

B-62 天然ゴム製造廃水のメタン発酵処理

○ 珠坪 一晃^{1*}・小野寺 崇¹・山口 隆司²
 福田 雅夫³・谷川 大輔^{2,4}

¹(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

²長岡技術科学大学 環境システム工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

³長岡技術科学大学 生物機能工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

⁴呉工業高等専門学校 環境都市工学科 (〒737-8506 広島県呉市阿賀南二丁目2番11号)

* E-mail: stubo@nies.go.jp

1. はじめに

東南アジア地域には、温暖な気候から天然ゴムやパーム油の生産地が集中している。特に天然ゴムは、その精製・加工技術の発達により化石資源由来の合成ゴムのへの置き換えが加速しつつあり、それに伴う生産量の更なる増加が予測される。一方、天然ゴムの製造・加工工程からは、有機物や窒素を含む廃水が多量に排出されており、その大部分が嫌気池や表面曝気により処理されている。嫌気池では有機物分解に伴うメタンの大気放出、表面曝気(好気性処理)においては多大な電力消費・余剰汚泥の発生が生じているため、廃水の分解特性の把握や適切な処理法の開発は急務である。

そこで本研究では、ベトナムの天然ゴム製造工場における廃水の排出・処理状況の調査と、嫌気回分培養試験によるゴム製造廃水の分解特性の把握を行った。

2. 実験方法

(1) 天然ゴム製造廃水の処理状況調査

本研究では、ベトナムゴム研究所(Rubber Research Institute of Vietnam, RRIV)内のゴム製造工場において廃水の排出・処理状況の調査を実施した。RRIVでは、主にラテックス液からリブドスモークドシート(RSS)を生産しており、その最大生産量は1,000 t/年である。RSSの生産に伴う廃水の排出量は、製品 1t 当たり約10 m³と多く有機物濃度も5~13 gCOD/Lと高い。RRIVでは、ゴム製造廃水の処理に嫌気池(Combined Anaerobic Tank)と藻類を利用した後処理システム(栄養塩除去を目的)を用いている。本研究では、ゴム製造廃水の嫌気条件における有機物分解の様相とそれに伴うメタン(温室効果ガス)の排出状況の調査をRRIV内の嫌気池を対象として実施した。

調査対象の嫌気池は、60個のコンパートメントから構

成されており、各コンパートメントは壁面の下部もしくは上部の廃水流入/流出口で接続されているバツフル状の構造となっている(図1)。コンパートメントの断面は、1.5 m×3.0 mの矩形で、水深は平均1.4 mであった。

水質分析用の廃水サンプル(流入、流出を含む)および生成ガスの採取は、7つのコンパートメント(流下方向にコンパートメント1, 5, 16, 28, 33, 45, 58)より行った。廃水のサンプルについては、COD濃度および低級脂肪酸(VFA濃度)の測定を行い、有機物分解の様相を把握した。生成ガスの測定は、内径160 mm(上部は110 mm)、全長2.5 mのPVC管の上部にガス採取口を備えたガスサンプラーをコンパートメントの底部および壁面に密着するように設置して行った。比較的ガス生成量が少なかったため、約1時間毎にガスサンプラー気相部のメタン濃度を測定し、その濃度勾配より、嫌気池底部、壁面の単位面積当たりのメタン生成フラックスを算定した。

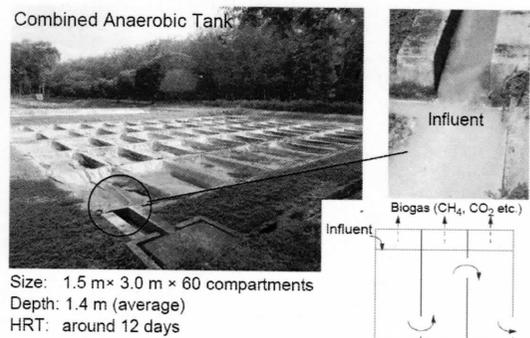


図1 調査を行ったRRIV工場内の嫌気池の概要

(2) 集積培養試験

天然ゴム製造廃水の嫌気分解特性を評価するため、

720 ml容量のセルムバイアル瓶を用いた嫌気集積培養試験を行った。集積培養には25 mMリン酸緩衝液を含む培地を用い、バイアル内の液相容量を100 ml (汚泥、基質を含む) に設定した。植種汚泥として糖系廃水を処理していたUASBより採取したグラニューク汚泥を分散処理したものを用い、最終濃度で約3 gVSS/Lとなる様に調整した。集積培養は35°C温度条件下で行い、120 rpmでバイアル瓶を水平振とうした。基質としてRRIVで採取した天然ゴム製造廃水を用いた (初発濃度は0.96 gCOD/Lに設定)。集積培養試験では定期的にメタン生成量を測定し、十分なメタンの生成が確認された時点で (3~4日に一度)、培地の引き抜きと基質 (廃水) の添加を行った。集積培養試験におけるHRTは、約38~50日であった。

