

# 脱タンパク質化天然ゴム製造工程廃液を対象とした資源回収型廃液処理システムの開発

長岡技術科学大学 学生会員 ○佐藤 浩太, 渡邊 高子, 正会員 山口 隆司  
 広島大学 学生会員 永井 寛之, 国立環境研究所 正会員 珠坪 一晃  
 コンケン大学 チョイスイ クーシヴィライ パイラヤ

## 1. はじめに

近年、天然ゴムラテックスに含まれるタンパク質の一種が、ラテックスアレルギーの抗原となることが明らかとなり、これらのタンパク質を効率的に除去する方法として、尿素とドデシル硫酸ナトリウム (Sodium Dodecyle Sulfate; SDS)を用いた脱タンパク質化法が開発され<sup>1)</sup>、脚光を浴びている。このプロセスからは、ゴム分や SDS を多く含んだ高濃度有機性廃液 (Deproteinized natural rubber wastewater, DPNR 廃液)が排出され、その排出量は製品(脱タンパク質化濃縮ラテックス)の約 2 倍量になる。これまで、東南アジアを始めとする天然ゴム生産国においては、一般的な天然ゴム製造工程廃液の処理法として硫酸添加によるゴム回収と生物安定池法が適用されてきた。しかしながら、これらの処理法は広大な敷地面積、長い滞留時間、特に酸化池は曝気に莫大なエネルギーを必要とする。さらに、嫌気性池から大気中へ放散されているメタンガスは、地球温暖化の促進に寄与しており大きな問題だと考えられる。また、堀澤ら<sup>2)</sup>の研究から DPNR 廃液中に含まれている SDS が、ゴム分の凝固・回収を妨げ、さらにメタン発酵を阻害する事がわかってきた。そこで、我々の研究グループでは、生物安定池法に替わる技術として、また DPNR 廃液中に含まれるゴム・エネルギー(メタン)資源を効率的に回収し、再利用するためにカルシウム塩添加法と UASB 法を組み合わせた資源回収型の廃液処理システムを提案し、開発を行っている。本稿では、カルシウム塩添加法を適用した(ゴム

表 1 廃液組成

Parameter	Unit	DPNRW	P-DPNRW
pH	-	10.3	6.64
COD <sub>Cr</sub>	mg · l <sup>-1</sup>	130,000	9,920
BOD	mg · l <sup>-1</sup>	19,500	6,620
TKN	mg · l <sup>-1</sup>	3,230	2,810
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	mg · l <sup>-1</sup>	1,280	1,350
TS	mg · l <sup>-1</sup>	47,200	25,400
VS	mg · l <sup>-1</sup>	43,200	9,500
SDS	mg · l <sup>-1</sup>	11,000	ND
Ca <sup>2+</sup>	mg · l <sup>-1</sup>	ND	2,070

ND : Not detected

回収後)廃液を対象に中温 UASB リアクターを用いて連続処理実験を行い、有機物除去及びメタン生成特性を評価し、基礎的な知見を収集したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供給廃液及びカルシウム塩添加法

本研究では、本学の脱タンパク質化パイロットプラントから排出される DPNR 廃液を使用した。DPNR 廃液からのゴム資源回収と SDS 除去は、永井らが考案したカルシウム塩添加法<sup>3)</sup>を用いた。DPNR 廃液を攪拌しながら、HCl で pH7.0 に調整した後、3.6 gCa<sup>2+</sup> · l<sup>-1</sup> になるように CaCl<sub>2</sub> を添加し、約 6 時間静置してゴム分と SDS を凝集させた。続いて保留粒子径 1 μm の硬質濾紙を用いて濾過を行い、清澄液 (Pre-treated DPNRW, P-DPNR 廃液)を得た。この P-DPNR 廃液を連続処理実験の供給廃液とした。表 1 に DPNR 廃液と P-DPNR 廃液の廃液組成を示した。

### 2. 1 実験装置及び運転条件(連続処理実験)

図 1 は、本研究で用いた中温(35°C)UASB リアクターの概要図を示す。植種汚泥は、中温グラニュール汚泥と消化汚泥を用いた。表 2 は、UASB リアクターの運転条件を示す。COD 容積負荷(以下、負荷)の上昇は、

