

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360231

研究課題名(和文) 液化ジメチルエーテルによる、畜産廃棄物の脱水・乾燥プロセスの構築

研究課題名(英文) Dewatering of livestock waste using by liquefied dimethyl ether

研究代表者

大下 和徹 (Oshita, Kazuyuki)

京都大学・地球環境学堂・准教授

研究者番号：90346081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、固形燃料として家畜糞乾燥物を得ることを念頭に、液化ジメチルエーテル(DME)を用いた常温での家畜糞の省エネルギー脱水プロセスを構築することを目的とした。

液化DMEによる牛糞の脱水実験の結果、最適条件は、液固比：38mL/g、脱水時間70分であり、含水率を80%から5.7%まで低下させ、脱水残渣の低位発熱量を18倍に高め、臭気や自己発熱性を低下させることも可能となった。また、牛糞は下水汚泥よりも易脱水性であり、結合水量、および脱水に伴う収縮性が異なることが原因と考えられた。動物医薬品は疎水性が高い物質ほど抽出される傾向があり、DME抽出系は疎水性が支配的であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)： In this study, an advanced dewatering process for livestock manure, operated at room temperature with low energy requirements due to the use of liquefied dimethyl ether (DME), was investigated experimentally to generate dry livestock manure as a solid fuel.

The results showed that the 80% water content in cattle manure was decreased to 5.7% when DME was applied at 38 mL-DME/g-manure with a 70 min dewatering time, which represented the optimized dewatering conditions. Under these conditions, the wet based lower heating value of the dewatered manure was 18 times higher than that of the original cattle manure, and odor and self-pyrogenicity of the dewatered manure were decreased by liquefied DME dewatering. As for the behavior of the medicinal products used by veterinarians, the more hydrophobic medicinal products is, the higher it have an extractability by liquefied DME. Therefore, a DME dewatering system could be controlled by hydrophobic environment.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：畜産廃棄物 液化ジメチルエーテル 動物医薬品 脱水 乾燥 省エネルギー 再利用 燃料化

1. 研究開始当初の背景

畜産廃棄物の多くは家畜糞尿であり、産業廃棄物の約20%を占める。これらは窒素、リンなどの肥効成分を多く含むため、有効利用法として堆肥化が主流であるが、農畜産の盛んな地域では、過剰な農地還元により、特に硝酸性窒素による地下水汚染が問題となっている<sup>1)</sup>。また、家畜糞尿中に残留する動物用医薬品による農作物や生態系、水環境への影響も懸念されており<sup>2)</sup>、堆肥化以外の利用法が求められている。

家畜糞尿はバイオマスでもあり、家畜糞尿のエネルギー利用が注目されている。エネルギー利用法としては、メタン発酵が効率的ではあるが、処理時間が長く、装置が大規模となることや、有機分解率が高くとも60%程度であるため、発酵残渣(消化液)は、大幅な減容化を伴わないまま、依然として廃棄物、あるいは液肥として残ってしまう。

そこで、本研究では、家畜糞尿(糞と尿が混合し、湿潤状態のもの)を対象とし、脱水・乾燥によるバイオマス燃料化に着目する。家畜糞尿の乾燥品は、そのほとんどが有機分であり、高い発熱量を有すると考えられるため、ボイラー等で燃焼させれば、発電や熱利用が可能となる上、大幅な減量化や、過剰窒素の大気への還元も可能となる。

しかしながら、家畜糞尿は多くの水分を含み、燃料化には、100℃以上で脱水・乾燥する必要があり、大量の熱エネルギーが必要となる点が懸念される。また、生成した固形燃料の臭気や、脂肪分の残留による自己発熱性の問題もあり、これらの課題が家畜糞尿の燃料化の本格的な導入の妨げになっていると考えられる。

これまで研究代表者らは、液化ジメチルエーテル(液化DME)を水分の抽剤として、亜瀝青炭、吸水性ポリマー、汚染底質、汚泥等に含まれる多量の水分を、常温・省エネルギーで除去する技術を研究してきた<sup>3)</sup>。本手法は、DMEの性質(I. 液化DMEは水を溶解する。II. 常温、常圧では気体、III. 気体のDMEは6-8気圧で液化する)から、高含水の固形物の脱水・乾燥が省エネルギーで可能であるとともに、DMEの再利用性が極めて高い方法であり、従来の熱乾燥法の約半分のエネルギーで脱

