

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360235

研究課題名(和文)メチル基質化性メタン生成古細菌の活用による電子産業排水からの超純水製造システム

研究課題名(英文)Anaerobic biodegradation of methyl-group organics on industrial wastewater treatment

研究代表者

安井 英斉 (Yasui, Hidenari)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：70515329

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円、(間接経費) 3,780,000円

研究成果の概要(和文)：電子産業工場から排出されるテトラメチルアンモニウム(TMAH)とイソプロピルアルコール(IPA)を嫌氣的に分解する微生物群の集積を行った。下水処理場の嫌気性消化汚泥を植種源としてTMAHならびにIPAをそれぞれメタンガスに分解できる汚泥を集積し、これらの生物分解経路を調べた。TMAHは生物分解の過程でメチル基が一つずつ外れて最終的にアンモニアに分解し、メチル基由来のメタノールからメタンが生成した。IPAは、アセトン、酢酸と水素が中間体として生成し、酢酸と水素からメタンが生成した。これらの反応を国際水協会(IWA)の活性汚泥モデルをもとに数学モデルに整理し、連続運転によって処理性能を確かめた。

研究成果の概要(英文)：Two kinds of anaerobic microorganisms decomposing Tetra-methyl-ammonium hydroxid (TMAH) and isopropyl alcohol (IPA) to methane were enriched from the digestate of activated sludge at a municipal wastewater treatment plant. According to the chemical analysis of the biodegradation pathway for TMAH, one unit of methyl-group was sequentially uncoupled from TMAH and ammonium was eventually formed whilst producing methane gas from the methyl-group (methanol). For the degradation of IPA, intermediates of acetone, acetate and hydrogen were detected. The production of methane was thought to be attributed to the acetoclastic methanogens and hydrogenotrophic methanogens. Based on the kinetics obtained from the experiment, process maps were build and mathematical models were elaborated applying a concept of Activated Sludge Models developed by the task groups of International Water Association. The model structure was expected to use for a platform to design the wastewater treatment processes.

研究分野：土木工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：電子産業 超純水 嫌気性生物反応

1. 研究開始当初の背景

テトラメチルアンモニウム(TMAH)とイソプロパノール(IPA)は、電子・半導体産業において幅広く利用されている化学物質である。電子・半導体産業の工場から排出される希薄排水は、ほとんどのケースで工場内の排水処理施設で活性汚泥法もしくはその変法によって処理されている。しかしながら、このような好気性微生物を用いる場合、酸素供給のためのエアレーションに多量の電力を消費してしまう。工場の運転コストは生産財の価格に直結してしまうことから、安価で好気性処理の代替となりうる新たな処理法の確立が期待されている。これについて、十分に馴養された嫌気消化汚泥を用いれば TMAH をはじめとするメチル基化合物をメタンまで嫌氣的に生物分解できることが近年の研究で報告されている。嫌気処理であればエアレーションは不要となる上、資源となり得るメタンも生成することができる。そこで、このような嫌気処理の特長をいかした新たな生物学的排水処理プロセスを開発するために、当該産業の代表的排出物質である TMAH と IPA に着目してその嫌気分解特性を把握することにした。

2. 研究の目的

微生物固有の反応速度パラメータ(動力学パラメータ)は、バイオリアクターあたりの反応速度や処理水質に直接的に関わる化学工学的因子である。しかしながら嫌気性微生物に関する動力学パラメータの知見はかなり限定的であり、嫌気プロセスを工学的に考察・設計するにはなお課題が多い。そこで、本研究では TMAH と IPA をそれぞれ分解可能な嫌気性微生物群を集積し、これを用いた一連の回分実験によって反応の動力学パラメータを求めることを最初の手順とした。また、嫌気性微生物を用いて新たな排水処理プロセスを構築する際には、これら微生物を用いた連続実験によって処理性能を確認することも必要となる。そのため、本研究においては、第2の手順として、TMAH と IPA それぞれを唯一の炭素源とした連続運転装置による処理性能の実証もおこなうこととした。

3. 研究の方法

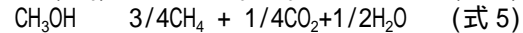
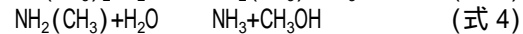
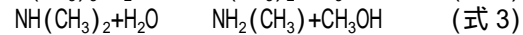
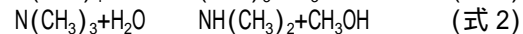
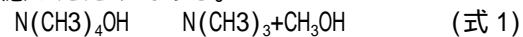
(1) TMAH 分解微生物群の集積

