

(35) 超高温可溶化処理を組み込んだ コーヒー滓の高温膜型嫌気性消化法の開発

日高 平¹*・津野 洋¹・西村 文武¹・都築 良太¹・山瀬 康平¹・坪田 潤²

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都市大学桂C1)

²大阪ガス株式会社エネルギー事業部エネルギー技術部 (〒554-0051 大阪市此花区西島5丁目11番61号)

* E-mail: hidaka@water.env.kyoto-u.ac.jp

コーヒー滓の処理のための、前段に80℃の超高温可溶化槽を組み込んだ膜型メタン発酵槽の開発を目的に100日間の連続処理実験を行い、さらに可溶化プロセスがメタン発酵に与える影響について調査するため、可溶化およびメタン発酵に関する回分式実験を行った。連続実験では、有機物負荷率が6.5 kgCOD/m³/dayで平均41%のCOD基準のメタン転換率および70%のVS除去率で安定した処理がなされた。可溶化回分式実験の結果から、NaOHの添加やメタン発酵膜引抜きはコーヒー滓の可溶化促進効果を有することが示された。メタン発酵回分式実験でも、可溶化回分式実験と同様に、NaOHの添加による超高温での可溶化がメタン発酵に反映されやすいことが示された。

Key Words : coffee ground, hyperthermophilic solubilization, thermophilic anaerobic digestion, membrane reactor, alkali

1. はじめに

コーヒーの製造過程で排出されるコーヒー滓の発生量は乾燥重量で年間50万トンを超える¹⁾。コーヒー滓は、含水率が高く焼却に要するエネルギーが大きいなどの理由から、その有効な再利用の必要性が高まっているものの、飼料としての利用は難しい。また土壌改良剤や炭化処理による活性炭吸着剤としての利用に関する研究などが行われているものの、エネルギー回収を目的とした嫌気性消化法の対象としての研究は少ないのが現状である。

食品廃棄物、生ごみ、下水汚泥といった有機性廃棄物は、生態学的にも地球規模でも循環可能で地球温暖化にも影響しないカーボンニュートラルのバイオマス資源である一方で、適切に処理処分されるべきものである。最終処分量削減と廃棄物の資源化の必要性から、あらゆる有機性廃棄物を対象とした嫌気性消化法によるエネルギー回収技術が研究されている。例えば生ごみを対象に55℃付近の高温消化法に関する研究^{2,3)}が多く行われており、35℃付近で運転を行う従来の中温消化法と比較して発酵槽内における水理学的滞留時間(HRT)が短縮できることにより高負荷での運転が可能であることなどが明らかにってきている。これらの研究成果から生ごみと

下水汚泥の混合消化など、すでに実用化されている技術もある。一方で、コーヒー滓や茶殻などをはじめとする飲料製造廃棄物の嫌気性消化は、その生分解性およびメタン転換率が低いなどの問題がある。コーヒー滓と食品工場残渣や下水汚泥との混合消化を行う研究は見られる^{4,5,6)}ものの、普及が進んでいないのが現状である。コーヒー滓はセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの生物難分解性有機物の割合が高い⁷⁾ことから、メタン発酵前段における可溶化処理が必要である。コーヒー滓を対象とした嫌気性消化を行う場合は、効率的な発酵処理のために、前処理として粉砕機により破碎処理が施されることが多い^{4,8)}ものの、プロセス上の手間となる。近年都市内の廃熱を活用することも意図して、高温処理よりも高い温度での超高温(60~80℃)処理による有機性廃棄物の可溶化技術の研究^{9,10)}や、生ごみや下水汚泥を対象として超高温による前処理を提案する研究^{11,12,13,14)}などが行われており、その適用性が示されつつある。こうした超高温処理技術は、コーヒー滓の破碎処理に代わる前処理技術としての適用が期待できる⁹⁾ものの、コーヒー滓を単独の基質とした場合の適用例は見られず、その反応機構の詳細は明らかにされていない。メタン発酵段階においては生分解性が低いという原料の特性上、比較的

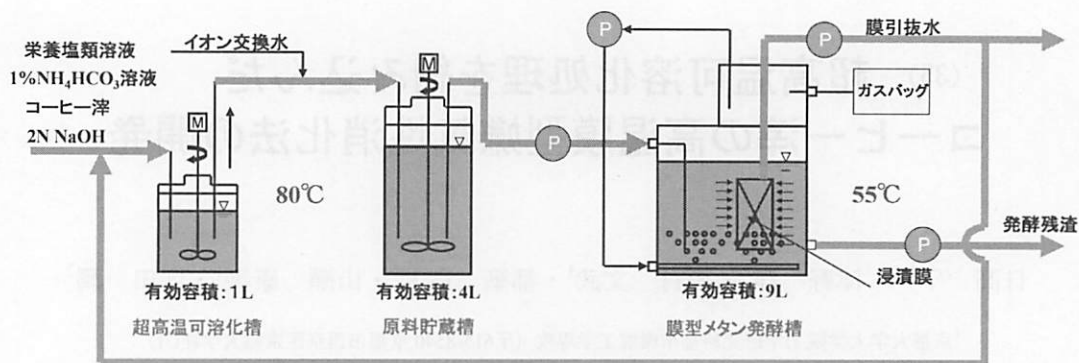


図-1 嫌気性消化システムのフロー

長いHRTが設定されることが多く、したがって低有機物負荷での運転が一般的である。また高負荷にすると発酵阻害物質の蓄積が問題となることがある。コーヒー滓に含まれる可能性のあるカフェイン、コーヒー酸、ピロガロール、プロトカテック酸、フルフラール、リノール酸などに消化阻害活性があったことが実験により報告されている¹⁵⁾。このような背景の中で、膜型メタン発酵が注目されている¹⁶⁾。膜型メタン発酵は、発酵液中から溶存態として存在する阻害物質を水と共に抜き去ることができ、同時に発酵液中のメタン菌を高濃度で保持できるため、阻害影響を防ぎながら高負荷下での運転が可能であると期待される。

