

下水汚泥との混合嫌気性消化による植物バイオマス（稲わら）のバイオガス化

廃棄物・有害物管理工学研究室 齋藤 忍
指導教官 小松俊哉、姫野修司、藤田昌一

1. 研究の背景および目的

循環型社会の構築や環境負荷の低減へ向け、バイオマス・ニッポン総合戦略などバイオマス資源の利活用促進への取り組みが活発となりつつある。バイオマスのうち植物バイオマスは、産業活動や緑地管理に伴い大量に発生しているが、利活用の手法が限られており、資源としての利活用拡大に繋がる技術の開発が求められている。一方、下水処理プロセスの嫌気性消化法は、十分長い滞留日数で運転されているため処理に余力を有する消化施設が多く、また下水汚泥は多種多様な微生物群と豊富なミネラル分を含むことから、植物バイオマスの生化学的なエネルギー化（メタン発酵）に大きく貢献できるものと考えられる。

そこで本研究は、植物バイオマスとして新潟県で発生量が多く有効利用率の低い稲わらに着目し、稲わらを下水汚泥との混合嫌気性消化によりバイオガス化し、エネルギー回収を図ることを目的とした。その手法として、稲わらに前処理を施すことによる嫌気性消化への適用を検討し、稲わらのメタン発酵の特性（下水汚泥の嫌気性消化に及ぼす影響やバイオガス生産能）および稲わらが下水汚泥と同等以上のメタン転換率を得るための前処理・混合比条件の評価を行った。

2. 粉碎を施した稲わらの嫌気性消化適用実験

稲わらは、セルロース 37 %、ヘミセルロース 45 %、リグニン 5 %、およびケイ素灰 13 %を含むリグノセルロースでその組織は強固であるため¹⁾、嫌気性消化への適用には何らかの前処理が必要と考えられる。一方で前処理にはなるべくエネルギーをかけないことが望ましい。そのため、最初は物理的な粉碎によって稲わらを改質し、嫌気性消化への適用を検討した。

2.1. 粉碎方法の検討

2.1.1. 実験材料

新潟県北蒲原郡 S 村で譲渡していただいたコシヒカリの稲わらを、乾燥機で絶乾状態にした後、実験に用いた。稲わらの初期性状は、TS100 %、VS/TS 約 0.9、全 COD 約 0.5 g-COD/g-稲わらであった。

2.1.2. 粉碎方法

粉碎は、ミキサーミルを用いて行った。稲わらを 10 mm 程度に切断した後、ミキサーミルで約 5 mm（10000 rpm、30 秒程度）および約 1 mm（10000 rpm、120 秒程度）に粉碎した。

2.1.3. 評価方法

温水抽出試験により評価した。試験は、スクリュウ瓶に蒸留水 100 mL、粉碎した稲わら 2 g（dry）を混合し、 36 ± 1 、80 回/分で振とう撹拌した。1 時間後の抽出液の 1 μ m のろ液について溶解性 COD 測定し、その大小により粉碎の効果を評価した。

2.1.4. 結果と考察

10 mm の稲わらの抽出量（119 mg-COD/g-稲わら）と比較すると、5 mm で 58 %、1 mm で 64 % 程度の増加が見られたことから、粉碎によって稲わらが可溶化し易くなることが分かった。しかし 5 mm と 1 mm を比較すると増加は 4 % 程度であり、このことから 5 mm 以下に微細化しても大きな効果は得られないと考えられた。

そのため、次の連続式混合嫌気性消化実験には、5 mm に粉碎した稲わらを用いることとした。

2.2 . 連続式混合嫌気性消化実験

5 mm に粉碎した稲わらと下水汚泥 (生汚泥と余剰汚泥が約 1:1 の濃縮汚泥) の連続式混合嫌気性消化を行い、連続運転時におけるメタン発酵の特性、および下水汚泥と同等のメタン転換率が得られる稲わらと下水汚泥の混合比を評価した。

