

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K07954

研究課題名(和文) 鶏ふん灰酸溶解液を堆肥化排気脱臭に用いた高肥効肥料としてのリン回収

研究課題名(英文) Phosphorus recycle as a highly fertile fertilizer from acid solution of broiler litter ash for composting exhaust deodorization

研究代表者

前田 武己 (MAEDA, Takeki)

岩手大学・農学部・准教授

研究者番号：40333760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：鶏ふん灰を複数濃度の硫酸と塩酸とに溶解させた結果、硫酸では溶解時に石膏を生じて溶解液の回収に支障があること、MgCl₂の添加がNH₃による沈殿生成を促進することがわかった。室内実験可能な堆肥化装置に鶏ふん灰酸溶解液を用いた脱臭装置を組み合わせた実験を行った。酸溶解液によって堆肥排気のNH₃は100%除去できたが、沈殿として回収されたNはその約13%という低い値にとどまった。沈殿中のMAPの割合が高くないために、窒素の回収率が低い値となったものと考えられる。この沈殿と同様なものを別に調整してポットによるコマツナ栽培を行った結果、沈殿中のPおよびNの肥料的効果は化学肥料と同等であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃焼灰からのリン回収は、下水汚泥焼却灰を対象とした事例がみられるものの、鶏ふん灰を対象とした事例は少ない。酸に溶解させたリンを結晶化するために必要なアルカリ源として、石灰に代えて堆肥化施設から大量に放出されているアンモニアを用いようとする点が、本研究の独創的な点である。この方法により、鶏ふん灰に含まれるリン成分を窒素成分も同時に含む形態の塩として分離・回収できれば、得られる塩は肥料効果が高いものと考えられる。本研究により期待される成果は、リンと窒素の循環利用と畜産環境問題の改善に貢献するにとどまらず、廃棄物を利用した農畜業の6次産業化につながる実用技術の1つとしても期待される。

研究成果の概要(英文)：An experiment was conducted in which chicken manure was dissolved in multiple concentrations of sulfuric acid and hydrochloric acid. It was found that sulfuric acid forms gypsum during dissolution, which hinders the recovery of the solution, and that addition of MgCl₂ promotes precipitation by NH₃. An experiment was conducted by combining a composting apparatus capable of laboratory experiments with a deodorizing unit using the acid solution. Although 100% of NH₃ in the compost exhaust gas could be removed by the acid solution, the amount of N recovered as a precipitate remained at a low value of 13%. It is considered that the recovery rate of nitrogen was low because the percentage of MAP in the precipitate was not high. As a result of Komatsuna cultivation in a pot using the precipitate obtained by adding ammonia to the acid solution, the fertilizer effect of P and N in the precipitate was equivalent to that of chemical fertilizer.

研究分野：農業環境工学(生物資源循環工学)

キーワード：生物系廃棄物 家畜排せつ物 堆肥化 脱臭 リン資源

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本はリンの国内需要の全量を輸入に依存し、その約 80 %を肥料として利用している。ブローラー排せつ物の利用は、近年はバイオマス発電の燃料としても利用されている。鶏ふん灰のリン含量は約 11 %、リン酸 (P_2O_5) 換算にして 23 %の高い値を持つため、これを材料として高価値なリン肥料を畜産経営体で容易に生産できれば、経営の収益向上につながる。一方で、畜産経営に関連する苦情のうち、悪臭は 60 %を占める重要な課題となっている。排せつ物の堆肥化施設は悪臭の主要発生源であり、堆肥化槽の改善や脱臭装置による対策がとられてきた。脱臭装置には硫酸などの洗浄液を用いた水洗・薬液処理法、ロックウール・堆肥・土壌などの固体担体を用いた生物学的処理法、高温により酸化分解させる燃焼法などが、それぞれ実用化されてきた。堆肥化排気の水洗・薬液処理による脱臭では吸着させたアンモニアを塩や沈殿として回収することは困難であり、利用後の薬液をどのように処理するかが課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、鶏ふん灰の酸溶解液を堆肥化施設の脱臭装置に利用することにより、鶏ふん灰に由来するリンと堆肥化排気中のアンモニアとを結合させ、化学肥料と同様の利用が可能なリン酸塩を効率的に回収する手法を明らかにする。ブローラー排せつ物の焼却灰には高い濃度のリンが含まれるが、このリンは肥料的価値が低いとされてきた。また、排せつ物の堆肥化施設からは、畜産経営に対する最大の問題である悪臭の原因物質であるアンモニアが、大量に揮散・放出されてきた。こうしたリンとアンモニアとを肥料としての利用価値が高い沈殿物として同時に回収する手法を開発することにより、悪臭対策と資源回収とを同時に行う新規技術の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 脱臭液としての利用を目的とした鶏ふん灰の酸溶解の調整

