

1. 研究課題名＝「単位プロセスの多機能化による含塩性有機性固形廃棄物の低コスト・低環境負荷処理プロセスの確立」に関する研究
2. 研究番号＝（K2010,）K2158, K22065
3. 国庫補助金精算所要額（円）＝52,599,000 円（平成 21 年度の所要額）
4. 研究期間（西暦）＝2008-2010（2011 年 3 月）
5. 代表研究者名＝戸田龍樹（創価大学）
6. 共同研究者名＝黒沢則夫、井田旬一、長尾宣夫（創価大学）、塩谷剛（三洋テクノマリン(株)）
7. 研究実施内容

<研究背景とプロジェクト概要>

ムラサキイガイなどの海産汚損生物は、世界各地の沿岸域から間欠的かつ大量に排出されている (Greene and Grizzle 2006)。特に、沿岸に立地する火力・原子力発電所では、冷却水炉や排水管内部に大量のムラサキイガイが付着し、日本ではその処理量が年間 37000 t にも上っている (Kikuchi and Furuta 2001)。これらの“含塩性有機性廃棄物”は、塩分を含むことから飼料や肥料としての再資源化が困難である。メタン発酵処理においても、塩分によるプロセス阻害が広く知られている。処理の困難性から、ムラサキイガイの 9 割が埋立・焼却処理されており、そのバイオマス活用技術の確立が緊急の課題となっている。

メタン発酵プロセスは、高含水率の有機性廃棄物から直接エネルギー回収が可能な創エネルギー回収処理プロセスとして普及が望まれている (Mendez et al. 1995)。しかしながら日本における実際の処理の実施には、前処理施設、脱臭施設、排水処理施設等の付帯設備が必要となり、処理の複雑化、リアクターの多段化に伴う高コスト化が普及を困難なものにしている (図 1)。

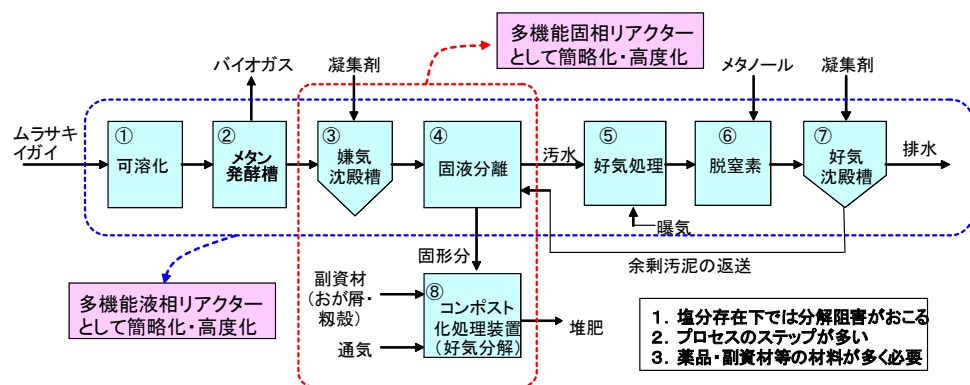


図 1. 従来のメタン発酵システム

多段化により装置コストが高くなり、凝集剤等の薬品の使用がさらに処理コストを上げている。本研究では①～⑦の一連の液相プロセスや③、④、⑧の一連の固相プロセスをできるだけ簡略化・高度化し、徹底した装置の低コスト化を図る。さらに薬品等の運転時のコスト削減についても検討する。

本研究プロジェクトは、単一槽に複数機能を付加させることによって、一連の複数プロセスを簡略化し、大幅な低コスト化、処理の低エネルギー化を目指している。具体的な多機能化の手法として、(1) 嫌気条件から好気条件への切り替えによって、リアクターを多重利用する簡略化、(2) 同一槽において、メタン発酵と脱窒素の両プロセスに関与する微生物群の同時利用によるプロセスの簡略化、(3) 副資材を利用しない通性嫌気性微生物群を利用した高含水率汚泥の直接好気分解プロセスの開発、(4) リアクター内における貝殻担体の反応プロセスへの生物学的・化学的効果の検証、等を実施することにより、プロセスの簡略化や、薬品、副資材等を利用しない低コスト処理技術の確立を図る。

<プロジェクトで実施された研究テーマ>

本研究プロジェクトは、単一槽に複数機能を付加させることによって、一連の複数プロセスを簡略化し、大幅な低コスト化、処理の低エネルギー化を目指している。多機能プロセスの開発を目指し、① 実験に利用するムラサキイガイの採集ならびに海産汚損生物種組成の調査・解析を実施した。さらに、採取されたムラサキイガイを用いて、② メタン発酵－脱窒素同時プロセスにおける硝酸態窒素濃度ならびに亜硝酸態窒素濃度の影響を評価した。本多機能処理プロセスでは、含塩性のムラサキイガイが処理水の交換なしに複数回にわたって投入されるため、処理液内の塩分濃度の上昇や難分解性有機物の蓄積が想定される。そこで、③ 嫌気消化プロセスにおける塩分濃度ならびに難分解性有機物の影響についても研究を実施した。

実装置化に向けて、プロセスを簡略化した2槽ならびに1槽式多機能回分プロセスを用いて実験を行った。嫌气的可溶化と好気処理プロセス、メタン発酵と脱窒素をそれぞれ統合した、2槽式多機能回分プロセスを用いた処理実験として、④ 単位プロセスを統合したムラサキイガイの連続処理を行った。次に、複数機能を統合した反応槽1槽のプロセスを考案し、大型装置の設計・製作・運転を実施し、⑤ 1槽式反応槽多機能回分プロセスの構築を行った。以下にその概要を示す。

<各研究テーマ概要>

① 実験に利用するムラサキイガイの採集ならびに海産汚損生物種組成の調査・解析

[目的]

本プロジェクトで研究開発を行うメタン発酵プロセスで対象基質としている貝は、貝殻に覆われており、各種分解実験へ利用するために、殻長等の外部から測定できるパラメータから有機炭素量等の値を計算する予測式を導く必要がある。特に、処理の際にムラサキイガイが持ち込む海水によって上昇するリアクター内の塩分濃度は生物プロセスに大きな影響を与える。そこで本テーマでは、実験に利用するムラサキイガイ基質の採集ならびに汚損生物種組成の調査を行うと共に、殻長等の外部パラメータから貝殻内部に含まれる貝肉の乾燥重量を求める予測式と、殻長からリアクターに持ち込まれる海水量の予測式を求めた。さらに、天然状態での汚損生物の種組成の同定・解析についても実施した。

[研究方法]

岩手県大槌湾の東京大学海洋研究所国際沿岸海洋センター近傍の港湾において、平成20年7月に51個体、21年6月に50個体のムラサキイガイの採取を行った。ムラサキイガイは、船舶やロ

