

実下水処理嫌気性バイオリアクターからのメタンエネルギー回収技術の開発

水圏土壌環境制御研究室 大河原 正博

指導教員 山口 隆司

1. はじめに

低温・低有機物濃度排水に研究実績のあるEGSBリアクターを実下水処理に適用させることを目的として実験を行った。その結果、ガスとして回収できるメタンよりも処理水中に溶存して回収できないメタン（溶存メタン）の量の方多いことが判明した（大河原ら、環境工学研究論文集、2007）。溶存メタン含有の嫌気性処理水は、環境中に放流すると物理的作用によりメタンが大気に放散してしまう。その結果、エネルギーとして利用可能なメタンの回収量が減少してしまうだけでなく、地球温暖化を促進させてしまう。メタンは、二酸化炭素の約21倍の温室効果があることから、メタンを大気に気散させないための対策が急務である。

本研究室では、DHS (Down-flow Hanging Sponge) リアクターについて長年研究しているが、本装置内における溶存メタンの消長について調査したところ、溶存メタンは直ちに物理的作用により気散していることが明らかになった（江口、長岡技大院修論、2003）。そこで、DHS リアクターを密閉型にし、その気相部を回収すれば嫌気性処理水中の溶存メタンを回収できるという発想に至り、実験を開始した。しかし、エネルギー源として利用可能な濃度でメタンを回収すると、処理水中に溶存メタンが残存してしまう結果となった（西山、長岡技大院修論、2007）。

そこで本研究は、溶存メタンを有用なエネルギー源としてガス化回収し、実下水に嫌気性排水処理法を適用した際のメタン回収量を増大させると共に、メタンを大気に気散させないためのトータルシステムを構築することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig.1 に本研究で使用した実験装置を示す。本装置は、前段のUASBリアクター、および後段の2段式密閉型DHSリアクターより成り立っている。本装置

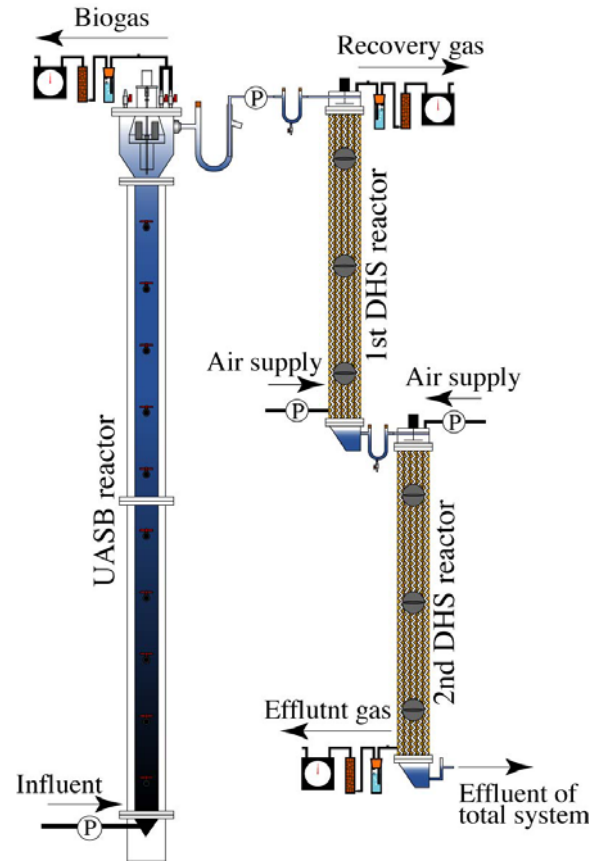


Fig.1 Schematic diagram of whole systems used in this study.

は、長岡中央浄化センター（新潟県長岡市）に設置し、実下水の連続処理実験を行った。

前段のUASBリアクターは、高さ4.4 m、(カラム：4 m, GSS:0.4 m)、カラム内径0.13 m (GSS内径：0.3 m)、全容積71 L (カラム：53 L, GSS:18 L) である。

後段の2段式密閉型DHSリアクターは、それぞれ同一の形状をしており、容積80 L、高さ2 m、断面寸法0.2 m×0.2 mの直方体形状である。装置内部には、スポンジ担体を35 L充填し、装置体積に対するスポンジ充填率は44%である。スポンジ担体の断面形状は、三角柱（断面：二等辺三角形、寸法：30 mm×30 mm×30√2 mm）であり、塩化ビニール板に46列鉛直方向に両面共に配置し、水平方向には10列配置した。

