
塗料排水処理の研究

Study on Paint Wastewater Treatment System



AT 研究所
第2研究部
田中淳一
Junichi
Tanaka



AT 研究所
第2研究部
宮田直紀
Naonori
Miyata

Summary

The most water-soluble organic compounds excreted into drainage on manufacturing and application processes of waterborne paint have been treated with activated sludge. However, this treatment cannot adequately degrade persistent materials such as residual water-soluble melamine resin etc.. Although physicochemical treatment such as accelerated oxidation process has been tried for further treatment of the persistent materials, no satisfactory result has been obtained. We found some bacterial communities were able to degrade such persistent materials, and developed a drainage treatment system with the bacterial communities. A trial equipment of the developed system to process practical drainage excreted from our Nagoya Plant has demonstrated satisfactory results for about seven months. Based on the trial results, a full-size equipment for practical use so called TDR (Triazine compounds Degradation Reactor) has been installed in the Nagoya Plant.

要 旨

水性塗料の製造から塗装の工程で排水中に含まれる大部分の水溶性有機物は通常の活性汚泥法によって処理されているが、メラミン樹脂などの難分解性物質は除去できず、処理水中に残存してしまう。これらの難分解性物質の高度処理を目的として、まずメラミン樹脂の化学的処理法（特に酸化分解法）を検討したが、メラミンを分解処理することが困難であったため、種々の分解法に挑戦した結果、我々はメラミンを分解できる細菌群を発見し、実排水を使って約7ヶ月間にわたる実証試験を実施した。この実証試験を基に、更にスケールアップ時に予想される諸条件も考慮した検討を行い、弊社事業所の排水処理システムに実機装置として導入した。

1. 緒言

近年、VOC低減あるいは作業環境改善の観点から、自動車塗料分野や工業塗料分野を中心として塗料の水溶性の動きが大きくなっている。一方、塗料の水溶性は大気環境保護の利点があるものの、製造工程、塗装工程で排出される排水に有機物濃度が高くなり、さらに難分解性物質が含まれているため、年々厳しくなっている排水規制に対応するのが困難な状況となっている。河川、湖沼、海洋などの公共水域に排水を放流する場合、排水中のCOD（化学的酸素要求量）に関する規制値は、最も厳しい基準で10 mg/L未満とする地方自治体もあり¹⁾、塗料排水中の有機物を更に効率的に処理する技術が求められている。

産業排水の処理方式は、物理的処理法、化学的処理法、生物学的処理法の3つに分類することができる²⁾。塗料排水の処理では、顔料や難溶性の樹脂成分は凝集剤を使ってそれら不溶性成分のフロックを形成させ、重力により沈降分離させるといった、物理的、化学的処理法が採られている。この沈降過程後に残存する上清中には水溶性有機物が含まれており、活性汚泥といわれる微生物群を利用して処理されるのが一般的である。しかしながら、前述のように水性塗料を製造または使用している事業所では、水溶性有機物由来のCOD、またはTOC（全有機炭素濃度）が著しく高くなる傾向があり、特に親水性のメラミン樹脂は従来の処理法では分解除去することが難しいため、今後、水性塗料使用量の増加に伴ってさらに排水のCODが上昇することが懸念されている。水性塗料製造量は今後も一層増加する現状において、COD成分を効率的に分解除去する手法は既設システムのままであり、その処理後の処理水には依然として難分解性の有機物、特にメラミン樹脂が残存しており、最終的にメラミン樹脂などのトリアジン化合物を分解する工程が必須であると考えられる。

本研究では、塗装排水原水を一連のシステムで放流可能なレベルまで処理でき、かつ上記メラミン樹脂も分解除去可能な、新たな塗料排水処理システム、特に生物学的手法の開発をめざして検討を行い、実用化できたので報告する。

具体的には、我々が見出したメラミン分解菌群を使って社内製造現場から排出される実排水の連続処理実験を行った。この現場での試験によりメラミン分解菌群の実環境中での処理能力、環境中での耐性を実証した。さらにその実証試験から得られた知見をもとに実機装置を設計・製作し、社内事業所排水処理設備への導入を図った。

