

製紙スラッジ (PS) のバイオガス化

Bio-gasification of Paper Sludge (PS)

安藤 生大

Takao ANDO

Paper sludge (PS) discharged from Fuji area, Shizuoka prefecture reach about 1,187,000 tons/year at 2006. Therefore, the development of a technique for utilizing of PS is essential for recycling waste materials. Generally, PS consists of cellulose and some kind of minerals (e. c. talc, kaolinite, calcite) for adding to filler and pigment. My previous study showed that the PS ash can be used for zeolite synthesis (denoted as "PS zeolite") by alkali hydrothermal treatment, and it can use for waste water purifying material.

In this study, I tried to methane fermentation process for new effective utilizing process of PS. Cellulose in PS can be used for methane fermentation process. Methane bacterium collected from livestock sewage. The relationship between mineral composition of PS and the amount of methane gas volume is tried to clarify. As a result, the characteristics of suitable PS for methane fermentation are (1) ash and organic component are both contained for 10~25%, (2) the content of calcite in ash is for 40%~55%. These PS can be used for multiple stage (cascade type) recycle through methane fermentation process and synthesizing environmental purification materials.

1. はじめに

古紙再生過程からは、大量の製紙スラッジ (PS) が発生する。平成 16 年度の実績で静岡県富士市のみで年間約 118.7 万 t¹⁾ の PS が発生した。紙・パルプ製造業は、資源有効利用促進法²⁾における特定省資源業種に指定されたことから、副産物としての PS の具体的な発生抑制対策が求められている。PS の有効利用法については、様々な方法が提案されている。具体的には、PS そのものを製鉄における酸化防止材、土壤改良材として用いたり、活性炭、粉体・固形燃料化等³⁾としての有効利用法が提案された。PS 焼却灰では特殊セメント原料、普通セメント増量材、セラミックス等の有効利用法⁴⁾、溶融化処理による有効利用法⁵⁾、アルカリ処理によるゼオライト合成^{6), 7), 8)}が提案された。

筆者は、これまで PS 焼却灰を原料とするゼオライトに関する研究を行ってきた。具体的には、(1) PS の

化学的、鉱物学的記載と焼成条件の関係⁹⁾、(2) PS の多様性とゼオライト合成の観点からみた PS の評価^{10), 11), 12)}、(3) PS を原料とするゼオライトの重金属吸着特性とそのメカニズム^{13), 14)}、(4) Ca を高含有するガラスを例とする NaOH 水熱処理で生成する珪酸カルシウム水和物 (CSH) の検討¹⁵⁾等に関する研究を行った。

本研究では、新たな PS の有効利用法として、メタン発酵に関する研究を行った。これまで、PS のメタン発酵に関する研究例はなく、その可能性については未知である。PS は、紙のリサイクル工程からもれたセルロースと、紙に添加されたカオリナイト、タルク、カルサイト等の填料、顔料から構成される。本研究では、このセルロースを原料として、畜産系消化汚泥をメタン発酵菌群として加えて、メタン発酵実験を行った。特に、PS の基礎的物性 (水分、灰分量、化学組成、鉱物組成など) とメタンガス発生量との関係を詳細に検討し、メタン発酵に適した PS の条件を明らかにした。更に、PS のメタン発酵によるエネルギー化と、その発酵残渣を利用した PS ゼオライト (PSZ) や炭化 PS ゼオライト (CPSZ) などの環境浄化材料としての有効利用法と組み合わせた、PS の“多段階 (カスケード) 型”の有効利用法について提案した。

千葉科学大学危機管理学部環境安全システム学科
*Department of Environmental Security System,
 Faculty of risk and Crisis Management, Chiba
 Institute of Science*

(2007 年 10 月 1 日受付, 2007 年 11 月 20 日受理)

