

実験室規模の高温嫌気性消化プロセス における自動計測の役割

砂原広志、正藤英司、伊藤一明、益本正憲

広島大学工学部環境基礎学講座
東広島市西条町下見

概 要

高温嫌気性消化法の適正な反応過程を情報化するため、完全混合型消化槽と平膜限外濾過法を組合せたバイオリアクターを用いて、その反応過程に関連する重要な情報の自動計測法を開発し最適な反応条件を確立する。

自動計測システムは次の3つの情報により構成される。(1) 流入負荷情報-基質貯留時のTM(温度)、pH、ORP、COND(伝導度)、TODと流入量。(2) 嫌気性消化情報-槽内のTM、pH、ORP、CONDとポンプ循環方式濁度検出法によるMLSSを、限外濾過液を用いてVFA(揮発性有機酸 $C_1 \sim C_5$)はイオンクロマトグラフで、TS(全硫化物)、 TCO_2 (全炭酸)はイオン電極法で、処理率のためTODを測定した。(3) 流出情報-反応槽から排出するガス発生量と発生速度はガスホルダーの上昇位置変動検知方式で、ガス中の CO_2 と CH_4 は自動ガスクロマトグラフで測定した。

コンスティーブリーカー系基質を用い、 $F/M = 0.42 \text{ g COD}_{Cr}/\text{g} \cdot \text{MLSS}$ 、 $HRT = 2$ 日、 $MLSS = 30 \text{ g/l}$ の場合の適正条件は、 $pH = 7.2$ 、 $ORP = -500 \text{ mV}$ 、 CH_4 含有率79.4%、 COD_{Cr} 除去率91.0%、ガス発生速度 5.3 l/l/day 、消化液中のVFAは $C_1 = 22$ 、 $C_2 = 40$ 、 $C_3 = 128$ 、 $C_4 = 48 \text{ mg/l}$ 、 $S^{2-} = 28 \sim 30 \text{ mg/l}$ 、全炭酸 $= 180 \sim 200 \text{ mg/l}$ 、除去された COD_{Cr} g当りの CH_4 転換率 $= 0.65 \text{ l/COD}_{Cr} \text{ g}$ であった。

キーワード

高温嫌気性消化 平膜限外濾過 完全混合型反応槽 自動計測法 流入情報 嫌気性消化情報 流出情報

1. 完全混合型バイオリアクターと自動計測システム

高温嫌気性消化反応は基質の連続負荷において、その安定な反応を得ることが困難である。それは、連続負荷により消化槽から流出する消化液と共に嫌気性微生物も流脱し、嫌気性微生物が安定な分散状態で凝集性がなく沈降分離が出来ないので消化槽へ返送しても、消化槽内に必要量の微生物量を保持することが困難である。そこで、本研究では安定な反応を得るために完全混合型消化槽にポリスルホン系平膜限外濾過装置を付設し、消化槽内の微生物量を一定に保持できるバイオリアクターを用いた。さらに、消化反応に必要な種々な情報を得るための計測法は、消化混合液を採取し微生物を分離する等の手動による前処理法が必要であり容易に自動化されていない。そこで、限外濾過液を排出液とし、その排出液を種々な計測法のための試料液に用いた。バイオリアクターと自動計測システムを下記する。

1.1 バイオリアクター

直径23 cm、高さ15 cmの丸底型硬質ガラス容器(実効容積4 l)の上部に厚さ10 mmのSUS304 円板型の蓋を用い、その中心にメカニカルシール型攪拌器を取り付け、150 rpmの条件で完全混合した。ガラス容器周辺に15

Table 1 COMPONENT OF SYNTHETIC SUBSTRATE

Inorganic salts	Concentration	Organic substance	Concentration
K_2HPO_4	3 g/l	Glucose	35 g/l
KH_2PO_4	2 g/l	Corn steep liquor	35 g/l
$(NH_4)_2CO_3$	5 g/l		
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1 g/l		

