

(1) 下水汚泥との混合嫌気性消化による稲わらのバイオガス化

Biogasification of Rice Straw by Anaerobic Co-digestion with Sewage Sludge

齋藤 忍*, 小松俊哉**, 姫野修司**, 工藤恭平***, 藤田昌一**

Shinobu SAITO*, Toshiya KOMATSU**, Shuji HIMENO**, Kyohei KUDO*** and Shoichi FUJITA**

ABSTRACT: Many existing anaerobic digesters in sewage treatment plants have surplus capacity because they are operated at quite long retention times. Thus, anaerobic co-digestion of sewage sludge and other biomass using existing digesters may be an attractive method for the efficient biogas recovery from biomass. In this study, we focused on rice straw as unused resources and investigated the feasibility of anaerobic co-digestion of sewage sludge and rice straw. As rice straw is too solid to feed directly in anaerobic digestion, two pretreatment methods, physical ground and thermal pretreatment were examined. After pretreatment of rice straw, mesophilic digesters were operated at various mixture ratios of rice straw to sewage sludge at retention times of 30 days. The results were as follows; rice straw didn't have inhibitory effects on digestion of sewage sludge and stable digestion was achieved in all conditions; in order to get methane conversion from rice straw same as sewage sludge, mixture ratio of rice straw to sewage sludge was 1:0.5 in physical pretreatment (5 mm) and 1:1 in thermal pretreatment (120 °C, 15 min); COD concentrations increased whereas ammonia nitrogen concentrations decreased in the supernatant of digested sludge by feeding rice straw.

KEYWORDS: Anaerobic co-digestion, biogasification, sewage sludge, rice straw, thermal pretreatment

1. 研究の背景および目的

循環型社会の構築や環境負荷の低減へ向け、バイオマス・ニッポン総合戦略などバイオマス資源の利活用促進の取り組みが活発となりつつある。バイオマス資源のうち植物バイオマスは、産業活動や緑地管理に伴い大量に発生しているが、その利活用の手法が限られており、資源としての利活用拡大に繋がる技術の開発が求められている。一方、下水処理プロセスの嫌気性消化法は、十分長い滞留日数で運転されているため処理に余力を有する消化施設が多く¹⁾、また下水汚泥は多種多様な微生物群と豊富なミネラル分を含むことから、植物バイオマスの生化学的なエネルギー化（メタン発酵）に大きく貢献できるものと考えられる。

本研究では、植物バイオマスとして稲わらに着目した。新潟県（人口 245 万人）では年間約 80 万 t の稲わらが発生しており、そのうち約 50 %は鋤込みにより有効利用されているが、残りの 50 %は放置されるなど有効利用がなされておらず²⁾、これらは有用なバイオマス資源であると考えられる。そこで稲わらを下水汚泥との混合嫌気性消化によりバイオガス化し、エネルギー回収を図ることを目的とした。その手法として、稲わらに前処理を施すことにより嫌気性消化への適用を検討し、稲わらのメタン発酵の特性（下水汚泥の消化に及ぼす影響やバイオガス生産能）、および稲わらが下水汚泥と同等以上のメタン転換率を得るための前処理・混合比条件の評価を行った。

* *** 長岡技術科学大学大学院修士課程 環境システム工学専攻 (Master Course Student of Civil and Environ. Eng., Nagaoka Univ. of Tech.), (*現 株式会社 大原鉄工所)

** 長岡技術科学大学 環境・建設系 (Dept. of Civil and Environ. Eng., Nagaoka Univ. of Tech.)

これまでも、稲わら単独での嫌気性消化に関する研究が、Ruihong らによってなされている³⁾。一般的に嫌気性消化における C/N 比は 10～20 の範囲のときに最も消化効率が良いとされているが⁴⁾、稲わらは C/N 比がおおよそ 75 と高いため、単独では効率的な消化は期待できない。そのため Ruihong らの研究では、C/N 比を適正化するためにアンモニアの添加を行っていた。一方、稲わらと対照的に C/N がおおよそ 5 と低い下水汚泥⁵⁾との混合は、アンモニア添加の代替となり、また両者の C/N 比を改善し、消化の効率化に繋がる可能性を持つと考えられる。