2. 実験

2.1 PS 及び PS 焼却灰の採取方法

静岡県富士市内のPS協同処理組合に所属する10工場から排出された水分込みのPSを、2006年9月15日に採取した。製紙工場ごとにPSの排出条件は異なるが、基本的には排水処理後の凝集沈殿物の脱水物を、排出当日に採取した。具体的には、約1kgの水分込みのPS（試料番号：A～J）を採取し、気密性の高い試料袋に入れ、密封保存し供試体とした。

2.2 分析

採取した水分込みの各PSは、110℃にて約24時間乾燥し、水分量を測定した。次に、(株)東洋製作所製大型電気マッフル炉(FUW-252PA)を用いて、空気流通条件にて600℃、12時間の焼成を行い、灰分量を測定した。得られたPS焼却灰は、主成分分析に用いた。

主成分分析は、四ホウ酸リチウムを用いたガラスビード法¹⁶⁾にて、理学電機工業(株)製蛍光X線分析装置(RIX2100)を用いて測定した。各元素分析値は、酸化物として100%換算した。主成分分析にて得られた分析値に対して、カオリナイト、タルク、炭酸カルシウム(以後、カルサイトとする)を主成分鉱物とし、ルチルを副成分鉱物として、鉱物重量比の計算(簡易的なノルム計算¹⁷⁾)を行った。具体的には、化学分析値をそれぞれの酸化物(CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂)の分子量で割って、分子比を求める。TiO₂はルチルとし、CaOはカルサイト(cc: CaCO₃)とし、MgOはタルク(tlc: Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)とする。タルクに必要なだけのSiO₂を分配した後、残ったSiO₂とAl₂O₃の分子比の比較を行ない、少ない方でカオリナイト(kao: Al₄Si₄O₁₀(OH)₈)を求める。このとき、過剰なSiO₂あるいはAl₂O₃は、“ex SiO₂”、“ex Al₂O₃”とした。このように計算した各鉱物及び過剰なSiO₂とAl₂O₃の量は分子比で求められているため、各鉱物の無水物の分子量をかけて元の鉱物の重量を計算した。

バイオガスの組成分析は、熱伝導度検出器(TCD)を備えた島津製所製ガスクロマトグラフ(GC-2014)にて行った。スタンダードガスは、ジーエルサイエンス(株)製純窒素、純メタン、純二酸化炭素を用い、これら3元素について分析を行った。カラムは、ステンレス製パックドカラム(SHINCARBON ST)を用いた。

2.3 メタン発酵

消化汚泥は、千葉県山田町に所在する農事組合法人と合園から提供を受けた。同園では、畜産系廃棄物を利用してメタン発酵を行い、エネルギーとして利用している。本研究では、その発酵槽から消化液を採取し、メタン発酵菌群として用いた。

PSに含まれる有機物と消化汚泥の比率は、代表的なPSを利用して、10日間程のバイオガス発生実験を行い、

PS(固形分=5g)に消化汚泥80gとする混合比率とした。発酵実験には、ガス吸排気口を取り付けた300ml容バイアルビンを用い、PSと消化汚泥を既定の混合比率で投入し、空気を排気しながら窒素を充填して嫌気条件とした。試料を投入したバイアルビンは、アズワン(株)製インキュベータ(IC-450C)中に静置し、中温(37℃±1℃)条件にてメタン発酵を行った。発生したバイオガスは東京デオドラント(株)製アルミナイズドポリエステルバック(0.5L)に採取し、定刻に発生量を測定し、ガス組成分析を行った。

3. 結果

表1に、各工場から排出されたPSの水分量、灰分量、有機物量、主成分化学組成、簡易的なノルム計算結果、SiO₂過剰分(ex SiO₂)、Al₂O₃過剰分(ex Al₂O₃)、期間中のメタンガスの全発生量を示す。

図1 A～Jに、発酵期間とバイオガスの発生量の関係を示す。各グラフ中の棒グラフは、下部より黒色部はメタンガス量、斜線部は二酸化炭素量、散点部は窒素ガス量を表す。折れ線は、メタンガスの積分発生量を表す。

AのPSでは、水分量が54.7%、灰分量が26.6%、有機物量が18.7%となり、ノルム計算結果は、tlcが22.5g、kaoが38.4g、ccが60.6g(ccの構成比49.9%)となった。期間中の全メタンガス発生量は705.5mlとなった。

