

〈研究発表〉

ガス状 VOC を処理する生物脱臭装置におけるバイオマス制御の試み

王 曉 玉¹⁾, 橋 爪 志¹⁾, 樋 口 能 士²⁾

¹⁾立命館大学大学院 理工学研究科
(〒 525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1 E-mail: ce0050hp@ed.ritsumei.ac.jp)

²⁾立命館大学 理工学部 環境都市工学科
(〒 525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1 E-mail: higuchi@se.ritsumei.ac.jp)

概 要

2-ブタノン (メチルエチルケトン: MEK) およびトルエンを含む汚染ガスを処理する生物脱臭装置において, 過剰に繁殖したバイオマスの制御を試みた。過剰繁殖が生じる装置の充填層に対してオゾンを生じる UV ランプを直接および間接的に照射したが, どちらの方法でもバイオマス制御の効果は見られなかった。一方で, 栄養供給の減少はバイオマスの成長を抑制し, 充填層内に過剰な水分と栄養分が同時に存在することで, 不要なバイオマスの繁殖を加速させることが示された。また, バイオマスが適切に制御され, 対象ガスが高度に処理された条件下では, 比較的低いが安定した硝酸塩消費が観察された。

キーワード: 生物脱臭装置, 揮発性有機化合物 (VOCs), バイオマス制御, UV ランプ, 栄養塩

原稿受付 2024. 7. 10

EICA: 29(2・3) 146-150

1. 背景と目的

生物脱臭装置は, 維持管理費用が安価で操作も比較的容易であることから, 我が国では下水処理施設を中心に適用されている¹⁾。下水処理施設で処理対象となる主要な臭気成分は硫化水素などの硫黄系物質, アンモニアなどの窒素系物質であるが, 処理対象ガス中に含まれるこれらの物質濃度は通常, 数十 ppm 以下と比較的低濃度である。また, 硫化水素やアンモニアの酸化処理に寄与する主要な微生物群は独立栄養細菌であるため, 装置内での微生物群の増殖は比較的緩慢である。

一方, 溶剤等の用途で使用され数十~数千 ppm の濃度で排出される揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) に対しても, 生物脱臭装置の適用が国内外で試みされている。しかし, 高濃度の処理に適用され, また対象物質を処理・酸化する微生物群が収率の高い従属栄養細菌であるために, VOC を処理する生物脱臭装置では微生物が過剰増殖する可能性が高い。通常生物脱臭装置は, 微生物が付着した充填担体の層に水分を供給しながらガスを通気する充填塔構造のため, 充填層に過剰なバイオマスが蓄積すると通気抵抗が増加し, 最終的に閉塞して処理不能となる²⁾。しかし, 微生物にとっては基質であるガス状 VOC の供給に対して, 他の栄養源, とりわけ不足しがちな窒素源を供給することは, 処理効率を維持していく上で不可欠ではあるが, この栄養源の供給が過剰な微生物群の増殖を誘発する要因となっている

可能性も考えられる。

そこで本研究では, 生物脱臭装置の充填塔に蓄積するバイオマスを適切に制御する 2 つの方法, UV ランプの適用と栄養供給の制限について検討した。本研究で使用した UV ランプは点灯時にオゾンを生じるため, UV ランプを充填塔底部に直接照射する方法の他に, 間接照射, すなわちオゾンによる殺菌効果のみを利用する方法も検討した。また, 栄養供給の制限については, 散布水中の栄養塩濃度を低濃度にする条件の他に, 不足状態になりやすい窒素成分を少量かつ高濃度の溶液で補給する方法についても検討した。

