実験室廃液の処理

永山 政一* 田村 紘基** 金野 英隆***

1. 緒 言

大学、研究所などの実験室からの廃液は、公共“水域”に放出される場合は“水質汚濁防止法”、公共下水道に排出のときには“下水道法”の適用をうけ、それぞれ含まれる有害物質の濃度が規制されている。この2つの法律による排出基準を多少簡略化して示すと、表1, 2

表1 水質汚濁防止法による排水基準(1)。

有害物質の種類	許容限度
カドミウムおよびその化合物	Cd 1 mg/l
シアン化合物	CN 1 mg/l
有機リン化合物(パラチオン, メチルパラチオン, および EPN)	1 mg/l
鉛およびその化合物	Pb 1 mg/l
6価クロム化合物	Cr ⁶⁺ 0.5 mg/l
ヒ素およびその化合物	As 0.5 mg/l
水銀およびその化合物	Hg 0.005 mg/l
アルキル水銀	{検出されないこと (Hg 0.001 mg/l)}
PCB	0.003 mg/l

表2 水質汚濁防止法の排出基準(2)。

項 目	許容限度
pH	{海域以外に放流, 5.8 < pH < 8.6 {海域に放流, 5.0 < pH < 9.0
BOD(生物化学的酸素要求量)	160 mg/l(日間平均 120 mg/l)
COD(化学的酸素要求量)	160 mg/l(日間平均 120 mg/l)
SS(浮遊物質)	200 mg/l(日間平均 150 mg/l)
ノルマルヘキサン抽出物(鉱油類)	5 mg/l
ノルマルヘキサン抽出物(動植物油)	30 mg/l
フェノール類	5 mg/l
銅	3 mg/l
亜鉛	5 mg/l
溶解性鉄	10 mg/l
溶解性マンガン	10 mg/l
クロム	2 mg/l
フッ素	15 mg/l
大腸菌群数	日平均 3000 個/cm ³

* 北海道大学教授; 工学部工業分析化学第一講座

** 北海道大学講師; 工学部工業分析化学第一講座

*** 北海道大学助手; 工学部工業分析化学第一講座
Disposal of the Waste Water from Laboratories; Masaichi Nagayama, Hiroki Tamura, Hidetaka Konno (Analytical Chemistry Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)
1976年8月9日受理

および表3のようである。もちろん、将来は指定有害物質の数も増し、規制値も次第に厳しくなるものと予想される。有害物質の濃度を規制値以下にする1つの方法として大量の水で希釈するという考えもあろう。しかし、このようにして法律上の基準を満たしたとしても、廃水に含まれる有害物質の絶対量が減少する訳ではない。自然界の自己浄化能力には限度があるので、その蓄積による環境の汚染はやはり避けられない。このような意味で、最近有害物質の濃度規制よりは総量規制の方がむしろ重要と考えられるようになった。実験、研究に携わるものは環境保全の意義をよく理解し、有害物質の無害化またはその分離除去をはからなければならない。

表3 下水道法による下水の水質基準(除害施設の設置に関する条例)。

項 目	許容限度
温度	45°C
pH	5 < pH < 9
BOD	5日間平均 600 mg/l
SS	600 mg/l
ノルマルヘキサン抽出物	
イ 鉱油類	5 mg/l
ロ 動植物油脂類	30 mg/l
沃素消費量	220 mg/l
フェノール類	5 mg/l
シアン	1 mg/l
アルキル水銀	検出されないこと
有機リン	1 mg/l
カドミウム	0.1 mg/l
鉛	1 mg/l
6価クロム	0.5 mg/l
ヒ素	0.5 mg/l
総水銀	検出されないこと
クロム	2 mg/l
銅	3 mg/l
亜鉛	5 mg/l
溶解性鉄	10 mg/l
溶解性マンガン	10 mg/l
フッ素	15 mg/l

本解説においては、各種有害物質の個別処理法を述べるとともに廃液処理に対する基本的な考え方を論じ、北海道大学における処理の実際および計画について説明しよう。

2. 水溶性廃液の処理

(1) 重金属イオン

(a) カドミウム：水和イオン Cd²⁺ として、またハロ

ゲンイオン、シアンイオン、アンモニア、有機錯化剤などの錯イオンとして溶存する。pH 10 程度までアルカリで中和することによって水酸化物として沈殿除去するが、シアンイオンなどは水酸化物の生成を妨げるので、あらかじめ分解しておかなければならない(後述)。他の金属イオン(たとえば鉄、アルミニウム)の水酸化物が共存すると、共沈殿をおこすので除去効果は一層改善される<分析法 JIS K 0102-40>。

