

メタン発酵槽内に蓄積する物質の成分的特徴

中村真人* 山岡賢* 相原秀基** 柚山義人* 折立文子*

*資源循環工学研究領域資源循環システム担当

**株式会社 和郷

キーワード：メタン発酵，堆積物，MAP，硫黄，乳牛ふん尿，維持管理，砂

I 緒言

メタン発酵とは、嫌気条件下においてメタン発酵微生物の代謝作用により、家畜排せつ物や食品廃棄物等の有機物から再生可能エネルギーであるメタン（ CH_4 ）を回収する技術である（李，2005）。このメタン発酵技術は、家畜排せつ物や食品廃棄物などのように、燃焼によるエネルギー回収が困難な、水分の多いバイオマスも原料として利用できるなど、適用範囲が広い。また、肥料成分を多く含むメタン発酵消化液（メタンを取り出した後の液体）を液肥として利用することにより、肥料資源の有効利用および資源循環等を通じ地域資源の有効活用を実現できる。このように、メタン発酵には様々な利点があるため、メタン発酵は農林水産省がとりまとめたバイオマス事業化戦略（農林水産省，2012）では、重点的に活用する実用化技術の一つとして位置づけられている。

メタン発酵の利点をより活かすためには、施設を長期間安定的に運転し、維持管理に要するコストを低減することが重要である。メタン発酵プラントの維持管理につ

いては、中川（2007）、独立行政法人北海道開発土木研究所（2005）、中村ら（2010）の報告がある。運転管理技術を向上させるためには、さらに運転データの事例を積み上げることが望ましい。

メタン発酵プラントを長期的に運転した時、発酵槽に原料由来の無機物を主成分とする堆積物が蓄積する場合がある（中村・中山，2007；石田，2009）。また、メタン発酵プラントと類似の施設である、家畜排せつ物の污水处理施設や下水処理施設では、リン酸マグネシウムアンモニウム（以下、「MAP」、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）やヒドロキシアパタイト（以下、「HAP」、 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ）などの析出が報告されている（鈴木，2010）。

本報告では、運転開始後7年6ヶ月が経過した、メタン発酵プラントの発酵槽内に蓄積する成分の分布とその成分を調査し、得られた結果をもとに、メタン発酵プラントの設計や維持管理に関する留意点をとりまとめた。

