表面処理工場の鉛含有系排水処理対策

齊 藤 光 雄*

Traditional and Current Treatment Processes of Lead Containing Waste Water Issued from Surface Finishing Industries

Mitsuo SAITO*

Key Words : Lead Containing Waste Water, Treatment Technology

地球環境への配慮に対する関心が高まってきており、いよいよ水質汚濁防止法の内、鉛、ヒ素、セレンなどに対する規制の猶予期間が平成9年1月31日に切れた。そこで、本稿では表面処理工場より排出される鉛含有系排水の処理について、従来からの処理の解説と最近の処理技術を述べることにする。

1. はじめに

水質汚濁に関わる環境基準の一部が平成5年12月に改正され、平成6年2月1日に規制が施行された。また同法の改正排水基準に基づき、下水道法施行令の一部を改正する制令（平成5年制令第405号）が平成5年12月下旬に公布され、平成6年2月1日に施行された。

これにより、鉛の排出規制が1mg/L以下から0.1mg/L以下に強化された。鉛を使用している電気めっき業においても、平成9年1月31日で3年間の猶予期間が切れた。

本稿では表面処理工場より排出される鉛含有系排水の処理について、従来からの処理の解説と最近の処理技術を述べることにする。

2. 表面処理工場の鉛含有系排水

表面処理業界、特に電子部品製造工場より排出

される鉛含有系排水の排出源は、スズ・鉛合金めっき、鉛めっきなどがあるが、一般的には、スズ・鉛合金－はんだめっきが圧倒的に多い。通常この工程の単独排水は鉛を50～200mg/L程度含んでいる。

鉛は原子量207.21，比重11.34（20℃），融点327℃，沸点1740℃，比熱0.0309cal/deg・g（20℃）のやわらかくて重い金属である。融点が低くて剛性が少なく展性があり，塑性加工が容易などの特性があるため，電子部品のはんだなどに多く使用されている。鉛は，硫酸，フッ化水素酸に溶解しないが，酸化性の硝酸，熱濃硫酸には溶解する。また塩酸には少しずつクロロ錯体となって溶解する。

溶解性の鉛化合物には硝酸鉛 $[Pb(NO_3)_2]$ ，酢酸鉛 $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$ や塩化鉛 $[PbCl_2]$ などがあり，難溶性塩には炭酸鉛 $[PbCO_3]$ ，酸化鉛 $[PbO]$ ，四三酸化鉛（鉛丹） $[Pb_3O_4]$ ，硫化鉛 $[PbS]$ ，クロム酸鉛 $[PbCrO_4]$ ，リン酸鉛 $[Pb_3(PO_4)_2]$ などがある。また鉛化合物には2価の鉛化合物と4価の鉛化合物があるが，2価の方が安定であり，排水中では2価イオンとして存在する。また2価の鉛は両性の性質であり，例えば水酸化鉛はアルカリと水酸化鉛イオンを作って

* 日本フィルター(株) (〒245 神奈川県横浜市戸塚区上矢部町2107-3)

Nihon Filter Co., Ltd (2107-3, Kamiyabe-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245)

再溶解する。

2 価の鉛は、アンモニアとは錯体を形成せず、安定な錯体の数も少ない。酢酸、クエン酸などの有機酸とは安定な錯体を形成するが、一般的な重金属（鉄、銅、亜鉛、ニッケル、カドミウムなど）に比べると安定度がやや低い。EDTA 錯体は安定である。

3. 鉛含有系排水の凝集沈殿処理法

排水にカ性ソーダや消石灰などのアルカリ剤を添加してアルカリ性になると、水酸化物あるいは塩基性炭酸塩が析出する。この処理法での溶解度積は、沈殿 pH 領域や処理到達値の予測もしくは必要薬品量の算定に重要な要素である。しかし、一般に単一金属が排水中に溶存することはまれであり、2～3 種以上が共存する場合が多い。このような排水では、共沈現象や共存イオンの効果により溶解度積から予測される pH より低い pH で沈殿が生じる。

両性金属である鉛の溶解度積は

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-15}$$

(注) 0.05 mg/L まで測定

—— 理論値
 ○—— プランク (Pb のみ)
 ▲—— 合成排水 (共存金属あり)