(b) 鉛：主に水和イオン Pb^{2+} として溶存し、pH 9~10 で水酸化物 $Pb(OH)_2$ として沈殿する。この沈殿は両性で、pH がさらに高くなると PbO_2^{2-} 、 $HPbO_2^-$ を生じて溶解する。実際上は、鉛は各種の陰イオン(炭酸イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硫化物イオン等)と難溶性の塩をつくり、また金属イオンの水酸化物と共沈しやすいため処理に問題はない。<分析法 JIS K 0102-39>。

(c) クロム酸(6価クロム)：pH や濃度によってその溶存状態が異なり、酸性条件下では H_2CrO_4 、 $HCrO_4^-$ および重クロム酸イオン $Cr_2O_7^{2-}$ が安定に存在するが、pH が高くなると CrO_4^{2-} が安定になる。酸性条件下で強い酸化力を持ち、 Fe^{2+} や HSO_3^- により還元され Cr^{3+} になる。

生成した Cr^{3+} はアルカリにより中和し $Cr(OH)_3$ として沈殿分離する。 HSO_3^- を還元剤として用いると、最終的にスラッジ量が増えないという利点がある<分析法 JIS K 0102-51-2>。

(d) 水銀： Hg_2^{2+} と Hg^{2+} の2つの酸化状態をとる。一般に、 Hg^{2+} の方が Hg_2^{2+} より水に溶けやすく、また化学結合力も強く種々の錯体をつくる。またとくに硫化物イオンと難溶性の沈殿をつくるので処理に利用される。

ただし、硫化物イオン濃度が高すぎると HgS_2^{2-} イオンとなって再び溶け出すので過剰にならぬように注意する。そのための工夫として FeS や ZnS を共存させ、これらの硫化物の溶解平衡に基づいて溶液中の S^{2-} 濃度を適切な値に保つことも行なわれる。水銀イオンは特に有害なので他の金属の水酸化物や硫化物と共沈させたり、あるいはキレート樹脂に吸着させてなるべく完全に除去しなければならない<分析法 JIS K 0102-44>。

(e) 銅： Cu^+ と Cu^{2+} の酸化状態をとる。 Cu^+ は酸化物、硫化物、塩化物のいずれも水に不溶であるが、塩酸やアンモニアと反応すると錯塩となり水に溶ける。 Cu^{2+} は Cu^{2+} 水和イオンあるいは各種の錯化剤(シアン、ア

ンモニアなど)との錯体として溶存する。pH 7 までアルカリ中和すれば水酸化物として沈殿除去できる。硫化物もまた難溶性である<分析法 JIS K 0102-37>。

(f) 亜鉛：水和イオン Zn^{2+} および各種錯化剤(シアン、アンモニアなど)との錯イオンとして溶存する。pH 8 程度までアルカリ中和することにより水酸化物として沈殿除去できる。この際、錯化剤は水酸化物の生成を妨害するのであらかじめ分解処理を行なう<分析法 JIS K 0102-38>。

(g) 鉄： Fe^{2+} と Fe^{3+} の酸化状態をとる。 Fe^{2+} は高い pH まで Fe^{2+} 水和イオンの状態で溶存するが、溶液中に酸素があれば pH>7 で迅速に酸化されて $Fe(OH)_3$ となる。 Fe^{3+} は酸溶液中における形であるが pH が上って3に近づくと $FeOH^{2+}$ 、 $Fe(OH)^+$ あるいは多核水酸錯体となり、pH>3 で $Fe(OH)_3$ として沈殿する。したがって Fe^{2+} は pH 7 付近で空気酸化によって除去される。鉄は、通常、廃水中に多量に含まれる成分であり、鉄の水酸化物に他の有害成分が共沈することが多い。したがって逆に、凝集沈殿剤として添加することもある<分析法 JIS K 0102-47>。

(h) マンガン： Mn^{2+} 水和イオンとして溶存する。 Fe^{2+} イオンと同様に溶存酸素によって酸化され、不溶性の酸化物 $MnO_{1.5\sim2}$ となる。ただし pH をかなり高く 9.5 以上にしなければならない<分析法 JIS K 0102-46>。

(i) 銀： Ag^+ イオンとして溶存する。硫化物イオン溶液を加えて難溶性硫化銀として沈殿除去する。イオン交換樹脂による除去法も実用化されている。銀は高価なので回収を専門とする業者にその処理をまかせることもできる<分析法、原子吸光法>。

(2) アニオン

(a) シアン：遊離の CN^- イオンとして、また金属イオンと錯体をつくって溶存する。 CN^- イオンは中性〜アルカリ性の水溶液中で塩素により次のように容易に酸分解される。

式(4)により生じた次亜塩素酸イオン OCl^- により(5)、(6)のように2段階に酸化され、(5)は pH が高いほど速く、(6)は pH が低いほど速いので pH は2段階に調節する必要がある。酸化剤として Cl_2 ガスの代わりに $NaOCl$ 塩水溶液を用いる方が操作が容易である。

