

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-25088

(P2004-25088A)

(43) 公開日 平成16年1月29日 (2004.1.29)

(51) Int. Cl. ⁷

B09B 3/00

C02F 11/04

F I

B09B 3/00

C02F 11/04

B09B 3/00

Z A B C

A

D

テーマコード (参考)

4 D 0 0 4

4 D 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-187470 (P2002-187470)
(22) 出願日 平成14年6月27日 (2002. 6. 27)(71) 出願人 000005234
富士電機ホールディングス株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号(74) 代理人 100086689
弁理士 松井 茂(72) 発明者 人見 美也子
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内Fターム (参考) 4D004 AA02 AA03 AA04 BA03 CA04
CA15 CA18 CB04 CB27 CC08
CC11 DA01 DA02 DA03 DA06
DA10
4D059 AA05 AA07 BA12 BA15 BA17
BA27 BA29 BA48 BJ01 BK11
BK12 DA21 DA24 EA06 EA09
EB11

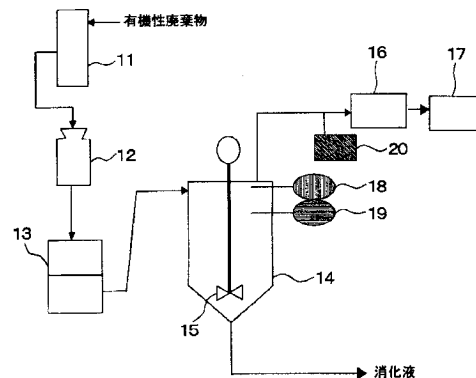
(54) 【発明の名称】 メタン発酵処理方法

(57) 【要約】

【課題】メタン発酵における処理効率を向上し、安定した発酵状態を長期にわたって維持できるメタン発酵処理方法を提供する。

【解決手段】嫌気性微生物によって分解可能な有機性廃棄物のメタン発酵処理方法であって、メタン発酵槽14内の硫化水素濃度を、硫化水素濃度分析計20で測定し、この測定値が所定値以下となるようにメタン発酵槽14内の硫化水素濃度を調整した後、ニッケル・コバルト供給タンク19によって、メタン発酵槽14内にニッケル化合物及び／又はコバルト化合物を添加する。硫化水素濃度の調整は、鉄供給タンク18により鉄化合物を添加することが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

嫌気性微生物によって分解可能な有機性廃棄物のメタン発酵処理方法であって、メタン発酵槽内の硫化水素濃度を測定し、この測定値が所定値以下となるように前記メタン発酵槽内の硫化水素濃度を調整した後、前記メタン発酵槽内にニッケル化合物及び／又はコバルト化合物を添加することを特徴とするメタン発酵処理方法。

【請求項 2】

前記硫化水素濃度の調整を、前記メタン発酵槽内に鉄化合物を添加することにより行なう請求項 1 記載のメタン発酵処理方法。

【請求項 3】

前記硫化水素濃度が 100 ppm 以下となるように調整する請求項 1 又は 2 に記載のメタン発酵処理方法。

【請求項 4】

前記メタン発酵処理を 50～60℃で行なう請求項 1～3 のいずれか一つに記載のメタン発酵処理方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、嫌気性微生物を用いて、生ゴミ、食品加工残滓、活性汚泥処理等の余剰汚泥等の有機性廃棄物を処理するメタン発酵処理方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

生ゴミ等の有機性廃棄物のほとんどは、焼却や埋立処分されているが、焼却に伴うダイオキシンの発生や埋立処分地の逼迫、悪臭などの問題から、環境負荷の少ない処理方法が求められている。これらの問題を解決するために有機性廃棄物をメタン発酵処理し、発生したメタンガスを燃料電池やガスエンジンを用いて発電するシステムが研究、開発されている。

