

VII-54

畜産廃棄物を用いた水素発酵の効率化に関する研究

東北大学工学部

学生員 ○阿辺山一輝

東北大学大学院工学研究科 フェロー 野池達也

東北大学大学院工学研究科 正会員 李 玉友

1. 結論

循環型社会の形成を目指すうえでバイオマスエネルギーの生物学的回収が注目されているが、廃棄物系バイオマスからの水素発酵はその1つに挙げられる。牛ふん尿は、菌体の代謝に必要な溶解性炭水化物が少ないが、菌体の増殖に必要な窒素源を多く含む。対照的に、同じ廃棄物系バイオマスである生ゴミは、固形質炭水化物を多く含むが窒素に乏しい。以上を踏まえ本研究では、擬似生ゴミからの水素発酵において、酸処理・熱処理による可溶化と、窒素源としての牛ふん尿の有効性について検討した。

2. 牛ふん尿液体分と擬似生ゴミの性状

表1に、牛ふん尿液体分と擬似生ゴミの性状を示す。牛ふん尿は雨水が混入しない状態で採取後、未消化飼料等の固形分を高速ブレンダーで裁断した。そして2mmメッシュを通すことで、おおむね液状とした。擬似生ゴミは、一般家庭から排出される生ゴミの組成を参考に、表2の組成で調製した¹⁾。

3. 擬似生ゴミの前処理実験

擬似生ゴミからの水素発酵における加水分解の促進と、主な代謝源となる溶解性炭水化物の増大を目的として、酸処理および熱処理による擬似生ゴミの可溶化を試みた。酸処理にはHClおよびH₂SO₄を用い、添加後濃度(v/v)をそれぞれ0.10%、0.50%、1.00%と変化させた。また熱処理の温度は80℃および121℃とし、反応時間は20分間とした。そして酸処理、熱処理の順に施し、反応性を高めた。表3に、(1)式により求めた全炭水化物濃度ごとの固形質炭水化物の可溶化率を示す。

$$\text{可溶化率}[\%] = \frac{\text{可溶化による溶解性炭水化物増加量}}{\text{可溶化前の全炭水化物濃度}} \quad (1)$$

表3から、非加熱の場合は酸添加濃度に関わらず1割程度しか可溶化できないが、酸添加と121℃の熱処理を併用すると非常に有効であることがわかる。

また酸添加量は、添加後酸濃度が0.50%となる場合に6割以上の可溶化が達成され、0.10%および1.00%の場合と比較すると効率的であるといえる。一方HClとH₂SO₄の同添加濃度・同反応温度における有意差は、一部を除き15%以内に収まり、それらの可溶化率は全てH₂SO₄の添加系で上回っている。これから、可溶化に関してはH₂SO₄が優位であることが示唆された。

表1 牛ふん尿液体分と擬似生ゴミの性状

項目	牛ふん尿液体分	擬似生ゴミ
TS	8.6%	16.8%
VS	5.6%	14.3%
pH	7.5	6.5
COD _{cr}	Total	122.0g/L
	Soluble	25.8g/L
炭水化物	Total	19.0g/L
	Soluble	1.3g/L
タンパク質	Total	28.1g/L
	Soluble	6.9g/L
NH ₄ -N		2.0g/L
酢酸		4.0g/L
プロピオン酸		1.0g/L
酪酸		0.5g/L

表2 擬似生ゴミの組成

品目	湿重量
キャベツ ニンジン ジャガイモ	各130g
オレンジの皮 バナナの皮	各120g
米飯	100g
挽肉(牛・豚 =7:3)	各80g
鶏卵の殻 ほうじ茶粕	各30g
水道水	500g
計	1450g

表3 擬似生ゴミに含まれる固形質炭水化物の可溶化率(%)

全炭水化物濃度	熱処理	無添加	酸処理					
			HCl			H ₂ SO ₄		
			0.10%	0.50%	1.00%	0.10%	0.50%	1.00%
25g/L	非加熱	0.0	10.6	8.1	7.9	8.1	9.3	19.2
	80℃	4.4	13.1	23.5	55.2	25.4	32.6	29.5
	121℃	9.8	8.9	68.2	59.5	42.6	82.2	71.6
17g/L	非加熱	0.0	8.5	4.7	8.1	9.9	17.0	8.5
	80℃	4.5	9.7	29.0	40.3	12.7	40.5	30.4
	121℃	0.0	10.4	61.7	71.8	20.3	67.8	68.6
8.5g/L	非加熱	0.0	7.3	5.2	9.5	3.5	8.0	8.0
	80℃	4.4	5.2	30.7	43.6	9.2	33.3	35.9
	121℃	10.7	30.6	66.2	50.5	43.8	67.5	52.6