シアン濃度が 1000 mg/l 以上の場合には、電解酸化法が適している。アノードにおける反応は次のように考えられている。

重金属イオン(特に Ni, Fe)と強固な錯塩をつくっている場合には、強酸性とし、配位しているシアニオンをシアニ化水素ガスとして遊離させて燃焼するか、またはこれをアルカリ溶液に吸収させたのち Cl_2 で酸化する<分析法 JIS K 0102-29>。

(b) ヒ素：廃水中のヒ素の溶存状態については未知の点が多いが、亜ヒ酸 H_3AsO_3 、ヒ酸 H_3AsO_4 の形をとることが多い。種々の金属(Fe, Al, Ca, Mg, Ba)の水酸化物に共沈させ除去する。水酸化鉄が最もよく利用され、Fe/As を 5 以上とし、pH を 7 に調整する。有機ヒ素化合物はあらかじめ酸化分解しておく<分析法 JIS K 0102-48>。

(c) フッ素：pH<3 で HF、より高い pH では F^- イオンとして溶存する。石灰を加えることにより、 CaF_2 として沈殿する。アルカリ中和処理には通常、消石灰や生石灰が用いられ、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ や $\text{Al}(\text{OH})_3$ が共存すると CaF_2 が共沈するので特別な処理はいらない<分析法 JIS K 0102-28>。

(3) 有機物

(a) 有機リン：

などがある。アルカリを加えて (pH 8.5) リン酸エステルとフェノール部分に加水分解したのち、塩素等の酸化剤を加えて酸化分解する。活性汚泥法により生物酸化を行うこともある<分析法 薄層クロマト-モリブデン青法>。

(b) 有機水銀： RHgX で表わされ、メチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀などがある。pH 1 以下で塩素その他の酸化剤によって有機基を酸化分解したのち無機水銀に準じて処理する<分析法 総理府告示, JIS K 0102-44-2>。

(c) フェノール類：高濃度の場合は回収する。中間濃

度の場合、(100~500 mg/l)、重金属を除去したのち、生物酸化処理を施す。活性汚泥法が最適といわれている。また塩素、オゾン、二酸化塩素等による化学酸化法も有効であり、特に低濃度の場合に有利である<分析法 JIS K 0102-20>。

(d) BOD, COD 成分：生活廃水や食品工業、パルプ工業の廃水中には種々の有機物が含まれる。この有機物は活性汚泥法等による生物酸化処理や塩素等の酸化剤による化学酸化処理により酸化分解する。生物酸化処理の対象となるものが BOD 成分であり、BOD とは生物化学的酸素要求量(biochemical oxygen demand)の略である。すなわち、廃水を緩衝液、栄養塩などを含む酸素飽和水中で希釈し、光をさえぎって一定期間一定温度(たとえば 20°C, 5 日間)に保ち、廃水 1 l あたりの酸素消費量(mg)を測り、BOD とする。化学的酸化処理の対象となるものが COD 成分であり、COD とは化学的酸素要求量(chemical oxygen demand)の略で、有機物の酸化に必要な酸化剤の量を酸素量に換算したものである。酸化剤としては、強酸性条件下で KMnO_4 や $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ が用いられる。一般に COD 値は BOD 値よりも大きい<分析法 JIS K 0102-13~16>。

(4) 重金属の中和凝集処理の要領

通常重金属イオンは、共存するシアニオンや有機性錯化剤を酸化分解したあと、アルカリ中和により水酸化物として沈殿除去する。一般に沈殿 $\text{M}(\text{OH})_n$ の溶解度積 K_{sp} は

$$[\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n = K_{sp} \quad (10)$$

のように表わされ、 K_{sp} の値は金属イオンの種類により異なる(表 4)。重金属イオンを所定の濃度以下に除去するために与えるべき pH は次式により見当づけられる。

$$\log[\text{M}^{n+}] = \log K_{sp} + 14n - n \text{ pH} \quad (11)$$

表 4 溶解度積。

		$\log K_{sp}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	-32
	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-][\text{H}^+]$	-11.3
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	-13.6
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	-18.6
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	-31
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	-15.1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	-38.6
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	-12.7
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	-15.7

図 1 は Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} を含む鉱山排水の滴定曲線であって、 Fe^{3+} は pH 3, Al^{3+} は pH 4, Zn^{2+} は pH 7, Mn^{2+} は pH 9 で沈殿が完了し、pH 10 以上では $\text{Al}(\text{OH})_3$ が再び溶け出すことがわかる。

生成した水酸化物は沈降あるいは汙過により水と分離

図1 各種重金属イオンを含む鉛山排水のアルカリ滴定曲線(原水 50 ml 採取)。

するが、その際沈降体積が小さく、しかも汙過特性の良い粒子を生長させるために次のような注意が必要である。

- (1) 濃度は、適当な範囲で、できるだけ薄くする。
- (2) 液温を高くする。
- (3) pH の上昇を徐々に行ない、よく攪拌する。
- (4) 沈殿を熟成する。
- (5) 凝集剤、凝集助剤を加える。

