

## 泡盛蒸留廃液の処理及び有効利用に関する研究 (2)

### — メタン発酵法による処理について —

化学室 宮城周子・比嘉三利

#### 1. はじめに

泡盛蒸留廃液の処理及び有効利用の方途を探究するため、前報<sup>1)</sup>では同廃液の汚濁並びに化学性状について検討した。その結果、蒸留廃液は固形分は約3~4%で、水分は約95%を示し、そのほとんどが水分であることが分かった。また有機汚濁負荷量がきわめて高く、未処理で廃棄すると環境汚染源となり、なんらかの処理対策が必要となる。

一般に、高濃度有機性廃液の処理としては、メタン発酵処理法が広く採用されている。

メタン発酵法は廃水中の有機物を嫌気性細菌の作用により、メタン( $\text{CH}_4$ )や、炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )に還元分解する方法であり、その特徴として、

- (1) 活性汚泥法と比較して運転経費が安い、
- (2) 回収ガスは燃料として利用できる。

等の利点を有し、近年、エネルギー生産型の廃水処理技術として、見直されている処理法である<sup>2)</sup>。よって、今回、蒸留廃液のメタン発酵法による処理の適応性について検討したので、以下にその結果を報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料

A泡盛工場の蒸留廃液を排出時間内にポリエチレン容器(10ℓ)5個に分取し、混合後3000rpm、15分間遠心分離した上澄液を以後の実験での供試原水とした。その原水の性状分析結果を表1に示すようにpH3.4で、BOD値は約52,000mg/ℓを示し、また、有機物量は約6.2%を示した。

また、一般に有機性廃水の生物学的処理法ではBOD:Nの比が100:5が望ましいとされているが、供試原水のBOD:Nの比はその範囲にあり、本実験では窒素の補添は行わなかった。また、原水は酸性を示すが、pHは未調整で供試した。

なお、原水は変質腐敗を防ぐため、冷蔵庫(温度5℃)に保存し、そのつど電熱器で加温して実験に供した。

##### 2.2 種消化汚泥

種汚泥は下水処理場の中温メタン発酵処理施設の消化汚泥を使用した。消化汚泥の性状はpH7.59で酸化還元電位(ORP)は-360mVを示し、また汚泥濃度は約1.4%であった。なお、消化汚泥は数週間、室温に放置してガス発生が停止したものを実験に供した。

表1 原水の水質分析結果

pH	3.4
BOD(mg/ℓ)	51,800
TOC(mg/ℓ)	28,700
全蒸発残留物(mg/ℓ)	66,300
強熱残留物(mg/ℓ)	3,900
有機物(mg/ℓ)	62,400
全窒素(mg/ℓ)	4,680

有機物 = 全蒸発残留物 - 強熱残留物

## 2. 3 実験装置

実験装置の概略図を図1に示し、また、その外観を写真1に示す。

実験装置は広口ガラス瓶（内容量250ml）を発酵槽に用い、恒温水槽中に設置した。ガス捕集瓶は1ℓの試薬ビンを使用し、その中に飽和食塩水を満たし、生成したガスと同量の食塩水がガス計量シリンダー（1ℓ）に流下するようにし、生成ガス量を測定した。

