

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K19994

研究課題名(和文)炭化物と生物膜を利用した養豚排水からの栄養塩回収と肥料的価値

研究課題名(英文) Nutrient recovery using biochar and biofilm from piggery wastewater

研究代表者

利谷 翔平 (Riya, Shohei)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80725606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、炭化物を高濃度窒素含有排水処理に投入し、栄養塩を吸着させ、生物膜を形成させ、得られた生物膜複合炭化物の肥料効果を明らかにすることである。稲わら炭化物を模擬養豚排水に入れ、活性汚泥処理を行ったところ、炭化物混合汚泥中にアンモニウムが蓄積した。それは、蓄積したアンモニウムは、流入アンモニウムの4%程度にとどまった。

活性汚泥法では、硝化脱窒反応による窒素の損失等の影響が考えられたので、嫌気性処理での炭化物の利用を検討した。メタン発酵残渣炭化物はアンモニウムとリン酸の吸着作用があることが分かった。また、豚ふん尿の単発酵において、炭化物の添加が発酵を促進することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アンモニウムなどの窒素を含んだ排水は現在、微生物を用いて窒素ガスに変換することで処理されている。一方、アンモニウムは肥料として利用できるため、排水から回収できれば資源のリサイクルができる。本研究では、未利用の資源である稲わらや発酵残渣などからアンモニウムやリン酸などの吸着材(炭化物)を作製した。炭化物は、アンモニウムなどの吸着回収だけでなく、排水・廃棄物の生物処理を効率化できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to clarify fertilizer value of biofilm-immobilized biochar, which is obtained from the biochar-loaded nitrogenous wastewater treatment. Ammonium accumulation was observed in the biochar-sludge mixture in the biochar-loaded activated sludge treating artificial piggery wastewater. However, the ammonium recovery was only 4% of inflow. The low recovery may be due to the loss of nitrogen by nitrification and denitrification reaction. We also evaluated the applicability of the biochar to anaerobic treatment with nutrient recovery by adsorption from the wastewater. Biochar produced from digestate of solid-state anaerobic digestion can adsorb both ammonium and phosphorus. Also, biochar-loaded solid state mono digestion of pig manure produced more methane than that without biochar.

研究分野：環境工学

キーワード：炭化物 活性汚泥 メタン発酵 アンモニア リン酸 未利用資源 排水処理 廃棄物処理

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

バイオマスを無酸素下、数百℃で熱分解した後に残る物質は、炭化物と呼ばれている。炭化物は、養分の保持力や保水性に優れており、土壌改良材として注目されている。バイオマスに含まれていた炭素および窒素分は、炭化により半分以上がガスおよびタールに移行し、炭化物中には難分解性の炭素と窒素が残る。リンやカリウムなどの塩は、高温では揮発するものの、大部分は炭化物の中に塩の形で濃縮されて存在する。従って、土壌改良効果に加え、リンやカリウムの供給といった肥料的側面についても研究が進められている。

炭化物に含まれる窒素はほとんどが難分解性のため窒素肥料として期待はできない。一方、養豚排水などの産業排水には、未利用の窒素が高濃度に含まれている。炭化物には栄養塩(特にアンモニウム、 $\text{NH}_4^+$ )を吸着する作用があるため、炭化物を排水に投入し、栄養塩を吸着回収できれば化学肥料の代替とすることができる。

生物膜は、排水処理の分野において、担体に微生物を生物膜として高密度に付着させることで、微生物の反応器内への長期固定を目的として利用される技術である。生物膜は、微生物や微生物が分泌する細胞外ポリマー(多糖類やタンパク質など)から構成されている。そのため、土壌に投入すれば、土壌中で無機化されることで窒素を供給できると考えられる。従って、排水処理の担体として炭化物を利用し、炭化物上に生物膜が形成されることで、栄養塩の吸着だけでなく、生物膜自体も窒素やリン源として利用できると考えられる。

