豚ふん尿の熱処理によるメタン発酵能向上に関する研究

土手 裕^{1*}・関戸知雄¹・後藤吉史²・鈴木祥広¹

¹宮崎大学工学部土木環境工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1)

²三浦工業株式会社 (〒799-2696 愛媛県松山市堀江町 7 番地)

* E-mail:dote@civil.miyazaki-u.ac.jp

豚ふん尿の熱処理によるメタン発酵性能への影響を評価するために、バッチおよび連続式のメタン発酵を行い、熱処理温度がメタン発酵に及ぼす影響を評価した。その結果、200℃までは VSS の可溶化が進むが、高分子の溶存性 TOC 成分の VFA 化はあまり進まないことが分かった。熱処理温度が高くなるとメタン発酵開始時期およびメタン発酵速度が遅くなり、250℃で処理した場合はメタン発酵しなかった。150℃で熱処理した場合、投入 VS あたりメタン発生量は 1.2 倍になり、熱処理による効果が見られた。エネルギー回収の観点からは、熱処理を行う場合は不利であり、SS 濃度を 2.3 倍以上に濃縮した液を熱処理することで、熱処理なしに比べて正味のエネルギー回収が多くなると見積もられた。

Key Words: pig manure, thermal treatment, methane fermentation, energy balance

1. はじめに

近年、家畜排せつ物は、その不適切な処理のため深刻な水質汚染や悪臭問題の原因となっている。そのため、家畜排せつ物の適正な処理を定めた法律が平成16年11月に完全施行され、家畜排せつ物処理設備の整備が進められている。家畜排せつ物の発生量は年間8,769万トンであり¹⁾、そのうち豚の排せつ物発生量は26%を占めており、豚ふん尿の適切な処理は重要である。家畜排せつ物の利用の促進を図るための基本方針では²⁾、家畜排せつ物の堆肥化利用を推進するとする一方で、堆肥が需要量を超えて発生している地域については、家畜排せつ物のエネルギー利用等の堆肥以外の利用方法を図ることが重要であるとされている。

家畜排せつ物のエネルギー利用法の一つとしてメタン発酵があるが、固形物を含む原料の場合、固形物の可溶化がメタン発酵効率を向上させるために有効であることが指摘されている³⁾。可溶化方法の一つである熱処理は、温度を高くすることで加水分解による可溶化、低分子化を促進する。また、熱分解、再結合、脱水縮合などのラジカル反応により二酸化炭素や揮発性有機低分子物質が生成されるガス化が同時に進行し、温度が高いほどラジカル反応が激しくなる。^{4, 5, 6, 7)}

メタン発酵の前処理としての熱処理については、下水汚泥を対象とした多くの研究があり^{8, 9, 10, 11)}、コス

ト的にも現実的であるという報告がある¹²⁾。一方、熱処理により副次的にメタン発酵阻害物質の生成が報告されている¹²⁾。

また、メタン発酵の前処理としての熱処理については、下水汚泥以外に、厨芥³⁾、牛ふん¹³⁾については連続式のメタン発酵で熱処理効果が検討されている。豚ふん尿についてバッチ式による検討は行われているが(熱処理温度は190℃まで)¹⁴⁾、連続式メタン発酵による検討は行われていない。処理対象物の性状を見ると下水汚泥は微生物主体、厨芥は消化を受ける前のもの、牛ふんは草と穀類が主体の飼料を消化したものでトウモロコシなどの穀類主体の飼料を用いる豚と異なっている。よって、豚ふん尿の熱処理効果はこれらとは異なる可能性がある。

本研究では、豚ふん尿を対象にメタン発酵の前処理としての熱処理効果を評価すること目的として、熱処理条件の処理液性状への影響と、バッチ式および連続式メタン発酵実験によりメタン発酵への影響を明らかにした。さらにエネルギー収支を検討した。

2. 実験方法

(1) 熱処理条件および豚ふん尿

熱処理の種類と熱処理条件を表-1 に示す。熱処理 A は処理時間の影響を調べるために予備的に行った。熱処理 B は処理温度の影響を調べるため、熱処理 C、D はそれぞれバッチ式、連続式のメタン発酵実験用の

表-1 熱処理条件

	熱処理A	熱処理B	熱処理C	熱処理D
熱処理目的	処理時間の検討	処理温度の検討	バッチメタン発酵用基質	連続メタン発酵用基質
採取場所	A養豚場	メタン発酵プラント	メタン発酵プラント	A養豚場
熱処理温度(℃)	150～300	150～250	150～250	150
処理時間(分)	10～120	10	10	10

