

## 香川県環境保健研究センターで処理する重金属等廃液について

## Treatment of Wastewater contains Heavy Metals etc. in Kagawa Prefectural

## Research Institute for Environmental Sciences and Public Health

山本 務

Tsutomu YAMAMOTO

## 要 旨

研究機関における実験廃液には分析試料, 標準物質, 試薬等様々なものが含まれ, これらの物質の廃棄には法・条例による規制が適用される。ここでは, 化学分析により発生した廃液の内, シアン, 重金属等の自己処理を行う物質について過去6年間の廃液発生量と処理後の汚泥発生量及び具体的な自己処理方法について調査・検討を行ったので報告する。

キーワード: 廃棄物 汚泥 廃液処理 重金属 シアン

## I はじめに

当研究センターでは分析業務等で生じる廃液, 高濃度検体, 古くなった標準溶液の廃液を処理するためそれらを所定の保管場所に保管しておき年度末に一括処理をしているところである。平成15年度にはISO14001を取得し運用を開始した。それに伴って, 廃棄物関係の文章管理も該当する法令・条例に従って今まで以上にチェック機能を追加し運用している。今回は当研究センターで生じた廃液, 及び化学分析を業務としている保健所, 水産試験場等の知事部局から搬入された廃液について現状を調査すると共に処理方法についても検討したのでその結果を報告する。

務連絡で廃液収集の文章をメールで発送している。主な留意点は以下のとおり。

## II 方法

## 1 調査年度

ISO14001 運用開始の平成15年度から平成20年度の6年間

## 2 調査対象廃液

当研究センター及び知事部局(保健所, 水産試験場等の化学分析機関)で生じた廃液のうち, 重金属及びシアン含有の化学系廃棄物(単に酸, アルカリ溶液は各担当者が自己処理するため搬入されない。又, アセトン, トルエン, ジクロロメタン等の有機溶媒は一括保管後, そのまま処理業者に引き渡すためこれらも調査対象から省いた)。

## 3 廃液の分別収集

毎年, 関係する機関及び当研究センターの担当者に, 事

1 搬入容器は含有主成分毎(下記の5種類)にポリタンク等の容器に入れてください。

- (1) シアン(水系に限る)
- (2) クロム(水系に限る)
- (3) カドミウム, 鉛, 砒素, 銅, 亜鉛, 鉄, マンガン, すず, ニッケル等(水系に限る)
- (4) 水銀(水系に限る)
- (5) セレン, その他(水系に限りませんが, センター担当者と事前に相談してください)

注: 有機溶媒が混入している場合は, バブリング等の操作を行って除いてください(混入していると, 濃縮処理が著しく困難となりますので)。

2 各ポリタンクには, 含有する主成分の濃度, 何の分析に使用したか等, わかる範囲で結構ですので, 記入したラベル(形式任意)を貼ってください。また, キレート剤が入っている場合にもその旨を記入してください。

3 搬入に際しては, 貴所長名で, 当センター所長宛ての依頼文書を持参してください。

4 その他, 不明な点がありましたら, 担当まで電話, E-mail 等で連絡をください。 以上

## 4 廃液処理方法

処理量の多いカドミウム(Cd), 鉛(Pb)等の重金属類は

島津製 BPC-100 (処理能力 100 l/工程) で、処理量の少ないシアン (CN)、水銀 (Hg)、セレン (Se) はマニュアル処理 (その都度ガラス器具で処理装置を組み立てる) による。

### III 結果

#### 1 当研究センター及び各保健所等で発生した廃液量

表1に結果を示す。年間約600lが発生しており、これらは全て年度末に一括して職員と業者で分解・中和等の処理により無害化、あるいは汚泥として外部委託をしている。外部機関からの受け入れの内訳は保健所が4所、その他が4機関である。CN、Hgの搬入は年度によりバラツキが見られ年間の発生量も3~30lと少ない。クロム (Cr) 及びPb、Cd等の重金属の発生量は比較的バラツキが少なく量も多い。Crは主に水道水の塩素イオン測定に用いられ、Cdは海域の栄養塩類測定に用いられているのでCdとキレート結合している場合が多い。一方、当研究センターでは、大気汚染自動測定器 (窒素酸化物計) の酸化剤として用いている過マンガン酸カリウムの廃液が年間約200lを占めている。Seについてはサルモネラ菌培地に亜セレン酸ナトリウムが0.4%含有されており年間7~10lの廃液が発生している。

