

BCF による DMSO 含有廃水の処理

Treatment of Wastewater Containing DMSO -Biological Contact Filter



(環)製品開発室
知 福 博 行
Hiroiyuki Chifuku

Dimethyl sulfoxide (DMSO) has wide application in various fields for its high solubility and permeability to inorganic and organic substances. Decomposition and recycling of DMSO have long been problems to be solved from the standpoint of environmental conservation. UV oxidation, reverse osmosis treatment and biological treatment were compared for the purpose. As a result, the biological contact filter (BCF) was selected for a pilot study. It was proved to be capable of stable treatment of wastewater, suppressing odors from the sulfur content.

まえがき

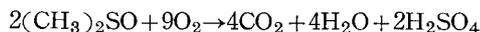
ジメチルスルホキシド (DMSO) はポリアクリロニトリルの重合紡糸溶媒として多量に使用されているばかりでなく、各種の無機及び有機化合物に対する強い溶解力と浸透力のために、溶剤や剝離剤、洗浄剤としても使用されている。¹⁾ 特に剝離剤や洗浄剤としての性能は電子工業の分野においても注目されている。

一方、DMSO 含有廃水の処理は濃縮分離、分解の2つのケースが考えられる。しかし、1992年10月に通商産業省より主要な業界団体に対し「環境に関するボランタリープラン」策定の要請があり、各社が省資源・リサイクル対策を含めた廃棄物量の削減に取り組んでいる現状より、濃縮分離液の場外委託処分は今後難しくなり、再利用または分解処理が必要となると予想される。

本稿ではDMSO濃度が300~600 mg/l (TOC濃度で約100~200 mg/l) 程度のDMSO含有廃水の処理方法について検討した結果、生物処理によって良好な処理結果を得たので報告する。

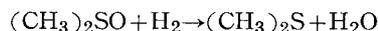
1. DMSO含有廃水の特徴

DMSOの物性及びその構造式を第1表及び第1図に示した。DMSOはその中に硫黄を含んでおり完全に酸化されると次の反応式のように硫酸根を生成する。



この反応式のように、1モルのDMSOより1モルのH₂SO₄を生成するため、反応の前後でpHの低下が著しくpHの調整が重要となる。また硫黄の酸化にも酸素を必要とするため、この分をも見込んだ十分な酸素を供給しなければならない。

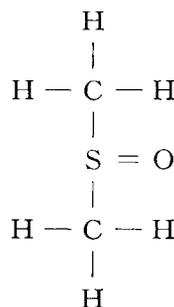
DMSOが還元雰囲気中で分解された場合、悪臭成分である硫化メチルやメチルメルカプタンが生成する。次に硫化メチルの生成反応式を示した。



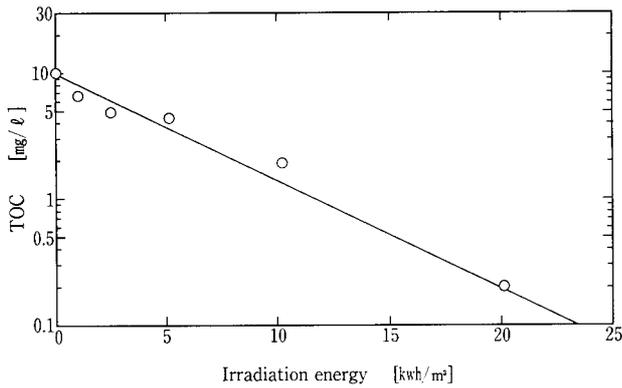
硫化メチルやメチルメルカプタンは指定8悪臭物質に含まれており臭覚に感知しやすい物質であるため極力これらの生成を抑制しなければならない。

