

甘藷焼酎蒸留廃液の嫌気処理について

化学部 間世田春作, 新村孝善*, 向吉郁朗

Anaerobic Treatment of Waste Stillage from Sweat Potato-Shochu Production

Shunsaku MASEDA, Takayosi SHINMURA and Ikuro MUKOYOSHI

甘藷焼酎蒸留廃液は、固形分を含んだ高濃度有機質廃液であり、その処理法としてメタン発酵法は適したものと考えられる。そこで今回は、遠心分離により固形分を除いた甘藷焼酎蒸留廃液について中温メタン発酵処理試験を行い次のような結果を得た。

1. 本試験では、最高有機物負荷量 $5.5\text{g}/\ell\cdot\text{日}$ であったが発酵が非常に不安定であり、実際には有機物負荷量 $4.5\text{g}/\ell\cdot\text{日}$ が適当な最高有機物負荷量と考えられた。有機物負荷量 $4.5\text{g}/\ell\cdot\text{日}$ では $3,120\text{ml}/\ell\cdot\text{日}$ のガス量が得られ、その組成はメタン61%、二酸化炭素39%であった。
2. BOD除去率については、有機物負荷量 $1.4\text{g}/\ell\cdot\text{日}$ のとき98.2%(TOC98.5%)で高い除去率を示したが、 $4.5\text{g}/\ell\cdot\text{日}$ のとき90.1%(TOC90.8%)となり、有機物負荷量の増加と共に低下する傾向を示した。
3. 有機物負荷量 $4.5\text{g}/\ell\cdot\text{日}$ におけるバッチ試験の結果、TOC濃度は廃液を添加する前の初期濃度にまで分解されるのに廃液添加後25時間を要した。また、ガス発生については30時間で全体の91%が発生し、45時間でガス発生はほぼ停止した。発生ガスの組成変化については、5時間までは二酸化炭素の含有量が多く、それ以後は徐々にメタンの含有量が増え50時間後の発生ガス組成はメタンが84%であった。

1. はじめに

焼酎蒸留廃液はBOD濃度が高くその処分には大きな問題を抱えている。現在では、土地還元や海洋投棄などにより処理されているが、その規制は厳しくなり恒久的な処理法の確立が望まれている。このような高濃度有機質廃液についてはメタン発酵法が有効な方法と考えられるので、甘藷焼酎蒸留廃液について、その条件等を検討した。

甘藷蒸留廃液は、固形分として約5～6%の有機物を含んでおり、その中でもSS分がかなり多く難分離性を示している。しかしながら、 $3,000\text{rpm}$ で遠心分離すると、固形分で45～55%、有機物で50～60%程度の除去ができるため、前処理として

遠心分離を行い大部分の固形物を除き、負荷の軽減を図った。

その残液について、中温によるメタン発酵処理の条件を明らかにする目的で試験を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験

2.1 蒸留廃液の性状

今回は、K工場の甘藷焼酎蒸留廃液を $3,000\text{rpm}$ で10分間遠心分離し、栄養バランスを取るために尿素をBOD:Nが100:5になるように添加したものを基質として使用した。蒸留廃液の性状については、いろいろ分析されているが、製造事業所によって若干の差異が認められる。今回使用した甘

* 現在 県大島紬技術指導センター

蒸餾耐蒸留廃液の性状を Table 1 に示した。

Table 1 Composition of substrate

pH	4.20	TOC	18,200mg/ℓ
Organic matter	3.45Wt%	Total nitrogen	2,100mg/ℓ
BOD ₅	40,000mg/ℓ	Total residue	3.95Wt%
COD _{Mn}	18,600mg/ℓ	Ash	0.50Wt%

2.2 種汚泥

クエン酸廃液の嫌気性処理に使用されている汚泥を甘藷焼酎の蒸留廃液の上澄液で十分に馴養して使用した。初期汚泥濃度は12,800mg/ℓ(3,000rpm, 10分間遠心分離の沈澱Vol.16%)である。

