

焼酎粕の高温メタン発酵処理実証実験

Shochu Wastewater Treatment Using Thermophilic Methane Fermentation

— Field Demonstration Test of Shochu Wastewater Treatment by Thermophilic Methane Fermentation —

多田 羅 昌 浩
東 郷 芳 孝

要 約

本報では、当社と霧島酒造(株)が1996年11月より1997年12月にわたり、焼酎廃水の高温メタン発酵処理に関する実証実験を共同で行った結果について報告する。実験結果から、CODcr容積負荷15~18(kg/m³/day)で安定した定常運転が可能であり、このときのT-CODcr除去率は70~75%、T-BOD除去率は70~78%、SS除去率は65~73%であることがわかった。プラントのスタートアップ期間として約40日、再スタートアップ期間として約2週間程度必要であった。本システムで1m³の廃水を処理した場合、約40m³の消化ガスが得られ、約20万kcalのエネルギー回収が可能であることが確認された。

目 次

- I. はじめに
- II. 実験方法
- III. 結果および考察
- IV. まとめ
- V. おわりに

I. はじめに

焼酎製造工場は現在、九州内に約340、宮崎、鹿児島県内に約180存在し、96年度の生産量は両県で約17万トンといわれている¹⁾。焼酎廃液の排出量は、原料により異なるが、米、麦の場合は生産量の約2倍、芋の場合は生産量の約4倍の廃水が排出されている。焼酎廃水は、固形分(SS)を多量に含んでおり、現在一部が農地還元や、飼料として処理されているものの、ほとんどが海洋投棄されている。しかし、海洋投棄は2001年に全面的に禁止になることが決定しており、適切な処理法の確立が必要とされている。

現在、焼酎廃水処理法として焼却法とメタン発酵法が有力な方法として検討されている。焼却法に関しては、既に採用されているところもあるが、ダイオキシンなどの放出、ランニングコストが高いという欠点がある。一方、メタン発酵処理法は、ランニングコストが安く、省エネルギー型の処理法であるが、焼酎廃水を処理する場合、SSを取り除く必要があり、メタン発酵本来のメリットが生かせなかった。

当社では、新たに開発したガラス繊維製担体と高温メタン生成菌を組み合わせることにより、SSを多量に含む廃水を処理できるシステムを開発した²⁾。そこで、宮崎県の大手酒造メーカーの霧島酒造(株)と共同で、同社から排出される芋焼酎廃水の処理について検討を行った。

II. 実験方法

1. 原 水

実験供試用原水は、霧島酒造(株)から排出された芋焼酎蒸留廃水をSS除去、pH調整などをせず、そのまま原水として使用した。

2. システム

実験に使用した装置の全体写真をPhoto 1に、装置の概略フローをFig. 1に示す。

高温メタン発酵槽は有効容積2.5m³のものを使用した。高温メタン発酵槽内は、ガラス繊維製担体(60 ϕ ×1,000H)を縦方向に規則的に充填している。担体は4段に重ね、合計700本(1段あたり175本)充填している。原水は、高温メタン発酵槽上部から供給し、下部からオーバーフローにより排出した。高温メタン発酵処理液は均一となるように、循環ポンプで高温メタン発酵槽の下部から引き抜き、上部から散水した。循環ラインは、槽内温度を55℃に保持するために、一部をヒーターで加熱した。発生ガスは、酸化鉄で脱硫後、湿式ガスメーター(品川精器(株)製W-NK-0.5A)で測定した。

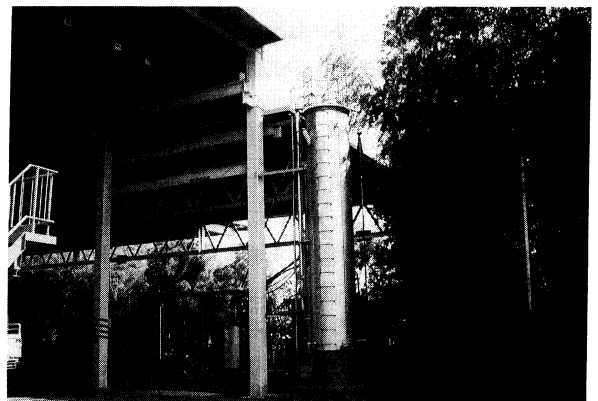


Photo 1 実証実験装置全景

(Pilot Plant for Shochu Wastewater Treatability Studies)

