

嫌気性消化による厨芥からのメタンエネルギー回収技術の開発

水圏土壌環境制御研究室 宮崎 大

指導教官 大橋晶良 原田秀樹

1. はじめに

食品リサイクル法などが施行される中で現在、厨芥類の有効活用技術として主として堆肥化が利用されている。しかし、資源化物の利用先には限界があり今後の厨芥類の資源化を推進していく上では、生ごみをメタン発酵させるバイオガス化技術の活用が注目されている。しかしメタン発酵技術である湿式法では後段の廃水処理を活性汚泥法などで処理を行う必要があるため莫大なコストがかかってしまうために普及しているとは言い難いのが現状である。そのような事を踏まえて本研究では、後段の廃水処理へのコストを下げるために生ごみを無加水で処理する新規メタン発酵リアクター（CSTR）の開発を行った。そして、発酵特性を把握するために210日間の連続運転を行ったが実際には過負荷などの障害のため初期70日間は、立ち上げることが出来なかった。そのため、再スタートアップ後を0日目と再びカウントし、140日間の連続運転を行った。

研究目的としては

1. ラボスケールの新規リアクターを用いる事によって生ごみを無加水で処理(以下乾式メタン発酵と表記)する発酵特性(TS15%程度を目標)
2. アンモニア阻害などを制御するための新しい運転方法の確立とした。

2. 実験装置・実験方法

2-1 実験装置、原料投入方法、ガス測定方法

メタン発酵槽の形状は高さ500mm 幅300mm 奥行き330mmとなっており容量は約45Lである。発酵槽の特徴としては、乾式メタン発酵では問題となるガス溜まりを解消するための特殊な攪拌機を備えている。原料の投入・引抜き方法は Fill and draw 形式で行ったが、実際には

原料がバイオガス化により体積が減少する事が後の計算で分かったので原料の重量の75%を引抜くこととした。原料の投入口はメタン発酵槽上部に設けてあり、原料は投入口から試料注入用シリンダーを用いて1日に1回もしくは2日に1回手動で投入した。汚泥の採取口はメタン発酵槽の下部にある排出口より採取した。なお、リアクター内の汚泥を確実に採取するという目的でも原料を投入する際に汚泥を1L-2L程度抜き、その汚泥をサンプルとして分析を行った。そして、分析値は三点測定し誤差が10%以内に入るようにし、それを越えた値は省いて平均値をとった。

また、バイオガスは酸敗などによりガス流量が著しく減少し-ガスロス招く可能性があったため、いったんガスパックの中にガスを溜め、ポンプを用いて引き抜き湿式ガスメーターでガス量を測定した。

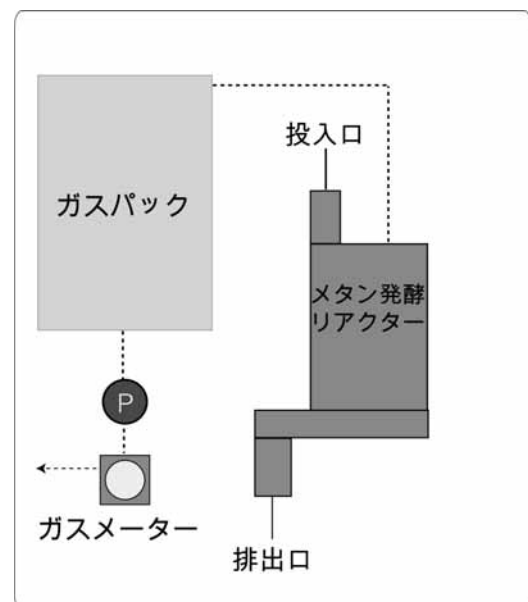


Fig. 1 Reactor flow of gas line ,influent, effluent; “P” means air pump

Table. 1 Summary of experimental setup

温度
中温 37°C
リアクター容積
メタン発酵槽 45L
原料供給方法
液相部が同量になるように投入・引き抜き
攪拌方法
攪拌機による攪拌とバイオガスの脱泡
植種汚泥
下水処理場からの消化汚泥、 中温グラニューールなど
目標槽内TS
TS15%以上