BのPSでは、水分量が72.1%、灰分量が16.7%、有機物量が11.2%となり、ノルム計算結果は、tlcが19.5g、kaoが43.0g、ccが66.7g(51.6%)となった。メタンガスの発生量は、1163.6mlとなり10工場中2番目に多い発生量となった。

CのPSでは、水分量が63.4%、灰分量が14.0%、有機物量が22.6%となり、ノルム計算結果は、tlcが9.4g、kaoが69.2g、ccが26.9g(25.4%)となった。メタンガスの発生量は、518.1mlとなった。

DのPSでは、水分量が52.4%、灰分量が27.5%、有機物量が20.1%となり、ノルム計算結果は、tlcが21.6g、kaoが45.4g、ccが55.8g(45.4%)となった。メタンガスの発生量は、711.9mlとなった。

EのPSでは、水分量が51.6%、灰分量が23.2%、有機物量が25.1%となり、ノルム計算結果は、tlcが17.5g、kaoが52.0g、ccが58.8g(45.8%)となった。メタンガスの発生量は、1181.9mlとなり10工場中最大の発生量となった。

FのPSでは、水分量が48.6%、灰分量が28.5%、有機物量が22.9%となり、ノルム計算結果は、tlcが7.8g、kaoが65.4g、ccが59.5g(44.9%)となった。メタンガスの発生量は、399.6mlとなった。

GのPSでは、水分量が68.9%、灰分量が9.2%、有機物量が21.9%となり、ノルム計算結果は、tlcが7.8g、

表1 各種PS (A~J) の水分量、灰分量、有機物量、主成分、簡易的なノルム計算結果、メタンガス全発生量の分析結果

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
水分量 (%)	54.7	72.1	63.4	52.4	51.6	48.6	68.9	62.6	44.3	56.5
灰分量 (%)	26.6	16.7	14.0	27.5	23.2	28.5	9.2	20.7	39.2	26.8
有機物量 (%)	18.7	11.2	22.6	20.1	25.1	22.9	21.9	16.7	16.5	16.7
SiO ₂ (wt%)	32.1	32.4	38.4	34.8	35.3	35.4	31.2	33.0	29.9	33.3
TiO ₂	0.9	1.0	1.8	0.7	1.3	1.2	0.8	1.4	0.9	1.2
Al ₂ O ₃	24.8	21.6	39.9	25.2	24.0	26.3	32.0	34.4	24.1	19.0
FeO	0.5	0.4	0.7	0.6	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
MnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	7.2	6.2	3.0	6.9	5.6	2.5	2.5	4.6	4.8	7.8
CaO	34.0	37.4	15.1	31.3	33.0	33.4	31.6	21.9	39.3	37.6
Na ₂ O	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1
K ₂ O	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.5	0.8	1.0	0.3	0.2	0.6	1.4	4.1	0.4	0.5
Talc (g)	22.5	19.5	9.4	21.6	17.5	7.8	7.8	14.6	15.1	24.3
Kaolinite (g)	38.4	43.0	69.6	45.4	52.0	65.4	56.4	51.0	43.7	38.6
Calcite (g)	60.6	66.7	26.9	55.8	58.8	59.5	56.4	39.0	70.2	67.0
Rutile (g)	0.9	1.0	1.8	0.7	1.3	1.2	0.8	1.4	0.9	1.2
ex SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ex Al ₂ O ₃	9.7	4.6	12.4	7.2	3.5	0.5	9.7	14.3	6.8	3.8
CH ₄ -total (ml)	705.5	1163.6	518.1	711.9	1181.9	399.6	748.5	670.2	373.9	900.5

