

嫌気性MBRにおける バイオガス中メタン濃度上昇メカニズムの解明 Mechanism involved in increment of methane concentration of biogas operated in anaerobic membrane bioreactor

18N3100031I 益子 理保 (水代謝システム研究室)
Riho MASHIKO/ Sustainable water metabolic system engineering Lab.

Key Words : sewage sludge, anaerobic digestion, AnMBR, biogas production

1. はじめに

省エネルギーやバイオガス回収の観点から、廃棄物由来バイオマスの嫌気性消化に注目が集まっている。一般的に下水汚泥の消化には、大規模な消化槽が必要かつ消化槽の前段に濃縮槽が別途必要なため、現在のところ、資金とスペースに余裕のあるいくつかの大規模下水処理場への導入に限られている。我が国は、小規模下水処理場が多数を占める現状を鑑みると、簡便かつ安価に汚泥消化ができる技術が求められている。

嫌気性膜分離法 (Anaerobic Membrane Bioreactor: AnMBR) は、膜分離特有の省スペース性を嫌気性消化プロセスに付加したシステムであり、膜により懸濁物の通過を防止できるため、消化前段の汚泥濃縮プロセスを省くことができる他、水理学滞留時間 (Hydraulics Retention Time : HRT) と固形物滞留時間 (Solids Retention Time : SRT) を別に制御できる特徴を有する。これまでに、実験室内に設置したベンチスケール規模の AnMBR 装置を用いた半連続運転により、従来の完全混合法 (Continuous Stirred Tank Reactor : CSTR) と比べてバイオガス中のメタン濃度が 10% 程度高いことが明らかになっている¹⁾。メタン濃度が 10% 上がることで、発電力は 1.0 kWh/m³ 向上することから、AnMBR は CSTR よりもエネルギー回収効率に優れることが期待される。現在、バイオガス中の二酸化炭素分離法として、二酸化炭素分離膜を用いる手法が提案されており、佐賀市で実証実験が実施された一方で²⁾、コストが高いことから普及は進んでいない。バイオガスのエネルギー利用の実現には、より安価なバイオガス精製技術の開発が必要とされる。

バイオガス中のメタン濃度をさらに向上するには、AnMBR におけるメタン濃度上昇メカニズムの解明が不可欠となる。AnMBR において、高メタン濃度のバイオガスが発生した理由として、二つの仮説を提起する。第一に、二酸化炭素を消費し、メタンを生成する細菌である水素資化性メタン生成細菌が膜で優占的に保持され、バイオガス中のメタン濃度が高くなった説。第二に、生成した二酸化炭素が消化液に溶解し、膜透過液中に流出することでバイオガス中のメタン濃度が高くなった説。細菌叢は AnMBR の SRT に依存してダイナミックに変

化することから、SRT がバイオガス中メタン濃度に及ぼす影響を検討することで仮説 1 が検証可能となる。また、膜透過流量は HRT に比例して減少することから、HRT がバイオガス中メタン濃度に及ぼす影響を検討することで仮説 2 が検証できる。

そこで本研究では、実下水処理場に設置したパイロット規模 AnMBR 装置による 2 年間の連続運転を通して、リアクターのスケールアップに伴う運転安定性を検証すると共に、SRT および HRT がバイオガス中のメタン濃度に及ぼす影響を明らかにすることで、メタン濃度上昇メカニズムを検討した。

2. 実験方法

(1) 実験パイロット試験装置

本実験は、埼玉県飯能市に位置する飯能市浄化センター内にパイロット規模の実験装置を設置した。実験装置の概略図を図-1 に示す。容積 15 L の消化槽を用い、温度 37°C に維持した。公称孔径 1.0 μm の PTFE 製中空糸膜ユニットを槽外に設置し、循環式膜ろ過運転を行った。消化槽上部にガスメータを設置し、ガス生成量を測定すると共にガスバッグに採取した。膜ろ過ユニット供給口、循環口、膜透過口の 3 か所に圧力計を設置し、各地点の圧力を 10 分毎にデータロガーに記録し、(1a) 式で膜間差圧 (Trans Membrane Pressure : TMP) を求めた。

$$TMP = X - \frac{Y+Z}{2} \times 100 \quad (1a)$$

ここで、TMP は膜間差圧 (kPa)、X は供給口圧力 (kPa)、Y は循環口圧力 (kPa)、Z は膜透過口圧力 (kPa) を示す。投入汚泥には飯能市浄化センターから採取した余剰汚

