

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4338030号  
(P4338030)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>A 2 3 L</b>	<b>1/238</b>	<b>(2006.01)</b>	A 2 3 L	1/238	Z A B D
<b>B 0 9 B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 9 B	3/00	C
<b>C 0 2 F</b>	<b>11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	11/04	A

請求項の数 6 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-154721 (P2004-154721)</p> <p>(22) 出願日 平成16年5月25日 (2004.5.25)</p> <p>(65) 公開番号 特開2005-6649 (P2005-6649A)</p> <p>(43) 公開日 平成17年1月13日 (2005.1.13)</p> <p>審査請求日 平成18年12月25日 (2006.12.25)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2003-147276 (P2003-147276)</p> <p>(32) 優先日 平成15年5月26日 (2003.5.26)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000004477 キッコーマン株式会社 千葉県野田市野田250番地</p> <p>(72) 発明者 長原 歩 千葉県野田市野田250番地 キッコーマン株式会社内</p> <p>(72) 発明者 春田 絹江 岐阜県大垣市草道島町367番地の1</p> <p>(72) 発明者 佐藤 茂夫 埼玉県久喜市青葉4-9-1</p> <p>審査官 滝口 尚良</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 醤油粕の嫌氣的処理法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

醤油粕を、該醤油粕の嫌氣性細菌による消化液、その濾液、又はそれらの活性汚泥含有水性液で、希釈しスラリー化したのち、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行い、発生するバイオガスを分離することを特徴とする醤油粕の嫌氣的処理法。

【請求項2】

醤油粕1重量部を水性液体6～10重量部で希釈しスラリー化したのち、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行い、発生するバイオガスを分離することを特徴とする醤油粕の嫌氣的処理法。

【請求項3】

総処理原料に対する醤油粕の割合が、乾物重量換算で50%(W/W)以上である請求項1又は2に記載の醤油粕の嫌氣的処理法。

【請求項4】

処理原料の含水率が88～98%(W/W)である請求項1～3のいずれかに記載の醤油粕の嫌氣的処理法。

【請求項5】

醤油粕をそのまま、又は水希釈しスラリー化した後、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行ない、発生するバイオガスを分離すると共に、予め該醤油粕の消化量とバイオガス発生量を測定して相互の相関を調べ、該バイオガス発

生量から該醤油粕の消化量を推定し、バイオガス発生量に対応して所定量の醤油粕をそのまま、又は水希釈しスラリー化したものを連続的にまたは間欠的に処理タンクに添加することを特徴とする醤油粕の嫌氣的処理法。

【請求項 6】

嫌気性細菌が、家畜または人の、糞尿由来のものである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の醤油粕の嫌氣的処理法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、醤油粕を希釈水と混和したのち、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌気性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行い、発生するバイオガスを分離する醤油粕の嫌氣的処理法の改良に関し、特に、BODとクロロイオン濃度が共に非常に高い醤油粕の水希釈スラリーを、脱塩処理することなくそのまま処理でき、また上記スラリーを非常に効率良く、メタン、水素、炭酸ガス、アンモニア、硫化水素あるいは低級脂肪酸などに分解単純化でき、醤油粕を殆ど完全に分解でき(1/80・重量倍)、また醤油粕1kgから約300~450リットルのバイオマスを得ることが可能で、また燃料ガスとして利用可能な、メタン濃度が50%を超えるバイオマスを連続的に安定して得ることができ、また、BODが31000mg/lおよびクロロイオン濃度が3900mg/lを有するスラリーであっても、該BODを約90%以上分解除去でき、さらにまた、従来の醤油粕の嫌氣的処理装置を小型化、単純化できるなどの特徴を備えた醤油粕の嫌氣的処理法に関する。

【背景技術】

【0002】

醤油粕は、醤油醸造の圧搾工程において、醤油諸味から諸味液汁(生醤油)を分離した残さで、現在その一部は家畜の飼料として、また野菜、果樹、園芸作物などの肥料として、さらにまた再生紙、園芸用ポットの素材などリサイクル用資源として使用されているが、その大半は廃棄されたり、焼却されている。

しかし、醤油粕は5~8%(W/W)の塩分が含まれ、そのままの状態では飼料や肥料などに用いる場合にはその使用割合を極端に低めるなどしなければならない。

飼料や肥料などで使用割合を高めるためには、醤油粕を水で膨潤し適当時間放置し、醤油粕中の塩分を水に溶出させ、圧搾してより塩分の少ない醤油粕(パルプ分)を得、これを繰返し行って脱塩しなければならない。この場合操作が煩雑な上、塩分を溶出させる放置時間も相当かかるためコストが高み実用的でない問題を有する。

また醤油粕を焼却する場合は、処分場へ運搬する費用、エネルギーと時間を要する問題点を有する。

【0003】

さて、醤油油製造に際し、生成する有機性廃液は、糖、ペプチド、アミノ酸などの種々の複雑な有機物が多量含まれ、BODが高く、通常15,000~20,000ppmに達する。しかもこの有機性廃液は食塩または塩酸由来のクロロイオン(Cl<sup>-</sup>)濃度が高く、これをそのまま河川、湖沼などに放流廃棄してはその水質を汚濁し、藻類を異常に繁殖させたり、魚介類を死滅させたりする危険性を有することが指摘されている。

したがって、これらのクロロイオン含有有機性廃液は、少なくとも環境衛生上好ましい状態に処理する必要があるが、その対策として近年、種々の有機性廃液の処理方法が提案されているが、未だ十分とは言い難い。

