

### 第3章 中温連続式メタン発酵脱離液の 冷温域への適応性

#### 第1節 本章の目的

高負荷でかつ水理的な平均滞留日数の短い連続式メタン発酵から排出される脱離液は、未分解の有機物を多量に含む。脱離液を再発酵させることによりバイオガス生成が更に可能である。メタン発酵脱離液からバイオガスを得る試みは、デンマークのプラントなどで貯留槽を利用して行われている (Danish Energy Agency, 1995)。しかし、貯留槽を用いた脱離液再発酵に関する温度等の運転条件は明らかでない。

第2章で述べたように、メタン発酵温度については、Converseら (1977)、Hillら (1983a, b)、岩淵ら (1988)、Rolicckら (1980)、Umetsuら (1992) などの研究があり、特に冷温メタン発酵については、Stevensら (1977) が4°Cでもメタン発酵が進行すると報告している。また薬師堂ら (1986) が15~25°C、Sutterら (1985) が10~20°C、Zeikusら (1976) が4~25°Cで、メタンガス生成量が段階的に増加すると報告している。しかし、メタン菌の冷温域への順応性に関する研究は少なく黒須ら (1997) の10°C以下への順応は難しいとする報告があるが、冷温域のメタン発酵については明らかにされていない部分が多い。

そこで、本章では貯留式メタン発酵の基礎実験として

回分試験により、中温で馴養したメタン菌の冷温域への順応性及び中温から冷温域にかけてのメタン生成量とメタン生成率の発酵温度依存性を明らかにすることを目的とした。

## 第2節 脱離液の冷温域への適応性

### 1. 実験方法

#### 1.1 実験装置

発酵槽は2L（有効容積1L）のフラスコを用いた。温度制御は、加温にはウォーターバス（YAMATO BF 21）を、冷却には恒温器（TABAI PR-3）を用いた。発生したバイオガスは、ガスバッグに捕集した。

#### 1.2 実験方法

実験は、脱離液を対象とした実験（RUN 1）及び、対照区として乳牛糞尿を対象とした実験（RUN 2）を行った。

供試乳牛糞尿は、帯広畜産大学附属農場の搾乳待機場床面より採取した。RUN 1およびRUN 2の種汚泥は、連続式発酵槽（水理学的平均滞留日数10日、発酵温度42.5℃）より排出された嫌気消化液を使用した。

実験条件を表3-1に示す。実験期間は140日間とした。設定温度は乳牛糞尿で最適とされる42.5℃、メタン菌の最適温度とされる35℃、以下20、15、10、5℃とした。RUN 1の脱離液とRUN 2の乳牛糞尿と種汚泥の混合液の有機物濃度がほぼ一致するように蒸留水で希釈・

調整した。発酵槽の攪拌は、1日に1回、内容物がよく混合するようにフラスコを振って行った。

実験開始時の混合液の温度は 24.5℃であった。各設定温度に至る時間は、5℃ 224分、10℃ 97分、15℃ 42分、20℃ 16分、35℃ 22分、42.5℃ 63分であった。

表 3-1 実験条件

RUN NO.	乳牛生糞尿 (g)	メタン発酵脱離液 (g)	総重量 (g)	発酵温度 (°C)	実験期間 (日)
RUN 1	0	1,000	1,000	5, 10, 15, 20, 35, 42.5	140
RUN 2	700	300	1,000		

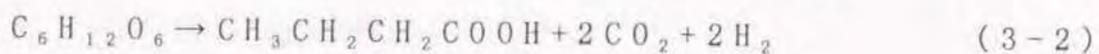
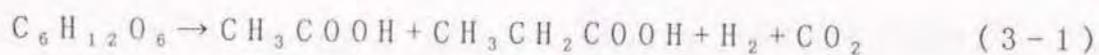
RUN 1:脱離液 RUN2:生糞尿

### 1.3 メタンガス量の解析

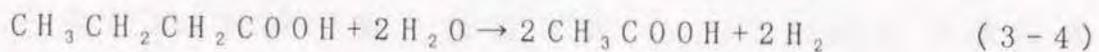
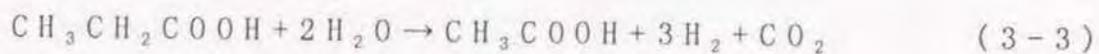
乳牛糞尿は難分解性物質のセルロースおよびヘミセルロース、すなわちグルコース等の単一あるいは複合多糖類を多量に含有する。メタン発酵の初期段階で乳牛糞尿中の易分解性物質である高級脂肪酸、アミノ酸および単糖類などがガス化される。さらにメタン発酵が進行すると、糞尿中に含まれるセルロース等の難分解性物質が徐々に分解されメタン、二酸化炭素等を生成する。これは、長期滞留の回分、貯留発酵等のように難分解性物質の分解過程まで進む長期間の発酵を行う場合に適応すると考えられる。

McInery ら (1978) はグルコースのメタン化のモデルを以下のように提示した。

① グルコースからの酢酸，酪酸の生成



② 酢酸菌によるプロピオン酸と酪酸の酸化



③ メタン菌群による酢酸，水素，二酸化炭素によるメタンの生成



滞留日数を無限大とし，セルロース等のメタン化 (3-1) ~ (3-6) を含めた累積投入有機物当たりの究極メタンガス生成量 ( $B_0$ ) 及びメタン生成率 ( $K$ ) を，Hashimoto (1989) が用いたモデル式 (3-7) にて解析した。

$$B = B_0 (1 - \exp(-Kt)) \quad (3-7)$$

B : 累積投入有機物当たりのメタンガス生成量

(L CH<sub>4</sub> /g VSA)

B<sub>0</sub> : 累積投入有機物当たりの究極メタンガス生成量

(L CH<sub>4</sub> /g VSA, t → ∞)

K : メタン生成率 (day<sup>-1</sup>)

t : 滞留日数 (day)

\* VSA : 投入有機物

上式(7)に実験で得た滞留日数(t)における累積投入有機物当たりのメタンガス生成量(B)を代入し, 累積投入有機物当たりの究極メタンガス生成量(B<sub>0</sub>)とメタン生成率(K)を算出した。

#### 1.4 測定項目及び測定方法

測定項目はバイオガスについて, バイオガス生成量およびバイオガス組成の2項目を測定した。投入原料, メタン発酵脱離液及び実験終了時の消化液の組成について, 固形分濃度(TS), 有機物濃度(VS), pH値, 有機酸濃度(TVA), 生物学的酸素要求量(BOD), 化学的酸素要求量(COD)総窒素(ケルダール窒素)(T-N), アンモニア性窒素(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), 硝酸性窒素(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N), 亜硝酸性窒素(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N)を実験開始及び終了時に測定した。

## 2. 結果及び考察

### 2.1 メタンガス生成

#### 1) メタンガス濃度

図 3-1, 2 に生成バイオガス中のメタン濃度の経日変化を示す。メタン濃度は温度依存性が明らかに認められ、RUN 1 の脱離液、RUN 2 の生糞尿ともに、発酵温度が高いほど高くなる傾向を示した。15℃以上では RUN1, 2 ともに添え火着火による可燃濃度 33% (農林水産技術情報協会, 1980) に到達した。10℃以下は、実験期間を通して可燃性メタン濃度には達しなかった。すなわち、嫌気発酵回分試験において、発酵温度 15℃は可燃性ガスが得られる下限温度であり、20℃以上で安定した採取が可能であると考えられる。

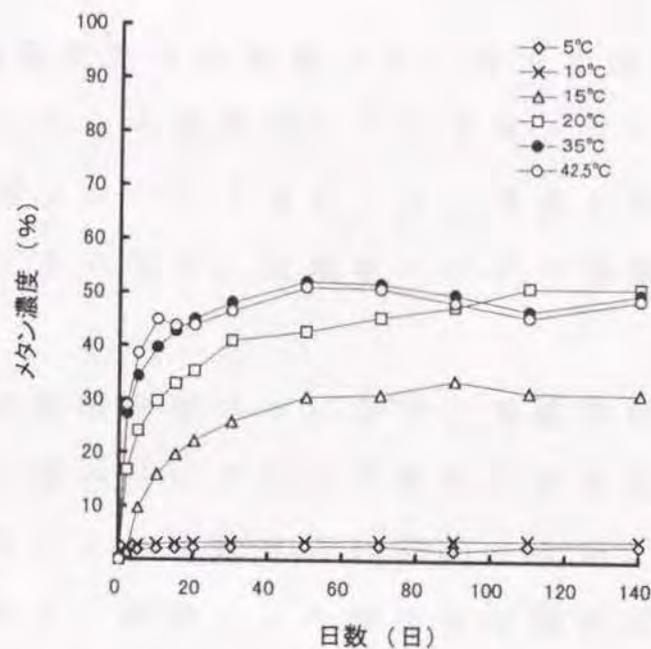


図 3-1 メタン濃度の経日変化 (RUN 1, 脱離液)

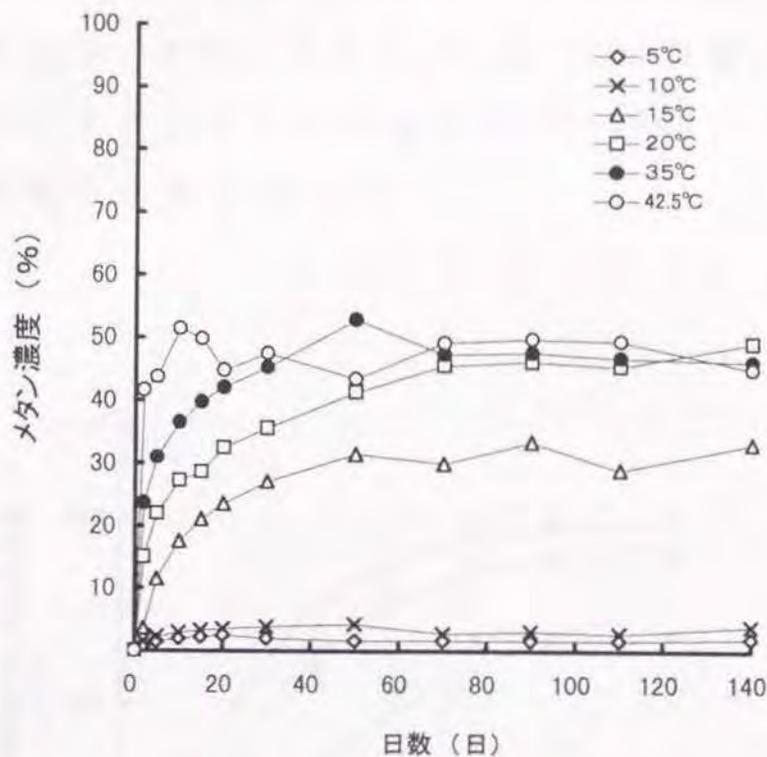


図 3-2 メタン濃度の経日変化 (RUN 2; 生糞尿)

## 2) 投入有機物当たりの累積メタンガス生成量

図 3-3, 4 に投入有機物当たりの累積メタンガス生成量を示す。累積メタンガス量はメタン濃度と同様に発酵温度が高いほど多くなり、脱離液に比べ生糞尿が高い値を示した。

供試原料の組成を表 3-2 に示す。実験開始時の有機物濃度ならびに固形分に占める有機物の割合は、脱離液と生糞尿ではほとんど差は見られなかったが、脱離液は前段の連続式メタン発酵により揮発性有機酸が消化されており、生糞尿の揮発性総有機酸量は脱離液に比べ約 3 倍であった。すなわち、原料中の揮発性総有機酸量の差が

投入有機物当たりの累積メタンガス生成量に顕著に現れたと考えられる。RUN1, 2ともに10, 5°Cは微量かつ低濃度ではあるがメタンガスが生成され Stevensら(1977)の報告と同様の結果となった。

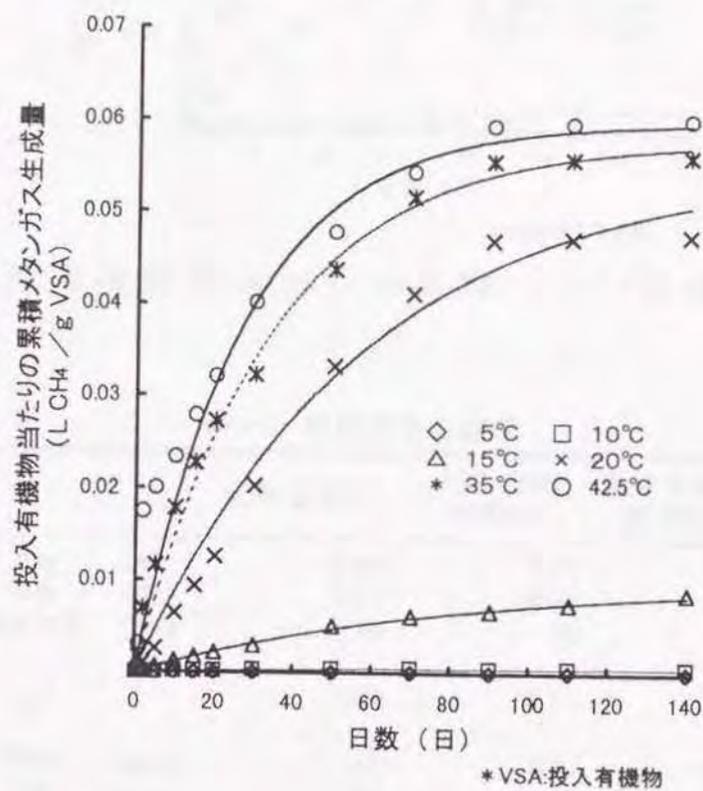
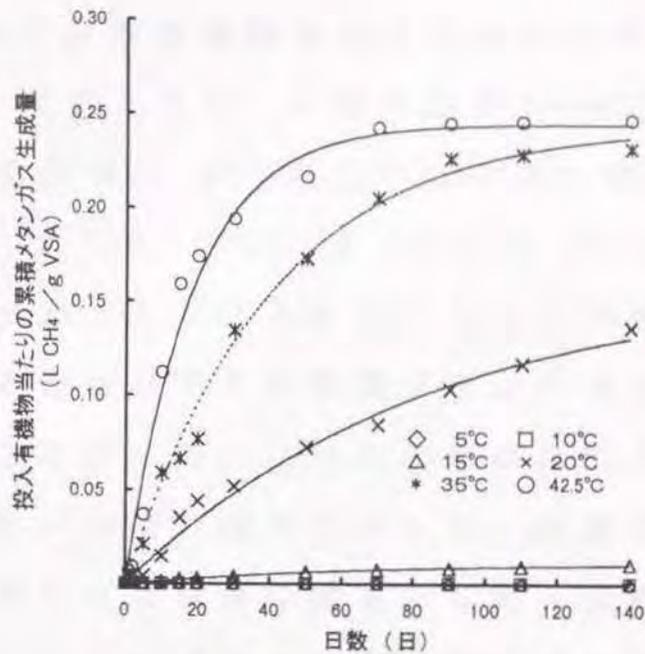


図 3-3 投入有機物当たりの累積メタンガス生成量 (RUN1)



\* VSA投入有機物

図 3-4 投入有機物当たりの累積メタンガス生成量 (RUN2)

表3-2 供試原料の組成

	乳牛生糞尿	メタン発酵 脱離液	乳牛生糞尿+ 種汚泥(7:3)
TS (%)	5.80	6.27	5.91
VS (%)	4.61	4.92	4.70
VS/TS (%)	79	78	80
pH	7.27	8.17	7.79
TVA (mg/L)	2,744	580	1,762
FA (mg/L)	80	3	55
AA (mg/L)	2,073	512	1,343
PA (mg/L)	488	58	287
BA (mg/L)	103	7	77
COD (mg/L)	23,000	9,400	16,000
BOD (mg/L)	14,000	3,000	12,000
T-N (mg/L)	3,100	2,600	2,500
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	200	300	250

