

焼酎蒸留粕の処理に関する研究

—嫌気性処理液に残存するアンモニア性窒素成分の生物学的処理について—

化学部 新村孝善, 松永一彦, 西 和枝, 木田建次*

Study on Treatment of Distillery Wastewater from Shochu Making

— Biological treatment of $\text{NH}_4\text{-N}$ accumulated during anaerobic treatment —

Takayoshi SHINMURA, Kazuhiko MATSUNAGA, Kazue NISHI and Kenji KIDA

麦および芋焼酎蒸留粕の嫌気性処理液に残存するアンモニア性窒素成分の除去を、同様に残存する有機酸を利用して硝化液循環脱窒法による生物学的処理を試みた。その結果、麦焼酎嫌気性処理液の場合、BOD成分については90%以上除去できたが、窒素成分についてはその除去率は20~35%と低く硝酸性窒素として多く残存した。このため、メタノールやグルコース等の有機物を添加することで窒素成分を90%以上除去できた。また、芋焼酎嫌気性処理液では、硝化液循環脱窒法による処理を施すだけでBOD成分90%以上、窒素成分で60~85%の除去率が得られ、放流できる状態まで処理できた。このことより、残存する窒素成分を効率的に除去するには、その構成するBOD成分と窒素成分の濃度比に応じた調整を行う必要があることが分かった。

1. 緒言

鹿児島県は本格焼酎の生産量が全国一であるが、高濃度有機性排水である焼酎蒸留粕(表1)も年間20万トン(平成9酒造年度)と多量に排出され、その半数を海洋投入している。しかし、ロンドン条約により廃棄物等の海洋投入処分が規制強化され、例外品目として認められた焼酎蒸留粕も2001年4月から海洋投入が禁止になる状況である。

そのため、焼酎蒸留粕の海洋投入禁止に備えて、これまで様々な陸上での処理・処分法が検討されている。その中で微生物を利用した嫌気性処理に関する研究はこれまでも多く報告されているが^{1)~3)}、嫌気性処理液もBOD成分(生物化学的酸素消費量)やアンモニア性窒素成分等の濃度が高く、その処理に関しての課題が残っているのが現状で、最終の処理法まで研究した報告は少ない。^{4), 5)}

そこで本研究では、メタン発酵により嫌気性処理した処理液に残存するアンモニア性窒素成分の生物学的処理技術の確立を目的とした。

2. 実験方法

2.1 供試排水

サツマ化工(株)の第一嫌気池で麦焼酎と芋焼酎の蒸留粕を嫌気性処理した処理液(表2)の上澄液の5倍希釈液(以下、麦試料および芋試料)を実験に使用した。5倍希釈した理由は、嫌気性処理液のBOD成分が4000~5000mg/ℓ、TN(全窒素)が1500~3000mg/ℓと高濃度に存在するため、硝化液循環脱窒法を考慮すると、それぞれの濃度を1000mg/ℓ以下になるように調整した方が処理には適切と考えたためである。

表1 焼酎蒸留粕の成分組成

項目	麦焼酎(減圧)	麦焼酎(常圧)	芋焼酎
pH	4.1(20℃)	4.1(20℃)	4.3(20℃)
BOD (mg/ℓ)	122,000	66,000	50,000
TOC (mg/ℓ)	53,000	36,000	25,000
TN (mg/ℓ)	6,700	5,000	2,300
SS (mg/ℓ)	39,000	14,000	37,000
有機物 (%)	10.1	6.3	5.2
灰分 (%)	0.49	0.30	0.54

表2 焼酎蒸留粕の嫌気性処理液の成分組成

項目	麦焼酎粕 (33日処理)	芋焼酎粕 (15日処理)
pH	8.22(25℃)	7.94(26℃)
BOD (mg/ℓ)	4,130	5,300
TOC (mg/ℓ)	2,080	1,950
IC (mg/ℓ)	1,980	1,750
TN (mg/ℓ)	3,050	1,500
CH ₃ COOH(mg/ℓ)	1,200	1,700
CH ₃ CH ₂ COOH(mg/ℓ)	220	560

* 熊本大学工学部

なお、麦焼酎粕嫌気性処理液は減圧蒸留と常圧蒸留を等量含む状態で33日間処理され、8月上旬に採取した処理液である。また、芋焼酎粕嫌気性処理液は15日間処理され、12月に採取した処理液である。いずれも、前処理は夾雑物だけを取り除いた状態で嫌気性処理したものである。

