

令和元年6月14日現在

機関番号：55401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18176

研究課題名(和文) 温室効果ガス削減型のアグロインダストリー廃水処理システムに関する基礎的研究

研究課題名(英文) Basic research for greenhouse gases emission reduction type agro-industrial wastewater treatment system

研究代表者

谷川 大輔 (TANIKAWA, DAISUKE)

呉工業高等専門学校・環境都市工学分野・准教授

研究者番号：40714283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：嫌気性バッフル反応器(ABR)と下降流懸垂型スポンジ(DHS)リアクターを主体とするシステム(ABR-DHSシステム)による天然ゴム廃水処理実験を実施した。ABR-DHSシステムは、95%以上の高い有機物除去率を達成すると共に、現地の開放型廃水処理システムと比較して、温室効果ガス排出量を大幅に削減可能となった。当該廃水の主要な成分である残存ゴム分と窒素に関しては、前後段処理により回収・除去を試みた。前後段処理の導入により、廃水中の残存ゴム分の回収率、ABRでのメタン転換率、およびシステム全体での窒素除去率が向上し、最終処理水質は東南アジア地域で最も厳しいベトナムの排水基準値を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案した廃水処理システムは、東南アジア地域の天然ゴム産業廃水処理における課題である温室効果ガス排出量の削減と、廃水処理の低コスト化を同時に達成可能となる。また、現地のニーズの一つである廃水中からのゴム資源回収に関して、廃水と核となる物質との効率的な接触、および空気との接触が大きなキーファクターとなることが新たな知見として得られた。当該廃水処理過程から排出される主要な温室効果ガスである亜酸化窒素についても、亜酸化窒素の生成菌と還元菌、および固定菌がリアクター内で共存することで、最終的な排出量の削減に寄与していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：A combination system of anaerobic baffled reactor (ABR) and down-flow hanging sponge (DHS) reactor (ABR-DHS system) was applied for natural rubber processing wastewater treatment. The ABR-DHS system achieved high removal efficiency of organic matters and reduced most of GHGs emission compared with open-type wastewater treatment systems in actual natural rubber processing factories. Rubber recovery and nitrogen removal were conducted by pre- and post-treatment systems, respectively. By installation of pre-and post-treatment system, rubber recovery, methane recovery in the ABR, and nitrogen removal in the total system were highly enhanced. Finally, total system achieved Vietnamese effluent standard for natural rubber industries, which is the strictest standards in Southeast Asia.

研究分野：土木環境システム

キーワード：温室効果ガス、亜酸化窒素、天然ゴム産業、嫌気性バッフル反応器、下降流懸垂型スポンジリアクター、ゴム回収、窒素除去

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 廃水処理システムからの温室効果ガス排出状況

東南アジア地域における主要農産業の一つである天然ゴム産業からは、メタンや亜酸化窒素等の温室効果ガスが、開放型の廃水処理システムより大量に放出されており、地球温暖化を加速させている。特に、二酸化炭素の 298 倍の温室効果を有する亜酸化窒素は、天然ゴム産業から特異的に大量に排出されており、二酸化炭素に換算した場合、パーム油産業から排出されるメタンに匹敵する量が廃水処理過程から排出されている。回収・利用が可能なメタンと異なり、亜酸化窒素はその生成量自体を低減させる必要があるため、亜酸化窒素の生成量を削減可能な廃水処理システムの開発が求められている。

(2) 天然ゴム廃水処理における課題

天然ゴム廃水処理における現状の課題として、廃水中の残存ゴム分の回収・除去および、窒素除去の 2 点が挙げられている。前者は、廃水処理過程で凝固・蓄積してしまうため、閉鎖型の嫌気性処理システムを導入した場合、システム内での閉塞を引き起こすため、当該システムの導入が進まない一因となっている。後者に関しては、特に排水基準の厳しいベトナムでは、窒素除去のために天然ゴム製品の生産に要する以上の電力が廃水処理のために消費されており、廃水処理の低コスト化が求められている。

