

原 著

稲わら、エリアンサス茎葉の CaCCO 法前処理・酵素糖化プロセスから 発生するカルシウム含有残渣の灰化物による畜産排水水質の改善

田中康男¹、趙 鋭²、池 正和²、榊原祥清²、進藤久美子²、我有 満³、徳安 健²

¹⁾ 農研機構畜産草地研究所 茨城県つくば市池の台 305-0901

²⁾ 農研機構食品総合研究所 茨城県つくば市観音台 305-8642

³⁾ 農研機構九州沖縄農業研究センター 熊本県合志市須屋 861-1192

要 約 稲わら、エリアンサス茎葉等のセルロース系バイオマスからエタノール製造用糖液を調製するプロセスの一つとして、消石灰を用いる CaCCO (炭酸ガス吹き付けによるカルシウム捕捉) 法前処理・酵素糖化プロセスが開発されている。このプロセスによる糖液生産後には、有機物、カルシウム、ケイ素を多く含む残渣が発生する。この残渣物を加熱処理した資材による畜舎排水の高度処理の検討を行った。この結果、残渣を 500~600°C で加熱した後に、0.05W/V% 程度で畜舎排水に添加すると $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ が 50~70% 除去され、色度の指標である 390nm 吸光度も約 10% 低減することが確認された。また、この程度の添加率であれば、排水の pH は規制値の 8.6 を超えることはなかった。以上より、リン酸の低減と回収を主目的とした排水の高度処理に有効利用可能であることが示唆された。

キーワード: CaCCO 法, カルシウム, 色度, リン酸, 養豚排水処理

受領: 22.12.2014. 受理: 23.02.2015.

日本畜産環境学会 No14 (1) pp33-39. 2015

緒 言

稲わら、および乾物生産性が高くセルロース系資源作物として注目されている多年生イネ科植物のエリアンサス等からのエタノール製造を目的として、糖液調製用酵素処理の前処理として消石灰で処理を行う CaCCO (Calcium Capturing by Carbonation、炭酸ガス吹き付けによるカルシウム捕捉) 法が開発されている [1]。濃硫酸を添加し 90°C で処理する方法や、希硫酸を使用し 170~220°C の高温にする方法といった従来法と比較して、CaCCO 法では取扱いの容易な消石灰を使用

し加熱も沸点以下の 95~100°C で済むため、適用が容易である。一方で、CaCCO 法からは、酵素処理の際に中和用に吹き込んだ炭酸ガスと消石灰が反応して生成する炭酸カルシウムと、原料植物に由来するケイ酸および有機物を多く含む残渣が発生する。現状では、この残渣の有効な利用法が無い。

畜舎排水の高度処理技術として、カルシウムとケイ酸を含有する非晶質ケイ酸カルシウム水和物 (CSH) を利用する方法が検討されている [2, 3]。残渣はこの CSH と類似した成分を含有することから、排水高度処理資材

エネルギー作物残渣での水質改善

に利用出来る可能性がある。CaCCO 法残渣が利用可能であれば、植物バイオマスの有効利用から発生する廃棄物のカスケード活用ということで、バイオマス有効利用の一助にもなる。

以上のことから、稲わらおよびエリアンサスをCaCCO法で処理した後の残渣を灰化処理し有機物を除去した後に、排水高度処理に用いる可能性を検討した。

材料と方法

1) CaCCO 法前処理・酵素糖化プロセス残渣

天日乾燥した稲わら(茨城県産コシヒカリ)のロールペール(直径1.2 m×高さ1.0 m)を2012年9月に入手し、室温で保存し、使用前にカッター(Zac-750、新興和産業)で10-15 mmの長さに裁断した。エリアンサス(*Erianthus arundinaceus*)の茎葉は、2012年4月に熊本県合志市の試験圃場でハーベスター(Kemper Champion 3000, Maschinenfabrik KEMPER GmbH & Co. KG, Stadtlohn, Germany)により約15 mmの裁断物として収穫し、ビニールハウスの中で含水率10% (w/w)以下になるまで乾燥・保存した。

