

# メタン発酵槽への空気導入によるバイオガスからの脱硫法の開発

廣岡侑磨\*, 沖園一陽\*\*, 内菌健一郎\*\*, 脇田 薫\*\*\*, 安藤義則\*\*\*\*, 小幡 透\*

Development of Biogas Desulfurization Method by Inducting Air into Anaerobic Tank

Yuma HIROOKA, Ichiyo OKIZONO, Kenichiro UCHIZONO, Kaoru WAKITA, Yoshinori ANDO and Toru OBATA

焼酎かすのメタン発酵副産物であるバイオガスから硫化水素を取り除くことを目的として、メタン発酵槽の汚泥中に微量の空気を導入することによる脱硫技術について検討した。ラボスケールの試験においては、10Lの発酵タンクで芋焼酎かすを基質としたメタン発酵を行い、汚泥中、発酵槽気相中への通気により、嫌気発酵への悪影響なく、バイオガス中の硫化水素が80%減少することが確認された。また、実プラントでの試験においても、空気導入後ガス中硫化水素濃度が減少し、脱硫剤使用量の削減効果が期待できることが分かった。

**Keyword** : メタン発酵, 焼酎かす, バイオガス, 脱硫

## 1. 緒 言

メタン発酵は有機性廃液を処理する技術のひとつであり、県内では焼酎かすのほか、でん粉かすや家畜ふん尿など高濃度有機性廃液の処理に利用されてきた<sup>1) 2)</sup>。また、副産物として発生する消化液を液肥として利用したり、バイオガスを燃料として利用したりすることができ、生活排水や生ごみの処理としての利用も進んでいる<sup>3) 4)</sup>。

焼酎製造が盛んな鹿児島県では、年間約20万tの焼酎かすが発生している。処理方法としては農地還元や肥料化、飼料化、メタン発酵による排水処理があり、県内で発生する焼酎かすの半分近くはメタン発酵に代表されるプラントによる処理が行われている<sup>5)</sup>。

メタン発酵で発生するバイオガスは処理対象により組成が異なるが、一般的に約60%のメタン、約40%の二酸化炭素、そして1%以下の硫化水素が含まれている<sup>6)</sup>。硫化水素には強い腐食作用があるほか、燃焼すると大気汚染物質である硫酸化物が発生することから、バイオガスを燃料として利用する前に硫化水素を取り除く操作(脱硫)を行う必要がある。

脱硫方法には、酸化鉄を用いた吸着を行う乾式脱硫や、アルカリ液に吸収させる湿式脱硫のほか、空気を導入することで好気性の硫酸化細菌を生育させた塔を通過させる生物脱硫や、汚泥中へ薬剤(塩化鉄)を添加する脱硫方法が知られている<sup>6)</sup>。この硫化水素の性質として、反応性が非常に高いことから、酸素の存在下で化学的あるいは微生物的に容易に単体硫黄や硫酸へと酸化される。しかし、メタン発酵は無酸素条件で処理を進める必要があるため、

酸素を用いた脱硫は一般的にメタン発酵とは別の槽で行われる。一方で、欧州のバイオガスプラントでは、発酵槽へ微量の空気を導入することによる脱硫が行われている施設がある<sup>7) 8)</sup>。

国内における取り組みとしては、木田らがメタン発酵槽下部および中央部へ空気導入を行い、バイオガス中の硫化水素をほぼ100%除去することに成功している。しかし、空気の影響で徐々に発酵が停滞してしまうため、発酵状態を確認しながら空気導入を間欠的に行う必要があった<sup>9)</sup>。

また、小林らは、ヘッドスペースへの空気導入による生物脱硫技術について、2年以上に及ぶ実プラントでの長期脱硫試験を行い一定の効果をj得ているが、硫酸化細菌を定着させる条件について課題が残っていた<sup>10)</sup>。

空気をj用いた脱硫方式は薬剤による処理と比べ、薬剤を使用しないためコストの面で優れているが、県内施設では行われていない。また、既存の施設に新たに槽による生物脱硫システムを導入することは導入費用などの側面から困難である。

