

UASB 型反応槽を用いたデンプン系廃水からの二相式水素・メタン発酵

東北大学工学部 学生会員 ○鈴木 俊輔
東北大学大学院工学研究科 正会員 堆 洋平
東北大学大学院工学研究科 正会員 李 玉友, 原田 秀樹

1. はじめに

現在, 化石燃料に代わるエネルギーの開発は早急な課題である. バイオマスは持続可能な発展および温室効果ガス排出量削減の観点から重要な代替エネルギーの1つである. したがって, 嫌気性発酵法によるバイオマスエネルギー生産は, 今後世界的な普及が期待されている技術である. 嫌気性発酵法は, 従来メタン発酵法を中心に発展してきたが, 近年嫌気性プロセスの酸生成過程から水素を直接取り出すことができる水素発酵法が注目され, 本研究室では, 安定的水素を回収する技術を確認した^{1), 2)}. 水素は, 未来のエネルギーキャリアとして重要である他, 工業的需要も非常に高い. そのため, 水素発酵法とメタン発酵法を組み合わせた二相式プロセスを開発することができれば, 将来のエネルギー開発に大いに貢献することができる. 水素発酵とメタン発酵は従来それぞれ別に研究されてきており, 二相式で行った研究はあまり見られない. 本研究の目的は, UASB 型反応槽を用いた「高温水素発酵+中温メタン発酵」の二相式プロセスによるバイオマスの高効率転換技術を開発することである.

2. 実験方法および分析

2.1 実験方法

2.1.1 種汚泥

水素発酵槽の種汚泥は完全混合型反応槽を用いてデンプンで馴致された高温水素生成微生物群である. 本研究では水素生成グラニューールの核源として 100°C で 2 時間熱処理したメタン生成グラニューールを用いた. メタン発酵槽の種汚泥は炭水化物系廃水を処理する UASB 型プラントから得られたグラニューールを使用した.

2.1.2 排水組成

表-1 に本研究に使用した人工廃水組成を示す. 基質はデンプンを用いた.

2.1.3 リアクターの運転方法

本実験で使用する実験装置の概要を図-1 に示す. 水素発酵槽およびメタン反応槽には同じアクリル製 UASB 型反応槽 (有効容量 6L) を用いた. 反応槽内部の水温は前段の水素発酵槽は 55°C, 後段のメタン発酵槽は 35°C に設定して運転した. メタン発酵槽において流入する水素発酵槽からの排水と, 内部循環液は 1:1 となるよう制御した. 両発酵槽の HRT (水理学的滞留時間) は 4 日で開始し, ガス生成速度および pH が安定したのを確認した後で 2 日に短縮した.

2.2 分析方法

生成ガス中の水素濃度, 二酸化炭素, メタンおよ

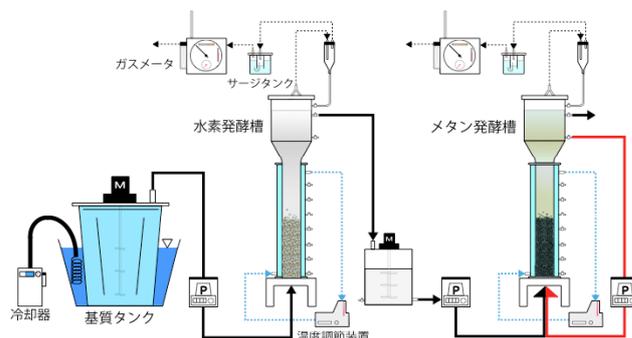


図-1 実験装置の概要

表-1 人工廃水組成

組成	濃度 (mg/L)
デンプン	15000
K ₂ HPO ₄	420
MgCl ₂ · 6H ₂ O	400
FeSO ₄ · 7H ₂ O	250
NH ₄ Cl	2000
NaHCO ₃	6000
KI	5.0
MnSO ₄ · 5H ₂ O	5.0
CoCl ₂ · 6H ₂ O	2.5
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	1.0
NiCl ₂ · 6H ₂ O	4.0
NaMoO ₄ · 2H ₂ O	0.5
H ₃ BO ₃	1.0
CaCl ₂ · 2H ₂ O	10.0

