

有害廃水の再生利用と資源の回収

Reusing of Water and Resources from Wastewater Including Heavy metals

池 田 豊*

1. はじめに

(1) 水は貴重な資源である

資源・エネルギーの大切さが、今日ほど喧伝され、また身近な感触を受けている時期はない。

天の恵みとしての水は、「湯水の如く」という言葉が象徴するように、ふんだんに存在し、価額も極めて廉価であったが、今や都会地にあっては渇きに悩み、またその価額も、東京の例では1立方メートル当たり、上下水道の合計で420円にも達する、貴重な資源の一つとなっている。

(2) 水はエネルギーの蓄積である

水は太陽エネルギーの産物の最大のもので、絶えず限りなくふりそそぐ太陽熱によって、海洋などから蒸発し、凝縮して風によって陸地に達し、降雨となって地表に齎され、あらゆる生物の生存の原点となっている。われわれの使っている水は、海水の淡水化、地上の温度差がもたらす風力など、すべて莫大な太陽エネルギーの集積である。

(3) 水は浄化されねばならない

自然の大きな抱擁力は、絶大な浄化作用となって、あらゆる汚れたものは、「水に流す」という言葉もあるように、天然の水によって清浄化され、消滅させられることができた。

今や汚濁物質の量は、自然の節理の限界を超え、人類は自らの招いた汚染の芽を、自らの教智と技術によって、刈り取らなければならなくなった。

(4) 水は循環利用すべきである

太陽熱の産物である水資源は、他の埋蔵資源と異り、いつまでも再生産される有難いものであるが、限られた国土、増え続ける人口、そしてここ100年間、特に

戦後急速な発展を見た工業生産の要求には、到底追随することができなくなった。

昨今では、わが国で多くの人造湖が建設されているにも拘らず、都会地の夏には、飲料水すら不足を訴え、工業用水や業務用の水の使用制限は必然的となった。従って水を、ただ1回の使用で流す時代は過ぎ去り、浄化した水の循環再利用は、最早や必須の命題となってきた。

(5) 重金属廃水も再生される

生活レベルの向上と工業化によって、有害な重金属が、放流水中に多量排出されるようになり、各事業場では、必然的にその処理が励行されるようになった。

水の再生利用が、業界技術者間の重要なテーマとなると共に、重金属などを含む廃水も、これを一切放流せず、含有している重金属を元の金属に再生するか、他の形で有効利用することが採り上げられるようになった。

ここに重金属を含む有害廃水の再生利用と、資源としての重金属の回収の実例を紹介し、これからの水処理のあり方と、技術の動向について述べる。

2. 工場排水の再生利用

2・1 めっき工場の重金属廃水の循環¹⁾²⁾

水質汚濁の法規制の動向は、汚染状態の許容限度としての排出基準から、有害物質の総排出量規制に移行しようとしている。

米国においては、環境保護庁(EPA)により、電気メッキ廃水に関する総量規制計画が、連邦法として1974年に示され、銅・ニッケル・クロム・亜鉛などのメッキに対して表1のような規制基準が設けられた。²⁾

この基準は、メッキする製品表面積1㎡あたり、1操作ごとの排出物質量を以て示されるものであって、

* 日本電気環境エンジニアリング(株)取締役工学博士

表1 米国における電気メッキ排水総量規制基準

項 目	排出基準mg/cm ² /operation	
	1ヶ月最高	連続30日平均
Cu	160	80
Ni	160	80
Cr ⁶⁺	16	8
Cr ^t	160	80
Zn	160	80
CN (Dest by Cl ₂)	16	8
CN ^t	160	80
TSS	4,800	3,200
pH	6 ~ 9.5	

別に連邦水質規制法で定めた1985年のNo Dischargeすなわち、汚染排水の皆無を産業界に要求している。この法には、賛否両論がたたかわされたものだが、水質汚濁防止と資源活用を方向づける一つの画期的規制基準と言えよう。

S社のK市の工場では、メッキ廃水を一切工場外に放流しない。完全クロードシステムを、昭和48年に完成し、今日まで正常に稼働している。写真1はその全景である。

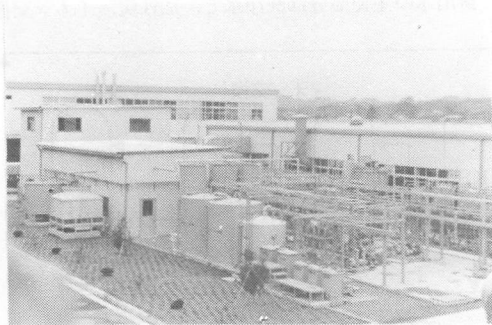


写真1 メッキ工場無排水処理施設

本システムは、亜鉛を主とし、銅・錫・鉛などの重金属を含むメッキ洗浄廃水および濃厚廃液を、イオン交換と化学処理によって再生するものである。メッキ水洗に際しては、工程内回収に重点を置き、水を補給しない静置型水洗方式を取り入れ、更に電解回収槽を



