

2.2 (2) 京都大学の無機廃液処理について

京都大学環境科学センター 本田 由治

A. 利用状況

a. 無機廃液の処理実績

無機廃液に関する 1980 年度から 2012 年度までの年度別処理量及び 2012 年度の部局別処理実績をそれぞれ図 1、表 1 に示す。図 1 のグラフにおいて、2005 年度の処理量が他年度に比較して極端に少ないのは、建物改修工事の影響である。さらに、2009 年度は京都大学無機廃液処理装置 (KMS) の一部改修工事があり、その期間処理ができなかったため例年より少ない。また、全学の廃液排出部局を、関連部局、小部局、遠隔地部局などを考慮して分類した 11 の地区(2008 年度から 1 地区追加)の単位で処理の計画が立てられており、表 1 に示されているように各地区の中には複数部局を含むものもある。各部局に割り当てられる処理量は、全学の廃液貯留量調査

結果に基づいて、無機廃液管理小委員会で決められるが、小部局にも配慮してできるだけ貯留廃液を減らすようにしたいと考えている。

廃液量とは別に、1 年間に処理した量を元素別に示したものが図 2 である (使用した薬品分は除く)。サンプル分析から算出した値と処理時に混合廃液を採取して分析した値を比較して示している。処理時分析のグラフの方には数値を付している。凡例中にある ICP-OES、AA はそれぞれ ICP 発光分光分析、原子吸光分析のことである。異なった情報源から算出した 1 年間分の処理元素量であるが、全体的には特に一方の算出法に偏った傾向は見られない。ただし、前年と同様 Fe については差が大きい。一般重金属系廃液の処理では、サンプル分析の結果に基づいて最適な廃液の組み合わせを考えグループ分けを行うことから、提出する試料はできるだけ母体を代表するように採取する必要がある。

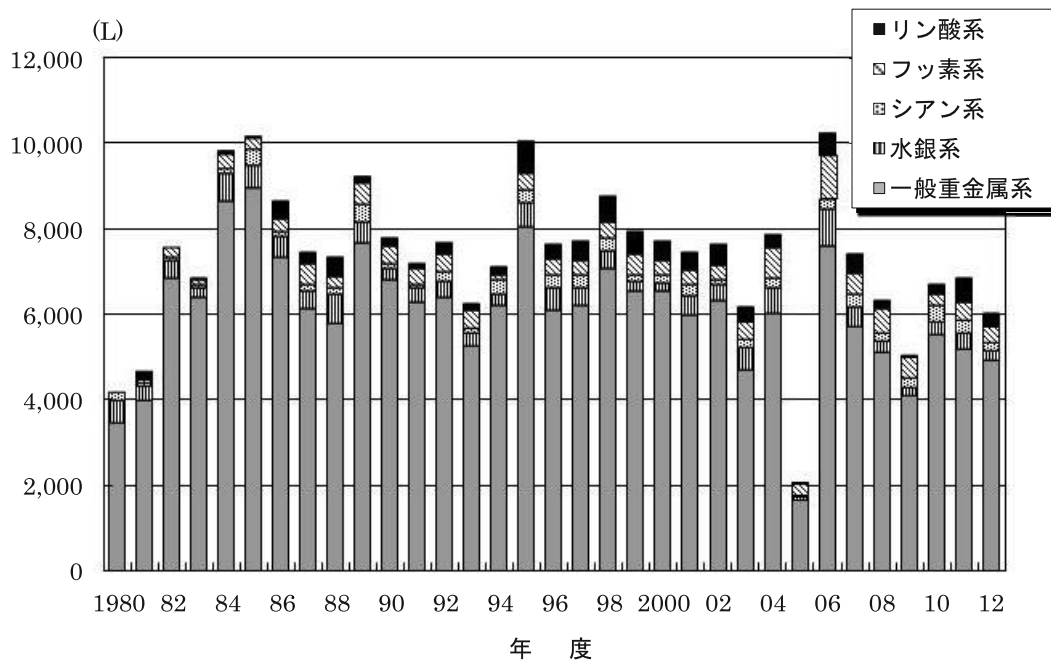


図 1 無機廃液の年度別処理量

表 1 無機廃液部局別処理実績 (2012 年度)

(L)