キーワード：メタン発酵、焼酎、担体、有機性廃水、メタン生成菌、メタン、バイオガス、消化ガス、固形分

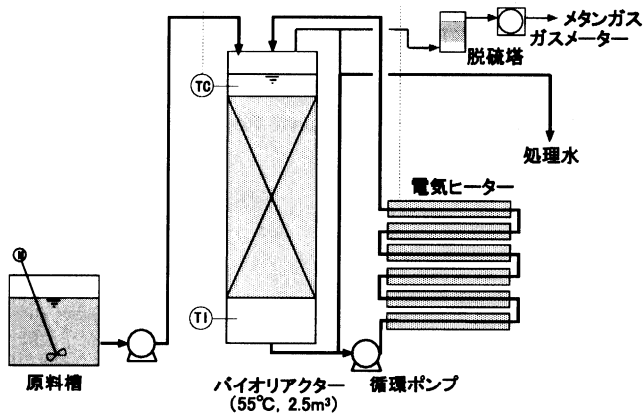


Fig. 1 実証実験装置の概略フロー
(Schematic Diagram of Pilot Plant)

3. 分析方法

原水および処理水の CODcr, BOD, SS, M アルカリ度 (TAC) は工場排水試験方法 (JIS K 1012) で, 有機酸量 (VFA) はガスクロマトグラフ法 (検出器: (株) 島津製作所製 GC-14A・FID, カラム担体: ジーエルサイエンス (株) 製 Unisole F200, カラム長: 2m, キャリアガス: ヘリウム) で測定した。

4. シーディング

高温メタン発酵槽に, 高温 (55°C) 消化汚泥を 2m³, 焼酎廃水を 130 ℓ 投入し, オーバーフローラインまで水道水を投入した。その後, 55°C で 3 日間循環させ, シーディングを行った。

III. 結果および考察

1. スタートアップ

Fig. 2 にスタートアップ時の CODcr 容積負荷とガス発生量の経日変化を, Fig. 3 に VFA, TAC, VFA/TAC の経日変化を示す。

シーディング終了後, 原水の投入を開始し, ガス発生量, VFA, TAC を監視しながら徐々に CODcr 容積負荷を上昇させた。CODcr 容積負荷の上昇にともないガス発生量も増加したことから, 順調にスタートアップを行えていることが確認できた。工場休業のため, 25 日目に投入を一時中断した。10 日間の停止後, 55°C まで昇温し, スタートアップを継続した。その結果, 45 日目あたりから VFA が上昇し, メタン発酵槽が不調に陥る傾向を示した。そのため, CODcr 容積負荷を一旦下げ再度徐々に CODcr 容積負荷を上昇させた。その結果, 実験開始後 75 日目に CODcr 容積負荷 15kg/m³/day に到達したため, ここで定常運転に切り替えた。

今回のスタートアップでは, 途中で工場休業による停止期間があったため, 定常運転までに 75 日を要した。スタートアップ途中で VFA が増加した原因としては, シーディングに用いた汚泥中のメタン生成菌濃度が低かったため第 I 期スタートアップ期にメタン生成菌が十分に増殖していなかったことに加え, 一時中断による温度変化が影響したと考えられる。しかし, 一時停止によるメタン生成菌への影響および, 以前行った室内基礎実験の結果³⁾から, 約 40 日でスタートアップが可能であると考えられる。

2. 定常運転 I

(1) 処理の安定性

実験開始後 80 日目から約 2 ヶ月間にわたり定常運転を行った。この間, ポンプの閉塞等により一時的に負荷が落ちる場合があったが, 概ね CODcr 容積負荷 15~18kg/m³/day での運転が可能であった。

一般的にメタン発酵処理を行う場合, VFA および TAC は, その時点でのメタン発酵槽内における運転状況を判断する指標として使われる。通常 VFA/TAC が 0.8 以下であればメタン発酵が正常に進行しており, 0.5 以下であれば処理状態が極めて良好な状態にあると判断され, 急激な VFA の増加は, メタン生成菌の活性が一時的に著しく低下するとされている⁴⁾。

