

天然ゴムラテックスの蛋白質除去に伴う廃液の処理

水圏土壌環境制御研究室 堀澤 広太郎

指導教員 山口 隆司

1. はじめに

天然ゴムは合成ゴムより優れた物性を有する完全天然資源であるが¹⁾、ラテックスアレルギーの抗原である蛋白質が最終製品まで残存してしまうデメリットがある。そのため、天然ゴムラテックスの脱蛋白質化が研究されており、近年、低コスト・高効率で除去が可能な手法が開発された^{2), 3)}。しかし、この手法の遠心分離工程において高濃度の有機性廃液が発生してしまう (Fig.1)。Table1 にこれらの廃液とゴム濃度 (dry rubber content: DRC) 60wt% の天然ゴムラテックスの水質を示す。未分析であるが、界面活性剤の一つであるドデシル硫酸ナトリウム (Sodium Dodecyl Sulfate: SDS) が廃液に高濃度に含まれていることが Fig.1 から示唆される。廃液の総排出量は、得られる脱蛋白質化天然ゴムラテックスに対して 2 倍にもなり、現在は産業廃棄物として廃棄処理されている状況である。そのため、この廃液の浄化処理を行うシステムが求められている。そこで本研究では、高濃度の有機性廃水の処理に適しており、省・創エネルギーが可能である Upflow Anaerobic sludge blanket (UASB) 法を代表とする嫌気性処理法の適用性の検討・評価を行った。また、天然ゴム廃液処理における SDS の影響について調査を行った。

2. 実験方法

2.1 廃液の分解性試験

廃液の嫌気的生分解が可能であるかを調べるために、廃液を基質としたバイアル試験を行った。基質には、1st 廃液、2nd 廃液の他、この 2 種類の廃液を分別しなくても処理が可能であるかを調べるために、これらを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合廃液を調製し同様に実験を行った。Blank は基質無添加とした。植種汚泥は中温グラニュールを 2,400 mg-VS・L⁻¹ に

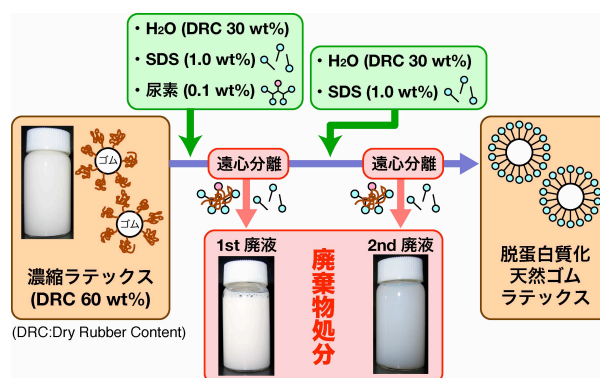


Fig.1 天然ゴムラテックスの蛋白質除去の

概略図

Table1 各サンプルの水質分析結果

	ラテックス	1st 廃液	2nd 廃液
COD-t (mg・L ⁻¹)	1,860,000	180,000	33,100
COD-s (mg・L ⁻¹)	20,800	30,300	34,400
pH	10.58	10.50	10.42
TS (mg・L ⁻¹)	580,000	71,400	18,000
VS (mg・L ⁻¹)	578,000	67,600	14,600
COD-t/VS	3.22	2.66	2.27
VS/TS	0.99	0.95	0.81
TKN-t (mgN・L ⁻¹)	7,100	4,400	510
NH ₄ ⁺ -N (mgN・L ⁻¹)	4,700	3,100	380
C/N	109.92	28.58	ND

し、温度 35°C、攪拌有りで実験を行った。

2.2 リアクターによる廃液の連続処理実験

2.1 の分解性試験の結果から、処理が望める 1st 廃液についてラボスケール中温 UASB リアクターを用いて連続処理を試みた。用いたリアクターは、高さ 1.4 m、カラム内径 0.10 m、有効容積 9.4 L である。植種汚泥として、中温グラニュールを 1,640 mg-VSS、長岡中央浄化センターの消化汚泥を 10,800 mg-VSS 投入した。初期の運転条件は、基質 COD 濃度を約 1,000 mg·L⁻¹、HRT を 2 days、COD 負荷量を 0.5 kg-COD·m⁻³·day⁻¹、温度を 35°C とした。運転開始当初の基質は 1st 廃液を水で希釈しただけであり、pH が高く有効な処理が望めなかったため、運転 9 日目から基質に中性付近の pH 緩衝剤及び無機塩類を添加した。