2. 方 法

2.1 実験装置

実験に用いた生物脱臭装置試験機の概要を Fig. 1 に示す。内径 0.1 m の 3 つの充填塔に, 既往の研究³⁾でも使用した V 字型・多孔体のポリビニルホルマール樹脂担体 (Be-Fine LL 試作品, アイオン株) を 0.3 m の高さで充填した。この担体については, 同様の実験で使用済みのもの, すなわち有効微生物が付着したものと未使用品とを 1:2 の比率で混合して充填した。実験期間中はこの充填塔に, 2-ブタノン (メチルエチルケトン; MEK) とトルエンを含む室内空気を, いずれの塔にも 5 L min^{-1} (空塔滞留時間 28.8 sec) で連続通気した。

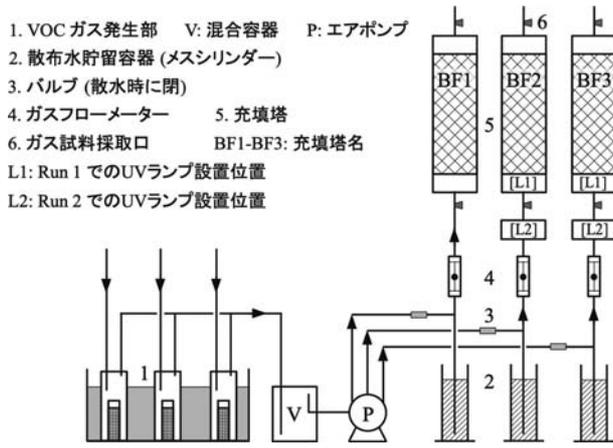


Fig. 1 Experimental setup for bioreactors

2.2 操作条件

実験は Run 1 と Run 2 の 2 回実施した。それぞれの主要な実験条件をまとめて Table 1 に示す。また、Table 2 に示す栄養塩溶液を基本に、Run 2 ではさらに高濃度の硝酸カリウム溶液を併用して散布液を定期的に充填塔上部から散水し、下部からの排出液を回収して循環使用した。Run 1 では、Table 3 に示す散水頻度と溶液組成で散水を行った。散布液の容積の初期値は 1 塔当たり 3000 mL であるが、散水毎に回収液の容積は減少したため、いずれか 1 塔の液の容積が

Table 1 Operating conditions of the bioreactors

Run 1		BF1	BF2	BF3
平均室温	(°C)	19.8		
平均流入 MEK 濃度	(ppm)	57.3	58.4	58.6
	(g m ⁻³ h ⁻¹)	21.9	22.3	22.4
平均流入トルエン濃度	(ppm)	50.9	49.6	46.8
	(g m ⁻³ h ⁻¹)	24.8	24.2	22.9

Run 2		BF1	BF2	BF3
平均室温	(°C)	21.1		
平均流入 MEK 濃度	(ppm)	47.4	46.6	46.5
	(g m ⁻³ h ⁻¹)	18.0	17.7	17.7
平均流入トルエン濃度	(ppm)	39.8	39.0	38.5
	(g m ⁻³ h ⁻¹)	19.3	19.0	18.7

Table 2 Composition of the nutrient solution used for irrigation

成分	濃度 (mg L ⁻¹)
KNO ₃	4000
NH ₄ Cl	2100
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	7200
KH ₂ PO ₄	2700
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2100
CaCl ₂ · 2H ₂ O	170
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	8
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	43
CoCl ₂ · 6H ₂ O	65
MnCl ₂ · 4H ₂ O	670
FeSO ₄ · 7H ₂ O	73

Table 3 Conditions of irrigation in Run 1

期間	散水頻度	散布水濃度 (希釈倍率)
馴致期間	毎日 1 回	希釈なし
Phase 1	毎週 2 回	10 倍希釈
Phase 2	毎週 2 回	希釈なし
Phase 3	毎日 1 回	希釈なし

注) 「希釈なし」の場合が Table 2 の組成

Table 4 Concentration and volume of KNO₃ solution added to the irrigation liquid of BF1 and BF2 in Run 2

期間	KNO ₃ 溶液濃度 (mg L ⁻¹)	KNO ₃ 溶液添加量 (mL)
馴致期間	2000	15
Phase 1	4000	15
Phase 2	4000	45