Table. 2 Analytical values of solid waste

生ごみ	No.1	No.2	No.3	No.4
TS (%)	20	22	16	21
VS (%)	18	21.3	15.3	20.2
T-CODcr (g/kg-ww.)	405	278	234	285
S-CODcr (g/kg-ww.)	81	73.6	83.2	104
T-CODcr (g/g-TS.)	2.0	1.26	1.34	1.36
S-CODcr (g/g-TS)	0.4	0.33	0.52	0.50
TKN (mgN/kg-w.w.)	6330	6950	4713	5025
C/N	19.7	19	17	-
C(gC/gVS)	0.4	0.46	0.47	-
N(gN/gVS)	0.029	0.025	0.03	-

	わら	紙
T-COD (aCOD/ka-w.w.)	997	1119
S-COD (aCOD/ka-w.w.)	136	14

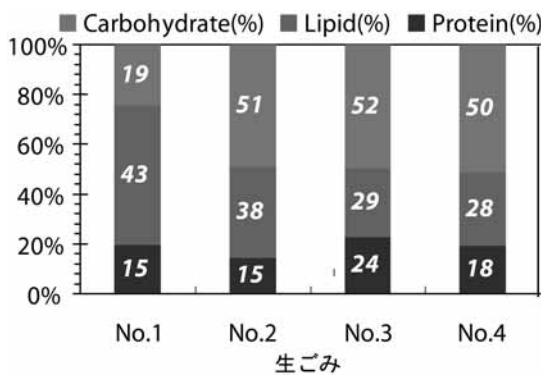


Fig. 2 COD composition of food waste

2-2 植種汚泥、原料、実験経過

植種汚泥には下水処理場からの中温消化汚泥・UASB リアクターからウォッシュアウトした中温グラニューール汚泥を植種した。リアクターの液相部は 18L 程度に維持され、攪拌機により一日 1-2 回攪拌・脱泡操作を行った。原料は

模擬生ゴミとされる組成を実際に作製し、それを参考に作った。しかしながら、実際には学生食堂からの生ごみを用いたため、約 200 日間の間原料を 4 回作る事となった。投入した順番に生ゴミを No.1 から No.4 に分けた。No.1 は、脂質の割合が余りにも高くなってしまい発酵阻害の原因となってしまったため実際使ったのは、No.2 から No.4 であった。

実験経過を Table.3 に示す。Phase 1 はリアクターが立ち上がらなかったためその改善のための過程を示す。生ごみだけで発酵を進めた期間を Phase 2 としそれ以外のわら、生ごみ + 紙を入れていた時期を Phase 3 と呼称する事にする。Phase 3 ではアンモニア希釈のために主にワラの投入、そして、生ごみと紙ごみを湿潤重量比で 5 : 1 に混ぜた状態での投入を行った。この混合比の理由としては投入窒素濃度を一般的にアンモニア阻害域と考えられる 4000 mgN/kg-w.w.以下に抑えるためであった。わらはミキサーで微粉碎、紙はシュレッダー紙を使った。ワラ・紙ともに、T-COD は生ごみの 3 倍程度あり同じ COD 容積負荷であっても重量としては生ごみの 3 分の 1 になる事が組成分析より分かった。

Table.3 Process condition on reactor operation

Phase	運転期間 (days, after restart)	目的	COD 容積負荷 (kgCOD/m ³ day)	投入 COD 濃度 (gCOD/kg-w.w.)	投入 TKN 濃度 (gTKN/kg-w.w.)	投入原料	供給モード	問題点
1		実験開始						混合が出来ない
		汚泥追加						脂質阻害
		グラニューール追加		405	6330	生ごみNo.1	スタートアップ時のみ	過負荷による腐敗
		脱水消化汚泥追加						アンモニア阻害
		リアクター改造						
2	0-15	再実験開始						
	15-33		0.81-8.83	278	6950	生ごみNo.2	毎日	混合が出来ない
	34-36							
	37-40	COD 容積負荷上昇	3.97-4.91					
	41-48			234	4713	生ごみNo.3	2日毎	分解率低下
3	49-50	アンモニア希釈(紙)	2.8	1119	0	紙		
	51-77	アンモニア希釈(ワラ)	2.46-4.86	929.3		ワラ		アンモニア阻害
	78-81	発酵槽交換						リアクター破損
	82-98	COD 容積負荷上昇	0.72-4.6	234	4713	生ごみNo.3	毎日 or 2日毎	
	99-115	アンモニア希釈(生ごみ+紙)	3.89-8.61	382	3928	生ごみNo.3+紙	毎日	アンモニア阻害
115-140		3.89-11.9	452	4118	生ごみNo.4+紙	毎日		