図1 自動亜鉛メッキ装置

加えて、図1のような自動メッキ装置を採用している。

特に工場からの排水を皆無にするため、重金属分離後の溶解塩類除去のための蒸発凝縮を行っているが、熱エネルギー節減のため採用した、写真2に示す電気透析による前段濃縮は、その効果を最大限に発揮している。図2はシステム全体のフローである。

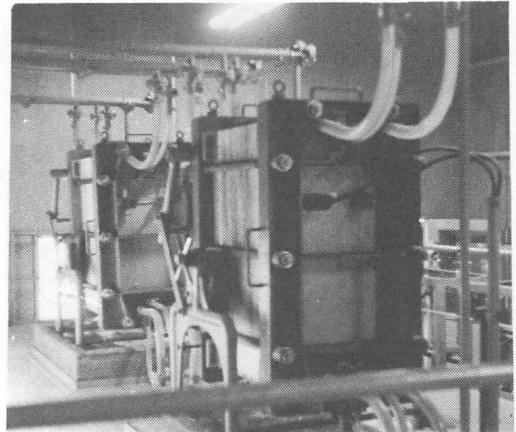


写真2 電気透析装置

表2は装置の運転記録であるが、処理の直接費用は、廃水を全量化学処理して放流する場合の試算に比べて、使用薬品、材料、作業費などだけのコストではほぼ同額であり、水の全量回収による水道料金の大幅節減のため、総費用は3/4以下となっている。

表2 無排水システム運転記録

装 置	項 目	数 量
イオン交換装置	処 理 水 量	3520m ³ /M
	” 濃 度	0.1~0.8epm
	脱イオン水量	3510m ³ /M
	” 電導度	5~7μU/cm
	溶 離 液 量	8m ³ /M
	再 生 周 期	45~80日/Cycle
電 気 透 析 装 置	処 理 水 量	87m ³ /M
	” 濃 度	1.5~3.5%
	脱 塩 水 量	75m ³ /M
	” 濃 度	100~500ppm
	濃 縮 水 量	12m ³ /M
	” 濃 度	10~20%
蒸 発 凝 縮 装 置	処 理 水 量	33m ³ /M
	” 濃 度	10~20%
	蒸 留 水 量	30m ³ /M
	” 濃 度	10ppm
	塩 類 結 晶 量	3950kg/M
	” 含水率	2%

