

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

1. 利用状況

1.1 無機廃液の処理実績

無機廃液に関する 1980 年度から 2013 年度までの年度別処理量及び 2013 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、本年度もこれまでと同様 Fe については差が大きい。ミニプラント試験後のスラッジや脱水機の枠板の洗浄液に含まれるスラッジを処理時に廃液に加えているためと思われる。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。

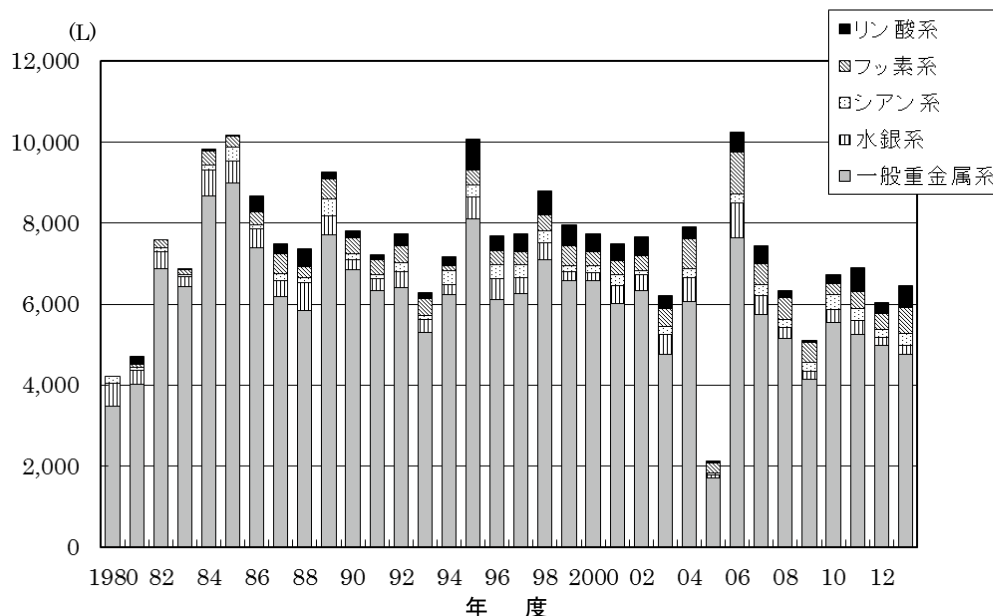
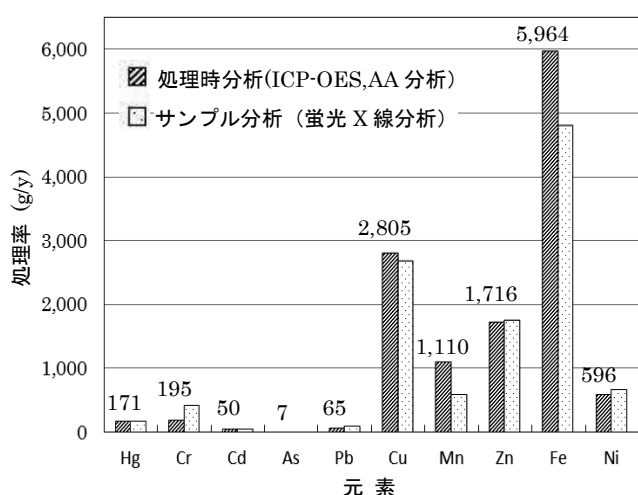


図 1 無機廃液の年度別処理量

表 1 無機廃液部局別処理実績（2013 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	266.0	4.0	12.0	0.0	8.0	290.0
	生態学研究センター	158.0	14.0	0.0	0.0	0.0	172.0
	生命科学研究科	80.0	3.0	6.0	0.0	19.0	108.0
医学部	医学研究科	15.0	10.0	0.0	0.0	15.0	40.0
薬学部	薬学研究科	110.0	20.0	0.0	0.0	0.0	130.0
工学部	工学研究科	1,470.0	140.0	20.0	520.0	380.0	2,530.0
	エネルギー科学研究科	595.0	0.0	90.0	20.0	40.0	745.0
	地球環境学	180.0	0.0	0.0	0.0	0.0	180.0
農学部	農学研究科(含宇治地区)	550.0	30.0	60.0	0.0	40.0	680.0
	フィールド科学教育研究センター	120.0	0.0	20.0	0.0	0.0	140.0
総合人間学部	人間・環境学研究科	247.0	0.0	0.0	0.0	0.0	247.0
	国際高等教育院	485.0	0.0	0.0	0.0	0.0	485.0
宇治地区	化学研究所	325.0	0.0	30.0	100.0	0.0	455.0
	生存圏研究所	120.0	0.0	0.0	0.0	0.0	120.0
	エネルギー理工学研究所	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0
環境科学センター	環境科学センター	0.0	23.0	35.0	20.0	20.0	98.0
合 計		4,741.0	244.0	273.0	660.0	522.0	6,440.0

