焼酎蒸留廃液の効率的 処理システムの開発

BOD、SS とともに高濃度の焼酎廃液の処理のためのトータルシステムについて解説していただいた。前報の麹菌培養後嫌気性流動床法によるメタン発酵—生物学的脱窒・硝化循環処理により河川放流基準を満足する処理水が得られことから、この方法は他の蒸留酒、例えばウイスキー、ブランデー等の廃液処理にも適用できるものと期待される。

木田建次・森村 茂

1. はじめに

前稿¹⁾で、焼酎蒸留廃液の有効利用法として、麹菌を好気培養し酵素生産や菌体生産について検討してきた。その結果、培養時間が最も短く、固液分離が容易で、溶解性有機物濃度やオルトリン (PO_4^{3-}) 濃度の減少から、有効利用法として菌体生産を選択した。しかし、好気培養終了後の菌体分離液にはなお高濃度の有機物が残存していたので、この濾液の処理法の確立が急務となった。濾液の有機物濃度が依然として高いことから、メタン

発酵法による嫌気性処理が有効と考えられたので、嫌気性流動床法を主体とする廃水処理技術の確立を以下の手順で行った。

① 固液分離した焼酎蒸留廃液を用いて、嫌気性流動床法によるメタン発酵法の基礎的検討をまず行った。そのとき蓄積される NH_4^+ の生物学的脱窒・硝化についても検討した。

③ 麹菌の好気培養による菌体生産プロセスと嫌気性処理を主体とする廃水処理プロセスからなる効率的処理システム（第1図）を構築し、その性能評価を行った。

第1図 焼酎蒸留廃液の効率的処理のためのトータルシステム

Development of Efficient Treatment System of Shochu Distillery Wastewater
Kenji KIDA and Shigeru MORIMURA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kumamoto University)

すなわち、まず焼酎蒸留廃液を用いて麹菌の好気培養を行い菌体生産を行った。次に、菌体分離液の有機物除去を嫌気性流動床法によるメタン発酵により行った。さらに、嫌気性処理中に蓄積される NH_4^+ を、同じく嫌気性処理で残存する有機酸を利用して同時除去する生物学的脱窒・硝化法について検討した。

その結果、焼酎蒸留廃液の効率的処理システムをラボスケールで確立することができたので紹介する。

2. 固形物を除去した焼酎蒸留廃液の生物学的処理

固形物を除去した焼酎蒸留廃液を用いて嫌気性処理条件の検討を行った。また、嫌気性処理で残存、生成する有機酸と NH_4^+ を、生物学的脱窒・硝化により同時除去するための条件検討も行った。

2.1 嫌気性流動床法による固形物除去焼酎蒸留廃液の処理

(1) 芋焼酎および麦焼酎蒸留廃液の嫌気性処理と有機物負荷の検討

嫌気性流動床法を用いて、芋焼酎および麦焼酎蒸留廃液の嫌気性処理の有効性について検討した²⁾。芋焼酎蒸留廃液では、TOC 容積負荷 $20 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ においてガス発生速度は $19.8 \text{ l/l} \cdot \text{d}$ となり、除去 TOC 当たりのガス生成収率は 1.2 l/g TOC であった。このときのメタン含量は平均 58% であった。また、残存する有機酸濃度は、TOC 容積負荷 $10 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ においても $1,000 \text{ mg/l}$ 以下であった。一方、麦焼酎蒸留廃液では、無希釈だけでなく、3倍希釈と5倍希釈廃水についても検討した。その結果、5倍希釈廃水を用いたときの処理成績が最も良く、TOC 容積負荷 $10 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ でガス発生速度は $11.4 \text{ l/l} \cdot \text{d}$ となり、このときの除去 TOC 当たりのガス生成収率は 1.42 l/g TOC であった。発生ガス中のメタン含量も負荷の増加とともに若干低下するが、TOC 容積負荷 $10 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ においても平均 60.6% であった。しかし、残存有機酸濃度は5倍希釈廃水を用いて TOC 容積負荷 $10 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ で運転した場合でも $1,500 \text{ mg/l}$ であり、TOC 容積

負荷を $12 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ に上げると $2,600 \text{ mg/l}$ まで増加し、安定した運転ができなくなった。このように、麦焼酎蒸留廃液の嫌気性処理においては、処理水に有機酸として主としてプロピオン酸が残存するために、芋焼酎蒸留廃液と比べて高い有機物負荷を達成することができなかった。プロピオン酸は、酢酸に転換される反応の ΔG° が $+76.1 \text{ kJ/mol}$ で熱力学的に進行しにくく⁷⁾メタン生成反応に対する阻害も大きい⁴⁾ことから、廃液中に残存しやすくメタン化されにくい有機酸とされている。従って、メタン発酵の高速化を図るためにはプロピオン酸の効率的除去技術の開発が必要となる。