II 調査対象のメタン発酵プラント

対象としたメタン発酵プラントは、約7年半継続的に

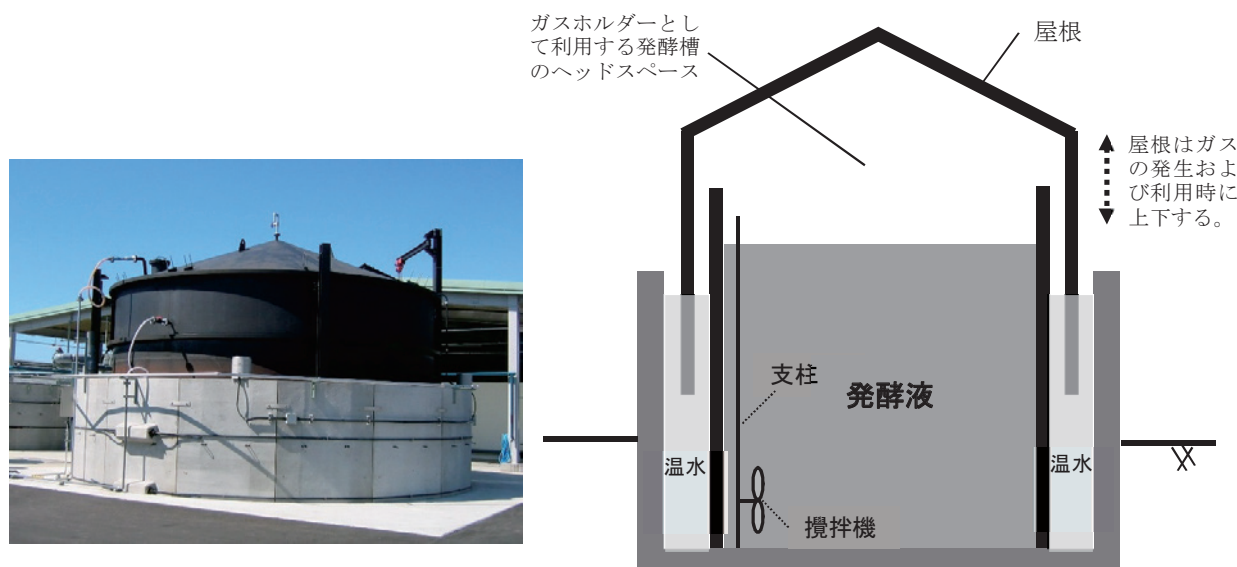


Fig. 1 メタン発酵槽の写真と断面図

Photos and cross-sectional diagram of a digester tank

運転している山田バイオマスプラント（中村ら，2010）である。発酵槽の写真および断面図を Fig. 1 に示す。発酵槽は円筒形で、その容積は 135m^3 である。発酵槽でバイオガスが発生すると、発酵槽の屋根がせり上がり、ヘッドスペースにガスが貯留できる構造となっている。また、発酵槽内には、槽内の液を均一に混合するための攪拌機（攪拌羽根がついており、水平方向に水流を起こす）が底面に設置されている（Fig. 1）。

原料は一旦、受入ピットに一時的に貯蔵された後、固液分離（篩のサイズは 3mm ）されて、液分だけが発酵槽に投入される設計である。

山田バイオマスプラントの原料は、乳牛ふん尿、牛ふん脱離液（乳牛ふん尿を畜産農家で固液分離した液分）、野菜残渣（野菜の加工工場等から排出される加工くずおよび規格外品をしばった液）の 3 種類で、投入量は約 $5\text{t}/\text{日}$ である。運転開始から 4 年程度は主に乳牛ふん尿および牛ふん脱離液を原料としていたが、徐々に野菜残渣の割合が高まり、2012 年 3 月以降は野菜残渣のみを原料としている。運転開始から本調査時（2013 年 1 月）までの累積の原料投入量は、乳牛ふん尿、牛ふん脱離液および野菜残渣で、それぞれ、 5700t 、 2800t 、 4500t であった。

III 調査方法

3.1 作業手順

発酵槽内の蓄積物の調査の準備として、まず、発酵槽の屋根をクレーンで吊り上げて取り外し、発酵槽内の液の排出を行った。発酵槽の液を空にした状況で、発酵槽内の蓄積物の分布状況の把握や蓄積物のサンプリングを行った。そして、蓄積物のうち、発酵槽底部に堆積していたものをバキューム車で吸引することにより除去し、攪拌機の交換を行った。最後に、再び屋根をクレーンで元に戻し、一連の作業が終了した。一連の作業手順を Fig. 2 の写真に示す。

本報では詳細を述べないが、屋根の取り外し前にヘッドスペースガスを窒素ガスで置換する、発酵槽内での作業では酸素マスクを着用するなど、安全性を確保しながら作業を行った。

3.2 蓄積物の成分分析方法

採取した蓄積物について、含水率、リン (P)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) については肥料分析法（農林水産省農業環境技術研究所，1992）、炭素 (C)、窒素 (N) については土壤環境分析法（土壤環境分析法編集委員会，1997）、強熱減量、硫黄 (S) については下水試験方法（社団法人日本下水道協会，1997）に準じて測定した。ケイ素 (Si) については、肥料分析法（塩酸で抽出し定量）で分析を行ったところ、不溶な成分が残った。そのため、ケイ素全量を定量する方法として、マイクロウェーブで全分解し、ICP 発光分光法で

