

実際の方法としては、色度は測定が困難でしかも概ねCODの値に比例するので、COD値が料金を決める標準的な水質指標として採用されるのが好ましい。各工場にpHとCODの連続測定装置が設置され、排水のpHとCOD値が連続的に測定・記録される方式が考えられる。さらに、これらの測定値が共同処理場に遠隔指示されると、単に料金徴収に役立つのみでなく、流入排水の水質の監視に極めて有効である。

(4) 受け入れる廃水の完全な監視

現在のシステムにおいても、共同処理場に流入する廃水の水質は良く測定されている。しかし各工場からの排水の水質が監視されないと真に良好な共同処理場の運転は期待されない。

(3) に示されている各工場における連続測定装置の設置は、この目的のために極めて有効である。

(5) 廃水処理に従事する技術者・運転員の重要視と十分な訓練の実施

(6) 保守・管理の徹底

(7) 工場と共同処理場との協力体制の確立

(8) 工場の生産工程に対する処理場側の関与

2.3 その他の問題点と提言

現在行われている廃水の共同処理以外に、工業団地として考慮されるべき問題点と提言を以下に述べる。

(1) 工業団地の運営の拡大

半月染色工業団地においては、廃水処理が共同組合にて行われているほか、工業用水は安山市により、蒸気が工業団地公団によって供給されている。

今新たに工業団地が造成される際して、工業用水、蒸気等の Utility を供給する組織が無い場合には、共同組合がこれらの供給を行うことが考えられる。さらに、産業廃棄物の処理を行う事も考慮に値しよう。

(2) 共同処理場の位置付けの改善

Ⅲ. の 2.1 に述べられているように、現在の共同処理場は下水終末処理場の前処理に位置づけられている。しかし実際の処理水の水質は、下水終末処理場の放流水の水質よりも良好であり、両者を一つのシステムとして見た場合、効率良く運営されているとは言い難い。この状況を改善するには、以下の方法が考えられる。

A. 共同処理場において、Ⅲ. の 3.2.2 に示されているような COD 成分の高度処理を行って、この処理場を処理水が直接公共水域に排出出来る廃水終末処理施設とする。

B. 共同処理場の放流水（下水終末処理場の流入水）の水質基準を緩和して、両処理場の負荷量のバランスを計る。この場合の水質基準としては、日本における下水道の除害基準（Ⅰ. 緒論の表 3.6 参照）が参考になる。

これらの方法にはそれぞれ以下に述べるような長所・欠点がある。

A. 長所 下水終末処理場と無関係に、独自の廃水処理計画が可能。

下水道料金が不用。

欠点 処理費用が高価になる（最適システムの CASE-2 を参照）

既存の下水終末処理場の能力が無駄となる。

B. 長所 共同処理場の運転が容易になり、処理費用も低下する。

下水終末処理場の能力が有効に利用される。

欠点 現在の排出許容基準値が満足されない。法規の改訂が必要。

Bの方法は、現行の法規の元では実施不可能であるが、技術的・経済的にも長所があるので、将来の課題として考慮する価値があろう。

(3) 廃水の再生利用の促進

最適システムのCASE-3において、再生利用が行われる場合が示されている。この場合の再生水の価格は、Ⅲ.の4.2に示されているように860Won/m³である。この値は現在の工業用水道及び上水道の価格よりかなり高い。

しかし再生利用の効果は経済性のみには有るのではなく、以下に示すような経済では計れない効果がある。

A. 用水の供給が十分に行われない地域においても、工業団地の造成が可能となる。

B. 廃水量を減少させることが出来(CASE-3では20%節減)、排出される汚濁負荷量もまた同じ割合で削減される。

C. 用水の水源が地下水である場合は、過剰な揚水による地盤沈下を防止することができる。

このように多くの効果が見込める方式なので、新たな工業団地が造成される場合には、その実施の可否が検討されるべきである。

3. 評価のまとめ

これまで述べたことをまとめると、以下のようなになる。

(1) 技術的な評価

メッキ及び染色の両工業団地について今回選定された最適システムは、現在のシステムの問題点が改良された完全なシステムである。ただし、既にたびたび述べたように、その計画の前提条件が満たされていることが必須の条件である。

(2) 経済的な評価

A. メッキ工業団地については、かなり高い処理料金の設定が可能なこともあり、経済的には十分に経営が成り立つことが明かにされた。ただし、ここでも前述した前提条件が守られねばならない。

B. 染色工業団地については、現在の処理料金よりもやや高い処理費が必要とされる結果になっている。しかし、処理内容の向上、建設時期の相違による物価上昇・償却の進行等を考慮すれば、概ね良好な経済性が成り立つものと考えられる。

(3) 提言

行われた提言は、①最適システムの選定に際して考慮されるべき事項、②工業団地の運営に関する事項、③工業団地の業務の拡大に関する事項、に分かれる。

これらの提言は、現在の工業団地に直ちに適用され得るものも有るが、むしろ将来における実施が期待されるものである。さらに、新たに造成される工業団地においては、より完全に実施されることが期待される。

V. 廃水処理、再生利用のためのガイドライン

V. 廃水処理・再生利用のためのガイドライン

1. 緒言

このガイドライン作成の目的及びその構成は以下の通り。

(1) 目的

既にⅡ. 及びⅢ. に示されているように、この調査ではメッキ工業団地と染色工業団地のモデルを設定し、各々について最適システムを選定した。しかしながら、メッキ・染色の両業種共製品・製造工程は多様であり、Ⅱ. 及びⅢ. の記述のみでは新たに共同処理場を計画する場合の指針としては不十分である。

そこで、メッキ及び染色工業団地において廃水処理・再生利用施設を計画するための、より一般性のあるガイドラインを作成することとした。

ここではⅡ. 及びⅢ. における検討結果が十分に利用されており、韓国の両業種の現状に適合するよう配慮されている。

(2) 構成

ガイドラインはメッキ工業と染色工業に大別され、その各々において、生産工程に関する事項、廃水処理・再生利用に関する事項及び新しい処理技術が述べられている。

従来はこの種のガイドラインではあまり記述されていない、生産工程と再生利用に関する事項にも力を入れたのが特徴である。

このガイドラインは最適システムの選定と密接に関連しているが、独立した資料としても十分に利用され得るものである。

2. メッキ工業

2.1 概要

メッキは装飾、耐食、耐熱、耐摩耗を目的に対象物表面上に金属被膜を形成させるもので、自動車、電車、テレビ、ラジオ、カメラ、電子機器から身近装飾品まで広い範囲の製品及び部品に対して行われている。

メッキ産業を大きく分類すると、電気メッキ業、溶融メッキ業、メッキ鋼管製造業、その他金属製造業等になるが、用排水処理に特に注意が払われているのが電気メッキ業である。電気メッキは、金属製品を製造する工場で工程の一部として行われている場合と、主として加工のみを受けている専門企業で行われている場合がある。専門企業は賃加工をしており、独立した製品の製造を行っていないため、その立地は母体となる金属製品製造業や自動車製造業等の立地に追従している。これらの専門企業の事業規模は小規模零細で、事業場数は工程の一部としてメッキを行っている大規模な工場よりはるかに多い。(文献1)

専門企業においては、廃水処理に施設の建設費やランニングコストが大きな経済的負担になっており、さらに処理施設の運転・維持管理に携わる技術者の不足、建設用地の不足あるいは取得困難等、経済的、技術的な両面から問題は深刻なものがある。その上、メッキ工場で発生する廃水や排出ガスには、人の健康に与える物質が多く含まれていることから、これらの物質の処理に問題が生じたときには工場周辺に与える影響は大きく、公害防止には細心の注意が必要となる。(文献2)

このような観点から、メッキ工業団地において各事業場からの廃水や排出ガスを共同処理施設を設けて処理をするほうが、専門企業がそれぞれ単独で処理をすることよりも経済的、技術的な両面において利点がある。また、専門企業がメッキ工業団地に集中することによって公害発生の恐れを面から点にすることができることから、メッキ工業団地の普及が強く望まれるところとなっている。

しかしながら、メッキ工業団地内の各事業場によって行われるメッキの種類はそれぞれ異なり、従って排出される廃水が多種にわたることから、メッキ工業団地に特有な廃水処理における新たな問題が生じやすいことも指摘されている。

以上のことを踏まえて、本ガイドラインではメッキ廃水処理の基礎となる、主

要な生産工程と廃水の発生、廃水量及び汚濁負荷量の低減方法等に関する生産工程での対策、廃水の基本的な処理技術ならびに再生利用技術、汚泥の処理ならびに膜分離を用いた新しい技術の紹介及びその他の留意点について述べる。

ところで、日本ではかつてメッキ廃水による公害問題が多く発生していたが、現在では排出基準を上回る廃水が放流される件数は極めて少ない。これは国及び地方自治体の公設試験研究所における公害防止技術に関する研究・開発をはじめ、環境装置企業における技術開発等、技術の発展に因るところが多いが、その一方で地方自治体の研究機関や公益法人等の技術職員による、メッキ企業に向けた長年にわたる献身的な指導、教育がある。メッキ工場の廃水処理はメッキ技術とも深くかかわっていることから、メッキ企業の従業員は廃水処理の問題と併せてメッキ技術についても彼等職員に相談することにより、廃水処理の問題解決と併せて技術の向上を図っている。大韓民国においても、このような試験研究機関の設置が望まれるところである。

2.2 主要な生産工程と廃水の水質

2.2.1 メッキの基本的な工程

メッキ工程は、素地金属の種類、素地の状態、メッキの種類、メッキ液の種類、メッキの方法、メッキの目的等により異なる。また、メッキ工場においては一連の作業ごとに、その作業結果を見ながら臨機応変に工程を変え、または加える。最も基本的な工程は次のとおりである。

(研磨) → (脱脂) → (水洗) → (酸洗) → (水洗) → (メッキ) → (水洗) → (乾燥) → (仕上げ)

実際には、類似の薬品を用いて同様な作業を行う工程があり、その目的が異なっているために工程の名称が異なることが多い。しかしながら、廃水処理の観点からは、後述するように廃水の水質及び排出状況を問題とするため、メッキの工程に関しては概略の説明に止める。

(1) 研磨

メッキ以前の工程は前処理と称される。研磨方法には手によるもの、機械によるものがある。素地表面の錆を落とし、平滑、光沢を有するメッキ面を与えるための素地面を得るために行われる。一般には、手または機械によるバフ研磨が行われている。この研磨方法では研磨剤が用いられ、廃水は水洗廃水がある。

バレル研磨法は湿式の回転研磨及び振動バレルが主体であり、劣化した研磨液の濃厚廃水と水洗廃水が発生する。

(2) 脱脂

素地金属表面の油性の汚れ、塵埃、研磨剤の食い込みなど、外部から付着した汚れを除去する目的で行われる。賃加工の専門企業では、母体企業からプレス工程で油が付着していたり、また錆の発生防止のために表面に油を塗った状態で部品が送られてくることが多く、この場合は脱脂工程から開始される。脱脂方法は大きく分けて、溶剤脱脂法、アルカリ脱脂法及びアルカリ液中で電解する方法がある。最近では除錆、除スマット（金属中に含まれる金属以外の不純物や異種金属の不溶解成分）が同時に行えること、アルカリ脱脂剤で難しいものが除去できること

から、自動メッキ装置の普及と相まって酸性脱脂剤多く用いられている。

溶剤脱脂では廃溶剤が廃棄物として発生する。アルカリ脱脂や酸性脱脂では、劣化した液の更新廃水とその水洗廃水が発生する。

(3) 酸洗

金属素地表面に生じている酸化膜を除去して、表面を活性化にする目的で行われる。活性化を行う酸には一般的に硫酸か塩酸が単独で使用されている。化学研磨液は素地金属の種類によって使用される薬剤の数は多いが、実際使用されているものはそう多くない。電解研磨は、最近ではステンレス以外では特殊な方法で極めてまれにしか使用されていない。

この工程からは劣化した液の更新廃水とその水洗廃水が発生する。

(4) メッキ

メッキは、主に銅、ニッケル、クロム、亜鉛及び錫が電気メッキによってなされている。電気メッキは金属塩溶液の電解により陰極上に金属皮膜を生成させる方法である。電解槽の中に素材を陰極に取り付ける（ひっかけ）方法と、素材が小形の形状で数の多いものをバレルの中に入れて回転させながら行うバレルメッキがある。また、化学メッキ（無電解メッキ）は、触媒活性のある表面で還元剤により金属錯イオンを金属として還元析出させる方法で、自動車、OA機器、光学機械、プリント基板の製造には欠かせない技術である。

この工程からは劣化したメッキ液の更新廃水とその水洗廃水が発生する。

(5) 乾燥

メッキ製品はさらに冷水、温水中で洗浄する。この後の乾燥は熱風中で行われるが、小物の場合には遠心分離器なども用いられる。

ここでは冷水や温水の洗浄廃水が発生する。

ニッケル・クロムメッキの工程例を図2.2.1.に、亜鉛メッキの工程例を図2.2.2.に、プリント基板の製造工程例を図2.2.3.に、また、プラスチックへのメッキ工程例を図2.2.4.に示す。

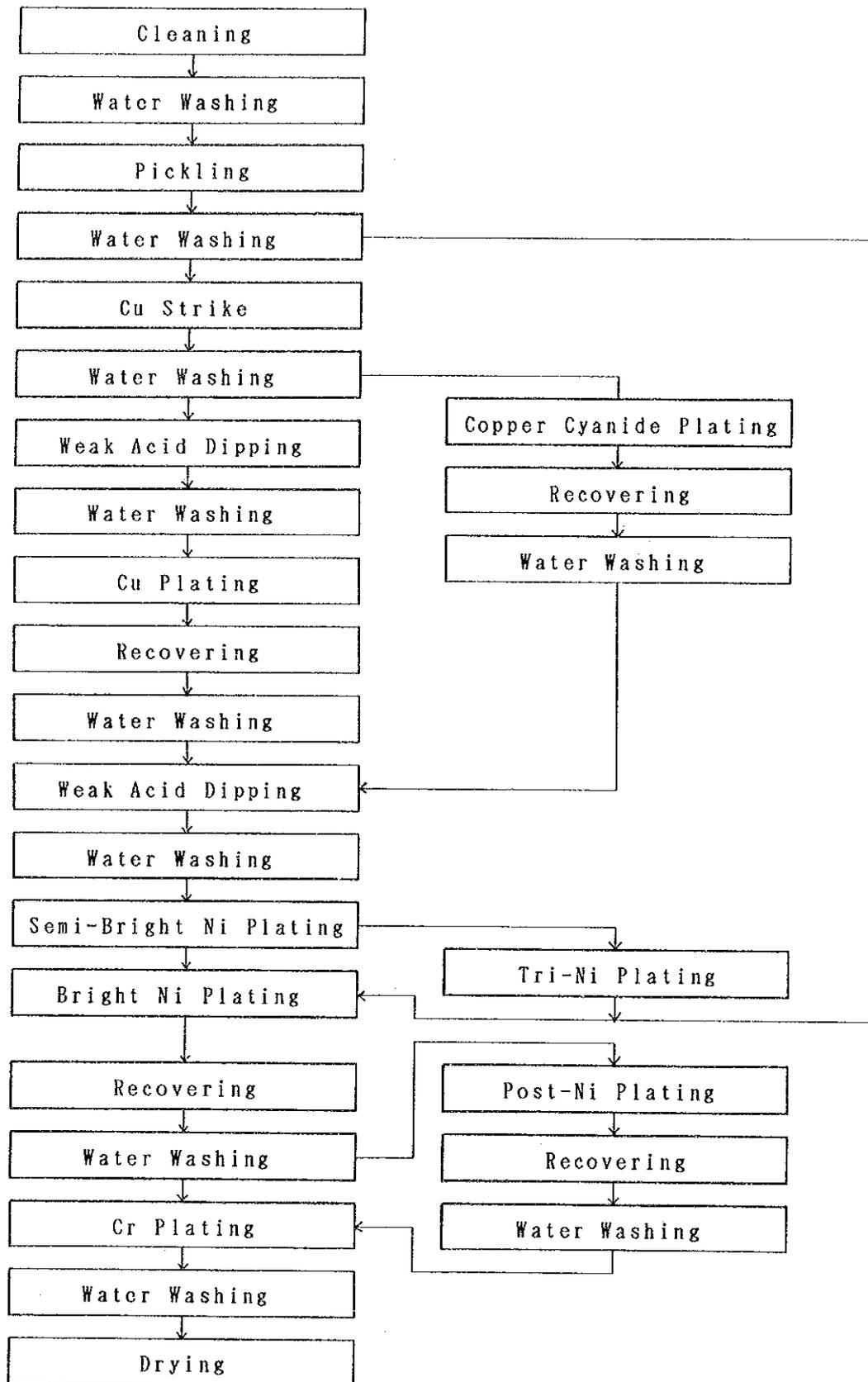


図 2.2.1. ニッケル・クロムメッキの工程例(文献1)