【0003】

メタン発酵処理は、有機性廃棄物を粉碎、スラリー化した後、このスラリーを発酵槽に投入し、嫌気性下でメタン菌により発酵処理して有機性廃棄物をバイオガスと水とに分解する方法であり、有機性廃棄物を大幅に減量することができると共に、副産物として生成するメタンガスをエネルギーとして回収できるメリットがある。また、嫌気性のため曝気動力が不要であるため省エネルギーな処理法である。

【0004】

ここで、上記のメタン発酵においては、効率よく有機性廃棄物を分解してメタンガスを取り出す必要があるため、メタン発酵槽内の発酵状態を最適に制御することが重要である。このような、メタン発酵槽内の発酵効率を向上させる方法として、メタン菌の栄養素となる金属である、ニッケルやコバルト等をメタン発酵槽内に添加することが知られている。

【0005】

例えば、特開平 3-154692 号公報には、過負荷によって、全有機性炭素（TOC）が低下した際に、メタン菌の代謝に必要なニッケル化合物、コバルト化合物、窒素化合物、リン酸化合物が所定の比率になるように、前記化合物のいずれか、あるいは、すべてを添加することが開示されている。

【0006】

また、特開平 11-28445 号公報には、嫌気性生物にて分解可能な固形状の有機性廃棄物を含有する廃棄物を破碎した破碎物をメタン発酵処理する廃棄物処理方法において、メタン発酵処理時の前記破碎物中の全蒸発残留物の濃度（TS 濃度）が 5% 以上となる場合、鉄化合物、コバルト化合物及びニッケル化合物の少なくともいずれか一方を添加する廃棄物処理方法が開示されている。

【0007】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

ニッケル、コバルトは、メタン菌の代謝に必要な金属として菌体内に存在する補酵素に含まれており、酢酸や水素、二酸化炭素の基質からメタンを生成する際の代謝経路を速やかに進行させる働きがある。ここで、上記のニッケル、コバルトがメタン菌に有効に取り込まれるには、それぞれニッケルイオン、コバルトイオンなるフリーの金属イオンの状態であることが必要とされる。

【0008】

しかしながら、生ゴミなどの有機性廃棄物を投入するメタン発酵処理方法においては、この有機性廃棄物中に含まれる硫酸イオンが、硫酸還元菌によって還元されて硫化水素を発生する。そして、硫化水素はイオン化して溶解性硫化水素イオン (HS^-) の状態で存在している。

10

【0009】

したがって、ニッケル化合物およびコバルト化合物のみをメタン発酵槽内へ添加するか、又は原料となる有機性廃棄物スラリーに添加すると、ニッケル、コバルトが発酵槽内の硫化水素イオンと容易に結合して硫化ニッケルおよび硫化コバルトとなってしまう、メタン菌には有効に取り込まれない。

【0010】

よって、上記の特開平3-154692号公報の方法や、特開平11-28445号公報の方法においては、上記の硫化水素が、メタン菌へのニッケルやコバルトの取り込みを妨害するので、メタン菌の活性を十分に向上できないという問題があった。

20

【0011】

したがって、本発明の目的は、上記の問題を解決して、メタン菌の活性を十分に向上して安定した発酵状態を長期間維持できる、メタン発酵処理方法を提供することにある。

【0012】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意検討した結果、あらかじめメタン発酵槽内の硫化水素を取除き、その後に、ニッケル、コバルトをメタン発酵槽内に添加することにより、上記の問題点を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明のメタン発酵処理方法は、嫌気性微生物によって分解可能な有機性廃棄物のメタン発酵処理方法であって、メタン発酵槽内の硫化水素濃度を測定し、この測定値が所定値以下となるように前記メタン発酵槽内の硫化水素濃度を調整した後、前記メタン発酵槽内にニッケル化合物及び／又はコバルト化合物を添加することを特徴とする。

30

【0014】

本発明のメタン発酵処理方法によれば、ニッケル化合物、コバルト化合物の添加前に、あらかじめ硫化水素濃度が低下されているので、ニッケル、コバルトを金属イオンの状態でメタン菌内へ有効に取り込むことができる。したがって、メタン菌の活性を十分に向上して、安定した発酵状態を長期間にわたって維持することができる。