2.3 実験方法

2.3.1 連続負荷試験

実験装置は Fig.1 に示したような500ml 二口フラスコに種汚泥を入れ、恒温槽を $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に設定して中温発酵を行った。また、基質の添加及び処理水の引き抜きは、毎日一定の時刻にガス発生量を測定後、フラスコの上澄液を注射器で抜き取り同量の基質を添加して試験を行った。攪拌は、1日3回フラスコを手で振とうした。抜き取った上澄液は、pH測定したのち遠心分離(3,000rpm, 10分)を行いその上澄液を分析試料とした。メタン発酵の試験条件を Table 2 に示す。

2.3.2 バッチテスト

汚泥は、ガスの発生が終わったものを使用した。培養は1ℓの三口フラスコを使い、Table 1 に示した廃液を130ml(有機物負荷4.5g/ℓ)を加えた。フラスコ内の培養液はマグネチックスターラーで常時攪拌し、一定時間毎に注射器を用いて5mlを抜き取り、遠心分離(3,000rpm, 10分)した上澄液を

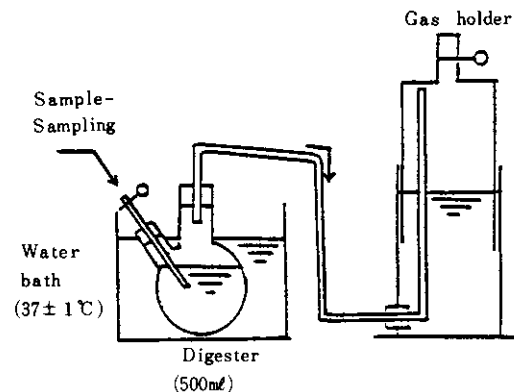


Fig.1 Apparatus of an anaerobic treatment

分析試料とした。pHは電極をフラスコ内に挿入して測定した。

2.4 分析方法

TOC, IC, 全窒素は住友化学工業(株)製全有機炭素-全窒素分析装置GCT-12N型, pH, SS, NH₄⁺はBODはJIS K 0102によった。なお、BODについては発酵が定常状態になったときに分析した。

メタン及び二酸化炭素のガス組成は十分に脱気したテドラーバッグに発生ガスを採取し、TCD検出器付島津ガスクロマトグラフGC-3BT型

Table 2 Conditions for anaerobic treatment

Testing section							
Loading of org. matter(g/ℓ·d)	1.4	2.4	3.5	4.5	5.5	6.6	7.6
Volume of substrate (ml/ℓ·d)	40	70	100	130	160	190	220
Detention time (day)	25	14.3	10	7.7	6.3	5.3	4.5

によって分析した。分離カラムは、長さ2m、内径3mmガラスカラムにPorapak QS(80/100mesh)を充填したものを用いた。測定条件は、カラム温度140℃、He流量40ml/minで行った。

また、硫化水素はガステック製の検知管方式で簡易分析を行った。ガス発生量は、Fig.1のガスホルダーの上昇高さから容積を求めた。

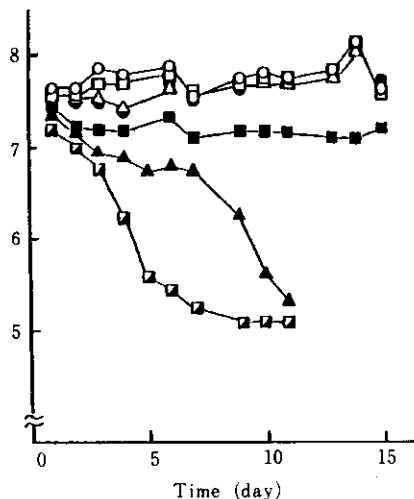


Fig.2 Variations of pH in anaerobic treatment

- : 1.4g/l·d ■ : 5.5g/l·d
- : 2.3 ▲ : 6.6 "
- △ : 3.5 ◻ : 7.6 "
- : 4.5 "

3. 結果及び考察

3.1 連続処理試験

3.1.1 処理水中のpHの変化

フラスコより取り取り出した処理水のpHの経時変化をFig.2に示す。

試験区1～4では、7.5～7.9、試験区5では、7.1～7.4で推移し、試験区6、7では、徐々にpHが低下して5.2になり発酵も停止した。試験区1～5までは有機物負荷量の増加と共にpHは低下する

