

# 中温無加水メタン発酵槽を用いた厨芥の処理特性評価

水圏土壌環境制御研究室 谷川大輔

指導教員 大橋晶良

## 1. はじめに

近年、生ゴミ等の食品廃棄物の減量化・再資源化が求められている。その手法の一つであるメタン発酵法は、減量化と同時にエネルギーの回収が可能である為、循環型社会向けの処理技術として注目を集めている。現在行われている生ゴミを対象としたメタン発酵法は、希釈水の添加及び発酵液の循環等により、生ゴミの流動性を高めた湿式法が主流となっている。しかしながら、湿式法では、処理後に大量の発酵液が発生するため、それらの処理が必要となる。これに対し、希釈水を添加しない無加水処理法では、処理後に発生する発酵液の減量化及び、装置全体の大きさを湿式法と比較してコンパクト化することが可能となり、コスト面での大きなメリットを有している。しかしながら、生ゴミを対象とした無加水処理法に関する知見は少ない。そこで、本研究では、生ゴミを対象とした無加水メタン発酵法の確立及び、無加水処理法の有用性の明確化を目的に実験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置及び運転条件

Fig.1 に本研究で用いた中温メタン発酵槽の概略図を示す。発酵槽は全容積 45 L、充填容積 15~20 L とし、37°Cの恒温室内に設置した。基質として生ゴミを用い、基質の供給は1日に1回、発酵槽上部から行い、同時に下部から発酵残渣汚泥の引き抜きを行った。基質として用いた生ゴミは、長岡技術科学大学の学生食堂から排出された残飯及び調理残渣をフードプロセッサにより破碎し、混合した物を用いた。破碎した混合生ゴミは、複数日分をまとめて調整した後、所定量に小分けしたものを冷凍保存し、1日供給量として必要な分を解凍して供給した。なお、生ゴミの調整は実験期間中、計4回行ったが、それぞれの成分組成は若干異なった。また、基質中の窒素濃度を調整する為に、一時的にシュレッター紙を生ゴミ中に混合した。Table 1 に各基質の組成及び供給期間を示す。( )内は、シュレッター紙混合時の値を示す。今回の実験で用いた生ゴミは、含水率が約80%である。総ケルダール性窒素濃度は5000~7000 mgN/kg-w.w.と高く、脂質の含有量も基質 COD 中の25~40%とやや高い傾向が見られた。

本実験では、供給基質や運転条件等により、運転

期間はPhase 1~Phase 5に分けられる。Phase 1、5では生ゴミを単独基質として用いた。これに対し、Phase 3は基質中の窒素濃度を調整するため、シュレッター紙を混合した(重量比で生ゴミ:紙=5:1及び9:1)。Phase 2及び4に関しては、それぞれリアクター内に蓄積したアンモニア及びVFAによる阻害からの回復期間とした。また、Phase 4以降の期間では、アンモニア阻害対策として、0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を500 mLのメスシリンダーに充填したアンモニア吸収塔の設置を行った。約1年間の連続運転を行い、その際希釈水の添加やpH調整等は行わなかった。

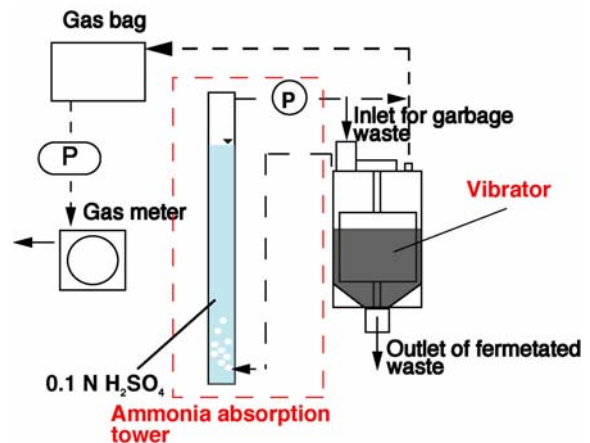


Fig.1 Schematic diagram of mesophilic methane fermentation reactor.

Table 1. Representative characteristics of garbage waste as a substrate.