図1 Pb(OH)₂ の溶解度および共沈効果

であるので、pH 9 においては

$$[\text{Pb}^{2+}] \approx 2.5 \text{ mg/L}$$

$$[\text{HPbO}_2^-] \approx 0.21 \text{ mg/L (Pb として)} \text{ となる。}$$

これが pH 10 になると

$$[\text{Pb}^{2+}] \approx 0.025 \text{ mg/L}$$

$$[\text{HPbO}_2^-] \approx 2.1 \text{ mg/L (Pb として)} \text{ となり、}$$

pH が大きくなるに従って $[\text{Pb}^{2+}]$ は減少するが、 $[\text{HPbO}_2^-]$ は増大することが分かる。

図1に水酸化鉛の溶解度および共沈効果を示す¹⁾。Pb 単独の場合でも、水酸化鉛の理論溶解度に比べ実測値は非常に小さくなっている。Pb は、塩基性塩を生成しやすいことが知られているので、pH 調整時に添加した硫酸や、空気中の二酸化炭素との反応による塩基性鉛の生成により、あるいは水酸化物の熟成により、結晶化が進み溶解度に変化したと考えられる。

一方、合成排水は、Pb 7mg/L と Fe, Cu, Zn, Mn などをそれぞれ 50～100mg/L 含む混合系であるが、共存重金属の共沈効果により、溶解度はさらに低下し、再溶解の pH も高アルカリ側に大幅にずれてくる。水酸化物法は、薬注制御が pH 計で可能で、共沈効果が期待できる、処理薬剤の入手が容易、ランニングコストが安いなどの特長がある。しかし、適用には限界があり、例えば溶解度の理論では対イオン濃度を大きくすれば重金属イオンは無限に小さくなるはずであるが、金属イオンと水酸化物の間には低分子あるいは分子状の溶解性水酸化物のアコ錯体 $[\text{Me}(\text{OH})_2\text{aq}]$ と呼ばれるものが存在すると考えられている。

従って、実際の溶解度は M^{2+} と $\text{M}(\text{OH})_2\text{aq}$ の合計と考えるべきであるが、幸い一般に重金属水酸化物のアコ錯体の溶解度は非常に小さく、環境基準と比べてもかなり低いことが多い。一方、実際の装置では、鉛のような規制の厳しい重金属処理においては凝集沈殿処理のみでは不十分である。これは生成したすべての水酸化物を沈殿しやすいある大きさ以上のフロックに凝集させることが困難であり、必ず沈殿分離の困難な微細なフロックが生成するためである。これらは沈殿槽から流出するため、ろ過装置で分離する必要がある。

4. 硫黄化合物による難溶性塩生成処理法

重金属塩の硫化物は極めて難溶性であり、pH中性領域での処理が可能など、硫化物法は有害金属処理法として有効な面がある。しかしながら、硫化物は過剰硫化ナトリウムの存在下では、多硫化物となって分散あるいは再溶解するなどの性質があり、もともと硫化物自体の凝集性は良くない。そこで硫化物法では、他の重金属、例えば鉄塩を添加して過剰 S^{2-} を FeS として固定し、同時に生成する水酸化鉄の共沈効果により凝集性の向上を図っていた。

最近では、硫化水素の臭気対策、凝集性の改善、操作性の向上のため、硫黄系重金属捕集剤が使用されることが多くなっている。硫黄系重金属捕集剤は、ジチオカルバミド酸基 $[R-NH-CS_2Na]$ 、チオール基 $[R-SH]$ 、ザンセート基 $[R-O-CS_2Na]$ などの官能基を持つ有機化合物である。炭化水素基 R を高分子としたものは凝集性がよく、高分子重金属捕集剤あるいはキレート高分子とも呼ばれている。キレート形成基としては、この他アミノ酸基（グリシン基、 β -アラニン基、イミノジ酢酸基など）を持つものもある。金属硫化物の溶解度積は金属水酸化物に比べ非常に小さいので、硫化物法ではpH中性域で重金属を低濃度まで処理できる。しかし、錯体の種類、濃度によっては硫化物法が適用できない場合があるので、処理試験での確認が必要である。

