

平成24～26年度 福岡県リサイクル総合研究事業化センター 共同研究プロジェクト

PSI製紙スラッジリサイクル

～非焼却リサイクルへの挑戦～

研究成果発表(エコテクノ2015)

H27.10.9

目次

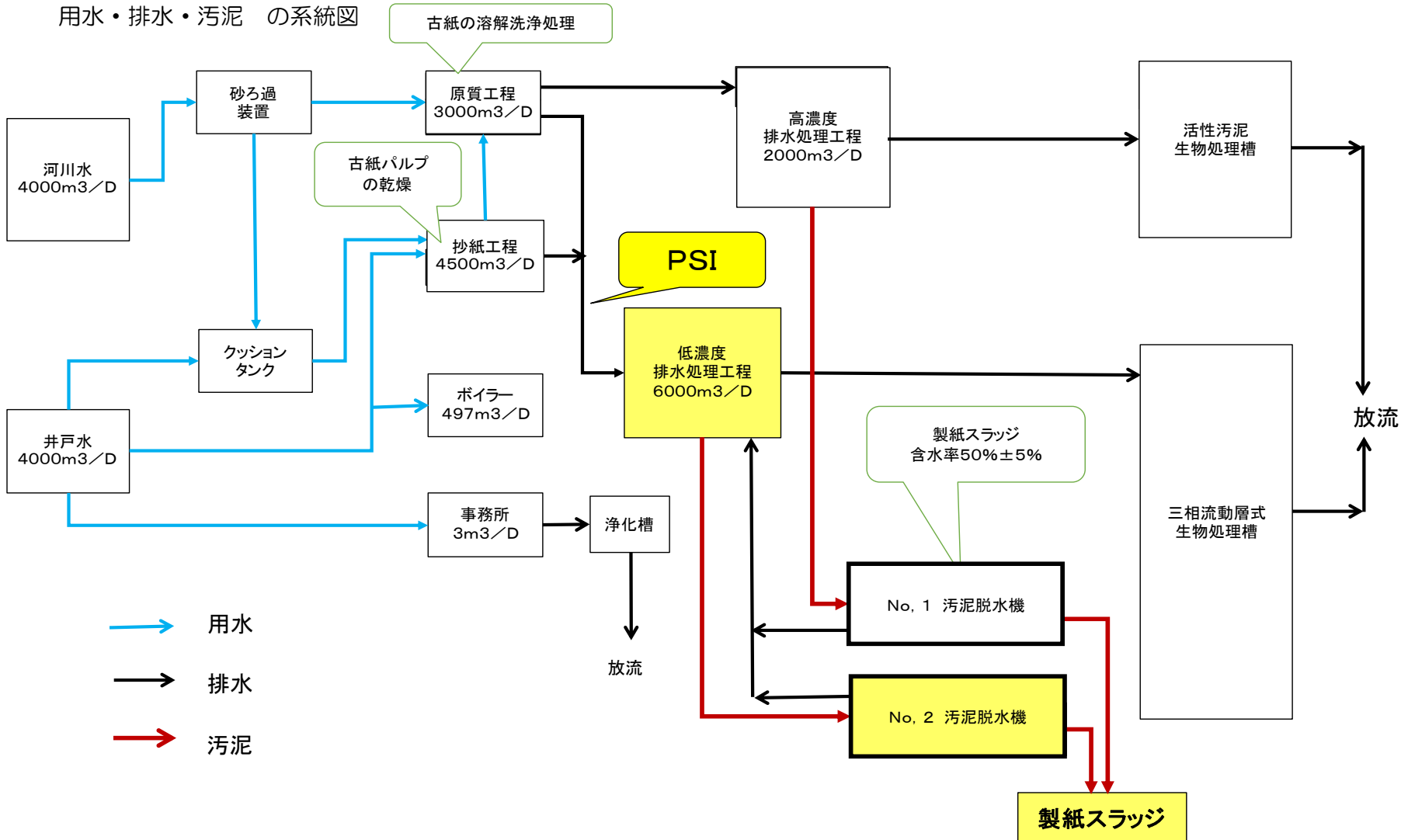
1. 製紙スラッジ処理の現状
2. PSIの説明・水稻用培土
3. 期待される効果
4. 研究体制
5. 研究実施内容・成果
6. 今後の計画実施内容

コトブキ製紙株式会社は、家庭紙の専門メーカーで、設立は昭和37年です。主に【トイレットペーパー・ちり紙】を企画・製造・販売している会社です。皆様に支えられ半世紀（54期）を迎える事が出来ました。平成10年には、ISO9001（品質保証の国際規格）の認証を取得するなど、常により高い品質の向上を目指しています。また、平成12年にはISO14001（環境の国際規格）の認証を取得、業界初のISOのダブル取得を実現いたしました。今後も環境に配慮した製品作りを心掛けてまいります。