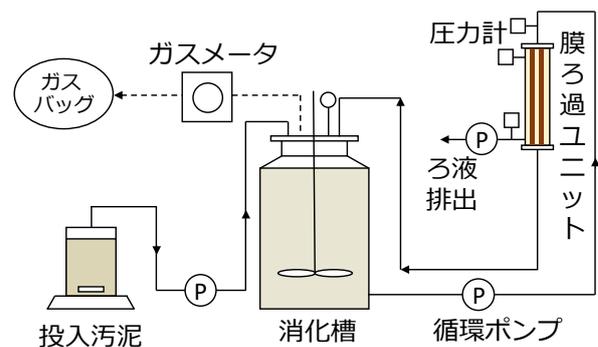


図-1 AnMBR パイロット装置の概略図

泥を用いた。

(2) AnMBR 装置の運転条件

本実験における HRT および SRT を表-1 に示す。HRT10 日、SRT420 日に設定し、消化槽内 TS 濃度が 35 g/L に到達するまで汚泥濃縮運転を行った後、SRT のみを 420 日 (Phase 1)、200 日 (Phase 2)、100 日 (Phase 3) に変化させることで、SRT がメタン濃度に及ぼす影響を検討した。その後、HRT のみを 15 日 (Phase 4)、20 日 (Phase 5) と変化させ、HRT がメタン濃度に及ぼす影響を検討した。

(3) 連続安定性の検証

連続運転中、消化汚泥の TS 濃度を測定することで、濃縮性能を評価した。また、膜ろ過性能を評価するために、消化汚泥および透過液の COD 濃度を吸光光度計 (HACH, DR 3900) で測定し、膜による COD 阻止率を算出した。算出方法を以下に示す。

$$R = \frac{C_{raw} - C_{per}}{C_{raw}} \times 100 \quad (1b)$$

ここで、 R は阻止率 (%), C_{raw} は消化汚泥濃度 (mg/L), C_{per} は透過液の濃度 (mg/L) を示す。膜間差圧が 100 kPa に到達したところで、膜に付着する汚れを取り除くために膜の洗浄を行った。まず、物理洗浄として水道水を用いてフラッシングを行い、ケーキ層の除去を行った。その後、塩酸 (1%, 700 mL) および次亜塩素酸ナトリウム溶液 (1000 mg/L, 700 mL) を用いて、膜洗浄を行った。膜洗浄後、加圧ろ過タンク内に室温の超純水を加え、コンプレッサーを用いて 50 kPa で加圧し、30 秒間の透過試験を行って膜の回復率を求めた。AnMBR で得られたバイオガスはガスクロマトグラフィー (SHIMADZU, GC-2014) によりガス中のメタン濃度、二酸化炭素濃度および硫化水素濃度を測定した。バイオガス変換率を求めるために、投入汚泥の VS 濃度を測定した。

(4) バイオガス中メタン濃度上昇メカニズムの解明

有機物の代謝経路を明らかにするために、100 mL バイアル瓶を用いた回分式消化実験を行った。下水処理場の消化槽から採取した CSTR 汚泥および AnMBR 中の汚泥に基質である水素および酢酸をそれぞれのバイアル瓶に添加し、シリンジを用いてバイオガス生成量を測定した。また連続運転中、消化汚泥、投入汚泥および透過液の溶存無機炭素濃度は TOC 計 (SHIMADZU, TOC-LCSH) を用いて測定することで、二酸化炭素収支を算出した。さらに投入汚泥中の多糖、タンパク質および脂質の濃度から、推定されるメタン濃度を算出した。

3. 実験結果および考察

(1) 下水汚泥処理への適用可能性の検討

AnMBR 汚泥の TS 濃度および投入汚泥の TS 濃度の経日変化を図-2 に示す。濃縮運転において、消化槽内の TS 濃度は 23.6 g/L から 34.1 g/L まで濃縮され、その後、定

表-1 CSTR および AnMBR 装置の運転条件

Phase	運転期間 (日)	HRT (日)	SRT (日)	
CSTR ³⁾		30	30	
濃縮運転	0 - 99	10	420	
定常運転	1	100 - 160	10	420
	2	161 - 238	10	200
	3	239 - 265	10	100
	4	266 - 293	15	100
	5	294 - 322	20	100

