

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3-2001 畜産廃棄物由来アンモニアによる大幅な発電効率向上を基盤とする
地域循環畜産システム
(JPMERF20203001)

令和2年度～令和4年度

英文課題名

Regional Circular Livestock System Based on Large Improvement of Power Generation Efficiency Using Ammonia Derived from
the Livestock Waste

(英文パンフレット等：https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/english/gaiyou/gaiyou_6.html)

<研究代表機関>

国立大学法人広島大学

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和5年5月

目次

I. 成果の概要 1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 畜産廃棄物由来アンモニアによる大幅な発電効率向上を基盤とする地域循環畜産システム ○
(国立大学法人広島大学)	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細 ○
IV. 英文Abstract ○

I. 成果の概要

課題名 3-2001 畜産廃棄物由来アンモニアによる大幅な発電効率向上を基盤とする地域循環畜産システム

課題代表者名 松村 幸彦 (国立大学法人広島大学大学院先進理工系科学研究科教授)

重点課題 主：【重点課題⑩】地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発

副：【重点課題④】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政要請研究テーマ（行政ニーズ） (3-5) 地域循環共生圏の形成に向けたバイオマス廃棄物等を対象とした処理プロセスのより一層の高度化に関する研究

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

研究経費

87,336千円（合計額）

（各年度の内訳：2020年度：31,176千円、2021年度：28,080千円、2022年度：28,080千円）

研究体制

（サブテーマ1）畜産廃棄物由来アンモニアによる大幅な発電効率向上を基盤とする地域循環畜産システム（広島大学）（JPMEERF20203001）

他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード 地域循環共生圏、バイオマス、水熱前処理、高温メタン発酵、アンモニア、電気分解、希薄燃焼

1. はじめに（研究背景等）

パリ協定に対して我が国が約束した温室効果ガス削減目標を達成するには、バイオマスを中心とした再生可能エネルギーの利用が必要不可欠である。特に近年の大型台風による水害、国際連合でのグレタ・トゥンベリ氏の演説、我が国の石炭利用に対する激しい非難を考えると、その導入は喫緊の課題である。一方で、我が国ではバイオマスの大規模利用は困難であり、地域でのバイオマス有効利用が求められる。

地域におけるバイオマス有効利用は、我が国における再生可能エネルギー利用の鍵となる。しかしながら、薪ストーブなどの従来技術の単純な導入では、エネルギー生産量に限界があり、安価な製品しか得られない。負担は小さいが、効果が十分に得られない技術である。一方、小型ガス化発電などの最先端技術は導入コストが高く、採算性が得られない。効果は大きい、負担も大きい技術である。最小の負担で、最大の効果を得る技術が求められている。

このためには、安価な既存技術を効率化する技術開発が必要である。例えば、バイオマス高温ガス化

発電では生成ガス中の水素が燃焼を安定させるため、従来よりも低い燃空費での高効率発電が実現できる。これを利用すると、従来の30%のガスエンジン発電効率を50%まで向上できる。このような小さな工夫であっても大きな効果を得ることができる技術の開発と組み合わせが求められている。

2. 研究開発目的

本研究では、このような事例の代表として畜産農家を対象とし、地域におけるバイオマス利用の実現に資する効率化技術の開発を行う。特に、畜産廃棄物中に存在するアンモニアに着目し、畜産廃棄物からアンモニアを生成する水熱処理、生成物をアンモニアを除去しながらメタン発酵する高温メタン発酵、生成したアンモニアから水素を得るアンモニア電気分解、ガスエンジンにおけるメタン燃焼に水素を混合して高効率燃焼する希薄燃焼を組み合わせ、畜産廃棄物からの発電電力量を倍増するシステムを実現することを目的とする。

3. 研究目標

全体目標	<p>本研究の最終目標は、<u>畜産廃棄物の窒素成分からアンモニアとメタンを生産し、アンモニアを電気分解して水素を得てメタンガス発電に添加、その効率を50%まで向上することによって、地域での畜産系バイオマスの有効利用を促進する地域循環畜産システムを構築</u>することである。このために、畜産廃棄物からのアンモニア生成（水熱前処理）、生成したアンモニアの高効率分離（高温メタン発酵）、アンモニアの電気分解による水素製造（アンモニア電気分解）、水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上（希薄燃焼）の4項目を開発する。いずれも小さな工夫で、既存のメタン発酵発電に容易に適用できるが、全体としてシステムの経済性を向上、畜産廃棄物利用促進を可能とする。4項目は相互に連携しつつ進める必要があり、また、研究者は全員広島大学エネルギー超高度利用研究拠点の構成員であるため、サブテーマはおかず、有機的な研究を推進する。</p> <p>最終目標を実現するために、各技術開発にそれぞれの目標を置く。水熱前処理では、畜産廃棄物中の窒素分の50%以上をアンモニアに変換する。高温メタン発酵では、80%のアンモニアを回収しながらメタン生成を実現する。アンモニア電気分解では、電解電圧を0.8Vまで落とす。希薄燃焼では、水素添加を行い、プロセス効率を34%を目指す。また、これらの技術開発に基づいた連携運転とシステム評価を行う。</p>
サブテーマ1	
サブテーマリーダー/所属機関	松村幸彦／広島大学
目標	<p>本研究の最終目標は、<u>畜産廃棄物の窒素成分からアンモニアとメタンを生産し、アンモニアを電気分解して水素を得てメタンガス発電に添加、その効率を50%まで向上することによって、地域での畜産系バイオマスの有効利用を促進する地域循環畜産システムを構築</u>することである。このために、畜産廃棄物からのアンモニア生成（水熱前処理）、生成したアンモニアの高効率分離（高温メタン発酵）、アンモニアの電気分解による水素製造（アンモニア電気分解）、水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上（希薄燃焼）の4項目を開発する。いずれも小さな工夫で、既存のメタン発酵発電に容易に適用できるが、全体としてシステムの経済性を向上、畜産廃棄物利用促進を可能とする。4項目は相互に連携しつつ進める必要があり、また、研究者は全員広島大学エネルギー超高度利用研究拠点の構成員であるため、サブテーマはおかず、有機的な研究を推進する。</p> <p>最終目標を実現するために、各技術開発にそれぞれの目標を置く。水熱前処理では、畜産廃棄物中の窒素分の50%以上をアンモニアに変換する。高温メタン発酵では、80%のアンモニアを回収しながらメタン生成を実現する。アンモ</p>

	ニア電気分解では、電解電圧を0.8 Vまで落とす。希薄燃焼では、水素添加を行い、プロセス効率を34 %を目指す。また、これらの技術開発に基づいた連携運転とシステム評価を行う。
--	---

4. 研究開発内容

水熱前処理については、鶏糞を水熱前処理し、アンモニアの生成速度を確認した。高温メタン発酵については、アンモニアの除去特性を確認した。アンモニア電気分解については表面の黒化による触媒効果の向上を確認した。希薄燃焼については、水素を添加した場合の効率向上を小型エンジンを用いて確認した。さらに、これらの結果に基づいてプロセス計算を行った。また、水熱前処理を行った家畜排泄物を含む原料をメタン発酵し、その生成ガスをエンジンに供給する連結運転を行った。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

水熱前処理については、鶏糞からのアンモニア生成特性を確認し、2段階にわたってアンモニアが生成することがわかるとともに、それぞれの反応速度を決定した。また、それらが、尿酸とタンパク質の分解によるものであることを確認した。目標とした50 %以上のアンモニア収率を得る条件を確立した。高温メタン発酵については、アンモニアの除去特性が1次反応で表せることを確認、その除去定数を決定した。さらに定常状態で十分に低いアンモニア濃度でメタン発酵が行える計算結果を得た。目標とした8割以上のアンモニアを回収する条件を確立した。アンモニア電気分解については、電極表面を黒化することによって十分な触媒性能を得、目標とする0.8 V以下での分解を実現した。時間とともに反応特性が低下する現象を確認したが、逆過電圧をかけることで再生することを確認し、最適な運転条件を決定した。エンジンの希薄燃焼については、小型エンジンをメタン供給用に改造し、水素を添加した場合の効率向上について確認した。これらの結果に基づいてプロセス計算を行い、目標とする34 %の効率が得られる計算結果を得た。さらに、水熱前処理を行った家畜排泄物を含む原料からメタン発酵を行い、得られたガスをエンジンに供給する連結運転を行い、問題なく運転できることを確認した。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

広島大学は2030年にキャンパスにおける温室効果ガスをゼロにする広島大学カーボンニュートラルならびにスマートキャンパス5.0宣言を出して、その実施を進めているところだが、本研究成果である高効率発電の可能性を踏まえて、アクションプランの作成に貢献した。（アクションプランP15に「～2030年度：メタン発酵発電（アンモニア回収水素添加法）」の項目が採用されている。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究は、以下の重点課題と行政ニーズに基づいて行われた。

重点課題

主：⑩地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発

副：④環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

資源循環領域

行政ニーズ(3-5) 地域循環共生圏の形成に向けたバイオマス廃棄物等を対象とした処理プロセスのより一層の高度化に関する研究

「地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発」については、メタン発酵の残渣処理について、水熱前処理によるアンモニア生成と高温メタン発酵によるアンモニア除去を実現する技術に関する基礎特性を確認することができた。また、アンモニアを電気分解して水素を得、水素添加により発電効率を向上させることが可能であることを示した。これらの成果は、地域における畜産廃棄物の温室効果ガス排出抑制を行う新たな処理方法の提出に貢献するものである。

「環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用」については、地域の畜産業者の抱える悪臭問題を解決する技術シーズとしての位置づけも有する。悪臭のもととなる窒素源を、予め水熱処理で管理された条件下で処理し、分離除去することで問題解決を行うことができる。悪臭対策の技術指導項目として新たな技術を提供することができる。

「地域循環共生圏の形成に向けたバイオマス廃棄物等を対象とした処理プロセスのより一層の高度化に関する研究」については、上記の内容を踏まえて地域循環共生圏の実現に向けた施策の実現につなげられる。

5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
<p>本研究の最終目標は、畜産廃棄物の窒素成分からアンモニアとメタンを生産し、アンモニアを電気分解して水素を得てメタンガス発電に添加、その効率を50%まで向上することによって、地域での畜産系バイオマスの有効利用を促進する地域循環畜産システムを構築することである。このために、畜産廃棄物からのアンモニア生成（水熱前処理）、生成したアンモニアの高効率分離（高温メタン発酵）、アンモニアの電気分解による水素製造（アンモニア電気分解）、水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上（希薄燃焼）の4項目を開発する。いずれも小さな工夫で、既存のメタン発酵発電に容易に適用できるが、全体としてシステムの経済性を向上、畜産廃棄物利用促進を可能とする。4項目は相互に連携しつつ進める必要があり、また、研究者は全員広島大学エネルギー超高度利用研究拠点の構成員であるため、サブテーマはおかず、有機的な研究を推進する。</p> <p>最終目標を実現するために、各技術開発にそれぞれの目標を置く。水熱前処理では、畜産廃棄物中の窒素分の50%以上をアンモニアに変換する。高温メタン発酵では、80%のアンモニアを回収しながらメタン生成を実現する。アンモニア電気分解では、電解電圧を0.8Vまで落とす。希薄燃焼</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u></p> <p>水熱前処理によるアンモニアの生成については、鶏糞を温度、処理時間の条件を変えてアンモニア生成反応モデルを確立、50%以上のアンモニアへの転換率を得る条件を明確にした。高温メタン発酵については、アンモニアの回収特性を1次反応モデルで説明し、速度定数を定量化した。80%のアンモニアを除去する条件を確立した。アンモニアの電気分解については、電極表面を黒化することによって反応特性を向上し、実際に0.8Vでの電気分解を行った。さらに、中間体による反応障害を確認したが、逆電圧をかけることで再生することができることを見だし、最適な運転条件を決定した。希薄燃焼については、小型エンジンをメタンならびにメタン・二酸化炭素混合気で運転し、これに水素を添加した時の効率向上を確認した。これらの結果を踏まえてプロセス設計を行った。プロセス設計のために追加で水素のエンジン内直接噴射データを得、エンジン内圧力変化から大型化の時のエンジン効率を検討、目標とするプロセス効率34%を実現できる計算結果を得た。さらに、連結運転として、水熱前処理を行った家畜排泄物を含む原料を高温メタン発酵し、アンモニアを回収しつつ得たバイオガスを得て、これをエ</p>

<p>では、水素添加を行い、プロセス効率を34 %を目指す。また、これらの技術開発に基づいた連携運転とシステム評価を行う。</p>	<p>ンジンに供給して運転する実験を行い、問題なく水熱前処理からエンジン燃焼までを行えることを確認した。</p>
---	--

