

◆特集：循環型社会における建設リサイクルの取り組み◆

木質系廃棄物の爆碎による下水汚泥との混合・メタン発酵技術

落 修一* 南山瑞彦** 長沢英和*** 鈴木 穂**** 越智 崇****

1. はじめに

道路や河川、ダム、海岸、空港、公園などの緑地管理や土木工事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材の資源化・利用方法は限られており、利用拡大に繋がる技術開発が求められている。他方、下水道では有機物である下水汚泥のメタン発酵を行い、メタンガスを回収している。下水汚泥は多種多様な微生物群とミネラル分を豊富に含むことから有用な微生物資源でもある。

本技術は、草木類の中でも純粋な炭水化物資源に近い木質材と微生物資源としての下水汚泥に着目し、木質に爆碎を施し、下水処理場の嫌気性消化槽に導入して下水汚泥と一緒にメタン発酵する方法である。ここでは、実際の木質に爆碎を施し、下水汚泥との混合・メタン発酵実験を行い、その効果と実用性を調べた結果を報告する。

2. 資源化のための木質の改質

木質類の細胞を構成するセルロースやヘミセルロースはリグニンにより堅固に被覆・接着されており、そのままの木質の原形が残っている状態ではメタン発酵には利用されにくい。このために、木質を何らかの方法により微生物に利用され易い性状に改質する必要がある。筆者らは、その一法として爆碎法が有効であると考えた。

爆碎法は、試料を圧力容器の中で高温高圧の水蒸気により短時間蒸煮後、瞬時に圧力を解放・減圧して（爆碎して）、試料の改質・低分子化とともに膨化粉砕する方法であり、蒸煮・爆碎法ともいいう。木質材への水蒸気による加熱は、資源化のための前処理法として古くより国内外において研究されてきた（例えば、1), 2), 3), 4)）。その中で、爆碎法は、1975年にE. A. Delongにより、木材資源の直接的飼料化法として開発、確立され⁵⁾、その後に多くの研究がなされるようになった。しかし、これまでに、バイオガスを生産するために、バイオマスに爆碎を施した例はない。

3. 爆碎実験

草木系バイオマスに対する爆碎処理の概略を知るために、河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（ブナとナラ混生の混合物）および針葉樹（スギ）チップに爆碎を施す実験を行った。

実験に用いた爆碎装置の概要を図-1に示す。加圧容器は設計圧力4MPa、実容積30Lである。実験では、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、瞬時解放して爆碎した。爆碎による改質状況は、観察と合わせて、得られた爆碎物の水溶性成分から調べた。

