

メタン発酵効率の向上に関する研究

－食品廃棄物への亜臨界水処理の効果について－

Studies on Improvement of Methane Fermentation Efficiency

- The Methane Fermentation Characteristic for Kitchen Garbage

by Sub-critical Water Hydrolysis -

三澤孝史* 小西正郎** 中木秀一***
上西 隆**** 寺川隆彦*** 木村啓一郎*****

要 旨

これまでの大量生産、大量消費の社会システムにより地球温暖化、廃棄物の大量発生等、様々な環境問題が深刻化している。このような状況で、限りある資源を有効活用する循環型社会形成に向けて様々な施策が推進されており、食品廃棄物のリサイクルもその一つである。その排出企業は種々の方法で再利用を図っており、エネルギー転換が可能であり、環境への負荷も小さい等からメタン発酵にも期待を寄せている。しかしながら、メタン発酵は、長期間要することが課題の一つであり、今後さらに普及させるためには、この点の解決が必要である。ここでは、発酵時間の短縮を目標として亜臨界水処理を前処理として導入する方法を検討し、基礎的な実験により、一定の効果を確認したので報告する。

キーワード：メタン発酵、亜臨界水、食品廃棄物

1. まえがき

平成 15 年の農林水産省調査では、食品廃棄物は 1 年間に約 2000 万トンが発生していることが示されている。食品廃棄物は、食品製造業から発生する産業廃棄物と一般廃棄物に区分され、さらに一般廃棄物は家庭系一般廃棄物と食品流通業および飲食店業等から発生する事業系一般廃棄物に分けられる。その発生量内訳は、産業廃棄物が 339 万トン、家庭系一般廃棄物が 1134 万トン、事業系一般廃棄物が 499 万トン発生しているという実態がある。一方、平成 13 年には循環型社会形成の一環として「食品リサイクル法」が定められ、食品関連事業者では食品残渣などの発生抑制やリサイクルを進め、産業廃棄物においては 78%の再利用も図られている。しかし、多種少量排出が実態である事業系一般廃棄物では 24%、家庭系一般廃棄物では 2%しか再生利用が図れていない状況もある¹⁾。再生利用方法は、肥料化、飼料化、メタン化および油脂・油脂製品化等であり、平成 16 年度の食品製造業、食品卸業、食品小売業および外食産業の合計年間発生量は、1136 万トンに達する。再利用方法の割合は肥料化：52%、飼料化：43%、油脂・油脂製品化：5%、メタン化：0.4%以下となっている。

本報では、食品廃棄物を対象に、中温メタン発酵の前処理として亜臨界水処理を適用した時の基礎的な性状、効率の有機酸形成に関する可溶化処理の代替機能および小規模な施設における実証状況等について紹介する。

2. メタン発酵と亜臨界水処理

2.1 メタン発酵の原理

メタン発酵²⁾とは、酸素が無い嫌気状態において、多様な微生物の代謝作用により、様々な有機物をメタンと二酸化炭素に分解する現象のことであり、水田等の自然界においても生じている。メタン発酵における有機物の分解過程は図-1に示すように、大きく分けて酸生成過程とメタン生成過程に分けられる。これらの分解過程には様々な微生物が関与している。メタン発酵の最終段階では、古細菌（アーキア）と呼ばれる生物群に分類されるメタン生成菌によりメタンと二酸化炭素に分解される。一般的に、メタンは酢酸から 70%が生成され、残り 30%が二酸化炭素が水素により還元されて生成される。酢酸からのメタン生成は次式で表される。