サブテーマ1 目標	目標の達成状況
<p>本研究の最終目標は、畜産廃棄物の窒素成分からアンモニアとメタンを生産し、アンモニアを電気分解して水素を得てメタンガス発電に添加、その効率を50 %まで向上することによって、地域での畜産系バイオマスの有効利用を促進する地域循環畜産システムを構築することである。このために、畜産廃棄物からのアンモニア生成（水熱前処理）、生成したアンモニアの高効率分離（高温メタン発酵）、アンモニアの電気分解による水素製造（アンモニア電気分解）、水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上（希薄燃焼）の4項目を開発する。いずれも小さな工夫で、既存のメタン発酵発電に容易に適用できるが、全体としてシステムの経済性を向上、畜産廃棄物利用促進を可能とする。4項目は相互に連携しつつ進める必要があり、また、研究者は全員広島大学エネルギー超高度利用研究拠点の構成員であるため、サブテーマはおかず、有機的な研究を推進する。</p> <p>最終目標を実現するために、各技術開発にそれぞれの目標を置く。水熱前処理では、畜産廃棄物中の窒素分の50 %以上をアンモニアに変換する。高温メタン発酵では、80 %のアンモニアを回収しながらメタン生成を実現する。アンモニア電気分解では、電解電圧を0.8 Vまで落とす。希薄燃焼では、水素添加を行い、プロセス効率を34 %を目指す。また、これらの技術開発に基づいた連携運転とシステム評価を行う。</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u></p> <p>水熱前処理によるアンモニアの生成については、鶏糞を温度、処理時間の条件を変えてアンモニア生成反応モデルを確立、50 %以上のアンモニアへの転換率を得る条件を明確にした。高温メタン発酵については、アンモニアの回収特性を1次反応モデルで説明し、速度定数を定量化した。80 %のアンモニアを除去する条件を確立した。アンモニアの電気分解については、電極表面を黒化することによって反応特性を向上し、実際に0.8 Vでの電気分解を行った。さらに、中間体による反応阻害を確認したが、逆電圧をかけることで再生することができることを見だし、最適な運転条件を決定した。希薄燃焼については、小型エンジンをメタンならびにメタン・二酸化炭素混合気で運転し、これに水素を添加した時の効率向上を確認した。これらの結果を踏まえてプロセス設計を行った。プロセス設計のために追加で水素のエンジン内直接噴射データを得、エンジン内圧力変化から大型化の時のエンジン効率を検討、目標とするプロセス効率34 %を実現できる計算結果を得た。さらに、連結運転として、水熱前処理を行った家畜排泄物を含む原料を高温メタン発酵し、アンモニアを回収しつつ得たバイオガスを得て、これをエンジンに供給して運転する実験を行い、問題なく水熱前処理からエンジン燃焼までを行えることを確認した。</p>

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

3件

<主な査読付き論文>

- 1) Ueda, A; Nisida, K; Matsumura, Y; Ichikawa, T; Nakashimada, Y; Endo, T; Kim, W: Effects of hydrogen and carbon dioxide on the laminar burning velocities of methane-air mixtures, JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE, 99, 178-185 (2021)
- 2) Luo, HL; Chang, FX; Jin, Y; Ogata, Y; Matsumura, Y; Ichikawa, T; Kim, W; Nakashimada, Y; Nishida, K: Experimental investigation on performance of hydrogen additions in natural gas combustion combined with CO₂, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 46, 34958-34969 (2021)
- 3) Matsumura, Y; Suganuma, Y; Ichikawa, T; Kim, W; Nakashimada, Y; Nishida, K: Reaction Rate of Hydrothermal Ammonia Production from Chicken Manure, ACS OMEGA, 6, 23442-23446 (2021)

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	3件
その他誌上発表（査読なし）	1件
口頭発表（学会等）	40件
「国民との科学・技術対話」の実施	17件
マスコミ等への公表・報道等	2件
本研究費の研究成果による受賞	1件
その他の成果発表	0件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

松村 幸彦

東京大学工学部卒業、博士（工学）、現在、広島大学先進理工系科学研究科教授

研究分担者

1) 中島田 豊

名古屋大学工学部卒業、博士（工学）、現在、広島大学大学院統合生命科学研究科教授

2) 市川 貴之

広島大学総合科学部卒業、博士（学術）、現在、広島大学大学院先進理工系科学研究科教授

3) Kim, Wookyung

世明大学（韓国）卒業、工学（博士）、現在、広島大学大学院先進理工系科学研究科准教授

4) 西田 恵哉

広島大学工学部卒業、工学博士、現在、広島大学大学院先進理工系科学研究科特任教授

II. 成果の詳細

II-1 畜産廃棄物由来アンモニアによる大幅な発電効率向上を基盤とする地域循環畜産システム

国立大学法人広島大学

大学院先進理工系科学研究科	先進理工系科学専攻	松村 幸彦
大学院統合生命科学研究科	統合生命科学専攻	中島田 豊
大学院先進理工系科学研究科	先進理工系科学専攻	市川 貴之
大学院先進理工系科学研究科	先進理工系科学専攻	Kim Wookyung
大学院先進理工系科学研究科	先進理工系科学専攻	西田 恵哉

[要旨]

地域の酪農農家の抱える畜産廃棄物の悪臭、処理に関する問題を解決し、同時に地域における再生可能エネルギー利用を促進する地域循環共生圏の一環として、畜産廃棄物由来アンモニアによる大幅な発電効率向上を基盤とする地域循環畜産システムを提案、その実現に向けて実験的な検討を行った。システムは、高温高压の水を用いた水熱処理で家畜排泄物を処理してアンモニアを生成、これを高温メタン発酵に供給してアンモニアを気相に分離しつつ回収してアンモニア阻害を抑制したメタン発酵を行い、得られたバイオガスをガスエンジンに供給して発電するものである。分離回収したアンモニアは電気分解によって窒素と水素とし、こうして得られた水素をガスエンジンに供給することで燃焼を安定、通常では困難な希薄燃焼を行って、高効率の発電を行うことを想定した。水熱前処理については、回分式反応器と連続式反応器を用いて、高温高压水中におけるアンモニアの生成速度を定量的に検討した。高温メタン発酵については、バイオガスを循環することによるアンモニアの気相への除去を行い、アンモニアの気相における吸着除去特性を確認した。アンモニアの電気分解による水素生成については、電極表面を黒化することによって触媒特性を向上させ、低い過電圧での電解の実現を検討した。希薄燃焼については、ガソリン駆動小型エンジンを改造してメタンを供給できるようにした上で、水素をバルブ手前に供給する仕組みを加えて、条件を変えて運転、エンジンの熱効率を測定した。さらに、燃焼測定についての基礎計算を行った。また、得られた特性に基づいてシステム検討も行った。連結運転として水熱前処理を行った家畜排泄物を含む原料をメタン発酵し、得られたバイオガスをを用いたエンジンの運転も行った。その結果として、鶏糞からのアンモニアの生成速度を決定し、その成分である尿酸とタンパク質の分解によって表せるという結果を得た。特に、尿酸は迅速に分解し、その後、タンパク質が時間をかけて分解する様子を確認することができた。高温メタン発酵では、実際にアンモニアを回収しながらバイオガスを得ることができることを確認し、その移動を1次反応モデルで表すことに成功した。アンモニアの電気分解では、表面を黒化することで効率良く電気分解が進むことを確認した。表面に生成物が蓄積することによる反応の低下が確認されたが、逆向きに電流を流して再活性化することが可能であることを確認した。希薄燃焼については、条件を広く変えて運転を行い、水素を添加することによって効率を高めることができることを確認した。また、層流火炎速度を各条件で計算した。システム検討にあたって、エンジンのデータを追加で得るために水素のエンジン内直接噴射条件でのデータを得た。水素の添加は有効であり、特に直接噴射によってエンジンの運転効率を高められるという実験結果を得た。連結運転については、水熱前処理によって得られた原料を高温メタン発酵槽に供給、バイオガスを問題なく得ることができた。得られたバイオガスをを用いてエンジンを運転し、実際にバイオガスをを用いた運転が可能であること、水素の供給によって効率を大きく向上できることを確認した。結果として、当初の目標を達成する成果を得ることができ、今後、実際の運転条件での実証研究に進むことが適切と考えられる。

1. 研究開発目的

地域循環共生圏として、再生可能エネルギーを有効に利用することが求められる。わが国においては特に畜産農家が現在抱えている家畜排泄物の問題を解決することが、地域の活性化にも、再生可能エネルギーの導入による温室効果ガス排出量の削減にも有効と考えられる。そこで、家畜排泄物をバイオガスにし、これを用いた高効率発電を行うシステムを提案した。具体的には、家畜排泄物に含まれる窒素分がメタン発酵を阻害することを踏まえて、水熱前処理によって窒素分をアンモニアに変換し、高温メタン発酵によってアンモニアを気相に分離しながらアンモニア阻害のないメタン発酵を行い、得られたメタンガスを用いてガスエンジンを運転して発電する。得られたアンモニアは電気分解によって水素に変換し、この水素をガスエンジンに供給することで、エンジンの燃焼を安定させ、希薄燃焼によって効率を高めることができる。本研究の目的は、このシステムの実現に向けて各要素技術の鍵となる、水熱前処理における反応特性、高温メタン発酵におけるアンモニアの分離回収、低電圧での高効率アンモニア電気分解、水素添加によるエンジンの希薄燃焼の各特性を実験的に確認し、これに基づいて提案システムを検討することによって、提案システムの実現可能性を評価することである。

2. 研究目標

本研究の最終目標は、畜産廃棄物の窒素成分からアンモニアとメタンを生産し、アンモニアを電気分解して水素を得てメタンガス発電に添加、その効率を50%まで向上することによって、地域での畜産系バイオマスの有効利用を促進する地域循環畜産システムを構築することである。このために、畜産廃棄物からのアンモニア生成（水熱前処理）、生成したアンモニアの高効率分離（高温メタン発酵）、アンモニアの電気分解による水素製造（アンモニア電気分解）、水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上（希薄燃焼）の4項目を開発する。いずれも小さな工夫で、既存のメタン発酵発電に容易に適用できるが、全体としてシステムの経済性を向上、畜産廃棄物利用促進を可能とする。4項目は相互に連携しつつ進める必要があり、また、研究者は全員広島大学エネルギー超高度利用研究拠点の構成員であるため、サブテーマはおかず、有機的な研究を推進する。

最終目標を実現するために、各技術開発にそれぞれの目標を置く。水熱前処理では、畜産廃棄物中の窒素分の50%以上をアンモニアに変換する。高温メタン発酵では、80%のアンモニアを回収しながらメタン生成を実現する。アンモニア電気分解では、電解電圧を0.8Vまで落とす。希薄燃焼では、水素添加を行い、プロセス効率を34%を目指す。また、これらの技術開発に基づいた連携運転とシステム評価を行う。

3. 研究開発内容

3.0 概要

研究計画書に基づいて、畜産廃棄物からのアンモニア生成（水熱前処理）、生成したアンモニアの高効率分離（高温メタン発酵）、アンモニアの電気分解による水素製造（アンモニア電気分解）、水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上（希薄燃焼）の4項目について研究を実施した。また、システム検討と連結運転を行った。

3.1 畜産廃棄物からのアンモニア生成

畜産廃棄物には、窒素を含有した有機物が含まれており、これがメタン発酵の時にアンモニアとして遊離され、発酵を阻害する。このため、予めアンモニアに変換しておいて、これを高温メタン発酵に供給し、気相に移動させて回収することで、アンモニア阻害を抑制することが期待できる。高温高圧の水の中で処理を行う水熱前処理によって、窒素含有有機物からアンモニアを生成することができる。装置設計にあたっては、このアンモニア生成速度を決定することが必要となる。そこで、回分式反応器と連

連続式反応器を用いて鶏糞を温度と反応時間を変えて処理し、生成するアンモニア量を確認する実験を行い、反応モデルに基づいて速度定数を決定する研究を行った。また、鶏糞の窒素含有成分である尿酸とタンパク質を原料とした実験も行った。

3.2 生成したアンモニアの高効率分離

高温メタン発酵は水熱前処理された試料を用いて検討し、フィードバックをしつつ性能を高めた。高温発酵温度は 60 °C とし、これに適したメタン発酵菌群を得た。この温度では、アンモニアの平衡分圧は比較的高く、アンモニア阻害を抑制しながらメタン発酵を実現できる。アンモニアとメタンガスの分離回収を簡易・経済的なプロセスで行える単槽式アンモニア回収型発酵プロセスを検討した。実験に供したアンモニア回収型メタン発酵装置を図-1.1 に示す。本装置は、メタン発酵を行う通気攪拌槽、バイオガスの外部循環路、アンモニア回収用の 0.2 N H_2SO_4 水溶液タンク、そして pH 制御機構から構成される¹⁾。発酵液中のアンモニアは通気ガスにより気化されたのち、ポンプAによって循環路の途中に設置された 0.2 N H_2SO_4 水溶液を通過する際に硫酸アンモニウムを形成することで完全に除去され、アンモニアを含まない気体が再び培養槽に戻る。また、培養槽内 pH は設定 pH より下がった場合は、ポンプBが稼働し、2 N NaOH が滴下されることで制御される。メタン発酵槽およびアンモニア回収槽は 55°C に制御し、断熱材により配管内での結露を防止した。この装置を用いて、モデルアンモニア回収動作を検討した後、実際の水熱前処理物のメタン発酵を行い、アンモニアの回収を行った。アンモニアの回収は、回収後のアンモニア放出も必要であることから、リン酸ジルコニウム吸着剤を用いた。