ープ等に付着していたものを採取し、海水を満たした水槽に入れ、現場水温を維持した状態で、3 時間以内に実験室まで持ち帰った。

採取したムラサキガイに関して、個体ごとに殻長と殻を含んだ湿重量を測定した。貝殻が持つ海水量を求めるため、貝が保持している海水を除去し、その質量を測定した。その後、貝肉と貝殻を分離し、60℃のオープン乾燥機内で貝肉、貝殻をそれぞれ乾燥させ、乾燥重量を求めた（写真1）。実験に用いるムラサキガイは-20℃の冷凍庫内で保存し、各実験で使用する総量を確保した。また種組成の解析では、ロープに付着していた汚損生物を採集し、そこに含まれる汚損生物の種組成ならびに種ごとの生物量を調査した。

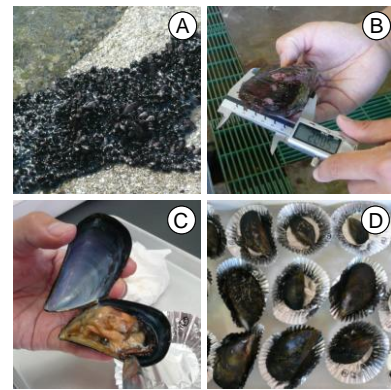


写真1. 本研究に用いたムラサキガイの採取と計測
A: 岩壁に付着しているムラサキガイ、B: 殻長の計測、
C: 貝肉の除去、D: 個別に識別されたムラサキガイ

【結果と考察】

殻長と貝肉に含まれる乾燥重量との間には、極めて優れた相関が得られ、ムラサキガイに含まれる乾燥重量と、炭素量等の化学成分量は、殻長を測定することによって高い精度で予測できることが示された（図2）。この近似式から、実際の処理システムにおいて、1tのムラサキガイを投入した場合、210 kgの海水がリアクターに持ち込まれることが明らかとなった。処理槽の有効容積の40%をムラサキガイで満たし、そこに淡水を投入して処理を開始することを想定すると、海水由来の塩分の持込みによって一回目の投入で 2.4 g L^{-1} 、2回目の投入で 5.0 g L^{-1} 、3回目の投入で 7.5 g L^{-1} へと、塩分濃度が段階的に上昇することが予測される。実際の処理においては、海水だけでなく、貝肉に含まれる塩分も処理水の塩分濃度の上昇に寄与することが予測される。

汚損生物の種組成の調査では、ムラサキガイは湿重量で汚損生物量の80%を占め、最も卓越した種であり、その処理対象種としての重要性が確認された。

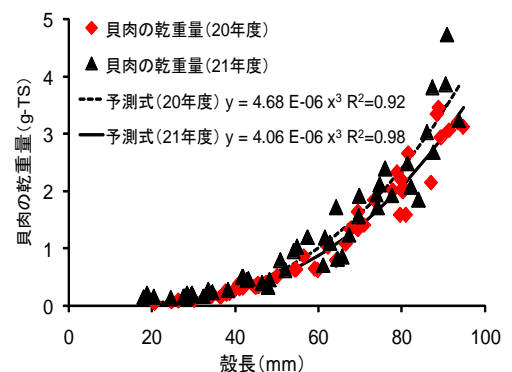


図2. ムラサキガイの殻長と乾重量の関係

② メタン発酵-脱窒素同時プロセスに関する研究

【目的】

有機性廃棄物をメタン発酵プロセスによる処理を実施する場合、一般に1. 嫌気条件下でのメタン発酵プロセス、2. 高濃度汚水と固形物を含む消化液の固液分離、3. 分離された固形物の堆肥化等による処理、4. 分離された高濃度汚水の好氣的処理、5. 嫌気条件下での脱窒素処理、の5つのプロセスを経る必要がある（図1）。また脱窒素プロセスは、電子供与体として有機物を消費する生物プロセスであり、都市排水処理では有機物源として運転コストの7割にも及ぶメタノールを添加しており、これらの削減によるコスト削減が求められている（MacDonald 1990）。

これらの一連の処理プロセスを簡略化し、コスト削減を実現するために、本プロジェクトでは、「メタン発酵-脱窒素同時プロセス」の処理の可能性について研究を実施した。両プロセスの同時処理では、リアクターの簡略化による低コスト化とプロセスを同時進行させることによる高機能

化が同時に達成できる。さらに、メタノール等の電子受容体となる有機物の代わりに、貝肉等の処理有機物を利用することで、添加薬剤を削減することも可能となり、装置とオペレーションの両面からの低コスト化が達成される。

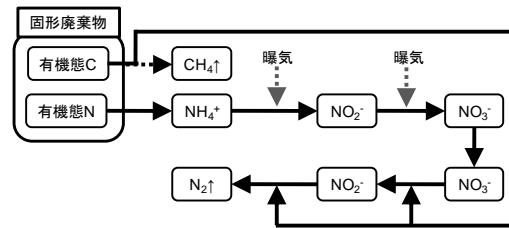


図3. メタン発酵-脱窒素同時処理プロセス

メタン発酵-脱窒素同時プロセスによる処理では、まず嫌気条件下において、タンパク質に含まれる有機態窒素がアンモニア態窒素に変化し、次いで実施される好気性プロセスにおいてアンモニア態窒素が酸化され、発生した亜硝酸態窒素、硝酸態窒素が、嫌気プロセスであるメタン発酵-脱窒素同時プロセスへ供給されることが想定される(図3)。メタン発酵プロセスと脱窒素プロセスの両プロセスは、共に有機物を消費する生物学的プロセスである(Bernet et al. 2001)。単一の嫌気槽内において2つのプロセスを適正に共働させ、効果的なバイオガス回収と脱窒素を達成するためには、両プロセスの有機物消費に伴う競合性について最適化研究を実施する必要がある。さらに、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素が発酵液中に過剰蓄積した場合、メタン発酵を阻害することが知られている(Percheron et al. 1999, Ruiz et al. 2006, Tugtas et al. 2006)。このため、多機能回分プロセスに本プロセスを応用するためには、ムラサキガイのメタン発酵-同時脱窒素プロセスにおいて、プロセス内で共働できる硝酸態窒素濃度ならびに亜硝酸態窒素濃度について調査する必要がある。そこで本研究では、ムラサキガイを基質として用いた回分式メタン発酵実験において、(1)メタン発酵-硝酸型脱窒素同時プロセスにおける硝酸態窒素濃度の影響と(2)メタン発酵-亜硝酸型脱窒素同時プロセスにおける亜硝酸態窒素濃度の影響について研究を実施した。

[研究方法]

種菌と基質

含塩性有機性廃棄物であるムラサキガイは、平成20年7月、平成21年6月に岩手県、大槌にて採取した。採取したムラサキガイは、実験に用いるまで-20℃で冷凍保存し、実験時には貝殻のついた状態で基質として用いた。投入基質量は、全ての系列において7.1 g-VSとし、研究テーマ①で導かれた予測式を用いて殻長より算出した(図2)。種汚泥は、横浜市北部汚泥資源化センターより中温嫌気消化槽の消化汚泥を、北部第二水再生センターより無酸素槽の脱窒素汚泥を提供していただいた。