2. 粉碎を施した稲わらの嫌気性消化適用実験

稲わらは、セルロース約 37 %、ヘミセルロース約 45 %、リグニン約 5 %、およびケイ素灰約 13 %を含むリグノセルロース³⁾で、その組織は強固であるため、嫌気性消化への適用には何らかの前処理が必要と考えられる。一方で前処理にはなるべくエネルギーをかけないことが望ましい。そのため、最初は物理的な粉碎によって稲わらを改質し、嫌気性消化への適用を検討することとした。

2.1. 粉碎方法の検討

2.1.1. 実験材料

新潟県北蒲原郡 S 村産コシヒカリの稲わらを、乾燥機で絶乾状態にした後、実験に用いた。稲わらの初期性状は、TS 約 100 %、VS/TS 約 0.9、全 COD 約 0.5 g-COD/g 稲わらであった。

2.1.2. 粉碎方法

粉碎は、ミキサーミルを用いて行った。まず稲わらを 10 mm 程度に切断した後、ミキサーミルで約 5 mm (10000 rpm, 30 秒程度)、および約 1 mm (10000 rpm, 120 秒程度) に粉碎した。

2.1.3. 評価方法

粉碎の効果は、温水を用いた抽出試験により評価した。試験は、スクリュウ瓶に蒸留水 100 mL、粉碎した稲わら 2 g (dry) を混合し、36±1 °C、80 回/分で振とう攪拌した。1 時間後の抽出液の 1 μm のろ液について溶解性 COD を測定し、その大小により粉碎の効果を評価した。3 回実験を行った平均値を実験結果とした。

2.1.4. 結果と考察

10 mm に切断した稲わらの抽出量 (66 mg-COD/g 稲わら) と比較すると、5 mm で 58 %、1 mm で 64 %程度の増加が見られたことから、粉碎によって稲わらが可溶化し易くなることが分かった。しかし 5 mm と 1 mm を比較した場合の増加は 4 %程度であり、このことから 5 mm より微細化しても大きな効果は得られないと考えられた。そのため、次の連続式混合嫌気性消化実験には、5 mm に粉碎した稲わらを用いることとした。

2.2. 連続式混合嫌気性消化実験

5 mm に粉碎した稲わらと下水汚泥の連続式混合嫌気性消化を行い、稲わらのメタン発酵の特性、および下水汚泥と同等のメタン転換率が得られる稲わらと下水汚泥の混合比を評価した。

2.2.1. 実験方法

表 1 粉碎を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験の実験系列

Run	Sewage sludge :Rice straw	TS (%)	VS (%)	Total COD (g/L)
Control-1	1:0	3.8	3.0	50.2
Run1-1	1:0.5	5.4	4.3	57.1
Run1-2	1:1	7.0	5.7	64.0
Run1-3	1:2	10.1	8.5	77.8

表 1 に実験系列を示す。実験は、720 mL バイアル瓶を用い、有効容積を 300 mL とした。実験には、種汚泥として消化汚泥、投入基質として濃縮汚泥 (初沈汚泥と余剰汚泥が TS ベースで約 1:1 の濃縮汚泥) を、実際の下水処理場から採取して用いた。稲わらは前節と同様 5 mm に粉碎した。消化汚泥の初期性状は、pH 7.2、TS 1.2 %、VS/TS 0.6、全 COD 11 g-COD/L、濃縮汚泥の初期性状は pH 5.5、TS 3.8 %、VS/TS 0.8、全 COD 50 g-COD/L であった。基質の投入方式は半連続式で行い、汚泥の引抜きと基質の投入は 3 日に 1 回、約 30 mL を引抜き・投

