

アンモニア臭気に対する生物脱臭技術

Development of a New Biological Deodorizing System of Ammonium Gas

余村 吉則 基盤技術研究所 物性解析研究部 部長
小山田久美 基盤技術研究所 物性解析研究部 主任研究員
野田 健史 基盤技術研究所 物性解析研究部
土屋 博嗣 水エンジニアリング本部 計画部 統括スタッフ
宮澤 邦夫 技術企画部 企画調整グループ 統括スタッフ

Yoshinori Yomura
Kumi Oyamada
Kenshi Noda
Hiroshi Tsuchiya
Kunio Miyazawa

当社は、家畜糞尿の堆肥化設備から発生するアンモニア臭気を、微生物を利用して分解除去する生物脱臭技術を開発した。これまでの生物脱臭技術では、アンモニア分解率は50%程度であったが、本技術では、循環水のpHを調整することによって、アンモニア分解率を100%まで高めることができる。本稿では、実堆肥化設備から発生する排ガス連続処理実験を200日以上行い得られた当脱臭技術の諸特性について述べる。

A novel deodorizing system using biological nitrification activity was developed. All previous systems have a nitrification rate of 50 percent. This new system obtained a nitrification rate of 50 to 100 percent by controlling the pH of circulated water. This paper reports some characteristics of the new biological deodorizing system which were obtained during a 214-day experiment on gas exhausted from the compost plant.

1. はじめに

家畜糞尿は、これまで農産物や飼料作物の生産に有効に利用されてきた。しかし近年、畜産経営の大規模化が進み、大量の家畜糞尿が発生する一方、耕種農家は化学肥料を多用するようになり、利用されない家畜糞尿が蓄積するようになった。そのため、家畜糞尿の素掘り投棄や野積みが多くなり、悪臭・水質汚濁等の問題が深刻化してきた。このような状況のなか、政府は1999年に「家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律」を施行し、家畜糞尿の素掘り投棄や野積みを禁止した。これを受け、各地方自治体や組合では家畜糞尿を適正に処理するために堆肥化設備を建設し、家畜糞尿を堆肥として利用する計画を進めている。

しかし、従来の堆肥化設備では悪臭対策が十分に機能していないケースも多く、環境省の近年の調査¹⁾によると悪臭苦情件数全体の1割近くが主たる堆肥化設備に係るものである。堆肥化設備から発生する臭気の主成分はアンモニアであるが、アンモニアは悪臭防止法の規制項目に該当するもので、規制する地域や規制値は自治体ごとに定められている。規制地域は今後も拡大し、規制値も一層厳しくなると推測され、堆肥化設備の臭気対策の必要性はますます高まるものと予想される。

脱臭技術としてはこれまで活性炭吸着法や薬液洗浄法が主に用いられてきたが、運転費が高いなどの問題点がある。一方で、生物脱臭法は活性炭吸着法や薬液洗浄法よりも運

転費が低い技術として注目を集めている。生物脱臭法の代表的な技術として、担体充填塔式生物脱臭法がある。

当社商品として既に硫化水素臭気の担体充填塔式生物脱臭装置(NKK商品名:バイオ・ダッシュウ)があるが、バイオ・ダッシュウは主に下水処理場から発生する硫化水素など硫黄系の臭気を処理対象物質としている。

今回開発した生物脱臭技術は処理対象臭気がアンモニアであり、アンモニアを分解する硝化細菌の能力を利用したものである。この硝化細菌のアンモニア分解能を利用した生物脱臭技術に関して、これまでもロックウール脱臭装置などが開発されているが、従来の技術ではアンモニア分解が進むにつれて硝化細菌の活性が低下するためアンモニアを50%程度までしか分解することができなかった。その結果、生物脱臭装置からの排水中に含まれる未分解のアンモニアが揮発して、再び悪臭が発生する問題があった。

この問題を解決するために、当社では硝化細菌の活性に大きく影響を与える因子としてpHを抽出し、その制御を行う方式を開発した。室内実験では、50ppmのアンモニア臭気を完全に除去でき、水溶液中のアンモニアも90%以上分解することができた²⁾。

