

(73) 脱タンパク質化天然ゴム廃液の再資源化処理 -カルシウムを用いた前処理と嫌気性処理-

永井 寛之¹・佐藤 浩太²・幡本 将史²・渡邊 高子²・Pairaya Kucivilize Choeisai³
珠坪 一晃⁴・大橋 晶良⁵・山口 隆司^{2*}

¹東北大学 土木工学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06)

²長岡技術科学大学 環境システム工学専攻 (〒940-2137 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

³Department of Environmental Engineering, Khon Kaen University (Khon Kaen, 40002, Thailand)

⁴国立環境研究所 水土壤圏環境研究領域 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

⁵広島大学 社会基盤環境工学専攻 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)

* E-mail: ecoya@vos.nagaokaut.ac.jp

本研究では先進の脱タンパク質化プロセスから排出される脱タンパク質化天然ゴム廃液 (DPNR廃液) の再資源化処理技術の開発を行った。前処理としてpH7.0に調整したDPNR廃液に含まれるSDS及びVS (ゴム分) に対してそれぞれ重量比で0.070倍および0.055倍のCa²⁺を添加することによって、SDSとゴム分をほぼ完全に、かつ一挙にゴム塊として回収が可能であった。またそのカルシウム処理後の処理水を中温のラボスケールUASBリアクターを用いて連続処理実験を行ったところ、良好な有機物除去およびメタン生成が行われ、最大有機物負荷6.83±1.76 kgCOD/m³/d (HRT: 12 hrs) で約60日間に渡り、COD除去率 92.2±1.7%、流出COD濃度 268±56 mg/Lを達成した。

Key Words : Natural rubber, SDS, Calcium, UASB, Methane

1. はじめに

現在、タイやマレーシアなど天然ゴムの主要生産国では、天然ゴム製造工程から排出されるラテックス廃液を処理する場合、一般的には硫酸添加法によるゴム資源回収と酸化池法 (ラグーン法) を組み合わせた方法が用いられている¹⁾。硫酸添加法は天然ゴムラテックスがpH5程度の条件下で凝固する特性を活かしたゴム回収方法である。ゴム回収後の廃液は酸化池法で処理されるが、この方法は広大な敷地面積が必要であり、廃水は高濃度の硫酸を含んでいる事から硫化水素による周辺環境への悪影響や、さらには大気中への温室効果ガスであるメタンの放散など、様々な問題を引き起こしている。したがって、酸化池法に替わる処理プロセスの開発・適用は急務である。

一方、近年天然ゴムに含まれるタンパク質の一種が、人体に対してラテックス・アレルギーを引き起こし、場合によってはアナフィラキシーショックの要因となることが明らかとなった²⁾。そこでこのアレルギー性のタンパク質を短時間で効率的に除

去する種々の方法が有機材料の分野で検討されており、その一つの方法としてドデシル硫酸ナトリウム (Sodium dodecyl sulfate, SDS) と尿素を用いて天然ゴムの脱タンパク質化を行う方法が開発され、短時間で高い除去効率を発揮する事から注目を集め実用化が進んでいる³⁾。しかしながら、このプロセスからは脱タンパク質化天然ゴム廃液 (Deproteinized natural rubber wastewater, 以下DPNR廃液) が生じる。このDPNR廃液はSDSとゴム分を高濃度に含み、COD_{Cr}濃度は約100,000 mg/Lと高い。また、DPNR廃液の排出量は脱タンパク質化に供した天然ゴムラテックスの約2倍量に相当し、今後脱タンパク質化プロセスにおいてSDSを用いた方法が多くなるに伴いその量も増加していくと考えられる。このSDSを用いた脱タンパク質化天然ゴム製造法は開発されて間もない事もあり排出されるDPNR廃液の処理に関する報告は我々の知る限り皆無である。

そこで、我々の研究グループではDPNR廃液の処理技術の開発を進めている。これまでの種々の検討から、DPNR廃液に含まれる高濃度のSDSが、従来から用いられている硫酸添

