

新技術開発

亜フェライト法

岡山大学環境管理センター

伊永隆史・井勝久喜・高橋照男

1. いきさつ

大学で発生する無機廃液には、研究・実験の都合上有機物質を含有して排出され、複数多岐な組織を有するものが多い。なかでも医学部・歯学部などから排出される廃液にこの傾向が見受けられ、基礎系、臨床系を問わず広く利用されている水銀含有染色液（以下ヘマトキシリン廃液）はその代表的なものであろう。

環境管理センター無機廃液部門では昭和54年度から技術指導員制の採用により、それまでの業者委託処理を自営処理に切り替えた。¹⁾しかし、自営処理に変更後すぐに大量の処理困難廃液を抱えこむ結果となった。上述のヘマトキシリン廃液がそれである。²⁾以前、委託処理に頼っていた頃はこのような問題はほとんどなく、業者から示された処理水の分析値を信頼して公共用水域へ排水していたわけだが、業者から引き継いだ処理方法・技術では——果たして完全に処理されていたのかどうか？——疑問な点も少なくない。（現在のセンター職員による無機廃液処理は、昭和54年2月に業者の立会い・助言のもとに処理実習を行って、実務操作を修得したものであり、ヘマトキシリン廃液はそれ以前にもずっと継続して排出されていたことが確認されている。また、水質分析も当該業者が担当していた。）自営化はこのような弊害の起こりやすいシステムを改めるためにも、実施の意義が大きいわけだが、反面予期しえなかった技術的諸問題も露呈されるので処理担当者にとっては新しい処理技術の開発及び改善等も大きな任務となるわけである。

無機廃液部門ではこのようなヘマトキシリン廃液に対し、①まず、排出部局の了解を得てある程度受入れを制限させてもらうことにしたが、ヘマトキシリンの使用中止は無理との回答が技術指導員を通じてあった。②次に、現有の凝集沈澱方式でどこまで処理可能かを検討したところ、処理水中のHg濃度を 0.3 mg/l （排水基準： 0.005 mg/l ）以下にするのは現有の設備・技術では難しいことがわかった。③共存するヘマトキシリン、アルコールなどの有機物質を酸化又は還元して分解する前処理法を併用すると、通常の処理サイクルを4回以上繰り返せば一応Hg濃度を 0.005 mg/l 以下にできる見通しを得た。④前述の③の処理方法を現有設備で行おうとすれば1バッチの処理に1か月以上要するので、貯留分を処分するために55年3月に一度実施してみたが実際の処理技術とはいえず、迅速・簡単な処理技術開発が不可欠との結論に到達した。

このような経緯があったのち、本センターでは工学部化学系学科の指導のもとに、排出部局の協力を得て、ヘマトキシリン廃液に有効な処理技術の開発研究に着手した。

検討の結果、処理操作が現行の凝集沈澱法よりも簡単で、かつ処理時間も④で述べた場合に比べて大幅に短縮可能な処理技術の開発に成功した。この方法は直ちにセンターの実際処理に取り入れられ、ヘマトキシリン系水銀廃液の処理に多大の成果を挙げつつある。なお、この方法は現行の凝集沈澱法と日本電気が実用化したフェライト法のはば中間に位置すると考えられるので「亜フェライト法」³⁾と呼び、ここではその概要を紹介するとともに無機廃液部門の現況と課題についても若干触れてみたい。

2. 実験方法

ハリスのヘマトキシリン染色液は細胞組織の染色剤として多用されており、医学・歯学の分野では基礎系・臨床系とも広く利用されている。その組成は、ヘマトキシリン(図1) 10 g、アルコール100 ml、硫酸アルミニウムカリウム200 g、酸化第二水銀5 gを蒸留水2 ℓに溶解したものである。⁴⁾ 今回の実験に使用したヘマトキシリン廃液は、本学医学部から水銀廃液としてセンターに搬入されたものをそのまま使用したものである。

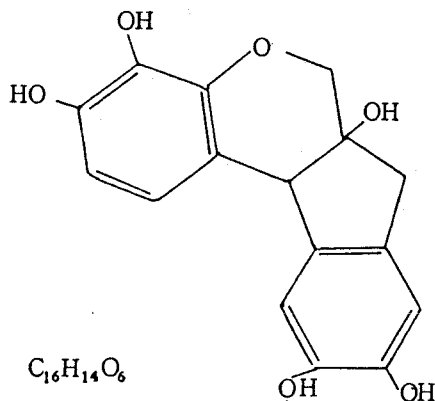


図1 ヘマトキシリン

薬品は実際の処理を念頭に置き工業用を使用した。

pHの調整には20%水酸化ナトリウムと20%硫酸を用いた。本報告の亜フェライト化薬剤としては、硫酸第一鉄200 g/ℓ、硫酸第二鉄250 g/ℓ、硫酸銅20 g/ℓの組成のものが適当であった。高分子凝集剤としてはスミフロックFA-40(住友化学製)を使用した。