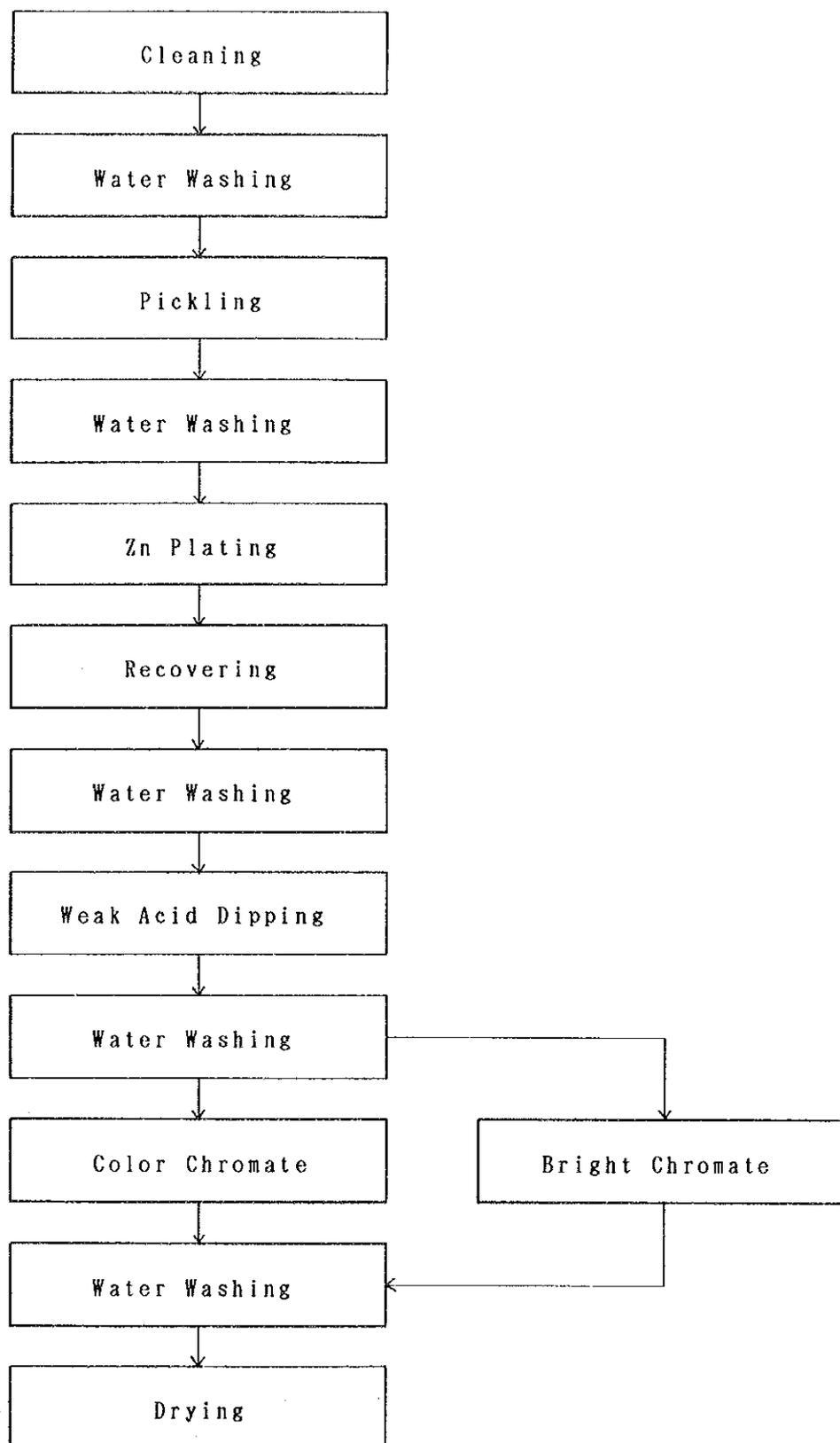


図 2.2.2. 亜鉛メッキの工程例(文献1)

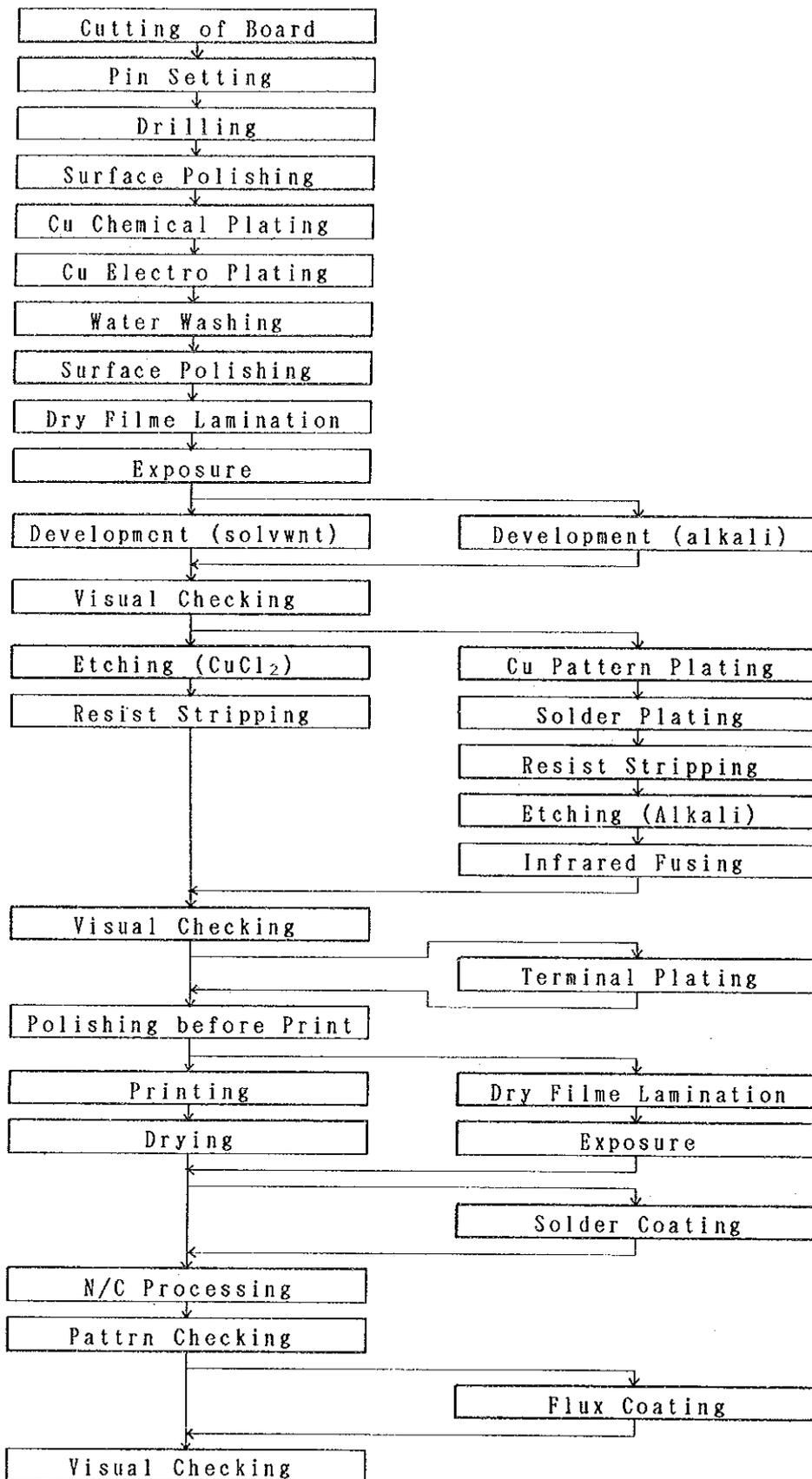


図 2. 2. 3. プリント配線基板の製造工程例 (文献 1)

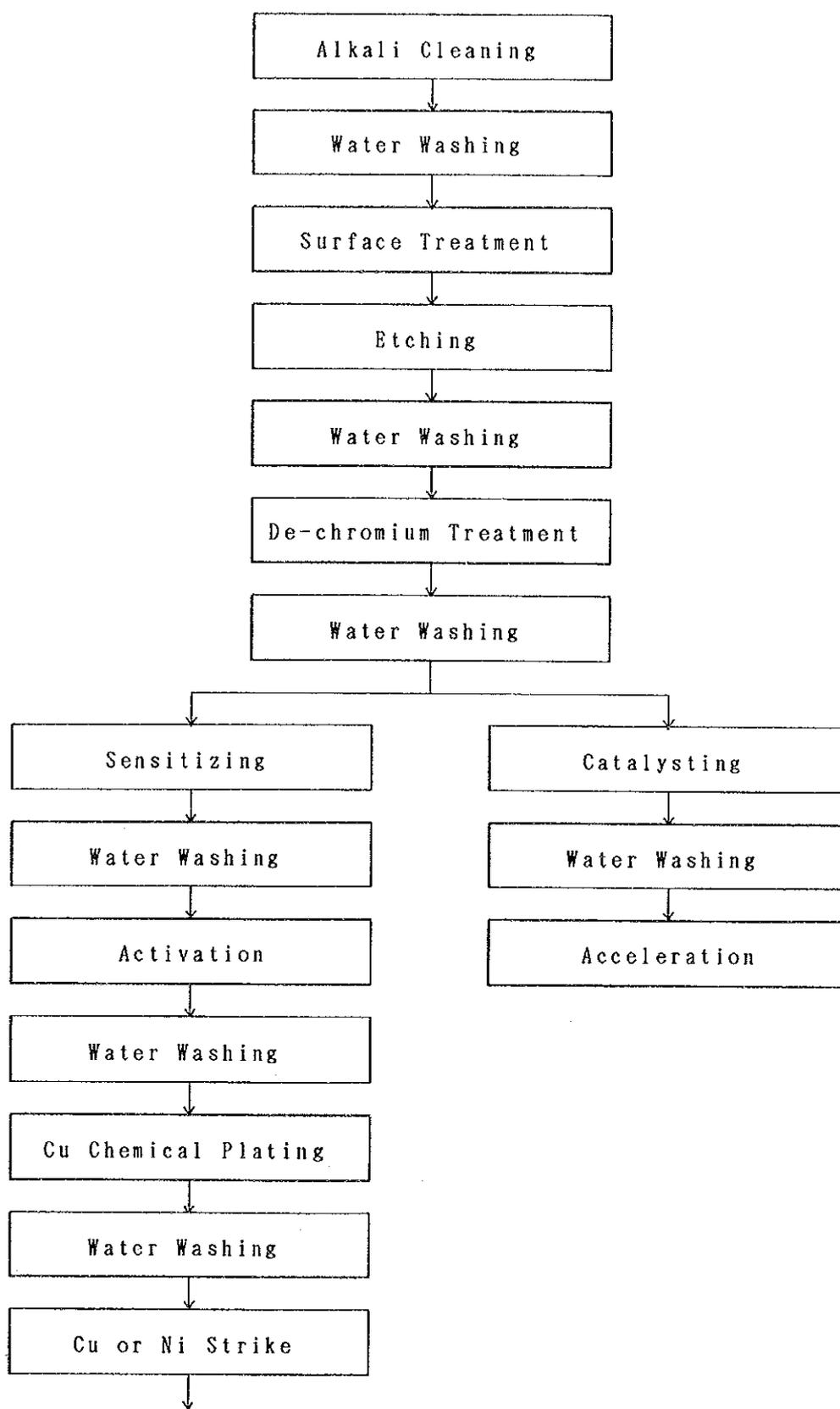


図 2. 2. 4. プラスチックへのメッキの工程例 (文献 1)

2.2.2 メッキ廃水の性状(文献3)

廃水は、各工程から発生する濃厚な更新廃水と濃度の低い水洗廃水に大別される。

濃厚な廃水は、浴液が劣化した時点で新液に更新する際に排出されるため、更新廃水とも称される。水洗廃水は、メッキ作業中常に排出されるので、常時廃水とも称される。常時廃水は、その前工程の浴液が希釈されたもので、成分はほとんど同じであるが、濃度は水洗の方式によって異なる。廃水処理は、この常時廃水が主体となる。

浴液は使用薬品の主成分の他に、不純物と呼ばれる微量の成分が含まれているのが常である。また、薬品は電解による酸化と、空気による酸化、還元剤の自己酸化などにより、使用中に変化するものが多い。さらに、各工程の処理槽へは、前工程から水洗の不十分による持込みがあるほか、メッキ素材の付着物、素材からの溶出、排気ダクトからの混合逆流入、飛散混入、槽、配管、付属機器からの溶出混合などがあり、廃水処理を検討する際にはそれらによる廃水の組成変化を把握しておくことが大切である。

メッキ工程で用いる液はメッキ工場で独自に作成する場合もあるが、ほとんどがメッキ薬剤メーカーから購入して浴建てすることが多い。購入薬剤の組成はメーカーから主成分以外は明らかにされないので、購入時には廃水処理に関する成分、処理性等について十分に情報を得ておくことが必要である。

(1) 研磨廃水

バレル研磨用薬品はメディアと石鹼、活性剤、錯化剤などが用いられており、廃水処理には相当の注意が必要となる。できれば一般のメッキ系廃水との混合は避けた方がよい。

湿式バレル研磨の薬品成分を表2.2.1.に示す。

(2) 脱脂廃水

市販のアルカリ性脱脂剤は一般に、アルカリ塩類に数種の表面活性剤と時に、キレート剤が配合されている。低温脱脂剤は高温用に比べてこれら配合物質の濃度が高いので処理に注意を要する。また、治具からクロムの持込み、電解脱脂の

表 2.2.1. 湿式バレル研磨の薬品成分(文献3)

Kinds of raw materials	Main harmful compound	Cautious items	
Fe	Polishing for under plating	I	alumina, arandom, Na ₃ PO ₄ , Na ₃ CO ₃ , activator
		II	Na ₃ PO ₄ , Na ₃ CO ₃ , sodium, gluconate, soap, complex compound
	Polishing for upper plating	I	Na ₃ PO ₄ , Na ₃ CO ₃ , activator
		II	Na ₃ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , soap
Zn, Al, solder	Polishing for upper plating	Na ₃ PO ₄ , soap, (complex compound)	

陽極または周期的逆電流 (PR) 法でクロムの溶出がある。

表 2.2.2. にアルカリ性脱脂剤の有害成分と注意点を、また、表 2.2.3. に酸性脱脂剤の有害成分と注意点を示す。

表 2.2.2. アルカリ性脱脂剤の有害成分(文献3)

Type of Cleaning	Bath Making Time		Renew Time		Using Term (Month)
	Concentration (g/l)	COD (mg/l)	Concentration (g/l)	COD (mg/l)	
Dipcleaning	30	1,453	--	3,454	10
Dipcleaning	50	269	52	5,550	0.5
Dipcleaning	100	2,140	150	10,000	12
(-)Electrocleaning	50	461	—	908	4
(-)Electrocleaning	50	4,005	47	3,600	3
(PR)Electrocleaning	50 (ml/l) + NaOH 50 g/l	13,000	71 (ml/l)	11,142	36

(3) 酸洗廃水

活性化のための酸は廃水処理上で問題は少ないが、快削鋼とか特殊合金、または活性化状態を極力長く保ちたいときとかには、特殊な酸、混酸などが使用されている。

表 2.2.3. 酸性脱脂剤の有害成分と注意点(文献3)

Main harmful compound	Cautious items
H ₂ SO ₄ (pH) Surface active agent (COD)	<ul style="list-style-type: none"> ○ The agent aimed at cleaning more mainly than rust preventatives has activator and high COD. ○ Because of disolubed raw material, the liquor becomes high concentration and debates the activity of acid. ○ Activator prevents sedimentation of metal sludge.