3-1 COD容積負荷、メタン回収率

Fig.3にCOD容積負荷、メタン回収率を示す。COD容積負荷は、前回投入原料のCODが全て無くなった状態で入れるのがベストの状態とは考えられるが、本研究で動かしたリアクターでは前回投入した原料のCODが約80%回収されたときに次の原料を投入していた(Batchメタン回収率と呼称)。また、Totalメタン回収率は、投入全CODが累積メタン生成量としてどれだけ回収されたかを示している。負荷の上昇方法はBatchメタン回収率が80%以上の回収率が3-5日間安定した時点で次の負荷にステップアップするという方法をとった。しかしながら、特にワラを投入していた期間ではワラ自体の分解率が木質系バイオマスの分解性試験によると滞留時間30日では40-60% (データ省略)なので負荷を4-5 kgCOD/m³/day程度に安定させて原料の供給を行っていた。

Phase 2の終わり頃まではBatchのメタン回収率が順調に回収され、生ゴミ単独投入している時期で最もCOD容積負荷が上昇し最高で8.8 kgCOD/m³/dayまで達成できた。しかしワラ投入の直前に負荷の上昇に従い、メタン生成が減少しメタン回収率が下がった。そのため滞留時間を長くすることによってCOD容積負荷を約4-5 kgCOD/m³/day程度まで低下させた。負荷を半分にするによって回収率が上昇すると考えたが、実際にはBatchの回収率は下がっていった。このことから、最大許容負荷に近づいて来ているというよりはむしろ、他の何かの阻害物質であるアンモニアなどによって回収率が下がっているのではないかと考えられた。

Phase 3のワラを投入している期間は、メタン回収率は30-50%と低い状態が続いていた。ワラは分解可能な部分である、セルロース、ヘミセルロースだけが分解し、分解出来ないリグニンはそのまま残るといった形になっていたと推

測される。その後、生ゴミを再び投入している時期から再びメタン回収率は上昇し続け、紙と生ゴミを5:1で投入している時期も70-90%とメタンが回収されている。

Phase 3の紙と生ゴミを混合させて投入している期間は、メタン回収率はワラのように低くなることはなかった。木質系バイオマスでの分解試験での結果によると滞留時間30日では約70-80%分解する(データ省略)という結果が得られている。しかしながら、生ゴミと紙の投入1日後では紙に関しては未分解分が目視で確認することが出来、完全に分解がすることが出来ないふうに観察された。つまりは数日前に入れた紙がメタンとして回収され、残りは加水分解が律速になり未分解のまま残っているという可能性も考えられた。よって生ゴミと紙の最適な混合比の知見を探る事が重要ではないかと示唆された。

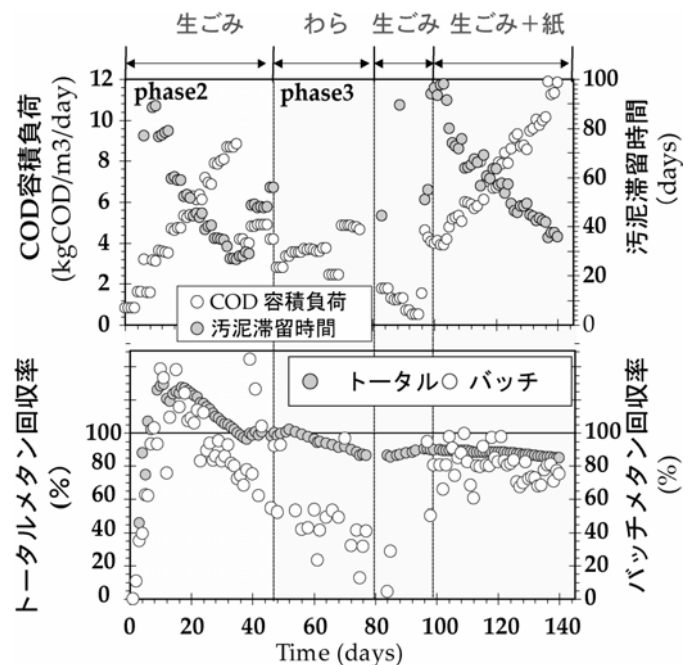


Fig. 3 Above Figure is COD loading of phase 2 and phase 3 and Sludge retention time. Below one is Total methane recovery rate and Batch methane recovery rate at phase2 and phase 3.

