

B-25 脱気膜を用いた有機性廃水の水素発酵プロセスの高効率化

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

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3丁目)

²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3丁目)

³三菱レイヨン・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: qsato@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

水素 (H_2) はクリーンなエネルギー源として注目されている。現在の H_2 製造方法は化石燃料の水蒸気改質が主流であるが、温室効果ガスである二酸化炭素 (CO_2) を大量に排出することが指摘されている。環境低負荷かつ脱化石燃料社会にシフトしていくには、再生可能資源であるバイオマスから H_2 を製造する必要性が高まるものと考えられる。バイオマスの一つである有機性廃水の嫌気性微生物による水素発酵は省エネルギーかつエネルギー回収可能な処理法である。しかし、 H_2 収率が低い等の問題点がある。この問題を解決するために、本研究では脱気膜に注目をした。脱気膜とは液体は通さず溶存ガスのみを透過する性質を持つ中空糸膜である。脱気膜を用いて発酵液中の溶存ガスを吸引することにより、有機物の分解生成物である H_2 が除去されることで有機物の分解が促進され、水素発生速度と水素収率が向上できると考えた。

2. 実験方法

本研究ではベンチスケールの UASB リアクターを実験に用いた¹⁾。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。グラニュールは予め 87℃ で 6 時間熱し、メタン生成菌の活性を阻害した。脱気膜約 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 m² であり、膜充填率は約 22% とした¹⁾。リアクターには人工廃水²⁾を供給した。HRT は段階的に変化させた (Figure 1)。また 85 日後にグルコースの濃度を 5 g/L から 7.5 g/L に変化させた。リアクターは恒温室内に設置し、水温を 38℃ に維持した。定期的に人工廃水および処理水の水質を測定した。測定項目は全 COD (T-COD)、溶解性 COD (D-COD)、pH、VFA、グルコース濃度、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 90 日後、脱気膜内を負圧 (0.08 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。

3. 結果および考察

Figure 1 に人工廃水と処理水のグルコース濃度の経時変化を示した。HRT を短縮させるに従い、処理水のグルコース濃度は低下した。HRT を短縮し負荷を増大させたにもかかわらず処理性が悪化することはなかった。この理由として、リアクターの運転に伴い処理を担う微生物量が十分に増加し、微生物量は律速要因とはならなかったことが考えられた。運転開始から 85 日目に人工廃水のグルコースの濃度を 5.0 g/L から 7.5 g/L に変更したところ処理性が悪化し、処理水のグルコース濃度は 840 ± 490 mg/L に増加した。その後、処理性能を向上させるために脱気膜を用いて溶存ガス濃度を低下させることを試みた。吸引運転時における処理水のグルコース濃度は 1480 ± 760 mg/L に増加した。これは Figure 4 に示すように処理水中の溶存 H_2 濃度が増加したことで有機物分解反応速度が低下したためと考えられた。

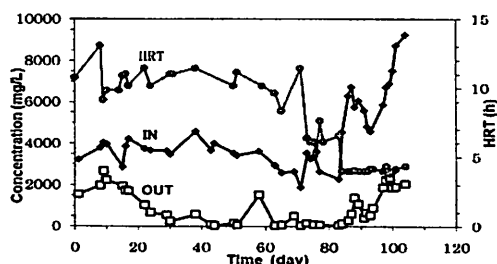


Figure 1 人工廃水と処理水のグルコース濃度の経時変化

Figure 2 にバイオガス発生速度の経時変化を示した。HRT を短縮させるに従い、バイオガス発生速度は増大した。人工廃水のグルコース濃度を 5.0 g/L から 7.5 g/L に増大させたところバイオガス発生速度は 10800 ± 4840 mL/L/day に増加した。この結果は、十分な微生物量がリ

アクター内に保持されており、急激な負荷の増大にも対応できたことを示している。吸引運転時においては、バイオガス発生速度が $3660 \pm 590 \text{ mL/day}$ に減少した。これは脱気膜が発酵液に完全に水没しておらず、ヘッドスペースの発生バイオガスを吸引したためと考えられる。

Figure 3 に脱気の有無による発生バイオガス組成の変化を示した。通常運転時におけるバイオガスの組成は H_2 が $52 \pm 4\%$ 、 CO_2 が $45 \pm 6\%$ 、残りは主に窒素 ($3 \pm 2\%$) であった。吸引運転時における H_2 、 CO_2 、窒素の割合はそれぞれ $73 \pm 5\%$ 、 $25 \pm 6\%$ 、 $2 \pm 2\%$ であった。以上の結果より、膜内を負圧にすることで発生バイオガス中の H_2 の割合が増加することが明らかとなった。この理由として、脱気膜が H_2 に比べて CO_2 を選択的に透過したため、発生バイオガス中の CO_2 の割合が低下し、 H_2 の割合が増加したことが考えられた。

