

**In-situ バイオメタネーションおよびポリ乳酸加水分解物添加
による下水処理場消化槽におけるメタン増量に関する研究**

秋元 真也

目 次

第1章	序論	1
1.1	研究の社会的背景	1
1.1.1	日本のカーボンニュートラル実現に向けた動き	1
1.1.2	下水道分野のカーボンニュートラル化に向けた動き	2
1.1.3	プラスチック分野の資源循環に向けた動き	3
1.2	研究の学術的背景および本研究の位置付け	5
1.2.1	バイオメタネーション	5
(1)	In-situ バイオメタネーション	5
(2)	Ex-situ バイオメタネーション	6
(3)	ハイブリッドバイオメタネーション	7
(4)	バイオメタネーションに関する本研究の位置付け	7
1.2.2	混合消化	8
(1)	生ごみとの混合消化	8
(2)	家畜ふん尿との混合消化	8
(3)	農業残渣との混合消化	9
(4)	バイオマスプラスチックとの混合消化	9
(5)	混合消化と in-situ バイオメタネーションの組み合わせ	10
(6)	混合消化に関する本研究の位置付け	11
1.2.3	経済性および環境性評価に関する本研究の位置付け	12
1.3	研究の目的および構成	13
第2章	消化槽への水素注入による in-situ バイオメタネーション	15
2.1	概説	15
2.2	実験方法	16
2.2.1	実験室規模実験によるバイオガス中水素濃度の確認	16
(1)	基質と種汚泥	16
(2)	実験装置のセットアップ	16
2.2.2	パイロット規模実験による運転安定性および水素転換効率の評価	18
(1)	基質と種汚泥	18
(2)	連続式バイオメタネーション実験のセットアップ	18
(3)	バイオメタネーションにおけるガス再循環方法の影響	20
2.2.3	分析手法	22
2.2.4	菌叢分析	23
2.3	実験結果および考察	23
2.3.1	実験室規模実験によるバイオガス中水素濃度の確認	23
2.3.2	パイロット規模実験による運転安定性および水素転換効率の評価	26
2.3.3	ガス再循環方法のバイオメタネーション効率への影響	31
2.3.4	菌叢分析	32

2.4	結語	35
第3章	各種プラスチック加水分解物のメタン発酵適性および下水汚泥と廃棄ポリ乳酸加水分解物の混合消化	37
3.1	概説	37
3.2	実験方法	38
3.2.1	各種プラスチックの加水分解性評価（実験1）	38
3.2.2	各種プラスチックモノマーのバイオガス発生量評価（実験2）	38
3.2.3	各種バイオプラスチック加水分解物のバイオガス発生量評価（実験3）	39
3.2.4	下水汚泥とポリ乳酸加水分解物の半連続式の混合消化実験（実験4）	40
(1)	ポリ乳酸加水分解物の調製	40
(2)	半連続式混合消化実験	41
3.2.5	分析手法	41
3.2.6	各物質からの理論的なバイオガス中メタン濃度の算出	42
3.3	実験結果および考察	42
3.3.1	各種プラスチックの加水分解性（実験1）	42
3.3.2	各種プラスチックモノマーのバイオガス発生量評価（実験2）	44
3.3.3	各種バイオプラスチック加水分解物のバイオガス発生量評価（実験3）	45
3.3.4	下水汚泥とポリ乳酸加水分解物の半連続式の混合消化実験（実験4）	48
3.4	結語	51
第4章	下水汚泥と廃棄ポリ乳酸加水分解物の混合消化における in-situ バイオメタネーション	52
4.1	概説	52
4.2	実験方法	52
4.2.1	パイロット規模実験による運転安定性および水素転換効率の評価	52
(1)	基質と種汚泥	52
(2)	連続式 in-situ バイオメタネーション実験のセットアップ	53
4.2.2	実験室規模実験による水素の気液間移動効率を高めた条件下での水素転換効率の評価	54
(1)	基質と種汚泥	55
(2)	半連続式 in-situ バイオメタネーション実験のセットアップ	55
4.2.3	実験室規模実験による1日1回および1日8回の基質供給でのバイオガス発生量推移の比較	57
4.2.4	分析手法	58
4.2.5	菌叢分析	59
4.3	実験結果および考察	60
4.3.1	パイロット規模実験による運転安定性および水素転換効率の評価	60
4.3.2	実験室規模実験	62
(1)	パイロット規模実験および実験室規模実験における水素転換効率の比較	62
(2)	基質供給が1日1回および1日8分割の場合の消化汚泥 pH の比較	63
(3)	混合汚泥および乳酸の一次反応速度定数の比較	65

4.3.3	菌叢分析	65
(1)	パイロット規模実験	65
(2)	実験室規模実験	66
4.4	結語	68
第5章	経済性および環境性の評価	70
5.1	概説	70
5.2	評価手法	70
5.2.1	モデル概要	70
5.2.2	経済性評価の方法	72
(1)	バイオメタネーションおよび水素製造・貯蔵に関するパラメータ	73
(2)	水素注入設備に関するパラメータ	75
(3)	バイオ天然ガス化設備、ガスホルダ、および都市ガス化設備に関するパラメータ	76
(4)	廃棄ポリ乳酸加水分解物投入量に関するパラメータ	77
(5)	廃棄 PLA 回収に関するパラメータ	77
(6)	PLA 加水分解設備に関するパラメータ	78
5.2.3	環境性評価の方法	80
5.3	評価結果	82
5.3.1	投入エネルギーおよび排出エネルギー	82
5.3.2	経済性評価	84
(1)	都市ガス原価およびその内訳	84
(2)	水電解装置用電力コストおよび水電解装置稼働率の感度分析	86
(3)	廃棄 PLA 処理収入の感度分析	88
5.3.3	環境性評価	89
5.4	結語	91
第6章	結論	92
6.1	本論文の成果	92
6.2	今後の展望	95
6.2.1	In-situ バイオメタネーション	95
6.2.2	下水汚泥と廃棄ポリ乳酸加水分解物の混合消化	95
謝辞	97	
参考文献	98	

第1章 序論

1.1 研究の社会的背景

1.1.1 日本のカーボンニュートラル実現に向けた動き

日本は、2020年10月に2050年カーボンニュートラルを目指すことを宣言した。この目標の達成に向けて、経済産業省が中心となり、「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定された[1]。成長が期待される14の重要分野(図1-1)について、実行計画が策定され、国として高い目標を掲げ、具体的な見通しが示された。

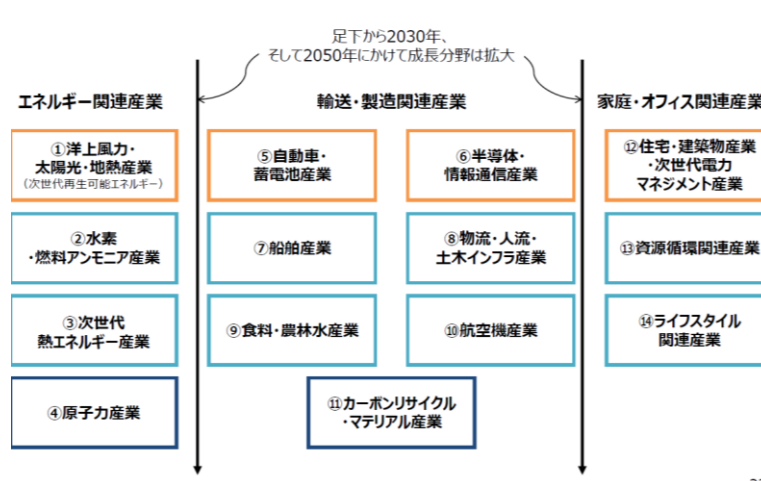


図 1-1 成長が期待される 14 分野[1]

同グリーン成長戦略には電力部門と非電力部門（燃料・熱利用）に分けてカーボンニュートラル化の方針が言及されている。電力部門については、再生可能エネルギーの導入や原子力の活用等より脱炭素化を進めるとされている。非電力部門に関しては、脱炭素化された電力による電化に加え、水素やメタネーション、バイオマス、合成燃料等を通じた脱炭素化を進めることが必要とされている[2]。

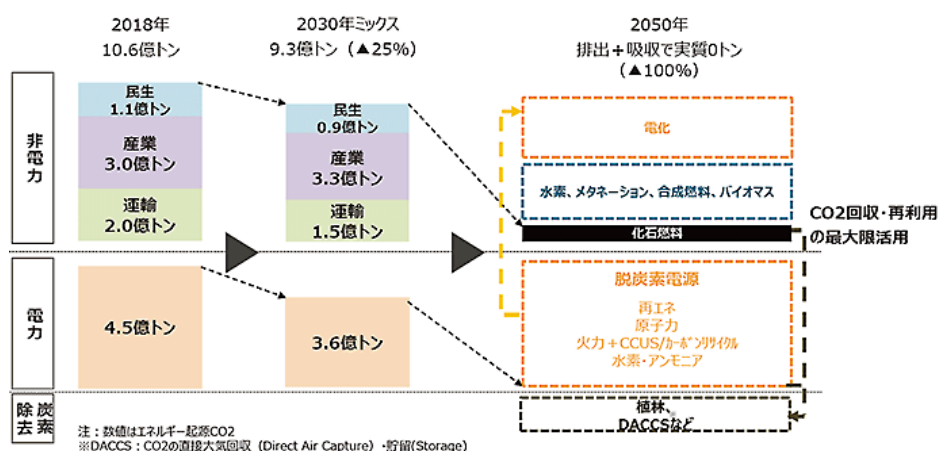


図 1-2 2050 年カーボンニュートラルへの転換イメージ[2]

1.1.2 下水道分野のカーボンニュートラル化に向けた動き

下水道では年間で約 147 億 m^3 の下水を処理しており、その過程で多くのエネルギーを使用している。全国の下水处理施設で消費される電力は約 75 億 kWh で、日本の温室効果ガスの約 0.5%(約 596 万 t-CO_2)を排出している[3]。一方で、下水処理の過程で発生する下水汚泥は燃料や肥料として高いポテンシャルを有することが知られており、バイオガスや固形燃料としてエネルギー利用が可能で、また、リンを含む肥料を製造し、農業等において有効活用することもできる。

下水処理場で発生するバイオガスについてカーボンニュートラルに向けた有効利用方法として、バイオガス発電が全国に広く普及している。下水道統計（令和 3 年度版）[4]によると、全国 146 か所の下水处理場で、合計 363,606,035 kWh /年の電力が発電されている。電力の CO_2 排出係数を 0.42 $\text{kg-CO}_2/\text{kWh}$ [5]とすると、バイオガス発電によって約 15 万 3 千 t-CO_2 /年（下水道分野で発生している CO_2 排出量の約 3%）が削減されている。バイオガスの他の有効利用方法として、都市ガス利用が挙げられる。兵庫県神戸市の東灘処理場において、消化槽で発生するバイオガスを高圧水吸収法により精製してメタン濃度を 97%以上に濃縮し、微量な酸素や CO_2 を除去した上で、液化石油ガス（LPG）の添加による熱量調整、および付臭剤（ジメチルサルファイドおよびターシャリーブチルメルカプタンの混合剤）の添加による付臭を行った後、大阪ガスの中圧導管に注入された[6]。同事業は 2010 年 10 月から 2022 年 3 月まで実施された[7]。現状、メタン発酵バイオガスで発電した電力は FIT 制度により 35 円/ kWh （2025 年度単価）[8]で売却することができ、都市ガス導管への注入よりも経済的メリットが大きいことから、現状はバイオガス発電が広く普及している。一方で、1.1.1 で述べた通り、非電力部門のカーボンニュートラル化に際しては、電化に加えて、メタネーションやバイオマスを通じた脱炭素化にも触れられていることから、バイオガスの非電力部門への貢献を見据えて、バイオガスの都市ガス導管への注入等の技術開発を進めることは重要と考えられる。

バイオガスの都市ガス導管への注入に向けた技術として、バイオメタネーション技術の研究開発がおこなわれている。バイオメタネーションは、バイオガスに含まれる CO_2 、および再生可能電力を用いた水電解で製造した水素から、生物反応を介してメタンを生成する技術である。風力や太陽光で得られる再生可能電力は季節で変動する。余剰に発生した再生可能電力は貯蔵が困難だが、水素ないしメタンに変換することで貯蔵が比較的容易となる[9]。このような技術は power-to-gas (P2G)技術と呼ばれ、バイオメタネーションも P2G 技術の一つである。日本の下水処理場を導入対象にしたバイオメタネーションの技術開発として、大阪ガス(株)ら[10]やカナデビア(株)ら[11]、京都大学ら[11]がそれぞれ国土交通省の助成を活用して進めている。バイオガスを都市ガスとして利用するための既存技術として、バイオガス中の CO_2 を除去する精製技術が確立されている。一方、バイオメタネーションは、バイオガス中に含まれる CO_2 をメタンへと変換し、エネルギーとして有効利用する技術である。このため、 CO_2 を単に除去する精製技術と比較して、環境性に優れると考えられる。

汚泥の固形燃料化技術について、「カーボンニュートラルの実現に貢献するための下水道技術の技術開発等に関するエネルギー分科会報告書」[12]によると、固形燃料化施設は全国に 20 か所あり、年間で発生する全国の下水汚泥量の約 5%が固形燃料化され有効活用されている。固形燃料化技術は、汚泥炭化技術と汚泥乾燥技術に大別される[13]。汚泥炭化技術は、無酸素状態で下水汚泥を加熱することにより、汚泥中に含まれる 分解ガス（乾留ガス：生成ガスやタール、水分等）を放出させ、汚泥を熱分解させて 燃料化汚泥を製造する技術である。汚泥乾燥技術は、造粒乾燥、油温減圧式乾燥、改質乾燥、表面固化乾燥等がある。固形燃料化技術の事例として、愛媛県松山市の西部浄化センターにおいて、平成 24 年度下水道革新的技術実証事業として JFE エンジニアリング株式会社が汚泥乾燥技術の一つの表面固化乾燥による下水汚泥の燃料化の実証を行った[14]。また、同浄化センターでは令和 7 年度 10 月より固形燃料化事業の運営を開始予定である[15]。

以上のように、下水道分野の脱炭素化に向けた下水汚泥のエネルギー利用としては主にバイオガスと汚泥の固形燃料化が特に注目されている。下水汚泥の有機分のうち、現在バイオガスや固形燃料化等でエネルギー利用されている割合が下水汚泥エネルギー化率として国土交通省によって設定されており、2022 年度時点では、約 26%（バイオガス 17%、固形燃料化等 9%）となっており[16]、今後、下水汚泥を活用した創エネルギーの更なる取り組みが必要である。

1.1.3 プラスチック分野の資源循環に向けた動き

プラスチックは、ペットボトルや医療機器、自動車部品、家電など様々なものに使用されており、人々の生活に欠かせない素材である。通常使用されているプラスチックのほとんどは石油由来かつ非生分解性のプラスチックである。これらのプラスチックが不適切に処分され、或いは廃棄されると、プラスチックは徐々にマイクロプラスチックに分解され、海洋汚染の原因となるだけでなく、陸上の生態系にも悪影響を及ぼすことが近年指摘されている[17], [18]。また、石油由来プラスチックへの依存は化石資源の枯渇への影響も懸念される。

2019 年 6 月に開催された G20 大阪サミットにおいて、G20 首脳が「2050 年までに海洋プラスチックごみによる追加的な汚染をゼロにまで削減することを目指す」ことを共通のグローバルなビジョン（G20 大阪ブルー・オーシャン・ビジョン）として共有した[19]。また、日本はアメリカに次いで、一人当たりのプラスチック廃棄物量が 2 番目に多い国とされている[20]。海洋汚染問題や化石資源の枯渇への懸念を背景に、日本では 2019 年に「プラスチック資源循環戦略」が策定された。同戦略においては、3R+Renewable を基本原則とし、リデュースについては 2030 年までにワンウェイプラスチックを累積 25%排出抑制すること、リユース・リサイクルについては、2030 年までに容器包装の 6 割をリユース・リサイクルすること、2035 年までに使用済プラスチックを 100%リユース・リサイクル等により有効利用すること、がそれぞれ示されている。加えて、バイオプラスチック導入ロードマップ[21]によると、2030 年までにバイオマスプラスチックを約 200 万トン導入する目標

が掲げられている。なお、バイオプラスチックは、植物などの再生可能な有機資源を原料とするバイオマスプラスチック、および微生物等の働きで最終的に二酸化炭素と水にまで分解する生分解性プラスチックの総称である。石油由来プラスチックからバイオマスプラスチックに代替が進んだ場合、化石資源の使用量の抑制に繋がるため、カーボンニュートラルにも貢献する。

バイオマスプラスチックは、生分解性と非分解性に大別される。バイオマス由来の生分解性プラスチックとしては、ポリ乳酸 (PLA)、ポリヒドロキシアルカン酸 (PHA)、バイオポリブチレンサクシネート (バイオ PBS)、バイオポリブチレンアジペートテレフタレート (バイオ PBAT) 等が挙げられる。PLA、PHA、および PBS は 100%をバイオマス由来の原料で製造することができる。バイオ PBAT は、1,4 ブタンジオール、アジピン酸、テレフタル酸の共重合体であるが、このうち 1,4 ブタンジオールのみバイオ由来原料を用いることができる[22]。物性について、生分解性を有する反面、従来の石油由来プラスチック対比で耐久性が劣る場合が多く、用途範囲が限定的である。

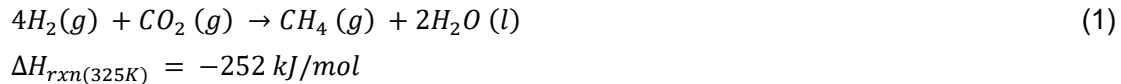
非生分解性バイオマスプラスチックは、バイオポリエチレン、バイオポリプロピレン、バイオポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。これらは原料の一部またはすべてにバイオマスを利用しているが、石油由来の同じ化学構造のプラスチックと同様の機能を有する[22]。一方で、生分解性が無いため、不適切に廃棄された場合は石油由来プラスチックと同様に海洋汚染等の原因となる可能性がある。

バイオマスプラスチックの国内出荷量は約 72,000 t (2018 年) [21]で、プラスチック全体の生産量 (951 万 t[23]) の 0.8%である。バイオマスプラスチックは従来の石油由来プラスチックに比べ製造コストが高いことが要因と考えられ、今後、バイオマスプラスチックの導入量増加に向けて、補助金等の対象とするなどの制度面の整備や、製造コストを低減するための技術開発等が期待される。また、バイオマスプラスチックのうち、非生分解性のものについては海洋汚染等を引き起こさないように適切に処理を行う必要があり、また、生分解性プラスチックについて、例えば PLA は海に放出されても 1 年間分解されないという報告もあることから[24]、生分解性プラスチックについても適切な処理を検討することは重要である。

1.2 研究の学術的背景および本研究の位置付け

1.2.1 バイオメタネーション

1.1.2 で述べた通り、バイオメタネーションは生物反応によって CO_2 、および水素をメタンに変換する P2G 技術である。文献[25]によるとバイオメタネーションの化学反応式は(1)となる。



バイオメタネーションは下水処理場の消化槽に適用できる。バイオメタネーションには 3 種類あり、本研究の対象である in-situ バイオメタネーション以外に、ex-situ バイオメタネーション、ハイブリッドバイオメタネーションに関する研究が報告されている[26]。

(1) In-situ バイオメタネーション

In-situ バイオメタネーションは水素を直接消化槽に注入することで実施する。同メタネーション技術の長所としては、嫌気性消化およびバイオメタネーションが同じ消化槽内で実施することから、設備費や運転費の削減が期待できる。また他の利点としては、敷地面積の制約のある下水処理場にも比較的適用が容易な点が挙げられる。しかしながら、メタネーション反応が進行すると、消化汚泥中の CO_2 が消費され pH が上昇することで、従来の嫌気性消化に悪影響を与えることが報告されている[26]。Luo ら[27]は、pH の閾値である 8.5 を超えるとメタン生成菌の活性が阻害されると報告している。さらに、Kwang ら[28]は、下水汚泥の高温消化において水素を注入することで、バイオガス中のメタン濃度が 65% から 91% に増加したことを報告した。しかしながら、消化汚泥の pH が 8.0 以上に上昇した場合、メタン生成率の低下が確認された。

また、消化汚泥中の水素分圧が高い程、注入した水素はホモ酢酸生成菌によって酢酸に変換しやすくなると報告されている[29]–[31]。このことは消化汚泥中の酢酸蓄積に繋がり、従来の嫌気性消化に悪影響を及ぼすと考えられる。よって、in-situ バイオメタネーションにおいては、水素分圧や消化汚泥の pH がそれぞれの閾値を超えないように運転条件の制御が必要である。Poggio ら[32]はオンラインで計測したプロセスパラメータのフィードバックに基づいて水素注入量を制御する in-situ バイオメタネーションの自動運転システムを報告した。

水素の気液間移動は In-situ バイオメタネーションプロセスの効率を左右する重要な因子である。Wahid ら[33]はリアクター内の強攪拌が水素からメタンへの転換を促進したことを報告した。さらに、Li ら[34]および Alfaro ら[35]は、それぞれ、下水汚泥の中温消化および食品廃棄物の中温消化の in-situ バイオメタネーションにおいてガス再循環システムを適用

した研究を行った。これらの成果によると、ガスの再循環流量が多い場合、バイオメタネーションの効率が高まったことが報告されている。さらに、1,200 m³ のフルスケールの高温消化槽において、Jensen ら[25]はガスの再循環量を増やすことで水素からメタンへの転換効率が高まったことを報告した。Ahmmed ら[36]はガスの再循環システムを備えたフルスケールの高温消化槽の流体解析を行い、気泡径が 2 mm 以下の場合により高い k_La が得られることを報告した。これらの研究では、再循環ガスは水素の注入配管を通して水素と混合され消化汚泥に注入されていた。

既往の研究では、中温消化に比べて高温消化の方がより高い水素転換効率 (η_H 、数値の定義は第 2 章の 2.2.1 参照) が得られるとされている[37]–[40]。Jiang ら[38]は、同じ水素注入速度において、高温および中温の in-situ バイオメタネーションにおける η_H が、それぞれ 77%と 51%であったと報告した。

(2) Ex-situ バイオメタネーション

Ex-situ バイオメタネーションは、水素と消化槽で発生したバイオガスとを、消化槽とは別のバイオリアクターに導入することで実施する。様々なタイプのリアクターがあり、攪拌型リアクター[27], [41]や、セラミックメンブレン式リアクター[42]、トリクルベッドリアクター[43]、泡沫型リアクター[44]が挙げられる。Ex-situ バイオメタネーションは消化槽の従来の嫌気性消化に悪影響を与えることなく運転することができ、より高いメタン濃度を得ることができる。しかしながら、既存の消化槽に加えて新しいリアクターが必要なため、in-situ バイオメタネーションと比べ、追加の設備費や運転費が必要になると考えられる。

Ex-situ バイオメタネーションの中で、トリクルベッドリアクターは 340 万 Nm³/年規模の商用規模のプラントが稼働しており[45]、技術的に他の方式より実用化が進んでいると考えられる。

トリクルベッドリアクターに関する既往の研究は数多くなされている。Porte ら[46]は、リアクター内のバイオガスの流向が水素転換効率に与える影響を調査し、リアクターの下からバイオガスを導入し上向きの流向とする場合でも、リアクターの上からバイオガスを導入し下向きの流行とする場合でも同等の水素転換効率を得られることを報告した。Jensen ら[47]はトリクルベッドリアクターの担体素材に関する研究において、異なる 6 種類の単体材料について、空気-水条件での非生物学的な気液間移動効率の比較を行い、気液間移動効率は材料の種類に大きく影響を受け、単体の表面積の差だけでは比較できないことを報告した。Ghofrani-Isfahani ら[43]は、単体として、複数の円盤型ポリウレタンフォームを用い、9 層積み重ねた場合と 12 層積み重ねた場合の水素転換効率の差を検証し、より層数の多い 12 層の方が高い水素転換効率 (9 層が 95~99%に対し、12 層は 99%以上) が得られることを報告した。

トリクルベッドリアクターを用いたバイオメタネーションでは 95%以上のメタン濃度が得られることが報告されている[43], [46]。一方で、メタネーション進行により in-situ バイオメタネーションと同様にリアクター内に供給・循環されている消化汚泥の pH は上昇す

る。pH が 9.0 付近でも安定的に運転が可能であったとの報告[48]がある一方で、HCl を添加して pH の上昇を抑えながら運転を行った研究[46]も存在し、**ex-situ** バイオメタネーションに関しても、消化汚泥の pH 管理は重要である可能性がある。

(3) ハイブリッドバイオメタネーション

ハイブリッドバイオメタネーションについて、**in-situ** バイオメタネーションでバイオガス中の CO_2 の一部をメタネーションしたのちに、後段で **ex-situ** バイオメタネーションでさらにメタン濃度を高める方法[49]や、**in-situ** バイオメタネーションを行っている消化槽に、追加で外部から CO_2 を注入し **ex-situ** バイオメタネーションも行う方法[50]が報告されている。

(4) バイオメタネーションに関する本研究の位置付け

バイオメタネーションは、生物反応によって CO_2 、および水素をメタンに変換する技術である。バイオメタネーションは大きく分けて、**in-situ** 型、**ex-situ** 型、**in-situ** 型と **ex-situ** 型のハイブリッド、の 3 種類がある。その中で、**in-situ** 型については消化槽に水素を注入することでメタネーションを行うことができ、他の 2 つの型よりも設備費や運転費が抑えられる点が魅力的である。本研究では **in-situ** 型のバイオメタネーションに着目した。

下水処理場の消化槽で **in-situ** バイオメタネーションの実用化を検討する場合、下水処理場で実際に発生する性状変動のある下水汚泥を基質として用いて長期間（少なくとも 1HRT 以上）の実験を行い、運転条件の最適化を行うことが望ましいが、パイロット規模でのこのような条件での研究は見られない（表 1-1）。なお、下水汚泥ではなく家畜ふん尿を基質とした研究の場合、Jensen ら[25]は $1,200 \text{ m}^3$ のフルスケール消化槽、Lebranchu ら[51]は 100 L のパイロット消化槽を用いて、基質の性状変動も含めた評価を行っているが、Jensen ら[25]および Lebranchu ら[51]の運転期間はそれぞれ 2 時間および 20 日間（HRT28 日）でありいずれも 1HRT 以上の運転性は未確認である。また、**in-situ** バイオメタネーションの実用化にあたっては、水素の気液間移動の促進が重要であり、促進方法の一つとしてヘッドスペースのバイオガスの再循環に関する研究がなされている[25], [34], [35]。また、中温消化と高温消化を比較した場合、高温消化の方がより高い η_H が得られるとされており[37]–[40]、バイオガス再循環と高温消化を組み合わせることでより高いバイオメタネーション効率が得られると考えられるが、そのような組み合わせでの研究は Jensen ら[25]の研究 1 つに限られている上に、運転期間が 2 時間と短く、更なる長期間の評価が必要となっている。更に、バイオガスの再循環を適用した **in-situ** バイオメタネーションの殆どは、水素注入とバイオガスの再循環を同じ配管を通して行われており[25], [34], [35]、水素注入とバイオガスの再循環を別々の配管を通して行った研究は見られない。バイオガスの再循環の実用化を検討するにあたっては、これらの比較を行い、最適なバイオガス循環方法に関する知見を得ることは重要である。

表 1-1 In-situ バイオメタネーションのパイロットおよび実規模の研究一覧

基質	リアクター規模	有機物負荷	HRT	消化温度	運転期間	引用
畜ふん	1,200 m ³	0.7-7.4 gVS/L _R /日	14 日	52℃	2 時間	[25]
畜ふん	100 L	記載なし	28 日	40℃	20 日	[51]
下水汚泥	2 m ³	1.0-1.1 gVS/L _R /日	20 日	55℃	30 日	本研究

本研究の第 2 章では、下水処理場内に設置した有効体積 2 m³ のパイロット消化槽で、日々性状が変動する下水汚泥を高温消化している状態に対し、水素を注入し、且つバイオガスの再循環を行い水素の気液間移動を促進した状態で in-situ バイオメタネーションを行った場合のメタネーション効率や運転安定性を評価することを目的とした。条件安定時の運転期間は 1.6 HRT (HRT20 日に対し 32 日間運転) である。さらに、パイロット消化槽において異なるガス再循環方法が水素転換効率に与える影響も評価した。

1.2.2 混合消化

下水汚泥と他の有機物の混合消化は、下水処理場の負荷余裕を活用する有効な方法であり[52]、様々な有機性廃棄物との混合消化に関する研究が行われている。本節では本研究の対象である PLA に加えて、廃棄物系バイオマスの中で嫌気性消化に関する研究が行なわれている[53]、生ごみ、家畜ふん尿、農業残渣と下水汚泥との混合消化について (1) ~ (4) で述べる。また、(5) では混合消化と in-situ バイオメタネーションの組み合わせに関する既往の研究について述べる。

(1) 生ごみとの混合消化

生ごみは高 C/N 比 (重量比 (g-C/g-N)、17-30) であり[54]、易分解性の有機物を含んでいる。一方で下水汚泥の C/N 比 (6-9) は比較的低く[55]、有機物濃度も低い。嫌気性消化において望ましい C/N 比は 15~45 とされており[56]、下水汚泥に加えて生ごみを混合消化することで、C/N 比を適正な値に維持することで運転安定性を向上させるとともに、バイオガスを増量できる点で好ましい組み合わせであるとされている。ただし、生ごみを過剰に添加した場合は有機酸が蓄積し、消化汚泥の pH が低下し、嫌気性消化を阻害する可能性があるため、添加量には注意を払う必要がある[55]。なお、下水汚泥に加えて生ごみを添加する場合は、消化汚泥量の増加が予想され、後段の脱水や焼却等に必要なエネルギーを増加させる可能性がある点も考慮する必要がある。

(2) 家畜ふん尿との混合消化

家畜ふん尿は多量の有機物や窒素・カリウム・リン等の栄養を含み、C/N 比は 6-9 とされている[55]。高いアンモニア含有量と比較的低い C/N 比のため、下水汚泥と家畜ふん尿を混合消化しても、望ましい C/N 比とされる 15~45 の範囲となる可能性は低く、運転安定性の

向上は期待できないと報告されている[57]。ただし、下水汚泥は VS 当たりのバイオガス発生率が比較的低い一方で、家畜ふん尿は比較的易分解性の有機分が多いため、バイオガス発生量の増加に寄与できる可能性がある。

(3) 農業残渣との混合消化

農業残渣はリグノセルロース系バイオマスであり、セルロース (25.5%~52.3%)、ヘミセルロース (19~49%)、リグニン (5~25%) が主成分である[57], [58]。セルロース、およびヘミセルロースは単体では比較的容易に嫌気性消化が可能だが、難分解性のリグニンと複合体を形成しているため、前処理なしでは嫌気性消化による分解が進みにくい。リグノセルロースは前処理によってバイオガス発生量が増加すると報告されている[59], [60]。農業残渣の主成分である炭水化物の C/N 比 (60-90) は高く[55]、窒素分は低いため、下水汚泥との混合消化により、C/N 比の改善やバイオガス発生量の増加、アンモニア阻害の低減が期待される[60]。生ごみとの混合消化と同様、過剰に農業残渣を添加した場合は有機酸が蓄積し、消化汚泥の pH が低下し、嫌気性消化を阻害する可能性があるため、添加量には注意を払う必要がある。

(4) バイオマスプラスチックとの混合消化

バイオマスプラスチックは、石油由来プラスチックに起因するマイクロプラスチック問題や、石油資源の枯渇問題の解決に貢献し得る[18]。特に、バイオ由来の PLA、ポリヒドロキシアルカノエート (PHA)、およびポリブチレンサクシネート (PBS) などの生分解性バイオマスプラスチックは使用された後に混合消化の基質として用いることができる[61]。PLA、PHA、PBS 等の生分解性バイオマスプラスチックは炭素原子、水素原子、酸素原子からなり、窒素原子を含まないため、C/N 比が 6~9 と比較的低い下水汚泥と混合消化することで、嫌気性消化において望ましい C/N 比とされる 15~45[56]に改善できる可能性があり、運転安定性を向上させるとともに、バイオガスを増量できる点で好ましい組み合わせであるとされている[61]。

生分解性プラスチックの中で、PLA は 25%の市場規模を有するとされる主要なプラスチックである[62]。1.1.3 で述べた通り、PLA は海に放出されても 1 年間分解されないという報告もあることから[24]、PLA についても適切な処理を検討することは重要である。廃棄 PLA の有効な処理方法の一つとして、嫌気性消化に関する研究が広く行われている。

PLA の前処理なしでの嫌気性消化の研究において、中温消化での PLA 分解率は比較的低いことが報告されている。Yagi ら[63]は 277 日間の中温消化で分解率が 49%であったこと、Zhang ら[64]は 147 日間の中温消化で 57.5%であったことをそれぞれ報告した。一方で高温消化は中温消化と比べて分解率が高いことが知られている[65]。例えば 60 日間の高温消化で分解率 90%[66]、40 日の高温消化で 60%[67]、がそれぞれ確認されている。

PLA を十分に嫌気性消化で分解するためには前処理が必要である。Shrestha ら[68]および Cazaudehore ら[69]は機械的処理によって PLA を微細化することが嫌気性消化での分解

率向上に寄与することを報告した。Jin ら[70]はペレットや粉末など粒子径の異なる PLA の嫌気性消化の分解率を 120 日間のバッチ実験で調査し、より小さい粒子径の方がメタン発生量が多いことを確認した。PLA からより多くのバイオガスを得るという観点では機械的処理よりも熱化学的処理の方が有効であるとされている[69], [71]–[75]。PLA に前処理として加水分解処理を行うことで分子間の結合が切断され乳酸を得ることができる。一般的に乳酸は、嫌気性消化の基質として非常に適した物質とされている[76], [77]。Hobbs ら[73]は水酸化ナトリウム処理で 99%の PLA が加水分解されることを確認し、70 日間のバイオガス発生実験において、未処理の PLA に対してバイオガス発生量が 35%高くなったことを報告した。Cazaudehore ら[69]は水、リン酸水溶液、水酸化カルシウム水溶液を溶媒としてそれぞれ用いた場合の比較を行い、水酸化カルシウム水溶液を用いた場合、68%の PLA が加水分解され、この加水分解物（以後、PLAh、PLA hydrolysate の略）を用いた 30 日のバイオガス発生実験において、PLAh の分解率が 68%であったことを報告した。Mu ら[71]は 240°C 10 分の水によるオートクレーブ処理によって得られた PLaH を基質として用いた場合に得られたメタン量が 346 L/kgCOD-add（COD：化学的酸素要求量）であることを報告した。なお、これらすべての研究は、得られた PLaH の COD 濃度は 150 g/L 以下であった。

PLA を実際の消化槽で混合消化する場合、HRT が実用的な範囲内となることが重要である。Bartori ら[78]によると都市固形廃棄物の有機分の嫌気性消化（高温及び中温）の HRT は一般的に 15～30 日であるとされている。また、下水汚泥の日本の下水処理場における高温嫌気性消化の場合、HRT は 12～37 日に範囲にある[4]。Itävaara ら[67]の報告では HRT 40 日で前処理なしの PLA 分解率は 60%以下であり、実際のバイオガスプラントで混合消化が行なわれた場合は、発酵残渣の増加が懸念される。また、前処理ありの既往の研究では PLaH の COD 濃度は 150 g/L 以下であり、例えば、PLaH の有機物負荷(OLR)を 2.4 gCOD/L_R/d（日本の嫌気性消化での下水汚泥の OLR の約 40～130%の負荷[79]）として、HRT 20 日で下水汚泥を高温消化している消化槽で混合消化を行うとすると、PLaH が低濃度であるため HRT が減少する。日本の高温消化の一般的な滞留時間は 12～37 日であり、もしこの範囲を外れてしまうと消化槽の運転に影響を及ぼす可能性がある。よって、PLA の混合消化において実用的な HRT を維持するためには、PLA の前処理、および PLaH の COD 濃度が重要である。

(5) 混合消化と in-situ バイオメタネーションの組み合わせ

混合消化と in-situ バイオメタンの組み合わせに関する報告が複数存在する。Luo ら[80]は、畜糞とチーズホエーの混合消化と in-situ バイオメタネーションの組み合わせにおいて、リアクターに水素注入した場合でも pH が 8.0 未満に保たれメタン発酵の阻害が発生しなかったのに対し、畜糞のみの消化で水素を注入した場合は pH が 8.0 を超えたことを報告した。Palù ら[81]は、畜糞とチーズホエーの混合消化と in-situ バイオメタネーションにおいて、中温消化および高温消化それぞれのリアクターに水素資化性メタン生成菌添加するバイオオーグメンテーションを検証し、中温消化では安定した運転が確認されたと報告し

た。

(6) 混合消化に関する本研究の位置付け

下水汚泥と他の有機物の混合消化は、下水処理場の負荷余裕を活用する有効な手段である[52]。下水汚泥の C/N 比は 6～9 とされており[55]、嫌気性消化において望ましいとされる C/N 比 (15～45[56]) に改善する観点で、下水汚泥との混合消化に適する基質として生ごみ、農業残渣、バイオマスプラスチックが挙げられる。本研究では、これら 3 種類の基質の中で、石油由来プラスチックに起因するマイクロプラスチック問題および地球温暖化に対して有効な解決策と考えられるバイオマスプラスチックに着目した。

バイオマスプラスチックの中で PLA、PHA および PBS 等の生分解性バイオマスプラスチックの嫌気性消化に関する報告が複数なされており[61]、特に生分解性プラスチックの中で 25%の市場規模を有するとされる[62]PLA に関しては数多くの研究がなされている。PLA を十分に嫌気性消化で分解するためには前処理が重要であるとされており、熱化学的処理による加水分解が有効であるとされている[69], [71]–[75]。ただし、表 1-2 に示すように既往の研究において嫌気性消化の実験に用いられた PLAh の COD 濃度はいずれも 150 g/L 以下であった。仮に、C/N 比を望ましい範囲である 15～45 に改善し得る負荷量の一例として、PLAh の OLR を 2.4 gCOD/L_R/d (日本の嫌気性消化での下水汚泥の OLR の約 40～130%の負荷[79]) と想定し、HRT20 日で下水汚泥を高温消化している消化槽で混合消化を行うとすると、PLAh が低濃度 (150 g/L 以下) であるため HRT が減少すると考えられる。

表 1-2 混合汚泥、および 2.4 gCOD/L_R/d の PLAh を混合消化した場合の HRT の計算値

PLAh の濃度	HRT の計算値 (日)	引用
52.6 gCOD/L	10.4	[73]
50 gTS/L (66.5 gCOD/L)	11.6	[69]
25 gTS/L (33.3 gCOD/L)	9.6	[72]
111 gTS/L (147.8 gCOD/L)	16.1	[71]
1,160 gCOD/L	19.3	本研究

下水汚泥と PLAh の混合消化の実用化を検討するにあたっては、実用的な HRT を維持するのに十分高い COD 濃度の PLAh を用いて評価を行うことが必要であるが、そのような研究は見られない。また、PLA 以外のプラスチックの加水分解の適用性、およびバイオガスへの変換可能性を網羅的に評価した研究も確認されていない。

本研究の第 3 章では、各種プラスチックの加水分解性、およびバイオガスへの変換適性を網羅的に比較評価するとともに、比較評価で良好な結果が得られた PLAh と下水汚泥の混合消化を半連続式で実施し、運転安定性を評価した。なお、表 1-2 に示すように本研究で使用した PLAh の COD 濃度は 1,160 gCOD/L (約 90%の乳酸水溶液相当) であり、添加

される水が少量であることから、下水汚泥との混合消化を実施した場合でも実用的な HRT を維持するのに十分な濃度である。

下水処理場の消化槽から得られるメタンを更に増量する手段として、in-situ バイオメタネーションと混合消化の同時実施が挙げられる。In-situ バイオメタネーションと混合消化を組み合わせた既往研究は数件存在するが[80], [81]、いずれも畜ふんとチーズホエーの混合消化を対象としており、下水汚泥と PLAh の混合消化を対象とした in-situ バイオメタネーションに関する研究は見られない。また、下水汚泥と PLAh の混合消化に in-situ バイオメタネーションを組み合わせた場合、メタネーションに起因する CO₂ 消費に伴う消化汚泥の pH 上昇が、PLAh（主成分は乳酸）の添加による pH 低下によって相殺されることで、より多くの水素を受け入れられる可能性があるが、このような相殺効果に関する研究も確認されていない。

本研究の第 4 章では、下水汚泥と PLAh（第 4 章同様に高 COD 濃度のものを使用）の混合消化に in-situ バイオメタネーションを組み合わせた場合の運転性を評価することを目的とした。メタネーションによる消化汚泥 pH の上昇と PLAh の添加による pH 低下の相殺による水素受容能力の増大に関する検証については、水素添加量を最大で 4,320 mL/L_R/d（既往研究[35]の 5 倍）として評価を行った。

