

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25740056

研究課題名(和文) フォトリアクターを利用したCO₂・H₂Sフリーのバイオメタン精製プロセスの開発研究課題名(英文) CO₂ and H₂S fixation and clean bio-methane production using a photoreactor process

研究代表者

小林 拓朗 (Kobayashi, Takuro)

独立行政法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・研究員

研究者番号：10583172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機性廃棄物、排水等の嫌気性微生物処理によって発生するCO₂と汚濁源として消化液中に残留する窒素・リン・硫黄の藻類を含む微生物コンソーシアを使った固定化を試みた。消化液中の高濃度窒素リン下で適応可能なコンソーシアを環境中から獲得する共に、それらの生育特性、連続処理システムを使ったCO₂および栄養塩固定化処理性能評価および増殖バイオマスのメタン化ポテンシャルの把握を行った。その結果、想定するシステムはCO₂固定および栄養塩除去の可能性は十分有していることが明らかとなり、実現性を高めるためには速度の改善が必要であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Fixation of CO₂, nitrogen, phosphorus and sulfur produced from anaerobic treatment of organic waste and wastewater using microbial consortia including green algae was investigated. After suitable microbial consortia was obtained from environment, characteristics of algal growth fed with digestive, performance evaluation of CO₂ fixation and nutrient removal in the continuous process and biogas potential test from excessive biomass were performed. The result suggested that the proposed system had a high performance in terms of CO₂, N, P and S fixation from digestate and biogas, and to improve its feasibility, the reaction rate had to be enhanced.

研究分野：環境微生物工学

キーワード：メタン発酵 消化液処理 バイオガス CO₂

1. 研究開始当初の背景

有機性廃棄物・排水を処理対象とし、メタン・水素等のエネルギーを回収する嫌気性微生物処理技術は幅広い応用が進んでいる。しかしながら、原料に含有される有機物のうち COD 分の 40-80%程度がガスに変換されるものの、残りの COD と汚濁源である窒素・リンは除去されないで消化液中に残留する。特に日本国内ではそれらの農業利用が普及しないので、消化液の活性汚泥法による処理が主流である。本研究では、活性汚泥法に代わる処理方法として、藻類への嫌気性処理によって派生する窒素・リンおよび CO₂ の固定化と増殖した藻類バイオマスの再メタン化を検討した。

2. 研究の目的

本研究では、次の3つを具体的な研究目的とした。

- (1) 高濃度の窒素・リン・硫化物を含む嫌気性消化液で生育する複合系微生物コンソーシアを集積する。
- (2) 窒素・リンの除去における培養条件の影響を検討する。
- (3) バイオガス中の CO₂ の固定化のポテンシャルを把握する。
- (4) 増殖藻類バイオマスからのメタン化ポテンシャルを把握する。

3. 研究の方法

(1) 使用した微生物コンソーシア

国内の湖沼から採取した8種類の藻類コンソーシアを用いて、プラスチックバッグリアクターを用いたバッチ培養によって集積を行った。最も増殖速度が大きい *Scenedesmus* 属 (*Scenedesmus bajacalifornicus* の 18S rRNA 遺伝子に 98-100%の相同性) を多く含むコンソーシアを先の実験に使用することにした。

(2) バッチ培養実験の条件

バッチ実験のリアクターには、ポリエチレン透明無地袋 (厚さ 0.06mm、巾 180mm、長さ 1000mm) を用いた。袋内に培地と微生物を合計 5L 程度封入し、上部から吊るすことで垂直に立地した。曝気は袋上部から挿入したディフューザーからエアポンプを通して 2L/min の速度で空気を連続供給した。リアクターの片側面に光源 (10000 LUX) を設置して 12 時間の明条件と 12 時間の暗条件の繰り返しで培養した。

(3) 連続実験条件

システムはバイオガスが通気される吸収塔と CO₂ を吸収した水が供給される反応槽で構成される。吸収塔は下方からバイオガスを吹き込み、上方から藻類培養液を滴下する

向流式の吸収塔である。内部にはラシヒリングが 2000 個充填され、有効容積は 1 L である。反応槽は藻類が培養される沈殿池つきのエアリフト型リアクターである。反応槽の有効容積は 1 L で、側面の片方に光源が設置されている。この反応槽は 20 で、リアクターの片側面に光源 (10000 LUX) を設置して 12 時間の明条件と 12 時間の暗条件の繰り返しで培養した。攪拌はリアクター気相からエアポンプによる循環によりガスをリアクター下部から 500 ml/min で供給した。C 源として吸収塔から CO₂ を吸収した水が連続的に供給され、N・P・ミネラル源として脱離液が半連続的に供給された。供給される脱離液はメタン発酵消化液 1 L あたりに 50 mg のポリアミジン系凝集剤を添加し、3000 rpm で遠心分離したものを水道水で 3 倍に希釈したものである。

