

地域で発生する廃棄物系バイオマス (廃石膏ボード剥離紙)の混合メタン発酵特性調査 およびリサイクル畜産敷料としての利用可能性検討

環境学部環境学科 戸 莉 丈 仁

1. はじめに

近年、様々な有機性廃棄物の混合処理とエネルギー回収が可能なシステムであるメタン発酵が再注目されている。本研究では、地域で発生する廃棄物として畜産敷料に着目した。畜産敷料にはこれまでは主としておが粉が用いられてきたが、木材加工の現象や木質バイオマス発電用燃料の需要増大などにより、中四国ではおが粉の価格が1,681円/m³ (H25) → 1,965円/m³ (H27)、¹⁾ となるなど、供給量減少や価格の上昇がみられている。しかし、製材所等における針葉樹おが粉の販売量(敷料利用)は1,690千m³ (H26) ¹⁾ とおが粉製造量の70%近くで推移しており、敷料として求められるおが粉の量は減少していない。

鳥取県境港市の三光㈱ではおが粉の代替敷料として、現在、廃棄物として処理されている廃石膏ボード剥離紙に着目し、リサイクル敷料の製造開発および使用済みリサイクル敷料からのエネルギー回収に取り組んでいる。廃石膏ボードは2009年に109万t/年の発生量だったものが2037年には284t/年に増加すると推計されており²⁾、中間処分場で分別されて発生する廃石膏ボード剥離紙も、それに伴って発生量が増加すると考えられる。近年、廃石膏ボードのリサイクルは多くの検討が行われているが、その際に発生するセルロース系バイオマスである剥離紙に関しては、石膏ボード成分の混入もあり、リサイクルは進んでいない。これを敷料として利用できれば、敷料の大幅なコスト削減に繋がる。加えて、使用済みのリサイクル敷料を回収し、メタン発酵により処理することができれば、牛糞および廃石膏ボード剥離紙からのエネルギー回収も可能となる。しかし、廃石膏ボード剥離紙には紙成分だけでなく、廃石膏ボード由来の硫酸カルシウムの含有が想定される。既往の研究では、硫酸塩をメタン発酵槽に添加した際に、バイオガス生成の減少、停止が報告されている³⁾。嫌気状態での硫酸塩還元菌の働きにより、硫化水素が生成され、その阻害による影響が考えられる。硫酸塩還元菌には酢酸や水素を利用するものがあり、メタン生成菌は基質となる水素や酢酸を巡って競合する⁴⁾。酢酸律速の条件では、基質に対する親和性の高い硫酸塩還元菌が主に酢酸を消費するとの報告がある⁵⁾。

そこで、本研究では、上記の廃石膏ボード剥離紙を用いて製造されたリサイクル敷料を、畜産現場で使用後に、牛糞が混合された状態で回収し、メタン発酵に利用してバイオガス回収を行うシステムを想定し、牛糞と廃石膏ボード剥離紙のメタン発酵特性および混合メタン発酵による影響を調査した。

2. 研究方法

2.1 牛糞および廃石膏ボード剥離紙の性状調査および組成分析

図1に本研究で用いたバイオマスを示す。廃石膏ボード剥離紙は廃棄物として収集後、破碎・洗浄したものをを用いた。牛糞は鳥取県西部地区の農家より収集したものをを用いた。それぞれについて、蒸発残留物 (TS)、強熱減量 (VS) を測定し、灰分の組成分析を行った。



図1 対象地域バイオマス (左：牛糞、右：廃石膏ボード剥離紙)

2.2 各基質のバイオガス生成ポテンシャル測定および混合影響検討実験 (回分式メタン発酵実験)

回分式メタン発酵実験により、バイオガス生成ポテンシャルを測定した。実験は容積100mLのプラスチック製シリンジを用いて、高温条件 (53℃) で行った。実験ではシリンジ内に各基質と種汚泥30mLを投入し、先端に取り付けた弁を閉じることにより嫌気状態とした。振とう恒温水槽により約20日間150rpmで振とう培養した。発生したバイオガスをガラスシリンジで引き抜いて発生量の測定を行った。混合影響の検討実験では、牛糞と廃石膏ボード剥離紙を混合投入し回分式メタン発酵実験を行った。混合比率を変化させることで廃石膏ボード剥離紙混合による影響を確認した。

