

嫌気性処理法における水素エネルギー回収技術の検討

京都大学 学 ○都築良太、高知高専 正 山崎慎一
呉高専 正 山口隆司、東北大学 正 原田秀樹

1. はじめに

わが国ではエネルギー資源の自国内での安定供給と、化石燃料の大量消費に起因する地球温暖化問題を解決するため、代用エネルギーとして水素の生産方法がさかんに研究され始めている¹⁾。嫌気性消化法は汚泥、下水の処理や資源の有効利用の方向で再認識され、そのプロセスの初期段階である嫌気性酸生成相において水素ガスが生成されることが知られており²⁾、サステナブルなエネルギー生産方法として期待されている。水素発酵の促進には、水素資化性のメタン生成細菌の活動を抑制する必要がある。そこで本研究は、水素発酵の基礎的条件を確立するために、まずクロロホルムを用いてメタン生成を抑制し水素の最大回収率を確認すること、ついで培地液の pH を数通りに変化させて水素発酵の最適 pH を確認することを目的にバイアル実験（回分実験）を行った。

2. 実験方法

本研究では 122ml 容量のバイアル瓶を使用し、合計 3 回のバイアル実験を行った。バイアル瓶内に投入する基質はグルコース（バイアル内濃度：2000mg-COD/l）、汚泥はビール工場廃水进行处理している UASB グラニュール汚泥（4000～7000mg-MLVSS/l）を使用し、これに微量無機塩類（Fe、Co、Zn など）、還元剤（硫化ナトリウム 250mg/l）、酸化還元指示薬（レサズリン 1mg/l）、pH 緩衝液（リン酸カリウム 100mM）を加え、培地液量を 50ml とした。このバイアル瓶を 35±1℃に設定した恒温振とう培養機で 24

表 1 各実験の培地条件

第1回実験	バイアル名					
	A(B)	AP(B)	AG	AGP	AGC	AGPC
緩衝液による設定 pH	-	7	-	7	-	7
クロロホルム濃度 (mg/l)	0	0	0	0	5	5
第2回実験	バイアル名					
	B	pH6.0	pH5.5	pH5.0	pH4.5	pH4.35
緩衝液による設定 pH	6	6	5.5	5	4.5	4.35
クロロホルム濃度 (mg/l)	0	0	0	0	0	0
第3回実験	バイアル名					
	B	pH6.0	pH5.5	pH5.0	pH4.5	pH4.35
緩衝液による設定 pH	6	6	5.5	5	4.5	4.35
クロロホルム濃度 (mg/l)	5	5	5	5	5	5

時間連続振とうし、数時間毎に発生ガス量とその組成、培地液の VFA（揮発性脂肪酸）組成、pH を測定した。発生ガスは、注射器を用いてガス量を測定した後、ガスクロマトグラフィー（島津製 GC-8A）で H₂、N₂、CH₄、CO₂ の組成を分析する。培地液については、注射器で液を採取し、そのろ液中の VFA 組成をガスクロマトグラフィー（島津製 GC-14B）で分析した。実験終了時の累積ガス発生量と培地液に残存した VFA 量を COD 量に換算することで、基質中の COD が水素ガス、メタンガス、VFA のそれぞれにどのような割合で転換されたのかを確認することができる。

表 1 に実験条件を示す。第 1 回実験は、水素の最大回収率を確認することを目的として、培地液にメタン生成阻害剤としてクロロホルム（5mg/l）を加えてメタン生成を阻害させた。第 2 回実験では、培地液 pH が水素発酵に与える影響を検討するため、各バイアルの pH 初期条件を 6.0～4.35 に変化させた。第 3 回実験では、培地液にクロロホルムを加えてメタン生成を阻害させて第 2 回実験と同様に pH を変化させた。

3. 実験結果及び考察

第 1 回実験では、クロロホルムを加えてメタン生成を阻害させたものを AGC、AGPC、しないものを AG、AGP とし、また AGPC と AGP はリン酸緩衝液で pH7 に制御した。図 1 に発生ガスの COD 回収率を、表 2 に有機酸を含めた COD 回収率を示す。クロロホルムを加えなかったものからはほとんど水素は回収されず、また VFA の蓄積も少なく 89～98%の COD がメタンガスとして回収された。一方、クロロホルムを添加したバイアルでは、水素資化性のメタン生成が完全に阻害され、培地中に酢酸や n 酪酸が残存して、気相部に水素が生成した。グルコースを基質とした場合、水素ガスの回収率は最大で 15%程度になることが判明した。

第 2 回実験では、クロロホルムを加えず、リン酸緩衝液で培地 pH を表 1 に示す条件に各々設定してバイアル実験を行った。図 2 に第 2 回実験の発生ガスの COD 回収率、表 3 に有機酸を含めた COD 回収率を示す。pH6.0 以下になると培地中に酢酸や n 酪酸が蓄積して、メタンガス回収率は pH6.0 以下で 50%程度、pH5.0 以下で 30%程度に低下し

た。しかし、気相部には水素が検出されず、生成した水素は速やかにメタンに転換されてしまい、培地液 pH が水素発酵に与える影響を捉えることはできなかった。メタン生成能力は低い pH 条件で抑制されるが、完全にこの機能を停止させないと水素ガスとしての回収は難しいことがわかった。