2. 研究の目的

(1) 温室効果ガス排出量の削減

現状の開放型廃水処理システムから放出されている主要な温室効果ガスであるメタンと亜酸化窒素を対象として、排出量を削減可能な廃水処理システムおよび処理方法の提案をおこなう。また、システム内における亜酸化窒素の生成・還元に関わる微生物群の同定をおこなうことで、システム内での亜酸化窒素生成機構を解明する。

(2) 残存ゴム分および窒素除去

現状で課題となっている廃水中の残存ゴム分および窒素に対して、前処理・後処理法の導入を含めた適切な処理方法の提案をおこなう。また、システム内におけるゴムの分解および窒素の除去に関わる微生物群の同定をおこなうことで、システム内でのゴム分解および窒素除去機構を解明する。

3. 研究の方法

(1) ABR-DHS システムによる模擬天然ゴム廃水の処理性能評価

図 1 に本研究で用いた廃水処理システムの概略図を示す。本研究では、高濃度固形分含有廃水処理に適した閉鎖型嫌気性リアクターである嫌気性バッフル反応器 (Anaerobic Baffled Reactor: ABR) と、省エネルギー型の好気性リアクターである下降流懸垂型スポンジ (Down-flow Hanging Sponge: DHS) リアクターを組み合わせさせた ABR-DHS システムを主体とし、模擬天然ゴム廃水の連続処理実験を実施した。ABR のコンパートメントは 4 つで構成し、食品工場廃水を処理していた上向流嫌気性汚泥床 (Up-flow Anaerobic Baffled Reactor: UASB) リアクターから採取したグラニューク汚泥を植種した。DHS は、3 つのボックスに分割し、ポリウレタン製のスポンジ担体を充填した。DHS には汚泥の植種はおこなわなかった。

表 1 に実験で用いた模擬天然ゴム廃水の組成を示す。当該廃水は、実工場から排出される廃水の組成を参考に、天然ゴムラテックス、酢酸、プロピオン酸およびアンモニアを混合して作成した。

本研究における実験期間は 3 つに分けられる。期間 1 では、ABR-DHS システムのみの運転をおこない、同システムにおける有機物・窒素除去性能、および温室効果ガス排出特性の評価をおこなった。期間 1 の連続実験の結果より、残存ゴム分の凝固・蓄積による閉塞問題の発生、および窒素除去性能が低い点が課題となったため、期間 2 では下記の 2 点についての評価をおこなった。

滞留時間およびゴム分の植種がゴム分回収に与える影響評価

ABR の水理学的滞留時間 (Hydraulic Retention Time: HRT) および、核となるゴム分の植種が

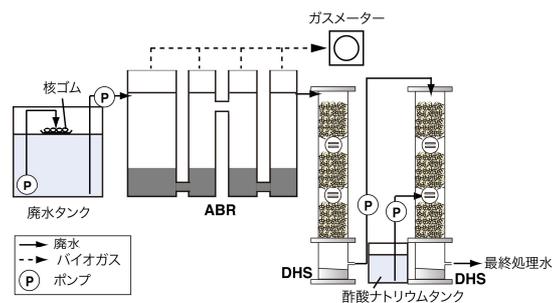


図 1 廃水処理システムの概略図

表 1 模擬天然ゴム廃水の組成

項目	単位	濃度
pH	-	4.9 ± 0.5
アンモニア	mgN/L	238 ± 70
全 COD	mgCOD/L	6,890 ± 1,390

ゴム分回収に与える影響を評価するため、ABR のコンパートメントの増設 (HRT を 2.9 日から 6.4 日に延長) および、ABR の各コンパートメント上部、DHS 第 1 ボックスへのゴムの植種をおこなって実験をおこなった。

DHS への空気供給量が窒素除去に与える影響評価

DHS 内への空気供給量を段階的に制御し、窒素除去に与える空気供給量の影響を評価した。窒素除去に関しては、揮散によるものと生物反応によるもの内訳を評価することで、最適な窒素除去条件を総合的に評価した。

(2) ABR-DHS システムにおける前後段処理法の検討

期間 2 においても、装置内のゴム分による閉塞問題および不十分な窒素除去性能が確認されたため、期間 3 では、ABR-DHS システムに対してゴム回収を目的とした前段処理および、窒素除去を目的とした後段処理の検討をおこなった。前後段処理の概要は下記の通りである。

