〔農化 第 50 巻, 第 7 号, R.149~R.155, 1976〕

発酵排液を活用した有機入り化成肥料の製造法

(昭和 51 年度農芸化学技術賞受賞)

河盛好昭, 平野欣也

(協和醸酵工業株式会社)

Industrial Utilization of Fermentation Mother Liquor in Production of Organic Compound Fertilizers

By Yoshiaki KAWAMORI and Kinya HIRANO

Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.

工業生産が大規模化し, 集中化するのと相まって, 工業の周辺に各種の公害問題が発生し, 発酵工業においては, 特に発酵排液による水質汚濁が, 環境保全の面より最も大きな問題となった。

この排液には, 培養液から目的生産物を取得したあとの母液や, 装置, 器具などの洗浄水が含まれ, これが水質汚染の主体となっている。一方, 発酵原料は農産物が大部分で, Hg, Cd, Cr⁶⁺ などの有害金属は含有しないが, 有機物の量はきわめて高いこと, 特に糖蜜を主原料とする場合は着色の著しいことなどのために, パルプ製造と並んで, 有機汚染の多い排液とされている。

原料に使用される廃糖蜜は, 甘シヨ, 甜菜の搾汁からシヨ糖を晶出させた母液で, なお高濃度の糖分を含有するのみならず, 植物が生育期間中に吸収した無機要素をもち, 大量に集荷できること, 流動性をもつことによる取扱いの容易さ, 価格面などより, 発酵工業の最も経済的な原料として, 重用されている。

このものは, 発酵原料として使用される場合には, 生産菌に必要な副原料として有機無機の副原料が添加され, 培養中の菌体増殖にともなう蛋白質や, 各種代謝生産物が増加するから, 発酵排液がそのまま排液として水域に排出されると, 当然のことながら高 COD (BOD) を示すことになり, この効果的な除去技術を確認することは, 資源の有効活用はもとより, 発酵工業そのものの地歩を安定させるためにも, きわめて重要な課題である。

I. 発酵排液の処理

発酵排液の処理については, 昭和 20 年代から種々の試みがなされてきたが, これまでの報告を整理すると 2 つの方向に大別される。

そのひとつは, し尿処理や下水処理に適用された技術を活用し, メタン発酵と活性汚泥法の組み合わせにより生物学的な有機物分解を主とする方法で小野ら⁽¹⁻⁶⁾, 大宰ら⁽⁷⁾によって詳細な報告がなされている。昭和 30 年代には, 各地でこの方法による処理が実施された⁽⁸⁻¹⁰⁾。しかし, 近年, 排水の規制が強化されてくると, この方法のみでは対応できなくなり, 特に, 液性とメタン発酵の適応性⁽¹¹⁾, 発生する sludge 処理の問題, 着色の問題など, 派生した問題解決が困難となってきた。

他のひとつは, 排液を分級し, 母液といわれる高濃度区分は濃縮もしくは乾燥し, その分析的な特性を活用して再利用に結びつけ, 洗浄液などの低濃度区分は, 生物処理, 化学処理などで処理したうえで, 回収固型物の再利用を試み, 排液の処理と平行して, これを資源として再利用しようとする考え方である⁽¹²⁻¹⁴⁾。高濃度区分の再利用方法については, いろいろの試みが報告されており, 直接飼料化する方法^(15,16), 再発酵により, 付加価値を高めてのち飼料化^(17,28), ビタミン B₁₂ の抽出^(24,25), 藻類培養の栄養源^(26,27), 水産動物の餌料⁽²⁸⁻³⁰⁾, コンクリートの分散剤や減水剤の製造⁽³¹⁻³³⁾, 鋳物工業の鋳砂

の成型助剤⁽³⁴⁾, 等々がある。いずれも一長一短あり, 特に大量の排液処理方法としては, なお十分でない。

筆者らの協和醗酵工業(株)防府工場では, 昭和23年以来, アセトン・ブタノール, アルコール, グルタミン酸, リジンなど, 各種の生産物を廃糖蜜を原料として生産してきた。これらの生産と平行し, 糖蜜発酵排液の性質を有効に活用すること, さらには, 排水処理の立場から, その処理方法の研究を続けてきた⁽³⁵⁻³⁸⁾。飼料化をはじめとして, 多くの試みを実施したが, その問題のひとつは排液の性質そのものであり, 他はその膨大な量の処理であった。特に, 糖蜜発酵排液は, 多量のカリを含み, このものは飼料化にはマイナスになる成分である一方, 国内にはカリ資源が乏しく, ほとんど輸入でまかなわれているという現状もあり, 肥料として活用することが望ましいと考えられた⁽³⁹⁾。これらの特性を追跡した結果, 昭和35年には肥料化の確信を得, 昭和39年には, 日産15tのプラントを建設し, 今日, 年産14万tにこれを拡大するとともに, 発酵排液処理のシステムを確立した。