(3)に関しては、強アルカリよりも消石灰 CaCO_3 のような弱アルカリを採用する方がよい沈殿が得られる。アルカリの添加は段階的に行なうのがよい。

沈殿の凝集性には pH や共存物が大きな影響を与える。

図2は水酸化鉄の凝集領域を示すもので、凝集領域において水酸化鉄コロイドは電荷を帯びずよく沈降する。しかし、低 pH 側ではコロイドは正に帯電し、高 pH 側では負に帯電するために、いずれもコロイドが安定化し、凝集沈殿が起こりにくい。溶液に多価アニオンを加えると、正電荷が中和されるため凝集領域は低 pH 側に動き、逆に多価カチオンを加えると高 pH 側に移動する。

図2 鉄イオンの凝集 pH 域。

汙過処理は、砂、多孔性物質、汙布等の汙材を用いて行なうが、汙材の再生は面倒である。汙布に汙紙を併用し、沈殿を汙紙ごと取り外すようにすれば、汙布洗浄の手間は大幅に軽減される。

(5) 活性汚泥法

有機物を含む廃水を、ばう気処理すると好気性生物によって有機物が酸化されるとともにゼラチン状の汚泥を生じてくる。その際には

の反応が進行し、生成した汚泥は有機物を吸着し、その酸化を促進するので、活性汚泥法とよばれる。活性汚泥の一部を返送して廃水に加えつつ、空気吹き込みを行なうと能率よく廃水処理ができる。蓄積した汚泥は焼却したり、肥料として用いられる。

図3に活性汚泥法のプロットを示す。

図3 活性汚泥法。

3. 廃有機溶媒および廃油の処理

(1) 可燃物

実験室から排出される溶媒および油類の大部分は可燃性であり、焼却処理を行なうのが普通である。可燃性有機物の種類は極めて多いが、実験室から主として排出されるものについてその特徴を簡単に述べよう。

(a) 炭化水素類：化学系の実験室からは n -ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが、また、機械、金属、化学工学系の実験室からは機械油、潤滑油などが排出される。これらはいずれも燃焼熱が大きく、水に不溶で、燃焼処理は容易である。

(b) ケトン類：アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノンなどが良く用いられる。これらはいずれも水に可溶であり、水を多量に含んで排出されることが多いので単独では燃焼しにくい。溶媒抽出によく用いられるメチルイソブチルケトンは水に難溶でかつ燃えやすい。

(c) アルコール類：低級アルコール、とくにメチルアルコール、およびエチルアルコールがもっとも多い。低級アルコールおよび多価アルコールの多くは水に可溶で

あり、水を多量に含んで排出されることが多い。フェノール、クレゾール類もよく用いられるが、これらは比較的水に難溶である。

(d) エーテル類：単にエーテルといえば、ジエチルエーテルをさすのが普通であり、溶媒抽出などに多く用いられる。この物質は水に難溶で、蒸気圧(442 mmHg at 20°C)が高く、沸点(34.5°C)、引火点(-45°C)が低いので燃焼処理には危険が伴う。このほか、環状エーテルであるジオキサンが溶媒として多く用いられるが、これは水とよく混和する。試薬としてよく用いられる石油エーテルは、沸点 30~70°C の石油直留留分であり、厳密にはエーテル類ではない。

(e) アルデヒド類：医学、生物系から時として大量のホルマリン(ホルムアルデヒドの 37% 水溶液)が排出されることがあり、大量の水と浮遊物を含むため、そのままでは処理できないことが多い。アセトアルデヒドはジエチルエーテルよりも沸点が低く(20.2°C)で、引火性があるが、水と良く混和するので取扱いにはそれほど危険ではない。このほかに、ベンツアルデヒド、フルフラールなどが溶媒として用いられるが、これらは水に難溶である。

(f) エステル類：化学実験室では酢酸エチル、酢酸ブチルなどがよく用いられる。油脂(グリセリンと高級脂肪酸のエステル)なども排出されることがある。無機酸とのエステルとして、硫酸エステル、硝酸エステルなどがあるが、前者は燃焼して SO_2 を発生し、また後者は爆発性があるので危険である。

(g) 有機窒素化合物：ピリジン、ブチルアミン、ニトロベンゼンなどが抽出用溶媒に、またアニリン、アセトニトリル、ホルムアミドなどが溶剤として用いられる。有機窒素化合物は熱分解によって HCN を発生するので、高温で十分滞留時間をとって HCN をさらに分解する必要がある。また、ある種のニトロ化合物(たとえば TNT)は爆発性があるので取扱いには十分の注意を要する。

(h) 有機ハロゲン化合物：ジクロロエタン、ジクロロエチレン、モノクロロベンゼンなどが抽出、洗浄、再結晶などによく用いられる。いずれも水に難溶である。ハロゲン化合物は燃焼によって HCl などの腐食性ガスを発生するのでアルカリ溶液に吸収させなければならない。

