

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：12102
 研究種目：基盤研究(B) (一般)
 研究期間：2013～2015
 課題番号：25281046
 研究課題名(和文) 有機性廃棄物からの窒素回収及びアンモニア阻害を抑制可能な乾式メタン発酵法の実現

 研究課題名(英文) Nitrogen and Phosphorus Species Recovery from organism waste and Solid Methane Fermentation without Ammonia Inhibition

 研究代表者
 張 振亜 (ZHANG, Zhenya)

 筑波大学・生命環境系・教授

 研究者番号：20272156

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：この研究では、1) 固体有機廃棄物から窒素やリン資源の回収、2) 窒素回収後の畜産糞尿などの高効率なバイオガス生産法の実現、3) これらの資源の回収における最適なプロセスの確立の3つの面の成果を得た。成果物として15篇のインパクト高い国際誌に論文を掲載した。
 1) 下水汚泥や好気性汚泥からリンの再生利用、リン資源の回収などに有用な情報を得るために、汚泥中のリンの形態や分布を究明した。2) 畜産廃棄物や廃棄汚泥に含まれる有機窒素の無機化に最適プロセスやアンモニアの回収条件を確立した。3) 水熱前処理方法によって有機窒素の6割以上を無機化できる新奇な方法を発現した。リン資源や窒素資源の回収技術を確立した。

研究成果の概要(英文)：This study aims at (1) recovery nitrogen resources, (2) phosphorus recovery from solid organic waste, and (3) establish the recovery process. Also, 15 papers have been published. The TP concentration in primary sludge, secondary sludge and digested sludge was investigated respectively, and the conditions for recovery P was established. Pretreatment of manure for breakdown of the complex fiber structures and disintegration of solid organic-N to produce ammonia is beneficial for enhancing manure digestibility and the downstream N recovery. Short-term dry AD and hydrothermal treatment (HTT) were applied respectively for degradation of the solid manure. This section explored the feasibility of comprehensive utilization of C, N and P resources in swine manure (SM) through short-term dry AD (anaerobic digestion) followed by dry ammonia stripping. Results from this work reflected an overall N recovery efficiency of 57% from CM and increase in methane yield by 24% (compared to raw CM).

研究分野：バイオプロセス工学

キーワード：バイオマスエネルギー 生物資源 廃棄物再資源化 窒素資源回収 リン資源回収 水熱処理 乾式メタン発酵 有機窒素の無機化

1. 研究開始当初の背景

(1) 日本は穀物の72%を海外からの輸入に頼り1627.2千トンの窒素を輸入していることになり、国内の窒素循環は破綻している。有機性廃棄物由来の窒素を無機窒素へ変換・回収する技術の開発が緊急の課題である。

(2) バイオマスエネルギー分野では、有機性廃棄物からバイオガスを製造する際は、窒素の含有量(2.5-5.0%)が高いため、発酵過程で発生するアンモニアによりメタン生成菌が阻害され、10倍の水で窒素濃度を稀釈しなければならない。無稀釈高有機負荷のメタン発酵法の研究開発の有効かつ成功の例が見当たらないのが現状である。

2. 研究の目的

(1) 窒素循環の補償とエネルギー生産に着目し、有機性廃棄物から窒素やリンの回収。

(2) アンモニア阻害を抑制可能な無稀釈高有機負荷の乾式バイオガス生産法を実現させることを目的として研究を推進した。

3. 研究の方法

本研究は、窒素循環の補償とエネルギー生産に着目し、有機性廃棄物から窒素の回収及びアンモニア阻害を抑制可能な無稀釈高有機負荷の乾式バイオガス生産法を実現させることを目的として研究を推進してきた。表記のタイトルの研究は3年間で実施し、主に有機廃棄物から有価資源の回収や高いTSの乾式メタン発酵の実現に着目し、1) 畜産廃棄物から窒素資源の回収研究、2) 窒素回収された残渣の高効率なメタン発酵の実現、3) 廃棄污泥からのリン資源の回収の研究を行った。

4. 研究成果

(1) 窒素資源の回収及び高効率なメタン発酵の実現研究

エネルギー不足や有機廃棄物の汚染及び窒素とリンのサイクルの破綻を起因とする環境問題の解決のために、嫌気性発酵技術は最も有効な手段として位置付けられている。バイオエネルギーを得ると同時

に窒素やリン、カリウムの回収もできる。1年と2年目の研究では、畜産糞尿の嫌気性発酵におけるリグノセルロース系材料(畜舎床添加材料)のリグニン分解と高いアンモニア濃度によるメタン菌への阻害に対し、研究を行った。実験としては乾式豚糞の嫌気性アンモニア消化及び豚糞、鶏糞の水熱前処理を実施した。前処理した残渣のメタン発酵を行い、その性能評価も実施した。