水素と二酸化炭素からのメタン生成は次式で表される。

*技術研究所 **技術本部環境プロジェクト部 ***関西支社環境プロジェクト部 ****技術本部建築部
*****東京支社環境プロジェクト部

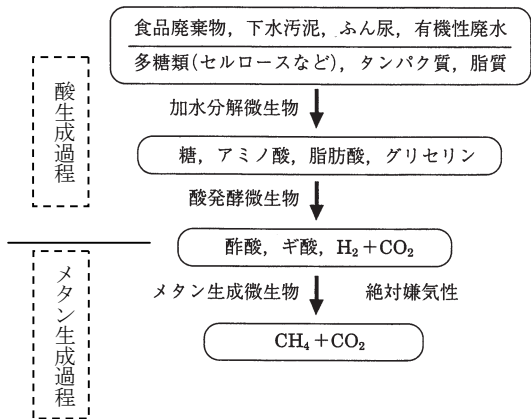


図-1 メタン発酵プロセスの概要³⁾



酢酸をメタンに分解する酢酸資化性菌として、*Methanosaeta*、*Methanosarcina*が良く知られている。

メタン発酵により発生するバイオガスの一般的な組成は、メタンが約 60%、二酸化炭素が約 40%、その他微量の硫化水素や窒素の混合気体である。このガスの 1 m³ 当りの低位発熱量は約 21.5MJ と都市ガスと同等の高い熱量を持っている⁴⁾。このメタン発酵をプラント化したものがメタン発酵システムであり、様々な発酵条件で稼動している。例えば発酵温度により 30~40℃の中温発酵と 50~60℃の高温発酵等に分類される。高温発酵の方が中温発酵に比べ発酵速度が2倍程度速く、高容積負荷にも対応できる。しかし、中温発酵は、高温発酵に比べ発酵速度は遅いものの安定性に優れ、比較的管理しやすい。

また、生ゴミ等の原料中固形分(TS)濃度による分類では、4~12%の湿式、20~40%の乾式方式がある。国内では中温方式と湿式が多用されている。さらに、メタンガス発生までの期間は、原料の種類や発酵条件で異なる。分解性の高い生ゴミ等では数日から1週間程度、下水汚泥等では1~2ヶ月程度を要するとされている。

バイオマス(再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの)を燃焼すること等により放出される CO₂ は、生物の成長過程で大気中の CO₂ から吸収した CO₂ であることから、大気中の CO₂ を増加させないという「カーボンニュートラル」と呼ばれる特性を有している⁵⁾。

従って、バイオマスをメタン発酵利用する方法は、発生する二酸化炭素は地球温暖化ガスとしてカウントされない。そのため再生可能エネルギーとして大きな期待が寄せられている。環境省では代表的なメタン発酵事業取組例として22件(環境省ホームページより、平成15年3月時点)を紹介しているが、発生消化液の排水処理やコスト面での課題等があることから国内導入数は多いとはいえない。

一方、農林水産省が推進するバイオマスニッポン総合

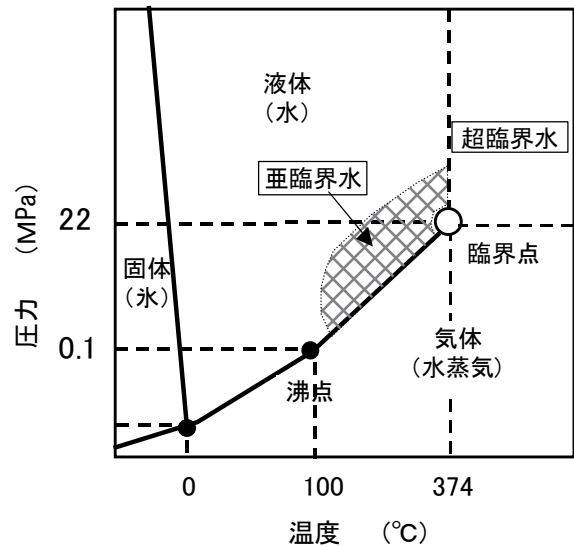


図-2 亜臨界水の状態

戦略において、バイオマスタウンの中心施設として配置される事例も増加しつつある。また、高温発酵処理による発酵の効率化や燃料電池による水素併用利用等の技術開発も鋭意進められており、市場拡大を予測する機関もある⁶⁾。今後、さらに効率化できる技術が開発できれば新展開する可能性を秘めている。