(2) 難燃物

実験室では、溶媒、洗浄油、潤滑油、伝熱媒体および絶縁油として用いる。一般に熱安定性が良く、高温(800~900°C)ではじめて熱分解を起こして燃焼する。いずれも熱分解によって大量の有毒ガスを発生するので、排

気ガスの後処理に十分な注意を払わなければならない。以下、主要なものについて説明する。

(a) 溶剤・洗浄油：クロロフォルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン(パークロルエチレン)、ジブロムエタンなど。

(b) 潤滑油：セバシン酸エステル類、ポリアルキレン・グリコール類、フルオルエステル類、リン酸エステル類など。

(c) 伝熱媒体、絶縁油：炭化水素系では各種アルキルベンゼン、アルキルナフタレン類およびポリイソブチレン、ポリブテン類など。含ハロゲン系では塩化ベンゼン、塩化ナフタレン、塩化トリフルオルビニル重合体など。含酸素系ではセバシン酸エステル類、フタル酸エステル類など。その他スルホン系の合成油、シリコン油なども多く用いられる。従来よく用いられていたポリ塩化ビフェニル(PCB)は人体に極めて有害なので、その製造および使用が禁止されており、取扱いについては法的な規制をうける。

(3) 可燃物の貯蔵上の注意

可燃性の有機溶媒および油類は危険物であり、それらの貯蔵にあたっては消防法による規制がある。消防法では危険物を 6 つの類に分けており、類の異なるものを同一室内に貯蔵することは禁じられている。また類ごとに品名をあげて、容器および貯蔵量を規制しているので規制をこえて貯蔵する場合には別に法律の定めに従わなければならない。可燃性液体は第 4 類、ニトロ化合物、硝酸エステルなどの爆発性物質は第 5 類に属する。第 4 類はさらに細かく、第 1 石油類(引火点 21°C 未満)、第 2 石油類(同 21~70°C)、第 3 石油類(同 70°C 以上)および非石油類に分類される。引火点の低いものほどその制限貯蔵量は少ない。可燃性液体のうち、引火点が 30°C 未満のものをとくに引火性液体とよぶ。これらは常温で可燃性蒸気を発散するので火源があれば容易に引火する。混合物の場合は一般に低沸点成分の割合が引火性をきめるので、貯蔵に当っては内容物を確実に把握しておかなければならない。引火性の液体にクロム酸、過マンガン酸、過酸化水素などの酸化剤や過塩素酸、硝酸、アンモニウム塩、窒化物、ハロゲン類を混入すると爆発または発火するので極めて危険である。またニトロ化合物、硝酸エステル、過酸化有機化合物、アセチレン化合物などは、その物質自体に分解爆発する性質があり、これらを可燃物と混合してはならない。

4. 処理の基本方針

(1) 発生源処理

まず考えられるのは、有害廃液をその発生源において

処理しようという態度である。これは実験者が自らの手許で有害物質の処理(分離除去、無害化あるいは精製後再使用)を行うことによって極力その排出量を減少させようとするもので、研究者のモラルとしてこれを最も重要とする考え方である。重金属を沈殿として分離したり、有機溶媒を蒸留によって再生したりするのはその一例である。再生または回収による再使用は物質の有効利用になるし、またこれらを義務づけることによりおのずから実験計画が慎重になり薬剤がむしろ節約できる。発生源処理は精神面から考えても好ましいものであり、ある場合にはかなりの効果が期待できるが、次のような問題点もある。

(a) パンプレットを定期的に配布し、処理方法を繰返し説明するとともに環境保全に関する精神面の教育を行わなければならない。

(b) 実験者は必ずしも化学の専門家ではないので、処理法を十分理解しえない場合もある。とくに新規の学生の教育には大きな労力を必要とする。

(c) 各人が研究、実験のかかなりの時間を廃液処理にさかなければならないので、全体としては労力および時間の無駄使いになる。

(d) たとえば5ℓのクロム酸混液を処理するには、少なくとも10ℓの容器、多量のアルカリ、攪拌器、および容量の大きな汙過装置を必要とする。このような設備を各個に備えたとすれば全体としては経費の無駄使いになる。

(e) 各実験室において処理の実効がどの程度あがっているか、その実態を正確に把握するのは困難である。

原点処理を口にするのは容易であるが、実験者の心理や上記の困難を考えると、これにのみ頼る考え方は実際的とは思われない。とくに大きな実験、研究施設においてはそうである。

