特集2・食品産業廃棄物のメタン発酵技術

高濃度有機性油脂残渣の高温メタン発酵技術の開発

山田 栄徳*

キーワード：メタン発酵，バイオガス，有機性廃棄物，マヨネーズ，ドレッシング

1. はじめに

当社工場で発生する廃棄物の中では、食品残渣と廃水処理からの余剰汚泥の占める割合が高い。飼料や肥料としての利用など様々な方法で処理しているが、マヨネーズ、ドレッシングの製造工程から発生する残渣は油脂含量も高く、制約条件もあるため焼却・埋立委託している工場もある。企業の社会的責務や今後の処理コスト上昇を考えたとき、これらの残渣や汚泥を自社内で処理し、外部に排出する量を極力低減する技術を確認しておくことが求められている。

当社が排出する油脂含量の高い有機性廃棄物はメタン発酵処理に伴うバイオガス発生量が通常の有機性残渣と比較し優位性があるとの知見のもとに「高温メタン発酵処理」について検討することとした。

2. 廃棄物の組成分析

2.1 実験方法

当社の一工場から排出している主要な有機性廃棄物であるマヨネーズ、各種ドレッシング、サラダ油、サラダ、茹卵などの残渣について組成分析を行った。

2.2 分析結果

各廃棄物の組成分析結果を表1（次頁）に示す。

この結果から、マヨネーズ、ドレッシング類、ポテトサラダは、n-ヘキサン抽出物は高いが窒素やリンは少ないことがわかる。ポテトサラダは配合されているマヨネーズの油分のためn-ヘキサン抽出物も高い値となっている。一方、茹卵は窒素、リンを多く含有している。マヨネーズやドレッシングなどの油分の多い有機性廃棄物をメタン発酵処理する場合

には、必要になる窒素やリンの成分を、茹卵によって補給できるものと考えられた。

3. 各原料のメタン発酵特性の検討

3.1 実験方法

油分を多量に含む場合、その濃度によりメタン発酵が阻害される場合がある。そこで、油分による阻害特性を検証するため、油分を多量に含むマヨネーズ、ドレッシング類（和風、胡麻タイプ、クリーミイタイプ）と、ゆず風味調味料、食用油について、メタン発酵バイアル試験を行った。実験は、スキムミルクで馴養した種汚泥300mLに各原料を0.6 g、2.2 g、10.5 g、30.3 gの4通りの割合で混合して、ガス発生量を連続的に測定した。実験は写真1（次頁）に示す装置を用い、55℃に制御した恒温槽内で実施した。

3.2 実験結果

各原料のメタン発酵特性の実験結果を図-2（51頁）に示す。

マヨネーズ、ドレッシングの和風、胡麻タイプと、ゆずポン酢については、原料投入量の増加に伴い、ガス発生量も増加しており、本実験による投入量では油分による顕著な阻害はないものと考えられた。ドレッシング中でクリーミイタイプだけは、最大投入量でガス発生量が低下した。クリーミイタイプは他のドレッシングと比較するとT-COD_{cr}濃度も低く、過負荷によるガス量低下ではなく、含有成分によるメタン生成菌の活性阻害の可能性が高いものと考えられた。食用油に関しては、ガス発生がほとんど見られなかった。スキムミルクを補助栄養源として添加したところ、スキムミルク添加量相当のガス

The technical development of high temperature methane fermentation of dregs from high concentration organic fats

