

DHS リアクターによるバイオメタネーションシステムの開発

長岡技術科学大学 (非) ○山田光陽

(正) 幡本将史, (正) 渡利高大, (正) 山口隆司

1. はじめに

近年、工場などで排出される CO_2 と、再生可能エネルギーを用いて生産した H_2 ガスを用いて CH_4 ガスを合成する”メタネーション”が、脱炭素社会実現に向けたカーボンリサイクル技術として注目されている。

メタネーションに利用される CO_2 は非常に安定した物質であり、 CH_4 のようなエネルギー準位が高い物質を合成する場合は、触媒を用いて反応を促進させる必要がある。従来の触媒メタネーションは、高温 (300–550°C)・高圧 (100 bar) の条件下での反応であり、耐熱性・耐圧性に優れた高価な反応器材や熱交換器が必要な大規模システムとなっており、触媒の劣化対策など低コスト化が実用化への課題となっている。これに対して、メタン生成古細菌を用いて CH_4 を生成するバイオメタネーション (biological hydrogen methanation; BHM) では、メタン生成古細菌の至適温度である中温あるいは高温 (37, 55°C) の温度域、圧力は最大でも 8.5 bar で運転されており^{1,2)}、触媒メタネーションと比較して小規模システムが可能になる。しかし、BHM では液相に菌体を保持させることが多く、基質となる CO_2 や H_2 を液相に溶解させるための電気エネルギーを余計に必要とする。

気液接触効率高く酸素供給に優れた废水处理装置として、下向流スポンジ懸垂 (down-flow hanging sponge: DHS) リアクターが開発されている。DHS リアクターは、ポリウレタン製のスポンジを菌体保持担体として使用する高効率な微生物废水处理技術であり、容易な維持管理で担体に保持されている菌体への十分なガスの供給が可能である³⁾。我々は DHS リアクターの高い菌体保持能力とガス供給能力に着目し、バイオメタネーションに応用できるのではないかと考えた。

本研究では、菌体を保持する担体を気相に配置することで、 CO_2 と H_2 をガスとして直接供給する DHS 技術を応用したメタネーションシステムの性能評価を目的に実験を行った。

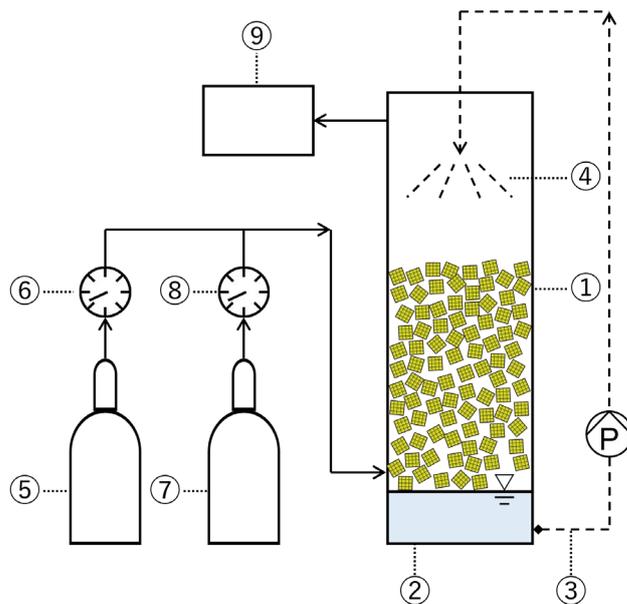


Fig. 1. Simplified schematic diagram of the DHS-BHM system. The solid arrow represents the gas flow in and out, and the dashed arrow represents the circulation of the process liquid. (1) DHS reactor column, (2) medium tank (3) trickling liquid circuit, (4) spraying nozzle, (5) H_2 gas bottle, (6) H_2 mass flow controller, (7) CO_2 gas bottle, (8) CO_2 mass flow controller (9) gas chromatograph.

2. 実験方法

本研究の DHS 技術を応用した BHM リアクターを Fig. 1 に示す。BHM リアクターは、内径 0.2 m、高さ 0.8 m の塩ビカラムを、室温 $25 \pm 3.0^\circ\text{C}$ に調節した恒温庫内に設置した。

カラム内には、菌体を保持するための担体を配置した。担体は、ポリウレタン製のスポンジで、菌体植種後に外径 33 mm、内径 29 mm、高さ 33 mm の円筒状のポリエチレンケースに装着し、リアクター内に配置した。DHS リアクターの高さ 0.6 m までスポンジ担体を充填し、カラムに配置した担体の個数は 360 個で、スポンジ容積は 8 L とした。

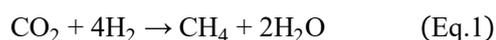
微生物の植種源として、長岡中央浄化センターの中温消化槽から採取した消化汚泥 ($\text{MLVSS } 15200 \text{ mg L}^{-1}$) を Widdel 培地と体積混合比 1:1 で混合し、混合液にスポンジ担体を浸漬させ植種した。Widdel 培地は、DSMZ 870 記載の組成を参考に、一部変更して調製した⁴⁾。

リアクター上部から散水するプロセス液は、同様の

Widdel 培地を用いた。既往の知見より、プロセス液の散水の影響として、散水直後のメタン収量の低下が報告されていた⁵⁾。そこで、本研究では散水流量を 1 L min^{-1} とし、1 時間ごとに 1 分間だけ動作させた。

