

B-5 高濃度排水の高速メタン発酵における減圧の効果

福井工業大学建設工学科 ○高島正信
 福井工業大学建設工学科 島田康司

1. はじめに

有機性廃棄物のメタン発酵は、生成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。その代謝過程においては、熱力学、阻害等の点からガス分圧が重要である。最も代表的な例が水素であり、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、有機酸やアルコール類の分解が進まないことが知られている。このような背景から、本研究室ではここ数年、メタン発酵に対する減圧 (~ 0.01 MPa) の影響について基礎研究を実施しており、HRT10～5 日での完全混合型メタン発酵リアクターに対して減圧操作は好ましい影響を与えることを報告している^{1), 2)}。

本発表では、COD_{Cr}10g/L のグルコース人工排水を対象として5日より短いHRTで運転し、高速メタン発酵に対する減圧操作の効果を検討したので、ここに報告する。

2. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す。実験にはSPC ジョイントガラス製セパラブルフラスコ(呼称容量2.0L、有効容量1.5～3.0L、柴田科学製)をリアクターとして用いた。圧力はバキュームコントローラー(柴田科学製B-721)によって0.1MPa(コントロール)、0.07MPaおよび0.01MPaの三段階に設定し、0.01MPaの場合のみ過剰な水分の蒸発を防ぐため、温度4℃の水を循環させた冷却器も備えてある。

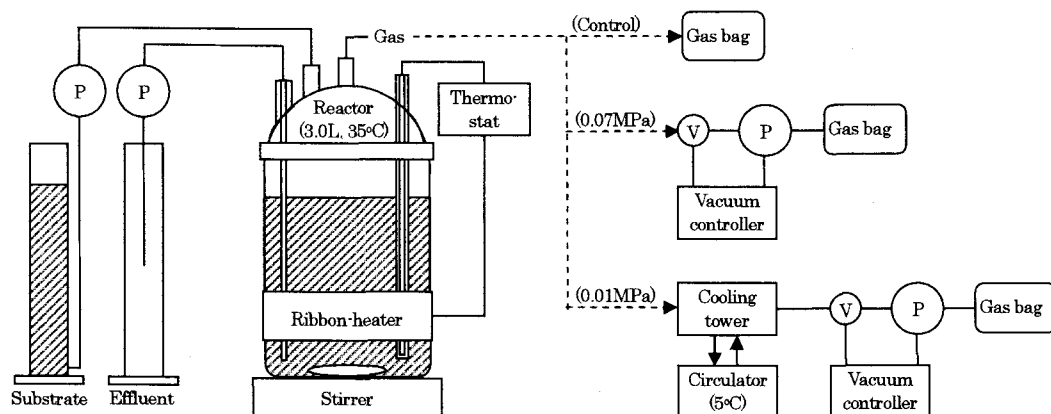


図1 使用した実験装置(Pはポンプ、Vはバルブを表す)

実験したHRTを表1に示す。温度はサーモスタットとリボンヒーターの組み合わせで35℃にコントロールし、基質の投入と槽内液の引き抜きは必要な量の7～8割以上をタイマーによるポンプの間欠運転により連続的に、残りをマニュアルで行った。pHは10M NaOH、10M KOHまたは6M HClを適宜加えることによって中性付近に調節した。基質は、グルコースを炭素・エネルギー源としてCOD_{Cr}10g/Lに調節したものである(表2)。種汚泥は、一例を除き、HRT15日から同じ基質で徐々にHRTを短縮してきたものを用いた。

表1 実験したHRT

No.	コントロール	0.07MPa	0.01MPa
1	3日 ^a	3日 ^a	3日 ^c
2	2日 ^a	2日 ^a	2日 ^c
3	2日 ^{b,d}	2日 ^b	1.5日 ^c
4	—	1.5日 ^b	1日 ^c

a) 10MNaOHによるpH調整、b) 10MKOHによるpH調整、c) 6MHClによるpH調整、d) 他からの排泥を用いて再立ち上げ。

pHの測定は毎日行い、SS・VSS、COD_{cr}・溶解性COD_{cr}、揮発性有機酸（VFA；酢酸、プロピオン酸、n-およびiso-酪酸、n-およびiso-草草酸）、ガス成分（CH₄、CO₂、H₂）およびガス発生量の測定については週2回以上の頻度で実施した。分析方法は原則としてStandard Methods³⁾に従い、VFAには液体クロマトグラフ（Shimadzu LC-6A、カラムSCR-102H）、ガス成分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）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（Shinagawa WS-1A）で計量した。

