

アンモニアガスの発泡ガラス材表面保有水への 溶解と微生物分解に関する研究

中嶋 彩乃¹・落合 知²・佐藤 昌宏³・石井 一英⁴

¹ 北海道大学学生 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: nakaaya1017@eis.hokudai.ac.jp

² 北海道大学特任助教 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: ochiai.satoru@eng.hokudai.ac.jp

³ 北海道大学助教 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: satomasahironies@gmail.com

⁴ 北海道大学教授 工学院工学研究院 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
E-mail: k-ishii@eng.hokudai.ac.jp

本研究では、堆肥化施設から発生する臭気物質の代表的な成分であるアンモニアを対象とし、発泡ガラス材を用いた脱臭メカニズムの解明を行った。検討では①流入ガス流量とアンモニア濃度が溶解に及ぼす影響の考察、②微生物による硝化反応の量及び速度の把握を目的とする実験を行った。実験の結果、アンモニアガスの流速、入口アンモニア濃度を大きくすると保有水への溶解率が下がる傾向にあることがわかった。また、発泡ガラス材脱臭においてアンモニアから亜硝酸への微生物反応が確認された。ただし反応量の整合が合わず反応速度の算出には至らなかった。原因として、発泡ガラス材に蓄積した亜硝酸と硝酸の溶出、アンモニアガスの揮発、溶存酸素の不足が考えられた。

Key Words: *Biological deodorisation, glass forming material, composting, ammonia removal*

1. 背景・目的

循環型社会の推進に伴い、家畜ふん尿や食品廃棄物・下水汚泥等の廃棄物系バイオマスの処理方法の一つとして堆肥化が注目されている。堆肥化は、原料を好気発酵することで肥料を製造する技術であり、農地への散布や土壌改良剤として活用可能である。原料として廃棄物系バイオマスが利用できれば、廃棄物の再生利用に繋がる。

しかし、堆肥化の過程ではアンモニアや硫化水素といった臭気が発生し、近隣住民にとって堆肥化施設が迷惑施設として捉えられるという事例が報告されている。令和元年に全国の地方自治体が受理した悪臭に係る苦情件数は 12,020 件であり、その内飼料・堆肥製造工場を発生源としたものは 259 件と全体の 2.2%を占めている¹⁾。悪臭は人間の嗅覚による感覚量であるため、感情もその強度に影響を及ぼす。したがって、堆肥化施設で一度トラブルが発生して臭いが強く出てしまうと、施設に対する不安感から臭いに敏感になってしまうことがある。以上の点から堆肥化を行う際には徹底した悪臭対策が必要であるといえる。

臭気処理として、発生源の種類に応じて土壌脱臭や燃焼脱臭、バーク脱臭²⁾といった様々な技術が開発・導入されている。その中で、本研究ではこれまで研究事例の少ない発泡ガラス材を用いた脱臭技術に着目した。この方法は多孔質な発泡ガラス材を担体として脱臭装置に充填し、発泡ガラス材表面に保持させた水に臭気物質を溶解させ、同時に保有水中に生息する微生物の分解能を利用して脱臭を行うものであり、生物脱臭法の一つと考えられている。発泡ガラス材は廃ガラスビンを破碎し、発泡剤を混ぜて高温で焼き上げることで多孔質な特徴を得ている。発泡ガラス材の利用は、発泡ガラス材自体が廃ガラスを再生利用して製造されていることからリサイクルの観点で循環型社会形成に貢献している。運転上のメリットとして、バークや土壌に比べて変形や分解が起こりにくいため長期間に渡って交換不要であり、また軽量であるため施設の負担が少なくなることが挙げられる。

発泡ガラス材を用いた脱臭に関する先行研究として、庄野ら³⁾は13ヶ月の試験期間で鶏ふんの堆肥化施設で発生するアンモニアを99%以上除去したと報告した。また、硫化水素、メチルメルカプタンも完全に除去したと報告している。このように発泡ガラス材による脱臭効果は確認されており、現在いくつかの施設で実用化されている。しかし一方で、想定していた脱臭性能が発揮されない事態が発生した際に、現場合わせの対処を行っており、対処法に対する科学的根拠の不足が課題となっている。また、現在問題なく稼働している施設についても、より効率的かつ安定的な処理を検討する上でも、本脱臭技術のメカニズムを明らかにすることが求められている。以上より、我々は堆肥化施設から発生する臭気成分のうち代表的な物質であるアンモニアを対象として発泡ガラス剤を用いた脱臭メカニズムを解明することを大目的としている。

