

廃グリセリンを用いた脱窒処理

向吉郁朗*, 西 和枝**, 西元研了*

Denitrification Process Using Waste Glycerin

Ikuro MUKOYOSHI, Kazue NISHI and Kenryo NISHIMOTO

バイオマスエネルギーの一つであるバイオディーゼル燃料(BDF)の製造過程において、その製造量に対して約15～20%の廃グリセリンが副生成物として発生している。この廃グリセリンは、BODが約80万～100万mg/Lと高濃度であり、窒素分はほとんど含まないなどの性状を有している。その特性を活かし、高濃度の窒素分を含む排水処理で採用されている硝化脱窒法における炭素源としての利用を検討した。その結果、廃グリセリンは硝化脱窒法の炭素源として利用できることが明らかになった。また、BDFが混入している廃グリセリンでも、ホモジナイザーでBDFを分散処理することによって利用可能であることが確認できた。

Keyword : BDF, 廃グリセリン, 排水処理, 脱窒処理, 炭素源

1. 緒 言

排水中の窒素の除去方法は、微生物を用いた嫌気性処理と好気性処理を組み合わせた硝化脱窒法が一般的であるが、窒素濃度が高い場合、排水基準を満たすことが困難である。除去できなかった処理水中の窒素は、ほとんどが硝酸性窒素になっており、さらに脱窒処理が必要である。脱窒処理には、炭素源（水素供与体の有機物）が必要とされ、一般的にはメタノールが使用されている。しかし、メタノールは有価物でコストがかかる上に、毒物及び劇物取締法における劇物、消防法における危険物に指定されている薬品であり、その使用や管理において注意が必要である。そこで、メタノールに替わる安価で安全な炭素源が求められている。窒素濃度が高く多量に発生している排水として、本県では畜産食料品製造業、水産食料品製造業などのものや焼酎粕がある。これらの問題を解決するため、以前から脱窒に関する研究として、USB法（上向流汚泥床）や炭素源の検討についての研究を行ってきた^{1)～3)}。

一方、BDFは、地球温暖化防止対策のため自治体や地域のNPO等による自主的な取り組みにより製造されている。本県では、主に廃食用油をアルカリ触媒法により、脂肪酸メチルエステルに変換したBDFが製造・使用されている。アルカリ触媒法では触媒に水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどが使用される。

図1に脂肪酸メチルエステル製造の反応式を示す。廃食用油などの油脂とメタノールからBDFである脂肪酸メチルエステルが生成するが、このとき、副生成物としてグリセ

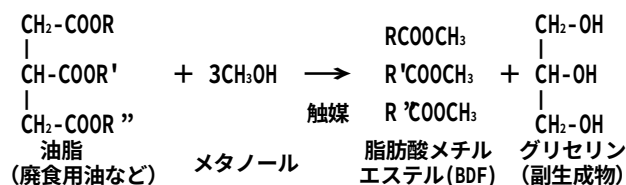


図1 脂肪酸メチルエステル製造の反応式

リンも生成する。副生成物のグリセリンに未分離のBDFやメタノール、触媒などが混入した廃グリセリンは、BDF製造量に対して約15～20%発生している。グリセリンは、日本では供給過剰気味なこともあり⁴⁾、廃グリセリンの利用が非常に困難な状況である。そのため、安価な処理法又は新規な利用法の開発が求められている。排水処理の硝化脱窒法での炭素源として廃グリセリンを考えた場合、廃グリセリンは、安価、腐敗しにくい、貯蔵性がよい、有機物を高濃度に含む、運搬性がよい、窒素をほとんど含まないなどの有利な特徴がある。そこで本研究では、排水処理の硝化脱窒法における炭素源として廃グリセリンの利用を検討した。

2. 実験方法

2.1 分析方法

廃グリセリンの水分はJIS K 2275の蒸留法で、灰分はJIS K 3351に準拠して分析した。pH、COD_{mn}（100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量）、BOD（生物化学的酸素消費量）、TOC（有機体炭素）、TN（全窒素）及び硝酸性窒素は、JIS K 0102に準拠して分析した。ただし、TOC及びTNは熱分解法で、硝酸性窒素はイオンクロマトグラフ法で分析した。

