

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：55501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19874

研究課題名（和文）硫黄循環を考慮した食品廃棄物処理およびエネルギー回収システムの開発

研究課題名（英文）Development of a Food Waste Treatment and Energy Recovery System Considering Sulfur Cycling

研究代表者

中野 陽一（Nakano, Yoichi）

宇部工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：10325152

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、硫酸還元菌を用いた食品廃棄物処理技術と硫化水素を利用した硫化リチウム合成によるエネルギー回収プロセスの開発である。宇部市の消化汚泥を種汚泥とし、微粉碎食品スラリーを原料とした。リアクター内で硫化水素と二酸化炭素を捕集し、模擬食品廃棄物を2日ごとに供給した。90% H₂Sガスおよび30% H₂Sと70% N₂の混合ガスで硫化リチウムの合成を確認したが、未反応物も検出された。硫化水素濃度は目標の30%に達していないが、10%の濃度は高いと考えられる。今後、反応ガス量の増加と反応時間の延長が必要である。今年度は昨年度の7%から11%の硫化水素濃度を達成し、低温合成が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、食品廃棄物を環境負荷を軽減し、エネルギーを回収する技術の開発である。硫酸還元菌を使い、食品廃棄物を分解し、発生する硫化水素で硫化リチウムを合成するプロセスを開発した。実験では消化汚泥と粉碎食品廃棄物を使用し、硫化水素濃度を10%まで高めることに成功した。90% H₂Sガスと30% H₂Sと70% N₂の混合ガスで硫化リチウムの合成を確認したが、未反応物も検出された。学術的意義は、廃棄物処理とエネルギー回収の新技術の確立であり、社会的意義は、食品廃棄物の減少と資源の有効活用により、環境負荷低減と持続可能な社会に貢献する点である。

研究成果の概要（英文）：This study focuses on the development of a food waste treatment technology using sulfate-reducing bacteria and an energy recovery process through the synthesis of lithium sulfide utilizing the produced hydrogen sulfide. Digestive sludge collected from the purification center in Ube City was used as seed sludge, and pulverized food slurry was used as the raw material. Hydrogen sulfide and carbon dioxide generated in a reactor were collected, and simulated food waste was supplied every two days. The synthesis of lithium sulfide was confirmed using 90% H₂S gas and a mixed gas of 30% H₂S and 70% N₂, although unreacted materials were also detected. While the hydrogen sulfide concentration did not reach the target of 30%, a concentration of 10% is considered high. Increasing the amount of reaction gas and extending the reaction time will be necessary. This year, the hydrogen sulfide concentration improved from 7% last year to 11%, demonstrating the potential for low-temperature synthesis.

研究分野：環境工学、化学工学

キーワード：食品廃棄物処理 硫酸還元菌 硫化リチウム合成 硫化水素

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、廃棄物の有効活用において、バイオマスを利用した再エネルギー化、特にバイオマス発電が重要視されている。この分野における主な取り組みは、メタン(CH₄)を主成分とするバイオマスを利用し、その燃焼によって火力発電を行う方法である。しかし、エネルギー源として使用される廃棄物、特に食品廃棄物に含まれる硫黄成分が、メタン生成菌と競合する硫酸還元菌によって硫化水素を発生させる問題を引き起こしている^[1]。

硫酸還元菌の積極的な活用により、硫化物が存在する環境下でも食品廃棄物の処理が可能になり、メタン発酵に比べて処理対象の範囲を広げることができる。硫化水素は有毒ながらも、その高い反応性から多くの化学反応に利用可能な物質である。この研究では、硫化水素を利用して硫化リチウムの合成を行うことを目指している。硫化リチウムは全固体電池の重要な原料であり、従来の製造法では高温の環境が必要であるため^[2]、より効率的な製造方法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、硫酸還元菌に焦点を当て、食品廃棄物処理技術の確立を図ることである。これには、10%-30%の硫化水素を発生させるための硫酸還元菌の培養方法の開発および、発生した硫化水素を活用し、電池材料としての硫化リチウムの合成を行うエネルギー回収プロセスの開発を行うことである。このプロセスを通じて、廃棄物処理の効率化と資源回収の両立を目指す。

3. 研究の方法

3.1 硫酸還元菌の培養

本研究では、宇部市の西部浄化センターから採取した消化汚泥を種汚泥として使用した。供給原料は、所定の重量構成比で混合された食品を高速ミキサーで微粉碎し、スラリー状にした。使用したリアクターの液有効容積は 15 L で、発生した硫化水素および二酸化炭素は連結したテドラーバックで捕集した。また、リアクター内の混合液は循環恒温水槽を用いて 37±0.5 に保温した^[3]。模擬食品廃棄物は 2 日ごとに供給し、同時に混合液を引き抜く方式を採用した。実験には 3 種類の培養槽を用意した。

