

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

バイオマス廃棄物のメタン発酵 (Vol.5) －発酵メタン化反応 (液相)－

令和3年2月

**Methane Production from Biomass Wastes by Anaerobic Fermentation (Vol. 5):
Feasibility Study of Biological Hydrogen Methanation Process**

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター

LCS-FY2020-PP-05

概要

ゼロ炭素 (ZC) 社会では、余剰電力から気体燃料をつくる Power to Gas の取り組みは重要である。水素と二酸化炭素からメタンを作る発酵法プロセスの課題など検討した。

廃棄バイオマスのメタン発酵法で発生する CH_4 、 CO_2 、 H_2 を利用し、不足する H_2 は水の電気分解等からの H_2 を利用する Biological hydrogen methanation 法である。

CH_4 製造コストは、6.9 円 /MJ (固定費 : 4.0 円 /MJ 変動費 : 2.9 円 /MJ) である。

現状のガス料金は 3.5 円 /MJ 程度であり ZC 社会では DAC 費用を加算して 5.7 円 /MJ 程度となる。

メタン発酵—メタン化反応の場合の CH_4 の価格 6.9 円 /MJ であり、若干高価であるが、廃棄物処理の有益性を考慮すると、メタン発酵 - メタン化反応系の意義はある。

今回の検討では、水素発酵の有無で CH_4 コストは大きく変わらないが、外部から供給する水素価格や発生する水素量に左右される。今後発酵槽組成とシステムの最適化の検討が必要である。

またメタン発酵法について、発酵モデルでの解析はプロセスの合理化などの検討に有益であり、発酵システムの予測などが可能となる。発酵モデルの高度化と利用を提案する。

Summary

“Power-to-Gas” efforts to produce gaseous fuel using surplus electricity are important for a zero-carbon (ZC) society. For this proposal paper, we examined some of the challenges associated with the fermentation process of producing methane from hydrogen and carbon dioxide.

This process is known as biological hydrogen methanation, which uses CH_4 , CO_2 , and H_2 that are generated in the methane fermentation process of waste biomass and makes up the deficit of H_2 with H_2 generated from electrolysis of water or other processes.

The cost of producing CH_4 using this process is estimated at 6.9 JPY/MJ (the fixed cost of 4.0 JPY/MJ plus the variable cost of 2.9 JPY/MJ).

Although the current gas rate is about 3.5 JPY/MJ, it will be around 5.7 JPY/MJ because of the additional cost of DAC in a ZC society.

The price of CH_4 produced through the methane fermentation-methanation reaction is estimated a little higher, at 6.9 JPY/MJ. Given the benefit of treating waste biomass, the methane fermentation-methanation reaction system is worthwhile.

In this study, we have found that the cost of producing CH_4 depends less on the presence or absence of hydrogen fermentation and more on the price of hydrogen supplied externally as well as the quantity of hydrogen generated. Studies on fermenter components and system optimization will be needed.

Our analysis using a fermentation model suggests that the methane fermentation process lends itself to rationalizing processes and making predictions about fermentation systems. We thus propose widespreading and utilizing the fermentation model.

目次

概要

1. はじめに	1
2. 発酵メタン化法 (Biological hydrogen methanation)	1
3. 政策立案のための提言	17
参考文献	18

1. はじめに

ゼロ炭素 (ZC) 社会では、余剰電力から気体燃料をつくる Power to Gas の取り組みは重要である。ここでは、水素と二酸化炭素 (CO₂) からメタンを作るプロセスと課題など検討した。

検討したプロセスは廃棄バイオマスのメタン発酵法で生成するメタン、CO₂、水素を有効利用し、不足する水素は水の電気分解等からの水素を利用する、Biological hydrogen methanation 法である。バイオマス中の炭素および DAC で捕集する炭素はカーボンニュートラルである。

日本での湿潤系廃棄物バイオマスである下水汚泥および食品廃棄物 (生ごみ) は、表 4 に示すように現在各 7800 万トン/年、1700 万トン/年発生し炭素量に換算すると計 260 万炭素トン/年発生している。カーボンニュートラルな炭素源として貴重である。

発酵法 [1, 2] は、ヨーロッパで開発が行われ、パイロット試験段階である (開発例: MicrobEnergy 社; CH₄/15 Nm³/h 規模、Electrochaes 社; CH₄/50 Nm³/h 規模)。

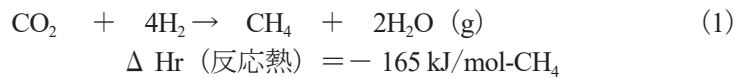
反応温度は 40 ~ 65 °C であり、小~中規模な設備に適する。

また Ni 系固体触媒を用いた気相反応プロセス (Sabatier process) は商業規模で稼働している。反応条件は 300 ~ 550 °C、1 ~ 2 MPa 程度であり、規模が大きい場合に適するが、本提案書では対象としない。

2. 発酵メタン化法 (Biological hydrogen methanation)

1) 概要

反応式は、以下の通りである。



発酵法は、温度レベルが 40 ~ 65 °C 程度と低く、バイオマス廃棄物のメタン発酵からの H₂、CO₂ などが有効利用できる。

反応方式として、図 1 のように、A) 方式 (In-situ) と B) 方式 (Ex-situ) がある。

In-situ 法では、反応はバイオ発酵槽での CO₂ 生成速度に支配されるため、反応器容積当たりのメタン生成速度 (MER - methane evolution rate - : メタン生成速度 (m³/h) / 反応器体積 (m³)) は、0.1 h⁻¹ 以下であり小さい。(例: MicrobEnergy 社; MER=0.01 h⁻¹, 40 °C, H₂ 転化率 99%)。ただ、メタン化反応のために新規の反応器は不要である。

Ex-situ 法では、メタン化反応のためにメタン化菌をメタン化反応器に保持して反応させる。菌としては *Methanobrevibacter*, *Methanothermobacter*, *Methanocaldococcus* などがある。MER は、In-situ に比べて大きく 2 ~ 20 h⁻¹ である (例: MicrobEnergy 社; MER 2.5 h⁻¹ 65 °C 0.9 Mpa, H₂ 転化率 99%, Krajete 社; MER 11.2- 22.4 h⁻¹, 65 °C, 0.4 MPa など)。本報では、MER の大きい Ex-situ 法で検討した。