2.2 種汚泥

今回使用した種汚泥は、熊本市北部浄化センターの曝気槽から採取したものであり、MLSS(汚泥濃度)は、3650 mg/ℓであった。

2.3 処理試験

2.3.1 脱窒反応

生物学的脱窒反応では硝酸イオンが脱窒細菌により還元されて窒素ガスになる。このとき、脱窒細菌は電子供与体として有機物を必要とし、一般的にはメタノールが使用されるが、本研究では試料中に残存する有機酸(酢酸とプロピオン酸)を利用することとした。

脱窒反応槽は図1に示したように二重缶塔型リアクタ(内径:16mm, 高さ:550mm, 有効容積:0.45ℓ, アクリル製)である。試料はタイマー制御したマイクロチューブポンプで反応槽へ供給した。反応槽温度は恒温水を循環させて、35~37℃に保った。

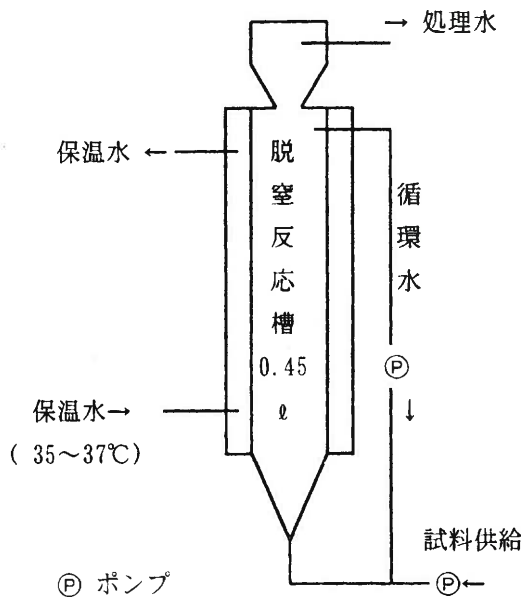


図1 脱窒反応槽

表3 脱窒用合成排水の組成

CH ₃ CH ₂ COONa	1.358
KH ₂ PO ₄	0.7
Na ₂ CO ₃	0.45
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2
Yeast extract	1.0
KNO ₃	4.0
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.0033
(g/ℓ)	

まず、活性汚泥を投入して脱窒用合成排水(表3)で3週間馴養を行った。当初、汚泥は流失したが脱窒反応に関与する菌体が徐々に蓄積されてきた。有機酸(プロピオン酸等)の消失を確認してから実試料に切り替え、BODや窒素成分等の除去能力を求めた。

2.3.2 硝化反応

図2は硝化反応槽であり、充填材として径22mm, 長さ20mm程の網目構造円筒体(頭髪用カール)を用いた浸水ろ床型硝化槽の構造を示している。その反応槽の有効容積は、1.35ℓ(92mm×76mm×192mm), 充填率50%である。種汚泥2.5ℓを硝化槽に投入し、空気量1.0ℓ/minで通気することにより槽内液を一晩循環して、固定させてから硝化試験を開始した。

その後、硝化用合成排水(表4)で馴養を行い、アンモニア性窒素が硝酸性窒素に99%以上酸化されたことを確認してから脱窒処理液に切り替え、硝化処理試験を行った。なお、槽内温度はセラミックヒータで28~30℃に、pHは5%NaHCO₃溶液と1N-HCl溶液を使用して7.4~8.0に、DO(溶存酸素)は5.0mg/ℓを目安に制御した。

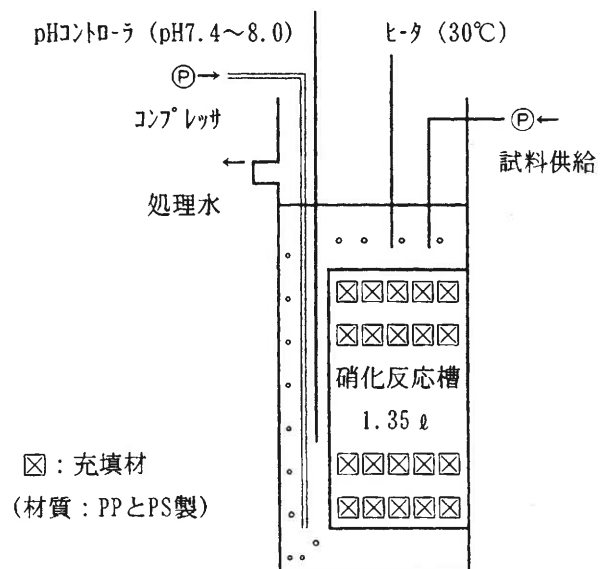


図2 硝化反応槽

表4 硝化用合成排水の組成

(NH ₄) ₂ SO ₄	1.415
K ₂ HPO ₄	0.236
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.0482
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.001887
Iron(III)citrate	0.0000472
NaHCO ₃	3.6
(g/ℓ)	