加法によるゴム分の凝固と資源化回収を困難にしていること、また界面活性剤であるSDSは微生物の生育を阻害する事から、DPNR廃液を生物処理するためにもSDSの除去が必要である事がわかってきた。すなわち、DPNR廃液を効率的に処理し、ゴム資源及びエネルギー（メタン）回収を行うためには、まずSDSの除去を行う必要があると考えられる。

現在我々は、界面活性剤を多量に含む廃水処理の報告を参考に、カルシウムイオン（Ca²⁺）などの複数価の陽イオンは溶液中の陰イオン（SDS など）を凝集させる⁹、という点に着目しDPNR廃液の物理化学的前処理と、前処理した後の有機性廃液（Pre-treated DPNR wastewater, 以下 P-DPNR 廃液）の嫌気性生物処理の研究を行っている。本報では、DPNR廃液処理のための前処理として塩化カルシウムを用いたSDS除去とゴム回収を行う前処理、およびP-DPNR廃液をUpflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) 法で連続処理した結果について報告する。

2 実験方法

(1) SDS溶液の凝集実験

SDS溶液 (10,000 mg/L) に塩化カルシウム溶液 (200 g-Ca²⁺/L) を初期濃度0 - 819 mg-Ca²⁺/L となるように添加し、数分間攪拌 (約150 rpm) した。保有粒子径0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて凝集物を取り除き、ろ液のCODを測定し、その結果からSDS (COD当量2.0 (g/g)) の除去率を算出した。なお、SDS溶液のpHは調整せず予備実験を含め室温にて3回実験を

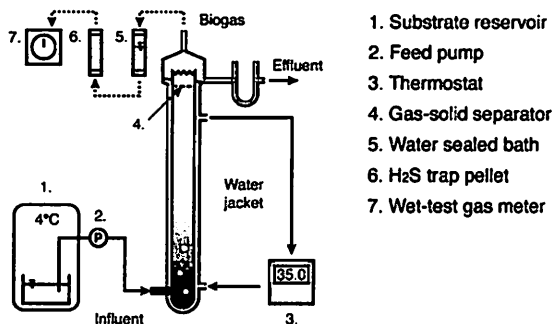


図-1 P-DPNR 廃液の連続処理実験に用いたUASBリアクターの概略図

表-1 UASBリアクターの運転条件

Parameter	Unit	Phase (days)			
		0 - 25	26 - 38	39 - 58	59 - 116
OLR	kgCOD / m ³ / d	1.06 ±0.33	1.78 ±0.27	4.15 ±1.53	6.83 ±1.76
Substrate COD	mg / L	940 ±106	1,060 ±270	1,990 ±80	3,520 ±760
HRT	hrs	22.3 ±4.8	13.2 ±1.8	11.9 ±1.2	12.2 ±1.9
Substrate pH	-	7.51 ±0.15	7.58 ±0.13	7.63 ±0.12	7.47 ±0.15

行った。

(2) 天然ゴムラテックスの凝固実験

天然ゴムラテックス溶液 (HA LATEX, Golden Hope Plantations Bhd.) (pH約10) を36,000 mgVSL に水で希釈し、塩化カルシウム溶液 (200 g-Ca²⁺/L) を初期濃度0 - 3,930 mg-Ca²⁺/L となるように添加した。数分間の攪拌 (約150 rpm) を行った後、試料をシャーレに移して、その凝固具合を目視によって評価した。続いて液面分のVSを測定し、除去率を求めた。凝固実験は予備実験も含めて最低3回以上行った。なお実験は室温で行い、天然ゴムラテックス溶液のpHは調整しなかった。

