

稲わらの高効率メタン発酵を目的とした可溶化前処理方法の検討

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

1. 研究の背景および目的

循環型社会の形成や地球温暖化の防止へ向け、「バイオマス・ニッポン総合戦略」が策定されるなど、バイオマスが新エネルギーとして大変注目されている。新潟県では、稲わらが多量に発生しており、主に鋤き込みにより利用されているが、排水不良田での鋤き込みは、根腐れを起こすことやメタンを放出することが知られており、利活用されているとは言えない。そのため今後も多量に発生することが見込まれる稲わらの利活用の促進が必要である。一方、バイオマス利活用技術の一つである混合嫌気性消化法(メタン発酵法)は、下水汚泥とバイオマスを混合することによって、エネルギー回収量の増大やバイオマス利活用促進に繋がる。しかし、消化汚泥残渣の増加にも繋がることから混合するバイオマスの可溶化促進が大変重要になってくる。

そこで本研究は、酵素可溶化前処理を施した稲わら投入による混合嫌気性消化法を構築することを目的とした。その手法として、回分式嫌気性消化実験によって稲わらの効率的な酵素可溶化条件を見だし、その条件に基づいた連続式混合嫌気性消化実験により、稲わらのメタン発酵特性、およびメタン転換率 85%以上、TS 除去率 75%となる下水汚泥との混合比や前処理方法の検討を行った。

2. 酵素可溶化条件を決定するための回分式嫌気性消化実験

既存の消化槽に稲わらを投入するためには、稲わらに何らかの前処理を施さなければならない。そこで本研究では、前処理方法として物理的粉碎と物理的粉碎に水処理または酵素処理の併用に着目した。これまでバイオマスの前処理方法に酵素処理を適用した研究例¹⁾はあるが、その効果は高いとは言えず、酵素処理において用いる酵素の種類や前処理条件の影響についての検討が必要であった。そこで本研究が用いた酵素はキシラナーゼを有しており、ヘミセルロースを分解してから、セルロースを分解することができることから、この酵素による稲わらの可溶化条件を決定するために、酵素可溶化に影響を及ぼすと考えられる因子として酵素濃度と浸漬時間についての検討を行った。

2.1. 酵素濃度を決定するための回分式嫌気性消化実験

2.1.1. 実験材料

実験には、新潟県長岡市村松町で譲与していただいた稲わらと、株式会社メニコンから譲与していただいた酸性域(pH5~7)で効果のある酵素、また新潟県長岡市中央浄化センターより

表 1. 各浸漬日数における消化汚泥の初期性状

実験系列	pH	TS(%)	VS/TS	全COD(g-COD/L)
浸漬日数7日	7.3	1.79	0.56	10.0
14日	7.2	1.53	0.55	8.5
21日	7.3	1.67	0.55	8.3
30日	7.5	1.78	0.56	10.4
45日	7.5	1.95	0.55	15.8

譲与していただいた消化汚泥を用いた。稲わらはミキサで約 5mm (10000rpm、30 秒程度) に粉碎後、105 の乾燥機で絶乾状態にした後、実験に使用した。稲わらは全 COD 約 0.65g-COD/g-稲わらであり、酵素は全 COD 約 0.8g-COD/g-酵素であった。また消化汚泥は表 1 に示したように、各浸漬日数毎に新鮮なものを使用した。

2.1.2. 実験方法

実験系列を表 2 に示す。実験は、酵素濃度を 20g/L(0.2g-酵素/g-稲)を上限(稲わら COD の約 3 割程度)とし、浸漬日数を最大で 45 日間とした。また、稲わらの正味のメタン転換率を算出するため、BLANKとして

消化汚泥のみの系と、10g/Lの濃度では酵素のみの系も作製した。このように5mm程度に物理的粉碎した稲わら 0.28g(消化汚泥に対して4g/L)を110ml

表 2. 実験系列

実験系列	BLANK	粉碎のみ	水処理	酵素濃度5g/L	10	10	20
浸漬日数7日	消化汚泥70ml				2	酵素のみ	
14					2	酵素のみ	
21					2	酵素のみ	
30					2	酵素のみ	
45					2	酵素のみ	