全ての実験において、ブランクとして種汚泥のみを投入した系も準備し、バイオガス生成量を補正した。

2.3 連続式メタン発酵実験

有効容積2Lの嫌気性反応器を2系列準備し、高温条件 (53℃) で連続式実験を行った。基質投入および消化汚泥の引抜きは1日1回の頻度にて手動で実施し、90日間の実験を行った。Run7は基質として牛糞のみを投入した。Run8はRun7と同量の牛糞に加えて廃石膏ボード剥離紙を混合して加えた。混合比率は期間1で牛糞：廃石膏ボード剥離紙が1：0.13 (TSベース)、期間2で1：0.25 (TSベース) とした。HRTはいずれの期間も30日と設定し、期間1は69日間、期間2は21日間の実験を行った。週に1回程度の頻度で引き抜いた消化汚泥のTS、VS、COD_{Cr}、溶解性COD_{Cr} (S-COD_{Cr})、揮発性脂肪酸濃度、アンモニア性窒素濃度を測定した。また、各期間におけるVS分解率は、投入VS量 (g) と引抜き後の残存VS量 (g) の合計を全液量で除すことにより、メタン発酵が全く起こらないと想定した場合の反応器内のVS理論値を算出し、引き抜いた消化汚泥VS実測値との差を分解量とし、投入VS量 (g) で除すことによって算出した。生成したバイオガス発生量はガス流量計 (ミリガスカウン

ター) で測定した後、アルミニウム製ガスバックで補修し、ガス組成分析を行った。実験条件を表1に、連続式実験器を図2に示す。

表1 実験条件 (連続式実験)

開始	期間	終了		牛糞(g)					廃石膏ボード剥離紙					希釈水(g)	混合物					HRT	有機物負荷(gVS/(L・day))
				投入量(g)	TS濃度(%)	TS(g)	VS濃度(%)	VS(g)	投入量(g)	TS濃度(%)	TS(g)	VS濃度(%)	VS(g)		投入量(g)	TS濃度(%)	TS(g)	VS濃度(%)	VS(g)		
2021/1/12	期間1-1	2021/2/17	RUN7	33.0	14.1	4.7	12.1	4.0						61.0	94.0	5.0	4.7	4.3	4.0	30	1.43
			RUN8	33.0	14.1	4.7	12.1	4.0	0.7	90.3	0.6	61.3	0.4	61.0	94.7	5.6	5.3	4.7	4.4	30	1.58
2021/2/18	期間1-2	2021/3/22	RUN7	33.0	14.5	4.8	13.0	4.3						61.0	94.0	5.1	4.8	4.5	4.3	30	1.53
			RUN8	33.0	14.5	4.8	13.0	4.3	0.7	90.3	0.6	61.3	0.4	61.0	94.7	5.7	5.4	5.0	4.7	30	1.68
2021/3/23	期間2-1	2021/4/12	RUN7	33.0	14.5	4.8	13.0	4.3						61.0	94.0	5.1	4.8	4.5	4.3	30	1.53
			RUN8	33.0	14.5	4.8	13.0	4.3	1.3	90.3	1.2	61.3	0.8	61.0	95.3	6.3	6.0	5.3	5.1	30	1.81



図2 連続式実験機

2.4 分析方法

TS、VS、pH、揮発性有機酸濃度、各種イオン濃度は下水試験方法⁶⁾により測定した。アンモニア性窒素濃度は電量滴定式アンモニア計(AT-2000、セントラル科学)を用いて測定した。COD_{Cr}の分析は吸光度計(DR2400、HACH)およびCOD_{Cr}試薬(HACH、クロム酸法)により行った。

連続式メタン発酵実験におけるバイオガス生成量はガス流量計(ミリガスカウンター、日本フローコントロール)を用いて行った。灰分の組成分析は蛍光X線分析装置XRF(NEX-DE、リガク)を用いた。ガス組成分析はガスクロマトグラフィー(310GC、SRI、TCD検出器、キャリアガスHe)を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 牛糞および廃石膏ボード剥離紙の性状調査および組成分析

実験に用いた牛糞および廃石膏ボード剥離紙のTS、VSの測定結果を表2に示す。牛糞は期間中4回、廃石膏ボード剥離紙は期間中5回の測定を行った。廃石膏ボード剥離紙は保管方法や乾燥の状態によって水分量に差がみられた。牛糞についてはTS、VSともに比較的安定しており、サンプリングによる大きな差は確認されなかった。また、廃石膏ボード剥離紙についてはVS/TSが0.66と牛糞に比べて小さく、牛糞に比べ無機分を多く含んでいる結果となった。

灰分の組成分析結果を表3に示す。廃石膏ボード剥離紙についてはCaOとSO₃で合計85%程度となっており、石膏ボード由来の硫酸カルシウムによる影響と考えられる。一方、牛糞についてはCaOが72.9%と大きな値であった。