広葉樹、針葉樹及び雑草に爆碎を施した例をそれぞれ写真-1～3に示す。観察では、広葉樹の

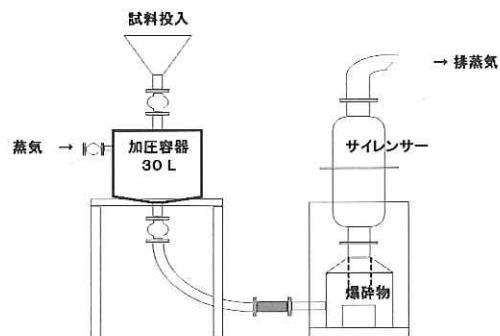


図-1 実験に用いた爆碎装置の概要

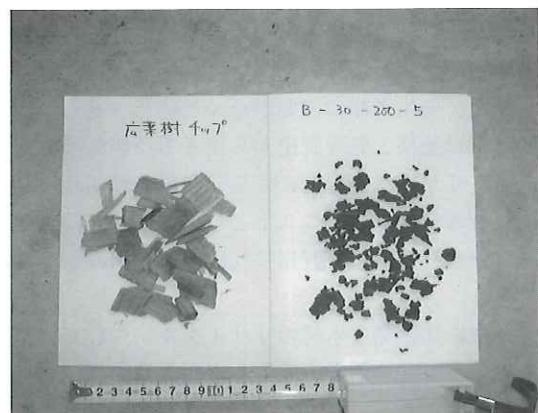


写真-1 広葉樹チップの3MPa-5min処理例



写真-2 針葉樹チップの3MPa-5min処理例

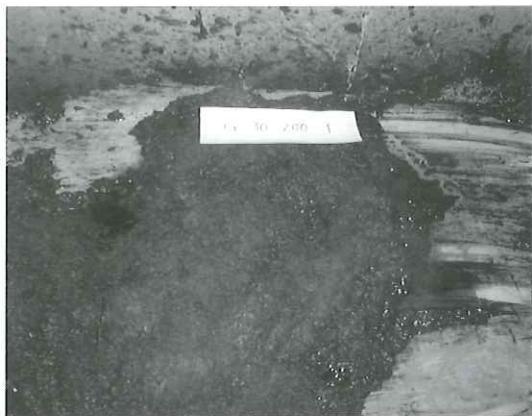


写真-3 雜草の3MPa-1min処理例

爆碎物は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、爆碎の強さを木質チップに施したレベルに近づけると、堅固な毛髪状の繊維質と泥状物との混合体を呈した。

爆碎物を水抽出した試料のpHは総じて低く、広葉樹系と針葉樹系はpH3.5近傍に、雑草系はpH4.2～5.2にあった。水溶性の全・有機性炭素(TOC)は、爆碎の強さが低い領域で多く含まれ、強さが増すにつれて減少する傾向が見られた。

爆碎物を水抽出した試料中の有機物の分子量分布を調べた結果、広葉樹系と針葉樹系では幾分低分子領域に分布し、雑草系では低分子から高分子まで広い分布を示した。そして、いずれの試料においても、爆碎の強さが増すにつれて低分子化が進行しているものであった。

広葉樹チップを2.5MPa-5分、針葉樹チップを2.5MPa-15分及び雑草を2MPa-1分の条件で爆碎した試料について、水溶性の有機物組成を調べた結果を表-1に示す。これらの結果からは大きな特徴として次の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、それがギ酸と酢酸に限られていること。3つ目は、雑草系の窒素(N)とリン(P)の含有量は木質系の10倍以上となっていることである。前者2つの特徴は、双方ともにメタン発酵の原料として好都合の性状である。しかし、3つ目の窒素とリンを高含有する特徴は、これらを豊富に含む下水汚泥との混合・メタン発酵を考えた場合には、下水処理にとっては除去すべき栄養塩を増加させる方向に作用することになる。

4. メタン発酵実験

爆碎した草木について、メタン発酵への原料と

表-1 爆碎物の水溶性有機物組成分析結果

組成項目	含有率 (mg/g-TS・試料)		
	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(单～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
单糖	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
プロビオン酸	n.d	n.d	n.d
イソ酪酸	n.d	n.d	n.d
酪酸	n.d	n.d	n.d
イソ吉草酸	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
全・有機性炭素 (TOC)	88.4	38.6	65.4
全・窒素 (T-N)	0.26	0.14	5.09
全・リン (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種類は、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。

しての適性を調べる回分式^{注1)}のメタン発酵実験を行った結果、草木の爆碎物は全てがメタン発酵の原料となり得るものであった。しかし、実施設に適用するに際しては、メタンガスの生産性もさることながら、既設の嫌気性消化槽が過負荷となり酸発酵^{注2)}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。また、水処理系へのN, P負荷が増加してN, Pの処理水質が悪化することも懸念される。このために、N, Pを多く含む雑草系は、メタン発酵の検討対象から外すこととした。

本実験は、回分式の実験から最も易分解性で、過負荷要因となりやすい性状と認められた[2MPa - 15分の強度による広葉樹チップ爆碎物]を用い、下水汚泥への混合比を変えた連続式のメタン発酵実験を行ったものである。

4.1 実験方法

実験は、1日1回の引き抜きと投入を行う連続式の嫌気性消化実験を、35°Cにて50日間行った。

実験は、タイマー付きマグネットスター(15 min-ON / 3hr)を装備した10Lの密閉ガラス瓶6台を設置して、これに発酵液の初期量を6Lとして、休日を除き1日1回300mLづつ発酵液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碎物がそれぞれ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。このときの下水汚泥の平均的な固形物濃度は、蒸発残留物(TS:Total Solids)として33 g-TS/Lであり、その内の可燃物量を表す強熱減量(VS:Volatile Solids)の割合VS/TSは0.79であった。

4.2 実験結果

実験は、全ての系が酸発酵に陥ることなく、円滑に進行した。しかし、発酵液のpHは爆碎物の混合比が増すほどに低くなる傾向を示し、混合比が1.25のケースはpH 6.8と危険な領域に近づいている可能性も考えられたことから、実用上はpH7.0を示した混合比1.0のケースよりも少なくする方が安全と思われた。