2.2.1 . 実験方法

表 1 に実験系列を示す。実験は、720 mL バイアル瓶を用い、有効容積を 300 mL とした。基質の投入方式は半連続式で行い、汚泥の引抜きと基質の投入は 3 日に 1 回、約 30 mL を引抜き・投入し、擬似的に消化日数を 30 日と設定した。消化温度は 36 ± 1 の恒温槽における中温消化とし、80 回/分で振とう攪拌した。実験スタート時に種汚泥の消化汚泥 270 mL と各系列の基質 30 mL を窒素パージ後封入し、その後 3 日置きに汚泥の引抜き・投入を継続した。分析は、バイオガス発生量、バイオガス組成 (メタン、二酸化炭素) の測定、引抜き汚泥について pH、TS、VS、COD、アンモニア性窒素、有機酸 (酢酸、プロピオン酸) の測定を行った。実験は 60 日間継続した。実験系列は、濃縮汚泥と稲わらの混合比を TS 比でおよそ 1:0、1:0.5、1:1、1:2 に設定し、それぞれ Control-1、Run1-1、Run1-2、Run1-3 とした。

表 1 粉碎を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験の実験系列

Run	Sewage sludge :Rice straw	TS (%)	VS (%)	Total COD (g/L)
Control-1	1:0	3.8	3.0	50.2
Run1-1	1:0.5	5.4	4.3	57.1
Run1-2	1:1	7.0	5.7	64.0
Run1-3	1:2	10.1	8.5	77.8

2.2.2 . 結果と考察

図 1 に pH、TS、VS、メタン生産量の経日変化を示す。運転期間中の pH は、すべての系で至適 pH 域である $6.6 \sim 7.8^2$ の中性付近を保ち続けた。酢酸は全ての系で順調に消費され、プロピオン酸は混合比が最も高い Run1-3 で 500 mg/L 程度の蓄積が見られたが、メタン生成が阻害されるレベルでは無かった。アンモニア性窒素は、どの系でも 900 mg/L 程度の蓄積であり、顕著な蓄積による阻害は見られなかった。これらの結果より、稲わら混合比の増加に伴って若干ではあるが pH の低下、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、プ

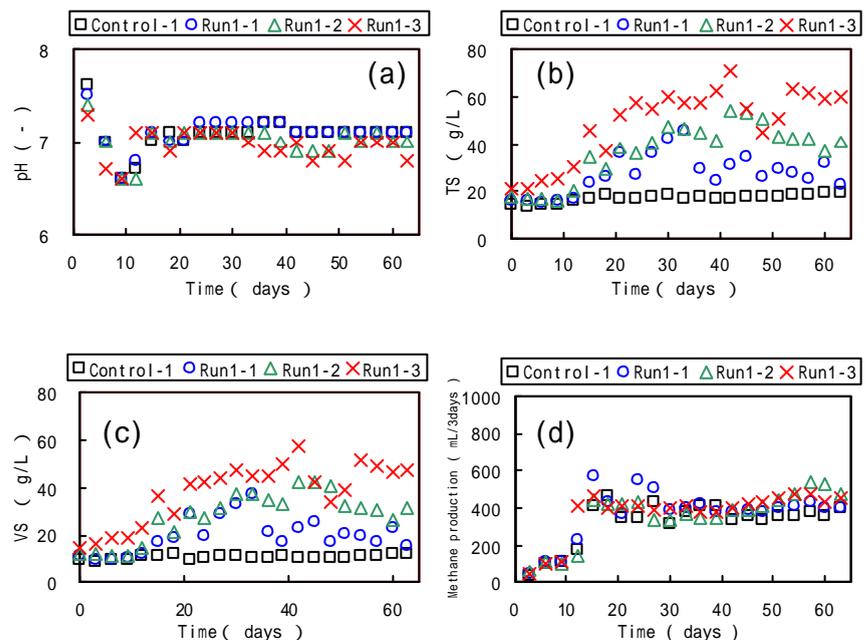


図 1 (a) pH、(b) TS、(c) VS、(d) メタン生産量の経日変化

ロピオン酸の蓄積が見られたが、今回設定した混合比での消化反応は、安定した結果が得られることが分かった。TSおよびVSは、稲わらの混合比の増加に伴い高いレベルとなった。このため、Run1-2とRun1-3では汚泥の引抜きの際に固形分を均一に採取することが困難となり、その結果TSおよびVSの測定値にばらつきが生じた。この結果より、固形物の分解において濃縮汚泥と粉碎した稲わらの混合比は1:0.5程度が限界であり、更に混合比を増やすためには、何らかの前処理によって稲わらの分解率を更に向上させる必要があると考えられた。バイオガス発生量は稲わらの混合比の増加に伴い増加