3. 実験結果および考察

各HRTにおける運転はHRTの10倍以上実施し、図2にはほぼ定常状態における処理水溶解性COD_{cr}の平均値と標準偏差を示す。なお、pHはおおむねコントロールが6.7～7.3、減圧0.07MPaが6.8～7.6、減圧0.01MPaが7.3～8.0の範囲であった。

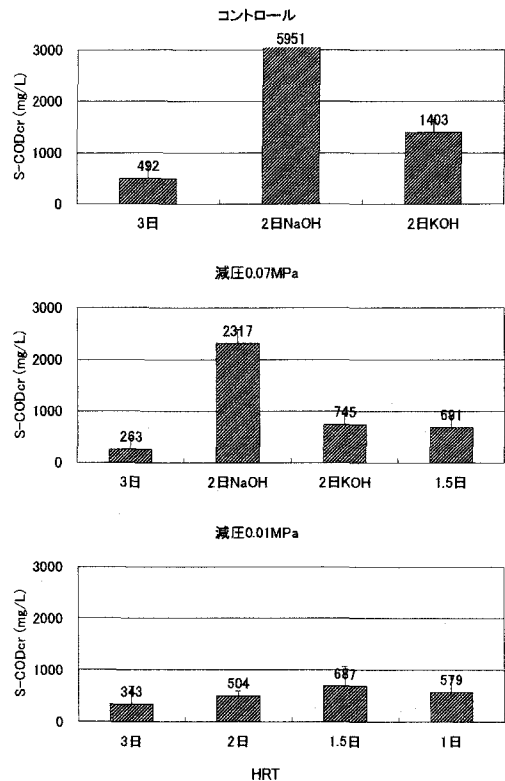
まず^a HRT3日から2日に急に短縮したとき、コントロールと減圧0.07MPaはpH約7を維持するために大量のアルカリ剤投与が必要であった。当初はアルカリ剤として10MNaOHを用いたが、このときには流入排水中として計算したNa濃度が最高約4,500mg/L（コントロール）または約2,800mg/L（減圧0.07MPa）まで達し、Naによる陽イオン阻害が生じたと考えられた⁴⁾。実験No. 3以降、10MKOHにアルカリ剤を変更したところ、処理水質が顕著に回復した。

減圧操作、特に最も低かった0.01MPaでは、減圧に伴う脱炭酸により酸の投与がないとpHは8近くのアルカリ側に安定に維持されるため、今回一時的に観察された全VFA2,500mg/L程度まではアルカリ剤の投与が必要なく、陽イオン阻害が介在しないという利点が見られた。0.01MPaまで減圧されても、生成ガス中のCO₂分圧はおおよそ20～45%の間にあったことから、重炭酸塩アルカリ度は4,000～9,500mg/L

表2 基質の組成

成分	濃度(g/L)
グルコース	9.4
NH ₄ Cl	1.3
KCl	0.4
KH ₂ PO ₄	0.28
Na ₂ S・9H ₂ O	0.25
NaSO ₄	0.12
L-システイン	0.036
ミネラル溶液 ^a	20 mL
NaHCO ₃	4.0

a) CaCl₂・2H₂O:4.8, MgCl₂・6H₂O:1.5, FeCl₂・4H₂O:0.82, NiCl₂・6H₂O:0.16, CoCl₂・6H₂O: 0.12, ZnCl₂:0.42, AlCl₃・6H₂O:0.05, CuCl₂・2H₂O:0.05, MnCl₂・2H₂O:0.05, NaMoO₄・2H₂O:0.05, NaSeO₃: 0.05, NaWO₄・2H₂O:0.05, H₃BO₃:0.05, NH₄VO₃: 0.05, KI:1.0 (g/L)

