COD規制の対策 ■■■ 塗装前処理工場の場合

Countermeasures at Phosphertizing Factories for Regulations
Controlling COD.

リン酸塩化成処理ラインにおけるCOD対策の現状と総量規制が実施された場合の対応策としての各種処理法について、その適用性を解説する。

福田 昭 光*

Akimitsu Fukuda

1. はじめに

昭和53年6月に水質汚濁法の一部が改正されて、東京湾、伊勢湾および瀬戸内海に流入する排水のCOD総量の規制が行なわれることになった。この規制は、汚濁がいちじるしく汚濁水が長時間滞留する閉鎖水域に流入する汚濁物質量を削減するためにもうけられた新しい制度で、表面処理業界としてもその動向および内容に注目している。

表面処理における水質汚濁防止の経過をみると、初期は、酸・アルカリの中和処理で対処できていたのが、クロム、亜鉛などの有害物質や油分などのN-ヘキサン抽出物質のほとんど完全なまでの分離除去が要求され、さらに現在はCOD値として検出される有機物やP(リン)、N(窒素)の富栄養素まで厳しく規制されようとしている。

これらの推移を考えると、従来のようにただ表面処理皮膜の性能や薬剤コストだけの問題ではなく、これら公害対策を十分考慮した薬剤およびプロセスの選定をしなくてはならないことは理解できるであろう。

本章では自動車や電気製品、カークトタンなどでもっとも一般に使用されているリン酸塩処理ラインを中心に、そのCOD対策の現状と対策について述べる。

2. 化成処理排水の現状

化成処理ラインのCOD対策を論ずる前に、現在これらのラインからどれほどのCOD値が測定されているかを調べたのが表1である。これらの工場は、特にCOD対策を行なっているというのではなく、従来からの中和による凝集沈殿分離か、それに活性炭を用

表1 表面処理工場からの排水のCOD値

工場	被処理物の種類	工場規模	原水 (ppm)	排水 (ppm)
A	塗装工場(外注加工)	小	16.2	5.7
B	建材	小	62.0	9.0
C	鋼管加工	大	—	6.4
D	金属加工	中	—	2.8
E	機械加工	中	15.5	10.7
F	自動車	大	22.3	13.7
G	化成処理(研究部門)	小	26.3	2.9

* 日本パークライジング(株)技術研究所、環境研究室、
室長 〒146 東京都大田区仲池上2-14-12
☎ 03 (753) 9176

* Nihon Parkerizing & Co., Ltd.
14-12, Nakaikegami 2-chome, Ohta-ku,
Tokyo 146

表2 某自動車ボディ処理ライン

	N-ヘキサン値	COD値
脱脂後の水洗水	38.2ppm	20.9ppm
化成後の水洗水	—	22.3
総合廃水	none	13.7

いる吸着処理を併用しているかであるが、その処理水は、現行のCOD規制値に合格している。しかし前記の総量規制値いかんでは合格しない工場も出てくるのが十分予想される。

化成処理工程から排出されるCOD発生源としては、脱脂剤中の界面活性剤や溶剤、グルコン酸ソーダ、亜硝酸ソーダ、そして被処理物から入ってくる油類があげられる。化成剤では、亜硝酸ソーダなどの酸化剤、有機酸などの各種の添加剤がある。また後処理では、最近クロムフリー薬剤と称されているものは水溶性樹脂や有機酸類を含んでいるので、COD成分として検出される。

実際の化成処理ラインでのCOD値はどのくらいになっているか、調査した一例を表2に示す。

脱脂剤は弱アルカリタイプで、2%溶液(建浴時)で2,300ppmのCOD値を示す。また化成剤は亜硝酸塩や有機酸を含んでおり、総合廃水としては、中和凝集沈殿を行なっている。

3. 脱脂剤とCOD値

前述のように脱脂剤は、建浴時すでにある一定のCOD値を示すので、できるだけ低い値をもつ薬剤を選定する必要がある。

一般に使われている脱脂液は2%濃度で、1,200～3,000ppmのCOD値を示

し、これに被処理物からの油などで1,000～5,000ppm上乗せされ、全体としては2,000～8,000ppmを示すことになる。もちろんこれらのCOD値は被処理物に付着している油の種類や脱脂液中に残存している油の量によって異ってくる。すなわち、廃棄期間の短いラインではCOD値は低いが、長いラインでは高くなっている。

