

グルコースの嫌気性消化における圧力の影響

福井工業大学大学院工学研究科 ○白武佑一
福井工業大学建設工学科 高島正信

1. はじめに

嫌気性消化は、バイオガスの発電や燃料電池への利用など、石油代替エネルギーを生む技術の一つとして近年改めて脚光を浴びている。その嫌気性消化の代謝過程においては、ガス態の代謝物質に関連して操作圧力が重要な意味を持つ。最も代表的なものが水素であり、水素が効率的に低分圧 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$ atm) まで消費されないと、アルコール類やプロピオン酸、酪酸などの分解が進まないことが知られている¹⁾。De Santis and Friedman²⁾ は、過負荷状態におかれた真空操作の効果を -0.05 MPa まで調べ、 -0.025 MPa が最適であったと報告している。また、二相嫌気性消化は、比較的簡単に水素ガスを管理する方法として認識されている³⁾。

一方、加圧状態が問題になるのは、採りうるリアクターの水深（または高さ）を決める場合や、リアクター内に生成ガスを密封して攪拌動力として用いる場合などである。Lee *et al.*⁴⁾ は、豚糞尿処理においてはおよそ 0.14 MPa まで影響が出なかったと報告している。セルロースに対しては、多量の炭酸が存在するとその分解が加速されるようである⁵⁾。

以上のような背景から、本研究では検証する範囲をできるだけ広げ、常圧 0.10 MPa の $1/10$ 倍である 0.01 MPa から 6 倍である 0.60 MPa の範囲で圧力の影響を実験的に検討してみた。

2. 実験方法

実験に用いた3種類のリアクターを図-1に示す。コントロール用として通常ガラス製(有効容量 3.0 L、柴田科学製)を用いたが、加圧用にはステンレス製(同 2.1 L、ユニコントロールズ製)、減圧用にはSPC ジョイントガラス製(同 3.0 L、柴田科学製)を採用した。

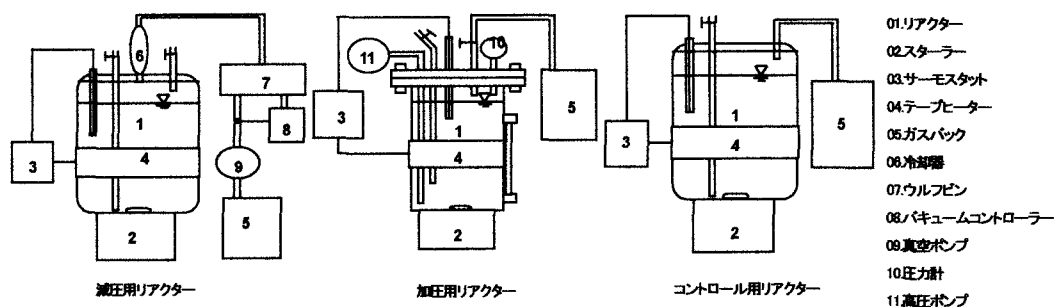


図-1 実験装置

加圧実験では、HRT 15 日とし、1日1回槽内液を引き抜き、 35°C 付近に暖めた基質を投入する fill and draw 方式で運転した。減圧実験では、HRT 10 日とし、ポンプの間欠運転による連続的な投入・引き抜きを行った。運転温度はサーモスタットとテープヒーターの組み合わせで約 35°C に、pH は 10M NaOH または 6M HCl を適宜加えることによって 7.2 付近を目標に調節した。対照である常圧 0.10 MPa 以外の圧力条件については、加圧実験では 0.30 MPa および 0.60 MPa、減圧実験では 0.07 MPa および 0.01 MPa とした。その制御は、加圧実験では排ガスバルブのマニュアル開閉により、減圧実験ではバキュームコントローラー(柴田科学製 B-721)により行った。