1. 2. 3 経済性および環境性評価に関する本研究の位置付け

In-situ バイオメタネーション、および PLAh の混合消化の実用化にあたっては、これら技術を導入する場合の経済性および環境性評価は重要である。Vinardell ら[82]は下水処理場に ex-situ バイオメタネーションを導入した場合のメタン単価、および CO₂ 削減効果を報告した。Michailos ら[83]も下水処理場を対象とした経済性および環境性評価を実施しており、ex-situ バイオメタネーション単独、および in-situ と ex-situ のハイブリッドバイオメタネーションを導入した場合のメタン単価を算出した。Sieborg ら[84]は都市廃棄物由来のバイオガス、Vo ら[85]はグラスサイレージおよび家畜ふん尿の混合消化により得られたバイオガスに対して ex-situ バイオメタネーションを実施した場合の経済性を評価した。また、Elhaus ら[86]はトウモロコシ、家畜ふん尿および都市性廃棄物由来のバイオガスを対象とした ex-situ バイオメタネーションの CO₂ 削減効果を報告した。このようにバイオメタネーションに関する経済性および環境性評価の既往研究は複数存在するが、下水処理場を対象として in-situ バイオメタネーションを導入した場合の評価を実施した研究は Michaios ら[83]のものに限られている。In-situ バイオメタネーションでは理論上、バイオメタネーションの反応熱 252 kJ/mol が直接消化槽内の消化汚泥の加温に寄与するが、Michailos ら[83]の報告ではこの反応熱は考慮されていない。

本研究の 5 章では、第 2 章～第 4 章のパイロット試験のデータをもとに、下水処理場に in-situ バイオメタネーション、および in-situ バイオメタネーションと PLAh の混合消化の組み合わせ、それぞれを導入した場合のメタン増量効果、経済性（得られる都市ガスの原価）、

および環境性(CO₂削減効果)の評価を行い、実用化に向けた知見を得ることを目的とした。なお、評価に際しては Michaios ら[83]の研究では考慮されていなかったバイオメタネーションの反応熱を考慮した。

1.3 研究の目的および構成

本研究では、下水処理場の消化槽から得られるメタンの増量に寄与する技術として、**in-situ** バイオメタネーション、下水汚泥と **PLAh** の混合消化、ならびにそれらを組み合わせた技術に着目した。第 1.2 節で述べた通り、これらの技術に関しては、いずれも運転安定性に関する研究が十分ではなく、メタン増量のポテンシャルは不明である。また、本技術を導入した場合の経済性・環境性に関する研究も確認されていない。そこで本研究では、①消化槽への水素注入による **in-situ** バイオメタネーション、②各種プラスチック加水分解物のメタン発酵適性および下水汚泥と廃棄 **PLAh** の混合消化、③下水汚泥と廃棄 **PLAh** の混合消化における **in-situ** バイオメタネーション、④上記技術を導入する場合の経済性・環境性、の 4 点について検討を行った。これにより①～③の技術の運転安定性に関する知見、メタン増量ポテンシャルに関する知見、および得られるメタンの経済性・環境性に関する知見を得ることを目的とした。

本論文は 6 章から構成される。以下に本論文の構成を示す。(図 1-3)

第 1 章では序論として本研究の社会的背景、学術的背景、目的、および構成を記述した。

第 2 章では、下水処理場内に設置したパイロット規模の消化槽を用い、性状変動のある下水汚泥を消化している状態で、消化槽に水素を注入する **in-situ** バイオメタネーションにおける、水素転換効率や運転安定性を検証する。更に、水素を効率的に転換するバイオガス循環方法についても検討を行う。

第 3 章では、下水処理場の消化槽の余力を活用することを想定し、下水汚泥と **PLAh** をはじめとするプラスチック加水分解物の混合消化に関する実験室規模検討を行う。具体的には、メタン発酵可能なプラスチックのスクリーニング、および実用的な水理学的滞留時間(HRT)を維持できる高濃度の **PLAh** を混合消化の基質とした半連続式メタン発酵実験での運転性や基質の分解性を検証する。

第 4 章では第 2 章で用いたパイロット規模の消化槽を用いて、下水汚泥と **PLAh** の混合消化を行うとともに、消化槽に水素を注入して **in-situ** バイオメタネーションを行った場合の水素転換率や運転安定性を検証する。

第 5 章では、第 2 章～第 4 章で得られた運転パラメータおよび既往文献の情報をを用いて、実際の下水処理場の消化槽で **in-situ** バイオメタネーションおよび **PLAh** の混合消化を行った場合のメタン増量効果、経済性、および環境性評価を実施する。

第 6 章では、本研究で得られた成果について要約する。

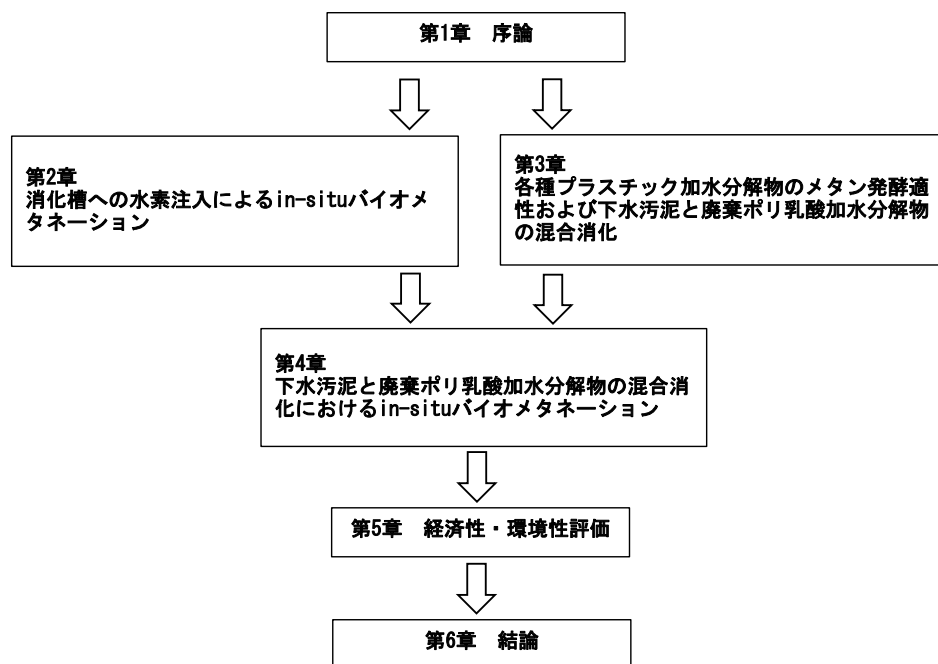


図 1-3 各章の関連

第2章 消化槽への水素注入による in-situ バイオメタネーション

2.1 概説

バイオメタネーションは、生物反応によって CO_2 、および水素をメタンに変換する技術である。バイオメタネーションは大きく分けて、in-situ 型、ex-situ 型、in-situ 型と ex-situ 型のハイブリッド、の 3 種類がある。その中で、in-situ 型は消化槽に水素を注入することでメタネーションを行うことができ、他の 2 つの型よりも設備費や運転費が抑えられる点が魅力的である。本研究では in-situ 型のバイオメタネーションに着目した。

下水処理場にある消化槽で in-situ バイオメタネーションの実用化を検討する場合、下水処理場で実際に発生する性状変動のある下水汚泥を基質として用いて長期間（少なくとも 1 HRT 以上）の実験を行うことが望ましいが、パイロット規模でのこのような条件での研究は見られない。下水汚泥以外では、家畜ふん尿を基質として、Jensen ら[25]は $1,200 \text{ m}^3$ のフルスケール消化槽、Lebranchu ら[51]は 100 L のパイロット消化槽を用いて、基質の性状変動も含めた評価を行っているが、いずれの研究も運転期間は 1 HRT 以下であり、運転安定性の評価としては不十分と考えられる。また、In-situ バイオメタネーションの実用化にあたっては、水素の気液間移動の促進が重要であり、促進方法の一つとしてヘッドスペースのバイオガスの再循環に関する研究がなされている[25], [34], [35]。また、中温消化と高温消化を比較した場合、高温消化の方がより高い η_H が得られるとされており[37]–[40]、バイオガス再循環と高温消化を組み合わせることでより高いバイオメタネーション効率が見られると考えられるが、そのような組み合わせでの研究は Jensen ら[25]の研究に限られている上に、運転期間が 2 時間と短く、更なる長期間の評価が必要と考えられる。更に、バイオガスの再循環を適用した in-situ バイオメタネーションの殆どは、水素注入およびバイオガスの再循環を同じ配管を通して行われており[25], [34], [35]、水素注入およびバイオガスの再循環を別々の配管を通して行った研究は見られない。バイオガスの再循環の実用化を検討するにあたっては、これらの比較を行い、最適なバイオガス循環方法に関する知見を得ることは重要である。

第 2 章では、下水処理場内に設置した有効体積 2 m^3 のパイロット消化槽で性状が日々変動する現場の下水汚泥を高温消化している状態に対し、水素を注入して、且つバイオガスの再循環を行い水素の気液間移動を促進した状態で in-situ バイオメタネーションを行った場合のメタネーション効率や運転安定性を評価することを目的とした。なお、条件安定時の運転期間は 1.5 HRT（HRT20 日に対し 30 日間運転）である。さらに、パイロット消化槽において異なるガス再循環方法が水素転換効率に与える影響も評価した。

なお、パイロット消化槽を用いた実験で排出されるバイオガス中の水素濃度が安全上の基準（詳細は 2.2.1 参照）の範囲内となることを確認するために、パイロット消化槽の運転に先立って、実験室規模実験でパイロット消化槽と同様の条件で運転を行い、バイオガス中の水素濃度を確認した。

本章の内容は本論文の著者が公表した文献[87]に基づいて構成したものである。

2.2 実験方法

2.2.1 実験室規模実験によるバイオガス中水素濃度の確認

パイロット規模の実験では、発生したバイオガスは専用のフレアスタック（株式会社藤製作所）を使用して焼却処分した。フレアスタックからの逆火を防止するために、パイロット実験ではバイオガスに含まれる水素濃度を 20%以下で運転することを安全上の基準として定めた。パイロット消化槽では水素の溶存を促進するために発生したバイオガスを消化汚泥中に再循環させる設備を用いているが、パイロット消化槽への水素注入に先立って、パイロット消化槽とほぼ同じガス再循環速度（単位は $L/L_R/d$ 、以後 **GRR** と呼ぶ）で 2 L 規模の実験室規模の実験を行い、発生したバイオガス中の水素濃度が 20%以下となるかどうかを確認した。経済産業省が逆火の指標として定めている最大燃焼速度（MCP）は、バイオガス中の水素濃度が 20%以下であれば十分に安全な水準を維持することができる。

（1）基質と種汚泥

大阪市の下水处理場の消化槽（55℃の高温消化）から採取した消化汚泥 2 L を種汚泥としてリアクターに導入した。種汚泥の全固形分（TS）および揮発性物質（VS）の濃度はそれぞれ 18 g/L および 29 g/L であった。また、メタン発酵の基質は同処理場から採取した混合汚泥（初沈汚泥と余剰汚泥の混合物）を用いた。混合汚泥は使用時まで 4 °C で保管した。TS と VS はそれぞれ 29 g/L および 24 g/L であった。

（2）実験装置のセットアップ

有効体積 2 L の半連続式リアクター（NBC-3000CTM、株式会社三ツワフロンテック）1 台を用いた。リアクター温度は 55 ± 1 °C とし、槽内は 100 rpm で攪拌した。水素添加速度（ R_{Hin} ）はマスフローコントローラー（MC-3102L、リンテック株式会社）で制御し、消化汚泥中への水素の注入はセラミックディフューザー（いぶきエアストーン、10mm φ、#100、キングといし株式会社）にて行った。水素の溶解を促進するために、ヘッドスペースのガスはチュービングポンプ（MP-1983、アズワン株式会社）を用いて、98 $L/L_R/d$ の GRR でセラミックディフューザーを通して循環した。GRR は Alfaro ら[35]により報告されている値はほぼ同等である。図 2-1 に実験室規模リアクターの略図を示す。

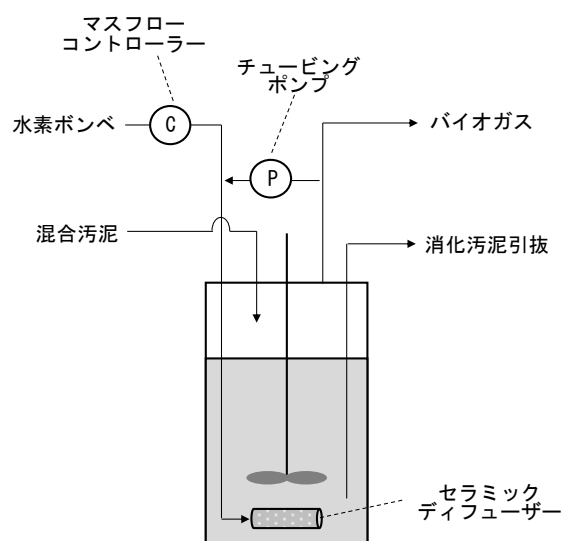


図 2-1 実験室規模リアクターの略図

リアクターへの基質供給は 1 日 1 回、100 mL の消化汚泥を引き抜くとともに、100 mL の混合汚泥を供給し、水理学的滞留時間（HRT）が 20 日となるようにした。有機負荷率（OLR）は 1.2 gVS/L_R/日であった。表 2-1 に各フェーズでの R_{Hin} 、GRR、OLR を示す。

表 2-1 実験室規模実験におけるフェーズごとの運転条件

フェーズ		1	2	3	4	5
経過日数	日	1–11	12–24	25–32	33–41	42–56
R_{Hin}	mL/L _R /d	0	460	920	780	670
GRR	L/L _R /d	0	98	98	98	98
OLR	gVS/L _R /d	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

なお、各フェーズの運転内容は以下の通りである。

- ・フェーズ 1：初めの 11 日間はブランク期間として、水素注入無しで混合汚泥の消化を実施した。
- ・フェーズ 2：消化汚泥を水素に馴致させるために、13 日間、460 mL/L_R/d の水素注入を実施した。
- ・フェーズ 3：Alfaro ら[35]の結果と比較する目的で、 R_{Hin} を 920 mL/L_R/d ([35]と同等の値) に増加させ、8 日間の運転を行った。
- ・フェーズ 4 および 5：異なる R_{Hin} における水素転換効率 (η_H) とバイオガス中水素濃度を確認する目的で、フェーズ 4 と 5 の R_{Hin} はそれぞれ 780 および 670 mL/L_R/d に設定した。フェーズ 4 と 5 の期間はそれぞれ 9 日間および 15 日間である。

η_H および水素転換速度 (R_H) は以下の式(2)と(3)に従って計算した。

$$\eta_H = 1 - \frac{R_{Hout}}{R_{Hin}} \quad (2)$$

$$R_H = R_{Hin} - R_{Hout} \quad (3)$$

なお、 R_{Hin} は水素添加速度 (mL/L_R/d)、 η_H は水素転換効率(%）、 R_H は水素転換速度 (mL/L_R/d)、 R_{Hout} は未反応水素排出速度 (mL/L_R/d) を示している。

各フェーズの H₂/CO₂ 比率は、 R_{Hin} を CO₂ 発生速度 (mL/L_R/d) で除することで求めた。CO₂ 発生速度は、フェーズ 1 (水素注入無し) におけるバイオガス中の平均 CO₂ 濃度とバイオガス発生速度 (mL/L_R/d) から計算した。

2.2.2 パイロット規模実験による運転安定性および水素転換効率の評価

有効体積 2 m³、ヘッドスペース体積 3.4 m³ のパイロット消化槽 (Daigas エナジー株式会社) を大阪市の下水処理場内に設置した。実験の 1 日目は 2023 年 4 月 14 日に設定した。

(1) 基質と種汚泥

大阪市の下水処理場の消化槽から 2 m³ の消化汚泥 (TS が 19 g/L、VS が 13 g/L) を採取し、パイロット消化槽に導入した。基質は、下水処理場の既設の消化槽に通じる混合汚泥配管から分岐した配管を通じて、パイロット消化槽の近傍に設置した混合汚泥タンクに 3 日に 1 回の頻度で導入した。沈降防止のため、アジテーター (NTA-4-002、株式会社トーケミ) を用いて 30 秒攪拌-30 秒停止、の間欠攪拌を行った。

(2) 連続式バイオメタネーション実験のセットアップ

移送ポンプ (NY20、兵神装備株式会社) を用いて、約 7 L の混合汚泥を 2 時間間隔で混合汚泥タンクからパイロット消化槽に供給した (約 85 L/日)。槽内の温度は、次の二つの手段で 55 ± 1 °C に保持した。

- ・ 手段①：パイロット消化槽直前の混合汚泥配管を約 70 °C に余熱し、投入前の混合汚泥を加熱した (滞留時間 2 時間)。
- ・ 手段②：蒸気ボイラー (OSG-60K 200V 3P 4kW、大阪電気工業株式会社) から約 15 kg/日の蒸気を消化汚泥に直接注入した。

以上のことから、消化槽に供給される混合汚泥と蒸気由来の水の総量は 100 L/日である。消化汚泥の引き抜きは、2 時間間隔で約 8 L をポンプ (FG25-S7RC-MV2、日機装エイコー株式会社) を用いて行い、HRT が 20 日となるようにした。消化槽内の消化汚泥の攪拌は水中ミキサー (MRL21-GF250-61、株式会社鶴見製作所) を用いて 30 秒攪拌-30 秒停止、の間欠攪拌を行った。 R_{Hin} はマスフローコントローラー (MC-3102L、リンテック株式会社)

を用いて制御し、消化汚泥中への水素の注入はメンブレン式ディフューザー（FlexAir 91-502EMP、Environmental Dynamics Inc.）から行った。さらに、水素転換を促進するために160 L/min の循環能力を有するダイヤフラムポンプ（PM34510-1400.1.1、KNF）を使用し、水素をパイロット消化槽に注入するのと同じディフューザーを通して、ヘッドスペースのガスを消化汚泥中に再循環させた。GRR は 77～115 L/L_R/d である。図 2-2 にパイロット消化槽の略図を示す。また、表 2-2 に各フェーズの R_{Hin} 、GRR および OLR を示す。

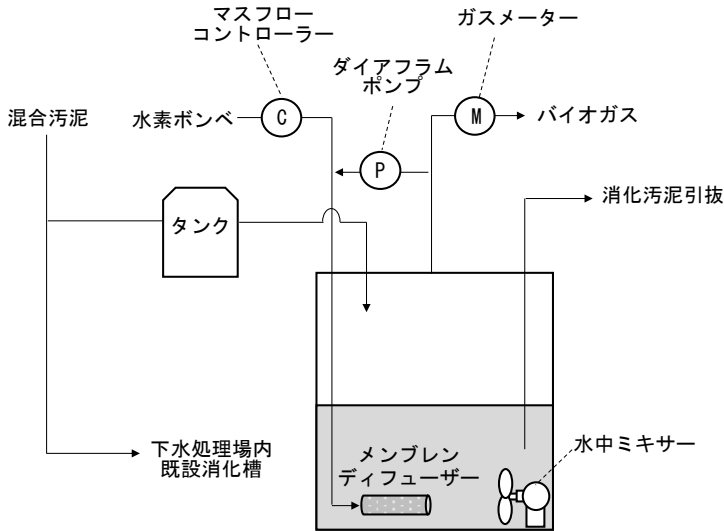


図 2-2 パイロット消化槽の略図

表 2-2 パイロット規模実験におけるフェーズごとの運転条件

フェーズ		1	2	3	4
経過日数	日	1–39	40–55	56–69	70–82
R_{Hin}	mL/L _R /d	0	120	400	670
GRR	L/L _R /d	0	0	77	115
OLR	gVS/L _R /d	1.0	1.1	1.1	1.0

フェーズ		-	-	5	-	6
経過日数	日	83–88	89–95	96–103	104–105	106–137
R_{Hin}	mL/L _R /d	0	0	610	0	410
GRR	L/L _R /d	0	0	115	0	115
OLR	gVS/L _R /d	0	1.1	1.0	1.0	1.0

なお、各フェーズの運転内容は以下の通りである。

- ・フェーズ 1：ブランク期間として、水素注入は無しで混合汚泥の消化を 39 日間行った。

- ・フェーズ 2：消化汚泥の水素への馴致期間として 16 日間、120 mL/L_R/d で水素を注入した。このフェーズではガスの再循環は行わなかった。
- ・フェーズ 3： R_{Hin} を 400 mL/L_R/d に増加させるとともに、ガスの再循環を GRR が 77 L/L_R/d で開始した。このフェーズは 14 日間行った。
- ・フェーズ 4：フェーズ 3 の平均バイオガス発生率に基づき、H₂/CO₂ 比率が 2.6 となるように R_{Hin} を 670 mL/L_R/d に設定するとともに、GRR を 115 L/L_R/d に増加させた。このフェーズは 13 日間行った。
- ・フェーズ 5：消化汚泥中の酢酸蓄積(83～95 日目)が解消された後で、酢酸蓄積が確認されたフェーズ 4 の R_{Hin} よりも 10%低い 610 mL/L_R/d で 8 日間運転を行った。
- ・フェーズ 6： R_{Hin} は基本的にその前日のバイオガス発生量に基づいて、H₂/CO₂ 比率が 2.6 になるように設定した。フェーズ 6 (32 日間) の平均 R_{Hin} は 410 mL/L_R/d であった。

η_H および R_H は 2.2.1.(2)に記載の式(2)と式(3)を用いて算出した。各フェーズの H₂/CO₂ 比率は水素を注入していないフェーズ 1 の平均バイオガス発生速度、および CO₂ 濃度から計算した CO₂ 発生速度で R_{Hin} を除することで算出した。この実験の終了後、ガス再循環方法を変更した場合の影響を確認するための実験を実施した。(2.2.2.(3)参照)

(3) バイオメタネーションにおけるガス再循環方法の影響

次の 3 種類の運転方法の R_H および η_H を比較した。1)バイオガスおよび水素を同じ配管を通して注入する。2)バイオガスおよび水素は別々の配管で注入する。3)バイオガスは再循環しない。

前ページの図 2-2 が 1)の構成を示しており、水素と再循環バイオガスは同じメンブレン式ディフューザー (Flex Air 91-502EMP) から注入した。バイオガスの GRR は 115 L/L_R/d である。1)の R_H は 2.2.2.(2)に示した実験中の 124～132 日目の平均 R_{Hin} (450 mL/L_R/d) および R_{Hout} から、2.2.1.(2)に記載の式(3)を用いて計算した。

図 2-3 に 2)の運転方法の略図を示しており、水素と再循環されたバイオガスは別々の配管から注入される構成である。

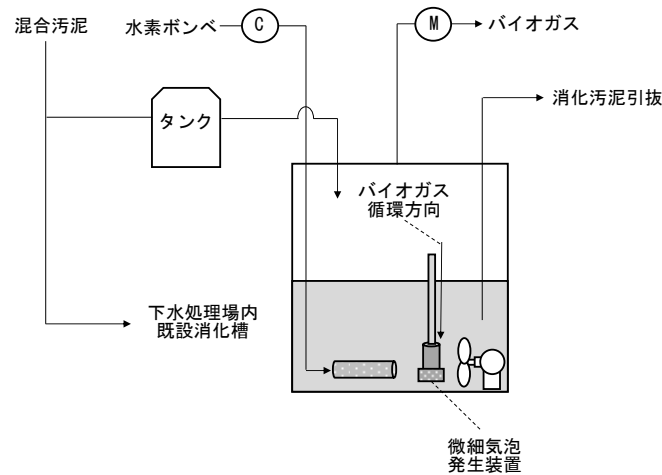


図 2-3 運転方法 2)の略図

水素と再循環バイオガスの注入装置はそれぞれ、メンブレン式ディフューザー (Flex Air 91-502EMP) および微細気泡発生装置 (タフバブラーBL-5M、ビーエルダイナミクス) である。微細気泡発生装置の GRR は 5 L/LR/d である。 R_H と η_H はそれぞれ次に示す式(4)および式(5)によって算出した。

$$R_H = R_{Hin} - R'_{Hout} \quad (4)$$

$$\eta_H = 1 - \frac{R'_{Hout}}{R_{Hin}} \quad (5)$$

R_H は水素転換速度 (mL/LR/d)、 η_H は水素転換効率 (%)、 R_{Hin} は水素添加速度 (mL/LR/d)、 R'_{Hout} は運転方法 2) および 3) (短時間実験) における未反応水素排出速度 (mL/LR/d) をそれぞれ示す。 R'_{Hout} は試験前後のパイロット消化槽内のヘッドスペース内の水素、および排出された水素のマスバランスから算出した。 R_{Hin} は他の運転方法と同様に 450 mL/LR/d とした。運転条件 2) の評価は、2.2.2.(2) に示した実験の終了 2 日後 (139 日目に相当) に実施した。試験時間は 4 時間である。

図 2-4 に運転方法 3) の略図を示す。本運転方法では、バイオガスの再循環は無しでメンブレン式ディフューザー (Flex Air 91-502EMP) を通して水素が注入されているのみである。 R_H および η_H は運転方法 2) と同じ方法で算出した。 R_{Hin} は他の運転方法と同様の 450 mL/LR/d に設定した。運転条件 3) の評価は、2.2.2.(2) の実験終了翌日 (138 日目に相当) に実施した。試験時間は 4.5 時間である。

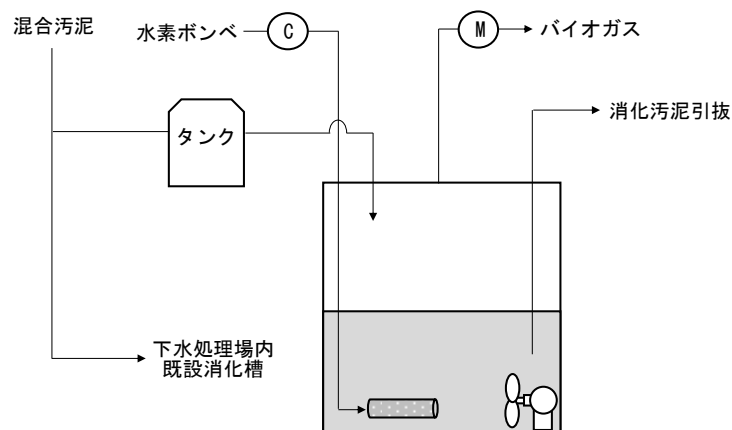


図 2-4 運転方法 3)の略図

2. 2. 3 分析手法

消化汚泥および混合汚泥の TS、VS は下水試験方法[88]に従って測定した。パイロット規模実験では少なくとも 1 週間に 1 度の頻度で測定を行った。パイロット規模実験において投入および排出の COD 収支を確認する際、VS は COD に換算した。換算係数は 1.7 gCOD/gVS を用いた[89]。消化汚泥の pH は HORIBA 製の LAQUA twin PH-11B を用いて測定した。消化汚泥中の酢酸濃度およびプロピオン酸濃度は、高速液体クロマトグラフィー (LC-20AD、Shimadzu) を用いて測定した。pH および有機酸の測定は基本的に平日は毎日実施した。バイオガスの組成分析について、水素、メタン、窒素、酸素はキャリアガスとしてアルゴン、カラムは Agilent Technologies 製のバックフラッシュ CP-PoraBOND 付きの MS5A SS を用いて測定した。CO₂ はキャリアガスとしてヘリウム、カラムは Agilent Technologies 製の PoraPLOT Q を用いて測定した。使用したガスクロマトグラフィーは TCD 検出器を搭載した Agilent Technologies 製の 990MicroGC である。ガスサンプルは 1 サンプル当たり 3 回測定し、中央値を報告した。実験室規模実験について、リアクターにアルミニウムバグの AKK-10 (ジーエルサイエンス) を取り付けてバイオガスを補足し、基本的に 1 日おきに交換した。1 日のバイオガス発生量はサンプリングポンプの HSP-5000 (アズワン) を用いて測定した。パイロット規模実験について、組成分析用のバイオガスはパイロット消化槽上部に設けたガス採取ポートにアルミニウムバグの AKK-1 (ジーエルサイエンス) を取り付けて採取した。バイオガス発生量は、ガスメーター (DS-2. 5A-TS、シナガワ) で計測した。これらの計測値は標準状態 (0 °C、1 気圧) で示した。本文中のデータ基本的に平均値±標準偏差で示した。図中のエラーバーは標準偏差を示す。本研究でのバイオガス発生率およびメタン発生率は下水処理場既設の消化槽 (大阪市の下水処理場) の値と比較した。バイオガス発生率のデータは大阪市から提供を受けた。メタン発生率は対象期間のメタン濃度(大阪市提供)の平均値(59.6%)から算出した。既設消化槽の平均バイオガス発生率およびメタン発生率を表 2-3 に示す。

表 2-3 既設消化槽の平均バイオガス発生率およびメタン発生率

月 (2023 年)		4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	4～8 月 平均
バイオガス 発生率	mL/gVS-added	600	560	630	500	430	540
メタン 発生率	mL/gVS-added	360	330	380	300	260	320

2. 2. 4 菌叢分析

消化汚泥 100 μ L からゲノム DNA を抽出した。抽出には核酸分離システム Quick Gene Mini80 と専用試薬 DNA 組織キット DT-S (いずれもクラボウ) を用い、付属のマニュアルに準じて実施した。MiSeq Reagent Kit v3 (Illumina) を使用した MiSeq システムで 16SrRNA の超可変領域 V4 を対象とするアンプリコンシーケンス解析を実施した。本解析は生物技研にて実施した。本研究では QIIME2 (Ver. 2023.7) を用いた以外は、Kwang ら[28]と同様の手順で実施した。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 実験室規模実験によるバイオガス中水素濃度の確認

(フェーズ 1)

ブランク期間の投入 VS 当たりのバイオガス発生率およびメタン発生率は、それぞれ 560 および 360 mL/gVS-added であった (図 2-5)。今回大阪市から提供を受けたバイオガス発生率およびメタン発生率データの 4～8 月の期間の平均はそれぞれ 540 および 320 mL/gVS-added であり (表 2-3)、今回の実験室規模実験でのブランク期間の運転におけるガス発生量は問題ないことを確認した。バイオガス中のメタン濃度およびメタン発生速度はそれぞれ $67.0 \pm 6.7\%$ および 430 ± 14 mL/L_R/d であった。

(フェーズ 2)

R_{Hin} を 460 mL/L_R/d として水素注入を開始した。バイオガス中のメタン濃度および水素濃度はそれぞれ $69.4 \pm 5.2\%$ および $6.5 \pm 2.5\%$ 、メタン発生速度は 660 ± 70 mL/L_R/d、 η_H は $86.2 \pm 6.7\%$ であった (図 2-6)。消化汚泥の pH はフェーズ 1 の 7.9 から 8.1 に上昇した (図 2-7)。フェーズ 2 の H₂/CO₂ 比率は 1.5 であった。

(フェーズ 3)

R_{Hin} を 920 mL/L_R/d に増加させた。バイオガス中のメタン濃度および水素濃度はそれぞれ $78.1 \pm 2.9\%$ および $11.3 \pm 0.9\%$ 、メタン発生速度は 590 ± 2 mL/L_R/d、 η_H は $90.7 \pm 0.9\%$ であった (図 2-6)。このフェーズでの消化汚泥 pH は 8.4 ± 0.1 (図 2-7) で、H₂/CO₂ 比率は 3.8 であった。Alfaro ら[35]の研究では本研究とほぼ同等の GRR にて中温消化での in-situ バイオメタネーションが報告されており、バイオガス中のメタン濃度は $70.9 \pm$

3.6%、メタン発生速度は $470 \pm 140 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ 、 η_H は $86.2 \pm 3.0\%$ であった。Alfaro らの結果[35]と本研究の実験条件は僅かに異なっている可能性があるが、高温消化（本研究）におけるバイオメタネーション効率は中温消化に比べて高いことを確認した。

（フェーズ 4）

R_{Hin} は $780 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ に設定した。バイオガス中のメタン濃度および水素濃度はそれぞれ $83.6 \pm 1.5\%$ および $8.8 \pm 1.8\%$ 、メタン発生速度は $580 \pm 9 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ 、 η_H は $92.6 \pm 2.0\%$ であった（図 2-6）。このフェーズでの消化汚泥 pH は 8.5 ± 0.1 （図 2-7）で、 H_2/CO_2 比率は 3.6 であった。

（フェーズ 5）

R_{Hin} は $670 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ に設定した。バイオガス中のメタン濃度と水素濃度はそれぞれ $84.3 \pm 1.2\%$ と $4.1 \pm 0.6\%$ 、メタン発生速度は $680 \pm 5 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ 、 η_H は $95.1 \pm 0.6\%$ であった（図 2-6）。このフェーズでの消化汚泥 pH は 8.2 ± 0.1 （図 2-7）で、 H_2/CO_2 比率は 2.5 であった。

（各フェーズ間の比較）

フェーズ 2、3、4、5 のバイオガス中の水素濃度はそれぞれ、 $6.5 \pm 2.5\%$ 、 $11.3 \pm 0.9\%$ 、 $8.8 \pm 1.8\%$ 、 $4.1 \pm 0.6\%$ であった。実験を通して、実験実規模実験でのバイオガス中の水素濃度はパイロット規模実験の安全基準である 20%を下回ることを確認した。フェーズ 2、3、4、5 の η_H はそれぞれ、 $86.2 \pm 6.7\%$ 、 $90.7 \pm 0.9\%$ 、 $92.6 \pm 2.0\%$ 、 $95.1 \pm 0.6\%$ でフェーズ 5 の η_H が最も高かった。フェーズ 5 の η_H がフェーズ 3,4 に比べて高かったのはフェーズ 5 の方が R_{Hin} が低かったためと考えられる。フェーズ 5 はフェーズ 2 より R_{Hin} が高かったにも関わらず、 η_H が高かったのは、菌叢の違いと考えられる。菌叢の変化についてはセクション 2.3.4 で詳細を述べる。Luo ら[90]は pH が 8.5 以上でメタン生成古細菌の活性が阻害されると報告している。本研究では、フェーズ 3 と 4 (H_2/CO_2 比率はそれぞれ 3.8 および 3.6) の間の pH はおよそ 8.5 であり（図 2-7）、メタン生成古細菌の活性を維持できる上限の pH に近いと考えられる。そのため、pH が 8.0 ± 0.1 のフェーズ 2 (H_2/CO_2 比率は 1.5) に比べフェーズ 3、4 でのメタン発生速度は低い傾向にあった。フェーズ 5 (H_2/CO_2 比率は 2.5) では、pH は 8.2 ± 0.1 であり、フェーズ 4 対比でメタン発生速度が高かった。また、フェーズ 5 の後半が前半に比べてメタン発生速度が高かったのは、フェーズ 4 からフェーズ 5 になったことで、pH が 8.5 以下となり、メタン生成古細菌の活性が回復したためと考えられる。消化汚泥中の酢酸濃度は、実験期間を通して概ね一定であり、平均で 74 mg/L であった。この値は、Alfaro ら[35]が報告した 489 mg/L より低く、また、Kwang ら[28]が報告した $20 \sim 1,240 \text{ mg/L}$ の範囲内であった。プロピオン酸の蓄積については実験期間を通して確認されなかった。図 2-8 に投入 VS 当たりのバイオガス発生率と消化汚泥 pH の相関を示した。消化汚泥 pH が 8.5 以上の場合の平均バイオガス発生率は 530 mL/gVS-added で、この値は、実験期間全体の平均値 620 mL/gVS より 16%低かった。

バイオガスに含まれる水素濃度は実験期間を通して 20%以下であったことから、パイロット規模の消化槽への水素注入実験に進んだ。

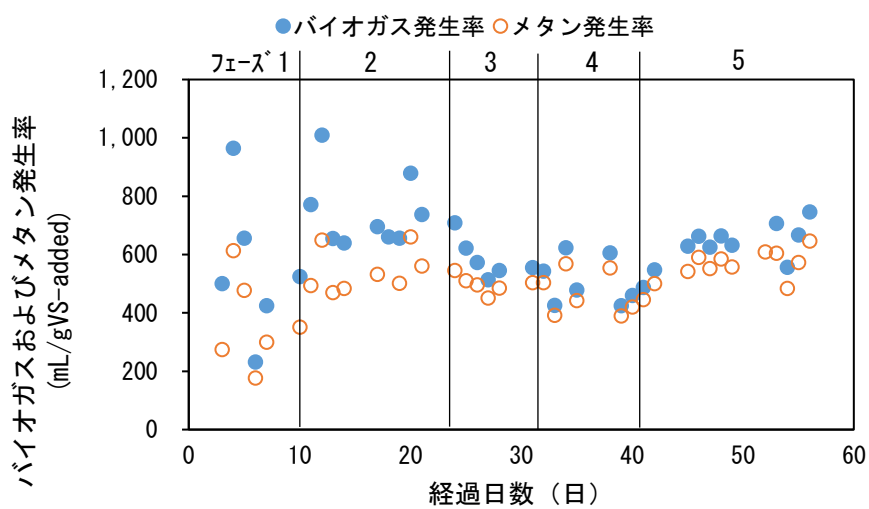


図 2-5 投入 VS 当たりのバイオガス発生率およびメタン発生率の推移

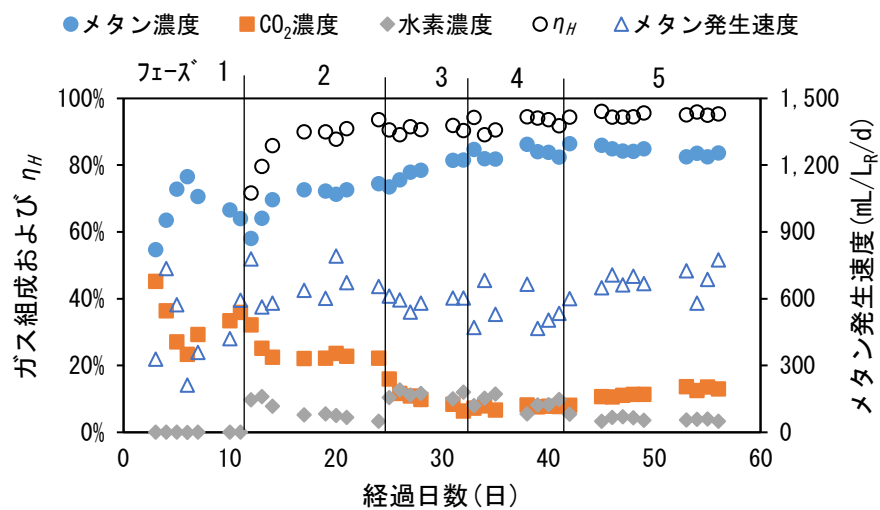


図 2-6 ガス組成、 η_H およびメタン発生速度の推移

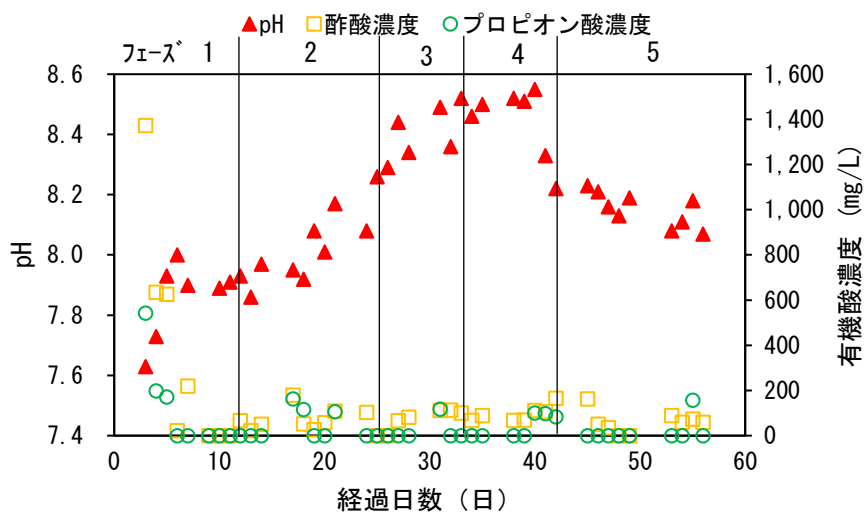


図 2-7 消化汚泥の pH および有機酸濃度の推移

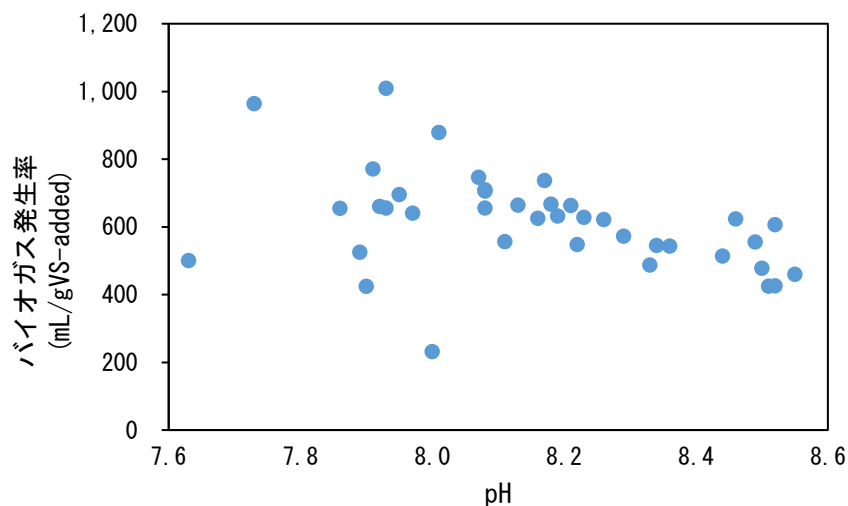


図 2-8 投入 VS 当たりのバイオガス発生率および消化汚泥の pH の相関

2.3.2 パイロット規模実験による運転安定性および水素転換効率の評価

(フェーズ 1)