本稿は、この室内実験の結果をもとに2000年度に農林水産省畜産試験場(現 独立行政法人農業技術研究機構畜産草地研究所)の堆肥化設備から発生する実排ガスを使用したベンチスケール実験から得られた成果に関するものである。

2. アンモニア生物脱臭の原理と硝化率向上システム

担体充填塔式生物脱臭法によるアンモニアの脱臭原理を図1に示す。充填塔内に導入されたアンモニア (NH_3) は担体表面を覆った水膜に溶解してアンモニウムイオン (NH_4^+) となる。 NH_4^+ は水膜を拡散し、 NH_4^+ をエネルギー源とするアンモニア酸化細菌により亜硝酸イオン (NO_2^-) へ酸化分解される。さらに、 NO_2^- をエネルギー源とする亜硝酸酸化細菌により硝酸イオン (NO_3^-) へ酸化分解される。このとき水膜内は NO_2^- および NO_3^- の生成により酸性となる。

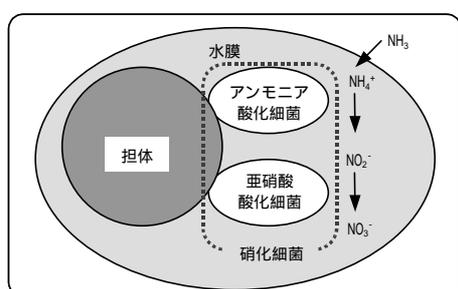


図1 アンモニアの除去分解メカニズム

一般的に微生物には活動できる pH (至適 pH) 領域が存在する。硝化細菌の場合、至適 pH 領域が中性付近 (pH=6.5~8.5) であり³⁾、上記のように NO_2^- および NO_3^- が大量に存在する酸性域では硝化細菌の活性は低下する。一方、 NH_4^+ はアルカリ性のため、更にアンモニアガスが供給され NH_4^+ が NO_2^- および NO_3^- と同量になれば、水膜内は中性となり、硝化細菌の活性は回復する。このようなバランスにより水膜中には、 NH_4^+ と NO_2^- および NO_3^- が同量存在することになる (図2左)。溶解した NH_4^+ が NO_2^- および NO_3^- に変換する割合を硝化率と定義すると、硝化率は50%となる。そのため硝化率を向上させるためには、pH を常に硝化細菌の至適 pH 域に制御する必要がある。そこで、当社では、図2右に示すようにアルカリ性である水酸化ナトリウム (NaOH) を添加するシステムを考案した。本システムは、水膜中に NO_2^- および NO_3^- が蓄積し、水膜中が酸性域になることを防ぐために、NaOH を添加して水膜中の pH を硝化細菌の至適 pH 領域である中性域に制御するものである。そのため、硝化細菌は活性を維持でき理論的には硝化率を 100%まで高めることができる。

3. 実験方法

3.1 実験場所

農林水産省畜産試験場(現 独立行政法人農業技術研究機構畜産草地研究所)、所在地：茨城県牛久市)敷地内にて実験を行った。

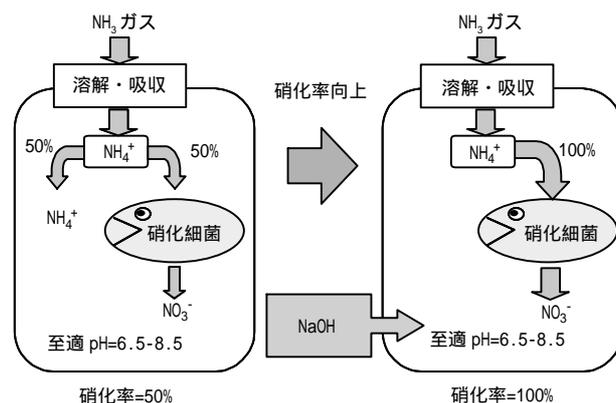


図2 一般的なアンモニア分解機構(左)と硝化率向上への新システム(右)