メタン化反応では、水素の反応液への溶解が律速になり、加圧法が優位である。また、菌種の影響も大きい。

また、反応熱量 (発熱) は 165 kJ/mol-CH₄ と大きい、温度レベルが低い。経済性を高めるには、反応熱 (65 °C) の有効利用が必要である。

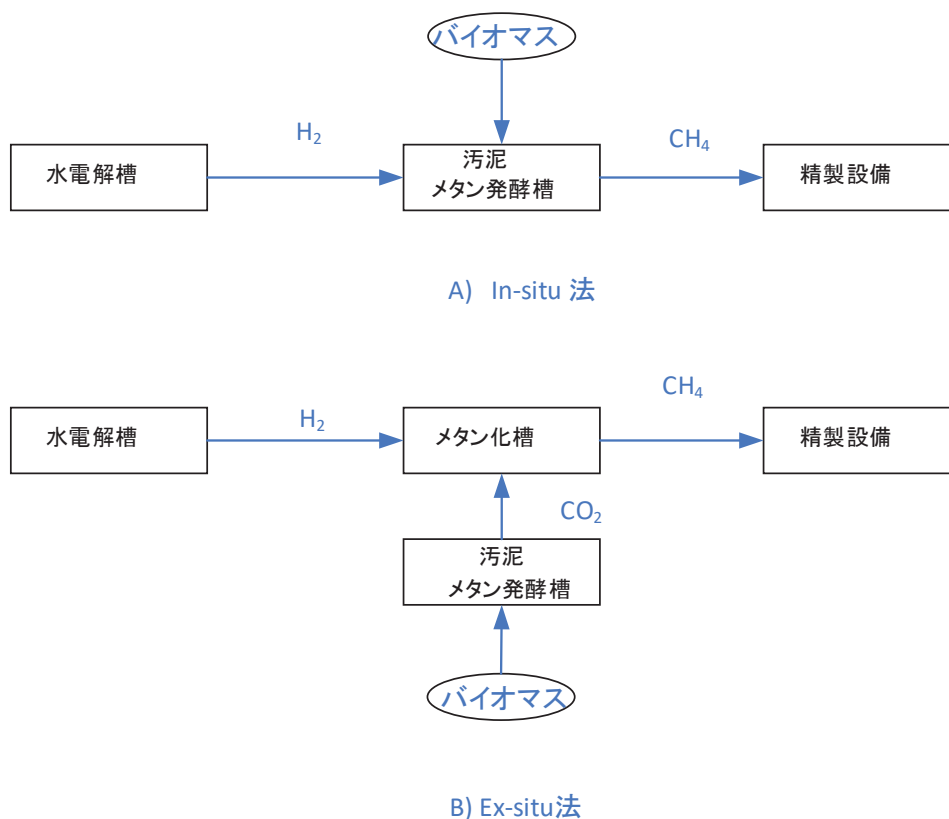


図1 発酵メタン化法

本提案書で検討した系は、メタン化反応での CO_2 は廃棄バイオマスのメタン発酵で生成する CO_2 を用いる。 H_2 はメタン発酵を酸性域で行う時に生成する H_2 と不足分は水電解等で発生する外部から供給される H_2 を利用する。

2) メタン発酵モデル

これまでの提案書 [3 ~ 6] では ADM1 モデル [7] をベースとして LCS で独自に開発した嫌気性メタン発酵シミュレーションプログラムを用いて生ごみおよび汚泥からのメタン発酵を評価した。ADM1 には水素発酵で重要なエタノール経路 [8] および乳酸経路 [9] の発酵経路が含まれていないため、これまでの提案書 [3 ~ 6] の解析にもこれらの経路は含まれていない。嫌気性発酵での水素生成を検討するために、これらの経路を追加した解析プログラム (LCS-ADM1v07) を新たに開発した。

2) - 1 拡張 ADM1 モデル

水素発酵で重要なエタノールおよび酪酸イオンは、図2に示すようにグルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) などの単糖類から酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、溶存水素とともに生成する。図2に単糖からの酸生成反応による COD 成分の分岐比を示す。

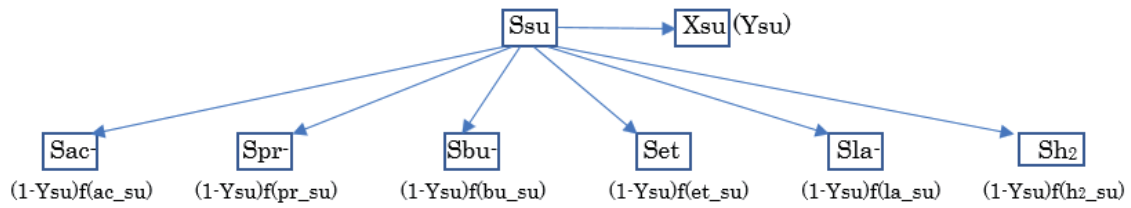
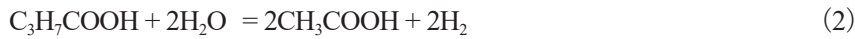


図2 単糖 (Ssu) からの酸生成による COD 成分生成成分岐比

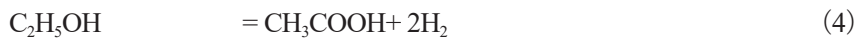
図2で、Sは可溶性のCOD成分、Xは菌体（不溶性）のCOD成分を示す。(Ssu：単糖、Sac⁻：酢酸イオン、Spr⁻：プロピオン酸イオン、Sbu⁻：酪酸イオン、Set：エタノール、Sla⁻：乳酸イオン、Sh₂：溶存水素、Xsu：単糖分解菌) また、Ysuは単糖からの菌体生成比率 (Ysu=0.1) であり、f(ac⁻_{su})などは単糖 (su) からの酢酸イオン (ac⁻) の生成率を表す。単糖からの各COD成分の生成には、NADH (Nicotinamide Adenine Dinucleotide Acid) とNAD⁺の、酸化-還元反応が関与するため、一般的にはこれらの成分率はH⁺濃度の関数 ([NADH]/[NAD⁺]) の関数になると考えられる [10～12]) が、本提案書の解析では Antonopoulou らの実験値 [9] に基づいて f(ac⁻_{su}) = 0.111, f(pr_{su}) = 0.024, f(bu_{su}) = 0.646, f(et_{su}) = 0.048, f(la_{su}) = 0.023, f(h_{2su}) = 0.129 を用いた。有機酸イオンは極めて速い酸化還元反応により対応する有機酸と平衡になる。生成した酪酸、プロピオン酸、エタノールは以下の反応により酢酸およびH₂を生成する。生成する酢酸と水素の分率はCOD保存則より決定される。



$$f(ac_{bu}) = 0.8, f(h2_{bu}) = 0.2$$



$$f(ac_{pr}) = 0.67, f(h2_{pr}) = 0.33$$



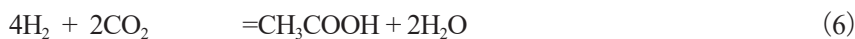
$$f(ac_{et}) = 0.57, f(h2_{et}) = 0.43$$

乳酸は分解して酢酸とプロピオン酸を生成する。



$$f(ac_{la}) = 0.22, f(pr_{la}) = 0.78$$

また、Antonopoulou ら [9] によれば溶存H₂と溶存CO₂から酢酸が生成する反応経路もあり、水素生成量に影響を与える。



水素のuptake、および乳酸のuptakeとdecayの速度定数などは文献 [9] の値を用いた。

これらの水素発酵経路を含めて、今回のプログラム (LCS-ADM1v07) で考慮した全経路と分配係数を図3に示す。上述した水素発酵経路以外の分配率、速度係数、およびスイッチング関数などは2019年度提案書 [6] と同じである。また、炭素バランスおよび窒素バランスについても2019年度提案書 [6] と同様に Blumensaat ら [13] が提案している修正ADM1法を用いている。

2) - 2 原料と消化液の入力条件

2019年度提案書 [6] と同様に、下水汚泥および生ごみの発酵について検討する。いずれの原料についても COD 濃度は 58.6 kg-COD/m³ (菌体は含まない) とする。原料の組成を表 1 に、また消化液の菌体組成を表 2 に示す。

表 1 原料バイオマス有機成分 (VSS) 組成 (58.6 kg-COD/m³、菌体は含まない)

	炭化水素	タンパク質	脂質	不活性物質
下水汚泥	16.7	15.3	13.1	13.5
生ごみ	34	11.7	12.9	0

表 2 菌体組成 (総 COD 濃度 2.6 kg-COD/m³)

菌成分	Xsu	Xaa	Xfa	Xc4	Xpr	Xac	Xh2
濃度	0.675	0.345	0.43	0.171	0.1	0.594	0.294

ADM1 モデルおよびその拡張版である LCS-ADM1 では原料と菌体のみでは発酵反応は進行しない。これは無機窒素が低濃度の場合の阻害関数 (スイッチング関数) $I_{IN,lim}$ がすべての発酵反応に作用するためである。

$$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{K_{IN,lim} + S_{IN}} \quad (7)$$