(3) DPNR廃液の凝固実験

DPNR廃液は長岡技術科学大学アジアグリーンテック開発センターにて行われたパイロットスケールの天然ゴム脱タンパク質化実験より回収した。ゴム分の凝固はpHにも影響を受ける事から、5Mの塩酸溶液を用いてDPNR廃液のpHを無調整 (10.3), 7.0及び4.8に調整し、塩化カルシウム溶液 (200 g-Ca²⁺/L) を初期濃度が0-7,710 mg-Ca²⁺/L となるように添加した。試料が完全に混合するまで数分間攪拌を行った後、約6時間静置してその凝固具合を目視によって評価した。さらに液面分のSDSおよびVSを測定し、その除去率を算定した。実験は予備実験も含めて3回以上行った。

(4) DPNR廃液とP-DPNR廃液のメタン生成実験

長岡中央浄化センターの下水消化汚泥をホモジナイズし、3,000 mgVSLに調整したものを植種汚泥として用い、基質としてDPNR廃液およびP-DPNR廃液を初期濃度0-5,000 mgCOD/L となるように投入し、メタン生成実験を行った。その他詳細な手順は既報⁹に準じて行い、経時的にガス組成、ガス生成量を測定して初期基質濃度に対するメタン転換率を算出した。

(5) UASBリアクターを用いたP-DPNR廃液の連続処理実験

P-DPNR廃液の連続処理実験に用いたUASBリアクターはガラス製の高さ1.1 m、内径0.06 mで容積2.8 Lのものを用いた。その概略を図-1に示す。リアクターは恒温水をウォータージャケット内に循環させ、中温 (35°C) を維持した。基質はリアクター下部から供給し、発生したバイオガス量は水封槽、および

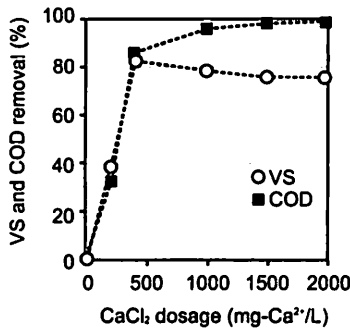


図-2 塩化カルシウム添加による天然ゴムラテックスからのVS (ゴム分)の除去

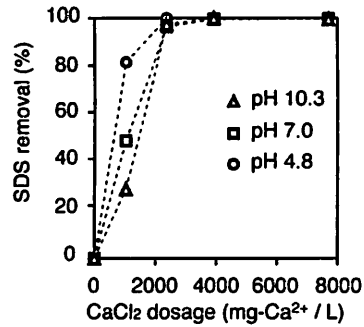


図-4 DPNR 廃水からの塩化カルシウム添加による SDS の除去

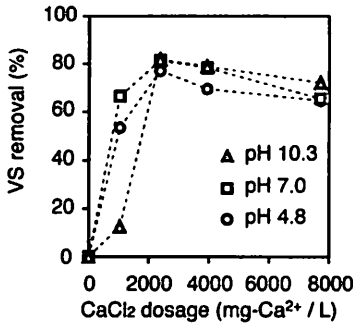


図-3 DPNR 廃水からの塩化カルシウム添加による VS (ゴム分)の除去

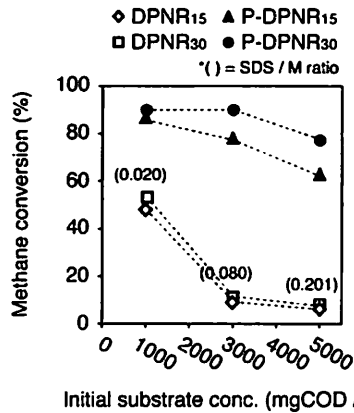


図-5 DPNR 及び P-DPNR 廃水を基質として用いたメタン生成実験 (15, 30 日培養)の結果。()の値は基質中の SDS 濃度と植種した汚泥量の比を示す。

