

# 信州大学農学部排水の処理について

## 第2報 有害物質含有排水の処理

中路 勉・有田 潔史

信州大学農学部 環境保全化学研究室

### I はじめに

理科系大学のような化学実験を行う教育研究施設においては環境保全関係法令の法規制によることは勿論であるが、教育的立場からも、有害物質を含む実験廃液の処理については格段の留意が払われている処である。

当学部においても前報<sup>1)</sup>記載の如く有害物質を含有する排水は一定濃度以上のものを排出源にて貯留し（これを以後単に「有害廃液」という）、学部独自で処理試験を行って来たが、今回信州大学全体として有害廃液を処理する施設が建設されることとなった。この機会にこれまでの有害廃液の処理試験の結果について報告する。

尚これら廃液の貯留、収集、処理については当学部教職員学生全員、特に公害委員、管理係の方々および当研究室所属専攻学生諸君の御協力、御尽力によるものであり、ここに改めて感謝の意を表します。

### II 経過および結果

#### 1 廃液の貯留および収集

前報<sup>1)</sup>にも記載したように有害物質を規定濃度以上含有する溶液は各研究室または実験室において下記要領により特定容器に貯留し、貯留した廃液は収集して後記の処理試験に供した。

有害物質としては水質汚濁防止法<sup>2)</sup>、第2条第2項第1号の政令<sup>3)</sup>で定める物質（カドミウム、シアン、有機リン化合物、鉛、6価クロム、ヒ素、水銀、PCB）の他、フェノール類、銅、亜鉛、鉄、マンガン、クロム、ふつ素、濃厚な強酸・強アルカリなどを指定した。

上記物質を含む溶液の貯留限界濃度は、水銀を含むものおよび酸、アルカリ以外については水質汚濁防止法の排水基準<sup>4)</sup>の100倍とし、この濃度以上のものは、有害物質の種類ごとに指定された個別のポリ容器（約20l）に貯留し、その濃度未満のものは排水基準以下になるように多量の排水中へ流した。水銀およびその化合物については、濃度の如何にかかわらず全量を貯留した。

貯留、収集した有害廃液については後記のように処理試験を行った。また排水基準以下となる様にして排水中に流したものは他の実験洗浄排水とともに処理施設で別途処理し、他の

第1表 有害廃液収集量(昭和50~55年度)

単位 1

年度 成分名	50年度	51年度	52年度	53年度	54年度	55年度	計
シアン	100	35	40	40	40	100	355
6価クロム	195	95	120	120	160	60	750
ひ素	15	0	0	0	0	0	15
水銀	120	130	40	260	20	160	730
フェノール	55	115	20	0	20	40	250
銅	85	65	60	200	80	160	650
亜鉛	5	25	0	0	0	0	30
鉄	65	20	0	25	0	20	130
マンガン	140	95	60	350	320	560	1525
クロム	45	60	40	60	20	40	265
酸	45	20	20	20	20	20	145
アルカリ	45	30	80	60	155	80	450
計	915	690	480	1135	835	1240	5295

排水とともに公共用水域に排出している。その排水の水質分析結果の内、昭和52年度までのものは前報<sup>1)</sup>に表示したが、それ以後のものも排水基準を超えるものは排出されていない。これについては別途報告する予定にしている。

昭和50年度より昭和55年度までの間に貯留、収集された有害廃液の種類と量は第1表のようである。同表記載のもの以外については貯留すべきものが無かったか、または少量で収集するに到らなかった。この表によると水質汚濁防止法第2条第2項第1号の政令で定める物質中ではシアン、6価クロム、水銀が主体を占め、その他のもので特に多いものはマンガン、銅、アルカリであった。

## 2 有害物質の測定方法

有害廃液の処理は後記の通りに行ったが、その処理前後の液中有害物質濃度については排水基準に係る検定方法<sup>5)</sup>の規定に準じて、処理残渣よりの溶出量等については産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法<sup>7)</sup>の規定に準じて下記のように行った。

