

(19) 高温接触酸化法による水溶性切削油廃液処理と担体含水率に関する検討

Treatment of Water-Based Metal Working Fluids Wastewater by Thermophilic Contact Oxidization Process and Influence of Carrier Water Content on the Degradation Efficiency

馮欣*、栗栖太**、矢木修身**

Xin FENG*, Futoshi KURISU**, Osami YAGI**

Abstract ; Water-based metal working fluids wastewater contains complex and highly concentrated organic matters, some of which are resistant to the biodegradation. Thermophilic contact oxidation process(TCOP) is suitable for the treatment of high strength wastewater, and the thermophilic bacteria are known to be capable of degrading persistent chemical substances. Therefore, in this study we tested the application of TCOP for water-based metal working fluids wastewater and examined the influence of carrier water content on the treatment. Two kinds of compost for seeding almost equally supported the treatment of water-based metal working fluids wastewater by TCOP, and demonstrated TCOP's capacity for the treatment. The oil reduction ratio was higher for lower carrier water content in the early stage of the experiment, but after 28 days of operation, the oil reduction ratio for all carrier water content reached almost same level, above 70%. The reduction of each component was also measured by GC/MS. In the early stage, the reduction ratios of fatty acids were higher for higher water content, and those of alkenes were higher for lower water content. These results suggested that the relationship between water contents and reduction ratios have a commonality among the same group of chemical compounds.

Keywords ; water-based metal working fluids, thermophilic contact oxidation process, thermophilic bacteria, carrier water content

1. はじめに

近年、自動車工業などにおける金属加工工程の高速化、自動化、無人化の進行に伴い、従来の不水溶性切削油剤の代わりに、難燃性で、ミストの発生の少ない水溶性切削油剤が多く使われるようになってきた^{1~3)}。日本国内において年間約5万トン⁴⁾の水溶性切削油剤の原液が使用されている(1997年度)⁴⁾。水溶性切削油剤の原液は30~50倍に希釈されてから使用されるため、年間150~250万トン⁵⁾の水溶性切削油剤希釈液が使われている計算となり、その大部分は廃液として処理されている。現在水溶性切削油剤廃液の処理方法としては焼却、濃縮、標準活性汚泥法、UF膜などが用いられる。一般的に使用量の多い工場では、ほかの廃水と混合してから、活性汚泥処理法により処理される場合が多い⁵⁾。水質規制が厳しいところではさらに活性炭吸着法、逆浸透法などの高度処理が必要とされる場合がある。しかし、水溶性切削油廃液はもともと生物分解しにくい含油廃水であるために、低負荷で処理しなければならず、処理費用が高い。さらに生物に有害な物質も多く含まれていることから、活性汚泥中の微生物活性を阻害したり、難分解性物質が分解されず放流先の水系に悪影響を及ぼす恐れがある^{6~8)}。このように、水溶性切削油廃液の処理が非常に厄介であり、よ

*東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 (Environmental Engineering Course, Graduate School of Engineering, University of Tokyo)

**東京大学大学院工学系研究科附属水環境制御研究センター (Research Center for Water Environment Technology, Graduate School of Engineering, University of Tokyo)

り良い処理法の開発が望まれている。

高温接触酸化法とは高温好気条件下で好熱性細菌により有機物を分解する処理システムである^{9~11)}。好熱性細菌の有機物分解速度および自己分解速度が速いことから、汚泥発生量が少なく、高速処理が可能である¹²⁾。また担体を用いることから、廃液と酸素との接触面積が大きくなり、酸素が水中における溶解度の制限がなくなり、十分な酸素供給が保証できることから、高濃度な廃液処理が可能である¹³⁾。さらに水分が水蒸気となり系外に排出されるため、処理水の出ない処理法である。

そこで本研究では高濃度の廃液処理が可能であることと、特殊な能力を持つことで知られる好熱性細菌による有害性物質の微生物分解への期待から¹⁴⁾、水溶性切削油廃液処理への高温接触酸化法の適用性に関する検討を行った。また本処理法において処理能力に直接的な影響を及ぼす主要な運転条件のうち、担体含水率について、処理効果に与える影響を調べた。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