2.2 亜臨界水処理とメタン発酵

図-2に示すように、温度と圧力が 374℃、22MPa 以上の条件下で存在する水は、水でも蒸気でもない均一な流体となり超臨界水と呼ばれ、その温度、圧力点は臨界点と呼ばれている。この超臨界水はダイオキシンなども瞬時に分解する強力な加水分解力を有している。臨界点よりも低い温度、圧力状態にある水は亜臨界水と呼ばれ、厳格な定義はないものの、下限温度が概ね 120~130℃とされている。この亜臨界水も通常の水よりは遥かに高い加水分解力を有し、有機物等を速やかに分解する効果を発揮する⁷⁾。

メタン発酵過程における亜臨界水処理の適用は、この加水分解力を前処理として利用する方法で、食品廃棄物等のメタン発酵原料を数分で酢酸等の有機酸に分解する効果を利用するものである。その後のバイオガス化自体は、メタン発酵槽内のメタン菌で嫌気発酵させる方法であり、従来システムと同様である。(図-3参照)

2.3 亜臨界水処理のメタン発酵適用の利点

亜臨界水処理技術をメタン発酵システム化の前処理に利用することは、可溶化槽(原料固形有機物を液状にする槽)を省くことができることと、メタン発酵効率の向上によりメタン発酵槽を小型化できる効果を期待できる。そのため、利用空間限界が小さい都市内諸施設への適用が考えられる。

例えば、家庭系の一般廃棄物の再利用は非常に少なく、その利活用促進は循環型社会形成における今後の課題と言え、分散資源の効率利用方法、敷地に限界がある区域

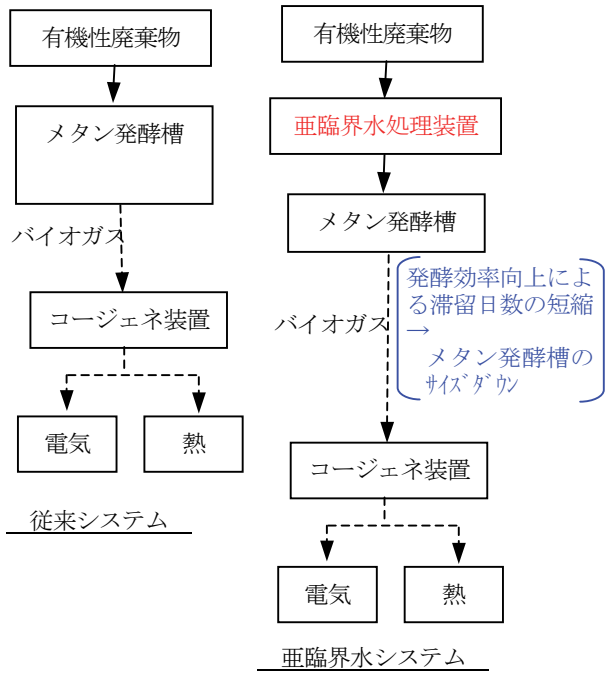


図-3 システムの概念図

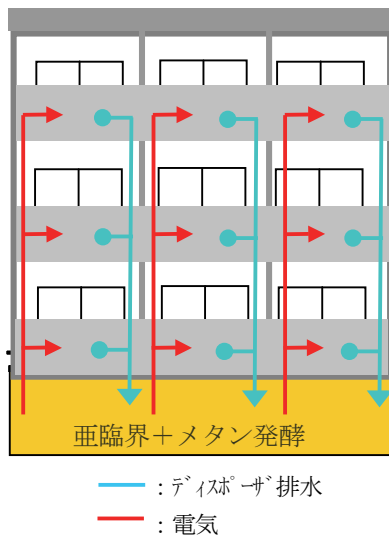


図-4 集合住宅への適用イメージ

内での利用、なおかつ臭気等の環境影響要因を排除できるシステムの構築等が必要になるような状況への適用が想定できる。すなわち、亜臨界水処理の導入で可溶化プロセスの高速化を図って施設を小型化し、狭小空間への設置を可能にすること、および集合住宅から排出される食品廃棄物をディスポーザ等で合理的に回収する方式を組み合わせる利用すること等が考えられる。最近では予めディスポーザシステムが装備された集合住宅も増えてきている。そのような場合、図-4に示すように、ディスポーザ排水の廃水処理する地下の合併消化槽に、亜臨界メタン発酵装置およびコージェネ装置を併設することにより、電気として利用することが考えられる。

