

嫌気消化工程管理のための揮発性有機酸の自動計測法

砂原広志*，伊藤一明**

*近畿大学工学部工業化学科
東広島市高屋うめの辺

**広島大学工学部環境基礎学
東広島市鏡山1丁目

概 要

下水処理施設や産業廃水、廃液の処理における中温および高温嫌気性消化法の適正な工程を維持するためには、嫌気性消化機構から考慮した重要な測定項目の自動計測を必要とする。本来、適正な消化工程は流入廃水の質によるが、今回は消化反応中の重要な測定項目の一つである、揮発性有機酸の自動計測法に関して有益な成果を得たので報告する。その方法は、消化液の精密ろ過によるろ液を直接使用し、イオン排除型クロマトグラフ法により、C1～C5までの有機酸を短時間に測定することが出来る方法である。

キ ー ワ ー ド

嫌気性消化工程管理、揮発性有機酸、イオン排除型イオンクロマトグラフ、自動測定法

1. はじめに

有機系廃水および廃液の処理に、種々な嫌気性消化法が適用されている。この嫌気性消化法の目的は、従来のような汚泥の減量化と共にバイオガスエネルギーの転換であり、当然のことであるが嫌気性消化工程の適正化が必要となっている。このためには、嫌気性消化工程の生化学的な反応と、その適正な反応を確認できる微生物学および生化学的な対象成分を決定することが必要である。嫌気性消化法の工程管理は、システム工学から判断して次のように考えられてきた。

- ① 流入廃水情報（流入量、流入水質etc）
- ② 消化工程情報（温度、分散度、発生ガス圧、pH、溶存水素、揮発性有機酸、硫化物、アンモニア、全炭酸濃度、電気伝導度、酸化還元電位、微生物濃度、等である。）
- ③ 流出情報（発生ガス量、炭酸ガス、メタンガス、アンモニヤガス、硫化水素ガス、流出水量、流出水の懸濁物質量、pH、揮発性有機酸、等である。）
- ④ 工程管理情報（処理率、バイオガス転換率、メタンガス生成率、揮発性有機酸えの転換率とメタンえの転換率、処理単価、エネルギー消費単価、人件費単価等）

このように嫌気性消化工程を情報から区分してそれらの情報を集中管理して、設定された適正工程範囲からの変差を制御法により少なくしてゆくのが、将来の嫌気性消化工程の自動管理システムであろう。しかしながら、現状はその必要性和要求性がさほど強くなく、従来のやり方で運転管理されている。

そこで、本研究は嫌気性消化工程の自動管理システムの確立のため、工程管理に必要な測定項目の

自動測定法へと発展させるため次のような条件を満足する方法を研究した。

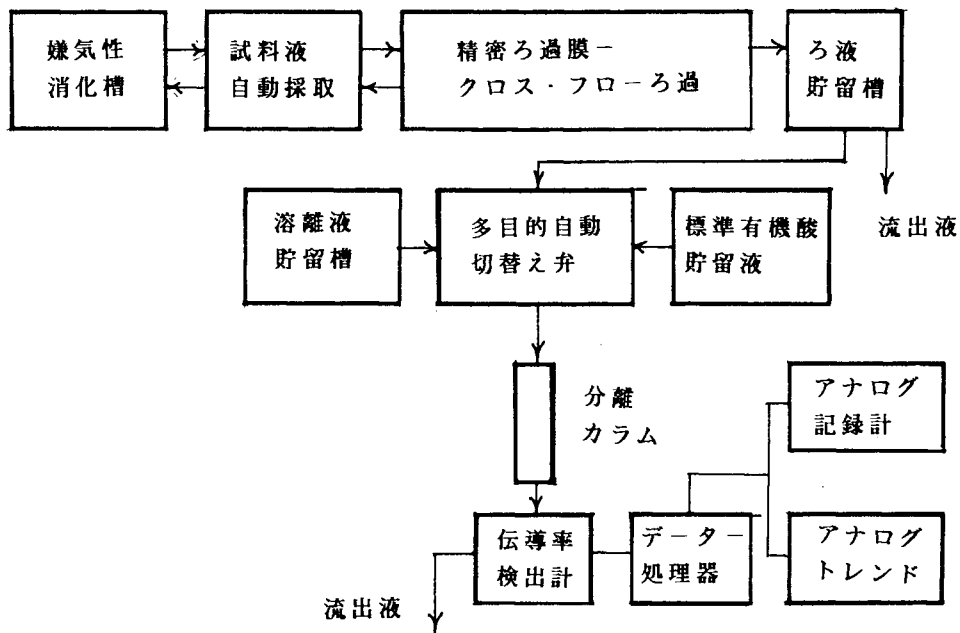
- (1) 嫌気性消化液を自動採取し、精密ろ過膜を用いるクロス・フロー式ろ過によるろ過液を試料液とする。
- (2) 嫌気性消化液中の高濃度な種々な無機塩類およびC1～C5以外の有機酸は検出されない方法とする。
- (3) C1～C5の有機酸を分離する分離剤は、少なくとも2～3か月位の長期間使用可能であること。

