

低炭素社会の実現に向けた 技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

バイオマス廃棄物のメタン発酵(Vol.3)

-反応解析によるプロセス合理化の検討-

平成28年3月

Methane Production from Biomass Wastes by Anaerobic Fermentation (vol.3):

Process Design Rationalization based on Chemical Reaction Analysis

Strategy for Technology Development

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

LCS-FY2015-PP-07

概要

廃棄物の嫌気性メタン発酵によるバイオガス製造プロセスの合理化を検討するために、嫌気 性発酵の反応シミュレータを作成した。反応モデルは国際水協会(International Water Association: IWA)による嫌気性消化モデル "ADM1" を基にしており、実操業データによる較正と検証をおこ なった。このモデルを用いた反応解析によって、メタン収率の向上には加水分解の促進と不活性 成分の削減が有効であり、滞留時間の短縮には酢酸からメタンを生成する反応の促進や投入材料 の組成の調整が有効であることが分かった。反応解析とプロセス設計を組み合わせた検討によっ て、前処理の導入や固形分リサイクルの導入、高固形分(TS)濃度発酵によってバイオガス製造 コストを低減できることが分かった。

Summary

In order to rationalize the current biogas production process, a new approach based on the detailed chemical reaction analysis has been executed by utilizing the in-house simulator which has been developed to describe the dynamic behavior of anaerobic digestion from biomass wastes. The model is based on and modified from "Anaerobic Digestion Model No.1" (ADM1), calibrated and validated by operational data taken from a full-scale plant. Results show that 1) the methane yield enhancement depends on the acceleration of hydrolysis rates as well as the reduction of inert materials, 2) reduction of the hydraulic retention time of digestion can be realized by the acceleration of methanogenesis and the composition control of substrates. The process design combined with the detailed reaction analysis shows that the reduction of the biogas manufacturing cost can be realized by the introduction of pretreatment, the recirculation of effluent solid materials, and the high-solids digestion.

目次

概要

1. 提案の目的と背景
2. 解析の内容
2.1 モデル
 2.2 モデルの較正・検証と投入材料の組成
2.3 感度解析の手順
3. 結果
4. 考察
4.1 感度解析結果に対する考察
4.2 バイオガス製造コストを低減する手法の検討
5. まとめと今後の展望
6. 政策立案のための提言
参考文献

1. 提案の目的と背景

下水汚泥、食品残渣等の廃棄物は貴重なバイオマス資源であり、エネルギーとして利活用する プロセスは低炭素化に有効であるが、現状では高コストが普及の妨げになっている。低炭素社会 戦略センター(以下、LCS)ではこれまでに、バイオガス製造プロセス設計と嫌気性メタン発酵 の反応解析によるバイオガス製造コストの評価やプロセス合理化の検討を進めており、これらの 結果を「低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーショ ン政策立案のための提案書」(以下、LCS政策提案書)で公開してきた。LCS政策提案書「バイ オマス廃棄物のメタン発酵(着手段階)」(以下、「提案書 vol.1」)^{III}では、プロセス設計に基づく バイオガス製造コストの評価結果を示した。また、LCS政策提案書「バイオマス廃棄物のメタン 発酵(Vol.2) ープロセスの合理化をめざしてー」(以下、「提案書 vol.2」)^{I2I}では、嫌気性消化モデ ルを基にメタン発酵プロセスの反応解析を実行し、その初期成果を示した。

本提案書では、嫌気性発酵の反応解析を実行し、バイオガス製造コストの低減につながるメタン収率の向上や滞留時間の短縮に有効なパラメータを明らかにする。また、それらの結果を基に バイオガス製造コストを低減する手法を検討する。

2. 解析の内容

2.1 モデル

(1) モデルの概要

解析には、国際水協会(IWA)による嫌気性消化モデル "ADM1"^{3]}を基に作成したメタン生成 反応シミュレータを用いた。有機物の発酵反応は図1に示すように、微細化、加水分解、酸・酢 酸生成、メタン生成の各過程からなる。



図1 メタン発酵反応の概要(有機成分のみ)。不活性成分は可溶性と不溶性の2成分を含む。

反応係数は下水汚泥を原料とする中温(35℃)条件での報告値を用いた。扱う成分は36成分 で、有機成分(15)、菌体(7)、無機成分(2)、ガス成分(3)、イオン成分(9)からなる。有機 物の発酵反応に加えて、無機炭素・窒素の収支、イオン平衡、ガス平衡の計算をおこなう。反応 系には、発酵槽に対して連続的に入出力を行う連続系を採用する。計算には数値解析ソフトウェ ア "octave" に実装されている微分代数方程式ソルバーの "DASPK" を用いた。

(2) 有機物の反応

各反応過程の概要

図1に示したように、微細化過程は有機混合物が炭水化物、タンパク質、脂質、不活性成分に 分離する過程である。加水分解過程は、炭水化物、タンパク質、脂質が加水分解されて単糖、ア ミノ酸、高級脂肪酸が生成される過程である。酸生成・酢酸生成過程は、単糖、アミノ酸、高級 脂肪酸から、吉草酸、酪酸、プロピオン酸の各揮発性脂肪酸が生成され、最終的に酢酸と水素が 生成される反応である。メタン生成過程は酢酸、水素からメタンを生成する過程である。酸生成・ 酢酸生成、メタン生成の各過程においては、分解される成分の一部は菌体自身の成長に用いられ る。

各過程における各成分の反応式を以下に示す。加水分解過程の3成分については、代表的な反応例を示す。また、アミノ酸については、主要なものだけでも20種類以上あるアミノ酸の混合比率が投入材料によって異なるため、代表的な反応式を示せない。主要なアミノ酸の代表的な嫌気的分解反応のモデル化の詳細については、Ramsay & Pullammanappallil (2001)^[4]を参照されたい。

·加水分解過程

炭水化物:(例) セルロースからグルコースへの分解

$$(C_6H_{10}O_5)_m + mH_2O \rightarrow mC_6H_{12}O_6$$

タンパク質:(例) タンパク質からアミノ酸(グリシンとアラニン)への分解

$$\begin{array}{c} CH_{3} & CH_{3} \\ | \\ -(NH-CH_{2} -C-N-C-CO)_{m} - +2mH_{2}O \rightarrow mCH_{2} -COOH + mCH-COOH \\ | \\ 0 H & NH_{2} & H_{2} \end{array}$$

脂質:(例) パルミチン酸トリグリセリド→パルミチン酸+グリセリン

$$\begin{array}{cccccc} CH_{3}(CH_{2})_{14} - COO - CH_{2} & OH - CH_{2} \\ CH_{3}(CH_{2})_{14} - COO - CH_{2} + 3H_{2}O \rightarrow 3CH_{3}(CH_{2})_{14}COOH_{2} + OH - CH_{14}CH_{2}OH_$$

・酸・酢酸生成過程

単糖:以下の3つの反応経路を0.1:0.35:0.15の割合で辿る

経路 1: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7COOH + 2CO_2 + 2H_2$

経路 2: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4/3C_2H_5COOH + 2/3CH_3COOH + 2/3CO_2 + 2/3H_2O$

経路 3: $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$

アミノ酸:(省略)

```
高級脂肪酸:パルミチン酸の分解を仮定
```

 $CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14H_2O \rightarrow 8CH_3COOH + 14H_2$

吉草酸:	C ₄ H ₉ COOH	$+ 2H_2O \rightarrow$	CH ₃ COOH +	- C ₂ H ₅ COOH	$+ 2H_{2}$
		=	-		

- 酪酸: $C_3H_7COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$
- プロピオン酸: $C_2H_5COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$

・メタン生成過程

酢酸:	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
水素:	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