び窒素濃度は TCD ガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-8A) により測定した. 糖はグルコースを標準物質としてフェノール硫酸法で測定した. 有機酸濃度はキャピラリー電気泳動分析器 (Photal CAPI-3200, Ohtsuka) を用いて測定した. アルコールは FID ガスクロマトグラフ GC-1700 (Shimadzu) を用いて測定した. SS 濃度, VSS 濃度および COD_{Cr} は Standard Method に従って測定した. 解析はガス生成速度が安定した期間 (6-12 日間) のデータを使用した.

3. 実験結果および考察

3.1 水素発酵槽

水素発酵槽内で直径 1~4 mm の白色グラニューールの形成が確認された (図 2).

3.1.1 ガス生成および pH

水素発酵槽での水素生成速度の経日変化を図-3 に示す. 実験期間中, 安定した水素生成が行われた. 水

素生成速度は HRT4 日から 2 日変化するに伴い、 0.46 ± 0.11 L-H₂/d/L-reactor から 0.86 ± 0.079 L-H₂/d/L-reactor へと増大した。HRT4 日および 2 日における水素収率はそれぞれ 0.89 ± 0.22 mol-H₂/mol-glucose, 0.83 ± 0.076 mol-H₂/mol-glucose であった。ガス組成は HRT4 日において水素 $31.9 \pm 1.8\%$ 、二酸化炭素 $66.7 \pm 1.9\%$ 、HRT2 日において水素 $31.8 \pm 1.4\%$ 、二酸化炭素 $66.9 \pm 1.6\%$ であり、メタンの生成は見られなかった。HRT4 日、2 日における pH はそれぞれ 5.12 ± 0.08 , 5.25 ± 0.06 であった。

3.1.2 基質の分解率および分解生成物

HRT4 日において生成された主な酸は酪酸、酢酸、イソ酪酸でそれぞれ 4240 ± 250 mg/L, 1540 ± 250 mg/L, 540 ± 190 mg/L であった。基質の分解率は $97.0 \pm 0.24\%$ であった。HRT2 日において生成された主な酸は酪酸、酢酸、イソ酪酸で、それぞれ 4370 ± 310 mg/L, 1940 ± 150 mg/L, 370 ± 110 mg/L であった。基質の分解率は 97.2 ± 0.45 であった。水素発酵では負荷の増加により乳酸の蓄積が起これ、水素収率が低下することが報告されているが、乳酸は検出されず、より高負荷でも水素発酵が可能であると考えられる。

3.2 メタン発酵槽

3.2.1 ガス生成および pH

図-4 にメタン発酵槽でのメタン生成速度の経日変化を示す。メタン生成速度は HRT4 日から 2 日変化するに伴い 1.37 ± 0.14 L-CH₄/d/L-reactor から 2.30 ± 0.13 L-CH₄/d/L-reactor へと増大した。ガス組成は、HRT4 日においてメタン $75.1 \pm 1.3\%$ 、二酸化炭素 $23.8 \pm 0.6\%$ 、HRT2 日においてメタン $75.5 \pm 1.3\%$ 、二酸化炭素 $23.6 \pm 0.5\%$ であった。HRT4 日、2 日における pH はそれぞれ 7.42 ± 0.08 , 7.32 ± 0.03 であった。

3.2.2 COD_{Cr} 除去率

HRT4 日、2 日における COD_{Cr} 除去率はそれぞれ、 $96.30 \pm 0.85\%$, $96.9 \pm 0.42\%$ であった。

3.3 システム全体の評価

図-5 に HRT2 日での各反応槽における COD_{Cr} の物質収支を示す。システム全体の COD_{Cr} 除去率は 97.8% であり、 16.0 g-COD_{Cr}/L の流入廃水は、COD_{Cr} 換算で水素 7.93% 、メタン 82.32% として回収された。