そこで我々は簡易的な脱硫方法として、発酵槽内への空気導入であれば、新規の大型設備増設を必要とせず、空気導入部と配管のみで脱硫が可能になると考えた。本研究では、メタン発酵槽への空気導入によるバイオガスの脱硫効果と発酵への悪影響について、ラボスケールおよび実プラントでの検討・評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材及びその性状

メタン発酵の種汚泥として、県内焼酎メーカーの保有するメタン発酵槽から採取した。また、発酵の基質として芋焼酎かすを用いた。芋焼酎かすは県内の焼酎メーカーで発

\* 食品・化学部

\*\* 本坊酒造株式会社

\*\*\* 食品・化学部(現 大隅加工技術開発センター)

\*\*\*\* 企画支援部

生したものを品温が高いうちに回収し、密栓して10°Cで保管したものをを用いた。焼酎かすの性状を表1に示す。SS (懸濁物質), TS (全固形分), VTS (強熱減量分) の測定はJIS K 0102 工場排水試験法に従い、可溶性TOCはTOC計 (MultiN/C3000, アナリテックイエナ製) で測定を行った。総COD<sub>Cr</sub>, 可溶性COD<sub>Cr</sub>の測定値はサザングリーン協同組合から提供された。

表1 焼酎粕の性状

測定項目	測定値 (mg/L)
SS (懸濁物質)	34,800
TS (全固形分)	56,200
VTS (強熱減量分)	51,600
総 COD <sub>Cr</sub>	82,250
可溶性 COD <sub>Cr</sub>	51,600
可溶性 TOC	17,050

## 2. 2 実験装置および運転管理

図1にラボスケール試験用のメタン発酵装置の概要を示す。槽容積10Lの発酵槽 (MD-1000, (株)丸菱バイオエンジニア製) に汚泥を8L投入してメタン発酵を行った。攪拌速度と温度設定は一般的な高温メタン発酵の条件に合うよう、それぞれ80rpm, 55°Cに設定した。運転中は1日1回、一定量汚泥を引き抜いたのち、同量の焼酎かすを投入した。また、Zhao-Yong Sunらの方法<sup>11)</sup>を参考に、投入した焼酎かすには発酵促進剤としてCoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>をそれぞれNi, Coとして2.5μg/g-VTS, FeCl<sub>2</sub>をFeとして40mg/Lとなるように添加した。また、木田の報告<sup>8)</sup>を参考に現場の処理能力を計算し、処理能力を現場に近づけるために目標の有機物負荷量 (一日の焼酎かす投入量) を8g-VTS/L-汚泥・日とした。

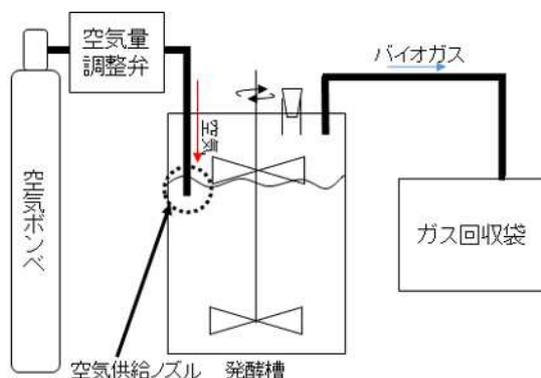


図1 ラボスケール試験用メタン発酵装置の概略図

馴養の方法としては、2g-VTS/L-汚泥・日から徐々に焼酎粕の投入量を増加させ、8g-VTS/L-汚泥・日に到達したところで本研究のラボスケール試験を開始した。

## 2. 3 ラボスケールでの空気導入試験

図1に示すとおり、導入する空気は空気ポンプより供給し、減圧弁、流量計 (RK1250 5mL, KOFLOC (株)製) により流量を制御した。導入する空気量は、1日に発生するバイオガス量の3~5%とした。試験中は、1日あたりの発生ガス量、ガス中硫化水素濃度を記録し、脱硫効果について評価を行った。また、発酵が滞ると汚泥中の有機酸が増加することから、汚泥中の有機酸量を測定し、空気による発酵阻害について評価した。発酵槽から発生したバイオガスはテドラーバッグへ捕集し、湿式ガスメーターを用いて1日1回発生量を計測した。バイオガス中の硫化水素濃度はガス検知管で計測した。汚泥中の有機酸量はHPLCシステム (PU-1580, AS-1555-10, CO-1565, UV-1570, PU-4580, 日本分光 (株)製) を用いてポストカラム法で定量した。HPLCの分析条件は以下のとおりである。

