

## 研究成果報告書

|                    |     |       |
|--------------------|-----|-------|
| 所属機関               | 職名  | 氏名    |
| 岐阜工業高等専門学校 環境都市工学科 | 准教授 | 角野 晴彦 |

## 研究テーマ

メタン発酵による硫酸塩を含有する電子産業排水処理

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

電子産業から排水されるTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム、 $C_4H_{13}ON$ ）あるいはMEA（モノエタノールアミン、 $C_2H_7ON$ ）の嫌気性処理に関する知見は存在するものの<sup>1)</sup>、これら有機物に加えて硫酸塩を含む排水に関する知見はない。本研究は、この電子産業排水をUASB（上昇流嫌気性汚泥床）リアクターによって連続処理し、性能評価とこれら有機物の分解機構を調査した。

## 2. 研究成果および考察

## (1) 実験方法

本研究で使用した中温 UASB リアクターは、全高 74 cm、全容積 2.0 L、カラム内径 5.4 cm である。連続処理は、馴致用排水を供給した期間を含め、324 日間を経過している。本研究では、実験期間を Phase 1（325～609 日目）と Phase 2（610～757 日目）に分けた。供給排水は、電子産業から排出される濃縮廃液を希釈して調製し、Phase 1・2 で濃度を变化させた。容積負荷は、HRT（水理学的滞留時間）の調整により、Phase 1・2 を通して約 12 kg-COD/m<sup>3</sup>/day に維持した。供給排水に 0.5～1.0 g/L の重曹を添加し、処理水 pH を 7.5 以上に管理した。615 日目（Phase 2）より、供給排水に消泡剤（信越シリコン、KM70）を 27 mL/L となるように添加した。

保持汚泥の物理的特性として、MLVSS（汚泥濃度）、粒径、SVI（沈降性指標）を経日的に測定した。有機物の分解機構を調査するために、750～757 日目の保持汚泥について、MPA（メタン生成活性）、SRA（硫酸塩還元活性）、APA（酢酸生成活性）を測定した。SRA、APA の測定では、クロロホルムを 10 mg/L となるよう添加し、メタン生成を停止させた。なお、測定に供した保持汚泥は、汚泥床の高さ方向中央から採取した。

## (2) 実験結果

図 1 に連続処理の経日変化を示す。Phase 1 において、供給排水の COD の平均は、全成分 1599 mg/L、TMAH 951 mg/L、MEA 349 mg/L であった。処理性能は Phase 1 を通して安定していた。全 COD、TMAH、MEA は、それぞれ 85 以上、100、100% が除去され、処理水の COD の平均は全成分 208 mg/L であった。供給排水の硫酸塩の平均は 174 mg-S/L であり、ほぼ全量が還元された。除去された COD のうち、67% がメタン生成により、20% が硫酸塩還元により除去された。

Phase 2 において、濃縮廃液の希釈倍率を 1/2 とした。610～653 日目において、供給排水の濃度調整に失敗し最大 4521 mg/L の COD が供給されたものの、TMAH および MEA はほぼ完全に除去された。654 日目以降において、供給排水の COD の平均は、全成分 2987 mg/L、TMAH 1775 mg/L、MEA 538 mg/L

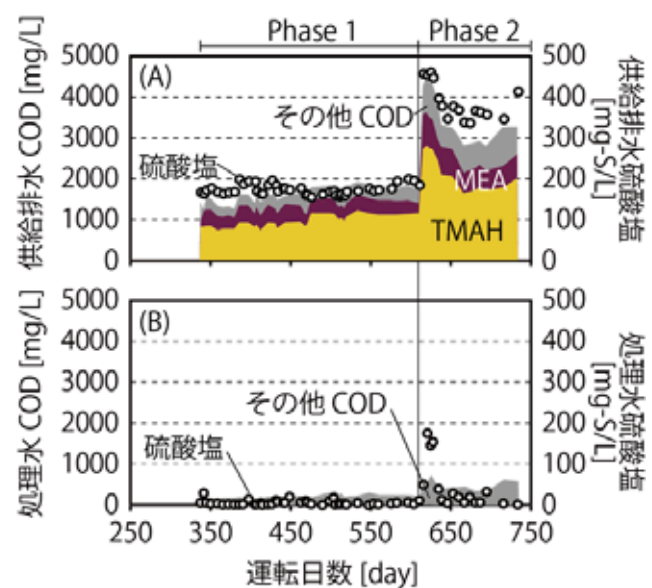


図 1 連続処理

であった。Phase 1 と同様に、TMAH および MEA はほぼ完全に除去された。Phase 2 を通じた供給排水の硫酸塩の平均は 388 mg-S/L であり、628 日目まで半量程度のみが還元され、以降、ほぼ全量が還元された。除去された COD のうち、65% がメタン生成により、20% が硫酸塩還元により除去され、この割合は Phase 1 と同様であった。既報<sup>2)</sup>において、20 mg-S/L の硫化水素が TMAH 基質のメタン生成を阻害した。本研究において、還元された硫酸塩濃度をもとに硫化水素濃度を算出するとおおよそ 100 mg-S/L となるが、有機物除去およびメタン生成への阻害は認められなかった。