なお、実験装置は4基組立て、発酵槽とガス捕集ビン間の連結は完全な気密状態にした。

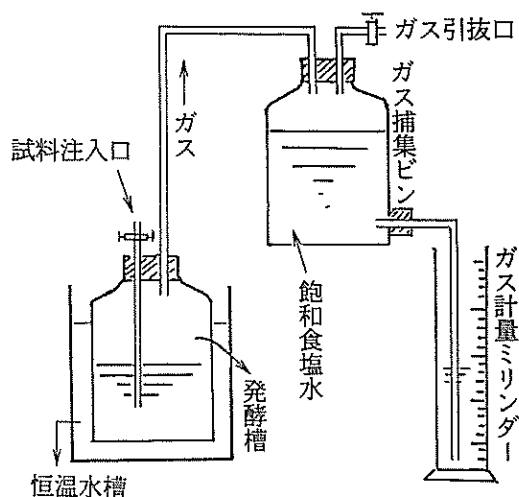


図1 実験装置の概略図

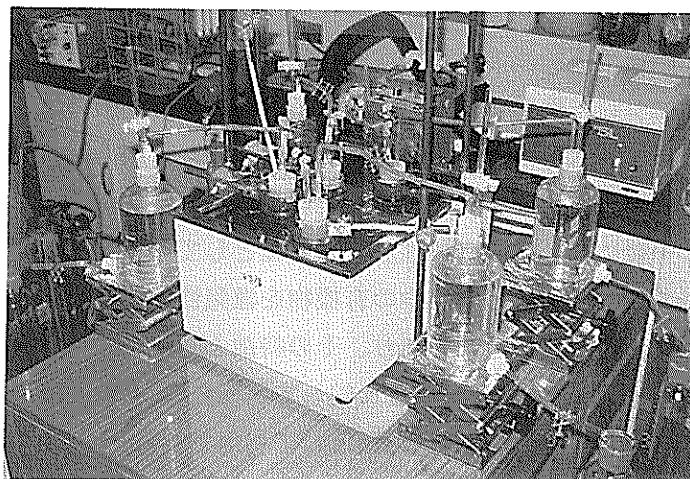


写真1 実験装置の外観

## 2. 4 処理試験方法

一般にメタン発酵処理方式として、中温メタン発酵法（温度36～38℃）及び高温メタン発酵法（温度53～55℃）がある<sup>2)</sup>。本実験では中温メタン発酵法（37℃）を採用し、また処理方式は回分的連続処理法とした。すなわち毎日、一定の時刻にガス発生量を測定後、消化液の上澄液をピペットで抜き取り、同量の廃水を添加する方法での操作を毎日繰り返して行った。

実験期間中、発酵槽内の消化液のpH、ORP、を測定するとともに、上澄液のTOCを測定した。

なお、メタン発酵での発生ガスの組成はCH<sub>4</sub>（約60～70%）とCO<sub>2</sub>（約30～40%）が主成分となっているが、今回はガス組成の分析は行わなかった。

## 2. 5 分析方法

水質分析はJIS K-0102（1986）に準拠し、pHの測定はpHメーター（堀場製作所）で行い、ORPはORPメーター（東海電子）で測定した。またTOCはTOC分析装置（島津製作所）、全窒素の分析はケルダール法で前処理を行い、全窒素分析装置（三菱化成工業）で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 種汚泥の馴養

メタン発酵処理を行う上で、処理対象の基質（蒸留廃液）に対応する消化汚泥の培養は極めて重要となる。

そこで、種汚泥の馴養過程における処理性について調べた。

供試種汚泥を水で2倍に希釈した汚泥混合液（汚泥濃度約8,000mg/ℓ）を発酵槽に125ml入れ、それに原水を添加して有機物負荷を2g/ℓ・日に設定して、30日間馴養を行った。