表 2-4 に各フェーズのバイオガス発生率およびメタン発生率の平均値を、図 2-9 に投入 VS 当たりのバイオガス発生率およびメタン発生率の推移をそれぞれ示す。1～39 日目の平均バイオガス発生率およびメタン発生率はそれぞれ 520 ± 90 mL/gVS-added および 320 ± 50 mL/gVS-added であり、同じ時期の実際の下水処理場の消化槽の発生率（それぞれ、580 mL/gVS-added および 350 mL/gVS-added（表 3-3 の 4 月および 5 月の平均値））とほぼ同等であることを確認した。

(フェーズ 2)

ガスの再循環は無しで、 R_{Hin} は 120 mL/L_R/d で運転を行った (H_2/CO_2 比率は 0.6)。バイオガス中のメタン濃度および水素濃度はそれぞれ $62.3 \pm 0.6\%$ および $1.6 \pm 1.6\%$ 、メタン発生速度は 390 mL/L_R/d、 η_H は $91.1 \pm 9.8\%$ であった (図 2-10)。このフェーズの消化汚泥 pH は 7.7~7.8 であった。消化汚泥への有機酸の蓄積は見られなかった (図 2-12)。

(フェーズ 3)

R_{Hin} を 400 mL/L_R/d (H_2/CO_2 比率は 1.7) とし、GRR の設定を 77 L/L_R/d としてガスの再循環を開始した。バイオガス中のメタン濃度および水素濃度はそれぞれ $65.3 \pm 3.4\%$ および $4.2 \pm 2.3\%$ 、メタン発生速度は 440 ± 70 mL/L_R/d、 η_H は $93.7 \pm 2.7\%$ であった (図 2-10)。消化汚泥 pH はフェーズ 2 よりわずかに上昇した (7.9~8.0)。有機酸の蓄積は 0 mg/L であった (図 2-11)。

(フェーズ 4)

平均 R_{Hin} は 670 mL/L_R/d で、GRR の設定は 115 L/L_R/d で運転した。 H_2/CO_2 比率は 3.3 で、予定していた比率 (2.6) より高い比率での運転となった。フェーズ 4 の混合汚泥はフェーズ 3 のものに比べてバイオガスが発生しにくい性状であったことが理由と考えられる。バイオガス中のメタン濃度および水素濃度はそれぞれ $75.3 \pm 2.2\%$ および $6.7 \pm 3.2\%$ 、メタン発生速度は 420 ± 70 mL/L_R/d、 η_H は $94.9 \pm 1.9\%$ であった (図 2-10)。消化汚泥 pH は 8.2 に上昇し、また、消化汚泥の酢酸の蓄積が最大で 890 mg/L となった (図 2-11)。実験室規模の実験においては、このフェーズの R_{Hin} (670 mL/L_R/d) より高い R_{Hin} (920 mL/L_R/d、 H_2/CO_2 比率は 3.8) での運転でも酢酸濃度の最大値は 113 mg/L であり、酢酸蓄積の挙動は実験室とパイロットで異なった。この差異は菌叢の違いによるものと推測される。詳細はセクション 2.3.4 で述べる。

(フェーズ 5)

平均 R_{Hin} は 610 mL/L_R/d で運転を行った (H_2/CO_2 比率は 3.6)。メタン濃度および水素濃度はそれぞれ $78.6 \pm 7.5\%$ および $5.0 \pm 4.0\%$ 、メタン発生速度は 380 ± 40 mL/L_R/d、 η_H は $95.2 \pm 2.8\%$ であった (図 2-10)。消化汚泥 pH はこの期間中、最大で 8.5 となり (図 2-11)、バイオガス発生率は最小で 280 mL/gVS-added となった。この値は実際の下水処理場の消化槽におけるバイオガス発生率 (表 2-3 の 7 月の値 500 mL/gVS-added) より 44%低い値である。

(フェーズ 6)

平均 R_{Hin} は 410 mL/L_R/d で運転を行った (H_2/CO_2 比率は 2.6)。メタン濃度および水素濃度はそれぞれ $83.2 \pm 1.6\%$ とおおよそ $2.6 \pm 0.9\%$ 、メタン発生速度は 330 ± 50 mL/L_R/d、 η_H は $97.5 \pm 0.8\%$ であった (図 2-10)。このフェーズは 32 日間の連続運転を実施し、約 1 か月間の安定したバイオメタネーションを確認した。フェーズ 6 の平均バイオガス発生率は 440 ± 70 mL/gVS-added (表 2-4) で、実際の下水処理場の消化槽におけるバイオガス発生率 (表 2-3 の 8 月の値 430 mL/gVS-added) とほぼ同等である。

(各フェーズ間の比較)

フェーズ 6 のメタン発生率がフェーズ 1～4 (4～7 月) の発生率に比べて低かったのは、混合汚泥の性状変化によるものと考えられる。フェーズ 6 と同じ期間 (8 月) の実際の下水処理場のバイオガス発生率は 430 mL/gVS-added で、この値は 4～7 月の発生率 (500～600 mL/gVS-added) と比べて低かった (表 2-3)。このデータは、フェーズ 6 のメタン発生率が他のフェーズよりも低かったことを示している。図 2-12 は実験室規模実験とパイロット規模実験それぞれのバイオガス中 CO₂ 濃度と消化汚泥 pH の関係を示しており、いずれの実験でも概ね同じ傾向を示すことを確認した。Luo ら[90]が報告したメタン生成古細菌の活性を阻害しない閾値である消化汚泥 pH=8.5 以下となる条件として、バイオガス中の CO₂ 濃度 10%以上が示された。図 2-13 にフェーズ 1 およびフェーズ 6 の投入および排出の COD 収支を示す。フェーズ 1 および 6 の排出/投入の比率はそれぞれ 103%と 97%であり、いずれのフェーズでも概ね収支がとれていることが確認できた。また、混合汚泥の分解率はそれぞれ 44%および 42%で、水素注入やガスの再循環は混合汚泥の分解に影響を与えていないことを確認した。

実験室規模実験においては、消化汚泥 pH が 8.5 を超えると投入 VS 当たりのバイオガス発生率が低下する傾向がみられたが (図 2-8)、パイロット規模実験では基質である混合汚泥の性状変動のため、消化汚泥 pH と投入 VS 当たりのバイオガス発生率の間に明確な関係性は確認されなかった。

表 2-4 各フェーズのバイオガス発生率およびメタン発生率 (平均値±標準偏差)

		フェーズ 1	フェーズ 2	フェーズ 3	フェーズ 4	フェーズ 5	フェーズ 6
日付 (2023 年)		4/14-5/23	5/24-6/8	6/9-6/22	6/23-7/6	7/19-7/27	7/28-8/29
バイオガス発生率	mL/gVS-added	520 ± 90	630 ± 150	700 ± 130	630 ± 110	530 ± 80	440 ± 70
メタン発生率	mL/gVS-added	320 ± 50	400 ± 90	450 ± 70	460 ± 80	390 ± 80	370 ± 50

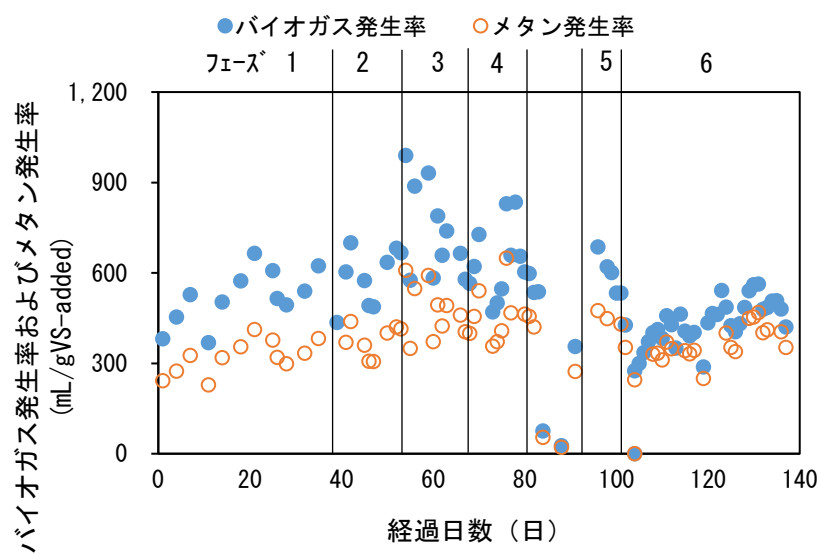


図 2-9 投入 VS 当たりのバイオガス発生率およびメタン発生率の推移

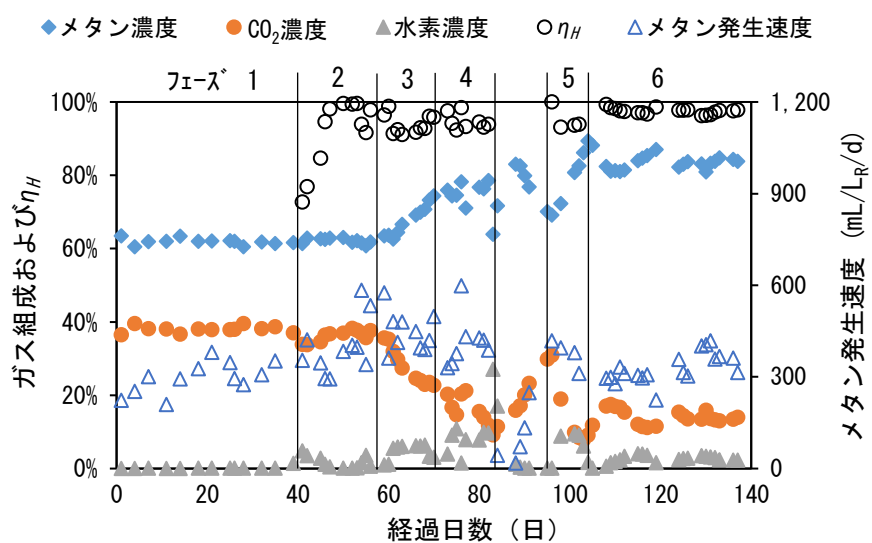


図 2-10 ガス組成、 η_H およびメタン発生速度の推移

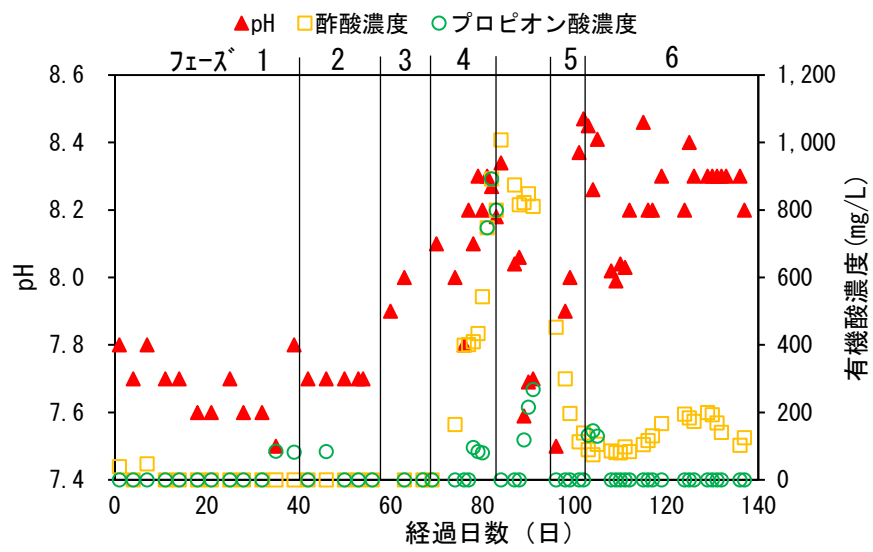


図 2-11 消化汚泥の pH および有機酸濃度の推移

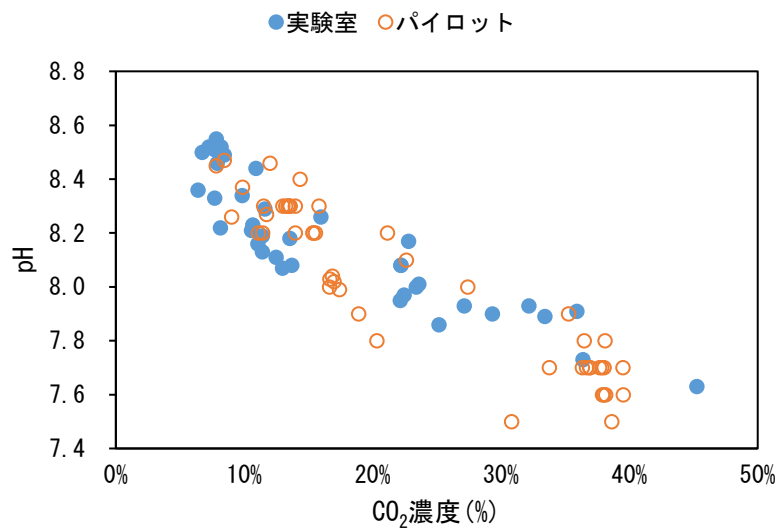


図 2-12 バイオガス中の CO_2 濃度および消化汚泥 pH の相関

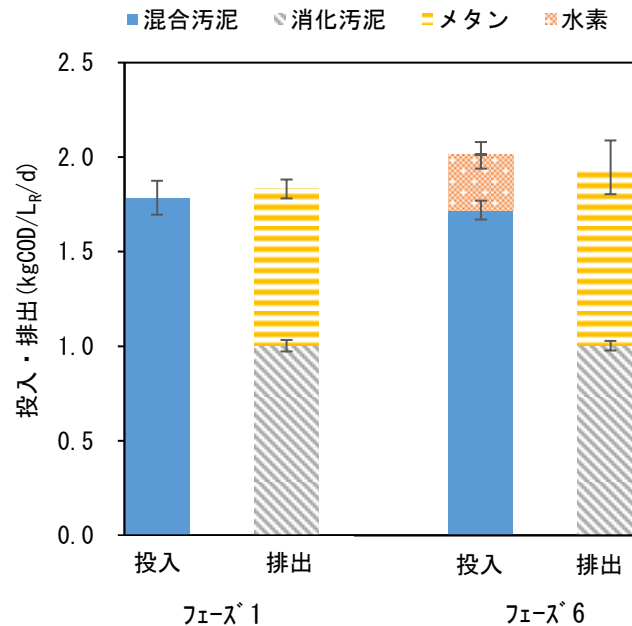


図 2-13 フェーズ 1 およびフェーズ 6 の投入および排出の COD 収支

2.3.3 ガス再循環方法のバイオメタネーション効率への影響

水素および再循環バイオガスを同じ配管で注入した場合（運転方法 1））、GRR が 115 L/L_R/d で η_H および R_H はそれぞれ $97.1 \pm 0.6\%$ および 440 ± 10 mL/L_R/d であった（表 2-5）。同様のバイオガス循環方法を採用している Jensen ら[25]の研究では η_H の値は 41～50% であった。この既往研究では本研究と同様の高温消化で評価を行っているが、GRR は 6 L/L_R/d で本研究の GRR の約 20 分の 1 であった。H₂/CO₂ 比率は 0.2～0.4 であり本研究（2.8）より低く、生物反応の観点では水素は十分メタンに転換可能な状態であったと考えられる。本研究がより高い η_H （97.1%）が得られたのは、本研究の方が約 20 倍高い GRR（115 L/L_R/d）で運転したためと考えられる。

水素および再循環バイオガスを別々の配管で注入した場合（運転方法 2））、GRR が 5 L/L_R/d での運転で R_H は 410 mL/L_R/d が得られた。運転方法 2) の GRR（5 L/L_R/d）は運転方法 1) の GRR（115 L/L_R/d）に比べて 96% 低いにもかかわらず、運転方法 2) の R_H （410 mL/L_R/d）は運転方法 1) の R_H （440 mL/L_R/d）とほぼ同等であった。仮に、運転方法 2) の GRR を 5 L/L_R/d より大きく、且つ、運転方法 1) の 115 L/L_R/d より低く設定した場合でも運転方法 2) の η_H および R_H は運転方法 1) より高くなる可能性がある。この現象には二つの要因が関係していると考えられる。一つ目の要因は、運転方法 2) は再循環バイオガスと別の配管によって水素 100% のガスを供給できる点である。水素および再循環バイオガスを混合して同じ配管で供給する運転方法 1) は供給ガスの水素分圧が比較的低下するが、運転方法 2) では 100% 水素ガスを消化汚泥に供給でき、このことが効率的な水素転換に寄与した可能性が

ある。二つ目の要因として、運転方法 2)のバイオガス再循環に用いた微細気泡発生装置が水素および消化汚泥をより効率的に攪拌した可能性が挙げられる。水素注入を再循環バイオガスと別々の配管で行ったこと、および微細気泡発生装置自体のいずれが水素の効率的な溶存に寄与したかを明らかにすることは、in-situ バイオメタネーションの最適な水素注入設備の設計を行う上で重要である。なお、本研究において、運転方法 1)は 9 日間の運転で得られた結果である一方、運転方法 2)は 4 時間の短時間での検証であり、今後はより長期間での性能検証が望まれる。また、運転方法 2)は消化汚泥中にポンプを設置する必要があることを考慮すると、ポンプを消化槽の外部に設置できる運転方法 1)の方がメンテナンス性の観点では優位と考えられる。バイオメタネーションを実用化するにあたっては、メンテナンス性の考慮も必要である。

バイオガス循環を行わなかった運転方法 3)において η_H は 36.2%であった。一方で Jensen ら[25]の研究でバイオガス再循環が無しの場合の η_H は 2~4%であった。水素注入場所が η_H に影響を与えた可能性が考えられる。本研究は、水素は消化槽の底部からの注入であったが、Jensen ら[25]の研究では水素の注入場所は消化槽の中段であった。また、水素を注入するディフューザー仕様の違いも η_H に影響した可能性がある。

表 2-5 バイオガスの再循環方法、 η_H および R_H の関係性

実施日程	124~132 日目	139 日目	138 日目
運転方法	1)	2)	3)
運転内容	水素および再循環バイオガスを同じメンブレン式ディフューザーから注入	水素および再循環バイオガスは、それぞれメンブレン式ディフューザーおよび微細気泡発生装置から別々に注入	バイオガスの再循環は行わない
R_{Hin} (mL/L _R /d)	450	450	450
H ₂ /CO ₂ 比率	2.8	2.8	2.8
GRR (L/L _R /d)	115	5	0
η_H (%)	97.1 ± 0.6	90.1	36.2
R_H (mL/L _R /d)	440 ± 10	410	160

2.3.4 菌叢分析

実験室規模実験における菌叢解析結果について、図 2-14-(1)に細菌の門レベルの菌叢解析結果を示す。実験期間を通して Firmicutes 門が最も高い比率を占め、その相対存在率は 7 日目で 35.8%であったところ、56 日目で 57.4%まで増加した。一方で、Thermotogae 門の相対存在率は 7 日目で 7.2%であったところ、56 日目で 1.8%に減少した。同様の菌叢遷移

が Kwang ら[28]によって報告されている。図 2-14-(2)に古細菌の門レベルの菌叢解析結果を示す。期間を通じて相対存在率のほぼ 100%が *Euryarchaeota* 門であった。細菌の属レベルの菌叢解析（図 2-14-(3)）において、最優占種は高温消化槽で頻繁にみられる[91], [92]、*Coprothermobacter* 属であり、その相対存在率は 7 日目で 13.8%であったところ、56 日目で 19.3%に増加した。この細菌は、タンパク質を分解して水素を生成する好熱性のタンパク質分解菌として同定されている。Gagliano ら[93]によると、この細菌は水素資化性メタン生成菌と共生関係にあるとされている。古細菌の属レベルの解析において（図 2-14-(4)）、3 種類の *Methanobacteriaceae* 科が確認された。*Methanobacteriaceae* 科は水素を酸化することで成長する偏性嫌気性菌である。また、いくつかの種はギ酸および一酸化炭素を基質とすることで知られている[94]。3 種の *Methanobacteriaceae* 科の amplicon sequence variants (ASVs) の代表配列を BLAST で検索したところ、3 種すべてで水素資化性メタン生成菌の *Methanothermobacter* 属と 100%の相同性を示し、そのうち一つ(*Methanobacteriaceae_2*) は *Methanobacter tenebrarum*[95]と 100%の相同性を示した。これら 3 種の合計の相対存在率は 7 日が 73.6%であったが 56 日目で 60.4%に減少した。対照的に、酢酸資化性メタン生成菌の *Methanosarcina* 属および水素資化性メタン生成菌の *Methanothermobacter thermotrophicus*[96]が、15.9%から 26.2%、1.9%から 9.0%にそれぞれ増加した。Sasaki ら[97]は *Coprothermobacter* 属および *Methanothermobacter thermotrophicus* を共培養することで、*Coprothermobacter* 属の単独培養と比べてタンパク質の分解率が向上したと報告している。本研究においては水素注入による *Methanothermobacter thermotrophicus* の増加が、共生関係にあるとされる *Coprothermobacter* 属の増加に影響を与えた可能性がある。このことは、水素注入が水素資化性メタン生成菌を活性化するだけでなく、嫌気性消化の初期段階であるタンパク質の分解を担う菌群にも正の影響を与える可能性を示している。

パイロット規模実験における菌叢解析結果について、細菌の門レベルにおいては実験期間を通して *Firmicutes* 門が最優占菌群であった（図 2-14-(1)）。*Firmicutes* 門は 39 日目(水素注入無し)の 38.2%から、136 日目(水素注入後)において 70.5%に増加した。一方で、*Thermotogae* 門の相対存在率は 39 日目の 7.3%から 136 日目の 0.3%に減少した。実験室規模もパイロット規模も同様の傾向を示したが、パイロット規模実験の方が菌叢の変化は顕著であった。この傾向は、パイロット規模実験の方が、水素注入期間が長かったためと考えられる。

図 2-14-(3)に細菌の属レベルの菌叢解析結果を示す。実験期間を通して *Coprothermobacter* 属が最優占菌群であり、その相対存在率は 39 日目で 15.0%、136 日目で 32.8%であった。この増加度合いは実験室規模の結果よりも顕著であった。古細菌の属レベル菌叢解析においては、3 種類の *Methanobacteriaceae* の合計が 81.5%(39 日目)から 95.8%(136 日目)に増加した。

実験室規模実験の 7 日目から 56 日目(水素注入期間 45 日間)と、パイロット規模実験の 39 日目から 81 日目(水素注入期間 42 日間)を比較した場合、*Coprothermobacter* 属菌群の相対存在率はいずれの実験でもおよそ 6%の上昇がみられた。一方で、*Methanobacteriaceae*

科の合計の相対存在率は実験室規模およびパイロット規模でそれぞれ、73.6 から 60.4%、および 81.5 から 95.8%への変化であり、実験室規模では 13%減少がみられたが、パイロット規模では 14%の増加がみられた。他のメタン生成古細菌の相対存在率の変化に着目すると、実験室規模実験では *Methanobacter thermautrophicus* の相対存在率が 1.9 から 9.0%に増加し、*Methanosarcina* 属の存在率は 15.9 から 26.2%にそれぞれ増加した。反対に、パイロット規模では、これらの古細菌の存在比率は殆ど変化しなかった。実験室規模およびパイロット規模の平均 R_{Hin} はそれぞれ 670 および 370 mL/L_R/d であり、実験室規模の方が 1.8 倍高い値であった。Agneessens ら[29]、Liu ら[30]、および Vechi ら[31]は、水素分圧が高い場合、注入した水素はホモ酢酸生成菌によって酢酸に変換されやすくなると報告している。実験室規模実験では、高い R_{Hin} のために、注入した水素の大半が酢酸を経由してメタンに変換された可能性があり、このことが *Methanosarcina* 属菌群の相対存在率が増加したことに繋がったと考えられる。パイロット規模の菌叢解析において、*Methanothermobacter Thermautrophicus* の相対存在率は 136 日目では 0.3%である一方、実験室規模ではおよそ 7%であった。パイロット規模実験では Methanobacteriaceae 科の相対存在率が増加したため、*Methanothermobacter Thermautrophicus* が基質として使用できる水素が少なかったと予想される。パイロット規模実験において、 R_{Hin} が 670 mL/L_R/d の場合（フェーズ 4）に最大で 890 mg/L の酢酸の蓄積が確認された。しかしながら、実験室規模実験においては R_{Hin} が 920 mL/L_R/d であったにもかかわらず最大で 113 mg/L しか酢酸は蓄積せず、パイロット規模実験と異なる傾向がみられた。 R_{Hin} が 920 mL/L_R/d であった 28 日目の菌叢解析結果において、*Methanosarcina* 属および *Methanosaeta* 属の相対存在率はそれぞれ 23.6%および 0.3%であった。一方で、パイロット規模実験での *Methanosarcina* 属および *Methanosaeta* 属の相対存在率はそれぞれ 0.0%および 4.0%で、実験室規模実験よりも低かった。よって、パイロット規模実験のフェーズ 4 における酢酸蓄積が、同じ R_{Hin} の実験室規模実験の場合より顕著であった理由は、酢酸資化性メタン生成古細菌の相対存在率が低かったためと考えられる。

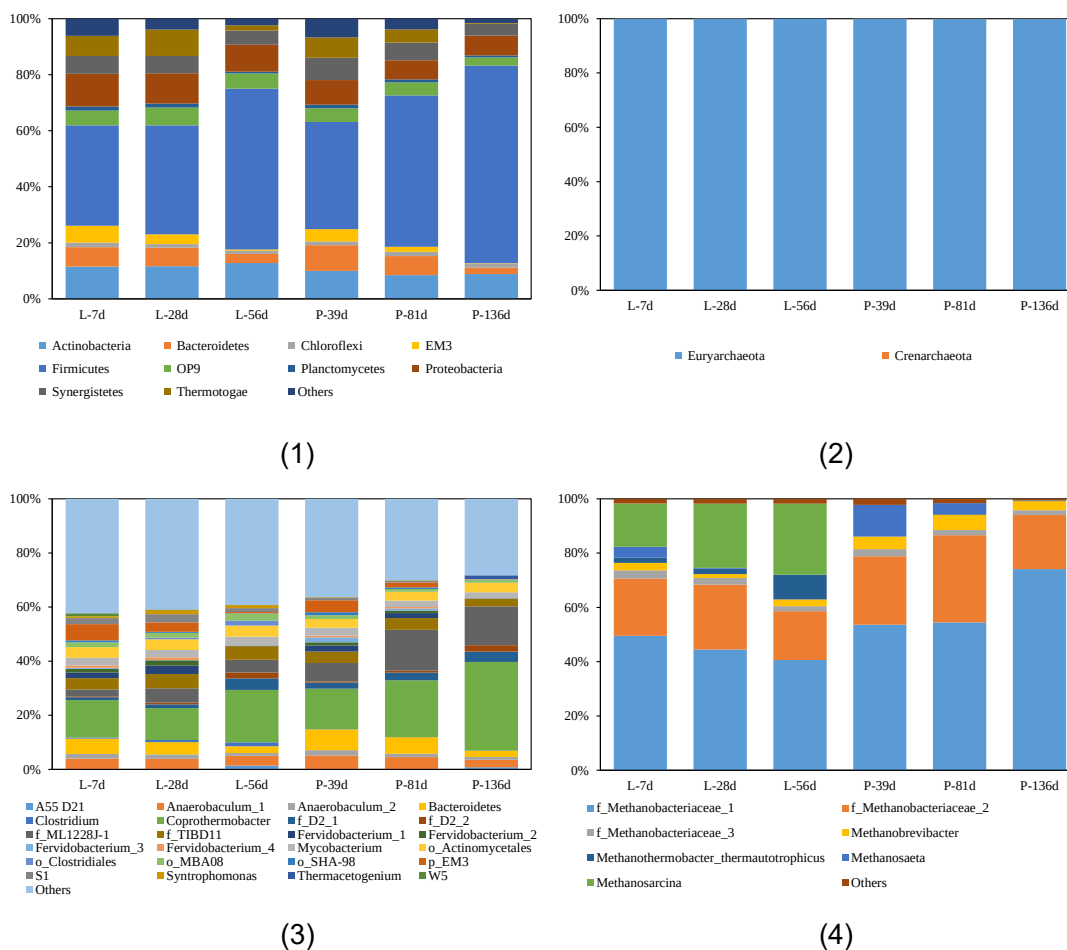


図 2-14 菌叢解析結果*

* (1)および(2)はそれぞれ細菌および古細菌の門レベルの結果を、(3)および(4)はそれぞれ細菌および古細菌の属レベルの結果を示す。横軸の「L」「P」は実験室規模およびパイロット規模を示す。「L」「P」に続くハイフンの右側の「7d」などは、例えば実験 7 日目を示す。

2.4 結語

下水処理場内で、性状変動のある混合汚泥を用いて、パイロット規模(有効体積 2 m³)の in-situ バイオメタネーションのメタネーション効率および運転安定性を調査した。また、並行して実験室規模の実験も実施した。実験室規模およびパイロット規模で、それぞれ水素転換効率は 96.7%および 97.5%、バイオガス中の平均メタン濃度は 84.2%および 83.2%であった。パイロット規模実験では、実験期間の最後の 32 日間 (1.6 HRT) で平均メタン濃度が 83.2%となり、その場合の消化汚泥の平均 pH は 8.2 で安定した。ガス組成および消化汚泥 pH が安定的に推移したことから、一定の安定運転が示された。一方で、一般的に連続攪拌槽型リアクターにおいては 1~2 HRT の運転では初期状態の影響が完全に除去されないことが知られており、今後、更なる長期間での運転安定性の検証が望まれる。

バイオガスの再循環により水素転換効率の改善がみられた。特に、水素注入とバイオガス再循環を別々の配管で行う場合は、水素注入とバイオガス再循環を同じ配管で行う場合

に比べて、同じ水素転換率を得るために必要なバイオガス循環率が **96%** 低く済むことが確認された。この結果から **in-situ** バイオメタネーションにおける、バイオガス再循環方法の最適化に関する知見が得られた。

第3章 各種プラスチック加水分解物のメタン発酵適性および下水汚泥と廃棄ポリ乳酸加水分解物の混合消化

3.1 概説

第2章では、消化槽に水素を注入することによる in-situ バイオメタネーションによって消化槽から得られるメタンの増量を検討した。本章では、ポリ乳酸加水分解物 (PLAh) を消化槽に添加し、下水汚泥と混合消化を行うことでの発生メタンの増量を目指す。

下水汚泥と他の有機物の混合消化は、下水処理場の負荷余裕を活用する有効な手段である[52]。下水汚泥の C/N 比は 6~9 とされており[55]、嫌気性消化において望ましいとされる C/N 比 (15~45[56]) に改善する観点で、窒素原子を含まない種類の PLA をはじめとするバイオマスプラスチックは下水汚泥との混合消化に適していると考えられる。バイオマスプラスチックの中で PLA、PHA および PBS 等の生分解性バイオマスプラスチックの嫌気性消化に関する報告が複数なされており[61]、特に生分解性プラスチックの中で 25%の市場規模を有するとされる[62]PLA に関しては数多くの研究がなされている。PLA を十分に嫌気性消化で分解する場合、熱化学的処理による加水分解が前処理として有効であるとされている[69], [71]~[75]。ただし、既往の研究で用いられた PLaH の COD 濃度はいずれも 150 g/L 以下である。仮に、C/N 比を望ましい範囲である 15~45 に改善し得る負荷量の一例として、PLaH の OLR を 2.4 gCOD/Lr/d (日本の嫌気性消化での下水汚泥の OLR の約 40~130%の負荷[79]) と想定し、HRT20 日で下水汚泥を高温消化している消化槽で混合消化を行うとすると、PLaH が低濃度 (150 g/L 以下) であるため HRT が減少すると考えられる。下水汚泥と PLaH の混合消化の実用化を検討するにあたっては、実用的な HRT を維持するのに十分高い COD 濃度の PLaH を用いて評価を行うことが必要であるが、そのような研究は見られない。また、PLA 以外のプラスチックの熱化学的処理による加水分解の適用性、およびバイオガスへの変換可能性を網羅的に評価した研究も確認されていない。

第3章では、各種プラスチックの加水分解性、およびバイオガスへの転換適性を比較評価するとともに、比較評価で良好な結果が得られた PLaH と下水汚泥の混合消化を半連続式で実施し、運転安定性を評価した。具体的には、Mu ら[71]が適用した温度よりも比較的低い温度である 160℃で、溶媒として水または酸水溶液を用いて、各種プラスチックの加水分解性を評価した。次に、プラスチックのモノマー物質、および実際のプラスチック加水分解物のバイオガス転換適性を比較評価した。最後に、PLaH と下水汚泥の混合消化を半連続式の実験室規模リアクターで実施した。半連続式の混合消化実験で使用した PLaH の COD 濃度は 1,160 gCOD/L (約 90%の乳酸水溶液相当) で、下水汚泥との混合消化を実施した場合でも実用的な HRT を維持するのに十分な濃度である。また、PLaH は、飲料用途で使用された後の廃棄 PLA カップを加水分解して調製した。高濃度の PLaH を使用した混合消化の検証は、PLA からのエネルギー回収の運転方法の最適化に貢献できる。

本章の内容は本論文の著者が公表した文献[98]に基づいて構成したものである。

3.2 実験方法

3.2.1 各種プラスチックの加水分解性評価（実験 1）

本実験では加水分解性の指標として次の 8 種類のプラスチックの可溶化率を評価した。

- ・ 低密度ポリエチレン（LDPE、UF230、日本ポリエチレン）
- ・ ポリエチレンテレフタレート（PET、ルミラーT60-A4、東レ）
- ・ ポリプロピレン（PP、FW4BT、三菱ケミカル）
- ・ ポリアミド 66（PA66、汎用グレード ナチュラル、スタンダードテストピース）
- ・ ポリ乳酸（PLA、TE-2000、ユニチカ）
- ・ ポリブチレンサクシネート（PBS、TH803S、ミヤコ化学）
- ・ ポリブチレンアジペートコテレフタレート（PBAT、TH801H、ミヤコ化学）
- ・ ポリヒドロキシ酪酸（PHB、3mm ペレット、Terra Verdae）

それぞれのプラスチックサンプル 2 g および 10 mL の溶媒を反応容器（HU-25、三愛科学）に入れて蓋を締めた。反応容器を 160℃の乾燥器（OFP-450V、アズワン）に入れて 12 時間処理を行った。溶媒は、水、20wt%乳酸水溶液（pH=0.9）、および 0.14wt%塩酸水溶液（pH=0.9）の 3 種類を用いた。乳酸水溶液は、あるプラスチックが PLA と混ざった状態での処理を想定した条件（PLA は加水分解で乳酸となるため）、塩酸水溶液は、乳酸水溶液との挙動の違いを確認するための比較として実験に組み込んだ。

160℃12 時間処理後、反応容器を 25℃で冷却し、内容物は 250 μ m の金属メッシュでろ過した。金属メッシュに捕捉された固形物は 24 時間室温で乾燥させたのちに、その重量を測定した。PA66 は処理後に得られた固形物の保水性が高く室温での 24 時間乾燥のみでは乾燥が不十分であったことから、24 時間の室温乾燥後に追加で 90℃で 6 時間乾燥させた後に重量を測定した。可溶化率は以下に示す式(6)で算出した。

$$\text{可溶化率 (\%)} = \frac{W_b - W_a}{W_b} \times 100 \quad (6)$$

W_a はメッシュに捕捉された固形物の乾燥後の重さ(g)、 W_b は処理前のプラスチックの重さ(g)を示す。N 数は 3 で実施した。

3.2.2 各種プラスチックモノマーのバイオガス発生量評価（実験 2）

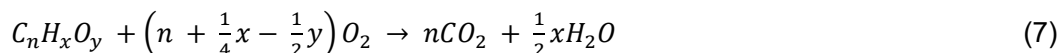
プラスチックの各種モノマーのバイオガス発生量評価（以後、BGY 評価、biogas yields 評価の略）を実施した。消化汚泥は、大阪市の下水処理場の高温消化槽から採取した。TS および VS はそれぞれ 21 g/L および 14 g/L であった。50 mL 容バイアル瓶（マルエム）に 30 mL の消化汚泥を投入した。その後、モノマー試薬をバイアル瓶に添加した。モノマー試薬の種類、メーカー名、および投与 COD を表 3-1 に示す。

表 3-1 BGY 評価に用いたモノマー試薬一覧

種類	メーカー名	投与 COD※ (gCOD-added/30 mL-消化汚泥)
乳酸		<u>0.053</u> 、 <u>0.027</u> 、 <u>0.011</u>
コハク酸		<u>0.053</u> 、0.027、0.011
アジピン酸	富士フィルム和光純薬	<u>0.053</u> 、0.027、0.011
テレフタル酸		<u>0.053</u> 、0.027、0.011
1,4-ブタンジオール		<u>0.052</u> 、0.026、0.010
β-ヒドロキシ酪酸	大阪ガス	<u>0.050</u> 、0.025、0.010

※下線を付した投与量は N=3、下線無しの投与量は N=1 にて実施した。

各モノマーの単位重量当たりの COD（単位は gCOD/g）は次に示す式(7)および式(8)で算出した。



$$\text{モノマー重量当たりの COD (gCOD/g)} = 32 \left(n + \frac{1}{4}x - \frac{1}{2}y\right) / (12n + x + 16y) \quad (8)$$

消化汚泥およびモノマー試薬をバイアル瓶に入れたのち、気相部を流量 3 L/min の窒素で 1 分間パージした。蓋を締めたのち、55℃で 21 日間、56 rpm で振とう培養した。培養器は Bioshaker BR-3000LF（タイテック）を用いた。コントロールとして、消化汚泥のみ（モノマー試薬無し）の培養も行った。消化汚泥およびモノマーが入ったバイアル瓶から発生したバイオガス量から、消化汚泥のみが入ったバイアル瓶から発生したバイオガス量を差し引くことで、各モノマーから発生するバイオガス量を求めた。得られた結果は標準状態（0℃、1 気圧）で示した。

3.2.3 各種バイオプラスチック加水分解物のバイオガス発生量評価（実験 3）

実験 1 において可溶化率が 70%以上であった PLA、PBS、PBAT および PHB の加水分解物を用いて BGY 評価を実施した。これらの加水分解物は BGY 評価の前に 250 μm の金属メッシュでろ過した。このセクションの BGY 評価の実験方法は実験 2 と同様である。各加水分解物の種類、COD 濃度（測定値）を表 3-2 に、投与量を表 3-3 に示す。

表 3-2 BGY 評価に用いたバイオプラスチック加水分解物の COD 濃度

プラスチック種類	加水分解に用いた溶媒	COD 濃度 (gCOD/L)
PLA	水	187
PBS	水	235
PBAT	20wt%乳酸水溶液※	470
PHB	20wt%乳酸水溶液※	514

※ 20wt%乳酸水溶液の COD 濃度測定値は 234 gCOD/L である。

表 3-3 BGY 評価に用いたバイオプラスチック加水分解物の投与 COD

プラスチック種類	投与 COD ^{※1} (gCOD-added/30 mL-消化汚泥)	プラスチック由来の投与 COD ^{※2} (gCOD-added/30 mL-消化汚泥)
PLA	<u>0.053</u> 、0.027、0.010	0.053、0.027、0.010
PBS	<u>0.053</u> 、0.027、0.010	0.053、0.027、0.010
PBAT	<u>0.053</u> 、0.027、0.010	0.027、0.013、0.005
PHB	<u>0.053</u> 、0.027、0.010	0.027、0.013、0.005

※1 下線を付した投与量は N=3、下線無しの投与量は N=1 にて実施した。

※2 PBAT および PHB のプラスチック由来投与 COD は 20wt%乳酸水溶液に由来する COD を差し引いて求めた。

3.2.4 下水汚泥とポリ乳酸加水分解物の半連続式の混合消化実験（実験 4）

（1）ポリ乳酸加水分解物の調製

飲料用カップとして使用された後の PLA カップ（PLA ソフトカップ、協和）を回収し、水で洗浄した。洗浄後のカップ 4.4 kg および水 3.2 kg を SUS316L 製の円筒型容器（直径 255mm、高さ 630mm）に投入した。円筒型容器はオートクレーブで 130℃2 気圧の 21 時間処理を行った。処理終了後、内容物は 250 μ m の金属メッシュでろ過し、最終的に 1,160 gCOD/L の PLAh を得た。3.2.1 記載の(6)式で算出した可溶化率は 98.5%であった。残りの 1.5%の固形物はアクリル酸エステルであった（3.2.5 に示すフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) にて検出）。3.2.1 対比で多量の PLA を処理する必要があったことから、本節では 3.2.1 の加水分解条件（25 ml 容器を乾燥機で 160℃に加熱）とは異なる条件（32 L 容器をオートクレーブで 130℃に加熱）で加水分解を実施した。本節の方法においても PLA 成分の可溶化率は 100%であり、加水分解条件の違いによるバイオガス転換効率への影響はないものと考えられる。