実験装置図を図1に示した。担体にはサクラ材の木片(2~6mm大)を用いた。木片75gが入った500ml広口瓶を恒温槽に設置し、恒温槽の温度を60℃に設定した。なお恒温槽には水に加えて、流動パラフィンを追加し、恒温槽内の水の蒸発を防いだ。広口瓶内へはエアポンプにより一定量の空気を送り込み、好気条件に保った。

2. 2 運転条件

本研究で使用した水溶性切削油廃液の油分濃度は9700mg/L、TOCは20000mg/L、pHは8.0であった。運転開始時に、微生物源としてコンポスト、微量栄養素源として酵母エキスを加えた。また設定する担体含水率となるよう、水溶性切削油廃液及び水を加え、よく攪拌した後に運転を開始した。水溶性切削油廃液を2日に1回広口瓶内の担体に加え、十分に攪拌した。担体の含水率を一定に保つため、2日間での水分蒸発量(広口瓶の重量変化を蒸発水分量と見なした)分だけ水溶性切削油廃液、もしくは水溶性切削油廃液と水を加えた。

(1) 水溶性切削油廃液処理に及ぼす植種源の影響

高温接触酸化法では、運転開始時に用いる植種源が対象廃水の処理可能性に大きな影響を及ぼす。そこで、

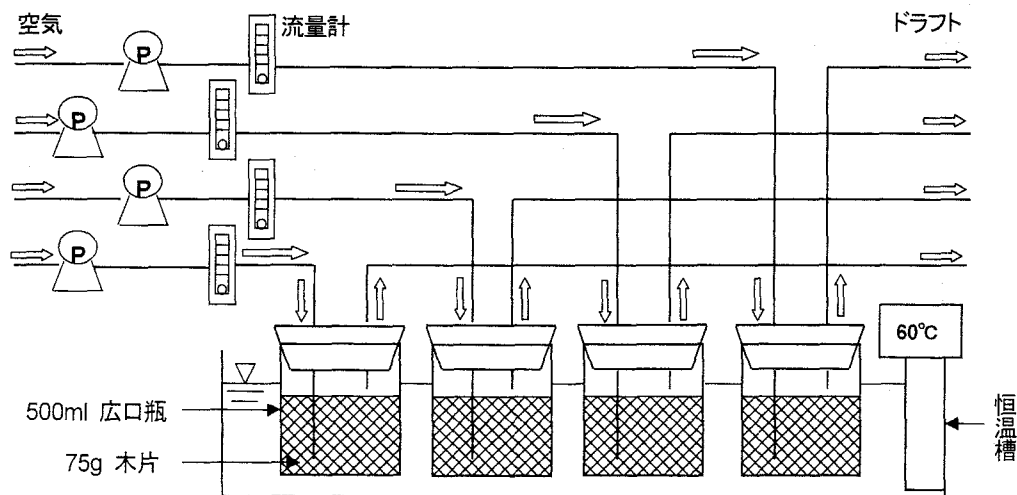


図1 実験装置図

まず水溶性切削油廃液が高温接触酸化法により処理可能かどうかを確認するために、植種源を検討する実験を行った。植種源としては原料の異なる2種類のコンポスト（コンポストAの原料：鶏糞、油粕、大豆粕、魚粉、生ゴミ、コンポストBの原料：樹木のせん定枝）を用いて植種源としての効果を比較した。担体にコンポスト5g、酵母エキスを3g、水溶性切削油廃液50ml、また含水率が50%となるように水25mlを添加し、よく攪拌してから、送気を開始し、実験を行った。廃液は2日に1回5mlを添加し、10日間実験を行った。さらに、実験の再現性とコンポストの添加効果を確認するために、比較的に減少率が良かったコンポストBを選び、コンポストを添加しなかった系との比較実験を再度行った。

（2）含水率が処理効果に与える影響

微生物活性に影響を及ぼす要因の一つである含水率が処理効果に与える影響を検討した。

担体にコンポスト5g、酵母エキスを1g、水溶性切削油廃液30mlを加え、また含水率がそれぞれ30%、40%、50%、55%となるように、水をそれぞれ2ml、20ml、45ml、62mlを添加した四つの系を設けた。本実験では水溶性切削油廃液の添加量を2.2.1より多くするため、送気量を55ml/minから100ml/minに増やした。四つの系に対し、同量の水溶性切削油廃液を処理状況にあわせ2日に1回5～8ml添加した。ただし、各リアクターにおける2日間での蒸発水分量は同じとは限らないので、設定した含水率を保つため、不足する水分は水により補正した。

