規制強化対応の亜鉛めっき排水処理

稲 本 順 一^a

^a 日本フィルター(株)技術コンサルティング室(〒245-0053 神奈川県横浜市戸塚区上矢部町 2107-3)

Treatment of Zn Waste Water to Meet the Severer Regulation

Junichi INAMOTO^a

^a Technical Supporting Sec., Nihon Filter Co., Ltd.(2107-3, Kamiyabe-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245-0053)

Keywords : Waste Water, Waste Water Treatment, Membrane, Zinc, Chelate

1. はじめに

亜鉛の排水基準は、水道水や農業用水の基準をもとに 5 mg/L と定められていたが、水生生物保全の観点から平成 15 年 11 月 5 日に生活環境項目として環境基準が設定された。これを受け、その達成・維持に必要な排水規制施策として水質汚濁防止法の亜鉛の排水基準値を 5 mg/L から 2 mg/L に強化する「排水基準を定める省令」等の改正が平成 18 年 12 月 11 日から施行された。その際、電気めっき業を含む 10 業種に対しては、亜鉛の特殊性等を勘案し暫定排水基準値が設定され、その基準値をこれまでの規制値である 5 mg/L とし、その適用期間は 5 年間(平成 23 年 12 月 10 日まで)とされた。その後、電気めっき業を含む 3 業種については、亜鉛の暫定排水基準の適用期限がさらに 5 年間延長(平成 28 年 12 月 10 日まで)されたが、それ以降の亜鉛の排水基準は 2 mg/L に規制強化されると思われる。

亜鉛めっきは、電気化学的(イオン化傾向)な理由から鉄に対する防錆力に優れているため、広く用いられているめっきの一つである。亜鉛めっきだけでは酸化され白錆を生じるので、防錆効果と同時に装飾を兼ねるために後処理としてクロメート処理される。現在は環境先進地域である EU による RoHS 指令や WEEE 指令などにより六価クロム規制が厳しくなり、自動車や電気・電子部品のクロメート皮膜に含まれる六価クロムが問題となってきたため、その代替として三価クロム化成処理が使用されてきている。工業的に使用されている亜鉛めっきの種類は、アルカリ浴と酸性浴に大別され、アルカリ浴にはシアン化浴とジソケート浴が、酸性浴には塩化浴や塩化カリ浴などがある。また、近年では高耐食性が要求される自動車部品へのめっきとして、亜鉛系合金めっきである亜鉛-ニッケル合金めっきの適用が次第に広まりつつある。

亜鉛めっきを排水処理という立場からみると、亜鉛以外にも、鉄、銅、ニッケルなどの物質が含まれ、さらに脱脂・電解脱脂などの前処理工程にはシアンや有機酸等のキレート剤が含まれるため、排水バランスを考慮したり、事前に分別処

理するなどの検討が必要となってくる。亜鉛の処理水質が排水基準である 2 mg/L をクリアしない原因としては二つに大別される。一つ目は高分子凝集剤を用いた凝集沈殿処理法では完全に懸濁物質を分離できず、微細な懸濁物質が上澄水に混じり、キャリアオーバーしていることによる。二つ目は塩化浴や折衷浴、亜鉛-ニッケル合金めっきなどに含有しているキレート成分の影響でフロックを生成できず、処理水中に溶解性物質として存在しているために規制値以下に処理しきれないと考えられる¹⁾。

現在、電気めっき業では暫定排水基準値が設けられているが、今後環境負荷低減の立場から対応すべき規制になることは確かであり、本稿では、亜鉛の排水基準 2 mg/L をクリアするための排水処理法として、1)従来の凝集沈殿法に替わる精密ろ過膜を用いた膜ろ過法による排水処理、および 2)排水用特殊処理剤を用いた排水処理の事例について紹介する^{2),3)}。

2. 膜ろ過法による亜鉛めっきの排水処理

2. 1 凝集沈殿法と膜ろ過法の違い

重金属イオンを含有した表面処理工程排水の凝集沈殿法と膜ろ過法の処理フローを図 1 に示す。従来の凝集沈殿法は、アルカリ剤による微細な重金属水酸化物形成後に、フロックの巨大化・凝集沈降の促進を目的とした高分子凝集剤添加による沈降・分離で行われている。沈殿した水酸化物はスラリーと呼ばれ、フィルタープレスによる脱水効率を上げるためにシクナーなどの濃縮工程にて 1.5 ~ 2% 程度まで濃縮され、脱水後含水率 70 ~ 80% のスラッジとして廃棄される。実際の排水中には、表面処理の前処理工程あるいはめっき浴などに使用されているキレート剤と重金属イオンがキレート結合しているため鉄塩、カルシウム塩などの無機凝集助剤が凝集・沈降促進のために添加されている。このため、生成するスラッジ量は排出される重金属よりはるかに多くなり、これは産業廃棄物の処理量増大という弊害をもたらしている。また、高分子凝集剤による凝集効果だけでは微細化や分散化した水酸化物を完全に分離することは難しい。

