

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K06306

研究課題名（和文）活性汚泥微生物群のバイオガス中の硫化水素の除去能力の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the ability of activated sludge microbial community to remove hydrogen sulfide from biogas

研究代表者

山岡 賢（Yamaoka, Masaru）

琉球大学・農学部・教授

研究者番号：70373222

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、農業集落排水施設に併設されるメタン発酵施設向けのバイオガス中の硫化水素の除去技術開発に向けて、活性汚泥による硫化水素の除去能力を明らかにすることを目的とした。バイオガスを水または活性汚泥と接触させると、バイオガス中の硫化水素濃度は接触面積・接触時間によって100ppm以下とすることができた。これは、硫化水素の水または活性汚泥への溶解と考えられた。このため、硫化水素を溶解した水または活性汚泥の溶存硫化物量を測定すると、硫化水素の溶解量に対する溶存硫化物量の割合は水では約3割、汚泥では約3%であった。農業集落排水施設の活性汚泥をバイオガス中の硫化水素の除去に利用可能なことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、農業集落排水施設の活性汚泥をバイオガス中の硫化水素の除去に利用可能なことを明らかにした。既存のメタン発酵施設での脱硫プロセスは、酸化鉄を主成分とした脱硫剤を消費する乾式法や好気性菌の硫酸化細菌を嫌気状態のメタン発酵プロセス内で維持しなければならない生物法で、資源消費や維持管理の困難さがあった。本研究結果を基に、排水処理施設の生物反応槽で維持管理されている活性汚泥に硫化水素を溶解させることで硫化水素の分解まで可能であれば、バイオガスの脱硫コストを大幅に低減することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify the removal capacity of hydrogen sulfide by activated sludge for the development of removal technology of hydrogen sulfide in biogas for a methane fermentation facility attached to rural sewage facilities. When biogas was contacted with water or activated sludge, the hydrogen sulfide concentration in the biogas could be reduced to less than 100 ppm depending on the contact area and contact time. This result was considered to be the dissolution of hydrogen sulfide into water or activated sludge. The ratio of dissolved sulfide to dissolved hydrogen sulfide in water or activated sludge was about 30 percent for water and about 3 percent for sludge. The study revealed that activated sludge from rural sewage facilities can be used to remove hydrogen sulfide from biogas.

研究分野：農業農村工学

キーワード：メタン発酵 硫化水素 溶存硫化物 活性汚泥

1. 研究開始当初の背景

(1) 農業集落排水施設に小規模なメタン発酵施設を併設して、農業集落排水施設で発生する汚泥と農村で発生するバイオガスのメタン発酵処理を行うことで、農村地域における資源循環の推進が進められている。

(2) メタン発酵で生成されるバイオガス中に含まれる有害ガスである硫化水素の除去には、酸化鉄を主成分とした接触材が用いた硫化水素除去プロセス(乾式法)が特に小規模施設では一般的であるが、乾式法は資源消費型である。農業集落排水施設では好気性微生物群(活性汚泥)で汚水を浄化しており、硫化水素の酸化処理が期待される好気性微生物が保持されている。活性汚泥を用いたバイオガス中に含まれる硫化水素の除去技術が確立できると、農村地域における資源循環の更なる推進につながる。

2. 研究の目的

本研究は、**図1**に示すメタン発酵と農業集落排水施設の排水処理プロセスが連携した硫化水素除去システムの構築のための基礎的な諸元の収集を行うことを目的とする。

(1) バイオガスを水又は活性汚泥に接触させることによる硫化水素の水又は活性汚泥への溶解する量を明らかにする。

(2) 水又は活性汚泥に溶解した硫化水素の量の把握及び変化を把握する。

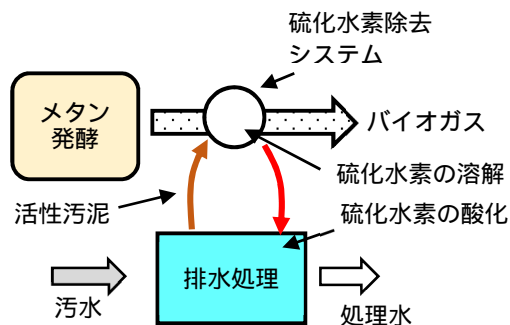


図1 硫化水素除去システム

3. 研究の方法

(1) 先行特許出願調査

本研究で構想している排水処理施設の活性汚泥を硫化水素の分解・除去に利用することは単純なアイデアにかかわらず、論文等の学術文献で類似の先行研究が発見できなかったため、先行特許出願調査を実施した。先行特許出願の一次選別を弁理士事務所に依頼した。

