

高温メタン発酵反応槽での有機酸蓄積に対する硫酸塩の影響評価

長岡技科大 学○永井寛之 呉高専 正 山口隆司, 正 市坪誠 (独)国環研 正 珠坪一晃
(株)荏原製作所 正 宮昌子 長岡技科大 正 原田秀樹

1. はじめに

メタン発酵法は、省エネルギーかつ創エネルギーで優れた処理技術であるが、そのプロセスにおいてプロピオン酸等の有機酸蓄積が発酵の妨げとなってしまう。そこで、本研究ではプロピオン酸蓄積を制御する方法として挙げられる硫酸塩の効果に注目し、完全混合型反応槽(CSTR)を用いて高温メタン発酵槽での有機酸蓄積に対する硫酸塩の影響評価を行った。

2. 実験方法

2.1 集積培養

4 系列の高温メタン発酵の集積培養を、CSTR(液槽部 10L)を用いて、水理学的滞留時間 25 日、pH=7.0、55℃、COD 負荷 1.2kgCODcr/m³/d の条件で行った。2 系列は、溶解性炭水化物を主要炭素源とし、硫酸塩濃度 33mgSO₄²⁻-S/L (S-33 と称す)、100 mgSO₄²⁻-S/L(S-100)でフィル・アンド・ドローにより連続集積培養を行った。また、他の 2 系列は、固形性炭水化物を炭素源とし、硫酸塩濃度 33mgSO₄²⁻-S/L(T-33)、100 mgSO₄²⁻-S/L(T-100)の条件で同じく培養を行った。

2.2 ワンバッチ・プロピオン酸分解特性評価試験

集積培養における 1 回の基質投与(ワンバッチ)についてプロピオン酸の生成分解特性を評価した。プロピオン酸分解反応 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$, $\Delta G^0 = 76.1 \text{ kJ/reaction}$) に対する自由エネルギー変化量 $\Delta G'$ (kJ/reaction) は次式で算出した。

$$\Delta G' = \Delta G^0 + RT \times \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HCO}_3^-](\text{P}_{\text{H}_2})^3}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

2.3 プロピオン酸分解に対する硫酸塩濃度の影響評価試験

集積培養汚泥を用いてプロピオン酸分解活性を評価した。回分初期硫酸塩(0, 33, 100, 200, 400 mgSO₄²⁻-S/L)の違いがプロピオン酸分解活性 (gCODcr/gVSS/d) に与える影響を評価した。

3. 結果と考察

集積培養系 4 系列ともに、200 日以上運転を実施した。その中で、酢酸、プロピオン酸が主たる蓄積有機物となった。図 1 は、溶解性炭水化物(S-33)と固形性炭水化物

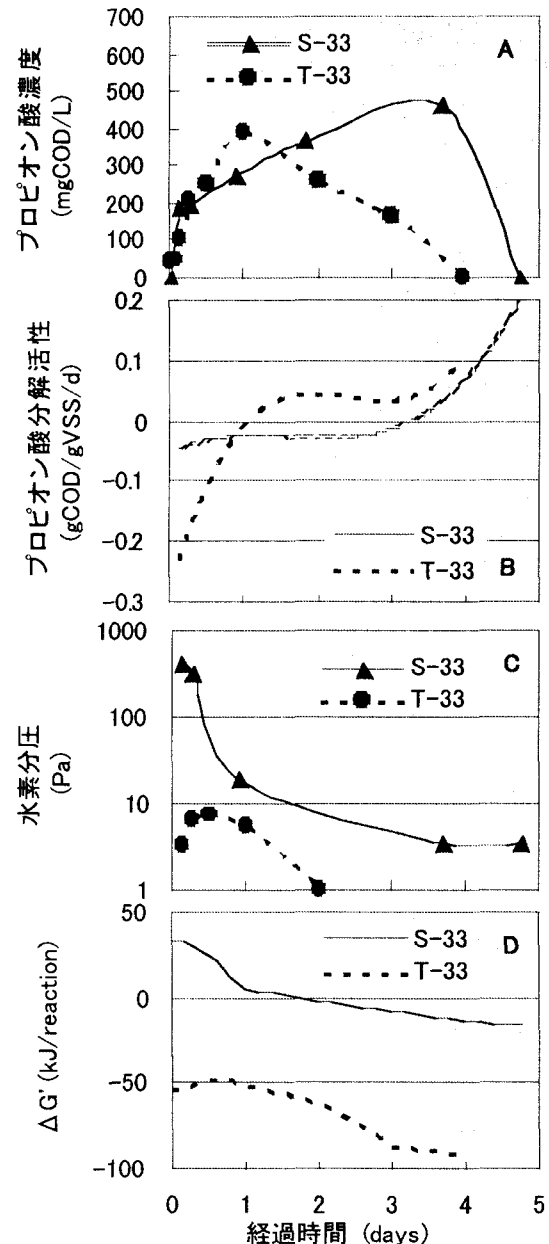


図 1 溶解性炭水化物と固形性炭水化物に対するプロピオン酸分解特性評価

(T-33)の集積培養汚泥に対するワンバッチ・プロピオン酸分解試験の結果を示す(図 1-A:ワンバッチにおけるプロピオン酸濃度の経時変化;図 1-B:プロピオン酸分解活性の経時変化;図 1-C:水素分圧の経時変化;図 1-D: $\Delta G'$ の経時変化)。図 1-A で、プロピオン酸の分解についてみると、T-33 では 1 日目の時点でプロピオン酸分解が始まっているが、S-33 においては 3.5 日目までプロピオン酸分