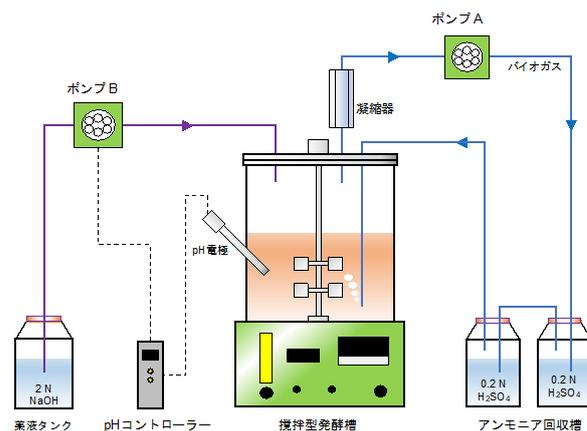


図-1.1 アンモニア回収型メタン発酵装置概要

メタン発酵を行う通気攪拌槽、バイオガスの外部循環路、アンモニア回収用の 0.2 N H_2SO_4 水溶液タンク、そして pH 制御機構から構成される¹⁾。発酵液中のアンモニアは通気ガスにより気化されたのち、ポンプAによって循環路の途中に設置された 0.2 N H_2SO_4 水溶液を通過する際に硫酸アンモニウムを形成することで完全に除去され、アンモニアを含まない気体が再び培養槽に戻る。また、培養槽内 pH は設定 pH より下がった場合は、ポンプBが稼働し、2 N NaOH が滴下されることで制御される。メタン発酵槽およびアンモニア回収槽は 55°C に制御し、断熱材により配管内での結露を防止した。この装置を用いて、モデルアンモニア回収動作を検討した後、実際の水熱前処理物のメタン発酵を行い、アンモニアの回収を行った。アンモニアの回収は、回収後のアンモニア放出も必要であることから、リン酸ジルコニウム吸着剤を用いた。

3.3 アンモニアの電気分解による水素製造

アンモニア回収型高温メタン発酵システムから分離回収された水分を含むアンモニアを高濃度アンモニア水として、低電圧の電気分解により水素を生成させる技術開発については、電解効率を高めるためにアンモニア濃度と電解質相関性を明らかにして、最適な電解条件を得ることとした。また、電極の活性点を増加させつつ、白金板から別の汎用的な金属へと材料を変えて白金板と同様の性能を得ることで、低コストな電極作製技術を確立することとした。このために、アノードに Ti-Pt Black 電極 (Ti 板に白金黒をめっき処理で付着させた電極)、カソードに Ti-plate (未処理 Ti 板) を用いてクロノアンペロメトリーを行った。急激な電流密度の低下が確認されたため、逆電圧の印加も検討した。電極を種々に変えたアンモニア水の電気分解については、アノードに Pt-plate (未処理白金板)、カソードに Pt-Pt Black (白金板に白金黒をめっき処理で付着させた電極) などを用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。

3.4 水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上

メタンガス希薄燃焼エンジンシステムの研究で用いる火花点火機関の出力性能試験ではボンベガスを使用し、メタンのみ、あるいはメタンと二酸化炭素の混合ガスの 2 種類のガスを火花点火機関に供給し、その出力性能を調べた。次に水素を加えることにより、メタンのみ、あるいはメタンと二酸化炭素の混合ガスの安定燃焼範囲をより希薄側に拡大し、希薄燃焼による熱効率の改善を図った。図-1.2 に火花点火機関の出力性能測定装置の概要を示す。ボンベからのメタンを吸気系の絞り弁上流のミキサーから吸気に供給した。運転条件としては、各ガスの流量、エンジンの回転数、点火タイミングを変えてエンジン出力を動力計で測定した。得られた動力を供給した燃料ガスの発熱量で割って効率を求めた。なお、水素を供給する時には、水素の発熱量も加えた発熱量で動力を割って効率とした。また、反応シミュレ

ーションソフトANSYSを用いた層流燃焼速度などの計算も行った。

3.5 システム検討

上記の各要素研究の結果を踏まえて、システムの検討を行った。また、水素をエンジンに直接噴霧する実験などを追加で行い、その結果を整理した。

3.6 連結運転

連結運転にあたっては、豚糞の水熱処理を行い、これを含む豚糞原料を用いてメタン発酵を行った。バイオガスは30 L程度のガスバッグで16袋を得たが、これらを混合してエンジンに供給、運転特性を確認した。水素を供給しない場合と、水素を供給した場合で測定を行い、水素の添加効果を確認した。

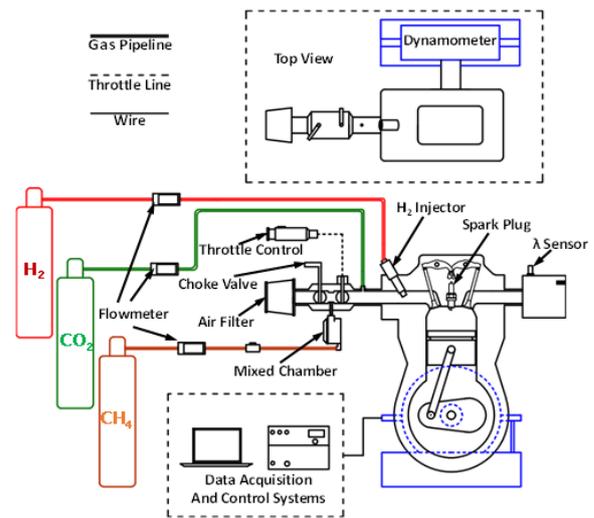


図-1.2 火花点火ガス機関の出力性能試験装置

4. 結果及び考察

4.1 畜産廃棄物からのアンモニア生成

図-1.3に回分式反応器を用いて鶏糞を処理した時のアンモニア濃度の変化を示す。350 °Cの結果であり、上部の緑の点線が鶏糞中の窒素が完全にアンモニアに転換された時の濃度の計算値だが、80 %以上の転換率が得られていることがわかる。鶏糞内の窒素は、分解されて液相に溶出し、その後アンモニアに変換されると考えるのが妥当であり、この逐次反応モデルでフィッティングを行った結果をオレンジの線で示している。比較的緩やかな反応速度であることが見て取れる。

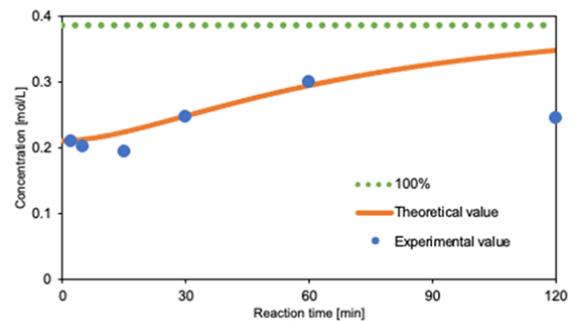


図-1.3 鶏糞からのアンモニア生成 (350 °C)

しかしながら、昇温速度を考えると、この反応速度では説明がつかないこともわかる。350 °Cまで昇温するのにかかる時間は30 min程度であるが、オレンジの計算値を0 min前に外挿して30 min前までもどしても、アンモニア濃度が原料の濃度まで下がらないためである。このため、鶏糞には、迅速に分解する成分と、その後ゆっくりと分解する成分があるものと考えられた。鶏糞の窒素成分は、大部分が尿酸として存在しており、一部がそれ以外、特にタンパク質の形で存在している。このため、反応性の異なるこれらの成分は、尿酸とタンパク質であるということが考えられる。

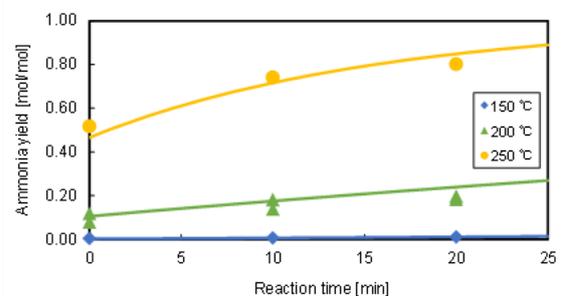


図-1.4 尿酸からのアンモニア生成

このことを踏まえて、尿酸だけを原料として水熱処理を行った時のアンモニア濃度の経時変化を図-1.4に示す。反応温度を150, 200, 250 °Cと変化させるにつれてアンモニアの収率が高くなることが確認された。250 °Cでは、25 min程度で9割近い収率が得られており、図-1.3が350 °Cというより高温の結

果であり、横軸の時間範囲も4倍近く取っていることを踏まえても、迅速な分解となっていることがわかる。このことから、迅速なアンモニア生成は、尿酸によるものである可能性が高い。尿酸が中間体となって、さらにアンモニアを生成すると考えた時の逐次反応モデルでフィッティングを行った結果を実践で示しているが、アンモニア濃度の経時変化を比較的良く表していることがわかる。

これに対して、タンパク質の水熱処理によるアンモニア濃度の変化を図-1.5に示す。タンパク質には各種のものがあるが、ここでは、鶏関連で安定した品質のものが得られるという意味でアルブミンを用いた。アルブミンの水熱処理でも温度と時間とともにアンモニア収率が高くなることが確認できた。しかしながら、250 min処理しても還元アンモニアに変換することはなく、尿酸と比較してもかなり遅い反応であり、さらに興味深いことに、各温度において最終的に到達できるアンモニア収率が異なっているように見える。反応速度が遅いことから、反応性が異なる鶏糞の窒素含有成分の内、反応速度が遅いものはタンパク質であると予想できる。

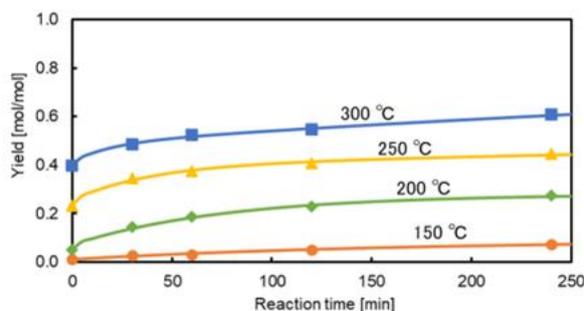


図-1.5 アルブミンからのアンモニア生成

そこで、図-1.4と図-1.5から得られる尿酸、アルブミンそれぞれからのアンモニア収率を用いて、鶏糞のアンモニア収率を予測した結果と、実際の鶏糞を水熱処理した場合のアンモニア収率を比較した。鶏糞内の窒素は、7割が尿酸、残りの3割がタンパク質に存在するので、尿酸からのアンモニア収率を0.7倍、アルブミンからのアンモニア収率を0.3倍して足し合わせることによって予想されるアンモニアの計算値を決定した。結果を図-1.6に示す。横軸に温度を取り、縦軸にアンモニア収率を取ってプロットを行っているが、緑のプロットで示した計算値は、青いプロットと黒い線で示されている鶏糞を処理した場合のアンモニア収率より1.5~2倍大きい値となっていることがわかる。この理由として、鶏糞の保管中に微生物などはたつきによってアンモニアが生成して初期アンモニア量が高かったために水熱反応によるアンモニア収率の増加量が低かったことが懸念された。しかしながら、保管中の鶏糞のアンモニア濃度の変化の様子を確認したが、これを説明できるような変化は確認できなかった。また、尿酸の実験は、尿酸の試薬が高価格であったこともあり、比較的low濃度で行ったので、尿酸の濃度によって反応特性が異なることも考えられた。しかしながら、300 °C, 1 hで10 g-乳酸/kg と 2.5 g-乳酸/kgの異なる濃度で尿酸の水熱処理を行った結果のアンモニア収率はほとんど変わらなかった。

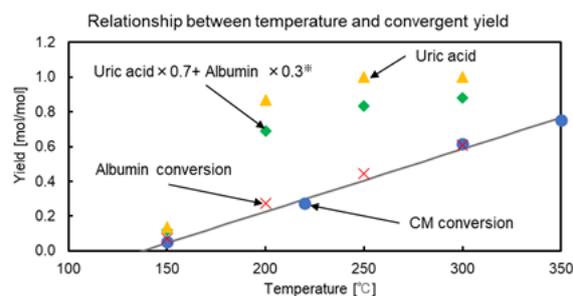


図-1.6 尿酸及びアルブミンからのアンモニア収率予測値と鶏糞からのアンモニア収率の比較

これらの結果から、残る可能性としてはアンモニアとタンパク質が相互作用していることが考えられる。そこで、タンパク質と尿酸を混合して水熱処理する実験を行ったところ、混合物を処理して得られたアンモニアの濃度は、尿酸とアルブミンから得られるはずのアンモニア濃度の和より低いことが確認された。このことから、尿酸とタンパク質の間には何らかの相互作用があり、鶏糞の処理においても同様の現象が起きていて、得られるアンモニアの濃度が低くなっていることが予想される。また、予めアンモニアを添加した系でも実験を行ったが、予めアンモニアを添加した場合に得られる水熱反応によるアンモニア濃度の上昇は、添加しない場合に比較して低いことが確認された。このことから、相互作用

