

有機性廃棄物と BDF 製造時に副生される廃グリセリンの混合メタン発酵技術に関する研究

資源エネルギー循環研究室 12328984 竹田悠人

指導教員 小松俊哉、姫野修司

1. 研究背景

近年、温室効果ガス排出削減の観点からバイオ燃料の利用が促進されている。また、バイオ燃料の存在量が少ない地域でも調達可能な事から、軽油の代替燃料となるバイオディーゼル燃料 (BDF) が注目されている。BDF の製造法には、超臨界法、酸触媒法、アルカリ触媒法などが知られている。超臨界法は、原料油に脂肪酸などが混入しても反応が可能とされているが、高温・高圧で反応を行うための装置が必要である。また、酸触媒法は、脂肪酸が混入した場合でもエステル化反応により BDF に変換できるため、石鹸の生成を妨げることなどのメリットがあるが、アルカリ触媒法に比べて反応速度が遅く、また反応器を全て耐酸性材料で作る必要性等から実用化が難しい。そのため、一般的には、実用化の面からほとんどがアルカリ触媒法で製造されている¹⁾。しかし、BDF 製造量に対して約 15~20% の高アルカリ性グリセリン廃液が複製される²⁾。この高アルカリ性グリセリン廃液を廃グリセリンと呼称する。廃グリセリンは現在、主に廃棄物として扱われ新規利活用方法が求められている。一方で、廃グリセリンは腐敗しにくい、貯蔵性・運搬性に優れている、有機物を高濃度に含む等の特徴を有しており炭素源として嫌気性消化による有効利用が注目されている³⁾⁴⁾。

2. 研究目的

本研究では、下水汚泥や生ごみ等の有機性廃棄物の減量化やエネルギー回収に適用されている嫌気性消化法に着目して有機性廃棄物との混合嫌気性消化に焦点をおき、廃グリセリンの処分費の削減及び消化ガス増産による廃グリセリンの更なるエネルギー回収技術の開発を目的として、廃グリセリンが嫌気性消化に与える影響などを検討した。

本論文では、廃グリセリンを用いた混合嫌気性消

化として、下水汚泥及び生ごみと共に一括バイオガス化システムの構築における廃グリセリンの消化特性の把握を目的とした。すなわち、廃棄物発生量が多い下水処理場の下水汚泥と廃グリセリン、リサイクル率が低い生ごみと廃グリセリンそれぞれの混合消化実験を廃グリセリンの混合比率を変化させて行い、廃グリセリンがガス発生量や消化汚泥性状等に与える影響を把握した。

3. 下水汚泥と廃グリセリンの連続実験

3.1. 実験条件及び方法

下水汚泥(最初沈殿池汚泥を重力濃縮したものと余剰汚泥を機械濃縮したものを 2:1 で混合)は新潟県信濃川下流域下水道長岡浄化センターより頂いたものを、廃グリセリンは、社会福祉法人長岡市三古老人福祉会より頂いたものを使用した。実験は 720mL(混合液量 300mL)バイアル瓶を用いて、中温条件(36°C±1°C)で運転を行い、滞留日数(HRT)を 30 日程度で固定し、安定の確認のため約 2 倍の期間運転して評価した。立ち上げ当初は廃グリセリン投入系で 1.0%投入して馴致した。投入及び引抜は 2 日毎に行った。廃グリセリンは、下水汚泥投入量(20g/2 日)に対して 2.0~4.0% 湿潤重量で投入する計 3 条件と比較として汚泥単独系にて行った(廃グリセリンを 0.1~1.5% までの投入条件では既に安定を確認済み)。連続実験に使用した基質の性状を表 1 に、連続実験の運転条件を表 2 に示す。評価方法は、消化汚泥の TS(固形物量)、VS(有機物量)、消化ガス組成等を測定した。また、最大 VS 負荷量は 2.10kg-VS/m³・日であり下水汚泥単独系の約 2 倍の負荷量で運転を行った。

表 1 連続実験に使用した各基質の性状

		下水汚泥	廃グリセリン
TS	%	3.59 ± 0.25	82.9 ± 2.1
VS	%	3.21 ± 0.23	77.3 ± 2.1
VTS	%	89.5	93.2

