

有害化学物質の微生物による環境浄化技術の開発

—工業排水中の有害化学物質処理—

辻 政雄・木村 英生・大柴 勝彦・鮎澤 信家

Environment Cleaning Technique of Toxic Chemical Substance by Microorganism

—Industrial Wastes Treatment by Activated Sludge—

Masao TSUJI, Hideo KIMURA, Katsuhiko OSHIBA and Nobuie AYUZAWA

要 約

活性汚泥による銅めっき排水に含まれる銅及び有機物質の指標であるCODの除去について検討した。その結果、活性汚泥には多量の銅が蓄積し飽和状態になっていたために、処理水の銅は十分に除去されなかった。一方、CODは80%以上の除去率を示し、銅を多量に蓄積した活性汚泥でも有機物質の分解に大きな影響は及ぼさなかった。

Abstract

The activated sludge treatment of copper plating industrial wastes was investigated. A lot of coppers had accumulated in the sludge. These results confirmed that coppers were not removed from industrial wastes by the activated sludge. But COD were removed more than 80% by the sludge.

1. 緒 言

機械、電子及び表面処理関連産業においては、電子部品、精密加工部品及び装飾加工品などの製造に多くの化学物質が使われている。その結果、これらの工場から排出される排水には、鉛、クロム、ニッケル、亜鉛、銅などの重金属や光沢剤、還元剤、錯化剤、洗浄剤などの有機化学物質が混在した状態で存在している、当然のことながら、これらの重金属や有機物質を環境中に排出する場合には、その水質を基準以下にしなければならない。そのため重金属類は凝集沈殿、有機物質は活性汚泥という、物理・化学的処理と生物処理を併用した排水処理を行わねばならない。

そこで今回、銅めっき排水を対象に活性汚泥による銅及び有機物質の処理について検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 活性汚泥処理実験装置

活性汚泥による実験は、既報¹⁾に準拠し、図1に示した実験装置を試作して実施した。すなわち、装置は透明のアクリル板で製作し、1つの槽が自由に上下できるアクリル板で仕切られ、それぞれ曝気部(2L)と沈殿部(0.8L)からなっている。通気は、セラミックボールフィルターを通した微細な気泡により曝気部が十分攪拌でき

るように行った。排水は3 ml/min、空気は2.7 L/minの速度でそれぞれ曝気部に送った。なお、曝気部の溶存酸素は約6 ppmであった。

2-2 活性汚泥

今回使用した活性汚泥は、実際の銅めっき工場において馴化したものを使用した。

2-3 処理した銅めっき排水の組成

処理した銅めっき排水は以下のものを使用した。すなわち、1) 活性汚泥への負荷を押しさえるために、凝集沈殿によって銅濃度を約2 ppmまで低下させた各種有機物質を含む銅めっき工場の排水(銅めっき原排水と略記)、2) 銅めっき原排水に活性汚泥の栄養源として1L当たりブドウ糖、ペプトン及びリン酸二水素カリウム(栄養源と略記)をそれぞれ0.2g添加したもの、3) 銅めっき原排水を2倍に希釈したものに栄養源を添加したものをそれぞれ使用した。

2-4 処理水の水質検査

活性汚泥で処理した処理水のCODは、常法²⁾どおり100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量から算出した。また銅含量は、処理水100mlに14N硝酸を1ml添加してよく攪拌し、No. 5 Cのろ紙でろ過したる液を0.14N硝酸で適宜希釈後、原子吸光度計で測定した。

2-5 活性汚泥に蓄積した銅含量の測定

はじめに、汚泥沈殿物を調製した。すなわち、曝気槽内の活性汚泥10mlを遠沈管に取り、遠心分離（3000rpm, 10分）後に沈殿を得た。この沈殿を蒸留水で3回洗浄したのち、上澄液を十分に除去し、汚泥沈殿物を得た。なお、この汚泥沈殿物は約95%の水分を含有していた。次に、この汚泥沈殿物を100ml容ビーカーに移し、既報³⁾に準拠して銅含量を測定した。すなわち、このビーカーに硝酸10mlを加え、ニクロム線ヒーター上で加熱分解した。分解液が約5ml程度となったところで加熱を止めて冷却し、硝酸5mlさらに過塩素酸10mlを少量ずつ加えて再度加熱し、白煙が生じたところで、ビーカー上部に時計皿を置いてさらに加熱分解を行った。この分解液が2~3mlになったところで加熱を止め、冷却後に蒸留水で一定容にし、No5Cのろ紙でろ過したろ液を原子吸光度計で測定した。

