



めっき廃液からの金属回収

大西 彬 聡

(日本パーカライジング株式会社開発事業本部環境担当課長)

志賀 孝 作

(東京鍍金公害防止協同組合)

はじめに

酸性雨，地球の温暖化，オゾン層破壊など地球規模で環境問題が大きな関心事になっているが，生産工程から排出する廃棄物や家庭から排出されるごみなどの廃棄物も深刻な問題となっている。

ロンドン・ダンプング条約の関係で来年末には海上投棄が全面的に禁止されることや地上処理をすとしても，大都市周辺での最終処分地の不足や処分地での有害物の溶出問題など，廃棄物を巡る状況も一段と厳しくなってきた。今後，産業廃棄物のことを考慮した生産方式の変更や個人，個人のライフスタイルの変更も必要となってきた。

従来，再利用するよりも捨ててまた新しい物をつくった方がはるかにコストが安かったので，リサイクルに関する研究開発も十分になされず，こういった方面の科学技術も決して高いレベルとはいえない状態であった。そして，リサイクル産業は一部で行われているにすぎなかった。最近地球環境を守るという立場から廃棄物を減らし，リサイクルをしていこうという機運が強まり，リサイクルに関する研究も盛んになりつつある。

東京鍍金公害防止協同組合城南処理センターで「熱加水分解+微生物処理法」による高濃度シアン廃液無害化設備が稼動してから1年余りになる。シアン分解のため薬品を添加せず，シアンが分解できることや，発生スラッジが少ないことなどでシアン分解プロセスとして高い評価をいただいたが，廃液中の金属が含水率の低い（20%以下）酸化物，硫化物として，効率よく回収され，それが山元で比較的高い値段で売却できることなどから，このシステムがめっき廃液の有価金属回収技術としても評価され始めた。前回「産業公害」（現「環境管理」）1993年9月号でこの技術を紹介し，「城南処理センター」での処理結果を明らかにした。今回，このシステムを「めっき廃液からの金属の回収」という観点より解説すると同時に前回紹介できなかった微生物処理の結果やプロセスから発生するアンモニア対策について説明したい。

1. 有害金属による環境汚染と資源の枯渇

有害金属で環境汚染が懸念される一方で，金属

資源の枯渇が憂慮されている。図1は主要金属資源の採掘可能年数を示したものである。採掘技術の進歩で可採年数が伸びる可能性はあるものの，金属資源は有限である。図2は我が国の主要鉱物

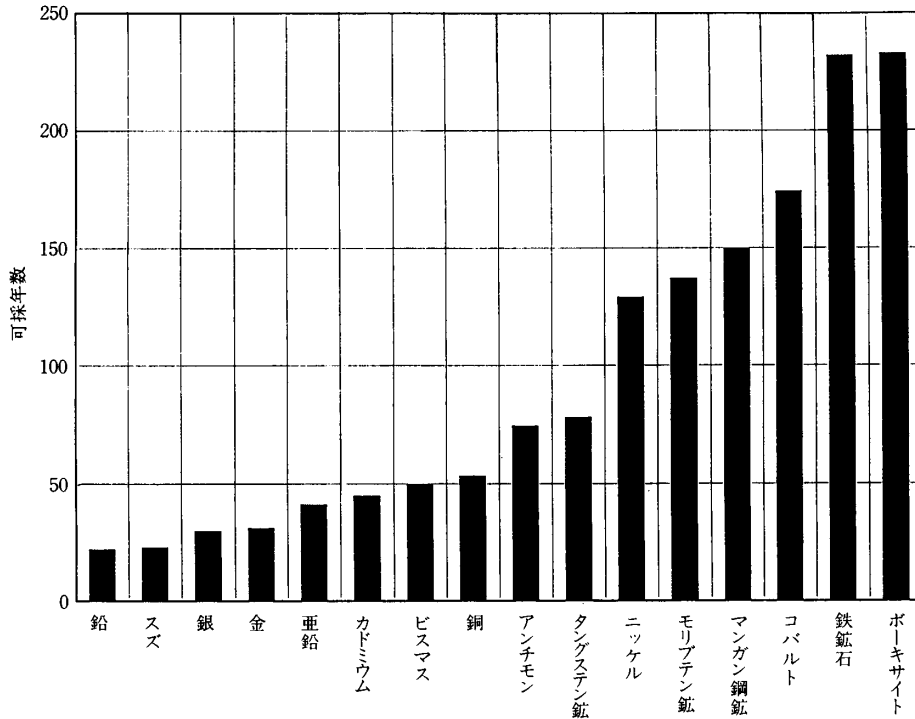


図1 主要金属資源の可採年数 (1988年) (鉱業便覧平成3年度版より)

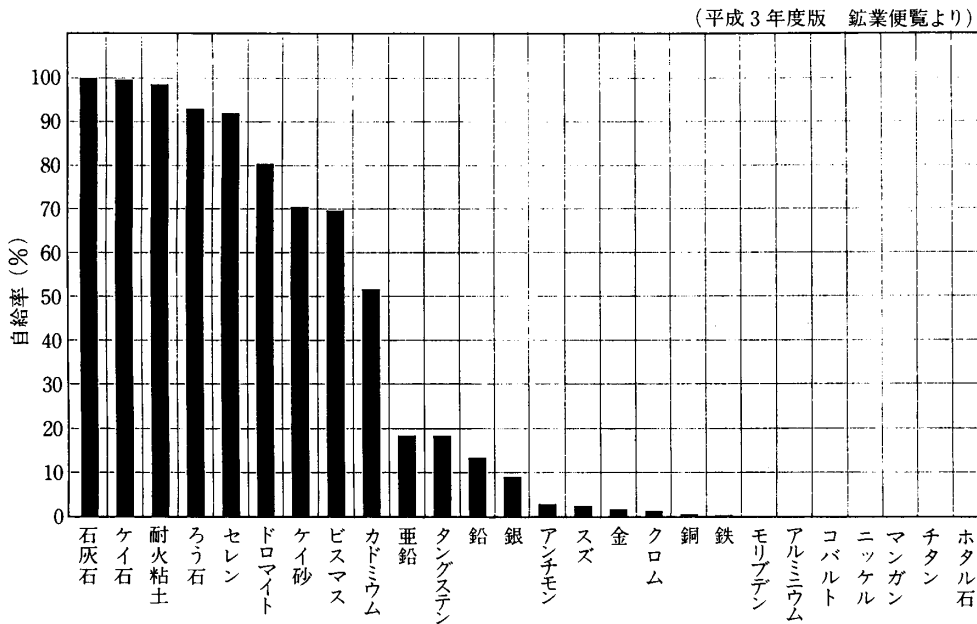


図2 我が国の主要鉱物資源自給率 (1989年度) (鉱業便覧平成3年度版より)