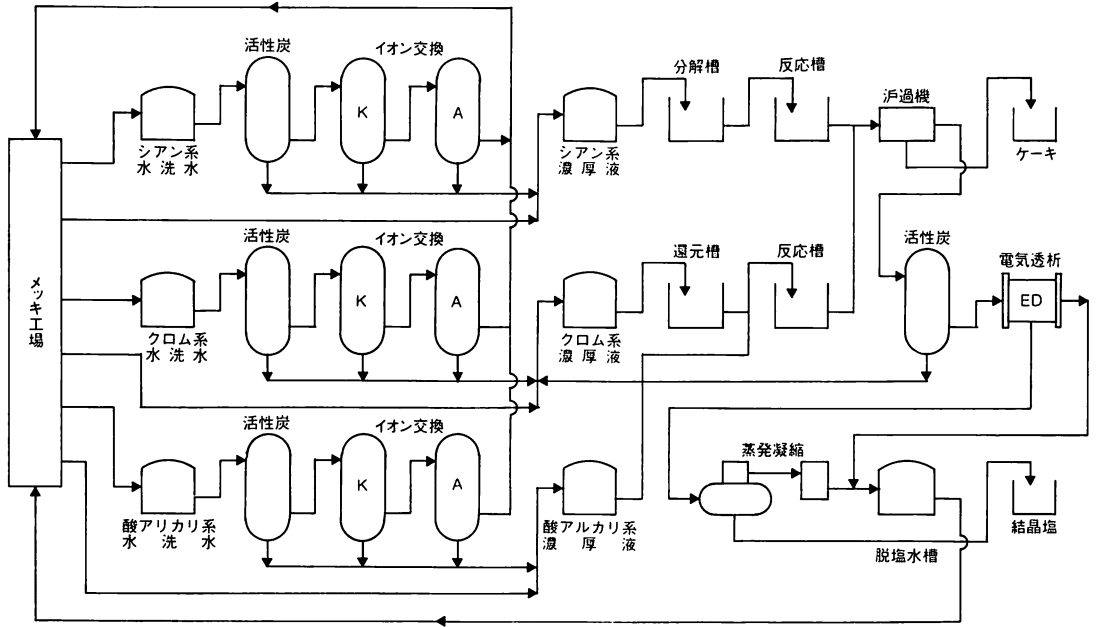


図2 メッキ廃水無排水処理システム

2・2 表面化学処理の有害廃水の再生

K市郊外の内陸工業団地に建設されたY社の工場で

は、電子部品の精密化学処理を行っている。

排出水の主要部分は洗浄水、活性炭、イオン交換

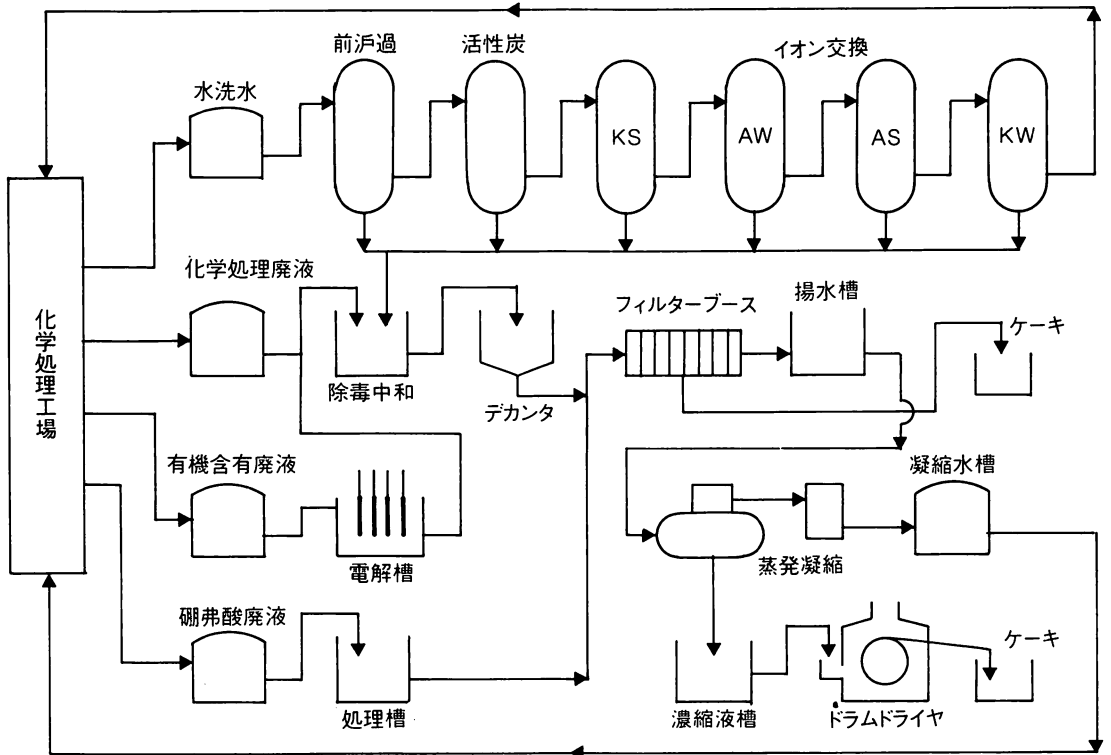


図3 表面化学処理廃水循環利用システム

等によって処理し循環する。その他の廃水は、これを化学処理廃液・イオン交換再生廃液などの比較的濃厚な廃液と、界面活性剤・キレート剤など有機物を多量に含む高COD廃水、ならびに硼酸廃水に分けて処理する。図3はそのフローである。

2・3 半導体工業における超純水の循環

半導体工業における、超LSIの開発と進歩は目をみはるものがある。大型コンピュータから、オフコン、マイコン、電卓などの急速な変革や、電話交換機、伝送技術などの通信方式の想像を超える技術革新など、すべてが集積回路の成果である。

超LSIの生産にあたって処理工程に用られる水の純度は極めて高度なものが要求され、イオン性の不純物は勿論、僅の微生物の存在も許されず、1ミクロン以下の浮遊物と雖も排除されなければならない。超純水は、逆浸透、イオン交換、脱気などの処理を経て一旦純水貯槽に貯えられたものを、製造工程に送られる直前に更に、滅菌ならびに限外濾過処理を経て循環される。

写真3は半導体工場排水の再生利用による超純水装置である。表3は超純水に要求される水質を示す。

表3 超純水に要求される水質

a) 比抵抗値	16MΩcm以上
b) 微粒子数	100 個/ml以下(0.2μm以上のもの)
c) 微生物数 (生菌)	1 個/ml以下
d) 溶存酸素	0.1ppm以下
e) 有機物質	1ppm以下(全有機炭素として)
f) ナトリウム	0.2ppb以下

