

ペーパースラッジ (PS) のメタン発酵適性

The evaluation of Methane-fermentation of Paper Sludge (PS)

安藤 生大 *

Takao ANDO

Abstract

Paper sludge (PS) discharged from paper manufacturing processes, is obvious serious industrial waste. Therefore, the development of a technique for utilizing of PS is essential for recycling waste materials. PS consists of cellulose through out paper manufacturing processes and some kinds of minerals (e.c. talc, kaolinite, calcite) for adding materials by filler and pigment.

In this study, we tried to methane fermentation treatment for new effective utilizing process of PS. It was obvious that the cellulose in PS can be used for the material of methane fermentation. The relationship between mineral composition of PS and the quantity of methane gas volume is tried to clarify, the characteristics of suitable PS for methane fermentation were (1) ash and organic component are both contained about 10~25%, (2) the amount of calcite content is about 40%~55%. In consequence, the PS can be used for multiple stage (cascade type) recycle.

キーワード: ペーパースラッジ, メタン発酵, カオリナイト, カルサイト, ゼオライト

Key Words: Paper Sludge, methane fermentation, Kaolinite, Calcite, Zeolite

1. はじめに

製紙産業の盛んな静岡県富士市では、平成 16 年度に約 118.7 万 t⁽¹⁾のペーパースラッジ (または製紙スラッジ: PS) が発生した。PS は、紙のリサイクル工程 (主に古紙処理工程) からもれたセルロースと、白色度、不透明度、筆記性を付与するために紙の製造段階で添加された粘土鉱物 (主としてタルク、カオリナイト、カルサイト等) の填料、顔料から構成される。

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、大量に発生した PS は指定副産物とされ、その具体的な発生抑制対策と有効利用法の開発が求められている。PS の有効利用法については、これまで様々な方法が提案されてきた。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例や、活性炭、粉体・固形燃料等⁽³⁾として用いた例がある。PS は発生段階で水分を約 50%含むことから、減容化と安定化を目的に焼却される場合が多く、平成 16 年度に富士地域だけでも年間 19.2 万 t の焼却灰が発生し、そのうち約 3.3 万 t は埋立処分された。この PS 焼却灰の有効利用法としては、特殊セメント原料、普通セメント増量材、セラミックス原料⁽⁴⁾、溶融処理⁽⁵⁾、アルカリ処理によるゼオライト合成^{(6), (7)}等の方法が提案された。

筆者は、これまで PS 焼却灰の有効利用法の開発を目的とするゼオライト合成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に伴う変化⁽⁸⁾、(2) ゼオライト合成の観点からみた PS の評価^{(9), (10), (11)}、(3) PS 焼却灰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^{(12), (13)}、(4) Ca を高含有するガラスに対する NaOH 水熱処理で生成する珪酸カルシウム水和物 (CSH) の検討⁽¹⁴⁾等に関する研究等を行った。

本研究では、PS の更なる有効利用法として、乾燥 PS の約半分を占める有機物に着目し、これを原料とするメタン発酵を試みた。多数の製紙会社の協力を得て様々な PS の採取を行い、畜産系消化汚泥をメタン発酵菌群として、これら PS のメタン発酵原料としての適性を評価した。具体的には、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。最後に、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) 等の環境浄化材料化とを組み合わせた、PS の“多段階 (カスケード型)”のリサイクル法についても提案した。