2.3 油分測定

油分測定は赤外吸収原理に基づいた油分濃度計（OCMA-350 堀場製作所）を用いた。

水溶性切削油廃液の油分濃度は、水溶性切削油廃液0.5mlに油分抽出溶媒S-316（クロロトリフルオロエチレンの二量体）30mlを加え、150rpmで10分間振盪抽出した後油分濃度計により測定を行った。

リアクター中の油分量、すなわち木片に付着している油分量の測定は、木片0.5g（乾燥重量）に油分抽出溶媒30mlを加え、150rpmで20分間振盪して油分を抽出した後、油分濃度計により測定を行った。またこの方法による油分の回収率を調べたところ、81%±4%（n=6）という結果が得られ、十分再現性良く抽出できたことが確認できた。

ただし、異なる含水率においては回収率にばらつきが見られたため、木片サンプルを凍結乾燥後に測定を行った。含水率を30%～55%に調整したサンプルの回収率を、凍結乾燥後に測定した結果、回収率は74%±12%（n=8）となり、比較的安定した回収率が得られた。

2.4 成分組成分析

水溶性切削油廃液の成分組成分析はGC/MS（島津 GC-17A+QP5050、カラム DB-5（0.25mm×30m））により行った。

水溶性切削油廃液自体の分析は、水溶性切削油廃液2mlを蒸発乾固後、ベンゼン：メタノール（7：2）溶液5mlとトリメチルシリルジアゾメタン0.5ml¹⁵⁾を加え30分間静置し、メチル化を行った。そして再び蒸発乾固し、メタノール1mlにより溶出し、測定サンプルとした。

木片に付着している廃液については、木片1g（乾燥重量）にメタノール30mlを加え、150rpmで20分間振盪して油分を抽出した後、3000rpmで5分間遠心分離してから上澄み5mlを採取し蒸発乾固し、ベンゼン：メタノール（7：2）溶液3mlとトリメチルシリルジアゾメタン0.3mlを加え30分間静置し、メチル化を行い、以下は水溶性切削油廃液と同様に処理した。

GC/MSによる測定はスキャンモードで、昇温プログラム（40℃ 1分間、7.5℃/minで325℃まで昇温、325℃ 4分間）¹⁶⁾により行った。主なクロマトグラムピークに関して、マススペクトルによる物質の推定を行ったのち、標準物質を用いて確認し、さらに一定量の標準物質とのピーク面積比から、それぞれの物質が廃液中での濃度を計算した。

3. 結果

3. 1 水溶性切削油廃液の成分組成

水溶性切削油剤の成分は、製造各社独自の成分組成が使われており、明らかにされていない。さらに、使用済みの廃液はその組成も変化しているものと考えられる。そこで、まず実験に用いた水溶性切削油剤廃液の成分組成分析を行った。GC/MS 分析により得られたクロマトグラムは図 2 のようであった。各ピークのマスペクトルによる推定及び推定された物質の標準試薬を用いることで、9 つの物質が同定できた(表 1)。さらにそれぞれの物質の廃液中での濃度を表 2 に示した。また GC/MS で測定できた 9 つの物質が廃液中に占める割合を調べるため、各物質の濃度を油分濃度に換算した(表 2)。この換算は、各物質の既知濃度溶液を油分濃度計で測定することで、単位濃度あたりの油分濃度測定値を求めて行った。その結果、GC/MS で測定できた物質の全油分濃度に占める割合はおよそ 2 割であった。