そこで本研究では、コーヒー滓を粉碎処理することに代えて、前段に80°Cの超高温可溶化槽を、後段に高温膜型メタン発酵を組み込んだ嫌気性消化プロセスによる100日間の連続処理実験を行い、メタン転換率やVS除去率をはじめとする処理性能の検討を行うことを目的とした。また可溶化処理およびメタン発酵のそれぞれの段階に対して回分式実験を行うことにより、各種可溶化処理条件がメタン発酵に及ぼす影響についても考察を試みた。

2. 実験方法

(1) 連続式実験

図-1に本研究で使用した嫌気性消化システムのフローを示す。同様のシステムを合計2系列 (系列AおよびB) 運転した。系列Aは実験期間中5.0 kgCOD/m³/day (3.0 kgTS/m³/day) の負荷率を維持した。一方系列Bはまずは35日間5.0 kgCOD/m³/day (3.0 kgTS/m³/day) の負荷率を維持し、35日目以降は有機酸蓄積による急激なpHの低下などに注意を払いながら6.5 kgCOD/m³/day (3.9 kgTS/m³/day) に負荷率を上げた。植種汚泥は、同様にコ

ーヒー滓を対象として運転していた嫌気性消化反応器から得た。膜型メタン発酵槽に流入する発酵原料の流量をQとして、流出する発酵残渣および膜引き抜き水の流量はそれぞれ0.126 Qおよび0.874 Qとなるようにローラーポンプの回転速度を調整した。これらの割合は、固形物滞留時間 (SRT) を維持するために設定した。

可溶化を行う反応器には、容積1 Lのセパラブルフラスコを用いた。1日1回反応器容積の半量の500 mLを引き抜いてメタン発酵原料試料として原料貯留槽に移し、残った500 mLにコーヒー滓127 g-wet (253 g-wet/L-可溶化液)、2N NaOH 2.5 mL (5 mL/L-可溶化液)、NiやCoなどの微量金属の混合溶液1.5 mL (3 mL/L-可溶化液)、および1%炭酸アンモニウム溶液0.5 mL (1 mL/L-可溶化液) を加え、メタン発酵槽から得られた膜引き抜き水を用いて1 Lにメスアップした。そして1日間の可溶化処理を行った。コーヒー滓は粒が大きく、ノズルを用いて反応器内に投入することが困難であるため、可溶化を仕込む際にはセパラブルカバーを一旦取り外し、添加物と共に反応器内に流し込んだ。なお連続処理期間後半に系列Bではメタン発酵槽内の混合液のpHの低下が見られるようになったため、2N NaOH添加量を系列Bでは増加させた。すなわち、56日目から84日目の期間は10 mL/L-可溶化液に、84日目以降は20 mL/L-可溶化液に増やした。超高温可溶化は温度80°Cに設定したオイルバス内に反応器を設置して行い、可溶化液は回転速度200 rpmで攪拌機により連続攪拌した。可溶化液引き抜きの際には、50 mLのプラスチック製シリジングを用いて10回に分けてサンプリングを行い、そのうち5 mL程度を分析用サンプルとして保存した。この時可溶化液中のコーヒーが沈殿するなどして濃度が不均一になることを防ぐために、サンプリングを行う際には一旦攪拌機の回転速度を340 rpmまで上げ、十分に攪拌が行われている状態で引き抜きを行った。

原料貯蔵槽は、可溶化により作成した発酵原料の貯蔵

表-1 回分式実験条件

実験番号	実験 1				実験 2				実験 3				実験 4	実験 5		
	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4	4-1	5-1	5-2	5-3
温度 (℃)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	55	90
NaOH (2N) 添加量 (mL/L)	0	5	10	15	0	5	10	15	0	5	10	15	5	5	5	5
NH ₄ HCO ₃ (1%) 添加量 (mL/L)	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1
メタン発酵膜引抜き水添加	-	-	-	-	-	-	-	-	有	有	有	有	-	有	有	有
メタン発酵消化混合液添加	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	有	-	-	-

を目的として、ポリプロピレン製の4 Lの容器を用いた。超高温可溶化槽から引き抜かれた可溶化液はpHを確認後、イオン交換水を用いて体積で2倍に希釈し、原料貯蔵槽に投入した。原料貯蔵槽ではコーヒー滓の沈殿によるメタン発酵槽に送る原料の濃度のばらつきを防ぐため、攪拌機により340 rpmで攪拌を行い、またメタン発酵槽に空気が混入しないように原料貯蔵槽には常に1 L以上の発酵原料が貯蔵されている状態を保った。メタン発酵槽には、間欠式タイマーと連動したローラー式チューブポンプにより、1日8回に分けて原料をメタン発酵槽に流入させた。