(2) 半連続式混合消化実験

大阪市の下水処理場の高温消化槽から採取した消化汚泥 (TS=18 g/L、VS=12 g/L) をラボファーメンター (NBC-3000CTM、三ツワフロンテック) に 2 L 導入し、気相部を流量 5 L/min の窒素で 5 分間パージした。消化汚泥は 55°C に維持した。毎日 1 回、液面を維持するために消化汚泥を引き抜いたのち、100 mL の混合汚泥 (1~39 日目は TS=29 g/L、VS=24 g/L、47~88 日目は TS=36 g/L、VS=27 g/L) を供給した (混合汚泥は大阪市の下水処理場から提供を受けた)。混合汚泥の OLR は、1~39 日目においては 2.0 gCOD/L_R/d、47~88 日目では 2.3 gCOD/L_R/d であった。HRT は 20 日とした。1 日目は安定運転が確認された時点を設定した。汚泥の VS を COD に変換する際は、Hidaka ら[89]が報告した係数 (1.7 gCOD/gVS) を用いた。PLAh の供給は 23 日目から開始した。本研究での PLaH の OLR は 0.8~6.7 gCOD/L_R/d である。PLAh の供給は基本的に平日 5 日間に行った。各フェーズの混合汚泥と PLaH の平均 OLR を表 3-4 に示す。PLAh の投入にあたっては、1 日の投入量は一度に投入することとし、投入のタイミングは混合汚泥が供給されてから 5 分以内とした。40~45 日目は、実験室閉鎖のためファーメンターの加温装置、混合汚泥供給、および PLaH 供給を停止した。46 日目は消化汚泥を 55°C に加温し、47 日目から混合汚泥と PLaH の供給を再開した。

表 3-4 半連続式メタン発酵実験の経過

フェーズ	日	混合汚泥の OLR (gCOD/L _R /d)	PLaH の OLR (gCOD/L _R /d)
1	1-22	2.0	0.0
2	23-28	2.0	0.8
3	29-36	2.0	1.7
4	37-39	2.0	3.3
5	40-46	0.0	0.0
6	47-74	2.3	2.4
7	75-78	2.3	0.0
8	79-82	2.3	6.7
9	83-88	2.3	0.0

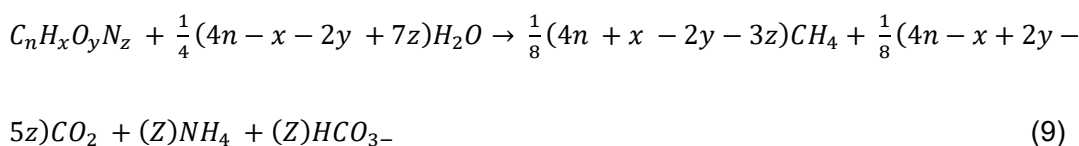
3.2.5 分析手法

バイオプラスチック加水分解物の COD 濃度は COD 測定キット (MD200 VARIO, Lovibond) および COD テストチューブ (L2420712, Lovibond) を用いて測定した。消化汚泥および混合汚泥の TS および VS は下水試験方法[88]に基づいて測定した。消化汚泥の pH は LAQUAtwin PH-11B (HORIBA) で測定した。消化汚泥中の酢酸濃度、プロピオン酸濃度、および乳酸濃度は高速液体クロマトグラフィー (LC-20AD, Shimadzu) で測定した。バイ

オガスの組成分析は水素、メタン、窒素、酸素はキャリアガスとしてアルゴン、カラムは Agilent Technologies 製のバックフラッシュ CP-PoraBOND 付きの MS5A SS を用いて測定した。CO₂はキャリアガスとしてヘリウム、カラムは Agilent Technologies 製の PoraPLOT Q を用いて測定した。使用したガスクロマトグラフィーは TCD 検出器を搭載した Agilent Technologies 製の 990MicroGC である。BGY 評価におけるバイオガス発生量はシリンジを用いて測定した。半連続式の混合消化実験では、アルミニウムバッグ（AKK-10、ジーエルサイエンス）をファーマンターに取り付け、1日に1回の頻度で交換し、1日の発生量をサンプリングポンプ（HSP-5000、アズワン）で測定した。半連続式混合消化実験におけるメタン発生量は、バイオガス発生量とガス組成分析の結果から算出した。250 μm の金属メッシュ（SANPO）に捕捉した固形物は、FT-IR（Nicolet iS5、Thermo Fisher Scientific）で分析した。本文中のデータは基本的に平均値±標準偏差で示した。図中のエラーバーは標準偏差を示す。

3.2.6 各物質からの理論的なバイオガス中メタン濃度の算出

各物質からの理論的なバイオガス中メタン濃度（ C_{mth} ）は次の式(9)および式(10)で算出した。



$$C_{mth} = \frac{\frac{1}{8}(4n + x - 2y - 3z)}{\frac{1}{8}(4n + x - 2y - 3z) + \frac{1}{8}(4n - x + 2y - 5z)} \quad (\%) \quad (10)$$

3.3 実験結果および考察

3.3.1 各種プラスチックの加水分解性（実験 1）

図 3-1 に各種プラスチックの可溶化率を示す。ポリオレフィンである LDPE および PP はいずれの溶媒を用いた場合でも可溶化率はほぼ 0%であった。PET の可溶化率も 0%であった。本研究での密閉容器内の圧力はおよそ 0.6 MPa で、触媒は使用されておらず、PET の加水分解が確認された既往の研究[99], [100]と比べ穏やかな条件であった。PA66 の可溶化率は溶媒に水を用いた場合は 0%であったが、乳酸水溶液および塩酸水溶液を溶媒として用いた場合の可溶化率はそれぞれ 34%および 4%であった。乳酸水溶液を用いた場合の可溶化率は塩酸水溶液よりも高い値となった。この結果は、小分子量の有機酸である酢酸およびプロピオン酸が塩酸よりもポリアミドの加水分解を促進したとの報告[101]と同じ傾向であった。乳酸がポリアミドの加水分解の過程で発生するアミン基に結合し、カルボキシ基との再重合を阻害することで、加水分解を促進した可能性がある。PA66 の加水分解性評価に

ついて 20 wt%乳酸水溶液でより長時間処理を行った場合、分解率が向上するかの確認を行った。12 時間 160℃処理後に追加で 48 時間 160℃の処理を行うことで可溶化率は 34%から 73%に増加した。PA66 において、更に処理時間を長くすることでより高い可溶化率が得られる可能性がある。

PLA および PBS においては、水を溶媒とした場合に可溶化率は 100%が得られた。Mu ら[71]の研究では PLA に対して 200℃で 60 分処理を行った場合、可溶化率は 92.9%であったことを報告している。また、Mu ら[71]の加水分解温度に比べて本研究の処理温度は 40 度低く、処理時間は 11 時間長かった。実用化にあたって、処理温度・時間の最適化はエネルギー消費の観点で重要である。PBS については、本研究と類似した分解条件に関する研究が数点あるが[66], [70], [102]、確認されている限りでは、本研究は、PBS を完全に加水分解できる条件を報告した最初の研究であると考えられる。

PBAT に関しては、乳酸水溶液および塩酸水溶液を用いた場合の可溶化率はそれぞれ 78%および 52%であり、水（可溶化率 29%）よりも加水分解の促進が確認された。20 wt%乳酸水溶液を用いて追加で 160℃48 時間処理を行ったところ、可溶化率は 73%となり、12 時間処理後（78%）と比べて可溶化率は増加しなかった。金属メッシュに捕捉された残渣の FT-IR 分析を実施したところ、アジピン酸およびテレフタル酸の混合物であることが判明した（図 3-2）。これらの水（25℃）への溶解度はそれぞれ 1.4 g/L および 15 mg/L であり、加水分解処理後に温度が室温に戻り析出物としてメッシュに捕捉されたと考えられる。

PHB は乳酸水溶液を溶媒に用いた際に完全に加水分解した。また、PBAT と同様に、塩酸水溶液や水よりも乳酸水溶液を用いた場合の方が可溶化率は高かった。酸の種類が PHB や PBAT の加水分解に与える影響を解明することは、より効率的な加水分解条件の選択に繋がる。

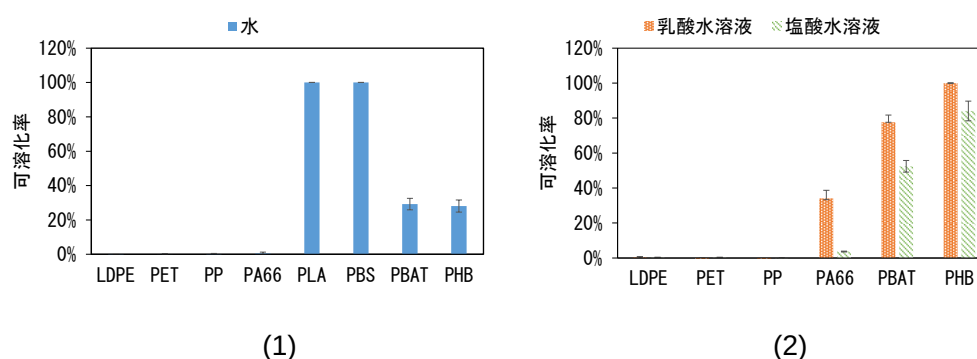


図 3-1 (1)水を溶媒とした場合の各種プラスチックの可溶化率、(2)20wt%乳酸水溶液（pH=0.9）および 0.14 wt%塩酸水溶液（pH=0.9）を溶媒とした場合の各種プラスチックの可溶化率

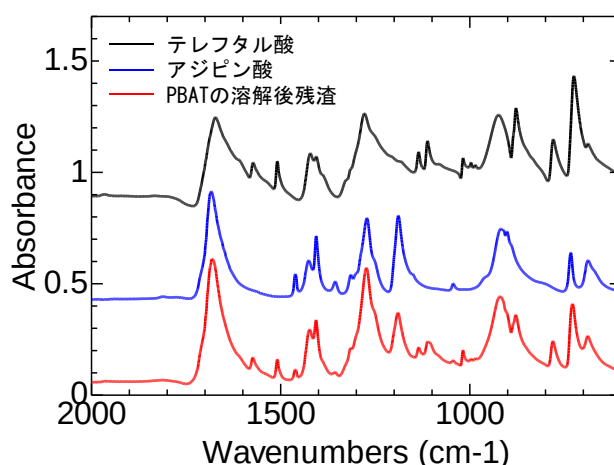


図 3-2 PBAT の溶解後残渣、アジピン酸、およびテレフタル酸の FT-IR 分析結果

3.3.2 各種プラスチックモノマーのバイオガス発生量評価（実験 2）

各種プラスチックモノマーからのバイオガス発生量を図 3-3 に示す。乳酸からのバイオガス発生量は 660 mL/gCOD-added（COD 投与量が 0.053 gCOD の場合）であった。乳酸由来のバイオガスに含まれるメタン濃度を 50% (3.2.6 の(10)式から算出) とすると、1 gCOD が 350 mL のメタンに対応することから、添加した乳酸の全てがバイオガスに転換されたと仮定すると、理論的には 700 mL のバイオガスが発生すると考えられる。本研究では乳酸由来のバイオガス発生量は 660 mL/gCOD-added であり、菌体収率を考慮しない場合のバイオガス発生量理論値（700 mL）の 94%で、殆どの乳酸はバイオガスに変換されていることが確認された。

β ヒドロキシ酪酸から発生したバイオガス発生量は 683 mL/gCOD-added（COD 投与量が 0.053 gCOD の場合）であった。Benn ら[72]は PHB の BGY 評価を実施した場合、メタン発生量は 398 mL/g-理論的酸素要求量（ThOD）であったことを報告した。 β ヒドロキシ酪酸由来のバイオガス中メタン濃度の理論値である 56%（3.2.6 の(10)式から算出）から計算すると、本研究でのメタン発生量は 382 mL/gCOD-added と算出され、概ね Benn らの報告[72]と同様の値であることが確認された。

Poulsen ら[103]は PBAT のモノマーである 1,4 ブタンジオール、テレフタル酸およびアジピン酸の BGY 評価を実施した。その結果、5 日間の培養で、1,4-ブタンジオールは 35～38%がメタンに変換され、テレフタル酸（18%）およびアジピン酸（26.5%）の転換率よりも高かった。本研究のそれぞれのバイオガスへの転換率は、1,4-ブタンジオールが 97.4%、テレフタル酸が 9%、アジピン酸が 12%であり、1,4-ブタンジオールが最も高く、Poulsen ら[103]が報告した結果と同じ傾向であった。Tsuno ら[104]はテレフタル酸に未馴致の汚泥を用いて、テレフタル酸のメタン発酵に関する実験を行い、運転 300 日後にテレフタル酸の安定した分解が確認されたと報告している。このことから、テレフタル酸に関しては馴致

した汚泥を使用することでより多くのバイオガスが得られる可能性がある。

コハク酸から得られたバイオガス量は 126 mL/gCOD-added であった。コハク酸から得られるバイオガス中メタン濃度の理論値は 44%であり、仮に菌体収率を考慮せずすべてのコハク酸がバイオガスに転換されたとすると、795 mL/gCOD のバイオガスが得られると考えられ、本研究での値はその 16%であった。Tarvin ら[105]はコハク酸のメタン発酵について研究を行っており、ほぼ全てがバイオガスに変換されたと報告している。コハク酸に馴致した汚泥を用いることでより多くのバイオガスを得ることができる可能性がある。

これらの実験結果から、未馴致の汚泥を用いた場合でも乳酸、1,4-ブタンジールおよびβヒドロキシ酪酸からは比較的高いバイオガス発生量が得られることが示された。

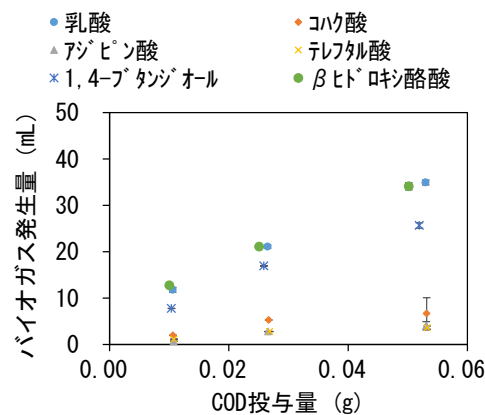


図 3-3 各種プラスチックモノマーのバイオガス発生量評価

3.3.3 各種バイオプラスチック加水分解物のバイオガス発生量評価（実験 3）

実験 1 において 70%以上の可溶化率が得られた PLAh（溶媒：水）、PBS 加水分解物（溶媒：水）、PBAT 加水分解物（溶媒：乳酸）、PHB 加水分解物（溶媒：乳酸）の 4 種類の加水分解物を基質としてバイオガス発生量を評価した。各加水分解物から得られたバイオガス発生量を図 3-4 に、また、本研究で得られた結果と既往の研究との比較を表 3-5 に示す。

本研究では、PLAh から 563 L/kgCOD-added のバイオガスが 21 日間の培養で得られた。この値は Bernat ら[65]が報告している値 831~849 L/kgVS-added よりも 10~12%低い値であった（1 kgVS-PLA = 1.33 kgCOD にて計算）。この差異は、消化温度の違い（本研究が 55℃に対して、Bernat らは 58℃）および培養日数の違い（本研究が 21 日に対して、Bernat らは 45~50 日間）によるものと考えられる。乳酸由来のバイオガス中メタン濃度を 50%と仮定すると、本研究でのメタン発生量は 282 L/kgCOD-added と算出され、この値は Jin ら[70]が報告している値 434 L/kgVS-added よりも 13%低い値であったが、同報告の培養期間は 120 日で本研究の 6 倍長かった。本研究でのメタン発生量は、PLA の前処理を行わなかった既往の研究[72], [74]のおよそ 3 倍の量であり、PLA の前処理の重要性が示された。Mu

ら[71]はオートクレーブによる PLA の前処理を行い、メタン発生量は 460 L/kgVS-added が得られており、この値は本研究の 1.2 倍の量であった。この差異は培養日数の違い（本研究が 21 日に対して、Mu らは 30 日）によるものと考えられる。後述する 3.3.4 の実験では、PLAh と混合汚泥の混合消化に関する半連続式混合消化実験を行い、運転性の確認を行った。

PBS の加水分解物からは 460 L/kgCOD-added のバイオガスが発生した。既往の研究[63], [70], [102]では、未処理あるいは機械粉砕を行った PBS の嫌気性消化が報告されているが、バイオガス発生量は極僅かであった。本研究では 460 L/kgCOD-added のバイオガス発生量が得られており、今回適用した加水分解方法は既往の研究対比でバイオガス化に有効な手段であったと考えられる。実験 2 において、コハク酸は 1,4-ブタンジオールと比べてバイオガス発生量が少なかった。コハク酸に馴致している汚泥を使用した場合は、PBS の加水分解物からより多くバイオガスが得られた可能性がある。

PHB 加水分解物（溶媒は乳酸水溶液）からは 573 L/kgCOD-added（乳酸水溶液由来のバイオガス発生は除いた値）のバイオガス発生を確認した。乳酸水溶液を溶媒として用いた PHB の加水分解は、PHB と PLA の混合物を加水分解する場合と加水分解条件が類似していると考えられる。PHB のモノマーである β ヒドロキシ酪酸由来のバイオガス中メタン濃度を 56%（3.2.6 の(10)式から算出）とすると、本研究で得られたメタン発生量は 321 L/kgCOD-added である。PHB からメタンへの転換率は 92%（培養日数 21 日）であり、この結果は Yagi ら[63]が報告した分解率 93%と概ね同様であった。Yagi らの実験においては、PHB は加水分解せずに、機械粉砕で微粒化を行いメタン発酵を行っている。仮に、本研究で適用した熱加水分解よりも機械粉砕による微粒化の方が必要エネルギーが低い場合、PHB をバイオガスに変換するための前処理としては機械粉砕の方がエネルギー消費の観点で好ましいと考えられる。ただし、PLA および PHB が混ざったプラスチック廃棄物からバイオガスを生産する観点で考えると、本研究において乳酸と PHB 加水分解液の混合物はバイオガスに変換可能であったことから、これらのプラスチックは分別無しでバイオガス化できることが示された。

PBAT の加水分解物からは 337 L/kgCOD-added のバイオガス発生が確認された。この値は既往の研究[106]で示されている PBAT からのバイオガス発生量 103 L/kgVS-added に比べ約 2 倍の値であった（文献[107]記載の PBAT の分子式 $C_{20}H_{30}O_{10}$ より、1 kgVS-PBAT = 1.67 kgCOD と仮定して計算）。よって、本研究で適用した加水分解方法は PBAT からバイオガスを得るための効果的な方法であると考えられる。実験 2 において、テレフタル酸およびアジピン酸から得られたバイオガス発生量は 1,4-ブタンジオールより低かった。アジピン酸のメタン発酵に関する報告は殆どなく、また、テレフタル酸に関しては Tsuno ら[104]の報告が確認されている。これらの二つの酸に馴致しているメタン発酵汚泥を用いた場合はより多くのバイオガスが得られた可能性がある。本研究で用いた PBAT 加水分解物（溶媒は乳酸水溶液）は、160℃12 時間処理後に金属メッシュでろ過を行った。アジピン酸およびテレフタル酸の混合物が金属メッシュに捕捉されていたことから、今回実験で用いた PBAT 加水分解物のモノマー比率は、加水分解前の PBAT のモノマー比率とは異なっていたと考

えられる。

実験 3 の結果をまとめると、未馴致の汚泥を用いた場合において、PLAh からのバイオガス発生量が最も多かった。このことは、PLA が不定期に収取され PLaH が断続的に消化槽に添加された場合でもバイオガスに変換可能であることを示している。微生物反応の観点では PLaH のバイオガスへの転換は効率的に機能することが確認されたが、PLAh を不規則・断続的に供給する場合は、PLA の前処理設備の設備コストに留意する必要があると考えられる。

表 3-5 バイオプラスチックのメタン発酵に関する研究の比較

形状	前処理	消化温度 (°C)	消化日数 (日)	バイオガス発生量	メタン発生量	引用
PLA						
2×2×0.5mm	-	37	280	558–570 L/kgVS	-	[65]
2×2×0.5mm	-	58	45-50	831–849 L/kgVS	-	[65]
顆粒	-	55	120	-	188 L/kgVS	[70]
粉末	-	55	120	-	434 L/kgVS	[70]
2×2mm	NH ₄ Cl を加えた消化 汚泥で 80°C24h	55	30	82.0–85.2% (PLA 転換率)		[75]
商用製品	蒸気噴射 (120°C3h)	38	56	-	90 L/kgVS	[74]
0.15mm 以下	90°C48h pH 10	35	40	-	86 L/kgThOD	[72]
粉末	オートクレーブ (240°C10min)	37	30	-	460 L/kgVS	[71]
顆粒	オートクレーブ (160°C12h)	55	21	563 L/kgCOD	-	本研究
廃棄 PLA 製品	オートクレーブ (130°C21h)	55	20 (半連続式)	857 L/kgCOD	414 L/kgCOD	本研究
PBS						
-	-	37	100	-	11 L/kgVS	[102]
顆粒	-	55	60	分解率 1%以下	-	[70]
粉末	-	55	60	分解率 1%以下	-	[70]
125-250 μm	機械粉碎	37	277	分解無し	-	[63]
顆粒	オートクレーブ (160°C12h)	55	20	460 L/kgCOD	-	本研究
PHB						
0.15mm 以下	55°C12h、pH 12	35	40	398 L/kgThOD	-	[72]
125-250 μm	機械粉碎	37	9	分解率 93%	-	[63]
顆粒	オートクレーブ 20wt%乳酸水溶液 (160°C12h)	55	21	573 L/kgCOD	-	本研究
PBAT						
2×2cm	-	37	50–70	103 L/kgVS	-	[106]
顆粒	-	55	60	分解率 1%以下	-	[70]
粉末	-	55	60	分解率 1%以下	-	[70]
顆粒	オートクレーブ 20wt%乳酸水溶液 (160°C12h)	55	21	337 L/kgCOD	-	本研究

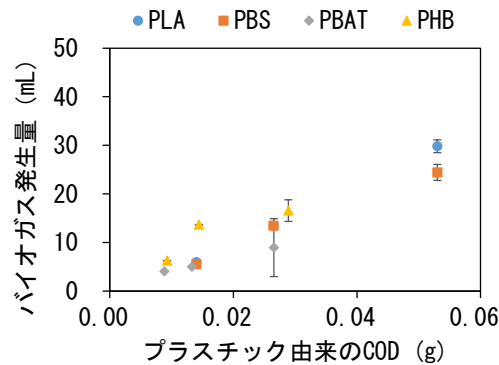


図 3-4 各種バイオプラスチック加水分解物のバイオガス発生量評価

3.3.4 下水汚泥とポリ乳酸加水分解物の半連続式の混合消化実験（実験 4）

図 3-5-(1)に混合汚泥とポリ乳酸加水分解物（PLAh）の混合消化の半連続式実験でのメタンおよびバイオガス発生量を示す。混合汚泥のみの消化期間である 1～22 日目において、OLR は $2.0 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ 、平均のメタンおよびバイオガス発生速度はそれぞれ $0.60 \text{ L/L}_R/\text{d}$ および $0.96 \text{ L/L}_R/\text{d}$ であり、この値は、それぞれ $300 \text{ mL/gCOD-added}$ および $479 \text{ mL/gCOD-added}$ に相当する。47～74 日目においては、混合汚泥および PLaH の OLR はそれぞれ $2.3 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ および $2.4 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ で、合計の OLR は $4.7 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ であった。この期間の平均メタン発生速度は $1.67 \text{ L/L}_R/\text{d}$ であり、 $356 \text{ mL/gCOD-added}$ に相当する。図 3-5-(2)に混合汚泥由来のメタン発生量が $300 \text{ mL/gCOD-added}$ と仮定した場合の PLaH 由来のメタン発生量を示す。47～74 日目において、PLaH 由来のメタン発生量は $414 \text{ mL/gCOD-added}$ であった。また、混合汚泥由来のバイオガス発生量を $479 \text{ mL/gCOD-added}$ とすると、PLaH 由来のバイオガス発生量は $857 \text{ mL/gCOD-added}$ であった。これらの値は Mu ら[71]が報告した PLA からのメタン発生量 460 L/kgVS 、および Bernat ら[65]が報告した PLA からのバイオガス発生量 $831\sim849 \text{ L/kgVS}$ と近い値である。

図 3-5-(3)に 67 日目と 74 日目（いずれも、混合汚泥と PLaH の混合消化）の投入および排出の COD 収支を示す。いずれも投入および排出の誤差はおよそ 9%以内であることを確認した。

運転が安定した 47～74 日目において、消化汚泥中の酢酸濃度、プロピオン酸濃度および乳酸濃度はそれぞれ 187 mg/L 、 274 mg/L および 265 mg/L 以下であった（図 3-5-(4)）。Siegrist ら[108]は下水汚泥の消化において酢酸濃度が 3.0 g/L 以上で阻害が確認されたと報告しているが、本研究は 3.0 g/L の約 6%の 187 mg/L であった。プロピオン酸濃度に関しては、Han ら[109]が 1.7 g/L で阻害が確認されたと報告した。本研究ではその閾値の 16%の値であった。乳酸の抗菌活性に関する既往研究[110]では、乳酸濃度は 2.5 g/L 以上で菌の成長を阻害することが報告されている。本研究では、乳酸投与 5 分後と 1 日後の乳酸濃度は最大でもそれぞれ $1,081 \text{ mg/L}$ と 265 mg/L であり、 2.5 g/L より低い値であることを確認し

た。

本研究では、PLAh は 1 日 1 回添加し、消化汚泥の pH および有機酸濃度は基本的に PLaH 添加 1 日後に測定した。47～74 日目の消化汚泥の pH (PLaH 投与 1 日後) は 7.5～7.9 の範囲にあり、PLaH を添加しなかった 1～22 日目の pH (7.5～7.7) と殆ど変わらなかった (図 3-5-(5))。これらは一般的な嫌気性消化の消化汚泥 pH (6.5～8.2、[111]) の範囲内である。なお、PLaH 投与 5 分後の消化汚泥の pH は 7.2～7.5 の範囲にあり、一般的な嫌気性消化の消化汚泥 pH の範囲内にあることを確認した。

PLaH の OLR が 6.7 gCOD/L_R/d の場合、急速にバイオガス発生量は低下し、この投与量での運転 2 日目で pH は 5.1 まで低下した。Xiao ら[111]は、消化汚泥の pH が 6.0 を下回るとメタン発酵能力が急速に低下することを報告している。この pH の低下の原因は投与した PLaH が完全に消化されなかったためと考えられる。本研究では PLaH は 1 日 1 回の添加であったが、例えば PLaH を 1 時間ごとに分割して投与する運転方法であった場合、pH の低下を緩和でき、より高負荷な運転が可能であった可能性がある。

本研究では、PLaH (2.4 gCOD/L_R/d) と混合汚泥 (2.3 gCOD/L_R/d) の混合消化により、平均メタン発生速度 1.67 L/L_R/d を確認した。令和 3 年度下水道統計[4]によると従来の下水汚泥の高温消化で発生するバイオガス発生速度は 0.37～1.24 L/L_R/d とされている。バイオガス中のメタン濃度を 60%とすると、従来の高温消化で発生するメタン発生速度は 0.22～0.74 L/L_R/d である。仮に十分な量の廃棄 PLA を回収できたとすると、PLaH と混合汚泥の混合消化は、従来の高温消化槽の 2.3 倍 (1.67÷0.74) のメタン発生量を得るポテンシャルがあると考えられる。

本研究では、廃棄 PLA カップから調製した 1,160 gCOD/L の PLaH を混合汚泥と混合消化し、HRT19.3 日の運転にて、安定的な運転を確認した。混合汚泥と OLR が 2.4 gCOD/L_R/d の PLaH を実用的な HRT で混合消化した既往研究は確認されていない。既往の研究で報告されている PLaH の COD 濃度から、本研究と同様の PLaH の OLR (2.4 gCOD/L_R/d) で混合汚泥と混合消化を行ったと仮定した場合の HRT は 9.6～16.1 日 (表 1-2) であり、本研究の HRT の減少量が最も少なかった。

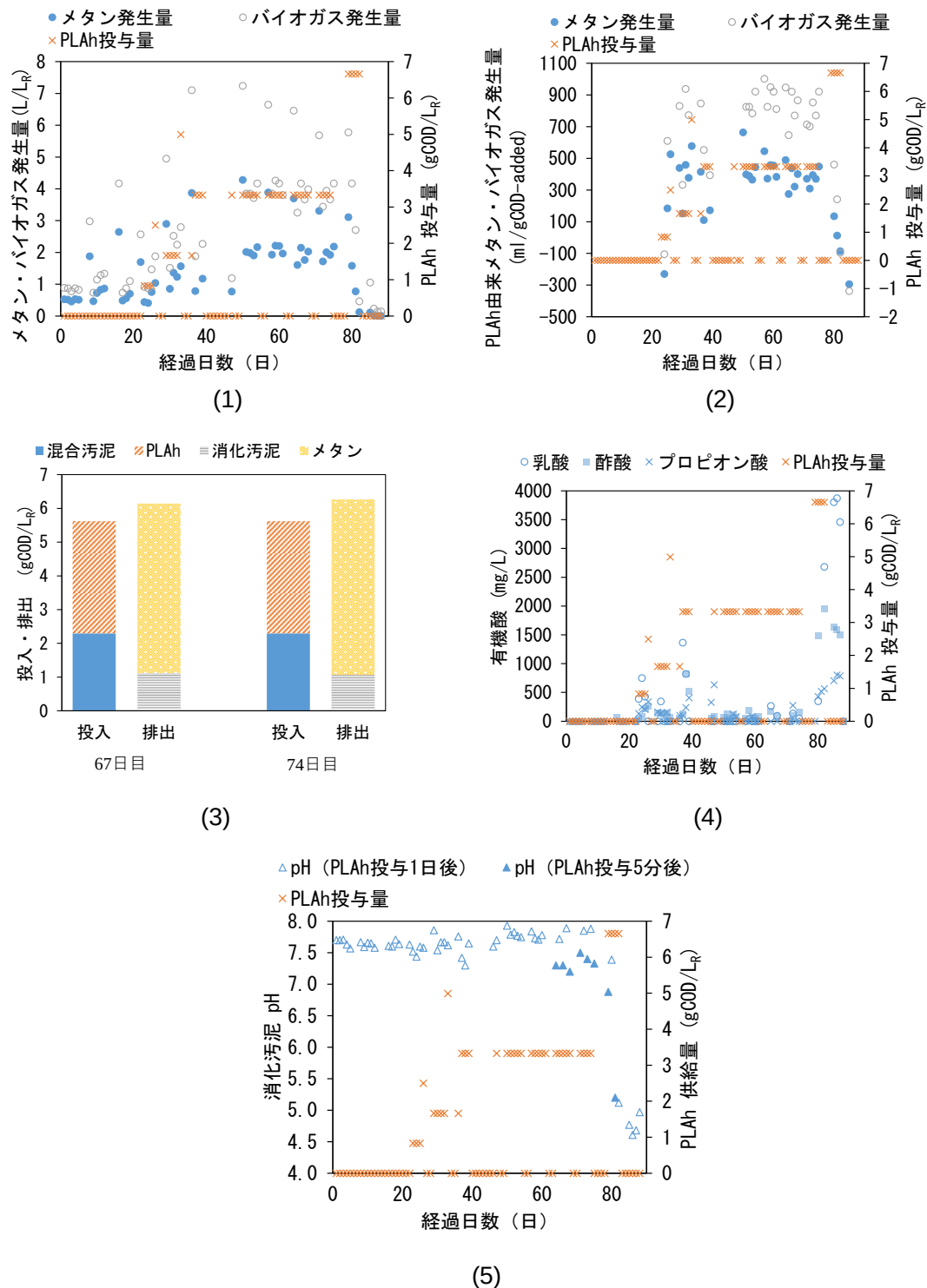


図 3-5 混合汚泥と PLAh の混合消化の連続実験データ

(1) 混合汚泥と PLAh の混合消化で発生したメタン・バイオガス発生量、(2)PLAh 由来のメタン・バイオガス発生量の計算値*、(3) 67 日目および 74 日目の COD の投入と排出の収支、(4)消化汚泥中の有機酸濃度、(5) 消化汚泥の pH。

*PLAh 由来のメタン (バイオガス) 発生量は、メタン (バイオガス) 発生量から、1~22 日目のメタン (バイオガス) 発生量 (混合汚泥のみの消化) を差し引くことで算出した。

3.4 結語

バイオマスプラスチックは従来の石油由来プラスチックの代替品として注目されているが、これらバイオマスプラスチックの廃棄物処理方法については未だ多くの課題がある。その中で、バイオマスプラスチックをバイオガスに転換することは、有効な利用法の一つであると考えられる。本研究では、複数の溶媒（水、乳酸水溶液、塩酸水溶液）を用いて、160°C 12 時間処理後のプラスチック各種の加水分解性を評価した。また、プラスチックモノマー各種、並び各種プラスチックの加水分解物の BGY を網羅的に評価した。さらに、COD 濃度が 1,160 gCOD/L の PLAh を用いた、混合汚泥との混合消化の半連続式実験も実施した。

その結果、水を溶媒として用いた場合、PLA および PBS は 100% 可溶化されることを確認した。PBAT および PHB は水で加水分解を行った場合は可溶化率が約 30% であったが、乳酸水溶液を溶媒として用いることで、それぞれ 78% および 100% の可溶化率が得られた。プラスチック加水分解物の BGY 評価においては、PLAh、PBS 加水分解物、PBAT 加水分解物および PHB 加水分解物からそれぞれ、563、461、337 および 573 mL/gCOD-added のバイオガスが得られた。

混合汚泥と PLAh の混合消化実験においては、混合汚泥および PLAh の OLR はそれぞれ 2.3 および 2.4 gCOD/L_R/d で運転を行った。安定的に運転することができ、PLAh から 414 L/kgCOD-added のメタン発生を確認した。また、1,160 gCOD/L の PLAh と混合汚泥を混合消化した場合の HRT は 19.3 日であり、混合汚泥のみ消化した場合の HRT 20 日に比べて僅か 0.7 日短いだけであった。よって、高濃度 PLAh を基質とした混合消化は従来の HRT を維持することができる。

本研究では、バイオプラスチック各種の加水分解性およびバイオガス転換適性を明らかにするとともに、混合汚泥と PLAh の混合消化において、HRT を大幅に短縮することなく安定的に運転可能であることを示した。これらの結果は、廃棄バイオプラスチックをバイオガスに転換して有効利用する際のプラスチック種類の選定および、運転方法の最適化に有用な知見となる。

第4章 下水汚泥と廃棄ポリ乳酸加水分解物の混合消化における in-situ バイオメタネーション

4.1 概説

第2章では、消化槽に水素を注入することによる in-situ バイオメタネーションによって消化槽から得られるメタンの増量を検討し、第3章では消化槽の負荷余力に着目し、PLAh を下水汚泥と共に混合消化することで消化槽から発生するバイオガス及びメタンの増量を検討した。第4章では、これら二つを組み合わせ、下水汚泥と PLaH を混合消化しているリアクターに対して水素を注入し、発生メタン量を更に増量するための検討を行う。

混合消化と in-situ バイオメタネーションを組み合わせた研究は数点存在するが[80], [81]、いずれも畜ふんとチーズホエーの混合消化を対象としており、下水汚泥と PLaH の混合消化を対象とした in-situ バイオメタネーションに関する研究は見られない。また、下水汚泥と PLaH の混合消化に in-situ バイオメタネーションを組み合わせた場合、メタネーションによる CO₂ 消費に伴う消化汚泥の pH 上昇が、PLaH（主成分は乳酸）の添加による pH 低下によって相殺されることで、より多くの水素を受け入れられる可能性があるが、このような相殺効果に関する研究も確認されていない。

第4章では、下水汚泥と PLaH（第3章同様に高 COD 濃度のものを使用）の混合消化に in-situ バイオメタネーションを組み合わせた場合の運転性を評価することを目的とした。メタネーションによる消化汚泥 pH の上昇と PLaH の添加による pH 低下の相殺による水素受容能力の増大に関する検証については、水素添加量を最大で 4,320 mL/L_R/d（既往研究[35]の5倍）として評価を行った。具体的には、第2章と同様の 2 m³ 規模の連続式のパイロット消化槽を用い、水素変換効率や運転安定性、菌叢変化を評価した。本章におけるパイロット消化槽の運転過程で水素変換効率が想定より低位となり、水素の気液間移動の制限が想定されたことから、強撹拌により同気液間移動効率をパイロット消化槽対比で高めた条件における運転状態の確認を目的に、2 L の実験室規模実験も実施した。実験室規模実験とパイロット規模実験の結果を比較することで、スケールアップした場合の水素変換効率に関する知見を得ることも目的とした。

本章の内容は本論文の著者が公表した文献[112]に基づいて構成したものである。

4.2 実験方法

4.2.1 パイロット規模実験による運転安定性および水素変換効率の評価

大阪市の下水処理場内に設置した有効体積 2 m³、ヘッドスペース体積 3.4 m³ のパイロット消化槽（Daigas エナジー株式会社）を用いた。このパイロット消化槽は第2章の実験で使用了のものと同一である。実験の1日目は2023年9月3日に設定した。

(1) 基質と種汚泥

大阪市の下水処理場の消化槽から 2 m³ の消化汚泥（TS が 19 g/L、VS が 12 g/L）を採取

し、パイロット消化槽に導入した。基質は、下水処理場の既設の消化槽に通じる混合汚泥配管から分岐した配管を通じて、パイロット消化槽の近傍に設置した混合汚泥タンクに 3 日に 1 回の頻度で導入した。沈降防止のため、アジテーター (NTA-4-002、株式会社トーケミ) を用いて、30 秒攪拌-30 秒停止、の間欠攪拌を行った。消化汚泥の TS および VS 以外の設定は第 2 章に記載したものと同一である。混合汚泥との混合消化に用いた基質は、PLAh および商用の乳酸 (90%発酵乳酸、扶桑化学) の混合物を用いた (以後、乳酸と呼ぶ)。PLAh は廃棄 PLA カップ (PLA ソフトカップ、協和) を 3.2.4.(1)に記載の加水分解方法 (130℃ 21 時間のオートクレーブ処理) により調製した。実験期間中にパイロット消化槽に投与した乳酸は 430 L である (160 L が PLaH、270 L が商用の乳酸)。この乳酸の COD 濃度は 610 ~1,460 gCOD/L の範囲にあった。

(2) 連続式 in-situ バイオメタネーション実験のセットアップ

移送ポンプ (NY20、兵神装備株式会社) を用いて、約 7 L の混合汚泥を 2 時間おきに混合汚泥タンクからパイロット消化槽に供給した (約 85 L/日)。槽内の温度は、次の二つの手段で 55 ± 1 °C に保持した。

- ・手段①：パイロット消化槽直前の混合汚泥配管を約 70℃に余熱し、投入前の混合汚泥を加熱した (滞留時間 2 時間)。
- ・手段②：蒸気ボイラー (OSG-60K 200V 3P 4kW、大阪電気工業株式会社) から約 15 kg/日の蒸気を消化汚泥に直接注入した。

以上のことから、消化槽に供給される混合汚泥および蒸気由来の水の総量は 100 L/日である。消化汚泥の引き抜きは、2 時間おきに約 8 L をポンプ (FG25-S7RC-MV2、日機装エィコー株式会社) を用いて引き抜き、HRT が 20 日となるようにした。消化槽内の消化汚泥の攪拌は水中ミキサー (MRL21-GF250-61、株式会社鶴見製作所) を用いて 30 秒攪拌-30 秒停止、の間欠攪拌を行った。これらの運転方法は 2.2.2.(2)に記載の方法と同一である。運転条件の一覧を表 4-1 に示す。

表 4-1 パイロット規模実験の運転条件一覧

フェーズ		1	2	3	4	5	6	7
日数	(日)	1-7	8-15	16-22	23-27	28-35	36-42	43-68
R_{Hin}	mL/L _R /d	-	-	-	-	-	-	-
OLR								
合計	gCOD/L _R /d	1.7	2.4	2.6	1.7	2.4	1.7	3.4
混合汚泥	gCOD/L _R /d	1.7	1.9	1.7	1.7	1.5	1.7	1.7
乳酸	gCOD/L _R /d	-	0.5	0.9	-	0.9	-	1.7
HRT	(日)	20	20	20	20	20	20	19

フェーズ		8	9	10	11	12	13
日数	(日)	69-74	75-81	82-88	89-113	114-118	119-147
R_{Hin}	mL/L _R /d	240	600	900	1,200	240	1,200
OLR							
合計	gCOD/L _R /d	3.6	3.7	3.4	3.4	3.4	3.4
混合汚泥	gCOD/L _R /d	1.9	2.0	1.7	1.9	2.0	2.0
乳酸	gCOD/L _R /d	1.7	1.7	1.7	1.5	1.4	1.4
HRT	(日)	19	19	20	20	19	19