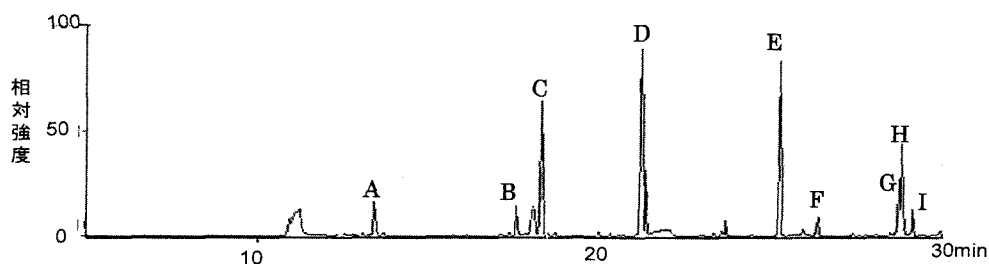


図 2 水溶性切削油廃液のクロマトグラム

表 1 水溶性切削油廃液中の物質で同定できたもの

分類	物質
アルケン	1-テトラデセン(B)、1-ヘキサデセン(D)
脂肪酸	ドデカン二酸(E)、パルミチン酸(F)、リノール酸(G)、オレイン酸(H)、ステアリン酸(I)
その他	ジエチレングリコールモノブチルエーテル(A) ジシクロヘキシルアミン(C)

* ()内は図 2 のピーク名に対応

表 2 水溶性切削油廃液における各物質の濃度と相当する油分濃度

物質名	水溶性切削油廃液中での濃度		相当油分濃度
	mg/l		mg/l
1-テトラデセン	72		102
1-ヘキサデセン	348		439
ドデカン二酸	393		-
パルミチン酸	40		53
リノール酸	110		116
オレイン酸	237		389
ステアリン酸	72		35
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	155		173
ジシクロヘキシルアミン	300		403
相当油分濃度総和			1710

- : ドデカン二酸は油分抽出溶媒に不溶のため測定値なし

3. 2 水溶性切削油廃液処理に適した植種源の検討

2種類のコンポストを植種源として用い、水溶性切削油廃液の処理実験を行った結果が図3a)である。ともに10日間で投入廃液の97%以上を処理することができた。2日後の油分減少率はコンポストBがコンポストAより10%程度高かったため、コンポストBを今後の実験に植種源として用いた。

さらにコンポストBを植種源としての再現性を確認するとともに、植種源を加えない系も運転し、植種の効果を確認した。その結果は図3b)である。10日後コンポストなしの系で油分減少率が80%であったのに対し、コンポストBを用いた場合減少率が97%に達した。この17%の差はコンポストの添加効果といえる。コンポスト添加しなかった系も減少率が高かったのは、もともと切削油廃液中、または木片に存在していた微生物による分解もかなり行われたためだといえる。

以上二つの実験結果から水溶性切削油廃液処理への高温接触酸化法の適用が可能であることが判明した。

3. 3 含水率が処理効果に与える影響

各設定含水率における油分減少量と油分減少率の結果を図4に示した。油分減少量は測定日における累積油分投入量から反応槽内に残存していた油分量を引いた差より求めた。また累積油分投入量に対する油分減少量の比を減少率とした。

含水率30%と40%の場合では、油分の減少量に差が見られなかった。ともに2日後の油分減少率は50%程度であったものの、その後は投入した切削油はほとんど残存せず、完全な処理が可能であった。28日後まででは、投入油分量の78%が削減できた計算となった。これに対し、設定含水率が50%の系では2日後の油分減少率は40%、設定含水率が55%の系では25%と、含水率が高くなるに従い、減少量が低下する傾向が認められた。しかしながら、設定含水率が50%、55%においても2日後以降油分の蓄積はほとんど見られず、28日後の減少率はそれぞれ74%、72%となった。

期間ごとの油分減少率を示したものは図5である。この図からも明らかのように、最初の2日間の減少率が低かったのに対し、それ以降期間内における減少率が60%~120%となっていることが分かる。減少率が100%を超えるのは、その間に添加した油分量のみならず、その前に蓄積されていた油分の一部も除去されたためであると考えられる。

これらの結果により、含水率30%~55%の間において、初期の油分減少率に差が見られ、低含水率のほうは処理能力が高かったものの、最終的にはほぼ同等の油分処理が行えることがわかった。

3. 1で行った水溶性切削油廃液の成分分析において同定できた各成分の処理に伴う減少率を、2日後、10日後と24日後に反応槽から取り出した木片担体から抽出を行うことで測定した。2日後と24日後の測定結果を、脂肪酸類については図6に、アルケンおよびその他の成分については図7に示した。

脂肪酸類であるドデカン二酸、パルミチン酸、リノール酸、オレイン酸、ステアリン酸については、明確に30%と40%、50%と55%の二つのグループに分かれた。2日後の減少率は含水率の高いグループのほうが