脱硫塔 (鉄ペレット) 通過後のものを湿式ガスメーター (WS-1A, Shinagawa) によって測定した。植種汚泥にはスクロースおよび酢酸とプロピオン酸を主成分とする人工廃水の処理を行っていた中温UASBリアクターのグラニューール汚泥と、長岡中央浄化センターより採取した下水消化汚泥を1:1で混合したものを用いた (投入量: 11.6 gMLVSS/Reactor)。処理廃液はP-DPNR廃液に無機塩培地⁹⁾、および重炭酸ナトリウム(最終濃度3,000 mg/L)を添加後、水酸化ナトリウムを用いてpH7.5程度に調整しリアクターに供した。リアクターには水道水で希釈したP-DPNR廃水を供給し、負荷の上昇は廃水のCOD濃度の増加とHRTの短縮で行った (表-1)。

(6) 分析方法

COD_{Cr}の測定は重クロム酸カリウム法を用い、水質分析計 (DR890, HACH) を用いて計測した。TKNの測定はサンプルをダイジェスター (Digesdahl, 23130-20, HACH) で分解後、ネスラー法 (DR/2000, HACH) によって測定した。SDSの測定はキャピラリーカラムDB-5 30 m (Agilent Technol.) を備えた FID-GC (GC-14B, Shimadzu) により行った。NH₄⁺-N, Ca²⁺の測定は Shim-pack IC-C4 (Shimadzu) を備えたイオンクロマトグラフ (LC-16, Shimadzu) を用いた。BODおよびその他の分析項目の測定は下水試験方法⁷⁾に準じて行った。

3. 実験結果

(1) SDS溶液の凝集

塩化カルシウムをSDS溶液に添加する事により、SDSの凝集反応が起こり、保有粒子径0.45 μmのメンブレンフィルターによってSDSの凝集物の除去が可能であった。この事はろ液のSDS濃度を測定したところ、その減少が確認されたことから確かめられた。またこの時のSDS除去量は塩化カルシウムの添加量と比例関係にあり、1 molのCa²⁺に対して2 molのSDSが反応することがわかった (R²=0.99)。すなわちCa²⁺/SDS比を質量比0.070 (g/g) に制御すれば、SDSの凝集が可能である。

(2) 天然ゴムラテックスの凝固

図-2に天然ゴムラテックス溶液 (36,000 mgVS/L) のVS及びCODの除去率 (凝固率) と塩化カルシウム添加量の間を示す。天然ゴムラテックス溶液に塩化カルシウムを加えると、数秒で凝固反応が起こり、豆腐のようなゴム塊が得られた。このゴム塊を取り除いた溶液ではVS濃度が大きく減少しており、塩化カルシウムの添加によってゴム分が凝固することが確か

表-2 DPNR 及び P-DPNR 廃水の性状

Parameter	Unit	Wastewater	
		DPNR	P-DPNR
pH	-	10.3	6.6
COD	mg / L	130,000	9,290
BOD	mg / L	19,500	6,620
TKN	mg / L	3,230	2,810
NH ₄ ⁺ -N	mg / L	1,280	1,350
TS	mg / L	47,200	25,400
VS	mg / L	43,200	9,500
SDS	mg / L	11,000	ND
Ca ²⁺	mg / L	ND	2,070
SO ₄ ²⁻ -S	mg / L	ND	20

*ND: Not detected

められた。塩化カルシウム添加濃度が400 mg-Ca²⁺/L以上ではゴム塊を回収後の溶液がほぼ透明となり、1990 mg-Ca²⁺/L以上ではCODの除去率がほぼ100%、かつVSの除去率が約80%に達しており、ゴム分はほぼ完全に凝固していると考えられた。したがってCa²⁺/VS比を質量比0.055 (g/g)以上に制御することでゴム分の完全な凝固・回収が可能であると考えられる。