UASBリアクターのHRTは4時間、2段式密閉型DHSリアクターのHRTはそれぞれが2時間であり、

このときの流量は $420 \text{ L} \cdot \text{day}^{-1}$ である。

供給排水はスクリーン通過後の分流下水を用いた。リアクターは温度制御せず、常温条件で運転を行った。UASB リアクターへの植種汚泥は産業排水処理実プラントから採取した中温グラニューール汚泥を用い、 1670 gVSS 植種した。

2.2 分析項目

各リアクターの流入・流出水（生下水、UASB 処理水（1st DHS 流入水）、1st DHS 処理水（2nd DHS 流入水）、2nd DHS 処理水）は、経時にスポットサンプリングを行った。

Table1 に本研究での測定項目を示す。温度、pH、DO、ORP は、ポータブルメーターにてサンプリング直後に現地で測定した。その他の項目については、実験室に輸送後に測定した。

SS・VSS は、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の濾紙（GB-140, ADVANTEC 社）を用い、ガラス繊維濾紙法（下水試験方法, 1997）により測定した。COD_{Cr}、 CO_4^{2-} 濃度は、多項目水質分析計（DR-2500, HACH 社）を用いた。回収ガス量の測定は、水封槽・脱硫塔を介した後、湿式ガスメーターによって測定した。回収ガス組成（メタン）の分析には、TCD を備えたガスクロマトグラフ（GC-8A, Shimadzu）を使用した。溶存メタン濃度の測定は、ヘッドスペースガスクロマトグラフ法により測定した。

Table1 Measurements item in this study.

Analysis item	Raw sewage	UASB effluent	1st DHS effluent	2nd DHS effluent
Temperature	○	○	○	○
pH	○	○	○	○
DO	○	○	○	○
ORP	○	○	○	○
SS・VSS	○	○	○	○
BOD	-	○	○	○
COD _{Cr}	○	○	○	○
SO_4^{2-}	○	○	-	-
Dissolved methane	-	○	○	○

2.3 溶存メタンのガス化回収および除去原理

1 段目の DHS リアクター（1st DHS）は溶存メタンのガス化回収が目的であり、2 段目の DHS リアクター（2nd DHS）は 1st DHS で回収しきれない溶存メタン（残存溶存メタン）の除去が目的である。

Fig.2 に溶存メタンのガス化回収および残存溶存メタンの除去原理を示す。

1st DHS では、溶存メタンを含む流入水（嫌気性処

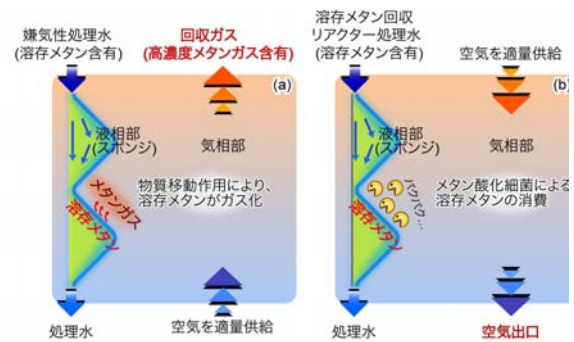


Fig.2 Dissolved methane recovery and removal principle by closed DHS reactor. (a) 1st DHS, (b) 2nd DHS.

理水）は、装置上部より滴下することにより、スポンジの内部、あるいは表面を流下しながら高効率に気相と接触する。また、1st DHS 装置には下部から空気を調節して供給する。すると、液相中に含有する溶存メタンは、気相と液相間の物質移動作用（気液平衡作用）により気相部に気散する。これにより、液相中の溶存メタン濃度は、スポンジ担体を流下するに従って減少する。一方、気相中のメタンガス濃度は、装置内を上昇するに従い高濃度になるため、装置上部より高濃度メタン含有ガスを回収することが出来るしくみである。

2nd DHS は、空気を上部より供給し、下部より排出される仕組みである。2nd DHS は、1st DHS 処理水の残存溶存メタン除去を目的としているため、溶存メタンが気化して系外への排出が見られるのは不都合である。DHS リアクター内では、処理水の流下距離が 1 m 程度で溶存メタンが気化することが明らかになっている（江口, 2005）。そのため、空気を処理水と同様の下降流にすることで、気化したメタンの滞留時間も稼ぐことができ、その間に微生物による酸化分解を狙った。