そこで本研究では、豚ふんや作物残渣、廃木材など地域のバイオマスの炭化物を担体として養豚排水に投入し、生物膜を形成させることで、排水中の栄養塩を炭化物への吸着ならびに生物膜への取り込みにより回収し、生物膜複合炭化物を作り、肥料として利用することを提案する。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、排水中で生物膜形成させた炭化物の肥料効果を明らかにすることである。本研究では、バイオマス(稲わら)より調製した炭化物を、養豚排水処理に投入し、栄養塩を吸着させ、さらに生物膜も形成させた生物膜複合炭化物を作製し、その肥料としての効果を明らかにする。更に、炭化物の嫌気性処理(メタン発酵)への適用も評価した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 炭化物投入回分活性汚泥法

炭化物の調製方法が、窒素収支に与える影響を評価するために、稲わらを原料とし、炭化温度(300℃、600℃)・昇温速度(0.25℃/s、1℃/s)を組み合わせ、4種類の稲わら炭化物を調製した。活性汚泥(3000 mg/L)を入れたバイアルに、稲わら炭化物をそれぞれ4 g/Lとなるよう入れ、 $\text{NH}_4^+$ を150 mg N/Lとなるよう添加し、好気および嫌気時間を設け、硝化脱窒反応を行った。

また、 $\text{NH}_4^+$ の炭化物への吸着を推定するために、吸着等温式を作成し、上記回分活性汚泥内における $\text{NH}_4^+$ 吸着量を推定した。

#### (2) 炭化物投入半回分活性汚泥法

ラボスケールのリアクタを用い、模擬養豚排水の半回分活性汚泥法処理において、炭化物が窒素除去や窒素回収にどう影響するかを評価した。模擬養豚排水を有機物負荷 6.0 kg COD/m<sup>3</sup>/dで流し、水理学的滞留時間(HRT)が12 hになるように半回分運転を実施した。系は活性汚泥のみ(AS)、炭化温度300℃、昇温速度0.25℃/sで調製した稲わら炭化物添加(B300)および、同様に炭化温度600℃で調製した稲わら炭化物添加(B600)の3系とした。

上記のリアクタを30日間運転後、リアクタ内の炭混合汚泥に含まれる栄養塩の吸着量を、1 M塩酸で抽出後定量した。

#### (3) 炭化物による栄養塩吸着と乾式メタン発酵

3.1および3.2では、活性汚泥法への炭化物投入を検討したが、硝化・脱窒による窒素の除去により炭化物への $\text{NH}_4^+$ 回収量が低くなることが考えられた。そのため、3.3 微生物による窒素除去が起こらないメタン発酵による養豚ふん尿処理への炭化物の適用と栄養塩回収を検討した。

本研究では、高固形物濃度で発酵を行う、乾式メタン発酵を用いることとした。乾式メタン発酵残渣を原料とする炭化物を用いて、(1)尿汚水(ここでは模擬養豚排水)からの栄養塩の吸着回収および(2)乾式メタン発酵によるふん尿処理の促進材の可能性を検討した。

栄養塩の吸着回収試験では、稲わらと豚ふん尿の混合物(C/N 20)を半回分的に処理している、ラボスケール乾式メタン発酵装置(含水率80%、温度55℃)より抜き出した残渣を原料にし、炭化温度300、400、500、600、700、800℃、保持時間1時間で炭化物調製した。これらの炭化物を用いて、 $\text{NH}_4^+$ およびリン酸( $\text{PO}_4^{3-}$ )の吸着能を評価した。

三種の炭化温度(300、500および700℃)で調製した発酵残渣炭化物を、それぞれ1~15%の割合で豚ふん尿のみを単発酵処理するラボスケールの乾式メタン発酵リアクタに投入し、メタン生成を評価した。また、比較として、ふん尿のみの単発酵およびふん尿とわらの混合発酵も行

った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 炭化物投入回分活性汚泥法

$\text{NH}_4^+$ の除去速度は、300 の炭化物を添加したリアクターでは炭化物無添加とほぼ同等 (1 mg N/g VSS/d) だったが、600 の炭化物を添加すると3倍に増加した。そのため、高温で調製した炭化物は $\text{NH}_4^+$ 除去に有効であることがわかった。