使用カラム: RSpak KC-811 (昭光サイエンス (株)製)

カラム温度: 60°C

移動相: 2.5mM 過塩素酸

反応液: 0.2mM ブロモチモールブルー含有  
15mM リン酸水素二ナトリウム

流速: 0.8ml/min

検出波長: 445nm

### 2. 3. 1 空気導入部形状の検討

空気導入部先端に孔径5-15μmのバブリングフィルター (バブリングフィルターボール型φ15-AG4, 東京硝子器械 (株)製) を設置した条件と、孔径1mmのガラス管を設置した条件とで空気導入試験を行った。空気導入部は汚泥液面下3cmの位置に設置した。空気導入量はバイオガス発生量に対して5%とし、それぞれの条件での脱硫効果と空気による発酵阻害について評価した。

### 2. 3. 2 空気導入位置の検討

空気導入部の位置を液面下3cm (液中), 液面0cm (気液界面), 液面上 (気相部) の3条件にて空気導入試験を行った。空気導入量はバイオガス発生量に対して3%とした。このときの脱硫効果と空気による発酵阻害について評価した。

### 2. 3. 3 空気導入量の検討

一日に発生するバイオガス量に対して0%, 3%, 4%, 5%の量の空気を導入し、この時の脱硫効果と空気による発酵阻害について評価した。

## 2. 4 実プラントでの空気導入試験

試験は令和4年10月3日~11月3日および令和5年9

月13日～10月31日にかけて実施した。ラボスケールでの試験結果を参考に、実際に運転しているメタン発酵施設において発酵槽内への空気導入を行った。実プラントのメタン発酵槽の概要を表2に示す。既存の発酵槽に空気導入配管を増設した実プラントの概略図を図2に示す。発酵阻害によって運転が停止する事を避けるため、令和4年の試験では空気導入量1%から試験を開始し、発酵の状態を確認しながら徐々に空気量を増加させた。また、通常使用している脱硫剤の量を半減させた。令和4年と令和5年との試験条件の違いを表3に示す。

発酵槽の汚泥液面から約1m下へ設置し、エアーコンプレッサーと流量計を組み合わせる一定量の空気を供給できるように配管を加工した。空気導入部先端には内径12.7mmのステンレス管を使用した。試験中、1日あたりのガス生成量、通気量、汚泥中の有機酸濃度、ガス中硫化水素濃度を

表2 実プラントの概要

発酵槽容量	100m <sup>3</sup> ×3
芋焼酎粕投入量(各槽)	20m <sup>3</sup> /日
一日のガス発生量(各槽)	500-700m <sup>3</sup> (350-480L/分)
硫化水素管理値	200-300ppm

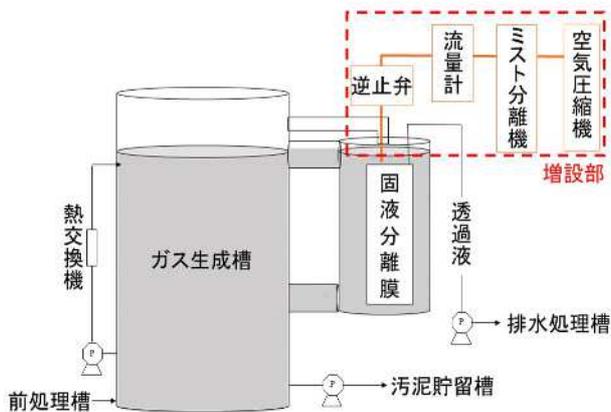


図2 実プラントの概略図

表3 実プラントでの空気導入の現場試験条件

項目	令和4年試験	令和5年試験
試験期間	10月3日 ～11月3日	9月13日 ～10月31日
空気量	1～4%	4%→3%
脱硫剤量半減のタイミング	試験16日目以降に半減	試験初日から半減

を記録し、脱硫効果と空気による発酵阻害について評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ラボスケールメタン発酵槽の馴養