【0015】

本発明においては、前記硫化水素濃度の調整を、前記メタン発酵槽内に鉄化合物を添加することにより行なうことが好ましい。これによれば、硫化水素が鉄化合物と反応して硫化鉄となるので、メタン発酵槽内の硫化水素濃度の低下を迅速、確実に行なうことができる。

40

【0016】

また、本発明においては、前記硫化水素濃度が100ppm以下となるように調整することが好ましい。これによれば、硫化水素の影響を十分に低下させた状態でニッケル、コバルトを添加できるので、メタン菌の活性を更に向上できる。

【0017】

更に、本発明においては、前記メタン発酵処理を50～60℃で行なうことが好ましい。

50

これによれば、より活性の高い、高温メタン菌での発酵が行なえるので、有機性廃棄物の分解速度を更に向上することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について図面を用いて更に詳細に説明する。図1には、本発明のメタン発酵処理方法に用いることができるメタン発酵処理装置の概略構成図が示されている。

【0019】

まず、図1の処理装置について説明すると、この処理装置は、有機性廃棄物を粉碎する粉碎機11、微粉碎機12と、これをスラリー化するスラリー調整槽13と、メタン発酵槽14と、生成したバイオガスを貯留するためのガスタンクホルダー16とで主に構成されている。

10

【0020】

有機性廃棄物を投入、粉碎するための粉碎機11は、供給配管によって微粉碎機12に連結され、更に、有機性廃棄物をスラリー化するスラリー調整槽13に連結されるように構成されている。そして、スラリー調整槽13からの供給配管が、メタン発酵槽14に接続され、スラリー調整槽13とメタン発酵槽14とが連結されている。

【0021】

メタン発酵槽14には、鉄化合物を添加するための鉄供給タンク18、及び、ニッケル化合物及び／又はコバルト化合物を供給するためのニッケル・コバルト供給タンク19が接続されている。ここで、鉄供給タンク18、ニッケル・コバルト供給タンク19としては

20

【0022】

また、メタン発酵槽14内には、スラリー化された有機性廃棄物を攪拌するための攪拌羽根15が配置されている。

【0023】

メタン発酵槽14の上部空間からは、ガスホルダー16に連結される配管が接続されており、メタン発酵槽14において発生したバイオガスが、ガスホルダー16に貯蔵されるように構成されている。これによって、このガスホルダー16に貯蔵されたバイオガスが、燃料電池発電装置、ガスエンジン等の発電機やボイラーの燃料として、ガス利用システム17で有効利用されるようになっている。

30

【0024】

また、この配管には、硫化水素濃度分析計20が接続されており、バイオガスの一部をサンプリングして硫化水素濃度が計測できるように構成されている。硫化水素濃度分析計20としては、従来公知の分析計を用いることができ特に限定されない。

【0025】

更に、メタン発酵槽14の底部からは、発酵後のスラリーを消化液として取出すための配管が接続されており、この消化液は、処理後の残渣として、図示しない固液分離槽等の後処理装置に送られるように構成されている。

【0026】

次に、この処理装置を用いた、本発明のメタン発酵処理方法について説明する。

40

図1において、有機性廃棄物は、粉碎機11で粗碎された後、更に分解速度及び消化率の向上を図るために、微粉碎機12で微粉碎・ペースト化されてスラリー調整槽13に投入される。その後、スラリー調整槽13においてペースト化された有機性廃棄物は、希釈水により適当な固形物濃度に調整されてスラリー化され、図示しないポンプによりメタン発酵槽14に送られる。

【0027】

このメタン発酵槽14には、メタン菌等の嫌気性微生物が付着・担持された固定化微生物を充填した固定床等が設置されており、ここでスラリー状の有機性廃棄物のメタン発酵が行なわれ、嫌気性微生物による有機性廃棄物の分解が行われる。