1000 mL を下回った時点で、3 塔とも未使用の 3000 mL の散布液に交換した。Run 2 では、3 塔ともに、Table 2 の 5 倍希釈の栄養塩溶液 2000 mL を週 4 回の頻度で散布し、循環使用した。3 塔のうち 2 塔 (BF1 と BF2) には、散布後の回収液に Table 4 に示す濃度と容積で硝酸カリウム溶液を添加し、さらに蒸留水を添加して回収液の容積を 2000 mL とし、次の散布水とした。この 2 塔は 2 週間毎に、硝酸カリウム溶液を添加しない残りの 1 塔 (BF3) は毎週、散布液を未使用の 5 倍希釈栄養塩溶液 2000 mL に交換した。

一方、3 塔のうち 2 塔 (BF2 と BF3) には、UV ランプ (冷陰極蛍光灯 CCUV-A1, 日本シン・光源株) を設置した。Run 1 では充填塔底部に設置して紫外線を直接照射し、Run 2 では充填塔へのガスの流入経路に設置して UV ランプから生成するオゾンを入力前のガスに混和した。UV ランプの照射条件は Table 5 に示す通りである。なお、Run 1 では UV ランプの設置位置より流入オゾン濃度を計測出来なかったため、流入および流出ガス中のオゾン濃度は、Run 2 でのみ測定した。

Table 5 Operating conditions of ultraviolet (UV) lamps

実験名 期間	BF2	BF3
Run 1 馴致期間	散水直前の 15 分間, 1/3 の出力で点灯	
Run 1 Phase 1~3	毎日等間隔で 30 分 × 3 回, 最大出力で点灯	毎日等間隔で 3 時間 × 3 回, 最大出力で点灯
Run 2 全期間	毎日等間隔で 3 時間 × 3 回, 最大出力で点灯	

注) BF1 については Run 1, Run 2 の全期間で UV ランプ照射なし

2.3 分析条件

充填塔各塔の担体の重量測定、また流入および流出ガス中の MEK およびトルエンガスの濃度測定は、原則毎日実施した。散水を実施する日の重量測定および濃度測定は、散水直前に実施した。

充填担体は、各塔ともに、充填層上層から 2 個 (新

規使用担体, 使用済担体各 1 個), 中層から 4 個 (新規使用担体, 使用済担体各 2 個) を採取し, 重量を計測した。流入および流出ガスの気体試料はガスタイトシリンジ (伊藤製作所) により採取し, 水素炎検出器付きガスクロマトグラフ装置 (GC-2014, 島津製作所) に直接注入して MEK およびトルエンガスの濃度を定量した。

各塔に対して循環使用した散布水中の硝酸態窒素濃度および pH は, それぞれ導電率検出器付きイオンクロマトグラフ装置 (HIC-20A, 島津製作所), pH 電極 (F-21, 堀場製作所) により測定した。その他, オゾン濃度はオゾンガスモニタ (OZG-EB-01, アプリクス) により, 実験室内の気温は温湿度ロガー (LR5001, 日置電機) により測定した。

3. 結 果

3.1 Run 1 (UV ランプ直接照射)

MEK は各塔ともに高除去率で処理された。馴致期間後, 22 日目~88 日目までの平均除去率±標準偏差は, BF1 (照射なし), BF2 (短時間照射), BF3 (長時間照射) でそれぞれ $84.6 \pm 16.5\%$, $88.1 \pm 14.0\%$, $84.1 \pm 19.4\%$ であった。一方, トルエンは MEK と比較すると除去率は低くかつ測定毎でのばらつきも大きい結果であり, 馴致期間後の平均除去率±標準偏差は, BF1, BF2, BF3 でそれぞれ $63.0 \pm 21.9\%$, $57.3 \pm 20.5\%$, $56.4 \pm 21.1\%$ であった。

