

天然ゴム製造工程廃液を対象とした資源回収型水処理システムの開発

水圏土壌環境制御研究室 永井寛之
指導教員 准教授 山口隆司

1. はじめに

近年、天然ゴム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、そ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 Dodecyl Sulfate; SDS) を用いた脱タンパク質化天然ゴム製造工程 (Fig. 1) が開発された。このプロセスからはゴム分や SDS、タンパク質といった有機成分を高濃度に含む脱タンパク質化天然ゴム製造工程廃液 (Deproteinized natural rubber wastewater, DPNR 廃液) が生成される。本廃液は高濃度有機性 (約 100,000 mgCOD / L) かつ、アンモニアな

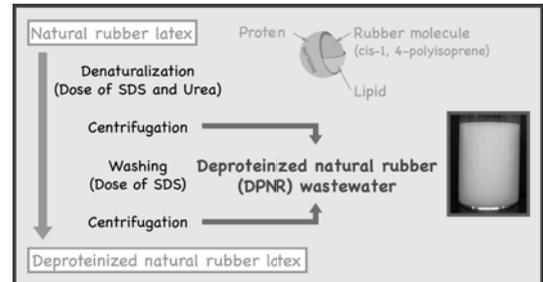


Fig. 1 Process flow of deproteinization of natural rubber latex (Kawahara S. *et al.*, 2004).

どの窒素源も豊富 (約 4,000 mgTKN / L) であるため、未処理のまま環境中に放流された場合、周辺水域 (海域、河川、湖沼など) の水質汚濁を引き起こす。一方、DPNR 廃液に含まれるゴム分を凝固・回収すればゴム資源として、その他の有機物については嫌気性処理法を適用することにより最終的にエネルギー資源 (メタン) として回収・再利用可能であることがわかってきた。また堀澤ら (2008) によって DPNR 廃液中の SDS がゴムの凝固を防止していること、DPNR 廃液中のゴム分を未回収のまま嫌気性バイオリアクターに供した場合、ゴム分の蓄積による送液ラインの閉塞や保持汚泥の流出することが明らかとなり、また高濃度に存在する SDS は微生物反応を阻害することがわかっている (Van Hamme J. D. *et al.*, 2006; Singh A. *et al.*, 2007)。すなわち、本廃液は資源としての可能性を秘めていると同時に、その実現のために SDS への対策が必要不可欠と考えられた。そこで我々は DPNR 廃液を効率的に処理し、かつ資源回収を行うために前段の電解質添加法によって SDS の除去とゴム回収を行い、後段の嫌気性処理法によってメタン回収を行う新規の水処理システムを開発した。電解質に含まれる陽イオン、特にカルシウムイオン (Ca^{2+}) などの 2 価以上の陽イオンは溶液中で陰イオン界面活性剤と結合し、鹸化および乳化 (凝集) 反応を引き起こす (Aboulhassan M. A. *et al.*, 2006)。また電解質中の陽イオンはラテックス中で負に帯電しているゴム粒子の電荷を中和し、その電気的な斥力を軽減させ、凝固反応を引き起こすことが知られている (John C. K., 1971)。嫌気性処理法は省スペース、高速処理、エアレーション不要、余剰汚泥発生量が少ないなどの利点を有するエネルギー資源回収型の水処理方法であり、嫌気性微生物の働きによって廃液中の有機物を最終的にエネルギー資源であるメタンへと転換する。本研究ではまず電解質添加法によって DPNR 廃液の凝固実験によってその最適条件を決定し、SDS 除去およびゴム回収性能を評価し、次に残存した有機物に対して嫌気性処理法を適用し、その有機物除去およびメタン回収性能を評価した。

2. 実験方法

2.1. 電解質添加法

塩化カルシウムによる DPNR 廃液の凝固実験を行い、その最適条件を決定し、Fig. 2 に示した手順によって電解質添加法による DPNR 廃液からの SDS 除去およびゴム回収を行った。HCl 溶液 (5 M) を用いて DPNR

