

## 硫酸塩を含む電子産業排水の嫌気性処理の適用性と有機物分解過程の調査

岐阜工業高等専門学校 (学) 浦崎幹八郎, 川口栞那, (正) 角野晴彦  
長岡技術科学大学/国立環境研究所 (学) 段下剛志  
長岡技術科学大学 (正) 山口隆司, 国立環境研究所 (正) 珠坪一晃

### 1. はじめに

電子産業において、有機物として TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ), MEA (モノエタノールアミン,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ ), 加えて硫酸塩 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) を含む排水が存在する。

本研究では、この電子産業排水を UASB リアクターに供給し、長期連続処理による適用性と、回分供給による TMAH, MEA の分解過程を調査した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置

本研究で使用した 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 であり、GSS を備えている。処理温度は中温 ( $35 \pm 2^\circ\text{C}$ ) に管理した。植種は、中温グラニュー汚泥を 1.1 L 投入した。

#### 2.2 長期連続処理

0~43 日目において易分解性排水を供給し、汚泥の復帰を図った。44~76 日目において易分解性排水と電子産業排水の混合排水を供給し、電子産業排水への汚泥の馴致を図った。

77 日目以降は、電子産業排水のみを供給した。77~449 日目における供給排水の組成を Table 1 に示す。全 COD 1372 mg/L の 6~7 割が TMAH, 2~3 割が MEA であった。硫酸塩は 153 mgS/L であった。

Table 1 Influent composition during day 77-449

<b>Total COD</b>	<b>1372 mg/L</b>
TMAH	884 mg/L
MEA	311 mg/L
others	259 mg/L
<b>Sulfate</b>	<b>153 mgS/L</b>

#### 2.3 回分供給による酢酸・メタノール消費活性

一時的にメタノール、あるいは酢酸を単一の有機物として供給し、メタン生成によるリアクター容積あたりの COD 消費活性を求めた。TMAH は、主にメタノールを資化する *Methanomethylivorans* などにより分解される<sup>1)</sup>。また、MEA は、その分解過程で酢酸を経由する。

HRT は 10.0 hr, 供給する COD 濃度は 10 g/L とした。サンプリングは、供給から HRT の 5 倍時間後に行った。

#### 2.4 回分供給による TMAH・MEA 分解への SRB の影響

一時的に TMAH と硫酸塩、あるいは MEA と硫酸塩を供給し、硫酸塩還元細菌 (SRB) が資化する有機物を調査した。HRT, COD 濃度は、連続処理に準じて設定した。サンプリングは、供給から HRT の 5 倍時間後に行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 長期連続処理