混合汚泥のみの消化（フェーズ 1、OLR : 1.7 gCOD/L_R/d）を 7 日間行った後、8 日目から混合汚泥と乳酸の混合消化を開始した。乳酸は払い出しポンプが一体となった樹脂製タンク（PTS-120-PW-60-VTCF-HWJ、最大吐出量 60 mL/min、タクミナ）に貯蔵し、1 時間おきにパイロット消化槽に投与した。乳酸投与量は払い出しポンプの稼働時間を変更することにより調整した。乳酸の OLR は 0.5 gCOD/L_R/d（フェーズ 2）から開始し、最終的に 1.7 gCOD/L_R/d（フェーズ 7）まで増加させた。混合汚泥と乳酸の合計 OLR は 3.4 gCOD/L_R/d で、混合汚泥のみ（フェーズ 1）の OLR の約 2 倍である。

フェーズ 7 において混合汚泥と乳酸の混合消化の運転安定性を確認したのちに、フェーズ 8 から $R_{Hin}=240$ mL/L_R/d で水素注入を開始した。フェーズ 11 および 13 では R_{Hin} を 1,200 mL/L_R/d まで増加させた。これらのフェーズでの H₂/CO₂ 比率（ R_{Hin} と発生 CO₂ 量の比）の想定は約 1.6 である。フェーズ 12 の期間は水素の納品が遅延したため、一時的に R_{Hin} を 240 mL/L_R/d に減少させて運転を行った。

図 4-1 にパイロット消化槽の略図を、表 4-1 に各フェーズの R_{Hin} 、OLR および HRT をそれぞれ示す。

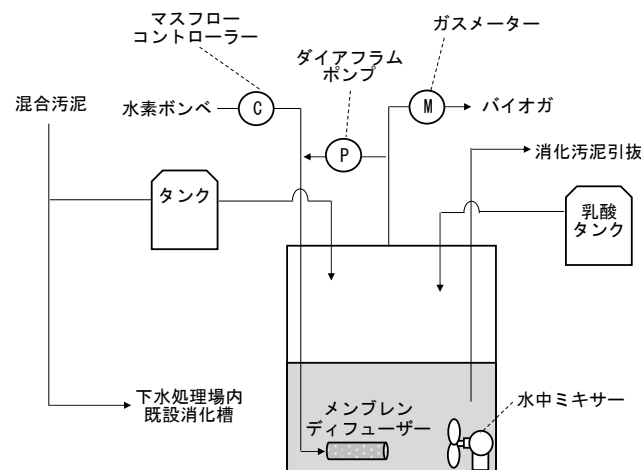


図 4-1 パイロット消化槽の略図

η_H は以下の式(11)により求めた。

$$\eta_H = (1 - R_{Hout}/R_{Hin}) \times 100 \quad (11)$$

η_H は水素転換効率（%）、 R_{Hin} は水素添加速度（mL/L_R/d）、 R_{Hout} は未反応水素排出速度（mL/L_R/d）をそれぞれ示す。

4.2.2 実験室規模実験による水素の気液間移動効率を高めた条件下での水素転換効率の評価

パイロット消化槽では水素の気液間移動が律速となり水素転換効率に影響を及ぼした可能性があることから、水素の気液間移動効率を高めた条件における運転状態の確認を目的に 2 L 規模の実験室規模リアクターをパイロット消化槽と同様の OLR で運転した。

(1) 基質と種汚泥

4.2.1.(2)と同様の種汚泥を実験室規模実験で用いた。基質である混合汚泥は同じく大阪市の下水処理場から提供を受けた。混合汚泥は使用するまで 4°C で保管した。混合汚泥の TS および VS はそれぞれ 34 ± 5 g/L および 27 ± 4 g/L であった。

(2) 半連続式 in-situ バイオメタネーション実験のセットアップ

有効体積 2 L の半連続式リアクター (NBC-3000CTM、株式会社三ツワフロンテック) 1 台を用いた。リアクター温度は 55 ± 1 °C とし、槽内は 500 rpm で攪拌した。30 秒攪拌 - 30 秒攪拌停止の条件で槽内攪拌を行ったパイロット消化槽対比で、強い攪拌条件であり、水素気泡の微細化が期待でき、水素の気液間移動が促進される条件である。水素は内径 4.35 mm の SUS316 配管を通して注入した。 R_{Hin} はマスフローコントローラー (MC-3102L、リンテック) で制御した。リアクターの汚泥供給・引き抜きについては、100 mL/d の消化汚泥を引抜くとともに、100 mL/d の混合汚泥を供給し、HRT は 20 日となるようにした。混合汚泥と乳酸の混合消化においては、乳酸は予め混合汚泥と混合しておき、100 mL/d となるようにリアクターに供給した。本実験では、乳酸は乳酸試薬 (90%L-乳酸、富士フィルム和光純薬) を用いた。

図 4-2 に実験室規模リアクターの略図を、図 4-3 に運転条件の推移を示す。さらに、期間 3 (実験その 1) と期間 5 (実験その 2) の運転条件詳細をそれぞれ表 4-2 と表 4-3 にそれぞれ示す。

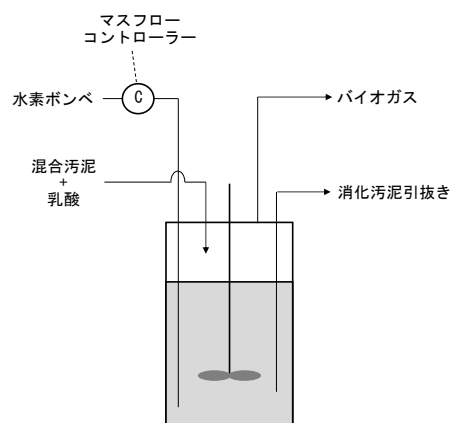


図 4-2 実験室規模リアクターの略図

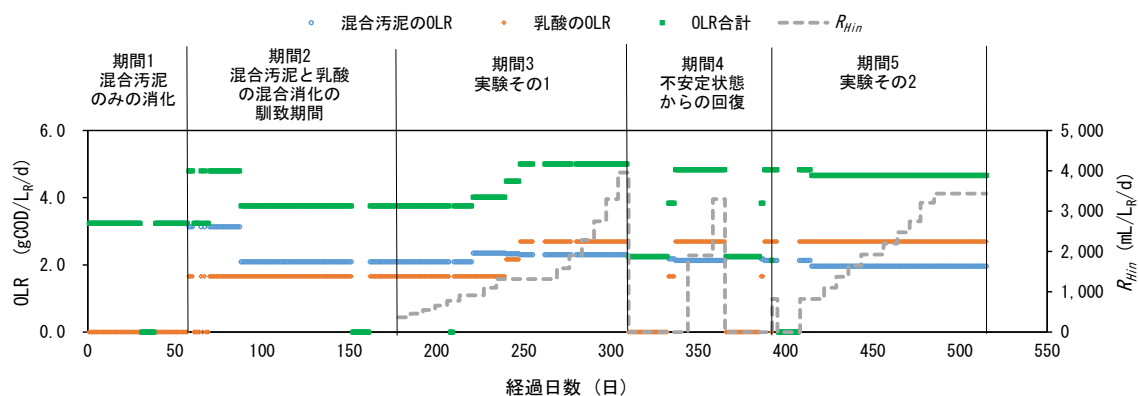


図 4-3 実験室規模実験の運転条件

表 4-2 期間 3（実験その 1）の運転条件詳細

条件番号		1	2	3	4	5	6	7	8
日数*	(日)	178– 184	185– 191	192– 198	199– 205	206– 212	213– 220	221– 226	227– 233
継続時間	(日)	7	7	7	7	7	8	6	7
R_{Hin}	mL/L _R /d	400	500	600	720	850	1,000	1,000	1,200
OLR									
合計	gCOD/L _R /d	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.9	3.9
混合汚泥	gCOD/L _R /d	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.2
乳酸	gCOD/L _R /d	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
基質投与分割数	(回/日)	1	1	1	1	1	1	1	1

条件番号		9	10	11	12	13	14	15	16
日数*	(日)	234– 239	240– 247	249– 268	269– 282	283– 288	289– 296	297– 303	304– 309
継続時間	(日)	6	8	15	12	6	8	7	6
R_{Hin}	mL/L _R /d	1,400	1,400	1,400	1,700	2,500	3,000	3,600	4,300
OLR									
合計	gCOD/L _R /d	3.9	4.4	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
混合汚泥	gCOD/L _R /d	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
乳酸	gCOD/L _R /d	1.7	2.2	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
基質投与分割数	(回/日)	1	1	1	1	1	1	1	1

*「日数（日）」は図 4-3 の横軸の経過日数に対応する。

表 4-3 期間 5（実験その 2）の運転条件詳細

条件番号		17	18	19	20	21	22	23	24
日数 ^{*1}	(日)	408-	422-	429-	436-	443-	456-	464-	471-
		421	428	435	442	455	463	470	476
継続時間	(日)	14	7	7	7	13	8	7	6
R_{Hin}	mL/L _R /d	900	1,200	1,500	1,800	2,100	2,400	2,700	3,000
OLR									
合計	gCOD/L _R /d	4.7	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
混合汚泥	gCOD/L _R /d	2.0	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
乳酸	gCOD/L _R /d	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
基質投与分割数	(回/日)	1、8 ^{*2}	8	8	8	8	8	8	8

条件番号		25	26
日数 ^{*1}	(日)	477-	485-
		484	515
継続時間	(日)	8	31
R_{Hin}	mL/L _R /d	3,500	3,800
OLR			
合計	gCOD/L _R /d	4.6	4.6
混合汚泥	gCOD/L _R /d	1.9	1.9
乳酸	gCOD/L _R /d	2.7	2.7
基質投与分割数	(回/日)	8	8

*1 「日数（日）」は図 4-3 の横軸の経過日数に対応する。期間 3（実験その 1）の最後で運転が不安定となったため、期間 4 を回復期間とし、その後、表 4-3 に示す期間 5（実験その 2）を開始した。期間 4 の回復期間を挟んでいるため、表 4-2 の最終日（309 日目）と表 4-3 の初日（408 日目）は解離がある。

*2 始めの 6 日間は 1 日 1 回の基質投与を行い、後半 8 日間は 1 日 8 分割で基質投与を行った。

In-situ バイオメタネーションにおける基質供給の頻度の影響を確認するために、1 日 1 回供給（実験その 1、表 4-2）、および 1 日 8 回供給（実験その 2、表 4-3）の 2 つの実験を実施した。1 日 1 回の基質供給で運転を行った実験その 1（期間 3 で実施）は、混合汚泥のみの消化（期間 1）および水素注入無しの混合汚泥と乳酸の混合消化（期間 2）の運転を行った後で開始した。不安定状態からの回復期間（期間 4）終了後の期間 5 では、基質の供給および引抜は 1 日 8 分割（13 mL/3h = 100 mL/d）で実施した。

期間 3 および 5 の実験期間において、 R_{Hin} は基本的に 7 日おきに段階的に上昇させた（実際の間隔は 6～31 日のいずれか）。 η_H (%) は 4.2.1.(2)記載の式(11)で算出した。

4.2.3 実験室規模実験による 1 日 1 回および 1 日 8 回の基質供給でのバイオガス発生量推移の比較

混合汚泥と乳酸の混合消化における in-situ バイオメタネーションの安定性を調査するために、バイオガス流量計（BPC Go、BPC instruments）を用いて、2 種類の基質供給頻度（1 日 1 回、1 日 8 回）におけるバイオガス発生量を連続的にモニタリングし（実験その 3）、1 時間ごとのバイオガス発生量を解析した。本実験は、4.2.2(2)に示す期間 5 終了後の消化汚泥を用いて実施した。表 4-4 に運転条件を示す。

表 4-4 実験その 3 の運転条件

条件番号		27	28	29	30
日数	(日)	585-	589-	592-	596-
		588	591	595	598
継続時間	(日)	4	3	4	3
OLR					
合計	gCOD/L _R /d	2.1	2.1	4.8	4.8
混合汚泥	gCOD/L _R /d	2.1	2.1	2.1	2.1
乳酸	gCOD/L _R /d	-	-	2.7	2.7
基質投与分割数	(回/日)	1	8	8	1

*本実験（実験その 3）は 5.2.2 の期間 5（実験その 2）の 70 日後から開始した。

70 日間のうち、初めの 12 日間は 4℃で消化汚泥を冷蔵保管した。

後半 58 日間は消化汚泥を 5.2.2 記載の 2L リアクターに導入し、混合汚泥と乳酸を供給し混合消化の安定化を図った。

混合汚泥および乳酸からのバイオガス発生が一次反応と仮定し、基質を 1 日 1 回供給した場合の累積バイオガス発生量と経過時間を以下に示す式(12)で近似し、一次反応速度定数 k (1/d) を求め、混合汚泥および乳酸で比較した。

$$V = V_{max} \times (1 - e^{-kt}) \quad (12)$$

V は t (日) における累積バイオガス発生量 (mL)、 V_{max} は最大累積バイオガス発生量 (mL)、 k は一次反応速度定数 (1/d)、 t は経過時間 (日)、 e はネピア数をそれぞれ示す。

4. 2. 4 分析手法

消化汚泥および混合汚泥の TS および VS 濃度の測定、投入および排出の COD 収支を確認するための混合汚泥の VS の COD への換算、乳酸の COD 測定、消化汚泥中の有機酸濃度の測定、および消化汚泥 pH の測定は 2.2.3 に記載の方法と同様にして実施した。なお、実験室規模実験での消化汚泥の pH 測定は、基質供給頻度に関わらず、基質（混合汚泥+乳酸）の供給直前にサンプリングしたものを測定した。パイロット規模実験でのガス組成分析およびガス発生量の測定は、2.2.3 に記載の方法で実施した。実験室規模実験でのガス組成分析は、水素、メタンおよび CO₂ について熱伝導度検出器を有するガスクロマトグラフィー（GC3210G、ジーエルサイエンス）を用いて測定した。キャリアガスは窒素、カラムは Packed Column J.K Mt. 200 °C GC-3210 SUS O.D. 1/8"×2m（ジーエルサイエンス）を用いた。実験室規模でのバイオガス発生量は、リアクターにアルミニウムバッグ（AKK-10、ジーエルサイエンス）を取り付け、プラスチックシリンジを用いて測定した。測定結果は標準状態（0℃、1 気圧）で示した。本研究における投入 COD 当たりのバイオガス発生率、およびメタン発生率は大阪市から提供を受けた下水処理場の数値（表 4-5）と比較した。投入 COD 当たりのメタン発生率は表 4-5 の期間の平均メタン濃度 60.1%（大阪市提供）、および各月の投入 COD 当たりのバイオガス発生率から算出した。本文中のデータ基本的に平均値±標準偏差で示した。図中のエラーバーは標準偏差を示す。

表 4-5 実際の下水处理場のバイオガス発生率とメタン発生率、汚泥分解率

2023 年度		9 月	10 月	11 月	12 月	1 月
HRT	日	24	20	18	23	22
バイオガス 発生率	mL/gCOD- added	300	260	300	310	330
メタン 発生率	mL/gCOD- added	180	160	180	190	200
汚泥分解率	%	61	55	38	65	64

4. 2. 5 菌叢分析

ゲノム DNA の抽出と、16SrRNA の超可変領域 V4 を対象とするアンプリコンシーケンス解析は 2.3.4 と同様の方法で実施した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 パイロット規模実験による運転安定性および水素転換効率の評価

(フェーズ 1)

混合汚泥のみの消化期間では、HRT20 日の運転で投入 COD 当たりのメタン発生率は $140 \pm 10 \text{ mL/gCOD-added}$ であり、本実験と同じ期間の下水処理場の消化槽の HRT である 24 日での平均メタン発生率 $170 \text{ mL/gCOD-added}$ (表 4-5) を考慮すると、良好な運転状態であったと考えられる。バイオガス中のメタン濃度およびメタン発生速度はそれぞれ $64.8 \pm 1.3\%$ および $240 \pm 10 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ であった (図 4-4)。

(フェーズ 2～6)

フェーズ 2 から $\text{OLR } 0.5 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ で乳酸投与を開始し、フェーズ 3 では $0.9 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ に増加させた。フェーズ 4 では乳酸配管閉塞のため、乳酸投与を停止した。フェーズ 5 で乳酸投与を $0.9 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ で再開した時、酢酸、プロピオン酸および乳酸の蓄積が確認された (図 4-5、30 日目でそれぞれ 384、357、125 mg/L)。一方で、消化汚泥の pH はフェーズ 1 ($\text{pH}=7.8$) と殆ど変わらず 7.7 であった。フェーズ 5 の序盤の有機酸蓄積は、フェーズ 4 で乳酸投与を停止したことにより菌の乳酸への馴致度合いが低下したためと考えられる。フェーズ 6 では再び乳酸配管が閉塞したため乳酸添加を停止した。

(フェーズ 7)

乳酸の OLR を $1.7 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ に増加させ、25 日間運転を実施した。フェーズ 7 の序盤では乳酸 OLR が 0.9 から $1.7 \text{ gCOD/L}_R/\text{d}$ に増加した影響で、消化汚泥中に酢酸およびプロピオン酸の蓄積がわずかにみられた。48～68 日目は殆ど有機酸の蓄積は見られず、安定的な運転を確認した。フェーズ 7 では、メタン発生速度、メタン濃度および消化汚泥 pH はそれぞれ $810 \pm 60 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ 、 $54.1 \pm 0.9\%$ 、 7.7 ± 0.1 であった。混合汚泥由来の COD に相当するメタン発生率が大阪市の下水処理場の消化槽の値 ($160 \text{ mL/gCOD-added}$) と同じであったと仮定すると、乳酸の COD に相当するメタン発生率は $310 \pm 30 \text{ mL/gCOD-added}$ と算出され、この値は理論的なメタン発生率の 350 mL/gCOD と近い値であった。

(フェーズ 8～10)

フェーズ 8 から $R_{Hin} = 240 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ で水素注入を開始し、フェーズ 9 で $600 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ 、フェーズ 10 で $900 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ に段階的に増加させた。フェーズ 8,9,10 のメタン発生速度はそれぞれ、 880 ± 100 、 940 ± 30 、 $990 \pm 60 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ 、 η_H はそれぞれ 98.9 ± 0.3 、 92.8 ± 4.3 、 $87.5 \pm 2.8\%$ であった。各フェーズのバイオガス中 CO_2 濃度はそれぞれ 45.0 ± 0.3 、 41.9 ± 2.1 、 $39.8 \pm 1.8\%$ であった。メタネーション反応のための十分な CO_2 が存在しているにもかかわらず、 R_{Hin} が増加するにつれて η_H は減少傾向にあった。消化汚泥の pH は 7.5 ± 0.1 で、有機酸の蓄積は無く、メタン発酵の阻害は無かったと考えられる。

(フェーズ 11~13)

フェーズ 12 を除き、 R_{Hin} は $1,200 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ で運転を行った。フェーズ 13 では、メタン発生速度、 η_H およびバイオガス中 CO_2 濃度はそれぞれ $1,070 \pm 40 \text{ mL/L}_R/\text{d}$ 、 $84.8 \pm 1.1\%$ 、 $29.7 \pm 0.7\%$ であった。 η_H はフェーズ 10 より 3% 低い値であった。フェーズ 8~10 と同様に、有機酸の蓄積は無く、消化汚泥 pH も 7.6 ± 0.1 で安定していた。これらの結果から、 R_{Hin} の増加に伴う η_H の低下は、水素注入による微生物阻害ではなく、パイロット消化槽における水素の気液間移動の制限によるものと考えられる。乳酸の分解性について、乳酸 COD に相当するメタン発生率は $300 \pm 30 \text{ mL/gCOD-added}$ と算出され、この値は理論的なメタン発生率 (350 mL/gCOD) と近い値であった。水素を注入した場合でも、十分な乳酸分解を確認できた。

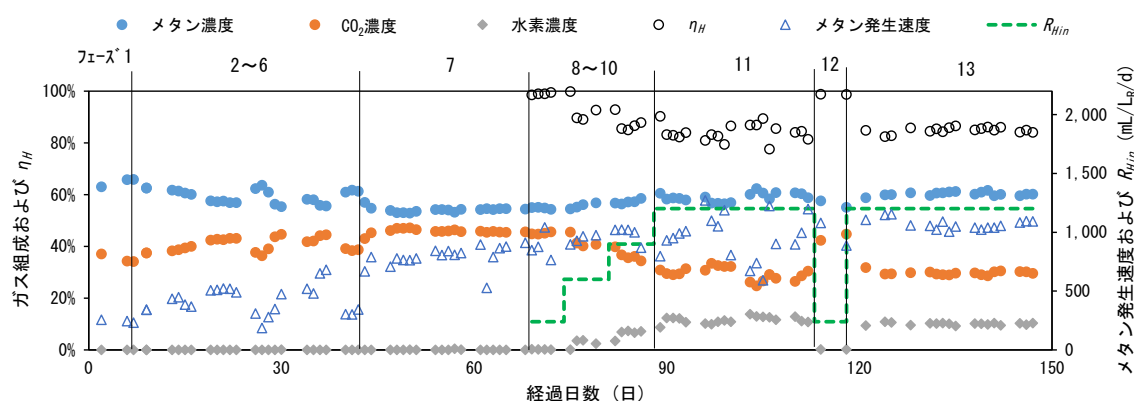


図 4-4 ガス組成、 η_H およびメタン発生速度の推移

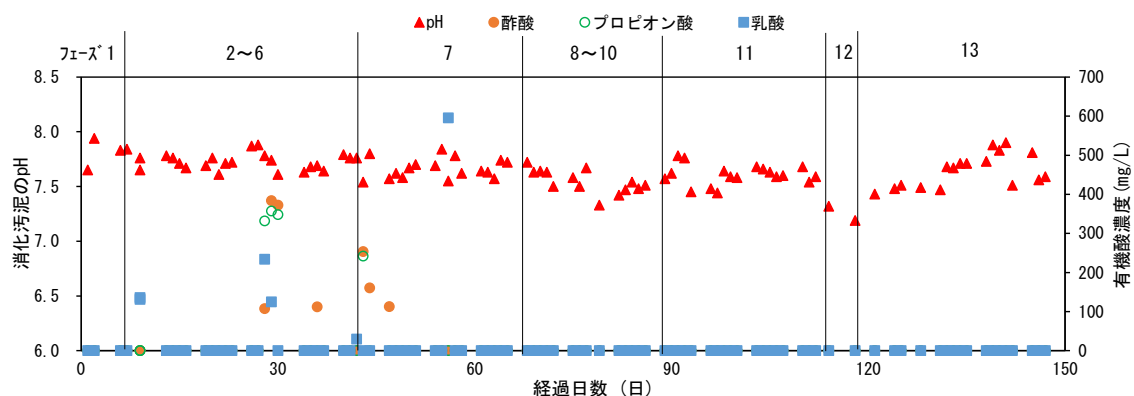


図 4-5 消化汚泥の pH および有機酸濃度の推移

(投入および排出の COD 収支)

図 4-6 にフェーズ 1 (混合汚泥のみの消化)、フェーズ 7 (混合汚泥と乳酸の混合消化)、フェーズ 13 (混合消化と in-situ バイオメタネーションの組み合わせ) それぞれの投入および排出の COD 収支を示す。フェーズ 1, 7, 13 の排出/投入比率はそれぞれ 97、92、92% であった。各フェーズの混合汚泥の分解率 (乳酸の分解率を 100% と仮定し、消化汚泥の VS お

よび混合汚泥の VS から算出) はそれぞれ 42.2、50.0、63.3%であった。フェーズ 7 での分解率 (50.0%) がフェーズ 13 で 63.3%に増加した理由は主に混合汚泥の性状変化によるものと考えられる。実際の下水处理場の消化槽のフェーズ 13 と同時期の混合汚泥分解率は 64% (表 4-5) であった一方、フェーズ 7 と同時期の下水処理場の消化槽出の混合汚泥分解率は 46.5%であり、今回のパイロット規模実験の傾向と一致していた。また、消化汚泥に対する基質投与量の増加 (乳酸および水素) も汚泥分解率の改善に寄与した可能性がある。今回得られた結果から、乳酸および水素の同時投与が混合汚泥の分解率に影響を与えないことが示された。Mahieux ら[113]は家畜糞尿、エネルギー作物および食品廃棄物を基質とした in-situ バイオメタネーションにおいて、水素を注入することで基質分解率が 23%増加したことを報告した。In-situ バイオメタネーションの実用化を考える上で、水素注入が基質分解率に与える影響を明らかにすることは重要である。

今回のパイロット規模実験においては R_{Hin} の増加に伴い、 η_H が減少した。この現象がパイロット消化槽における水素の気液間移動の制限によるものかどうかを検証することを目的に、2 L の実験室規模実験を実施した。

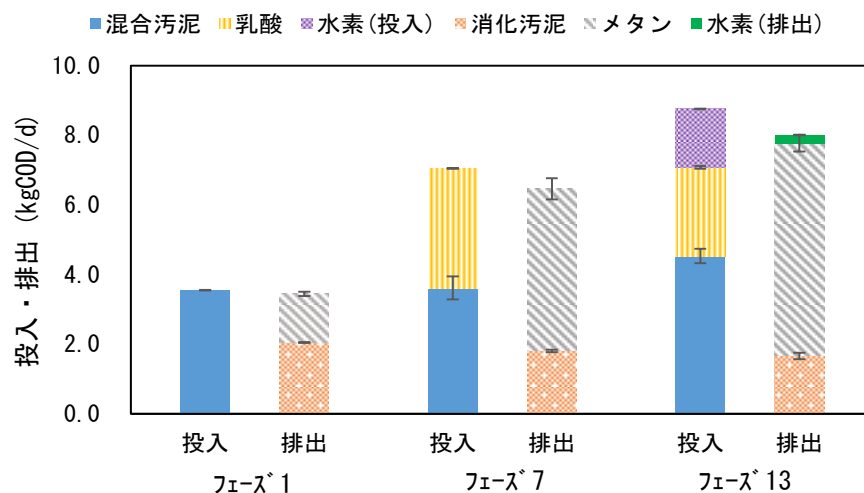


図 4-6 投入・排出の COD 収支

4.3.2 実験室規模実験

(1) パイロット規模実験および実験室規模実験における水素転換効率の比較

パイロット規模実験では R_{Hin} の増加に伴い、 η_H が減少した。 R_{Hin} が 240 および 1,200 mL/L_R/d の場合、 η_H はそれぞれ 98.9 ± 0.3 および $84.4 \pm 2.4\%$ であった。一方で実験室規模実験においては、 R_{Hin} が 4,320 mL/L_R/d に達するまでは、 η_H は 95%以上が維持された (図 4-7)。これらの結果は、パイロット規模実験での R_{Hin} の増加に伴う η_H の減少が水素の気液間移動の制限に起因したこと示している。また、第 2 章で得られた結果との比較では、 R_{Hin} が同等の条件の場合、本章の方が η_H は低かった。これは、本章のバイオガス発生

速度が第 2 章対比で約 4 倍高かったことが要因と考えられる。本研究で用いた、ヘッドスペースのバイオガスを再循環させるリアクターの場合、バイオガス発生速度が増加するとヘッドスペースでのバイオガスの滞留時間が減少し、 η_H の低下の要因となる。以上のことから、バイオガス再循環設備を備えた in-situ バイオメタネーションシステムを設計するにあたっては、バイオガス発生速度、ヘッドスペース体積およびガス循環能力の検討が重要であることが示された。一方、実験室規模実験では、500rpm で一定に攪拌することで気泡が小さくなり、気泡の表面積が増加することで、パイロット規模リアクターと比べ、十分な水素の気液間移動が確保されたと考えられる。よって、運転条件を最適化(ガス循環量の増加、供給水素気泡の微細化、攪拌速度の増加等)を行うことで、スケールアップした場合でも、 R_{Hin} が 4,000 mL/L_R/d 付近において 95%以上の η_H を得ることができると考えられる。実験室規模実験の実験その 1 において、 R_{Hin} が 4,320 mL/L_R/d の場合に η_H が低下したのは、水素の過投入により消化汚泥 pH が 9.0 を超過したことで嫌気性消化が不安定になったことが原因考えられる。309 日目 (R_{Hin} が 4,320 mL/L_R/d の最終日) のバイオガス発生率(水素体積除く)は 420 mL/L_R/d であり、この値は $R_{Hin}=3,600$ mL/L_R/d で運転した場合のバイオガス発生率 2,700 mL/L_R/d (水素体積除く) のおよそ 7 分の 1 の量であった。

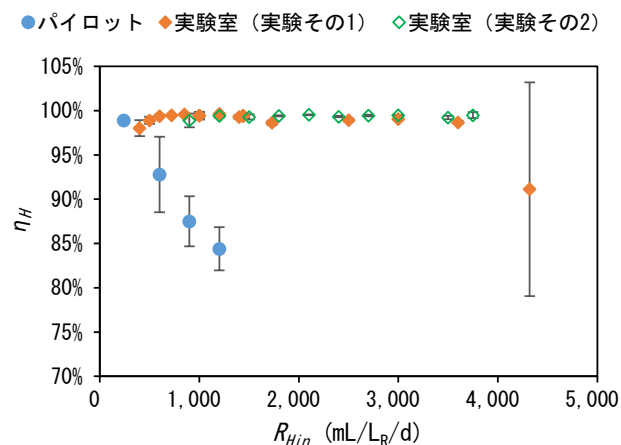


図 4-7 R_{Hin} および η_H の関係

(2) 基質供給が 1 日 1 回および 1 日 8 分割の場合の消化汚泥 pH の比較

実験室規模実験において、同様のバイオガス中 CO_2 濃度であっても基質供給が 1 日 1 回の方が 1 日 8 分割に比べ消化汚泥 pH が高い傾向がみられた (図 4-8)。 CO_2 濃度が 10～20%の領域において、1 日 1 回、および 1 日 8 分割の消化汚泥 pH はそれぞれ 9.1 ± 0.1 、および 8.2 ± 0.3 であった。

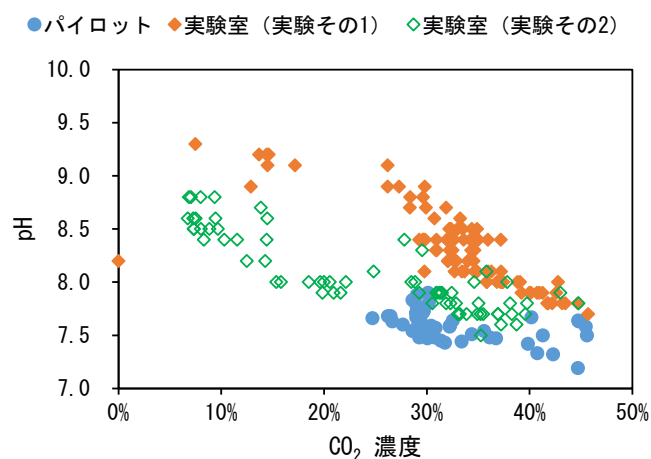


図 4-8 バイオガス中 CO_2 濃度および消化汚泥 pH の関係

1 時間ごとのバイオガス発生量の推移について、混合汚泥と乳酸が 1 日 1 回供給された場合、1 日のバイオガス発生量の 94% が基質供給後 12 時間以内に発生し、後半 12 時間は 6% であった (図 4-9-(1))。一方で、基質を 1 日 8 分割で供給した場合、3 時間おきにバイオガスが 60~290 mL の範囲で規則的に変動する発生形態であった (図 4-9-(2))。このバイオガス発生形態は 1 日 1 回の基質供給の場合と大きく異なった。4.3.2.(1) の実験室規模でのバイオメタネーション運転における R_{Hin} は基質供給頻度に関わらず、1 日のバイオガス発生速度に基づいて設定した。消化汚泥の pH は、初めに乳酸の酸によって低下し、その後、乳酸の分解とメタネーション反応による CO_2 の消費で徐々に増加すると考えられる。図 4-8 に示している pH は基質供給直前の値であり、pH の変動の中で最も高い pH を示していると考えられる。1 日を通しての消化汚泥の平均 pH は基質供給頻度に関わらず同じと考えられるが、基質投入間隔が長い場合、基質供給直前の消化汚泥 pH は高くなる傾向があることから、嫌気性消化が不安定になる可能性が高まると考えられる。

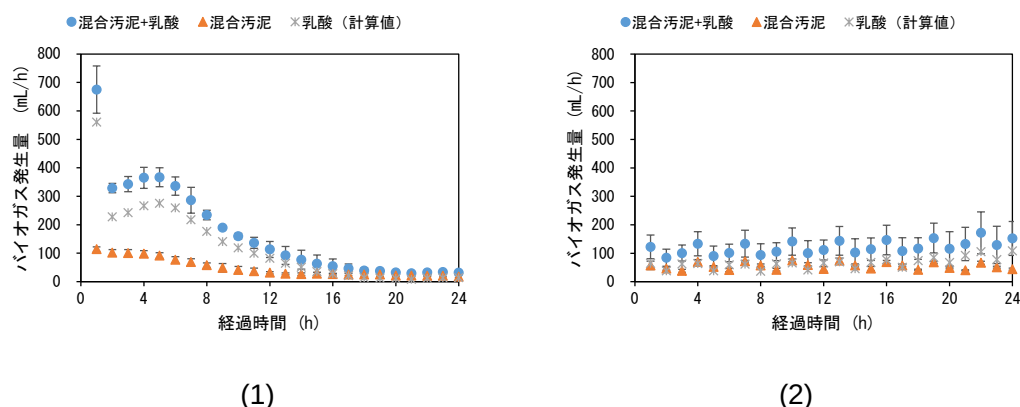


図 4-9 (1)1 日 1 回および(2)1 日 8 分割の基質供給における一時間ごとのバイオガス発生推移

*乳酸由来のバイオガス発生量は混合汚泥+乳酸のバイオガス発生量から、混合汚泥のみのバイオガス発生量を差し引いて求めた。

(3) 混合汚泥および乳酸の一次反応速度定数の比較

基質供給が 1 日 1 回の場合の 0～24 時間の混合汚泥および乳酸それぞれの累積バイオガス発生量を図 4-10 に示す。なお、乳酸のバイオガス発生量は、混合汚泥+乳酸のバイオガス発生量から、混合汚泥のバイオガス発生量を差し引くことで算出した。4.2.3 に記載の式 (12) を用いて混合汚泥と乳酸それぞれの一次反応速度定数を求めたところ、混合汚泥が 2.4、乳酸が 3.4 (1/d) となり、乳酸の方が混合汚泥より迅速にバイオガスに転換されることが示された。バイオガスへの転換速度が速い基質（本研究の乳酸等）を混合汚泥と混合消化しつつ in-situ バイオメタネーションを行う場合は、適切に R_{Hin} の制御および基質供給の分割を行うことで消化汚泥 pH の変動を抑えることができ、安定運転が可能となると考えられる。

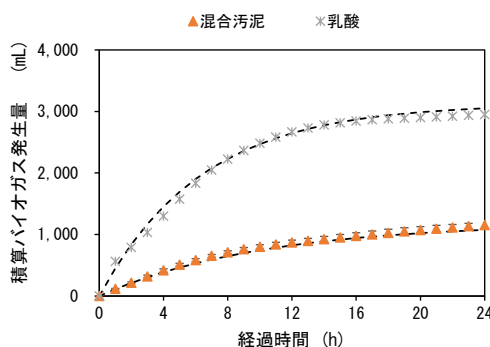


図 4-10 1 日 1 回の基質供給における 1 時間ごとの累積バイオガス発生量の推移
*乳酸由来のバイオガス発生量は混合汚泥+乳酸のバイオガス発生量から、混合汚泥のみのバイオガス発生量を差し引いて求めた。

4.3.3 菌叢分析

(1) パイロット規模実験

細菌の門レベルの菌叢分析結果（図 4-11-(1)）について、実験を通して Firmicutes 門の相対存在率が最も高かった。乳酸投与により Firmicutes 門の相対存在率は 27.6%（1 日目）から 43.5%（68 日目）に増加した。しかし、水素供給開始後（99、131 日目）、Firmicutes 門の相対存在率は徐々に低下した。2.3.4 で報告した in-situ バイオメタネーション（乳酸投与無し）のパイロット規模実験においては水素注入により Firmicutes 門の相対存在率の増加がみられ、今回得られた結果とは傾向が異なった。これらの違いは消化汚泥の pH によるものと考えられる。今回の実験での消化汚泥 pH は 7.5～8.0 の範囲にあったが、2.3.4 の実験の消化汚泥 pH は 8.0 以上であった。古細菌の門レベルの菌叢分析結果（図 4-11-(2)）について、実験を通して Euryarchaeota 門の相対存在率がほぼ 100%であった。

細菌の属レベルの菌叢分析（図 4-11-(3)）について、乳酸添加に応じて、*Coprothermobacter* 属の相対存在率が 9.4%（1 日目）から 24.7%（68 日目）に増加した。*Coprothermobacter* 属は高温消化槽で一般的にみられる細菌であり[91], [92]、タンパク質を分解して水素を生成する好熱性タンパク質分解菌として知られている[93]。乳酸（或いはポ

リ乳酸)の投与と *Coprothermobacter* 属の相対存在率の関係について、相反する二つの報告がある。Cazaudehore ら[114]は PLA を投与した汚泥に含まれる *Coprothermobacter* 属の相対存在率は、PLA 投与無しのものに比べて低かったと報告したが、Nie ら[115]は、熱アルカリ処理を行った PLA を投与した場合、汚泥中の *Coprothermobacter* 属の相対存在率は増加したと報告した。本研究において水素投与開始後、*Dictyoglomus* 属 (0.3 から 3.1%) および *Fervidobacterium* 属 (6.9 から 11.6%) 等の他の菌群の相対存在率が増加したために *Coprothermobacter* 属の相対存在率は 24.7% (68 日目) から 18.6% (131 日目) に減少した。*Dictyoglomus* 属はセルロース分解能を有することで知られており [116]、*Fervidobacterium* 属は幅広い基質 (セルロース、でんぷん、たんぱく質) を基質とすることができる [117]。水素投与はこれらの基質の代謝を促進した可能性がある。これらの菌群と相対存在率と水素投与の関係性を明らかにすることは、in-situ バイオメタネーションのメカニズムを解明する上で重要であると考えられる。

古細菌の属レベルの菌叢分析について (図 4-11-(4))、Methanobacteriaceae 科の 2 種類の菌 (*Methanobacteriaceae*_1、2) の合計の相対存在率は、1 日目 (混合汚泥のみの消化) および 68 日目 (混合汚泥と乳酸の混合消化) でほぼ変わらず、76.1% および 75.9% であった。Methanobacteriaceae 科は偏性嫌気性菌であり、この科に属する菌は水素を基質とすることで知られ、その中の一部の菌についてはギ酸や一酸化炭素も基質とされている [94]。Methanobacteriaceae 科の amplicon sequence variants (ASVs) の代表配列を BLAST の NCBI BLASTN 2.16.0+ で検索したところ、いずれも水素資化性メタン生成菌の *Methanothermobacter* 属と 100% の相同性を示した。パイロット消化槽に水素を注入することで、*Methanobacteriaceae*_1 および 2 の合計の相対存在率は 75.9% (68 日目) から 82.5% (131 日目) に増加した。また、酢酸資化性メタン生成菌 *Methanosaeta* 属の相対存在率は 1 日目で 17.0% であったが、131 日目で 10.5% に減少した。水素注入により *Methanobacteriaceae* の相対存在率が増加したことで、相対的に *Methanosaeta* 属の存在率が減少したためと考えられる。

(2) 実験室規模実験

細菌の門レベルの菌叢分析において (図 4-11-(1))、乳酸投与により Firmicutes 門が 42.1% (57 日目) から 34.6% (177 日目) への減少が確認された。一方で、Synergistetes 門の相対存在率は 7.1% から 21.1% に増加した。水素注入後は、Firmicutes 門の相対存在率は 34.6% (177 日目) から 61.7% (305 日目) に増加し、Synergistetes 門は 21.1% から 14.7% に減少した。Firmicutes 門の増加によって相対的に Synergistetes 門の相対存在率が減少したと考えられる。水素注入による Firmicutes 門の増加は 2.3.4 で報告した in-situ バイオメタネーション (乳酸投与無し) のパイロット規模実験で得られた傾向と同じであった。今回の実験室規模実験の消化汚泥 pH は 8.0 以上 (2.3.4 の消化汚泥 pH と同じ) であり、一方で、本研究のパイロット規模実験の消化汚泥 pH は 7.5~8.0 であった。このことから、Firmicutes 門の相対存在率は pH が 8.0 以上の場合に増加する可能性があることが示された。基質を 1