BHM リアクターには、基質である CO_2 ガスと H_2 ガスを、ガスボンベからリアクターに供する前に混合し、その混合ガスをリアクター下部から連続的に供給した。ガスの混合比率は、Eq. 1 に示すメタネーションの基本式を参考として、 $\text{CO}_2: \text{H}_2 = 20: 80 \text{ mL min}^{-1}$ とした。

リアクター上部 (高さ 0.15 m) と下部 (高さ 0.75 m) の2か所で採取したガスをガスクロマトグラフに供し、ガス濃度を測定した。



3. 実験結果および考察

BHM リアクター運転開始から経過日数 6 日間までのガス濃度の結果を Fig. 2 (高さ 0.75 m) と Fig. 3 (高さ 0.15 m) に示す。ガス流量 $\text{CO}_2: \text{H}_2 = 20: 80 \text{ mL min}^{-1}$ の条件において、高さ 0.75 m では 0.69%、高さ 0.15 m では 0.46% のメタン濃度の上昇が確認できた。DHS と類似の散水ろ床型の BHM リアクターでは、2.9–4.0 h の滞留時間が確保されているのに対して²⁾、本研究の担体体積あたりのガス滞留時間は 1.3 h と半分程度である。また、運転初期の立ち上げ期間であることを踏まえ、菌体密度に対して十分な滞留時間が確保できていないことが考えられる。今後の運転継続によるメタン生成古細菌が成育し菌体密度が上昇に伴い、メタン濃度はさらに増加していくと考えられる。ガス供給による気体の流れより、リアクター上部に位置する空気は、より長い時間滞留していると考えられる。高さ方向によるメタン濃度の差は運転開始から 6 日*の時点で 0.23% であり、メタン濃度差の経時的な推移も拡大する傾向を示していた。このことから、短いガス滞留時間の間にスポンジ担体に保持されたメタン生成古細菌が気体の CO_2 ガスと H_2 ガスを利用して CH_4 ガスを生成した事がわかる。

4. 結論および今後の展望

連続メタネーション実験において、DHS リアクターはガス流量 $\text{CO}_2: \text{H}_2 = 20: 80 \text{ mL min}^{-1}$ においてメタン生成が確認できた。これによって、DHS リアクターによるメタネーションの可能性が示された。さらなるメタ

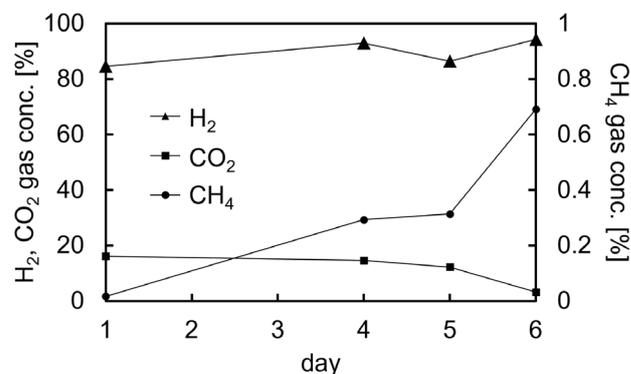


Fig. 2. Variation of gas concentration at a height of 0.75 m.

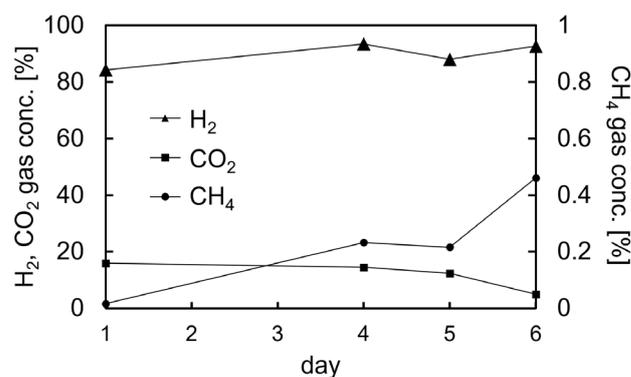


Fig. 3. Variation of gas concentration at a height of 0.15 m.

ン濃度の向上のために、プロセス液中の pH, VFA, アンモニアなどを分析し、DHS-BHM 内の環境の最適化が必要である。

参考文献

- 1) Bernhard Lecker *et al.*, Biological hydrogen methanation – A review, *Bioresource Technology*, **245(A)**, pp.1220–1228 (2017).
- 2) Davis Rusmanis *et al.*, Biological hydrogen methanation systems – an overview of design and efficiency, *Bioengineered*, **10(1)**, pp.604–634 (2019).
- 3) 大久保努ら, 途上国のための新規下水処理装置”DHS”におけるスポンジ担体の水の流れと酸素の取込特性の評価, *実験力学*, **15(1)**, pp.30–37 (2015).
- 4) DSMZ 870: SYNTROPHOTHERMUS MEDIUM [Online]. Available from: <<https://bacdiv.dsmz.de/strain/16695>>.
- 5) Timo Ullrich *et al.*, Performance enhancement of biological methanation with trickle bed reactors by liquid flow modulation, *GCB Bioenergy*, **11(1)**, pp.63–71 (2019).
- 6) Benjaminsson Gunnar *et al.*, Power-to-Gas – A Technical Review (2013). [Online] Available from: <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC284_eng.pdf>