2. PS の鉱物学的特性とゼオライト原料としての評価手法

PS は、古紙処理工程に伴う、製紙排水処理工程から排出された脱水ケーキである。各製紙工場では、古紙処理方法が異なり、原料古紙や製造製品も異なり、更には排水処理方法も異なる。このため、非常に多様な PS が排出される。PS は、一般的に水分が約半分を占め、残り半分を占める固形分はセルロースを主とする有機物と填料・顔料として加えられた粘土鉱物 (主としてタルク、カオリナイト、カルサイト、酸化チタン等) が約半分ずつを占める。このため、安定化と減容化を目的に PS を焼成すると、全体の重量の約 25%の PS 焼却灰が発生する。PS の焼成に伴う温度変化と粘土鉱物の鉱物学的変化をまとめると、約 600℃付近でカオリナイトは層状構造が壊れてメタカオリナイトへ、カルサイトは脱炭酸反応によりライム (CaO) へと分解する。焼成温度が 850℃付近に達すると、メタカオリナイトとライムが反応して、ゲーレ

* 千葉科学大学危機管理学部准教授
(〒288-0043 銚子市潮見町3番地)
e-mail: tando@cis.ac.jp
(原稿受付: 2008年1月24日)

ナイトが生成する。タルクは950℃付近まで安定である。

実験室にて、3M程度のNaOH水溶液をアルカリ溶媒として用い、PS 焼却灰／アルカリ溶媒＝1／10程度の条件で、沸点を維持しながら水熱合成すると、反応時間1時間程度で、PS 焼却灰を構成するメタカオリナイトからゼオライトAを合成することができる^{(10), (11)}。ゼオライトAは、イオン交換能、吸着能、触媒能をもつ機能性材料であることから、土壌改良剤や各種吸着剤、排水処理剤等に用いることができる。つまり、ゼオライトAを多く含むPS 焼却灰のアルカリ水熱合成物（PS ゼオライト）が合成できれば、PS 焼却灰のリサイクル法が確立できたことになる。

ここで、メタカオリナイトからのゼオライトAへの転換反応についてまとめる。ゼオライトAの原料は、PS 焼却灰中のメタカオリナイト（非晶質カオリナイト）である。しかし、PS 中にカルサイト（焼成後ライムに分解）が多く含まれると、メタカオリナイトからのゼオライトAへの転換反応が阻害され、珪酸カルシウム水和物（CSH）が生成する。CSHには、有用な機能が無いため、これを合成してもリサイクルとしての意味は無い。このため、PS 焼却灰中に十分な量のメタカオリナイトが含まれれば、ゼオライト原料として優れたPS であるといえるが、カルサイトが多く含まれるとゼオライト原料としては不適なPS となる。

以上をまとめて、ゼオライトの合成の適否の観点から、PS を評価した結果がFig. 1である。これは、安藤ほか（2004）⁽¹⁵⁾を参照としており、PS を排出する16箇所の製紙工場から、月1回のPS の採取を6回（2003年2月～7月）行い、102試料のPS について、化学分析とゼオライト合成を行った結果をまとめたものである。

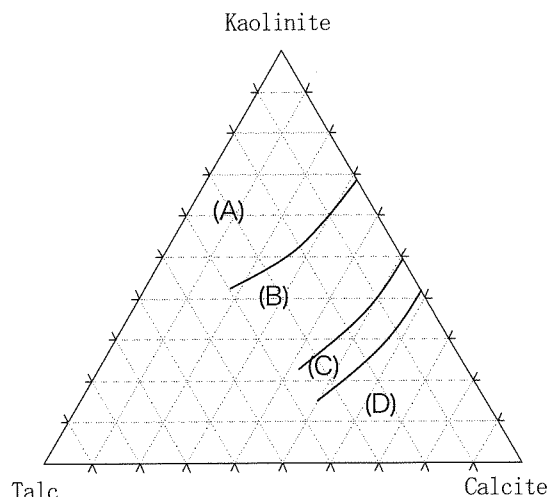


Fig. 1 The ternary diagram (Talc - Kaolinite - Calcite) showed in the mineral compositional regions which were decided by suitability for zeolite synthesis. The details were referred to Ando et al., (2004). Simplified explanation of each region showed as follows.

