メタン生成阻害剤添加による水素生成への影響

木更津高専　学生会員　○三輪めぐ美，小原実幸　正会員　上村繁樹，大久保努

1. はじめに

日本を含む先進諸国では，活性汚泥法による廃水処理が主である．活性汚泥法は，高い処理水質を得られる反面，曝気に莫大なエネルギーが投入され，日本国内における総電力消費量の約 1.5%と試算されている [1]．現在，活性汚泥法に代わる省エネ・創エネ型の廃水処理技術が求められている．このような背景の下，嫌気性廃水処理法の一つである光合成水素発酵技術は，エネルギー投入量も少なく，水素としてエネルギーが回収なため近年注目されている．水素は石油の約 3 倍の燃焼熱量があり燃焼時に二酸化炭素を発生しないクリーンなエネルギーである [2]．本研究では DHS（Down-flow Hanging Sponge：下向流スポンジ懸垂型）技術を用いた光合成水素発酵リアクターを開発し，長期に渡る連続処理実験から効率的な水素回収を目指し基礎的研究を行なっている．本技術を適用できれば都市廃水から熱量の高い水素エネルギーを回収することで低炭素な循環型社会の一助を担う技術と考えている．

2. 実験装置および方法

実験に使用した DHS システムの概略図を図-1 に示す．リアクターは，光合成水素発酵を担う前段リアクター（リアクター1）とリアクター1 からの処理水のポリッシュアップを目的とした好気性の後段リアクター（リアクター2）より構成した．リアクター1 は 2010 年 11 月より運転を開始し，高さ 700mm のリアクター内部に微生物の増殖担体として 20mm×20mm の三角柱ポリウレタンスポンジ 24 個を鉛直方向に連ねた形状とした．スポンジ容積は 0.097L，実験開始時には，1．09g-VSS の消化汚泥を植種した．リアクター側面に光源として HITACHI 社製の黄色蛍光ランプ（波長 590nm，FL20SY-F）を設置した．2012 年 9 月より，後段に好気性 DHS リアクターを設置しリアクター1 の処理水質向上を図った．1 辺 33mm の正方形ポリウレタンスポンジ 3 個を数珠状に懸垂し，スポンジ容積は 0.108L，実験開始時に 1.633g-MLVSS の活性汚泥を植種した．実験条件を表-1 に示す．リアクター1 からの生成ガスにメタンガスが確認されたことから phase10 からは，メタン生成菌を特異的に阻害するプロモエタンスルホン酸（BES）を 1，055mg/L で人口基質より供給した．人口基質の組成は既往に従った [3]．水質分析は，流入基質の全 COD，処理水の全 COD と溶解性 COD を HACH（DR2400）により測定した．また，生成ガスの組成は，TCD 型検出器を備えたガスクロマトグラフ（SHIMADZU，GC-8A，Packing material:SHINCARBON-ST 50-80 E-5271，Carrier gas:Argon）で測定した．VFA 濃度の測定は，FID 検出器を備えたガスクロマトグラフ（SHIMADZU，GC-8APF，Packing material: SHINCARBON-A 60-80 E-7829，Carrier gas:Nitrogen）によって測定した．

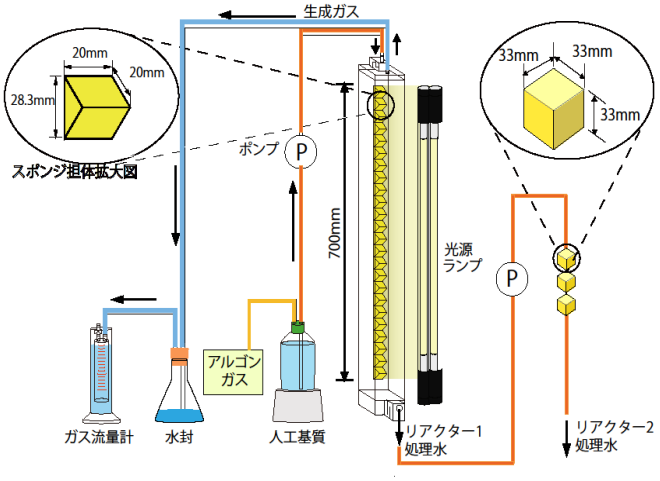

図-1 DHS システムの概略図

表-1　DHS リアクター1 の運転条件

Phase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
経過日数(日)	0～18	19～34	35～116	117～326	327～332	333～381	382～406	407～500	501～600	601～665	666～
pH	7	7	7	7	6	6	7	7	6	6	6
炭素源	グルコース	グルコース	グルコース	酢酸ナトリウム	酢酸ナトリウム	グルコース	グルコース	グルコース	グルコース	グルコース	グルコース
COD容積負荷(kg/(m³·日))	0.5	2.5	10	5	5	5	2.5	5	10	5	10
流入COD濃度(mg/L)	500	500	2500	2500	2500	2500	2500	5000	10000	10000	10000
温度(℃)	26～28	26～28	26～28	30～32	30～32	30～32	30～32	30～32	30～32	30～32	30～32
HRT(hour)	24	4	6.4	12	12	12	24	24	24	48	24