廃液の pH を 7.0 に調製し，塩化カルシウムを廃液特性に応じた最適添加量 (3,610 ~ 5,420 mgCa²⁺ / L) 添加し，数分間の攪拌を行った．続いてその混合液をゴム凝固槽 (プラスチック製バット) に移し，数時間の養生によって，ゴム分を完全に凝固させた．ゴム分を凝固させた後，手作業で圧縮・脱水工程を行い，凝固ゴムを回収した．清澄液は保有粒子径 1.0 μm 程度の硬質濾紙 (No. 4A, Advantec Microfiltration Technol.) を用いて，凝固ゴムを完全に除去した．

2.2. 嫌気性処理法

Table 1 に電解質添加法適用後の DPNR 廃液 (連続実験供給基質) の組成を，Fig. 3 に連続処理実験に用いたラボスケール中温嫌気性バイオリアクターの概要を示した．植種汚泥にはスクロースおよび VFA を主成分とする基質を処理した中温 UASB リアクター (OLR 6.0 kgCOD / m³ / d) のグラニューール汚泥と，下水消化汚泥 (長岡中央浄化センター) を 1 : 1 で混合したものを (投入量: 11.6 gMLVSS / Reactor, MLVSS / MLSS = 0.691) た．Table 2 に嫌気性バイオリアクターの連続運転条件をまとめた．Phase A ~ D では水道水希釈によって COD 濃度の調整を行い，最終 Phase E の期間は現場での運転を想定し，無機塩培地は添加せず，重炭酸ナトリウムの削減を行った．同時に U 字管内部からの処理水循環 (循環比: 2) を行った．

3. 実験結果および考察

Fig. 4 および Fig. 5 に電解質添加法による SDS の除去，およびゴム回収の結果をまとめた．電解質添加法によって SDS の凝集と同時にゴムの凝固が起こり，SDS 濃度および VS の大幅な低減が確認された．最適条件下では，SDS の除去率は 99% (12 mg / L 程度) であり，またゴムの回収量は 32,800 mgVS / L，VS の除去率は 61% 程度であった．ここで全 VS 中に占めるゴム分の VS は約 61% であったことから，ほぼ完全にゴ

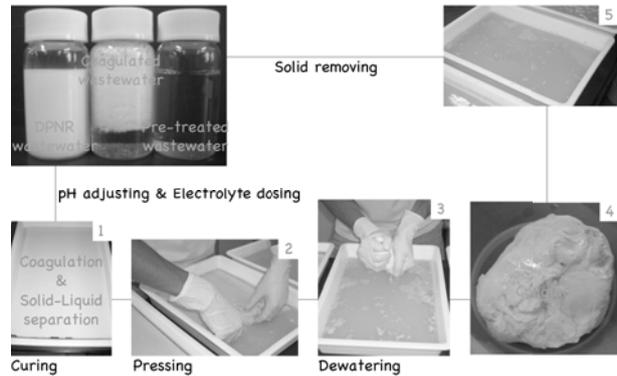


Fig. 2 Process flow of rubber recovery from DPNR wastewater by electrolyte dosing treatment using CaCl₂.

Table 1 Characteristics of pre-treated DPNR wastewaters.

Parameter	Unit	A	B	C	D	E
pH	-	6.58	6.26	6.64	6.37	6.47
COD	mg / L	10,100	1,750	9,290	9,920	9,460
BOD	mg / L	4,850	1,530	6,620	7,370	6,270
TKN	mg / L	2,250	450	2,810	2,740	2,620
NH ₄ ⁺ -N	mg / L	2,030	227	1,350	1,590	2,040
TS	mg / L	34,200	22,700	25,400	36,000	37,200
VS	mg / L	17,800	3,100	9,500	21,000	20,500
SDS	mg / L	15	16	ND	ND	ND
Ca ²⁺	mg / L	4,270	4,240	2,070	3,590	3,920