裁断されたサンプルを1 kg取り、100 gの消石灰及び1 Lの水道水と混合後、連続式植繊機(神鋼造機)を用いて粉碎した。粉碎されたサンプルは滅菌用の袋(Fisherbrand Autoclave Bag, Thermo Fisher Scientific Inc., Pittsburgh, USA)に入れ、オートクレーブ(KS-323,株式会社トミー精工、日本)中で95°C(稲わら)あるいは100°C(エリアンサス)、1h加熱した。加熱処理したサンプルは、空气中で室温まで冷ました。加熱処理・冷却後の稲わらのサンプルは、直接19 L発酵槽(KMJ-19MSU-5U-FPM II、三ツワフロンテック株式会社)に入れた。加熱処理・冷却後のエリアンサスのサンプルは、バケツに移

し8 Lの水道水と混合後、3 h 遮光静置し、1 h ごとに一回攪拌した。その後、攪拌後のサンプルを水平ベルトフィルター式ろ過機(HBF-04-0.24-S4、三菱化工機株式会社)により脱水した。脱水処理後の固形物を回収して、エリアンサス糖化発酵原料として稲わらのサンプルとは別の19 L容発酵槽(KMJ-19MSU-5U-FPM II)に入れた。キシロース発酵能を有するエタノール発酵酵母*Saccharomyces cerevisiae* InvSc1-XXDXHXK株は、*Scheffersomyces stipitis*由来のキシロースレダクターゼ遺伝子及びキシリトールデヒドロゲナーゼ遺伝子、*S. cerevisiae*由来のキシロキナーゼ遺伝子を、それぞれ*S. cerevisiae*のホスホグリセリン酸キナーゼプロモーターの下流に連結し、*S. cerevisiae* InvSc1株の染色体に組み込むことにより構築した。稲わら及びエリアンサスのサンプルが入った発酵槽に対して、炭酸ガスを0.5 L/minの流速で一晩通気し中和した後、市販酵素Cellic CTec2(18 FPU/g乾物、ノボザイムズジャパン)、Ultraflo 1.5L(16.8 XU/g乾物、ノボザイムズジャパン)及び*S. cerevisiae* Inv Sc1-XXDXHXK(乾燥重量3.6 g相当)を発酵槽に加え、基質濃度が20% (w/w)になるように、それぞれの発酵槽に滅菌水を入れた。その後、発酵槽を30°Cに保温し、攪拌羽根の回転速度を80rpm、炭酸ガスによる槽内圧力を0.15 MPaになるように通気しながら、7 dの並行複発酵を行った。発酵終了後、それぞれの発酵スラリーを取り出し、14,440×gの回転速度、4°Cで10 minの遠心分離(Suprema 25、株式会社トミー精工)を行った。遠心分離後にデカンテーションにより上澄み部を除去した固形分を105°Cで24 h以上乾燥し、その後に電気炉(FB1314M、Thermo Fisher Scientific Inc.)で300°Cで5 h強熱し、さらにこの灰を500°C、600°C、700°C、900°Cの各温度で1時間電気

エネルギー作物残渣での水質改善

炉により強熱した。

2) 排水の高度処理試験

各温度で強熱した残渣粉末を、ビーカー中の50mlの養豚汚水の浄化処理水に添加した。なお、浄化処理水には養豚農家の膜分離活性汚泥法浄化施設で採取した処理水を用いた。この処理水は、膜分離プロセスを経ているため懸濁成分をほとんど含まない。

灰粉末を添加したビーカーは超音波洗浄機内に水浴状態で置き、灰粉末と処理水の接触を促進するため、15分間超音波処理を行った。次に、液のpHを測定後、孔径0.45μmのフィルター（メルク株式会社製 Hydrophilic IC Millex-LH、東京）でろ過した後、ろ液を水質分析に用いた。

なお、灰化残渣との比較のため、消石灰でも同様の添加試験を行い、効果の比較を行った。

3) 分析方法

pHはガラス電極法により、 $PO_4^{3-}\text{-P}$ はイオンクロマトグラフィー（東ソー株式会社製 IC-2010 (Super IC-Anion HS カラム)，東京）により測定した。色度の指標となる390nm吸光度は、分光光度計(UVmini-1240; 島津製作所, 京都)を用い、1cmセルで測定した。

