

## 余剰汚泥のメタン発酵における前処理の検討\*

高島 正信<sup>\*1</sup>

### Study on Pre-treatment Methods for Methane Fermentation of Waste Activated Sludge

Masanobu TAKASHIMA<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> Department of Architecture and Environmental Engineering

Methane fermentation of wastewater and solid waste is an environment-friendly process that destroys organics in the waste and, at the same time, produces the biogas energy. In the methane fermentation of sewage sludge, as waste activated sludge is considered rate-limiting, numerous researches on pre-treatment methods have been conducted to enhance the hydrolysis of waste activated sludge. In this study, thermal treatment, electron irradiation and thermal aerobic fermentation were investigated by vial tests using the seed sludge from thermal methane fermentation operated at 55°C. Thermal treatment and electron irradiation improved dewaterability significantly, but produced color. Electron irradiation and thermal aerobic fermentation increased methane production slightly. Electron irradiation appears to have a thermal effect due to the increase in temperature during the pre-treatment. Thermal treatment and thermal aerobic fermentation are advantageous from an economical point of view.

**Key Words** : Electron Irradiation, Methane Fermentation, Pre-treatment, Thermal Aerobic Fermentation, Thermal Treatment, Waste Activated Sludge

### 1. 緒 言

メタン発酵法は、廃棄物系バイオマス中の有機物を嫌気性微生物によって分解し、安定化・減量化するとともに、メタンを含むバイオガスエネルギーを生産できる廃棄物処理方法である。生産されたバイオガスを化石資源に代替することにより、二酸化炭素を削減できるとともに、有限な化石燃料の使用を次世代のために節減することができる。また、発酵残渣は液肥またはコンポストとして、緑農地に有効利用することが可能である。さらに、廃棄物系バイオマス中に有用成分が存在すれば、それを回収してリサイクルすることが理想であり、国内ではすでに将来的な枯渇が心配されているリンを汚泥処理系返流水から回収する施設が稼働している。よって、メタン発酵法は、循環型社会の形成および地球温暖化防止のための役割を確実に果たす機能を備えていると考えられる。

環境省の調査<sup>(1)</sup>によると、年間排出量は下水汚泥約 7,900 万トン、家畜排せつ物約 8,700 万トン、食品廃棄物約 1,900 万トンなどと、廃棄物系バイオマスのなかで下水汚泥がもっとも多い。下水汚泥は、下水由来の生汚泥（または初沈汚泥）と下水を処理した活性汚泥由来の余剰汚泥（または終沈汚泥）の 2 種類の汚泥から成る。生汚泥は、トイレトペーパー、食物片など分解しやすい炭水化物系の成分が多く含まれ、分解率が 80% 近くに達することがある。一方、余剰汚泥は細菌の細胞壁・細胞膜に守られているので分解しづらく、分解率は一般に 50% を下回ることから下水汚泥のメタン発酵において課題とされてきた。

そこで本研究では、廃棄物系バイオマスとして下水処理場で発生する余剰汚泥を取り上げ、前処理を適用することによるメタン発酵性の向上について高温発酵条件（55°C）の回分式バイアル実験によって調べてみた。前処理の方法として、1) 加熱処理とその変法、2) 電子線照射および 3) 高温好気性発酵を対象とした。

\* 原稿受付 2014 年 2 月 28 日

<sup>\*1</sup> 建築生活環境学科

E-mail: takasima@fukui-ut.ac.jp

## 2. 実験方法

### 2.1 供試および種汚泥

後述する回分式バイアル実験では、福井市内下水処理場から採取した余剰汚泥を供試汚泥として用いた。前処理前の濃度は、全固形物質（TS）として約3.5%であった。

種汚泥には、余剰汚泥を基質として温度55℃、水理的滞留時間（HRT）30日程度で連続運転していた消化汚泥を用いた。濃度はTSとして約2%であった。

### 2.2 前処理

#### 2.2.1 加熱処理

加熱処理は、耐圧硝子工業（株）製簡易型オートクレーブTEM-V1000（容量1000mL、最高使用温度180℃、最高使用圧力1.5MPa、撹拌100～1000rpm）を用い、余剰汚泥を投入して温度150または165℃、撹拌速度300rpmで1時間加熱し、その後自然放冷するやり方で行った。一部の試験では、色度対策である亜硫酸水（和光純薬（株）製亜硫酸水5wt%）の添加を実施した。