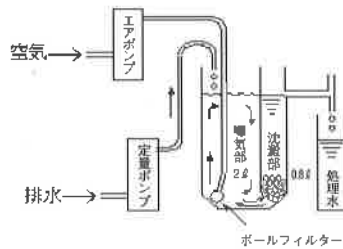


図1 活性汚泥処理実験装置⁴⁾

3. 結果及び考察

3-1 銅めっき排水の活性汚泥処理

2-3の1)の銅めっき排水を活性汚泥で処理した。

3-1-1 処理水の銅濃度

処理水の銅濃度の変化を図2に示した。処理前には1.8mg/Lであったが、処理1日後には0.6mg/Lに急減した。しかし、その後徐々に増加し、処理12日後には1.2mg/Lの数値を示した。山梨県における銅の排出基準は1mg/L以下であるが、試験期間中この基準以下を維持することは出来なかった。

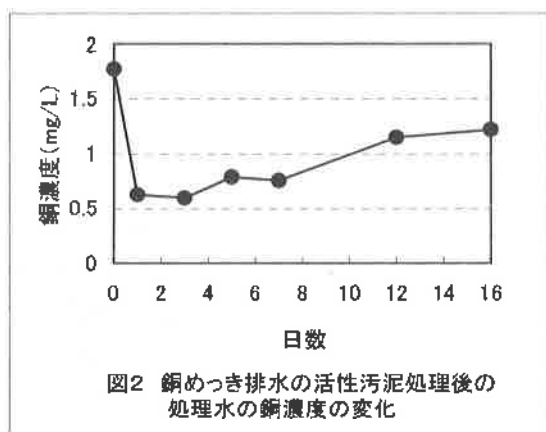


図2 銅めっき排水の活性汚泥処理後の処理水の銅濃度の変化

3-1-2 処理水のCOD

処理水のCODの変化を図3に示した。処理前には36mg/Lであったが、1日後には21mg/Lとなり、試験期間中約20mg/Lの値で推移した。銅めっきには有機物質⁵⁾としてホルマリン、ポリエチレングルコール、EDTA、界面活性剤などが使われており、これらがCODに反映している。今回の処理前COD 36mg/Lと処理後の数値約20mg/Lから推察すると、活性汚泥による有機物除去率は約44%で、処理水には処理前排水CODの約半分程度が残存することになる。山梨県におけるCODの排出基準は30mg/Lであり、今回の実験ではこの基準を十分満たしていた。

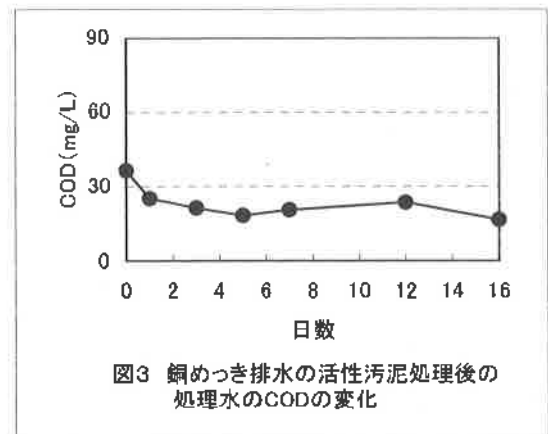


図3 銅めっき排水の活性汚泥処理後の処理水のCODの変化

3-2 栄養源を添加した銅めっき排水の活性汚泥処理

3-1において活性汚泥によりCODは浄化されたものの、銅濃度が水質基準以下に達しなかった。この要因として既存の銅めっき排水では栄養不足のため、汚泥が活性化されないことが考えられた。そこで、炭素、窒素及びリンの各種栄養源を添加した2-3の2)の銅めっき排水を活性汚泥で処理した。

3-2-1 処理水の銅濃度

処理水の銅濃度の変化を図4に示した。処理前には2.1mg/Lであったが、処理3日後まではゆるやかに減少し1.3mg/Lの値を示し、その後徐々に増加した。今回の栄養