微細化過程において再投入される有機混合物の他の成分への分配率は、投入汚泥の組成と同じ 値を用いる。加水分解過程では、炭水化物、タンパク質についてはそれぞれ全て単糖、アミノ酸 へ変わるとみなし、脂質については上の式で示したパルミチン酸トリグリセリドの分解反応を基 にした計算から、95%が高級脂肪酸(式中のパルミチン酸)、5%が単糖(グリセリン)になると みなす。酸・酢酸生成、メタン生成の各過程の分配率については、基本的に ADM1 レポート推 奨値を採用する^[3]。ただし、一部の反応については、ADM1 レポートの付録 A1-A9 表の掲載値の うち、下水汚泥を原料とし、中温条件で測定された値を採用する。表1に酸・酢酸生成過程、メ タン生成過程における各成分の分配率を示す。Y_iは菌体への分配率、v_{ij}はそれ以外の成分への分 配率を示す。なお、アミノ酸以外の成分のv_{ij}は上に示した反応式から自動的に計算できる。

表 1	酸・酢酸生成過程、メタン生成過程における各成分の分配率一覧。Yiは菌体、viiはそれ以外の成分
	への分配率。プロ酸はプロピオン酸の略。菌体以外の成分への分配率は v _{ii} に (1-Y _i) をかけた数字と
	なる。例えば、単糖から酢酸への分配率は 0.41 × (1 - 0.15) = 0.349 となる。

古八夕	Y _i	Vij					
成力石		吉草酸	酪酸	プロ酸	酢酸	水素	メタン
単糖	0.15		0.13	0.27	0.41	0.19	
アミノ酸	0.15	0.23	0.26	0.05	0.40	0.06	
高級脂肪酸	0.05				0.70	0.30	
吉草酸	0.06			0.54	0.31	0.15	
酪酸	0.06				0.80	0.20	
プロピオン酸	0.04				0.57	0.43	
酢酸	0.06						1.0
水素	0.05						1.0

②反応速度式

微細化過程、及び加水分解過程については、成分 i の分解速度 ρ_i は 2.2.1 式に示すような、成 分 i の濃度 x_i [kg-COD/m³] のみに依存する一次式で表される。

$$\rho_i = k_{m,i} x_i \tag{2.2.1}$$

ここで、k_{m,i}[day⁻¹] は反応速度定数である。

一方、酸・酢酸生成、メタン生成の各過程については、成分iの分解速度 pi は以下の式で表される。

$$\rho_{i} = \frac{k_{m,i} x_{i}}{K_{S,i} + x_{i}} x_{fun,i} I_{i}$$
(2.2.2)

ここで、 $k_{m,i}$ [day⁻¹] は最大比反応速度、 $K_{s,i}$ [kg-COD/m³] は速度定数である。右辺の菌体濃度 $x_{fun,i}$ までの部分は Monod 式と呼ばれ、分解成分の濃度 x_i が $K_{s,i}$ に対して充分低い場合には $x_{fun,i}$ と x_i の積に比例し、成分濃度 x_i が $K_{s,i}$ に対して充分高い場合には菌体濃度 $x_{fun,i}$ のみに比例する特徴を持つ。 2.2.2 式において、 I_i は pH や水素・アンモニア・中性窒素濃度によって反応速度が小さくなる(反応が阻害される)効果を示す阻害関数と呼ばれる関数の組み合わせである。各阻害関数の式と係数は ADM1 レポート^[3] を参照されたい。ここでは例として、pH 阻害関数 I_{pti} を 2.2.3 式で示す。

$$pH \ge pH_{ULi}$$
のとき、 $I_{pHi}=1$

$$pH < pH_{UL,i} \oslash \succeq \underbrace{\exists}_{pH,i} = \exp\left\{-3\left(\frac{pH - pH_{UL,i}}{pH_{UL,i} - pH_{LL,i}}\right)^2\right\}$$
(2.2.3)

ここで、pH_{ULi}、pH_{LLi}は、成分 i の pH 阻害関数閾値である。

反応速度定数 k_m については、基本的には ADM1 レポート推奨値を採用した^[3]。ただし、加水 分解過程など一部の反応については、ADM1 レポートの付録 A1-A9 表の掲載値のうち、下水汚 泥を原料とし、中温条件で測定された値の平均値を採用した。表 2 に微細化過程、加水分解過程 で採用した反応速度定数 k_m [day⁻¹]、表 3 に酸・酢酸生成、メタン生成過程で採用した最大比反応 速度 k_m [day⁻¹]、速度定数 K_s [kg-COD/m³]、pH 阻害関数閾値 pH_{LL}、pH_{UL}の一覧を示す。なお、全て の反応速度式は「提案書 vol.2」^[2] に掲載されている。

成分名	k _{m,i}
有機物	0.25
炭水化物	1.08
タンパク質	0.295
脂質	0.09

表 2 微細化・加水分解過程の各成分反応速度定数 k_{m.}[day⁻¹] 一覧

低炭素社会実現に向けた政策立案のための提案書 <u>
技術開発編</u> バイオマス廃棄物のメタン発酵(Vol.3) 平成28年3月

成分名	k _{m,i}	K _{S,i}	$pH_{LL,i}$	$pH_{UL,i}$
単糖	27	0.05	4.0	5.5
アミノ酸	27	0.05	4.0	5.5
高級脂肪酸	12	1.0	4.0	5.5
酪酸	20	0.04	4.0	5.5
吉草酸	20	0.04	4.0	5.5
プロピオン酸	13	0.01	4.0	5.5
酢酸	8	0.01	6.0	7.0
水素	35	7 × 10 ⁻⁶	5.0	6.0

表3酸・酢酸生成、メタン生成過程の各成分の反応速度定数一覧。係数の単位は k_{m.}[day⁻¹], K_{s.i}[kg-COD/m³]。

(3) 無機炭素・窒素収支、液ーガス平衡、イオン平衡

①無機炭素収支:二酸化炭素(CO₂)生成

酸・酢酸生成過程においては、単糖(濃度 x_{su})、アミノ酸(濃度 x_{aa})、プロピオン酸(濃度 x_{pro})、 酢酸(濃度 x_{ac})が分解される際に無機炭素成分である二酸化炭素(CO₂)を放出し、水素(濃 度 x_{h2})からメタンが生成される際に CO₂ を消費する。CO₂の反応速度 ρ_{cO_2} [kmol/m³・day] は各成 分の発酵反応による分解速度を ρ_{i} [kg-COD/m³・day] とすると、2.3.1 式で表される(係数は、kg-COD から kmol への変換係数)。

$$\rho_{CO_2} = 0.0068\rho_{su} + 0.0032\rho_{aa} + 0.0084\rho_{pro} + 0.0148\rho_{ac} - 0.0166\rho_{h2}$$
(2.3.1)

②無機窒素収支:アンモニア(NH₃)生成

アミノ酸の分解によって無機窒素成分であるアンモニア(NH₃)が生成され、菌体の成長によってNH₃が消費されることから、NH₃反応速度 ρ_{NH_3} [kmol/m³・day] は 2.3.2 式で表される。

$$\rho_{NH_3} = 0.007 \frac{dx_{aa}}{dt} - \frac{1}{160} \sum_i \frac{dx_{fun_i}}{dt}$$
(2.3.2)

ここで、 x_{aa} はアミノ酸、 x_{funi} は7種類の菌体濃度を示しており、2.3.2式からアンモニア濃度 x_{NH3} (単位は [kmol/m³]、他の単位は [kg-COD/m³])が計算できる (係数は、kg-COD から kmol への変換係数)。

③液ーガス平衡

水素、メタン、二酸化炭素(CO₂)については、液中成分のほかにガス成分を扱う。液ーガス間の物質移動はヘンリー則に従うとみなすと、液ーガス間の物質移動速度 $\rho_{T,i}$ [kmol/day]は2.3.3 式で計算される。

$$\rho_{T,i} = k_{La} \left(x_{liq,i} / r_{COD/MOL} - K_{h,i} p_{gas,i} \right)$$
(2.3.3)