循環接触型ゴム回収前段処理の検討

期間 2 より、核となるゴムを植種した DHS 内で高いゴム回収能が確認されたことから、廃水タンク内を数日間、核となるゴム分と接触させながら循環をおこなった。循環条件としては、循環速度およびタンクの開閉を設定し、最適条件の検討をおこなった。

窒素除去 DHS による単槽型窒素除去の検討

ABR-DHS システムの後段にもう 1 基 DHS (窒素除去 DHS) を設置し、上部から ABR-DHS 処理水を、最下部のボックスへ炭素源として酢酸ナトリウム溶液を供給することで、単槽での硝化-脱窒を試みた。窒素除去 DHS は無曝気で運転をおこなった。

(3) ABR-DHS システムの温室効果ガス排出特性の評価

ABR から生成されたバイオガス、および DHS 気相部のメタンおよび亜酸化窒素濃度を測定し、ABR-DHS システムにおける温室効果ガス排出特性を評価した。また、ABR および DHS 内の微生物解析を次世代シーケンサーによりおこない、ABR-DHS 内で温室効果ガスの生成および生成量の削減に関与する微生物群を評価した。

4. 研究成果

(1) ABR-DHS システムによる模擬天然ゴム廃水処理性能

有機物除去性能

図 2 に ABR の有機物負荷 (Organic Loading Rate: OLR) および ABR、ABR-DHS システムの化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand: COD) 除去率の経日変化を示す。ABR-DHS システムのみで運転をおこなった期間 1 では、ABR および ABR-DHS システムにおける COD 除去率はそれぞれ、 $44.6 \pm 12.3\%$ および $96.4 \pm 2.9\%$ であった。同期間では、ABR コンパートメント上部へのゴム分の蓄積は確認されず、DHS の第 1、2 ボックスにおいて、スポンジ担体表面にゴム分が蓄積していることが確認された。一方、ABR の HRT を 2.2 倍に延長し、ゴム分を植種した期間 2 においても、ABR の COD 除去率は $43.9 \pm 10.7\%$ と、期間 1 とほぼ同じ性能となった。したがって、ABR の HRT および、ABR へのゴムの植種は、廃水中の残存ゴム分の凝固に有効ではないことが考えられた。

DHS 内では、ボックス 1 にゴムを植種した後に、DHS 上部での COD 除去率の向上が確認された (図 3 参照)。また、東南アジア現地の開放型嫌気性廃水処理システムにおいても、本研究で用いた ABR と同程度の HRT において、表層にゴムが凝固・蓄積していることが確認されている。したがって、廃水中の残存ゴム分の凝固・蓄積には、核となる物質との効率的な接触および、酸素との接触が起因していることが示唆された (前段処理に関する部分でも後述)。

ABR にゴム回収を目的とした前段処理を導入した期間 3 では、ABR の COD 除去率は $60.5 \pm 15.2\%$ となり、大幅な向上が確認された (詳

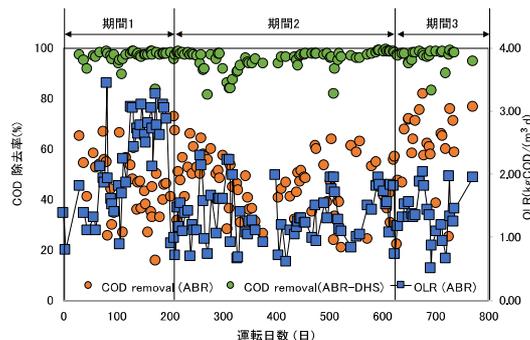


図 2 COD 除去率と OLR の経日変化

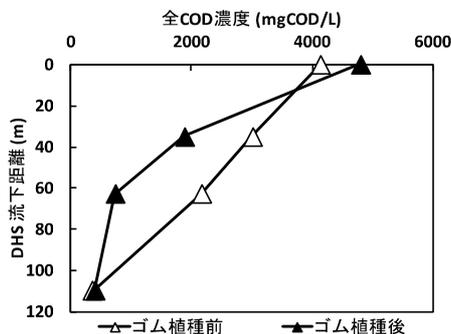


図 3 DHS 高さ方向の全 COD 濃度プロファイ

細は後述)。また、全期間において ABR-DHS システムの COD 除去率は $95.7 \pm 3.7\%$ となっており、同システムの高い有機物除去性能が確認された。

