

有機系廃棄物を利用したメタン発酵に関する基礎的研究 (第2報)

久保智子*, 西川奈緒美**, 松浦真也*, 前川明弘*, 橋本典嗣***,
神寄康之****, 川岡孝督****

Basic Study on Utilization of the Food Waste Using the Mesophilic Methane Fermentation Technology (Part2)

Tomoko KUBO, Naomi NISHIKAWA, Shinya MATSUURA, Akihiro MAEGAWA,
Noritsugu HASHIMOTO, Yasuyuki KANZAKI and Takayoshi KAWAOKA

Recycling and energy saving are important issues for building a sustainable society. Biogas power generation by methane fermentation using organic waste is one of the technologies of high interest. In this study, methane fermentation behavior was investigated using two kinds of different food wastes (fish and sweet bun). In addition, the correlation between the amount of hydrogen sulfate generated and the sulfur content in the wastes was observed. As a result, the amount of gas generated from fish was initially smaller than sweet bun, but the final production was almost the same. The components of the gas were methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, etc. Also, fish containing a lot of sulfur components produced more hydrogen sulfide gas than sweet bun.

Key words: Organic Waste, Methane Fermentation, Methane Fermentation Digestive Liquid, Biomass Power Generation, Gas Chromatographic Analysis

1. はじめに

天然資源の使用抑制や環境負荷低減を図るため、再生可能な資源を有効利用する循環型社会の構築が求められている。2000年には「循環型社会形成推進基本法」(<http://www.env.go.jp/recycle/circul/recycle.html>)が制定され、法の対象となる廃棄物などのうち、有用なものを「循環資源」と定義し、その利用を推進しているところである。その方法の一つとして、有機系廃棄物を用いたメタン発酵技術によるバイオガス発電に注目が集まっている¹⁻⁶⁾。

有機系廃棄物の中でも多くを占める家畜排せつ物は、年間 8,900 万トン程度が発生しているが、その 90%ほどが堆肥など肥料として利用されている。一方、食品系廃棄物は年間 2,200 万トン程度発生し、その量は家畜排せつ物より少ないものの、再利用は約 20%にとどまっている。残りの約 80%については、焼却または埋め立て処分であるため⁷⁾、その利用法を確立・普及することが課題となっている。このような背景から、著者らは三重県でのバイオガス発電の事業化に向け、基礎研究に取り組んでいる。既報では、食品系廃棄物を利活用している県外のバイオガス発電所から排出された消化液を用いた基礎実験を行い、廃棄物や消化液の種類や混合割合により、発生するバイオガスの量やメタン濃度が異なること等を明らかにした⁸⁾。しかしながら、県内でのバイオガス発電事業を实

* ものづくり研究課

** プロジェクト研究課

*** 窯業研究室

**** 株式会社大栄工業

現するためには、メタン発酵開始時を想定し、県内から回収した畜産系の種汚泥と廃棄物から生成するガス種やその特性についても把握しておくことが望ましい。特に、廃棄物に硫黄成分が含まれている場合には、硫化水素の生成によるメタン生成阻害やプラント施設の腐食等の懸念がある。よって本報では、2種類の食品廃棄物と畜産系の種汚泥を用いた基礎実験を行い、さらに食品廃棄物に含まれる硫黄と硫化水素発生量との関係について確認した。

2. 実験

2.1 使用材料

本研究では、種汚泥として三重県内から発生する家畜し尿を使用した。食品廃棄物は県内企業から廃棄されたものを調達し、実験にはタンパク質を主成分とする魚及び炭水化物を主成分とするまんじゅうを使用した。原料は乳鉢ですりつぶし、以下の実験に供した。

2.2 メタン発酵試験

メタン発酵法において、消化液の液温は、ガスの生成に大きな影響をおよぼす要因の一つとなっており、主に中温消化帯 (30~37 °C)、高温消化帯 (50~55 °C) に分類される。本研究では中温消化帯での実用化を想定し、消化液は全て実験開始前に 24 時間、37 °C に保持したものをを用いた。

