

難生分解性有機廃棄物のメタン発酵

Methane Fermentation of Recalcitrant Organic Wastes

後 藤 雅 史 多田羅 昌 浩 山澤 哲
東 郷 芳 孝¹⁾ 後 藤 章²⁾

要 約

筆者らは、高温メタン発酵システム（メタクレス）を有効に適用できる廃棄物種の拡大を目指している。しかし、廃棄物の種類、性状によっては、通常の前処理とメタン発酵法では十分に対処できない場合もある。そこで、異なった装置、手法を用いた有機廃棄物のメタン発酵性試験を実施し、各種の有機廃棄物の発酵性を評価している。特に、メタン発酵性の低い廃棄物については、温度・圧力等による物理的な前処理や酸・アルカリ等による化学的な前処理法の適用を検討し、発酵性の向上が可能であることを示した。また、通常の方法では処理が困難な廃棄物についても、バイオリアクタの運転・管理を適切に実施することで処理効率を向上することができる場合があった。本報では、これらの知見をまとめ、解決すべき今後の課題について報告する。

目 次

- I. はじめに
- II. 難生分解性有機廃棄物
- III. メタン発酵性試験
- IV. 今後の課題

I. はじめに

年間、約4億6千万トン発生する廃棄物（一般廃棄物および産業廃棄物）の60%以上を占める生物系廃棄物の処理、処分には問題も多い。これらの生物系廃棄物の多くは、一般に含水率が高くかつ腐敗性である。したがって、安定化、減量・減容処理が不可欠であるが、含水率が高いため焼却処理に適さない場合も多い。

一方、これらの生物系廃棄物はまさに多種多様であり、その生分解性も大きく異なっている。鹿島が開発・商品化をおこなった高温固定床型嫌気発酵システム（商品名：メタクレス）の場合、生ゴミや食品廃棄物を高効率に分解・バイオガス化することが可能であり、実規模施設の設置実績も増加してきている。しかし、いわゆる難生分解性有機廃棄物については、分解率（ガス化率）が低い場合もある。メタクレス技術を有効に適用できる廃棄物の種類を増やすことが、今後のメタクレスの普及を拡大するためにも不可欠であり、筆者らは、これらの難生分解性有機廃棄物に対してさらに効率の高いメタン発酵技術を構築することを目指して研究開発を続けている。

II. 難生分解性有機廃棄物

これまでも報告してきたように、メタクレスは、事業系生ゴミ

に対しては極めて高いガス化率を実現している^{1,2,3)}。実規模プラントの運転実績によれば、プラスチックや金属類、ビニールなどの異物を除去し、適切な前処理を施した高濃度の生ゴミスラリーの場合、バイオリアクタに投入した有機物の80~85%程度をバイオガスとして回収することが可能である。

一方、年間発生量（湿ベース）が1億トン^{4,5)}に近い畜産廃棄物や有機汚泥（余剰汚泥）は、微生物が利用し難い構造の有機物を多量に含んでおり、生ゴミなどと同じ方法ではガス化率を望ましいレベルに維持することが困難な場合がある。本稿において難生分解性有機廃棄物とは、これらの廃棄物や植物廃棄物のように、主に生物系の廃棄物であって、容易には微生物反応によって分解されないものを指し、一般的なプラスチックなどは含まない。

III. メタン発酵性試験

筆者らは、これまでも多岐にわたる有機廃棄物のメタン発酵性の検討を実施してきた。蓄積データの少ない廃棄物のメタン発酵性検討に最も重要なことは、実際に微生物がどの程度まで投入された有機物をガス化することができるか評価することである。そのために、様々なスケールの試験装置を用いて、基礎的なデータ収集を実施する必要がある。数リットル規模のベンチスケール試験から数m³規模の実証試験まで、様々なスケールで試験を実施してきたが、現在は、ベンチスケールと小型パイロットスケールにおける試験を主に実施している。なお、過去に実施した実証試験例としては、焼酎蒸留粕実証試験装置³⁾や生ゴミ実証試験装置²⁾などがある。