さらに、亜臨界水処理は腐敗プロセスの迅速処理と

表-1 模擬生ごみの配合 (wt%)

キャベツ	ごはん	煮干し	バター
93.4	5.4	0.6	0.6

表-2 亜臨界水処理試料の全有機炭素濃度 (TOC)

亜臨界水処理		TOC (g/l)
温度 (°C)	時間 (min)	
180	5	15
200	5	25
220	5	25
260	5	17

表-3 実験IIにおける亜臨界水処理条件

No.	亜臨界水処理条件	
	温度 (°C)	時間 (min)
II-1	120 (0.2MPa)	10
II-2	140 (0.36MPa)	5
II-3	160 (0.62MPa)	5
II-4	亜臨界水処理なし(未処理)	
II-5	種汚泥のみ	

注) ()内は、飽和蒸気圧を示す

小型化に直結するため、臭気源の抑制効果も期待できる。

しかしながら、経済性を考えると、食品廃棄物の場合、一般廃棄物の排出者が負担する処理費が、実際に要する費用に比べて低く(不足分は税金でカバー)、また、メタン発酵のような自然エネルギー発電に対する税優遇が薄い状況では、現時点においては経済性が成立しにくい状況である。

食品廃棄物以外の適用対象としては、分解性の低い下水汚泥等でメタン発酵槽の大型化を避けることのできない原料を扱う施設への適用性が高いと想定している。亜臨界水処理の適用により、発酵効率向上およびそれに伴う残渣処理負荷低減により経済性の面からも期待が持てる。

3. 食品廃棄物に対する亜臨界水処理の効果

生ごみを対象とした中温メタン発酵の前処理としての亜臨界水処理の効果を確認するために基礎的な回分実験および連続実験を行った。以下に、回分実験結果について示す。

実験に用いた模擬生ごみの配合⁸⁾を表-1に示す。模擬生ごみは、食品用スライサーで粉碎した。模擬生ごみのTS濃度は約10%である。有機物(VS)のTSに対する割合VS/TSは約93%である。

この模擬生ごみの亜臨界水処理方法は、粉碎した試料をステンレス製の反応管(内径16mm×長さ150mm)に入れ、アルゴンガスで置換した後、密封し、所定の温度に保ったソルトバス中に一定時間投入することにより実施した。

最初に、生ごみに対する最適な亜臨界水処理条件を探



写真-1 亜臨界水処理後の試料の状況

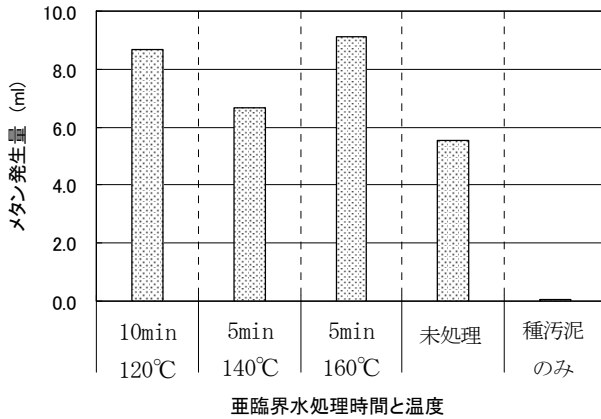


図-5 メタン発生量（メタン発酵基礎試験）

るために、亜臨界水処理温度 180～260℃で亜臨界水処理を行い、亜臨界処理物の液相中の全有機炭素濃度 (TOC) を測定した。その結果を表-2に示す。

その結果から、処理温度 200、220℃において TOC が大きく、有機物が可溶化し、資化性が向上していると考えられる。また、処理温度 260℃では、有機物の一部が CO₂ に転換される等、分解が進みすぎたために TOC が低下していると考えられる。