3-2 VS 容積負荷、TS,VS

Fig.4 に VS 容積負荷、TS,VS 濃度を示す。TS 濃度は乾式メタン発酵を定義するに当たって重要なファクターである。一般的に言って湿式メタン発酵は TS 分の分解を行う事で分解が進んでいるという考えではあるが、乾式メタン発酵では後段に併設される活性汚泥法などで行われる排水処理を出来る限り減らすと言う目的で槽内の固形物濃度を高い状態で（餅状で）発酵を進める事が特長であり、それは湿式メタン発酵処理システムよりコスト的に有利だと考えられている。本研究においては、現実性のある固形物濃度を目標そうと TS 15%前後（含水比 85%程度）の汚泥の状態を維持することを目指して運転を行った。

Phase 2 では VS 容積負荷は、0.8 kgVS/m³/day から 6.8 kgVS/m³/day まで上昇させた。しかしながら、それに逆らうように TS・VS は低くなっていった。理論上では滞留時間が短くなればなるほど汚泥の TS・VS は生ゴミの、VS と入れ替わり生ゴミの TS・VS の値（約 20%前後）に近づかずであった。それにも関わらず減少した理由としては、生ゴミの分解性の高さだと考えられる。実際、生ゴミの生分解性試験でも得られた知見（データ省略）だが、分解が牛糞などに比べて著しく分解が順調に進む。そのため、残存物がほとんど残らずに発酵が進んでいくと考えられる。現在の乾式メタン発酵施設は、剪定など木質バイオマスを投入し汚泥を固くしているが、その際にその剪定などが中々分解せず残存物が残ることによって発酵が進んでいると推測される。よって、生ゴミだけで乾式メタン発酵を行うには固形物濃度を高める木質系バイオマスを中心とした副資材が必要であると考えられた。

Phase 3 のわらを入れていた期間は VS 容積負荷を 3-4 kgVS/m³/day に保っていた。約一ヶ月間の投入であったが、固形物濃度は 6%から

12%まで上昇した。この状態は、汚泥が固くなっているが汚泥の菌が集塊しているというよりはむしろ、ワラの未分解分がメタン発酵槽内に蓄積し汚泥が見かけ上固くなっていたと考えられる。

Phase 3 の生ゴミと紙を湿潤重量比で 5 : 1 に混合させたものを投入していた時期は 3 kgVS/m³/day から 9.5 kgVS/m³/day まで上昇させたが、混合状態ではわら投入の期間と異なり TS 濃度は減少したり、上昇したりという変動が起きた。これは、紙もやはり生ゴミに比べれば分解性が悪い物質でありその未分解分が数日かけて分解され再び TS が下がるという状態であるというふうに考えられる。

よって、槽内汚泥濃度を高く保つためには固形分が残った状態で分解を進めていくかさらに汚泥滞留時間を短くして汚泥を投入原料の VS を菌体分にどんどん変えていくしかないと考えられた。

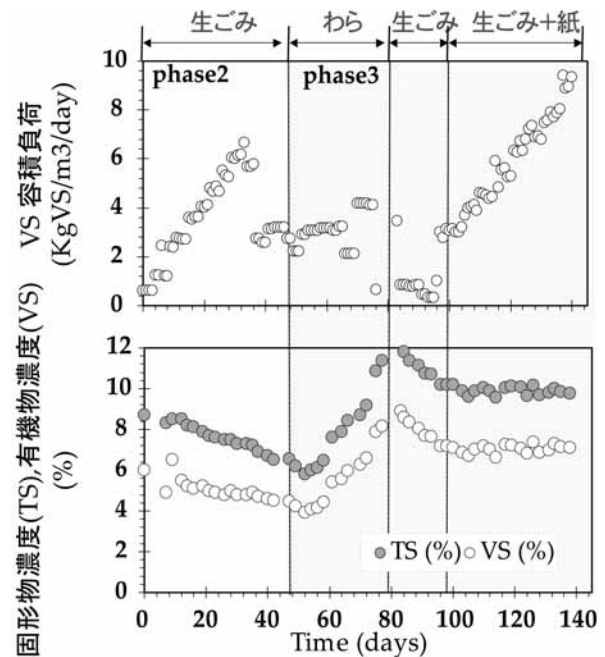


Fig. 4 Above Figure is VS loading of phase 2 and phase 3 and Sludge retention time. Below one is Total methane recovery rate and Batch methane recovery rate at phase2 and phase 3.

