

醤油製造廃水を対象とした20°Cメタン発酵処理における高濃度メタンガス回収方法の検討

鹿児島高専 (正)○山田真義 (非) 當房陸 (非) 中原直晃 (正) 山内正仁
都城高専 (正) 黒田恭平 長岡技科大 (正) 幡本将史 (正) 山口隆司

1. はじめに

UASB法(UASB: Up-flow Anaerobic Sludge Blanket, 以下 UASB)は、飲料廃水など高濃度有機性廃水処理に適している嫌気性メタン発酵処理の代表的な処理方法であり、最終生成物であるメタンガスをエネルギーとして回収することが可能である。今まで醤油製造廃水をUASBと好気性処理で曝気が不要であるDHS法(DHS: Down-flow Hanging Sponge, 以下 DHS)を組み合わせたシステムを用い、連続処理実験を行ってきた¹⁾。連続処理実験において最終生成物であるメタンガスが、ガス濃度約80%以上と高濃度で回収ができていた。畜産廃棄物などから得られるメタンガス濃度は50-60%程度²⁾であることから優位性があるといえる。一方で、メタンガスは80-95%の間で増減を繰り返しており、安定した濃度でメタンガスが回収できているとはいえない。安定した高濃度メタンガスの回収が可能であれば、メタンガスの持つエネルギーポテンシャルを十分に発揮でき、エネルギー効率的に優れた運転を行うことが可能であるといえる。タンク内に滞留する時間が長くなるほどメタンガス濃度が上昇していたことから、7日間程度同じ条件で保存すれば、供給開始直後から高濃度でメタンガスを得られると考えた。

本研究では、低温(20°C)UASB-常温DHSシステムによる醤油製造廃水の処理を対象にし、連続処理実験を行うとともに、メタンガス濃度の増減の原因を把握し、より安定的且つ高濃度でメタンガスを回収する方法の検討を行った。

2. 実験方法

図1は本研究で用いたUASB-DHSシステムの概略図である。UASBの実験温度は20°Cの低温条件とし、DHS反応器は常温とした。Gas Solids Separator (GSS)を含めないUASB反応器の液容積及びDHS反応器のスポンジ容積はそれぞれ7.0 L、20.8 Lとした。DHS反応器に使用したスポンジ担体は、ポリウレタン製で一辺が34 mmの立方体スポンジをポリエチレン製ネットリング(内径φ31 mm×高さ34 mm)に挿入したもの用い、DHS反応器容積(44 L)に対して充填率47%となるよう充填した。表1は本研究の実験条件を示す。実際の醤油製造工場から発生した醤油製造廃水を水道水で約25-16倍に希釀して供給COD濃度を調整し使用した。醤油製造廃水はpH4.8程度の酸性廃水であることから、メタン発酵の至適pH範囲

表1 実験条件

Phase	Days	OLR (kgCOD/m ³ /day)	COD conc. (mgCOD/L)	HRT (hr)
1	0~25	4.3±0.8	4,300±700	27
2	26~66	12.7±3.0	4,400±600	9
3	67~491	19.2±5.4	5,600±1,400	6
4	492~534	29.0±5.0	7,800±940	6