表 2 連続実験の運転条件

		汚泥単独系	廃グリセリン2.0%	廃グリセリン3.0%	廃グリセリン4.0%
投入TS	%	3.59	5.15	5.91	6.65
投入VS	%	3.21	4.67	5.38	6.07
滞留日数	日	30.0	29.4	29.1	28.8
投入COD	g/L	51.3	51.7	51.9	52.1
VS負荷	kg-VS/m ³ ・日	1.07	1.59	1.85	2.10

3.2.実験結果及び考察

各系列のガス発生量の推移を図1に、運転全期間の廃グリセリン投入負荷が及ぼす消化特性の影響比較を表3に示す。消化ガス発生量は全系列で安定(ガス発生量の変動係数が10%以下)しており、汚泥単独系に比べて最大で約2.5倍増加(約825~1200mL/2日)した。廃グリセリン投入によりVS当たりのガス発生量は約1,190~1,220mL/g-VSであり廃グリセリンの投入負荷が増加しても同様の値を示した。また、消化特性については、TS・VS分解率は廃グリセリン全系列で90~95%、メタン転換率(COD基準)は、96%以上を達成しており、投入した廃グリセリンが殆ど分解されていると考えられる。E.Athanasouliaらも廃グリセリンを下水汚泥に対して3.0%までは安定した運転を確認し、4.0%では阻害を確認している⁵⁾。M.S.Fountoulakisらは下水汚泥に対して1.0%の投入量が適切だとしている⁶⁾。実験においても廃グリセリン4.0%投入系において他の系列と比較すると、TS・VS分解率の低下、溶解性COD値の比較的大きな増加が確認された。そのため、廃グリセリンの投入量を4.0%以上投入するとメタン発酵に阻害が起こると考えられた。以上より、下水汚泥と廃グリセリンの混合消化は、下水汚泥投入量に対して廃グリセリンを4.0%まで投入することが可能であり、廃グリセリンは少量の投入量でガス発生量を大きく増加できると考えられた。また、最大VS負荷量が約2.10kg-VS/m³・日(下水汚泥投入量に対して廃グリセリンを4.0%投入)と汚泥単独系の約2倍の負荷量で、発生ガス量は汚泥単独系の約2.5倍を達成した。

連続実験の結果をもとに新潟市中部下水処理場に有しているパイロットスケール実証設備にて実証実験を行った。

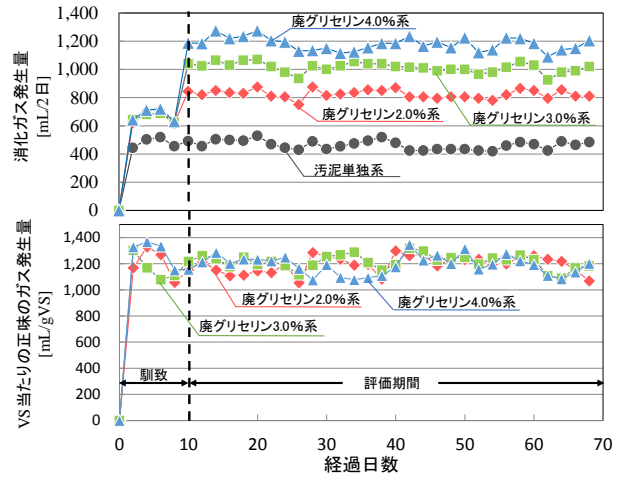


図1 連続実験の各系列の消化ガス発生量の推移

表3 連続実験の廃グリセリン投入による消化特性

		汚泥単独系	廃グリセリン 2.0%	廃グリセリン 3.0%	廃グリセリン 4.0%	測定回数
pH		7.36 ± 0.05	7.32 ± 0.05	7.28 ± 0.05	7.23 ± 0.05	30
分解率	TS %	58	67	70	71	-
	VS %	67	74	76	77	-
正味の分解率	TS %	-	97	93	90	-
	VS %	-	95	93	90	-
溶解性COD	mg/L	696 ± 100	1030 ± 110	1180 ± 150	2900 ± 1430	8
ガス発生量	mL/2日	465 ± 30	825 ± 30	1010 ± 35	1180 ± 50	30
ガス発生倍率	-	23	40	49	57	-
正味のガス発生倍率	-	-	894	911	892	-
投入VS当たりのガス発生量	mL/g VS	727 ± 50	876 ± 32	929 ± 32	951 ± 38	-
投入VS当たりの正味のガス発生量	mL/g VS	-	1190 ± 65	1220 ± 54	1190 ± 72	-
メタン含有率	%	58.5 ± 0.8	60.7 ± 0.6	60.2 ± 0.9	60.3 ± 0.9	8
正味のメタン転換率	%	-	99	98	96	-