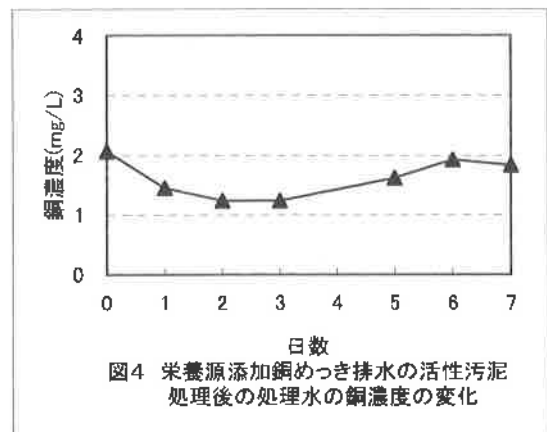
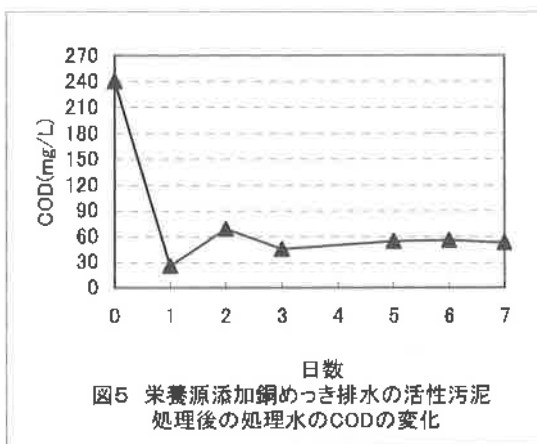


図4 栄養源添加銅めっき排水の活性汚泥処理後の処理水の銅濃度の変化

源を添加した排水でも、銅排出基準である1 mg/Lを試験期間中下回ることにはなかった。

3-2-2 処理水のCOD

処理水のCOD値の変化を図5に示した。処理前には240mg/Lであったが、1日後には26 mg/Lと著しく減少した。その後はわずかに増加したものの、約50 mg/L前後の値で推移した。この処理前後のCODから、活性汚泥による有機物除去率を算出すると約80%となり、3-1-2と比較して高い除去率を示した。これは資化しやすい有機物が含まれていたものであると思われるが、この場合に処理前CODの2割程度が残存することになり、山梨県のCOD排出基準30 mg/Lを上回る結果であり、処理前排水のCODを更に低減させる必要がある。



3-3 銅濃度を半減しためっき排水の活性汚泥処理

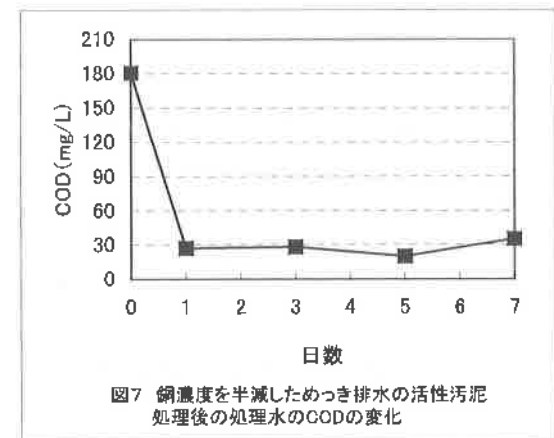
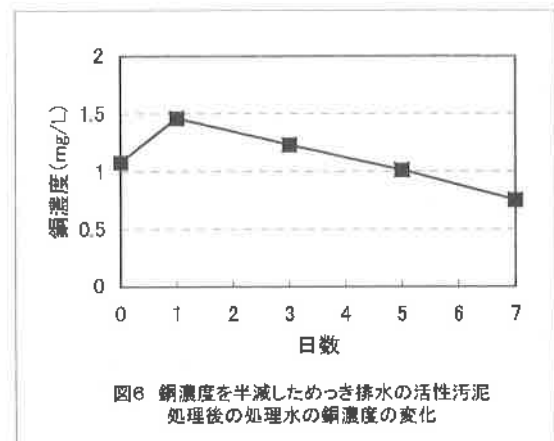
3-1及び3-2において、めっき排水中の銅濃度が水質基準以下に浄化されなかった。これはめっき排水の初発銅濃度が約2 ppmでも高く十分に除去されないことが考えられた。そこで、銅めっき原排水を2倍に希釈して銅濃度を約1 ppmにしたものに栄養源を添加した2-3の3)の排水について活性汚泥処理を実施した。

3-3-1 処理水の銅濃度

処理水の銅濃度の変化を図6に示した。処理前には1.1mg/Lであったが、処理直後に増加し、その後ゆるやかに減少した。処理7日後には0.8mg/Lの数値を示したものの、試験期間中、排水基準1mg/Lを常に下回ることにはなかった。

3-3-2 処理水のCOD

処理水のCOD値の変化を図7に示した。処理前には180mg/Lであったが、1日後には27 mg/Lとなり、試験期間中30mg/L前後の値で推移した。この数値と処理前のCODから今回の汚泥による有機物除去率を算出すると約