北九州市日明浄化センターの嫌気消化汚泥 4 L (8,752 mgTVS/L) を種汚泥に用い、TMAH を 2.2 gCOD/L の初発濃度に調整して緩やかに攪拌しながら中温条件(35 度)でメタンの生成を回分的に測定し、TMAH 分解微生物群を集積した。培養を開始して 30 日後から、適宜槽内の一部の汚泥を引き抜いて同容量の TMAH 含有培地(TMAH: 2.2 gCOD/L, KH_2PO_4 : 80 mg/L, K_2HPO_4 : 80 mg/L, NaHCO_3 : 872 mg/L, CoCl_2 : 1 mg/L, NiCl_2 : 1 mg/L) と置換した。TMAH の分解に従って pH が上昇するため、塩酸を用いてこれを 7.0~8.0 の範囲に制御し

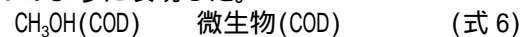
た。TMAH の分解による十分なメタン生成を確認した後、室温条件における最大比増殖速度(μ_{\max})を求めるため、馴養した汚泥を新たな種汚泥として浄化センターの消化汚泥と再度混合し、室温下で更なる集積培養を 3 ヶ月に亘って進めた。その後、この汚泥を 23, 25, 27, 29, 31 度にそれぞれ設定した培養器に分注し、250 mgCOD/L の初発 TMAH 濃度において 12 時間に亘ってそれぞれのメタン生成速度を回分的に求めた。

(2) TMAH の嫌気分解反応

TMAH の嫌気分解における異化反応を式 1-5 とおき、TMAH とその分解過程で生成する中間体(トリメチルアミン(TMA)、ジメチルアミン(DMA)、モノメチルアミン(MMA)、メタノール(MeOH))の濃度を 23 度の回分実験によって測定した。これは、電子・半導体産業の希薄排水温度はほとんどが室温であり、下水汚泥の嫌気性消化プロセスのように中温まで加温することが実質的に不可能なことを考慮したためである。



TMAH の同化反応は、TMAH 分解微生物群がメタノールから増殖すると仮定した。同化反応では COD 収支は保存されるので、これを式 6 のように表現した。



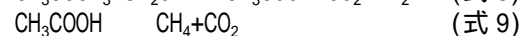
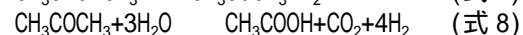
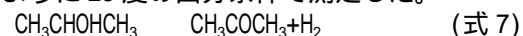
そして、これら TMAH の異化・同化反応と元の嫌気消化汚泥に含まれる各種微生物群(残存の活性汚泥に含まれた残存の従属栄養細菌、消化槽で増殖した酸生成細菌と酢酸/水素資化性のメタン生成古細菌)の増殖・死滅を国際水協会(IWA)の活性汚泥モデル(ASMs)と嫌気性消化モデル(ADM1)を改変した Gujer matrix で整理した。

(3) IPA 分解微生物群の集積

TMAH 分解微生物群の集積手順に準じ、嫌気性消化汚泥に 2 gCOD/L の IPA を加えて長期間の回分培養をおこなった。IPA 分解微生物の集積は TMAH 分解微生物群よりも時間を要し、IPA の分解に伴うと思われるメタンの生成が検知されるまで約 2 ヶ月を要した。

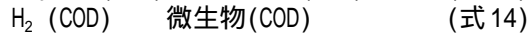
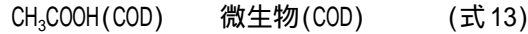
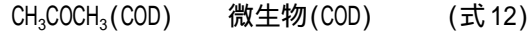
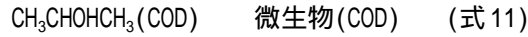
(4) IPA の嫌気分解反応

IPA の嫌気分解における異化反応を式 7-10 とおき、IPA とともにその中間生成物(アセトン、酢酸、水素)の濃度を TMAH の実験と同じように 23 度の回分条件で測定した。



これら式の内、式 7 と式 8 は標準条件(1 mol/L, 1 atm, 25 度)では自由エネルギー変化は正(+24.7 kJ/mol, +63.1 kJ/mol)であり、水素分圧が極めて小さくならない限り反応は進まない。つまり、IPA の嫌気分解におけ

る2番目のステップまでは異種間水素伝達が必須であり、式10の反応(水素資化性メタン生成古細菌による水素の除去)が全体の進行を決めることになる。そのため、同化反応においては水素を生成する共生細菌、酢酸資化性メタン生成古細菌、水素視化背メタン生成古細菌の3種類が想定される。本研究においては手順を簡略化するため、1種類の共生細菌が式7と式8を司ると仮定した。これは式11-14のようになる。



