

11. 下水汚泥を活用した有機質廃材の資源化

・リサイクル技術に関する調査

リサイクルチーム 上席研究員 鈴木 穂一
主任研究員 落 修一

1. はじめに

土木工事を初め、道路や河川、海岸、空港、公園等の緑地管理からは多量の木質材や刈草が発生している。しかし、これらの草木に代表される有機質廃材のリサイクル手法は限られており、資源としての利活用拡大に繋がる技術開発が求められている。一方、下水処理場では多くのエネルギーと薬品を必要としており、有機質廃材はこれらの代替となる可能性を秘めている。また、下水汚泥は多量の有機物とともに多種多様な微生物群と豊富なミネラル分を含むことから微生物資源としての価値も高く、草木の生物学的な加工・改質に大いに貢献できるものと思われる。

このために、本調査は、草木等の有機質廃材と下水汚泥との混合発酵により資源化を図る方法、及び有機質廃材を改質・加工して下水処理に活用する方法等を開発し、草木系バイオマスと下水汚泥の利活用推進に寄与しようとするものである。

2. 調査方法

下水処理場には下水汚泥を対象とした嫌気性消化法と称せられるメタン発酵プロセスを有している所が多い。平成 14 年度は、その嫌気性消化槽に下水汚泥と一緒に草木を混合投入してメタンガスの増産を図る方法について調査した。

草木類は、そのままの有機質の性状ではメタン発酵には利用されにくく、発酵に係わる微生物に利用され易い性状に改質する必要がある。本調査では、このための改質方法として蒸気加圧爆砕法を検討することとした。蒸気加圧爆砕法は、試料を圧力容器中で高温高压の水蒸気により短時間蒸煮後、瞬時に圧力を解放・減圧する方法であり、草木に蒸気加圧爆砕を施すと、草木は改質・低分子化と同時に微細化される。調査では、草木に蒸気加圧爆砕を施したものと下水汚泥とを混合してメタン発酵する技術を確認するために、蒸気加圧爆砕方法に関する実験、混合メタン発酵方法に関する実験、発酵液の凝集性を調べる実験を行った。

2.1 蒸気加圧爆砕実験方法

実験に用いた爆砕装置の概要を図-1に示す。実験用の試料は、雄物川の堤防管理から発生した刈草の乾燥物と、広葉樹チップ（ブナとナラの混合物）及び針葉樹（スギ）チップである。実験では、表-1に示すとおり、原料により蒸気による圧力とその蒸煮時間をそれぞれ1~3MPa、1~30分に変え、瞬時解放して爆砕し、得られた爆砕物について改質状況を調べた。改質状況は、観察と合わせて、水溶性の成分、有機物組成、分子量分画から調べた。

分子量分画は、Shodex GPC SYSTEM-21HにShodexカラム SB-806MHQ：1本とSB-802HQ：2本を連結装着して、溶離液 Flow Rate：0.5mL・H₂O/minで展開し、示差屈折率検出器（Refractive Index Detector）により測定した。水溶性の有機物組成は、表-2の方法により分析した。

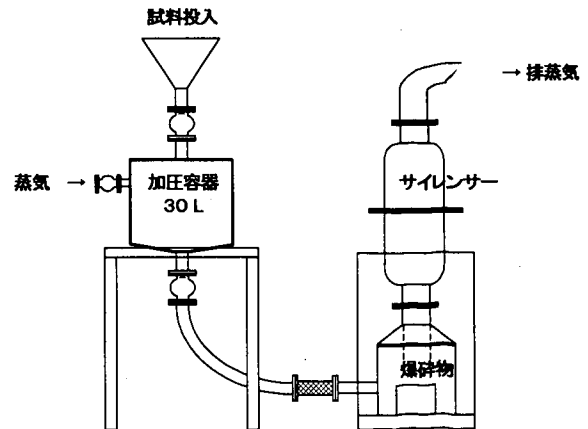


図-1 実験に用いた爆砕装置の概要

表-1 蒸気加圧爆砕の条件 (実施のケース:○)