したが、一方でメタン含有量が低下する傾向が見られ、結果として稲わら混合比の増加に対するメタン発生量の増加は僅かであった。この原因は、稲わらの主成分であるセルロースを基質とした場合はタンパク質や脂質の場合よりも二酸化炭素が生成される割合が増えるため³⁾であると考えられる。この結果からも、稲わらのバイオガス化を更に向上させる必要があると考えられた。

表2に定常状態（48日以降）における平均消化成績、図2にCOD収支を示す。濃縮汚泥（Control-1）のメタン転換率が58%であったのに対し、濃縮汚泥のメタン転換率が全てのリアクターで同等と仮定した場合の稲わらのメタン転換率は、1:0.5の混合比（Run1-1）で58%、1:1（Run1-2）で49%、1:2（Run1-3）で29%となり、濃縮汚泥と粉碎した稲わらの混合比が1:0.5で同程度のメタン転換率が得られることが分かった。この結果から、更に投入量を増加させ、かつ濃縮汚泥と同等のメタン転換率を得るためには、前処理方法の変更が必要であることが分かった。

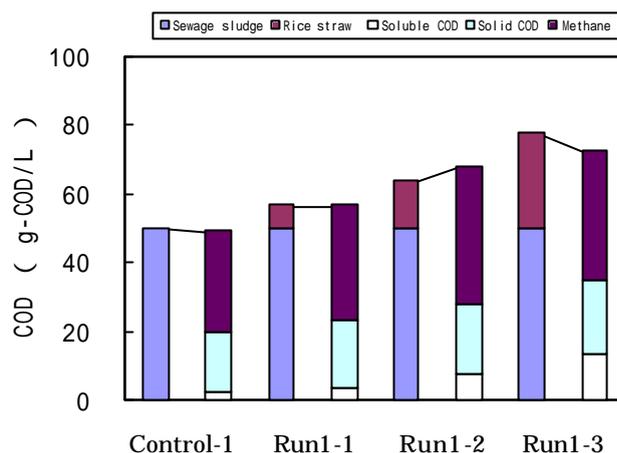


図2 定常状態のCOD収支

表2 定常状態における平均消化成績

	Control-1	Run1-1	Run1-2	Run1-3
pH (-)	7.10	7.10	6.97	6.97
TS (%)	1.86	2.83	4.32	5.57
TS removal (%)	51.3	47.7	38.1	45.1
VS (%)	1.16	2.00	3.30	4.40
VS removal (%)	60.7	53.7	42.1	47.9
Total COD (g/L)	20.0	23.5	28.1	35.0
Total COD removal (%)	60.2	58.9	56.1	55.0
Soluble COD (g/L)	2.2	3.4	7.4	13.5
NH ₄ ⁺ -N (mg-N/L)	822	843	863	962
Biogas production (mL/3 days)	558	650	760	815
Methane content (%)	63.0	61.0	61.8	54.8
Methane production (mL/3 days)	351	396	469	447
Methane from TS feed (L/g-TS feed)	0.31	0.24	0.22	0.15
Methane from VS feed (L/g-VS feed)	0.40	0.31	0.27	0.18

3. 熱処理を施した稲わらの嫌気性消化適用実験

稲わらの生分解性を更に向上させ、下水汚泥に対する混合比を増加させるために、粉碎と熱処理の併用を

検討した。

3.1. 熱処理

3.1.1. 熱処理および評価方法

実験には前節と同様の稲わらを用いた。熱処理は、オートクレーブを用いて行った。ビーカーに5 mm 粉碎した稲わら、および蒸留水（稲わら：水 = 1:5）を投入した。その後アルミホイルで蓋をし、オートクレーブにより熱処理（温度 60～120、時間 15～60 分）を行った。熱処理の効果は、前節と同様に温水抽出試験により評価した。