1. ベンチスケール試験

(1) 試験装置

1) 環境本部（兼）

2) 宇都宮大学農学部

キーワード：高温メタン発酵，メタクレス，ガス化率，
難生分解性有機廃棄物，試験装置

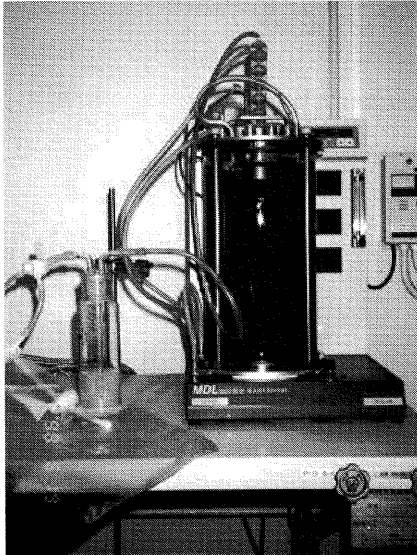


Photo 1 Bench-scale Jar Fermenter (10L)

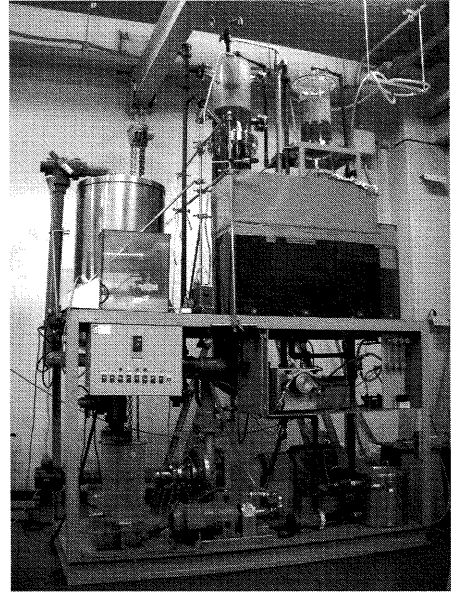


Photo 3 Bench-scale METAKLES (30L)

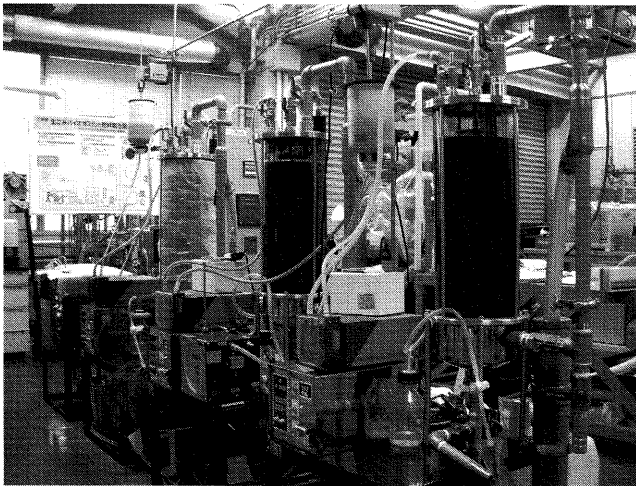


Photo 2 Bench-scale Continuous Column Reactors (10L)

様々な有機廃棄物のメタン発酵試験は、容量3~10Lの小型反応器（ジャーファーマンタ）によるバッチ試験、容量3~10L程度の連続式反応器、容量約30Lの小型メタクレス実験機などを用いて行う（Photo 1, 2, 3）。メタン発酵の試験を実施するためには、有用な微生物源となる植種を用いる必要がある。そのため、多様な有機物に有効であり、かつ、できるだけ平均的な結果を得ることができるように、常に大量のメタン発酵微生物（汚泥）を、事業系生ゴミを与えて継代培養している。試験にはこの汚泥を植種して用いる。

メタン発酵性は、また、有機物濃度にも依存する。バッチ試験の場合、初期濃度が一つの重要な設定項目であるが、通常、重クロム酸法による有機物濃度として5~15kg-CODcr/m³-反応器程度の初期負荷条件を設定する。

概括的な有機物含有量の指標としては、上に述べたように重クロム酸法による化学的酸素要求量（CODcr）が挙げられるが、同時に生化学的酸素要求量（BOD₅）も測定する場合が多い。後者は、好気的な微生物によって5日間に分解される有機物量を表す指標であり、対象となる廃棄物のBOD₅/CODcr比を見ることによって、その生分

解性のある程度推し量ることが可能である。すなわち、この比が1に近ければ、全有機物に占める生分解性の高い有機物の割合が高いことを示し、メタン発酵性も高いと予測される。本稿に言う難生分解性有機廃棄物は、BOD₅/CODcr比の低いものが多い。