図2 KMSで1年間に処理された主な元素の量 (2013 年度)
ーサンプル分析と処理時分析の比較ー

1.2 部局別利用者数

表2に2013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。2013年度の延べ利用者数は187人であった。

表 2 地区別ミニプラント利用者数 (2013 年度)

(人)

地 区	実 施 月					合計
	5 月	7 月	9 月	11 月	2 月	
工学部	34 (15)	37 (14)	18 (8)	20 (10)	12 (7)	121 (54)
農学部	0	14	0	0	12	26
理学部	0	0	24	0	0	24
宇治地区	0	0	0	9	0	9
総合人間学部地区	0	0	0	0	7	7
薬学部	0	0	0	0	0	0
病院西地区	0	0	0	0	0	0
病院	0	0	0	0	0	0
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	34	51	42	29	31	187

※工学部地区 () の数字は桂で行った分

1.3 使用薬品等とスラッジの発生・搬出状況

表3は2013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、2013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。また、2013年の7月に搬入された一般重金属系廃液中に、金属水銀の混入した廃液があった。事前チェックの網から漏れて、処理対象廃液4000L(希釈上水を含む)の4回処理分の水銀濃度が何れのバッチとも1.1~1.8mg/L(通常は<0.1mg/L)となり、フェライト処理後の処理水に薬剤投入や樹脂通水等で対応しなければならず、かなり労力を要した。さらに、最終的に送液ラインの一部を交換した。

表4 KMSにおけるスラッジ等発生・搬出状況
(2013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	1,873	1,480
フッ素・リン酸系スラッジ	1,381	(793)

※ () 内は特別管理産業廃棄物として搬出した分

表3 KMS処理における使用薬品・光熱水量等(2013年度)

項 目	使 用 量		使 用 対 象				
			M	Hg	CN	P	F
苛性ソーダ(24%)	4,961	L	○	○	○	○	○
苛性ソーダ(フレーク)	94	kg				○	○
硫酸(10%)	265	L	○	○	○		
硫酸(98%)	20	L	○	○			
硫酸第1鉄	4,000	kg	○				
過マンガン酸カリウム(粉末)	22	kg	○	○			
塩酸ヒドロキシルアミン(5%)	30	L		○			
オリオールS(重金属除去剤)	8	L	○				
消泡剤	8	L	○		○		
塩化カルシウム	474	kg				○	○
次亜塩素酸ソーダ	107	L			○		
硫酸ばんど	56	kg				○	○
高分子凝集剤(0.1%)	846	L				○	○
電気(動力)	3,008	kwh	○	○	○	○	○
都市ガス	737	m³	○	○			
上水	215	m³	○	○	○	○	○

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)

2. 搬入廃液の性状

2.1 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を超えたり、2012年度ではフッ素系のフッ素濃度が70,000mg/Lに迫るなど、かなり高濃度で搬入されている。最近ではリン酸、フッ素濃度が想定した濃度よりかなり高い廃液が搬入しているため処理が追い付かず貯留量が増加傾向にある。2013年度は共に少し減少した。

2.2 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

状態を把握し、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さを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 79% (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、2013 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。また、◎と○の比較でもわかるように、必ずしも磁性を下げる原因は元素濃度だけではない。元素の種類、有機物やリン酸など他の要因も影響する。

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
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
2013	4,741.0	0	82	9	1	19	560	120	360	1000	140	58	44	300

水銀系

年 度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
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
2013	244.0	740	120	0	2	4	42	43	33	26	3	6	6	2,000

リン酸系

年 度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
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
2013	522.0	0	3	2	0	1	1	9	45	2	1	7	0	46,000

シアン系

年 度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4	CN
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
2013	273.0	0	1	0	0	0	15	5	3	150	3	0	0	0	79

フッ素系

年 度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4	F
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
2013	660.0	0	10	0	2	5	12	18	23	35	15	8	120	950	44,000

表 6 ミニプラント試験結果 (2013 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	
※	×	363	7.7	504	2	0	0	4000	50	1288	230	692	111	247	17
40~60	△	636	13.4	180	35	0	24	119	108	24	209	130	60	170	24
60~70	○	650	13.7	5	0	1	9	315	6	189	120	95	212	0	14
70 以上	◎	3,092	65.2	29	6	1	22	297	154	348	1475	81	19	3	72