空気導入試験を行う環境をつくるために、メタン発酵槽の立ち上げを行った。有機物負荷量を2, 4, 6, 8g-VTS/L・日と徐々に負荷を増やしながら運転を行った。各負荷での平均ガス発生量、ガス中硫化水素濃度を表4に示す。今回使用した焼酎かすでは、VTS 1gにつき、約700mLのバイオガスが発生することが分かった。

表4 各有機物負荷でのガス発生量および硫化水素濃度

有機物負荷量 (g-VTS/L・日)	ガス発生量 (mL/L-汚泥/日)	硫化水素濃度 (ppm)
2	1500-1600	250
4	2950	538
6	4540	950
8	5760	1000

#### 3.2 ラボスケールでの空気導入試験

##### 3.2.1 空気導入部形状の検討

空気導入部の形状が脱硫効率へ与える影響を調べるため以下の試験を行った。

まず、空気供給ノズルの先端にバブリングフィルターを取り付け、微細な気泡を槽内に供給した。結果を図3に示す。空気導入によりガス中硫化水素濃度が低減したものの、空気導入直後からプロピオン酸が蓄積し、発酵が停滞した。酢酸は蓄積しなかったことから、この試験においては、有機物の分解過程の中でも特にプロピオン酸を分解する微生物が空気の影響を受けやすいことが示唆された。フィルターにより気泡が微細化されたことで、空気の影響が嫌気汚泥全体へ広がり、発酵阻害を引き起こしたと考えられた。

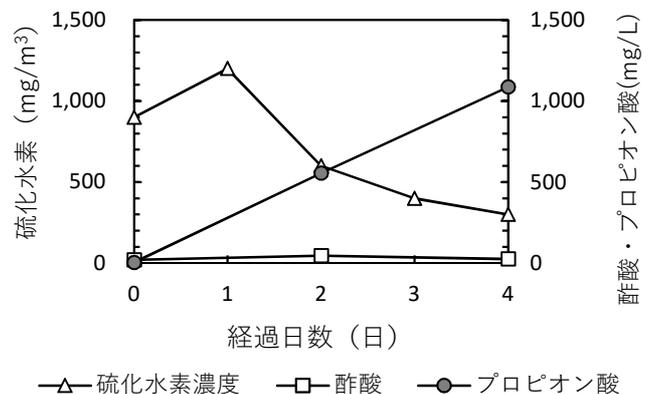


図3 フィルターを用いた脱硫試験中の各測定項目の挙動

次に、バブリングフィルターを取り外し、単管から径の大きい気泡を槽内に供給した。結果を図4に示す。試験中に有機酸が蓄積することなく、硫化水素濃度を低減させることができた。空気導入前と比べ硫化水素濃度は約80%低減され、フィルター有の時とほぼ同等の脱硫効果が得られた。このことから、汚泥中への空気導入には、気泡を発生させるための特殊な構造を用いるよりも、単管のように空気との接触が大きくなりすぎない方が良いことが分かった。