Fig. 3 から, 今回の実験では, 80 日目以降の定常運転期間中は, VFA は概ね 30meq/l 以下と低値に保たれており, VFA/TAC も 0.5 以下であることから, 非常に安定した処理が可能であった。

(2) SS, CODcr, BOD 除去性能

Fig. 4 に原水と処理水の CODcr の経日変化を, Fig. 5 に CODcr 容積負荷と SS と VSS 除去率の関係を, Fig. 6 に CODcr 容積負荷と CODcr 除去率の関係を, Fig. 7 に COD 容積負荷と BOD 除去率の関係を示す。Table 1 に処理水質を示す。

原水の T-CODcr は, 60,000mg/ℓ ~ 90,000mg/ℓ と大きく変動したが, 処理水の T-CODcr は 20,000mg/ℓ で安定していたことから,

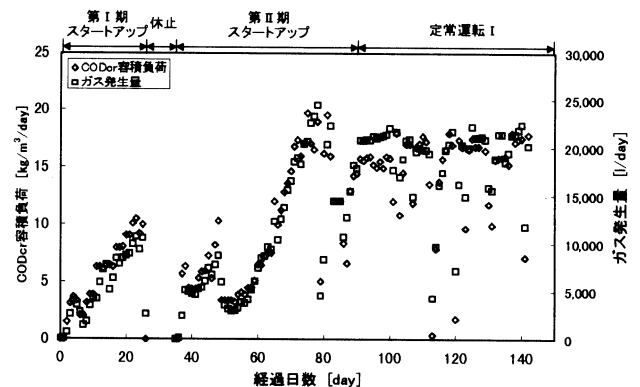


Fig. 2 CODcr 容積負荷とガス発生量の経日変化
(Time Course of CODcr Loading Rate and Gas Production)

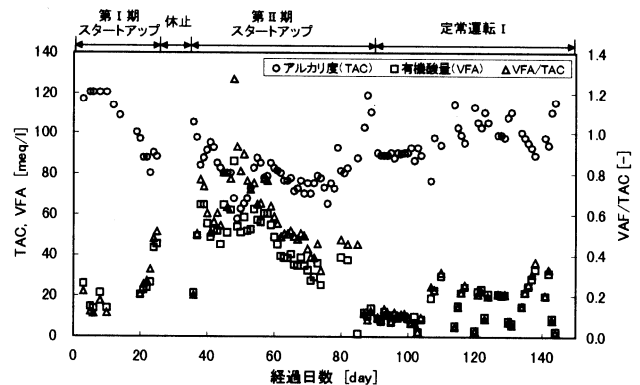


Fig. 3 VFA, TAC と VFA/TAC の経日変化
(Time Course of VFA, TAC and VFA/TAC)

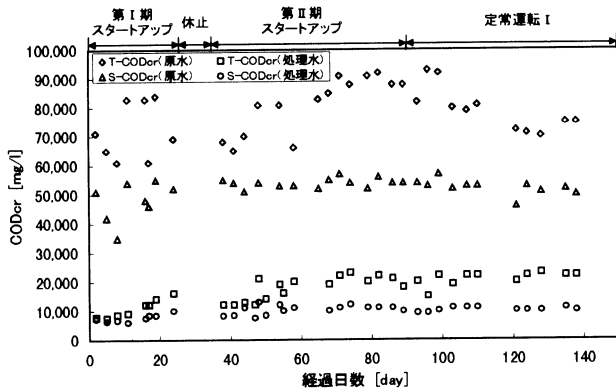


Fig. 4 原水と処理水の CODcr の経日変化
(Time Course of CODcr)

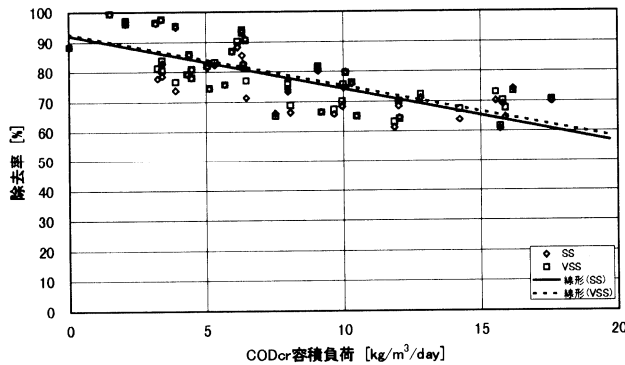


Fig. 5 CODcr 容積負荷と SS と VSS 除去率の関係
(Correlation Between CODcr Loading Rate and SS, VSS Removal)

