

## 無電解メッキ工場廃水の回分式活性汚泥処理

### Activated Sludge Treatment of Wastewater from Electroless Metal Plating in a Sequencing Batch Reactor

伊田 健司 松下 隆一

Kenji Ida, Ryuichi Matsushita

#### 要 旨

重金属の阻害作用により活性汚泥処理を行うことが困難と考えられ敬遠されていた無電解メッキ廃水について、長期的に回分式活性汚泥処理を行い、活性汚泥の廃水への馴化と、処理を継続できる活性汚泥量の維持について可能であることを確認した。

また、廃水中のキレート剤はBOD負荷となっているが、重金属イオンの毒性を緩和し、活性汚泥の増殖維持に貢献するとともに、活性汚泥への重金属の吸収を促進していることが分かった。

#### 1 はじめに

水質汚濁防止法に基づく上乗せ基準に係わる県条例が平成4年4月に施行され、平成7年4月からは規制の猶予期間が終了し、全ての規制対象事業場がBOD等の有機汚濁成分のより一層の削減を目指す新基準を遵守することになった。このような中で、これまで有害物質や重金属類を処理することに主眼が置かれていたメッキ工場等においても有機汚濁成分を処理することが求められてきた。

メッキ工場等における有機汚濁成分の排出源として代表的なものは、脱脂工程における脱脂剤、油脂分及びメッキ浴中等に使用されるキレート剤等がある<sup>1)</sup>。これらの業種における廃水のBOD濃度は比較的低く、しかも、有害成分等の残存する可能性が高いため、BOD成分の処理法としては、有害成分の影響を受けにくい物理化学的処理法が第一に考えられこれまで検討されてきた。しかし、物理化学的処理法では処理効率としては必ずしも満足いく結果とはなっておらず、メッキ専業工場においてBOD成分の処理法として適用

されている事例はほとんどない。

著者らも、メッキ廃水の有機汚濁成分の物理化学的処理法として、フェントン酸化処理法を前報<sup>2)</sup>で報告した。しかし、この方法では、有機汚濁成分の分解は比較的簡便に行えるが、処理に伴い発生する鉄塩の汚泥量が多く、汚泥処理にかかる費用が高くなることが問題となった。

そこで、今回は無電解メッキ工場の凝集沈殿処理水について、生物学的処理法の一つである回分式活性汚泥法を適用し、活性汚泥の、栄養的には生物活性を維持することが難しいと考えられる廃水に対しての適応性を検討した。また、活性汚泥に対し阻害作用を持つ重金属類の影響<sup>3-6)</sup>とともに、バイオリミディエーション技術<sup>7, 8)</sup>としての活性汚泥による重金属類の除去、蓄積について検討を行った。

微生物は、有害物質であってもそれが有機物であれば、十分な馴化期間を取ることにより生物処理として容易に分解することが可能とされている。しかし、重金属類についてはいずれの微生物にとっても阻害作用を持つといわれ、これは微生物の増殖に極少量必要と

される微量元素（銅、亜鉛、鉄等）についても同様で、濃度が高くなると馴化しきれないとされる<sup>9)</sup>。そこで、メッキ工場において多く使用されるBOD成分として、キレート剤のクエン酸ナトリウムを、重金属として排水中に残存し易く排水基準の生活環境項目に指定されている銅と、有害物質として指定されているクロム（VI）を、排水基準程度の濃度に調整して、メッキ工場廃水に添加し、活性汚泥の増殖には厳しい冬季の低温下（水温約0-10℃）で実験を行い検討したので報告する。

## 2 方 法

### 2・1 供 試 試 料

試料としては凝集沈殿処理を行った無電解メッキ工場廃水を使用した。廃水組成は表1のとおりであった。

無電解メッキ工場廃水のため、SS、BODは比較的的低く、次亜リン酸、ホルマリン等の還元剤が多いことによりCOD、T-Pは高く、酸洗浄に使用される硝酸によりT-Nも高かった。メッキに使用される銅、クロム等の重金属類も凝集沈殿処理後ではあったが比較的高かった。前期の廃水はBOD、クロムについてはろ過の効果が大きい廃水で、その他の項目についてはろ過の効果が少ない廃水であった。後期の廃水は重金属類は前期に比較してろ過の効果が高かった。前期、後期で水質組成に大きな違いがあった。

