

B-6 有機物の嫌気性酸生成分解過程と水素ガス生成に関する研究 ーグルコースの分解に及ぼすpHの影響ー

日本大学大学院 ○小木曾直行
日本大学工学部 中村玄正
日本大学工学部 松本順一郎

1. はじめに

下水やし尿を処理する際に発生する汚泥は、高濃度の有機分を含有していることから、その有機分の有効成分を効率良く回収できれば、嫌気性消化法におけるメタンガス回収のように、創エネルギープロセスとなる。有用物回収プロセスとしては、メタンガス、有機コンポスト化等があるが水素ガス、エタノール等の可能性も考えられる。

本実験は、嫌気性消化の酸生成相で生成する水素ガスを回収することを目的とした一連の研究の一環である。水素ガスを効率的に回収するためには比増殖速度の大きい水素ガス生成嫌気性細菌群を高密度に保持し、水素ガス生成を促進するとともに、滞留時間を短く設定し、比増殖速度の小さいメタン生成細菌をwash-outさせて、水素ガスの資化を抑制する必要がある。一連の基礎的研究の一環として基質としてグルコースを用い、滞留時間を4時間にすることにより酸生成相に設定した。今回の実験ではpHの相違が水素ガス生成に及ぼす影響を見るためpH2.5～6.4に設定し、嫌気性酸分解過程で生成する水素ガス回収の可能性を検討するとともに、処理系内に関与する細菌の動態を明らかにすることを目的として嫌気性細菌の培養を行い、細菌数を計数した。

2. 実験装置及び方法

実験装置の概略を図-1に示す。反応槽は容量 2.3ℓ、液相部容量1.0ℓの嫌気性ケモスタット型反応槽である。これを6槽並列に設置し、これまでの研究結果から各槽とも反応槽内温度を $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に、滞留時間を4hrに設定した。流入基質は、表-1に示す組成成分を水道水に溶かし作成した。グルコース濃度は11700mg/ℓである。目標設定pH値は2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5である。pH調整はpH2.5を塩酸で、pH3.5、4.5、5.5を水酸化ナトリウムで、pH6.5、7.5を炭酸水素ナトリウムで行った。結果として定常期におけるpH値は、2.5、3.4、4.2、4.7、6.0、6.4となった。実験に供した汚泥は、郡山市の終末処理場の消化汚泥を一年間グルコースで馴致したものをを用いた。各pHの設定に当たっては15～30日かけて徐々に変化させて行い、その後定常実験に入った。実験分析項目はpH、ORP、 COD_{Cr} 、ソモギ法、揮発性有機酸、エタノール、ガス組成等である。嫌気性細菌の培養は、一般嫌気性細菌、酸生成細菌、*Clostridium*属、硫酸塩還元細菌について行った。各嫌気性細菌の分離培養は、選択培地を用いたロールチューブ法で行い、培養温度を $30 \pm 1^\circ\text{C}$ で20日間行った後、コロニー形成

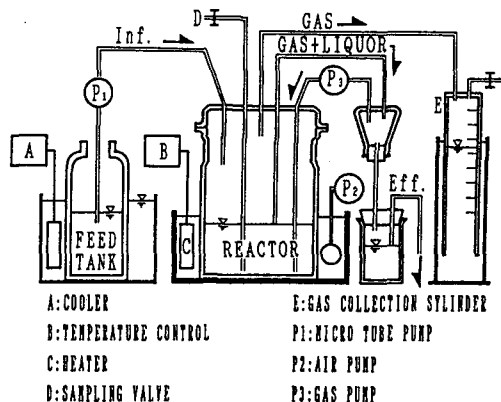


図-1 実験装置の概略図

表-1 基質・栄養塩組成

Glucose	11700	mg/ℓ
Yeast extract	100	mg/ℓ
NH_4Cl	191.0	mg/ℓ
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	86.5	mg/ℓ
KH_2PO_4	13.0	mg/ℓ
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80.0	mg/ℓ
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13.0	mg/ℓ
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4.0	mg/ℓ
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.075	mg/ℓ
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.0	mg/ℓ

数を求めた。

3. 実験結果と考察

図-2 にpH値とグルコース消費速度の関係を示す。本実験の流入グルコース負荷は $70.2\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ である。最大グルコース消費速度は、pH4.2における $47.2\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ であった。pH3.4以下では、グルコース消費速度が小さくなるという結果が得られた。Zoetemeyerら¹⁾は流入グルコース濃度 $10000\text{mg}/\ell$ 、滞留時間3hr、pH6.0で最大グルコース消費速度 $78.8\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ を得ており、Zoetemeyerらの値より本実験の最大グルコース消費速度は低かった。