傾向を示した。

また、一般的に蒸留廃液は、pH4前後と低く、今回使用した蒸留廃液もpH4.2と酸性であったが、Fig.2に示したように試験区1～5においては、発酵が停止するほどの影響は認められなかった。

3.1.2 TOC, IC, TN, CODの変化

試験区1～4についてTOC, COD, IC, TNの経過をFig.3～6に示す。TOC, CODについては、有機物負荷量が高くなるに従って処理水中の濃度は増加した。試験区5については、発酵が安定してなかったが、処理水中のTOC, CODはそれぞれ5,000, 3,000mg/l前後であった。

ICについては、試験開始から徐々に増加し処理水濃度は1,700～1,800mg/l前後で安定する傾向が認められた。TNについてもICと同様な傾向がみられ、試験区1で1,250mg/l、試験区2で1,450mg/l、試験区3,4で1,600mg/lであった。

BOD, COD, TOCの除去率については、Fig.7に示したように試験区1で最高の除去率を示し、それぞれBOD98.2%, COD96.8%, TOC 98.5%であった。また、90%以上の除去率を得るための条件としては、有機物負荷量4.5g/l・日以下であった。

また、MLSSの増加についてFig.8に示す。15日間培養後のBOD除去率とMLSSの増加から、除去BOD当りの余剰汚泥生成率を計算したものであるが、有機物負荷量が増大するにつれて増加する傾向にあった。通常、嫌気性処理においては余剰汚泥量は少なくなるとされているが、本実験においてもその傾向がみられ、生成率は除去BOD当り5～7%であった。ただし、試験区5については、発酵が不安定であり、汚泥の沈降性も悪く上澄液を引き抜くときに若干、SS分が系外へ流出した可能性がある。