*化学・環境部

**化学・環境部（現 素材開発部）

MLSS（活性汚泥浮遊物）については、下水試験方法（（社）日本下水道協会）に準拠して測定した。

2.2 廃グリセリンの性状調査

県内で廃食用油からBDFを製造している企業を3社（A社、B社、C社）調査した。

製造方法はいずれもアルカリ触媒法であるが、製造装置と運転条件が異なるため、廃グリセリンの性状が異なっていた。A社及びB社は、BDF製造工程でほとんど水を使用しないため水分が少ない廃グリセリンであった。また、A社のものは長期間放置しても成分が分離することはなかったが、B社のものはBDFが分離した。C社のものは、製造時にBDFを大量の水で洗浄する方式のため、廃グリセリンはかなり希釈されており、成分も安定していなかったため、本研究での試料としては不適当と判断し、性状分析を行わなかった。表1にA社とB社の廃グリセリンの性状を示す。

以下の脱窒試験では、成分が分離しないA社の廃グリセリンを用いることとした。

2.3 種汚泥と馴養

図2に示す実験装置で汚泥の馴養を行った。種汚泥は、著者らが以前取り組んだ試験⁵⁾に用いた汚泥を冷蔵庫で保存していたものを用いた。馴養用のモデル排水は、硝酸ナトリウム（特級）とりん酸（特級）を水で希釈し、硝酸性

表1 廃グリセリンの性状

	A社	B社
水分（％）	24	2
灰分（％）	7.6	4.2
COD _{mn} (mg/L)	807,000	630,000
BOD(mg/L)	901,000	1,000,000
TOC(mg/L)	580,000	616,000
TN(mg/L)	N.D.	N.D.
pH(100倍希釈液)	10.4	10.4

※C社の廃グリセリンは分析せず

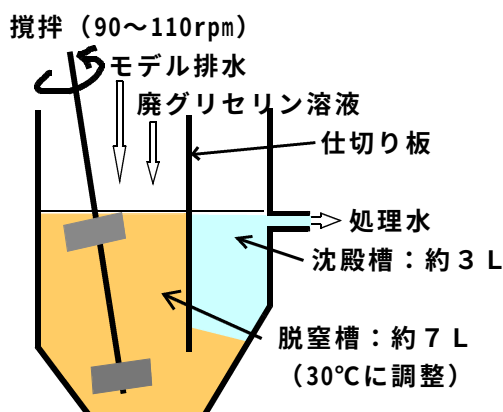


図2 実験装置

窒素濃度120mg/L、りん濃度50mg/Lに調整した。馴養用の廃グリセリン溶液は、廃グリセリン8.9gを水1Lで希釈して調整した。モデル排水と廃グリセリン溶液は、送液ポンプを用い一定量を脱窒槽に添加した。最初の約2ヶ月間は、モデル排水と廃グリセリン溶液の添加量（モデル排水量：廃グリセリン溶液量＝20：1）を徐々に増加させ、モデル排水を1日あたり20L、廃グリセリン溶液を1日あたり1Lとした。その後、そのままの添加量でさらに約1ヶ月間、汚泥の馴養を行い、実験に使用した。

2.4 脱窒試験

2.4.1 廃グリセリンを用いた試験

汚泥濃度（MLSS）を約3,000mg/Lに調整した汚泥を図2の実験装置に入れ、以下のとおり調整したモデル排水20L/日と廃グリセリン溶液1L/日を添加し約2週間脱窒試験を行い、処理水を分析した。なお、窒素容積負荷は約0.33g/L・日、窒素-SS負荷は約0.11g/g・日になる。

・モデル廃水

硝酸性窒素120mg/L、りん50mg/Lになるように硝酸ナトリウム（特級）とりん酸（特級）を用いて調整した。

・廃グリセリン溶液

BODが7,200mg/Lになるように希釈して調整した。これは硝酸性窒素1日あたりの添加量の3倍に相当する（文献³⁾にBOD：硝酸性窒素＝3：1が最適とある）。

2.4.2 廃グリセリンを用いた脱窒速度試験

脱窒速度の試験に当たり、汚泥の調整を行った。図2の実験装置に汚泥を追加し、モデル排水のみを3～4日添加した。通常脱窒槽内では汚泥中の細菌類の表面にある程度の有機物が常に吸着されており、それが硝酸塩呼吸によって分解されるが、この操作によって細菌類に吸着している有機物が少ない状態に調整した。次にモデル排水の添加を止め、脱窒槽と沈殿槽の仕切り板を取り、水位を調整し12Lの水槽にした。硝酸ナトリウム（特級）を適量添加し、硝酸性窒素を約200mg/Lにした。