種類	圧力 (MPa)	蒸気時間 (min)							
		1	2	3	5	8	10	15	30
雑草	1				○	○			
	1.5	○							
	2	○							
	2.5	○							
広葉樹チップ	1								
	1.5								
	2				○		○	○	
	2.5			○	○		○	○	
針葉樹チップ	1								
	1.5								
	2								
	2.5								
	3	○	○	○	○		○	○	○

表-3 脱水実験に用いたメタン発酵連続実験の条件

実験ケース	基質 番号	[下水汚泥]			[下水汚泥 + 爆砕物]		
		C-20	C-30	C-40	B-20	B-30	B-40
発酵温度		35 °C					
発酵槽		槽容積: 5 L 液量: 4 L					
投入・引き抜き量		200	130	100	200	130	100
投入・引き抜き方法		1日1回の引き抜き・投入 (休日を除く)					
攪拌方法		タイマー作動によるマグネチックスターラー攪拌 (15min-ON/3hr)					

2.2 メタン発酵実験方法

下水汚泥と爆砕物の混合メタン発酵方法の実用化に必要な基礎データを得る連続実験を行った。実施への適用に際しては、メタンガスの生産性もさることながら、既存の消化槽が過負荷となり系全体が酸発酵に陥ることが最も懸念されることから、許容される負荷条件を連続実験により把握しておく必要がある。本実験は、易分解性と認められ、最も実用性が高いと思われた「広葉樹チップを中程度の2MPa-15分の強度で爆砕した物」を用い、下水汚泥への混合比を変え、1日1回の引き抜きと投入を行う連続式のメタン発酵実験を、35℃にて50日間行った。

実験は、タイマー付きマグネチックスターラー (15 min-ON/3 hr) を装備した10Lの密閉ガラス瓶6台を設置して、これに消化汚泥の初期量を6Lとして、休日を除き1日1回300mLづつ消化汚泥の引き抜きと基質の投入を行う方法を取った。投入する基質は、固形物量比で下水汚泥に対して爆砕物がそれぞれ0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 倍量混合することを目標に調整した。このときの調整方法は、一定容積の容器を準備し、その容積を下水汚泥のみで満たした場合の下水汚泥固形物量に対応する爆砕物の量を、容器に最初に計量・分取し、次に、その上に下水汚泥を注いで一定容積に合わせる (メスアップする) 方法を取った。

2.3 発酵液の凝集及び脱水実験方法

メタン発酵においては液中に茶褐色の溶解性有機物が残存することが認められた。このために、鉄系凝集剤による除去効果を調べる実験と、脱水性を調べる実験を行った。

実験では、前掲2.2のメタン発酵実験において爆砕物を混入させた5つのケースのメタン発酵液全量を混合したものに2000rpm-15min遠心分離を施した上澄液を試料とし、凝集剤にはポリシリカ鉄 (PSI-050, PSI-100, PSI-300)、硫酸第I鉄、塩化第II鉄を用いた。実験は、試料を100mL用比色管に分取して、それぞれの凝集剤の添加量を変え、手動にて急速攪拌・静置して凝集効果を調べた。

脱水性を調べる実験は、下水汚泥のみと、下水汚泥と爆砕物を固形物比で1:1に混合したものを、表-3の条件で91日間連続実験したメタン発酵液に対して、凝集剤にポリシリカ鉄 (PSI-050)、塩化第II鉄及び高分子凝集剤 (ヘルスロック C809) を用い、表-4の添加率を設定して次の操作を行った。

- ① 1種の試料当たり250mLづつを250mL用のポリビン6個に計量する。
- ② 鉄系凝集剤の所定量を滴下して手動にて急速攪拌する。
- ③ 高分子凝集剤の所定量を加えて手動にて緩速攪拌する。
- ④ 脱水性用濾布を装着したロート加工の250mLポリビンに注ぎ、濾過状況及び濾液の色調等を観察し、濾液のTOC、NH₄-N、PO₄-Pを測定する。
- ⑤ 200~300mL用の遠心分離管の底部にガラスビーズを敷き詰め、その上部を飛散防止のために濾紙 (ワットマン GF/B) で覆う。
- ⑥ ④にて、ポリビンの濾布上に残った凝集汚泥の全量を2枚重ねた薄紙 (樹クレス製ワイパ[®]-S-200) に移し、それを⑤で準備した遠心分離管内にセットする。
- ⑦ 1,500G-10minの遠心分離を施す。
- ⑧ 脱水された汚泥部のみを回収して、含水率を測定する。