2.3 ゴム凝固に対する SDS の影響

2.2 の連続処理実験の結果から、廃液に残存するゴム分をあらかじめ凝固・回収する必要性が示唆された。そこで、以下のようにゴム凝固に対する SDS の影響を調査した。天然ゴムラテックス (DRC 60wt%) を TS が実廃液と同程度になるように希釈し (58,000 mg·L⁻¹)、SDS 溶液を濃度別に添加した後、pH を酢酸溶液で天然ゴム粒子の等電点である 4.8 に調整した。ゴム凝固に対する SDS の影響を、目視で観察することにより評価した。

2.4 メタン生成活性に対する SDS の影響

メタン生成活性試験は容量 122 mL のバイアル瓶を用い、液相部 70 mL、気相部 52 mL と

した。植種汚泥は中温グラニュールと下水処理場の消化汚泥との混合汚泥を用いた。汚泥濃度が 500, 3,000, 10,000 mg-VS·L⁻¹ の系を設定し、それぞれについて SDS 濃度を変えて添加し (10~10,000 mg·L⁻¹, 0 mg·L⁻¹ を Control とした)、基質としてスクロースを添加した。温度は 35°C とし、攪拌は常時行い、メタン生成の測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 廃液の生分解性

Fig.2 に分解性試験の結果を示す。メタン生成量に関しては、2nd 廃液と混合廃液は Blank よりも低い値を示した。実験終了時 (12 日後) に残存していた溶解性 COD 中の有機酸の割合が、2nd 廃液は 58.9%、混合廃液は 76.0%であったことから、廃液が酸発酵まで進行していることが分かった。2nd 廃液に、より高濃度に含まれていると考えられる SDS が酢酸などの有機酸を資化するメタン生成古細菌にダメージを与えていたことが示唆された。1st 廃液は実験終了時のメタン転換率 25%を達成したため、嫌氣的生分解が可能であることが分かった。

3.2 リアクターによる漿液の連続処理

Fig.3 にリアクター運転結果を示す。pH 緩衝剤及び無機塩類を添加した運転 9 日目以後、処理水中に見られていた廃液由来と思われる白濁が徐々になくなり、COD 除去率の上昇とバイオガス生成が見られた。しかし、COD 除去率が 80%に達してもメタン転換率およびメ

タン回収率は 10%前後にとどまった。このことからリアクター内での COD 源の蓄積が示唆され、運転 50 日目にリアクターの基質供給口でゴムが凝固・閉塞し、基質の供給が不可能となり運転を停止した。基質供給チューブやリアクター上部においてもゴムの凝固が確認できたことから、ゴム凝固によるトラブル防止および天然ゴム資源の有効利用のために、前処理としてゴム分回収を行う必要があることが分かった。

一般的な天然ゴムラテックスは、pH 低下や電解質の添加などによりゴム粒子が容易に凝固する性質を有する。しかし、本廃液に対してこれらの操作を行ってもゴム粒子の凝固が見られなかった。その原因として廃液中に高濃度に含まれている SDS がゴム粒子の分散性を強く安定化させていることが考えられたが、それに関する知見がないため、ゴム凝固に対する SDS の影響を調査した。

3.3 ゴム凝固に対する SDS の影響評価

Table2 にゴム凝固反応に対する SDS 濃度及び経時の影響を示す。Fig.4 に pH4.8 調整直後の各サンプル写真を示す。100 mg-SDS·L⁻¹ ではゴム分が完全に凝固した (Fig.4(a))。200 mg-SDS·L⁻¹ ではわずかに凝固しただけであったが (Fig.4 (b))、常温静置することで経時的に凝固反応が進み、3 日後には全体が凝固した。500 mg-SDS·L⁻¹ ではゴム凝固は見られず (Fig.4 (c))、一週間以上静置しても凝固反応は観察できなかった。以上のことから、pH 調整で廃液