すなわち、有機性廃液に原生動植物を主体とした汚泥を入れ、これら生物群をして廃液中の有機物の一部を栄養源として摂取させ、一部を汚泥自身の吸着現象を利用してこれを吸着するいわゆる活性汚泥法が知られている。また碎石上に原生動植物の生物膜を構成させ、この生物膜上に希釈された廃液を流下し、廃液中の有機物を生物に栄養源として摂取させると共に、一部を生物膜のコロイド質に吸着させ、以って生物的濾過作用を行ういわゆる撒布濾床法が知られている。また、有機性廃液を空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣的環境下に置くことによって複雑な有機物をメタン菌、水素菌などのような嫌気性細菌

10

20

30

40

50

菌によってメタン、水素、炭酸ガス、アンモニア、硫化水素あるいは低級脂肪酸などに消化し、安全に河川に放流可能な状態とするいわゆる嫌氣的処理法などが知られている。

【0004】

しかしながら、これらの有機性廃液の処理法は、利用する微生物の有機物資化能が低く、しかも前述したようなBODとクロルイオン濃度が高い有機性廃液においては、前述した微生物を生育、繁殖せしめることは極めて困難である。

例えば、BOD 2000 ppmおよびクロルイオン濃度が1000 ppmの有機性廃液においては、BOD除去率が約30%に過ぎないことが知られている（特許文献1）。

【0005】

一方、醤油粕1重量部を粉碎後、水18重量部と海底から採取した海洋性底質汚泥2重量部を添加し、十分混和後水酸化ナトリウムによってpHを約8に調整後、攪拌機付き密閉培養タンクで、嫌氣的に発酵させ、醤油粕1kgからメタン1g、酢酸78g、プロピオン酸31g、酪酸5gの発酵生産物と、醤油粕の減量化（半減）を行う方法（特許文献2）が知られている。しかし、この方法は単位醤油粕重量当たりのメタンの収量が非常に悪い欠点を有する。

また、塩類を含有する有機性廃棄物を脱塩処理した後、メタン発酵処理し、発酵後液を固液分離により固形物スラリーと廃液に分離し、固形物スラリーをメタン発酵で得られたメタン含有ガスの燃焼ガスを熱源として乾燥させることを特徴とする塩類を含有する有機性廃棄物の処理方法（特許文献3）が知られている。この方法は、脱塩処理の操作が煩雑で、装置が大型化、複雑化し、塩類を含有する有機性廃棄物の処理費用が高む欠点を有する。

【特許文献1】特公昭57-38320号公報

【特許文献2】特開2000-262242号公報

【特許文献3】特開2002-273488号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、BODとクロルイオン濃度が共に非常に高い醤油粕の水希釈スラリーを、脱塩処理することなくそのまま処理でき、また上記スラリーを非常に効率良く、メタン、水素、炭酸ガス、アンモニア、硫化水素あるいは低級脂肪酸などに分解単純化でき、また醤油粕1kgから約300~450リットルのバイオマスを得ることが可能で、また燃料ガスとして利用可能な、メタン濃度が50%を超えるバイオマスを連続的に安定して得ることができ、また、BODが31000mg/lおよびクロルイオン濃度が3900mg/lを有するスラリーであっても、該BODを約90%以上分解除去でき、さらにまた、従来の醤油粕の嫌氣的処理装置を小型化、単純化できるなどの特徴を備えた醤油粕の嫌氣的処理法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。

すなわち、醤油粕を該醤油粕の嫌氣性細菌による消化液、その濾液、又はそれらの活性汚泥含有水性液で希釈しスラリー化したのち、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行なうと、メタン菌が安定し、バイオガス発生量が安定して得られること、そして単位醤油粕重量当たりメタンを極めて収量良く得ることを知った。

【0008】

また、醤油粕1重量部を水性液体6~10重量部で希釈しスラリー化したものは、BODとクロルイオン濃度が共に非常に高い有機性廃液である（例えばBOD31000mg/lおよびクロルイオン濃度が3900mg/lである）にも拘わらず、脱塩処理することなく嫌氣性細菌が旺盛に生育、繁殖し、消化反応を持続できる好適な有機性廃液となることを知った。

## 【 0 0 0 9 】

また、総処理原料に対する醤油粕の割合が、乾物重量換算で50% (W/W) 以上であるときは、バイオガス中のメタン濃度が50%以上を維持できることを知った。

## 【 0 0 1 0 】

処理原料の含水率が88~98% (W/W) であるときは、消化率を60%以上に保持できることを知った。

## 【 0 0 1 1 】

メタンガス生成原料としての醤油粕は、バッチ試験において、醤油粕1kg当りに対して約300リットルから450リットルのバイオガスが生成することが判明した。これは家畜糞尿から得られるバイオガス量の6倍から10倍に相当し、ビール醸造粕に比べても約2倍から3倍の量になることが判明した。この試験結果は、ドイツLipp社のバイオガスプラントにおける連続式試験において、得られた、投入原料(醤油粕混合率10%)1トン当りで約40立方米、醤油粕1トンでは約400立方メートルのバイオガスが生成したが、この発生量は先のバッチ試験結果とよく一致することが判明した。したがって、発生したバイオガスの量をカウンターにより把握することによって、使用して減った量と元の位置まで戻った時間までの関係によりバイオガス量を算出できれば、醤油粕の消化重量を推定することが可能となり、バイオガスの発生量に対応して所定量の醤油粕をそのまま、または水希釈しスラリー化したものを連続的にまたは間欠的に処理タンクに添加することが可能となり、連続的に醤油粕の嫌氣的処理ができることを知った。