第1表 DMSOの物性¹⁾
Table 1 Properties of DMSO¹⁾

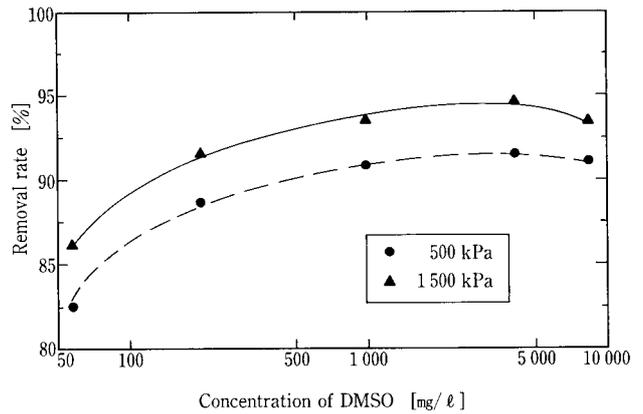
Property	Value
Boiling point (at 760 mmHg)	189 °C
Fusing point	18.4 °C
Flash point	95 °C
Specific gravity (at 20 °C)	1.1
Viscosity (at 25 °C)	1.98 cp



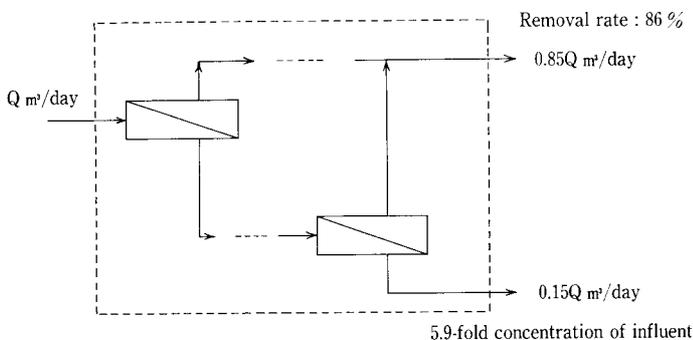
第1図 DMSOの構造
Fig. 1 Molecular structure of DMSO



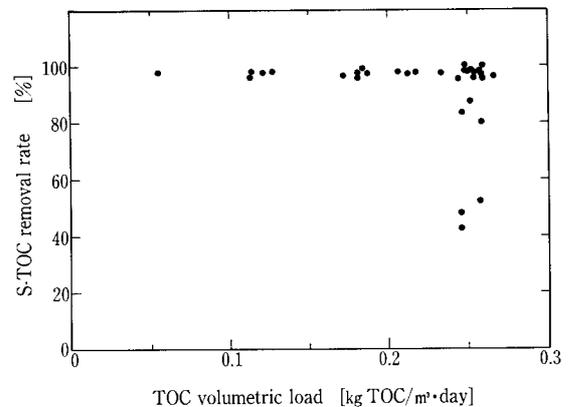
第2図 DMSOのUV酸化結果
Fig. 2 UV oxidation of DMSO



第3図 DMSOの逆浸透膜処理
Fig. 3 Reverse osmosis treatment of DMSO



第4図 逆浸透膜ケーススタディー例
Fig. 4 An actual case of reverse osmosis



第5図 TOC容積負荷とS-TOC除去率
Fig. 5 TOC volumetric load vs. S-TOC removal rate

2. DMSO含有廃水処理法の検討

2.1 UV酸化

半導体メモリー製造工場からの廃水処理等では、低濃度有機物の除去法としてUV（紫外線）酸化処理が採用されることが多い。第2図は純水にDMSOを30 mg/l溶解した模擬廃液について回分式のUV酸化試験を実施した結果である。UVランプとしては中圧ランプを使用し、過酸化水素を添加した。本模擬廃液はTOCとして10 mg/lであったが、これを90%除去するためには、12 kWh/m³の照射電力量が必要であった。このためDMSO濃度300~600 mg/lの廃液の処理として本方式を適用することはランニングコスト面から不相当であった。

2.2 逆浸透膜による分離濃縮

逆浸透膜はイオン類を分離出来ることから海水の淡水化の分野で実用化されている。純水、超純水の分野においてもイオン交換樹脂の負荷低減のため等に使用されており、操作圧力が従来の1/2程度である1500 kPa前後で運転出来る膜も実用化されている。この逆浸透膜はイオン類ばかりでなく有機物も分離可能であるため、模擬廃液について分離試験を実施した。