ここで、 $x_{iiq,i}$ は成分iの液中濃度で、単位はCO₂では[kmol/m³]、水素、メタンでは[kg-COD/m³]である。 K_{h,i}は成分iのヘンリー定数、COD換算係数 $r_{COD/MOL}$ [kg/kmol]は各成分の1molあたりg-CODを示す。 また、 $p_{gas,i}$ [bar]は成分iのガスの分圧で、以下の2.3.4式で求められる。 $p_{gas,i} = x_{gas,i}RT \tag{2.3.4}$

ここで、 $x_{gas,i}$ は成分 i の気体中の濃度で、単位は CO₂ では [kmol/m³]、他は [kg-COD/m³] である。 ヘンリー定数 $K_{h,i}$ と COD 換算係数 r_{CODMOL} は ADM1 レポート掲載値を採用する ¹⁾。

④イオン平衡

今回の解析では、微分方程式を用いてイオン平衡を表現する。イオン生成速度 ρ_{A/B,i}[kmol/m³・ day] は以下の 2.3.5-2.3.7 式で計算される。

$$\rho_{A/B,i} = k_{AB} \left([x_{Acid,i}] -][x_{H^+}] - K_{a,i} [x_{Acid}] / r_{COD/MOL} \right)$$
(2.3.5)

$$\rho_{A/B,HCO3^{-}} = k_{AB} \left([x_{HCO3^{-}}] [x_{H^{+}}] - K_{a,HCO3^{-}} [x_{CO2}] \right)$$
(2.3.6)

$$\rho_{A/B,NH4^+} = k_{AB} \left([x_{NH3}] [x_{H^+}] - K_{a,NH4^+} [x_{NH4^+}] \right)$$
(2.3.7)

ここで、2.3.5 式は吉草酸、酪酸、プロピオン酸、酢酸の各酸のイオン、2.3.6 式は CO_2 – 炭酸イオン、 2.3.7 式はアンモニアーアンモニウムイオンの平衡式を表す。右辺の括弧内はイオン平衡状態から のずれ量を示しており、平衡状態へ戻るようにイオンが生成される。 x_i は各成分の液中濃度であ り、吉草酸、酪酸、プロピオン酸、酢酸の各酸 $x_{Acid,i}$ の単位は [kg-COD/m³]、それ以外の成分では [kmol/m³] である。 k_{AB} は動的パラメータ [kmol/m³・day]、 $r_{COD/MOL}$ は各酸の kg-COD から kmol への 変換係数 [kg-COD/kmol]、K_a[kmol/m³] はイオン平衡定数である。これらの値には全て ADM1 レポー ト掲載値を採用する²⁾。水素イオン (H⁺) 濃度 x_{H+} [kmol/m³] については、正負イオン量がつり合 うよう、2.3.8 式で計算される。

$$\frac{dx_{H^+}}{dt} + \frac{dx_{NH4^+}}{dt} - \sum_{i} \frac{dx_{acid,i^-}}{dt} - \frac{dx_{HCO3^-}}{dt} + \frac{K_w}{x_{H^+}^2} \frac{dx_{H^+}}{dt} = 0 \quad (2.3.8)$$

ここで Kw[kmol/m³] は水のイオン平衡定数である。pH 値は定義に従って、2.3.9 式で求められる。

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$
(2.3.9)

¹⁾ ヘンリー定数 K_{h,i} は ADM1 レポートの表 4.2 掲載値を用いて計算、r_{CODMOL}[kg/kmol] は各成分の分子式より計算、ただし、CO₂ については濃度単位が [kmol/m³] のため、r_{CODMOL} は便宜上 1 としている。

²⁾ 全ての ρ_{AB} について $k_{AB}=10^{8}$ [kmol/m³ · day]、酸解離定数 K_a [kmol/m³]、及び水のイオン平衡定数 K_w [kmol/m³] は ADM1 レポートの表 4.1 掲載値を採用する。

(4) 連続系と固形分リサイクル

①連続系

連続系発酵槽の模式図を図2に示す。



図 2 連続系発酵槽の模式図。q は液・ガスの流速 [m³/day]、x_i は液、ガス中の各成分濃度 [kg-COD/m³] ま たは [kmol/m³]、p_{gas} は液ーガス間移動速度 [kg-COD/day]、V は容積 [m³]。発酵槽は完全混合槽を想定。

上図に示す系における各成分濃度の微分方程式を 2.4.1-2.4.3 式に示す。

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{q_{in} x_{0,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} x_i}{V_{liq}} + \sum_{j} \rho_j v_{i,j}$$
(2.4.1)

$$\frac{dx_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in} x_{0,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} x_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j} \rho_{j} \nu_{i,j} - \rho_{T,i} \qquad (2.4.2)$$

$$\frac{dx_{gas,i}}{dt} = -\frac{x_{gas,i} q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,i}$$
(2.4.3)

ここで、2.4.1 式はガス成分のない液中成分、2.4.2 式はガス成分のある水素、メタン、二酸化炭素の液中成分、2.4.3 式はガス成分の式を示す。液中成分式2.4.1-2.4.2 式の右辺の第1項は入力成分、第2項は出力成分を表し、第3項は反応に伴う濃度変化を表す。2.4.1-2.4.2 式中で、 ρ_j は成分 jの分解速度、 v_{ij} は成分 jが成分 i に分配される分配係数(表1参照)、 $V_{iq} \geq V_{gas}$ は、発酵槽内の液およびガス成分の容積 [m³] である。2.4.3 式の右辺の第2項と2.4.2 式の最後の項 $\rho_{T,i}$ [kmol/day] は液ーガス間の物質移動速度を表す(2.3.3 式参照)。また 2.4.3 式の第1項はガス出力成分の出力速度 q_{aas} [m³/day] を表し、槽内圧力が1気圧を保つと仮定すると2.4.4 式で求められる。

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas} - p_{gas,H20}} V_{liq} \sum_{i} \rho_{T,i}$$
(2.4.4)

ただし、P_{gas}[bar] は標準気圧で 1.0325[bar]、p_{gas.H20}[bar] は水の分圧で、2.4.5 式から求められる。

$$p_{gas,H20} = 0.0313 \exp\left\{5290\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right\}$$
 (2.4.5)

国立研究開発法人科学技術振興機構(JST) 低炭素社会戦略センター(LCS) 低炭素社会実現に向けた政策立案のための提案書 <u>
技術開発編</u>)バイオマス廃棄物のメタン発酵(Vol.3) 平成28年3月

②固形分リサイクル

発酵槽から出力される固形分の一部を発酵槽へ戻す固形分リサイクルをする場合、リサイクル 率をrとすると、可溶性成分濃度 $x_{i,iq}$ と固形分成分濃度 $x_{i,sol}$ の微分方程式は 2.4.6-2.4.7 式で表される。

$$\frac{dx_{i,liq}}{dt} = \frac{q_{in}x_{0,i,liq}}{V_{liq}} - \frac{q_{out}x_{i,liq}}{V_{liq}} + \sum_{j}\rho_{j}\nu_{i,j}$$
(2.4.6)

$$\frac{dx_{i,sol}}{dt} = \frac{q_{in}x_{0,i,sol}}{V_{liq}} - \frac{q_{out}x_{i,sol}}{\frac{1}{1-r}V_{liq}} + \sum_{j}\rho_{j}\nu_{i,j}$$
(2.4.7)