化学研磨液は素地金属の溶解濃度が相当高くなるので、更新廃水のみならず水洗廃水の処理にも十分な注意が必要である。また、酸素ガス等を発生し易い酸化剤が含まれている化学研磨液もあり、廃水処理施設の沈殿槽で金属水酸化物の浮上を起こすことがある。特に過酸化水素を含有している液は、一時に酸素ガスを発生するので注意を要する。

表 2.2.4. に活性化酸の有害成分と注意点を、また、表 2.2.5. に化学研磨液の有害成分と注意点を示す。

表 2.2.4. 活性化酸の有害成分と注意点(文献3)

Main harmful compound	Cautious items
H ₂ SO ₄ , HCl (pH) HF, H ₂ SiF ₆ (F) Surface active agent (COD)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Take care that it is difficult to move F ions, it is good to treat the high concentration wastewater by batch system. ○ The method using activating agent is used sometimes.

表 2.2.5. 化学研磨液の有害成分と注意点(文献3)

kinds of raw materials	Main harmful compound	Cautious items
Steel	C ₂ O ₄ H ₂ , H ₂ O ₂ , (COD, O ₂) acid, NH ₄ F, H ₂ O ₂ (F, N, O ₂)	<ul style="list-style-type: none"> ○ O₂ gas often float the sludge because of H₂O₂, decomposition. ○ F can be removed by Ca(OH)₂ as CaF₂.
Cu, Cu alloy	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ (COD, O ₂) HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (pH, N) H ₂ CrO ₄ , H ₂ SO ₄ (Cr, pH)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Same caution above is paid for H₂O₂. ○ It is not used for chrom plating. ○ Take care not to become high Cu concentration.
Aluminium	H ₃ PO ₄ , HNO ₃ (P, N, pH)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Take care that concentration of P is high.

(4) メッキ廃水

A. 銅メッキ液

a. シアン化銅メッキ液

他のメッキ液にはない特徴があり、広く利用されている。シアンを含むことからその取扱いと、廃水処理には細心の注意を払わなければならない。特に、鉄材を使用した機器と触れると、少量ずつ鉄が溶解されるし、また、前処理工程の水洗不足で鉄イオンを持ち込むと鉄シアン錯イオンを作り、分解が困難になるから注意しなければならない。

表2.2.6.にシアン化銅メッキ液の有害成分と注意点を示す。

表2.2.6. シアン化銅メッキ液の有害成分と注意点(文献3)

Main harmful compound	Cautious items
Cu (Cu) CN (CN) Surface active agent (COD)	○ Take care not to carry in the bath and to separate the chanel, because it is difficult to decomposit cyanide complex such as Fe, Ni. ○ COD is not so high (300 ~ 500 mg/l in normal liquor).

b. 硫酸銅メッキ液

無公害メッキとしての期待は大きいですが、直接メッキでは密着性が悪いことからシアン化銅ストライク、ニッケルストライクなどの前処理としてのメッキが必要である。また硫酸銅メッキ上の直接光沢ニッケルメッキでは密着不良が出るときもあり、この対策に過硫酸アンモニウムでの活性化処理が有効であるが、これらの廃水は重金属の除去を難しくするので注意が必要である。

c. ピロリン酸銅メッキ液

ノーシアン銅メッキとして、また光沢銅メッキ液として装飾メッキ用として良く用いられる。プリント基板のレベリング性と物性がよいことから普及されている。最近では燐を大量に含むこと、ピロリン酸塩が酸化されてオルソリン酸塩になることから、廃水処理上の問題点がある。

表 2.2.7. にピロ燐酸銅のメッキ液の有害成分と注意点を示す。

表 2.2.7. ピロ燐酸銅のメッキ液の有害成分と注意点(文献3)

Main harmful compound	Cautious items
Cu H ₄ P ₂ O ₇ , orthophosphoric acid ammonium	(Cu) ○ It is difficult to precipitate Cu ₂₊ directly. After removing of P ₂ O ₇ ⁻³⁺ and PO ₄ ²⁻ by adding Ca ²⁺ , and adjust pH. (P) ○ The reaction of P ₂ O ₇ ⁻³⁺ → PO ₄ ²⁻ can be promoted by partial heating, anode current density, additive, unproper ammonium. (N)

B. ニッケルメッキ液

a. ワットタイプニッケルメッキ液

現在ニッケルメッキ液はワットタイプニッケルメッキ液に各種添加剤を加えたものが多く使用されている。この COD は 2,000 mg/ℓ 以下であるが、メッキ液を更新することはほとんどないので、異常に高くなることがある。また、シアン系廃水にニッケルが混入すると分解困難なニッケルシアン錯塩になるので、十分注意が必要である。

b. スルファミン酸ニッケルメッキ液

スルファミン酸 (HSO₃NH₂) を大量に含むが、液の寿命が長いこと、電鍍など長時間メッキであることから、汲出し量は総量として少ない。ただし、更新時には大量のニッケル及び窒素が含まれているので注意が必要である。

C. クロムメッキ液

クロムメッキ液は無水クロム酸を主成分とした六価クロム浴と、硫酸クロム(または塩化クロム)を主成分とした三価クロム浴がある。色調、もろさ、厚付(メッキを厚く付着させること)の難易などの面からまだ三価クロムの普及率は極めて低い。

表 2.2.8. にクロムメッキ液の有害成分と注意点を示す。

表 2.2.8. クロムメッキ液の有害成分と注意点(文献3)

Main harmful compound	Cautious items
Cr (Cr ⁶⁺ , Cr ³⁺) (Pb) (P) ammonium (N)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Take care that excess of reduction agent has a bad influence on the reaction $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$. ○ The concentration of fluoride added in chrome plating liquor has not a influence on wastewater treatment, but take care that one contained in exhaust gass has a bad influence on plating. ○ Take care washing of anode, because the anode-side becomes lead chromate (Cr & Cr⁶⁺). ○ It is often necessary to renew the liquor that can easily dissolve Pb, Zn etc. and has a bad influence as impurities.

D. 亜鉛メッキ液

a. シアン化亜鉛メッキ液

他のメッキ液と比べて優れた点が多いので、使用分野は広い。しかし、高濃度のシアンを含むので、廃水処理には細心の注意が必要である。公害対策上から、中、低濃度のシアン浴が普及している。

表 2.2.9. にシアン化亜鉛のメッキ液中の有害成分と注意点を示す。

表 2.2.9. シアン化亜鉛のメッキ液中の有害成分と注意点(文献3)

Main harmful compound	Cautious items
CN Zn NaOH additive (CN) (Zn) (pH) (COD)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Fe disolubed in liquor becomes cyanide complex, when water washing can not be done completely. Do not carry the dipping liquor into the bath perfectly. ○ There is a tendency for low cyanide bath to have high concentration of COD based on brightening agent, and to have high concentration of nitrogen. ○ Take care not to depend on power of self-cleaning, because COD becomes high concentration. dissolve Pb, Zn etc. and has a bad influence as impurities.

b. ジンケート亜鉛メッキ液

廃水処理上は亜鉛以外問題となる物質はないが、金属不純物の影響を抑えるために多くの有機添加剤を加えるので、COD濃度は一般に高めである。

c. 酸性亜鉛メッキ液

塩化アンモニウム浴、塩化カリ浴、硫酸浴などがあるが、器物のメッキには塩化アンモニウム浴が多く使用されている。最近では窒素の問題からカリ浴が注目されている。また、亜鉛金属の低濃度化が進んでいることは、廃水対策上好ましいことである。

表2.2.10. に酸性亜鉛メッキ液の有害成分と注意点を示す。

表2.2.10. 酸性亜鉛メッキ液の有害成分と注意点(文献3)

Main harmful compound	Cautious items
Zn NH ₄ Cl additive additive	(Zn) (N) (COD) (COD)
	<ul style="list-style-type: none"> ○ It is difficult for Zn to become hydroxide, if you only thin and make pH adjustment the ammonium bath is high concentration of nitrogen 1,000 mg/l. ○ COD of standard liquor is not high concentration, it is no problem. high concentration of nitrogen. ○ Take care not to depend on power of self-cleaning, because COD becomes high concentration. dissolve Pb, Zn etc. and has a bad influence as impurities.

d. クロメート処理液

亜鉛メッキの後でクロメート処理をすることにより、光沢を与え外観をよくし、耐食性を飛躍的に向上させることができる。まれに、アルミニウム、銅、銅合金などの変色防止として、また耐食性向上のためにクロメート処理は使用される。作業量の増加に従い、亜鉛、三価クロムが増加し、各種の酸の濃度を高めていく管理法がとられている。

表2.2.11. にクロメート液の組成を示す。

E. 錫メッキ液

アルカリ浴、硫酸浴、ホウフツ酸浴、中性浴がある。アルカリ浴以外は有機質

表 2. 2. 11. クロメート液の組成 (文献 3)

Components	Kinds						
		A	B	C	D	E	F
CrO ₃	(g/l)	3	1	10	5	10	1
H ₂ SO ₄	(mg/l)	0.25	0.2	5	2	5	
HNO ₃	(mg/l)	2	0.2	2 ~ 20	2	30 ~ 40	17.5
NH ₄ F	(g/l)				2	1 ~ 2	
HF	(mg/l)						2
HBF ₄	(g/l)			20			
(CODH) ₂	(g/l)				20		
NaH ₂ PO ₂	(g/l)						0.2

添加剤をかなり多く加えるので COD値は高い。浴によっては錯化剤、発泡性有機物など廃水処理を阻害する物質も含まれているので、よく調査の上対応する必要がある。また、錫メッキの後処理として磷酸ソーダ類が使用される。

F. アルマイト処理液

アルマイト処理はアルミニウムに施す陽極酸化皮膜処理のことで、アルミニウム板を陽極にして、蔘酸、硫酸、クロム酸などの液中で電解すると、発生する酸素のためにアルミニウムの表面に多孔質ではあるが、電気絶縁、耐食性、耐摩耗性が高い酸化皮膜ができる。これを過熱蒸気で加圧処理をして防食性を高め、食器類その他の品物に用いられる。さらに、有機染料や無機顔料により着色をする。

G. 化学メッキ液

いずれの浴も金属イオンの錯化剤、安定剤として有機物質が添加されているので、廃水処理上は COD値が高いばかりでなく、金属の分離が困難な場合が多いのでその配慮が必要である。また、余剰の錯化剤は他の廃水中の金属イオンをもキレート化して沈殿分離を不可能にすることが多いので、分別処理はもちろんのこと、処理後の水その他廃水との混合場所にも十分に注意する必要がある。

a. 化学銅メッキ液

プラスチックの装飾メッキ用、プリント基板のスルホールメッキ用のために多く用いられている。錯化剤は不可欠で、還元剤としてはホルマリンがよく使用さ

れている。使用される銅濃度は2～3 mg/ℓと低いが、希釈、pH調整では銅の処理はできない。COD値は原液で10,000 mg/ℓを越える。更新廃水の処理は加熱分解などバッチ処理方法が適している。

b. 化学ニッケルメッキ液

有機物質を多量に含有し還元剤も量が多いので、COD値はメッキ液中でも最も高い。還元剤として次亜リン酸ソーダを使用しているNi-P合金メッキと呼ばれるものが大半であり、このCOD値は建浴時で1～3万mg/ℓにも達している。なお、プラスチック用は次亜リン酸ソーダが、オルソリン酸にまで変化し、更新廃水では5～6万mg/ℓにもリン濃度に達する。

H. メッキ剝離剤

メッキに失敗したとき、あるいはメッキされた古い品物を再生する場合に既に施されたメッキを剝す必要が生じる。メッキ剝離法には電解法と化学法があり、剝離すべき金属と素地金属との組合せで薬剤の組成も変化し、その種類は非常に多い。

両法ともに基本成分は酸化剤、酸化促進剤、素地金属溶解防止剤、溶出金属のマス킹または沈殿防止剤の4種の作用効果を有するもので構成されている。

いずれにしても、廃水処理上は難しい成分が多く、金属濃度も高かつキレート化されている場合が多いので、廃水処理には細心の注意が必要である。

表2.2.12. にメッキ剝離剤の組成例を示す。

表2.2.12. メッキ剥離剤の組成例(文献3)