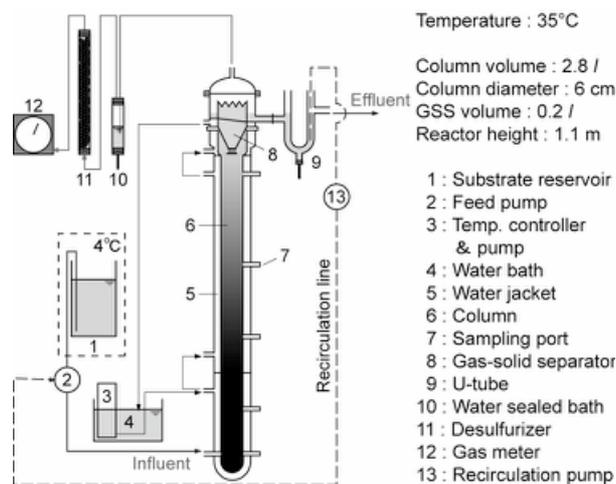


図 1 UASB リアクターの概要図

キーワード 天然ゴム, 資源回収, UASB, 有機物除去

連絡先 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 160-1 長岡技術科学大学大学院 環境システム工学専攻

水圏土壌環境制御研究室 TEL : 0258-47-1611 (内線 6646) E-mail : sato@stn.nagaokaut.ac.jp

HRT の短縮と流入 COD の上昇によって行った. 供給廃液は, P-DPNR 廃液を水道水で希釈し, 運転開始 103 日目まで栄養塩, 微量元素を添加した. Phase 4-1 からは, 水道(希釈)水と供給アルカリ度の削減を狙って処理水循環による希釈のみとした. なお, COD 除去率が安定した時期を Phase 4-2 とした. また, pH 緩衝剤として  $\text{NaHCO}_3$  を  $1\text{--}3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  添加し,  $\text{NaOH}$  で供給廃液を  $\text{pH}7.5\text{--}8.1$  程度に調整した.

### 3. 実験結果及び考察

図 2(A)に供給廃液, 処理水の COD とその除去率の径日変化を示す. COD 除去率は運転開始時から徐々に上昇し, Phase 3 では常に 90%以上を維持しており, 優れた有機物除去特性を示した. 処理水循環による希釈のみとした Phase 4-1 では徐々に減少したが, 処理水循環開始 53 日以後(Phase 4-2)は 72%以上を維持して安定した(平均 76.3%). 運転開始 232 日目にリアクター高さ方向のプロファイル実験を行った結果, リアクター内の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  が  $3,390 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  程度に達していた(流入濃度  $1,690 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ). さらに, リアクター下部で pH が 6.9 から 6.6 に低下していた(全データ省略)ことから,  $\text{NH}_4^+$  毒性和低 pH による COD 除去速度の低下が, 除去率低下の原因だと考えられる. しかし, Phase 4-3 では COD 除去率の上昇が観察されたことから深刻な影響を与える程ではないと推察される. 図 2(B)に供給廃液, 処理水の BOD とその除去率の径日変化を示す. Phase 3, 4-2 における平均 BOD 除去率はそれぞれ 96.0, 86.1% を達成し, COD 除去率以上に高い値を示した. 図 2(C)にリアクター単位容積当たりのガス生成速度, 図 2(D)にメタン転換率とその濃度の径日変化を示す. Phase 2 から 3 では, 負荷の上昇による顕著なメタン生成速度の増加が見られた. これ以降のメタン生成速度は一定の値を示した. Phase 3, 4-2 における平均メタン転換率はそれぞれ 53.1, 65.2% となり, 若干の増加傾向を示し, 平均メタン濃度は Phase 3, 4-2 で 67.5, 60.3% であった. これらより, どの運転条件においても有用なエネルギー資源としてメタンを回収することができたと言える.