は、アンモニアとの何らかの平衡作用であることが予想される。

以上から、鶏糞を処理した時に得られるアンモニアは、尿酸由来とタンパク質由来の2種類があり、前者は迅速に生成し、後者は生成が遅いことが確認された。また、その生成にあたっては、アンモニアとタンパク質の間に何らかの化学平衡が成立しており、各温度で得られる最高濃度がこれによって決まっているようであることも確認された。

4.2 生成したアンモニアの高効率分離

まず、アンモニア吸収剤として硫酸を用いて、アンモニア回収に及ぼす発酵槽pHの影響を検討した。結果を図-1.7に示す。図の縦軸は、アンモニアの除去速度をその時点のアンモニア濃度で除して得られる、アンモニア除去定数である。発酵槽内pH 8.0~9.0の範囲では、pH 9.0の時が最もアンモニア除去定数 k_r が高く、pH 8.0の時が最もアンモニア除去定数が低かった。この結果は、pHが高くなれば液中のアンモニウムイオン(NH_4^+)よりも遊離アンモニア(NH_3)の存在比が高くなり、その結果、アンモニアの気相への移動速度が上がったためと考えられる。

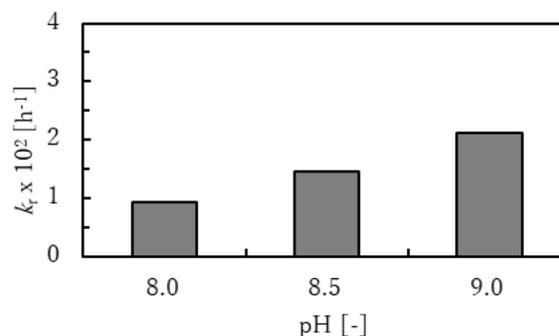


図-1.7 アンモニア除去効率に及ぼすpHの影響

次に、モデル系を用いたアンモニア除去性能がメタン発酵汚泥に対しても適用可能か調べるために、モデル系で得られた最適条件におけるメタン発酵汚泥からアンモニア除去試験を行った。本装置におけるアンモニア除去定数は、アンモニアを含むメタン発酵汚泥 (VS 2.3 %) とアンモニア緩衝液 (VS 0.0%) で大きな違いは見られなかった。このことから、モデル系の結果は、実際のメタン発酵汚泥にも適用できると考えられた。

メタン発酵の標準的な条件である水理的滞留時間 (HRT) を30日、ブロイラー鶏糞の平均的な窒素含量を2.38%²⁾、鶏糞中の窒素成分の80%がアンモニアに変換されたと仮定すると、メタン発酵槽1L当りのアンモニア生成速度は、26.4 mg-N/(L h)となる。本システムにおいてメタン発酵汚泥から得られたアンモニア除去定数 $k_r=0.0269 \text{ h}^{-1}$ を用いると、定常状態における発酵層内のアンモニア濃度は、981 mg-N/Lとなる。一般的にメタン発酵は3,000 mg-N/L以上のアンモニア濃度で阻害されることが知られているので、十分に低い濃度にアンモニアを保つことが可能であることがわかる。

アンモニアの吸収剤についての検討も行った。アンモニアを硫酸アンモニウムとして回収した場合、アンモニアの再遊離に多量のアルカリを必要とし、経済的・エネルギー的観点から有効利用することは難しい。一方、発電時の熱エネルギーは再利用可能である。そこで、薬剤ではなく温度制御によりアンモニアを吸脱着できる吸着材の検討を行った。結果を図-1.8に示す。ゼオライト、プルシアンブルー、リン酸ジルコニウム、

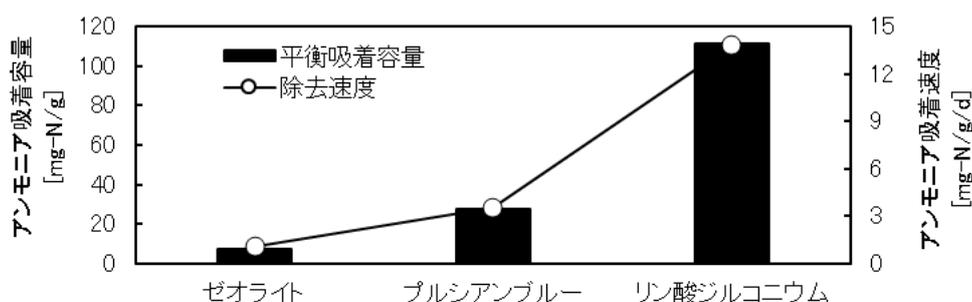


図-1.8 各種吸着剤の平衡吸着容量とアンモニア吸着速度

リン酸ジルコニウムの3種類を検討した結果、リン酸ジルコニウムの平衡吸着容量、およびアンモニア除去速度が他の吸着材と比べて優れていたため、以後の実験ではこれを用いることとした。

リン酸ジルコニウムはアンモニア吸着剤として有望であると考えられたが、粉末のままでは大型カラムを用いたスケールアップ時にはガス閉塞が生じる。そこで、直径1cm x 長さ1.4cmの円柱形リン酸ジルコニウムペレットを作成した。ガス通気時の圧力損失や閉塞を避けるためにペレットはむやみに小さくすることはできないが、適切に小型化しアンモニア回収試験を行った。

未処理鶏糞、水熱処理サンプルおよび対照としてグルコースからのメタン生成試験を行った結果を図-1.9に示す。130 mLのバイアル瓶に研究室でドッグフードを基質として馴養している高温メタン発酵汚泥40 mL、水熱処理基質10 mL、そして終濃度10 g/L炭酸水素ナトリウムを加え、窒素ガスでバイアル瓶内を嫌気状態とし、55°Cで静置培養したものである。未処理鶏糞サンプル、および150°C水熱処理サンプルのメタン生成速度に大きな違いは見られず、メタン収率は、それぞれ192、168 mL/g-dryであった。一方、200°C以上の水熱処理鶏糞サンプルからはメタンがほとんど生成されなかった。

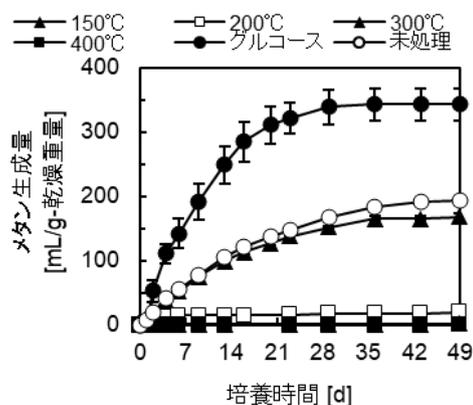


図-1.9 鶏糞水熱処理物のメタン生成経過

鶏糞以外の様々な家畜糞尿の水熱処理がメタン発酵ポテンシャルに及ぼす効果を検討した結果を図-1.10に示す。広島県内の施設から鶏糞、豚糞、肉牛糞、および乳牛糞を供試頂き、150°Cでの水熱処理物および水熱処理前の1/10希釈糞尿のメタン生成ポテンシャルをメタン生成ポテンシャル自動測定装置 (Automatic Methane

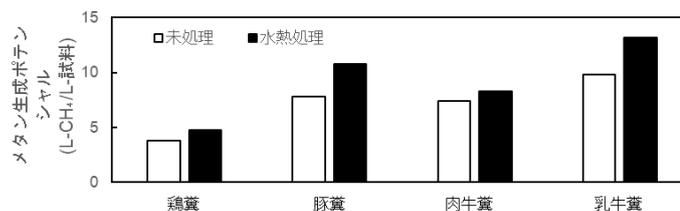


図-1.10 各種家畜排泄物とその水熱処理物のメタン生成ポテンシャル

Potential Test System (AMPTS II), BPC Instrumenta, Sweden) を用い測定したものである。水熱処理は鶏糞、肉牛糞ではあまり効果が見られないが、豚糞および乳牛糞では効果が見られた。特に豚糞は水熱処理により1.38倍にメタン生成が向上した。このことから、水熱処理の効果は処理する家畜糞尿の性状に依存すると考えられた。

水熱処理物で最もメタン生成ポテンシャルが高かった豚糞水熱処理物を用い連続メタン発酵試験を行った結果を図-1.11に示す。試験には10 Lメタン発酵装置を用い、55°C、水理的滞留時間30日とし、供試試料全てをメタン発酵処理した。水熱処理豚糞の連続投入において発酵阻害は観察

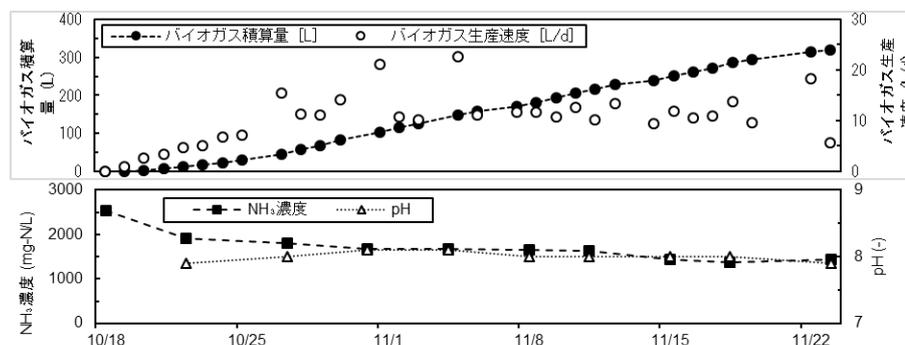


図-1.12 豚糞水熱処理物の高温メタン発酵

されず、安定したメタン発酵性能が得られた。消化液のpHは概ね8で安定しており、アンモニア濃度はメタン発酵を阻害しない1400~1600 mg-N/Lで安定しており、順調なメタン発酵を裏付けるものであった。本試験で生成した約300Lのバイオガスはアルミガスパックに採取し後段の燃焼試験に用いるものとした。

4.3 アンモニアの電気分解による水素製造

クロノアンペロメトリーの代表的な結果を図-1.13に示す。矩形波電圧を用いてリフレッシュを繰り返すアンモニア水電解では、リフレッシュは電流密度だけでなく生成ガス流量の回復においても有効であることが示された。生成ガス流量に電圧方向に依存した差異が生じている。これは、電極のめっきの状態の違いによるものだと考えられる。本研究で使用している電極は同じ条件でPt-plateのアルカリ脱脂、酸洗処理による表面処理、電気めっきを行っているが、電気めっきではめっきムラが生じることがある。このような、めっきムラを無くすためには、めっき厚を見込んでめっきを施す材料の機械加工を行う等の処理を行う必要がある。だが、本研究ではめ

めっきムラを無くすための、Pt-plateへの機械加工等は行わなかったため、作成した電極によって白金黒の付き方に大きな差が生じる可能性がある。本研究では、アンモニア水電解の効率評価のための最適条件（印加電圧、切替時間）の検討を目的としているため、効率評価をする上で「電極の状態」という他要因は大きな影響を与えないと判断した。よって以降の考察では、気体発生が活性な時の電流と流量より電流効率や発生水素量を議論していくものとする。

各電圧、電解時間における電流効率のグラフを図-1.14に示す。また、各電圧、電解時間における投入電力当たりの水素発生量のグラフを図-1.15に示す。どの印加電圧条件でも電解時間を長くすれば、電流効率は下がる。これは、 NH_3 の電気分解において $[\text{N}_2]_{\text{ads}}$ の生成及び脱離が律速段階であることが原因と考えられる。 NH_3 の多段階分解反応は以下のように起きており、