豚糞の嫌気性乾式アンモニア消化

豚糞を短期間の嫌気性消化し、発酵物の揮発性脂肪酸VFA濃度変化、有機窒素からアンモニアへの変換、発酵後の固形物にリンの生物学的利用性を着目した。特に異なる2つストリッピング法を用い、発酵物からアンモニアの分離を行い、ストリッピング効率も比較した。8日間の嫌気性発酵物を55%TS20%、pH調整せず(8.6)の条件で乾式ストリッピングの場合、VFAs(94.4mg-COD/g-VS)とアンモニア(20.0mg/g-VS)が得られ、固形物中の生物学的利用できるリンP(10.6mg/g-TS)に達した。一方、嫌気性発酵物に水を添加し、pHを11.0に調整し、固液分離した液に対してストリッピングした結果、アンモニアの回収率を99.7%に達したが、化学品の使用や水の添加、ストリッピング過程での泡発生の問題、単位リアクタ容積当たりのアンモニア回収率が低いという視点から、乾式ストリッピングプロセスの方には優位性あると考えられる。また、アンモニアをストリッピングした後の発酵残さ或いは液に含まれている揮発性脂肪酸などの濃度変化は殆どない。さらに、これらの2つストリッピングプロセスで得たすべての実験データはよくpseudo first-order kinetic modelに合致した($R^2 = 0.9916-0.9997$)。理論上の最大アンモニア除去率 A_{eq} は90%以上であった。8日間の嫌気性発酵物に対し、3時間のアンモニアストリッピング後、固液分離で得た液にVFAsとアンモニアは主要な生産物であり、得た残渣のC/N比は25.7で生の豚糞のC/N比18より高い、メタン発酵の材料として優位性がある。さらに残渣に高い生物学的利用性のあるP濃度は高い(8.1mg/g-TS)。つまりストリッピング後の残渣はメタン発酵や農地還元にあふさわしい材料であることは分かった。さらに水熱法を用いて豚糞の前処理を実施した。バイオガスの生産性やエネルギー収支、窒素やリンなどの栄養

塩の変化も検討した。水熱処理した豚糞の乾式メタン発酵では、73 日間でメタン収率は 334.58 ml/g-VS に達し、未処理の豚糞より 34%に向上された。

鶏糞の水熱前処理とバイオガス生産性の評価

有価資源であるアンモニアを回収するために、鶏糞を材料として、水熱処理した結果、180、30 分間の処理で、溶存性有機炭素(SOC)は未処理のものより 208%増加、有機性窒素の 46%はアンモニアに変換された。炭素の物質収支を検討した結果、炭水化物、たんぱく質及び VFAs は水熱処理した可溶性炭素(SOC)の主要構成物であることが分かった。水熱の処理時間 30 分から 60 分まで延長した場合、あるいは処理温度を 220 に上げた場合、アンモニアの変換率が向上されたが、顕著な可溶性炭素(SOC)の減少が観察され、メタン菌の阻害物質も生成されたと考えられる。さらに、アンモニアストリッピングや酸によるアンモニア吸着後の残渣を、45 日間の乾式メタン発酵を行い、メタン生産性について評価した。その結果、鶏糞から 57%の窒素資源が回収され、メタン発酵効率が未処理の鶏糞より 24%のメタン生産率が向上された。

(2) 有機性廃棄物からリン資源の回収及びリンの生物利用性

リンは生き物、特に植物の成長にとって不可欠かつ最も基本的な元素の一つである。しかしながらリン鉱石は植物のリン肥料として再生不可能な資源であるため、持続可能な農業の発展のためのリン資源の回収や再生に関する研究開発のグローバルな展開が必要である。一方、廃水処理場から発生する下水汚泥の量は莫大であり、リンの含有量も高いため、潜在的なリンの貯蔵庫として考えられる。また、好気性汚泥顆粒技術は高いリンの排水処理に有効な技術として位置付けられているが、汚泥顆粒中のリンの形態によって異なる移動性や生物学的利用性を示すため、好気性汚泥顆粒を肥料として使用する場合の活性汚泥や汚泥顆粒中のリンの分布、リンの形態に関する詳細な情報を得ることが重要である。一般的には全リン(TP)は無機リン(IP)、有機リン(OP)、無機炭酸リン(NALP)、炭酸リン(AP)に分けることが出来る。OP および NALP は高い移動性や生物学的利用性があると考えられている。さらに、汚