メタン発酵槽内の混合液は9 Lで運転した。槽内温度は55°C一定の高温条件となるように、発酵槽の周りに取り付けたウォータージャケットにより保温した。発酵槽内部には、A4サイズ (210 mm × 297 mm) のポリオレフィンを表面材料とした、公称孔径0.2 μmの浸漬膜を止め具により浮遊しないように据え付け、膜に付属したノズルからトアロンチューブを通して発酵槽上部に取り付けたローラー式チューブポンプにより断続的に膜を透過した液のみを引き抜き、外部に設置した膜引き抜き水貯留タンクに貯留し一部を分析に供した。なお連続的に膜透過液を引き抜くと、膜にファウリングが生じる可能性があるため、間欠タイマーによって1時間のうち40分は膜引き抜きポンプの動作を停止させた。発酵残渣は発酵槽内から間欠タイマーで制御したローラー式チューブポンプで1日8回に分けて抜き取り、残渣貯留槽にストックし一部を分析に供した。発酵槽内部の消化液は、発酵で生じたバイオガスを真空ポンプにより発酵槽下部に設置した散気管から微細な気泡として槽内に循環させることにより混合攪拌した。これは槽内部の浸漬膜表面を洗浄する役割も果たした。発生したバイオガスは外部に取り付けた容量30 Lのガスバッグに捕集し分析に供した。

(2) 回分式実験

コーヒー滓の可溶化およびその後のメタン発酵について回分式実験を行った。コーヒー滓の可溶化およびその後のメタン発酵に影響を及ぼすと考えられる因子として、可溶化段階におけるアルカリ添加量、アンモニア添加の

有無、膜引き抜き水添加の有無、メタン発酵混合液添加および温度条件を選択し、これらの条件をさまざまに変化させることにより、各因子が基質の可溶化およびその後のメタン発酵に与える影響について考察を行い、連続処理実験における結果との比較を試みた。

コーヒー滓の可溶化に関する回分式実験は、有効容積1 Lの反応器を用いて、表-1に示すとおり、実験1から実験5までの条件で行った。コーヒー滓については連続式処理実験の基質と同じものを使用し、また連続処理実験における超高温可溶化槽と槽内のコーヒー滓濃度も同じ253 g-wet/L-可溶化液に濃度条件を統一した。実験1では、NaOHの添加量がコーヒー滓の可溶化に及ぼす影響を把握するために2N NaOHの添加量を変化させ、イオン交換水により1 Lまでメスアップした。実験2ではアンモニア (重炭酸アンモニウム1%溶液) の添加がコーヒー滓の可溶化に及ぼす影響を把握することを目的として、実験1の条件にそれぞれ1 mLずつ添加し、その影響を検討した。実験3では実験1の条件に加え、連続処理実験の系列Bのメタン発酵槽から得られた膜引抜き水をそれぞれに添加し、その効果を検討することを目的として実験を行った。そのためにイオン交換水の代わりとしてメタン発酵槽の膜引抜き水でコーヒー滓を1 Lにメスアップし、可溶化に与える影響を検討した。実験4では、メタン発酵混合液そのものの可溶化促進効果について検討することを目的として実験を行った。連続処理実験の系列Bのメタン発酵槽より得られた発酵混合液を、実験3において用いた膜引抜き水とCOD濃度がほぼ同等となるようにイオン交換水で11倍に希釈したものを作成し、イオン交換水、あるいは膜引抜き水の代わりとして用いてその可溶化効果について検討を行った。本実験においては2N NaOHの添加量は5 mL/Lの系のみとした。実験5では温度がコーヒー滓の可溶化に及ぼす影響を把握することを目的として、80°Cに加えて、55°Cおよび90°Cの各温度条件下における可溶化特性の検討を行った。本実験では、2N NaOH添加量はいずれの系列でもそれぞれ5 mL/Lに統一し、膜引抜き水を用いて1 Lにメスアップし可溶化を行った。これらの実験では、可溶化開始直後から24時間後まで2時間毎に40 mLの可溶化液をサンプリングし、pHと

COD可溶性率の経時変化を調べた。

メタン発酵の回分式実験は、実験1から実験5までのそれぞれの条件で24時間可溶化処理を行った後の可溶化液を基質として用いて行った。連続処理実験の系列Bより、メタン発酵混合液を採取し、実験1から実験5までの条件における可溶化処理後の液を、イオン交換水を用いて連続式実験条件と同様に体積で2倍に希釈したものを発酵原料として、メタン発酵混合液：発酵原料を体積で40 mL：25 mLの割合で混合し、55℃に設定した振とう攪拌台付きのウォーターバス内でメタン発酵処理を行った。発酵原料とメタン発酵混合液はシリンジを用いてバイアル内に注入後、ブチルゴム栓とアルミキャップで封をし、気相部を窒素パージによって窒素に置換した。発生したバイオガスのサンプリングは実験開始24時間後までは2時間毎、24時間後から48時間後までは8時間毎に、それ以後は12時間毎に行い、ガラス製シリンジによって体積を測定した後、ガス組成を分析した。メタン発酵実験は14日間連続して測定を行い、実験終了後にバイアル内発酵混合液のT-COD濃度、S-COD濃度、有機酸濃度、TS濃度およびVS濃度を測定した。

(3) コーヒー滓

本研究において基質として使用したコーヒー滓は、コーヒー飲料製造工場から発生した抽出残渣である。水分含量、および有機物重量比（VS/TS比）はそれぞれ67、および99%であった。炭素、水素、窒素、および酸素の元素重量割合はそれぞれ53、8、2および36%であり、その他の元素の割合は少なかった。これより算出される理論的なCOD値は、単位乾燥重量あたりで1.67 gCOD/g-dryで、含水率を考慮して0.55 gCOD/g-wetとなる。CN比は27であり、他の食品廃棄物を50%程度含む混合消化の例のCN比¹⁸⁾より高く、単独基質の場合窒素成分の割合が低かった。