定量する方法でも分析した。また、各蓄積物中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) 含有量は、各蓄積物 5g を 50mL のイオン交換水で抽出し、上澄み液をイオンクロマトグラフで分析し、定量した。

IV 結果および考察

4.1 蓄積物の種類

発酵槽内で確認された蓄積物として、主に、発酵槽の底部に堆積したもの（以下、「底部堆積物」）、発酵槽の液面上部の壁面に付着したもの（以下、「壁面付着物」）、攪拌機およびその支柱等に付着した白色の結晶物（以下、「白色結晶」）の 3 種類が確認された。蓄積物の堆積状況とその拡大写真を Fig. 3 に、成分分析結果を Table 1 に示す。

4.2 発酵槽内の蓄積物の成分とその特徴

4.2.1 底部堆積物

底部堆積物は発酵槽に均一に堆積せず、攪拌機が設置されている側に薄く、他方が厚く堆積していた。攪拌機が引き起こす水流により吹き溜まったためであると考えられる。

底部堆積物には、畜舎の敷料として利用されているおがくずと思われる木片等が少量含まれていた。しかし、強熱減量は 20% 程度であり、有機物の含有量は少なく、大部分は無機物であった。また、底部堆積物に多くのケイ素が含有し、そのうち、塩酸可溶性成分の割合が低かったことから、底部堆積物に含まれるケイ素の大部分は一次鉱物由来のケイ素（砂、土壌など）であることが示唆された。山田バイオマスプラントの原料のうち、食品加工残渣には砂がほとんど含まれていない。そのため、乳牛ふん尿に含まれる砂が蓄積したものと考えられる。また、リン、マグネシウム、カルシウム、窒素などが含まれていることから、MAP や HAP も一定の割合で含まれることが示唆された。

底部堆積物の量は約 20m^3 （約 27t ）であり、原料 1t あたりの堆積量は 2.1kg であった。原料（主に乳牛ふん尿）の日投入量が 36.5t （独立行政法人北海道開発土木研究所，2005 の 18 ページから推定）のメタン発酵プラントにおいて、運転開始 8 年経過後の堆積量が 120m^3 （堆積物の容積重が山田バイオマスプラントの堆積物と同じであると仮定すると、原料 1t あたりの堆積量 1.5kg ）であったと報告している石田（2009）の報告よりもやや多かった。この 2 つの事例から、原料のうち、発酵槽の底部に堆積する割合は、0.1 から 0.2% 程度であると試算された。

山田バイオマスプラントでは、7 年半の間に堆積物量の発酵槽容積の $1/7$ に達していた。発酵槽の有効容積を確保するためには、堆積物の定期的な除去が必要である。また、底部堆積物は、石田（2009）の報告と同様に固結



