〈論 文〉

生ごみの高温・高濃度メタン発酵に及ぼす滞留時間と負荷の影響

佐々木 宏* 李 玉友* 関 廣二* 上垣内 郁夫*

Effects of Hydraulic Retention Time and Loading Rate on High-Solids Thermophilic Methane Fermentation of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste

Hiroshi SASAKI*, Yu-You LI*, Kouji SEKI* and Ikuo KAMIGOCHI*

* Technical Research Institute, ATAKA Construction & Engineering Co., Ltd., 2-11 Funamachi 2-chome, Taisyoku-ku, Osaka 551-0022, Japan

Abstract

Effects of the hydraulic retention time (HRT) and loading rate on thermophilic methane fermentation of the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) were investigated by using a semi-continuous flow completely-mixed reactor. The experiment was conducted at a temperature of 55 °C and a constant influent TS level of 10% by changing the HRT from 5 days to 30 days. The results indicate that the HRT of thermophilic digester could be shortened to 5 days without significant decrease in both the organic matter degradation and methane production, and that the digester was successfully operated at the high loading rate up to 31 kg-COD_{Cr}·m⁻³·d⁻¹. The removal efficiencies of TS, VS and total COD_{Cr} were, respectively, in the ranges of 73-78%, 76-78%, and 72-75%, and 1 kg of influent TS produced about 0.75 m³ of digestion gas with the methane content of 57-59%. The Stoichiometric formula of the methane fermentation of OFMSW was identified as: C₁₇H₂₉O₁₀N + 6.5H₂O → 9.25CH₄ + 6.75CO₂ + NH₄⁺ + HCO₃⁻, which is in accordance with the experimental results of this study. The first-order reaction was found suitable for describing the degradation of the OFMSW, and kinetic constants for TS, VS and total COD_{Cr} were summarized in a table. It is suggested that the applicable HRT for the high-solids digestion of OFMSW could be shortened to at least of 7.5 days, corresponding to the COD_{Cr} loading rate of 20 kg-COD_{Cr}·m⁻³·d⁻¹, by adding mineral nutrient to the feed. In addition, the relationships between HRT and various operation parameters were determined quantitatively based on the experimental results.

Key words: High-solids anaerobic digestion, thermophilic, organic fraction of municipal solid waste, retention time, loading rate.

1.はじめに

1995年度全国のごみ総排出量は4,990万トンに達し、1人1日当たりのごみ総排出量は1,105gであった¹⁾。最近、埋立地の不足、焼却場建設の立地難やダイオキシン発生が大きな社会問題となり、ごみの減量化、資源化処理が強く求められている。生ごみは含水率が高く、腐敗しやすいので、最も取り扱い難く、処理が難しいと言われている。最近の調査によれば、一般的な世帯の生ごみ発生量は200-340 g・人⁻¹・d⁻¹で、平均で250 g・人⁻¹・d⁻¹程度である²⁻⁶⁾。また事業系ごみ中の生ごみ含有率は業種により15~70%の範囲で変化し、特に食品加工型小売業、飲食店、給食センターから出されたごみの5割以上が生ごみである³⁻⁴⁾。

生ごみの処理については焼却と生物分解などの処理法が利用されてきている。しかし、生ごみは水分を75-85%程度含み^{3, 5)}、単独では自然で燃えないばかりでなく、他のごみと混合して燃焼する場合でも焼却炉内の温度上昇を妨げ、ダイオキシンの発生を引き起こす可能性がある。近年、リサイクル社会の構築が推進されている中で大きくクローズアップされてきた循環型処理技術として、メ

タン発酵によるエネルギー回収とコンポスト化による有機肥料生産が注目されている⁷⁻⁸⁾。特に、メタン発酵法を適用する場合、生ごみのVS減量化率は70~80%で、1トンの生ごみから100~140m³のバイオガスを生産できるだけでなく、消化汚泥の肥料価値が高いと報告されている⁷⁻⁸⁾。

ごみのメタン発酵に関する最古の報告は1930年代に遡るが、本格的基礎的研究の始まりは、1960年代後半カリフォルニア大学でGoluekeが指導した5年間の研究及びその後イリノイ大学Pfeffer教授が行ったごみのメタン発酵によるエネルギー回収可能性に関する実験的研究とされている⁸⁻¹⁰⁾。その後、米国エネルギー省は1978年から1985年までRefCoM (Refuse Conversion to Methane) と称する実証研究をWaste Management, Inc.社に委託し、フロリダ固形廃棄物減量センターでパイロットプラント実験を行った⁹⁾。日本においては1980年代に通産省のスターダスト研究プロジェクト¹¹⁾の中で都市ごみのメタン発酵に関するパイロットプラントを実施しており、関連する研究も数件報告されている¹²⁻¹⁴⁾。しかし、これらの研究においてメタン発酵槽への投入TS濃度は8%以