*キュービー(株)技術本部技術開発部 Shigenori YAMADA

表 1 廃棄物の組成 単位：[mg/L]，：－測定不能，N.T.：未測定

	マヨネーズ	ドレッシング 和風	ドレッシング 胡麻タイプ	ドレッシング クリーミタイプ	ゆず風味 調味料	食用油	ポテトサラダ	茹卵
T-BOD	1,000,000	498,000	310,000	165,000	89,000	－	65,322	212,520
S-BOD	25,800	122,000	92,000	46,000	11,000	－	50,615	29,106
T-COD _{cr}	2,100,000	541,000	374,000	207,000	120,000	－	104,477	279,510
S-COD _{cr}	128,000	142,000	103,000	65,000	77,500	－	76,400	40,656
SS	864,000	348,000	701,000	569,000	700	－	133,509	227,535
VSS	847,000	330,000	608,000	543,000	660	－	130,453	214,599
T-N	2,550	2,890	4,250	4,790	5,630	27.5	2,044	18,249
NH ₄ -N	<0.01	246	200	143	518	<0.01	N.T.	N.T.
T-P	317	265	589	583	634	2.20	254	1,850
PO ₄ -P	3.0	6.5	13.7	<3	18.6	－	N.T.	N.T.
Ca	102	84.6	544	134	139	4.0	N.T.	N.T.
Mg	16	96.7	274	33.0	250	0.9	N.T.	N.T.
Na	6,540	29,000	11,500	8,610	29,000	8,610	N.T.	N.T.
K	158	778	1,000	297	1,580	5.3	N.T.	N.T.
Cl	10,600	14,800	15,600	12,700	99,800	－	N.T.	N.T.
Fe	12.0	13.0	10.0	6.6	8.7	3.2	N.T.	N.T.
SO ₄ ²⁻	78.1	11.3	21.4	98.5	15.9	－	N.T.	N.T.
Cu	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	N.T.	N.T.
Co	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	N.T.	N.T.
Ni	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	N.T.	N.T.
n-Hex	700,000	444,000	329,000	38,000	16,600	999,000	424,020	7,392

写真1 メタン発酵バイアル試験装置

発生が観察できた。この結果から食用油は単独では栄養素が不足し、分解しにくいものと考えられた。

4. 混合廃棄物によるメタン発酵特性の検討

4.1 実験方法

当社の工場から排出される有機性廃棄物の排出割合をもとに、各廃棄物を混合し、メタン発酵バッチ

実験を行った。実験装置は図-3に示すものを使用し、55℃となるように温度を制御した。原料は、表2に示す割合で混合したもの92gを、スキムミルクで馴養した種汚泥6Lに混合して実施し、ガス発生量を連続的に測定した。

4.2 実験結果

バッチ実験によるメタン発酵の結果を図-4に示す。混合廃棄物1t当たり220m³のバイオガスが発生し、分解に要する時間は18日程度であることがわかった。また混合廃棄物のCOD_{cr}は510,000mg/Lであり、バイオガス中のメタンが65%であること、0.35Lのメタンは1gのCOD_{cr}に相当することから投入原料の約80%が分解されているものと考えられた¹⁾。

5. 廃棄物のメタン発酵連続処理実験

5.1 油分を多量に含む廃棄物のメタン発酵連続処理実験

5.1.1 実験方法

連続処理実験の原料は、マヨネーズ、ドレッシン

図-2 各原料のバイアル試験結果

図-3 バッチ試験に使用した装置の概略図

表2 原料の混合割合	
マヨネーズ 残渣	12.29 g
ドレッシング胡麻タイプ 残渣	2.14 g
食用油 残渣	0.71 g
茹卵 残渣	23.68 g
ポテトサラダ 残渣	3.14 g
ポテト 残渣	41.14 g
排水処理脱水汚泥	8.91 g
計	92.00 g

図-4 混合廃棄物 1 t あたりのバイオガス積算発生量

図-5 連続実験に使用した装置の概略図

写真2 連続実験に使用した装置

グ胡麻タイプ、茹卵、水をそれぞれ1:1:1:22の割合で混合し、メタン発酵連続処理実験を行った。実験には図-5、写真2に示す装置（鹿島建設㈱製）を導入し、バイオリアクタは55℃となるように制御した。

5.1.2 実験結果

COD_{cr}容積負荷とガス発生量の経日変化を図-6に、有機酸濃度（VFA）、アルカリ度（TAC）の結果を図-7に示す。実験に使用した原料とメタン発酵処理液の平均組成を表3に示す。またサンプル量と滞留時間は表4のとおりであった。

実験開始20日後から、ガス発生量が負荷の上昇に伴いガス発生量も増加し、水を除く原料（マヨネーズ、ドレッシング、茹卵）1tあたりのバイオガス発生量は250m³であった。

また表3に見るように、ガス発生量が安定した期間（43日目～47日目）におけるT-BOD除去率は82%、T-COD_{cr}除去率は85%、SS除去率は90%、n-Hex除去率は約96.0%であった。