(2) 乾式法の維持管理についての聞き取り調査

乾式法の現状を把握することは、本研究が目指す硫化水素除去プロセスとの得失や課題を明らかにできると考えて、実施設での乾式法の維持管理費や接触剤の交換作業内容などを施設の管理者及び管理業者に聞き取り調査した。

(3) バイオガスの水又は活性汚泥への接触実験

バイオガスと水または汚泥(以下、水等)の接触による硫化水素の水等への溶解を調べることとした。バイオガスと水等の接触では、接触時とともに接触後のバイオガスの回収も空気の混入を避けたいといけなため、バイオガス体積の簡易測定器(内径 50mm)<sup>1)</sup>(**図2**)と同様にバイオガスと水等との接触が可能な測定器(内径 150mm)を用いて、以下のように行った。

弁1及び2を開き、cから水等を注入して測定筒を満たす、弁2を閉じ、aからバイオガスをシリンジで100mL注入して弁1を閉じる。ガス注入に伴いbから水等が排出される。これによって、ほぼ1気圧でバイオガスと水等が接触する。所定の接触時間後、aにテトラバックを接続して、弁1及び2を開き、cから水等を注入して測定筒内のバイオガスをテトラバックに移して回収する。回収したバイオガスの硫化水素濃度を検知管で測定する。

なお、バイオガスと接触した水等を回収する場合は、に代えて、弁1及び2を開きcから水等を排出させて回収する。

また、接触時間と硫化水素濃度の低下量の関係を見るため、からの操作を設定接触時間毎に繰り返した。

(4) バイオガスと水等との接触後のガス及び水等の同時回収による測定

(3)の方法では、バイオガスと水等との接触後、ガス又は水等のいずれかしか回収できなく、接触によって、バイオガス中の硫化水素濃度がどの程度低下した際に、バイオガスと接触した水等中の硫化水素濃度がど

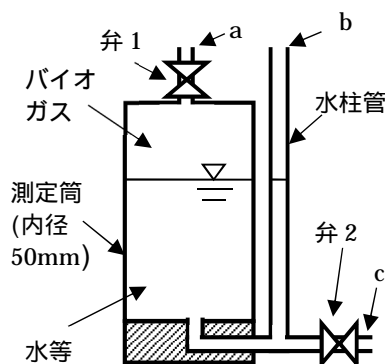


図2 ガス体積簡易測定器<sup>1)</sup>

の程度になるかの把握が困難であった。このため、(3)の「～」及び「」の操作のうち、「」を次の「」ように変更し、バイオガスと水等との接触後のガス及び水等の同時回収することとした。「」弁2を閉じ、aからバイオガスをシリンジで300mL注入して弁1を閉じる。

「(1)3時間経過後、弁1及び2を開きcから水等を排出させて回収する。ただし、水等の排出は測定筒内の水等のレベルが測定筒の底部から5mmまでとする。「(2)aにテトラバックを接続して、弁1及び2を開き、cから水を注入して測定筒内のバイオガスをテトラバックに移して回収する。

「(1)と「(2)によって、多少の時間差(5-10分程度)はあるものの、バイオガスと水等との接触後のガス及び水等の同時回収を可能とした。

「(1)で回収した水等は、分光光度計(HACH社DR900)方法8131及びヘドロテック-s(ガステック社)で溶解硫化物、全硫化物の濃度を測定した。この溶解硫化物、全硫化物の濃度に、

「(1)の操作で、ガス体積簡易測定器に残留した水等も含めた体積を乗じて、接触によって水等に溶解した硫化水素の量を把握する。

「(2)で回収したバイオガスは、「(1)の操作で室内の空気が混入して硫化水素濃度が希釈されてしまう。しかし、この点は図2のガス体積簡易測定器は測定筒内の水等のレベルからガス体積が得られるので、希釈倍率を求めて検知管で測定した硫化水素濃度から「(1)の操作で希釈される前の硫化水素濃度に換算した。なお、硫化水素は空気より重く、「(1)の操作で硫化水素がaから排出されることはないと考えた。

