



Title	UASBグラニューール内の水素濃度分布の解析
Author(s)	佐藤, 久; 岡部, 聡
Description	第13回衛生工学シンポジウム (平成17年11月17日 (木) -18日 (金) 北海道大学クラーク会館) . 一般セッション . 6 水処理 . 6-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 13, 199-202
Issue Date	2005-11-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/1366
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-5_p199-202.pdf



6-5 UASB グラニューール内の水素濃度分布の解析

○佐藤 久 (八戸工業大学)、岡部 聡 (北海道大学大学院)

1. はじめに

上向流嫌気性スラッジブランケット(UASB)法は、充填材を必要とせず、高負荷でも効率よく廃水を処理できるため、廃水の嫌気性処理に適用されている。嫌気性処理においては、廃水中の複雑な有機化合物は加水分解により単純な有機物に、単純な有機物は酸生成反応により有機酸に、有機酸は水素(H₂)と酢酸に、といったように段階的に変換され、最終的にメタン(CH₄)と二酸化炭素が生成される。中間代謝物であるH₂は、プロピオン酸をはじめとする多数の中間代謝物の分解が迅速かつ効率的に進むためには熱力学的にH₂濃度が低く維持されなければならないという理由から、嫌気性処理プロセスにおいて極めて重要な物質である。従って、嫌気性処理プロセスの安定性を高めるにはグラニューール内のH₂濃度に関する知見を得る必要がある。しかしながら、既往の研究においてリアクター内のH₂濃度は測定されてきたものの、グラニューール内のH₂濃度を測定した例は極めて少ない。そこで本研究では、H₂測定用微小電極を用いてUASBグラニューール内のH₂濃度を測定し、H₂生成および消費速度を解析した。さらに、CH₄測定用微小電極を用いてグラニューール内のCH₄濃度を測定し、CH₄生成速度を解析した。

2. 実験方法

2.1 実験装置および運転条件・・・本研究ではベンチスケールのUASBリアクター(高さ 50cm、半径 2.5cmの円筒形)から採取したグラニューールを実験に用いた。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ールを、植種汚泥としてリアクターに投入し、人工廃水を流量約 4L/day(HRTは約 6h)で供給した。リアクターは恒温槽内に設置し水温を 35°Cに維持した。人工廃水の組成をTable1に示した。定期的に人工廃水および処理水の物質を測定した。測定項目はDOC、pH、水温、有機酸(乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、n-酪酸)とした。また、発生ガス中のH₂濃度を測定した。

Table1 人工廃水の組成

Powdered milk	1250
NaHCO ₃	1000
K ₂ HPO ₄	50
(NH ₄) ₂ HPO ₄	28
KCl	28
NH ₄ Cl	32
FeCl ₃ 6H ₂ O	16
MgCl ₂ 6H ₂ O	32
MnSO ₄ 6H ₂ O	0.2
CuSO ₄ 6H ₂ O	0.2
CoCl ₂ 6H ₂ O	0.2
Ni	0.2
Zn	0.2

Concentration : mg/L

2.2 微小電極を用いたグラニューール内のH₂、CH₄濃度およびpH分布の測定・・・グラニューール内のH₂、CH₄濃度およびpH分布を、H₂、CH₄およびpH測定用微小電極を用いて以下の手順により測定した。採取したグラニューールを微小電極測定用培地(4L)が満たされた容器内に針を用いて固定した。測定用培地は人工廃水とした。測定時は培地をN₂曝気することでO₂を除去し、水温を 35°Cに維持した。測定は 1つのグラニューールにつき 1回のみとし、1測定条件につき 3回測定した。測定したH₂、CH₄濃度およびpH分布から、Santegoeds *et al.*¹⁾の方法に準拠し、単位体積当たりの正味のH₂、CH₄およびH⁺生成速度(R(H₂)、R(CH₄)およびR(H⁺)) (μmol/cm³/h)を求めた。図中の正のRは生成速度を、負のRは消費速度を表す。

