

3.3 メタン発酵試験（回分式）

標準食品残さに亜臨界水処理を施した処理物を用い、豊橋技術科学大学においてメタン発酵試験（回分式）を行った。

3.3.1 試験方法

図 3.3-1 に回分式メタン発酵試験の方法を示す。ここでは、バイオガス発生ポテンシャル量(発酵条件が良ければどの程度分解されるのか)を求める。

* 包装容器には、プラスチックと紙が含まれる。以降紙を含む場合は略して容器と記載し、包装容器の中のプラスチックを示す場合はプラスチックと記載する。

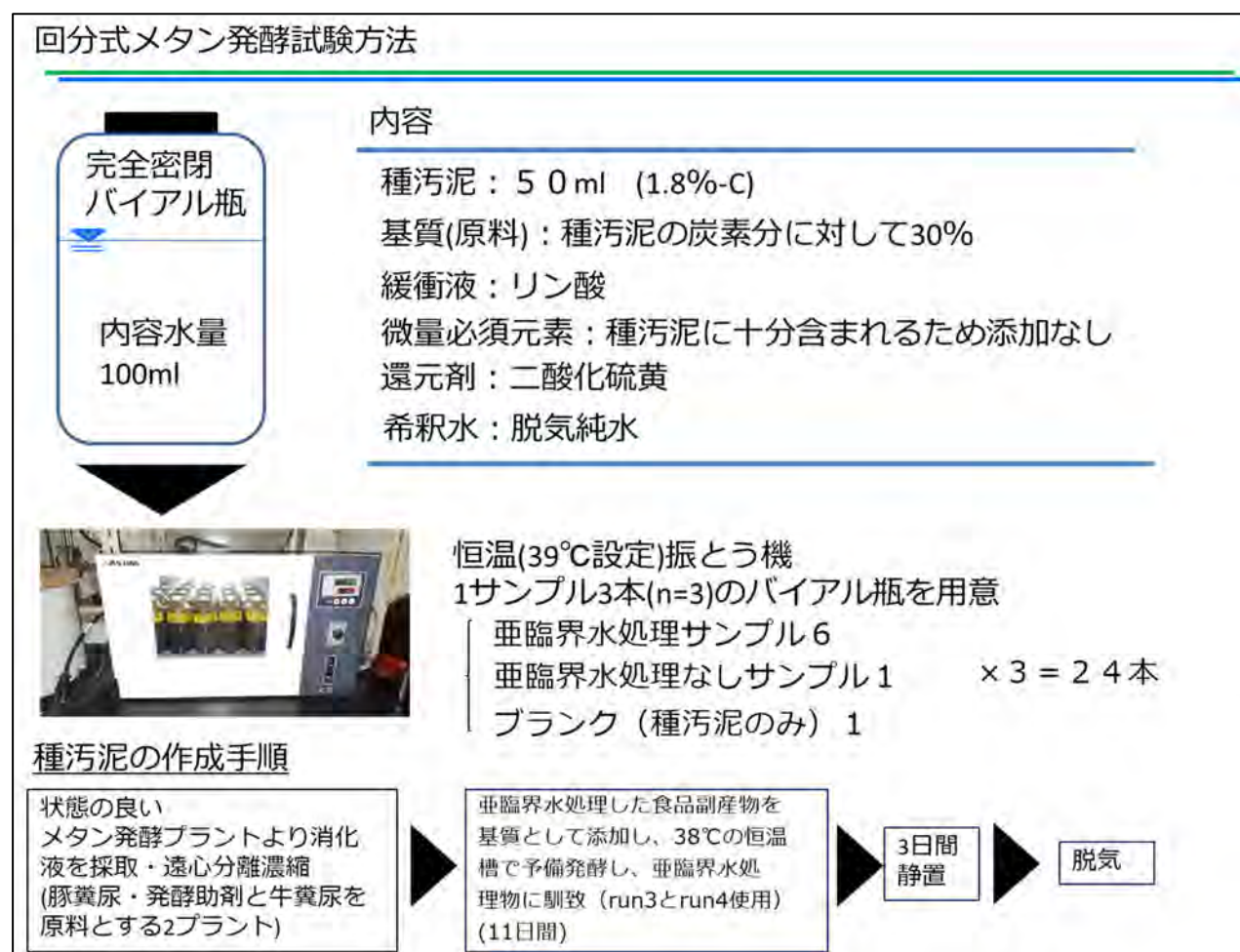


図 3.3-1 回分式メタン発酵試験方法

3.3.2 分析項目

- ・ バイオガス発生量
- ・ バイオガス組成
- ・ TS: Total Solids 蒸発残留物
- ・ VS(VTS): Volatile Total Solids 強熱減量

- ・ TC: Total Carbon 全炭素
- ・ TN: Total Nitrogen 全窒素
- ・ C/N : TC／TN
- ・ DOC : 溶存態有機炭素
- ・ DN : 溶存態窒素
- ・ 可溶化率 : 各サンプルを 10 倍希釈し、その液を孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターをろ過して得られた脱離液中の溶存態有機炭素(DOC)量を TOC メーターにより測定し、その炭素量が全炭素量に占める割合で示した。

3.3.3 原料の成分分析

表 3.3-1 各サンプルおよび本メタン発酵試験に用いた種汚泥の成分等分析結果を示す。

表 3.3-1 各サンプルおよび種汚泥の成分分析結果

		TS (%-RM)	VS (%)	VS/TS (%)	TC (%-DM)	TN (%)	C/N (-)	炭素可溶化率 (%)	DOC (mg/L-RM)	DN
容器なし										
run3	150°C	40.3	39.4	97.8	57.8	1.0	58.1	32	74,560	2,808
run1	160°C	73.5	72.1	98.2	69.0	0.8	90.2	21	106,416	3,931
run2	180°C	48.0	47.3	98.5	65.0	1.2	55.0	28	87,416	3,970
run4	200°C	32.1	31.3	97.4	66.5	1.4	48.9	42	89,736	3,056
容器あり										
run5	160°C	37.3	36.4	97.6	51.6	1.6	32.5	41	78,993	4,151
run6	180°C	33.1	32.2	97.1	53.3	1.5	36.2	52	91,825	3,413
処理なし		39.9	38.8	97.4	51.8	2.2	23.2	10	20,673	6,236

	TS (%-RM)	VS (%)	VS/TS (%)	TC (%-RM)	TN (%)	C/N (-)
種汚泥	3.06	2.21	72.2	1.87	0.62	4.5

RM : Raw Matter(湿潤状態)、DM : Dry Matter(乾燥状態)