ここで、液滞留時間 HRT[日] は HRT= V_{ii}/q_{in} で表すことができる。固形分滞留時間を SRT[日] とおくと、2.4.6-2.4.7 式は 2.4.8-2.4.10 式に変形できる。

$$\frac{dx_{i,liq}}{dt} = \frac{x_{0,i,liq}}{HRT} - \frac{x_{i,liq}}{HRT} + \sum_{j} \rho_j v_{i,j}$$
(2.4.8)

$$\frac{dx_{i,sol}}{dt} = \frac{x_{0,i,sol}}{HRT} - \frac{x_{i,sol}}{SRT} + \sum_{j} \rho_j \nu_{i,j}$$
(2.4.9)

$$SRT = \frac{HRT}{1-r} \tag{2.4.10}$$

固形分リサイクルを行わない場合は r=0 であり、SRT と HRT は等しくなる。今回の解析で扱う 成分のうち、固形分成分は以下の 12 成分である。

・固形分成分:炭水化物、タンパク質、脂質、菌体(全7種類)、有機混合物、不活性成分(不溶性)

(5) ADM1 モデルからの変更点

元々の ADM1 モデル^[3]では、投入材料の成分は全て有機混合物(濃度 x_o)で、有機混合物は 微細化過程において炭水化物(濃度 x_o)、タンパク質(濃度 x_p)、脂質(濃度 x_i)、不活性成分(濃 度 x_i)の各成分に分解される。しかし、分解される全成分の反応速度式が共通の一次式であるなど、 現状の微細化過程の取り扱いは実際の有機物の可溶化の過程を表現できているという根拠に乏し い^[5]。したがって、今回の解析では、投入材料の成分を有機混合物から炭水化物、タンパク質、脂質、 不活性成分の混合物に変更し、投入材料は微細化過程を経ずに加水分解過程へ進むこととする(図 3 参照)。この変更によって微細化過程は主要な反応過程から外れ、投入材料が経る反応過程は、 加水分解過程、酸・酢酸生成過程、メタン生成過程の3つになる。なお、死滅した菌体は従来通 り有機混合物となり、微細化過程によって各成分に分解される。

低炭素社会実現に向けた政策立案のための提案書 <u>
技術開発編</u>」バイオマス廃棄物のメタン発酵(Vol.3) 平成 28 年 3 月



図3 モデル変更点の概要。変更前(左)と後(右)。 x_{ch}:炭水化物、x_p:タンパク質、x_i:脂質、x_i:不活性成分

2.2 モデルの較正・検証と投入材料の組成

感度解析に先立ち、下水汚泥を原料とした既存の実操業データを用いて、実際の操業実績を再 現できるように投入材料の組成の最適化によるモデルの較正・検証を行った。実操業データには、 横浜市の 2002 年度、2013 年度のバイオガス製造実績を用いた^{[6][7]}。横浜市の 2013 年度における 下水汚泥の受泥量は約 519 万 m³/年、バイオガス製造量は約 3190 万 Nm³/年、滞留時間は 30 日 である。較正・検証にあたっては、まず投入下水汚泥 COD 量に対して得られるメタン COD 量を メタン収率として横浜市の操業実績値を計算した。次に、作成したモデルを用いてメタン収率を 計算し、横浜市の実績値を再現する投入材料の組成を決定した。このとき、投入材料の固形分 (TS) 濃度 5%³⁾、固形分 TS 中の有機成分 (VS) への割合である VS/TS 比率 75% の下水汚泥を仮定し、 炭水化物、タンパク質、脂質の混合比率については複数の論文報告値の平均値を採用した^{[8][14]}。 文献による報告値のない不活性成分比率を変えて計算を行い、横浜市の実績値をもっとも再現す る不活性成分比率を算出した結果、不活性成分比率 23% を標準ケースとして採用することとし た。なお、ADM1 レポートの推奨値を参考として、不活性成分のうち可溶性成分を 60%、不溶性 成分を 40% としている。解析に用いる標準ケースの下水汚泥の組成を表 4 に示す。なお、標準ケー スにおける投入汚泥 (TS 濃度 5%=50[kg-TS/m³])の COD 濃度は、表 4 の組成を用いて計算すると 58.63[kg-COD/m³]</sup>となる。

			VS 成分 COD ベース比率				
投入材料	固形分 (TS)濃度	VS/TS 比	炭水化物、ダ	太 洋州 武公			
			炭水化物	タンパク質	脂質	个活住成为	
下水汚泥	0.05	0.75	0.37	0.34	0.29	0.23	
生ごみ *	0.25	0.90	0.58	0.20	0.22	0.00	

表4 下水汚泥(標準ケース)と生ごみ*の組成

VS: 固形分中の有機成分。

*4.2 節(3) 高 TS 発酵: 生ごみ混合発酵で使用。

³⁾ 下水汚泥の受泥された時点の TS 濃度は 1.5% で、これを 5% に濃縮して発酵槽に投入することを想定している。

2.3 感度解析の手順

メタン生成量の増加や発酵滞留時間の短縮に有効な反応パラメータを抽出するため、反応パラ メータを変えて計算結果を比較する感度解析を実行した。変化させたパラメータを以下に示す。

- ・反応速度式パラメータ
 - ・反応速度定数:加水分解過程3成分、酸・酢酸生成過程6成分、メタン生成過程2成分
 - ・pH 阻害閾値:メタン生成過程2成分
- ·投入汚泥組成
 - ・タンパク質比率
 - ·不活性成分比率
 - ・固形分 (TS) 濃度
 - ・無機窒素・炭素濃度
- ・固形分リサイクル比率

全てのケースについて、滞留時間を1日から30日まで変えて計算を行った。計算には数値解 析ソフトウェア "octave" に実装されている微分代数方程式ソルバーの "DASPK" を用いた。時間 刻みを0.01日(~14分)として計算し、反応が充分に安定したと考えられる連続運転200日の時 点における発酵槽内の各成分濃度とpH、ガス成分の出力量を比較した。なお、反応速度式パラメー タに表2、3の値を、投入汚泥組成に表4の下水汚泥の値を用い、固形分リサイクルを行わないケー スを標準ケースと定義する。

3. 結果

(1) 標準ケース

図4に標準ケースにおけるメタン収率の計算結果を示す。図中の緑丸はモデルの較正に用いた 横浜市実績値であり(2.2節参照)、計算結果(赤実線)が実績をよく再現している。メタン収 率は滞留時間が長いほど大きくなり、滞留時間20日で約50%となる。また、滞留時間30日で のメタン収率は実績値(緑丸)と一致している。滞留時間5日未満の場合、pHが中性域から大 きく外れ、メタンを生成しない。

図5は標準ケースにおける COD ベースの有機物転換内訳を示している。メタン、水素、菌体、 不活性成分以外の有機物の合計を分解性成分とみなすと、滞留時間20日における転換内訳は、 メタン 50%、分解性成分14%、菌体14%、不活性成分22% である。滞留時間5日未満の場合、 メタンを生成せず、微量の水素を生成する。

(2) メタン収率向上の検討

図6に加水分解、酸・酢酸生成、メタン生成の各過程の反応速度定数を標準ケースに対して増 大させた場合のメタン収率を示す。加水分解過程の速度定数を10倍にするとメタン収率は標準 ケース(黒実線)と比べて増加した(赤破線)が、酸・酢酸生成過程やメタン生成過程の速度定 数を10倍にしてもメタン収率はほとんど変化しなかった(緑点線、青破線)。

図7は不活性成分の比率を変えた場合のメタン収率を示している。不活性成分比率が小さいほ どメタン収率は大きくなる。 (3) 滞留時間短縮の検討

図6の標準ケース(黒実線)ではメタンを生成する最短の滞留時間は5日だが、メタン生成過程の速度定数を10倍にすると滞留時間2日でもメタン生成が進んだ(青破線)。

図 8-11 はそれぞれ、酢酸→メタン生成の反応速度定数 k_m 、酢酸→メタン生成の pH 閾値、投入 材料のタンパク質比率、投入材料の無機窒素量を変えた場合のメタンを生成する最短滞留時間を 示している。主な結果は以下のとおりである。