水・乾燥が可能である。また、この手法を下水汚泥へ適用すると、脱水・乾燥に加え、副次的効果として、下水汚泥の悪臭成分を粗脂肪分とともに、タールとして同時に除去することができ、排水とタールを各々分けて回収できることも明らかになった<sup>4)</sup>。

2. 研究の目的

以上のような背景から、液化DMEによる高含水物の脱水手法を家畜糞尿に適用すると、省エネルギーで脱水・乾燥できると同時に、臭気、脂肪分を除去し、高品位バイオマス燃料を得ることが期待できる。よって、本研究は、家畜糞尿を対象に、液化ジメチルエーテルを水分の抽剤として使い、常温・省エネルギーで脱水・乾燥するとともに、これらの臭気や脂肪分等も除去し、臭気・自己発熱性を抑制するバイオマス燃料化プロセスを構築することを第一の目的とした。

また、家畜糞尿には、アンモニアやリンに加え、動物用医薬品が含まれ、これらの本プロセスによる、排水、乾燥物への分配挙動は明らかではなく、この点も本研究で検討することを第二の目的とした。

具体的に、本研究で対象としたプロセスのフロー、実施検討事項を図1に示す。プロセスは、家畜糞尿を減容化する脱水・乾燥工程、DMEの回収・再生工程があり、いずれも常温下における操作である。全体のプロセスは“加圧・DME液化→水抽出→減圧・DME気化→加圧・DME液化”を繰り返す単純なサイクルである。DMEの加圧-減圧プロセスをヒートポンプにて構成すれば、さらに省エネルギー化が可能となる。

実施内容としては、研究期間内において家畜糞尿の基礎組成の把握、家畜糞尿中水分の抽出特性(脱水・乾燥特性)を把握し、影響因子や最適条件に加え、水分の抽出メカニズムを明らかにすることを試み、システムの効率化を目指した。また、リン・窒素等の富栄養化成分、臭気成分、医薬品の挙動調査を、バイオマス燃料・排水の組成把握を兼ねて実施した。なお、バイオマス燃料は、自己発熱性の評価も平行して行い、省エネルギー・低環境負荷で、安全なバイオマス燃料を得るための条件を明らかにすることを試みた。

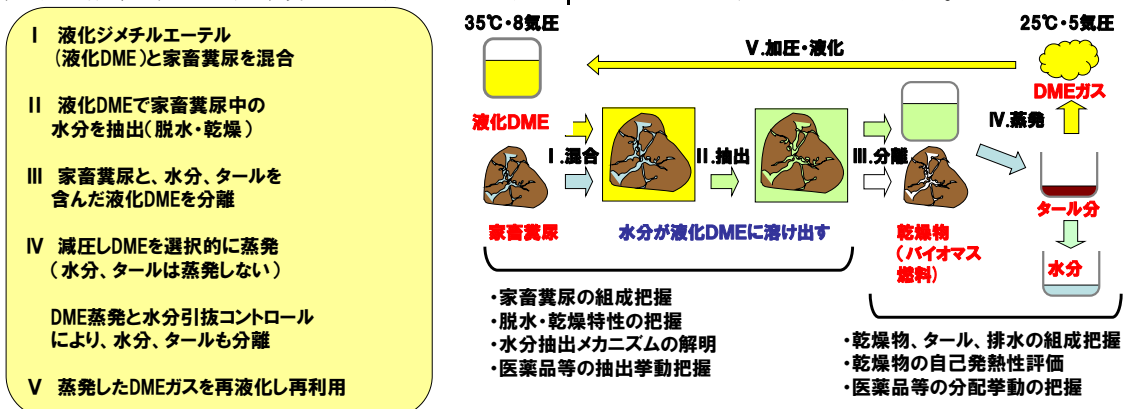


図-1 本研究で対象とする家畜糞尿の液化DMEによる脱水プロセスと検討項目

### 3. 研究の方法

#### (1) 液化 DME による牛糞の脱水実験

家畜糞尿としては、高知大学農学部で継続採取された肥育肉牛糞と、京都府畜産試験場で採取した乳牛糞を 4℃で冷蔵保存したものを使用した。採取方法は、牛舎で糞、尿と敷料の混合された状態で排出されたものを採取し、分析直前までポリ瓶に入れ密閉冷蔵保存した。

