

メタン発酵による IPA と硫酸塩を含む電子産業排水処理の早期安定化の検討

岐阜工業高等専門学校 大石裕翔（学）、堺 晴香、橋本晃希、角野晴彦（正）

阿南工業高等専門学校 川上周司（正）、国立環境研究所 珠坪一晃（正）

1. はじめに

IPA (Isopropanol) は半導体や薄膜液晶ディスプレイなどの電子産業に加えて、洗浄能力の高さから他の工業プロセスでも多く使用される。適切な処理方法は、創・省エネ、廃棄物削減の観点から、メタン発酵処理である。本研究では、高濃度の IPA 排水を硫酸塩含有排水で希釈して処理すると想定する。実務的には、迅速なスタートアップ、長期停止や性能低下後の回復など、早期安定化が求められる。そこで本研究では、IPA と硫酸塩を含む排水に、IPA の中間代謝物を添加し、その効果を評価する。

2. 実験方法

(1) 連続処理

本研究では、同じ仕様の 2 基の UASB リアクターを用い、それぞれ Control、IPA+と呼称する。リアクターは、直径 8 cm、高さ 118 cm、容積 6.0 L のカラムと容積 2.0 L の固液分離装置で構成されている。処理温度は Control、IPA+で 34~37、30~34℃である。

IPA のメタン発酵処理における代謝経路は、①IPA からアセトン、②アセトンから酢酸・水素、③酢酸・水素からメタンの段階を経る¹⁾。そこで排水の有機物は、Control で IPA、酵母エキスを 5000、250 mg-COD/L、IPA+で IPA、酵母エキス、アセトン、酢酸を 2500、250、1250、1250 mg-COD/L とした。また、電子産業排水に特徴的な硫酸塩は、300 mg-S/L とした。排水 pH は、7.3 以上とした。流量条件は HRT 24 h、COD 容積負荷 5.0 kg-COD/m³/day とした。植種は、硫酸塩を含む IPA 排水を処理後、約 8 ヶ月間保管した汚泥と、食品系排水を処理後、数年間保管した汚泥を混合したものをを用いた。

(2) メタン生成活性

供試汚泥は、植種、IPA+、Control の保持汚泥とした。有機物（電子供与体）は IPA、アセトン、酢酸、水素/二酸化炭素の 4 種類とした。ここに、硫酸塩を添加する系を加えて、計 8 種類となる。ここでの硫酸塩は、バイアル内濃度で 100 mg-S/L とした。

(3) FISH (Fluorescence in situ hybridization)

供試汚泥は、メタン生成活性試験と同じである。プローブは古細菌に ARC915_Cy3、細菌に EUB338_Cy3 を用いた。細胞数は、顕微鏡観察画像を取得し、そこから目視で数えた。微生物割合は、蛍光観察視野の細胞数を DAPI 観察視野の細胞数で除して算出した。

3. 実験結果

(1) 連続処理

図 1 に (a) Control と IPA+の全 COD 除去率、(b) Control における硫酸塩、(c) IPA+における硫酸塩の経日変化を示す。

運転開始 10~18 日目で運転が停止したため、21 日目から説明する。21~35 日目で IPA+の全 COD 除去率は 46~92%まで向上した。IPA+処理水の硫酸塩は、28 日

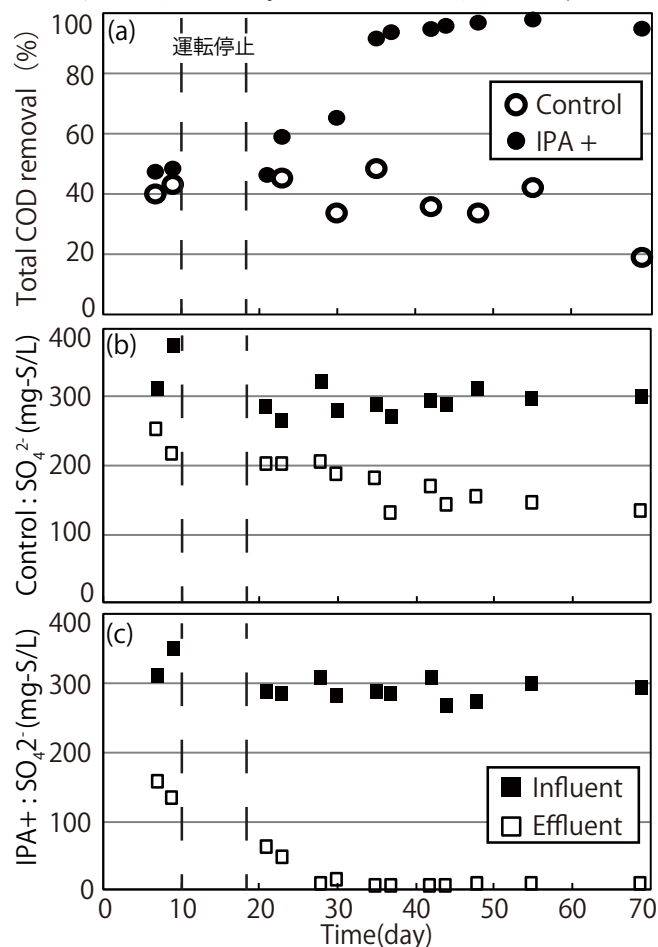


図 1 リアクターの処理性能

キーワード UASB、中間代謝物、アセトン、酢酸、メタン生成活性、FISH

連絡先 〒501-0495 岐阜県本巣市上真桑 2236-2 メールアドレス 2020y06@edu.gifu-nct.ac.jp

目で 6 mg-S/L となり、ほぼ完全な硫酸塩還元の後、約 1 週間で COD 除去率が 90%を超えた。35 日目以降、COD 除去率は 90%以上を維持した。対して Control は 23～69 日目において、全 COD 除去率は 18～47%の間を変動し、処理は向上はしなかった。Control 処理水の硫酸塩は 203～129 mg-S/L の間で変動し、減少傾向とも見えるが、IPA+ほど減少していない。よって COD 除去の進行は、硫酸塩還元の前段階に関係すると思われる。