高木ら⁴⁾の先行研究により、本技術の脱臭メカニズムを以下のように仮定した。

(a) 発泡ガラス材の保有水へのアンモニアの溶解

堆肥化施設に導入されている実装置では、定期的に発泡ガラス材上部から散水され、下部貯留槽まで水が降下し、それをポンプで持ち上げて散水するという、いわゆる循環式の散水方法が採用されている。そのため、発泡ガラス材は常に循環した水を保有している状態である。脱臭装置に流入した臭気成分中のアンモニアは保有水に溶解し、処理ガス中のアンモニア濃度は低下する(図1)。上記処理をより最適な条件で行うために施設の流入臭気濃度、流量の調整が必要であるが、検討されていないのが現状である。

(b) 微生物によるアンモニアの分解

溶解したアンモニアに対し、微生物による硝化反応が進行すると考えた。微生物がアンモニウムイオンを亜硝酸イオン、さらに硝酸イオンに分解することで、循環水中のアンモニア濃度が低下し、アンモニアが再び保有水に溶解できるようになる。

上記の2つの現象が適切なバランスで起こることによってアンモニアの連続的な脱臭が可能になると考えた。

以上の研究背景・仮説を踏まえ、アンモニアを対象とした発泡ガラス剤を用いた脱臭メカニズムを解明するため、脱臭現象を2つの現象、すなわち「発泡ガラス材の保有水へのアンモニアの溶解」と「微生物によるアンモニアの分解」に分けて考え、各現象について以下のような実験を行い、各要素を明らかにすることを目的とした。

発泡ガラス材保有水へのアンモニアの溶解については、流入アンモニアガス濃度および、流入ガス濃度が溶解に及ぼす影響を明らかにする実験を行った。微生物によるアンモニアの分解については、模擬脱臭装置を用いたアンモニアの微生物による酸化過程の把握を試みた。

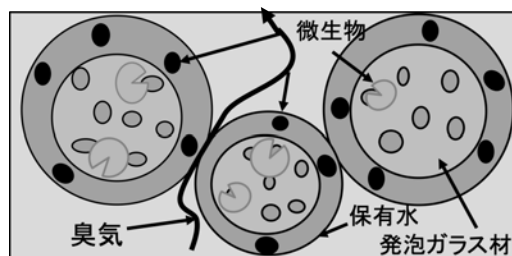


図1：脱臭メカニズムの模式図

2. 研究方法

(1) アンモニアガスの溶解

内径4.5 cm、高さ30 cmの塩ビ管を用意し、適当な濃度に調整したアンモニアガス3 Lを塩ビ管下部からポンプを用いて流し、上部から出たガスのアンモニア濃度を検知管を用いて測定した。アンモニア濃度の範囲は20 ppm～3000 ppm、流量の範囲は0.05～5 (L/min)とした。評価項目として、空塔速度と溶解率を計算した。空塔速度はガス流量を実験用カラムの断面積で除して算出した。溶解率は入口アンモニア濃度から出口アンモニア濃度を引いた値を入口アンモニア濃度で除したものとした。