TOC 測定結果より、処理温度 200～220℃が、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当と考えた。亜臨界水処理は、少しでも低い温度の方が効率的である。そのため、模擬生ごみを 200℃（飽和水蒸気圧 1.6MPa）で亜臨界水処理してメタン発酵実験を行った。しかしながら、この温度では亜臨界水処理を行わない場合と比べ、メタン生成において有意な差は得られなかった。この理由として、亜臨界水処理温度 200℃以上では、メタン生成の基質としては有機物の分解が進みすぎていることが考えられた。

そこで、亜臨界水処理温度を 120～160℃としたメタン発酵実験（実験Ⅱシリーズ）を実施した。その亜臨界水処理条件を表-3に示す。表中のケース：Ⅱ-4 は、亜臨界水処理した場合と比較するために、試料の粉碎のみ行ったケースである。また、ケース：Ⅱ-5 は種汚泥中に残存する有機物によるメタン発生量を確認するためのケースである。

写真-1に亜臨界水処理後の試料の状況を示す。処理温度が高くなるに伴い、試料は溶解が進んでいる。また、160℃のケースのように茶色くなっていき、ここでは示していないが、さらに温度が上がると黒色を呈するよう

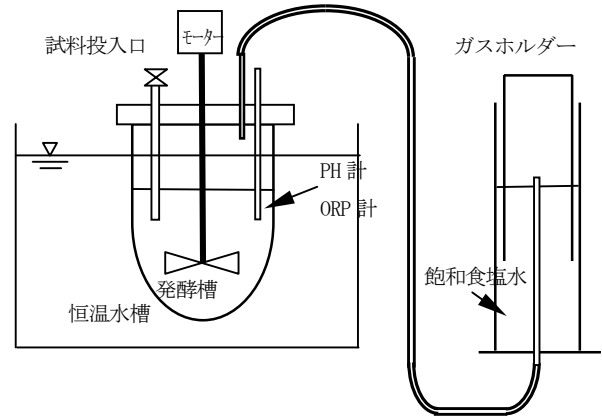


図-6 実験装置概念図

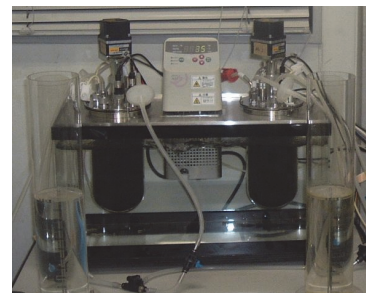


写真-2 ジャーファンによる実験状況

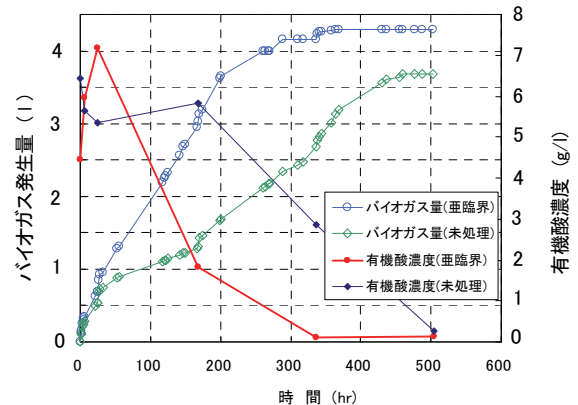


図-7 バイオガス発生量と有機酸濃度の経時変化

になる。

メタン発酵は、恒温槽内で 35℃に保って長期間馴養した種汚泥 20ml の入った三角フラスコ（容量：50ml）に各試料 2g を投入し、窒素置換した後、3日間の嫌気性消化を行った。試料の攪拌は、1日数回、人力により振とうした。種汚泥は、稼働中のバイオマス施設の種汚泥を長期間馴養したものを使用した。