一方、BOD₅/CODcr比が高くてもメタン発酵性が良くない場合もある。メタン発酵性試験結果が同じように低い廃棄物であっても、生分解性が低い廃棄物である場合のほか、窒素、リンなどの必須栄養素が不足していることに起因している場合がある。また、高濃度のアンモニア態窒素などによる阻害が生じる場合もある。

一般に、有機物濃度と窒素、リンの含有量比は、メタクレスのように高負荷型のメタン発酵法の場合、CODcr:N:P=350:7:1程度以上の窒素（N）やリン（P）が必要であるとされている⁶⁾。しかし、実際の有機性工場廃棄物の例では、BOD₅/CODcr比が約0.5であるが、CODcr:N:P比が7,400:80:1と極端に窒素およびリンが不足しており、その廃棄物単独のメタン発酵処理は困難であると推定されるものもある。

（2）試験データ

Fig. 1およびTable 1に、代表的な難生分解性有機廃棄物である排水処理余剰汚泥のベンチスケール試験データについて、実際に発生したバイオガス量とT-CODcr（全CODcr）含有量に基づいて算出した理論バイオガス発生量⁶⁾の比（ガス化率）を示す。また、比較のため、Table 1には生ゴミのデータも併せて記した。なお、汚泥bは通常の廃水処理余剰汚泥を更に十分にオゾン処理したもので、多くの有機物はすでにオゾン酸化されていると予想されるものである。

余剰汚泥の分析データによるとCODcr:N:P比は360:23:10（余剰汚泥a）~300:13:10（余剰汚泥b）程度であり、窒素やリンの不足は問題にならない。しかし、BOD₅/CODcr比は、0.10（余剰汚泥a）~0.17（余剰汚泥b）程度であり、生ゴミ（同比は、約0.7~0.9以上）に比べるとメタン発酵性が低い。即ち、これらの余剰汚泥は難生分解性有機廃棄物であると推定される。

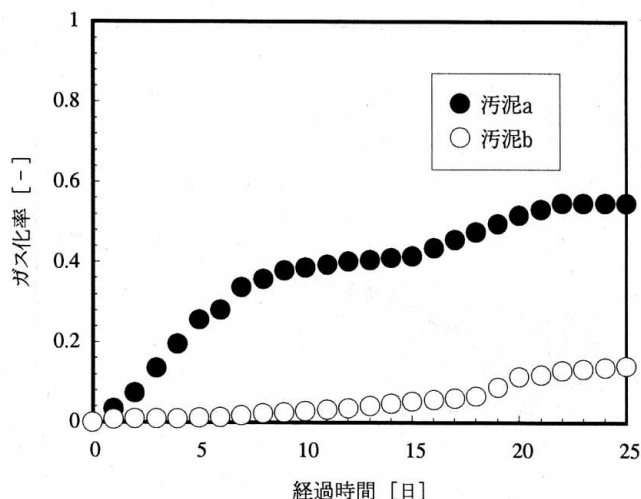


Fig. 1 Biogasification Efficiencies
(Excess Sludge)

Table 1 Biogasification Efficiencies

試料	容積負荷 kg-CODcr/m ³	ガス化率 %	備考
汚泥a	3.0	54.8	連続試験
汚泥b	9.3	14.5	バッチ試験
生ごみ1	15.0	79.2	実設備
生ごみ2	18.8	89.9	実証試験

有機物濃度など個々の廃棄物の性状は大きく異なるのが普通である。汚泥aおよび汚泥bについて、実際に発生したバイオガス量とT-CODcr(全CODcr)含有量に基づいて算出した理論バイオガス量の比(ガス化率)の経時変化を比較すると(Fig. 1),すでにオゾン処理されている汚泥bは実験期間を通じて極めて低いガス化率で推移しており、約4週間を経た後でも通常の余剰汚泥である汚泥aのガス化率の1/3以下であった。しかし、Table 1に明らかとなり、汚泥aのガス化率も生ゴミなどに比べると低い値である。

(3) 発酵性改善の検討

難生分解性有機物である余剰汚泥や植物体のメタン発酵性改善には、いくつかの方法が考えられる。生分解性の低い有機物を酸やアルカリなどによって化学的に変化させる方法や、熱や圧力などの物理的な手法によって有機成分の構造を変化させる方法などである。これらは、いずれも、分子量が大きくまた構造が複雑な有機物を改変あるいは低分子化しようとするものである。例えば、余剰汚泥や植物体の場合、比較的強固な細胞壁が残っており細胞内の有機物をいわば保護していると考えられるが、この細胞壁構造を壊して内部の有機物を外部に流出させることによってメタン発酵性の改善が期待できる。

