

B-15 溶存バイオガスに着目した 嫌気性廃水処理リアクターの開発

○佐藤 久^{1*}・池田 真之²・高橋 慶多²・深澤 達矢¹・高橋 正宏¹・岡部 聡³
・中原 禎仁⁴・笹川 学⁴

¹北海道大学大学院工学研究科環境フィールド工学専攻 (〒060-8628北海道札幌市北区北13条西8丁目)

²北海道大学工学部環境社会工学科 (〒060-8628北海道札幌市北区北13条西8丁目)

³北海道大学大学院工学研究科環境創生工学専攻 (〒060-8628北海道札幌市北区北13条西8丁目)

⁴三菱レイヨン・エンジニアリング株式会社 (〒440-8601愛知県豊橋市牛川通4-1-2)

* E-mail : qsatoh@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

有機性廃水のメタン (CH_4) 発酵プロセスは省エネルギーかつエネルギー生産型の処理法として普及している。しかしながら、処理効率が低い、プロセスが不安定である、といった解決すべき課題が残されている。さらなる CH_4 発酵プロセスの高効率化は環境低負荷・エネルギー生産型廃水処理システムの普及を促進するうえで重要である。近年、 CH_4 発酵プロセスの発酵液中に溶存 CH_4 が蓄積していることが指摘されている。例えば、Hartley et al. (2006) ¹⁾ は、低濃度廃水を処理するメタン発酵プロセスにおける発酵液中の溶存 CH_4 濃度に関する幾つかの研究結果をまとめ、理論的な発酵液中飽和 CH_4 濃度 (13~23 mg/L) に対して、実際には高濃度 (26~95 mg/L) の CH_4 が発酵液中には存在し、過飽和状態 (過飽和率は190~690%) にあることを指摘している。このことは、回収すればエネルギーとなる CH_4 が処理水とともにリアクター外に流出していること、温室効果ガスである CH_4 を環境中に排出していることを意味している。従って、発酵液中の溶存 CH_4 濃度を低減させる、さらには回収することには極めて意義がある。既往の研究では、リアクター内にガス (N_2 や大気) を通気することにより溶存 CH_4 濃度を低減させることを試みている。しかしながら、この方法では回収されたバイオガス中の CH_4 分圧が低下し、バイオガスの利用ポテンシャルが低下することが考えられる。この問題を解決するために、本研究では脱気膜に着目した。脱気膜は様々な液体中に存在する多種多様な溶存ガスを除去するために用いられている、液体は通さず溶存ガスのみを透過する能力を持つ中空糸膜である。このような性質を有する脱気膜を既存の CH_4 発酵リアクターに浸漬し、溶存 CH_4 を回収することを試みた。

本研究の最終目的は脱気膜を備えた高効率 CH_4 回収型廃水処理リアクターを開発することである。今回は脱気膜を備えた CH_4 回収型廃水処理リアクターの、脱気の有無 (以降、吸引運転および通常運転と称する) によるリアクターパフォーマンス (COD および有機酸 (VFA) 除去速度、発生 CH_4 量) および溶存 CH_4 濃度の変化について報告する。

2 実験方法

(1) リアクターの運転

本研究ではベンチスケールの UASB リアクター (高さ 40 cm, 半径 7 cm の円筒形, 有効容積は 1.1 L) を実験に用いた。異性化糖製造工程廃水を処理する 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高さ約 5 cm まで投入した。脱気膜 (三層複合中空繊維膜, 三菱レイヨン・エンジニアリング社製, 支持層材質: ポリエチレン, 中間層 (脱気膜) 材質: ポリウレタン, 中空糸の内径: 200 μm , 外径 280 μm , 膜の長さ (有効長): 約 180 mm $\times$ 2) 約 5,500 本を U 字に束ね、リアクター内に浸漬した。膜総表面積は約 1.7 m^2 であり、膜充填率は約 22% とした。

