

新排水基準に適した亜鉛排水処理施設の改善と 浮選法の適用に関する研究（第1報）

中西 貞博*¹

中村 知彦*¹

日下 英史*²

〔要 旨〕

水質汚濁防止法の改正により、亜鉛の排水基準が5 ppmから2 ppmに強化され、亜鉛めっき関連事業所は、アルカリ凝集沈殿法での処理が厳しい状況に置かれている。

そこで、現状のめっき事業所の放流水の状況を調査した結果、凝集不良、ろ過不良による微粒子の流出が、基準超過の大きな原因になっていることが分かった。また、微粒子が残存する状態で最終pH調整を行うと、一部の微粒子が再溶解する可能性も示唆された。

更に今回、新たに提案したマイクロバブル浮選法による回分試験では、亜鉛の溶解度、放流水の等電点を考慮したpH調整を行った上で、排水性状に合った界面活性剤を選択することで、亜鉛の新基準値2 ppm以下の実現の可能性が示唆された。

1 はじめに

平成18年の水質汚濁防止法の改正により、亜鉛の排水基準が5 ppmから2 ppmに強化され、下水道法も同一基準に改められた¹⁾。結果、亜鉛めっき関連事業所でのアルカリ凝集沈殿法での対応が、厳しい状況に置かれている。規制には5年間の猶予期間があり、この間に技術的改善の必要に迫られている。そこで今回、既存施設の改善を進める上で、現状の排水処理施設での問題点を整理すると同時に、新しい処理法としてマイクロバブル浮選法を提案する。浮選法は、鉱物中の金属類の選別法として従来から用いられている方法²⁾で、界面活性剤を添加して沈殿微粒子の表面電荷を改質して泡に吸着させ、浮上分離させる方法である。今回はこの方法にマイクロバブルを併用し、排水

中の沈殿微粒子の捕捉・分離に適用する。

2 調査方法

2.1 現状調査

当センターでは、毎年、10数社のめっき事業所を巡回する排水巡回指導を行っている。内容は、めっき事業所での聞き取り調査が中心であるが、実際の排水処理施設を見た上で、処理の現状を把握し、可能な限りその場で改善点を指摘する。難問は持ち帰り、後日回答することになっている。また指導結果については、年度末にまとめて講習会の場で報告している。

そこで今回は、この排水巡回指導での聞き取り調査結果を基に、亜鉛めっき事業所での排水処理の現状と問題点を抽出し整理した。

2.2 放流水の排水分析

府内めっき事業所のほとんどは、めっき組合が毎月実施する、排水の定期検査を受けている。そ

* 1 応用技術課 主任研究員

* 2 京都大学大学院エネルギー科学研究科
助教

の中で、春季と秋季の結果については、全鍍連へ報告されている^{3), 4)}。今回この春季と秋季の定期検査の採取時に、同時に放流水を採取し、残留亜鉛濃度を分析した。分析はJIS K 0102に準拠して行った。採取試料50mlに硝酸2.5mlを加え、約10mlまで加熱濃縮後、内標（イットリウム：1000ppm）を0.5ml加え、50mlにメスアップし、分析に供した。分析は誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICAP-55：日本ジャーレルアッシュ(株)製）を使用し、内部標準法で行った。また、微粒子の影響を確認するため、採取試料50mlを孔径0.45 μ mのメンブランフィルタでろ過し、ろ過試料について同様の操作を行い、残留亜鉛濃度を測定した。

2. 3 マイクロバブル浮選法の検討

2. 3. 1 簡易実験装置

図1に示す簡易実験装置を組み立て、試験を行った。内径60mm、高さ500mmの亚克力製の円筒容器の底にNo.5のガラスフィルタを取り付け、下方から窒素ガスを吹き込み、細気泡（直径数十 μ m）を発生させた。



図1 簡易実験装置

2. 3. 2 浮選用排水試料

今回は、上述の放流水の分析で2ppmを超えた事業所を選び、各事業所から新たに放流水を採水し、試料とした。各事業所で使用するめっき浴は、ジンケート浴、酸性浴、シアン浴で、それぞれの排水性状はかなり異なる。めっき浴には、主成分の金属塩、導電塩の他に、緩衝剤や光沢剤が添加されており、この汲み出し分、製品由来成分、アルカリ、酸及び油分等を含んだものが、実排水試料と考える⁵⁾。また、今回の各事業所の排水中の亜鉛濃度は、原水濃度で100～200ppmレベルであった。