発酵槽の屋根の取り外し作業（左：クレーンによる吊り上げ，右：取り外し後の発酵槽）



発酵槽内の液の排出による水位の変動の様子（左および中：作業途中の発酵槽の様子，右：排出終了後の様子）



発酵槽の底部堆積物を吸引し、除去している様子（左：吸引車，中：堆積物の吸引作業，右：作業後の様子）



攪拌機の取り外し作業（左：攪拌機の設置位置，中：攪拌機の取り外し作業，右：取り外した攪拌機）

Fig. 2 堆積物調査のための一連の作業

Takes for the investigation of materials accumulated in a digester tank

していなかったため、バキューム車による吸引で除去することが可能であった。仮に発酵槽の底部に堆積物を引き抜くための排出口を設置しておけば、今回の調査のよ

うな発酵槽の開放を行うことなく、堆積物の除去が可能であることが示唆された。ただし、発酵槽への砂の混入は完全には避けられないため、攪拌機により吹き寄せら

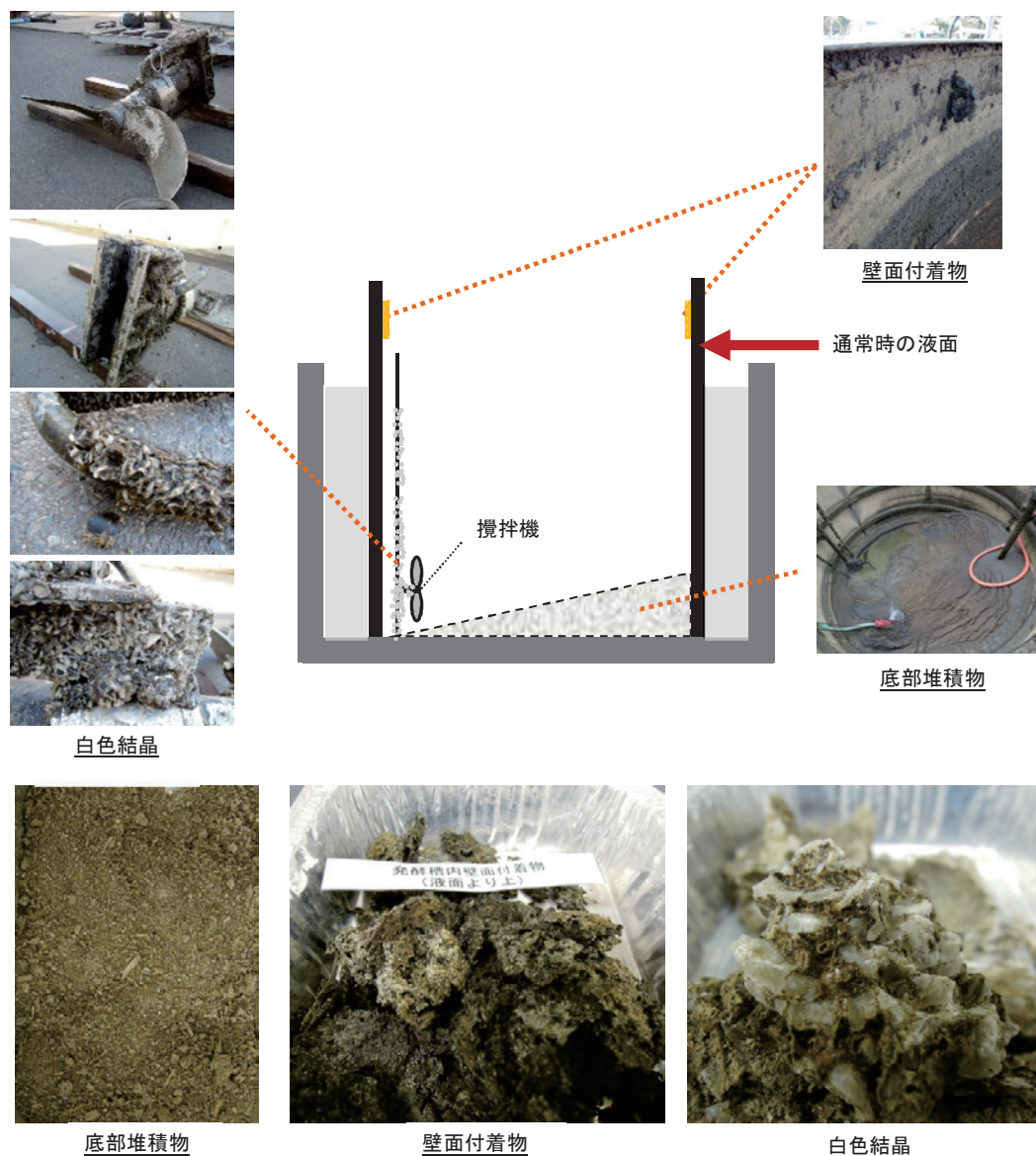


Fig. 3 発酵槽内の蓄積物の分布とその拡大写真
Photos and distribution of accumulated materials in a digester tank