*アタカ工業株式会社開発本部技術研究所 〒551-0022 大阪市大正区船町2-2-11

下と低く設定されたため、エネルギー回収や排水処理の観点での経済性の問題に、分別技術体制の未熟も加えて埋め立てや焼却等の従来技術と競合できなく、結果的には日米での実用化は更なる技術開発を待つかなかった。一方、焼却施設が余り普及させていない欧州において1980年代の後半から固形廃棄物のメタン発酵処理技術に関する研究開発が精力的に行われ、幾つかのプロセスは実用化されてきている¹⁵⁻¹⁷⁾。

ごみ処理技術としての実用性と効率性を追求するために、エネルギー生産、負荷向上及び排水量の抑制などの観点から生ごみのメタン発酵処理をなるべく高濃度で行う方が有利と考え、筆者はまず衛生化効果の高い高温発酵について検討を行ってきた¹⁾。これまで日本型生ごみのメタン発酵に及ぼす投入 TS 濃度の影響を総合的に検討し、高温発酵にとって適切な投入 TS 濃度は10%程度であることを報告してきた⁸⁾。

本研究では生ごみの高温・高濃度嫌気性消化における滞留時間等の影響を把握することを目的として、投入 TS 濃度を10%に固定して滞留時間を5日から30日まで変化させて連続実験を行った。各条件における有機物分解率、VFA 等の環境因子、メタンガス生成量の挙動を把握することに加えて、物質収支、化学量論および動力学的解析も行うことで、高温メタン発酵の処理特性を明らかにすると同時に、滞留時間の短縮と負荷向上の可能性についても考察を行った。

2. 実験方法

2.1 人工生ごみの組成と調製

文献調査²⁻⁶⁾に基づき、生ごみの典型的組成を Table 1 のように選定し、人工生ごみを作成した。これに水道水を加えてからブレンダーで粒径 3mm 以下に破碎し、TS 濃度 10%のスラリーに調整した後実験材料とした。また、スタートアップの実験⁸⁾より、投入基質が TS10%の高濃度メタン発酵では栄養塩類として FeCl_2 、 NiCl_2 、 CoCl_2 が必要であることが分かったので、本研究では Table 1 の人工生ごみに微量栄養塩⁸⁾を添加して実験を行った。なお、調製した生ごみの変質を防ぐために投入基質貯留槽の温度を4℃にコントロールした。

Table 1 The composition of OFMSW used in this study (percent in wet base)

Fruit	30	Meat& Fish	14
Apple	10	Meat	5
Grapefruit(rind)	5	Fish(with born)	5
Orange(rind)	5	Egg	4
Banana(rind)	10	Staple foods	20
Vegetables	36	Rice	10
Cabbage	12	Bread	5
Potato	12	Noodles	2.5
Carrot	12	Chinese noodle	2.5

2.2 種汚泥

本研究に用いた種汚泥は T 下水処理場から高温消化汚泥を採集し、スタートアップの初期にまず TS5%の生ごみを投入して馴致を図った。そして投入濃度を徐々に上げて投入 TS 濃度 10%で実験を開始した。

2.3 実験装置および実験条件

実験装置図を Fig.1 に示す。生ごみは基質貯留槽から1日数回ポンプでメタン発酵槽に定量投入した。発酵槽有効容量は5ℓ、槽内はウォータージャケットへ循環す

Fig.1 Schematic of the continuous-flow experimental apparatus

Table 2 The experimental conditions of this study

	HRT (days)	volumetric loading rate ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)		
		TS	VS	COD
Run 1	30	3.25	2.95	5.07
Run 2	15	6.51	5.91	10.1
Run 3	10	9.74	8.83	14.3
Run 4	7.5	14.4	12.5	20.3
Run 5	5	19.8	17.6	31.8

る温水により一定温度($55 \pm 1^\circ\text{C}$)に保ち、攪拌はガス循環ポンプによるガス攪拌で行った。発生したバイオガスはガスメーターで測定した。

実験条件は Table 2 に示すように、投入基質の TS 濃度を 10%に設定して水理学的滞留時間(HRT)を 30 日～5 日で変化させることで容積負荷を変化させた。各実験条件に対して HRT の約 3 倍の期間を運転して定常状態を確認した後、詳細分析を 3 回以上行い、その平均値を各 HRT 定常状態でのデータとした。