3.1.3 ガス発生量

ガスの発生量をFig.9, Fig.10に示す。

Fig.9には毎日のガス発生量を示し、Fig.10に

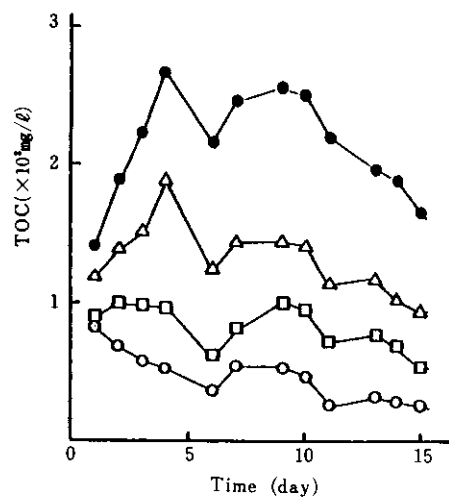


Fig.3 Variations of TOC in anaerobic treatment

Symbols are the same as in Fig.2

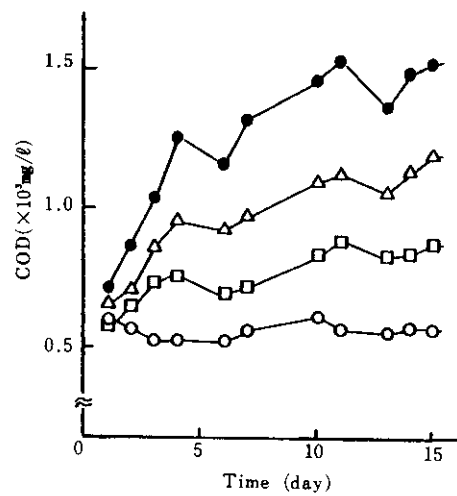


Fig.4 Variations of COD in anaerobic treatment

Symbols are the same as in Fig.2

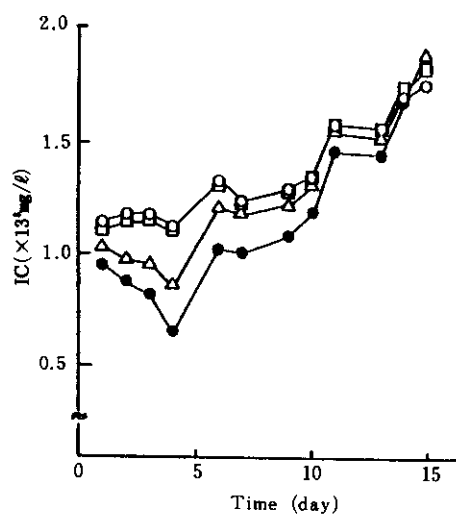


Fig.5 Variations of IC in anaerobic treatment

Symbols are the same as in Fig.2

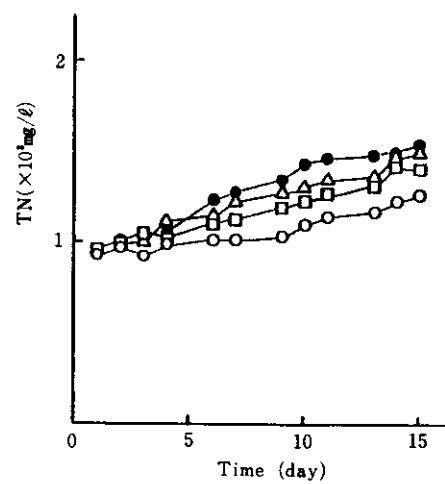


Fig.6 Variations of total nitrogen in anaerobic treatment

Symbols are the same as in Fig.2

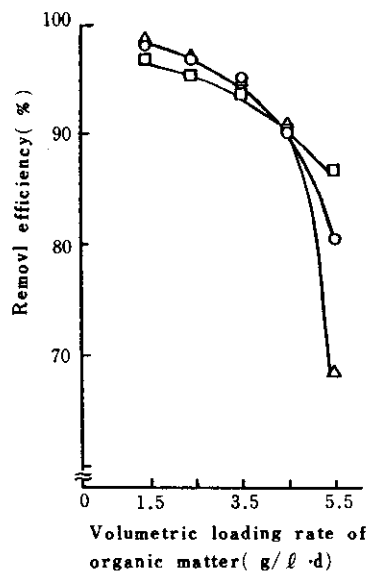


Fig.7 Removal efficiencies of BOD, COD and TOC
○: BOD □: COD △: TOC

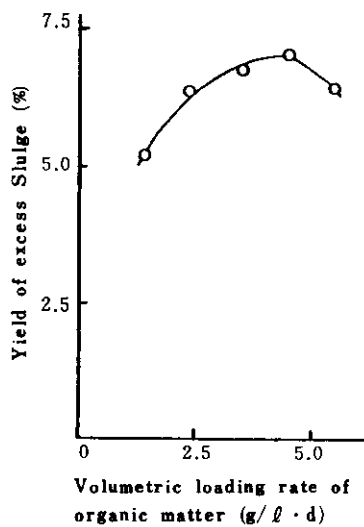


Fig.8 Yield of excess sludge for BOD removed

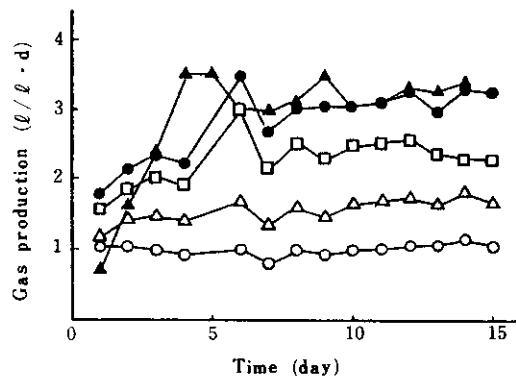


Fig.9 Variations of gas production in anaerobic treatment
Symbols are the same as in Fig.2

は発生ガスの総量を示した。ほぼ10日前後で定常状態となり幾分ピークの変動はあるものの一定になっている。これは Fig.10 の傾きからも推定できる。ガスの発生量は、有機物負荷が大きくなるほど多くなるが、その開きは有機物負荷の増大と共に小さくなっている。