第3図に試験結果の一部を、第4図に原水DMSO濃度

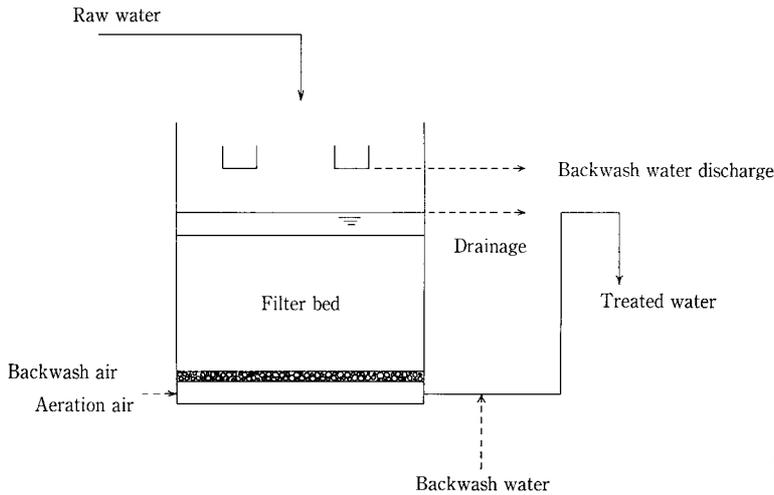
を600 mg/l、バンク数を4とした場合の処理性能例を示した。この例では濃縮液量は原水量の15%、処理水のDMSO濃度は90 mg/lである。原水量を500 m³/日と仮定すると、毎日DMSO濃度3490 mg/lの濃縮液75 m³をさらに処分しなければならず、処理水質も十分では無い。次に示す生物処理方式と比較して、有利な処理方法とは言えなかった。

2.3 生物処理

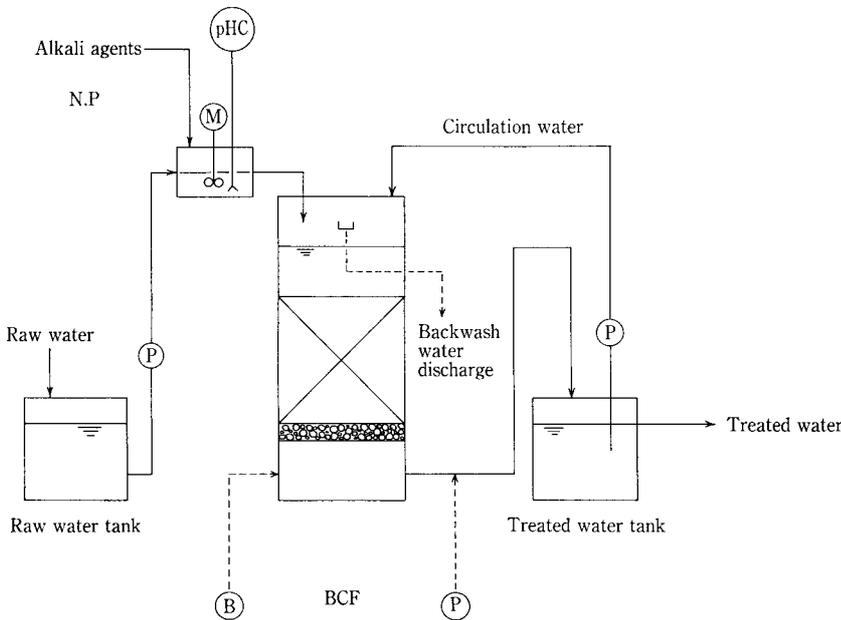
生物処理の可能性について活性汚泥法で検討した。原水はDMSOを主体とした模擬廃水を使用し、曝気槽容積5 lの連続式試験装置により、負荷と除去率の関係を求めた。DMSOの分析にはガスクロマトグラフ（横河アナリティカルシステムズ(株)HP5890）を使用した。