結果

1) 灰化温度の影響

(1) 稲わら

$PO_4^{3-}\text{-P}$ (図1A) と吸光度 (図1B) を見ると600°Cで最も低下した。従って、600°Cが最適灰化温度と考えられる。 $PO_4^{3-}\text{-P}$ 除去能は、700°C以上では急激に低下した。pH値 (図1C) は、500°Cおよび600°Cで約9と最も高い値を示し、それ以下および以上の温度では低下した。

(2) エリアンサス

稲わらと同様、 $PO_4^{3-}\text{-P}$ (図2A)、390nm

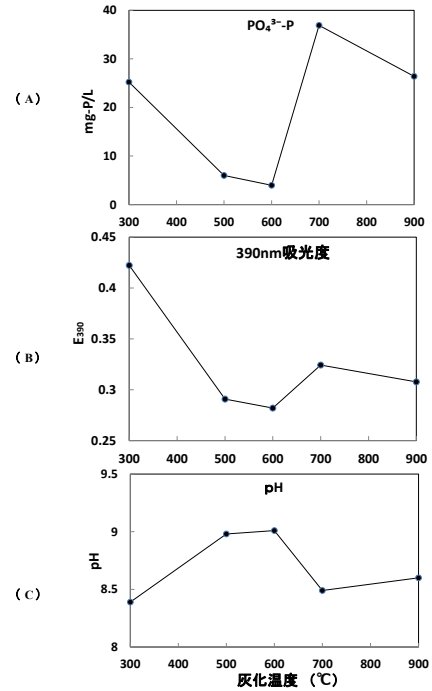


図1. 稲わら残渣の灰化温度の影響 (添加率0.15W/V%)

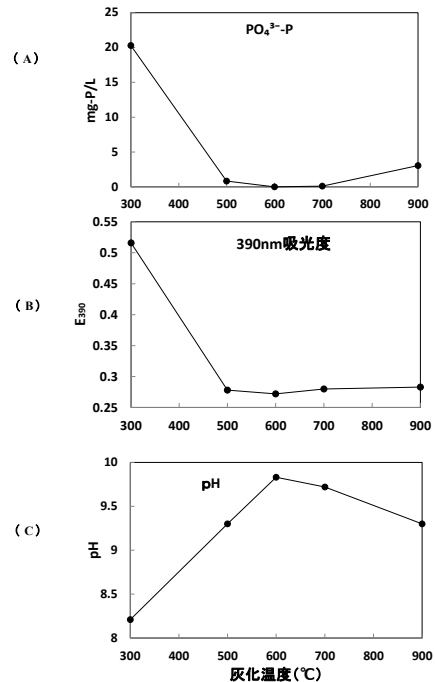


図2. エリアンサス残渣の灰化温度の影響 (添加率0.15W/V%)

