

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2016-22406
(P2016-22406A)

(43) 公開日 平成28年2月8日(2016.2.8)

(51) Int.Cl.
C O 2 F 1/52 (2006.01)
B O 1 D 21/01 (2006.01)

F I
C O 2 F 1/52
B O 1 D 21/01

K
I O 2

テーマコード (参考)
4 D O 1 5

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-146469 (P2014-146469)	(71) 出願人	309016854
(22) 出願日	平成26年7月17日 (2014.7.17)		株式会社ワールド・リンク
			福岡県筑紫野市上古賀3丁目2番16号
		(74) 代理人	100095407
			弁理士 木村 満
		(74) 代理人	100139262
			弁理士 中嶋 和昭
		(72) 発明者	藤 龍一
			福岡県筑紫野市上古賀3丁目2番16号
			株式会社ワールド・リンク内
		Fターム(参考)	4D015 BA03 BA04 BA11 BA19 BA21
			BA22 BB08 BB09 BB13 CA17
			DA16 DA17 DA22 DA31 DA32
			DA35 DA36 DA40 DC02 EA04
			EA14 EA16 EA32 FA02 FA15
			FA19

(54) 【発明の名称】 重金属汚染水の処理方法

(57) 【要約】

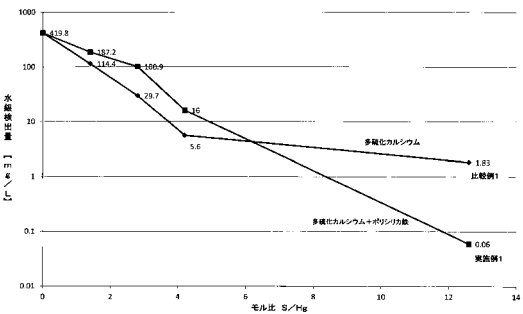
【課題】 重金属汚染水に含まれる重金属を効果的に不溶化することができると共に、重金属の再溶出の問題が生じず、かつ、硫化水素ガスの発生が抑制できる、重金属汚染水の処理方法を提供する。

【解決手段】 重金属汚染水に、 CaS_x ($x=2\sim6$) 及び鉄系凝集剤を、下記条件(A)、(B)を満たすように添加し、混合することによって析出した重金属含有フロックを沈降させる沈降工程と、沈降した重金属含有フロックからなる残渣を固液分離して、重金属汚染水から重金属を除去した処理水を得る固液分離工程を有することを特徴とする重金属汚染水の処理方法。

条件(A) : CaS_x 中の全硫化態硫黄と、重金属汚染水中の重金属とのモル比が5以上

条件(B) : CaS_x 及び鉄系凝集剤を添加後の重金属汚染水のpHが6.0~8.0

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重金属汚染水に含まれる重金属を不溶化処理する重金属汚染水の処理方法であって、前記重金属汚染水に、多硫化カルシウム CaS_x ($x = 2 \sim 6$) 及び鉄系凝集剤を、下記条件 (A)、(B) を満たすように添加及び混合し、析出した重金属含有フロックを沈降させる沈降工程と、

沈降した前記重金属含有フロックからなる残渣を固液分離して、前記重金属汚染水から重金属を除去した処理水を得る固液分離工程とを有することを特徴とする重金属汚染水の処理方法。

条件 (A) :

前記多硫化カルシウム CaS_x ($x = 2 \sim 6$) 中の全硫化態硫黄 (S) と、前記重金属汚染水中の重金属 (M) とのモル比 (S/M) が 5 以上である。

条件 (B) :

前記多硫化カルシウム及び前記鉄系凝集剤を添加後の前記重金属汚染水の pH が 6.0 ~ 8.0 の範囲である。

【請求項 2】

前記鉄系凝集剤が、ポリ硫酸第二鉄及びポリシリカ鉄、並びにこれらの水和物からなる群より選択される少なくとも 1 種以上である請求項 1 に記載の重金属汚染水の処理方法。

【請求項 3】

前記多硫化カルシウム中の全硫化態硫黄 (S) に対する前記鉄系凝集剤中の鉄 (Fe) のモル比 (Fe/S) が 0.04 ~ 0.55 の範囲である請求項 2 に記載の重金属汚染水の処理方法。

【請求項 4】

前記鉄系凝集剤が、ポリシリカ鉄である請求項 2 に記載の重金属汚染水の処理方法。

【請求項 5】

前記ポリシリカ鉄に含まれるシリカ (Si 換算) と鉄 (Fe) のモル比 (Si/Fe) が、0.01 ~ 3 である請求項 4 に記載の重金属汚染水の処理方法。

【請求項 6】

前記重金属汚染水が、6 価クロム、カドミウム、鉛及び水銀から選択される 1 種以上の重金属を含有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の重金属汚染水の処理方法。

【請求項 7】

前記沈降工程において、前記重金属汚染水に前記多硫化カルシウム CaS_x ($x = 2 \sim 6$) 及び前記鉄系凝集剤を添加して混合した後に、シリカ含有無機系凝集剤を添加して混合し、沈降せずに液相に残存する重金属含有微粒状フロックを前記シリカ含有無機系凝集剤で捕集及び凝集させて、沈降させる請求項 1 から 6 のいずれかに記載の重金属汚染水の処理方法。

【請求項 8】

前記シリカ含有無機系凝集剤が、シリカ粉末、火山灰白土、珪藻土、廃石膏及びペーパースラッジ灰からなるからなる群より選択される少なくとも 1 種以上を含む請求項 7 に記載の重金属汚染水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重金属汚染水の処理方法に関する。より詳しくは、重金属を含有する工場廃液、自然由来の重金属を含有する工事排水又は汚染土壌等を含む污水等の重金属汚染水から重金属を不溶化して、除去する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、液相に含まれる重金属の不溶化処理方法として、重金属を含む液相に硫化物及び鉄塩を添加して過剰の硫化物を鉄塩で不溶化して処理する方法が提案されている (例

10

20

30

40

50

えば、特許文献 1、2 参照)。また、他の重金属の不溶化処理方法として、酸化マグネシウムを添加した後、硫化物を添加する方法(例えば、特許文献 3 参照)が提案されている。

【0003】

水中に溶解した重金属を不溶化させる方法として、硫化物を使用する処理方法は安価ではあるが、硫化ナトリウムや硫化カルシウム等の硫化物を使用すると、硫化水素ガス(H_2S)を発生しやすく、安全性に問題がある(例えば、特許文献 4 参照)。また、従来の硫化物を使用する処理方法では、被処理水の pH を 8 以上とする必要がある。pH 8 以上では、重金属硫化物からなるフロックが形成されるが、凝集せず、沈降しないため、固液分離による重金属含有フロックの回収が困難だからである。

10

【0004】

また、有機系キレート剤処理法(例えば、特許文献 5 参照)が挙げられるが、有機系キレート剤を使用する処理法では、キレート形成により不溶化した重金属が、キレートが消失することにより再溶出することがあり(例えば、非特許文献 1 参照)、長期安定性の面で問題がある。また、有機系キレート剤処理法で発生した残渣は、毒性が高く、セメント用原料として使用しがたいという問題もある。