液化 DME による牛糞の脱水実験は、肥育肉牛糞を用いた流通式液化 DME 脱水実験と、乳牛糞を用いた回分式液化 DME 脱水実験とを実施した。図 2 に例として、回分式 DME 脱水実験装置図を示す。この実験装置は、冷却・加圧して液化 DME 充填部に充填した液化 DME を N<sub>2</sub> ガスにより加圧することで注入し、サンプル充填部で液化 DME に乳牛糞サンプルを浸漬し、その後その液化 DME を分離液貯留部に溜めること (1 バッチ) を繰り返すことで脱水を行う装置である。実験装置後段の DME 精製部では脱水の後 DME を蒸発させる際に共に蒸発するわずかな水分を回収する。実験は表 1 に示す 5 つのパラメータを変更して各実験条件 2 回ずつ行った。

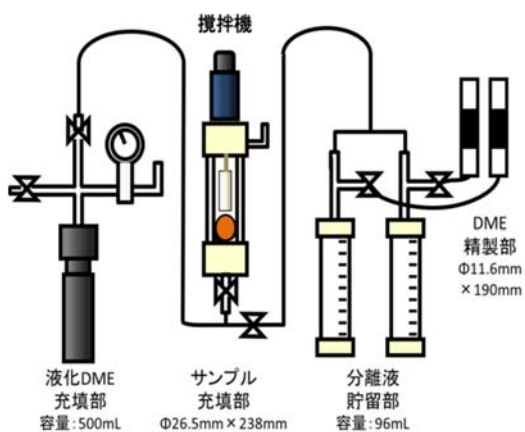


図 2 回分式 DME 脱水実験装置

表 1 脱水実験パラメータ

攪拌速度	0, 300, 600rpm
1バッチあたり液固比	5, 10, 15, 30
設置位置	上、中、下段
1バッチあたり浸漬時間	10, 30, 60分
バッチ数	1~8

#### (2) 脱水メカニズムの解明

下水汚泥などの高含水物中の水分は、主に容易に脱水が可能な自由水と、脱水が困難とされる結合水に分けることができる。本研究では、肉牛糞の流通式液化 DME 脱水実験の各脱水段階における結合水の変化を測定し、下水汚泥脱水ケーキを比較対象として、脱水メカニズムを推定した。具体的には、脱水・乾燥後の球形のサンプルを表面と内部が偏らないように注意して DME 脱水実験 1 条件ごとに 3 つの測定用サンプルとして、アルミニウムのシールセルに詰め作成した。このシールセルを示差走査熱量計 (島津、DSC-60) にて、ガス流量 30ml/min の窒素雰囲気下で -30℃まで

5℃/min で降温した時に凍結した水分を +5℃/min で 10℃まで昇温させ、その融解熱から自由水量を測定した<sup>5)</sup>。得られた自由水量と、シールセルを作成する際に残った試料を 110℃の高温乾燥によって測定した総含水量から求めたシールセル中の水分量の差を結合水量とした。

#### (3) 脱水後の乾燥牛糞の特性把握

サンプル (DME 脱水前後の乳牛糞、抽出油分) について含水率、強熱減量、CHN 組成、粗脂肪含有率、金属組成などについて測定した。また、乾燥物を堆積した場合の自然発火温度を評価するため、Frank-Kamenetskii 式<sup>6)</sup> (式 1) と Coats and Redfern の解析式<sup>7)</sup> (式 2) を用いた分析を行った。

$$\frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_f^2} r^2 C z e^{-\frac{E}{RT_f}} = \delta \quad (式 1)$$

$\delta$ : Frank-Kamenetskii パラメータ、無次元

Q: 発熱量 [J・g<sup>-1</sup>]

$\lambda$ : 熱伝導率 [J・s<sup>-1</sup>・m<sup>-1</sup>・K<sup>-1</sup>]

E: 活性化エネルギー [J・mol<sup>-1</sup>]

R: 気体定数 [J・mol<sup>-1</sup>・K<sup>-1</sup>]