更に、除去された $\text{NH}_4^+$ のうち、吸着によるものは300 と600 でそれぞれ30%および15%程度であることが示された。以上の結果から、炭化物を投入することで、活性汚泥法による $\text{NH}_4^+$ 除去速度が向上すること、また、吸着による $\text{NH}_4^+$ 除去は15-30%程度であることが分かった。

##### (2) 炭化物投入半回分活性汚泥法

約1か月の運転期間中、いずれの系においても、 $\text{NH}_4^+$ の除去率は90%以上であり、炭化物の投入は $\text{NH}_4^+$ 除去に影響しなかった。

一方、試験終了後の炭化物混合汚泥に含まれる $\text{NH}_4^+$ 濃度は、炭化物無添加の活性汚泥(AS)に比べ、300 および600 の炭化物添加系(それぞれAS+B300 およびAS+B600)において約1.5 および3.8倍であり、炭化物の添加により炭化物混合汚泥への $\text{NH}_4^+$ 保持が促進された(図1)。一方、炭化物混合汚泥中の炭化物に含まれる $\text{NH}_4^+$ の割合は、300 および600 それぞれで40%および

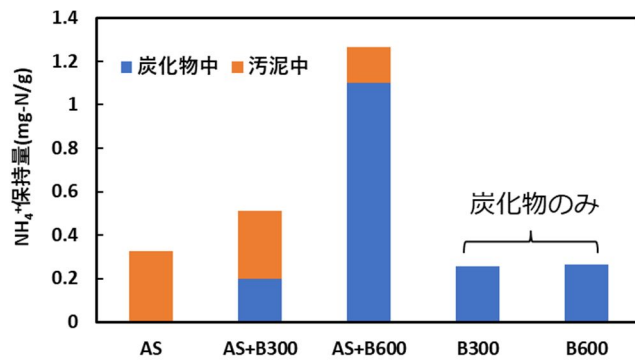


図1 半回分活性汚泥試験における汚泥中の $\text{NH}_4^+$ 保持量

90%と推定され、炭化物への吸着が $\text{NH}_4^+$ 保持を促進していることがわかった。しかし、 $\text{NH}_4^+$ 濃度としては、最大でも約1.2 mg N/gであった。これは、実験期間中に流入した $\text{NH}_4^+$ の4%に相当し、非常に低い。排水処理過程で起こる、微生物による硝化・脱窒反応により $\text{NH}_4^+$ が $\text{N}_2$ として除去され、 $\text{NH}_4^+$ 回収量が低下したためと考えられた。

また、投入した炭化物に比べ、炭化物混合汚泥中のカリウムおよびナトリウム濃度はそれぞれ減少、増加した。そのため、 $\text{NH}_4^+$ 以外の栄養塩の流出や塩類の蓄積濃縮なども含めた物質収支も評価する必要性が考えられた。

##### (3) 炭化物による栄養塩吸着と乾式メタン発酵

$\text{NH}_4^+$ と $\text{PO}_4^{3-}$ の平衡吸着量は、初期 $\text{NH}_4^+$ と $\text{PO}_4^{3-}$ 濃度が高いほど増加する傾向を示し、それぞれ最大で20 mg/g および70 mg/g だった。また、炭化温度が高くなるほど、 $\text{NH}_4^+$ の吸着量は低下したのに対し、 $\text{PO}_4^{3-}$ 吸着量は増加する傾向を示した。 $\text{PO}_4^{3-}$ においては初期濃度が低い場合(100 mg P/L以下) 吸着しないあるいは $\text{PO}_4^{3-}$ の放出(負の吸着量)となった。したがって $\text{NH}_4^+$ と $\text{PO}_4^{3-}$ ともに、その吸着量は初期濃度と炭化温度によって変化した。また、炭化物のFTIR分析から、 $\text{NH}_4^+$ の吸着に寄与すると考えられるカルボキシル基は、炭化温度が高くなるほど減少したことを確認した。そのため、炭化温度上昇による $\text{NH}_4^+$ 吸着量の減少は、炭化物表面のカルボキシル基の減少によると考えられた。