下水汚泥に対する爆碎物の固形物混合比と消化率^{注3)}の関係を図-2に示す。ここで、SS:Suspended Solids(浮遊固形物)、VSS:Volatile Suspended Solids(強熱減少する浮遊固形物)である。消化率はいずれの項目においても混合比が増すに従い向上する傾向を示している。しかし、それは発酵液中の固形物量の減少やガス発生量の増大に大きく寄与するほどではなく、既設の嫌気性消化槽に適用する場合の実用上の消化率は、爆碎物の混合比に関係なく下水汚泥単独の場合と同等レベルにあるとした方が安全と思われる。

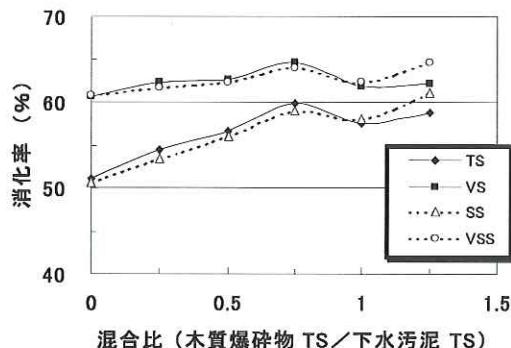


図-2 爆碎物の混合比と消化率の関係

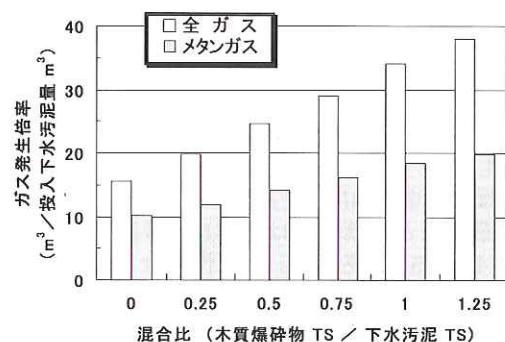


図-3 爆碎物の混合比とガス発生倍率の関係

下水汚泥に対する爆碎物の固形物混合比とガス発生倍率の関係を図-3に示す。ガス発生は、下水汚泥に対する爆碎物の混合比に比例しており、発生量も概ね下水汚泥単独の場合の等倍量となっている。これには、前述の固形物の消化率が爆碎物を混合したケースと下水汚泥単独のケースで殆ど変わらなかったことが反映されており、当実験条件下において、消化率やガス発生状況から見た場合の木質爆碎物の性状は下水汚泥と同等レベルにあると言える。

下水汚泥に対する爆碎物の固形物混合比と発酵液中の溶解性のTOC、アンモニア性窒素(NH₄N)、リン酸イオン態リン(PO₄P)の関係を図-4に示す。発酵液中には、爆碎物の混合比が増すにしたがって溶解性のTOCとPO₄Pが大幅に残存する傾向を示し、逆にNH₄Nは著しく低減する傾

注1) 回分式：1つの器(槽)において、目的とする一連の操作や反応の1回分を行う(1回きりで終結する)こと。パッチ式ともいう。【対：連続式】

注2) 酸発酵：糖質からギ酸や酢酸、プロピオン酸などの揮発性脂肪酸を産する発酵をいう。これが卓越するとpHが低下して、メタン発酵を阻害する。

注3) 消化率：固形物を生化学的に可溶化することを消化(Digestion)といい、消化率は元の状態から可溶化・減少した割合のことをいう。

向を示した。また、発酵液をろ過した液は、爆碎物の混合比が高まるほどに茶褐色の色合いが深まることが観察され、これも溶解性 TOC に関係しているものと思われた。これらの溶解性有機物やリンは、発酵液が脱水^{注4)}を受ける際に分離液として水処理系へ返流される。その場合に、負荷量の増加とともに処理水への着色の可能性も考えられることから、返流される前に除去、低減されることが望ましい。発酵液中の TOC と PO₄ が低減できるならば、窒素やリンなどの栄養塩類規制の厳しい閉鎖性水域に立地する下水処理場等においてもメタン発酵法の有効性が高まるものと思われる。