豊橋技術科学大学で行った亜臨界水処理後の原料分析では TS 値が高く検出されている。これは容器なしの亜臨界水処理条件のもので顕著で、例えば「160°C容器なし(run1)」を例にすると、明治大学において 32%程度だった TS が 73.5%程度と測定されており、そのまま評価に使用できないほど大きな差が出た。180°C容器なし (run2)、150°C容器なし (run3) も数値が高く、これに関連して炭素可溶化率は、同じ温度帯である run1 と run5、run2 と run6 をそれぞれ比較した場合、値が大きく異なり、可溶化しにくいと思われるプラスチック容器を混合した run5、run6 の値の方が、容器なしより 2 倍程度高い数値となっている。TS の分析結果が実際よりも高いことからこれに関連して容器なしの可溶化率が低く算出されている。サンプリングの偏りなどが原因と考えられる。

一方、事業性の観点からみると、包装容器が混合した食品廃棄物をそのまま亜臨界水処理装置し、メタ

ン発酵することができれば、事前分別の手間が省けるとともに、事前分別による有機物量の減少を抑えることができる。このことから、容器を含む run5、run6 と亜臨界水処理なし（以下、「処理なし」と記載）に焦点をあてて考察を行うこととした。

*なお、上記理由により除外したが 150℃容器なしはメタン濃度こそ低いもののバイオガス発生量が最も多くメタン発酵の前処理としての亜臨界水処理温度として適している可能性がある。今回実施しなかった容器あり 150℃処理およびその粒度分布試験などはさらに検討したい条件であることを述べておく。

3.3.4 メタン発酵試験結果

図 3.3-2 に全炭素（TC）当たりの累積バイオガス発生量ブランク補正值を示す。

本メタン発酵試験において 180℃容器あり、160℃容器あり、処理なしのすべての条件で累積バイオガス量は 5 日目あたりまで急激に増加するものの、時間の経過とともに増加速度は鈍化していった。累積発生量は 40 日時点ではすべて同程度のバイオガス量を示したものの、処理条件によって、バイオガス発生速度に違いが見られた。

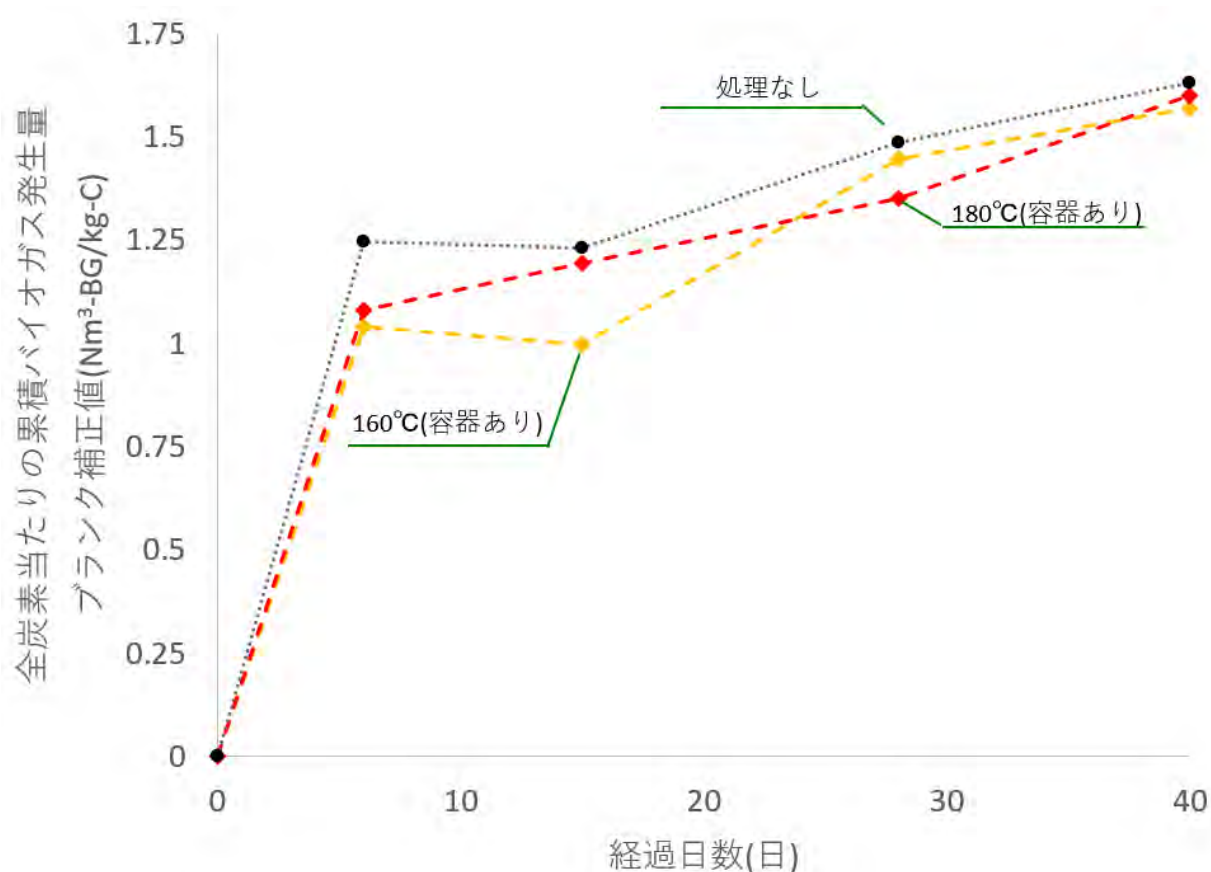


図 3.3-2 全炭素（TC）当たりの累積バイオガス発生量（ブランク補正值）

データ整理にあたり、バイオガス発生量、メタンガス発生量の数値を、全炭素 1 kgあたりとして濃度差などの外因を取り除いて考察を行う。

また、炭素量をそろえてメタン発酵試験をしているものの、160℃容器あり、180℃容器ありにおいては、プラスチック中の炭素も含めているため、処理なしに比べて食品廃棄物量は少なくなっている。さらに、粒度分析結果から包装容器中のプラスチックは、小さくなったが別の物質に変化したことが確認できず、プラスチックをメタン菌が消化し、バイオガスが発生した可能性は低い。このことから、中温発酵の環境下では、包装容器中のプラスチックからバイオガスは発生しないと仮定する。明治大学の実験では、0.44kg (160℃容器あり)、0.33kg(180℃容器あり)のプラスチックを除去しているため、それ以外のプラスチックは亜臨界処理液中に含まれているものとしてグラフ化する。厳密には紙の混入の影響なども考える必要があるが、実際のプラントにおいてもプラスチック入りの原料をそのまま亜臨界水処理する場合、紙などの混入は避けられないことを考えるとより現実を反映しているといえるのでそのまま使用することとした。