れる部分への機器の設置は避けるとともに、堆積物を排出できる設計とすることが望ましい。

4.2.2 壁面付着物

壁面付着物は、発酵槽の通常運転時の液面より上の壁面（液面から 0cm～約 50cm の間）に膜状（厚さ 2～3mm）に蓄積していた。色はこげ茶色で、主に発酵液の飛沫が乾燥したものと考えられ、その量は少なかった。また、壁面付着物には微小な黄色の結晶が見られた。壁面付着物の硫黄の含有率が高かったことから、黄色の結晶は硫黄を主成分とする化合物であることが示唆された。

小林ら（2009）は、生物脱硫（発酵槽のヘッドスペースに微量の空気を吹き込むことにより硫黄酸化細菌の働きを利用してバイオガス中の硫化水素を除去する方法）を行っているメタン発酵槽のヘッドスペースにおいて、フィラメント状の硫黄が S^0 として多量に蓄積すること

を報告している。一方、バイオガス中には、もともと 1～2%程度の微量の酸素が存在する（小林ら、2009）ため、積極的に生物脱硫を行っていない山田バイオマスプラントのようなメタン発酵プラントでも硫黄酸化細菌による少量の硫黄の蓄積が生じたと考えても矛盾がない。ただし、山田バイオマスプラントでの析出量は少量であるので、バイオガスの脱硫効果としては無視できるほど小さいと考えられる。

また、硫黄の酸化がさらに進み、腐食性の硫酸が生成することは運転管理の観点から望ましくないが、小林ら（2009）の報告と同様に、壁面付着物の硫酸イオン含有量は極めて少なかった。

以上より、壁面付着物は量も少なく、問題のある成分も確認できなかったため、壁面付着物に対応するための特別な維持管理作業は必要ないと考えられる。

Table 1 発酵槽蓄積物の量と成分
Amounts and compositions of materials accumulated in a digester tank

	単位	底部堆積物	壁面付着物	白色結晶
量	m ³	約 20	少量	少量
含水率	%	54.9	36.7	39.2
強熱減量	%	22.5	73.5	17.3
N	dry-%	1.83	2.5	4.13
C	dry-%	9.6	41.6	1.5
P	dry-%	4.84	1.26	16.2
K	dry-%	0.383	0.02	0.277
Ca	dry-%	5.66	5.97	10.5
Mg	dry-%	3.26	0.76	10.3
S	dry-%	0.38	7.58	0.12
塩酸可溶性 Si*	dry-%	0.659	0.256	0.008
全 Si**	dry-%	14.9	2.20	1.94
SO ₄ ²⁻	dry-%	0.04	0.01	0.003

※肥料成分法で分析した、塩酸に可溶な Si の含有量。砂に含まれる Si などは含まない。

※※含まれるすべての形態の Si の含有量。

Table 2 発酵槽内の液の成分
Composition of the liquid in a digester tank

	単位	乳牛ふん尿 が主原料の 時期の成分	野菜残渣が主 原料である時 期の成分
pH		7.7	7.5
EC	S/m	2.0	1.4
T-N	mg/L	3400	1800
NH ₄ -N	mg/L	1800	800
T-P	mg/L	530	400
T-K	mg/L	3200	2600
T-Ca	mg/L	1600	-
T-Mg	mg/L	660	-

4.2.3 白色結晶

白色結晶は固い結晶で、攪拌機および攪拌機を固定するための支柱などに 3～8mm 程度の厚みで付着していた (Fig. 3 の写真)。羽根などの可動部への析出量は比較的少なく、攪拌機の可動部以外部位への付着が多い傾向があった。また、白色結晶が分布していたのは攪拌機周辺のみで発酵槽の壁面への付着は確認できなかったため、量としては少量であった。白色結晶は固結しており、発酵槽内に設置していた攪拌機等の装置の取り外し作業は、結晶を削りとらなければ実施できない状態であった。