基質を作成するために行った。

実験に用いた豚ふん尿は、熱処理 A, D については宮崎県内の A 養豚農家から採取した。熱処理 B, C で用いた豚ふん尿は、宮崎大学内に設置された豚ふん尿を原水とする小型メタン発酵プラントの原水槽から採取した。いずれの豚ふん尿も目開き 2mm の篩で異物を除去した後、冷凍保存し、使用する前日に解凍して実験に用いた。

(2) 熱処理方法

熱処理にはオートクレーブ(鈴木商工(株)、有効容積 300mL)を用いた。このオートクレーブに所定量の豚ふん尿を加えて密閉後、容器内の空気を窒素ガスで置換し、窒素ガスで初期圧を 1MPa に調整した。100rpm で撹拌を行いながらニクロム線による外部ヒーターでオートクレーブ全体の加熱を行なった。所定の設定温度に達した後、所定時間その温度を保持した後、外部ヒーターを取り除き、扇風機を用いて冷却した。設定温度までの加熱時間および冷却時間には、それぞれ約 1 時間、30 分を要した。設定温度に達してから冷却するまでを熱処理時間と呼ぶこととする。

熱処理 A, B では、充填量は 100mL とし、熱処理後の内容物の全量を回収した。シャフトおよびオートクレーブを蒸留水で洗浄し、洗浄液も回収した。これらの回収物を良く混合して分析試料とした。この液は洗浄用の蒸留水で希釈されていることから、希釈効果を補正して熱処理液の結果として用いた。

また、熱処理 B では C, N の物質収支を検討するために、冷却後のオートクレーブのガスの出口側に硫酸(0.1M, 200mL)の入ったガス洗浄管と湿式ガスメータ(SHINAGAWA, WS-1A)、テドラーバックを直列に連結してからガスを排出した。ガス洗浄管の硫酸溶液をガス中アンモニアの分析用試料とした。ガス量は湿式ガスメータで測定した。テドラーバックに捕集したガスをガス組成分析用試料とした。

メタン発酵用基質を作るための熱処理 C, D では、熱処理液を熱処理 A, B と同様に回収したが、蒸留水によるオートクレーブ内の洗浄は行わなかった。洗浄を行わなかった理由は、蒸留水添加による熱処理液

図-1 連続メタン発酵装置

の希釈を避けて、未処理の豚ふん尿の結果と直接比較を行うためである。メタン発酵には多くの基質を必用としたので複数回の熱処理を行い、全回収液を混合したものを基質として用いた。

(3) バッチ式メタン発酵実験

300mL のガラス製三角フラスコに基質 200mL と植種液として下水消化汚泥を 20mL 加え、フラスコ内の空気を窒素でパージしてシリコン栓で密封した。シリコン栓の外側には発生ガスを集めるためのテドラーバックを付けた。テドラーバックとシリコン栓の間にガラス製の T 字管をおき、ガス濃度分析用のガスを採取した。三角フラスコを 36℃ に設定したインキュベータ内に置き、1 日に 2 回フラスコを撹拌し、1 週間に 2 回の頻度でガス組成(CO₂, O₂, N₂, CH₄)及びガス発生量を測定した。累積メタンガス量が一定となったところで、メタン発酵実験を終了とした。ガス発生量はテドラーバックを外して、テドラーバック内のガス量を水上置換により測定した。測定後、十分窒素パージしたテドラーバックを三角フラスコに再度取り付けた。

基質としては、未処理の豚ふん尿および表 1 に示した条件で熱処理した豚ふん尿を用いた。各基質につき 3 セット反応容器を用意した。

(4) 連続式メタン発酵実験

連続式メタン発酵実験には、図-1 に示すメタン発酵装置(エイブル社、BMJ、容量 1L)を用いて行った。発酵槽温度は発酵槽底部にある加熱器により制御し、36℃ に設定した。撹拌速度は約 140rpm とし、槽内を混合することで固形物の沈殿を抑制した。基質は 1 日 1 回基質供給管からシリンジで供給し、発酵処理液は 1 日 1 回引き抜き管からシリンジで所定量を引き抜いた。発生したガスは、テドラーバックにより捕集し、1 日に 1 回所定時刻に発酵槽から取り外し、水上置換により発生量の測定を行った。図には省略しているが、温度計及び pH メーターも取り付けられている。