資源の自給率を示している。めっきでよく使われるニッケル、銅、クロム、スズ、亜鉛、金、銀などほとんど海外から輸入に頼っている。

2. めっき工業における金属のリサイクル

表1はめっき工場より排出する産業廃棄物と推

表1 めっき工場より排出する産業廃棄物と推定発生量

類別	種類	発生量(t/年)	備考
スラッジ	シアン排水処理スラッジ	200000	
	クロム排水処理スラッジ		
	一般排水(金属類)処理スラッジ		
廃液	シアン濃厚廃液	10000	
	クロム濃厚廃液	5300	
	無電解銅廃液	50000	
	無電解ニッケル廃液	120000	
	他無電解廃液	1100	
	ホウフッ化物廃液	3700	
	廃酸	39000	
	廃アルカリ液	33500	

(注) 「有用金属の総合リサイクルに関する調査研究報告 平成5年3月」(全国度鍍金工業組合連合会)及び、「無電解めっき技術と排水処理技術」(東京都立工業技術センター)を参考

定発生量を示す。これらのことについては正確なデータがなく、著者等が少ない資料から大胆に推定したものである。めっき業界では金、銀のような高価な金属の回収はかなり行われているが、ほかの金属の回収はイオン交換樹脂による毒性の高い六価クロム回収以外ほとんど行われていない。ごく一部のめっき工業団地でニッケル、銅などの回収が行われているにすぎない。

表1のシアン排水スラッジはアルカリ塩素法で酸化分解後、金属類を除去するために石灰などを添加し、pHを上げ金属水酸化物として沈殿、分離後、脱水したスラッジ(汚泥)である。金属類を含有する一般排水もシアン分解後の排水と混ぜて同様な金属除去が行われる場合が多く、ここで発生するスラッジも同様な金属水酸化物である。これらの金属水酸化物のほとんどが埋立地に投棄されている。

このようなプロセスから発生したスラッジから金属類を回収しようとの試みがなされた。しかし、含水率が高いこと、夾(きょう)雑物が多いことなどから、スラッジを加熱減量化しても、通常の製練原料となる有価金属としての品位を満足していない。このようなプロセスをとる場合は東

表2 モデルスラッジ10万tに含まれる有価資源試算

成分	総量(t)	単価(万円/t)	価格(万円)
鉄	4368	0	0
銅	2047.5	40	81900
ニッケル	1324	150	198450
クロム	1050	100	105000
亜鉛	1386	20	27720
スズ	134.4	200	26800
鉛	36.1	30	1084
銀	14.7	2000	29400
合計	10360.7		470434

(注) 「有用金属の総合リサイクルに関する調査研究報告 平成5年3月」(全国鍍金工業組合連合会)より

京大田区にある城南電化協同組合のように金属ごとの単一スラッジにしなければならない。

全国鍍金工業組合連合会の平成5年の調査によると投棄されたモデルスラッジ10万t(めっき専業者の年間発生量)に含まれる有価資源試算結果を表2に示す。めっき専業者の投棄するスラッジ中の金属の価値は年47億円にもものぼる。投棄費用は平均3万円/tなのでその費用は30億円になる。これに民間会社の分も入れると2倍になると推定されるので、日本国内だけでも、毎年約60億円の産業廃棄物処理費を使って100億円近い価値のものが捨てられている。これらの金属類は今回開発されたシステムで効率よく回収できれば極めて喜ばしいことである。一般的にリサイクルの効用は

- 1) 資源寿命を延ばせる。
- 2) 環境汚染を少なくできる。
- 3) 埋立地の埋立年数を延ばせる。
- 4) 廃棄物処理費の削減。
- 5) 輸入量の削減。
- 6) リサイクル産業の創出。

等が考えられる。

3. シアン分解処理システム

3.1 シアンの熱加水分解

図3はシアン分解処理システムの概略を示す。各種シアン化合物の加水分解反応を下式のように

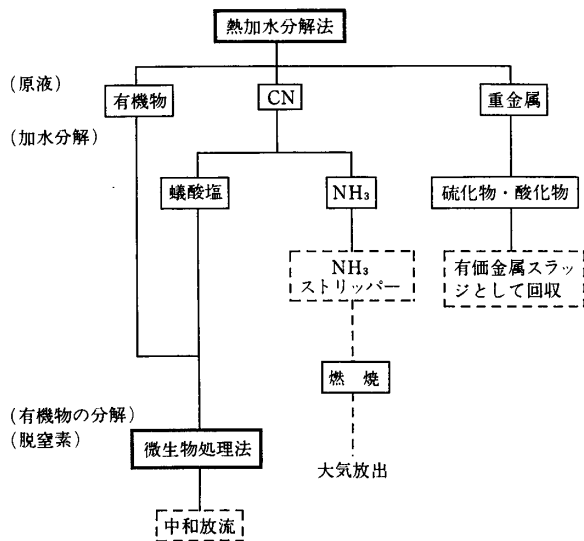
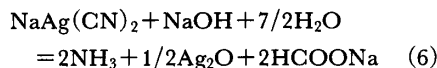
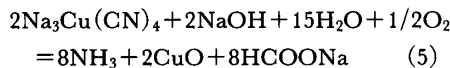
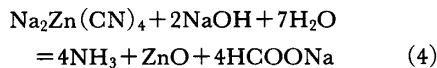
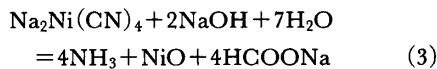
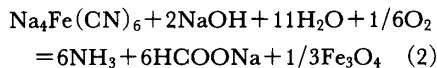
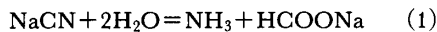