2.4 各 DHS リアクターへの空気供給量

Fig.3 に 2 台の密閉型 DHS リアクターへの空気供給量の推移を示す。実験開始時（Phase 1）の空気供給量は、各 DHS リアクターともに約 $35 \text{ NL} \cdot \text{day}^{-1}$ とした。過去のデータによると、1st DHS で自然可能なメタンガス濃度（回収ガス中メタンガス濃度 30%以上）を達成するための空気供給量が約 $35 \text{ NL} \cdot \text{day}^{-1}$ であった（西山, 2007; 本修士論文第六章）ために、この値を採用した。また、Phase 2-Phase 5 は、1st DHS

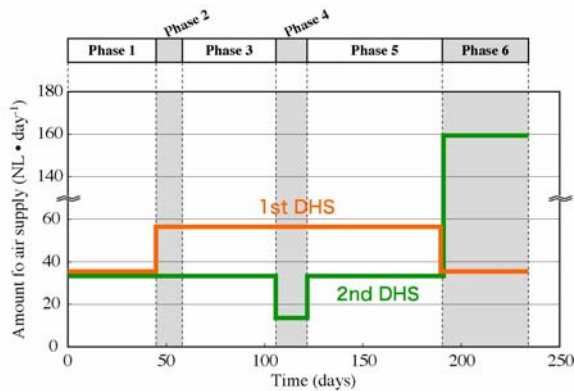


Fig.3 Amount of air supply for each reactor.

への空気供給量を $55 \text{ NL} \cdot \text{day}^{-1}$ に増加させた。この理由については実験結果および考察にて記述する。Phase 2 については、1st DHS への流入ポンプ異常のため、正確な値を得ることができなかったため、この期間についての考察は省略する。

2nd DHS への空気供給量は、残存溶存メタンが完全に酸化されるための空気量を供給すべきであるが、実験開始時点では不明であったため、1st DHS と同様の空気供給量とした。それ以降は、必要に応じて理論的に算定した空気供給量に適宜変更して実験を行った。Phase 4 では、流入残存溶存メタンが理論的に全量酸化分解されるのに必要な空気供給量を、Phase 6 では、流入残存溶存メタンおよび有機物が善良酸化分解されるのに必要な空気供給量をそれぞれ供給した。

3. 実験結果および考察

3.1 実下水の嫌気性処理におけるメタン生成

Fig.4 に本研究期間における外気温と流入水の経日、およびメタン生成量の経日変化を、Fig.5 に流入水水温とメタン生成量の相関性を表したものをそれぞれ示す。

Fig.4 より、メタンガス量は、流入水水温の上昇とともに増加し、最高で約 $100 \text{ mgCOD-CH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ に達した。処理水中の溶存メタンは、約 $70 \text{ mgCOD-CH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ の溶存メタンが定常的に溶け込んでいた。流入水水温の高い夏季において、溶存メタン量はメタンガス量と同程度、もしくはメタンガス量がわずかに上回る結果となった。しかし、流入水水温が低下するに

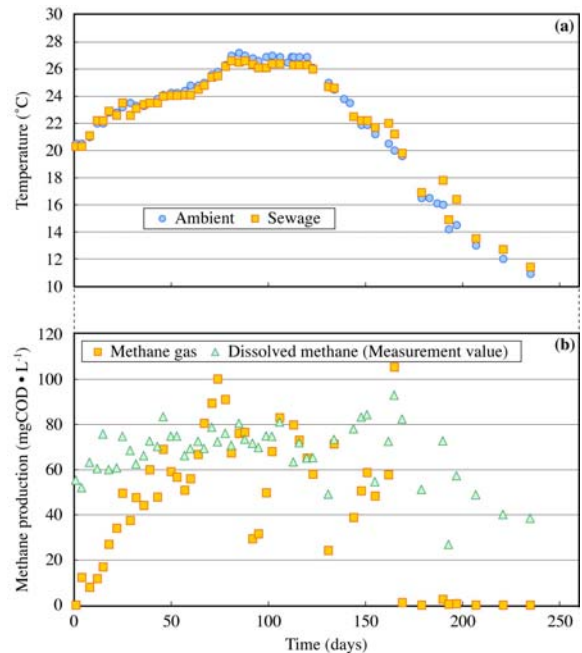


Fig.4 Time course of (a) Temperature, (b) Recovered methane gas and dissolved methane contained in effluent of anaerobic sewage treatment.