0Wのリボンヒータを巻き付け、容器内部消化液の温度は $5.3 \pm 0.2^\circ C$ の恒温にした。嫌気性消化液を限外濾過するため、消化槽内にタイゴンチューブ(65 TR, No. 17)を挿入し、しごきポンプ(Cole-Parmer Inst., PA21B型、ポンプヘッド65S)により 250 ml/min の流速で限外濾過モジュールに送液し消化槽に返送した。限外濾過モジュールは東ソー製SC-60型で、ポリスルホン系限外濾過膜(厚さ $200 \mu\text{m}$)を用い分画分子量 1×10^6 、有効面積 65 cm^2 、消化液の流入圧 $1 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ である。限外濾過液の排出量により滞留時間が変化するので、限外濾過時間は $8 \sim 13 \text{ h/日}$ と変化させた。濾過時間とともに透過流速が減少し活性スフィン層が閉塞するので、1週間に1回市水、 0.1 M 塩酸、 0.05 M のクエン酸で洗浄し、蒸留水による透過流速が 12 ml/min になった膜を使用した(蒸留水の透過流速は 15 ml/min で、これを基準とした)。この方法で約2カ月間膜が使用できた。使用した基質原液の成分をTable 1に示す。この原液を任意に希釈し $3^\circ C$ の冷蔵庫に貯留し、しごきポンプにより消化槽に定量送液した。

1. 2 自動計測システム

高温嫌気性消化プロセスの安定度を知るためには、消化槽内と槽よりの排出ガス等に関連する微生物学的、物理的及び化学的に重要な情報を自動的に得ることである。そこで、自動計測システムは次の3つに区分し、それらの測定項目を下記する。

(1) 流入負荷情報-嫌気性消化槽へ流入する情報で、流入基質の TOD_{cr} mg/l 、送液量 ml/min 、 pH 、 ORP mV 、 COND $\mu\text{S/cm}$ である。本研究においては一定成分の基質を使用したので自動連続測定はしなかった。

(2) 嫌気性消化情報-消化槽内の pH 、 ORP 、 COND 、 TM (温度) $^\circ\text{C}$ 、 MLSS mg/l 、 VFA (揮発性有機酸、 $C_1 \sim C_5$)、 TS (全硫化物) mg/l 、 TCO_2 (全炭酸) mg/l 、 DH_2 (溶存水素ガス) mg/l である。

(3) 流出情報-発生ガスと流出液に関するもので、 GPR (ガス発生速度) l/l/日 、ガス中の $\text{CO}_2\%$ 、 $\text{CH}_4\%$ 、流出液の TOD mg/l である。

データ処理は、 pH 、 ORP 、 TM 、 COND 、 DH_2 は自動連続測定であり、これ以外の測定項目は自動間欠測定であるが、すべてアナログ記録計を用いプロセスの情報のパターンを記録した。さらに、これらのデータを用いて基質の分解率(TOD を COD_{cr} に換算して COD_{cr} 除去率とした)。 MLSS に対する基質負荷量($F/M = \text{COD}_{cr} \text{ g/gMLSS}$)、ガス発生速度($\text{GPR} = \text{l/l/日}$ 、 l/MLSS g/日 または $\text{l}/\Delta\text{COD}_{cr} \text{ g/日}$)を算出した。Fig. 1にリアクターと自動計測システムを示す。

2. 自動計測法とその特性

嫌気性消化液は微生物等の非常に安定した分散系であり、種々なプラスチックやガラス等の材質を消化液中に浸漬しても主として硫化物等の付着がみられる。それ故、化学センサーを消化液に浸漬しても安定なデータが得られない。そこで、本研究では種々検討した結果次のように計測法を区分した。

2. 1 計測法と試料の分類

(1) 消化液に浸漬可能なセンサー。 pH (ガラス電極と参照電極)、 ORP (金電極と参照電極)、 TM (硬質ガラス保護管付白金測温式)、 COND (白金板)、 DH_2 はFig. 1に示したごとく消化液をポンプにより流通セルの中に送液し、このセルの中に DH_2 センサーを挿入した。 DH_2 センサーは金陽極と白金陰極より構成され、内部電解液は 1 MN aOH で水素分子の透過膜は 0.125 mm のシリコン膜である。白金電極から金陽極に $+0.25 \text{ V}$ を加電し膜透過した水素分子を金陽極で酸化した電解電流を測定する。

(2) 限外濾過液に浸漬可能なセンサー。 限外濾過膜により嫌気性微生物と沈着性の硫化物を除去するので、この濾

液を試料貯留管(200ml)にためポンプにより各々のセンサーを挿入した流通セルに送液する方法である。この方法によりTS(硫化物イオン選択電極と参照電極)、TCO₂(炭酸ガス選択電極)を測定した。