(4) 分析方法

pH、COD、TSおよびVSはStandard Method¹⁷⁾に準じて測定した。本研究でのCOD測定はすべてCOD₀である。有機酸濃度はHPLC（HPLC CDD-10Avp Detector, Shimadzu）を使用した。ガス組成はガスクロマトグラフィー（GC-14B, Shimadzu）により分析した。アンモニア性窒素濃度は、インドフェノール法（AA III, BRAN LUEBBE）を使用して測定した。CODの可溶性率は、可溶化処理の前後で増加したS-COD濃度の、投入P-COD濃度に対する比として算出した。COD基準のメタン転換率は、生成したメタンガスのCOD値に対する投入基質のCOD値の比より算出した。

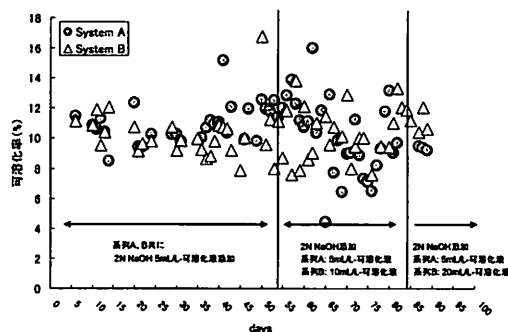


図2 連続式実験での超高温可溶化槽におけるCODベース可溶性率

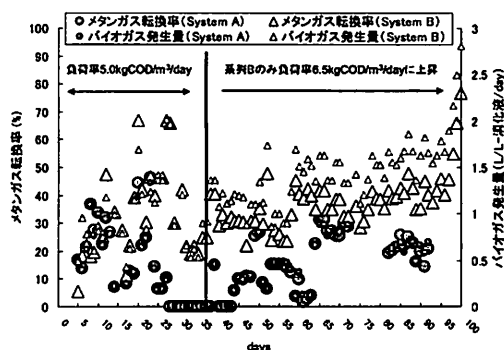


図3 連続式実験でのバイオガス発生量およびメタンガス転換率（コーヒー滓COD基準）

3. 結果および考察

(1) 連続式実験

系列Aでの可溶化槽でのpHは運転期間を通じて平均値6.04（S.D. 0.57）であった。系列Bでは、2N NaOHの添加量を系列Aと同じとした56日までは、系列Aとほぼ同じ平均値6.00（S.D. 0.54）であった。10 mL/L-可溶化液で添加した期間、および20 mL/L-可溶化液で添加した期間のpHの平均値はそれぞれ6.31（S.D. 0.43）および7.10（S.D. 0.61）であった。メタン発酵槽消化混合液のpHは、連続処理開始直後、系列Aおよび系列Bいずれも約8～8.5であった。20日目から44日目にかけは、いずれの系列においてもpHは7～7.5の範囲で安定しており、系列Aでは徐々に低下したものの、最終的にはおおむね6.8以上を維持した。系列Bでは44日目以降pHの低下が始まり、52日目以降からpHは6.5付近まで低下したため、56日目から超高温可溶化槽への2N NaOHの添加量を増やした。これにより、発酵槽内のpHは一時的に7.5前後まで回復したが、翌日のサンプリング時には再びpH7弱まで低下し

ていた。本実験では添加物としてpH緩衝液などを使用しておらず、メタン発酵槽内での基質分解過程でpHを低下させる物質が生成されたためであると考えられる。そのため超高温可溶化槽に添加する2N NaOHの量を20 mL/L-可溶化液まで増加させて対応を試みた。このように連続処理中にpHの低下は見られたものの、6.5以上はおおむね維持でき、メタン発酵への悪影響は確認されなかった。

図-2に、超高温可溶化槽におけるCODの可溶化率を示す。運転期間を通じて可溶化率は系列A、系列Bでそれぞれ平均10.5% (SD. 2.1) および10.3% (SD. 1.7) を示した。大きな変動は無く、系列Bでは2N NaOHの添加量を増やした場合に可溶化率もやや増加する傾向が見られた。

図-3にコーヒー滓CODを基準とした高温膜型メタン発酵槽におけるメタンガス転換率を示す。系列Aでは28日目頃からバイオガス生成が確認できない期間が16日程度続いたものの、運転44日目からは再びバイオガスの発生が確認できるようになり、メタン転換率も少しずつ上昇し、68日目前後では投入コーヒー滓COD基準でおよそ30%まで回復した。一方系列Bにおいては、負荷を上昇させた36日目前後で一度メタンガス転換率が低下したものの、その後回復し59日目以降は平均41.0%と安定したメタン転換が行われた。2N NaOHの添加量増加により、バイオガス発生量は1.5 L/L-消化混合液/day程度で安定していた。メタンガス濃度は運転期間を通じて系列Aおよび系列Bともにおよそ60%前後で安定していた。Dinsdale¹⁰⁾は、高温メタン発酵で1.6 kgCOD/m³/dayの負荷率での連続処理は可能であるものの、50日程度で有機酸が蓄積すると報告している。またKamachi⁴⁾は粉碎処理を行ったコーヒー滓、茶滓および余剰汚泥を基質として平均4.0 kgTS/m³/day (約6 kgCOD/m³/day) の負荷率で平均2.37 L/L-消化混合液のバイオガスを得ている。本研究においても負荷率6.5 kgCOD/m³/dayで運転後期の85日目以降には2 L/L-消化混合液程度のバイオガスが得られており、負荷率を考えるとこの値と比較してほぼ同程度の結果が得られている。今回の実験においては窒素などの栄養バランスや阻害物質生成の点で不利であると考えられるコーヒー滓の単独基質を対象としており、なおかつ粉碎処理を行っておらず、今後さらに負荷率を増大できる可能性が示されていることを勘案すると、より効率的な処理技術になることが期待できる。