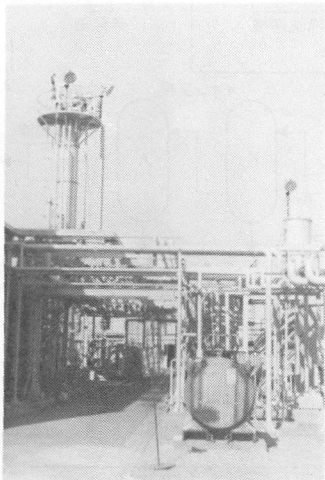


写真3 超純水製造装置

3. 大学実験廃水の再生循環

3・1 大学の研究実験廃液の処理と再生⁴⁾

水質汚濁防止法施行令の、昭和49年11月の改正によって、特定施設の範囲が拡大され、試験・研究・教育機関が適用を受けることになった。

われわれは、かねてフェライト法による重金属廃液処理技術を確認した。特に、多種類の重金属などの有害物質が、或程度濃厚な状態で含有する。研究室などの特殊廃液・廃水を処理するのに、最も適合したものとして、高く評価され、多数の大学の実験廃液処理施設を建設し、その実績によって江湖の信頼を博してきた。^{3)~8)}

理工科系大学などの実験廃液は、無機系のものと有機系のものに大別される。無機系のものは、実験室で使われる水銀・クロム酸など、いろいろの重金属を含む試薬や、酸・アルカリなどの廃液で、これらは分別貯留した上必要な前処理を行った後、一括処理して無害でかつ有効利用のできるフェライトとして沈澱さ

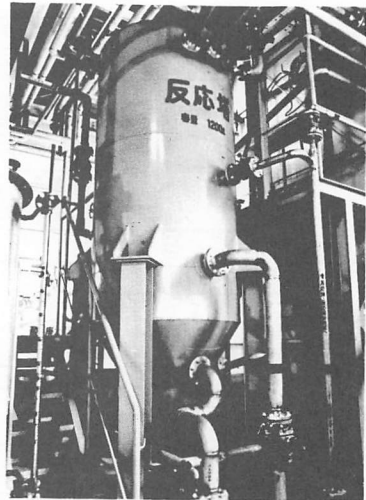


写真4 フェライト反応塔

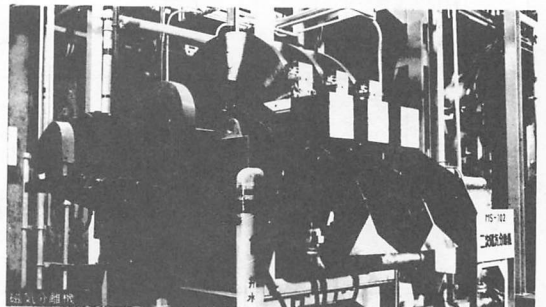


写真5 磁気分離機

せ、磁気分離される。写真4にフェライト反応塔、写真5に磁気分離機を掲げる。表4は廃液のフェライト処理結果である。⁴⁾

表4 実験廃液のフェライト処理結果 (単位: ppm)

項目	処理前	処理後
Hg	0.053 ~ 0.34	< 0.0005 ~ 0.0045
Cd	< 0.02 ~ 2.4	< 0.002 ~ 0.003
As	< 0.005 ~ 0.12	< 0.005 ~ 0.009
Pb	0.9 ~ 56	< 0.03 ~ 0.09
Cr	65 ~ 476	< 0.02 ~ 0.03
Cu	1.1 ~ 99	0.003 ~ 0.055
Mn	0.3 ~ 11.2	< 0.005 ~ 0.029
Zn	0.9 ~ 62	0.009 ~ 0.058
Fe	15 ~ 1,050	0.08 ~ 0.51
Ni	1.3 ~ 14	< 0.005 ~ 0.013
Co	0.3 ~ 3.7	< 0.005 ~ 0.020
TOC	30 ~ 150	27 ~ 120
pH	1.3 ~ 10.1	7.1 ~ 7.8