2. 3. 3 回分試験

試験条件を表1に示す。事業所から採水した排水試料1000mlに界面活性剤とエタノールを加え、10分間攪拌し、エージングさせた後、円筒容器に注ぎ込み、30ml/分の流量で窒素ガスを流す。容器内が白濁し発生したマイクロバブルによって沈殿粒子が浮上し、界面で濃縮層を形成する。一定時間後、容器下部から処理液を抜き取り、残留亜鉛濃度を測定した。

表1 回分試験条件

めっき排水の種類	シアン浴系 酸性浴系 ジンケート浴系
排水量 (ml)	1000
0.2%界面活性剤 (ml)	30
エタノール (ml)	2
窒素流量 (ml/min)	30
エージング時間 (min)	5
処理時間 (min)	10

3 結果と考察

3. 1 現状調査

各事業所のめっき排水は、アルカリ凝集沈殿法で処理されている⁶⁾。アルカリ剤で亜鉛イオンを

表2 聞き取り調査及び排水巡回指導結果のまとめ

(1) 凝集沈殿の問題点		
現象	原因	対策
・ 粒子化不良	・ アンモニウム塩の混入 ・ 有機錯化剤の混入	・ アンモニア-カリウム折衷浴の使用 ・ 無機系錯化剤へ変更 ・ 塩化カルシウム添加 ・ 鉄との共沈 ・ 硫化物添加
・ 凝集不良	・ 排水負荷の変動 ・ 微粒子の生成	・ 高濃度めっき廃液を業者引取に変更 ・ 汲み出し量を減らす ・ 硝酸浴液の再利用 ・ ORP電極の校正頻度を上げる
・ フロックの浮上	・ 高分子凝集剤の使用 ・ 油分の混入	・ 汚泥の引抜き頻度を上げる ・ ノンキレートタイプの脱脂液に交換
・ 粒子の再溶解	・ pHの変動	・ pH電極の校正頻度を上げる
(2) 後処理(ろ過)の問題点		
現象	原因	対策
・ 微粒子の流出	・ 砂ろ過装置の不良 ・ 膜ろ過装置の不良 ・ 粒子の微粒化	・ 洗浄回数を増やす ・ 膜交換頻度を増やす ・ MF膜ろ過の検討

水酸化物として沈殿させ、凝集剤でフロック化し、沈降分離後に上澄水をろ過し、放流する処理法である。今回の調査では、この処理法の幾つかの問題点が整理できた。それを表2に示す。問題点は、大きく分けると、凝集沈殿での問題と後処理での問題に大別される。凝集沈殿では、粒子化不良、凝集不良、沈降槽でのフロック浮上、沈殿物の再溶解が問題になっていた。錯化剤の混入、排水濃度の変動、油の混入に加え、酸化亜鉛等の微粒子の生成⁷⁾が大きな原因として考えられた。対策として、処理浴や薬剤の変更と追加、高濃度排水の業者引取、計測器類の管理強化、汚泥処理等の工程管理の強化、コストをかけた企業努力が進められているのが現状であった。また後処理では、微粒子の流出が問題になっていた。原因は、ろ過装置の不良、粒子の微粒化である。ろ過装置の逆洗とろ過剤の交換頻度を高める、MFろ過膜の導入⁷⁾等のランニングコストをかけた対策がとられているが、安定的に2ppm以下の濃度を維持することはかなり困難な状況にある。事業所によっては、可能な限り希釈で対応している現状も見受けられた。