#### 4. 研究成果

##### (1)先行特許出願調査の結果

特許事務所による先行特許出願の一次選別に関連する先行出願として11件が示された<sup>2)</sup>。これら11件の内容を吟味したところ、特開平5-688496(以下、出願1)と昭60-878357(以下、出願2)の2件が類似と考えられた。出願1は、メタン発酵槽後段の消化液の浄化を行う酸化槽から混合液や処理水を取り出し、バイオガスを接触させて硫化水素を吸収させて酸化槽に戻し脱硫する<sup>3)</sup>とされていた。出願2の概要は、下水処理場の活性汚泥とバイオガスを接触させて、活性汚泥で硫化水素を脱硫する。硫化水素を活性汚泥と接触と脱硫させる反応器は、曝気により汚泥に酸素を供給するが、曝気の気泡はバイオガスに混入しない工夫がされていた<sup>4)</sup>。なお、これらの出願は28年以上経過して権利は消滅していた。特許の対象となる発明は、技術的思想の創作とされ、公開特許公報から研究論文のように技術的な詳細データを得ることは困難で、さらなる研究が必要であった。

##### (2)乾式法の管理の聞き取り結果

乾式法の日常の管理では、脱硫塔を通過したバイオガス中の硫化水素をモニタリングし脱硫剤の劣化具合を把握し、脱硫剤を交換する。脱硫剤の交換作業の例は、表2のとおりである<sup>5)</sup>。脱硫塔は、通常バイオガスで充満しているので、開放に当たっては爆発・引火の防止に努めないといけない。脱硫剤の交換後はバイオガスが漏れないように気密性を維持するとともに、無酸素状態に戻す必要がある。また、使用済みの脱硫剤を空気にさらすと、発熱・発火の危険があり、ドラム缶に入れ水を充填するなどの対応が必要である。費用は、脱硫剤800kgの交換の場合、人工3名程度の1日作業で、150万円程度)とのことであった。また、南丹市八木バイオエコロジーセンターの実績では、年に1回程度、脱硫剤5.7m<sup>3</sup>を交換し、費用が約200万円とのことであった<sup>6)</sup>。南丹市八木バイオエコロジーセンターの年間の支出が約106百万円であり<sup>7)</sup>、脱硫剤の交換費用は1.9%にあたった。

##### (3)水又は活性汚泥の接触による硫化水素濃度の低下

水又は活性汚泥の接触による硫化水素濃度の低下を測定したら図3のとおりとなった。バイオガス中の硫化水素は、経過時間を長く、接触面積を大きくすると、濃度が100pp以下に低下した。

生物脱硫除去後の硫化水素が数百ppm程度と高いとされるが<sup>8)</sup>、水又は活性汚泥の接触では、生物脱硫除去より硫化水素濃度を低下させることが可能との結果が得られた。

また、活性汚泥への硫化水素の溶解量は水に比べて多い傾向が見られた。これは水(純水)では硫化水素の溶解でpHが低下したが、活性汚泥についてはpH低下に対する緩衝能が高くpHが維持されたことによると考えられた。

表2 脱硫剤の交換作業の例<sup>5)</sup>

|                             |
|-----------------------------|
| 脱硫塔の足場組                     |
| 窒素ガスを用いて置換し、可燃性ガスを爆発下限値に下げる |
| 脱硫塔の開口部を開けて脱硫剤を拔出(バキューム車)   |
| 脱硫塔内部清掃(高圧洗浄機)              |
| 新しい脱硫剤の充填、窒素ガス充填            |
| 開口部のパッキン交換し閉じる              |
| 足場解体・撤去                     |
| 使用済みの脱硫剤の処分(処分費、運搬費)        |

(4) バイオガスと水等との接触後のガス及び水等の同時回収による測定

バイオガスと水等との接触後のガス及び水等の同時回収による測定結果は、図4の通りとなった。なお、図4の「H<sub>2</sub>S溶解量」は、バイオガス中の硫化水素濃度低下から算定した水等に溶解した硫化水素量(S<sup>2-</sup>)である。

また、図4の「溶解硫化物量」は、バイオガスと接触後回収した水等中の溶解硫化物を測定した値である。

「溶解硫化物量」は、「H<sub>2</sub>S溶解量」に対する割合は、純水の場合は約3割で、汚泥の場合は3%程度であった。ただし、バイオガスへの接触前後の汚泥の溶解硫化物量及び全硫化物量の増減が見られなかった。

#### (5) 残された課題

硫化水素除去システムの構築には、溶解後の硫化水素の変化のモニタリングが必要であるが汚泥に溶解した、硫化水素の把握は困難であった。他の研究者・技術者に助言を求めたところ、好気条件下では硫化水素は反応性が高く酸化が迅速に行われたのではないかとということであった。(4)の実験では、(3)の実験より3倍の体積のバイオガスを注入して溶解する硫化水素を多くなるように設定したが、それでも小規模なバッチ処理による室内実験であったため、溶解した硫化水素の絶対量が少なくモニタリングが困難であった。活性汚泥が好気条件下で硫化水素を迅速に酸化すると仮説したら、本研究成果を基に連続処理系を構築した実験を実施し、硫化水素の酸化の持続性を見極める必要がある。