### 4. まとめ

P-DPNR 廃液( $3,420 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$ )を負荷  $6.9 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , HRT12 hr の条件で処理したところ, COD 除去率 92.2%( $268 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$ ), メタン転換率 53.1% を達成した. また, 処理水循環運転(循環比 2)とした Phase

4-2 では, COD 濃度  $9,470 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 負荷  $6.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , HRT38 hr の条件で, COD 除去率 76.3%( $2,240 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$ ), メタン転換率 65.2%を示した. これは, 水道(希釈)水を使用しなくても良好な処理性能を得られる事を示唆している. 最後に, カルシウム塩添加法と UASB 法を組み合わせた本システムによる DPNR 廃液からのゴム・エネルギー資源の回収が可能であったと結論づけられる.

### 参考文献

- 1) Kawahara *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, Vol.15, No.4, pp.181-184, 2004
- 2) 堀澤ら, 第 42 回日本水環境学会年会講演集, pp.472, 2008
- 3) 永井ら, 第 43 回日本水環境学会年会講演集, pp.169, 2009

表 2 UASB リアクターの運転条件

Phase	Day	Days	HRT (hr)	Recirculation ratio (-)	Substrate COD conc. ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	COD loading ( $\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ )
1-1	0-17	17	23 (3)	0	930 (114)	1.1 (0.2)
1-2	18-25	8	19 (2)	0	995 (71)	1.2 (0.1)
1-3	26-35	10	13 (1)	0	924 (21)	1.6 (0.1)
2	36-56	21	12 (1)	0	1,920 (213)	3.9 (0.8)
3	57-115	59	12 (2)	0	3,420 (701)	6.9 (2.2)
4-1	116-167	52	38 (8)	2	9,650 (1,460)	6.5 (1.8)
4-2	168-224	57	38 (7)	2	9,470 (559)	6.0 (0.9)
4-3	224-251	28	39 (5)	2	9,600 (346)	5.9 (0.7)

( ) : standard deviation

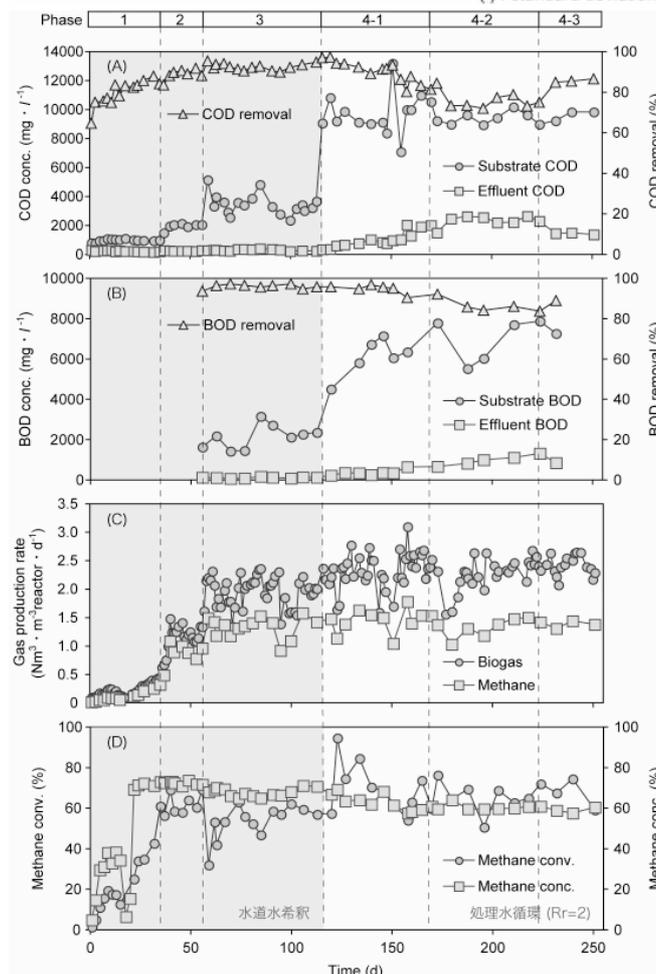


図 2 連続処理実験の結果  
(A)COD 濃度・除去率, (B)BOD 濃度・除去率,  
(C)ガス生成速度, (D)メタン転換率・濃度