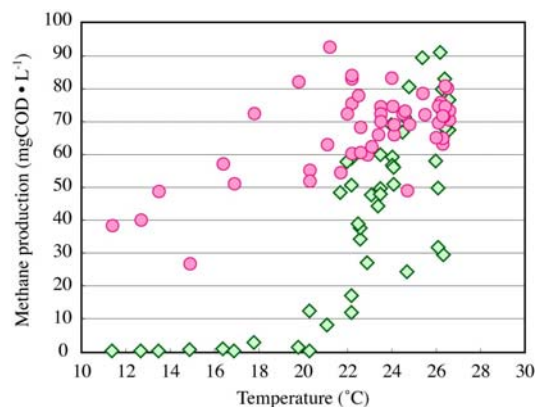


Fig.5 Relationship between temperature and methane production.

従い、メタンガス量が顕著に低下したのに対し、処理水中の溶存メタン量は、顕著な低下は見られなかった。

以上の結果より、流入水水温とメタン生成量の相関性に着目すると、メタンガス量が著しく低下するのは、流入水水温が 20°C 以下であることが分かった。流入水水温が 20°C 以下になっても溶存メタン量の低下はごく僅かであり、夏季のメタンガス量と同程度のメタン量が処理水中に溶存していることが明らかとなった。

全世界では、年間の平均気温が20°Cを下回る地域が数多くあり、常温（無加温）嫌気性排水処理を行う場合、処理水中の溶存メタンは回収メタンガス量と比較すると膨大な割合となる。冒頭で述べた通り、処理水中の溶存メタンの存在は、エネルギーとして利用可能なメタンの回収量が減少し、嫌気性処理法のメリットを損なうばかりでなく、地球温暖化を促進させてしまう。ここに、本研究の意義・優位性がある。

3.2 溶存メタンのガス化回収および除去の連続実験

Fig.6 に各リアクターからの流出溶存メタン濃度、および溶存メタン除去率の経日変化を、Fig.7 に各リアクターにより回収したガスの組成をそれぞれ示す。

流入水水温の上昇と共に嫌気性処理水中の溶存メタン濃度も上昇し、流入水水温が20°C以上の期間では、70~80 mgCOD-CH₄・L⁻¹の溶存メタンが嫌気性処理水中には定常的に含まれていた。1st DHS により溶存メタンを自然可能なメタンガス濃度で回収するためには、回収ガス中のメタン濃度が30%以上必要となること、別途の回収ガス燃焼実験から明らかとなっている。そのため、回収ガス中のメタン濃度が30%以上となるようガス化回収することで、Phase 2 および Phase 6 以外の期間では、15~20 mgCOD-CH₄・L⁻¹の溶存メタンが残存する結果となった。この時の溶存メタン除去率は、80%程度に留まった。

流入水水温が上昇するにつれて、回収ガス中のメタン濃度が40%にまで達することが確認できたので、1st DHS への空気供給量を35 NL・day⁻¹から55 NL・day⁻¹に増加させて実験を行った。すると、空気供給量を増大させたにも関わらず、良好な運転時では自然可能なメタンガス濃度30%以上を達成することができた。

Fig.8 に、流入溶存メタン量に対する流出溶存メタン量（ガス+溶存態）の割合（以下メタンバランス）の経日変化を示す。この割合の理論値は、1st DHS で“1”となる。このデータより、空気供給量を55 NL・day⁻¹に増加させても自然可能なメタンガス濃度30%以上を達成できた Phase 3~Phase 5 では、メタンバランスが理論値を大きく上回っていることが確認