入し、擬似的に消化日数を 30 日と設定した。消化温度は 36 ± 1 °C の恒温槽における中温消化とし、80 回/分で振とう攪拌した。実験スタート時に種汚泥の消化汚泥 270 mL と各系列の基質 30 mL を窒素ページ後封入し、その後 3 日置きに汚泥の引抜き・投入を継続した。分析は、バイオガス発生量、バイオガス組成（メタン、二酸化炭素）の測定、引抜き汚泥について pH、TS、VS、COD、アンモニア性窒素、有機酸（酢酸、プロピオン酸）の測定を行った。実験は 60 日間継続した。実験系列は、濃縮汚泥と稲わらの混合比を TS 比でおよそ 1:0、1:0.5、1:1、1:2 に設定し、それぞれ Control-1、Run1-1、Run1-2、Run1-3 とした。

2.2.2. 結果と考察

図 1 に (a) pH、(b) TS、(c) VS、(d) メタン生産量の経日変化を示す。

運転期間中の各系の pH は、嫌気性消化における至適 pH 域である 6.6~7.8 の中性付近⁶⁾を保ち続け、安定した消化反応を得ることが出来た。

TS および VS は、稲わらの混合比の増加に伴い高いレベルとなった。このため、Run1-2 と Run1-3 では汚泥の引抜きの際に固形分を均一に採取することが困難となり、その結果 TS および VS の測定値にばらつきが生じた。また、稲わらの混合比の増加に対するメタン発生量の増加は僅かであった。この結果より、稲わらの分解・メタン転換を更に向上させる必要があると考えられた。

有機酸は、運転開始時に若干の蓄積が見られたが、2週間程度で検出限界未満 (<50 mg/L) となった。

表 2 に定常状態 (48 日以降) における平均消化成績を示す。バイオガス発生量は、稲わらの混合比の増加に伴い増加したが、一方でメタン含有量が低下する傾向が見られた。これは、稲わらの主成分であるセルロースを基質とした場合は、タンパク質や脂質の場合よりも二酸化炭素が生成される割合が増えるという報告がなされており⁷⁾、今回の結果もそれに起因するものと考えられる。したがって稲わらの混合比の増加に対するメタン発生量の増加は