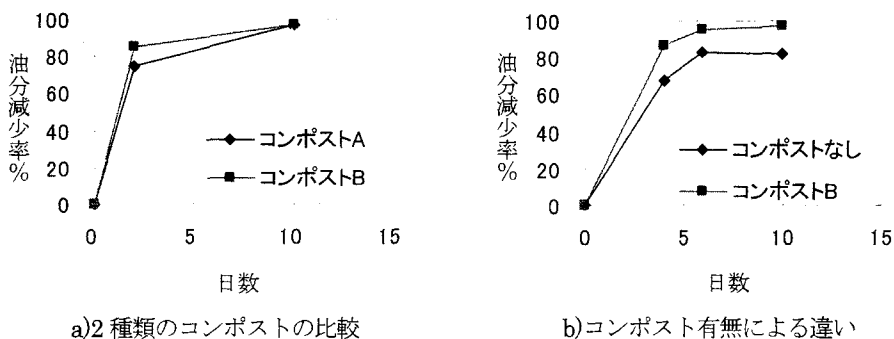


図3 高温接触酸化法の適用性

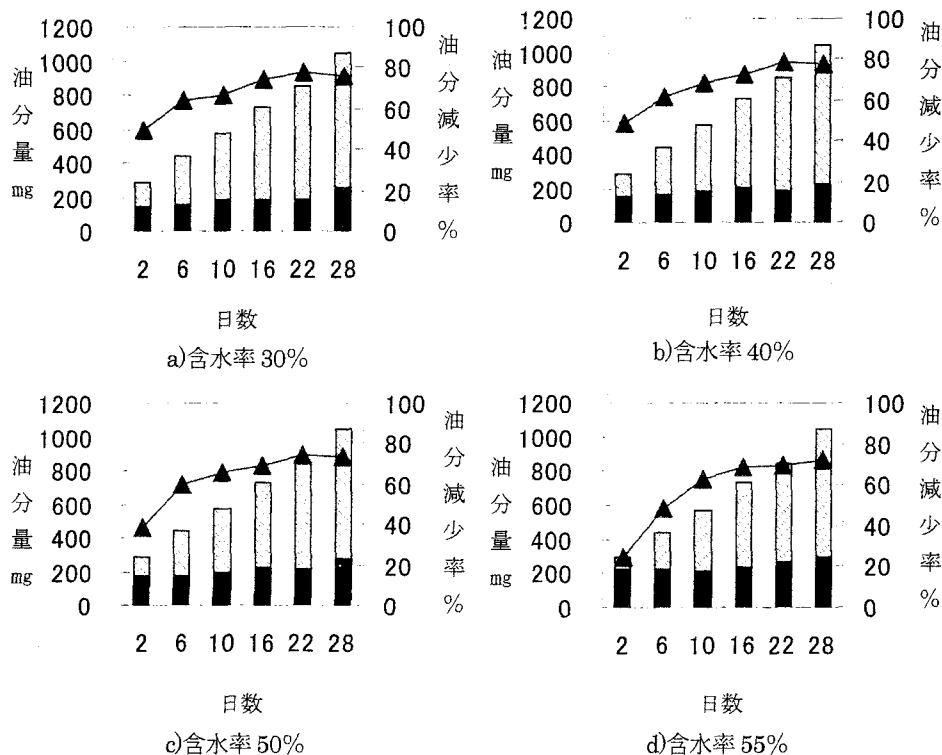


図4 各含水率における油分量変化と油分減少率。油分残存量(■)、油分減少量(□)、油分減少率(▲)。

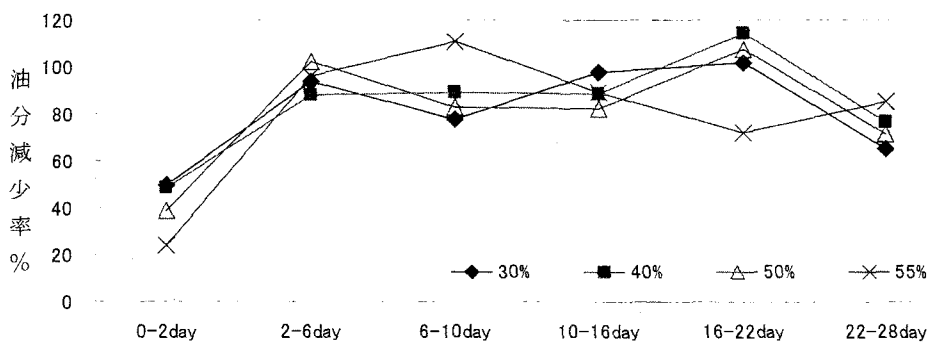


図5 運転期間ごとの油分減少率

含水率の低いほうより明らかに高かった。また時間が経つにつれ、両グループともに減少率が高くなっていった。24 日後では含水率 50%の系の減少率が一番高く、含水率 30%の系の減少率をもっとも低く、その差は8%~10%であった。アルケンである1-テトラデセン、1-ヘキサデセンは非常によく除去された。24 日後に含水率が 30%~50%の系における減少率がほぼ 100%であった。また 2 日後の減少率に関しては含水率が 30%の系がもっとも高かった。ジシクロヘキシルアミンは今回測定できた物質の中では減少率が一番低い物質で、24 日後の減少率は80%前後であった。また含水率による顕著な違いは見られなかった。ジエチレングリコールモノブチルエーテルの2 日後の減少率については、脂肪酸と同様に含水率の高い50%と55%の系の減少率が高かった。実験期間が長くなるにつれ、四つの系には大きな違いが見られなくなり、24 日後の減少率は95%前後であった。

各成分の減少率を調べた結果、実験初期では高含水率で減少率の高い脂肪酸類、ジエチレングリコールモノブチルエーテルも、低含水率で減少率の高いアルケンもあったが、最終的には含水率による違いはほとんど見られなかった。

