

難分解性の有機溶媒を含む電子産業排水の低温メタン発酵処理と分解特性の評価

長岡技科大院・工(学) ○段下 剛志 (正) 山口 隆司

新潟薬科大(正) 井口 晃徳

岐阜高専(正) 角野 晴彦

国環研(正) 珠坪 一晃

1. 研究背景と目的

近年、IoT や AI といった言葉がニュース等でも頻繁に取り上げられるようになり、21 世紀はより高度な情報化社会へと変わりつつある。これらの核心技術とも言える半導体を製造する電子産業は市場の成長が続いている分野であり、WSTS (世界半導体市場統計) によると、2018 年の半導体市場は 2017 年比で +7.0% の成長が見込まれている。半導体や液晶等の製造工程では、さまざまな化学物質が使用されており、現状、それらを含む排水(廃液)の多くは活性汚泥法によって処理されている¹⁾。今後も増大が予測される電子産業排水に対してメタン発酵処理技術を展開することは、排水処理にかかるコスト削減に加え、環境負荷の低減という観点からも極めて重要であると考えられる。

本研究では、電子産業を想定した化学物質を有機物源とする合成排水に対して処理温度 20℃未満の低温メタン発酵処理を適用し、処理性能と分解特性(活性、分解経路)を評価した。

2. 実験方法

実験に用いたメタン発酵(UASB)リアクターの水容積は 2 L (反応部 1.2 L、GSS 部 0.8 L) であり、処理温度は 18-19℃、HRT は水容積基準で 4 h に制御した。処理の対象とした物質は、文献²⁾を参考に、水酸化テトラメチルアンモニウム ($[\text{CH}_3]_4\text{N}^+\text{OH}^-$; TMAH)、モノエタノールアミン ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$; MEA) およびイソプロピルアルコール ($\text{CH}_3\text{CH}[\text{OH}]\text{CH}_3$; IPA) とした。これらの有機化学物質に、酵母エキスや無機塩類等を加えた合成排水を作成した。合成排水の COD 濃度は 1,500 mg/L (TMAH 700 mg/L、MEA 550 mg/L、IPA 150 mg/L、酵母エキス 100 mg/L) に設定した。排水および処理水の TMAH と MEA 濃度はイオンクロマトグラフを使用して、IPA 濃度は FID ガスクロマトグラフを使用して定量した。

実験期間中、バイアル試験によって TMAH、MEA、

IPA、および酢酸、 H_2/CO_2 を基質とするメタン生成活性を 20℃の条件で測定した。TMAH、MEA、IPA の初期 COD は 500 mg/L、酢酸の初期 COD は 1,000 mg/L とした。 H_2/CO_2 は体積基準で 80% : 20% の割合で混合し、バイアル気相部の分圧を 1.4 気圧とした。

3. 実験結果と考察

(1) 合成排水のメタン発酵処理性能

UASB に保持されているグラニューク汚泥は IPA、TMAH、MEA の順で段階的に馴致した。馴致に要した期間は IPA および TMAH は約 1 ヶ月、一方で MEA は約 1 週間であった。MEA での馴致完了以降、約 400 日間の性能評価試験を行った。図 1 に排水と処理水の COD 収支を示す。排水の COD は $1,461 \pm 121$ mg/L、(COD 容積負荷 9.8 ± 2.7 kg/m³/day) であり、このうち 46% が TMAH、36% が MEA、7% が IPA であった。処理水の全 COD は 53 ± 18 mg/L、COD 除去率は $96 \pm 2\%$ となった。処理水の TMAH、MEA および IPA は検出限界以下であったが、時折、酢酸やプロピオン酸、アセトアルデヒドやエタノールが検出された。

除去された COD のうち、84% がメタンに転換された(うち約 5% は溶存メタン)。本研究では、水道水を使用して合成排水を作成したため、排水の硫酸塩

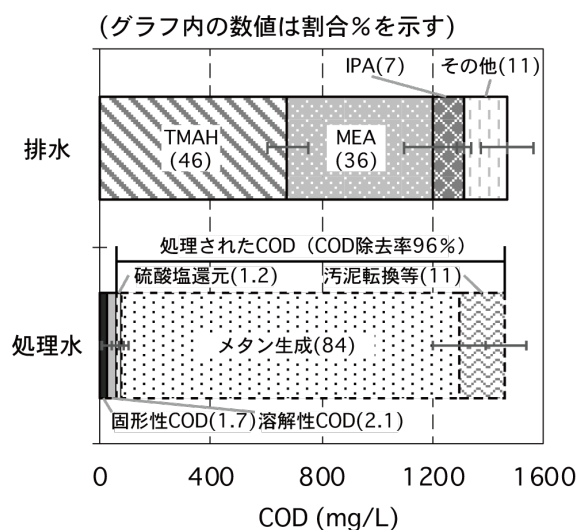


図 1 : 排水と処理水の COD 収支

キーワード 低温メタン発酵処理 有機化学物質含有排水 メタン生成活性

連絡先 〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2 国立環境研究所 環境技術システム研究室 (029-850-2412)

は $31 \pm 7 \text{ mgSO}_4/\text{L}$ と低かったこともあり、硫酸塩還元反応による COD 除去は 1.2% とほぼ無視できる程度であった。処理水の収支から、除去された COD のうち、約 10% が汚泥に転換されたと推測された。