TS:固形分濃度 VS:有機物濃度 TVA:揮発性総有機酸  
 FA:蟻酸 AA:酢酸 PA:プロピオン酸 BA:酪酸  
 COD:化学的酸素要求量 BOD:生物学的酸素要求量  
 T-N:総窒素量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:アンモニア性窒素

### 3) 発酵温度と分解有機物当たりのメタンガス生成量

図 3-5 に示すように、分解有機物 (VSD) 当たりの累積メタンガス生成量は、20℃以上ではほぼ一定の値 (RUN1: 約 0.1 L CH<sub>4</sub>/g VSD, RUN2: 0.4~0.5 L CH<sub>4</sub>/g VSD) となった。また、20℃までは RUN 1, 2 ともに発酵温度の上昇に従い分解有機物当たりの累積メタンガス生成量も増加し、正の傾きを示した。これらの結果は図 8 で後述する有機物除去率と同様の傾向を示した。脱離液の有機物分解率は生糞尿とほぼ同様の値を示した。脱離液の分解有機物当たりのメタンガス生成量が低い値となったのは前述の揮発性総有機酸量の差に起因すると考えられる。20℃以上のメタンガス生成量を他の報告と比較すると、岩淵ら (1988) は約 0.3 から 0.5 L CH<sub>4</sub>/g VSD であり、RUN2 の生糞尿とほぼ同様の値となった。

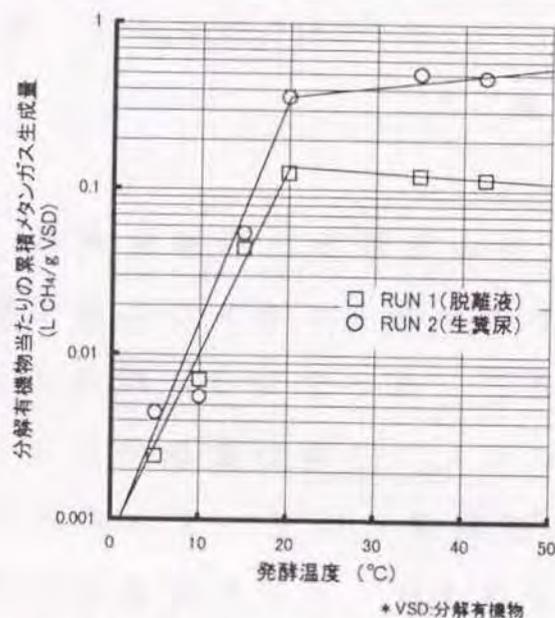


図 3-5 発酵温度と分解有機物当たりのメタンガス生成量の関係

#### 4) 発酵温度と $B_0$ 値, $K$ 値の関係

前述の(3-7)式から算出した  $B_0$  値,  $K$  値と相関係数を表 3-3 に示す。また  $B_0$  値,  $K$  値と発酵温度の関係を図 3-6, 7 に示す。(3-7)式は RUN2 の生糞尿の  $5^{\circ}\text{C}$  以外は高い相関で適応した。また, 発酵温度と  $B_0$  値は RUN1, 2 ともに直線的な関係となり  $20^{\circ}\text{C}$  を境にその傾きが異なり, 鍵型を示した。 $K$  値は  $B_0$  値が極端に低い  $10^{\circ}\text{C}$  以下を除外した場合, すなわち, 可燃性バイオガスが得られる  $15^{\circ}\text{C}$  以上で発酵温度が高くなるに従い上昇する傾向が明らかに認められ, 次のような高い相関の指数近似式(3-8), (3-9)が得られた。

$$\text{RUN1 脱離液} \quad K=0.008e^{0.017T} \quad (r=0.993) \quad (3-8)$$

$$\text{RUN2 生糞尿} \quad K=0.005e^{0.022T} \quad (r=0.926) \quad (3-9)$$

$T$ ; 発酵温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

すなわち, 嫌気発酵回分試験において, (3-7)式はメタンガス生成量およびメタン生成率の予測モデルとして有効であることが明らかになった。また, 発酵温度が高いほどメタンガス生成量は多く, メタンガス生成率も高くなることが示された。更に, 発酵温度  $15^{\circ}\text{C}$  は可燃ガスが得られる下限温度であり,  $20^{\circ}\text{C}$  から安定したメタンガスの採取が可能であることが明らかとなった。

表 3-3 B<sub>0</sub> 及び K 値

	発酵温度 (°C)	B <sub>0</sub> (L CH <sub>4</sub> / g VS added)	K (day <sup>-1</sup> )	r
(RUN 1)	5	0.0001	0.0183	0.9322
	10	0.0006	0.0243	0.9984
	15	0.0102	0.0127	0.9980
	20	0.0556	0.0173	0.9905
	35	0.0579	0.0299	0.9943
	42.5	0.0598	0.0372	0.9781
(RUN 2)	5	適応せず <sup>a</sup>	適応せず <sup>a</sup>	-
	10	0.0005	0.0452	0.9622
	15	0.0121	0.0148	0.9980
	20	0.1622	0.0117	0.9934
	35	0.2445	0.0251	0.9956
	42.5	0.2444	0.0553	0.9895

B<sub>0</sub>: 累積投入有機物当たりの究極メタンガス生成量

K: メタン生成率

r: 相関係数 (P<0.01)

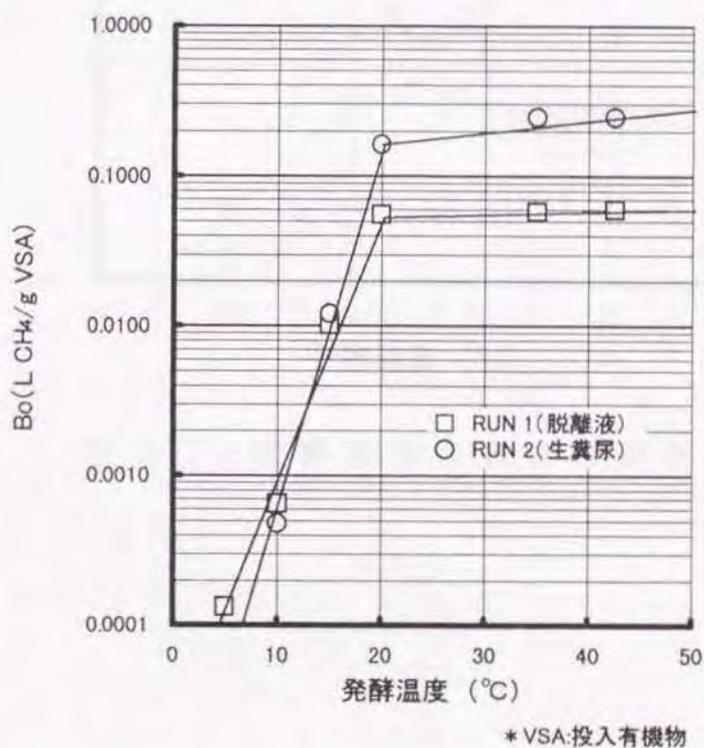


図 3-6 発酵温度と B<sub>0</sub> 値の関係

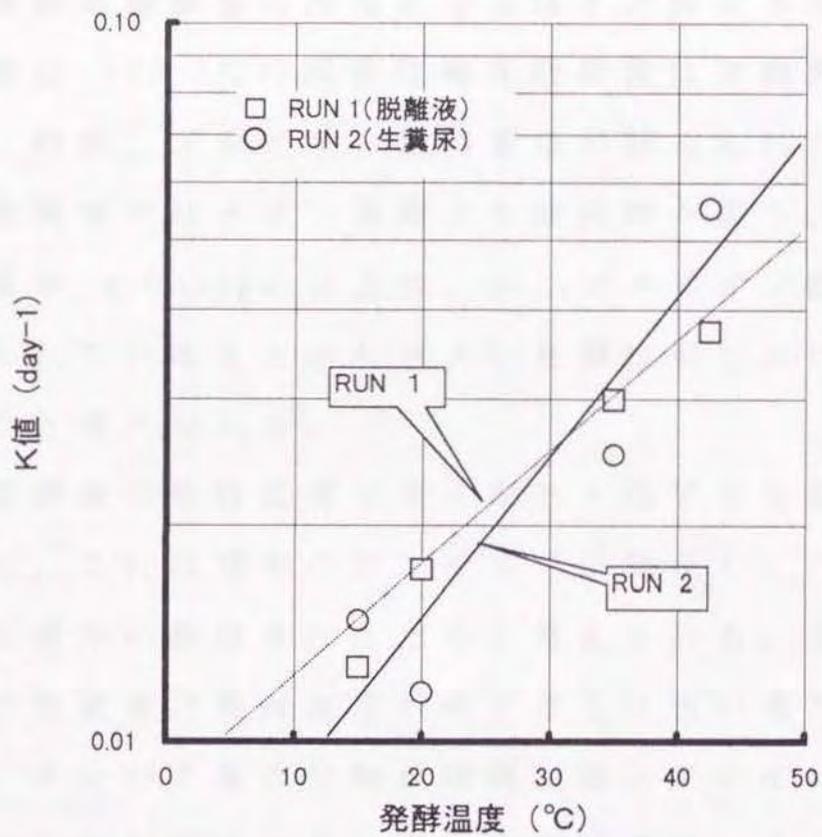


図 3-7 発酵温度と K 値の関係

## 2.2 実験終了時の消化液の組成

### 1) pH 値, 揮発性総有機酸量及び窒素量

実験終了時の消化液の組成を表 3-4, 5 に示す。pH 値は RUN1, 2 ともに高温になるほど上昇する傾向を示した。揮発性総有機酸量は冷温になるほど上昇する傾向を示した。特に 10, 5℃の揮発性総有機酸量は実験開始時より多く, 酢酸, プロピオン酸の蓄積が認められた。この原因は冷温域ではメタン発酵より酸発酵が勝り, 液中の有機酸量が 3,000ppm 以上で, かつプロピオン酸の存在が認められていることからメタン発酵は明らかに阻害されていたと考えられる。

総窒素量は発酵温度が高くなると低下する傾向が認められた。これは液中のアンモニアが気化し, バイオガスと共に槽外に排出されたためと考えられる。また, アンモニア性窒素は発酵温度が高くなるに従い増加した。これは, タンパク質の分解が順調に進みアンモニア性窒素に変化したためである。逆に冷温域では, タンパク質分解 (Proteolytisch) 菌の活性が低くなり, アンモニア性窒素が増加しなかったと考えられる。なお硝酸性窒素および亜硝酸性窒素は極めて微量であった。

一般的にメタン発酵の pH 値は 7.4 前後とされるが, 乳牛糞尿を対象とした中温メタン発酵の pH 値は 8.0 に達することが知られている (Umetu ら, 1992)。本実験においても同様の傾向を示した。15℃以下の冷温域では RUN1, 2 ともに低い値を示した。

表3-4 実験終了時の消化液の組成 (RUN 1; 脱離液)

		5°C	10°C	15°C	20°C	35°C	42.5°C
TS	(%)	6.00	5.55	4.98	4.02	3.69	3.33
VS	(%)	4.73	4.38	3.87	3.11	2.66	2.27
pH		6.02	6.44	7.65	8.19	8.20	8.42
TVA	(mg/L)	744	896	425	43	8	11
FA	(mg/L)	2	2	0	1	0	0
AA	(mg/L)	540	655	263	27	8	11
PA	(mg/L)	134	172	155	14	0	0
BA	(mg/L)	68	67	7	1	0	0
BOD	(mg/L)	3,000	2,500	3,000	2,500	800	700
COD	(mg/L)	9,000	10,000	9,000	8,000	8,000	6,000
T-N	(mg/L)	2,600	2,600	2,500	2,600	2,200	2,100
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	(mg/L)	600	690	970	1,060	1,280	1,210
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/T-N		0.23	0.27	0.39	0.41	0.58	0.58
VS分解率	(%)	3.86	10.98	21.34	36.79	45.93	53.86
COD除去率	(%)	14.92	4.76	14.29	23.81	23.81	42.86
BOD除去率	(%)	0.00	16.67	0.00	16.67	73.33	76.67

TS:固形分濃度 VS:有機物濃度 TVA:揮発性総有機酸  
 FA:蟻酸 AA:酢酸 PA:プロピオン酸 BA:酪酸 COD:化学的酸素要求量  
 BOD:生物学的酸素要求量 T-N:総窒素量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:アンモニア性窒素

表3-5 実験終了時の消化液の組成 (RUN 2: 生糞尿)

		5°C	10°C	15°C	20°C	35°C	42.5°C
TS	(%)	5.63	5.41	4.83	3.78	3.52	3.33
VS	(%)	4.43	4.27	3.76	2.92	2.54	2.28
pH		6.00	6.21	7.37	7.80	8.04	8.11
TVA	(mg/L)	5,428	4,743	946	274	4	1
FA	(mg/L)	2	2	0	1	0	0
AA	(mg/L)	3,407	3,548	632	166	4	1
PA	(mg/L)	1,343	857	247	97	0	0
BA	(mg/L)	676	336	67	10	0	0
BOD	(mg/L)	18,000	16,000	16,000	9,000	5,000	4,000
COD	(mg/L)	18,000	16,000	16,000	15,000	14,000	8,500
T-N	(mg/L)	2,600	2,600	2,500	2,400	2,300	2,300
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	(mg/L)	250	350	570	900	1,200	1,700
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/T-N		0.10	0.13	0.23	0.38	0.52	0.74
VS分解率	(%)	5.74	9.15	20.00	37.87	45.96	51.49
COD除去率	(%)	-5.88	5.88	5.88	11.76	17.65	50.00
BOD除去率	(%)	-50.00	-33.33	-33.33	25.00	58.33	66.67

TS:固形分濃度 VS:有機物濃度 TVA:揮発性総有機酸  
 FA:蟻酸 AA:酢酸 PA:プロピオン酸 BA:酪酸 COD:化学的酸素要求量  
 BOD:生物学的酸素要求量 T-N:総窒素量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:アンモニア性窒素

## 2) 有機物分解率

図 3-8 に発酵温度と有機物分解率の関係を示す。有機物分解率は RUN1, 2 ともに高温になるほど上昇し、有機物分解率を対数で表示すると、前述のメタン生成量と同様の傾向となった。35℃以上の有機物分解率は RUN1, 2 ともに、岩淵ら (1988) の報告 (32~38%) より高い値を示した。また、RUN1, 2 で  $B_0$  が低かった 5℃の有機物分解率は脱離液 3.86%、生糞尿 5.74%であり、いずれも低い値であった。

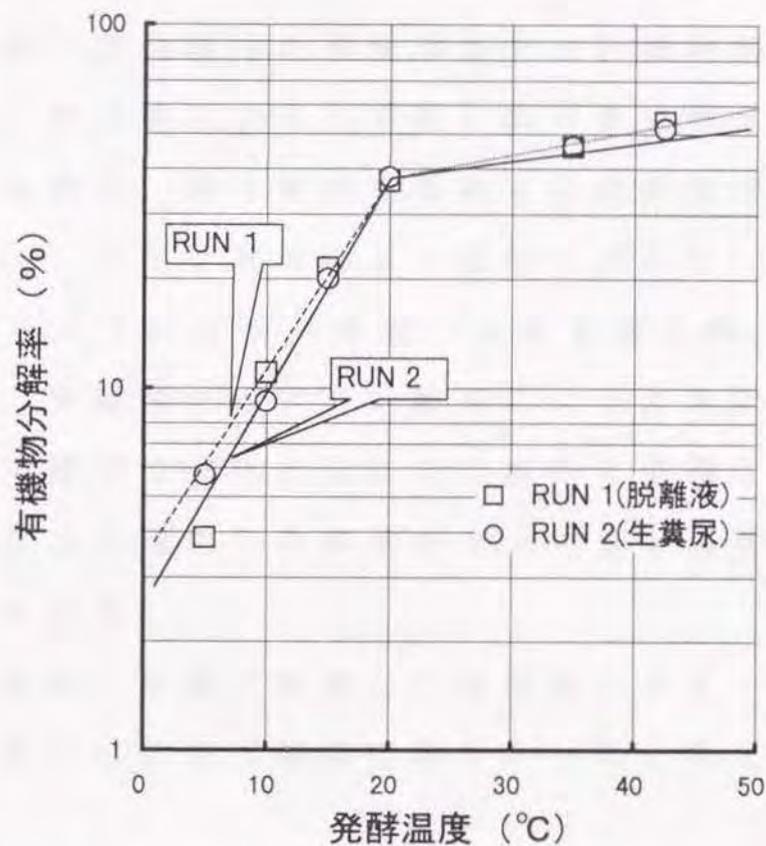


図 3-8 発酵温度と有機物分解率の関係

### 3) COD 除去率及び BOD 除去率

図 3-9 に発酵温度と COD 除去率の関係を示す。岩淵ら (1988) の報告と比較すると、42.5℃では RUN1 の脱離液は 42.86%、RUN2 の生糞尿は 50.00% と高い除去率を示した。しかし、35℃以下の除去率は低く、特に RUN2 の除去率は RUN1 に比べ低かった。