(3) DPNR廃液の凝固

図-3にDPNR廃液におけるVS (ゴム分)の除去 (凝固)率に対する塩化カルシウム添加量、および初期pHの影響を示す。塩化カルシウムを2,380 mg-Ca²⁺/L以上添加すると、DPNR廃液の凝固が観察できた。また初期pH10.3のまま調整しなかった系列では凝固ゴムが沈降したのに対し、pH7.0および4.8では凝固したゴムが浮上するという違いが見られた。また、塩化カルシウム添加濃度が1000 mg-Ca²⁺/L程度の場合には、初期pH10.3のまま調整しなかった系列のVS除去率が他の2系列と比べて低い結果となった。しかし、塩化カルシウムを2,380 mg-Ca²⁺/L以上添加した場合にはゴム分の凝固に初期pHの影響はほぼ見られなかった。塩化カルシウム添加濃度が2,380 mg-Ca²⁺/LでVSの除去率が約80%と最も高くなった。この時の液面分はほぼ透明であり、CODの除去率が95%程度となったことから、ゴム分はほぼ全て凝固したと考えられた。図-4にDPNR廃液における塩化カルシウム添加量に対するSDSの除去 (凝集)率の変化、および初期pHの影響を示す。ゴム分の凝固と同様に塩化カルシウムの添加量が多いほどSDSの凝集率は高くなり、添加濃度が2,380 mg-Ca²⁺/L以上ではどのpH条件下においてもSDSの凝集率は97%以上であった。

これらの結果より、従来法の硫酸添加ではゴム分の凝固と回収が困難であったDPNR廃水から、塩化カルシウム添加によって、SDSの凝集とゴム分の凝固がほぼ同時に起こることが示唆され、初期pH10.3-4.8の範囲では塩化カルシウム添加濃度 2,380 mg-Ca²⁺/L 以上でSDSおよびゴム分をほぼ完全に凝固・回収可能であることがわかった。

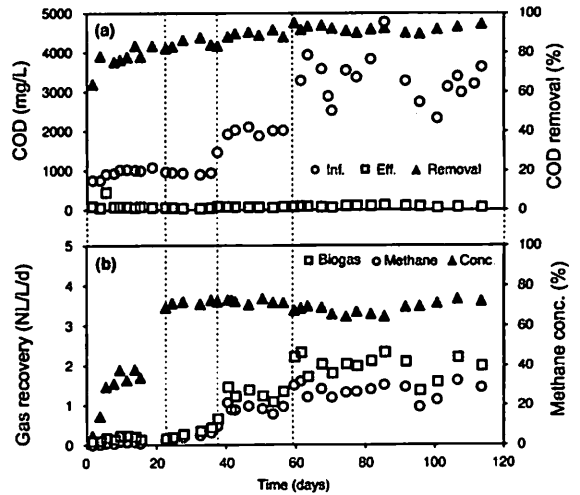


図-6 中温 UASB を用いた P-DPNR 廃水処理実験の結果。(a) 流入水および処理水の COD 濃度と COD 除去率。(b) バイオガス生成量とバイオガス中のメタン濃度、およびメタン回収量。

(4) P-DPNR廃液の特性とDPNR廃液、P-DPNR廃液からのメタン生成

表-2にDPNR廃液、およびこの廃液をpH7.0で塩化カルシウム添加濃度3,610 mg-Ca²⁺/Lの条件で処理を行いゴム分とSDSを取り除いたP-DPNR廃液の組成を示す。P-DPNR廃液のpHは6.6に低下していたが、COD、BOD、TS、VSの各濃度が大幅に低減された。またSDSはほぼ完全に回収されており、その濃度は検出限界 (0.5 mg/L) 以下であった。その結果、生分解性を示す指標であるBOD/COD比が0.15 (g/g)から0.71 (g/g)に向上したと考えられる。

図-5にDPNR廃液およびP-DPNR廃液からのメタン転換率に対する初期基質濃度の影響を示す。DPNR廃液を基質とした場合、初期濃度3,000 mgCOD/L以上では、メタン生成はほとんど起こらなかった。一方、P-DPNR廃液を基質とした場合には、初期濃度5,000 mgCOD/Lにおいても、培養15日でメタン転換率は57%と高い値を示した。さらに、培養期間を長くした場合には、メタン転換率の向上が見られ、5,000 mgCOD/Lの系列においては、培養30日目でメタン転換率が72% (最大値)に達した。

