COD規制の対策 めっき工場の場合

Countermeasures at Metal Plating Factories for Regulations
Controlling COD.

めっき排水のCOD処理について、発生源となる使用薬品の種類と各処理技術の特長を比較してみた。処理技術のうち、COD濃厚廃液の処理に有望な電解酸化法をとりあげて、処理反応の特性と特長をまとめ、実用上のランニングコストを主とした経済性について述べる。

橋 本 康 彦*

Yasuhiko Hashimoto

1. はじめに

めっき工場排水は水質汚濁防止法が施行されて以来、主として酸、アルカリ、シアン、クロム、その他重金属類からなる無機化合物に規制の重点がおかれ、有機化合物については、新設工場や特別の地域を除いて比較的ゆるやかな規制値となっていた。

しかし、昭和53年6月に水質汚濁防止法改正となりCODの総量規制が告示されて以来、有機化合物の処理に関心が高まり、一方県条例の上乗せ基準によるCOD濃度規制の実行が強化されつつある現状では、早急に実用的なめっき排水のCOD処理技術の開発が重要な課題になると思われる。

2. めっき排水のCOD成分と発生源

排水中のCOD発生源としては、めっき液がめっき製品に付着し、洗浄水により排出したり、老化液の更新時に排水中に入るもの

と、それ以外にめっき素材にはじめから付着している油脂などが前処理液に混入したり、さらに排水処理剤として使用されている還元剤、重金属補集剤などがあげられる。

2-1 めっき薬品のCOD成分

表1に、各処理工程別に使用している薬品のなかからCODに関連のあるものを列記した。前処理工程では界面活性剤、錯化剤、有機酸などがあり、また最近化学研摩に用いられている過酸化水素のような酸化剤も過マンガン酸カリウムによるCOD(Mn)分析法では、次のような反応を起こすのでCOD物質として検出される。

電気めっき工程のCOD成分は、主として光沢剤、レベリング剤、ピット防止剤などの添加剤である。また、化学めっき工程では、次亜リン酸ナトリウムのような還元剤も過マンガン酸カリウムに酸化されるので、錯化剤と共に、他の工程の液と比較して高いCOD値となっている。

*日本フィルター(株)、代表取締役
〒143 東京都大田区大森北1-1-11
☎03(762)7371

*Nihon Filter Ltd.
1-11, Ohmori-kita 1-chome, Ohta-ku,
Tokyo 143

表1 めっき工程使用薬品のCOD成分

工 程		使 用 薬 品 の C O D 成 分	
前 処 理	溶 剤 洗 浄 アルカリ洗浄	溶 剤	トリクロールエチレン、パークロルエチレン
		界面活性剤	アニオン型活性剤、ノニオン型活性剤
	電 解 洗 浄	錯 化 剤	EDTA、エチレンジアミン、グルコン酸ナトリウム
		界面活性剤	ノニオン型活性剤
	酸 洗 い	錯 化 剤	EDTA、グルコン酸ナトリウム
		界面活性剤	カチオン型活性剤
電 気 め っ き	電 解 研 摩	錯 化 剤	EDTA、有機酸
		抑制剤	プロパギルチオエーテル、チオ尿素とその誘導体
	化 学 研 摩	添加剤	酢酸、シュウ酸、エチルアルコール
電 気 め っ き		添加剤	酢酸、ショウ酸、過酸化水素
	青 化 銅	添加剤	ロシエル塩
	硫酸銅	添加剤	チオ尿素、糖蜜、デキストリン
	ピ ロ 銅	添加剤	ナフトール、ポリエチレングリコール重合物
	光沢ニッケル	添加剤	ナフトレンスルホン酸ナトリウム、ブチンジオール、ホルマリン
	半光沢ニッケル	添加剤	ホルマリン、アセチレン誘導体、クマリン誘導体
	青 化 亜 鉛	添加剤	チオ尿素、ビリジン、アミノ化合物
	酸性亜鉛	添加剤	デキストリン、ブドウ糖、芳香族スルホン酸
化 学 め っ き	ジ ン ケ ー ト	添加剤	ポリエポキシアミン、芳香族アルデヒド
	酸 性 ス ズ	添加剤	フェノールスルホン酸、ホルマリン、ナフトール
は く 離	化 学 銅	還元剤	ホルマリン
		錯 化 剤	ロシエル塩、EDTA
	化学ニッケル	還元剤	次亜リン酸ナトリウム、アルキルアミンボラン
は く 離		錯 化 剤	クエン酸カリウム、グルコン酸ナトリウム
		はく離剤	芳香族ニトロ化合物
は く 離		錯 化 剤	EDTA、エチレンジアミン、トリエタノールアミン