### 1) 液中濃度の測定

○水銀 排水基準に係る検定方法<sup>5)</sup> 附表第2により 密閉循環方式の装置を用い島津 AA-610 原子吸光分析装置によって測定した。

○シアン JIS K0102-1974<sup>8)</sup>, 29・1・2による前処理後、29・2に定めるピリジノーピラゾロン法により分光光度計を用いて測定した。

○6価クロム JIS K0102-1974, 51・2・1に定める吸光光度法によった。

○全クロム JIS K0102-1974, 51・1・1に定める吸光光度法によった。

### 2) 処理残渣中濃度の測定

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法<sup>7)</sup>第1 検液の作成に定める方法により、pHが5.8

～6.3および pH が 7.8～8.3 の水溶液により溶出し、上記液中濃度の測定方法によって有害物質の溶出量を測定した。

また処理残渣中に含まれる有害物質量の測定には後記のように水銀に対しては硫硝酸分解を行った後に上記の方法により測定した。シアン含有廃液処理残渣に対しては 2%水酸化ナトリウム溶液にて溶出した後上記方法によりシアンを測定した。

クロム含有廃液を処理した残渣中の 6 価クロムは水で、全クロムは硝酸で加熱分解し、溶出したものにつき上記の方法により測定した。尚当学部治山工学研究室の御厚意により蛍光 X線分析機を使用して処理残渣中の金属類の探査を行った。

### 3 有害廃液の処理

収集した廃液の内主なものについて処理試験を行ったが、1) 水銀廃液の処理 2) シアン入り水銀廃液の処理 3) クロム廃液の処理 4) その他廃液の処理について記す。

#### 1) 水銀廃液の処理

硫化物沈殿法、活性炭吸着法、キレート樹脂によるイオン交換法を併用した。

廃液容器（約20l）に貯留してある水銀含有廃液をポリ反応槽（約40l）に移し入れ、攪拌機で攪拌しながら、硫酸もしくは水酸化ナトリウム溶液で pH を 9～10 に調整した後 10% 硫化ナトリウム溶液を反応液の ORP が 0mV 以下になるまで加え、次に 10% 塩化第二鉄溶液を 10% 硫化ナトリウム溶液の 2.5 倍量加える。再び pH を 9～10 に調整し、0.1% アニオン系高分子凝集剤（日東化学製 ダイヤブロック AP335）を粗大なフロックが形成されるまで加える、一夜放置後ブフナー漏斗を用いて濾紙（東洋濾紙 No. 131）で吸引濾過する。濾紙上の残渣は濾紙とともに電気定温乾燥器で乾燥し、水銀スラッジとして、後記の溶出試験の試料とした。

濾液の水銀含量が排水基準（5 μg/l）を下廻る場合は処理終了とし、排水基準を上廻る場合には濾液を反応槽に戻し、粒状活性炭（ツルミコール GL-30）5l を投入し時折ゆるやかに攪拌して一夜放置後濾過する。さらに濾液の水銀含量が排水基準を上廻る場合には、濾液を反応槽に戻しキレート樹脂（北越炭素製 MA）5l を加えて時折ゆるやかに攪拌し一夜放置後濾過する。また上記処理でも尚濾液が排水基準を上廻る場合に粉末活性炭（関東化学製 EP 試薬）約 7mm の層で濾過することも試みた。

処理試験を行った水銀廃液については、硫化物沈殿処理によりほぼ処理し得たが、廃液の性状によっては更に活性炭吸着、キレート樹脂によるイオン交換処理を必要とするものもあった。また活性炭やキレート樹脂による処理はバッチ式処理としたために、その処理によって却って濾液中の水銀濃度が僅ではあるが上昇したものもあった。いずれにしても上記処理を繰返すことによって全ての廃液が排水基準を下廻る濾液にまで処理される結果となった。