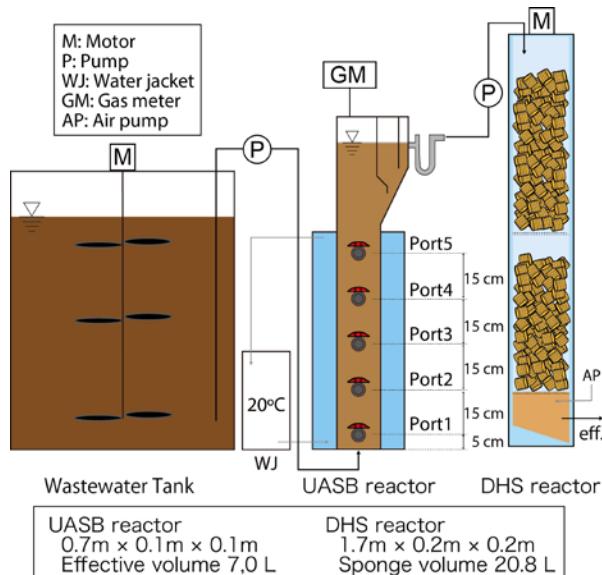


図1 UASB-DHSシステムの概略図

6.5-8.2の範囲内に調整するために、24%NaOHを用いて供給廃水のpHが6.5以上になるように適宜投入した。

本研究ではメタンガス濃度の安定した回収を調査するため、360日目からは従来の原水タンクに加え、新規のタンクを1槽増設し、計2槽の原水タンクを使用した。1槽はUASB供給、もう1槽は原水製作後7日間放置し、7日間ごとに交互に用いた。なお、放置するタンクも攪拌を行い、回転数は72 rpmとした。pH測定はポータブルpH計(TOA-DKK, HM-30P)を、CODの測定は重クロム酸カリウムによる酸素要求量(HACH社DR2700吸光光度計)で測定した。発生バイオガスは脱硫処理を行った後に湿式ガスマーティー(シナガワ、W-NK-0.5B)で測定した。バイオガスの組成(CH₄, CO₂, H₂, N₂)はTCD型ガスクロマトグラフ(島津製作所、GC-8A IT)で測定した。測定条件はキャリアガスを高純度アルゴン(99.998%)、充填剤にユニビースC、カラム温度145°C、注入口及び検出器温度150°Cとした。

3. 実験結果及び考察

図2に連続処理実験におけるバイオガスの組成とpHの経日変化を示す。Phase3において、COD濃度を最大 $5,600\pm1400\text{mgCOD/L}$ まで上昇させてもメタンガス濃度は $90\pm2\%$ と高い値を得られた。

図3,4は運転0-200日目と運転360-430日目の原水槽滞留時間と発生バイオガス中のメタンガス濃度の関係を示す。Phase1-3前半(運転0-200日目)において、メタンガス濃度は平均 $91\pm5\%$ であったが、メタンガスは80-95%の間で幅広く増減を繰り返していたため、常に安定したメタンガス濃度が得られるとはいえない。当然ではあるが、原水pHとメタンガス濃度には一定の相関がみられ、pHが上昇するとメタンガス濃度も上昇することが確認できた。当期間では原水pHが6.5以下になった時点でNaOHを投入し、pHを上昇させていたことがメタンガス濃度の上昇に繋がったと考えられる。そこで、Phase3後半(運転360日目-430日目)では、原水にNaOHを添加せず、作製後7日間放置した後、UASB反応器に供給する方法に切り換えた。原水pHはアルカリ剤の添加がなくとも8以上の値が確認できた。当期間におけるメタンガス濃度は $90\pm2\%$ であった。運転0-200日目は4-5日目でメタンガスが90%に達していた一方で、運転360-430日目の従来タンク1,2,3では初日から90%程度であった。放置していない場合のメタンガス濃度よりばらつきなく回収することができた。

従来のタンクに加え新しく用意した新規タンク1,2は90%以下のメタンガス濃度しか得ることができなかつたが、新規タンク1,2,3と順を追うごとにメタンガス濃度は上昇しており、新規タンク3では従来タンクと同程度のメタンガスを得ることが可能であった。これらの結果より、pH調整後の原水を原水槽で7日間程度滞留させ、交互に供給原水を切り換えることにより、メタンガス濃度 $90\pm2\%$ で回収が可能であることがわかった。また、未使用の原水槽を使用した場合は90%程度のメタンガス濃度が得られなかつたため、メタンガス濃度はpHに加え、他の要因に依存していることが示唆された。この要因としては、従来タンクには長期運転により付着した微生物や新規タンクに付着し始めた微生物が影響を及ぼしていると考えられた。