図-3 にpH値と反応槽内VSS濃度の関係を示す。VSS濃度はpH4.7以上では $170\sim 200\text{mg}/\ell$ であり、pH4.2より低い槽では $100\text{mg}/\ell$ 以下となりpHが低くなるに従いVSS濃度も低くなる傾向がみられている。Zoetemeyerら¹⁾は流入グルコース濃度 $10000\text{mg}/\ell$ 、滞留時間4hrで実験を行い、pH5.7でVSS濃度 $1500\text{mg}/\ell$ という値を得ている。この実験と比較して、本実験のVSS濃度が低いのは栄養塩類の組成が違うのが原因と考えられる。特に NH_4^+ がZoetemeyerらの研究では流入濃度 $350\text{mg}-\text{N}/\ell$ であるのに対し本実験では $50\text{mg}-\text{N}/\ell$ となっていることから、生物汚泥化への転換が小さかったことが1つの理由と考えられた。すなわち本実験ではグルコースが基質となっているので解糖性の細菌が中心になっていると考えられるが、菌体を構成するためには窒素は必要不可欠であり、VSS濃度を高くして H_2 生成量を増加させるためには、C/N比が重要であると考えられる。

図-4 にpH値と揮発性有機酸生成量の関係を示す。揮発性有機酸濃度が高いのはpH4.2～pH4.7である。pH6.0以上では揮発性有機酸濃度は低い。これは生成した揮発性有機酸が CO_2 、 H_2 にガス化しているため、濃度が低くなったことによるものと考えられる。pH2.5～pH3.4では揮発性有機酸濃度は高いが、ガス生成量が少なかったことから、ガスへの変換が少ないことが分かった。

図-5 にpH値と H_2 、 CH_4 生成速度の関係を示す。pH6.0付近で H_2 生成速度は最大値 $1682\text{ml}/\ell\cdot\text{day}$ を示した。Zoetemeyerら¹⁾は流入グルコース濃度 $10000\text{mg}/\ell$ 、滞留時間3hrで実験を行い、pH6.4で H_2 生成速度 $7447\text{ml}/\ell\cdot\text{day}$ という値を得ている。この時の H_2 と CO_2 の割合は75.8%、24.2%である。本実験の生成ガス割合はおおよそ H_2 10%、 CO_2 85%であり、Zoetemeyerらの実験とガス組成が大きく異なっている。

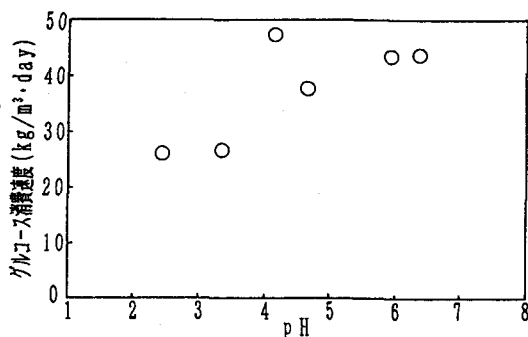


図-2 pH値とグルコース消費速度の関係

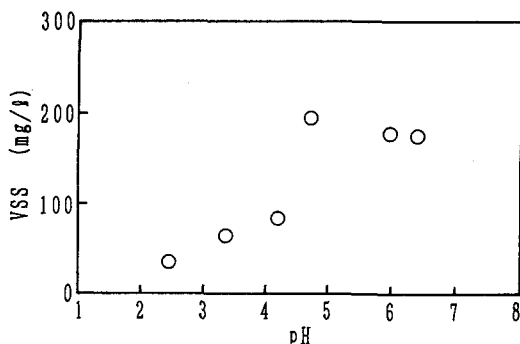


図-3 pH値と反応槽内VSS濃度の関係

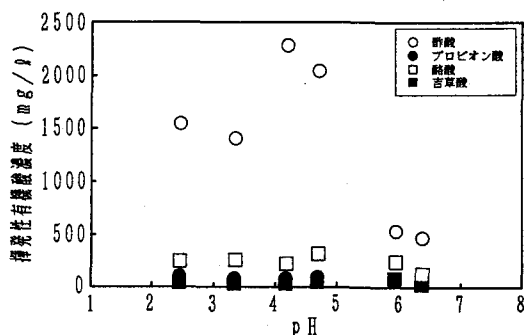


図-4 pH値と揮発性有機酸生成量の関係

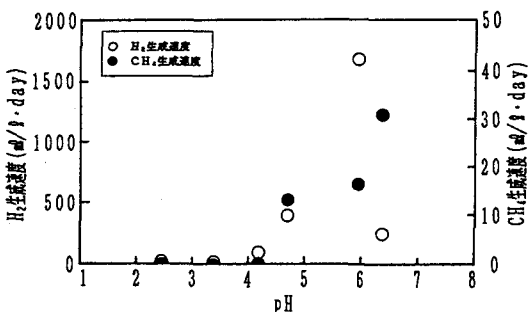


図-5 pH値と H_2 、 CH_4 生成速度の関係

る。pH2.5～pH4.7ではガス全体の生成量が少なく、 H_2 生成速度は小さい。pH4.7よりpHが高い槽では、 H_2 が CH_4 に変換されており、その量はpHが7.0に近づくほど多くなる傾向にある。また、ガス組成分析の結果からメタン生成細菌はpH4.2以下では存在していないと考えられた。