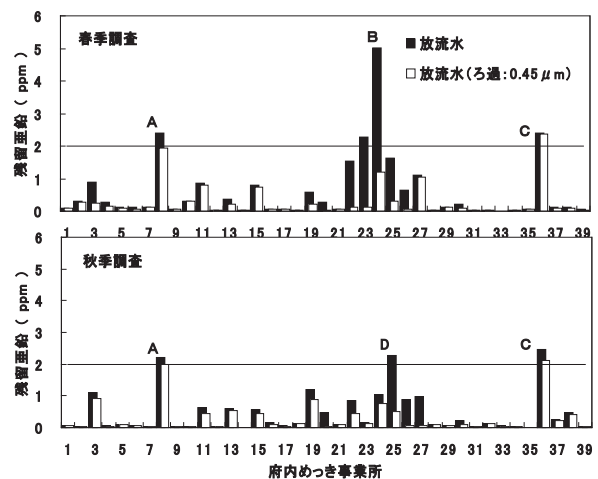


図2 放流水中の残留亜鉛

3. 2 放流水の排水分析

放流水の分析結果を図2に示す。春季と秋季共に、ほぼ全ての事業所で亜鉛が検出されたが、2ppmを超えたのは、亜鉛めっき業者であった。春季で4事業所、秋季で3事業所であった。聞き取り調査の結果、微粒子が流出している可能性が見受けられたことから、今回、放流水を孔径0.45μmのメンブランフィルタでろ過し、残留亜鉛の変化を見てみた。結果、大部分の事業所の亜鉛濃度が低下した。残りは、0.45μm以下の微粒子を含めた溶解性の亜鉛と考える⁶⁾。ろ過前後の亜鉛

濃度の差は事業所により様々であるが、2 ppmを超えた事業所では、春季の2事業所（A、C）の濃度差は小さく、事業所（B）の差は大きかった。2事業所（A、C）の場合は溶解性亜鉛の影響、事業所（B）の場合は粒子化した亜鉛の影響が大きいと考えられる。秋季の場合も、事業所（A、C）は、溶解性亜鉛の影響が見られた。また秋季は事業所（B）に代わって、事業所（D）に、粒子化亜鉛の影響が見られた。粒子化亜鉛は、ろ過工程の不良により流出していることから、コストをかけて、ろ過装置の適正化を図れば、2 ppm未満を満たすことは可能である。しかし溶解性亜鉛が原因の場合は、処理法の見直しが必要である。

3.3 既存処理法の改善検討

現状調査の項でも述べたように、アルカリ凝集沈殿法には、凝集沈殿での問題と後処理での問題がある。溶解性亜鉛の流出は、凝集沈殿での問題である。対策としては、既に充分過ぎる程の多くの検討がなされている。錯化剤対策⁷⁾、共沈作用の利用⁸⁾、硫化物の適用⁹⁾等々である。それでもなお課題は残ったままである。原因としては、後処理での運転管理に見落としがあると推察された。そこで今回は、上記の春季分析結果から、溶解性亜鉛の影響が大きかった2事業所（A、C）について、新たに放流水を採水し、pHの影響を検討

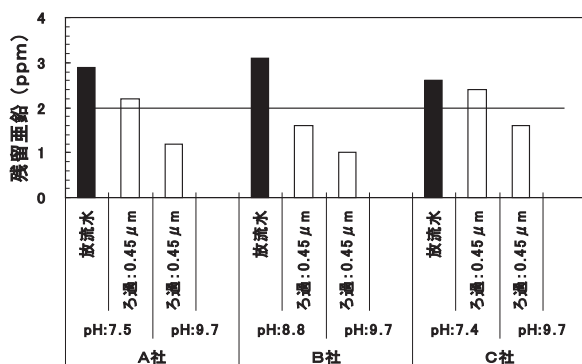


図3 放流水のpHの影響

した。2事業所の放流水のpHは、A:7.5、C:7.4、残留亜鉛濃度は、A:2.9ppm、C:2.6ppm、0.45 μmのメンブランフィルタでろ過後でも、A:2.2ppm、C:2.4ppmで、2 ppmを超えている。亜鉛イオンの溶解度はpH9.5付近で極小値を示す¹⁰⁾。水酸化物として不溶化する場合は、極小付近のpHに調整する必要がある。特に錯化剤が共存する場合は、最適pH域は非常に狭くなる¹⁰⁾。そこで各放流水のpHを9.7に調整し、その調整水を0.45 μmのメンブランフィルタでろ過し、残留亜鉛濃度を測定した。結果は、図3に示すように、亜鉛濃度は、A:1.2ppm、C:1.8ppmと2 ppm以下に低下した。粒子化亜鉛の影響が大きい事業所（B）の場合も、pHを9.7に調整することで、更に亜鉛濃度が低下した。ろ過が不十分で、放流水中に微粒子が残存している状態でpHを中性付近に調整すると、若干の微粒子の再溶解が起こるものと考えられる。これは、後処理でのろ過の管理の重要性を示唆しているが、現状は、処理工程の中で、コスト的に見ても、運転管理がかなり手薄になっている。