表-2 爆砕物・水溶性有機物組成分析方法

項目	操作及び方法
水抽出試料 作成方法	① 爆砕物100g-湿量に精製水2Lを加え、35℃にて1hr振盪 ② 遠心分離にて上澄液を回収し、ろ紙 GF/B にてろ過 ③ ろ液の pH を 1N-NaOH で 7.5 に調整 ④ ローター-エバポレーターで 200mL に濃縮
固形分	凍結乾燥法
総糖	フェノール硫酸法
多糖類	アルコール沈殿法
低分子糖質 (単~六糖)	HPLC(カラム:Shodex KS-802)法
単・二糖 (同定定量)	ゲル濾過、PMP誘導体化、HPLC(カラム:Waters Symmetry ODS 300A)法 重水置換、 ¹ H、 ¹³ C-NMRスペクトル測定法
揮発性脂肪酸	HPLC(カラム:昭和電工RSpak KG-811×2)法
タンパク	BCAタンパク測定キット(PIERCE製 No.23227)適用
TOC	窒素酸化-赤外線分析法
T-N	総和法(アンモニア化-蒸留-インドフェノール青吸光度法) 硝酸、亜硝酸:テバルタ合金還元蒸留法 アンモニア、有機態:硫酸銅-硫酸カリウム-硫酸分解法
T-P	硝酸-硫酸-加熱蒸発分解-モリブデン青吸光度法

表-4 脱水実験における凝集剤の添加率

試料(メタン発酵液)	番号 検液量	C-20, 30, 40	B-20, 30, 40	B-40
			250 mL	250 mL
PSI-050 (5倍希釈液)		0, 5, 10, 15, 20, 25 mL	25 mL	
FeCl ₃ ·6H ₂ O (21.29 g/L)				0, 5, 10, 15, 20, 25 mL
ヘルスロック C809 (1 g/L)		40 mL	0, 12.5, 25, 37.5, 50, 62.5 mL	40 mL