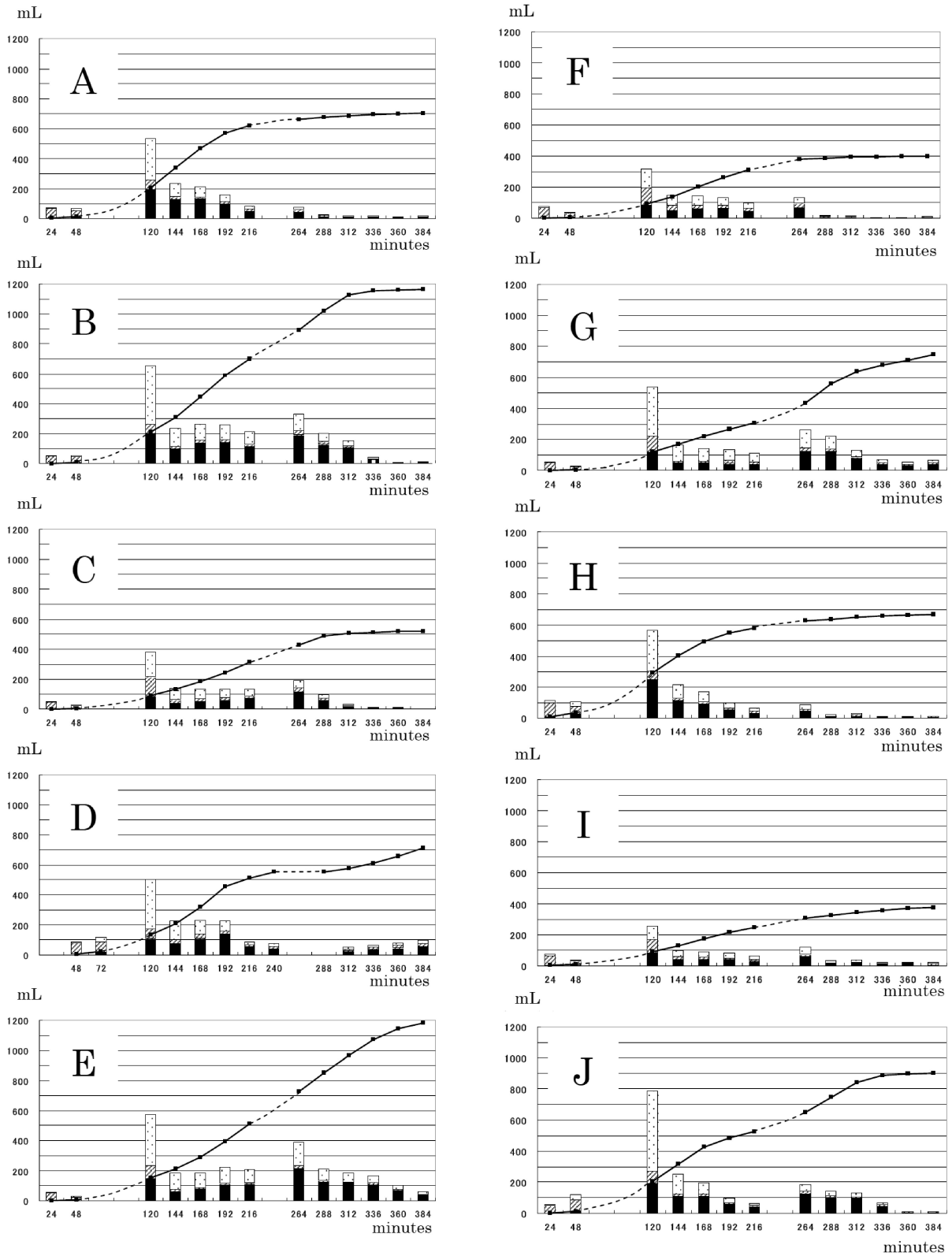


図1 試料A~Jにおけるメタンガス発生実験における経過時間とバイオガスの積分発生量との関係

凡例：
 メタンガス
 窒素ガス
 二酸化炭素
 ◆—◆ メタンガスの全発生量

kao が 56.4 g, cc が 56.4 g (46.8%) となった。メタンガスの発生量は, 748.5ml となった。

H の PS では, 水分量が 62.6%, 灰分量が 20.7%, 有機物量が 16.7% となり, ノルム計算結果は, tlc が 14.6 g, kao が 51.0 g, cc が 39.0 g (37.3%) となった。メタンガスの発生量は, 670.2ml となった。