実験系列

実験装置は、2 Lの三角フラスコを用い、種汚泥と基質を投入して、37℃にて振盪培養を実施した(図4)。実験の系列は(1)硝酸型脱窒素同時処理実験では、500、1500、3000 mg-N L⁻¹になるよう

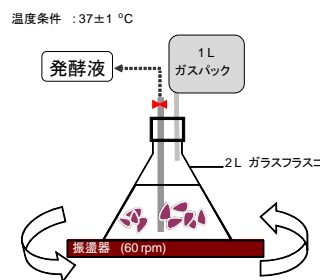


図4. 実験装置の概略図

表1. 硝酸型脱窒素同時処理実験における各種培養条件

Run No.	種汚泥投入量		投入COD濃度 (mg-COD L ⁻¹)	硝酸態窒素濃度 (mg-NO ₃ -N L ⁻¹)
	消化汚泥 (g-VS)	脱窒素汚泥 (g-VS)		
1	12	3	8609	500
2	12	3	8609	1000
3	12	3	8609	3000

表2. 亜硝酸型脱窒素同時処理実験における各種培養条件

Run No.	種汚泥投入量		投入COD濃度 (mg-COD L ⁻¹)	亜硝酸態窒素濃度 (mg-NO ₂ -N L ⁻¹)
	消化汚泥 (g-VS)	脱窒素汚泥 (g-VS)		
1	12	3	8609	350
2	12	3	8609	500
3	12	3	8609	1000
4	12	3	8609	2500

に KNO_3 試薬を添加した 3 条件で行った (表 1)。(2) 亜硝酸型脱窒素同時処理実験では、亜硝酸態窒素濃度を 350、500、1000、2500 mg-N L^{-1} の 4 条件で行った (表 2)。測定項目は (1) 硝酸型脱窒素同時処理実験、(2) 亜硝酸型脱窒素同時処理実験ともに pH、ガス生成量 (メタン、二酸化炭素、窒素、亜酸化窒素)、VFAs、COD、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ とした。

ガス化に伴い消費された SCOD の算出方法

メタン生成、窒素生成、亜酸化窒素ガス生成に伴う COD 消費量を式 2-4 によって求めた。

$$\text{COD}_{\text{CH}_4} = \text{メタン生成量} [\text{mL}] \times 1/0.395 [\text{mg-COD mL-CH}_4^{-1}] \quad (\text{式 } 2)$$

$$\text{COD}_{\text{N}_2} = \text{窒素生成量} [\text{mL}] \times 1/1.71 [\text{mg-COD mL-N}_2^{-1}] \quad (\text{式 } 3)$$

$$\text{COD}_{\text{N}_2\text{O}} = \text{亜酸化窒素生成量} [\text{mL}] \times 1/1.14 [\text{mg-COD mL-N}_2\text{O}^{-1}] \quad (\text{式 } 4)$$

メタンガスの生成に伴う COD 消費量を COD_{CH_4} 、硝酸態窒素が還元される際に必要な COD 量を COD_{N_2} 、亜酸化窒素の生成に伴う COD 消費量を $\text{COD}_{\text{N}_2\text{O}}$ 、基質として投入した COD 量 (g-COD_i) を TCOD として、実験期間中のガス生成に伴う COD 消費の割合 (S) を式 5 によって求めた。

$$S (\%) = (\text{COD}_{\text{CH}_4} + \text{COD}_{\text{N}_2} + \text{COD}_{\text{N}_2\text{O}}) / \text{TCOD} \times 100 \quad (\text{式 } 5)$$

【結果と考察】

各種ガス生成に伴い消費された COD 消費の割合を (1) 硝酸型脱窒素同時処理実験と (2) 亜硝酸型脱窒素同時処理実験のそれぞれに関して求めた (図 5)。(1) 硝酸型脱窒素同時処理実験では、1500 mg-N L^{-1} 以下の条件において、投入 COD がメタンと窒素に転換されており、この濃度域におけるメタン発酵と硝酸型脱窒素の共働が可能であることが明らかとなった。一方、(2) 亜硝酸型脱窒素同時処理実験では、500 mg-N L^{-1} 以下の条件においてメタンガスと窒素ガスの生成が確認され、500 mg-N

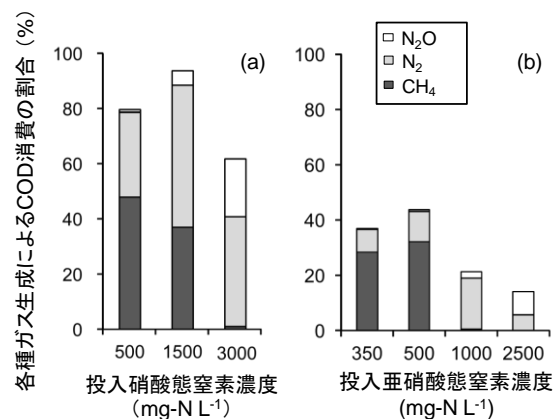


図5. 投入CODに対する各種ガス生成によるCOD消費の割合
(a) 硝酸型脱窒素同時処理プロセス
(b) 亜硝酸型脱窒素同時処理プロセス

L^{-1} 以下の条件において、メタン発酵と亜硝酸型脱窒素の共働が可能であることが明らかとなった。亜硝酸態窒素は、同程度の濃度であれば、硝酸態窒素よりも阻害の影響が大きいことが知られている (Tugtas et al. 2006)。亜硝酸型脱窒素において、硝酸型脱窒素よりも低い窒素濃度で阻害が起きたのは、亜硝酸態窒素の阻害の影響が、硝酸態窒素よりも大きいことが原因であると考えられる。

(2) 亜硝酸型脱窒素同時処理実験の 500 mg-N L^{-1} の系列におけるメタン生成量は、(1) 硝酸型脱窒素同時処理実験におけるそれと比較して低い値を示したため、亜硝酸態窒素による阻害が、脱窒素プロセスというよりもメタン生成プロセスの方に強く影響していることが示唆された。実装置における運転では、亜硝酸態窒素ならびに硝酸態窒素の挙動について精査し、最適なプロセスを検討することで、より効果的なメタン発酵 - 脱窒素同時処理が可能となると考えられる。さらに、多様な細菌群を有する消化汚泥は、各種阻害物質に対して順養することによって、耐性を持つことが知られている (Speece 1996)。高濃度の硝酸態窒素、亜硝酸態窒素に対して耐性を持つ汚泥の順養や、メタン生成の阻害物質に対して高い耐性を持つグラニュール汚泥の利用などについても検討する価値があると考えられる。

③ 嫌気消化プロセスにおける塩分濃度ならびに難分解性有機物の影響

〔目的〕

本研究プロジェクトで開発する多機能処理プロセスでは、処理液の引抜きを行わず、ムラサキイガイ等の含塩性有機性廃棄物が、間欠的に複数回投入され、処理される。このようなプロセスでは、ムラサキイガイが投入される毎に、貝肉や貝に含まれる海水によって、槽内処理液の塩分濃度が上昇し、微生物による分解を阻害すると考えられる。また処理過程において、難分解性有機物が処理液内に蓄積することが想定され、塩分や難分解性有機物の生物プロセスへの影響を評価する必要がある。そこで本研究では、多機能プロセスの主要な分解プロセスとなる嫌気性消化プロセスにおける塩分ならびに難分解性有機物の影響を、上向流嫌気性スラッジブランケット (UASB) リアクターを用いた連続処理実験において評価した。