基質は、組成を表-1 に示すように、グルコースを炭素・エネルギー源として CODcr を 10g/L に調節したものである。種汚泥は、コントロールとほぼ同様の条件で培養したものをを用いた。

pH の測定は毎日行い、SS・VSS、CODcr・溶解性 CODcr、VFA、ガス成分 (CH_4 、 H_2 、 H_2S) およびガス発生量の測定については週 1~2 回の頻度で実施した。分析方法は原則として Standard Methods⁶⁾ に従い、VFA には液体クロマトグラフ (Shimadzu LC-6A、カラム SCR-102H)、 CH_4 、 CO_2 および H_2 にはガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-9A、カラム Parapak Q、キャリアガス Ar)、 H_2S にはガス検知管を用いた。発生したガスは、一旦アルミ製ガスバックに捕集後、湿式ガスメーターで計量した。

表-1 基質の組成

成分	濃度 (g/L)
グルコース	9.4
NH_4Cl	1.3
KCl	0.4
KH_2PO_4	0.28
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.25
Na_2SO_4	0.12
L-システイン	0.036
ミネラル溶液	20mL
NaHCO_3	4.0

3. 実験結果および考察

3. 1 加圧条件

ほぼ定常状態に達したと思われる後の数回分の測定結果から、処理水 CODcr、メタンガス発生量および処理水 VFA (酢酸およびプロピオン酸) を平均値で図-2 に示す。圧力 0.60MPa の場合のみ、運転開始してすぐに阻害の影響が見られ、安定するまでにおよそ 60 日を要した。

図-2 より、処理水 CODcr 濃度は、圧力の上昇につれ悪化していることがわかる。ただし、コントロールと 0.30MPa では VFA がほとんど検出されていないが、0.60MPa で酢酸とプロピオン酸が平均して 100mg/L を超えていることから、これらの基質を除去する細菌群への阻害が考えられる。

金と野池⁷⁾によると、 CO_2 分圧は 0.07MPa 以上では酢酸資化性メタン生成細菌に阻害を及ぼしたが、酸生成細菌、水素資化性メタン生成細菌、プロピオン酸および酪酸資化性酢酸生成細菌には大きな影響を与えなかった。捕集ガスバック中の CO_2 は圧力 0.30MPa で 15~20%、0.60MPa で 7~12% あったので、リアクター内ではそれぞれ 0.045~0.06MPa、0.042~0.072MPa となり、両条件とも 0.07MPa 近くに達していたことになる。

H_2S も阻害を与える候補の一つになりうる。今回、捕集ガスバック中の濃度は最高約 1000ppm であったので、リアクターヘッドスペース濃度は圧力条件 0.60MPa で最高約 6000ppm となる。 H_2S の溶解度 (35℃で 2650mg/L-atm⁸⁾) から、この分圧は液中の溶存 H_2S として約 16mg/L に相当する。Speece²⁾ によって整理された論文リストを見ると、大半が 100mg/L 前後またはそれ以上で 50% 阻害を与えていることから、20mg/L 未満ではわずかな阻害影響であると推測される。 H_2 については、この時採用した測定方法の検出限界 (約 15ppm) 以下であった場合が多く、圧力 0.60MPa で 90ppm 未満と予想され、プロピオン酸の分解が進みうる濃度であろうと思われる。

VFA は、プロピオン酸より酢酸が多量に残存している。したがって、圧力 0.60MPa で観察された阻害は、 H_2 によるプロピオン酸の代謝抑制よりもむしろ、 CO_2 や H_2S に代表される物質によるメタン生成細菌への阻害が少しずつ複合的に合わさったものと推測される。阻害の度合いは、同じ圧力でも基質の濃度や組成が変化すれば当然変わるものと思われる。

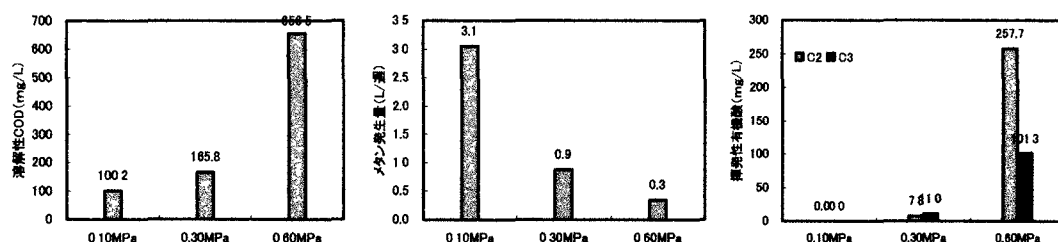


図-2 加圧条件における主な実験結果

3. 2 減圧条件

運転開始後 38 日目から 70 日目まで計 10 回の測定 averages を、処理水 COD_{cr}、メタンガス発生量およびリアクターヘッドスペース H₂ 濃度について図-3 示す。