2. 3. 3 硝化液循環脱窒法による処理試験

図1・図2に示した脱窒反応槽と硝化反応槽を連結した装置に試料を供給し、硝化処理液を循環させながら処理を行い、BOD成分や窒素成分の同時除去を試みた。また、メタノールやグルコース等の有機物を添加して、窒素除去に関する検討も行った。

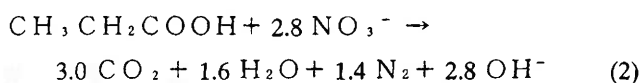
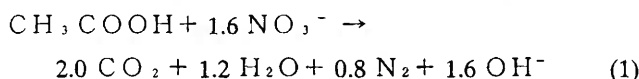
2. 4 分析方法

試料や処理液のTOC(全有機性炭素), TN(全窒素), IC(無機性炭素)の分析は全有機炭素-窒素分析装置GCT-12N(シマズ(株)・住友化学工業(株)製)を用いて分析を行った。また、硝酸性窒素, 亜硝酸性窒素, アンモニア性窒素はイオンクロマトアナライザIC500P(YOKOGAWA(株)製)を用いて電気伝導度から求めた。その他, COD(化学的酸素消費量), BOD等の分析は, JIS K 0102(1994)に従って行った。さらに, 有機酸分析は高速液体クロマトグラフShodex LCDG-1(検出器UV:430nm 昭和電工(株)製)で行った。

3. 麦試料の結果および考察

3. 1 脱窒反応試験

嫌気性処理液である試料にはアンモニア性窒素が高濃度で残存しているが、硝酸性窒素がほとんど含まれていないために脱窒反応は起こらない。そこで、脱窒反応試験を行うために、麦試料に含まれる有機酸(酢酸とプロピオン酸)濃度から化学量論式(1), (2)⁵⁾に基づいて硝酸性窒素の添加量を算出した。(理論量の1.2倍添加)



麦試料に硝酸性窒素135mg/ℓを添加して、脱窒処理試験を行い、硝酸性窒素除去率やTOC除去率に及ぼすHRT(水理的滞留時間)の影響を4ヶ月間にわたり調べた結果を図3と図4に示した。

その結果、供給量の少ないHRT=3.6時間以上(BOD容積負荷6.0g-BOD/ℓ/d以下)条件では硝酸性窒素除去率99%以上、TOC除去率は60%以上で、BOD除去率は80%と高い除去率が得られ、有機酸も存在してなかった。また、HRT=3.6時間での脱窒能力は0.90g-(NO₃-N)/ℓ/dで、MLSS濃度11,500mg/ℓ、処理水BODは165mg/ℓであった。

さらに、HRTを下げていくとTOC除去率も低下し、HRT=1時間になるとその除去率は50%以下となり低下

した。しかし、有機酸は存在していなかった。さらに、硝酸性窒素無添加の場合ではTOC除去率は34%に低下することから、硝酸性窒素存在下の脱窒反応で、エネルギー源として試料中の有機性炭素が使用されていることが確認できた。