表3は、一般に使用されている界面活性剤のCOD値を示したものである¹⁾。

化成処理ラインで一般に使用されている界面活性剤は非イオン系が多く、これらが2～3種類、0.2～0.3%添加されている。

4. 化成剤とCOD値

電気製品や自動車のボディ用に使用されている一般のリン酸亜鉛系処理剤、カラートタンや表面処理鋼板に使われているリン酸亜鉛系処理剤中には、COD成分としてとりあげるものは非常に数少ない。

リン酸亜鉛系処理剤の成分としては、リン酸、硝酸および亜鉛が主で、これら以外に皮膜重量を少なくしたり、結晶粒度を細かくするために多少の有機添加剤が使用されている。例えば、クエン酸や酒石酸などの有機酸

表3 界面活性剤のCOD値

界面活性剤の名称	COD値
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	230ppm
ソジウムアルキルスルホサクシネート	380
ラウリルアルコールスルホン酸アンモニウム	260
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(E.O=9.5)	650
同 上 (E.O=11.0)	550
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル	800
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルフェノールエーテル	550
ポリオキシアルキレンアルキルエーテル+ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン多価アルコールエーテル	850
ソルビタンモノラウレート	440

やデンプン類を添加したものがある。

また、化成反応を促進する—2価の鉄を3価にする—ため亜硝酸ソーダや過酸化水素などの酸化剤が使用されているが、これらは、JIS K 0102の過マンガン酸カリによるCOD測定法で検出される成分である。図1は亜硝酸ソーダ、クエン酸およびリン酸デンプンの濃度とCOD値の関係を示したもので、この濃度範囲では大体比例関係にあることがわかる。

化成処理液の場合、脱脂液のように老化による定期的な廃棄方法をとらないため、一時に多量のCOD成分が系外に排出されるということではなく、化成後の水洗工程からの排出が常である。

5. 化成処理ラインにおけるCOD対策

5-1 脱脂工程でのCOD対策

脱脂工程では、工場が通常、行なっている一定期間の廃棄更新をなくすか、極力減らすことである。これは単にCOD対策にとどまらず、省資源、省エネルギー面からみても必

図1 有機添加剤、酸化剤の濃度とCOD値

図2 UF膜の機構

要なことである。

脱脂液中に分離された油は乳化安定しているが、これらを再び脱脂液と分離除去することにより脱脂液の寿命をのばすことができる。これらは通常、脱脂液のリサイクルと呼ばれ、次の2つの方法が実施されている。

(1) 限外濾過(UF)法(図2)

10~100 Å 程度の穴を有する高分子膜を用いて、1~10kg/cm²の加圧下で無機成分(ビルダー)とミセル化した油類をふるいわけ。これら油類はさらに濃縮分離して補助燃料などに使い、一方UF膜を透過したビルダーは循環利用される。界面活性剤のうち油とミセル化して大きくなったものはUF膜で阻止されるため、通常、添加量の50~90%の補給が必要となる(図3)。

UF膜処理を行なった薬液を循環使用することにより、一時的な排出COD値は大幅に低下する。

(2) 加熱分離法(図4)

図3 限外濾過法のフローシート

図4 加熱分離装置の原理図

限外汙過法にくらべ、設備コストがきわめてやすく、メンテナンスも容易であるため、最近非常に注目されすでに10数ラインで設置されている。

一般に脱脂液は50～70℃に加温して使用されるが、この一部をバイパスにとって80～90℃に加温することにより油分を浮上分離するという方法で、場合によりビルダーを添加して塩析効果を併用することもある(図5)。しかし脱脂剤中の界面活性剤の全てが加熱分離しやすいとはいえないため、これらに適した活性剤およびビルダーを使う必要がある。

5-2 常時排水のCOD対策

常時排水としては、脱脂後や化成処理後の水洗水がある。これらの処理法として考えられるものを列挙すると、

- i 凝集分離法——凝集沈殿、浮上分離
- ii 吸着分離法——活性炭など各種吸着剤
- iii 生物処理法——活性汚泥、散水汙床
- iv 酸化分解法——酸化剤、電解酸化など
- v 膜分離法——逆浸透膜など