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

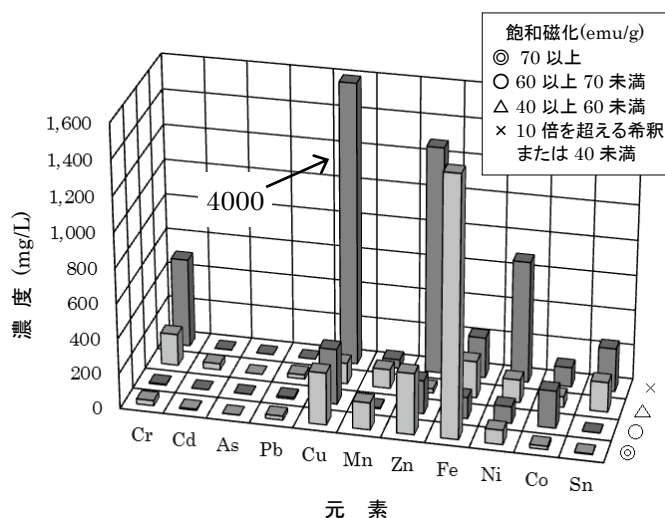


図 3 廃液中の元素別平均濃度とミニプラント試験結果
(2013 年度)

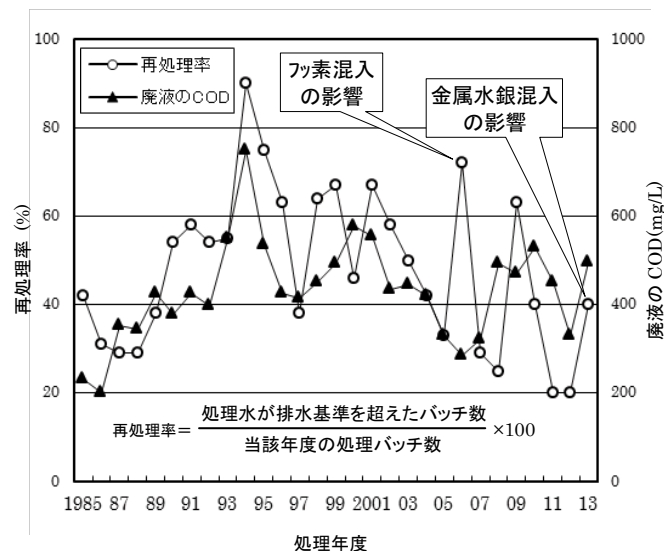


図 4 フェライト化処理における再処理率と
廃液の COD の年度変化

2.3 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 に比較的相関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。2000 年度から 2005 年度ころまでは、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、既号（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。ここ数年は COD についてはあまり減少がみられないものの、再処理率は 20%まで低下していた。しかし 2013 年度に金属水銀混入の影響で再び増加した。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

2000 年 1 月～2014 年 3 月

部 局	TOC(平均)	TOC 最大	液量(L)	サンプル数
薬学研究科	19,000	76,000	1,175	34
化学研究所	19,000	180,000	2,593	83
エネルギー理工学研究所	19,000	110,000	529	18
病院	17,000	250,000	2,572	49
工学研究科	13,000	250,000	23,650	579
医学研究科	11,000	45,000	255	10
霊長類研究所	11,000	310,000	468	17
保健学科・医療短期大学・人間健康科学	9,600	59,000	728	31
理学研究科	9,400	110,000	6,054	125
人間・環境学研究科	7,000	47,000	2,136	50
生命科学研究科	6,200	19,000	285	12
エネルギー科学研究科	5,300	97,000	4,460	80
生存圏研究所	5,100	46,000	766	15
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	3,900	5,100	840	11
地球環境学堂	3,400	35,000	1,160	20
生態学研究センター	2,600	21,000	1,922	46
農学研究科	1,800	170,000	9,308	167
総合人間・教育推進部・学務部・国際高等教育院	1,200	20,000	10,176	54
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	8,500	310,000	69,697	1,422

2.4 1,4-ジオキサンへの混入について

水質汚濁防止法の改正により、平成 25 年 4 月 1 日から 1,4-ジオキサンが本学キャンパスの排水基準項目に追加された。1,4-ジオキサンは反応溶剤として多用されていることから、無機廃液に混入してセンターに搬入されることが考えられる。実際、1,4-ジオキサンを使用している研究室を薬品管理システムの KUCRS から抽出、アンケートを行った結果、反応後に触媒として使用した重金属等を除去する目的で、酢酸エチルやエーテルなどの有機溶剤と水を加えて、重金属類を水相へ移動させる際に、1,4-ジオキサンも水相へ移り、無機廃液として混入する可能性があることがわかった。1,4-ジオキサンが混入した廃液は、物理・化学的処理（凝集沈殿法、活性炭吸着法など）や生物処理（活性汚泥法）では、排水基準値である 0.5mg/L 以下まで除去することが難しいといわれている。無機廃液の処理を申請する場合には、申込カ

ードの 1,4-ジオキサン含有のチェック項目の欄に必ず記載すること。まだ実験段階ではあるが、センターに設置されているシアン分解装置（紫外線とオゾンを使用）により、1,4-ジオキサンが分解できることがわかったため、実廃液にも試みて、今後さらに実験を重ね、1,4-ジオキサン含有無機廃液として受け入れ処理が可能か検討してゆきたいと考えている。