*ND: Not detected
 *Conditions of electrolyte dosing treatment: A, B pH 7.0, 5,420 mgCa²⁺ / L
 C pH 7.0, 3,610 mgCa²⁺ / L
 D, E pH 7.0, 4,520 mgCa²⁺ / L

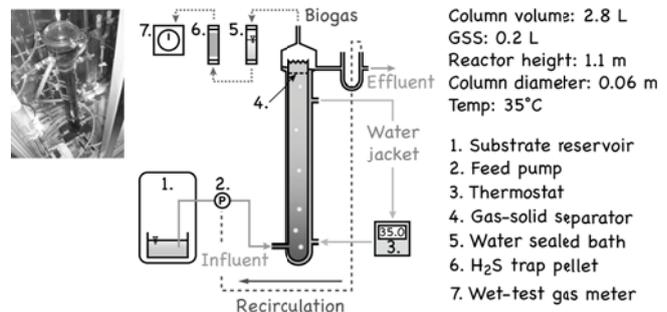


Fig. 3 Process flow of rubber recovery from DPNR wastewater by electrolyte dosing treatment using CaCl₂.

Table 2 Characteristics of pre-treated DPNR wastewaters.

Parameter	Unit	Phase (days)				
		A (0 - 25)	B (26 - 38)	C (39 - 58)	D (59 - 116)	E (117 - 219)
OLR	kgCOD / m ³ / d	1.06 (0.33)	1.78 (0.27)	4.15 (1.53)	6.83 (1.76)	6.43 (1.71)
Substrate COD	mg / L	940 (106)	1,060 (270)	1,990 (80)	3,520 (760)	9,720 (1,050)
HRT	hrs	22.3 (4.8)	13.2 (1.8)	11.9 (1.2)	12.2 (1.9)	38.6 (10.1)
Recirculation ratio	-	-	-	-	-	2
Sodium bicarbonate	mg / L	3,000	3,000	3,000	3,000	1,000
Influent pH	-	7.51 (0.15)	7.58 (0.13)	7.63 (0.12)	7.47 (0.15)	7.70 (0.43)
Mineral solution	-	added	added	added	added	-

(): Standard deviation

ム分が回収されていると考えられた。

Fig. 6 および Fig. 7 に嫌気性バイオリアクターによる連続処理の結果を示した。水道水希釈運転では OLR 6.8 kgCOD /m³ / d, HRT 12 hrs で, COD 除去率 92%, 処理水 COD 268 mg / L, BOD 除去率 96%, 処理水 BOD 94 mg / L を達成した。また同条件においてメタン回収量 1.8 NL / L / d, メタン転換率 56% を維持可能であった。処理水循環運転においては OLR 6.4 kgCOD / m³ / d, HRT 39 hrs とし, COD 除去率 84%, 処理水 COD 1,520 mg / L, BOD 除去率 91%, 処理水 BOD 554 mg / L を達成した。また同条件においてメタン回収量 1.2 NL / L / d, メタン転換率 52% を維持可能であった。

リアクター運転方法を処理水循環に切り替えた際に有機物除去性能の低下が確認された。このため, VFA の蓄積によるリアクターの酸敗が疑われたが, これらの恒常的な蓄積は起こらず (データ省略), この現象はメタン生成細菌が他の要因によって影響を受け, 一時的に VFA の分解が遅延したと考えられた。そこで次に陽イオンによる毒性影響 (Ca²⁺ など) を検討するために各種イオン濃度の測定を行ったところ, 陽イオン (Na⁺, NH₄⁺-N, Ca²⁺) が高濃度に検出された (データ省略)。NH₄⁺-N の毒性は殺菌性のものではなく (Speece R. E. and G. F. Parkin, 1983), 無作用濃度は 2,323 mg / L とされている (Koster I. W. and Lettinga G., 1988)。本実験における値は 2,120 (±628) mg / L (117 ~ 219 days) であったことから, NH₄⁺-N の毒性影響はほとんど無かったと考えられる。一方, メタン菌に対する Na⁺ の IC50 値が 7,400 mg / L, Ca²⁺ の IC50 値が 4,800 mg / L であることがわかっており (Kugelman I. J. and K. K. Chin, 1971), 本実験における各イオンの濃度がそれぞれ 2,990 (±1,700), 3,070 (±710) mg / L (117 ~ 219 days) であったことから, 両イオンによる毒性影響, 特に Ca²⁺ の影響があったと考えられる。しかしながら, 結果的には同条件下で