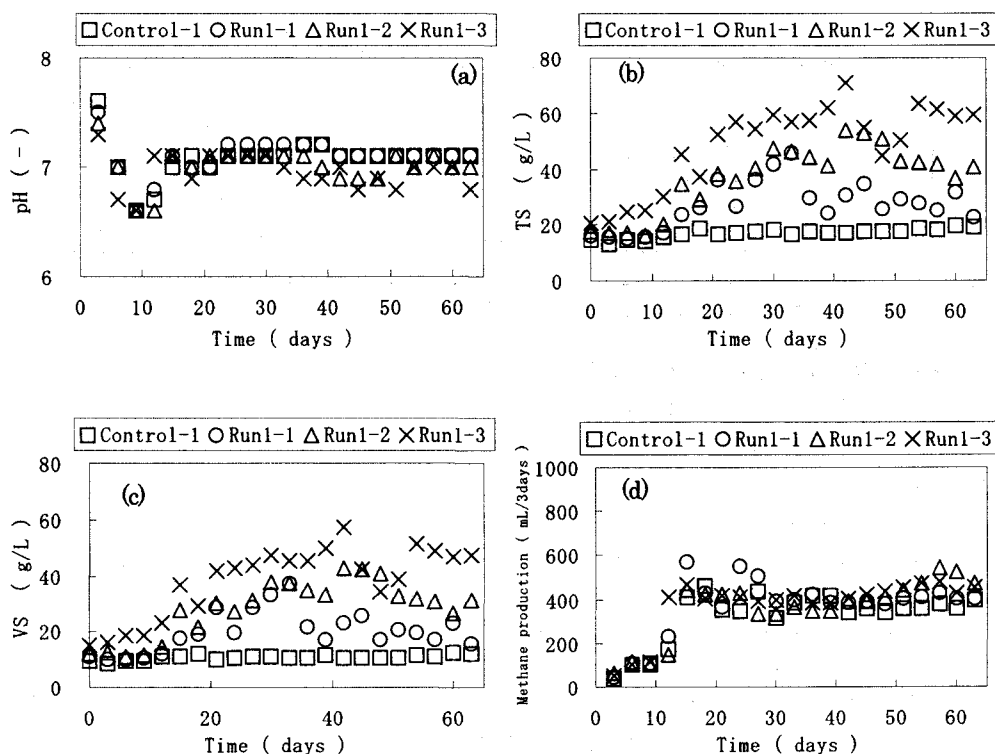


図 1 粉碎を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験の実験結果

表2 粉碎を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験における定常状態の平均消化成績

	Control-1	Run1-1	Run1-2	Run1-3
pH (-)	7.10	7.10	6.97	6.97
TS (%)	1.86	2.83	4.32	5.57
TS removal (%)	51.3	47.7	38.1	45.1
VS (%)	1.16	2.00	3.30	4.40
VS removal (%)	60.7	53.7	42.1	47.9
Total COD (g/L)	20.0	23.5	28.1	35.0
Total COD removal (%)	60.2	58.9	56.1	55.0
Soluble COD (g/L)	2.2	3.4	7.4	13.5
NH ₄ ⁺ -N (mg-N/L)	822	843	863	962
Biogas production (mL/3 days)	558	650	697	815
Methane content (%)	63.0	61.0	61.8	54.8
Methane production (mL/3 days)	351	396	431	447

僅かであった。

表3に定常状態におけるCOD収支を示す。濃縮汚泥(Control-1)のメタン転換率が58%であったのに対して、稲わらのメタン転換率は、濃縮汚泥のメタン転換率が全てのリアクターで同等と仮定した場合、1:0.5の混合比(Run1-1)で58%、1:1(Run1-2)で49%、1:2(Run1-3)で29%となり、濃縮汚泥と粉碎した稲わらの混合比が1:0.5で同程度のメタン転換率が得られることが分かった。この結果から、更に投入量を増加させ、かつ下水汚泥と同等のメタン転換率を得るためには、前処理方法の改善・変更が必要であることが分かった。

表3 定常状態のCOD収支

		Control-1	Run1-1	Run1-2	Run1-3
Substrate	Sewage Sludge	50.2	50.2	50.2	50.2
	Rice Straw	-	6.9	13.8	27.6
	Total	50.2	57.1	64.0	77.8
After Digestion	Soluble COD	2.2	3.4	7.4	13.5
	Solid COD	17.8	20.1	20.7	21.5
	Methane	29.6	33.5	36.4	37.7
	Total	49.6	57.0	64.5	72.7
COD Recovery (%)		99	100	101	94

3. 熱処理を施した稲わらの嫌気性消化適用実験

稲わらの生分解性を更に向上させ、下水汚泥に対する混合比を増加させるため、粉碎と熱処理の併用を検討した。

3.1. 熱処理

3.1.1. 熱処理および評価方法

実験には前節と同様の稲わらを用いた。熱処理は、オートクレーブを用いて行った。ビーカーに5mm粉碎した稲わら、および蒸留水(稲わら:水=1:5)を投入した。その後アルミホイルで蓋をし、オートクレーブにより熱処理(温度60~120℃, 時間15~60分)を行った。熱処理の効果は、前節と同様に温水抽出試験により評価し、3回実験を行った平均値を実験結果とした。