実験では、5 L の三角フラスコ内に魚 42.0 g またはまんじゅう 25.0 g と、水約 400 mL 及び種汚泥 1,200 mL を投入した。魚及びまんじゅうの投入量は、絶乾重量が 16.0 g となるように絶乾質量率を用いて算出した。なお、これら食品廃棄物の絶乾質量率は、魚：38.1 %、まんじゅう：64.0 %であった。投入後、コック付きガラス管を 2 本取り付けたゴム栓でフラスコ上部を封じ、シール材で密閉した。一方の管に容量 5 L の二つ口アルミニウム製ガスバッグ取り付け、もう一方の管から 5 L の窒素を導入することで、三角フラスコ内を窒素に置換した。その後、ガスバッグ内の窒素ガスを外気へと排出し、この操作を 2 回繰り返すことで実験系内を嫌気性雰囲気にした。ガス置換に使用したガスバッグは、窒素ガスを排出後、そのまま発生ガス捕集用のガスバッグとして使用した。フラスコは 37 °C に設定した乾燥器内に設置してバッチ式メタン発酵の実験を行った。実験系の概略

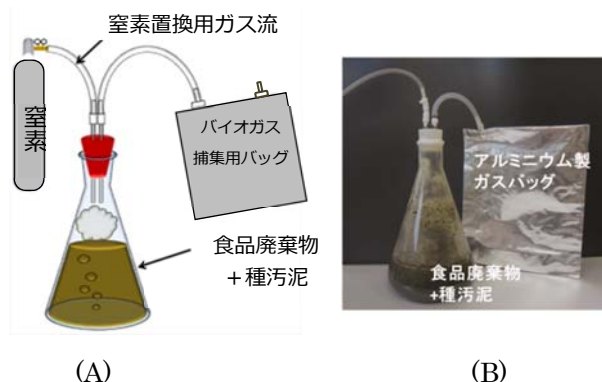


図 1 実験の様子

図を図 1(A)に、実験中の様子を図 1(B)に示す。またブランクとして、種汚泥と水のみを投入したフラスコを準備し、同様の操作を行った。

発生したガスをガスバッグで捕集後、発生量を測定し、さらに、ガスクロマトグラフ (島津製作所製, GC-2014) を用いてメタン等、発生するガス種及びその発生割合を分析した。また、硫化水素については検知管を用いて測定を行った。

2.3 ニクロム酸カリウムによる化学的酸素要求量 (COD_{Cr}) 及び硫黄量の分析

メタン生成量は、発酵槽に投入する原料の COD_{Cr} と発酵後の消化液に含まれる COD_{Cr} から推定できることが知られている。そこで、食品廃棄物に含まれる COD_{Cr} の分析を行った。COD_{Cr} 分析は JIS K0102 に従って行った。まず、食品廃棄物及び消化液を約 20 mg 量り取り、水に懸濁した。この懸濁液を全 COD_{Cr} 測定用試料として、また遠心分離により固形物を沈殿させた上清を溶解性 COD_{Cr} 測定用試料として用い、分析を行った。

硫化水素の発生の要因となる食品廃棄物中の硫黄量は、ICP-MS (サーモフィッシャーサイエンティフィック, XSIRIES 2) で確認した。食品廃棄物約 0.5 g を計り取り、硝酸 8 mL 及び 30 % 過酸化水素水 2 mL を加え 10 分程静置後、マイクロウェーブを用いて分解を行った。分解は 200 °C に昇温後 40 分間保持し、その後 50 °C で 10 分間保持する 2 段階で処理した。分解液を 50 mL に定容後、ICP-MS で分析を行い、廃棄物 1 g 中に含まれる硫黄量を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ガス発生量及び発生ガスの分析結

果

消化液と各食品廃棄物との混合液から発生した全ガス量と経過時間との関係を図2に示す。同図より、15日目には魚の方がガス発生量は多くなり、30日目にはこれらはほぼ同量となった。