エネルギー作物残渣での水質改善

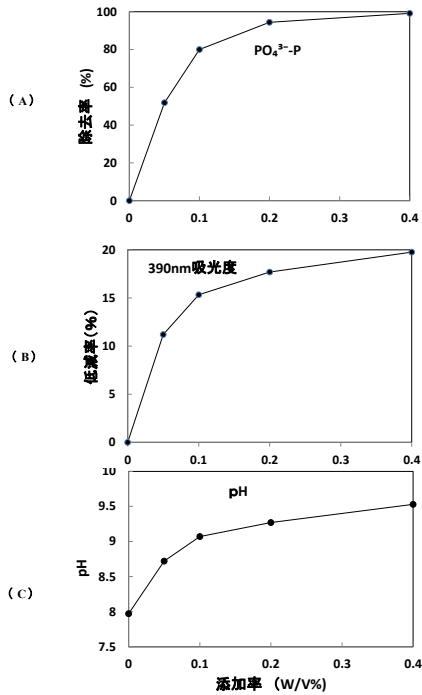


図3. 稲わら残渣 600°C灰化物の添加率の影響

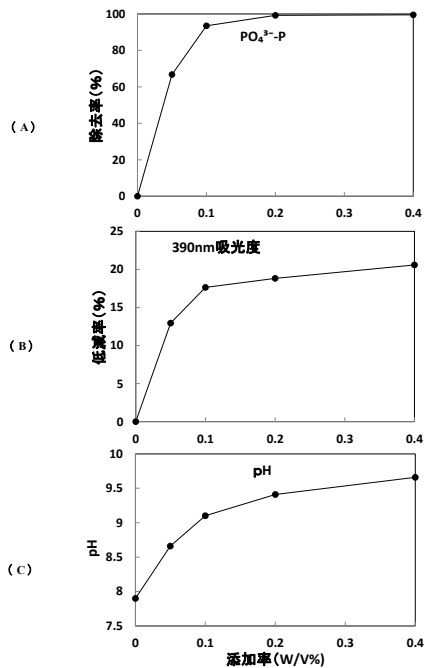


図4. エリアンサス残渣 500°C灰化物の添加率の影響

吸光度 (図 2B) とともに 600°C が最も高い効果を示したが、500°C と 600°C ではその差は僅かであった。灰化に要するエネルギーも考慮すると、500°C が最も現実的な灰化温度と考えられた。なお、稲わらの場合とは異なり、600°C 以上でも $PO_4^{3-}-P$ と 390nm 吸光度除去性能が高めに維持された。pH は 500°C 以上では 9 以上の高い値となった (図 2C)。

2) 添加率の影響

(1) 稲わら (600°C灰化物)

$PO_4^{3-}-P$ 除去率 (図 3A) と 390nm 吸光度低減率 (図 3B)、および pH (図 3C) のいずれも添加率の上昇とともに高まった。ただし、水質汚濁防止法の規制の観点から pH が 8.6 を超えないことが条件となるので、添加率は 0.05% 程度が上限となる。この添加率では、 $PO_4^{3-}-P$ 除去率が約 50% と低めであった。390nm 吸光度低減率は 10% 程度であった。

(2) エリアンサス (500°C灰化物)

エリアンサスの場合も稲わらと同様 pH が規制値を超えないようにするには、添加率は 0.05% 程度に抑える必要がある (図 4C)。しかし、この添加率でも $PO_4^{3-}-P$ 除去率は約 70% 程度と高めであった (図 4A)。よって、稲わらよりも効果的と考えられる。ただし、390nm 吸光度の低減については稲わらと大差なかった (図 4B)。

(3) 消石灰

消石灰の場合、添加率 0.05% での $PO_4^{3-}-P$ 除去率はエリアンサスとほぼ等しかった (図 5A)。一方、pH は 0.05% の添加率で 9 程度まで上昇してしまうので、添加率を下げ必要がある (図 5C)。このため、エリアンサスより低い $PO_4^{3-}-P$ 除去性能ということになる。390nm 吸光度低減率は 0.05% の添加率では約 10% と、稲わらやエリアンサスより低かったが、添加率が 0.2% では 60% と顕著に高まり、0.4% では 80% にまで達した (図

5B)。この点は、灰化物と特性が大きく異なる。

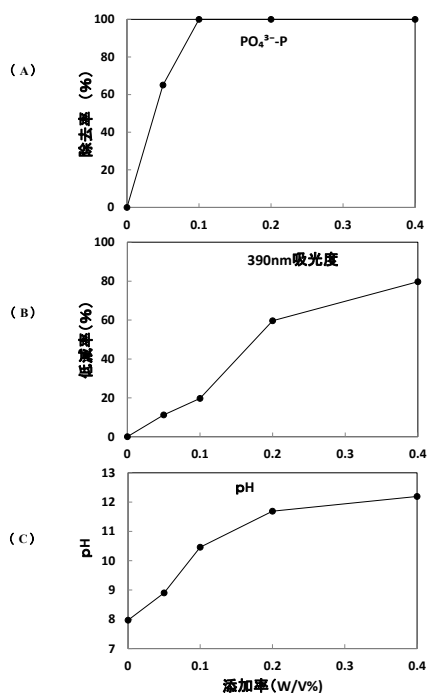


図 5. 消石灰の添加率の影響

考 察

水質汚濁防止法では放流水の pH は 8.6 が上限とされている。このため、中和処理を行わないことを前提にした場合、稲わらとエريانサスでは 0.05% 程度までは添加可能である。また、添加率がこれを上回った場合でも pH 上昇は緩やかで、最高でも約 9.5 であった。これに対して消石灰の場合、0.05 W/V% 添加で pH 8.6 を上回り、その後添加率とともに pH 12 程度まで急激に上昇した。よって、中和装置なしで消石灰を利用する場合は pH 超過のリスクが高い。