#### 2.2.2 電子線照射

γ線による電子線照射は関西電子ビーム（株）に依頼した。10MeV電子加速器（商業用として国内最大）を使用した片面照射とし、その照射量は30、120および300kGyの3段階に設定した。1回当たりの照射量が30kGyであったので、それぞれ1回、4回、10回の照射回数に対応する。

照射の際には、透明なビニール袋（（株）ヤナギ製真空冷凍ボイル三方袋、厚さ0.085×幅140×長さ200mm、材質ナイロンNY15/ポリエチレンPE70、温度耐性-40～95℃、透湿度15g/m<sup>2</sup>・24h、酸素透過度30mL/m<sup>2</sup>・24h・atm）を使用した。照射後の汚泥試料の写真をFig. 1に示す。



Fig. 1 Waste activated sludge after electron irradiation.  
30, 120 and 300 kGy from the left.

#### 2.2.3 高温好気性発酵

ガラス製セパラブルフラスコに余剰汚泥1Lと種汚泥50mLを加え、温度80℃、ばっ気量0.5L/分、スターラー撹拌がある状態で運転した。4時間後および8時間後にサンプリングしたものを試料としてバイアル実験に供した。

種汚泥は、共和化工（株）製の植物活力剤である花の友<sup>(2)</sup>1袋（約13g）を投入し、前日から同じ条件で1日間培養してあったものである。この植物活力剤は、おそらく廃棄物系バイオマス为原料とし、特許微生物YM菌で85℃以上の超高温で発酵熟成させたものである。雑菌・雑草の種子などは死滅しており、土壌を改良して肥料の摂取を良くし、植物が健康で病害虫に強くなると言われている。

### 2.3 バイアル実験

前処理を施した汚泥について、回分式バイアル実験によるメタンガス生成能と実験前後の汚泥性状（濃度、脱水性、色度など）を調べた。

回分式バイアル実験の方法はごく一般的なものであるが、今回は分解能力に優れる高温発酵条件で実施した。前処理された余剰汚泥 30 mL (pH が中性から外れている場合のみ、NaOH 溶液を用いて事前に pH 約 7 に調整) を種汚泥の高温嫌気性消化汚泥 30 mL と一緒に 120 mL のバイアル瓶に加え、ヘッドスペースを N<sub>2</sub> ガスで置換し、ブチルゴム栓とアルミシールで密閉した後、55°C、約 60rpm で振とう培養した。一条件当たりバイアル瓶を 2 本使用し、発生ガスの濃度と量を 30 日間にわたり数日間隔で測定した。

## 2.4 分析方法

汚泥濃度の指標である TS、浮遊物質 (SS)、揮発性物質 (VS) および揮発性浮遊物質 (VSS) の分析は Standard Methods<sup>(3)</sup>に従った。溶解性液は、15,000rpm で 10 分間高速遠心した後、ろ紙 5C でろ過して作成した。

有機物質濃度を表す化学的酸素要求量 (COD) は、DR/4000U 型分光光度計 (Hach, Colorado, USA) を用いた Closed Reflux Colorimetric Method (Standard Methods 5220D) で実施した。また、汚泥溶解性液の色度は、ADMI 法 (Standard Methods 2120E) により DR/4000U 型分光光度計と 1 インチの試料セルを用いて測定した。

汚泥脱水性の評価には、CST (Capillary suction time, Standard methods 2710 G) を汚泥濃度の補正のために SS 濃度で除した CST/SS を用いた。

ガス成分の分析は、TCD 検出器付きガスクロマトグラフ (GC-9A, 島津製作所, 京都) を用い、カラム Parapak Q, キャリアガス Ar, キャリアガス流量 40mL/min, カラム温度 40°C, 注入口温度 120°C, 検出器温度 120°C で分析した。ガス発生量の測定には、二酸化炭素の吸収を防ぐために酸性溶液をメスシリンダーに入れた装置による水上置換法<sup>(4)</sup>を採用した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 加熱処理

Fig. 2 に、前処理として余剰汚泥に加熱処理 (亜硫酸添加を含む) を施したときの 30 日間バイアル実験におけるメタン発生量、脱水性、色度および溶解性 COD を示す。