調整した汚泥に、BOD換算で約10gの廃グリセリンを一度に添加し硝酸性窒素の経時変化を調べた。本項では試験前の汚泥は、吸着している有機物量が少ない状態に調整されているため硝酸性窒素が無くなる前にBODの不足が予想される。硝酸性窒素を過不足なく脱窒するためのBODの適正量は、7.2g（＝12L×200mg/L×3倍÷1,000）であるが、このような理由から過剰量の廃グリセリンを添加した。

汚泥濃度は、MLSSが7,700mg/Lと4,300mg/Lの2つの系で試験した。

試料の採取は、所定時間経過後に汚泥を0.20μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液の硝酸性窒素を測定した。

2.4.3 廃グリセリンを用いた高負荷試験

前項試験終了後、MLSS 4,300mg/L系の汚泥と装置を用い

て高負荷試験を行った。実験装置に脱窒槽と沈殿槽の仕切り板を入れ、脱窒槽約8 L、沈殿槽4 Lとした。脱窒槽のMLSSは濃縮されるため約6,500mg/L（4,300mg/L×12L÷8 L）である。

以下のとおり調整したモデル排水と廃グリセリン溶液計24 Lを添加して約1週間脱窒試験を行い、処理水を分析した。なお、窒素容積負荷は、約1.6g/L・日、窒素-SS負荷は約0.24g/g・日になる。

・モデル廃水

廃グリセリン溶液と混合時に硝酸性窒素530mg/L、りん50mg/Lになるように硝酸ナトリウム（特級）とりん酸（特級）を用いて調整した。

・廃グリセリン溶液

廃グリセリンをモデル廃水と混合時にBODが1,600 mg/L（硝酸性窒素の3倍量）になるように希釈して調整した。

2. 4. 4 BDFが混入した廃グリセリンを用いた試験

2. 2 項の調査により、B社の廃グリセリンのようにBDFの混入が多く長期間放置するとBDFと分離する廃グリセリンもあるため、A社の廃グリセリンにBDFを添加することで、BDFが混入した廃グリセリンを想定した脱窒試験を行った。

図2の実験装置の水位を調整し、脱窒槽約8 L、沈殿槽4 Lとした。汚泥濃度（MLSS）を約3,000mg/Lに調整した汚泥（2. 3 項の汚泥）を実験装置に入れ、以下のとおり調整したモデル排水と廃グリセリン溶液計8 Lを添加し、BDFを混入させた廃グリセリン溶液では馴養を行わずに、15日間脱窒試験を行い、処理水を分析した。なお、窒素容積負荷は約0.20g/L・日、窒素-SS負荷は約0.07g/g・日になる。

・モデル廃水

廃グリセリン溶液と混合時に硝酸性窒素200mg/L、りん50mg/Lになるように硝酸ナトリウム（特級）とりん酸（特級）を用いて調整した。

・廃グリセリン溶液

廃グリセリンとBDFで、モデル廃水と混合時にBODが600mg/L（硝酸性窒素の3倍量）になるように希釈して調整した。廃グリセリン：BDFの混合割合は、重量比で8：2，5：5，0：10の3条件とした。BDFのBODは、約120万mg/L（実測値）とした。また、BDFは水に不溶なため、超音波ホモジナイザーを用いて懸濁させた。ホモジナイザーによる処理によってBDFは数十μmの油滴に分散され、2～3日は分散状態を保っていた。