発生した各種ガスの濃度と経過時間との関係を図3に示す。魚、まんじゅうともに発生初期のガスからはメタン、二酸化炭素のほか少量の水素が検出され、7日後に捕集したガス中ではメタンが60%程度となっていた。30日後、まんじゅう由来のガスではメタン濃度が減少していた。ガスバッグ内の窒素濃度および酸素濃度が上昇していたことから、メタン濃度の減少は大気が混入したことが原因だと考えられる。

次にメタンが完全に酸化され、二酸化炭素となる際の化学反応式を式(1)に示す。この式からメタン1 mol (22.4 L)を酸化するためには、2 mol (64 g)の酸素が必要となることが分かる。CODが1 g/gである有機物1 gがすべてメタンになったとすると、そのメタンを酸化するためには1 gの酸素が必要であるため、メタンは0.35 L (0.35 = 22.4/64)発生することになる。この物質収支計算により算出されるメタン発生量の理論値と実際のメタン発生量は、生ごみのメタン発酵において、物質収支計算によるメタン量と実際のメタン生成量が一致することが報告されており⁹⁾、本研究においても式

(2)を用いてメタン発生量の理論値を算出し比較を試みた。

表1に魚及びまんじゅうのCOD_{Cr}と、投入した廃棄物が完全に分解したと仮定した場合のメタン発生量の理論値を示す。今回の実験によるメタン発生量の理論値は、魚で12.4 L、まんじゅうで5.1 Lとなった。表2にガスバッグの体積とメタン濃度から算出した、本実験における実際のメタン発生量を示す。理論値と比較すると、まんじゅうでは理論値に近い量のガスが発生しているのに対し、魚では理論値の40%程度しかガスが発生していな

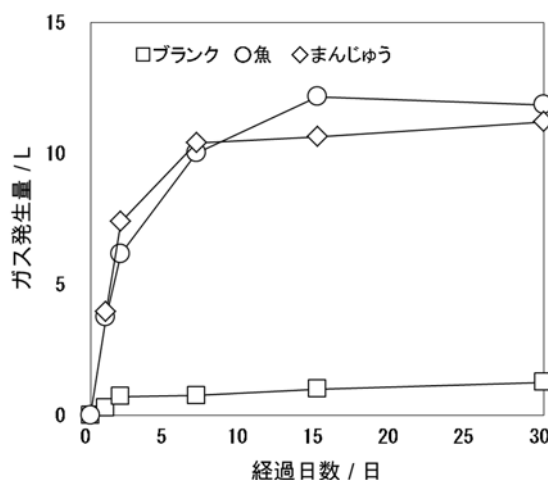


図2 消化液と食品廃棄物との混合液から発生した全ガス量と経過時間との関係

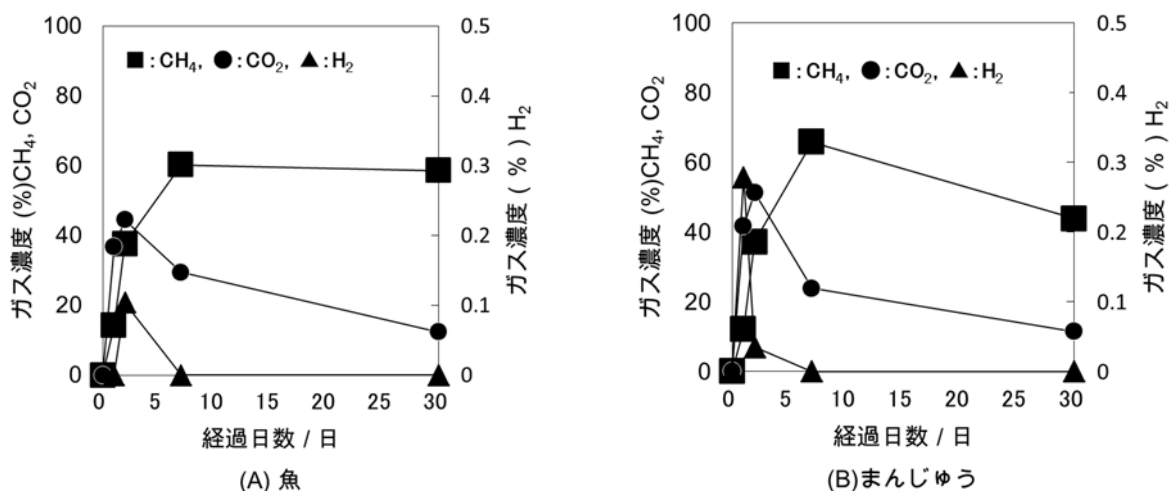
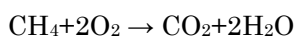