表 3-4, 5 に示す BOD は、42.5℃において RUN1 の脱離液は 76.67%、RUN2 の生糞尿は 66.67% の除去率を示した。また RUN2 の 15℃以下で BOD が実験開始時 (14,000mg/L) よりも高くなる現象が現れた。糞尿中には生物化学的に難分解性の有機物が含まれ短期間では分解できない。本実験のように滞留日数が長い場合は冷温域でも酸化は進み、難分解性有機物も低級揮発性脂肪酸、アルコール、アミノ酸等の易分解性に変わり、BOD 計測に反応するようになる (環境・公害実務必携, 1974)。これらは、中温域ではメタン菌等によりガス化し消滅するが、冷温域ではガス化しにくく液中に蓄積されることになる。以上の理由で冷温域の BOD の値が異常に上昇したと考えられる。

以上の結果、中温で馴養した種汚泥のメタン菌は、冷温域の環境にほとんど順応できなかつたと考えられる。

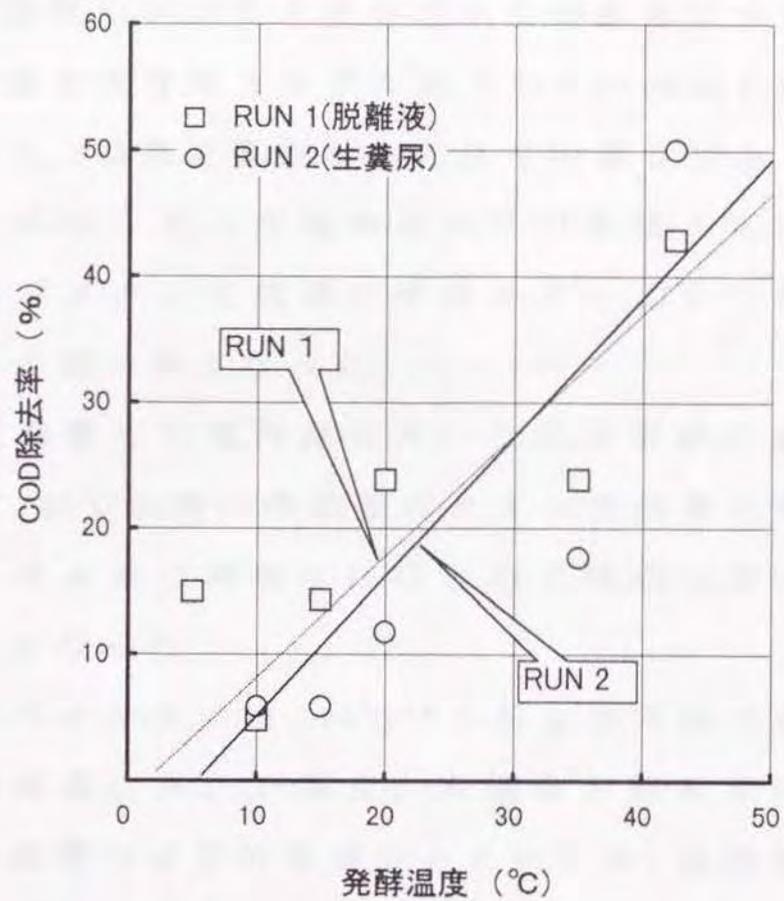


図 3-9 発酵温度と COD 除去率の関係

### 第3節 本章のまとめ

本章では、乳牛糞尿スラリー及び中温連続式発酵槽より排出された脱離液を原料とした嫌気回分発酵試験を行い、中温で馴養した種汚泥の冷温域への適応性および中温から冷温域にかけてメタンガス生成量及びメタン生成率の発酵温度依存性をモデル式： $B=B_0(1-\exp(-Kt))$ を用い検討した。結果を要約すると以下の通りである。

- 1) モデル式は、投入有機物当たりの累積メタンガス生成量及びメタン生成率の予測モデルとして有効であることが明らかとなった。
- 2) 中温で馴養した種汚泥を用いた回分発酵の場合、発酵温度 20℃を境に冷温域のメタン生成量が著しく減少し、冷温域の環境にはほとんど順応しないことが明らかとなった。
- 3) 可燃性バイオガスは 15℃でも採取が可能であるがメタン生成量、メタン濃度、有機物分解率共に低く、メタン発酵の安定的な進行のためには、発酵温度 20℃以上が必要であることが明らかとなった。

## 第4章 貯留式メタン発酵の温度依存性

### 第1節 本章の目的

諸外国では糞尿が河川，地下水の汚染源となり，糞尿貯留槽から揮散するアンモニアが酸性雨の原因となるため屋根付きスラリータンクを敷設し，密閉処置を施している（志賀ら，1994；Danish Energy Agency, 1995）。このような動向の中で，密閉構造のスラリータンクによる貯留式嫌気発酵が注目されつつある。また，貯留式発酵槽（Continuously Expanding Anaerobic Digester: CED）を連続式発酵槽（CFD）の補助施設として位置付け，CFDから排出された未分解物質を含む脱離液を貯留槽で再び嫌気発酵させると，更なるバイオガス採集および有機物の分解促進などの効果がある。

本章では，CEDのバイオガス生成，貯留中の性状変化及び温度依存性を実験的に明らかにし，更に生糞尿を原料としたCEDシステムとCFD+CEDシステムの比較を行った。第2節では乳牛生糞尿を原料としたCED，第3節ではCFD脱離液を原料としたCED，第4節ではメタンガス生成量を中心にCEDシステムとCFD+CEDシステムの比較を行った。

### 第2節 乳牛生糞尿を対象とした貯留式メタン発酵

家畜糞尿を対象としたCEDの研究は，Allenら（1976），Chandlerら（1983），Hillら（1981），Safleyら（1988）な

どの報告がある。Hill ら (1981) 以外の報告に共通することは、発酵槽の温度調節を行っていない点である。貯留式メタン発酵の発酵槽内温度に関する報告では Hill ら (1981) が 21.1 と 35℃の恒温条件で実験している。Chandler ら (1983) が発酵槽内液の通年温度が 11~22℃, Allen ら (1976) は 9 月~2 月までの平均温度 14℃の条件で実験している。特に、寒冷地を対象とした CED の研究は、外気温が -28~15℃の条件で地下埋設型スラリータンクを用いて実験を行った Patni ら (1995) の報告がある。しかし CED の基礎データ、特に発酵温度依存性に関する基礎データは少ない。本節では、冷温域から中温域における CED のバイオガス生成及び貯留中の性状変化および温度依存性を実験的に明らかにした。

## 1. 実験装置及び実験方法

### 1.1 実験装置

実験装置の概略、写真を図 4-1, 写真 4-1 に示す。貯留式嫌気発酵槽はポリエチレン製 (容積 110L, 有効容積 99L) の円柱容器を使用した。各発酵槽の温度は、乳牛糞尿の高負荷メタン発酵に有効とされる 42.5℃ (Umetsu ら 1992), 中温帯で一般的に採用されている 35℃ (御国 1971), 以下 20, 15, 10, 5℃とし計 6 基を用いた。発酵槽の温度調節は、発酵槽に塩化ビニール製のホースを巻き付け、10, 5℃の発酵槽には  $2 \pm 0.87^\circ\text{C}$  の冷却水を、42.5, 35, 20, 15℃の発酵槽には  $48 \pm 1.28^\circ\text{C}$

の温水をラインポンプ（EBARA 20LPN 5.04S）にて循環させ、温度センサー（CHINO GD201）とサーモスタットを用いてラインポンプの動作を制御した。また、外気温の影響を防ぐため、発酵槽を断熱材（10cm）で包み、更にビニールシートで覆った。

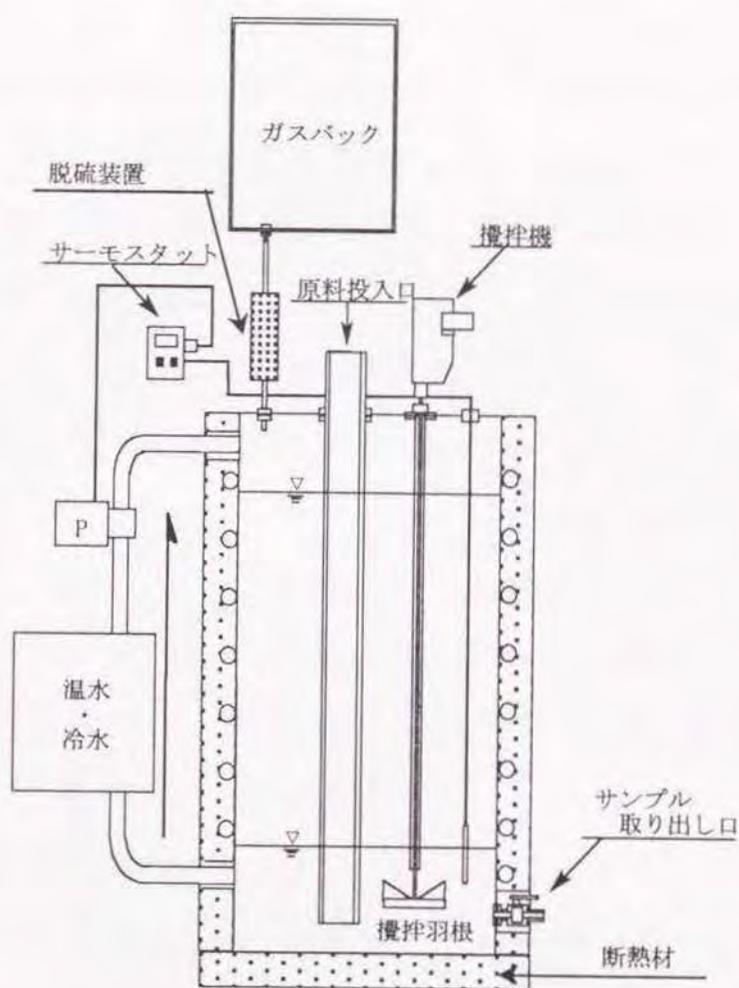


図 4-1 実験装置の概要図



写真 4-1 実験装置の全景

## 1.2 実験方法

Safley ら (1988) が行った実験にならない実験開始時に各発酵槽内に有効容積の 25% に相当する 24 L の種汚泥 (表 4-1) を投入した。供試乳牛糞尿は、帯広畜産大学附属農場の搾乳待機場より毎週 1 回採取した。無希釈糞尿の使用を想定し固形分濃度を水道水で約 9% に調整した。この高濃度乳牛糞尿スラリーを毎日 500 g 発酵槽に投入した。累積投入期間はスラリー散布可能期間が最も短いオランダの散布禁止期間 5 ヶ月を貯留期間の基準とし、150 日間とした (藤田ら, 1997)。発酵槽の攪拌は 1 日 1 回、原料投入後に行った。発生したバイオガスは脱硫装置を通してガスバッグに捕集した。

バイオガス生成量は毎日定時に測定した。バイオガスは 5 日毎に組成分析を行った。固形分濃度 (TS)、揮発性固形分 (VS)、pH、揮発性総有機酸 (TVA) は 10 日毎に測定した。生物学的酸素要求量 (BOD)、総窒素量 (T-N)、アンモニア性窒素 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )、亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ )、硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )、リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、カリ ( $\text{K}_2\text{O}$ )、C/N 比は 20 日毎に測定した。

表4-1 種汚泥の組成

TS (%)	6.07	BOD (mg/L)	3,200
VS (%)	4.74	T-N (mg/L)	2,500
pH	7.93	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	680
TVA (mg/L)	456	$\text{P}_2\text{O}_5$ (mg/L)	850
FA (mg/L)	0	$\text{K}_2\text{O}$ (mg/L)	2,600
AA (mg/L)	332	C/N	10.09
PA (mg/L)	111		
BA (mg/L)	14		

TS: 固形分濃度 VS: 有機物濃度 TVA: 揮発性総有機酸量 FA: 蟻酸 AA: 酢酸  
 PA: プロピオン酸 BA: 酪酸 BOD: 化学的酸素要求量  
 T-N: 全窒素  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ : アンモニア性窒素  $\text{P}_2\text{O}_5$ : リン  $\text{K}_2\text{O}$ : カリ C/N: 全炭素/全窒

## 2. 結果及び考察

### 2.1 供試原料

供試原料は第2章，第3節，表2-3に示す乳牛糞尿を用いた。

### 2.2 乳牛生糞尿を用いたバイオガス生成

#### 1) 経日メタン濃度

メタン濃度の経日変化を図4-2に示す。メタン濃度は発酵温度が高いほど立ち上がり早く，第3章の回分試験結果と同様の温度依存性が認められた。特に20℃は回分試験に比べ安定していた。

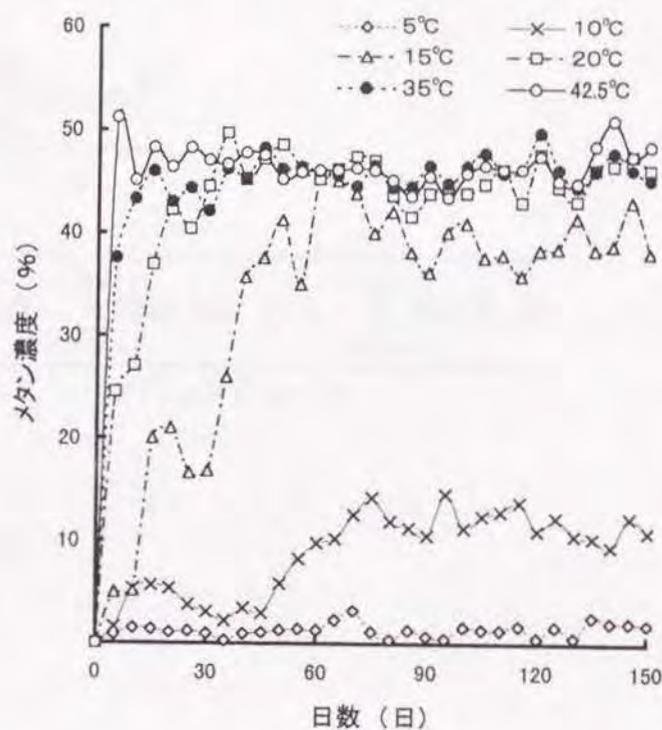


図 4-2 メタン濃度の経日変化

発酵温度と平均メタン濃度の関係を図 4-3 に示す。  
 42.5～15℃におけるメタン濃度安定期間は以下に示す  
 (4-1)～(4-4)式を基に算出した。(4-1), (4-2)式を(4-3)  
 式に代入し, 標準偏差 SD が平均 AVG の 10% に入る日数  
 $\alpha$  を求め安定日とした。更に(4-4)式に T 及び  $\alpha$  を代入  
 し安定期間 X を求めた。すなわち, 42.5, 35, 20℃は 20  
 日目から, 15℃は 40 日目からそれぞれ 150 日目までの  
 期間とした。なお, 10, 5℃の平均メタン濃度は 150 日  
 間の平均値とした。また, このメタン濃度安定期は投入  
 有機物当たりのメタンガス生成量の平均値を算出する期  
 間とした。

$$\text{AVG} = \frac{\sum_{k=Mc(\alpha \rightarrow T)}^{T-\alpha} (Mc \cdot k)^2}{T-\alpha} \quad (4-1)$$