表-2 熱処理に用いた豚ふん尿の性状

	熱処理 A	熱処理 B	熱処理 C	熱処理 D	文献 ¹⁴⁾
pH	6.87	6.92	6.87	6.46	-
TS (mg/L)	-	29,700	53,400	72,200	-
VS (mg/L)	-	21,700	38,200	55,300	-
SS (mg/L)	15,100	24,500	48,800	53,000	80,000
VSS (mg/L)	12,700	19,500	36,900	40,900	-
TC (mg/L)	8,540	6,890	8,210	-	-
D-TOC (mg/L)	8,540	6,600	8,210	6,750	-
T-N (mg/L)	2,290	2,240	3,100	-	6,800
NH ₄ -N (mg/L)	2,130	2,030	2,970	1,430	-
固形物 中 TC (%-SS)	50	43	42	-	-
固形物 中 IC (%-SS)	0.3	0.3	0.4	-	-
固形物 中 T N(%-SS)	5.5	3.9	2.5	-	-

本実験は、メタン発酵装置を2台用意し、未処理豚ふん尿を基質とした対照系と、処理温度150℃、処理時間10分の条件で熱処理した豚ふん尿を基質とした熱処理系の2系列を同時に運転した。発酵槽には上述した宮崎大学の小型メタン発酵プラントの処理液700mLを接種液として最初に充填した。設定HRTは20日、15日、10日、5日の順で変化させた。引き抜き液のTOCおよびメタンガス発生速度が一定となったと確認したところで次のHRTに変更した。処理液の分析は通常はTOCのみを行い、定常に達した場合には、HRTを変更する直前3日分の処理液を混合してTS、VS、SS、VSSの分析を行った。

(5) 分析項目、分析方法

豚ふん尿、熱処理液、メタン発酵処理液については、TS、VS、SS、VSSは下水道試験法に従って分析した。試料水を孔径1.0μmのメンブランフィルターを用いて、ろ液を得た。ろ液中のTC、IC、TOCはTOC分析装置(SHIMADZU, TOC-5000)で分析した。なお、ろ液中のTOCをD-TOCと表記する。VFAはGC-FID(SHIMADZU, GC-8APF)で分析した。ろ液中の全窒素はTOC分析装置(SHIMADZU, TOC-VCPI, 窒素分析モジュールTNM-1)を用いて、アンモニア性窒素はインドフェノール青法で分析を行った。試料水中の固形物については、試料水を遠心分離(3000rpm, 15min)後、上澄み液を捨て、蒸留水を加えて固形物を懸濁させ、再度遠心分離を行い、沈殿した固形物を105℃で24時間乾燥させて固形物を回収した。固形物中の窒素含有量はアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム

図-2 D-TOC比と熱処理時間の関係

図-3 熱処理温度の影響

分解—紫外線吸光光度法で、TC及びICはTOC分析装置(SHIMADZU, TOC-VCPI, 固形物燃焼ユニットSSM-5000A)を用いて分析した。ガス組成(CH₄, CO₂)はGC-TCD(SHIMADZU, GC-8A)にて分析した。

3. 結果と考察

(1) 熱処理条件の処理液性状への影響

a) 用いた豚ふん尿の性状

用いた豚ふん尿の性状を表-2に示す。実験で用いたふん尿のSS、T-Nが文献値と低くなっているが、これは用いたふん尿には畜舎の洗浄水などが混入しているためと考えられる。水溶性全窒素のうち90%以上がアンモニア性窒素であった。SSのうち約80%がVSSであった。

b) 熱処理時間の検討

熱処理時間の影響を検討するために、原料のD-TOCに対する処理液のD-TOCの比(D-TOC比)と熱処理時間との関係を求めた(図-2)。いずれの熱処理温度でも熱処理時間10分でD-TOC比が1を越え、有機施物の可溶化が確認された。また、150℃、200℃では、熱処理時間10分と120分の間のD-TOC比の違いはわずかであった。250℃以上では熱処理時間の増加と共にD-TOC比の減少が認められた。これは熱処理時間が長くなるにつれて炭素がD-TOCからガス(CO₂)に変わる反応(ガス化)が進んだためと考えられた。300℃では250℃よりもD-TOC比が低いことから、これ以降