2.4 分析方法

pH、アルカリ度、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TS、VS、SS、VSS の分析は下水試験方法に準拠して行った。COD_{Cr} は米国の Standard Methods (1995)により測定した(以下は COD で略記する)。炭水化物はアンスロニー硫酸法、タンパク質は Lowry 法、脂質は Bligh-Dyer 法によりそれぞれ分析を行った。脱離液の成分は 3000 rpm で遠心分離した上澄水について分析したものである。VFA は FID ガスクロマトグラフ (HP-6890 型) 法により定量した。HP-INNOWAX Polyethylene Glycol キャピラリーカラムを用いて、キャリアーガスはヘリウム (圧力 $1.0 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$) を用いた。カラムオープンの設定温度は $50^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲で段階的昇温操作を行った。検出器の温度は 280°C であった。ガス生成量は容量式カウンターで計量したデータを 0°C 、1 気圧の乾燥ガス量に換算している。ガス組成 (N_2 、 CH_4 、 CO_2) の分析には TCD-ガスクロマトグラフ (HITACHI-163 型) を用いた。カラム条件として Unibeads C を充填した内径 $3\text{mm} \times$ 長さ 3 m のステンレスカラムを用い、ヘリウム (圧力 $5 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$) をキャリア

Table 3 Characteristics of the influent OFMSW

	Unit	Average	Range
TS	(kg・m ⁻³)	99.9	97.4-108
VS	(kg・m ⁻³)	89.5	88.0-94.1
T-COD	(kg・m ⁻³)	151.6	143-159
T-Carbohydrates	(kg・m ⁻³)	40.6	37.0-42.7
T-Proteins	(kg・m ⁻³)	23.5	20.7-26.4
T-Lipids	(kg・m ⁻³)	9.64	9.1-10.0
SS	(kg・m ⁻³)	61.6	60.4-62.4
VSS	(kg・m ⁻³)	56.8	53.7-57.8
S-COD	(kg・m ⁻³)	65.0	62.2-68.8
pH	(-)	4.37	4.28-4.45

一ガスとして用いた。カラム温度と検出器温度はいずれも 140℃であった。

3. 実験結果

3.1 投入基質の性状と運転経過

Table 3 に投入基質である生ごみスラリーの性状を示す。投入 TS 濃度 10% を目標とした時、VS 濃度は 89.5 kg・m⁻³、COD 濃度は 152 kg・m⁻³ であって、投入 TS の 9 割が有機物で、COD/TS 比が 1.52 であった。VS の組成としては炭水化物が 45%、タンパク質が 26%、脂肪が 11% であった。

HRT30 日, 10 日, 7.5 日, 5 日に関する運転経過を Fig.2 に示す。HRT15 日の条件については別の反応槽で運転を半年以上続けたが、ここにそのデータを示していない。Fig.2 に示す通り、各条件において少なくとも 1 カ月以上を運転していたので、TS 負荷量、ガス生成速度及び VFA 濃度等の運転管理諸指標から判断してそれぞれの条件で定常状態に達している。HRT を 30 日から 5 日まで段階的に短縮して負荷を上げて実験を行ったところ、5 日の短い HRT においても安定処理を実現できている。対応

Fig.3 Effect of HRT on the removal efficiencies of TS (■), VS (○) and COD (●)

している COD 容積負荷は 31.8 kg・m⁻³・d⁻¹ であった。HRT5 日では T-VFA は 5 g・l⁻¹ (酢酸換算) 程度蓄積したもの、Table 4 にまとめた通りアルカリ度が 7700mg・l⁻¹ 以上と高く、VFA/アルカリ度の比は 0.6 以下と低かったので、pH がメタン生成菌に好ましい 7.5 程度に維持されており、メタン発酵が安定的に進行していた。

3.2 有機物の分解率

Fig.3 に定常状態での TS, VS, COD の分解率に及ぼす HRT の影響を示す。ここで点は実験データを、線は動力学解析に基づく計算結果をそれぞれ示している (Fig.4 と Fig.5 も同様、動力学解析は 4.3 節で詳述する)。図に示す通り、HRT を 30 日から 5 日まで短縮させると分解率が 5% 程度低下したが、HRT7.5 日以上ではあまり差が認められなかった。全体として TS, VS 及び COD の分解率はそれぞれ 73-78%, 76-78% 及び 72-75% であった。これらの結果は下水汚泥高温処理の結果 (TS, VS 及び COD の分解率はそれぞれ 40.6%, 55.3%, 61.9%)

Fig.2 Change of HRT, TS loading rate, gas production rate, total VFA in the experiment

¹⁸⁾より遙かに高い。

Fig.4 には生ごみの主成分である炭水化物、タンパク質、脂肪の分解状況を示す。全体として炭水化物の分解率は90%以上、また脂肪の分解率も80%以上で高かったのに対してタンパク質の分解率は40-50%と比較的低かった。分解率の高さの順番(炭水化物>脂肪>タンパク質)は下水汚泥嫌気性消化の結果と一致している¹⁸⁾。タンパク質の分解率が低かった原因の一つはここでの分解率は見かけ上なものであって、細菌の増殖による影響を考慮していないためと考えられる。また、下水汚泥の高温消化に比較して生ごみの炭水化物、脂肪の分解率は高い。なおHRTの影響を見ると、タンパク質はHRT10日以下では分解率が低下する傾向が見られたが、炭水化物、脂肪ではHRT30~5日で分解率はあまり変わらず、高い分解率を維持していた。