有機系のものには、可燃性の有機溶媒などと、難燃性の重金属錯体や、有機物と水の混合物などがある。前者を噴霧燃焼し、その高温焰の中に後者を噴射して

分解させる。燃焼ガス中の有害物は、これを洗浄回収し、無機系のものと併せて重金属処理を行う。写真6は、燃焼ガスの洗浄塔である。

都市上水道水源湖の上流に新設されたT大学では、研究室で生成した重金属などを含む濃厚実験廃液、溶媒などの可燃性、および難燃性の有機廃液、希薄洗浄

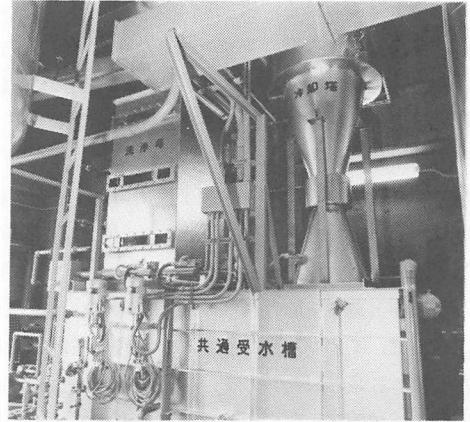


写真6 燃焼ガス急冷洗浄塔

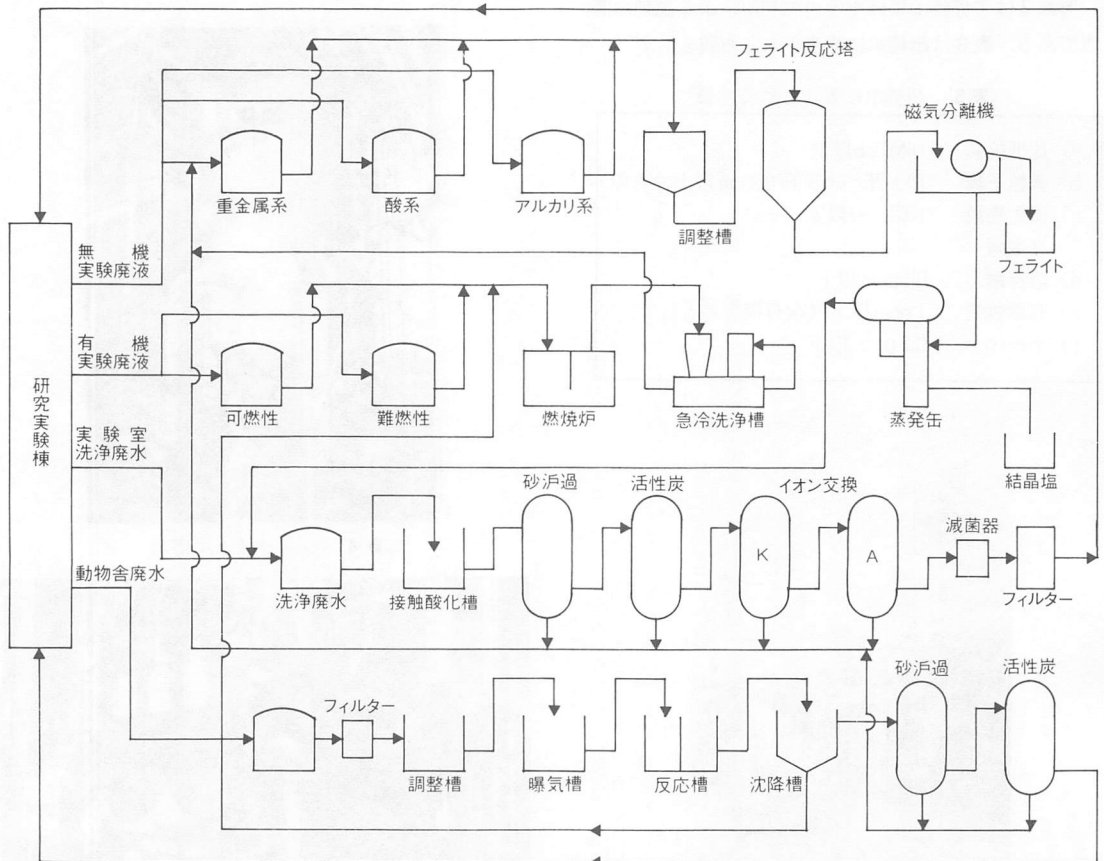


図4 研究実験廃液廃水再生利用施設

廃水,ならびに実験動物飼育場よりのし尿などを含む廃水,を夫々分別貯留の上,それを総合処理して,全量を研究実験用に再生し,無害化されたフェライトと結晶塩類を取り出す施設を建設した. 図4にそのフローを示す.

3・2 大学の総合排水処理再利用

F大学では,郊外の新学舎に移転するのを機会に,生活排水,ならびに各種の実験・研究による,多岐にわたる,重金属含有実験廃液,有機溶媒などの廃液を,それぞれ経済的に,処理もしくは焼却して無害化し,更にこれらの処理水に高度の処理を施して,中水として再利用する施設を建設した.

本施設の全景を写真7に掲げる. 中水道の採用によって,同大学では水道使用量を,優に半分以下に切り下げることができた由である.