I の PS では, 水分量が 44.3%, 灰分量が 39.2%, 有機物量が 16.5% となり, ノルム計算結果は, tlc が 15.1 g, kao が 43.7 g, cc が 70.2 g (54.4%) となった。メタンガスの発生量は, 373.9ml となった。

J の PS では, 水分量が 56.5%, 灰分量が 26.8%, 有機物量が 17.6% となり, ノルム計算結果は, tlc が 24.3 g, kao が 38.6 g, cc が 67.0 g (51.6%) となった。メタンガスの発生量は, 900.5ml となった。

4. 考察

4.1 メタン発酵に適した PS の条件

図 1 に示した実験結果から, 畜産系汚泥を用いた PS のメタン発酵実験において, バイオガスの発生量は PS の種類によって異なることが明らかとなった。PS の生成過程では, 原料古紙の違い, 製造製品の違い, 更には排水処理方法の違いにより, 様々な灰分量, 有機物

量, 化学組成の PS が排出される。

表 1 で示したように, 700ml 以上メタンガスを発生した PS (A, B, D, E, G, J) では, 灰分量, 有機物量とも 10 ~ 25% の範囲に含まれている。これは, メタン発酵の原料として PS を考えた場合, 灰分量 (カオリナイト, タルク, カルサイト等) と有機物量 (セルロース等) が適度に含まれることが重要であることを示している。

PS の鉱物組成範囲について以下に示す。図 2 に Talc-Kaolinite-Calcite の 3 成分図を示す。図中の記号は, 表 1 に示した試料名である。図中に示した (A) ~ (D) の領域は, 安藤ほか (2004)¹⁸⁾ により決定された PS の分類図である。各領域は, PS を原料とするゼオライトを合成する場合の反応性の目安を示している。期間中に 700ml 以上バイオガスを発生した PS (A, B, D, E, G, J) は, 領域 (B) と (C) に含まれ, かつカルサイト量が 40% 以上の領域に存在する。この領域は, カルサイトの量が多く, ゼオライト合成には適さない。しかし, バイオガスの発生においては, 有利に働いている。この理由について, 以下で考察する。

一般にメタン発酵過程は, 多種・多様な微生物が大きな分子量をもつ有機物 (セルロース等) を酢酸等の低級脂肪酸まで分解する過程 (相 I) と, メタン菌がこの低級

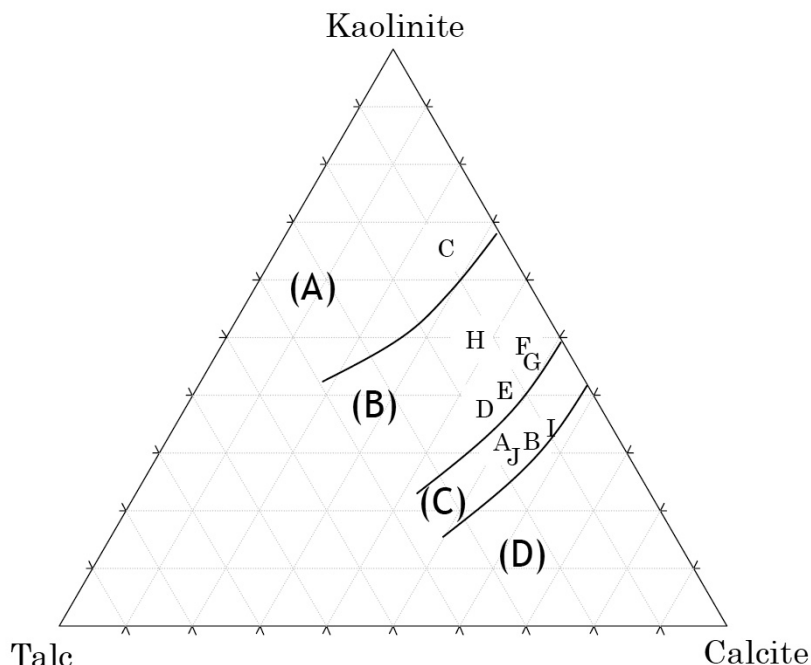


図 2 Talc-Kaolinite-Calcite 図における試料 A~J の鉱物組成と安藤ほか (2004) の PS 分類領域 (A) ~ (D)