Stripping Agent	Raw material	Component
Ni, Co, Cu, Cd	Fe, SUS	nitro fragrant 60 g/l NaCN 120~180 g/l (NaOH 0~ 25 g/l)
Ni, Co, Cu	Fe, SUS, Brass	nitro fragrant compound 40 g/l ethylenediamine 70 g/l sulfur compound proper quantity
Ni, Cu, others	SUS, Al	Conc. HNO ₃ 500~1,000 ml/l
Ni	Fe, SUS, Cu, Brass, Al, Zn	H ₂ SO ₄ 50~60 vole % water 40~50 vole %
Ni, Co, Ca	Cu, Brass	H ₂ SO ₄ 50~100 g/l nitro fragrant compound 100 g/l sulfur compound 4 g/l
Ni	Zn	H ₂ SO ₄ 40 w%(electrolysis) H ₃ PO ₄ 20 w% H ₂ CrO ₄ 5 w%(leaving water)
Cu	Fe, SUS	NaOH 100 g/l sulfur compound 150 g/l
Cu, Ag, Au	Fe, SUS, Ni	NaCN 90~150 g/l NaOH 15 g/l
Cu, Brass	Fe, SUS	(NH ₄) ₂ SO ₄ 100 g/l
Cu, brass, Zn, Sn	Fe, SUS	Cu ₂ P ₂ O ₇ 360 w%(electrolysis) K ₄ P ₂ O ₇ 90 g/l
Cr, Zn	Fe, Ni, Cu	HCl 5~20 wx %
Cr, Pb, Sn	Fe, Ni, SUS	NaOH 100~150 g/l(electrolysis)
Pb, Sn, Pb-Sn	Fe, Cu, Brass	HF ₄ 120 ml/l H ₂ O ₂ 60 ml/l
Ni, Cu, Cr, Brass, Cd, Sn	SUS, Fe	nitric compound 50~100 g/l(electrolysis) soluble amine 30~100 g/l carboxylic acid 30~100 g/l alkali halogenide 5~ 20 g/l

2.3 生産工程内での対策

2.3.1 廃水量の低減対策(文献3)

低減対策を行う目的は、廃水処理設備を計画するに当たり、廃水量や汚濁負荷量の減少を図り適切な規模の設備を計画することにある。廃水量や汚濁負荷量の増加は、必要以上に設備の規模を大きくし、建設費用や運転費用を高めることになる。

一方、既設の事業場においては、現状の工程や作業計画を見直し、工程を改善することにより、単に廃水量の減少または排出する汚濁負荷量を減少するばかりでなく、生産性の向上、製品の品質向上、作業の安全性の向上につながる。

(1) くみ出し量の削減

品物に付着するなどしてくみ出されるメッキ液や前後処理液の増加は、一方では有用成分の損失であり、また一方では廃水処理の負担を増加することになる。従って、くみ出し量の削減には十分意をはらう必要がある。

A. ひっかけ治具の改善

メッキの仕上りに注意する中で、メッキ治具も図2.3.1.のように水平部をなくし、品物の表面に付着しているメッキ液のくみ出しが少なくなるように、また液切れのよいようにする。図2.3.2.と表2.3.1.に、くみ出し量が形状やひっかけ方そして引き上げ速度によりどう変化するかを示す。

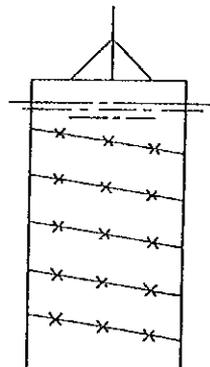


図2.3.1. メッキ治具の例(文献3)

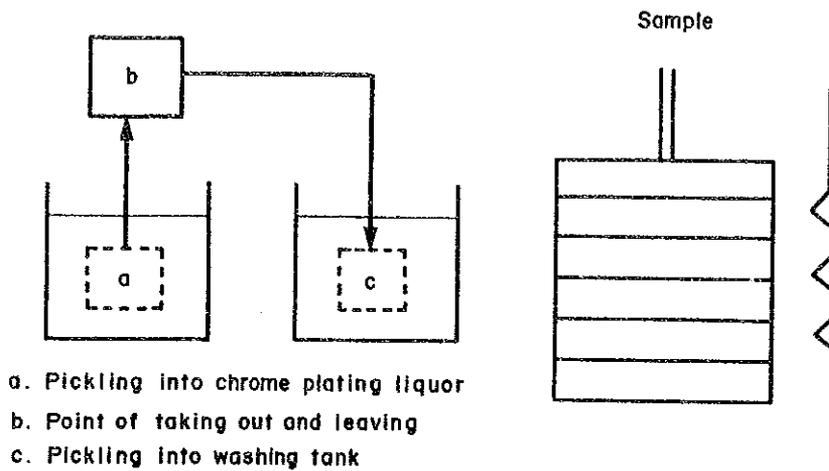


図 2.3.2. メッキ液くみ出し量の実験(文献3)

表 2.3.1. メッキ液くみ出し量の実験結果(文献3)

Kinds of experiment	Moving time (sec)	Weight of CrO ₃ (g/l)	Volume of chrome plating liquor (ml/dm ²)
Hanging a flat board a level	2 (0)	0.3	1.2
	5 (3)	0.135	0.54
	10 (8)	0.105	0.42
	20 (18)	0.06	0.24
Hanging an uneven board a level	2 (0)	1.5	6.0
	5 (3)	1.43	5.7
	10 (8)	1.34	5.3
	20 (18)	1.26	5.0
Hanging an uneven board slanting	2 (0)	0.77	3.1
	5 (3)	0.41	1.65
	10 (8)	0.28	1.12

() : the leaving time.

Liquor temp. ; the room temp.

Composition of chrome plating liquor ; CrO₃ 250 g/l, H₂SO₄ 2.5 g/l

B. メッキ槽上での停止

できる限りくみ出し量を少なくするためには、メッキ槽から引き上げた品物を、しばらく槽上に保って液切れを十分行わせる必要がある。自動設備ではメッキ槽上で一時停止を行い、手作業では、メッキ槽上にひっかけ治具を吊り下げておく棒などを設けるとよい。更に、ひっかけ方式のメッキでは、多少上下振動させると効果がある。バレルメッキでは、バレルを少し傾斜して停止させたり、回転させると効果がある。

C. 生回収槽の付加

ひっかけメッキでは、図2.3.3.のようにメッキ槽のつぎに空のメッキ液回収槽（生回収槽）を設け、仕上りに影響しない時間範囲で放置して付着しているメッキ液を落ち切るようにする。この場合、多少上下振動させるとさらに効果がある。

なお、生回収槽で回収されたメッキ液はほとんどメッキ液と同成分であるので、ろ過機を通してメッキ槽にもどすことも可能である。生回収液を廃棄する場合は濃厚老廃液として廃水処理をしなければならないが、廃水処理に先立ち金属成分の回収を考えるとよい。

図2.3.4.は、亜鉛メッキ後にカゴの中に入れてでクロメート処理を行う場合などに用いる生回収の作業台の一例である。

バレルメッキでは、メッキ槽の次に空の生回収槽を設け、仕上りに影響しない時間範囲で傾斜して保持するか、低速で回転させるとよい。手動、半自動設備では、シュートの先にトイをつけたり、品物受けの下に受皿をおいて生回収を行うとよい。

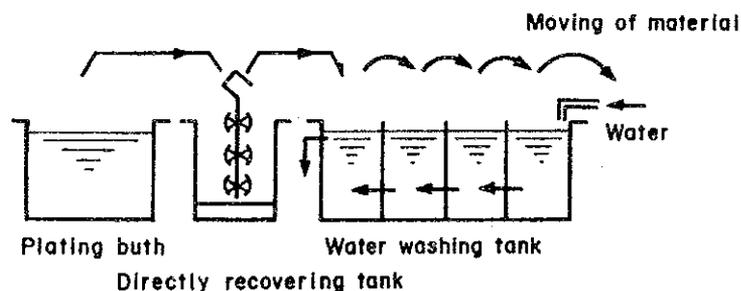


図2.3.3. ひっかけメッキ方式の生回収槽(文献3)

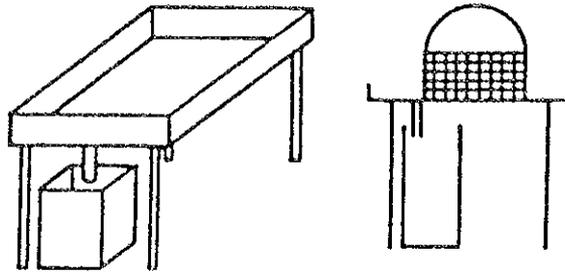


図2.3.4. 生回収作業台の例(文献3)

(2) 水洗工程の改善

水洗工程は、品物の表面に付着している前工程の処理液を効率よく洗い落とし、次工程への持込みを防ぎ、処理液の性能に影響を及ぼさぬようにすることである。廃水処理は、大部分がこの水洗廃水の処理である。

従って、メッキの仕上りを考慮した上で、水洗水量を減らすことが、廃水処理設備の小型化と、処理経費の軽減につながるのだから、おろそかにすることはできない。

A. 水洗槽の改善

水洗槽の大きさは、品物の最大のもものが収容でき、やや余裕があればよいが、深さについてはパイプ類が入ることと、品物の投入時に液面上昇分の余裕をもたせるとともに、給排水は水の流れを考慮した構造にする必要がある。

a. 給排水口の位置

補給水が表層部を流れて排出されるために、図2.3.5.のように槽底より給水して給水口より最も遠い位置に廃水口を設け、有効に品物を洗浄するようにする。

なお、この場合逆流を防止するために、じゃ口と水面の距離を50mm程度とるようにする。

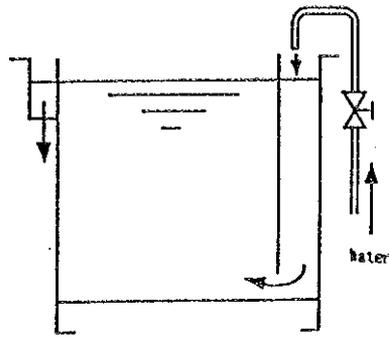


図 2.3.5. 水洗槽の給排水口位置(文献3)

b. バレル用水洗槽の形状

バレルの投入時は液面が大幅に上昇するので、通常の液面から槽上面までの距離に余裕をもたせるとともに、排水口も十分大きくとるようにする。

更に、槽底を図2.3.6.のような形状にすると水洗水の更新周期を速くすることができるなどの効果がある。

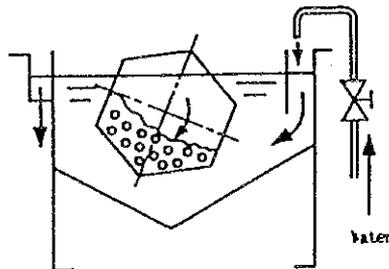


図 2.3.6. バレル用水洗槽(文献3)

B. 効果的な洗浄

給水による水洗だけでは十分な洗浄効果がでない場合がある。このような場合は、次に示す方法を併用するとよい。

なお、バレルの場合は内部の液が入れ換わりにくいので、バレルを水洗槽に出し入れしてやるとよい。

a. スプレー洗浄

水洗槽または回収槽上に清水スプレーをつけて、品物の上昇時にかかるように

する。この場合、スプレー水の飛散を防止するためノズル向きは水平から 30° 下向きとし、また通電バーの洗浄をしてやればミストなどの付着による接触不良、溶解などの問題も軽減できるので、工程によっては実行するとよい。更に、スプレー水は洗浄時に限り出るようにバルブやペダルを取り付ければ、より廃水量の軽減ができる。

図2.3.7.は、槽下部に循環スプレーを、上部に清水スプレーを設け、清水スプレーの水量だけ排出させるもので、水量が比較的少なくすみスプレー洗浄液は回収利用することも考えられる。

b. 空気攪拌

形状が複雑で、凹凸が多い品物の洗浄に効果があるが、使用する空気に油分や塵埃が混入していると仕上りに影響するので注意を要する。

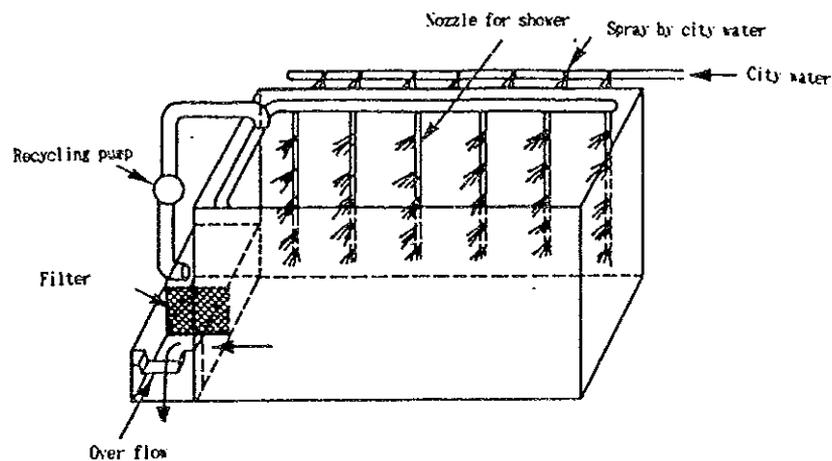


図2.3.7. スプレー洗浄の例(文献3)

図2.3.8. に空気攪拌の例を示す。

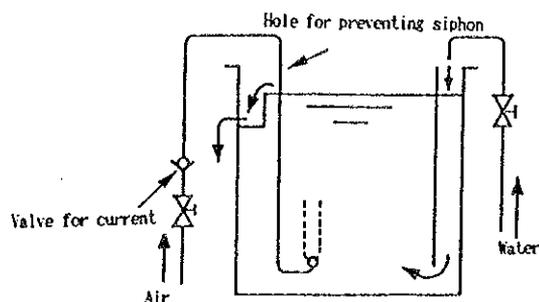


図2.3.8. 空気攪拌の例(文献3)

c. 超音波洗浄

空洞現象と衝撃波の繰り返しにより、品物と治具の接触部や凹部に入り込んでいる液を洗い出す特有の効果があるが、周波数がきわめて高いため直進性が強く、音波の陰になる部分は洗浄効果が低下する傾向がある。振動子の配置には注意を要する。

d. 温水洗浄

加温による液の膨張と粘性の低下により洗い出しをよくしようとするもので、槽底に設置したコイルに蒸気を送り込むか、ヒーターを投入して加温を行うが、洗浄効果の向上、温度の平均化のため攪拌を加えるとよい。なお、ボイラのドレンの出口を直接槽内に入れるのは、逆流などの危険があるのでさけるべきである。

C. 多段水洗の効果と注意事項

水洗水の汚染許容限度を同じとした場合、水洗段数が多いほど水洗水量が少なくすむことはいうまでもない。

多段水洗方式には大別して、並列水洗、多段向流水洗、バッチ式多段向流水洗がある。

並列水洗は、各槽に独立して給水させるため水量は多く、多段水洗による節水率は小さい。

多段向流水洗は、最終槽に給水して順次前の槽に送り、第一槽から排出する水洗方法で、並列水洗に比較して節水率が大きく、メッキ工場における水洗工程の基本となっている。図2.3.9.は多段向流水洗槽の説明図で、この場合の水洗水量は、 $W = D^n (C_0 / C_n)^{1/2}$ で表わされる。

バッチ式多段向流水洗はn個の槽を用い、いったん全部の槽に給水したら給水を止める。作業の進行につれて水洗水濃度が上がるのに注意し、定期あるいは不定期に第一槽内の水を抜き、第二槽の水を注入する。第二槽には第三槽の水を注入し、以下そのようにつぎつぎと前槽に水を送り込み、空になった最終槽に新しい水を給水する方式である。この方式は、多段向流方式よりも使用水量の軽減は可能となるが、水洗水の明け換え、移し替えにポンプが必要になる。