馴養期間中、ガスの生成量、消化液のpH、ORPの変化及び上澄液の水質について調べた。その結果を図2に示す。

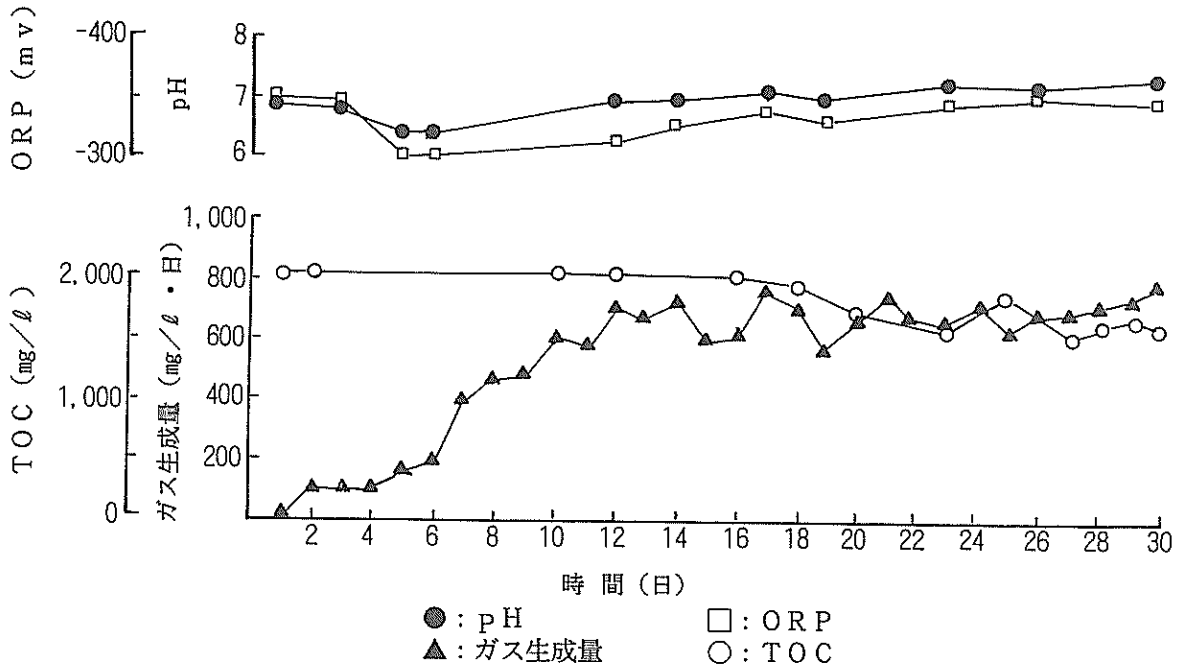


図2 馴養過程におけるpH、ORP、ガス生成量、TOCの変化

消化液のpHは馴養開始時はpH6.86を示し、馴養6日目に一時pH6.3まで低下するがその後pHは高くなる傾向がみられ、馴養12日目からは常時pH7付近で推移する。一般にメタン発酵法での最適pHは6.8~7.5であり、これ以下のpHでは処理機能が低下するとされている<sup>2)</sup>。本実験での消化液のpHは馴養12日からこの最適pH範囲の値を示し、この時点からメタン発酵は正常に機能することが考えられる。

また、メタン発酵は還元反応であり、消化液のORP値は重要となる。馴養期間中の消化液のORP値は-300mV~-350mVを示す。メタン発酵法での最適ORP値は-300mV~-400mVとなっており<sup>2)</sup>、消化液のORP値はこの範囲内の値を示す。

次にガス生成量は馴養当初は約100ml/ℓ・日の生成量であるが、馴養経過とともにガス生成量は除々に増加する傾向がみられ、馴養12日目には約800ml/ℓ・日の生成量を示す。その後のガス生成量は600~800ml/ℓ・日で推移する。馴養期間中の上澄液の水質は、原水のTOC値が約29,000mg/ℓを示すのに対し、上澄液のTOC値は約1,600~2,000mg/ℓを示し、TOC除去率約93~94%が得られた。以上の結果から、蒸留廃液による消化汚泥の馴養においては、馴養12日目以降、消化液のpH値もメタン発酵法の適正pH範囲にあり、またガス生成量が多く、正常な発酵が行われていることが考えられる。

### 3.2 各有機物負荷における処理性

消化汚泥の馴養後、有機物負荷を  $2\text{ g/l}\cdot\text{日}$ 、 $4\text{ g/l}\cdot\text{日}$ 、 $6\text{ g/l}\cdot\text{日}$  及び  $8\text{ g/l}\cdot\text{日}$  に原水の添加量を増す方法で段階的に変化させ、各有機物負荷（以後負荷とする）における処理効果について検討した。その結果はpHの変化を図3、ORPの変化を図4、ガス生成量の変化を図5及び処理水のTOCの変化を図6にそれぞれ示す。

### 3. 2. 1 各負荷におけるpH、ORPの変化

負荷  $2\text{ g/l}\cdot\text{日}$  での処理期間における消化液のpHは  $7.30\sim 7.35$ 、またORPは  $-330\sim -380\text{ mV}$  を示す。pH、ORP値ともメタン発酵法の至適範囲の値を示し、処理性は良好である。負荷  $4\text{ g/l}\cdot\text{日}$  ではpHは処理当初、7付近で推移するが、処理12日後からpHは低下する傾向がみられ、処理16日目にはpH5.6に急激な低下を示し、消化液は腐敗臭を発するようになり、処理性は悪くなる。

