

有害物質の無害化技術

竹 下 健次郎*

1. 有害物質に関する基準と罰則

水質汚濁防止法における「人の健康に係る環境基準の項目」(いわゆる有害物質)は、シアン、アルキル水銀、有機リン等合計9項

目が指定されており、その環境基準は表-1 のとおりである。

表-1 有害物質の環境基準値 (ppm)

項目	シアン	アルキル水銀	有機リン	カドミウム	鉛	6価クロム	ひ素	総水銀	PCB
基準値	ND	ND	ND	0.01 以下	0.1 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.0005 以下	ND

(注) 1) NDとは「検出されないこと」(表-3参照)

2) 昭49環境庁告示63号、全部改正

3) 昭50環境庁告示3号、一部改正

また、その排水基準値については、表-2 に示すとおり、全国一律の基準値が制定されているが、特定の地域については「上乗せ基

準」が定められている。なお、「検出されないこと」というのは、表-3に示す「定量検出限界値」のことである。

表-2 有害物質の排出基準値

項目	シアン (ppm)	アルキル水銀	有機リン (ppm)	カドミウム (ppm)	鉛 (ppm)	6価クロム (ppm)	ひ素 (ppm)	総水銀 (mg/l)	PCB (mg/l)
基準値	1	ND	1	0.1	1	0.5	0.5	0.005	0.003

表-3 定量検出限界値 (ppm) と測定方法

項目	シアン	アルキル水銀	有機リン	カドミウム	鉛	6価クロム	ひ素	総水銀	PCB
検出限界値	0.1	0.001	0.1	0.002	0.01	0.05	0.001	0.0005	0.0005
測定方法	JIS-K 0102- 29.3 (1ℓ)	※	JIS-K 0102- 23 ※※	JIS-K 0102- 40 (0.5ℓ)	JIS-K 0102- 39 (0.1ℓ)	JIS-K 0102- 51.2 (50mℓ)	JIS-K 0102- 48 (1ℓ)	原子吸光度法	ガスクロマトグラフ法

* 本協会常任理事

九州大学生産科学研究所教授、工博

(注) ※ ガスクロマトグラフ法及び薄層クロマト分離——原子吸光度法の両方法。

※※ メチルジメトンについては、薄層クロマト——モリブデナム法。

() 内の数字は試料採取量。

このように、有害物質に対する国や県・市の規制はきわめてきびしく、もしこれに違反した場合には、「人の健康に係る公害犯罪の処罰に関する法律」(法律第142号)によつて、工場、又は事業所の責任者は「犯罪者」として処罰されることになっているから、十分な対策と警戒が必要である。

本報ではこれら有害物質のうち、シアン、カドミウム、6価クロム、クロムめっきスラッジ、及びPCBの無害化処理法について、若干の所見を述べてみたい。

2. シアンの処理技術

シアンを含む排水には、めっき排水、コークス工場排水、アクリルニトリル製造工場排水、カラーフィルム現像排水などがあり、その種類によって成分や形態が異っているから、処理の方法も違ったものとなる。また、めっき排水についても、シアン化合物の形態、濃度、共存成分、並びに処理液の目標濃度に応じて、適切な方法が選ばれる。

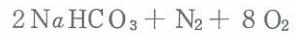
(1) めっき排水の処理方式

1) アルカリ塩素法

この方法は、Ni、Feのシアン錯化合物やフェノール類を含まないような排水に適用される。pHのコントロールに注意する必要があり、第一段としては、有毒な CNCl を発生しないように $\text{pH} > 9$ とし、第二段は N_2 まで分解せしめるために $\text{pH} < 8$ にて処理しなければならない。

2) オゾン酸化法

この方法の原理は、次の反応式で示される。



この反応もpHの影響が大きく、11~12の範囲が最適である。なお、微量のCu、Mnが触媒効果を示すといわれている。

3) 紺青法

この方法は、Fe、Niのシアン錯化合物を含む排水に適用でき、使用する薬剤は硫酸第一鉄と第二鉄との混合物で安価であるが、処理液中のシアン濃度を10ppm以下にすることは困難であることに注意する必要がある。