(3) 循環消化液を試料とする方法。 消化液を急速ポンプにより計量付ロータリーバルブに送液循環し、市水で100倍希釈し急速攪拌試料液の濁度を積分球式濁度計で測定した。この濁度と重量式測定による懸濁物量の相関を求めMLSSとした。

(4) 循環限外濾過液を試料とする方法。 試料貯留管中の限外濾過液をポンプにより循環させ、試料計量と定量希釈器を用いて、イオンクロマトグラフに試料を注入してVFAであるギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸を定量し、一方TODを測定した。

(5) 発生ガスを試料とする方法。 消化槽から発生するバイオガスは、硫酸銅溶液で脱硫後、自動ガス試料採取器により計量し、自動ガスクロマトグラフでCO₂とCH₄を分析してインテグレータによりその%を算出する。一方脱硫したガスはガスホルダーに送気され、ガスホルダーの上昇位置を電気信号に変換して自記記録した。

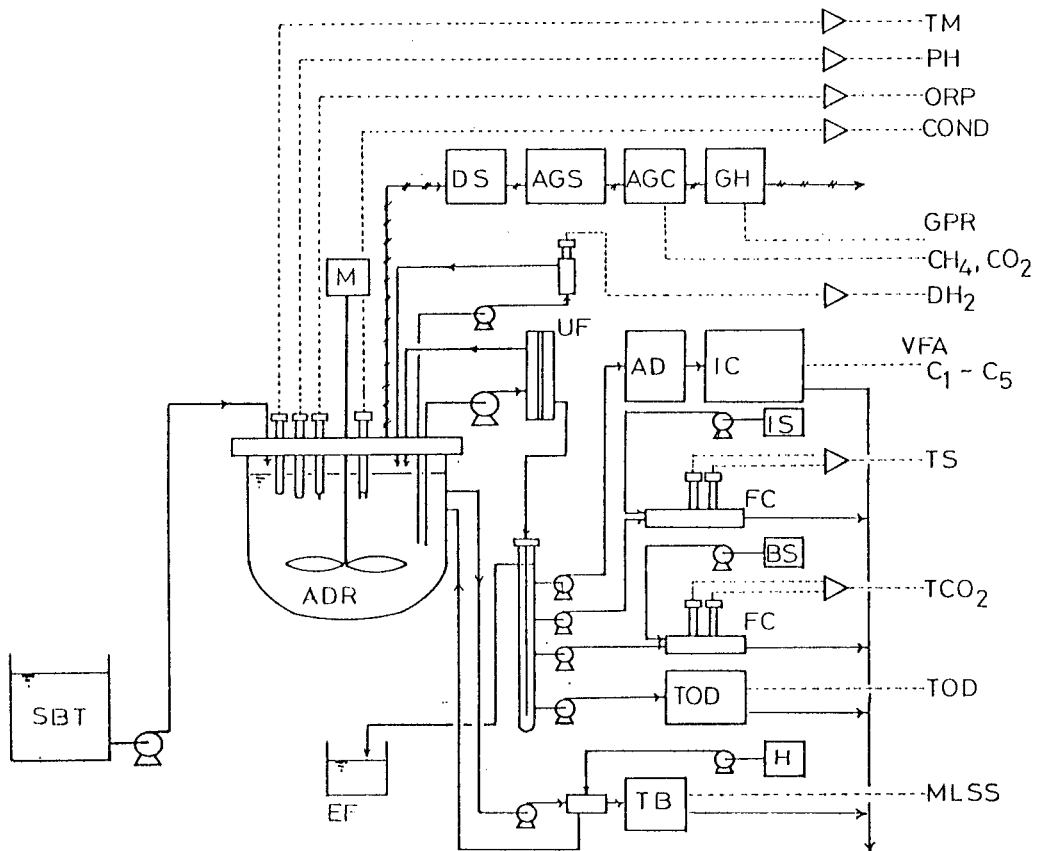


Fig. 1 SYSTEM OF AUTOMATICAL INSTRUMENTATION AND BIOREACTOR OF THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION

SBT: Substrate tank, ADR: Anaerobic digestion reactor, M: Sirring motor, UF: Ultrafiltration
 DS: Desulfide tank, EF: Effluent tank, AGS: Automatical gas sampler, AGC: Automatical gas chromatograph, GH: Gas holder, AD: Automatical dilutor, FC: Flow cell, IS: Ion strength solution tank, BS: Buffer solution tank, H: water tank, TB: Turbidity meter.