〔研究方法〕

装置と運転条件

塩分濃度の影響を評価する実験には、小型 UASB リアクター (容積 0.3 L) 10 基を用いた (図 6)。横浜市北部汚泥資源化センターの中温嫌気消化槽から採取した消化汚泥を実験室において馴養し、種汚泥として用いた。基質には、スクロース、酢酸、プロピオン酸、酵母エキスを主成分とする合成廃水を用い、NaCl 濃度を 20、30、35、40、45、50 g L⁻¹ に急激に増加させる実験 (図 7a) と、NaCl 濃度を 0 から 65 g L⁻¹ まで段階的に増加させる実験の 2 つの連続処理実験を実施した (図 7b)。有機物負荷量は、18.3 kg-COD m⁻³ day⁻¹ で一定とした。

難分解性有機物の分解特性を評価するための連続実験には、中型 UASB リアクター (容積 5 L) を用い、嫌気性消化汚泥を種汚泥として用いた。供給基質として埋立地から排出される難分解性有機物を多く含んだ浸出水を用いた。実験開始 23 日目までは塩分濃度の影響を評価する実験と同じ易分解性の合成廃水を供給した。実験開始 24 日目から 109 日目までは、難分解性有機物を多く含んだ浸出水を供給し、それ以降は再び、易分解性の合成廃水に切り替えた (図 8)。浸出水の塩分濃度は 5 g L⁻¹ で、浸出水供給時の有機物負荷量は、0.25 - 0.89 kg-COD m⁻³ day⁻¹ とした。測定項目は、pH、ガス生成量 (メタン、二酸化

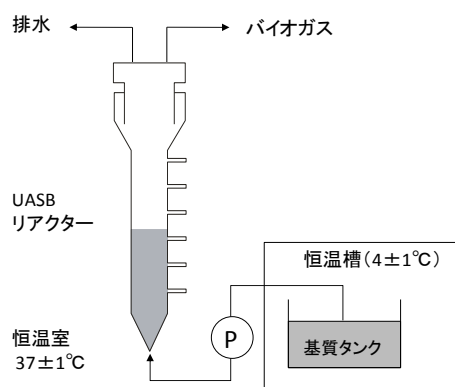


図6. 実験に使用した装置の概略図

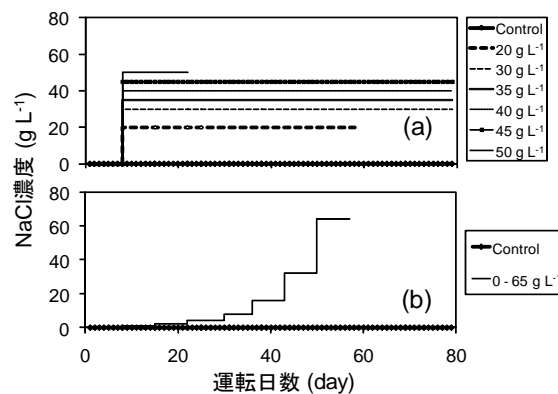


図7. 各UASBリアクターにおける塩分濃度条件 (a)急激に増加させた実験、(b)段階的に増加させた実験

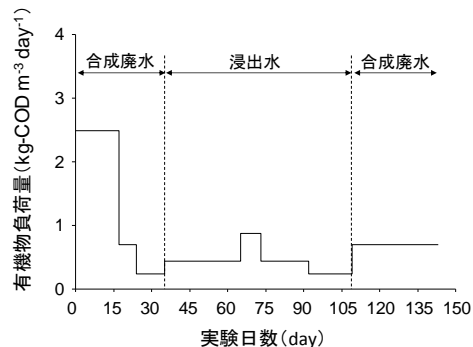


図8. 難分解性有機物を流入させたUASBリアクターにおける有機物負荷量の変化

炭素)、VFAs および COD とした。

【結果と考察】

塩分濃度の影響

塩分を急激に増加させた実験において、NaCl 濃度を 20 g L^{-1} に増加させた系では COD 分解率は運転期間を通じてコントロールとほぼ変わらなかった (図 9)。一方で、NaCl 濃度をそれぞれ 30、35、40、45 および 50 g L^{-1} に増加させた系では、NaCl 濃度増加直後に COD 分解率が急激に低下し、実験期間を通して 70% 以下の低い値を示した。塩分を段階的に増加させた実験において、COD 分解率は NaCl 濃度 32 g L^{-1} まではコントロールと同程度の高い値を維持したが、NaCl 濃度を 64 g L^{-1} に増加させた直後には COD 分解率が急激に低下した (図 10)。このことから、 20 g L^{-1} を超える急激な塩分濃度の変化は、COD 分解率に大きな影響を与えることが明らかとなった。一方で段階的に塩分濃度を上昇させた場合、海水と同程度の高い塩分濃度であっても 95% を超える高い COD 分解率を維持できることが示された。

本研究の結果は、ムラサキガイの処理において、投入回数が増加し塩分濃度が上昇しても高い COD 分解率を維持できることを示している。塩分以外の阻害要因についても十分な検討が必要であるが、本結果は本多機能プロセスを用いた高効率無希釈連続処理の可能性を示唆している。

難分解性有機物の分解特性

難分解性有機物の分解特性を評価するための連続実験において、合成廃水を供給した実験開始 23 日目までは COD 分解率は 95% を超える高い値を維持した (図 11)。しかしながら供給基質を浸出水に切換えた後、COD 分解率は急激に低下し、実験開始 70 日目以降に 40% 程度になった。実験開始 109 日目において、供給基質を合成廃水に切換えた後、COD 分解率は再び 95% 以上の高い値を示した。

実際のムラサキガイを用いた処理では、後述の研究④の結果から、COD 分解率 98% 以上の高分解率が得られ、数回程度の繰り返し処理では、COD 分解率の低下等の問題が起きるほどの難分解性有機物の蓄積は起こらな

