

# 高温無加水メタン発酵とアンモニア除去を 組み合わせた新規生ごみ処理システムの開発

水圏土壌環境制御研究室 賀澤拓也  
指導教員 山口隆司

## 1. 研究背景

現在、生ごみの大部分は有用なバイオマス資源であるにもかかわらず、焼却処分されている。メタン発酵は生ごみからバイオガスを生産する資源循環型の次世代エネルギー生産システムとして注目されている。中でも無加水メタン発酵法は希釈水を必要とせず、発酵廃液の大幅な減容化、及びその処分コストの削減を可能とする。

一方、無加水条件では代謝としてメタン発酵の阻害物質も高濃度で存在する。特に、タンパク質由来のアンモニアが高濃度に発酵槽内で生成・蓄積し、メタン発酵を阻害する。回避策として既往のアンモニア除去技術はあるものの、pH調整や発酵槽の多相化が必須で、アンモニア除去のコスト削減、及び効率化が求められている。

そこで、本研究ではpH無制御、単一発酵槽で高温メタン発酵とアンモニア除去を同時に行なう、メタン発酵システムを開発し、連続運転時の処理性能を評価した。本リアクターの技術が確立されれば単純なシステム構成で高い有機物・窒素濃度の基質に対応可能となる。本研究ではアンモニア除去性能の評価(第4章)、および栄養塩添加による処理性能の回復、最大許容負荷の検証(第5章)を行った。

## 2. 実験方法

Fig. 1に第4章で用いたメタン発酵システムの概略図を示す。発酵槽は反応容積7.5Lのガス攪拌型CSTR、温度は55°Cに制御した。実験開始24日目からNH<sub>3</sub>除去塔(1N硫酸溶液)をガス攪拌ラインに設置し、発酵槽で気化したNH<sub>3</sub>の除去を行なった。さらにNH<sub>3</sub>除去後のバイオガスを発酵槽下部より循環し、NH<sub>3</sub>の気液平衡を促進することで発酵汚泥内のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度の低減を試みた。

第4章ではNH<sub>3</sub>除去塔設置前の実験開始0~24日目をPhase 1、除去塔設置後の25~48日目をPhase 2とし、それぞれ滞留時間75日、OLR 3.8 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayで運転した。滞留時間短縮後の49~65日目をPhase 3とし、HRT 50日、OLR 5.8 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayで運転した。実験期間中、循環ガス流量は2 L/minで一定とした。

Table 1に実験に用いた生ごみ組成を示す。本大学食堂から排出された生ごみをフードミキサーでペースト状に粉碎した後、セミバッチ方式で1日1回発酵槽へ投入した。植種汚泥には高温UASBグラニューク汚泥及び中温下水消化汚泥を用いた。

また、第5章では、硫化物、及び硫化水素によるメタン発酵阻害対策として塩化第一鉄、塩化ニッケル、塩化コバルトの混合栄養塩をそれぞれ1000 mg/L、100 mg/L、100 mg/L(82日目)となるように生ごみに混合した後、投入した。

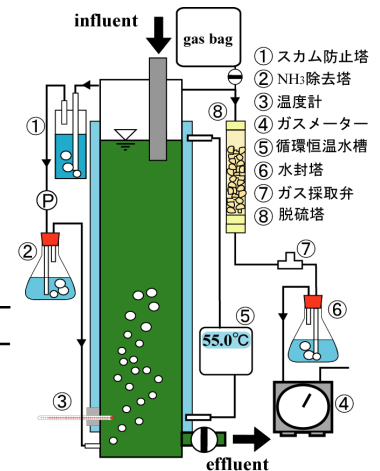


Fig. 1 メタン発酵システムの概略図

Table 1 生ごみ組成

測定項目	
pH	4.68
TS (%)	21.5
VS (%)	20.2
T-CODcr (g/kg-w.w.)	285
S-CODcr (g/kg-w.w.)	94
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/kg-w.w.)	300
TKN (mg/kg-w.w.)	6600

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 スタートアップとアンモニア除去性能の評価(第4章)

Fig. 2にメタン発酵汚泥のVFA, pH, TKN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, の経日変化を示す。Phase 1では槽内のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度が上昇し、TKNのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N転換率からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度は高温メタン発酵の阻害濃度(2500 mg/kg-w.w.)に達すると予測された。またVFAの減少(1000 mgCOD/kg-w.w.以下)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの蓄積と共にpHが7.8程度まで上昇し、NH<sub>3</sub>除去条件が整ったと判断した。そのため、Phase 2からNH<sub>3</sub>除去塔を設置して、発酵汚泥からのNH<sub>3</sub>除去を図った。その結果、NH<sub>3</sub>の除去に成功し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの蓄積は停止した。実験期間を通してNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度は1800 mgN/kg-w.w.程度で終始維持され、高温メタン発酵の阻害濃度以下であった。