【0005】

一方、硫化物として、多硫化カルシウム(CaS_x)を使用する重金属の不溶化処理方法が提案されている(例えば、特許文献 6 参照)。多硫化カルシウムは、硫化ナトリウム(Na_2S)や硫化カルシウム(CaS)と比較して、硫化物イオン(S^{2-})の放出速度が小さいため、硫化水素ガスの発生が少ないという利点がある。

20

しかしながら、重金属汚染水が多硫化カルシウムによる処理には、多硫化カルシウムの添加量が多すぎると、不溶性の重金属硫化物からなるフロックとして沈降した重金属が再溶出するという問題があることが確認されている。

また、多硫化カルシウムは、硫化水素ガスの発生が硫化ナトリウム等と比較して起こりにくいものの、完全に抑制できるわけではなく、依然として、その安全性には問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

30

【特許文献 1】特許第 3 6 3 5 6 7 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 1 - 1 4 7 8 6 7 号公報

【特許文献 3】特許第 4 7 1 2 4 8 3 号公報

【特許文献 4】特開平 6 - 4 8 5 号公報

【特許文献 5】特許第 4 7 9 2 8 1 0 号公報

【特許文献 6】特許第 3 9 2 0 8 7 4 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】富田弘樹・久保倉宏一、「重金属溶出防止処理飛灰中のキレート消失に関する検討」、平成 19 年度 福岡市保健環境研究所廃棄物試験研究センター所報 33 号(2008 年 10 月)、p 1 4 2 ~ 1 4 5

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このように、多硫化カルシウムを使用した重金属汚染水の処理は難しく、重金属の含有量を規制値以下にしようとして、多硫化カルシウムの添加量を増加すると、重金属が再溶出する問題があり、改善の余地が残されていた。

かかる状況下、本発明の目的は、重金属汚染水に含まれる重金属を効果的に不溶化することができると共に、重金属の再溶出の問題が生じず、かつ、硫化水素ガスの発生が抑制できる、重金属汚染水の処理方法を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、重金属汚染水に含まれる重金属を不溶化処理する重金属汚染水の処理方法であって、

前記重金属汚染水に、多硫化カルシウム CaS_x ($x = 2 \sim 6$) 及び鉄系凝集剤を、下記条件 (A)、(B) を満たすように添加及び混合し、析出した重金属含有フロックを沈降させる沈降工程と、

沈降した前記重金属含有フロックからなる残渣を固液分離して、前記重金属汚染水から重金属を除去した処理水を得る固液分離工程とを有することを特徴とする重金属汚染水の処理方法を提供することにより上記課題を解決するものである。なお、条件 (A)、(B) は下記のとおりである。

条件 (A) :

前記多硫化カルシウム CaS_x ($x = 2 \sim 6$) 中の全硫化態硫黄 (S) と、前記重金属汚染水中の重金属 (M) とのモル比 (S/M) が 5 以上である。

条件 (B) :

前記多硫化カルシウム及び前記鉄系凝集剤を添加後の前記重金属汚染水の pH が 6.0 ~ 8.0 の範囲である。

【0010】

本発明の重金属汚染水の処理方法において、前記鉄系凝集剤が、ポリ硫酸第二鉄及びポリシリカ鉄、並びにこれらの水和物からなる群より選択される少なくとも 1 種以上であってもよい。

【0011】

本発明の重金属汚染水の処理方法において、前記多硫化カルシウム中の全硫化態硫黄 (S) に対する前記鉄系凝集剤中の鉄 (Fe) のモル比 (Fe/S) が 0.04 ~ 0.55 の範囲であることが好ましい。

【0012】

本発明の重金属汚染水の処理方法において、前記鉄系凝集剤が、ポリシリカ鉄であることが好ましい。

【0013】

本発明の重金属汚染水の処理方法において、前記ポリシリカ鉄に含まれるシリカ (Si 換算) と鉄 (Fe) のモル比 (Si/Fe) が、0.01 ~ 3 であることが好ましい。

【0014】

本発明の重金属汚染水の処理方法において、前記重金属汚染水が、例えば、6 価クロム、カドミウム、鉛、及び水銀から選択される 1 種以上の重金属を含有する。

【0015】

本発明の重金属汚染水の処理方法において、前記沈降工程において、前記重金属汚染水に前記多硫化カルシウム CaS_x ($x = 2 \sim 6$) 及び前記鉄系凝集剤を添加して混合した後に、シリカ含有無機系凝集剤を添加して混合し、沈降せずに液相に残存する重金属含有微粒状フロックを前記シリカ含有無機系凝集剤で捕集及び凝集させて、沈降させてもよい。

【0016】

本発明の重金属汚染水の処理方法において、前記シリカ含有無機系凝集剤が、シリカ粉末、火山灰白土、珪藻土、廃石膏及びペーパースラッジ灰からなる群より選択される少なくとも 1 種以上を含んでもよい。

【発明の効果】

【0017】

本発明によると、重金属を高濃度から極低濃度まで幅広い濃度で含有する重金属汚染水から重金属を除去でき、一旦不溶化された重金属の再溶出が生じず、かつ、硫化水素ガスの発生が少ない重金属の不溶化処理方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0018】

【図1】多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄添加による最終pH7にした場合の高濃度水銀模擬汚染水の水銀濃度変化を示すグラフである。

【図2】多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄添加による最終pH7にした場合の低濃度水銀模擬汚染水の水銀濃度変化を示すグラフである。

【図3】多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄添加による最終pH7にした場合の鉛模擬汚染水の鉛濃度変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の一実施の形態に係る重金属汚染水の処理方法（以下、「重金属汚染水の処理方法」と略称する場合がある。）は、重金属汚染水（以下、「汚染水」と略称する場合がある。）に含まれる重金属を不溶化処理する重金属汚染水の処理方法であって、重金属汚染水に、多硫化カルシウム CaS_x （ $x=2\sim6$ ）及び鉄系凝集剤を、下記条件（A）、（B）を満たすように添加し、混合することによって析出した重金属含有フロックを沈降させる沈降工程と、沈降した重金属含有フロックからなる残渣を固液分離して、重金属汚染水から重金属を除去した処理水を得る固液分離工程とを有している。