メタン発生量は、150 または 165°C で前加熱処理されたものと無処理はほぼ同じ値を示した。前加熱処理に関するほとんどの研究では最適温度として 160~180°C が報告されているが<sup>(5)</sup>、本実験では加熱処理の有無のみならず温度 150 と 165°C の間でも明確な違いが観察されなかった。一般に、前処理の研究は中温条件で実施されてきたため、分解能力の高い高温発酵条件では前加熱処理の効果が薄れた可能性がある。逆に言えば、高温メタン発酵は前加熱処理に匹敵する分解能力を有している可能性があり、この場合、前処理は不要になる。

また、加熱処理において亜硫酸が添加されると、両方の前処理温度とも、メタン発生量は濃度 0.05% ではわずかの低下にとどまったが、濃度 0.15% では大幅に低下した。この理由として、亜硫酸と有機物質による硫酸塩還元反応が進行してメタン発酵前駆物質が消費された、または硫酸塩還元反応で生成した硫化水素がメタン発酵古細菌を阻害したことが挙げられる。しかし、実験後の pH がどの条件でも 7.5~7.8 の範囲内に維持され低下していなかったことから、前者が主な理由であると考えられる。

脱水性については、CST/SS がどの条件でも無処理の約半分またはそれ以下に減少し、大幅に改善されていたことがわかる。加熱処理における脱水性の改善は温度 150°C 以上で見られると報告されているので<sup>(6)</sup>、今回の結果はそれと一致する。

加熱処理は、その熱をメタン発酵槽の加温に再利用できるので経済的にもっとも有利であるが、その一方でメイラード反応による色度の生成が短所である<sup>(5)</sup>。消化汚泥ろ液の色度は、無処理の 2,800 に対して 150°C とその亜硫酸添加では 4,000 前後、165°C とその亜硫酸添加では 6,000 前後となり、加熱処理温度が高まるにつれ色度の生成が認められた。なお、今回、白濁状またはコロイド状の物質の存在によって色度測定が妨害され、高めの値が出る恐れがあったため、補助的な目的で溶解性 COD も Fig. 2 に載せてある。溶解性 COD は揮発性有機酸などの生分解性物質と色度などの難生分解性物質から成り、バイアル実験後では、生分解性物質はほとんど消費されているため難生分解性物質が中心である。色度と溶解性 COD は大雑把にみて同様の傾向を示していたことがわかる。