地 区	部 局	一般重金属系	水銀系	シアン系	フッ素系	リン酸系	合 計
理学部	理学研究科	535.0	0.0	0.0	0.0	0.0	535.0
病院地区	病院	396.0	0.0	15.0	0.0	0.0	411.0
病院西地区	医学部人間健康科学	108.0	0.0	20.0	0.0	0.0	128.0
薬学部	薬学研究科	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40.0
工学部	工学研究科	1,230.0	174.0	44.2	310.0	260.0	2,018.2
	エネルギー科学研究科	760.0	3.0	0.0	0.0	20.0	783.0
	地球環境学学舎	320.0	0.0	0.0	20.0	0.0	340.0
農学部	農学研究科(含宇治地区)	725.0	0.2	20.0	0.0	0.0	745.2
	フィールド科学教育研究センター	100.0	0.0	70.0	0.0	0.0	170.0
総合人間学部	人間・環境学研究科	201.2	0.0	0.0	0.0	0.0	201.2
	学務部	526.8	0.0	0.0	0.0	0.0	526.8
宇治地区	化学研究所	0.0	0.0	10.0	20.0	0.0	30.0
	エネルギー理工学研究所	0.0	0.0	0.0	49.0	0.0	49.0
環境科学センター	環境科学センター	30.0	18.0	10.0	0.0	5.0	63.0
合 計		4,972.0	195.2	189.2	399.0	285.0	6,040.4

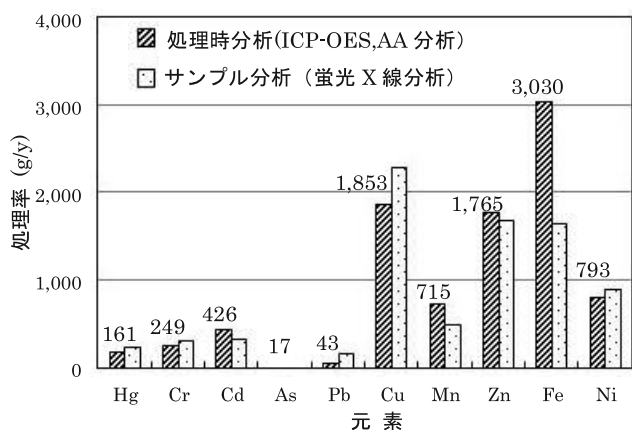


図2 KMS で 1 年間に処理された主な元素の量 (2012 年度)
— サンプル分析と処理時分析の比較 —

b. 部局別利用者数

表 2 に 2012 年度の地区別ミニプラント利用者数を示す。上述したように、地区とは処理計画を効率よく実施するための便宜上のグループであり複数部局を含んでいる。京都大学の廃液処理の理念である原点処理・排出者責任の考え方をよく理解し、排出者は日常の適正な廃液管理を心がけるとともに、スケールダウンしているとはいえ、本プラントと同一原理で処理を行うミニプラント試験にも積極的に参加し、処理について理解を深めてほしい。ミニプラント試験は、複数の講座・教室あるいは部局の利用者といっしょに行うので、他の方の迷惑にならないようくれぐれも時間厳守をお願いする。2006 年度からは桂地区にもミニプラントが設置され利用されている。2012 年度の延べ利用者数は 157 人であった。

表 2 地区別ミニプラント利用者数 (2012 年度)

(人)

実施月	2011 年 5 月	7 月	9 月	11 月	2012 年 2 月	合計
工学部	0	38 (14)	0	37 (14)	23 (5)	98 (33)
農学部	17	0	8	0	4	29
理学部	0	0	4	0	7	11
総合人間 学部地区	6	0	0	0	9	15
宇治地区	0	0	0	0	0	0
薬学部	0	0	0	0	0	0
病院西地区	0	0	3	0	0	3
病院	0	0	1	0	0	1
医学部	0	0	0	0	0	0
物質-細胞統合 システム拠点	0	0	0	0	0	0
環境科学センター	0	0	0	0	0	0
合 計	23	38	16	37	43	157

※ 工学部地区 () の数字は桂で行った分

c. 使用薬品等とスラッジの発生・搬出状況

表 3 は 2012 年度の処理に使用した薬品と光熱水量を、表 4 は発生したスラッジ等に関するデータを示している。表 3 の各項目で示される薬品等が、どの処理に使用されたかを使用対象として記号 M,Hg,CN,P,F で表し、対応する処理を注釈を付けて表の下に示した。表 4 中の数字は、2012 年度に発生・搬出したスラッジ等の量であるが、搬出の欄の () 内の数字は特別管理産業廃棄物の量を示している。

