

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：53701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11742

研究課題名（和文）排水組成の変化する電子産業排水に対応できるメタン発酵処理の開発

研究課題名（英文）Development of methane fermentation treatment for electronic industrial wastewater with changing wastewater composition

研究代表者

角野 晴彦（SUMINO, Haruhiko）

岐阜工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：50390456

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：2-プロパノール（IPA）・硫酸塩含有排水を中温UASBによって処理した。立ち上げ期間短縮を目的とし、IPAの中間代謝物を副基質としてIPA主体排水への添加を試み、効果を確認できた。この理由は、メタン生成活性の増加と硫化水素への耐性獲得と考えられた。副基質の添加の有無が、古細菌と細菌のFISH観察に差異をもたらした。COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Sのより低い条件であるIPA 10,000mgCOD/L、酵母エキス250mgCOD/L、硫酸塩300mgS/Lの排水を供給し、OLR 15kgCOD/m<sup>3</sup>/dayの運転が、メタン回収量の増加の観点より適していた。硫酸塩還元は主にIPAを直接分解していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実調査に基づいて想定した2-プロパノール（IPA）・硫酸塩含有排水のメタン発酵処理を実機水準のOLRで成功させた。未知であったIPAの分解に対する硫酸塩還元菌の役割を明らかにした。硫酸塩と有機性化学物質を含む排水は、電子産業、製紙産業、化学産業から排出される。ここでは次々と新たな有機性化学物質が合成される。このような排水の組成を知り得ても、メタン発酵処理、即ち微生物の制御の可否は不明である。この解を出すには実験的な試行錯誤が唯一の方法である。本研究では、メタン発酵処理を発展・普及させるため、有機性化学物質の分解に関する種々の微生物の役割と制御を導く方法を提案し、社会的意義と学術的意義を示した。

研究成果の概要（英文）：Wastewater containing 2-propanol (IPA) and sulfate was treated by mesophilic UASB. In order to shorten the start-up period, the addition of an intermediate metabolite of IPA as a co-substrate to IPA wastewater was tried, and the effect was confirmed. The reason for this was thought to be an increase in methanogenic activity and the acquisition of tolerance to hydrogen sulfide. The addition of the co-substrate caused a difference in FISH observations of archaea and bacteria. A operation at OLR 15 kgCOD/m<sup>3</sup>/day with a lower COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S condition wastewater of IPA 10,000 mgCOD/L, yeast extract 250 mgCOD/L, and sulfate 300 mgS/L was suitable in terms of increased methane recovery. Sulfate reduction was mainly a direct decomposition of IPA.

研究分野：環境工学

キーワード：2-プロパノール（IPA） メタン発酵 硫酸塩還元 排水の変化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子産業の発展に伴い、電子産業排水は増加する。高濃度の2-プロパノール (IPA) 廃液はその一種である。IPA 廃液の適切な処理方法は、省・創エネ、廃棄物削減の観点から、メタン発酵処理である。

2. 研究の目的

本研究では高濃度の IPA 廃液を別工程の硫酸塩含有排水で希釈して処理すると想定する。本研究では、IPA と硫酸塩を含む排水の COD 濃度と HRT を変更し、UASB の最適な処理条件について検討する。

3. 研究の方法

(1) 連続処理

本研究で用いた UASB は、高さ 118 cm、水容積 8.0 L、処理温度 31~34°C であった。植種は、硫酸塩を含む IPA 排水の処理歴を持つ、約 8 ヶ月間保管した汚泥を用いた。表 1 に運転条件を示す。IPA のメタン発酵処理における代謝経路は、IPA、アセトン、酢酸・水素、メタンの段階を経る<sup>1)</sup>。72 日目まではスタートアップ期間の短縮を意図して、主基質に IPA、副基質に IPA の中間代謝物であるアセトンと酢酸を添加した。その後、主基質を IPA のみとし、連続処理を行った。全期間に共通して補助基質に酵母エキス 250 mg-COD/L、電子産業排水に特徴的な硫酸塩 300 mg-S/L とするように添加した。