溶解性 TOC と PO₄ 対策を探るために、連続実験が終了した時点の各実験系の発酵液を混合回収して遠心分離を施し、その上澄液に鉄系凝集剤を作用させる実験を行った。用いた凝集剤は、ポリシリカ鉄 (PSI-050)、硫酸第一鉄、塩化第二鉄である。各鉄系凝集剤の添加量を鉄量基準で表し、それぞれ溶解性の TOC と PO₄-P との関係を図-5 と図-6 に示す。これより、溶解性の TOC と PO₄-P の減少には鉄添加の効果が大きく、中でも TOC の減少にはⅢ価の鉄が効果的に作用している。このことから、実際には、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。また、鉄塩添加の効果発現は TOC よりも PO₄ に対して生じやすい結果となっていることから、実際に鉄塩の添加率を定める場合には、TOC の削減量を目標とすれば、PO₄ も同時に十分な削減が期待できる。

5. 嫌気性消化槽内攪拌と脱水への影響

爆碎を施した木質を既設の嫌気性消化槽に投入することが槽内の攪拌に係わる発酵液の粘性と発酵液の脱水性に与える影響を評価するため、回分式のメタン発酵実験を行った。

5.1 実験方法

実験は、35℃において、マグネチックスターラ (15min - ON / 2hr) を装備した空容積が 10L のガラス瓶 5 台に、表-2 に示す条件で下水汚泥や爆碎木質を加え、定期的に試料採取・分析を行なながら延べ 41 日間行った。

実験では、0, 20, 30, 41 日経過時点の発酵液の粘度を測定した。また、41 日経過した発酵液に對して、凝集剤に塩化第二鉄と高分子凝集剤を用い、それぞれ添加率を変えた卓上での脱水試験⁶⁾を行った。

5.2 実験結果

発酵液の固形物濃度と粘度の経日変化を図-7 および図-8 に示す。爆碎木質が混合しているケー

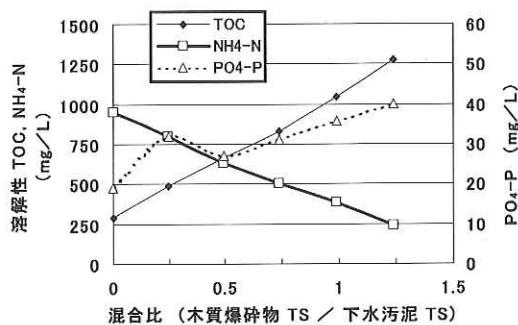


図-4 爆碎物の混合比と発酵液中の溶解性 TOC, NH₄-N, PO₄-P の関係

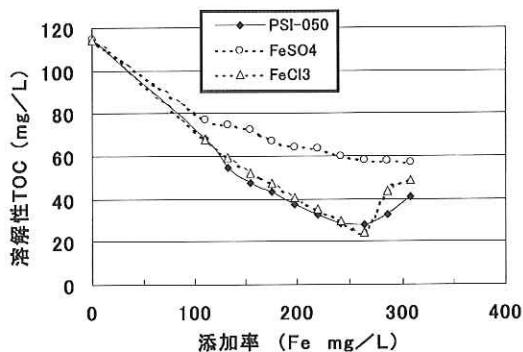


図-5 鉄系凝集剤の添加率と発酵液中の溶解性 TOC の関係

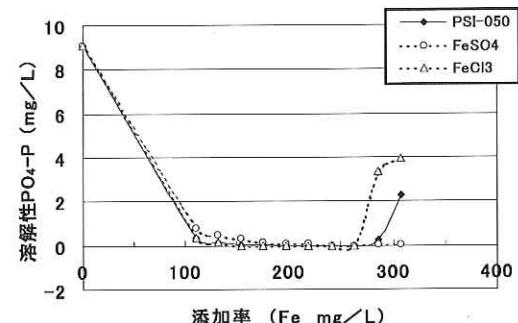


図-6 鉄系凝集剤の添加率と発酵液中の溶解性 PO₄-P の関係

スでは、混合の比率が高いほどに仕込み当初の粘度も高いものとなっているのに対して、20 日が経過した時点では既に相当に低下し、一般的な消化汚泥の粘度⁷⁾の範疇に入るものとなっている。そして、20 日以降の粘度は、各ケース間の発酵液の固形物濃度には大きな差異が生じたままとなつ

注4) 脱水：液状のスラリーの状態から水分を排除して、固形物として扱える状態にすることをいう。

表-2 発酵液の粘度・脱水性評価のための回文式メタン発酵実験の設定条件

実験ケース	B-0	B-0.25	B-0.5	B-0.75	B-1.0
消化汚泥 TS(g/L)	20	25	30	35	40
volume(L)	4	4	4	4	4
投入汚泥 volume(L)	4	4	4	4	4
下水汚泥 TS(g)	160	160	160	160	160
蒸煮爆碎木質 TS(g)	0	40	80	120	160
固形物濃度 TS(g/L)	40	50	60	70	80
全体・固形物濃度 TS(g/L)	30	37.5	45	52.5	60