2. メラミン分解菌とその特性

メラミン分解菌については、社内外の広範な環境から採取した試料よりスクリーニングを行い、トリアジン環化合物に関して分解活性を有する菌群を見出し、この菌群の栄養要求性、増殖速度、分解活性などを詳細に調査した。上記菌群のメラミン分解活性についての一例を図1に示す。

この菌群を、光硬化性樹脂担体に担持させ、処理槽の中で連続的にトリアジン環化合物を含有するモデル排水を連続的に処理させたところ、高い分解活性を示したので、実用性を評価するため、塗料製造工場から排出される実排水を連続的に処理させその有効性を確認することにした。なお実験に際しては、排水成分の多様性を考慮し、見出したトリアジン環分解菌の中から、複数菌による特定の菌の組み合わせを選定し供試とした。

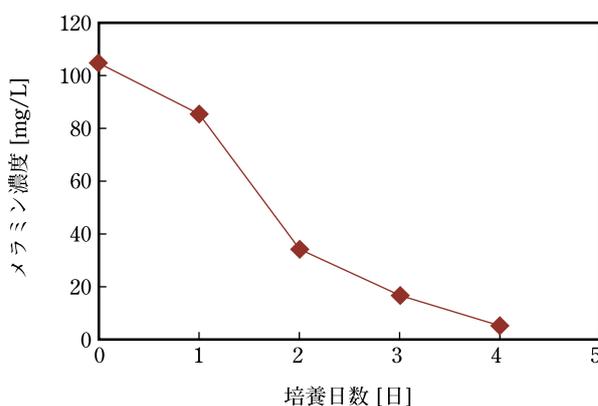


図1 メラミン分解菌群のメラミン分解性

3. 実験

3.1 名古屋事業所における実証試験

弊社名古屋事業所排水処理設備の既設のVOC処理工程から排出された実排水を連続的に処理することでメラミン分解菌群の処理能力と環境中での耐性を確認した。

3.1.1 実排水の連続処理実験

実証試験では、選定したメラミン分解菌群を光硬化性樹脂で包括固定化した担体を処理槽へ投入した。ここでいう包括固定化担体とは、メラミン分解菌群をあらかじめ培養し、培養によって得られた菌体を光硬化性樹脂に混合して作製した担体を言う。本検討では担体（弊社製KPパール）内部に菌が固定化された粒状の包括固定化担体を処理槽へ投入した。

図2にメラミン分解菌実証試験装置概略図、図3に連続処理実験における処理フローを示す。処理能力は主にCODを測定することで評価した。また、メラミン樹脂量、水質汚濁防止法で定められる全規制項目、担体内に保持されていた菌群のメラミン分解速度を適宜測定した。

3.1.2 メラミン分解速度測定方法

担体内に保持されていた菌群のメラミン分解速度測定フローを図4に示した。

※メラミン分解速度測定時の作業手順

(1) 処理槽から担体10 mlを採取する(10 mlは見かけ体積)。

※採取はざるを使用して、水をよく切る。

- (2) 図3に記載した組成のメラミン水溶液 20 ml に採取した担体を添加する。
 ※メラミン水溶液、担体は 125 ml 三角フラスコ (Corning 製) に入れた。
- (3-1) 25 °C、150 rpm で振盪を開始し、10 分後に 0 時間後のサンプリングを行う。
- (3-2) 再度 25 °C、150 rpm で振盪し、6 時間後にサンプリングを行う。
- (4) 振盪 0、6 時間後のサンプルのメラミン濃度を HPLC (高速液体クロマトグラフィー) で測定し、メラミン濃度の減少と測定時間から分解速度を算出する。