Fig. 2に、化学処理による余剰汚泥の固形分(SS)可溶化効果例を示す。実験は、余剰汚泥に水酸化ナトリウム(NaOH)を設定初期濃度まで添加し、70℃で可溶化をおこなったものである。Fig. 2に明らかとなり、NaOHを0.05N以上加えることにより汚泥の可溶化が促進された。アルカリによるタンパクの可溶化は知られているが、同様に酸処理による有機物の改変も効果が見られた。しかし、メタ

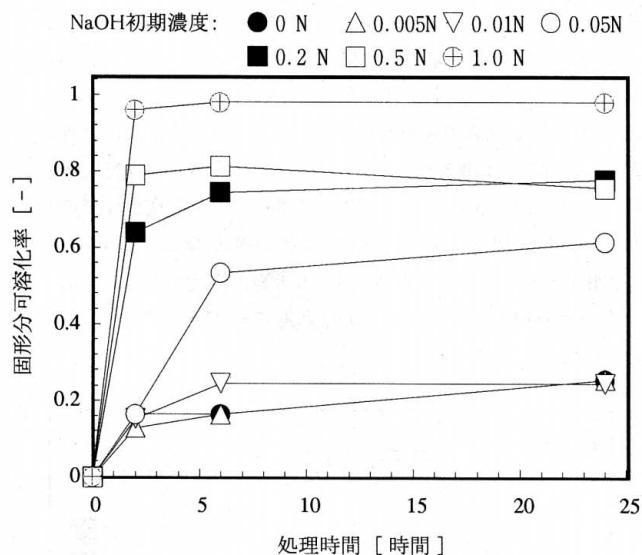


Fig. 2 Liquefaction of Excess Sludge by NaOH
Treatment at Different Initial Concentrations
(@70℃)

ン発酵の前処理として考えた場合、メタン菌の活動に適した環境条件を維持するためには、添加した酸あるいはアルカリを中和する必要がある、中和することで塩濃度が高くなり、メタン発酵を阻害するなど、実用化のためにはさらに解決すべき課題が残っている。

物理的な処理方法によるメタン発酵性改善例として、余剰汚泥の爆砕処理試験結果を示す。試験は、Photo 4に示す加熱・加圧処理装置を用いて実施した。なお、爆砕処理とは、余剰汚泥など含水率の高い廃棄物を1気圧程度(密閉系で約120℃)の加熱・加圧状態から急激に大気開放することによって内部水を突沸させ、比較的穏やかな条件における物理処理(緩やかな爆砕処理)を実現するものである。本方法は、強固な高分子成分であるリグニンによって堅牢

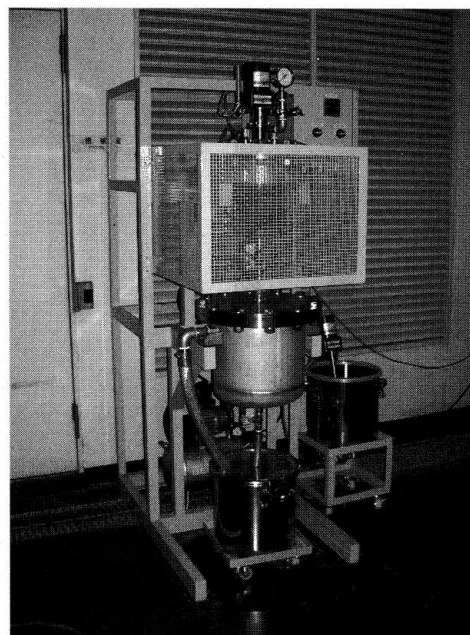


Photo 4 Heating/Pressure-Reduction Liquefier

な構造を持つ植物体に対しても、フィブリルなどの繊維状構造や、さらには細胞壁を壊す効果が期待できるので、様々な難生分解性有機物に対しても効果があるものと予想される。

処理温度および処理時間条件を変えた場合の加熱・加圧処理による試料の全 BOD_5 (T- BOD_5) および溶解性 BOD_5 (S- BOD_5) の変化を Fig. 3, 4 に示す。Fig. 3 に示すとおり、加熱後の大気圧開放までの保持時間が 0 分の場合、可溶化処理温度が高くなるに従い全 BOD_5 (T- BOD_5) 濃度ならびに溶解性 BOD_5 (S- BOD_5) 濃度が上昇しており、難生分解性有機物が生物分解可能な状態に分解、変換されていることがわかる。