4.下水汚泥と廃グリセリンの

パイロットスケール実証実験

4.1.実験条件及び方法

実証実験はパイロットスケール消化槽(500L×2槽)を用いた。図2に実証実験プロセスを示す。実証実験は約2ヶ月行い、立ち上げ当初は1週間馴致を行い、消化が確認した後に廃グリセリンを条件量投入して評価を行った。各消化槽の投入及び引抜は週に6回(土曜日を除く)行い、運転温度は中温条件(36°C±1°C)、滞留日数(HRT)は約30日になるように運転した。

表3に実証実験に使用した基質の性状を、表4に実証実験の運転条件を示す。廃グリセリンは、下水汚泥(混合濃縮汚泥)投入量(20kg/日)に対して湿潤重量で1.0%(0.2kg/日)で運転し、汚泥単独系と消化特性の比較検討を行った。

評価項目は、学内連続実験と同様に行い、下水汚泥と廃グリセリンの混合消化の事業化に向けた設計緒元を得て本技術の評価を行った。

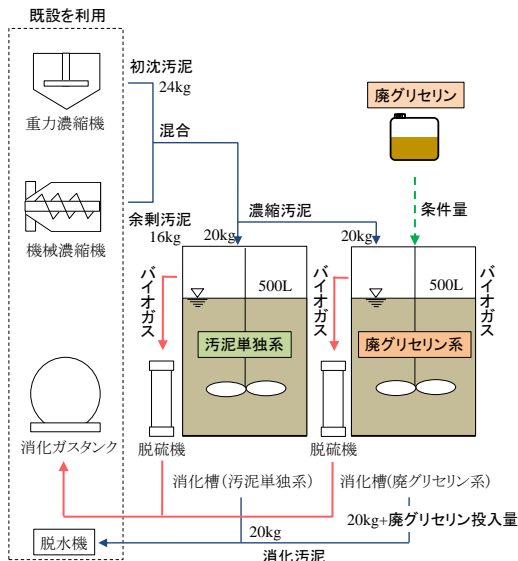


図 2 実証実験プロセス

表 3 実証実験に使用した基質の性状

		汚泥単独系	廃グリセリン
TS	%	3.42	83.5
VS	%	2.39	72.1
VTS	%	69.9	86.4

表 4 実証実験の運転条件

		汚泥単独系	廃グリセリン1.0%系
投入TS	%	3.42	4.22
投入VS	%	2.39	3.08
滞留日数	日	29.2	28.9
投入VS負荷	kg-VS/m ³ ・日	0.82	1.07

4.2. 実験結果及び考察

実証実験の消化ガス発生量の推移を図 3 に、廃グリセリン投入による消化特性の影響比較を表 5 に示す。消化ガス発生量は評価期間中において汚泥単独系よりも約 2 倍(99%)の増加を確認した。また、実証実験は廃グリセリンを 1.0%(0.2kg/日)投入から開始したが、立ち上がりにおいても消化ガス発生量に影響は確認されず廃グリセリンを 1.0%から投入しても影響はないと考えられた。VS 当たりの正味のガス発生量も学内実験と同程度の値(約 1,000NL/kg-VS)であり、安定した運転が見られた。

一方、消化ガス発生量の推移について1週間毎にガス量の減少が見られるのは、運転が週 6 回行っているため、投入を行わない日のガス量は、翌

日の発生ガス量(2 日分)を 1 日当たりに換算しているためである。

評価期間中の消化特性は、pH は 6.8~7.0 前後で適正值であり、安定した運転が考えられた。溶解性 COD、アンモニア性窒素等の水質はメタン発酵阻害を与えるほどの値は見られなかった。また、TS・VS 分解率も正味で約 90%、投入 COD 基準のメタン転換率も約 100%であり投入した廃グリセリンは、ほぼ全量分解したと考えられる。メタン転換率が 100%を超えた要因として前述した消化ガス発生量の変動による影響だと考えられた。メタン含有率においても汚泥単独系より約 3%の増加が確認された。