図3 消化液と食品廃棄物との混合液から発生した各種ガス濃度と経過時間との関係



式(1)

$$\text{メタン発生量(L)} = \text{COD}_{\text{Cr}} \text{分析結果(g/g)} \times \text{投入量(g)} \times 0.35(\text{L})$$

式(2)

かった。魚において理論値との間に差が生じたのは、魚の全 COD_{Cr} 測定用懸濁液は塊状の部分が残る不均一な状態であり、その塊状部分を分析に用いたことで COD_{Cr} 分析値が実際よりも大きく見積もられたためだと考えられる。

魚とまんじゅうの COD_{Cr} は、ブランクの発酵後 COD_{Cr} と同程度まで減少しており、またメタンと二酸化炭素が発生していることから、投入した食品廃棄物はメタン発酵により消化され、バイオガスであるメタンに変換されていることが確認できた。谷川らは中温発酵における生ごみを原料としたバイオマス発電施設から発生するバイオガスのメタン濃度は 60% 程度であることを報告しており¹⁰⁾、本実験においても同程度のメタンが得られたことからメタン発酵が良好に行われたものと思われる。

3. 2 硫化水素の発生量

有機物の加水分解物である有機酸（プロピオン酸、酪酸、吉草酸）から水素が発生する例を式(3)～(5)に、水素と硫酸イオンから硫化水素イオンが発生する過程を式(6)に示した^{11, 12)}。硫酸塩還元菌は、メタン発酵過程で発生する水素を水素供与体として利用する等して硫酸イオンを還元し、最終的には式(7)の通り硫化水素を発生する。

今回の実験で発生した硫化水素量と経過時間との関係を図4に示す。

発生したバイオガスに含まれる硫化水素ガスの濃度は、魚で最大 0.08%，まんじゅうで最大 0.03% であり、魚を使用した場合の方が実験期間中すべての時点において硫化水素の濃度が高くなった。一方で、ICP-MS により得られた各廃棄物中の硫黄含有量は、魚で 1.60 mg/g、まんじゅうで 0.55 mg/g となっており、魚の方が硫黄含有量が多いことが確認された。これらのことから、廃棄物中の硫黄含有量と硫化水素ガス発生量との間には相関があると考えられ、廃棄物に含まれる硫黄成分を調べることで、硫化水素の生成量を予測できる可能性が示された。硫化水素の発生はメタンガス生成を抑制するだけでなく、プラント設備の腐食により

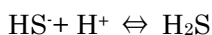
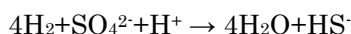
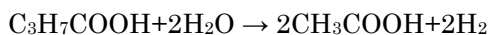
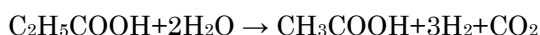


表 1 食品廃棄物の化学的酸素要求量 (COD_{Cr}) 及びメタン発生量 (理論値)

	魚	まんじゅう	
COD _{Cr} (g/g)	溶解性 COD _{Cr}	0.19	0.33
	固体 COD _{Cr}	0.66	0.25
	全 COD _{Cr}	0.85	0.58
メタン量 (理論値 L)	12.4	5.1	

