

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26660049

研究課題名(和文)メタン発酵消化液を煮詰めて肥料にする

研究課題名(英文)Concentrating waste fluid from methane fermentation to utilize as fertilizers.

研究代表者

間藤 徹(MATOH, TORU)

京都大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：50157393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円

研究成果の概要(和文)：消化液をまず20メッシュふるいを通してイナワラ、植物残渣が除去し、熱空気通気で10%減容してアンモニア態窒素を蒸発させた。この気体を硫酸水溶液に通気してアンモニアを硫酸アンモニウム水溶液として回収した。さらに熱空気を通気して黒い不溶物を沈殿させた。この沈殿には消化液に含まれるすべての無機成分が回収された。これらの操作で消化液から、粗大有機物、硫酸アンモニウム水溶液、リン、カリ粉末肥料を調製することができた。

研究成果の概要(英文)：Waste fluid of methane fermentation was fractionated based on its fertilizer components. First, the fluid was passed through a sieve having 20 mesh, to separate undigested rice straw. The straw was finely chopped and partially fermented, therefore, its physical properties are suitable for preparation of seeding bed. The fluid was then bubbled with hot air. The hot air take ammonia completely out from the fluid reducing the volume to 90% of the origin. The ammonia gas was then passed through sulfuric acid and ammonia was converted to ammonium sulfate. Thus, ammonia could be converted to ammonium sulfate. Continuous bubbling with hot air reduced the volume and resulted in dark-colored sticky precipitate like pitch. The pitch like precipitate contains all phosphorus and potassium which the waste fluid contained. A plant cultivation test with this pitch-like substance revealed that the phosphorus and potassium were fully active as phosphate and potassium fertilizers.

研究分野：植物栄養学

キーワード：メタン発酵 肥料 硫酸アンモニウム リン酸肥料

1. 研究開始当初の背景

有機性廃棄物の処理、再生利用は近代社会の喫緊の課題である。特にこの20年間は食料の生産が過剰で、食べ残しや飼料輸入によって廃棄される有機物の量が増大している。これらが環境に廃棄されると、無機化されてアンモニウムイオン、硝酸イオン、二酸化炭素などを供給し、生態系に影響を与える。家畜糞、人糞の処理も地球上の総個体数が増加すると環境上無視できない栄養を与える。このため環境への負荷を増やさない有機物処理が求められる。さらに食料増産のためには窒素肥料の施肥が増加している。しかし現行の施肥法では作物による窒素肥料の利用率が低いため過剰施肥が常態化しており、有機性廃棄物の増加と同様に環境の富栄養化が心配される。

メタン発酵はバイオマスを嫌氣的に発酵させ、有機物をメタンに代謝して発電に利用しようとする、有機性廃棄物の有効利用技術である。活性汚泥、家畜糞、食品工業残渣など、含水率の高い廃棄物の処理には、高い水分が障害となって悪臭が発生したり、処理量が増加するという問題が付きまとう。そこで廃棄物すべてを嫌氣的に発酵させメタンを回収する試みがなされてきた。しかし、発酵終了後、メタンを回収したあとの残渣が液体で多量に発生することから、その処理にさらに経費と時間がかかるという問題があった。嫌気発酵では炭素はメタンに還元されるが、同時に窒素はアンモニアに、硫黄は硫化水素に還元される。現在は、メタン回収後の消化液に凝集剤を加えてスクイーズ脱水し、固体分と液体分を分離し、固体分は牛糞と混ぜて堆肥化したり焼却処理、液体部分は通常の水処理を施して硝化、脱窒、脱リン、脱色などの処理ののち河川に放流している。そこで発酵終了後の消化液からアンモニアを回収すれば、硝化処理が不要になり、また、凝集剤のコストを減らすことができる。このアンモニアは肥料として利用できるかもしれない。さらにアンモニアを分離した消化液にはリン酸とカリウムが全量含まれる。そこで消化液を有効に活用するため、作物の肥料として利用するための研究が求められた。消化液を安価に効率的に利用することが可能になればバイオマスの利用が促進され、同時に化石燃料への依存を低下させることが可能になる。