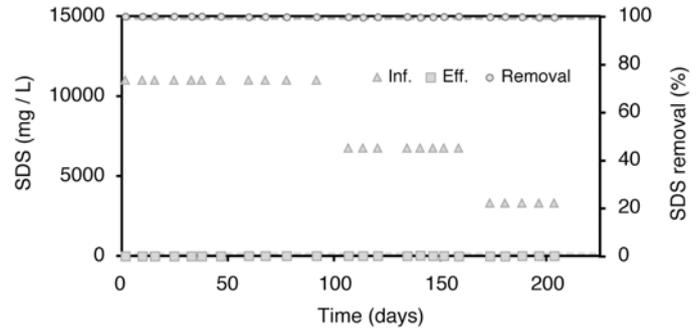


Fig. 4 SDS and the removals of pre-treated DPNR wastewater by electrolyte dosing treatment.

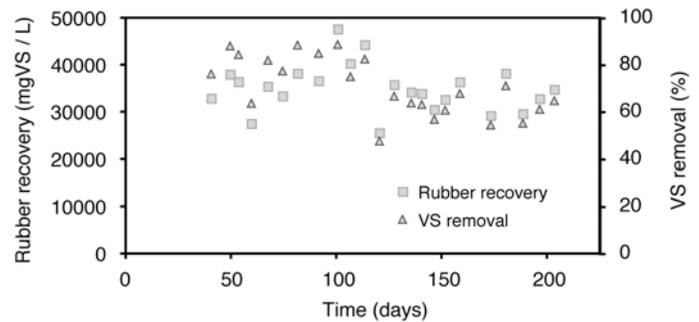


Fig. 5 Rubber recovery and VS removal from DPNR wastewater by electrolyte dosing treatment.

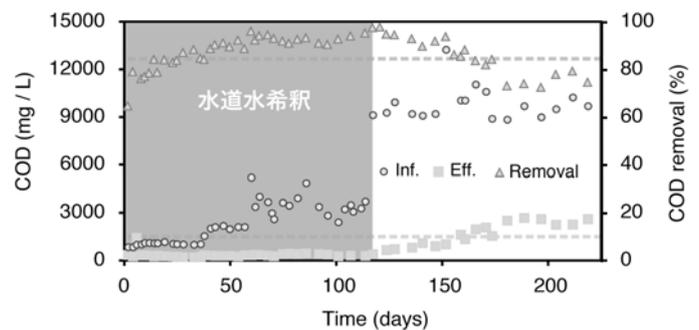


Fig. 6 Process performance of the anaerobic bioreactor on organic matters removal.

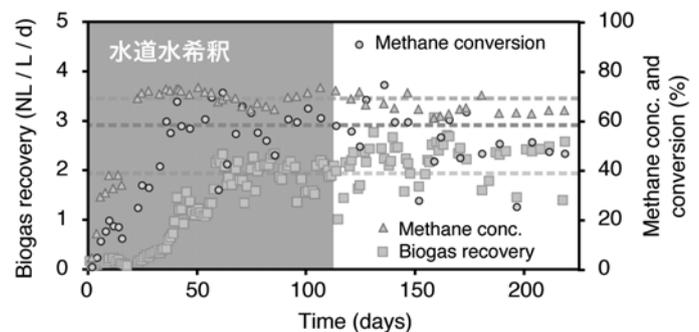


Fig. 7 Process performance of the anaerobic bioreactor on methane recovery.