有機酸濃度（VFA）はガス発生量が安定した期間（43日目～47日目）では50mg/L程で安定していたが、アルカリ度（TAC）も有機酸濃度（VFA）と同程度と低く、pHは6.8程度であった。バイオリアクターを安定に運転するためには、アルカリの供給が必要と考えられる²⁾。

5.2 工場から排出される廃棄物の排出割合によるメタン発酵連続処理実験

5.2.1 実験方法

当社の一工場から排出される有機性廃棄物の割合をもとに、各廃棄物を混合し、これを原料としたメタン発酵連続処理実験を行った。実験には図-5、写真2に示す装置を使用した。原料は表5に示す割合で混合し、立ち上げ時はマヨネーズ、ドレッシングを含まない原料を使用し、定常運転となった後にマヨネーズ、ドレッシングを加えた原料で運転した。

図－6 CODcr容積負荷とガス発生量の経日変化

図－7 VFA, TACとVFA/TACの経日変化

表3 原料とメタン発酵処理液の平均組成

[単位: mg/L]

	原料	メタン発酵処理液	除去率
T-BOD	169,100	30,500	82.0 %
S-BOD	44,400	15,900	64.2 %
T-CODcr	206,600	32,100	84.5 %
S-CODcr	46,200	14,000	69.7 %
SS	55,400	5,400	90.3 %
VSS	55,300	5,200	90.6 %
n-Hex	42,000	1,700	96.0 %

表4 サンプル量と滞留時間

経過日数 0日～20日	サンプル量 0.4 L	滞留時 30日
21日～39日	0.5 L	15日
40日～	1.2 L	10日

表5 原料の混合割合 (重量比)

	原料配合 1	原料配合 2	原料配合 3
マヨネーズ残渣	0 (0.0 %)	6 (6.5 %)	10 (10.0 %)
ドレッシング胡麻 タイプ残渣	0 (0.0 %)	6 (6.5 %)	10 (10.0 %)
ポテトサラダ残渣	10 (12.5 %)	10 (10.9 %)	10 (10.0 %)
野菜屑	25 (31.3 %)	25 (27.2 %)	25 (25.0 %)
茄卵残渣	35 (43.7 %)	35 (38.0 %)	35 (35.0 %)
厨房の生ごみ	10 (12.5 %)	10 (10.9 %)	10 (10.0 %)
計	80 (100.0 %)	92 (100.0 %)	100 (100.0 %)
水	80	92	100

5.2.2 実験結果

表5の原料割合1でバイオリアクタを立ち上げ16日間運転, 実験開始後17日～52日の35日間はマヨネーズ, ドレッシングを各6.5%添加の原料割合2で, 53日目以降の41日間はマヨネーズ, ドレッシングを各10%添加の原料割合3で実験を行った。

COD_{cr}容積負荷とバイオガス発生量を図－8 (次頁) に, 有機酸濃度 (VFA), アルカリ度 (TAC) の経日変化を図－9 (次頁) に示す。

原料配合1で実験開始後, 16日目までは原料投入量に良く追従してバイオガスが発生し, 有機酸濃度も低い状態で安定した。

図-8 CODcr容積負荷とバイオガス発生量

図-9 VFA, TACとVFA/TACの経日変化

実験開始17日後からマヨネーズとドレッシングをそれぞれ6.5%加えた原料配合2で運転を開始した。開始直後には有機酸濃度が急激に上昇したが、ガス発生量も徐々に増加する傾向を示し、実験開始後25日目以降は有機酸濃度の上昇が止まり、低下傾向を示した。

実験開始後53日目からは、COD_{cr}容積負荷を2/3まで低下させた状態で、マヨネーズとドレッシングをそれぞれ10%添加した原料配合3で実験を継続したが、有機酸濃度に顕著な変化はなく、VFA/TAC値も0.6～0.7と低い値で推移し、メタン発酵が正常な状態で進行しているものと考えられた²⁾。

その後、COD_{cr}容積負荷を上昇させたところ、有機酸濃度が上昇し、ガス発生量の増加が見られなかったため徐々に負荷を低下させ、運転を継続した。

実験開始後70日目以降は有機酸濃度の上昇とアルカリ度の低下が止まり、依然高い有機酸濃度ではあるが安定したガス発生量が観察された。

原料1tあたりに換算したバイオガス発生量を図-10に示す。

バイオガスの発生が安定した期間における廃棄物

1t当たりのガス発生量は、マヨネーズ、ドレッシングを加えない原料配合1にあつては70m³であつたが、マヨネーズ、ドレッシングをそれぞれ6.6%添加した原料配合2では190m³まで上昇した。