これに対して、膜ろ過法では凝集沈殿法で用いている高分

図1 凝集沈殿法と膜ろ過法の処理フロー

図2 精密ろ過膜「FIL-SEP」仕様と膜形状

子凝集剤が不要となり、凝集・沈降促進のために添加する無機凝集剤が低減される。さらに濃縮槽や大きなスペースを要する沈殿槽、急速ろ過装置など複数の装置が一つになり、設置スペースが大幅に縮小するだけでなく、清澄な処理水が得られる^{4)~7)}。

2.2 膜ろ過法による亜鉛めっき排水の処理事例

ここで、当社の膜ろ過装置「マイクロフロー」による亜鉛めっき排水の処理事例を掲載する。「マイクロフロー」の仕様や機能については割愛するが、装置に搭載された精密ろ過膜(MF膜)は、重金属水酸化物の分離・濃縮に適した当社製の精密ろ過膜「FIL-SEP」を使用し、その膜仕様を図2に示す。

1) 亜鉛めっき専門メーカー

A社はボルト・ナットなどの亜鉛めっき専門メーカーで、生産ラインの増設に伴い排水量が既設排水処理能力を超え、更に今後の環境規制や周辺環境問題などを考慮し、膜ろ過装

置(排水処理能力: 20 m³/h仕様)を導入することとなった。

処理対象水は、亜鉛めっき(ジケート浴)およびクロメートとなり、重金属としては亜鉛、クロムおよび鉄が含まれる排水である。実排水量は16 m³/hであり、A社処理フローを図3に、水質を表1に示す。

六価クロムは還元処理後に酸アルカリ系排水に合流させ、アルカリ剤による重金属水酸化物形成後に、膜ろ過装置で分離・濃縮を行う。膜処理水はpH調整後に放流する。膜濃縮水はフィルタープレスで脱水後にスラッジとして処分する。

表1より、処理原水は懸濁物質720 mg/L、亜鉛306 mg/L、全クロム39 mg/Lおよび鉄77 mg/Lで、既設の凝集沈殿法では懸濁物質として10 mg/L以上、亜鉛3.8 mg/Lであったが、膜処理法による水質結果は、懸濁物質および亜鉛が1 mg/L以下と非常に清澄であった。つまり、凝集沈殿法で亜鉛が2 mg/L以上残留していたのは、微細な懸濁物質のキャリーオーバーが主原因であったため、膜ろ過法により懸濁物質を確実に処理することで亜鉛の規制値をクリアできた。

2) 電子部品メーカー

B社はプリント基板を含めた各種電子部品などを製造しており、新規工場建設のため膜ろ過装置(排水処理能力: 10 m³/h仕様)を導入することとなった。

処理対象水は硫酸銅、シアン化銅、シアン化亜鉛などで、重金属としては亜鉛、スズ、鉛、銅、ニッケルが含まれる排水である。実排水量は10 m³/hであり、B社処理フローを

図3 A社処理フロー

表1 A社水質 (単位: mg/L)

水質項目	処理原水	凝集沈殿処理水	膜処理水
懸濁物質	720	12.7	<1
亜鉛	306	3.83	0.44
全クロム	39.3	0.85	0.13
鉄	77	1.52	<0.1

図4 B社処理フロー

表2 B社水質 (単位:mg/L)

水質項目	処理原水	膜処理水
懸濁物質	260	<1
亜鉛	12.8	<0.1
ニッケル	7.8	<0.1
銅	10.8	0.3
鉄	28.7	<0.1
スズ	2.5	<0.1

図4に、水質を表2に示す。

シアン系排水を酸化処理後に酸アルカリ系排水と合流させ、アルカリ剤により重金属水酸化物を形成した後、膜ろ過装置で分離・濃縮を行う。膜処理水はpH調整後に放流する。膜濃縮水はフィルタープレスで脱水後にスラッジとして処分する。

表2より、処理原水は懸濁物質 260 mg/L で、各種重金属イオン濃度は数 mg/L から 30 mg/L 程度であり、膜処理後の水質としては懸濁物質および亜鉛等の重金属イオンが全て 1 mg/L 以下と非常に清澄な処理水となった。

これらの処理事例より、凝集沈殿法における懸濁物質のキャリーオーバーが原因で亜鉛等の水質悪化(排水基準値の超過)となる場合については、膜処理法を採用することで亜鉛の新排水規制に十分に対応できる。

3. 排水用特殊処理剤を用いた亜鉛めっきの排水処理

亜鉛-ニッケル合金めっき、酸性亜鉛めっきなどの比較的結合力の強いキレート成分を含有する排水では、従来の排水処理方法(水酸化物法)で排水基準をクリアすることができない場合がある。これらの亜鉛めっき排水に対応するため、一般的には硫化物処理や金属処理剤を用いた排水処理方法を用いる。