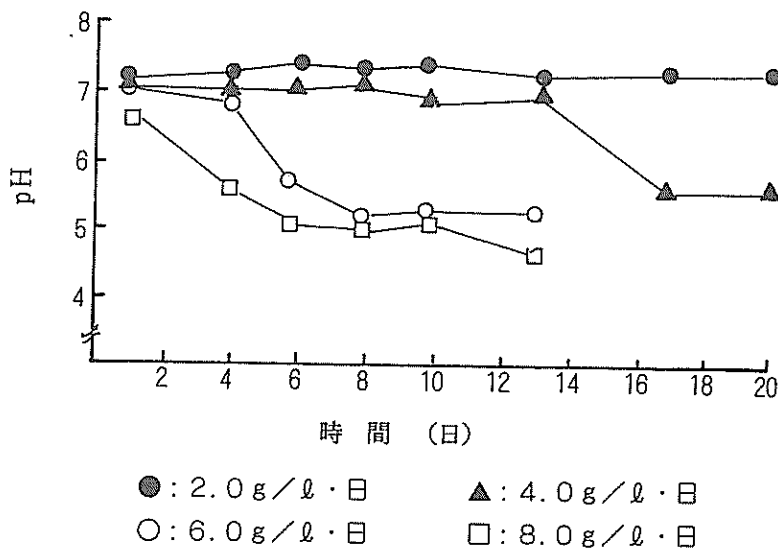


図3 各負荷におけるpHの変化

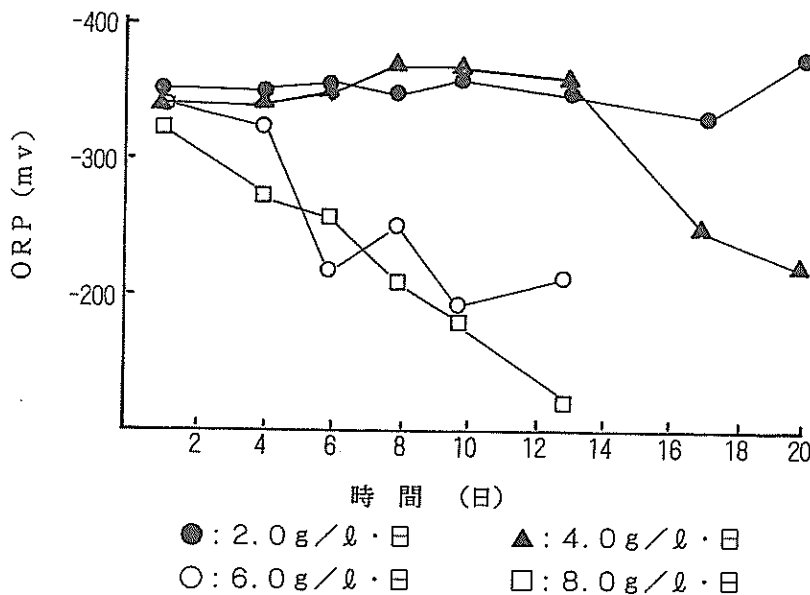


図4 各負荷におけるORPの変化

一方、負荷  $6 \sim 8 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  では処理の初期段階から、pHは $5.0 \sim 5.5$ 、ORPは $-120 \sim -300 \text{ mV}$ を示し、消化液は強い腐敗臭を発生し、処理性は極めて悪くなる。

メタン発酵法における有機物の分解機構は酸生成過程（酸生成菌群の作用による有機物の低級脂肪酸への分解）とガス生成過程（メタン細菌による低級脂肪酸のガス化）の2段階で行われ、有機物負荷が過大になると酸生成速度がガス生成速度を上回り、消化液中に有機酸が蓄積し、pHが急激に低下することが知られている<sup>2)</sup>。よって、本実験での負荷  $4 \sim 8 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  の場合は過負荷のため消化液のpHが低下することも考えられる。従って、メタン発酵処理を行う上でpHとORP値は重要な管理指標となることが考えられる。

### 3. 2. 2 各負荷におけるガス生成量

負荷  $2 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  でのガス生成量は約 $960 \sim 1,300 \text{ ml} / \ell \cdot \text{日}$  でほぼ定常的に推移する。負荷  $4 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  でのガス生成量は当初約 $1,600 \sim 2,600 \text{ ml} / \ell \cdot \text{日}$  を示すが、pH値が低下する処理16日以降のガス生成量は約 $360 \sim 760 \text{ ml} / \ell \cdot \text{日}$  を示し、その生成量は急激に減少する。