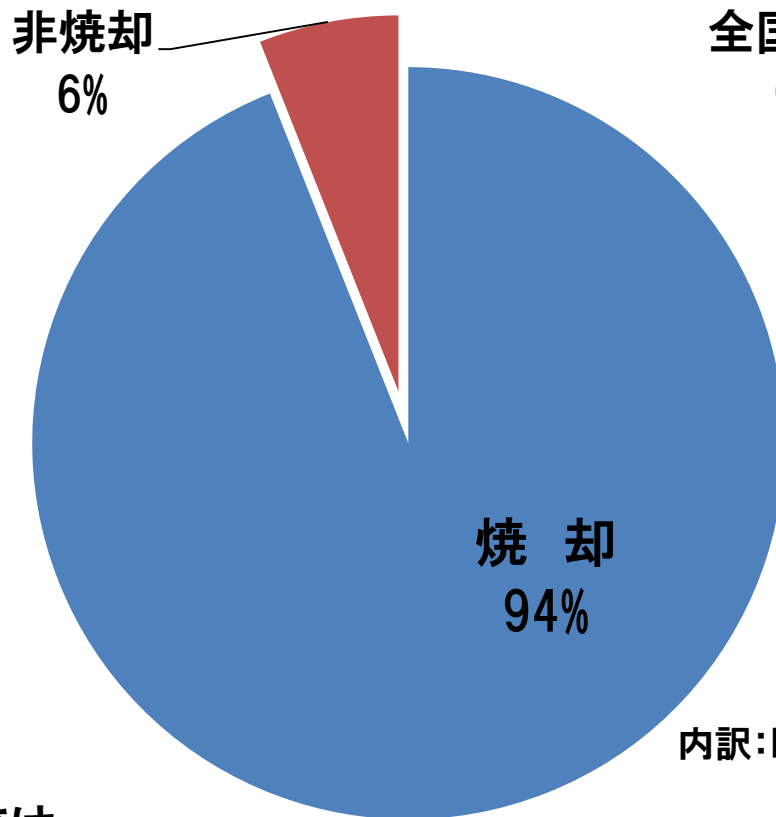


製紙スラッジが出来るまで

コトブキ製紙株式会社（佐賀工場）
 用水・排水・汚泥 の系統図



製紙スラッジ処理の現状



製紙スラッジ発生量
全国で約470万t/年(含水率60%)
(高知大学農学部調べ)

ほとんどが
焼却処分されている。

内訳:H21年度日刊紙業通信社調べ

コトブキ製紙では、

製紙スラッジ 22,000t/年(含水率46.6%)→全量焼却→セメント原料
(処理費用 22,000万円/年)

①従来の製紙排水処理用 凝集剤は、アルミ系であった。
(一般にアルミは、植物の成長を阻害する。)

②コトブキ製紙が、国内唯一PSIを製紙用凝集剤として使用。
(H20年6月～現在も)



製紙スラッジの焼却しない、
農業用途リサイクルへの可能性が拓けた。

～PSIとは～

・アルミを含まない
ポリシリカ鉄系凝集剤。

・浄水用凝集剤として日
本水道協会が規格を制
定(H22年4月)し、実
用化されている

『なぜ水稲用培土なのか？』

①ケイ酸(シリカ)は、
稲への有効性が顕著である。

②市場規模が大きい。

【水稲用培土市場規模】(t)

| | |
|------|-----------|
| 全国 | 1,574,000 |
| 九州沖縄 | 184,421 |
| 福岡県 | 38,700 |