2. 研究の目的

嫌気条件で有機物に微生物を作用させると、炭素は二酸化炭素とメタンに、窒素はアンモニアに、イオウは硫化水素に代謝される。この代謝システムを利用して、生ゴミ、ヒトや家畜の排泄物、下水処理場汚泥などの有機性廃棄物からメタンを発生させるメタン発酵が実用化されている。排泄物や汚泥など含水量の多い廃棄物には、水中で発酵を行わせる湿式メタン発酵が適用される。

こうしてメタンを回収したあとの発酵液は消化液と呼ばれるが、消化液にはアンモニア、硫化水素などとともに、出発材料に含まれたリン、カリウムなどのミネラル成分、未分解の有機物、菌体などが含まれるため、メタンを分離しただけでは有機性廃棄物の処理は完成しない。このため、メタン発酵は、消化液の草地散布が可能な放牧地を備えた酪農か、消化液の処理にさらに資金が投入できる都市下水処理にだけ適用されてきた。

有機性廃棄物の農耕地施用では、有機物を施用した土壤中で微生物によって有機物の無機化が進行し、作物による無機栄養成分の再利用が期待される。一方、メタン発酵では嫌気処理中に大部分の無機化が完了しており、消化液にはかならず0.3%程度のアンモニア態窒素が含まれる。さらに出発物質に含まれるリン、カリウムのすべてを回収できる可能性がある。したがって、消化液を減容しつつ植物栄養塩を分離できれば、有機性廃棄物処理-メタンガス生産-肥料再生産-水処理が達成できる。本申請研究は、このために試作した装置の性能評価を行ない、既に明らかになった本装置を改良するための付属装置を開発しようとするものである。

3. 研究の方法

ここで申請する研究では、

消化液から蒸留されてくるアンモニアを陽イオンイオン交換樹脂を用いて濃縮すること、一旦イオン交換樹脂に吸着させたアンモニウムイオンを、加熱処理後のカリウムに富む上清を溶離液として回収し、炭酸アンモニウム-炭酸カリウムの混合肥料が製造可能かどうかを検討する。生石灰共存下で加熱処理した消化液沈殿にはリンと不溶性の窒素がほとんど含まれ、上清はカリウム塩水溶液になる。このため加熱処理上清の固液分離が迅速、簡便に行えると排水処理が簡素化される。この過程に膜濃縮が可能かどうか検討したい。

固相部分は乾燥させるとリンと有機態窒素を含む肥料分として使用可能と想定される。その肥効試験も行う。上清、液層部分はカリウム、ナトリウムの炭酸塩、塩化物なのでそのまま排水することができ、水田に施用してもよい。さらに、1に挙げたようにイオン交換樹脂からのアンモニウム塩の脱離にも使える可能性がある。

4. 研究成果

京都府には京都市1基、南丹市2基、丹後大宮市、宮津市に計5基のメタン発酵施設があるが、このうちの湿式発酵槽3基の消化液の性状を比較したところ、南丹市八木町の八木バイオエコロジーセンターの中温メタン発酵消化液が最も粘度が高くハンドリングが難しかったのでこの消化液を用い