3.2 実験装置

実験装置の概略を図3に、外観を写真1に示す。充填塔は内径70cm、高さ4mであり、塔内に担体を上段：中段：下段=2：1：1の割合で合計190L充填した。使用した担体は木質系炭素粒子(NKK商品名：NKKバイオコール)であり、その外観を写真2に、性状を表1に示す。散水は循環方式であり、循環水は担体上段、担体中段、pH調整槽、担体下段、塔下タンクの順に通過した。途中のpH調整槽と塔下タンクにpHメータを設置し、NaOH槽よりNaOH溶液を添加して、循環水のpHを6~7に調整した。pH調整槽、塔下タンクの容量は180L、300Lであった。ガスは堆肥化設備から排出される実排ガスをブローアポンプで引き込み、担体上段と担体中段の間から供給し、充填塔上部から排気した。ガス流量は1m³/minとした。ただし、アンモニア分解速度を求める実験では、アンモニアガスポンペを入口配管に接続し、実排ガスにポンペからのアンモニアを添加した。

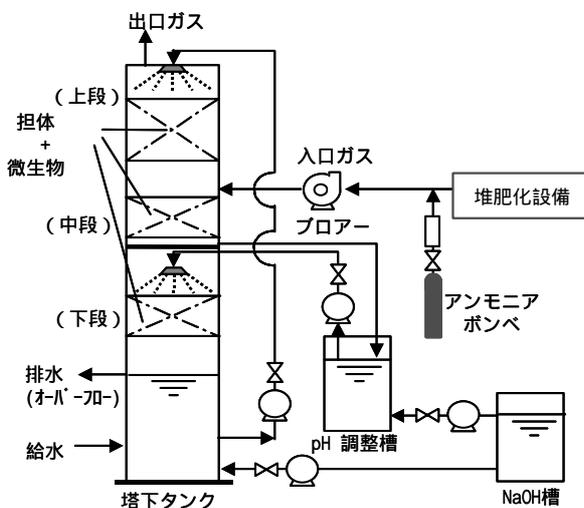


図3 生物脱臭装置のフロー図



写真1 生物脱臭装置（フィールド試験用）

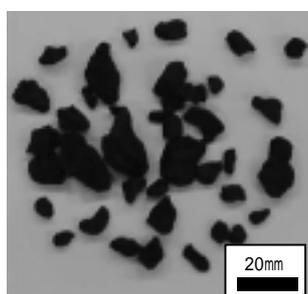


写真2 担体（NKK バイオコール）

表1 NKK バイオコール性状

粒度(5 - 10mm)	97%
含水率	32.6%
pH	8.3
充填密度	0.45(g/ml)
比表面積	260(m ² /g)

3.3 硝化細菌の馴養方法

下水処理場の汚泥に担体 45L を接触させ、1 週間曝気して担体に植種を行った。その後担体を取り出し、カラムに充填してアンモニアを流しながら硝化細菌を馴養した。今回の実験装置には馴養した担体と馴養していない担体を 1 : 3 の割合で充填した。

3.4 運転方法

フィールド実験の運転条件を表 2 に示す。

RUN1 では、堆肥化設備から発生する実排ガスによる連続運転を行った。

RUN2 ~ RUN5 では本装置のアンモニア分解速度を求めた。堆肥化設備から発生する実排ガス中のアンモニアだけでは硝化率が 100% に達し、最大処理量を求めることができなかったため、アンモニアポンプを用いてアンモニアを添加した。

実験の経過とともに循環水中に NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- が蓄積されるが、これらの塩類濃度が高すぎると硝化細菌の活性が低下する^{3),4)}。循環水中の塩類濃度の和が 2500mg-N/L に達した RUN3 ~ RUN5 では、塩類濃度の和が 2500mg-N/L 程度になるように塔下タンクへ給排水を 1 日 1 回同時刻に実施した。

また、冬場になり急激な気温の低下が発生したため、RUN4 では pH 調整槽の循環水を 25℃ に加温し、RUN5 では pH 調整槽と塔下タンクの循環水を 25℃ に加温して実験を行った。

3.5 ガス、水溶液の分析方法および評価方法

充填塔入口、出口のアンモニア濃度は JISK0804 に従ってガステック社製の検知管で測定した。また、塔下タンクからサンプリングした循環水中の NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- は JISK0102 に従って、それぞれインドフェノール青吸光度法、ナフチルエチレンジアミン吸光度法、還元蒸留インドフェノール青吸光度法で測定した。