### 2・2 回分式活性汚泥処理方法

活性汚泥は実験開始時の汚泥濃度を約1,400mg/lとして800ml用意し、曝気10時間、沈殿2時間を繰り返し、休日を除き毎日1回沈殿後の上澄水200mlを分取し、ガラス繊維ろ紙（捕捉粒径1μm）でろ過して活性汚泥処理水を得た。分取後にメッキ工場廃水200ml、重金属（銅、クロム（VI））、クエン酸ナトリウム等を表2のとおり各RUNに負荷して実験を行った。

表2 負 荷 濃 度

RUN	1	2	3	4	5
クエン酸ナトリウム	—	200	—	200	200
銅	—	—	3	3	3
クロム(VI)	—	—	—	—	1

注) \* クエン酸ナトリウム200mg/lはBODとして約60mg/lに相当する

\* 単位：mg/l

### 2・3 測 定

2・2で得た処理水を、pH、BOD、COD、T-N、T-P等についてはJIS K0102に基づき測定し、TOCについては島津製全有機炭素計TOC-5000を使用し、260nmの紫外外部吸光度（以下E<sub>260</sub>という）は島津製自記分光光度計UV-2000で10mmセルを使用して測定した。金属についてはセイコー電子工業製プラズマ発光分光分析装置SPS 4000を使用して測定した。

## 3 結果及び考察

### 3・1 活性汚泥中のMLSS等

活性汚泥処理実験前後の活性汚泥中のMLSS等は表3のとおりであった。実験終了後のMLSSはRUN2が最大で

表3 活性汚泥中のMLSS等

RUN	単位	実験前	実験後					平均値
			1	2	3	4	5	
強熱減量	mg/l	1310	1380	1460	1200	1340	1300	1340
MLSS	mg/l	1430	1600	1660	1370	1540	1500	1540
強熱減量/MLSS比	%	91.4	86.3	88.0	87.4	87.0	86.9	87.1

表1 廃 水 組 成

	pH	BOD	COD	TOC	E <sub>260</sub>	SS	T-N	T-P	Cu	Ni	Cr	Cr <sup>6+</sup>
前期廃水	7.8	61.0	101	—	—	14	185	91	1.5	1.8	1.9	0.0
ろ過水	—	32.0	99.6	74.0	0.136	—	183	72	1.3	1.6	0.3	—
後期廃水	11.2	40.0	73.0	—	—	24	59	29	1.8	0.5	4.4	0.0
ろ過水	—	36.1	65.8	64.9	0.100	—	57	27	0.8	0.2	0.0	—

注) \* 前期廃水は実験期間の9日目まで使用した。後期廃水は10日目以降に使用し、使用時にpHを調整した。

\* ろ過は捕捉粒径1μmのガラス繊維ろ紙を使用した。

\* 単位：pH、E<sub>260</sub>を除きmg/l

RUN3が最小であった。クエン酸ナトリウムが汚泥の増殖に寄与し、銅の添加は汚泥の増殖を阻害していることが分かる。しかし、その差は比較的小さかった。MLSSはRUN3を除いて実験前に比べ5-16%増加した。

強熱減量は無機性の汚泥量を除外できるので、より活性汚泥量の指標として適当と考えられるが、実験前の強熱減量と比較するとRUN3が低く、RUN1, 2は6-12%増加し、RUN4, 5は同程度であった。強熱減量とMLSSの比はRUN1-5ともほぼ87%であり大差なかった。当初の比と比較すると約4-5%減少しており、無機性の汚泥（金属水酸化物等）が増加の懸念はあるが、激しいものではなかった。しかし、この結果から処理法としては汚泥を循環しないタイプで無機性汚泥の蓄積し難い生物膜処理法が適していると思われた。