T<sub>f</sub>: 自然発火温度 [K]

r: 寸法因子 [m]

z: 頻度因子 [s<sup>-1</sup>]

$\rho$ : 密度 [g・m<sup>-3</sup>]

$$\frac{1000}{T} \text{ に対する } \log_{10} \left( \frac{-\log_{10}(1-\alpha)}{T^2} \right), \quad (式 2)$$

$\alpha$ : 重量減少率, T: 温度 [K]

$$\text{傾き} = \frac{-E}{2.3R} \quad Y \text{ 切片} = \log_{10} \left\{ \frac{-zR}{rE} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right\}$$

#### (4) 液化 DME 脱水時の医薬品挙動

Amoxicillin、Sulfamethazole、Tylosin、Oxytetracycline の 4 種の代表的な動物医薬品をあらかじめ乳牛糞に添加し、DME 脱水前後の含有量を測定した。前処理は抽出溶媒としてメタノール: 10%KCL 水溶液=1:1 混合溶液を用いて、振とう抽出、超音波抽出、遠心分離を行った後、固相抽出カートリッジにより分離精製を行った。

動物医薬品の測定は LCMSMS (島津製作所 LCMS8040) で表 2 の条件で行った。

表 2 LCMSMS 測定条件

LC部	
移動相: A 0.1% 甲酸水溶液	
B メタノール	
カラム: ODSカラム (GL Sciences, ODS-4, 2.1mm*150mm, 3 $\mu$ m)	
カラム温度: 40度	
注入量: 10 $\mu$ L	
MSMS部	
イオン化法: ESI-positive	
Interface Temperature 350℃	
DL Temperature 250℃	
Nebulizing Gas Flow 3.00 L/min	
Drying Gas Flow 15.00 L/min	



#### 4. 研究成果

##### (1) 牛糞の性状分析

本研究で回分式 DME 脱水の実験に用いた乳牛糞の性状を表 3 に示す。粗脂肪は 2 回それ以外の測定は 3 回行い、その平均値を用いている。

含水率は 81.8% で文献値 84.6~85%<sup>8),9)</sup> と比較すると低い値であったが、これは採取したサンプルが糞、尿、敷料(牛舎に敷き詰める糞やおがくず等)混合のものであったためと思われる。高位発熱量は 16.7kJ/g であり、木質ペレット<sup>10)</sup> の 9 割程度であった。

表 3 乳牛糞の組成

	含水率 [%]	VTS [%]	高位発熱量 [kJ/g]	C [%]	H [%]	N [%]	粗脂肪 [%]
冬乳牛糞 2012.12.16 採取	81.8	83.4	16.7	42.7	5.7	2.3	1.5
標準偏差	1.4	1.7	0.4	0.2	0.3	0.2	2回平均

##### (2) 液化 DME による牛糞の脱水実験

DME 脱水を行うにあたって、まず初めに DME への飽和水溶解度を調査した。測定は赤外線多成分計(IRMA2000:チノー製)を用いて行い、飽和溶解度は 0.066g-H<sub>2</sub>O/g-DME (25℃) であり文献値と概ね整合した<sup>11)</sup>。

次に、1 バッチでの脱水実験で牛糞サンプル設置位置と液固比による脱水量への影響を調査した。その結果、液化 DME に浸漬するサンプルの設置位置を高くすることで、DME 中水分の濃度差、および比重による DME の移動が発生し、低い位置にサンプルを設置する場合よりも脱水量が増すことが明らかとなった。また、液固比を変えた実験では、液固比が大きいほど脱水量も多い結果となったが、DME 量と脱水量は比例せず、DME 1mL あたりの脱水量は液固比が低い場合のほうが多いことが分かった。この結果から、十分な浸漬時間を確保し、脱水が平衡に達した時のサンプル中含水率と DME 中水分濃度(限界水分濃度)について直線関係が得られ、最終的な含水率を下げするためには、低含水率時ほど DME 中水分濃度が低い状態であることが必要であることが示された。

複数バッチでの脱水実験は 1 バッチの実験で DME 1mL あたりの脱水量が多かった DME 液固比 5 の条件で重点的に行い、1 バッチあたりの浸漬時間(10 分、30 分)と、攪拌速度(0、300、600rpm) の条件を変えて含水率 10% 以下を達成した時の総液固比と総浸漬時間が少ない最適条件を探った。その結果を表 4 にまと