いずれにせよ、多段水洗の場合、メッキの仕上りに影響を与えることも考えられるので最終槽に導電率計を設置して汚染許容限度の管理を行うとよい。

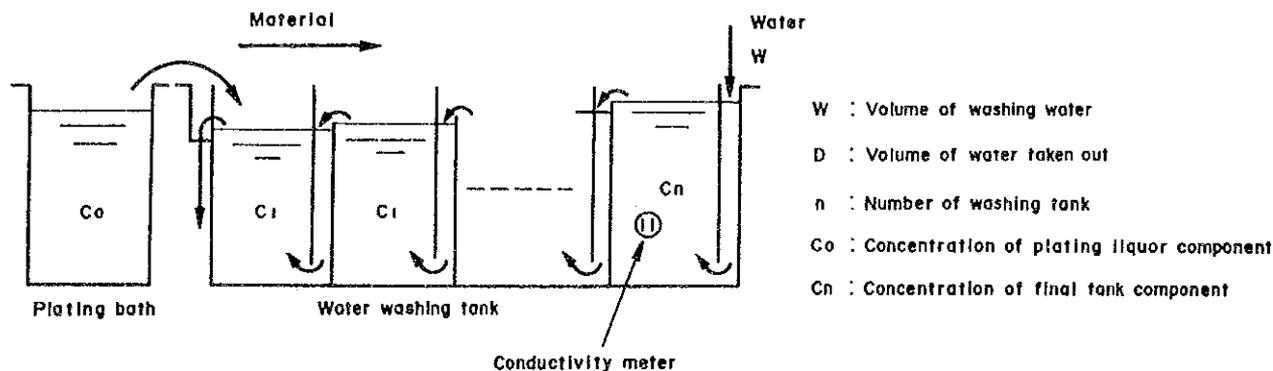


図2.3.9. 多段向流水洗槽(文献3)

(3) メッキ液の回収再利用

品物に付着してくみ出されるメッキ液は、メッキ液と同成分なので、元のメッキ槽へ戻すことができれば、廃水処理の負荷を軽減する上からも有利である。そ

のため、(1)の項でひっかけ治具の改善、メッキ槽上での停止や生回収槽の付加でくみ出し量の削減を図り、(2)の項でより少量の水洗水で水洗効果を上げることを述べた。

ここでは、更に積極的にくみ出されたメッキ液を元のメッキ槽へ戻す方法について示す。しかし、回収再利用する場合はメッキ液中の不純物による変化あるいは添加剤の分解という点には特に注意しなければならない。

A. 大気蒸発濃縮法

この方法は、メッキ槽で発生するガスやミストを排風機で排出する場合、排気洗浄装置で除去するのが一般的であるが、大気蒸発濃縮装置内の充填層で排気と濃縮しようとする液を接触させて濃縮するとともに、フィルター効果でミストを除去する方法である。この場合、不純物の陽イオンも濃縮されるので、この不純物陽イオンを除去する不純物電解除去装置が付加されている。

図2.3.10にクロムメッキ工程の大気蒸発濃縮例を示す。

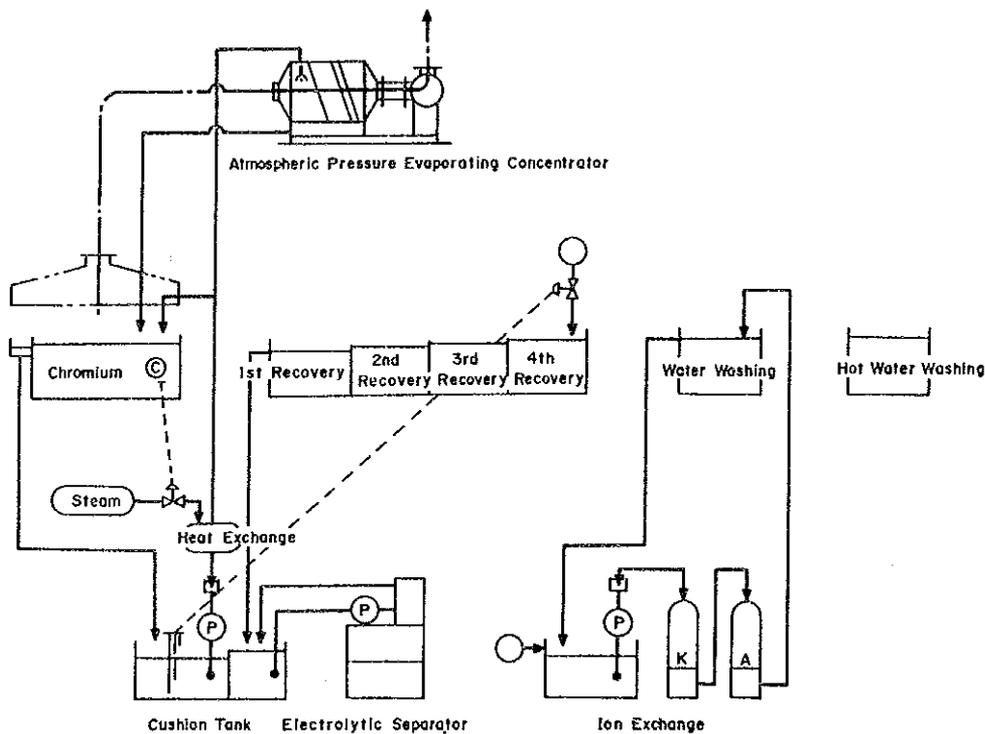


図2.3.10. クロムメッキ工程の大気蒸発濃縮例(文献3)

B. 減圧蒸留濃縮法

蒸発温度が減圧により低下することを利用して濃縮する方法である。濃縮する前に不純物陽イオンを陽イオン交換樹脂で除去し、所定の濃度まで濃縮した後、不純物として混入する塩素イオンなどの陰イオンを除去して槽へ戻す。

図2.3.11.にクロムメッキ工程の減圧蒸留濃縮例を示す。

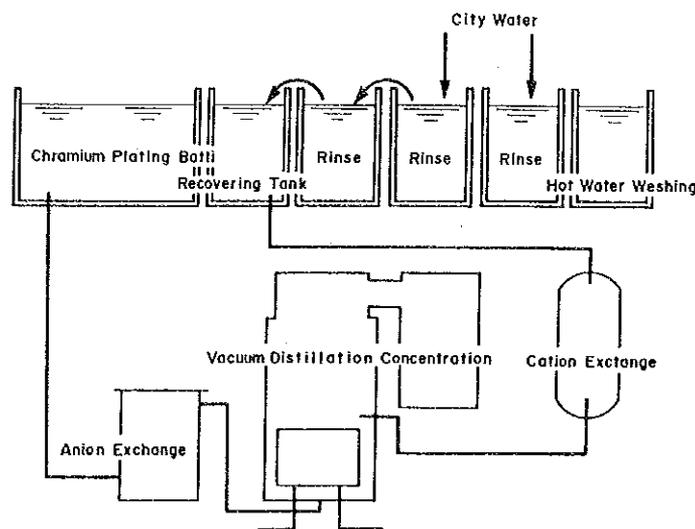


図2.3.11. クロムメッキ工程の減圧蒸留濃縮例(文献3)

C. 逆浸透法

低濃度溶液を濃縮回収する。一方、透過水は再利用する。連続操作で手間がかからないうえ、低濃度から比較的高い濃度まで利用でき、かつ濃縮、脱塩がポンプ用動力だけの低エネルギーでよいから、メッキ液の濃縮や脱塩ができる。しかし、使用に当たっては、pH、SS、温度などに制約があるので注意が必要である。

図2.3.12.に逆浸透原理図を示す。

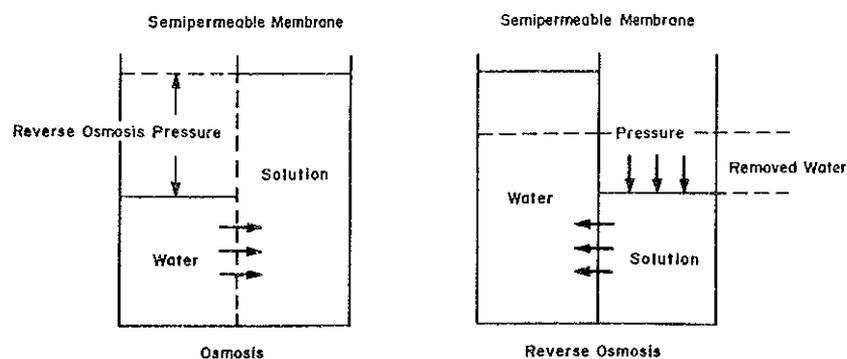


図2.3.12. 逆浸透原理図(文献2)

2.3.2 有価物の回収法

メッキ廃水中に含まれている貴金属等を有価物として回収したり、劣化した浴液を再生して再び使用することが広く用いられている。

利用されている代表的な技術を紹介する。

(1) イオン交換樹脂による方法

金メッキ、銀メッキの更新廃水や水洗廃水中の金、銀をイオン交換樹脂により吸着回収する方法である。回収した金、銀は売却できる利点がある。

(2) 電解法

この方法は、メッキ更新廃水中に含まれる金属を電解により析出させて回収する方法で、古くから行われている。売却により利益が得られる金属は、金、銀、銅等である。また、シアン含有廃水のシアンの酸化分解や、無電解メッキ廃水のCOD減少処理にも効果がある。

(3) クロム液の再生法

クロムメッキ液やクロメート液の再利用に用いる。これらの液は使用によって液中に陽イオンが蓄積してくること、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が Cr^{3+} に変化することから液を更新する。しかしながら、多量の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ があることから、これらの陽イオンを除去し、濃度を調整して再利用する。

隔膜で仕切られた電解槽の陰極側に更新廃水を、陽極側に水を入れて電解を行うと、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が隔膜を通過して陽極に回収される。

図2.3.13. に隔膜電解槽の例を示す。

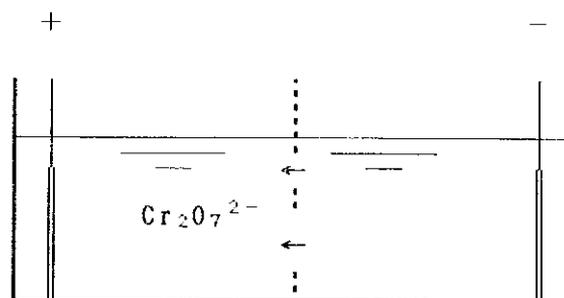


図2.3.13. 隔膜電解槽

(4) 拡散透析法

酸洗廃水の再利用に用いる。酸洗液を使用することによって液中に金属が溶解し、酸濃度が低下してくることから、液を更新する。しかし、遊離酸はまだ多量にあることから、これらの陽イオンを除去し、濃度を調整して再利用する。

アニオン膜で仕切られた室を、廃酸と水を交互にて通水すると、アニオン膜を酸が通過して水側に移り、酸が回収される。

図2.3.14. に拡散透析装置例を示す。

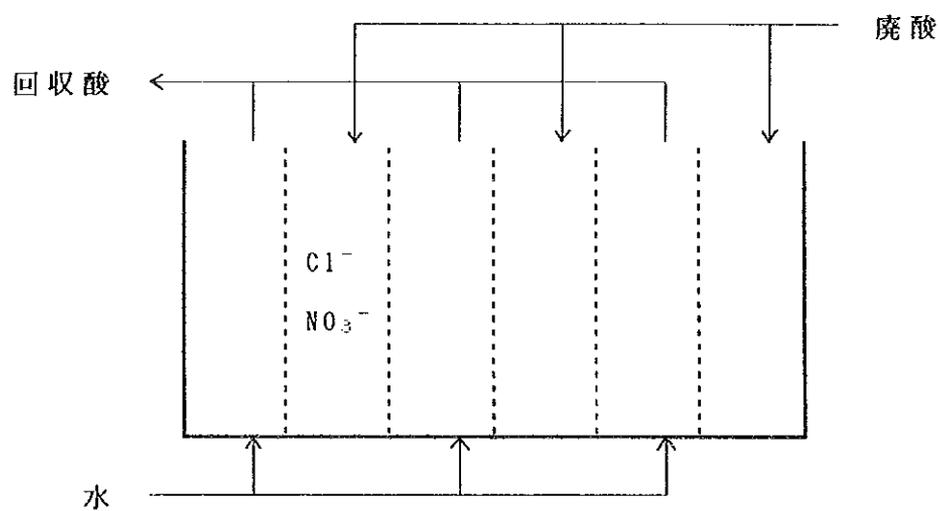


図2.3.14. 拡散透析装置例

2.4 廃水処理

メッキ廃水の基本的な処理は、シアンの酸化、クロムの還元、重金属の水酸化物化による除去及びpH調整である。これらの処理操作を組み合わせたメッキ廃水の標準処理システムのフローシートを、図2.4.1.に示す。

本処理システムに従ってメッキ廃水を処理することにより、COD、りん（無電解ニッケル液中のりんを除く）、ふっ素（ほうふっ酸化合物を除く）等の処理も可能である。図2.4.2.には回分式処理のフローシートを示す。

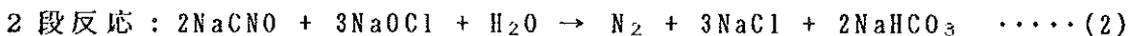
2.4.1 シアン廃水の処理

シアン廃水の処理は、次亜塩素酸ナトリウム等によりシアンをシアン酸を経て窒素ガスと炭酸ガスとに分解するアルカリ塩素法による処理が最も安全で確実な方法である。

(1) 遊離シアンの処理(文献3)

次亜塩素酸ナトリウムによるシアンの処理は、次式に示すようにシアンイオンをシアン酸に分解する1段反応と、さらに窒素ガスと炭酸ガスに分解する2段反応による2段階の反応操作によって行われる。

含有する重金属の処理は、後述の中和法による。



1段反応でシアンは次亜塩素酸ナトリウムによって直ちにシアン酸になるのではなく、シアンイオンに次亜塩素酸ナトリウムを加え反応させると、まず次の反応によって塩化シアンが生成する。



この塩化シアンは揮発性で毒性はシアンガスの1/3位で強く危険な物質である。

塩化シアンはアルカリ性で容易に加水分解してシアン酸になる。



(1)''式の反応は中性では遅いがアルカリが強くなるときわめて早く反応が進行する。そのために塩化シアンを発生させずに1段反応を行いシアン酸とするには、pHを10.5以上に保つ必要がある。