3.3 固形物の加水分解率

Fig.5 にメタン発酵槽における固形物の加水分解率(投入固形物の分解率)を示す。SS、VSS 及び固形物 COD のいずれの指標を見ても80~90%の加水分解率が得られている。HRTを5日から30日まで長くしても加水分解率は5~10%しか増えなかった。その解釈として基質中に含まれる固形物は5日ぐらいのHRTで十分加水分解されるが、嫌気性微生物の自己分解はHRTの増大と共に増えるので、結果として、見かけ上SS、VSS 及び固形物 COD を指標とした分解率はHRTの増大と共に若干高くなると考えられる。

3.4 VFAの残存

各HRTの定常状態におけるT-VFA濃度及びその組成をTable 4にまとめている。すべてのHRT条件においてVFAが若干残存していた。その原因はアンモニア阻害または微量栄養塩の欠乏によるものと考えられる。Table 4に示す通り、NH₄⁺-N濃度はすべての条件において2000 mg・ℓ⁻¹以下で、遊離アンモニアNH₃-Nも185~365 mg・ℓ⁻¹程度で、文献¹⁹⁻²⁰⁾に報告された高温メタン発酵条件での阻害濃度(よく馴致した条件ではNH₄⁺-N濃度は2500~4000 mg・ℓ⁻¹程度、NH₃-Nは390~700 mg・ℓ⁻¹程度である)より低く、アンモニア性窒素による阻害は軽微

ではないかと推定される。実際、同じ濃度で栄養塩添加量を増やしてみた結果によれば、FeCl₂、NiCl₂、CoCl₂の添加量を増やすことで、VFAを十分低下させることが

Fig.4 Effect of HRT on the removal efficiency of each individual component of the OFMSW: carbohydrates (●), lipids (■),proteins (○)

Fig.5 Effect of HRT on the hydrolytic efficiencies in terms of SS (○), VSS (●) and particulate COD (■).

Table 4 Summary of environmental parameters, VFA concentration and gas production at different HRT conditions

			HRT (days)				
			30	15	10	7.5	5
		Unit					
pH		(-)	7.81	7.74	7.73	7.63	7.52
Alkalinity		(mg·l ⁻¹)	8600	8430	7980	7940	7680
Total ammonia nitrogen		(mg·l ⁻¹)	1840	1760	1720	1940	1650
Free ammonia nitrogen		(mg·l ⁻¹)	365	306	293	272	185
VFA	Total as HAc	(mg·l ⁻¹)	2320	3260	2100	4760	4620
	Acetic acid	(mg·l ⁻¹)	1280	1650	816	1650	920
	Propionic acid	(mg·l ⁻¹)	1120	1730	1400	3280	4100
	Iso-butyric acid	(mg·l ⁻¹)	87	126	74	228	157
	N-butyric acid	(mg·l ⁻¹)	18	47	20	518	42
	Iso-Valeric acid	(mg·l ⁻¹)	72	135	15	317	310
	N-Valeric acid	(mg·l ⁻¹)	20	30	32	118	91
Ratio of VFA to alkalinity		(mg·mg ⁻¹)	0.27	0.39	0.26	0.6	0.6
Gas Production yield							
	per influent TS	(m ³ ·kg ⁻¹)	0.692	0.692	0.662	0.602	0.683
	per removed VS	(m ³ ·kg ⁻¹)	0.942	0.949	0.936	0.864	1.015
Methane content in biogas		(%)	57.4	57.5	58.3	59	59.1
CH ₄ production per removed COD		(m ³ ·kg ⁻¹)	0.334	0.341	0.353	0.344	0.349

できた²¹⁻²²⁾。従って本研究における VFA の残存は主に微量栄養塩の不足に起因するものと考えられる。また HRT の短縮と共に残存 T-VFA 濃度は高くなり、HRT5 日では酢酸換算で $4.6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ まで増加した。なお、残存した VFA の組成としては、プロピオン酸と酢酸が主成分であったが、酢酸は各 HRT で $800 \sim 1650 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であり変わらなかったのに対して、プロピオン酸は HRT の短縮で $1120 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ から $4100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで増加していた。このように HRT 短縮に伴う T-VFA の増加は主にプロピオン酸の蓄積によるものであった。