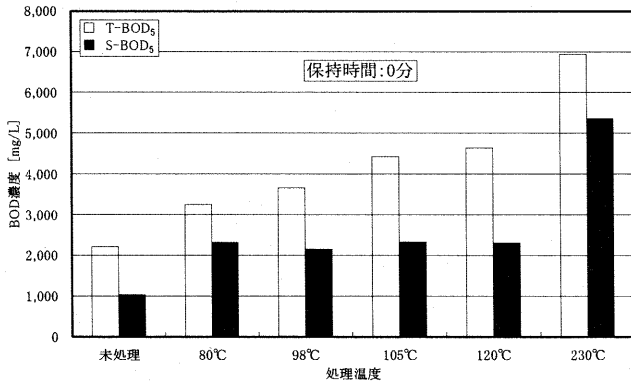


Fig. 3 Treatment Temperature v.s. Effects on BOD_5

一方、120°C に試料を加熱した場合、大気圧開放までの保持時間時間が長いほど全溶解性 BOD_5 濃度が高くなる (Fig. 4)。しかし、可溶化した試料のメタン発酵パッチ試験を行った結果によれば、加熱後の保持時間が短い場合には明らかにメタン発酵性が改善されるが、保持時間が 60 分の場合には、未処理試料とほぼ同等のメタン発酵性であった (Fig. 5)。

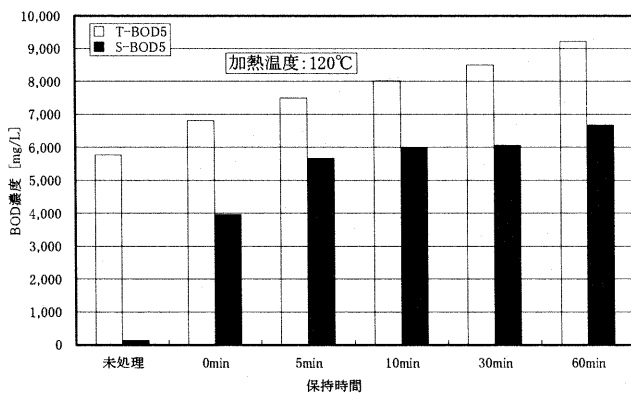


Fig. 4 Treatment Duration v.s. Effects on BOD_5

処理温度・保持時間と可溶化率ならびにメタン発酵性の相関については、現在、解析を継続しているが、可溶化・低分子化反応と同時に再重合反応、凝固反応などの変性反応も保持時間とともに進行するものと予想される。

2. パイロットスケール試験

筆者らは、これまでもリアクタ有効容積が数 m^3 程度のパイロットスケール試験を実施してきた。事業系生ゴミのメタン発酵処理と

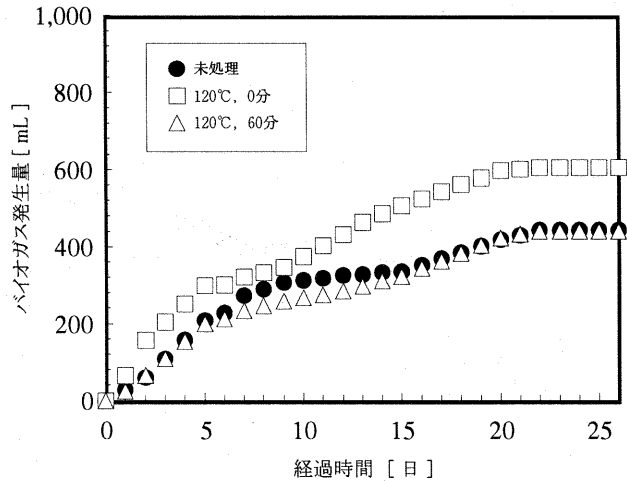


Fig. 5 Effects of Heating/Pressure Treatment on Biogasification (Excess Sludge)