(2) 一括処理

各実験室において適当な容器(たとえば20ℓ半透明プラスチック容器)に廃液を分類貯留してもらい、これを定期的に集収し適当な処理施設において一括処理する。そのためには適当な管理組織を設け、分類、収集および処理の方法について検討しなければならない。一般に施設の処理能力および処理経費には限度があるので収集すべき廃液はある程度濃度の高いものに制限せざるを得ない。幸いなことに、実験室で取扱う有害物質の濃度は通常g/ℓのオーダーのものであり、また有機溶媒などはそのまま薄めずに用いるので、排出する有害物質の絶対量の大部分は濃度の比較的高いものに限られている。完全を期するためには、各実験室において廃液の濃度をなるべく薄めないようにすることが必要であり、たとえば器具などはなるべく少量の液で洗って洗液を貯留するよ

うに注意する。この処理方針では、収集した廃液の組成が複雑多岐であり、濃度も必ずしも明らかでない。したがって処理に当っては、収集した廃液の性質の変動にかかわらず、いつも同じ操作で処理を行いうる方法を確立しなければならない。しかし、多くの場合、有害物質が多種類含まれていることがむしろ処理を容易にする(後述)。なお実験室からの排水が直接公共下水処理場に導かれる場合には、BOD成分(水溶性の有機溶媒を含む)はそのまま流しに放流して差し支えない。しかしそうでない場合にはこの成分を別途に、たとえば活性汚泥法により、一括処理しなければならない。

以上に述べた一括処理法では多勢の実験、研究者の廃液を集めて処理するので次のような注意が必要である。

(a) 廃液の分類は実情に応じて定める。分類をあまり多項目にするのは実際的ではない。

(b) 貯留容器は規定の型のものを各実験室の経費で必要数購入させるのがよい。中央経費で購入し無料で配布すると、他目的に使用され無責任になる。容器には分類番号、実験室名を記入させる。

(c) たとえばシアン化合物廃液を他の酸性廃液と混ぜたり、比重の大きいクロム酸混液を容器一杯にしたりすることは危険なので厳重に注意する。

(d) 収集にさいしては、指定の場所に各実験者が持参し、それを一括収集する。廃液の種類、容積を実験室群(または学部、研究所)ごとに集計、記録する。これにはオーソライズされた専任者を当てる。各実験者が容器を直接処理施設に持参する方法もあるが収集記録はとりにくくなる。

(e) 施設の運転には専任者を当て、運転記録をつける。処理水は規定の分析を行い、安全を確認してから放流する。小さな実験機関では、各実験者が施設の運転にあたる場合もあるが、無責任体制になりやすい。

(f) 写真定着液については銀の回収を処理業者に依頼する方法もある。

(g) 処理施設の管理・運営の責任体制を確立するとともに、実験者がルールを守るように、定期的に繰返し教育しなければならない。

一括処理は発生源処理よりは確実であり、かつ処理の実態を的確に把握できる利点がある。

5. 北海道大学における廃液処理

(1) 経 過

北海道大学では1日10000t近い水を使用している。この水は最終的にはすべて札幌市の新川下水処理場で処理される。したがって廃水中にBOD成分が含まれていても問題はない。しかし重金属その他の有害成分が含まれていれば公害の原因となる可能性があるので昭和

46年から47年にわたり、定期的に構内排水溝のいろいろな場所で採水し、水質の変動を調べた。有害成分の濃度は下水道排出基準を超えることはなかったが、これはあくまで多量の水によって希釈されたためであり、排出する有害物質の総量をできるだけ少なくすべきであるという結論に達した。そこで昭和46年6月に廃水処理準備委員会をつくって廃水処理方式の検討をはじめた。昭和48年8月には構内の一隅に廃水処理施設が完成するとともに有害廃液管理委員会が発足した。施設の運転は外部の専門技術者に依頼し委員会がこれを監視指導することになった。参考のため全般にわたる施設の管理運営組織を図4に示す。廃有機溶媒・廃油については外部に処理を依頼しているが、いろいろ問題があるので燃焼処理施設を大学内に設置すべく現在その計画が進行している。

図4 北海道大学有害廃液処理施設事務処理機構図。

(2) 有害廃液の分類と収集

有害廃液として(表5)のものを指定した。各研究室ではこの分類にしたがって20ℓポリタンクに廃液を保存

し、これを定期的に収集する。このうち前述の廃油と廃有機溶媒、および写真定着液は学外に依頼して処理している。収集すべき廃水の濃度は、その種別に応じる値以上のものに限定した。これはあらかじめアンケート調査によって有害物質の総量がどのような濃度範囲に分布しているかを調べた結果に基づいて定めたものであり、毒性の強いものは限界濃度を低くしてある。しかし、現実には規定の濃度以下のものも集荷されているようである。なお、北海道大学では有害成分を含まない酸およびアルカリは処理対象から除外している。これは、北海道大学で使用している水(大部分は地下水)が、酸やアルカリに対し十分な中和能力を持つからである。