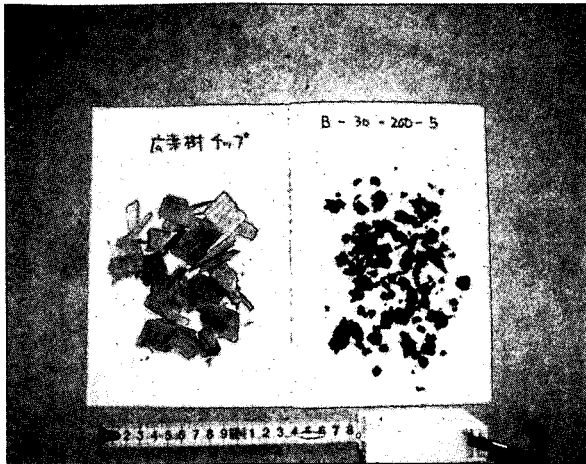


写真-1 広葉樹の 3MPa-5min 処理例



写真-2 針葉樹の 3MPa-5min 処理例



写真-3 乾燥雑草の 3MPa-1min 処理例

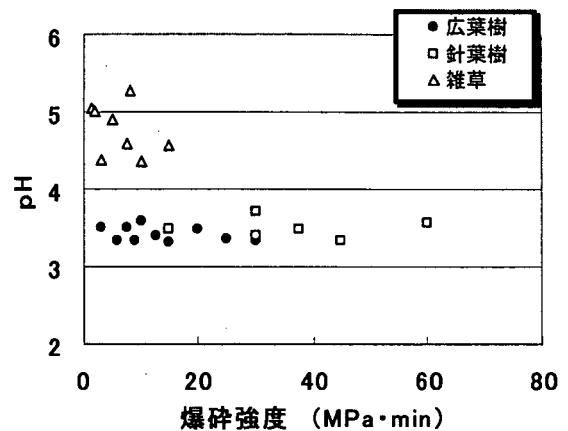


図-2 爆砕物水抽出液の pH

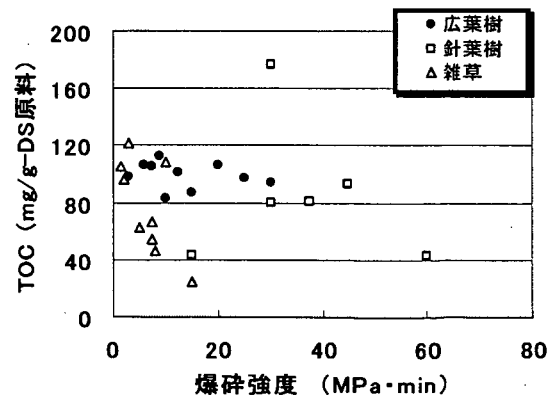


図-3 爆砕物水抽出液の TOC

3. 調査結果

3.1 蒸気加圧爆砕実験結果

爆砕は容易且つ円滑に実施できた。写真-1～3に試料の爆砕前後の状況を示す。観察からは、広葉樹の爆砕物は総じて糖蜜臭を呈していた。針葉樹は広葉樹よりも堅固な繊維質のものが得られた。雑草は、爆砕強度をチップ破碎と同レベルとすると堅固な繊維質と泥状物との混合体を呈した。

(1) 爆砕物の水溶性成分

爆砕物を水抽出した試料の pH と TOC の測定結果を図-2、図-3に示す。爆砕強度の増加にともない、抽出液の pH 低下が見られた。これは、木質を構成する高分子成分が爆砕により低分子化し、有機酸にまで分解されたためと考えられた。また TOC は、爆砕強度の低い領域で増加し、高い領域で減少する傾向が見られた。これには爆砕強度が関係し、爆砕強度が高くなると高分子成分が糖や有機酸を経て炭酸ガスにまで分解されるためと考えられた。