3-3 窒素容積負荷、窒素成分

Fig.5 に窒素容積負荷、アンモニア性窒素、総ケルダール窒素、フリーアンモニア（アンモニアガス）濃度を示す。アンモニア性窒素はこの研究においてリアクターのパフォーマンスを左右する大きなパラメーターである。窒素はリアクターの引き抜き部分及び気相部中にガス化された部分がガスとして除去されるだけである。よって適切な負荷で無いとメタン発酵系を破綻させる結果にさせる可能性も十分考えられる。Phase 2 では総ケルダール窒素は 4800 mgTKN/kg-w.w. から 6800 mgTKN/kg-w.w. まで上昇している。これらの窒素内の有機体窒素がアンモニア性窒素に変換され結果的に 48 日間でアンモニア性窒素濃度が 2000 mgNH₄-N/kg-w.w. 程度上昇する事につながったと考えられる。

Phase 2 の終了時点からわらを投入していた期間は、アンモニア性窒素濃度が 3300-3500 mgNH₄-N/kg-w.w. 程度の濃度まで上昇していた。また、リアクター内のpHが常に 8.0-8.6 を示していたため一般的に毒性がアンモニウムイオンよりも高いフリーアンモニアがメタン発酵阻害を及ぼしていると考えられた。Lay らによると pH 8.5 でのフリーアンモニア濃度の阻害は 50%の阻害を及ぼす濃度は 668 mgNH₃/L であり、完全に活性が落ちる濃度は 1438 mgNH₃/L であると報告している¹⁾。その期間のpHが 8.5 と高かったために計算上では 900-1000 mgNH₃/L 程度になり阻害レベルである事が分かった。これらの事より、限界COD容積負荷では無くフリーアンモニア・アンモニウムイオンによるメタン発酵阻害では無いかと考えることができた。

Phase3 では、1ヶ月間ワラの投入を行ったが効果が少なかったため、その後紙と生ゴミを混合したものを投入した。わらはは生ゴミと比べてCODが高いので、実際負荷を上げる際にも生ご

み投入よりも絶対量としては多く入れられなかった。よって炭素源のみで希釈しようとしてもわらの絶対量で希釈される量も少なくなるため、実際アンモニア濃度は大きくは下がらなかった。しかしながら、紙と生ゴミを混ぜた場合は投入T-CODが下がること、分解性が良くなるので負荷を上昇できることで絶対量を多く入れることが出来アンモニア性窒素は希釈することができた。最も高かった時のアンモニア濃度から1ヶ月で 1000 mgNH₄-N/kg-w.w. 程度希釈効果で減少することが確認された。よって、混合させることで投入量を増やしアンモニア性窒素の希釈効果を高める事が出来る事が分かった。

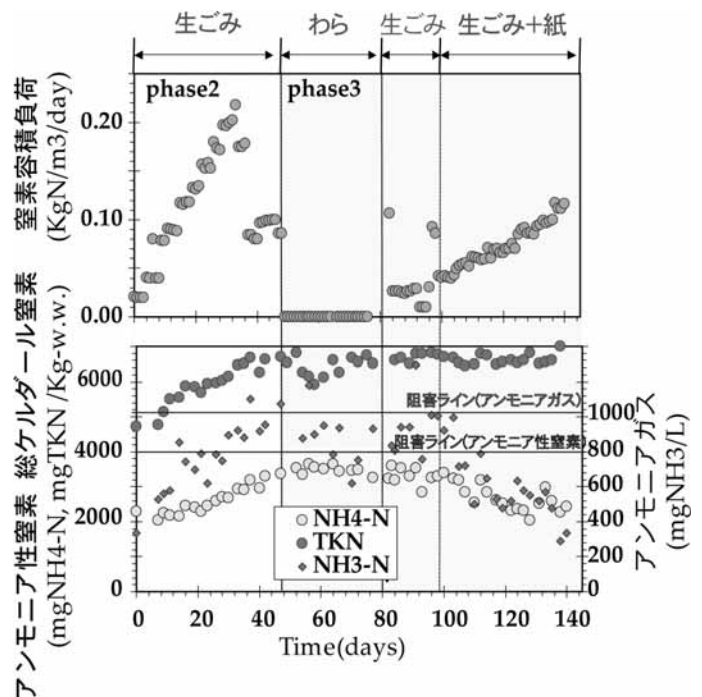


Fig. 5 Above Figure is Nitrogen loading of phase 2 and phase3. Below one is Ammonia nitrogen, Total Kjeldahl nitrogen, ammonia gas conc. by calculation at phase 2 and phase 3.