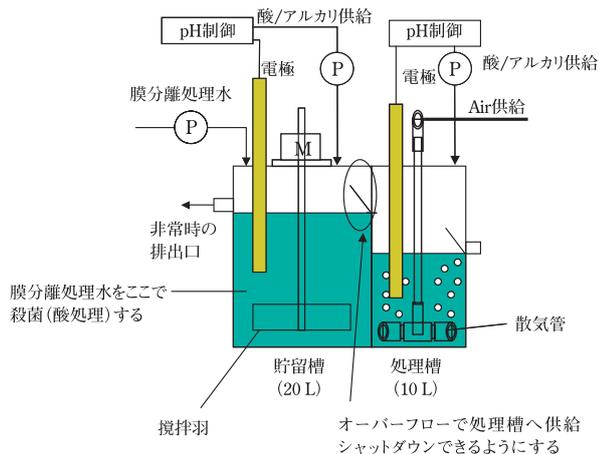


図2 メラミン分解菌実証試験装置概略図

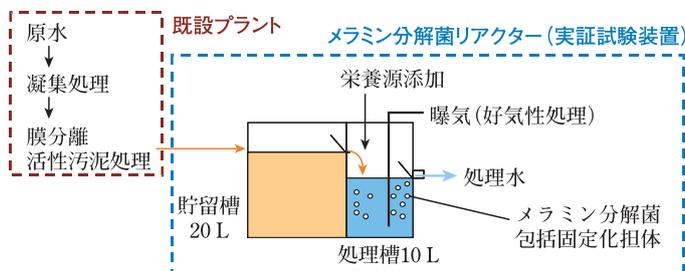


図3 実証試験装置の処理フロー

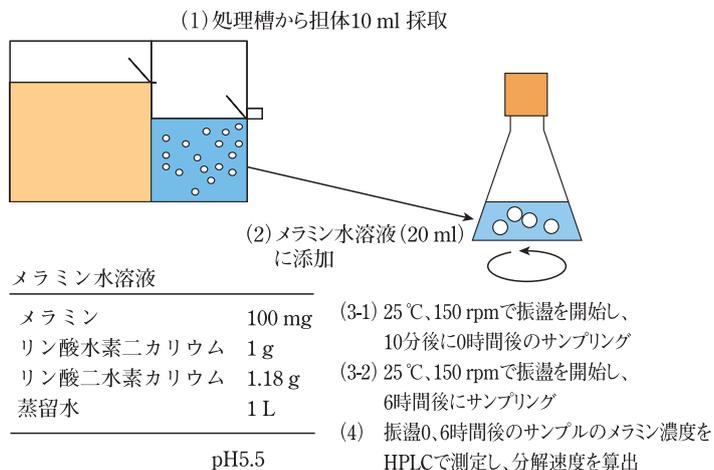


図4 メラミン分解速度測定方法

3.2 メラミン及びメラミン樹脂の定量

菌群のトリアジン環分解活性を正しく評価するためには、TOCやCODではなく、メラミン樹脂を直接定量する必要がある、これまで、こうした排水中のメラミン樹脂の定量方法は確立されていなかったため、定量方法についても検討した。

定性・定量分析技術の詳細については本誌(p.16~20)「廃水中の微量メラミン樹脂の分析に関する研究」に詳述報告しており、当該報文の参照を願う。

3.2.1 メラミンの定量

排水中のメラミンを HPLC により定量した。

3.2.2 メラミン樹脂の定量

検討の結果、メラミン樹脂やトリアジン環を有する物質を TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム溶液) で誘導体化すると、揮発性を有する N-メチル化合物となって、GC/MS による定量が可能となることが確認でき、この方法により定量化が可能となった³⁾。

4. 結果及び考察

4.1 名古屋事業所における実証試験

4.1.1 COD、処理槽水温、担体内菌群のメラミン分解速度の追跡

図5に実証試験期間中のCOD、処理槽水温、担体内菌群のメラミン分解速度の経日変化を示す。今回の実証試験では、約7ヶ月間の連続処理実験を行った。

処理前と処理後のCODを比較すると4月から6月まで、処理前水のCODは 60~80 mg/L であり、今回の連続処理実験の実施期間中においては相対的に高い水準であったが、処理後のCODは概ね 40 mg/L 未満となっていた。その後、7月から10月にかけては処理前水のCODが 50 mg/L 未満で推移し、この期間では処理前後のCOD差が小さくなった。処理槽水温の変化をみると、4月から6月までは 20~25 °C で推移し、7月から8月にかけて 35 °C 付近まで上昇した。9月以降は低下傾向をとり、11月には約 15 °C になった。