比較実験として、本学の現行凝集沈澱法、処理時間の短い日本電気のフェライト法及び医療系廃液の処理に有効といわれている同和鉱業の鉄粉法により同一のヘマトキシリン廃液をそれぞれのマニュアルに従って処理した。

本研究の実験は三英製作所製MT-50A型重金属除去装置⁵⁾を使用して行った。処理操作の手順を凝集沈澱法と比較して図2に示す。この処理操作は現有の無機廃液処理設備へもすぐに適応できる簡単なものである。

ヘマトキシリン廃液は水道水で2~10倍の各倍率に希釈、全量を30 ℓになるように調節、反応液とし、それぞれの処理操作を行った。亜フェライト化処理は、反応液30 ℓに亜フェライト化薬剤1.5 ℓを注入後pH調整を行って Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合系からフェライトを生成させ、各種重金属類を沈澱・除去させるわけであるが、この時 Cu^{2+} が有機物質共存下でも水銀除去に効果的に働く(アマルガム化と推測している)ことを認めた。ろ過はろ布上での自然ろ過によったが、スラッジが磁石につくことも亜フェライト法の特徴の一つである。ろ過だけの一次処理水と、さらに活性炭吸着処理を行った二次処理水及び反応原液について、原子吸光法などにより水質分析を行って処理方法を評価した。

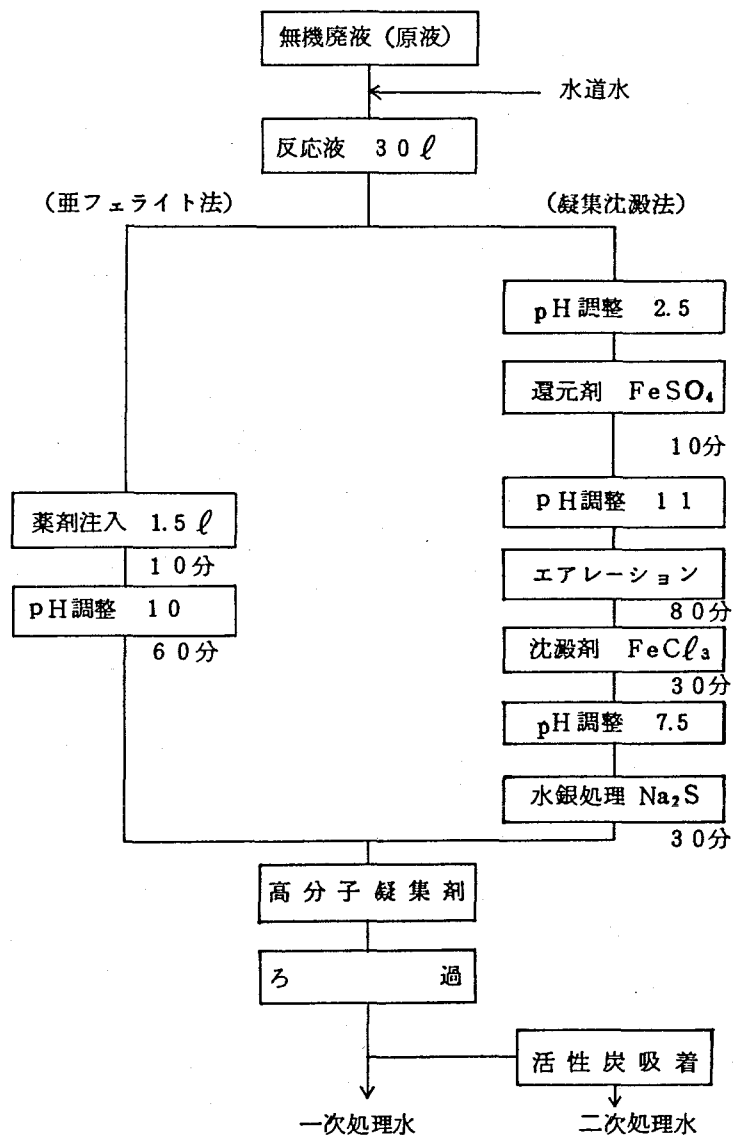


図2 亜フェライト法による重金属処理

3. 結果及び考察

表1はヘマトキシリン廃液を水道水で3, 4, 6倍に希釈した後、亜フェライト法又は凝集沈澱法により図2の操作手順に従って処理した場合の処理水（活性炭処理を行わない一次処理水）について、水銀とCOD（化学的酸素要求量）を分析した結果を示している。又、（ ）内の数字は活性炭吸着後の二次処理水についての分析結果を示している。表からわかるように凝集沈澱法では一次処理水の水銀濃度を0.3 mg/l以下にするのは難しいが、亜フェライト法では反応液の