ここで S_{IN} は無機窒素濃度 ($S_{IN}=S_{NH_3} + S_{NH_4^+}$)、 $K_{IN,lim}$ は阻害定数である。実際の発酵の消化液には NH₃ や NH₄⁺、HCO₃⁻ などのイオンが含まれている。消化液の無機窒素およびイオンの標準的な値として前報 [5, 6] と同様に Razaviarani ら [14] の実験値を用いている。

2) - 3 メタン、水素生成量に対するアンモニア濃度と pH の効果

計算結果の例として、完全混合槽 (CSTR) 反応器で流量 $Q=5 \text{ m}^3/\text{d}$ 、反応温度 35 °C で滞留時間 (HTR) を変えたときの結果を図 4、5 に示す。反応槽の体積 V は $V=Q \times \text{HRT}$ で与えられる。

図 4、5 では、アンモニウムイオン (NH₄⁺) の初期濃度は 0.0922 kg-mol/m³ とした。下水汚泥では pH が上昇し、メタン発酵が起きている。一方、生ごみの場合は pH が低下し、CH₄ はほとんど生成せず、H₂ が (COD 収率で) 8%程度生成するが、消化率は低い。

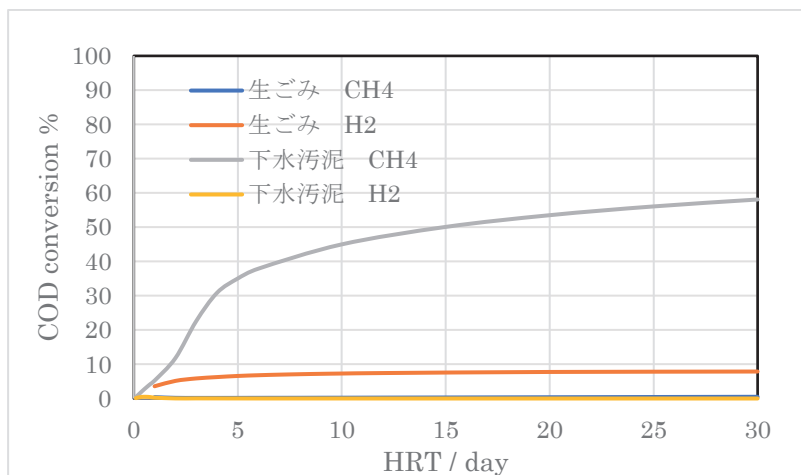


図 4 35°Cにおける COD 収率の滞留時間依存性 (CSTR:5 m³/d)

なお、COD 収率 10%は、メタンの場合 メタン生成量は $10.2 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{d}$
 ($= 0.1 \times 58.6^{\text{kg-COD}/\text{m}^3} \times 5\text{m}^3/\text{d} / 2.86^{\text{kg-COD}/\text{m}^3\text{-CH}_4}$)、水素の場合、水素生成量は $41.0 \text{ m}^3\text{-H}_2/\text{d}$
 ($= 0.1 \times 58.6^{\text{kg-COD}/\text{m}^3} \times 5\text{m}^3/\text{d} / 0.715^{\text{kg-COD}/\text{m}^3\text{-H}_2}$) に相当する。

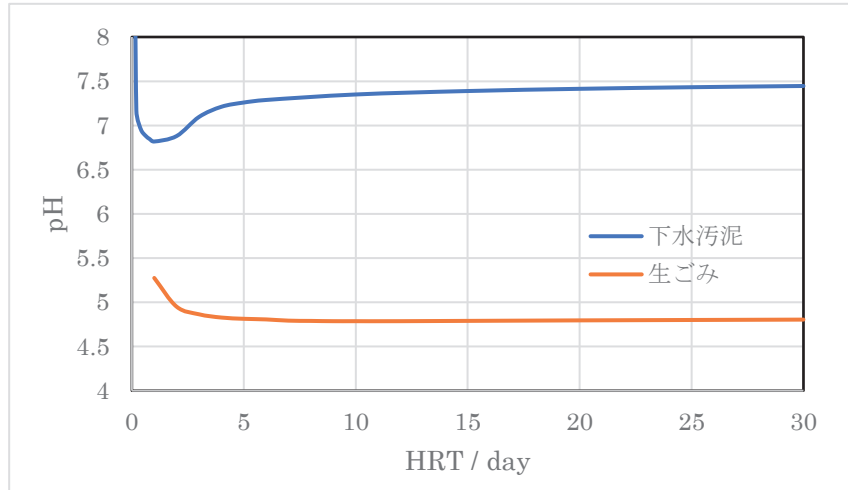


図5 下水汚泥と生ごみの発酵における pH の滞留時間依存性 (CSTR, $5 \text{ m}^3/\text{d}$, 35°C)

図4、5に示されるように、メタン発酵と水素発酵の条件は pH により大きく変化する。 NH_4^+ 濃度は pH の値に大きく影響するので、特に生ごみでメタン発酵が可能となる条件を探索する目的で、 NH_4^+ 濃度の影響を調べた。結果を図6および図7に示す。図6 (a) に示されるように、 NH_4^+ 濃度が低い場合 (0.05 および $0.0922 \text{ kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$)、メタンは全く生成しない。 NH_4^+ 濃度 $0.15 \text{ kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$ では $\text{HRT}=2.8$ 日まではメタン発酵が起こっているが、 $\text{HRT}=2.8$ 日を超えるとメタン発酵は突然停止する。この停止は図7の pH の不連続な低下と対応している。 NH_4^+ 初期濃度をさらに $0.18 \text{ kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$ まで高くすると pH は低下せずにメタン発酵が継続し、 $\text{HRT}20$ 日でメタンの COD 収率は 70%以上となる。水素発酵 (図6 (b)) では全く逆の傾向となり、低 NH_4^+ 初期濃度 ($0.05, 0.092 \text{ kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$) で水素が生成するが、高 NH_4^+ 初期濃度 ($0.18 \text{ kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$) では全く水素は生成せず、メタン発酵が優勢となる。これらの変化は図7の pH 変化とよく対応していて、 $\text{NH}_4^+=0.15 \text{ kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$ の場合、 $\text{HRT}=2.8$ 日でメタン発酵と水素発酵が切り替わっている。

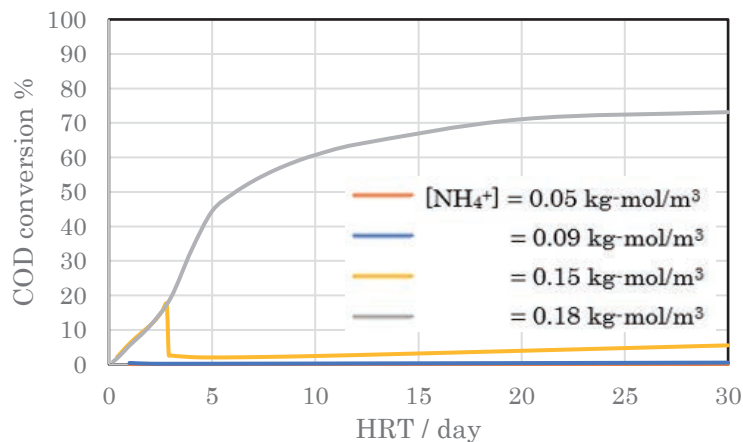


図6(a) 生ごみのメタン発酵に及ぼす NH_4^+ 濃度の影響 (CSTR $5 \text{ m}^3/\text{d}$, 35°C)