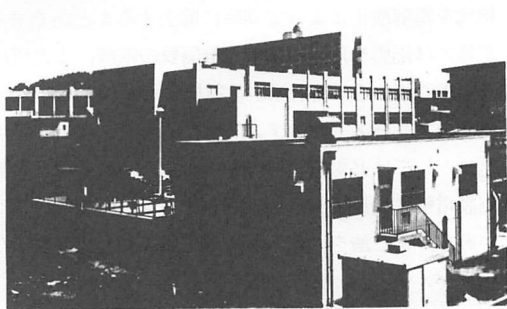


写真7 大学の総合排水処理再利用施設

4. 研究所廃水のクローズドシステム

閑静な田園都市の第1種住居地域にある, N社の中央研究所は, 半導体などの超精密実験研究が行われているが, 地域社会との調和のためにも, 完全無公害を標榜して建設されたものである.⁹⁾

さまざまな研究活動と維持設備から, 多種類の排水・排ガスが発生するが, それらを一括処理し, 且つ処理水は全量これを再利用することを目的として設計した, 処理施設が設けられた. その全景を写真8に掲げる.⁹⁾

廃水は大きく2系列に別け, 造水プロセスと廃水処理プロセスから構成され, 図5のフローのように, 両者が一体となって, クローズド系を構成している.

超純水をつくる造水系は, 逆浸透・イオン交換・活

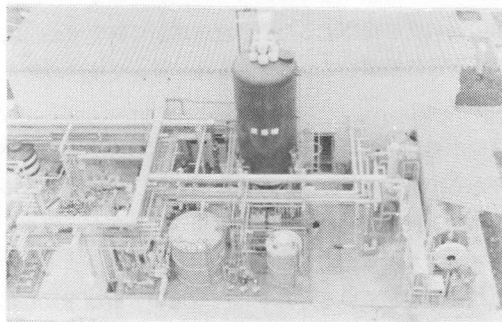


写真8 研究所廃水クローズド処理施設

表5 イオン交換法の諸元

項目	陽イオン交換塔	陰イオン交換塔	混床塔
1.樹脂の種類	強酸性陽イオン交換樹脂 マクロポラス型	強塩基性陰イオン交換樹脂, 弱塩基性陰イオン交換樹脂 マクロポラス型	強酸性陽イオン交換樹脂, 強塩基性陰イオン交換樹脂 ゲル型
2.再生サイクル	3日/cycle	同 左	10日/cycle
3.方式	固定床, 2塔直列 式半自動	同 左 同 左	同 左 同 左
4. SV(空間速度)	30 l/h	30 l/h	20 l/h
5. LV(線速度)	30 m/h	30 m/h	20 m/h
6.生産水質 (at 25°C, 電気伝導度)	—————	10 $\mu\Omega/cm$ 以下 (通常 1 ~ 5 $\mu\Omega/cm$)	0.1 $\mu\Omega/cm$ 以下 (通常 0.06 ~ 0.07 $\mu\Omega/cm$)

注) 原水水質 2.0 ~ 2.5 eqv/m³ (100 ~ 125 ppm as CaCO₃)

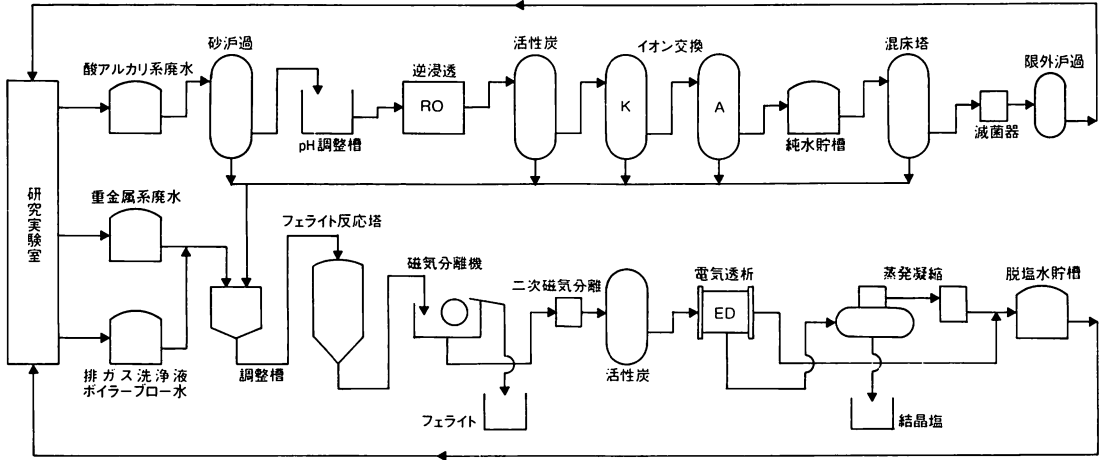


図5 実験廃水完全再利用クローズドシステム

活性炭・UV殺菌・限外濾過などの技術を駆使し、超純水の高純度を維持するため、混床塔から研究室の間を、純水が常時循環している。表5はイオン交換法の諸元を示す。

廃水処理系は実験室からの重金属含有廃水と、造水系からの廃水、排ガス洗浄水などを、フェライト反応・電気透析・蒸発凝縮などを採用して、すべての水を脱イオン水と蒸留水として再使用し、フェライトと結晶塩を回収している。表6は回収塩の分析結果である。