表 4 含水率 10% まで脱水時の各条件の総液固比と総浸漬時間

		10分×nバッチ	30分×nバッチ
LS5	0rpm	44mL/g, 80min	38mL/g, 210min
	300rpm	44mL/g, 80min	33mL/g, 180min
	600rpm	38mL/g, 70min	33mL/g, 180min
LS10	600rpm	63mL/g, 60min	

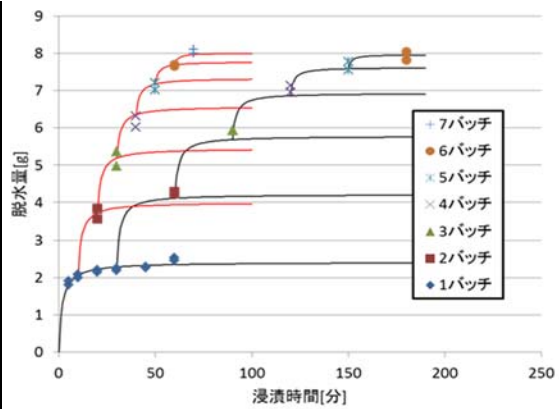


図 3 Peleg's model による脱水量計算値と液固比 5、600rpm の複数バッチ実験によって得られた脱水量実験値の比較(実線:予測値)

めた。最適条件では攪拌速度 600rpm、1 バッチあたりの浸漬時間 10 分で 7 バッチの DME 脱水を行い含水率 5.7% まで脱水することが出来た。この時の総浸漬時間は 70 分で、総液固比は 38mL/g であった。この結果は、流通式液化 DME 実験における最適条件、液固比 80mL/g、脱水時間 120 分と比較して、半分程度まで液固比、脱水時間が低くできた。

次に、Peleg's model (式 3)<sup>12)</sup> を用いて DME 脱水による脱水挙動の数式による記述を試みた。

$$C_L = \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (式 3)$$

$C_L$ : DME 中溶質濃度

$t$ : 浸漬時間

$K_1, K_2$ : 係数

このモデルで 1 バッチ目の脱水結果と限界水分濃度から算出した脱水量予測値は、1 バッチあたり 30 分の複数バッチ実験結果と非常によく一致し、1 バッチあたり 10 分の複数バッチ実験結果では 600rpm の攪拌条件ではよく一致した。この結果を図 3 に示す。0rpm、300rpm では計算値が実験値よりもわずかに脱水量が多い結果となった。これは、牛糞中の水分が減少し、DME と水の接触面が試料内部に後退していくことで、表面積の減少に加えて試料外縁部の固形分による DME の移動に対する抵抗が発生したため脱水の進行が計算値よりも遅れたためと考えられる。

Peleg's model によって攪拌が十分な場合には、1 バッチの時間ごとの脱水量と、含水率と限界水分濃度の関係から複数バッチでの脱水結果を正確に再現することが出来た。

##### (3) 脱水メカニズムの解明

図 4 に DSC で定量した結合水、自由水の量を示す。脱水乾燥前の結合水量は牛糞が約 0.07g、下水汚泥が約 0.13g であり、下水汚泥の方が割合が高かった。液固比 60mL/g では、

どちらも自由水はほぼ脱水されたが、結合水部分は残留し、結合水が難脱水性である傾向が窺えた。また、下水汚泥の結合水は低液固比条件から徐々に脱水されるが、牛糞の結合水は自由水が完全に脱水されるまでほとんど脱水が進行しないことがわかった。これは、牛糞は繊維分が多く収縮が少ないため液化DMEが粒子内部まで浸透し易く、粒子内部の自由水が結合水より先に抽出されている可能性が考えられた。