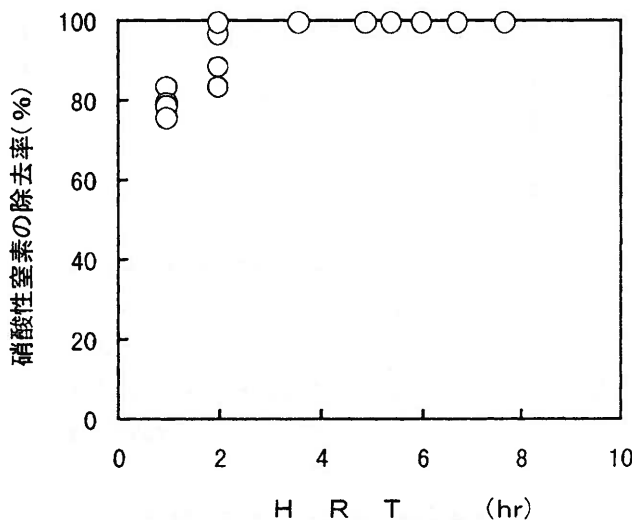


図3 硝酸性窒素の除去率とHRTの関係

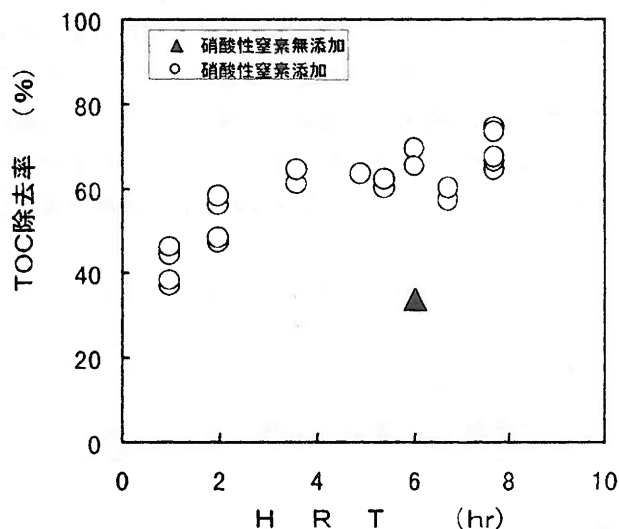


図4 TOC除去率とHRTの関係

3. 2 硝化反応試験

前述の脱窒処理液(HRT=3.6時間以上での処理液)を使用して硝化処理試験を行い、残存しているアンモニア性窒素の除去に及ぼすHRTの影響を調べた結果を図5に示した。

その結果、HRT12時間以上ではアンモニア性窒素除去率は99%以上となり、そのほとんどは硝酸性窒素として存在した。また、その時の硝化能力は1.15g(NH₄-N)/ℓ/dであった。

しかし、HRTを12時間以下にすると、硝化率が低下し、アンモニア性窒素が多く残存し、さらにHRT=6時間で

は50%以下となり、急激な低下が確認できた。

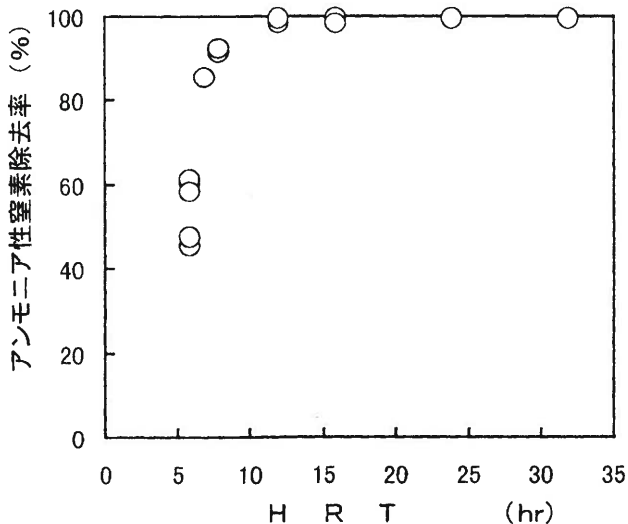


図5 アンモニア性窒素除去率とHRTとの関係 (硝化試験)

3.3 硝化液循環脱窒法による処理試験

麦試料について硝化液循環脱窒法による処理を施し、循環比と負荷を変動させながらTOCとTN除去率を求めた結果を図6に示す。なお、供給液に対する循環液量の循環比は7と16に設定した。これは、供給液のアンモニア性窒素窒素濃度が高いために、通常よく用いられている循環比3~5では、まだその残存量が多いため、高い除去率(90%以上、TN60mg/l以下)が得られるのは困難と考えたからである。