図-4 炭素収支

図-5 D-TOCの内訳

の実験では熱処理温度は250℃以下で検討した。また、熱処理時間は10分とした。

c) 熱処理温度の pH、VSS 可溶化率への影響

VSS 可溶化率(=1-反応後 VSS/反応前 VSS)を図-3 に示す。処理温度 150℃でも 22%の可溶化が生じており、熱処理による VSS の可溶化が認められた。可溶化率は温度の上昇と共に増加し、250℃では 68%に達した。下水余剰汚泥の熱処理では VSS の可溶化率は 250℃で 80%以上であり¹⁰⁾、下水汚泥と比べると豚ふん尿は可溶化しにくいと言えた。

d) 熱処理温度の C バランス、D-TOC 比、VFA への影響

原料中の炭素に対する反応後の炭素収支を図-4 に示す。処理温度の増加と共に、溶溶性炭素の増加が見られたが、200℃と 250℃の差は小さかった。また、200℃以上でガス状炭素の生成が認められ、その割合は処理温度の上昇と共に増加し、ガス化の進行が認められた。

図-3 に D-TOC 比を示すが、処理温度 150℃と低くても原料に対して D-TOC が 1.3 倍に増加した。処理温度の上昇と共に D-TOC 比は増加したが、炭素収支の溶溶性炭素と同様に 200℃から 250℃の D-TOC 比の増加はわずかであった。200℃から 250℃で VSS 可溶化率の増加よりも D-TOC 比の増加の方が少ないことから、250℃では VSS の可溶化が進み D-TOC が増加するが、処理温度が高いことから水溶性 D-TOC のガス化も進み、D-TOC 増加率の増加はわずかであったと考えられた。

反応液中の VFA 濃度を図-5 に示す。図中の「VFA 以外の D-TOC」は、D-TOC から VFA の合計を差し引いて求めた。200℃までは、酢酸濃度の増加は認められるが、VFA の合計濃度はほぼ一定であった。200℃までは VFA 以外の D-TOC 成分の増加が見られたことから、200℃までは VSS 成分は可溶化するが、VFA 成分までには低分子化しないと考えられた。また、250℃では、酢酸を含む全ての VFA の濃度が増加した。一方、Carrère ら¹⁴⁾ は、豚ふん尿を 150℃で処理した場合、未処理に比べて酢酸濃度が 4.0 倍に増加したとの報告している。原料が「豚ふん尿」の範疇であっても、用いる「豚ふん尿」によって異なる結果が得られる原因として、餌となる飼料の影響を受けている可

図-6 窒素収支

性がある。

以上から、200℃までは VSS の可溶化が進むが、高分子の D-TOC 成分の VFA 化はあまり進まないことが分かった。また、250℃ではさらに VSS の可溶化が進むと同時に、高分子の D-TOC 成分の低分子化および若干のガス化が進むことが分かった。

e) 熱処理温度の N バランス、アンモニア性窒素への影響

原料中の窒素に対する反応後の窒素収支を図-6 に示す。処理温度の増加と共に、溶溶性窒素の増加が見られたが、炭素と同様に 200℃と 250℃の差は小さかった。また、ガス状窒素の生成は認められなかった。データは示さないが、いずれの処理温度でも反応液中のアンモニア性窒素の濃度は原料中の濃度と同じであった。このことから、熱処理により VSS 中の窒素化合物は可溶化するが、250℃以下ではアンモニアまでには分解されないことが分かった。Carrère ら¹⁴⁾ は、豚ふん尿を 150℃で処理した場合、未処理に比べてアンモニア性窒素度が 1.2 倍に増加したと報告している。熱処理のアンモニア性窒素濃度への影響も酢酸と同様に、用いる「豚ふん尿」によって異なる結果が得られる原因として、餌となる飼料の影響を受ける可能性がある。

(2) バッチによるメタン発酵実験

表-3 に基質として用いた熱処理液および植種に用いた消化汚泥の性状を示す。図-7 に VS あたりの累積メタン発生量 (平均値) の経時変化を示す。未処理条件は 19 日目にメタン発生が始まり、110 日での累積メタン発生量は 18.4mol/kg-VS となった。150℃の熱処理条件の場合、未処理条件より遅れて 25 日目でガス発生が始まったが、93 日目の累積メタン発生量は 20.4mol/kg-VS であり、未処理の場合よりも 11% 増加した。未処理と 150℃の熱水処理条件の実験終了時点での累積メタン発生量の有意差検定を行ったところ有意水準 0.05 で有意差が認められた。Carrère ら¹⁴⁾ は、豚ふん尿を用いたバッチメタン発酵で COD 当たりのメタン発生量が未処理より 150℃の熱処理液の方が 45%増加したと報告している。これは、d) で示したように、Carrère ら¹⁴⁾ の場合、熱処理により酢酸濃度が未処理の 4 倍になっているため、本研究の結果よりも熱処理の効果が高くなったと考えられた。