3.1.2. 結果と考察

図 3 に温水抽出試験結果の一例を示す。粉碎のみの稲わらと比較すると、60 分ではほとんど効果は見られなかったが、90 分および 120 分では 1.3～1.5 倍程度の溶解性 COD 抽出量の増加が見込まれた。このことから、熱処理によって稲わらの加水分解・可溶化が促進されていることが伺われた。また、90 分と 120 分を比較すると、90 分では 30 分以降は同レベルであったのに対し、120 分では処理時間の増加に伴い溶解性 COD 抽出量も増加した。このことから、熱処理の効果は処理時間よりも処理温度の影響が強いことが考えられた。また 90 分-30 分と 120 分-15 分で同程度の効果が得られた。以上の結果から、次の連続式混合嫌気性消化実験には 120 分の熱処理を施した稲わらを用いることとした。

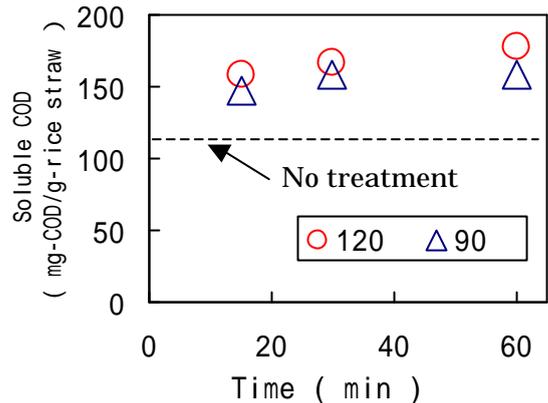


図 3 温水抽出試験結果

3.2. 連続式混合嫌気性消化実験

熱処理を施した稲わらと下水汚泥の連続式混合嫌気性消化を行い、連続運転時におけるメタン発酵の特性、および下水汚泥と同等のメタン転換率が得られる混合比の評価を行った。

3.2.1. 実験方法

表 3 に実験系列を示す。実験は前節と同様に行った。実験系列は、Control として濃縮汚泥のみ、Run2-1 に 5 mm 粉碎のみ施した稲わら、Run2-2～2-4 に 120 分-15 分の熱処理を施した稲わら、Run2-5 に 120 分-60 分の熱処理を施した稲わらを用いた。Run2-1、Run2-2、Run2-5 は、濃縮汚泥と稲わらの混合比を TS 比でおよそ 1:0.5 とし、前処理条件を変化させて熱処理の効果の評価する系とした。

表 3 熱処理を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験の実験系列

Run	Sewage sludge :Rice straw	TS (%)	VS (%)	Total COD (g/L)	Pretreatment
Control-2	1:0	3.0	2.5	45.1	
Run2-1	1:0.5	4.5	3.8	51.6	ground (5 mm)
Run2-2	1:0.5	4.5	3.8	51.6	120 15 min
Run2-3	1:1	6.0	5.1	58.2	
Run2-4	1:2	9.0	7.7	71.3	
Run2-5	1:0.5	4.5	3.8	51.6	120 60 min

Run2-2~2-4は、濃縮汚泥と稲わらの混合比をTS比でおよそ1:0.5、1:1、1:2と変化させ、熱処理した稲わらの混合限界量を評価する系とした。

3.2.2. 結果および考察

図4にpH、メタン生産量、TS、VS、溶解性COD、アンモニア性窒素の経日変化を示す。全ての系列で運転期間中のpHは、顕著な低下は見られず、安定した消化反応が得られた。しかし、Run2-2のpHが6.7付近で安定したのに対し、Run2-3は6.5、Run2-4は6.4付近となり、熱処理による酸発酵の促進が伺われたが、稲わらの混合比の増加に伴い徐々にメタン生成が阻害される領域に近づいている傾向が見られているが、今回は全ての系でバイオガスが良好に行われた。このことから、今回設定した混合比では安定した消化反応が得られたが、さらに混合比を増加させた系では、酸生成の卓越によって、メタン発酵が阻害される可能性が考えられる。またControlが7.0で安定したのに対し、Run2-1は6.9、Run2-2は6.7、Run2-5は6.5付近となり、熱処理時間の増加に伴って低くなる傾向が見られたことから、120では処理時間の増加も加水分解および酸生成に有効であると考えられる。