3.5 バイオガス生成

Table 4 に各 HRT の定常状態でのガス生成量を示す。投入基質(TS, VS, COD)1 kg あたりのバイオガス生成量で整理した。HRT30~5 日でガス生成量はあまり変わらず、投入 TS1 kg あたりのガス生成量は $0.60 \sim 0.70 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、除去 VS1kg あたりのガス生成量は $0.86 \sim 1.02 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。またメタン含有率は平均 58.3% であった。なお、投入基質 1 トン (湿重) 当たりのガス生成量は $60 \sim 70 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ であった。有機物の分解率と同様、HRT による影響は少なかった。

4. 考察

4.1 生ごみのメタン発酵に関する化学量論的検討

投入生ごみの元素組成を元素分析計で測定した結果、乾燥生ごみ中の元素組成は炭素 47.8%, 水素 6.7%, 酸素 38%, 窒素 3.3% であった。この結果から今回使用した生ごみの元素組成を擬似分子式に直すと、 $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_{10}\text{N}$ となる。またメタン発酵で生成した $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は HCO_3^- と釣り合い、VFA が残存しないとして生ごみメタン発酵の理論式を計算すると、(1)式ようになる。

(1)式より除去 VS あたりの理論的ガス生成率は $0.88 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、メタン含有率は 57.8%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 生成率は $0.0344 \text{ kg} \cdot \text{N} \cdot \text{kg} \cdot \text{VS}^{-1}$ と計算される。一方、実測値については Table 4 に示すように、各 Run の平均測定値としては除去 VS あたりのガス生成率、メタン含有率及び $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 生成率はそれぞれ $0.8 \sim 1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 57.8%, $0.0344 \text{ kg} \cdot \text{N} \cdot \text{kg} \cdot \text{VS}^{-1}$ であって、上述の理論値とほぼ一致していた。

またメタン発酵において COD に基づく物質収支計算は設計または運転管理の重要な手段である²³⁾。 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ から理論的にはメタン 1 モル (22.4 l) は 64 g の酸素(ThOD)に相当するので、 1 g の ThOD は全部メタンになるとすれば $22.4/64 = 0.35 \text{ l}$ のメタンになる。この計算が生ごみのメタン発酵に適用できるかどうかを確かめるために、本結果で得られた実験データから除去 COD1g 当たりのメタンガス生成量を計算した。Table 4 に示す通り、除去 COD あたりのメタン生成量は $0.34 \sim 0.36 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{COD}$ であったので、理論値とよく一致している。

これらの結果は、高温メタン発酵の量論計算において(1)式が適用できることと COD に基づく物質収支の計算も適切であることを示唆している。

4.2 反応速度の比較と律速段階

メタン発酵における生ごみ等の固形有機物の分解過程は、(1)固形物・高分子有機物の加水分解、(2)溶解性有機物から VFA への酸生成、(3)メタン生成という多段階反応により進行する。実用の処理プロセスを構築するに当たって、加水分解、酸生成及びメタン生成のどの段階が

Fig.6 Rate comparison among hydrolysis, Acidogenesis and methanogenesis at various HRTs.

●: hydrolytic rate
□: acidogenic rate
○: methanogenic rate

律速になるかは工学的に重要なポイントである。ここで、各 HRT 条件における実測のメタン生成速度、酸生成速度及び加水分解速度を COD ベースで計算した結果を Fig.6 に示す。投入基質の生ごみは破碎と貯蔵の影響である程度の可溶化と部分的発酵が進んでいるので、メタン発酵反応槽での実質的速度はメタン生成速度が最も高く、加水分解速度が最も遅かった。固形廃棄物のメタン発酵において加水分解反応が全体の律速段階であることは下水汚泥やセルロースの例ですでに報告されている^{18, 23)}。本研究の結果は生ごみの処理においても加水分解段階が律速になることを示唆している。

また、実験した HRT 条件においてメタン生成速度、酸生成速度及び加水分解速度のいずれも HRT の短縮に伴い高くなっている。例えば、HRT7.5 日の条件での速度は HRT15 日の速度の 2 倍に相当する。即ち、HRT を短縮することで、反応槽容積当たりの処理能力を大きく向上できることになる。

4.3 動力学的解析

李ら²³⁾は、汚泥等の固形廃棄物のメタン発酵処理において温度や pH などの環境条件が一定である場合、分解速度は見かけ上残存する分解可能な有機物濃度に関して擬似一次反応に従うと報告している。本研究では同様に次の一次反応式を用いて生ごみの高濃度メタン発酵における分解速度を解析した。

$$R = - (dS/dt) = K (S - S_n) \quad (2)$$

ここで、R: 分解速度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

t: 時間 (d)

K: 一次分解速度定数 (d^{-1})