(4) 増殖バイオマスの発酵実験

明暗 12h ずつのバッチ実験で 8000-9000 LUX の光源下で増殖したバイオマスをセトラを使った自然沈降により濃縮して、メタン発酵原料として用いた。TS は 10 g/L 程度である。サンプルは採取場所および微生物群集構成の異なる A、B、C 三種類のコンソーシアを用いた。種汚泥は水草を連続処理していた実験室規模の中温メタン発酵槽から採取した。TS は 26 g/L である。種汚泥と濃縮藻類を混合した後、初期 pH 6.8-7.1 で 35 の恒温槽内で 120 rpm で振とう培養を行った。

4. 研究成果

(1) バッチ実験における消化液濃度が藻類生育に及ぼす影響

生ごみを連続実験によってメタン発酵処理するパイロットプラントから消化液を採取した。固形物を取り除くため、50mg/L の濃度でポリアミジン系凝集剤を添加し、不織布でろ過したものを栄養源として使用した。対照系として Bold mineral medium も使用した。消化液はろ過後に水道水を使って希釈し、初期 NH₄⁺-N 濃度が 400 から 70 mg/L になるように 4 段階に調整した。このとき PO₄³⁻-P 濃度は 30 - 5 mg/L の範囲であった。

約 1 ヶ月に及ぶ実験の結果、希釈倍率が低い即ち NH₄⁺-N 濃度が高くなるに応じて増殖速度および収率が制限される傾向が明らかとなった。最終的には全ての系列で溶解性の窒素およびリンはほとんど 0 mg/L であって、消化液中のそれらのほぼ 100%が固定化された。とくに P は最初の 2 週間で全ての系でほとんど使用し尽くされてしまった。OD680 および 750 でみたバイオマス濃度は最終的にそれぞれ約 7.5 と 6.4 に達したが、230-400 mg-N/L の条件では 70-90 mg-N/L の条件と比較して半分程度の増加速度であった。また、バイオマスの組成は対照系と消化液処理系で大きく異なり、消化液の処理系では油脂の

生産収率がいずれの濃度でも大きく減少する傾向が現れた。以上のように、得られた藻類コンソーシアを用いた実験では、より高濃度の消化液では生育が制限されやすいものの、ほとんどの栄養塩を除去できることと、生産されるバイオマスは油脂含有率に乏しく、液体燃料生産よりもバイオガス生産により適していることが示唆された。

(2) バイオガス中のCO₂の固定ポテンシャルと連続処理システム中での処理性能

メタン約 60%、CO₂ 約 40%、硫化水素約 1000 ppm を含有するバイオガスから CO₂ と硫化水素を吸収し、藻類コンソーシアに固定化させる連続培養システムを構築した。まず、吸収塔における両ガスの吸収特性を把握した。図 1 は消化液をガス吸収液として吸収塔へ異なる速度で供給した際の、連続通気されているバイオガス中の CO₂ および硫化水素濃度の推移を示したもので、ここにおいて、流入ガス中の CO₂ 濃度は平均 39.9±2.2%、H₂S 濃度は平均 1197±164 ppm であった。吸収水の供給速度は、バイオガスの供給速度に対する比率として 2、4、6 倍の順に変化させた。吸収水の pH は約 9 で、溶存全炭酸濃度は 500-600 mg/L 程度であった。吸収水/バイオガス速度比が 2 の間、CO₂ 濃度は平均 6.9±0.3% で、H₂S 濃度はいつも 10 ppm 以下だった。同速度比が 4 の間、CO₂ 濃度は平均 1%、H₂S 濃度は 10 ppm 以下だった。同速度比が 6 の間、CO₂ 濃度は平均 1.1±0.2% で、H₂S 濃度はいつも 10 ppm 以下だった。全ての条件で H₂S は十分に除去されていたが、95%以上の CO₂ 除去率を達成するためには、供給するバイオガスの 6 倍量の吸収水を供給する必要があることが明らかとなった。このことから、図 1 のシステムで提案したように、吸収水をリサイクルするのが合理的である。

次にフォトバイオリクターを加えたシステムの連続運転を行った。バイオガスの吸収塔における滞留時間を 1 日、脱離液の反応槽における滞留時間を 10 日に設定した。吸収水/バイオガス速度比が 6 になるように、反応槽内の沈殿池から吸収塔へ送液した。運転の最初に反応槽には 2 g-SS のグラニュールを添加した。図 2 には、流入および流出ガス中の CO₂ および H₂S 濃度の推移が示されている。実験 1 と同様に、流出ガス中の H₂S 濃度は 10 ppm 以下で、CO₂ 濃度は 1% 以下が維持され、検討したバイオガスの供給速度の下では、本システムは十分な H₂S と CO₂ の除去を実現できることが示された。一方でバイオガス中の O₂ 濃度は常に 0.4% 以下で、従来の藻類を用いたプロセスのような酸素混入の問題は生じなかった。一方、同じ時期における反応槽の処理状況について、吸収塔を通過した吸収水中の全炭酸濃度は平均 600 mg/L、反応槽からの流出液中のそれは平均 500 mg/L であって、全炭酸除去速度は約 600 mg/L-reactor/d であった。pH は平均 8.5 であった。槽内の曝気