本稿は, これらのシステムの中の, 有機入り化成肥料の製造につき, その概要を報告する。

II. 排液成分より腐植酸の生成とその性質

第1表は糖蜜発酵排液の例として, アルコール蒸留排液の組成を示した。このような排液を直接植物に施用すると種々の障害を発生し, その量によっては植物を枯死させる。滝島ら⁽⁴⁰⁻⁴⁴⁾の報告に見られるごとく, この現象は, 排液の含有する有機酸や, 土壤中で糖から生成する有機酸による影響が大きいと考えられる。第2表は,

第1表 アルコール蒸留排液の組成

固型物	5.63~6.63%
不溶性固型物	0.11~0.48%
pH	4.65~4.87
糖分	1.87~2.02%
固型物中の灰分	24.18~30.32%
" 全窒素	1.65~1.95%
" アンモニア-N	0.01~0.04%
" 有機態-N	1.40~1.92%
" 全-P ₂ O ₅	0.58~0.93%
" 全-K ₂ O	9.82~13.10%
" 水溶性 K ₂ O	9.45~12.03%
" Cl	3.89~6.08%
" CaO	7.94~13.33%
" MgO	4.13~6.87%

第2表 糖蜜アルコール排液乾燥物施肥による
発芽障害 (小松葉播種15日目)

現物施肥量 (g)	発芽率 (%)		
土壌 300g	糖蜜アルコール 排液乾燥物	菜種油粕粉末	魚粉末
5.58	90.0	90.0	90.0
6.38	84.6	94.6	90.6
7.17	87.2	90.6	88.6
7.97	55.2	85.2	81.2

第1図 酸処理中和物と, 同等肥料成分を有する
無機高度化成の発芽障害比較

上段: 無機高度化成, 下段: 排液酸処理中和物。

糖蜜アルコール排液の乾燥物と, 粕類の発芽障害を比較したもので, 魚粕, 油粕に比べ, 発芽障害が強い。この排液を鉍酸で処理したのち中和したものは, この傾向が弱くなり, 第1図に見るごとく, 無機肥料とくらべても, はるかに発芽障害は減少している。

この原因は, 鉍酸処理によって, 糖などの低分子の有機物が脱水縮合し, 腐植に転化したためと推定され, このことをグルコースを用いて再現し, 処理条件と生成物の性質, 特に塩基置換容量がどのように変化するかを確かめた。第3表は, 鉍酸処理による生成物の化学的組成で, 炭素が約60%あり, 100 meq/100g以上の塩基置換容量を示すことより, このものは, 腐植と腐植酸の混

第3表 鉍酸処理による生成物の化学的組成

濃度	項目	硫 酸 100°C, 3hr		塩 酸 100°C, 3hr		りん 酸 120°C, 3hr	
		C%	塩基置換容量	C%	塩基置換容量	C%	塩基置換容量
20%		56.9	43	56.3	70	55.9	47
30%		61.6	121	62.3	31	56.3	54
40%		61.7	105	—	—	59.3	60

塩基置換容量は meq/100g.

合物であると考えられた。また、これをアルカリ可溶部と不溶部に区分してみると、塩基置換容量はアルカリ可溶部に高い。第2図は、処理条件と時間の関係を示したもので、使用したグルコースの1/4量の腐植が生成し高酸濃度、高温の強い条件下ほど短時間で腐植化は進行す

第2図 反応条件と腐植生成量

第3図 反応条件と塩基置換容量

第4図 硫酸処理した排液の赤外吸収スペクトラム

る。第3図は反応条件と塩基置換容量を示したもので、処理時間にかかわらず、110°C 処理で最も置換容量が高い。もとの発酵排液と、これを硫酸処理したものの赤外吸収スペクトルは第4図に示すごとく、発酵排液中にみられる低分子部分のピークは、処理物においてはほとんど消失している。また、これと市販の土壌改良剤とくらべると、アルカリ不溶部は泥炭質のテンポロンに近く、アルカリ可溶部分は石炭の硝酸酸化による再生フミン酸フミゾールに近い組成を示している。

