

乾式メタン発酵残さ炭からの緑化資材の開発

日高富男^{*}, 小幡 透^{*}, 吉田健一^{**}, 新村孝善^{*}
二俣 学^{***}, 前村記代^{***}, 藤田晋輔^{****}, 守田和夫^{*****}

Development of Afforestation Materials Using Charcoal of Dry-methane Fermentation Residue

Tomio HIDAKA, Toru OBATA, Ken'ichi YOSHIDA, Takayoshi SHINMURA,
Manabu FUTAMATA, Noriyo MAEMURA, Shinsuke FUJITA and Kazuo MORITA

畜産廃棄物の処理技術の一つとして乾式メタン発酵が行われている。しかし、その残さ及び炭化物は、堆肥に混合して一部利用されているに過ぎない¹⁾。ここでは高度利用を図るために炭化物成型品を試作し、その成型品の成分分析や物性評価を行った。その結果、乾式メタン発酵残さの炭化物と古紙や木炭を組み合わせた成型ボードは、窒素、リン、マグネシウム及びカルシウム等の栄養成分を多く含むこと、また、有害成分の含有量は肥料取締法による規制値以下で安全であること、さらに植物の種を播き水分を与えるだけで植物が生育することから、緑化資材に適していることが判明した。これらのことから緑化資材として利用することで、家畜糞尿の資源循環有機系廃棄物処理システムを構築できた。

Keyword : 乾式メタン発酵, 家畜糞尿, 炭化処理, 成型ボード, 緑化資材

1. 緒言

これまで有機系廃棄物は、その処理や有効利用が一部進んでいるものの、まだ多くが未利用のまま放置または廃棄され、土壌汚染や地下水汚染など深刻な環境問題を起こしてきた。これらを廃棄物ではなく未利用資源として位置づけ、資源環境型の社会システムを構築することが急務の課題である。このような状況の中、畜産業の盛んな鹿児島県

において平成16年度地域新生コンソーシアム研究開発事業の採択を受けて、有機系廃棄物(家畜糞尿)を対象としたエネルギー回収型資源循環処理システムの技術開発に取り組んだ。今回のシステムの構成と本研究の位置づけを図1に示す。本研究では、乾式メタン発酵残さを炭化して成分や物性評価を行い、炭化物成型品を試作し、緑化資材として利用の可能性について検討を行ったので報告する。

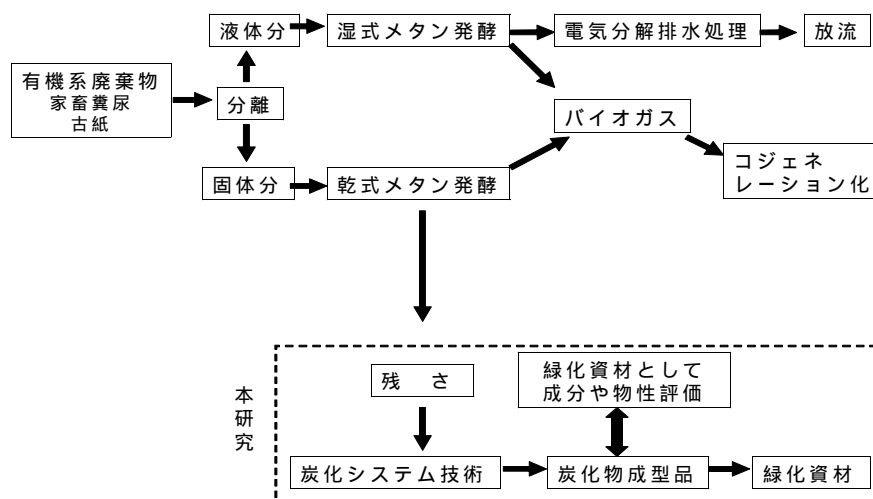


図1 エネルギー回収型資源循環有機系廃棄物処理システム

^{*} 化学・環境部

^{**} 化学・環境部(現 志布志保健所)