またそれぞれ10%添加した原料配合3の場合は130m³であつたが、有機酸の上昇傾向が見られリアクタの安定した運転は若干困難と判断された。各原料配合における原料とメタン発酵処理液の平均組成を、表6～8に示す。

ガス発生が安定した期間におけるT-BOD、T-COD_{cr}、SS、n-Hexの除去率は、原料配合2では、それぞれ87%、86%、94%、99.7%であり、10%添加した原料配合3では、それぞれ53%、66%、76%、97.9%であつた。

6. まとめ

工場から排出している各種の有機性廃棄物の数量と、メタン発酵処理に必要な窒素やリンなどの成分を考慮して実験を行った。5.2の連続処理実験では、廃棄物の配合を段階的に変え、有機酸濃度、アルカリ度、ガス産生量などを確認した結果、マヨネーズ・ドレッシングをそれぞれ6.5%添加した条

図-10 バイオガス発生量

表6 原料とメタン発酵処理液の平均組成
(マヨネーズ、ドレッシング添加前) [単位: mg/L]

	原料	メタン発酵処理液	除去率
T-BOD	61,300	21,800	64.4 %
S-BOD	11,900	11,900	0.0 %
T-CODcr	133,000	18,400	86.2 %
S-CODcr	20,900	11,400	45.5 %
SS	73,200	2,500	96.6 %
VSS	72,000	2,200	96.9 %
n-Hex	26,800	211	99.2 %

表7 原料配合2とメタン発酵処理液の平均組成
(マヨネーズ、ドレッシング6.6%添加後) [単位: mg/L]

	原料	メタン発酵処理液	除去率
T-BOD	120,000	15,900	86.8 %
S-BOD	9,800	12,400	-26.5 %
T-CODcr	202,600	28,400	86.0 %
S-CODcr	27,700	15,800	43.0 %
SS	88,300	5,600	93.7 %
VSS	86,400	5,100	94.1 %
n-Hex	58,000	168	99.7 %

表8 原料配合3とメタン発酵処理液の平均組成
(マヨネーズ、ドレッシング10%添加後) [単位: mg/L]

	原料	メタン発酵処理液	除去率
T-BOD	120,000	57,000	52.5 %
S-BOD	35,500	37,400	-5.4 %
T-CODcr	250,000	86,000	65.6 %
S-CODcr	36,150	26,350	27.1 %
SS	113,500	27,000	76.2 %
VSS	112,000	24,800	77.9 %
n-Hex	79,000	1,660	97.9 %

表9 5 t/日規模のメタン発酵処理システムの概要

バイオリアクタ容積	有効容積110 m³ (φ 5,000×6,000H)
希釈率	重量比で1.16倍量の水で希釈
滞留時間	10日間
ガス発生量	950 m³ (190 m³/t-廃棄物)
回収熱量として	約530万kcal (約5.3Gcal)
発電可能電力量	2,465kWh (総合発電効率を40%とした場合)
T-CODcr 除去率	86 %
T-BOD 除去率	87 %
SS 除去率	94 %
n-Hex 除去率	99.7 %

件でバイオガス発生量も高く、安定した状態にあり、油分の多い廃棄物の処理にこだわらず、工場から排出している有機性廃棄物を平均的に処理するならば、安定した処理が可能であると考えられた。

また5.2の実験をもとに、マヨネーズ、ドレッシングをそれぞれ6.5%添加した条件で、5トン/日の廃棄物を処理する場合を想定したメタン発酵処理システムの概要を表9に示した。

最後に、本開発にあたって御指導戴いた鹿島建設(株)技術研究所環境技術研究部 多田羅昌浩氏、山澤哲氏に対し深く感謝の意を表する。

引用文献

1) R. E. Speece 著／松井三郎・高島正信監訳：産業廃水処理のための嫌気性バイオテクノロジー，技報堂出版，31-32 (1999)
2) 益田光信・佐野寛共著：メタン発酵の基礎と応用，燃料及燃焼，Vol.51 (4)，276 (1986)