その結果、TOC除去率は循環比や負荷を変動させても、

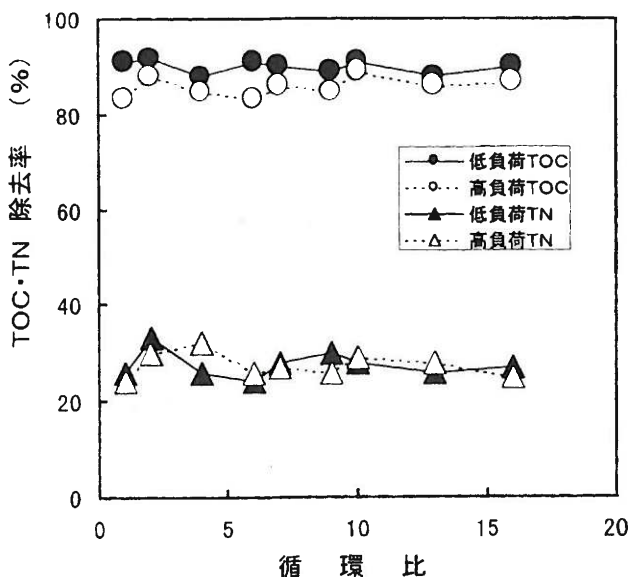


図6 TOC・TN除去率と循環比の関係

●▲:低負荷 0.38g-BOD/l/d (HRT:48hr)
○△:高負荷 0.75g-BOD/l/d (HRT:24hr)

全般にわたり80%以上の高い除去率(BOD22mg/l, BOD除去率97%)が得られた。一方、TN除去率は20~35%と低く、硝酸性窒素が多量に処理液中に残存した。これは、供給した試料のBOD:TN比が100:75とTN濃度がかなり高いことから、脱窒菌の硝酸還元における電子供与体となる炭素源として有機物(BOD)が不足していたためである。なお、そのときの脱窒槽のMLSSは、6030~8300mg/lであった。

そこで、炭素源として一般的によく利用されているメタノールやグルコースの有機物添加を試み、窒素除去率が90%以上(TN60mg/l以下)が得られる条件を検討した。その結果を図7と図8に示した。

窒素除去率は有機物添加量の増加とともに高くなっていき、メタノール1.2g/l添加時(供給量0.9l/d 脱窒槽と硝化槽でのHRT48.0hr, 循環比16)でBOD:TN比

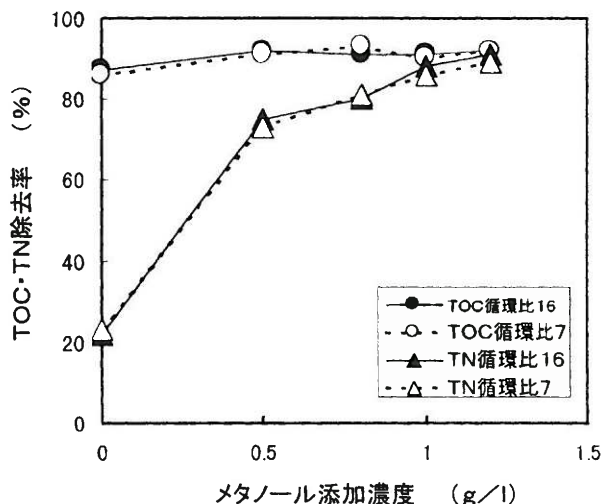


図7 TOC・TN除去率とメタノール添加濃度との関係

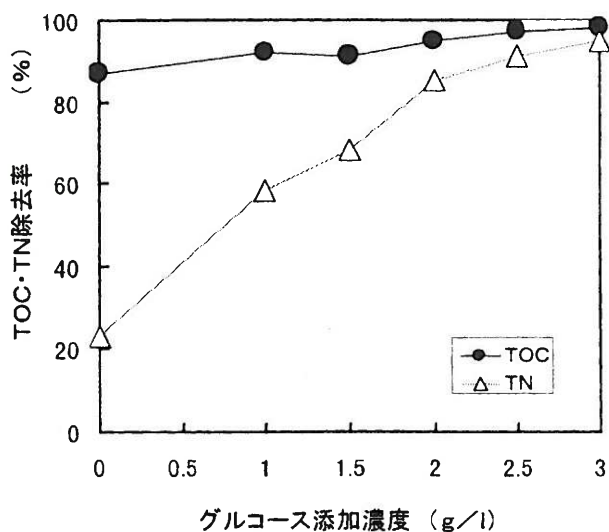


図8 TOC・TN除去率とグルコース添加濃度との関係

が4:1, グルコース2.5g/ℓ添加時でBOD:TN比が5:1になるとその除去率は90%以上となった。

一方, TOC除去率は有機物添加量の増加にかかわらず85%以上の高い数値を示しているため, 有機物の炭素が脱窒反応に有効に消費されていることが推察できた。

このことより, 有機物を添加して試料中のBOD成分と窒素成分のバランスを調整することで, 総窒素濃度も60mg/ℓ以下, BOD除去率99%(BOD22~34mg/ℓ)と放流レベルまで処理することができた。(表5)