上記の内容で整理した累積バイオガス発生量の推移を示す。

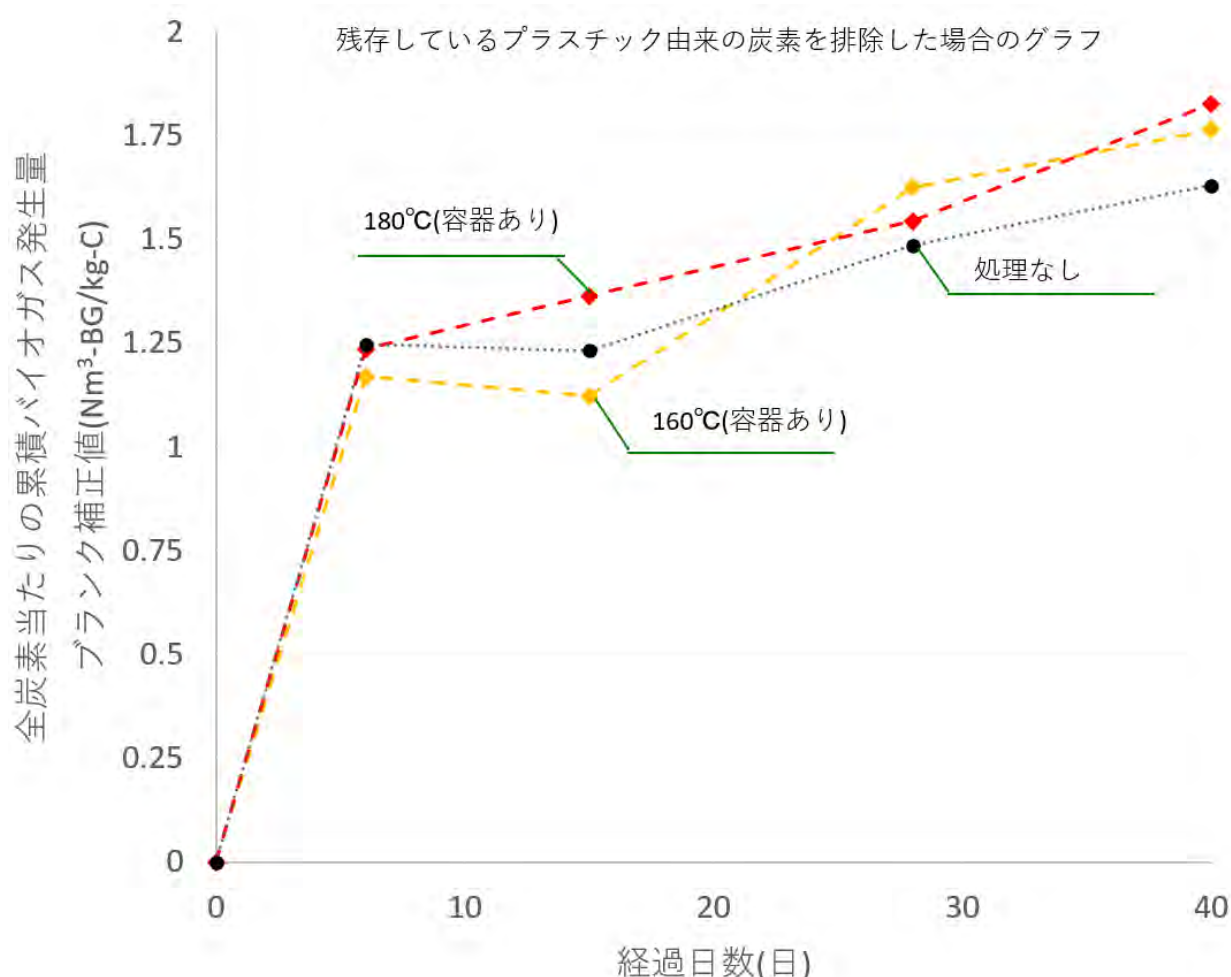


図 3.3-3 全炭素当たりの累積バイオガス発生量（プラ除外の場合）

15日時点では、160℃容器ありのバイオガス発生量が低いものの、28日、40日時点では、処理なしよりも高い数値を示した。また、メタンガス濃度の変化を図 3.3-4 に示す処理なしでは前半は低く、28日時点で発電可能となる 50%を超える。一方、160℃容器あり、180℃容器ありは、6日時点から発電可能な 50%以上のメタンガス濃度が検出されており、初期段階から発電が可能な環境ができています。160℃容器ありは、15日以降メタンガス濃度は減少していくものの、40日時点まで発電可能な環境を維持していた。このことから、亜臨界水処理した原料は、累積バイオガス発生量に極端な差がない場合、初期段階の CO₂ の発生が少ないと言える。