表2 TS、VSの測定結果

	牛糞	廃石膏ボード剥離紙
TS (%)	15.5±2.0	81.9±11.2
VS (%)	13.3±1.4	54.3±9.5
VS/TS	0.86	0.66

表3 灰分組成分析の結果

	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	その他 (%)
牛糞	3.2	3.2	3.4	2.6	72.9	0.0	0.2	10.9	3.8
廃石膏ボード 剥離紙	0.0	7.1	6.6	0.5	40.6	0.0	44.6	0.0	0.6

3.2 各基質のバイオガス生成ポテンシャル測定および混合影響検討実験

3.2.1 各基質のバイオガス生成ポテンシャル

回分式実験による牛糞および廃石膏ボード剥離紙のバイオガス生成ポテンシャルを表4に示す。投入VS 1gあたりの廃石膏ボード剥離紙からのバイオガス生成量は牛糞に対して1.45倍と大きい結果となった。

表4 各基質のバイオガス生成ポテンシャル

	牛糞	廃石膏ボード剥離紙
TS1gあたり バイオガス生成量 (NL/g-TS)	0.25 ± 0.09	0.29 ± 0.06
VS1gあたり バイオガス生成量 (NL/g-VS)	0.29 ± 0.11	0.42 ± 0.05

3.2.2 混合影響検討実験

廃石膏ボード剥離紙の混合による影響を検討するため、回分式実験を行った。混合比率は湿重量ベースで牛糞：廃石膏ボード剥離紙が1：0.5、1：1.0、1：1.5、1：2.0となる4条件とした。また、牛糞のみ、廃石膏ボード剥離紙のみのポテンシャル測定も行い、ポテンシャルから求めたバイオガス発生量の計算値との比較を行った。実験結果を表5に示す。混合比1：0.5では計算値とほぼ同等のバイオガス発生

量が得られたが、混合比1：1.0では9.6%、混合比1：1.5では25.1%、混合比1：2.0では35.5%の低減がみられた。硫酸塩の混合による影響と考えられる。湿重量ベースでの混合比1：0.5をTSベースに換算すると1:2.0となり、回分式実験においてはTSベースでの混合比率1:2.0（牛糞：廃石膏ボード剥離紙）までは影響がみられなかった。

表5 混合影響検討実験の結果

		牛糞のみ	剥離紙のみ	1:0.5(WET)	1:1.0(WET)	1:1.5(WET)	1:2.0(WET)
消化汚泥量	g	30	30	30	30	30	30
牛糞投入量	g	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5
剥離紙投入量	g	0	0.5	0.25	0.5	0.75	1
バイオガス発生量	NmL	27	88	71	104	119	131
ポテンシャルからの計算値	NmL	-	-	71	115	159	203

3.3 連続式メタン発酵実験

期間1、および期間2における連続式実験の実験結果を図3～図6に示す。また、実験結果のとりまとめを表6に示す。

牛糞のみを基質として投入したRun7では、各期間を通じて安定的なバイオガス生成を確認した。期間1では投入VS 1gあたりのバイオガス発生量は、回分式実験で求めたポテンシャルと比較して3%の増加、期間2では7%の減少と、大きな差は確認されなかった。アンモニア性窒素濃度は期間1の1.09g/Lが最も大きかった。高温条件のメタン発酵においては2.0g/L～2.5g/L以上の濃度で障害が起きるとの報告^{7),8)}があるが、それらの濃度に達することはなかった。揮発性有機酸については、実験開始初期に酢酸、プロピオン酸の蓄積が見られたが、その後蓄積は解消した。pHも中性域で安定していた。硫化水素濃度は200ppmであった。下水汚泥のメタン発酵では一般的に発生バイオガス中の硫化水素濃度は200～800ppm⁹⁾であり、ほぼ同等の値となった。

牛糞に廃石膏ボード剥離紙を混合して基質として投入したRun8では、期間1において、それぞれの基質のバイオガス生成ポテンシャルから求めた計算値0.31NL/g-VSに対して、実験結果では0.30NL/g-VSとなっており、ほぼ同等の値となった。期間2では、計算値に対して24%の低減が見られた。しかし、アンモニア性窒素濃度についてはRun7同様に、大きな蓄積はみられず、揮発性有機酸についても大きな蓄積は確認できていない。発生バイオガス中の硫化水素濃度は期間1で2,700ppmとRun7に比べて大きく増加しており、槽内で硫酸塩還元反応が進行したことが確認できた。期間2でのバイオガス生成量の低減については、条件変更後の経過日数が少なく、アンモニア性窒素や揮発性有機酸の蓄積、硫化水素濃度の上昇などを測定し、増量した廃石膏ボード剥離紙に対して順応できるかどうかを今後確認する必要がある。