Fig.2 に、(a) COD 容積負荷 (OLR), (b) COD 除去率, (c) 硫酸塩還元の経日変化を示す。

77~126 日目において、HRT は 5.0 hr に設定し、OLR

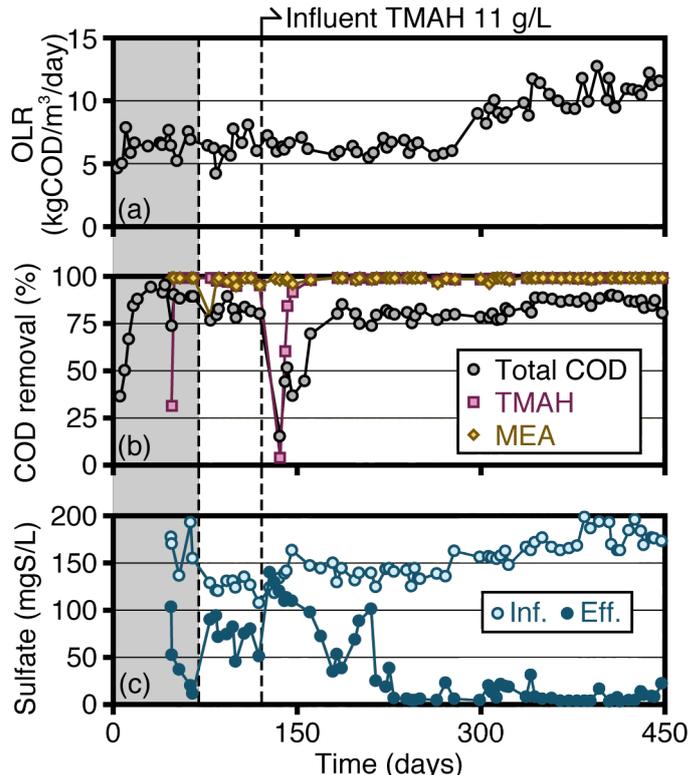


Fig.1 Time course of reactor performance

は平均  $6.3 \text{ kgCOD/m}^3/\text{day}$  であった。TMAH, MEA の除去率は電子産業排水の供給直後から概ね 95 % 以上で推移し、全 COD 除去率は平均 86 % であった。供給された硫酸塩のうち、50~70 mgS/L が還元された。

127 日目において、過剰な TMAH (11 g/L) が供給された。過剰供給後 9 日目である 136 日目において、TMAH 除去率は 4 % まで急落した。同日の MEA の除去率は 99 % であり、顕著な減少は見られなかった。同日の硫酸塩還元は、停止した。このような状況に対して、HRT, OLR を変更せずに回復を図った。その結果、過剰供給後 34 日目の 161 日目において、TMAH 除去率は 99 % まで回復した。また、過剰供給 56 日後の 183 日目において、全 COD 除去率と硫酸塩還元は過剰供給以前の水準まで回復した。このように、TMAH 過剰供給は、TMAH 分解と硫酸塩還元に対して、1 ヶ月を超える長期的な阻害を与えることが明らかになった。

TMAH 過剰供給からの回復後、183~294 日目において、HRT は引き続き 5.0 hr で運転した。TMAH, MEA, 全 COD 除去率は安定しており、平均 100, 99, 80 % であっ

た。硫酸塩還元は徐々に進行し、230日目以降、供給された硫酸塩が全て還元された。このように、TMAH、MEA分解に対するSRBの寄与が、徐々に大きくなった。なお、処理水のpHを7.0以上に管理し、硫化物阻害は回避した。

295、327日目に、HRTをそれぞれ3.5、3.0hrまで短縮させ、段階的にOLRを増加させた。327~449日目における平均OLRは、10.8 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayであった。ここでの設定OLRは、3.2で述べるメタノール・酢酸消費活性の結果から、処理の悪化を招かないと推定できる値に設定した。その結果、TMAH、MEA、全COD除去率は、OLR増加の影響を受けず、引き続き同程度の値を示した。また、供給された硫酸塩は、OLR増加の影響を受けず、引き続きほぼ還元された。ここでのCOD回収率は、メタン生成によるものが6~7割、硫酸塩還元によるものが約2割であった。

### 3.2 回分供給によるメタノール・酢酸消費活性

Table 2に、メタノール、酢酸の消費活性値を示す。

酢酸、メタノール消費活性値は、75日目以前において10 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayを超える値であった。しかし、TMAH過剰供給後約1ヶ月において、メタノール、酢酸消費活性は2.1、0 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayと大幅に失活した。その後は回復し、TMAH過剰供給から約4ヶ月後には、メタノール、酢酸消費活性は6.9、8.1 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayであった。しかしながら、TMAH過剰供給以前の水準にはなく、未だ回復途上である。

このようにTMAH過剰供給は、メタノール、酢酸資化性メタン生成古細菌(MPB)に対して阻害を与えた後、回復に長期間を要するダメージを与えた。

Table 2 COD degradation activities (kgCOD/m<sup>3</sup>/day)

Day	42	70	151	265
Methanol degradation activity	11.5	10.6	2.1	6.9
Day	33	75	153	272
Acetate degradation activity	13.9	10.9	0	8.1