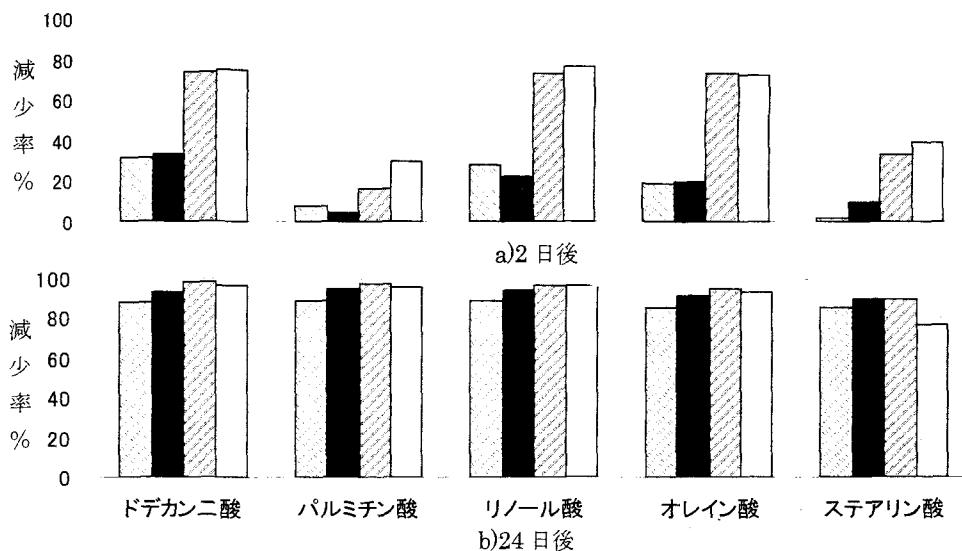


図6 脂肪酸類の減少率。含水率30% (□)、含水率40% (■)、含水率50% (▨)、含水率55% (▩)。

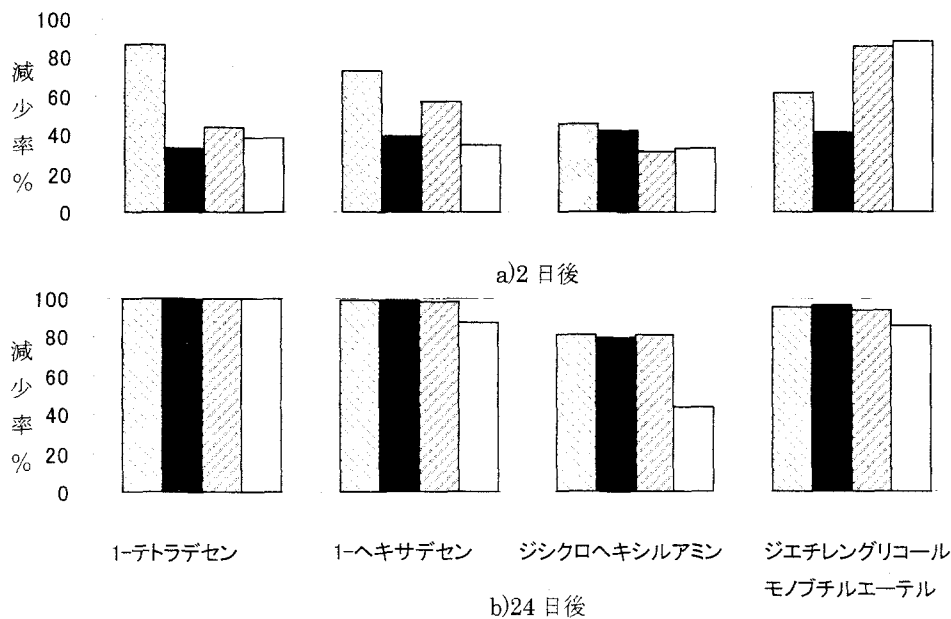


図7 アルケン及びその他の成分の減少率。含水率30% (□)、含水率40% (■)、含水率50% (▨)、含水率55% (▩)。

4. 考察

水溶性切削油廃液の成分分析で同定できた9つの物質の油分濃度総和は、廃液油分濃度に占める割合が約2割であった。測定できなかった8割については、水溶性切削油廃液の蒸発乾固過程で揮発しやすい成分が蒸発してしまったため、GC/MSの測定段階で既に失われていた可能性があることや、高沸点物質が今回用いたDB-5カラムにより検出できないことが原因だと考えられる。また今回同定できた9つの物質は水溶性切削油剤に含まれている基油、界面活性剤、錆び止め剤にあたる成分の一部分で、そのほかの添加剤である防腐剤、消泡剤、カップリング剤¹⁷⁾などの成分を捉えることができなかった。含水率が処理効果に与える影響の実験で、各成分の減少率が油分計による油分減少率より高かったのは今回GC/MSで測定できなかった物質の中に分解されにくい成分が多く含まれていたためではないかと思われる。

含水率が処理効果に与える影響を調べた実験においては、含水率が30%～55%の間で、油分減少率に関しても、各成分の減少率に関しても、実験初期では含水率による違いは見られたとはいえ、最終的な処理能力がほぼ同等であった。これは異なる含水率においては、水溶性切削油廃液中の各成分を分解する微生物の初期の分解活性がまちまちだったためではないかと思われる。このことは、高含水率下で分解されやすい成分もあり、低含水率下で分解されやすい成分もあったことから推測できる。しかし実験期間が長くなるにつれ、微生物が環境に馴致し、各種物質に対する分解能力が上昇して、最終的な分解能力が同じとなったものと思われる。