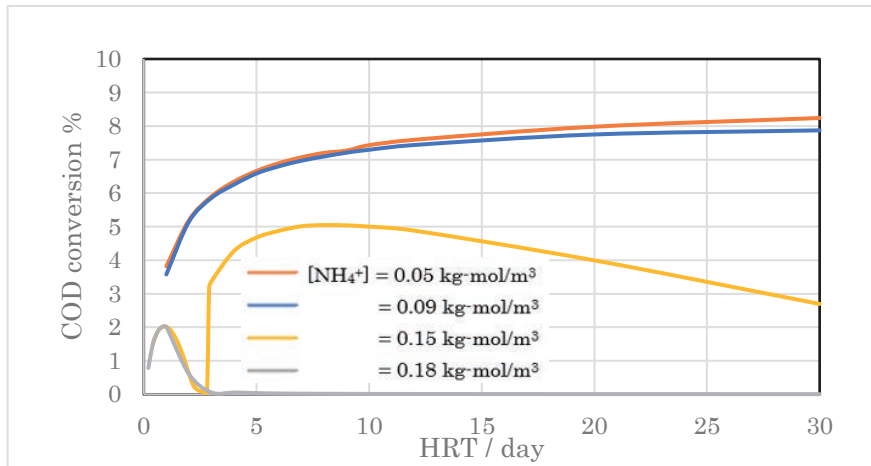


図6(b) 生ごみの水素発酵に及ぼす NH_4^+ 濃度の影響 (CSTR 5 m³/d、35°C)

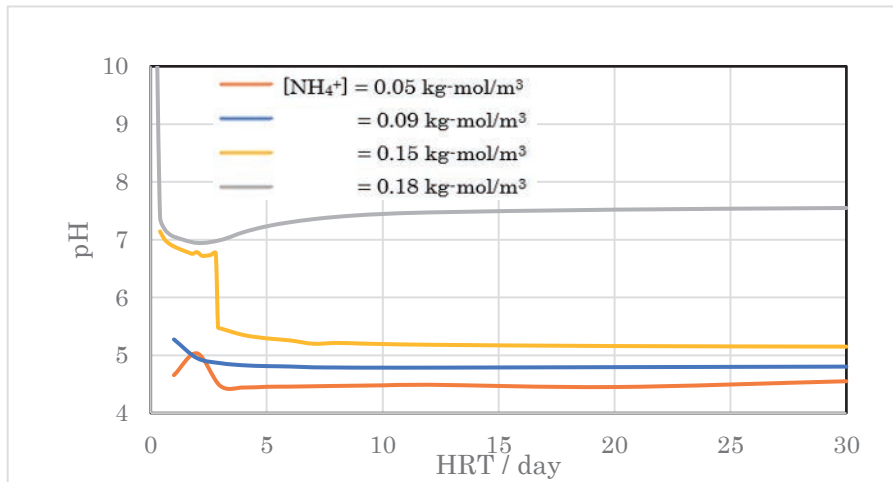


図7 生ゴミ発酵の pH に及ぼす NH_4^+ 濃度の影響 (CSTR 5 m³/d)

同様の検討を高温発酵 (55°C) についても検討した。低 NH_4^+ 初期濃度 0.0922 kg-mol/m³ の結果を図8、9に示す。

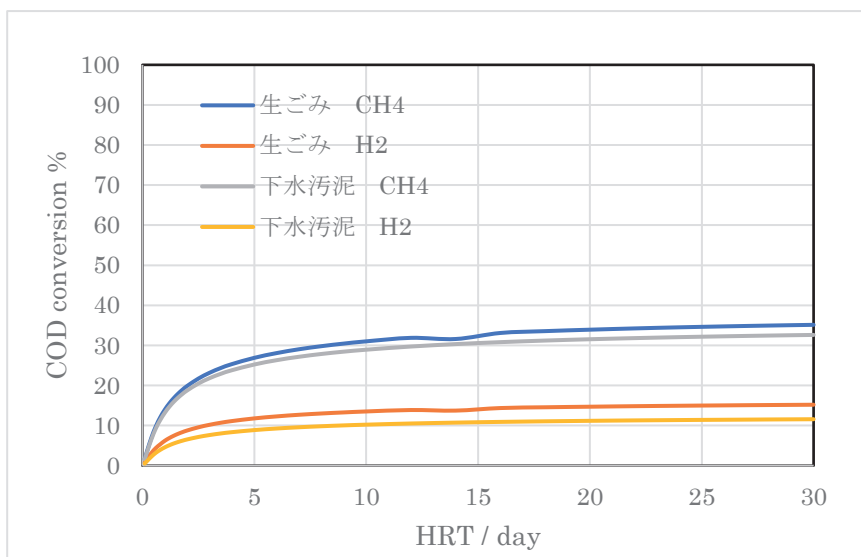


図8 55°Cにおける生ごみと下水汚泥からのメタンと水素のCOD収率
(CSTR:5 m³/d, NH₄⁺初期濃度 0.0922 kg-mol/m³)

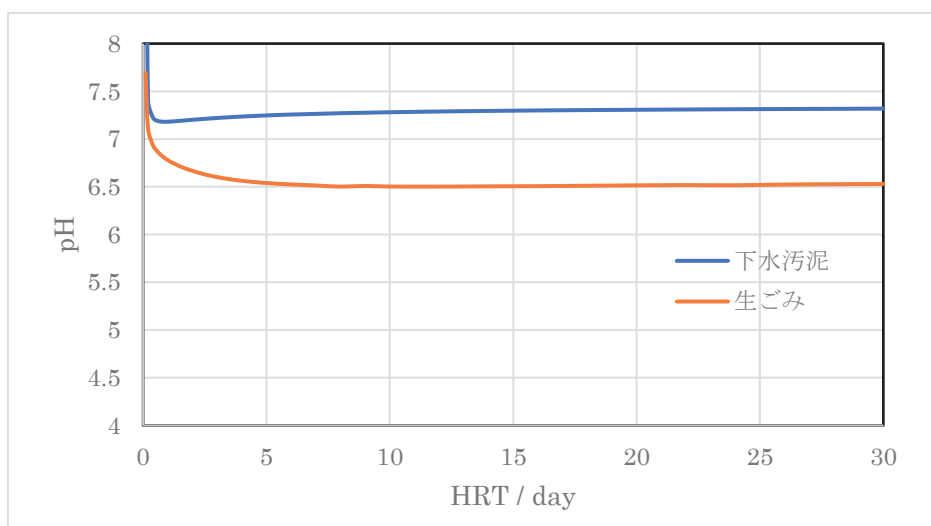


図9 55°Cにおける生ごみと下水汚泥のpH変化
(CSTR:5 m³/d, NH₄⁺初期濃度 0.0922 kg-mol/m³)

35°Cの場合とは異なり、NH₄⁺濃度が低い場合はメタン発酵と水素発酵は同時に進行する。ただし、メタンのCOD収率は35%程度、水素の収率は15%程度である。生ごみのほうがCOD収率はやや高い。35°Cの中温発酵と同様に、生ごみについてNH₄⁺濃度の影響を調べた。

結果を図10、11に示す。NH₄⁺初期濃度が高い場合(0.09 kg-mol/m³以上)ではpHは6以上で変化は小さく、メタン(図10(a))および水素(図10(b))の両方が生成し、その生成量はNH₄⁺初期濃度にはほとんど依存しない。COD収率はメタンの場合35%、水素で15%(HRT=30日)である。一方NH₄⁺初期濃度が低い0.07 kg-mol/m³では図10に示されるようにHRT=0.68日でpH

の突然の低下が起こり、メタンはこれ以降では全く生成されず (図 10 (a)) 水素のみが生成する (図 10 (b)) が、その COD 収率は低い (HRT=10 日で 8%)。

