

VII-12

UASB グラニュール内の水素ガス濃度の測定

八戸工業大学 正〇佐藤 久
北海道大学大学院 正 岡部 聡

1. はじめに

上向流嫌気性スラッジブランケット(UASB)法は、充填材を必要とせず、高負荷でも効率よく廃水进行处理できるため、廃水の嫌気性処理に適用されている。嫌気性処理においては、廃水中の複雑な有機化合物は加水分解により単純な有機物に、単純な有機物は酸生成反応により有機酸に、有機酸は水素(H_2)と酢酸に、といったように段階的に変換され、最終的にメタンと二酸化炭素が生成される。中間代謝物である H_2 は、プロピオン酸をはじめとする多数の中間代謝物の分解が迅速かつ効率的に進むためには熱力学的に H_2 濃度が低く維持されなければならないという理由から、嫌気性処理プロセスにおいて極めて重要な物質である。従って、嫌気性処理プロセスの安定性を高めるにはグラニュール内の H_2 濃度に関する知見を得る必要がある。しかしながら、既往の研究においてリアクター内の H_2 濃度は測定されてきたものの、グラニュール内の H_2 濃度を測定した例は極めて少ない。そこで本研究では、 H_2 測定用微小電極を用いて UASB グラニュール内の H_2 濃度を測定し、 H_2 生成および消費速度を解析した。

2. 実験方法

2.1 実験装置および運転条件

本研究ではベンチスケールの UASB リアクター(高さ 50cm、半径 2.5cm の円筒形)から採取したグラニュールを実験に用いた。異性化糖製造工程廃水进行处理する UASB リアクターから採取したグラニュールを植種汚泥としてリアクターに投入し、人工廃水を流量約 4L/day(HRT は約 6h)で供給した。リアクターは恒温槽内に設置し水温を 35°C に維持した。人工廃水の組成を Table1 に示した。定期的に人工廃水および処理水の水質を測定した。測定項目は溶解性 COD(0.45 μ m のろ紙のろ過液の COD)、pH、水温、有機酸(乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、n-酪酸)とした。

2.2 微小電極を用いたグラニュール内の H_2 濃度および pH 分布の測定

グラニュール内の H_2 濃度および pH を、 H_2 および pH 測定用微小電極を用いて以下の手順により測定した。採取したグラニュールを微小電極測定用培地(4L)が満たされた容器内に針を用いて固定した。測定用培地は粉ミルクの替わりにグルコース(150mg-C/L)を有機源として添加した人工廃水である。測定時は培地を N_2 曝気することで O_2 を除去し、水温を 28°C に維持した。測定は 1 つのグラニュールにつき 1 回のみとし、一測定条件につき 5 回測定した。測定した H_2 濃度分布から、Santegoeds *et al.*¹⁾ の方法に準拠し、単位体積当たりの H_2 生成速度($R(H_2)$) (μ mol/cm³/h)を求めた。図中の負の $R(H_2)$ は H_2 消費速度を表す。

3. 実験結果および考察

3.1 人工廃水および UASB 処理水の水質

人工廃水の溶解性 COD は 730 $\pm$ 150mg/L(平均濃度 $\pm$ 標準偏差)であり、これは 3.0kgCOD/m³/d の容積負荷に相当する。処理水の溶解性 COD は 60 $\pm$ 30mg/L であり、溶解性 COD の除去率は約 90%であった。処理水中には 2.8 $\pm$ 0.3mg-C/L の酢酸が検出されたものの、他の有機酸は検出されなかった。人工廃水の pH は約 8.0、処理水の pH は約 6.9 であった。

3.2 グラニュール内の H_2 濃度および H_2 生成速度分布

Fig.1 に微小電極を用いて測定した UASB グラニュール内の平均 H_2 濃度分布を示した。グラニュールの半径は 1300 $\sim$ 2000 μ m であった。培地の pH が約 6.5 の時、 H_2 は培地中には検出されなかったものの、グラニュール表面で僅かに検出され、中心に近づくにつれて増大し、中心付近で最大となった。最大 H_2 濃度は約 2.7 μ M(約 3.4 $\times 10^{-3}$ atm の H_2 分圧に相当)であった。培地の pH が約 7.0、7.5、8.2 の時はグラニュール内の H_2 濃度は検出限界値(0.1 μ M)以下であった(データは掲載せず)。小粥らは糖系人工廃水进行处理する中温 USAB リアクターから

Table 1 Synthetic medium composition for granule cultivation

Powdered milk	1250
NaHCO ₃	1000
K ₂ HPO ₄	50
(NH ₄) ₂ HPO ₄	28
KCl	28
NH ₄ Cl	32
FeCl ₃ 6H ₂ O	16
MgCl ₂ 6H ₂ O	32
MnSO ₄ 6H ₂ O	0.2
CuSO ₄ 6H ₂ O	0.2
CoCl ₂ 6H ₂ O	0.2
Ni	0.2
Zn	0.2