今回は結合水、自由水の2分類のみで分析したが、より細分類する、あるいは試料中繊維分との関係を把握できれば、脱水メカニズムが詳細に検討できると考えられる。

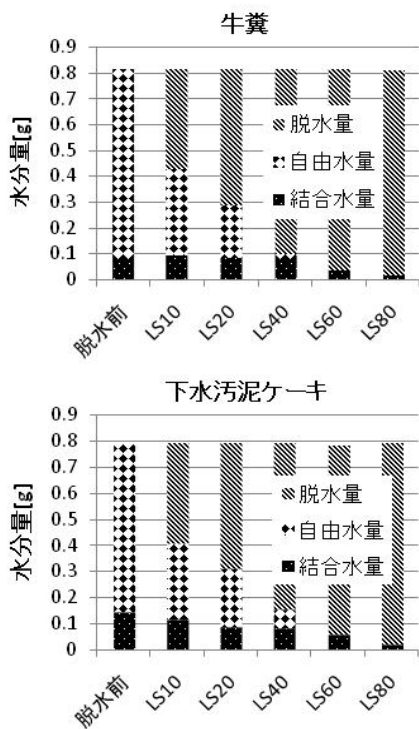


図4 液固比(LS)ごとの脱水段階における自由水、結合水量の変化

(4) 脱水後の乾燥牛糞の特性把握

DME脱水を行うと水とともに試料中の油分(タール)も抽出される。本研究においても油分の抽出が確認され、最適条件で脱水を行った場合の抽出量は固形分重量の約4%で、ジエチルエーテルによる抽出で測定した乳牛糞中粗脂肪量1.5%-dsよりも多く、粗脂肪としてカウントされない成分も抽出されていた。

表5 脱水前後の乾燥固形物の性状

	VTS [%]	高位発熱量 [kJ/g]	C [%]	H [%]	N [%]
乳牛糞	83.4	16.7	42.7	5.7	2.3
1バッチ	85.5	17.0	41.1	5.9	2.6
2バッチ	86.7	16.9	41.0	5.7	2.5
4バッチ	87.4	16.7	39.7	5.6	2.6
7バッチ	86.0	16.6	40.5	5.6	2.6

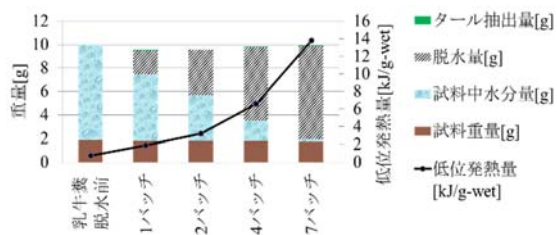


図5 10gの乳牛糞の脱水前後の低位発熱量

この抽出されたタールは強熱減量100%であり、高い発熱量を有する。そのため、表5に示すように、DME脱水によって得られた乾燥固形物は脱水が進むにつれて炭素含有率が減少し、高位発熱量が低下する傾向があった。

ただし、低位発熱量は、10gの乳牛糞の脱水前後で脱水に合わせて図5のように変化し、7バッチの脱水後では脱水前の3倍以上の低位発熱量となった。

次に、乾燥物の自己発熱性の評価について。Frank-Kamenetskii式<sup>6)</sup>とCoats、Redfernの解析式<sup>7)</sup>を用いて行った。密度を固定した場合の熱伝導率λごとの堆積高さとの限界自然発火温度の関係を図6に示す。図より堆積状況が同じであればDME脱水により乾燥させた乳牛糞と熱乾燥によって乾燥した乳牛糞ではDME脱水による乾燥固形物のほうが発火しにくいことが明らかとなった。この原因は発熱量の高いタール分がDME脱水により抽出されたためと考えられる。