本稿では特殊処理剤を用いたキレート成分を含有する亜鉛めっき排水の処理事例について記載する。

3.1 キレート成分による亜鉛系難処理排水の処理事例

C社は、亜鉛-ニッケル合金めっき、電解洗浄およびアルカリ脱脂などのキレート系排水を硫化物処理しているが、亜

鉛の処理が不十分になる場合があり、硫化物処理による悪臭対策も併せて、当社の排水用特殊処理剤「Zインパクト」と膜ろ過装置「マイクロフロー」を組み合わせた処理を検討した。その処理フローを図5に示す。

処理概要としては、反応槽(1)で中性領域にpH調整後、反応槽(2)で特殊処理剤「Zインパクト」を添加してフロックを形成し、膜ろ過装置「マイクロフロー」で処理を行った。

C社の経時的な原水の水質変動と膜ろ過装置による処理水質を図6に示す。

原水水質は、亜鉛が 17 mg/L から 66 mg/L、ニッケルが 46 mg/L から 76 mg/L と経時的に変動しているが、処理水は亜鉛、ニッケルともに 1 mg/L 程度まで処理され、亜鉛の新

図6 C社における原水の水質変動と処理水質

図5 キレート成分を含有する亜鉛系排水の処理フロー

図7 亜鉛が2～5 mg/L程度残留する総合排水の処理フロー

表3 特殊処理剤を用いた亜鉛の処理効果 (単位:mg/L)

処理内容	亜鉛濃度 [mg/L]			
	D 社排水	E 社排水	F 社排水	G 社排水
処理原水	413	337	415	97
水酸化物法	4.3	4.0	3.9	3.2
特殊処理剤処理	0.7	0.9	0.4	0.6

排水規制に十分に対応できることが確認された。硫化物処理では困難である亜鉛－ニッケル合金めっきのニッケル処理も可能であることから、京都府や静岡県等のニッケル規制にも対応できる。

3.2 水酸化物法で不溶化しきれない残留亜鉛の処理事例

亜鉛の暫定基準値はクリアしているが、排水基準 2 mg/L 以下までには処理しきれない、亜鉛が2～5 mg/L程度残留するような総合排水の処理に対しては、当社の排水用特殊処理剤「Z スキャン」を用いた排水処理で亜鉛の新排水規制値に対応できる(図7)。

処理概要としては、予備 pH 調整槽で「Z スキャンα剤」を添加後、pH 調整槽で「Z スキャンβ剤」を添加して亜鉛の凝集 pH 領域(pH 9.0～10.5 程度)とした後、凝集沈殿処理または膜ろ過法で処理を実施する。

水酸化物法で亜鉛の新排水規制値 2 mg/L 以下までに処理しきれない数社の排水を用いて排水用特殊処理剤「Z スキャン」の処理効果を確認した結果を表3に示す。全ての対象排水で亜鉛が 1 mg/L 以下まで処理可能となり、特殊処理剤の有効性が確認できる⁸⁾。

また、特殊処理剤「Z スキャン」はその添加量を調整することで処理水中の亜鉛残留量をコントロールできるため、現行の処理において亜鉛が 5 mg/L をオーバーしている場合には、「Z スキャン」を少量添加することで暫定排水基準内に

収めることができ、新基準への適用時には添加量を増やすことで新基準もクリアできる。

4. おわりに

本稿では、亜鉛の規制強化に伴う排水処理法について主点を置き、解説した。亜鉛排水の処理については、個々のユーザーによって状況が様々であるが、当社では事前に十分な処理実験を行い、膜分離装置と特殊処理剤を個々のケースに応じて使い分けることにより、経済的で効率の高い処理方法を提案できるよう努めている。

水質規制は今後ますます強化されると想定でき、それに対応するための水処理技術(難処理排水への対応、新たな排水用特殊処理剤の開発、膜ろ過装置の新規用途など)について開発・検証を重ねながら、確立した処理方法をご提供したい。

最後に、本稿が排水処理に関わる担当者ならびに関連分野で活躍されている技術者の方々にとって、参考になれば幸いであり、排水処理に関わる様々な疑問点も、気軽に当社までご連絡いただければと考える。

(Received September 9, 2014)

文 献

- 1) 日本フィルター(株); Up-To-Date Vol.3 (2010).
- 2) 和田泰一; 防錆管理, 54, 262 (2010).
- 3) 矢萩紗智子; SURTECH2011技術講演資料(2011).
- 4) 斉藤光雄; 工業材料, 7, 71 (1997).
- 5) 和田泰一, 松本幹治; 表面技術, 50, 1108 (1999).
- 6) 和田泰一, 松本幹治; (社)化学工学会神奈川大会講演要旨集, C112 (2001).
- 7) 大場直樹; (社)日本表面処理機材工業会定例技術講演集, p.28 (2002).
- 8) 稲本順一; 表面技術, 62, 535 (2011).