逆浸透法による

無電解ニッケルめっき水洗水の

濃縮を利用した COD 対策

Treatment of Waste Rinse Water in Electroless
Ni Plating by Reverse Osmosis

COD 対策は、めっき工業の廃水処理としては、残された最後の問題である。その処理方法の概要を述べ、当社で行なわれている RO (Reverse Osmosis) による無電解ニッケルの水洗水の濃縮とその問題点について記す。

北 沢 正 年*

Masatoshi Kitazawa

1. はじめに

めっき工場から排出される廃水に、錯化剤などが含まれていると、重金属の沈降分離の妨げになることは、よく知られている事柄である。たしかに、そのような事実に対し、有機の硫黄化合物や強力な還元剤などで排出基準のうち、重金属についてはなんとか規制値を満足出来るとして、COD 値 (Chemical Oxygen Demand) については、下水道地区 (CODの排出基準値は 600mg/l) を除いて、問題となる。特に化学めっきを行なっているところではこの問題には苦慮している所が多くこの解決方法の技術的な模索が行なわれている。当社においても、化学めっきの工程としては、樹脂めっきには無電解ニッケル、プリント基板のスルホールめっきは、無電解銅とるように用いられており、その水洗水をそのまま無処理で廃水すると COD 値 60mg/l は

いうにおよばず、ニッケル、1 mg/l、銅 3 mg/l の基準値を守ることが無理になる。そのためこれらについては、電解酸化による分解や RO による濃縮の後、海洋投棄処分を行なっている。

2. CODの処理方法とその比較

一般的にめっき工場から排出される COD 値の高い廃液には、次のようなものが代表的なものとして挙げることが出来る。

- イ) 前処理の脱脂液
 - ロ) 化学めっき液
 - ハ) 防錆液
 - ニ) めっき皮膜のはく離液
 - ホ) 合金めっき
 - ヘ) 硫黄化合物や還元性物質を多く含む液
- これらの処理方法の代表的なものを示し、その特長を記すと次のようにまとめることが出来る。

* 関東化成工業(株) 環境管理課長
〒239 横浜賀市油田町4-73
☎ 0468(35)4600

* Kanto Kasei Co. Ltd.
73, Ikeda-cho 4-Chome, Yokosuka-shi 239

イ) 活性炭による処理

この方法はBOD (Bio Chemical Oxygen Demand) 成分や活性剤などの除去には、非常に効果があるが、COD 成分の除去には適さない。その上処理費用も高く、たとえば、当社の例で示すと COD 値 40mg/l の排水で、日量 250m³/日、22日位の稼働のとき、活性炭塔の炭の容積が 4 m³ とすると、約 1ヶ月で飽和し流入 COD 値より、流出 COD 値の方が押出し効果で逆に高くなる。このような現象になると再生しなければならぬが、この費用が約100万円位かかる。それゆえ、実際にはなかなか使いこなせないのが現状である。

ロ) 油成分吸着除去による COD 値の減少

アルカリ脱脂液だけでなく、酸処理液などにもかなり油分が含まれていることが多い。最近では、この油吸着剤として非常に良いものが現われており、汙過機などと組合せて油を除去することが容易になった。とくに吸着するのが表面油だけでなく、エマルジョン油までとるものもあり、脱脂剤の寿命を延ばすと同時に COD 値を下げる効果もある。

ハ) 有効成分の回収による処理

最近では、化学めっき液中の錯化合物をイオン交換樹脂を用いて回収再利用する研究がなされている。他には、基による溶解度の差を利用して錯化剤を回収再利用するものもある。例としては、無電解銅めっきの錯化剤として種々の利点の多いEDTA浴が増えているが、このEDTAは次の方法で簡単に回収出来る。手順としては、1) 無電解銅めっきの銅を全量沈澱分離する。沈澱させる薬剤は、ホウ素化水素ナトリウムを用いると、回収EDTAがよごれない。2) 液を放冷する。このことにより硫酸ナトリウムも除去できる。3) pHを2にする(硫酸使用)。そのようにし、しばらく放置するとEDTAが沈澱分離する。これを汙別し再利用する。以上のような方法で回収率は、98%以上の効率で回収出来る。汙液