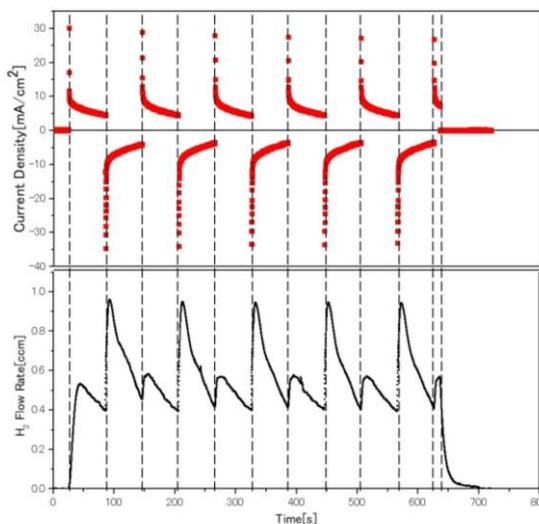


図-1.13 印加電圧0.8V，電解時間60sのクロノアンペロメトリーの結果

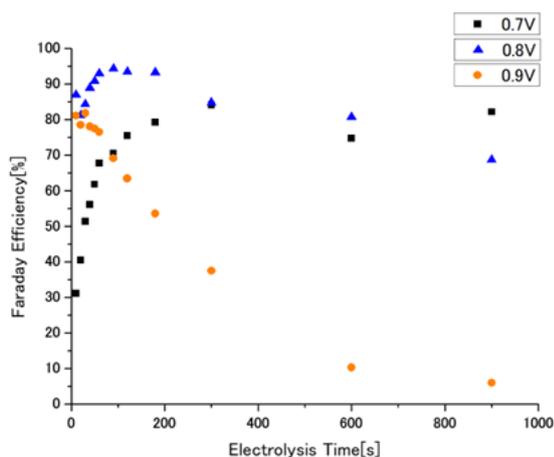


図-1.14 電流効率

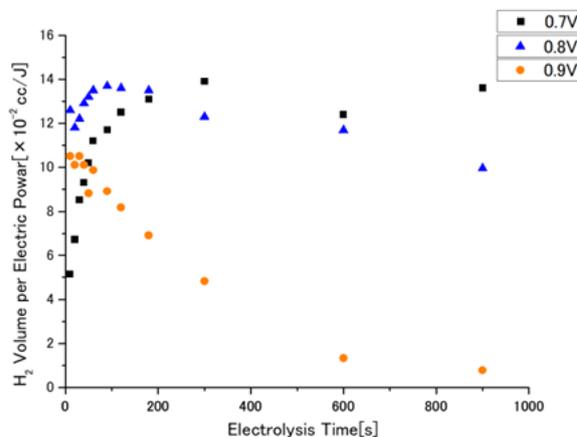
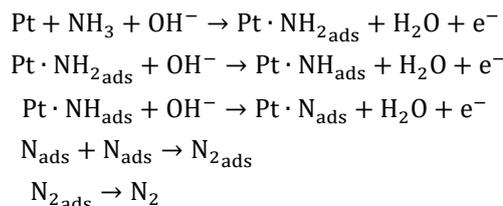


図-1.15 投入電力当たりの水素発生量



最終的に $\text{N}_{2,\text{ads}}$ が生成され、電極から脱離する過程が律速段階であるとされている。この場合、電流を流し続けることで、電気化学反応はその反応過程で反応中間体の生成時に進行するが、 $\text{N}_{2,\text{ads}}$ の生成と脱離が律速段階になることで、流量として測定されない N_2 が存在することで電流効率が下がってしまう。これにより、電解時間を長くすることで、電流効率は低下し続けてしまうと考えられる。また、印加電圧が高いほど電解時間を長くした時に電流効率は減少することも確認された。これは、印加する電圧が高いと電気化学反応が促進されることで、電解反応を抑制する反応中間体の電極への被覆も加速されてしまうことが原因だと考えられる。この反応中間体により、電極表面の活性点が減少し、律速段階である $\text{N}_{2,\text{ads}}$ の生成、脱離が顕著になる。このことが、印加電圧が高いほど電解時間を長くした時に電流効率は減少する原因であると考えられる。

さらに、印加電圧が高く電解時間が短い時、リフレッシュを行っても発生する気体量が減少を続け、ある一定時間が経過した後は発生する気体量が一定に落ち着く傾向も確認された。これらのことから、以上より、今回提案するアンモニア水電解方法では印加電圧と電解時間には電流効率を高効率化する上で最適な条件が存在すると言える。本研究結果では、印加電圧0.8 Vで電解時間50~180 sが最適条件であると考えられた。

以上の研究成果により、最適な電極が構成された際の、電解条件は概ね見通すことができた。したがって、0.8 Vの印加電圧において、10 mA/cm²の性能を出せることを想定した場合、仮に1 kWの電解を想定すると、 $0.8 \text{ V} \times 0.01 \text{ A/cm}^2 \times S [\text{cm}^2] = 1 \text{ kW}$ となり、想定される総面積は125,000 cm²=12.5 m²となる。この時電極に流れる電流は1250 A=1.25 kAとなり現実的ではない。したがって、等価な電極を直列に50セルほど直列に接続することを想定すると、一つのユニットの電圧は40 V となり、電流値は25 A 程度となる。ここで、50セルの直列つなぎを想定した場合、電極間のばらつきが大きな課題となる。図-1.16には、4段直列の試作電解セルを掲載した。アンモニア濃度の不均一性を解消するために、アンモニア水を流しながら電解処理ができるように工夫した。もちろん、上述した通り、電極表面の状態によってそれぞれのセルごとの電流-電圧特性は僅かに違いが生じるため、結果的には均一な電極性能が得られるめっき処理と、上述したリフレッシュ処理を適切に取り入れることで、アンモニア水電解を利用したエネルギー消費の低い水素製造が可能となる。

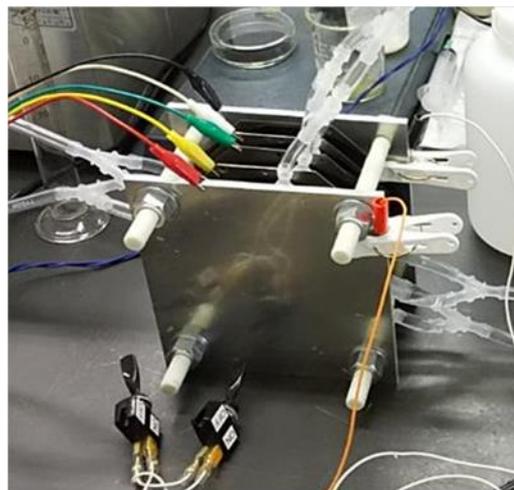


図-1.16 4段直列の実用化セル

4.4 水素添加によるバイオガス燃焼効率の向上

軸トルクの空気過剰率 λ による変化に及ぼす水素混合の影響を調べた結果を図-1.17に示す。点火時期は上死点後 -20° に固定である。黒いプロットがメタンのみの結果で、空気過剰率 λ を増大させる時、メタン流量を減少、吸入空気流量を増加させるので、軸トルクが減少する。これに対して水素を体積流量割合で10%から60%まで混合させる（プロットが緑、水から赤への変化）と、混合ガスの単位体積当たりの発熱量はベースのメタンより減少する。 λ が1.05より大きい希薄側で水素混合により軸トルクが

増大しており、これは発熱量の減少を補う正味熱効率の向上が得られたためと考えられる。過濃側で軸トルクが低下するのは水素混合により発熱量が低下したためである。

メタンを燃料とするガス機関で希薄側での運転で燃焼改善による軸トルクの増大、すなわち正味熱効率の向上が得られることが確認できた。

火花点火機関の基本的な出力性能を表すフィッシュフックカーブを図-1.18に示す。フィッシュフックカーブとは縦軸に正味熱効率、横軸に正味平均有効圧力（軸トルクから算出）を取り、絞り弁開度一定でメタン流量すなわち λ を変化させ、得られた正味熱効率と正味平均有効圧力をプロットしたものである。プロット点の並びが魚の釣り針のようになることからフィッシュフックカーブと呼ぶ。

図-1.18も点火時期は上死点后 -20° に固定の結果である。図中の黒のプロットがメタンのみでの運転である。左下のプロットが $\lambda=1.4$ で希薄混合気、黒の線に沿って右上に向けて λ が減少すなわちメタン流量が増大し、横軸の正味平均有効圧力（軸トルク）が増大するとともに正味熱効率が向上する。正味熱効率は $\lambda=1$ 付近で最大値をとり、 $\lambda=0.9$ で低下する。

メタンへの水素の混合効果を見てみよう。図中の赤い垂線は正味平均有効圧力が0.42 MPaすなわち軸トルクが一定を表すが、発電機を駆動する場合等を考えると、同一の軸トルクで正味熱効率を比較することが重要である。この赤線と $\lambda > 1$ の希薄側の曲線を見ると、混合割合の増大（プロットが緑、水から赤への変化）とともに正味熱効率の向上が見られる。 $\lambda < 1$ の曲線の過濃側の交点からも水素混合割合の増大とともに正味熱効率が向上すると読み取れる。

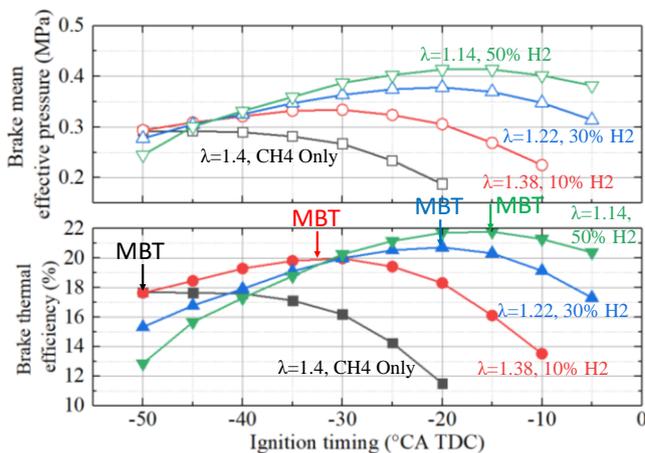


図-1.19 軸トルクと熱効率に及ぼす点火時期の影響

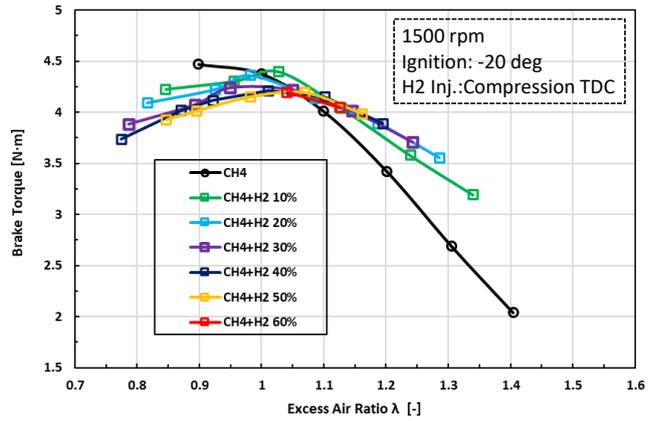


図-1.17 軸トルクの空気過剰率による変化に及ぼす水素混合の影響

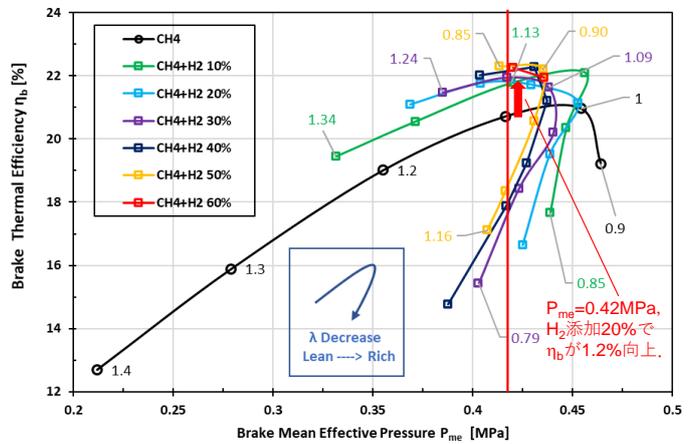
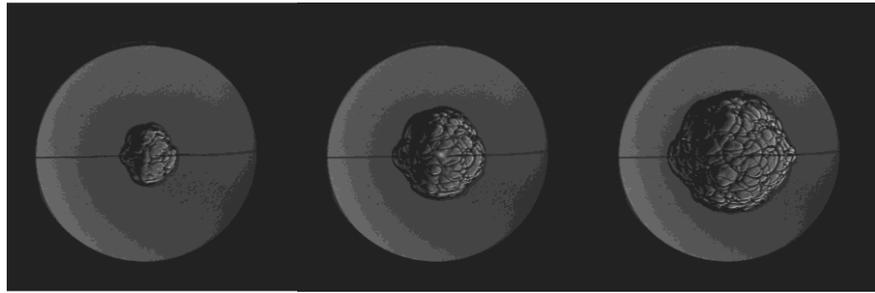


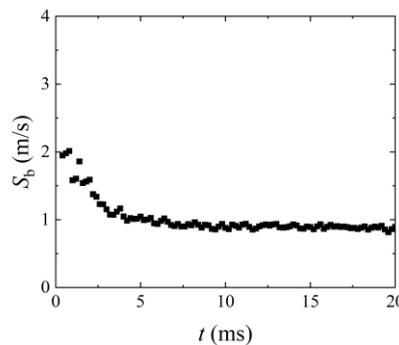
図-1.18 熱効率と軸トルクの関係（Fishhookカーブ）に及ぼす水素添加の影響

点火時期が正味平均有効圧力と正味熱効率に及ぼす影響を調べた結果を図-1.19に示す。上が正味平均有効圧力、下が正味熱効率で、点火時期（横軸）を上死点后 -50° から -10° まで変化させている。図中の黒のプロットがメタンのみ、 $\lambda=1.4$ の結果である。正味平均有効圧力、正味熱効率とも点火時期を早めるほど増大する。これに水素を混合すると、混合割合10%で $\lambda=1.38$ となり赤のプロット、30%で $\lambda=1.22$ となり青、50%で $\lambda=1.14$ となり緑となる。各水素混合割合の正味平均有効圧力と正味熱効率が最大となる点火時期MBTを図中に示している。水素混合割合の増大とと