活性汚泥の沈降性は、寒波の影響により特に水温が低下したときに、処理能力の低下と共に一時的に悪くなったことはあるが、水温の上昇と共に回復した。従って、メッキ工場廃水は活性汚泥処理にとって好適な廃水とは考え難いし、凝集沈殿、pH調整等の前処理を良好に連続して維持管理することに不安はあるが、活性汚泥を維持することは技術的には十分可能であることが分かった。

### 3・2 BOD経日変化

実験期間中の回分式活性汚泥法による処理水のBOD経日変化は図1のとおりであった。また、それをBODの消費量で表したのが図2である。図2より活性汚泥による有機物の分解が停滞したのは、実験開始から10-15日頃と、43日頃の2回であった。この原因としては、主に、戸外実験のため寒波の到来により実験水が氷結し、生物活性が極端に低下したためと考えられた。また、供試試料の更新による廃水組成の一時的な変動による活性汚泥への馴化不足も影響した。

図1より、実験初期のRUN1, 3群とRUN2, 4, 5群は明らかにその傾向が異なっていた。これはクエン酸ナトリウム添加の影響がそのまま現れたものであり、2, 4, 5群はクエン酸ナトリウムによるBODが増加したが、活性汚泥が馴化した6日目には初期値に戻り、微生物が速やかにクエン酸ナトリウムを分解したのが分かる。

9日目に供試廃水を更新したため少し悪化し、更に寒波の到来による低温により生物活性が極端に停滞し、BODが上昇した。RUN2, 4, 5群の方がRUN1, 3群よりBODの上昇の度合いは小さかった。これは、微

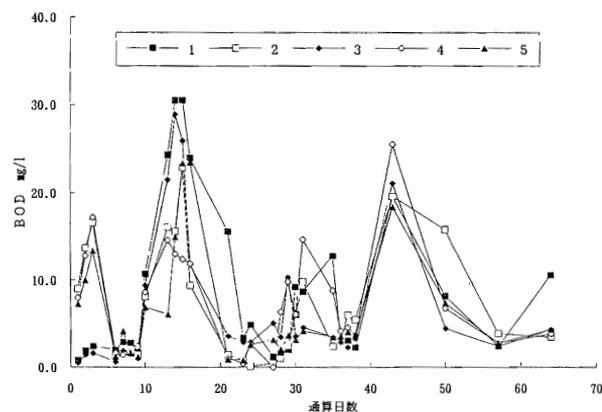


図1 BOD経日変化

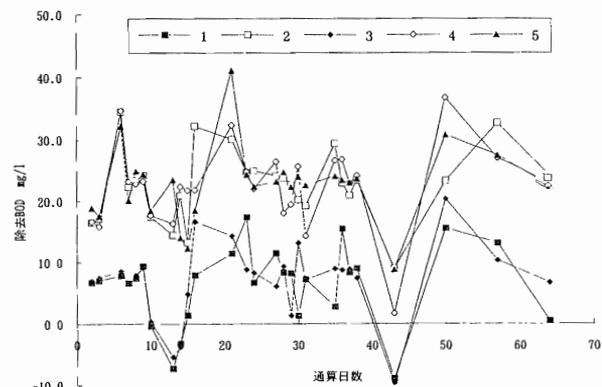


図2 除去BOD変化

生物の栄養源として、負荷したクエン酸ナトリウムが利用され、生物活性を保つ役目を果たしたため、生物増殖が盛んな状態の時の方が飢餓の状態の時より水温の低下、廃水組成の変動等に対する適応力が強い<sup>5)</sup>と考えられた。

29, 43日頃に再度低温になり活性度が低下したが、そのままに放置しても温度が上昇するとともに回復した。

この図からは添加重金属（銅、クロム(VI)）の影響はほとんど見られなかった。これは後述のようにクエン酸ナトリウムと銅はキレート化したため銅イオンの毒性が低くなった<sup>5)</sup>ことと、廃水中にも遊離の金属イオンがほとんどなかったためと考えられる。