第5図に容積負荷とS-TOC除去率の関係を示したが容積負荷が0.23 KgTOC/m³・日までは95%以上のS-TOC（溶解性TOC：0.2 μmのMFで濾過）除去率が得られている。この容積負荷以下においては原水のDMSO濃度600 mg/lに対して、処理水のDMSO濃度は定量下限値（0.5 mg/l）以下であり、S-TOCは10 mg/l以下であった。

運転条件としては溶存酸素濃度を2 mg/l以上、pHは



第6図 BCF
Fig. 6 BCF system



第7図 パイロット装置フロー
Fig. 7 Flow sheet for pilot plant

第2表 パイロット装置の仕様
Table 2 Specifications of pilot plant

System	Biological contact filter
Dimensions of column	300 dia × 3 000 H (mm)
Number of columns	1
Volume of medium	100 liters
Flow rate (downflow)	6~10 m/day (including circulation water)

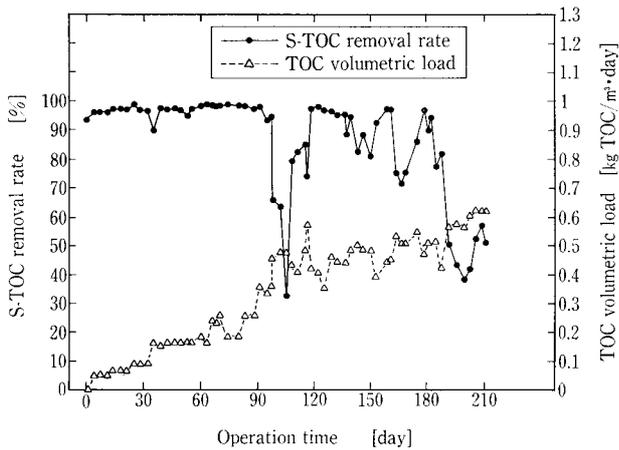
7~9に維持して運転した。とくにこの範囲を逸脱すると除去率の低下を招くとともに、臭気の発生が認められた。この状況は後述するBCFパイロットテストでも同様であった。

3. BCFパイロットテスト結果

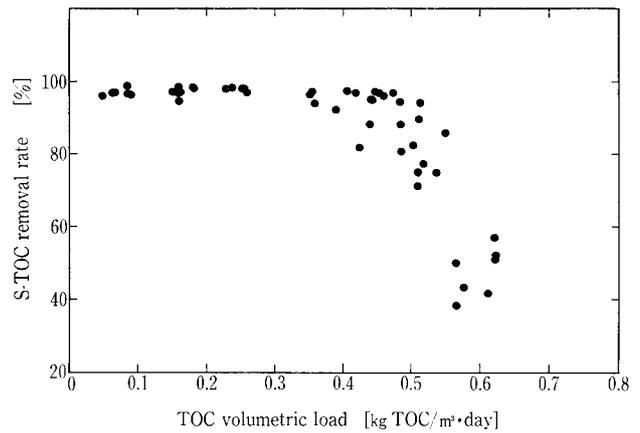
3.1 パイロット装置

装置がコンパクトでメンテナンスの容易な生物膜汚過装置であるBCFのパイロットテストを実施した。BCFは第6図に示したように、処理槽内部に特殊なセラミック担体を充填し、その表面に微生物膜を形成させたものである。下部よりエアレーションを行いながら上部より原水を供給し、下降流で微生物と接触させながら有機物を分解除去する。

パイロット装置のフローを第7図に、仕様を第2表に示した。原水はDMSOを主体とする廃水を使用し、さらに濃度調製のためDMSOを添加した。また栄養源としてN及びPを添加した。pHの調製には炭酸水素ナトリウムと苛性ソーダを併用するとともに、処理水を循環させてpHを安定させた。BCFの処理水はMF膜によって汚過されることを想定し、除去率はS-TOCで評価した。