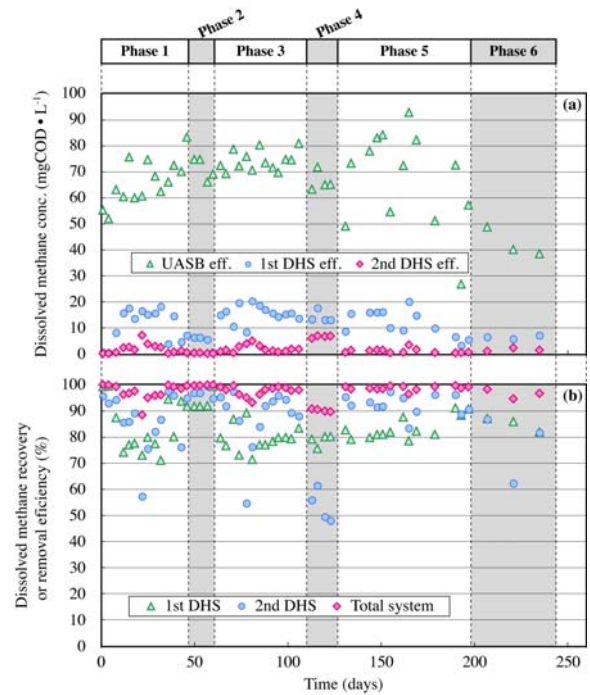


Fig.6 Time course of (a) dissolved methane concentration, (b) dissolved methane removal efficiency.

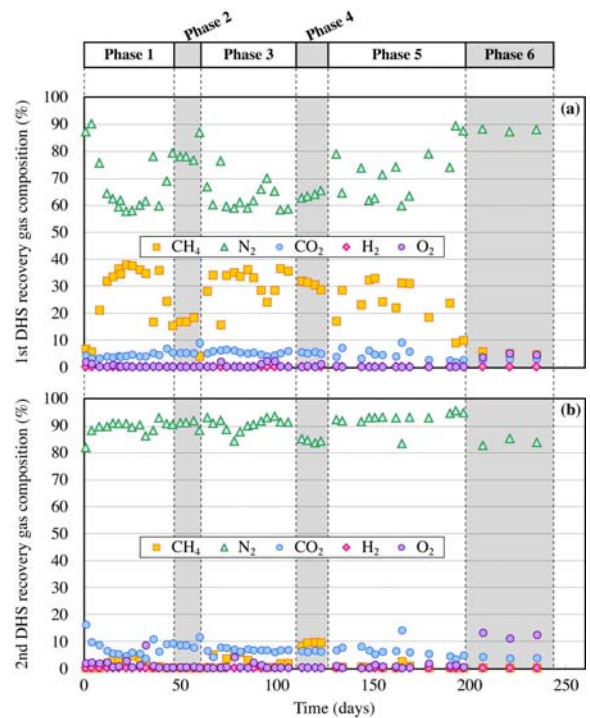


Fig.7 Recovery gas composition (a) 1st DHS, (b) 2nd DHS.

できる。特に、流入水水温が一番高いPhase 3 と Phase 4 では、メタンバランスが1.4~1.6 と1を大きく上回っている。これは、UASB 処理水中に存在する微生物が1st DHS 内スポンジ担体に保持され、流入水水温の上昇により、1st DHS 内でメタン生成が行われていることを示唆するデータである。

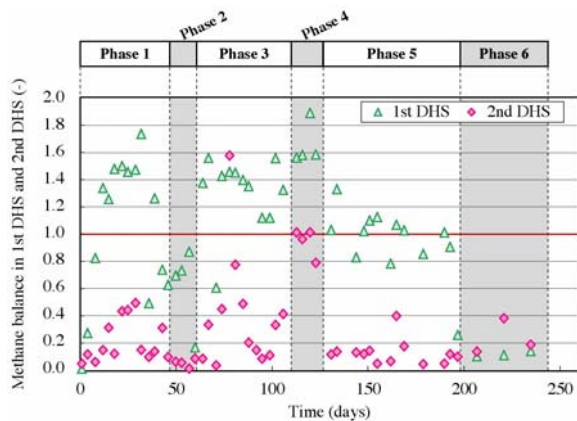


Fig.8 Time course of methane balance in each reactor.