メタン発酵混合液中の有機酸を分析したところ、その主たる成分は、系列Aおよび系列Bともにiso酪酸であった。運転85日目頃に僅かな酢酸およびプロピオン酸の蓄積が見られたものの、その濃度はすぐに減少した。乳酸、プロピオン酸、iso吉草酸は検出されたもののその濃度はいずれも10 mg/Lに満たないものであった。膜引

抜水中のCOD濃度はおよそ8,000~15,000 mg/L程度で、iso酪酸100~200 mg/LはCODに換算して182~364 mg/Lであり、全溶解性COD成分のわずか2~3%に過ぎないため、発酵混合液中の溶解性COD成分の多くは低級脂肪酸以外の比較的高分子の水溶性物質であると考えられる。

コーヒー滓可溶化時に添加した重炭酸アンモニウム1%溶液は1 mL/L-可溶化液/dayであり、運転期間を通じて発酵混合液中のアンモニア性窒素濃度が減少し、運転期間後期では系列Aで約200 mgN/L未満、負荷を上げた系列Bでは100 mgN/L未満となった。負荷率を上げてHRTが短くなった系列Bにおいてアンモニア性窒素濃度の減少が大きくなっていた。ふるい目1 mmのふるいで残存コーヒー滓を除いて測定した混合液のVS濃度は、系列Bで数g/L程度高かった。微生物濃度が高かったこともこの理由に含まれ、アンモニア濃度の差は微生物が窒素源として取り込んだことによる減少によるものであると考えられる。メタン発酵に悪影響を及ぼし始めるアンモニア性窒素濃度は、高温消化の場合は約2,500 mgN/L以上とされている。本研究で用いたコーヒー滓のC/N比は27と値が大きく、発酵によるアンモニア性窒素生成量はわずかであると考えられる。したがって窒素源の供給が必要であるものの、実プロセスにおけるコストを考えると極力少ない添加量で運転できることが望ましい。またアンモニア性窒素が枯渇状態にない限り菌体が吸収できる量は一定であるとすれば、100~200 mgN/Lでもメタン発酵に問題はないものと考えられる。本研究で、アンモニア性窒素濃度が200 mgN/Lを下回った運転45日以降も系列Bにおいてはメタン転換率40%程度が得られており、窒素源枯渇による著しいメタンガス生成効率低下は認められなかった。

菌体量の保持も目的として膜型メタン発酵槽を用いているため、槽内のTSおよびVS濃度は徐々に高くなった。したがってその除去率を考える際には単に流入固形物の減少量を発酵槽内のTSおよびVS濃度と比較するのではなく、槽内における濃縮を考えなくてはならない。ここでは発酵槽内における固形物の蓄積を以下の仮定の下で考え、可溶化槽への投入基質濃度を基準としたTSおよびVS除去率を求めた。

- ・蓄積する槽内固形物の理論値は生物分解が一切行われなかった場合の値
- ・膜引抜水中に固形物は存在しない
- ・まず膜引き抜きを行い、残渣を引き抜き、その後に基質を投入する

VS除去率は図-4に示すとおりである。理論値を実際の反応器内の値と比較したところ、いずれの系列でもTSおよびVSの除去率は40日目以降それぞれ60%および70%程度の値が安定的に得られていた。SRTが長くなること

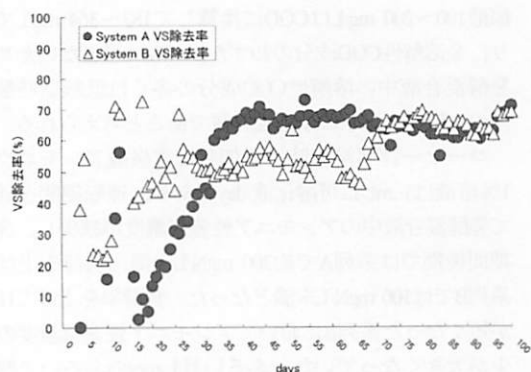


図-4 連続式実験での理論値との比較により求めたVS除去率

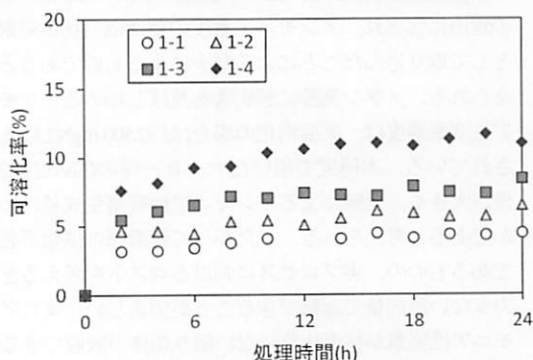


図-5 可溶化回分式実験1における可溶化率の経時変化

から、TSおよびVSの除去率の向上につながったものと考えられる。また、実験期間中特に急激に膜間差圧が上昇する状況には至らなかった。これらより、膜型反応器としての安定性が確認できた。