集積培養試験においては、廃水 (基質) の分解とメタン生成の様相を評価するため、培地 (基質投入前後) のCOD濃度とVFA濃度、生成バイオガス量とメタン濃度を定期的に測定した。また、集積培養の前後で汚泥のメタン生成活性の測定 (35°C、試験基質: 酢酸、H₂/CO₂、プロピオン酸) を行い、汚泥馴致の効果を検証した。

3. 結果および考察

(1) 天然ゴム製造廃水の処理状況調査

天然ゴム製造廃水の嫌気池における分解とメタン (温室効果ガス) の発生状況の調査をベトナム、ビンズオン (Binh Duong) 省にあるRRIV敷地内において実施した (2012年10月、調査時の廃水量57.5 m³/day)。

図2には嫌気池の廃水流下方向の各コンパートメントにおける廃水T-COD濃度の変化と嫌気池の底部からのメタン生成フラックスの変化を示した。また図3には廃水の有機物組成の変化をVFAs (低級脂肪酸)、その他の溶解性COD (Other soluble COD)、固形性COD (Solid COD) と成分別に示した。

図2より流入廃水のT-COD濃度は約11 gCOD/Lと高く、コンパートメント1では流入した廃水に含まれるゴム成分が粒子状に固化・懸濁していたために、T-CODは、約13 gCOD/Lとなった。また、コンパートメント1~5の間で、急激にT-COD濃度の減少が生じていた。図3の廃水組成の変化より、嫌気池の前半部分で大部分の固形性有機物 (ゴム成分, Solid COD) の分離・除去が生じる事でT-CODが大きく減少した事が分かった。図1に示した写真の様に、嫌気池はポリエチレン製のシートで表面が覆われており、ここに分離したゴムを付着させ・分離し易くする工夫がなされている。また、コンパートメント1~5の間では、池の底部より、約5~6 NL/m²・hrのメタン生成が生じており、廃水に含まれる固形性COD成分の可溶化と酸生成及び溶解性COD成分 (soluble COD) のメタンへの転換が生じていた事が分かる。コンパートメント16では大きな水質変化は生じないが、酸生成 (VFA生

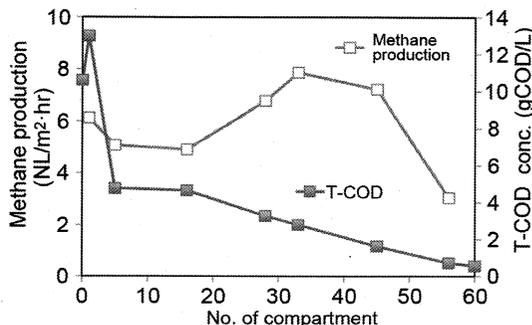


図2 嫌気池での廃水 COD 及びメタン生成量 (底部)

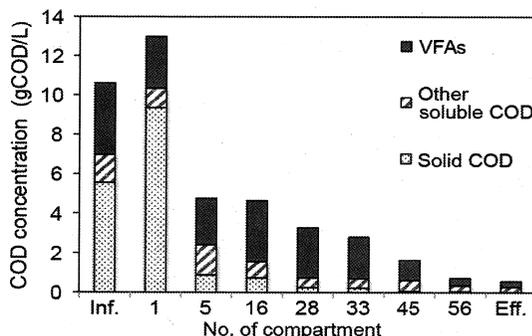


図3 嫌気池における廃水有機物組成の変化

成) やコンパートメント5と同等のメタン生成が生じていた。なお検出されたVFAの大部分を酢酸とプロピオン酸が占めていた。嫌気池の滞留時間は約12日と長く、池内には分離されたゴム成分や汚泥が存在するためそれらの有機物の低分子化やメタン化が進んだと推測される。コンパートメント16から60 (処理水) の間では、T-COD濃度の直線的な減少が生じており、有機物分解が遅滞なく進行した事が分かる。嫌気池中央部のコンパートメント28, 33, 45, では約7~8 NL/m²・hrの高いメタン生成フラックスが確認された。なお、バイオガスのメタン含量は約70%であり、残りの成分は炭酸ガス、窒素等であった。

図4には、嫌気池におけるゴム廃水処理時のCODマスバランスを示した。流入廃水T-CODの約95%が嫌気池によって除去された (処理水T-COD 0.57 g/L)。

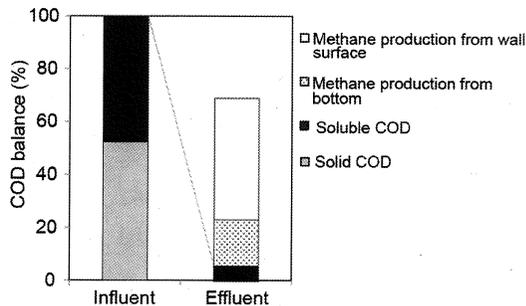


図4 流入、流出 T-COD に基づいた COD バランス

嫌気池におけるメタン生成量の測定は、当初、底部からのガス生成のみを考慮していたが、各コンパートメントの寸法が小さく、壁面の面積が底部よりも相対的に大きいため、底部に加えて壁面からのガス生成量も測定を行った。その結果、流入T-CODに対しての回収メタンCODは約65%となり、処理水CODを含めた回収率は約70%であった。残りの約30%のCODは污泥（増殖菌体）やゴム成分として嫌気池に蓄積していると考えられる。

