

東京都におけるメッキ工場とその排水処理の指導標準のための研究

川原 浩 土田 稔

1 はじめに

公害問題は日々深刻の度を増しているが、東京都においては世界の大都市と言われているのに比して、公害問題も多岐多様にわたっている。とくに都市河川は“死の川”に変わってしまった。これは人口・産業の集中に対し、下水道整備の立ち遅れのためである。発生源も生活排水を主体に工場事業所等の発生源が無数にあり、これの防止対策が非常にむずかしくなっている。工場排水による公害問題は全国で数多く発生しているが、なかでもメッキ工場による事故と思われる場合が非常に多い。全国に約5000のメッキ工場があるとされているが、都内にはその約40%の1800工場が散在しており、これの規制指導は非常にむずかしい問題をかかえている。とくに排水処理はいろいろな方法が考えられており、また個々の職員による指導の差異があつては行政効果が期待できないので、今回、都は金属製品製造業における排水処理施設の指導標準を決定した。但し、これはシアンクロム処理を目的としたもので、他の重金属類の処理については、別途報告する。

2 処理法の概要

都内にはメッキ工場が1800工場あるうえに、20名以下が80%以上、10名以下が65%に達し、資本金も500万円以上は10%以下に過ぎず、200万円以下が50%以上を占めているという零細企業が多い業種である。また図1-1、図1-2に示されるように水質・水量変動が激しく、且つメッキ前後処理の洗浄液のたて替えが行なわれる場合には、常時排水濃度は1000倍にもなる。これらの点を考慮しつつ表1に示した水質基準を守るために、排水量により連続・半連続式と回分式処理に処理法を分けた。また、原則として、シアン系、クロム系、酸アルカリ系、濃厚廃液、雑排水と各系に分別し、冷却水・雑水は処理対象から除外した。

図1-1 メッキ工場からの排水の濃度変化

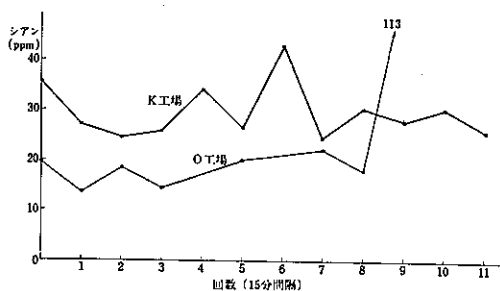


図1-2 メッキ工場からの排水の濃度変化

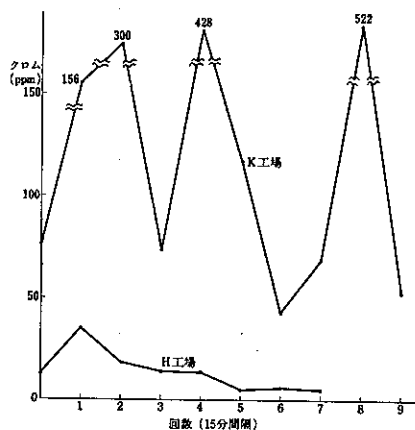


表1 都内における工場排水の水質基準

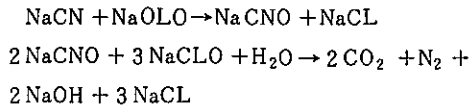
項目	全シアン (ppm)	全クロム (ppm)	6価クロム (ppm)	pH
基準値	1	2	0.5	5.8~8.6

シアン処理は、アルカリ塩素法による1次・2次処理、クロム処理は還元沈澱処理とした。濃厚廃液は原則としては別途処理すべきであるが、当分の間は、常時排水で稀釈混合処理することとした。

3 処理の原理

(1) シアン処理

アルカリ塩素法によるシアン処理の原理は酸化剤として次亜塩素酸ソーダを使用した場合、次式によって示される。



すなわち、1次反応でシアンをシアン酸に、2次反応でシアン酸を炭酸ガス、窒素ガスに分解無害化する。シアンイオンのみの場合、1次反応の反応速度に影響するものとしては、pH、シアン量に対する酸化剤量であるが、図2に示されるように、pHによって、反応終了時