- Region (A) : suitable region for zeolite synthesis.
- Region (B) : possible region for zeolite synthesis
- Region (C) : difficult region for zeolite synthesis
- Region (D) : impossible region for zeolite synthesis

Fig. 1に示した領域(A)～(D)は、ゼオライト合成の適否及び分布する試料数を調整して、次のように定義した。領域(A)の鉱物組成を示すPSはゼオライトAの合成が容易なPSであり、領域(B)のPSはゼオライトの合成が可能なPSである。これに対して、領域(C)のPSはゼオライト合成が困難であり、(D)のPSではゼオライトの合成が不可能である。このため、カルサイトの構成比が多い領域(C)、(D)のPSについて、新しいリサイクル法の確立が課題である。

3. 実験方法

3.1 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、冷蔵の密封保存として供試体とした。

3.2 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、タルク、カオリナイト、カルサイトを主成分鉱物とし、ルチル（酸化チタン）を副成分鉱物として、鉱物重量への割り当て計算（簡易的なノルム計算⁽¹⁷⁾）を行った。具体的な計算方法を以下に示す。まず、蛍光X線分析により得られた化学分析値を、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を全体から分配した後、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）の重量を求める。このとき、過剰なSiO₂とAl₂O₃は、“ex SiO₂”、“ex Al₂O₃”とした。このようにして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タルク、カオリナイト、カルサイトの重量（g）とした。

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。

3.3 メタン発酵

消化汚泥は、千葉県山田町の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、アズワン株式会社製インキュベータ(IC-450C)中に静置し、中温(37°C±1°C)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式会社製アルミナイズドポリエステルバック(0.5L)に採取し、定刻に発生量の測定とガス組成分析を行った。

4. 結果

Table 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。

Fig. 2 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、散点部はメタンガス量、黒色部は二酸化炭素量、白色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。点線は、分析を行わなかった期間について、概略的な傾向を示した。以下、試料(A~J)毎に分析結果の概略を説明する。

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、簡易的ノルム計算結果は、tlcが22.5g、kaoが38.4g、ccが60.6gとなり、これら3鉱物に占めるccの構成比は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。この値は、PS中の有機物5gから発生した全メタンガス量であり、有機物1gあたりでは141.1ml/gとなる。

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、簡易的ノルム計算結果は、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、232.7ml/g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、簡易的ノルム計算結果は、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、103.6ml/g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、簡易的ノルム計算結果は、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、142.4ml/g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、簡易的ノルム計算結果は、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、236.4ml/g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、簡易的ノルム計算結果は、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、80.0ml/g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、簡易的ノルム計算結果は、tlcが7.8g、kaoが56.4g、ccが56.4g(46.8%)となった。メタンガスの発生量は、150.0ml/gとなった。

Table 1 The weight ratio of investigated samples of H₂O, ash, organic components, chemical compositions, mineral compositions, and the generated quantity of methane gas.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
H ₂ O (%)	54.7	72.1	63.4	52.4	51.6	48.6	68.9	62.6	44.3	56.5
ash (%)	26.6	16.7	14.0	27.5	23.2	28.5	9.2	20.7	39.2	26.8
organic components (%)	18.7	11.2	22.6	20.1	25.1	22.9	21.9	16.7	16.5	16.7
SiO ₂ (%)	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 (ml)	705.5	1163.6	518.1	711.9	1181.9	399.6	748.5	670.2	373.9	900.5

* : total Fe as FeO.