また水溶性切削油廃液中に含まれていた成分の減少率を調べたところ、同類の化合物についてみると、含水率と減少率の関係は共通していた。これは同類の化合物を分解する微生物種が同じ、または似ているためではないかと思われる。

処理効果の評価において油分減少率、また各成分の減少率で評価したが、微生物分解による減少と揮発による減少の二つの可能性がある。別途、木片や水溶性切削油廃液を滅菌した滅菌実験も行ったが、完全に滅菌してしまうことは非常に難しく、生物分解の寄与分をなくしてしまうことはできなかったため、本実験で揮発量を直接把握することはできなかった。しかしながら物質が揮発する速度は実験期間中で一定のはずであることから、最初の2日間での減少率(25%～50%、図5参照)を超えることがないと思われる。

本研究では、高温接触酸化法の処理効率に大きな影響を及ぼす担体含水率について検討した。その他処理能力に直接的な影響を及ぼす運転条件である基質負荷(=投入廃水量)、運転温度についても、今後検討を進める必要がある。

5. 結論

水溶性切削油廃液処理への高温接触酸化法の適用に関する実験を行い、以下の結果が得られた。

- 1) 10日～28日間の運転で、累積投入油分の7～9割を減少させることが可能であったことから、高温接触酸化法は水溶性切削油廃液の処理法として、適用できる可能性が十分にあることが示された。
- 2) 担体含水率が30%～55%の間において、実験初期では含水率による油分減少率の違いが見られたが、28日間の連続運転を行った結果、処理能力はほぼ同じとなり、70%以上に達した。
- 3) 各成分分析による減少率の評価でも、実験初期においてのみ含水率による違いが見られた。ドデカン二酸、オレイン酸などの脂肪酸類、ジエチレングリコールモノブチルエーテルの減少率は高含水率で高かったのに対し、アルケンの減少率は低含水率で高かった。