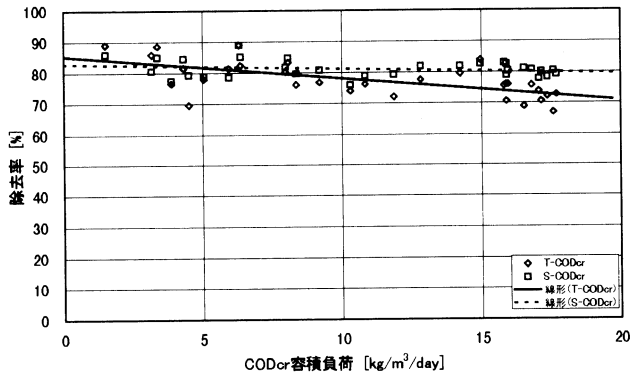


Fig. 6 CODcr 容積負荷と CODcr 除去率の関係
(Correlation between CODcr Loading Rate and CODcr Removal)

負荷変動にさほど影響されないことが確認できた。

SS の除去率は、CODcr 容積負荷の上昇に伴い徐々に低下し、CODcr 容積負荷 15kg/m³/day での SS 除去率は、約 65%であった。このことから、本装置を使用することにより、SS を高濃度を含む焼酎廃水を前処理無しに処理でき、SS の約 65%を可溶化できることが確認できた。

T-CODcr と T-BOD 除去率は、CODcr 容積負荷が上昇してもさほど低下しなかった。CODcr 容積負荷 15kg/m³/day での T-CODcr の

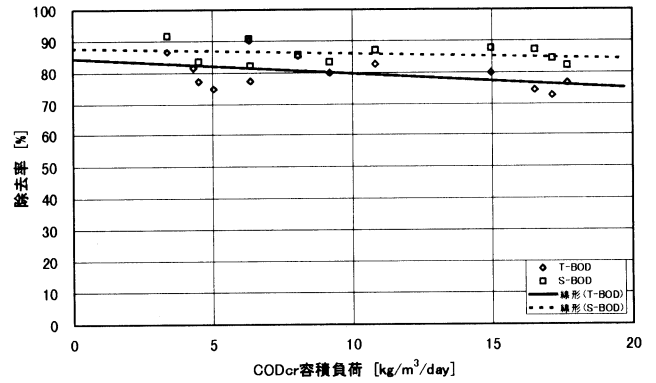


Fig. 7 CODcr 容積負荷と BOD 除去率の関係
(Correlation between CODcr Loading Rate and BOD Removal)

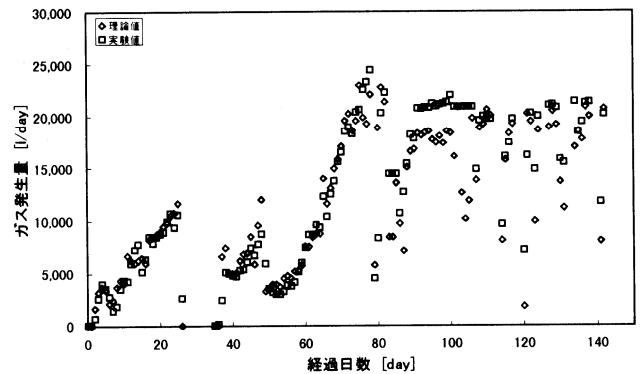


Fig. 8 理論ガス発生量と実際のガス発生量の経日変化
(Time Course of Theoretical Gas Production and Actual Gas Production)

除去率は約 75%、T-BOD の除去率は約 78%であった。

以上のことから、CODcr 容積負荷 15kg/m³/day で運転することにより、安定した処理性能が得られることが確認できた。

(3) ガス発生量

CODcr 容積負荷の変化とガス発生量の変化は相関していた。消化ガスのメタン含有率は約 60%であったことから、理論ガス発生量は次式で求めることができる。

$$\text{理論ガス発生量 (Nm}^3\text{)} = \text{除去 CODcr (kg)} \times 0.35 / 0.6$$

Fig. 8 に理論ガス発生量と実際のガス発生量の経日変化を示す。

理論ガス発生量と実際のガス発生量は、ほぼ一致していた。消化ガスは、60%メタンを含んでおり、市販の 6A のバーナーで燃焼可能であった。また、今回の実験から、1m³の廃水を処理した場合、約 40m³の消化ガスが得られ、約 20 万 kcal のエネルギー回収が可能であることが確認できた。