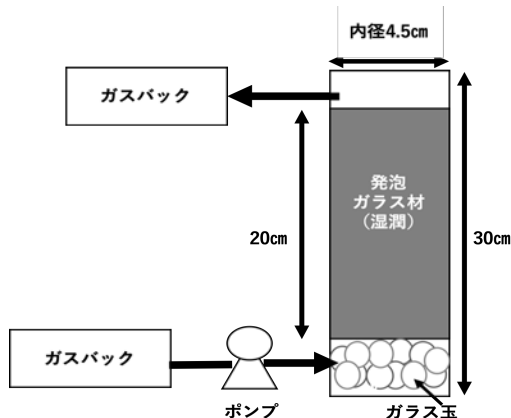


図2：アンモニアガスの溶解実験の模式図

(2) 微生物の分解速度

内径20 cm、高さ120 cmの塩ビ管に実プラントから採取した発泡ガラス材を5.5 kg 充填し、pHを10.56、アンモニア濃度を1350 mg/Lに調整したアンモニア水7 Lをチュービングポンプで循環させ、エアポンプで通気を行った(図3)。一定期間ごとに採水し、亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニアイオン濃度、pHをそれぞれ測定した。並行して実プラントから採取した発泡ガラス材の性状を把握するため、繰り返し浸漬溶出試験を行った。発泡ガラス材を500 ml ビーカーに260 gを計りとり、ビーカーに200 mlの蒸留水を加え、浸漬させた。一定期間ごとに採水

と浸漬水の交換を行い、亜硝酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオンの測定を行った。

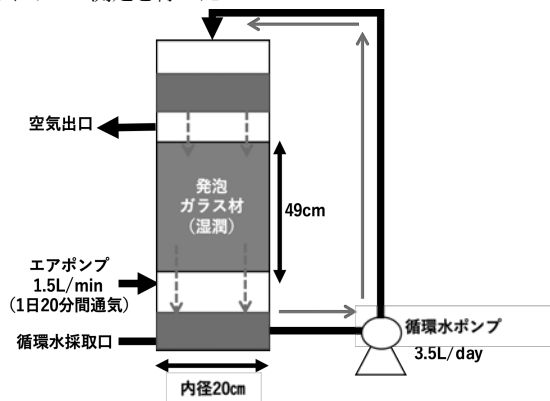


図3：微生物分解実験の模式図

3. 結果と考察

(1) アンモニアガスの溶解

図4に入口アンモニア濃度 1000 ppm 以下、図5に入口アンモニア濃度 1000 ppm 以上の場合における空塔速度ごとの溶解率の変化を示す。実験の結果、空塔速度を大きくすると溶解率が減少する傾向が確認された。特に入口アンモニア濃度が低濃度の場合において溶解率の低下が顕著であった。また、空塔速度が遅い場合は入口アンモニア濃度が大きくなると溶解率は減少するが、空塔速度が速い場合は溶解率と入口アンモニア濃度の関係は明確に見られないことが各図から判断された。

ヒアリング調査を行った j 社堆肥化施設においては、アンモニア濃度 300ppm 程度の臭気を脱臭装置にて処理していた。実施設計の設計値に基き、本実験条件に換算したところ、空塔速度 2.6 m/min で脱臭装置に流れ込む条件であることがわかった。図4の結果から空塔速度 2.6 m/min で流入させた場合、アンモニアの溶解率は6割から2割程度になることが示唆された。

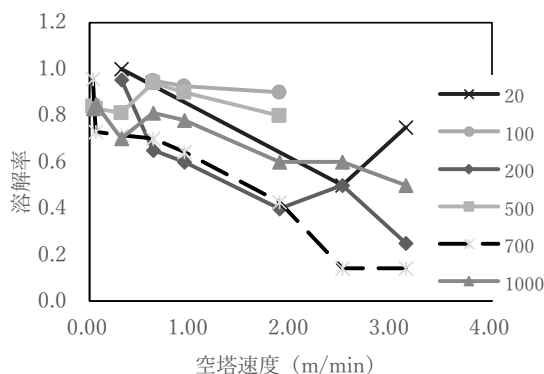


図4：20～1000 ppm における空塔速度による溶解率の変化

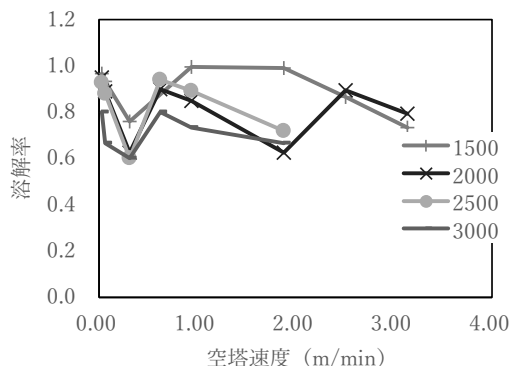


図5：1500～3000 ppm における空塔速度による溶解率の変化

(2) 重回帰分析を用いた分析

アンモニアの溶解率に対する、空塔速度と入口アンモニア濃度の寄与を明らかにするために重回帰分析を用いて統計的解析を試みた(表6)。重回帰分析を行う前に、空塔速度と入口アンモニア濃度それぞれ標準化を行った。