### 3・3 TOC経日変化

TOCの経日変化は図3のとおりであった。20日目までは、BODの傾向と合致した。3日目まではクエン酸ナトリウムを添加したRUN2, 4, 5のグループは増加したが、馴化した後の6-9日目にはいずれも同一の値に低下した。廃水を更新した後にクエン酸ナトリウムを添加していないRUNの方がやや高めに推移した。26日目頃からはクエン酸ナトリウムを添加して

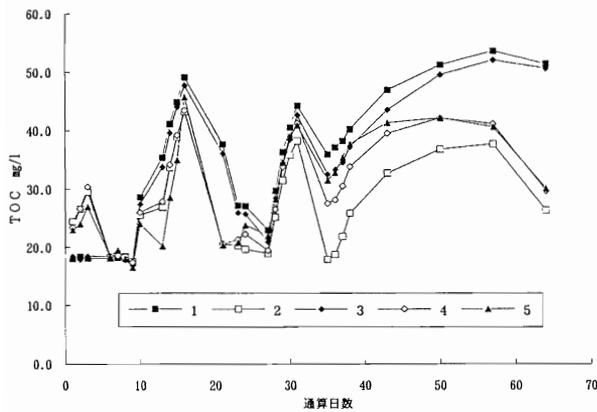


図3 TOC 経日変化

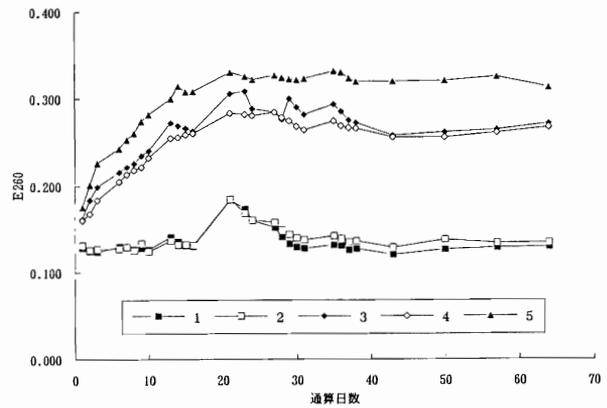


図4 E<sub>260</sub> 経日変化

いないRUNの方が高くなり、活性汚泥が一部解体していることが推定された。

### 3・4 E<sub>260</sub> 経日変化

負荷試験に使用したクエン酸ナトリウム、銅、クロム(VI)等の負荷物質のE<sub>260</sub>は表4のとおりである。

表4 負荷物質のE<sub>260</sub>

負荷物質	E <sub>260</sub>
① クエン酸ナトリウム200	0.001
② 銅3	0.001
③ クロム(VI)1	0.043
④ クエン酸ナトリウム200+銅3	0.141
⑤ クエン酸ナトリウム200+銅3+クロム(VI)1	0.199

注) \* 負荷物質の単位: mg/l

\* E<sub>260</sub>は10mmセルの吸光度

この表からE<sub>260</sub>はクエン酸ナトリウムと銅単独では吸収がないが、混合してキレート金属になると④のように大きい吸収を示す。クロム(VI)は単独でも少し吸収を持つが、クロム酸イオンとして添加されているため銅の時にみられるクエン酸ナトリウムとの混合時のキレート生成によるE<sub>260</sub>の増加はみられず、③と④の和がそのまま⑤となっており独立して存在していることが分かる。

経日変化は図4のとおりである。RUN1とRUN2が同一の傾向を示している。これはキレート剤であるクエン酸ナトリウムをメッキ廃水に添加してもE<sub>260</sub>は増加することなく変化しなかったことを意味する。即ち、遊離の金属イオンが廃水に含まれていれば、クエン酸ナトリウムとキレート化合物を生成しRUN2が高くなる

はずであるが、変化していないので廃水には遊離の金属イオンは存在せず、水酸化物又は既にキレート化した化合物となっているものと思われる。

RUN3で銅イオンのみを添加すると、E<sub>260</sub>が増加し、RUN4と同程度になったことから、クエン酸ナトリウムと同様なキレート剤が工場廃水中に残存していて、それと添加した銅イオンが結合しE<sub>260</sub>を増加させたものと考えられる。