溶解した硫化水素の絶対量が少なくモニタリングが困難であった。活性汚泥が好気条件下で硫化水素を迅速に酸化すると仮説したら、本研究成果を基に連続処理系を構築した実験を実施し、硫化水素の酸化の持続性を見極める必要がある。

#### < 引用文献 >

- 1) 山岡 賢, 中村真人, 折立文子(2020): 小規模メタン発酵実験用のバイオガス体積のための簡易測定器の改良 - 模擬バイオガスによる二酸化炭素溶解への対策検討 -, 農業農村工学会論文集, 310(88-1), II\_1-II\_9.
- 2) KH国際特許商標事務所(2021): 先行出願調査報告書, 7p.
- 3) 依田元之(1993): 消化ガスの脱硫方法および装置, 特開平 5-68849.
- 4) 本多淳裕, 福山丈二: メタン発酵ガスの活性汚泥による脱硫方法とその脱硫装置, 昭 60-87835.
- 5) 脱硫剤の交換を請負っている関東地方の企業から聞き取り
- 6) 南丹市八木エコロジーセンター聞き取り
- 7) 清水由紀夫(2018): 畜産系メタン発酵施設のビジネスとしての可能性について, H30 農業農村工学会大会講演会講演要旨集, 100-101.
- 8) 文献 1, 59-60.

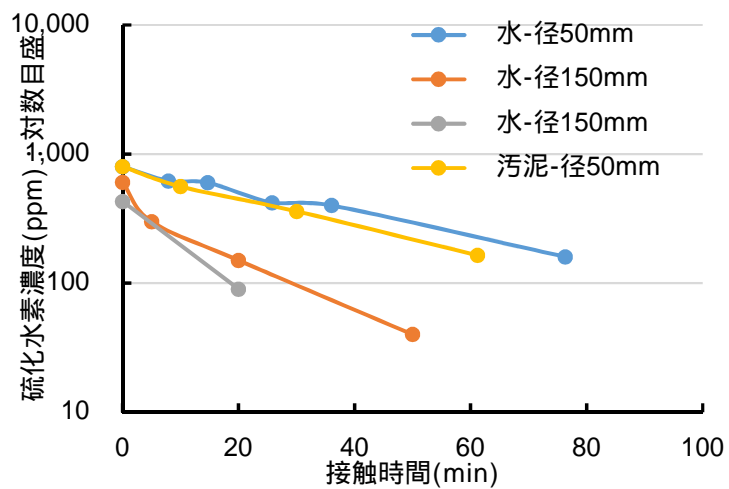


図3 水又は汚泥の接触による硫化水素濃度の低下

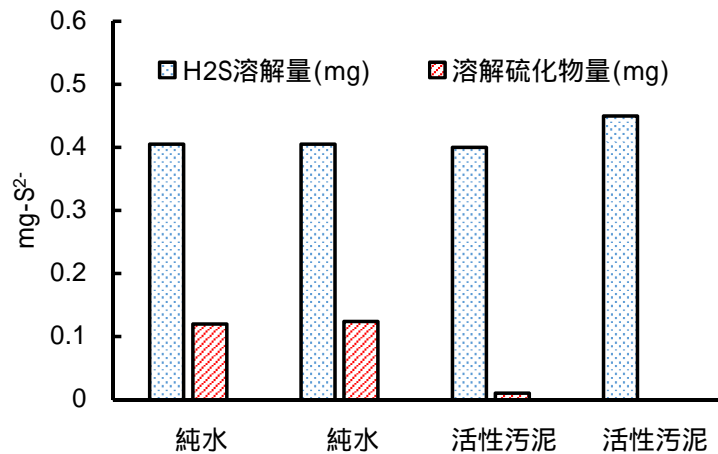


図4 水又は汚泥の接触による硫化水素濃度の低下

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山岡 賢, 中村真人, 折立文子           |
| 2. 発表標題<br>集落排水施設に設置するメタン発酵プロセスの脱硫の検討 |
| 3. 学会等名<br>2021年度（第70回）農業農村工学会大会講演会   |
| 4. 発表年<br>2021年                       |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>山岡 賢, 中村真人, 折立文子                                       |
| 2. 発表標題<br>集落排水施設とメタン発酵プロセスの連携の, もう一つのメリットの可能性 - 先行出願調査と室内実験の結果 - |
| 3. 学会等名<br>2022 年度（第 71 回）農業農村工学会大会講演会                            |
| 4. 発表年<br>2022年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|