	Units	Garbage (mixed with paper, mixing ratio; Garbage : paper = 5 : 1, 9 : 1)			
		1st	2nd	3rd	4th
Phase	(-)	1	1~3	3~5	5
TS	(%)	22.0	16.0 (29.3)	21.0 (33.5, 28.5)	24.4
VS	(%)	21.3	15.3 (27.6)	20.2 (31.7, 27.1)	23.3
Total CODcr	(gCOD·kg <sup>-1</sup> ·w.w.)	278	215 (336)	285 (424, 368)	333
Soluble CODcr	(gCOD·kg <sup>-1</sup> ·w.w.)	73.6	83.2 (71.7)	104 (89.0, 95.0)	108
TKN	(mgN·kg <sup>-1</sup> ·w.w.)	6950	4710 (3930)	5030 (4190, 4520)	7300
C/N ratio	(-)	19.0	17.0	-	15.2
COD component					
Carbohydrate	(% - COD)	54.1	57.4	52.7	37.8
Protein	(% - COD)	13.8	17.6	16.7	19.5
Lipid	(% - COD)	32.1	25.1	30.6	42.7

## 2.2 回分試験

シュレッター紙の添加を開始した Phase 3 において、リアクター内にプロピオン酸の蓄積が確認された為、その原因解明を目的として回分試験を行った。供試植種源として Phase 5 のリアクター保持汚泥（運転時 COD 容積負荷  $2.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ）を用い、基質として生ゴミ（3rd）、シュレッター紙のみ、及び生ゴミと紙の混合系（重量比で生ゴミ：紙 = 5:1）の基質成分の異なる 3 条件を対象に行った。Table 2 に各実験条件を示す。720 mL のセラムバイアルに、植種源を 400 mL ずつ分注し、気相部は窒素ガスで完全に置換した後、 $37^\circ\text{C}$  の恒温室中に静置した。その後、生成ガス量、ガス濃度、VFA 及び pH の経時変化を測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 生ゴミ処理性能

Fig.2 に、中温メタン発酵槽の処理特性を示す。Fig.2 上部の数字 (1st, 2nd, 3rd, 4th) はそれぞれ、その期間に用いた生ゴミの種類を示す (Table 1)。段階的に COD 容積負荷を上昇させながら運転を行ったところ、phase 1 では最大許容負荷  $8.7 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  に達した (Fig.2 (a))。しかしながら、その後ガス生成量が低下し、処理の悪化が確認された。この時、発酵槽内のトータルアンモニアは  $3500 \text{ mgN/kg-w.w.}$ 、フリーアンモニアは  $1000 \text{ mgN/kg-w.w.}$  と、メタン生成に対して阻害を与えるレベルであることが確認された (Fig.2 (d))。

そこで、phase 3 では基質中の窒素濃度を低減する為にシュレッター紙を生ゴミに混合した（重量比で生ゴミ：紙 = 5:1）。その結果、トータルアンモニア及びフリーアンモニア濃度の発生を低減することが可能となり、最大許容負荷  $11 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  に達した (Fig.2 (a))。この時、発酵槽内でプロピオン酸の急激な蓄積が確認された (Fig.2 (c)) 為、運転 145 日目から一時的に基質の供給を停止したところ、その後もプロピオン酸の生成が確認された。この原因として、基質中のシュレッター紙の分解が生ゴミと比較して遅い為、徐々に発酵槽内に蓄積し、その分解に起因して VFA の蓄積が急激に発生したことが考えられる。事実、未分解の紙片が発酵槽内に散見された。それ以降もプロピオン酸の分解は確認されなかった為、運転 161 日目から生ゴミと紙の混合比を 9:1 に変更し、COD 容積負荷  $5.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  に低下させた条件で基質の供給を再開した。その後

Table 2. Vial experimental conditions for the effect of the substrate composition on accumulation of propionate.

Vial series	Substrate conc. (gCOD/L)	Input COD (gCOD)	Final conc. (mgCOD/L)
Garbage-3rd	285	2.5 [7.5]	6300 [18900]
Paper	1118		
Garbage & paper	424		

※ Substrates were added 4 times into the vials. [ ]

means the substrate concentration when adding to the 4<sup>th</sup> time.