10

【0020】

条件（A）：

多硫化カルシウム CaS_x （ $x=2\sim6$ ）中の全硫化態硫黄（S）と、重金属汚染水中の重金属（M）とのモル比（ S/M ）が5以上である。

20

【0021】

条件（B）：

pHが6.0～8.0の範囲、好ましくは6.5～7.5の範囲である。

【0022】

重金属汚染水の処理方法の第一の特徴は、多硫化カルシウム CaS_x （ $x=2\sim6$ ）と鉄系凝集剤を同時に添加することにある。重金属汚染水の処理に多硫化カルシウムと鉄系凝集剤とを同時に使用することにより、多硫化カルシウム由来の硫化物イオンと、重金属とが反応し重金属硫化物として析出するのみならず、前記硫化物イオンとポリシリカ鉄由来の鉄塩成分が結合した硫化鉄（パイライト）が形成され、これにより汚染水中の重金属を含む成分（イオン性成分を含む）が捕集され、重金属含有フロックとなる。この重金属含有フロックは、鉄成分を含むため、比重が高く、沈降しやすい。沈降した重金属含有フロックは、容易に固液分離することができるという利点がある。

30

【0023】

そして、多硫化カルシウム CaS_x （ $x=2\sim6$ ）中の全硫化態硫黄（S）と、重金属汚染水に含まれる重金属（M）とのモル比（ S/M ）が5以上（条件（A））であり、かつ、鉄系凝集剤を添加して処理中の最終pHが6.0～8.0の範囲（条件（B））となるよう、多硫化カルシウム及び鉄系凝集剤の添加量を調節することにより、高濃度から極低濃度まで幅広い濃度にわたる重金属成分を、重金属汚染水より除去することができる。

【0024】

pH値が6.0以下であると、硫化水素ガスが発生しやすくなり、また、処理後のpH値が8.0以上になると、生成した重金属含有フロックの沈降性が悪く、沈殿した重金属が再溶出するおそれがある。重金属汚染水の処理方法では、処理水のpHを鉄系凝集剤により、6.0～8.0の範囲に調整することにより、硫化物に由来する硫化水素ガスの発生を抑制し、不溶化された重金属の再溶出を抑制することができる。

40

【0025】

また、多硫化カルシウムと鉄系凝集剤を併用する他の利点として、多硫化カルシウムから過剰の硫化態硫黄が発生した場合にも、鉄系凝集剤由来の鉄イオンと反応し、硫化鉄として析出するため、硫化水素ガスの発生を抑制できることが挙げられる。

【0026】

詳細は明らかではないが、多硫化カルシウム溶液とポリシリカ鉄等の鉄系凝集剤の両方

50

を汚染水に添加することによる相乗効果として、重金属汚染水中の重金属の酸化還元作用を増幅することが考えられる。この酸化還元作用は、汚染水中の重金属の濃度に依存し、重金属の濃度が高くなるほど還元反応速度は速くなる。よって、重金属汚染水の処理方法では、多硫化カルシウムと鉄系凝集剤の添加により、従来の重金属不溶化剤の添加量より、はるかに少ない添加量で、より多くの重金属イオンをより迅速に不溶化できる。

さらに上述のように重金属の硫化物または水酸化物と、硫化鉄、水酸化鉄を同時に生成させ、さらにpH域を6.0～8.0の範囲に調整していることで、より効果的に重金属の除去処理を行うことができる。

【0027】

以下、重金属汚染水の処理方法についてより詳細に説明する。

【0028】

〔沈降工程〕

<重金属汚染水>

重金属汚染水の処理方法において、処理対象となる重金属成分を含有する重金属汚染水は特に制限されず、いずれも処理対象となる。

具体的には、重金属成分を含有する工業廃水、有害重金属類を含有する廃液、廃水が挙げられる。また、地下水の処理にも有効である。さらに、有害重金属類の種類及びその存在形態が異なる汚染土壌、底質、汚泥や廃棄物等を水洗した際に発生する、重金属成分を含有する洗浄水も好適な対象となる。なお、汚染水には重金属以外にも有機物等の他の成分を含有していてもよい。また、汚染土壌の間隙水、焼却灰の含有水も対象となる。

【0029】

除去対象となる重金属成分は特に限定されないが、日本国環境省に告示される第二種特定有害物質に指定される重金属類である6価クロム、カドミウム、鉛、及び水銀から選択される1種以上の重金属は、重金属汚染水の処理方法の好適な対象である。なお、ヒ素、セレン、フッ素、ホウ素は、前処理として、汚染水に対して塩化カルシウムを溶解させることにより、好適に処理できることが期待できる。なお、重金属汚染水は、任意の複数種の重金属を含んでいてもよい。

【0030】

これらの被処理水（汚染水）中に有機物や共存阻害物質等の重金属以外の成分が多く含まれる場合、予めこれらを除去するか、重金属の不溶化処理後に処理することが望ましい。特に被処理水が有機酸類を含む場合には、予め分解させておくことが好ましい。有機酸類の分解は、過酸化水素等の酸化剤と反応させる方法が好ましい。

【0031】

<多硫化カルシウム>

多硫化カルシウムは、化学式 CaS_x （ x は2以上の整数）で表される化合物である。多硫化カルシウムは、還元性が高いため、溶液中で重金属イオンを還元し、硫化物や水酸化物の形態で沈澱させて無害化する効果を有する。

例えば、6価クロム（ Cr^{6+} ）は、多硫化カルシウムにより、3価クロム（ Cr^{3+} ）に還元されるとともに、大部分は水酸化クロムとして沈析して、無害化される。水銀、鉛及びカドミウムは、多硫化カルシウムに由来する硫化物イオンと反応し、金属硫化物を形成し不溶化する。また、後述するように鉄系凝集剤と同時に使用することにより、多硫化カルシウムから発生する過剰な硫化物イオンを硫化鉄（ FeS ）として不溶化するため、硫化水素ガスの発生が抑制され、安全かつ有効に使用することができる。

【0032】

なお、多硫化カルシウムは、pH6.0未満であると硫化水素ガスが発生しやすくなるが、重金属汚染水の処理方法では、重金属汚染水のpHが6.0～8.0の範囲に保持されているため、気相への硫化水素ガスの放出はほとんど見られない。そのため、環境負荷が小さく安全である。

特に、鉄系凝集剤としてポリシリカ鉄と同時に使用すると、上述のように過剰な硫化物イオンを硫化鉄（ FeS ）とすることができることに加え、ポリシリカ鉄のpH調整作用

10

20

30

40

50

により、好ましい範囲である 6.5～7.5 の範囲に重金属汚染水の pH を調整することができるため、気相への硫化水素ガスの放出がより効果的に抑制される。

【0033】

重金属汚染水の処理方法において、多硫化カルシウム (CaS_x) として、 $x = 2 \sim 6$ のものが使用されるが、 $x = 3 \sim 6$ であることが好ましい。

【0034】

市販されている多硫化カルシウムは、通常、生石灰と硫黄を原料とする水熱合成で製造されており、液体状である。多硫化カルシウム溶液中の反応に必要な全硫化態硫黄濃度は、硫黄 (S) 換算で 10～25 重量% 程度である。

ここでいう、「全硫化態硫黄濃度」とは、硫化物の形態で存在する硫黄の全濃度 (硫化物量) を意味し、塩化バリウム沈殿法 (重量法) 等の任意の公知の方法を用いて測定できる。