領域 (A) : ゼオライト合成に適する PS の鉱物組成範囲

領域 (B) : ゼオライト合成が可能な鉱物組成範囲

領域 (C), (D) : ゼオライト合成に不適な鉱物組成範囲

脂肪酸からメタンを生成する過程（相Ⅱ）に大別できる。相Ⅰ（可溶化過程）では、通気嫌気性菌群が作用し、酸素の有無よりも酸性状態（pH=4~6.5）とする必要がある。相Ⅱ（メタン発酵過程）では、絶対嫌気性菌群が作用し、無酸素状態で中～塩基性（pH=6.5~7.5）とする必要がある。このメタン発酵過程においては、①アンモニア態窒素（NH₄⁺）がメタン菌の増殖阻害をもたらすこと、②微量元素としてNi, Co, Mg, Caの存在がメタン菌の増殖に必要であるとされている。PSにおいては、①のアンモニア態窒素に関しては、その原因物質であるタンパク質を含まないこと、②の微量元素に関しては、タルクやカルサイトには主成分としてMgやCaが含まれるため、不足は生じない。特に、PS中のカルサイトの存在は、（a）相Ⅰの可溶化過程において酸性化した消化液のpHを中性付近に戻し、相Ⅱのメタン発酵過程の条件を実現する緩衝作用、（b）メタン菌に必要な微量元素であるCaの供給源としての役割が考えられる。一方で、FとIのPSでは、領域（B）と（C）に含まれるが、メタンガス生成量が少ない。これは、両者の灰分量が多すぎる（F=28.5%, I=39.2%）ことが原因と考えられる。

特にⅠにおいては、カルサイトが54.4%を占める。バイオガスの発生状況（図1 F, I）では、72時間経過してもバイオガスの生成がなく、その後の発生量も少ない。このことは、カルサイト量が多すぎる場合、相Ⅰにおける通気嫌気性菌群のpH条件（pH=4~6.5）を実現することが困難となり、メタンガス生成開始までに時間を要することを示している。

以上より、メタン発酵に適したPSは、灰分量、有機物量とも10~25%の範囲で含まれ、安藤ほか（2004）の領域（B）と（C）中で、カルサイト量が40%~55%程度の原料である。

4.2 PSのカスケード型有効利用

紙のリサイクルとPSのカスケード型有効利用に関する概念図を図3に示す。

紙のリサイクルにおいては、古紙処理過程から再生紙と製紙排水が排出される。再生紙の製造プロセスが第一の循環である。製紙排水は、排水処理により処理水とPSが排出される。処理水の排出プロセスが、第二の循環である。通常は、ここまでが紙のリサイクル工程とされており、大量に排出されるPSは、産業廃棄物として処分されてきた。