表-3 バッチ実験で用いた熱水処理液および植種液の性状

熱水処理温度 (℃)	150	200	250	植種液
pH	7.14	6.72	6.59	8.08
TS (mg/L)	42,100	41,400	27,800	16,300
VS (mg/L)	30,800	30,400	19,000	10,900
SS (mg/L)	29,300	21,100	15,400	13,800
VSS (mg/L)	13,600	11,100	6,970	8,490
TC (mg/L)	9,630	10,570	9,790	1,085
D-TOC (mg/L)	9,630	10,570	9,790	890
T-N (mg/L)	3,110	3,750	3,720	3,380
NH ₄ -N (mg/L)	2,440	2,490	2,320	3,380
固形物中 TC (%-SS)	41	42	41	34
固形物中 IC (%-SS)	0.0	0.0	0.4	0.0
固形物中 TN (%-SS)	2.5	1.7	2.0	5.4

200℃で処理した場合は 40 日目でメタン発生が始まり、150℃の場合よりも長い馴致期間が必要であった。また、実験開始後 110 日目でもメタンガス発生が認められ、250℃の場合は、未処理や 150℃の場合よりもメタン発生速度が遅いことが分かった。250℃で処理した場合は実験開始後 110 日目でもメタンの発生は見られなかった。

熱処理温度が高くなるとメイラード反応により、阻害物質であるメノライジンが生成すると言われている¹²⁾。200℃は 250℃よりも低温なため、生成した阻害物質の量が少ないため、微生物の馴致が可能で、ガス発生時期が遅れたが、ある程度のガス発生が可能であったと考えられる。

以上より、連続培養実験には 150℃で処理した物を用いることとする。

表-4 連続発酵に用いた基質の性状

	熱処理液 (150℃)	植種液
pH	6.43	7.71
TS (mg/L)	69,300	21,400
VS (mg/L)	53,100	11,600
SS (mg/L)	42,000	16,800
VSS (mg/L)	30,600	9,180
NH ₄ -N (mg/L)	1,330	1,220
D-TOC (mg/L)	12,300	1,100

図-7 バッチ実験結果

a) メタン発生速度

b) 発酵液中の D-TOC 濃度

図-8 連続メタン発酵実験結果 (○: 熱処理、□: 未処理)

図-9 定常状態でのメタン発生量

(3) 連続メタン発酵実験

表-4に連続メタン発酵に用いた熱水处理液と植種液の性状を示す。図-8にメタンガス発生速度の経時変化を示す。熱水处理の有無にかかわらず、メタン発生速度はいずれもHRT10日までは安定していたが、HRTを5日に変更すると、メタン発生速度は急激に減少した。実験開始後63日目でガス発生が止まったので、実験を終了した。

図-9に定常状態での投入VSあたりのメタン発生量(HRTを変更する直前の3日間の平均値)を示す。VSあたりのメタン発生量は、熱処理を行った方が未処理の場合よりも多くなり、熱処理によるメタン発酵の向上が認められた。HRT15-20では熱処理した場合の発生量は平均16.4mol/kg-VSであり、未処理のHRT15-20の値の1.2倍であった。これは、牛ふん尿を150-170℃で熱処理した連続メタン発酵の報告(1.3倍)¹³⁾とほぼ等程度であった。

また、熱処理の場合HRT10-20の間でメタン発生量はほぼ一定であるが、未処理の場合、メタン発生量はHRTの短縮と共に減少した。このことから、熱処理した方が滞留時間を短くすることができることが分かった。

(4) エネルギー収支の検討

a) エネルギー収支を検討する際の仮定

上記より熱処理によりVSあたりのメタン発生量が向上することが分かった。ここでは、熱処理により正味の回収エネルギーが向上するかどうかを処理規模 $Q=1(\text{m}^3/\text{d})$ で検討した。検討するに当たって以下の仮定を置いた。