2.2 計測法の原理と特性

用いた計測器とその原理及び方法等について Table 2 にまとめ示した。この中で種々な問題点を下記する。

(1) pHとORP 一般に高温嫌気性消化液の塩濃度が高く、さらに微生物等微細な懸濁物質が多量に流動しているので、使用電極よりも参照電極の方が問題となる。すなわち、参照電極の内部電極と内部電解液はHg-Hg₂Cl₂と飽和K

Table 2. INSTRUMENTAL METHOD AND CHARACTERIZATION

Item	Principle	Method	Use of sample	Measured time	Full scale	Error
pH	Potentiometry	Glass Electrode-SCE attached salt bridge	DD ¹	CNT ²	2-12	±0.5%
ORP	Potentiometry	Au Electrode-SCE attached salt bridge	DD	CNT	-1000-0-+1000 mV	± 1.0%
TM	Resistance	Pt wire	DD	CNT	20 - 70°C	± 0.1%
COND	Conductometry	1 cm ² Ptx2	DD	CNT	0 - 20 mS/cm	± 2.5%
DH ₂	Amperometry	Au-Anode + Pt-Cathode+1M NaOH covered silicon rubber Applied volt. +0.25 V	DC ³	CNT	0 - 20 mg/l	± 6%
MLSS	Turbiditometry	Integrated spherical turbidometer	DC	one/day	0 - 200 FTU (0-30g/l MLSS)	±8.0%
VFA	Ion exclusion chromatography	Col.1x22cm, Hitachi-2613, 20g. Eluate; 0.05mM H ₃ PO ₄ lml/min.	FC ⁴	one/12 h	0-1000mg/l of C ₁ -C ₅ fatty acids	± 1.0%
TS	Potentiometry	S ²⁻ Ion selective and Reference electrode	FC	one/day	10 ⁻⁴ -10 ⁻² M/l	±5%
TCO ₂	Potentiometr	Glass electrode-SCE covered teflon membrane	FC	one/12h	10 ⁻⁴ - 10 ⁻² M/l	±1%
TOD	Combustion & Voltammtry	Combustion with Pt catalyzer and demnded O ₂ by galvanic cell	FC	one/12h	0-500 mg/l	± 5%
GPR	Potentiometry for position detection	Moving up of gas holder	DG ⁵	CNT	0 - 10 l/day	± 2%
AGC (CO ₂ , CH ₄)	Gas Chromatography	Col:0.3cmx2m. Porapak Q 80/100 He 10 ml/min. TCD-50°C with integrator.	SG ⁶	one/3h	0 -100 %	± 7%

1) Direct dipping sensor to anaerobic digestion liquor

2) Automatic continuoud measurement

3) Direct circulating to measuremnt flow cell or dilutor

4) Ultrafiltrate is circulated to flow cell or dilutor.

5) Evolved gas is directly used to measure.

6) A part of evolved gas is sampled by automatic gas sampler.

Clがよい。液絡部のセラミック型は微細な懸濁物がつまりやすくスリーブ型液絡式の塩橋を付設した方が長時間使用できる。最近のKCl含有テフロン製のラザラン型電極は、テフロン周辺に硫化物が付着し不安定である。ORPの金属材料は消化液中の硫化物イオン等があり、PtよりもAu電極の方が安定である。

(2) DH_2 シリコンラバー(厚さ0.125mm)の表面に硫化物等の付着が生ずるので、消化液循環系にフローセル付きのバイパスを設け約1カ月毎に電極を取り替える必要がある。この方法の検出限界は 5×10^{-6} M/Lである。

(3) MLSS 着色試料液中の濁度を測定できる流通型の積分球濁度計を用い、消化液を100~200倍市水で希釈急速攪拌しその濁度を測定する。濁度はホルマジンを標準濁度としているので単位はFTUである。この濁度とMLSSの重量法によるデータの相関曲線によりMLSSを算出する。