また担体内菌群のメラミン分解速度を測定したところ、開始後分解速度は上昇し、4月から6月までは概ね一定値で推移したが、7月以降低下し、10月まで比較的低い分解速度であることが分かった。

CODとメラミン分解速度の変化を比較すると、処理前後のCOD差が大きい期間 (20~25 °C) では分解速度は高くなっており、差が小さくなるにつれて分解速度は低くなっていった。4月から6月では、7月以降と比べて処理前水中に多くメラミンやメラミン誘導体が含まれていて、菌のメラミン分解活性が高くなっており、7月以降は流入するメラミンが少なく(30~35 °C 付近で

は前段の膜分離活性汚泥処理でのメラミン除去性が比較的高く、分解菌は存在していても分解活性が低くなっていた可能性がある。

このように実際の排水では水質レベルの変動による負荷変動が大きかったが、本実証試験の期間ではその負荷変動に追従して一定の処理水レベルを確保できることを確認できた。

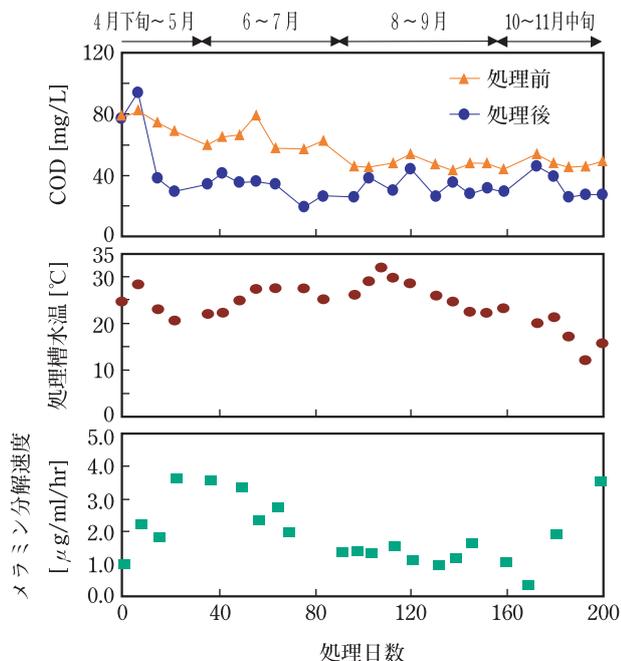


図5 実証試験期間中のCOD、処理槽水温、担体内菌群のメラミン分解速度経日変化

4.1.2 COD以外の規制項目について

水質汚濁防止法施行令第2条、第3条⁴⁾で定められる健康項目(全ての項目)及び生活環境項目(処理工程で調整可能なCOD、pH、SS以外の項目)の測定を行った。

各項目の規制値と測定結果を表1(健康項目)、表2(生活環境項目)に示す。健康項目については全ての項目で規制値未満を示した(表1)。生活環境項目(表2)については大腸菌の項目で規制値を超える菌数が検出された。そこで、大腸菌群数についてはさらに詳細に調査することとした。

今回採用された大腸菌群の定量方法は昭和38年に建設省(現在の国土交通省)が定めたものであり、デソキシコール(デオキシコール)酸塩培地を使った方法である⁵⁾。この方法では、大腸菌以外の微生物も検出されることが知られており(上水試験法)、大腸菌の存在を確定するには別途定性試験を行う必要がある。このようなことから、今回検出された大腸菌群について定性分析を行い、大腸菌の有無を確認した結果、陰性と断定され、定量測定で検出された値は大腸菌群によるものではないことが確認された。しかし、今後、仮に大腸菌群が規制値を超えた数値として検出された場合、その都度定性試験を行うのは非常に煩雑であり、また法規制の対

象とはならないものの、大腸菌群以外の一般細菌についても放流する段階でその生存数を極力低減しておく方が好ましいため、実機装置を導入するに当たっては最終処理水に次亜塩素酸ナトリウムにより滅菌処理を行うことにした。