泥中のリンの種の同定はそれぞれのリンの種の特徴や機能の解明に重要であり、生物学的なリン除去のメカニズムの解明にも役に立つ。近年、 ^{31}P 核磁気共鳴法(^{31}P NMR)の応用によって、複雑な物質間の複数の P 化合物を区別することが可能になり、堆積物や土壌や活性汚泥中の無機リン(正リン酸塩、ピロリン酸塩、およびポリリン酸塩)及び有機リン(モノエステルリン酸塩、ジエステルリン酸塩、およびホスホン酸塩)の分析が可能となった。この部分は、一次汚泥、二次汚泥、消化汚泥、好気性硝化汚泥顆粒、リン除去機能強化した好気性汚泥顆粒中のリンの形態を細分し、それらのリンの生物学的利用性を評価し、汚泥中の有機リンと無機リンについても解析したものである。それらの結果は以下の通りである。

IP は二次汚泥や消化汚泥において主要なリンのフラクションであることに對し、一次汚泥において OP は主要なリンの成分である。一次汚泥、二次汚泥および消化汚泥中の可移動性と生物学的利用性を持つリンの全リン(TP)に對する割合はそれぞれ 87.7%、94.8%、76.2%であることが明確された。また、一次汚泥と消化汚泥中の主要なリン種はそれぞれモノエステルリン酸塩と正リン酸塩であり、二次汚泥中にはポリリン酸種は主要なリン成分であることが明確された。

好気性汚泥顆粒(AGS)中のリン種は主に IP であり、無機炭酸リン(NALP)が TP に對する占める割合は 62-70%である。また、好気性汚泥顆粒中の TP に對する 8 割のリンは高い生物利用性を示した。硝化好気性汚泥顆粒中の IP 種は主にヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ と鉄リン酸塩 $[\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6]$ である。好気性汚泥顆粒中(AGS)の OP は主にモノエステルリン酸塩であり、少量なポリリン酸塩が検出されたことから、フリーアンモニアによるリン蓄積微生物(PAOs)の阻害によるものと考えられる。

リン除去機能強化した好気性汚泥顆粒中(EBPR-AGS)の TP の 92.4-96.4%は高い移動性や生物学的利用性を示し、その中、微生物、細胞外高分子物(EPS)、沈殿した鉱物塩に分布したリンの TP に對する割合はそれぞれ 73.7%、17.6%、5.2-6.4%である。好気性汚泥顆粒(AGS)中においては、ポリリン酸塩は主なリン種で、TP の 59.2-64.1%に示した。好気性汚泥顆粒(AGS)中及び細胞中の有機リン(OP)

種は主にモノエステルとジエステルリン酸塩からなることが明らかにされた。さらに、汚泥顆粒の各部分に分布した鉱物リンは主にヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ とリン酸カルシウム $[\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3]$ であることが分かった。細胞及びポリリン酸塩は主に汚泥顆粒の外層に、EPS は顆粒の全体に分布することが明らかにされた。

本研究の結果から、好気性汚泥顆粒における IP 及び OP の分布は明確にされた。これらの研究成果は、下水汚泥や好気性汚泥からリンの再生利用、リン資源の回収などに有用な情報として考えられ、汚泥中のリンの形態や分布の究明によって、廃水処理分野においてリンの除去や回収技術の研究開発にも役に立つと考えられる。

好気性汚泥顆粒や下水汚泥を肥料として使用する場合における活性汚泥や汚泥顆粒のリンの分布、リンの形態に関する詳細な情報を得るため、本研究は、一次汚泥、二次汚泥、消化汚泥、好気性硝化汚泥顆粒、リン除去機能強化した好気性汚泥顆粒中のリンの形態を細分し、それらのリンの生物学的利用性を評価したものであり、さらにそれらの汚泥中の有機リンと無機リンについて解析した。下水汚泥や好気性汚泥からリンの再生利用、リン資源の回収などに有用な情報として考えられ、汚泥中のリンの形態や分布の究明によって、廃水処理分野においてリンの除去や回収技術の研究開発に有効であることを明らかにした。

(3) 本研究から得られた貴重な実験データはオリジナリティに富む研究として、畜産糞尿あるいは下水汚泥から窒素、リン資源、バイオエネルギーの回収や再生化に重要な研究成果として考えられる。特にメタン発酵にふさわしくない材料である高い窒素含有の鶏糞を材料として高いTSの乾式メタン発酵アンモニア阻害ない高効率なバイオガス生産を実現できた。窒素やリン資源の確保や環境浄化技術、バイオエネルギー研究開発分野への応用に科学的かつ技術的な助言が提供できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)
〔雑誌論文〕(計15件)

Wei Cai, Wenli Huang, Huifang Li, Beina Sun, Huasheng Xiao, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei*, 2016. Acetate favors more phosphorus accumulation into aerobic granular sludge than propionate during the treatment of synthetic fermentation liquor. *Bioresource Technology*, 査読有、214, 596–603

DOI:10.1016/j.biortech.2016.05.015

Weiwei Huang, Ziwen Zhao, Tian Yuan, Zhongfang Lei, Wei Cai, Huifang Li, Zhenya Zhang*, 2016. Effective ammonia recovery from swine excreta through dry anaerobic digestion followed by ammonia stripping at high total solids content. *Biomass and Bioenergy*, 査読有、90, 139-147