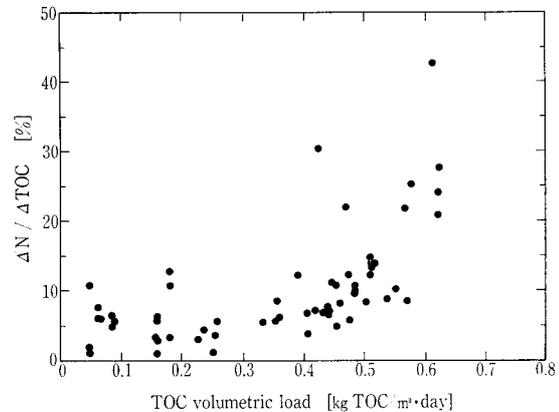
第8図 TOC容積負荷とS-TOC除去率の経時変化
Fig. 8 Operational data of TOC volumetric load and S-TOC removal rate



第9図 TOC容積負荷とS-TOC除去率
Fig. 9 TOC volumetric load vs. S-TOC removal rate

第3表 原水水質および処理水水質
Table 3 Water quality

Item	Raw water	Treated water
pH (-)	6.5	8
S-TOC (mg/l)	200	<10
SS (mg/l)	<1	15
NH ₄ -N (mg/l)	40	<0.1
NO ₃ -N (mg/l)	<0.1	30
P (mg/l)	8	5



第10図 除去窒素/除去TOC
Fig. 10 Nitrogen removal/TOC removal

3.2 運転結果

3.2.1 限界負荷とS-TOC除去率

限界負荷を確認するため、210日間にわたってTOC容積負荷を0.1 KgTOC/m³・日から0.6 KgTOC/m³・日まで徐々に増加させた。この間のTOC容積負荷とS-TOC除去率の経時変化を第8図に示した。90日目まではTOC除去率が95%以上得られていたが、90日目以降TOC容積負荷の増加率をアップしたところ急激に除去率が悪化し30%まで低下した。そこで一度負荷を下げ、再び徐々に増加させ210日目に0.6 KgTOC/m³・日とした。

TOC容積負荷とS-TOC除去率の関係を第9図に示した。第9図よりほぼTOC容積負荷で0.35~0.4 KgTOC/m³・日以下であればS-TOC除去率として95%以上が得られることが分かる。この時の処理水S-TOCとして10 mg/l以下、残留DMSOは定量下限値以下であった。なお同図中には90日付近の急激な負荷アップ時のデータは含めていない。

本テスト期間における平均的な原水水質(試薬添加後の水質)及びTOC容積負荷が0.35 KgTOC/m³・日における平均的な処理水質を第3表に示した。

3.2.2 アンモニア除去特性

試験に使用した廃水中には窒素がほとんど無いため、NH₄Clを窒素換算で40 mg/l添加した。処理水中の窒素は本テストの容積負荷の範囲においてはNH₄-Nで0.1 mg/l以下であり処理水中の窒素成分は99%以上がNO₃-Nまで硝化された。第10図に除去TOC量当たりの除去窒素量を示した。かなりばらつくが、TOC容積負荷が0.4 KgTOC/m³・日までは平均5%程度であり、これを超えると窒素の除去量が増加している。この原因として負荷が高くなるほど菌体の増殖率が増加することや、生物膜内の嫌気部の増加による脱窒等が考えられる。

3.2.3 菌体転換率

本テストで使用した廃水はSSをほとんど含んでいないため、処理水のSS及びセラミック担体に付着している菌体量の変化を計測することにより菌体への転換率が推定出来た。TOC容積負荷が平均で0.11 KgTOC/m³・日の期間と同0.34 KgTOC/m³・日の期間について計算した結果を第4表に示した。