除去塔に吸収されたNH<sub>3</sub>とTKNの差し引きから算出したガス化NH<sub>3</sub>がほぼ同

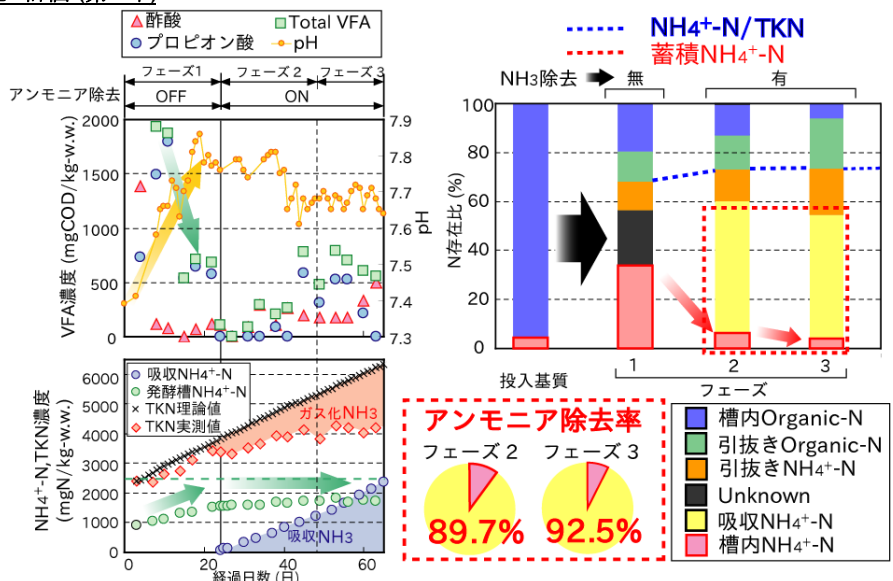


Fig. 2 VFA, pH, TKN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの経日変化

Fig. 3 投入TKNに対するN収支とアンモニア除去率

量であることから、槽内でガス化したNH<sub>3</sub>の定量が可能であった。Fig. 3 に定量したNH<sub>3</sub>から算出した投入TKNに対するN収支を示す。Phase 2, Phase 3 では槽内で生成されたNH<sub>3</sub>の大部分はNH<sub>3</sub>除去塔に吸収されており、特にPhase 3 では槽内に蓄積したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの91.4%を除去できた。NH<sub>3</sub>除去塔設置後、メタン発酵槽のpHは無制御にもかかわらず7.5~8.0 で終始維持された。よって本メタン発酵槽は単槽でメタン発酵至適pHを維持しつつ、有効的なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N除去を達成できた。

### 3.2 栄養塩添加と最大許容負荷の検証 (第5章)

Fig. 4 に有機物容積負荷 (OLR), バイオガス生成速度, メタン生成速度, 及びpH, VFA濃度の経日変化を示す。滞留時間の短縮, OLRの上昇に伴いバイオガス生成速度は増大した。栄養塩を添加した再スタートアップにより, 滞留時間30日, OLR 9.6 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayを達成した。しかしながら, 停電による温度低下, 攪拌及びアンモニア除去の停止 (63日目) によりバイオガス生成速度は一時的に低下した。その後空気混入 (79日目) によりバイオガス生成速度は大幅に減少した。後空気混入後, 定常状態であったガス生成速度まで回復するのに約50日を要した。また, Ni, Coの供給を停止すると処理性能は低下し, 再び供給することでプロピオン酸分解活性が上昇し, バイオガス生成速度が増大した。したがって, 硫化物の存在下ではNi, Coのバイオアベイラビリティが低下し, 微量元素としての微生物要求量以上の供給が必要であることが示唆された。

滞留時間30日におけるバイオガス生成速度は最大4.9 NL/L/day, 単位基質当たりのバイオガス生成量は平均141 m<sup>3</sup>/t-sub.を発揮した。メタン濃度は平均60%で安定したメタン生成速度を維持した。