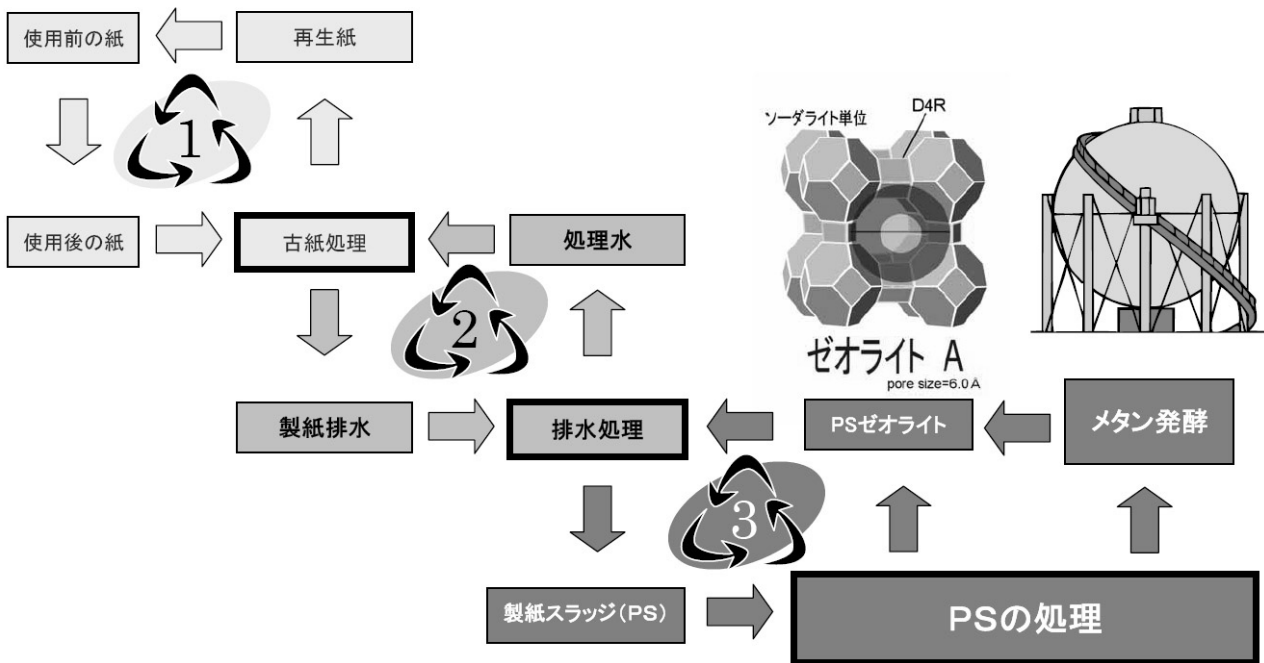


図3 紙のリサイクルとPSのカスケード型リサイクルの概念図

古紙処理工程を第一のリサイクル、排水処理工程を第二のリサイクル、PSの処理を第三のリサイクルとしている。特に、第三のリサイクルでは、PSの処理において、メタン発酵によるエネルギー化を経て、PSゼオライトや炭化PSゼオライトを合成し、これを製紙排水処理に利用すると、ゼロエミッション型の多段階“カスケード”型リサイクルを実現することができる。

筆者は、これまでPSの有効利用法として、PS焼却灰を用いたPSゼオライト(PSZ)、PSの炭化物を用いた炭化PSゼオライト(CPSZ)の合成とそれらの有効利用法に関する研究を行い、第三の循環を提案してきた。特に、CPSZは賦活化された炭化物表面に細粒のゼオライトが結晶化しているため、製紙排水処理剤としての利用が有望である。しかし、PSZ、CPSZの合成においては、安藤ほか(2004)の領域(A)、(B)のPSが望ましく、(C)、(D)領域のPSは不適であることが明らかとなっており、これらのPSの新たな有効利用法を検討していた。今回の実験結果からは、ゼオライト合成に不適と考えていた領域(C)のPSが最もメタン発酵に適する結果となった。更に、PSを構成するカルサイトは、有機酸の中和により一部分解している可能性があり、メタン発酵後の残渣は、PSZやCPSZの原料として適したものとなる可能性が高い。

以上のように、古紙処理工程から発生するPSの有効利用では、第一処理としてメタン発酵によりエネルギーを取り出し、第二処理としてその発酵残渣を利用してPSZやCPSZなどの環境浄化材料を合成する、“多段階(カスケード)型”の有効利用が可能である。これにより資源の利用効率も向上する。仮に、CPSZを製紙排水処理剤として利用するプロセスを考えるならば、自らの廃棄物で自らを浄化する、ゼロエミッション型のカスケード型有効利用が実現できる。