4. 研究成果

(1). TMAH ならびに IPA 分解微生物群の集積

TMAH 分解微生物群の集積結果を図1に示した。メタン生成速度(MPR)は、培養を開始した初期で緩やかに減少し、20日以降から指数的に増加した。初期MPRの低下は、消化汚泥中の活性汚泥に含まれた従属栄養細菌の嫌氣的自己消化によるものと推定された。一方、生活排水中にメチル基を持つ有機物はあまり含まれていないはずなので、消化汚泥に存在するメチル基資化性のメタン生成古細菌は極めて少ないと予想される。従って、20日以降の指数的なMPRの上昇は、TMAHの分解を司る微生物群が対応して増殖したことによると考えられる。これら2つの期間に着目し、活性汚泥従属栄養細菌ならびに活性汚泥従属栄養細菌の比自己消化速度とTMAH分解微生物群の最大比増殖速度をそれぞれ求めた。TMAH分解微生物群の初発濃度はわずか $7.8 \cdot 10^{-5} \text{mgCOD/L}$ しかなく、消化汚泥CODの約10⁻⁸に過ぎなかった。また、続く21度の集積によって、TMAH分解微生物群の比最大増殖速度は $\mu_{\text{max, TMAH}} = 0.155 \text{ d}^{-1}$ と見積もられた。この値は、中温の約1/3程度であった。

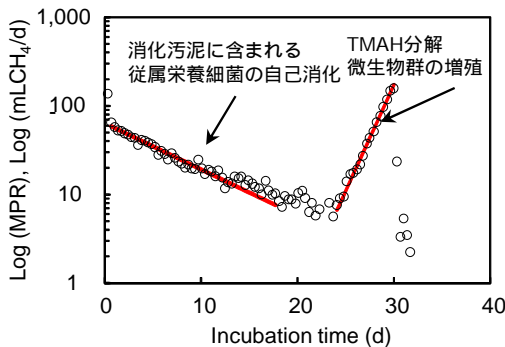


図1 消化汚泥からのTMAH分解微生物群の集積

回分的なTMAHの分解実験によれば、添加したTMAHは時間とともにほぼ直線的に減少し、この傾向は10mg/L程度に低下するまで一貫していた。極めて微量のTMA, DMA, MMA, MeOHが途中で検出された。TMAは2時間以内に0.3mg/Lの生成が認められ、いったん0.8mg/Lまで蓄積した後、緩やかに減少した。DMAとMMAはそれぞれ2時間後で0.05mg/L、0.3

mg/Lの極めて低い濃度で検出され、25時間後には検出限界以下となった。メタノールは、ほとんどの期間で定量下限値(0.1mg/L)以下であった。これら物質の挙動から各反応の動力学パラメータを推定した。各成分濃度とそのシミュレーション結果を図2にまとめた。

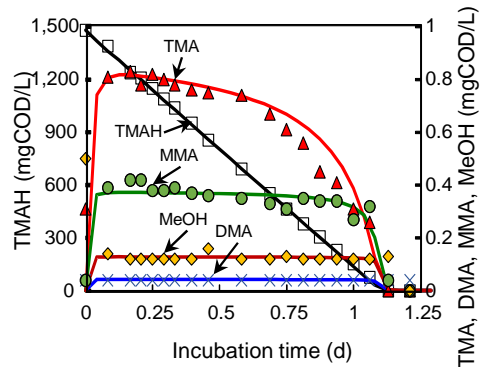


図2 TMAHの分解反応

TMAHの実験と同様な手順で実施したIPA分解反応のシミュレーション結果を図3にまとめた。IPAの分解においてはかなりのアセトンと酢酸が途中で蓄積した。この蓄積は共生細菌と水素資化性メタン生成古細菌のバランスによって影響を受けると考えられる。そのため、水素を生成する他の排水成分が混入した場合は、IPAの分解は一定の阻害を受けると予想される。