さらに、めっきはく離の液は、はく離剤、

錯化剤の量が多いものはCOD値が高い。

2-2 外部から入るCOD成分

めっき加工する素材にも機械加工によるプレス油、切削油、或いはさび止めとしての防錆油などが付着していて、これらは前処理液のCOD値を高くする原因ともなっている。

また、排水処理過程で6価クロムの還元を用いられている重亜硫酸ナトリウムの過剰分や、金属錯体を補集するために使用されている重金属吸着剤などもCOD成分となる。

3. COD処理技術の現況

めっき薬品のCOD発生源には多くの有機化合物があり、従来の無機化合物を主とした排水処理より複雑なものとなる。従って、COD処理法も現在のところ、いくつかの方法が発表されてはいるが、単一な方法で、すべての条件を満足させるものはない。

表2にいままでいわれているCOD処理法について、適用される排水濃度、処理後のCOD値、ランニングコスト、設備費などを比

較しまとめた。これから各工場のおかれている環境条件、設置スペース、また現在稼動している排水処理装置を考慮して、どの方法が適切かの目安になると思われる。

次に、これらの処理法のうち、めっき排水に実用化の進んでいるものとしては、低濃度排水については活性炭吸着法、中濃度排水

の処理として逆浸透膜分離法、濃厚廃液処理を対象とした場合には電解酸化法などがあり、実際の排水処理では、これらを組合わせたかたちで実施されている。

活性炭吸着法、膜分離法については、一般的によく知られているので、次に電解酸化法による高COD濃厚液の処理の場合を少しくわしく述べることにする。

4. 電解酸化によるCOD処理法

電解酸化法は、濃厚シアン電解処理のよへに、陰極および不溶性陽極を内部に設置した電解槽に直流の電気を通し、対象液を電気分解すると陽極面で酸化反応を起こし、COD成分が酸化分解される。表3には、脱脂液、化学めっき廃液、有機酸、還元剤などのCOD成分が10,000~40,000ppmから数百ppmへと効果的に分解された結果がまとめられている。

4-1 処理反応とその特性

陽極面では、酸化反応と酸素ガスが発生する。例えば、陽極における酸化反応がすべてCOD成分の分解に使われたとすると、1Ah当たり298mgのCODが酸化分解されることになる。酸素ガスの発生や目的物質以外のイオン酸化は、電流の損失になるので、こ

表2 COD処理法の比較

項 目 処理法	原 理	適用濃度	処理後COD値	ランニングコスト	設 備 費
	分 離 分 解	希 中 濃 薄 度 厚	低 中 高 い い	安 中 高 い い	小 中 大 さい さい
活性炭吸着法	○	○	○	○	○
逆浸透膜法	○	○	○	○	○
凝集分離法	○	○	○	○	○
生物処理法	○	○	○	○	○
オゾン酸化法	○	○	○	○	○
光酸化法	○	○	○	○	○
電解酸化法	○	○	○	○	○
燃 焼 法	○	○	○	○	○

表3 めっき薬品の電解酸化

処 理 液 名	処理前 COD(ppm)	処理後 COD(ppm)
脱 脂 液 (A)	11000	330
脱 脂 液 (B)	21000	210
脱 脂 液 (C)	13000	100
化学銅めっき	31000	310
化学ニッケルめっき(A)	45000	1300
化学ニッケルめっき(B)	40000	230
酢 酸 100 g/l	680	480
プロピオン酸 100 g/l	2500	500
乳 酸 100 g/l	34000	5400
ク エ ン 酸 100 g/l	45000	1000
酒 石 酸 100 g/l	39000	1000
次亜リン酸 1モル/l	33000	140
亜 リ ン 酸 1モル/l	39000	200

れらの反応ができる限り起きにくい条件を見いだす必要がある。

そこで、電解酸化を効率よく行なうための要因として、陽極材質の選定、処理対象液の濃度、電流密度、pH、その他温度、かくはんなどが考えられる。

(1) 陽極材質の選定

酸化力が強く、耐久性、耐食性にすぐれ、さらに安価な不溶性電極が望ましい。

チタンに過酸化鉛を着着させた過酸化鉛が、酸化力およびその他の条件でもすぐれて

図 1 陽極の種類によるCOD分解

いる。チタンに白金めっきをした電極は、酸化力などはよいが、排水処理用としては高価である。図1に陽極の種類による酸化力を示す。

(2) 処理対象液の濃度

電解酸化は電極表面での界面反応であり、液濃度により反応効率が大きく影響する。

表4による電解脱脂液の酸化分解例にみられるように、濃度 13,000ppm の老廃液を 3,900ppm まで分解する電流効率は平均 75% であるが、3,900ppm から 1,200ppm まででは 20.5% となり、さらに 1,200ppm から 300ppm までの間では 6% になってしまい、濃度が低下するにつれて電流効率も急激に低下している。