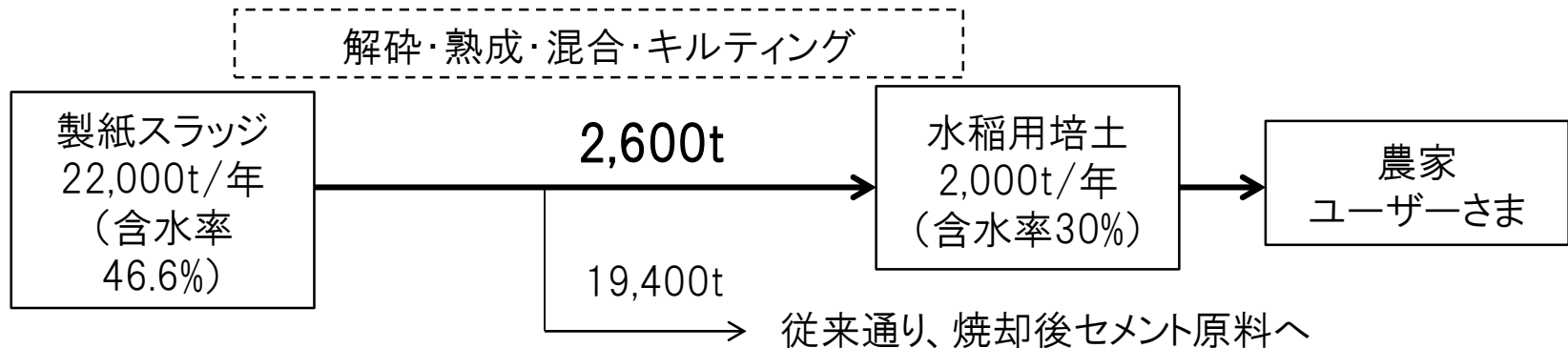
①水稲用培土の製造時期は、1月～5月上旬に限定。

②最適なpH4.5～5.5。

～ケイ酸の稲への効果～

- ①稲の受光態勢の改善
- ②過剰蒸散の抑制
- ③光合成効率の向上
- ④病気への抵抗力向上

【期待される効果】



- ①再生利用による廃棄物削減効果
- ②経済効果(焼却処理費用の軽減)
- ③CO2削減効果(非焼却)
- ④安価で有効な培土の提供

【研究体制・役割】

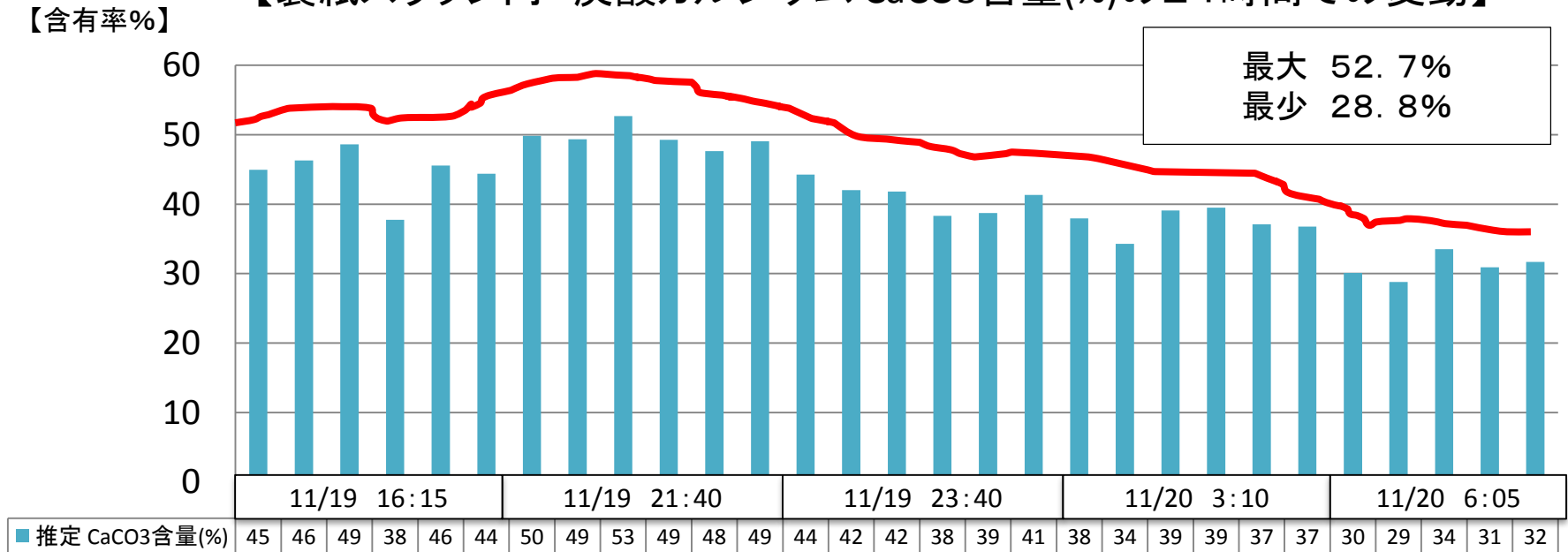
| メンバー構成 | 役割分担 |
|----------------------|-------------------------------|
| 研究リーダー コトブキ製紙株式会社 | ・PSI製紙スラッジ調製 ・外部分析依頼 |
| 共同研究者 株式会社大石物産 | ・培土調製 |
| 共同研究者 国立大学法人九州大学 | ・生育不良解析及び対策 ・製紙スラッジの発酵熟成解明 |

【目標 pH5.5への中和】

硫酸でのpH調整に失敗(pH7.0)

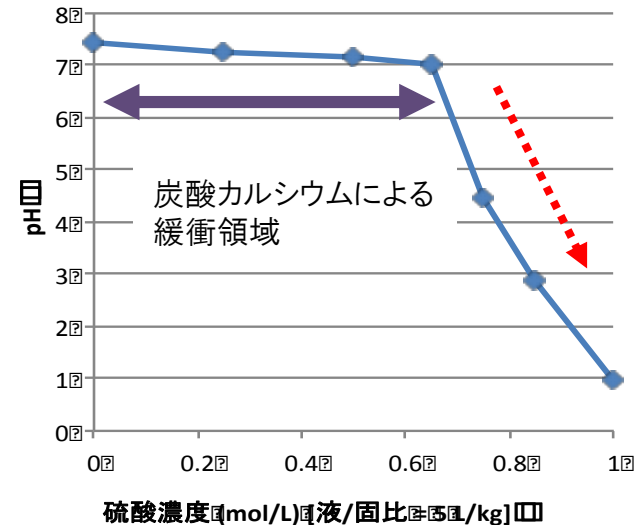
中和すべきアルカリ分(炭酸カルシウム)の含量を得るために酸添加試験を行い、スラッジ乾物あたり約38%と推定していたが、製紙スラッジ内の炭酸カルシウム含有量が大きくばらついていました。