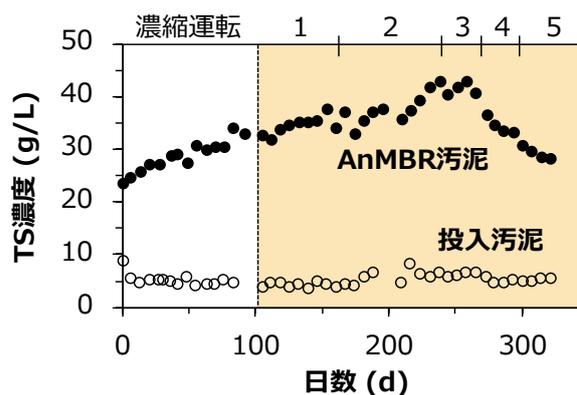


図-2 汚泥 TS 濃度の経日変化

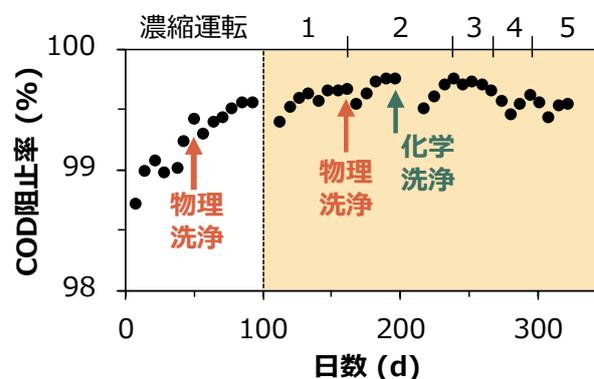


図-3 膜による COD 阻止率の経日変化

常運転を行えた。

膜による COD 阻止率は 98.7% 以上を維持し、処理水は良好な透過水質が得られ、従来よりも返流水の負荷を抑えることができた (図-3)。また、COD 阻止率は運転期間中、上昇した。膜ろ過を長期間継続することにより、膜表面に汚泥が堆積し、目詰まりが起こったため、COD 阻止率の上昇が起きたと推測される。さらに、322 日間の運転で、2 回の膜の物理洗浄と 1 回の化学薬品による洗浄を必要とした。膜洗浄後、COD 阻止率の低下が見られたことから、膜表面に堆積していた汚泥が除去されたことがわかる。膜間差圧の上昇速度は、物理洗浄を行うごとに、膜の目詰まりによって増加し、最終的に 0.72

kPa/dを示した(図-4)。その後、化学薬品による洗浄を行うことで、膜間差圧の上昇速度は初期値である0.11 kPa/dまで回復した。次亜塩素酸ナトリウムによる膜洗浄の回復率が主だったことから、本研究では有機物が目詰まりの主要因であったと推測する。

各Phaseにおけるバイオガス性能を表-2に示す。Phase1において、バイオガス変換率は $0.37 \text{ m}^3/\text{kg-VS}_{in}$ となり、従来法であるCSTRと同程度のバイオガス発生量を示した。バイオガス中メタン濃度は74%を示し、ベンチスケール規模のAnMBRを再現する結果が得られた。

(2) バイオガス中メタン濃度上昇メカニズムの解明

投入汚泥の高分子有機物濃度を調べた結果、推定されるメタン濃度は55%であり、バイオガス中メタン濃度の上昇は基質の有機物組成が影響したものではないことがわかる。

バイオガス中メタン濃度上昇機構として、CSTRよりもSRTが長いこと、もしくはCSTRよりもHRTが短いことによると推測される。まずAnMBRにおける有機物の代謝経路を明らかにするため、汚泥に酢酸を添加して回分試験を実施した。CSTR汚泥の方がAnMBR汚泥よりも高いバイオガス生成量を示した(図-5)。一方、水素を添加した系列ではCSTR汚泥よりAnMBR汚泥の方が高いバイオガス生成量を示したことから、AnMBR中の汚泥では、SRTの延長に伴って水素と二酸化炭素を基質とする水素酸化性メタン生成細菌が優占化したことが推定された。しかしながら、Phase1からPhase3でSRTを変化させたAnMBRの運転を行った結果、SRTとメタン濃度とに明確な関係は見出せなかった(表-2)。

一方、HRTを変化させた運転を行った結果、HRTの延長に伴ってバイオガス中メタン濃度が減少し、HRT20日において、バイオガス中のメタン濃度は60%を示し、CSTRと同程度であった(表-2)。完全混合を想定して以下の式を用いて二酸化炭素の物質収支を算出した。

$$V \times \frac{dC_{out}}{dt} = Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_{out} + rV \quad (1c)$$