【0028】

50

なお、メタン発酵槽 15 内では、攪拌羽根 15 によって、スラリーの攪拌が行なわれる。なお、スラリーの攪拌方法としては、他にポンプにより有機性廃棄物を循環させてもよく、また、バイオガスの一部をポンプによりメタン発酵槽 14 の下部に吹き込んでバブリングして攪拌してもよい。

【0029】

その後、発酵により生成したバイオガスは、ガスホルダー 16 に回収され、ガスタービンや燃料電池などのガス利用システム 17 でエネルギーとして利用される。

【0030】

ここで、本発明においては、メタン発酵槽 14 内の硫化水素濃度を、硫化水素濃度分析計 20 によってモニタリングし、この測定値が所定値以下となるようにメタン発酵槽 14 内の硫化水素濃度を調整する。

10

【0031】

このような、硫化水素濃度の調整方法としては、例えば、鉄供給タンク 18 によって、メタン発酵槽 14 内に鉄化合物を添加することが好ましく行なわれる。これによって、硫化水素が鉄化合物と反応して硫化鉄となるので、硫化水素濃度の低下を迅速、確実にこなうことができる。

【0032】

鉄化合物としては、例えば、塩化第一鉄、塩化第一鉄・四水和物、塩化第一鉄・六水和物等が挙げられ、水溶性の鉄化合物を用いることが好ましい。

【0033】

また、このとき、硫化水素濃度が少なくとも 100 ppm 以下となるまで鉄化合物を添加することが好ましい。硫化水素濃度が 100 ppm を超えると、ニッケル、コバルトが発酵槽内の硫化水素イオンと容易に結合して硫化ニッケル及び硫化コバルトとなってしまう、ニッケル、コバルトがメタン菌に有効に取り込まれないので好ましくない。

20

【0034】

このような鉄化合物の添加量としては、消化汚泥 1 L に対して、鉄イオンに換算して 100 ~ 300 mg / L が好ましい。鉄イオンの添加量が 100 mg / L 未満であると、バイオガス中の硫化水素が規定値まで低減しないので好ましくなく、300 mg / L を超えると、メタン菌活性に悪影響を及ぼし、更に、消化脱離液中の鉄イオン濃度が高くなるので好ましくない。

30

【0035】

また、上記の硫化水素濃度は鉄化合物の添加によって一旦急激に低下した後、徐々に増加する。したがって、上記の鉄化合物の添加は適宜所定の間隔で繰返し行なうことが好ましい。所定の間隔は硫化水素濃度分析計 20 のモニタリング値によって適宜設定可能であるが、鉄化合物の添加量が、鉄イオンに換算して 100 ~ 300 mg / L の場合には、鉄化合物の添加間隔は 5 ~ 24 時間が好ましい。

【0036】

次に、上記の硫化水素濃度が所定値以下になった状態で、ニッケル・コバルト供給タンク 19 から、ニッケル化合物及び／又はコバルト化合物を供給する。ここで、上記の鉄化合物の添加により、あらかじめ硫化水素濃度が低下されているので、ニッケル、コバルトをイオンの状態でメタン菌内へ有効に取り込むことができる。したがって、メタン菌の活性を充分に向上して、安定した発酵状態を長期間にわたって維持することができる。

40

【0037】

ニッケル化合物としては、塩化ニッケル、塩化ニッケル・四水和物、塩化ニッケル・六水和物等が挙げられる。また、コバルト化合物としては、塩化コバルト、塩化コバルト・四水和物、塩化コバルト・六水和物等が挙げられる。これらは水溶性化合物であることが好ましい。