3.4 マイクロバブル浮選法の検討

3.4.1 界面活性剤の選択

マイクロバブル浮選における界面活性剤は、粒子表面の電荷を改質し、疎水化させた状態で粒子をマイクロ気泡に吸着させる役割をする¹¹⁾。今回の試験で使用する活性剤は、表3のように分類される。粒子表面の電荷はpHに依存して正又は負に帯電するため、この表面電荷の改質にはイオン性の活性剤が必要になる。陰イオン系には、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩の4種がある¹²⁾。スルホン酸塩の代表であるアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、微生物分解性が悪く、環境に適さないことから使用は避けたい¹²⁾。リン酸エステル塩は帯電防

表3 界面活性剤の分類

界面活性剤	-陰イオン系	-カルボン酸塩
		-硫酸エステル塩
		-スルホン酸塩
		-リン酸エステル塩
	-陽イオン系	-第1級アミン塩
		-第2級アミン塩
		-第3級アミン塩
		-4級アンモニウム塩
	-両性系	-アミノ酸型両性塩
		-ベタイン型両性塩
	-非イオン系	-ポリエチレングリコール型
		-多価アルコール型

止剤として使用され、特殊である¹²⁾。そこでカルボン酸塩と硫酸エステル塩を選択した。また浮選での活性剤の必要条件は、疎水基が長く、水に易溶である必要がある。二重結合を含む炭素数12~18の活性剤がこの条件を満たす。そこで今回の試験では、カルボン酸塩のオレイン酸ナトリウムと硫酸エステル塩のドデシル硫酸ナトリウムを選択した。陽イオン系は、一級、二級、三級アミン塩と4級アンモニウム塩の4種があるが、逆性石けんと呼ばれ、一般的な活性剤としてよりも柔軟仕上げ剤や消毒剤としての利用が多い¹²⁾。若干特殊使用でもあることから、できるだけ構造が単純で安価なものとして、一級アミン塩を選択した。陽イオンの場合も活性剤の必要条件は、疎水基が長く、水に易溶である。炭素数12~18の塩酸塩の活性剤を選択することでこの条件が満たされる。そこで今回の試験では、一級アミン塩のドデシルアミン塩酸塩を選択した。

3. 4. 2 放流水への適用

放流水への適用結果を図4、5に示す。各事業所の放流水中の亜鉛濃度は、A : 2.9ppm、B :

3.1ppm、C : 3.6ppm。これを0.45 μmのメンブランフィルタでろ過すると、A : 2.2ppm、B : 1.6ppm、C : 2.9ppmになった。この中で粒子化亜鉛が除去され2 ppm以下になった放流水は、Bのみであった。この時の各放流水のpHは、A : 7.3、B : 8.8、C : 7.4であった。そこで、上述の3種類の界面活性剤を用いてマイクロバブル浮選を行った。10分処理で、事業所A、Bの放流水は、陽イオン系のドデシルアミン塩酸塩で効果が見られ、残留亜鉛濃度は、A : 2.2ppm、B : 1.7ppm。これに対し事業所Cの放流水は、陰イオン系で効果が見られ、残留亜鉛濃度は、ドデシル硫酸ナトリウム : 2.0ppm、オレイン酸ナトリウム : 1.4ppmで、疎水性の高いオレイン酸ナトリウムでの効果が大きかった。