(2) 水溶性有機物の分子量分布

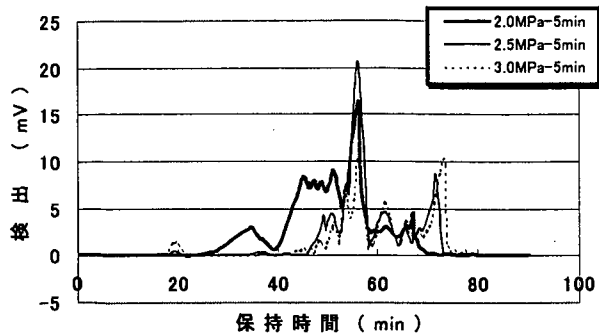


図-4 広葉樹系の水溶性有機物の分子量分布

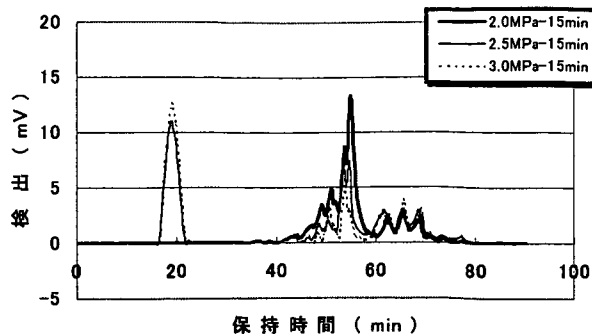


図-5 針葉樹系の水溶性有機物の分子量分布

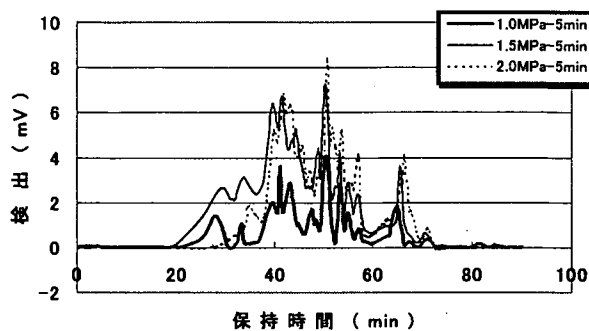


図-6 雑草系の水溶性有機物の分子量分布

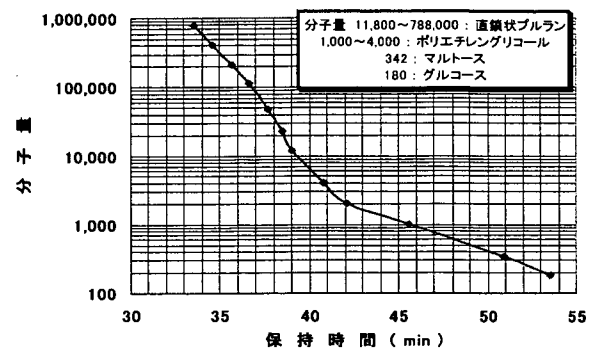


図-7 標準物質の出力分布

爆砕物水抽出液の分子量分画結果の例を広葉樹系について図-4に、針葉樹系について図-5に、雑草系について図-6に示す。また、同一条件下における標準物質の出力分布を図-7に示す。爆砕により低分子化される程度や状況は原料により、また、爆砕強度により大きく異なる。広葉樹系と針葉樹系は幾分低分子領域に分布し、雑草系は低分子から高分子まで広い分布を示した。

(3) 水溶性有機物組成

水溶性の有機物組成を調べた結果を表-5に示す。大きな特徴として3つが挙げられる。1つは、溶解性の有機物を多量に含み、中でも広葉樹系での含有量が多いこと。2つ目は、揮発性脂肪酸を多く含み、それが酢酸とギ酸に限られていること。3つ目は、雑草系の窒素とリンの含有量は木質系の10倍以上となっていることである。

本調査では、これらの特徴を生かした用途開発を進める必要がある。

3.2 メタン発酵実験結果

実験は、全ての系が酸発酵に陥ることなく、円滑に進行了。実験系が実験条件に対して定常状態となつていられると思われる期間における平均的なメタン発酵成績を表-6に示す。また、ガス発生量の結果を図-8に、発行液中の溶解性の TOC, NH₄-N, PO₄-P の結果を図-9に示す。

表-5 水溶性有機物組成の分析結果

組成項目	含有率 (mg/g-DS・爆砕物)		
	広葉樹系	針葉樹系	雑草系
固形分	226.6	101.5	147.3
総糖	149.6	61.8	75.9
多糖類	4.9	1.3	61.0
低分子(単~六糖)糖質	82.2	20.1	7.8
六糖	5.0		
五糖	5.2		
四糖	7.9		
三糖	9.9		
二糖	16.0*	2.3**	0.8
単糖	38.1	15.6	3.4
マンノース	2.6	6.1	0.3
ラムノース			0.0
グルコース	2.4	6.3	1.1
ガラクトース	2.5	1.5	0.4
キシロース	29.5	1.5	1.1
アラビノース	1.0	0.2	0.4
フルフラール	3.0	15.5	
揮発性脂肪酸	54.6	23.4	11.2
コハク酸	0.9	0.2	0.4
乳酸	n.d.	n.d.	n.d.
ギ酸	8.4	7.0	4.0
酢酸	45.3	16.2	6.8
プロピオン酸	n.d.	n.d.	n.d.
イソ酪酸	n.d.	n.d.	n.d.
酪酸	n.d.	n.d.	n.d.
イン吉草酸	n.d.	n.d.	n.d.
吉草酸	n.d.	n.d.	n.d.
タンパク	152.1	77.8	76.7
TOC	88.4	38.6	65.4
T-N	0.26	0.14	5.09
T-P	0.067	0.039	0.820