TSおよびVSは、Controlと比較して稲わら投入系は全て高いレベルとなっているが、熱処理時間の増加に伴い低減されていることが分かる。また消化混合液のサンプリングは全ての系で容易に行うことが出来た。これらの結果から、熱処理によって固形分の加水分解が促進されていることが伺われた。この結果から、粉碎みの場合と比較して熱処理した稲わらはTS除去率が大幅に向上し、濃縮汚泥と比較した場合も同等以上の除去率が得られることが分かった。

TSおよびVSは、Controlと比較して稲わら投入系は全て高いレベルとなっているが、熱処理時間の増加に伴い低減されていることが分かる。また消化混合液のサンプリングは全ての系で容易に行うことが出来た。これらの結果から、熱処理によって固形分の加水分解が促進されていることが伺われた。この結果から、粉碎みの場合と比較して熱処理した稲わらはTS除去率が大幅に向上し、濃縮汚泥と比較した場合も同等以上の除去率が得られることが分かった。

また上澄み液の特徴として、熱処理時間や混合比の増加に伴って溶解性CODは高いレベル、アンモニア性窒素は低いレベルになる傾向が見られた。これは、稲わらのC/N比が75と高いため¹⁾、投入した際の炭素源の増加に対する窒素源の増加が少なく、炭素源の増加に伴い菌体増殖量が増え、窒素源の消費量が多くなったものと考えられる。このことから、稲わらの混合は、消化上澄み液のアンモニア性窒素の低減に繋がること分かった。