しかし、キレート化した化合物が、活性汚泥処理によりキレート剤部分まで完全に生分解して、銅イオンを遊離しE<sub>260</sub>が完全に低下するというのではなく、かえって、放出された銅イオンと微生物の生物活動により生じる代謝物質等と結合し生物難分解性キレート物質に変化して残存している<sup>10)</sup>ものと思われる。

クロム(VI)の添加はそのまま残存し、変化がなかった。

E<sub>260</sub>はBOD、CODとの相関はなかった。

### 3・5 T-N 経日変化

工場廃水のT-Nの主成分は硝酸によるものと考えられるが、図5のとおり濃度が高く、RUN1-5ともほ

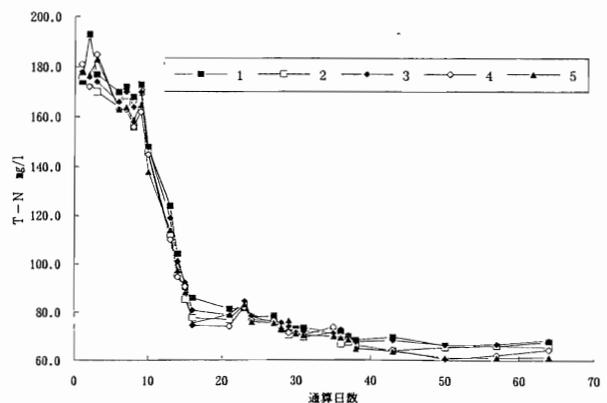


図5 T-N 経日変化

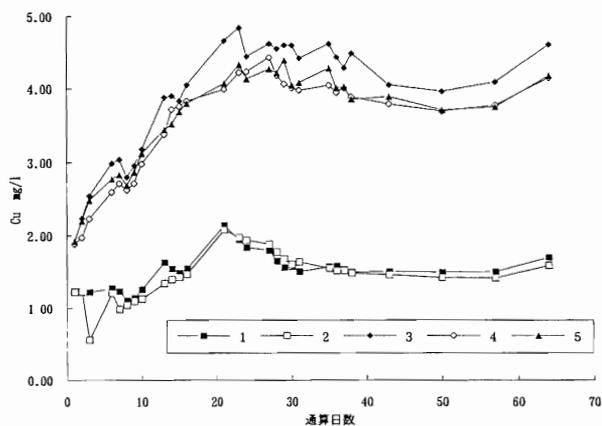


図6 銅 経 日 変 化

とんどの傾向を示した。廃水組成の濃度差は大きく、更新により傾向が変化しただけで、回分式活性汚泥法で期待される脱窒作用は、本実験ではそれほど効果的には表面に現れてこなかった。

### 3・6 銅経日変化

銅は生物にとり、必須元素ではあるが、多量にあると逆に活性を損なうと言われ、メッキ工場廃水の排水処理において妨害になる代表的な重金属と考えられている。

今回の実験での銅の経日変化は図6のとおりで、RUN1, 2の銅の負荷のない群とRUN3, 4, 5の銅を負荷した群とに分かれた傾向を示した。しかし、それぞれの群の中の各RUNの傾向は似ていた。初期の活性汚泥が廃水に馴化していく場面において、BODについては図1のとおり、6日目に低下したが、銅についても同様に若干の低下がみられ、この時に活性汚泥への取り込みが多くあったと考えられる。また、11日目を以降の生物活性が低下した時には、活性汚泥への取り込みはなくなり、逆に銅は増加し、水系へ放出が行われている。24日目以降はほぼ安定化し、活性汚泥への取り込みが飽和してきたと考えられ、45日目頃に図1でBODが悪化しても銅は変化しなかった。