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{(T-\alpha) \sum_{k=Mc(\alpha \rightarrow T)}^{T-\alpha} (Mc \cdot k)^2 - \left( \sum_{k=Mc(\alpha \rightarrow T)}^{T-\alpha} Mc \cdot k \right)^2}{(T-\alpha)(T-\alpha-1)}} \quad (4-2)$$

$$0.1\text{AVG} \leq \text{SD} \quad (4-3)$$

$$X = T - \alpha \quad (4-4)$$

$\alpha$  : 日数

T : 実験期間

Mc : メタン濃度

X : 安定期間

平均メタン濃度は 20℃以上において 40%以上で安定して推移した。15℃は 20℃以上に比べ立ち上がりは遅く、到達濃度は 39.7%であった。また、10、5℃はそれぞれ 9.5、1.4%であった。冷温域のメタン濃度について Patni ら (1995) が乳牛糞尿貯留液の温度が 4 から 10℃の条件で平均メタン濃度は 22~35%と報告している。また、Safley ら (1992) は、メタンガスは有機物負荷が適正な場合、冷温でも採取が可能と報告している。本実験では 10℃以下のメタン濃度は 10%以下であった。

メタン濃度が添え火着火による可燃濃度 33%に到達した発酵温度は 15℃以上であった。可燃濃度に達する所要日数は回分試験と同様、低温ほど遅くなる傾向を示した。

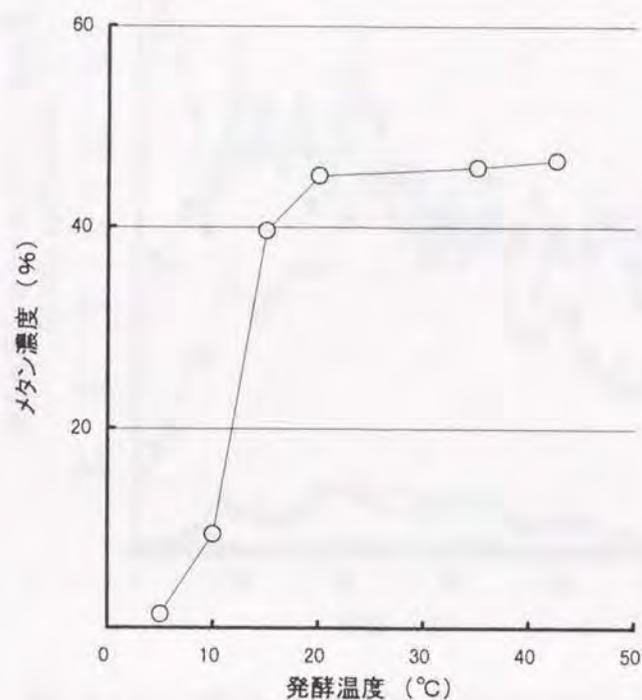


図 4-3 発酵温度とメタン濃度の関係

## 2) 投入有機物当たりのメタンガス生成量

投入有機物当たりのメタンガス生成量の経日変化を図4-4に示す。投入有機物当たりのメタンガス生成量は、発酵温度が高いほど立ち上がりが速く、最高値到達以降、減少する傾向を示した。特に42.5℃は減少傾向が強く現れた。貯留量の増加に伴い、貯留量に対する投入原料量が相対的に少なくなること、温度によるメタン菌の活性の変化と後述のアンモニア性窒素量の増加などが相乗的に影響したためと考えられる。

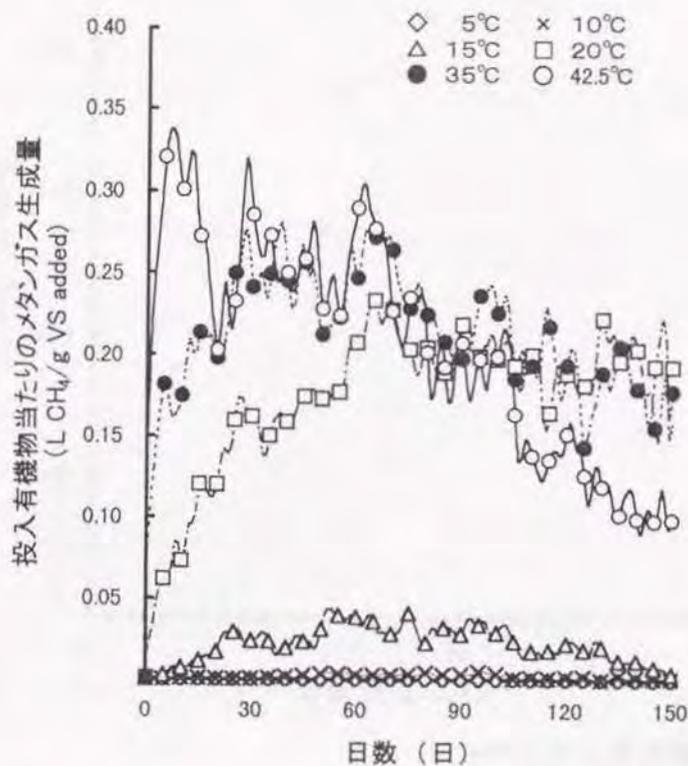


図 4-4 投入有機物当たりのメタンガス量の経日変化

前述のメタン濃度安定期間の投入有機物当たりの平均メタンガス生成量を図 4-5 に示す。メタンガス生成量は 20℃を境に冷温域の生成量が著しく少なく、回分試験結果と同様の傾向を示した。すなわち Safley ら (1992) が指摘するように冷温域で有機物負荷を高くしてもメタン生成量は増加しないことを裏付ける結果となった。投入有機物当たりの平均メタンガス量は 35℃が 0.22L/g で最も高い値を示した。

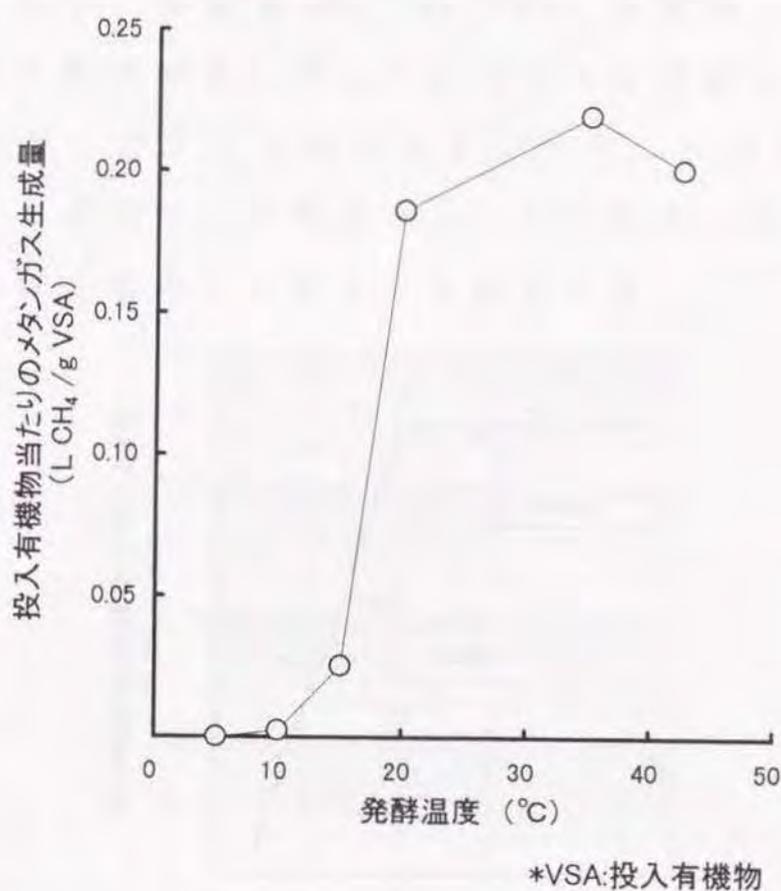


図 4-5 発酵温度と投入有機物当たりのメタンガス生成量の関係

投入有機物当たりの 150 日間の累積メタンガス生成量を発酵温度別に片対数グラフに示すと図 4-6 のようになる。投入有機物当たりの累積メタンガス生成量は 20℃ を境に大きく変化した。投入有機物当たりの 150 日間の累積メタンガス生成量が最も多かったのは 35℃ で 29.9L/g であった。

Cullmore ら(1985), Safley ら(1988)は発酵温度が低温の場合, メタンガス生成量は発酵温度と相関があり, 有機物負荷と相関はないと報告している。本実験は高負荷であったが, 中温域(35, 42.5℃), 冷温域(20℃以下)の間に投入有機物当たりのメタンガス生成量に共通する近似式を見いだすことはできなかった。しかし 20℃ を境に傾きが異なり, 鍵型を示し, 20℃以上, 以下のそれぞれに指数近似式を求めることができた。

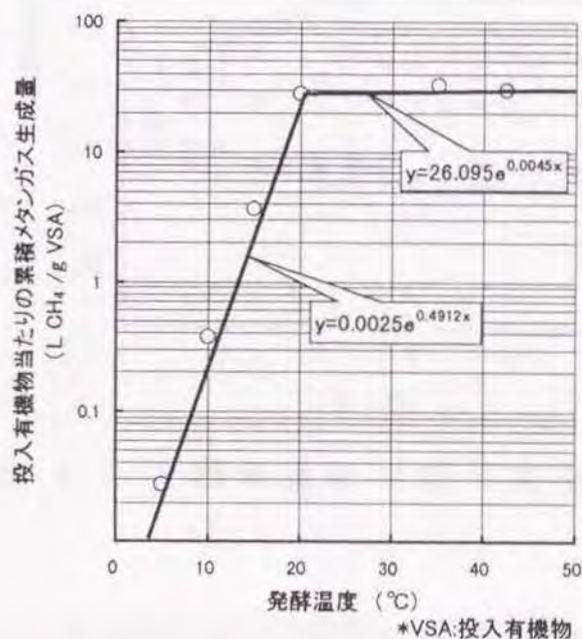


図 4-6 発酵温度と投入有機物当たりの累積メタンガス生成量

## 2.3 乳牛生糞尿を用いた貯留式発酵槽の貯留液組成

### 1) 有機物濃度

有機物濃度の経日変化を図 4-7 に示す。有機物濃度は 15℃以上で横這いもしくは減少傾向を示し，発酵温度が高いほど有機物の液化とガス化が順調に進んでいることが明らかとなった。10, 5℃は前半の 90 日まで有機物濃度が緩やかに上昇し，有機物の蓄積傾向が認められたが，その後安定した。

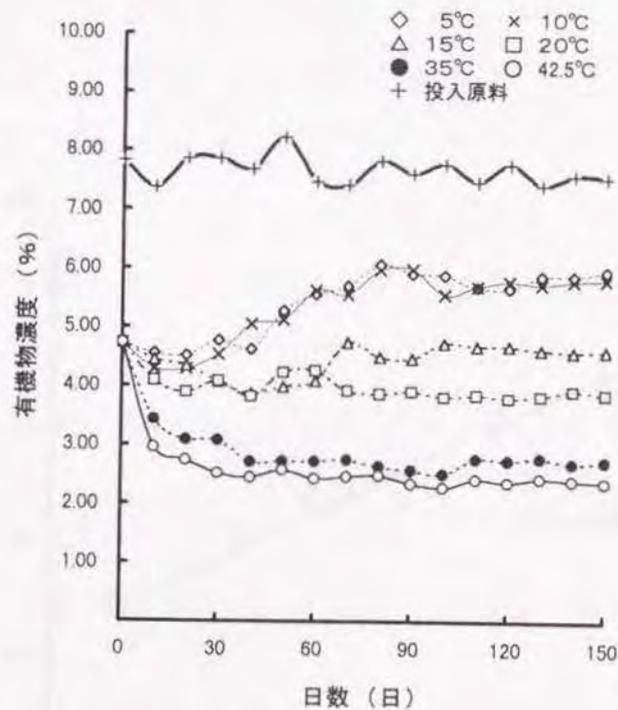


図 4-7 有機物濃度の経日変化

貯留期間 150 日の平均有機物分解率と発酵温度の関係を図 4-8 に示す。発酵温度 42.5, 35℃はそれぞれ 67.4, 63.3% の高い分解率を示した。また, メタンガス生成量の少なかった 10, 5℃でも 29.4, 28.5% の分解率を示した。有機物分解率 (y) は発酵温度 (x) が高くなるに従い上昇する傾向を示し, 以下に示す高い相関の実験式 (4-5) が得られた。

$$y = 1.1077x + 22.955 \quad (R^2 = 0.965) \quad (4-5)$$

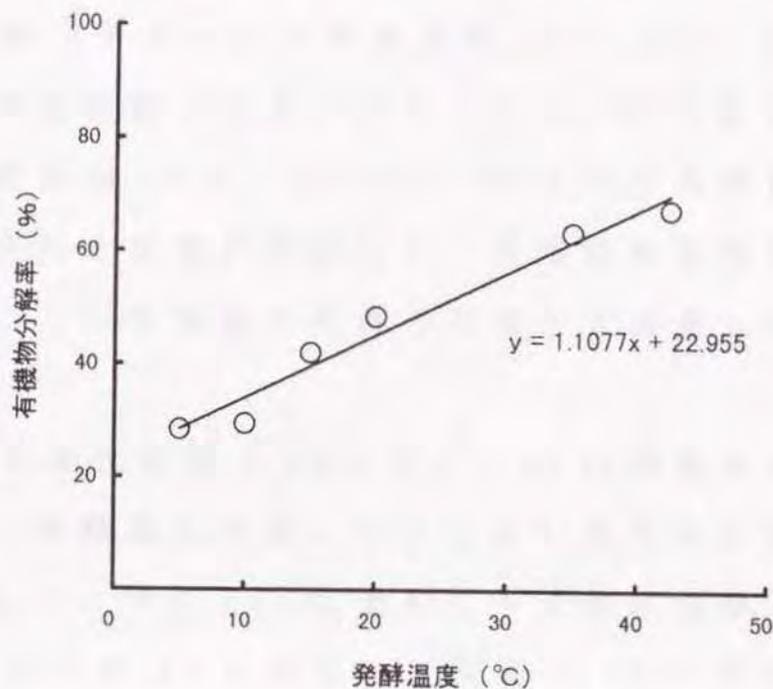


図 4-8 発酵温度と有機物分解率の関係

Hill ら (1981) は豚糞尿を原料とした累積貯留式嫌気発酵試験を行い、35℃と 21.1℃では 80 日目で約 70% の分解率に達し、両者の平均有機物分解率の差は 21.1℃が約 5% 減であったと報告している。乳牛糞尿を用いた本実験では 20℃の有機物分解率差は 35℃に比べ約 25% 減であった。このことから、豚糞尿に比べ乳牛糞尿の有機物分解率は発酵温度の影響を受けやすいと考えられる。

## 2) pH 値, 揮発性総有機酸量

揮発性総有機酸量の経日変化を図 4-9 に示す。20℃以上で揮発性総有機酸はほぼ順調に消費された。15℃では 1,000mg/L 前後で横這い傾向を示した。また、10, 5℃では有機酸の蓄積が認められた。Safley ら (1988) の実験では夏期 (ラグーンの温度変化 20~30℃) において約 2 ヶ月で有機酸の消長が安定したが、本実験では 35℃以上は実験開始 10 日、20℃でも 40 日から有機酸がほとんど消費される状態が持続した。発酵温度環境を一定に維持したことが有機酸の消長の安定化を促進したと考えられる。

pH の経日変化を図 4-10 に示す。pH は発酵温度に比例的であり、発酵温度が低くなるに従い経日的に低下する傾向を示した。特に 15℃は極めて不安定に推移した。10, 5℃は投入原料の pH に近似し、原料の pH の変化に追随する傾向を示した。