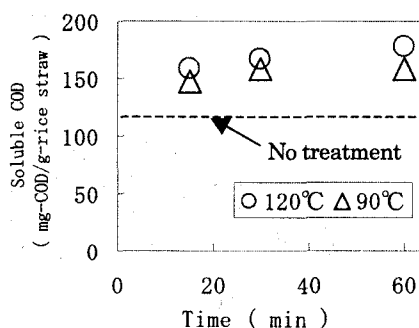


図2 温水抽出試験結果

3.1.2. 結果と考察

図2に温水抽出試験結果を示す。粉碎のみの稲わら（119 mg-COD/g-稲わら）と比較すると、60℃ではほとんど効果は見られなかったが、90℃および120℃では1.3～1.5倍程度の溶解性COD抽出量の増加が見られた。このことから、熱処理によって稲わらの加水分解・可溶化が促進されることが分かった。また、90℃と120℃を比較すると、90℃では30分以降は同レベルであったのに対し、120℃では処理時間の増加に伴い溶解性COD抽出量も増加した。このことから、熱処理の効果は処理時間よりも処理温度の影響が強いと考えられた。また90℃・30分と120℃・15分で同程度の効果が得られた。以上の結果から、次の連続式混合嫌気性消化実験には120℃の熱処理を施した稲わらを用いることとした。

3.2. 連続式混合嫌気性消化実験

熱処理を施した稲わらと下水汚泥の連続式混合嫌気性消化を行い、連続運転時におけるメタン発酵の特性、および下水汚泥と同等のメタン転換率が得られる混合比の評価を行った。

3.2.1. 実験方法

表4に実験系列を示す。実験は前節と同様に行った。消化汚泥の初期性状は、pH 7.2, TS 1.9%, VS/TS 0.5, 全COD 18 g-COD/L, 濃縮汚泥の初期性状は、pH 5.5, TS 3.0%, VS/TS 0.8, 全COD 45 g-COD/Lであった。実験系列は、Control-2として濃縮汚泥のみ、Run2-1に5 mm 粉碎のみ施した稲わら、Run2-2～2-4に120℃・15分の熱処理を施した稲わら、Run2-5に120℃・60分の熱処理を施した稲わらを用いた。Run2-1, Run2-2, Run2-5は、濃縮汚泥と稲わらの混合比をTS比で1:0.5とし、前処理条件を変化させて熱処理の効果を評価する系とした。Run2-2～2-4は、濃縮汚泥と稲わらの混合比をTS比で1:0.5, 1:1, 1:2と変化させ、熱処理した稲わらの混合限界量を評価する系とした。

表4 熱処理を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験の実験系列

Run	Sewage sludge :Rice straw	TS (%)	VS (%)	Total COD (g/L)	Pretreatment
Control-2	1:0	3.0	2.5	45.1	—
Run2-1	1:0.5	4.5	3.8	51.6	ground (5 mm)
Run2-2	1:0.5	4.5	3.8	51.6	120℃ - 15 min
Run2-3	1:1	6.0	5.1	58.2	
Run2-4	1:2	9.0	7.7	71.3	
Run2-5	1:0.5	4.5	3.8	51.6	120℃ - 60 min

3.2.2. 結果および考察

図3に(a) pH, (b) メタン生産量, (c) TS, (d) VS, (e) 全COD, (f) 溶解性COD, (g) アンモニア性窒素の経日変化を示す。全ての系列で運転期間中のpHは、顕著な低下は見られず、安定した消化反応が得られた。しかし、Run2-2のpHが6.7付近で安定したのに対し、Run2-3は6.5, Run2-4は6.4付近となり、稲わらの混合比の増加に伴い徐々に酸発酵が卓越し、メタン生成が阻害されるpH領域に近づいたが、今回は全ての系でバイオガスの生産が良好に行われた。このことから、今回設定した混合比では安定した消化反応が得られたが、さらに混合比を増加させた系では、酸生成の卓越によって、メタン発酵が阻害される可能性があると考えられる。またControl-2が7.0で安定したのに対し、Run2-1は6.9, Run2-2は6.7, Run2-5は6.5付近となり、熱処理時間の増加に伴って低くなる傾向が見られたことから、120℃では処理時間の増加も加水分解および酸生成に有効であると考えられる。TSおよびVS, 全CODは、Control-2と比較して稲わら投入系は全て高いレベルとなっているが、Run2-1とRun2-2, Run2-5と比較すると、熱処理によってTSが低減されていることが分かる。また消化混合液のサンプリングは全ての系で容易に行うことが出来た。これらの結果から、熱処理によって固形分の加水分解が促進されていることが伺われた。