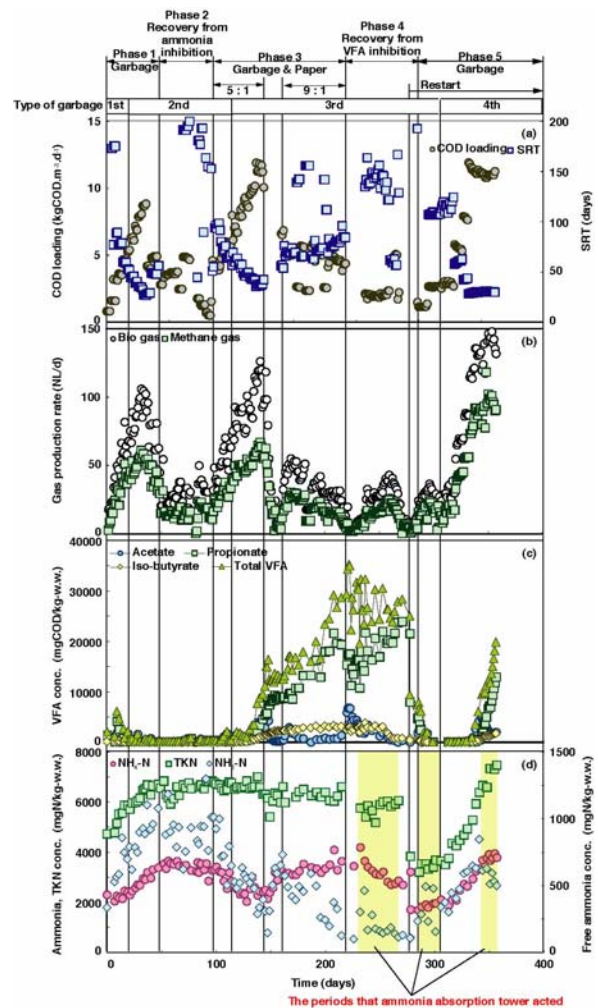


Fig.2 Time course of (a) COD loading, SRT, (b) Gas production rate, (c) VFA concentration, and (d) nitrogen concentration.

もプロピオン酸の蓄積は続き、ガス生成量及び pH が徐々に低下した。運転 220 日目には pH が 5.75 となり、酸敗が確認された。しかしながら、その直前においても非常に高濃度の VFA が蓄積していたにも関わらず、発酵槽内の pH を 7 以上に維持出来ていた。その理由として、phase 1 では阻害物質となったアンモニアが、phase 3 ではバッファー効果をもたらしたことが考えられた。

発酵槽内に高濃度に蓄積した VFA 及びアンモニアを除去する為、運転 278 日目に発酵槽汚泥を遠心分離し、液分を捨て、中温のグラニューール汚泥及び下水消化汚泥を混合して再植種し、生ゴミを単独の供給基質としてリスタートした (phase 5)。その結果、phase 1 と同レベルのアンモニア濃度にも関わらず、最大許容負荷  $11 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  に達し、その後も継続して安定したガスの生成が確認された (Fig.2 (a), (b), (d))。この理由としては、phase 5 では phase 1 と比較して pH が 0.2~0.3 程度低い為、フリーアンモニア濃度が低くなっていたことが考えられる。従って、メタン発酵においては、トータルアンモニアよりもフリーアンモニア、あるいは pH の影響の方が大きいことが示唆された。また、運転後期には phase 3 と同様に、プロピオン酸の急激な蓄積が確認されたが (Fig.2 (c))、基質の供給を停止した場合は速やかに分解することが確認された為、過負荷によるプロピオン酸の蓄積であると考えられた。

次に、アンモニア吸収塔設置期間のアンモニアの挙動に注目すると、アンモニアの蓄積を回避出来ていることが確認された (Fig.2 (d))。この理由として、リアクター内の pH が 8.0 以上と高い為、アンモニアの一部が気相中にガス態として存在しており、それらがアンモニア吸収塔によって直ちに除去されていたことが考えられる。従って、無加水メタン発酵法におけるアンモニア阻害対策として、アンモニア吸収塔の有効性が期待された。