#### 2 産業廃棄物として外部委託をした汚泥量

表1に示す各廃液を中和等の処理をし、乾燥汚泥としてから産廃業者に外部委託をした結果を表2に示す。なお、CNについては次亜塩素酸ナトリウムで窒素ガス等に分解するため汚泥はほとんど発生しない。表中Cr (主成

分:CrO<sub>3</sub>)は大気汚染自動測定器 (オキシダント計) に用いている酸化剤 (三酸化クロム/ガラスろ紙) をそのまま集めたものであり、Pb (主成分:PbO<sub>2</sub>) とは二酸化鉛法による大気中硫酸化物を捕集する試薬であり布に塗布しているものを集めたものであって、共に当研究センターで発生したもので特別管理産業廃棄物扱いとして委託している。廃水処理は次の5系列に分けて行っている。①CN、②Cr、③重金属 (Pb、Cd、As等)、④Hg、⑤Seで、②と③については既設の処理装置を用いて手動運転で、その他はその都度ドラフト内等で装置を組み立てて処理をしている。なお、高濃度の廃液については約100mg/l程度まで希釈してから処理をしているが、廃液の中には未知なものが含まれていることもあるので安全のため処理後粉末活性炭を添加するか粒状活性炭筒を通過させている。廃液を処理した汚泥は処理系列毎に風乾後、溶出試験 (環境庁告示13号) を行い基準値を超過したものとし集約し業者に委託している。以下、当研究センターで実際に行っている処理方法を系列毎に述べる (図2参照)。

(1) CN (アルカリ塩素法) 排水基準:1mg/l

次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) による酸化分解を用いており、対象とするCNは遊離シアンと比較的分解しやすい錯シアン化合物 (これについてはほとんど搬入されていない) である。処理フローシートは図2-1に示す。注意事項として、① ORP (標準水素電極) =E (銀/塩化銀電極) +206-0.7\*(t-25) で表される。通常、我々は銀/塩化銀電極を用いて酸化還元電位差を測定しているの

表1 環境保健研究センター、各保健所等から発生した重金属等廃液量 単位:L

項目	発生源別 / 年度	15	16	17	18	19	20	主な発生源
CN	保健所等	0	10	14.6	2	0.3	9.5	標準溶液、硬度測定用
	当研究センター	5	20	0	10	5	0	
Cr	保健所等	171	181	216	80	180	140	塩素イオン測定用、ガラス器具洗浄液
	当研究センター	4	10	45	16	7	10	
Pb、Cd、As、Mn等	保健所等	67	74	115	54	76	36	標準溶液、TN分析用Cdカラム通過液、検体窒素酸化物自動測定器用酸化剤
	当研究センター	235	262	250	290	380	306	
Hg	保健所等	0.2	0	15.5	0	0	7	標準溶液、水銀捕集用溶液 (金属水銀は含まない)
	当研究センター	18	0.1	1	18	3	0	
Se	保健所等	0	0	0	0	0	0	サルモネラ菌培地、標準溶液
	当研究センター	0	10	10	10	7	7	
発生量の計		500	557	657	470	651	509	

表2 産業廃棄物として外部委託をした量 (化学系廃棄物のみ記載) 単位:kg

項目/年度	15	16	17	18	19	20	主な発生源
Cr (主成分:CrO <sub>3</sub> )	3.7 (特管)	1.8 (特管)	1.8 (特管)	1.8 (特管)	1.8 (特管)	0	オキシダント自動測定器用酸化剤
Pb (主成分:PbO <sub>2</sub> )	1.8 (特管)	0	0	0	0	0	二酸化鉛法による試薬
重金属 (Pb、Cd、Cr等)	59.6	45.3	27.6	21.1	20.3 (特管)	12.2 (特管)	廃液を処理し汚泥としたもの
重金属 (Se、Hg等)				9.8 (特管)		17.9	
外部委託量の計	65.1	47.1	29.4	32.7	22.1	30.1	