(3) 廃水処理

処理は回分方式によって行う。上記のように、廃水は種別ごとに分類して収集しているが、この分類は一応便宜的なもので、実際には1つの種別の廃水中に他の種別の有害物質が混在している。たとえば、シアン廃水中には例外なく重金属イオンが共存するし、一般金属廃水中に水銀を含む場合もしばしばある。処理施設においては、廃水を、クロム酸廃水、アルカリ性廃水(シアン廃水はこの中に含まれる)水銀化合物溶液および酸性廃水(それ以外の廃水を混ぜ合わせたもの)の4つに分けて貯留し、図5に示すような手順にしたがって処理している。処理装置のフローシートは図6に示す。処理手順を少し詳しく説明しよう。

(A) 酸性廃水

(i) 廃水を反応槽に入れて適量の温水(大型瞬間湯わかし器で加熱)で希釈して2.5tにする。通常希釈倍率は5~10の範囲にとる。溶液はほとんど例外なく強酸性(pH 0~1)を示す。

(ii) クロム酸廃水を加え、約40℃で2hr放置して有機物を酸化分解する。クロム酸が不足のときは工業用クロム酸を加える。Cr⁶⁺が充分過剰にあるかどうかは簡易定性分析(ジフェニルカルバジド法)により確かめる。

表5 有害廃液の分類(北海道大学、昭和49年)。

		(mg/ℓ)
A. 特殊廃水		全量
① クロム酸混液	有機水銀 無機水銀	1以上
② 水銀化合物溶液		100以上
③ 一般金属化合物溶液(Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Sb, Ag, Bi)	金属	100以上
④ シアン化合物溶液(アルカリ性)	CN	100以上
⑤ ヒ素化合物溶液	As	10以上
⑥ フッ素化合物溶液	F	100以上
⑦ 有機リン	P	10以上
⑧ 写真定着液		全量
B. 廃油(有機塩素化合物を含まないもの)		全量
C. 廃有機溶媒(水溶性のもの、引火点の低いものおよび有機塩素化合物を除く)		全量

(註) Aの①~⑦が処理対象

図5 北海道大学における廃水処理方式。

図6 処理装置の概略。

(iii) Fe^{2+} 塩 (FeSO_4 または FeCl_2) を加えて Cr^{6+} を還元する。

(iv) 適量の消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を加えこれを十分に溶解させる。

(v) 凝集剤として Fe^{3+} 塩 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ または FeCl_3) を加える。また水銀除去を完全にするため少量の硫化ナトリウムを加える。

(vi) カセイソーダを加えて pH を約 8.5 にする。その際、pH 2~3 の範囲では pH 上昇の速度をなるべく遅くする。

(vii) 適量の活性炭末および活性白土を加える。

(viii) 沈殿と溶液を熟成槽に移して約 2 hr 通気し、その後一夜放置して沈殿を熟成する。熟成中に多少 pH が低下し 8.2 程度になる。

(ix) フィルタープレスで沈殿を汙別する。その際、汙布の上に汙布と同じ大きさの汙紙を貼りつけておき、沈殿は汙紙ごと外してビニール袋に貯蔵する。これは汙布が沈殿で汚れるのを防ぐためで、これにより汙布洗浄の手間が省ける。

(x) 汙液は活性炭塔とサンドフィルターに通して着色成分や残存する有害成分をさらに取り除いたのち、処理水槽に入れる。

(xi) 処理水が十分量たまってからその分析を行ない、安全を確認したのち、公共下水道に放流する。

(B) アルカリ性廃水

おもにシアン廃水から成る。つぎのように処理する。

(i) 次亜塩素酸ナトリウムの過剰量を加え、カセイソーダで pH を 10 以上とする。

(ii) 硫酸を加えて pH を 7.5~8 に下げ 1 hr 放置する。

(iii) 溶液を酸性廃水に加え、酸性廃水と一緒にして処理する。

運転に先立ち、処理しようとする原廃水について希釈率や各種薬剤の添加量を決めるための簡易試験を行なう。希釈率は 2.5 t の希釈廃水に対し約 80 kg の沈殿物が得られるように決めている。この簡易試験のために 1~2 hr を要する。運転には反応 6 hr、熟成 14 hr、汙過 6 hr を必要とする。

運転結果の例を表 6 に示す。原廃水の分析はとくに行ったものであり、通常分析するのは処理水のみである。この処理方式では、廃水中の有害物質の種類が如何に複雑多岐であっても、また廃水の質がどのように変わっても、何時も同一の操作で誰でも容易に運転できるように配慮している。比較的多量の第 2 鉄塩を凝集剤として添加し有害物質を一括処理するのはそのためである。なお各種添加剤の作用および各操作の意味は次のようである。