これらの培養において、引き抜いた混合液について pH、ORP、MLSS、COD の分析を行った。これらの分析は下水試験方法に準じて実施された。さらに、発生ガスの濃度測定には気体検知管 (GASTEC 製) を使用し、発生ガス量は 1 週間ごとにテドラーバックに捕集したガスをシリンジ (500mL) で測定した。実際に供給した模擬食品廃棄物の組成を Table 1 に示す。

3.2 硫化リチウム合成

本研究で使用した流動層の概要は Fig.2 に示されている。硫化水素を用いて、硫化リチウム電池の原料となる硫化リチウムの合成を試みた^[4]。硫化水素は硫化鉄と希硫酸を反応させて生成し、テドラーバックで捕集した。流動層の反応部下部には、孔径 0.8 mm の穴が開いた多孔板が分散板として取り付けられ、この分散板を通して流動化ガスが反応部に均一に供給された。

水酸化リチウム 0.5 g を内径 17.6 mm の反応管内にある多孔板上に充填し、マントルヒーターで反応管を包み込んだ。水酸化リチウムの粒径は 250 μm ~ 470 μm で、標準ふるいを用いて分級したものを使用した。管内温度を 150 に設定し、純窒素を用いて管内を置換した。その後、硫化水素ガスを供給し、水酸化リチウムと反応させた。反応完了後、純窒素を供給して発生した水を除去し、窒素で満たしたグローブボックス内でサンプルを回収した。反応前後の硫化水素

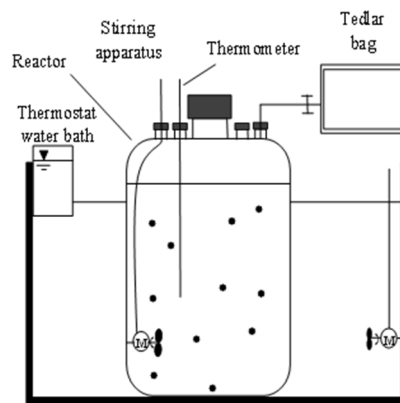


Fig.1 培養装置概略図

Table 1 模擬食品廃棄物組成
(1000 g あたり)

Composition	Weight [g]
Vegetables	
Carrot	140
Potato	140
Fruits	
Pineapple	339
Meat, crustacean and eggs	
Pork	121
Shrimp	100
Eggs	160

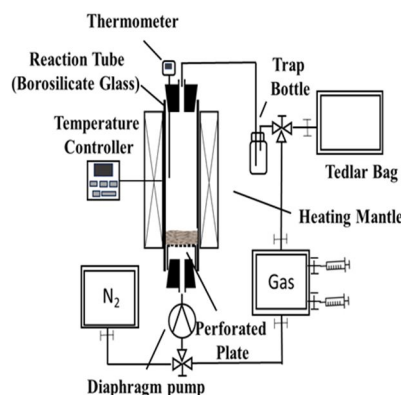


Fig.2 流動層概略図

濃度はガス検知管 (GASTEC 製) を用いて測定し、反応ガス量は 500mL のシリンジを用いて残量を測定して求めた。合成の確認には、山口県産業技術センターに設置されている X 線回折装置 Smart Lab (リガク社製) を用いて X 線回折分析により生成物を同定した。

4. 研究成果

4.1 硫酸還元菌の培養結果

硫酸還元菌の培養結果、硫化水素濃度は A 槽で約 10%、B 槽で約 7%、C 槽で約 11% となった。A 槽と C 槽では、目標の最低限である 10% を達成することができたので、かなり高い硫化水素濃度を達成できた。その一方で、硫化リチウム合成にはより高い濃度が効率的であるため、目標とする 30% に到達するまで培養を継続する必要がある。