異なる濃度の硫酸 (0.75, 1.0, 1.5 M) と塩酸 (1.5, 2.0, 2.5 M) 各 100 mL に、絶乾した鶏糞灰を投入 (L/S : 6.7, 5.0, 4.0, 3.3) して、溶解させた。得られた酸溶解液 10 mL を希釈して 100 mL とし、1 M NH_3 溶液を pH が 9 を超えるまで滴下した。その後、濾過して沈殿と濾液とに分離した。鶏糞灰、酸溶解液、沈殿、濾液について、N は水蒸気蒸留-滴定法により定量し、その他の成分は ICP-AES により定量した。

(2) 堆肥化排気の脱臭装置への利用方法の検討

実験装置

堆肥化は有効容積 4 L の反応槽を備えた室内実験装置にて行った。この堆肥化装置に 3 つの脱臭槽を備える脱臭装置を組み合わせ、堆肥化の排気を脱臭装置に導入した。脱臭槽 1 では、反応槽からの NH_3 とそれを含む凝縮水とが直接導入される。この脱臭槽 1 では、N と P を含むリン酸塩沈殿の回収を主目的とするため、酸溶解液の注入によって脱臭液 1 の pH を 8.2 に調整した。脱臭槽 2 では、同様に pH を 6.5 に調整した脱臭液 2 により、脱臭槽 1 で回収できなかった NH_3 の完全な除去を行った。分離槽では、脱臭槽 2 からの排気と脱臭液とを分離した。

酸溶解液の調整

絶乾した鶏糞灰 140 g を 2.0 M の塩酸 700 mL に加えて 4.0 h の攪拌を行い、鶏糞灰を溶解させた (L/S : 5.0)。溶解後、吸引濾過を行い、得られた濾液を鶏糞灰酸溶解液とした。

堆肥化実験

ブローラー排せつ物を含水率 55 %w.b. になるように加水調整し堆肥材料とした。反応槽に乾燥質量が 1000 g となるように材料を充填し、毎分 0.3 L の連続通気条件下で 7 日間の堆肥化を行った。堆肥化の材料は自己発熱により昇温させ、材料温度が 65 °C に到達に到達した後はその温度を維持させた。

堆肥化の前後の試料について、質量、pH、含水率、有機物、全窒素 (TN)、アンモニア性窒素を測定した。また、各脱臭槽および分離槽から脱臭液を回収し、ろ過により沈殿を分離した。沈殿は N 成分の損失を避けるため 60 °C にて乾燥して質量を測定し、濾液質量の理論値を計算により求めた。酸溶解液、沈殿、濾液の N は水蒸気蒸留-滴定法により定量し、その他の成分は ICP-AES により定量した。

(3) 酸溶解液とアンモニアによって得られる沈殿による植物栽培試験

リン酸塩沈殿の生成

硫酸 (1.0 M) と塩酸 (2.0 M) に、L/S : 5.0 となるように鶏糞灰を投入して、溶解させた。得られた酸溶解液 300 mL に、pH が 7 あるいは 9 になるまで 1 M NH_3 溶液を混合した。その後、吸引濾過により沈殿を回収した。また、硫酸の酸溶解液については、吸着液中の P : Mg が 1 : 1.5 になるように、 $MgCl_2$ 溶液を加えた条件についても同様の操作を行い沈殿を作成した。濾液の N は水蒸気蒸留-滴定法により定量し、その他の成分は ICP-AES により定量した。

得られた沈殿による植物栽培試験

沈殿中の N と P_2O_5 の肥料効果と、硫酸溶解の沈殿に多く含まれる MgO の影響について検討するため、3.5 号ポットを用いたコマツナ栽培試験を行った。各沈殿の量を調整した P_2O_5 : 100 mg pot^{-1} 区と MgO : 25 mg pot^{-1} 区を設け、不足する肥料成分は試薬によって補充した。また、試薬