2nd DHS では、Phase 2 および Phase 6 以外の期間で、溶存メタン除去率平均 97% 以上を達成することが出来た。Phase 4 は、流入溶存メタンを完全酸化されるのに最低限必要な空気供給量で運転を行ったが、その結果、溶存メタン除去率は約 54% に留まり、トータルシステムとしても 90% 前後に留まった。

Fig.7 (b) に 2nd DHS より排出されるガスの組成を示す。Phase 4 以外の期間では、排出ガス中のメタンガス濃度は数% に留まっているが、Phase 4 では約 10% 程度まで増加していることが確認できた。

そこで、Fig. 8 に示したリアクター内のメタンバランスをみると、Phase 4 ではほぼ 1 であるため、流入したメタンは全く分解されることなく系外へ排出されることが分かった。つまり、供給した空気中の酸素は、メタンの分解よりも有機物や無機物の酸化分解に優先的に使われることが示唆された。

3.3 有機物除去性能

Fig.8 に各リアクターへの流入・流出水の全 COD_{Cr} 濃度および全 COD_{Cr} 除去率の経日変化をそれぞれ示す。本実験は、スクリーン通過後の実下水を使用していることにより、またスポットサンプリングを採用していることにより、日変動が非常に激しいことが確認できる。UASB 処理水には 200 mgCOD・L⁻¹ 程度の全 COD 成分が残存していた。

2 段式密閉型 DHS リアクターでは、全 COD の除去はほとんどされていないことが分かる。本装置では、COD の除去を目的とはしておらず、空気を制御して供給しているために、供給した空気中の酸素が全て COD 除去に利用されたとしても、良好な水質

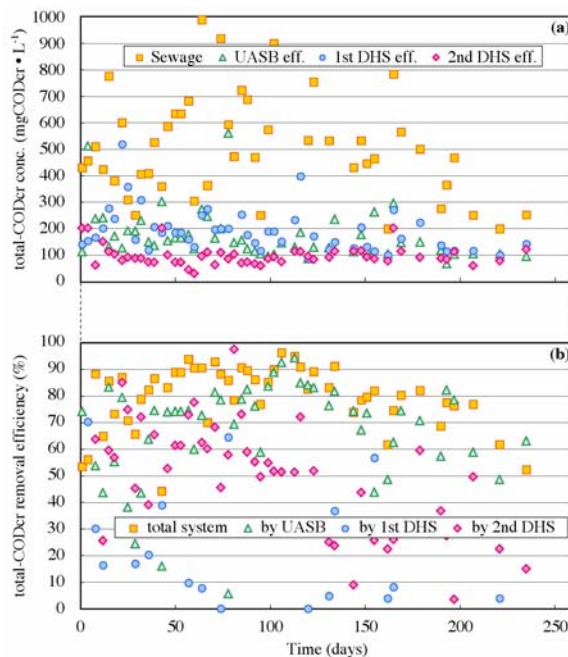


Fig.9 Time course of (a) Total-COD_{Cr} concentration, (b) Total-COD_{Cr} removal efficiency.

の処理水を得ることが望めない。

更には 2 段式密閉型 DHS 装置内スポンジ担体には、硫黄の堆積物が蓄積していることが目視により確認されている。また、流入硫酸塩濃度はほぼゼロであるが、1st DHS の処理水中には硫酸塩が 20~30 mgSO₄²⁻・L⁻¹ 含まれている。以上のことより、装置内の酸素は、有機物ではなく無機物の酸化、特に。

3.4 保持汚泥のメタン生成および酸化活性

3.2 および 3.4 で示した通り、密閉型 DHS 装置内では、微生物によるメタン生成の可能性が示唆された。また、回収ガス中の酸素濃度は検出限界以下であるが、密閉型 DHS 装置へは下部より空気を供給しているため、装置下部には酸素が存在している可能性があり、好氣的にメタンの微生物分解が行われる条件でもある。そこで、メタン生成活性試験とメタン酸化活性試験を同時に行うことにより、保持汚泥

Table 2 Result of methane production and oxidation activity.

Test temp.	CH ₄ prod. activ.	CH ₄ oxi. activ.
	gCOD・gVSS ⁻¹ ・day ⁻¹	
30°C	0.0125	0.0005
20°C	N.D.*	0.0004

*Not Detectable

のメタン生成及びメタン酸化能力を把握することを目的とした。

Table 2 にメタン生成活性試験及びメタン酸化活性試験の結果を示す。メタン生成活性については、20°C では保持汚泥からのメタン生成は皆無であり、メタン生成能力を持ち合わせていないことが分かった。一方で、30°C では保持汚泥からのメタン生成が確認できた。