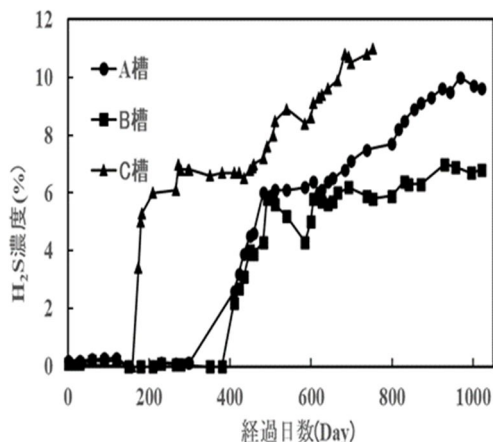


Fig.3 各槽発生硫化水素濃度

4.2 硫化リチウム合成結果

硫化リチウムの合成は、90% H₂S ガス、10% H₂ と 90% N₂ の混合ガス、30% H₂S と 70% N₂ の混合ガス、さらに 30% H₂S と 10% N₂、60% CO₂ の混合ガスを用いて行われた。X 線回折分析の結果、90% H₂S ガスでは硫化リチウムの合成が確認された。30% H₂S と 70% N₂ の混合ガス、30% H₂S と 10% N₂、60% CO₂ の混合ガスでも同様の結果が得られた。しかし、未反応の水酸化リチウムがあった。また、硫黄や炭酸リチウムが分析結果に示された。大気中の水分、CO₂ が操作の過程やサンプルの移送などで反応してできたと考えられる。10% H₂S と 90% N₂ の混合ガスでは硫化リチウムの生成は、今回の実験では確認されなかった。反応ガス量を多くしてより反応時間を取る必要があると考えられる。また、消化ガス濃度についても 10% 以上を目標にして高めることで、硫化リチウムの反応効率を高める必要があることが分かった。

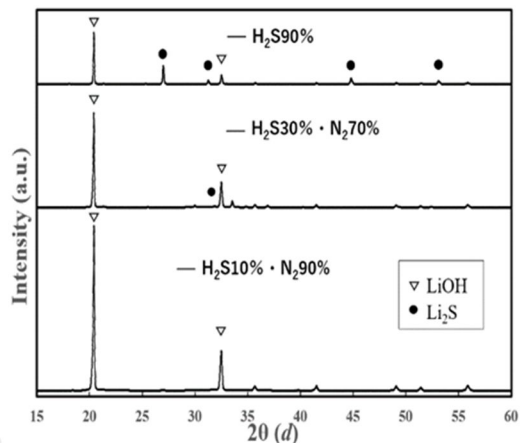


Fig.4 XRD 測定結果

5. まとめ

- 1) 宇部市の西部浄化センターから採取した消化汚泥を種汚泥として使用し、硫酸還元菌の培養を行った。その結果、昨年度の硫化水素濃度約 7% に比べ、今年度は約 11% の硫化水素が得られた。
- 2) 硫化鉄と希硫酸から生成した硫化水素を用いて流動層で水酸化リチウムと反応させたところ、硫化リチウムの合成が確認された。ただし、硫化リチウム以外の生成物も観察されたため、改善が必要である。しかし、従来の合成法に比べ低温での合成が可能であった。
- 3) 培養槽から発生した消化ガスには二酸化炭素が多く含まれていた。このため、消化ガスでの合成では、硫化リチウムに加えて炭酸リチウムも生成された。したがって、炭酸リチウムの分離が不可欠であり、そのためにはより適切な有機溶媒の選定がさらに必要である。

参考文献

- [1] J.Suh, M.Fukui, T.Yamagishi, Y.Urushigawa, T.Mori. (1993) Changes in Substrate Metabolism by Sulfidogens and Methanogens with Increasing Sulfate Load in Anaerobic Sludge, Journal of Japan Society of Water Environment, Vol 16, No.9, pp.645-651
- [2] Y.Kinose, Y.Tanaka, M.Yamamoto(2007) Development of Lithium Sulfide for Solid Electrolyte, CREATIVE, No.8, p.33-39
- [3] S.Soda(2010) Current Situation of Solid Waste Landfill in Ho Chi Minh City, Vietnam
- [4] T.Kawano, K.Wada, Y.Li, T.Noike. (2004) Effect of substrate Concentration and pH on Hydrogen Fermentation of Mixed substrate by Microflora, Journal of Japan Society of Water Environment, Vol27, No.7, pp.473-479

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 So Sakamoto ¹ , Naoya Hamawaki ¹ , Miku Matumura ¹ , Hinaka Nakagawa ¹ , Yoichi Nakano ^{1*}
2. 発表標題 Development of Recycling Technology for Hydrogen Sulfide Generated by Organic Waste Treatment with Sulfate-Reducing Bacteria
3. 学会等名 The 5th NIT-NUU Bilateral Academic Conference 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川雛花, 末田海, 坂本壮, 中野陽一
2. 発表標題 硫酸還元菌による有機性廃棄物処理から発生させた硫化水素の再利用技術の開発
3. 学会等名 環境科学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松村海玖, 中川雛花, 濱脇直哉, 坂本壮, 中野陽一
2. 発表標題 硫酸還元菌による有機性廃棄物処理から発生させた硫化水素の再利用技術の開発
3. 学会等名 化学工学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------