(2) 焼酎蒸留廃液の単相式メタン発酵における無機栄養素の添加効果

プロピオン酸から酢酸への吸エルゴン反応も、細胞間のプロトン移動により、すなわちプロピオン酸分解菌と酢酸もしくは水をメタンにするメタン生成菌との共生により、反応全体を発エルゴン反応に変換できるものと考えられる(第1表参照)。従って、プロピオン酸分解菌と共生する微生物が関与する反応を促進すれば良いことになる。第2図に示したように、酢酸からメタンへの反応および H_2 と CO_2 からメタンへの反応には Ni^{2+} や Co^{2+} を含む金属酵素が関与する。従って、酵素と錯体を形成するこれらの金属を加えることにより、大幅に反応速度が向上すると期待できる。

そこで、固形物を除去した麦焼酎蒸留廃液に無機栄養素として Ni^{2+} および Co^{2+} を加え、高温嫌気性流動床法により処理した⁵⁾。第3図の実線は、5倍希釈した麦焼酎蒸留廃液を用いて有機物負荷の検討を行った結果を示している。廃液の供給量を段階的に上げることにより TOC 容積負荷を上げた結果、TOC 容積負荷 $36 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ までは TOC 除去率 80% 以上を、また TOC 容積負荷 $42 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ においても TOC 除去率 78% を達成することができた。ガス発生量は TOC 容積負荷の増加に伴い増大し、最大 TOC 容積負荷において $62 \text{ l/l} \cdot \text{d}$ となった。このときの除去 TOC 当たりのガス生成収率は、 1.7 l/g TOC と理論値の 90% と高いものであった。また、メタ

第1表 各反応における自由エネルギー変化

反 応	G° (kJ/mol)
1. プロピオン酸の分解 A $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	+76.1
2. メタン生成反応 B $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$ C $4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-31.0 -135.6
3. 1と2の共役反応 A + C $4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{CH}_4$ A + B + C $4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 7\text{H}_2\text{O} = 5\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 7\text{CH}_4$	-102.4 -226.4

第2図 メタンの生成経路

第3図 高温単相式嫌気性流動床法による焼酎蒸留廃液のメタン発酵処理における Ni^{2+} および Co^{2+} の添加効果

ン含量も 51% であった。 Ni^{2+} および Co^{2+} を添加していない第3図の破線と比較して、添加することにより TOC 除去率を低下させることなく、反応速度を4倍に向上させることができた。

また、焼酎蒸留廃液を希釈して処理する場合、高温処理では廃液を升温しなければならない。このエネルギーの節減を目的に中温メタン発酵についても検討した。高温嫌気性処理と同様に Ni^{2+} および Co^{2+} を添加し、中温嫌気性処理を行った。その結果、TOC 容積負荷の増

加とともに TOC 除去率は低下したが、 $24 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ の負荷においても TOC 除去率 80% を達成することができた。これは、 Ni^{2+} および Co^{2+} を添加しない中温嫌気性処理の約5倍の処理性能であり、 Ni^{2+} および Co^{2+} の添加効果が中温においても実証された。

以上、 Ni^{2+} および Co^{2+} の添加により高温 および中温メタン反応速度を大幅に向上させることが可能となった。しかし、 Ni^{2+} および Co^{2+} を添加した場合でも、高 TOC 容積負荷になるとプロピオン酸が残存し、メタン生成反応においてはプロピオン酸の酢酸への転換が律速になることがわかった。

2.2 嫌気性処理で残存するプロピオン酸と NH_4^+ の同時除去⁹⁾

Ni^{2+} および Co^{2+} を添加することにより高速度での嫌気性処理が可能となったが、高 TOC 容積負荷になるとプロピオン酸が残存した。また、焼酎蒸留廃液中には高濃度のタンパク質が含まれているので窒素除去が必要となる。生物学的硝化・脱窒反応による窒素除去では、一般的には安価なメタノールが脱窒反応における電子供与体として用いられるが、プロピオン酸も有効な電子供与体であることが知られている⁷⁾。そこで、嫌気性処理で残存するプロピオン酸と嫌気性処理でタンパク質が分解されて生成する NH_4^+ を同時除去する生物学的脱窒・