【0035】

<鉄系凝集剤>

重金属汚染水の処理方法において用いられる鉄系凝集剤は、塩化鉄、硫酸鉄、ポリ硫酸第二鉄及びポリシリカ鉄並びにこれらの水和物からなる群より選択される少なくとも 1 種以上であることが好ましい。これらの鉄系凝集剤は適用できる pH 値の範囲が広く、硫酸アルミニウムに比べて生じたフロックが重く、沈降しやすいという利点がある。

上述のように汚染水中の重金属は、多硫化カルシウム由来の硫化物イオンと反応して、重金属硫化物となるが、一般に、重金属硫化物は比重が小さく、沈降しづらい。そこで、鉄系凝集剤を併用することで、鉄系凝集剤に含有される鉄成分由来のフロックを形成し、このフロックに重金属 (硫化物や水酸化物等も含まれる。) を捕集させ、重金属含有フロックとして沈降させる。

【0036】

ポリ硫酸第二鉄 (ポリ鉄と称される場合もある。) は、硫酸第二鉄の硫酸基の一部を水酸化基に置換したものであり、その構造は、一般式 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n \cdot (\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ で表される。また、ポリ硫酸第二鉄は、有機物の凝集に優れるため、重金属汚染水中の有機物も併せて除去することが期待できる。

【0037】

上述の鉄系凝集剤の中でも、ポリシリカ鉄が特に好ましい。ポリシリカ鉄 (以下、「PSI」と記載する場合がある。) は、50 万ダルトン程度の分子量をもつ重合ケイ酸 (シリカ) に鉄塩を所定の割合で反応、混合したもので、例えば、特許第 4014896 号公報、特開 2008-307529 号公報に記載の方法を用いて製造できる。

【0038】

ポリシリカ鉄は、鉄成分と共に、架橋を行う作用を有する重合ケイ酸が一つの液中に含有されているため、上述の重金属硫化物や鉄成分由来のフロックを架橋して粗大粒子化し、その沈降を促進する作用を有する。

【0039】

ポリシリカ鉄に含まれるシリカ (Si 換算) と鉄 (Fe) とのモル比 (Si/Fe) が、0.01～3 であることが好ましく、0.2～1 であることがより好ましい。Si/Fe が小さすぎると、重合ケイ酸 (シリカ) 由来の上述の作用が起こりづらくなり、大きすぎると、被処理水に含まれる重合ケイ酸が多くなりすぎて、ポリシリカ鉄自体の保存安定が悪くなり、ハンドリングが難しくなるおそれがある。

【0040】

なお、ポリシリカ鉄に含まれる重合ケイ酸は無機物であるため、ポリシリカ鉄を使用して、重金属処理を行って得られる沈殿物 (スラッジ) には、無機物のみが含まれる。そのため、沈殿物は、コンクリート材料として好適に使用することができる。

【0041】

被処理水へ添加される鉄系凝集剤の量は、多硫化カルシウムの全硫化態硫黄 (S) 濃度に対して、鉄系凝集剤中の鉄 (Fe) 濃度の Fe/S のモル比が 0.04～0.55 の範

10

20

30

40

50

囲となるよう調節されることが好ましい。Fe/Sモル比は0.09～0.36であることがより好ましい。Fe/Sのモル比は多硫化カルシウムの全硫化態硫黄濃度(S)、鉄系凝集剤中の鉄(Fe)濃度により変化する。

Fe/Sのモル比が0.04より小さくなると、重金属の除去効果が低下する。また、Fe/Sのモル比が0.55より大きくなると重金属の除去効果は変わらず、鉄系凝集剤の使用量が増加し、処理コストが増大する。

鉄系凝集剤を上記のような添加比率にすることにより、多硫化カルシウムから発生する硫黄(S)を確実に硫化鉄に転換できるため、硫化水素ガスの発生を抑制することができる。

【0042】

ポリシリカ鉄は、荷電中和反応により重金属の水酸化物を生成し、シリカの凝集力により重金属の水酸化物を捕集する作用と、pH値を調整する作用とを有する。例えば、ポリシリカ鉄に含有される塩化第二鉄は、多硫化カルシウムに由来するカルシウムと硫化物イオンと反応して、塩化カルシウムと硫化鉄を生成する。また、ポリシリカ鉄中の重合ケイ酸(コロイド状シリカ)は多硫化カルシウム中のカルシウムイオンと反応し、反応した硫化鉄の表面をコーティングした状態になることにより、重金属の再溶出が抑制されることが考えられる。

また、pH値が6.0以下であると、多硫化カルシウム等の硫化物が処理中に反応して硫化水素ガスが発生しやすくなり、また、処理後のpH値が8.0以上になると、生成した重金属含有フロックの沈降性も悪くなり、沈殿した重金属含有フロックから重金属が再溶出するおそれがある。重金属汚染水の処理方法では、ポリシリカ鉄を添加することにより、処理水のpHを6.5から7.5に調整することが容易にできるため、硫化物に由来する硫化水素ガスの発生を抑制し、不溶化された有害重金属類の再溶出を抑制することができる。

【0043】

なお、重金属汚染水の処理方法に好適に使用できるポリシリカ鉄の市販品として、タイキ薬品工業株式会社製のPSIシリーズが挙げられる。具体的には、「PSI-025」(Si/Feモル比=0.25/1)、「PSI-050」(Si/Feモル比=0.5/1)、「PSI-100」(Si/Feモル比=1/1)、「PSI-300」(Si/Feモル比=3/1)等が挙げられる。

【0044】

重金属汚染水の処理方法において、沈降工程では、硫化カルシウム CaS_x ($x=2\sim6$)及び鉄系凝集剤を、上記条件(A)、(B)を満たすように添加し、混合することによって析出した重金属含有フロックを沈降させる。

【0045】

使用される設備は特に限定されないが、例えば、従来公知の処理設備の中和装置を用いることができる。

重金属汚染水の処理方法では、重金属成分を含有する汚染水に、多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄等の鉄系凝集剤を「同時に添加及び混合」する方法の具体例としては、以下の(1)～(3)に示す方法が挙げられる。

(1) 重金属汚染水に多硫化カルシウム及び鉄系凝集剤を同時に徐々に添加し、攪拌混合する。

(2) 重金属汚染水に、まず多硫化カルシウムを添加して攪拌し、次いで鉄系凝集剤を徐々に添加して攪拌混合する。

(3) 重金属汚染水に、まず鉄系凝集剤を添加して攪拌し、次いで多硫化カルシウムを徐々に添加して攪拌混合する。

【0046】

いずれの添加方法による場合も、多硫化カルシウム及び鉄系凝集剤は、少量ずつ数回に分けて添加することが好ましい。また、添加方法や添加時間の間隔等の諸条件は、重金属汚染水を使用した適合試験を事前に行い、その結果に基づいて決定すればよい。

【0047】

重金属汚染水の処理方法において使用される多硫化カルシウム及び鉄系凝集剤の量は、処理対象である重金属汚染水に含まれる重金属の種類、濃度等を考慮して、上記の条件（A）、（B）を満足する範囲内で適宜決定される。