ふん尿処理施設において、結晶化する成分としては、MAP や HAP などがある。化学式から得られる P : Mg の重量比は、MAP の場合で 1 : 0.78, HAP の場合で P : Ca の割合は 1 : 2.2 である。白色結晶に含まれる Mg と Ca の全量が MAP または HAP であったと仮定すると、マグネシウムとカルシウムの含有量と分子構成比から、MAP 態リンの含有率は 13.1%, HAP 態リンの含有率は 4.9% となる。これらを合計した P の含有率は 18.0% となる。この値は白色結晶の P の含有率 16.2% と同程度であった。また、風乾した白色結晶を 105℃ に加熱した場合に減量

したことから、白色結晶は水和物であることが示唆された。一方、MAP や HAP の生成は弱アルカリ領域 (7.5 超) で起こりやすい (鈴木, 2010)。Table 2 に時期別の発酵槽内の液の成分を示す。発酵槽内の液の pH は、両時期とも 7.5 以上であり、MAP や HAP が生成する条件を満たしていた。

以上のことから、白色結晶は MAP と HAP を主成分とすることが推察された。特に、白色結晶は水和物を含んでいることから、MAP の割合が高いことが強く示唆された。また、乳牛ふん尿を主原料とする時期の方が野菜残渣を主原料とする時期に比べて pH がやや高く、アンモニア態素や EC の値も高かったことから、MAP 等は主に乳牛ふん尿が主原料の時期に生成されたと推察された。

Parsons and Doyle (2004) は脱炭酸が起こりやすい箇所、局所的に pH が上昇し、MAP が生じやすいと報告している。吉田ら (2012) は、下水汚泥の送泥ネットワークの攪拌機を含む脱炭酸が生じる箇所で、pH 上昇による MAP が生成していたと報告している。また、材質の違いが MAP 付着性に与える影響を調査し、ステンレスの面の方が、エポキシ樹脂で塗装された面に比べて MAP が生成しやすいことを指摘している。白色結晶が MAP であると仮定すると、攪拌機周辺のみで析出し、発酵槽の壁面には析出されなかった原因は、攪拌機の周辺で脱炭酸により局所的に pH が上昇した可能性、ステンレス製の攪拌機の方が塗装されている発酵槽の壁面よりも析出されやすかった可能性が考えられた。

このように、メタン発酵槽内では MAP 等が結晶化するおそれがあり、多量の結晶の付着は、攪拌機等の発酵槽内に設置した機器の機能低下や機器同士または機器と発酵槽の底面・壁面との固着などが起こる懸念がある。結晶の析出を制御することは難しいため、発酵槽の設計に際しては、発酵槽内に白色結晶のようなものが析出し、

発酵槽内の機器が周囲と固着することにより生じる問題（発酵槽内の機器の交換作業等に支障が出るなど）について考慮する必要がある。

V 結 言

本報告では、運転開始から 7 年半経過したメタン発酵プラントについて、発酵槽内の調査を行い、発酵槽内に蓄積する堆積物や結晶物について、それらの量、分布および成分を把握した。発酵槽の底部には、攪拌機により吹き寄せられる部分を中心に砂を主成分とする 20m³ にのぼる多量の堆積物が見られた。発酵槽への砂の混入は完全には避けられないため、攪拌機により吹き寄せられる部分への機器の設置は避けるとともに、堆積物を排出できる設計とすることが望ましい。また、発酵槽内に設置された攪拌機の周辺には、MAP 等の結晶が確認された。多量の結晶の付着は、攪拌機等の発酵槽内に設置した機器の機能低下や機器同士または機器と発酵槽の底面・壁面との固着などが起こる懸念がある。結晶の析出を制御することは難しいため、発酵槽の設計に際しては、結晶により発酵槽内の機器が周囲と固着することにより生じる問題（発酵槽内の機器の交換作業等に支障が出るなど）について考慮する必要がある。