3. 結果と考察

3. 1 廃グリセリンを用いた試験

廃グリセリンを用いた脱窒試験は、同一条件で3回行った。約2週間の試験における処理水のTOCの挙動を図3に、

硝酸性窒素の挙動を図4に示す。1回目の14日目と2回目の1～3日目に硝酸性窒素が高くなっているが、これは廃グリセリン溶液の送液チューブが目詰まりし、送液量が低

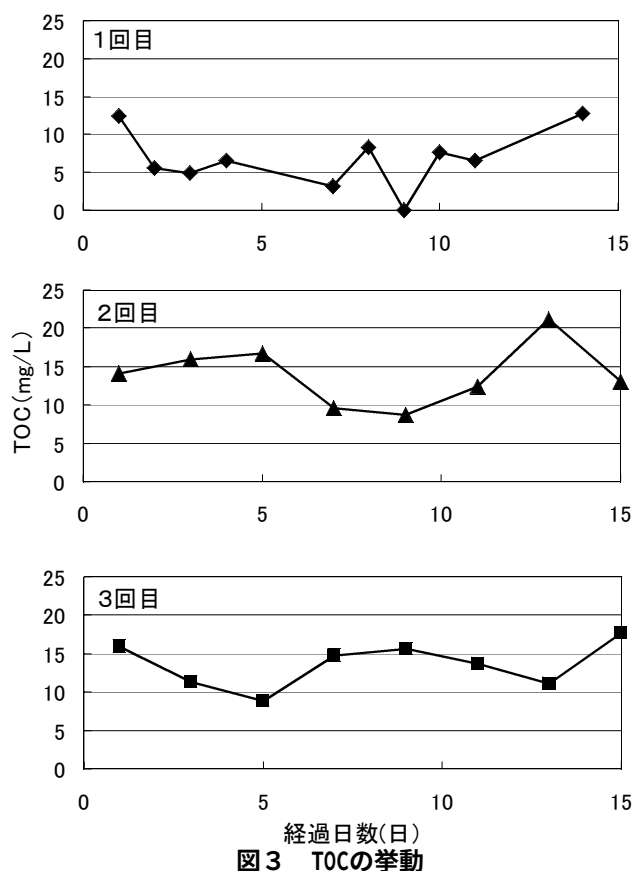


図3 TOCの挙動

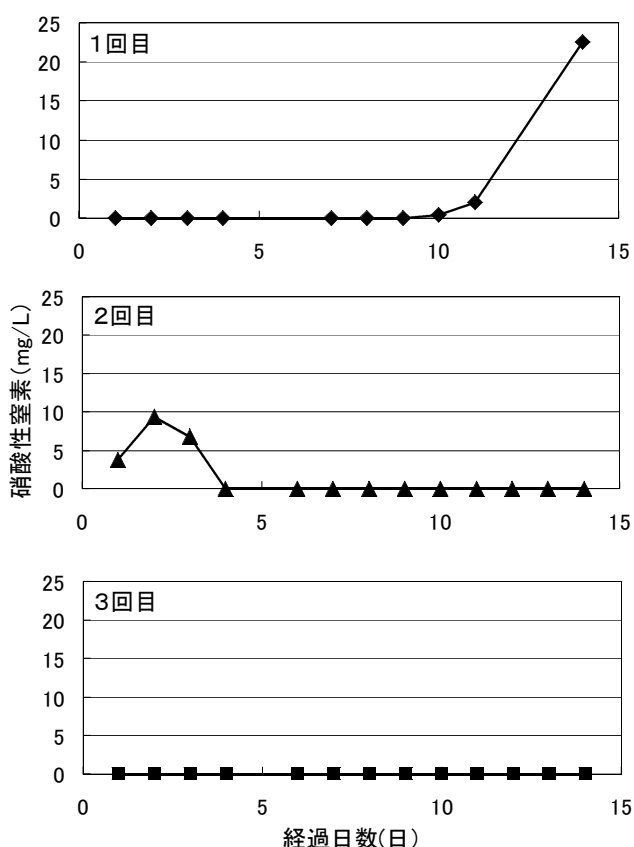


図4 硝酸性窒素の挙動

下したため、未分解の硝酸性窒素が生じ一時的に高くなったものである。2回目の場合、送液チューブの目詰まりを解消するとすぐに回復した。これ以外では硝酸性窒素はほとんど除去されており、TOCの残存もほとんどなかった。また、このときのpHは7.2~7.5の範囲で推移していた。