菌体転換率は一般的には除去BOD量当たりの菌体生成量で表される。生物処理の容易な食品廃水の場合にはこの

第 4 表 菌体転換率

Table 4 Biomass conversion rate

Average TOC volumetric load	Biomass conversion rate (kgVSS/kgTOC)
0.11	0.13
0.34	0.24

第 5 表 臭気測定結果

Table 5 Odor analysis

Component	Measured value (ppm)
(CH ₃) ₂ S	0.0018
CH ₃ SH	0.0005
(CH ₃) ₂ S ₂	<0.001
H ₂ S	<0.002
(CH ₃) ₃ N	<0.0004

値が0.5~0.6となることが多く、BOD≒2TOCとして除去TOC当りに換算すると1~1.2となるので、この値と比較すると汚泥発生が非常に少ないと言える。

第4表のデータをもとに、負荷、除去率、1回の逆洗において排出出来る菌体量等より逆洗間隔を算出すると4.5日となる。実際のパイロットの運転では2回/週の頻度で実施することにより安定に運転出来た。

3. 2. 4 臭気

本パイロットテストでは幅広い負荷で運転し、一部では過負荷で運転した。この過負荷の場合、pHの制御が不適當な場合、溶存酸素濃度が不足した場合等を除くと臭気の発生を抑えて運転することが出来た。第5表に臭気分析値の一例を示した。微量の硫化メチルはDMSOの還元により生じたものであり、メチルメルカプタンは硫化メチルを経由して生成したものと推定される。

なお第5表に示した硫化メチル、メチルメルカプタンの濃度は臭気強度で2.0以下であり、装置周辺において臭気は感じられなかった。

4. 装置納入例

某電子工業メーカーに納入したBCFによる処理設備を写真1に示した。この設備はDMSOを数百mg/l含んだ

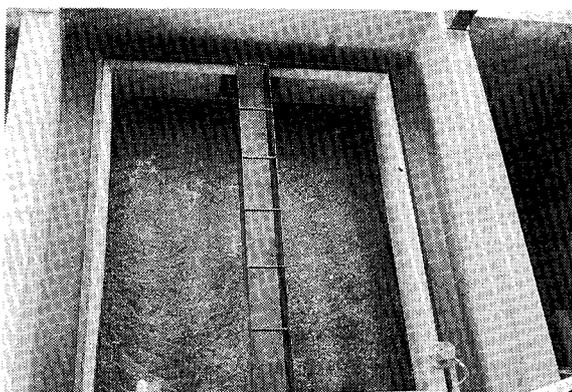
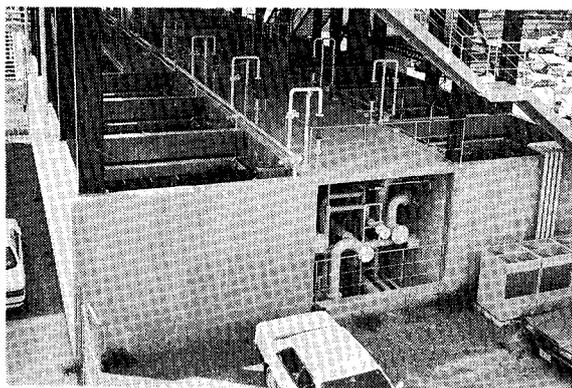


写真 1 BCF

Photo. 1 BCF

洗浄廃水を16槽のBCFにて処理している。処理水の水质は本パイロットプラントの結果と同様に、S-TOCは10mg/l以下、残留DMSOは定量下限値以下である。BCFの処理水は中空糸形の精密濾過膜にて濾過された後、回収再利用されている。

むすび

生物処理法は適用出来る有機物の種類も多く、適切な条件で運転すると高い性能を示す。特にDMSOの場合、炭酸ガスと水と無害な塩にまで分解することができ、時代の要求に適合した処理法といえる。

また硫化メチル等の臭気の発生を抑えて運転することが可能となったので、今後は各分野のDMSO廃水に適用すべく検討を進めてゆきたいと考えている。

〔参考文献〕

- 1) 東レ・ファインケミカル㈱カタログ