本報告で得られた知見をメタン発酵槽の設計に活かすことにより、メタン発酵プラントの安定的な運転につながり、結果として維持管理コストの低減が可能となる。

謝辞：株式会社和郷の故阿部邦夫氏には、本調査に対して全面的なご協力を賜った。また、寒地土木研究所の大深正徳氏には、メタン発酵プラントにおける蓄積物に関する情報提供をいただいた。土木研究所の日高平氏には、MAP の生成に関して情報提供をいただくとともに、とりまとめるにあたりご意見をいただいた。ここに記し、感謝の意を表する。

参考文献

土壤環境分析法編集委員会 (1997)：土壤環境分析法

独立行政法人北海道開発土木研究所 (2005)：積雪寒冷地における環境・資源循環プロジェクト最終成果報告書，334-475

石田哲也 (2009)：別海バイオガспラントでの発酵槽を開放しての堆砂除去と点検，日本畜産環境学会会誌，8(1)，22

小林拓朗・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)，65(2)，104-113

李玉友 (2005)：バイオマス利活用（その 3）—メタン発酵技術—，農業土木学会誌，73(8)，77-82

中川悦光 (2007)：南丹市八木バイオエコロジーセンターの資源循環—メタン施設が 8 年を経過したことに伴う 2005 年度設備改修を顧みて—，共同利用型バイオガспラントの課題と展望に関するシンポジウム資料，独立行政法人土木研究所，1-13

中村和正・中山博敬 (2007)：バイオガssystem 内部における砂の堆積，寒地土木研究所月報，649

中村真人・柚山義人・山岡賢・折立文子・清水夏樹・阿部邦夫・相原秀基・藤川智紀 (2010)：メタン発酵プラントのトラブル記録と長期運転データの解析—山田バイオマスプラントを事例として—，農工研技報，210，11-36

農林水産省 (2012)：バイオマス事業化戦略
<http://www.maff.go.jp/j/press/shokusan/bioi/120906.html> (2013 年 10 月 22 日確認)

農林水産省農業環境技術研究所 (1992)：肥料成分法 (1992 年版)

Parsons, S.A. and Doyle, J.D. (2004)：Struvite scale formation and control, *Water Science and Technology*, 49(2), 177-182

鈴木一好 (2010)：家畜ふん尿の新処理・利用技術と課題：4. 豚舎汚水中リンの MAP 結晶化法による除去回収および利用技術，日本土壤肥科学雑誌，81(6)，609-613

社団法人日本下水道協会 (1997)：下水試験方法上巻-1997 版-
吉田彩子・伊賀益司・鶴田昶子 (2012)：送泥ネットワーク中の MAP スケールに関する調査，第 49 回下水道研究発表会講演集材質による違い，1009-1011

受理年月日 平成 25 年 11 月 1 日

Characteristics of Materials Accumulated in a Digester Tank for Methane Fermentation

NAKAMURA Masato*, YAMAOKA Masaru*, AIHARA Hideki **,
YUYAMA Yoshito*, and ORITATE Fumiko*

Renewable Resources Engineering Research Division, Biomass Recycling System *
Wago Corporation **

Summary

This study examined compositions and amounts of materials accumulated in a digester tank for methane fermentation after 7.5 years of operation. Approximately 20 m³ of sediments including large amounts of inorganic materials such as sand were found at the bottom of the digester tank. The accumulation of sand is unavoidable because feedstock materials such as dairy manure contain sand. Therefore, a digester tank should be designed considering the possibility of deposition of sand. Installation of drains to discharge accumulated sand is desirable. Crystals of magnesium ammonium phosphate (MAP) are observed around the liquid mixer of the tank. These crystals may cause breakdown of equipment in the tank. Crystals also cause problems in equipment replacement because parts of equipment in the tank become firmly adhered to each other by the crystals.

These findings can contribute to stable operation of methane fermentation plants and reductions in maintenance costs.

Key words : Methane fermentation, Sediment, MAP, Sulfur, Cattle manure, Maintenance of facility, Sand