しかし, 有機物を添加したことで脱窒反応槽や硝化反応槽にかかる負荷が, メタノール1.2g/ℓ添加時でBOD容積負荷1.05g-BOD/ℓ/d, また, グルコース2.5g/ℓ添加時で1.33g-BOD/ℓ/dと増大した。

このため, 脱窒反応槽内で窒素ガスの発生量が多くなり槽内での汚泥流出が起こり, メタノール添加時でMLSSは2900mg/ℓ(MLVSSは2470mg/ℓ)と汚泥蓄積よりも汚泥流出が顕著になり, 前述の有機物無添加時の脱窒反応と比較して大きく汚泥濃度が低下し, その一部は硝化槽へ流入した。

硝化槽でも流入汚泥に加え, 残存TOCのため汚泥発生量も増加し, 硝化反応槽内で閉塞が頻繁に起こるようになり, 汚泥の引き抜き回数も多くなった。

表5 有機物添加による処理試験結果

供給液・処理液	TOC	TN	BOD
麦試料(5倍希釈液)	370	564	750
処理液	49	440	22
除去率(%)	87	22	97
麦試料+メタノール1.2g/ℓ	840	515	2100
処理液	67	48	22
除去率(%)	92	91	99
麦試料+グルコース2.5g/ℓ	1395	522	2650
処理液	48	45	34
除去率(%)	97	91	99

(mg/ℓ)

これらのことから, 窒素成分を多く含む嫌気性処理液を処理する場合, BODと共に窒素を除去するためには, 何らかの方法で有機物添加を行い, 成分バランスをとる必要が生じてくることが分かった。

このことについては, 焼酎工場では製造工程から米洗い・麦洗い・芋洗い・瓶洗い・雑排水などの水が多量に排出される。荻輪ら⁷⁾は, 焼酎工場から排出される総合排水(焼酎蒸留粕と冷却水を除く)は, BOD濃度1300~1400mg/ℓ, TN濃度55~59mg/ℓと窒素含有率の低い排水(BOD100:TN4.2)であると報告している。このような総合

排水と麦試料を混合することで, BOD:TN比のバランスが良くなり, 処理は容易となると考えられる。これらの運転管理も含めて, 今後高効率化を検討する必要がある。

4. 芋試料の結果および考察

芋試料についても麦試料同様に硝化液循環脱窒法で処理を行った。なお, 麦試料同様, 脱窒反応槽と硝化反応槽について, それぞれの合成排水で2週間馴養してから, 芋試料に切り替え, 処理を行った。まず, 容積負荷0.57g/ℓ/d(HRT:48hr)の低負荷で86日間処理を行い, それ以降は高負荷1.1g/ℓ/d(HRT:24hr)とし, 循環比は5に設定した。その結果をTOC・TN除去率として図9に示した。また, 各負荷における終盤での処理結果を表6に示した。

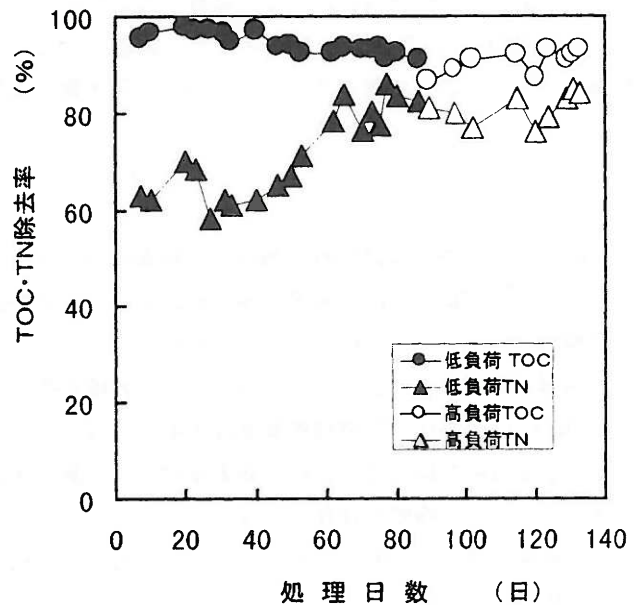


図9 硝化液循環脱窒法による処理試験 - TOC・TN除去率と処理日数 -

表6 硝化液循環脱窒法による処理試験結果

供給液・処理液	TOC	TN	BOD
芋試料(低負荷 HRT:48hr)	545	290	1140
処理液	38	54	13
除去率(%)	93	81	98
芋試料(高負荷 HRT:24hr)	495	270	1100
処理液	48	45	33
除去率(%)	90	83	97