図-5にメタン発生量を示す。発生したバイオガス中のガス組成分析はガスクロマトグラフィーを使用した。

図-5に示したように、亜臨界水処理温度 120～160℃において、亜臨界水処理することにより、未処理に比べ、最大で約 1.5 倍のメタン発生量となっている。

この結果より、実験Ⅱを実施した条件では、亜臨界水処理温度を 120～160℃として前処理した原料を用いた

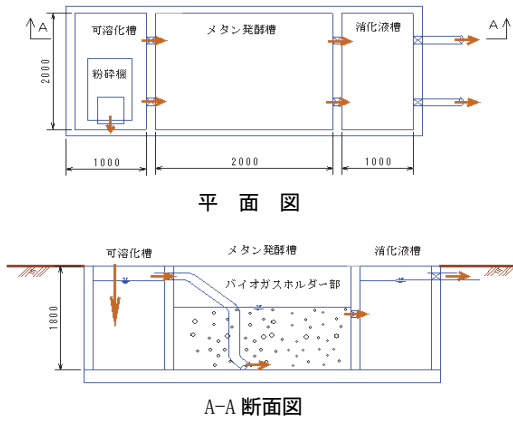


図-8 メタン発酵実証実験施設



写真-3 小規模メタン発酵実験設備

時のメタン発酵は、未処理のものより発酵効率が高くなると言える。

次に実験規模を少し大きくして実施した回分実験結果について示す。実験方法は、2槽のジャーファメンタ（全容2L、図-6、写真-2参照）を用い、一方には表-1の模擬試料を亜臨界処理（120℃、5min）して投入した。残りの1槽は対象系として、粉碎のみ行った試料（未処理）を投入した。種汚泥は1500mlとし、投入試料は各50gとした。試料投入後、窒素置換を行い、35℃に保ち、200rpmで攪拌しながら嫌気性消化を行った。

図-7に発生したバイオガス量と槽内の有機酸濃度の経時変化を示す。有機酸は高速液体クロマトグラフィーにより測定し、検出された全ての有機酸濃度の合計を示している。

図-7より、24時間程度までは亜臨界水処理と未処理はほぼ同じ程度のバイオガス発生量であるが、それ以降、亜臨界水のケースが未処理に比べて多くなっており、亜臨界水処理により効率的にメタン発酵が行われている。ただし、最終的には亜臨界水と未処理のバイオガス量には大きな差は見られない。

検出された有機酸は、メタン発酵における代表的な中間生成物である酢酸、プロピオン酸が主であり、その他、イソ酪酸、ノルマル酪酸であった。

有機酸はバイオガスへ転化され、バイオガスの発生量が増加するに伴い、濃度は低下していく。亜臨界水が未



写真-4 実験に使用した生ごみ



写真-5 コンパクトウェットランド

処理に比べ、初期にバイオガス量の発生量が多いため、有機酸濃度の低下も早い時点から生じている。

4. 小型実験設備によるメタン発酵実験

実際の生ごみを用いて、亜臨界水処理によるメタン発酵特性を把握するために、小型実験設備を当社の技術研究所内に設置してメタン発酵実験を行った。

4.1 実験設備と実験の概要

小型実験設備の概略図を図-8に、設備外観を写真-3に示す。この実験設備は鉄筋コンクリート造であり、上部の空間を有効利用できるように、また、保温性を考え、地下埋設型としている。槽の外周には断熱材を設置している。

図-8、写真-3に示すように、この小型実験設備は、可溶化槽、メタン発酵槽、消化液槽の3槽から構成される。可溶化槽において、基質の加水分解・酸生成を行う。メタン発酵槽はヒーターにより35℃を保つようにしている。測定項目は、発酵槽内の温度、pH、ORP（酸化還元電位）、バイオガス発生量、バイオガスの組成等である。消化液槽に、メタン発酵槽から排出された消化液が一定量貯留される。最終的には、排出される消化液は場内に設置した湿地浄化の一つであるコンパクトウェットランド（写真-5参照）により水処理した。