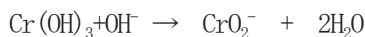
注:特管とは特別管理産業廃棄物の意である。

式で標準水素電極の値に変換することが必要となる。② 分解に用いる 10%NaClO 溶液は理論値よりも過剰に加えておき、放流前に塩酸等で分解するとよい。また、反応時間は十分にとり換気は必須である。③ CN 廃液が濁っていない場合のろ過処理は不要である。④ 難分解性錯シアン化合物はこの方法では分解が難しいので、噴霧燃焼法による熱分解によるがこの方法は業者に委託することとなる。

(2) Cr (還元中和沈殿法)

排水基準 Cr<sup>6+</sup> : 0.5mg/l, T-Cr : 2mg/l

毒性の高い Cr<sup>6+</sup>はアルカリにしても沈殿が生じないことから、亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO<sub>3</sub>) 等の還元剤で Cr<sup>3+</sup>に還元してから処理をすること (反応槽に ORP 計を用いてもよいが、液色が黄色から緑色に変化するので目視でも終点を判断できる)。注意事項として、pH が 10 以上になると次式のとおり沈殿した水酸化クロムが再溶解するので注意を要する (図 1-1)。



(3) Pb, Cd 等の重金属 (水酸化物凝集沈殿法)

排水基準 Pb, Cd, As : 0.1mg/l

廃液をアルカリ性にし沈殿物として処理する方法で一般的な処理方法であるが、金属によっては最適な pH が異なるし、過剰なアルカリで錯イオンが形成され再溶解するので注意を要する。以下主要な金属について、① Cd : pH は 10~11 とする (図 1-3)。過剰なアルカリにも溶けないので処理しやすいが、EDTA 等のキレート剤が入っていると Cd とキレート結合し、アルカリにしても沈殿物は生じない。このため処理に先立ってキレート結合を分解しておく必要がある。一般に酸化剤を用いるのが有効で、過マンガン酸カリウム (KMnO<sub>4</sub>) を常温下で添加し数日間放置しておけば分解する。これについては実際の廃液について実験をしたので表 3 に結果を示す。表中、銅 (Cu) を測定した理由は Cu-Cd カラムのカラム活性化液に硫酸銅を使用しているため参考までに分析したもので、また

Pb については、実際の廃液には様々な物質が混ざっていることもあるので分析した。この結果では硫酸酸性下で KMnO<sub>4</sub> を約 0.2~0.4% 添加 (試験溶液 500ml に 1~2g 添加) するとほぼ 2 日目で分解されたことがわかる。添加量の目安は廃液の色が緑色ならば添加 2 日後に KMnO<sub>4</sub> の紫色となっていればよいようである。最初から茶色の場合はキレート剤が入っていない可能性もあるが安全を見込んで 0.2~0.4% 添加しておけばよい。表 3 の結果では 7 日後の Cd 濃度が排出基準の 0.1mg/l を超過している検体もあるので、粉末活性炭を添加して処理することとしている。② Pb : Al, Zn 同様に両性金属であるため、pH4 以下、pH12 以上 (錯イオン : HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>) で可溶のため、pH9~10 で沈殿処理をすること (図 1-2)。③ As : pH7~9 とし、水酸化鉄による共沈作用を利用する (図 1-4)。実際に用いる共沈用試薬は硫酸第二鉄又は塩化第二鉄である。④ Mn : 大気汚染自動測定器 (窒素酸化物計) の酸化剤として硫酸酸性過マンガン酸カリウムを使用しておりこの廃液が多量に発生するため別途分別回収して処理をしている。処理剤としては塩酸ヒドロキシルアミン、過酸化水素水等があるが過酸化水素水を用いた方が 4 価の Mn (MnO<sub>2</sub>) が生じ易く処理としては便利である。2 価の Mn にまで移行するとアルカリにした場合 Mn(OH)<sub>2</sub> やその水和物が形成される過に時間を要することとなる。実際の重金属廃液には様々な金属が混入されていることが想定されるので、当研究センターでは一旦処理した液を再度条件を少し違えて再処理することとしている。