がある。

これらのうち表面処理ラインでもっとも一般に行なわれているのは、凝集分離ないしは凝集分離に吸着を組み合わせた方法である。

表面処理ラインからの排水は、金属イオン、油分や各種有機物が含まれているため、まずPHを中性にして金属イオンを水酸化物

にかえ、凝集剤や凝集助剤を加えてフロッグを形成、沈殿させる。このとき液中の有機物も相互作用によって共沈現象を起こし分離される²⁾。さらにN-ヘキサン値を規制値内におさめるため、活性炭などの吸着剤を併用しているが、これらの使用によりCOD成分の減少がみられる。吸着剤としては活性炭のほか、カオリンや酸性白土、ペントナイト、活性白土などがある。これらの吸着剤は、値段はやすいが選択性があるので、あらかじめテストを行なう必要がある。また最近では新しく開発された各種の吸着剤も市販されている。

生物処理は化成処理排水中に生物処理で障害となる塩素酸塩や一部有害な金属を含んでいるため、必ずしも良い方法とはいえない。また排水中に含まれている非イオン活性剤が直鎖状だと分解されやすいが、分枝したり、環状基が存在したり、フェニル基が中央に近いタイプは分解し難いといわれている³⁾。

酸化分解法は、今のところ表面処理ラインのCOD対策にもっとも適した方法といえる。酸化剤を使うものとして、最近、過酸化ニッケルを用いてCOD除去を行なう方法がある。

その反応は、

となり、このとき生成するNiO₂や発生機の酸素が強力な酸化力を呈し有機物を分解せし

図5 加熱分離におけるビルダー添加の効果

表4 過酸化ニッケルによる酸化分解例

品 名	原水COD (ppm)	処理時間 (分)	処理後の COD(ppm)	分 解 率 (%)
エチルアルコール	781	15	53	93.2
トリエタノールアミン	2265	50	92	95.9
フェノール	984	15	59	94.0
ホルマリン	1179	15	27	97.1
デンブン液	251	10	67	73.2
砂糖水	1426	20	38	97.4

める。酸化分解の一例を表4に示す。

電解酸化でCOD除去を行なう報告⁵⁾がある。この方法も酸化剤と同様、表3に示したような物質についてはかなり効率よく分解されるが、前記のような環状基をもつ界面活性剤については分解されにくいといわれている。またCOD濃度が高いときは、除去速度は速いが濃度が減少するにつれて速度が遅くなってくることから、できるだけ発生源に近いところで処理することが望ましい。

膜分離では、逆浸透膜について一部実験をこころみだが、膜の材質がアセチルセルロースであったため、寿命の点で問題があった。最近ではPBIL(ポリベンジイミダゾロン)を使った耐熱、耐薬品性に秀れた膜が市販されはじめている。膜分離法は透過水が良質であるため再利用ができる点で非常にメリットがあるので、コスト的にさらに安くなれば、将来もっとも有望な処理方法となるであろう。

6. お わ り に

表面処理ラインで実施されている対策は以上述べた程度しかないが、今後総量規制が細目にわたって実施されると、その数値いかなではさらに専用のCOD処理装置が必要となってくる。また薬剤をつくる側からも、それらを十分考慮する必要があり、総合的に対処する時期にきていることを痛感している。

文 献

- 1) 萩原一芳；P P M, No. 8 (1979)
- 2) 今井雄一；P P M, No. 2 (1979)
- 3) 西村正人；油化学, 24, 11 (1975)
- 4) 有恒金属㈱, 技術資料
- 5) 本間, 阿部ほか；金属表面技術協会第60回学術講演大会要旨集, p. 158 (1979)

OKUNO

オクノはこれからの時代が必要とするものをつくっています。

表面処理剤の総合メーカー

- ☐ メッキ用光沢剤
- ☐ 脱脂・脱錆・前処理剤及び後処理剤
- ☐ プラスチックメッキ用処理薬品
- ☐ アルミニウム用処理薬品
- ☐ 各種研磨剤
- ☒ 廃水処理剤
- ☒ 公害防止用機器

*このほかガラスカラー・写真用薬品・食品添加物などもつくっています。

TOP 奥野製薬工業株式会社

本社 大阪市東区道修町3-23 TEL (203) 0721 (代表) 支店 東京都足立区新田3-8-17 TEL (912) 9241 (代表)
営業所 大坂 TEL (961) 7781・名古屋 TEL (871) 1601 出張所 高崎・城南・横浜・浜松・広島・福岡・工場・技術部一大阪

OKUNO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.