表2 各種処理法による一次処理水の水质比較

| 分析項目 | 反応液 | 亜フェライト法 | 鉄粉法 | フェライト法 | 凝集沈澱法 |
|--------|------|---------|-------|--------|-------|
| Hg | 83 | 0.0016 | 0.065 | 0.15 | 0.36 |
| Fe | 5.1 | 0.57 | 0.75 | 0.39 | 0.12 |
| Mn | 1.1 | ND | ND | ND | 0.58 |
| Zn | 1.6 | ND | ND | ND | ND |
| Cu | 2.2 | 0.25 | 0.22 | 0.20 | 0.36 |
| Cr | 84 | ND | ND | ND | ND |
| Cr(VI) | 0.32 | ND | ND | ND | ND |
| Cd | 0.55 | 0.066 | 0.094 | 0.076 | 0.080 |
| Pb | 0.89 | ND | ND | ND | ND |
| As | 0.49 | ND | ND | ND | ND |
| COD | 1800 | 800 | 1,070 | 730 | 750 |

注) ND:不検出

(mg/l)

4. 実際処理への応用

以上の検討結果をもとに、岡山大学環境管理センター無機廃液部門の現有処理設備⁶⁾を使用して、実際のヘマトキシリン含有水銀廃液700ℓを水道水で4倍に希釈、本研究の亜フェライト法を適用して昭和56年9月に処理を実施した。一次処理の結果Hg0.0094mg/l, COD720mg/l pH8.2の水質が得られ、Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cr(VI), Cd, Pb, Asの重金属類については不検出あるいは排水基準以下となった。二次処理ではpH2.5付近において過マンガン酸カリウムを作用させてCOD成分を酸化分解し、さらに過剰のマンガンを除去するために塩化第二鉄を添加して凝集沈澱処理を行い、ろ過・活性炭吸着を経て最終処理水を得た。この処理水は水质面からみても他の処理水とそん色のないものであった(56年度廃液処理状況について、本誌p42~47参照)。処理時間も現有設備で1バッチを従来の1か月から10日間程度にまでは短縮可能と考えている。

5. 今後の課題

今回開発に成功した亜フェライト法は、簡単な装置と簡易な操作で安全・迅速に処理可能な技術を提供するもので、ヘマトキシリン廃液をはじめとする複雑多岐な組成を有する大学実験室廃液の処理に対して、有効かつ実用性ある処理方法と思われる。

この方法は反応機構の解明などに関する基礎的研究及び適用対象の拡大などに関する応用面の

の開発など、今後検討を要する課題も多いが、類似のプロセスで希薄な実験室廃水の一括・連続処理⁵⁾を実施している大学もあり、大学・研究所・医療機関等からの特殊な廃水・廃液の処理に広範な用途が見込まれる。また、ゴミ焼却炉の洗煙廃水中の水銀処理に有望ではないかと情報もある。特に、セレン、ベリリウム、タリウム、オスmiumなどの毒性元素については、大学での使用量が増えているにもかかわらず適切な処理方法がなく^{2,7)} これらの元素も同時に処理可能で、しかも迅速・安全・確実な処理技術が強く望まれている状況にあるため、本センターとしても技術開発室において岡山大学方式とも言えるこの技術の確立に鋭意努力したいと考えている。

最後に、本センターにおける廃液処理には先に報告した「エマルジョン燃焼」^{6,9)} や本技術のようなセンター独自で開発した新技術導入が不可欠であることを特に明記しておきたい。

6. 参考文献

- 1) 高橋照男, 森分俊夫, 伊永隆史, 藤元教尊, 井勝久喜: 国立大学廃液処理施設連絡会会報, 2, 8(1981)。
- 2) 伊永隆史: 岡山大学環境管理施設報, 3, 40(1981)。
- 3) 高橋照男, 森分俊夫, 伊永隆史, 藤元教尊, 井勝久喜: 日本化学会第44秋季年会講演予稿集Ⅲ, p 1984(1981)。
- 4) 田口孝爾(岡山大学医学部): 私信(1980)。
- 5) 特公昭52-8022。
- 6) 岡山大学環境管理施設無機廃液部門利用の手引き(1979)。
- 7) 庄野利之: 環境科学特別研究S.618「大学における有害物の排出動態と処理」検討班シンポジウム(1981)。
- 8) 高橋照男, 北村吉朗, 岡垣秀司, 伊永隆史: 国立大学廃液処理施設連絡会会報, 1, 43(1980)。
- 9) 高橋照男, 北村吉朗, 伊永隆史: 岡山大学環境管理施設報, 2, 43(1980)。