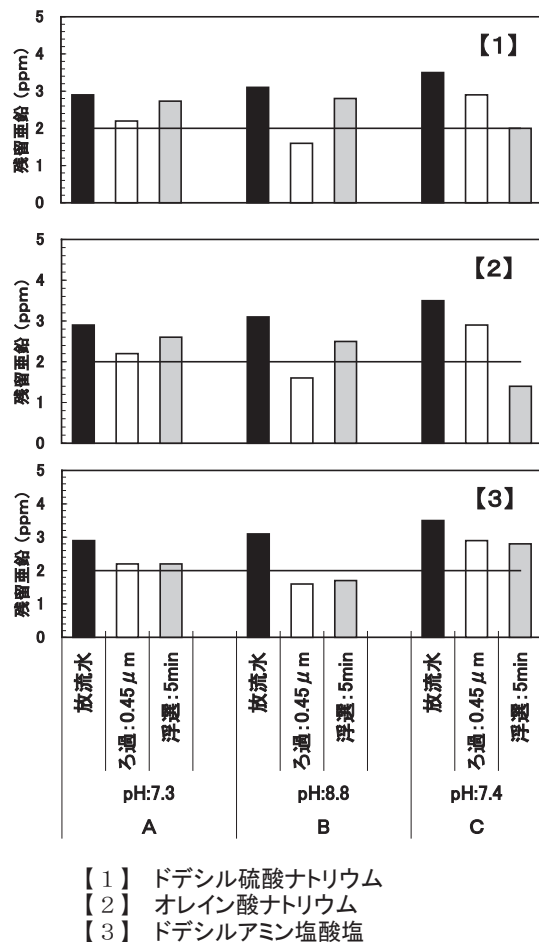


図4 放流水の回分試験

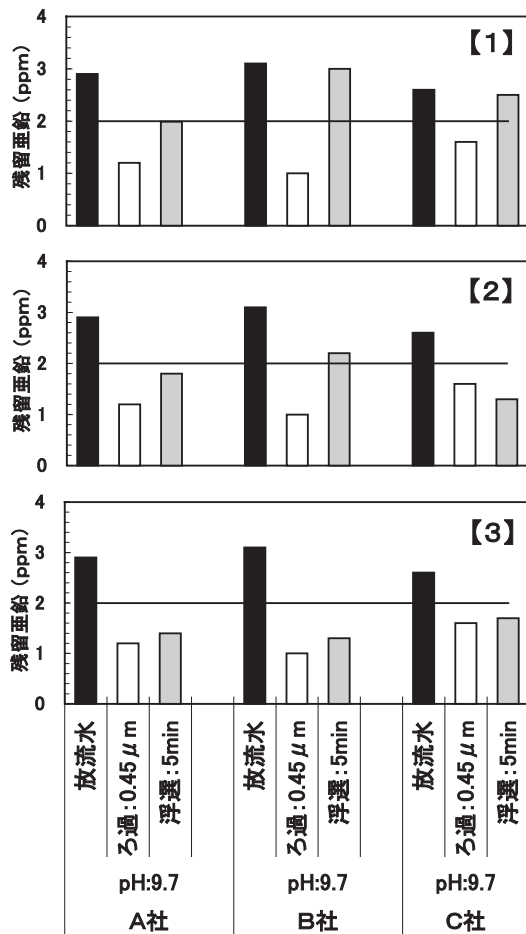
放流水中の粒子は、亜鉛や鉄の水酸化物や酸化物が混ざった複雑な共沈状態⁶⁾にあり、各粒子の持つ表面電位の平均が、全体の電位になると考える。今回、各事業所排水の沈降分離前の中和原水上澄み懸濁液について等電点測定を行う機会を得た。各中和水の等電点は、A：pH4.7、B：pH3.6、C：pH8.6であった。粒子全体の平均電位は、等電点を境にpHの低い方から、正から負へと変化する¹¹⁾。今回の浮選法では、この平均電位を目安に、有効な界面活性剤の目安を付ける。試料排水の平均電位が正の場合は陰イオン系、負の場合は陽イオン系となる。ここにエタノールが存在すると、細気泡による粒子の浮上作用が高まり、陰陽どちらの活性剤でも有効なpH域が正負方向に0.5程度広がる¹¹⁾。今回の場合の等電点範囲で見ると、A：pH4.2～5.2、B：pH3.1～4.1、C：pH8.1～9.1となる。ここで、各放流水のpHは、A：7.3、B：8.8、C：7.4であることから、Aの放流水は等電点範囲より高いpH域にあり、粒子は負に帯電している。活性剤としては、陽イオン系が適当と考えられる。Bについても同様である。これに対してCの放流水は、等電点範囲より低いpH域にある。粒子は正に帯電していることになり、活性剤としては、陰イオン系が適当と考えられる。今回の試験結果も、この内容を示唆していた。