(i) 廃クロム酸混液またはクロム酸の添加により廃

表6 処理水の 水 質 (単位 mg/l)。

		CN	アルキル Hg	全 Hg	Cd	有機 P	Pb	Cr ⁶⁺	全 Cr	As	Cu	Zn	Fe	Mn
例 1	原廃水 処理水	<0.025 <0.025	<0.001 <0.001	45 0.0005	0.10 <0.01	<0.02 <0.02	<0.20 <0.20	3600 <0.04	3620 <0.02	0.42 <0.002	2.18 0.04	4.5 0.22	101 0.07	141 0.27
例 2	原廃水 処理水	0.253 <0.025	<0.001 <0.001	48 0.0006	22.8 0.01	<0.02 <0.02	6.75 0.20	1800 <0.04	1810 <0.02	0.63 0.003	796 0.15	665 0.09	76 <0.05	97 0.95
	下水道規準	1	0.001	(0.005)	0.1	1	1	0.5	2	0.5	3	5	10	10

水中の有機物その他の還元性物質が分解する。すなわち有機水銀の無機化、有機リン化合物およびシアンの分解などが期待できる。有機キレート剤も分解するので金属水酸化物の生成が容易になり、また廃水の色度および COD が低下する。

(ii) 酸性で硫化ナトリウムを加えると水銀が HgS として選択的に沈殿する。

(iii) 消石灰を加えると中性でフッ化物イオンが CaF_2 として沈殿する。 Ca^{2+} イオンは SO_4^{2-} イオンとともに第二鉄による凝集を容易にする。

(iv) 第二鉄塩は凝集剤として働くばかりでなくヒ素の共沈に役立つ。

(v) 活性炭末および活性白土は吸着剤として働き、また、フィルタープレスによる汙過を容易にする。

(vi) 一連の工程で除去できなかった微量有害物質は活性炭塔で除去される。

(vii) シアン廃水中の金属イオンも水酸化物として除去される。次亜塩素酸によるシアン分解過程で未分解のシアン化合物があったとしてもクロム酸で分解されるであろう。

(4) 廃溶媒処理

現在計画中の燃焼処理施設については、従来の収集の経験および予備試験の結果から次のことを目標としている。

(a) PCB を除き、すべての有機溶媒、油および固型有機物の処理を前提とする。とくに有機物を多量に含んだ廃水は既設の廃水処理施設では処理できないのでこれも焼却できるような設備を考える。

(b) 燃焼排ガスについては、国および地方公共団体の排出ガス規制値に適合させる。大学、研究所などの施設は規模が小さいため、通常は規制の対象外であるが、規制値を厳格に守るという姿勢が大切である。

(c) 原廃液の分別収集は事実上困難であり、従来程度(前述)の大まかな分類による収集をせざるを得ない。また、北海道の特殊事情として冬期間は燃焼施設の運転ができないので、その間は貯蔵しなければならない。したがって収集した廃液を安全に貯蔵する工夫が必要である。

(d) 施設の運転は極めて容易であり特別の技術、経験および資格を必要としないものでなければならない。これはこのような不定期に稼動する設備にしかるべき人材を確保することが困難なためである。

(e) 運転費の経済性については一応問題としないが、保守点検が容易で多額の補修費を必要としないものであること。これは特に大学、研究所などの場合、建設費の数%に昇るような多額の補修費を計上することが困難なためである。

以上を考慮して、北大では収集した各種の廃溶媒、廃油を混合し、これに意図的に 30% 程度の水を添加して乳化し、一括貯蔵し、また助燃剤のたすけで一括燃焼を行なう方法を考えている。有機廃液処理施設のフローシートの一例を図 7 に示す。この方法によれば廃液貯蔵の際の安全性が大きく、また焼却の際、熱量が均一化されるので助燃剤(灯油または軽油)による炉内の温度制御が容易になる。また水と混合燃焼することにより NO_x の軽減も期待される。われわれはこのようにして上記の(a)~(e)の目標を満足しようと考えている。現在、このような方針にもとづいて小型の試験炉による燃焼試験を続行中である。

A: 水+乳化剤, B: ポンプ, C: 灯油または軽油, D: 貯槽, E: 乳化器, F: 収集容器, G: 空気, H: ブローア, I: 廃液バーナー, J: パイロットバーナー, K: 助燃バーナー, L: 燃焼炉, M: 冷却塔, N: アルカリ洗滌塔, O: 除湿器, P: アフターバーナー, Q: 排気塔, R: 冷却水, S: NaOH 補給, T: NaOH 溶液, U: 廃 NaOH の処理(既設廃水処理施設へ)

図7 有機廃液燃焼処理装置の概略。

参 考 書

- (1) 文部省: 大学における廃棄物処理の手引, MEJ 4250, (1975)。
- (2) 岡本 剛, 後藤克己, 諸住 高: 工業用水と廃水処理, 日刊工業新聞社, (1972)。
- (3) 東京都公害局: 公害防止管理者ハンドブック, 帝国地方行政学会, (1971)。
- (4) 日本化学会: 化学実験室の安全指針, 丸善, (1966)。
- (5) 日本規格協会: JIS ハンドブック, 公害関係, (1976)。