(4) Hg, Se (硫化物凝集沈殿法+活性炭吸着法)

排水基準 Hg : 0.005mg/l, Se : 0.1mg/l

硫化ナトリウム (Na<sub>2</sub>S) 溶液を添加し硫化物として沈殿させ、ろ過液は更に活性炭吸着をさせている。Hg も Se も同じような処理工程であるが、廃液を別々に回収していることと処理時の pH にも差異があることから別々に処理している。Na<sub>2</sub>S の添加量は処理しようとする物質の 3 倍当量までとしているが、予めビーカーに 50ml 程度に小

表3 カドミウム-EDTA結合の分解試験

検体	重金属等含有濃度 (mg/l)					実験開始		実験1日後		実験2日後		実験3日後		実験7日後			
	液色	PH	Cd	Pb	Cu	KMnO <sub>4</sub>	液色	Cd濃度	KMnO <sub>4</sub>	液色	Cd濃度	KMnO <sub>4</sub>	液色	Cd濃度	KMnO <sub>4</sub>	液色	Cd濃度
1	緑	8.1	70	0.4	25	1g添加	青	0.8	1g追加	紫	0.2	追加なし	紫	0.3	追加なし	紫	0.3
2	茶	1.2	3	5.0	4	1g添加	黄	2.4	1g追加	黄	0.7	1g追加	黄	0.08	追加なし	黄	0.09
3	茶	1.2	3	0.2	2	1g添加	黄	0.9	1g追加	黄	0.2	1g追加	黄	0	追加なし	黄	0.03
4	茶	1.6	1	0.02	1	1g添加	黄	0.7	1g追加	黄	0.3	1g追加	黄	0.2	追加なし	黄	0.2
5	緑	6.0	50	0.02	50	1g添加	青	0.8	1g追加	紫	0.4	追加なし	紫	0.3	追加なし	紫	0.4
6	緑	4.8	50	0.02	45	1g添加	青	0.3	1g追加	黄	0.5	1g追加	黄	0.3	追加なし	黄	0.3

注1: 実験に先立ち、各検体500mLには硫酸1mLを加え酸性にしておく(実験は全て常温で行った)。

注2: 各実験終了後、各検体から10mL分取しこれにアルカリを加え通常の沈殿処理を行い、上澄み液のCd濃度を測定した。

分けしたものについて目視で溶液の状態を確認しながら添加操作を行い添加の量を決めたほうが無難である。① Hg : Na<sub>2</sub>S の添加量が過剰になった時は硫化水銀の沈殿物が再溶解 ( $HgS + Na_2S \rightleftharpoons Na_2HgS_2$ ) するので塩酸を加えてNa<sub>2</sub>Sを分解すること。また、有機水銀が含まれる可能性がある場合は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とKMnO<sub>4</sub>を加え加熱し無機化しておく。② Se : Hg 同様Na<sub>2</sub>Sが過剰にならないよう気を付けること。また、6 価のSeは反応しにくいいため予め塩酸を加えて煮沸により4 価に還元しておくこと、等などである。

なお、標準物質を用いた例ではあるがpH等の条件を変えた場合の処理効率をチェックしたので図1に結果を示す。初期濃度は各2mg/l (Cr<sup>3+</sup>は6mg/l) とし溶液のpHを変化させた場合、なおAsについては更に共沈剤の塩化第二鉄を加えた場合(溶液濃度が100ppmとなるように添加する) と加えない場合について試験をし、静置後その上澄み液を分析した結果である。図1-1のCrと図1-2のPbはアルカリ性溶液になると錯イオンとなって再溶解することが、図1-3のCdではアルカリ性に左右されないことが、また図1-4のAsについては共沈剤の効果が際立って効いていることがわかる。