脱臭装置のアンモニア除去率は式(1)で定義した。

$$\text{除去率} = ([\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}}) / [\text{NH}_3]_{\text{in}} \quad \dots\dots(1)$$

ただし、

$[\text{NH}_3]_{\text{in}}$: 充填塔入口アンモニア濃度 (単位は ppm)

$[\text{NH}_3]_{\text{out}}$: 充填塔出口アンモニア濃度 (単位は ppm)

脱臭装置のアンモニア分解率は式(2)の硝化率で定義した。

$$\text{硝化率} = ([\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-]) / [\text{total-N}] \quad \dots\dots(2)$$

$$[\text{total-N}] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-] \quad \dots\dots(3)$$

ただし、

$[\text{NH}_4^+]$: アンモニウムイオン濃度 (単位は mg-N/L)

$[\text{NO}_2^-]$: 亜硝酸イオン濃度 (単位は mg-N/L)

$[\text{NO}_3^-]$: 硝酸イオン濃度 (単位は mg-N/L)

表2 運転条件

RUN	期間	入口ガス組成	pH 調整	給排水	循環水の加熱
1	8/17 ~ 10/15	堆肥化設備からの実排ガス	なし	蒸発などにより減少した量を給水	なし
2	10/16 ~ 12/4	堆肥化設備からの実排ガスとポンベ	6 ~ 7	蒸発などにより減少した量を給水	なし
3	12/4 ~ 1/29	堆肥化設備からの実排ガスとポンベ	6 ~ 7	塩類濃度の和が 2500mg-N/L になるように給排水	なし
4	1/29 ~ 2/23	堆肥化設備からの実排ガスとポンベ	6 ~ 7	塩類濃度の和が 2500mg-N/L になるように給排水	pH 調整槽内の循環水を加温して 25℃ へ
5	2/23 ~ 3/19	堆肥化設備からの実排ガスとポンベ	6 ~ 7	塩類濃度の和が 2500mg-N/L になるように給排水	pH 調整槽、塔下タンク内の循環水を加温して 25℃ へ

また、担体単位体積当たりのアンモニア分解速度 ($v_{NH_3,D}$) は式(4)で定義した。

$$v_{NH_3,D} = \{ (\text{開始時循環水中のアンモニア量}) + (\text{期間中に導入されたアンモニア量}) - (\text{終了時循環水中のアンモニア量}) - (\text{排水中のアンモニア量}) \} / (\text{日数}) / (\text{担体量})$$

$$v_{NH_3,D} = \{ [NH_4^+]_S \cdot L_S + ([NH_3]_{in} - [NH_3]_{out}) \cdot v_{in} \cdot 60 \cdot 24 \cdot T \cdot 14 / 22.4 - [NH_4^+]_F \cdot L_F - \{ ([NH_4^+]_S + [NH_4^+]_F) \cdot L_D / 2 \} \} / T / V_D \quad \dots\dots(4)$$

ただし、

$v_{NH_3,D}$: 担体単位体積当たりのアンモニア分解速度 (単位は mg-N/day/L)

$[NH_4^+]_S, [NH_4^+]_F$: 開始, 終了時循環水中のアンモニウムイオン濃度 (単位は mg-N/L)

L_S, L_F, L_D : 開始, 終了時の循環水の量, 排水量 (単位は L)

$[NH_3]_{in}, [NH_3]_{out}$: 充填塔の入口, 出口アンモニア濃度 (単位は ppm)

v_{in} : 充填塔の入口ガス流量 (単位は m^3/min)

T : 期間日数 (単位は day)

V_D : 充填塔に充填した担体量 (単位は L)

4. 結果と考察

4.1 連続脱臭実験の運転結果

堆肥化設備から発生する実排ガス中には、表3に示すようにアンモニア以外に硫黄系ガス、有機性ガスなどが含まれていた。

表3 堆肥化設備より発生するガス(2月1日)の組成

計量の対象項目	単位	値
ダスト濃度	g/Nm ³	0.001 未満 ^{*1}
硫化水素	ppm	0.003
メチルメルカプタン	ppm	0.0049
硫化メチル	ppm	0.001 未満
二硫化メチル	ppm	0.0013
アセトアルデヒド	ppm	0.005 未満
トータルヒドロカーボン ^{*2}	ppm	80
N ₂ O	ppm	3.5
ホルムアルデヒド	ppm	0.005 未満