表 1 運転条件

Item \ Day	I	II	III	IV	V
	~72	~204	~264	~317	~370
COD (mg-COD/L)					
IPA	2,500	5,000	10,000	10,000	5,000
Acetone	1,250	-	-	-	-
Acetate	1,250	-	-	-	-
Yeast Extract	250	250	250	250	250
Sulfate (mg-S/L)	300	300	300	300	300
HRT (h)	24	24	24	16	8
OLR (kg-COD/m <sup>3</sup> /d)	5.0	5.0	10.0	15.0	15.0
SLR (kg-S/m <sup>3</sup> /d)	0.3	0.3	0.3	0.45	0.9
COD/S	17.5	17.5	33.3	33.3	17.5

(2) 活性試験

メタン生成活性試験と硫酸塩還元活性試験を行った。試験温度は 35°C である。

(3) FISH (Fluorescence in situ hybridization)

プローブは、古細菌に ARC915、細菌に EUB338 を用いた。細胞数は、顕微鏡観察画像を取得し、目視で数えた。微生物割合は、FISH 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。

(4) 回分供給

回分供給は、306 日目に硫酸塩を除いた排水で、UASB 高さ方向の水質を分析した。比較系として、連続処理時の通常排水で同じ分析をした。

4. 研究成果

(1) 連続処理

図 1 に (a) 処理水 COD と OLR、(b) 硫酸塩の経日変化を示す。期間 I では、35 日目以降、全 COD 除去率と硫酸塩還元率が 90% 以上で推移した。

期間 II で副基質を除いた IPA 5,000 mg-COD/L の排水に変更したところ、77、83 日目で、全 COD 除去率が 90% 以上となった。対して中間代謝物を無添加の比較系 UASB では、全 COD 除去率が約 50% だった<sup>2)</sup>。よって、中間代謝物の添加はスタートアップに効果があった。その後 39 日間の停止期間を経て、運転を再開すると、COD 除去および硫酸塩還元は低下し、処理水にアセトンの蓄積も見られた。その後、COD 除去と硫酸塩還元の回復は、約 3 週間を要した。

期間 III で IPA 10,000 mg-COD/L に変更し、OLR 10.0 kg-COD/m<sup>3</sup>/day で運転した。225~251 日目で、溶解 COD、IPA、アセトンが定常的に残存し、平均 733、237、214 mg-COD/L であったが、261 日目で 98、47、37 mg-COD/L と減少したため、期間 IV へ移行した。

期間 IV で HRT を 16 h、OLR 15.0 kg-COD/m<sup>3</sup>/day で運転すると、280~317 日目で全 COD の平均が 266 mg-COD/L となった。同期間で硫酸塩は完全に還元された。期間 V で OLR は変更せず、IPA 5,000 mg-COD/L、HRT 8 h、SLR 0.9 kg-S/m<sup>3</sup>/day に変更すると、366 日目を除き、全 COD の平均が 249 mg-COD/L となった。期間 IV と期間 V で残存した COD に大きな差はなかった。硫酸塩還元は、SLR が 2 倍になることで、2 週間低下した。また、硫酸塩はスタートアップと期間 II の運転停止後 39 日間、352、356、366 日目で完全に除去されなかった。