余剰汚泥のメタン発酵における前処理の検討

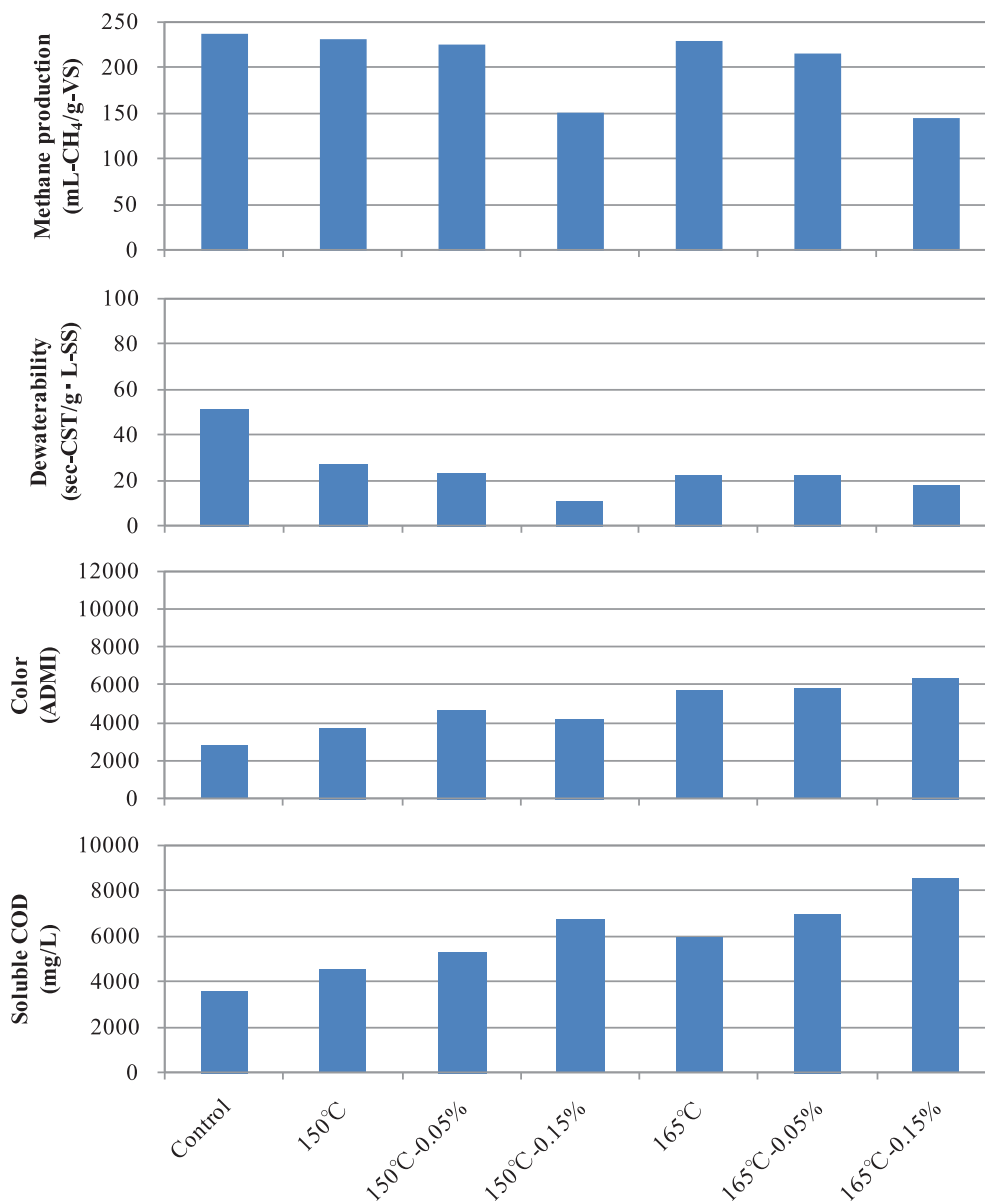


Fig. 2 Results of thermal pre-treatment. The legends indicate the pre-treatment temperature and sulfurous acid concentration.

メイラード反応<sup>(7)</sup>とは、還元糖とアミノ化合物（アミノ酸、ペプチドおよびタンパク質）を加熱したときなどに見られる褐色物質（メラノイジン）を生み出す反応のことである。一方、亜硫酸<sup>(7)</sup>は化学式  $H_2SO_3$  で表される硫黄のオキシ酸で、中間体であるカルボニル化合物に結合して褐変を抑制するため、褐変防止剤として用いられている。このように亜硫酸は食品分野においては色度生成を抑制することが知られているものの、本実験ではその効果が全く発揮されず、むしろ阻害の影響の方が顕著であった。

### 3.2 電子線照射

Fig. 3 に、前処理として余剰汚泥に電子線照射を施したときの 30 日間バイアル実験におけるメタン発生量、脱水性、色度および溶解性 COD を示す。

メタン発生量は、電子線照射の強度が上がるにつれ若干増加し、300kGy では無処理の 15% 増であった。脱水性についても照射強度が上がるにつれ改善され、CST/SS 値は 300kGy では無処理の約半分となった。電子線照射後の余剰汚泥試料の写真は前掲 Fig. 1 に示されているが、照射強度が高まるとともにガスが袋内にたまっていた