3. 再スタートアップ、定常運転 II

(1) 再スタートアップ時の安定性

Fig. 9 に再立ち上げ時の CODcr 容積負荷とガス発生量の経日変化、Fig. 10 に VFA、TAC、VFA/TAC の経日変化を示す。

再スタートアップ I (0~18 日目まで) では、定常運転 I の実験終了後、実験装置を停止し、約 5 ヶ月間放置した状態のまま立ち上げを行った。その結果、低負荷運転時でも VFA 濃度が急激に上昇し、

立ち上げが行えなかった。メタン発酵処理水を分析した結果、pHが高く、かつアンモニア性窒素濃度が高いことがわかり、メタン発酵が阻害を受けていることが確認できた (Fig. 11)。そのため、メタン発酵槽に水道水を約 1.5m³ 投入し、メタン発酵槽内の希釈を行った。この結果、アンモニア性窒素濃度が 1,000ppm 程度まで低下し、再スタートアップⅡ (19~30 日目まで) のように順調に立ち上げを行えた。メタン発酵槽を希釈し、再スタートアップを開始した時点から約 2 週間で再立ち上げが可能であった。このことから、メタン発酵槽の希釈など適切な操作をすることにより、約 2 週間で再立ち上げが可能であることが確認できた。

アンモニア性窒素濃度の増加は、停止期間中に残存有機物 (特に SS 分) が分解されたために起こったと考えられる。アンモニア性窒素は、メタン発酵槽内でアンモニウムイオンとして存在しており、高濃度になった場合、VFA (主に酢酸) と結合し、アンモニウム塩 (酢酸アンモニウム等) の形で存在する。そのため、メタン生成菌が資化できないばかりでなく、阻害を引き起こす。一般的に、非解離のアンモニウム塩は、解離しているアンモニウムイオンより阻害作用が強いといわれている⁴⁾。

このようなことから、長期停止する前、あるいは長期停止後の再立ち上げ時には、メタン発酵槽を水で希釈し、アンモニア性窒素濃度を 1,000ppm 以下に下げる必要があることがわかった。

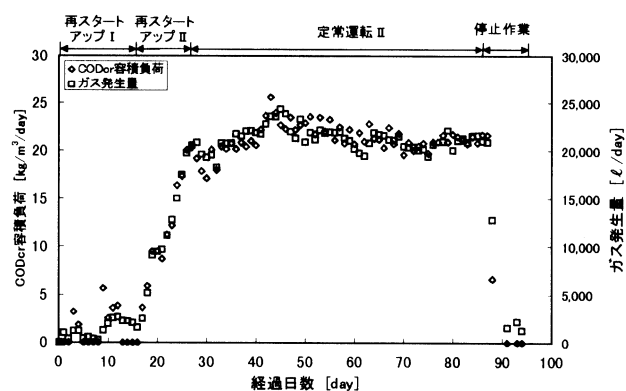


Fig. 9 CODcr 容積負荷とガス発生量の経日変化
(Time Course of CODcr Loading Rate and Gas Production)

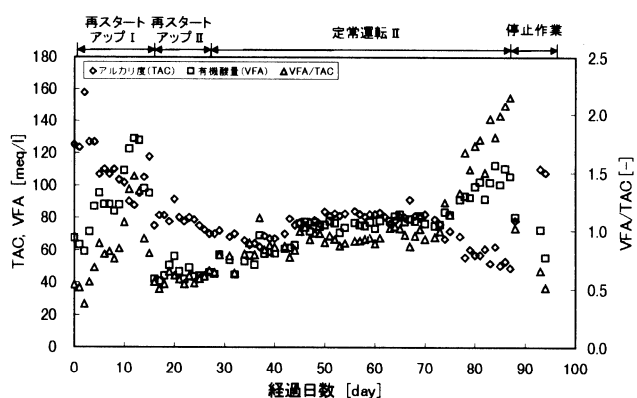


Fig. 10 VFA, TAC, VFA/TAC の経日変化
(Time Course of VFA, TAC and VFA/TAC)