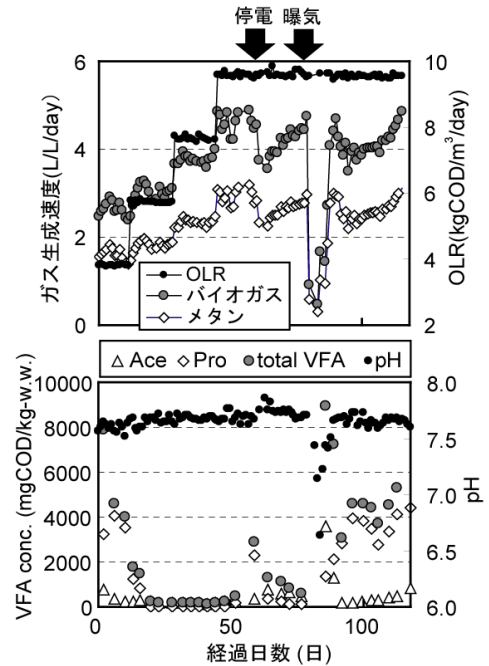


Fig. 4 OLR, バイオガス生成速度, メタン生成速度, pH, VFA 濃度の経日変化

### 3.3 滞留時間と各パラメーターの相関 (第5章)

Fig. 3 にガス生成量, TS, VS, COD分解率, 及び減容化率と滞留時間の相関を示す。全パラメーターの値は滞留時間短縮に伴い減少する傾向にあった。単位基質当たりのバイオガス生成量は滞留時間75日において201 m<sup>3</sup>/t-sub.から滞留時間

30日においては141 m<sup>3</sup>/t-sub.まで減少している。よって滞留時間短縮に伴い, リアクター容積当たりのバイオガス生成速度は上昇する一方, 基質のバイオガス転換率が低下しており, 高速処理と転換率はトレードオフの関係にあることが示唆された。

また, 減容化率については無加水条件でメタン発酵を行なうことにより, 本実験では投入時の60~80%に発酵廃液を減容化可能であった。

Table 2 滞留時間と各パラメーターの相関

HRT (days)	30	37.5	50	75
ガス生成量 (Nm <sup>3</sup> /t-sub.)	141	153	162	201
TS分解率 (%)	73.3	73.4	73.7	87.9
VS分解率 (%)	76.6	76.6	79.7	91.3
COD除去率 (%)	73.6	68.4	76.2	95.3
減容化率 (%)	22.5	22.2	26.2	40.5

### 3.4 基質投入間24時間におけるプロファイリング試験 (第5章)

Fig. 5 に滞留時間30日における原料投入後のVFA濃度, pH, ガス濃度の挙動を示す。槽内VFA濃度は原料投入直後2~4時間で最大値となり酢酸, 及びプロピオン酸がその大半を占めた。VFA濃度の上昇により, pHの低下が見られ, pHに依存するアンモニア除去速度は基質投入直前が最も早いことが示唆された。また, 酢酸濃度はバッチ前半で収束するのに対し, プロピオン酸の分解はバッチ後半で進行する傾向にあり, プロピオン酸分解が律速になる可能性が示唆された。

水素濃度は加水分解や酸生成の進行により, 基質投入直後に上昇した。水素濃度を低く抑制することはプロピオン酸分解過程において非常に重要な要素である。プロピオン酸に関する自由エネルギーの変化量は他のVFAと比較して相対的に小さく, 水素分圧を0.01%以下に抑制しなければプロピオン酸分解は進行しない。そのため, 水素分圧が高い基質投入前半より, 後半でプロピオン酸分解が進行しやすい傾向を示したと考えられる。

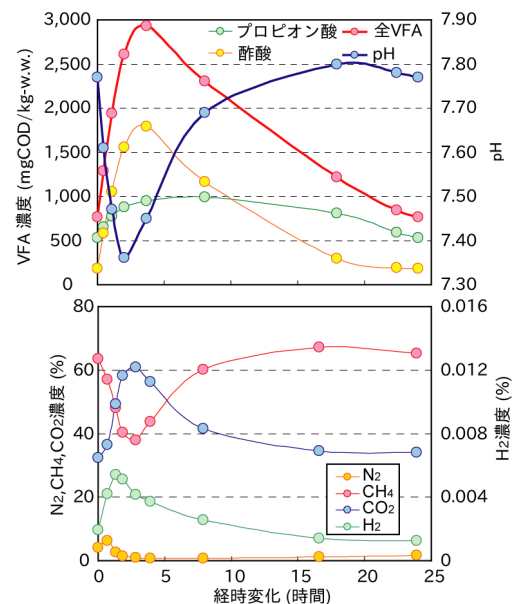


Fig. 5 滞留時間と各パラメーターの相関

## 4. 結論

- 1) メタン発酵システムはメタン発酵至適pHを維持しつつ, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度は1800 mg/kg-w.w.程度で終始維持され, 高温メタン発酵の阻害濃度以下を維持し, 有効的なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N除去性能を発揮した。
- 2) 滞留時間30日, 有機物容積負荷9.6 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayにおいて平均141 m<sup>3</sup>/t-sub.のバイオガス生成を達成した。
- 3) 原料投入後の24時間プロファイリングの結果, 酢酸濃度は前半で収束するのと比較し, プロピオン酸の分解は後半で進行する傾向

にあり、プロピオン酸分解が律速になる可能性が示唆された。