部における SS 濃度は 600~900 mg/L の範囲にある一方、沈殿池からの流出水におけるそれは平均 55 mg/L で、明らかに沈殿による SS の減少が認められた。T-N および T-P の除去率はそれぞれ約 90%、70% であり、NH₄⁺、NO_x⁻ 形態の窒素分は 10 mg/L 以下であった。以上のことから、本反応槽による脱離液中の栄養塩の除去は明白であった。BOD はもともと脱離液中には 200 mg/L 以下でしか含まれておらず、流出水においても 100 mg/L 以下であった。このようにバイオガスからの CO₂ および H₂S 除去と脱離液中の栄養塩除去は同時に高い水準で達成可能であった。

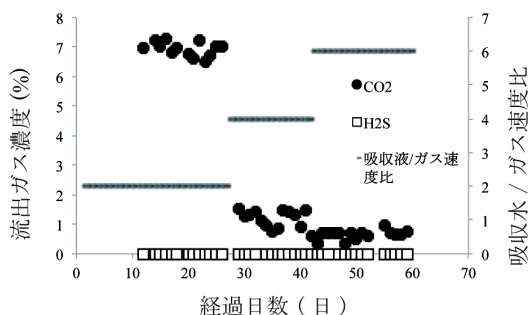


図 1 吸収液の供給速度とガス吸収能との関係

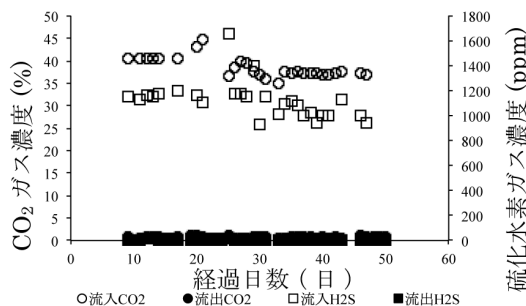


図 2 連続実験における流入および流出バイオガス中の CO₂ と硫化水素濃度の経時変化

(3) 増殖藻類バイオマスのメタン化特性

3 種類の異なる藻類コンソーシアの増殖バイオマスから、メタン化特性の評価を行った。約 1 ヶ月におよぶ実験において、累積メタンガス曲線から Gompertz モデルを用いてガス生成に係る各定数を算出した。その結果、最大メタン生成速度定数 R_m は、3 サンプル間で 0.06-0.24 ml/h の範囲であって、分解速度に大きな違いがあることが明らかになった。一方で累積のメタン生成ポテンシャルは 70-80 ml/g-VS added であり、大きな違いはなかった。しかしながら、このポテンシャル自体は他の植物性バイオマスからのメタン生成量と比較して 3~4 分の 1 程度であって、メタンの回収可能性は低いことが明らかとなった。そのため、次に電気分解および超音波前処理によるメタン収率の改善が期待されるかどうかを検討し、超音波と電気分解の組み合わせによって最大で 220%のメタン収

率が達成された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

Gopalakrishnan Kumar, Guanyin Zhen, Takuro Kobayashi, Periyasamy Sivagurunathan, Sang-Hyoun Kim, Kai-Qin Xu, Controlling pH (5.5) and heat pre-treatment of seed inoculum do not always aid in better H₂ production: a feasibility report using mixed microalgae biomass as feedstock, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有、Accepted
Gopalakrishnan Kumar, Peiyasamy Sivagurunathan, Jong-Hun Park, Takuro Kobayashi, Kai-Qin Xu, Sang-Hyoun Kim, Simultaneous removal of 5-hydroxy methyl furfural (5-HMF) and hydrogen production from acid (H₂SO₄) pretreated red-algal hydrolysate via hybrid immobilized cells, Algal research, 査読有、Accepted

〔学会発表〕(計3件)

Gopalakrishnan Kumar, Guang-Yin Zhen, Takuro Kobayashi, Kai-Qin Xu, Sang-Hyoun Kim, Biogenic hydrogen fermentation of mixed microalgae consortia, Asia biohydrogen and bio-refinery symposium, pp. 74, December 16-18, 2014, Maleka (Best oral presentation award)
Gopalakrishnan Kumar, Takuro Kobayashi, Sang-Hyoun Kim, Kai-Qin Xu, Biohydrogen production in a sequencing batch reactor fed with algal hydrolysate, Asia pacific conference on Life science and engineering, pp. 15, November 21-24, 2014, Taipei
小林拓朗, 徐開欽, 微細藻類のグラニューール化とそれを利用したバイオガスアップグレード方法の開発, 第16回日本水環境学会シンポジウム, pp. 276-277, 2013年11月9~10日, 琉球大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 拓朗 (KOBAYASHI Takuro)
独立行政法人国立環境研究所・資源循環・
廃棄物研究センター・研究員
研究者番号：10583172

(2)連携研究者

KUMAR Gopalakrishnan
独立行政法人日本学術振興会・外国人特別
研究員