## 【 0 0 1 2 】

本発明はこれらの知見に基づいて完成したものであって、すなわち本発明は、醤油粕を、醤油粕を該醤油粕の嫌氣性細菌による消化液、その濾液、又はそれらの活性汚泥含有水性液で、希釈しスラリー化したのち、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行い、発生するバイオガスを分離することを特徴とする醤油粕の嫌氣的処理法である。

## 【 0 0 1 3 】

また本発明は、醤油粕1重量部を水性液体6~10重量部で希釈しスラリー化したのち、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行い、発生するバイオガスを分離することを特徴とする醤油粕の嫌氣的処理法である。

## 【 0 0 1 4 】

また本発明は、総処理原料に対する醤油粕の割合が、乾物重量換算で50% (W/W) 以上である前記に記載の醤油粕の嫌氣的処理法である。

## 【 0 0 1 5 】

また本発明は、処理原料の含水率が88~98% (W/W) である前記に記載の醤油粕の嫌氣的処理法である。

## 【 0 0 1 6 】

また本発明は、醤油粕をそのまま、又は水希釈しスラリー化した後、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌氣性細菌の存在下で嫌氣的に消化を行ない、発生するバイオガスを分離すると共に、予め該醤油粕の消化量と該処理タンクから発生するバイオガス発生量を測定して相互の相関を調べ、該バイオガスの発生量から該醤油粕の消化量を推定し、バイオガスの発生量に対応して所定量の醤油粕をそのまま、又は水希釈しスラリー化したものを連続的にまたは間欠的に処理タンクに添加することを特徴とする醤油粕の嫌氣的処理法である。

## 【 0 0 1 7 】

また本発明は、嫌氣性細菌が、家畜または人の、糞尿由来のものである前記に記載の醤油粕の嫌氣的処理法である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 8 】

本発明によれば、メタン菌を旺盛にしかも安定して培養することができ、醤油粕の単位重量当たりメタンを極めて収量良く、しかも安定して得ることができる。

10

20

30

40

50

醤油粕の消化液は、水素、炭酸ガス、アンモニア、硫化水素あるいは低級脂肪酸などに分解単純化されるため、そのまま、または、必要により水処理した後、河川に安全に放流可能な状態とすることができる。

また本発明によれば、BODが31000mg/lおよびクロルイオン濃度が3900mg/lの醤油粕スラリーにおいて、BOD除去率が約90%を達成することが可能となる。

また、本発明によれば、メタンガス濃度が50～60%である、地方都市の都市ガスとほぼ同じで、良質なガスが安定して得られる。

また、消化液から固液分離されて得られる固形分は、数十分の一（例えば約1/80）であって、このことから醤油粕を殆ど完全に分解できることが判る。そして該分解物はコンポストとして好適であり、農業における野菜栽培、園芸植物の栽培用肥料として利用でき、また分離液は水処理が容易であり、また液肥としても利用が可能である特徴を有する。

10

さらにまた、バイオガスは脱硫装置にて硫化水素を取り除き、その後、コジユネ型発電機で電力に変換可能で、また発電機から出る排熱は発酵槽の加温に利用可能となる。

またバイオガス発生量は、期間平均で安定的に発生し、メタンガス濃度もほぼ一定して得られる効果を奏する。

また、BOD除去率が90%近い値が得られ、またCOD除去率もほぼ50%に近い値が得られる。したがって、その後の水処理が比較的容易である利点を有する。

醤油粕は、牛豚糞尿などと比べると分解率が高く、発酵終了後に残る固形物の量が非常に少ない特徴を有する。

20

醤油粕は、先ず、蒸煮した大豆と炒って割砕した小麦をほぼ等量混和し、水分を調整し、これに麹菌を接種培養して、醤油麹とし、これに所定量の食塩水を混和し、醤油諸味とし、これを発酵、熟成して熟成諸味とし、これを圧搾濾過して得られるもので、他の食品粕などと異なり、性状、成分分析値が非常に近似している。したがって、単位重量当りのバイオガス生成量がほぼ一定しており、しかも密閉系の装置を用いるため、バイオガスの損失が殆どなく、発酵途中の生成バイオガス量から醤油粕の消化量を計算できる。反対に醤油粕の消化量からバイオガスの生成量を計算できる。そのため、発酵途中液のサンプリングなどの煩雑な操作を省略することが可能となる。また醤油粕の添加開始時期、添加量、添加終了時期、発酵終了時期などを容易に定めることができる。また、発酵期間中のメタン濃度を一定の範囲内に制御することができるため、嫌気性細菌（メタン発酵菌）は旺盛にメタン発酵を持続し、短期間に醤油粕を消化することが可能となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

醤油粕は、そのまま原料として空気遮断した処理タンクに投入してもよいが、醤油粕を水希釈しスラリー化した後処理タンクに投入することがより好ましい。

【0020】

水希釈に用いられる水性液体としては、水道水及び河川、湖沼水、井戸水などの水、及び醤油粕の嫌気性細菌による消化液、その濾液、それらから分離した活性汚泥（処理タンクの底部から採取した活性汚泥を含む）の水性液が好ましい。