未処理系の場合は、必要なエネルギーはメタン発酵槽の加熱用のみとした。発生したメタンの持つエネルギーを回収エネルギーとした。熱処理系の場合は必要なエネルギーは熱処理用のみとした。熱処理液は熱回収し、熱回収後の熱処理液の持つエネルギーでメタン発酵槽を加熱することとした。回収エネルギーはメタンの持つエネルギー及び熱処理液から回収した熱とした。

未処理及び熱処理液について、密度 $\rho=1(\text{ton}/\text{m}^3)$ 、比熱 $C=4.2(\text{MJ}/(\text{ton}\cdot^\circ\text{C}))$ とした。メタンの持つエ

図-10 熱収支の比較

ネルギーの低位熱発熱量(M)は $0.082(\text{MJ}/\text{mol})$ ¹³⁾とした。豚ふん尿の温度 t_0 を 20°C 、メタン発酵槽の温度 t_F を 36°C 、熱処理温度 t_T を 150°C とした。

メタン発酵槽の放熱によるロス L_F は加熱量の20%¹³⁾、熱処理槽での放熱による L_T は30%、熱処理液からの熱回収率 R を70%とした。

熱処理によるVSの減少はないとして、熱処理液中のVS濃度は未処理液中のVS濃度と同じであるとした。VSあたりメタン発生量は実験で求めたHRT10日の結果を用いた。原料VS濃度は熱処理Dで用いた豚ふん尿の値を用いた。

b) 計算方法

①未処理系の場合

メタン発酵槽の加熱に必要なエネルギー量(放熱によるロス分を含んでいる) $H_F(\text{MJ}/\text{d})$ を次式で計算した。

$$H_F = Q \cdot \rho \cdot C \cdot (t_F - t_0) / (1 - L_F) \quad (1)$$

メタンのエネルギー量 $H_{M0}(\text{MJ}/\text{d})$ を次式で計算した。

$$H_{M0} = Q \cdot M \cdot G_0 \cdot C_{VS} \quad (2)$$

ただし、 G_0 は未処理液のVSあたりのメタン発生量($\text{mol}/\text{kg-VS}$)、 C_{VS} は豚ふん尿中のVS濃度(kg/m^3)である。正味の回収エネルギー量 $H_{R0}(\text{MJ}/\text{d})$ を次式で計算した。

$$H_{R0} = H_{M0} - H_F \quad (3)$$

②熱処理系の場合

熱処理槽の加熱に必要なエネルギー量(放熱によるロス分を含んでいる) $H_T(\text{MJ}/\text{d})$ を次式で計算した。

$$H_T = Q \cdot \rho \cdot C \cdot (t_T - t_0) / (1 - L_T) \quad (4)$$

回収される熱エネルギー量 $H_{HT}(\text{MJ}/\text{d})$ を次式で計算した。

$$H_{HT} = Q \cdot \rho \cdot C \cdot (t_T - t_R) \cdot R \quad (5)$$

ただし、 $t_R(^\circ\text{C})$ は熱回収後の処理液温度である。メタン発酵槽の保温に必用な熱量は熱回収後の処理液の持っている熱量と考え、メタン発酵槽での放熱によるロスを20%、外気温を 20°C とすると、以下の式が成り立つ。

$$Q \cdot \rho \cdot C \cdot (t_R - t_F) = Q \cdot \rho \cdot C \cdot (t_F - 20) \cdot 0.2 \quad (6)$$

図-11 改善フロー

これより、 t_R は40℃となる。
メタンのエネルギー量 H_{MT} (MJ/d) を次式で計算した。

$$H_{MT} = Q \cdot M \cdot G_T \cdot C_{VS} \quad (7)$$

ただし、 G_T は熱処理液のVSあたりのメタン発生量 (mol/kg-VS) である。

正味の回収エネルギー量 H_{RT} (MJ/d) を次式で計算した。

$$H_{RT} = H_{MT} + H_{HT} - H_T \quad (8)$$

c) 熱収支結果

図-10に未処理と熱処理の場合のエネルギー回収量 (メタン、熱) および加熱エネルギーの比較を示す。未処理の場合、正味の回収エネルギーは430 (MJ/d) であった。熱処理をした場合、メタン、熱を含めた回収エネルギーは未処理の場合の2倍であったが、加熱エネルギーは9倍となり、正味の回収エネルギーは249 (MJ/d) で未処理の場合よりも低くなった。すなわち、熱処理は正味のエネルギー回収に関して不利であることが分かった。