また、この直線の傾きから算出したガス発生率とその発生ガス中のメタン含有率の結果を Fig. 11 に示す。

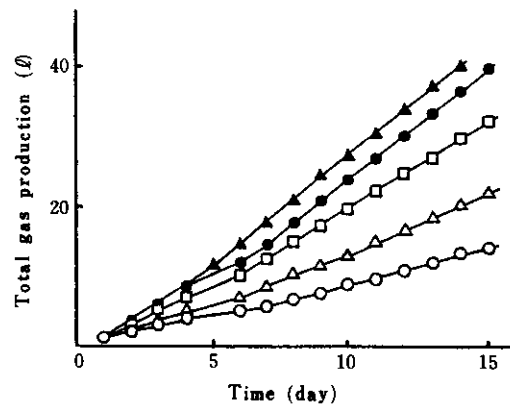


Fig.10 Total gas production in anaerobic treatment
Symbols are the same as in Fig.2

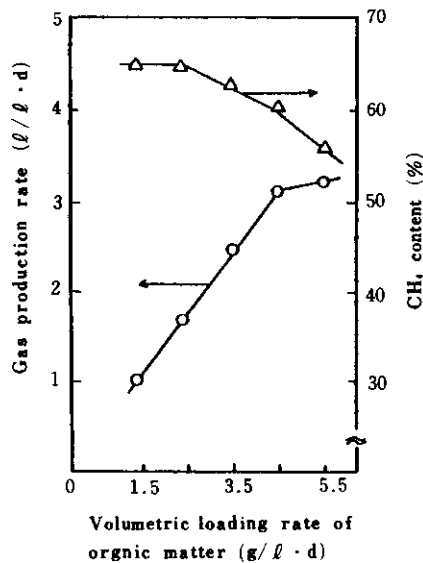


Fig. 11 Gas production rate and CH₄ content
○: Gas production rate
△: CH₄ content

有機物負荷量が大きくなるにしたがって、添加廃液当りのガス発生量は直線的に増加し、5.5g/ℓ・日負荷でその傾向が止まった。メタン含有率は57～65%の範囲で有機物負荷量の増加と共に徐々に小さくなる傾向にあった。また、メタン以外のガスとしては二酸化炭素が大部分であった。硫化水素は、簡易分析を行った結果、かなりのバラツキがあったが、100～350ppmの範囲であり有機物負荷の高い試験区において高くなる傾向にあった。

生成ガス量は、有機物負荷量1.4g/ℓ・日の時単位有機物当り726ml/g・日で最高を示し、メタン含有量は65%であった。

3.2 バッチテスト

3.2.1 ガスの生成

ガスの生成は、Fig.12 に示したように10時間位までその発生量が多く、それ以降はやや発生量が減少するものの30時間位までは77ml/Hrの一定の速度で30時間まで発生を続けた。実験は、ガスの

発生がほぼ停止したと思われる50時間で中止した。有機物負荷量4.5g/ℓから発生するガス量は50時間で3,390mlであり、その91%は30時間で発生し、24時間では82%が発生することが判った。

また、発生するガスのメタンと二酸化炭素の組成比は、実験開始後5時間まで二酸化炭素が56%と多いが、それ以後はメタンの含有量が徐々に増加し30時間以後に発生するガスのメタン含有量は80%以上で50時間では84%を示した。発生ガス全体の組成はメタン61%、二酸化炭素39%であった。

3.2.2 pH, TOC及びICの変化

Fig.13にpH, TOC及びICの変化を示す。pHは、廃液を投入後3時間で6.5まで急激に低下し、その後ガスの発生が少なくなる30時間まで徐々に上昇し7.3で一定になった。