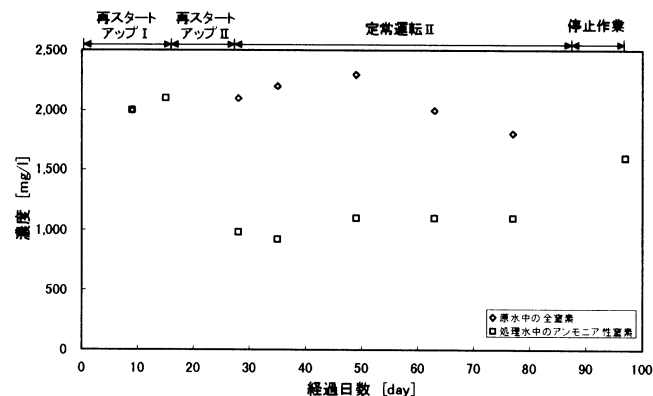


Fig. 11 原水と処理水中のアンモニア性窒素濃度の経日変化
(Time Course of NH₄⁺-N)

4. 定常運転Ⅱ

(1) 処理の安定性

定常運転Ⅱ期間中 (30~85 日目まで) は、VFA は概ね 75meq/L 以下に保たれていた。VFA 濃度としては定常運転Ⅰの実験より高い値を示している。また、VFA 中でメタン発酵に悪影響を及ぼす酢酸の濃度は、30 日目には 500ppm 程度であったが、徐々に増加し、最終的には約 3,000ppm まで増加している (Fig. 12)。しかし、酢酸濃度が 3,000ppm の期間中の理論ガス発生量と実際のガス発生量に差が無いこと (Fig. 13)、および SS, CODcr, BOD の除去率はさほど変化していないことから、酢酸濃度が 3,000ppm 程度まで増加しても安定して処理できることが確認された。

VFA の大部分を占めるプロピオン酸は 45 日目まで増加している。プロピオン酸は、焼酎廃水中に多量に含まれると考えられるコハク酸の分解過程で生成し、プロピオン酸は、さらに分解されて酢酸になるが、この代謝を司っている微生物は、増殖の段階で微量栄養金属としてコバルトを必要とする⁵⁾。原水組成を分析した結果、原水中にコバルトはほとんど含まれていなかった。そのため、プロピオン酸分解菌の増殖が抑制され、プロピオン酸が蓄積していると考えられる。その後、プロピオン酸濃度が低下してきているのは、徐々にプロピオン酸分解菌が増殖しているためであると考えられる。プロピオン酸は、メタン発酵にさほど悪影響を及ぼさないため、4,000ppm 程度まで増殖しても処理に問題はないと考えられた。

また、定常運転Ⅱの実験では、定常運転Ⅰの実験に比べ全般的に VFA が高かった。これは、長期運転中、発酵液中、あるいは消化ガス中の硫黄化合物により、鉄、コバルト等の微量金属塩類が不溶性の硫化物となり、栄養不足になったものと考えられる。今回の 3 ヶ月間の実験では、金属塩の添加が不要であったが、さらに長期運転を行う場合、鉄、コバルト、ニッケルなどの金属塩の添加を検討する必要があると示唆された。

(3) SS, CODcr, BOD 除去性能

Fig. 14 に CODcr 容積負荷と SS および、VSS 除去率の関係を、Fig. 15 に CODcr 容積負荷と CODcr 除去率の関係を、Fig. 15 に COD 容積負荷と BOD 除去率の関係を示す。Table 1 に処理水質を示す。

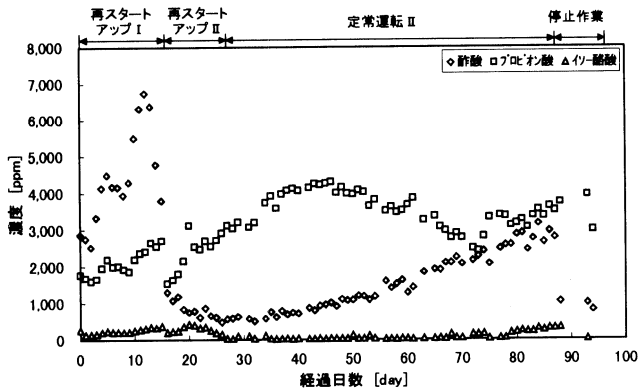


Fig. 12 有機酸組成の経日変化
(Time Course of change in VFA Composition)