始めに全量投入 2 全量の他に2回に分けた投入の系も行う
酵素のみ 酵素溶液のみ投入

バイアル瓶に投入し、固液比1:10で水または酵素溶液を加えて、密封し、36±1の恒温槽内において各浸漬日数可溶化処理を施した。各浸漬日数経過後、消化汚泥70mlを投入し、窒素パージ後、密栓し、36±1の恒温槽内にて回分式嫌気性消化実験を行った。測定は定期的にバイオガス発生量、ガス組成分析(CH₄、CO₂)を行った。実験は、各系列においてバイオガスがほぼ生産されなくなるまで続けた。

2.1.3. 結果と考察

図1に各浸漬日数における経過日数20日での稲わらの正味のメタン転換率を示す。メタン転換率は消化汚泥(BLANK)と酵素からのメタン発生量は全ての系列において等しいと仮定し、これと各系列のメタン発生量の差が、正味の稲わらからのメタン発生量であるとして、メタン転換率を算出した。結果より、用いた消化汚泥が異なるため直接の比較はできないが、メタン転換率は浸漬日数21日目までは浸漬日数を延ばすにつれて向上する傾向が見られ、浸漬日数21日、酵素濃度5g/Lの条件の時に良好なメタン転換率が得られていた。

しかし、浸漬日数を30,45日とさらに延ばすことによる向上は見られず、メタン転換率は低下する傾向が見られた。浸漬日数45日、酵素濃度10g/Lの条件においては、良好なメタン転換率が得られた浸漬日数21日、酵素濃度5g/Lの系と同程度のメタン転換率が得られていたが、実際に、この技術を処理場へ適用を考えた場合、酵素濃度はできるだけ低いほうが望ましいことから酵素濃度は5g/Lが最適条件とした。

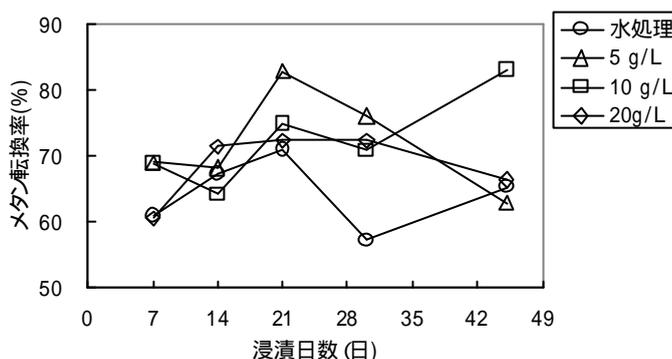


図 1. 経過日数 20 日でのメタン転換率

2.2. 酵素浸漬時間を決定するための回分式嫌気性消化実験

2.2.1. 実験材料

実験に用いた稲わら及び酵素は2.1.1節と同様なものを用いた。消化汚泥は、新潟県長岡市中央浄化センターより譲与していただいた消化汚泥を用いた。用いた消化汚泥の初期性状は、pH 7.0、TS 2.00%、VS/TS 0.56、全COD 10.6g-COD/Lであった。

2.2.2. 実験方法

実験系列を表3に示す。実験は、酵素濃度を5g/Lに調整した酵素溶液で10,20,30日間、酵素可溶化処理を施した1.6gの稲わらを720mlのバイアル瓶に全量移し、消化汚泥0.4L

表 3. 実験系列

実験系列	消化汚泥(L)	稲わら(g/L)	酵素濃度(g/L)	酵素浸漬日数(日)
BLANK	0.4	4		
粉碎				
酵素処理(10日)			5	10
水処理(20日)			0	20
酵素処理(20日)			5	20
酵素処理(30日)	5	30		

と混合、窒素パージ後、密栓し、36±1の恒温槽内に保持した。実験系列は稲わらの正味のメタン転換率を算出するため、BLANKとして消化汚泥のみの系も作製した。また浸漬日数20日においては水処理系を作製し、水処理と酵素処理の比較を行った。今回の実験では、用いた消化汚泥は全ての系で同一のものであり、同時に実験を開始した。測定は定期的にpH、溶解性COD、アンモニア性窒素、バイオガス発生量、ガス組成分