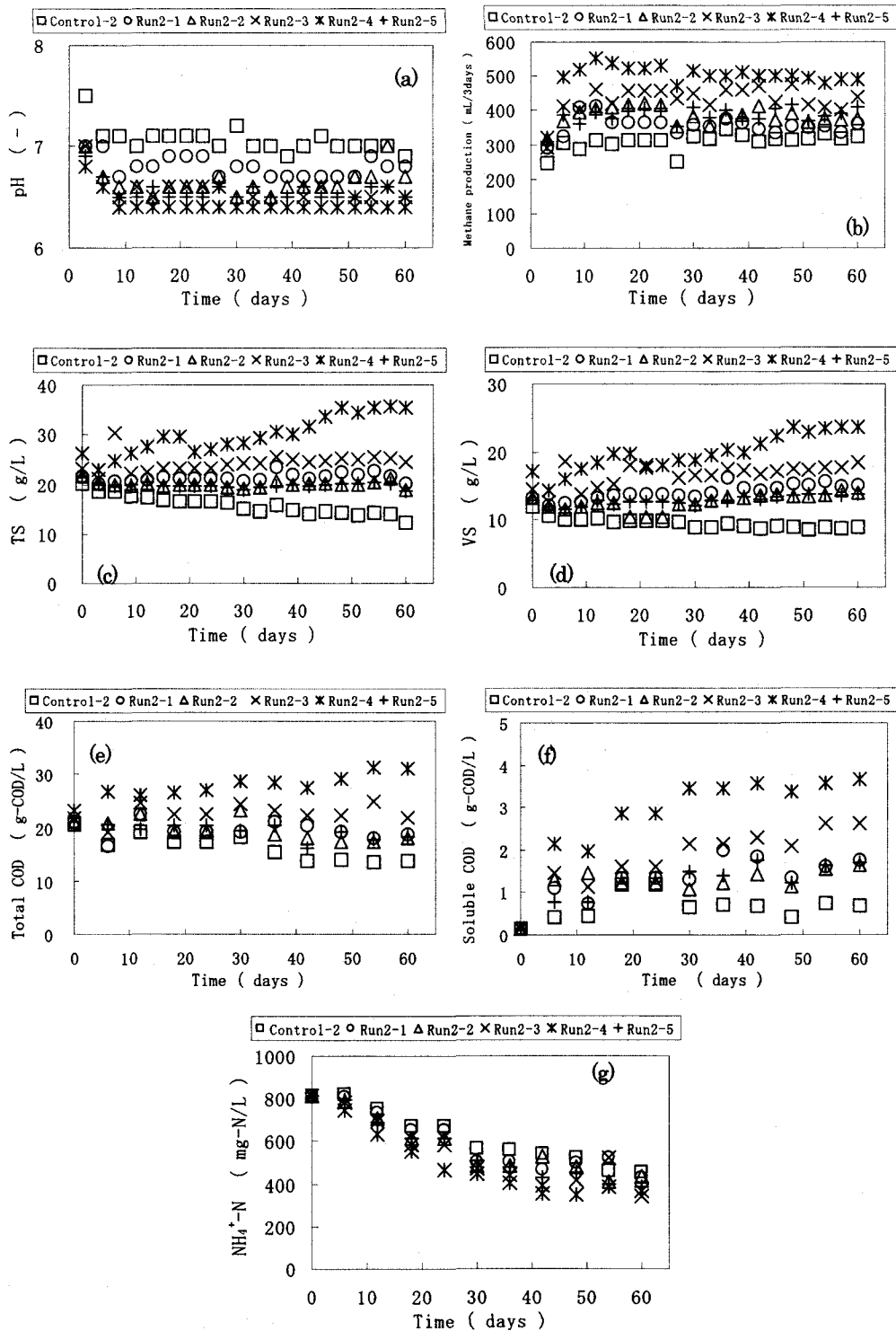


図3 熱処理を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験の実験結果

表5に定常状態（48日以降）における平均消化成績を示す。濃縮汚泥のTS除去率が全ての系で同等と仮定した場合の稲わらのTS除去率は、濃縮汚泥（Control-2）の除去率54％に対して、5mm粉砕のみで混合比1:0.5（Run2-1）の時は47％であったが、120℃・15分の熱処理では、混合比1:0.5（Run2-2）で57％、1:1（Run2-3）で62％、1:2（Run2-4）で64％、120℃・60分の熱処理では混合比1:0.5（Run2-5）で59％となった。この結果から、稲わらに熱処理を施すことによって、例えば混合比1:0.5の条件（Run2-2、Run2-5）ではTS自体はControl系の約1.5倍に増加するものの、除去率では濃縮汚泥以上の値が得られることが分かった。

表5 熱処理を施した稲わらの連続式混合嫌気性消化実験における定常状態の平均消化成績

	Control-2	Run2-1	Run2-2	Run2-3	Run2-4	Run2-5
pH (-)	6.98	6.80	6.78	6.53	6.40	6.55
TS (%)	1.36	2.16	2.01	2.50	3.52	1.98
TS removal (%)	54.6	51.9	55.4	58.3	60.9	56.0
VS (%)	0.87	1.52	1.39	1.78	2.35	1.37
VS removal (%)	65.3	60.2	63.6	65.3	69.7	64.1
Total COD (g/L)	13.6	18.3	17.7	23.2	31.1	17.9
Total COD removal (%)	69.8	64.5	65.7	60.1	56.3	65.3
Soluble COD (g/L)	0.71	1.68	1.59	2.62	3.61	1.68
NH ₄ ⁺ -N (mg-N/L)	455	473	424	432	375	391
Biogas production (mL/3 days)	491	571	604	709	900	623
Methane content (%)	65.7	61.1	61.7	58.8	54.3	62.4