5. 排水のイオン交換処理法

重金属イオンを選択的に吸着するという目的に沿って開発された交換樹脂がキレート樹脂であり、重金属イオンとキレート結合するための官能基を持つ。

キレート樹脂の実排水での適用方法は、重金属の高度処理あるいは処理不全時の安全対策としてであり、処理対象排水中に重金属がイオン化している場合にのみ有効であり、通常の排水処理設備では最終工程の安全装置として設置される。キレート樹脂の一例としてイミノジ酢酸形を示すと、

図2 MF膜

選択性の順位は、

$Fe^{3+} > Cu^{2+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+}$,
 $Mg^{2+} > Na^+$ で解離した鉛イオンについても選択的に吸着することができる。

6. 最近の精密分離膜を使用したより安全な排水処理システム

最近の膜分離技術の進歩により、高精度で比較的低価格な分離膜が注目されている。特に従来ではコスト的に使用できなかった排水処理分野でも精密ろ過膜（以下MF膜という）を組み入れた省スペース、省エネルギー型の処理設備が増加してきており、排水処理で最も遅れていた沈降・分離・ろ過工程に置き替わる新しい技術として期待され始めた。

このMF膜使用による処理の大きな特長は、処理の信頼性であり、従来の排水処理で問題のあった原水の水質変動による生成フロクの分散・懸濁化やスラッジ浮上での処理水質の悪化などの懸念がなく、安定した処理水質を得られることである。MF膜（図2）は $0.1 \sim 10 \mu m$ の固体粒子を阻止できるような細孔を有するため、凝集剤添加による巨大フロク化が不要であり、処理対象排水によっては生成フロクの微細化に対処するため

図3 MF膜を組み入れた排水処理装置フロー (例)

図4 クロスフローろ過方式

にCaを加えて処理していたものが、Naに替えられることで、発生スラッジの減容化にも有効で、環境ISOに対応できることが期待される。また膜分離であるため、従来の急速ろ過と比較にならないほどろ過精度が高いため、沈殿槽の他、急速ろ過までも不要となる。このことにより排水処理システムがシンプルとなり、従来の装置に比較してもスペースが2/3で済み、併せて運転維持管理も容易になる。ろ過精度が高いことで現在の排水規制値や目標値でかなり厳しく管理する必要のある重金属の処理が安定的になり、高水準まで処理することが可能となる。MF膜を組み入れた排水処理のフローを図3に示す。ここで使用されるMF膜は、クロスフロー（交差流）方式で被処理水を

図5 マイクロフロー装置の逆洗による回復

一定の膜面流速で循環させることにより、膜面をケーキにて閉塞させることなく連続ろ過が可能である。クロスフロー方式ではろ過と逆洗を周期的に交互に行い、膜面ケーキの圧密化を防いでいる。図4にクロスフローろ過の概念を示す。

先に述べたようにMF膜を利用することでSSが流出しないため、安定した高度な処理水質が得られ、同様に安定した濃縮が行われる。しかしながら、クロスフロー方式をもってしても長時間のろ過に対してはろ過性能が減じてくるため、周期的な逆洗の他に、大きなろ過水量の能力を維持するために定期的に膜の化学洗浄（薬品洗浄）を行わなければならない。図5にろ過時間に対する定期的逆洗および化学洗浄による処理性能の回復の運転状況の概念を示す。

次に処理水質に関して、実際の鉛化合物を含有

マイクロフロー（弊社MF膜クロスフロー装置）

図6 マイクロフロー（弊社MF膜クロスフロー装置）

する2社においてMF膜システムとして弊社マイクロフロー（MF膜クロスフロー装置、図6）のフィールドにおける稼働結果を表1、2に示した。流入排水に分散成分を含むA社で従来処理法とMF膜法との実績比較結果を見ると、従来処理法のサーボフィルター（弊社急速ろ過機）出口ではSSでは0.1mg/L以下になっているが、微粒子になっていると思われる重金属水酸化物はリークしていることが分かる。マイクロフローではA社、B社ともにNiを除き、0.1mg/L以下になることが確認できた。Niについては濃度が他の重金属と比較すると比率的に高いためと思われる。このことにより共存金属イオンの共沈作用とろ過分離