0.05% 添加でのリン酸態リン除去率を比較すると、稲わらは 52%、エريانサスが 67%、消石灰が 65% であり、エريانサスが最も高かった。また、0.05% 添加での吸光度低減率

は、稲わら 11.2%、エريانサス 12.9%、消石灰 11.2% で、やはりエريانサスが最も高い値を示した。

消石灰の単価は 35 円/kg 程度であることから、これと同等またはより安価であればエريانサス灰化物の方が選択肢として勝ることになる。また、消石灰に比べて pH が上昇しにくいという特性を考慮すると、灰化物は消石灰より利用しやすいリン除去資材と評価される。

灰化物は微細粉末であり分散性が良い。このため、活性汚泥法の曝気槽に添加すれば活性汚泥とともに槽内を流動し、リン酸及び色度の吸着が生ずるものと思われる。活性汚泥に取り込まれた灰化物は沈殿槽で沈降し、余剰汚泥に含まれた形で処分されることになる。鈴木は、活性炭粉末を曝気槽に添加すると汚泥沈降速度が改善されることを報告している [4]。灰化物も活性汚泥に取り込まれると同様の効果が発揮され、沈殿槽からの汚泥流出が軽減される可能性もある。

上記のような利用法であれば、灰化物を曝気槽に添加するための定量供給装置の設置だけで適用可能になるので、污水浄化施設の特別な改造等は不要と推測される。

文 献

- [1] Ike M, Zhao R, Yun M, Shiroma R, Ito S, Zhang Y, Arakane M, Al-Haq MI, Matsuki J, Park J, Gau M, Yakushido K, Nagashima M, and Tokuyasu K. 2013. High solid-loading pretreatment/saccharification tests with CaCCO (Calcium Capturing by Carbonation) process for rice straw and domestic energy crop, *Erianthus arundinaceus*. J. Appl. Glycosci., 60: 177-185.
- [2] 長谷川輝明, 杉本清美, 明戸剛, 三浦啓

エネルギー作物残渣での水質改善

- 一, 美濃和信孝, 山下恭広, 田中康男.
2014. 畜舎排水の高度処理に適した非晶質ケイ酸カルシウム水和物 (CSH) の開発. 日本畜産学会報 85:329-336.
- [3] Tanaka Y, Hasegawa T, Sugimoto K, Miura K, Aketo T, Minowa M, Toda M, Kinoshita K, Yamashita T and Ogino A. 2014. Advanced treatment of swine wastewater using an agent synthesized from amorphous silica and hydrated lime. *Environmental Technology*, 35(23): 2982-2987.
- [4] 鈴木基之. 1978. 活性炭を添加した活性汚泥の沈降性について. *水質汚濁研究* 1(1):85-86.

Original Article

Advanced treatment of swine wastewater by adding incinerated calcium-containing by-product from a lime pretreatment (CaCCO process) for subsequent bioethanol production from rice straw and *Erianthus sp.*

Yasuo TANAKA¹, Rui ZHAO², Masakazu IKE², Yoshikiyo SAKAKIBARA², Kumiko SHINDOH², Mitsuru GAU³, Ken TOKUYASU²

¹National Institute of Livestock and Grassland Science, National Agriculture and Food Research Organization (NARO), Ikenodai, Tsukuba, 305-0901, Japan

²National Food Research Institute, NARO, Kannondai, Tsukuba, 305-8642, Japan

³Kyushu Okinawa Agricultural Research Center, NARO, Suya, Koshi, Kumamoto, 861-1192, Japan

Applicability of waste materials derived from chemical saccharification reaction (Calcium-Capturing-by-Carbonation (CaCCO) process) of rice straw and *Erianthus arundinaceus* was evaluated for an advanced treatment of swine wastewater. The waste from the CaCCO process containing mainly calcium, silicate and organic material was incinerated at 300-900°C. The ash obtained was added to 50 mL of biologically treated swine wastewater with addition rate of 0.05 to 0.4 W/V%, and dispersed with ultrasound bath for 15 minutes. The ash of rice straw incinerated at 600 °C and that of *E. arundinaceus* foliage incinerated at 500 °C were suggested to be appropriate for phosphate removal of the wastewater. Seventy percent of phosphate was removed with 0.05 W/V% of the ash derived from *E. arundinaceus*.

Corresponding: Yasuo TANAKA (e-mail: osuya@affrc.go.jp)