表6より、今回得られた切片と編回帰係数を用いて、重回帰式を作成した(1)。有意Fの値は有意水準5%以下であり、統計的に有意な結果であるといえたが、入口アンモニア濃度のp値が5%以上のためこの重回帰式は棄却された。

表6：重回帰分析計算結果

回帰統計				
重相関 R	0.567			
重決定 R2	0.322			
補正 R2	0.306			
標準誤差	0.838			
有意 F	4.69×10 ⁻⁸			
	係数	標準誤差	t	P-値
切片	-8.44×10 ⁻¹⁶	0.0883	-9.554×10 ⁻¹⁵	1
入口アンモニア濃度 (ppm)	-0.0670	0.0885	-0.787	0.433
空塔速度 (m/min)	-0.568	0.0885	-6.412	7.19×10 ⁻⁹

$$y = -8.44 \times 10^{-16} - 0.0670 x_1 - 0.568 x_2 \dots (1)$$

(x_1 : 入口アンモニア濃度 (ppm) x_2 : 空塔速度 (m/min))

そこで、空塔速度と溶解度について単回帰分析を試みた(表7)。F値、P値ともに5%、1%有意水準を満たしており、統計的に有意であるとみなせた。95%、99%信頼区間において、空塔速度が溶解率に影響を与えている可能性が示唆された。以上より空等速度と溶解率の関係を式(2)で表すことができた。

$$y = 0.778 - 0.111 x_1 \cdots (2)$$

(x_1 : 空塔速度 (m/min))

表7：単回帰分析計算結果

回帰統計				
重相関 R	0.563			
重決定 R ²	0.317			
補正 R ²	0.309			
標準誤差	0.165			
有意 F	7.8×10^{-9}			
	係数	標準誤差	t	P-値
切片	0.778	0.0174	44.6	3.14×10^{-62}
空塔速度 (m/min)	-0.111	0.0174	-6.39	7.78×10^{-9}
	下限 95%	上限 95%	下限 99.0%	上限 99.0%
切片	0.743	0.813	0.733	0.824
空塔速度 (m/min)	-0.146	-0.0767	-0.157	-0.0654

(3) 微生物の分解速度

① 繰り返し浸漬溶出試験

図8に繰り返し浸漬溶出試験の結果を示す。36日間の試験の結果、実プラントから採取した発泡ガラス材1g(湿潤重量)中から亜硝酸イオン11.26mg、硝酸イオン0.535mgが溶出したことが確認された(図8)。

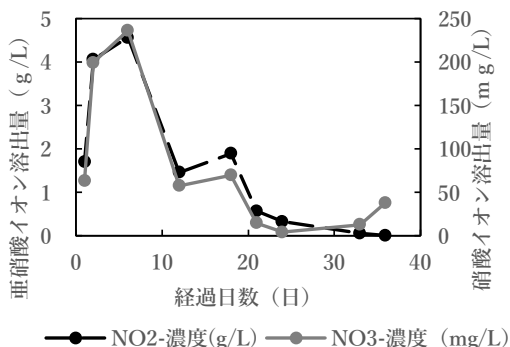


図8：繰り返し浸漬溶出試験の結果

② 微生物の分解速度測定実験

図9に循環水中のアンモニア態窒素、亜硝酸イオン態窒素、硝酸イオン態窒素濃度の測定結果を示す。アンモニア態窒素7350mg-Nが循環水中に存在する条件で実験を開始した。1日目に降、総窒素量が初期窒素量より多くなった、すなわちアンモニア態窒素の減少量と循環水中の亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の合計の増加量が釣り合わない結果となった。