3. プロセスの安定度と計測データとの関係

一般的に嫌気性消化反応は、基質に対してHydrolytic Bacteria、Transitional BacteriaとMethanogenic Bacteriaの順に作用する極めて複雑な微生物反応であり¹⁾プロセスの安定度は極めて不安定でありながら、発生するガス量と含有メタン量及び基質の分解率で判断されている。しかしながら、これらの判断は最終的なことであり、消化反応過程の自動計測データと最終的生成物の関係を検討し、安定なプロセスを得るための計測データのパターン、変動範囲、データ相互関係と微生物反応との関連性を求めるべきである。特に着目されている重要な測定項目は消化液中の溶存水素とVFA中の酢酸及びプロピオン酸である²⁾。本研究では、基質のMLSS負荷を $0.42 \text{ g} \cdot \text{COD}_{\text{cr}} / \text{g} \cdot \text{MLSS}$ 、HRT=2日、MLSS=25~30 g/l、温度は $53 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の条件で限外濾過膜により嫌気性微生物の流脱を防止し濃縮した。この条件下での測定データを中心にしたプロセスとの関係を下記にまとめる。

(1) pH 基質の COD_{cr} 除去率、発生ガス量とメタン含有率の最大を示す適正pH範囲は $\text{pH}=7.1 \sim 7.3$ であり、7.2に制御した。

(2) ORP 嫌気性消化反応は強い還元状態で進行するので、その電位と基質の COD_{cr} 除去率、GPR、 CH_4 含有率との関係を検討したところ、 -430 mV 以下(より負側電位のこと)よりGPR、 CH_4 含有率が多くなり、基質の種類によるものと考えられるが本研究の場合は $-480 \text{ mV} \sim -510 \text{ mV}$ が適正な嫌気性還元条件であった。さらに、この電位範囲を示す状態の場合、VFAの $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ も低い値を示し、MLSSは $28 \sim 31 \text{ g/l}$ と安定している。メタン転換率も $0.65 \text{ l CH}_4 / \Delta \text{COD}_{\text{cr}} \text{ g}$ で最大であった。

(3) DH_2 $\text{pH}=7.2$ 、 $\text{ORP}=-500 \text{ mV}$ 、 $\text{CH}_4=79 \sim 80\%$ 、 $\text{GPR}=5.3 \text{ l/l/日}$ の適正な反応状態下では、 $60 \sim 90 \mu\text{M/l}$ であるが、 $\text{ORP}=-460 \text{ mV}$ に正側に移行するとVFAの C_2 は $80 \sim 100 \text{ mg/l}$ と増加し、 DH_2 は $120 \mu\text{M/l}$ 位に増加し、 CH_4 60%に減少することがわかった。

(4) MLSS 限外濾過膜で濃縮しても消化槽内のMLSSは常に変動し、最低 $25 \text{ g/l} \sim 30 \text{ g/l}$ の範囲である。しかしながら $28 \text{ g/l} \sim 31 \text{ g/l}$ が最大範囲であり、約250日間の実験中に汚泥はひきぬかなかつた。

(5) COND 通常は高濃度塩類下で反応が進行するが、 $\text{COND}=500 \mu\text{S/cm}$ では $\text{ORP}=-420 \text{ mV}$ まで正側に移行し、GPR、 CH_4 含有率、VFAの増加となりプロセスの不安定を示すので、適正なCONDは $1000 \mu\text{S/cm}$ である。

(6) TSと TCO_2 $\text{pH}=7.2$ と制御しているが、TSは平均 1 mM/l 前後、 TCO_2 は平均 192 mg/l であった。しかし $\text{ORP}=-430 \text{ mV}$ 位になると、TSは 0.8 mM/l にまで低下し、 TCO_2 逆に 210 mg/l と増加した。

引用文献

- 1) Sleat, Robert and Mah, Robert (1987). Hydrolytic bacteria, transitional bacteria and Methanogenic bacteria. in Anaerobic Digestion of Biomass, D.P. Chynoweth and R. Isaacson (Eds.), Elsevier Applied Sci., London, pp.15-63
- 2) Whistmore, T.N. and Lloyd, D. (1986). Mass spectrometric control of the thermophilic anaerobic digestion process based on levels of dissolved hydrogen. Biotech. Letters 8, (3), 203-208