Methane production (mL/3 days)	323	349	372	416	488	388

また上澄み液の特徴として、熱処理時間や混合比の増加に伴って溶解性CODは高いレベル、アンモニア性窒素は低いレベルになる傾向が見られた。これは、稲わらのC/N比が75と高いため、投入した際の炭素源の増加に対する窒素源の増加が少なく、炭素源の増加に伴い菌体増殖量が増え、窒素源の消費量が多くなった可能性が考えられる。この現象は、純粋の精製セルロースパウダーを用いた実験⁸⁾や、他のセルロース基質（木質）を用いたメタン発酵実験⁹⁾においても認められている。このことから、稲わらの混合は、消化上澄み液のアンモニア性窒素の低減に繋がる可能性が示唆された。

表6に定常状態におけるCOD収支を示す。濃縮汚泥（Control-2）のメタン転換率が60％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と仮定した場合の稲わらのメタン転換率は、5mm粉砕では混合比1:0.5（Run2-1）で34％、120℃・15分では混合比1:0.5（Run2-2）で64％、1:1（Run2-3）では60％、1:2（Run2-4）で53％、また120℃・60分で混合比1:0.5（Run2-5）では85％となり、Run2-3の熱処理・混合比条件下で下水汚泥と同等のメタン転換率となった。以上のことから、熱処理（120℃・15分）により粉砕（5mm）の場合の少くとも2倍は混合が可能となることが分かった。

表6 定常状態のCOD収支

		Control-2	Run2-1	Run2-2	Run2-3	Run2-4	Run2-5
Substrate	Sewage Sludge	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1
	Rice Straw	-	6.5	6.5	13.1	26.2	6.5
	Total	45.1	51.6	51.6	58.2	71.3	51.6
After Digestion	Soluble COD	0.7	1.7	1.6	2.6	3.6	1.7
	Solid COD	12.9	16.6	16.1	20.6	27.5	16.2
	Methane	27.2	29.5	31.4	35.1	41.2	32.8
	Total	40.8	47.8	49.1	58.3	72.3	50.7
COD Recovery (%)		91	93	95	100	102	98