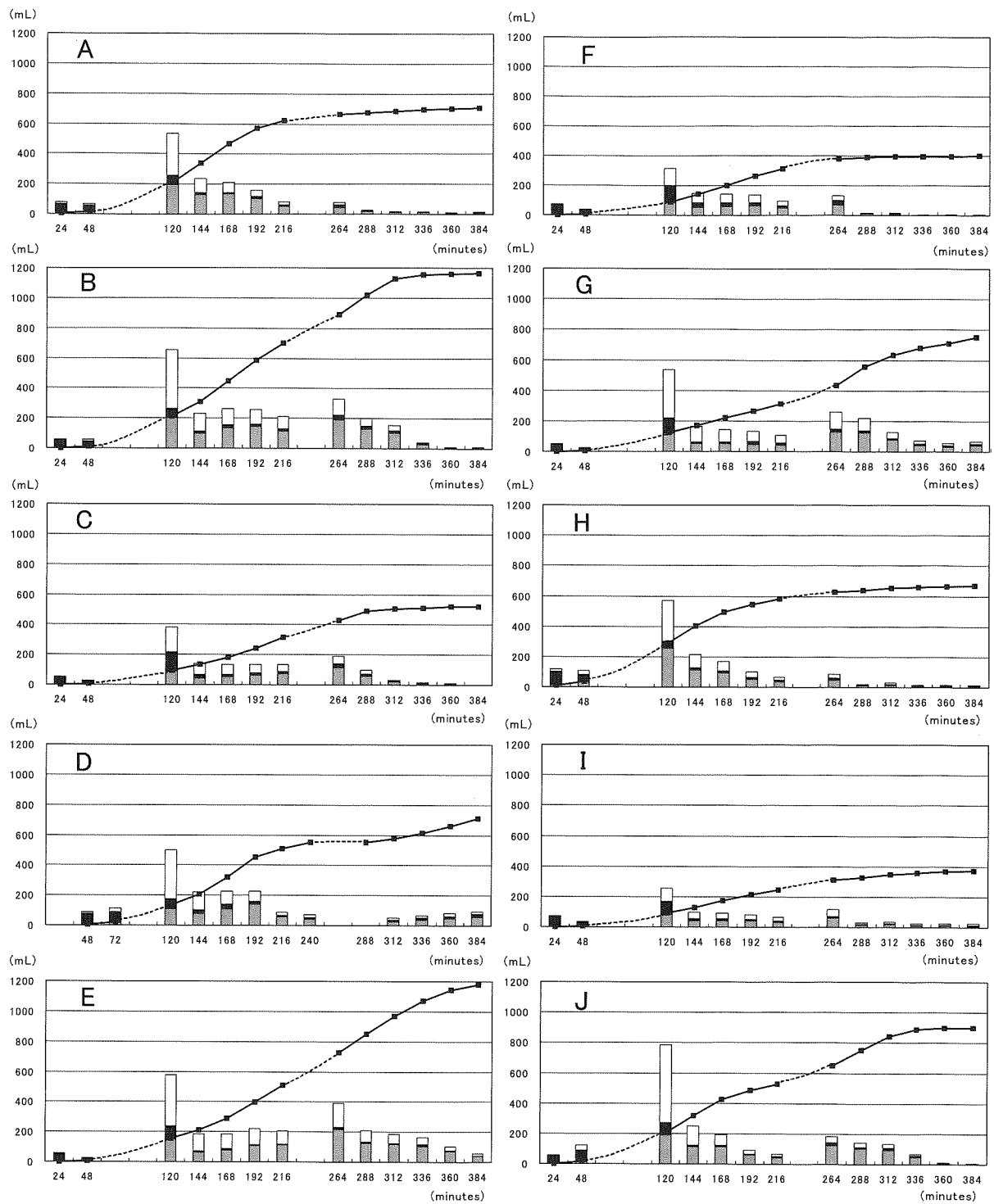


Fig.2 The relationship between the quantity of biogas (mL) and the reaction time (minutes) of investigated samples.