表1 健康項目の規制値と測定結果

健康項目	排水基準(mg/L)	測定値(mg/L)
カドミウム及びその化合物	0.1以下	0.005未満
シアン化合物	1以下	0.1未満
有機燐化合物	1以下	0.1未満
鉛及びその化合物	0.1以下	0.02未満
六価クロム化合物	0.5以下	0.04未満
ヒ素及びその化合物	0.1以下	0.01未満
総水銀	0.005以下	0.0005未満
アルキル水銀化合物	検出されないこと	検出されず
PCB	0.003以下	0.0005未満
トリクロロエチレン	0.3以下	0.002未満
テトラクロロエチレン	0.1以下	0.001未満
ジクロロメタン	0.2以下	0.02未満
四塩化炭素	0.02以下	0.002未満
1,2-ジクロロエタン	0.04以下	0.004未満
1,1-ジクロロエタン	0.2以下	0.02未満
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4以下	0.04未満
1,1,1-トリクロロエタン	3以下	0.001未満
1,1,2-トリクロロエタン	0.06以下	0.006未満
1,3-ジクロロプロペン	0.02以下	0.002未満
チラウム	0.06以下	0.006未満
シマジン	0.03以下	0.003未満
チオベンカルブ	0.2以下	0.02未満
ベンゼン	0.1以下	0.01未満
セレン及びその化合物	0.1以下	0.01未満
ぼう素含有量	10以下(河川・湖沼)	1未満
弗素含有量	8以下(河川・湖沼)	0.1未満
アンモニア、アンモニウム化合物 亜硝酸化合物及び硝酸化合物	100以下	2

表2 生活環境項目の規制値と測定結果

生活環境項目	排水基準(mg/L)	測定値(mg/L)
生物化学的酸素要求量(BOD)	40以下*	3.1
ノルマルヘキサン抽出物質含有量(鉱油類)	3以下*	0.5未満
ノルマルヘキサン抽出物質含有量(動植物油)	30以下	1.2
フェノール類含有量	1以下*	0.033
銅含有量	3以下	0.02
亜鉛含有量	3以下*	0.13
溶解性鉄含有量	10以下	0.1未満
溶解性マンガン含有量	10以下	0.2
クロム含有量	2以下	0.04未満
大腸菌群数	3000個/cm ³ 以下	5700個/cm ³
窒素含有量	20以下*	10
磷含有量	2以下*	1.2

*ただし、COD、pH、SSは除く

**は三好町との協定に基づく上乗せ基準

4.1.3 担体断面のSEM画像観察

実証試験期間中に使用した担体の断面を観察した。SEMによる観察結果を図6に示す。図6aは包括固定化直後の担体断面を観察したものである。運転開始後の図6bと比較すると、実証試験期間中に担体表面付近に微生物群が増殖していたことが明らかとなった。今回の試験ではメラミン分解菌群をあらかじめ包括固定化したKPパールを処理槽へ投入しているが、好気条件で連続処理実験を継続すると、担体表面に菌が増殖し、これらがメラミン樹脂処理に寄与していたことを示している。この結果、最初から固定化方法として付着固定化にしても処理可能であることが示唆された。

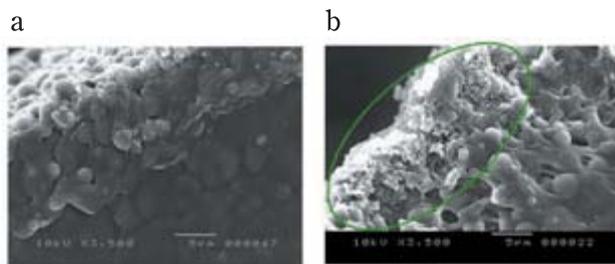


図6 実証試験に用いた担体断面観察 (SEM)
 a: メラミン分解菌群固定化直後の担体表面付近の断面
 b: 運転開始後113日目に採取した担体表面付近の断面
 (緑線で囲われた箇所は表層に付着している様子を表している)

