

# 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污泥特性

岐阜工業高等専門学校 (学) 浦崎幹八郎, (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. 緒言

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 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過程を調査した.

## 2. 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 で濃度を変化させた. 容積負荷は, HRT 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.

保持污泥の物理的特性として, MLVSS, 粒径, SVI を経日的に測定した. 保持污泥の生物化学的特性として, 750~757 日目において 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, 測定に供した保持污泥は, 污泥床の高さ方向中央から採取した.

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 連続処理性能

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, 100, 100 % 以上が除去され, 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

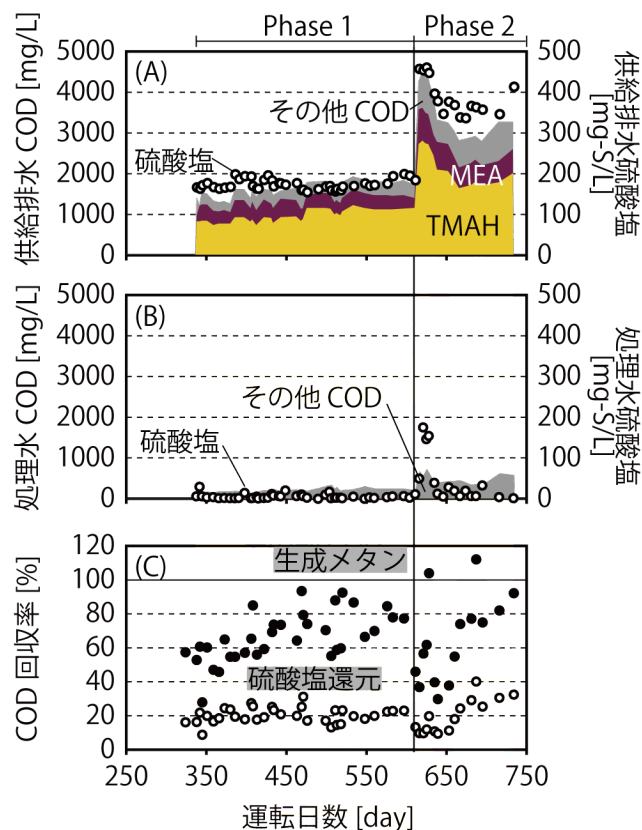


図 1 連続処理 (A) 供給水質, (B) 処理水質 (C) COD 回収率

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 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 日目までは半量程度のみ還元された. 同日以降は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, 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.

### 3.2 保持污泥特性

図 2 に, 保持污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. 污泥粒径分布は, 1.0~2.35 mm の污泥が 18 g/L 程度で横ばい傾向, 2.36~4.0 mm の污泥が減少傾向であった.

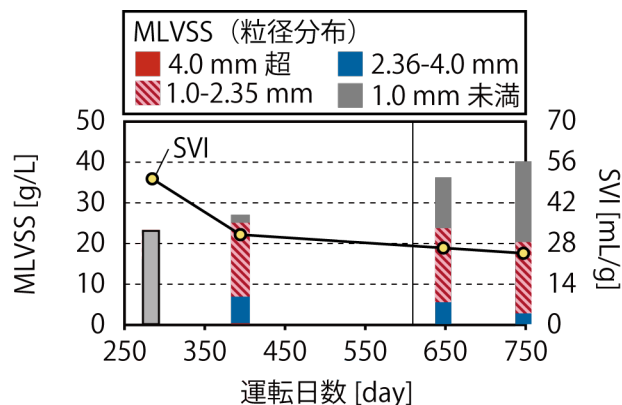


図2 保持汚泥の MLVSS, 粒径, SVI

表1 保持汚泥の汚泥負荷, 活性 (750 日目付近)

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

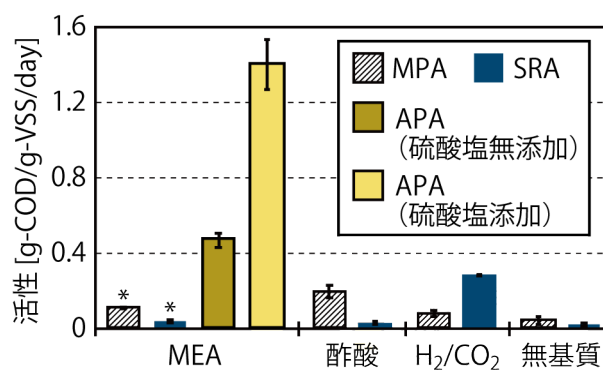
一方で, 1.0 mm 未満の汚泥は増加し, 全 MLVSS を増加させた. この要因は, 610 日目における HRT 延長に伴う線流速の低下 (0.18→0.10 m/h) にあると考えられる. SVI は, 394 日目において 29.6 mL/g となり, 同日以降はほぼ同程度の値で推移した. このように, Phase 1・2 を通して, グラニュール汚泥の形状と沈降性の維持が認められた.

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 (メタン生成活性), SRA (硫酸塩還元活性) 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 (酢酸生成活性) 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関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



\* MEA 活性 (表1) の再掲

図3 MEA 分解に関連する諸活性 (750 日目付近)

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. 次節で MEA 分解と硫酸塩還元の関連を述べる.

### 3.3 MEA 分解経路と硫酸塩還元の関連

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 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, 水素分解の優先的な役割を担っていたと考えられる.

## 4. 結 言

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の, 容積負荷約 12 kg-COD/m<sup>3</sup>/day, 450 日間の運転期間での処理に成功した. 長期間の安定した処理の要因は, グラニュール汚泥の維持にあった. メタン生成は, 供給される TMAH の全てと, 供給される MEA の多くを除去可能な活性を有していた. 硫酸塩還元は, MEA とその他有機物からの酢酸生成および水素除去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

謝 辞 本研究の一部は, (公財) 八洲環境技術振興財団, JSPS 科研費, 高専一長岡技科大共同研究助成, および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