日 1 回供給した場合（305 日目）と基質を 1 日 8 分割した場合（515 日目）では細菌の門レベルの菌叢は概ね同様であった。

細菌の属レベルの菌叢分析について（図 4-11-(3)）、パイロット規模実験と異なり、乳酸を投与しても *Coprothermobacter* 属の相対存在率は増加しなかった（57 日目で 10.3%、177 日目で 10.2%）。一方で、Thermoanaerobacterales 目は 0.0%から 13.2%に、*Anaerobaculum* 属は 5.8% から 19.3% に、それぞれ増加した。BLASTN 2.16.0+ による Thermoanaerobacterales 目の ASVs の代表配列の検索の結果、*Tepidanaerobacter syntrophicus* と 100%の相同性を示した。この菌は、水素資化性メタン生成菌との共培養において、乳酸を基質として繁殖できると報告されている[118]。このことは、Thermoanaerobacterales 目の相対存在率が乳酸投与により増加したことを示している。この細菌がパイロット規模実験で確認されなかったのは、乳酸投与が 1 日 24 分割で行われており、pH の変動が比較的少なかった（7.6～7.8）ためと考えられる。実験室規模実験の 177～305 日目までは乳酸は 1 日 1 回の頻度で投入されており、基質供給直前の消化汚泥の pH は 7.7～7.8 であったが、基質投与直後の pH は乳酸の酸性により一時的に減少していたと考えられる。Sekiguchi ら[118]によると、*Tepidanaerobacter syntrophicus* の至適 pH は 6.0～7.0 とされており、基質供給頻度を 1 日 1 回とした場合に一時的に pH が減少して、同菌の至適 pH に近づいたことで相対存在率が増加したのと考えられる。*Anaerobaculum* 属の ASVs の代表配列を BLASTN 2.16.0+ で検索したところ、*Anaerobaculum mobile* と 100%の相同性を確認した。*Anaerobaculum mobile* は、炭水化物および有機酸から酢酸、水素および CO₂ を生産することが知られており、至適 pH は 6.6～7.3 である[119]。*Anaerobaculum mobile* の相対存在率の増加は実験室規模実験においてのみ確認され、パイロット規模実験では確認されなかった。実験室規模実験の消化汚泥 pH は基質供給頻度が 1 日 1 回の場合に一時的に低下し、*Anaerobaculum mobile* の至適 pH に近づいたためと考えられる。乳酸と水素の同時投与により、*Coprothermobacter* の相対存在率は 10.2%（177 日目）から 25.9%（305 日目）に増加した。Gagliano ら[93]は、*Coprothermobacter* 属が水素資化性メタン生成菌と共生関係にあることを報告している。古細菌の属レベルの菌叢分析において（図 4-11-(4)）、Methanobacteriaceae の相対存在率が水素注入に応じて 77.7%（177 日目）から 81.4%（305 日目）に増加した。このことが *Coprothermobacter* 属の相対存在率の増加に繋がった可能性がある。

Coprothermobacter 属および Methanobacteriaceae の相対存在率は基質供給頻度によらずほぼ同等であり、*Coprothermobacter* 属は 25.9%（1 日 1 回）および 22.2%（1 日 8 分割）、Methanobacteriaceae は 81.4%（1 日 1 回）および 89.6%（1 日 8 回）であった。しかしながら、*Thermacetogenium* 属の相対存在比率は大きく異なっており、基質供給頻度が 1 日 1 回の場合は 2.0%（305 日目）、1 日 8 分割の場合は 15.6%（515 日目）であった。*Thermacetogenium* 属は水素資化性メタン生成菌との共培養下で酢酸を水素および CO₂ に分解する菌として知られており、至適 pH は 6～8 である[120]。1 日 1 回および 1 日 8 分割での消化汚泥 pH はそれぞれ 9.2 および 8.5 であり、pH が一時的に至適 pH より大きく乖離

した値（9.2）となった 1 日 1 回の基質供給の運転では *Thermacetogenium* 属が増殖し難くなった可能性が考えられる。基質供給 1 日 1 回および 1 日 8 分割の菌叢の比較により、基質供給が 1 日 1 回の場合は消化汚泥 pH が一時的に大きく変動し、菌叢に影響を与える可能性が示された。

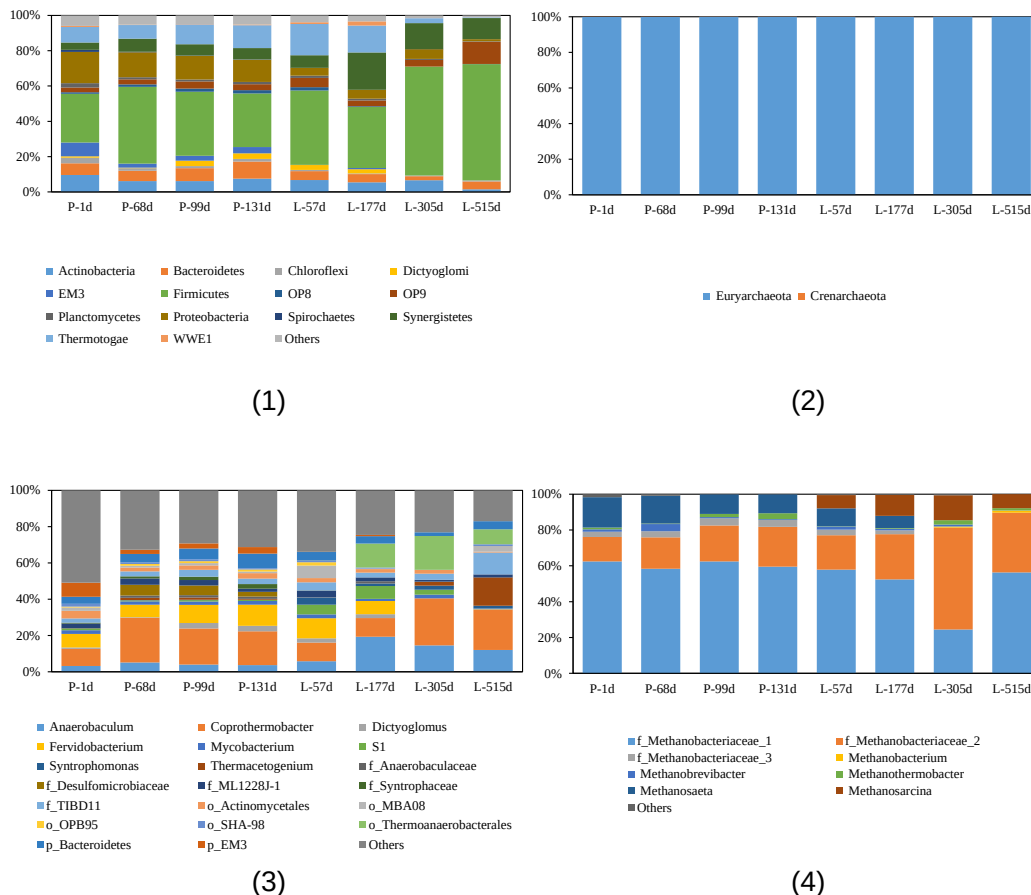


図 4-11 菌叢解析結果*

* (1)および(2)はそれぞれ細菌および古細菌の門レベルの結果を、(3)および(4)はそれぞれ細菌および古細菌の属レベルの結果を示す。横軸の「L」「P」は実験室規模とパイロット規模を示す。「L」「P」に続くハイフンの右側の、例えば「1d」は実験 1 日目を示す。

4.4 結語

第 4 章では、パイロット規模の混合汚泥と乳酸（一部は廃棄 PLA 由来）の混合消化における、in-situ バイオメタネーションの水素転換効率と運転安定性を調査した。また、並行して実験室規模の実験も実施した。パイロット規模実験では、 R_{Hin} が 240 から 1,200 mL/L_R/d に増加することで、 η_H が 98.9% から 84.4% に低下した。これに対して、実験室規模実験では、 R_{Hin} が 3,600 mL/L_R/d でも η_H は 95% 以上を維持できており、パイロット規模実験での η_H が水素の気液移動の制限を受けていることが示された。また、パイロット規模実験では、水素注入の有無にかかわらず、乳酸の分解が確認できた。乳酸からのメタン発生率はそれぞれ

れ 310 ± 30 および 300 ± 30 mL/gCOD-added であり、理論上のメタン発生率（350 mL/gCOD）に近い値であった。本研究で得られた結果から、in-situ バイオメタネーションプロセスをスケールアップする際に水素の気液間移動を促進することの重要性、および廃棄ポリ乳酸のメタン原料としての利用可能性が示された。

第5章 経済性および環境性の評価

5.1 概説

第2章ではパイロット消化槽を用いた水素注入によるバイオガス中 CO_2 の in-situ メタネーション実験において、バイオガス中のメタン濃度が従来の 60% から約 85% に上昇した状態で、30 日間安定的に運転可能であることを確認した。また、バイオガスの再循環により水素転換効率の改善がみられ、水素注入とバイオガス再循環を別々の配管で行う場合は、水素注入とバイオガス再循環を同じ配管で行う場合に比べて、同じ水素転換率を得るために必要なバイオガス循環速度を 96% 低減できることを確認された。

第3章では廃棄 PLA を加水分解することで得られる PLAh および下水汚泥の混合消化のラボリアクターを用いた実験から、高濃度 (1,160 gCOD/L) の PLAh を用いることで HRT の低下を抑制しながら混合消化を運転可能であることを確認した。

第4章ではパイロット消化槽を用いて下水汚泥と乳酸（一部 PLAh）の混合消化および、in-situ バイオメタネーションを組み合わせた場合の運転性の評価を行い、水素注入の有無にかかわらず添加した乳酸が全て分解されることを確認した。また、水素注入および乳酸添加のいずれも汚泥分解率に悪影響を与えないことを確認した。

第5章では、第2章～第4章で得られた運転パラメータ、および既往文献の情報を用いて、実際の下水処理場の消化槽で in-situ バイオメタネーションおよび PLAh の混合消化を行った場合のメタン増量効果、経済性、および環境性評価を実施した。

本章の内容は本論文の著者が公表した文献[121]に基づいて構成したものである。

5.2 評価手法

5.2.1 モデル概要

モデルとした施設は表 5-1 に示す仕様の大阪市の水量 13 万 $\text{m}^3/\text{日}$ [4] の下水処理場内の消化槽である。ガスボイラの熱効率を 85% とし、下水道統計（令和 3 年度版）[4] の「消化ガス有効利用・コージェネ利用熱量」および「処理場・使用燃料・消化ガス・消化タンク」記載の数値を合計し、消化槽の加温に必要な熱量は 10,425,937 kWh/年 に設定した。消化槽の加温はバイオガス天然ガス化設備通過後のメタンが 97% となったバイオガスを用いることとした。

図 5-1 に本章で評価対象とするフローを示す。図中の点線で囲ったものは物質またはエネルギー、実線で囲ったものは設備を示す。本評価の対象は、水素、PLAh、バイオガスに関連する図 5-1 中の下線付き文字で示す物質、エネルギー、設備とする。また、設備は全て下水処理場内に設置するものとする。

水素を製造するための電力は外部から購入することとした。また、水電解で水素を製造するには大量の電力を処理場に受電する必要がある。下水処理場の既設受電設備の容量を超える可能性を考慮し、新たに専用の受電設備を設置するものとした。バイオガス再循環設備については第2章のパイロット規模実験の連続運転で適用した、再循環バイオガスお

よび水素を同じ配管で注入する方法を基本とした。

PLAh に関しては、廃棄 PLA の回収・運搬以降を評価対象とした。現状、廃棄プラスチックは排出側が有償で処理を業者に依頼していることから、本研究では下水処理場は排出側から費用を徴収して処理を行うものとした。PLA の加水分解処理設備に関しては加温エネルギーが必要であり、バイオガス天然ガス化設備通過後のメタンが 97% となった精製ガスで加温エネルギーを賄うこととした。

得られたメタンを都市ガスとしてガス導管に注入するために必要な設備は、下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン[13]に示されているプロセスを採用した。

表 5-1 モデル施設のパラメーター一覧

項目	数値	引用
平均処理水量	131,499 m ³ /日	[4]
消化槽の数	5 基	[4]
有効容積	3,000 m ³ /基	[4]
消化温度	53°C	[4]
混合汚泥投入量	225,205 m ³ /年	[122]
SS	34,200 mg/L	[122]
DS	21.1 t/日	[122]
消化汚泥発生量	241,630 m ³ /年	[122]
SS	18,100 mg/L	[122]
DS	12 t/日	[122]
バイオガス発生量	3,302,273 Nm ³ /年	[122]
メタン濃度	60%	第 2 章
CO ₂ 濃度	40%	第 2 章
消化槽加温用バイオガス量	981,946 Nm ³ /年	[4]
ガスエンジンのコジェネレーション熱量	5,445,436 kWh/年	[4]

SS : Suspended Solids、DS : Dry Solids

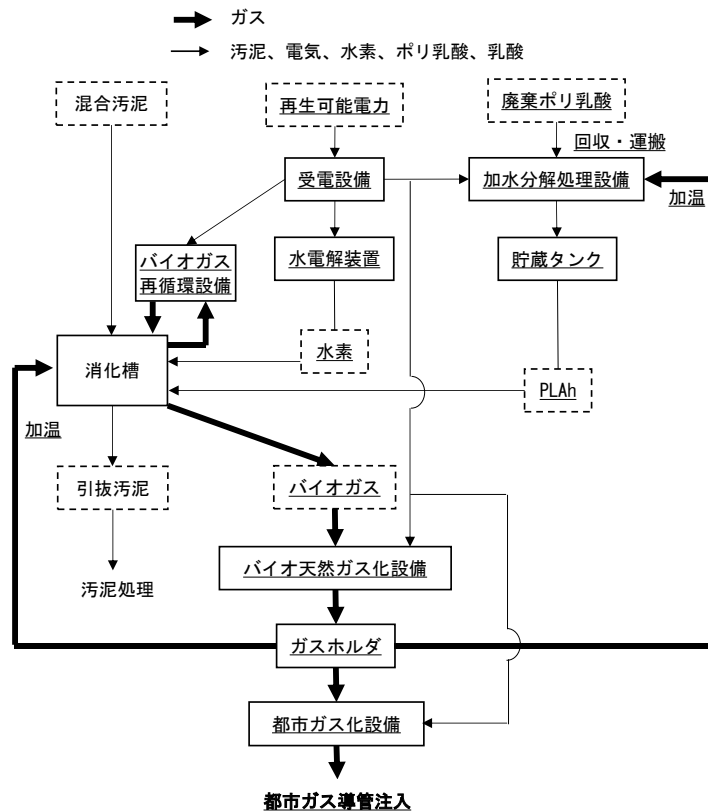


図 5-1 評価対象フロー

5.2.2 経済性評価の方法

Vinardell ら[82]が用いた計算方法を参考として、式(13)によって均等化ガス原価 (Levelised cost of gas、以後、 $LCOG$ 、円/ Nm^3)を求めた。本評価においては Vinardell ら[82]と同様に人件費は含めないものとした。

$$LCOG = \frac{CAPEX + \sum_{n=1}^T \frac{(OPEX_n - R_n) \times (1+f)^n}{(1+i)^n}}{\sum_{n=1}^T \frac{V_n}{(1+i)^n}} \quad (13)$$

式(13)において、 T はプロジェクト期間(年)、 $CAPEX$ は設備費の合計(円)、 $OPEX_n$ はプロジェクト n 年目の運転費の合計(円)、 R_n はプロジェクト n 年目の廃棄PLAの処理収入(円)、 V_n はプロジェクト n 年目の都市ガス導管注入量(Nm^3)、 f は消費者物価の前年比上昇率、 i は割引率をそれぞれ示す。プロジェクト期間は、下水処理場の機械・電気設備の標準耐用年数とされる15年[13]に設定した。消費者物価の前年比上昇率 f は日本銀行の目標値0.020[123]、割引率は下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン記載の0.023[13]に設定した。

設備費は物価高騰を考慮し、2023 年度の建設工事費デフレーター[124]を、設備金額が示された文献の発行年のデフレーターで除した値を設備費に乗じた。また、据付場所による工事費の変動を考慮して、設備費に一律 1.3[13]に乗じた。設備費の国庫補助に関しては、下水汚泥エネルギー化技術ガイドラインのバイオガス導管注入ケーススタディ [13]と同様の 55%補助が適用されるケースを基本とし、一部補助がないケースの試算も実施した。費用関数が示されている維持管理費の物価高騰の考慮については、2023 年度の消費者物価指数 [125]を、当該費用が示された文献の発行年度の消費者物価指数で除した値を維持管理費に乗じた。

日本ガス協会は、電力コストが最小化となる製造適地の選定、および製造技術進展と大型化等により、2030 年の合成メタン製造コスト 120 円/Nm³を目指すことを公表している[126]。このコストは熱量調整・付臭処理前の値であるが、都市ガス製造所で LNG と同時に既存設備で処理を行う前提であるため、同処理によるコスト影響は軽微と考えられる。一方で、本研究では下水処理場内で都市ガス導管への注入を想定していることから、熱量調整・付臭処理による一定のコスト影響があると予想されるため、同処理コストも含めた LCOG を合成メタンのコスト目標 120 円/Nm³と比較した。電力コストは、関西電力[127]の特別高圧電力 B で 20,000V または 30,000V 供給として、基本料金、力率割引、電力量料金の平均値、燃料費調整額、市場価格調整額、および再生可能エネルギー発電促進賦課金の合計から、年間の平均価格として 20 円/kWh に設定した。LCOG に影響が大きい因子（水素製造用電力コスト等）は感度分析を行い、コスト目標 120 円/Nm³を達成するための条件を確認した。

(1) バイオメタネーションおよび水素製造・貯蔵に関するパラメータ

本研究では菌体収率は無視することとし、水素およびバイオガス中 CO₂ の反応体積比率は 4:1 とした。第 2 章の実験結果より、バイオメタネーションを行っても消化汚泥中の有機酸蓄積量の増加および汚泥分解率の変化は無く、またバイオガス発生量は水素注入前後で変化しない設定とし、バイオメタネーション後のメタン濃度（水素を除いたメタンおよび CO₂ の比率）は 85%に設定した。また、水素転換効率（1-（未反応水素量/水素添加量））は第 2 章の実験結果より 98%とした。バイオメタネーション反応の発熱量は Jensen ら[25]によって示されている 252 kJ/mol-CO₂ とし、100%の熱効率で消化汚泥の加温に活用されるとした。バイオメタネーションに関するパラメータ概要を表 5-2 に示す。

表 5-2 バイオメタネーションに関するパラメータ

項目	数値	引用
水素および CO ₂ の反応体積比率	4:1	[25]
バイオガス中メタン濃度	85%	第 2 章
水素転換率	98%	第 2 章
BM 反応熱	252 kJ/mol-CO ₂	[25]

水素は、下水処理場に新たに受電設備および水電解装置を設置して、外部から電力を調達し製造することとした。受電設備の設備費は 85,000 円/kW[128]、維持管理費の年額は吉岡ら[129]の水素製造事業に関する報告を参考にして設備費の 3.8%に設定した。耐用年数は 15 年[130]とした。水電解装置の年間稼働時間は 8,760 時間とし、製造した水素は貯蔵することなく消化槽に注入する想定とした（基本ケース）。水電解装置はアルカリ水電解装置を用いることとし、西ら[131]と同様に設備費は 52,000 円/kW、電解電力原単位は 4.3 kWh/Nm³-H₂、維持管理費の年額は設備費の 2.0%、耐用年数は 10 年にそれぞれ設定した。プロジェクト期間は 15 年だが、10 年で耐用年数を迎えるため、残りの 5 年分の設備費も考慮した。本設備費の計算方法は、Vinardell ら[82]と同様に式 (14) ～ (16) に示す計算式でプロジェクト期間 15 年の設備費 (CAPEX、円) を算出した。CAPEX₀ は 0 年目の設備費、CAPEX₁₀ は 10 年目の設備費をそれぞれ示している。CAPEX_{15RV} は 10 年目に更新した設備の 15 年目の残存簿価である。f および i はそれぞれ消費者物価の前年比上昇率 (0.02[125])、および割引率 (0.023[13]) である。

$$\text{CAPEX} = \text{CAPEX}_0 + \text{CAPEX}_{10} - \text{CAPEX}_{15RV} \quad (14)$$

$$\text{CAPEX}_{10} = \frac{\text{CAPEX}_0 \times (1+f)^{10}}{(1+i)^{10}} \quad (15)$$

$$\text{CAPEX}_{15RV} = \frac{\text{CAPEX}_0 \times (1+f)^{15}}{(1+i)^{15}} \times \frac{5}{10} \quad (16)$$

基本ケースは常時水電解を稼働させることを想定したが、より経済的にバイオメタネーションを行う方策として、太陽光発電ならびに風力発電において余剰電力が発生し、電力コストが安価となっている時間帯にのみ水電解装置を運転する運用が考えられる。この運用の基礎検討として、電力コストおよび水電解装置の稼働率 (1 日あたりの運転時間 (h) を 24 h で除した値) を変化させた場合の、LCOG への影響を Vinardell ら[82]と同様の手法で評価した。電力コストに関しては基本ケースで用いた 20 円/kWh に加え、15、10、5、0 円/kWh での試算を行った。また、水電解装置の稼働率に関しては、基本ケースで必要な水素量と同量の水素を、大容量の水電解装置を用いて製造し、水素をタンクに貯蔵した上で消化槽に供給するプロセスを評価した。稼働率の設定は 5～100%の範囲とし、稼働率が低いほど、大容量の水電解装置が必要となり設備費が高額となる設定である。本評価では、上記の電力コスト 5 点それぞれにおいて、水電解装置稼働率 5～100%における LCOG を確認した。水素貯蔵タンクの設備費は 67,000 円/(Nm³-H₂/h)、維持管理費の年額は設備費の 3.8%、耐用年数 15 年に設定した[129]。水素製造・貯蔵に関するパラメータを表 5-3 に示す。

表 5-3 水素製造・貯蔵に関するパラメータ

項目	数値	引用
受電設備	設備費	85,000 円/kW [128]
	維持管理費	3.8%-設備費/年 [129]
	耐用年数	15 年 [130]
水電解装置	設備費	52,000 円/kW [131]
	電解電力原単位	4.3 kWh/Nm ³ -H ₂ [131]
	維持管理費	2.0%-設備費/年 [131]
	耐用年数	10 年 [131]
水素貯蔵設備	設備費	67,000 円/ (Nm ³ -H ₂ /h) [129]
	維持管理費	3.8%-設備費/年 [129]
	耐用年数	15 年 [129]

(2) 水素注入設備に関するパラメータ

表 5-4 に水素注入設備に関するパラメータを示す。水素を消化槽内に注入するディフューザーは、第 2 章で用いたものと同様のものを用いることとした。価格はメーカーヒアリング（2024 年 9 月 13 日）結果から設定した。配管工事費用は国土交通省が示している技術導入ガイドライン[132]を参考に設定した。本評価の基本設定である水素の溶存を促進するためのバイオガス再循環設備について、第 2 章の水素および再循環バイオガスを同じ配管で注入する場合（再循環方法①）に用いたバイオガスブロワの送気能力が 160 L/min（消化槽の有効容積 2 m³）であったことから、有効容積 3,000 m³/基では 1,500 倍の 240 m³/min の能力が必要と想定した。Zorg Biogas 社製バイオガスブロワ[133]で最もスペックが近いもの（177 kW、消費電力 132 kW で送気能力 170 m³/min のブロワ、および消費電力 45kW で送気能力 70 m³/min のブロワの組み合わせ）を用いることとし、価格は同社ウェブサイトより 200,000 €/台に設定した。このバイオガスブロワ設定は、バイオメタネーションのみ実施する場合に適用することとした。バイオメタネーションと混合消化を組み合わせる場合は、バイオガス発生量が増加するため水素溶存量を増加させる必要があり、より高いガス循環能力が必要と予想されることから、「バイオメタネーションと混合消化を組み合わせた場合のバイオガス発生量」を「バイオメタネーションのバイオガス発生量」で除した値を設備費および消費電力に乗じた値を設定した。また、第 2 章において、より効果的に水素を溶存できる可能性が確認された、水素および再循環バイオガスを別々の配管で注入する場合（再循環方法②）に用いたバイオガスブロワについては、送気能力 5 L/min（消化槽の有効容積 2 m³の場合）より比例計算で有効容積 3,000 m³/基では 1,500 倍の 7.5 m³/min の能力が必要とした。Zorg Biogas 社製のブロワ[133]で最もスペックが近いものは消費電力 11 kW で送気能力 11 m³/min のブロワであり、価格は同社ウェブサイトより 6,300 €/台に設定した。前述の再循環方法①を基本評価としつつ、再循環方法②と比較を行った。バイオガスブロワ

は消化槽 5 槽それぞれに設置することとした。これらのブロワ購入時のユーロ円相場は 2024 年 10 月 23 日のレート 164.7 円/€を適用した。水素注入設備一式の耐用年数は 15 年、維持管理費の年額は設備費の 5.0%に設定した。バイオガスブロワを運転するための電力コストは維持管理費とは別に計上した。(1)記載の感度分析において、バイオガスブロワの電力コストも変動する設定とした。例えば、水電解装置稼働率 10%、電力コスト 10 円/kWh のケースを想定した場合、バイオガスブロワの運転時間のうち 10%は電力コスト 10 円/kWh、それ以外の 90%の時間は基本条件の電力コスト 20 円/kWh として、365 日常時稼働させる設定である。なお、(1)記載の感度分析では、LCOG に影響の大きい水電解装置およびバイオガスブロワの電力コストのみ変動するものとし、他の設備に関しては電力コスト 20 円/kWh の一定として評価した。

表 5-4 水素注入設備に関するパラメータ

項目		数値	引用
ディフューザー	設備費	1,200 円/ (Nm ³ -H ₂ /h)	—
バイオガスブロワ			
再循環方法①	設備費	200,000 €/台	[133]
	消費電力	177 kW/	[133]
再循環方法②	設備費	6,300 €/台	[133]
	消費電力	11 kW/台	[133]
配管工事費用		$26.5 \times Q_{H_2} + 14,300$ (千円/基)	[132]
設備一式の耐用年数		15 年	—
設備一式の維持管理費		5.0%-設備費/年	—
ユーロ円相場		164.7 円/€	—

Q_{H_2} : 水素流量 (Nm³-H₂/h)

(3) バイオ天然ガス化設備、ガスホルダ、および都市ガス化設備に関するパラメータ
 バイオ天然ガス化設備は高圧水吸収法であり CO₂ を除去することで得られるメタン濃度は 97%に設定した。ガスホルダはメタン濃度 97%のバイオガスを貯蔵する設備である。都市ガス化設備は、酸素除去、CO₂ 除去、熱量調整および付臭を行う設備であり、同設備処理後は酸素濃度が 0.01%以下、CO₂ 濃度が 0.5%以下であり、かつ、総発熱量が 44.2～46.0 MJ/Nm³の都市ガスが得られる設定である[6]。これらの設備に関するパラメータは全て下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン記載の値[13]を用いた。パラメーター一覧を表 5-5 に示す。

表 5-5 バイオ天然ガス化設備、ガスホルダ、および都市ガス化設備のパラメータ一覧

項目	数値	引用
バイオ天然ガス化設備		
設備費	$240,000,000 \times (Q_{BG}/3000)^{0.3}$ 円	[13]
ユーティリティ費	$6,245,000 \times (Q_{BG}/3000)^{0.4}$ 円/年	[13]
補修費	$3,025,000 \times (Q_{BG}/3000)^{0.4}$ 円/年	[13]
耐用年数	15 年	[13]
精製ガス中メタン濃度	97%	[13]
メタン収率	97%	[13]
ガスホルダ		
設備費	$76,000,000 \times (Q_{BG}/3000)^{0.3}$ 円	[13]
開放点検費	$533,000 \times (Q_{BG}/3000)^{0.4}$ 円	[13]
耐用年数	15 年	[13]
都市ガス化設備		
設備費	$270,000,000 \times (Q_{BG}/3000)^{0.3}$	[13]
ユーティリティ費	$14,553,000 \times (Q_{BG}/2000)^{0.4}$	[13]
補修費用	$10,829,000 \times (Q_{BG}/2000)^{0.4}$	[13]
分析費用	$5,208,000 \times (Q_{BG}/2000)^{0.4}$	[13]
耐用年数	15 年	[13]

Q_{BG} : バイオガス処理量 ($\text{Nm}^3/\text{日}$)

(4) 廃棄ポリ乳酸加水分解物投入量に関するパラメータ

下水汚泥および PLA_h の混合消化に in-situ バイオメタネーションを組み合わせる場合の PLA_h 投入量は、第 4 章の運転条件と同様の $1.4 \text{ kgCOD}/\text{m}^3/\text{日}$ に設定した。有効容積 $3,000 \text{ m}^3$ の消化槽 5 基に添加される PLA_h 投入量は $7,665 \text{ tCOD}/\text{年}$ である。PLA の完全燃焼の化学式から $1.3 \text{ tCOD}/\text{t-PLA}$ に設定し、廃棄 PLA からの PLA_h 収率は第 3 章と同様の 98.5% に設定した。これらから計算される必要廃棄 PLA 量は $5,835 \text{ t}/\text{年}$ である。本研究では、十分な量の PLA が日本に普及し、年間 $5,835 \text{ t}/\text{年}$ の PLA を回収できると仮定した。なお、平田ら[134]の報告によると、PLA で代替可能な化石由来プラスチックは約 $86 \text{ 万 t}/\text{年}$ と試算されており、本研究で想定した PLA 量 $5,835 \text{ t}/\text{年}$ はその 0.7% に相当する量であり、本研究のモデル処理場が立地するエリアで回収可能な量と考えられる。消化槽に添加する PLA_h 濃度は、第 3 章の結果と同様の $1,160 \text{ kgCOD}/\text{m}^3$ に設定した。PLA_h 投入量は $7,665 \text{ tCOD}/\text{年}$ であることから 1 日当たりにモデル施設に投入される体積 PLA_h は $18 \text{ m}^3/\text{日}$ である。

(5) 廃棄 PLA 回収に関するパラメータ

現状、廃棄プラスチックは排出側が有償で処理を業者に依頼している。本研究においても排出側から処理を行う下水処理場に費用を支払うスキーム設定とした。処理単価は PLA メ

カーヒアリング（2024年2月26日）から35円/kgに設定した。仮にPLAの処理収入単価を35円/kgから下げることができた場合、排出側である使用者のメリットとなりPLAの普及を促進できる可能性がある。この可能性を考察する目的で、処理収入単価は0～35円/kgの範囲で感度分析を行った。

廃棄PLAの運搬費用（運賃、燃料サーチャージ）は、近畿地方（2府5県）から必要なPLA量（5,835 t/年）を人口比率に応じて週に1回の頻度で回収することとし、モデルとした下水処理場および各府県庁との距離と、距離別・車種別トラック運賃から計算[135], [136]し、運賃を17,022,557円/年、燃料サーチャージを168,548円/年に設定した。設定根拠を表5-6に示す。

表 5-6 廃棄PLA回収のための運賃および燃料サーチャージの算定根拠

	人口 千人	運搬 距離 km	PLA回収量		トラック台数			運賃		軽油 使用量 L/年	燃料 サーチャージ 円/年
			t/年	t/週	4t車	10t車	20t車	円/週	円/年		
引用	[137]	—	—	—	—	—	—	[135]	—	[138]	[136]
三重県	1,727	148	458	8.8		1		57,440	2,995,086	1,860	51,138
滋賀県	1,407	65	373	7.2		1		36,650	1,911,036	817	22,459
京都府	2,535	56	673	12.9			1	43,000	2,242,143	945	25,987
大阪府	8,763	4.8	2,325	44.6	1		2	68,210	3,556,664	197	5,406
兵庫県	5,370	29	1,425	27.3		1	1	53,140	2,770,871	854	23,478
奈良県	1,296	38	344	6.6		1		28,720	1,497,543	477	13,130
和歌山県	892	78	237	4.5		1		39,300	2,049,214	980	26,951
合計	21,990	-	5,835	112	1	5	4	326,460	17,022,557	6,129	168,548

(6) PLA加水分解設備に関するパラメータ

PLA加水分解設備に関するパラメータを表5-7に示す。1日あたり、消化槽に対して濃度1,160 gCOD/LのPLAhを18 m³/日で添加する設定であることから、本設備の乳PLAh製造能力も同様の18 m³/日、稼働日数は365日に設定し、槽容積12 m³のタンクで9 m³のPLAh製造を1日2回行うこととした。濃度1,160 gCOD/L（比重1.21、[139]）のPLAhを18 m³/日得るために必要な水およびPLAの量は、それぞれ6 t/日および16 t/日である（1バッチ当たりの投入量は半分の3 tおよび8 t）。反応槽はφ2.3 m×H2.9 mの円筒型とし、その外側は全面が厚さ3.3 cmの高性能グラスウール断熱材（48 K相当、熱伝導率0.033 W/mK、[140]）で保温されている設定とした。PLAの加水分解条件は第3章の実験結果に基づいて、160℃、6時間とした。加水分解に必要な熱量は、処理対象物の加温熱量、および容器からの放熱量の合計とし、バイオ天然ガス化設備通過後のメタン97%の精製ガスを効率85%のガスボイラで燃焼させて得るものとした。加水分解に必要な熱量は以下の式（17）および（18）によって求めた。さらに、この熱量を得るために必要な精製ガスの熱量は式（19）に

よって求めた。

$$Q_{batch} = [(T_1 - T_2) \times (C_w \times M_w + C_{PLA} \times M_{PLA}) + Q_{side} + Q_{ends}] \div 3.6 \quad (17)$$

$$Q_{year} = Q_{batch} \times 2 \times 365 \quad (18)$$

$$Q_{gas} = Q_{year} \div 0.85 \quad (19)$$

Q_{batch} は 1 バッチ当たりで必要な熱量 (kWh/バッチ)、 T_1 は処理温度 (160℃)、 T_2 は加温開始前の温度 (25℃に設定)、 C_w は水の比熱 (4.183 MJ/t・K)、 M_w は水の重量 (3 t/バッチ)、 C_{PLA} は PLA の比熱 (1.38 MJ/t・K、[141])、 M_{PLA} は PLA の重量 (8 t/バッチ)、 Q_{side} および Q_{ends} はそれぞれ、槽の側面および上底面からの放熱量 (MJ/バッチ) を示している。 Q_{side} および Q_{ends} は、槽寸法、処理温度・時間、および断熱材仕様に基いて㈱八光電機の計算シミュレーター[142]を用いて計算した。 Q_{year} (kWh/年) は 1 年間で必要な加水分解熱量を示しており、1 日 2 バッチ、365 日運転であることから、 Q_{batch} に対して 2 および 365 を乗じて算出した。また、加水分解に必要な熱量は効率 85% のガスボイラで得る設定であることから、必要なガスの熱量 Q_{gas} (kWh/年) は Q_{year} を 0.85 で除することで求めた。

PLA 加水分解設備のコストについて、PLA の加水分解と同様の温度・圧力条件で廃棄バイオマスを槽容量 8 m³ で処理する設備のコスト分析が Lucian ら[143]によって報告されている。このコスト内訳の中から PLA の加水分解で不要な設備 (脱水機、乾燥機、およびペレット化装置) を省いて槽容量 8 m³ の設備費を算出し、本評価に必要な槽容量 12 m³ の場合の PLA 加水分解設備費を式 (20) によって算出した[144]。

$$C_v = C_{v_0} \times \left(\frac{V}{V_0}\right)^{0.6} \quad (20)$$

C_v は槽容量 V (m³) の算出対象の設備費、 C_{v_0} は槽容量 V_0 (m³) の既知の設備費用をそれぞれ示す。耐用年数は 10 年[143]とし、プロジェクト期間である 15 年以内に耐用年数を迎えるため、10～15 年目に対応する設備費を考慮し、式 (14) ～ (16) にて算出した。

運転に必要な電力は、槽容量に比例するとして、Lucian ら[143]の研究データから算出した値 848,321 kWh/年 (槽容量 8 m³) より槽容量 12 m³ で 1,272,481 kWh/年とした。維持管理費は Lucian ら[143]の報告を参考として設備費の 7.7% に設定した。得られる PLAh の貯蔵設備および消化槽に PLAh を添加するためのポンプは本 PLA 加水分解設備に含まれているものとした。

表 5-7 PLA 加水分解設備に関するパラメーター一覧

項目	数値	引用
PLA _h 製造能力	18 m ³ /日	—
稼働日数	365 日	—
有効容積	9 m ³	—
槽容積	12 m ³	—
1 日の運転回数	2 回/日	—
槽寸法	φ 2.3 m×H2.9 m	—
断熱材厚み	3.3 cm	—
断熱材の熱伝導率	0.033 W/mK	[140]
PLA 加水分解温度	160℃	第 3 章
加水分解時間	6 時間	第 3 章
加水分解設備加温用ガスボイラの熱効率	85%	—
設備費	1,4109,561 × (V/8) ^{0.6} €	[143], [144]
維持管理費	7.7%-設備費/年	[143]
ユーロ円相場	164.7 円/€	—
消費電力量	848,321 × (V/8) kWh/年	[143]
耐用年数	10 年	[143]

V : 槽容積 (m³)

5.2.3 環境性評価の方法

年間の CO₂ 排出量（電気、軽油および LPG 由来）を算出し、現状の都市ガス（CO₂ 排出係数 2.05 kg-CO₂/Nm³、[145]）を本技術で製造される都市ガスで置き換えた場合の CO₂ 削減効果を確認した。評価範囲は図 5-1 の下線付き文字で示した範囲であり、電気は水素製造および設備運転用、軽油は廃棄 PLA 回収のためのトラックの燃料用、LPG は都市ガス化設備で実施する熱量調整用である。CO₂ 排出係数を計算するにあたり、電力の再生可能電力比率が 0～100%の範囲で感度分析を行った。

第 2 章において、本評価で適用している水素および再循環バイオガスを同じ配管で注入する方式（再循環方法①）に比べて、水素および再循環バイオガスを別の配管で注入する方式（再循環方法②）は、より低動力で水素を消化汚泥に溶存できる結果が得られた。環境性評価ではこれらバイオガス再循環方法の違いが CO₂ 排出量に与える影響を確認した。再循環方法①および②で用いるガスブロワの消費電力はそれぞれ 177 kW/台 および 11 kW/台である（表 5-8）。

バイオガス天然ガス化設備でメタン濃度を 97%に精製するための消費電力量は国土交通省が発行している技術導入ガイドライン[132]記載の 0.37 kWh/Nm³-バイオガスを用いた。都市ガス化設備では、メタン濃度 97%のバイオガスに対し、酸素および CO₂ 除去を行った

後に、LPG 添加による熱量調整、および付臭剤の添加を行う。本設備で必要な消費電力量は、下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン[13]で示されているユーティリティ費用中の LPG 以外の費用は全て電力コストであると仮定して、年間の必要電力量 (134,076 kWh/年) を算出し、本評価のバイオガス処理量と同ガイドライン記載のバイオガス処理量 (2,000 Nm³/日) の比の 0.4 乗値[13]を乗じた値を用いた。熱量調整で使用した LPG はプロパン 100%とし、メタン濃度 90%、プロパン濃度 10%の都市ガスを得る設定[13]とした。評価に用いたパラメーター一覧を表 5-8 に示す。

表 5-8 環境性評価に用いたパラメータ

項目		数値	引用
CO ₂ 排出係数	電力	0.42 kg-CO ₂ /kWh	[5]
	軽油	2.62 kg-CO ₂ /L	[146]
	プロパン	5.89 kg-CO ₂ /Nm ³ -gas	—
	都市ガス	2.05 kg-CO ₂ /Nm ³	[145]
バイオガスブロウ消費電力			
	再循環方法①	177 kW/台	[133]
	再循環方法②	11 kW/台	[133]
バイオガス天然ガス化設備の消費電力量		0.37 kWh/Nm ³ -バイオガス	[132]
都市ガス化設備の消費電力量		$134,076 \times (V_{BG}/2,000)^{0.4}$ kWh/年	[13]

V_{BG} : バイオガス処理量 (Nm³/日)

5.3 評価結果

5.3.1 投入エネルギーおよび排出エネルギー

表 5-9 にバイオメタネーション、およびバイオメタネーション+混合消化における、投入エネルギー（混合汚泥、電力、軽油、PLA、および LPG）、および排出エネルギー（消化汚泥、および都市ガス）の一覧を示す。バイオメタネーションの場合、購入電力量は 23,745,272 kWh/年で、令和 3 年度のモデル下水処理場の消費電力 23,270,000 kWh/年[4]の 102%に相当する量であった。また、排出エネルギーを投入エネルギーで除した値は 63%であった。差分 37%の内訳で比率が大きかったものは消化槽の加温エネルギー（18%）で、次いで水素注入設備（11%）、水電解装置での電力ロス（4%）、バイオ天然ガス化設備（2%）であった。消化槽の加温に必要な熱量は 5.2.1 で記載した通り 10,425,937 kWh/年であるが、そのうち 25%はバイオメタネーション反応による発熱（2,582,090 kWh/年）で賄うことができ、消化槽加温用に用いられるメタン必要量は 927,862 Nm³/年となる。消化槽加温分を差し引いた精製ガスに対して熱量調整・付臭処理を行うことで、最終的に 1,996,858 Nm³/年の都市ガスが得られる。仮に、メタネーションを消化槽の外部で実施し反応熱を放熱する場合は、消化槽加温用のメタン必要量が増加するため、都市ガス製造量は 17%減少し、1,657,444 Nm³/年となる。消化槽外でメタネーション反応を行う触媒メタネーションおよび ex-situ バイオメタネーションを適用する場合は、反応熱の有効利用が課題と考えられる。

バイオメタネーション+混合消化では、排出エネルギーを投入エネルギーで除した値は 71%であった。差分 29%の内訳で最も大きいものは水素注入設備（13%）で、次いで消化槽の加温エネルギー（7%）、水電解装置での電力ロス（5%）、バイオ天然ガス化設備（2%）であった。バイオメタネーション+混合消化はメタネーション反応量がバイオメタネーションの場合の約 3 倍であることからバイオメタネーションによる発熱量も 3 倍となり、消化槽の加温に必要な精製ガスが減少している。また、本ケースでは PLA を加水分解処理するための熱量を精製ガスから得ることとしている。その必要メタン量は 78,765 Nm³/年（870,788 kWh/年）で、PLA から得られるメタンの熱量の約 3%であり、投入エネルギーより多くのメタンエネルギーが得られることが示された。