・酢酸→メタン生成の反応速度定数 km が大きいほど短い滞留時間でメタンを生成する

- ・酢酸→メタン生成の pH 閾値が小さいほど短い滞留時間でメタンを生成する
- ・投入材料のタンパク質比率が高いほど短い滞留時間でメタンを生成する

・投入材料の無機窒素・炭素濃度が高いほど短い滞留時間でメタンを生成する

(4) メタン収率の向上と滞留時間短縮の両立の検討

図12は加水分解過程とメタン生成過程の反応速度定数を標準ケース(黒実線)から10倍にした場合のメタン収率を示している(赤破線)。また、これらと同時に不活性成分の比率を標準ケースの半分(12%)にしたケース(緑点線)、0%にしたケース(青破線)の結果も示している。加水分解過程とメタン生成過程の反応速度を増大させることで、短い滞留時間でも高いメタン収率 を得られる。これらに加えて、不活性成分比率を減らすことでさらに高いメタン収率を得られる。 例えば、不活性成分を半減させたケースでは、滞留時間1.5日で標準ケースの滞留時間20日と同 じメタン収率を得られる。

図 13 は、標準ケース、加水分解過程の速度定数 10 倍のケース (ケース 1)、不活性成分比率 0% のケース (ケース 2)、加水分解過程の速度 10 倍かつ不活性成分比率 0% のケース (ケース 3) について、滞留時間 20 日における COD ベースの有機物転換内訳を示している。標準ケースのメ タン収率は 50% だが、加水分解速度が増大すると分解性成分が減ってメタン収率は 60% となる。 不活性成分比率が 0% になるとメタン収率は 66% となり、加水分解速度が増大し不活性成分比率 が 0% になったケースではメタン収率は 79% に達する。

(5) 固形分リサイクルによる効果

図 14 に固形分リサイクル比率 r を変えた場合のメタン収率を示す。リサイクル比率が大きい ほどメタン収率は上がり、リサイクル比率 50% のケースでは滞留時間 10 日で標準ケースの滞留 時間 20 日の場合(図4参照)と同じメタン収率(50%)を得られた。

(6) 固形分 (TS) 濃度を変えた場合の影響

図 15 は TS 濃度に対するメタン収率を示している。同じ滞留時間のメタン収率を比較すると、 TS 濃度 25% 以下のケースではメタン収率はほとんど変化しない。

図 16 は TS 濃度に対するメタンを生成する最短の滞留時間を示している。TS 濃度が高いほど メタンを生成させるのに長い滞留時間が必要となる。



図4 標準ケースの滞留時間に対するメタン収率(赤実線)とpH(青破線)。緑丸は実績データ。



図 5 標準ケースの滞留時間に対する COD ベースの有機物転換内訳。メタン(赤)、水素(桃)、分解性 成分(緑)、菌体(青)、不活性成分(黒)。



図6 各過程の反応速度定数を標準ケースに対して増大させた場合のメタン収率。黒実線は標準ケース、 赤破線は加水分解過程、緑点線は酸・酢酸生成過程、青破線はメタン生成過程の速度定数をそれぞ れ10倍したケース。



図7 不活性成分の比率が変わった場合のメタン収率。標準ケース(不活性成分23%、黒実線)、不活性 成分12%のケース(赤破線)、不活性成分0%のケース(青点線)。



図8 酢酸→メタン反応速度定数 k_{m,ac}[day⁻¹] に対するメタンを生成する最短滞留時間 [日]。青丸は標準ケー スの反応速度定数 (k_{m0.ac} =8[day⁻¹])。



図 9 酢酸→メタン反応の pH 阻害閾値を変えた場合のメタンを生成する最短の滞留時間。青丸は標準ケー スの pH 阻害閾値(pH_{LLac} =6.0)。なお、全てのケースにおいてタンパク質比率を 15% に設定。



図 10 投入汚泥タンパク質比 [%] に対するメタンを生成する最短滞留時間 [日]。青丸は標準ケースの投入汚泥タンパク質比(34%)。



図 11 投入汚泥の無機窒素(N)・炭素(C) 濃度を変えた場合のメタンを生成する最短の滞留時間。無機 N 濃度(赤実線)、無機 C 濃度(青破線)、無機 N と C の濃度(緑点線)を変えたケース。横軸は無機 N,C 濃度の標準ケースからの倍率。なお、全てのケースにおいてタンパク質比率を 15% に設定。



図 12 標準ケース(黒実線)、加水分解とメタン生成過程の速度定数を10倍にしたケース(赤破線)、加水 分解とメタン生成過程の速度定数を10倍して不活性成分を12%にしたケース(緑点線)、加水分解 とメタン生成過程の速度定数を10倍して不活性成分を0%にしたケース(青破線)のメタン収率。



図 13 4 つのケースの滞留時間 20 日における COD ベースの有機物転換内訳。メタン(赤)、分解性成分 (緑)、菌体(青)、不活性成分(黒)。ケース1は加水分解過程の速度定数を10倍したケース、ケー ス2は不活性成分を0%にしたケース、ケース3は加水分解過程の速度定数を10倍かつ、不活性 成分を0%にしたケース。



図 14 固形分リサイクル比率 r [%] に対するメタン収率 [%]。



図 15 固形分(TS)濃度に対するメタン収率。滞留時間 10 日(青)、15 日(緑)、20 日(赤)、30 日(黒) のケース。

国立研究開発法人科学技術振興機構(JST) 低炭素社会戦略センター(LCS)



図 16 TS 濃度に対するメタンを生成する最短滞留時間 [日]。

4. 考察

4.1 感度解析結果に対する考察

(1) メタン収率を上げる要因

標準ケースでの計算(図5)に示したように、嫌気性発酵後に出力される有機物は、メタン、 分解性成分、不活性成分、菌体からなる。したがって、メタン収率を向上させるには、それ以外 の成分を減らす必要がある。図6に示したように、加水分解過程の反応速度が増大すると、より 多くの分解性成分がメタンに転換されるため、メタン収率が向上する。今回の解析で採用したモ デルでは、不活性成分は他の成分へは全く反応しないため、不活性成分を減らすには投入汚泥に 含まれる不活性成分比率を減らすしかない。実際の運用では、不活性成分の活性化を図るための 前処理技術を採用しているケースがある。前処理技術の効果とコストについては 4.2 節で検討す る。酸・酢酸生成過程、メタン生成過程においては、反応速度は菌体濃度に比例する。このため、 菌体濃度を抑えながらこれらの反応を促進するのは困難で、分解性成分や不活性成分を減らした ケースでは菌体濃度は増加する(図13)。したがって、メタン収率を上げるには、加水分解の促 進によって分解性成分を減らすか、不活性成分を減らす必要がある。

下水汚泥に含まれる不活性成分の多くは、嫌気性発酵に先立って行われる好気性処理によって 生成される難分解性の微生物からなる。これらの成分を分解するには、細胞壁を壊して内部の有 機物を分解可能な状態にする必要がある。また、加水分解過程も微生物等の有機物の可溶化を伴 う反応であり、不活性成分の活性化と加水分解の促進は共通する反応プロセスを含んでいる。し かし、現状のモデルでは、不活性成分は他の成分への変化を全くおこなわない成分であり、加水 分解過程の反応式は成分濃度だけで決まる単純な一次式である。今後、嫌気性発酵の合理化を検 討するにあたっては、実験による微生物等の有機物の可溶化と加水分解過程の解明を通して、よ り実際に近い詳細なモデルの作成が望まれる。 なお、このような不活性成分の活性化や加水分解の促進を実現するために、投入材料に様々な 前処理を行うことが検討されている。前処理技術を導入した場合のコストダウンの可能性につい て 4.2 節で検討する。

(2) 滞留時間の短縮と pH

標準ケースでの計算(図4)で示したように、短い滞留時間(標準ケースでは5日未満)では pHが小さくなり、メタンを生成しない。これは、酸・酢酸生成、メタン生成の各過程では、pH が小さいと反応が進まなくなるためである。滞留時間を短縮するためには、pH を中性域に保つ 必要がある。また、図 8-11で示したように、メタンを生成する最短の滞留時間に影響を与える パラメータとして、①酢酸→メタン生成反応速度定数、②酢酸→メタン生成反応の pH 阻害閾値、 ③投入材料のタンパク質比率、及び、④投入材料の無機炭素・窒素濃度がある。