析(CH₄, CO₂)の測定を行った。実験は、各系列においてバイオガスがほぼ生産されなくなるまで継続した。

2.2.3 . 結果と考察

pHの経日変化を図2、溶解性CODの経日変化を図3、アンモニア性窒素の経日変化を図4に示す。pHは、BLANKの系においてはpH7.4付近で安定しており、稲わら混合系においてはpH6.8~7.1であった。どの系においても酸発酵によつての有機酸蓄積による嫌気性消化阻害はなく、順調にメタンガスが生産された。溶解性CODは、経過10日程度で若干の蓄積が見られたが、その後は順調に消費され、実験終了時には実験開始時とほぼ同程度となった。アンモニア性窒素については、溶解性CODの結果と同様に、実験開始時と実験終了時での大きな変化は見られず、約800mg-N/L前後であったが、一番減少が大きかった浸漬時間20日での酵素処理系においてはBLANKと比較すると、約38%程度も低くなっていた。このようにアンモニア性窒素については、稲わらの混合によって大幅に減少される。このことは落ら²⁾の草本類を用いた実験においても同様な傾向が見られており、稲わらを投入することによって、炭素源が多くなったことから菌体の増殖量が増加し、窒素源の消費量が多くなったことから起こる現象であると考えられた。累積メタン発生量を図5、経過日数20日、28日(実験終了時)におけるメタン転換率を図6に示す。なおここで示したメタン転換率は、今回は酵素のみの系は設けていなかったが、経過日数20日,28日ではCOD当量で100%、酵素がメタンに転換していると仮定した場合の値である。結果より、粉碎よりも水処理、酵素処理を併用した系においてメタン発生量、メタン転換率の増加に繋がることが確認され、酵素浸漬日数20日の系で粉碎系と比較すると経過日数20日で約12%、経過日数28日で約14%のメタン転換率増加となった。