図3 処理水溶解性COD_{cr}の平均および標準偏差

と計算され (pH7.5、イオン強度 0M を仮定)、決して低くはなかった。

その後、減圧 0.07MPa では HRT1.5 日、減圧 0.01MPa では HRT1 日まで HRT を短縮していったが、処理水溶解性 COD_{cr} が 1,000mg/L を下回る良好な処理結果が得られた。表 3 で示すグルコースのメタン発酵における主な代謝経路⁵⁾を基にすると、減圧によってガス成分が除去されることによって、酸生成段階では酪酸、酢酸が多く生成される一方、プロピオン酸が抑制され、VFA 分解はどれもが促進され、メタン生成段階では水素由来が抑制される一方、酢酸由来が促進されると予想される。VFA のなかではプロピオン酸が最も分解しづらいものとみなされるので、減圧操作によるプロピオン酸の抑制は、後続のメタン生成には都合が良いといえ、前述の pH 安定性ととも、この代謝経路のシフトが高速処理を可能にすると考えている。熱力学的に重要な水素については、生成ガス中の濃度は減圧 0.01MPa が常時最も高いが、リアクター内、とりわけフロック内における実際の水素分圧の測定は容易でなく確認できていない。今のところ、減圧によって水素生成が促進されると同時に気相へ抽出され、逆に微生物の近傍には少なくなるという、固液気相間における濃度勾配の存在を推測している。

表3 グルコースのメタン発酵における主な代謝経路⁵⁾

グルコースから VFA	グルコース + 2H ₂ O → 酪酸 + 2CO ₂ + 2H ₂	(1)
	グルコース + 2H ₂ → 2プロピオン酸 + 2H ₂ O	(2)
	グルコース + 2H ₂ O → 2酢酸 + 2CO ₂ + 4H ₂	(3)
VFA から酢酸または水素	酪酸 + 2H ₂ O → 2酢酸 + 2H ₂	(4)
	プロピオン酸 + 2H ₂ O → 2酢酸 + CO ₂ + 3H ₂	(5)
	酢酸 + 2H ₂ O → 4H ₂ + 2CO ₂	(6)
酢酸または水素からメタン	酢酸 → CH ₄ + CO ₂	(7)
	4H ₂ + CO ₂ → CH ₄ + 2H ₂ O	(8)

4. まとめ

本研究では、高濃度の人工排水 (10gCOD_{cr}/L グルコース) を高速メタン発酵処理する際の減圧の効果を実験的に検討した。実験は、有効容量 1.5L または 3.0L、温度 35℃ の完全混合型リアクターを 3 基用い、圧力を 0.1MPa (コントロール)、0.07MPa または 0.01MPa に設定し、HRT を徐々に短縮してより高速な処理を強いていった。実験の結果、HRT を 3 日から短縮していくと、0.01MPa の場合には HRT1 日、0.07MPa の場合には HRT1.5 日まで処理水溶解性濃度 1,000mgCOD_{cr}/L 以下が維持される良好な処理成績を得た。減圧操作が強まるほど、1) 脱炭酸によって pH を高めるため、負荷増大時の有機酸蓄積に対してアルカリ剤添加が少なくて済み、陽イオン阻害を生じさせない、および 2) 水素を嫌気性微生物近傍から除去することによって有機酸分解を進行しやすくし高速処理を可能にする、と推察している。

参考文献

- 1) 高島正信、白武佑一：グルコースのメタン発酵における減圧の影響、第 6 回日本水環境学会シンポジウム講演集、p. 109-110、2003。
- 2) 白武佑一、高島正信：グルコースの嫌気性消化における圧力の影響、第 39 回環境工学フォーラム講演集、p. 53-55、2003。
- 3) APHA: Standard Methods, 20th ed, 1998.
- 4) McCarty, P. L.: Anaerobic waste treatment fundamentals, Part III, Toxic materials and their control, Public Works 95, Nov., p. 91-94, 1964.
- 5) Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S. V., Palvostathis S. G., Rozzi A., Sanders W. T. M., Siegrist H. and Vavilin V. A.: Anaerobic digestion model No. 1, IWA Publishing, 2002.