図3 熱加水分解—微生物処理法の概略

示す。



1 mol のシアンは水と反応して 1 mol のアンモニアと 1 mol のギ酸塩に変わる。

3.2 金属類の回収

熱加水分解反応後、大部分の金属は式(2)～式

表3 回収スラッジ中の金属濃度

バッチ NO	Au g/t	Ag kg/t	Ni kg/t	Cu kg/t	Zn kg/t	Cr g/t	Fe kg/t
20	410	10	31	330	35	100	8.2
21	330	14	29	350	36	81	9.6
22	670	12	44	430	50	180	25
23	490	14	37	390	47	160	21
平均値	475	12.5	35.3	375	42	130	11

スラッジ含水率：19.5%

(6)式のように金属酸化物として沈殿する。しかし、処理水をろ過すると、ろ過液中に鉄を除いて Cu, Ni, Zn などが多く残留する。これは反応生成物のアンモニアと反応してアンモニア錯体をつくったり、めっき廃液中の EDTA などの各種キレート剤と反応し、キレート化合物をつくって溶解したものと考えられる。

このため、熱加水分解中に硫化物を高温下で添加すると、Ni を除いて反応器内で水質規制値レベルまで下がる。Ni は95%程度除去できるものの、10 ppm 程度残留する。

オートクレーブ内の攪拌(かくはん)状態をよくしたり、硫化物の添加量を増やしたりすればもっと Ni 濃度は下がる。Ni は現在のところ水質防止条例の規制はないが、将来規制される可能性もある。Ni が落ちにくい理由は強烈なキレート力のある EDTA が一部存在するためと思われるので、EDTA の使用規制も検討されるべきと思う。ヨーロッパでは EDTA の使用は禁止されてきている。熱加水分解後の金属は反応器の下にとどまり、遠心分離機で脱水ろ過される。

スラッジの組成は金属酸化物と金属硫化物が混ざったものである。その回収スラッジの分析結果を表3に示す。表4は売却先の山元(非鉄金属精錬所)での分析結果である。大部分が有価金属であり、含水率は極めて低く不純物も少ない。不純物は酸化物中の酸素と硫化物中の硫黄であり、精錬所としても扱いやすいものである。

常温で生成した硫化物の沈殿を遠沈管テスト(遠心分離試験)を行っても、このような含水率

表4 回収スラッジ分析結果

出荷年月日	出荷先	含水率 (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu (%)	
1994. 5.11	A社	18.2	328.7	30537	48.42	
		18.4	491.7	19892	45.50	
1994. 6. 1	A社	17.2	430.9	38306	47.89	
		14.0	475.7	28192	46.97	
1994. 6. 5	A社	14.3	454.7	22490	47.82	
		12.8	649.9	24209	49.14	
山元評価		最大	18.4	649.9	38306	49.14
		最小	12.8	328.7	19892	45.50
		平均	15.8	417.9	27271	47.62

表5 熱加水分解スラッジと一般の金属水酸化物スラッジとの比較

比較項目	熱加水分解スラッジ	一般の金属水酸化物スラッジ
含水率	20%以下	65~80%
単位金属量当たりスラッジの発生量(前者を100として)	100	約600
不純物	非常に少ない。	かなり多い。
保管の容易さ	比重が大きく、コンパクト、低含水率のために、べとつかない。保管は容易	含水率が高く、保管中水分が出てきたりする。かさばる。
精錬精製の容易さ	比較的容易。	通常は困難。
スラッジの価値	金、銀、ニッケル、銅、スズなどは山元に売却できる。	金、銀以外は通常売却できず、山元が引き取っても処理代を要求される。
最終処分地での環境汚染	基本的には山元に還元されるが、もし埋立地に投棄されても金属は溶出しにくい。	大部分埋立地に投棄されている。溶出時の水のpHによっては金属の溶出が考えられる。

の低いスラッジにはならない。これはスラッジが高温での熱水反応で生成したため、結晶性がよく水切り性がよくなったためと推定している。水分濃度が低いこともスラッジの価値を高める結果となった。

熱加水分解から生成したスラッジと一般の金属水酸化物のスラッジの比較を表5にまとめた。

3.3 有機汚濁物の処理

「城南処理センター」に集荷されてくる廃液は一般のめっき工場で処理困難な老廃液であり、めっき液以外にニッケル、銅のめっき剥離液も多量に含まれている。廃液の中の有機物として、微生物処理の容易なロッシェル塩、グルコン酸ナトリウムと、微生物処理が困難な界面活性剤、EDTA、NTA、メタベンゼンスルホン酸などが入っている。

熱加水分解後はこれらの有機汚濁物に加えて、シアン分解で生成されるギ酸塩が発生する。その量はシアンと当モルであるので一番多い有機物はギ酸塩である。高塩濃度の廃液中のギ酸塩も微生物処理しにくい、日本パーカライジング(株)は特殊な馴養方法で高塩濃度廃液中のギ酸塩を効率よく分類する菌を開発している。

今回、このシステムを東京鍍金公害防止協同組合と共同で開発¹⁾したが、一番難しかったことの一つはEDTA等を含む剥離剤の微生物処理を可能にすることであった。剥離液を含有しためっき廃液は熱加水分解後、微生物処理できないのではないかと危ぶむ意見もあったが、種々の実験の結