また、この実験では亜臨界水処理によるメタン発酵特性の把握を主目的に行ったため、発生したバイオガスは利用していない。

表-4 実験に使用した食品廃棄物の組成 (wt%)

野菜	果物	惣菜	肉	ごはん	パン	その他
48	7	30	1	3	7	4

実験に用いた試料は、スーパーマーケットから排出される実際の食品廃棄物（写真-4参照）を使用した。この食品廃棄物は2日に一度収集されているもので、賞味期限切れの商品や加工時の野菜くず等が中心である。使用した食品廃棄物の組成を表-4に示す。時期によって組成は変動するが、平均的には同表に示したように野菜が主となっている。

メタン発酵実験は、最初に亜臨界水処理を行わないケースを3ヶ月以上実施した後に亜臨界水処理したケースを行った。亜臨界水処理を行わないケースでは、生ごみは、粉碎機により粉碎し、可溶化槽に投入した。

亜臨界水処理をしたケースでは、同様に生ごみを粉碎機により粉碎したものを圧力容器に入れ、加熱処理（加熱温度 100℃、圧力 0.1MPa）した後、メタン発酵槽に直接投入した。投入した試料の量は、1週間で約 100kg である。

4.2 実験結果

発生したバイオガス量は、食品廃棄物 1t（湿重量）当たり換算すると、未処理の場合は約 100m³/t（湿重量）であった。亜臨界水処理した場合は約 140m³/t（湿重量）となっており、未処理ケースに比べ約 1.4 倍のバイオガスが発生し、亜臨界水処理の効果を確認できた。

なお、バイオガス中のメタン濃度は亜臨界水処理、未処理の場合とも、約 60%であった。また、硫化水素濃度は、タンパク質の割合が少ないこともあり 500ppm 程度であった。

5. あとがき

京都議定書の遵守、循環型社会形成という大きな命題下に置かれている現況において、再生可能エネルギーをいかに利用するかは大きな課題である。バイオマスのメタンガス化利用はバイオマスを資源として用いると言う点でも大きな期待が寄せられているシステムであり、そのシステムに亜臨界水処理を適用してメタンガスを効率的に回収する技術に取り組んでいる状況を紹介した。

しかし、この技術は、まだ緒についたところでもある。実用システムとするためには、低コスト化、亜臨界水加温熱の回収方法、全体を連続制御するシステム化などまだ多くの課題がある。また、本報では比較的分解率が高い食品廃棄物を対象としているが、亜臨界水の高い分解力をより活かせる難分解性の下水汚泥等への適用も含め、今後も、再生エネルギー利用技術として開発を進めていきたいと考えている。

謝辞：本研究を行うにあたり、有益なご指導ならびにご示唆を賜りました大阪府立大学大学院：吉田教授に深謝いたします。

【参考文献】

- 1) 環境省編、「平成 18 年版資源循環型白書」、ぎょうせい、pp. 85-86、2006
- 2) 例えば、李玉友、「バイオマス利活用（その 3）」、農業土木学会誌、第 73 巻、第 8 号、2005
- 3) (社) 日本エネルギー学会編、「バイオマスハンドブック」、オーム社、p. 153、2002 一部加筆
- 4) (社) 日本エネルギー学会編、「バイオマスハンドブック」、オーム社、pp. 200-201、2002
- 5) 農林水産省、「バイオマス・ニッポン総合戦略」、平成 18 年 3 月 31 日
- 6) 富士経済、「2005 年版バイオマス利活用市場の全貌と将来展望」など、p. 13、2004
- 7) 吉田弘之他、「亜臨界水加水分解法による魚肉の有機酸・アミノ酸の有価物化に及ぼす反応条件の影響」、廃棄物学会論文誌、12、pp. 163-167、2001
- 8) 澤山茂樹他、「Thermochemical Liquidization and Anaerobic Treatment of Kitchen Garbage」、Journal of Fermentation and Bioengineering, Vol. 83, No. 5, pp. 451-455, 1997