^{***} (協)ケトラファイブ

^{****} (株)鹿児島TLO

^{*****} 鹿児島大学

2. 実験方法及び実験条件

2.1 乾式メタン発酵残さの炭化物の製造方法及びその成分分析

2.1.1 乾式メタン発酵残さの炭化物の製造

乾式メタン発酵残さは、初期含水率80~85%と炭化処理するには含水率が高いため、処理前に天日乾燥を一週間、その後105℃の恒温乾燥器で24時間乾燥後、室温まで冷却させ電気炭化装置に投入した。投入時の乾式メタン発酵残さの含水率は約5%であった。

炭化温度は400℃から800℃の100℃間隔で、昇温速度は3℃/min、保持時間は設定温度に達してから120分間とし、それぞれの温度毎の残さ炭の収率を求めた。

メタン発酵残さの炭化処理には図2に示す電気炭化装置を用いた。本炭化装置は、ステンレス製の炭化炉と攪拌羽根を内蔵する炭化装置で炭化炉本体、攪拌装置、カンタルヒーター、外筒、架台、炭化温度及び炭化時間などを制御するコントローラ(温度制御ユニット)、攪拌速度設定器、煙排出管、材料投入口、炭化物排出口及び温度測定用のK熱電対(3本)で構成されている。



図2 電気炭化装置

2.1.2 残さ炭の成分分析

乾式メタン発酵残さ及びその炭化物5種(残さをそれぞれ400, 500, 600, 700, 800℃で炭化したもの)(以下残さ炭)について、pH、全窒素、全炭素、ヨウ素吸着性能、灰分、金属成分(Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Hg, As, Cd)、リンを測定した。Hg, As, Cdについては、(財)鹿児島県環境技術協会に分析依頼した。

2.1.3 残さ炭の溶出試験方法

pH、EC(電気伝導率)は、いずれも「土壤環境分析法」²⁾に準じて試験を行った。

銅、亜鉛及び有機物等の試験は、「土壤の汚染に係る環境基準について」³⁾の溶出試験に準じて行った。

2.2 残さ炭と古紙による成型品

残さ炭は炭化温度400℃, 600℃, 700℃及び800℃の4種類とした。残さ炭の成型品の組成は、残さ炭:古紙=8:2(乾燥重量比)、寸法はL300×W300×D50mm、そしてプレス成型後の硬度を18mmとした。硬度は、山中式土壤硬度計を用いた。

また、図3に示すとおり(炭化温度600℃)残さ炭と古紙や木炭を混合し、プレスで成型した後、105℃の恒温乾燥器で乾燥させボードを製造した(以下成型ボード)。

2.3 成型ボードの組成およびその物性等試験

2.3.1 成型ボードの組成

残さ炭の成型ボードの組成は、表1に示す組成の異なる3種類(A, B, C)とした。木炭はプレカット端材(針葉樹)を600℃で炭化したもので、粒径2~5mmとした。成型ボードの寸法はL300×W300×D30mm、プレス成型後の硬度は12mmとした。

表1 残さ炭の成型ボードの組成*

成型ボード	残さ炭	木炭	古紙
A	8	0	2
B	7	1	2
C	5	3	2

*乾燥重量比

2.3.2 成型ボードの成分分析

メタン発酵残さ、残さ炭、木炭、古紙と成型ボード3種(A, B, C)の成分分析等を残さ炭同様に行った。

2.3.3 成型ボードの溶出試験

成型ボード3種(A, B, C)をあらかじめ振動ミルで5分間粉碎した後、恒温乾燥器(105℃)で乾燥し試験に用いた。

pH、EC、銅、亜鉛及び有機物などの試験は、残さ炭同様に行った。

生物化学的酸素消費量(BOD)及び100℃における過マンガン酸カリウムによる化学的酸素消費量(COD)は、工場排水試験方法(JIS K 0102)に準拠して行った。