果、めっき廃液全体の20~30%の剥離液が入っても微生物処理可能であると分かった。

実施に当たっては、種汚泥としては日本パーカライジング(株)の排水処理場の汚泥と市販の種汚泥を混ぜて立ち上げた。微生物処理のフローシートを図4に示す。

一次処理水は金属類が除かれていても水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムが多量にあり、塩濃度として11%を超えているので、微生物処理は困難である。そこで、活性汚泥槽1,2の各段階で消泡用の散水を兼ねて2倍程度希釈し、塩濃度を下げて処理している。図5、図6は微生物処理の各段階でのTOC、BOD、CODを示している。2倍程度の希釈を差し引いても有機汚濁物が非常によく処理されている。

図7は熱加水分解後の一次処理水(微生物処理前)TOCとBOD、CODの関係を示している。TOCとBODの相関係数は0.792で、TOCとCODのそれは0.829とかなり相関がある。図8は活性汚泥処理2段階後の処理水のTOCとBOD、CODの関係をそれぞれ示している。

TOCとBODの相関係数は0.857と高い。一方、TOCとCODのそれは0.019と極めて低い。この理由はめっき老廃液や剥離液中の生物処理可能な有機汚濁物は大部分処理されBOD値が50ppm程度まで下がったが、生物処理困難な有機汚濁物がまだ残留してCOD値を示した。

さらに、COD値を下げるには酸化剤の添加や、フェントン法及び、粉状活性炭の添加などが

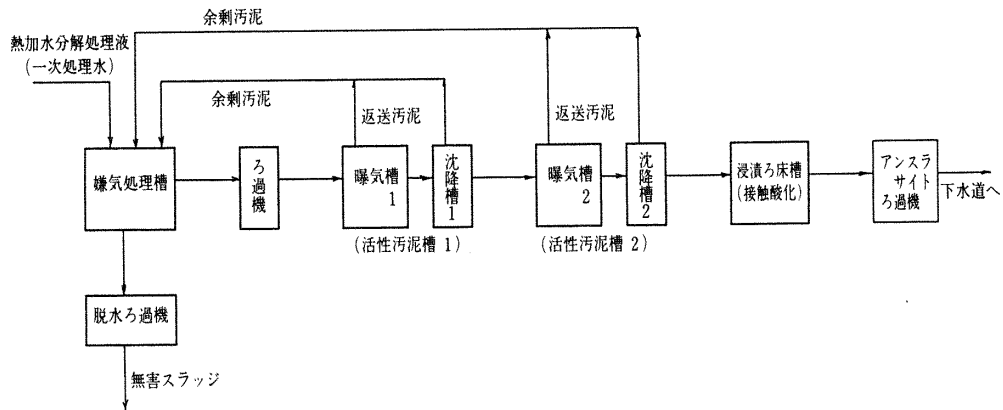


図4 「城南処理センター」微生物処理フローシート

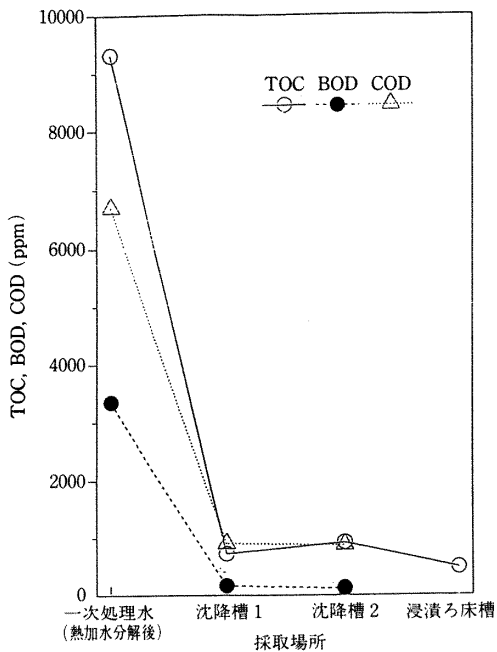


図5 各槽の TOC, BOD, COD (1993. 10. 18)

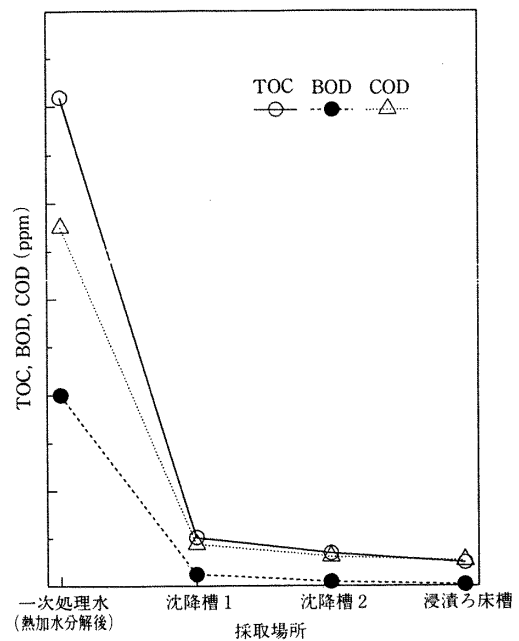


図6 一次処理水の BOD, COD (1993. 10. 19)

有効であることがビーカー実験で確認できた。

図9は微生物処理設備である。pH, DO, SV30の管理のほか、顕微鏡による微生物の観察は毎日行い、ビデオに納めている。図10はそのうちの一つを示す。原生動物の *Vorticella* が出現しており、おおむね処理は順調である。

3.4 アンモニアの処理

① ガス化したアンモニア対策

熱加水分解法の欠点はシアン分解時それと当モルのアンモニアが生成され、大部分はガス化し、一部は処理液中に残留する。現状ではガス化した

アンモニアはアンモニアスクラバーで硫酸吸収液に硫酸アンモンとして捕集され、中和後、下水に放流されている。一方、水中のアンモニアは微生物処理工程で、②で記載の表7のように減少しており、大部分硝酸化や脱窒素されたと考えられる。

周知のように、昨年10月水質汚濁防止法により閉鎖海域での窒素の排出が規制されるようになった。下水道への排出規制は今後自治体ごとに条例化される予定であるが、富栄養化対策上、窒素を含んだアンモニアを排出することは好ましいことではない。東京鍍金組合と日本パーカライジング