表6 回収塩の分析結果

成分	%
Na	29.6
K	0.08
Ca	0.03
Mg	< 0.01
Si	< 0.01
Cl	4.5
SO ₄	59.4
NO ₃	1.70
F	0.30
PO ₄	0.03

5. 廃水からの重金属資源の回収

5.1 金属の直接回収

電気メッキ廃水などには、ニッケル・銅・亜鉛・鉛・カドミウムなどが含まれる。これらの重金属を、液中から電気分解によって陰極に電着させ、純粋な金属として回収し、水の中から重金属を取り除くことができる。単一の重金属が比較的濃厚な廃水は、電解回収

に最も適している。なお電解の際にCOD源となる有機物を電解酸化によって同時に除去することができる。電極には隔膜を用いる電解と無隔膜の電解、また可溶性電極を用いる方法と不溶性電極による方法がある。水処理のクローズドシステムでは、電解工業などと異り、電極としては必ず不溶性のものが用いられる。なお無隔膜電解は簡易であるが、回収できない金属がいくつかあり、また酸を回収するには隔膜を使わねばならない。

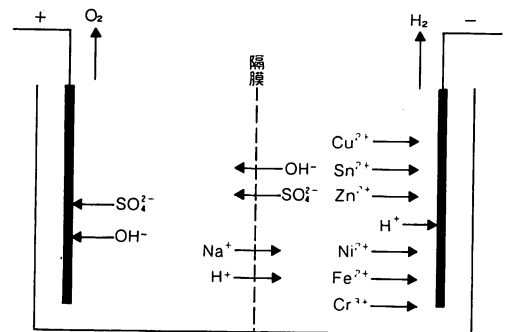


図6 隔膜電解の原理

隔膜電解法の原理を図6に示す。隔膜には、pHをコントロールする機能、電解酸化・還元を効率よくする機能、酸をつくる機能がある。陰極材料としては、電解中には附着金属が電極より離れず、電解後は簡単に剥れることが好ましいので、ステンレスが多く用いられる。陽極材料は、電気化学反応が効率よく行われる不溶性電極として、鉛もしくは鉛合金電極、過酸化鉛電極、フェライト電極などが用いられる。隔膜材料としては、混合してはいけない物質は通過を許さないが



写真 9 銅の電解回収

電流は通し易いもので、酸・アルカリならびに酸化剤にも強いものが選ばれる。素焼隔膜は広く用いられている。

写真 9 は T 社における、銅メッキエッチング廃水中よりの銅の回収の状況である。銅は 99.9% 以上の純度で回収されている。

5・2 フェライト化による回収

異種の金属イオンが混合溶存しており、しかもその組成に変動がある廃液では、これから金属を分別回収

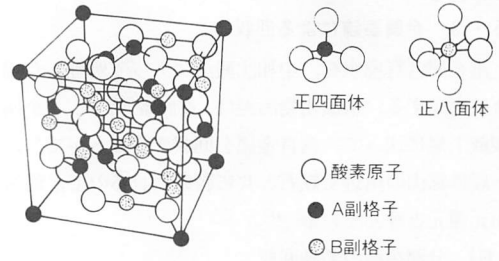


図 7 スピネルフェライトの結晶構造模型

することは、電解法によってもかなり厄介である。

われわれの開発したフェライト化廃水処理法によれば、すべての重金属は、鉄との複合酸化物として分離される。フェライトは、図 7 のようなスピネル型結晶構造を持っており、金属元素は、A B 両副格子に入り、4 つ又は 6 つの酸素原子によって、正四面体又は正八面体状に取り囲まれ、熱にも強く、水にも溶解するおそれのない、極めて安定な化合物である。従ってフェライト化法の廃水処理技術としての優秀性は既に定評を得ている。^{4)~6)}

フェライトは、その磁性特性、比重、粒子の大きさなどを生かして、表 7 のような多くの用途が開拓されているから、多種少量混液の重金属を、無害有用なものに形をかえて回収する、一つの有効な手段として推

表 7 副生フェライトの有効利用

利用方法	備 考
電波吸収剤	1. 電波反射の防止 2. 電波漏洩の防止 3. プラスチック熔融助剤 ビル、建造物、滑走路、橋梁など 電子レンジ、マイクロ波装置 高周波誘電加熱
磁性材料	1. 磁気標識 2. 磁性材料 道路標識、磁気誘導 磁石
磁性流体	1. 機械部品 2. 電気部品 3. 材料選別 4. 海洋工学 回転軸、変速機などの潤滑 流体刷子、モーターの緩衝、無疲労スイッチ 非磁性金属浮遊選別 海面浮上油の回収
構築材料	1. 耐震材料 2. 建設材料 除震架台 焼結ブロック、防音壁材
その他	1. スカベンジャー 2. 触媒 3. 電極 廃水中の浮遊物、分散油の除去 酸化還元触媒 耐蝕性電極