(2) 回分式実験

可溶化回分式実験1における可溶化率の経時変化を図-5に示す。可溶化反応は最初の2時間で急激に、その後は徐々に進行しており、この傾向は他の実験でも同様であった。そこで回分式実験では実験条件毎の差を議論するために、連続式実験の実質的な処理時間より短い24時間後の可溶化率で実験条件の比較を行った。24時間の可溶化処理後の実験1～3における可溶化率を図-6に、同様にして実験1～5における2N NaOHの添加量が5 mL/L-可溶化液の条件の系列（実験1-2、2-2、3-2、4-1、5-1、5-2および5-3）における可溶化率を図-7に示す。可溶化率が連続式実験の値よりは低かったものの、回帰曲線による連続式実験での滞留時間である48時間後の推定値は連続式実験と同様の条件下では10%前後となり、連続式実験の傾向を反映しているものと考えられる。実験1では、実験条

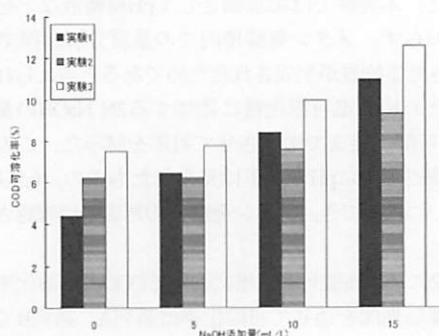


図-6 可溶化回分式実験1～3における24時間後の可溶化率

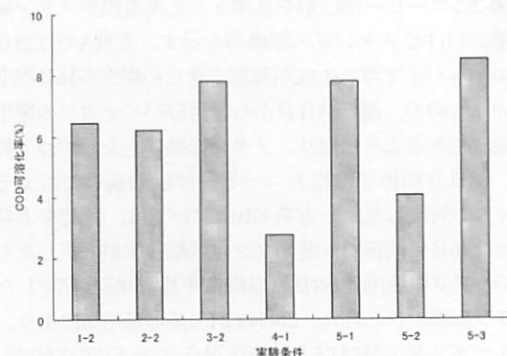


図-7 可溶化回分式実験で2N NaOHの添加量が5 mL/L-可溶化液の条件の系列における24時間後の可溶化率

件1-1において可溶化処理終了時の可溶化率は4.4%であった。NaOHの添加量を変化させた実験条件1-2～1-4においては、その添加量が多いほど可溶化率は高くなり、NaOH添加量が最も多かった実験条件1-4で可溶化処理後の値は11.0%となり最大値であった。実験2では実験条件2-1の可溶化処理後の可溶化率は6.2%で、実験条件1-1と比較すると1.8%高い結果となった。実験1と同様にNaOHの添加量が多いほど可溶化率が高くなり、実験2-4における可溶化処理後の可溶化率は9.3%であった。しかしながらNaOHを添加した系ではいずれも実験1の各条件で得られた可溶化率よりも低く、アルカリを添加する場合はアンモニアの存在が可溶化の阻害となることが示された。実験3では実験条件3-1における可溶化処理後の可溶化率が7.4%で、実験条件1-1と比較すると3%高い結果となった。実験1および実験2と同様にNaOHの添加量が多いほど可溶化率は高くなり、実験条件3-4における可溶化率は12.6%で、これは同じアルカリ添加量であった実験1および実験2で得られた値よりも大きかった。したがって、膜引抜きには、可溶化促進効果があることが示された。実験1、2および3での実験終了時のpHはそれぞれ4.3～5.2、

4.3～6.4および5.6～7.0であり、実験3でのpHはやや高めであった。膜引抜水の効果は、pHに対する緩衝能によるもの、もしくは含まれる酵素などが可溶性促進効果を有することによるものと考えられ、この傾向はメタン発酵槽混合液の上澄み液を添加したポリ乳酸の80℃での可溶性処理の研究例¹⁰⁾と同様である。実験4において、可溶性率はサンプリング期間を通じてほとんど向上せず、最終的な可溶性率は2.8%と非常に低い値となった。最終pHは5.5であり、実験1～3と大きな差はなかった。この結果から、メタン発酵消化混合液の混合は可溶性反応を阻害する可能性のあることが考えられた。実験5では、実験5-1～5-3における可溶性後の可溶性率がそれぞれ7.8%、4.1%および8.5%であった。実験終了時のpHは6.2～6.5で大きな差がなかった。この結果から、温度条件については55℃と80℃の間では可溶性率の差が大きく、

80℃と90℃の間では大きな差はなく、55℃では可溶性反応があまり進まないことが示された。

メタン発酵の回分式実験3におけるメタン転換率の経時変化を例として図-8に示す。ここでは以下に示す近似式による回帰曲線もあわせて示している。転換率は、投入基質のCOD基準で算出している。実験終了時にはメタン生成がまだ停止していなかったため、ここでは回帰曲線による解析を試みた。遅滞相が2段階で見られ、一般的なGompertz式が当てはまらなかったため、時間における転換率 $t(\%)$ を以下に示す修正Gompertz式¹⁹⁾に当てはめた。

$$\text{転換率}(t) = P_1 \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_1 e}{P_1} (\lambda_1 - t) + 1 \right] \right\} + P_2 \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_2 e}{P_2} (\lambda_2 - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