2.3.4 成型ボード等の物性試験

成型ボード3種(A, B, C)と市販の廃プラスチック成型緑化基盤材(以下比較品P)、天然の軽石を成型した軽石ボード(以下比較品K)及びコンクリート(以下比較品C)について、含水率、吸水性、保水性を木材の試験方法(JIS Z 2101)に準じて試験し、成型ボードはさらに曲げ強度試験を行った。



図3 乾式メタン発酵残さ炭を用いた成型ボードの製造方法

2.4 西洋芝の生育試験

2.4.1 残さ炭と古紙による成型品での生育試験

成型品にそれぞれ約2Lの水を含ませ、その表面(300×300mm)に約5g(約56g/m²)の西洋芝(エバグリーンローングラス)の種子を播き、成型品の原料と同じ組成の混合物で被覆した。なお、被覆厚みは約3mmとした。日中は屋外、日没後は屋内に入れ西洋芝の生育を観察した。

2.4.2 残さ炭、古紙及び木炭による成型ボードでの生育試験

成型ボードにそれぞれ約2Lの水を含ませ、その表面に西洋芝の種子を約10g(約110g/m²)播き残さ炭で3mmの厚さで被覆した。

2.4.3 成型ボードでの確認試験

成型ボードにそれぞれ約2Lの水を含ませ、その表面に西洋芝の種子を約20g(約220g/m²)播き、残さ炭で3mmの厚さで被覆した。

本試験が11月下旬に入り気温が低くなったことから、西洋芝の生育を促進するために温室を設けて、その中にボードを静置した。

3. 結果及び考察

3.1 残さ炭の炭化温度の検討

3.1.1 残さ炭の収率

各炭化温度における乾式メタン発酵残さ炭の炭化物の収率は、炭化温度400～800に関係なく約6.5%であった。

3.1.2 残さ炭の成分分析

乾式メタン発酵残さ炭および残さ炭について、成分等の分析を行った結果を表2に示す。炭化温度の上昇とともに、

pHはアルカリ性が高くなる傾向にあった。これは原料中の有機成分等が分解されガスとして消失したことから、原料と比較して2～3倍ほどアルカリ金属成分の含有量が濃縮されたためと推察される。残さ炭はカルシウムとリンが多く含まれていることが特徴である。

残さ炭のヨウ素吸着性能は最大110mg/gであったが、これは木・竹炭と比較して小さな数値である⁴⁾。このことは、残さ炭には細孔構造が発達していないことを裏付けており、残さ炭に吸着性能は望めないことが示唆された。

また、残さ炭は、肥料取締法において焼成汚泥肥料に分類される。肥料取締法ではニッケル、クロム、鉛、水銀、ヒ素、カドミウムが有害成分として明記されているが、残さ炭へのこれら有害成分の含有は極めて微量で、肥料取締法の規制値を満たすことが明らかになった。

一方、全国農業協同組合中央会は、有機質肥料等の推奨基準値として銅が600mg/kg、亜鉛が1800mg/kg以下と規定している。残さ炭への含有量は銅が最大380mg/kg、亜鉛が最大660mg/kgと推奨基準を満たしており、緑化資材等への利用に際して支障はないと言える。

3.1.3 残さ炭の溶出試験

pH及びECの測定結果を表3に示す。pHは、炭化温度が上がるごとに上昇する傾向を示し炭化温度600で9.1、800では11.3とアルカリ性が高くなった。ECは600で100mS/m、800で170mS/mと高い値であった。

ECを測定した水溶液は、400、500及び700は茶色で、600及び800は無色であった。特に、400では多くのタール状物質が液部水面に浮いていたことから、この温度での炭化はまだ不十分である。

表2 メタン発酵残さ炭の成分等分析(炭化温度の検討)