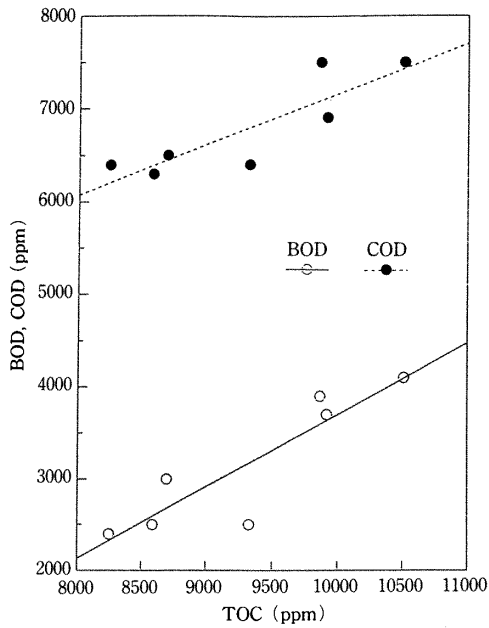


図7 一次処理水の TOC と BOD, COD の関係

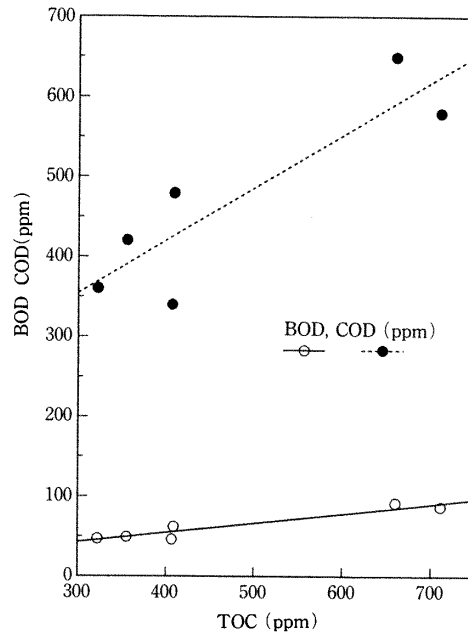


図8 沈降槽2における TOC と BOD, COD の関係

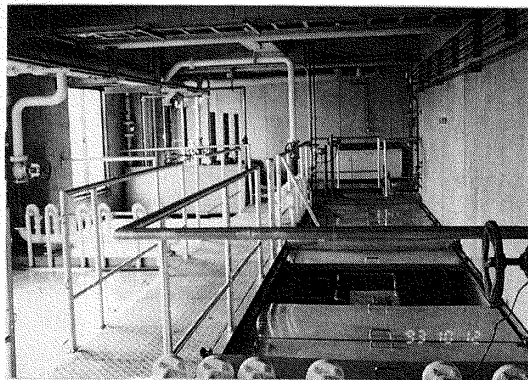
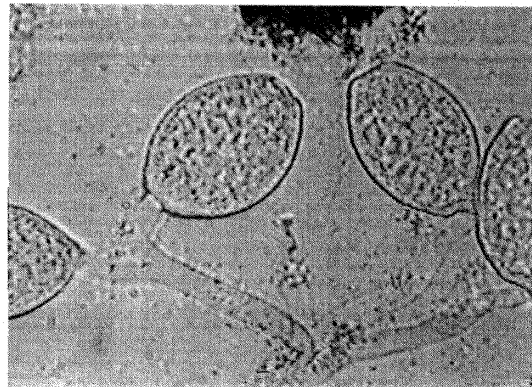


図9 微生物処理場

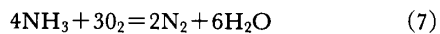


原生動物の一種でこの微小動物の出現で現状の処理が良好である証明となっている (100~150 μm)。

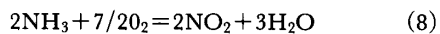
図10 *Vorticella* 属 (1993. 10. 14, 倍率×500)

(株)は一次、二次処理設備完成後この対策について研究してきた。

ガス化したアンモニア対策の方法としては酸化触媒による低温燃焼が考えられる。

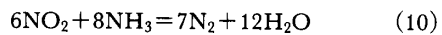
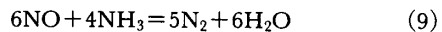


式(7)のように酸化触媒を使って低温で燃焼する方式である。しかしながら、式(7)の反応が完全に起こるのではなく、式(8)のような反応も起こる。そして、NO_xが発生する。



一方、NO_xは脱硝触媒の存在下でアンモニアと反応させ、式(9)、式(10)のように分解すること

が一般に行われている。



以上のことより、図11のような処理フローシートが考えられる。ところが、触媒を検討中に某社の触媒はアンモニア燃焼において、初期濃度2%程度であればNO_xの発生量は200 ppm程度に抑えられると知り、実験してみた。実装置から一部発生ガスを実験機に導入し、触媒燃焼を行った。調査項目として、入口アンモニア濃度と温度上