40

このうち水性液は、水道水及び井戸水などを使用する場合に比べて、メタン菌によるメタン発酵が旺盛にしかも安定的に営まれ、メタン濃度の高いバイオガスを効率良く採取できるので好ましい。

特に消化液から分離した活性汚泥は、水道水に比べてバイオガス発生能力（発酵力）が非常に高いことが判明した。

【0021】

水希釈は、醤油粕1重量部に、水性液体6～10重量部を混和する。このことは重要であって、水性液体の混和量が少なすぎると嫌気性細菌が旺盛に繁殖できなくなると、効率良く消化ができなくなる。反対に多すぎるとバイオガスのメタン濃度が希薄になり、バイオガスを後で濃縮するための操作を新たに必要とする問題を有する。

50

## 【0022】

本発明の処理原料は、醤油粕単独でもよい。あるいは該醤油粕を主要原料とし、それ以外にビール醸造粕、おからなどの副原料を添加したものでよい。

そして総処理原料に対する醤油粕の割合は、乾物重量換算で50% (W/W) 以上であることが好ましい。このように50%以上使用すると、メタン濃度の高いバイオガスを得ることができるので好ましい。

## 【0023】

そして、発酵槽内で、処理原料の含水率が88~98% (W/W) であるように総原料の含水率を調整することが好ましい。

含水率が低すぎると嫌気性細菌が旺盛に繁殖できなくなって、効率良く消化ができなくなる。反対に多すぎるとバイオガスのメタン濃度が希薄になり、バイオガスを後で濃縮するための操作を新たに必要とする欠点を有する。

## 【0024】

嫌気性細菌としては、空気遮断した処理タンクで嫌氣的発酵を行う能力を有する細菌が挙げられ、たとえば牛、豚などの家畜および人の、糞、し尿などを空気遮断した処理タンクに入れ、嫌氣的に保持することにより育種したメタン種菌汚泥(嫌気性細菌)が好ましい。この嫌気性細菌は、醤油粕を極めて旺盛に分解する能力を有することが判明した。

## 【0025】

消化反応の温度は、25~50 が好ましく、35~45 がより好ましい。

消化時間は、5~50日が好ましく、10~35日がより好ましい。

また消化は、連続的に、又は間欠的に攪拌を行うことが好ましい。

## 【0026】

このように、醤油粕を水希釈しスラリー化したのち、空気遮断した処理タンクに収容し、嫌気性細菌の存在下で醤油粕を消化すると、処理タンクの気相部にバイオガスが蓄積されるので、そこからバイオガスを採取しエネルギー源として利用する。

## 【0027】

なお、醤油粕の消化の際は、攪拌下で行うことが好ましい。

攪拌は、機械的な攪拌でもよいし、また通気攪拌でもよい。通気攪拌は、処理タンクの外周壁にガス送気管を貫通してその先端部をタンクの底部付近に開口し、ガス送気管の他端部から炭酸ガス、窒素ガス、水素ガスなどの嫌気性ガスを送入するようにしたものでよい。

以下参考例及び実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

## 【0028】

## 参考例1

(容量10リットルの発酵槽を用いた、醤油粕のバッチ式嫌気処理装置)

醤油粕を水希釈してスラリー化した。すなわち醤油粕1重量部と水道水8重量部を混和し、ハンドミキサーで軽く攪拌してスラリー化した。

該スラリーを上部を開口し、底部を閉鎖した有底円筒型タンクの上部開口部から投入し、該開口部を蓋体で気密的に密閉して、空気を遮断した容量10リットルの発酵槽を得た。

合成樹脂製チューブの一端を上記蓋体を貫通して気相部に連通し、他端部をガス補集室に連通した。なお、発酵槽を37 に設定された温水湯浴中にセットし、1日に数回、発酵液を攪拌した。

## 【0029】

## 参考例2

(容量3リットルの発酵槽を用いた、醤油粕のバッチ式嫌気処理装置)

上記参考例1の嫌気処理装置において、容量10リットルの発酵槽を容量3リットルのフラスコに代える以外は全く同様にして醤油粕のバッチ式嫌気処理装置を得た。

なお、前記装置を37 に設定された温水湯浴中にセットし、1日に数回、発酵液を攪拌した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 0 】

醤油粕の基本性状

## ( 1 ) 構成成分

本実験に用いた醤油粕は、短冊状の醤油粕を粉砕したもので、飼料として販売されているものである。このものの構成成分を以下に示す。

水分率	29.2% (W/W)
揮発性有機物 (VTS) 率	53.5%
炭素分率	9.6%
灰分率	7.7%

## 【 0 0 3 1 】

( 醤油粕スラリー )

醤油粕 1 重量部に対し、水道水 8 重量部を加え、ハンドミキサーにて均一に混和し、スラリーを得た。このスラリーは、pH 約 5.0、電気伝導度約 12.0 mS/cm であった。

## 【 0 0 3 2 】

メタン種菌汚泥の育種

本実験においてメタン発酵の種菌には、株式会社シルピオのバイオガスプラントから採取したものと、有限会社関紀産業のバイオガスプラントから採取したものをを用いた。前者のメタン種菌 No. 1 は、牛糞尿を基にして発酵温度 37 で育成したもので、後者のメタン種菌 No. 2 は、豚糞尿を基にして 45 で育成したものである。

## 【 0 0 3 3 】

( バッチ式メタン発酵試験 )

## ( 1 ) 3 リットルフラスコによるメタン発酵法および醤油粕分解過程の観察

上記メタン種菌汚泥 No. 1 約 2200 ml に醤油粕スラリー 720 g ( 醤油粕 80 g + 水道水 640 g ) を加え、37 の温水浴中に保持した。