【0048】

ここで、条件（A）において、 S/M が5未満であると、多硫化カルシウム由来の硫化物イオンが不足して、重金属含有フロックの析出が起こりづらくなり、有効に重金属処理を行うことができない。これに対し、 S/M が5以上であると、重金属硫化物が形成されやすくなり、重金属含有フロックが析出して沈降する。

なお、条件（A）において、重金属Mのモル数（Mの原子数）は、汚染水に複数種の重金属が含まれる場合はその合計値であることが好ましい。

10

【0049】

なお、 S/M の上限は特に限定がないが、 S/M が大きくなる（すなわち、多硫化カルシウムの添加量が増加する）と使用する鉄系凝集剤の量も増加し、薬剤コストが増加し、また、発生するスラッジが多くなるため好ましくない。そのため、 S/M のモル比の上限は通常100であり、 S/M の好ましい範囲は30から100程度である。

【0050】

<シリカ含有無機系凝集剤>

なお、沈降工程において、重金属汚染水が含有する重金属の種類や量、添加される多硫化カルシウム及び鉄系凝集剤の種類や量によっては、析出する重金属含有フロックが沈降しない場合がある。このような場合には、沈降工程において、重金属汚染水に多硫化カルシウム及び鉄系凝集剤を添加して混合した後に、シリカ含有無機系凝集剤を添加して混合し、沈降せずに液層に残存する微粒状重金属含有フロックを、シリカ含有無機系凝集剤で捕集及び凝集させて、沈降させることが好ましい。

20

【0051】

このシリカ含有無機系凝集剤の効果は、それが有する微細細孔へフロックが吸着されることにより、フロックを沈降させやすくすることにあると考えられる。例えば、シリカ含有無機系凝集剤を使用する場合、処理液のpHが酸性の場合は市販品のディサット（HALVO（株）製）を、処理液のpHがアルカリの場合は市販品のデイフロック（HALVO（株）製）が好適に使用される。

30

【0052】

ここで、シリカ含有無機系凝集剤は、シリカ粉末、火山灰白土、珪藻土、廃石膏及びペーパースラッジ灰からなる群より選択される少なくとも1種を含み、有機系凝集剤と異なり、重金属処理を行って得られる残渣（スラッジ）には、無機物のみが含まれている。そのため、後述するように、好適にコンクリート材料として使用することができる。

【0053】

シリカ含有無機系凝集剤の火山灰白土は、白色火山灰堆積物の総称でシラスとも呼ばれる。火山灰白土としては、シリカ65～73質量%、アルミナ12～18質量%、酸化鉄1～3質量%、酸化カルシウム2～4質量%、酸化ナトリウム3～4質量%、酸化カリウム2～3質量%を含むものが好ましい。また、珪藻土も火山灰白土と同様の性質を有する珪藻土を使用することも可能である。また、ゼオライトや人工物であるシラスバルーン等を使用することもできる。

40

【0054】

また、ペーパースラッジ灰（PS灰）は、吸水性、保水性の役割を有する成分である。

なお、本発明における「PS灰」は、古紙を再生するときに生ずる産業廃棄物を焼却したもののみならず、パルプ製造工程、紙製造工程、古紙処理工程等から発生する紙組成物を焼却することにより生成する灰も含む概念と定義する。なお、PS灰としては、多孔質PS灰が好ましい。多孔質PS灰は、上記紙組成物を高温（例えば、800℃以上）で焼成することにより得ることができる。また、紙組成物を高温で焼成することにより、ダイオキシン等の発生が抑制できるため、環境負荷を低減させるためにも、高温焼成の多孔質

50

P S 灰が好ましい。

【0055】

P S 灰の成分構成は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび酸化カルシウムがそれぞれ約 3 割前後で、他に酸化マグネシウム、三酸化硫黄、酸化第二鉄などを含み、比率が異なるものの、通常のセメント成分に近い。そのため、P S 灰をセメント原料として使用しても好適である。

【0056】

シリカ含有無機系凝集剤の種類や使用量は、多硫化カルシウムや鉄系凝集剤で処理しても沈降しない重金属含有フロックに含まれる重金属の種類や量を勘案して適宜決定される。そのため、添加方法や添加時間の間隔等の諸条件は、事前に処理対象である重金属汚染水を使用して適合試験を行い、その結果に基づいて決定すればよい。

10

【0057】

〔固液分離工程〕

固液分離工程は、上述の沈降工程の後、沈降した重金属含有フロックからなる残渣（スラッジ）を固液分離して、重金属汚染水から重金属を除去した処理水を得る工程である。

【0058】

処理水と、残渣を固液分離する方法は特に限定されないが、濾過や遠心分離等の従来公知の任意の固液分離方法を採用すればよい。分離された残渣には、重金属成分が含まれるため、後述するように残渣の固化不溶化処理を行うことが好ましい。

【0059】

ここで、特に連続的に多量の重金属汚染水を処理する場合には、所定の処理槽で、上記沈殿工程によって、重金属汚染水を処理水と沈降した重金属含有フロックからなる残渣（スラッジ）に分離した後、処理槽の上部排出口から処理水を回収し、処理槽の下部排出口から、スラリー状の残渣を回収する方法が挙げられる。

20

【0060】

処理対象である重金属汚染水を、重金属汚染水の処理方法により処理されることにより、有害な重金属濃度が著しく低減する。そのため、処理後の廃水を濾過して固体分離した処理水は、排水基準をクリアしていれば放流が可能であり、また洗浄水としてリサイクルが可能である。また、処理後の廃水が排水基準をクリアできていない場合には、再度重金属汚染水の処理方法に供してもよい。

30

【0061】

重金属汚染水の処理方法では、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄と同時に使用することにより、多硫化カルシウム由来のカルシウムイオンと、ポリシリカ鉄由来の重合ケイ酸成分が結合してケイ酸カルシウムが形成され、また、重合ケイ酸が汚染物スラリーにおける重金属を含む成分（イオン性成分含む）を捕集して、凝集フロックが大きくなり、重金属含有硫化物成分と共に沈降する。そのため、重金属成分を高濃度から極低濃度まで除去することができる。

【実施例】

【0062】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を変更しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

40

【0063】

使用した多硫化カルシウム（ CaS_x ）、鉄系凝集剤及び重金属濃度の測定方法を以下に示す。

【0064】

（1）多硫化カルシウム

a) 多硫化カルシウム 1（ CaS_x （ $x = 5.04$ ））

（株）柳井化学工業製（ CaS_x 27.5%）

pH：10.2（20℃）

ORP：-538mV

50

硫化水素イオン濃度：46000 mg/L
 硫黄濃度：186900 mg/L
 全硫化態硫黄：22 重量％
 カルシウム濃度：46300 mg/L
 S/Caモル比：5.04
 液比重：1.28

【0065】

- b) 多硫化カルシウム₂ (CaS_x (x = 3.74))
 (株) 共和熱工業製

pH：11.4 (17℃)