(3) 電流密度

電流密度は大きいほど、陽極での酸素過電圧が高くなり、酸化力も強くなる。そのうえ処理装置も小さくすることができる。

しかし、一方では電圧が上昇し、電流効率は低下するので電力コストが高くなる。さらに極板の消耗も速くなるので、総合的にみて経済的な電流密度を選定する。

(4) pH値

陽極での酸化は、水酸イオン濃度の小さい液のほうが酸素ガスの発生も少ないので、アルカリ性より中性～酸性領域で電解酸化を行なうほうが効率がよい。

4-2 電解酸化法の特長

[長所]

- ① 電気だけでほかに薬品を必要としない
- ② COD成分の酸化分解と同時に、陰極で金属が電析回収され、スラッジも大幅に減少する
- ③ 前処理もほとんど不要で、濃厚廃液処理に適している
- ④ めっき工場ではなじみやすい処理方法で、装置は簡単、操作も容易である
- ⑤ ランニングコストが安い

[短所]

- ① 数百 ppm 以下のCOD濃度のものには適さない
- ② 有機物の種類によっては分解できないものがある

4-3 経済性

電解酸化処理の主なランニングコストは、

電解に要する電力費と陽極の消耗費である。表5に示されているように、ほかの薬剤による分解処理と比較して安い。

実際にどの位の費用になるかは、処理液の濃度とどの程度まで分解するかによって、全体的な平均電流効

表 4 電解脱脂液の電解酸化ランニングコスト

電 気 量 (Ah/l)	C O D (ppm)	△COD (mg/Ah)	電流効率 (%)	処理コスト (円/△CODkg)	処理コスト (円/COD kg)
0	13000				
41	3900	> 222	75	> 340	340
85	1200	> 61	20.5	> 1270	550
134	300	> 18	6	> 4080	790
178	100	> 4.5	1.5	> 16700	1000

率がきまり、それに相応する電力費が算出できる。表4には電解脱脂液の処理例が示され、これによると、処理液の初濃度が13,000ppmのものから300ppmまでCOD値を下げる場合の電力費は790円/COD1kgであるが、さらにCOD値を100ppmまでにするには、1,000円/COD1kgと高くなる。

これは低濃度部分の処理において電流効率の低下となり、従って電力費が増大する。

このことから電解酸化法の処理限界は、COD値100ppm～300ppm程度と考えられる。また陽極の消耗は、過酸化鉛電極の場合、液性と使用ひん度によりかなりの違いはあるが、通常6ヶ月～1年前後といわれている。

5. む す び

めっき排水のCOD処理について簡単に述

表5 電解電力費と酸化剤費用の比較

種 類	純 分	単 価	有効酸素1kg当たりの費用 利 用 効 率		
			100%	50%	25%
電 解 電 力	20.9KWh	12円/KW	250円	500円	1000円
過 酸 化 水 素	35%	140円/kg	850円	1700円	3400円
次亜塩素酸ナトリウム	12%	30円/kg	1163円	2326円	4652円
オ ゾ ン	100%	570円/kg	1710円	3420円	6840円

べた。COD対象になる物質が有機物だけでなく無機物の一部も含まれ、その範囲と種類は、かなり多い。

また、従来めっき薬品に使用される有機化合物は増加の傾向をたどってきた。もちろん、それによって、めっきの品質、生産性の向上などに大きな貢献を果してきたことも十分認識されていることである。

しかし、COD規制の強化にともない、COD処理技術、処理コストなどと、開発薬品の有用性との間に適切な進路をみいだすことが今後の大きな課題となるであろう。

(27ページよりつづく)

ガン、ブース、粉体回収装置、炉などをすべてコンパクトにまとめ、ラインの設置面積を極めて小さくしたものなども場合によっては好評のようである。これなら一般の塗装専門業者の方でも採用できそうである。

今回の塗装を行なっている諸工場を訪れて感じたことは、すべての人々が充分粉体塗装の良さを認識しているのであるが、加工する

素材の量が目標に達していないと思う。勿論ある生産ラインの中に組み込まれている塗装ラインの場合は別である。

たとえ1ミットでもよいから年間を通してラインが動くようになれば、真の価値がでてくるのではなからうか。ライン停止の時間をもつことはいかにも非能率である。これには努力もいる。またPRもいると考える。