【0038】

なお、上記の化合物はそれぞれ単独で添加してもよいが、ニッケル化合物とコバルト化合物を併用して添加することが好ましい。この場合、両者の配合割合としてはニッケルイオ

50

ン及びコバルトイオンとして、1：1～2：1とすることが好ましい。

【0039】

また、添加量としては、消化汚泥1Lに対して、ニッケルイオン及び／又はコバルトイオンに換算して、0.1～30mg/Lとすることが好ましい。ニッケルイオン及び／又はコバルトイオンの添加量が0.1mg/L未満であると、菌体活性に必要な摂取量とならないので好ましくなく、30mg/Lを超えると、上記の鉄化合物と同様に菌活性に悪影響を及ぼすので好ましくない。なお、上記のニッケル化合物及び／又はコバルト化合物は、水溶液として添加することが好ましい。

【0040】

なお、上記のメタン発酵における温度は50～60℃で行なうことが好ましい。これによれば、より活性の高い、高温メタン菌での発酵が行なえるので、有機性廃棄物の分解速度を更に向上することができる。

10

【0041】

以上のメタン発酵処理方法によれば、ニッケル、コバルトを効率良くメタン菌内に取り込めるので、メタン菌の活性が向上する。したがって、メタン発酵槽内の安定した発酵状態を長期間維持できるので、処理効率が向上するとともに、効率よくバイオガスを得ることができる。

【0042】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定

20

【0043】

実施例

図1に示すような処理装置を用い、本発明のメタン発酵処理方法を用いて連続運転を行なった。メタン発酵槽14としては容量は10リットルの発酵槽を使用し、発酵温度は55℃とした。

【0044】

鉄供給タンク18に投入する鉄化合物としては、塩化第一鉄・4水和物を用いた。また、ニッケル・コバルト供給タンク19に投入する化合物としては、塩化ニッケル及び塩化コバルトを用い、質量部で、塩化ニッケル：塩化コバルト＝1：1となるように投入した。

30

【0045】

また、硫化水素濃度計としては、コーンズ・シュマックバイオガス株式会社のバイオガス分析計SSM6000を使用した。

【0046】

なお、有機性廃棄物としては表1に示す組成の生ゴミ原料を使用した。

【0047】

【表1】

表1. 生ゴミ組成

TS(mg/L)	100,000
VS(mg/L)	90,000
T-COD(mg/L)	140,000
T-N(mg/L)	5,000

40

【0048】

<鉄化合物添加による硫化水素濃度の測定>

上記の条件でメタン発酵処理装置を運転し、メタン発酵槽14へ、上記の生ゴミ原料を固形分濃度10%に調整された生ゴミスラリーとして導入した。

【0049】

次に、鉄供給タンク18からメタン発酵槽14に、上記の鉄化合物である塩化第一鉄・4

50

水和物を、生ゴミスラリー 1 L に対して鉄イオン換算で 100 mg / L となるように添加し、発生したバイオガスに含まれる硫化水素濃度の経時変化を、硫化水素濃度分析計 20 により測定した。その結果を図 2 に示す。

【0050】

図 2 によれば、鉄化合物添加前のメタン発酵槽 14 内の硫化水素濃度は約 2000 ~ 3000 ppm であり、鉄化合物の添加後に徐々に硫化水素濃度が低下し、添加後 5 時間後で 100 ppm 以下に低下した。また、鉄化合物の添加 24 時間後においても、次の生ゴミスラリー投入までは 200 ppm 程度を維持していた。

【0051】

＜メタン発酵処理装置の連続運転＞

上記の条件でメタン発酵処理装置を連続運転し、メタン発酵槽 14 へ、上記の生ゴミ原料を固形分濃度 10 % に調整された生ゴミスラリーとして導入した。

【0052】

なお、COD_{cr}（化学的酸素要求量）負荷は、図 3、4 に示すように、運転 8 日目までは 5 g / L / 日、その後運転 16 日目までは 7.5 g / L / 日、その後運転日数 23 日目までは 10 g / L / 日、24 日目以降は 15 g / L / 日となるように 4 段階に設定した。

【0053】

鉄化合物は、生ゴミスラリー 1 L に対して鉄イオンに換算して 200 mg / L となるように添加し、これを 24 時間毎に添加した。なお、最初の鉄化合物の添加は運転 9 日目に行なった。