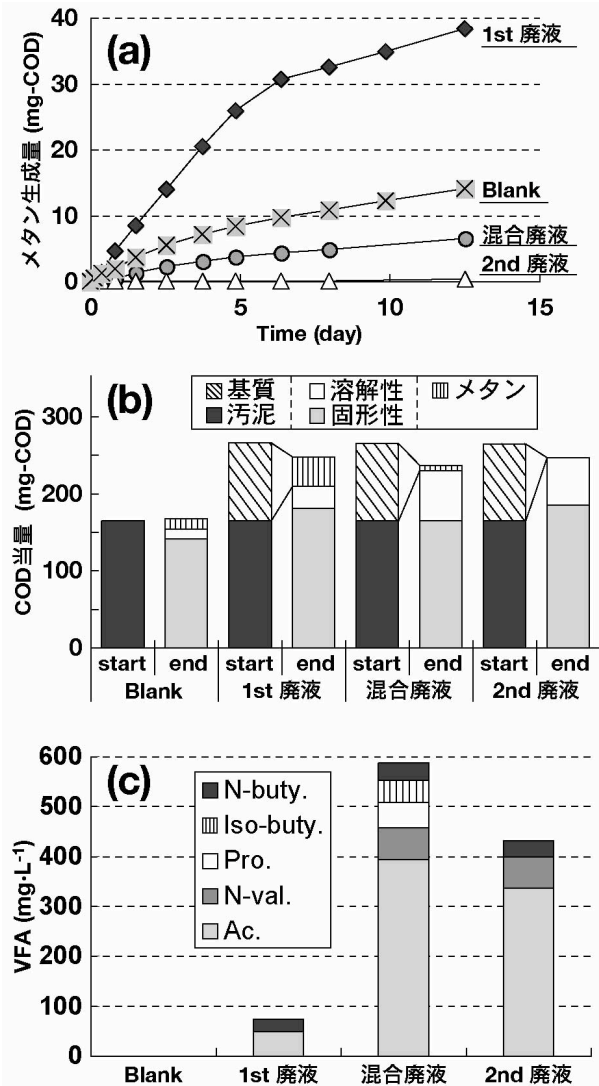


Fig.2 分解性試験の結果 (a)累積メタン生成量, (b)COD バランス, (c)残存 VFA 濃度

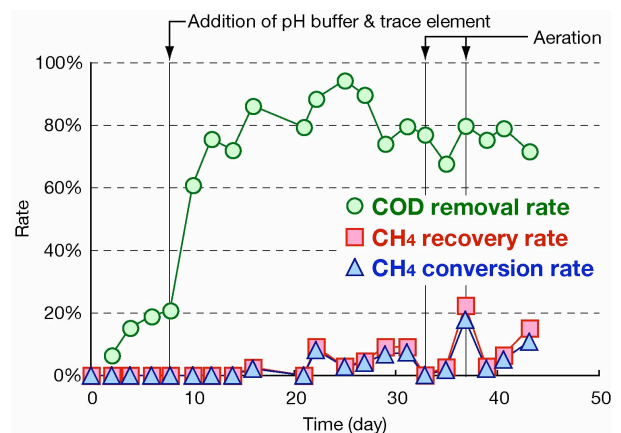


Fig.3 連続処理実験における COD 除去率, メタン転換率, メタン回収率の経時変化

中のゴム分を凝固・回収するためには、廃液の TS が $58,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の場合、SDS 濃度を $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下に低減すれば良いことが分かった。

3.4 メタン生成活性に対する SDS の影響評価

Fig.5 にメタン生成活性比率 (SDS 無添加の Control を 100%とする) に対する、汚泥当たりの SDS 負荷 (SDS/M 比; gSDS/gVS) の影響を示す。この結果から、SDS/M 比の増加によりメタン生成活性比率が低下する相関が得られた。また、メタン生成活性比率を 90%以上で維持させるためには、SDS/M 比を 0.01 以下に抑える必要があることが分かった。

4. 総括

- 1) 廃液中に残存しているゴム分が処理システム内で凝固・蓄積するため、あらかじめ取り除く必要があることが分かった。
- 2) 廃液中のゴム分の凝固は、 $\text{pH}4.8$ の条件下において SDS 濃度を $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下に低減させることで可能となることが分かった。
- 3) メタン生成活性比率の減少と SDS/M 比の増加には、汚泥濃度に関係なく比例があり、SDS/M 比を 0.01 以下にすることで比率 90%以上のメタン生成活性が得られることが分かった。

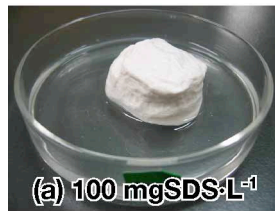


Fig.4 ゴム凝固反応に対する SDS 濃度の影響 ($\text{pH}4.8$)

Table2 ゴム凝固反応に対する SDS 濃度及び時間の影響

Time	SDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	100	200	500
5 min.	+++	+	-
1 day	+++	++	-
3 days	+++	+++	-
7 days	+++	+++	-

+++ : 全体が凝固, ++ : 半分が凝固
+ : 一部のみ凝固, - : 凝固なし

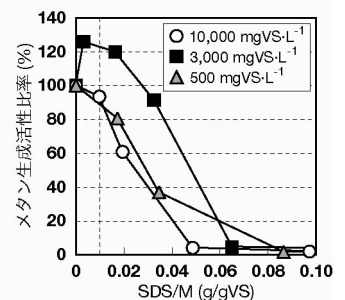


Fig.5 メタン生成活性比率に対する SDS/M 比の影響

参考文献

- 1) 小松公栄著, (1993). ゴムのおはなし, 日本規格協会
- 2) Seiichi KAWAHARA, *et al.* (2004). *Polym. Adv. Technol.* **15**:181-184
- 3) Warunee Klinklai, *et al.* (2004). *Journal of Applied Polymer Science* **93**:555-559