N_2 脱気した人工廃水²⁾を流量約 2.6 L/day (HRT は約 10 h) で供給した。リアクターは恒温室内に設置し水温を 38°C に維持した。定期的に人工廃水および処理水の水质を測定した。測定項目は全 COD (T-COD), 溶解性 COD (D-COD), pH, 水温, VFA, 生成バイオガス量および組成 (CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 , N_2) とした。バイオガスは、リアクター上部 (ヘッドスペース) から得られる発生ガス、処理水中に溶存している溶存ガス、脱気膜内を負圧にすることで回収した膜内ガス、の 3 種類であ

る。運転開始から 2,000 時間後、脱気膜内を負圧 (0.05 MPa) にすることで、脱気膜を介して発酵液中の溶存ガスを回収した。

(2) 分析方法

VFA は高速液体クロマトグラフ (島津製作所, LC-10AD システム) により測定した。測定項目は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、n-酪酸、i-酪酸、n-吉草酸、i-吉草酸とした。溶存バイオガス濃度は以下の方法で測定した。バイアル瓶内をアルゴンガスで置換した後に密閉した。処理水を 50 mL 採取し、バイアル瓶内に大気が混入しないように注入した。5 分間激しく攪拌した後 30 分静置し、気相中と液相中のガス成分を平衡状態にした。これに並行し、下記のように既知の溶存ガス組成を含む液体を準備し、これを標準サンプルとした。バイアル瓶内に蒸留水を 50 mL 入れた後、5 分間アルゴンガスを通気し、大気を除去した後、密閉した。これに、100%CH₄または 100%CO₂ガス 1 mL を、それぞれの瓶に注入した。この液は 826 μM の CH₄または CO₂溶液に相当する。この後、サンプルと同様に攪拌し、静置し、平衡状態とした。これらサンプルのガス成分をヘッドスペース法により測定し、測定値の比からサンプル中の CH₄および CO₂濃度を決定した。

3. 結果および考察

Figure 1 にリアクター流入水の T-COD 濃度および処理水の D-COD 濃度の経時変化を示した。分散した汚泥の流出により処理水の T-COD が流入水の T-COD と同程度となったため、処理水 T-COD は示さなかった。流入 T-COD 濃度 (平均値±標準偏差) は 1,500±300 mg/L であった。これに対応する COD 負荷は 3.3 g-COD/L/day であった。処理は 1,500 時間以降に定常となり、この時の処理水 D-COD 濃度は 250±30 mg/L、すなわち DOC 除去率は 84% であった。2,000 時間以降、脱気膜から溶存バイオガスを吸引した。この期間の処理水 D-COD 濃度は 140±40 mg/L と通常運転時よりも低く、DOC 除去率は 90% に向上した。対応する COD 除去速度は、通常運転時では 2.8 g-COD/L/day、吸引運転時には 3.1 g-COD/L/day であった。