攪拌は、一日に数回行った。発酵日数が 7 日程度になると醤油粕の減りが目で見ても判るようになった。33 日後には含有している麦由来の固形物が若干認められるようになった。この上澄み部分が底に沈殿したものを回収して水で洗浄後乾燥したところ、固形物の量は乾燥状態で 1g 程度であった。

このことから、本発明の装置によれば、醤油粕を用いて、効率的にメタン発酵を行い、醤油粕を殆ど完全に分解できることが判る。

## 【 0 0 3 4 】

( バッチ式メタン発酵試験 )

## ( 1 ) 10 リットル発酵槽による繰返しメタン発酵試験

37 に設定された温水浴槽中に 10 リットル発酵槽を 2 基設置し、生成したバイオガスは、20 リットルのポリエチレンバッグに補集した。

上記牛糞尿の種汚泥 (メタン種菌汚泥 No. 1) を用いた発酵試験は 37 で行い、豚糞尿の種汚泥 (メタン種菌汚泥 No. 2) を用いた発酵試験は 43 で行い、発酵槽の容量は 7 リットルとした。

43 発酵試験については 9 回、37 発酵試験については 8 回繰返した。

それぞれバイオガスの発生量を測定した。なお、発酵日数を 20 日、25 日とした。また、生成ガス量は醤油粕 1 kg 当りの量に換算した。

上記試験において、塩分の影響を見るために、醤油粕をそのまま 8 倍の水で希釈したものと、8 倍の水で希釈し濾紙濾過した後乾燥して得られた脱塩醤油粕を再度 8 倍の水で希釈したものをを用いた。

この結果、醤油粕をそのまま水で希釈した原料の場合、生成するバイオガスの量 ( 常温 ) は、43 発酵で約 300 リットル / kg、37 発酵では約 350 リットル / kg であった。醤油粕を一度水で洗浄したものである、そのまま発酵させた場合よりも 50 リットル / kg 程度ガスの生成量は減少した。

10

20

30

40

50

生成したバイオガスの成分は、37 発酵 2 回目の試験時に採取したものを分析した。その結果、メタンが 5.9 %、二酸化炭素が 3.5 %、硫化水素は 1200 ppm であった。

【0035】

(発酵試験の繰返しによる pH および電気伝導度の変化)

バッチ式の発酵試験を繰返すにあたり、投入量にほぼ等しい量の消化液(発酵槽内の液面と底面の間付近から採取)を抽出した。

この抽出し消化液の電気伝導度(含有するイオン量が多くなると数値も高くなる)および pH(水素イオン指数)を測定した。

37 発酵のものについて測定した。その結果、電気伝導度はバッチ試験の繰返し回数とともに上昇しており、その増加量は醤油粕を水で洗浄したものの方が、しないものに比べて低い値になっていた。

pH もバッチ試験回数とともに下がる傾向が見られるが、電気伝導度の変化に比べるとバラツキがあることが判明した。

【0036】

発酵時間に伴うバイオガス発生量の変化

上記発酵試験においては、20 日、25 日間のガス生成量を測定し、また発酵時間と伴うガス生成量の変化を調べた。

その結果、バイオガスの生成は発酵温度には関係なく、発酵開始後 10 日あたりまでが活発であった。また、発酵温度が 37 の場合の方が、43 で発酵させた場合よりもガス生成量は大きく、10 日後生成量で約 100 リットル/kg の違いが認められた。

発酵日数が 10 日程度までは、37 での発酵の場合、醤油粕を水で洗浄したサンプルの方がガス生成量が若干大きい様相が認められた。

しかし、12 日後以降ではその関係は逆転し、40 日後のガス生成量は水で洗浄したサンプルでは約 370 リットル/kg、洗浄しないサンプルでは約 410 リットル/kg であった。

43 で発酵させた場合、40 日後のガス生成量は醤油粕を水で洗浄したサンプルは、約 325 リットル/kg であったが、洗浄しないもののそれは約 380 リットル/kg となった。

【0037】

発酵槽内部の観察

37 の発酵温度で 8 回の試験を繰返した後の発酵槽内の状況を調べた。

その結果、醤油粕にそのまま水を加えてスラリー化したサンプルを用いた場合および、醤油粕を一度水で洗浄後水を加えてスラリー化したサンプルを用いた場合は、いずれも発酵液は、醤油粕自体の有する色が残り褐色を呈していた。

また、液面には発酵残さが浮いており、その量は両者とも同程度であった。

43 の発酵温度で 9 回の試験を繰返した発酵槽内の状況を調べた。

37 の場合と同様に、醤油粕を水で洗浄しない発酵液および醤油粕を水で洗浄した発酵液の色は、いずれも濃い褐色を呈し、液面に浮遊している残さは黒色化していた。43 での発酵の場合、発酵液が黒色になることから、そうした変化が浮遊残さ物内にも生じたためである。

【0038】

参考例 3

(大型の発酵槽を用いた、醤油粕の連続式嫌気処理装置)

(1) 受入槽

搬入された醤油粕は、地下受入槽に投入され、水道水および消化分離液と混合し、スラリー化してリアクターに投入可能な状態(含水率 90 % 以上)に調整した。急激な内容物の変化をメタン細菌は嫌うため、牛糞および消化分離液に醤油粕を混合して醤油粕の割合を段階的に増加させた。