*1 約 200 日の運転後、配管内壁にホコリが付着しているのを確認

*2 メタン換算した値を表示

図4にフィールド実験期間中の充填塔入口アンモニア濃度、除去率、硝化率を示す。

堆肥化設備では堆肥化を促進させるために繰り返し操作を実施する機会が多い。このとき一時的に高濃度のアンモニア臭気が発生する。RUN1では繰り返し操作が3回行われ、アンモニア濃度はそれぞれ120ppm, 35ppm, 150ppmに急激に増加したが、除去率は100%を維持できた。除去率を100%維持できたのは、循環水が豊富であったため大量のアンモニアを溶解することができたと考えられる。一方、硝化率は繰り返し時以外はほぼ100%を維持したが、繰り返し時には大量のアンモニアの溶解により、循環水中のNH₄⁺が急激に増加したため硝化率は一旦低下した。このNH₄⁺も、繰り返し後に排ガス中のアンモニア濃度が低下した際に分解が進み、蓄積することはなかった。また本結果から、排水中のNH₄⁺を少量に抑えるためには、高濃度アンモニアが導入される前の最も硝化率が高い時期、つまり繰り返し作業の直前に排水を行うことが有効な運転方法であると考えられる。

RUN2~RUN4では、アンモニア分解速度を求めるため、硝化率が100%以下になるように、アンモニアポンペを用いてアンモニア濃度を高めた運転を行った。そのためこの期間は硝化細菌のアンモニア分解速度以上のアンモニアを常時導入したためNH₄⁺が循環水に蓄積し硝化率は徐々に低下した。更にRUN2以降は気温が低下したため循環水の水温や担体自体の温度も低くなり、至適温度が25~30⁵⁾である硝化細菌の活性が低下したことも、硝化率が低下した要因の一つであると考えられる。RUN3の後半からRUN4初期にかけて除去率も極端に低下したため、RUN4ではガスポンペからのアンモニア添加を一旦停止し入口アンモニア濃度を下げた。また、RUN4から循環水の加温を開始した。加温の効果については次項で詳細に述べる。RUN5では硝化率の低下は止まり、除去率は100%に回復した。

RUN5では充填塔入口アンモニア濃度50ppmに対して硝化率は約50%であった。

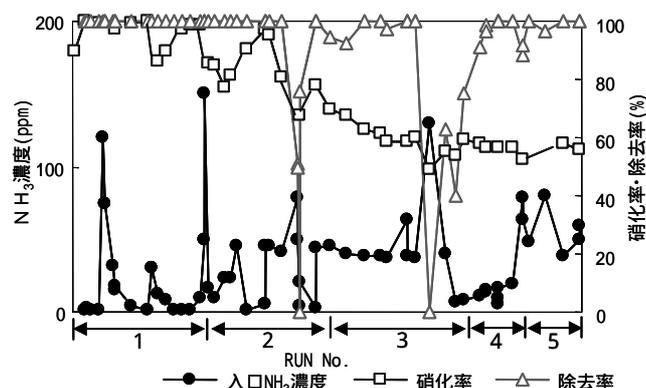


図4 長期運転における脱臭装置の脱臭性能

これらの運転結果より硫黄系ガス、有機性ガスなどの夾雑物が含まれた実排ガスでも 200 日間の長期運転期間を通して担体に付着している硝化細菌の活性が持続することが示された。さらに、入口アンモニア濃度の急激な上昇や気温の低下などは硝化率を低下させることも明らかになった。今回の運転結果から得られたアンモニア分解速度については以下にまとめる。

4.2 担体単位体積当たりのアンモニア分解速度

RUN2～RUN5 を 3～12 日ごとに区切って、期間ごとに担体単位体積当たりのアンモニア分解速度 ($v_{NH_3,D}$) を求めた。表 4 に各 RUN における運転条件、分析結果および $v_{NH_3,D}$ を示す (気温については AMeDAS で観測された水戸市内の気温を使用している)。