Figure 4 に処理水中の溶存ガス濃度の経時変化を示した。通常運転時 (85 日目以降) の溶存 H_2 濃度と溶存 CO_2 濃度はそれぞれ $0.9 \pm 0.1 \text{ mM}$ 、 $11.1 \pm 1.8 \text{ mM}$ であった。吸引運転時 (90 日目以降) における溶存 H_2 濃度と溶存 CO_2 濃度はそれぞれ $1.7 \pm 0.6 \text{ mM}$ 、 $8.8 \pm 1.2 \text{ mM}$ であった。このように脱気により溶存 H_2 濃度が増加し、 CO_2 濃度が低下した。この理由として、脱気膜が溶存 H_2 に比べて溶存 CO_2 を選択的に透過したことが考えられる。溶存 H_2 濃度が増大したのに伴い、気液平衡によりヘッドスペース中の H_2 濃度も増大したと考えられる。

Figure 5 に処理水中の VFA 濃度の経時変化を示した。HRT 短縮に伴い処理水中の酢酸、n-酪酸の濃度が増加し、乳酸、ギ酸の濃度が低下した。 H_2 は酢酸発酵と酪酸発酵に伴い生成され、乳酸発酵では生成されない。従って、本リアクターでは、運転に伴いより水素発酵に適した反応が確立されたことが明らかとなった。負荷の増大に伴い (Figure 1) VFA 生成量が増大したことは、運転に伴い H_2 生成量が増加した結果 (Figure 2) を裏付けるものである。吸引運転時における VFA 濃度はそれぞれ乳酸 $230 \pm 80 \text{ mg-C/L}$ 、ギ酸 $30 \pm 6 \text{ mg-C/L}$ 、酢酸 $290 \pm 35 \text{ mg-C/L}$ 、n-酪酸 $830 \pm 190 \text{ mg-C/L}$ であった。脱気をすることで酢酸、n-酪酸の濃度が低下し、乳酸の濃度が増加した。この理由は不明であり、今後の研究課題である。

4. 結論

本研究では、脱気膜を用いて水素発酵の発酵液中の溶存ガスを吸引することで有機物の分解を促進させ、水素収率を高めることを試みた。脱気膜を用いることによりヘッドスペースの水素濃度を高めることができた。しかし、脱気膜が完全に水没しておらず、発生したバイオガスを吸引してしまい、これに伴い、発酵液中の溶存水素濃度が増加した。

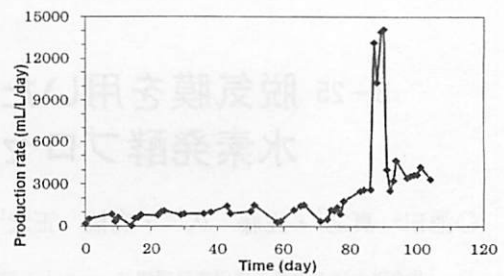


Figure 2 バイオガス発生速度の経時変化

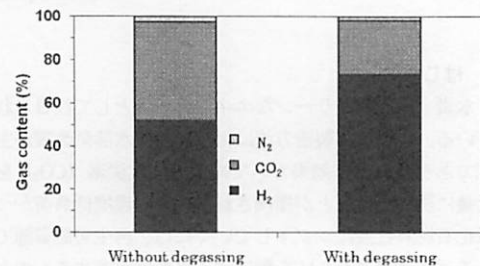


Figure 3 発生バイオガス組成

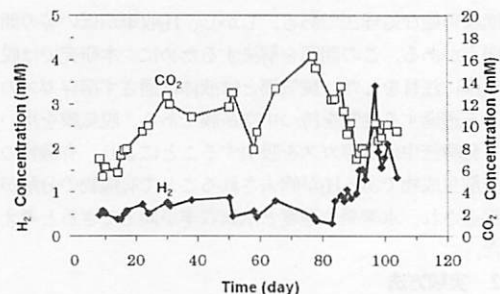


Figure 4 処理水中の溶存ガス濃度の経時変化

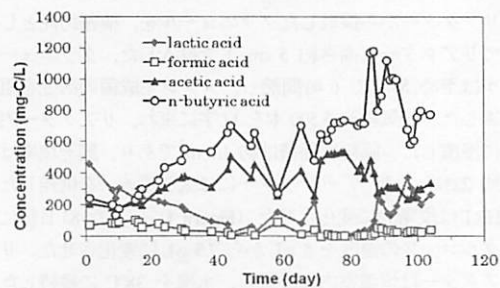


Figure 5 処理水中の VFA 濃度の経時変化

参考文献

1) 佐藤ら 2008 環境工学研究フォーラム講演集 58-60.

謝辞：本研究の一部は国交省「建設技術研究開発助成制度」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。