$t = 6.6 \text{ ms}, r = 10 \text{ mm}$ $t = 12.2 \text{ ms}, r = 15 \text{ mm}$ $t = 17.6 \text{ ms}, r = 20 \text{ mm}$

(a) 火炎伝播のシュリーレン画像



(b) 火炎伝播速度の時間変化

図-1.20 高圧条件下での火炎伝播

もにMBTが遅れ上死点に近づき正味熱効率は増大する。メタンのみ（黒）の場合MBTが -50° で正味熱効率18%なのに対し、水素混合割合30%（青）の場合MBTが -20° 、正味熱効率20.4%となる。MBTと正味熱効率の変化は水素混合によるガス燃料の燃焼速度が増大したためである。ガス燃料の燃焼速度に応じて、点火時期を変化させ軸トルクが最大となるMBTで運転し、熱効率を比較する必要がある。

関連して燃焼特性のひとつである層流燃焼速度を実験的に測定した結果を述べる。層流燃焼速度はエンジン内での火炎伝播を見積もるうえで重要なパラメータである。実験は水素-メタン-二酸化炭素-空気混合気を容積0.79 Lの定容容器内に分圧法を用いて充填した後に火花点火によって着火させることで生じる火炎伝播の様子を撮影した。

実験によって撮影されたシュリーレン画像を図-1.20に示す。今回行ったすべての条件で火炎の加速は観測されず、安定に火炎が伝播していた。しかし、 $X_{\text{(H}_2\text{)}}=0$ 、 $Z_{\text{(CO}_2\text{)}}=0.15$ の実験では、火炎伝播速度が非常に遅く、既燃ガスの浮力の影響によって、火炎上部が膨らみながら伝播する様子が観察された。この火炎は球状に伝播していないため、画像解析によって層流燃焼速度を測定することが出来なかった。実験で得られた球状火炎画像から画像解析によって球状火炎のエッジを読み取り、エッジ内のピクセル数から火炎面積を求め、火炎面積から火炎半径を計算した。そして、混合

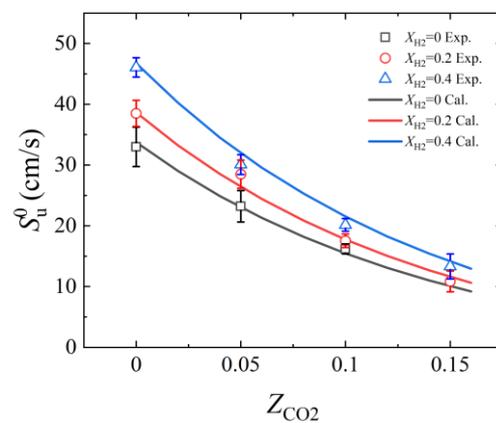


図-1.21 各水素添加率での二酸化炭素希釈率と層流燃焼速度の関係

気が着火した時刻を $t=0$ として、火炎半径を撮影時間の間隔で微分することで火炎速度を計算した。層流燃焼速度の導出には火炎速度と伸長率の関係を用了。球状火炎では安定して伝播している時、火炎伝播速度と伸長率が線形関係にあることが知られているため、ここでは火炎伝播速度に対して線形内挿を行うことで伸長率が0の時の火炎伝播速度である層流火炎伝播速度を算出した。層流火炎伝播速度を膨張率で除することで層流燃焼速度が導出できる。得られた層流燃焼速度を図-1.21に示す。水素の添加は層流燃焼速度を増加させ、一方で、二酸化炭素の添加は層流燃焼速度を低下させることがわかる。

4.5 システム検討

上記の各要素技術の特性を踏まえて、申請時のシステム検討の見直しを行うにあたり、水素をエンジン内に直接噴射するデータが必要であったので、エンジンの改造と追加データの取得を行った。水素をエンジン内に直接噴射したときの効率の変化を図-1.22に示す。水素を添加するにつれて最適な点火タイミングが遅くなり、同時に最大効率も向上することが確認されている。この傾向は、図-1.19に示した水素をバルブ前に供給した場合と同様の結果である。

図-1.22の条件は、空気過剰率 $\lambda=1.1$ に相当するので、図-1.19の下の図の緑の線に相当する。図-1.19の下の図では水素が50%と、メタンの半分添加している。図-1.22に示す直接噴射の場合にはグレーのデータ点に相当するが、水素直接噴射では二酸化炭素がメタンと当量混合しても、30%の熱効率が得られている。

プロセス計算にあたっては、水熱前処理に必要な動力、高温メタン発酵のアンモニア除去能力、アンモニア電気分解の必要電力に実際の実験に基づいた値を適用した。すなわち水熱前処理では、50%の窒素をアンモニアに変換する条件として250℃で処理をする設定とした。高温メタン発酵のアンモニア除去能力は80%とし、アンモニア電気分解は0.8Vで実現できるという想定とした。これらは、すべて今回の事業で実験的に実現が可能であることを確認した内容である。

水素添加時のエンジン効率については、今回の実験結果から実機の効率の予測を行う必要がある。これは、エンジンの効率はその大きさに大きく左右されるためである。エンジンの効率は熱損失によって決まってしまう部分が大きく、その熱損失は、排気の持ち出し熱量よりもエンジンからの伝熱損失が大きいため、今回用いたような小さいエンジンではどうしても高い効率を得ることができない。ある程度大きなエンジンを用いて、比表面積を小さくし、熱損失を低く抑えることが必要不可欠である。そこで、エンジン内の熱収支計算を行った。図-1.22中の水素添加のある代表的なデータについて、燃焼が起きると考えられる吸気中上死点後200 degから550 degの間における熱量関連の値をP-V線図データから確認した。筒内圧力測定値を1 degごとにスムージングし、体積の計算値と合わせて確認して計算に用いた。内部エネルギーは、定積熱容量を体積と圧力から求められる絶対温度にかけて求め、吸気中上死点後550 degの値から200 degの値を差し引いてこの間の内部エネルギー変化を決定した。気体のする正味の仕事は、圧力に1 deg当たりの体積変化量をかけたものを積算して決定した。燃料の発熱量は、供給されたメタンと水素の量に単位発熱量をかけて決定した。熱力学第一法則から、発熱量から内部エネルギー変化と気体のする正味仕事を差し引いたものが周囲への熱損失となる。なお、これらの計算で必要となる各ガスの物質量は、ガスの流量を回転数の半分で割って決定した。こうして得られる熱損失は、比表面積が小さくなれば小さくできる。今回のエンジンに替えて6倍の大きさの自動車のガソリンエンジンを用いることを考えれば、熱損失の割合は6割にすることができ、熱効率は56.3%となることが予想される。この場合のシステム全体の熱効率は34.7%と計算され、目標の34%を達成する値となった。

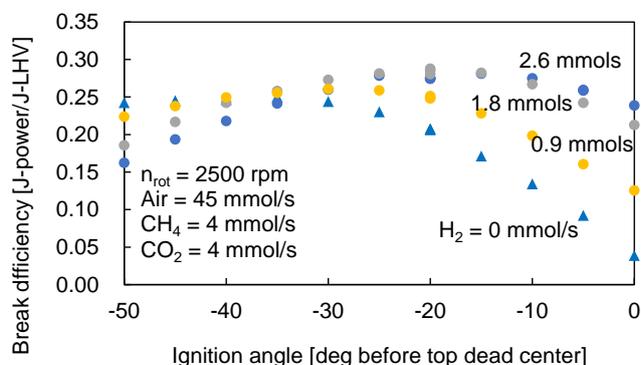


図-1.22 水素エンジン内直接噴射の影響

4.6 連結運転

連結運転でエンジンを回した時に得られたエンジンの熱効率を図-1.23に、対応する燃焼特性を示したP-V線図を図-1.24に、それぞれ示す。参照値として用いたメタンの燃焼特性と、家畜排泄物の水熱前処理物を含む原料から得られたバイオガスの燃焼特性を並べて示している。P-V線図の軌跡で囲まれた面積は、取り出された仕事の量を示し、同じ回転数ではこれが大きいほどエンジン出力が大きいことを示す。

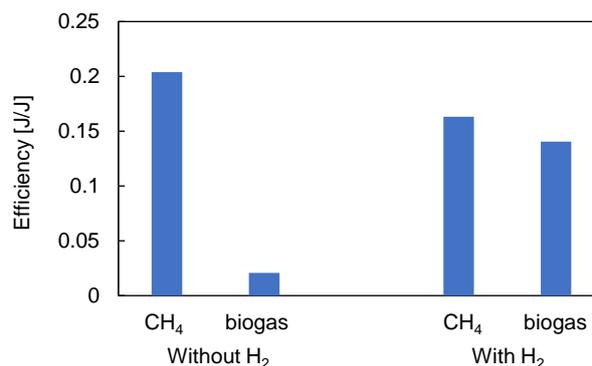


図-1.23 連結運転のエンジン熱効率

連結運転のエンジン熱効率は、水素添加がない場合、バイオガスのみでは2%程度ととても低い値を示している。

この時の回転数は設定値の3000 rpmに達していなかった。動力計は、回転速度を所定の値に合わせるためにエンジンにかけた制動力で出力を測定しているため、所定の回転数を得るだけの出力が得られない状況であったことがわかる。ポンベからのメタンでは十分な出力が得られており、この違いはバイオガスとメタンとの組成の違いによるものと考えられる。バイオガスの組成はガスクロマトグラフィーで分析した結果、メタンが70%、二酸化炭素が30%であった。二酸化炭素は燃焼速度を大きく低下させることも知られており、ここで用いた点火タイミングである上死点前25 degではうまく動かなかった可能性もある。もっと点火タイミングを手前にすれば、効率が向上する可能性もあるが、既存のエンジンでの点火タイミングを大きくずらす操作が必要になる。このエンジンでは、上死点前50 degが設定範囲の限界であった。

この状態から、水素を直接噴射でエンジンに供給すると、バイオガスを用いた時の効率が一気に14%近くまで向上した。図-1.19に示したとおり、燃料ガスの組成を変えたエンジンの運転結果からも、水素を点火することで最適点火タイミングが遅くなっている。二酸化炭素の量を増やし、また、空気過剰率を高くすると水素の点火は燃焼速度を高め、既存のエンジンの点火タイミングで十分に燃焼できるようになったことが見て取れる。

この様子は、P-V線図からもよく見て取れる。水素を点火しない場合にはP-V線図の軌跡で囲まれた面積は小さく、特にバイオガスを用いた場合には最高圧力も1.25 MPa程度に低く抑えられているが、水素を添加することによって面積は大きく増加し、最高圧力も大きくなっている。

この結果から、実際に水熱前処理を行った家畜排泄物を原料としてアンモニアを除去しながら高温メタン発酵を行うことができ、この高温メタン発酵から得られたバイオガスを用いてエンジン燃焼を行うことも可能であることが示され、連結運転が問題なく行えることが確認された。

5. 研究目標の達成状況

各技術開発に置いた、それぞれの開発目標について順に達成状況を示す。水熱前処理では、畜産廃棄物中の窒素分の50%以上をアンモニアに変換することを目標としていたが、十分に50%以上の変換が可能であることが示された。特に、尿酸が迅速にアンモニアに分解し、その後、タンパク質がゆっくりと分解される反応機構が適用された。高温メタン発酵では、80%のアンモニアを回収しながらメタン生成を実現することを目標としており、回分操作時には想定通り80%以上のアンモニア回収率を達成した。ただし、連続培養開始後、アンモニア濃度が上昇し計算値よりも高い濃度で定常となった。その