また、16-21日目にわたって廃水の供給が途絶え、活性汚泥にとって栄養源が極端に不足し、飢餓状態になった時には、銅、ニッケル、クロム等の重金属はそれぞれ程度の差はあるが溶出されてくる傾向にあった。これは3-6日目、31-35日目も同様であり、その中でも特に銅はその傾向が強く、生物の代謝に深く関係していることが分かった。

しかし、結局銅は試水中の濃度に大きく左右され、栄養源の多少により影響を受けることはあるが、長期

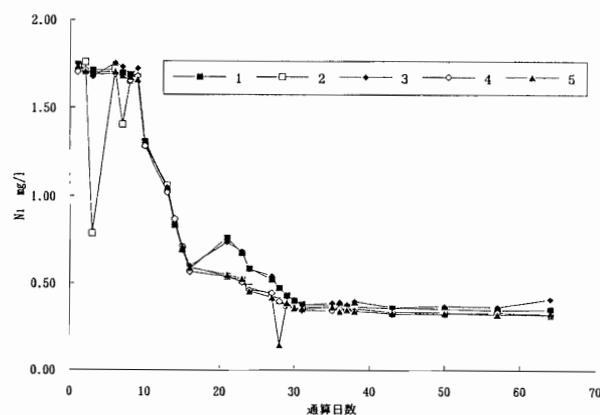


図7 ニッケル経日変化

的には活性汚泥処理水もそれに伴って同様に変動<sup>3)</sup>していくのが分かった。

全体的に、図6は図3とよく似た傾向の経日変化を示した。本実験の溶解性の銅は $E_{260}$ が高く、キレート化しているものと考えられた。

### 3・7 ニッケル経日変化

ニッケルの経日変化は図7のとおりである。RUN2だけが、実験初期の2-9日目に変動が激しかった。これはクエン酸ナトリウムの負荷により、試水中のニッケルがキレート化し活性汚泥に一時的に取り込まれ、3日目を以降のBODとしての栄養分が不足したときにクエン酸部分が代謝分解され、体外に排出されてきたものと思われる。クエン酸を加えた他のRUN4, 5は銅も同時に負荷したため、銅とのキレート生成がニッケルに比べ相対的に多いため、活性汚泥へのニッケルの取り込みが少なくなり、RUN1, 3と同じ傾向を示した。

16-21日目の長期栄養不足の時にはクエン酸という栄養源の負荷がないRUN1, 3についてはRUN2, 4, 5に比べより飢餓的に自己消化が進み、キレート部分の分解が進み、結果的にニッケルが汚泥外に排出されたと考えられた。

しかし、銅と同様ニッケルも試水中の濃度に大きく影響され、栄養源の多少により影響を受けながら、長期的には活性汚泥処理水もそれに伴って同様に変動<sup>3)</sup>していくのが分かった。