窒素除去性能

図 4 に各空気供給量における DHS 内での窒素除去速度を示す。DHS 内での全無機態窒素除去率は、空気供給量の増加に伴って上昇し、13.3 - 21.2% の範囲であった。全無機態窒素除去量に対するアンモニアの揮散量の割合も、空気供給量の増加に伴って上昇し、9.5 - 38.5% の範囲であった。一方、生物反応による窒素除去速度は、いずれの空気供給量においても大きな差は見られなかった。ここで、DHS 処理水中の硝酸および亜硝酸濃度はそれぞれ、 4 mgN/L 以下および 0.3 mgN/L 以下であったことから、DHS 内で廃水中の残存有機物を用いた脱窒反応が進行していることが考えられた。揮散したアンモニアは、大気中で窒素酸化物にまで酸化され、酸性雨の原因になることが懸念される。また、空気供給量の増加は、廃水処理コストの増加にも繋がることから、本研究では、無曝気条件を DHS 内における最適窒素除去条件とすることとした。しかしながら、最も高い廃水処理性能が確認された期間 3 においても、DHS 処理水中には $169 \pm 22 \text{ mgN/L}$ のアンモニアが残存しており、窒素除去性能が不十分であることが確認された。

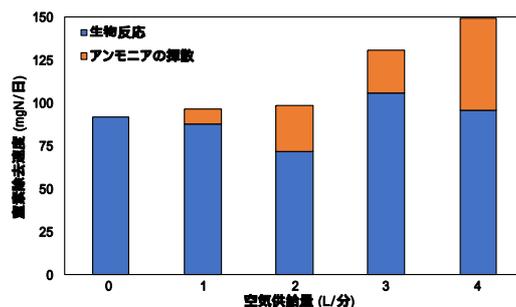


図 4 各空気供給量における DHS 内での窒素除去速度

(2) ABR-DHS システムにおける前後段処理法の検討

循環接触型前段処理によるゴム回収性能

図 5 に前段処理の各循環条件における COD 除去速度を示す。循環速度に関しては、廃水を核となるゴムにゆっくり接触させるよりも、接触回数を増加させる方が効率的にゴムを凝固させることが考えられた。廃水タンクの開閉状態に関しては、開放型の方が閉鎖型よりも高い COD 除去率を示したことから、前述の通り、空気との接触がゴム分の凝固に寄与していることが示唆された。

前段処理をおこなわなかった期間 2 と比較して、前段処理をおこなった期間 3 では、ABR 内での除去 COD に対するメタン転換率が 29.4% から 57.2% へ、約 2 倍増加していることが確認された。したがって、前段処理では、廃水中の残存ゴム分の凝固だけでなく、ゴム表面に存在する微生物によって残存ゴム分が低分子化されることで、ABR 内での分解が進行したことが示唆された。

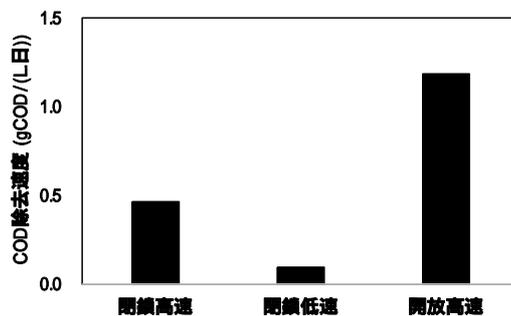


図 5 各循環条件における COD 除去速度

窒素除去 DHS における窒素除去性能

図 6 に、窒素除去 DHS 高さ方向の全無機態窒素濃度プロファイルを示す。DHS 流入部から流下距離 0.75 m (炭素源供給位置) までは、硝化反応が進行し、その後、脱窒反応が進行していることが確認され、最終的に $75.1 \pm 10.1\%$ の全無機態窒素が除去された。また、炭素源供給位置より上部においても、窒素除去の進行が確認されたことから、一部、独立栄養型の脱窒反応も進行していたことが示唆された。