実験期間中のトルエン除去率の変化を Fig. 2 に, 充填担体に付着したバイオマス重量の変化を Fig. 3 に示す。Phase 1 では, 微生物の過剰増殖を抑制する目的で, 栄養塩濃度を Table 2 の 1/10 に希釈した散布水を使用した。その結果, バイオマス重量の増加は防止できたものの, 循環使用した散布水中の硝酸態窒素濃度はほぼ完全に消費され, トルエン除去率も低下傾向を示した。そこで Phase 2 では, トルエン除去率の改善を図る目的で, 栄養塩濃度を Table 2 の通り (希釈なし) とした散布水に変更した。その結果, 除

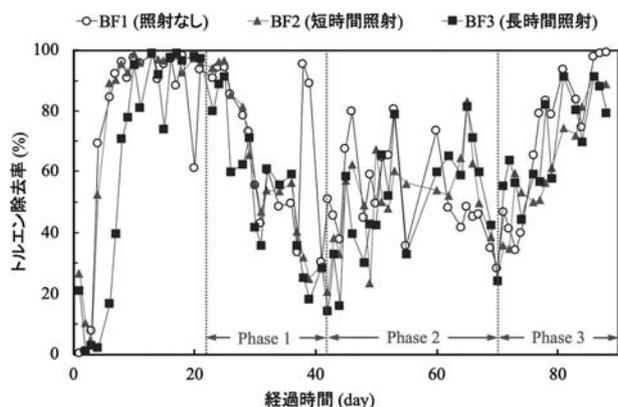


Fig. 2 Change of toluene removal efficiency in Run 1

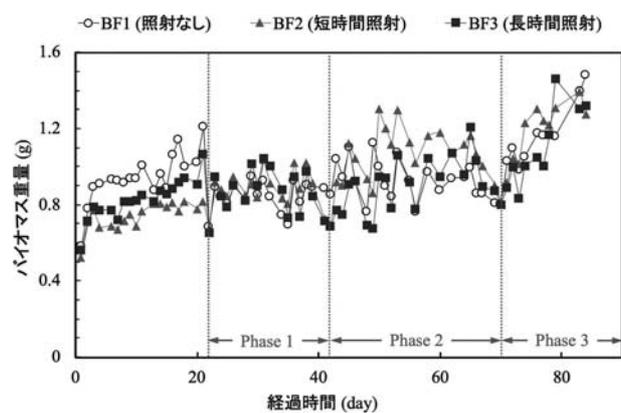


Fig. 3 Change of biomass weight in the packing materials in Run 1

去率は低下傾向から若干の増加傾向となった。さらに Phase 3 では, さらに栄養塩を供給してトルエン除去率を向上させるために, 散水頻度をこれまでの週 2 回から毎日 1 回に変更した。その結果, トルエン除去率は上昇傾向を示したが, 同時にバイオマス重量も急増して充填層が閉塞する状況となり, 実験の継続が不可能となった。この Phase 3 では, 散布水中の硝酸態窒素濃度が 1 日当たりで 20 mg-N L^{-1} 程度の一定の減少傾向が観察された。散布水 pH には顕著な傾向は見られず, Run 1 を通して 6.7~7.9 の範囲であった。こうした Run 1 内各期間での変化の傾向は, UV ランプ使用条件の異なる 3 塔でほぼ同様であり, トルエン除去率やバイオマス重量に充填塔間での差異は認められなかった。

3.2 Run 2 (UV ランプ間接照射)

MEK の除去率は Run 1 からさらに向上し, 馴致期間後, 23 日目~64 日目までの平均除去率±標準偏差は, BF1 (ランプなし, 高濃度 N 散布), BF2 (ランプあり, 高濃度 N 散布), BF3 (ランプあり, 高濃度 N 散布なし) でそれぞれ $95.2 \pm 3.5\%$, $95.7 \pm 3.0\%$, $97.3 \pm 1.6\%$ であった。トルエンについても, Run 1 の時よりも安定した除去が見られ, 馴致期間後の平均除去率+標準偏差は, BF1, BF2, BF3 でそれぞれ $53.1 \pm 14.7\%$, $52.9 \pm 9.7\%$, $68.8 \pm 8.6\%$ であった。