初期総窒素量を超える量の窒素が実験1日目に降に検出されたことから、使用した発泡ガラス材中から窒素の溶出の可能性が考えられた。そこで、アンモニアの酸化量を明らかにするために、繰り返し浸漬溶出試験の結果を用い、図9の結果を補正した(図10)。微生物分解速度測定実験より、アンモニアから亜硝酸イオンへの変化は確認されたが、亜硝酸イオンから硝酸イオンへの変化は明確には見られなかった。酸素条件下では、円滑な亜硝酸酸化によりNO₂⁻とNO₃⁻は同程度の濃度になることが報告されているが⁹⁾、窒素量ベースで比較しても既往研究とは異なる結果となった。繰り返し浸漬溶出試験の結果を用いた補正を行ったが、アンモニア態窒素の減少量が、循環水中の亜硝酸態窒素と硝酸態窒素の合計の増加量と収支が合わなかった。本実験では精度良く窒素収支を把握することがかなわなかったため、微生物分解速度には至らなかった。

窒素収支の把握がかなわなかった要因を考察する。

まず1日目から10日目において初期窒素量よりも多くの窒素量が検出されていることから、繰り返し浸漬実験

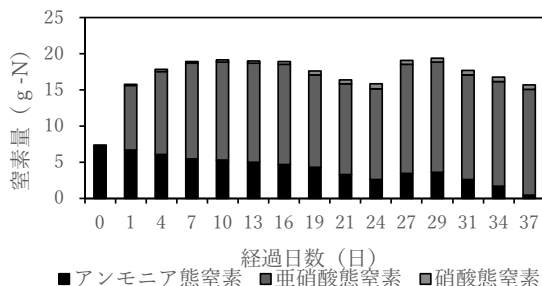


図9：循環水中の各形態の窒素量

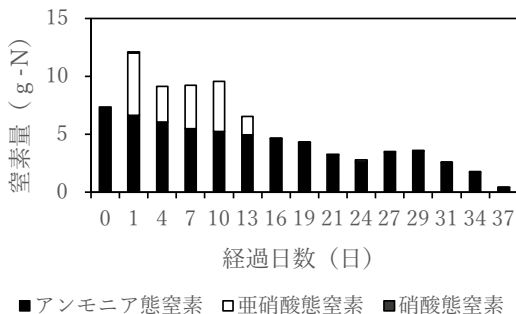


図10：発泡ガラス材からの溶出を考慮した各形態の窒素量

結果を用いた補正では十分でなかったことが考えられる。これはカラム実験では上部から下部への水流があるため、浸漬試験結果より早く、または多く窒素成分が溶出してきたと推察される。次に10日目以降は初期窒素量よりも少ない窒素量となったことから、アンモニアガスとして揮発した可能性が考えられる。10日目以前にも影響しているが、pHが高い状態（10程度）であったことから、アンモニアイオンではなく溶存態アンモニアに変換され、通気により容易に気体として揮散してしまったことが考えられる。最後に、亜硝酸イオンから硝酸イオンへの変化が確認されなかった原因としては、溶存酸素が不足していたことが考えられる。循環水に対して直接曝気による酸素供給を行うなど、十分な溶存酸素条件下での再実験を検討する。

4. 結論

本研究の結論を以下に述べる。

1. 流入アンモニア濃度とガス流量を変化させた場合、アンモニアの溶解がどのように変化するか明らかにするために実験を行った。実験の結果、空塔速度を大きくした場合に溶解率が減少する傾向がみられた。また、空塔速度が遅い場合は入口アンモニア濃度が大きくなると溶解率は減少するが、空塔速度が速い場合は溶解率が入口アンモニア濃度に依存しないことがわかった。さらに単回帰分析を行い、空塔速度と溶解率の関係を統計的に示した。

2. 発泡ガラス材に生息する微生物によるアンモニア酸化反応を確認したところ、アンモニアから亜硝酸イオンへの変換が見られた。一方で、亜硝酸から硝酸への微生物による酸化反応は明確に確認されなかった。要因としては溶存酸素の不足や高pH条件下での操作の必要性が示唆された。本実験でアンモニア高負荷時の高pH条件下での発泡ガラス材脱臭を模擬したと言え、循環水中の溶存酸素とpHが発泡ガラス材脱臭における安定運転の因子であることが明らかになった。今後最適条件を検討していく。