第2表 メタン発酵におけるタンパク質から NH_4^+ への転換

焼酎蒸留廃液 (mg/L)	流出水 (mg/L)				NH ₄ ⁺ の増加とタンパク質の減少 (mg/L)				転換率 ^a (%)
	TOC 容積負荷 (g/L・d)				TOC 容積負荷 (g/L・d)				
	15	27	38	42	15	27	38	42	
NH ₄ ⁺ 206	958	898	790	810	752	692	584	604	50.2
タンパク質 6,950	569	578	561	591	△6,381	△6,372	△6,389	△6,359	

$$^a \text{ 転換率 (\%)} = \frac{\Delta \text{NH}_4^+ - \text{N}}{\Delta \text{タンパク質} \times 0.16} \times 100$$

硝化プロセスについて検討した。

(1) 嫌気性処理における NH_4^+ の増加

タンパク質を含む廃水の嫌気性処理を行うと、タンパク質は嫌気性処理の過程で加水分解され、脱アミノ化されて NH_4^+ が生成する。

5倍希釈焼酎蒸留廃液には NH_4^+ は 206 mg/l しか含まれていなかったが、嫌気性処理を行うことにより処理水に 800~960 mg/l 蓄積されるようになった。第2表に示したように、各 TOC 容積負荷における分解されたタンパク質当たりの NH_4^+ への転換率は、式(1)から算出すると平均 50% となる。

$$\text{Conversion (\%)} = \left(\frac{\Delta \text{NH}_4^+ - \text{N}}{\Delta \text{protein} \times 0.16} \right) \times 100 \quad (1)$$

なお、上式における 0.16 はタンパク質中の窒素含量である。

(2) 脱窒反応速度の検討

嫌気性処理で残存するプロピオン酸と、嫌気性処理で生成する NH_4^+ の除去を行うため、まず脱窒反応について5倍希釈焼酎蒸留廃液の嫌気性処理水を用いて検討した。なお、嫌気性処理水に NO_3^- として 6.3 g/l 添加した後、処理試験に供した。

第4図は有機物除去率に及ぼす水理学的滞留時間(HRT)の影響を示している。嫌気性処理水の供給速度を上げることにより、HRTを19時間から2時間まで段階的に下げたが、処理水にはプロピオン酸および酢酸等の有機酸は認められなかった。また、処理水のTOC濃度はHRTにより若干異なるが、平均で 100 mg/l であり、TOC除去率として 90% と高いものであった。脱窒反応槽内には、LAURINO and Sineriz[®] が報告しているように直径 1~4 mm のグラニューールが形成されていた。HRT 4 時間での汚泥濃度は 21.7 g MLVSS/l であり、HRT 4 時間での TOC 容積負荷、汚泥負荷、汚泥滞留時間は、それぞれ 6.2 g/l·d、0.29 g/g·d、3.3 d であった。このように高い汚泥濃度が維持されたため、高 TOC 容積負荷でも安定した脱窒反応が可能となった。

第4図 生物学的脱窒反応における水理学的滞留時間(HRT)の影響

(3) 脱窒反応における有機酸除去のための NO_3^- 添加量の検討

嫌気性処理水には有機酸としてプロピオン酸と酢酸が含まれている。これら有機酸が硝酸呼吸により酸化分解されるための NO_3^- 量を次の化学量論式⁷⁾から算出した。

実験に使用した嫌気性処理水にはプロピオン酸および酢酸がそれぞれ 13.5 mM、11.7 mM 含まれていたため、両有機酸を処理するために必要となる硝酸塩の理論量は、式(2)からプロピオン酸については 37.8 mM、式(3)から酢酸については 18.7 mM 必要となり、計 56.5 mM となった。

そこで、HRT 4.6 時間において硝酸塩の添加量を理論量の 1.8 倍から 1 倍まで段階的に減少させ、有機酸除去に及ぼす NO_3^- 添加量の影響を検討した。理論量の 1.2 倍の添加量においても処理水中に有機酸は全く検出されなかったが、理論量まで減少させると平均 36 mg/l の酢酸が残存した。

第5図 生物学的硝化反応における水学的滞留時間 (HRT) の影響

第6図 生物学的脱窒・硝化循環方式 (循環比 2) によるプロピオン酸と NH_4^+ の同時除去効率に及ぼす NO_3^- 添加濃度の影響

(4) 硝化反応速度の検討

嫌気性処理水に残存する有機酸を脱窒反応により除去した脱窒処理水を用いて硝化反応の検討を行った。

第5図に示したように HRT を 53 時間から 14 時間まで段階的に下げたが、 NH_4^+ から NO_3^- への転換率は 97% 以上で安定していた。しかし、HRT を 8 時間下げたところ転換率は 70% に低下した。この状態で 5 日間運転を継続したが、処理水質は悪化することなく全く安定していた。HRT 14 時間以上での流出水中の TOC 濃度は 31 mg/l 以下であった。