TOCの変化もガス発生やpHの変化と同様な傾向を示し、廃液添加前の初期濃度まで分解減少するのに25時間を要した。また、TNは、実験の期

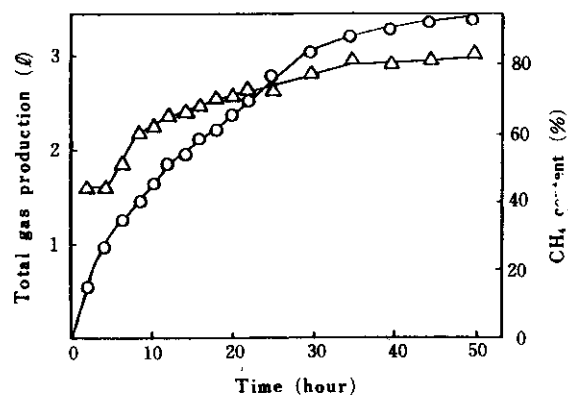


Fig. 12 Total gas production and CH₄ content
○: Total gas production
△: CH₄ content

間中僅かながらの変動はあるものの1550mg/l付近の濃度で推移した。ICは、pHの変化と全く同様の傾向を示し、廃液の低pHの影響を受け炭酸の平衡関係に由来するものと推察された。このことは、初期発生ガス組成にも影響を与えていることが考えられ、メタン発酵法においては基質の低pHは発生ガス組成に影響を与えるものと考えられた。

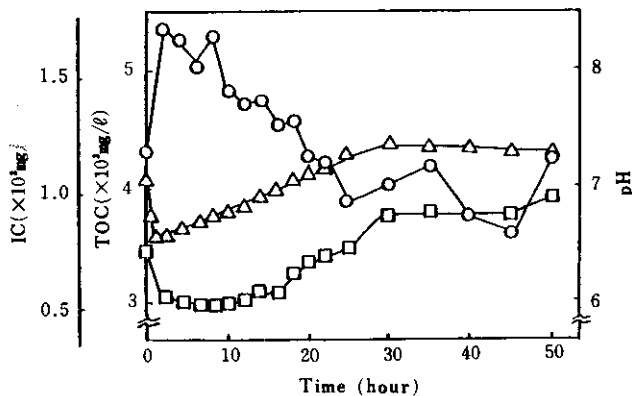


Fig.13 Variations of pH, TOC and IC in anaerobic treatment

△: pH ○: TOC □: IC

3.2.3 有機酸の変化

有機酸の挙動を液体クロマトグラフにより半定性的に分析したところ、廃液を添加する前の培養液には酢酸、プロピオン酸、イソラク酸が認められた。廃液を添加後15分では蒸留廃液中に含まれるリクエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酢酸、ピログルタミン酸が認められたが、1時間後にはほとんど消失し、酢酸、プロピオン酸、イソラク酸だけが検出され、プロピオン酸を除いては濃度が増加していた。その後、酢酸は徐々に消失し18時間後では微量しか検出されなかった。プロピオン酸

は、12時間まではほとんど変化がなかったが、その後徐々に消失し35時間後では検出されなかった。

また、35時間後の培養液中には、イソラク酸のみが検出され濃度は増加していた。イソラク酸は、発酵の過程で消長があった。有機酸については、今後さらに検討する予定である。

4. おわりに

遠心分離による固液分離後の焼酎蒸留廃液を使って、中温メタン発酵処理試験を行い以下の結果を得た。

有機物の除去は、BOD除去率で有機物負荷量1.4g/l・日のとき98.2%で最高を示し、負荷量が増加するにつれて除去率は減少し4.5g/l・日の負荷で90.1%であった。COD, TOC についても同様の傾向を示した。

余剰汚泥は、除去BODに対して5～7%であり、負荷の増加に伴い増加する傾向にあった。

生成ガスの発熱量としては、メタン含有率として60%とすると約5,100kcal/Nm³が得られた。

有機物負荷量4.5g/l・日でのパッチテストの結果、ガスの発生は50時間でほぼ終了し、全体の91%が時間で発生した。また、TOCは25時間で廃液添加前の初期濃度にまで分解されることが判った。

終わりにあたり、本研究に協力された当工業技術センターの古川郁子、西和枝さん及び研修生の張麗萍(中華人民共和国)さんに謝辞を述べます。

参考文献

- 1) 松久保好太郎, 水元弘二, 沖園清忠, 前田フキ: 鹿工試年報, **32**, 65 (1968)