	残さ乾物	400	500	600	700	800
pH	-	8.3 (30)	8.8 (32)	9.1 (31)	8.6 (30)	10.7 (30)
全炭素(%)	39.0	46.5	45.9	45.0	47.0	45.6
全窒素(%)	1.3	2.2	1.9	1.9	1.8	0.9
ヨウ素吸着性能(mg/g)	-	80	40	45	<10	110
灰分(%)	19.7	38.1	40.8	46.1	45.1	49.7
Na(%)	0.12	0.26	0.25	0.26	0.26	0.33
K(%)	0.27	0.75	0.61	0.67	0.66	0.89
Mg(%)	0.58	1.2	1.3	1.5	1.5	1.3
Ca(%)	4.3	6.7	9.4	10.5	10.4	10.3
Fe(%)	0.25	0.57	0.57	0.69	0.70	0.67
P(%)	1.4	2.8	2.9	3.8	3.6	3.6
Cu(mg/kg)	160	240	380	310	280	350
Zn(mg/kg)	280	590	590	640	660	580
Ni(mg/kg)	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Cr(mg/kg)	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Pb(mg/kg)	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Hg(mg/kg)	0.02	-	-	<0.01	-	-
As(mg/kg)	<2	-	-	<2	-	-
Cd(mg/kg)	0.12	-	-	0.14	-	-

- は未測定

表3 残さ炭を溶出した水溶液のpH及びEC

	400	500	600	700	800
pH	7.7	8.1	9.1	7.7	11.3
EC(mS/m)	96	40	100	43	170

次に、銅、亜鉛及び有機物などの結果を表4に示す。銅及び亜鉛は、いずれの炭化温度においても、0.1mg/L未満であった。また、有機体炭素は、400 で250mg/Lと高く、炭化温度が上がるにつれて減少する傾向にあった。ただし、700 は100mg/Lと他の残さ炭と傾向が異なっていたが、前述のpH、EC及び水溶液の色から判断すると、炭化が不十分であったと推察される。

表4 残さ炭の銅、亜鉛及び有機物等の分析 (mg/L)

	400	500	600	700	800
銅	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
亜鉛	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
有機体炭素	250	96	34	100	13
無機体炭素	16	16	19	15	2.5
塩化物イオン	48	11	81	11	84
硝酸イオン	nd	nd	nd	nd	nd
硫酸イオン	10	6.7	19	9.0	29
リン酸イオン	35	12	tr	9.9	nd
ナトリウム	27	13	29	9.5	23
カリウム	110	42	150	26	130
マグネシウム	19	11	7.8	12	nd
カルシウム	5.8	13	2.6	12	7

nd：検出限界値未満，tr：検出限界値以上定量下限値未満

表5 成型ボードの成分等分析

	残さ乾物	残さ炭	木炭	古紙	成型ボード		
					A	B	C
pH	-	8.8 (24)	9.3 (21)	-	8.4 (26)	8.4 (24)	8.4 (23)
全炭素 (%)	37.5	42.4	84.3	40.7	44.9	45.7	45.5
全窒素 (%)	2.8	2.5	0.1	0	1.9	2.0	2.0
ヨウ素吸着性能(mg/g)	-	30	190	-	50	50	60
灰分 (%)	30.6	48.8	2.5	3.4	37.1	34.8	35.6
Na (%)	0.21	0.33	0.091	0.041	0.20	0.22	0.22
K (%)	0.55	0.87	0.28	<0.01	0.56	0.63	0.63
Mg (%)	1.5	2.3	0.068	0.26	1.5	1.7	1.7
Ca (%)	6.2	9.7	0.51	0.16	7.6	6.6	6.8
Fe (%)	0.67	0.98	0.25	0.029	0.71	0.77	0.78
P (%)	3.1	4.2	0.010	<0.01	2.9	3.0	3.1
Cu(mg/kg)	400	680	23	<10	460	460	460
Zn(mg/kg)	950	1300	19	<10	860	910	930
Ni(mg/kg)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Cr(mg/kg)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Pb(mg/kg)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Hg(mg/kg)	-	-	-	-	0.02	0.02	0.03
As(mg/kg)	-	-	-	-	<2.0	<2.0	<2.0
Cd(mg/kg)	-	-	-	-	0.17	0.21	0.16