搬出するスラッジが特別管理産業廃棄物に該当するかどうかは、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」に基づいて行う溶出試験で、基準を超えた項目があるかどうかで決まる。項目には、Cd、Pb、全水銀、有機水銀、As 等があるが、搬出スラッジが特別管理産業廃棄物になる原因のほとんどは、全水銀が基準を超えたためである。水銀が検出されたスラッジについては、有害汚泥として北海道の野村興産（株）イトムカ鉱業所に委託処理をしている。特別管理産業廃棄物は、取り扱いに厳しい基準が設けられ、処理のコストもかかる。廃液は事前にサンプル検査をしているが、事前検査では精度より迅速性を優先した分析を行うので、水銀のような基準値が低いものはどうしても完全にはチェックできない。一般重金属系廃液中に混入してフェライト化処理後に検出された処理水中の水銀は、専用のキレート樹脂で吸着除去することができるが、スラッジに入り込んでしまった水銀は除去できない。発生源で厳しく分別貯留していただくようお願いする。

表3 KMS 処理における使用薬品・光熱水量等(2012年度)

項目	使用量	使用対象				
		M	Hg	CN	P	F
苛性ソーダ(24%)	5,790 L	○	○	○	○	○
苛性ソーダ(フレーク)	83 kg				○	○
硫酸(10%)	263 L	○	○	○		
硫酸(98%)	11 L	○	○			
硫酸第1鉄	4,000 kg	○				
過マンガン酸カリウム(粉末)	20 kg	○	○			
塩酸ヒドロキシルアミン(5%)	18 L		○			
オトリールS(重金属除去剤)	2 L	○				
泡消剤	8 L	○		○		
塩化カルシウム	471 kg				○	○
次亜塩素酸ソーダ	160 L			○		
硫酸ばんど	54 kg				○	○
高分子凝集剤(0.1%)	1,091 L				○	○
電気(動力)	3,873 kwh	○	○	○	○	○
都市ガス	727 m ³	○	○			
上水	243 m ³	○	○	○	○	○

M 一般重金属系(フェライト化処理)
 Hg 水銀系(酸化分解・キレート樹脂吸着処理)
 CN シアン系(アルカリ塩素処理+紫外線・オゾン分解処理)
 F,P フッ素・リン酸系(石灰化処理)

表4 KMS におけるスラッジ等発生・搬出状況(2012年度分)

スラッジ種類	発生量(kg)	搬出量(kg)
フェライトスラッジ	1,770	1,480
フッ素・リン酸系スラッジ	1,264	(900)

※ () 内は特別管理産業廃棄物として搬出した分

B. 搬入廃液の性状

a. 廃液中の元素等の濃度について

表5は、KMSで1年間に処理された無機廃液中の主な元素等の平均濃度を過去5年間にわたり種類別に表わしたものである。濃度は、事前に排出者から提出されたサンプルを蛍光X線分析法で測定して求めたものである(CN,Fは別法による)。2011年度はリン酸系廃液中のリン酸濃度が100,000mg/Lを超えたが、2012年度ではフッ素系のフッ素濃度がかなり高濃度で搬入されている。フッ素、リン酸系廃液の貯留量がなかなか減らないが、最近是想定した濃度よりかなり高濃度の廃液が搬入しているため処理が追いついていないのが現状である。

b. ミニプラントの結果について

環境科学センターでは、廃液サンプルの分析に加え、ミニプラント試験を行うことでより詳細に廃液の性状を把握し、本処理を適正に行うように努めている。表6はミニプラント試験結果を表しており、試験された廃液を飽和磁化の大ききでランク分けしてある。ランクが※の廃液は10倍を超える希釈倍率で試験したもののまたは著しく磁性の低い40(emu/g)以下の廃液である。通常試験は、廃液100mLを水で10倍希釈して1Lで行うが、生成スラッジの磁性が著しく低い評価の場合、再度希釈倍率を上げて(20~50倍程度)試験する。スラッジの有効利用の可能性や重金属類の溶出を考慮して望ましいとされる飽和磁化60(emu/g)以上あった廃液の割合は全試験廃液中91%(容量ベース)であった。

利用者は、◎○△等で評価された試験結果に基づいて処理費を負担することになる(×の場合は再試験)。評価と元素濃度の関係について、2012年度の結果を示したのが図3である。Crの濃度が高いと評価が低くなる(×△)傾向にあるが、当該年度についてはCr以外のCu、Niの影響(Feは除く)が見られるようである。重金属類の他には有機物やリン酸なども生成スラッジの磁性低下の要因となる。

本処理では、搬入された個々の廃液(一般重金属系廃液)にこれらの磁性の評価情報も加えてグループ分けし、フェライト化処理が円滑に行えるようきめ細かく対応している。

なお、工学部附属環境安全衛生センターにミニプラントおよび蛍光エックス線分析装置が設置されており、桂地区の方は2006年度から廃液サンプルの分析およびミニプラント試験は当該センターで行っている。