### 3・8 クロム経日変化

表1の廃水組成より廃水中にはクロム(VI)は存在せず、還元されたクロム(III)である。図8よりRUN1-4はほとんど傾向が同じである。しかし、3・8、

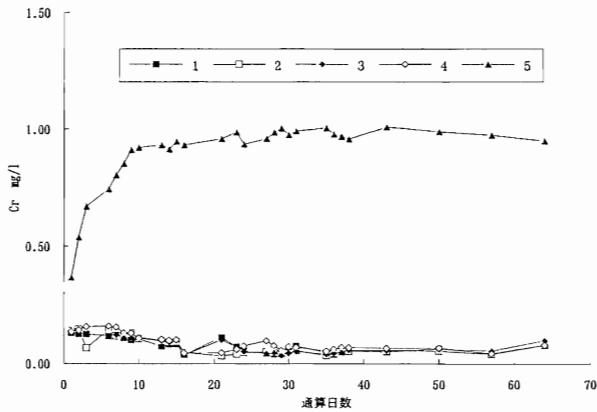


図8 クロム経日変化

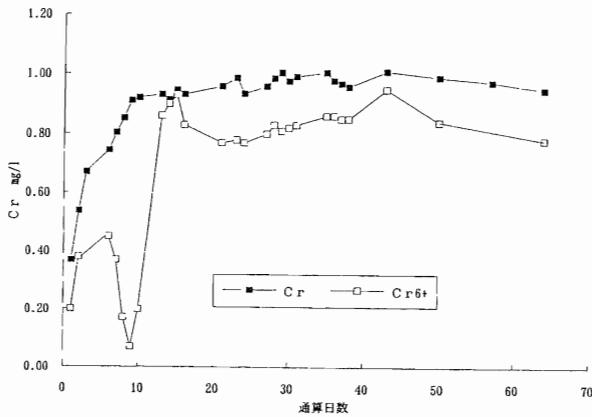


図9 RUN5におけるCr(VI)/Cr経日変化

3・9で述べたように、16-21日目に活性汚泥への吸着等の影響がRUN1, 3について若干みられた。また、図9よりクロム(VI)/クロムから前期の廃水にはクロム(VI)を還元する還元剤次亜リン酸が多く含まれていたのが分かる。生物的に還元される割合は低いと考えられた。クロム(VI)とクロム(III)の差がキレート化したSSとならない溶解性のクロム(III)と考えられる。

クロム(VI)を1 mg/l程度添加しても活性汚泥を死滅させることはなく、BOD等の他の項目に大きく影響は与えなかった。

### 3・9 実験後のMLSS中の重金属濃度

実験中に活性汚泥中(MLSS)に蓄積された重金属の濃度は表5のとおりであった。調べた3種の金属の中ではクロムの量が最も多く、ニッケルは少なく、銅はRUNによる変動が大きかった。

銅、ニッケルはRUN1, 3が少なく、RUN4, 5が多かった。即ちクエン酸ナトリウムを負荷したRUNが多く蓄積されていたことが分かる。

表5 実験後のMLSS中の重金属濃度

RUN	1	2	3	4	5
銅	312	727	66	1460	1480
ニッケル	405	529	431	766	846
クロム	10400	10700	12800	15800	16100

注) 単位: mg/kg乾種

銅においてRUN2はRUN1の2倍で、RUN4, 5は5倍であった。また、クエン酸ナトリウムと銅を両方とも負荷しているRUN4, 5がクエン酸ナトリウムだけを負荷したRUN2より多く、クエン酸ナトリウムと銅がキレート化して活性汚泥に対し毒性が薄くなるとともに、吸収されやすくなったためと考えられた。また、RUN3が銅のみを負荷しているのに負荷を与えていないRUN1より銅の活性汚泥中への蓄積が少なく安定した形で汚泥内に吸収されていないことが考えられ、表4では銅を負荷したRUN3, 4, 5がRUN1, 2よりMLSSが少なくなっていることから、活性汚泥の増殖が銅の負荷により阻害されていることが分かった。

ニッケルについても、RUN2はRUN1の1.3倍で、RUN4, 5は約2倍であった。クエン酸ナトリウムの負荷が試料水へのニッケルの添加を行っていないにも関わらず試料水中に含まれるニッケルのMLSS中への吸収を促進していたことが分かった。銅と同様にクエン酸ナトリウムによるニッケル分のキレート生成効果と考えられる。

ただし、ニッケルでは添加はしていないのでRUN2, 4, 5とも同程度になるはずであったがRUN4, 5の方がRUN2より蓄積量が約1.5倍多かった。銅ではRUN4, 5に銅を3 mg/l負荷しているので蓄積量が増加することが予想できるが、ニッケル、クロムについてはRUN2との負荷は同じであり、かえて銅、クロム(VI)の添加による活性汚泥に対する阻害作用とか、金属同士の競合作用が起きて蓄積が起り難いのではないかと考えられたが、逆に蓄積量が多くなるという結果が得られた。活性汚泥に対する金属の親和性の差とかイオン交換作用及び無機化による蓄積等が考えられるが今後の検討課題である。

クロムが非常に多いのは、表1の試水の水質からも分かるように供試試料水中にSSとしてのクロム(III)沈殿が多かったこと及び、MLSSの外観から示唆さ

れるように活性汚泥中ではなくむしろ無機性の工場廃水中に含まれていた水酸化クロムのフロックによる影響であると考えられた。これは、表3の強熱減量とMLSSの比がRUN1-5とも約87%で差が無いのに実験前の91%より約4%無機性のSSが増加していることから推察される。