ここで、 V はリアクター体積(L)、 Q_{in} は流入汚泥流量(L/d)、 C_{in} は流入汚泥濃度(g-C/L)、 Q_{out} は流出汚泥流量(L/d)、 C_{out} は流出汚泥濃度(g-C/L)、 r は反応速度(g-C/L)を示す。なお、リアクター体積は15 Lと仮定し、反応速度 r は各値を差し引きして求めた。AnMBRにおける二酸化炭素の流出量は 2.7 g-C/d を示し、CSTR (1.5 g-C/d)よりも二酸化炭素流出量が増加した(図-6、図-7)。これはAnMBRにおいて、発生したバイオガス中の二酸化炭素が消化液中に溶解し、膜透過水として排出されたことに起因する。したがって、AnMBRはCSTRと比較してHRTが短く、透過液中に二酸化炭素が溶解したため、バイオガス中のメタン濃度が高くなったことが明らかとなった。AnMBRにおいて、膜透過液へ流出した二酸化炭素を

バイオガス中二酸化炭素として、新たにバイオガス中のメタン濃度およびバイオガス変換率を算出した結果、メタン濃度は54%を示し、化学量論を用いて算出された推定値とほぼ等しい値を示した。HRT10日、SRT100日のとき、バイオガス変換率はCSTRよりも低い値を示していたが(表-2)、二酸化炭素の流出量を考慮することで、バイオガス変換率は $0.38 \text{ m}^3/\text{kg-VS}_{in}$ となり、従来と同程度のバイオガス発生量であったことがわかる。Saddoudら⁴⁾はAnMBRにおいてHRT1日での処理が可能であることを示した。そこでHRTをさらに短縮したときの理論値を算出した結果、HRTを1日まで短縮することによって、バイオガス中のメタン濃度は97%まで上昇できると分かった。以上より、HRTを短縮することで、さらにメタン濃

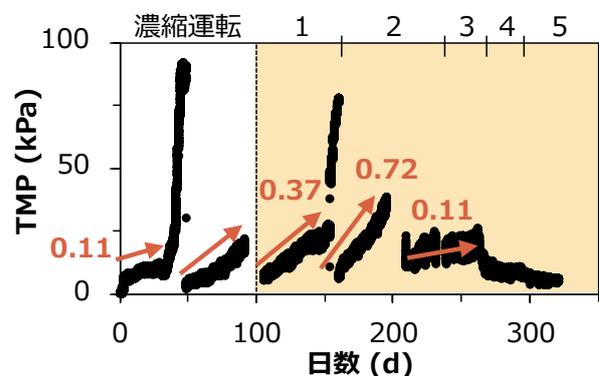


図-4 膜によるCOD阻止率の経日変化

表-2 運転条件を変化させたときのバイオガス性能

Phase	ガス変換率 ($\text{m}^3/\text{kg-VS}_{in}$)	メタン濃度 (%)	
CSTR ³⁾	0.27-0.48	62	
1	0.37	74	
2	0.27	73	
AnMBR	3	0.16	72
4	0.15	67	
5	0.18	60	

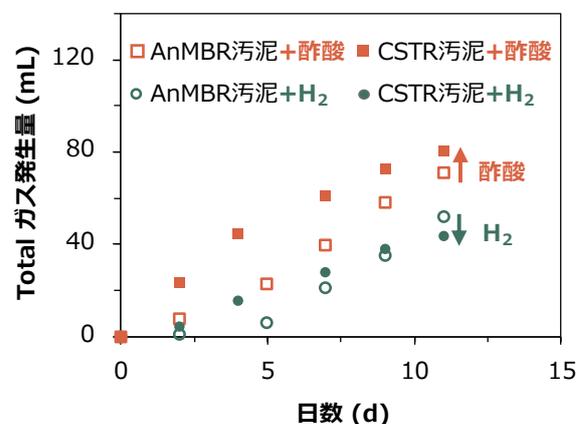


図-5 各基質を添加したAnMBR汚泥およびCSTR汚泥の活性量

度が上昇できる可能性が見出せた。

嫌気性消化に膜を用いることで、発生する硫化水素濃度に及ぼす影響を検討した結果を図-8に示す。AnMBRにおけるバイオガス中硫化水素濃度は5 ppm_vを示し、CSTR (102 ppm_v) よりも大幅に低かった。本実験条件における各気体のヘンリー定数を表-3に示す。なお、ヘンリー定数の算出方法を以下に示す。

$$p = Ex \quad (1d)$$

ここで、 p は液体と平衡にある気相中の溶質ガス分圧 (atm) , E はヘンリー定数 (atm/モル分率) , x は液相中の溶質ガスモル分率 (モル分率) を示す。気液平衡を律するヘンリー定数が、メタン>二酸化炭素>硫化水素の順であることを鑑みると、硫化水素も消化液に溶解し、膜透過水として排出されたと推察される。以上より、HRTの短縮によって、メタン濃度上昇だけでなく、硫化水素濃度の低減も同時に達成できることが明らかになった。