(5) 生物学的脱窒・硝化循環方式によるプロピオン酸および NH_4^+ の同時除去

上述した脱窒反応においては嫌気性処理で残存する有機酸を除去するために NO_3^- を添加した。この NO_3^- 添加量を削減するために、硝化処理水を脱窒反応槽に返送することにより、嫌気性処理で残存する有機酸と硝化反応で生成する NO_3^- を同時に除去することを試みた。

脱窒反応槽と硝化反応槽を直結し、硝化処理水を循環比 2 で脱窒反応槽に返送し、プロピオン酸と NH_4^+ の同時除去を行った。第6図は循環比 2 で処理したときの脱窒反応槽での NO_3^- 添加量の影響を示している。 NO_3^- 添加量を式 (2) および式 (3) から算出した理論値の 6.9% である 0.3 g/l まで下げても、TOC 除去率は 94% と高かった。しかし、脱窒反応槽出口の TOC 濃度は NO_3^- 添加量を減少させていくと増加した。 NO_3^- 添加量を 0.1 g/l まで下げるとプロピオン酸も残存するようになり、硝化反応槽での NH_4^+ の除去率も低下し、安定な運転ができなくなった。

このように、嫌気性処理で生成する NH_4^+ は、嫌気性処理で残存するプロピオン酸を電子供与体とする生物学的脱窒・硝化循環プロセスで効率的に除去されることがわかった。従って、この脱窒・硝化循環プロセスを嫌気性処理プロセスの後段に設置することにより、焼酎蒸留廃液中に含有される BOD 成分および NH_4^+ を効率的に除去できるものと考えられた。

3. 焼酎蒸留廃液の効率的処理のためのトータルシステムの開発

3.1 30 l Jar fermentor による麹菌の好気培養

実容積 18 l の大型 Jar fermentor を用い、温度 35°C、通気量 1 vvm、搅拌速度 280 rpm の条件で好気培養を行い、菌体濃度の経日変化を追跡した。その結果、前稿¹⁾で報告した 5 l 容 Jar fermentor の場合と比較して菌体濃度がやや低下したものの、培養 24 時間後に 32 g/l の菌体濃度に達し、48 時間後においても 32 g/l とほぼ一定していた。従って、菌体生産のための培養時間は、スケールアップをしても 1 日で十分であることがわかった。

焼酎蒸留廃液の比抵抗は 1.17×10^{13} m/kg であったが、培養液の比抵抗は 2.82×10^{11} m/kg にまで低下した。また、濾液中の SS は 10,000 mg/l まで低下し、上澄液の BOD および TOC もそれぞれ焼酎蒸留廃液の上澄液中の 56% および 72% に減少した。特に、 PO_4^{3-} は 80% が除去され 235 mg/l に低下していた。

3.2 麹菌分離上澄液の嫌気性流動床法による処理

先に述べたように、固形分を除去した 5 倍希釈焼酎蒸留廃液 (TOC 濃度、約 8,000 mg/l) に Ni^{2+} および Co^{2+} を添加すると、メタン発酵速度を 4~5 倍に上げることができた。この結果に基づき、麹菌培養濾液の TOC 濃度が約 8,000 mg/l になるように 3 倍希釈し、 Ni^{2+} および Co^{2+} を添加した後、嫌気性流動床法によるメタン発酵により処理した。槽内 pH を 7.0 に制御し、TOC 容積負荷の検討を行った。第7図に示したように、

第7図 Ni^{2+} と Co^{2+} を添加した3倍希釈麹菌培養液の嫌気性処理における TOC 容積負荷の検討

TOC 除去率は TOC 容積負荷が大きくなると減少したが、最大 TOC 容積負荷 $22 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ でも 70% の除去率が達成された。発生ガス量は TOC 容積負荷を上げていくと増加し、 $22 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ の TOC 容積負荷で $24.9 \text{ l/l} \cdot \text{d}$ となった。ガス生成収率は、消費 TOC 当たり 1.68 l であり、理論値 (1.87 l/g TOC) の 90% であった。しかし、有機酸濃度は TOC 容積負荷が $9 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ になると急激に増加し、TOC 容積負荷 $22 \text{ g/l} \cdot \text{d}$ で約 $5,000 \text{ mg/l}$ となった。しかし、このような条件においても処理水質はこれ以上悪化することなく安定して運転することができた。

3.3 生物学的脱窒・硝化循環方式による NH_4^+

および残存有機酸の同時除去

脱窒反応槽と硝化反応槽を連結した後、 3.14 g/l の

第8図 トータルシステムの生物学的脱窒・硝化工程における有機酸と NH_4^+ の同時除去効率に及ぼす NO_3^- 添加濃度の影響 (循環比2)