図-6にpH値と各嫌気性細菌の関係を示す。一般嫌気性細菌、酸生成細菌のコロニー形成数はpHによる影響はあまり見られない。*Clostridium*属はpHが低くなるにつれて若干減少する傾向がある。解糖性*Clostridium*の H_2 生成は林和ラスチック反応と呼ばれる反応系を経ることが知られており、本実験の H_2 生成はこの反応系が中心であると考えられる。今回の実験では*Clostridium*属のコロニー形成数と H_2 生成速度のあいだに、pH4.7以上で相関性があると考えられた。硫酸塩還元細菌はpHが低くなるにつれて減少する傾向がある。硫酸塩還元細菌の報告されている増殖pH範囲は5.3～9.0であり、本実験ではpH4.7より低い槽では硫酸塩還元細菌は 10^4 CFU/ml以下となっている。

表-2にCOD収支率を示す。本研究では流入CODを100%とし、流出を未分解のグルコース、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、乳酸、エタノール、Others（その他の溶解性有機物）、VSSおよびガスを H_2 、 CH_4 に分けてCOD物質収支を算出した。その結果、流出CODの回収率は86～93%の範囲にある。pHが低くなるほど

表-2 COD収支率

pH (-)	COD influent (%)	COD effluent (%)								Gas (%)		VSS (%)	Recovery (%)
		Glucose effluent	Acetic acid	Propionic acid	Butyric acid	Valeric acid	Lactic acid	Ethanol	Others	H_2	CH_4		
2.5	100.0	52.8	14.1	1.3	3.7	0.8	0.2	19.9	-	0.00	0.00	0.5	93.3
3.4	100.0	51.9	12.8	1.1	3.9	0.6	0.1	17.2	4.9	0.00	0.00	0.9	93.4
4.2	100.0	20.2	20.8	1.0	3.4	0.6	0.1	24.4	14.4	0.00	0.00	1.2	86.1
4.7	100.0	35.0	18.7	1.1	4.8	0.8	0.2	16.0	11.8	0.03	0.00	2.9	91.3
6.0	100.0	26.0	4.7	0.8	3.6	0.5	0.9	13.1	37.7	0.05	0.00	2.1	89.5
6.4	100.0	25.7	4.2	0.6	1.9	0.5	0.9	15.9	34.1	0.01	0.00	2.2	86.0

未分解で流出するグルコースの割合が高くなった。各反応槽のグルコース分解率は、pHが低い槽から順に43,44,78,62,72,72%であった。揮発性有機酸のCOD割合は酢酸が最も高く、次いで酪酸、プロピオン酸、吉草酸の順であった。それぞれの揮発性有機酸のCOD割合ともpH4.2～4.7で高く、pH6.0～6.4で低い値を示した。pH6.0～6.4では生成した揮発性有機酸が CO_2 、 H_2 にガス化しているため、割合が低くなったものと考えられる。pH2.5～pH3.4では揮発性有機酸の割合は高いが、ガス生成量が少ないことから、ガスへの変換が少ないことが分かった。また本実験では、エタノールの割合が高く、Zoetemeyerらの実験値210mg-C/ℓ（グルコース濃度10000mg/ℓ、30℃、SRT=3.5hr）²⁾と比較しておよそ2～3倍の濃度（383～711mg-C/ℓ）であった。溶解性CODのうち分析対象外のものをOthersとしたが、OthersはpHが中性に近づくにつれて多くなった。VSSの割合はpHが低い槽で低くなった。

4. まとめ

- (1) H_2 生成速度が最も大きかったのはpH6.0であった。
- (2) pH2.5～pH4.7では酸生成細菌の至適pHより低いので水素ガス生成速度は小さい。
- (3) 菌体濃度を高くして水素生成量を増加させるためには、C/N比が重要である。
- (4) 本実験の生成ガス割合はおよそ H_2 10%、 CO_2 85%以上であり、Zoetemeyerら¹⁾の実験（ H_2 75.8%、 CO_2 24.2%）とガス組成率が異なっていたので、栄養塩類を中心にさらに検討する予定である。

参考文献1)R.J.Zoetemeyer et al Water Res.Vol.16 pp.303 to 311 (1982)

2)R.J.Zoetemeyer et al Water Res.Vol.16 pp.313 to 321 (1982)

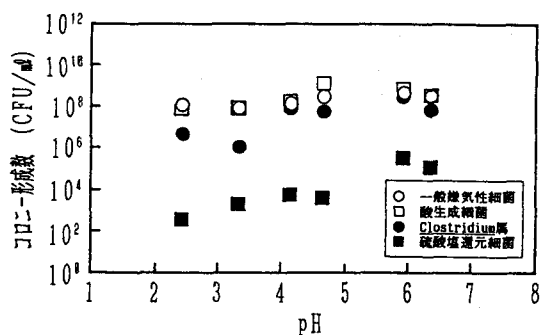


図-6 pH値と各嫌気性細菌の関係