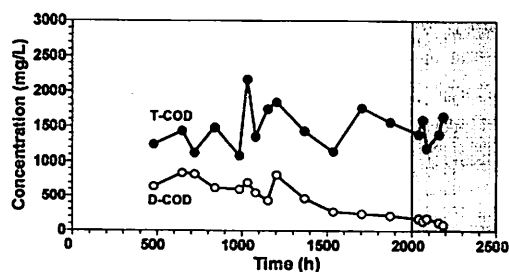


Figure 1 流入水 T-COD 濃度および処理水 D-COD 濃度の経時変化

Figure 2 に処理水水中の VFA 濃度の経時変化を示した。通常運転時に主に検出された VFA は、酢酸 (170±90 mg-COD/L)、プロピオン酸 (100±65 mg-COD/L)、n-酪酸 (50±70 mg-COD/L) であった。総 VFA 濃度は 330±130 mg-COD/L であった。この値が 1,500 時間以降の平均処理水水中 D-COD 濃度 (250 mg/L) を超えているのは、VFA 濃度が 450~2,000 時間の間の平均値であるためである。これに対し、吸引運転時の総 VFA 濃度は 30±20 mg-COD/L と著しく低く、検出された有機酸は、プロピオン酸 (17±14 mg-COD/L)、酢酸 (12±8 mg-COD/L)、乳酸 (1±1 mg-COD/L) であった。以上の結果から、脱気膜で発酵液中の溶存バイオガスを吸引すると処理水中の D-COD 成分、特に VFA 濃度が著しく低下し、処理効率が向上することが明らかとなった。この理由として、発酵液中の H₂ 濃度が低下し、VFA の分解が促進したことが考えられた。H₂ は有機酸分解反応の生成物であり、生成物濃度の低下はギブス自由エネルギーの低下をもたらし、反応を熱力学的に有利にする。発酵液中の H₂ 濃度は検出限界値以下であり測定できなかったが、吸引運転時には膜内に H₂ (250±170 ppm) が検出された。この値は発生ガス中の H₂ の割合 (通常運転時には 80 ppm、吸引運転時には 70 ppm) よりも高く、発酵液中の H₂ が効率よく除去されたことを示唆している。

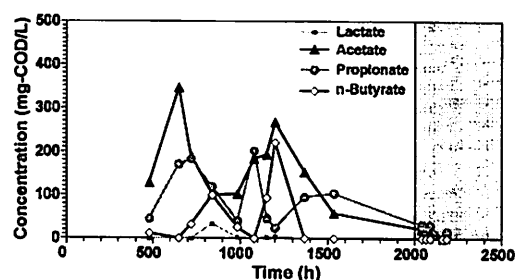


Figure 2 処理水水中 VFA 濃度の経時変化

Figure 3 に発生バイオガス (Figure 3A) および膜内バイオガス (Figure 3B) 中の CH₄および CO₂の割合、および処理水水中の溶存 CH₄および CO₂濃度 (Figure 3C) の経時変化を示した。発生バイオガス中の CH₄の割合は 1,200 時間以降に定常となり、割合は 70±3% であった。次に多い成分は CO₂ (22±3%) であり、残りは主に N₂ であった。吸引運転時 (2,000 時間以降) にも発生バイオガス中の各ガス成分の割合はさほど変化せず、CH₄、CO₂、N₂ の割合はそれぞれ 69±1%、18±3%、12±3% であった。吸引運転時の膜内の CH₄の割合は 37±13% と低かった。これは、吸引に伴いバイオガス回収ラインから大気が混入したためである。通常運転時の処理水 (すなわち発酵液) 中の CH₄ および CO₂ 濃度はそれぞれ

1,150±220 (飽和率は90%), 4,600±1,200 μMであった。

これら CH₄ の平均値を COD に換算し、さらにリアクターあたりの発生速度としたものを Figure 4 にまとめた。通常運転時では、発生ガスおよび溶存ガスの発生速度はそれぞれ 1,750±840, 160±40 mg-COD/L/day であった。これに対し、吸引運転時の発生ガス、膜内ガス、溶存ガスの発生速度はそれぞれ 1,230±230, 440±270, 160±30 mg-COD/L/day であった。本研究では脱気膜により溶存 CH₄ ガスを回収し、総 CH₄ 回収効率を高めることを試みたが、通常運転時と吸引運転時において溶存 CH₄ 濃度は同程度であり、総 CH₄ 回収速度は通常運転時では 1,750 mg-COD/L/day, 吸引運転時には 1,630 mg-COD/L/day (=1,230+440) と、有意な差は見られなかった。この結果から、脱気膜をリアクター内に浸漬させた本プロセスでは、脱気膜内を負圧にすることにより溶存 CH₄ を回収できるものの、処理水水中の CH₄ 濃度および総 CH₄ 回収量は脱気膜からの吸引の有無によらず同程度となること が明らかとなった。この理由として、発酵液中の溶存 CH₄ 濃度の低下に伴いリアクター内のヘッドスペースに存在する CH₄ が発酵液中に再溶解したことが考えられる。この結果を鑑み、今後は CH₄ 発酵リアクター後段に溶存 CH₄ 回収タンクを設け、これに脱気膜を浸漬し溶存 CH₄ を回収することを試みる。また、H₂ 発酵リアクターに