(2) 発酵槽

直径 7 m の円筒形を有し、高さ 7 m の、気密性が完全に保たれる密閉式のタンクを、液

10

20

30

40

50

面高 3.1 m、高さ 7 m (リアクター部容積 120 m<sup>3</sup>) と、気相部 (ガスホルダー室、約 70 m<sup>3</sup>) とから構成し、使用した。

なお、発酵槽の外周壁に温水の通流するジャケットを設け、発酵槽内液温を 37 に保持した。

### (3) 脱硫塔 (脱硫装置)

投入する醤油粕の濃度にも依存すると考えられるが、バイオガスは主要成分であるメタンおよび二酸化炭素の他に硫化水素などの腐食性不純ガス成分を含んでいる。

そこで、この腐食性成分の硫化水素を除去するために、発生ガス量に対して 5 ~ 20 % 程度の空気を供給し、消化分離液をポンプによって循環させることにより、脱硫塔壁面、上面および液面に生息していると思われる硫黄酸化細菌による生物脱硫方式により処理した。

10

### (4) バイオガスエンジン発電機 (コ・ジェネレーションシステム)

コ・ジェネレーション型とよばれる発電機によりバイオガスを燃焼させ、電力と排熱エネルギーを取得した。

なお、前記装置を 37 に設定された温水湯浴中にセットし、1日に数回、発酵液を攪拌した。

#### 【実施例 1】

#### 【0039】

(醤油粕、牛糞および消化分離液の 3 者混合原料によるメタン発酵法)

醤油粕に牛糞および消化分離液を混合して、メタン発酵を 33 日間行った。

20

結果を以下に示す。

#### 【0040】

##### (1) 原料投入量

リアクター投入量	3500 kg / 日
原料含水率	93 ~ 97 %
醤油粕投入量	107.4 kg / 日
牛糞投入量	50.5 kg / 日
分離液固形分投入量	46.6 kg / 日

#### 【0041】

(2) バイオガス発生量	90.6 m <sup>3</sup> / 日	30
メタンガス濃度	59.1 %	
二酸化炭素濃度	34.4 %	
期間平均のガス発生率	25.9 m <sup>3</sup> / t	

バイオガス発生は、期間平均で 90.6 m<sup>3</sup> / 日で、安定して発生した。メタンガス濃度も、59.1 % で安定していた。

#### 【0042】

##### (3) BOD (生物化学的酸素要求量) (平均)

BOD (原料)	31000 mg / l	
同 (リアクター)	3100 mg / l	
同 (消化分離液)	1700 mg / l	40
同 (除去率)	90 %	

分解が良好に行われていることが判明した。

#### 【0043】

##### (4) COD<sub>MN</sub> (化学的酸素要求量)

COD <sub>MN</sub> (原料)	27100 mg / l	
同 (リアクター)	14700 mg / l	
同 (消化分離液)	12900 mg / l	
同 (除去率)	46 %	

分解が良好に行われていることが判明した。

#### 【0044】

50

## (5) 塩分

醤油粕の場合、含まれている塩分について考える必要がある。塩分の変動については、硝酸銀滴定法により求めた塩化物イオン濃度をNaClに換算した数値を使用した。

原料塩化物イオン濃度 (NaCl換算) 3900 mg / l (0.64%)  
 同 (リアクター) (同) 2200 mg / l (0.36%)  
 同 (消化分離液) (同) 2100 mg / l (0.35%)

## 【0045】

## (6) メタン発酵試験の結果

以上のメタン発生ガス量、メタンガス濃度、BODの測定結果から、本発明の装置によれば、醤油粕を原料として高率良く、安定して、高濃度メタンバイオガスを収量多く得ることが判る。

10

## 【実施例2】

## 【0046】

(醤油粕と、消化分離液との2者混合原料によるメタン発酵法)

前記実施例1に引続き、連続して醤油粕に牛糞および消化分離液を混合して、メタン発酵を14日間行った。

結果を以下に示す。

## 【0047】

## (1) 原料投入量

リアクター投入量 3400 kg / 日  
 原料含水率 94 ~ 96%  
 醤油粕投入量 112.4 kg / 日  
 牛糞投入量 0 kg / 日  
 分離液固形分投入量 60.3 kg / 日

20

## 【0048】

(2) バイオガス発生量 109.9 m<sup>3</sup> / 日  
 メタンガス濃度 57.6%  
 二酸化炭素濃度 31.6%  
 期間平均のガス発生率 32 m<sup>3</sup> / t

バイオガス発生は、期間平均で109.9 m<sup>3</sup> / 日で、安定して発生した。  
 メタンガス濃度も、57.6%で安定していた。

30

## 【0049】

## (3) BOD (生物化学的酸素要求量) (平均)

BOD (原料) 26000 mg / l  
 同 (リアクター) 3800 mg / l  
 同 (消化分離液) 2700 mg / l  
 同 (除去率) 85%

分解が良好に行われていることが判明した。

## 【0050】

(4) COD<sub>MN</sub> (化学的酸素要求量)

COD<sub>MN</sub> (原料) 23900 mg / l  
 同 (リアクター) 14300 mg / l  
 同 (消化分離液) 14000 mg / l  
 同 (除去率) 40%

40

分解が良好に行われていることが判明した。

## 【0051】

## (5) 塩分

醤油粕の場合、含まれている塩分について考える必要がある。塩分の変動については、硝酸銀滴定法により求めた塩化物イオン濃度をNaClに換算した数値を使用した。

原料塩化物イオン濃度 (NaCl換算) 3400 mg / l (0.56%)