III. 有機入り化成肥料の肥効

筆者らの採用した酸処理による腐植化は、ただ発芽障害など、植物に対する障害を除くのみならず、排液を原料とし、有機含量 50% 以上の多量の有機質を含む肥料として成型することを可能にした。根の発育に及ぼす効果はきわめて良好で、第5図に示すとおりである。

茨城県土浦園場において、7年間、13作の作物に無機

第5図 稲苗の根の発育に及ぼす効果比較

第6図 有機入り化成区の根の発達 (小麦)
(土浦園場における7年13作連用試験)

第7図 同等組成の無機高度化成区の根の発達(小麦)
(土浦圃場における7年13作連用試験)

第8図 3年7作目有機化成肥料連用圃場表層
土壌の水分減量曲線

●—● 有機化成肥料区, x---x 無機高度
化成肥料区。

第9図 7年13作目有機化成肥料連用圃場各層
位の土壌腐植含量

○—○ 有機化成肥料区, △—△ 無機高度
化成肥料区。

化成肥料と対比しつつ連用したが⁽⁴⁵⁾, 根部の発育は第6図, 第7図に見られるような顕著な差を示した. 分析的にこれを見ても表層の腐植含量が高く, 土壤含水量ならびに水分減量曲線にもその差がみられる (第8図⁽⁴⁵⁾, 第9図).

これらの事実, 従来からいわれたごとく,

1) 腐植酸などの共存による, リン酸の吸収向上と, NH_3 イオンの調節により, 根部の伸長が促進せられ,

2) このことは土壤の団粒化を促し, 通気性, 透水性を向上し,

3) 微生物の活動を活発化させる

という, 理想的な肥効発現に結びついたものと考えられる。

IV. 有機入り化成肥料の工業的製法

発酵排液を鉍酸で分解し, 腐植酸を生成させることにより, 肥料化する基本的な考え方は, すでに述べたとおりであるが^(46,47), これを工業的に実施するには, 次のような段階が必要である. すなわち,

- 1) 排液の高濃度化と分級
- 2) 濃縮
- 3) 酸処理
- 4) 成分調整と造粒
- 5) 乾燥と排気処理
- 6) 製品化

各々につき, その概要を述べる。

1) 排液の高濃度化と分級

本来, 固型物含量数%の排液を濃縮乾燥し, 固型肥料とする工程であるから, 工業的には脱水工程をいかに効率よく行なうかにかかってくる. 従って, まず排液を高濃度化することが大切である. このためには, 生産工程そのものの見直し, 改良が必要である. たとえば

イ) 菌株の改良, 仕込方法の変更などによる高濃度仕込

ロ) 排液を仕込水に返送し, 処理量を減らすとともに高濃度化をはかる^(48,49)

ハ) 蒸留装置の改良⁽⁵⁰⁾

ニ) 結晶性の製品を取得する際には, つとめて濃縮晶出法を適用するように工程を変更

等々である. このようにして, 高濃度化された母液類は, 他の濃度の低い洗浄排水と混り合わないよう発生源で分級せられ, それぞれの処理に導かれる. 第10図

第 10 図 発酵排液の分級と対応する処理工程

第 13 図 粘度と温度

第 11 図 固形分濃度と比重

第 12 図 固形分濃度と沸点

第 14 図 比熱と固形分

第 15 図 蒸発速度の経時変化

はこの状況を模式的に画いたもので、母液区分は濃度が高いのでそのまま濃縮され、洗液など濃度の低いものは、生物処理を行ない、COD 成分は分解され、回収菌体として濃縮物と合し、処理せられる。

2) 濃 縮

濃縮に必要な諸物性は、第 11~14 図に示した。これらの値や、試験装置、あるいは実用機などの成績を総合し、15 t/h の蒸発量を有するプレート式 3 重効用缶を

設置して、実験を反復した。糖蜜を原料とした排液は、特に伝熱面へのスケール着生に注意すべきで、これが固着すると薬洗では除去できなくなり、多大の労力を要することになる。従って、スケールの着生を防ぐための洗

浄をどの時点で組み入れるかが、操作上の要点となる。第 15 図は各缶の蒸発速度の変化を示したもので、22 時間の運転で劣化点がみられる。実用機は、蒸発量 33 t/h のプレート式 3 重効用缶 6 基とし、20 時間の運転と 2 時間の洗浄を繰返し、洗浄には HNO_3 、 NaOH による薬洗を挿入している。これらの装置は自動運転であるが、計装を簡単にするため、洗浄工程への切替はパンチカード式とした。