3. 実験結果および考察

3.1 人工廃水およびUASB処理水の水質・・・人工廃水のDOCは $450 \pm 80 \text{mg/L}$ (平均濃度 \pm 標準偏差) であった。これは 1850mg/L/day の容積負荷に相当する。処理水のDOCは $40 \pm 10 \text{mg/L}$ であり、DOCの除去率は約 92% であった。処理水中には酢酸が $4.0 \pm 2.0 \text{mg-C/L}$ 、プロピオン酸が $2.8 \pm 1.6 \text{mg-C/L}$ 検出された。他の有機酸はほとんど検出されなかった。人工廃水のpHは約 7.7、処理水のpHは約 6.6 であった。発生ガス中の H_2 濃度は $1640 \pm 1600 \text{ppm}$ であった。

3.2 グラニュール内の H_2 および CH_4 濃度分布・・・Fig.1 に H_2 微小電極を用いて測定した、UASB底部から採取したUASBグラニュール内の平均 H_2 濃度分布を示した。測定したグラニュールの直径は約 4mm であった。 H_2 は測定用培地中には検出されなかったものの、グラニュール表面で約 $10 \mu\text{M}$ であり、表面から $100 \mu\text{m}$ の地点で最大となった。最大 H_2 濃度は約 $25 \mu\text{M}$ であった(約 31000ppm および約 $3.1 \times 10^{-2} \text{atm}$ の H_2 分圧に相当)。この値は発生ガス中の H_2 濃度の約 20 倍であり、グラニュール内にはリアクター内よりも高濃度の H_2 が蓄積していることが明らかとなった。 H_2 濃度は表面から $100 \mu\text{m}$ 以深の領域で減少し、表面から $500 \mu\text{m}$ の地点で検出限界値以下となった。表面から $500 \mu\text{m}$ の地点からグラニュール中心までは H_2 は検出されなかった。小粥らは、糖系人工廃水を処理する中温USABリアクターから採取したグラニュール内の H_2 濃度を H_2 微小電極を用いて測定し、 H_2 はグラニュール全体で検出され、濃度は表面から $300 \sim 500 \mu\text{m}$ の領域において最も高かった(約 $20 \mu\text{M}$) ことを報告している²⁾。本研究の H_2 濃度分布がこの結果と異なった理由として、グラニュール内の水素生成細菌およびメタン生成菌の菌体密度分布およびその活性が異なったことが考えられる。McCarty and Smithは、プロピオン酸は H_2 濃度が約 10^{-4}atm 以下の条件においてのみ熱力学的に分解可能(プロピオン酸の活量を 0.0001 として計算)であることを指摘しているように³⁾、グラニュール内の H_2 濃度は廃水中の有機物分解効率に影響を及ぼす因子の一つであり、本研究結果はUASBリアクターの処理効率の安定化のための基礎的データとなる。