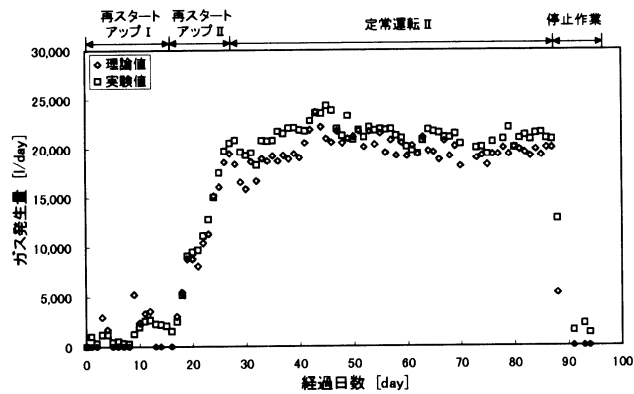


Fig. 13 理論ガス発生量と実際のガス発生量の経日変化
(Time Course of Theoretical Gas Production and Actual Gas Production)

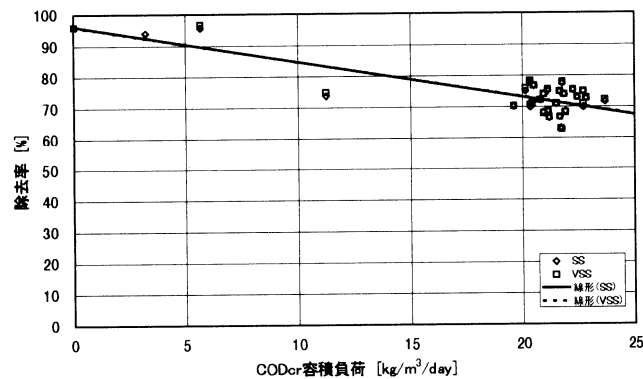


Fig. 14 CODcr 容積負荷と SS 除去率の関係
(Correlation between CODcr Loading Rate and SS, VSS Removal)

SS の除去率は定常運転Ⅰのときと同様に、COD 容積負荷の上昇に伴い徐々に低下した。CODcr 容積負荷 $15\text{kg/m}^3/\text{day}$ での SS 除去率は、約 73% であった。

T-CODcr と T-BOD 除去率は、CODcr 容積負荷が上昇してもさほど低下しなかった。CODcr 容積負荷 $15\text{kg/m}^3/\text{day}$ での T-CODcr の除去率は約 70%、T-BOD の除去率は約 71% であった。

以上のことから、再立ち上げ後の定常運転においても CODcr 容積

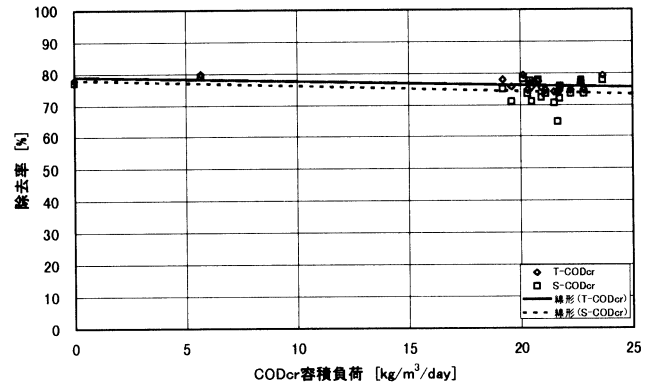


Fig. 15 CODcr 容積負荷と CODcr 除去率の関係
(Correlation between CODcr Loading Rate and CODcr Removal)