ることとした。この消化液の窒素含有率は一年を通して 0.55%~0.70%、このうちアンモニア態窒素含有率は 0.21~0.30%で、残りの窒素はスラリー部分に存在した。水溶性でアンモニア態以外の窒素は 0.01%程度であった。一方、リン濃度は消化液の水溶性部分に 0.001%程度、スラリー部分に 0.08%程度含まれていた。カリウムはすべて水溶性部分に約 0.5~0.8%であった。発酵槽から引き抜いた消化液をまず粗い篩(20メッシュ)を通した。ここで未分解のイナワラ、植物残渣が除去される。この消化液 1000mL を開放系で 900mL まで減容煮沸すると、アンモニア態窒素はすべて揮散した。煮沸消化液を室温まで冷却し放置すると次第に黒い不溶物が沈殿し、薄い墨黄色に着色した上清が得られた。上清にはカリウム、ナトリウムが含まれ窒素はほとんど含まれなかった。沈殿を遠心分離して構成物を分析したところ、煮沸消化液に含まれる多くの窒素とすべてのリン、亜鉛が沈殿に移行していた。さらに生石灰 1g を蒸留開始時に 1000mL 消化液に添加すると、煮沸後の沈殿形成が速まり、沈殿物へのリン、窒素の回収率がほぼ 100%になった。これらの結果をもとに、ベックマン式蒸留水製造装置(いわゆる銅釜)を改造してメタン発酵消化液蒸留装置を試作した(写真1)。この蒸留装置は蒸留槽-冷却装置の間隔を広げて発泡した消化液が蒸留液に混入せずにアンモニアの回収率を高めるよう工夫した。また、蒸留槽の最下部に引き抜きコックを設置し、加熱処理されたスラリーを、蒸留槽に沈殿を残さず、引き抜くことができる。一度に 20 リットルの消化液を供試し蒸留されたアンモニアは希硫酸でトラップし硫酸アンモニウムの水溶液となる。20 リットルの消化液を加熱、沸騰させ、10 分間でアンモニアを 100%回収できた。生石灰を添加して加熱処理した消化液から沈殿を除去すると上清には窒素とリンがほとんど含まれず、そのまま下水に放流することができた。加熱時間を長くすると燃料代はかかるが減容できる。ここで申請する研究では、消化液から蒸留されてくるアンモニアを陽イオン交換樹脂を用いて濃縮すること、一旦イオン交換樹脂に吸着させたアンモニウムイオンを、加熱処理後のカリウムに富む上清を溶離液として回収し、炭酸アンモニウム-炭酸カリウムの混合肥料が製造可能かどうかを検討する。生石灰共存下で加熱処理した消化液沈殿にはリンと不溶性の窒素がほとんど含まれ、上清はカリウム塩水溶液になる。このため加熱処理上清の固液分離が迅速、簡便に行えると排水処理が簡素化される。この過程に膜濃縮が可能かどうか検討したい。固相部分は乾燥させるとリンと有機態窒素を含む肥料分として使用可能と想定される。その肥効試験も行う。上清、液層部分はカリ

ウム、ナトリウムの炭酸塩、塩化物なのでそのまま排水することができ、水田に施用してもよい。さらに、1に挙げたようにイオン交換樹脂からのアンモニウム塩の脱離にも使える可能性がある。

ここでのべてきたように各種精製法を試みたが、結局、所用時間、回収率、経費、の点で優れていたのは、乾燥熱空気を吹き込み、消化液からアンモニア態窒素を硫酸アンモニウムとして回収し、その残渣に存在するリン酸とカリウムを乾固して固体肥料として回収することであった。もっとも原始的に思えたが、この処理が回収装置のコストが安く、運転経費も安く、しかも回収された物質の作物肥料としての効果ももっとも高かった。今後、全乾固法によるアンモニア態窒素の分離、硫酸アンモニウムの製造、乾固物のリン酸カリウム肥料としての利用法の確立を進め、有機性廃棄物の嫌気発酵によるメタン(エネルギー)生産と消化液の肥料利用を進め、地球環境に負荷の少ないエネルギー/食料生産系の確立を進めたい。

写真 1



メタン発酵消化液蒸留濃縮装置 (試作機)

①消化液注入口 ②蒸留釜 ③濃縮液取出し ④アンモニア濃縮管 ⑤ アンモニア水取出し口 ⑥ 煮沸まり警告装置

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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

松原圭佑

メタン発酵消化液を用いたコマツナ連作試験-消化液と曝気消化液の肥効の比較-

日本土壌肥料学会 2014 年東京大会

2014 年 9 月 9 日発表、東京農工大学(東京)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

間藤 徹 (MATOH, Toru)
京都大学・大学院農学研究科・教授
研究者番号：50157393

(2) 研究分担者

落合 久美子 (OCHIAI, Kumiko)
京都大学・大学院農学研究科・助教
研究者番号：40533302

(3) 連携研究者

()

研究者番号：