S: 有機物濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

S_n : 難分解性有機物濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

(2)式を用いて連続流れ完全混合反応槽における物質収支を取ると、次のように(2)式が得られる。

$$Q S_i - Q S_e - V \cdot K (S_e - S_n) = 0$$

$$(S_i - S_e) Q / V = K (S_e - S_n)$$

$$(S_i - S_e) / \theta = K S_e - K S_n \quad (3)$$

ここで、Q: 流入速度 ($\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$)

V: 反応槽容量 (m^3)

S_i : 流入有機物濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

S_e : 流出有機物濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

$$\theta = V/Q = \text{HRT (d)}$$

投入濃度 S_i が一定の場合、(3)式の等式両側を投入濃度 S_i で割ることで(4)式が得られる。

$$E/\theta = K(1-E) - K(S_n/S_i) \quad (4)$$

ここで、 E : 分解率 = $(S_i - S_e)/S_i$ (%)

この(4)式において K 、 S_n 、 S_i は定数であるので、分解速度 E/θ は残存率 $(1-E)$ に関して直線プロットとなる。この直線プロットより反応速度定数 K と難分解性の割合 (S_n/S_i) を求めることができる。

Fig.7 に一例として(4)式に基づく COD 除去速度の解析を示す。明らかに分解速度 E/θ と残存率 $(1-E)$ の間に直線的相関関係が存在する。この結果は実験データの解析に(4)式が適用でき、(2)式の一次反応速度式が成立することを示唆するものである。TS、VS の減量速度、炭水化物、脂質、タンパク質の分解速度、SS、VSS 及び固形物 COD の加水分解速度についても同様な動力学解析を行い、得られた動力学定数を Table 5 にまとめた。

これらの動力学定数を用いて完全混合型反応槽における各有機物指標の分解条件を予測するために、(4)式より(5)式が導かれた。

$$E = (1 - S_n/S_i)K\theta / (1 + K\theta) \quad (5)$$

この(5)式と Table 5 の動力学定数を用いて各 HRT 条件における TS、VS、COD、炭水化物、脂質、タンパク質の分解率と SS、VSS 及び固形物 COD の加水分解率を計算すると、Fig.3、Fig.4 及び Fig.5 の線に示した結果になる。これらの図より分かるように、動力学解析に基づく予測値と実験データはほぼ一致する。

4.4 生ごみの最大分解率

有機廃棄物のメタン発酵において有機物の分解に伴い嫌気性微生物が増殖するので、VS または COD の最大分解率は最終的には難分解性物質の含有割合と増殖菌体量に制限されて 100% にはならない⁷⁾。滞留時間によって若干変わるが、実用的メタン発酵条件において脂肪、炭水化物、タンパク質から生成する菌体の割合はそれぞれ投入 COD の 5%²⁴⁻²⁶⁾、10%²⁷⁾、20%²⁸⁾ 程度なので、対応しているそれぞれの最大 COD 分解率は 95%、90% 及び 80% 以下である。一方、リグニンを含む複雑な廃棄物の最大 VS 分解率は 83% 以下で、混合食品廃棄物の場合には 82.8% と報告されている²⁹⁾。本研究の動力学解析の結果によれば、生ごみ各指標別の最大分解率 $E_{\max}$ の値は Table 5 にまとめたように、TS が 78%、VS が 83.5%、COD が 77% であった。成分別に見ると、炭水化物、脂肪、タンパク質の最大分解率はそれぞれ 97.8%、85.0% 及び 58% であった。なお、固形物の最大加水分解率については SS、VSS 及び固形物 COD のいずれの指標でも 90% 程度であった。これらの結果より、HRT を 30 日以上長く設定しても生ごみの分解率は 80% 程度、固形物の加水分解率は 90% 程度であることが推察される。

Table 6 COD-SS loading rate and specific methanogenic rate at different HRT conditions
(with comparison to the maximum specific methanogenic activity in thermophilic condition)

	Unit	HRT (days)				
		30	15	10	7.5	5
TS concentration in the reactor	($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	23.4	25.1	23.7	23.5	27.1
SS concentration in the reactor	($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	7.10	9.12	7.90	9.10	9.80
VSS/SS	(%)	76.1	78.2	88.7	88.9	86.7
COD-SS loading rate	($\text{kgCOD} \cdot \text{kgSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0.71	1.11	1.81	2.23	3.24
Specific methnogenic rate	($\text{kgCOD} \cdot \text{kgVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0.7	1.06	1.56	1.86	2.75
Maximum specific methanogenic activity in thermophilic condition ³⁰⁾		5.0-7.0 ($\text{kgCOD} \cdot \text{kgVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)				

Fig.7 Plot for determining the kinetic constant of COD removal using equation (4)

Table 5 Summary of the kinetic constant for the degradation of each component of OFMSW

