

氏名（本籍）	于 倉
学位の種類	博 士（環境学）
学位記番号	博 甲 第 7371 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	生命環境科学研究科

学位論文題目 Methane Fermentation of Ammonium-Rich Organic Wastes by Zeolite
(ゼオライトを用いた高窒素含有量有機性廃棄物のメタン発酵)

主査	筑波大学教授	博士（農学）	張 振亜
副査	筑波大学准教授	博士（理学）	内海 真生
副査	筑波大学准教授	博士（工学）	ヤバール ヘルムート
副査	筑波大学准教授	博士（生物工学）	楊 英男

論 文 の 要 旨

窒素含有量が高い畜産糞尿を用いたメタン発酵を行う場合、発酵槽内に蓄積されたアンモニアがもつメタン生成菌への毒性により、アンモニア阻害を起し、バイオガスの生産が停止する場合が見られる。本研究では、バイオガスの生産性を上げるためにアンモニア阻害を抑制できる嫌気性発酵技術の研究開発を行う。アンモニア阻害抑制技術としては、化学沈殿法、ストリッピング法、微生物馴化法、吸着除去法など挙げられるが、吸着除去法が最もコストが低く、環境に優しい方法として考えられている。多孔性に富むゼオライトは、微生物の固定性能およびアンモニアの吸着性が優れているため、本研究では、アンモニアの吸着剤としてゼオライトを用い、豚ふんメタン発酵槽に添加し実験を行い、そのアンモニア抑制効果やメタン生産性の改善を評価した。

まずはゼオライトのアンモニア吸着性能について、初期アンモニア濃度 5000 mg L^{-1} の条件で実験を行い、アンモニアの吸着容量が 78.83 mg g^{-1} であり、吸着動力学的解析の結果、アンモニア吸着の反応速度方程式は pseudo-second-order モデル ($R^2=0.987$) に適合し、吸着等温線は Langmuir モデル ($R^2=0.9863$) と Freundlich モデル ($R^2=0.9846$) に適合した。また Na_2SO_4 を脱離溶媒として使用しアンモニア脱着実験を行った結果、 200 mg L^{-1} のアンモニア水溶液に対し、最大脱着効率 38.2% に達成し、その場合の脱着液のアンモニア濃度は 76.4 mg L^{-1} であった。

また、アンモニア固定床材料としてナイロン製ネットでゼオライトを包んだものを中温メタン発酵リアクタ上部から吊して添加し、ゼオライト添加なしのコントロール実験と比較した。33 日間、 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ の回分式メタン発酵では、コントロールの場合はメタン収率 $146.4 \text{ mL g}^{-1}\text{-VS}$ 、スタートアップ時間 20 日であるのに対し、固定床発酵槽の場合はメタン収率が $354.2 \text{ mL g}^{-1}\text{-VS}$ に達し、スタートアップ時間 13 日であった。ゼオライト固定床発酵槽とコントロールの COD 除去率はそれぞれ 75.37% と 35.1% であった。つまり、スタートアップ時間が短縮でき、メタン収率や COD の除去率も向上した。さらに、ゼオライトの添加量は 10 g l^{-1} が最適で、その場合のゼオライトに吸着したメタン生成菌の ATP 量は $0.25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ であり、液体中の ATP 量 ($0.026 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) より高く、メタン生産性の向上がメタン生成菌のゼオライトへの固定によりもたらされ

たことが示唆された。さらにアンモニア吸着したゼオライトを再生するために、 Na_2SO_4 を脱離溶媒として使用し、化学肥料である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を得ることができた。

上記の固定床リアクタの結果に基づき、循環式ゼオライト吸着リアクタを作成し、豚ふんメタン発酵を行った。固定床リアクタと比べ、メタンガス生産性の改善やスタートアップ時間の短縮を検討した結果、固定床式発酵槽スタートアップ時間 12 日間に対し、循環式発酵槽では 7 日間と、スタートアップ時間を 5 日間短縮できたことから、さらにメタン生産性も改善されたと考えられる。ゼオライトの添加量 30 g l^{-1} の固定床リアクタを用いた 56 日間の発酵ではメタン生成量は $5.75 \text{ L L}^{-1}\text{-bioreactor}$ に対し、 10 g L^{-1} 、 20 g L^{-1} 、 30 g L^{-1} 、 50 g L^{-1} 充填したゼオライト循環式リアクタの場合のメタン生成量はそれぞれ $5.15 \text{ L L}^{-1}\text{-bioreactor}$ 、 $6.27 \text{ L L}^{-1}\text{-bioreactor}$ 、 $6.69 \text{ L L}^{-1}\text{-bioreactor}$ と $4.21 \text{ L L}^{-1}\text{-bioreactor}$ であった。これらの結果により、 30 g L^{-1} のゼオライト循環式リアクタは固定床式リアクタよりメタンの生産性が高く、ゼオライトの交換操作がしやすいという点でも優れていたことが明らかとなった。

審 査 の 要 旨

本研究はメタン生成の過程におけるアンモニアの蓄積やその障害によるバイオガス生産性の低下を防ぐため、高いアンモニア含有豚ふんに対し、ゼオライト固定床リアクタと循環式ゼオライト吸着リアクタを作製し、アンモニアの回収やバイオガス生産性の向上を試みたものである。伝統的なメタン発酵リアクタより、ゼオライト固定床リアクタ及び循環式ゼオライト吸着リアクタはメタン生産性の大幅な向上がみられた。また、豚ふんメタン発酵液から吸着されたアンモニアが回収にでき、農業の肥料として利用できる。これらの成果は高濃度窒素含有廃棄物のバイオエネルギー化技術の開発に重要かつ有用な情報を与えるものと考えられる。本研究による貴重な実験データや解析結果は、オリジナリティに富む研究として高く評価でき、バイオエネルギーや環境浄化技術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る点で、社会的にも高く評価される。

平成 27 年 1 月 20 日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査および最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判断された。

よって、著者は博士（環境学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。