上述の要点を満足する分析方法を調査したところ、『イオン排除クロマトグラフ法』の適用が考えられ、種々な基礎検討の結果この方法を発展させて成功したので報告する。

2. 実験法

2.1 自動分析計の構成 図1に示す如く、消化液の自動採取／循環装置からの消化液は、精密ろ過膜(0.45 μ mメンブランフィルター)を用いるクロス・フロー式ろ過装置で、自動ろ過され、そのろ液はろ液貯留槽(200ml)で貯留され、ロータリー式の自動弁にて分離カラムに注入される。常に溶離液が一定流量でカラムのなかに送液され、有機酸が分離される。分離カラムの正常分離性能を試験するために、通常は一周間に一回5種類の揮発性有機酸、C1～C5の標準液が自動注入される。分離カラムからの溶出した有機酸は電気伝導率計にて測定される。このアナログ信号はデータ処理器に処理され、有機酸のクロマトグラムやそのピークトレンド、その他の要求するデータで表示される。

図1：揮発性有機酸－自動分析計の構成



2.2 イオン排除クロマトグラフ法による分析条件

イオンクロマトグラフ：横河北振電気製IC100 型

分離カラム：内径10mm×長さ220mm，Hitachi 製Custom2613型イオン交換樹脂

水素イオン型陽イオン交換樹脂、粒径17 μ m，20g を充填

カラム温度は40℃

溶離液：0.05mM リン酸溶液(この溶離液中の水素イオンが充填したイオン交換樹脂の回復に作用する。溶離液の流速は1ml/min，カラム圧は7.0Kg/cm²)

試料液：精密ろ過膜によるろ液。自動注入量=100 μ l

分析対象の有機酸：C1= ぎ酸、C2= 酢酸、C3=プロピオン酸、iso-C4= イソ酪酸、n-C4=ノルマル酪酸、iso-C5 =イソ吉草酸、n-C5= ノルマル吉草酸

自動標準規制：C1~C5のn-, iso-の2種類の合計7種類の有機酸50mg/lの標準溶液を100 μ l

自動注入して、保持時間、ピーク高さを規制する。保持時間が \pm 20%、ピーク高さが \pm 5%以上の変動の場合は、分離カラムを更新する。

3. 結果と考察

3.1 揮発性有機酸のイオン排除クロマトグラフィー

Wheaton やSmall、田中等(1~4)により発展した『イオン排除クロマトグラフィー』は、高交換容量をもつ水素型の強酸性陽イオン交換樹脂を用いる分離カラムで、大きなイオン解離常数を有する塩類や酸類は水素イオンとの交換のみで、カラム内を通過し、イオン解離常数、pK値が1~7位を有する化合物は特異的に生成するドナン膜に分布するので、それらが溶離液の移動とともに分離溶出する。これを電気伝導率計で測定し、カラム内の保持時間とそのクロマトグラム ピークや面積で定量することが出来る。そこで、多種類の高濃度の塩類化合物を含み高い還元電位を有する嫌気性消化液のろ液中の、揮発性有機酸のみの測定の可能性を試みたところ、C1~C5のn-, とiso-C3, iso-C4の7種類の有機酸の検出が可能であった。この特色は、イオン解離常数のpK値の極めて低い無機塩類はそのまま溶離液の移動流とともに流出し、pK=1~7を有する揮発性有機酸がドナン膜内に分布し、あるいは樹脂に吸着-脱着して分離溶出できる原理を利用した計測法である。

そこで、一例として嫌気性消化液の精密ろ過膜によるろ液の100 μ lの注入によるイオン排除クロマトグラムを図2に示した。図中の1は種々な無機塩類の流出ピークであり、pK値がよくにて大きいために一つのピークとなっている。2~7のピークに相当する有機酸の種類とその濃度が図中に示してある。特に3のピークは酢酸でありその濃度が異常に高いので自動的にその検出感度を下げてピークを示した。その後再びその感度を元に戻して測定し4~7のピークを示している。これは、アナログのままをしめしているが、自動測定にはデータ-処理装置により各ピークの高さをデジタル化してそのデジタル量(mg/l)で表示と印字可能であり、時間とともにその濃度のトレンドの表示も可能であり嫌気性消化工程の管理に必要な情報となる。