(mg/ℓ)

低負荷の場合は, TOC除去率90%以上(BOD13mg/ℓ, 除去率98%), TN除去率は60~80%の除去率であった。芋試料開始後において, 窒素除去率60%程度の低い傾向が見られるが, これは, 供給液のBOD:TN比が100:31と窒素濃度比がやや高かったことや実排水に切り替えてか

ら処理日数が浅く、汚泥が馴養不足で汚泥流出が一時激しかったことが考えられる。その後は汚泥の状態も安定し、BOD:T N比も100:25と窒素濃度比が低い条件となり、除去率80%が得られるようになった。

高負荷の場合は、T O C除去率はやや低下するが85%以上を維持し、B O D 33mg/ℓ (除去率97%)で、T N除去率は75~85%程の高い除去率を示した。これは、供給した試料のB O D:T N比が100:24と窒素濃度比が引き続き低かったことと、汚泥が安定した状態であったと考えられる。

しかし、芋試料の場合でも、脱窒槽内で発生する窒素ガスの影響で汚泥流出が継続的に起こり、M L S S 2030mg/ℓ (M L V S S 1900mg/ℓ)と、麦試料と同様、脱窒反応内での汚泥蓄積は見られなかった。

また、処理水の透視度は30以上で良好であったが、C O Dは50~60mg/ℓとB O Dよりも常にその数値は大きく、色調としてやや黄味が残っていることから、微生物では分解されない成分の存在も示唆していた。

5. 結 言

焼酎蒸留粕の嫌気性処理液に残存する窒素成分とB O D成分の除去を目的に、硝化液循環脱窒法による生物学的処理試験を行ったところ、以下の知見を得た。

- (1) 脱窒試験では、H R T=3.6時間(B O D容積負荷6.0 g-B O D/ℓ/d)条件では硝酸性窒素除去率99%以上、T O C除去率は60%以上で、B O D除去率は80%と高い除去率が得られ、有機酸も存在してなかった。また、そのときの脱窒能力は0.90 g-(N O₃-N)/ℓ/dで、M L S S濃度11,500 mg/ℓであった。
- (2) 硝化試験では、H R T 12時間以上ではアンモニア性窒素除去率は99%以上となり、そのほとんどは硝酸性窒素として存在した。また、その時の硝化能力は1.15g(N H₄-N)/ℓ/dであった。
- (3) 麦焼酎粕の嫌気性処理液の場合、B O D成分について

は90%以上除去できたが、窒素成分は20~35%の除去率で、硝酸性窒素が多く残存した。

- (4) 麦試料の処理で窒素除去率を高めるために、電子供与体として有機物の添加を試みたところ、90%以上の除去率が得られ、放流レベルまで処理できた。これらのことから、高い窒素除去を得るためには有機物添加を行い、B O D成分と窒素成分の濃度調整を行う必要性が見いだされた。

- (5) 芋試料の場合は、麦試料と比較して残存している窒素濃度も低いことから、その処理は容易でB O D成分97%、窒素成分で60~85%と高い除去率が得られ、有機物添加を施すことはなかった。

今後、脱窒反応槽内での汚泥流出などの課題もあることから、微生物濃度を高く維持できるための固定化やグラニュール化なども検討しながら、処理の高効率化を図っていきたい。

謝 辞

本研究を行うにあたり嫌気性処理液の供給などいろいろと協力いただいたサツマ化工(株)に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 守田和夫：鹿児島科学研究所研究報告 4, 11(1993)
- 2) 間世田春作：鹿児島県工業技術センター研究報告書 4, 29-35(1990)
- 3) 中野巖ら：P P M 4.5.6.7(1990)
- 4) 熊本県：地域技術おこし事業成果普及講習会(平成5年度~平成6年度)
- 5) 木田憲次, 森村茂：日本醸造協会誌 90, 255-261(1995)
- 6) JOURNAL OF FERMENTATION AND BIOENGINEERING 75, 4, 304-308(1993)
- 7) 蓑輪迪夫：鹿児島県工業試験場年報 30, 44-58(1984)