以上より、実証実験では、廃グリセリンを下水汚泥に対して 1.0%まで投入することにより運転が十分に可能であることが分かった。

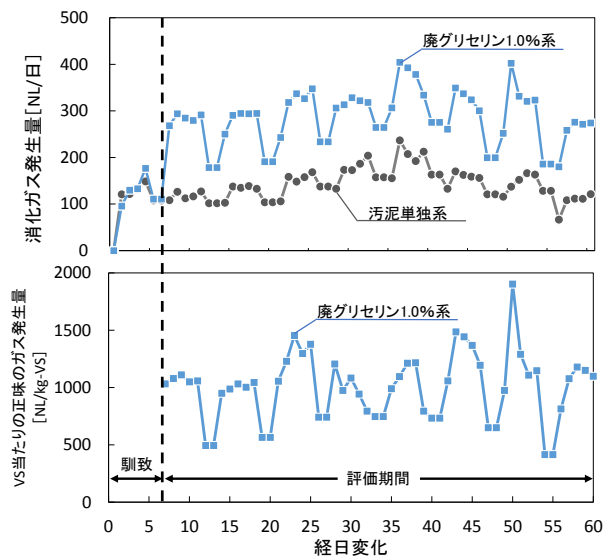


図 3 実証実験の消化ガス発生量の推移

表 5 実証実験の廃グリセリン投入による消化特性

		汚泥単独系	廃グリセリン1.0%系	測定回数	
pH		-	6.80	6.95	54
分解率	TS	%	31	43	-
	VS	%	44	54	-
正味の分解率	TS	%	-	90	-
	VS	%	-	87	-
溶解性COD		mg-COD/L	520	611	8
ガス発生量		NL/週	1000	1990	54
ガス発生倍率		-	7.1	14	-
正味のガス発生倍率		-	-	706	-
投入VS当たりのガス発生量		NL/kg-VS	298	456	-
投入VS当たりの正味のガス発生量		NL/kg-VS	-	1000	-
メタン含有率		%	62.0	64.9	8
正味のメタン転換率		%	-	111	-

5. 生ごみと廃グリセリンの連続実験

生ごみ(家庭生ごみと事業生ごみを 2:1 で混合)は長岡バイオキューブより頂いたものを使用した。実験に用いた装置図を図 4 に示す。実験は 5L リアクターを用いて、中温条件(38°C±1°C)で運転を行い、滞留日数(HRT)を 40 日～20 日程度で変動させて評価した。投入引抜は 2 日毎に行った。廃グリセリンは、生ごみ投入量に対して 1.0～3.0% 湿潤重量で投入した。また、廃グリセリン投入により C/N 比は適正值(20～30)に近くなった。しかし、生ごみはメタン生成菌の増殖活性に必要な微量元素(Fe、Ni、Co)の含有量が下水汚泥と比較して少ないことが懸念されたため、使用した基質の微量元素含有量を測定した結果、生ごみは下水汚泥に比べて Fe は 100 分の 1 以下、Ni、Co も微量元素含有量が少なかった(表 6)。そのため、微量元素欠乏によるメタン発酵阻害の観点も考慮し、混合消化実験を行った。連続実験は、はじめに微量元素の添加を行わず運転した。次に微量元素の添加を行い、微量元素供給によるメタン発酵への影響を評価した。

5.1. 実験条件及び方法

5.1.1. 実験条件①(微量元素添加無し)

微量元素添加無しでの連続実験で使用した各基質の性状を表 7 に、運転条件を表 8 に示す。運転開始直後は、消化槽の立ち上げのため HRT50

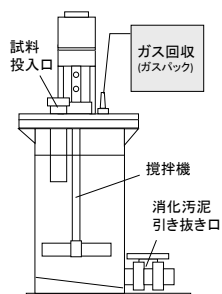


図 4 連続実験の装置図

表 6 使用した基質の微量元素含有量

	mg/kg-TS		
	Fe	Ni	Co
下水汚泥	12,700	23	5
生ごみ	159	3	< 3

表 7 実験条件①における使用した各基質の性状

			生ごみ	廃グリセリン
HRT 40 (52-84日)	TS	%	5.95 ± 0.91	80.9 ± 0.8
	VS	%	5.27 ± 0.80	75.6 ± 0.8
	VTS	%	88.7	93.5
HRT 30 (84-110日)	TS	%	6.03 ± 0.78	81.4 ± 0.8
	VS	%	5.27 ± 0.79	76.1 ± 0.3
	VTS	%	87.5	93.4