(5) UASB法によるP-DPNR廃液の連続処理

中温のラボスケールUASB (図-1)によるP-DPNR廃水の連続処理実験では、COD容積負荷1.06 kgCOD/m³/dの条件で運転を開始し、COD濃度の増加およびHRTの短縮によって徐々に負荷を上昇させ、最終的には6.83 kgCOD/m³/dで運転を行った (表-1)。図-6に連続処理実験におけるCOD濃度と除去率の経日変化、バイオガス生成量とそのメタン濃度、およびメタン回収量の経日変化を示す。本UASBリアクターは徐々にOLRを上昇させながら100日以上連続運転を行った

が、その間P-DPNR廃液の処理は安定し、良好な有機物除去が可能であった。またOLRを最終的に6.83 kgCOD/m³/dにまで高めたが、有機物除去は良好であり、その期間(59~116 days)のCOD除去率は92.2±1.7%、流出COD濃度は268±56 mg/Lであった(図-6(a))。最大有機物負荷6.83±1.76 kgCOD/m³/d(59~116 days)ではバイオガス回収量1.95±0.29 NL/L/d、メタン濃度は68.5±2.8%であり、除去CODに対するメタン転換率はおよそ60%であった。また、P-DPNR廃水の硫酸塩濃度は20 mg-S/L程度(表-2)と低い濃度であり、硫化水素の発生に起因する処理の問題は認められなかった。

4. 考察

塩化カルシウムを添加する事でDPNR廃液中のSDSおよびゴム分をほぼ完全に凝固可能であり、これらを一挙に回収することが可能であった。これは溶液中で負に帯電しているゴム粒子の表面電荷が、カルシウムイオンによって中和され、ゴム分の凝固が起こったためと考えられる⁷⁾。初期pH 10.3~4.8の範囲ではSDSおよびゴム分の凝固に関しては、pHによる差はあまり無く、塩化カルシウムを十分量添加すればSDSおよびゴム分のほぼ完全な凝固・回収が可能であった。電解質添加によるゴム分の凝固はpH7付近が最適とされており⁸⁾、また後段のUASB法による処理を考慮し、本研究では初期pHを7.0とし塩化カルシウムを添加した。DPNR廃液中のSDSおよびVS(ゴム分)は、塩化カルシウムを2,380 mg-Ca²⁺/L添加した時点でほぼ完全に除去され(図-4)、この時VSの除去率も最大となった(図-3)。したがって、実験に用いたDPNR廃水(表-1)では、2,380 mg-Ca²⁺/L程度がSDSおよびゴム分の凝固・回収に必要な最低限の濃度であると推測された。このカルシウムの添加量はSDS溶液および天然ゴムラテックス溶液の凝固実験より求められた、SDSと天然ゴムラテックスのそれぞれの凝集除去に必要なカルシウム添加量、各々重量比でCa²⁺/SDSが0.070、Ca²⁺/VSが0.055、で算出される数値を足しあわせた値とほぼ同程度の値であった。すなわち、DPNR廃水(表-1)からSDSを完全に回収するのに必要となるカルシウム添加濃度は770 mg-Ca²⁺/L、ゴム分の凝固に必要な濃度は1,850 mg-Ca²⁺/Lと推定され、これらの合計値2,620 mg-Ca²⁺/Lが必要添加濃度として計算されるが、この値は実験値2,380 mg-Ca²⁺/Lと同程度である。したがって、DPNR廃水のSDS除去及びゴム回収処理に必要な塩化カルシウムの添加量は、DPNR廃液のSDSおよびVS濃度を用いて概算が可能であることがわかった。この事はつまり、DPNR廃液においてもカルシウムによるSDSの凝集とゴム分の凝固がそれぞれ独立して起こっているのではないかと推察できる。