これらの結果からBDFの混入が少ない廃グリセリンでは、硝化脱窒法の炭素源として利用可能であることが確認できた。

3.2 廃グリセリンを用いた脱窒速度試験

図5に脱窒槽内の硝酸性窒素の経時変化を示す。

MLSSの異なるどちらの系においてもほぼ直線的に減少した。そこで、(1)式から単位容量当たりの脱窒速度を、(2)式から汚泥重量当たりの脱窒速度を計算した。

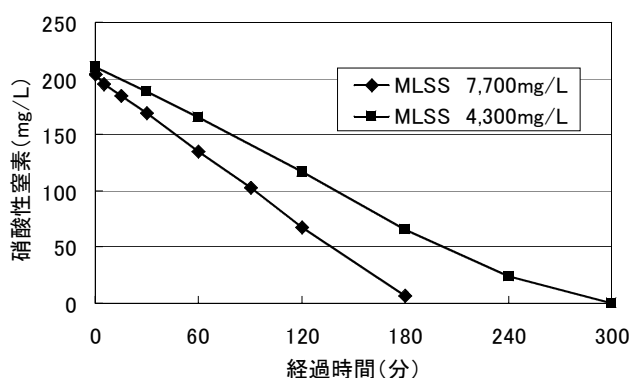


図5 硝酸性窒素の経時変化

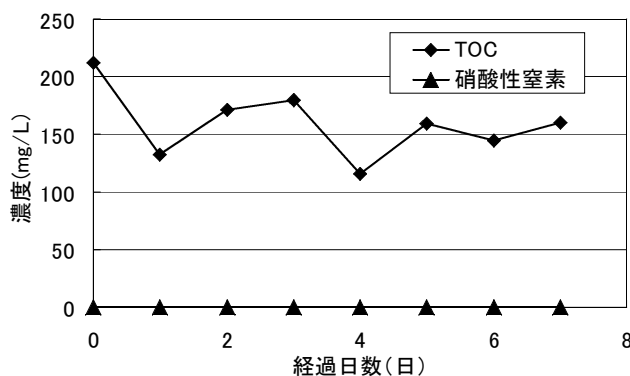


図6 TOCと硝酸性窒素の挙動

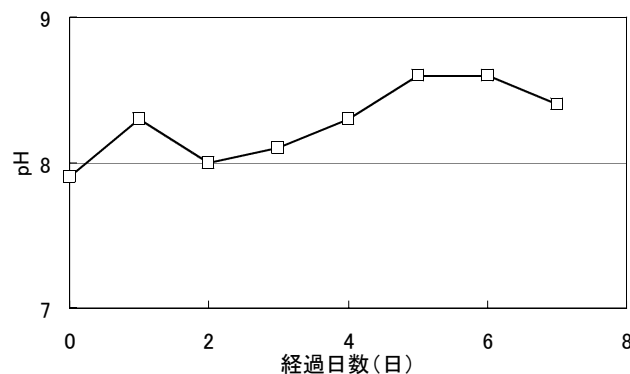


図7 pHの挙動

$$\text{単位容量当たりの脱窒速度} = \frac{\text{硝酸性窒素減少量}}{\text{経過時間}} \quad (1)$$

$$\text{汚泥重量当たりの脱窒速度} = \frac{\text{硝酸性窒素減少量}}{\text{経過時間} \times \text{MLSS}} \quad (2)$$

また、脱窒速度を基に(3)式から窒素容積負荷を、(4)式から窒素-SS負荷を計算した。

$$\text{窒素容積負荷} = \frac{\text{単位容量当たりの脱窒速度} \times 24 \text{時間}}{1,000} \quad (3)$$

$$\text{窒素-SS負荷} = \frac{\text{汚泥重量当たりの脱窒速度} \times 24 \text{時間}}{1,000} \quad (4)$$

0~120分の時間範囲で計算すると、

MLSS 7,700mg/L系の場合、以下のとおりであった。

単位容量当たりの脱窒速度：68mg/L・時

汚泥重量当たりの脱窒速度：8.8mg/g・時

窒素容積負荷：1.6g/L・日

窒素-SS負荷：0.21g/g・日

また、MLSS 4,300mg/L系の場合、以下のとおりであった。

単位容量当たりの脱窒速度：46mg/L・時

汚泥重量当たりの脱窒速度：11mg/g・時

窒素容積負荷：1.1g/L・日

窒素-SS負荷：0.26g/g・日

メタノール基質の脱窒の場合、5.6mg/g・時²⁾ (USB法、窒素容積負荷 24.4g/L・日、MLSS 180,000mg/Lから計算)であることから、廃グリセリンは脱窒用炭素源としてメタノールと同等以上の性能を有することが示唆された。また、この汚泥で廃グリセリンの代わりにメタノールで同様の試験をしたところ、廃グリセリンの約1/4の分解速度であった。これは、メタノールで汚泥を馴養していなかったことが原因と考えられる。

3.3 廃グリセリンを用いた高負荷試験

1週間の高負荷試験における処理水のTOCと硝酸性窒素の挙動を図6に、pHの挙動を図7に示す。硝酸性窒素はほとんど除去されていたが、TOCは130~200mg/Lで高めの濃度で推移した。pHは、8.0~8.6で推移した。また、7日目の処理水には白濁がみられた。

白濁の原因として、3.2項で求めた窒素-SS負荷 0.26g/g・日に近い高負荷処理のために白濁したと考えられる。脱窒は、活性汚泥に存在する好気性菌や通性菌が酸素不足時に行う硝酸塩呼吸によるものなので、活性汚泥の場合と同様の現象が起こったものと考えられ、活性汚泥処理において負荷が高い場合に見られる分散状細菌や未分解の有機物による白濁⁶⁾と同様の現象と考えられる。