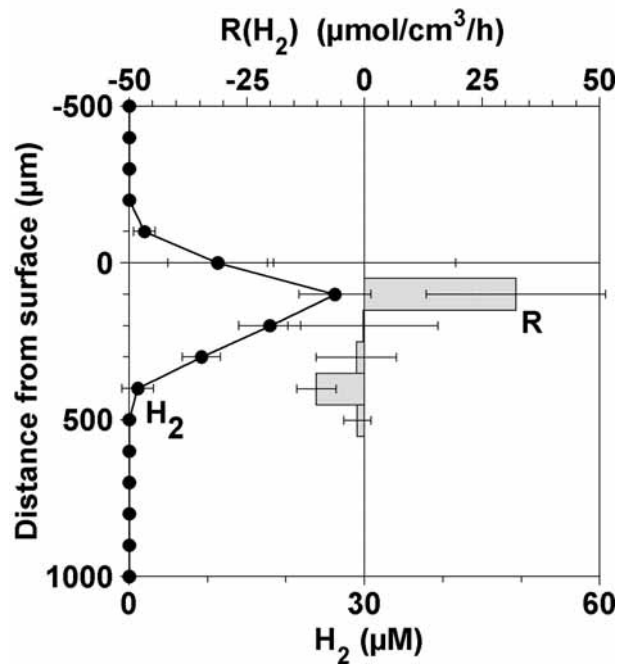


Fig.1 UASB 底部から採取したグラニュール内の H_2 濃度および $R(\text{H}_2)$ 分布

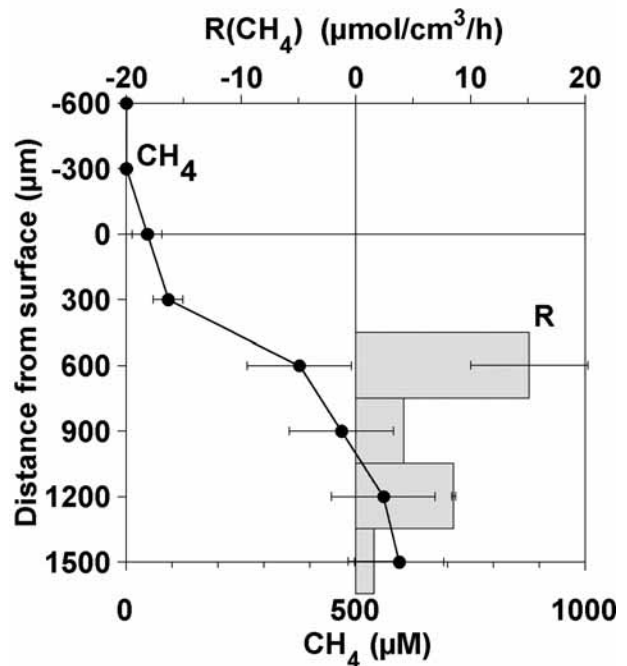


Fig.2 UASB 底部から採取したグラニュール内の CH_4 および $R(\text{CH}_4)$ 分布

この H_2 濃度分布から $R(H_2)$ を算出し、各深さ地点における平均値を**Fig.1**に示した。 H_2 は表面から $200\mu\text{m}$ の地点において生成された。生成された H_2 は表面から $300\sim 500\mu\text{m}$ の領域において消費された。生成速度は深さ $100\mu\text{m}$ の地点において最大(約 $32\mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{h}$)であり、消費速度は深さ $400\mu\text{m}$ の地点において最大(約 $10\mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{h}$)であった。以上の結果から、 H_2 生成反応と H_2 消費反応は主にグラニュール表層の近接した、異なる領域で生じていることが明らかとなった。また、 H_2 生成速度よりも H_2 消費速度が小さいためにリアクター内に H_2 が放出されたことが明らかとなった。

Fig.2に CH_4 微小電極を用いて測定した、UASB底部から採取したUASBグラニュール内の平均 CH_4 濃度分布を示した。測定したグラニュールの直径は約 3mm であった。 CH_4 は測定用培地中には検出されなかったものの、グラニュール表面で約 $45\mu\text{M}$ であり、中心に向かい増大し、中心地点で最大(約 $600\mu\text{M}$ 、約 0.5atm の CH_4 分圧に相当)となった。この CH_4 濃度分布から $R(CH_4)$ を算出し、各深さ地点における平均値を**Fig.2**に示した。 CH_4 は表面から $600\mu\text{m}$ 以深において生成された。生成速度は深さ $600\mu\text{m}$ の地点において最大(約 $15\mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{h}$)であった。すなわち、 CH_4 生成領域は**Fig.1**に示した H_2 消費領域と一致した。

Fig.3に H_2 微小電極を用いて測定した、UASB上部から採取したUASBグラニュール内の平均 H_2 濃度分布を示した。測定したグラニュールの直径は $2.5\sim 4\text{mm}$ であった。 H_2 は測定用培地中には検出されなかったものの、グラニュール表面で僅かに検出され、中心に近づくにつれて増大し、表面から約 $1700\mu\text{m}$ の地点で最大となった。最大 H_2 濃度は約 $2.7\mu\text{M}$ (約 3400ppm および約 $3.4 \times 10^{-3}\text{atm}$ の H_2 分圧に相当)であった。中心の H_2 濃度は最大濃度より僅かに低かった。