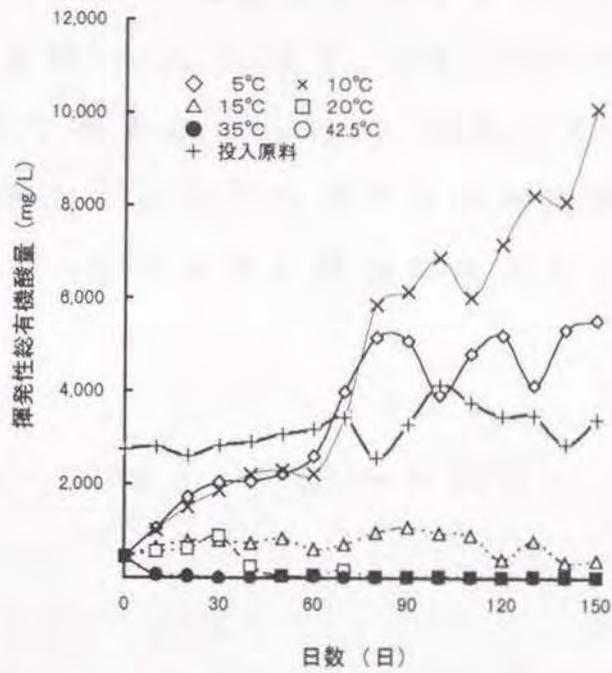


図 4-9 揮発性総有機酸量の経日変化

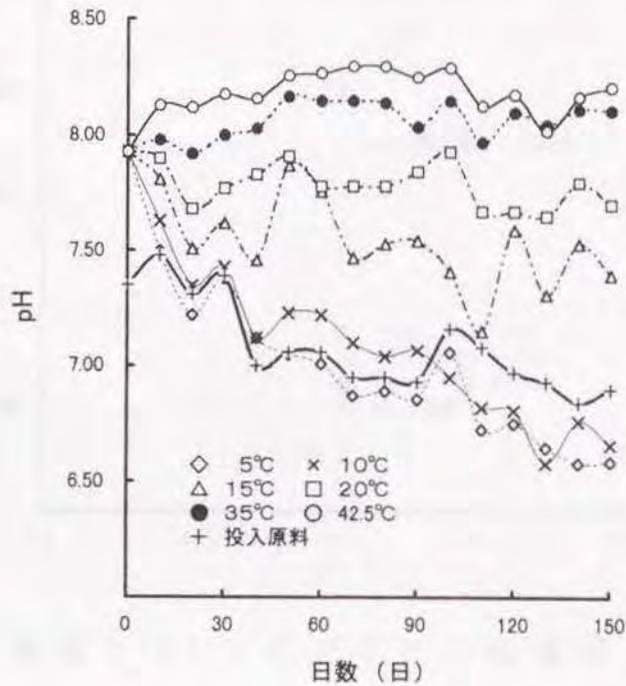


図 4-10 pH の経日変化

貯留期間 150 日間の発酵温度別平均 pH とアンモニア性窒素の関係を図 4-11 に示す。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N(y)と pH(x)は次の関係式(4-6)で示され、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N が増加するに従い pH が上昇した。すなわち CED における発酵温度上昇に伴う NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N の増加は pH の上昇に密接に係わることが明らかとなった。

$$y = 394.83x - 2138 \quad (R^2 = 0.995) \quad (4-6)$$

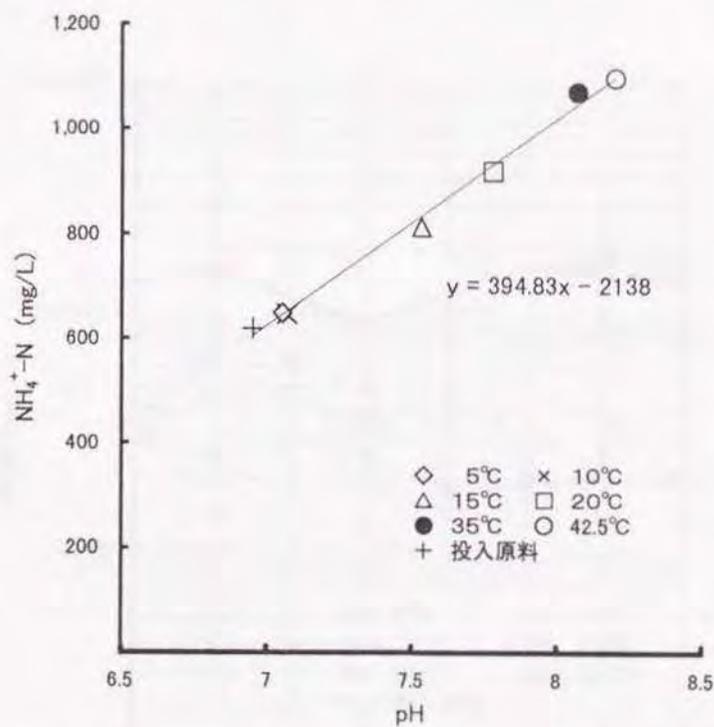


図 4-11 発酵温度と pH とアンモニア性窒素の関係

### 3) BOD

発酵温度別に BOD を対数とした経日変化を図 4-12 に示す。発酵温度 20℃以上は実験開始時より緩やかな減少傾向を示した。15℃は 9,000~4,000mg/L の間を不安定に上下しながら推移した。5, 10℃の BOD は上昇傾向を示した。

発酵温度と期間平均 BOD 除去率の関係を図 4-13 に示す。20℃以上では 75~80% の高い BOD 除去率を示し、かつ各 BOD 除去率間に有意の差はなかった。BOD 値の経日変化が不安定な 15℃でも約 50% の BOD 除去率を示した。

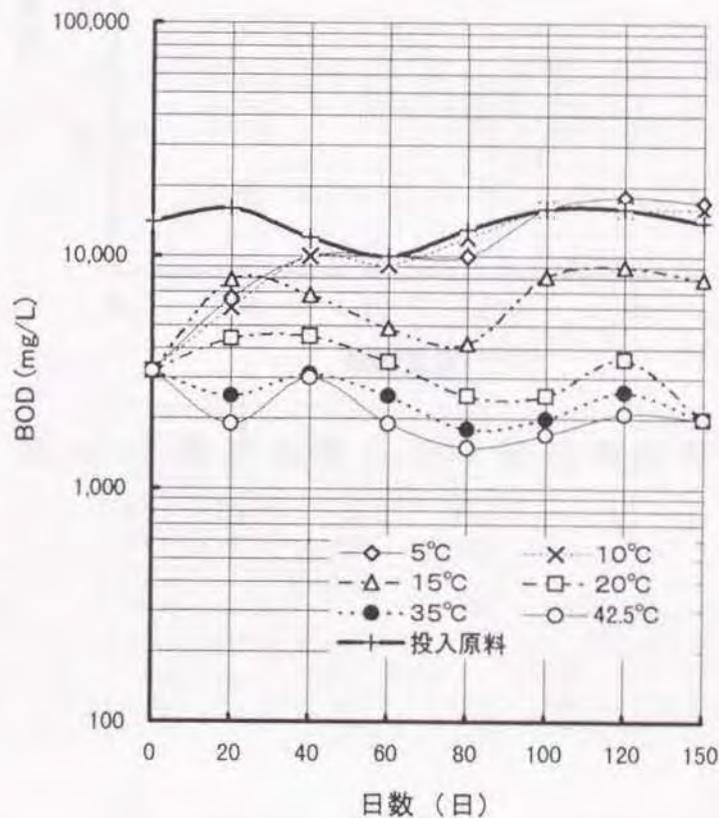


図 4-12 BOD の経日変化

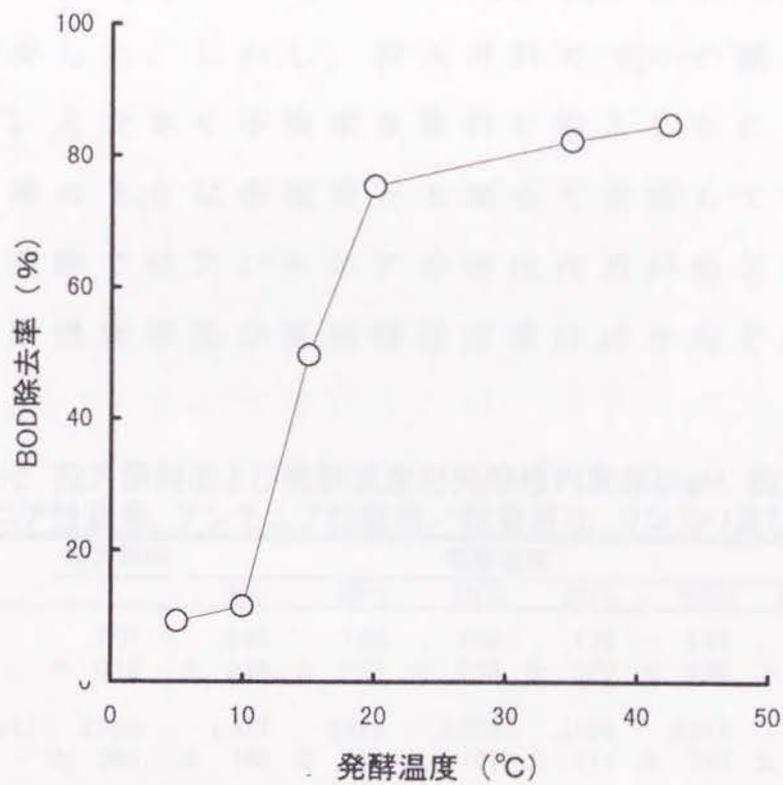


図 4-13 発酵温度と BOD 除去率の関係

4) 総窒素, リン, カリ, 硝酸性窒素,

亜硝酸性窒素及び C/N 比

実験期間 150 日間の pH, 総窒素, リン, カリおよび C/N 比の測定値平均を表 4-2 に示す。T-N は発酵温度が高くなるに従いガス化が進み, 高温になるに従い減少量が増大した。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は安定していた。K<sub>2</sub>O は投入原料に比べやや減少した。しかし, 投入原料の K<sub>2</sub>O の標準偏差が 1,290mg/L と大きく不安定な原料を投入したにも拘わらず, 貯留槽の K<sub>2</sub>O は各温度とも極めて安定していた。また, 嫌気発酵ではアンモニアの硝化作用が殆ど進行しないため硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素はほとんど検出されなかった。

表4-2 投入原料および発酵温度別発酵槽内糞尿のpH, 総窒素  
アンモニア性窒素, アンモニア性窒素/総窒素比, リン, カリ及びC/N比

	投入原料	発酵温度					
		5°C	10°C	15°C	20°C	35°C	42.5°C
pH	7.07 ± 0.19	6.95 ± 0.28	7.05 ± 0.29	7.53 ± 0.19	7.78 ± 0.09	8.07 ± 0.09	8.20 ± 0.08
T-N (mg/L)	2,700 ± 365	2,457 ± 140	2,629 ± 214	2,586 ± 107	2,529 ± 111	2,314 ± 107	2,286 ± 107
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	666 ± 147	611 ± 119	646 ± 131	834 ± 173	954 ± 102	1,127 ± 78	1,157 ± 98
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N / T-N	0.25 ± 0.05	0.25 ± 0.05	0.25 ± 0.05	0.32 ± 0.06	0.38 ± 0.05	0.49 ± 0.04	0.51 ± 0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/L)	1,066 ± 117	1,254 ± 226	1,071 ± 49	1,047 ± 120	1,011 ± 179	1,094 ± 371	930 ± 204
K <sub>2</sub> O (mg/L)	3,714 ± 1,290	2,814 ± 177	3,171 ± 298	3,157 ± 391	3,257 ± 476	3,100 ± 289	3,100 ± 283
C/N	16.05 ± 1.05	14.38 ± 0.61	14.47 ± 0.68	13.57 ± 0.51	12.77 ± 0.42	11.33 ± 0.79	11.35 ± 0.72

T-N: 総窒素量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N: アンモニア性窒素 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: リン酸 K<sub>2</sub>O: カリ C/N: 総炭素/総窒素

アンモニア性窒素の経日変化を図 4-14 に示す。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N は発酵温度が上昇するに従い増加する傾向を示した。一般に中温域ではアンモニウムイオン濃度が高い場合メタン発酵が阻害されるが、アンモニア性窒素が 200~1,500mg/L までならばメタン発酵に悪影響を及ぼさない（施設農業への新エネルギー利用：地熱・バイオマス・産業廃熱編，1980）。今回の実験では中温域の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N は 1,500mg/L 以下なので順調に発酵が進行していたと考えられる。しかし、発酵温度が高くなるに従い NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 生成量が増加し、前記（図 4-4）の投入有機物当たりのメタンガス生成量の下降傾向を考慮すると、発酵温度が高温になるに従いメタン菌の活性力低下もしくは発酵阻害が起こっていた可能性が考えられる。

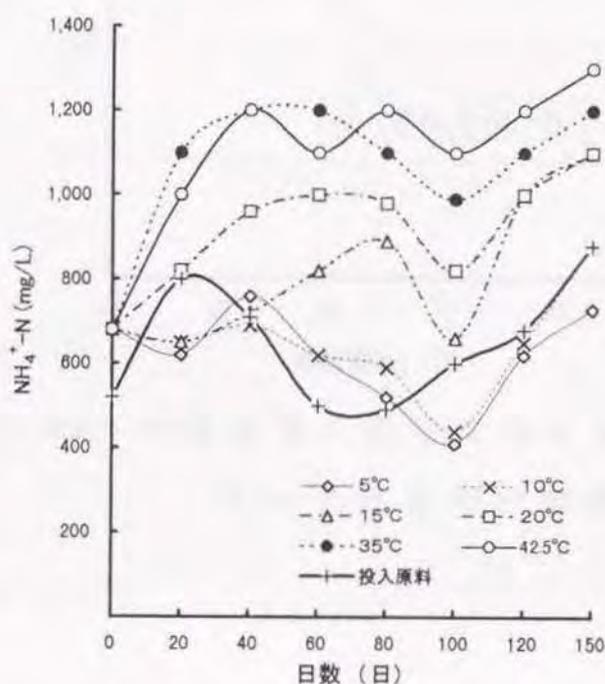


図 4-14 アンモニア性窒素の経日変化

発酵温度と総窒素に対するアンモニア性窒素平均生成比 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{T-N}$ ) の関係を図 4-15 に示す。 $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{T-N}$  は発酵温度が上昇するに従い高くなる傾向を示した。10, 5°C は投入原料の  $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{T-N}$  と近似した数値を示し,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の生成は殆どなかった。