【製紙スラッジ内 炭酸カルシウム CaCO₃含量(%)の24時間での変動】

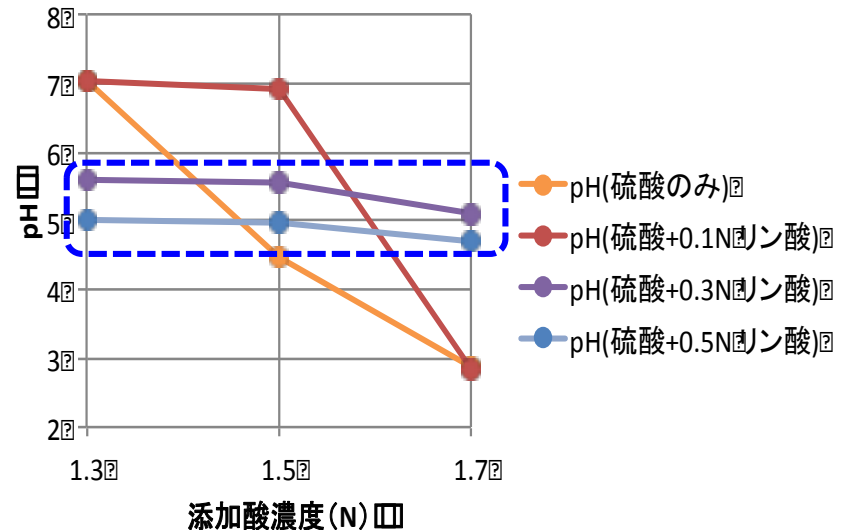


水稻用培土の製造方法の確立

硫酸のみでの中和は、
炭酸カルシウム含量を
正確に把握する必要がある。



硫酸+リン酸
↓
安定的なpH調整

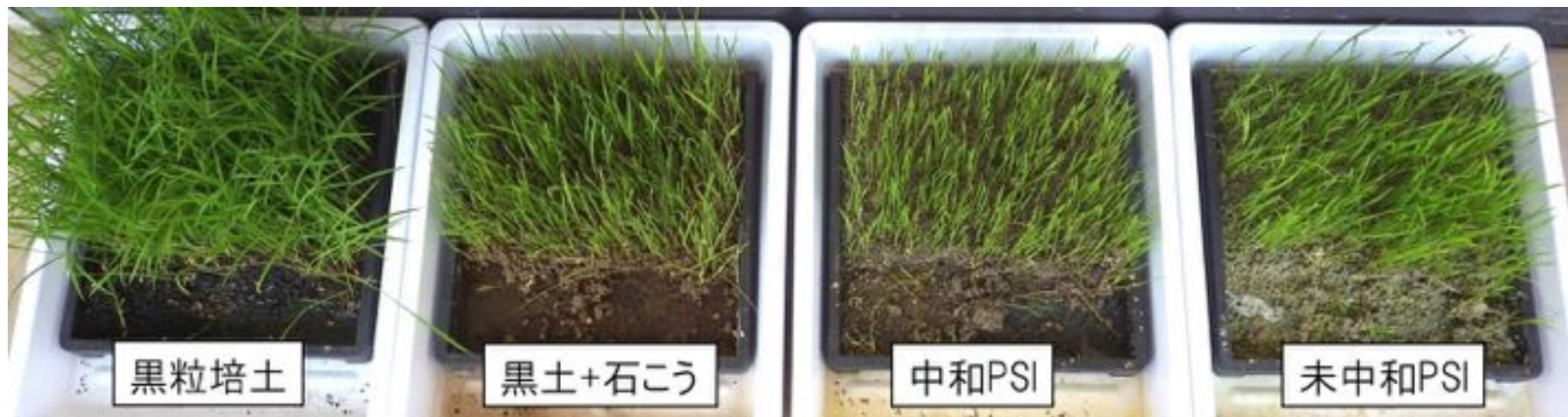


【イネ・コマツナ生育関連】

【実施内容 24・25年度】

低pH化(pH4.5~5.5)による生育改善とケイ酸効果を狙った中和(硫酸・リン酸の使用)

【結果】



- 硫酸で中和したPSI製紙スラッジを用いても生育がほとんど改善されなかった。
- PSI培土苗のケイ酸含量は低かった。
- PSI製紙スラッジ培土の育苗試験が悪い原因は、**pHだけでは説明できない。**

| 課 題 | 26年度の実施内容 |
|-----------------------------|--|
| 生育阻害条件の変動による生育影響の明確化と微生物の解析 | ・生育に適した環境条件(温度、湿度、有機物)の検討 ・PSIスラッジを分解する有用な微生物群の特定 |

生育阻害要因改善には
微生物の働き・分解≡経時変化が必要
(阻害要因の仮説を立て検証実施)

【実施内容】

製紙スラッジの経時試料(経時0M・2M・8M)解析

- ①イオン水抽出液を用いたコマツナの生育実験
- ②上液のGC-MS分析

【結果】

コマツナ生育:長期間経時するほど生育不良が改善された。

8M経時抽出液:長期間経時するほど脂肪酸等の生育阻害物質が減少し8Mでは問題なし。

種まき8日目

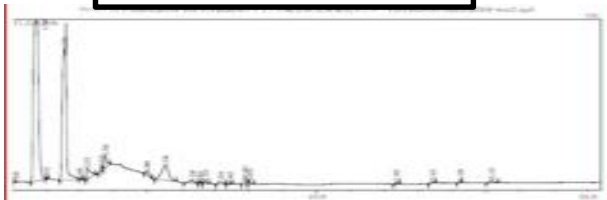


微生物により製紙スラッジ内有機物(生育に有害な物質)が分解された可能性がある。

【実施内容 26年度】

PSI製紙スラッジ自然経時による抽出物質の変化 GC-MS分析

調製直後抽出物



経時0Mで多く観察された物質

| | |
|--------|---|
| 脂肪酸: | ブタン酸: 酪酸 (No28) プロパン酸 (No18) |
| アルコール: | エタノール (No12) ブタノール類 (No20, 22, 23) プロパノール (No16) イソプロピルアルコール (No14) ペンタノール (No21) |
| アミン: | トリメチルアミン (No8) |
| アミド: | プロパンアミド (No5) |
| その他: | 酢酸、オキソ- (No2) |

2ヶ月経時抽出物



経時中途で検出された物質

| | |
|---------|--|
| アルデヒド: | アセトアルデヒド (No4) 2-ペンタナール (No19) ヘキサノール (No25) |
| ケトン: | アセトン (No9) プロパノン (No11) ヘプタノン (No17) |
| アミド: | アセトアミド (No3) |
| エーテル: | ジメチルエーテル (No13) |
| サルファイド: | ジサルファイド (No15) ジメチルトリスルファイド (No24) |
| その他: | フェノール、3メチル... (No27) |

8ヶ月経時抽出物



経時8Mで多く観察された物質

| | |
|------|---|
| 脂肪酸: | 酢酸 (No26) |
| その他: | 1,2-プロパジエン-1,3-ジオン (No6) オキサジアゾール (No10) |