* 15種類の二糖が確認され、その内の1種が約70%を占めた。
この1種は、主にキシロースで構成される二糖と推定された。
** 11種類の二糖が確認され、その約42%を占める1種類が存在した。
この1種は、主にグルコースとマンノースで構成される二糖と推定された。

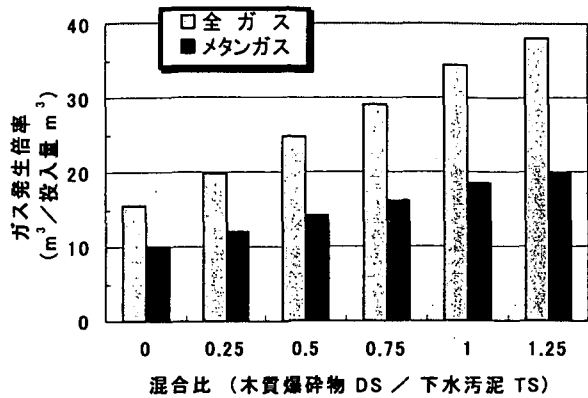


図-8 爆砕物と下水汚泥の混合比とガス発生倍率の関係

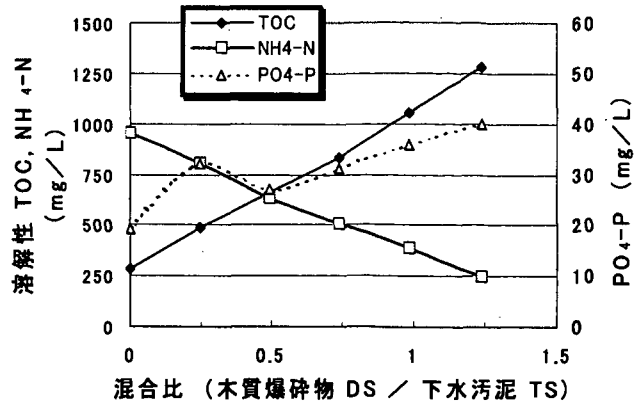


図-9 爆砕物と下水汚泥の混合比とメタン発酵液中の TOC, NH₄-N, PO₄-P の関係

ガスの発生は爆砕物と下水汚泥との混合比に比例していた。一方、メタン発酵液中では、爆砕物の混合量の増加に伴って溶解性の TOC と PO₄-P が大幅に残存する傾向を示し、逆に NH₄-N は著しく低減する傾向を示した。これより、発酵液中の TOC と PO₄-P が低減できれば実用性は非常に高いと思われる。

3.3 発酵液の凝集及び脱水実験結果

凝集実験に用いたポリシリカ鉄凝集剤 (PSI) 3 種の鉄含有量はそれぞれ異なる。

表-6 平均的なメタン発酵成績

項目		実験ケース (下水汚泥TSに対する爆砕物DSの混合比)					
		0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25
投入汚泥	TS (g/L)	33.2	42.2	49.3	59.8	65.8	72.9
	VS (g/L)	26.3	35.4	42.6	53.3	59.6	66.8
	SS (g/L)	30.3	37.1	43.2	51.7	58.2	67.4
	VSS (g/L)	24.5	31.4	37.7	46.4	53.1	62.6
消化汚泥	pH (-)	7.35	7.30	7.19	7.06	6.96	6.77
	TS (g/L)	16.2	19.2	21.4	24.0	27.9	30.0
	VS (g/L)	10.3	13.3	16.0	18.8	22.8	25.3
	SS (g/L)	14.9	17.3	19.0	21.2	24.4	26.2
	VSS (g/L)	14.2	17.9	21.0	25.2	28.7	32.3
	溶解性	TOC (mg/L)	285	488	662	833	1,049
	NH ₄ -N (mg/L)	951	800	628	505	383	241
	PO ₄ -P (mg/L)	19.1	32.0	27.1	31.2	35.9	40.0
ガス	発生量 (L/日)	4.3	5.5	6.7	7.8	9.5	10.4
	CH ₄ (%)	64.8	60.5	57.6	54.8	53.4	51.4
	CO ₂ (%)	33.5	37.5	40.7	43.0	44.6	45.7
消化率	TS (%)	51.1	54.5	56.6	59.8	57.6	58.8
	VS (%)	60.7	62.3	62.6	64.6	61.8	62.2
	SS (%)	50.7	53.4	56.0	59.0	58.0	61.0
	VSS (%)	60.7	61.7	62.3	63.9	62.3	64.5
ガス発生率	投入TS当たり (L/g-TS)	0.43	0.44	0.45	0.44	0.48	0.47
	投入VS当たり (L/g-VS)	0.55	0.52	0.52	0.49	0.53	0.52