処理・ろ過後のろ過液については下水道法の排除基準以下であることを確認後放流し、残渣(汚泥)については処理系列毎に風乾し、環境庁告示第13号(産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法)により溶出試験を行い、基準超過の場合は特別管理産業廃棄物として、また基準以下の汚泥については産業廃棄物として専門の業者に引き渡している。業者からのマニフェスト返却が年度内になるよう2月中旬を目途に処理・成績書作成の作業をしている。

#### IV まとめ

当研究センターを含め保健所等の分析機関では毎年膨大な量の研究・行政検査業務等を行っている。一方ではそれらに伴い多量の廃棄物も発生する。これらは法令・条例等にしながら適正に処理・処分されているところであるが、今回は当研究センターで生じた廃液、及び化学分析を業務としている保健所等の知事部局から搬入された廃液について現状を調査すると共に処理方法について検討した。その結果、発生量は年間約600lであり、CN、Hg廃液については年により発生量の多少がみられた。処理汚泥量は毎年約30~40kgで溶出試験の結果、特別管理産業廃棄物と産業廃棄物に分けられた。廃液の処理についてはキレート剤を含み処理を妨害する廃液もあったがほぼ問題なく処理できたと考えている。

#### 文献

- 1) 村田徳治：産業廃棄物有害物質ハンドブック，東洋経済新報社 (1976)
- 2) 川原浩：有害物含有排水とその処理，産業用水調査会 (1980)
- 3) 酒井護，西谷隆司，福永勲：セレン含有排水処理汚泥の固形化処理技術の検討，第11回廃棄物学会研究発表会公演論文集，1220-1222 (2000)
- 4) 篠原雅世：排水中の砒素とセレンの新しい除去技術，産業と環境，2，67-70 (2002)
- 5) 実験室からの廃棄物の処理：ぶんせき，3，202-203 (1994)