水素発酵は pH=5 - 6.5 の範囲で起こり、これ以上の pH ではメタン発酵が主となることはよく知られているが [14]、今回の拡張 ADM1 モデル (LCS-ADM1v07) でもこれらの条件で水素発酵が主となる結果となっている。また、消化液の pH は NH_4^+ や Ca^{2+} などのカチオンイオン、および有機酸イオンの酸-塩基反応による緩衝作用によって複雑に、また不連続に変化する様子も今回のモデルによって予測でき、バイオマス発酵によるメタンと水素生成の条件の検討に用いることができる。

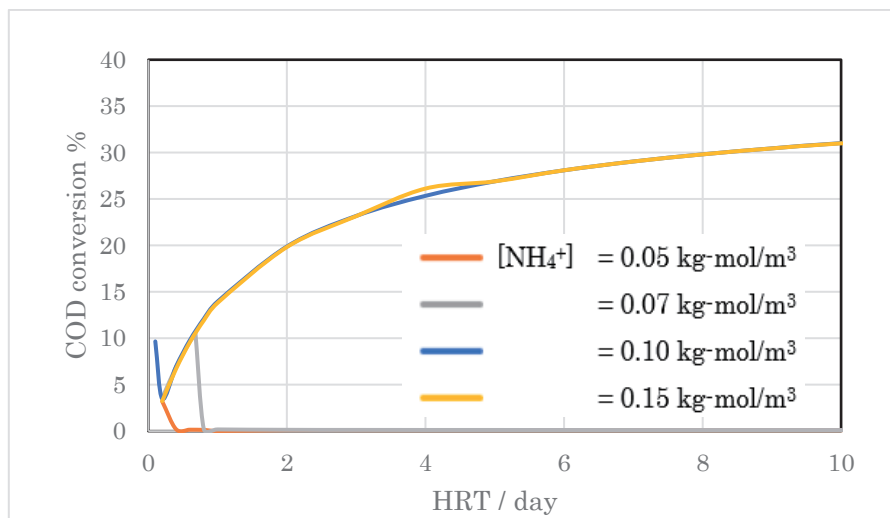


図 10 (a) 生ごみの発酵 (55°C) におけるメタンの COD 収率に対する NH_4^+ 初期濃度の影響

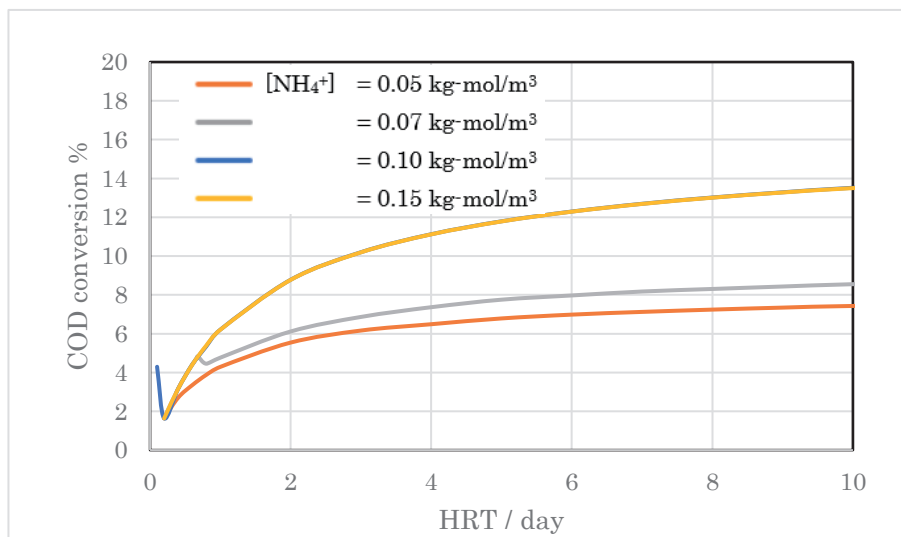


図 10 (b) 生ごみの発酵 (55°C) における水素の COD 収率に対する NH_4^+ 初期濃度の影響

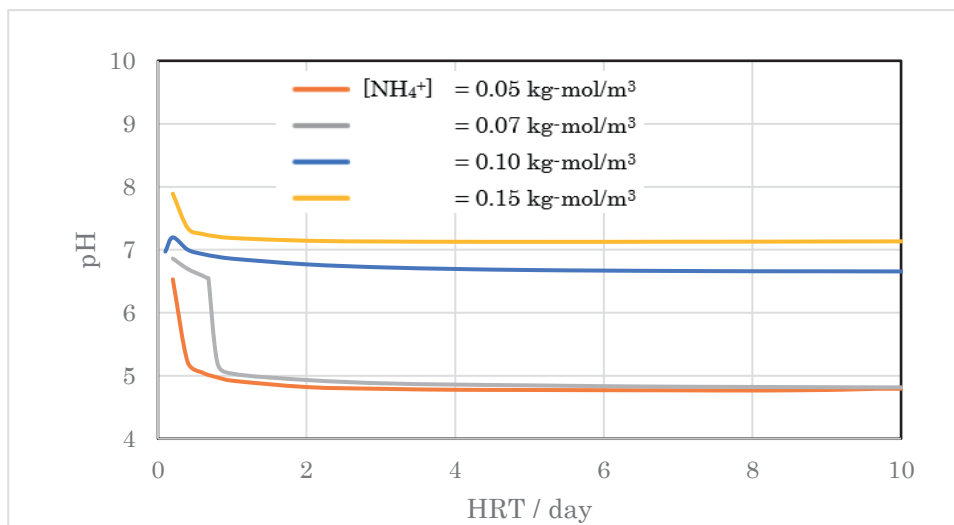


図 11 生ごみの発酵 (55°C) における pH への NH_4^+ 初期濃度の影響

バイオマス (生ごみまたは下水汚泥) の入力を 58.6 kgCOD/m^3 、菌体 2.6 kgCOD/m^3 として 100 m^3 の反応器に $5 \text{ m}^3/\text{d}$ (したがって $\text{HRT}=20$ 日) 流した時の消化率と生成ガス量を表 3 にまとめる。ここでの消化率は (反応器出口 COD) / (投入 COD) で定義した。

生ごみ下水汚泥ともに無機アンモニア濃度を低くすることによって水素発酵のみ、高濃度ではメタン発酵のみとすることができる。生ごみで水素発酵のみの場合、水素発生量は 35°C で $38 \text{ m}^3/\text{d}$ 、 55°C で $55 \text{ m}^3/\text{d}$ (流量 $5 \text{ m}^3/\text{d}$ に対して) が得られる。 NH_4^+ 濃度を高くした場合のメタン発酵では 35°C で $85 \text{ m}^3/\text{d}$ 、 55°C では水素 84、メタン 48、および CO_2 $111 \text{ m}^3/\text{d}$ が得られる。下水汚泥の 35°C で水素発酵のみでは $20 \text{ m}^3/\text{d}$ 、メタン発酵のみでは $64 \text{ m}^3/\text{d}$ が得られる。 55°C の低 NH_4^+ 濃度では水素発酵のみが可能で $33 \text{ m}^3/\text{d}$ 、高 NH_4^+ 濃度では水素とメタンの両方の発酵が進み、水素 64、メタン 45、 CO_2 $79 \text{ m}^3/\text{d}$ 程度が得られる。消化率に関しては生ごみの場合、 35°C で NH_4^+ 濃度が高いメタン発酵で 0.15 程度になるが、そのほかの場合はあまり低くならない。

表3 バイオガス生成量と消化率 (=反応器出口 COD/ 投入 COD)
 (投入 COD=58.6 kg-COD/m³, Q=5 m³/d, HRT=20 d)