バイオメタネーション単独で実施する場合の購入電力量は現状の下水処理場の消費電力量の 102%に相当する量であることを先に述べたが、国土交通省は「下水処理場の省エネマニュアル（案）」を策定し、下水処理場の省エネルギー化を促進しており[147]、現時点では大量の電力を調達してバイオメタネーションを実施することは非現実的である。ただし、将来的に電力の CO₂ 排出係数が減少する一方、都市ガスの CO₂ 排出係数の低減が進まなかった場合には都市ガスのカーボンニュートラル技術への需要が高まり、バイオメタネーションの下水処理場への適用可能性が高まると予想される。環境省[148]は 2030 年の電力の CO₂ 排出係数として 0.25 kg-CO₂/kWh を見据えており、これは現状の係数（0.42 kg-CO₂/kWh、[5]）から 42%削減された値であるが、都市ガスの 2030 年の目標は合成メタン 1%導入（CO₂ 削減量は現状対比で約 1%程度）[128]にとどまっている。これらのことから、将来的に電力

のCO₂排出係数が減少する一方、都市ガスのCO₂排出係数の低減が進まない可能性は高く、都市ガスのカーボンニュートラル化技術であるバイオメタネーションの需要が高まると考えられる。

本研究で対象とした in-situ バイオメタネーションおよび混合消化を導入しない場合、本モデル施設で発生するメタン発生量は 1,981,364 m³/年である。一方、バイオメタネーション、およびバイオメタネーションと混合消化の組み合わせで得られるメタン量は、それぞれ 2,725,034 m³/年および 7,148,899 m³/年であり、本技術導入前のメタン発生量対比で、それぞれ 1.4 倍および 3.6 倍に増量することが確認された。

表 5-9 投入エネルギー（混合汚泥、電力、軽油、PLA、および LPG）、および排出エネルギー（消化汚泥及び都市ガス）の内訳

		バイオメタネーション	バイオメタネーション + 混合消化
投入エネルギー合計		69,456,014	161,470,864
混合汚泥 ^{*1}	kWh/年	40,218,944	40,218,944
電力	kWh/年	23,745,272	72,854,992
水電解装置(水素製造量)	kWh/年 (Nm ³ /年)	14,576,228 (3,389,821)	47,704,751 (11,094,128)
水素注入設備	kWh/年	7,752,600	20,338,268
PLA 加水分解設備	kWh/年	-	1,272,481
バイオ天然ガス化設備	kWh/年	1,221,841	3,208,113
都市ガス化設備	kWh/年	194,602	331,379
軽油	kWh/年	-	64,763
PLA ^{*2}	kWh/年(tCOD/年)	-	27,551,669 (7,665)
LPG	kWh/年 (Nm ³ /年)	5,491,799 (199,686)	20,780,496 (755,594)
排出エネルギー合計		44,152,250	113,619,206
消化汚泥 ^{*3}	kWh/年	18,313,866	18,313,866
都市ガス	kWh/年 (Nm ³ /年)	25,360,096 (1,996,858)	95,939,443 (7,555,939)
排出エネルギー÷ 投入エネルギー		% 63	71
(参考) メタン製造量合計	kWh/年 (Nm ³ /年)	30,126,765 (2,725,034)	79,034,940 (7,148,889)
消化槽加温用	kWh/年 (Nm ³ /年)	10,258,032 (927,862)	2,982,555 (269,779)
PLA 加水分解装置加温用	kWh/年 (Nm ³ /年)	-	870,788 (78,765)
都市ガス用	kWh/年 (Nm ³ /年)	19,868,737 (1,797,172)	75,181,598 (6,800,346)

*1 : Kobayashi ら[149]が用いている混合汚泥の高位発熱量 18.8 MJ/kg-DS、および表 5-1 に示す混合汚泥投入量 21.1 t-DS/日から算出した。

*2 : Mizukoshi ら[150]が報告した PLA の高位発熱量 17.0 kJ/g、および廃棄 PLA 量 5,835 t/年より算出した。

*3 : *2 で算出した混合汚泥の熱量から、バイオガスに元々 60%含まれているメタンの熱量を減じた値を消化汚泥の熱量とした。

5.3.2 経済性評価

(1) 都市ガス原価およびその内訳

図 5-2 にバイオメタネーションのみ実施の場合と、バイオメタネーション+混合消化の組み合わせを実施した場合の、得られる都市ガスの LCOG の内訳を示す（基本条件であるバイオガス再循環方法①を採用）。バイオメタネーション単独実施の場合は、設備費の国庫補助 55% がありの場合およびなしの場合でそれぞれ LCOG は 350 円/Nm³ および 391 円/Nm³ であり、国庫補助により原価が 41 円/Nm³ 低減されることが確認された。なお、国庫補助ありおよびなし、いずれの場合でも日本ガス協会から示されている 2030 年の合成メタン価格目標 120 円/Nm³ は上回った。より効率よく水素を溶存する設定の再循環方法②を採用した場合の LCOG（国庫補助あり）は 253 円/Nm³（図 5-3）であり、再循環方法①対比で 97 円/Nm³ 安価であった。この結果から、バイオガスの再循環方法の適切な選定はバイオメタネーションのコスト削減を実施するにあたり重要であることが示された。Michailos ら[83]の研究において LCOG は 233~291 円/Nm³（164.7 円/€換算）と報告されている。本研究の 391 円/Nm³（国庫補助なし、再循環方法①）から都市ガス化設備に係るコストを除き、Micailos らの条件と合わせた場合、LCOG は 345 円/Nm³ となり、同先行研究の LCOG 対比で割高であることを確認した。なお、再循環方法②を採用した場合の LCOG（都市ガス化設備なし）は 241 円/Nm³ であり、既往研究の範囲内であった。55% 補助ありで再循環方法①を採用した場合、都市ガス単価に占める費用割合の多い項目は、水電解装置 52%、水素注入設備 30%、都市ガス化設備 10% であった。水電解装置費用の 98% は水電解装置の電力コストであり、LCOG に対して電力コストの影響が大きいことが示された。

バイオメタネーション+混合消化の場合は、設備の 55% 補助がありの場合およびなしの場合でそれぞれ都市ガス単価は 241 円/Nm³ および 268 円/Nm³ で、バイオメタネーション単独の場合と比べて約 100 円/Nm³ 程度安価となったが、2030 年の合成メタン価格目標 120 円/Nm³ は上回った。55% 補助ありで再循環方法①を採用した場合の全費用（収入以外）の中で割合が多い項目は、バイオメタネーション単独の場合と同様に水電解装置で、割合は 65% であった。一方で、今回の試算では廃棄 PLA 処理収入を 35 円/kg で設定しており、PLA 回収量が 5,835 t/年 の場合の収入は全費用の 12% の額に相当した。このことから廃棄 PLA 処理収入が都市ガス単価に一定の影響を与えることを確認した。なお、再循環方法②を採用した場合の LCOG は 175 円/Nm³ となり、再循環方法①対比で 66 円/Nm³ のコスト削減が見込まれた。

第 1.1 節で述べた通り、バイオガス発電は広く普及している従来技術である。下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン[13]によると、本研究のモデル施設とほぼ同等のバイオガス発生規模（3,285,000 Nm³/年）における FIT 制度を利用したバイオガス発電の経済収支は 42,680,000 円/年（売電収入から発電設備に係る維持管理費および設備費年価を減じた額）と報告されている。従来技術であるバイオガス発電と同等の経済収支を得る場合、LCOG に対して、42,680,000 円/年を年間で得られる都市ガス体積で除した値を利益として上乗せす

る必要がある。即ち、バイオメタネーション単独、およびバイオメタネーション+混合消化、それぞれの都市ガス単価設定は 371 円/Nm³ および 247 円/Nm³ となる（いずれも国庫補助ありの場合）。FIT 制度を利用したバイオガス発電と同等の経済性を得るためには、これらの単価設定に対応可能な値差支援制度等が必要である。

バイオメタネーション単独実施の場合に LCOG の 10% を占めた都市ガス化設備に関する費用について、本評価で適用した設備は、大阪ガス株の 13A のガス導管受入れ基準値の総発熱量 44.2～46.0 MJ/Nm³、酸素濃度 0.01% 以下および CO₂ 濃度 0.5% 以下に対応する仕様 [6] である。表 5-10 に、日本、フランス、アメリカ（カリフォルニア州）およびカナダ（ケベック州）の総発熱量、CO₂ 濃度および酸素濃度の基準値の比較を示す。なお、日本で使用されている都市ガスの 97% が 13A である。表 5-10 に示した海外の都市ガスの総発熱量の基準はメタン単独でも到達可能である一方で、日本の 13A は熱量調整のための増熱が必須である。また、都市ガス中の CO₂ 濃度および酸素濃度は今回挙げた国の基準値の中で最も厳しい設定、あるいは個別協議となっている。仮に日本のガス会社においてこれらの基準値が緩和された場合は都市ガス化設備に係るコストの低減（バイオメタネーション単独実施の場合は LCOG の 10%）が期待される。

LCOG の内訳を解析することで、バイオメタネーションにおいては電力コストおよび都市ガス化設備、混合消化については廃棄 PLA 処理収入単価の影響が大きいことが確認された。(2) では電力コスト、(3) では廃棄 PLA 処理収入について、それぞれ感度分析を行い、LCOG に対する影響を確認した。

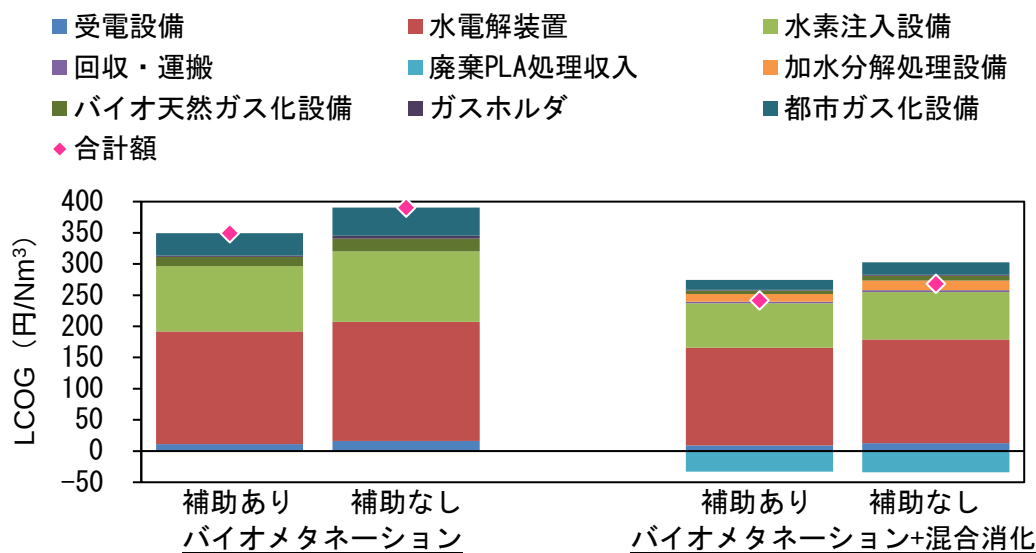


図 5-2 都市ガスの LCOG の内訳（再循環方法①）

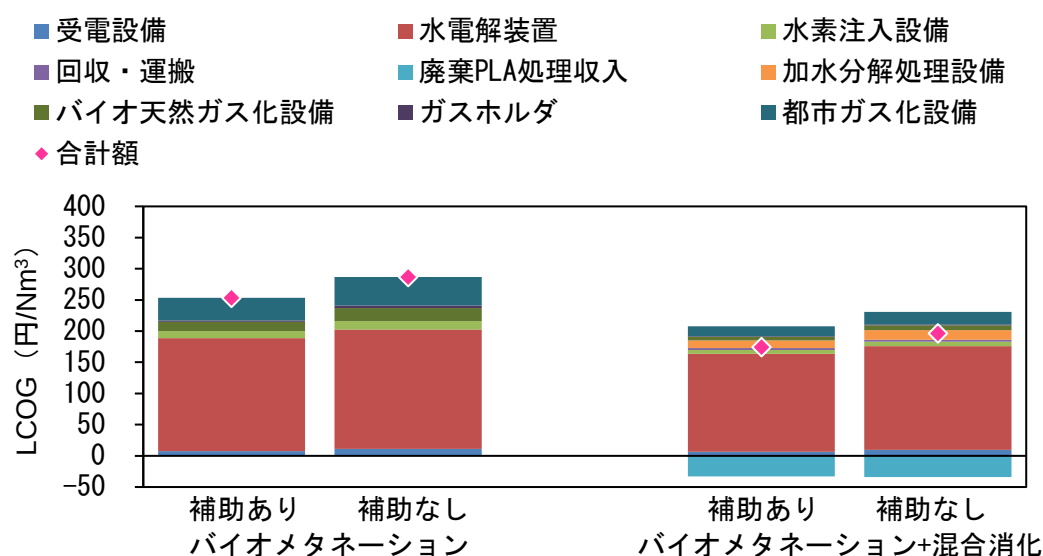


図 5-3 都市ガスの LCOG の内訳 (再循環方法②)

表 5-10 各国の導管受入れ基準の中の総発熱量、CO₂ 濃度、および酸素濃度の比較

	総発熱量 (MJ/Nm ³)	CO ₂ 濃度 (Vol%)	酸素濃度 (Vol%)	引用
日本	44.2 - 46.0	0.5 ≥ または 個別協議	0.01 ≥ または 個別協議	[6], [151], [152]
フランス	38.5 - 46.1	2.5 >	0.01 >	[153]
アメリカ (カリフォルニア州)	36.1 - 42.8	3.0 ≥	0.2 ≥	[153]
カナダ (ケベック州)	36.0 ≤	2.0 ≥	0.4 >	[153]

(2) 水電解装置用電力コストおよび水電解装置稼働率の感度分析

図 5-4 に再循環方法①を採用した場合の電力コスト別の水電解装置の稼働率および LCOG の関係性を示す。グラフ上部の凡例は電力コスト (円/kWh) を示している。水電解装置稼働率が低い程、大容量で設備費が高価な水電解装置を短時間で間欠運転する設定である。2030 年の都市ガス単価目標 120 円/Nm³ 対比で同等以下となる条件として、電力コスト 0 円/kWh で且つ水電解装置の稼働率 70%以上 (即ち、年間の 70%以上の日数において 0 円/kWh で電力を調達できる状態) が抽出された。一方、再循環方法②の場合 (図 5-5)、単価目標 120 円/Nm³ 対比で同等以下となる条件として、電力コスト 5 円/kWh で且つ水電解装置の稼働率 100%、および電力コスト 0 円/kWh で且つ水電解装置稼働率 25%以上が抽出された。しかしながら、現実的に上記の条件での電力調達は困難である。

都市ガスコストの低減には、コストの約 5 割（再循環方法①の場合）を占める水電解装置用電力コストの削減が効果的と考えられ、そのためには電解電力原単位（本研究では 4.3 kWh/Nm³-H₂に設定）の改善が一つの対策になり得る。仮に電解電力原単位が改善され、電力エネルギーの 100%が水素に変換されたと仮定すると電解電力原単位は 3.5 kWh/Nm³-H₂である。この条件で電力コスト 20 円/kWh で常時運転した場合の LCOG は 320 円/Nm³であり、30 円/Nm³のコスト削減が認められた。しかしながら、依然として 120 円/Nm³を上回っている。本技術によって得られるメタンを都市ガス利用するにあたっては、電解電力原単位改善のための技術開発等に加え、目標単価の見直し、および値差支援制度の整備等が望まれる。

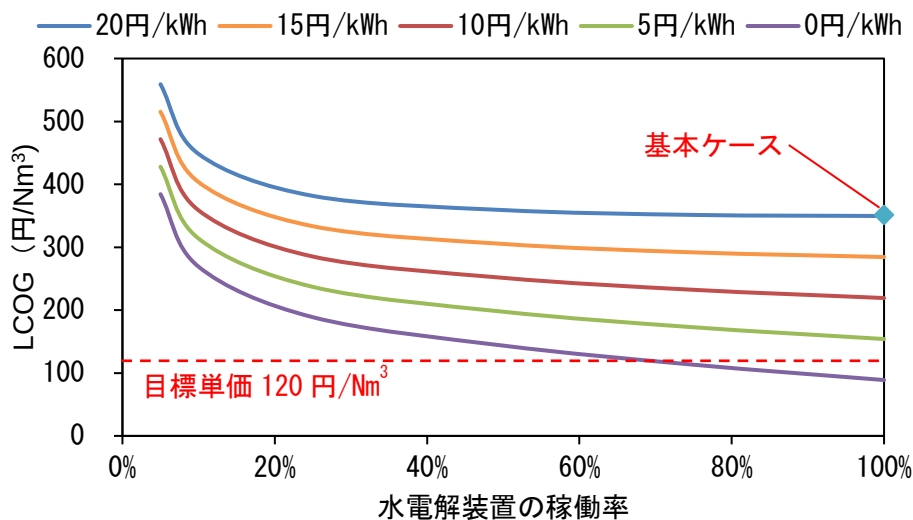


図 5-4 余剰電力発生時に集中して水電解を行う運転を想定した場合の水電解装置の稼働率及び LCOG の関係（再循環方法①）

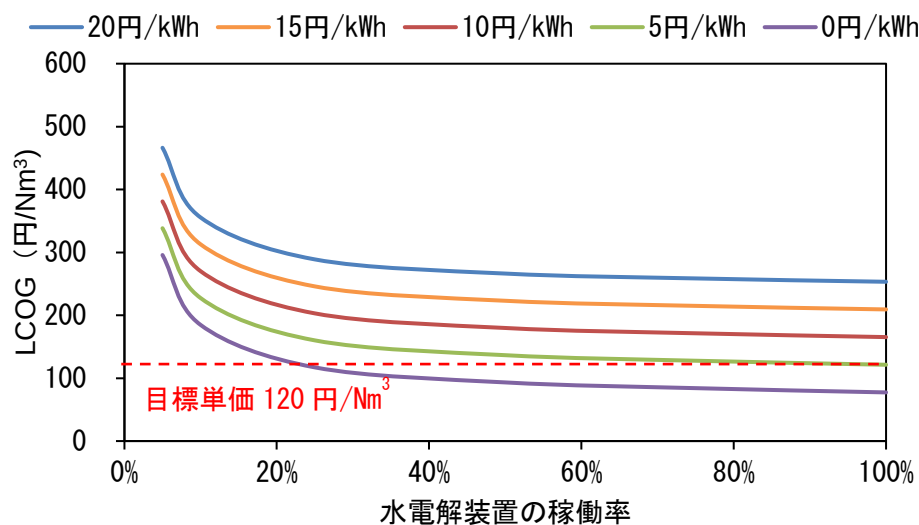


図 5-5 余剰電力発生時に集中して水電解を行う運転を想定した場合の水電解装置の稼働率及び LCOG の関係（再循環方法②）

(3) 廃棄 PLA 処理収入の感度分析

廃棄 PLA 処理収入単価および LCOG の関係性を図 5-6 に示す。基本設定の 35 円/kg では都市ガス単価は 241 円/Nm³であった。現状の日本の PLA の国内市場は 5,000 t/年程度 [154]であり、本研究の設定値である 5,835 t/年の廃棄 PLA を回収するためには更なる PLA の普及が必要である。現状の廃棄プラスチック類の一般産業廃棄物処理費用は 30~110 円/kg[155]とされているが、仮に廃棄 PLA の産業廃棄物処理費用が現状の廃棄プラスチック類の処理費用より安価となれば、処理費用が安価なプラスチックというメリットにより、PLA の普及が進む可能性が考えられる。さらに、処理事業者側が廃棄 PLA を排出者から有価買取することができれば、排出者は使用後の PLA を排出廃棄物として記録する必要がなくなるメリットが生まれ、PLA の普及が加速的に進む可能性がある。排出者が 0.1 円/kg で処理業者に廃棄 PLA を販売することを想定した試算を行った結果、LCOG は 278 円/Nm³であった。目標単価 120 円/Nm³は上回っているが、仮に都市ガス価格を 279 円/Nm³以上にできれば、廃棄物排出として記録する必要のないプラスチックとして PLA の普及を拡大できる可能性がある。

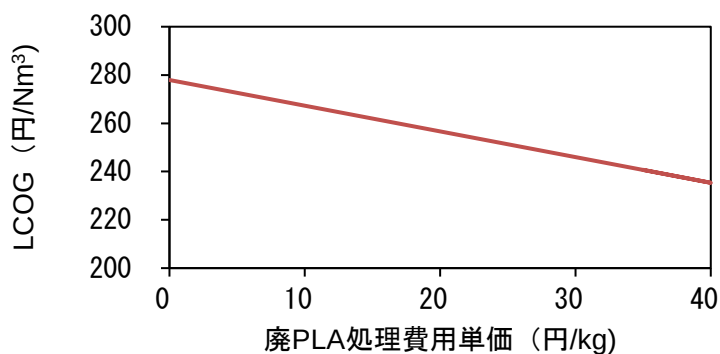


図 5-6 廃棄 PLA 処理収入単価および LCOG の感度分析

5.3.3 環境性評価

今後再生可能エネルギーが普及し系統電力の化石割合が減少した場合、あるいは再生可能電力を購入して電力の化石割合を減少させた場合を想定し、電力の化石割合および年間のCO₂削減量の感度分析を実施した。また、本評価では、経済性評価で基本設定としたバイオガス再循環方法である、水素および再循環バイオガスを同じ配管で注入する方式（再循環方法①）に加えて、水素および再循環バイオガスを別の配管で注入する方式（再循環方法②）を評価し、バイオガス再循環方法とCO₂排出量の関係を確認した。結果を図 5-7 に示す。現在の電力のCO₂排出係数である 0.42 kg-CO₂/kWh[5]を化石由来割合 100%に設定している。数値が正の場合は化石由来の都市ガス対比でCO₂排出が削減されている状態であり、数値が負の場合はCO₂排出量が増加している状態である。

本技術の適用によるCO₂削減効果を得るためには再循環方法①の場合、バイオメタネーション単独、およびバイオメタネーション+混合消化の場合でそれぞれ、電力の化石割合が28%以下および35%以下が必要であった。再循環方法②を適用した場合はそれぞれ、41%以下および47%以下が必要であり、再循環方法①は、CO₂削減効果を得るためには再循環方法②と比べ再生可能電力の割合が12~13%多く必要であった。

化石由来比率が100%の電力を用いて、再循環方法①を適用しバイオメタネーション単独で生産した都市ガスのCO₂排出係数は5.76 kg-CO₂/Nm³となり現在の都市ガスのCO₂排出係数の約2.8倍であった。また、Michalios ら[83]の研究において化石由来比率100%の電力で生産したメタンのCO₂排出係数は6.26 kg-CO₂/Nm³であった一方、本研究で得られたメタン（都市ガス化設備除く）の排出係数は5.13 kg-CO₂/Nm³であった。Michalios ら[83]の数値との間に差異がみられた要因は、得られる全メタン中に占める水素由来メタンが本研究の1.5倍多かったことから、より多くの電力を消費した点が挙げられる。また、両者の水電解装置のエネルギー原単位の差も影響を与えた可能性がある。

電力の化石由来割合が0%の場合、バイオメタネーション単独、およびバイオメタネーション+混合消化のシステム全体での年間のCO₂削減量はそれぞれ、2,917 および 11,021 t-CO₂/年であった。下水道統計[4]より、今回の評価のモデル下水処理場の令和3年度のCO₂排出量は10,510 t/年であり、バイオメタネーション単独、およびバイオメタネーション+混合消化それぞれで削減されるCO₂排出量は同処理場のCO₂排出量のそれぞれ28%および105%に相当し一定のCO₂排出量の削減効果が示された。また、従来技術であるバイオガス発電との環境性の比較について、下水道統計[4]より、本モデル処理場の令和3年度のバイオガス発電量は4,182,379 kWh/年であり、化石由来の電力のCO₂排出係数が0.42 kg-CO₂/kWh[5]であることから、バイオガス発電によるCO₂削減量は1,798 t/年となる。脱炭素化された電力を使用した場合のバイオメタネーション、およびバイオメタネーション+混合消化のCO₂削減量はこの値のそれぞれ1.6倍および6.1倍である。

図 5-8 にバイオメタネーション単独、およびバイオメタネーション+混合消化で、再循環方法①および②を適用した場合の使用電力の内訳を示す。いずれのケースでも水素を製造

するための水電解電力が大半を占め、バイオメタネーション単独は使用電力全体の 61～88%、バイオメタネーション+混合消化は 65～89%であった。また、再循環方法①に着目すると、水電解電力に次いで水素注入設備の使用電力の割合が高く、バイオメタネーション単独およびバイオメタネーション+混合消化でそれぞれ使用電力全体の 33%および 28%を占めた。一方、再循環方法②を用いた場合の水素注入設備の使用電力はバイオメタネーション単独およびバイオメタネーション+混合消化でそれぞれ使用電力全体の 3%および 2%であった。このことからバイオメタネーションにて水素の溶存を促進するバイオガス再循環方法を適切に選定することは、システム全体の省エネルギー化に貢献することが示された。

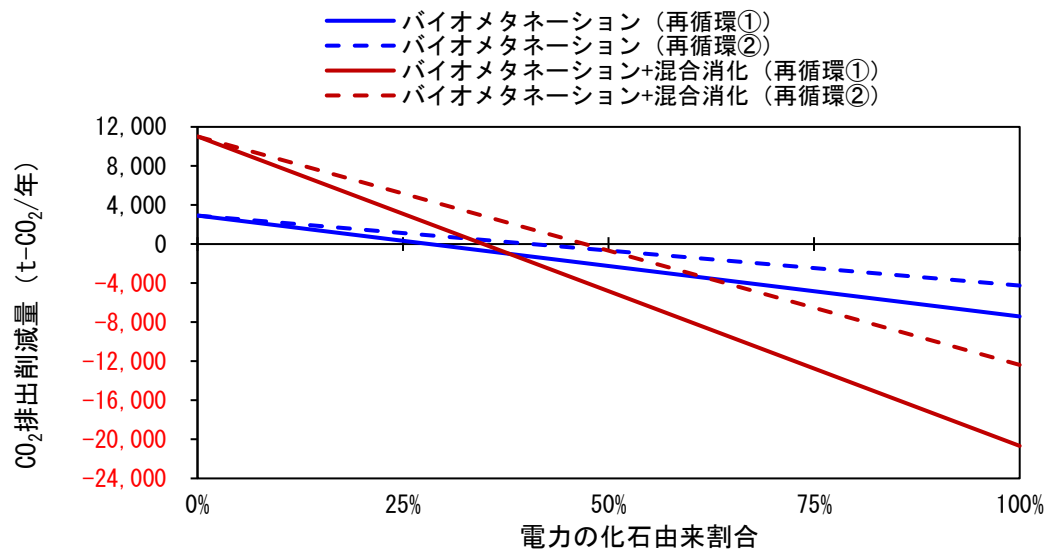


図 5-7 電力の化石由来割合および年間 CO₂ 削減量の関係

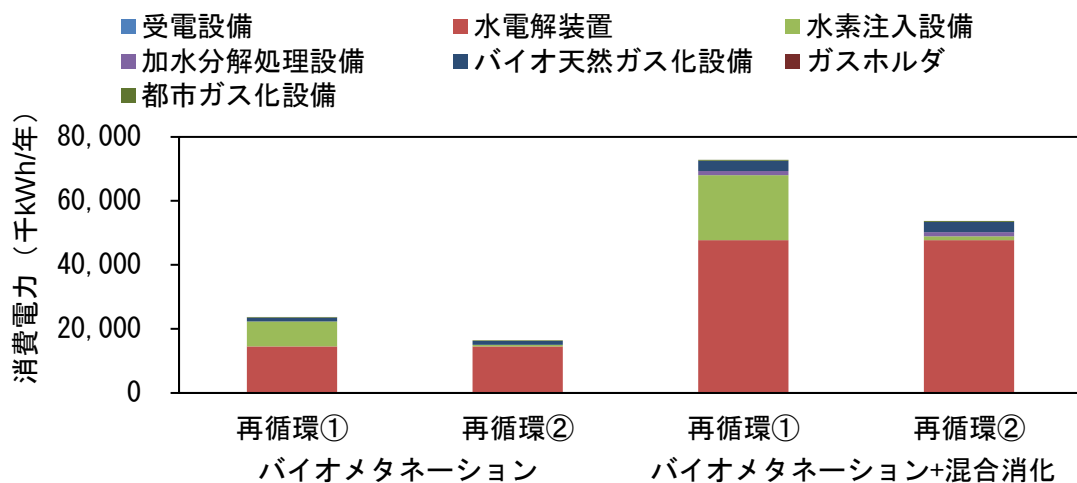


図 5-8 各ケースでの消費電力量の内訳

5.4 結語

第2章～第4章で得られた実験データ、および各種機関の公開データを用い、大阪市の下水処理場をモデルとしてバイオメタネーション、およびバイオメタネーション+PLAhの混合消化を導入した場合のメタン増量効果、経済性、および環境性の評価を行った。

バイオメタネーション、およびバイオメタネーションと混合消化の組み合わせで得られるメタン量は、本技術導入前のメタン発生量対比で、それぞれ1.4倍および3.6倍に増量することが確認された。

経済性評価において、バイオメタネーション単独の場合、 LCOG は350円/ Nm^3 （従来のバイオガス発電同等となる利益を得るためには371円/ Nm^3 ）となり日本ガス協会から示されている2030年の目標120円/ Nm^3 を上回った。なお、バイオガス再循環方法の最適化を行った場合に LCOG は253円/ Nm^3 （97円/ Nm^3 のコスト削減）となる可能性が示された。本技術によって得られるメタンを都市ガスとして利用するにあたっては、バイオガスの再循環方法の最適化等の技術開発によるコスト削減、目標単価の見直し、および値差支援制度等の整備が望まれる。また、バイオメタネーションに加えて廃棄PLA由来のPLAhを混合消化する場合で、廃棄PLA排出者が0.1円/kgで処理業者に廃棄PLAを販売することを想定した試算を行った結果、 LCOG は279円/ Nm^3 であった。仮に都市ガスをこの価格とすることができれば、廃棄物排の記録が不要のプラスチックとしてPLAを普及拡大できる可能性がある。

環境性評価において、バイオメタネーション単独、およびバイオメタネーション+混合消化、それぞれのケースにて、電力の化石由来割合が28%以下および35%以下の場合に都市ガスの CO_2 排出係数を下回ることが確認された。電力の化石由来割合が0%の場合、バイオメタネーション単独、およびバイオメタネーション+混合消化において、モデル処理場の CO_2 排出量のそれぞれ28%および105%の CO_2 削減が見込まれた。バイオガス発電の現状の CO_2 削減量と比べ、脱炭素化された電力を使用した場合の CO_2 削減量はそれぞれ1.6倍および6.1倍高いことを確認した。

まとめとして、本技術の経済性に関して、得られる都市ガスの利益を従来のバイオガス発電と同等にするためには単価を247～371円/ Nm^3 とする必要があり、この値は日本ガス協会の2030年の目標価格120円/ Nm^3 を上回った。また、バイオガスの再循環方法の最適化による66～97円/ Nm^3 のコスト削減の可能性を確認した。一方、環境性（ CO_2 削減量）に関しては、再生可能電力の購入等で脱炭素化された電力を用いることで従来のバイオガス発電対比で CO_2 排出量の削減効果が得られることを確認した。本技術の実用化に向けて経済性が課題であり、バイオガス再循環方法の最適化等の技術開発によるコスト削減、目標単価の見直し、および値差支援制度等の整備が必要と考えられる。

第6章 結論

6.1 本論文の成果

本論文では、下水処理場の消化槽で得られるメタンを増量する方法として、水素を消化槽に注入して実施する **in-situ** バイオメタネーション、および廃棄 **PLA** を溶解処理して得ることを想定した **PLAh** を基質とする混合消化に焦点を当て、性状変動のある下水汚泥を使用した **in-situ** バイオメタネーション、メタン発酵に適するバイオプラスチック種類の評価、**PLAh** の半連続式の混合消化、**in-situ** バイオメタネーションと混合消化を組み合わせた場合の運転性能の検証、およびこれらの経済性・環境性評価を行い、次に示す成果を得た。

第 2 章では、性状が日々変動する下水汚泥を基質としたパイロット消化槽に水素を注入し **in-situ** バイオメタネーションを行い、運転安定性確認を行うとともに、水素転換促進のためのバイオガス循環方法に関する考察を行った。得られた主要な成果は以下の通り。

- 1) 410 mL/L_R/d の水素注入 (H_2/CO_2 比率は 2.7) によりバイオガス中のメタン濃度が平均 83.2% に上昇した状態で 30 日間の連続運転を行い、その場合の消化汚泥の pH は平均で 8.2、水素転換率は 97.5% であった。また、水素注入前後の汚泥分解率はそれぞれ 44% と 42% であり、410 mL/L_R/d の水素注入では汚泥分解率に殆ど影響を与えないことを確認した。
- 2) 610 mL/L_R/d の水素注入 (H_2/CO_2 比率は 3.6) を行った場合、消化汚泥 pH は最大で 8.5 まで上昇し、バイオガス発生量は水素未注入の状態に比べて 44% 低い値となった。このことから、過度な水素注入はバイオガス発生量の低下を引き起こすことが示された。
- 3) 水素注入とバイオガス再循環を別々の配管で行う場合は、水素注入とバイオガス再循環を同じ配管で行う場合に比べて、同じ水素転換率を得るために必要なバイオガス循環率が 96% 低く済むことが確認された。この結果から **in-situ** バイオメタネーションにおける、バイオガス再循環方法の最適化に関する知見が得られた。
- 4) 水素注入に応じて、水素資化性メタン生成菌の *Methanobacteriaceae* 科の相対存在率の増加がみられた。同時にタンパク質分解能を有する *Coprothermobacter* 属の相対存在率も増加した。このことから、水素注入がタンパク質等の上流側の基質の分解を促進する可能性が示された。

第 3 章では、各種プラスチックの加水分解性と、各加水分解物のメタン発酵適性、および **PLAh** と下水汚泥の混合消化の半連続実験を行った。得られた主要な成果は以下の通り。

- 1) **PLA** および **PBS** は水を溶媒として 160℃12 時間の加水分解処理を行うことで 100% の可溶化率が得られた。一方で、**PBAT** および **PHB** は水で加水分解を行った場合の可溶化率は約 30% であったが、乳酸水溶液を溶媒とすることで、可溶化率はそれぞれ 78% および 100% に改善がみられた。他に評価した **LDPE**、**PET**、**PP** および **PA66** はいずれの溶媒を用いた場合でも可溶化率は 40% 以下の低い水準であった。

- 2) PLA、PBS、PHB、PBAT の加水分解物のメタン発酵適性を評価したところ、未馴致の汚泥を用いた場合において、PLAh からのバイオガス発生量が最も多かった。このことは、PLA が不定期に収取され PLaH が断続的に消化槽に添加された場合でもバイオガスに変換可能であることを示している。微生物反応の観点では PLaH のバイオガスへの転換は効率的に機能することが確認されたが、PLaH を不規則・断続的に供給する場合は、PLA の前処理設備の設備コストに留意する必要があると考えられる。
- 3) 下水汚泥と PLaH の混合消化実験においては、下水汚泥および PLaH の OLR はそれぞれ 2.3 および 2.4 gCOD/L_R/d で運転を行った。安定的に運転することができ、PLaH から 414 L/kgCOD-added のメタン発生を確認した。高濃度(1,160 gCOD/L)の PLaH を用いることで、混合消化時の HRT は 19.3 日となり、下水汚泥のみの消化した場合の HRT20 日に比べて僅か 0.7 日短いだけであった。よって、高濃度の PLaH を基質とした混合消化は従来の HRT を概ね維持することができることが示された。この結果は、廃棄 PLA をバイオガスに転換して有効利用するにあたって、従来の汚泥消化に影響を及ぼさない運転方法を検討する上で重要な知見となる。

第 4 章では、下水汚泥と乳酸（一部 PLaH）の混合消化に加えて in-situ バイオメタネーションを実施した場合の運転性能について調査した。得られた主要な成果は以下の通り。

- 1) パイロット規模実験では、 R_{Hin} が 240 から 1,200 mL/L_R/d に増加した場合、 η_H が 98.9% から 84.4% に低下した。一方で、実験室規模実験では、 R_{Hin} が 3,600 mL/L_R/d の場合でも η_H は 95% 以上を維持できており、パイロット規模実験での η_H が水素の気液移動の制限を受けていることが確認された。バイオメタネーションのスケールアップを行うにあたっては、水素転換を促進する設備の適切な選定が必要である。
- 2) パイロット規模実験において、水素注入の有無にかかわらず、乳酸の分解が確認できた。乳酸からのメタン発生率はそれぞれ 310 ± 30 および 300 ± 30 mL/gCOD-added であり、理論上のメタン発生率（350 mL/gCOD）に近い値であった。このことは、廃棄ポリ乳酸がメタン原料として利用可能であることを示している。
- 3) 消化汚泥の pH が 8.0 を超えた状態で水素を注入した場合、第 2 章と同様にタンパク質分解菌である *Coprothermobacter* 属の増加が確認されたが、pH が 7.5~8.0 の状態で水素を通入した際は、*Coprothermobacter* 属は増加せず、代わりにセルロース分解能を有することで知られる *Fervidobacterium* 属および *Dictyoglomus* 属の相対存在率の増加が確認された。消化汚泥 pH の違いによって、水素注入により活性化される菌が異なる可能性が示された。

第 5 章では、バイオメタネーションのみの場合と、バイオメタネーションに加えて PLaH の混合消化を行った場合で、得られるメタンを都市ガスとして導管注入する場合の経済性および環境性を評価した。得られた主要な成果は以下の通り。

- 1) 本研究でモデルとした下水処理場にバイオメタネーション単独、およびバイオメタネー

ション+混合消化を導入した場合、得られるメタン量はそれぞれ 2,725,034 Nm³/年および 7,148,889 Nm³/年であり、本技術導入前のメタン量 (1,981,364 Nm³/年) 対比で 1.4 倍および 3.6 倍に増量することを確認した。

- 2) バイオメタネーションのみの場合の経済性について、従来のバイオガス発電と同等の経済収支を得るための都市ガス単価は 371 円/Nm³であり日本ガス協会から示されている 2030 年の目標 120 円/Nm³を上回った。なお、バイオガス再循環方法の最適化を行った場合に 97 円/Nm³のコスト削減が見込まれる結果が得られた。本技術によって得られるメタンを都市ガスとして利用するにあたっては、バイオガス再循環方法の最適化等の技術開発によるコスト削減、都市ガス目標単価の見直し、および値差支援制度等の整備が望まれる。
- 3) バイオメタネーションに加えて PLAh の混合消化を行った場合の経済性について、廃棄 PLA 排出者が 0.1 円/kg で処理業者に廃棄 PLA を販売することを想定した試算を行った結果、LCOG は 279 円/Nm³であった。仮に都市ガスをこの価格とすることができれば、廃棄物排の記録が不要のプラスチックとして PLA を普及拡大できる可能性がある。
- 4) バイオメタネーションのみ、およびバイオメタネーションと混合消化を組み合わせた場合、それぞれのケースにて、電力の化石由来割合が 28%以下および 35%以下の場合に都市ガスの CO₂ 排出係数を下回ることが確認された。
- 5) 脱炭素化された電力を用いた場合、バイオメタネーションのみ、およびバイオメタネーションと混合消化を組み合わせた場合において、モデル処理場の CO₂ 排出量のそれぞれ 28%および 105%の CO₂ 削減が見込まれた。これらの CO₂ 削減量は現状のバイオガス発電対比でそれぞれ 1.6 倍および 6.1 倍高い値であった。
- 6) バイオメタネーションの経済性に関して、バイオガス発電と同等の経済収支を得るための都市ガス単価は日本ガス協会の 2030 年の目標価格 120 円/Nm³を上回っており事業性の改善には技術開発によるコスト削減、目標単価の見直し、および値差支援制度等の整備等が望まれる。一方、環境性 (CO₂ 削減量) に関しては、再生可能電力の購入等で化石由来比率の低い電力を用いることで一定の CO₂ 排出量の削減効果が得られることを確認した。本技術の実用化に向けて経済性が課題であることが示された。

上記の各検討の成果から得られた、論文全体の成果を以下にまとめる。

第 1.3 節で述べた通り、in-situ バイオメタネーション、下水汚泥と PLAh の混合消化、およびこれらの組み合わせに関して、これまでは運転安定性に関する研究は十分ではなく、メタン増量のポテンシャルは不明であった。本研究によって、in-situ バイオメタネーションで安定的に運転可能なメタン濃度およびその場合の消化汚泥 pH を見出し、下水汚泥と PLAh の混合消化については実用的な HRT を維持したままメタンを増量できる運転条件を確認した。バイオメタネーションと混合消化を組み合わせに関しては、水素添加条件下でも PLAh が十分に分解することを確認した。これらの結果から得られた条件で消化槽