3.5 各温度別の各リアクターにおけるメタン量の内訳

Fig.10 に、溶存メタンのガス化回収および除去の連続実験で得られたデータを温度別にまとめた。流入水水温が20°C以下の期間 (**Fig.10 (a)**) では、UASB で生成された全メタン量の内、98.4%のメタンが処理水中に溶存し、回収できていないことが分かる。つまり、UASB 単独ではメタンがほぼ全量回収できていないことになる。UASB で生成された全メタン量に対する溶存メタンの割合は、流入水水温が上昇するに従い低下していく傾向があり、**Fig.10 (b)** では64%、**(c)** では54%であった。これは、処理水中の溶存メタン量が減少しているのではなく、メタンガス量が増加したためである。また、流入水水温が最も高い26°C以上の期間でも、52.4%と半分以上が回収できていなかった。

そこで、1stDHS を適用することにより、UASB 単独では1.6%しか回収できない(98.4%のメタンが処理水中に溶存している)のに対し、流入水水温が

20°C以下の期間 (**Fig.10 (a)**) では、UASB で生成されたメタンを72.3%回収することが出来た。この割合は、流入水水温の上昇と共に増加する傾向にあり、**Fig.10 (b) (c) (d)** でそれぞれ89.9%、93.1%、126.6%であった。ここで、100%を超えてしまっているのは、流入水水温の上昇により、1stDHS 内でメタン生成が起こっているからである(3.5参照)。また、理論的にはUASB 処理水中の溶存メタン量は、密閉型DHS 装置内の全メタン量と同様になるはずである。実際、**Fig. 7-19 (a) (b) (c)** では、UASB 処理水中の溶存メタン量と密閉型DHS 装置内の全メタン量は同一の値を示したが、1stDHS 内でメタン生成が起きているために、**Fig. 7-19 (d)** では、1stDHS 内の全メタン量は、UASB 処理水中の溶存メタン量の約1.6倍の値となった。そのため、空気供給量を35 L・day⁻¹から55 L・day⁻¹に変更しても回収ガス中のメタンガス濃度が30%以上を維持できた。この時の空気供給量の増加分は約1.6倍であり、1stDHS 内の全メタン量がUASB 処理水中の溶存メタン量の約1.6倍の値となったことと一致した。

4. 総括

本研究では、嫌気性処理水に含まれる溶存メタンを自然可能なメタンガス濃度30%以上のガスとして回収することが可能であり、実下水処理におけるメタン回収量を大幅に増幅させることができた。また、2台の密閉型DHS 装置を用いることにより、本来環境中に放散してしまうメタンを90%以上削減させることができた。

参考文献

- 大河原 正博, 西山 桂太, 山口 隆司, 珠坪 一晃, 井町 寛之, 原田 秀樹, 大橋 晶良 Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) リアクターによる実下水処理特性の評価. 環境工学研究論文集. pp579-587. 2007.
- 江口 拓, UASB 法に DHS リアクターを組み合わせた新規低コスト型下水処理システムにおける溶存メタンの消長. 長岡技術科学大学大学院修士論文. 2003.
- 西山 桂太, 都市下水の嫌気性処理法における課題と対策. 長岡技術科学大学大学院修士論文. 2007.
- 社団法人日本下水道協会, 下水試験方法上巻-1997年版.

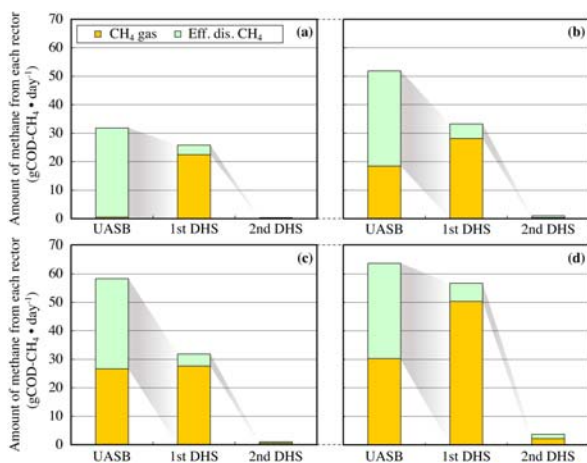


Fig.10 Amount of methane from each reactor. (a) sewage temp. < 20°C, (b) 20°C ≤ sewage temp. < 23°C, (c) 23°C ≤ sewage temp. < 26°C, (d) 26°C ≤ sewage temp.