表4に定常状態(48日以降)における平均消化成績、図5にCOD収支を示す。濃縮汚泥(Control-2)の

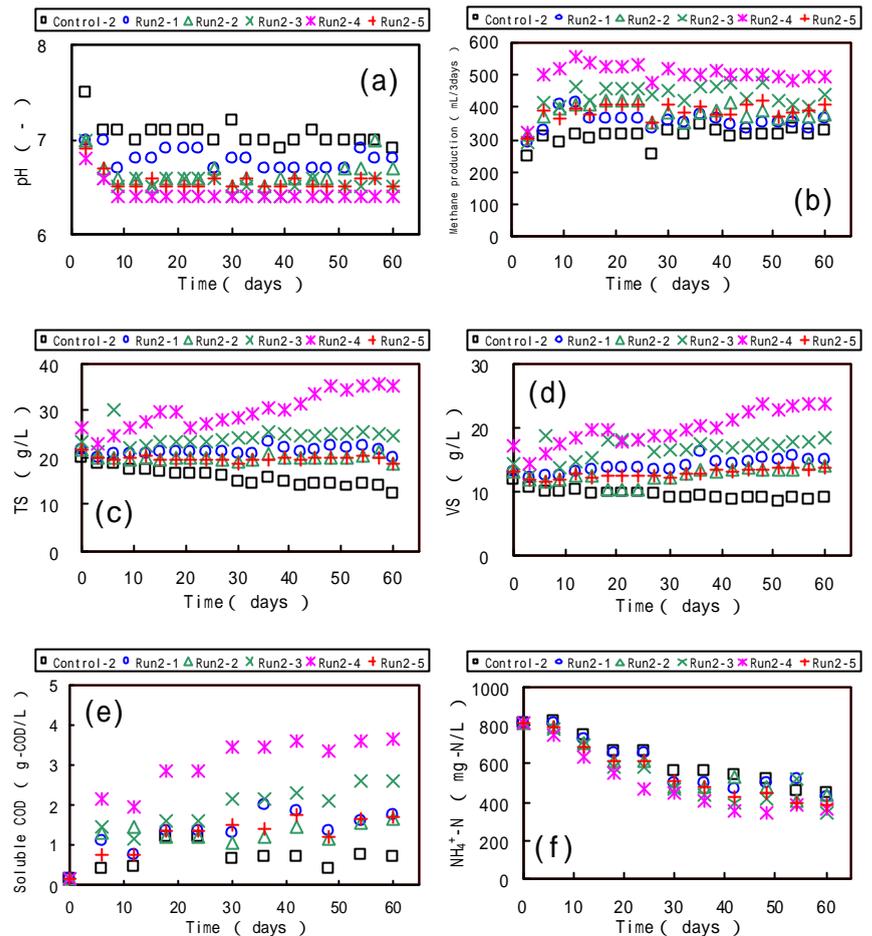


図4 (a) pH、(b) メタン生産量、(c) TS、(d) VS
(e) 溶解性COD、(f) アンモニア性窒素の経日変化

表 4 定常状態における平均消化成績

	Control-2	Run2-1	Run2-2	Run2-3	Run2-4	Run2-5
pH (-)	6.98	6.80	6.78	6.53	6.40	6.55
TS (%)	1.36	2.16	2.01	2.50	3.52	1.98
TS removal (%)	54.6	51.9	55.4	58.3	60.9	56.0
VS (%)	0.87	1.52	1.39	1.78	2.35	1.37
VS removal (%)	65.3	60.2	63.6	65.3	69.7	64.1
Total COD (g/L)	13.6	18.3	17.7	23.2	31.1	17.9
Total COD removal (%)	69.8	64.5	65.7	60.1	56.3	65.3
Soluble COD (g/L)	0.71	1.68	1.59	2.62	3.61	1.68
NH ₄ ⁺ -N (mg-N/L)	455	473	424	432	375	391
Biogas production (mL/3 days)	491	571	604	709	900	623
Methane content (%)	65.7	61.1	61.7	58.8	54.3	62.4
Methane production (mL/3 days)	323	349	372	416	488	388
Methane from TS feed (L/g-TS feed)	0.32	0.26	0.27	0.23	0.20	0.28
Methane from VS feed (L/g-VS feed)	0.38	0.31	0.31	0.27	0.23	0.32

メタン転換率が 60 %であったのに対し、濃縮汚泥のメタン転換率が全てのリアクターで同等と仮定した場合の稲わらのメタン転換率は、混合比 1:0.5 では 15 min で 64 %、60 min で 85 %、また混合比 1:1 では 60 %、1:2 で 53 %となり、1:1 で同等の結果が得られた。このことから、熱処理 (120 -15 min) により粉碎 (5 mm) の場合の 2 倍は混合が可能となることが分かった。

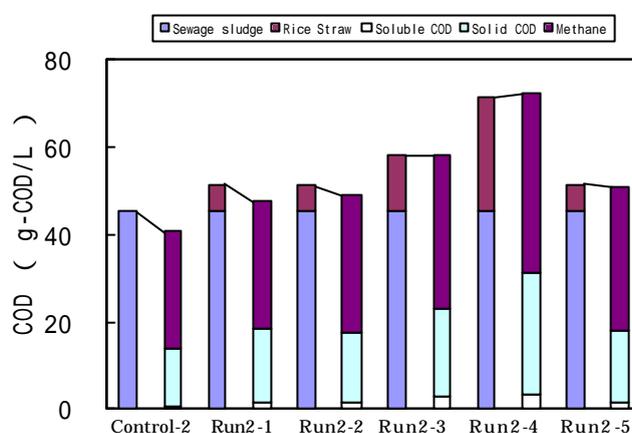


図 5 定常状態の COD 収支

4. 結論

稲わらに前処理を施し、下水汚泥との混合嫌気性消化への適用を検討した結果、以下の知見が得られた。

熱処理(120 -15 min)を施した稲わらの投入は、混合比 1:2 までは下水汚泥の嫌気性消化に阻害はなく、メタン生産の増大が得られた。

また消化上澄み液の特徴として、溶解性 COD が増加するのに対し、アンモニア性窒素が低減した。

熱処理を施した稲わらの下水汚泥と同等のメタン転換率が得られる混合比は 1:1 であり、粉碎 (5 mm) のみの場合と比較して 2 倍は混合が可能となる。

【参考文献】

- 1) Ruihong, Z. and Zhiqin, Z. (1999) Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system, Bioresource Technology, 68, pp.235-245
- 2) 本多淳裕 (1981) 廃棄物のメタン発酵 理論と実用化技術
- 3) 下水の嫌気性処理に関する調査 (1989) 建設省都市局下水道・社団法人土木学会、pp113-166