4) 電解法

この方法は、シアンの濃度がきわめて大きい場合に効果的な方法であり、金属の回収も可能であるが、NiやFeの錯塩の場合には分解が困難であり、シアン濃度が1,000 ppm以下になると電流効率が低下する。また、設備費が高いという欠点がある。

5) 電気透析法

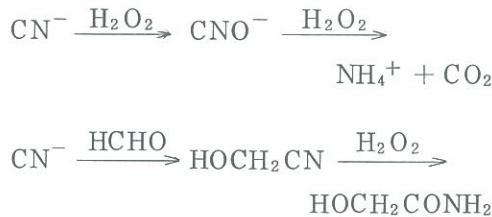
この方法は、シアン濃度が小さく、他の共存成分が少ない排水に適用されるもので、高度処理法として脚光をあびている。

(2) コークス工場排水(ガス液)の処理法

ガス液の中にはシアンのほかに、チオシアン、アンモニア、フェノール、タールなどが含まれており、特殊な処理技術が必要である。ガス液の組成(単位ppm)の一例を示すと、アンモニア(固定アンモニアを含む)4,000、硫化物(H_2S として)400、シアン化物(HCN)35、チオシアン化物(HCNS)180、フェロシアン化物($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)200、フェノール類3,000であり、CODも高い(約6,000)ので、適当な前処理を行なって、フェノールを1,000 ppm以下とした後、活性

汚泥処理を適用するが、この場合、微生物の馴化培養に熟練を要する。ガス液やフェノールを含む排水に「アルカリ塩素法」を適用すると、クロロフェノール（悪臭）を生ずるからよくない。

また、有機物を含むシアン排水に「アルカリ塩素法」を用いると、クロロホルム（発がん性があるといわれる）を生成するという報告もあるので、最近、ペーオキサイドによるシアン排水の処理法がクローズアップしている。デュポン社は、過酸化水素とホルマリンを用いたシアンの分解プロセスを開発しており¹⁾、「カストン」という商品名で販売されている。²⁾ この原理は次の反応式で示される。



コストは約140円/m³で、アルカリ塩素法の約40円/m³より高い。

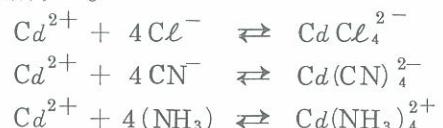
この他に、硫酸銅（30 ppm）の共存下にて、pH 9以上にて過酸化水素を作用せしめて、シアンを分解する方法もある。³⁾ なお、過酸

化水素は取扱いに注意を要するが、わが国では日本ペーオキサイド㈱で販売されている。

3. カドミウムの処理技術

カドミウムは、イオンとして単独に存在している場合には石灰水を加えて pHを11以上にすれば、理論的には 0.0045 ppm 以下となり、環境基準値を十分満足するわけであるが、実際には鉄や亜鉛などが共存しているので、pH を 8以上にすれば、共沈作用によって殆ど完全に沈殿除去せしめることができる。

しかし、塩素イオン、アンモニウムイオン、シアンイオンが共存している場合には、過剰のアルカリにて次のような錯イオンを形成して再溶解する。



したがって、これらを含む排水に対しては、あらかじめ除去しておく必要がある。

イオン交換法によるカドミウムの処理法も研究されており、安価なニトロフミン酸カルシウムを250 °Cで熱処理した樹脂が開発されている。⁴⁾ 表-4はその処理例を示したものである。

表-4 鉱山排水のニトロフミン酸樹脂による
処理結果（単位：ppm；樹脂：1g/l）

金属 排水	Fe	Cu	Zn	Cd	Ca	Mg
原 水	2	0.16	1.42	1.13	230	28
処理水	0.03以下	0.03以下	0.03以下	0.03以下	—	—