RUN2-1 以降、平均気温は 3～16℃、 $v_{NH_3,D}$ は 10～230mg-N/day/L-担体間で変動した。図 5 に RUN2-1～RUN5-2 の平均気温と $v_{NH_3,D}$ を示す。平均気温が 5℃を下回ると $v_{NH_3,D}$ は極端に小さくなった。これは、平均気温の低下により、硝化細菌が付着している担体の温度が低下し、硝化細菌の活性が低下したためと考えられる。実際に担体の温度を測定したところ、RUN3-3 中 12 月 25 日の平均気温は 6℃であり、担体中段、担体下段の上面温度はそれぞれ 8℃、9℃であった。また、RUN4-2 中 2 月 8 日の平均気温は 4℃まで低下し、ヒーターを使って pH 調整槽の水温を 25℃に加温したが担体中段、担体下段の上面温度はそれぞれ 7℃、9℃であった。このことから、RUN2-1～RUN4-3 では担体の温度は平均気温より 2～5℃高かったと推測される。硝化細菌の活性が極端に低下したときの平均気温が 5℃であったので、このときの担体の温度は 7～10℃と推測され、硝化細菌の至適温度が 25～30℃⁵⁾であることから、担体の温度が 10℃以下になると硝化細菌の活性が極端に低下するとみられる。

RUN5-1～RUN5-2 では pH 調整槽と塔下タンクの循環水を加温して 25℃にしたため、中段・下段担体の上面温度を 15～20℃に保持することができ、 $v_{NH_3,D}$ を

200mg-N/day/L-担体まで上げることができた。

以上の結果から、担体の温度が 10℃以下になると $v_{NH_3,D}$ が極端に低下すると思われる。また循環水を温めるなどの方法により担体の温度を上げることで、年間を通じて一定の $v_{NH_3,D}$ を保つことができる可能性が示された。

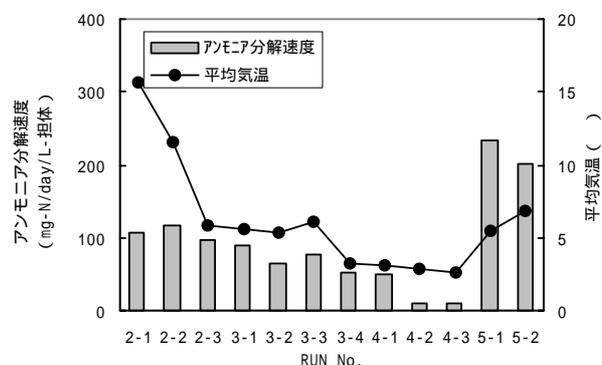


図5 RUN2～RUN5におけるアンモニア分解速度とその期間の平均気温

4.3 アンモニア処理量と必要な担体の関係

本フィールド実験の結果から、アンモニア処理量 (風量 × アンモニア濃度) と必要な担体の関係を求めることができた。たとえば、4.2 節で示したように RUN2-2～RUN3-1 では担体の温度が 10～15℃と推測され、その期間の $v_{NH_3,D}$ は 100g-N/day/m³-担体程度であった。以上より図 6 に示すようなアンモニア処理量と必要な担体量の関係が得られる。アンモニア処理量が 8.2kg-N/day (処理風量 100m³/min (25℃換算)、アンモニア濃度 100ppm) の場合、図 6 より硝化率が 50%の脱臭装置では必要な担体量は 41m³、硝化率が 90%の脱臭装置では必要な担体量は 74m³と計算することができる。