参考文献

- 1)Yohei AKUTSU, Yu-You LI, Madan TANDUKAR, Kengo KUBOTA and Hideki HARADA: Effects of Seed Sludge on Fermentative Characteristics and Microbial Community Structures in Thermophilic Hydrogen Fermentation of Starch, *Int J. Hydrogen Energy*,33, 6541.
- 2)Yohei AKUTSU, Yu-You LI and Hideki HARADA, Yu, Han-Qin: Effects of Temperature and Substrate Concentration on Biological Hydrogen Production from Starch, *Int J Hydrogen Energy*, in press.

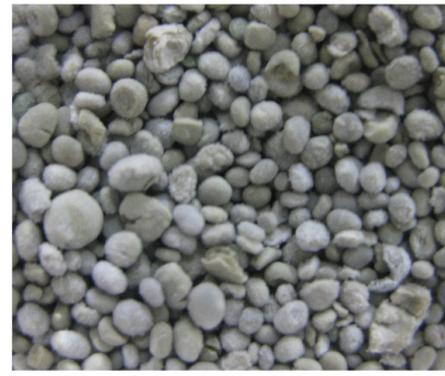


図-2 本研究で得られた水素発酵グラニュール

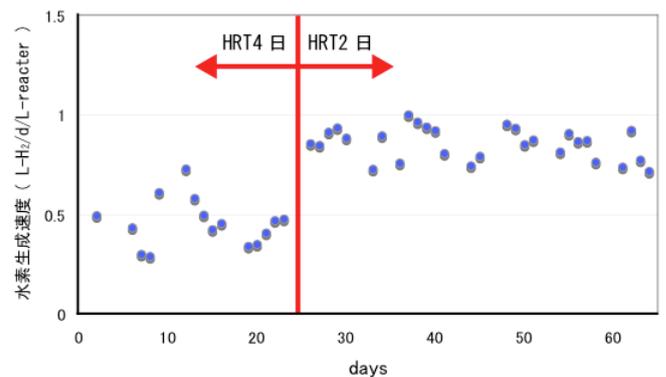


図-3 水素生成速度の経日変化

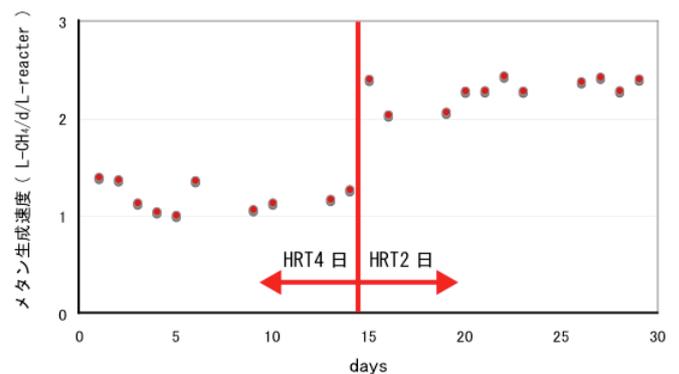


図-4 メタン生成速度の経日変化

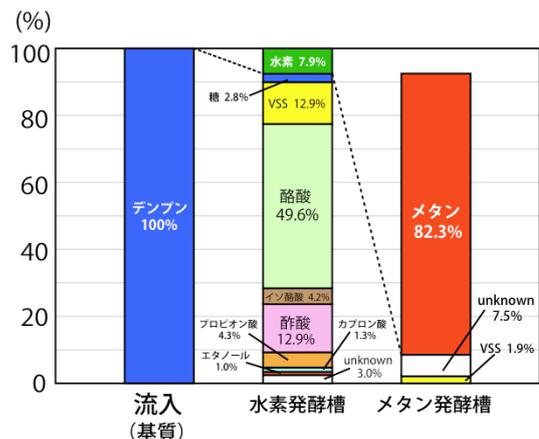


図-5 各反応槽における COD_{Cr} の物質収支 (HRT2 日)