5. まとめ

畜産系汚泥を用いた製紙スラッジ(PS)のメタン発酵実験の結果、以下のことが明らかとなった。

- (1)メタン発酵の原料として適したPSは、灰分量(カオリナイト、タルク、カルサイト等)、有機物量(セルロース等)を適量(10~25%)含む。
- (2)バイオガスの発生量の多いPSは、安藤ほか(2004)の領域(B)、(C)に分類され、カルサイト量が40%~55%程度の原料である。この領域のPSは、ゼオライト合成には不向きである。
- (3)PS中のカルサイトは、①メタン発酵(相I)で酸性化した消化液のpHの緩衝作用、②メタン菌に必要な微量金属であるCaの供給を行うが、③多すぎると相Iにおける通気嫌気性菌群のpH条件(pH=4~6.5)を実現することが困難となりバイオガス生成開始までに時間を要する。
- (4)古紙処理工程から発生するPSの有効利用では、第一処理としてメタン発酵によりエネルギーを取り出し、第二処理としてその発酵残渣を利用してPSZやCPSZなどの環境浄化材料を合成する、“多段階(カスケード)型”の有効利用が可能である。仮に、CPSZを製紙排水処理剤として利用するプロ

セスを考えるなら、自らの廃棄物で自らを浄化するゼロエミッション型のカスケード型有効利用が実現できる。

謝辞

本研究は、(独)科学技術振興機構平成18年度「シーズ発掘試験」補助金を使用して行った。岳南第一製紙協同組合関係者並びに会員企業各社には、PSの提供を快諾して頂いた。バイオガスの測定では、田村直子氏の協力を得た。また、査読者には有益なご指摘を頂いた。関係機関、各氏に心から感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 富士市の工業 富士市商工農林部商工労政課 p56 (2006)
- 2) 資源有効利用促進法 経済産業省 (2001)
- 3) 製紙スラッジ燃料化等の研究開発, 静岡県工業試験場, 静岡県製紙工業試験場, (1978)
- 4) 製紙スラッジ焼却灰の利用, 静岡県製紙工業試験場, (1980)
- 5) 中澤ほか: 紙パ技協誌 **56** (9) 1317-1324 (2002)
- 6) 長沢博司ほか: 石膏と石灰 233 32-37 (1991)
- 7) 村山憲弘ほか: 資源と素材 116 31-36 (2000)
- 8) 安藤生大, 坂本尚史, 日吉公男, 松枝直人, 逸見彰男: 紙パ技協誌 **61** (2) 192-203 (2007)
- 9) 安藤生大, 齊藤将人, 村松重緒, 日吉公男, 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男: 粘土科学 **42** (4) 208-217 (2003)
- 10) 安藤生大, 齊藤将人, 村松重緒, 日吉公男, 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男: 紙パ技協誌 **57** (7) 1055-1065 (2003)
- 11) 安藤生大, 齊藤将人, 村松重緒, 日吉公男, 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男: 紙パ技協誌 **57** (11) 1662-1671 (2003)
- 12) 安藤生大, 齊藤将人, 村松重緒, 日吉公男, 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男, 嶋田修治: 紙パ技協誌 **58** (2) 248-106 (2004)
- 13) Ando T., Sakamoto T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Matsue N., and Henmi T. : Clay Science **12** (4) 243-248 (2004)
- 14) Saito M., Ando T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Sato S., and Henmi T. : Journal of the Ceramic Society of Japan, **112** (5) S79-S83 (2004)
- 15) 春名淳介, 安藤生大, 杉山治, 日吉公男, 松枝直人, 逸見彰男: 粘土科学 **43** (2) 71-78 (2003)
- 16) 佐野貴司: 富士常葉大学研究紀要 (2) 43-59 (2002)
- 17) 都城秋穂, 久城育夫: 岩石学II 共立全書 162-171 (1975)
- 18) 安藤生大, 齊藤将人, 杉山治, 日吉公男, 松枝直人, 逸見彰男, 嶋田修治: 紙パ技協誌 **58** (4) 553-562 (2004)