この H_2 濃度分布から $R(H_2)$ を算出し、各深さ地点における平均値を**Fig.3**に示した。 H_2 は表面から $1100\sim 1800\mu\text{m}$ の地点において生成された。生成された H_2 は表層(表面から $900\mu\text{m}$ の領域)および中心部分において消費された。生成および消費速度は

$0.3\mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{h}$ 以下であった。この $R(H_2)$ 分布が底部から採取したUASBグラニュールのものと異なったのは、グラニュール内の水素生成およびメタン生成菌の菌体密度分布およびその活性が異なったためと考えられる。また、 $R(H_2)$ が小さかったのは、UASB上部では有機物濃度が低いためにグラニュール内の菌体密度および微生物活性が低かったためと考えられる。

3.3 グラニュール内の H_2 消費ポテンシャル・・・**Fig.1**および**Fig.3**に示した H_2 消費速度は正味の速度であるため、 H_2 消費ポテンシャル($R_{\text{pot}}(H_2)$)を求めることを試みた。 H_2 消費ポテンシャルは、 H_2 生成を抑制するために有機物を除いた培地中に、 H_2 を通気した条件で測定した。 H_2 を通気したところ、培地中の H_2 濃度は約 $500\mu\text{M}$ となった(**Fig.4**)。 H_2 濃度はグラニュール表面に存在する濃度境界層およびグラニュール内で低下し、中心付近では検出限界値以下となった。 H_2 はグラニュール全体で消費され、 H_2 消費速度は表面から深さ $100\mu\text{m}$ の地点で最大

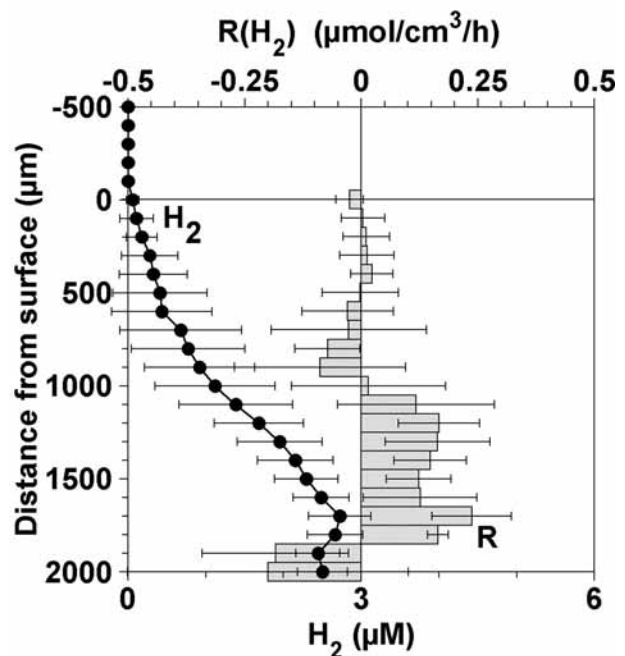


Fig.3 UASB 上部から採取したグラニュール内の H_2 濃度および $R(H_2)$ 分布

($-78\mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{h}$)となり、中心に向かうにつれて低下した(Fig.4)。以上の結果から、 H_2 消費反応(主にメタン生成反応)はグラニューール表層において高く、中心に向かうに従い低下することが明らかとなった。この結果はFig.2の結果と一致する。最大 H_2 消費ポテンシャルは最大 H_2 消費速度の約3倍であった(Fig.1)。以上の結果から、グラニューール内では H_2 消費反応が活発であるため、リアクター内の H_2 濃度が低く保たれることが明らかとなった。

3.4 グラニューール内の pH 分布・・・Fig.5に pH 微小電極を用いて測定した UASB グラニューール内の平均 pH 濃度分布を示した。測定したグラニューールの直径は約 2mm であった。培地の pH は約 6.5 であったものの、グラニューール表層で低下し、表面から深さ 100 μm の地点では約 6.2 であった。pH は深さ 100 μm 以深ではさほど変化しなかった。

この pH 分布から酸生成速度($R(\text{H}^+)$)を算出し、各深さ地点における平均値を Fig.5 に示した。pH は表面から 600 μm の領域において生成された。従って、酸生成反応も H_2 生成反応と同様にグラニューール表層において活発であることが明らかとなった。生成速度は深さ 200 μm の地点において最大(約 $0.09\mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{h}$)であった。