塩化カルシウムを用いてSDS除去およびゴム回収を行ったP-DPNR廃液は、有機物や固形成分およびSDS濃度の大幅

な低減が確認され、加えて生分解性の向上(BOD/COD比:0.71(g/g))も確認された。DPNRおよびP-DPNR廃液を基質としたメタン生成バイアル実験の結果からも、P-DPNR廃液のメタン生成が大幅に改善されており、DPNR廃液においてメタンがほとんど生成しなかった基質濃度5,000 mgCOD/Lにおいても、最終的なメタン転換率は71%にまで向上した(図-5)。これは、カルシウム添加によりSDSがほぼ完全に除去されたためであると考えられる。界面活性剤であるSDSは微生物に対して毒性があり、100 mg/L以下の低濃度でない嫌気性分解できないと報告されている⁹⁾。事実、DPNR廃水を用いたメタン生成実験ではSDS濃度が60 mg/Lであった基質濃度1,000 mgCOD/Lの培養系のみ顕著なメタン生成が確認できた(図-5)。このことから塩化カルシウムを用いてSDSおよびゴム分を回収する前処理方法が、後段のメタン回収を向上させることがわかった。

一般的な天然ゴム製造工程から排出されるラテックス廃水の場合、高濃度に硫酸塩を含んでいるため嫌気性処理を行った場合、硫化水素が発生し、また比較的高濃度(1,000 mgCOD/L以上)の有機物が流出水に残存する^{10, 11)}。本研究でP-DPNR廃水をUASBで処理した結果、最終的にはCOD容積負荷6.83±1.76 kgCOD/m³/d、HRT12時間で、COD除去率92.2±1.7%、流出COD濃度268±56 mg/Lと良好な結果を得た。これは、本研究では廃水を希釈して用いたという点も影響していると思われるが、P-DPNR廃水には硫酸塩がほとんど含まれておらず、微生物に有害となる硫化水素の発生がほとんど無かった事が大きく影響していると考えられる。一方、P-DPNR廃水は塩化カルシウムで処理を行っているためCa²⁺濃度が高くなっている(表-2)。カルシウム分を多く含む廃水を処理した場合、カルシウム塩が形成しリアクター内に蓄積してしまう事が知られている¹²⁾。今回の実験では顕著なカルシウム塩の蓄積は観察されなかったが、今後は長期運転による影響を調査する必要があると思われる。また、処理コストの低減のため、P-DPNR廃水の無希釈処理や、比較的高濃度で含まれる窒素成分の除去の検討も必要である。

5. まとめ

本研究により、以下の点が明らかとなり、塩化カルシウム添加法と嫌気性生物処理によりDPNR廃液からのゴム資源およびエネルギー(メタンガス)回収の可能性が示された。

- 1) 塩化カルシウム添加法によってSDSの凝集と同時にゴム分の凝固が起こり、その結果ほぼ完全にSDSが除去され、同時にゴム資源の回収が可能であった。また初期pHによって凝固ゴムが異なる挙動(浮上もしくは沈降)を示すことがわかった。
- 2) DPNR廃液のSDSおよびVS濃度より、塩化カルシウムの必

要添加量 ($\text{Ca}^{2+}/\text{SDS}$ 比 ≥ 0.070 (g/g), Ca^{2+}/VS 比 ≥ 0.055 (g/g)) を概算することが可能となった。

- 3) 塩化カルシウムを用いた前処理によって、DPNR廃液中の有機物やSDSが大幅に低減され、BOD/COD比は0.71 (g/g) にまで向上した。
- 4) ラボスケールの連続処理実験において、UASBリアクターは100日以上安定した性状を示し、最終的にOLR 6.83 ± 1.76 kgCOD/m³/d, HRT 12 hrsでCOD除去率 92.2 ± 1.7 %, 流出COD濃度 268 ± 56 mg/Lを達成した。その時の回収バイオガス中のメタン濃度は 68.5 ± 2.8 %であった。