表5 KMSで処理された無機廃液中の主な元素等の年度別平均濃度 (mg/L)

一般重金属系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
2008	5,141.5	0	110	15	2	21	510	180	300	1100	110	290	190	140
2009	4,132.0	0	150	13	27	44	590	180	250	1900	110	86	230	220
2010	5,543.6	0	140	34	12	13	280	120	300	1100	110	22	90	210
2011	5,240.9	0	89	27	2	32	360	45	180	280	71	12	120	500
2012	4,972.0	0	52	62	2	28	430	97	320	300	170	130	80	150

水銀系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
2008	270.8	440	95	6	0	17	23	3	260	140	5	0	19	480
2009	204.6	460	94	38	24	14	71	69	140	70	34	27	35	840
2010	306.3	620	81	0	0	4	7	3	29	120	0	31	288	4,900
2011	351.7	680	72	8	0	2	24	410	2300	14	4	7	320	2,500
2012	195.2	1100	150	1	1	3	22	7	310	33	1	0	200	170

リン酸系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
2008	174.7	0	0	0	0	0	22	0	6	12	1	0	25	33,000
2009	45.0	0	0	0	0	0	47	11	0	43	0	0	18	71,000
2010	220.0	0	0	0	0	2	0	0	2	4	1	0	0	53,000
2011	578.0	0	2	21	0	2	9	20	90	60	30	6	340	130,000
2012	285.0	0	7	18	0	0	450	2	5	17	110	2	2	77,000

シアン系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4	CN
2008	194.0	1	140	0	0	3	43	43	133	320	2	0	22	0	160
2009	224.0	0	3	3	0	0	200	0	6	1,100	0	51	16	820	1,900
2010	372.5	0	3	3	0	0	200	0	6	1,100	0	51	16	820	320
2011	293.5	0	13	0	0	0	19	0	1	190	12	1	0	4500	520
2012	189.2	0	3	6	0	0	7	0	19	620	0	0	0	310	960

フッ素系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4	F
2008	556.2	1	1	0	0	3	3	0	51	250	70	0	25	1,100	26,000
2009	480.0	0	1	0	0	1	8	0	9	13	8	15	24	760	37,000
2010	280.0	0	3	0	0	0	3	13	2	73	0	1	8	1,300	52,000
2011	423.0	18	7	0	4	3	34	2	61	31	18	0	6	460	16,000
2012	399.0	0	6	2	0	7	0	0	15	13	0	1	82	310	69,000

表6 ミニプラント試験結果 (2012年度)

飽和磁化 (emu/g)	評価	容量 (L)	比率 容量%	平均濃度 (mg/L)											試験数 (バッチ)
				Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	
※	×	159	3.2	18	0	0	0	5500	15	34	1700	1600	340	110	6
40~60	△	303	6.1	230	16	0	7	640	330	760	83	520	15	660	12
60~70	○	1,110	22.4	74	6	3	4	250	160	71	220	81	6	5	43
70以上	◎	3,390	68.3	30	88	2	39	230	58	370	270	94	170	52	62

※ 10倍を超える希釈倍率で試験した廃液か飽和磁化が40(emu/g)未満の廃液

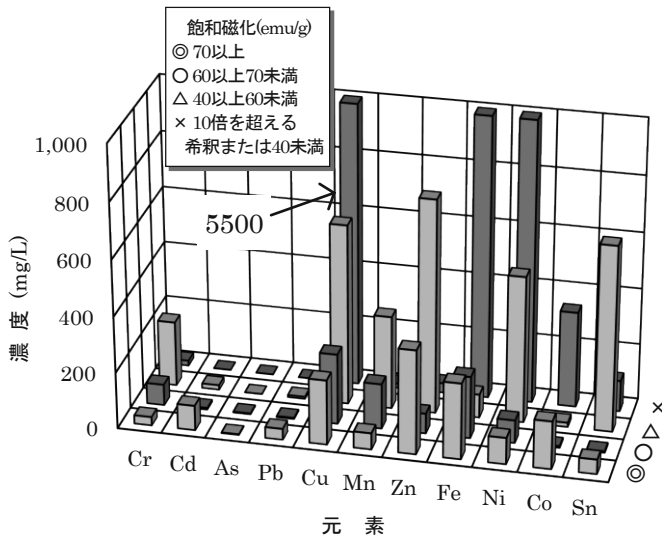


図3 廃液中の元素別平均濃度とミニプラント試験結果 (2012年度)