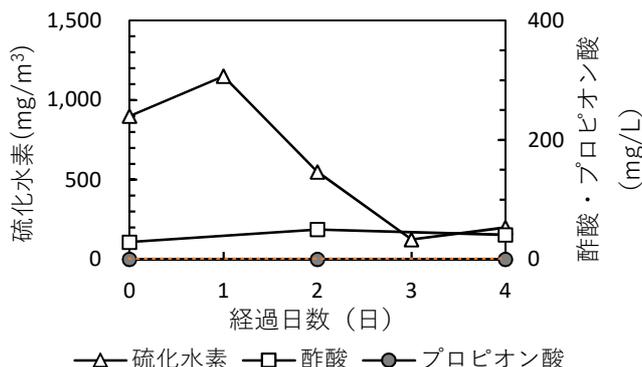


図4 単管を用いた脱硫試験中の各測定項目の挙動

### 3. 2. 2 空気導入位置の検討

生物脱硫として、小林らはメタン発酵槽内の気相部に微量の空気を導入し脱硫を行っている<sup>10)</sup>。また、木田らは発酵槽下部からの空気導入による脱硫試験を行い、脱硫効果は確認されたが、徐々に空気による発酵阻害が起きていた<sup>12)</sup>。空気による汚泥への悪影響を考えると、汚泥中へ空気導入を行うよりも、気相部への空気導入の方が好ましい。また、この脱硫反応が液中に溶け込んだ硫化水素と酸素との化学反応である場合、気液界面で反応速度が変化する可能性がある。これら进行评估するために、空気導入部の位置を液面下3cm(液中)、液面0cm(気液界面)、液面上(気相部)の3条件を設定して試験を行った。空気導入量は、機器の制御範囲の最低値を考慮し、発生バイオガス量に対して3%とした。それぞれの試験中の硫化水素濃度の挙動を図5に、空気導入前後の硫化水素濃度から脱硫率を再計算した結果を表5に示す。すべての条件で空気導入前と比べて80%以上の脱硫効果が得られた。

また、脱硫能力で比較した場合、液中<気液界面<気相部となり、気相部に行くほど高い脱硫効果が得られた。一方で、空気導入中に壁面へ白色結晶が析出し、液中<気液界面<気相部の順に多く堆積する現象が確認された。この結晶に対してSEM-EDXによる簡易元素分析を行ったところ、硫黄以外のピークがほとんど検出できず、主成分は硫黄であることが確認された。石田らの報告において、生物脱硫装置の後方の配管で同様の現象による配管閉塞が確

認されていた<sup>13)</sup>。硫黄結晶の堆積は、施設配管の閉塞を引き起こすおそれがある。

以上の結果から、実プラントでの運用性を考えると、空気導入部は液中に沈めた方が好ましいと考えられた。

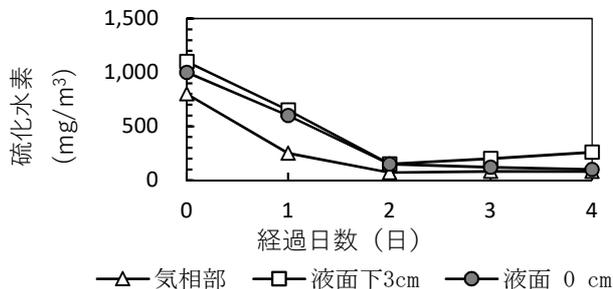


図5 空気導入位置検討試験中の硫化水素濃度の挙動

表5 空気導入位置の違いによる脱硫能力の差

空気導入位置	脱硫率 (%)
液面下 3 cm	82
気液界面	88
気相部	90

### 3. 2. 3 空気導入量の検討

空気導入量による脱硫能力の差を評価するために、空気導入量を0~5%の範囲で変化させ、脱硫効果と発酵阻害の検討を行った。

一般的にバイオガスボイラーは、バイオガス中に5%以上の空気が混入すると運転管理が困難とされる。そこで、空気導入量の上限はバイオガスに対して5%とした。また、使用した流量計の制御範囲から、空気導入量の下限は3%とした。

各条件における試験中の硫化水素濃度の挙動を図6に示す。どの条件においても、発酵阻害は見られず、空気導入によって硫化水素濃度は約80%低減された。今回試験を行った3~5%の範囲の空気導入では脱硫能力に大きな差が見られなかったため、導入した空気中の酸素が完全に消費されていない可能性がある。すなわち、空気導入量をさらに減らしても十分な脱硫効果を得られる可能性が示された。

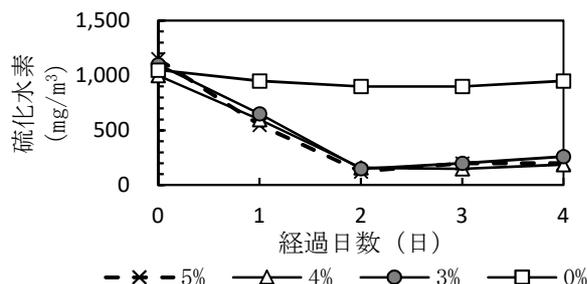


図6 空気導入量検討試験中の硫化水素濃度の挙動

続いて空気による発酵阻害の影響を確認するため、空気導入量を3%に設定し20日間の連続試験を行った。その結果、試験中に有機酸の蓄積は見られず、発酵は安定したままガス中硫化水素濃度を低減することができた(図7)。