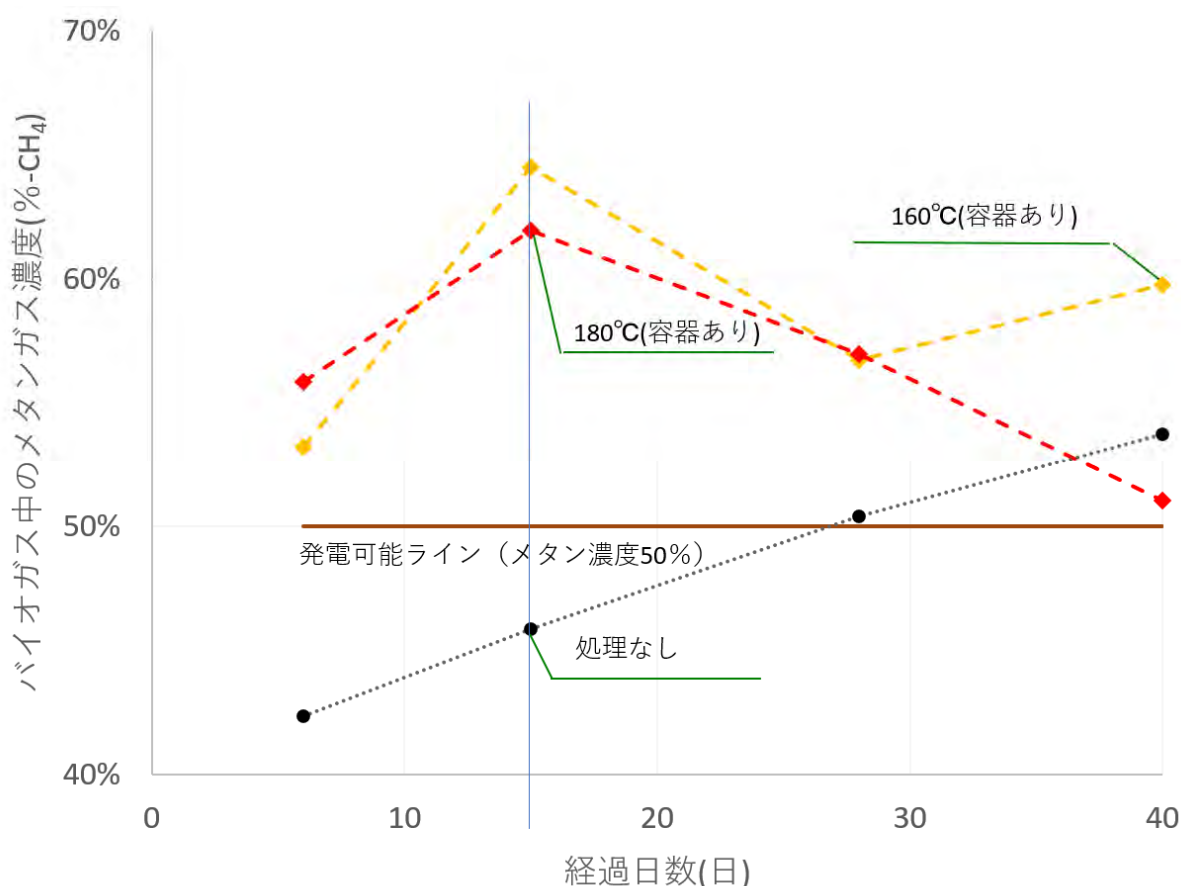


図 3.3-4 バイオガス中のメタンガス濃度

メタンガス濃度の差は時間が経過するにつれて徐々に縮まっていくことから、処理なしの条件ではメタンガスに転換しにくい成分（例えば、油分）が、亜臨界水処理を行うことによってメタンガスに転換しやすくなっていると考えられる。常温で固形状の油脂などはメタン発酵の際に注意が必要とされ水文学的滞留時間（以下 HRT と記載）を長くとする要因ともなっている。中温発酵の HRT は一般的に 20 日から 30 日程度である。（表 3.3-2、参考文献：野池達也 メタン発酵 技報堂 2009）が、設備の安定性を考慮すると油分などの分解に時間を要する成分が多い原料では長めに設定される場合が多い。

亜臨界水処理により、分解に時間を要する成分が分解しやすい状態になっていれば、HRT の短縮につながり、設備費・設備面積の大幅な削減要素となる。

表 3.3-2 有機性廃棄物のメタン発酵における高温発酵と中温発酵の性能比較

比較項目	高温メタン発酵	中温メタン発酵	備 考
運転温度	55℃前後	35℃前後	
分解速度	速	遅	
ガス発生速度	速	遅	
有機物負荷	大 (5.5～6.5kg/m ³ /d)	小 (2.0～3.0kg/m ³ /d)	高温発酵の方が単位容積当りの処理能力が2～3倍高い
HRT	短 (10～20d程度)	長 (20～30d程度)	HRTの違いに伴い、発酵槽容積も異なる
油脂類の溶解	可能	困難な場合あり	中温発酵の場合、常温で固体の動物性脂肪は注意すべき
衛生化効果	大	小	病原体の不活性化、雑草種子の発芽抑制
加温に要するエネルギー	大	小	
発酵阻害を引き起こすアンモニウムイオン濃度	低 (2,500mg/L程度)	高 (7,000mg/L程度)	

参考文献：野池達也 メタン発酵 技報堂 2009

累積メタンガス発生量のグラフを図 3.3-5 に示す

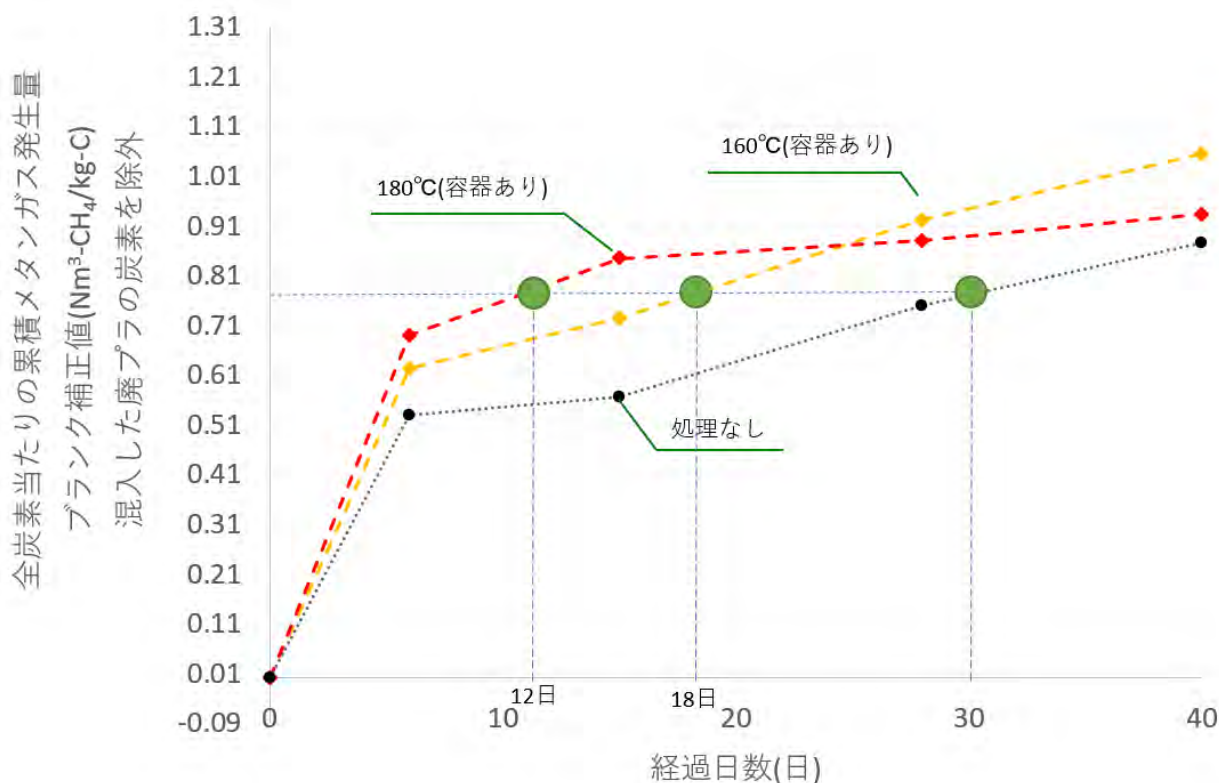


図 3.3-5 累積メタンガス発生量

バイオガス発電を行う際にはバイオガス量よりメタンガス量とバイオガス中のメタンガス濃度が重要となってくる。処理なし 30 日経過時点のメタンガス量を基準に比較すると、180℃容器ありでは 12 日目、160℃容器ありでは 18 日目ではほぼ同量のメタンガスが発生している（図 3.3-5 中緑色丸印の比較）。このことから、処理なしの HRT を 30 日と仮定した場合、160℃容器ありでは 40%短縮して HRT18 日、180℃容器ありでは 60%短縮でき HRT12 日にすることができると考えられる。