表1 A社でのフィールドテスト結果

	調整槽 (原水)	サーボ フィルター 出口	マイクロ フロー 出口 (透過水)
pH	10.7	10.7	10.7
SS mg/L	799	< 0.1	—
クロム mg/L	10.8	0.60	0.06
鉛 mg/L	2.17	0.86	< 0.05
銅 mg/L	26.7	0.44	< 0.1
鉄 mg/L	1.91	< 0.1	< 0.1
ニッケル mg/L	137	2.92	0.14
亜鉛 mg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1

表2 B社でのフィールドテスト結果

	調整槽 (原水)	マイクロ フロー 透過水	マイクロ フロー 濃縮水
pH	10.3	10.3	—
SS mg/L	1140	< 0.1	10600
クロム mg/L	20.5	< 0.05	—
鉛 mg/L	3.97	< 0.05	—
銅 mg/L	40.1	< 0.1	—
鉄 mg/L	0.44	< 0.1	—
ニッケル mg/L	240	0.15	—
亜鉛 mg/L	0.58	< 0.1	—

表3 各種金属水酸化物の沈降性とろ過後のデータ（実験室内での試験）

(単位: mg/L)

	沈降時間 (h)	サンプル1		サンプル2				
		Pb	Sn	Pb	Sn	Cu	Ni	Zn
上澄 水質	0.5	40.5	401.3	1.1	18.8	0.03	0.24	1.0
	1.0	8.5	99.8	1.0	16.4	0.03	0.09	0.03
	2.0	3.1	72.3	0.63	11.8	0.02	0.06	0.03
	4.0	2.5	58.3	0.38	10.0	0.02	0.05	0.01
ろ過 水質	MF膜 分離 透過水	0.09	5.4	<0.05	7.2	0.03	0.15	0.02

(注) サンプル1：はんだめつき工程回収槽液（スズ・鉛合金めっき、有機酸浴）

サンプル2：サンプル1に共存金属として、Cu、Ni、Znを各々50mg/L添加

中和処理：サンプル1、2共にCaCl₂をCaとして100mg/L添加、pH調整9.5、

高分子凝集剤2mg/L添加（但し、MF膜分離には高分子凝集剤の添加はなし）

により、pH調整（水酸化物生成）がうまく処理されていれば、弊社マイクロフローを用いることで重金属処理はほぼ達成できる。

さらに共存金属イオンの共沈作用を確認のため実験室内での試験を行った結果を表3に示す。ここでは共沈作用は明らかに効果があると分かるが、0.1mg/L以下までに自然沈降させるにはかなりの時間を要することが推測される。そこで原水（中和後の処理水）を弊社マイクロフローにて処理した場合、顕著にろ過分離の効果が確認された。この結果から、鉛化合物が解離してイオン化していなければ、マイクロフローで高度の処理水質を得られることが分かるため、残る問題として解離しイオン化したものや錯体化した鉛化合物については、先に述べたキレート樹脂による最終安全装置を接続することにより、より安定した処理が実現する。

7. ま と め

水質汚濁に関わる環境基準の改正や環境保全の

動向に対応する上で、従来からの排水処理では対応できないものも出てきている。鉛含有系排水の処理水質の向上が必要な状況の中、膜分離を利用し、処理の安定化と水質向上を実現できることで充分対応できる。また、鉛イオンが解離したものや錯イオン化しているものでは、膜分離で固体化したものを除去したのちに、キレート樹脂による吸着で最も安全な処理を実現することができる。今後の課題としては、分離膜の低価格化と洗浄技術の向上により、従来からの膜分離のコスト高が解消されることになり、より一層普及することになると思われる。欧米では既に凝集沈殿処理部分は膜分離に置き換えられつつあり、実績が豊富になってきている。

(1997-1-20 受理)

文 献

- 1) 公害防止の技術と法規＝水質編＝(4訂判)(通商産業省環境立地局監修), p. 234 (1993)