

VII-49

二相式水素・メタン発酵プロセスに関する研究

東北大学工学部 学生会員 ○北條俊昌
 東北大学大学院工学研究科 正会員 高 仁範
 東北大学大学院工学研究科 フェロー 野池達也

1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化の問題が顕在化し、その対応策として新エネルギーの開発が望まれており、中でも水素は次世代を担うクリーンエネルギーとして注目されている。水素は化石燃料の改質や水の電気分解から得られる他、微生物の代謝作用によって有機物から生成することも可能である。特に、酸生成細菌による水素生産には大きなエネルギーを必要とせず高い速度で水素を生成することが可能であるため、その温度、pHなどの培養条件について研究が進められている^{1), 2)}。

一方、有機性廃水処理に広く用いられているメタン発酵は一つの槽で液化・加水分解、酸生成、メタン生成を行う代表的な単相式メタン発酵と酸生成過程とメタン生成過程を分離する二相式メタン発酵に分けられる。最近、酸生成段階とメタン生成段階を組み込んだ二相式エネルギー回収プロセスが注目され、有機性廃水から水素とメタンを回収しようとする研究が始められている。また、理論的にメタン生成の単相式エネルギー回収プロセスと水素・メタン生成の二相式エネルギー回収プロセスを比較すると、後者の方が1割程度エネルギー収量が大きくなる³⁾。

そこで本研究では、二相式水素・メタン発酵プロセスの高効率化を目指し、完全混合型の水素発酵槽と上向流嫌気性スラッジブランケット(UASB)法のメタン発酵槽を組み込んだ連続実験を行い、有機物負荷が水素およびメタン発酵に及ぼす影響について検討した。

2. 実験装置および方法

前段の水素発酵の種汚泥として水素ガス爆発を起こした大豆サイロから採取した混合微生物をグルコースを基質として馴養したものを用いた。グルコース濃度 10.0g/L を含む人工培地を用いて、培養温度 35.0℃, pH 5.5, HRT 12hr, 有効容積 3L の反応槽で連続培養を行った。水素発酵は pH6.5 でグルコース濃度 (10, 15, 20g/L) を変化させ、有機物負荷(OLR)が 21.3, 32.0, 42.7kgCOD/m³/day となるように調整した連続実験を行った。基本培地の組成は 1L あたり K₂HPO₄ 250mg, MgCl₂·6H₂O 125mg, FeSO₄·7H₂O 50mg, KI 2.5mg, CoCl₂·6H₂O 2.5mg, MnCl₂·4H₂O 2.5mg, NiCl₂·6H₂O 1.0mg, H₃BO₃ 0.5mg, ZnCl₂ 0.5mg, Na₂MoO₄·2H₂O 0.5mg である。

後段のメタン発酵は水素発酵反応槽の流出水を用いて、培養温度 35.0℃, HRT 24hr, 有効容積 6L の UASB 反応槽で連続培養を行った。実験装置の概略を図-1に示す。

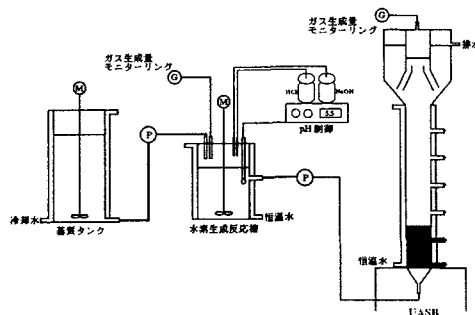


図-1 実験装置の概略図

3. 実験結果および考察

各 OLR におけるガス生成速度の経時変化を図-2に、ガス生成特性を表-1に示す。水素、メタンともに OLR の増加に伴い生成速度は増加しているが、生成ガス収率は低下している。

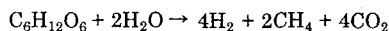
表-2に各 OLR における水素発酵槽の COD 収支を示した。OLR 42.7 kgCOD/m³/day では投入したグルコースが分解されず残留している。低 OLR では主な代謝産物が酪酸であるが、高 OLR では乳酸が主な代謝

産物であった。理論的に1 molのグルコースから代謝産物として酢酸、酪酸、乳酸が生成するとき、それぞれ4mol, 2mol, 0molの水素が得られる。高 OLR では代謝経路が水素生成を伴う酢酸、酪酸の生成経路から水素生成を伴わない乳酸の生成経路に移り、そのことが水素収率の低下につながったと考えられる。