（参考）メタン濃度と発電の関係

今回の試験にあたり国内のバイオガス発電機メーカーと、中国で米国製のバイオガス発電機を販売している企業と 2 社に聞き取りを行った。

中国企業の話によると、メタンガス濃度が低下するとエンジンの息継ぎが発生して思わぬトラブルや故障が発生するので発電を停止して、原料の調整などを行いメタンガス濃度が 50%（理想的には 55%）を超えたら発電を再開するという方法をとっているとのことだった。調整のため発電を止める期間のバイオガスは余剰ガス燃焼装置などで処分して無駄になる。

国内のメーカーに対する聞き取りでも中国の事例と同様に発電を止めるケースがあるが、低濃度（メタン濃度 47%）でも発電できるタイプの発電機も販売している。図 3.3-6 メタンガス濃度と発電出力の関係を示す。しかしながら、メタンガス濃度が 55%を下回ると徐々に発電量が低下していき、メタンガス濃度が 50%では最大出力の 70%の発電量となり（図 3.3-5 緑色点）、運転可能範囲下限となるメタンガス濃度 47%では最大出力の 50%の発電量となる。（図 3.3-6 燈色点）

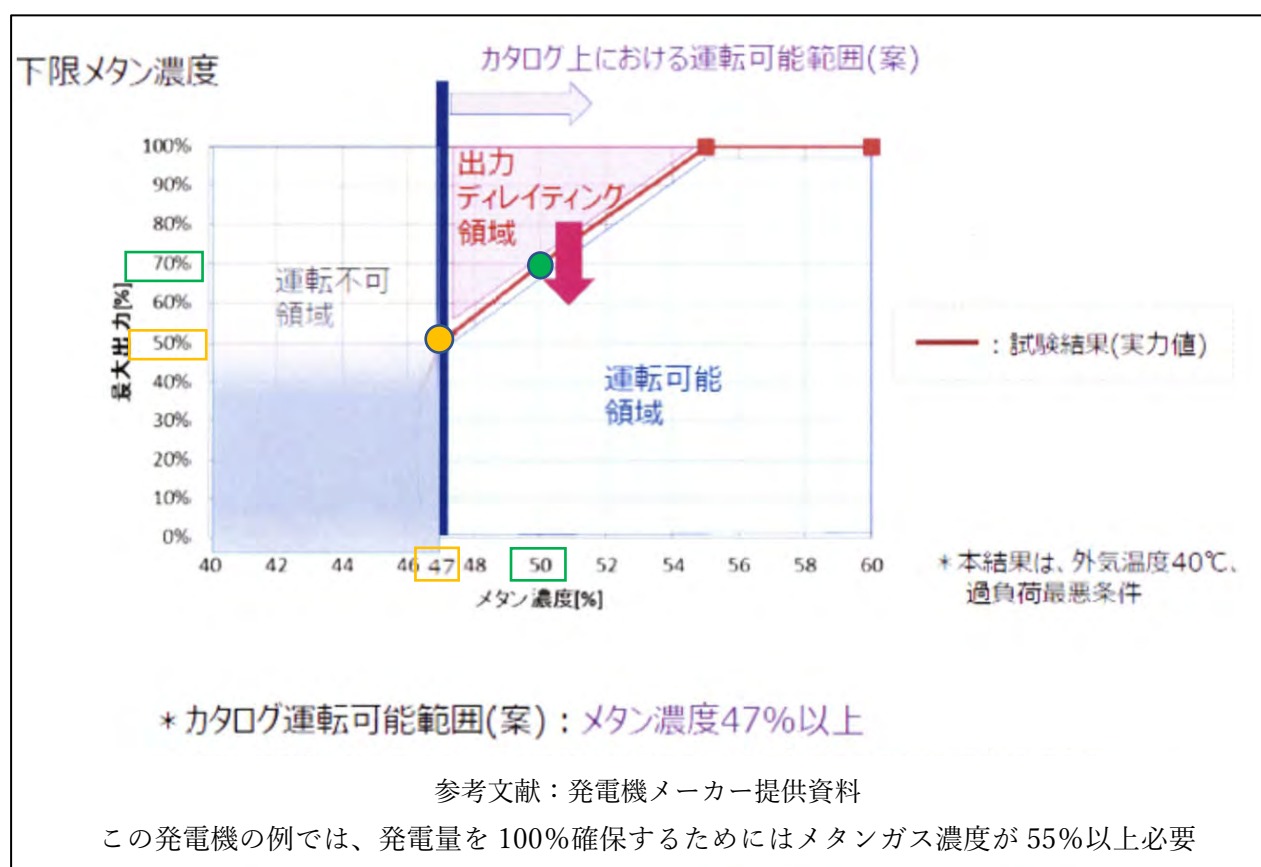


図 3.3-6 メタンガス濃度と発電出力の関係

発電量が低下するもしくは発電が停止するなどの現象は事業性に大きく影響する。特に固定価格買取制度（以下 FIT と記載）下で運営する事業体などには深刻な影響を与える。発電量の安定性、メタンガス濃度の改善を検討している事業者が、原料の調達（メタンガスが出やすい原料をより多く集めるなど）で解決できない場合、亜臨界水処理技術は有効な手段といえる。

表 3.3-3 各指標における分解率

		TS	VS (分解%)	TC
容器なし				
run3	150	78.5	71.3	77.8
run1	160	54.2	55.8	59.3
run2	180	64.8	70.8	66.7
run4	200	61.6	71.3	40.7
容器あり				
run5	160	76.4	82.9	77.8
run6	180	68.5	79.7	70.4
処理なし		69.8	83.7	81.5
種汚泥		34.0	44.8	47.6