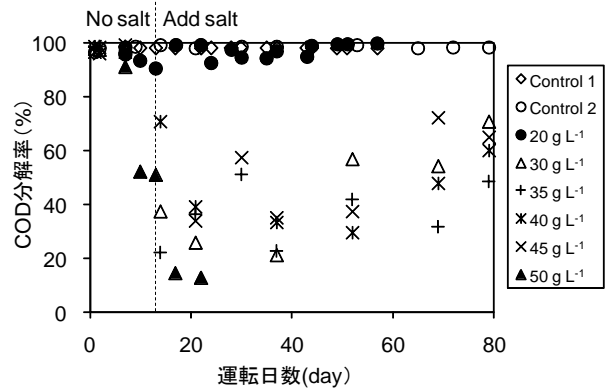


図9. 塩分濃度を急激に上昇させた実験におけるCOD分解率の変化

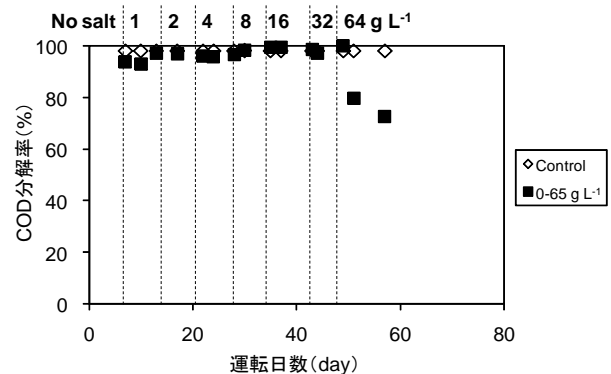


図10. 塩分濃度を段階的に上昇させた実験におけるCOD分解率の変化

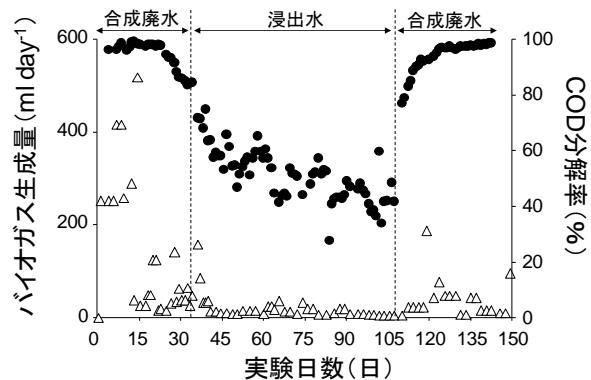


図11. 難分解性有機物を流入させたUASBリアクターにおけるCOD分解率、バイオガス量の変化

いことが考えられる。しかしながら難分解性有機物は、その生成・分解メカニズムの早急な解明が求められており、本処理プロセスの繰り返し回分処理に伴う難分解性有機物の研究は、長期的な環境影響を評価する上で重要な研究テーマとして認識する必要がある。

④ 単位プロセスを統合したムラサキガイの連続処理

〔目的〕

本研究では実装置化に向けてプロセスの簡略化を行い、2槽式多機能回分プロセスを用いて実験を行った。2槽式多機能回分プロセスでは、複数のプロセスを用いた処理を2槽に集約することで、処理コストと環境負荷を同時に削減することを目指している。本研究の2槽式多機能回分プロセスにおいては、嫌氣的可溶化と好気処理プロセスを統合した可溶化槽と、メタン発酵と脱窒素を統合したUASB槽を用いてムラサキガイの一連の処理を実施した。

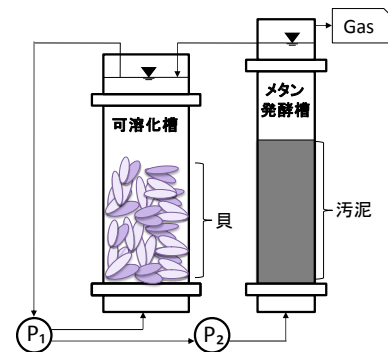


図12. 実験に使用した装置の概略図

〔研究方法〕

基質と種菌

基質には、平成21年6月に岩手県、大槌にて採取されたムラサキガイを用いた。種汚泥には、横浜市北部汚泥資源化センターより中温嫌気消化槽の消化汚泥を用いた。

装置と運転条件

実験には、有効容積12Lの可溶化槽と5Lのメタン発酵槽を用いた(図12)。実験は37℃で維持された恒温室において実施し、基質は1回の投入量を貝肉量で200g-TSとし、合計2回投入した。ムラサキガイを分解するにあたって一連の処理を、(1)可溶化槽において嫌氣的にムラサキガイを可溶化する可溶化工程、(2)可溶化した有機物をメタン発酵槽においてバイオガス化・分解するメタン発酵工程、(3)メタン発酵プロセスでは、分解しきれない有機物分を処理すると共に、アンモニア態窒素を硝化し、硝酸態窒素ならびに亜硝酸態窒素へと変換する好気処理工程の3つに分けた。

可溶化工程では、可溶化槽にムラサキガイを貝肉量で200g-TS投入し、ポンプにて処理液をHRTが1.08hになるように循環させながら、嫌氣的可溶化処理を23日間実施した。次にメタン発酵工程では、可溶化液をメタン発酵槽へ送液し、69日間分解処理を行った。メタン発酵槽への送液速度は、1L day⁻¹とした。引き続き実施した好気処理工程では、曝気量3L min⁻¹とし、メタン発酵工程後の処理液の好気処理を可溶化槽において実施した。BODが0mg L⁻¹まで分解された時点で、2度目のムラサキガイの投入を行った。測定項目は、ガス生成量(メタン、二酸化炭素)、TS、VS、SS、VSS、pH、COD、DOC、VFAs、NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺および微生物相とした。

〔結果と考察〕

実験開始から23日間実施した1順目の嫌気可溶化工程では、TCOD濃度は22000mg L⁻¹まで増加した(図13)。このTCOD濃度と処理水量から、嫌気可溶化工程で、投入されたムラサキガイの貝肉の74.8%は、処理液中に溶解あるいは、懸濁態有機物として貝殻から剥離していたことが示

された。処理液中に放出された有機物は、次のメタン発酵工程において急激に分解され、実験開始 65 日後には COD 分解率が 95%を超える高い値となった。またメタン発酵工程が始まると同時に バイオガス生成が確認され、好気工程に切り替えるまで発生した積算のバイオガス生成量は、メタン 46.2 L、二酸化炭素 9.3 L であった (図 14)。

引続き実施した可溶化槽における好気工程では、実験開始 140 日目 (好気工程開始から 49 日目) に BOD 濃度は 0 mg L^{-1} となった。また BOD が 0 mg L^{-1} となった時の TCOD 濃度は、 500 mg L^{-1} 以下となり、投入されたムラサキイガイの全有機物量の 98.3%が一連の生物学的嫌気ならびに好気処理において分解・除去されたこと意味している。2 順目のムラサキイガイの投入・処理においても TCOD 濃度、COD 分解率は同様の傾向を示した。可溶化工程の TCOD 濃度は 1 順目と比較して低い値を示したが、2 順目のメタン発酵工程において COD 分解率は 1 順目と同様に 95%以上の極めて高い分解率を示した。ここで提案された 2 槽式多機能プロセスは、ムラサキイガイ処理において高い処理能力を持つことが示された。