経時による検出物質の変化のまとめ

脂肪酸が低分子化した。
ピークの項目が減り、生育阻害物質の減少。

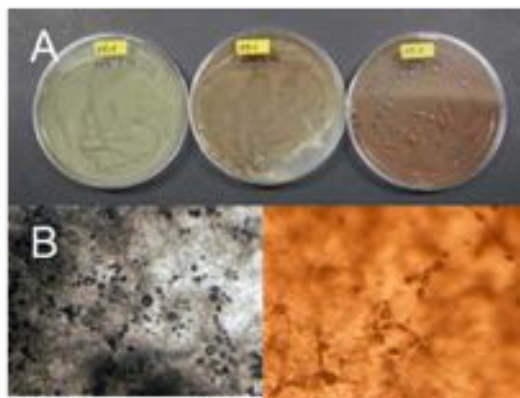
【実施内容 26年度】

発酵・熟成の促進効果試験

カビ菌を人工的に接種すると、PSI製紙スラッジの発酵熟成が促進される。



アスペルギルス属菌(麹カビ系)を用いた発酵促進化試験

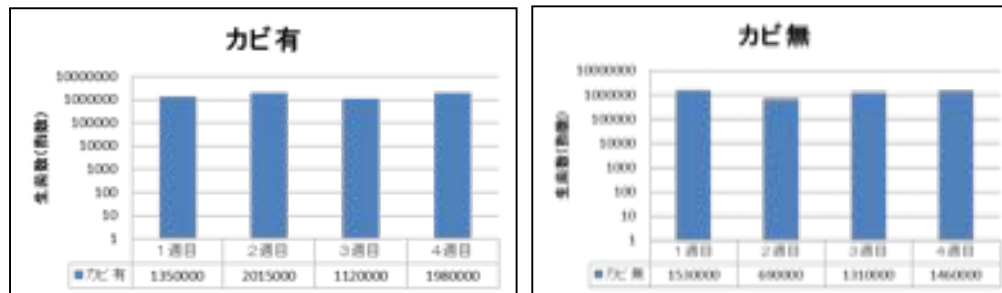


接種菌の培養菌そう(A)と顕微鏡写真(B)



実験室での発酵・熟成の様相(1ヶ月後)

実験室でのカビ接種効果(菌数測定)



実験室レベルではわずかに接種効果があり

【結果】

コトブキ製紙での実証試験(1回目)

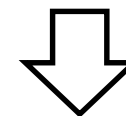


発酵プラントでの接種試験現場

菌数測定試験



実証試験では、
発酵の促進化は
確認できなかった。



26年度は
3回の発酵・熟成をおこなった。
2・3回目は行わなかった。

【実施内容 26年度】

微生物により製紙スラッジ内有機物(生育に有害な物質) が分解されていたことを受け、効果的な発酵・熟成の条件を明確にする試験を実施。

名称を『熟成PSIスラッジ』とした。

【結果】

※熟成スケールは3回とも、約3m³を堆積させた。

| 実証試験 | 実験年月日 | 熟成条件 | 切り返し | 発酵温度MAX | 経時日数 | 形状・性質 バラつき | 臭気 | コマツナの生育 |
|------|--------------|---------------------------|------------------------|---------|----------|---------------|----|---------|
| 1回目 | H26 5/2 | 雨水対策シートかぶせ。 | 有 2~3日 おき | 50.0℃ | 34 日間 | 大きい | 強い | ○ |
| 2回目 | H26 11/5 | 底部より 高圧通気 (0.47Mpa) | 無 | 71.8℃ | 47 日間 | 大きい | 弱い | × |
| | H26 12/22 | 底部より 高圧通気 | 有 (+加水) | 53.3℃ | 28 日間 | 大きい | 弱い | ○ |
| 3回目 | H27 1/21 | 底部より高圧通気。外周壁に保温材の施工。 | 有 温度 ピーク毎 計3回 | 72.3℃ | 41 日間 | 少ない | 弱い | × |

【結果】 熟成PSIスラッジ抽出液でのコマツナの生育状況(発芽より3日目)