表 8 実験条件①における運転条件

			生ごみ単独系	廃グリセリン2.0%	廃グリセリン3.0%
HRT 40 (52-84日)	投入TS	%	5.95	7.42	8.13
	投入VS	%	5.27	6.65	7.32
	滞留日数	日	40.0	38.5	37.7
	投入COD	g/L	95	122	134
	C/N比	-	16.4	21.8	24.4
	VS負荷	kg-VS/m ³ ・日	1.32	1.73	1.94
HRT 30 (84-110日)	投入TS	%	6.03	7.51	8.22
	投入VS	%	5.27	6.66	7.33
	滞留日数	日	29.9	28.8	28.3
	投入COD	g/L	95	122	135
	C/N比	-	16.4	21.7	24.4
	VS負荷	kg-VS/m ³ ・日	1.76	2.31	2.60

～40 日で馴致を行った。52 日目から実験条件である廃グリセリン 2.0%系、3.0%系で混合消化実験を開始した。HRT40 日で廃グリセリンを投入して 1 滞留日数運転を行い、安定した運転が確認された後、廃グリセリンの投入割合は変えずに HRT30 日(84 日目から)に短縮し、廃グリセリン投入による影響を検討した。

5.1.2. 実験条件②(微量元素添加有り)

微量元素を添加した連続実験で使用した各基質の性状を表 9 に、運転条件を表 10 に示す。運転開始直後は、HRT100～50 日で全系列を生ごみのみ投入して馴致した。安定を確認後、16 日目から実験条件である廃グリセリン 1.0%系、廃グリセリン 2.0%系で混合消化実験を開始した。HRT30 日で 1 滞留日数の安定が確認された後、42 日目から廃グリセリンの投入割合は変更せず、HRT を 20 日に短縮して約 2 滞留日数運転を行い、消化特性を評価した。最大 VS 負荷量は 3.52kg-VS/m³・日であり、生ごみ単独系の約 1.3 倍の負荷量で運転を行った。また、メタン発酵の促進のために文献値を参考に微量元素を基質中の濃度として FeCl₂ : 100mg/L、NiCl₂ : 10mg/L、CoCl₂ : 10mg/L となるように塩化物で添加した⁷⁾。

表 9 実験条件②における各基質の性状

			生ごみ	廃グリセリン
HRT 30 (16-42日)	TS	%	6.84 ± 0.21	81.3 ± 0.01
	VS	%	6.00 ± 0.15	75.8 ± 0.05
	VTS	%	87.8	93.2
HRT 20 (42-82日)	TS	%	6.35 ± 0.76	81.2 ± 1.50
	VS	%	5.52 ± 0.68	75.5 ± 1.61
	VTS	%	86.9	93.0

表 10 実験条件②における運転条件

			生ごみ単独系	廃グリセリン1.0%	廃グリセリン2.0%
HRT 30 (16-42日)	投入TS	%	6.84	7.57	8.30
	投入VS	%	6.00	6.69	7.37
	滞留日数	日	30.0	29.7	29.4
	投入COD	g/L	108	126	144
	C/N比	-	16.7	18.6	20.6
	VS負荷	kg-VS/m ³ ・日	2.00	2.25	2.51
HRT 20 (42-82日)	投入TS	%	6.35	7.09	7.82
	投入VS	%	5.52	6.21	6.89
	滞留日数	日	20.0	19.8	19.6
	投入COD	g/L	99	117	135
	C/N比	-	16.7	18.8	20.9
	VS負荷	kg-VS/m ³ ・日	2.76	3.14	3.52
微量金属添加			FeCl ₃ : 100mg/L, NiCl ₂ : 10mg/L, CoCl ₂ : 10mg/L		

5.2. 実験結果及び考察

5.2.1. 実験条件①(微量金属添加無し)

各系列の消化ガス発生量の推移を図5に示す。消化ガス発生量は、生ごみ単独系に対してHRT40日では、廃グリセリン2.0%系で約20%、3.0%系で約30%増加し、安定した消化を確認した。しかし、HRT30日の場合、運転初期では廃グリセリン投入系で消化ガス量の増加を確認したが、100日目以降に廃グリセリン投入系のガス発生量が減少し、生ごみ単独系を下回り、pHの挙動(至適pH6.6~6.8を下回った)から酸敗と考えられた。そのため、酸敗前後の有機酸(VFA:酢酸、プロピオン酸、酪酸)及び溶解性CODの分析を行った(図6)。分析結果からA(生ごみ単独系)はVFAの蓄積は見られないが、B(廃グリセリン2.0%)、C(廃グリセリン3.0%)は86日目以降にVFAの蓄積(2.0%系:約1500mg/L、3.0%系:約3000mg/L)及び溶解性CODの増加が確認された。