リン酸型燃料電池を組み合わせたシステムによる生ゴミ発電システムの実証試験設備もその一例である。

現在も、酪農場において実際の乳牛糞尿 (自然流下式) を用いた、畜産廃棄物の高温メタン発酵処理の基礎的なエンジニアリングデータ収集を実施している。

(1) 試験装置

畜産廃棄物処理試験に使用しているパイロット試験装置の外観を Photo 5 に示す。

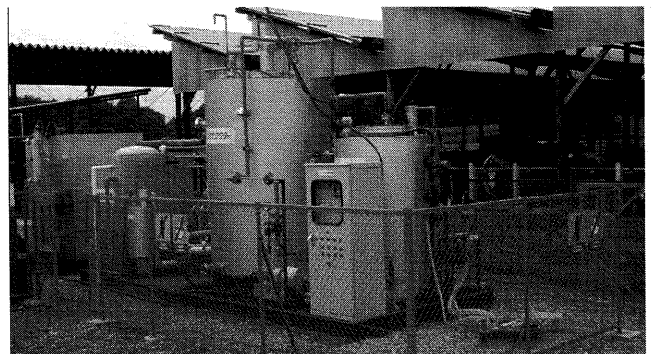


Photo 5 Pilot-Scale METKLES for Livestock Wastes

本装置は、計画処理量 100L/日の家畜糞尿 (乳牛糞尿など) 処理を前提として設計・製作したパイロットスケールのメタクレスである。メタン発酵槽 (バイオリアクタ: 有効容積約 $2m^3$) に加えて、浸漬膜式活性汚泥法による発酵廃液二次処理設備、最終放流水の高度処理 (脱リン、脱色、脱 COD 物質) を試験するための凝集沈殿、オゾン処理設備を備えている。本施設は、2 分割できるフレーム上に構成されており、トレーラーで移動することができる設計となっている。

(2) 運転データ

関東地方の酪農家の敷地内に本施設を設置し、2001 年 9 月から運転を継続してきた。供試乳牛糞尿の性状を Table 2 に示す。

本試験に用いた乳牛糞尿試料は、自然流下式を採用している近隣の酪農家から提供されたものであり、牛舎の敷き料として用いられ

ているワラなどの固形分も含まれている。なお今回の試験では、搬入された乳牛糞尿は粉碎したものを、希釈せずにそのままバイオリアクタ投入スラリーとして用いているので、バイオリアクタへの投入スラリー性状は基本的に元の乳牛糞と同じである。

Table 2 Characteristics of Dairy Cattle Feces

SS	VSS	T-CODcr	S-CODcr	T-N	NH ₃ -N
48,900	41,800	111,100	33,400	4,600	2,900
[mg/L]					

Table 2 に示されているとおり、無希釈の状態でも供試試料の有機物濃度は約 111,000mg/L (T-CODcr として) であり、事業系生ゴミ・厨芥類に比べると、約 1/3~1/4 程度の有機物濃度に過ぎない。また、全有機物に占める溶解性有機物 (S-CODcr) の比は約 0.3 であり、固形性の有機物が大半を占めている。これらのことから本廃棄物については、単位処理量当たりのバイオガス発生量は多くないことが推測された。なお、浮遊性固形分 (SS) に占める揮発性固形分 (VSS) は約 86% であり、無機性の固形分も比較的多い。

試料中の全窒素濃度 (T-N) は 4,600mg-N/L、その内のアンモニア態窒素濃度 (NH₃-N) は 2,900mg-N/L と高い値であり、バイオリアクタにおいてメタン菌活性への阻害が懸念される。糞尿中の全窒素の約 2/3 が既にアンモニア態窒素で存在しており、生ゴミ・厨芥の場合はスラリー中の窒素のほとんどが有機態窒素として存在しているのとは、大きく異なっている。

現在、バイオリアクタの運転状況に関するデータを収集中であるが、2002 年 1 月から 4 月末までの単純平均値で、投入糞尿 1m³ 当たり 31.9m³ のバイオガスが回収された。これは、投入糞尿の平均 CODcr 濃度から計算される理論バイオガス発生量の約 61% に相当する。バイオリアクタは、試験開始当初は低いガス化率で推移していたが、嫌気汚泥の馴致が進むにつれて投入有機物量に対するガス化率が増加する傾向が見られる (Fig. 6)。なお、発酵廃液中の残留有機酸濃度は、運転期間を通じて酢酸換算濃度として 3,000mg/L 以下 (全期間の単純平均濃度は酢酸換算濃度として 1,560mg/L) であり、過剰

