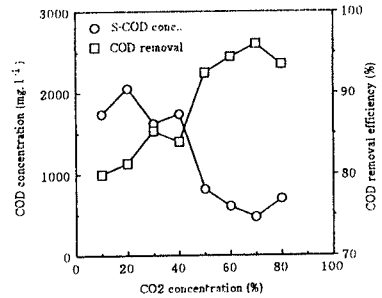


Fig. 3 Effect of CO₂ concentration on COD removal efficiency and effluent concentration of soluble COD

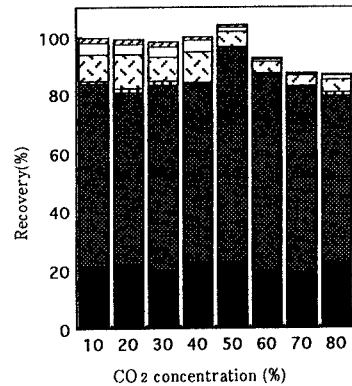


Fig. 4 COD mass balance

[hatched] carbohydrate [white] protein [diagonal lines] Others
 [horizontal lines] VFA [solid black] CH₄ [solid grey] VSS

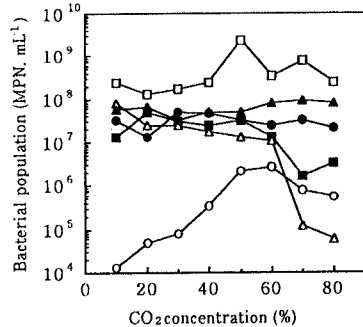


Fig. 5 The distribution of anaerobic bacteria for change of carbon dioxide concentration
 [open square] Acidogenic.B [solid triangle] Propionate degraders
 [solid circle] Butyrate degraders [solid square] H₂ degraders
 [open triangle] Acetate degraders [open circle] Homo-acetogenic B.