OLR 42.7 kgCOD/m³/day で基本培地の組成濃度を2倍にしたところ、水素生成速度は2倍以上の増加を示した(データ省略)。このことから栄養塩の不足により代謝経路が乳酸生成経路に移行したと考えられる。

表-3に各 OLR におけるプロセス全体の COD 収支を示した。各 OLR において水素として回収できた COD はそれぞれ 9.1, 5.8, 5.0%であり、OLR の増加とともに回収率が低下している。また各 OLR においてメタンとして回収できた COD はそれぞれ 83.3, 73.3, 71.3%であり、水素発酵と同様に OLR の増加とともに回収率が低下している。

理論上グルコース 1mol から水素 4mol, メタン 2 mol を回収することができる。



OLR 21.3kgCOD/m³/day のとき最大水素収率 1.0mol/mol-Glucose を得たが、理論収率と比べ低い値であった。一方、メタン収率はいずれの場合も 2mol/mol-Glucose より大きくなった。これは、前段の水素発酵において水素回収が十分に行われなかったためであると考えられる。

4. 結論

1) 完全混合型水素発酵槽と UASB を組み込むことによって二相式水素・メタン発酵プロセスの連続運転ができた。しかし、水素回収率が低い値を示した。

2) OLR を増加させると水素、メタンともに生成速度は増加したが生成ガス収率は低下した。また、代謝産物として乳酸の割合が増加した。

以上から、水素回収率を上昇させるため、水素生成を伴う代謝の割合を高くするような培養条件を確立する必要があることが示唆された。

参考文献

- 1) 沈建權, 李玉友, 野池達也, 嫌気性細菌による糖類廃水の水素発酵特性の比較, 土木学会論文集, 552(VII-1), 23-31, (1996)
- 2) Yu H., Zhu Z., Hu W. and Zhang H., Hydrogen Production from Rice Winery Wastewater in an Upflow Anaerobic Reactor by Using Mixed Anaerobic Culture, International J. Hydrogen Energy, 27, 1359-1365, (2002)
- 3) 高仁範, 李玉友, 野池達也, 嫌気性水素生成細菌を用いた下水汚泥からの水素生産, 第6回日本水環境学会シンポジウム講演集, 113-114, (2003)

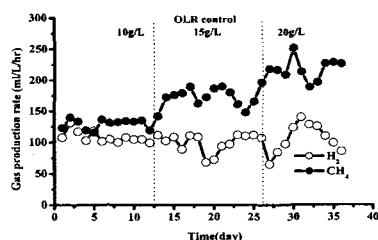


図-2 ガス生成速度の経時変

表-1 各 OLR におけるガス生成特性

OLR (kg/m ³ /day)	H ₂ production			CH ₄ production		
	Rate (ml/hr)	Potential (m ³ /kg COD)	Yield (mol/mol)	Rate (ml/hr)	Potential (m ³ /kg COD)	Yield (mol/mol)
21.3	104	0.12	1.0	133	0.30	2.6
32.0	106	0.08	0.7	173	0.26	2.2
42.7	124	0.07	0.6	214	0.24	2.1

表-2 各 OLR における水素発酵槽の COD 収支

OLR (kg/m ³ /day)	COD(mg/L)										Recovery (%)
	H ₂	VSS	炭水化物	タンパク質	脂質	プロピオン酸	酪酸	乳酸	エタノール	乳酸	
21.3	961 (9.1)	2107 (20.1)	114 (1.1)	482 (4.9)	943 (9.9)	574 (5.5)	4075 (39.8)	124 (1.2)	241 (2.3)	755 (7.2)	99.2
32.0	913 (6.8)	2115 (13.5)	258 (1.7)	415 (2.7)	1196 (7.3)	441 (2.8)	3806 (24.3)	85 (0.5)	344 (2.2)	5473 (35.0)	95.8
42.7	1047 (5.0)	2692 (12.8)	3727 (17.8)	585 (2.8)	1178 (5.5)	360 (1.7)	3641 (17.4)	99 (0.5)	355 (1.7)	5599 (26.7)	92.0

表-3 各 OLR におけるプロセス全体の COD 収支

OLR (kg/m ³ /day)	COD(mg/L)					Recovery (%)
	Raw	H ₂	CH ₄	VSS	SCOD	
21.3	10493	961 (9.1)	8744 (83.3)	695 (6.6)	622 (5.9)	104.9
32.0	15646	913 (5.8)	11473 (73.3)	888 (5.7)	1545 (9.9)	94.7
42.7	20945	1047 (5.0)	14935 (71.3)	1302 (6.2)	2133 (10.2)	92.7