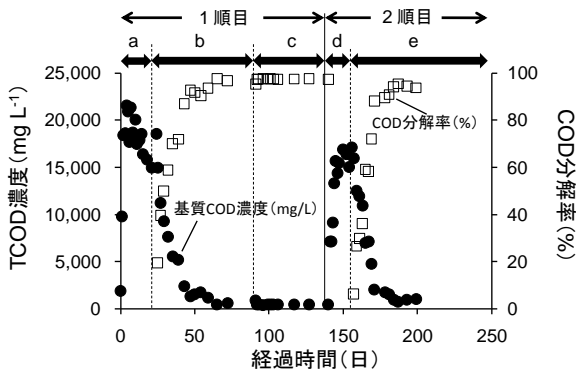


図13. 連続回分処理における基質COD濃度ならびにCOD分解率
a: 1順目嫌気可溶化工程、b: 1順目メタン発酵工程、c: 1順目好気工程、d: 2順目嫌気可溶化工程、e: 2順目メタン発酵工程

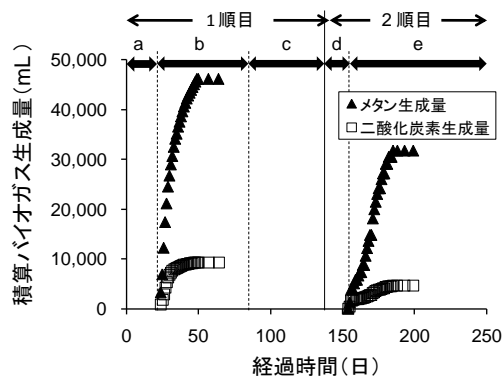


図 14. 連続回分処理における積算バイオガス生成量
a: 1 順目嫌気可溶化工程、b: 1 順目メタン発酵工程、c: 1 順目好気工程、d: 2 順目嫌気可溶化工程、e: 2 順目メタン発酵工程

⑤ 1 槽式反応槽多機能回分プロセスの構築

〔目的〕

(1) プロセスフローの検討

本プロジェクトでは、間欠的に発生する有機性廃棄物を処理対象としている。このような廃棄物は、連続的に処理する必要がないという特徴を持つ一方で、1 度に大量に排出される。そこで、大型反応槽を有した効果的な回分処理の考案が必要となる。

平成 22 年度では、平成 20 年度、21 年度に実施した、各単位プロセスの実験結果を統合し、全体プロセスフローの検討を実施した。ここでは、嫌気から好気処理の一連の全体処理プロセス (嫌気可溶化、好気液相、メタン発酵、脱窒素の 4 つのプロセス) を 1 槽の反応槽に集約し、

消化汚泥、脱窒素汚泥等の添加を適宜行う「1 槽式反応槽多機能回分プロセス」(図 15) のプロセス

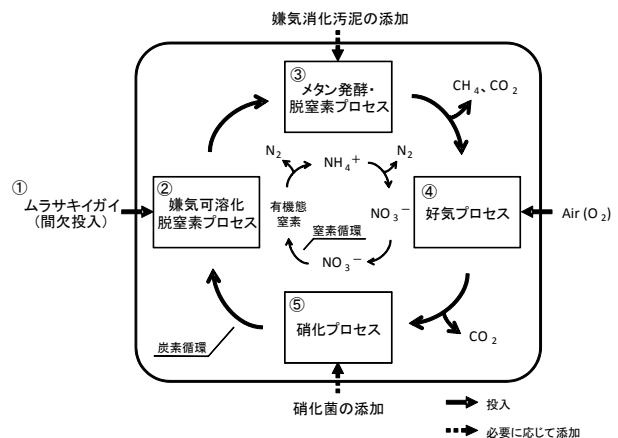


図15. 1槽式反応槽多機能回分プロセスの概要図

スフローについて検討した。1槽式反応槽多機能回分プロセスでは、各プロセスへの移行を、曝気による酸素供給の有無により嫌気ならびに好気プロセスへと切り替え、さらに嫌気消化汚泥や硝化汚泥の添加により各種生物プロセスの切り替えを実施する。プロセスフローを以下に示す。

- ①ムラサキイガイ等の海産汚損生物を反応槽に投入し、嫌気条件下で可溶化する。
- ②可溶化後、消化汚泥を投入し、メタン発酵プロセスによるバイオガス回収を行う。この時、有機態窒素は、アンモニア態窒素へと変換されている。
- ③バイオガス回収後にメタン発酵プロセスで利用した消化汚泥を抜き取る。その後、曝気による好気条件に切り替え、硝化菌の添加を行う。この時アンモニア態窒素は、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素へと変化する。COD濃度は、好気プロセスによって減少する。
- ④硝化汚泥を抜き取り、処理後の貝殻を取り出す。
- ⑤新規の有機物分（新しい貝肉）を投入し、可溶化させる。
- ⑥②と同様に消化汚泥を投入し、メタン発酵でバイオガスを回収する。この時、脱窒素プロセスが同時に起こり、窒素が生成される。

上記①から⑥のプロセスを繰り返すことによって、間欠的に処理が必要となるムラサキイガイ等の有機性廃棄物の処理が可能となる。

(2) 大型装置の製作

1槽式反応槽多機能回分プロセスとして製作した大型装置を示す（図16、写真2）。大型装置の試運転に伴い抽出された改良点については検討し、大型装置の改良と、追加実験を実施中である。今後も引き続き、大型装置による有機性廃棄物のメタン発酵 - 脱窒素同時処理を実施し、基礎データを取得する。さらに、実験室内で最適化された処理システムを基に、実際の現場として、電力会社において有機性廃棄物処理を試み、社会実装化の実現に向けた追加実験を実施する。

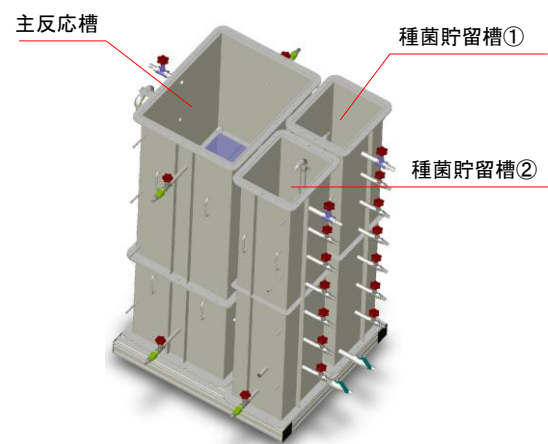


図16. 大型装置の構成

(3) 経済性、環境負荷の評価

年2回（5月、11月）発生するムラサキイガイを1回につき100t（150m³）採取することを想定し、隣接する施設にて年間200tのムラサキイガイを処理するものとして、本プロセスの経済性および環境影響評価を行った。耐用年数については、処理施設において導入される機械設備と建築物のそれぞれの耐用年数を求め、装置コストに占める割合から算出した。



写真2. 製作された大型装置(A)、設計スペック等を工場内で事前確認(B、C)

シナリオ設定及びプロセスモデル

本プロジェクトで開発した1槽式反応槽多機能回分プロセスを用いた回分メタン発酵脱窒素処理（シナリオ1）、ムラサキイガイの現状処理である可燃ごみとの混合による焼却処理（シナリオ2）、ムラサキイガイのみを単独で焼却処理することを想定した単独での焼却処理（シナリオ3）を設定