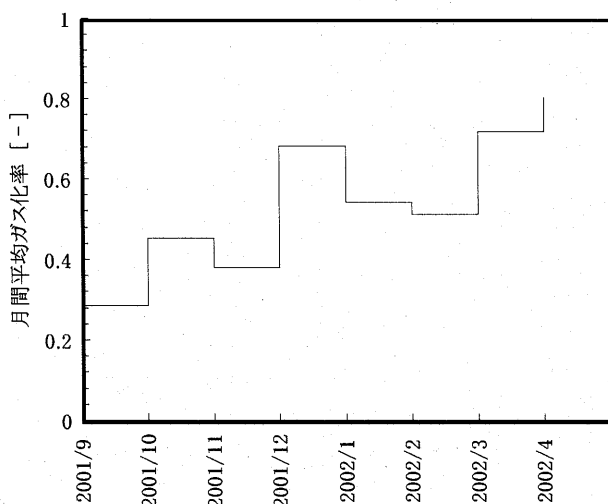


Fig. 6 Monthly Average Biogasification Efficiencies

な有機酸蓄積などは観察されていない。パイロットスケール以上の規模の畜産廃棄物メタン発酵システムに関して公表されているバイオガス発生量データ例は少ないが、糞尿 1m³ 当たり約 20~26m³ 程度とされている⁷⁾。

(3) 畜産廃棄物の発酵性改善の検討

畜産廃棄物のガス化率は、(2) に述べたように生ゴミ・厨芥などに比べるとかなり低い。固形分の可溶化特性に優れる高温固定床型の本試験装置においても 0.6 程度であった。また、有機物容積負荷率については、事業系生ゴミの場合は 15kg-CODcr/m³/日を超えても安定した高効率メタン化が可能であるので、畜産廃棄物についてもさらに増加できる可能性がある。しかし、すでに述べたとおり廃棄物中のアンモニア態窒素濃度が高いため、希釈水投入によってアンモニア態窒素による阻害の軽減を図ると同時に、最大有機物負荷率を実験的に把握する必要がある。また、事業系生ゴミのメタン発酵の場合、搬入生ゴミの質によっては必須金属イオン類が不足し、メタン菌の活性が低下することを報告した¹⁾。対処法としては、これらの不足する金属の塩を極く微量、定期的に投入することが有効であるが、乳牛糞尿についても同様の効果が観察された。

(4) 畜産廃棄物処理の課題

牛糞尿中に混在するワラなどは、セルロース繊維がリグニンで強固に接着されており非常に生分解性が低い。さらに、無機物であるシリカを多量に含んでいるため、細かな微粒固形分としてそのまま二次処理施設に排出される割合が非常に高い。本施設の二次処理システムは、浸漬膜式の高濃度活性汚泥システムを採用しており、固形分はそのまま二次処理槽内部に留まる。そのため、システム内に残留する固形分濃度が非常に高くなりポンプ類の閉塞、処理槽内での沈殿などの問題を起こす可能性がある。微粉碎した糞尿スラリーを投入すれば、バイオリアクタ内 (担体) の閉塞が生じることはないが、二次処理以降に問題を起こさないように発酵廃液から比較的粗大な残留固形分を除去する必要があると考えられ、今後の検討が必要である。

一般に、酪農地帯では下水道施設が整備されていない場合も多く、最終放流先として下水道を想定することができない。また、発酵廃液の液肥としての利用にも制約がある。したがって、メタン発酵処理の廃液の適切な処理/処分プロセスの設置が必要である。本試験装置には、このような条件を考慮して、下水道放流を想定した場合の標準法である浸漬膜式高濃度活性汚泥法による二次処理および生物脱窒処理システムに加え、人工炭素源 (メタノール) 添加による高度生物脱窒処理、膜透過水の凝集沈殿法による脱リン・脱色処理、ならびにオゾン法による脱色装置を装備している。現在、発酵廃液の高度処理試験を実施し、データ収集を開始する準備を進めている。

IV. 今後の課題

これまでの報告にもあるように、生ゴミ・厨芥など、比較的生分解性の高い有機廃棄物は 80% 以上の高い効率でバイオガス化することができ、ある程度以上の処理規模があれば、バイオガス発電によって、自らが消費するエネルギーを自給することも可能である。すなわち、有機廃棄物の減量・減容・安定化を達成する低環境負荷型システムを構築することができる。これまでにも、事業系生ゴミなどを対象とする実機あるいは実規模の実証施設を導入、運転してき