処理試験結果の一部を第 2 表に示した。

以上の処理過程を経て排水基準以下になった濾液は pH 調整後、ビニールハウス内で自然蒸発乾燥させ固形化する。この固形化物は水銀濾液残渣とし、上記の濾紙上の残渣を乾燥させた水銀スラッジとともに溶出試験の試料とした。

#### 2) シアン入り水銀廃液の処理

シアンを含有する水銀廃液については水銀処理の前にシアンを分解する必要がある。別に

第2表 水銀廃液処理結果

Hg mg/l

試科番号	4	5	21	24	29
処理段階					
原 廃 液	12.8	0.64	4.2	6.9	8.0
硫化物生成濾過後	0.002	0.12	0.018	0.0035	0.0035
硫化物生成濾過後 (2回目)		0.013			
活性炭吸着処理後	0.0008	0.0018	0.016		
活性炭吸着処理後 (2回目)			0.0047		
キレート樹脂処理後	0.0005	0.0044	0.0027	0.0010	

第3表 シアン入り水銀廃液処理結果

CN mg/l

試科番号	7	15	19	20	23
処理段階					
原 廃 液	0.68	1.85	0.80	2.90	7.20
ORP 650mV 処理後	0.73	0.93	0.75	1.45	1.50
ORP 850mV 処理後	—	—	—	ND	ND

ND……0.03mg/l以下

行った試験により、水銀を含有しない遊離シアン廃液の場合には次亜塩素酸ナトリウム溶液による酸化分解法により、処理が完全に行えることが確認されていたので、この方法によってまずシアンを分解することを試みた。

廃液容器 (約20l) に貯留してあるシアン入り水銀廃液をポリ反応槽 (約40l) に移し入れ、攪拌機で攪拌しながら硫酸もしくは水酸化ナトリウム溶液で pH を10~11に調整する。次に12%次亜塩素酸ナトリウム溶液 (鶴見曹達製 ツルクロン) を滴下して ORP を+350mV 以上とする。次に硫酸で pH を8~9に低下させ、再び次亜塩素酸ナトリウム溶液を滴下して ORP を+650mV 以上に保ちながら30分間以上攪拌を続ける。一夜放置後濾紙 (No. 131) で吸引濾過する。濾液のシアン含量が排水基準 (CN 1mg/l) を下廻らない場合には上記処理を繰返し、排水基準を下廻った場合には前記の水銀処理に移った。

濾紙上の残渣は電気定温乾燥器で濾紙とともに乾燥後、水銀シアンスラッジとして溶出試験の試料とした。

今回処理試験に供したシアン入り水銀廃液は主として、チオシアン酸第二水銀法<sup>9)</sup>によるシアン定量の廃液であったが、一回の処理ではシアンを完全に分解除去することが出来ず二回以上にわたることもあった。また ORP を +850mV 以上に上昇させることによって一回で排水基準以下とすることが出来た。

処理結果の一部を第3表に示した。

### 3) クロム廃液の処理

6価クロムを含有する廃液は重亜硫酸ナトリウムで還元した後、水酸化ナトリウム溶液で沈殿させて分離する。6価クロムを含有しないクロム廃液はそのまま水酸化ナトリウム溶液を加えて沈殿させて分離する。ここでは6価クロム廃液の処理について記す。

廃液容器 (約20l) に貯留してある6価クロム含有廃液をポリ反応槽 (約40l) に移し入れ、

第4表 クロム廃液処理結果

Cr mg/l

試料番号	処理段階	原 廃 液		処 理 液	
		Cr <sup>6+</sup>	全Cr	Cr <sup>6+</sup>	全Cr
3		249	3040	ND	ND
3'		205	2780	ND	ND
5		122	153	ND	ND
9 (1回目)		763	794	ND	3.7
	(2回目)	—	—	ND	ND
10		1910	4000	ND	ND
2		ND	7250	ND	0.51