VFAはメタン発酵における中間生成物のため蓄積するとpHが低下しメタン発酵へ阻害を与える。今回のB、C槽のように有機酸が1,000~2,000mg/Lを超える値を示す場合にpHを下げる可能性がある⁸⁾。また、溶解性CODが112日目で約17,000~

20,000mg/Lと非常に高い値が確認された。

一方、生ごみ単独系はガス発生量の低下等は見られず、安定した運転が継続されたため、VS負荷量増大によってメタン発酵阻害が起きたと考えられた。

以上より、HRT30日の場合において廃グリセリンを2.0%以上投入した場合、メタン発酵阻害が確認された。

5.2.2. 実験条件②(微量金属添加有り)

各系列の消化ガス発生量の推移を図7に示す。また、消化特性については、最大負荷であるHRT20日での消化特性を表11に示す。HRT30日では、リアクター内のpH(7.9前後)、VFA濃度(350mg/L以下)、ガス発生量の推移から安定した運転が確認された。HRT20日に負荷量を増加させた場合も、消化ガス発生量は、生ごみ単独系と比較して廃グリセリン投入系で最大約25%の増加を確認した。VS当たりの正味のガス発生量において

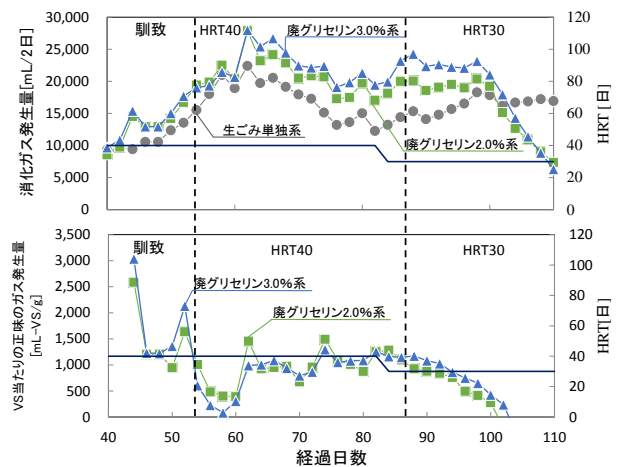


図5 【実験①】各系列の消化ガス発生量の推移

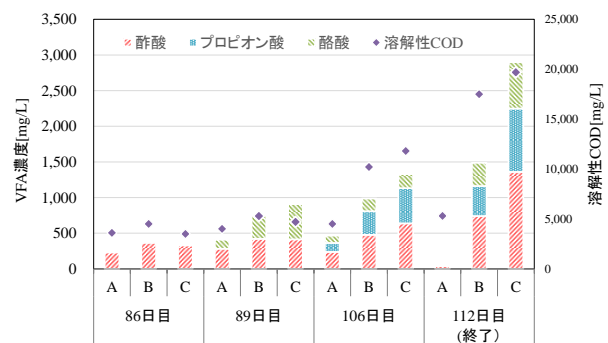


図6 運転終了前のVFA及び溶解性CODの推移

も HRT30 日と同程度であり(約 1,100mL/g-VS)、VS 負荷量増加による影響は見られなかった。リアクター内の pH は 7.8 前後でありメタン発酵に適した値であった。VS 分解率は正味で 90%以上、VFA (500mg/L 以下)の蓄積も見られず、アンモニア性窒素も 1,500mg/L 以下で阻害濃度以下であり、良好な運転が行われていたと言える。更に、廃グリセリン投入系では消化ガス中のメタン含有率も高かった。以上より、生ごみの混合消化において微量金属を添加することにより VS 負荷が最大 3.52kg-VS/m³・日、HRT は 20 日での安定した運転が可能であった。それにより、阻害要因は廃グリセリン投入によるものではないと考えられた。生ごみは分解性、発生ガス量は優れているが、微量金属含有量が少ないため、混合基質に用いる場合、微量金属を添加するか、または下水汚泥等の微量金属を含んだバイオマスと同時に投入することにより安定した消化が行えると考えられた。