にはいくらかのEDTAが含まれ、COD 値がまだ6000mg/l あるので、これは電解酸化で処理する。

ニ) 化学的酸化処理

めっき工場には、強力な酸化剤であるクロム酸塩を多量に使用している。これの回収再利用は当然行なわれているが、全量戻すことが出来ないこともあり、得てして余る場合がある。この余ったクロム酸塩を用いてCOD 値の高い廃液を処理するのである。たとえばプリントめっき工程のすすフラッシュ液などの処理には非常に効果がある。このことによりCOD 値の減少と同時に $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の反応も起るので、還元剤の節約にもなる。

ホ) 電解酸化による処理

陽極に不溶性陽極を用い、金属と回収と同時に COD 値の減少を図るため電氣的に処理する方法である。不溶性陽極としては、カーボン、フェライト、二酸化鉛(チタン上にめっき)、貴金属などがあり、用途に応じて使い分けられている。COD 値の減少ということだけみると、二酸化鉛電極が最もよい。一般的には、100mg/AH のCOD 成分を分解すると言われている。ただし石油高騰により電気料金も年々値上げされて来ているので、処理方法としては一考を要する時期に来たものと思われる。そんな事柄を考慮したのか、このところ目立って来たのがベット電極を用いる方法で、あるメーカーの話では300万粒からの粒状電極を用いたベット電極により、2000mg/AH の COD 成分が分解するとの実験データがあるとのことで、当社でも検討中である。

ヘ) 海洋投棄による処理

海洋投棄によって COD 成分の値の高い廃液を処理するもの、COD 対策の一つとして考えると、非常に有効な方法である。処理費用も約1万円位で 1 m³ 処理できるので、それ程高くないところが魅力的である。その上、

には、濃縮液の濃度が上昇して
くるとこの分離能は減少する
が、この 60412 では16時間後で
も低下しない。結果としては濃
縮液が COD : 11200mg/l に対
し、透過液は当初とほぼ同じ57
mg/l であった。

図1での各槽でのCODとpH
値を示すと、本槽でのCOD値
32000mg/l, pH9.5, C₁でのCOD
値4300mg/l, pH値6.6(硫酸で
調整), C₂ではCOD値800mg/l pH値8.9で
あった。透過液流量は0.95l/minであった。

ROによる作業をするさいに注意しなければ
ならない項目としては、透過液のCOD濃
度と透過液流量である。前者については廃水
での希釈効果を考え当社ではCOD値は100
mg/l以下としている。実際にはもう少し高
くても問題はないのだが、そのようにしてい
る。もう一つの透過液流量を一定に保つこと
は、最も大変なことである。この透過液流量
の減小する原因としては、イ)濃縮槽での藻
の発生による膜の目詰り、ロ)水酸化物の沈
澱物により膜の目詰り、ハ)膜透過面の破壊
などがある。透過液流量の回復には、フラッ
シングと呼ばれる低压洗調が一般的だが、当
社の場合それだけでは元に戻らないので、次
の対策を行なっている。

イ)前戸過塔のメッシュは#10を使用し、
極力膜の方に微粒子が行かないようにす
る

ロ)酵素入洗剤で1週間に1回膜面洗浄す
る。方法としては、ライオン油脂のトッ
プ1lを酢酸0.05lと共に150lの水に溶
解し、加圧なしで3時間循環する。

表1 無電解ニッケル水洗水のROによる濃縮

時間	濃 縮 液			透 過 液		
	COD mg/l	Ni mg/l	PH	COD mg/l	Ni mg/l	pH
0	4,300	503	6.6	54		5.8
1	4,515	498	6.6	53	0.7	5.6
2	4,515	487	6.6	43	0.8	5.6

備考 1) 濃縮液流量 13.2 l/min

2) 透過液流量 1.2 l/min

ハ)濃縮槽に藻が発生しないように紫外線
照射も効果があるが、かなりエネルギー
の高いものが必要である。それで当社の
場合には、東邦化学㈱の殺藻剤を用いて
いる。製品名はCATINAC-PTC1103と
いい、濃縮槽に50mg/l添加するだけで
藻の発生は抑制出来る。

以上のような対策を行なっても現状で
は、3ヶ月位で透過液流量は0.4l/min位に
落ちるので、そのさいには新しいものと交換
している。全体的な経済計算をしてもROの
維持と大気濃縮の蒸気代などを含めても、何
もせず全量海洋投棄することからすれば、約
1/2の費用しか掛かっていない。

4. おわりに

現状では何とか海洋投棄により、高COD
廃液についての処分を行なっているが、今後
は一層厳しい規制基準となることは、唯も否
定出来ない事実だと思う。その時になって慌
てないよう今から目新しく、かつ経済的なC
ODの処理技術の開発を望みます。