謝辞

本研究において、日立プラント建設(株) 角野立夫氏には水溶性切削油廃液の調査に際しご協力頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Byung R. Kim, Michael J. Matz, Frank Lipari : Treatment of a metal-cutting-fluids wastewater using an anaerobic gas fluidized-bed reactor. *Journal Water Pollution Control Federation* Vol. 61: (8) , pp. 1430~1439 , 1989
- 2) Byung R. Kim, Jerome F. Zemla, Stanley G. Anderson, David P. Stroup, Devi N. Rai : Anaerobic removal of COD in metal-cutting-fluid wastewater, *Water Environment Research* , Vol. 64: (3), pp. 216~222, 1992
- 3) 前田嘉道, 久保昌宏, 岡田幸雄, 森園博秀: 切削油排水の微生物処理に関する基礎的検討, *水処理技術*, Vol. 32(6), pp. 17-23, 1991
- 4) 中谷恒二, 菅沢剛一: クーラント廃液処理装置「BIO-FINE (バイオファイン)」の機能と使い方, *機械と工具*, Vol. 42, pp. 53~56, 1998
- 5) 米谷正, 安井学, 佐伯隆司, 浦井久栄, 後藤道理: 水溶性切削剤廃液の微生物分解, *富山工業高等専門学校紀要*, Vol. 34, pp1~6, 2000
- 6) Byung R. Kim, Stanley G. Anderson, Jerome F. Zemla : Aerobic treatment of metal-cutting-fluid wastewater, *Water Environment Research*, Vol. 64: (3), pp. 258~262, 1992
- 7) Byung R. Kim, Devi N. Rai, Jerome F. Zemla, Frank Lipari, Paul V. Harvath : Biological removal of organic nitrogen and fatty-acids from metal-cutting-fluid wastewater, *Water Research*, Vol. 28: (6), pp. 1453~1461, 1994
- 8) 米谷正: 微生物による有機性廃棄物の分解処理, *不二越技報*, Vol. 54: (2), pp1~5, 1998
- 9) 森忠洋・劉宝鋼・趙敬淑「高温・好気法による高濃度有機排水処理」 *化学工業* 1993年11号 52-58
- 10) 李瓊雨, 多田千佳, 西村修, 山田一裕, 須藤隆一: 高温好気発酵法による豚舎廃棄物の処理特性, *水環会誌*, Vol. 21: (12), pp862-868, 1998
- 11) 栗栖太, 佐藤弘泰, 味埜俊, 松尾友矩: 食用油を添加した高温接触酸化処理における FISH 法・キノンプロファイル法・PCR-DGGE 法を用いた微生物群集の解析, *土木学会論文集*, Vol. 13, pp23~33, 1999
- 12) J. G. Zeikus: Thermophilic bacteria: ecology, physiology and technology, *Enzyme Microbial Technology*, Vol. 1, pp. 243~252, 1979
- 13) 栗栖太, 味埜俊, 松尾友矩: 高温接触酸化処理法の下水余剰汚泥処理への適用に関する研究, *環境工学研究論文集*, Vol. 33, pp. 39~46, 1996
- 14) Timothy M. laPara and James E. Alleman [Thermophilic aerobic biological wastewater treatment] *Water Research* Vol. 33, Issue 4, March, 1999, pp895-908
- 15) Karl Blau, John Halket 著, 中村洋 監訳: 分離分析のための誘導体化ハンドブック, 丸善株式会社, pp. 11~13, 1996
- 16) van der Gast Christopher J., Whiteley Andrew S., Starkey Michelle, Knowles Christopher J., Thompson Ian P. : Bioaugmentation strategies for remediating mixed chemical effluents, *Biotechnology Progress* Vol. 19: (4), pp. 1156-1161, 2003
- 17) デリックカークパトリック, 望月文裕: 21 世紀をめざす切削油剤の開発, *機械と工具*, Vol. 42, pp. 28~33, 1998