図 2 に、保持汚泥の物理的特性を示す。MLVSS は 461 日間で一次的に増加し、748 日目において 37.5 g/L となった。汚泥粒径分布は、1.0 ~ 2.35 mm の汚泥が 18 g/L 程度で横ばい傾向、2.36 ~ 4.0 mm の汚泥が減少傾向であった。一方で、1.0 mm 未満の汚泥は増加し、全 MLVSS を増加させた。この要因は、610 日目における HRT 延長に伴う線流速の低下 (0.18 → 0.10 m/h) にあると考えられる。SVI は、394 日目において 29.6 mL/g となり、同日以降はほぼ同程度の値で推移した。このように、Phase 1・2 を通じて、グラニュール汚泥の形状と沈降性の維持が認められた。

表 1 に、748 日目におけるリアクターへの汚泥負荷と、757 日目における MPA、SRA を示す。汚泥負荷は、全 COD による値のほか、その内訳として TMAH、MEA 毎の値を示した。

全 COD 汚泥負荷は 0.62 g-COD/g-VSS/day であった。TMAH の汚泥負荷は 0.44 g-COD/g-VSS/day であった。これに対して、TMAH 基質の MPA、SRA は 0.48、0.03 g-COD/g-VSS/day であった。TMAH 基質の APA は認められず (データ不提示) 酢酸生成を経ず直接メタンに転換されるという既報<sup>1)</sup>と一致した。MPA/汚泥負荷比は 1.0 を上回ったが、SRA/汚泥負荷比は 0.1 以下であった。メタン生成単独により、供給される TMAH を全て除去できるポテンシャルを持ち、TMAH 除去と硫酸塩還元の間連は低いと考えられる。

MEA の汚泥負荷は 0.13 g-COD/g-VSS/day であった。これに対して、MEA 基質の MPA、SRA は、0.11、0.04 g-COD/g-VSS/day であった。MPA/汚泥負荷比は 0.85 であり、1.0 を下回った。これより、メタン生成単独では、供給される MEA を全て除去できるポテンシャルを持たないと考えられる。一方、SRA/汚泥負荷比は 0.31 であった。活性/汚泥負荷比は、MPA と SRA を合わせて 1.0 を上回る。これらより、硫酸塩還元は、MEA 汚泥負荷に対して、メタン生成単独では不足している部分を補っていたと考えられる。次に MEA 分解と硫酸塩還元の間連を述べる。

図 3 に、MEA 分解に関連する諸活性をまとめた。MEA 基質の APA は、硫酸塩を添加しない条件、添加する条件において、0.47、1.40 g-COD/g-VSS/day であった。硫酸塩の添加により、APA が増加した。この増加分が硫酸塩還元によると仮定した場合、これら APA から試算される MEA 基質の SRA の推定値は、両者の差分の 0.93 g-COD/g-VSS/day となる。ただし、MEA 基質の SRA の実測値は 0.04

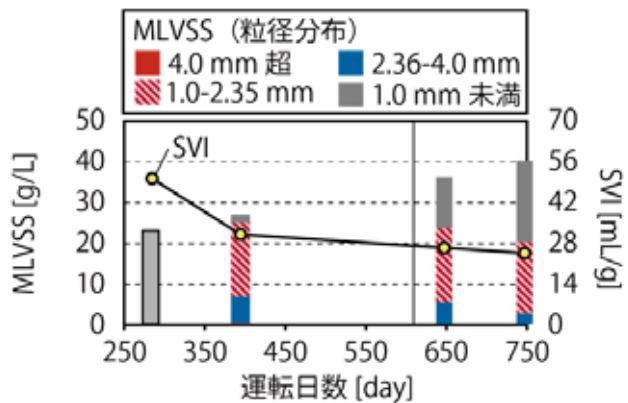


図 2 保持汚泥の MLVSS, 粒径, SVI

表 1 保持汚泥の汚泥負荷, 活性 (750 日目付近)

|       | 汚泥負荷<br>[g-COD/g-VSS/day] | 活性  |      | 活性 / 汚泥負荷<br>[-] |
|-------|---------------------------|-----|------|------------------|
|       |                           | MPA | SRA  |                  |
| 全 COD | 0.62                      | -   | -    | -                |
| TMAH  | 0.44                      | MPA | 0.48 | <b>1.09</b>      |
|       |                           | SRA | 0.03 | <b>0.07</b>      |
| MEA   | 0.13                      | MPA | 0.11 | <b>0.85</b>      |
|       |                           | SRA | 0.04 | <b>0.31</b>      |