COD 除去率は 84% を維持し，メタン回収も可能であったことから，本システムにおいてはこれらの陽イオンによる毒性影響は処理システムの破綻を招くレベルに達しないと考えられる．

4. まとめ

電解質添加法によって SDS のほぼ完全な除去 (99%) と同時にゴム分の回収 (32,800 mgVS / L) が可能であった．さらに後段の嫌気性処理法において，水道水希釈運転では OLR 6.8 kgCOD /m³ / d，HRT 12 hrs で，COD 除去率 92%，処理水 COD 268 mg / L，BOD 除去率 96%，処理水 BOD 94 mg / L を達成し，同条件においてメタン回収量は 1.8 NL / L / d，メタン転換率は 56% であった．処理水循環運転においては OLR 6.4 kgCOD /m³ / d，HRT 39 hrs の条件下で，COD 除去率 84%，処理水 COD 1,520 mg / L，BOD 除去率 91%，処理水 BOD 554 mg / L を達成し，同時にメタン回収量 1.2 NL / L / d，メタン転換率 52% を維持可能であった．すなわち Fig. 8 のような水処理システムによって，DPNR 廃液の処理と同時に資源化回収が可能であることが示された．

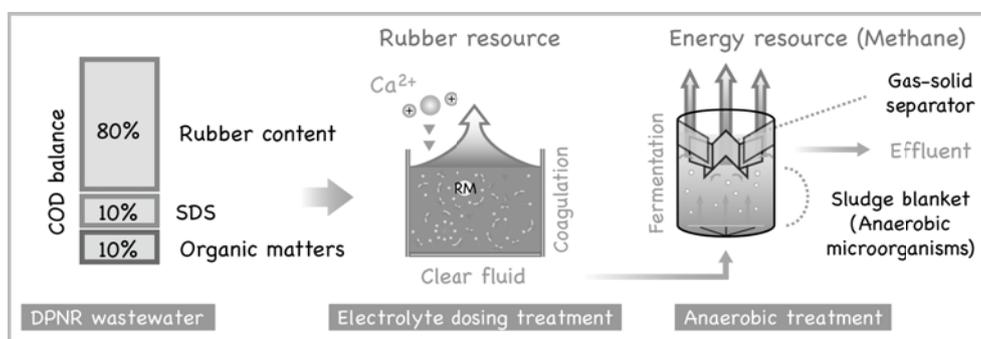


Fig. 8 Process flow of a proposal treatment system with resource recovery for DPNR wastewater.

参考文献

- Aboulhassan M. A., Souabi S., Yaacoubi A. and Baudu M., 2006**, Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process, *International Journal of Environmental Science and Technology* 3 (4), pp. 327-332.
- John C. K., 1971**, 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* 23 (2), pp. 147-156.
- Kawahara S., Klinklai, W., Kuroda H. and Isono, Y., 2004**, Removal of proteins from natural rubber with urea, *Polymers for Advanced Technologies* 15 (4), pp. 181-184.
- Singh A., Van Hamme J. D. and Ward, O. P., 2007**, Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects, *Biotechnology Advances* 25, pp. 99-121.
- Van Hamme J. D., Singh A., Ward O. P., 2006**, Physiological aspects Part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology, *Biotechnology Advances* 24 (6), pp. 604-620.
- Koster I. W. and Lettinga G., 1988**, Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations, *Biological Wastes* 25 (1), pp. 51-59.
- Kugelman I. J. and K. K. Chin, 1971**, Toxicity, Synergism, and the Antagonism in Anaerobic Waste Treatment Processes, *Anaerobic biological Treatment Processes Advances in Chemistry Series*, 105, American Chemical Society, pp. 55-90.
- Speece R. E. and G. F. Parkin, 1983**, The Response of Methane Bacteria to Toxicity, *Third International Symposium on Anaerobic Digestion* 3, pp. 23-35.
- Speece R. E., 1996**, *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Archae Press.