し、評価を行った（図 17）。各シナリオの評価範囲は、ムラサキガイの処理施設への投入から施設内での処理までを算出した。

シナリオ 1：採取したムラサキガイ 100 t を反応槽へ投入し、30 日間かけてメタン発酵・脱窒素・好気処理を行う。処理後に残った貝殻は屋外に半年間放置した後、破砕機で破砕し、埋立処理するものとした。埋立および発電工程については範囲外とした。

シナリオ 2：ムラサキガイ 5 t を他の可燃ごみ 45 t と混合し、1 日に 50 t 処理できる規模の焼却施設で 20 間処理するものとした。採取したムラサキガイは前処理として、貯留槽で保管および好気曝気した後、焼却する。廃熱による熱回収はないものとした。焼却後に残る貝殻については、他の可燃灰と共に埋立処理するものとした。

シナリオ 3：単一のバイオマスの単独処理は、実際には行われていないが、本プロジェクトにおける処理方式との比較のために単独の焼却処理施設を想定し、算出した。前処理はシナリオ 2 と同様とし、1 日に 4.5 t の焼却処理を 23 日間行った場合の 103.5 t のうち 100 t について算出した。焼却は 1 日に 4.5 t を処理できる規模の焼却施設で実施するものとした。

いずれの手法においても、本来の廃棄物処理において従来問題となってきた悪臭、地下水汚染等に対して十分な対策を行うことを前提とした。

各シナリオにおける経済性と環境負荷

装置コストはシナリオ 1 が 150 万円と最も低く、次いでシナリオ 2（500 万円）、シナリオ 3（700 万円）の順となった（図 18a）。本プロジェクトで開発した装置（シナリオ 1）はムラサキガイと可燃ごみの混合処理（シナリオ 2）の 3 分の 1 以下、単独焼却処理（シナリオ 3）の 5 分の 1 程度となった。ランニングコストにおいても、シナリオ 1 が 11 万円と最も低く、次いでシナリオ 2（47 万円）、シナリオ 3（69 万円）の順となった（図 18b）。シナリオ 1 のランニングコストは、シナリオ 2 の 4 分の 1、シナリオ 3 の 6 分の 1 以下

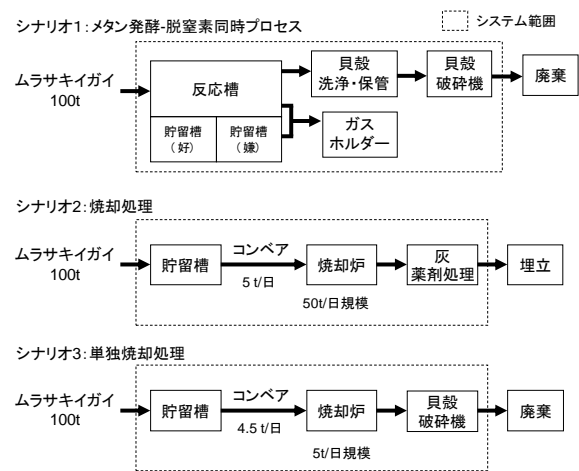


図17. シナリオ設定及びプロセスモデル

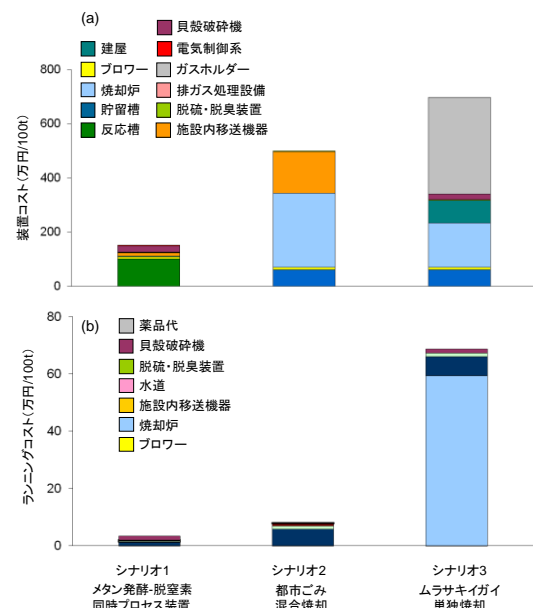


図18. 本プロジェクト開発装置と焼却処理におけるLCA評価 (a)装置コスト(b)ランニングコスト

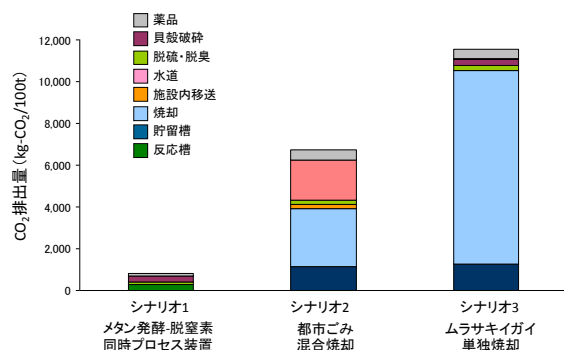


図19. 本プロジェクト開発装置と焼却処理のCO₂排出量

となり、装置コスト、ランニングコストはいずれも本プロジェクトの目標をほぼ達成した。本プロジェクトにおける処理装置を用いたシナリオ1は、複数の反応槽の単一化により装置コストの削減が達成できたと考えられる。さらに、シナリオ1では、脱硫・脱臭を同時に行うため、電気量の削減が可能で、結果的にランニングコストの削減につながった。

CO₂排出量はシナリオ1が820 kg-CO₂と最も低く、次いでシナリオ2 (6700 kg-CO₂)、シナリオ3 (12000 kg-CO₂) の順となった (図19)。シナリオ1はブローアーにより処理するため、焼却シナリオ (シナリオ2、3) に比べ14分の1という、低環境負荷の処理が可能となった。

耐用年数については、シナリオ1が28年と最も長く、シナリオ2 (26年)、シナリオ3 (18年) となった。シナリオ1は、シナリオ2と同程度となったものの、シナリオ3と比較すると目標値である2倍の耐用年数には至らないが、1.6倍の耐用年数の確保を達成した。

