めっき排水規制対応に向けたファインバブル前処理技術

森久保 諭^a, 田熊 保彦^a, 西田 葵^a, 榎本 大佑^a, 小坂 幸夫^a

^a(地独)東京都立産業技術研究センター(〒135-0064 東京都江東区青海 2-4-10)

Fine Bubble Pretreatment Technology for Compliance with Plating Wastewater Regulations

Satoshi MORIKUBO^a, Yasuhiko TAKUMA^a, Aoi NISHIDA^a, Daisuke ENOMOTO^a and Yukio KOSAKA^a

^aDepartment of Research and Development, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute (2-4-10, Aomi, Koutou-ku, Tokyo 135-0064)

Keywords : Zinc Wastewater, Wastewater Treatment, Plating Chemicals, Effluent Regulation, Fine Bubble

1. はじめに

めっき事業所の排水に含まれる多くの有害物質の排出は、水質汚濁防止法・下水道法によって厳しく規制されている。規制対象物質のうち、亜鉛の排水基準値は、2006年の法改正で5 mg/Lから2 mg/Lへと強化されたが、電気めっき業においては、排水の組成が複雑で処理が困難であることから2022年12月10日まで暫定水質基準値(5 mg/L)が設定されている。しかしながら、将来的には暫定基準値の見直しによる規制値の強化が予想されることから、亜鉛めっきを取り扱うめっき事業所では、本則の排水基準値に対応可能な排水処理対策が必要となる^{1),2)}。

我々は、これまでに、東京都鍍金工業組合と連携した都内めっき事業所への巡回指導の実施や排水規制に対応した亜鉛処理技術の開発等、めっき業の排水規制対策に取り組んできた²⁾。本稿では、過去5年間に渡り実施してきた巡回指導により明らかになった「亜鉛めっき事業所が抱える排水処理の課題」へ対応するため、これまでに我々が取り組んできた「ファインバブルを用いた前処理技術」について紹介する。

2. 亜鉛めっき排水処理における課題

2.1 めっき事業所における亜鉛排水処理の課題

我々は、2015年から東京都鍍金工業組合と共同で都内のめっき事業所への巡回指導を行い、これまでに延べ49社の排水処理状況の調査を実施してきた。巡回指導の結果から亜鉛排水処理の課題は、大きく分類して、①排水処理槽におけるpH調整の不良、②フロック生成不良(拡大不良)による固液分離の悪化、③めっき用薬品に含まれる錯形成剤と亜鉛との錯体形成による再溶解²⁾の3つがあることが明らかになった。

一般的にめっき排水中の亜鉛は水酸化物沈殿法で処理を行う。まず、中和槽でpHを9.5-10.5に調整して水酸化亜鉛を生成させ、その後、凝集槽で凝集剤を添加し、水酸化亜鉛のフロックサイズを拡大させる。凝集槽で拡大させたフロックは、沈殿槽にて沈降させ、固液分離を行う(図1)。しかし

ながら、①のpH調整不良や②のフロックの生成不良が起これば、水酸化亜鉛の凝集沈殿処理が不十分となり、亜鉛の処理不良が生じてしまう。③の錯形成による亜鉛の再溶解についてもフロック生成不良の一種であるが、こちらは、処理条件や設備の不良というよりも排水中に混入している夾雑成分の影響が大きい。いずれの課題も排水処理への影響は大きい。①のpHの調整不良については、原因がはっきりしているため対策方法は明確である。②については、フロックの状態は、処理薬品の添加量や凝集沈殿設備の不良が主な原因であることから一部設備の更新が必要となる場合もあるが、適切な処理環境を確立することができれば、対応可能となる。一方で、③の課題については、含有される錯形成剤の種類によっては、処理が困難になることから、適切な対策が必要となる。図1に示したとおり、亜鉛錯体は水溶性のため、現場での目視確認が難しく処理への影響が分かりにくいという問題もある。

2.2 めっき用薬品が排水処理に及ぼす影響

めっき業で使用される脱脂剤やめっき浴、光沢剤等の薬品には様々な種類の錯形成剤が使用されており、排水中には、

図1 水酸化物沈殿法と錯形成剤の影響

表1 めっき用薬品に使用される錯形成剤と亜鉛処理不良目安濃度²⁾

錯形成剤	化学式	使用例	亜鉛処理不良 目安濃度 [mg/L]
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$	脱脂剤等	8.8
ピロリン酸ナトリウム	$Na_4P_2O_7$	脱脂剤等	14
リン酸二水素カリウム(参考)	KH_2PO_4	クロメート	47
クエン酸三ナトリウム	$C_6H_5Na_3O_7$	脱脂剤等	97
トリエタノールアミン	$C_6H_{13}NO_3$	電解脱脂	290
塩化アンモニウム	NH_4Cl	めっき浴等	590