- は未測定

3.2 成型ボードの評価

3.2.1 成型ボードの成分分析

メタン発酵残さ, 600 で炭化した残さ炭, 古紙, 木炭, 成型ボード3種類(A, B, C)の成分等の分析を行った結果を表5に示す。緑化資材として利用する上で重要な点は、有害金属等の含有量が考えられる。残さ, 残さ炭は表2のものと別ロットであるために、銅および亜鉛の含有量が前項のものよりも多くなっていた。亜鉛については推奨基準値を満たしていたが、残さ炭の銅の含有量は推奨基準値を超えていた。しかし、成型ボードでは銅の含有量の少ない木炭, 古紙を混ぜたことで銅の推奨基準値を満たす結果となった。

また、成型ボードは肥料取締法に掲げられている有害成分(Ni, Cr, Pb, Hg, As, Cd)についても、規制値を満たしていた。

以上の点から、残さ炭を成型ボードに加工して緑化資材として利用することには支障ないと言える。

3.2.2 成型ボードの溶出試験

成型ボードを水で溶出させたpH及びEC測定の結果を表6に示す。成型ボードのpHは約8.3, ECは110~130mS/mで、その水溶液はいずれもほぼ無色であった。木炭からの水溶液は、茶褐色を帯びていたことからタール分の溶出が考えられる。

次に、銅, 亜鉛及び有機物などの結果を表7に示す。銅及び亜鉛は、いずれの成型ボードにおいても、0.1mg/L未満であった。成型ボードC(5:3:2)で、リン酸イオンは53mg/L, カリウムは94mg/Lであった。また、有機体炭素は59mg/L, BODは49mg/Lであった。

表6 成型ボードを溶出試験した溶液のpH及びEC

	残さ炭 (600)	木炭	成型ボード		
			A	B	C
pH	8.7	9.0	8.3	8.3	8.2
EC(mS/m)	43	58	110	130	110

表7 成型ボードの銅、亜鉛及び有機物等の分析 (mg/L)

	残さ炭 (600)	木炭	成型ボード		
			A	B	C
銅	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
亜鉛	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
有機体炭素	23	26	54	59	59
無機体炭素	12	37	14	16	18
B O D	3	3	42	47	49
C O D	14	15	44	42	42
塩化物イオン	54	6.7	33	71	72
硝酸イオン	nd	nd	nd	nd	nd
硫酸イオン	42	10	35	74	70
リン酸イオン	48	nd	23	54	53
ナトリウム	18	29	19	31	31
カリウム	64	64	41	92	94
マグネシウム	13	nd	22	37	36
カルシウム	5.8	1.7	8.0	5.5	5.7

nd : 検出限界値未満

表8 試験体の物性

試験体	気乾比重	全乾質量(g)	全乾比重	含水率(w/w%)	吸水率(w/w%)	保水率(w/w%)
成型ボードA	0.40	264.4	0.38	5.4	230	140
成型ボードB	0.33	198.8	0.31	5.7	280	180
成型ボードC	0.37	233.7	0.33	5.6	250	150
比較品P	0.04	22.2	0.04	2.7	520	1
比較品K	0.60	119.0	0.60	0.3	68	33
比較品C	2.5	798.2	2.4	4.0	4	2

3.2.3 成型ボード等の物性試験

6種類の試験体の気乾比重,全乾質量,含水率,吸水率,保水率を表8に示す。成型ボードの気乾比重はAが0.40, Bが0.33, Cが0.37であり,スギ材(0.38)とほぼ同等であった。このため,成型ボードの気乾比重がスギと同等で軽いことから,運搬や作業時における支障はないと推察される。なお,比較品Cの比重は2.5と大きく,比較品Kの比重は0.60,比較品Pは最も小さく0.04だった。