キーワード：廃水処理，光合成水素発酵，DHS

連絡先：〒292-0041 千葉県木更津市清見台東 2-11-1 木更津高専環境都市工学科　0438-30-4165（大久保）

3.　実験結果および考察

図-2 にリアクター1 の COD 容積負荷と HRT（図-2(a)），COD 除去率（図-2(b)），pH（図-2(c)），ガス生成量（図-2(d)）を示す．Phase1 は，HRT24 時間，COD 容積負荷 0.5kg/m^3･日で運転を開始し，Phase2 で HRT を短縮したことにより COD 除去率の低下が確認された．Phase3 は一次的に pH が低下したが，pH が 6 前後を回復した Phase 後半では徐々にガス生成量の増加が確認された．しかし，実験開始時に消化汚泥を植種したためか，大部分がメタンガスとして検出された．Phase4，5 では，炭素源を酢酸ナトリウムに変更し実験を継続したが，COD 除去率が大きく変動し，リアクター内に酸素の存在が確認されたためアルゴンガスによる間欠的なパージを繰り返し実施した．Phase4 以降，汚泥が紅色に変色し光合成水素生成菌存在が示唆されたため，紅色が最も濃くなった 479 日目に汚泥を搾取しクローニング解析を行った．その結果，紅色光合成細菌と知られている *Rhodobacter capsulatus* や *Rhodopseudomonas palstris*[4] などの存在が確認できた．Phase6 以降，再び炭素源をグルコースとしたところ，平均 COD 除去率は 20%程度となり，処理水 COD の大部分は酢酸と酪酸が占めていた．このことより，グルコースは低分子化され酸生成まで達成したが，水素生成の段階において律速となっていると示唆された．また，生成した水素が水素資化性メタン生成菌により消費されていることも考えられたことから，580 日目（Phase9 後半）から 2 週間と Phase10 以降において，BES を供給し水素ガスの回収を試みた．図-2(d)より，BES 投入後から水素ガス回収量が増加し，BES 投入による一定の効果が確認された．また COD 除去率の低下が続き，夏場（Phase9）には基質の腐敗が確認されたことから，基質を 5℃の水槽に設置した．Phase10 以降，COD 除去率は 40～60%程度で推移した．処理水質の向上を図るため，Phase11 よりリアクター1 の後段にリアクター2 を設置した．その経日変化を図-3 に示す．リアクター1 のみに比べてリアクター2 を組み合わせたシステム全体での COD 除去率は 70%程度を安定的に達成した。

4.　まとめ

本研究では，純菌ではなく消化汚泥を植種源としたため，連続実験からもメタンガスの生成が頻繁に確認された．そのため，メタン生成阻害剤を供給することで，水素ガス回収に一定の効果が確認された．また，リアクター内での紅色光合成細菌の存在が確認され，特に *Rhodobacter capsulatus* は，低級脂肪酸から医療薬に用いられるアミノレブリン酸の生成が可能なことから増殖汚泥の医療への応用も期待された[5]．

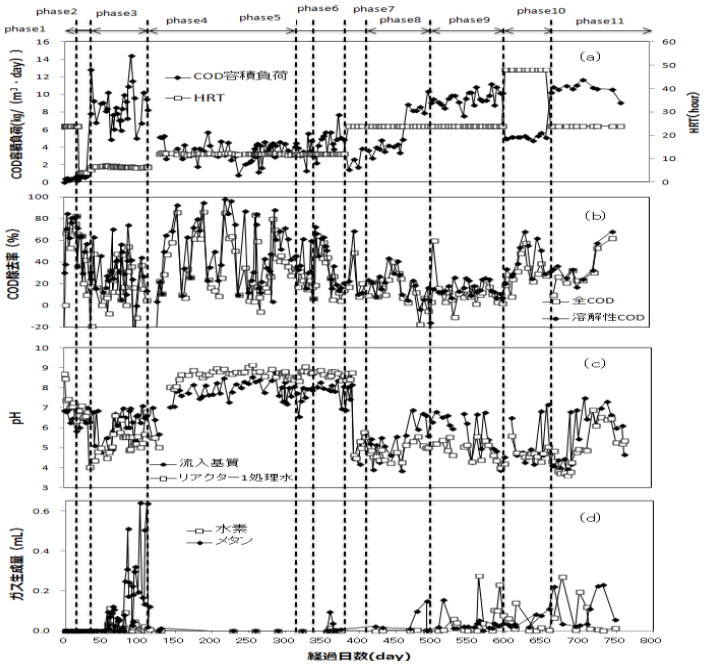

図-2 リアクター1 の経日変化

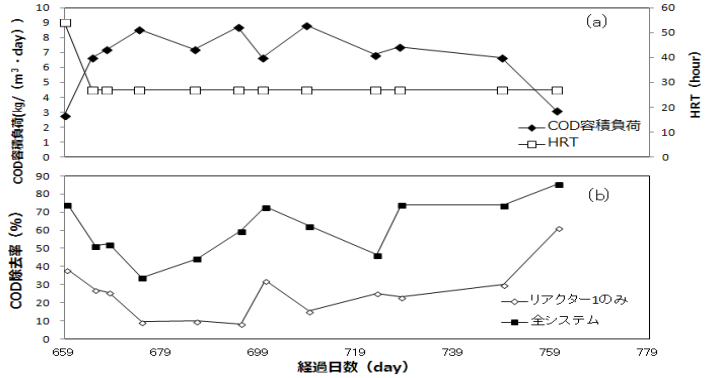

図-3 リアクター2 の経日変化

謝辞：本研究は，科学研究費補助金「光合成水素発酵バイオリアクターを用いた廃水からのエネルギー生産に関する研究」（代表:大久保 努）から助成を受けて一部実施しました．ここに記して深謝致します．

参考文献

1)珠坪一晃，「環境儀 NO.35 研究者に聞く」，国立環境研究所

2)沈建権ら，環境工学研究論文集，Vol. 32，213-220，1995

3)Chuan Zhang *et al*，J. Hydrogen Energy，Vol. 35，5284-5292，2010

4)木村正昭ら，日本農芸化学会誌，Vol. 69，178，1995

5)牧孝昭，生物工学会誌，89(3)，113-116，2011