50

同（リアクター）（同）	2 6 0 0 m g / l ( 0 . 4 2 % )
同（消化分離液）（同）	2 4 0 0 m g / l ( 0 . 3 9 % )

## 【 0 0 5 2 】

## （ 6 ）メタン発酵試験の結果

醤油粕と消化分離液との2者混合原料を使用しても、安定的にバイオガスを発生させることが可能であることが判る。また、牛糞由来の有機分が減少して、また牛糞由来のメタン細菌が減少しても、醤油粕由来の有機分が増えたため、バイオガスが増加することが判る。すなわち、醤油粕を単独で使用し、高率良く、安定して、高濃度メタンバイオガスを収量多く得ることが判る。

## 【 実施例 3 】

## 【 0 0 5 3 】

## （ 醤油粕、希釈水の2者混和物によるメタン発酵法 ）

消化分離液を水道水で希釈した希釈水を醤油粕に混合して、含水率を約95%に調整し、これを原料としてメタン発酵を12日間行った。

結果を以下に示す。

## 【 0 0 5 4 】

## （ 1 ）原料投入量

リアクター投入量	3 1 7 0 k g / 日
原料含水率	9 2 ~ 9 4 %
醤油粕投入量	2 2 6 . 1 k g / 日
牛糞投入量	0 k g / 日
分離液固形分投入量	4 . 2 k g / 日

## 【 0 0 5 5 】

（ 2 ）バイオガス発生量	1 3 2 m <sup>3</sup> / 日
メタンガス濃度	5 7 . 0 %
二酸化炭素濃度	3 3 . 9 %
期間平均のガス発生率	4 1 . 6 m <sup>3</sup> / t

## 【 0 0 5 6 】

（ 3 ）C O D <sub>M N</sub>（化学的酸素要求量）

C O D <sub>M N</sub> （原料）	2 8 6 0 0 m g / l
同（リアクター）	1 4 2 0 0 m g / l
同（消化分離液）	1 2 8 0 0 m g / l
同（除去率）	4 7 %

分解が良好に行われていることが判明した。

## 【 0 0 5 7 】

## （ 4 ）塩分

醤油粕の場合、含まれている塩分について考える必要がある。塩分の変動については、硝酸銀滴定法により求めた塩化物イオン濃度をNaClに換算した数値を使用した。

塩分（NaCl換算）	0 . 7 1 ~ 0 . 8 4 %
同（リアクター）（同）	0 . 5 ~ 0 . 6 5 %
同（消化分離液）（同）	0 . 5 8 ~ 0 . 6 7

## 【 0 0 5 8 】

## （ 5 ）メタン発酵試験の結果

以上のメタン発生ガス量、メタンガス濃度、BODの測定結果から、本発明の装置によれば、醤油粕を単独原料として使用して、高率良く、安定して、高濃度メタンバイオガスを収量多く得ることが判る。

## 【 実施例 4 】

## 【 0 0 5 9 】

## （ 醤油粕および水道水の2者混合原料によるメタン発酵法 ）

醤油粕を水道水希釈し、含水率を90%に調整した後10日間メタン発酵を行った。

10

20

30

40

50

結果を以下に示す。

【 0 0 6 0 】

( 1 ) 原料投入量

リアクター投入量	3 2 7 0 k g / 日
原料含水率	8 9 ~ 9 2 %
醤油粕投入量	3 2 4 . 8 k g / 日
牛糞投入量	0 k g / 日
分離液固形分投入量	0 k g / 日

【 0 0 6 1 】

( 2 ) バイオガス発生量	1 3 1 m <sup>3</sup> / 日	10
メタンガス濃度	5 3 . 1 %	
二酸化炭素濃度	3 6 . 4 %	
期間平均のガス発生率	4 0 . 1 m <sup>3</sup> / t	

バイオガス発生は、期間平均で 1 3 1 m<sup>3</sup> / 日で、安定して発生した。  
メタンガス濃度も、5 3 . 1 % で安定していた。

【 0 0 6 2 】

( 3 ) C O D<sub>M N</sub> ( 化学的酸素要求量 )

C O D ( 原料 )	3 5 9 0 0 m g / l	
同 ( リアクター )	1 3 7 0 0 m g / l	
同 ( 消化分離液 )	1 2 6 0 0 m g / l	20
同 ( 除去率 )	6 2 %	

分解が良好に行われていることが判明した。

【 0 0 6 3 】

( 4 ) 塩分

醤油粕の場合、含まれている塩分について考える必要がある。塩分の変動については、硝酸銀滴定法により求めた塩化物イオン濃度を N a C l に換算した数値を使用した。

塩分 ( 原料 ) ( N a C l 換算 )	0 . 7 1 ~ 0 . 8 8 %
同 ( リアクター ) ( 同 )	0 . 5 8 ~ 0 . 7 2 %
同 ( 消化分離液 ) ( 同 )	0 . 5 2 ~ 0 . 7 1 %

【 0 0 6 4 】

( 5 ) メタン発酵試験の結果

以上のメタン発生ガス量、メタンガス濃度、B O D の測定結果から、本発明の装置によれば、醤油粕を単独原料として使用し、高率良く、安定して、高濃度メタンバイオガスを収量多く得ることが判る。