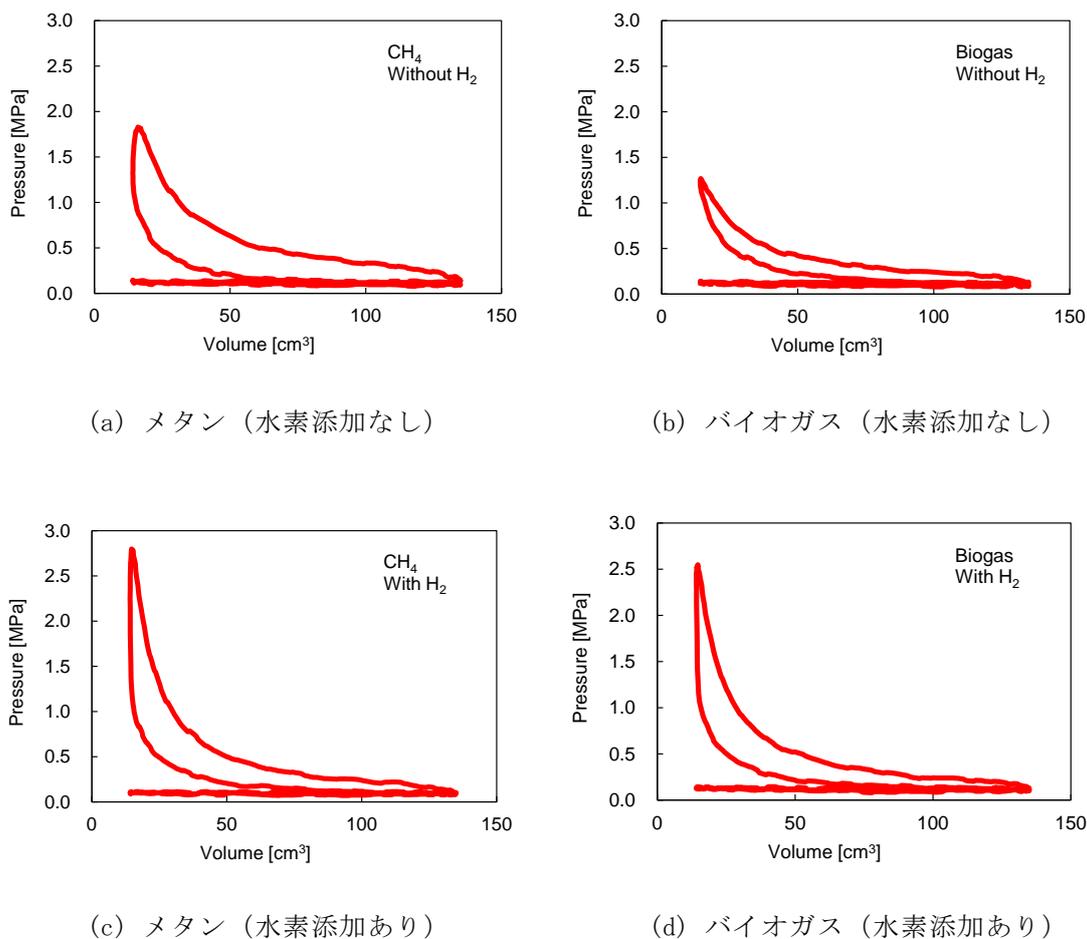


図-1.24 連結運転のエンジン内P-V線図

原因は不明ではあるが、今回の結果および考察は、高温処理により電解水素生産に直接使用できるアンモニア回収が可能な新規吸着剤を用いた連続アンモニア回収を実証するとともに、80%以上のアンモニア回収率を達成するためのアンモニア回収型メタン発酵プロセスの簡易な設計およびスケールアップ指針として活用できる重要な成果と自負している。アンモニア電気分解では、電解電圧を0.8Vまで落とすことを目標とし、実際に0.8Vでのアンモニア水電解を実現した。反応中間体により、電極表面の活性点が減少する現象が確認され、印加電圧と電解時間には電流効率を高効率化する上で最適な条件が存在した。本研究結果では、印加電圧0.8Vで電解時間50s~180sが最適条件であると考えられた。希薄燃焼では、水素添加を行い、プロセス効率を34%を目指すこととした。今回用いたエンジンは特に小型のものであり、比表面積が大きいことから熱損失が大きく、単純な燃焼実験でこの効率は得られていないが、実機でより大型のエンジンを用いて運転することによって目標値は超えられる目処をつけた。これらの技術開発に基づいた連結運転とシステム評価については、実際に水熱前処理を行った家畜排泄物を含む原料から高温メタン発酵でバイオガスを得ることに成功し、さらにこのガスを用いてエンジンの運転を行うことができた。これらの結果を踏まえて、研究目標に掲げた目標は十分に達成された。

6. 引用文献

- 1) F. Abouelenien, *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **101**, 6368-6373 (2010).
- 2) 畜産環境技術研究所調べ http://www.chikusan-kankyo.jp/tdt/tdt_02.pdf

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Ueda, A; Nisida, K; Matsumura, Y; Ichikawa, T; Nakashimada, Y; Endo, T; Kim, W: Effects of hydrogen and carbon dioxide on the laminar burning velocities of methane-air mixtures, JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE, 99, 178-185 (2021), IF=6.47
- 2) Luo, HL; Chang, FX; Jin, Y; Ogata, Y; Matsumura, Y; Ichikawa, T; Kim, W; Nakashimada, Y; Nishida, K: Experimental investigation on performance of hydrogen additions in natural gas combustion combined with CO₂, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 46, 34958-34969 (2021), IF=7.14
- 3) Matsumura, Y; Suganuma, Y; Ichikawa, T; Kim, W; Nakashimada, Y; Nishida, K: Reaction Rate of Hydrothermal Ammonia Production from Chicken Manure, ACS OMEGA, 6, 23442-23446 (2021), IF=4.13

<その他誌上発表 (査読なし) >

- 1) 菅沼有維斗、松村幸彦、鶏糞中の反応性の高い窒素分からのアンモニア回収：「アンモニア」, 技術情報協会, ページ未定 (2023)

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 片山拓実, 宮岡裕樹, 市川友之, 神名麻智, 市川貴之, アンモニア水電解における温度条件の影響, 第60回日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部講演大会, 2020年8月24日, オンライン
- 2) Suganuma, Y.; Ichikawa, T.; Kim, W.; Nakashimada, Y.; Nishida, K.; Matsumura, Y.: Nitrogen behavior of poultry litter in hydrothermal treatment, 030, 4th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2020), Dec. 7-8, 2020, on-line.
- 3) Waki A; Kato, S.; Aoi, Y.; Ichikawa, T.; Kim, W.; Matsumura, Y.; Nishida, K.; Nakashimada, Y.: Basic analysis of ammonia removal efficiency from anaerobic digester. 033, 4th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2020), Dec. 7-8, 2020, on-line.
- 4) Nishimura, Y.; Katayama, T.; K. S., Ichikawa, T.; Kanna, M.; Miyaoka, H.; Kim, W.; Nishida, K.; Nakashimada, Y.; Matsumura, Y.; Ichikawa, T.: Electrolysis of ammonia water as livestock waste using alternative electrode materials to platinum. 032, 4th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2020), Dec. 7-8, 2020, on-line.
- 5) Ueda, A.; Nishida, K.; Matsumura, Y.; Ichikawa, T.; Nakashimada, Y.; Endo, T.; Johzaki, T.; Kim, W.: Effects of carbon dioxide, hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-air mixtures, 4th International Symposium on Fuels and Energy, Dec. 7-9, 2020, Hiroshima, Japan. (Online)
- 6) Suganuma, Y.; Ichikawa, T.; Kim, W.; Nakashimada, Y.; Nishida, K.; Matsumura, Y.: Removal of nitrogen from chicken manure using hydrothermal pretreatment, P-14, 8th Asian Conference on Biomass Science (ACBS2020), Jan. 22, 2021, on-line.
- 7) Suganuma, Y.; Ichikawa, T.; Kim, W.; Nakashimada, Y.; Nishida, K.; Matsumura, Y.: Production of ammonia from biomass by hydrothermal reaction, 5th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2021), Jul. 5-6, 2021, on-line.
- 8) T. Maeda, Y. Orita, F. Guo, M. Yamaguchi, K. Shinzato, T. Ichikawa, H. Miyaoka, W. Kim, Y. Nakashimada, Y. Matsumura, K. Nishida, T. Ichikawa, Generated gas analysis in aqueous ammonia electrolysis via Pt-coated Ti electrode, 5th International Symposium on Fuels and

Energy (ISFE2021), Jul. 5-6, 2021, on-line.

9) Orita, Y.; Maeda, T.; Yamaguchi, M.; Guo, F.; Shinzato, K.; Ichikawa, T.; Miyaoka, H.; Kim, W.; Nakashimada, T.; Matsumura, Y.; Nishida, K.; Ichikawa, T.: Morphology and electrode properties of Pt-coated Ti and Ni for aqueous ammonia electrolysis, 5th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2021), Jul. 5-6, 2021, on-line.

10) Hongliang Luo, Yu Jin, Yoichi Ogata, Keiya Nishida, "Experimental Investigation on Performance of Hydrogen Addition in Natural Gas Combustion Combined with CO₂", 5th International Symposium on Fuels and Energy, July 5-6, 2021, Higashi-Hiroshima, Japan. (Online)

11) 菅沼有維斗, 市川貴之, KIM Wookyung, 中島田豊, 西田恵哉, 松村幸彦: 鶏糞の水熱前処理による窒素回収の可能性, 第25回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2021.7.26-27, オンライン.

12) 菅沼有維斗, 市川貴之, Kim Wookyung, 西田恵哉, 松村幸彦: 鶏糞からの水熱アンモニア生成の速度論的解析, 第30回日本エネルギー学会大会, 2021.8.4-5, オンライン.

13) 市川貴之*, 西村優輝, 片山拓実, 市川友之, 神名麻智, Kim Wookyung, 宮岡裕樹, 中島田豊, 松村幸彦, 西田恵哉: 電気分解による自立型アンモニア処理, 4-2-4 第30回日本エネルギー学会大会, 2021.8.4-5, オンライン.

14) 折田恭滉, 前田拓巳, 新里恵多, 郭方芹, 山口匡訓, 市川友之, 宮岡裕樹, 金佑勁, 中島田豊, 松村幸彦, 西田恵哉, 市川貴之: 白金を担持した Ti および Ni 電極によるアンモニア水電解特性, 第61回日本鉄鋼協会中国四国支部・第64回日本金属学会中国四国支部講演大会, 2021.8.24, オンライン.

15) 前田拓巳, 折田恭滉, 山口匡訓, GUO Fangin, 新里恵多, 市川友之, 宮岡裕樹, KIM Wookyung, 中島田豊, 松村幸彦, 西田恵哉, 市川貴之: 白金を担持したTi電極のアンモニア水電解特性, 第61回日本鉄鋼協会中国四国支部・第64回日本金属学会中国四国支部講演大会, 2021.8.24, オンライン.

16) Ueda, A.; Nishida, K.; Matsumura, Y.; Ichikawa, T.; Nakashimada, Y.; Endo, T.; Johzaki, T.; Kim, W.: Effect of hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane- carbon dioxide- air mixtures, 9th International Conference on Hydrogen Safety, Sep. 21-23, 2021, Edinburgh, UK.

17) 脇滉, 加藤節, 青井議輝, 市川貴之, Wookyung Kim, 松村幸彦, 西田 恵哉, 中島田豊*: メタン発酵プロセスにおけるアンモニア回収法の検討, VE309, 化学工学会第52回秋季大会, 2021.9.22-24, オンライン.

18) Suganuma, Y.; Ichikawa, T.; Kim, W.; Nakashimada, Y.; Nishida, K.; Matsumura, Y.: Kinetics of ammonia production in hydrothermal conversion of chicken manure, The 2nd Asian Conference on Thermal Sciences (2nd ACTS), Oct. 3-7, 2021, Fukuoka, Japan.

19) Keiya Nishida, Hongliang Luo, Yu Jin, Yoichi Ogata, "Improvement of Thermal Efficiency of Gas Engine Fueled with Methane/CO₂ Biogas by Hydrogen Addition", The 3rd International Conference on Advanced Engineering & Technology ICATECH 2021, October, 2021, Surabaya, Japan (Online). 7

20) Yuito Suganuma, Takayuki Ichikawa, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada, Keiya Nishida, Yukihiko Matsumura*: Ammonia production from highly reactive nitrogen in poultry litter, OC-2, 9th Asian Conference on Biomass Science, Jan. 21, 2022, Online.

21) Y. Matsumura, T. Ichikawa, W. Kim, Y. Nakashimada, K. Nishida: High Efficiency Power Generation Using Production, Removal, Electrolysis of Ammonia from Chicken Manure and Mixing The Product Hydrogen to Methane Gas Engine, 3CV.4.1, 30th European Biomass Conference & Exhibition, May 9-12, 2022, online.

22) Yuito Suganuma, Takayuki Ichikawa, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada, Keiya Nishida, Yukihiko Matsumura: Behavior of uric acid in poultry litter, 019, The 6th International

Symposium on Fuels and Energy (ISFE2022), Jul. 4-5, 2022, Online.

23) Natsuki Watanabe, Yuito Suganuma, Takayuki Ichikawa, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada, Keiya Nishida, Yukihiro Matsumura: Reaction rate of uric acid under hydrothermal conditions, 020, The 6th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2022), Jul. 4-5, 2022, Online.

24) Ashit Kumar Nath, Hongliang Luo, Yu Jin, Yoichi Ogata, Keiya Nishida, Yukihiro Matsumura, Takayuki Ichikawa, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada: Output Power Characteristics of Spark Ignition Engine Fueled with Methane Fermentation Gas - Effect of Hydrogen Addition -, 026, The 6th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2022), Jul. 4-5, 2022, Online.

25) Yasuaki Orita, Takumi Maeda, Masakuni Yamaguchi, Fangqin Guo, Keita Shinzato, Tomoyuki Ichikawa, Hiroki Miyaoka, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada, Yukihiro Matsumura, Keiya Nishida, Takayuki Ichikawa: Characteristics of Electrodes by Pt-coated Ti and Various Metal Plates (Ti, Ni, Pt) for Aqueous Ammonia Electrolysis, 038, The 6th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2022), Jul. 4-5, 2022, Online.