	Kinetic constants		
	K (d^{-1})	S_n/S_i (%)	$E_{\max}$ (%)
TS	2.00	22.0	78.0
VS	1.83	16.5	83.5
Total COD	2.89	23.0	77.0
Carbohydrates	2.68	2.2	97.8
Lipids	2.65	15.0	85.0
Proteins	0.464	42.0	58.0
SS	2.43	10.4	89.6
VSS	2.26	8.6	91.4
Particulate COD	1.19	9.2	90.8

4.5 負荷能力と実用可能な HRT

メタン発酵の高効率化のために容積負荷と分解率の向上は重要な工学的命題である。容積負荷を向上させる手段として投入濃度の増加と HRT の短縮の二つの方法がある。投入濃度を変化させた研究⁸⁾によれば、投入濃度が余り高すぎると、阻害等の問題が生じるので、本研究に用いた生ごみなら、TS10%程度が妥当である。従って、負荷を上げる方法は高い分解率と安定運転を維持しながら HRT をどのくらい短くできるかに絞られる。一般的に酢酸資化性メタン生成菌の世代時間は 1～2 日程度なので、完全混合反応槽におけるメタン生成菌のウォッシュアウトを防止するのに HRT を少なくとも 2 日以上に設定すべきである。下水汚泥高温消化の室内実験¹⁸⁾またはアルコール発酵廃液処理の高温パイロットプラント³⁰⁾では、3～5 日の短い HRT でも安定したメタン発酵ができるが、下水汚泥の場合加水分解が律速段階であるため、分解率は若干低下する傾向にある¹⁸⁾。本研究の結果

を総合すると、投入濃度濃度制御や栄養塩管理等の工夫で HRT5 日で安定運転 (Fig.2) を実現できており、分解率も最大分解率に近かった。また動力学に基づく予測 (Fig.3, Fig.4, Fig.5) によれば HRT5 日以下の条件ではメタン発酵による有機物の分解率は急激に低下する傾向が見られる。よって、負荷の向上、分解率と安全運転の確保の観点から HRT7.5 日、容積負荷 $20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 程度で妥当なのではないかと考えられる。

なお、嫌気性細菌のメタン生成能力を考察するため、各 HRT 条件における COD-SS 負荷及びメタン生成速度を Table 6 にまとめた。本研究で確認できた最大 COD-SS 負荷は $3.24 \text{ kg} \cdot \text{kg-SS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ で、対応している比メタン生成速度は $2.75 \text{ kgCOD} \cdot \text{kg-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。この値は高温 UASB で得られた最大メタン生成活性³¹⁾ $5.0\text{--}7.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{kg-VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ の半分程度に相当する。

5. 結論

1) 投入 TS 濃度 10% の条件で HRT を 30 日から 5 日まで短縮させて連続実験を行った結果、いずれの条件でも安定した処理結果が得られ、HRT を 5 日まで短縮できることが分かった。最大 COD 負荷は $31.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 、最大 COD-SS 負荷は $3.24 \text{ kg} \cdot \text{kg-SS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ まで達成できた。

2) HRT を 30 日から 5 日まで短縮させても有機物の分解率に大きな低下は認められず、TS、VS 及び COD の分解率はそれぞれ 73-78%、76-78% 及び 72-75% であった。これらの結果から判断して、安全を見込んでも高温メタン発酵の HRT は少なくとも 7.5 日まで短縮できる。

3) 投入生ごみの高温メタン発酵の化学量論式が得られ、それに基づく計算値は実測結果とよく一致する。また COD 除去量からガス生成量を計算できる。

4) 生ごみの高温メタン発酵における有機物の分解は擬似一次反応で解析できる。それぞれの指標の速度定数と難分解性割合が求められた。

謝 辞

本研究の実施に当たり当社技術研究所の中村奈々絵様、森本加寿子様に実験分析などを手伝って頂きました。ここに記して感謝致します。

(原稿受付 1999 年 07 月 09 日)

(原稿受理 1999 年 10 月 06 日)