なお、Run2-1は前節のRun1-1と同様の条件であるが、Run1-1での稲わらのメタン転換率58％と比べ、Run2-1では34％とかなり低くなった。この原因は明らかではないが、濃縮汚泥のTS濃度が前節の実験では3.8％であっ

たのに対し、本実験では3.0%であったことなど、基質の初期性状が影響した可能性がある。

4. 結論

稲わらに粉碎および熱による前処理を施し、下水汚泥との混合嫌気性消化への適用を検討した。本研究で得られた主な知見は以下になる。

- 1) 熱処理(120℃・15分)を施した稲わらの投入は、混合比1:2までは下水汚泥の嫌気性消化に阻害はなく、メタン生産の増大が得られた。
- 2) 稲わらを投入した場合の消化上澄み液の特徴として、溶解性CODが増加するのに対し、アンモニア性窒素が低減した。
- 3) 熱処理(120℃・15分)を施した稲わらの下水汚泥と同等のメタン転換率が得られる混合比は1:1であり、粉碎(5mm)のみの場合と比較して少なくとも2倍は混合が可能となる。

5. 今後の展望

本研究から、稲わらを混合嫌気性消化することによって余剰エネルギーが得られる可能性が示唆されたが、稲わらをバイオガス化するための投入エネルギーと、それにより得られるエネルギーを比較したトータルエネルギーバランスの評価が必要である。また稲わらの混合は発酵残渣の増加にも通じるため、発生汚泥量が増大する。したがって、汚泥処理工程も含めたリサイクル技術の構築が必要と考えられる。消化汚泥のリサイクルについては、稲わらを混合しているためコンポストとしての堆肥価値は向上すると考えられるが、市場の確保等の問題も存在する。また稲わらの混合によって消化汚泥中の溶解性CODが増加するが、これは脱水後の脱離液のCOD濃度を増加させる可能性が高く、この脱離液が水処理系に悪影響を及ぼさないか検討が必要と考えられる。

また本研究ではオートクレーブの性能のため、熱処理温度の検討は120℃までしか行っていないが、更に高温・高圧の条件下では、瞬時に稲わらを加水分解させることも可能であるため、今後更に前処理の検討の必要がある。そして本研究では稲わらに着目したが、本研究で行った検討は、性状の類似性から他の固形性・植物バイオマス(剪定樹木、廃材等)にも、温度等の条件次第で適用の可能性があると考えられる。

参考文献

- 1) 三宅晴男(2004)下水汚泥の嫌気性消化の現状, 社団法人土木学会重点研究課題「環境共生型エネルギーの持続可能社会への適用に関する研究」シンポジウム講演概要集, pp21-26
- 2) 新潟県農林水産部農産園芸課へのヒアリング結果
- 3) Ruihong, Z. and Zhiqin, Z. (1999) Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system, *Bioresource Technology*, 68, pp.235-245
- 4) 下水・廃水・汚泥処理ガイドブック(1987)環境技術研究会
- 5) 野中八郎(1978)下水処理プロセスとプラントの設計, 社団法人日本下水道協会
- 6) 本多淳裕(1981)廃棄物のメタン発酵—理論と実用化技術, 株式会社サイエンティスト社
- 7) 下水の嫌気性処理に関する調査(1988)建設省都市局下水道部, 社団法人土木学会, pp113-166
- 8) 落修一, 北村友一, 尾崎正明(1998)下水汚泥の循環式嫌気性消化法, 第35回下水道研究発表会講演集, pp846-848
- 9) 落修一, 鈴木穰, 南山瑞彦, 越智崇(2004)木質に蒸煮・爆砕を施すことによる木質と下水汚泥の混合・嫌気性消化法に関する研究, 下水道協会誌, Vol.41, No.498, pp97-107