解が起きなかった。すなわち、溶解性炭水化物(S-33)の方が、プロピオン酸分解が起こりにくかった。一般に、プロピオン酸分解には熱力学的な分解反応の進行特性から低い水素分圧条件が必要であることが知られている。ワンバッチにおける水素分圧レベルに注目すると(図 1-C), S-33 の方が、回分初期における水素分圧が T-33 に対してワンオーダー以上高いレベルとなっていた。熱力学的な反応特性を示す自由エネルギー変化量 $\Delta G'$ も S-33 では、回分開始 1.5 日まで、分解反応が進行しないことを示すプラスとなっていた(図 1-D)。以上のことから、プロピオン酸の分解が進むためには回分初期から水素分圧を低いレベルに維持する必要があることがわかった。以下に、硫酸塩添加(硫酸還元菌の寄与)による水素分圧の低レベル維持と、それに対応したプロピオン酸分解の促進が可能であるかを検討した。

図 2 は、溶解性炭水化物培養系(S-33, S-100)の反応器保持汚泥を用いたワンバッチ・プロピオン酸分解試験の結果を示す。硫酸塩を添加した S-100 では、S-33 に比べてプロピオン酸分解が 1.5 日早く起きた(図 2-A)。回分初期の水素分圧も 1 オーダー以上低く抑えることが出来た(図 2-B)。以上のことから、硫酸塩を用いて水素分圧を低レベル(10Pa 以下)にすることで、 $\Delta G'$ をプロピオン酸分解進行可能なマイナス側に維持し、回分初期の高水素分圧によるプロピオン酸活性の低下も回避できるという知見が得られた。

図 3 は、プロピオン酸分解における硫酸塩濃度の影響評価試験の結果を示す。培養汚泥 S-100 系では初期硫酸塩濃度 400 mgSO₄²⁻-S/L の系において、無添加系に比べ約 300%プロピオン酸分解活性が上昇した。培養汚泥 T-100 では硫酸塩無添加に比べ 100 mgSO₄²⁻-S/L の系で 150%程度プロピオン酸分解活性が上昇した。

4. まとめ

- 1) 溶解性炭水化物を炭素源とした場合は、回分初期の水素分圧が高くなり、プロピオン酸分解が進行しにくいことがわかった。
- 2) 溶解性炭水化物を炭素源とした場合、回分初期の高水素分圧により、プロピオン酸分解活性が低下することがわかった。
- 3) 硫酸塩添加によりプロピオン酸分解の進みやよい条件を維持でき、発酵初期での高水素分圧によるプロピオン酸分解活性の低下も防ぐことができた。
- 4) 溶解性炭水化物が炭素源の場合、回分初期硫酸塩濃

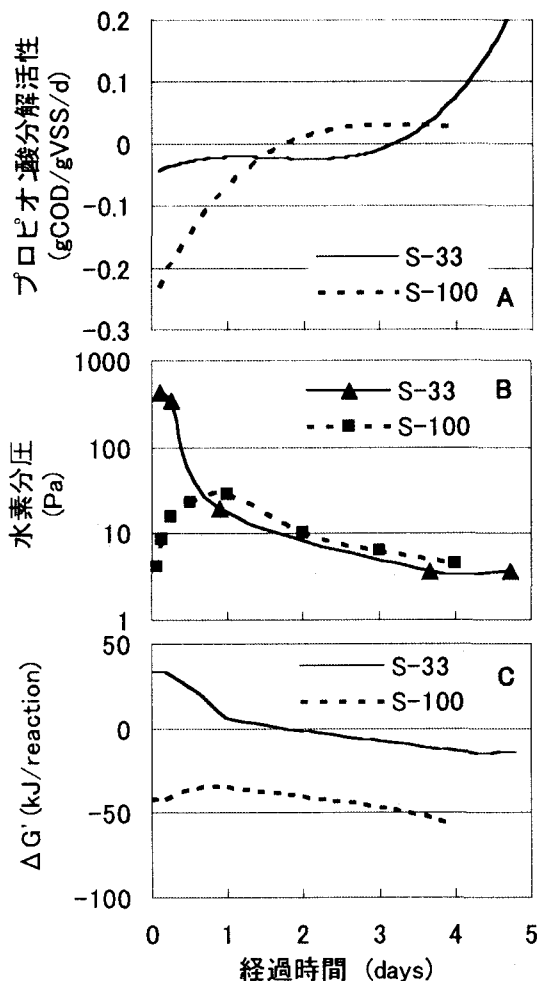


図 2 溶解性炭水化物におけるプロピオン酸分解特性に対する硫酸塩の影響評価

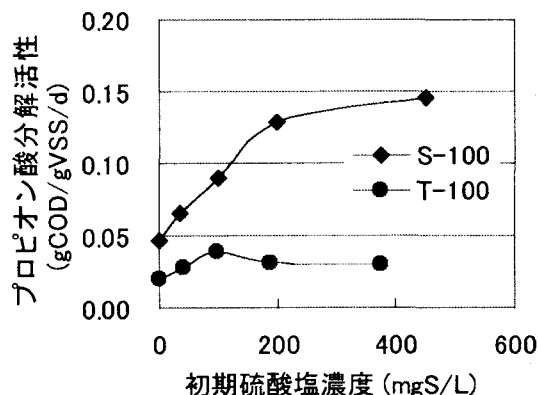


図 3 ワンバッチ試験でのプロピオン酸分解活性に対する硫酸塩濃度の影響評価

度を 400 mgSO₄²⁻-S/L にすることにより、プロピオン酸分解活性を、硫酸塩無添加系の約 300%レベルにまで高めることが出来た。

謝辞 本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けて、「生分解・処理メカニズムの解析と制御技術の開発」プロジェクトの一環として実施したものである。関係者各位に深謝いたします。