

<研究ノート>

メタン発酵施設で発生するバイオガスを燃料電池に活用するための 効果的な脱硫法について

米澤瑤乃・白石 誠・三宅通博*¹・亀島欣一*¹

Effective desulfurization methods for utilizing biogas generated in methane fermentation facilities for fuel cells

Tamano YONEZAWA, Makoto SHIRAIISHI, Michihiro MIYAKE and Yoshikazu KAMESHIMA

要 約

固体酸化物燃料電池(SOFC)活用するため、メタン発酵槽で発生させたバイオガスの脱硫について、脱硫能力が低下した酸化鉄を継続利用しながら、生物脱硫を併用してバイオガス中の硫化水素濃度の低減化を図った。

- 1 生物脱硫併用前は、メタン発酵槽内で最大 3,400ppm の硫化水素ガスが発生したが、併用後は不検出(<0.1ppm)~240ppm で推移した。また、乾式脱硫後の硫化水素ガス濃度は、生物脱硫併用前に最大 16ppm 検出されたが、併用後は不検出(<0.1ppm)であった。
- 2 生物脱硫と乾式脱硫を併用することは、バイオガスを利用した燃料電池やガスエンジンに対する硫化水素の影響を安定して抑えることができるとともに、酸化鉄の長寿命化に繋がると考えられた。

キーワード：乾式脱硫、生物脱硫、バイオガス、メタン発酵、硫化水素

緒 言

近年、地球温暖化の防止、循環型社会の構築等を図るためバイオマスを活用した取り組みが全国的に展開されている¹⁾。

当所においては、2004年度に家畜排せつ物や地域の生ゴミを有効活用するため、これらを用いたメタン発酵処理施設と発酵残さである消化液を浄化処理する施設を組み合わせた実証展示施設を整備した。そして、これまでその実証調査²⁾³⁾や、岡山大学との共同研究で改質バイオガスを用いた固体酸化物燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)の開発⁴⁾を行ってきたが、今回、温暖化対策と自律分散型発電を目的に岡山大学と新たにバイオガスを直接利用できる SOFC の開発に取り組んだ。

メタン発酵により発生するバイオガス中には、メタンガスの他に高濃度の硫化水素(H₂S)も含まれている。この H₂S をそのままガスエンジンや SOFC の電極に供給すると、内部の金属部分等を腐食させる。また、排気ガス中に硫化酸化物が多く

含まれることから大気汚染の原因にもなる⁵⁾。このため、ガスエンジン等の運転にあたっては、H₂S を 10ppm 以下に低減化する必要があるとされている⁶⁾。

当所ではバイオガス中の H₂S を除去するために、発酵槽内に少量の空気を注入し、硫黄酸化細菌の働きにより除去する生物脱硫⁶⁾と、酸化鉄系の脱硫剤により硫化水素を除去する乾式脱硫⁶⁾を併用している。一方、SOFC の電極に酸素が供給されると発電に影響を与える⁷⁾。

このため、酸素の残余が懸念される生物脱硫を一時的に停止する必要性が生じ、乾式脱硫のみで運用していたところ、脱硫能力が低下し、乾式脱硫後ガスから H₂S が検出され、SOFC の電極への影響が懸念された。

そこで、脱硫能力が低下した酸化鉄を継続利用した乾式脱硫と、生物脱硫を併用し、バイオガス中の酸素が SOFC の電極に影響しないようバイオガス中の H₂S 濃度の低減化を図ったところ、若干の知見が得られたので報告する。

*1 : 国立大学法人岡山大学

材料および方法

1 メタン発酵施設

本施設(図1)は設置当初豚ふん尿 2.7t/日、民間事業所からの生ごみ 0.3t/日を利用し発電を行っていたが、民間事業所からの生ごみ投入の中断により現在は豚ふん尿の投入と若干の食品残さ(廃棄乳等)の投入となっている。

本施設に搬入された豚ふん尿等の原料は、受入混合槽に投入された後、コンテナ型のメタン発酵槽(有効容積 50m³) 2槽に充填し、中温発酵で30日間発酵させている。なお、2022年度の豚ふん尿等の投入量は 832.6m³であった。