【 0 0 6 5 】

( 6 ) 受入槽含水率、リアクター含水率、消化率について分析した。

結果を表 1 に示す。

なお、消化率は、投入汚泥中の有機分がガス化および液化して減少する割合であり、次式により算出した。

$$\text{消化率}(\%) = [ 1 - A / B ] \times 1 0 0$$

ただし、A = 投入汚泥の無機分 ( % ) × 消化汚泥の有機分 ( % )

B = 投入汚泥の有機分 ( % ) × 消化汚泥の無機分 ( % )

【 0 0 6 6 】

表 1

受入槽含水率 ( % )	リアクター含水率 ( % )	消化率 ( % )
9 6 . 8	9 6 . 5	7 1
9 5	9 6 . 7	5 0
9 5 . 7	9 6 . 0	8 7
9 4 . 0	9 7 . 3	6 4
9 4 . 8	9 7 . 3	6 9

93.5	96.9	68
93.4	96.7	78
90.7	97.9	87
92.0	95.5	62
90.4	96.9	71
91.8	96.3	71

(平均 70.7)

消化率の平均は、70.7であり、分解が良好に進んでいることが判る。

【0067】

(7)揮発性有機酸について分析し、その濃度を測定した。

10

その結果、揮発性有機酸濃度は、通常300~500mg/lで2000mg/lを超えると、メタン細菌の活動が鈍り、消化に影響があるとされている。

しかし、本発明では、揮発性有機酸濃度は130~810mg/lの範囲であり、酸の蓄積による発酵障害はないと考えられる。

【0068】

(8)コ・ジェネレーションシステム型のバイオガスエンジン発電機Premi22

- ・定格発電出力 22kw
- ・総エネルギー変換効率 87.2%
- ・発電効率 28.2%
- ・排熱回収効率 58.2%
- ・騒音 65dBa/10M
- ・振動 超低振動型

20

【0069】

(9)バイオガスエンジン発電機の運転時間と消費電力

2月および3月のバイオガス発生量を全て、バイオガスエンジン発電機で発電した場合の発電可能能力を調査した。結果を表2に示す。

【0070】

表2

	バイオガス 発生量 (m <sup>3</sup> )	一日当りの発生量 (m <sup>3</sup> /日)	消費電力 (kwh/月)
2月	2431	86.8	4452.8
3月	3039	98.0	5142.3

30

発電可能電力は、2月は4552.8kwhであり、3月は5142.3kwhであった。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明は、メタン菌を旺盛にしかも安定して培養することができ、醤油粕の単位重量当たりメタンを極めて収量良く、しかも安定して得ることができる。

また醤油粕の消化液は、水素、炭酸ガス、アンモニア、硫化水素あるいは低級脂肪酸などに分解単純化されるため、そのまま、または、必要により水処理した後、河川に安全に放流可能な状態とすることができる。

40

また本発明によれば、BODが31000mg/lおよびクロルイオン濃度が3900mg/lの醤油粕スラリーにおいて、BOD除去率が約90%を達成することが可能となる。

また、本発明によれば、メタンガス濃度が50~60%である、地方都市の都市ガスとほぼ同じで、良質なガスが安定して得られる。

また、消化液から固液分離されて得られる固形分は、コンポストとして好適であり、農業における野菜栽培、園芸植物の栽培用肥料として利用でき、また分離液は水処理が容易であり、また液肥としても利用が可能である特徴を有する。

さらにまた、バイオガスは脱硫装置にて硫化水素を取り除き、その後、コジュネ型発電

50

機で電力に変換可能で、また発電機から出る排熱は発酵槽の加温に利用可能となる。

またバイオガス発生量は、期間平均で安定的に発生し、メタンガス濃度もほぼ一定して得られる効果を奏する。

また、BOD除去率が90%近い値が得られ、またCOD除去率もほぼ50%に近い値が得られる。したがって、その後の水処理が比較的容易である利点を有する。

醤油粕は、牛豚糞尿などと比べると分解率が高く、発酵終了後に残る固形物の量が非常に少ない特徴を有する。

醤油粕は、単位重量当りのバイオガス生成量がほぼ一定しており、しかも密閉系の装置を用いるため、バイオガスの損失が殆どなく、発酵途中の生成バイオガス量から醤油粕の消化量を計算できる。反対に醤油粕の消化量からバイオガスの生成量を計算できる。そのため、発酵途中液のサンプリングなどの煩雑な操作を省略することが可能となる。また醤油粕の添加開始時期、添加量、添加終了時期、発酵終了時期などを容易に定めることができる。また、発酵期間中のメタン濃度を一定の範囲内に制御することができるため、嫌気性細菌（メタン発酵菌）は旺盛にメタン発酵を持続し、短期間に醤油粕を消化することが可能となる。

10

さらにまた、醤油粕1kgから約300～450リットルのバイオガスを得ることが可能である。これは、家畜糞尿から得られるバイオガス量の6倍～10倍に相当し、ビール醸造粕に比べて約2倍～3倍の量である。また生成するバイオガスは、メタン濃度が50%を超えるもので、そのまま燃料ガスとして利用可能である。

以上のことから、本発明は、醤油粕の廃棄処理対策として、また醤油粕を燃料ガスの有効資源として活用する道を開くものである。

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-263617(JP,A)  
特開2000-262242(JP,A)  
特開2002-273488(JP,A)  
特開2001-121197(JP,A)  
実開昭63-176599(JP,U)  
特開2003-039036(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A23L 1/238

B09B 3/00

C02F 11/04

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)