のみを施与した比較区 (N, P₂O₅, K₂O, CaO = 100 mg pot⁻¹, MgO = 25, 50 mg pot⁻¹) も設けた。

4. 研究成果

(1) 脱臭液としての利用を目的とした鶏ふん灰の酸溶解の調整

酸溶解液の回収率 (回収量 / (酸溶液+鶏ふん灰)) は、硫酸溶解では塩酸溶解よりも低い値となった。硫酸での溶解では石膏 (硫酸カルシウム) が生じるために、残渣量が増大して濾過時に未回収となる溶解液が多くなるためである。各元素の回収率については、投入灰が少なく酸濃度が高いほど溶解液の pH は低く、pH が低いほど P の回収率が高いことがわかった。酸溶解液としての P の回収率が最も高いのは、塩酸 2.0, 2.5 M と L/S: 6.7 との組み合わせであり、いずれも 84 % の高い値を示した。

アンモニア吸着能は、酸種による明確な違いがみられなかった。しかしながら、その際に得られる沈殿としての P の回収率は、硫酸溶解では 70 % 未満であるのに対し、塩酸溶解では多くの条件で 100 % となった。硫酸溶解では吸着液の Ca が微量であったため、沈殿の主成分は P と Mg と N を等モルずつ含むリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) であったと推測される。一方の塩酸溶解では、吸着液に多量の Ca が含まれていたことと、沈殿としての N の回収率が低かったことから、MAP よりもリン酸二水素カルシウムが多く生成されたと推測される。

硫酸溶解と塩酸溶解のいずれにおいても、沈殿回収後の濾液にはアンモニア滴下による沈殿生成時に未回収となった P が含まれていた。この未回収となった P の多くは、濾液に塩化マグネシウムを添加することによって新たな沈殿として回収が可能であった。この新たな沈殿を含めた P 回収率は多くの条件で 100 % となった。

(2) 堆肥化排気の脱臭装置への利用方法の検討

堆肥化開始直後から材料温度は上昇し約半日で 65 °C に達し、その後は設定のとおり終了時まで 65 °C を維持した。この間の試料質量と全窒素値の変化から求めた堆肥材料からのアンモニア揮散量は 3.30 gN であった。

脱臭液の pH は、堆肥化開始時にはいずれも 5 以下であった。脱臭液 1 の pH は堆肥化が始まると上昇を始めたが、これは堆肥材料であるブライラー排泄物からアンモニア揮散があったためである。脱臭液 1 の pH は、昇温過程の排気酸素濃度が 10 % 以下になるような時間帯には一時的に低下するのが観察されたが、全体として急速に上昇し材料温度が 65 °C に到達した数時間後に目標値である 8.2 に到達した。また、その後は実験終了時まで酸溶解液を適時・適量注入することにより pH を 8.0~8.2 の間に維持することができた。脱臭液 2 の pH は同 1 に半日ほど遅れて上昇を開始したが、設定値である 6.5 に到達したのは開始から約 1 日後であった。その後は脱臭液 1 と同様に酸溶解液の注入により pH を 6.5 以下に維持することができた。いずれの脱臭液にも時間の経過に伴って白色沈殿が形成された。酸溶解液の供給量は脱臭液 1 の分と脱臭液 2 の分を合わせて 224 g であり、この中には P が 3.26 g, K が 3.36 g, Ca が 4.62 g, Mg が 1.50 g 含まれていた。

脱臭液 1 からは沈殿 1 が 18.3 g 回収され、濾液 1 は 622 g であった。脱臭液 2 からは沈殿が 5.2 g 回収され、濾液 2 は 592 g であった。分離液からは沈殿 3 が 0.25 g 回収され、濾液は 730g であった。各沈殿と各濾液・分離液に含まれていた N の総量は 3.45 gN であった。このうち、沈殿 1 に含まれる N は全体の 12.8 % であり低い値にとどまった。脱臭液 1 の pH は約 8 であったこととその元素含有率とから、沈殿 1 は主に Ca とリン酸とが結合したリン酸水素カルシウム (CaH₂PO₄) とアンモニア (NH₃) と Mg とリン酸とが結合した MAP の混合物であるものと考えられる。また沈殿中の MAP の割合が高くないために、窒素の回収率が低い値にとどまったものと考えられる。