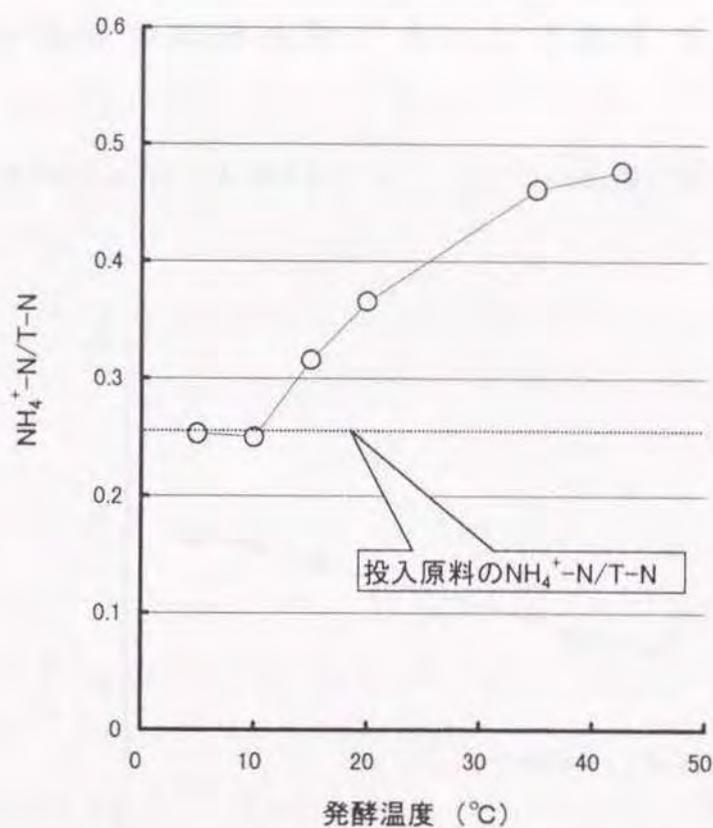


図 4-15 発酵温度と総窒素量に対するアンモニア性窒素の関係

発酵温度と C/N 比の関係を図 4-16 に示す。C/N 比 (y) と発酵温度 (x) は次の関係式 (4-7) で示され、表 4-2 に示すように発酵温度が高温になるに従い T-N が減少し、それに伴い C/N 比は図 4-16 に示すように減少した。一般にメタン発酵に適する C/N 比は 12~16 と言われる。本実験の原料の C/N 比は 16.05 (表 2-3) であるが、槽内の C/N 比は各温度共にこの範囲内にあり、C/N 比に関してはいずれも良好な発酵条件であったと言える。

$$y = -0.0935x + 14.964 \quad (R^2 = 0.943) \quad (4-7)$$

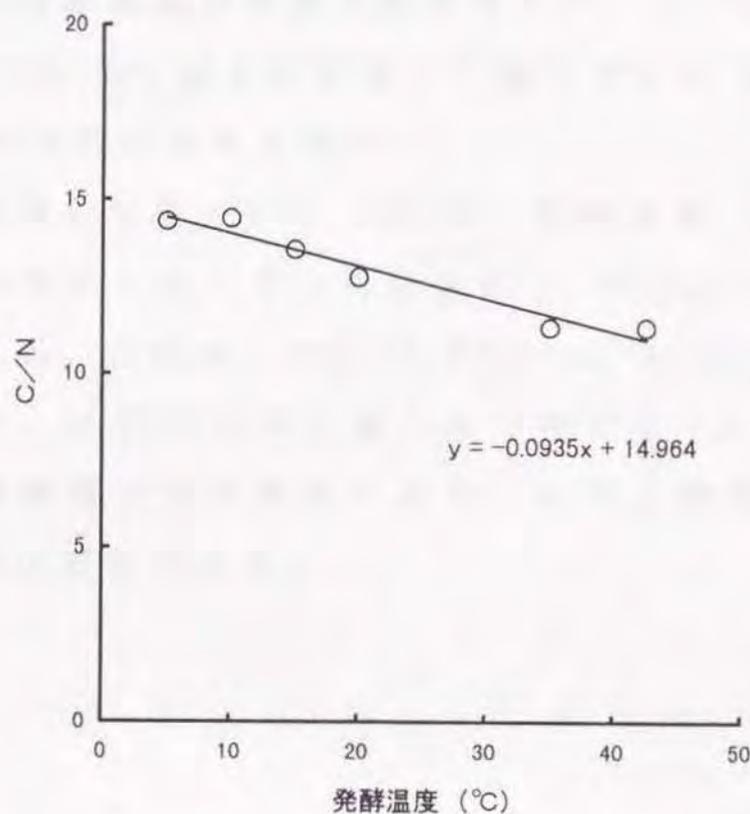


図 4-16 発酵温度と C/N 比の関係

### 3. 本節のまとめ

5, 10, 15, 20, 35, 42.5°Cの発酵温度条件でベンチサイズの嫌気発酵槽を用い、乳牛生糞尿を対象とした貯留式嫌気発酵試験を行い以下の項目が明らかとなった。

- 1) 乳牛生糞尿を用いた貯留試験では中温域(20～42.5°C)におけるメタン濃度に有意差はない。
- 2) 15°Cでも可燃性メタンガスが採取できるが、メタンガスの安定的生産のためには発酵温度 20°C以上が有利である。
- 3) 冷温での貯留嫌気式発酵は、中温連続式発酵と同等の高い有機物分解率を得る。また乳牛糞尿の有機物分解率は発酵温度の影響を受けやすい。
- 4) 5, 10°Cでは BOD 除去率が著しく低下するが 20°C以上では約 80%の除去率を得る。
- 5) 乳牛生糞尿を対象とする CED は、発酵温度 35°Cで投入有機物当たりのメタン生成量が 0.23L/g となり、最大となる。これは、CFD 42.5°Cの 0.16L/g の 1.43 倍であり、メタンガス生産のみで考えると、貯留式メタン発酵槽の方が有利である。ただし雑草種子の完全駆除は期待できない。

### 第3節 メタン発酵脱離液を対象とした貯留式メタン発酵

貯留式発酵槽 (CED) を連続式発酵槽 (CFD) の補助施設として位置付け、連続式発酵槽から排出された未分解物質を含む脱離液を貯留槽で再び嫌気発酵させると、更なるバイオガス採集および有機物の分解促進などの効果がある。この一例として、デンマークで連続式発酵と貯留式発酵を組み合わせた嫌気発酵処理施設の運転がなされているが、その温度特性や発酵特性などは明らかにされていない (Danish Energy Agency, 1995)。

本節では高濃度の乳牛糞尿を原料とした連続式発酵槽 (CFD) より排出された脱離液を嫌氣的に貯留発酵させ (脱離液原料 CED)、その温度依存性及び発酵特性を明らかにすることを目的とした。

#### 1. 実験装置及び実験方法

##### 1.1 実験装置

CFD は第2章、第3節 (図 2-1)、CED は本章、第2節 (図 4-1) で使用した装置を用いた。

##### 1.2 実験方法

本章、第2節 1.2 と同様に、実験開始時に各貯留式発酵槽に有効容積の 25% に相当する 24 L の種汚泥 (表 4-1) を投入し、CFD より排出された消化脱離液 (表 2-3) を CED に毎日 500g ずつ 150 日間累積投入を続けた。各 CED は、発酵温度 42.5, 35, 20, 15, 10, 5°C の計 6 基を

用いた。測定項目及び測定方法は、本章、第2節と同一なので省略する。

## 2. 結果及び考察

### 2.1 脱離液を用いた貯留式発酵槽のバイオガス生成

#### 1) メタン濃度

脱離液原料 CED におけるメタン濃度の経日変化を図 4-17 に示す。本章、第2節の生糞尿原料 CED と同様に発酵温度が高いほどメタン濃度が高く、立ち上がり早い傾向を示し、温度依存性が明らかに認められた。特に、15℃のメタン濃度は生糞尿原料 CED に比べ立ち上がり早く現れた。また、生糞尿原料 CED と同様に 20~42.5℃ の範囲でメタン濃度に有意な差は認められなかった。

発酵温度と平均メタン濃度の関係を図 4-18 に示す。平均メタン濃度は本章、第2節の方法で求めた。すなわち、42.5, 35℃は 15 日、20℃は 20 日、15℃は 40 日目以降を安定期間として求めた。平均メタン濃度は 15℃以上で全て 40% 以上となり、温度依存性に大きな差は認められなかった。しかし、10℃以下のメタン濃度は極度に低く、生糞尿原料 CED よりもわずかに上昇したが可燃濃度には達しなかった。

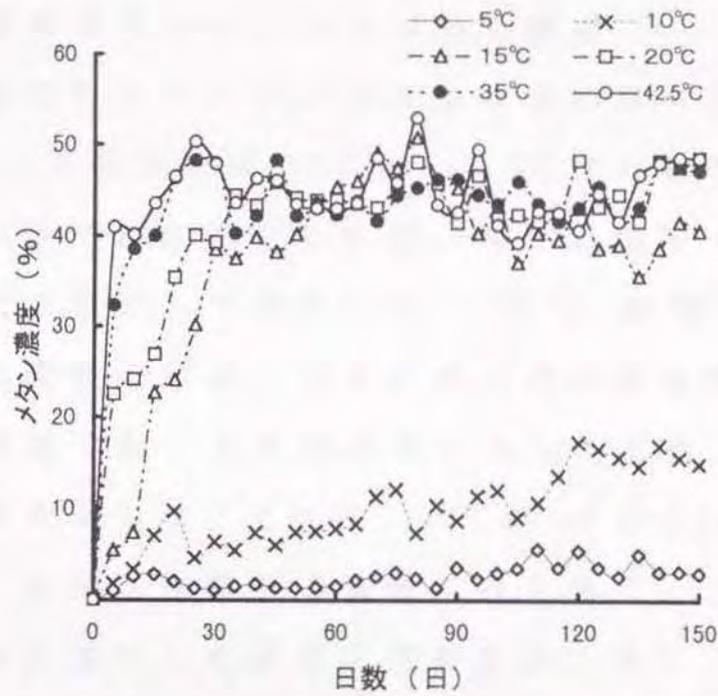


図 4-17 メタン濃度の経日変化

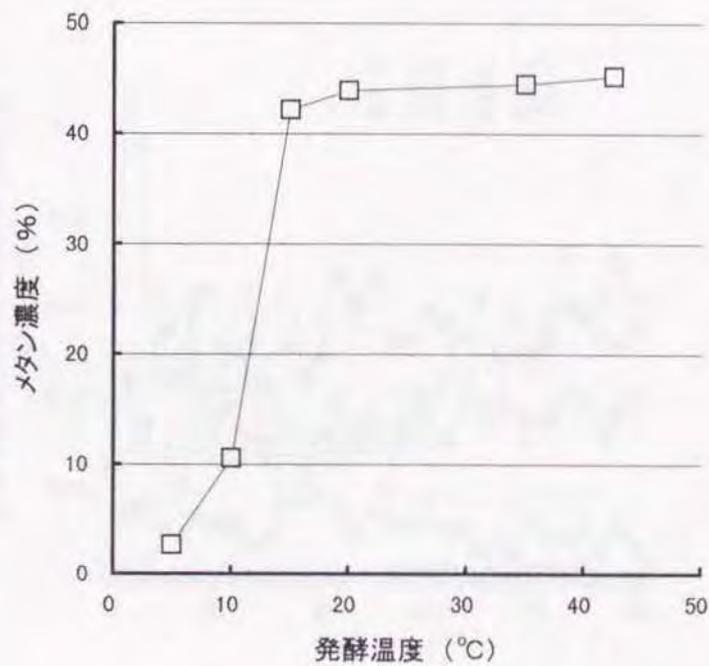


図 4-18 発酵温度とメタン濃度の関係

## 2) 投入有機物当たりのメタンガス生成量

投入有機物当たりのメタンガス生成量の経日変化を図4-19に示す。生糞尿原料 CED の 42.5℃は貯留日数が経過するに従い緩やかに減少したが、消化脱離液 CED のバイオガス生成は安定して推移した。これは、脱離液の C/N 比がメタン発酵最適領域に近くメタン菌の活性維持に好都合な発酵環境であったためと思われる。また、20℃は終始増加傾向を示した。これは、20℃の pH が 3.5、42.5℃よりも低く、メタン発酵最適領域に最も近く、メタン菌の増殖が確実に進行した結果と思われる。また、貯留量の増加に伴い貯留量に対する投入脱離液の量は相対的に減少するため、発酵環境の変化は小さくなり、安定的なメタンガス生成が可能になったものと考えられる。

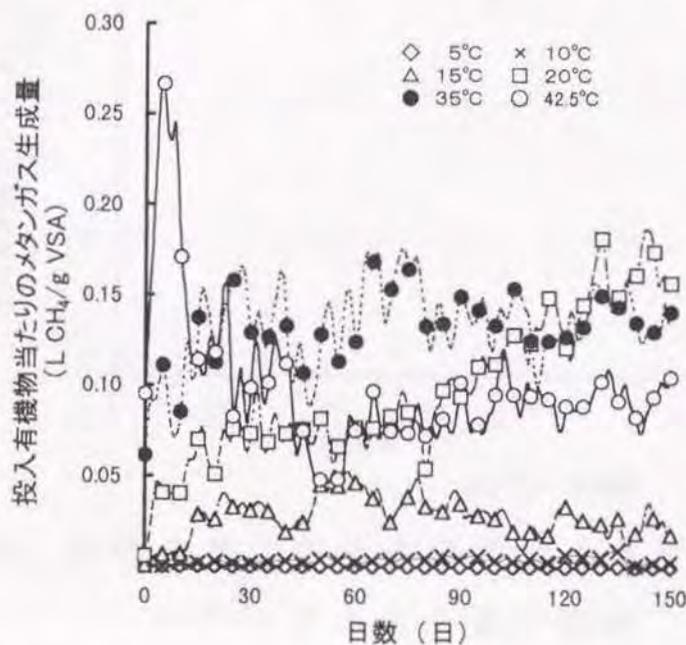


図 4-19 投入有機物当たりのメタンガス生成量の経日変化

発酵温度と投入有機物当たりのメタンガス生成量を図 4-20 に示す。生糞尿原料 CED と比較すると 42.5℃ のメタンガス生成量が低下した。これは pH の高い脱離液を投入し続け貯留槽内の pH が更に高くなったことが影響したと考えられる。メタンガス生成量は 35℃ が 0.14L/g と最も高い値を示した。

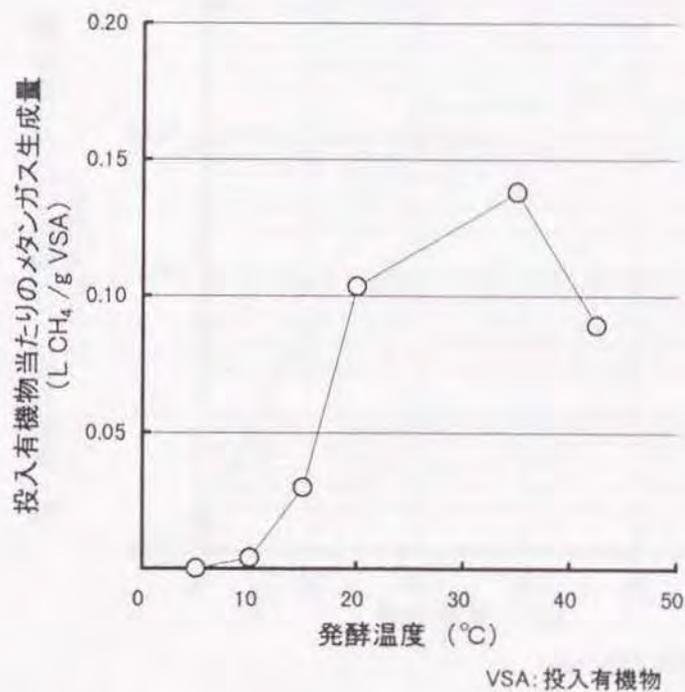


図 4-20 発酵温度と投入有機物当たりのメタンガス生成量の関係

図 4-21 に投入有機物当たりの 150 日間の累積メタンガス生成量を発酵温度別に片対数グラフに示す。投入有機物当たりの累積メタンガス生成量は生糞尿 CED と同様に 20℃を境に変化した。150 日間の累積メタンガス生成量が最も多かったのは 35℃であった。