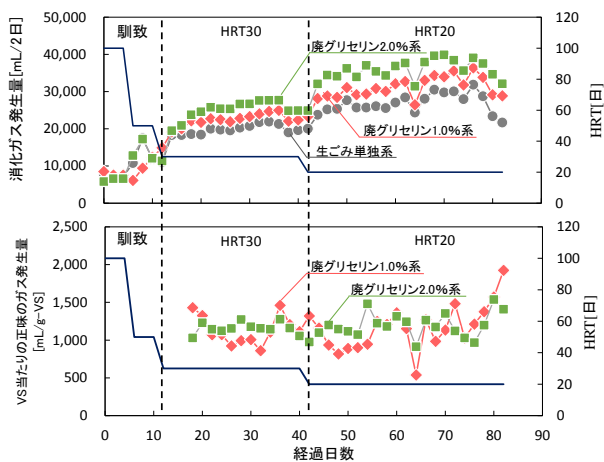


図 7 【実験②】各系列の消化ガス発生量の推移

表 11 HRT20 日における消化特性

		生ごみ単独系	廃グリセリン 1.0%	廃グリセリン 2.0%	測定回数	
pH		7.83 ± 0.04	7.84 ± 0.04	7.82 ± 0.05	20	
分解率	TS	%	70	72	73	-
	VS	%	78	80	80	-
正味の分解率	TS	%	-	86	81	-
	VS	%	-	89	87	-
溶解性COD	mg/L	1960 ± 184	2160 ± 148	2290 ± 250	8	
アンモニア性窒素	mg/L	1420 ± 101	1300 ± 59	1260 ± 39	4	
VFA (酢酸、プロピオン酸、酪酸)	mg/L	223 ± 157	188 ± 123	157 ± 110	9	
ガス発生量	mL/2日	26800 ± 2620	31200 ± 2730	35900 ± 2520	20	
投入VS当たりのガス発生量	mL/g-VS	1010 ± 119	1030 ± 132	1060 ± 114	-	
正味の投入VS当たりのガス発生量	mL/g-VS	-	1160 ± 304	1200 ± 161	-	
メタン含有率	%	64.3 ± 3.0	65.9 ± 4.7	66.4 ± 4.2	10	

6.結論

下水汚泥と廃グリセリンの混合消化より、廃グリセリンの投入量は 0.1~4.0%(学内実験:0.1~4.0%、実証実験:0.1~1.0%)で安定した消化が確認され、最大 VS 負荷で約 2.10kg-VS/m³・日まで可能(汚泥単独系の約 2 倍の負荷量)であった。一方、生ごみは、下水汚泥と比較して生ごみと廃グリセリンの混合消化において、優れた消化特性を有しているが、微量金属の供給が不可欠であり、微量金属添加等を行って運転する必要がある。

以上より、廃グリセリンは下水汚泥、生ごみ等の消化槽を有する施設で混合消化を行うことで処分費の削減と C/N 比改善等による高い分解性と消化ガス(再生可能エネルギー)の増産が見込まれ、メタン発酵において有用なバイオマスであることを明らかにした。

参考文献

- 1) 横山伸也、芋生憲司 著:「バイオマスエネルギー」、森北出版(2009)
- 2) 小笠原正剛、馬淵悠樹 他:「BDF 製造時に排出される含グリセリン副生成物の燃料油への利活用に関する基礎的研究」、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.24, No.4, pp63-69(2013)
- 3) 新エネルギー財団 編:「バイオマス技術ハンドブック 導入と事業化のノウハウ」、株式会社オーム社(2008)
- 4) 農林水産省:バイオマス活用推進会議 バイオマスをめぐる現状と課題(2012)
- 5) E.Athanasoulia,P.Melidis,A.Aivasidis:「Co-digestion of sewage and crude glycerol from biodiesel production」,Renewable Energy 62,pp73-78(2014)
- 6) M.S.Fountoulalis,I.Petousi,T.Manios:「Co-digestion of sewage with glycerol to boost biogas production」,Waste Management 30,1849-1853(2010)
- 7) 李玉友、佐々木宏、奥野芳男、関廣二、上垣内郁夫:「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、pp29-38(1998)
- 8) 野池達也 編著:「メタン発酵」、技報堂出版(2009)