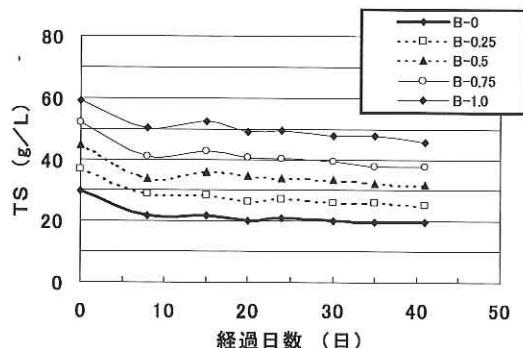


図-7 発酵液の固形物(TS)濃度の経日変化

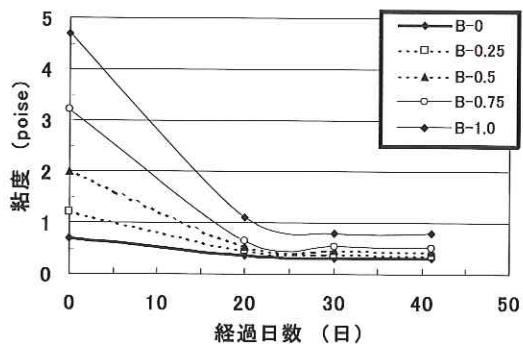


図-8 発酵液粘度の経日変化

ているにも拘わらず、木質の混合比率に関係なく殆ど類似した粘度を維持している。この結果から、実際の嫌気性消化槽では、爆碎木質の混合による槽内固形物濃度の上昇が槽内の攪拌設備に大きな影響を及ぼす可能性は少ないと言える。

脱水試験の結果を図-9と図-10に示す。図-9は、高分子凝集剤のみを用いて、それぞれの発酵液において凝集・フロック化が発現した時点の結果である。これより、フロック化に必要な高分子凝集剤の添加率は、爆碎木質の混合比に応じて、図-7に示された固形物濃度に比例するようになっている。反面、含水率は相当に低下するものとなっている。図-10は、高分子凝集剤の添

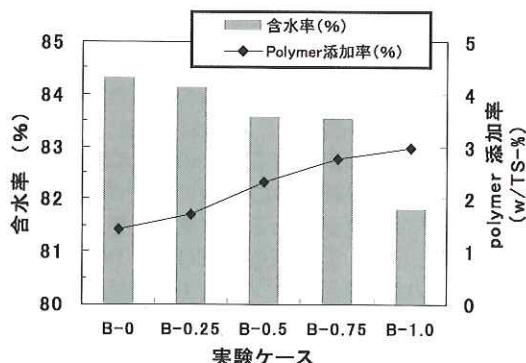


図-9 高分子系凝集剤のみによる脱水試験結果

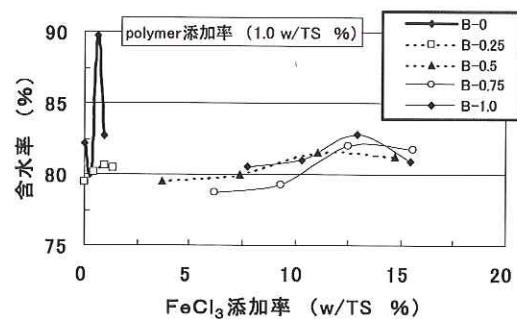


図-10 高分子凝集剤と塩化第二鉄との併用による脱水試験結果

加率を発酵液間で共通の1.0 w/TS-%とした場合の、塩化第二鉄の添加率と含水率の関係を示したものである。この結果は、塩化第二鉄との併用により含水率の低減化が図れることを示している。また、傾向からは、実験で集中的に行なった塩化第二鉄の添加率よりも更に低い5w/TS%以下当たりにまで低減できる可能性が示され、爆碎木質の混合による脱水プロセスへの負の影響は少なく、どちらかというと含水率の低下がもたらされる有効な方法となる可能性がある。