次に、図5に示すように各放流水のpHを亜鉛の溶解度の極小付近に調整し、浮選を行った。pHは、A、B、C共に9.7に調整した。事業所Aの放流水は、pH調整前に比べて、陰イオン系、陽イオン系共に残留亜鉛濃度が減少した。放流水のpHは等電点範囲より高域にあり、粒子は負に帯電し、陽イオン系が適当と考えられるが、陰イオン系でも効果が見られた。これは、亜鉛水酸化物の等電点がpH10付近であり、pH9.7は、亜鉛水

酸化物に対して陰イオン系、陽イオン系共に浮選効果を示す領域内にある。更に、亜鉛の溶解度の低下により粒子化が進み、共沈状態にない亜鉛水酸化物の単独除去が進んだものと考えられる。事業所B及びCの場合は陽イオン系で効果が見られた。しかし事業所Cの排水は油分が多く、その放流水への影響が大きいことから、粒子の表面電荷の改質による吸着以外に、油を含んだ粒子の疎水的な吸着による除去の可能性も考えられることから、より疎水性の高いオレイン酸ナトリウムでの効果が見られたものとする。しかし亜鉛水酸化物の等電点はpH10付近であること、また中和原水と放流水では条件が少し異なることなど、今回の結果は、かなり偶然性が高い。pHの低い領域に等電点を示す場合は、陰イオン系の活性剤が添加されている可能性がある。含有物が未知で、その共沈状態にある排水を処理する場合、等電点は目安にしかならない。しかし各排水に適した活性剤を選択するには、試行錯誤によるデータの蓄積しかなく、その作業の一助としての等電点測定は有効である。

4 まとめ

亜鉛めっき関連事業所からの排水は、アルカリ凝集沈殿法で処理されているが、今回の規制強化で、亜鉛の新基準値2ppm以下を安定的に維持することがかなり困難な状況にある。今回の調査結果から、微粒子のろ過不良による流出が、大きな原因になっていることが分かった。微粒子が残存した状態で、最終pH調整を行うと、一部の微粒子の再溶解が起こる可能性も示唆された。これらのことは、アルカリ凝集沈殿における運転管理面でのひとつの弱点であると考えられる。また、今回検討したマイクロバブル浮選法は、界面活性剤で粒子表面の電荷を改質し、疎水化させた状態でマイ



【1】 ドデシル硫酸ナトリウム
 【2】 オレイン酸ナトリウム
 【3】 ドデシルアミン塩酸塩

図5 調整放流水の回分試験

クロ気泡に吸着させ、分離する方法である。放流水に対する回分試験の結果、粒子の等電点、溶解度、油分の影響等を考慮し、排水性状に合った界面活性剤を選択することで、亜鉛の新基準値2ppm以下の実現の可能性が示唆された。今後は現地での連続処理試験を通して、実用方式としての実現に向けての検討を行う予定である。

(謝 辞)

本実験を行うにあたり、等電点測定でデータ提供頂いた、大塚電子株式会社、医用・分析機器事業部の吉江泰樹氏に深く感謝いたします。

(参考文献)

- 1) 官報：2006、11、10 (号外)
- 2) 志賀美英：“鉱物資源論”，p 62-69 (2003) (財)九州大学出版会
- 3) 平成20年度：全鍍連，435，8，6-9 (2008)
- 4) 平成20年度：全鍍連，441，2，16-19 (2009)
- 5) 安部祐士・今井孝治：表面技術，VOL.53-No.9，593-597 (2002)
- 6) 稲本順一：表面技術，VOL.57-No.12 889-894 (2006)
- 7) 全国鍍金工業組合連合会 環境対策委員会資料：次世代めっき排水処理 (平成19年12月)
- 8) 小林・徳野・府中「水質規制物質の処理技術 (その2) 重金属類の処理技術 (1)」：工業用水，No.538，p 29-42 (2003)
- 9) 近藤秀幸，藤田隆文，Dalibor Kuchar，福田正，松田仁樹，窪田光宏，柳下幸一：表面技術，VOL.57-No.12 901-906 (2006)
- 10) 新“公害防止の技術と法規”，水質編Ⅱ p Ⅱ-37 (2008) (社団法人産業環境管理協会)
- 11) 平出正孝：ぶんせき，3，156-163 (1998)
- 12) 藤本武彦著：“新・界面活性剤入門”，(1979) (三洋化成工業株式会社)