Control の 69 日目で、アセトンは 1413 mg-COD/L となった。IPA+ではアセトンが蓄積していないため、中間代謝物が経路②の細菌を刺激したと考えられる。

IPA+は、温度条件で不利であるが、Control と同量の IPA に加えてアセトンと酢酸を除去し、Control の約 2 倍量の COD を除去した。

(2) メタン生成活性

図 3 に植種、IPA+の 40 日目における保持汚泥、Control の 68 日目における保持汚泥の活性を示す。

硫酸塩を含む IPA+保持汚泥の活性値は、IPA 基質で 0.413 kg-COD/kg-VSS/day、アセトン基質で 0.184 kg-COD/kg-VSS/day、酢酸基質で 0.637 kg-COD/kg-VSS/day となり、それぞれ Control 保持汚泥の 41、184、4 倍となった。よって中間代謝物の添加は、IPA とアセトンの活性向上に効果があった。活性試験の結果は、前節で述べた経路②に限らず、経路①への効果も明確に示した。

硫酸塩はすべての基質に悪影響を及ぼした。影響の度合いを SO₄²⁻添加/SO₄²⁻無添加の活性で評価すると、Control 保持汚泥の IPA、アセトン、酢酸基質は 0.25、0.01、0.81 となり、特にアセトンが悪影響を受けた。また、アセトン基質は IPA 基質の活性よりも低い。これより硫酸塩還元が、連続処理中のアセトン蓄積の原因になると考えられる。対して IPA+保持汚泥への影響は IPA、アセトン、酢酸基質で 0.94、0.80、0.78 となり、Control

よりも低くなった。IPA+では、連続処理でほぼ完全な硫酸塩還元の後、COD 除去率が向上したことより、保持汚泥はいち早く硫酸塩還元の悪影響から耐性をつけたと考えられる。

(3) FISH

表 1 に植種、Control の 68 日目における保持汚泥、IPA+の 40 日目における保持汚泥の微生物割合を示す。

IPA+保持汚泥は古細菌 67.6%、細菌 20.9%となった。食品排水を処理する中温メタン発酵汚泥の古細菌の割合は 34～40%と報告されている²⁾。IPA+保持汚泥の古細菌の割合は既報より高かった。IPA+の COD 回収率は 35～69 日目において、メタン生成で平均 79.4%、硫酸塩還元で平均 8.4%となった。排水の組成を加味すると経路①と③における水素および酢酸資化性メタン生成古細菌が、優占化したと考えられる。Control 保持汚泥では古細菌 31.5%、細菌 31.2%となった。今後、Control は IPA+保持汚泥に如何に近づくか追う必要がある。

表 1 FISH 法による DAPI を基準とした微生物割合

	古細菌 (%)	細菌 (%)
植種 (0日目)	66.3	12.6
IPA+ (40日目)	67.6	20.9
Control (68日目)	31.5	31.2

4. おわりに

IPA+は、温度条件が不利な条件下でも、連続処理と活性より Control より早いスタートアップが認められ、中間代謝物の添加の有効性を実証できた。

参考文献

1) 段下、長岡技術科学大学博士論文、2019
2) Tagawa *et al*, Wat. sci. & tech, 42 (3-4), p77-82, 2000
謝辞 本研究は、JSPS 科研費、(公財)越山科学技術振興財団、国立環境研究所の安全確保研究プログラム「地域の水環境保全に向けた水質改善・評価手法の開発プロジェクト」の一部として実施しました。

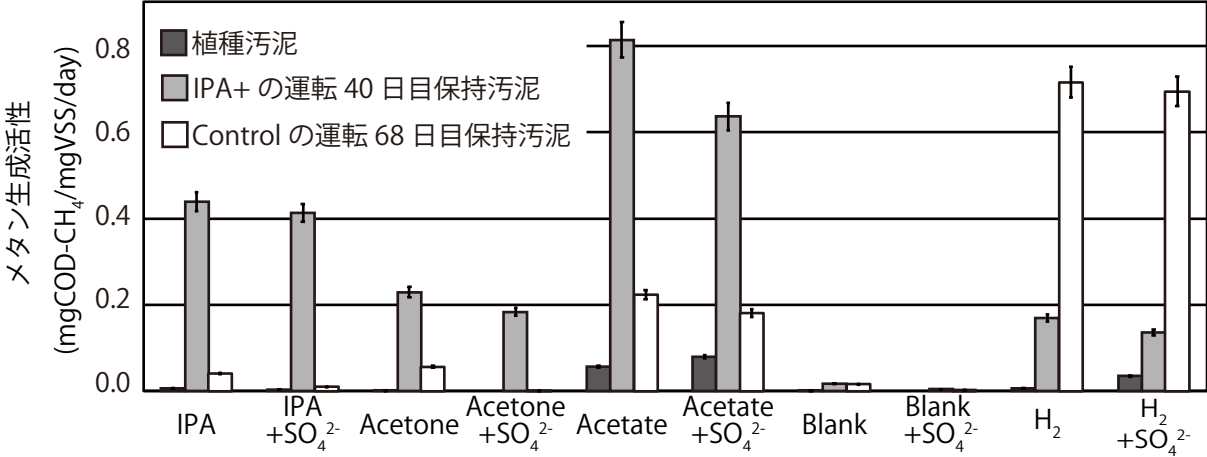


図 2 保持汚泥のメタン生成活性