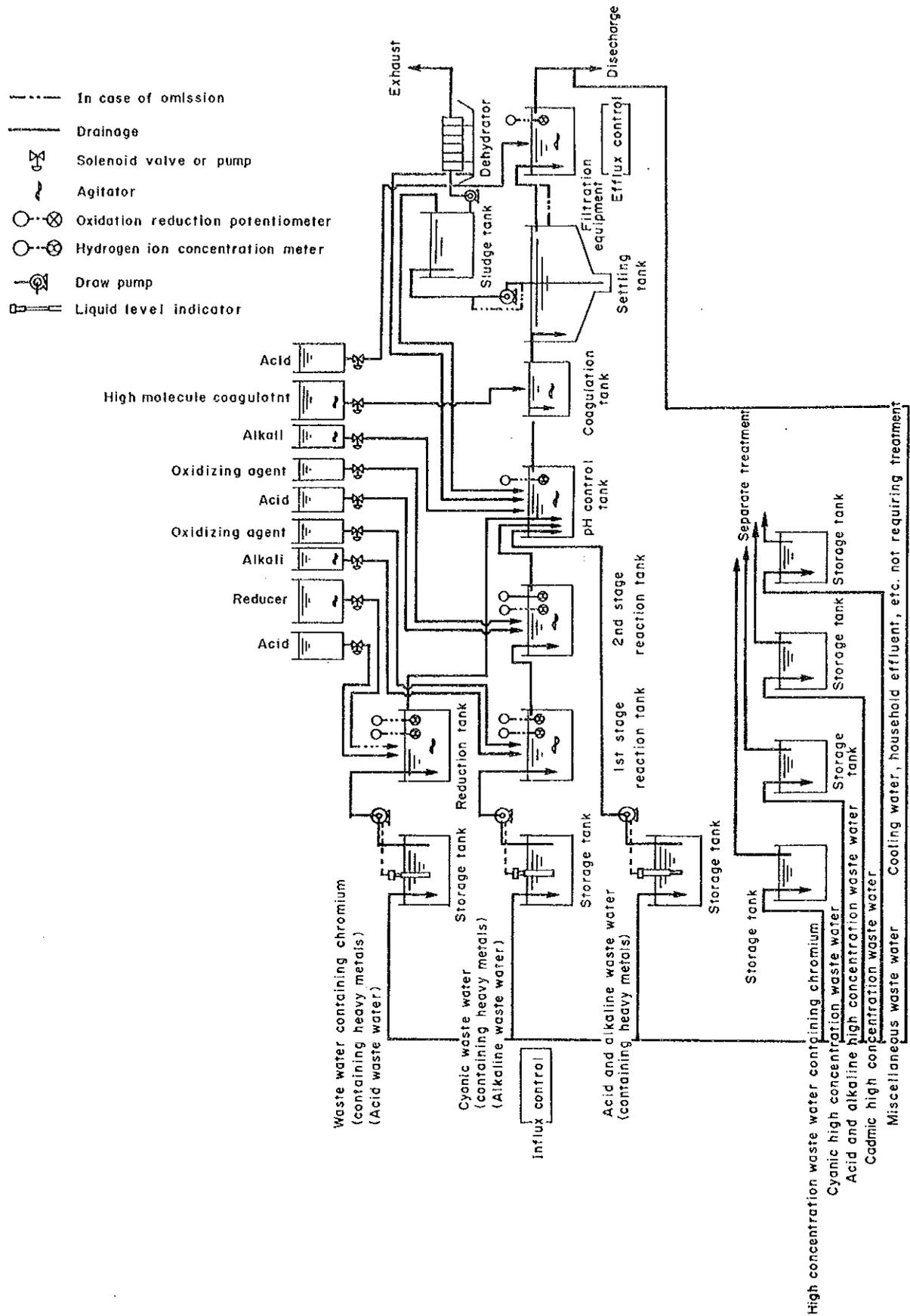


Fig. 2.4.1. The flow-sheet for standard plating wastewater treatment

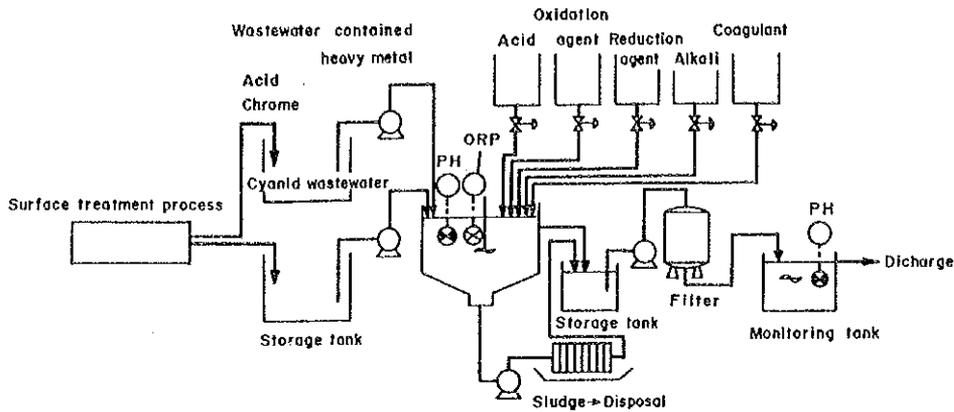


図2.4.2. 回分式処理によるメッキ廃水処理のフローシート(文献3)

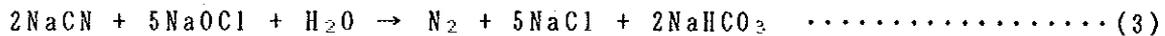
2 段反応は 1 段反応と異なり、pH は低い方が反応が早く進み、pH10 付近では 30 ~ 60 分以上かかるが、pH7.5~8.0 では短時間(10 分以内)で完了する。

このようにシアンの完全分解を行うには、異なる pH 条件で反応を 2 段階に分けて行う必要がある。反応条件は次の通りである。

1 段反応 pH10.5 以上 酸化還元電位 300mv 以上

2 段反応 pH 7 酸化還元電位 600mv

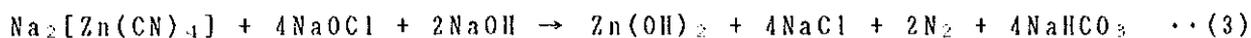
1 段反応と 2 段反応をまとめたアルカリ塩素法によるシアンの酸化反応は次のようになる。



シアン 1 g を完全酸化するのに必要な次亜塩素酸ソーダの理論量は 7.16 であるが実際には、過剰量の次亜塩素酸ソーダを必要とする。なお、次亜塩素酸ソーダは有効塩素量 10~12% で供給されるので、シアン 1g の分解に要する次亜塩素酸ソーダは理論量として 60 g 必要とする。

(2) 亜鉛、カドミウム、銅のシアン錯体の処理(文献3)

亜鉛、カドミウム、銅のシアン錯塩は、次亜塩素酸ナトリウムによって容易に分解できる。



銅のシアン錯体は1価の銅が2価の銅に酸化するために、添加する次亜塩素酸ナトリウムの量は理論量より多くなる。

(3) ニッケルのシアン錯体の処理(文献3)

ニッケルのシアン錯体は次亜塩素酸ナトリウムによって分解できるが、その反応は極めて遅い。そのため、連続処理装置にニッケルシアン錯体が混入すると、反応槽の滞留時間が短いためにシアンの分解が不完全になる。従って、シアン廃水中にニッケルシアン錯体が混入しないように流入管理に注意が必要である。

ニッケルシアン錯体の処理は、次亜塩素酸ナトリウムを除々に注入して長時間(24時間以上)攪拌して1段反応を行い、続いて2段反応を行うことにより分解することができる。

ニッケルシアン錯体の処理も二価のニッケルが三価に酸化されるので、添加する次亜塩素酸ナトリウムの量は理論量より多くなる。

(4) 鉄シアン錯体の処理(文献3)

鉄イオンは二価と三価があり、いずれもシアン基と強力な鉄シアン錯体を形成し、二価の鉄はフェロシアン、三価の鉄はフェリシアンになる。

メッキ廃水の処理でシアンが完全に処理されない事例では、鉄シアン錯体の存在が原因で処理水にシアンが検出されることが多い。

シアン化亜鉛メッキ等ではメッキの素材が鉄であることから、メッキ槽内に落ちた素材の鉄が溶出して鉄シアン錯体が形成される。これがメッキ素材に付着して、次の水洗工程で水洗され、水洗廃水中に微量に存在することになる。つまり、メッキ薬剤として鉄シアン錯体が用いられていないことに注意をされたい。

鉄シアン錯体はアルカリ塩素法では処理されない。鉄シアン錯体のうち、フェロシアンは亜鉛、銅等の金属と反応させて不溶性化合物を生成して分離する。

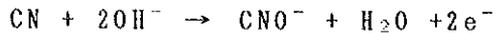
一方、フェリシアンは硫酸第一鉄等により還元処理をしてフェロシアンにしてから、フェロシアンと同様に処理をする。

(5) 濃厚シアンの電解処理

濃厚シアン廃水の電解処理は、アルカリ塩素法による前処理として、シアン濃度が1,000mg/ℓ以上の浴液の処理に用いられる。

特徴として次のことが挙げられる。

- a. 陽極酸化分解では、アルカリ塩素法の1段処理であるシアン酸までに留まる。



- b. 処理費がアルカリ塩素法の約1/3である。
- c. 安全性が高い。
- d. 有用金属の回収が可能である。
- e. 最終汚泥の発生量がアルカリ塩素法より少ない。

欠点として次のことが挙げられる。

- a. 処理設備費が比較的高い。
- b. 処理時間が長い。
- c. 低濃度では効率が悪い。
- d. 金属が析出しにくいシアン錯体は、処理効率が極めて悪い。
- e. 極板の保守管理に手間がかかる。

設備費の大半は整流器であることから、これを有しているメッキ工場であれば、夜間にこれを使用して電解処理をすれば設備費は安価となる。

また、廃水に食塩を添加して電解を行えば、食塩の電気分解によりアルカリ塩素が生成され、アルカリ塩素法による処理が行われる。この方法は効率が良いところから広く行われている。

2.4.2 クロム廃水の処理(文献3)

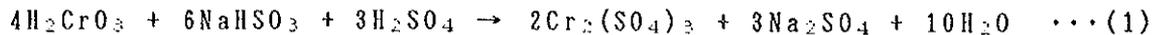
クロム系廃水の排出源は主にクロムメッキ、クロメートの洗浄廃水、及び更新廃水、クロム酸を使用したエッチング液等である。

クロム廃水の処理は、還元剤を用いて六価クロムを三価クロムに還元したのち、中和処理を行って分離する。

クロム酸を含有するクロム系廃水及び濃厚廃水の還元処理は、現在のところ重

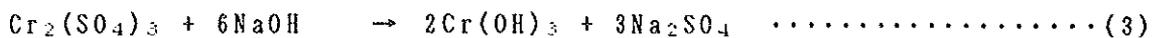
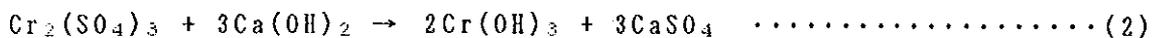
亜硫酸ナトリウム (NaHSO₃) や安価なメタ亜硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₅) によるのが最も安全で確実な方法として多く採用されている。

亜硫酸ナトリウムによる反応は次の通りである。



この六価クロム (Cr⁶⁺) の三価クロム (Cr³⁺) への還元反応は酸性が強い程早く進行する。還元した三価クロムはpH調整することによって溶解度のきわめて小さい水酸化クロムとして分離することができる。

アルカリとして水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 及び水酸化ナトリウム (NaOH) を使用した場合の処理反応は次の通りである。



(2)(3)式とも水酸化クロムの沈殿を作ることには変わらないが(3)式の苛性ソーダを用いて中和する法は沈殿が微細になり易く、さらにpHが11以上になると沈殿が再溶解するので注意を要する。

反応条件としては、通常還元反応では pH3以下で酸化還元電位 250mv以下で行う。水酸化クロムの沈殿にはpH8.5~10で行う。

クロム酸1部を還元するのに必要な亜硫酸ナトリウムは、理論量より若干過剰な量が実際には必要である。しかし、あまり過剰に入ると水酸化クロムの生成に悪い影響を与える。理論量の2倍以上の亜硫酸ナトリウムを注入すると、水酸化クロムの沈殿が殆ど生成しないことがある。これを防止するには、硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩の添加が効果がある。

クロム酸の還元後、シアン系廃水を酸化処理した廃水と混合して、含有する重金属の処理を行う場合が多い。このとき、シアン系廃水の処理水中に残留する過剰塩素によって、三価クロムが再酸化されて六価クロムを検出することがある。シアン系廃水の処理水と合流させるときは、合流後も還元剤が残るような運転管理方法をとることが必要である。

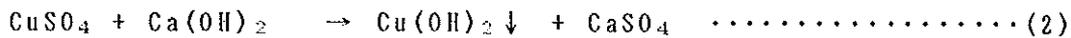
2.4.3 重金属含有廃水の処理(文献3)

重金属を含有する廃水は、酸・アルカリ系廃水として中和処理される。処理は中和剤を用いてpH調整をし、金属水酸化物として分離する。

重金属を含有するメッキ廃水の処理は、アルカリまたは酸を用いてpHを調整し、不溶性の金属水酸化物として沈降分離するのが確実な方法である。

処理の対象となる金属は、クロム、銅、ニッケル、亜鉛、カドミウム、鉛、鉄などが主なもので、処理水の排出基準を満足させる沈殿pHの領域は金属によって異なる。

水酸化物生成の主な反応は次のとおりである。



2.4.4 キレート含有廃水の処理(文献3)

キレート剤を含有する廃水には、脱脂液、アンモニア含有のメッキ液、無電解メッキ液、シアン浴、ピロリン酸浴などがある。

キレート剤が廃水中に混入すると、重金属を水酸化物として沈殿分離しても、処理水中にキレート化した金属が残り、排水基準を越える金属が検出されることがある。そのため、キレート剤含有の廃水を排出するときには、排出方法に注意を要する。

(1) 凝集沈殿法

グルコン酸、クエン酸、酒石酸は、塩化第二鉄や硫酸バンド等のアルミニウム塩の凝集剤を添加することにより、銅を例にとると1mg/l以下に処理される。

EDTAはカルシウム塩の共存でpHを12以上に上げることにより処理が可能となる。

りん酸3ナトリウムやピロリン酸銅もカルシウムの添加により処理される。

また、界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(アニオン系)は400mg/l、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドは1,000mg/lまで処理に影響を与えない。

アンモニアは100mg/l以下であれば処理に問題はないが、越える場合は、ストリッピング法で除去するとか、キレート樹脂あるいは硫化ナトリウムの添加による処理が行われる。

(2) 活性炭吸着法

重金属-EDTA錯体は錯陰イオンで溶存しているので、活性炭表面が正に荷電する酸性側で活性炭によって吸着される。吸着率は金属によりpH範囲が異なり、3価の鉄錯体は1.8~7、二価のニッケル錯体は2.7~6、二価の銅錯体は4.3~7、二価の亜鉛錯体は4.7~6.8に高い吸着率を持つ。

(3) 硫化物による処理

重金属の硫化物は溶解度積が極めて小さいので、キレート剤が混入した廃水に硫化ナトリウムを添加することにより処理できる。ただし、酸性廃水では、硫化水素ガスが発生する危険性があり、一般に使用することは望ましくない。

各種の有機高分子硫化物が市販されており、その凝集性は良い。使用に当たっては、過剰の添加によるCODの上昇等、注意事項に配慮する必要がある。

(4) キレート樹脂による吸着処理

キレート樹脂は三次元網目構造を持つ高分子母体に、金属イオンとキレート結合する官能基を導入したイオン交換樹脂で、その種類も多い。通常のイオン交換樹脂と比較して、ナトリウムイオンやカルシウムイオンより重金属の選択吸着性が極めて高いことに特徴を有する。廃水の処理水中に残存する微量の重金属を除去する高度処理に利用される。

pHによって重金属類の吸着量は異なる。また、鉄シアン錯体や銅のEDTA錯体は除去されないので、本処理装置の採用に際しては注意を要する。

2.4.5 COD、BODの処理

メッキ工場で使用される薬品の種類は極めて多い。有機系薬品、界面活性剤等の各種添加剤は種類が多い。

CODの高度処理には、ひとつの処理操作で排水基準値を達成することは困難な場合が多く、他の処理方法を併用することが必要となる。

(1) 凝集処理(文献3)