ND……0.06mg/l以下

攪拌しながら硫酸もしくは水酸化ナトリウム溶液で pH を 3 前後に調整し、重亜硫酸ナトリウム（大東化学製 1 級品）を粉末のまま、ORP が +250mV になるように加え 6 価クロムを還元する。全クロム濃度が低い場合には 10% 塩化第二鉄溶液を少量加えた後、水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 8～9 に調整し、クロムの水酸化物を生成させる。沈殿の生成が不完全な場合には有機高分子凝集剤（0.1% AP335）を少量加えて凝集を促進させる。一夜放置後濾紙（No. 131）を用いて吸引濾過する。濾液のクロム含量が排水基準（6 価クロム 0.5mg/l、全クロム 2.0mg/l）を下廻らない場合には、上記の処理を繰返す。排水基準を下廻った濾液は pH 調整後、ビニールハウス内で自然蒸発させたが、それには硫酸ナトリウムが多量に含有され、乾燥が不充分であったので、電気定温乾燥器で加熱脱水乾燥し、クロム濾液残渣として溶出試験の試料とした。濾紙上の残渣は電気定温乾燥器で乾燥した後、クロムスラッジとして溶出試験の試料とした。

大部分のクロム廃液の場合に処理は一回で充分であった。処理結果の一部を第 4 表に示した。

#### 4) その他の有害廃液の処理

銅、鉄、マンガン廃液および強酸、強アルカリ廃液はそれぞれ、酸もしくはアルカリで中和した後ビニールハウス内で自然乾燥してスラッジとした。

#### 4 スラッジの溶出試験

上記のように処理したスラッジおよび濾液残渣につき産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法<sup>7)</sup>に従い有害物質の溶出試験を行い、さらに有害物の含有量の測定を行った。

溶出試験では処理スラッジおよび濾液残渣をその 10 倍量の pH 6 (5.8～6.3) および pH 8 (7.8～8.3) に調整した水で室温(約 20°C)にて 6 時間水平振とう機(振幅 4 cm, 200 回/分)で溶出し、GFP (東洋濾紙 GA100) で吸引濾過し、前記測定法にて液中の有害物質 (Hg, CN, Cr) 量を測定した。

水銀廃液を処理した水銀スラッジおよび水銀濾液残渣に対しては土屋<sup>10)</sup>の方法に準じて硫酸分解を行った後、前記測定法によって Hg を測定して水銀含有量を求めた。

シアン入り水銀廃液を処理した水銀シアンスラッジに対しては水銀スラッジと同様に水銀含有量を求めるとともに、白石<sup>11)</sup>の方法に準じて 2% 水酸化ナトリウム溶液で一昼夜浸出

第5表 溶出試験結果

(無水物換算)

試料名	測定項目	成分名	含有量		溶出量 mg/l (溶出率 %)	
			g/kg	mg/kg	pH 6	pH 8
水銀スラッジ		Hg	53.0		1.40 (0.03)	1.95 (0.04)
水銀濾液残渣		Hg		2.67	0.10 (39)	0.09 (35)
水銀シアンスラッジ		Hg	12.8		2.20 (0.17)	1.87 (0.15)
		CN		1.05	0.24 (229)	0.22 (210)
クロムスラッジ		Cr <sup>6+</sup>		<0.05	<0.05	<0.05
		全Cr	74.4		5.15 (0.07)	2.30 (0.03)
クロム濾液残渣		Cr <sup>6+</sup>		<0.50	<0.05	<0.05
		全Cr		ND	<0.05	<0.05

ND……蛍光X線分析により不検出

した後CNを加熱蒸溜し前記測定法によりCNを測定してCN含有量を求めた。

クロム廃液を処理したクロムスラッジおよびクロム濾液残渣に対しては白石ら<sup>11)</sup>の方法に準じて純水で1時間振とう機で溶出し濾紙(No. 5C)で濾過後6価クロムを前記測定法により測定して6価クロム含有量を求めた。