3-4 窒素のマスバランス

Fig.6 に窒素バランスを示す。左のバーは再スタートアップ時の汚泥の窒素組成と投入した原料の窒素量を示す。右のバーは、140日目のリアクター内に残存するアンモニア性窒素、有機体窒素、引抜によって減少した窒素量、ガス化によって引抜いた窒素量を示す。ガス化によるアンモニア減少量はアンモニア性窒素からアンモニアガスの相対比率を割り出し、さらに気相部にどれだけのガスが残存していたかを計算で算出し求めた。しかし、それによるとリアクター内の窒素成分の内約4%がアンモニアガスとして気相部から除去されていることが分かる。気液平衡では、ほとんど液相部に残存するアンモニアガスを曝気できればさらに多くのガスが除去できる事が考えられた。よってハードウェア上の改造によって嫌気では事実上分解不可能なアンモニアガス化として回収するアンモニア削減法が見出された。また、右のバーを見るとリアクター汚泥アンモニア性窒素濃度は投入初期と同じ15%の量であるが、有機体の窒素は15%から36%に増大している。これは、リアクター内の菌体が増殖しこのような現象が起こっていると考えられる。

また、Kayhanianなどによると原料のC/N比を変えることによってアンモニア性窒素が希釈されていくことをパイロットスケールの実験で見出している。彼らによると、C/N比 27-30 程度がアンモニアの希釈効果があるとしている。²⁾本研究で用いた生ゴミはC/N比が 17-20 であったが、紙と混ぜることによってC/N比は 35 となる。よって、アンモニア性窒素を下げるためには適切なC/N比になっていることが分かる。しかし生ゴミ今後の展開としては、アンモニア希釈を行える最適な副資材の量を見出すことが必要であると考えられる。

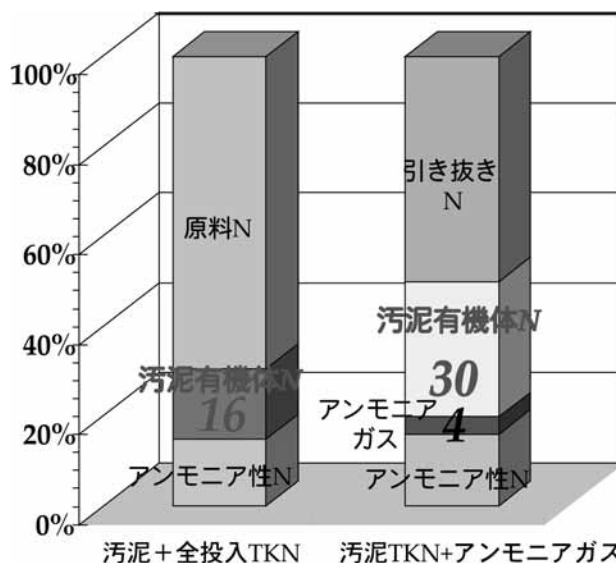


Fig. 6 A Left bar is sludge Organic N and NH₄-N at re-start up and Feeding TKN in all days. A right bar is sludge Organic N and NH₄-N at day 140, drawing TKN, drawing ammonia gas by calculation at phase 2 and phase 3

3-5 結論

1. 乾式メタン発酵は、原料によって大きく槽内固形物濃度が変動してしまう事が分かった。よって、固形物濃度を維持していくためには、木質系バイオマスなど副資材が必要であることが分かった。
2. 嫌気性では現状では分解不可能であるアンモニア性窒素をガス化して除去していくという方法を見出すことが出来た。

【参考文献】

1. Jiunn-ji Lay, Yu-You Li (1998). The influence of pH and ammonia concentration on methane production in high-solid process :Water environmental research, volume 70, number 5
2. Kayhanian, M., and Tchobanoglous G (1992) Computation of C/N ratios for various organic fractions, Biocycle, 33, 58-60