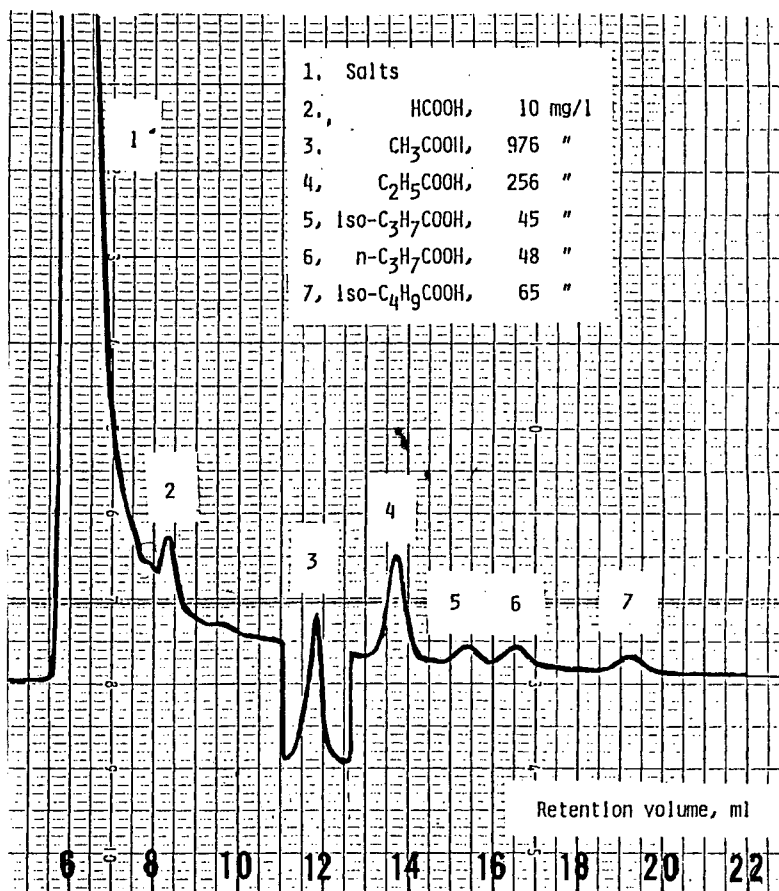
3.2 自動計測の特性

この方法で一番問題となるのは次の点である。

- ① 嫌気性消化液中の多種類の無機塩類の濃度による妨害
- ② 嫌気性微生物が存在しているため、なんらかな方法で微生物を分離せねばならない。
- ③ C1~C5以外の多種類の有機酸の情報は今のところ有益でないので、なるべく検出したくない。

上述したイオン排除クロマトグラフィーは、対象となる物質のイオン解離常数のpK値が、1~7の間にあるものしか分離検出できなく、揮発性有機酸のpKは4~7であることからこの方法が適している。①の条件は、0.45 μ mの孔径を有する精密ろ過膜を使用するクロス・フローろ過で問題を解決出

図 2 嫌気性消化液中の揮発性有機酸のクロマトグラム



来る。この方法で一番問題となるのが、このろ過法の使用時間である。このろ過法の性能は、ろ液が得られる透過流束Flux(1/m²·h)で評価している。蒸溜水のFluxは、通常600l/m²·h(60ml/min·60cm²)であり、MLSS=1.5g/lの嫌気性消化液の場合の定常Flux(連続ろ過してやく2時間経過後の安定になった状態)が、200l/h·m²(20ml/min·cm²)であった。今回の実験で適用したところ、約10日から2週間位でFluxが、150l/h·m²に低下することが分り初期の定常のFluxの約30~40%の低下がみられれば更新することとした。

そこで、この自動計測法の特性を表2に示す。

4.ま と め

本研究の成果は、実用性を考慮して実験室規模の検討であり、種々な嫌気槽の形があり、しかも試料液の採取口の設備もないであろうし、自動分析計をどこに設置できるかが問題であろう。さらに、将来は他の計測項目と合せて総合的な管理が必要であろう。

表 1 揮発性有機酸の自動計測特性

揮発性 有機酸	保持時間 min	計測濃度範囲 mg/l	検出限界値
			mg/l
ぎ 酸	8.3	0.1 ~ 100	0.01
酢 酸	11.8	0.1 ~ 300	0.05
酪 酸	13.6	0.1 ~ 300	0.07
iso-プロピオン酸	15.2	0.1 ~ 200	0.05
n-プロピオン酸	16.2	0.1 ~ 200	0.07
iso-吉草酸	18.8	0.2 ~ 150	0.1
n-吉草酸	21.8	0.2 ~ 150	0.1

参考文献 1)Wheaton R.M et al: Ind Eng. Chem., 45, 228(1953). 2)Small H. et al: Anal. Chem., 47, 1801(1975)。3)田中、砂原、石原、三上: 分析化学、23、380(1974)。4)田中、石原、砂原: 分析化学、24、235(1975)。