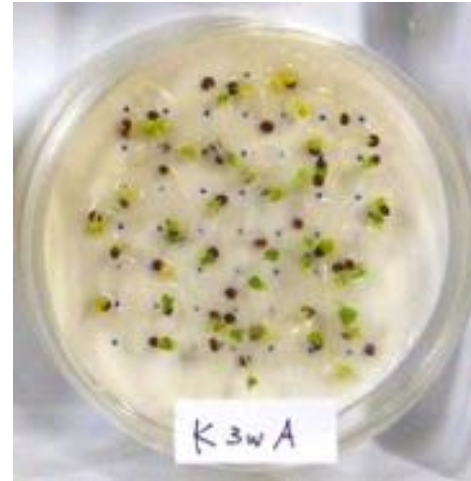
熟成1回目



熟成2回目



熟成2回目
切り返し後



熟成3回目



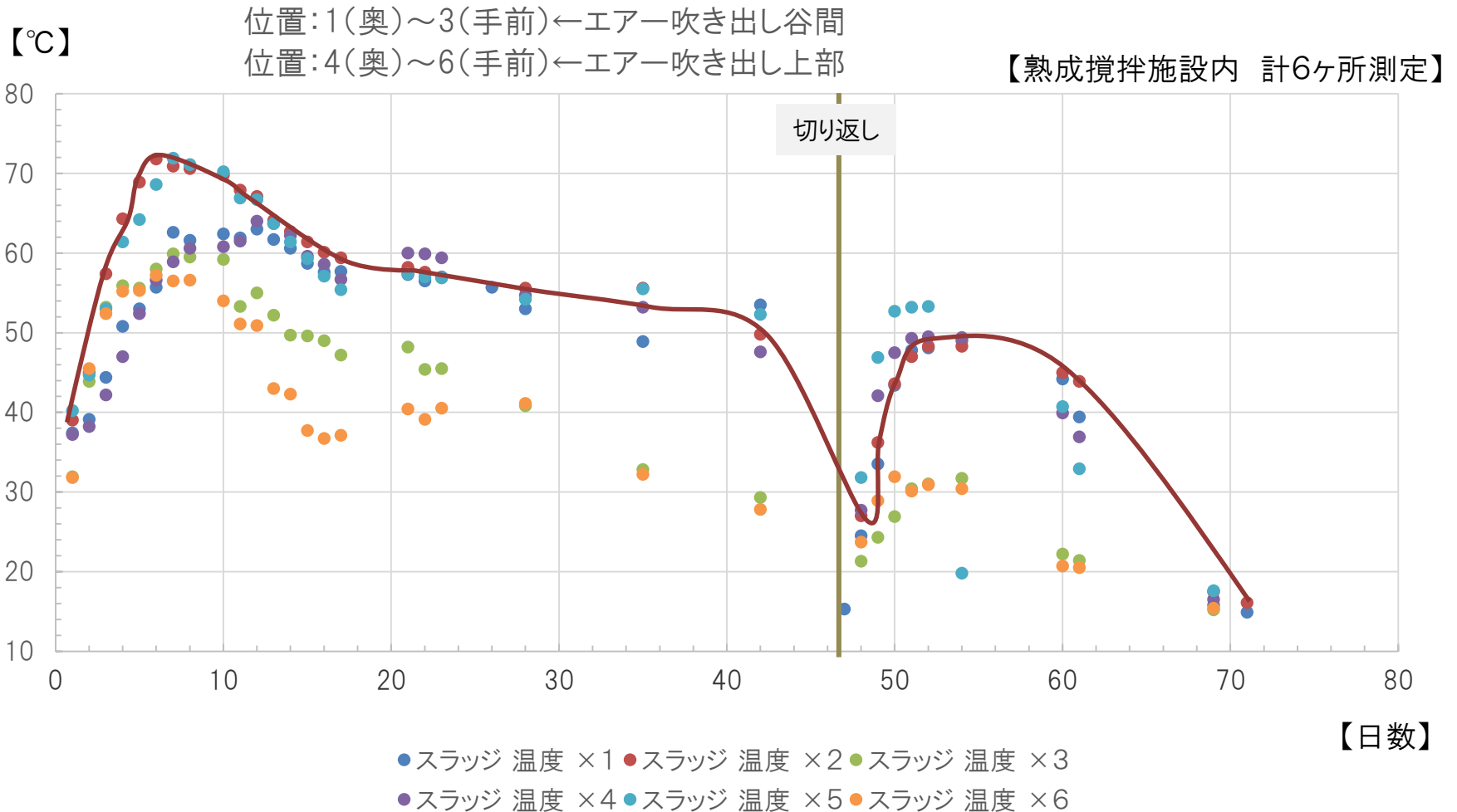
熟成1回目では、34日間の中で合計14回の切り返し。温度上昇に伴い臭気が増していった。2回目では、臭気対策・温度ピークをさらに向上させ・到達点の日数短縮為、高圧エアーでの通気を実施した。臭気問題も解消、プラス20度も温度が上がり、初期温度ピーク到達日が17日→9日まで短縮した。

なお、2回目では温度変化のデータ取りを優先し、温度変化がなくなるまでは、切り返しは行わなかった。

3回目にて、温度ピーク到達毎での切り返しを実施した。最終の3回目でコマツナ生育改善につながっていないことを受け、熟成条件(通気・停滞・切り返し)を見直し、再度実証試験を行い確立させる必要がある。

【結果】 PSI製紙スラッジの熟成温度変化グラフ

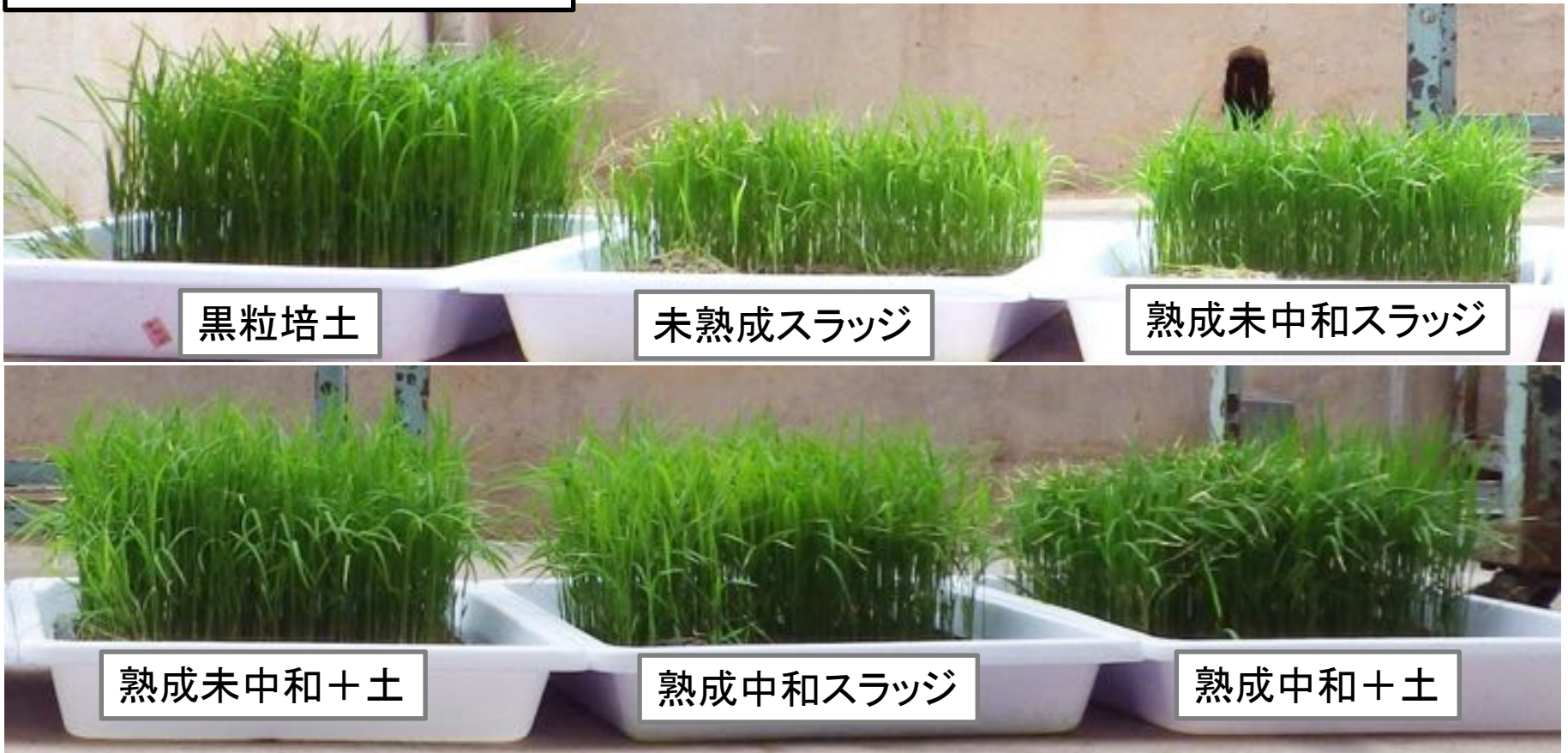
仕込み開始より、約7日後には温度上昇ピークを迎える。(平均+30℃)
 その後、緩やかに低下していき、切り返すと再び上昇する。(平均+25℃)