4. 6価クロムの処理技術

めっき排水中の6価クロムは、アルカリを加えても沈殿しないから、硫酸第一鉄、鉄粉、

亜硫酸ソーダなどの還元剤を加えて3価のクロムに還元した後、アルカリを添加しなければならないことは、すでに周知のことである。ところが、水に溶出せしめないようにする

という目的ならば、3価のクロムに還元しなくとも沈殿させる方法がある。すなわち、6価クロムの塩のうち、バリウム塩、水銀塩、鉛塩は水に難溶性であるから、塩化バリウム、硝酸水銀、又は塩化鉛の水溶液を加えれば、6価のクロムをそのまま沈殿させることができる。しかし、水銀と鉛は「有害物質」であるから、実際にはバリウム塩しか使用できないことになろう。ただし、この方式にて処理して生じたスラッジについては、6価クロムを含むが故に、「廃棄物の処理及び清浄に関する法律」により、コンクリート固化などの方法によって、海水に飛散しないようにしたりえて海洋投棄するか、又は水分75%以下に脱水したりえて地下水に滲透しないように措置し、「有害物質を含むスラッジの投棄場所」であることを表示し、埋立処分を行わなければならない。

将来は、イオン交換法によるめっき排水の処理方法が普及するものと思われる。現在では、樹脂が高価であり、高濃度の排水の場合には樹脂の損傷が著しいという欠点があるが、クロム酸の回収ができ、スラッジの処分についての心配もなくなるであろう。

製革工場の排水には、6価クロムのほかに、毛、脂肪、タンパクなどの夾雑物が含まれており、BOD 3,000 ppm、油分 100 ppm、クロム 500 ppm に達する悪質の排水であるから、めっき排水のクロム処理と同様な処理を行うまえに、油分分離、凝集沈殿などの処理が必要である。

5. クロムめっきスラッジの無害化処理法

(1) クロムめっきスラッジの処分の現状と問題点

クロムを含むめっきスラッジについては、安全に処分できる工業的技術が確立されてい

ないため、止むなく工場内に堆積保管されている現状である。なかには、粘土や各種添加剤を混合して「焼成」し、骨材として利用したり、或は埋立処分を行っているところもあるようであるが、学理的にみて、この方法には問題があり、たとえ、所定の溶出試験結果が「不検出」と出ても、それは偶然性をはらんでおり、厳重な吟味が必要である。すなわち、クロムを含むスラッジに関しては、これを酸素雰囲気で「焼成」する限り、6価クロムの生成を避けることはきわめて困難であり、安全な処理法とはいえない。

また、水銀を含む廃棄物に対して現在法的に認められている「コンクリート固化処理」の方法についても、これをそのまま6価クロムを含む廃棄物に対して適用することには問題があると思われる。

(2) クロムめっきスラッジの処分法に

関する従来の研究

長野県精密工業試験場は⁵⁾セメントによる固化処理について研究し、セメントの添加量、配合材（砂、石、セッコウ、塩化カルシウム、石灰、芒硝、明礬、界面活性剤等）の種類や量が固化物の強度（圧縮強度）に及ぼす影響について詳細に検討している。その結果、①固化するためには、セメント、消石灰、塩化カルシウムのうち、どれか一つ欠けても不可である。②固化の好条件としては、スラッジ（水分80%）100部（重量）に対してセメント 150～200部、消石灰40～50部、塩化カルシウム 3～5%，セメント（C）と水（W）との比（C/W）1.7～2.1であり、これで圧縮強度 150～360 kg/cm² の硬化体が得られている。③硬化体（5 mm以下に粉碎した試料について）の水による溶出試験の結果は6価クロム 0.1 ppm、全クロム 0.2 ppm以下であるが、3%食塩水ではクロムの溶出が増大する。

同試験場は、さらにスラッジに白土を加えて成型し、1,000～1,300℃（電気炉）で焼成して固形化する方法についても実験を行っているが、スラッジ（水分85%）と白土1対1の成型体を6日間風乾後、1,000℃で1時間焼成した結果、比重2.1、圧縮強度230kg/cm²の硬化体が得られ、水による溶出試験の結果、クロムの溶出は認められなかったと報告している。

山口県商工指導センターは⁶⁾、ボルトランドセメントによるめっき排水中の6価クロムの処理及びめっきスラッジの固形化について研究を行ない、①セメントの水和初期において、6価クロムイオンが著しく減少する。②高炉滓の添加がクロムの溶出を有效地に防止し、スラッジ30、セメント20、高炉滓50の硬化体のクロム溶出濃度は0.1ppmである（これに対し、スラッジ30、セメント70の場合は0.5ppmである）と報告している。