まず、メタンガス発生量については、圧力にかかわらず同様の結果となった。しかし、処理水溶解性 COD_{cr} 濃度はコントロールと 0.07MPa が 120mg/L 前後であったのに対して 0.01MPa では約 200mg/L とやや高かった。VFA 分析の結果、どの圧力条件でも有機酸がほとんど検出されなかったため、これは別の原因に由来すると思われる。

リアクターヘッドスペース H₂ 濃度は、予想に反して、減圧されていないコントロールで最も低い結果となった。減圧操作は物理的な H₂ 除去として役立つと思われたが、結果的には、減圧することでグルコースの代謝経路に変化が生じ、H₂ がより生成されているようである。総合的にみれば、圧力 0.01MPa でもほぼ良好な処理が行われていたとみなされるが、上述した処理水 COD_{cr} が高かった理由の一つとして、脱炭酸により pH が他に比べやや高くなったため (7.5 付近)、菌体分解物が多くなったことが考えられる。

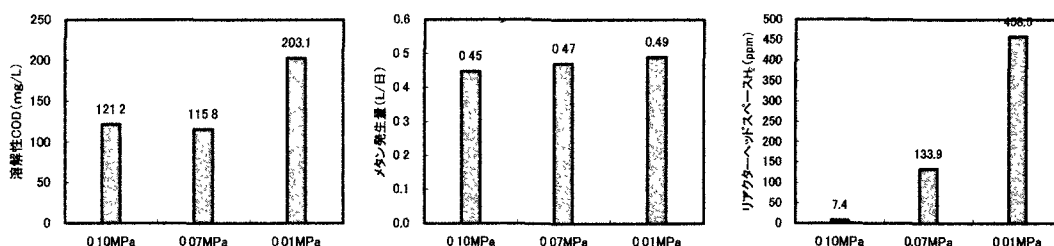


図-3 減圧条件における主な実験結果

4. まとめ

グルコースの嫌気性消化における圧力の影響を、これまでの報告より広い範囲で実験的に検討した。加圧条件では、今回用いた基質は 0.30MPa まではコントロールと同等に処理されたが、0.60MPa では阻害の影響が見られた。一方、0.01MPa までの減圧条件では、除去率やメタン発生量にわずかな差しかでなかったが、中間代謝物として重要な水素は、減圧された方がより高くなり、これはグルコースの酸生成段階における代謝経路の変化を示唆するものであった。

参考文献

- 1) P. L. McCarty: One-hundred Years of Anaerobic Treatment, in *Anaerobic Digestion* 1981, New York.
- 2) J. De Santis and A. A. Friedman: Vacuum operation for overloaded anaerobic treatment systems, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 21, p. 87-95, 1989.
- 3) R. E. Speece: *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Archae Press, 1996.
- 4) S. R. Lee, N. K. Cho and W. J. Maeng: Using the pressure of biogas created during anaerobic digestion as the source of mixing power, *J. Ferment. Bioeng.*, Vol. 80, p. 415-417, 1995.
- 5) 落修一、北村友一: セルロースの可溶性・酸発酵に対する炭酸イオンの効果、第 34 回下水道研究発表会講演集, p. 809-811, 1997.
- 6) APHA: *Standard Methods*, 20th ed, 1998
- 7) 金永哲、野池達也: 嫌気性消化に及ぼす CO₂ 分圧の影響、*水環境学会誌*, Vol. 19, p. 491-500, 1996.
- 8) *Langes Handbook of Chemistry*, Ed. J. A. Dean, McGraw-Hill, 12th edition, 1979.