また、バイオガス中に含まれる H₂S の除去と内部の攪拌をかねて、発酵槽下部から 15~30分に1回瞬間的に空気を供給する生物脱硫を行い、さらに、除去しきれなかった H₂S は脱硫剤(脱硫剤リモニック, 株式会社日本リモニット, 熊本)により確実に除去してガスホルダーに充填される。このガスを用いてガスエンジン方式のコージェネレーション装置(YCP9801TN-BG, ヤンマー株式会社, 大阪)で発電(出力 9.8kw)、発電した電気はすべてメタン発酵施設と併設の浄化処理施設に利用している。また、廃熱を用いて温水を生成しメタン発酵槽の保温に活用している。

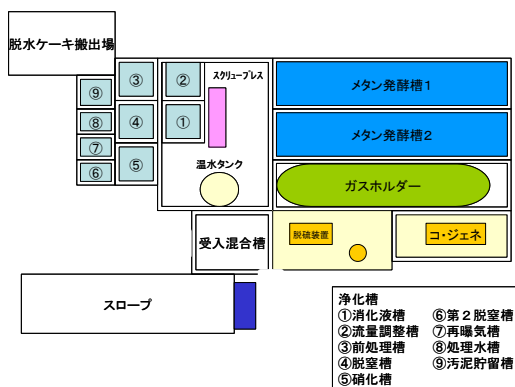


図1 メタン発酵施設

2 測定期間

測定期間は表1に示すとおりで、乾式脱硫のみが23日間、生物脱硫との併用が23日間とした。なお、生物脱硫は微生物を利用するため、12月26日~3月6日までは注入空気量を徐々に上げながら馴致を行った。

表1 測定期間

方 法	期 間	期 間
乾式脱硫のみ	12月4日~26日	23日間
生物脱硫との併用	3月6日~28日	23日間

3 測定項目

バイオガス中の H₂S 濃度とメタン(CH₄)ガス濃度を測定した。H₂S の測定方法は、測定範囲 0.1~6.0ppm および 25~2,000ppm の硫化水素ガス検知管(120U, 120SF, 光明理化学工業株式会社, 東京)と検知器(AP-20, 光明理化学工業株式会社, 東京)を使用した。H₂S の測定箇所は、メタン発酵槽と乾式脱硫装置をつなぐ配管上および乾式脱硫装置とガスホルダーをつなぐ配管上に設置したガス吸引口から行った(図2)。CH₄については、TCD付きガスクロマトグラフ(GC-2014, 株式会社島津製作所, 東京)を用いて定期的に測定した。

その他、メタン発酵槽に投入された豚ふん尿についても、下水試験方法⁸⁾により、水分および全固形分(TS)は蒸発残留物を測定、また、有機物量(VS)は強熱減量により求めた。pH はガラス電極法、化学的酸素要求量は過マンガン酸カリウム30分加熱法(COD_{Mn})、生物化学的酸素要求量(BOD)は隔膜電極法(蛍光式DOメーターProOBOD, ワイエスアイ・ナノテック株式会社, 神奈川)により、浮遊物質(SS)はガラス繊維濾紙法、全窒素(T-N)、全リン(T-P)はペルオキシ二硫酸カリウムで同時分解後吸光光度法により測定した。なお、電気伝導度(EC)は交流2極電極法により測定した。

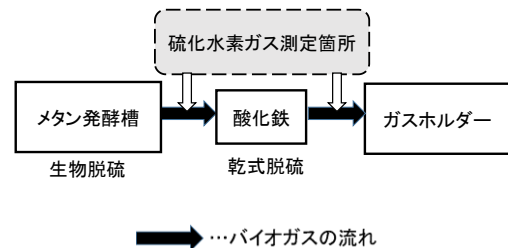


図2 バイオガスの流れとガス測定箇所

結 果

乾式脱硫のみを行っていた時期のメタン発酵槽内と乾式脱硫後の H₂S 濃度を図3、生物脱硫を併用した時期のメタン発酵槽内 H₂S 濃度を図4に示した。

12月4日から12月22日にかけては、メタン発酵槽内で最大 3,300ppm の H₂S が発生していたが、乾式脱硫後ガスでは H₂S は不検出(<0.1ppm)であった。しかしながら、12月23日から12月26日にかけて乾式脱硫後ガスに H₂S が最大 16ppm 検出された。一方、生物脱硫併用時ではメタン発酵槽内の H₂S は不検出(<0.1ppm)~240ppm で推移した。また、乾式脱硫後ガスも不検出(<0.1ppm)となった。