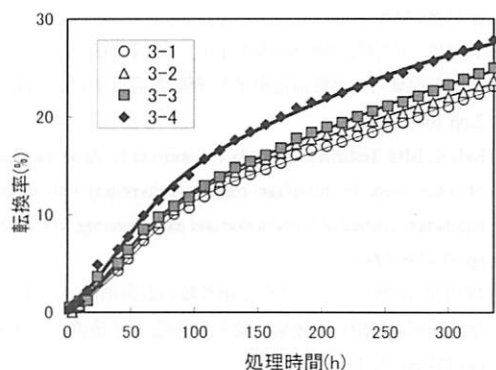


図-8 可溶性回分式実験3におけるメタン転換率の経時変化

表-2 メタン発酵回分式実験でのメタン転換に関する比較

実験	P_1	P_2	P	R_1	R_2	λ_1	λ_2
1-1	10.4	18.5	28.9	0.10	0.05	6	111
1-2	11.4	22.7	34.2	0.13	0.07	4	82
1-3	11.5	19.9	31.4	0.13	0.07	3	56
1-4	12.5	24.0	36.5	0.18	0.09	7	68
2-1	11.9	13.5	25.4	0.09	0.06	7	182
2-2	13.4	10.3	23.7	0.11	0.04	4	154
2-3	11.4	22.2	33.6	0.11	0.05	8	127
2-4	10.3	21.9	32.2	0.14	0.07	6	51
3-1	13.3	22.1	35.3	0.15	0.05	12	98
3-2	13.6	18.0	31.7	0.15	0.05	10	76
3-3	12.9	20.0	33.0	0.15	0.06	7	67
3-4	16.7	18.1	34.8	0.18	0.06	5	71
4-1	12.6	21.0	33.6	0.13	0.05	11	114
5-1	12.5	16.6	29.1	0.15	0.04	6	72
5-2	15.0	17.7	32.8	0.15	0.05	9	92
5-3	10.1	20.7	30.8	0.12	0.06	4	70

ここで、 P_1 および P_2 は最大メタン転換率(%), R_1 および R_2 は転換速度(%/h), λ_1 および λ_2 は遅延時間(h), ならびに t は時間(d)であり、添え字の1および2は、それぞれ第1および第2段階を表す。また最大転換率の合計を比較するために、 $P(\%) = P_1 + P_2$ とした。この式に当てはめて求めた各実験における各パラメータの値は表-2に示すとおりである。2N NaOH添加量を変化させた実験1～3では、いずれも添加量が多くなるにつれてメタン転換率および転換速度の値が高くなり、遅延時間は早まる傾向が見られた。したがってアルカリの添加による可溶性はメタン発酵にも反映されやすいということが示された。膜引抜水を用いて可溶性をおこなった実験3での P や R_1 の値は、実験1と同程度の範囲内であったものの、2N NaOH添加量の変化にもかかわらず比較的ばらつきが小さくなっていた。対して P_1 の値は、実験1よりも高くなっていた。前述の可溶性率も実験3で高かったことから、第1段階でのメタン転換には超高温処理における可溶性効率の影響が大きいものと考えられる。可溶性率よりもメタン転換率が高いことから、メタン発酵を行った55℃のバイアル瓶内においてもある程度の速度で基質の可溶性が行われていたことになる。実際すべての実験で $R_1 > R_2$ であり、これからも R_1 が主として超高温処理で可溶性した分を含む易分解性の基質からのメタン転換、 R_2 がその後徐々に可溶性した基質からのメタン転換を反映していると考えられる。下水の余剰汚泥を対象とした超高温前処理の研究として、60～70℃の前処理により最終的なメタン転換率はそれほど変化しなかったものの前処理段階での加水分解速度が大幅に向上することが報告されている¹⁴⁾。2N NaOH添加を行った場合の P の値は35%前後であり、連続実験での値と同程度である。連続式実験では膜を透過で

きない固形性有機物の滞留時間が長くなるので、回分式実験のPで示されたメタン転換可能な成分が可溶化する十分な時間が確保され、主としてメタン発酵よりは可溶化反応が律速であったと考えられる。反応時間を十分に確保すれば最終的なメタン転換率の差が少なくなる可能性があるものの、適切な前処理条件の設定により、メタン発酵に要する処理時間の短縮が可能である。コーヒー滓は発酵阻害物の問題から高濃度でのメタン発酵が難しいため、負荷率を増大させる際には濃度は変化させずHRTを短くして対応することが想定される。したがって短時間での処理を行うためには可溶化率の向上は必要不可欠であり、超高温処理が有用であるものと考えられる。

4. 結論

本研究では、コーヒー滓を処理対象として前段に超高温可溶化槽を組み込んだ膜型メタン発酵槽の開発を目的として100日間の連続処理実験を行い、さらに可溶化プロセスがメタン発酵に与える影響について調査するため、可溶化およびメタン発酵に関する回分式実験を行った。本研究により得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 連続式実験では、有機物負荷率を6.5 kgCOD/m³/dayで運転した系列Bにおいて、運転59日以降でバイオガス発生量約1.5 L/L-消化混合液/dayでメタン転換率平均41.0%と安定した値を示した。またVS除去率は70%であった。バイオガスの組成はほぼメタンおよび二酸化炭素であり、そのメタンガス濃度は運転期間を通じて約60%と安定していた。消化混合液中の有機酸としては、iso酪酸が主として検出され、その濃度はおよそ100 mg/Lと低濃度であった。したがってメタン発酵槽において生成された低級脂肪酸はほぼ全量がメタンガスに速やかに転換されているものと考えられた。
- 2) 可溶化回分式実験の結果から、NaOHの添加量が多いほど可溶化率は高くなり、メタン発酵膜引抜き水にはコーヒー滓の可溶化促進効果があることが示された。温度条件については55℃と80℃の間では可溶化率の差が大きく、80℃と90℃の間では大きな差はなかった。メタン発酵回分式実験でも、可溶化回分式実験と同様に、NaOHの添加による可溶化がメタン発酵に反映されやすいことが示された。