脱臭槽 1 から脱臭槽 2 には、排気だけではなく、脱臭液 1 が満水となったときには脱臭液 1 もその一部が移送される。このため、脱臭液 2 における沈殿には、脱臭液 1 の沈殿が混合している。このため、沈殿 1 の生成量とそれによる各元素の回収量は実験で得られた値よりもやや多かったものと推測される。仮に N を含む沈殿の全てが脱臭液 1 において生成し脱臭液 2 に移送されたものとするれば、沈殿 1 による各元素の実際の回収率は 1.08 倍になるものと計算された。

実験全体としては、揮散アンモニアの N の 86 %, 脱臭液に供給された酸溶解液中の P の 5.5% が脱臭液と分離液に残存することとなった。酸溶解液への Mg 添加や、脱臭槽 1 の pH の見直しなどにより、NH₃ 回収率を向上させることができるかについて、今後の検討が必要である。

(3) 酸溶解液とアンモニアによって得られる沈殿による植物栽培試験

リン酸塩沈殿の生成

沈殿生成量は、塩酸溶解、MgCl₂ 添加の硫酸溶解、硫酸溶解の順であった。得られた沈殿の質量は、塩酸溶解では鶏ふん灰 100 g 当たり約 40 g, MgCl₂ 添加の硫酸溶解では同約 30 g, 硫酸溶解では同約 20 g であった。全ての条件において pH を 9 までの上昇させたときの沈殿が、pH を 7 までとしたときの沈殿よりも多かったが、その差は小さかった。沈殿中の P 含有率が高かったのは、MgCl₂ 添加の硫酸溶解であり pH が 9 になるまで NH₃ を加えた条件では 183 mg g⁻¹ であった。P 含有率は硫酸溶解の沈殿では 170 mg g⁻¹ 程度、塩酸溶解ではやや低く 150 mg g⁻¹ 程度であった。次いで塩酸溶解を同様に操作したときの 150 mg g⁻¹ であり、硫酸溶解が塩酸溶解よりも高かった。沈殿の成分として N が多く含まれていたのは、MgCl₂ 添加の硫酸溶解であり pH が 9 になるまで NH₃ を加えた条件では 33.3 mgN g⁻¹ であり、次いでおよび塩酸溶解の pH9 の 29.7 mg g⁻¹

であった。

得られた沈殿による植物栽培試験

栽培されたコマツナは、全ての条件について SPAD 値に有意差 (Tukey 法, $P < 0.05$, 以下同じ) はなく、実験区間の MgO 施与量の違いが SPAD 値に明確な影響を及ぼさなかったと考えられる。また、乾燥質量についても全ての実験区、 P_2O_5 : 100 mg 区、MgO: 25 mg 区について有意差はみられなかった。この P_2O_5 : 100 mg 区ではその P_2O_5 施与は全て前述の実験により得られた沈殿に由来するものである。このことから、沈殿により施与された P_2O_5 および N の肥料効果は、化学肥料と同等であったといえる。また MgO の過剰による生育阻害の影響は確認されなかったことから、本研究の手法により得られる沈殿と同じものを実際の農地に施与する場合も、少なくとも単年施与ではその利用に問題がないものと考えられる。

沈殿を実用の肥料として考えるとき、現状の肥料相場を考慮するとその実現性は低い。しかし、将来リンの国際相場が高騰することは十分に考えられ、安価な化学肥料との価格差は縮小するとみられる。また廃棄物の循環利用という付加価値をつけ、その利用を促進するような枠組みが設けられれば、その価値は向上するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齋藤友貴, 前田武己, 立石貴浩
2. 発表標題 肥排気からのアンモニア回収を目的とした鶏糞灰酸溶液の調整
3. 学会等名 農業食料工学会東北支部 平成29年度支部大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 齋藤友貴, 前田武己, 立石貴浩
2. 発表標題 脱臭装置への利用を前提とした鶏糞灰酸溶液の調整
3. 学会等名 第76会農業食料工学会年次大会講演要旨
4. 発表年 2017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
研究分担者	立石 貴浩 (TATEISHI Takahiro) (00359499)	岩手大学・農学部・准教授 (11201)	