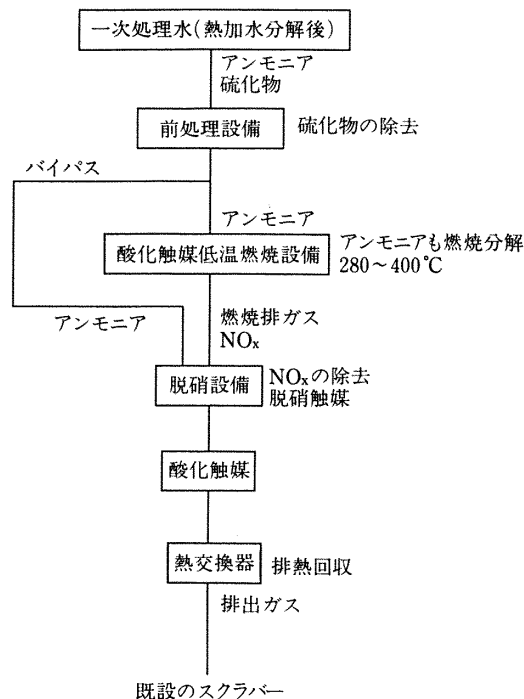


図11 触媒燃焼法のフローシート

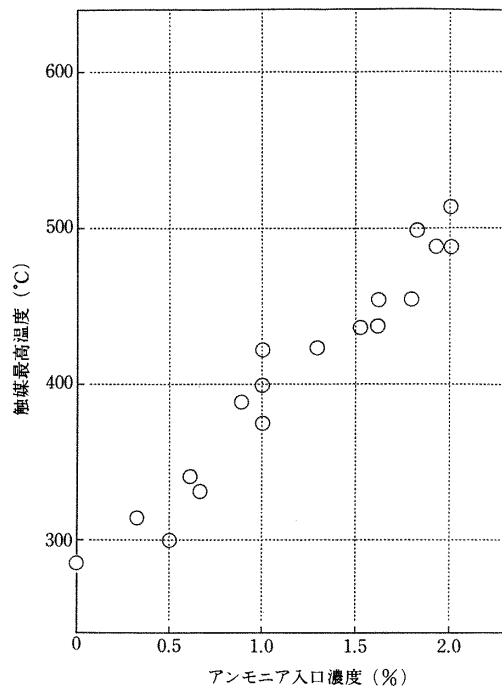


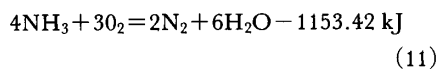
図12 触媒燃焼におけるアンモニア濃度と温度の関係

昇、温度と発生 NOx の関係、燃焼後の残留酸素濃度と NOx の発生量の関係、及び燃焼後のアンモニア濃度を調べた。

アンモニアの測定は検知管と JIS K 0099 の方法を併用して測定。NOx については検知管を用いた。酸素濃度はガルバニック電池方式による測定器を用いた。

$\text{NH}_3(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成エンタルピーは $-46.1, -241.82 \text{ kJ/mol}$ である。

式(7)の熱化学方程式は



となる。

式(11)の反応を構成する各ガスの定圧モル比熱

と一定の空気比で燃焼させたときの燃焼ガス量よりアンモニア燃焼時の温度上昇が理論的に推定できる。表6は各アンモニア濃度の燃焼による温度上昇を計算し、一覧にしたものである。理論的には1%のアンモニアを含んだ空気を燃やすと約100°C温度が上昇する。

図12は入口アンモニア濃度と触媒前後の温度上昇を示す。ほぼ理論に近い値になった。

触媒でアンモニアを自然させるには250°C以上の温度が必要といわれている。それゆえ、自然させ、補助燃料を節約させるには、アンモニアの入口濃度が2.5%以上が望ましい。図13は触媒燃焼における温度と NOx の関係を示す。400°Cを超えると急激に NOx が発生している。それゆえ、

表6 アンモニア濃度と発熱量及び、温度上昇

空気流量 $\text{m}^3_{\text{N}}/\text{min}$	アンモニア流量 $\text{m}^3_{\text{N}}/\text{min}$	アンモニア濃度 %	排ガス流量 $\text{m}^3_{\text{N}}/\text{min}$	発熱量 $\text{kcal}/\text{m}^3_{\text{N}}$	温度上昇 °C
0.99	0.01	1	1.0	3090	97.4
0.98	0.02	2	1.0	6180	196.8
0.975	0.025	2.5	1.0	7725	241.5
0.97	0.03	3	1.0	9270	289.0

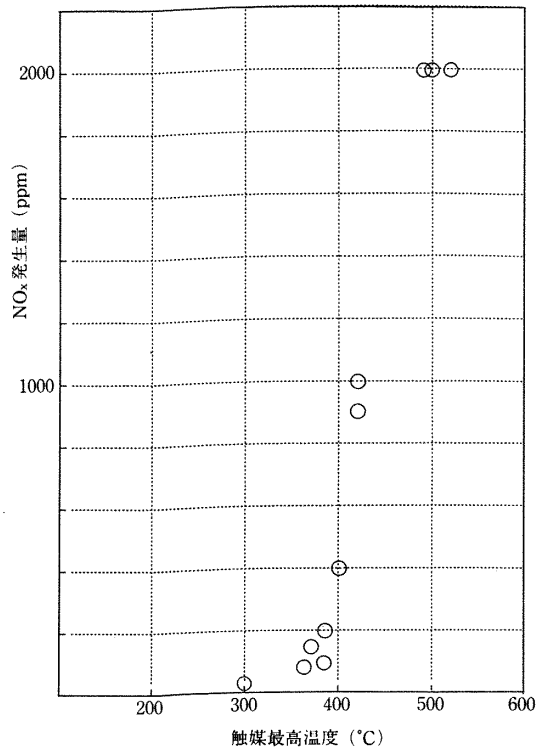


図13 触媒燃焼における温度とNOxの関係

入口濃度が1%を超えると400°C近い温度になるので、NOxを出さずに燃焼させるには補助燃料を燃やしながら、アンモニアを1%程度にする必要がある。

燃焼後の残留アンモニアは燃焼温度が280°C以上では10 ppm以下でアンモニアに関しては問題はない。「城南処理センター」の設備より発生するアンモニア量は濃度測定と流量測定から求めた。また、熱加水分解前のシアン濃度からも化学量論的にアンモニアの発生量を求めた。両者は必ずしも一致しなかったが、排出時間を7時間とした場合、20~65%のアンモニアを含んだガスが2 m³_N/min程度出てくると推定している。アンモニア濃度を1%程度にするには20倍以上希釈せねばならず、イニシアル、ランニングコストとも上がり、不経済である。

そこで、図14のような実験機に排出ガスを導入し直接燃焼の実験を行った。図15は燃焼温度とNOxの関係である。900°C以下では300 ppm程度で触媒燃焼よりかえってよい結果であった。燃焼後の残留酸素を抑えて燃焼させるとNOxが出