図2 一次反応

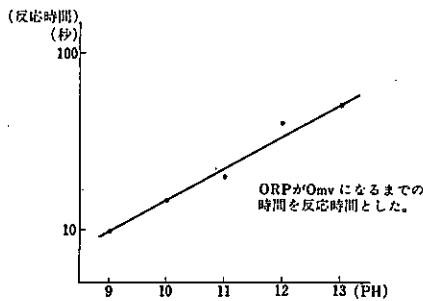
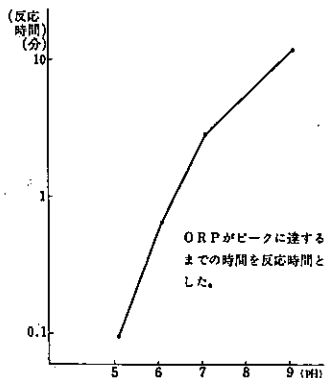


図3 二次反応



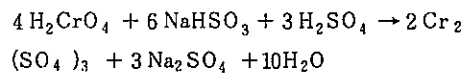
間は異なるが、pH9で10秒、pH13で50秒であり、いずれも短時間なので実用的に影響するほどの重要性はなく、むしろ、pH10以下になると、塩化シアンが発生するという点を考慮して、pHを定めるべきである。酸化剤としての次亜塩素酸量のシアン処理に必要な理論量は、シアンの1.65倍であり、pHによる増減は殆どない。1次反応の終点は、ORPが残留塩素により確認する。pH10の場合、1次反応終了時のORPが+280mvより高ければ、反応が終了したとしてよい。

2次反応の反応速度に影響するものは1次反応の場合と同様、pHと酸化剤量であるが、図3に示されるようにpHによって、反応終了時間はかなり異なり、pHを下げる方が短時間に終了するが、pH4以下になると、次亜塩素酸が塩素ガスとなって発生するので、pH7~8が適当と思われる。酸化剤量は、シアン1に対し次亜塩素酸2.7である。この量はpHが下がれば増加するが、これは、pH低下により次亜塩素酸が塩素ガスとなって空中へ飛散するためと思われる。終点はORPか残留塩素により確認する。2次反応をpH7で処理した場合、最終ORPが+600mvより高くなれば反応が終了したとしてよい。

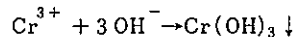
以上は、遊離シアンの場合について述べたが、銅・亜鉛のシアン錯塩はほぼ同様の事があてはまり、1次・2次反応で炭酸ガス・窒素ガス化するが、鉄、ニッケル錯塩は殆ど分解されない。

(2) クロム処理

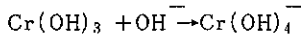
クロム処理は、有毒な6価クロムを3価に還元し、アルカリで沈澱除去する事により行なわれる。この反応は還元剤に重亜硫酸ソーダを使用した場合、次式により示される。



アルカリ沈澱は次式で示される。



クロムの還元は硫酸を加え、pHを3.0以下にして、硫酸第1鉄、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩などを加えると、反応は瞬間的に終了する。還元後、アルカリを加えて、クロムを水酸化物として沈澱させるが、この時pHを12.0以上にする水酸化クロムは、水酸化2クロムとなって再び溶解する。



沈澱させる場合の pH は、7.5～8.5 が良く、水酸化クロムの沈降速度は遅い(50～80%)なので、凝集剤・凝集助剤を使用する。アルカリ剤として苛性ソーダ、石灰等を使用する。但し、石灰は硫酸カルシウムが不溶性なので沈澱物は多くなる。理論的には、重亜硫酸ソーダで還元し、苛性ソーダで中和すると、クロム酸Ⅰに対して水酸化クロム約0.9、石灰で中和すると沈澱物は、約2.8 生ずる。

4 指導標準について

処理対象水が 1日 10^{m³}/日 以上の場合、連続・半連続処理方式、10^{m³}/日 以下の場合には回分処理方式で行なうこととした。これは経費の面から決定したものである。分別は処理効率の面から各系毎に行なう事とした。処理施設の諸元は次のとおりである。

(1) 連続・半連続方式

排水処理施設は図4に示したフローシートによるものとする。ただし、鉄・ニッケル錯塩が混合している場合は別途考慮する。

ア 各系統の貯槽は、各系排水量の2時間分以上の貯留容量をもつものとし、濃厚廃液は、濃厚廃液1回分以上の貯留容量をもつものとした。これは、図1-1、図1-2に示されているように、シアン系、クロム系とも最低2時間以上の貯留能力がなければ流入シアン量の平

均化はできない。

イ シアン分解槽は、シアン分解反応がおわるまでの滞留が必要であるので、1次反応槽は pH10よりアルカリ側で10分間以上、2次反応槽は pH7～8で30分間以上の滞留時間を必要とする。曝気攪拌以外の攪拌装置、pH調整用液槽、酸化剤(塩素ガス以外のもの)槽を附属させる。各容量は1日必要量以上の貯留容量を必要とする。反応の終点はORPか残留塩素の確認で行なう。