### 3.3 回分供給によるTMAH・MEA分解へのSRBの影響

Fig.2に、TMAHと硫酸塩の回分供給でのリアクター高さ方向のプロファイルを示す。286日目において、HRT 5.0 hr、COD 1519 mg/Lで供給されたTMAHは、供給から10 cmの高さまでにほぼ分解された。457日目において、HRT 3.0 hr、COD 868 mg/Lで供給されたTMAHは、25 cmの高さまでに完全に分解された。これらの結果をもとに線流速から推定すると、連続処理でのTMAHは供給後約1 hrで分解されていたと考えられる。また、286、457日目ともに、供給された硫酸塩は、ほぼ還元されていない。TMAHはSRBにより資化されにくく、MPBにより資化されることが示唆された。

Fig.3に、MEAと硫酸塩の回分供給におけるリアクター高さ方向のプロファイルを示す。288日目において、HRT 5.0 hr、COD 1276 mg/Lで供給されたMEAは、10 cmの高さまでに800 mg/L程度分解された。461日目において、HRT 3.0 hr、COD 1259 mg/Lで供給されたMEAは10

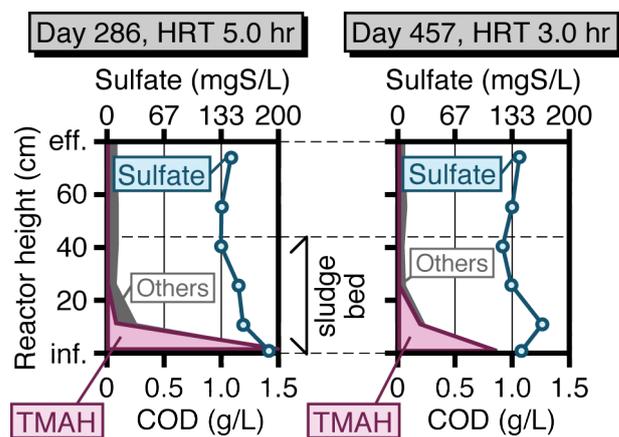


Fig.2 COD and sulfate profiles in the UASB with feeding TMAH and sulfate

cmの高さまでにほぼ分解された。これらの結果をもとに線流速から推定すると、連続処理におけるMEAは供給後1 hr未満で分解されていると考えられる。また、288、461日目ともに、供給された硫酸塩が全て還元された。これより、SRBはMEA、あるいはMEAの分解過程で発生する酢酸、水素を資化することが示唆された。このように、MEAは、MPBとSRBにより資化されることが明らかになった。

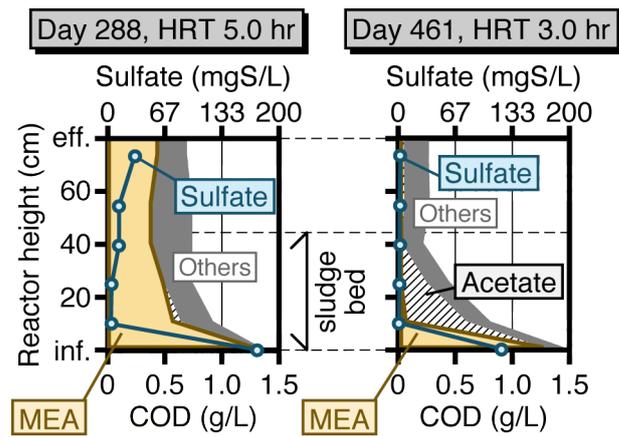


Fig.3 COD and sulfate profiles in the UASB with feeding MEA and sulfate

## 4. おわりに

中温UASBリアクターにより、TMAH、MEAを主成分とする電子産業排水を449日間連続処理した。その結果、実用レベルである容積負荷10.8 kgCOD/m<sup>3</sup>/dayを許容し、嫌気性処理への適用性を確認した。

また、TMAHはメタン生成により分解され、MEAはメタン生成と硫酸塩還元により分解されることが明らかになった。

## 参考文献

1) Tai-Ho Hu, *et al.*, *Bioresource Technology* 113, 2012, pp.303-310

謝辞 本研究は、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