4. 擬似生ごみからの水素発酵に及ぼす前処理と窒素源の影響

容量 120mL のバイアル瓶による回分実験を行った。基質は、初期の全炭水化物濃度を約 30g/L に希釈した擬似生ゴミを用い、表 4 に示した条件で前処理および窒素源添加を施したものを計 40g 用いた。窒素源に関しては、堆ら²⁾の報告を参考に 100mg-N/L 程度添加した。なお予備実験により、未処理の牛ふん尿液体分を基質とした水素発酵ではほとんど水素が生成されず、メタンが生成されることを確認している。このことから牛ふん尿に対しては、水素資化性メタン生成細菌などの夾雑菌の活性低下を目的に、あらかじめ 80℃、20 分間の熱処理を施したものをを用いた。

初期 pH は約 7.0 に調整し、気相部を窒素ガスで置換後に密栓した。種菌は、水素爆発を起こした大豆サイロから採取した *Clostridium* 属細菌優占の汚泥をグルコース中心の培地で培養し、嫌氣的に 40mL 注入した。培養温度は 30℃、振盪速度は 80 回/分とした。

図 1~3 に、Run1, 2, 3 における基質 1L あたり累積水素生成量の推移について、標準状態 (0℃, 1 気圧) に換算した値を示す。最大水素生成量は Run2-c で最も多く、Run1-a の約 1.7 倍であった。また Run2 においては、対応する Run3 の各系よりも多くの水素が生成された。一方牛ふん尿液体分の添加については、Run2-c では Run2-a に比べて最大水素生成量が 6.5% 増大したが、Run3-c では Run3-a に比べてその量が 1.7% 減少した。そして Run3-b では、Run3-a に比べて最大累積水素生成量が約 4 割低下した。原因としては、 H_2SO_4 と NH_4Cl により $(NH_4)_2SO_4$ (硫酸アンモニウム) が形成され、その塩析作用により菌体と基質との接触が制限されたことや、硫酸塩還元細菌による基質競合、あるいは水素消費が考えられる³⁾。したがって、窒素源添加物や水素発酵に用いる種菌の種類によっては、HCl など H_2SO_4 以外の酸を用いて可溶化すべきと考えられる。

5. 結論

- ・ 0.50% の HCl 添加、121℃ の加熱処理を施した擬似生ごみからの水素発酵において牛ふん尿液体分の添加は、 NH_4Cl 添加と同等程度に水素生成量を増加させる。
- ・ H_2SO_4 は可溶化において有効であるが、窒素源として NH_4Cl を添加した場合、水素生成を抑制する。

参考文献

- 1) 谷川昇ら：生ゴミの細組成，都市清掃，Vol.50 (217)，pp.16-119，1997。
- 2) 堆洋平ら：オカラを用いた水素発酵への補助成分添加の影響，平成 14 年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要，pp.794-795，2003。
- 3) 水野修：嫌気性消化における硫酸塩還元細菌の役割および制御に関する研究，東北大学大学院工学研究科博士学位審査論文，1995。

表 4 実験条件

実験 系列	添加した窒素源 (約 100mg-N/L)	擬似生ごみに 対する前処理
Run1-a	なし	なし
Run1-b	NH_4Cl	
Run1-c	牛ふん尿液体分	
Run2-a	なし	0.50% の HCl 添加 121℃ の加熱処理
Run2-b	NH_4Cl	
Run2-c	牛ふん尿液体分	
Run3-a	なし	0.50% の H_2SO_4 添加 121℃ の加熱処理
Run3-b	NH_4Cl	
Run3-c	牛ふん尿液体分	

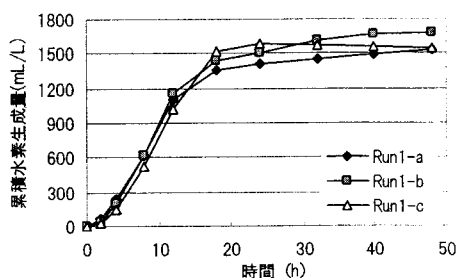


図1 Run1群の累積水素生成量

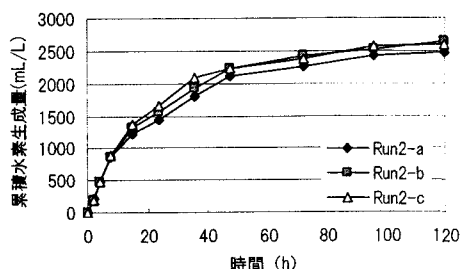


図2 Run2群の累積水素生成量

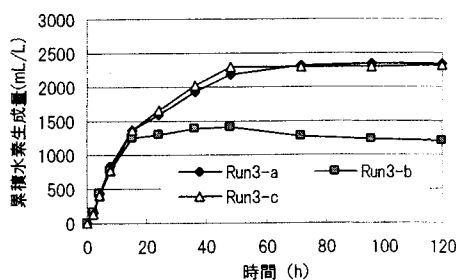


図3 Run3群の累積水素生成量