	T(°C)	NH ₄ ⁺ [kg-mol/m ³] バイオガス[m ³ /d]					
		NH ₄ ⁺	pH	消化率	CO ₂	H ₂	CH ₄
生ごみ	35	0.06	4.59	0.69	51.05	38.21	0.17
		0.08	4.72	0.69	51.14	37.73	0.30
		0.10	4.84	0.69	50.53	36.51	0.59
		0.12	4.97	0.69	49.78	33.57	1.28
		0.14	5.10	0.68	48.15	27.21	2.99
		0.16	5.22	0.69	42.56	8.67	7.31
		0.18	7.52	0.15	64.97	0.03	85.35
		0.20	7.56	0.16	62.57	0.03	85.01
	55	0.06	4.77	0.72	64.67	48.99	0.16
		0.08	4.83	0.73	68.49	54.09	0.18
0.10		6.67	0.56	113.32	84.08	48.52	
0.12		6.92	0.56	111.38	84.07	48.54	
0.14		7.08	0.56	108.59	84.03	48.47	
下水汚泥	35	0.04	4.90	0.75	33.69	19.88	0.82
		0.06	5.07	0.76	31.46	13.05	2.49
		0.08	5.19	0.76	27.71	19.21	5.66
		0.10	7.44	0.38	46.44	0.02	64.22
		0.20	7.66	0.40	34.61	0.02	60.09
	55	0.01	4.80	0.76	46.97	33.12	0.17
		0.02	4.84	0.77	47.96	35.61	0.18
		0.04	6.97	0.62	86.27	64.04	45.23
		0.06	7.13	0.62	83.79	64.00	45.18
		0.10	7.34	0.62	79.03	63.94	45.05
		0.20	7.64	0.62	68.39	63.79	44.58

3) 発酵法メタン化反応プロセス

バイオマス廃棄物のメタン発酵で生成する CO₂、H₂、CH₄ を利用して、得られる CH₄ のコスト、生成量を検討した。対象としたバイオマス廃棄物は、生ごみと下水汚泥であり、組成は表 1 のとおりである。

検討したシステムは、つぎの 2 つである。

ケース 1：水素発酵槽、メタン発酵槽の 2 段システムとし、水素発酵（第 1 槽）は、生ごみを原料とし、供給量 5 m³/d、発酵温度 55℃、発酵槽 pH 4.7、滞留時間 4 日である。メタン発酵（第 2 槽）は、第 1 槽出口液と下水汚泥を原料とし、供給量 5 m³/d、発酵温度 35℃、発酵槽 pH 7.9、滞留時間 20 日である。

なお、水素発酵槽では H₂ 濃度を高めるため NH₄⁺ 濃度は 0.01 kmol/m³ とした。

ケース 2：メタン発酵設備を簡略にするため、水素発酵槽をとりやめ、生ごみと下水汚泥共にメタン発酵槽に供給した。供給量各々 5 m³/d、発酵温度 35℃、発酵槽 pH 7.2、滞留時間 20 日である。メタン発酵での水素の生成がないので、メタン化反応槽への追加投入水素量は増加する。

なお、メタン化反応は、文献 [15] を参考にし、次のとおりとした。

反応槽：連続攪拌層

反応条件：65℃、0.2 MPa、MER 5.7/h (255 mol/m³/h)、CO₂ 転化率 99%

菌体：*Methanothermobacter marburgensis* 菌体濃度 5 kg/m³

生ごみと下水汚泥の供給量をともに 5 m³/d としたときのシステム図を、ケース 1 の場合を図 12-1 に、ケース 2 の場合を図 12-2 に示す。

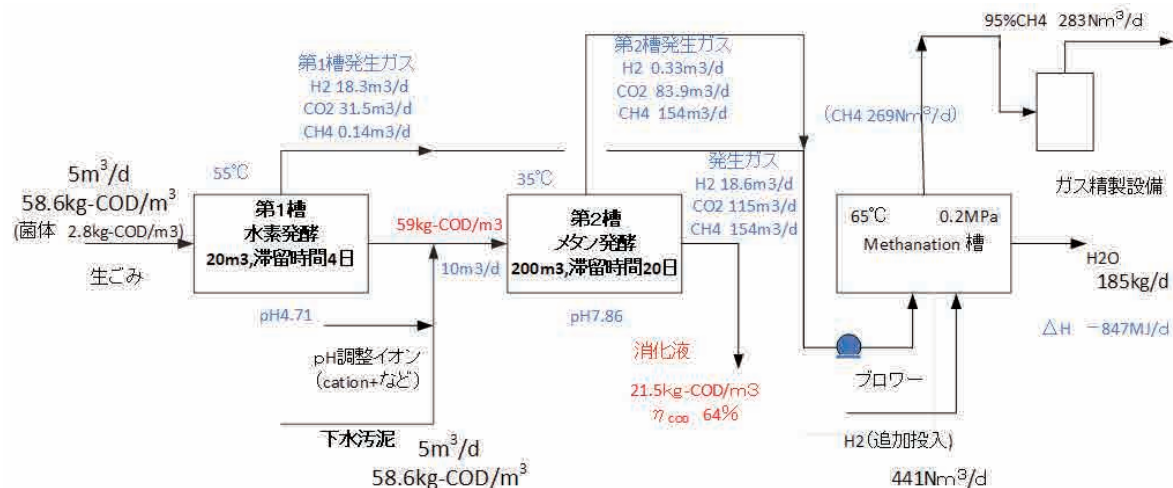


図 12-1 Biomethanation process (ケース 1)

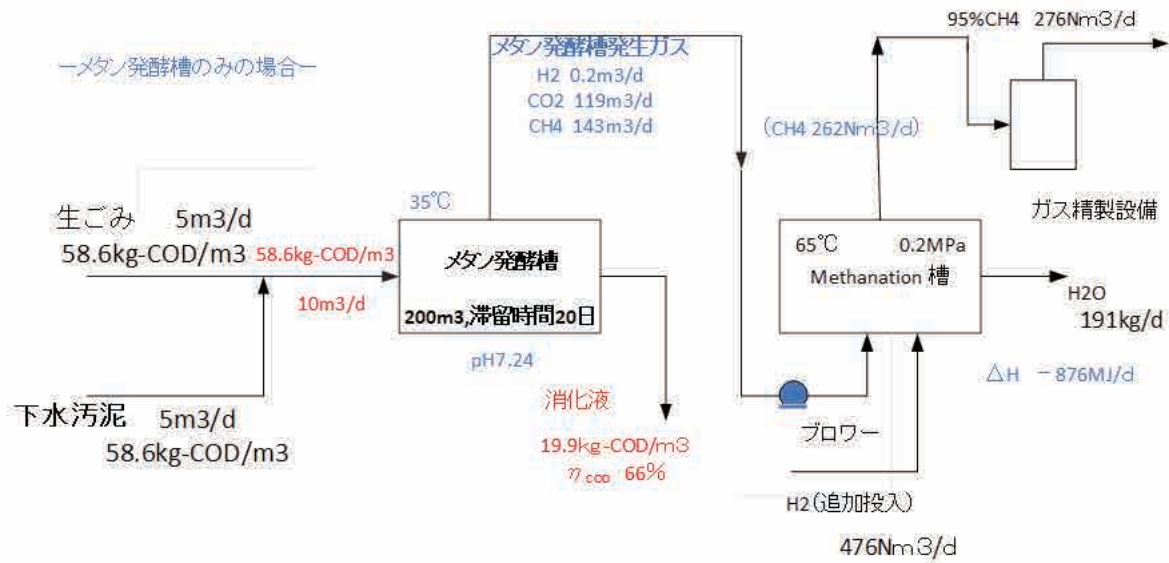


図 12-2 Biomethanation process (ケース 2)