6.まとめ

木質系廃棄物に爆碎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立するための実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) 草木は爆碎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。そして、爆碎物は多量のギ酸、酢酸を含むようになり低いpHを呈する。また、爆碎物には溶解性の糖類が多量に含まれ、中でも、その量や種類は広葉樹系の爆碎物に多い。雑草の爆碎物には木質の場合よりも溶解性の窒素とリンが10倍ほど多く含まれ、これらを既に多量に含有す

る下水汚泥との混合・メタン発酵には向かないと思われた。

- (2) 連続実験ではメタン発酵が円滑に進行し、爆碎物を下水汚泥に対して固形物比で1.25倍混合したケースでも酸発酵に陥ることはなかった。しかし、実用上は、安全をみて1:1以内に抑えた方がよいと思われた。また、従来の下水汚泥のメタン発酵法の範囲内において、広葉樹系の爆碎物の固形物消化率やガス発生量は、下水汚泥と同等レベルにあると思われた。
- (3) 連続実験からは、発酵液中には爆碎物の混合比が増すにしたがい溶解性のTOCとPO₄³⁻が多く残存するようになったが、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対処可能と考えられるものであった。また、通常の下水汚泥の消化液中に大量に含まれるNH₄⁺は爆碎物との混合・メタン発酵により大幅に減少し、栄養塩類の規制の厳しい下水処理場へのメタン発酵法の適用性が高まつたと思われた。
- (4) 木質爆碎物と下水汚泥とを混合・メタン発酵する場合においても、発酵液の粘性が大幅に上昇することなく、既設の嫌気性消化槽の攪拌に大きく影響することはないと思われた。また、発酵液の脱水では、下水汚泥単独の場合よりも含水率の低い脱水汚泥が得られた。

謝 辞

実験の実施に際しては多くの方々の協力を仰いだ。雑草の入手には国土交通省東北地方整備局秋田河川国道事務所の協力を得た。下水汚泥は茨城県霞ヶ浦流域下水道事務所霞ヶ浦浄化センターから頂いた。また、実験では齊藤忍氏、大久保賢一氏に、粘性の測定では伊東崇氏に協力頂いた。ここに記して感謝の意を表します。なお、本研究は、

国土交通省国土技術政策総合研究所委託事務「下水処理水・汚泥の再利用の適正化に関する研究一部委託」の中で行ったものである。

参考文献

- 1) S. I. Aronovsky and Ross Aiken Gortner : The Cooking Process [I-Role of Water in the Cooking of Wood], INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, Vol.22, No.3, pp.264-274, (1930)
- 2) 伊藤多賀司、中山信子：木質糖化の前処理に関する研究（第1報）水による前処理について、木材学会誌, Vol.4, No.4, pp.142-146, (1958)
- 3) RONALD L. CASEBIER, J. KELVIN HAMILTON and HERBERT L. HERGERT : Chemistry and Mechanism of Water Prehydrolysis on Southern Pine Wood, Tappi / Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Vol.52, No.12, pp.2369-2377, (1969)
- 4) F. Bender, D. P. Heaney and A. Bowden : Potential of Steamed Wood as a Feed for Ruminants, FOREST PRODUCTS JOURNAL, Vol.20, No.4, pp.36-41, (1970)
- 5) 森川弘道：木材のポップコーン－Explosion法とその産物－，化学と生物, Vol.19, No.5, pp.286-291, (1981)
- 6) 落修一、鈴木穰、南山瑞彦、長沢英和：蒸煮爆碎木質と下水汚泥との混合メタン発酵における発酵液の性状と処理性，第6回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.117-118, 社団法人日本水環境学会, 平成15年9月 (2003)
- 7) 建設省土木研究所下水道部汚泥研究室、「下水汚泥の流動特性に関する調査報告書」, 土木研究所資料第3363号, p.57 (1995)

落 修一*



独立行政法人土木研究所
材料地盤研究グループ
リサイクルチーム主任研究員
Shuichi OCHI

南山瑞彦**



独立行政法人土木研究所
材料地盤研究グループ
リサイクルチーム主任研究員
Mizuhiko MINAMIYAMA

長沢英和***



独立行政法人土木研究所
材料地盤研究グループ
リサイクルチーム交流研究員
Hidekazu NAGASAWA

鈴木 穰****



独立行政法人土木研究所
材料地盤研究グループ
リサイクルチーム上席研究員
Yuzuru SUZUKI

越智 崇*****



月島機械株式会社 研究開発部(元 独立行政法人土木研究所材料地盤研究グループリサイクルチーム交流研究員)
Takashi OCHI