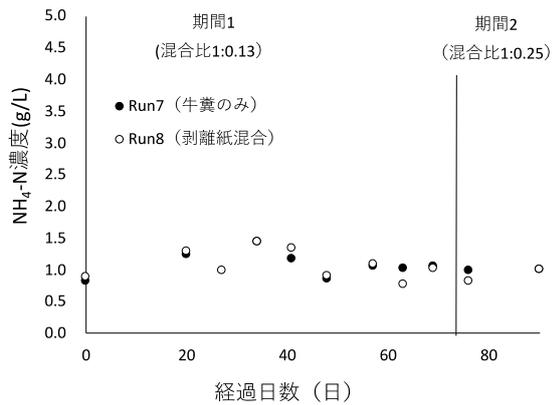


図3 アンモニア性窒素濃度の経日変化

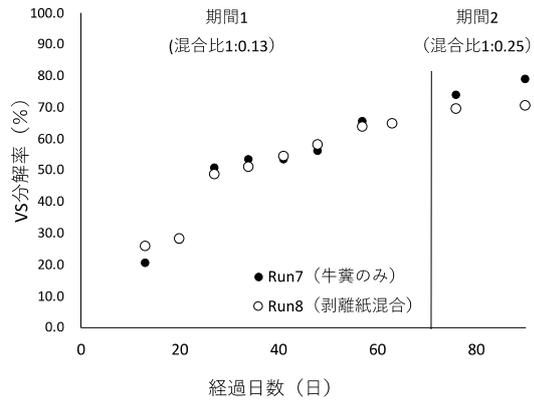


図4 VS分解率の経日変化

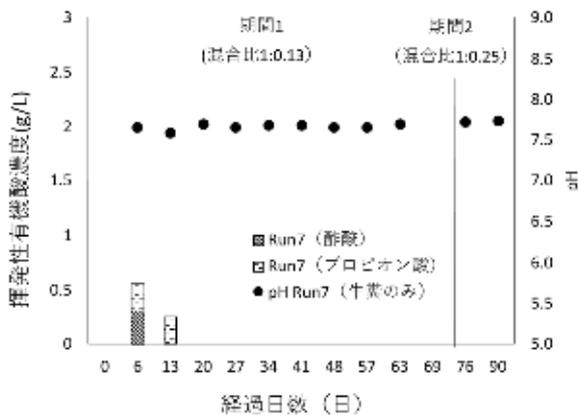


図5 揮発性有機酸濃度・pHの経日変化 (Run7)

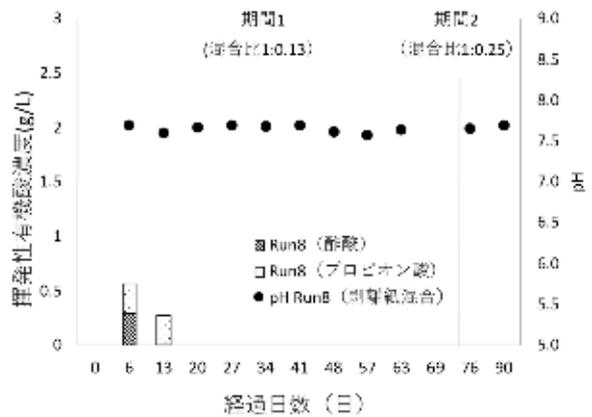


図6 揮発性有機酸濃度・pHの経日変化 (Run8)