*run5 は 160℃容器あり、run6 は 180℃容器ありの数値

上記分解率のもととなるサンプルには先述した包装容器が混合されている。混入したプラスチックの影響を取り除いた分解率を表 3.3-4 に示す。

表 3.3-4 混入したプラスチックを除いた分解率

		TS	VS	TC (分解%)
プラスチック除去				
run5	160	83.3	90.5	87.8
run6	180	75.6	88.4	80.7

TS 分解率は処理なしで 69.8%（表 3.3-3）、160℃容器ありで 83.3%、180℃容器ありで 75.6%であっ

た（表 3.3-4）汚泥の発生量を消化液に残る乾物ベースで考えると仮定すると、亜臨界水処理により分解が進む分汚泥の発生量が低減される。160℃容器ありよりも 180℃容器ありの削減率が悪い原因としてメタン発酵しにくいものが生成された可能性が考えられる。

次に VS 分解率を見ると処理なしで 83.7%（表 3.3-3）160℃容器ありで 90.5%、180℃容器ありで 88.4% となった（表 3.3-4）。亜臨界水処理を行った原料は処理なし原料より分解率が高い。また、図 3.3-3 においてメタンガス発生量は 160℃容器ありで 20%程度、180℃容器ありで 25%程度多いことが確認されていることから、亜臨界水処理で生成されるメタン発酵しにくい物質は、CO₂ を多く発生する炭水化物のようなものが主体であると考えられる。

コンビニからの食品廃棄物は油分が多い傾向にあるが、亜臨界水処理によりメタンガスに転換する速度が上がり、損失も少ない傾向にあることが確認できた。

3.3.5 メタン発酵試験（連続式）

回分式の結果を踏まえて、亜臨界水処理 160℃、亜臨界水処理 180℃の原料を使用して、豊橋技術科学大学において連続メタン発酵試験（以降連続試験と記載）を実施した。なお、連続式試験に用いる原料は、DA インベント清須工場において標準食品残さを亜臨界水処理したものを使用した。



写真 3.3-1 亜臨界水処理に使用した試験機

回分式でメタン濃度が発電可能範囲となる HRT が 160℃処理で 18 日、180℃処理で 12 日であったので、連続試験では HRT を両者の中間である 15 日に設定した。HRT が 15 日となるよう投入量を決めて実験装置に原料を投入する。その経過 3 週間記録してメタン発酵の各種データを測定することを目的とした。

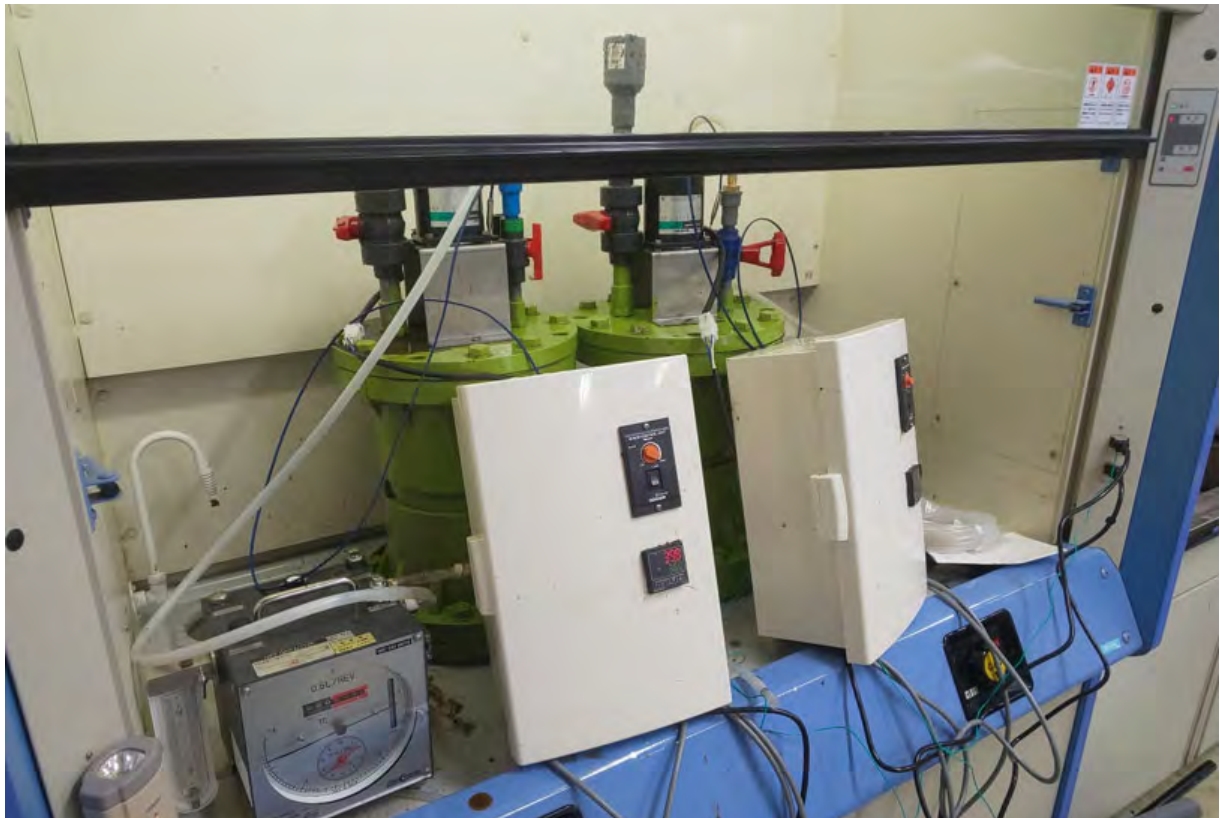


写真 3.3-2 連続式メタン発酵試験装置

表 3.3.5 標準食品残さ亜臨界水処理後のデータ

	単位	run1	run2
処理日	—	2月5日	2月5日
処理温度	℃	160	180
処理時間	分	30	30
原料投入量（食品残渣）	kg	30	15
原料投入量（プラスチック等）	kg	1.83	0.915
総投入量	kg	31.83	15.92
排出量	kg	48.53	41.18
投入蒸気量	kg	16.70	25.27
3cm以下（固体）	kg	7.8	3.6
3cm以上（固体）	kg	2.13	0.45
固体計	%	9.93	4.05
3cm以下（液体）		36.63	36.54