ウ クロム還元槽は、pH3.0以下で10分間以上の滞留時間を有する槽でなければならない。攪拌装置、pH調整用液槽、還元剤槽を附属させる。各容量は1日必要量以上の貯留容量を必要とする。反応の終点は黄色から緑色に変わった時とする。

エ 中和槽は、10分間以上の滞留時間を有する槽でなければならない。攪拌装置と1日必要量以上の貯留容量のpH調整液槽を附属する。中和はpH8前後、同時に少量の凝集剤を加えた方が次の沈澱分離が容易である。

オ 沈澱槽は、3時間以上滞留できる容量のものが必要であり、深さは1.5～2m、汚泥を引き抜きやすい構造のものとし、沈澱汚泥の引き抜き装置または、予備沈澱槽を設置するものとする。

カ 汚泥は天日乾燥か砂ろ過で、7日分以上の排出量以上の処理能力を2槽もつこと。

キ 各系でそれぞれ処理後、合流放流するが、シアン系処理水に残留塩素があれば還元したクロムを酸化する

ので注意が必要である。クロム系排水は沈澱上澄水を毒劇物を含まない雑排水と混合放流する。

ク 諸設備は耐酸耐アルカリでなければならない。

(2) 回分処理方式

排水処理施設は図5に示したフローシートによるものとする。処理の原理は連続・半連続の場合と同じなので、各処理過程に必要な薬液附属設備は全て同じである。したがって、諸元についてののみ簡単に述べる。ただし、分別はシアン系・アルカリ系とクロム系・酸系、濃厚廃液、雑排水とする。

シアン・アルカリ系、クロム・酸系と

図4 連続半連続処理施設フローシート

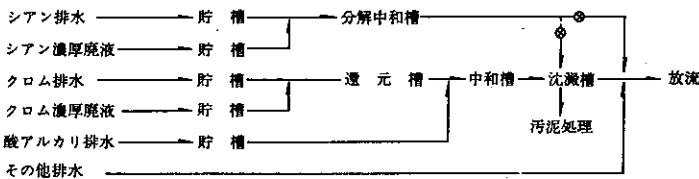


図5 回分処理施設フローシート

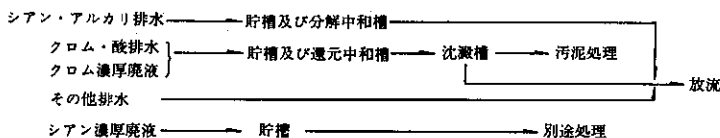


図6 連続処理(排水量 $30\text{m}^3/\text{day}$, 各系統の比較はそれぞれ排水量の $\frac{1}{3}$ とする)の場合の処理施設