参考文献

- 1) NPO 法人日本炭化研究協会：日本炭化協会による全国使用済みコーヒー豆（コーヒー粕）・茶粕発生量推計，2005。
- 2) 洪鋒，津野洋，日高平，千智聡：1日1回給餌操作での生ごみの

- 高温メタン発酵特性に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol. 15，No. 5，pp.381-388，2004。
- 3) Park Y.J., Hong F., Cheon J.H., Hidaka T. and Tsuno H.: Comparison of thermophilic anaerobic digestion characteristics between single-phase and two-phase systems for kitchen garbage treatment, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 105, No. 1., pp. 48-54., 2008.
- 4) Kamachi K., Tsukamoto Y., Onuma G. and Murakami M.: Methane fermentation of coffee and tea waste with excess activated sludge, 12th World Congress on Anaerobic Digestion, Guadalajara, Mexico, CD-ROM, 2010.
- 5) Neves L., Oliveira R. and Alves M.M.: Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge, *Waste Management*, Vol. 26, No. 2, pp. 176-181, 2006.
- 6) 坪田潤，角新支朗，津野洋：コーヒー滓を主体とした食品工場残渣の無希釈メタン発酵：一超高温可溶化/アンモニアストリッピング技術の導入効果一，廃棄物学会論文誌，Vol. 19, No. 1, pp.51-60, 2008.
- 7) 保井敦，国次純，西嶋渉，岡田光正：成分組成に基づいた有機性固形廃棄物の再資源化用途の評価，環境科学会誌，Vol. 14, No. 2, pp. 165-171, 2001.
- 8) Kida K., Ildal, Teshima M., Sonoda Y., Tanemura K.: Anaerobic digestion of coffee waste by two-phase methane fermentation with slurry-state liquefaction, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Vol. 77, No. 3, pp. 335-338, 1994.
- 9) 坪田潤，津野洋：下水汚泥と厨芥類の混合消化における生物学的超高温可溶化の効果に関する研究，下水道協会誌，Vol. 44, No. 534, pp. 122-130, 2007.
- 10) Wang F., Hidaka T., Oishi T., Osumi S., Tsubota J. and Tsuno H.: Degradation characteristics of polylactide in thermophilic anaerobic digestion with hyperthermophilic solubilization condition, *Water Science and Technology*, accepted.
- 11) 李名烈，日高平，津野洋：超高温酸発酵処理を組み込んだ生ごみおよび下水汚泥の嫌気性処理技術の開発，環境工学研究論文誌，Vol. 45, pp. 333-339, 2008.
- 12) Lee M., Hidaka T. and Tsuno H.: Two-phased hyperthermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge with kitchen garbage, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 108, No. 5, pp. 408-413, 2009.
- 13) Nges I.A. and Liu J.: Effects of anaerobic pre-treatment on the degradation of dewatered-sewage sludge. *Renewable Energy*, Vol. 34, No. 7, pp. 1795-1800, 2009.
- 14) Ge H., Jensen P.D. and Batstone D. J.: Temperature phased anaerobic digestion increases apparent hydrolysis rate for waste activated sludge. *Water Research*, Vol. 45, No. 4, pp. 1597-1606, 2011.
- 15) 牧内崇志，福井久智，石川秀：下水汚泥とコーヒーかすの嫌気性混合消化における消化阻害物質の調査，用水と廃水，Vol.51, No.5, pp.421-425, 2009.

- 16) Grant S., Christian S., Vite E. and Juarez V.: Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) pilot-scale treatment of stillage from tequila production, 12th World Congress on Anaerobic Digestion, Guadalajara, Mexico, CD-ROM, 2010.
- 17) APHA, AWWA and WEF: Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th ed. American Public Health Association, Washington, D.C., 2005.
- 18) Dinsdale R.M., Hawkes F.R. and Hawkes D.L.: The mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of coffee waste containing coffee grounds, *Water Research*, Vol. 30, No. 2, pp. 371-377, 1996.
- 19) Kim D.H., Kim S.H. and Shin H.S.: Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition, *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 48, No. 3, pp. 181-187, 2009.

(2011.5.30 受付)

Combined Hyperthermophilic Solubilization and Thermophilic Anaerobic Digestion Process for Coffee Ground Treatment

Taira HIDAOKA¹, Hiroshi TSUNO¹, Fumitake NISHIMURA¹, Ryota TSUDUKI¹,
Kohei YAMASE¹, and Jun TSUBOTA²

¹Dept. of Environmental Engineering, Kyoto University

²Energy Engineering Dept., Osaka Gas Co., Ltd.

An anaerobic digestion process that consisted of a solubilization reactor at a hyperthermophilic (80°C) condition and a methanogenic membrane reactor at a thermophilic (55°C) condition in series was developed for treatment of coffee ground. Laboratory-scale reactors were operated continuously for 100 days, and batch experiments were performed to evaluate effects of operational conditions on solubilization and methanogenesis performances. The continuous operation at an organic loading rate of 6.5 kgCOD/m³/day was stable with COD based methane conversion efficiency of 41% and VS removal ratio of 70%. The batch experiments showed that NaOH addition and filtrated liquor from the methanogenesis reactor promoted the solubilization at the hyperthermophilic treatment.