本実験では全運転期間において、生ゴミの種類を切り替えたことによる処理の悪化は確認されなかった為、今回用いた範囲であれば、生ゴミの組成による処理への影響は少ないことが確認された。

### 3.2 回分試験

Fig.3 に各バイアルにおける (a) メタン生成量、及び (b) プロピオン酸濃度の経時変化を示す。生ゴミ系は、早期にメタン、及びプロピオン酸の生成が確認されたのに対し、紙系では基質供給後 4 日間は、

コントロール系とほぼ同程度のメタン生成量となり、有機酸の生成も見られなかった。この理由としては、供試植種源として用いた発酵槽汚泥は、生ゴミを単独基質として供給していた為、紙 (セルロース成分) を分解する菌が非常に少なかったことが考えられる。そこで、紙を添加した 2 系列に関しては、実験開始 9 日後、14 日後及び 20 日後に基質の再供給を行った。9 日後、14 日後の基質供給後においても、プロピオン酸の蓄積はどの両系列からも観察されなかった為、20 日後に、これまで添加した基質濃度の 3 倍となるように基質を供給した。その結果、紙系から著しいプロピオン酸の生成が確認された。また、生ゴミと紙の混合系においても、プロピオン酸の生成は早期に見られたが、分解に時間を要する現象が見受けられた。この原因として、紙からのプロピオン酸の生成は、基質供給の 3 日後から急速に起こっている為、生ゴミから生成されたプロピオン酸の分解開始と同時に紙からのプロピオン酸の生成が開始されてしまい、見掛け上、プロピオン酸分解速度が低下したように見えたと考えられた。これらの結果から、phase 3 におけるプロピオン酸の蓄積は、発酵槽内に蓄積した紙からプロピオン酸の生成が急激に始まり、プロピオン酸の生成と分解のバランスが崩れた為に引き起こされたものであると考察された。従って、紙の添加による窒素濃度調整は、有効な手段ではないことが示唆された。

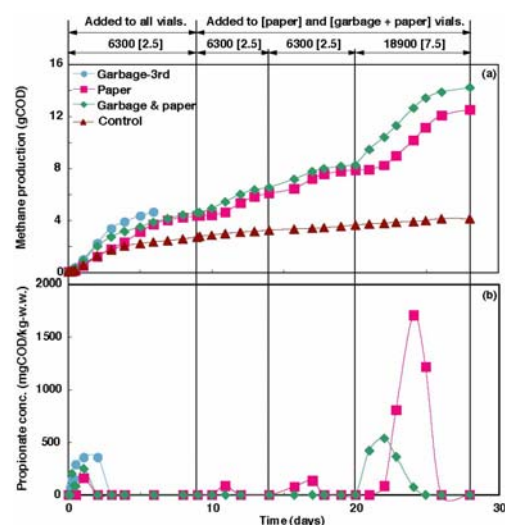


Fig.3 Time course of (a) methane production and (b) propionate concentration in each vial series.

### 3.3 メタン生成活性に与えるアンモニア濃度の影響

Fig.4 にリアクター連続運転におけるメタン生成活性に与えるアンモニア濃度の影響を示す。ここでの活性は、リアクター連続運転データのメタン生成速度、及び VS 濃度を用いて算出したものである。その結果、アンモニア濃度の上昇に伴い、メタン生成活性が低下していく傾向が見られた。生ゴミ単独処理時におけるリアクター保持汚泥の VS 濃度は 4 % 程度であった為、アンモニア濃度が 3700 mgN/kg-w.w.以下の範囲であれば、COD 容積負荷  $10 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  程度の処理ポテンシャルは有していることが確認された。また、連続運転時において、アンモニア吸収塔の設置によりアンモニア濃度は 4000 mgN/kg-w.w.以下に維持出来ていたことから、アンモニア吸収塔設置条件下では、中温発酵でありながら高温湿式メタン発酵法と同程度の処理性能である COD 容積負荷  $10 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  を達成可能であることが示唆された。