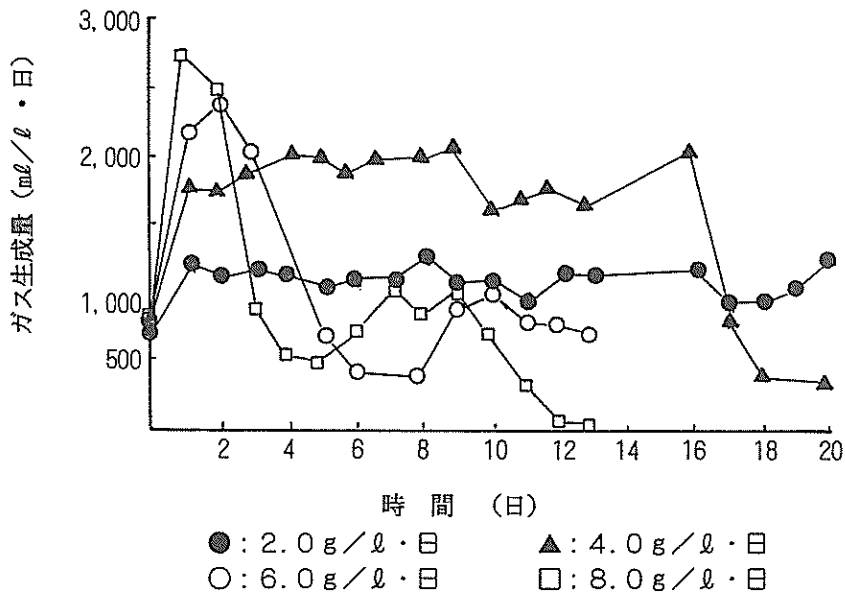


図5 各負荷におけるガス生成量

負荷  $6 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  でのガス生成量は処理当初約 $1,900 \sim 2,300 \text{ ml} / \ell \cdot \text{日}$  を示し、処理4日目以降ガス生成量は約 $300 \sim 800 \text{ ml} / \ell \cdot \text{日}$  となり、負荷  $4 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  の場合と同様pHの低下と共に、ガス生成量は急激な減少を示す。また、負荷  $8 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  でのガス発生量は一時、 $2,400 \sim 2,700 \text{ ml} / \ell \cdot \text{日}$  を示すものの処理3日目以降、ガス生成量は急激な減少を示し、ガス生成機能は極めて悪化する。

ガス生成量は負荷  $4 \text{ g} \sim 8 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  では処理の経過とともに減少するが、このガス生成量は消化液のpH値との関連性があり、pHの変化と連動して減少する傾向がみられた。

なお、負荷  $2 \text{ g} / \ell \cdot \text{日}$  におけるガス生成量は添加有機物量の約500倍容（原水添加量の約30倍容）の生成量を示す。一般的にメタン発酵法においては添加有機物の $300 \sim 700$ 倍容のガスが生成することが知られている<sup>2)</sup>。本実験でもこの範囲のガス生成量が得られた。

### 3. 2. 3 各負荷における処理水水質

負荷  $2 \text{ g/l} \cdot \text{日}$  における処理水の TOC 値は約  $1,300 \sim 3,500 \text{ mg/l}$  を示し、TOC 除去率約  $87 \sim 95\%$  が得られた。負荷  $4 \text{ g/l} \cdot \text{日}$  での TOC 値は約  $1,900 \sim 11,700 \text{ mg/l}$  を示し、TOC 除去率は約  $59 \sim 93\%$  が得られ、負荷  $2 \text{ g/l} \cdot \text{日}$  と比較して除去率は低い値を示し、処理水水質は悪くなる。一方、負荷  $6 \text{ g/l} \cdot \text{日}$ 、 $8 \text{ g/l} \cdot \text{日}$  における処理水の TOC 値は約  $2,600 \sim 14,600 \text{ mg/l}$ 、 $3,300 \sim 20,400 \text{ mg/l}$ 、TOC 除去率は約  $50 \sim 90\%$ 、約  $30 \sim 88\%$  をそれぞれ示し、両負荷での処理水水質は極めて悪い。