26) Takumi Maeda, Yasuaki Orita, Hiroyuki Gi, Masakuni Yamaguchi, Fangqin Guo, Keita Shinzato, Tomoyuki Ichikawa, Hiroki Miyaoka, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada, Yukihiro Matsumura, Keiya Nishida, Takayuki Ichikawa: Surface Characterization by XPS, XRD and SEM-EDS of Pt-coated Ti Electrode for Aqueous Ammonia Electrolysis, 046, The 6th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2022), Jul. 4-5, 2022, Online.

27) Yutaka Nakashimada, Akira Waki, Shunsuke Komatsu: Development of high-efficiency methane fermentation process from organic wastes containing salt and ammonia, 039, The 6th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE 2022), 2022.7.5 (On-line)

28) 西田恵哉*, 駱洪亮, 金焯, 尾形陽一, 松村幸彦, 市川貴之, 金佑勁, 中島田豊: メタン発酵ガスを燃料とする火花点火エンジンの出力特性 -水素添加の影響-, C234, 第26回 動力・エネルギー技術シンポジウム, 2022.7.13-14, 佐賀.

29) 菅沼有維斗, 市川貴之, Kim Wookyung, 中島田豊, 西田恵哉, 松村幸彦*: 水熱処理を用いた鶏糞からのアンモニア生成における温度と到達アンモニア濃度の関係, C241, 第26回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2022.7.13-14, 佐賀.

30) 渡邊なつき, 菅沼有維斗, 市川貴之, Kim Wookyung, 中島田豊, 西田恵哉, 松村幸彦*: 尿酸の水熱分解, C242, 第26回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2022.7.13-14, 佐賀.

31) 菅沼有維斗, 渡邊なつき, 市川貴之, Kim Wookyung, 中島田豊, 西田恵哉, 松村幸彦*: 尿酸の転化挙動を考慮した鶏糞中の窒素分の反応経路, DH320, 化学工学会第53回秋季大会, 2022.9.14-16, 長野 (ハイブリッド) .

32) 脇滉, 小松駿介, 市川貴之, Kim Wookyung, 西田恵哉, 松村幸彦, 加藤淳也, 加藤節, 中島田豊*: 電解水素化処理に適したアンモニア回収型メタン発酵法の開発, DH322, 化学工学会第53回秋季大会, 2022.9.14-16, 長野 (ハイブリッド) .

33) 菅沼有維斗, 渡邊なつき, 市川貴之, Kim Wookyung, 中島田豊, 西田恵哉, 松村幸彦*: 鶏糞からのアンモニア生成に関する尿酸とタンパク質の水熱反応挙動, 0-21, 第18回バイオマス科学会議, 2022.11.30-12.2, 前橋 (ハイブリッド) .

34) Yukihiro Matsumura, Yuito Suganuma, Takayuki Ichikawa, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada, and Keiya Nishida: Ammonia Generation Rates for Hydrothermal Pretreatment of Chicken Manure, 37e, 2022 AIChE Annual Meeting, Nov. 11-17, 2022, Phoenix, USA.

35) 折田恭滉, 前田拓巳, 新里恵多, Fangqin Guo, 山口匡訓, 市川友之, 宮岡裕樹, Wookyung Kim, 中島田豊, 松村幸彦, 西田恵哉, 市川貴之: 白金を担持したTi電極のアンモニア水電解特性, 第42回水素エネルギー協会大会, 2022.11.28-29, 東京.

36) 中島田 豊: エネルギー・資源循環に貢献するバイオテクノロジー技術、日本生物工学会 2022

年北日本支部シンポジウム、2022年12月13日、北見

37) Yuito Suganuma, Natsuki Watanabe, Takayuki Ichikawa, Wookyung Kim, Yutaka Nakashimada, Keiia Nishida, and Yukihiko Matsumura: Comparative study of ammonia production from uric acid, protein, and chicken manure by hydrothermal treatment, 100574, Grand Renewable Energy 2022 International Conference (GRE2022), Dec. 13-16, 19-20, 2022, Online.

38) A. Ueda, K. Nishida, Y. Matsumura, T. Ichikawa, Y. Nakashimada, T. Johzaki, T. Endo, W. Kim: Effect of Hydrogen and Carbon Dioxide on the Laminar Burning Velocities of Biomass Gas from Livestock Waste, Grand Renewable Energy 2022 International Conference (GRE2022), Dec. 13-16, 19-20, 2022, Online.

39) 玉麻裕介, 市川友之, 郭方芹, 折田恭滉, 前田拓巳, 金佑勁, 中島田豊, 松村幸彦, 西田恵哉, 宮岡裕樹, 市川貴之: アンモニア水電解におけるリフレッシュ効果とファラデー効率, 第25回化学工学会学生発表会、2023. 3. 4, オンライン.

40) 松村幸彦*, 菅沼有維斗, 渡邊なつき, 市川貴之, Kim Wookyung, 中島田豊, 西田恵哉: 松村幸彦*, 水熱処理を用いた鶏糞からのアンモニア生成における尿酸とタンパク質の挙動, E324, 化学工学会第88年回, 2023. 3. 15-17, 東京 (ハイブリッド) .

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 松村幸彦: 2050年に向けた再生可能炭素源としてのバイオマス, エネルギー・資源, 42(3), 183-184, (2021).
- 2) 菅沼有維斗: 水熱処理を用いた鶏糞中からの窒素除去, 第92回広島大学バイオマスイブニングセミナー(第77回HU-ACEセミナー), 2021. 2. 9, 東広島 & オンライン.
- 3) 松村幸彦: 家畜排泄物からのアンモニア分離とメタン発酵による高効率発電, 第93回広島大学バイオマスイブニングセミナー(第80回HU-ACEセミナー), 2021. 4. 21, 東広島 & オンライン.
- 4) 松村幸彦: カーボンニュートラル×スマートキャンパス5.0におけるバイオマスの可能性, 第94回広島大学バイオマスイブニングセミナー(第83回HU-ACEセミナー), 2021. 5. 19, 東広島 & オンライン.
- 5) 松村幸彦: 水熱反応を用いたバイオマスからのアンモニア生成, 第24回広島大学バイオマスプロジェクト研究センターシンポジウム/第22回広島大学エネルギー超高度利用研究拠点シンポジウム/第19回中国地域バイオマス利用研究会講演会「バイオマスからのアンモニア回収と水素転換を用いた超高効率発電」, 2021. 9. 9, オンライン.
- 6) 中島田豊: アンモニア回収型メタン発酵プロセスの開発, 第24回広島大学バイオマスプロジェクト研究センターシンポジウム/第22回広島大学エネルギー超高度利用研究拠点シンポジウム/第19回中国地域バイオマス利用研究会講演会「バイオマスからのアンモニア回収と水素転換を用いた超高効率発電」, 2021. 9. 9, オンライン.
- 7) 市川貴之: アンモニア水電解による水素製造, 第24回広島大学バイオマスプロジェクト研究センターシンポジウム/第22回広島大学エネルギー超高度利用研究拠点シンポジウム/第19回中国地域バイオマス利用研究会講演会「バイオマスからのアンモニア回収と水素転換を用いた超高効率発電」, 2021. 9. 9, オンライン.
- 8) 金 佑勁: 水素添加がメタン・二酸化炭素・空気混合気の燃焼特性に与える影響, 第24回広島大学バイオマスプロジェクト研究センターシンポジウム/第22回広島大学エネルギー超高度利用研究拠点シンポジウム/第19回中国地域バイオマス利用研究会講演会「バイオマスからのアンモニア回収と水素転換を用いた超高効率発電」, 2021. 9. 9, オンライン.
- 9) 西田 恵哉: メタン・二酸化炭素混合ガスで運転する発電用ガスエンジンの出力性能に及ぼす水素添加の影響, 第24回広島大学バイオマスプロジェクト研究センターシンポジウム/第22回広島大学エネルギー超高度利用研究拠点シンポジウム/第19回中国地域バイオマス利用研究会講演会

- 「バイオマスからのアンモニア回収と水素転換を用いた超高効率発電」, 2021. 9. 9, オンライン.
- 10) 菅沼有維斗: 鶏糞からの水熱アンモニア生成の速度論的解析, 第97回広島大学バイオマスイブニングセミナー, 2021. 11. 18, 東広島.
 - 11) 脇滉: メタン発酵プロセスにおけるアンモニア回収法の検討, 第97回広島大学バイオマスイブニングセミナー, 2021. 11. 18, 東広島.
 - 12) 菅沼有維斗: 鶏糞中の反応性の高い窒素分からのアンモニア生成, 第98回広島大学バイオマスイブニングセミナー, 2022. 1. 13, 東広島.
 - 13) 中島田豊: 一般社団法人先端バイオ工学推進機構 「化学・素材・燃料分科会」 第8回会合講演会にて講演
 - 14) 渡邊なつき: 水熱条件下における尿酸の反応速度, 第102回広島大学バイオマスイブニングセミナー, 2022. 9. 22, 東広島.
 - 15) 菅沼有維斗: 尿酸の転化挙動から予測される鶏糞中の窒素分の反応経路, 第103回広島大学バイオマスイブニングセミナー, 2022. 11. 2, 東広島.
 - 16) 菅沼有維斗: 水熱処理による尿酸、タンパク質および鶏糞からのアンモニア生成の比較, 第105回広島大学バイオマスイブニングセミナー, 2023. 2. 20, 東広島.
 - 17) Wooyoung Kim: Effect of hydrogen and carbon dioxide on the laminar burning velocities of methane-air mixtures from livestock waste, 第107回広島大学バイオマスイブニングセミナー, 2023. 5. 22, 東広島.

(4) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 「環境省事業が採択になりました」 広島大学エネルギー超高度研究拠点ニュースレター, 43, 2020. 7
- 2) 松村幸彦: 週間ポスト (2021年11月12日、全国版、12ページ、「鶏の糞から電気を作り出す」)

(5) 本研究費の研究成果による受賞

- 1) Best Presentation Award, Akira Waki, Setsu Kato, Yoshiteru Aoi, Yutaka Nakashimada: Basic Analysis of Ammonia Removal Efficiency from Anaerobic Digester, The 4th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE 2020), 2020.12.8 (On-line)

(6) その他の成果発表

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文アブストラクト

Regional Circular Livestock System Based on Large Improvement of Power Generation Efficiency Using Ammonia Derived from the Livestock Waste

Principal Investigator: Yukihiro MATSUMURA

Institution: Hiroshima University, Higashi-Hiroshima City, 739-8527, JAPAN

Tel: +81-82-424-7561 / Fax: +81-82-422-7193

E-mail: mat@hiroshima-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Local circulation and symbiosis, Hydrothermal pretreatment, High-temperature biomethanation, Ammonia, Electrolysis, Lean-burn

To solve the problems of local feedlot farmers such as bad smell and waste treatment and to realize local circulation and symbiosis where renewable energy utilization is promoted, we proposed a local circulation feedlot system that enables large improvement of power generation efficiency using ammonia derived from feedlot manure and conducted experimental study for its realization. In the system, ammonia is produced by treatment of feedlot manure hydrothermally in hot compressed water that is fed to the high-temperature biomethanation to run methane fermentation with suppressed ammonia inhibition while recovering ammonia into gas phase separated from the liquid phase, and the produced biogas is fed to a gas engine for power generation. Ammonia separated and recovered is converted into nitrogen and hydrogen by electrolysis and by supplying thus obtained hydrogen to the gas engine so that combustion is stabilized and lean burn operation is made for high-efficiency power generation. Quantitative determination of ammonia generation rate in hot compressed water using both batch and flow reactors. In high-temperature biomethanation, ammonia gas removal into gas phase was made by circulating biogas and characteristics of adsorptive removal was studied. As for hydrogen generation by electrolysis of ammonia, by making the electrode surface covered by black metal, catalytic performance was improved so that electrolysis can be made with low overvoltage. As for lean-burn, small gasoline engine was modified so that methane could be fed together with the hydrogen supply system under different conditions, and was operated and thermal efficiency was measured. In addition, basic calculation was made for combustion with which system development was made. Combined operation of each unit was also made so that feedstock that includes hydrothermally treated pig manure was fed to biomethanation reactor, whose product gas was burned in the engine. As the result, ammonia generation rate was determined and it was found that the total reaction can be expressed by decomposition of uric acid and protein. High-temperature biomethanation was successfully run to produce biogas while recovering ammonia, expressed by first-order reaction model. For ammonia electrolysis, modification of the electrode surface resulted in efficient electrolysis. As for lean burn, experiment was made under conditions in wide range, showing higher efficiency with hydrogen addition. Additional runs for direct injection of hydrogen showed that hydrogen addition was effective to further improve the efficiency. Combined operation was made. As a result, the initial target was successfully achieved, and demonstrative operation should be made.