本プロセスを適用することも試みる。現在、H₂ 発酵プロセスは有機物分解効率が非常に低いために H₂ 生成効率が低く、さらなる技術開発が求められている。本プロセスを H₂ 発酵プロセスに適用した場合、溶存 H₂ を回収できるだけでなく、上述のように反応を熱力学的に有利にすることができ、有機物分解効率が高まるものと期待できる。

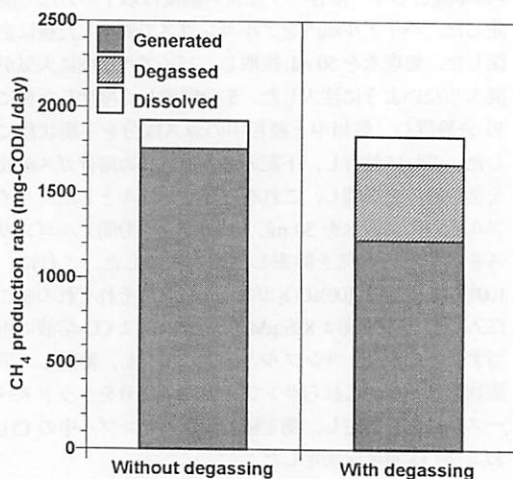


Figure 4 発生バイオガス、膜内バイオガスおよび処理水水中の平均 CH₄ 発生速度

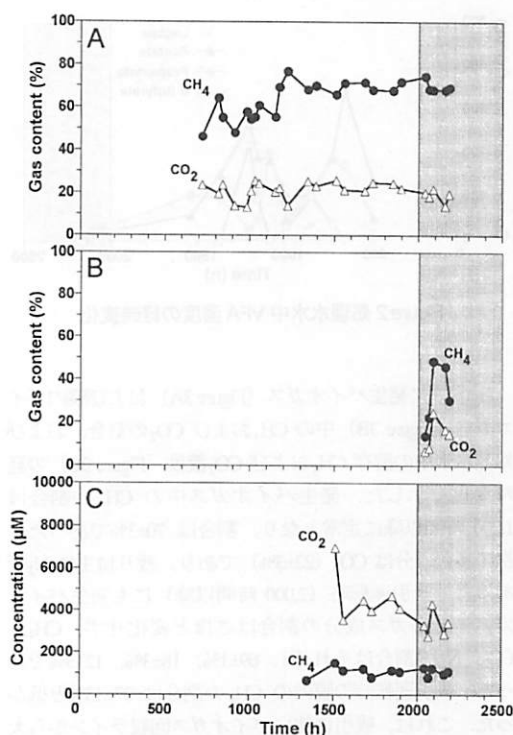


Figure 3 発生バイオガス、膜内バイオガスおよび処理水水中の CH₄ および CO₂ 濃度の経時変化

4. 結論

本研究では、脱気膜を浸漬した UASB リアクターを用いて、発酵液中に残存し処理水とともにリアクター外に流出してしまう溶存 CH₄ を回収することを試みた。研究結果より、脱気膜内を負圧にすることにより溶存 CH₄ を回収できるものの、発酵液中の CH₄ 濃度の低下に伴いリアクター内のヘッドスペースに存在する CH₄ が発酵液中に再溶解してしまい、処理水水中の CH₄ 濃度および総 CH₄ 回収量は脱気膜からの吸引の有無によらず同程度となること が明らかとなった。また、脱気膜で発酵液中の溶存バイオガスを吸引すると処理水中の D-COD 成分、特に VFA 濃度が著しく低下し、処理効率が向上することが明らかとなった。

参考文献

- 1) Hartley et al. 2006. *Biotechnol. Bioeng.*, **95**(3), 384-398.
- 2) Satoh et al. 2007. *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**(22), 7300-7307.

謝辞

本研究の一部は国交省「建設技術研究開発助成制度」、北海道ガス「大学研究支援制度」の支援を受けて実施されました。ここに記して感謝の意を表します。