DOI:10.1016/j.biombioe.2016.04.003

Weiwei Huang, Wenli Huang, Tian Yuan, Ziwen Zhao, Wei Cai, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei*, Chuangping Feng, 2016. Volatile fatty acids (VFAs) production from swine manure through short-term dry anaerobic digestion and its separation from nitrogen and phosphorus resources in the digestate. *Water Research*, 査読有、90, 344-353

DOI:10.1016/j.watres.2015.12.044

Dahu Ding, Yang Huang, Cuifeng Zhou, Zongwen Liu, Jichang Ren, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang*, Chunyi Zhi*, 2016. Facet-controlling agents free synthesis of hematite crystals with high-index planes: Excellent photodegradation performance and mechanism insight. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 査読有、8(1), 142–151 (IF=6.723)

DOI: 10.1021/acsami.5b07843

- Wenli Huang, Weiwei Huang, Huifang Li, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang, Joo Hwa Tay, Duu-Jong Lee, 2015. Species and distribution of inorganic and organic phosphorus in enhanced phosphorus removal aerobic granular sludge. *Bioresource Technology*, 查読有、193.549-552
DOI:10.1016/j.biortech.2015.06.120
- Min Ji, Xiao Su, Yingxin Zhao, Wenfang Qi, Yue Wang, Guanyi Chen, Zhenya Zhang, 2015. Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: Optimization, selectivity, and mechanism. *Applied Surface Science*, 查読有、344, 128-136
DOI:10.1016/j.apsusc.2015.03.006
- Bing Li, Wenli Huang, Chao Zhang, Sisi Feng, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei, Norio Sugiura, 2015. Effect of TiO₂ nanoparticles on aerobic granulation of algal-bacterial symbiosis system and nutrients removal from synthetic wastewater, *Bioresource Technology*, 查読有、187, 214-220.
DOI:10.1016/j.biortech.2015.03.118
- Wenli Huang, Bing Li, Chao, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei, Baowang Lu, Beibei Zhou, 2015. Effect of algae growth on aerobic granulation and nutrients removal from synthetic wastewater by using sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, 查読有、179, 187-192.
DOI: 10.1016/j.biortech.2014.12.024
- Wenli Huang, Wei Cai, He Huang, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang, Joo Hwa Tay, Duu-Jong Leec, 2015. Identification of inorganic and organic species of phosphorus and its bio-availability in nitrifying aerobic granular sludge. *Water Research*, 查読有、68, 423-431
DOI:10.1016/j.watres.2014.09.054
- He Huang, Leilei He, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang, 2015. Contribution of precipitates formed in fermentation liquor to the enhanced biogasification of ammonia-rich swine manure by wheat-rice-stone addition. *Bioresource Technology*, 查読有、175, 486-493
DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.142.
- Huifang Li, Zhongfang Lei, Chunguang Liu, Zhenya Zhang, Baowang Lu, 2015. Photocatalytic degradation of lignin on synthesized Ag-AgCl/ZnO nanorods under solar light and preliminary trials for methane fermentation. *Bioresource Technology*, 查読有、175, 494-501
DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.143.
- Zhongfang Lei, Zhenya Zhang, Weiwei Huang, Wei Cai, 2015. Recent progress on dry anaerobic digestion of organic solid wastes: Achievements and challenges. *Current Organic Chemistry*, 查読有、19 (5), 400-412.
DOI: 10.2174/1385272819666150119222633
- Leilei He, He Huang, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei, 2015. A review of hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Current Organic Chemistry*, 查読有、19 (5), 437-446.
- He Huang, Leilei He, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang*, 2015. Contribution of precipitates formed in fermentation liquor to the enhanced biogasification of ammonia-rich swine manure by wheat-rice-stone addition. *Bioresource*

Technology, 査読有、175, 486-493.

DOI: 10.2174/1385272819666150119223454

Cang Yu, Dawei Li, Qinghong Wang, Zhenya Zhang and Yingnan Yang, 2014. Improving anaerobic methane production from ammonium-rich piggery waste in a zeolite-fixed bioreactor and evaluation of ammonium adsorbed on zeolite A-3 as fertilizer, International Journal Waste Resources, 査読有、4, 1-8

DOI:10.4172/2252-5211.1000160

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 振亜 (ZHANG Zhenya)
筑波大学・生命環境系・教授
研究者番号：20272156

(2) 研究分担者

楊 英男 (YANG Yingnan)
筑波大学・生命環境系・准教授
研究者番号：50561007

雷 中方 (LEI Zhongfang)
筑波大学・生命環境系・准教授
研究者番号：30634505

清水和哉 (SHIMIZU Kazuya)
東洋大学・生命科学部・准教授
研究者番号：10581613