その多くの物質が含有されている。前項で紹介した通り、排水中に錯形成剤が混入すると、亜鉛の再溶解により、固液分離作業が困難となる。また、めっき用薬品に含有されている成分には、錯形成剤以外にもフロックの凝集を妨害する物質があることも示唆されており、これらは、固液分離作業を困難とする原因になる。表1に我々が過去の研究で確認しためっき用薬品に含まれる代表的な亜鉛排水処理妨害物質の種類と影響の大きさを示す²⁾。表1のとおり、妨害物質の種類によって排水処理に及ぼす影響は異なるが、多くの化合物が亜鉛排水処理を阻害することが分かる。

妨害物質の一つであるアンモニアについては、アンモニアストリッピング法、不連続点塩素処理法、生物学的硝化脱窒法等の除去方法が知られている³⁾。我々は、アンモニアストリッピング法及び不連続点塩素処理法のめっき排水中のアンモニア除去への適用可能性を検討し、これらの方法によりアンモニアを除去できること、そして除去により排水処理への影響を低減できることを示した⁴⁾。一方、特に影響が大きい脱脂剤由来の成分については、EDTA等のように一度混入すると処理が困難になるものが多い。アンモニア以外の錯形成剤の対策については、pHを酸性にすることで、錯体を分解する方法^{5),6)}や鉄塩やカルシウム塩を加えることで錯形成した亜鉛イオンを置換し、遊離した亜鉛を沈殿させる置換法^{5),7)}等が検討されているが、一つの方法で全ての妨害物質に対応することは困難であり、コスト面やスラッジ排出量の増加等の課題がある。亜鉛排水規制対応のためには、強力な錯形成剤を含む脱脂剤の排水中への混入を防ぐことが重要となる。そこで、我々は、脱脂剤の使用量を削減する技術として様々な特性を持つ微細気泡であるファインバブルに着目した。

3. 洗浄工程へのファインバブル技術の適用

3.1 ファインバブルの性質と前処理洗浄工程への適用

直径100 μm 以下の微細気泡であるファインバブル(FB)は、気泡サイズによってマイクロバブル(1~100 μm)、ウルトラファインバブル(1 μm 以下)と定義されている(図2)⁸⁾。FBは、気体(空気、窒素等)と水から成るにも関わらず、通常の水や気泡と比べて高い疎水性相互作用や浸透効果、表面電荷作用等様々な性質を示すことが知られており^{8),9)}、近年、農業や医療、工業等幅広い分野での応用が進められている。また、FBの疎水性相互作用や表面電荷作用による洗浄効果についても注目されている¹⁰⁾。そこで我々の研究では、めっき前処理洗浄工程へのFB洗浄技術の適用を検討し、脱脂剤の使用量削減を目指した前処理洗浄技術の開発を行った。また、

ファインバブル(FB): 直径100 μm 以下の気泡の総称

マイクロバブル ウルトラファインバブル

農業や医療、工業等幅広い分野へ応用

図2 ファインバブルの定義⁸⁾

脱脂剤使用時とFB使用時の亜鉛の排水処理性の違いを確認することで、排水処理性の向上効果についても検討を行った。

3.2 ファインバブルによる洗浄効果

めっき前処理洗浄工程を想定し、油を付着させた金属を用いてFBによる洗浄効果の検討を行った。金属には、鉄製のボルト(M10×30 mm)およびプレート(1.0×25×50 mm)を用いた。これらの金属を油に浸したあと、遠心分離機(2500 rpm)で、1分間余剰の油をとばしたものを実験用サンプルとした。なお、付着させる油には、基油(鉱物油)を用いた。また、FBは加圧溶解式のFB発生装置(株式会社シンワ製、プログレス750)を用いて発生させた。約20 Lの純水が入った水槽にFBを発生させ、そこに攪拌機の先端に固定した油付着サンプルを入れ、15分間攪拌洗浄を行った。

FB洗浄前後の油の付着状態を紫外線照射によって確認した写真を図3に示す。白く見える部分が油の付着部位である。図3に示したとおり、FB洗浄によって金属表面に付着した油が除去されていることが分かった。洗浄前後の重量変化から油の除去率を確認した結果では、ボルトで約73%、プレートで約77%と比較的高い洗浄効果を示した。比較で用いた2種類のアルカリ脱脂剤による洗浄の結果では、油の除去率は40~90%であったことから、FB洗浄でも脱脂剤と同等の洗浄効果がみられ、脱脂剤の種類によっては、同等以上の洗浄効果があることが分かった。一方で、サンプルの形状や部位によって洗浄効果にばらつきがみられた。単純形状のプレートでは比較的広い範囲に油が残るのに対して、ボルトでは複雑形状のねじ部に油が残留しやすいことが確認された。