ケース 1 とケース 2 を比較すると、製品 CH₄ ガス (純度 95 vol%) は両者ともに約 280 Nm³/d で等しく、ただ水素発酵槽の有無と追加投入水素量が異なり、ケース 1 が 35 Nm³/d 少ない。

4) 検討モデルと CH₄ ガスのコスト

4) - 1 設備の規模

日本でのバイオマス廃棄物発生量とバイオマス活用推進基本計画を参考にして、モデル計算での設備規模を決めた。

日本での湿潤系廃棄物バイオマスの発生量は、農林水産省のバイオマス活用推進基本計画 (H28.9) によると、表 4 の通りである。

表 4 日本での湿潤系廃棄物バイオマスの発生量と活用計画

湿潤系廃棄物バイオマスの発生量など											
種類	発生量*	2016年 利用率*	2025年 目標*	含水率 (%)	TS (%) 固形物濃度	VS/TS	VS (有機物) 量	分子式(実験式)	分子量	COD (kg-COD/kg-VS)	理論的CH ₄ ポテンシャル (Nm ³ -CH ₄ /kg-VS)
家畜排泄物	約8100万トン	約87%	約90%								
下水汚泥	約7800万トン	約63%	約85%	96.2	3.8	0.81	2400千トン	C ₁₀ H ₁₉ O ₃ N	201	2.31	0.348
食品廃棄物	約1700万トン	約24%	約40%	85.0	15	0.9	2295千トン	C ₁₇ H ₂₉ O ₁₀ N	407	1.61	0.407
農作物非食用部	約1300万トン	約32%	約45%								

*:バイオマス活用推進基本計画 による

モデルとして、人口 10 万人の小規模都市を想定し、下水汚泥の利用率を現状 63 % から 83 % (+20 %)、生ごみ (食品廃棄物) の利用率を現状 24 % から 54 % (+30 %) に向上するとした。

表 4 をベースに、人口比で処理バイオマス発生量、利用率向上に伴って COD 処理増加量などを推定すると、表 5 となる。

発生した COD 処理増加量をメタン発酵法と発酵メタン化法により、CH₄ ガス（純度 95 vol%）を生産する場合につき検討した。

表 5 人口 10 万人都市でのバイオマス発生量・増加 COD 処理量など

モデル (人口10万人 都市) : H28年日本の人口 127M人		モデル都市の人口比率 : 0.1M人/127M人 = 0.787 × 10 ⁻³					
	バイオマス発生量	VS 発生量	COD発生量	利用率向上	COD処理増加量	発酵槽供給量	原料バイオマス量
下水汚泥	61.4kt* (168t/d)	1890t (5.2 t / d)	12t-COD/d	63%→83%	2.4t-COD/ d **	41m ³ /d***	820kg-下水汚泥/m ³ ****
食品廃棄物	13.4kt (37t/d)	1810t (5.0 t / d)	8.1t-COD/d	24%→54%	2.4t-COD/ d	41m ³ /d	269kg-食品廃棄物/m ³
	* : 7800 ^万 t × 0.787 × 10 ⁻³ = 61.4kt			** : 12 ^{t-COD/d} × 0.2		***: 2.4 ^{t/d} / 0.0586 ^{t/m³}	
						****: 168 ^{t/d} × 0.2 / 41 ^{m³/d}	
	発酵槽供給液濃度 : 58.6 k g -COD/m ³						

発酵槽に供給する下水汚泥、食品廃棄物（生ごみ）の COD 濃度を 58.6 kg-COD/m³ とすると、下水汚泥・生ごみ共に 41 m³/日の処理が必要となる。水素発酵槽とメタン発酵槽を設置するケース 1 の場合、水素発酵槽は 200 m³、メタン発酵槽は 2,000 m³ となる。メタン発酵槽のみ設置するケース 2 の場合メタン発酵槽は 2,000 m³ となる。

4) - 2 主要機器コストと建設費 および CH₄ ガスコスト
 ケース 1 の場合、プロセスフローを図 13 に示す。

メタン発酵槽発生ガスは、0.3 MPa に加圧して、メタン化反応槽に供給する。
 メタン化反応の MER を 5.7 /h とすると、メタン化反応槽の必要体積は 9 m³ でよい。
 (=反応 CH₄ 量 41 Nm³/h / MER 5.7 /h / 0.85 = 8.4 m³) 設計では余裕をもたせて 20 m³ とした。

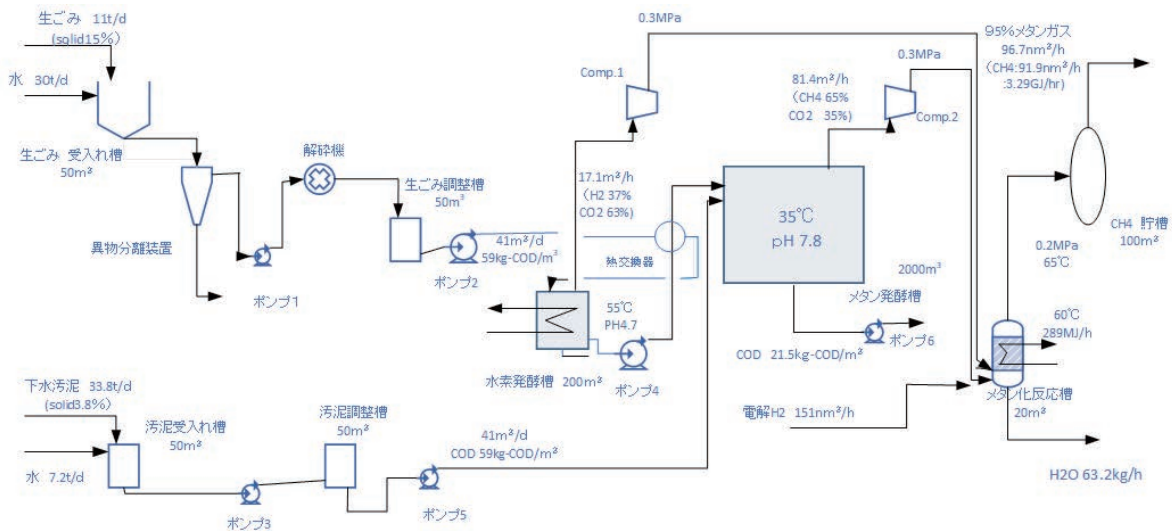


図 13 バイオ法 メタン化プロセスフロー図

ケース 2 の場合、生成 95% CH₄ 量は 94 m³/h であり、ケース 1 とほぼ等しい。水素発酵槽と付属機器がなく、電解 H₂ 供給量が 163 Nm³/h である他は図 13 と等しく、フロー図は省略した。

また、生成 CH₄ の製造コストを表7に示す。

発生熱量の評価は、LNG の熱量評価 1.5 円 /MJ に補正係数 (温度レベルの補正 : (273+60) / (273+120) = 0.78 と想定) を乗じ 1.17 円 /MJ とした。

発酵反応では菌体の栄養素が必要である。反応器から排出する生成水中の栄養素を補給するために、N,P はリン酸 2 アンモニウム、K は塩化カリウムから補給する。反応槽中の栄養素組成は文献値 [15] を参考にした。

表 7 CH₄ 製造コスト

CH₄生産量 91Nm³/h
 3.26GJ/h (26.1 TJ/y)