成型ボードA~Cの含水率は5.5%前後,比較品Cは4.0%,比較品Pは2.7%,さらに比較品Kは0.3%であった。

比較品Pの吸水率は520%と非常に高く,成型ボードでは230~280%であり,比較品Kは68%,比較品Cは4.0%であった。

一方,成型ボードの吸水率は,230~280%と高い値を示した。さらに,50℃で24時間乾燥操作を行った後の保水率は,成型ボードで140~180%,比較品Kは33%,比較品Cは2.0%,比較品Pでは1.0%であり,成型ボードA~Cはいずれも高い保水性を示した。

また,保水性試験の2時間毎の経時変化を図4に示す。

吸水率では,520%と高い値を示していた比較品Pであったが,水分の消失は速く,保水性試験開始後6時間目において成型ボードが高くなった。

3種類の成型ボードの曲げ強度試験結果は,成型ボードAが0.29 N/mm², Bが0.27N/mm², Cが0.26N/mm²であった。

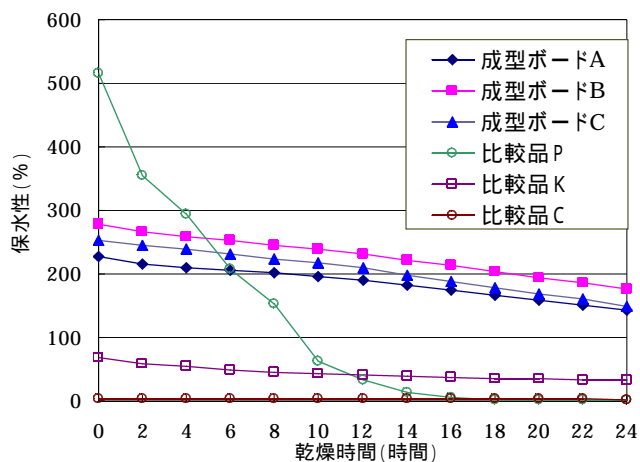


図4 成型ボード等の保水性試験結果

3.3 西洋芝の生育試験

3.3.1 残さ炭と古紙による成型品での生育試験

炭化温度400、600、700及び800で炭化処理をした残さ炭と古紙をそれぞれ8:2の乾燥重量比で混合してプレス成形した成型品で西洋芝の生育試験を行い、その播種後6日目の発芽状況を図5に示す。

炭化温度400以外には発芽が認められた。なお、炭化温度400での芝が発芽しなかったのは、炭化が不十分でタール成分の中に発芽を阻害させる成分が残存していたためではないかと推測される⁵⁾。

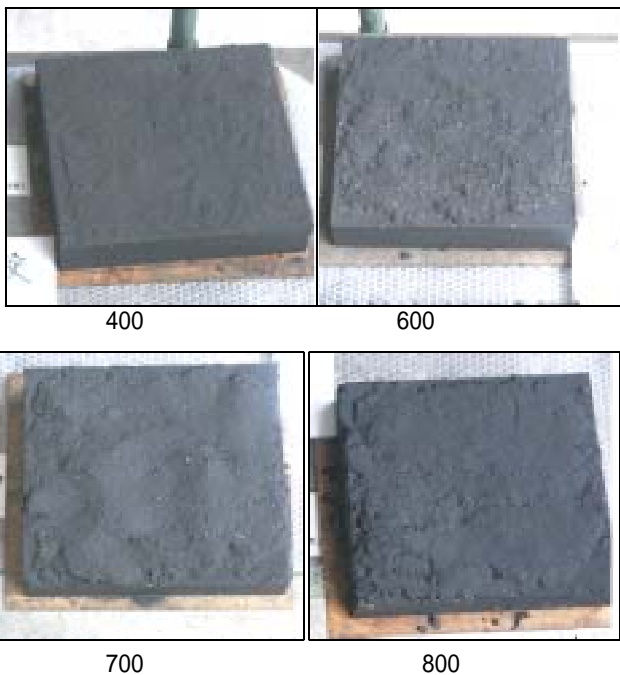


図5 芝の発芽(播種後6日目)