COD、BODは、凝集処理を行うことにより、不溶化、あるいは金属水酸化物のフロックによる吸着により、その一部が処理される。

COD成分のうち有機酸等の一部はカルシウムイオンと反応して難溶解性塩を生成するので、カルシウム添加の凝集処理は効果的となることが多い。しかし、凝集処理のみではCODを完全に処理することはできないので、実際には他の処理法と併用して効率の向上を図ることが多い。

(2) 活性炭吸着(文献3)

活性炭は有機物を選択的に吸着する性質を有しているところから、COD処理に広く用いられている。

反応槽に粉末活性炭を添加する方式や、粒状活性炭を塔に充填して通水する固定床方式が多く用いられている。

活性炭の吸着能力は、活性炭の種類、有機物の種類、濃度、pH、温度等によって異なる。COD換算で5~50g/kg-ACの吸着量があると言われている。また、活性炭塔による処理は、線速度(LV)5~10m/hで通水されている。

(3) 電解酸化処理(文献3)

チタンに過酸化鉛を電着した過酸化鉛や黒鉛等を陽極に用いた電解槽に廃水を導き、直流電流を通電してCOD成分を陽極酸化して処理する方法である。

5g/l以上のCOD含有廃水の処理に行われると経済的である。

脱脂液、無電解ニッケル液等のCODの高い廃水の処理に利用されている。

(4) 生物処理(文献3)

活性汚泥法、固定床法、回転円板法、散水ろ床法等の生物処理によりCOD、BODを除去する方法である。

生物処理はCOD、BODばかりでなく窒素やりんも同時に除去することができる。特にその効果を高めた処理システムが一般の廃水処理に採用されている。

(5) フェントン酸化処理(文献2)

鉄触媒のもとで過酸化水素により廃水中の有機物や無機還元性物質を酸化処理する方法である。

触媒として安価な第一鉄塩が用いられ、酸性領域で処理が行われている。酸化

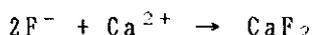
処理後は中和処理をおこなって、鉄を水酸化物にして分離する。

無電解ニッケル液の COD処理に広く採用されている。

2.4.6 ふっ素の処理(文献3)

(1) ふっ素の処理

廃水にカルシウム塩を添加して難溶解性のふっ化カルシウムとして分離する方法が用いられている。



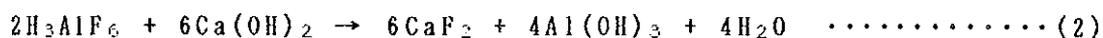
ふっ化カルシウムの生成は pH4~12の範囲内では大きな差異は生じない。生成したふっ化カルシウムはコロイド状になっていることから、沈殿分離が困難である。そのために、実際には 15~20mg/ℓ程度までにしかふっ素は処理されない。しかし、この処理水にアルミニウム塩や鉄塩を添加して、再び凝集処理を行うことにより 3mg/l以下に処理をすることができる。

(2) ほうふっ酸の処理

ハンダメッキ液等に使用されているほうふっ酸及びその塩類は、カルシウム塩添加法では処理できない。

アルミニウム塩を添加してほうふっ酸をふっ化アルミニウムとし、さらにカルシウム塩を添加することにより、ふっ化カルシウムとして分離することができる。

アルミニウムを添加する反応は加温すると反応は速まり、ふっ素の濃度を20mg/ℓ以下に低下させることができる。常温における処理は24時間を要し、ふっ素の濃度は15mg/ℓになる。

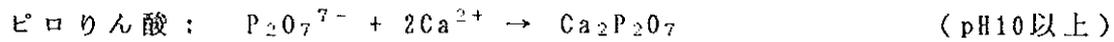
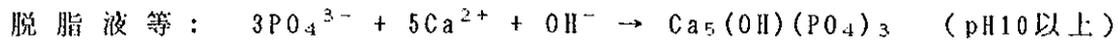


また、水洗廃水のように濃度の低い廃水は、弱塩基性陰イオン交換樹脂によって処理をすると、処理脱着が容易に行われる。

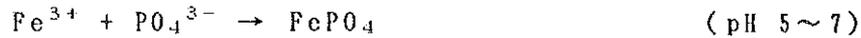
2.4.7 りんの処理(文献3)

脱脂液、化学研磨液、ピロりん酸メッキ液などに使用されているりん酸塩は、

カルシウム、鉄、アルミニウムの各イオンと反応して難溶解性の化合物を生成することにより分離することができる。



第二鉄塩やアルミニウム塩を使用した場合



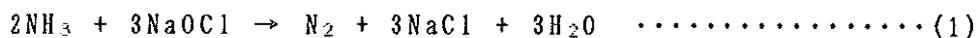
無電解ニッケルメッキ液のりんは、次亜りん酸及び亜りん酸である。亜りん酸はりん酸の処理と同様に行うことにより処理することができるが、次亜りん酸は酸化処理をしてから行う必要がある。酸化の方法には、次亜塩素酸ナトリウムによる酸化法、電解酸化法、フェントン酸化法がある。

2.4.8 窒素の処理(文献3)

メッキ廃水の窒素はアンモニア態窒素として含有されているものがほとんどである。

(1) 過剰塩素処理

次亜塩素酸ナトリウム等の塩素による酸化処理である。アンモニアは酸化されてクロラミンとなり、その後さらに酸化されて窒素になる。上水道の塩素処理として適用されている。



(2) ストリッピング

アルカリ領域で廃水を充填塔に導き、曝気、通風を行うことによりアンモニアガスとして除去する方法である。除去したアンモニアは回収、処理等の対策を施す必要がある。

(3) 吸着処理

水中のアンモニア態窒素を選択的に吸着除去をする天然ゼオライトによる処理は、広く行われている方法である。

また、イオン交換樹脂による吸着除去法もあるが、アンモニア態窒素を選択的に吸着する樹脂は開発されていない。

いずれの方法においても、再生廃水中のアンモニアの処理が必要である。

(4) 生物処理

好気性条件で硝化細菌によりアンモニアを硝酸態窒素に酸化させた後、嫌気性条件で脱窒細菌により窒素ガスに還元させて、大気中に放散する方法である。

廃水の脱窒処理として広く行われている方法である。

2.5 再生利用

メッキ工場では、購入原材料のおよそ70～80%が製品とならずに、水洗廃水とともに廃水処理場に排出されていると言われている。これらの原材料は大量の水とともに排出され、毒性のある物質が除去されて、発生する汚泥の処理・処分がなされる。しかも、それらの操作には経費を要している。この矛盾に対して各種の再生利用技術が開発され、実用化されている。

再生利用技術のなかで最も基本となるものが水の再生である。メッキ工場で使用する水の大部分は水洗水であることから、イオン交換樹脂を用いてこの水洗廃水を処理し、水を再び水洗水として循環利用する方法が広く用いられている。しかも、イオン交換樹脂の再生廃水は汚濁物質が濃縮されているので、その処理装置はコンパクトとなる利点がある。

イオン交換樹脂は廃水のイオン濃度が低いほど再生周期が長くできるので、向流多段水洗槽の次にイオン交換装置を組み込んだ循環水洗槽を設け、水洗水として循環利用する。

イオン交換樹脂による廃水の再生利用には、まず強酸性陽イオン交換樹脂を設けて廃水中の陽イオンを除去した後に、弱塩基性陰イオン交換樹脂により強酸を除去し、最後に強塩基性陰イオン交換樹脂により弱酸を除去するシステムが用いられる。

システムの検討は、水の回収率と再生廃水量、弱酸性陽イオン交換樹脂塔の設置の要否、イオン交換樹脂の再生レベルと再生コスト、廃水中の有機物質による樹脂の汚染の有無、イオン交換樹脂の再生廃水の処理方法等、各方面における技術的、経済的な両面から行われる。

また、イオン交換樹脂装置には固定床式、移動床式、流動床式があり、通水方法によって単床式、多床式、複床式、混床式等が、再生方式によって下向流式、上向流式、向流式、塔外再生式等がある。再生水の利用目的、建設・運転費に応じた方式を採用することが大切である。

図2.5.1.にクロム洗浄廃水のイオン交換樹脂を用いた再生利用例を示す。水洗工程の水洗廃水は、強酸性陽イオン交換樹脂及び弱塩基性陰イオン交換樹脂を通して廃水中の塩を除去して洗浄用に循環使用される。弱塩基性陰イオン交換樹脂に吸着されたクロム酸は、水酸化ナトリウムの再生によりクロム酸ナトリウムと

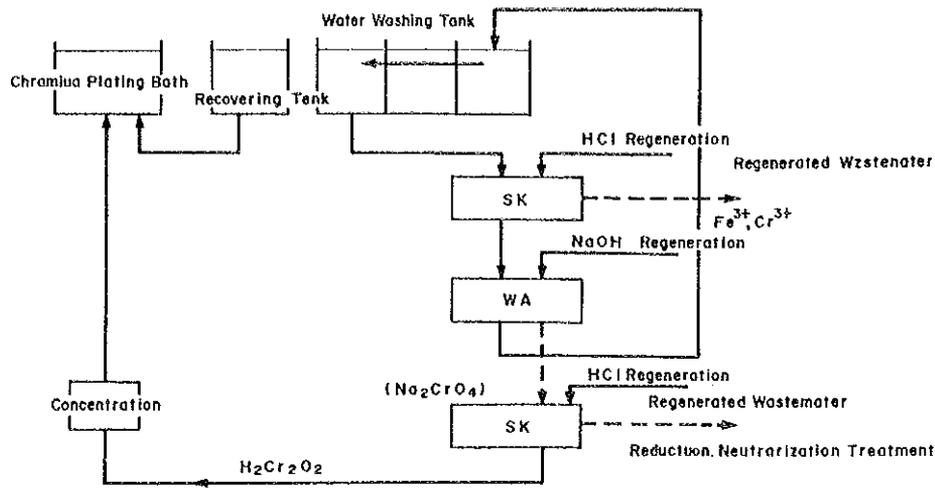


図 2.5.1. クロム洗浄廃水のイオン交換樹脂を用いた再生利用例 (文献 3)

して脱着される。これをH型にされた強酸性陽イオン交換樹脂によりクロム酸として回収し、さらに濃縮してメッキ浴へ回収するシステムである。一方、クロムメッキ浴液の精製においてもイオン交換樹脂が用いられている。浴液をろ過後、強酸性陽イオン交換樹脂により銅、鉄、三価クロム等の不純物を除去してメッキ浴にもどすシステムである。

廃水のクローズトシステムにするためには、イオン交換樹脂の再生廃水や更新時に排出される濃厚廃水を無害化した後に脱塩処理をする操作が必要である。これを逆浸透法や電気透析法によってさらに濃縮する工程を経てから蒸発乾固するシステムが経済的である。

表 2.5.1. に脱塩処理の単位操作の特徴を示す。

表2.5.1. 脱塩処理に用いられる単位操作の特徴

Unit Process	Ion Exchange	Reverse Osmosis	Electrodialysis	Evaporation
Mechanism	Adsorption of Dissolved Ion	Membrane Filtration of Water	Membrane Filtration of Ion	Evaporation of Water
Energy	Chemical Potential	Difference of Pressure	Electric Power	Thermal
Supply	Pompe	Pompe	electrochemical Potential	Steam or Gas or Electric Power
Main Material	High-Molecular Compound	Membrane made by High-Molecular Compound	Membrane made by High-Molecular Compound	Copper
Object	Inorganic Compound	Organic & Inorganic Compound	Inorganic Compound mainly	High Concentration Waste water
Concentration (1) Object (2) Desalinated water (3) Concentrated water	< 500 mg/l < 10 mg/l 1 ~ 1.5 %	500 mg/l ~ 2 % 50 ~ 500 mg/l 4 ~ 6 %	0.1 ~ 3 % 200 ~ 500 mg/l 7 ~ 10 %	3 % < < 200 mg/l Solid
Adding Chemicals	Acid & Alkali	—	—	—
Waste water	Regenerated Waste water	Concentrated Waste water	Concentrated Waste water	Salt (Solid)
Cost of Operation	Low	Middle	Middle	High
Maintenance	Regeneration of Resin	Cleaning of Membrane	Cleaning of Membrane	Removing of scale
Pretreatment	Sand Filter	MF + pH control	MF + pH control	—

2.6 汚泥の処理

水酸化物となった重金属等の汚泥は、沈殿槽やろ過機で濃縮後、フィルタプレスによって脱水処理されてから、無害の脱水ケーキは産業廃棄物として埋立て処分されているのが一般的である。

脱水機にはフィルタプレス、真空脱水機等の種々の形式があり、形式によって脱水特性は異なる。脱水後のケーキの含水率が80%以下、ケーキ排出量が3~10kg/m²以上のものを選定する。

汚泥の処分費が高価であること、処分する場所が不足してきていること及び汚泥には有価物が含まれていること等から、汚泥の各種処理方法が試みられており、実用化も進んでいる。

(1) 固形化処理(文献4)

メッキ廃水処理で発生する汚泥をそのまま埋立て処分すると、地下浸透による土壌汚染等の問題を生じるおそれがある。そのため、含有金属の溶出を抑えるとともに、できるだけ高い強度を持つ硬化体にする必要がある。

セメント、プラスチック、ガラス等に汚泥を混ぜて固化してから、埋立や海洋投棄処分する方法である。

(2) 焼結固化処理(文献4)

汚泥に粘土、膨張頁岩等を混入して成形し、半熔融状に焼結する方法である。

高温で焼成するために強度が高く、安定しているので、軽量骨材、人工砂利、瓦等に再利用される。六価クロムを含有する汚泥に対しては、一酸化炭素や水素の還元性雰囲気下で焼成を行うと、クロムの溶出はない。

(3) 山元還元処理(文献4)

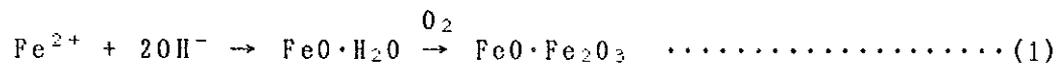
山元還元処理は、汚泥をその成分に応じてニッケル、銅、亜鉛などの鉱山にある各製錬所に運搬し、製錬工程に添加して再び有用金属として活用する方法である。

資源の再利用、安定した無害化処理という観点から優れた処理方法ではあるが、メッキ廃水の汚泥のように内容が複雑化していると、引取りに際しての受入れ基

準を満足させることが難しいという難点がある。廃水に含有する金属別の廃水処理が必要となる。

(4) フェライト化処理

メッキ廃水、イオン交換樹脂や他の操作によって濃縮された廃水に対して、シアン物の酸化、クロムの還元及び中和の各処理を行って生成した汚泥を含む廃水に、第一鉄イオンを添加して等量のアルカリを加えた後、酸化処理をすることにより汚泥をフェライトにする方法である。