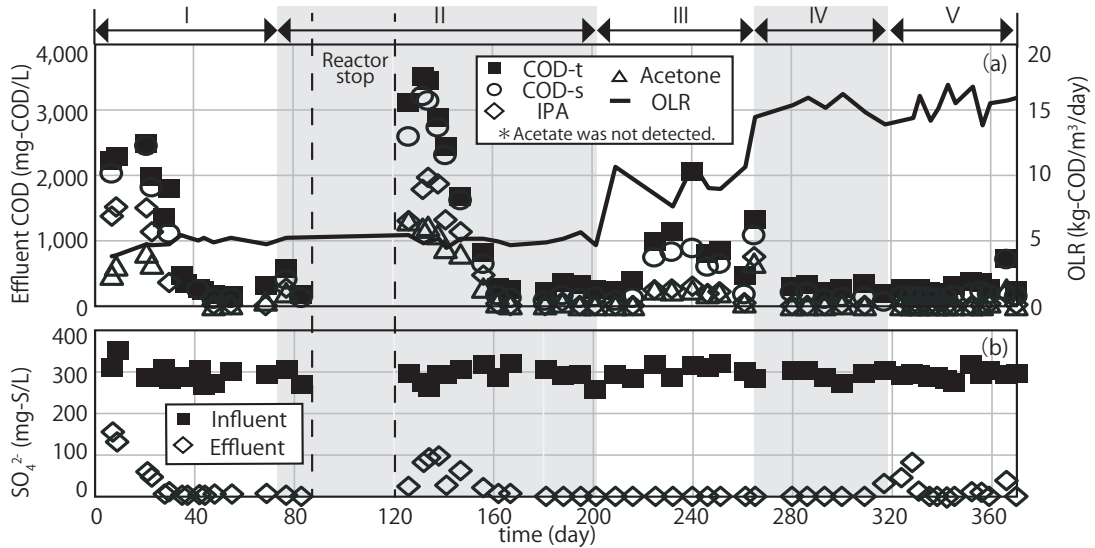


図 1 (a) 処理水 COD と OLR、(b) 硫酸塩の経日変化

### (2) 活性試験

図 2 に (a) メタン生成、(b) 硫酸塩還元活性を示す。メタン生成活性について説明する。期間 I の 40 日目の活性は、IPA 基質、アセトン基質、酢酸基質で、それぞれ中間代謝物を無添加の比較系 UASB<sup>1)</sup> の 10.7、4.1、3.5 倍となった。よって、中間代謝物はアセトンと酢酸のみならず、大元の IPA への活性向上の効果も示した。期間 II の 183 日目のアセトン基質の活性は 40 日目の約 1/4 となった。対して IPA、酢酸の活性は上昇した。連続処理ではアセトンの蓄積も確認できた。よって、アセトン基質のみが運転停止の影響を受けた。期間 IV の 315 日目の活性は、40 日目と比較すると、OLR の増加に伴い全ての基質で増加した。183 日目に低い値であったアセトン基質の活性は回復した。

硫酸塩還元活性は、IPA と水素に認められた。硫酸塩還元細菌が利用すると報告<sup>2)</sup>されていたアセトンの活性は認められなかった。

### (3) FISH

植種、40、183 日目における保持汚泥の古細菌は  $67.4 \pm 1.1\%$  となり、183 日目まで大きく変化しなかった。細菌は、植種の 12.6% から 183 日目で 19.5% 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<sup>3)</sup>。古細菌割合は既報より高かった。これは IPA の代謝経路のうち、IPA からアセトンに代謝する古細菌と酢酸および水素からメタンに代謝する古細菌が優占したと考えられる。315 日目の古細菌は 45.1% にまで減少し、細菌は 35.4% にまで増加した。

### (4) 回分供給

図 3 に (a) 通常排水、(b) 硫酸塩を除いた排水の UASB 高さ方向プロファイルを示す。通常排水は高さ 20 cm で IPA が大幅に減少し、アセトンが 2065 mg-COD/L であった。硫酸塩は 20 cm で完全に還元された。硫酸塩を除いた排水は、通常排水と異なり、アセトンが 40 cm まで上昇した。UASB 内の pH と ORP は通常排水、硫酸塩を除いた排水でそれぞれ 6.85 と -370、6.15 と -186 mV であった。よって、硫酸塩還元が良好な嫌気条件を整え、アセトンの分解を促進したと考えられる。ただし、硫酸塩還元は直接アセトンを利用しておらず、硫酸塩還元活性の結果を裏付けた。