た実績がある。

一方、従来の方法ではバイオガス化率が非常に低い余剰汚泥や畜産廃棄物などの難生分解性有機廃棄物については、バイオリアクタ運転方法の改善や、物理的手法、あるいは化学的手法でバイオガス化率を改善できる可能性が示された。今後、これまで評価していない手法も含めて有効なメタン発酵の前処理法を開発していく必要がある。しかし、余剰汚泥や畜産廃棄物は、年間発生量は膨大であるが湿ベースでは有機物含有量が低く、単位処理量あたりで回収できるバイオガス量も多くない。したがって、エネルギー回収可能量も限られる。一方、現在の機器構成、運転形態では、前処理工程と発酵廃液二次処理工程でのエネルギー消費量が大きくなっている。運転コストならびに環境負荷軽減の観点からも、システムの消費エネルギー低減が強く求められており、維持管理性の向上と共に、今後の大きな課題である。

発酵廃液処理については、現在は、下水道放流水質を前提とする処理工程を標準としているが、着色成分やリン濃度の効率的かつ経済的な除去法の開発が必要である。特に着色成分は BOD_5 物質としては検出されないが水質基準項目の一つである COD_{Mn} (過マンガン酸法 COD) としては検出される物質も含んでおり、オゾン脱色法に代わる有効な技術の開発が望まれる。また、浸漬膜式高濃度活性汚泥法は、活性汚泥濃度 (MLSS) を非常に高く維持することができ、かつ、汚泥齢を非常に長くできるので、高濃度のアンモニア態窒素を含む高濃度廃液を効率良く処理できるシステムである。さらに、余剰汚泥の発生量が非常に少ないと言う特徴もある。しかし、実際には活性汚泥濃度を高く維持すると異常な発泡が起り、二次処理施設の運転を維持できなくなる場合がある。この現象は、活性汚泥濃度あるいは活性汚泥由来の発泡性物質の濃度がある閾値を越えると顕著になると考えられることから、余剰汚泥の引き抜き頻度などの運転管理法の調整が必要である。

本稿の冒頭で定義した難生分解性有機廃棄物ではないが、メタン発酵を物理的あるいは微生物的に阻害する物質を多量に含むためにガス化率が低くとどまる廃棄物も多い。窒素化合物を多く含むためにバイオリアクタ内のアンモニア態窒素濃度が過剰になる場合については上で触れたが、窒素化合物以外にも高濃度の塩分 (ナトリウ

ム) や油分の阻害が現れる場合もある。このように阻害性物質の濃度が過剰である場合には、スラリを希釈することによって当該物質の濃度を低減することが有効であるが、同時に有機物濃度も低下せざるを得ないため、高い容積負荷率で効率的なガス化が可能なメタクレスの特長を失いかねない。阻害物質のみの除去技術、あるいは、阻害物質に対する耐性を高めることによって阻害を低減する技術の開発が望まれる。

謝 辞

本報告で触れた内容の一部は全社技術開発テーマ「メタクレスの改良、応用」の成果である。同テーマのメンバーに謝意を表したい。また、汚泥などの物理的可溶化は (社) 農林水産技術情報協会課題事業「水と緑のやすらぎ生活空間創造技術の開発」の成果の一部である。

また、畜産廃棄物に関する実証試験は、宇都宮大学農学部農業環境工学科後藤研究室との共同研究の成果である。現地での作業を分担していただいている同研究室の大学院生諸氏に感謝する。

参考文献

- 1) 東郷, 多田羅, 後藤; 生ごみの高温メタン発酵処理システム, 鹿島技術研究所年報, 第 47 号, (1999), pp. 135-140.
- 2) 東郷, 多田羅, 後藤; 生ごみのバイオガス化と燃料電池発電の組合わせシステム, 鹿島技術研究所年報, 第 48 号, (2000), pp. 131-136.
- 3) 多田羅, 東郷; 焼酎粕の高温メタン発酵処理実証実験, 鹿島技術研究所年報, 第 46 号, (1998), pp. 203-208.
- 4) 環境省; 環境白書 (平成 13 年版), ぎょうせい, (2001).
- 5) 生物系廃棄物リサイクル研究会; 生物系廃棄物のリサイクルの現状と課題, 生物系廃棄物リサイクル研究会, (1998).
- 6) R. E. Speece; Anaerobic Biotechnology, Archae Press, Nashville, TN, (1996).
- 7) 松田 従三; 国内外の家畜糞尿バイオガスシステムの現状, 北海道におけるバイオガスシステムを考える講演集, (2000), pp. 1-4.