別にクロムスラッジに対して中川ら<sup>17)</sup>の方法に準じて、硝酸で加熱溶解した後硫酸を加えて加熱して硝酸を揮発させ、水を加えて溶解濾過し、濾液中の全クロムを前記測定法により測定して全クロム含有量を求めた。

測定結果の一部を第5表に示した。これによると水銀スラッジ、水銀シアンスラッジ、水銀濾液残渣についての溶出液中の水銀濃度は有害な産業廃棄物の判定基準<sup>6)</sup>を超えたものとなった、従ってこれらスラッジおよび残渣はこのままでは廃棄出来ないのも、更に不溶化処理を要するが、量が少量であるのでそのまま保管した。

水銀濾液残渣より溶出した水銀については、処理直後の濾液中の濃度は排水基準以下であったものが蒸発濃縮された結果であると考えられる。水銀スラッジ中の水銀の溶出率が極めて僅であるに対し、水銀濾液残渣よりの溶出率が30%以上になったことからしても水銀濾液残渣中の水銀はまだ難溶性の硫化水銀になりきっていない事がうかがわれる。

CN、6価クロム溶出液の濃度が基準<sup>6)</sup>以下となっているのでこれらの処理は成功したものと考えられる。CN溶出率が200%以上となっているが、これはCN含有量測定のための溶出液が2%水酸化ナトリウム溶液であったためと考えられる。

クロムスラッジ中の全クロム含有量が7.44%と低くなっているのは共存する硫酸ナトリウムによる希釈効果によるものである。

クロム濾液残渣中の全クロムについては、その含有量が微量であり、蛍光X線分析の結果によっても不検出となった。

### Ⅲ 考 察

一般に有害物質を含有する排水の処理方法としては、中和凝集法、硫化物沈殿法、電解浮上法、フェライト法、鉄粉法等により処理した後、要すれば活性炭吸着法、キレート樹脂吸着法、イオン交換法、逆浸透法等の高度処理が行われている。

大学の実験研究室より排出される有害物を含有する排水は、その質・量ともに変化に富むものであり、その処理については困難な面を有しているが、まず排出源にて濃厚なままで、希薄な洗浄排水と分離することが必要である。分離した廃液の処理法としては、酸化分解法、還元中和凝集沈殿法、硫化物沈殿法、フェライト法等による処理が行われている<sup>12-16)</sup>。

当研究室に於ては設備、経費等の面より前記のような簡単な方法によって処理試験を行った。水銀廃液に対しては硫化物生成、水酸化鉄共沈法によって大部分の水銀を除去し、なお必要ときには活性炭およびキレート樹脂による吸着処理を行った。ただし、今回はバッチ式処理を行ったので、場合によっては一度吸着されたものが再度溶出するような結果となったこともある。しかし一般に使用されているカラム方式によれば十分良好な排水が得られるであろう。

シアン廃液の処理では単純な形態のシアンの場合にはその酸化分解も容易であるが、今回のようにチオシアン酸第二水銀法によるシアン定量廃液の場合には規定以上に ORP を上昇させて始めて目的を達する場合も生じた。

処理した6価クロム廃液の大部分は洗浄用クロム酸混液の廃液であり、クロム濃度、酸濃度ともに高く、処理のために加えた重亜硫酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムにより生成した多量の  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  結晶により、スラッジの濾過、脱水を困難にさせた。特に水酸化ナトリウム添加後の放置時間が長い場合に著しかった。これに対しては還元剤として分解し易い有機物を使用する<sup>13)</sup>とか、中和後液が温い間に濾過する<sup>14)</sup>などの方法も利用し得るであろう。更には有機合成反応に使用したクロム廃液には6価クロムは検出されなかったが、中和凝集沈殿法による分離が困難な場合も有った。