以上の結果から、FB洗浄が金属表面に付着した油の洗浄に効果的であることが確認され、FB洗浄のめっき前処理工程への適用可能性が示唆された。一方で、金属の形状によっては効果に差が出ることも分かった。また、本研究では検討していない油種類、FB発生条件等、様々な要因が洗浄効果

図3 ファインバブルによる油の洗浄効果

に寄与すると想定されることから、洗浄条件やサンプル条件等の更なる検討は実用化に向けて重要な課題であるといえる。

3.3 ファインバブルによる排水処理性の向上

FB洗浄に油の除去効果があることが確認されたが、FB水が排水に混入することで、亜鉛排水処理を阻害してしまうとめっき前処理洗浄工程への適用は困難となる。そこで、FB洗浄水が亜鉛排水処理に及ぼす影響を確認するため、塩化亜鉛を超純水に溶解させた模擬排水(含有亜鉛濃度約100 mg/L)にFB洗浄水を1%の割合で加えたサンプルを調製し、排水処理後の残留亜鉛濃度の分析を行った。排水処理は水酸化物沈殿法により、亜鉛を沈殿させた後、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターで溶液をろ過する方法で実施した。また、残留亜鉛濃度の分析には、ICP-OESを用いた。さらに、排水処理効果の比較のため、アルカリ脱脂剤を1%の割合で加えたサンプルにおいても同様の実験を行った。

FB洗浄液が亜鉛排水処理に及ぼす影響を調べた結果を図4に示す。図から分かるように、FB洗浄水を1%の割合で混合したサンプルでは、残留亜鉛濃度が0.3 mg/Lとなり、本則基準値2 mg/L未満という非常に良好な処理結果となった。一方で、アルカリ脱脂剤(A, B)をそれぞれ1%の割合で混合したサンプルの処理結果では、どちらも残留亜鉛濃度が高い値となり、暫定基準値5 mg/Lを大幅に超過することが分かった。以上の結果から、FB洗浄水は、亜鉛排水処理に影響を及ぼすことはなく、非常に有効な技術であることが確認された。

4. おわりに

めっき業の亜鉛排水規制対応を目指した技術としてFBを用いた前処理洗浄技術について簡単に紹介した。本稿で示したとおり、FB洗浄は、特定の条件下においては、アルカリ脱脂剤と同程度の洗浄効果があることが分かった。一方で、サ

図4 ファインバブル水が亜鉛排水処理に及ぼす影響

ンプルの形状によって洗浄効果に違いがでることも確認された。FB洗浄を実用化するためには、今後油の種類や付着状況、洗浄条件等を含めた検討が必要となると考えている。また、排水処理性の確認を行った実験の結果から、FB洗浄水は、排水処理に影響を及ぼさないことが確認された。亜鉛をはじめとするめっき排水処理を実施する上で、めっき用薬品による排水処理の阻害は大きな問題となることから、脱脂剤削減につながる可能性を見出すことができたのは有用な結果であると考えられる。現時点で、FB洗浄を脱脂剤の代替技術とするには検討すべき項目がまだ複数存在するが、完全に代替できなくても、部分的にFB洗浄を導入することができれば、脱脂剤使用量の削減につながり、結果的に排水処理の課題解決へとつながると考えられる。今後は、めっき事業所との共同研究を行い、実際の現場での検討を進めながら、実用化につなげていきたいと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、平成29年度荒川区地域産業活性化研究補助金、一般財団法人内藤泰春科学技術振興財団2019年度調査・研究開発助成の支援を受けたものです。この場を借りて深く御礼申し上げます。

(Received September 4, 2020)

文 献

- 1) J. Inamoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 515 (2014).
- 2) S. Morikubo, Y. Takuma, A. Nishida, Y. Kosaka ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **69**, 527 (2018).
- 3) M. Nonomura ; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **29**, 428 (1982).
- 4) S. Morikubo, Y. Takuma, D. Enomoto, Y. Kosaka ; Abst. 135th Meet., p. 226 (*Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 2017).
- 5) Y. Kosaka ; *Hyomen Gijutsu*, **48**, 242 (1997).
- 6) H. Wada ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 504 (2014).
- 7) 北川幹夫 ; 省エネと環境に配慮した産業排水処理, p. 178 (日本工業新聞社, 2013).
- 8) A. Yabe ; *Jpn. J. Multiphase Flow*, **30**, 45 (2016).
- 9) 寺坂宏一 ; 化学工学, **78**, (9), 580 (2014).
- 10) T. Hata, Y. Nishiuchi, M. Sakamoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68**, 317 (2017).