実験期間中のトルエン除去率の変化を Fig. 4 に, 充填担体に付着したバイオマス重量の変化を Fig. 5 に示す。Phase 1 では常に BF3 が最も高い除去率を示したが, BF1 と BF2 も期間の後半では同程度の除去率を示した。Phase 2 では, 3 塔とも総じて一定の除去率であったが, ここでも BF3 が若干高い除去率で推移した。Phase 2 でのバイオマス重量は BF3 が最も低い値を維持していた。

Phase 2 の初期と終盤で, 散布水中の硝酸態窒素濃度の減少速度を比較して Table 6 に示す。高濃度の硝酸態窒素溶液を少量供給し続けた BF1 と BF2 では, 期間後半で窒素消費が減少しているのに対して, 通常

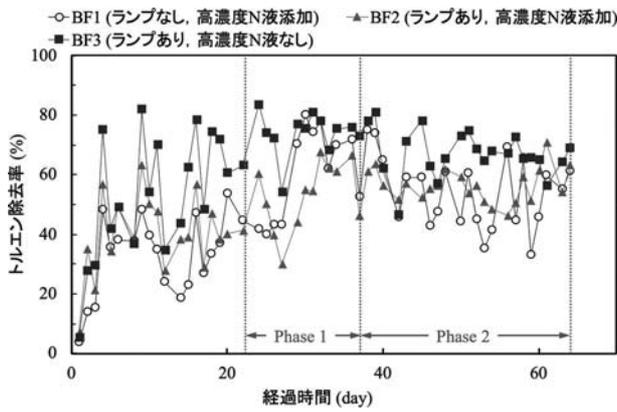


Fig. 4 Change of toluene removal efficiency in Run 2

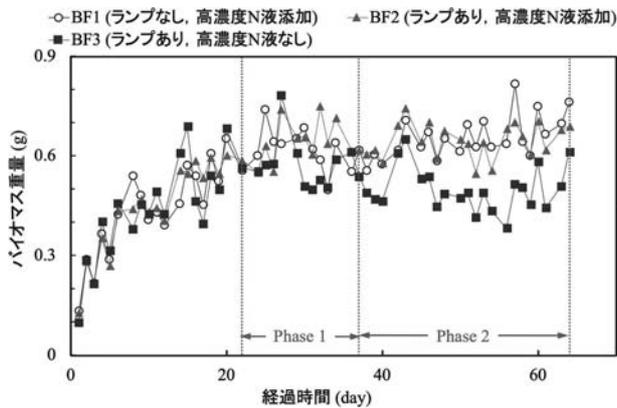


Fig. 5 Change of biomass weight in the packing materials in Run 2

Table 6 Decreasing velocity of nitrate-nitrogen concentration of the irrigation liquid in Run 2

期 間	硝酸態窒素濃度の減少速度 (mg L ⁻¹ day ⁻¹)		
	BF1 ランプなし, 高濃度 N 液添加	BF2 ランプあり, 高濃度 N 液添加	BF3 ランプあり, 高濃度 N 液なし
Phase 2 初期 43 日目~50 日目	18.3	22.6	19.0
Phase 2 最終週 57 日目~64 日目	9.8	14.8	17.1

の栄養塩溶液のみで運転した BF3 では、概ね一定の窒素消費が継続された。BF2 と BF3 では、ガス流入経路の途中で UV ランプを照射したが、流入および流出ガスのオゾン濃度はそれぞれ、BF2 では 28.8 ± 9.1 ppm, 10.7 ± 6.5 ppm, BF3 では 32.9 ± 6.8 ppm, 4.7 ± 1.7 ppm であった。Run 1 と同様、Run 2 でも期間を通して pH は比較的安定しており、6.7~7.9 の範囲であった。