10

ORP：-535 mV

硫化水素イオン濃度：33000 mg/L

硫黄濃度：85000 mg/L

全硫化態硫黄：13 重量％

カルシウム濃度：28400 mg/L

S/Caモル比：3.74

液比重：1.12

【0066】

- (2) 鉄系凝集剤

- a) ポリシリカ鉄1

20

タイキ薬品工業(株)製「PSI-025」

Si換算濃度：1.1 重量％

Fe換算濃度：4.0 重量％

Si/Feモル比：0.25

液比重：1.11

- b) ポリ硫酸第二鉄

硫酸第二鉄水和物(和光純薬工業(株)製)の試薬を純水で希釈して鉄(Fe)濃度4wt%に調整した。

液比重：1.13

- (3) シリカ含有無機系凝集剤

30

HALVO(株)製「デイフロック」

【0067】

- (4) 重金属模擬汚染水の処理

水銀、鉛、六価クロムについて、試薬標準液(和光純薬工業(株)製)を使用して各重金属の模擬汚染水を製造し、各模擬汚染水に対し、多硫化カルシウムと鉄系凝集剤の添加前後の重金属の濃度を評価した。なお、試料中の重金属濃度の評価方法は以下のとおりである。

【0068】

- (5) 重金属濃度の分析方法

処理後の模擬汚染水の分析方法(処理水)は、濾紙(5C)にて濾過し、濾液を3000 rpmの回転数で20分間遠心分離機にかけた。次いで、その上澄み液を0.45 μmの濾紙にて濾過し、濾液中の重金属濃度を、(株)久留米リサーチパーク保有のICP-MS分析装置(Agilent Technologies社製 7700型)を使用して測定した。

40

【0069】

実施例1：水銀汚染水(高濃度)処理(S/Hg依存性)

- (1) 高濃度水銀模擬汚染水の調製

0.1 N水酸化ナトリウム(NaOH)、45 mLを300 mLのビーカーに入れ、水銀標準液(和光純薬工業(株)製「Hg1000」)100 mLを手で攪拌しながらゆっくりと加えた。次に、この液のpHが7なるように0.1 N水酸化ナトリウム(NaOH

50

）で調整することにより、高濃度水銀模擬汚染水を調製した。高濃度水銀模擬汚染水中の水銀濃度は、 419.8 mg/L 、 pH は7であった。

【0070】

（2）高濃度水銀模擬汚染水の処理

多硫化カルシウムとして、上記多硫化カルシウム1（ CaS_x （ $x=5.04$ ））を使用し、鉄系凝集剤として、上記ポリシリカ鉄1（ PSI-025 ）を使用した。

まず、高濃度水銀模擬汚染水100mLをビーカーに入れて、マグネチックスターラーにて攪拌しながら多硫化カルシウムとポリシリカ鉄を添加した。高濃度水銀模擬汚染水への多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄の添加は同時添加とし、模擬汚染水を攪拌しながら、多硫化カルシウム中のS濃度とポリシリカ鉄中のFe濃度とのモル比（ Fe/S モル比）が0.09になるようにして添加した。なお、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄の添加終了後も継続して5分間攪拌した。

また、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄の添加量は、多硫化カルシウム中の全硫化態硫黄のモル数と、模擬汚染水中の水銀のモル数の比（ S/Hg ）を基準に変化させた。なお、処理中の pH は、ポリシリカ鉄によって、最終的に pH 7近傍になるように調整した。

処理後の模擬汚染水（処理水）は、前記重金属濃度分析法により分析した。

S/Hg のモル比が12.6の場合の水銀濃度（ Hg ）は 0.06 mg/L 、高濃度水銀模擬汚染水液の処理後の最終 pH は7.3であった。その結果を図1に示す。

【0071】

比較例1 多硫化カルシウム単独の場合

実施例1と同様に、鉄系凝集剤を使用せず、多硫化カルシウム1のみを用い、実験を行った。 S/Hg のモル比が12.6の場合、最終 pH は11.6であった。その結果を図1に併せて示す。

【0072】

図1に示すように、添加した薬剤が多硫化カルシウム1のみの場合、添加量が多くなっても、水銀濃度が 1 mg/L を下回ることなかった。一方、添加した薬剤が多硫化カルシウムとポリシリカ鉄である場合には、添加量を増やしていくと多硫化カルシウム単独の処理よりも、高濃度水銀模擬汚染水の水銀濃度をより低い値まで低減できた。

【0073】

実施例2：水銀汚染水（低濃度）処理（ S/Hg 依存性）

（1）低濃度水銀模擬汚染水の調製

低濃度水銀模擬汚染水は、水銀標準液（和光純薬工業（株）製「 Hg1000 」）100mLを1Lビーカーに入れ、純水950mLで希釈し、 0.1 N 水酸化ナトリウム（ NaOH ）で pH 7になるように調整した。この時の水銀濃度は 3.45 mg/L と 4.57 mg/L 、 pH は7であった。

【0074】

（2）模擬汚染水の処理

水銀濃度 3.45 mg/L と 4.57 mg/L の低濃度水銀模擬汚染水をそれぞれ1Lビーカーに入れ、多硫化カルシウム1とポリシリカ鉄の Fe/S モル比0.09になるようにして、 S/Hg モル比を変化させ、実施例1と同様に処理し、処理後の水銀濃度を測定した。 S/Hg のモル比が23.4の時の水銀濃度は 0.07 mg/L 、最終 pH は7.1であった。その結果を図2に示す。

【0075】

比較例2 多硫化カルシウム単独で S/Hg のモル比が大きくなる場合

模擬汚染水濃度 4.56 mg/L のものを使用し、鉄系凝集剤を使用せず、多硫化カルシウム1のみを用い、 S/Hg のモル比が大きい場合で実施例1と同様の実験を行った結果を、図2に併せて示す。

【0076】

図2に示すように、添加した薬剤が多硫化カルシウムのみの場合では、硫黄と水銀のモル比（ S/Hg ）の値が5～8では水銀濃度を著しく減少させることができるが、それ以

10

20

30

40

50

上に多硫化カルシウムを添加して、 S/Hg の値が大きくなると水銀濃度が増加することが認められる。これは、析出した水銀硫化物から水銀が再溶出していることを意味する。

一方、添加した薬剤が多硫化カルシウムとポリシリカ鉄である場合には、 S/Hg の値が水銀濃度を著しく減少させてのちに、さらに多硫化カルシウム（及びポリシリカ鉄）を添加しても水銀濃度が増加しなかった。このことから、実施例2の処理方法では、幅広い S/Hg の値でも、析出した水銀硫化物から水銀は再溶出せずに使用できることが確認された。

【0077】

実施例3：鉛汚染水処理（ S/Pb 依存性）

（1）鉛模擬汚染水の調製

鉛模擬汚染水は、鉛標準液（和光純薬工業（株）製「 $Pb1000$ 」）を、 100 mL 、純水 96 mL と、 5 N 水酸化ナトリウム（ $NaOH$ ） 4 mL を混合して、 $pH12.7$ の模擬汚染水を調製した。鉛模擬汚染水中の鉛濃度は、 71.8 mg/L であった。