Concentration : mg/L

採取したグラニューール内の H_2 濃度を測定し、 H_2 濃度は表面から 300–500 μm の領域において最も高く (約 20 μM)、中心部では低かったことを報告している²⁾。本研究の H_2 濃度分布がこの結果と異なった理由として、グラニューール内の水素生成およびメタン生成菌の菌体密度分布が異なること、測定用培地の組成が異なること、等が考えられる。McCarty and Smith は、プロピオン酸は H_2 濃度が約 10^{-4} atm 以下の条件においてのみ熱力学的に分解可能であることを指摘している (プロピオン酸の活量を 0.0001 として計算)³⁾。本研究では培地の pH が約 6.5 以下の場合にのみ 10^{-4} atm を超える H_2 が検出された。以上の結果から、リアクター内には H_2 が検出されなくてもグラニューール内には H_2 が蓄積しメタン生成プロセスに影響を及ぼす可能性が示唆された。 H_2 濃度分布から $R(H_2)$ を算出した (Fig.1)。 H_2 は表面から 400 μm の領域において消費され、中心部分において生成された。生成および消費速度は $0.12 \mu mol/cm^3/h$ 以下であった。

3.3 グラニューール内の pH 分布

Fig.2 に微小電極を用いて測定した UASB グラニューール内の平均 pH 分布を示した。グラニューールの半径は 1000–1400 μm であった。培地の pH が約 6.5 の時、pH はグラニューール表面から低下し、表面から 200 μm の地点では約 6.2 であった。pH は深さ 200–600 μm の領域において約 6.2 であり、それ以深では中心に向かい僅かに上昇した。培地の pH が約 7.0 の時、pH はグラニューール表面から低下し、表面から 200 μm の地点では約 6.7 であった。それ以深では pH はほとんど変動しなかった。培地の pH が約 7.5 の時、pH はグラニューール表面から低下し、表面から 700 μm の地点では約 7.2 であった。それ以深では pH は中心に向かい僅かに上昇した。以上のように、培地の pH によらず、グラニューール内においては表層付近において pH が低下し、深部では一定となる、または上昇することが明らかとなった。 H_2 濃度分布の結果と合わせると、グラニューール表層では糖、アミノ酸、ペプチドといった単純な有機物が分解される酸生成反応が生じていること、深層では生成されたプロピオン酸等の有機酸が消費され H_2 が生成されていることが明らかとなった。この結果と同様に、数学的モデルを用いた既往の研究において、 H_2 消費細菌は表層に、 H_2 生成細菌は深層に存在することが報告されている¹⁾。

4. 結論

本研究では H_2 微小電極を用いて UASB グラニューール内の H_2 濃度および pH 分布を測定し、 H_2 生成および消費速度を算出した。pH が約 7.0 以上の条件ではグラニューール内に H_2 は検出されなかったものの、pH が約 6.5 の場合には中心付近に約 2.7 μM の H_2 が蓄積した。グラニューール内の pH は培地中の pH に比べて約 0.3 低かった。 H_2 濃度および pH 分布から、グラニューール表層では糖、アミノ酸、ペプチドといった単純な有機物が分解される酸生成反応が生じていること、深層では生成されたプロピオン酸等の有機酸が消費され H_2 が生成されていることが明らかとなった。

【謝辞】 本研究は NEDO の「生分解・処理メカニズムの解析と制御技術開発」の一部として行われたことを付記し、感謝申し上げます。

【参考文献】 1) Santegoeds *et al.* (1999) Distribution of sulfate-reducing bacteria and methanogenic bacteria in anaerobic aggregates determined by microsensor and molecular analyses. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4618–4629.

2) 小淵ら (2001) 水素微小電極による嫌気性微生物グラニューール内の水素分圧分布測定。第 35 回日本水環境学会年会講演集, 393.

3) McCarty and Smith (1986) *Anaerobic wastewater treatment*. *Environ. Sci. Tech.*, 20, 1200–1206.

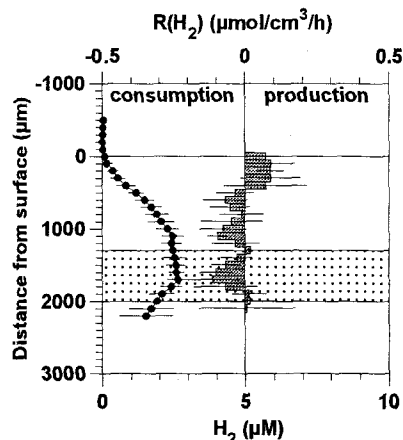


Fig.1 Average H_2 concentration profile (symbols) and average H_2 production rates (bars) in UASB granules.

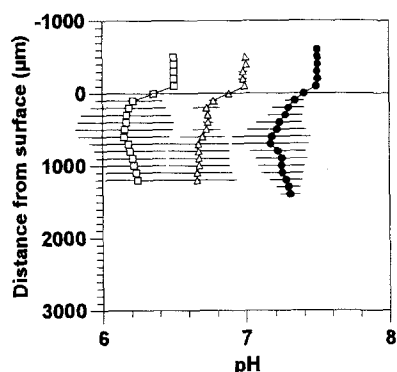


Fig.2 Average pH profiles in UASB granules.