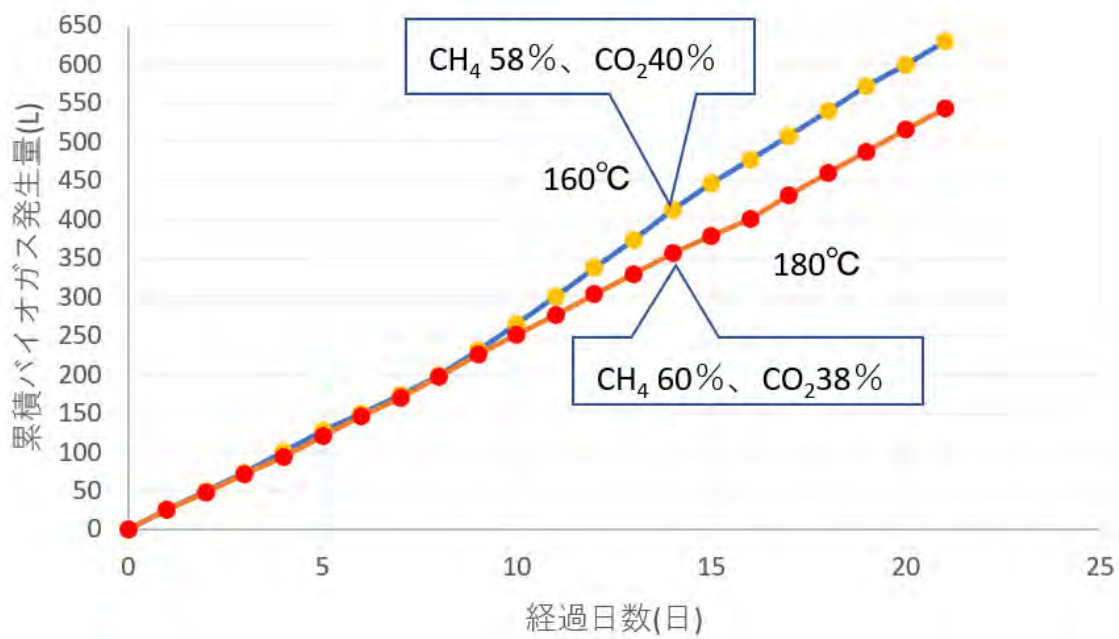


図 3.3-7 連続メタン発酵試験の累積バイオガス発生量

累積バイオガス発生量は 160°C 処理、180°C 処理ともに直線的に伸びている。

メタンガス濃度は 14 日時点で 180°C 処理が 60%、160°C 処理が 58% で回分式テストと同様発電機が稼働できる範囲となった。

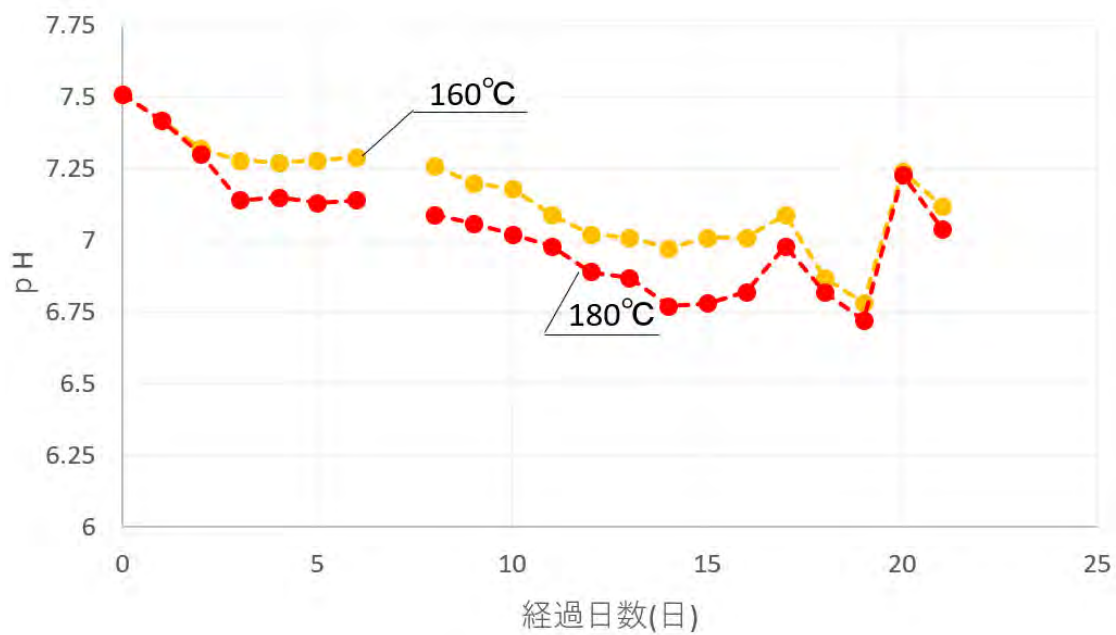


図 3.3-8 連続メタン発酵試験の pH

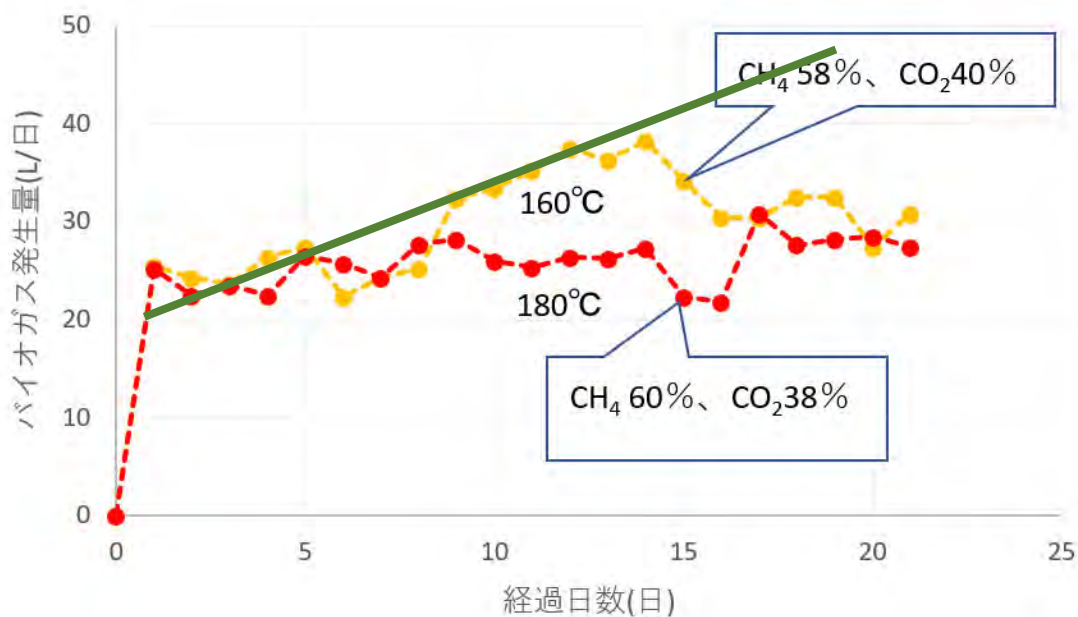


図 3.3-9 連続メタン発酵試験のバイオガス発生量

バイオガス発生量

連続試験の pH のグラフ図 3.3-8 において 10 日経過少し前に 180°C 処理の pH が下がり同時にメタンガス発生量も下がり始めた図 3.3-9。同様に 160°C 処理においても pH が下がり続け、両者のバイオガス発生量が不安定になった。そのため途中 pH 調整を行いバイオガス発生量は回復方向に推移したが不安定な状態であった。当初緑色線に沿って一日当たりのバイオガス発生量が上昇していく想定であったが、中盤以降図 3.3-9 のような結果になった。これは試験前のメタン菌の馴致が不十分であったためと考えられる。装置内環境に合わせて原料側の pH や量を調整しながら進めるべきところ HRT ありきで実施したことが原因と思われる。実際の社会実装においては、馴致を行うための十分な期間を確保する必要があると考えられる。