4. 考 察

Run 1 では充填塔下部に直接 UV ランプを設置し、照射の有無と照射時間の違いで効果を観察したが、VOC ガス 2 成分の除去率に大きな差異は見られなかった。Run 2 では、流入ガス中における UV ランプ

由来のオゾンの有無で VOC ガス成分の除去率を比較したものの、ここでも明らかな差異は認められなかった。また、Run 1 と 2 を通して、UV ランプ照射の有無によるバイオマス重量にも差は見られなかった。これらの結果より、本研究で使用した UV ランプは、充填層への直接照射によっても生成するオゾンによっても、バイオマスの制御やガス除去率向上の効果は有していないと判断された。

一方、Run 1 と Run 2 の結果を比較すると、総じて Run 2 で、VOC ガス除去率が高い値の範囲で安定しており、バイオマス重量も極端に増加することなく安定していた。Run 2 で使用した栄養塩溶液は、濃度を Run 1 で適用した 2 つの濃度段階の間である Table 2 の 1/5 濃度に設定しており、散布頻度も Run 1 で適用した 2 段階の間である週 4 回であった。したがって、本研究で設定した条件の中では、Run 2 で適用した栄養塩溶液濃度、散布頻度がともに適切であったと考えられる。逆に、Run 1 の Phase 3 のように、栄養塩溶液濃度、散布頻度もともに過剰になると、微生物の過剰増殖が顕著となることが示唆された。

Run 2 の BF3 では、他の 2 塔のように別途窒素成分の供給を行わない代わりに、散布水 (= 栄養塩溶液) の交換頻度を多くしていた。このことで、循環利用していた散布水中に蓄積していたバイオマスが除去され、充填層でのバイオマス蓄積の防止に繋がったと考えられる。一方で、散布水の交換頻度が少ない BF1 および BF2 でも、窒素成分を別途供給することにより、過剰なバイオマス蓄積を防止しながらガス成分除去率を維持していた。すなわち、栄養塩溶液全体の消費は抑制しながら不足しがちな窒素を必要十分量供給する有効な手段として、高濃度溶液での窒素補給が 1 つの方法として候補に挙げられた。

5. 結 論

本研究では、生物脱臭装置による VOC ガスの安定処理を目的に、UV ランプの照射と散布に使用する栄養塩溶液の制御により、充填層における微生物の過剰増殖の防止を試みた。行った実験の範囲内では、直接あるいは間接的な UV 照射いずれにおいても、バイオマス抑制効果や VOC ガス除去率向上効果が認められなかった。一方で、散布水中の栄養塩溶液濃度の抑制はバイオマス制御に効果があり、頻繁に溶液を交換するか、高濃度溶液で窒素成分のみを補給することで、安定した装置の運転が維持された。しかし、週 4 回という散水頻度や、高濃度硝酸態窒素溶液の使用量 (濃度、容積) については、本実験での試験環境に比較的適した条件ではあったが、VOC ガス成分や温湿度などの試験空間の違いによって、最適値は大きく変化する

ると考えられる。したがって、より多様な状況下で生物脱臭装置を運転、観察し、バイオマスの最適制御方法を一般化することが、VOC ガス処理技術としての生物脱臭装置のさらなる普及には不可欠である。

参考文献

- 1) 日名清也：下水処理場での生物脱臭装置の概略とその応用, におい・かおり環境学会誌, Vol.38, No.4, pp.256-262 (2007)
- 2) C. P. Yang, H. Chen, G. M. Zeng, G. L. Yu and S. L. Luo: Biomass accumulation and control strategies in gas biofiltration, *Biotechnology Advances*, Vol. 28, pp. 531-540 (2010)
- 3) 樋口能士, 中村智博, 森田康敬, 浦井和弘：新規生物脱臭装置を用いた複数の VOC 成分を含む汚染空気の処理, におい・かおり環境学会誌, Vol. 39, No. 1, pp. 24-35 (2008)

1) 日名清也：下水処理場での生物脱臭装置の概略とその応用,