を運転する場合、**in-situ** バイオメタネーションおよび混合消化を導入する前の下水処理場に比べ、これらの技術を導入した場合はメタン量が **1.4~3.6** 倍に増量することが確認された。本技術の経済性に関して、従来技術のバイオガス発電と同等の収支を得るためには、日本ガス協会の目標単価 **120 円/Nm³**を上回る都市ガス単価の設定が必要であり、事業性の改善には技術開発によるコスト削減に加え、目標単価の見直し、および値差支援制度の整備が望まれる。一方、環境性に関しては、脱炭素化された電力を用いた場合、現状のバイオガス発電対比で **1.7~6.1** 倍の **CO₂** 削減効果が確認された。これらのことから、本技術は経済性の改善が必要であるものの、**2050** 年の日本のカーボンニュートラルに寄与する技術であることが示された。

6.2 今後の展望

本研究では、水素注入による **in-situ** バイオメタネーション、および廃棄 **PLA** を加水分解した **PLAh** の混合消化は、下水処理場で発生するメタンの量を増量することができる有効な手段であることを明らかにした。これらの技術の今後の展望を以下に示す。

6.2.1 In-situ バイオメタネーション

バイオメタネーションは都市ガスのカーボンニュートラル化に貢献する有望な技術であり、日本では下水処理場への導入を見据えた技術開発が進められている。バイオメタネーションは **In-situ** 方式と **Ex-situ** 方式の 2 種類に大別され、本研究で対象とした **In-situ** バイオメタネーションは、既存の消化槽を活用することで設備費を低減できるメリットがある。一方、実用化に向けた技術課題としては、実機の消化槽を対象とした研究が限られている点が挙げられる。

本研究で用いたパイロット消化槽では槽全体が均一になるよう攪拌を行っていたが、実機の消化槽では攪拌に偏りが存在すると予想される。このため、水素注入時の消化汚泥の **pH** 変化にも偏りが生じ、従来の嫌気性消化に悪影響を及ぼす可能性がある。また、実機消化槽における水素の反応挙動に関する研究は限られており、水素注入部の水深、水素の気泡サイズ、水素散気装置の配置などが与える影響の解析が必要である。

In-situ バイオメタネーションの実用化に向けて、これらの技術課題の検証が期待される。

6.2.2 下水汚泥と廃棄ポリ乳酸加水分解物の混合消化

下水汚泥と他の有機物との混合消化は、下水処理場の負荷余裕を活用してメタンを生産する有効な方法である。**PLAh** は炭素、水素、酸素原子を主成分とし、窒素を含まないため、下水汚泥と混合消化を行う基質として適していると考えられる。本研究により、**PLAh** の適切な投与量を守れば、下水汚泥の消化に悪影響を及ぼすことなく運転可能であることを確認した。

一方、実用化に向けては、加水分解条件および加水分解装置に関する課題が残されている。本研究では **160℃** で **12 時間**、または **130℃** で **21 時間** の条件で **PLA** を加水分解し **PLAh** を得たが、より低エネルギーで効率的な加水分解を実現するためには、処理温度および時間の最適化が必要である。また、加水分解装置については、高温の **PLAh**（主成分は乳酸）と繰り返し接触しても腐食しない耐久性の高い素材の選定が求められる。

今後は、廃棄 **PLA** を **PLAh** に効率的に溶解するための処理条件および耐久性のある処理装置に関する知見の蓄積が期待される。

謝辞

本論文は、著者が大阪ガス株式会社での業務の中で実施した研究成果、および社会人として京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 博士後期課程の在学中に行った研究成果を取り纏めたものです。本研究および本論文の作成にあたり、熱心にご指導、ご鞭撻、ご助言を賜りました京都大学工学研究科 教授 藤原 拓 博士に深く感謝いたします。本論文の取り纏めについて 貴重なご助言と懇切丁寧な御指導をいただきました。改めて深い謝意を表します。京都大学工学研究科 教授 高岡 昌輝 博士、同研究科 教授 西村 文武 博士、および同研究科 准教授 日高 平 博士には、本論文を査読いただき、本研究に対する有意義なご討議を賜りました。心から感謝の意を表します。デンマーク工科大学 教授 Irini Angelidaki 博士には、査読付き論文の投稿に際し、有意義な御意見をいただきました。著者の上司で、博士号取得を後押ししてくださった川口 隆文 博士および坪田 潤 博士に深く感謝いたします。また、著者の同僚である中西 裕士 氏、宮崎 準平 氏、および白谷 真菜 氏には甚大なるご協力を賜りました。株式会社K R I の平瀬 辰朗 氏、および田川 進也 氏には菌叢解析にあたりお世話になりました。大阪市の下水処理場内でのパイロット規模実験においては、大阪市建設局の皆様に変にお世話になりました。パイロット規模実験の 2023 年 8 月～2024 年 2 月の実施期間においては国土交通省の令和 5 年度下水道応用研究の助成を受けて実施いたしました。最後に、本論文を纏めるにあたり多大なる応援をしてくださった家族に感謝いたします。

参考文献

- [1] 経済産業省, “2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略,” 18-June-2021. [Online]. Available: https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html. [Accessed: 31-Aug-2024].
- [2] 経済産業省, “令和 2 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2021),” 26-June-2024. [Online]. Available: <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2021/>. [Accessed: 31-Aug-2024].
- [3] 国土交通省, “2050 年カーボンニュートラル実現に向けた最近の動向と下水道事業における取組,” June-2021. [Online]. Available: <https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/content/001408215.pdf>. [Accessed: 31-Aug-2024].
- [4] 日本下水道協会, “下水道統計 (令和 3 年度版 第 78 号),” 2024.
- [5] 関西電力株式会社, “地球温暖化対策の推進に関する法律に基づく当社 CO2 排出係数 (2022 年度実績) の公表について,” 15-Jan-2024. [Online]. Available: https://www.kepco.co.jp/corporate/notice/notice_pdf/20240115_1.pdf. [Accessed: 05-Sept-2024].
- [6] 村越浩二、宮本博司、中村暢大, “バイオガス都市ガス導管注入実証 (その 2),” Aug-2012. [Online]. Available: https://www.kobelco-eco.co.jp/development/docs/017_04.pdf. [Accessed: 05-Sept-2024].
- [7] 自然エネルギー財団, “バイオガスとグリーン水素の実用性,” Dec-2023. [Online]. Available: https://www.renewable-ei.org/pdfdownload/activities/REI_BiogasandGreenHydrogen.pdf. [Accessed: 05-Sept-2024].
- [8] 経済産業省, “再生可能エネルギーの FIT 制度・FIP 制度における 2024 年度以降の買取価格等と 2024 年度の賦課金単価を設定します,” 19-Mar-2024. [Online]. Available: <https://www.meti.go.jp/press/2023/03/20240319003/20240319003.html>. [Accessed: 07-Sept-2024].
- [9] G. Strobel, B. Hagemann, T. M. Huppertz, and L. Ganzer, “Underground biomethanation: Concept and potential,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 123. Elsevier Ltd, 01-May-2020.
- [10] 国土交通省, “令和 5 年度 下水道応用研究で実施する研究テーマについて,” 2023. [Online]. Available: https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo_sewerage_tk_000820.html. [Accessed: 08-Sept-2024].
- [11] 国土交通省, “脱炭素化や下水汚泥資源の利活用技術等の実証・応用研究に取り組みます,” 28-Mar-2024. [Online]. Available: <https://www.mlit.go.jp/report/press/content/001734137.pdf>. [Accessed: 07-Sept-2024].
- [12] 国土技術政策総合研究所, “カーボンニュートラルの実現に貢献するための下水道技術の技術開発等に関するエネルギー分科会報告書,” Apr-2022. [Online]. Available: https://www.nilim.go.jp/lab/eag/pdf/20220829_s1houkokusho.pdf. [Accessed: 07-S

- ept-2024].
- [13] 国土交通省, “下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン ー平成 29 年度版ー,” Jan-2018. .
- [14] 国土交通省, “排熱利用型低コスト下水汚泥固形燃料化技術,” 2012. [Online]. Available: https://www.nilim.go.jp/lab/ecgb/dash/doc/pamphlet/h24_jfe.pdf. [Accessed: 07-Sept-2024].
- [15] 松山市, “西部浄化センター下水汚泥固形燃料化事業について,” 29-Sept-2023. [Online]. Available: <https://www.city.matsuyama.ehime.jp/kurashi/kurashi/josuido/topix/gesui-Wkokeitenryou.html>. [Accessed: 07-Sept-2024].
- [16] 国土交通省, “脱炭素化／資源・エネルギー利用.” [Online]. Available: https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/crd_sewerage_tk_000124.html. [Accessed: 07-Sept-2024].
- [17] D. Lin *et al.*, “Microplastics negatively affect soil fauna but stimulate microbial activity: insights from a field-based microplastic addition experiment,” *Proc. Biol. Sci.*, vol. 287, no. 1934, Sept. 2020.
- [18] Y. Otsuka, H. Takada, Y. Nihei, Y. Kameda, and K. Nishikawa, “Current Status and Issues of Microplastic Pollution Research,” *Mizu Kankyo Gakkaishi*, vol. 44, pp. 35–42, 2021.
- [19] 環境省, “G20 大阪ブルー・オーシャン・ビジョンと実施枠組み,” June-2019. [Online]. Available: <https://www.env.go.jp/water/G20%20Osaka%20Blue%20Ocean%20Vision%20and%20Implementation%20Framework.pdf>. [Accessed: 03-Jan-2025].
- [20] United Nations Environment Programme, “Single-use plastics, a roadmap for sustainability,” 2018.
- [21] 環境省、経済産業省、農林水産省、文部科学省, “バイオプラスチック導入ロードマップ,” Mar-2021. [Online]. Available: <https://www.env.go.jp/content/900534511.pdf>. [Accessed: 27-Jan-2026].
- [22] 環境省, “プラスチック資源循環.” [Online]. Available: <https://plastic-circulation.env.go.jp/shien/bio/bio>. [Accessed: 08-Sept-2024].
- [23] 一般社団法人プラスチック循環利用協会, “2022 年廃プラスチック総排出量は 8 23 万 t、有効利用率は 87% 「プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況(マテリアルフロー図)」を公表,” 22-Dec-2023. [Online]. Available: <https://www.pwmi.or.jp/column/column-2358/>. [Accessed: 08-Sept-2024].
- [24] S. J. Royer, F. Greco, M. Kogler, and D. D. Deheyn, “Not so biodegradable: Polylactic acid and cellulose/plastic blend textiles lack fast biodegradation in marine waters,” *PLoS One*, vol. 18, no. 5 May, May 2023.
- [25] M. B. Jensen, B. Jensen, L. D. M. Ottosen, and M. V. W. Kofoed, “Integrating H₂ injection and reactor mixing for low-cost H₂ gas-liquid mass transfer in full-

- scale in situ biomethanation," *Biochem. Eng. J.*, vol. 166, Feb. 2021.
- [26] I. Angelidaki *et al.*, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives," *Biotechnology Advances*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, Mar. 2018.
- [27] G. Luo and I. Angelidaki, "Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 109, no. 11, pp. 2729–2736, Nov. 2012.
- [28] C. Y. Kwang, T. Hidaka, Y. Nomura, T. Fujiwara, S. Akimoto, and J. Tsubota, "Insight into the mechanism of biogas upgrading with hydrogen addition in thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge," *J. Water Environ. Technol.*, vol. 21, no. 6, pp. 323–341, 2023.
- [29] L. M. Agneessens *et al.*, "In-situ biogas upgrading with pulse H₂ additions: The relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level," *Bioresour. Technol.*, vol. 233, pp. 256–263, June 2017.
- [30] R. Liu, X. Hao, and J. Wei, "Function of homoacetogenesis on the heterotrophic methane production with exogenous H₂/CO₂ involved," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 1196–1203, Jan. 2016.
- [31] N. T. Vechi, L. M. Agneessens, A. Feilberg, L. D. M. Ottosen, and M. V. W. Kofoed, "In situ biomethanation: Inoculum origin influences acetate consumption rate during hydrogen addition," *Bioresour. Technol. Rep.*, vol. 14, June 2021.
- [32] D. Poggio, A. Sastraatmaja, M. Walker, S. Michailos, W. Nimmo, and M. Pourkashanian, "Experimental Evaluation of Continuous In-Situ Biomethanation of CO₂ in Anaerobic Digesters Fed on Sewage Sludge and Food Waste and the Influence of Hydrogen Gas–Liquid Mass Transfer," *Processes (Basel)*, vol. 11, no. 2, Feb. 2023.
- [33] R. Wahid and S. J. Horn, "The effect of mixing rate and gas recirculation on biological CO₂ methanation in two-stage CSTR systems," *Biomass Bioenergy*, vol. 144, Jan. 2021.
- [34] Y. Li, J. Wu, and T. Kobayashi, "In-situ H₂-assisted Biogas Upgrading Reactor with Biogas Recirculation for Anaerobic Digestion of Food Waste National Institute for Environmental Studies," in *The 57th Annual Conference of Japan Society on Water Environment*, 2023, p. 58.
- [35] N. Alfaro, M. Fdz-Polanco, F. Fdz-Polanco, and I. Díaz, "H₂ addition through a submerged membrane for in-situ biogas upgrading in the anaerobic digestion of sewage sludge," *Bioresour. Technol.*, vol. 280, pp. 1–8, May 2019.
- [36] M. S. Ahmmed, M. B. Jensen, M. V. W. Kofoed, L. D. M. Ottosen, and D. J. Batstone, "Hydrodynamic analysis of full-scale in-situ biogas upgrading in manure digesters," *Water Res.*, vol. 203, Sept. 2021.

- [37] I. Bassani, P. G. Kougias, L. Treu, H. Porté, S. Campanaro, and I. Angelidaki, "Optimization of hydrogen dispersion in thermophilic up-flow reactors for ex situ biogas upgrading," *Bioresour. Technol.*, vol. 234, pp. 310–319, June 2017.
- [38] H. Jiang, F. Wu, Y. Wang, L. Feng, H. Zhou, and Y. Li, "Characteristics of in-situ hydrogen biomethanation at mesophilic and thermophilic temperatures," *Bioresour. Technol.*, vol. 337, Oct. 2021.
- [39] L. Rachbauer, G. Voithl, G. Bochmann, and W. Fuchs, "Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor," *Appl. Energy*, vol. 180, pp. 483–490, Oct. 2016.
- [40] D. Strübing, B. Huber, M. Leubhn, J. E. Drewes, and K. Koch, "High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 245, pp. 1176–1183, Dec. 2017.
- [41] L. Treu *et al.*, "Two-year microbial adaptation during hydrogen-mediated biogas upgrading process in a serial reactor configuration," *Bioresour. Technol.*, vol. 264, pp. 140–147, Sept. 2018.
- [42] N. Alfaro, M. Fdz-Polanco, F. Fdz-Polanco, and I. Díaz, "Evaluation of process performance, energy consumption and microbiota characterization in a ceramic membrane bioreactor for ex-situ biomethanation of H₂ and CO₂," *Bioresour. Technol.*, vol. 258, pp. 142–150, June 2018.
- [43] P. Ghofrani-Isfahani *et al.*, "Ex-situ biogas upgrading in thermophilic trickle bed reactors packed with micro-porous packing materials," *Chemosphere*, vol. 296, June 2022.
- [44] G. Cwicklinski, R. Miras, J. Pérard, C. Rinaldi, E. Darrouzet, and C. Cavazza, "Development of a CO₂-biomethanation reactor for producing methane from green H₂," *Sustain. Energy Fuels*, Jan. 2024.
- [45] B. Clean, "Biological desulfurization and methanation of biogas and CO₂," June-2024. [Online]. Available: https://fortesmedia.com/files/files/Doc_Pack/Hydrogen_%26_P2X_2024/Jesper%20Horlyk-Jensen%20-%20Biogasclean.pdf. [Accessed: 15-Dec-2024].
- [46] H. Porté, P. G. Kougias, N. Alfaro, L. Treu, S. Campanaro, and I. Angelidaki, "Process performance and microbial community structure in thermophilic trickling biofilter reactors for biogas upgrading," *Sci. Total Environ.*, vol. 655, pp. 529–538, Mar. 2019.
- [47] M. B. Jensen, S. Poulsen, B. Jensen, A. Feilberg, and M. V. W. Kofoed, "Selecting carrier material for efficient biomethanation of industrial biogas-CO₂ in a trickle-bed reactor," *J. CO₂ Util.*, vol. 51, no. 101611, p. 101611, Sept. 2021.
- [48] D. Kamravamanesh *et al.*, "Ex-situ biological hydrogen methanation in trickle

- bed reactors: Integration into biogas production facilities,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 269, Apr. 2023.
- [49] M. A. Voelklein, D. Rusmanis, and J. D. Murphy, “Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion,” *Appl. Energy*, vol. 235, pp. 1061–1071, Feb. 2019.
- [50] S. Wang, X. Li, R. Dong, W. Xiong, Y. Li, and Y. Zhu, “Integration of in-situ and ex-situ power-to-gas (PtG) strategy for simultaneous bio-natural gas production and CO₂ emission reduction,” *Chemosphere*, vol. 344, Dec. 2023.
- [51] A. Lebranchu, F. Blanchard, M. Fick, S. Pacaud, E. Olmos, and S. Delaunay, “Pilot-scale biomethanation of cattle manure using dense membranes,” *Bioresour. Technol.*, vol. 284, pp. 430–436, July 2019.
- [52] L. N. Nguyen *et al.*, “Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques,” *Science of the Total Environment*, vol. 765. Elsevier B.V., 15-Apr-2021.
- [53] 環境省, “廃棄物系バイオマスの種類と利用用途.” [Online]. Available: <https://www.env.go.jp/recycle/waste/biomass/biomass.html>. [Accessed: 19-Dec-2024].
- [54] M. I. Tanimu, T. I. M. Ghazi, R. M. Harun, and A. Idris, “Effect of Carbon to Nitrogen Ratio of Food Waste on Biogas Methane production in a Batch Mesophilic Anaerobic digester,” *International Journal of Innovation, Management and Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 116–119, 2014.
- [55] R. Azarmanesh, M. Zarghami Qaretapeh, M. Hasani Zonoozi, H. Ghiasinejad, and Y. Zhang, “Anaerobic co-digestion of sewage sludge with other organic wastes: A comprehensive review focusing on selection criteria, operational conditions, and microbiology,” *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 14. Elsevier B.V., 15-May-2023.
- [56] I. M. Nasir, T. I. Mohd. Ghazi, R. Omar, and A. Idris, “Bioreactor performance in the anaerobic digestion of cattle manure: A review,” *Energy Sources Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 36, no. 13, pp. 1476–1483, July 2014.
- [57] S. Borowski, J. Domański, and L. Weatherley, “Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge,” *Waste management*, vol. 34, no. 2, pp. 513–521, 2014.
- [58] A. Demirbas and T. Ozturk, “Anaerobic digestion of agricultural solid residues,” *Int. J. Green Energy*, vol. 1, pp. 483–494, 2005.
- [59] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, and Y. Li, “Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 42, pp. 35–53, June 2014.

- [60] H. Zhou, Z. Ying, Z. Cao, Z. Liu, Z. Zhang, and W. Liu, "Feeding control of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and corn silage performed by rule-based PID control with ADM1," *Waste Manag.*, vol. 103, pp. 22–31, Feb. 2020.
- [61] A. Abraham, H. Park, O. Choi, and B. I. Sang, "Anaerobic co-digestion of bioplastics as a sustainable mode of waste management with improved energy production – A review," *Bioresource Technology*, vol. 322. Elsevier Ltd, 01-Feb-2021.
- [62] European Bioplastics, "Bioplastics market data 2018," 2018.
- [63] H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi, and M. Kunioka, "Mesophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria and archaea involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 110, pp. 278–283, Dec. 2014.
- [64] W. Zhang, S. Heaven, and C. J. Banks, "Degradation of some EN13432 compliant plastics in simulated mesophilic anaerobic digestion of food waste," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 147, pp. 76–88, Jan. 2018.
- [65] K. Bernat, D. Kulikowska, I. Wojnowska-Baryła, M. Zaborowska, and S. Pasieczna-Patkowska, "Thermophilic and mesophilic biogas production from PLA-based materials: Possibilities and limitations," *Waste Manag.*, vol. 119, pp. 295–305, Jan. 2021.
- [66] H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi, and M. Kunioka, "Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) under mesophilic and thermophilic conditions using a new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 3824–3835, Sept. 2009.
- [67] M. Itävaara, S. Karjomaa, and J. F. Selin, "Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions," *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 879–885, 2002.
- [68] A. Shrestha, M. C. A. A. van-Eerten Jansen, and B. Acharya, "Biodegradation of bioplastic using anaerobic digestion at retention time as per industrial biogas plant and international norms," *Sustainability*, vol. 12, no. 10, May 2020.
- [69] G. Cazaudehore *et al.*, "Impact of mechanical and thermo-chemical pretreatments to enhance anaerobic digestion of poly(lactic acid)," *Chemosphere*, vol. 297, June 2022.
- [70] Y. Jin, F. Cai, C. Song, G. Liu, and C. Chen, "Degradation of biodegradable plastics by anaerobic digestion: Morphological, micro-structural changes and microbial community dynamics," *Sci. Total Environ.*, vol. 834, Aug. 2022.
- [71] L. Mu, L. Zhang, J. Ma, K. Zhu, C. Chen, and A. Li, "Enhanced biomethanization of waste polylactic acid plastic by mild hydrothermal pretreatment: Taguchi

- orthogonal optimization and kinetics modeling,” *Waste Manag.*, vol. 126, pp. 585–596, May 2021.
- [72] N. Benn and D. Zitomer, “Pretreatment and anaerobic co-digestion of selected PHB and PLA bioplastics,” *Front. Environ. Sci.*, vol. 5, no. JAN, Jan. 2018.
- [73] S. R. Hobbs, P. Parameswaran, B. Astmann, J. P. Devkota, and A. E. Landis, “Anaerobic Codigestion of Food Waste and Polylactic Acid: Effect of Pretreatment on Methane Yield and Solid Reduction,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2019, 2019.
- [74] Vargas L.F, Welt B.A, Teixeira A, Pullammanappallil P, Balaban M, and Beatty C, “Biodegradation of Treated Polylactic Acid (PLA) under Anaerobic Conditions,” *Trans. ASABE*, vol. 52, no. 3, pp. 1025–1030, 2009.
- [75] F. Wang, T. Hidaka, H. Tsuno, and J. Tsubota, “Co-digestion of polylactide and kitchen garbage in hyperthermophilic and thermophilic continuous anaerobic process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 112, pp. 67–74, May 2012.
- [76] A. Detman *et al.*, “Evaluation of acidogenesis products’ effect on biogas production performed with metagenomics and isotopic approaches,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 14, no. 1, Dec. 2021.
- [77] V. F. Diaz-Cruces, O. García-Depraect, and E. León-Becerril, “Effect of Lactate Fermentation Type on the Biochemical Methane Potential of Tequila Vinasas,” *Bioenergy Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 571–580, June 2020.
- [78] V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, and I. Sárvári Horváth, “Anaerobic degradation of bioplastics: A review,” *Waste Manag.*, vol. 80, pp. 406–413, Oct. 2018.
- [79] 日本下水道協会, 下水道維持管理指針 (実務編) -2014-. 東京, 2022.
- [80] G. Luo and I. Angelidaki, “Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: Process performance and microbial insights,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 97, no. 3, pp. 1373–1381, Feb. 2013.
- [81] M. Palù *et al.*, “In-situ biogas upgrading assisted by bioaugmentation with hydrogenotrophic methanogens during mesophilic and thermophilic co-digestion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 348, Mar. 2022.
- [82] S. Vinardell, C. Feickert Fenske, A. Heimann, J. L. Cortina, C. Valderrama, and K. Koch, “Exploring the potential of biological methanation for future defossilization scenarios: Techno-economic and environmental evaluation,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 307, no. 118339, p. 118339, May 2024.
- [83] S. Michailos, M. Walker, A. Moody, D. Poggio, and M. Pourkashanian, “A techno-economic assessment of implementing power-to-gas systems based on biomethanation in an operating waste water treatment plant,” *J. Environ. Chem. Eng.*, v

- ol. 9, no. 1, p. 104735, Feb. 2021.
- [84] M. U. Sieborg, N. Engelbrecht, L. D. M. Ottosen, and M. V. W. Kofoed, "Sunshine-to-fuel: Demonstration of coupled photovoltaic-driven biomethanation operation, process, and techno-economical evaluation," *Energy Convers. Manag.*, vol. 299, no. 117767, p. 117767, Jan. 2024.
- [85] T. T. Q. Vo, D. M. Wall, D. Ring, K. Rajendran, and J. D. Murphy, "Techno-economic analysis of biogas upgrading via amine scrubber, carbon capture and ex-situ methanation," *Appl. Energy*, vol. 212, pp. 1191–1202, Feb. 2018.
- [86] N. Elhaus, S. Kolb, J. Müller, M. Goldbrunner, J. Karl, and K. Herkendell, "Environmental assessment of anaerobic digestion and biological methanation in power-to-methane systems," *J. Clean. Prod.*, vol. 429, no. 139509, p. 139509, Dec. 2023.
- [87] S. Akimoto, J. Tsubota, I. Angelidaki, T. Hidaka, and T. Fujiwara, "Pilot-scale in-situ biomethanation of sewage sludge: Effects of gas recirculation method," *Bioresour. Technol.*, vol. 413, no. 131524, p. 131524, Dec. 2024.
- [88] 日本下水道協会, 下水試験方法. 東京, 2012.
- [89] T. Hidaka and T. Uchida, "Comparative Survey on Characteristics of Sewage Sludge and Its Anaerobic Digestion Performance in Sewage Treatment Plants in Japan," *J. Jpn. Soc. Civ. Eng. Ser G (Environ. Res.)*, vol. 68, pp. 325–332, 2012.
- [90] G. Luo, S. Johansson, K. Boe, L. Xie, Q. Zhou, and I. Angelidaki, "Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 109, no. 4, pp. 1088–1094, Apr. 2012.
- [91] M. Kanno *et al.*, "Isolation of butanol- and isobutanol-tolerant bacteria and physiological characterization of their butanol tolerance," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 79, no. 22, pp. 6998–7005, Nov. 2013.
- [92] K. Tandishabo, K. Nakamura, K. Umetsu, and K. Takamizawa, "Distribution and role of Coprothermobacter spp. in anaerobic digesters," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 114, no. 5, pp. 518–520, Nov. 2012.
- [93] M. C. Gagliano, C. M. Braguglia, M. Petruccioli, and S. Rossetti, "Ecology and biotechnological potential of the thermophilic fermentative Coprothermobacter spp.," *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 91, no. 5. Oxford University Press, 01-May-2015.
- [94] Martin Dworkin, Stanley Falkow, Eugene Rosenberg, Karl-Heinz Schleifer, and Erko Stackebrandt, *The Prokaryotes*, vol. 3. New York, NY: Springer New York, 2006.
- [95] K. Nakamura *et al.*, "Methanothermobacter tenebrarum sp. nov., a hydrogenot

- rophic, thermophilic methanogen isolated from gas-associated formation water of a natural gas field,” *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, vol. 63, no. PART2, pp. 715–722, 2013.
- [96] A. K. Kaster *et al.*, “More than 200 genes required for methane formation from H₂ and CO₂ and energy conservation are present in methanothermobacter marburgensis and methanothermobacter thermautotrophicus,” *Archaea*, vol. 2011, 2011.
- [97] K. Sasaki *et al.*, “Syntrophic degradation of proteinaceous materials by the thermophilic strains *Coprothermobacter proteolyticus* and *Methanothermobacter thermautotrophicus*,” *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 112, no. 5, pp. 469–472, Nov. 2011.
- [98] S. Akimoto, J. Tsubota, T. Hidaka, and T. Fujiwara, “Continuous co-digestion of sewage sludge and highly concentrated waste bioplastic hydrolyzate without shortening hydraulic retention time,” *Waste Management Bulletin*, vol. 2, no. 2, pp. 199–207, June 2024.
- [99] W. Yang, R. Liu, C. Li, Y. Song, and C. Hu, “Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid,” *Waste Manag.*, vol. 135, pp. 267–274, Nov. 2021.
- [100] W.-Z. Guo, H. Lu, X.-K. Li, and G.-P. Cao, “Tungsten-promoted titania as solid acid for catalytic hydrolysis of waste bottle PET in supercritical CO₂,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 49, pp. 43171–43184, 2016.
- [101] S. Hocker, A. K. Rhudy, G. Ginsburg, and D. E. Kranbuehl, “Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 20, pp. 5057–5064, Sept. 2014.
- [102] H. S. Cho, H. S. Moon, M. Kim, K. Nam, and J. Y. Kim, “Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 3, pp. 475–480, Mar. 2011.
- [103] J. S. Poulsen, A. Trueba-Santiso, J. M. Lema, S. G. Echters, R. Wimmer, and J. L. Nielsen, “Assessing labelled carbon assimilation from poly butylene adipate-co-terephthalate (PBAT) monomers during thermophilic anaerobic digestion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 385, Oct. 2023.
- [104] H. Tsuno and M. Kawamura, “Development of an expanded-bed GAC reactor for anaerobic treatment of terephthalate-containing wastewater,” *Water Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 417–422, 2009.
- [105] D. Tarvin and A. M. Buswell, “The Methane fermentation of organic acids and carbohydrates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, no. 8, pp. 1751–1755, Aug. 1934.
- [106] S. J. Álvarez-Méndez, J. L. Ramos-Suárez, A. Ritter, J. Mata González, and

- Á. Camacho Pérez, “Anaerobic digestion of commercial PLA and PBAT biodegradable plastic bags: Potential biogas production and ¹H NMR and ATR-FTIR assessed biodegradation,” *Heliyon*, vol. 9, no. 6, June 2023.
- [107] Shanghai Chemdo Trading Limited, “フィルム用バイオ PBAT 樹脂 FC-2030.” [Online]. Available: <https://ja.chemdo.com/bio-pbat-resin-fc-2030-for-film-product/>. [Accessed: 05-Jan-2025].
- [108] H. Siegrist, D. Vogt, J. L. Garcia-Heras, and W. Gujer, “Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 5, pp. 1113–1123, Mar. 2002.
- [109] Y. Han, H. Green, and W. Tao, “Reversibility of propionic acid inhibition to anaerobic digestion: Inhibition kinetics and microbial mechanism,” *Chemosphere*, vol. 255, p. 126840, Sept. 2020.
- [110] T. Matsuda, T. Yano, A. Maruyama, and H. Kumagai, “Antimicrobial Activities of Organic Acids Determined by Minimum Inhibitory Concentrations at Different pH Ranged From 4.0 to 7.0,” *J. Food Sci. Technol./Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, vol. 41, pp. 687–701, 1994.
- [111] 肖冬生、松田従三、劉宝鋼、近江谷和彦, “Mesophilic Dry Anaerobic Co-digestion of Municipal Solid Waste and Swine Manure,” *農機誌*, vol. 70, no. 2, pp. 72–79, Nov. 2008.
- [112] S. Akimoto *et al.*, “Process performance of in-situ bio-methanation for co-digestion of sewage sludge and lactic acid, aiming to utilize waste poly-lactic acid as methane,” *Bioresour. Technol.*, vol. 418, Feb. 2025.
- [113] M. Mahieux *et al.*, “In situ biomethanation enhances anaerobic digestion biodegradation capacities,” in *18th IWA World Conference on Anaerobic Digestion*, 2024, pp. 1825–1828.
- [114] G. Cazaudehore, F. Monlau, C. Gassie, A. Lallement, and R. Guyoneaud, “Active microbial communities during biodegradation of biodegradable plastics by mesophilic and thermophilic anaerobic digestion,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 443, p. 130208, Feb. 2023.
- [115] R. Nie, W. Peng, F. Lü, H. Zhang, X. Lu, and P. He, “Impact of the thermo-alkaline pretreatment on the anaerobic digestion of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and poly(lactic acid) (PLA) blended plastics,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 475, p. 134882, Aug. 2024.
- [116] N. J. Reichart, R. M. Bowers, T. Woyke, and R. Hatzenpichler, “High potential for biomass-degrading enzymes revealed by hot spring metagenomics,” *Front. Microbiol.*, vol. 12, p. 668238, Apr. 2021.
- [117] R. Javier-Lopez, E. Mandolini, M. Dzshuraeva, K. Bobodzhanova, and N.-K. Bi

- rkeland, “Fervidobacterium pennivorans subsp. keratinolyticus subsp. nov., a Novel Feather-Degrading Anaerobic Thermophile,” *Microorganisms*, vol. 11, no. 1, p. 22, Dec. 2022.
- [118] Y. Sekiguchi *et al.*, “Tepidanaerobacter syntrophicus gen. nov., sp. nov., an anaerobic, moderately thermophilic, syntrophic alcohol- and lactate-degrading bacterium isolated from thermophilic digested sludges,” *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, vol. 56, no. 7, pp. 1621–1629, July 2006.
- [119] R. J. Menes and L. Muxí, “Anaerobaculum mobile sp. nov., a novel anaerobic, moderately thermophilic, peptide-fermenting bacterium that uses crotonate as an electron acceptor, and emended description of the genus Anaerobaculum,” *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, vol. 52, no. 1, pp. 157–164, Jan. 2002.
- [120] S. Hattori, Y. Kamagata, S. Hanada, and H. Shoun, “Thermacetogenium phaeum gen. nov., sp. nov., a strictly anaerobic, thermophilic, syntrophic acetate-oxidizing bacterium,” *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, vol. 50, no. 4, pp. 1601–1609, July 2000.
- [121] S. Akimoto, T. Hidaka, and T. Fujiwara, “Evaluation of the economic and environmental aspects of city gas grid injection of methane obtained from in-situ biomethanation at wastewater treatment plants,” *Japanese Journal of JSCE*, vol. 81, no. 25, 2025.
- [122] 大阪市建設局下水道部, “令和 3 年度 下水処理場 水質管理年報,” 2021.
- [123] 日本銀行, “2%の「物価安定の目標」.” [Online]. Available: <https://www.boj.or.jp/mopo/outline/target.htm>. [Accessed: 08-May-2025].
- [124] 国土交通省, “建設工事費デフレーター.” [Online]. Available: https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/jouhouka/sosei_jouhouka_tk4_000112.html. [Accessed: 13-Mar-2025].
- [125] 総務省, “消費者物価指数 (CPI) .” [Online]. Available: <https://www.stat.go.jp/data/cpi/>. [Accessed: 13-Mar-2025].
- [126] 経済産業省, “第 27 回 総合資源エネルギー調査会 電力・ガス事業分科会 電力・ガス基本政策小委員会 ガス事業制度検討ワーキンググループ 資料 3-1 合成メタンについて,” 13-Mar-2023. [Online]. Available: https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/denryoku_gas/denryoku_gas/gas_jigyo_wg/pdf/027_03_01.pdf. [Accessed: 07-Nov-2024].
- [127] 関西電力, “特別高圧.” [Online]. Available: https://biz.kepco.jp/elec/menu/extra_high/. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [128] 経済産業省, “総合資源エネルギー調査会 第 3 回 省エネルギー・新エネルギー分科会 水素政策小委員会/資源・燃料分科会 アンモニア等脱炭素燃料政策小委員会 合同会議 資料 2,” 27-July-2022. [Online]. Available: <https://www.meti.go.jp/shingika>

- i/enecho/shoene_shinene/suiso_seisaku/pdf/003_02_00.pdf. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [129] 吉岡剛. and 松橋隆治, “再生可能エネルギーを用いた電力・水素複合エネルギーシステムの事業性評価,” 環境情報科学論文集, vol. ceis35, no. 0, pp. 155–160, Nov. 2021.
- [130] 国税庁, “耐用年数の適用等に関する取扱通達の付表.” [Online]. Available: <https://www.nta.go.jp/law/tsutatsu/kobetsu/sonota/700525/fuhyou/10.htm>. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [131] 西美奈, 山本博巳, and 竹井勝仁, “太陽光発電を用いた Power to Gas における水電解設備の容量削減による低コスト化の分析,” エネルギー・資源学会論文誌, vol. 42, no. 2, pp. 86–92, Mar. 2021.
- [132] 国土技術政策総合研究所, “B-DASH プロジェクト No.25 メタン精製装置と吸蔵容器を用いたバイオガス集約技術 導入ガイドライン (案).” [Online]. Available: <https://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryou/tnn/tnn1090.htm>. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [133] “Biogas blower 663 m³/h 450 mbar,” *Zorg Biogas*. [Online]. Available: <https://zorg-biogas.com/equipment/biogas-blowers/biogas-blower-663-mh>. [Accessed: 08-Mar-2025].
- [134] 平田一馬, 中谷隼, 小原聡, 翠田文, 林徹, and 藤田壮, “脱炭素化に向けた従来プラスチックのリサイクルと素材代替の均衡点分析,” 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, vol. 34, no. 0, p. 175, Dec. 2023.
- [135] 全日本トラック協会, “今すぐわかる標準的な運賃.” [Online]. Available: https://jta.or.jp/wp-content/uploads/2021/05/hyoujun_imasugu.pdf. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [136] 国土交通省, “「燃料サーチャージ」の計算式等を規定する告示の制定について,” 12-Jan-2023. [Online]. Available: <https://www.mlit.go.jp/common/001583058.pdf>. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [137] 総務省, “人口推計 (2023 年 10 月 1 日現在).” .
- [138] 国土交通省, “自動車燃費一覧 (令和 4 年 3 月), 「13. トラック等・トラクタ燃費」.” [Online]. Available: https://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_fr10_000051.html. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [139] 富士フィルム和光純薬株式会社, “乳酸.” [Online]. Available: <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0112-0005.html>. [Accessed: 15-Sept-2025].
- [140] JFE ロックファイバー株式会社, “高断熱住宅の基礎知識.” [Online]. Available: <https://www.jfe-rockfiber.co.jp/eco/danetsu/vol3/03.html>. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [141] 環境省, “記録用メディアケースの LCA 的検討について,” 2005. [Online]. Available: https://www.env.go.jp/policy/hozen/green/g-law/archive/h17com_02/ref01.pdf. [Accessed: 08-Nov-2024].

- [142] 株式会社八光電機, “計算シミュレーター.” [Online]. Available: <https://www.hakko.co.jp/library/qa/qakit/ht>. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [143] M. Lucian and L. Fiori, “Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis,” *Energies*, vol. 10, no. 2, p. 211, Feb. 2017.
- [144] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, and R. E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, 5th ed. New York, NY: McGraw-Hill Professional, 2003.
- [145] 大阪ガス株式会社, “都市ガスの性状.” [Online]. Available: <https://www.osakagas.co.jp/company/business/service06/index.html>. [Accessed: 08-Nov-2024].
- [146] 環境省, “燃料別の二酸化炭素排出量の例.” [Online]. Available: <https://www.env.go.jp/council/16pol-ear/y164-04/mat04.pdf>. [Accessed: 09-Nov-2024].
- [147] 国土交通省, “「下水処理場の省エネ技術導入マニュアル（案）」を策定 ～下水道事業における電力消費量削減に促進に向けて～」 28-June-2019. [Online]. Available: https://www.mlit.go.jp/report/press/mizukokudo13_hh_000414.html. [Accessed: 17-Sept-2025].
- [148] 環境省, “令和 7 年度における環境配慮契約法基本方針等の検討方針・課題等について（案）,” 20-Dec-2024. [Online]. Available: <https://www.env.go.jp/content/000274774.pdf>. [Accessed: 17-Sept-2025].
- [149] N. Kobayashi, Y. Itaya, and A. Suami, “Case study of energy recovery and CO₂ reduction in sewage sludge drying process,” *J. Jpn. Soc. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 33, no. 0, pp. 242–253, 2022.
- [150] Mizukoshi S. *et al.*, “New method for the measurement of polymer flammability,” *KOBUNSHI RONBUNSHU*, vol. 64, no. 11, pp. 765–771, 2007.
- [151] 東京ガス株式会社, “バイオガス購入要領,” 01-Apr-2008. [Online]. Available: <https://www.tokyo-gas.co.jp/Press/20080328-01.pdf>. [Accessed: 30-Apr-2024].
- [152] 東邦ガス株式会社, “バイオガス購入要領,” 01-Apr-2022. [Online]. Available: <https://www.tohogas.co.jp/corporate/company/institution/bio/pdf/biogas.pdf>. [Accessed: 30-Apr-2024].
- [153] V. Regnault, A. Louvat, N. Spilliaert, and Y. Freedman, “Injection of biomethane: international comparison on gas quality specifications, data recorded and injection plants designs,” in *International Gas Research Conference 2024 Full Paper*.
- [154] 日本有機資源協会, “令和 4 年度二酸化炭素排出抑制対策事業費等補助金 脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業 事業者取組紹介.” [Online]. Available: https://www.jora.jp/wp-content/uploads/2023/03/pla2022_pamphlet_Part1.pdf. [Accessed: 17-Nov-2024].
- [155] 株式会社利根川産業, “廃プラスチックの kg あたりの処分費は？当社の kg あた

りの処分費や処分時の 2 つの注意点も紹介します,” 06-Apr-2023. [Online]. Available: <https://www.tonegawa-s.co.jp/blog/industry/waste-plastic-kg/>. [Accessed: 17-Nov-2024].