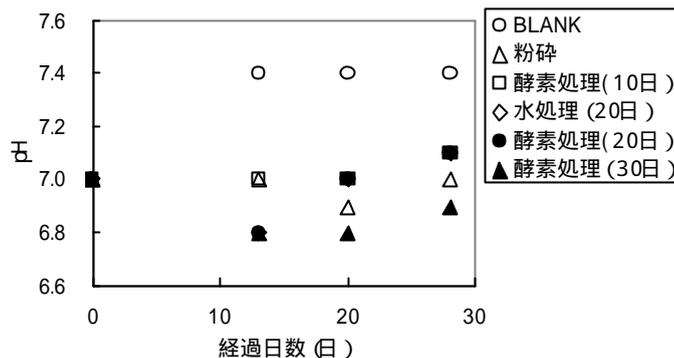


図2 . pHの経日変化

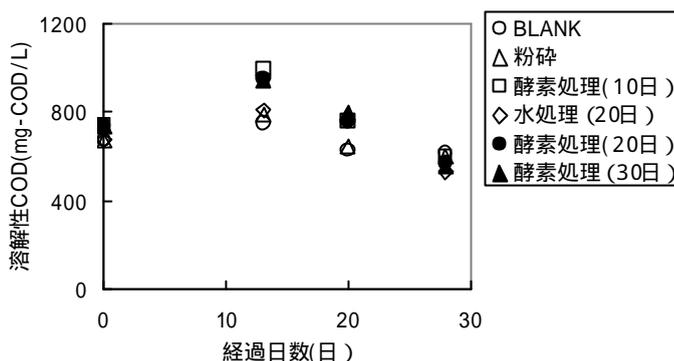


図3 . 溶解性CODの経日変化

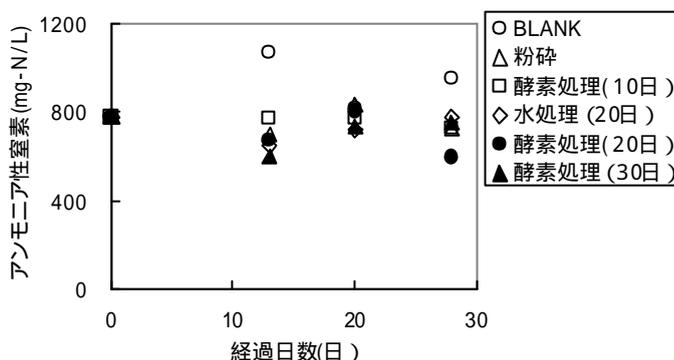


図4 . アンモニア性窒素の経日変化

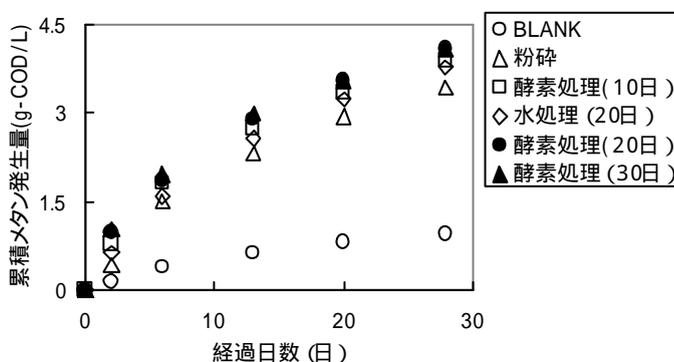


図5 . 累積メタン発生量

浸漬日数 20 日による水処理系と酵素処理系を比較すると、やはり酵素処理系の方がメタン転換率は高くなることが確認された。酵素処理系における浸漬日数の違いを比較してみると、浸漬日数 10 日より浸漬日数 20, 30 日においてメタン発生量、メタン転換率は高くなっていた。2.1 節においても浸漬日数 21 日までの延長により、メタン転換率の増加に繋がったが、今回の実験によっても浸漬日数をそれ以上に延長することでの更なる増加効果は得られないことが確認された。このように、稲わらと酵素溶液の浸漬日数および、酵素濃度を様々変えて行った回分式嫌気性消化実験の結果、稲わらと酵素の浸漬時間は約 20 日、酵素濃度は 5g/L で最も良好なメタン転換率が得られることが明らかとなった。

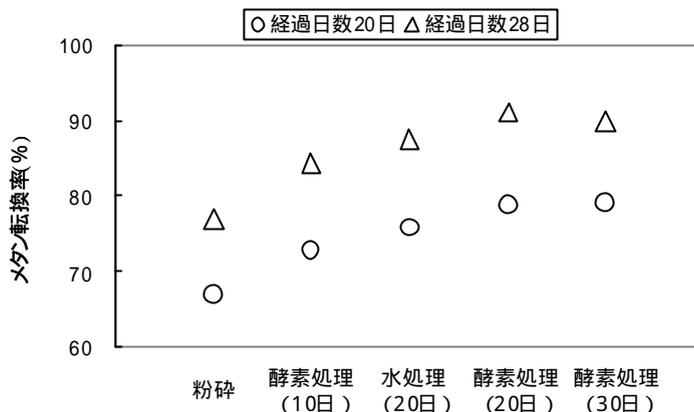


図 6. 経過日数 20, 28 日におけるメタン転換率

3. 消化日数 30、20 日による連続式混合嫌気性消化実験

回分式嫌気性消化実験によって酵素濃度 5g/L、酵素浸漬時間約 20 日の条件においてもっとも良好なメタン転換率が得られた。そこで前処理を施した稲わらと下水汚泥における消化日数 30 日および消化日数 20 日による連続式混合嫌気性消化実験を行い、稲わらのメタン発酵特性、およびメタン転換率 85% 以上、TS 除去率 75% 以上となる下水汚泥との混合比や前処理方法の検討を行った。

3.1. 実験材料

実験に用いた稲わら及び酵素は 2.1.1 節と同様なものを用いた。消化汚泥、濃縮汚泥は、新潟県長岡市中央浄化センターより譲り受けて頂いた消化汚泥、濃縮汚泥（最初沈殿地汚泥を重力濃縮したものと、余剰汚泥を遠心濃縮したものが、およそ 1:1 で混合されている）であり、初期性状は表 4, 5 に示すとおりであった。