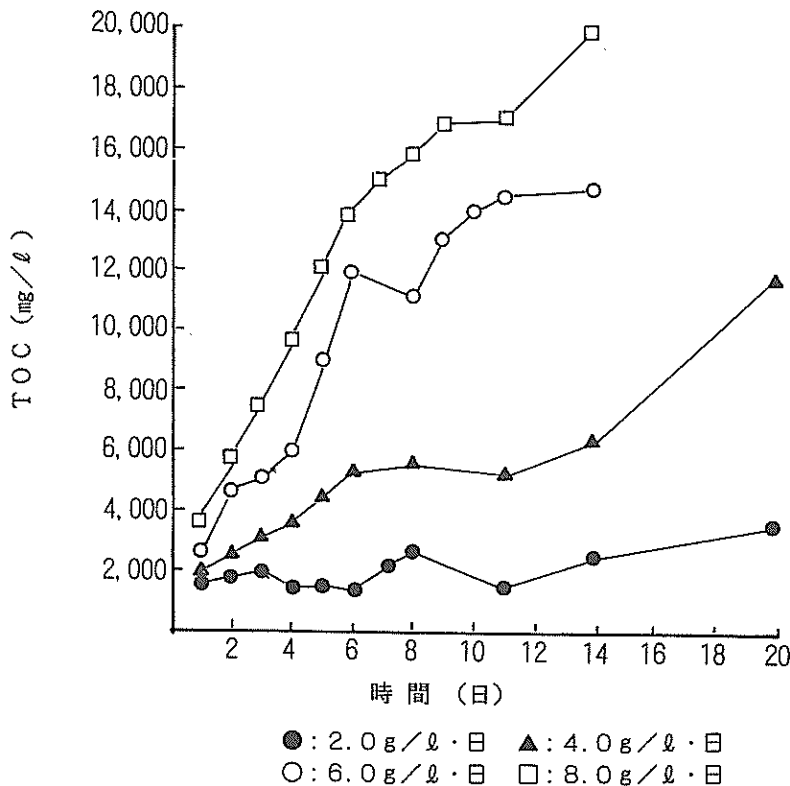


図6 各負荷における処理水の TOC の変化

処理水水質は負荷の増加とともに悪化する傾向がみられ、このことは消化液の pH の低下及びガス生成量の減少と関連する結果が得られた。

なお、本実験で設定した負荷の中で最も処理性が良好である負荷  $2 \text{ g/l} \cdot \text{日}$  での処理水の TOC 値は  $1,000 \text{ mg/l}$  以上の高い値を示し、なんらかの後処理が必要となる。一般にメタン発酵法での処理水の BOD 除去率は  $80 \sim 90\%$  程度を示すことが知られており、その処理水の高度処理として活性汚泥法等の好気性生物処理が採用される場合が多い。<sup>2)</sup>

以上の結果から、蒸留廃液中の中温メタン発酵法処理における有機物負荷は  $4 \text{ g/l} \cdot \text{日}$  以下が適正であると考えられる。通常、中温メタン発酵法での至適有機物負荷は  $2 \sim 3 \text{ g/l} \cdot \text{日}$  となっており、本実験でも同様な結果が得られた。<sup>2)</sup>

次に、メタン発酵処理方式の高温メタン発酵法は中温メタン発酵法と比較して約 2.5 倍の処理能力を示すことが知られている。<sup>2)</sup> 蒸留廃液は高温 ( $90^\circ\text{C}$  以上) で排出されており、高温発酵法での高負荷処理が期待でき、今後同法での処理性の検討を加えていく。

#### 4. まとめ

泡盛蒸留廃液の効率的な処理法を検討するため、同廃液の中温メタン発酵法による処理試験を行い、次の結果を得た。

- 1) 種消化汚泥の馴養では、馴養12日以降、消化液のpH、ORPは至適範囲の値を示し、メタン発酵は順調に進行することが考えられる。
- 2) 各有機物負荷における消化液のpH、ORP値は負荷 $2\text{ g/l} \cdot \text{日}$ では至適範囲にあり、正常であるが、負荷 $4 \sim 8\text{ g/l} \cdot \text{日}$ では処理の経過とともにpHの低下等の異常現象が発生する。
- 3) ガス発生量は負荷 $2\text{ g/l} \cdot \text{日}$ ではほぼ定常的に推移し、添加有機物の500倍容のガス生成量を示す。負荷 $4\text{ g/l} \cdot \text{日}$ 以上では、処理の経過とともにガス生成量は減少する傾向がみられる。
- 4) 処理水水質は負荷の増加とともに悪化する傾向を示す。また、処理水は汚濁が高く、なんらかの後処理を必要とする。

以上の結果から、蒸留廃液は中温メタン発酵処理の適応性が考えられ、その適正な有機物負荷として $2 \sim 3\text{ g/l} \cdot \text{日}$ が考えられる。なお、蒸留廃液は高温で排出されるので、高温メタン発酵法は有利になると考えられ今後、同法での処理の検討を加えていく。

#### 参考文献

- 1) 宮城周子、平良直秀、比嘉三利、沖縄県工業試験場研究報告 第20号 P10~16 1993
- 2) 高原義昌編著 廃水の生物処理 P167~215 地球社 1984

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。