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、簡易的ノルム計算結果は、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、134.0 ml/g 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、簡易的ノルム計算結果は、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、74.8 ml/g 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、簡易的ノルム計算結果は、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、180.1 ml/g となった。

5. 考察

Fig. 2 に示した実験結果からは、PS の種類によってバイオガスの発生量が異なることが明らかとなった。PS の生成過程では、古紙処理方法、原料古紙、製造製品の種類、加えて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。ここでは、これらの原料 PS の違いとメタンガスの発生量の関係から、メタン発酵に適した PS の条件を明らかにした。

Table1 で示したように、メタンガスの全発生量が 700ml 以上の PS (A, B, D, E, G, J) では、灰分量、有機物量とも 10~25% の

範囲で含まれている。これに対して、I においては灰分量が 39.2% を占めることから、有機物の含有量が 16.5% となり、メタンガスの発生量も少ない結果となった。この結果は、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) の両方が適度な割合 (10~25%) で含まれる PS が、メタン発酵の原料として優れていることを示している。

次に、PS の化学組成とメタンガス発生量の関係について Fig. 3 に示した Takc-Kaolinite-Calcite の 3 成分図を用いて考察する。図中のアルファベットは、Table1 に示した試料名に対応する。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、良好な結果となった。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セルロース等の有機物を酢酸等の低級脂肪酸まで分解する過程 (相 I : 可溶化過程) と、メタン菌がこの低級脂肪酸からメタンを生成する過程 (相 II : メタン発酵過程) に大別できる。相 I 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 ($\text{pH}=4\sim6.5$) とする必要がある。相 II では、絶対嫌気性菌 (メタン菌) 群が作用し、無酸素状態で中~塩基性 ($\text{pH}=6.5\sim7.5$) とする必要がある。この相 II では、①アンモニア態窒素 (NH_4^+)

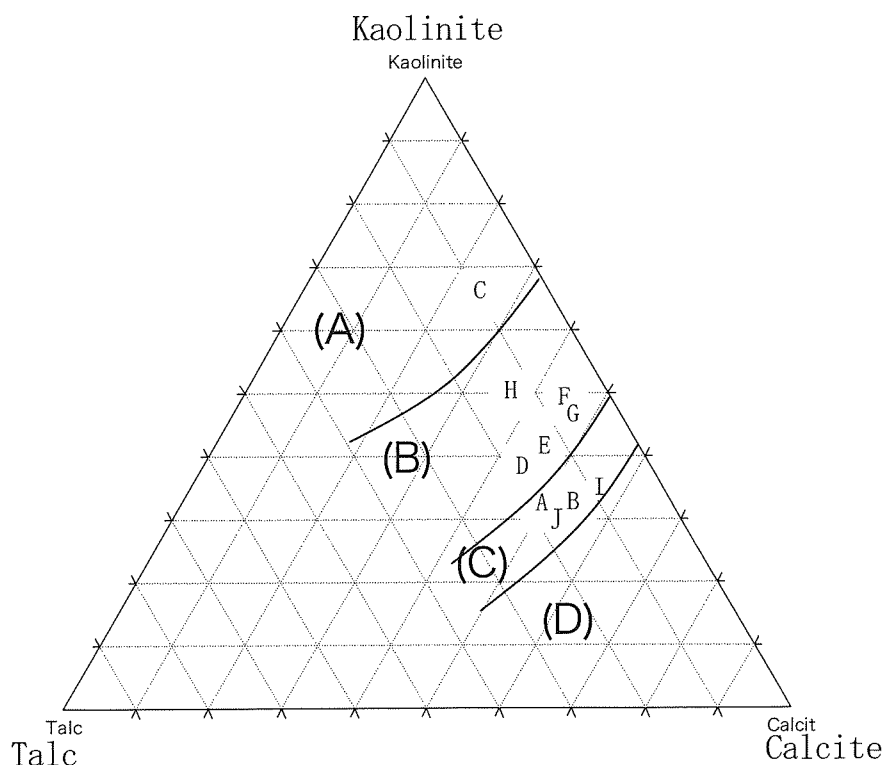


Fig.3 The mineral composition of investigated samples (A to J) on ternary diagram (Talc - Kaolinite - Calcite) which showed the suitable region for zeolite synthesis referred to Ando et al., (2004).