表 2 バイオガス量とメタンガス濃度から算出したメタンガス量

(A) 魚

発酵日数	バイオガス量 (L)	メタン濃度 (%)	メタン量 (L)
1	3.74	14.2	0.5
2	2.42	37.7	0.9
7	3.85	60.3	2.3
30	1.84	58.7	1.1
		合計	4.8

(B) まんじゅう

発酵日数	バイオガス量 (L)	メタン濃度 (%)	メタン量 (L)
1	3.95	12.1	0.5
2	3.45	37.2	1.3
7	2.99	65.9	2.0
30	0.80	43.9	0.4
		合計	4.1

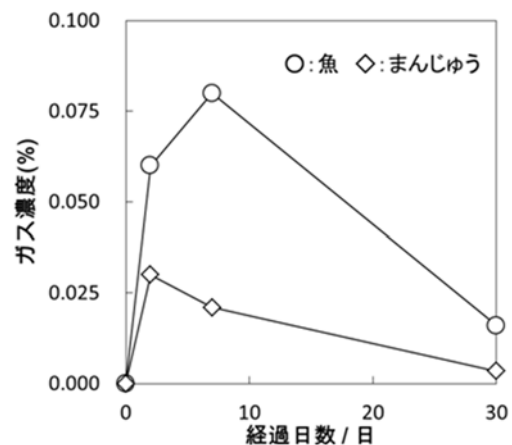


図4 消化液と食品廃棄物との混合液から発生した硫化水素濃度と経過時間との関係

維持管理に支障をきたす等問題となる。今後、pH調整による発生ガス制御の可能性について、詳細な検討を行いたい。

4. まとめ

本研究により、以下の知見を得ることができた。

- (1) 今回の実験で使用した食品廃棄物に含まれる有機物はメタン発酵でほぼ消化されバイオガスが発生した。
- (2) 食品廃棄物中の硫黄含有量と硫化水素発生量との間には相関があると考えられ、硫黄成分の多い食品廃棄物を用いるとメタンの生成を阻害する硫化水素が多く発生する可能性が示された。

謝辞

本研究を行うにあたり、鈴鹿工業高等専門学校の甲斐穂高准教授から丁寧かつ熱心なご指導を頂きました。ここに付記して謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 野池達也ほか：“メタン発酵”。技法堂出版(2009)
- 2) 倉橋健介ほか：“学内メタン発酵プラントを用いた食品厨芥のエネルギー化実証試験”。環境技術, 42(6), p355-361 (2013)
- 3) 岡本哲志ほか：“新規な微生物固定化接触材を利用したメタン発酵装置の開発”。静岡県工業技術研究所研究報告, 第9号, p10-15 (2017)
- 4) 中島大介ほか：“食品廃棄物のメタン発酵”。

静岡県工業技術研究所研究報告, 第8号, p7-11 (2016)

- 5) 小川幸正：“エネルギー自立型畜産・食品廃棄物処理への挑戦”。環境技術, 34(3), p177-182 (2005)
- 6) 古市 徹ほか：“バイオガスの技術とシステム”。オーム社 (2006)
- 7) バイオマス・ニッポン総合戦略：平成18年3月31日閣議決定
- 8) 前川明弘ほか：“有機系廃棄物を利用したメタン発酵に関する基礎的研究”。三重県工業研究所研究報告, 41, p54-59 (2017)
- 9) 李ほか：“生ごみの高温メタン発酵に及ぼす投入濃度の影響”。環境工学研究論文集, 第35巻, p29-39 (1998)
- 10) 谷川 昇ほか：“生ごみバイオガス化施設におけるメタン回収量, 環境保全性, 経済性の検討”。廃棄物学会論文誌, 19(3), p182-190 (2008)
- 11) 国立研究開発法人科学技術振興機構低炭素社会戦略センター：バイオマス廃棄物のメタン発酵 (Vol.3) (2016)
- 12) 井上雄三編：“安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究”。国立環境研究所研究報告, 第188号 (2005)

(本研究は、産業廃棄物抑制産官共同研究事業において実施し、産業廃棄物税を財源としています。)