### 3.4 アンモニアシミュレーション

Fig.5 に低アンモニア濃度である下水消化汚泥 (TKN 濃度 2000 mgN/kg-w.w.、アンモニア濃度 1100 mgN/kg-w.w.) を用いてリアクターの連続運転を行った場合の、アンモニア吸収塔設置時、及び非設置時のリアクター内アンモニア濃度の経日変化のシミュレーション結果を示す。シミュレーションの条件として、供給基質の全 COD 濃度、及び TKN 濃度はそれぞれ  $240 \text{ gCOD/kg-w.w.}$ 、 $6000 \text{ mgN/kg-w.w.}$  とし、供給窒素分の 70 % がアンモニアに転換、供給基質 COD の 100 % がメタンガスに転換、バイオガス中のメタン濃度は 60 %、アンモニア吸収塔へのガス循環流量は発生バイオガス量の 15 倍、リアクター内 pH は 8.2 と設定した。連続運転では、COD 容積負荷を  $2.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  から 2 週間単位で  $2.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  ずつ  $10 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  まで上昇させ、1 年間運転したと仮定した。その結果、アンモニア吸収塔非設置時では  $5500 \text{ mgN/kg-w.w.}$  まで蓄積するアンモニアが、アンモニア吸収塔の設置によって  $3300 \text{ mgN/kg-w.w.}$  程度に維持した連続運転が可能であることが示された。3.3 節より、アンモニア濃度  $3700 \text{ mgN/kg-w.w.}$  以下であれば、COD 容積負荷  $10 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  での運転が可能であることから、アンモニア吸収塔設置により、低アンモニア濃度の状態からリアクターのスタートアップを行った場合において、アンモニアの蓄積を一定レベルに抑えた高負荷運転が可能であ

ることが示唆された。

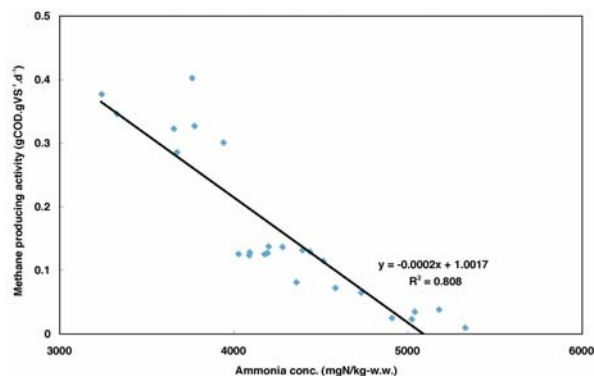


Fig.4 Effect of ammonia concentration on methane producing activity of reactor.

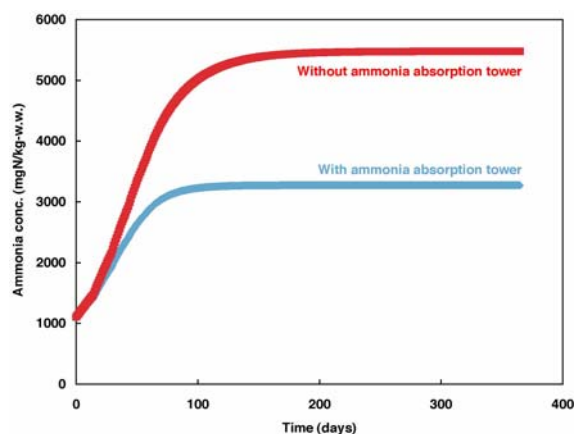


Fig.5 Time course of ammonia concentration by ammonia simulation.

## 4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 生ゴミ単独の処理では、処理に対するアンモニア濃度及び pH の影響が大きい為、これらのパラメーターを制御する技術が重要であることが分かった。
- (2) 紙の添加は基質の窒素濃度調整には有効であるが、プロピオン酸の発生源となりうる為、あまり有効な手段ではないことが分かった。
- (3) アンモニア吸収塔の設置により、アンモニア蓄積阻害を回避した無加水メタン発酵法の実現可能性が示唆された。