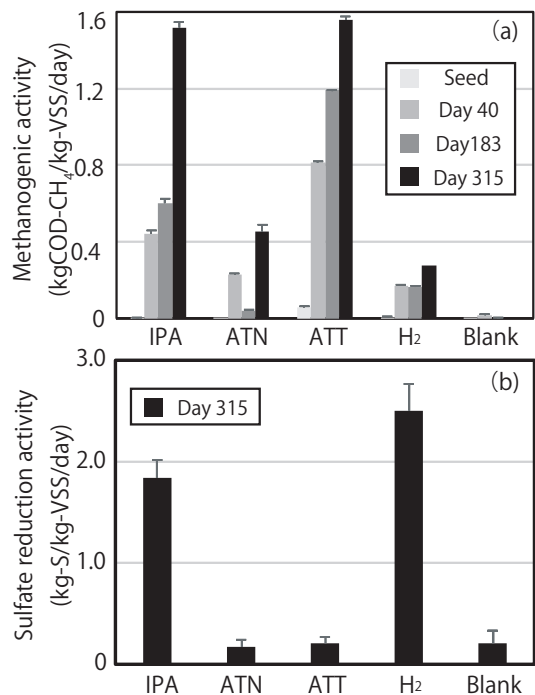


図 2 (a) メタン生成、(b) 硫酸塩還元活性

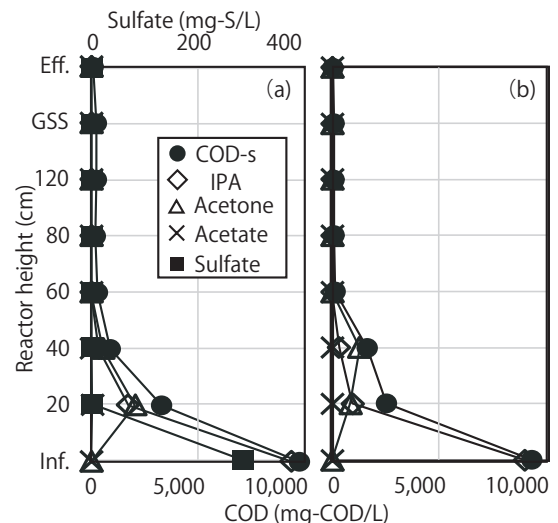


図 3 (a) 通常排水、(b) 硫酸塩を除いた排水の UASB 高さ方向プロファイル

(5) まとめ

本 UASB は、IPA と硫酸塩を含む排水を OLR 15.0 kg-COD/m<sup>3</sup>/day、全 COD 除去率 90% で処理できた。同 OLR で SLR 0.45 と 0.9 kg-S/m<sup>3</sup>/day、COD/S 33.3 と 17.5 の違いによるメタン発酵への影響はなかった。

参考文献

- 1) 段下、長岡技術科学大学博士論文、2019
- 2) 大石ら、土木学会第 76 回年次学術講演会講演集、VII-26、2021
- 3) Tagawa, et al, Wat. Sci. & Tech., 42 (3-4), 77-82, 2000