東京都公害研究所も⁷⁾、めっき汚泥のセメントによる固形化について実験を行っているが、その結果として、①汚泥1m³当たりに必要なセメント量は要求される圧縮強度によって異なってくる。②湿潤汚泥1tonを固形化し、養生水10m³を使用すれば、クロム（T-Cr）の溶出濃度は0.06ppm以下になると推算されると述べている。

兵庫県工業試験場は⁸⁾、重金属を含むスラッジの還元焼成処理法について研究を行い、工業化における問題点として次のことを指摘している。すなわち、本法による無害化焼成処理は、スラッジを約800℃の還元雰囲気中で焼成することによって達成できるが、実際のスラッジは多量の水を含んでいるため、2台の炉を用いる必要がある。すなわち、第1焼成炉（空気雰囲気）で焼成脱水し、直ちに第2炉（還元雰囲気）に投入する。また、還元炉には冷却部を付設し、高温スラッジを空

気中に排出した場合に空気酸化によって再び6価クロムが生成するのを防止する必要がある。

右田らは⁹⁾、スラッジの還元雰囲気焼成法において、助燃効果を増すために、コークス粉を混合するという方法を案出したが、コークス添加量が増すにつれて、6価クロムの溶出量が減少することを見出し、コークスは酸素雰囲気の遮断作用にも役立つことを述べている。しかし、この効果が発揮されるためには、コークスの配合量をスラッジに対して50%以上にする必要があり、また500℃以下の低温焼成ではその還元効果は望めないと報告している。

以上が現在までに報告されている研究成果の概要であるが、上記のいずれの方法も、学理的、又は実際的に問題点が残されている。

（3）クロムめっきスラッジの炭素被覆による無害化処理法

炭素という元素は、淡水や海水には勿論、通常の酸やアルカリにも安定であり、空気中でも常温では永久に変化しない物質である。したがって、炭素で被覆されたクロム成分は、水や海水で溶出されることなく、かつまた、空気との接触も遮断される結果として、6価クロムに酸化される危険性もないことになる。

しかし、炭素は固体であり、高温においても溶融しないので、クロム成分を直接炭素で被覆することはできない。そこで、600℃以下で容易に溶融し、目的物（クロム成分）の表面を十分被覆した後炭化するような物質（たとえば、石炭、ピッチ、コールタール等）を利用すれば、この目的を達成することが可能となる。

著者はこの方法を考案し、詳細な実験を行った結果、次の結論に達した。

1) 炭化剤について

① 炭化剤としては、加熱初期段階に

おいて溶融し、かつ炭化収率の大きいものが賞用されるが、このためには石炭とピッチを適当に配合する必要がある。

② 石炭とピッチの最適混合割合は今後さらに検討しなければならないが、一応等量ずつの配合剤をスラッジに対して同量添加した場合には、800°Cの加熱処理によって、クロムの溶出（水）は一応防止できる。また、1,000°C以上に加熱すれば炭化剤の添加量をもっと減少せしめてよい。

2) 処理温度について

① クロムの溶出を防止するための最低処理温度は、炭化剤の添加量によっても左右されるが、おおむね800°C以上の温度が必要である。しかし、炭化剤の十分な焼き締まりによる被覆効果を発揮するためには1,000°C以上の加熱処理が必要である。

② 「いおう」による6価クロムの3価クロムへの還元は600°Cでも十分であり、もっと低温度（「いおう」の融点付近）でも可能であるように推定される。

③ 炭化クロム（Cr₃C₂）を生成せしめるためには1,250°C以上の高温処理が必要である。

3) 加圧成型の効果について

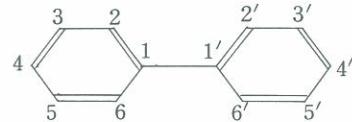
① クロムスラッジと炭化剤との混合物をあらかじめ加圧成型して乾留すれば、かなり硬度の大なる処理物が得られるが、このためには炭化剤の添加量をかなり大きくすること（スラッジの約3倍）が必要である。なお、これについては、パイロットプラントによる試験の結果をまたねばならない。