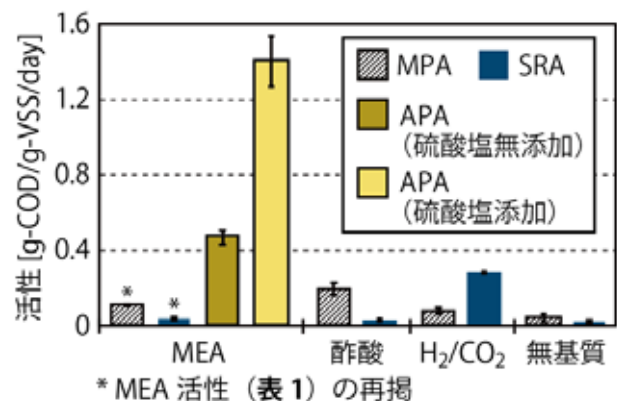


図 3 MEA 分解に関連する諸活性 (750 日目付近)

g-COD/g-VSS/day であった。硫酸塩添加に伴う APA 増加は、硫酸塩還元のみでは説明できなかった。

酢酸基質の MPA、SRA は 0.19、0.03 g-COD/g-VSS/day であり、先述した MEA 基質の APA の 1/6 以下であった。これより、MEA の分解過程において、酢酸分解が律速となることが示された。また、酢酸基質の MPA は、同 SRA より 6 倍以上大きい。MEA の分解過程で生成された酢酸は、独占的にメタン生成で分解されていたと考えられる。H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 基質の MPA、SRA は 0.08、0.28 g-COD/g-VSS/day であり、SRA が MPA を 3.5 倍上回った。硫酸塩還元は、水素分解において優先的な役割を担っていたと考えられる。  
参考文献 1) Danshita, T. *et al.*, J. Environmental Science and Health, part A. 2018 2) Hu, T.H. *et al.*, J. Hazardous Materials. 2018

### 3. 将来展望

中温 UASB リアクターによって、TMAH、MEA および硫酸塩を含む電子産業排水を実用水準である容積負荷約 12 kg-COD/m<sup>3</sup>/day、運転期間 450 日の処理に成功した。この排水種に対して、直ちにメタン発酵処理が実装できることが示された。加えて、TMAH、MEA の分解へのメタン生成と硫酸塩還元の関与を明らかにした。この知見は、メタン発酵処理において、普遍的であり、電子産業排水のみならず、有機性化学物質を含む排水のメタン発酵リアクター設計や運転の一助となる。本研究で取り扱うメタン発酵型の排水処理の社会実装を進めることによって、エネルギー消費・廃棄物生成型の現行処理から脱却し、創エネルギー・省エネルギー・廃棄物削減型の処理を実現し、循環型社会の形成に貢献する。

### 4. 研究発表

#### 論文発表

1) 角野晴彦ら、UASB 反応槽による TMAH、MEA、硫酸塩を含有する電子産業排水の処理特性、用水と廃水、61 (5)、356-364、2019.5

他 1 編、Journal of Environmental Science and Health, Part A に投稿済み。現在、査読後、修正中

#### 口頭・ポスター発表

1) Urasaki, K., Sumino *et al.*, Biodegradation in a UASB reactor fed with TMAH, MEA and sulfate from electronic industry, Program and Abstracts of The Water and Environment Technology Conference 2018 (WET2018), p60, 2018.7

2) Miyake, S., Sumino, H *et al.*, Evaluation of biodegradability of chemical organic matters in an electronic wastewater, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference of “Science of Technology Innovation” 2018 (STI-Gigaku 2018, organized by Nagaoka University of Technology, Japan), p45, 2018.10

3) Ohira, K., Sumino, H. *et al.*, Anaerobic treatment of electronic industry wastewater containing glycol ether detergent, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference of “Science of Technology Innovation” 2018 (STI-Gigaku 2018, organized by Nagaoka University of Technology, Japan), p46, 2018.10

4) Baba, Y., Sumino, H. *et al.*, Long-term continuous feeding experiment of electronic industry wastewater containing sulfate by UASB reactor, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference of “Science of Technology Innovation” 2018 (STI-Gigaku 2018, organized by Nagaoka University of Technology, Japan), p47, 2018.10

5) 浦崎幹一郎、角野晴彦ら、電子産業排水に含まれる有機化学物質の生物分解特性、第 55 回環境工学研究フォーラム講演集、p23、2018.12

6) Urasaki, K., Sumino *et al.*, Methanogenic treatment of diethylene glycol mono butyl ether containing wastewater, Proceedings of International Seminar of “NIT, Gifu College” and Partner Universities Environmental Sustainability, Disaster Prevention and Reduction, and Engineering Education (ESDPR & EE 2019), p87-95, 2019.1

7) 浦崎幹一郎、角野晴彦ら、TMAH、MEA および硫酸塩を処理する UASB リアクターの性能と保持汚泥特性、平成 30 年度土木学会中部支部研究発表会概要集、p573-574、2019.3

8) 浦崎幹一郎、角野晴彦ら、難分解有機物 (TMAH) を処理する UASB リアクターのスタートアップ手法の検討、第 53 回日本水環境学会年会講演プログラム、p47、2019.3