(2) メタン発酵条件下における処理速度と分解特性

図 2 に TMAH、MEA、IPA および酢酸、 H_2/CO_2 を基質とする保持汚泥のメタン生成活性の推移を示す。TMAH および MEA のメタン生成活性は徐々に増加し、413 日目において、約 $0.3 \text{ gCOD/gVSS/day}$ に達した。一方で IPA のメタン生成活性は全実験期間を通じて $0.1 \text{ gCOD/gVSS/day}$ 程度にとどまった。これより、IPA は TMAH、MEA と比較して難分解性の物質であった。酢酸のメタン生成活性は 209 日目に最大となり ($0.55 \text{ gCOD/gVSS/day}$)、 H_2/CO_2 は、運転日数の経過に伴い、 $0.64 \text{ gCOD/gVSS/day}$ (0 日目) から $0.37 \text{ gCOD/gVSS/day}$ (413 日目) まで低下した。

図 3-A に示したように IPA の分解過程でアセトン (CH_3COCH_3) の蓄積が確認された。また、 500 mgCOD/L のアセトンを基質とした回分試験(図 3-B)により、IPA が検出された。以上より、アセトンの酸化と同時に還元も生じる事が IPA の活性が低い(アセトンが蓄積する)要因であると考えられた。図 3-B において、メタン生成古細菌に対して特異的に阻

害を及ぼすクロロホルム (CHCl_3) を添加した系では、アセトンの分解は進行するものの、顕著な酢酸の蓄積が確認された(データ不提示)。これよりアセトンは酢酸および水素生成を伴う下記の反応;
 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ によって進行すると考えられ、この反応系の自由エネルギー (ΔG) は $+87 \text{ kJ/reaction}$ 、一方でアセトンの還元 ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) における ΔG は $-24.9 \text{ kJ/reaction}^3$ である点からも、メタン発酵条件下では、アセトン還元も発生しやすいと考えられた。

4. まとめ

本研究では、TMAH、MEA、IPA を有機物源とする電子産業排水を想定した合成排水を、 $18\text{--}19^\circ\text{C}$ に制御した UASB リアクターによって連続処理した。COD 容積負荷 $9.8 \text{ kg/m}^3/\text{day}$ の条件において、COD 除去率 96% を達成し、約 80% をメタンとして回収できたことから、電子産業排水に対しても低温メタン発酵処理を適用できる事が示唆された。

TMAH、MEA、IPA の中で最も難分解性の物質は IPA であり、その理由は IPA の分解過程で生成するアセトンの酸化と還元が同時に発生していることであると考えられた。これより、実排水の処理においては、各製造工程で発生する排水(廃液)の混合等によって、有機物濃度を適切に調整し、処理を安定化させる事が重要である。

参考文献

- 1) Liu, J.C. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering Chapter 6, 145-158, 2016.
- 2) Chen, T.K. *et al.*, *Wat. Sci. Technol.* Vol.50, No 2, 99-106, 2004.
- 3) Burton, K. *et al.*, *Biochem. J.* Vol.54, 94-107, 1953.

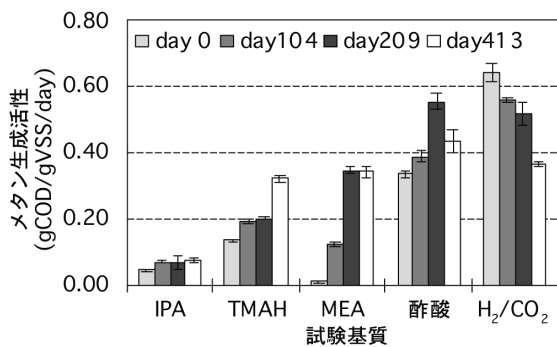


図 2：保持汚泥のメタン生成活性の推移

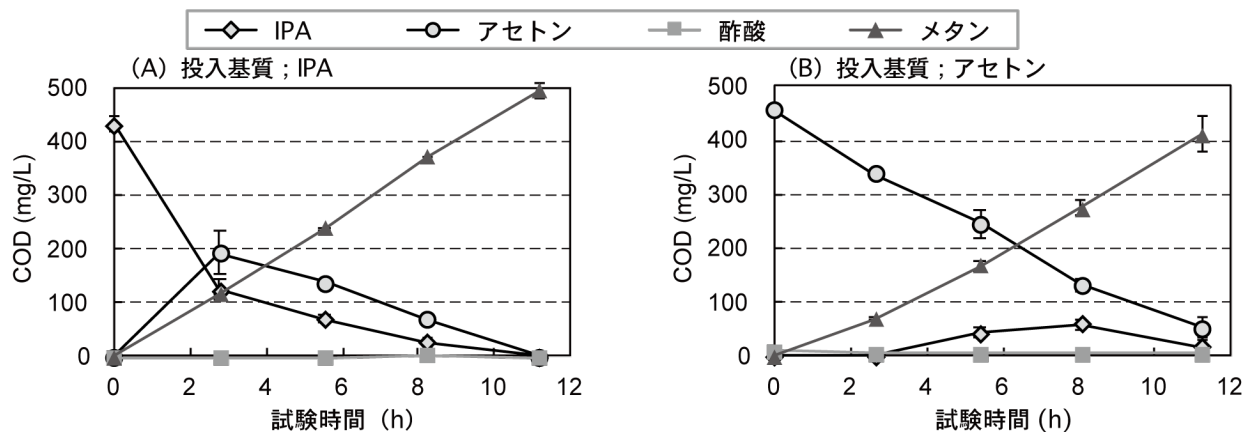


図 3：メタン発酵条件下における (A) IPA、(B) アセトンの分解の様相