NO_3^- (理論値の約 1.4 倍) を添加した嫌気性処理水を 250 ml/d の速度で脱窒槽底部に供給し、硝化槽出口廃水を 500 ml/d で脱窒槽底部に返送する条件で処理試験を開始した。循環比2の条件で、嫌気性処理水の供給速度を 250 ml/d から 810 ml/d へと段階的に上げて脱窒・硝化処理試験を行った。その結果、30 日間にわたって NH_4^+ 除去率約 97%, TOC 除去率約 94% を達成でき、長期安定運転を行うことができた。しかし、理論値 (2.62 g/l) の 1.2 倍に相当する NO_3^- の添加はランニングコストを上昇させることから、供給速度 810 ml/d の条件で NO_3^- 添加量を段階的に減少させた。第8図に示したように、 NO_3^- 添加濃度を理論値の 8% まで減少

BOD	84,000	48,400	2,200	34.4	12.5
TOC	33,500	24,090	1,390	140	90
Protein	19,340	17,600	1,196	-	-
NH_4^+	75	300	1,800	-	2 - 4
NO_3^-	-	-	-	210	1,390
PO_4^{3-}	1,194	235	30	46	55

第9図 トータルシステムにより焼酎蒸留廃液を処理したときの各工程での水質 (単位はすべて mg/l)

させても NH_4^+ 除去率約 99%, TOC 除去率約 92% を達成することができた。さらに, NO_3^- の添加濃度を 0 mg/l にしても NH_4^+ 除去率 90.8%, TOC 除去率 87% と良い結果が得られた。

3.4 トータルシステムにより処理された焼酎蒸留廃液の水質

脱窒反応槽に理論値の 3% の NO_3^- を添加して処理したときの結果を第 9 図にまとめた。有機物および固形分を多量に含む焼酎蒸留廃液も、このトータルシステムで処理することにより NO_3^- 以外の成分は効率的に除去されることが明らかになった。残存する NO_3^- は、例えば部分的に嫌気状態にした既設の活性汚泥槽に通液することにより容易に N_2 として除去される。 PO_4^{3-} は本システムで 86% が除去され、残りは $\text{Al}(\text{OH})_3$ との凝集沈澱により除去される。しかし、硝化槽出口の処理水には NO_3^- と PO_4^{3-} しか残存しなく、有機成分は含まれないことから、液体肥料としても利用可能である。

4. お わ り に

焼酎蒸留廃液を培地として *A. awamori* var. *kawachi* を好気培養すると、菌体を含む固形分を容易に除去することが可能となった。また、分離された菌体は飼料として利用されるであろう。さらに、濾液は嫌気性流動床法によるメタン発酵により処理され、そのとき Ni^{2+} や Co^{2+} を添加することにより高速度処理が可能となった。また、嫌気性処理で蓄積される NH_4^+ は同じく嫌気

性処理で残存する有機酸を電子供与体とする生物学的脱窒・硝化循環方式により効率的に、同時除去された。このトータルシステムにより処理された焼酎蒸留廃液の硝化槽出口での処理水質は、BOD と NH_4^+ に関しては河川放流基準を満足していた。このように、構築したトータルシステムは焼酎蒸留廃液の効率的な処理技術として適用できるだけでなく、ウィスキー、ウォッカ、コニャックなどの蒸留廃液や、同様に有機物と固形分を高濃度を含む他の有機廃水の処理にも適用できるものと期待される。

<熊本大学工学部応用化学科>

文 献

- 1) 森村 茂, 木田建次: 醸協, 90, (3) 173 (1995)
- 2) 木田建次, 森村 茂, 園田頼和, 大部正明, 種村公平: 醸協, 85, (9) 651 (1990)
- 3) P. PIPYN, W. VERSTRAETE: *Biotechnol. Bioeng.*, 23, 1145 (1981)
- 4) A. NANBA, R. NUKADA, S. NAGAI: *J. Ferment. Technol.*, 61, 551 (1983)
- 5) K. KIDA, Y. SONODA: *J. Ferment. Bioeng.*, 75, 235 (1993)
- 6) K. KIDA, Y. NAKANO, Y. SONODA, T. NOMURA, Y. TOMITA: *J. Ferment. Bioeng.*, 75, 304 (1993)
- 7) J. W. PAUL, E. G. BEAUCHAMP, J. T. TREVORS: *Can. J. Microbiol.*, 35, 754 (1989)
- 8) C. N. LAURIO, F. SENERIZ: *Biotechnol. Lett.*, 13, 299 (1991)