d) 改良提案

熱的に不利な理由は、熱処理の加熱エネルギーであることから、図-11に示すように豚ふん尿の固液分離を行い、固形物濃度が高い濃縮液のみを熱処理することで熱処理に必用なエネルギーを削減することを検討した。固液分離のパラメータとして、SS濃縮比 Con とSS回収率 Re を以下のように定義して、正味の回収エネルギーを計算した。

$$Con = C_{SS-H} / C_{SS}, \quad Re = M_{SS-H} / M_{SS} \quad (9)$$

ただし、 C_{SS-H} は濃縮液中のSS濃度、 C_{SS} は豚ふん尿中のSS濃度、 M_{SS-H} は濃縮液中のSS重量、 M_{SS} は豚ふん尿中のSS重量である。

また、固液分離前の豚ふん尿の容積を V 、濃縮液の容積を V_H 、残りの液 (分離液) の体積を V_L とすると、以下の関係が成り立つ。

$$M_{SS} = C_{SS} \cdot V, \quad M_{SS-H} = C_{SS-H} \cdot V_H \quad (10)$$

$$V_L = V - V_t \quad (11)$$

式(9)、(10)より、 V_H は次式で表現される。

$$V_H = V \times (Re / Con) \quad (12)$$

また、濃縮液の熱処理液および分離液のVSあたりメタン発生量は連続実験結果から得られた熱処理及

図-12 改善効果

び未処理の値を用いることができるとした。濃縮液中のVS濃度は熱処理によって変化しないとした。濃縮液中のVSは揮発性固形物 (VSS) と揮発性溶存物質 (VDM) の合計量であり、その量はそれぞれ次式で表現できる。

$$M_{VSS-H} = Re \times (C_{SS} \times V) \times (VSS / SS \text{ 比}) \quad (13)$$

$$M_{VDM-H} = C_{VDM} \times V_H \quad (14)$$

ただし、 C_{VDM} は豚ふん尿中のVDM濃度である。また、(VSS/SS比)は原料豚ふん尿中のVSSとSSの比であり、熱処理Dの豚ふん尿の値を用いた。

分離液のVSは豚ふん尿中のVSから回収液中のVSを差し引いて求めた。

分離液のメタン発酵のための加熱エネルギー量 H_F' 、分離液から発生するメタンのエネルギー量 H_{M0}' 、熱処理の加熱エネルギー量 H_T' 、熱処理液から回収される熱エネルギー量 H_{HT}' 、熱処理液から発生するメタンのエネルギー量 H_{MT}' 、正味の回収エネルギー量 H_{RT}' は以下の式で計算される。

$$H_F' = (V_L / V) \cdot H_F \quad (15)$$

$$H_{M0}' = (V_L / V) \cdot H_{M0} \quad (16)$$

$$H_T' = (V_H / V) \cdot H_T \quad (17)$$

$$H_{HT}' = (V_H / V) \cdot H_{HT} \quad (18)$$

$$H_{MT}' = (V_H / V) \cdot H_{MT} \quad (19)$$

$$H_{RT}' = H_{M0}' + H_{MT}' + H_{HT}' - H_F' - H_T' \quad (20)$$

SS濃縮比とSS回収率をパラメータとした正味の回収エネルギーの計算結果を図-12に示す。SS濃縮比1とは固液分離を行わない条件に相当する。濃縮比2.3以上で熱処理した場合の正味の回収エネルギーは未処理の場合の正味の回収エネルギー (430 MJ/kg) を上回ることが分かった。濃縮比2.3のときの回収液のSS濃度は122,000 mg/Lであった。豚ふん尿の機械的分離は設備費・運転費のコスト増が予想されるが、豚舎でふん尿分離で排出されたふん (含水率75%、SSとして250,000 mg/L)¹⁵⁾を熱処理してから尿と一緒にメタン発酵する方法も考えられる。

4. おわりに

豚ふん尿のメタン発酵に対する豚ふん尿の熱処理

効果を検討した結果、以下の知見が得られた。

①200℃まではVSSの可溶化が進むが、高分子のD-TOC成分のVFA化はあまり進まなかった。また、250℃ではさらにVSSの可溶化が進むと同時に、高分子のD-TOC成分の低分子化および若干のガスが進んだ。

②熱処理温度が高くなるとメタン発酵開始時期およびメタン発酵速度が遅くなった。250℃で処理した場合はメタン発酵しなかった。

③150℃で熱処理した場合、熱処理なしの場合よりもHRTを短くすることができた。また、熱処理により投入VSあたりメタン発生量は1.2倍になり、熱処理による効果が見られた。