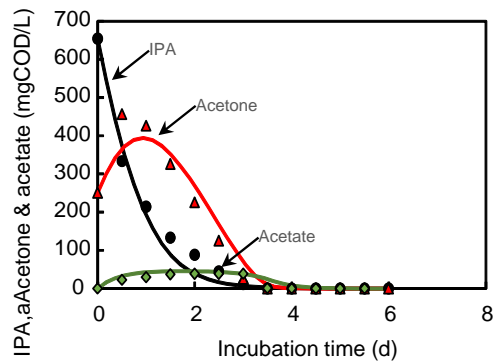


図3 IPAの分解反応

(2) 連続運転によるTMAHとIPAの嫌気性処理

本集積によって得られたTMAH分解微生物群とIPA分解微生物群をそれぞれ用いて、有効容積10Lのジャーファメンターで連続処理の実験を約1年に亘って実施した。TMAHの連続処理では、連続運転開始直後から多量のSSが処理水に流失し、MLVSS濃度が急減した。これは汚泥がほとんど沈降しなかったことによる。この問題に対処するため、適量のポリ塩化アルミニウム(PAC)を添加することで汚泥の凝集・沈殿を試みた。この添加により槽内VSS濃度(MLVSS濃度)の減少は緩やかになり、実験終了の約300日までおよそ4,000-6,000mg/LのVSS濃度で運転することができた。槽負荷(VLR)と槽あたりの反応速度(VRR)はほぼ2-4kgCOD/m³/dの範囲であった。産業排水処理における活性汚泥処理プロセスの典型的なVSS濃度は4,000-5,000mg/L

程度であり、槽負荷はおよそ 1-3 kgCOD/m³/d が一般的であるので、この反応速度は十分に実際に適用可能な性能である。この TMAH 連続処理結果を図 4 に示した。

一方の IPA 連続処理においても実験当初から処理水にかなりの分散汚泥が観察されたため、TMAH の連続処理と同じように PAC を添加した。この結果、槽内 VSS 濃度は次第に上昇し、およそ 6,000-8,000 mg/L で運転できるようになった。この時の VRR は 4-8 kgCOD/m³/d 程度であり、IPA の連続処理も嫌気条件下で十分に実用的な性能であった。このことを図 5 に示した。

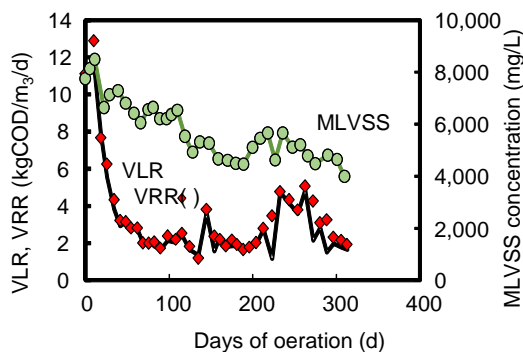


図4 TMAHの連続処理

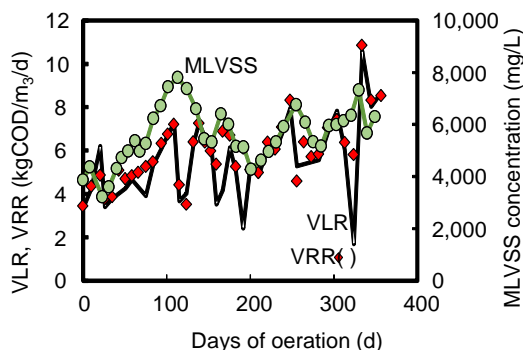


図5 IPAの連続処理

以上の回分実験・連続実験から、TMAH と IPA のいずれにおいても常温(23 度程度)の嫌気条件下で実用的な性能で生物処理を適用できると考えられる。しかしながら、これらの実験で得られた汚泥は通常の活性汚泥フロックよりもかなり微細で沈みにくいいため、清澄な処理水を直ちに得られにくい。この点は PAC のような凝集剤を微量に添加することで解決できるため、その最適化や沈殿池の運転条件を求めることが次の開発ステップとなる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文](計 9 件)

Hai, M.H., Sakamoto, S., Le, V.C., Kim, H.S., Goel, R., Terashima, M., Yasui, H. (2014) A Modified Anaerobic Digestion Process with Chemical Sludge Pre-treatment and its Modelling. *Wat.Sci.Tech.* 査読付, Vol.69, No.11, pp.2350-2356. doi:10.2166/wst.2014.164

So, M., Naka, D., Goel, Terashima, M., Yasui, H. (2014) Modelling Clogging and Biofilm Detachment in Sponge Carrier Media. *Wat.Sci.Tech.* 査読付, Vol.69, No.6, pp.1298-1303. doi:10.2166/wst.2014.025

劉兵, ラジブ ゴエル, 寺嶋光春, 安井英齋 (2013) 亜硝酸酸化細菌の反応を例とした可逆的および不可逆的阻害現象の理論的考察. *土木学会論文集 G(環境)* 査読付, 第67巻第7号, III_303-310

Liu, B., Naka, D., Javis, I., Goel, R. and Yasui, H. (2013) A Benchmark Simulation to Verify an Inhibition Model on Decay Stage for Nitrification. *Wat.Sci.Tech.* 査読付, Vol.68, No.6, pp.1242-1250. doi:10.2166/wst.2013.327