負荷が高いためTOCも残存しているが、窒素-SS負荷 0.24g/g・日での硝酸性窒素の除去を確認できた。

3.4 BDFが混入した廃グリセリンを用いた試験

炭素源として一般的に利用されているメタノールでも、

3. 2項の試験結果から、馴養されていない場合には分解速度が下がることが示唆されたため、BDFによる馴養を十分に行わない汚泥では、硝酸性窒素の分解速度がかなり下がることが予想される。そこで、3. 1項の廃グリセリンを用いた試験よりも容積負荷を下げて試験を行った。

15日間における試験におけるTOCと硝酸性窒素の挙動を図8、図9に示す。実験途中、廃グリセリン：BDF＝5：5の7日目と0：10の10日目に硝酸性窒素の濃度が高くなっているが、これは3. 1項と同様で廃グリセリン溶液の送液チューブが目詰まりし、送液量が低下したことが原因と考えられる。送液チューブの目詰まりを解消すると数日で回復した。このこと以外では、どのBDF混入率においても硝酸性窒素はほとんど除去されており、TOCの残存もほとんど

なかった。

この結果、BDFが混入している廃グリセリン及びBDFだけでも、超音波ホモジナイザーによってBDFを数十 μm に分散処理することにより硝化脱窒法の炭素源として利用可能であることが確認できた。

4. 結 言

BDFの製造工程で発生する廃グリセリンが、硝化脱窒法の炭素源として利用可能であることが確認できた。

廃グリセリンを炭素源に用いた場合、窒素-SS負荷 0.24 g/g・日での処理が可能であり、メタノールの場合と同等以上であることが示唆された。

また、BDFが混入している廃グリセリンにおいても、超音波ホモジナイザーによってBDFを分散処理することによって硝化脱窒法の炭素源として利用可能であることが確認できた。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、廃グリセリンに関する情報と試料の提供についてご協力を賜りました(株)南光、(有)南薩東京社、(有)そおりサイクルセンター、(株)国分準人衛生公社の皆様へ感謝します。

参 考 文 献

- 1) 新村孝善, 松永一彦, 西和枝, 木田建二: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **12**, 35-40(1998)
- 2) 新村孝善, 松永一彦, 西和枝: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **13**, 15-22(1999)
- 3) 吉田健一, 西和枝, 新村孝善: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **18**, 23-28(2004)
- 4) 横山伸也: 特技懇, **256**, 20-30(2010)
- 5) 向吉郁朗, 西和枝, 新村孝善: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **20**, 11-14(2006)
- 6) 千種薫: “図説微生物による水質管理”, 産業用水調査会(1996)p.67

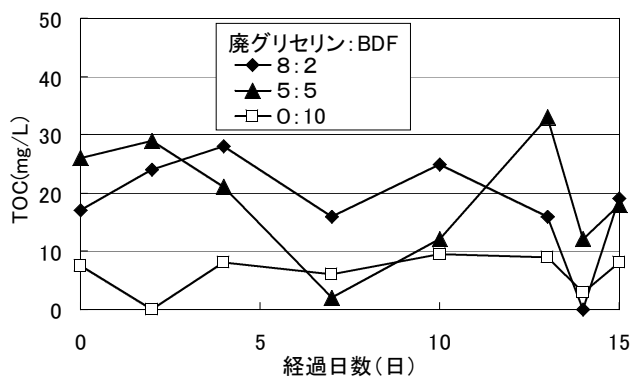


図8 TOCの挙動

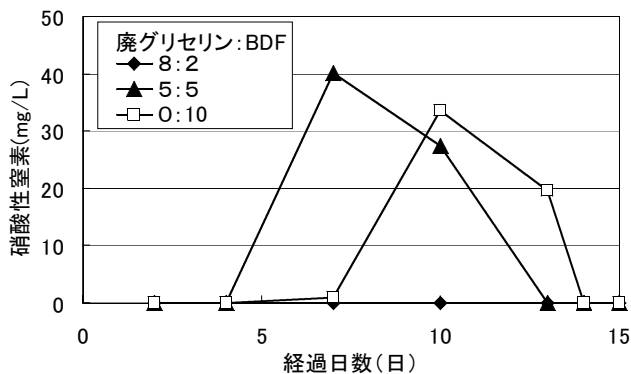


図9 硝酸性窒素の挙動