【0078】

（2）鉛模擬汚染水の処理（1）

多硫化カルシウムとして、上記多硫化カルシウム1（ CaS_x （ $x=5.04$ ））を使用し、鉄系凝集剤としてポリシリカ鉄1（ $PSI-025$ ）を使用した。

まず、上記模擬汚染水 100 mL をビーカーに入れて、マグネチックスターラーにて攪拌しながら、多硫化カルシウム1とポリシリカ鉄を添加した。模擬汚染水への多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄の添加は同時添加とし、模擬汚染水を攪拌させながら、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄との Fe/S モル比が 0.09 になるようにして添加した。なお、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄の添加終了後も継続して5分間攪拌した。その他は実施例1と同様にした。結果を図3に示す。

【0079】

図3に示すように、 S/Pb のモル比が 13 となるように多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄を添加すると、鉛模擬汚染水中の鉛濃度が大きく減少していることが分かる。そして、さらに S/Pb のモル比を大きくすると鉛濃度はさらに減少し、検出限界以下となった。このことから、本発明の処理方法では、鉛汚染水中の鉛をほぼ完全に除去でき、かつ、幅広い S/Pb の値でも、析出した鉛硫化物から鉛は再溶出せずに使用できることが確認された。

【0080】

実施例4：鉛模擬汚染水の処理（2）

多硫化カルシウム2に対するポリシリカ鉄の Fe/S モル比を変化させた場合の鉛模擬汚染水からの鉛除去効果について評価した。

なお、多硫化カルシウムとして、多硫化カルシウム2（ CaS_x （ $x=3.74$ ））を使用し、鉄系凝集剤としてポリシリカ鉄1（ $PSI-025$ ）を使用した。

実施例3と同様の模擬汚染水（鉛濃度： 71.8 mg/L ）に対し、 S/Pb モル比が 7 になるようにして、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄中の Fe/S モル比を変化させ、汚染水中の Pb 濃度の除去効果を比較した。混合方法や濃度評価方法は、実施例1と同様にした。その結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

多硫化カルシウム2とポリシリカ鉄の Fe/S モル比への影響

Fe/S (モル比)	S/Pb (モル比)	処理水中の Pb 濃度(mg/L)	
0	7	68.3	多硫化カルシウムのみ
0.090	7	35.7	
0.175	7	12.6	
0.351	7	16.3	

10

20

30

40

50

【0082】

表1に示すように、多硫化カルシウム2とポリシリカ鉄とのFe/Sのモル比が0.09~0.351の範囲で、多硫化カルシウム単独の処理よりも、鉛汚染水の鉛濃度を低減できることが確認された。

【0083】

実施例5：六価クロム模擬汚染水の処理（1）

（1）六価クロム模擬汚染水の調製方法

六価クロム汚染土30gを1Lビーカーに入れ、純水600mLを加え、硝子製攪拌棒を用いて手で3分間混合した。この混合液を濾紙濾紙（5C）で濾過し、六価クロム模擬汚染水を調製した。この汚染水のpHは7.9であり、総クロム濃度は10.7mg/Lであった。

10

【0084】

（2）六価クロム模擬汚染水の処理

試験用汚染水300mLをビーカーに取り、多硫化カルシウム1（（株）柳井化学工業製）を3倍希釈したものを450μL、ポリシリカ鉄（タイキ薬品工業（株）製PSI-025）を3倍希釈したものを450μLを同時に添加し、攪拌機を用いて、回転速度150rpmで5分間攪拌した。次に150rpmの攪拌速度で攪拌しながら、六価クロム模擬汚染水のpHが7付近になるように、3倍希釈したポリシリカ鉄を徐々に添加した。この時、3倍希釈したポリシリカ鉄の添加量は300μLであった。ポリシリカ鉄添加後、攪拌速度を50rpmにして1分攪拌後、3分間静置した。この時の多硫化カルシウムとポリシリカ鉄のFe/Sモル比は0.15であった。次にHALVO（株）製シリカ含有無機系凝集剤「デイフロック」を攪拌速度150rpmで、3分間かけて徐々に添加し、添加終了後、攪拌速度を50rpmにし、1分間攪拌した。この時のシリカ含有無機系凝集剤の添加量は0.036gであった。処理水は濾紙で濾過し、濾液中のクロム濃度を測定した。測定結果は最終pH7.2、総クロム濃度0.009mg/Lであった。

20

【0085】

実施例6：六価クロム模擬汚染水の処理（2）

実施例5と同様に、ポリシリカ鉄の代わりに、ポリ鉄溶液（Fe4w%）を使用した以外は同様に処理した。この時の3倍希釈した多硫化カルシウムの量は450μL、3倍希釈したポリ鉄の添加量は1050μLであった。この時の多硫化カルシウムとポリ鉄のFe/Sモル比は0.21であった。測定結果は最終pH7.0、総クロム濃度0.022mg/Lであった。

30

【0086】

比較例3

実施例5で、多硫化カルシウム1とポリシリカ鉄のFe/Sモル比を0.027にし、最終pHが8.8で、その他は実施例5と同様にした時の総クロム濃度は3.2mg/Lであった。Fe/Sのモル比が低くなるとクロムの除去も困難になる事が分かった。

【0087】

比較例4

実施例5でシリカ含有無機系凝集剤を使用せず、微粒子が存在した状態での総クロム濃度は1.2mg/Lであった。

40

【0088】

本発明の重金属汚染水の処理方法の、固形状重金属被汚染物における重金属の不溶化への適用可能性を検討するため、水銀で汚染された水銀模擬汚染土壌、鉛で汚染された煤塵（実サンプル）を使用して、重金属の不溶化処理試験を行った。

【0089】

実施例7：水銀模擬汚染土の不溶化処理方法

使用した試料土、及び水銀模擬汚染土調製用の重金属試薬、処理組成物成分は下記のとおりである。

〔試料土〕

50

真砂土

[重金属試薬]

水銀標準液：和光純薬工業（株）製「Hg 1000」

[処理組成成分]

多硫化カルシウム（ CaS_x ）及び鉄系凝集剤として、下記の製品を使用した。

（１）多硫化カルシウム 1：（株）柳井化学工業製

（２）鉄系凝集剤：タイキ薬品工業（株）製 P S I - 0 2 5

【0090】

（１）水銀模擬汚染土の調製方法

試料土として真砂土を使用し、試料土を 105°C にて 24 時間乾燥させたものを、非金属製の 2 mm のふるいで篩分した。 10

次いで、篩分した試料土をアルミトレイに入れ、当該試料土に水銀標準液を表 2 に示す添加量で添加して混合した後に、アルミトレイにアルミラップをかけて 90°C で 24 時間乾燥させた。さらにアルミラップを外して 110°C で 2 時間乾燥させた。