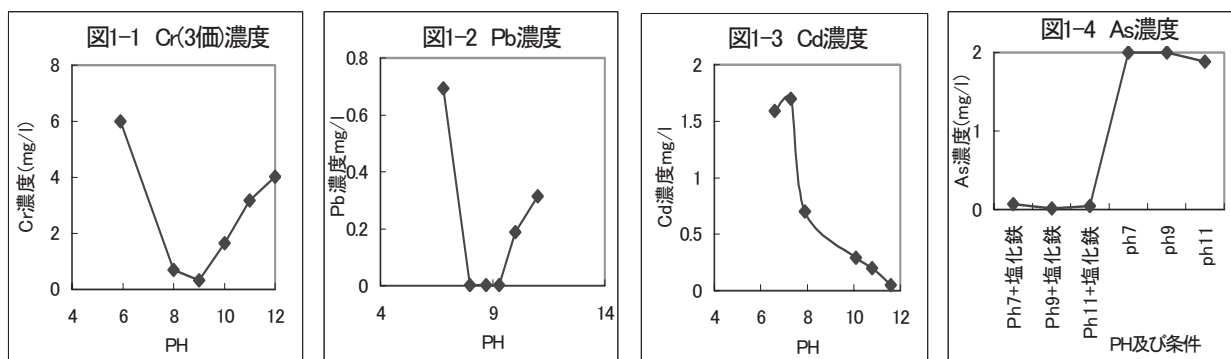


図1 標準物質を用いた処理条件の違いによる処理効率試験結果

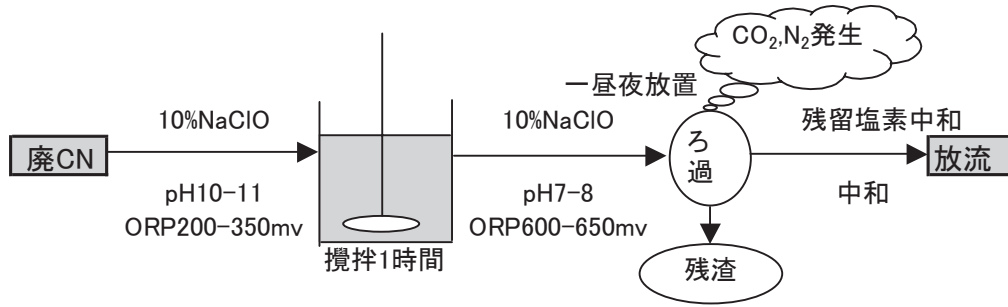


図2-1 CNの処理(アルカリ塩素法)

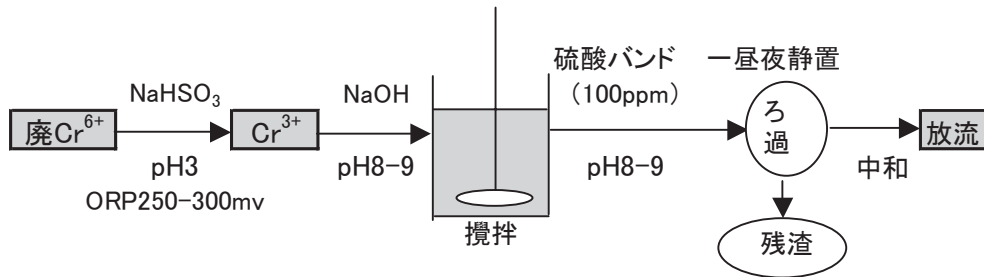


図2-2 Crの処理(還元中和沈殿法)

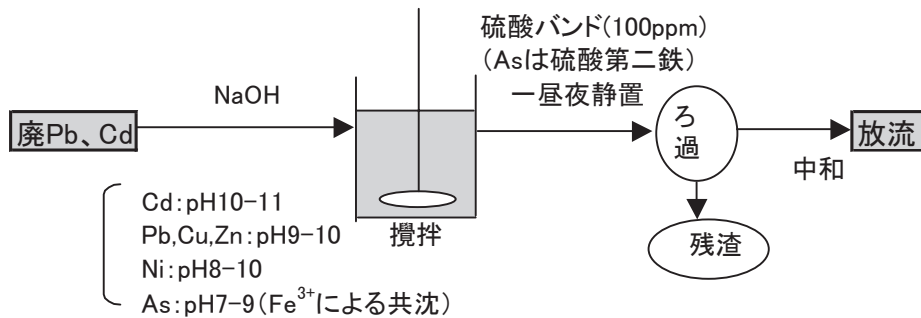


図2-3 Pb、Cd等の重金属処理(水酸化物凝集沈殿法)

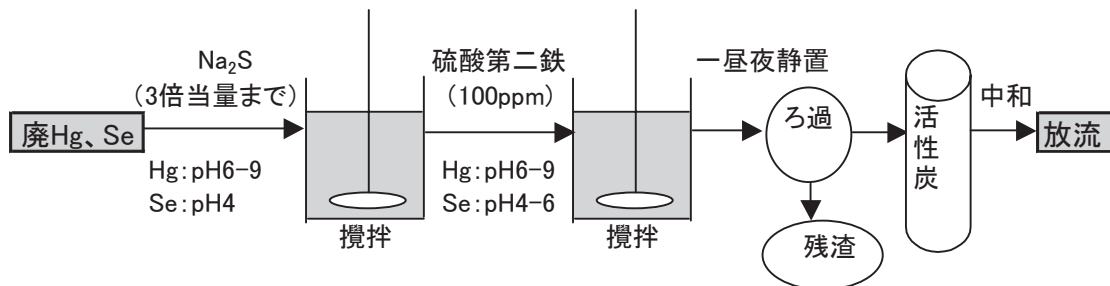


図2-4 Hg、Seの処理(硫化物凝集沈殿法)

図2 重金属等の廃液処理スキーム