このように担体の温度、処理する臭気の流量やアンモニア濃度、およびアンモニアの分解程度によって、脱臭装置の大きさを決定することができる。

表 4 RUN2～RUN5 における脱臭装置の運転条件、測定値および担体単位体積当たりのアンモニア分解速度

期間	入口 NH ₃		出口 NH ₃		開始硝化率 %	終了硝化率 %	開始 total-N mg-N/L	終了 total-N mg-N/L	排水量 L	平均気温*	アンモニア分解速度 mg-N/day/L-担体	備考
	RUN	開始	終了	ppm								
2-1	10/16	10/23	25	0	85	81	585	775		15.7	108	
2-2	11/8	11/13	45	0	95	80	1100	1550	20	11.6	116	
2-3	11/28	12/4	45	5	79	71	2200	2700		5.8	97	
3-1	12/4	12/11	38	0	71	68	2700	2250	190	5.6	90	
3-2	12/11	12/18	40	0	68	63	2300	2300	82.6	5.4	64	
3-3	12/18	12/28	37	0	63	60	2300	2600	117	6.1	78	
3-4	12/28	1/9	25	0	60	60	2500	2500	166	3.3	52	
4-1	1/29	2/5	9.5	0	58	58	3000	2850	21	3.1	51	pH 槽,25
4-2	2/5	2/13	14	0	58	57	2850	2800	74	2.9	9	pH 槽,25
4-3	2/13	2/19	13	0	57	55	2800	2500	60	2.6	10	pH 槽,25
5-1	2/23	2/26	53	0	53	54	3400	3000	39	5.5	233	pH 槽,塔下タンク 25
5-2	3/12	3/19	54	0	58	56	3000	2600	126	6.8	201	pH 槽,塔下タンク 25

*AMeDAS で観測された水戸市内の最低気温と最高気温の平均値

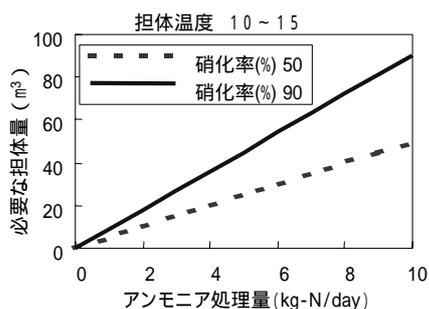


図6 アンモニア処理量と必要な担体量の関係
(担体温度=10~15)

5. おわりに

堆肥化設備から発生する実排ガスを用いて充填塔式生物脱臭装置のフィールド実験を行い、以下の知見を得た。

(1) 本連続実験において、入口アンモニア濃度が数 ppm から、繰り返し操作により 100ppm 程度に一時的に高くなっても、除去率を 100%に維持できた。

(2) 当生物脱臭装置において、導入した実排ガス中に硫黄系ガス、有機性ガスなどの夾雑物が含まれていたが、200 日以上長期連続実験期間中硝化性能を持続することができた。

(3) 硝化細菌が付着した担体の温度が 10 以下になると担体単位体積当たりのアンモニア分解速度 ($v_{NH_3, D}$) が極端に低下したが、循環水を加温することで $v_{NH_3, D}$ の低下を防ぐことができた。このことから循環水の加温により年間を通じ一定の $v_{NH_3, D}$ を保つことができる可能性が示された。

(4) 本実験の結果から、担体の温度が 10~15 の場合、 $v_{NH_3, D}$ は 100g-N/day/m³-担体であり、本装置における担体単位体積当たりのアンモニア分解速度を把握した。

最後に、本研究は農林水産省畜産試験場(現 独立行政法人農業技術研究機構畜産草地研究所)との「アンモニア生物脱臭技術の開発に関する向流共同研究」により行ったものであり、羽賀清典氏をはじめ畜産試験場の関係者の皆様から多大なご指導をいただいたことに対し、深く感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) 臭気対策研究協会. “臭気対策年鑑 2001”. (2001).
- 2) 永野英樹ほか. “担体充填塔式生物脱臭装置を用いたアンモニアの除去”. 第 13 回におい環境学会. pp.48-49(2000).
- 3) 斉紅衛ほか. “生物脱臭法によるアンモニアの処理”. 第 9 回臭気学会. pp.22-23(1996).
- 4) 臭気対策研究会. “生物脱臭の基礎と応用(改訂版)”. (1994).
- 5) 西田耕之助ほか. “生物学的脱臭方法におけるアンモニアの除去機構について”. PPM, pp.71-83(1995).
- 6) 斉紅衛ほか. “生物脱臭法によるアンモニアの処理”. 第 9 回臭気学会. pp.22-23(1996).

<問い合わせ先>

基盤技術研究所 物性解析研究部

Tel. 044 (322) 6159 野田 健史

E-mail address : knoda@lab.keihin.nkk.co.jp

水エンジニアリング本部 計画部

Tel. 03 (3217) 2611 土屋 博嗣

E-mail address : tsuchihr@eng.tokyo.nkk.co.jp