酢酸→メタン生成反応は全ての反応の中で最も pH に敏感であると同時に、酸を分解して pH を中性域に保つのに重要な役割を果たす。このため、酢酸→メタン反応の反応速度が増大すると 短い滞留時間でもメタン生成が進む (図6及び図12)。酢酸→メタン反応の pH 阻害の閾値が小 さいほど低 pH に対する耐性が強まるため、滞留時間を短くできる。また、投入汚泥中のタンパ ク質は分解時にアンモニウム塩が生成されるため、タンパク質比が大きいほど pH が下がりにく い。投入汚泥中のアンモニウム塩は pH を上げ、炭酸塩は緩衝液として働く。

なお、加水分解の促進や不活性成分比率を削減すると、酸・酢酸生成過程において生成される 揮発性脂肪酸(酪酸、吉草酸、プロピオン酸、酢酸)の量が増加するため、pHを中性域に保つ のが難しくなる。したがって、メタン収率の向上と滞留時間の短縮を同時に実現させるためには、 加水分解の促進や不活性成分比率の削減とあわせて、酢酸→メタン生成反応の促進や投入材料の 組成の調整などを行う必要がある。

(3) 固形分リサイクル

固形分リサイクルによって、メタン収率が向上することが分かった。これは、分解性の固形分 である炭水化物、タンパク質、脂質の固形分滞留時間が可溶性成分の滞留時間に比べて長くなり、 これらの成分の加水分解が進むためだと考えられる。固形分リサイクルでは標準ケースと同じ反 応パラメータで、運転条件だけを変えるだけでメタン収率を向上させることができた。実際の運 用では、還流を行う分だけ処理量が増え、発酵槽などのサイズが大きくなることが想定される。 これらを考慮したコストダウンの可能性を次節で検討する。

(4) TS 濃度

嫌気性発酵で広く採用されている投入汚泥の固形分(TS)濃度は約5%だが、解析ではTS濃度~20%でも5%とほぼ同じメタン収率を得た。しかし、計算に用いた反応パラメータはTS濃度の小さい(≦5%)原料を用いた実験を基に算出されたものであり、高TS濃度での適用に当たっては実証実験による検証が必要である。これまでに、国内外で高TS濃度(10-20%)の実証実験が行われている^{[15],[16]}。これらの実証実験では、いずれも高TS濃度におけるメタン収率はTS濃度5%程度の場合とほぼ同程度であるという結果を得ており、本研究の解析結果と一致する。

4.2 バイオガス製造コストを低減する手法の検討

この節ではバイオガス製造コストを低減する手法を検討する。評価にあたっては「提案書 vol.1」^[1] において設計したバイオガス製造プロセスをベースケースとして用いる。プロセスの設計にあ たっては、LCS が作成した「低炭素技術設計・評価プラットフォーム」^{[17]-[19]}を用いた。プロセ スの概要を図 17 に示す。ベースケースではバイオガスの生産規模 40GWh/ 年としているが、生 ごみを混合させない場合には 32GWh/ 年となる。また、前処理を導入する場合には図 17 中の赤



図 17 固形分リサイクルをおこなう場合のリサイクル部分のプロセス概要図。下水汚泥のみを発酵させる 場合は桃塗り部分のプロセスを削除、前処理を導入する場合は赤丸部分に設備を挿入、固形分リサ イクルを導入する場合は青塗り部分を図 18 に置き換える。

丸部分に前処理設備を挿入し、固形分リサイクルを導入する場合は青塗り部分を図18と置き換える。

(1) 前処理技術の検討

嫌気性発酵によるメタン収率を向上させる手法として、様々な前処理技術が検討されている。 表5に主な前処理技術を示す。これらの前処理技術では新たな設備の導入や熱や電力の使用、材料の投入などを伴うため、これらの設備費、原材料費、用役費に対して得られるメタンの増加量 が上回っていないとコストダウンにつながらない。

以下、前処理技術を導入した場合のバイオガス製造コストを評価し、前処理をおこなわない 場合との結果を比較する。まず、前処理の導入によって加水分解過程の反応速度10倍と不活性 成分比半減(23→12%)を実現できると仮定し、滞留時間10日で標準ケースの滞留時間20日よ りも28%高いメタン収率を得られるとした(図12の緑点線の滞留時間10日のケースを想定)。 この時のバイオガスの年間製造量は150[TJ/年]に相当する(標準ケースの滞留時間20日では

処理タイプ	主な技術
生物処理	高温発酵(T~55℃)、酵素添加
熱処理	水熱処理(T>100°C)
機械処理	超音波、遠心分離、粉砕機、ホモゲナイザ、マイクロ波
化学処理	酸化(オゾン)、酸、アルカリ

表5 主な前処理技術一覧

117[TJ/年])。次に、前処理技術を導入する場合としない場合のバイオガス製造プロセスを設計し、 バイオガス製造コストを比較した。コストの算出にあたっては、「低炭素技術設計・評価プラッ トフォーム」を用いて算出した機器費、用役量(電力、ガス使用量)、運転人員数を基に計算を おこなった。それぞれのケースの前提条件は以下のとおりである。

- ・設備対応固定費:機器費の2倍を設備費とし、年経費率15%を乗じる。年経費率内訳は設備 償却費9%、補修費用3%、金利・税金等2%
- ・用役費:電力、都市ガスの使用量にそれぞれ 17.5円/kWh、45円/m³を乗じる
- ・人件費:運転人員数に400万円/人・年を乗じる
- ・滞留時間:標準ケース20日、前処理導入ケース10日
- ・前処理技術:ビーズミルを用いた粉砕処理
 - ・機器仕様(処理量はいずれも 40m³/h)
 - ・ビーズミル:動力173kW×2基
 - ・スラリーポンプ: 20m³/h×2基、動力 1.6kW

表6に標準ケースと前処理を導入したケースのバイオガス製造コストの計算結果を示す。前処 理を導入した場合のバイオガス製造コストは2.6円/MJとなり、標準ケースの3.3円/MJよりも 22%小さくなった。前処理導入ケースにおいては、前処理導入に伴う設備費・用役費の増加と滞 留時間半減に伴う発酵槽などの設備費の減少がほぼ相殺したため、バイオガス製造量の増加分だ け製造コストが減少した。

実際には、ビーズミルを用いた粉砕処理によって上記の試算と同等の効果が得られるという報告は存在しない。コストダウンに有効な前処理技術を明らかにするためには、様々な前処理技術について、得られる効果(加水分解速度の向上や不活性成分の減少)と、要するコスト(前処理の導入と運用に要する設備費・用役費)を定量的に評価する必要がある。

		標準ケース	前処理導入ケース		
		合計	前処理以外	前処理	合計
	設備費	2.3	1.5	0.1	1.6
バイオガス	用役費	0.6	0.4	0.3	0.7
表追コスト 「円 /MJ]	人件費	0.4	0.3	0.0	0.3
[,,,,,,,]	合計	3.3	2.2	0.4	2.6
バイオガス製造量 [TJ 年]		117			150

表6 標準ケースと前処理を導入したケースのバイオガス製造コスト[円/MJ]と製造量[TJ/年]の比較

(2) 固形分リサイクル

前節で示したように、固形分リサイクルによってメタン収率の向上や滞留時間の短縮を実現で きる。以下、固形分リサイクルを行った場合のバイオガス製造量と製造コストを計算する。図18 に固形分リサイクルをおこなう場合のリサイクル部分のプロセス概要図を示す。