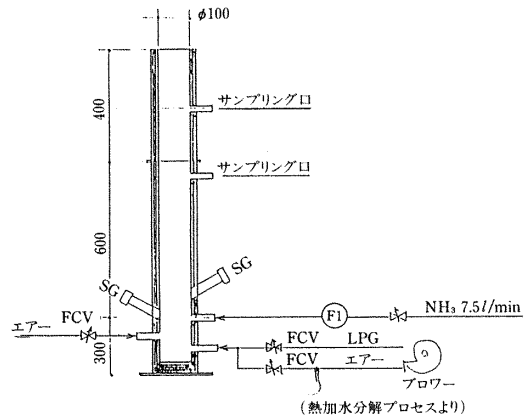


図14 燃焼分解実験炉

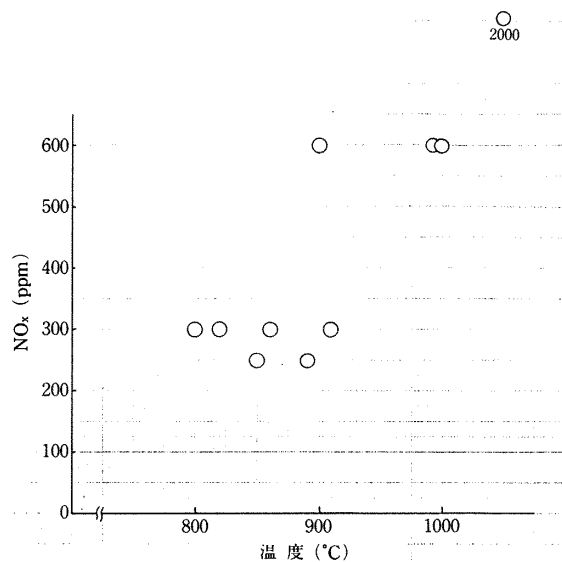


図15 アンモニアガス直接燃焼における燃焼温度とNOx発生量の関係

くいのではないかと、酸素濃度とNOxの関係を調べたがはっきりした傾向は出なかった。

なお、燃焼後の残留アンモニアはいずれも10 ppm以下と良好な結果であった。この設備は焼却物(アンモニア)の発生量がそれほど多くないので、大気汚染防止条例の規制の対象にならないと考えられるが、NOxを低減させるには、図9のフローを参考に脱硝触媒を設置し、処理前のアンモニアを一部バイパスさせればよいと考える。

以上により、熱加水分解より発生するアンモニアの99.9%はNOxをあまり出すことなしに分解できる。また、補助燃料もあまりいらないと考え

表7 各槽のアンモニア濃度

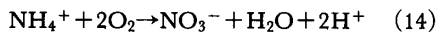
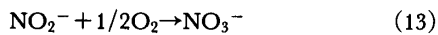
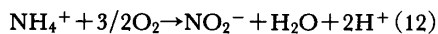
試料採取日	試料採取時	熱加水分解後(一次処理水)	活性汚泥一段目	活性汚泥二段目	浸漬ろ床槽
10/13	10:00	1800	630	64	
	14:00	1500	430	32	
10/14	10:00	1100	420	99	
	14:00	1100	480	110	
10/15	10:00	1100	640	220	
	14:00	1200	690	290	
18/18	10:00	1800	260	290	210
	14:00	2700	430	270	190
10/19	10:00	2300	400	220	
	14:00	2100	440	260	
平均		1670	480	190	(200)

単位：ppm

られる。

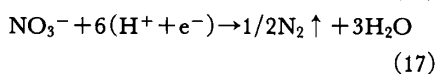
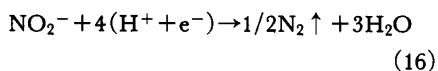
② 液中のアンモニア対策

表7は各槽でのアンモニア濃度を示している。消泡のため散水で2倍程度希釈されていることを考慮しても、微生物の作用で大幅にアンモニアが除去されている。これは活性汚泥槽の微生物の作用で(12)~(14)式のような反応が起こったためと考えられる。



好気性の微生物処理でアンモニアは、簡単にNO₂⁻やNO₃⁻になるので、活性汚泥処理工程の途中に嫌気処理工程を入れ、それぞれを微生物の作用で脱窒素すればよい。一般的にはメタノールや酢酸等を添加し、脱窒素のための水素供与体としている。しかしながら、熱加水分解後の廃液中には多量のギ酸や有機汚濁物が含まれており、それらが水素供与体と考えられる。

そのときの反応式は



筆者等の研究でギ酸は脱窒素の水素供与体にな

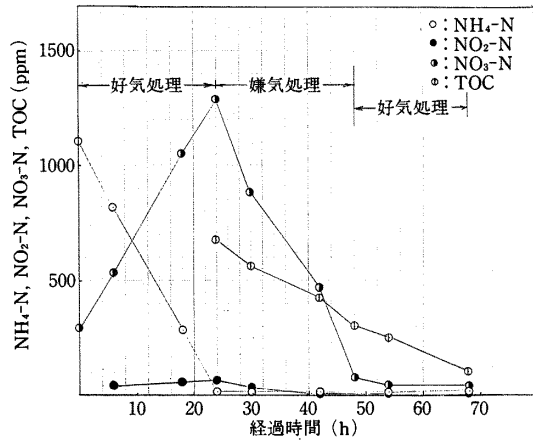


図16 微生物処理による熱加水分解後の処理水中の窒素の除去

ることは実験で確認されている。めっき廃液の熱加水分解後の微生物による脱窒素のデータは今のところ十分に出していないが、熱処理工程のシアン廃液の熱加水分解後脱窒素に関するデータはある。

図16は熱加水分解後の微生物処理の途中より処理液を採取し、50 Lの回分式の実験器で24時間好気処理、24~48時間は嫌気処理、48~68時間の間は好気処理を行い、各形態の窒素とTOCがどのように変動するかを示したものである。汚泥濃度MLSSは4000 ppmで行った。