【0091】

【表 2】

試料土(g)	水銀標準液(mL)
200	200

【0092】

20

（２）水銀模擬汚染土の不溶化処理方法

水銀模擬汚染土 50 g を 500 mL ビーカーに入れて、純水 450 mL を加水して 10 重量 % のスラリーにした。この時のスラリーは pH 7.5 であった。

【0093】

多硫化カルシウムとして、上記多硫化カルシウム 1（ CaS_x （ $x = 5.04$ ））を使用し、鉄系凝集剤としてポリシリカ鉄を使用した。

模擬汚染土 500 mL に対する多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄の添加の容量割合（ $v/v\%$ ）を表 3 に示す。容量割合 A の多硫化カルシウムの場合は、マグネチックスターラーにて 45 分間攪拌した。多硫化カルシウムとポリシリカ鉄を併用する処理の場合は、多硫化カルシウムを添加後 30 分間攪拌し、その後、ポリシリカ鉄を添加して 15 分間攪拌した。攪拌終了後、濾紙で濾過し水銀模擬汚染土、プラスチックトレイに広げて 7 日間常温で風乾した。 30

【0094】

【表 3】

添加割合別試料名	多硫化カルシウム ($v/v\%$)	ポリシリカ鉄(%) ($v/v\%$)
A	0	0
B	5	0
C	15	0
D	5	5

40

【0095】

（３）不溶化処理後の水銀模擬汚染土からの水銀溶出試験

7 日間常温で風乾した処理後の水銀模擬汚染土について、（株）環境技術センターにて、溶出試験及び水銀濃度を分析した。その結果を表 4 に示す。

【0096】

【表 4】

添加割合別試料名	水銀溶出量(mg/L)	不溶化処理時のpH
A	0.65	7.5
B	0.026	11.7
C	0.00008	11.7
D	0.00006	9.8

【0097】

汚染土からの土壌汚染対策法の水銀溶出量環境基準は、 0.0005 mg/L 以下である。

表4より、多硫化カルシウム単独処理試料Cの添加割合では溶出基準をクリアしている。しかし、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄を併用した処理の試料D（Fe/Sのモル比0.09）では、試料Cの3分の1の多硫化カルシウムの添加量で溶出基準をクリア出来ている。試料Dと同量の多硫化カルシウム単独での処理の試料Bでは、水銀の溶出量が多く規制値以上に成っている。しかし、多硫化カルシウムとポリシリカ鉄を併用することにより、効率的に水銀の溶出を抑制（不溶化）できる事が分かった。

【0098】

実施例8：鉛含有煤塵の不溶化処理

使用した煤塵及び処理組成物成分は下記のとおりである。

〔煤塵〕

医療用器具焼却灰

〔処理組成成分〕

多硫化カルシウム（ CaS_x ）及び鉄系凝集剤として、下記の製品を使用した。

（1）多硫化カルシウム1：（株）柳井化学工業製

（2）鉄系凝集剤：タイキ薬品工業（株）製 P S I - 0 2 5

【0099】

（1）鉛含有煤塵中の鉛の不溶化処理方法

煤塵量30gを採取し、500mLのビーカーに入れ、純水300mLを加えた。

卓上攪拌機（新東科学（株）製BL1200）を用いて、この分散液を150rpmにて攪拌しながら、多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄を同時に添加した。添加後10分間攪拌を継続し、その後10分間静置した。この分散液に、表5に示すように、煤塵量に対する多硫化カルシウム及びポリシリカ鉄の添加量を変化させた3種類のサンプルを作製した。この時の多硫化カルシウムとポリシリカ鉄のFe/Sモル比は0.09とした。次いで定性濾紙で濾過し、濾過物をトレーに広げて7日間常温で風乾した。

【0100】

【表 5】

サンプル№	ブランク	1	2	3
多硫化カルシウム添加量(mL)	0	1.8	2.4	3.0
多硫化カルシウム添加割合 (v/w%)	0	6	8	10
ポリシリカ鉄添加量(mL)	0	1.8	2.4	3.0

【0101】

（2）不溶化処理後の煤塵からの鉛の溶出試験

各サンプルより得られた、不溶化処理後の煤塵15gをプラスチック容器に入れ、純水150mLを添加し、10（w/v%）のスラリーを調製した。次に、このスラリーを振とう機で毎分200回、振幅2cmの条件で5時間振とうして得られた溶出液を、遠心分離機にかけ、回転数3000rpmにて20分間遠心分離を行った。その上澄み液のpHと、鉛の溶出量をICP-MS分析装置を用いて測定した。その結果を表6に示す。

【0102】

【表 6】

	ブランク	1	2	3
各薬液添加量／煤塵量 [v/w%]	0	6	8	10
各薬液添加量*[mL]	0	1.8	2.4	3.0
鉛濃度 [mg/L]	22.6	0.11	0.06	0.0095
低減率[%]	-	99.51	99.73	99.96
pH	11.4	7.6	7.8	8.0

*：多硫化カルシウムとポリシリカ鉄の添加量は容積比で1：1（Fe／Sモル比0.09）

10

である。

【0103】

土壤汚染対策法による土壤溶出基準は0.01mg/L以下である。

本発明の汚染土の処理方法により、表6から多硫化カルシウムを煤塵量に対して、10（v/w%）混合し、ポリシリカ鉄と併用する事で、土壤溶出基準の2260倍の鉛を含有する煤塵からの鉛の溶出量を、不溶化処理により99.96%低減できた。

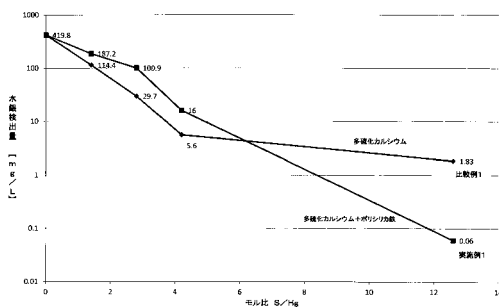
【産業上の利用可能性】

【0104】

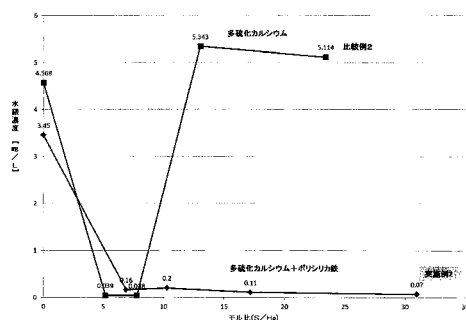
本発明の重金属汚染水の処理方法によれば、有害重金属類を含有する廃液、廃水あるいは地下水等の重金属汚染水や、汚染土壌等から発生する重金属成分を効率的に除去及び不溶化することができる。また、処理方法に使用する薬剤の割合を適正化することによって経済効果も向上させることができる。さらに環境負荷も小さいので工業的に有望である。

20

【図 1】



【図 2】



【図 3】