5. 今後の展望

今後の展望では以下の二つが挙げられる。

溶解実験では、ガス流量と入口アンモニア濃度の二つの項目に着目して実験を行ったが、保有水の温度とpHについても検討を行う必要があると考える。温度については、アンモニアの溶解度と液相温度とは反比例の関係にあり⁶⁾、pHはアンモニアの液相中での形態に影響するためである。

微生物分解実験については、実験結果より必要な酸素量が不足していたために亜硝酸イオンから硝酸イオンへの変化が起きなかったと考えられた。今後溶存酸素の変化を詳細にモニタリングする必要がある。また、当初実プラントから採取した発泡ガラス材にはすでに脱臭環境に馴化した微生物が存在し、円滑な消化反応が起こることを想定していた。しかし、本実験結果より発泡ガラス層内の微生物活性や循環水中の亜硝酸イオン濃度や硝酸イオン濃度を安定させるための十分な実験馴化期間を設ける必要が示唆された。今回は初期濃度を設定したアンモニア水のみを循環させる方法で実験を行ったが、実際の脱臭装置では常に臭気が送り込まれている状態である。したがって、アンモニアを連続投入した長期運転実験を行い、負荷量と微生物分解について明らかにすることも必要があると考えられる。

本検討では堆肥化施設から発生する臭気のうち、代表的な臭気物質であるアンモニアに着目して実験を行ったが、堆肥化の際にはアンモニア以外にも硫化水素やメチルメルカプタンといった硫黄化合物など様々な物質を含んだガスが発生する。これらの臭気物質に対して本研究で示した脱臭メカニズムが当てはまるのか検証する必要がある。最後に、悪臭は感覚的な問題であり、一定濃度以下になれば臭いを感じないと一律に断定することはできない。測定上の臭い成分量をできる限り下げの必要はあるが、同時に官能試験などの感覚量による評価も視野に入れる必要がある。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課大気生活環境室：令和元年度悪臭防止法施行状況調査の結果について、2021/3/9、https://www.env.go.jp/air/R01akusyu_gaiyo.pdf 2021/06/26 アクセス
- 2) 川瀬義矩「はじめての脱臭技術」東京電機大学出版局、2011年
- 3) 庄野俊一、池岡進、森田憲嗣：ガラス発泡材を担体として利用した脱臭装置の開発、鳥取県農林水産部農林総合研究所中小家畜試験場研究報告、56号、pp.13-17、2012年
- 4) 高木玄：発泡ガラス材による堆肥化施設から発生するアンモニアの除去メカニズムに関する研究、北海道大学院工学院2019年度修士論文、2020年
- 5) 芳倉太郎、西尾孝之、福永勲：生物学的硝化脱窒法による排水の高度処理、生活衛生、第43号、p49-64(1999)、https://www.jstage.jst.go.jp/article/seikatsueisei1957/43/2/43_2_49/_pdf 2021/06/26 アクセス
- 6) 化学工学会 編「改訂七版 化学工学便覧」、丸善出版、2011年

(2021.8.23 受付)

STUDY ON AMMONIA DISSOLUTION AND MICROBIAL DECOMPOSITION IN PACKED BEDS OF GLASS FORMING MATERIAL.

Ayano NAKASHIMA, Satoru OCHIAI,Masahiro SATO,Kazuei ISHII

Glass foaming material is attracted as carrier for biological deodorization for odor from composting. The goals of this research is to clarify the deodorization mechanisms by a glass foaming material. Two purposes were set in in this study in order to understand the mechanism, (1) the effects of inlet gas flow rate and odor concentration on dissolution and (2) evaluated the microbial nitrification reaction rate quantitatively. The ammonia, a typical component of odorants generated from composting facilities, was used as target odor. As a result of the experiments, it was found that the rate of dissolution into the holding water within glass forming material tended to decrease as the ammonia gas flow rate and inlet ammonia concentration increased. Especially, relationship between the ammonia gas flow rate and dissolution rate was observed clearly. Nitrification reaction was observed in the experimental deodorization column packed of glass forming material. However, the nitrification reaction rate could not be calculated due to inconsistency of the reaction balance. The factors of this reaction balance were inferred as follows, the elution of nitrite and nitric acid accumulated in the glass forming material, the volatilization of ammonia gas, and the lack of dissolved oxygen.