なお、令和4年度にメタン発酵施設へ投入した豚ふん尿等の総量は前述したように832.6m³で、有機物量は0.31%、BOD濃度は3,226mg/L、COD_{Mn}濃

度は1,772mg/Lであった。また、その際に発生したCH₄は平均65%であった。

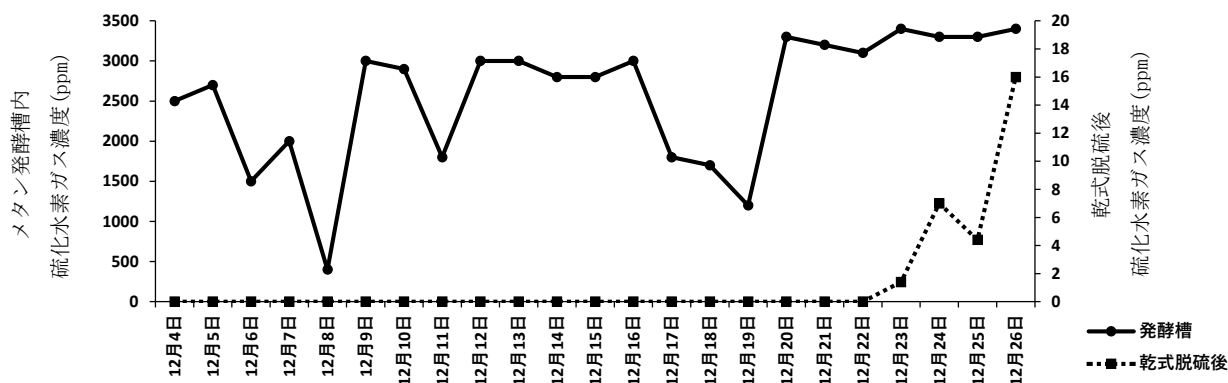


図3 乾式脱硫のみ稼働時のメタン発酵槽内および乾式脱硫後のH₂Sガス濃度

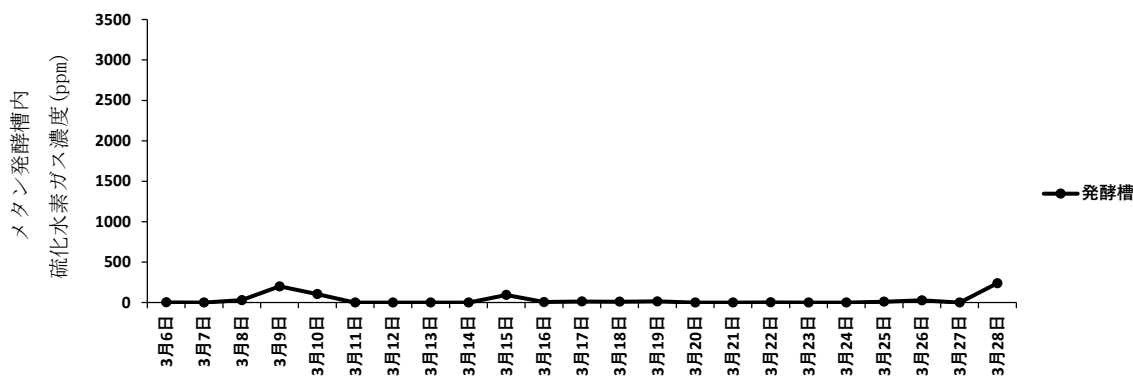


図4 生物脱硫併用時のメタン発酵槽内のH₂Sガス濃度

考 察

本施設に投入されたVSは0.31%、BOD濃度は3,226mg/Lとメタン発酵槽に適用できるとされる10,000mg/L⁹⁾より低く、これは、当所の飼養頭数の減少と施設老朽化に伴う雨水の混入のためである。このため、バイオガスの発生量は低くなっていると考えられた。

一方発生するバイオガス中のCH₄は65%程度であり、これは、一般的なメタン濃度とされる55~65%¹⁰⁾とほぼ同濃度であった。

H₂Sについては、メタン発酵槽で最大3,400ppm程度検出されている。一般的には数百~10,000ppmに及ぶことがあるとされているため⁹⁾、ほぼ同程度が検出されている。このような高濃度なH₂Sを乾式脱硫のみで処理していたが、12月23日から脱硫後ガスでH₂Sが検出され始めた。これは、酸化鉄の交換後1年程度経過していたことに加え、SOFC試験のため乾式脱硫のみで運用したことから、酸化鉄が高濃度のH₂Sを除去し続けたため脱硫能力が低下したものと考えられた。そのため、