また、播種後15日目の芝の生育状況を図6に示す。その結果、600が最も生育が良いことから、西洋芝の生育に適している炭化温度は600と推測される。このため、以後の芝生育試験には、炭化温度600の残さ炭を使用した。

炭化温度700以上で芝の生育が良くなかったのは、塩基性が高かったことが原因と思われる。

一方、播種後15日目でも炭化温度400の成型品には、発芽が依然認められなかった。

なお、発芽した3種についても播種後32日目に全て枯れた。この原因としては、成型品が硬く空隙が少なかったために、根の生長が阻害されたと推察される。

今回の成型品の硬度は、山中式土壤硬度計で測定した結果18mmであったことから、以降の成型ボード製作の際には芝根の生育を促すために木炭を混合することでポーラスな組成とし、さらに成型品の硬度を12mmに調整することを検討した。

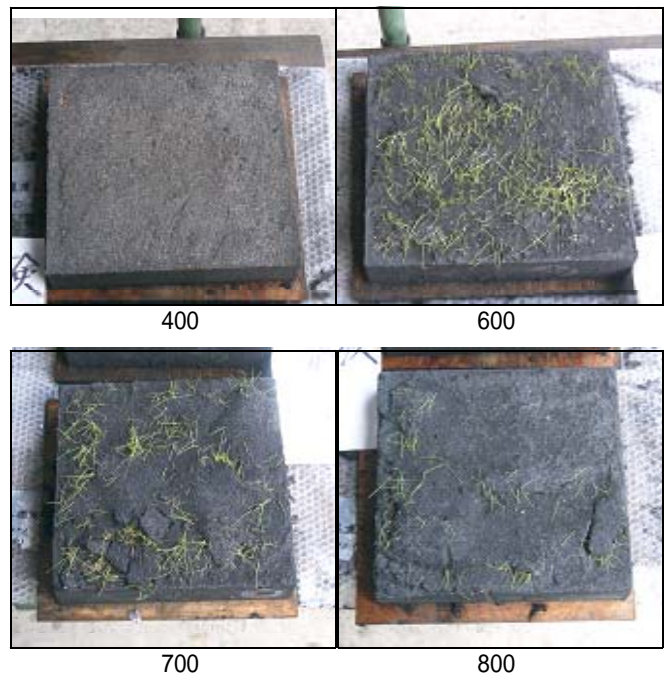


図6 芝の生育(播種後15日目)

3.3.2 残さ炭と古紙及び木炭による成型ボードでの生育試験

西洋芝の生育過程を、図7に示す。表1と同じ組成である成型ボードAの西洋芝の生育は、前項の結果より良好であった。このことから、西洋芝の生育には成型ボードの硬度は、18mmより12mmの方が、つまり、柔らかい方が適していることが分かった。

しかし、成型品に約5g(約56g/m²)の播種量では、1ヶ月経過してもその表面を西洋芝が覆わず成型ボード表面の黒色が目立った。このように各成型ボードにおいて西洋芝の生育密度が低かったことから、その播種量では、西洋芝の生育の比較は難しいと判断した。



図7 芝葉の成長(播種後32日目)

3.3.3 成型ボードでの確認試験

次に、播種量を約220g/m²に増やした成型ボードにおける播種後80日目の芝葉の成長を図8に、芝根の成長を図9に示す。本試験では播種後17日目には被覆し、これまでの中で最も良好な生育を確認した。