表 4. 消化汚泥、濃縮汚泥の初期性状（消化日数 30 日）

	pH (-)	TS (%)	VS/TS	全COD(g-COD/L)
消化汚泥	7.5	2.01	0.54	12.0
濃縮汚泥	5.5	3.37	0.79	33.6

表 5. 消化汚泥、濃縮汚泥の初期性状（消化日数 20 日）

	pH (-)	TS (%)	VS/TS	全COD(g-COD/L)
消化汚泥	7.0	2.00	0.56	10.6
濃縮汚泥	6.8	3.56	0.81	37.2

3.2. 実験方法

実験は、消化日数 30 日では混合比を 1:0~1:2 までとし、消化日数 20 日では混合比を 1:1 までと設定した。2L の下口付きポリエチレン容器を用い、上口はテドラーバックと投入用のホースを装着したゴム栓によって密栓した。種汚泥として消化汚泥、投入基質として濃縮汚泥を用い、基質の投入方法は半連続式で行い、1 日 1 回約 60m l, 90m l を引抜き・投入した。消化温度は 36±1 における中温消化とした。測定は定期的に引き抜いた汚泥を用いて pH, TS, VS, COD, アンモニア性窒素の分析を行い、同時にガス量およびガス組成の分析を行った。実験期間はそれぞれ約 66, 55 日間程度行い、安定した所で定常状態とみなした。また実験終了時には消化汚泥の処理特性の把握のため、粘度や脱水性を測定した。

3.3. 実験結果

3.3.1. 消化成績

表 6, 7 に消化日数 30, 20 日における連続式混合嫌気性消化実験での定常状態とみなされる平均消化成績を示す（消化日数 30 日は 8~14 回のデータ、消化日数 20 日は 10~19 回のデータ）。pH は消化日数 30 日に

おいては、稲わら混合比の増加や水処理、酵素処理によって低下する傾向が見られていたが、消化日数 20 日ではその傾向が見られなかった。この原因として、後述するように稲わら投入系では可溶化した稲わらが順調にメタンガス生産へと利用されたことや、消化日数 20 日にすることによって、投入する濃縮汚泥の pH に反応槽内の pH が影響されたことが考えられた。しかし、酸発酵による有機酸の蓄積はしなかったと考えられ、消化日数 20 日によっても混合比 1 : 1 程度では安定したメタンガスの生産が行われることが確認された。TS および VS は稲わらの混合によってコントロールよりも高くなったが、水処理や酵素処理によって粉碎のみで混合するよりも低くなる傾向を示しており、可溶化の効果が確認された。また上澄み液の特徴として溶解性 COD は、稲わら混合比の増加に伴い、高くなる傾向が見られたが、水処理や酵素処理によって粉碎のみよりも低くなる傾向を示し、コントロールとほぼ同程度となったことから、稲わらが酸生成菌に利用されやすい状態に加水分解されたと考えられた。アンモニア性窒素は、稲わらの混合および混合比の増加によって、低くなる傾向が見られていた。このことは木質を用いた他の研究²⁾によっても同じ傾向が見られており、C/N 比の高い稲わらの投入によって、炭素源が多くなったことから菌体の増殖量が増加し、窒素源の消費量が多くなったことによる現象と考えられた。このように混合比 1 : 0.5 程度では水処理や酵素処理によって、溶解性成分を蓄積させることなく、アンモニアの低減が可能である。

表 6 . 定常状態とみなされる平均消化成績 (消化日数 30 日)