図-10と図-11は、各 PSI の添加量を鉄基準で表し、それぞれ溶解性の TOC と PO₄-P の関係を示したものである。同様に、図-12と図-13には PSI と鉄塩を比較して示す。

これより、溶解性の TOC と PO₄-P は鉄の添加量に応じて減少していることから、実際には、メタン発酵液を脱水する際の脱水助剤に鉄塩を介在させれば良いことになる。

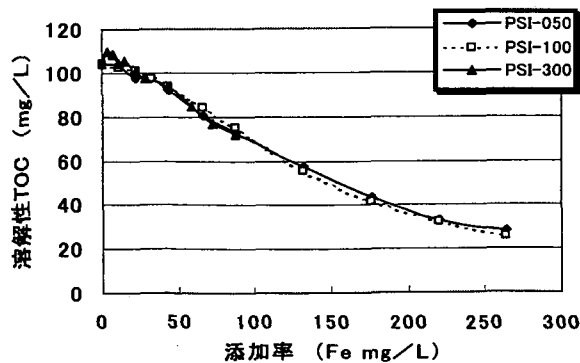


図-10 PSI 添加率と溶解性 TOC の関係

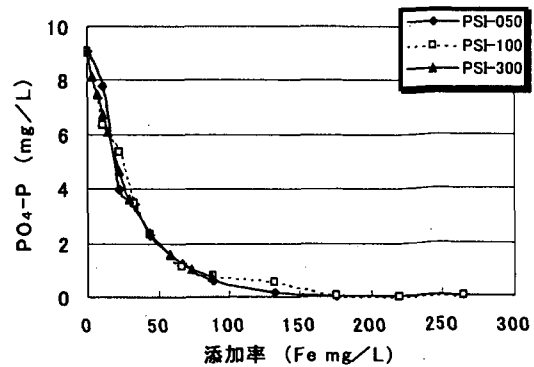


図-11 PSI 添加率と溶解性 PO₄-P の関係

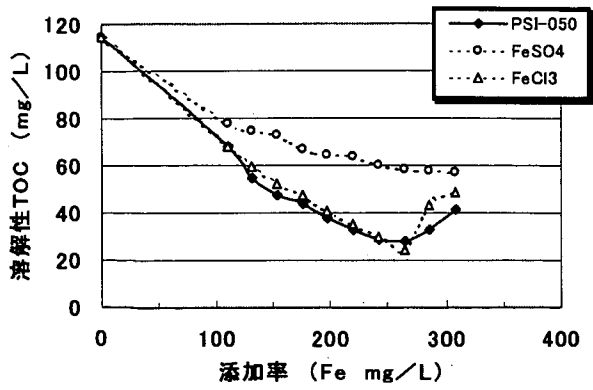


図-1 2 鉄塩の添加率と溶解性 TOC の関係

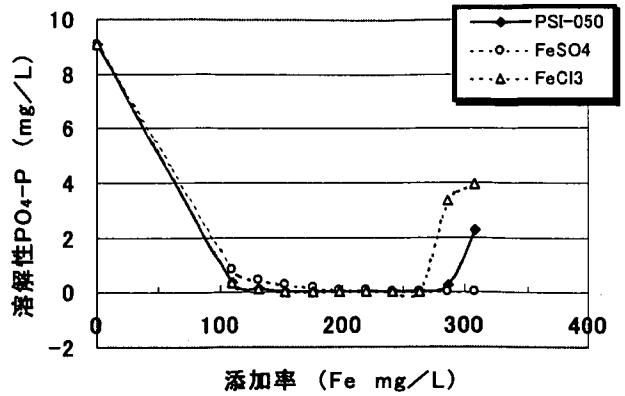


図-1 3 鉄塩の添加率と溶解性 PO₄-P の関係

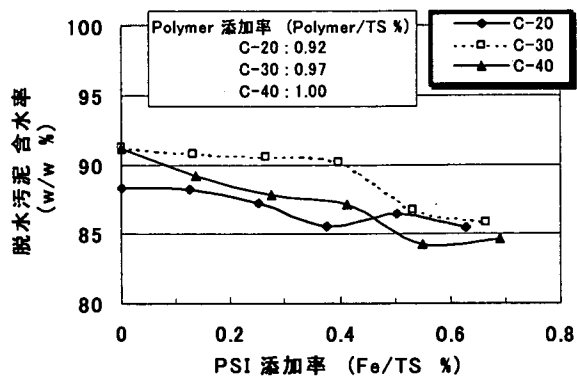


図-1 4 下水汚泥のみの系の脱水汚泥の含水率

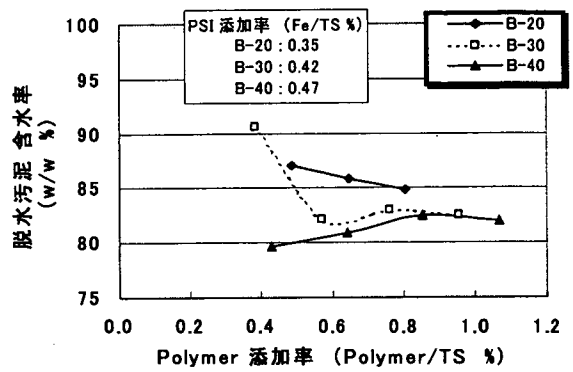


図-1 5 爆砕物混合系脱水汚泥の含水率

脱水実験における脱水汚泥の含水率の結果を下水汚泥のみの系について図-1 4 に、爆砕物混合系について図-1 5 に示す。下水汚泥の脱水では、汚泥の凝集・調質に高分子凝集剤のみを用いるケースが多く、その添加率は 0.8~1.2 % (Polymer 重/汚泥固形物重) が一般的である。