また、根の成長は木炭の割合が高いほど良好であること

から、木炭による成型ボード内の空隙が根の成長に有効であることが分かった。

本試験結果から、西洋芝の播種量を約220g/m²にすることで成型ボードの表面を被覆することが確認され、この量は土壌への適量(40~60g/m²)の約3~5倍である。

播種後80日目の芝では葉の生長は、成型ボードの組成に関係なくほぼ同じであることが確認されたが、根の成長では成型ボードCが他のボードと比較して良かった。

このことから、今回の西洋芝の生育に適した成型ボードの組成は、成型ボードCで残さ炭：木炭：古紙 = 5 : 3 : 2であった。

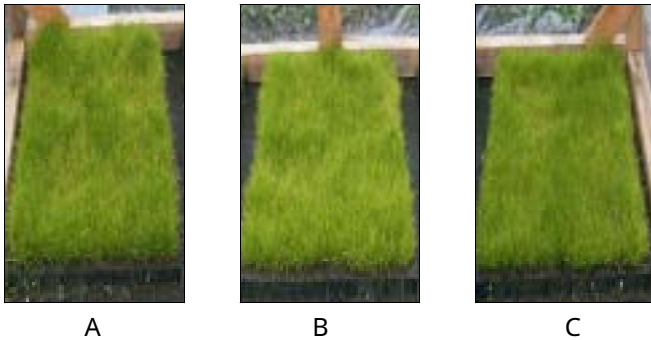


図8 芝葉の成長(播種後80日目)

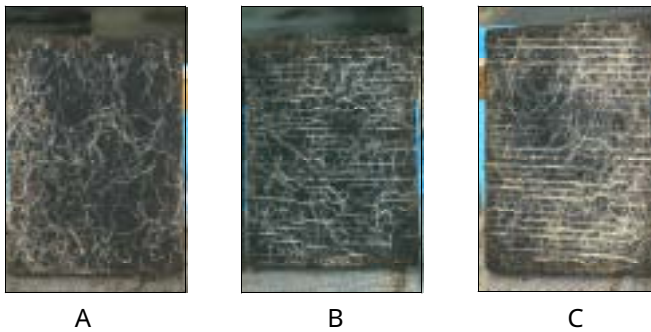


図9 芝根の成長(播種後80日目)

4. 結 言

本研究の結果から、乾式メタン発酵残さを炭化して得られた炭化物と廃棄物(古紙や木炭)を組み合わせた成型ボードは、以下のような特徴や用途を有することが分かった。

- (1)木炭に比べて炭素の含有量が低く、窒素、リン、マグネシウム、カルシウム等の栄養成分を多く含み、他の栄養成分を配合することなく植物(芝)の生育が可能である。
- (2)残さは炭化することで93~94%も減量され、腐敗や臭気発生がなく、衛生的である。
- (3)比重が0.3~0.4と小さいため運搬や作業時の取り扱いが容易である。
- (4)他のボードや緑化資材と比較して保水性にも優れ、資源循環型である。
- (5)植物(芝など)の種を成型ボード上に播き、水分を与えるだけで植物が生育することから、緑化資材に適している。

これらの成果を踏まえ、本研究では、家畜糞尿(豚糞)を乾式メタン発酵し、その残さを炭化して成型品を試作し、分析や評価を行い、緑化資材としてその有用性を明確にしたことにより、全国で大きな課題となっている家畜糞尿の資源循環有機系廃棄物処理システムを構築できた。

参 考 文 献

- 1)ブッカーズ編： "家畜排せつ物の処理・リサイクルとエネルギー利用" , 193-195 (2004)
- 2)日本土壌肥料学会監修： "土壌環境分析法" ,195-202 (2000)
- 3)平成3年8月23日環境庁告示第46号
- 4)新村孝善ら： 鹿児島県工業技術センター研究報告, 12, 41-45 (1998)
- 5)谷田貝光克ら： 木材学会誌, 35, 11, 1021-1028 (1989)