3) 酸 処 理

約 45% まで濃縮された排液は化成化工程に入り、ここで conc. H_2SO_4 を加え 30% 酸濃度とし、110°C、10 時間の処理を行なう。実用的には、数基のガラスライニング缶に高低差をつけて配置し、自然流によって滞留時間をとれるようにした。

酸処理は、施肥の立場からは、前述の腐植酸化による植物障害の除去であるが、製造にかかわる工学的な立場よりすると、造粒性をよくすること、および水分の蒸発性を良くすること、という物性転換の意味がある⁽³⁹⁾。従来の方法では、この種のものは 10% 程度の有機含量であったものが、本法によると製品中の排液由来の固型物が 60% を越え、有機質含量 50% 以上を維持できるゆえんである。

4) 成分調整と造粒

過剰の酸は NH_3 で中和し、さらに銘柄に応じりん酸、カリが調整補給される。この状態では、なお水分が 30%

第 4 表 有機入り化成肥料の銘柄

製品名	項目保証値(%以上)				
	T-N	O-N	T- P_2O_5	T- K_2O	C-MgO
くみあい有機入り化成 1 号	8.0	2.0	5.0	5.0	—
くみあい苦土有機入り化成 A801 号	8.0	2.0	8.0	8.0	3.0
くみあい有機入り化成 133 号	11.0	2.0	3.0	3.0	—
くみあい有機入り化成 A805 号	10.0	2.0	6.0	7.0	—
協和有機入り化成 25 号	7.0	2.0	10.0	8.0	3.0
くみあい有機入り化成 S468 号	14.0	1.0	6.0	8.0	—
くみあい有機入り化成 S202 号	12.0	1.0	—	12.0	—
くみあい有機入り化成 S060 号	10.0	2.0	6.0	10.0	—
苦土有機入りたばこ化成 468 号	4.0	1.5	6.0	8.0	3.0
苦土有機入りたばこ化成 538 号	5.0	1.5	3.0	8.0	3.0
くみあい有機入り化成 856 号	8.0	1.0	5.0	6.0	—
くみあい有機入り化成桑 045 号	10.0	1.5	4.0	5.0	—

第 5 表 有機入り化成肥料の分析例

製品名	分析項目	
	くみあい苦土有機入り化成 A801 号	くみあい有機入り化成 133 号
全窒素 (%)	8.78	11.21
アンモニア-N (%)	6.72	9.10
有機態-N (%)	2.06	2.11
全- P_2O_5 (%)	8.57	4.11
水溶性- P_2O_5 (%)	6.73	3.32
全- K_2O (%)	8.56	3.59
く溶性-MgO (%)	3.57	—

くらいあり、このままでは造粒できないので、製品調粒の際の過大粒、微粒などを粉碎返送し、これによる吸着乾燥によって約 10% 水分とし、造粒する。

5) 乾燥と排気処理

造粒物はロータリーキルンによって乾燥し、冷却、篩分して製品化されるが、この乾燥工程での問題点は、乾燥にともなう排熱風の処理である。排熱風は約 120°C で

あるが、製品 1 t 当り、10,000 m³ 以上を要する。排風のばい塵をなくすとともに、充分脱臭する必要がある。このために、排風はスプレイ塔で洗浄したのち、コロナ放電によるコットレル収塵機を通り、さらに洗浄塔を経て熱交換器を有する焼却炉に入り、500°C 以上で燃焼させてから、高さ 100 m の排気筒を経て大気放出する。第 16 図はこの工程を模式図にしたもので、現在 3 系列、年産 14 万 t の設備が稼動し、全設備は中央制御により、自働化されている。

6) 製 品

市販の銘柄は第 4 表に示す 14 種があり、

第 16 図 発酵排液による有機入り化成肥料の製造工程

うち 2 銘柄の分析例を第 5 表に示した。

V. お わ り に

糖蜜を用いた発酵排水は、その着色や、有機物含量の高いことなど、処理困難な排水に数えられる一面、有害物質を含まないことや、その組成から資源としてこれを回収できる長所をもっている。筆者らは、発酵排水の処理を合理化して、発酵工場のクローズドシステム化を試み、その大部分を完成した。排水の肥料化は、この中の中心的役割を果すもので、大部分の COD、色、固型物を、母液として直接吸収するとともに、濃度の低い排水は生物処理などにより、回収菌体としてこの工程に回収し、資源再利用のルートに乗せることができるようになった。この生産物は、直接的な肥効もさることながら、土壌改良に著しい効果を示した。その能力は、昭和 39 年はじめて建設した日産 15 t の工場より、今日、年産 14 万 t の能力まで拡大されている。この間に要した投資は、肥料工場のみで約 50 億円。関連の処理施設を含めると 110 億円に達する。また、これにより回収される資源は、