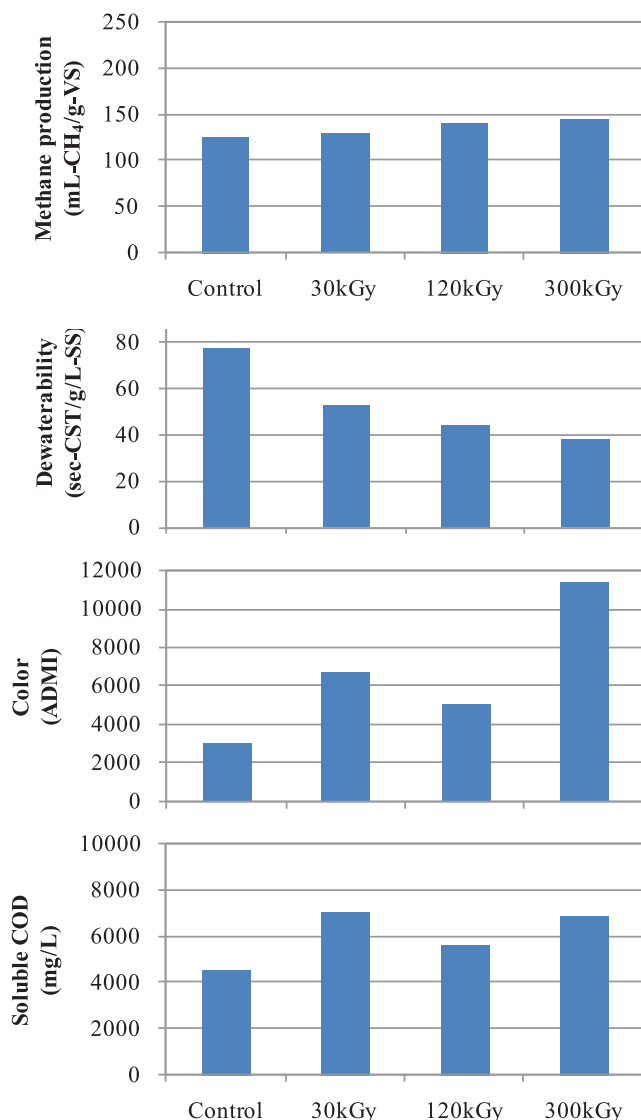


Fig. 3 Results of electron irradiation pre-treatment.

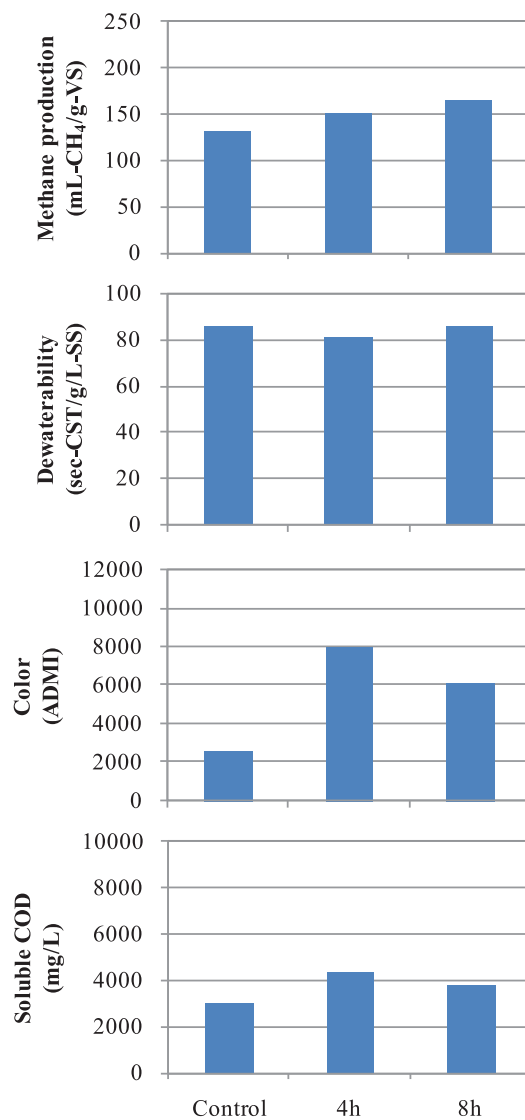


Fig. 4 Results of thermal aerobic fermentation pre-treatment.

ことがわかる。電子線照射は外部へ依頼したため試料温度の測定は実施していないが、温度上昇により加熱処理に近い効果が出て、溶存ガスまたは有機物分解によるガスが発生したことも推測される。

消化汚泥ろ液の色度は、ばらつきが大きいものの、特に 300kGy で著しい増加が観察されており、これも電子線照射による温度上昇を示唆するものである。色度が大幅に高い傾向にある場合、その測定時に妨害があったことが示唆され、300kGy が該当すると思われる。一方、照射強度のもっとも低い 30kGy で色度と溶解性 COD が高くなっており、この理由は明らかでない。

電子線照射<sup>8)</sup>では、電子に高い電圧をかけエネルギーを与えて、物質に照射して物質内を通過するときに電子の持つエネルギーが物質に作用する働きを利用する。このエネルギーを持った電子線あるいはγ線を物質に衝突させると電子と物質との相互作用により、物質に電離作用（イオン化）や励起状態が発生し、結果的に化学反応を起こす。主な用途は滅菌と材料改質である。滅菌では、微生物の遺伝子（DNA）または細胞がダメージを受けることで微生物は死滅するが、電子線が DNA に作用（電離）して DNA 鎖を切断する直接作用と、電子線が DNA 近隣の水分子と化学反応し、反応性の高いラジカル（活性ラジカル）を発生させ、DNA を損傷させる間接作用がある。材料改質では、細かく分離している分子に電子線が照射されると分子同士が結合（架橋）し、高分子材料の架橋、重合、硬化などの処理や無機質材料である半導体の特質改善を行える。滅菌と同様の作用により、余剰