このプロセスでは、発酵槽から出力される消化汚泥を濃縮器で濃縮し、その一部を再び発酵槽 へ投入する。固形分リサイクル率をr、濃縮器濃縮率をpとし、汚泥投入量、発酵後の汚泥出力量、 リサイクル量をそれぞれ q_{in}、q_{out}、q_{cyc}[kg/h]、それぞれの TS 濃度を ρ_{in} 、 ρ_{out} 、 ρ_{con} [kg/m³] とすると、 濃縮率 $p = \rho_{out}/\rho_{con}$ で表せる。また、 q_{cyc} は q_{in} 、 ρ_{in} 、 ρ_{out} 、 ρ_{con} 、r を使って以下の式で表すことができる。

$$q_{cyc} = \frac{q_{in}r\rho_{out}(1-\rho_{in})}{\rho_{con} - r\rho_{out} - (1-r)\rho_{con}\rho_{out}}$$
(4.2.1)

また、ρ_{out} は反応解析結果の出力 COD 濃度 ρ_{CODout}[kg-COD/m³] を基に以下の式で計算する。

$$\rho_{out} = \rho_{in} \times (1 - 0.75) + \frac{\rho_{CODout}}{f'_{VS/COD}}$$
(4.2.2)

ここで、*f*'_{rscop}は出力 COD の COD から重量への変換係数 [kg/kg-COD]、0.75 は下水汚泥の VS/ TS 比(全固形分中の有機物比率)である。このプロセスでは、投入汚泥の TS 濃度 pin を 5%、 濃縮後消化汚泥の TS 濃度 p_{con} を 20%、q_{in} を標準ケースの処理量に固定し、リサイクル比率 r を 0% から 90% まで変えた場合のバイオガス製造量と製造コストを計算した。

図 19 にリサイクル量 q_{eye}[kg/h] の汚泥投入量 q_{in}[kg/h] に対する比を示す。濃縮した消化汚泥を リサイクルするため、リサイクルによる処理量の増加割合は小さく、リサイクル比率 60% 以下 のケースでは q_{eye}/q_{in} は 20% 以下である。図 20 に滞留時間 20 日の場合の固形分リサイクル時の 固形分 COD 濃度とその内訳を示す(各成分の合計濃度が ρ_{out} に相当)。リサイクル率が高くなる と菌体の割合が大きくなる。なお、リサイクル率 r が高いほど固形分濃度が高くなるが、このう ち廃棄されるのは固形分濃度に(1-r)を乗じた分だけであり、廃棄される固形分総量は r が大き いほど小さくなる。



図18 固形分リサイクルをおこなう場合のリサイクル部分のプロセス概要図。図17の青塗り部分と置換え。





■不溶性分解性成分 ■菌体 ■不溶性不活性成分

図 20 固形分リサイクル時の出力固形分濃度 [kg-COD/m³]。不溶性分解性成分は炭水化物、タンパク質、 脂質の合計値。滞留時間 20 日のケース。



図 21 固形分リサイクルを導入したケースのバイオガス製造コスト [円 /MJ] と製造量 [TJ/ 年]。実線は滞 留時間 20 日、破線は滞留時間 10 日のケース。

図 21 に固形分リサイクル比率を変えた場合の滞留時間 10 日と 20 日のケースのバイオガス製造コストと製造量を示す。リサイクル比率が高いほどバイオガス製造量は増加し、リサイクル比率 90% のケースを除いて、製造コストはリサイクル比率が高いほど小さくなる。例えば、リサイクル率 50% のケースでは、固形分滞留時間 SRT が標準ケースの2 倍になるため、滞留時間 10 日でのバイオガス製造量が標準ケースの滞留時間 20 日の場合とほぼ等しくなる。いっぽうで、リサイクル導入に伴う処理量の増加よりも滞留時間短縮による発酵槽の小型化などの効果のほうが大きいために設備費・用役費は小さくなり、バイオガス製造コストは 10% 減少する (3.3→2.9 円/MJ)。

(3) 高 TS 濃度発酵: 生ごみ混合発酵

前節で示したように、TS 濃度を 20% 以上まで大きくしても、メタン収率は TS 濃度 5% とほぼ 同等であるという結果が得られた。高い TS 濃度でも同程度のメタン収率を維持できれば、同程 度の設備で多くのメタンを得られるため、バイオガス製造コストを下げられる可能性がある。し かし、下水汚泥を濃縮して TS 濃度を高める場合、濃縮率に応じて濃縮に伴う動力が大きくなり、 コストの上昇を招く可能性が高い。そこで、ここでは TS 濃度の高い生ごみの混合によって TS 濃度を高めるケース評価をおこなう。

図 17 のベースケースのプロセスを用いて生ごみ混合比を変えた場合のバイオガス製造コスト を計算する。下水汚泥処理量はベースケースのままとして、生ごみの下水汚泥に対する混合比を 0% から 75% まで変えた場合のメタンガス製造量と製造コストを計算する。TS 濃度は下水汚泥 5%、生ごみ 25% を想定し、生ごみ混合比 75% のケースの TS 濃度は 20% となる。生ごみ混合比 0% の場合は、図 17 から桃塗り部分を削除し、それ以外の場合は生ごみ投入量を変えて計算する。 なお、図 17の桃塗り部分では、生ごみに加水をして TS 濃度 5% に薄めているが、今回の計算で は加水をせずに発酵槽へ投入する。下水汚泥、生ごみの組成は表 4 の値を用いる。

図 22 に生ごみを混合させた場合の TS 濃度に対するバイオガス製造コストと製造量を示す。バイオガス製造コストはほぼ TS 濃度に反比例して減少するのに対して、バイオガス製造量は TS 濃度が高いほど増加する。このように、TS 濃度を高めることはコストダウンにつながる。

ただし、現在の消化汚泥濃縮器の動力は処理量のみで計算しているが、実際には消化汚泥の TS濃度が大きいほど大きな動力を要する。消化汚泥のTS濃度は投入混合物のTS濃度に比例し て大きくなるため、TS濃度が大きい場合のバイオガス製造コストを過少に見積もっている可能 性が高い。また、現在のプロセスでは消化汚泥の廃棄処理コストを考慮していないが、投入材料 のTS濃度が高いほど消化汚泥のTS濃度も高くなるため、その処理コストも増加する可能性が 高い。高TS濃度発酵を検討する際には消化汚泥の処理も含めた総合的なシステムの評価が必要 である。



図 22 生ごみ混合による固形分濃度変更時のバイオガスメタン製造コスト(赤実線)と製造量(黒破線)。 TS濃度 5%, 20%における生ごみ混合率はそれぞれ 0%, 75%に相当する。全て滞留時間 20日で計算。

5. まとめと今後の展望

バイオガス製造コストを低減するためには、メタン収率を向上させて投入材料から得られるメ タンを増加させるか、滞留時間の短縮によって製造コストの大きな割合を占める発酵槽の設備費・ 用役費を低減させる必要がある。今回実行した嫌気性発酵の反応解析により、メタン収率の向上 には加水分解の促進と不活性成分の削減が有効であり、滞留時間の短縮には酢酸→メタン生成反 応の促進と投入材料組成の調整(タンパク質比、無機窒素・炭素濃度の増加)が有効であること が分かった。

このように、メタン収率の向上には加水分解の促進と不活性成分の削減が不可欠であるが、現 状の ADM1 をベースにしたモデルにおける加水分解過程や不活性成分の扱いは、反応過程の合 理化を検討するうえではきわめて不十分である。まず、加水分解過程の反応速度式は単純な一次 式であり、有機物の構造や加水分解酵素を生成する菌体の濃度や性質などを考慮していない。ま た、不活性成分は他の成分へ変化せず、投入材料の組成だけでその投入量が決まる成分であり、 現在のモデルを用いて不活性成分の削減手法を検討することは不可能である。今後、嫌気性発酵 の合理化を検討するにあたっては、実証実験による微生物を始めとする有機物の可溶化と加水分 解の機構解明とそのモデル化を進める必要がある。