固型物として 80,000~90,000 t/年

K₂SO₄ として 8,000~9,000 t/年

(NH₄)₂SO₄ として 20,000~22,000 t/年

に達する。

この業績がここにいたるまでに、各地の農業試験場、全農技術普及室の諸先生方に、格別のご指導をいただいた。厚くお礼申し上げるとともに、研究開発より、現在の操業にいたるまで、終始熱心に協力され、環境保全と資源回収に努力を続ける、協和醗酵工業(株)防府工場の従業員諸君に深い敬意を捧げるものである。

また、発表の場を与えていただいた、日本農芸化学会、発表の許可をいただいた協和醗酵工業(株)取締役社長高田弘氏に対し、心より感謝の意を表する。

- (1) 小野英男ほか：合成酒技, 9, 141 (1955).
- (2) 小野英男ほか：醗協, 13, 538 (1955).
- (3) 小野英男ほか：同上, 15, 333 (1957).
- (4) 小野英男ほか：同上, 15, 526 (1957).
- (5) 小野英男ほか：同上, 16, 111 (1958).
- (6) 小野英男ほか：同上, 14, 337 (1956).
- (7) 大宰宙朗ほか：醗工, 42, 232 (1964).
- (8) 石井昌長ほか：醗協, 16, 293 (1958).
- (9) 公害処理技術ハンドブック, 648.
- (10) 日本工業立地センター工場排水処理事例集 (1963).
- (11) 小野英男ほか：醗協, 19, 510 (1961).
- (12) 酒井忠二ほか：廃棄物の処理面利用, 381 (1973).
- (13) 唐木 功ほか：醗協, 30, 397 (1972).
- (14) 加藤辨三郎編：日本のアルコールの歴史, 357 (1974).
- (15) マックダニエル L. E. : 特許昭 30-8144.
- (16) 飼料工業ハンドブック, 緑書房, 1965.
- (17) 松尾次雄ほか：醗協, 23, 320 (1965).
- (18) 松尾次雄ほか：同上, 23, 427 (1965).
- (19) 熊部 潔ほか：特許昭 40-1152.
- (20) 唐木 功ほか：醗協, 24, 457 (1966).
- (21) 松尾次雄ほか：同上, 24, 223 (1966).
- (22) 手塚隆久：工業用水, 76 (1967).
- (23) 小松次郎ほか：醗工, 42, 298 (1964).
- (24) 上久保正ほか：ビタミン, 11, 206 (1956).
- (25) 上久保正ほか：同上, 11, 208 (1956).
- (26) 今田 克ほか：日本水産学会年次講演 (1970).
- (27) 今田 克ほか：養殖, 8, 90 (1971).
- (28) 尾崎茂一郎ほか：特許昭 36-6481.
- (29) 金子 新ほか：特許昭 44-8833.
- (30) 木下祝郎ほか：特許昭 37-643.
- (31) 鈴木 勇ほか：紙パ技協, 13, 716 (1959).
- (32) 後藤友三郎ほか：特公昭 47-8078.
- (33) 滑東祥高ほか：醗協, 32, 20 (1974).
- (34) 今田 克：同上, 30, 374 (1972).
- (35) 河盛好昭：同上, 19, 480 (1961).
- (36) 岩田久敬：酪農化学の研究, 12, 6 (1963).
- (37) 渡辺 博：特許昭 33-10167.
- (38) 松田岩雄：特許昭 39-25330.
- (39) 土屋義人：環境創造, 5, 38 (1973).
- (40) 滝島康夫ほか：土肥, 31, 441 (1960).
- (41) 滝島康夫ほか：同上, 32, 130 (1961).
- (42) 滝島康夫：同上, 32, 193 (1961).
- (43) 滝島康夫：同上, 32, 386 (1961).
- (44) 滝島康夫：同上, 32, 390 (1961).
- (45) 平野欣也：日化協月報, 29, 365 (1975).
- (46) 平野欣也ほか：特許昭 44-28083.
- (47) 平野欣也ほか：特許昭 44-16332.
- (48) 本江元吉：醗協, 14, 477 (1956).
- (49) 小野英男：醗研報, 12, 1 (1956).
- (50) 木下敏昭：特開昭 47-33067.

(51 年 5 月 31 日受理)