④エネルギー回収の観点からは、熱処理を行う場合は不利であり、SS濃度を2.3倍以上に濃縮した液を熱処理することで、熱処理なしに比べて正味のエネルギー回収が多くなると見積もられた。

【謝辞】本研究は、「文部科学省特別研究経費・連携融合事業・農林畜産廃棄物利用による地域資源循環システムの構築」による運営交付金によって行われた。また、VFAの分析は宮崎大学工学部物質環境化学科の横井春比彦教授の協力を得た。実験・分析は宮崎大学工学部土木環境工学科学生 大坪潤司君の協力を得た。ここに記して感謝いたします。

【参考文献】

- 1) http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/t_mondai/02_kanri/index.html 2012年3月31日閲覧
- 2) http://www.maff.go.jp/j/press/2007/20070330press_6.html 2012年3月31日閲覧
- 3) 宮西弘樹、木村彰宏、岩本雅志、石川宗孝、笠原伸介、水熱反応処理の利用による厨芥を対象としたメタン発酵の高効率化、廃棄物学会論文集、Vol.17, No.1, pp.23-30, 2006
- 4) R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. Ulrich Franck, Supercritical water a medium for chemistry, Chemical and Engineering News, Vol.69, No.51, pp.26-39, 1991
- 5) 向坊 隆、高温高压水の化学-1-, 電気化学および工業物理化学、Vol. 32, No. 4, pp.252-259, 1964
- 6) 向坊 隆、高温高压水の化学-2-, 電気化学および工業物理化学、Vol. 32, No. 5, pp.336-341, 1964
- 7) 向坊 隆、高温高压水の化学-3-, 電気化学および工業物理化学、Vol. 32, No. 6, pp.416-423, 1964
- 8) 王偉、平岡正勝、武田信生、酒井伸一、後藤暢茂、岡島重伸、嫌気性消化プロセスの前処理とする下水汚泥の熱処理に関する研究 一汚泥固化物の可溶化反応を中心として一、衛生工学論文集、Vol.24, pp.41-51, 1988
- 9) J. Pinnekamp, Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion, Water Science and Technology, Vol.21, pp.97-108, 1989
- 10) 今井剛、福田高史、村上定瞭、浮田正夫、関根雅彦、樋口隆哉、亜臨界水を用いた下水汚泥の資源化に関する研究、環境工学研究論文集、Vol.40, pp.405-414, 2003
- 11) H. Yoshida, H. Tokumoto, K. Ishii, R. Ishii, Efficient, high-speed methane fermentation for sewage sludge using subcritical water hydrolysis as pretreatment, Bioresource Technology, Vol.100, No. 12, pp.2933-2939, 2009
- 12) J. A. Müller, Prospects and problems of sludge pre-treatment processes, Water Science & Technology, Vol.44, No. 10, pp.121-128, 2001
- 13) 米山豊、西井啓典、西本将明、山田紀夫、鈴木隆幸、熱処理を組み込んだ牛糞尿の高効率メタン発酵システム、廃棄物学会論文集、Vol.17, No. 2, pp.184-192, 2006
- 14) H. Carrère, B. Sialve, N. Bernet, Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments, Bioresource Technology, Vol. 100, No. 15, pp.3690-3694, 2009
- 15) 農文協、家畜環境対策大事典、農山漁村文化協会、2000

(2012.5.25 受付)

Effect of thermal treatment of pig manure on methane fermentation

Yutaka DOTE¹, Tomoo SEKITO¹, Yoshifumi GOTOH², and Yoshihiro SUZUKI¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Miyazaki

²MIURA Co., Ltd

Thermal treatment of pig manure followed by batch and continuous methane fermentation was conducted in order to evaluate its effect on fermentation performance. Up to 200℃ of thermal treatment, solubilization of VSS proceeded, but transformation of dissolved TOC with high molecule count into VFA was minimal. The high temperature led to retardation of initial gas generation and low gas generation rate. At 250℃, no gas generation occurred. At 150℃, methane generation per input VS with thermal treatment was 1.2 times greater than that without

thermal treatment. The thermal treatment of standard pig manure was disadvantageous to net energy recovery. However, it was estimated that thermal treatment of manure with SS concentration of greater than 2.3 times the SS of standard manure increased net energy recovery over that without thermal treatment.