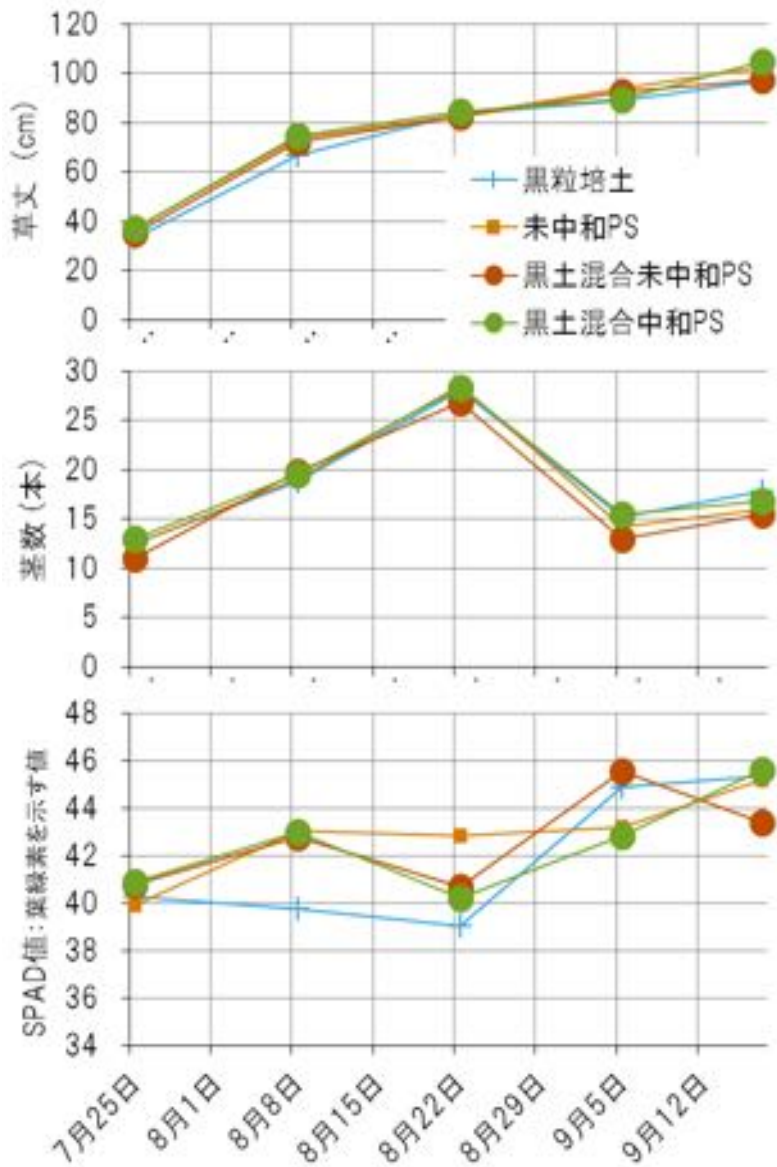


【結果】

イネの育苗にもスラッジ熟成の効果あり。
土壌混合により黒粒培土と遜色ない生育を実現した。

1回目の熟成PSIスラッジの試料





【ポット試験】

全ての培土で草丈、茎数、SPAD値に有意差なし
PSI製紙スラッジ培土も遜色なく育った。

1回目の熟成PSIスラッジの試料での育苗分



2014/9/29

収量については、台風被害にて茎折れ発生。
調査できず。

【実施内容 24年度】

製品(培土)までの
工程の歩留まり向上



解碎テスト機 製作
【KPSD-U5】

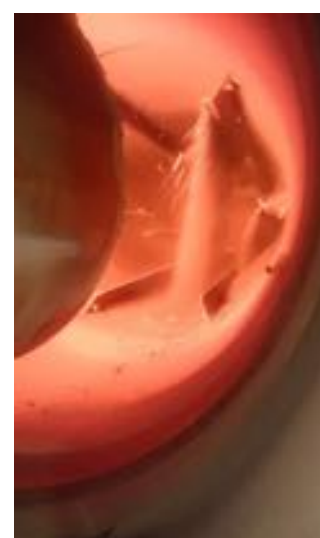
初期の段階で、
5mm以下まで
解碎することにより、
造粒までの効率・
歩留りが向上した。