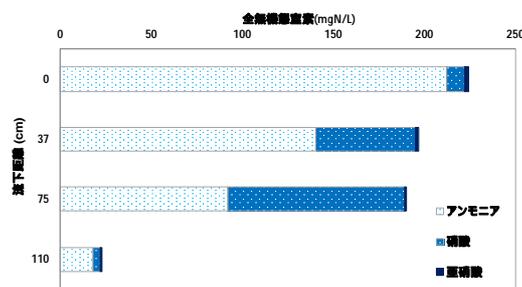


図 6 窒素除去 DHS 高さ方向の全無機態窒素濃度プロファイル

(3) ABR-DHS システムの温室効果ガス排出特性

本研究期間において、ABR から生成されたバイオガス、および DHS 気相部から亜酸化窒素は検出されなかった。一方で、東南アジア現地の開放型嫌気性廃水処理システムからは、大量の亜酸化窒素が排出されていたことから、閉鎖型の嫌気性処理システムを導入することで、亜酸化窒素生成量を削減可能となることが示唆された。

ABR 内における窒素除去に関連する主要な微生物群として、従属アンモニア酸化細菌 *Acinetobacter* 属 (検出率: 0.1–0.8%) および、脱窒菌 *Bosea* 属 (検出率: 0.1–1.3%)、*Microvirgula* 属 (検出率: 0.5–2.0%) が検出された。*Acinetobacter* 属は、亜酸化窒素が大量に排出されている開放型の嫌気性天然ゴム廃水処理システム内からも高頻度で検出されており、亜酸化窒素生成に

寄与していることが考えられている。一方、*Bosea* 属と *Microvirgula* 属は、亜酸化窒素を窒素まで還元できることが確認されている。したがって、これらの脱窒菌が ABR からの亜酸化窒素排出量の削減に寄与していることが示唆された。

一方、DHS からは *Acinetobacter* 属（検出率: 14.2–19.3%）が、窒素除去 DHS からは亜酸化窒素生成能を有する脱窒菌である *Pseudoxanthomonas* 属（検出率: 1.2–2.1%）がそれぞれ高頻度に検出された。これらに対し、窒素固定菌である *Xanthobacter* 属が DHS では 1.6–5.7%、窒素除去 DHS では 11.2–14.8% と高頻度に検出された。一部の窒素固定菌には、亜酸化窒素の固定・還元能を有するものが確認されていることから、DHS 内での亜酸化窒素排出量の削減には、窒素固定菌が寄与していることが示唆された。また、ゴム分解菌である *Gordonia* 属も、DHS では 4.1–14.1%、窒素除去 DHS では 11.0–28.6% 検出されており、ゴム分解菌によってゴムから低分子化された有機物が、DHS 内での脱窒に利用されていることが推察された。

(4) 本システムの天然ゴム産業への適用性

本研究では、ABR と DHS を主体とした廃水処理システムを用いて模擬天然ゴム廃水の連続処理実験をおこなった。閉鎖型嫌気性リアクターである ABR を適用することで、現地の開放型嫌気性処理システムと比較して、大幅な温室効果ガス排出量の削減が可能となることが確認されたが、ゴム回収能については課題が残る結果となった。循環接触型の前段処理を導入することで、ゴム回収効率および ABR でのメタン回収率の向上は確認されたが、循環にエネルギーを有する点と、ゴム回収効率が不十分である点が課題として残った。現地のニーズとしては、温室効果ガス排出量の削減、メタンの回収・利用よりも、廃水中からのゴム資源の回収の方が大きい点、前段処理と ABR の現地への導入については、まだ十分なメリットが得られない結果となった。一方で、核となるゴム分との接触がゴムの凝固を促進することが明らかになったため、実工場において廃水が処理システムまで流れる水路内に核となるゴムを設置し、廃水と核となるゴムが効率的に接触するような構造とすることで、前段処理の代替手段となりうることが考えられた。