従って、クロムについては今回の結果では活性汚泥内に取り込まれた量は判断し難いが、銅、ニッケルで見られたと同様にRUN4, 5の蓄積量が他のRUNより大きかった。しかし、RUN2は低く、銅、ニッケルで見られたクエン酸ナトリウムとのキレート生成の関係と、クロムにおけるキレート生成の関係が少し違うようであった。また、RUN5にはクロム(VI)を1mg/l負荷していたがRUN4とRUN5の蓄積量に大差はなく、クロム(VI)の影響は少なかったと思われる。これは図1, 9から推定されたことと同様であった。

このように金属類の活性汚泥への吸着、代謝は金属による差や相互作用により変化すると考えられたが、今回の負荷濃度では活性汚泥処理を壊滅的に壊すことはなく、十分維持できることが分かった。

#### 4 ま と め

- ① 活性汚泥は今回添加した程度の銅、クロム(VI)濃度では、馴化するまでに阻害は受けるが、活性汚泥法を壊滅させられる程にはならず、ダメージを受けながらも連続して活性汚泥処理を維持していけることが確認できた。
- ② クエン酸ナトリウムのようなキレート剤の添加は、BOD源となりBOD負荷となると同時に、重金属類とキレートを生成し重金属イオンの直接的な微生物への攻撃を緩和し重金属の吸収を促していた。
- ③ 今回実験した重金属の中では、銅が負荷の変動や活性汚泥の増殖、自己酸化等とともに濃度変化が激しかったが、ニッケルの変化は小さかった。このことから、銅は活性汚泥の代謝に、より強い影響を与えていることが分かった。
- ④  $E_{260}$  はクエン酸ナトリウムと銅単独では吸収がなかったが、混合するとキレート金属となり吸収を持つようになる。今回の廃水は添加金属イオンとキ

レートを作りやすかった。 $E_{260}$  はBODとの相関はなかった。

- ⑤ 廃水の水質の急激な変動は、活性汚泥の馴化に時間がかかることもあり、避ける必要がある。従って、廃水組成を平均化するために調整槽が大きいほど好都合であり、無機性のSSが蓄積する恐れのない生物膜法が適していると思われる。

以上のように、メッキ廃水のような従来困難とされて敬遠されていた廃水においても、十分な注意を払い前処理等を施せば生物処理を適用することも十分可能であることが分かった。最近バイオリミディエーション技術として生物処理による重金属の除去等が重要となりつつあり、今後更に検討を加える必要が出てくるものと思われる。

#### 文 献

- 1) 通商産業省基礎産業局電気めっき排水処理研究委員会編：電気めっき排水処理指導書，pp86, 1987.
- 2) 伊田健司ら：メッキ工場廃水のフェントン酸化処理，埼玉県公害センター研究報告，22, 33-36, 1995.
- 3) Melcer H. et.: Activated Sludge Process Response to Variable Inputs of Heavy Metals, Wat. Sci. Tech., 25 (11), 387-394, 1992.
- 4) Dilek F. B. et. : Effects of Heavy Metals on Activated Sludge Process, Wat. Sci. Tech., 26(4), 801-813, 1992.
- 5) 山本義和：水生生物と重金属〔1〕銅，pp162, 1979.
- 6) 萩原耕一：BOD試験法解説，pp150-160, 1977.
- 7) 滝口 洋：有害金属による環境汚染とバイオリミディエーション，用水と廃水，36(12), 43-56, 1994.
- 8) 滝口 洋：微生物による有害金属の沈殿および還元除去，水処理技術，35(12), 17-29, 1994.
- 9) 須藤隆一：生物処理の管理，水，36(9), 66-68, 1994.
- 10) 今野 弘：溶解性アルミニウムの生成に及ぼす藻類の増殖と塩素処理の影響，用水と廃水，38(10), 23-26, 1996.