実験の結果は、通常の添加率の範囲で、高分子系凝集剤に鉄塩を併用するだけで良好な脱水成績が得られることを示している。特に、爆砕物を混合した系の脱水汚泥の含水率は下水汚泥単独系の場合よりも低くなり、これには、発酵液中に木質由来の未分解の粗繊維が存在することが有効に作用した要因と思われる。また、脱水時のろ液中の TOC や PO₄ も効果的に減少していた。

4. まとめ

草木に蒸気加圧爆砕を施したものと下水汚泥とを混合してメタン発酵する技術を確認するために、蒸気加圧爆砕方法に関する実験、混合メタン発酵方法に関する実験、発酵液の凝集性を調べる実験を行った結果、以下の成果が得られた。

- ① 草木は爆砕により効果的に微細化、低分子化され、その程度は原料の種類により異なる。
- ② 広葉樹系の爆砕物には溶解性の有機物が多量に含まれる。
- ③ 広葉樹系爆砕物と下水汚泥との混合メタン発酵は円滑に進行し、双方の固形物混合比で 1 : 1 以上でも酸発酵に陥ることはなかった。
- ④ メタン発酵液中には溶解性の TOC と PO₄ が多く残存する傾向を示したが、これは鉄系の凝集剤で効果的に除去され、実際には脱水工程で鉄塩を併用すればよいものであった。また、メタン発酵液中の NH₄ は爆砕物の混合比が増すごとに大幅に減少していた。
- ⑤ 爆砕物と下水汚泥との混合メタン発酵系の発酵液の脱水では下水汚泥単独の場合より低い含水率が得られた。