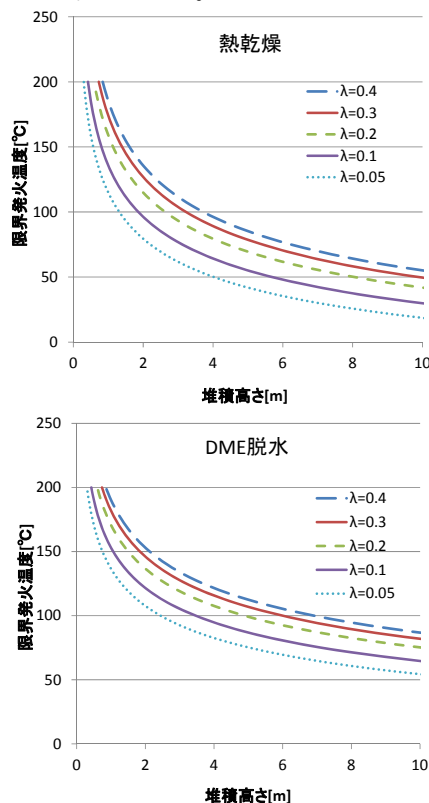


図6 密度  $6.0 \times 10^5$  [gm<sup>-3</sup>]とした場合の限界発火温度と堆積高さの関係

#### (5) 液化DME脱水時の動物医薬品挙動

使用量の比較的多い Amoxicillin、Sulfamethoxazole、Oxytetracycline、Tylosin の4種の動物医薬品を対象としてDME脱水における動物医薬品の挙動を調査した。その結果、AmoxicillinとOxytetracyclineについてはDME脱水による分離液への移行がほぼ無いため、分離液の医薬品汚染は考慮しなくてもよいが、DME脱水前後でのマスバランスが整合せず、損失の原因をさらに調査する必要がある。SulfamethoxazoleとTylosinは図7に示すように、脱水が進むと同時に分離液へ移行した。これらの医薬品はDME脱水によって分離液に大部分が移行することから、サルファ剤、マクロライド系抗菌薬も同様の挙動を示すことが考えられる。全体としては水-オクタノール分配係数が大きい性状の医薬品ほど、分離液のほうへ抽出される傾向がみられ、液化DME脱水系は、疎水性に支配されることが示唆された。したがって、家畜糞に対してDME脱水を行う際には特に、疎水性の動物性医薬品が、分離液、すなわち水系への負荷となる可能性があるため、これらの動物医薬品の濃度に注意しなくてはならないと考えられた。

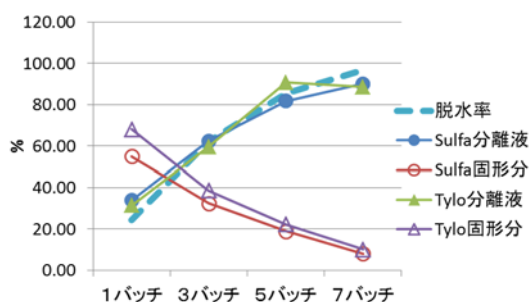


図7 Sulfamethoxazole、Tylosin の分離液への抽出率と脱水率の比較

#### 【参考文献】

- 1) 杉本：日本家畜管理研究会誌，Vol. 31 (supplement)，pp. 3-4 (1995)
- 2) 清野ら：水環境学会誌，Vol. 27，pp. 685-691 (2004)
- 3) たとえば、K. Oshita et al.: *Dry. Technol.*, Vol. 29, No. 6, pp. 624-632 (2011)
- 4) H. Kanda et al.: *Water Environment Research*, Vol. 83, No. 1, pp. 23-25 (2011)
- 5)
- 6) Frank Kamenetskii D. A.: "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics" second edition (1969)
- 7) A. W. Coats, J. P. Redfern: Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, Vol. 201, pp. 68-69 (1964)
- 8) 田中ら：九州農業研究，Vol. 67，p. 98 (2005)
- 9) 柚山ら：農業工学研究所技報，Vol. 204，pp. 61-103 (2006)
- 10) 土屋ら：木材学会誌，Vol. 56，No. 6，

pp. 427-436 (2010)

11) Holdoff, H et al., *J. Fluid Phase Equilib.*, Vol. 44, pp. 195-209 (1988)

12) M. Peleg: *A Journal of Food Science*, Vol. 53, No. 4 (1988)

#### 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)

戸田覚之，大下和徹，高岡昌輝，松川和嗣，藤原拓，神田英輝：液化ジメチルエーテルを用いた家畜糞の乾燥に関する研究，第49回環境工学研究フォーラム講演集，pp. 107-109 (2012)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

該当なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大下和徹 (OSHITA KAZUYUKI)  
京都大学・地球環境学堂・准教授  
研究者番号：90346081

##### (2) 研究分担者

高岡昌輝 (TAKAOKA MASAKI)  
京都大学・地球環境学堂・教授  
研究者番号：80252485

神田英輝 (KANDA HIDEKI)

名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号：90371624

##### (3) 連携研究者

なし