奨される。³⁾

5・3 金属製錬による回収

重金属含有廃水を、中和沈澱法によって処理した場合に生成する、水酸化物汚泥は、これを脱水し、金属製錬工場に送って、含有金属を回収することができる。一般に鉱山の附近で鉱石と共に製錬されるので、通常山元還元と呼んでいる。³⁾

(1) 分別汚泥の製錬回収

主として1種類の金属を多く含んでいる場合、たとえばニッケルメッキ汚泥、銅メッキ汚泥など、夫々単独で排出される場合は、脱水乾燥後山元に送り、製錬所において精鉱と同時に処理して、その金属を回収することができ、経済的にも好ましい方法である。

S社における、ニッケル系汚泥の山元製錬システムを図8に示す。われわれも同社と提携してニッケル回

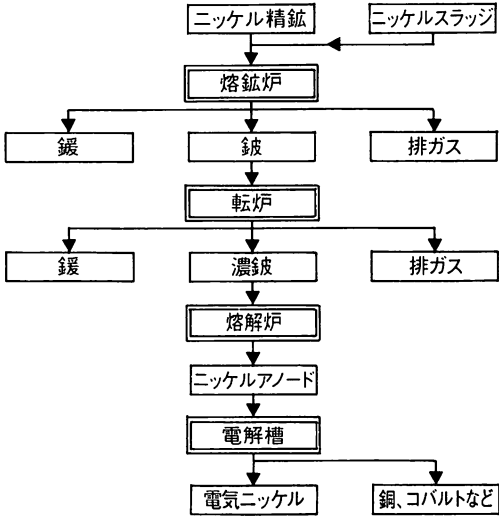


図8 ニッケルスラッジの製錬によるニッケルの回収

表8 混合スラッジの還元揮発法による金属回収

工程	金属回収
乾燥	100℃蒸気間接加熱 水分50%程度に乾燥
還元揮発	1.還元揮発炉にて1,200~1,300℃にて処理 Zn, Pb, Cd → 揮発 Cr ⁶⁺ → Cr ³⁺ に還元 CN → 分解 2.サイクロン、コットレルにより Zn, pb, Cdを捕集
波濃縮	熔鉱炉にてCu, Niを鍍として濃縮 精錬もしくは原料として販売

収を行っているが、10%程度以上含まれている場合は、発生元事業者は、輸送費などを差引いても回収ニッケル代として差額を受取れるようである。

(2) 混合汚泥の製錬回収

多種類の重金属を含んでいる汚泥より、金属を回収する製錬法として、塩化揮発法・ウエルツ法などが採用されている。亜鉛の製錬所で行われている、混合汚泥の還元揮発処理の工程を表8に示す。

本プロセスは、工程も複雑であり、金属も多種類に及ぶため費用が高むので、発生元事業者は、処理費用トン当たり数万円を負担しなければならない。

6. おわりに

水を循環再利用することの目的は、貴重な天の恵み、太陽が地表に齎す天の節理を大切にすることであると同時に、それが経済的にも充分採算のとれるものでなければならない。更に水を循環再利用することは、水に伴って放流され捨てられる有価物を、如何に拾うかということであり、また夫れによって、環境への有害物の排出を抑え、環境の保全に貢献することにもなる。

廃水の処理事業は、静脈産業として分類され、生産のための製造技術の急速な発展と、新しいプロセスやシステムの目覚ましい開発のかけにあって、生産とは直接関係のない、廃物の後始末に過ぎない程度の技術と長い間見做されてきた。

捨てるための廃水処理から、エネルギー資源のかたまりである貴重な“水”と“金属”を回収する技術、これが新しいエネルギー資源開発の一翼を担うものであることを信ずる。

参考文献

- 1) 池田, 小久保ほか: “日本電気技報” 特集2号, p120, 1975
- 2) 池田: “造水技術” 2-4, P 60, 1976
- 3) 池田: “環境創造” 7-12, p 46, 1977
- 4) 池田: “環境創造” 9-3, p 27, 1979
- 5) 高田: “公害と対策” 13-1, p 37, 1977
- 6) 辻, 菅野ほか: “日本電気技報” 特集2号 p113, 1975
- 7) 辻, 菅野: “環境創造” 6-2, p 50, 1976
- 8) 桂, 玉浦ほか: “工業用水” Na-223, p 16, 1979
- 9) 山田, 大野: “日本電気技報” Na-122, p 55, 1977