水稻培土は製品で
5mm以下。

【実施内容 26年度】

造粒種類

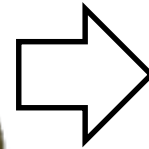
①熟成PSIスラッジ50:黒粒土50 ②熟成PSIスラッジ100%



【実施内容 26年度】

熟成PSIスラッジを使用し、造粒工程での生産スケール・品質確認

PSI製紙スラッジ培土の完成



袋詰め



自動積上げ機でのパレットへの荷積み



問題なく生産できた

【実施内容 24～26年度】

アルミ系凝集剤 → 鉄系凝集剤(PSI)を使用したPSIスラッジの調製。

プロジェクト期間中、合計11回の調整を実施。
工場排水基準・スラッジの脱水・形成に問題ないことを確認している。

PSI製紙スラッジそのものの、安全性も確保できている。



(財)佐賀県環境科学検査協会にて

PSI製紙スラッジ 土壌の汚染に係る環境基準に基づく分析(27項目)の結果

| 平成3年8月23日 環境庁告示第46号 | | 採取・分析開始年月日 2011/3/3 | |
|------------------------|--|---------------------|----|
| 項目 | 環境上の条件 | 分析結果 | |
| 1 カドミウム | 検液1ℓにつき0.01mg以下であり、かつ、農用地においては、米1kgにつき0.4mg以下であること。 | ND | ND |
| 2 全シアン | 検液中に検出されないこと。 | ND | ND |
| 3 有機燐(りん) | 検液中に検出されないこと。 | ND | ND |
| 4 鉛 | 検液1ℓにつき0.01mg以下であること。 | ND | ND |
| 5 六価クロム | 検液1ℓにつき0.05mg以下であること。 | ND | ND |
| 6 砒(ひ)素 | 検液1ℓにつき0.01mg以下であり、かつ、農用地(田に限る。)においては、土壌1kgにつき15mg未満であること。 | ND | ND |
| 7 総水銀 | 検液1ℓにつき0.0005mg以下であること。 | ND | ND |
| 8 アルキル水銀 | 検液中に検出されないこと。 | ND | ND |
| 9 PCB | 検液中に検出されないこと。 | ND | ND |
| 10 銅 | 農用地(田に限る。)において、土壌1kgにつき125mg未満であること。 | 42 | 42 |
| 11 ジクロロメタン | 検液1ℓにつき0.02mg以下であること。 | ND | ND |
| 12 四塩化炭素 | 検液1ℓにつき0.002mg以下であること。 | ND | ND |
| 13 1, 2-ジクロロエタン | 検液1ℓにつき0.004mg以下であること。 | ND | ND |
| 14 1, 1-ジクロロエチレン | 検液1ℓにつき0.02mg以下であること。 | ND | ND |
| 15 シス-1, 2-ジクロロエチレン | 検液1ℓにつき0.04mg以下であること。 | ND | ND |
| 16 1, 1, 1-トリクロロエタン | 検液1ℓにつき1mg以下であること。 | ND | ND |
| 17 1, 1, 2-トリクロロエタン | 検液1ℓにつき0.006mg以下であること。 | ND | ND |
| 18 トリクロロエチレン | 検液1ℓにつき0.03mg以下であること。 | ND | ND |
| 19 テトラクロロエチレン | 検液1ℓにつき0.01mg以下であること。 | ND | ND |
| 20 1, 3-ジクロロプロペン | 検液1ℓにつき0.002mg以下であること。 | ND | ND |
| 21 チウラム | 検液1ℓにつき0.006mg以下であること。 | ND | ND |
| 22 シマジン | 検液1ℓにつき0.003mg以下であること。 | ND | ND |
| 23 チオベンカルブ | 検液1ℓにつき0.02mg以下であること。 | ND | ND |
| 24 ベンゼン | 検液1ℓにつき0.01mg以下であること。 | ND | ND |
| 25 セレン | 検液1ℓにつき0.01mg以下であること。 | ND | ND |
| 26 ふっ素 | 検液1ℓにつき0.8mg以下であること。 | ND | ND |
| 27 ほう素 | 検液1ℓにつき1mg以下であること。 | ND | ND |

環境基準に適合

【今後の計画実施内容】

| 今後の計画 | 実施時期 |
|--|---------------------------------|
| 【実証試験】 ・安定的なPSIスラッジの調製・熟成条件の決定 | H27年/6月～12月 (1月～5月 培土生産時期の為) |
| 【栽培実験】 ・最終の「熟成PSIスラッジ」での植害試験・評価 ・最終段階としてイネ収量調査の実施・評価 | H27年/4月～11月 |
| 【事業化に向けて①】 ・肥料登録・製品登録 | H27年/4月～10月 |
| 【事業化に向けて②】 ・販売量・生産スケール決定 [H28年/1月～製品レベルで目標1000トン] ・採算性最終確認 ・売買契約締結 | H27年/10月～ |

平成24～26年度 福岡県リサイクル総合研究事業化センター 共同研究プロジェクト

PSI製紙スラッジリサイクル

～非焼却リサイクルへの挑戦～

『ご清聴ありがとうございました』

研究成果発表(エコテクノ2015)

H27.10.9