② 硬化性の処理物を製造するためには、炭化剤の他に、粘土や融剤等の効果についても検討する必要があろう。

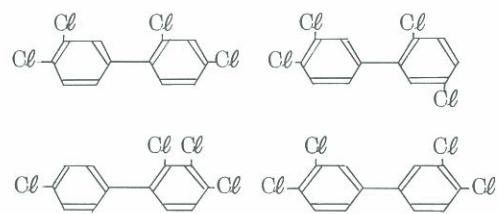
6. P C B の無害化処理法

P C Bは、ポリ塩素化ビフェニルの略語で

ある。次に示すように、ベンゼン核が2個結合した化合物（ビフェニル）の水素の代りに塩素が置換している。その塩素の数と位置により、理論的には210個の異性体ができるが、実際には約100種が検出されている。



油症の原因物質カネクロール400からは、次の4種の四塩化ビフェニルが発見されている。



カネクロール300は平均3個の塩素を有しているが、四塩化物が約20%，五塩化物も微量まじっている。

このように、P C Bは各種塩化物の異性体の混合物であるが、含まれる塩素の数によって毒性と残留性が異なり、又塩素の位置によって代謝されやすいものと、そうでないものがある。複写紙に含まれているP C Bは残留性が少なく、それほど心配はないが、船底用ペンキに含まれているP C Bは恐ろしい。¹⁰⁾

P C Bは水には殆ど溶けないが、塩素数の少ないものはppmのオーダーで少しは溶ける。油類とはよく混じり、ヘキサンやベンジンにもよく溶けるが、アルコールには溶けない。また、石けんや洗剤では洗浄できない。酸やアルカリでも分解しないし、蒸留による分別も困難である（沸点が高く、蒸気圧が低い）。

したがって、P C Bを無害化処理するには、燃焼によって分解する以外に方法はないと考えられる。しかし、塩素を多く含むP C Bは燃焼性も良くないから、十分空気を送って、

800 ℃以上の高温で完全燃焼せしめるように、特別の配慮が必要である。さらに、実用装置を設計製作する場合、熱効率をあげるため、PCBを含むスラッジや古紙を排ガスで乾燥させる必要があるが、その乾燥排ガス中にPCBが混入する恐れがあるから、十分の注意が必要である。

最近、土壤中のバクテリアの中にPCBを消化するものが発見されているが、まだ実用化の域に達していない。したがって、PCBを土壤の中に埋めて自然分解を期待することはむづかしいから、埋める場合には地下水に混入しないように、とくにPCBを含む微細なヘドロ粒子が混入しないように、十分な対策が必要である。幸いに、PCBは殆ど水に溶けないから、地下水の浄化対策は可能であると判断される。

参考文献

- 1) Environmental Science and Technology(1971), 5, [6] 496
- 2) デュポン・ファーイースト日本支社株
大宮化成工業所資料
- 3) 蟹江流行、工業用水、昭47, (6) 34
- 4) 有田静児、環境技術(1974), 3, (5),
321
- 5) 通産省立地公害局編、全国鍍金工業組合連合会、「産業廃棄物処理技術指導書(電気めっき業)昭和49.3」P. 40~51
- 6) 同上, P. 51 ~ 58
- 7) 同上, P. 58 ~ 65
- 8) 同上, P. 65 ~ 72
- 9) 昭和47年度技術開発研究費補助事業
「産業廃棄物の処理技術と有効利用に関する研究報告書」P. 77
- 10) 田中 潔(1976), PCB の複合汚染の
医学、九州大学出版会発行

トピック

大気および降雨中の水銀

陸上の大気中の水銀含量は、陸性起源の物質の影響をうけ、約7倍程度のばらつきがある。しかし海上の大気では、年間を通じほぼ一定で $1\text{ng}/\text{m}^3$ である。

一方、雨水中の水銀も、雨のふり方、又はふりはじめ、ふりおわり時をとわず一定で、

$1\text{ng}/\ell$ の濃度である。

これらの結果から、大気中の水銀は蒸気として挙動し、大気からの除去速度は小さく、滞留時間は5.7年であると推定される。

K. Matsunaga. et al (1976); Geochimical J. 10, (3) 107 より