SOFCの電極へのH₂Sによる悪影響が懸念されることから、生物脱硫を再開し、メタン発酵槽への空気注入量をSOFCの電極が影響を受けないよう馴致を行いながら徐々に増加させた。本施設の生物脱硫は発酵槽下部から空気を注入しているが、発酵槽内ヘッドスペース部に直接空気を注入する方法⁹⁾と同様な効果が期待できると考えられる。その結果、図4に示したようにメタン発酵槽内でH₂Sが低下した。そして、酸化鉄の脱硫能力が低下しているにもかかわらず、脱硫後のH₂Sは検出限界値以下となった。また、SOFCの電極も影響を受けず、24時間安定した発電を達成した¹¹⁾。

小林ら¹²⁾は、発酵槽気相部に微量の空気を吹き込む生物学的脱硫法の実証試験で3,500ppmのH₂Sが1,100ppmの低水準で推移し、乾式脱硫の負荷軽減に実用可能であるとしている。本試験でも同様な結果が得られており、生物脱硫を利用して予めH₂Sを低減することは、メタン発酵に対して効率的な脱硫法であると推察された。

さらに、SOFCの電極やガスエンジンに対するH₂Sの影響を安定して抑えることができるとも

に、生物脱硫と乾式脱硫を併用することは、酸化鉄の長寿命化に繋がり、酸化鉄の交換に係るコストの削減も期待されると考えられた。

謝 辞

本研究の一部は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合研究推進費(JPMEERF 20203003)で行った。

文 献

- 1) みどりの食料システム戦略推進総合対策, 農林水産省. 2021
- 2) 白石誠, 滝本英二, 高取健治, 小林宙, 疇地勅和. 2008. メタン発酵施設実証試験. 岡山総畜セ研報 17, 103-106.
- 3) 白石誠, 高取健治, 水木剛, 小林宙, 疇地勅和. 2012. メタン発酵施設実証試験(II). 岡山農総セ畜研報 2, 5-12.
- 4) M. Miyake, M. Iwami, K. Goto, K. Iwamoto, K. Morimoto, M. Shiraishi, K. Takatori, M. Takeuchi, S. Nishimoto, Y. Kameshima. 2017. Intermediate-temperature solid oxide fuel cell employing reformed effective biogas: Power generation and inhibition of carbon deposition, *Journal of Power Sources* 340, 319-324.
- 5) 押田敏雄, 柿市徳英, 羽賀清典(2012): 新編畜産環境保全論, 養賢堂, 176.
- 6) 環境省(2017): メタンガス化施設整備マニュアル(改訂版), 59-60.
- 7) Z. H. Wang, Z. Lü, K. F. Chen, B. Wei, X. B. Zhu, X. Q. Huang, W. H. Su. 2013. Redox tolerance of thin and thick Ni/YSZ anodes of electrolyte-supported single-chamber solid oxide fuel cells under methane oxidation conditions, *Fuel Cells* 13, No. 6, 1109-1115.
- 8) 公益社団法人日本下水道協会(2012) 下水試験方法上巻, 公益社団法人日本下水道協会
- 9) 酪農学園大学エクステンションセンター(2002) バイオガスシステムによる家畜ふん尿の有効活用, 酪農ジャーナル臨時増刊号, 16-47.
- 10) 畜産環境整備機構(2004) 家畜ふん尿処理施設の設計・審査技術, 171-184.
- 11) 酒井大晴, 鈴木亮磨, 西本俊介, 亀島欣一, 永井杏奈, 松田元秀, 白石誠, 米澤瑤乃. 2023. バイオガスを燃料とする固体酸化物燃料電池に用いるための積層アノードの開発, 公益社団法人日本セラミックス協会 2023 年年会講演予稿集.
- 12) 小林拓郎, 李玉友, 久保田健吾, 原田秀樹, 前田武己, 河合和保, 吉田尊彦(2009) 硫黄酸化細菌を利用したメタン発酵槽の微好気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, 104-113.