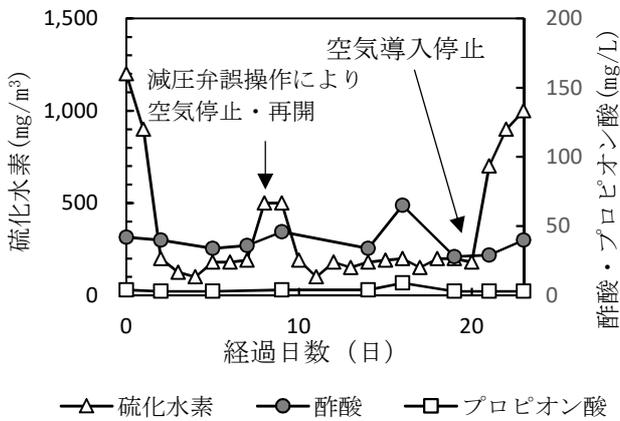


図7 空気導入連続試験中の各項目の挙動

### 3.3 実プラントでの空気導入試験

令和4年試験中の各測定値の挙動を図8に示す。空気による発酵への影響がないことを確認するために、空気導入量をバイオガス発生量に対して1%から始め、徐々に増加させた。最終的には、ラボスケール試験と同等の、バイオガス発生量に対して3~4%の空気を導入した。この施設では硫化水素濃度200ppmを管理値として発酵槽汚泥中へ脱硫剤を添加していた。そこで、空気導入開始から16日目以降に投入する脱硫剤を半減させたところ、硫化水素濃度は約400ppmまで上昇したが、その後空気導入量を4%まで増加させることで徐々に硫化水素濃度は減少していき、最終的に管理値である200ppmを達成することができた。また、試験中に汚泥中有機酸量が上昇することはなく、空気による発酵阻害は見られなかった。

次に、令和4年の試験結果を受けて、令和5年は同一条件で長期間の試験を行うことを目的として、空気導入量をバイオガスに対して約4%として試験を開始した。試験中の各測定値の挙動を図9に示す。試験開始直後にガス中の硫化水素濃度は大きく下がり管理値以下で運転を行う事ができていた。しかし、試験途中から汚泥中有機酸量が上昇し、空気導入による発酵阻害が起きている事が分かった。前年度は最終的に空気導入量を4%に設定したが、試験期間が十分に取れていなかったことから、発酵阻害の兆候が見えていなかったと考えられる。有機酸の蓄積を解消するために、空気導入を一度中断して脱硫剤の量を通常量に戻し、有機酸量が下がったのちに試験を再開した。再開後は脱硫剤量を再度半減させたが、ガス中の硫化水素濃度が上がることはなかった。再開後すぐに有機酸量が増加することはなかったが、空気導入再開以降は試験期間が短

かったため、空気による発酵阻害の影響を確認することはできなかった。

以上の結果から、実プラントにおいても空気導入によりバイオガス中の硫化水素を管理値以下で制御できることが分かった。ただし、連続運転では汚泥中の有機酸量が徐々に増加するため、有機酸量に注意しながら空気導入を行い、有機酸量が増加した時は空気導入を中断する必要がある。一方で、空気導入中は薬剤投入量を半減することができ、薬剤コスト低減につながる事が分かった。