4. 結論

本研究では各種微小電極を用いて UASB グラニューール内の H_2 、 CH_4 濃度および pH 分布を測定し、各々の生成および消費速度を算出した。その結果、 H^+ 生成反応および H_2 生成反応と、 H_2 消費反応およびメタン生成反応は、グラニューール表層の近接した、異なる領域で生じていることが明らかとなった。

[謝辞] 本研究は NEDO の「生分解・処理メカニズムの解析と制御技術開発」の一部として行われたことを付記し、感謝申し上げます。

[参考文献] 1) Santegoeds *et al.* (1999) Distribution of sulfate-reducing bacteria and methanogenic bacteria in anaerobic aggregates determined by microsensors and molecular analyses. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4618-4629.

2) 小粥ら (2001) 水素微小電極による嫌気性微生物グラニューール内の水素分圧分布測定. 第 35 回日本水環境

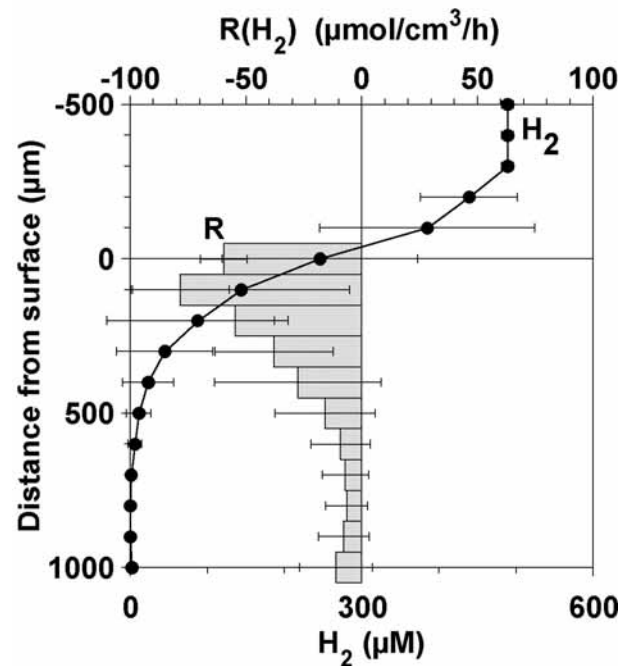


Fig.4 グラニューール内の H_2 濃度および $R_{\text{pot}}(\text{H}_2)$ 分布

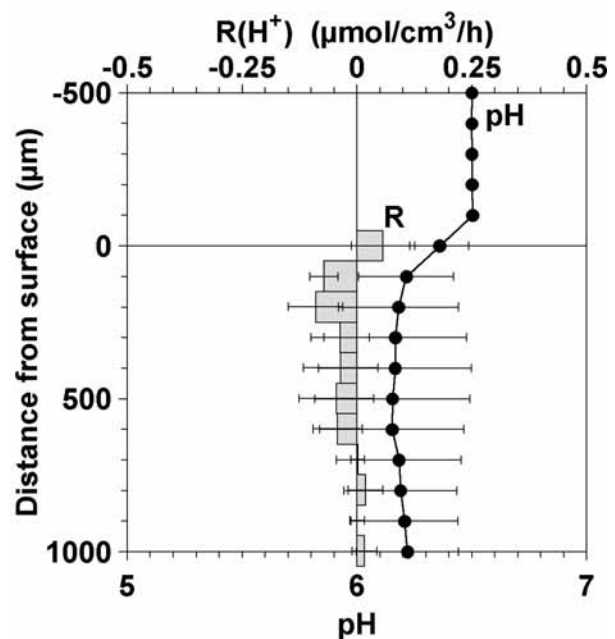


Fig.5 グラニューール内のpHおよび $R(\text{H}^+)$ 分布

学会年会講演集, 393.

3) McCarty and Smith (1986) Anaerobic wastewater treatment. *Environ. Sci. Tech.*, 20, 1200-1206.