汚泥に含まれる高分子を分解しやすくし、電子線を強く照射するほど汚泥分解率とメタン発生が高まることが期待されたが、その効果は比較的わずかであり、温度上昇による副次的効果も見逃せないと思われる。

以上のように、電子線照射はメタン生成と脱水性の両面で効果的であったが、経済性の面ではきわめて不利である。例えば、今回の費用は試料量 500mL に対して各照射強度とも数万円と高いものであった。

ところで、電子線照射と次の高温好気性発酵においては、加熱処理に比較して 30 日間メタンガス発生量が低くなった。種汚泥の活性にばらつきがあったためだと思われるが、安定した活性が常に得られるように用いる基質の性状や運転条件について十分に配慮すべきである。

### 3.3 高温好気性発酵

Fig. 4 に、前処理として余剰汚泥に高温好気性発酵を施したときの 30 日間バイアル実験におけるメタン発生量、脱水性、色度および溶解性 COD を示す。

メタン発生量は、高温好気性発酵による処理時間が 4h, 8h と増えるにつれ、無処理よりそれぞれ 16%, 26% 上昇した。前処理後、溶解性有機物濃度が COD として無処理の 270mg/L からそれぞれ 5,200, 6,500mg/L に増加し、高温好気性微生物の働きによって固形物が生分解されやすい溶解性に転換されたからだと考えられる。

一方、脱水性については、他の 2 種類の前処理法と異なり、CST/SS の変化は乏しく、脱水性への効果は認められなかった。

消化汚泥ろ液の色度としては、高温好気性発酵が前処理として組み合わせられることによって大幅に増加している。しかし、溶解性 COD の増加は比較的わずかであり、測定への妨害を考慮すると色度生成はわずかであったと推測され、この点は高温好気性発酵法のメリットである。また、本法は経済性の点でもかなり優れている。

## 4. 結 言

本研究では、下水汚泥のうち分解性の低い余剰汚泥を対象として、加熱処理（亜硫酸添加を含む）、電子線照射および高温好気性発酵という 3 種類の前処理法を検討した。以下に本研究で得られたことをまとめる。

- 1) 加熱処理では、メタン発生量の向上は見られず、色度が悪化したものの、脱水性は著しく改善された。加熱処理時の亜硫酸の添加は色度抑制に効果がなかったうえ、メタン生成を阻害した。
- 2) 電子線照射では、メタン発生量はわずかに向上し、脱水性の改善も見られたが、色度は悪化した。電子線照射に伴う温度上昇による副次的効果も存在すると推測された。
- 3) 高温好気性発酵では、メタン発生量はわずかに向上し、色度の生成も小さいと推測されたが、脱水性の向上は見られなかった。

以上のように、検討した前処理法は 3 者 3 様の特徴を有し、経済性については電子線照射に比べて他の 2 法が優れている。今後は、前処理も含めたメタン発酵全体のさらなる検討・改善が必要と思われる。

## 文 献

- (1) 環境省，“産業廃棄物の排出・処理状況調査”（平成 19 年度実績）（2007）。
- (2) 共和加工（株），“植物活力剤花の友”，<http://www.ymbio.jp>（参照日 2014 年 2 月 22 日）。
- (3) APHA, AWWA and WEF, *Standard methods* (2000)。
- (4) N. H. Tang, D. J. W. Blum, R. E. Speece, “Comparison of serum bottle toxicity test with OECD method”, *J. Environ. Eng. ASCE*, Vol. 116 (1990), pp. 1076-1084。
- (5) H. Carrère, C. Dumas, A. Battimelli, D. J. Batstone, J. P. Delegenès, J. P. Steyer, I. Ferrer, “Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 183 (2010), pp. 1-15。
- (6) E. Neyens, J. Baeyens, “A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability”, *J. Hazard. Mater.* Vol. 98, No. 1-3 (2003), pp. 51-67。
- (7) 瀬口正晴, 八田一編集, “食品学各論” 第 2 版 (2012), 化学同人。
- (8) 関西電子ビーム（株）, <http://www.kbeam.co.jp>（参照日 2014 年 2 月 22 日）。

（平成 26 年 3 月 31 日受理）