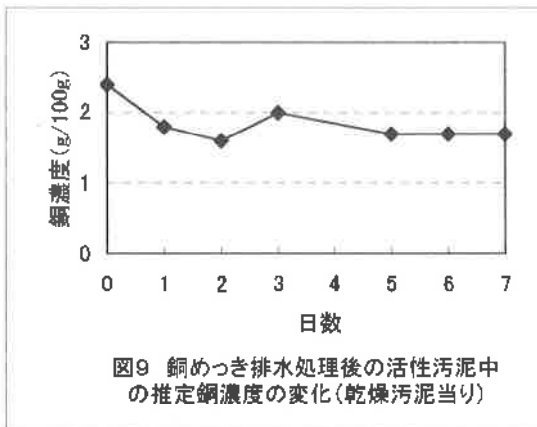
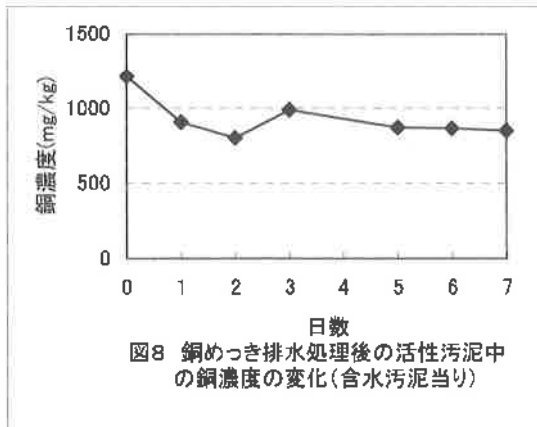


83%で、3-2-2とほぼ同様な除去率であった。すなわち、この活性汚泥ではCODが2割程度が残存することになるため、CODの排水基準を考えると、銅めっき排水の初発CODは150 mg/L以下に押さえる必要があると思われる。

3-4 活性汚泥中の銅濃度

3-1~3-3まで各種の銅めっき排水を用いて活性汚泥による銅及びCODの浄化について検討してきた。その結果、CODの浄化は達成可能なものの、銅についてはいずれの場合にも浄化できなかった。排水中の銅の除去は、活性汚泥に銅が付着・蓄積することによって行われ、CODのように活性汚泥で分解除去されるものではない。そこで、今回使用した汚泥は銅が飽和状態になっており、さらに銅を蓄積する能力を持っていないことが考えられた。そこで、汚泥に付着した銅濃度を測定し、図8に示した。その結果、含水汚泥当たりの銅濃度は、処理前1214mg/kgであったものが、増加することなく、反対にわずかに減少する傾向であった。すなわち、今回の汚泥はすでに銅が飽和状態になっており、これ以上銅を蓄積することはなく、反対に処理水中に銅を脱着している可能性が示唆された。

図8においては含水汚泥当たりの銅濃度で示したが、処理前の汚泥で測定した水分含量は約95%であった。そ



ここで、その他の測定した汚泥中の水分を同様に約95%と推定し、乾燥汚泥当りに換算した結果を図9に示した。それによると、乾燥汚泥100g当たり1.6~2.4gの銅が蓄積していることが推定された。

4. 結 言

銅めっき排水に活性汚泥処理を適用し、銅及び有機物質の指標であるCODの浄化について検討した。その結果、活性汚泥に蓄積した銅濃度が高く、銅めっき排水中の銅は十分に除去されなかった。一方、CODは急激に減少することが認められ、銅を多量に蓄積した活性汚泥でも有機物の分解には大きな影響を及ぼさないことがわかった。

以上のように、銅めっき排水の活性汚泥に当たり、多量の銅を蓄積した状態の活性汚泥でも有機物質を分解する十分な能力をもっていることがわかった。しかし、銅めっき排水中の銅を除去するのは困難なことから、活性汚泥で処理する前に、排出基準以下の銅濃度にしておくことが重要であると考えられた。

参考文献

- 1) 高原義昌編著：廃水の生物処理，地球社，p57（1982）
- 2) 環境保全対策研究会編：二訂・水質汚濁対策の基礎知識，（社）産業環境管理協会，p153（1998）

- 3) 環境保全対策研究会編：二訂・水質汚濁対策の基礎知識，（社）産業環境管理協会，p159（1998）
- 4) 全国鍍金材料組合連合会創立40周年実行委員会監修：めっき技術ガイド，全国鍍金材料組合連合会，p284（1996）
- 5) 大森俊雄編著：環境微生物学—環境バイオテクノロジー—，昭晃堂，p113（2001）