【0054】

また、塩化ニッケル及び塩化コバルトは水溶液の状態で添加し、生ゴミスラリー 1 L に対してニッケルイオン及びコバルトイオンに換算して、0.3 ~ 1.0 mg / L となるように 24 時間毎に添加した。なお、塩化ニッケル及び塩化コバルトの添加は、鉄化合物の添加の 5 時間後に行なった。

【0055】

比較例

上記の実施例のメタン発酵処理装置の連続運転において、鉄化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物の添加をいずれも行なわない以外は、実施例と同様の条件で運転を行なった。

【0056】

試験例

実施例及び比較例について、メタン発酵処理装置の運転中の硫化水素濃度を測定した結果を図 5、6 に、有機酸濃度を測定した結果を図 7、8 に、pH を測定した結果を図 9、10 に示す。

【0057】

図 5、7、9 より、実施例である本発明のメタン発酵処理方法においては、総運転日数として 60 日以上運転が可能であり、COD_{cr} 負荷が 15 g / L / 日においても 40 日以上運転が可能であった。また、運転中、硫化水素濃度は 100 ppm 以下と低く、有機酸濃度も概ね 500 ppm 以下であり、pH も 7.5 ~ 8.0 の間で安定した運転状態であった。

【0058】

一方、図 6、8、10 より、金属添加を行なわない比較例においては、硫化水素濃度が約 2000 ~ 3000 ppm と高く、特に、COD_{cr} 負荷が 15 g / L / 日である高負荷の状態においては、有機酸濃度が 2000 ppm 以上に急上昇し、pH も 6 付近まで低下して発酵が停止した。

【0059】

したがって、比較例においては総運転日数が 28 日間に留まり、また、COD_{cr} 負荷が 15 g / L / 日の高負荷運転においては、5 日間しか連続運転することができなかった。

【0060】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ニッケル、コバルトを効率良くメタン菌内に取り込めるので、メタン菌の活性が向上する。したがって、メタン発酵における処理効率を向上し、安定した発酵状態を長期にわたって維持できるメタン発酵処理方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のメタン発酵処理方法に用いることができるメタン発酵処理装置の概略構成図である。