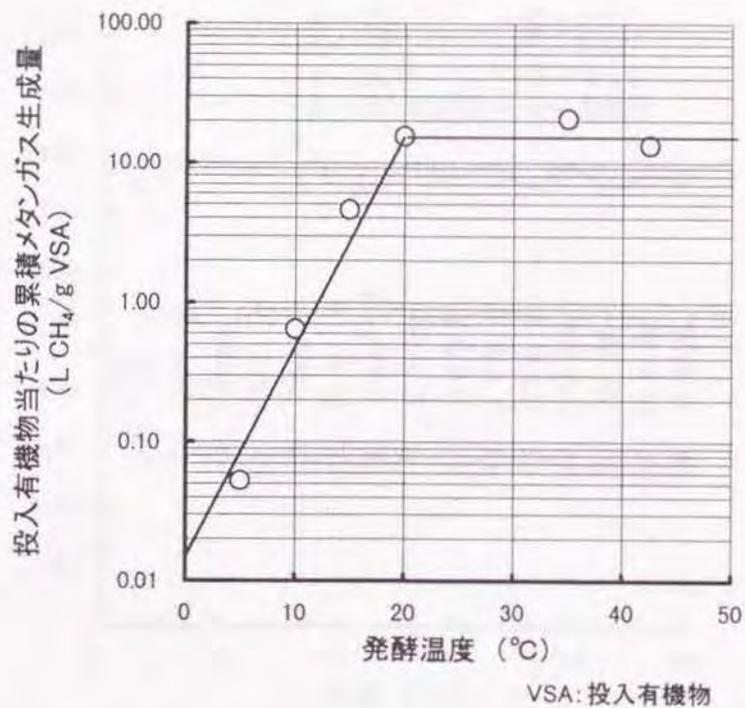


図 4-21 発酵温度と投入有機物当たりの  
累積メタンガス生成量

## 2.2 脱離液を用いた貯留式発酵槽の貯留液組成

### 1) 有機物濃度

脱離液原料 CED における有機物濃度の経日変化を図 4-22 に示す。各温度の有機物濃度は生糞尿原料 CED と同様に高温になるに従い低下した。

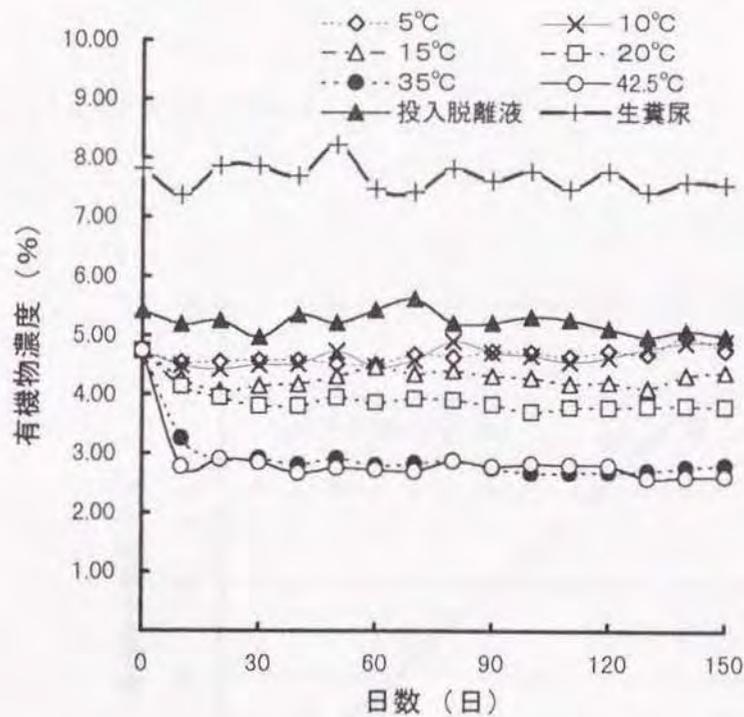


図 4-22 有機物濃度の経日変化

貯留期間 150 日間の発酵温度別平均有機物分解率と発酵温度の関係を図 4-23 に示す。難分解性物質の多い脱離液であるにもかかわらず 42.5, 35℃はそれぞれ 47.13, 45.67%, メタンガス生成量の少なかった 10, 5℃でも 10.71, 10.61% の有機物分解率を示した。図 4-23 で明らかなように、有機物分解率 (y) は発酵温度 (x) が高くなるに従い上昇する傾向を示し、次の近似式 (4-8) が得られた。この式の決定係数 ( $R^2$ ) は 0.9691 であった。また (4-8) 式と生糞尿原料 CED の近似式との相関係数は 0.99 ( $P < 0.01$ ) であった。

$$y = 1.1115x + 2.7254$$

(4-8)

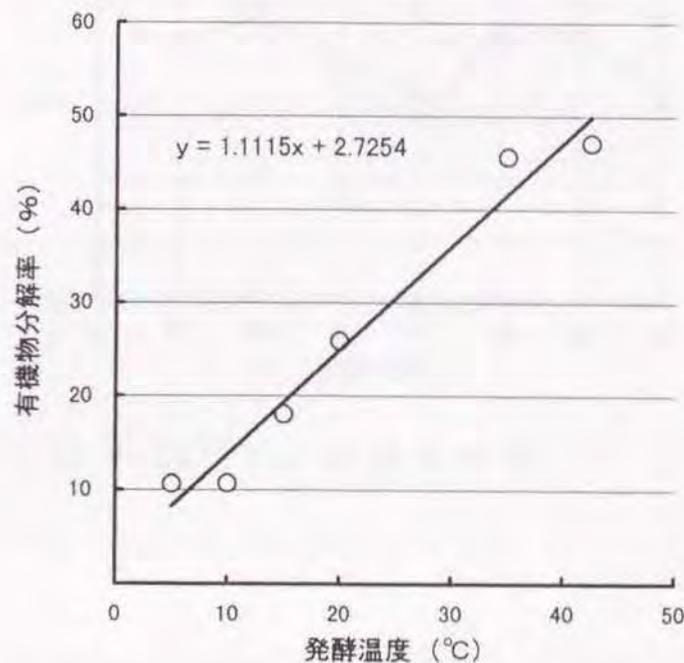


図 4-23 発酵温度と有機物分解率の関係

## 2) BOD

発酵温度別に BOD を対数とした経日変化を図 4-24 に示す。CFD から排出された脱離液，すなわち貯留槽に投入した脱離液の BOD は，投入原料（生糞尿）の BOD 変化に影響されることなく 6,000mg/L 前後で安定していた。BOD は有機物濃度と同様に発酵温度が上昇するに従い減少する傾向を示した。

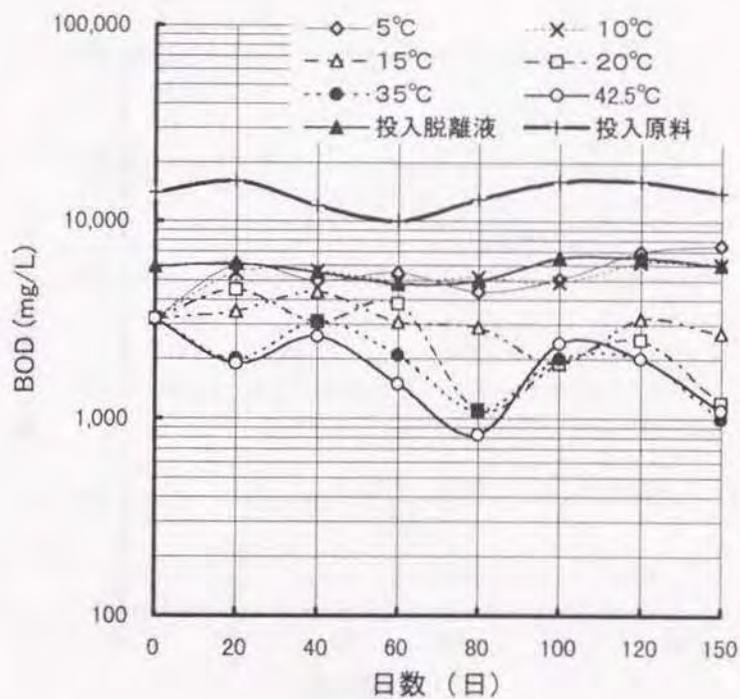


図 4-24 BOD の経日変化

発酵温度と期間平均 BOD 除去率の関係を図 4-25 に示す。生糞尿原料 CED では 20℃以上の BOD 除去率に有意な差が認められなかったが、脱離液原料 CED では、20℃の BOD 除去率は生糞尿原料 CED に比べ低く、また、10、5℃の除去率は 5% 以下で極めて低かった。すなわち、10、5℃の冷温域での BOD 除去はほとんど期待できないことが明らかとなった。

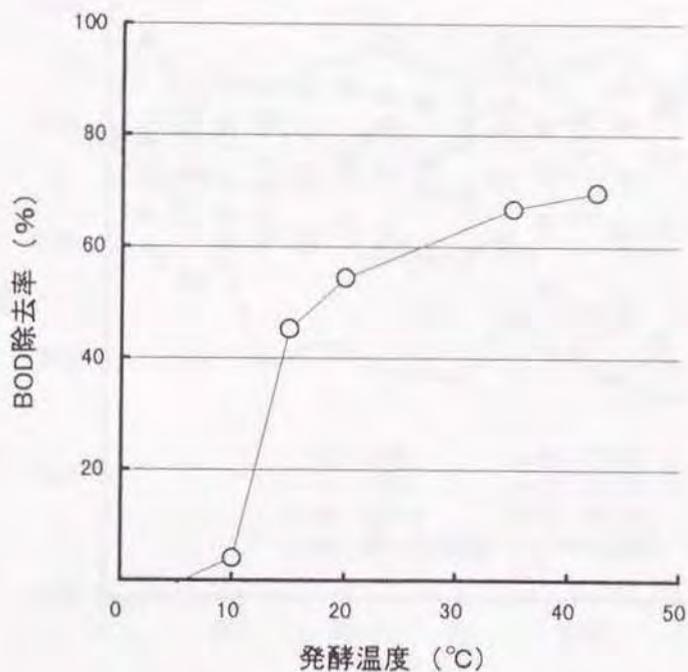


図 4-25 発酵温度と BOD 除去率の関係

### 3) pH 値, 揮発性総有機酸量

pH 値の経日変化を図 4-26 に, 揮発性総有機酸量の経日変化を図 4-27 に示す。

pH 値は生糞尿原料 CED と比較すると変化が小さく安定して推移した。35, 42.5℃は脱離液の pH 値より高値で推移し, 20℃は低値でメタン発酵適領域に近い値であった。

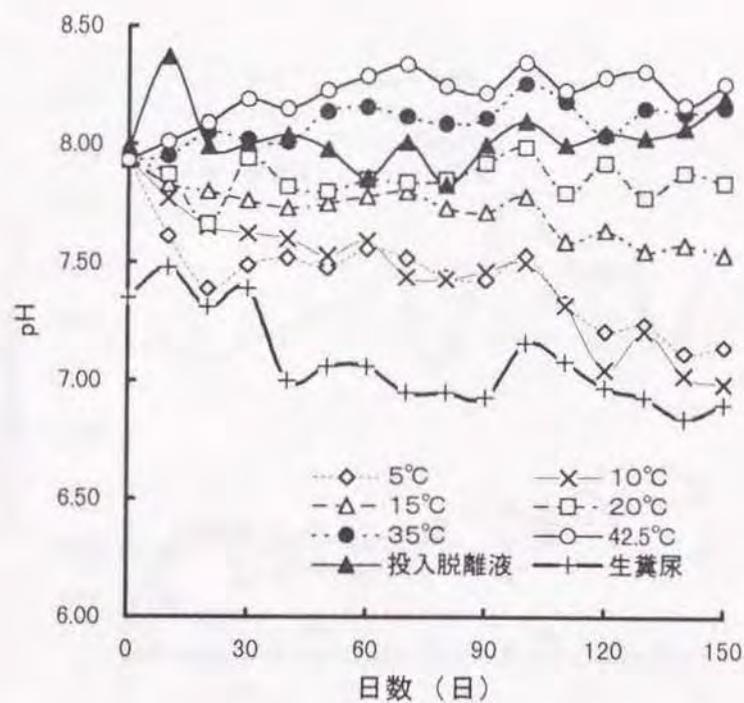


図 4-26 pH の経日変化

揮発性総有機酸量は生糞尿原料 CED と同様，高温になるに従い有機酸が順調に消費された。有機酸がほぼ消費される状態になるのは，生糞尿原料 CED の 20℃では 40 日で，脱離液原料 CED は 30 日であり，10 日短い。発酵槽の温度環境を一定に維持したことに加え，投入脱離液の C/N の低下とメタン菌の活性の高さ及び槽内の pH の低下などが相乗的に作用し，有機酸の消長の安定化を促進したものと考えられる。

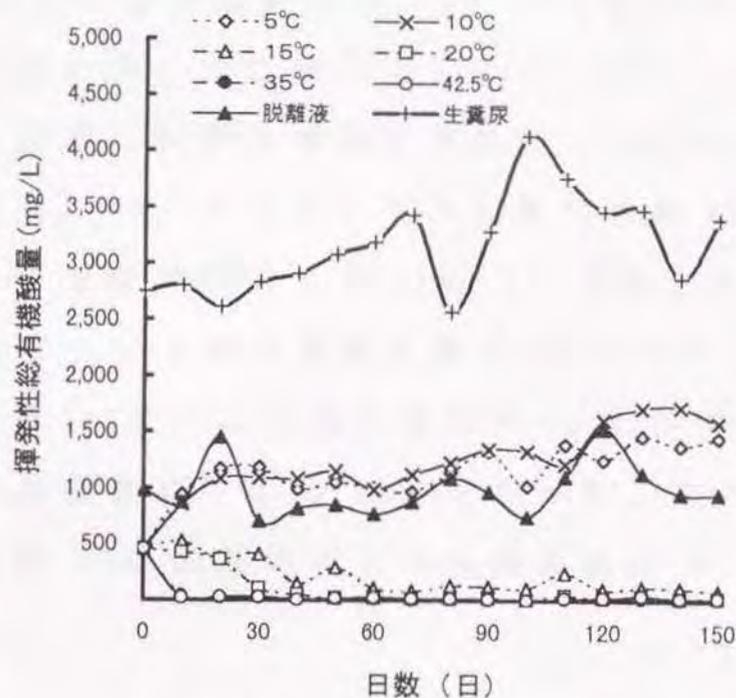


図 4-27 揮発性総有機酸量の経日変化

#### 4) 窒素, リン, カリ, 硝酸性窒素,

##### 亜硝酸性窒素, C/N 比

実験期間 150 日間の pH, 総窒素, アンモニア性窒素,  $\text{NH}_4^+\text{-N/T-N}$ , リン酸, カリおよび C/N 比の関係を表 4-4 に示す。生糞尿原料 CED と同様に, T-N は発酵温度が高くなるにつれ貯留液のガス化が進み, 高温になるほど減少量が増大した。 $\text{P}_2\text{O}_5$  は安定していた。 $\text{K}_2\text{O}$  は生糞尿原料 CED に比べ安定していた。糞尿貯留試験と同様に硝酸性窒素, 亜硝酸性窒素の生成はなかった。

$\text{NH}_4^+\text{-N/T-N}$  は生糞尿原料 CED と同様に発酵温度が上昇するに従い高くなる傾向を示した。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  は生糞尿原料 CED と同様に発酵阻害値とされる 1,500mg/L 以下であった。また,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  についての生糞尿原料 CED と脱離液原料 CED の相関係数は 0.99 ( $P < 0.01$ ) で高かった。

発酵温度と C/N 比の関係を図 4-28 に示す。C/N 比 ( $y$ ) と発酵温度 ( $x$ ) について次の関係式 (4-9) が得られた。この式の決定係数 ( $R^2$ ) は 0.919 であった。また (4-9) 式と生糞尿原料 CED の関係式との相関係数は 0.99 ( $P < 0.01$ ) であった。

$$y = -0.075x + 14.176 \quad (4-9)$$

表3 投入原料および発酵温度別発酵槽内糞尿のpH, 総窒素, アンモニア性窒素, アンモニア性窒素/総窒素比, リン, カリ及びC/N比

	投入脱離液	発酵温度					
		5°C	10°C	15°C	20°C	35°C	42.5°C
pH	8.04 ± 0.13	7.40 ± 0.16	7.41 ± 0.24	7.70 ± 0.10	7.85 ± 0.08	8.11 ± 0.08	8.23 ± 0.09
T-N	(mg/L) 2,900 ± 311	2,657 ± 127	2,543 ± 98	2,571 ± 76	2,529 ± 76	2,400 ± 58	2,371 ± 138
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	(mg/L) 923 ± 137	719 ± 123	744 ± 63	824 ± 93	954 ± 142	1,071 ± 76	1,129 ± 76
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N / T-N	0.32 ± 0.05	0.27 ± 0.05	0.29 ± 0.02	0.32 ± 0.03	0.38 ± 0.06	0.45 ± 0.03	0.48 ± 0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(mg/L) 1,114 ± 90	1,136 ± 262	1,030 ± 89	1,059 ± 108	1,041 ± 75	933 ± 67	969 ± 119
K <sub>2</sub> O	(mg/L) 3,386 ± 631	2,986 ± 339	2,900 ± 224	3,000 ± 224	2,943 ± 215	3,114 ± 234	3,043 ± 305
C/N	14.13 ± 0.59	13.81 ± 0.47	13.80 ± 0.56	12.81 ± 0.62	12.56 ± 0.32	11.14 ± 0.81	11.38 ± 0.75