豚ふん尿の単発酵のみでは、メタン生成がほとんど起こらなかったのに対し、炭化物を投入することでメタン生成が増加した(図2)。特に、700 で調製した炭化物はいずれの投入割合でもメタン生成が増加した。豚ふん尿にはメタン発酵を阻害する作用のある $\text{NH}_4^+$ が含まれており、単発酵では発酵が阻害されたと考えられる。 $\text{NH}_4^+$ 阻害を緩和するために、わらのような有機物を添加する方法があるが、炭化物添加は、わら添加と同等、もしくはそれ以上のメタン生成量となった(図2)。そのため、発酵残渣炭化物の利用は、たとえばわらが不足している地域において阻害緩和のための材料を現地調達できる手段になりうると考えられた。炭化物には、前述のように $\text{NH}_4^+$ を吸着する作用があるため、 $\text{NH}_4^+$ 阻害を緩和する効果があると考えられたが、 $\text{NH}_4^+$ 吸着能が低い700において累積 $\text{CH}_4$ 生成量の増加が見られたことと矛盾する。そのため、 $\text{NH}_4^+$ 吸着以外のメカニズムを今後検討する必要があると考えられる。

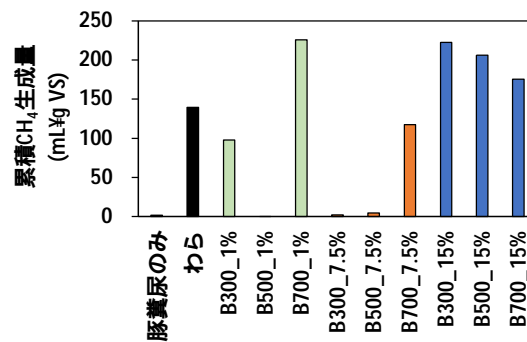


図2 豚ふん尿のみの単発酵およびふん尿とわら

もしくは炭化物(B○○\_ %χ :炭化温度;

添加率)の混合発酵における累積メタン生成量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 利谷 翔平, 周 勝, 細見 正明	4. 巻 34
2. 論文標題 乾式メタン発酵および多収米栽培を導入した養豚における環境負荷の評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 環境科学会誌	6. 最初と最後の頁 27-39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11353/sesj.34.27	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Riya, R. Imano, J.N. Li, H.F. Sun, S. Zhou, M. Hosomi	4. 巻 32
2. 論文標題 Tradeoff evaluation using CO <sub>2</sub> -eq and hazard index in rice cultivated with organic liquid fertilizer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Pedosphere	6. 最初と最後の頁 928-932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pedsph.2022.06.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 石田 虎太郎・安田 昌平・黒岩 恵・寺田 昭彦・利谷 翔平
2. 発表標題 炭化物を用いた稲わらと豚糞尿乾式メタン発酵におけるアンモニア阻害の緩和
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 利谷翔平, 長谷川貴彬, 伊藤有里子, 寺田昭彦
2. 発表標題 炭化物の固相および溶存成分が土壌の亜酸化窒素生成・消費に及ぼす影響
3. 学会等名 日本土壌肥科学会2022年度東京大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 崎原 洸太, 黒岩 恵, 安田 昌平, 寺田 昭彦, 利谷 翔平
2. 発表標題 乾式メタン発酵残渣炭化物による栄養塩の吸着特性評価
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 粕谷 大翔, 黒岩 恵, 安田 昌平, 寺田 昭彦, 利谷 翔平
2. 発表標題 乾式メタン発酵における原生動物の存在と役割の解明
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Riya, K. Ishida
2. 発表標題 Prevention of ammonia inhibition in solid-state mono anaerobic digestion of pig manure using digestate biochar
3. 学会等名 4th International Conference for Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Riya, R. Komura, H. Nasu, A. Terada
2. 発表標題 Carbon and nitrogen balances in pyrolysis of solid-state anaerobic digestion residue
3. 学会等名 11th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industry
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Riya, L. Meng, A. Terada
2. 発表標題 Biochar application for stable solid-state anaerobic digestion
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu 2022 (招待講演) (国際学会)
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