4. 結論

本研究では、下水処理場でパイロット規模の AnMBR 運転を実施し、連続安定性を検証すると共に、バイオガス中のメタン濃度上昇メカニズムを検討した。濃縮運転において、消化槽内の汚泥濃度は23.6から34.1 g/Lまで濃縮され、その後も定常運転を行えた。膜によるCODの阻止率は98.7%以上を示し、従来よりも返流水の負荷を抑えることができた。322日間の運転で、2回の膜の物理洗浄と1回の化学薬品による洗浄を必要とし、有機物が目詰まりの主要因であった。バイオガス変換率はHRT10日、SRT420日するとき0.37 m³/kg-VS_{in}を示し、CSTRと同程度のガス発生量であった一方、メタン濃度はCSTRよりも高い値(74%)を示した。HRTの延長に伴ってバイオガス中メタン濃度が減少し、発生したバイオガス中の二酸化炭素が消化液中に溶解し、膜透過水として排出されたことが明らかとなった。同様に、HRTを短縮したAnMBR運転により、バイオガス中の硫化水素が消化液に溶解・排出されたことが示唆された。

以上より、AnMBRを用いることで、嫌気性消化を用いた小規模分散型の汚泥処理システムを構築することが可能となる。また、HRTの短縮によってバイオガス中のメタン濃度は上昇し、硫化水素濃度は低減することから、汚泥処理にAnMBRを用いることによって発電に適したバイオガスが得られることが示された。

参考文献

- 1) Hafuka, A., Mashiko, R., Odashima, R., Yamamura, H., Satoh, H., Watanabe, Y. : Digestion performance and contributions of organic and inorganic fouling in an anaerobic membrane bioreactor treating waste activated sludge, *Bioresource Technology*, 272, 63-69, 2019.
- 2) 株式会社タクマ, 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ, 南但広域行政事業組合 : CO₂分離

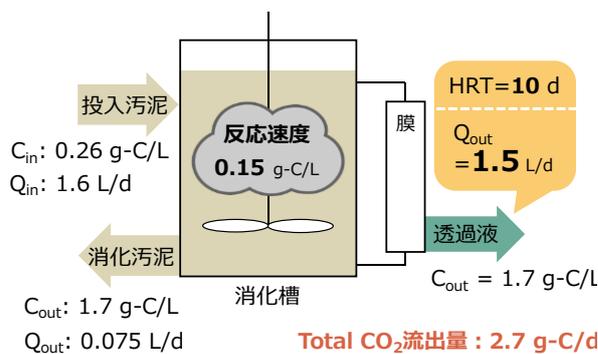


図-6 AnMBRにおける二酸化炭素収支

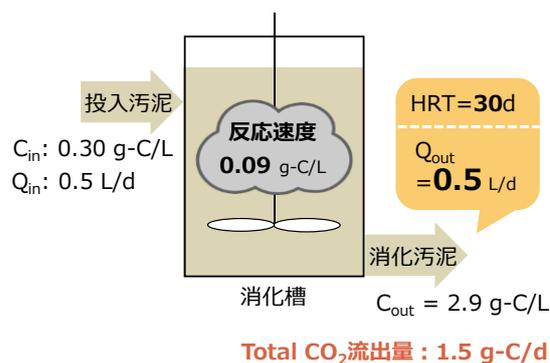


図-7 CSTRにおける二酸化炭素収支

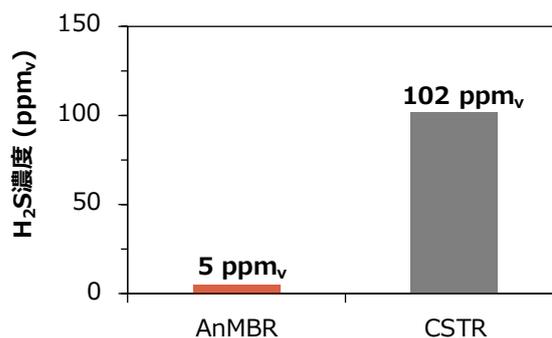


図-8 バイオガス中硫化水素濃度

表-3 本実験条件における各気体のヘンリー定数

ヘンリー定数 E (atm/モル分率)	
メタン	4.86×10^{-4}
二酸化炭素	0.209×10^{-4}
硫化水素	0.0676×10^{-4}

膜を適用した次世代低炭素型効率バイオガス発電システム及びコンバインドシステム成果報告書, 2018.

- 3) 国土交通省 : 下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン, 2015.
- 4) Saddoud, A., Sayadi, S. : Application of acidogenic fixed-bed reactor prior to anaerobic membrane bioreactor for sustainable slaughterhouse wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 700-706, 2007.