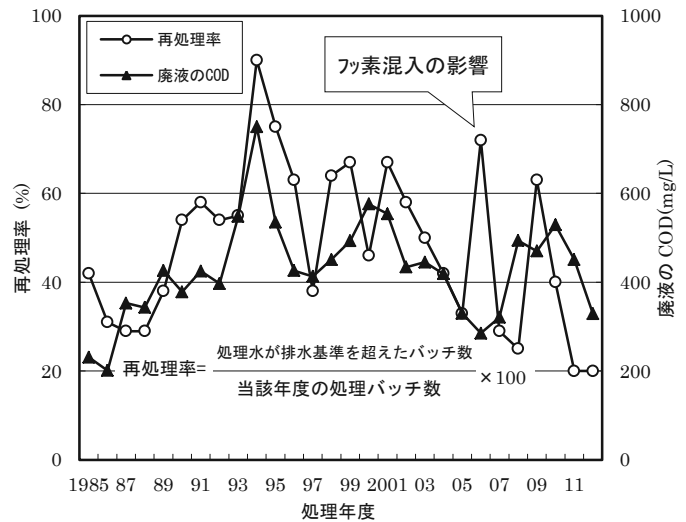


図4 フェライト化処理における再処理率と廃液のCODの年度変化

c. 有機物の影響について

図4は、フェライト化処理における再処理率（処理回数に対する、処理水が排水基準値を超えた回数の割合）と処理前の廃液のCOD値（化学的酸素要求量）の年度平均の推移の関係である。再処理率と廃液のCODに比較的關係があることがわかる。1994年度では再処理率が90%に達した。10回のうち1回しかフェライト化処理がスムーズにできず何らかの再処理を行ったことになる（例えば活性炭塔の通水）。排水基準を超えた主な項目はCd、Cu等であり、この原因は主として有機物による影響と考えられる。COD値が高いことはこれらの金属を含む有機金属化合物の存在やこれらの金属と廃液中の有機物との錯体生成の可能性を示唆している。有機物の混入は必要最小限に押さえるように心がけてほしい。数年前までは、廃液のCODが確実に減少しており、それに伴い再処理率も低下してきていたが、2006年度は70%と急上昇した。原因は有機物の影響ではなく、多量のフッ素が一般重金属系廃液に混入したためであった。このため、前号（No.22）に記したが、ミニプラントの試験後にフッ素分析用のパックテストを行うことでフッ素を多量に含んだ一般重金属系廃液の搬入を防止することにした。この結果、フッ素混入の廃液は事前にチェックでき改善された。その後、CODが増加傾向にあったが、近年は減少してきており、再処理率も低下している。センターでは、有機物のチェックのため、一般重金属系廃液を対象にTOC（全有機体炭素）を測定している。表7は、2000年からの一般重金属系廃液の部局別TOC測定結果を示している。部局により液量および試料数にかなりの差があるため、そのまま比較することには無理

があるが、工学研究科や農学研究科、理学研究科などの大口利用部局に関しては、データが蓄積されてある程度平均化されてきており、有機物混入程度の実態を示していると思われる。

表7 一般重金属廃液中のTOC（全有機体炭素 mg/L）測定結果

部局	2000年1月～2013年3月			サンプル数
	TOC (平均)	TOC 最大	液量 (L)	
薬学研究科	21,000	76,000	1,065	30
化学研究所	19,000	180,000	2,288	77
エネルギー理工学研究所	19,000	110,000	509	17
病院	17,000	250,000	2,572	49
工学研究科	13,000	250,000	22,335	545
医学研究科	12,000	45,000	240	9
霊長類研究所	11,000	310,000	468	17
理学研究科	9,600	110,000	5,788	121
保健学科・医療短期大学・人間健康科学	9,600	59,000	728	31
生存圏研究所	5,700	46,000	686	14
人間・環境学研究所	5,300	23,000	1,929	45
エネルギー科学研究科	4,600	97,000	3,965	72
生命科学研究所	4,100	15,000	213	9
ベンチャービジネスラボラトリー	4,000	12,000	240	9
フィールド科学研究科	3,700	5,100	720	9
地球環境学堂	2,500	26,000	980	16
生態学研究センター	2,300	21,000	1,814	44
農学研究科	1,900	170,000	8,773	156
総合人間・教育推進部・学務部	1,200	20,000	9,691	51
原子炉実験所	750	4,200	146	3
その他 (環境科学センター、博物館等)	1,800	8,600	235	9
部局合計	8,400	310,000	65,385	1,333