T-N: 総窒素量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N: アンモニア性窒素 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: リン酸 K<sub>2</sub>O: カリ C/N: 総炭素/総窒素

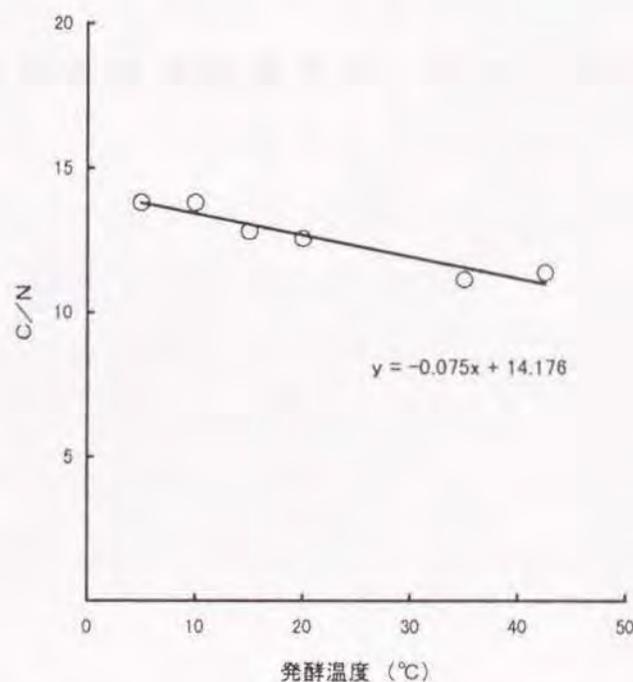


図 4-28 発酵温度と C/N 比の関係

### 3. 本節のまとめ

連続式メタン発酵脱離液の貯留式メタン発酵試験を150日間続け、その発酵特性と温度依存性を明らかにした。結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 20℃以上でガス生成量、メタン濃度共に立ち上がり  
が早く、良好な発酵状態が安定的に持続する。
- 2) 平均メタン濃度は15℃以上で全て40%以上となり、  
温度依存性は低かった。また、生糞尿、脱離液の原  
料種別はメタン濃度に殆ど影響しないことも明らか  
になった。
- 3) 投入有機物当たりのメタンガス生成量は35℃で  
0.14L/gであった。
- 4) 有機物分解率は発酵温度に比例し、42.5℃で47%と  
なる。
- 5) BOD除去率は発酵温度42.5℃で67%に達する。

#### 第4節 各処理システムの比較

本章，第2，3節で生糞尿原料 CED と脱離液原料 CED のバイオガス生成，貯留中の性状変化及び温度依存性を検討した。本節では，脱離液原料 CED を CFD の補助施設とした CFD+CED システムと生糞尿原料 CED システムをメタンガス生成量主体に比較考察を試みた結果を述べる。

生糞尿原料 CED と脱離液原料 CED の実験結果より，投入有機物当たりのメタンガス生成量が少なく，利用の可能性が低い 5，10，15℃を除外し，20，35，42.5℃について比較した。比較項目は発酵温度とメタンガス生成量，有機物分解率及び BOD 除去率とした。

##### 1. メタンガス生成量

各システムにおける発酵温度と投入有機物当たりのメタンガス生成量の関係を図 4-29 に示す。岩淵ら(1988)は乳牛糞尿の回分試験を行い，発酵温度とメタンガス生成量は 20～40℃の間で 2 次式的な曲線を提示している。本実験の測定点は三点であるが，岩淵らと同様の傾向となることを前提として，20，35 及び 42.5℃を通る 2 次式(4-10)，(4-11)を求めた。

$$\text{CED: } y = -0.0002x^2 + 0.0139x - 0.0074 \quad (4-10)$$

$$\text{CFD+CED: } y = -0.0004x^2 + 0.0243x - 0.0658 \quad (4-11)$$

y: 投入有機物当たりのメタンガス生成量 (L CH<sub>4</sub>/g VSA)

x: 発酵温度 (°C)

CFD+CED のメタンガス生成量は CFD, CED に比べ高く、メタンガス生成における CFD+CED の優位性が認められた。また、両式より投入有機物当たりのメタンガス生成量 (y) の最大値は、生糞尿 CED は  $34.5^{\circ}\text{C}$  ( $0.23 \text{ L CH}_4/\text{g VSA}$ )、CFD+CED の脱離液 CED は  $29.5^{\circ}\text{C}$  ( $0.30 \text{ L CH}_4/\text{g VSA}$ ) と推定される。

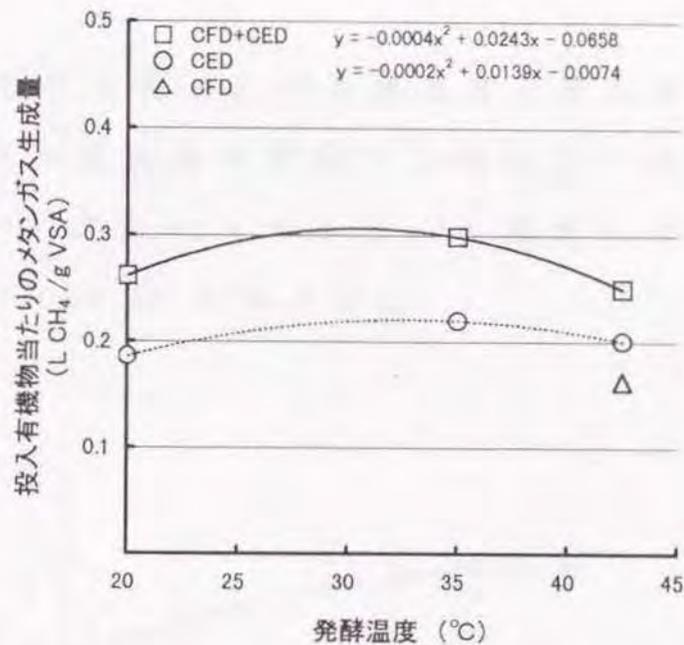


図 4-29 各システムの発酵温度と投入有機物当たりのメタンガス生成量の関係

## 2. 有機物分解率

発酵温度と各システムにおける有機物分解率の関係を図 4-30 に示す。CED, CFD+CED それぞれの有機物分解率は各 CED の発酵温度が上昇するに従い高くなる傾向を示した。また、CFD と比較すると、CED 及び CFD+CED の

有機物分解率は明らかに高く，長期間の貯留発酵処理（CED）の優位性が認められた。発酵温度（ $x$ ）と有機物分解率（ $y$ ）の関係より以下に示す 2 次式（4-14），（4-15）式が得られた。

$$\text{CED: } y = -0.0202x^2 + 2.1068x + 14.282 \quad (4-12)$$

$$\text{CFD+CED: } y = -0.034x^2 + 2.767x + 7.8234 \quad (4-13)$$

CED，CFD+CED それぞれの発酵温度と投入有機物当たりのメタンガス生成量の関係から得られた発酵温度を（4-12），（4-13）式に代入すると，有機物分解率は CED 62.92%，CFD+CED 60.52%となる。

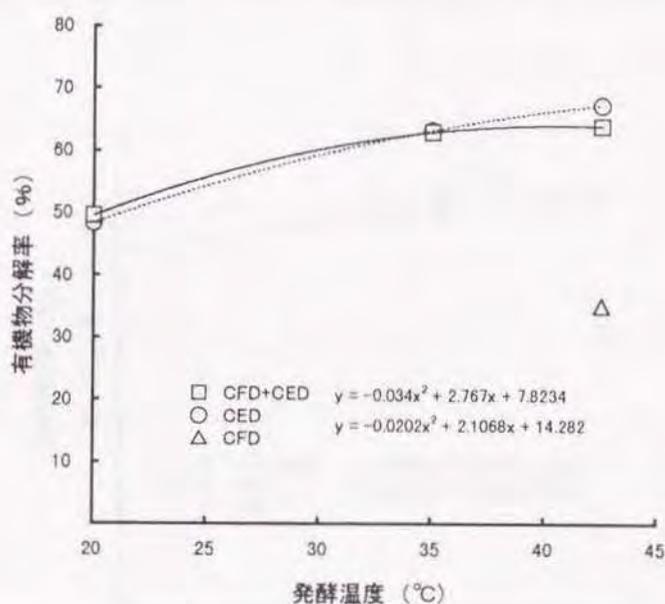


図 4-30 各システムの発酵温度と有機物分解率の関係

### 3. BOD 除去率

発酵温度と各システムにおける BOD 除去率の関係を図 4-31 に示す。有機物分解率と同様に BOD 除去率は発酵温度が上昇するに従い高くなる傾向を示し、CFD に比べ、CED 及び CFD+CED の BOD 除去率は高く、CED、CFD+CED の優位性が認められた。発酵温度 (x) と BOD 除去率 (y) について以下の 2 次式 (4-14)、(4-15) 式が得られた。

$$\text{CED: } y = -0.0053x^2 + 0.7515x - 62.57 \quad (4-14)$$

$$\text{CFD+CED: } y = -0.0073x^2 + 0.7496x + 68.429 \quad (4-15)$$

CED、CFD+CED それぞれの最大メタンガス生成量における発酵温度を上記の (4-14)、(4-15) 式に代入すると、BOD 除去率は CED 82.47%、CFD+CED 84.47% と推定される。

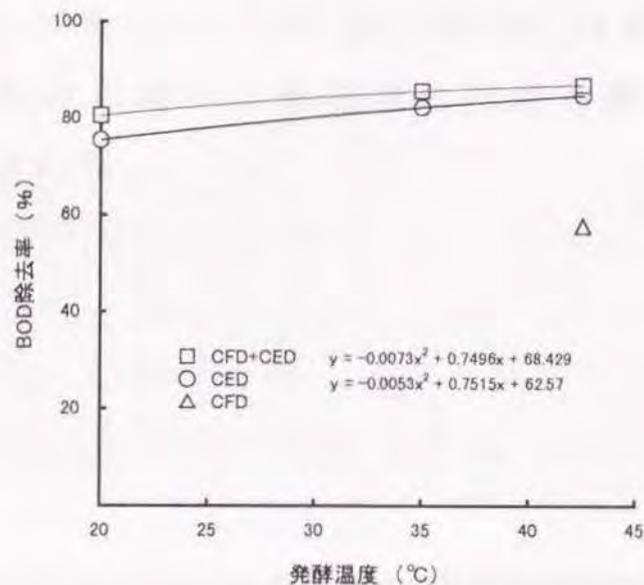


図 4-31 各システムの発酵温度と BOD 除去率の関係

#### 4. 本節のまとめ

本章，第2，3節で生糞尿原料 CED と脱離液原料 CED のバイオガス生成，貯留中の性状変化及び温度依存性を検討した。本節では，脱離液原料 CED を CFD の補助施設とした CFD+CED システムと生糞尿原料 CED システムをメタンガス生成量主体に発酵温度 20，35，42.5℃で比較考察を試みた。結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 投入有機物当たりのメタンガス生成量の最大値は，CED は 34.5℃において 0.23 L CH<sub>4</sub>/g VSA，CFD+CED は 29.5℃において 0.30 L CH<sub>4</sub>/g VSA と推定される。
- 2) CED，CFD+CED それぞれの有機物分解率，BOD 除去率は発酵温度が上昇するに従い高くなる傾向を示した。また，CFD 42.5℃の有機物分解率 31.81%と比較すると，CED，CFD+CED の有機物分解率は CED 34.5℃ 62.92%，CFD+CED 29.5℃ 59.86%，BOD 除去率は CED 34.5℃ 82.19%，CFD+CED 29.5℃ 84.19%であり，いずれも明らかに高く，長期間の貯留発酵処理の優位性が認められた。

## 第5節 本章のまとめ

ベンチサイズの貯留式嫌気発酵槽を用い、乳牛生糞尿（生糞尿原料 CED）及び連続式嫌気発酵脱離液（脱離液原料 CED）を対象とした貯留式嫌気発酵試験を行い、それぞれの発酵特性及び温度依存性を検討した。更にメタンガス生成量を中心に CFD、生糞尿原料 CED（CED システム）及び CFD と脱離液原料 CED を組み合わせたシステム（CFD+CED システム）の比較を行った。結果を要約すると以下の通りである。

### 1. 乳牛生糞尿を対象とした貯留式メタン発酵

5, 10, 15, 20, 35, 42.5℃の発酵温度条件で貯留式嫌気発酵試験を行い以下の項目が明らかとなった。

- 1) 乳牛生糞尿を用いた貯留試験では中温域（20 から 42.5℃）におけるメタン濃度に有意差はない。
- 2) 15℃でも可燃性メタンガスが採取できるが、メタンガスの安定生産のためには発酵温度 20℃以上が有利である。
- 3) 冷温での貯留嫌気式発酵は、中温連続式発酵と同等の高い有機物分解率を得る。また乳牛糞尿の有機物分解率は発酵温度の影響を受けやすい。
- 4) 5, 10℃では BOD 除去率が著しく低下するが 20℃以上では約 80%の除去率を得る。
- 5) 乳牛生糞尿を対象とする CED は、発酵温度 35℃で投入有機物当たりのメタン生成量が 0.23L/g となり、

最大となる。これは、CFD 42.5℃の 0.16L/g の 1.43 倍であり、メタンガス生産のみで考えると、貯留式メタン発酵槽の方が有利である。ただし雑草種子の完全駆除は期待できない。

## 2. 脱離液を対象とした貯留式メタン発酵

連続式嫌気発酵脱離液の貯留式嫌気発酵試験を行い、以下の項目が明らかになった。

- 1) 20℃以上でガス生成量，メタン濃度共に立ち上がり  
が早く，良好な発酵状態が安定的に持続する。
- 2) 平均メタン濃度は 15℃以上で全て 40%以上となり，  
温度依存性は低かった。また，生糞尿，脱離液の原  
料種別はメタン濃度に殆ど影響しないことも明らか  
になった。
- 3) 投入有機物当たりのメタンガス生成量は 35℃で  
0.14L/g であった。
- 4) 有機物分解率は発酵温度に比例し，発酵温度 42.5℃  
で 47%となる。
- 5) BOD 除去率は発酵温度 42.5℃で 67%に達する。

## 3. 各処理システムの比較

脱離液原料 CED を CFD の補助施設とした CFD+CED シ  
ステムと生糞尿原料 CED システムをメタンガス生成量主  
体に発酵温度 20, 35, 42.5℃で比較考察を試みた。結  
果を要約すると以下の通りである。

- 1) 投入有機物当たりのメタンガス生成量の最大値は、CED は 34.5°C における 0.23 L CH<sub>4</sub>/g VSA であり CFD の 1.44 倍、CED+CFD は 29.5°C における 0.30 L CH<sub>4</sub>/g VSA であり CFD の 1.88 倍と推定される。
- 2) CED, CFD+CED それぞれの有機物分解率, BOD 除去率は発酵温度が上昇するに従い高くなる傾向を示した。また, CFD 42.5°C の有機物分解率 31.81% と比較すると, CED, CFD+CED の有機物分解率は CED 34.5°C 62.92%, CFD+CED 29.5°C 59.86%, BOD 除去率は CED 34.5°C 82.19%, CFD+CED 29.5°C 84.19% であり, いずれも明らかに高く, 長期間の貯留発酵処理の優位性が認められた。