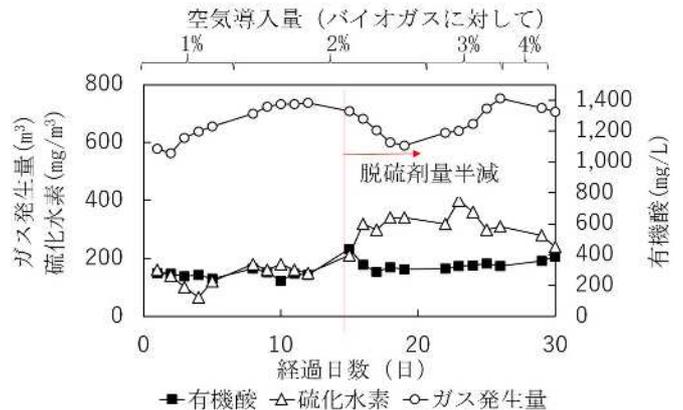


図8 令和4年実プラント試験中の各測定項目の挙動

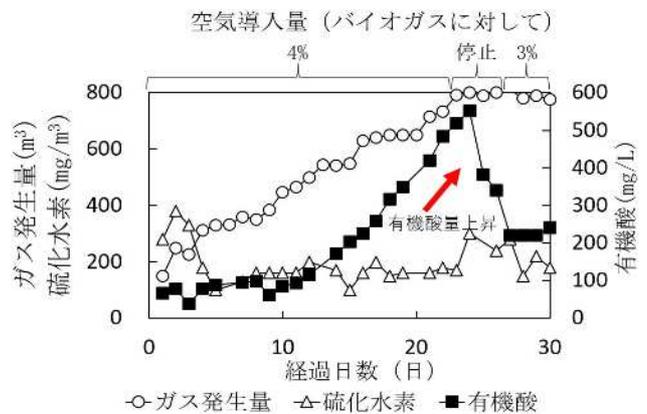


図9 令和5年実プラント試験中の各測定項目の挙動

## 4. 結 言

メタン発酵の汚泥中へ微量の空気導入を行うことで、バイオガスからの脱硫を行うことができた。空気導入の条件について、以下の結果が分かった。

- (1) ラボスケール試験においては、バイオガスに対して3~5%の空気導入を行うことで汚泥への悪影響なく、ガス中硫化水素濃度を80%低減することができた。
- (2) 実プラントでの試験において、微量の空気導入により、ガス中硫化水素濃度を管理値以内で制御できる事が確認された。

実プラントでの運用に関しては施設ごとに最適な条件を探していく必要がある。今回試験を行った施設では、脱

硫に必要な薬剤コストを半減できる可能性が見出された。

### 謝 辞

本研究を進めるにあたり，ラボスケール試験に必要であった焼酎かすを提供いただいた県内焼酎メーカーのみなさま，ラボスケール試験において情報提供をいただいたサザングリーン協同組合，現場試験を実施していただいた本坊酒造株式会社知覧蒸溜所，そして，技術的なご助言をいただいた熊本大学名誉教授木田建次氏，みなさまの多大なご協力の下に本研究を進める事ができました。心より感謝申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) 鹿児島県農政部：でん粉工場の排水処理対策について。でん粉情報, No. 12, pp7-10 (2008)
- 2) 畜産環境整備機構：家畜排せつ物を中心としたメタン発酵処理施設に関する手引き(2001)
- 3) 農研機構：メタン発酵消化液の畑地における液肥利用—肥料効果と環境への影響—(2014)
- 4) “全国のメタンガス化施設リスト” (環境省)  
<https://www.env.go.jp/recycle/waste/biomass/example.html>
- 5) 鹿児島県：鹿児島県廃棄物処理計画(2021)
- 6) 一般社団法人日本有機資源協会：メタン発酵システム—基礎から実務まで知り尽くす—。東京，株式会社環境新聞社, 428p(2023)
- 7) 石渡輝夫；デンマークにおけるバイオガスプラントの現状とその周辺。開発土木研究所月報, No. 565, pp43-57 (2003)
- 8) 木田建次：メタン発酵の基礎と基盤技術開発および実証試験・実プラント・資源循環型まちづくりの紹介(後編)，醸協，第115巻, 第12号, pp732-750(2021)
- 9) 木田建次ら：特開 2003-136089
- 10) 小林拓朗ら：硫黄酸化細菌を利用したメタン発酵槽の微好気性環境下におけるバイオガス脱硫。土木学会論文集 G, Vol. 65, No. 2, pp104-113(2009)
- 11) Zhao-Yong Sun ら：Simultaneous decrease in ammonia and hydrogen sulfide inhibition during the thermophilic anaerobic digestion of protein-rich stillage bybiogas recirculation and air supply at 60°C, Process Biochemistry, vol. 49, pp2214-2219(2014)
- 12) 木田建次：メタン発酵の基礎と基盤技術開発および実証試験・実プラント・資源循環型まちづくりの紹介(中編) 醸協，第115巻, 第12号, pp732-750(2021)
- 13) 石田哲也ら：バイオガス中硫化水素の生物的除去(脱硫)の試験。北海道開発土木研究所月報, No620, 1, pp21-29(2005)