がメタン菌の増殖阻害をもたらすとされており⁽¹⁸⁾、逆に②メタン菌の増殖には微量金属の Ni, Co, Mg, Ca が必要であるとされている⁽¹⁹⁾。PS をメタン発酵における原料とした場合、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 PS は含まないこと、②の微量金属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と、(b) メタン菌に必要な微量金属である Ca の供給源としての役割が考えられる。今回の実験からは、F と I の PS が領域 (B) と (C) に含まれるが、メタンガス生成量が少ない結果となっている。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、3 種の粘土鉱物の中でカルサイトが 54.4% を占める。バイオガスの発生状況 (Fi.2 F, I) は、72 時間経過しても発生がなく、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 PS では、相Ⅰにおける通気嫌気性菌の 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し、その後のメタンガス発生量も少なくなることを示している。

以上より、メタン発酵の原料として適した PS は、①灰分量、有機物量とも 10~25% の範囲で含まれ、②安藤ほか (2004) の領域 (B) と (C) の鉱物組成領域に含まれ、③3 種の粘土鉱物の中でカルサイトの割合が 45%~55% 程度の PS であるといえる。

6. 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 Fig. 4 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。この再生紙の製造プロセスが“第一の循環”である。循環から除外された製紙排水は、排水処理により処理水と PS が排出される。この処理水の排水処理プロセスが、“第二の循環”である。通常は、ここまでの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。

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 PSZ、PS の炭化物を用いた CPSZ の合成とそれらの有効利用法に関する研究⁽²⁰⁾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、可溶性 COD 原因物質に対する吸着が期待されることから、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きた。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り、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。

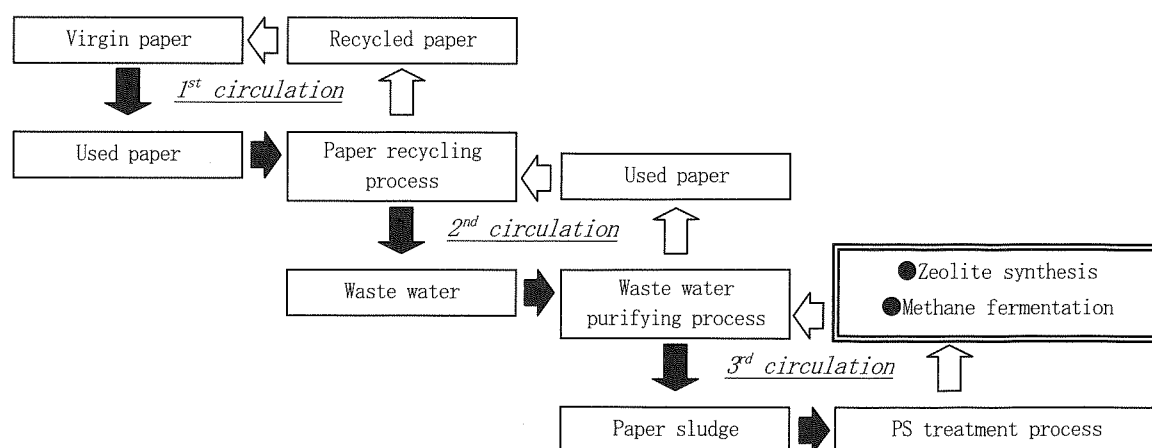


Fig. 4 The conceptual diagram of cascade type paper recycling process. The black arrows show arterial processes and the white arrows show venous processes. The triple circulation processes will be outlined below.