図16²⁾によると好気処理よりアンモニア態窒素は硝酸態窒素に変化し、嫌気処理に入ると、硝酸態窒素は有機物の存在下で脱窒素され、TOCも硝酸態窒素も急激に低下している。めっき廃液についても同様な結果になると確信している。このようにして、熱加水分解で生成されたアンモニアはガス化したものも、液中にあるものもほとんどが処理できる。

4. この技術の発展のために

4.1 既存の技術にはどのような問題点があるのか？

シアン含有めっき排水の処理法はこの半世紀の間、アルカリ塩素法でほとんどが行われていた。アルカリ塩素法は設備費も安く、自動化もしやすい、薄い排水にも適しているなど多くの利点がある反面、次のような欠点もある。

- 1) 多量の塩素(次亜塩素酸ソーダ)を使って

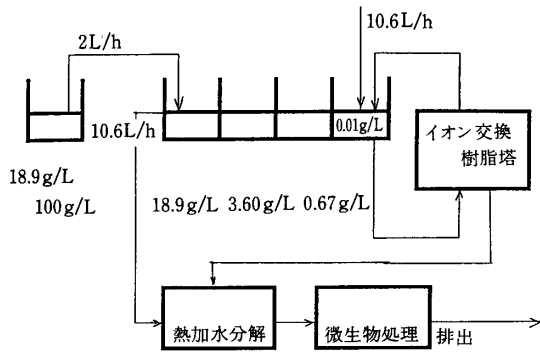


図17 イオン交換樹脂塔を用いた向流多段洗浄

いる。

- イ) ランニングコストが高い。
- ロ) 有機物との反応で発がん性のトリハロメタン等を生成，ヨーロッパでは使用が禁止されてきている（ほかの酸化剤はコストが高く，制御も塩素よりしにくい）。
- 2) 処理後のシアン濃度を低位まで下げられない。通常0.1 ppm 以下になりにくい（上乘せ基準に対応で不可。鉄シアン錯体が存在するとき，処理できない。1 ppm 以下にならない）。
- 3) キレート剤の混入で金属類が処理しにくい。また，銅などはアンモニア錯体をつくって落ちにくい。
- 4) 処理プロセスより発生する金属含有スラッジは熱加水分解法の約6倍で，再利用しにくい状態のため，埋立地へ投棄されている。

4.2 「熱加水分解+微生物法」の問題点と今後の展望

一方、「熱加水分解+微生物法」は次世代技術として大いに期待できるが，この技術を広め発展させるために問題となることは？

- 1) イニシャルコストがアルカリ塩素法，煮つめ燃焼法より高い。
- 2) 高濃度廃液に向くが，低濃度多量の排水には向かない。
- 3) 操業に多方面の技術を要する。
 - 1) については，モジュール化し，小型で，連続式の設備を開発した。価格，大きさとも大幅に下がった。
 - 2) については，めっき洗浄工程の洗浄ライン改善による節水と廃液の濃縮，セミクロード化を提案したい。向流多段洗浄（カスケード法）はク

ッスナー等により下式のように定式化され，実際に全国各地で行われている。

$$W/\theta = (C_0/C_n)^{1/n} - 1 \quad (18)$$

$$C_0/C_n = \frac{(W/\theta)^{n+1} - 1}{W/\theta - 1} = \frac{A^{n+1} - 1}{A - 1} \quad (19)$$

めっき浴濃度 : C_0 (g/l)

n 番目の洗浄槽濃度 : C_n (g/l)

くみ出し速度 : θ (l/h)

一時間当たりの給水量 : W (l/h)

希釈比 : $A = W/\theta$

洗浄ラインを向流多段にし，さらに図17のように最終洗浄槽にイオン交換樹脂塔を設置することにより，節水と濃縮，セミクロード化が図られる。洗浄ラインをこのようにすることにより，「熱加水分解+微生物法」が極めて有効になる。

おわりに

「熱加水分解+微生物法」による高濃度シアン含有廃液の無害化設備を東京鍍金公害防止協同組合城南処理センターに設置し，実稼動して1年数か月になる。ここで得られた知見は

- 1) めっき廃液中のシアンは完全に処理できる。
- 2) シアンは水と反応するので，シアン分解のための薬剤は不要でランニングコストが安い。
- 3) 薬剤をあまり使わないので副生成物・発生スラッジが少ない。
- 4) 金属類は熱加水分解後，金属酸化物又は硫化物として沈殿除去でき，処理水中の金属濃度もニッケルを除いて極めて低い。
- 5) 回収スラッジは含水率が低く，精錬・精製しやすいので山元還元しやすい。高価な額で売却できる。
- 6) ニッケルについては96%程度沈殿除去，回収できるが，処理水中のニッケル濃度は10 ppm 程度残留する。
- 7) この方式は密閉状態で195°Cまで上げるので煮つめ法のような蒸発潜熱は不要で，エネルギーコストも安い。
- 8) めっき廃液中の有機汚濁物及び，反応後発生するギ酸は微生物処理で比較的容易に分解できる。
- 9) 処理水の BOD, COD と TOC はそれぞれよい相関を示すので，TOC による微生物処

理の管理ができる。

- 10) シアン処理技術にはアルカリ塩素法、紺青法、煮つめ燃焼法、湿式触媒酸化法などがあるが、総合的にみて「熱加水分解+微生物処理法」が最も優れている。

最後に、「環境への負荷の少ない持続的発展が可能な社会の構築」が叫ばれている中で、この技術が役立つことを願いつつ、この開発に御援助、御指導いただいた東京都及び、関係者の皆さんに

心からの感謝を申し上げたい。

参 考 文 献

- 1) 東京鍍金公害防止協同組合，平成4年度 東京都中小企業新製品・新技術開発「難分解性有機汚濁物質の生物処理技術の研究開発」
- 2) 中田 淳：日本パーカライジング株式会社社内報告書（未発表）