投入量	コントロール	粉碎 (1 : 0.5)	水処理 (1 : 0.5)	酵素処理 (1 : 0.5)	酵素処理 (1 : 1)	酵素処理 (1 : 2)
pH (-)	7.40	7.31	7.24	7.16	7.03	6.98
TS (%)	1.75±0.15	2.35±0.10	1.97±0.21	1.96±0.24	2.42±0.18	2.75±0.32
TS除去率 (%)	47.7	53.1	60.7	60.8	64.3	73.3
VS (%)	0.93±0.10	1.36±0.06	1.14±0.11	1.13±0.12	1.51±0.12	1.82±0.21
VS除去率 (%)	64.0	65.8	71.4	71.5	71.9	77.8
全COD (g/L)	11.3±2.1	14.0±2.9	11.4±1.8	11.6±2.0	13.4±2.5	12.9±3.6
全COD除去率 (%)	60.5	66.2	75.0	73.6	76.0	83.6
溶解性COD (g/L)	0.60±0.07	0.73±0.08	0.69±0.10	0.69±0.07	0.84±0.09	1.17±0.10
アンモニア性窒素 (mg-N/L)	522±29	431±59	403±49	420±35	274±60	218±63
バイオガス生産量 (mL/day)	876±255	1333±161	1337±167	1416±165	1726±150	2413±219
メタン含有量 (%)	56.7	52.7	54.7	53.5	51.0	47.1
メタンガス生産量 (mL/day)	497±143	702±95	732±95	758±112	881±88	1136±145

表 7 . 定常状態とみなされる平均消化成績 (消化日数 20 日)

投入量	コントロール	粉碎 (1 : 0.5)	水処理 (1 : 0.5)	酵素処理 (1 : 0.5)	酵素処理 (1 : 1)
pH (-)	6.85	6.93	6.88	6.91	6.89
TS (%)	1.83±0.10	2.57±0.17	2.22±0.09	2.23±0.12	2.90±0.34
TS除去率 (%)	48.6	51.7	58.2	58.0	58.9
VS (%)	1.13±0.07	1.69±0.09	1.44±0.07	1.42±0.07	1.94±0.25
VS除去率 (%)	60.9	60.5	66.4	66.7	65.9
全COD (g/L)	13.1±2.2	13.7±2.1	14.2±1.6	12.9±1.8	13.1±1.1
全COD除去率 (%)	64.8	72.7	70.7	73.8	79.0
溶解性COD (g/L)	0.63±0.11	0.76±0.08	0.67±0.10	0.67±0.10	0.83±0.12
アンモニア性窒素 (mg-N/L)	490±54	355±44	276±48	304±43	230±30
バイオガス生産量 (mL/day)	999±81	1831±156	1847±160	1943±142	2423±165
メタン含有量 (%)	66.1	59.5	61.3	61.4	59.3
メタンガス生産量 (mL/day)	660±35	1089±93	1132±84	1193±78	1437±99

3.3.2 . COD 収支

図 7, 8 に消化日数 30, 20 日における COD 収支を示す。消化日数 30 日においては混合比 1 : 1 以上の系以外では回収率が 94%以上であったが、消化日数 20 日におけるコントロールでは原因は明確ではないが 85%程度と回収率は低くなった。稲わらの正味のメタン転換率を算出した結果、消化日数 30 日では、濃縮汚泥のメタン転換率が 62.4%であったのに対して、濃縮汚泥のメタン転換率が全てのリアクターで同等であり、酵素からのメタン転換率は 100%と仮定した場合、粉碎のみで 76.1%、水処理で 87.2%、酵素処理 (混合比 1 : 0.5) で 91.4%、酵素処理 (混合比 1 : 1) で 66.5%、酵素処理 (混合比 1 : 2) で 55.5%であった。また同

様に消化日数 20 日におけるメタン転換率を算出すると、コントロールでは 49.9%であったのに対し、粉碎のみでは 106.0%、水処理（混合比 1：0.5）で 116.6%、酵素処理（混合比 1：0.5）で 126.4%、酵素処理（混合比 1：1）で 91.0%となり、他の系におけるメタン転換率は見かけ上、混合比 1：1 以外では 100%を超えた。そこで、仮にコントロールのメタンガス発生量を高くすることで COD 回収率を 95%とした場合における稲わらの正味のメタン転換率を算出したところ、コントロールで 59.1%、粉碎のみで 75.9%、水処理（混合比 1：0.5）で 86.5%、酵素処理（混合比 1：0.5）で 96.4%、酵素処理（混合比 1：1）で 77.1%となり、どちらの消化日数においても混合比 1：0.5 における酵素処理系で 90%以上となった。また酵素処理は粉碎のみと比べて 15~20%、水処理と比べても 5~10%メタン転換率が向上することが明らかとなった。