### Ⅳ 要 約

本学部に於ては昭和49年末以来有害物質を含む実験廃液は規定濃度以上のものを各研究室、実験室に於て指定容器に貯留し、これを収集して来た。当研究室では収集された有害廃液の大部分について試験的に処理を行って来た。ここでは主として水銀、シアン、クロム含有廃液について、処理前後の液中有害物質の濃度測定と、生成した処理残渣について含有量と溶出量を測定して処理の有効性を判定しようとした。結果の概要は次の如くである。

1 収集された有害物質含有廃液中、多量なものは、水銀、シアン、クロム、マンガ、銅を含有するものであった。

2 水銀廃液についてはほぼ硫化物沈殿処理により排水基準以下の濾液が得られたが、中には活性炭処理およびキレート樹脂処理を必要とするものもあった。水銀濾液残渣中の水銀の溶出率が高いことより、僅ではあるが硫化物処理されきれない水銀の存在を知った。

3 シアン廃液の処理については、単にシアンイオンのみを含有する廃液は一回の酸化分解処理で十分であったが、チオシアン酸第二水銀法によるシアン定量廃液では、酸化処理を繰返すか、ORP を規定以上に上昇させることを必要とする場合もあった。

4 クロム廃液の処理はほぼ一回で排水基準以下の濾液が得られたが、多量に生成する硫酸ナトリウムは処理を妨げた。

## 引用文献

- 1) 中路 勉他 信州大学農学部紀要 15(1) 82~89 ('78)
- 2) 法律 水質汚濁防止法 (昭和45年法律第138号)
- 3) 政令 水質汚濁防止法施行令 (昭和46年政令第188号) 第2条
- 4) 総理府令 排水基準を定める総理府令 (昭和46年総理府令第35号)
- 5) 環境庁告示 環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法 (昭和49年環境庁告示第64号)
- 6) 総理府令 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令 (昭和48年総理府令第5号)
- 7) 環境庁告示 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (昭和48年環境庁告示第13号)
- 8) 日本規格協会 工場排水試験方法, JIS K0102-1974
- 9) 日本規格協会 工場排水試験方法, JIS K0102-1974 29・3 チオシアン酸第二水銀法
- 10) 土屋恭一他 用水と廃水 17(9) 57~65 ('75) 用水と廃水 17(10) 37~44 ('75)
- 11) 白石淑子他 東京都公害研究所公害研究報告 52年度 2-0-6 106~117
- 12) 文部省編 大学における廃棄物処理の手引 (科学新聞社)
- 13) 宗森 信也 講演会 "実験廃棄物処理施設の現状と提言" テキスト (日本化学会)
- 14) 東京大学環境安全委員会 環境安全指針 (昭和50年版)
- 15) 須田隆一他 試験研究機関・総合病院における廃水・廃ガス・廃棄物処理対策資料集 (フジテクノシステム)
- 16) 今井雄一郎 "研究, 試験, 検査機関の排水規制の解説, 実態, 対策" についてのセミナー (科学新聞社)
- 17) 中川良三他 日本化学会誌(12) 2331~2335 ('74)



**Studies on the Technical Treatment of the Sewage  
in the Faculty of Agriculture, Shinshu University**  
**Part 2. Treatment of Waste Liquid containing Hazardous Substances**

**By Tsutomu NAKAJI and Kiyoshi ARITA**

Laboratory of Environmental Conservation Chemistry, Fac. Agri., Shinshu Univ.

**Summary**

In our faculty, waste liquids containing hazardous substances which exceed their effluent concentration were collected at every laboratories. Most of these hazardous waste liquids were experimentally treated in our laboratory.

These works led to the following views :

- 1) Most of the waste liquids containing Hg passed the effluent standard by the treatment with the sulfide coagulating sedimentation method, but some of them needed the treatment with activated carbon or chelate resin.
- 2) In the case of oxidizing  $\text{CN}^-$ , free  $\text{CN}^-$  could be easily decomposed but complexed  $\text{CN}^-$  could not be easily done.
- 3) Reduction of Cr (VI) with sodium sulfite was very effective but crystals of sodium sulfate prevented the desiccation of the resultant sludge.