4.2 実排水中のメラミン及びメラミン樹脂の定量

図2の膜分離活性汚泥処理後、及び処理槽(分解菌処理後)の各工程においてメラミン樹脂濃度を測定した。測定は3.2.2に記載の手順³⁾にて行った。その結果を図7に示す。測定結果をみるとメラミン分解菌処理前後でメラミン樹脂濃度の減少が確認され、本試験装置でのメラミン樹脂分解能力を実証することができた。一方、一般のCOD処理装置、例えばAOP(促進酸化処理)処理装置ではメラミン樹脂に含まれるトリアジン環はほとんど分解できないという結果が得られている。

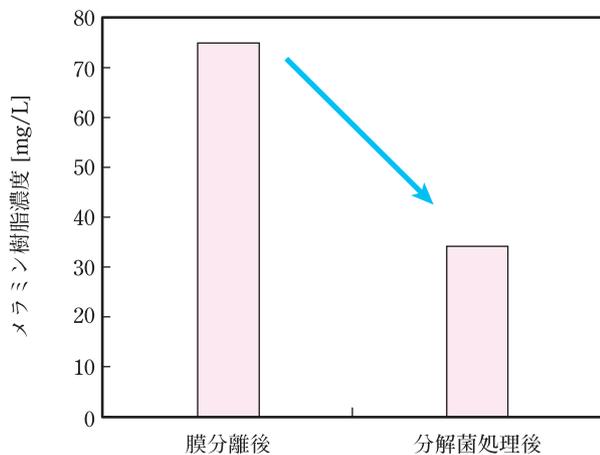


図7 メラミン分解菌群によるメラミン樹脂の除去

5. 結論

実証試験では、現場から排出される塗料製造排水を使って連続処理実験を行い、メラミン分解菌群の実環境中での処理能力、環境中での耐性を実証し、実用化のための検討を行った。

弊社名古屋事業所排水処理設備内に実証試験装置(メラミン分解菌リアクター)を設置し、既設プラントの膜分離活性汚泥処理工程から排出される膜処理水を原水として約7ヶ月間に渡る連続処理実験を行った。メラミン分解菌リアクターで処理された水のCODは概ね目標値の40 mg/L未満で推移しており、現場塗料排水の処理性能を実証することができた。



写真1 名古屋事業所排水処理プラントに導入したTDR装置

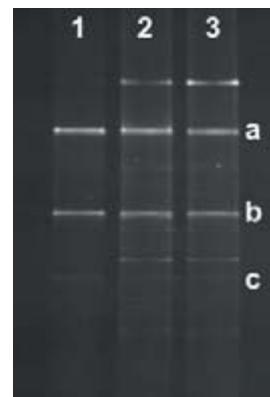


図8 担体表面に付着した菌相の解析結果

Lane1. 実証試験に用いたメラミン分解菌群
 Lane2. 処理日数11日目の担体付着菌相
 Lane3. 処理日数18日目の担体付着菌相
 (DNAバンド)
 a. 分解菌P, b. 分解菌D, c. 分解菌A

本実証試験の結果から、名古屋事業所排水処理設備の改造計画にトリアジン系化合物分解リアクター(TDR)が採用されることになった。写真1にTDR装置の外観を示す。装置は現在試験運転中であるが、担体に付着していた菌群からDNAを抽出し、PCR-DGGE法により菌相を解析したところ、実証試験におけるメラミン分解菌群と同じDNAバンドが検出された(図8)。今後設計通りの処理能力が得られることを確認した上で、他の塗料製造工場や塗装工場への展開に向けてのデータの集積を続けていく予定である。

参考文献・資料

- 1) “全国の水質規制値 平成15年・16年版(上・下巻)”、アイピーシー(2003)
- 2) 吉村二三隆：“これでわかる水処理技術”、工業調査会(2002)
- 3) 長瀬寿絵、波多野直子、清田光晴：色材協会創立80周年記念会議要旨集、184-185(2007)
- 4) 「水質汚濁防止法施行令」昭和四十六年六月十七日政令第百八十八号(最終改正：平成十六年一〇月二十七日政令第三二三号)
- 5) “下水試験方法(上巻、1997年版)”、日本下水道協会(1999)