4. おわりに

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 原水槽を増設し、希釈調整後の醤油製造実廃水を原水槽で7日間の滞留時間を確保することで、 $90\pm2\%$ の高濃度メタンガスを回収することが可能であった。
- 2) メタンガス濃度はpHだけではなく原水槽内部に付着している微生物も関与していると考えられた。

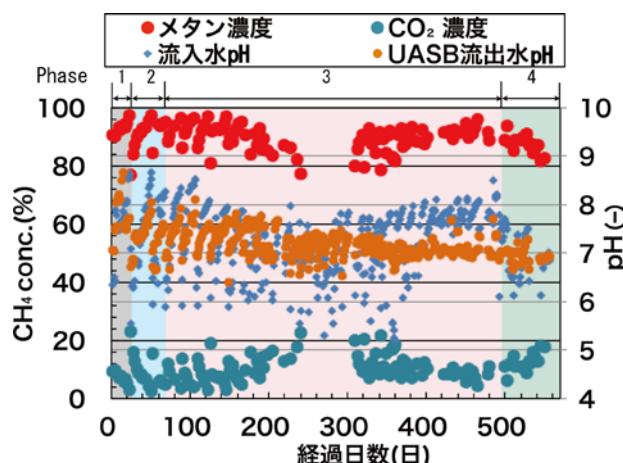


図2 連続処理実験におけるバイオガス組成とpHの経日変化

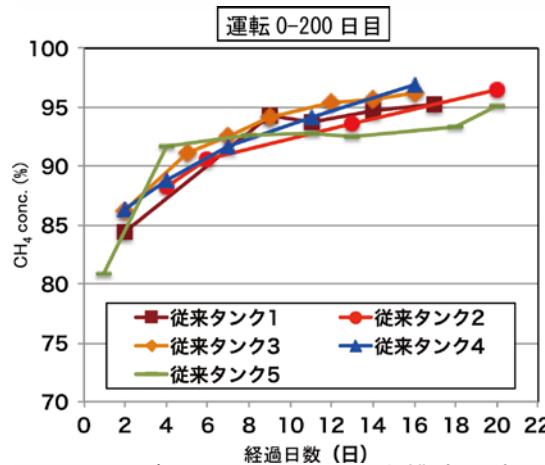


図3 運転0-200日目の原水槽滞留時間と発生バイオガス中のメタンガス濃度

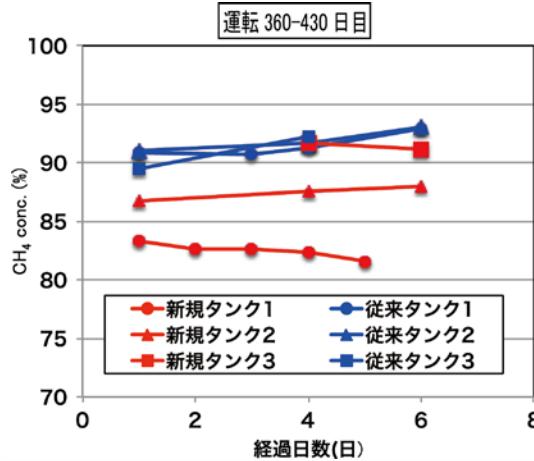


図4 運転360-430日目の原水槽滞留時間と発生バイオガス中のメタンガス濃度

参考文献

- 1) 黒田恭平, 當房陸, 幡本将史, 山口隆司, 渡部紀一, 南條忠彦, 山内正仁, 山田真義: 低温(20°C)UASB反応器と常温DHS反応器を組み合わせたシステムによる模擬醤油製造廃水の高負荷連続処理, 水環境学会誌, Vol.40, No.2, 2017.
- 2) 羽賀清典: 畜産廃棄物バイオマスとしての家畜ふん尿のメタン発酵, 廃棄物学会誌, Vol.19, No.6, pp.258-260, 2008.