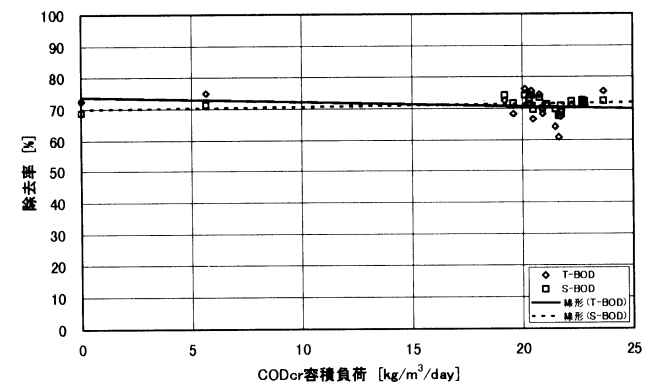


Fig. 16 CODcr 容積負荷と BOD 除去率の関係
(Correlation between CODcr Loading Rate and BOD Removal)

Table 1 処理水質
(Effluent Qualities and Removal Efficiencies)

	焼酎廃水	メタン発酵処理水		除去率	
		定常運転Ⅰ	定常運転Ⅱ	定常運転Ⅰ	定常運転Ⅱ
T-CODcr	84,200	20,800	25,200	75.3%	70.1%
S-CODcr	50,900	10,500	16,100	79.4%	68.4%
T-BOD	42,200	9,430	12,400	77.7%	70.6%
S-BOD	33,700	5,770	9,090	82.9%	73.0%
SS	29,200	10,200	8,030	65.1%	72.5%
VSS	28,200	9,590	7,660	66.0%	72.8%
T-N	1,930	1,890	2,230	—	—
NH4-N	98	830	1,360	—	—

特記無き場合、単位は $[\text{mg}/\ell]$ とする

負荷 $15\text{kg/m}^3/\text{day}$ で運転することにより、安定した処理性能が得られることが確認できた。

Ⅳ. まとめ

1996 年 11 月から 1997 年 12 月にわたり焼酎廃水処理実証実験を行った結果、以下のような知見が得られた。

- CODcr 容積負荷 $15\text{kg/m}^3/\text{day}$ で安定した運転が可能
- CODcr 容積負荷 $15\text{kg/m}^3/\text{day}$ で運転した場合、T-CODcr は 70~75%、T-BOD は 70~78%、SS は 65~73% が除去可能

- c. 1m³の廃水を処理した場合、約 40m³ (約 20 万 kcal) の消化ガスが回収可能
- d. スタートアップ期間として 40 日程度必要
- e. 再スタートアップには約 2 週間必要
- f. 長期停止する前、あるいは長期停止後の立ち上げ時には、メタン発酵槽を水で希釈する等の措置を取り、アンモニア性窒素濃度を 1,000ppm 以下に下げることが必要
- g. 長期間安定に処理する場合、微量金属塩の添加が必要⁶⁾

V. おわりに

本実験で、SS 除去等の前処理工程が不要なシンプルなメタン発酵システムの実現に一步前進することができた。

メタン発酵処理法は、曝気動力が不要でしかも有機性廃棄物や有機性廃水からエネルギーを回収できることから、省エネルギー型廃水、廃棄物処理技術としてだけでなく、エネルギー生産技術としても注目されている。本システムは、焼酎廃水だけでなく、生ごみ等の幅広い有機性廃棄物、有機性廃水の処理が可能である。今後、さらに処理対象の拡大をはかる予定である。

なお、実験に際しご協力いただいた九州支店の関係者各位、並び

に本店プロジェクトの開発メンバー各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 石黒, 渡辺, 増田; 回転円盤法による焼酎蒸留廃液のメタン発酵処理に関する研究, 環境技術, Vol.20, No.3(1991), pp. 155-157.
- 2) 東郷, 武廣, 吉田, 大郷, 森本; ガラス繊維製微生物固定化用担体を使った嫌気性固定床による高濃度有機性廃水処理 (その2), 鹿島技術研究所年報, Vol.39(1991), pp. 323-328.
- 3) 多田羅, 焼酎廃水の高温メタン発酵処理実験, (社内報告書).
- 4) 益田, 佐野; メタン発酵の基礎と応用, 燃料及燃焼, Vol.151, No.4(1986), p. 276.
- 5) 木田, 森村, 種村; 地球環境に優しい水処理技術としてのメタン発酵法の開発, 生物工学, No.74(1996), pp. 381-396.
- 6) 多田羅, 焼酎廃水の高温メタン発酵処理実験結果報告書 (社内報告書).