CH₄製造コスト

固定費	ケース1		ケース2		備考
		固定費負担額		固定費負担額	
建設費	453百万円	68百万円/y	396百万円	59百万円/y	年経費率15%
運転費	運転人員 9人	45百万円/y	9人	45百万円/y	5百万円/人・年
固定費計		4.3円/MJ		4.0円/MJ	
変動費	原単位	コスト (円/MJ)	原単位	コスト (円/MJ)	単価 など
電力	40.5 kWh/GJ	0.481	34.7 kWh/GJ	0.416	12円/ kWh
下水汚泥	0.305 t/GJ	0	同左	0	
生ごみ	0.100 t/GJ	0	同左	0	
水素	46.3Nm ³ /GJ	2.29	50.0Nm ³ /GJ	2.5	50円/Nm ³
発生熱量(60°C)	88.6MJ/GJ	Δ 0.104	同左	Δ 0.104	1.17円/MJ(=1.5円/MJ×333/423)
栄養素	リン安 0.129kg/GJ KCl 0.073 g/GJ	0.021	同左	0.021	生成水19.2kg/GJ, リン安140円/kg,KCl45円/kg
変動費計		2.7円/MJ		2.9円/MJ	
CH₄ 製造コスト		7.0円/MJ		6.9円/MJ	

CH₄ 製造コストは、ケース 1 (水素発酵有) のとき 7.0 円/MJ (固定費:4.3 円/MJ 変動費:2.7 円/MJ)、ケース 2 (水素発酵無) では 6.9 円/MJ (固定費 : 4.0 円/MJ 変動費 : 2.9 円/MJ) である。

なお、メタン化反応槽中に担持する菌体は、80 kg (= 反応液容積 16 m³ × 菌体濃度 5 kg/m³) であり菌体価格を 500 円/kg とすると 40 千円程度であり、反応槽の価格のなかで充当するとした。

今回の検討では水素発酵の有無で CH₄ コストは大きく変わらないが、外部から供給する水素価格や、また水素発酵で発生する水素量に左右される。水素発酵では、表 3 に示すように発酵液中の NH₄⁺ イオン濃度などカチオンの濃度が水素発生量に影響する。廃棄物バイオマス中のアンモニア性窒素の濃度は、下水汚泥や食品生ごみで 0.06 ~ 0.07 kg-mol/m³ である [16]。今後廃棄物バイオマスの組成などの調査と発酵槽組成の最適化の検討とシステムの最適化の検討が必要である。

また、メタン発酵設備の建設費の負担が大きい。発酵プロセスの合理化検討は必要である。製造されたメタンガスは、民生用燃料ガスとして利用する。

燃料ガス組成は、CH₄ : 94%、H₂ : 5%、CO₂ : 1%である。

メタンガス中に H₂ を 5%程度含有するが、欧州の高圧天然ガスパイプライン中の最大 H₂ 濃度はオーストラリア 4%、フランス 6%、ドイツ 10%の実績もあり、水素の 5%の残存は可とした。

5) 考察と課題

CH₄ コストは 6.9 円 /MJ であり高い。メタン発酵槽は 2,000 m³、バイオガス生成量 81 m³/h と中規模であり、規模の影響をうけている。(提案書“バイオマス廃棄物のメタン発酵(着手段階)”[3]では、メタン発酵槽は 28,000 m³、バイオガス生成量 855 m³/h のとき、CH₄ コストは 3.3 円 /MJ であった。)

メタン化反応の効果は、バイオガス中の CO₂ を利用してメタンを生成するため、製品メタン量が 53 m³/h から 92 m³/h に 1.7 倍増加した。ただしメタン発酵槽からの生成水素 6 m³/h に加えて、151 m³/h の新規の水素を必要とする。メタン発酵で水素発生を増加させるシステムの最適化の検討が必要である。

一方、一般世帯の都市ガス消費量の平均値は 28 ~ 32 m³/月であり、約 1 m³/日である。

モデルケースでの 95% CH₄ の生成量は 97 m³/h であり 2,300 世帯分に相当する。4 名 / 世帯とすると約 9,000 人に相当し、人口 10 万人都市の消費ガスエネルギーの 9% を代替できる。

水素は燃焼速度が速く、かつ安全な取り扱いに注意が必要なため、水素の民生用の使用には課題がある。その点メタンガスは使いやすい。

ZC 社会を考えると、化石燃料を民生用に使うとき、発生 CO₂ は DAC で捕集する必要がある。DAC の費用を 40 円/kg-CO₂ とすると、CH₄ (LHV 50.1 MJ/kg-CH₄) では CO₂ 発生量は 2.75 kg-CO₂/kg-CH₄ であるため、DAC での捕集費用は 110 円/kg-CH₄ 必要であり、2.2 円/MJ の負担となる。

現状のガス料金は 3.5 円/MJ 程度であり、ZC 社会では DAC 費用を加算して 5.7 円/MJ 程度となる。メタン発酵—メタン化反応の場合の CH₄ の価格 6.9 円/MJ であり、若干高価であるが、廃棄物処理の有益性を考慮すると、メタン発酵—メタン化反応系の意義はある。

3. 政策立案のための提言

- 1) 発酵法メタン化反応については、国内での開発が不十分である。発酵菌などの発酵機構の解明と水素の溶解を速める反応工学的な開発をすすめ、廃棄物バイオマスの有効利用を高める必要がある。
- 2) メタン発酵法について、発酵モデルでの解析はプロセスの合理化などの検討に有益であり、発酵システムの予測などが可能となる。発酵モデルの検討と波及が必要である。

参考文献

- [1] B. Lecker et al. *Bioresource Tech.*, 245 (2017) 1220-1228.
- [2] D. Rusmanis et al, *Bioengineered*, 10 (2019) 604-634.
- [3] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “バイオマス廃棄物のメタン発酵 (着手段階)”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2014年3月.
- [4] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “バイオマス廃棄物のメタン発酵 (Vol.2) —プロセスの合理化をめざして—”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2015年3月.
- [5] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “バイオマス廃棄物のメタン発酵 (Vol.3) —反応解析によるプロセス合理化の検討—”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2016年3月.
- [6] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “バイオマス廃棄物のメタン発酵 (Vol.4) —発酵槽の2段化などの合理化と水素発酵の検討—”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2020年3月.
- [7] D.J. Batstone, J. Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rossi, W.T. Sanders, H. Siegrist and A.V. Vavilin, 'Anaerobic Digestion Model No.1', Scientific and Technical Report No.13, IWA publishing, 2002.
- [8] E.Shi, J.Li, and M.Zhang, *Water Res.*, 161 (2019) 242-250.
- [9] G.Antonopoulou, H.N.Gavala, I.V.Skiadas, and G.Lyberatos, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 191-208.
- [10] F.E. Mosey, *Wat. Sci. Tech.*, 15 (1983) 209-232.
- [11] D.I. Masse and R.L. Droste., *Wat. Res.*, 34 (2000) 3087-3106.
- [12] M. Ruzicka, *Wat. Res.*, 30 (1996) 2447-2451.
- [13] F. Blumensaat, and J. Kller. *Water Res.*, 39 (2005) 171-183.
- [14] V. Razaviarani et al., *Chem. Eng. J.*, 266, 91-99, 2015.
- [15] A.H.Seifert, S.Rittmann, C.Herwig, *Applied Energy*, 132 (2014) 155-162.
- [16] 野池 達也, 編著, “メタン発酵”, 技報堂, 2009.

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

バイオマス廃棄物のメタン発酵 (Vol.5)
－発酵メタン化反応 (液相)－

令和3年2月

Methane Production from Biomass Wastes by Anaerobic Fermentation (Vol. 5):
Feasibility Study of Biological Hydrogen Methanation Process

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2021.2

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 上席研究員 岩崎 博 (IWASAKI Hiroshi)
上席研究員 三森 輝夫 (MITSUMORI Teruo)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273 E-mail : lcs@jst.go.jp
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2021 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。