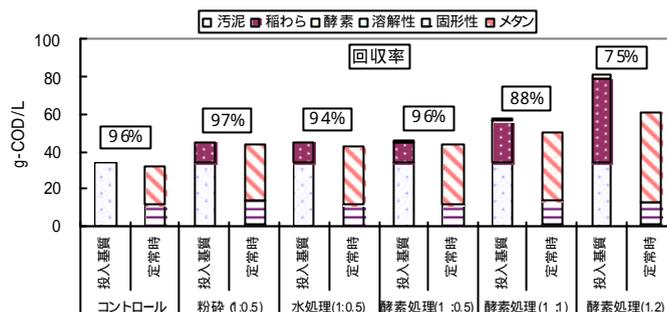


図 7. 消化日数 30 日における COD 収支

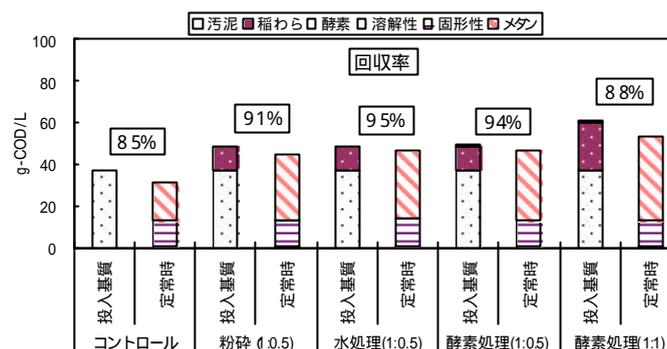


図 8. 消化日数 20 日における COD 収支

3.3.3. 粘度, 脱水性

表 8 に消化日数 30, 20 日における混合液の粘度および脱水汚泥の含水率を示す。混合液の粘度は、TS と同様に混合比の増加に伴って高くなる傾向が見られたが、混合比 1：0.5 程度ではコントロールと同程度であり、攪拌への影響は問題にならないと考えられる。一方、稲わらの混合および混合比の増加に伴い脱水汚泥の含水率は低下し、脱水性は向上する傾向が見られた。

表 8. 消化日数 30, 20 日における混合液の粘度および脱水汚泥の含水率

		コントロール	粉碎のみ	水処理 (1:0.5)	酵素処理(1:0.5)	酵素処理 (1:1)	酵素処理 (1:2)
混合液の粘度 (mPa·s)	消化日数30日	13.3	22.7	21.8	19.3	25.9	49.6
	消化日数20日	35.2	42.7	38.1	35.0	64.8	
脱水汚泥の含水率(%)	消化日数30日	81.1	78.8	78.7	78.9	76.3	74.0
	消化日数20日	85.5	83.0	81.4	82.4	80.2	

4. 結論

稲わらに各前処理を施し、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。

稲わらの効率的な酵素可溶化条件は、酵素濃度 5g/L、浸漬時間約 20 日であった。

粉碎よりも水処理、水処理よりも酵素処理によって稲わらの可溶化効果の向上が見られる。

酵素処理を併用した混合比 1:0.5 の条件において最も成績が良く、稲わらのメタン転換率は 90% 以上となり、また稲わらの混合によってアンモニア性窒素の低減や脱水性の向上が見られた。

【参考文献】

- 1) A. Lehtomaki, T.A. Viinikaine, O.M. Ronkainen, R. Alen and J.A. Rintala: 「Effect of pre-treatments on methane production potential of energy crops and crop residues」 Proceedings of the 10th World Congress on Anaerobic Digestion, p. 1016-1021(2004)
- 2) 越後崇、落修一、南山瑞彦、斉藤忍: 「蒸気加圧爆砕した草本系廃材と下水汚泥の混合メタン発酵」、第 39 回下水道研究発表会講演集、pp836-838(2002)