参考

豊橋技術科学大学で実施した性状分析で異常値を示した 160°C 容器なし、180°C 容器なしのサンプルについて、試験計画に基づき、亜臨界水処理、メタン発酵の再試験を行った。

図 3.3-10 に試験装置の構成、写真 3.3-2 に試験装置設置状況を示す。

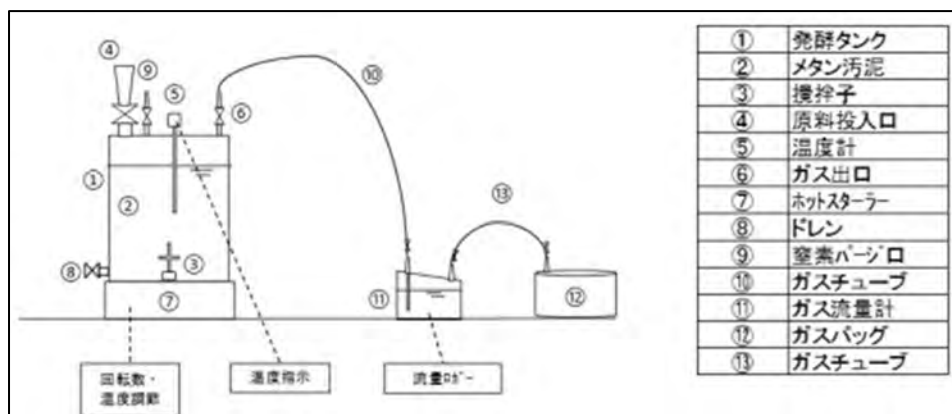


図 3.3-10 試験装置の構成

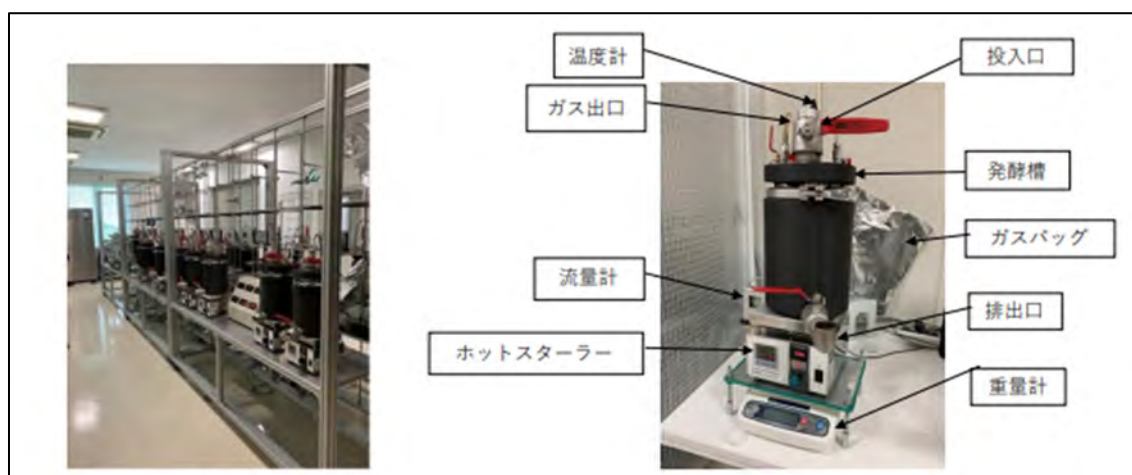


写真 3.3-3 試験装置および試験装置設置状況

詳細は巻末資料 3-3 短期ラボテスト報告書のとおり。原料の固形物量を基準とした TS あたりのバイオガス量メタンガス量、原料の有機物量を基準とした VS あたりのバイオガス量メタンガス量ともに 160℃処理が最も良い結果となった。次いで未処理、180℃処理の順であった。

メタンガス発生量を計算する際に COD_{Cr} の値を利用すると、発生するバイオガスのメタンガス濃度などに関係なく計算できる。

バイオガスラボのメタン発酵試験における COD_{Cr} 転換率の結果を示す（表 3.3-6COD_{Cr} 転換率）。160℃処理の COD_{Cr} 転換率は未処理より 10%程度多い結果となった。次いで未処理、180℃処理の順であった。

表 3.3-6 COD_{Cr} 転換率

	単位	未処理物	160℃	180℃
COD _{Cr} 転換率	%	75.3	86.8	59.1

CODcr 転換率はメタンガス発生量の指標となるため、160℃亜臨界水処理においては豊橋技術科学大学で行った容器ありと、ほぼ同様の傾向が確認できた。180℃亜臨界水処理では豊橋技術科学大学の容器ありより悪い結果となった。

3.4 亜臨界水処理技術のメタン発酵における機能性の検討

- ・包装容器を含むコンビニ食品廃棄物をそのまま亜臨界水処理、メタン発酵をしても、バイオガス量の減少が確認されなかった。このことから、プラスチック等の発酵不適物の事前分別にかかる手間の省略ができることがわかった。
- ・亜臨界水処理により、プラスチックは小さくなるが 160℃では 2mm、180℃では 0.5mm の篩で分別できるため、下水・河川へのマイクロプラスチックを放流する可能性は低い。
- ・亜臨界水処理により、油分などの分解しにくい物質が分解され、初期段階から発電可能なメタンガス濃度が確保でき、メタンガス発生速度があがることから、HRT の短縮をすることができると考えられる。
(処理なしで 30 日目のメタンガス量を 160℃処理は 16 日 (40%短縮)、180℃処理は 12 日程度 (60%短縮) で確保できると考えられる。)
- ・亜臨界水処理することで TS 分解率が向上する。このため、同じ期間中に発生する汚泥量は少なくなると考えられる。