<各研究の結論>

以下に上記①～④において実施した研究の結論を示す。

- ① 実験に利用するムラサキイガイの採集ならびに海産汚損生物種組成の調査・解析については、高い精度で貝肉に含まれる有機物量ならびに貝殻に含まれる海水量を推定できる予測式を導出した。さらに、本プロジェクトが対象としているイガイ類は、海産汚損生物量の80%以上を占め、その重要性が確認された。
- ② メタン発酵-脱窒素同時プロセスにおける硝酸濃度ならびに亜硝酸濃度の影響については、硝酸態窒素の場合 1500 mg-N L⁻¹ 以下、亜硝酸態窒素の場合 500 mg-N L⁻¹ 以下で共働が可能であることが明らかとなった。
- ③ 嫌気消化プロセスにおける塩分濃度ならびに難分解性有機物の影響については、処理液中の塩分濃度を段階的に上昇させれば、塩分濃度 32 g L⁻¹ まで効果的な処理を維持することが可能であったことから、本プロジェクトで掲げた 10 g L⁻¹ 以上の耐塩性の確保が達成された。さらに、難分解性有機物に関しては、本研究における数回程度の繰り返し処理では、数回の処理では、処理に影響しないと考えられる。
- ④ 単位プロセスを統合したムラサキイガイの連続処理については、1順目の処理において98%以上、2順目の処理においても95%以上の高いCOD分解率を示し、効果的なムラサキイガイの繰り返し回分処理が可能であった。
- ⑤ 1槽式反応槽多機能回分プロセスの構築については、プロセスフローの検討を行い、それをもとに1槽式反応槽多機能プロセスの大型装置の製作・運転を行った。試運転の結果をもとに行ったLCC、LCA評価では、本プロジェクトの大型装置における装置コスト、ランニングコストは焼却施設のそれぞれ5分の1、6分の1のコストを達成し、CO₂排出量に関しても焼却処理の14分の1の低環境負荷処理が可能であった。さらに1.6倍の耐用年数を達成した。

<本プロジェクト研究内容の総括>

本プロジェクトでは、多数の液相処理プロセスを多機能化・簡略化することによって、全プロセスを、2槽、または1槽に集約する2つのタイプの多機能回分プロセスを構築した。2槽式多機能回分プロセスよりも装置コストの削減が可能な1槽式反応槽多機能回分プロセスについては、大型装置を製作し、運転を行った。大型装置の試運転の結果をもとに、その経済性と環境負荷につい

て LCC、LCA 評価を行った。本プロジェクトにおける最終目標と成果を以下に示す。

本プロジェクトで目指す最終目標	成果
1 1槽式ならびに2槽式多機能回分プロセスの最適化研究を行い、それぞれの特性と利用展開上の処理限界を見極める	処理性能： 1槽式、2槽式多機能回分プロセスの実験室における処理では、共に95%程度の安定した処理性能が確認された。 コスト： 1槽式多機能プロセスでは、反応槽を1槽の大型装置としたため、複数のプロセスが一体化し、コスト削減が可能となった。1槽式、2槽式の両プロセスでは、適宜添加する汚泥の運搬・処理費用がかかるものの、回分処理によりメンテナンスコストの削減が可能となった。塩分濃度は処理に伴い増加するが、1槽式、2槽式の両プロセスでは3順目までの利用が可能である。
2 プロトタイプの装置の設計・運転により、スケールアップのための基礎データを取得する	200 kgの処理能力を有する大型装置の製作・運転を行い、基礎データを取得した。
3 (1) 装置コスト2分の1、ランニングコスト6分の1の低コスト処理 (2) 現状焼却処理施設と比較して2倍の耐用年数の達成 (3) 装置内塩分濃度10 gL ⁻¹ 以上での耐塩性の確保	(1) 焼却施設と比較し、装置コスト5分の1、ランニングコスト6分の1の低コスト化を達成 (2) ムラサキガイ100 tの単独焼却処理と比較して1.6倍の耐用年数の達成 (3) 装置内の塩分濃度を段階的に増加させることにより、海水と同程度の32 gL ⁻¹ まで効率的な処理が可能
4 LCA評価等の環境評価を行い、現状焼却処理法に対し、CO ₂ 排出量を2分の1にする	焼却処理におけるCO ₂ 排出量の14分の1の排出量に削減

今後は、引き続き大型装置を用いた処理実験を実施し、得られたデータをもとに、現場（電力会社）における処理実験も行き、実装化に向けてプロセスの最適化を継続する。

<引用文献>

- Bernet, N., N. Delgenes, J. P. Delgenes and R. Moletta (2001). SBR as a relevant technology to combine anaerobic digestion and denitrification in a single reactor. *Water Science and Technology*, **43**(3): 209-214.
- Greene, J.K. and R. E. Grizzle (2006). Successional development of fouling communities on open ocean aquaculture fish cages in the western Gulf of Marine, USA. *Aquaculture*, **262**: 289-301
- Kikuchi, K. and T. Furuta. A (2001). Availability of blue mussels as supplements in the diet of Japanese flounder. Central Research Institute of Electric Power Industry, Abiko Research Laboratory Report. No. U01034.
- MacDonald, D. V. (1990). Denitrification by fluidized biofilm reactor. *Water Science and Technology*, **22**(1/2): 451-461.
- Mendez, R., J.M. Lema and M. Soto (1995). Treatment of Seafood-processing wastewaters in mesophilic and thermophilic anaerobic filters. *Water Environment Research*, **67**: 33-45
- Percheron, G, N. Bernet and R. Moletta (1999). Interactions between methanogenic and nitrate reducing bacteria during the anaerobic digestion of an industrial sulfate rich wastewater. *FFMS Microbiology Ecology*, **29**: 341-350.
- Ruiz, G, D. Jeison and R. Chamy (2006). Development of denitrifying and methanogenic activities in USB reactors for the treatment of wastewater: Effect of COD/N ratio. *Process Biochemistry*, **41**: 1338-1342.
- Speece, R. E. (1996). Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. *Archae Press*, Tennessee.
- Tugtas, A. and Spyros G. P. (2006). Inhibitory effects of nitrogen oxides on mixed methanogenic culture. *Biotechnol. Bioeng.*, **96**: 444 - 455.

8. 英語概要

TITLE

Development of a new saline organic waste treatment technology with low cost and low environmental load by multifunctional reactors in methane fermentation process

RESEARCH SUPERVISOR

Professor, Dr. Tatsuki Toda (Graduate School of Engineering, Soka University)

RESEARCHER

Professor, Dr. Norio Kurosawa (Graduate School of Engineering, Soka University)

Associate Professor, Dr. Junichi Ida (Graduate School of Engineering, Soka University)

Research Fellow, Tsuyoshi Shiotani (Sanyo Techno Marine, Inc.)

Post-doctoral Fellow, Dr. Norio Nagao (Faculty of Engineering, Soka University)

ABSTRACT

Marine fouling organisms exemplified such as blue mussels have been intermittently and suddenly discharged from coastal regions of the world. Since these contain saline matters, it is difficult to recycle them as animal feed stuffs and compost. Therefore, it is urgently needed to develop the technology of widespread utilization of such biomasses.

This research project aims to simplify the existing multiple processes to a single reactor that equips manifold functions, and to achieve significant reduction of required cost and energy in the process of methane fermentation treatment. In year 2008-2011, we conducted the research subjects as mentioned below.

1. The collection of blue mussels for experiments, and the research and the analysis on species composition of marine fouling organisms.
2. The Simultaneous processes of methane fermentation and denitrification in blue mussels.
3. Saline adaptation of anaerobic sludge in mesophilic UASB reactors.
4. The treatment of blue mussels in an aerobic and considered two types of whole treatment processes equipped with a low-cost and multifunction reactor.
5. Development of a reactor based on the whole treatment process mentioned above.

KEYWORDS:

Saline organic waste treatment, Multifunctional reactor, Methane fermentation, Blue mussel treatment, Simultaneous processes of methane fermentation and denitrification