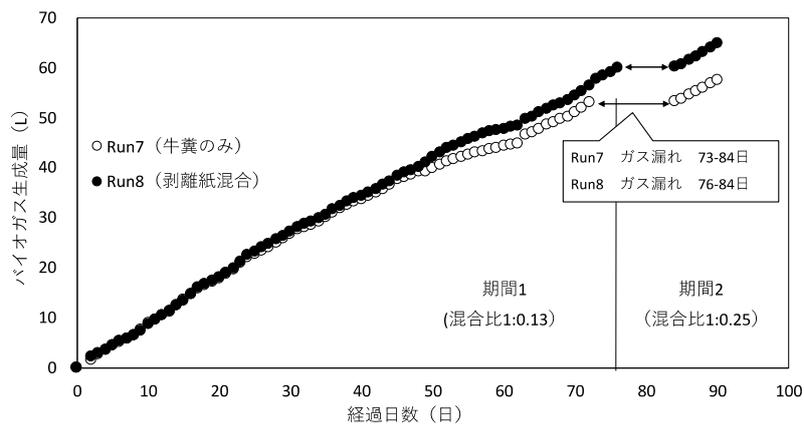


図7 バイオガス発生量の経日変化

表6 連続式実験結果のとりまとめ

項目	Run 7		Run 8	
	期間1	期間2	期間1	期間2
廃石膏ボード剥離紙混合比率(TSベース)	—	—	1:0.13	1:0.25
平均有機物負荷(g-VS/L/day)	1.17	1.33	1.33	1.58
投入TS1gあたりバイオガス発生量(NL/g-TS)	0.27	0.23	0.26	0.20
投入VS1gあたりバイオガス発生量(NL/g-VS)	0.30	0.27	0.30	0.24
投入TS1gあたりメタンガス発生量(NL/g-TS)	0.16	0.14	0.16	0.12
投入VS1gあたりメタンガス発生量(NL/g-VS)	0.18	0.16	0.19	0.15
メタン濃度(%)	57.8	59.2	63.8	61.0
pH	7.7±0.03	7.7±0.01	7.7±0.05	7.7±0.03
VS分解率(%)	57.4±6.3	53.1±4.1	76.4±3.5	70.2±0.8
NH ₄ -N濃度(g/L)	1.09±0.20	1.00±0.02	1.09±0.23	0.93±0.13
揮発性酸濃度(g/L)	0.08±0.19	0	0.08±0.19	0
H ₂ S濃度(ppm)	200	-	2700	-

*Run1の73~84日, Run2の76~84日はガス漏れのためバイオガス発生量未計測

4. まとめ

本研究では、牛糞のメタン発酵に対して廃石膏ボード剥離紙の混合による影響の検討を行った。以下に得られた成果を記す。

- 1) 廃石膏ボード剥離紙の性状調査および組成分析の結果から、廃石膏ボード剥離紙は牛糞に比べてTS成分中のVS成分の量が少なかった。また、灰分中のCaOとSO₃の含有率がそれぞれ40.6%と44.6%と大きかった。
- 2) 回分式メタン発酵実験の結果から、廃石膏ボード剥離紙のバイオガス生成ポテンシャルは0.42NL/g-VSであり、牛糞の0.29NL/g-VSと比べても大きな値であった。また、混合比率影響検討実験より、回分式の実験では、湿重量ベースで牛糞：廃石膏ボード剥離紙が1：0.5（TSベース1：2.0）の混合比率まではポテンシャルからの計算値と同等のバイオガス発生を確認した。
- 3) 連続式メタン発酵実験の結果から、廃石膏ボード剥離紙混合比率1：0.13（TSベース）、有機物負荷1.33g-VS/L/dayまでは安定的にメタン発酵反応が進行することを確認した。各基質のバイオガス生成ポテンシャルからの計算値とほぼ同等の値であった。また、硫化水素濃度は牛糞単独系に比べて13.5倍に増加した。

今後は、期間2の混合比での実験を継続し、評価するとともに、微生物菌叢の変化、硫酸イオンの挙動およびシステムにおけるSの収支についての検討をすすめ、硫酸カルシウムを主成分とする廃石膏ボード剥離紙をどこまで混合すると障害が生じるのかを確認したい。

謝辞

本研究の実施にあたり、鳥取市環境下水道部下水道管理室、公益)鳥取市環境事業公社および三光(株)の皆様には実験試料の提供等において多大なるご理解とご協力を賜りました。また、本研究の一部は公立鳥取環境大学特別研究費により実施いたしました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] 高橋博人：畜産環境情報第64号平成28年6月号、pp.1-10、2016
- [2] ㈱日本能率協会総合研究所：平成25年度廃石膏ボードの再資源化促進方策検討業務調査報告書、2014
- [3] Lawrence AW、McCarty PL、Guerin FJA. 1964. The effects of sulfides on anaerobic treatment. Proc of the 19th Purdue Industrial Waste Conf.、May、1964
- [4] 松井三郎、立脇征弘：硫酸塩還元菌、環境技術、18巻、4号、1989
- [5] 依田元之、北川幹夫、宮地有正：嫌気性生物膜における酢酸資化性硫酸塩還元菌とメタン生成菌の競合に関する動力学的考察、2018
- [6] 日本下水道協会、下水試験方法2012年版、2012
- [7] Y.Y.Li、I.B.Ko、T.Noike、K.Funaishi、H.Sasaki：Comparison of ammonia inhibition between the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal solid wastes、The Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion、pp. 507-510、2004
- [8] W.Zhang、S.Heaven、C.J.Banks: Continuous operation of thermophilic food waste digestion with sidestream ammonia stripping、Bioresour. Technolgy、Vol.244、pp.611-620、2017
- [9] 野池達也：メタン発酵、技報堂出版、2009