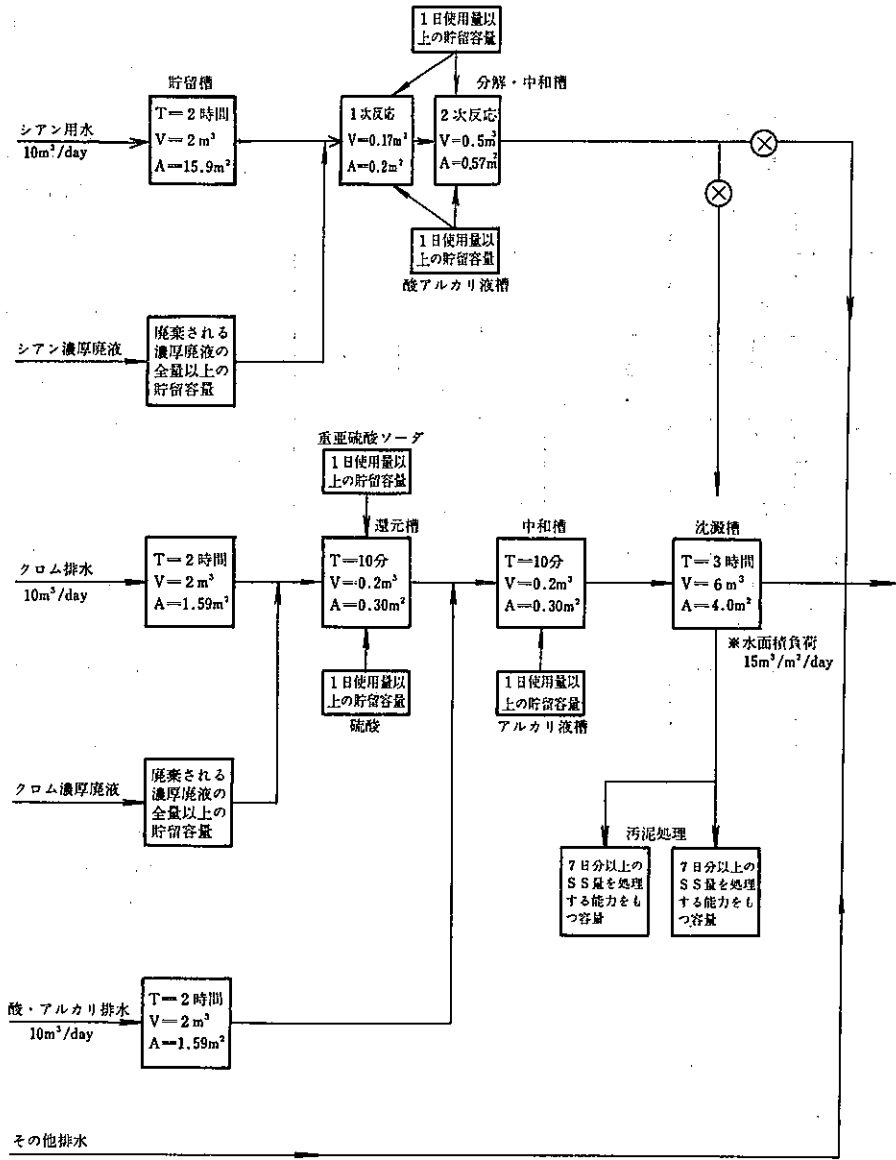
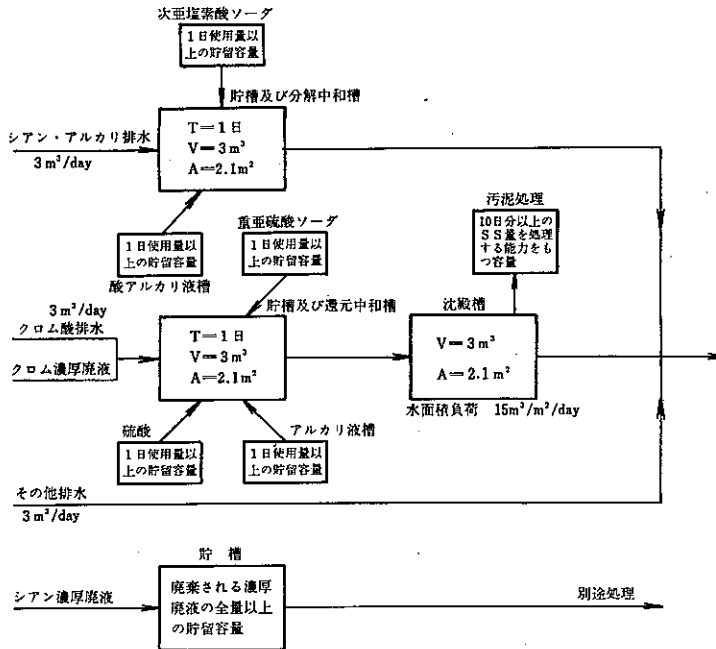


図7 回分処理（排水量 $9 \text{ m}^3/\text{day}$ 、各系統の比率はそれぞれ排水量の $\frac{1}{3}$ とする）の場合の処理施設



は別途処分，クロム濃厚廃液は同時に処理する。汚泥処理施設は10日分以上の排出量を処理できなければならない。

5 指導標準による例

指導標準に基づき処理施設の諸元を図6，図7に示した。なお，この場合の経費（施設費，建設費を含む）は，連続・半連続式は約210万円，回分式は約180万円である。（積算資料は建設物価（1970）による。）

6 むすび

金属製品製造業のうち，電気メッキ業は零細企業が多く，水量・水質変動も大きく，統一的な処理施設はむずかしいが，処理施設の標準化に基づいて指導を行なう事になる。

今回，シアン処理法としてア

も1日排出量以上の貯留容量の貯槽を必要とし，貯槽で1日1回以上処理を行なう。シアンはPHを2段調整し処理する。クロムは終点確認後沈澱槽へ送る。濃厚廃液は排出量全量以上の貯留量を必要とし，シアン濃厚廃液

ルカリ塩素法を採用したが，更にすぐれた処理技術が確立すれば指導標準も変更する心算である。シアン錯塩，重金属処理については追って報告する。