参考文献

- 1) Tekasakul P. and Tekasakul S.: Environmental problems related to natural rubber production in Thailand, *J. Aerosol Res.*, Vol. 21, No. 2 pp.122-129, 2006
- 2) Turjarmaa K., Alenius H., Mäkinen-Kiljunen S., Reunala T. and Palosuo T.: Natural rubber latex allergy, *Allergy: European Journal of Allergy & Clinical Immunology*, Vol. 51, No. 9, pp. 593-602, 1996.
- 3) Kawahara S., Klirklai, W., Kuroda H. and Isono, Y.: Removal of proteins from natural rubber with urea, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 15, No. 4, pp. 181-184, 2004.
- 4) Aboulhassan M. A., Souabi S., Yaacoubi A. and Baudu M.: Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 3, No. 4, pp. 327-332, 2006.
- 5) Syutsubo, K. Shinthurat, N., Ohashi, A. and Harada, H.: Population dynamics of anaerobic microbial consortia in thermophilic granular sludge in response to feed composition change. *Water Science and Technology*, Vol.43, pp. 59-66, 2001.
- 6) 田村英輔, 中村猛利, 河島正明, Pattanamawat, N., 山口隆司, 井町寛之, 原田秀樹, 大橋晶良: 過負荷による高温 UASB リアクター処理性能の破綻および回復, 環境工学研究論文集, Vol. 44, pp. 589-596, 2007
- 7) 日本下水道協会, 下水道試験方法, 1997 年版
- 8) John C. K.: Coagulation of Hevea latex with surfactant and salt: I. Development of the process and its effect on raw rubber properties, *Journal of the Rubber Institute of Malaysia*, Vol. 23, No. 2, pp. 147-156, 1971.
- 9) Wagener S., and B Schink : Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors, *Water Research*, Vol.21 No.5, pp. 615-622, 1987
- 10) Saritpongseeraka K.: Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater, *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 18, pp. 8987-8994, 2008
- 11) Anotai J., Tontisirin P. and Churod P.: Integrated treatment scheme for rubber thread wastewater: Sulfide precipitation and biological processes, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.141, No.1, pp. 1-7, 2007
- 12) Speece R. E.: Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters, Archae Press., Nashville, TN, 1996

(2010.5.21 受付)

Development of a Resource Recovering Process for Deproteinized Natural Rubber Wastewater by Using Calcium Pretreatment and Anaerobic Treatment

Hiroyuki NAGAI¹, Kota SATO², Masashi HATAMOTO², Takako WATANABE²,
Pairaya Kucivilize Choeisai³, Kazuaki SYUTSUBO⁴, Akiyoshi OHASHI⁵
and Takashi YAMAGUCHI²

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Tohoku University

²Department of Civil and Environmental Engineering, Nagaoka University of Technology

³Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

⁴Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies

⁵Department of Social and Environmental Engineering, Hiroshima University

A deproteinized natural rubber (DPNR) wastewater discharged in newly developed natural rubber deproteinization process contains high concentrations of SDS and rubber. In this study, a novel process to recover the residual rubber and energy as methane from DPNR wastewater was developed. As a pretreatment, SDS and residual rubber in DPNR wastewater could be co-agulated and recovered by addition of Ca^{2+} on the mass ratio of 0.070 and 0.055 for SDS and rubber, respectively. After the pretreatment, remaining organic matters were converted to methane by using methophilic UASB reactor. During the reactor operation, the UASB reactor exhibit a COD removal efficiency of 92.2 ± 1.7 % on the maximum loading rate of 6.83 ± 1.76 kgCOD/m³/d at HRT of 12 hrs for 2 months. The effluent COD was reduced to 268 ± 56 mg/L in the periods.