【図 2】実施例における鉄化合物添加後の発酵槽の運転時間と硫化水素濃度の変化を測定した図表である。

【図 3】実施例における発酵槽の運転期間と C O D c r 負荷の変化を測定した図表である 10

。【図 4】比較例における発酵槽の運転期間と C O D c r 負荷の変化を測定した図表である。

【図 5】実施例における発酵槽の運転期間と硫化水素濃度の変化を測定した図表である。

【図 6】比較例における発酵槽の運転期間と硫化水素濃度の変化を測定した図表である。

【図 7】実施例における発酵槽の運転期間と有機酸濃度の変化を測定した図表である。

【図 8】比較例における発酵槽の運転期間と有機酸濃度の変化を測定した図表である。

【図 9】実施例における発酵槽の運転期間と p H の変化を測定した図表である。

【図 10】比較例における発酵槽の運転期間と p H の変化を測定した図表である。

【符号の説明】 20

1 1 粉砕機

1 2 微粉砕機

1 3 スラリー調整槽

1 4 メタン発酵槽

1 5 攪拌羽根

1 6 ガスホルダー

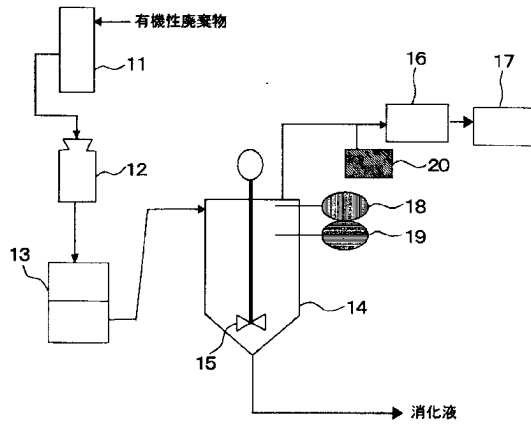
1 7 ガス利用システム

1 8 鉄供給タンク

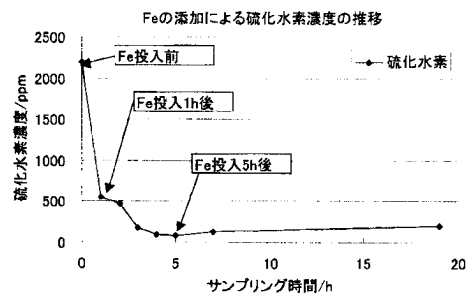
1 9 コバルト・ニッケル供給タンク

2 0 硫化水素濃度分析計 30

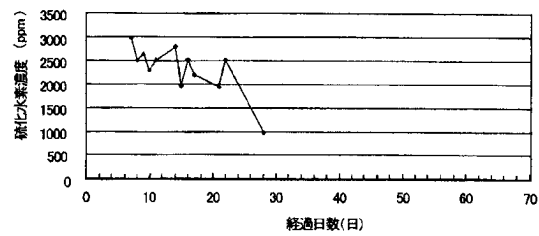
【図 1】



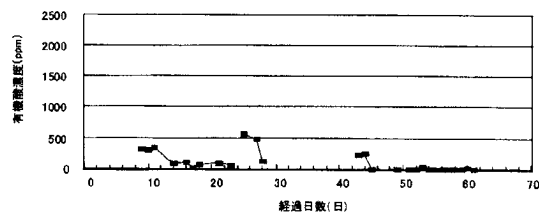
【図 2】



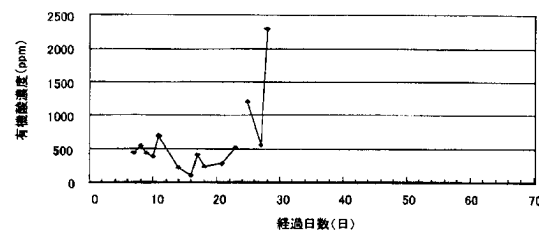
【図 6】



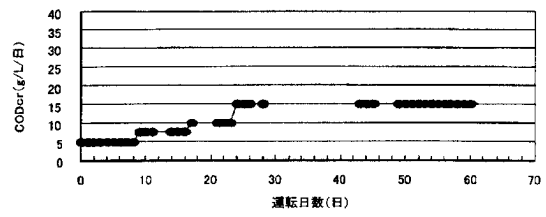
【図 7】



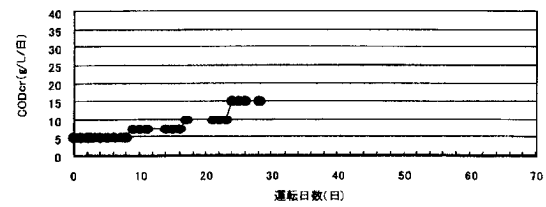
【図 8】



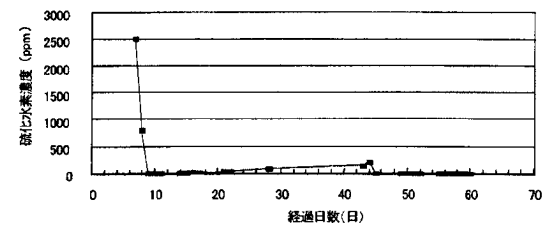
【図 3】



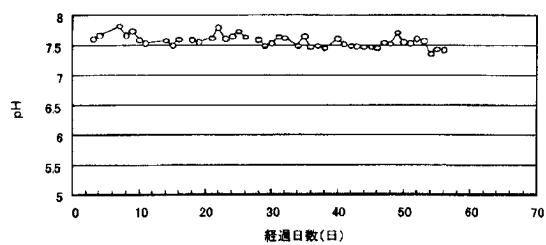
【図 4】



【図 5】



【図 9】



【図 10】