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 角野晴彦、浦崎幹一郎、段下剛志、山口隆司、珠坪一晃	4. 巻 61 (5)
2. 論文標題 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	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 用水と廃水	6. 最初と最後の頁 356-364
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Urasaki, K., Sumino, H., Danshita, T., Yamaguchi, T., Syutsubo, K.	4. 巻 54 (11)
2. 論文標題 Biological treatment of electronic industry wastewater containing TMAH, MEA and sulfate in an UASB reactor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Science and Health, Part A	6. 最初と最後の頁 1109-1115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/10934529.2019.1631655	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 河村将和、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 IPAを電子供与体としたNO3 <sup>-</sup> ・SO4 <sup>2-</sup> を含む電子産業排水の脱窒処理
3. 学会等名 第57回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大石裕翔、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 中温UASBを用いたイソプロパノールと硫酸塩を含む電子産業排水の処理
3. 学会等名 第57回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大石裕翔、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 イソプロパノール(IPA)と硫酸塩を含む電子産業排水のメタン発酵処理のスタートアップ
3. 学会等名 令和元年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木塚雄大、河村将和、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 硝酸塩と硫酸塩を含有する電子産業排水の脱窒処理へのIPA利用の試み
3. 学会等名 令和元年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河村将和、木塚雄大、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 IPAを用いてNO <sub>3</sub> -・SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -含有排水を脱窒するリアクターの処理機構
3. 学会等名 令和元年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Urasaki, K., Sumino, H., Danshita, T., Yamaguchi, T., Syutsubo, K.
2. 発表標題 Biodegradation in a UASB reactor fed with TMAH, MEA and sulfate from electronic industry
3. 学会等名 The Water and Environment Technology Conference 2018 (WET2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Miyake, S., Urasaki, K. Sumino, H., Danshita, T., Yamaguchi, T., Syutsubo, K.
2. 発表標題 Evaluation of biodegradability of chemical organic matters in an electronic wastewater
3. 学会等名 The 3rd International Conference of “ Science of Technology Innovation ” 2018 (STI-Gigaku 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ohira, K., Urasaki, K. Sumino, H., Danshita, T., Yamaguchi, T., Syutsubo, K.
2. 発表標題 Anaerobic treatment of electronic industry wastewater containing glycol ether detergent
3. 学会等名 The 3rd International Conference of “ Science of Technology Innovation ” 2018 (STI-Gigaku 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Baba, Y., Urasaki, K. Sumino, H., Danshita, T., Yamaguchi, T., Syutsubo, K.
2. 発表標題 Long-term continuous feeding experiment of electronic industry wastewater containing sulfate by UASB Reactor
3. 学会等名 The 3rd International Conference of “ Science of Technology Innovation ” 2018 (STI-Gigaku 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦崎幹一郎、角野晴彦、段下剛志、山口隆司、珠坪一晃
2. 発表標題 電子産業排水に含まれる有機化学物質の生物分解特性
3. 学会等名 第55回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Urasaki, K., Sumino, H., Hara, M., Danshita, T., Yamaguchi, T., Syutsubo, K.
2. 発表標題 Methanogenic treatment of diethylene glycol mono butyl ether containing wastewater
3. 学会等名 International Seminar of NIT, Gifu College and Partner Universities -Environmental Sustainability, Disaster Prevention and Reduction, and Engineering Education- (ESDPR & EE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浦崎幹一郎、角野晴彦、段下剛志、山口隆司、珠坪一晃
2. 発表標題 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
3. 学会等名 平成30年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浦崎幹一郎、角野晴彦、段下剛志、山口隆司、珠坪一晃
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大石裕翔、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 イソプロパノール(IPA)と硫酸塩を含む電子産業排水のメタン発酵処理のスタートアップ
3. 学会等名 令和元年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 木塚雄大、河村将和、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 硝酸塩と硫酸塩を含有する電子産業排水の脱窒処理へのIPA利用の試み
3. 学会等名 令和元年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河村将和、木塚雄大、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 PAを用いてNO <sub>3</sub> -・SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -含有排水を脱窒するリアクターの処理機構
3. 学会等名 令和元年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河村将和、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 IPAを電子供与体としたNO <sub>3</sub> -・SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -を含む電子産業排水の脱窒処理
3. 学会等名 第57回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大石裕翔、角野晴彦、珠坪一晃
2. 発表標題 中温UASBを用いたイソプロパノールと硫酸塩を含む電子産業排水の処理
3. 学会等名 第57回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大石裕翔、堺 晴香、橋本晃希、角野晴彦、川上周司、珠坪一晃
2. 発表標題 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
3. 学会等名 土木学会第76回年次学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 OISHI H., SUMINO H., KAWAKAMI S., SYUTUBO K.
2. 発表標題 Study on Rapidly Stabilization of Methane Fermentation Treatment of Electronic Industry Wastewater Containing IPA and Sulfate
3. 学会等名 the 6th International Conference on "Science of Technology Innovation" 2021 (6th STI-Gigaku 2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大石裕翔、加藤博士、角野晴彦、川上周司、珠坪一晃
2. 発表標題 中温UASBを用いた2-プロパノールと硫酸塩を含む電子産業排水処理の最適化
3. 学会等名 令和3年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大石裕翔、加藤博士、角野晴彦、川上周司、珠坪一晃
2. 発表標題 2-プロパノールと硫酸塩を含む電子産業排水のメタン発酵による連続処理と機構解明
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------