引用文献

- 1) 廃棄物情報研究会編 (1998) 廃棄物基本データ集, (財) 日本環境衛生センター。
- 2) 高橋俊和, 三上佳秀, 寺岡泰浩 (1998) 横浜市ごみ質の推移について, 都市清掃, 51, 140-145。
- 3) 森田明博, 木村洋 (1990) ちゅう房系の廃棄物, 空気調和・衛生工学, 64, 103-109。
- 4) 谷川昇, 武本敏男, 大木秀男, 川崎照夫 (1997) 生ごみの細組成, 都市清掃, 50, 116-11。
- 5) 大迫政浩, 田中勝, 光田恵 (1992) 厨芥類の臭気防止と処理について, 第 3 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 91-94。
- 6) 川本克也 (1994) 機器を用いた家庭ごみ処理の現状と課題, 第 15 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 50-52。
- 7) 李玉友 (1998) 高濃度・高負荷メタン発酵エネルギー回収システム, ISS 産業科学システムズ主催『有機性廃棄物のメタン発酵エネルギー回収技術』講習会テキスト, 43-69。
- 8) 李玉友, 佐々木宏, 奥野芳男, 関廣二, 上垣内郁夫 (1998) 生ごみの高濃度メタン発酵に及ぼす投入濃度の影響, 環境工学研究論文集, 35, 29-39。
- 9) Gupta, B. and Shepherd P. (1992) Data summary of municipal solid waste management alternatives, Volume X: Appendix H- Anaerobic digestion of MSW, NREL/TP-431-4988J。
- 10) Pfeffer, J. T. (1974) Temperature effects on anaerobic fermentation of domestic refuse, *Biotechnology and Bioengineering*, 16, 771-787。
- 11) 大磯義和 (1980) スターダスト'80 の現状, 省エネルギー, 32, 65-73。
- 12) 石田昌彦, 芳賀良一, 下條哲男, 石塚俊明 (1984) 都市ごみのメタン発酵技術, 日立評論, 66, 67-72。
- 13) 伊藤勝康, 広畑和幸, 占部武生, 秋山薫, 西沢千恵子 (1979) ちょう芥のメタン発酵について, 東京都清掃研究所研究報告, 119-137。
- 14) 広畑和幸, 伊藤勝康, 西沢千恵子, 占部武生, 秋山薫 (1980) ちょう芥のメタン発酵について (その 2), 東京都清掃研究所研究報告, 57-81。
- 15) Mata-Alvarez, J. (1996) Biological household waste treatment in Europe: second Aalborg international conference. *Resources, Conservation and Recycling*, 17, 67-73。
- 16) Riggle, D. (1996) Anaerobic digestion for MSW and industrial wastewater, *Biocycle*, November, 78-82。
- 17) Cecchi, F. and Traverso P. G. (1988) State of the art of R & D in the anaerobic digestion process of municipal solid waste in Europe, *Biomass*, 16, 259-284。
- 18) 清原雄康, 宮原高志, 水野修, 野池達也, 李玉友 (1998) 高温嫌気性消化法を用いた高濃度下水汚泥の処理特性, 土木学会論文集, No.601/VII-8, 35-43。
- 19) Hashimoto, A. (1986) Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes, *Agricultural Wastes*, 17, 241-261。
- 20) Hansen, K. H., Angelidaki, I. and Ahring, B. K. (1998) Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia, *Water Research*, 32, 5-12。
- 21) 佐々木宏, 李玉友, 奥野芳男, 関廣二, 上垣内郁夫 (1997) 生ごみの高濃度メタン発酵特性, 第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.305-307。
- 22) 李玉友, 佐々木宏, 奥野芳男, 関廣二, 上垣内郁夫 (1998) 生ごみの高濃度メタン発酵における微量栄養塩の必要性, 第 32 回日本水環境学会年會講演論文集, pp.137。
- 23) 李玉友, 野池達也 (1987) 嫌気性消化の酸生成相における余剰活性汚泥の分解特性, 水質汚濁研究, 10, 729-740。
- 24) Pavlostathis S. G. and Giraldo-Gomez E. (1991) Kinetics of anaerobic treatment, *Water Science and Technology*, 24(8), 35-60。
- 25) Fang, H. H. P., Li, Y. Y. and Chui, H. K. (1993) Performance and sludge characteristics of UASB process treating propionate-rich wastewater, *Water Research*, 29, 895-898。
- 26) Mizuno, O., Li, Y. Y. and Noike, T. (1994) Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction of butyrate, *Water Science and Technology*, 30(8), 45-54。
- 27) Fang, H. H. P., Chui, H. K., Li, Y. Y., and Chen, T. (1994) Performance and granule characteristics of UASB process treating wastewater with hydrolyzed proteins, *Water Science and Technology*, 30(8), 55-63。
- 28) 金永哲, 野池達也 (1997) 嫌気性消化に及ぼす CO₂ 分圧および滞留時間の影響, 下水道協会誌論文集特集, 33(407), 147-160。
- 29) Kayhanian, M. (1995) Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high-solids anaerobic digester, *Waste Management & Research*, 13, 123-136。
- 30) 沈振寰, 周曉俊, 李玉友, 野池達也 (1992) ANAMET 嫌気性一好気性活性汚泥法プロセスによるアルコール廃液の処理に関するパイロットプラント研究, 水環境学会誌, 15, 266-275。
- 31) 上村繁樹, 原田秀樹 (1995) 上向流嫌気性汚泥床 (UASB) 法による高温・高濃度排水処理に関する研究現況, 用水と廃水, 37, 801-808。