DHS および窒素除去 DHS に関しては、現地の廃水処理で最も課題となる窒素除去および好気性処理におけるエネルギー消費の両問題を解決しうる結果が得られた。また、窒素除去 DHS を含めたシステムの最終処理水の全 COD 濃度、全窒素濃度、およびアンモニア態窒素濃度はそれぞれ、 37 ± 24 mgCOD/L、 42 ± 8 mgN/L、および 34 ± 5 mgN/L であり、東南アジア地域で最も厳しいベトナムの排水基準 B（QCVN01-MT:2015/BTNMT、COD 濃度 200 mgCOD/L、全窒素濃度 60 mgN/L、アンモニア濃度 40 mgN/L）を達成していた。したがって、同システムの現地への適用可能性が示唆された。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

Daisuke Tanikawa, Sumire Yamashita, Taiki Kataoka, Hideaki Sonaka, Yuga Hirakata, Masashi Hatamoto, Takashi Yamaguchi, Non-aerated single-stage nitrogen removal using a down-flow hanging sponge reactor as post-treatment for nitrogen-rich wastewater treatment, *Chemosphere*, in press, 2019. [査読あり]

DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.06.012

Daisuke Tanikawa, Takahiro Watari, Cuong Mai Trung, Masao Fukuda, Kazuaki Syutsubo, Ngoc Bich Nguyen, Takashi Yamaguchi, Characteristics of greenhouse gas emission from an anaerobic wastewater treatment system in a natural rubber processing factory, *Environmental Technology*, 2018, in press. [査読あり]

DOI: 10.1080/09593330.2018.1459872

Daisuke Tanikawa, Ryouta Fujise, Yuki Kondo, Takuya Fujihira, Shogo Seo, Elimination of hydrogen sulfide from biogas by a two-stage trickling filter system using effluent from anaerobic-aerobic wastewater treatment, *International Biodeterioration and Biodegradation*, vol.130, 2018, 98–101. [査読あり]

DOI: 10.1016/j.ibiod.2018.04.007

外 2 件

[学会発表] (計 24 件)

谷川大輔、片岡大樹、角谷萌、山下すみれ、天然ゴム廃水処理における前段・後段処理の検討、日本水環境学会年会、2019年3月8日、山梨大学（山梨県・甲府市）

Daisuke Tanikawa, Taiki Kataoka, Hideaki Sonaka, Yuga Hirakata, Masashi Hatamoto, Takashi Yamaguchi, Optimization of nitrogen removal and rubber recovery from natural rubber processing wastewater by using the combination system of an anaerobic baffled reactor and a down-flow hanging sponge reactor, CESE-2018, 2018年11月6日、バンコク（タイ）[査読あり]

Daisuke Tanikawa, Sumire Yamashita, Taiki Kataoka, Hideaki Sonaka, Yuga Hirakata, Masashi Hatamoto, Takashi Yamaguchi, Development of non-aeration single-stage nitrogen removal system as post-treatment for nitrogen-rich industrial wastewater treatment, CESE-2018, 2018年11月5日、バ

ンコク（タイ）[査読あり]

Shogo Seo, Daisuke Motokawa, Daisuke Tanikawa, Development of molasses wastewater treatment system equipped with biological desulfurization process, CESE-2018, 2018 年 11 月 6 日, バンコク（タイ）[査読あり]

谷川大輔、片岡大樹、惣中英章、山口隆司、天然ゴム廃水処理に関する最適運転条件の検討、土木学会全国大会、2018 年 8 月 31 日、北海道大学（北海道・札幌市）

Daisuke Tanikawa, Ryouta Fujise, Yuki Kondo, Takuya Fujihira, Shogo Seo, Removal of hydrogen sulfide from biogas by two-stage trickling filter using effluent of anaerobic-aerobic wastewater treatment system, CESE-2018, 2017 年 11 月 12 日, 昆明（中国）[査読あり]

Hideaki Sonaka, Yoshino Muro, Zin-ichiro Kimura, Kazuaki Syutsubo, Takashi Yamaguchi, Masashi Hatamoto, Daisuke Tanikawa, Development of wastewater treatment system with low greenhouse gases emission for natural rubber industry, 7th IWA-Aspire Conference 2017, 2017 年 9 月 2 日, クアラルンプール（マレーシア）[査読あり]

Daisuke Tanikawa, Characteristics of greenhouse gases emission from anaerobic wastewater treatment system in natural rubber processing factory, WRE 2017, 2017 年 6 月 27 日, 青島（中国）[招待講演]

外 16 件

6 . 研究組織
該当なし。