1st circulation: paper recycling process

2nd circulation: waste water purifying process

3rd circulation: paper sludge (PS) treatment process

7. まとめ

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 (タルク、カオリナイト、カルサイト等)、有機物量 (セルロース等) を適当量 (10~25%) 含む必要がある。
- (2) バイオガスの発生量の多い PS は、主に安藤ほか (2004) の領域 (C) に分類され、カルサイトの割合が 45%~55% 程度の PS 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。PS 及び CPS の採取は、岳南第一製紙協同組合関係者並びに会員企業各社に協力して頂いた。バイオガスの測定では、田村直子氏の協力を得た。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) 中澤克仁・片山恵一・宮崎英敏・坂村博康・安井、至紙製品の溶融化処理における環境的評価、紙パ技協誌 (2002)、56 (9)、1317-1324
- (6) 長沢博司・吉村研二・三宅通博・鈴木喬、製紙スラッジのゼオライト化、石膏と石灰 (1991)、No. 233、32-37
- (7) 村山憲弘・山川洋亮・小川和男・山本秀樹・芝田隼次、石炭灰および焼却灰のゼオライト原料としての評価、資源と素材 (2001)、117 (6)、501-505
- (8) 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、ペーパースラッジ (PS) 焼却灰からのゼオライト合成、その 2-ゼオライト合成における加熱処理したカオリナイトの Ca イオンの影響とゼオライト合成に理想的な PS の鉱物組成、粘土科学 (2003)、42 (4)、208-217
- (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、ゼオライト原料としてのペーパースラッジ (PS) の評価 (第 1 報) -ゼオライト合成に適する PS

- の組成範囲、紙パ技協誌 (2003)、57 (7)、1055-1065
- (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、ゼオライト原料としてのペーパースラッジ (PS) の評価 (第 2 報) -PS 化学組成の日変化とゼオライト原料としての適性、紙パ技協誌 (2003)、57 (11)、1662-1671
- (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、嶋田修治、ゼオライト原料としてのペーパースラッジ (PS) の評価 (第 3 報) -PS 化学組成の週変化とゼオライト原料としての適正、紙パ技協誌 (2004)、58 (2)、248-106
- (12) Ando T., Sakamoto T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Matsue N., and Henmi T., ADSORPTION MECHANISM OF Pb ON PAPER SLUDGE ASH TREATED BY NaOH HYDROTHERMAL REACTION, : Clay Science (2004), 12 (4), 243-248
- (13) Saito M., Ando T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Sato S., and Henmi T., Porous Material from Solidified Paper Sludge with Water Glass Solution by Alkali Hydrothermal Treatment, Journal of the Ceramic Society of Japan (2004), 112 (5) S79-S83
- (14) 春名淳介、安藤生大、杉山治、日吉公男、松枝直人、逸見彰男、Na-Ca-Si-Al 系ガラスの NaOH 水熱反応による生成物の同定と評価：粘土科学 (2003)、43、(2)、71-78
- (15) 安藤生大、杉山治、齊藤将人、日吉公男、松枝直人、逸見彰男、嶋田修治、ゼオライト原料としてのペーパースラッジ (PS) の評価 (第 4 報) -PS 化学組成の月変化と工業生産へ向けた合成法の提案、紙パ技協誌 (2004)、58 (4)、553-562
- (16) 佐野貴司、蛍光 X 線分析装置を用いた火成岩中の主成分および微量成分の定量、富士常葉大学研究紀要 (2002)、2、43-59
- (17) 都城秋穂、久城育夫：岩石学 II 共立全書 162-171 (1975)
- (18) 前川孝昭・山沢新吾・吉川誠司・花岡平、2 相式メタン発酵装置の開発に関する研究 (1) -豚糞・豚糞尿を基質とする有機物負荷特性、農業施設 (1984)、15 (1)、7-12
- (19) 張燕生・張振亜・杉浦則夫・前川孝昭、メタン発酵における微量金属塩の動力学的影響、農業施設 (2002)、33 (2)、83-90
- (20) 安藤生大、坂本尚史、日吉公男、松枝直人、逸見彰男、炭化 PS ゼオライト (CPSZ) のリサイクル性の評価 (第 1 報) -CPSZ の化学・鉱物学的評価と量産可能性の検討、紙パ技協誌 (2007)、61 (2)、192-203