加水分解の促進と不活性成分の削減を実現する手法として、バイオガス製造プロセスに前処理 を導入するケースについて評価した結果、製造量の増加や製造コストの低減を実現できる可能性 があることが分かった。今後、表5に示したような様々な前処理技術について、得られる効果と 必要なコストの定量的な評価によって有望な前処理技術を選別する必要がある。特に効果の検証 については、上述した有機物の可溶化・加水分解機構の解明を伴う実証実験が求められる。

また、メタン収率の向上に効果のあることが分かった固形分リサイクルや、TS 濃度が低い場合とほぼ同じメタン収率を得られることが分かった高 TS 濃度発酵についてバイオガス製造プロ セスを評価した結果、いずれもバイオガス製造量の増加や製造コストの低減を実現できる可能性 があることが分かった。今後、さらに詳細な検討にあたっては、以下の点に留意する必要がある。

- ・濃縮器の設備費・用役費はバイオガス製造コストの中で発酵槽に次ぐ大きな割合を占める。現在のプロセス設計では濃縮器の動力は処理量のみで決まると仮定しているが、実際には汚泥のTS濃度や粘度によって必要な動力や濃縮器の仕様は大きく変わる。固形分リサイクルや高TS濃度発酵プロセスの詳細な評価にあたっては、濃縮器の精密な設計と評価が必要である。
- ・解析で用いた反応パラメータは TS 濃度 5% 以下での実験により導かれており、高 TS 濃度でも 適用できる保証はない。このため、高 TS 濃度発酵については実証実験による検証が必須である。 また、今回の評価には消化汚泥の廃棄処理コストが含まれていない。高 TS 濃度発酵の評価に あたっては、高 TS 濃度の消化汚泥の処理も含めた総合的なシステムの評価が必要である。

6. 政策立案のための提言

嫌気性発酵の反応解析とバイオガス製造プロセス設計を組み合わせた検討によって、前処理の 導入や固形分リサイクルの導入、高固形分(TS)濃度発酵によってバイオガス製造コストを低減 できることが分かった。今後、これらの合理化を実現するためには、以下にあげる研究技術開発 を推進する必要がある。

- (1)前処理の狙いは、加水分解の促進や汚泥中の不活性成分の削減によるメタン収率の向上である。しかし、現状の嫌気性発酵モデルにおける加水分解過程や不活性成分の扱いは、反応過程の合理化を検討するうえではきわめて不十分である。今後、実証実験によって、微生物を始めとする有機物の可溶化と加水分解の機構解明とそのモデル化を進める必要がある。
- (2) 今回の分析では、前処理の導入によってバイオガス製造コストを22%低減できるという結果を示したが、製造コストは前処理導入によって得られる効果と要するコストによって変わる。今後は表5に示したような様々な前処理技術の定量的な評価によって、有望な前処理技術を選別する必要がある。
- (3) 固形分リサイクルによって、反応速度などは従来のままでバイオガス製造コストを10%低 減できる。ただし、固形分リサイクルでは高 TS 濃度の汚泥を扱うが、濃縮器の仕様や必要 な動力は汚泥の TS 濃度や粘度によって大きく変わるため、詳細な評価にあたっては汚泥の 特性を踏まえた濃縮器の精密な設計と評価が必要である。
- (4) 今回の分析では、高 TS 濃度発酵によって最大で 70% 以上製造コストを低減できる可能性を示した。ただし、分析に用いた反応パラメータを高 TS 濃度発酵へ適用できる保証はなく、また高 TS 濃度発酵の実証実験の報告例も乏しいため、今後はさらなる実証実験による高 TS 濃度発酵の検証が必須である。また、高 COD 濃度の消化汚泥が発生する高 TS 濃度発酵の評価にあたっては、消化汚泥の処理も含めた総合的な廃棄物処理プロセスの定量的評価が必要である。

参考文献

(「低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書」は「LCS提案書」、「科学技術振興機構低炭素社会戦略センター」は「LCS」と略記。)

- [1] バイオマス廃棄物のメタン発酵(着手段階), LCS 提案書, LCS, 平成 26 年 3 月(「提案書 vol.1」).
- [2] バイオマス廃棄物のメタン発酵(Vol.2) プロセスの合理化をめざして-, LCS 提案書, LCS, 平成 27 年 3 月(「提案書 vol.2」).
- [3] Batstone, Damien J., et al. Anaerobic digestion model no. 1 (ADM1). IWA publishing, 2002.
- [4] Ramsay, Ian R., and Pratap C. Pullammanappallil. "Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: derivation of stoichiometry." Biodegradation 12.4 (2001): 247-256.
- [5] Batstone, Damien J., (private communication).
- [6] メタン発酵. 技報堂出版, 2009.
- [7] 藤田剛. "汚泥の有効利用と消化ガス発電の現状(特集 地球温暖化防止対策に向けた取り組み)." 下水道協会誌 = Journal of Japan Sewage Works Association 51.622 (2014): 11-15.
- [8] 李玉友, and 野池達也. "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 10.12 (1987): 729-740.
- [9] Pavlostathis, S. G., and E. Giraldo Gomez. "Kinetics of anaerobic treatment: a critical review." Critical Reviews in Environmental Science and Technology 21.5-6 (1991): 411-490.
- [10] 李玉友, et al. "生ごみの高温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 (1998): 29-39.
- [11] 藤島繁樹, et al. "脱水汚泥の嫌気性消化に及ぼす固形物濃度の影響."土木学会論文集 622 (1999): 73-80.
- [12] 海老澤雅美. "汚泥からの有機酸回収と活用技術に関する共同研究". 東京都下水道局技術調 査年報(2005): 3-(2)-2.
- [13] Teepyobon, Sangsan, 李玉友, and 野池達也. "濃縮余剰活性汚泥の中温嫌気性消化特性."環境技術 35.9 (2006): 668-675.
- [14] Nielfa, A., et al. "Co-digestion of municipal sewage sludge and solid waste: Modelling of carbohydrate, lipid and protein content influence." Waste Management & Research 33.3 (2015): 241-249.
- [15] 奥野芳男, et al. "生ごみと汚泥の高濃度混合メタン発酵に及ぼす汚泥比率と発酵温度の影響." 土木学会論文集 734 (2003): 75-84.
- [16] Duan, Nina, et al. "High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: feasibility study." Bioresource Technology 104 (2012): 150-156.
- [17]「低炭素技術設計・評価プラットフォーム」の構築, LCS 提案書, LCS, 平成 26 年 3 月.
- [18]「低炭素技術設計・評価プラットフォーム」の構築(Vol.2), LCS 提案書, LCS, 平成 27 年 3 月.
- [19] プロセス機器選定と製造コスト、環境負荷算出のための基礎データベース作成-製造機器・ 材料・コスト情報の構造化-,LCS 提案書,LCS,平成 27 年 3 月.

低炭素社会の実現に向けた 技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

バイオマス廃棄物のメタン発酵(Vol.3)

-反応解析によるプロセス合理化の検討-

平成 28 年 3 月

Methane Production from Biomass Wastes by Anaerobic Fermentation (vol.3):

Process Design Rationalization based on Chemical Reaction Analysis

Strategy for Technology Development, Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action

toward Low Carbon Societies,

Center for Low Carbon Society Strategy,

Japan Science and Technology Agency,

2016.3

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

 ●提案内容について・・・低炭素社会戦略センター研究員 加藤 大輔(Daisuke KATO) 上席研究員 三森 輝夫(Teruo MITSUMORI) 上席研究員 岩崎 博(Hiroshi IWASAKI)
 ●低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4 階

TEL:03-6272-9270 FAX:03-6272-9273 E-mail:lcs@jst.go.jp

https://www.jst.go.jp/lcs/

© 2016 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。 引用を行う際は、必ず出典を記述願います。