第3回実験では、第2回実験の条件にクロロホルムを加えてメタン生成機能を完全に停止させて、pH が水素発酵に与える影響を再確認した。図3に第3回実験の発生ガスの COD 回収率を、表4に有機酸を含めた COD 回収率を示す。クロロホルムによりメタン生成は完全に阻害されて水素が生成していることがわかる。水素ガス回収率は、わずかな差ではあるが培地 pH が低いほど高くなり、pH4.5 以下では約 14%の回収率を得た。水素発酵に有利な培地 pH は pH4.5 以下の低 pH 域であることが示唆された。今後は、このバイアル実験によって得た基礎的条件を元に、水素発酵槽+メタン発酵槽の2段階嫌気性処理プロセスを構成して連続実験に移行する予定である。

4. まとめ

- 1) グルコースを基質とした水素ガスの回収率は最大で 15% 程度になることが判明した。
- 2) 水素はメタン生成を完全に停止させないと回収は難しく、また水素発酵には pH4.5 以下の条件が有利であるであることを確認した。

参考文献

- 1) Daithi O H: 新たな生成法が続々と開発される水素燃料(Wired News), <http://hotwired.goo.ne.jp/news/technology/story/20040906303html>
- 2) 惣田 晃夫: 微生物による水素生成とその回収方法に関する研究, <http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/center/gakkai/kh1505.pdf>

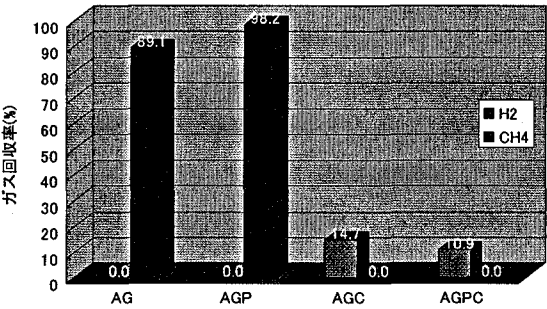


図1 第1回実験のガス回収率

表2 第1回実験のCOD回収率

	AG	AGP	AGC	AGPC
終了時pH	6.5	6.7	5.2	5.8
水素	ND	ND	14.5	10.9
メタン	89.1	98.2	ND	ND
酢酸	ND	0.5	20.6	31.9
プロピオン酸	ND	ND	3.6	9.8
n酪酸	ND	ND	43.3	37.6
iso酪酸	1.5	ND	3.2	4.1
n吉草酸	ND	ND	ND	2.4
iso吉草酸	0.2	ND	4.3	3.4
nカプロン酸	ND	ND	4.0	6.9
isoカプロン酸	ND	ND	ND	ND
合計	90.9	98.7	93.5	107.0

(単位 ; %)

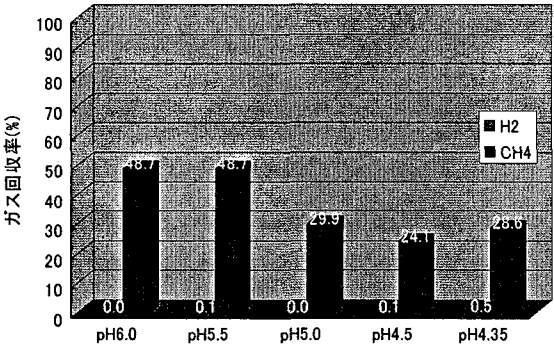


図2 第2回実験のガス回収率

表3 第2回実験COD回収率

	pH6.0	pH5.5	pH5.0	pH4.5	pH4.35
終了時pH	6.1	5.8	5.2	5.0	5.0
水素	ND	ND	ND	ND	ND
メタン	48.7	48.7	29.9	22.5	26.3
酢酸	2.6	1.1	23.7	26.4	27.4
プロピオン酸	3.9	2.9	3.0	1.9	1.8
n酪酸	40.2	42.5	44.5	46.7	45.7
iso酪酸	4.9	3.4	2.9	2.5	2.7
n吉草酸	2.2	2.1	ND	ND	ND
iso吉草酸	4.5	5.2	5.3	4.7	5.2
nカプロン酸	2.2	0.5	ND	ND	ND
isoカプロン酸	0.9	ND	ND	ND	ND
合計	110.1	106.3	109.3	104.7	109.0

(単位 ; %)

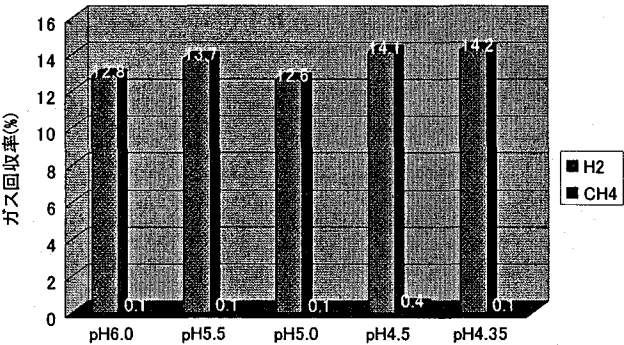


図3 第3回実験のガス回収率

表4 第3回実験COD回収率

	pH6.0	pH5.5	pH5.0	pH4.5	pH4.35
終了時pH	5.9	5.3	5.1	5.0	5.0
水素	12.8	13.7	12.6	14.1	14.2
メタン	0.2	0.1	0.1	0.4	0.2
酢酸	20.7	21.4	16.5	19.6	20.1
プロピオン酸	6.6	3.1	1.6	1.3	1.5
n酪酸	45.0	46.7	38.9	36.6	39.2
iso酪酸	3.4	2.1	1.7	1.7	2.1
n吉草酸	1.7	ND	ND	ND	ND
iso吉草酸	4.5	3.8	3.2	3.2	3.5
nカプロン酸	ND	ND	5.8	1.3	3.1
isoカプロン酸	ND	ND	ND	ND	ND
合計	94.8	91.1	80.3	78.1	83.9

(単位 ; %)