(2) 集積培養試験

RRIV工場内のゴム製造廃水を基質として用い、嫌気条件下でのメタン発酵集積培養試験を行い、廃水の分解とメタン生成の様相を調査した。図5に集積培養期間におけるメタン回収率（投入基質CODがメタン回収された割合）の経日変化を示した。

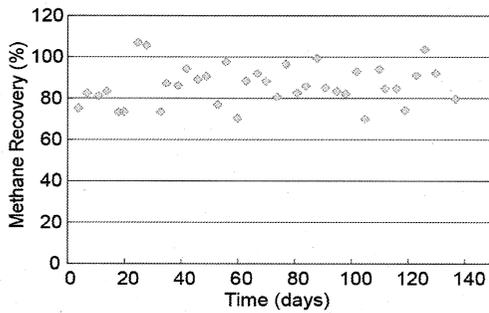


図5 集積培養試験におけるメタン回収率の経日変化

集積培養試験では、約3~4日で投入した廃水COD成分の分解とメタンへの転換が確認された。実験期間を通じて、良好なメタン回収率が得られており、その平均値は86%であった。なお、液相中へのVFAの蓄積も確認されなかった。

集積培養に伴う保持污泥の微生物学的な特性を評価するために、各試験基質を用いたメタン生成活性試験を行った。表1に植種污泥（Seed Sludge）と集積培養終了時の污泥（Enriched Sludge）のメタン生成活性の値を示す。

表1 各基質条件における培養前後のメタン生成活性

	Test substrate	Activity (gCOD/gVSS/d)	STD.
Seed sludge	Wastewater	0.20	0.00
	Acetate	0.38	0.01
	Propionate	0.06	0.00
	H ₂ /CO ₂	1.16	0.05
Enriched sludge	Wastewater	0.27	0.01
	Acetate	0.18	0.01
	Propionate	0.11	0.01
	H ₂ /CO ₂	2.20	0.10

集積培養の前後で、ゴム廃水からのメタン生成活性は

0.20から0.27 gCOD/gVSS/dまで増加し、廃水の有機物組成への細菌相の馴致が確認された。天然ゴム製造廃水での集積培養に伴い、メタン生成活性は各試験基質に応じて増減した。例えば、酢酸資化メタン生成活性は、0.38から0.18 gCOD/gVSS/dに半減したが、プロピオン酸からのメタン生成活性は、0.06から0.11 gCOD/gVSS/dに倍増した。RRIVの嫌気池における調査より、コンパートメント16における主要なVFA成分は、約35%ずつが酢酸とプロピオン酸であった。植種污泥として用いたグラニューール污泥は糖を含む実廃水を処理しており、廃水の酸生成過程では主に酢酸が生成していた。そのため、廃水の酸生成特性の違いが酢酸とプロピオン酸の活性に影響を及ぼしたと考えられる。また、集積培養後には、H₂/CO₂からのメタン生成活性も1.16から2.2 gCOD/gVSS/dに倍増しており、水素生成を伴うメタン生成反応の増大（プロピオン酸等の水素生成酢酸化の進行）や、ゴム固化に利用されるギ酸（水素資化性メタン性細菌が利用可能な基質として知られている）流入等の影響があったためと考えられる。

また集積培養污泥の古細菌の16S rRNAを標的としたDGGE法による菌相解析では、*Methanobacteriaceae*科の水素資化性メタン生成細菌由来のDNAバンド濃度の増大が確認され、H₂/CO₂資化活性の増加と同様な傾向を示した。

4. まとめと今後の展望

本研究では、天然ゴムの製造に伴って排出される有機性廃水の嫌気池での分解と温室効果ガスであるメタンの生成の様相や、集積培養試験による分解特性の把握を行った。ゴム廃水は、ゴム成分の物理的な分離と嫌気性細菌による分解によりT-CODの95%程度が除去され、それに伴う温室効果ガス（メタン）の排出が確認された。

集積培養試験においても、ゴム廃水の嫌気分解は遅滞なく進行し、ゴム廃水等の分解活性の向上とメタン生成細菌等の菌相構造の馴致が進む事が明らかになった。

今後は、メタン回収（エネルギー回収、温室効果ガス発生抑制）と処理の省スペース化、処理水質の確保（残存CODと窒素除去）を目指した処理システムの導入を目指して、実廃水を供したラボスケール試験、パイロット試験を実施していく予定である。

謝辞: 本研究は、SATREPS「天然ゴムを用いる炭素循環システムの構築」、国立環境研究所公募型提案研究「適切排水処理システムの実用的な展開に関する研究」の一環として実施しました。