Terashima, M., Iwasaki, M., Yasui, H., Goel, R., Suto, K. and Inoue, C. (2013) Tracer Experiment and RTD Analysis of DAF Separator with Bar-Type Baffles. *Wat.Sci.Tech.* 査読付, Vol.63, No.5, pp.942-947. doi:10.2166/wst.2013.584

寺嶋光春, 安井英齋, 須藤孝一, 井上千弘, 野池達也 (2012) 沈殿槽の原水温度上昇による固形物の流出率増大と熱対流抑制板の効果. *土木学会論文集 G(環境)*, 査読付, Vol.68, No.7, III_387-III_394

寺嶋光春, 安井英齋, 須藤孝一, 井上千弘 (2012) 大型円形加圧浮上装置におけるバッフル設置による水深の低減効果. *EICA*, 査読付, Vol.17, No.2/3, pp.73-80.

So, M., Naka, D., Goel, R. and Yasui, H. (2012) Model Development of a Sponge Carrier Process using CFD-DEM with Permeable Particles. *Journal of Water and Environment Technology*, 査読付, Vol.10, No.2, pp.193-204.

寺嶋光春, 安井英齋, 高橋弘 (2012) 流動床式生物膜排水処理装置の担体の限界掃流流速と堆積. *日本水処理生物学会誌*, 査読付, Vol.48, No.2, p.45-53.

[学会発表](計 11 件)

吉永耕平, 寺嶋光春, 安井英齋, 嫌気

性微生物によるイソプロピルアルコール(IPA)の分解反応, 第48回日本水環境学会年会講演集, p.644, 17/Mar-19/Mar/2014, 仙台.

角田一泰, 吉永耕平, 寺嶋光春, 安井英齋, メチル基資化生メタン生成古細菌を用いた水酸化テトラメチルアンモニウムの嫌気分解, 第50回環境工学研究フォーラム講演集, pp.197-199, 19/Nov-21/Nov/2013, 札幌.

So, M., Naka, D., Goel, Terashima, M., Yasui, H., Modelling biofilm formation in sponge carrier media. Proc. of 5th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 8-12/September/2013, Daejeong, Korea,

Tsunoda, K., Yoshinaga, K., Terashima, M., Goel, R., Yasui, H., A Kinetic Model for Anaerobic biodegradation of Tetramethylammonium hydroxide (TMAH). Proc. of 5th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 8-12/September/2013, Daejeong, Korea.

Magnus So and Hidenari Yasui, Individual based Modelling of Biofilm in Porus Media for Partial Nitrification, 9th International Workshop on Innovative Anaerobic Technologies, session I, 12-13/Jun/2013, Seoul, Korea.

Bing Liu, Ian Jarvis, Rajeev Goel, Hidenari Yasui, Nitrification Simulation using IWA Benchmark Datasets, 9th International Workshop on Innovative Anaerobic Technologies, session I, 12-13/Jun/2013, Seoul, Korea.

松山明史, 安井英齋, 低級脂肪酸の代謝における酵素活性の変化, 2012年度日本水環境学会九州支部研究発表会, p.41, 16/Feb/2013, 北九州.

Magnus So, Hidenari Yasui, Modelling Biofilm Formation and Mass Transfer in Dispersed Sponge Cubes, 2012年度日本水環境学会九州支部研究発表会, p.62, 16/Feb/2013, 北九州.

藪木貴裕, 安井英齋, 活性汚泥における生物分解成分の季節変化, 2012年度日本水環境学会九州支部研究発表会, p.46, 16/Feb/2013, 北九州.

坂本周平, 安井英齋, 過酸化水素を用いた汚泥改質による嫌気性消化性能の向上, 2012年度日本水環境学会九州支部研究発表会, p.16, 16/Feb/2013, 北九州.

角田一泰, 安井英齋, メチル基資化性メタン生成古細菌を用いた水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)の嫌気分解反応, 2012年度日本水環境学会九州支部研究発表会, p.18, 16/Feb/2013,

北九州.

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.env.kitakyu-u.ac.jp/ja/kenkyuka/yasui/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 英齋 (YASUI, Hidenari)
北九州市立大学・国際環境工学部・教授
研究者番号: 7 0 5 1 5 3 2 9

(2) 研究分担者

門上 希和夫 (KADOKAMI, Kiwao)
北九州市立大学・国際環境工学部・教授
研究者番号: 6 0 4 3 3 3 9 8

寺嶋 光春 (TERASHIMA, Mitsuharu)
北九州市立大学・国際環境工学部・講師
研究者番号: 6 0 7 0 6 9 6 9