生成したフェライトは安定しており、電波吸収剤として利用されている。

2.7 新しい技術の方向

メッキ廃水の処理に、限外ろ過（UF）膜や精密ろ過（MF）膜よりも逆浸透（RO）膜が多用されている。最近、各種のRO膜の商品化が進むとともに、その利用範囲の拡大が期待されている。

廃水中に存在する分子レベルの大きさの汚濁物質をMF膜により除去した後に、RO膜を用いてイオンレベルの溶解物質を除去する脱塩法として、また濃縮法として有効な手段である。メッキ工場で工業的にRO膜を適用しようとする場合には、技術的、経済的な観点から、イオン交換樹脂法、電気分解法、真空蒸発濃縮法との比較に、または組合わせの検討が必要である。

要求される膜の物性として、

- a. 使用できるpHの範囲が広いこと
 - b. 有機物質による汚染を受けにくいとともに、有機物質の分離性に優れていること
 - c. 比較的高温での使用が可能であること
 - d. 耐酸化性があること
 - e. 脱塩率が高く、その経年劣化が少ないこと
 - f. 透過水量が多く、その経年劣化が少ないこと
 - g. 運転圧力が低く、膜エレメントの交換時の取扱いが容易であること
- 等が挙げられる。

ROがニッケルワット浴の水洗廃水の濃縮に利用されている例を示す。

これは、第1水洗槽の水洗廃水を3段のRO処理を行って、数～10倍程度に濃縮する。これをそのままメッキ浴の補給水として用いるか、または蒸発缶で濃縮して組成を調整した後メッキ浴にもどす方法がとられている。RO膜の除去率は対象物質によって異なり、ニッケルは99%、光沢剤は81～89%、ほう酸は45%程度である。濃縮を行うと光沢剤の有機物質の一部が分解を受けるので、濃縮の前に活性炭やイオン交換樹脂で有機物質を除去して、濃縮による組成の変質を調整している。

RO膜を用いたニッケルメッキ廃水の回収システムを、図2.7.1.に示す。ROで濃縮された液は、さらに蒸発缶によって濃縮され、フィルターを通過させ薬剤を補

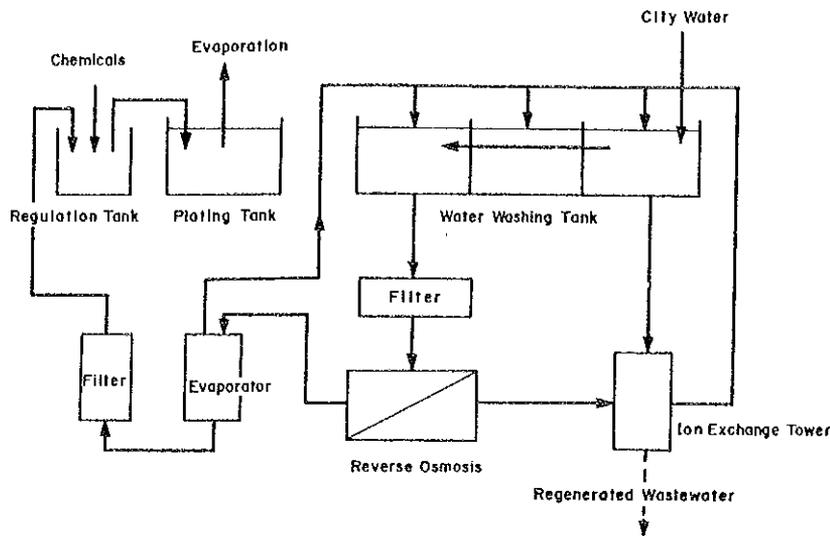


図2.7.1. RO膜を用いたニッケルメッキ廃水の回収システム例(文献4)

給して調整した後、メッキ浴に補給される。ROで脱塩処理された液はイオン交換樹脂を通して水洗槽に補給される。(文献5)

一方、電子産業の技術の向上に伴い、関連するメッキ工場ではメッキの品質の向上が求められている。そこでは製造技術の向上に伴って、用水の水質の向上が必要とされる。ROはイオン交換樹脂とともに廃水の再利用及び純水製造の技術に検討が進められている。イオン交換樹脂で除去されない微量の溶解物質をさらにROで除去しようとするものもある。

メッキ廃水の処理は、単に廃水を処理することではなく、水使用合理化、汚濁負荷量の削減、廃水や有価物の回収・再生利用、汚泥の処分等、上記に述べた事項と併せて、メッキ工場の団地化または廃水の集中処理化等について、総合的に検討を加えることが必要である。

合理的な廃水処理装置は、設置する工場によって異なっているのが当然のことである。

また、新技術に常に目を向けていることも大切である。運転操作の容易な、省資源・省エネルギータイプの、また、エネルギーの回収ができる、コンパクトで安定した処理水質の得られる装置に向けて、研究開発が続けられているからである。

2.8 メッキ廃水処理装置の保守管理(文献3)

メッキ廃水処理装置における運転管理の作業は、①処理方式及び処理水質の設定、②廃水のサンプリング及び分析、③処理薬品の購入及び保管、④処理薬品の調整、⑤運転操作手順、⑥メンテナンス方法、その周期及び故障対策、⑦汚泥の処分方法、⑧作業実績の記録及び報告、⑨その他、について標準化することが大切である。

作業を標準化することによって得られた結果は、直ちに廃水処理の作業において、①処理水質の向上、②処理コストの低減、③機器寿命の延長、④作業の安全性などに反映させることが必要である。

(1) 設備の保守点検

廃水処理装置は一般の生産工程と異なり、絶対に不良を出してはならない使命がある。廃水濃度に10倍の変化があっても処理水質(排水基準)は同じ値に保持しなければならないため、他の生産工程にはない運転管理の難しさが要求される。

設備の保守管理には、次の項目が挙げられる。

- A. 注油、薬品の補給、電極の清掃等の日常点検、配管の清掃、コンクリート槽の漏れの点検、ライニングの点検等の定期点検
- B. 清掃作業
- C. 補修作業

(2) 機器の保守管理

排水処理装置の共通機器について述べる。

A. 薬品槽

日常管理は、薬液のストック量が減少した分を溶解して補給する。保守管理は、腐食、漏れ、割れ、ふくれ、塗装の状態を外観検査する。

B. 反応槽

日常管理は、槽の変形、ライニングの割れ、膨張等に注意を払う。保守管理は、腐食、漏れ、割れ、ふくれ、塗装の状態及び攪拌機を外観検査する。

C. 沈殿槽

日常管理は、原水の水質、凝集剤の注入量、凝集状態を把握する。保守管理は、集泥状態、汚泥の量及び濃度、槽内外面の腐食状態を検査する。

D. 砂ろ過装置

日常管理は、①凝集沈殿槽のキャリーオーバー、②高分子凝集剤の添加濃度と注入量、③逆洗水の汚れ具合、④砂ろ過装置への送水量 について検査する。

保守管理は、逆洗周期の確認、内外面の腐食、塗装状態を外観検査する。

E. 脱水機

①運転圧力または真空度、②各機器の作動状況、③異常音の有無、④脱水ケーキの含水率、⑤ろ材（ろ布）の日詰り 等について日常点検を行い、一定周期ごとにろ材、ろ布の洗浄を行う。

F. ポンプ

日常管理は、揚水圧量、圧力の点検、グランドシール、メカニカルシールの漏れなどの確認を行う。故障がある場合には説明書に従い対策を施す。

G. 攪拌機

日常管理は、プロペラ攪拌機の場合にはシャフトの曲がり、本体の固定状態、ベアリング部の異常音の有無、攪拌状態等の確認を行う。保守管理は、①絶縁抵抗の測定、②ベアリングの取替え及び給油、③ベルトの張り具合の調整等について行う。

(3) 計測器の保守管理

PH計、ORP計等については、計測器の機能が日常正しく隔離され、安定した状態に維持しておくことが大切である。計測器は、①指示計、②専用ケーブル、③電極について説明書に従い管理する。

(4) 配管・配線の保守管理

配管、配線については、①凍結防止対策、②振動・収縮対策、③薬品注入配管の状況、④配線の状況及び材質等について、現状の確認を行う。(文献1)

引用文献

- 1) 通商産業省立地公害局, 排水処理技術指導書作成委員会; 排水処理技術指導書 - 窒素・磷排水処理対策 -, (電気めっき業) (1987)
- 2) (社)日本産業機械工業会; 中小企業における有機性廃水処理に関する調査 (その2) (1991)
- 3) 通商産業省基礎産業局, 電気めっき排水処理研究委員会; 電気めっき排水処理指導書 (1987)
- 4) 香川 収, 高橋信行; メッキ廃水の処理, 環境研究, 35 (1981)
- 5) 光上義道; メッキ排水, 水質汚濁研究, 10, (3) (1987)

3. 染色工業

3.1 染色整理業の概要

染色整理業およびその排水は、以下のような特徴を持つ。

- ① 受託加工が主体であり、加工内容を自由に自社で決定することが難しい。
- ② 加工ロットが小さいため時間帯による繁閑の変動が激しく、しかもシーズン性、ファッション性などにより季節的変動も激しい。
- ③ 加工工程のほとんどが化学処理である。
- ④ 染料、顔料、酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、糊剤、界面活性剤、溶剤、各種金属塩など化学的性状の異なる多くの薬剤を使用する。
- ⑤ 染料、顔料および繊維中の不純物などにより、排水は着色する。
- ⑥ 酸性、アルカリ性の作業工程が不規則に継続するので、総合排水のpHが変動する。
- ⑦ カゼイン、ラノリンなどの残留物および糊剤、界面活性剤などにより、排水はBOD、CODが高くなり、発泡性となる。
- ⑧ 各種塩類を使用するため、排水中の塩濃度が高い。
- ⑨ 溶剤等の使用により、排水のフェノール、n-ヘキサン抽出物などの濃度が高い。
- ⑩ 繊維製造、紡績、織編工程で使用された油剤、糊剤の脱落により、排水のBOD、COD、n-ヘキサン抽出物などの濃度が高い。
- ⑪ 繊維屑の脱落などにより排水のSS濃度が高い。
- ⑫ 主要工程はバッチ式が多く、間欠的に濃厚排水を出すなど、水量、水質ともに変動が激しく、排水中の薬剤相互間で化学作用が起こるため排水の水質把握が困難である。

このように、染色整理業の排水処理は、他の製造業の排水処理と比べて難しく、十分な処理を行うためには、数種類の処理プロセスを組み合わせる必要がある。また、染色整理業は、用水型産業であるため排水量も多い。これらの理由で、染色整理業の排水処理は、多額の設備投資や運転費を必要とし、経営上の大きな負

担となっている。

ここでは、染色整理業のこのような特徴を整理し、経済的な廃水処理・再生利用を実施するためのガイドラインを述べる。

3.2 主要な生産工程と廃水の水質

染色を、素材の形態別に分類すると、わた染め、トップ染め、糸染め（先染）、織物・編物染め（後染）がある。また、その染色手法は、浸染および捺染の2種類に大別される。

染色整理の対象となる繊維の素材には以下のものがある。

①天然繊維

綿、絹、羊毛、麻等

②化学繊維

レーヨン、アセテート等

③合成繊維

ナイロン、ポリエステル、アクリル等

これらの繊維はそれぞれ異なった性質、特徴を持ち、単独で使用される場合や、2種類以上の繊維が混合されて使用される場合がある。染色工程・方法は、これら繊維の特性により相違するほか、染色の色合い、風合いならびに用いられる染料の種類によっても相違する。更に、柔軟処理、防水処理等の仕上げ加工まで含めると、染色整理加工業の生産工程は、多種多様である。

以上述べたように、染色整理は、繊維の加工特性や加工内容により、各企業で独自の機械設備を用い、最適条件を設定しながら加工するため、厳密な意味での標準工程は定義できない。しかし、一般的には、図3.2.1.（文献1）に示す手順で加工が行われる。

生産工程別に、生産内容および排水水質の特徴を以下に述べる。

（1）糊抜き工程排水

糊抜き工程は、糸または布に付着している糊を除去する工程である。でんぶん、PVA、CMC等の糊剤が、酵素、酸化剤等で加水分解され水溶性化されたものを洗浄する工程である。従って、BOD、CODが高い廃水となる。

（2）精練工程排水

精練工程は、繊維に付着している不純物であるロウ、油脂、ペクチン質、含窒

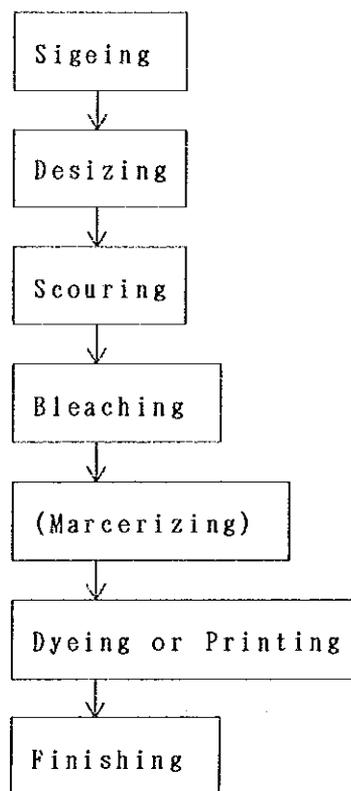


图 3. 2. 1. 染色加工手順

素化合物等を除く工程で、アルカリ、石鹼、界面活性剤等を使用する。この工程の排水では、微細繊維、pH、SS、BOD、n-ヘキサン抽出物等が問題となる。

(3) 漂白工程

漂白工程は、繊維の天然有色物質を除去する工程で、次亜塩素酸塩、過酸化水素、アルカリなどで漂白する。この工程の排水には、pH、SS、BODのみでなく残留漂白剤が含まれる。

(4) 染色工程

この工程は、各種の染料および染料助剤に界面活性剤、無機塩類、酢酸等が使用される。排水中に混入する薬品やその量は、原料繊維や染料の種類により異なる。一般に糸染は布染に比べ着色し易い。また、染色浴には、染着率、発色性等染色の目的を達成するために染料のほか多くの化学薬品を加える。その多くは湿潤、乳化、可溶化、分散、浸透、発色などを行わせることを目的として加えられるもので無機塩類、有機酸、有機酸ソーダ塩、アルカリ剤などとともに界面活性剤が多量に用いられる。しかし、これらの補助剤は染色によってその量が減ずることなく排出されるため、水質汚濁の原因となるとともに処理を困難なものにしている。この工程の排水は、BOD、COD、油分の濃度が高く、またクロム、銅などを検出することもあり複雑な内容となる。

更に捺染の場合は、捺染方法、素材繊維の種類、素材の形状および使用薬剤が排水の水質に多様に影響するのに加えて捺染糊が使われ、BODを高くしている原因となっている。

(5) 仕上げ工程

仕上げ工程は、染色された織物にしわや縮みを起こり難くするなどの各種の性能を与える工程である。この工程は、メラミン樹脂、尿素ホルマリン樹脂等の加工剤および界面活性剤等の助剤を使用するが、織物の用途多様化にともない使用する薬剤もまた一段と多様化複雑化している。しかし、この工程は、水洗を伴わないため多量の廃水を排出することはない。ただし、ローラー等の加工部門の洗浄時にこれらの薬品が洗浄水とともに排出され、その排水の水質は、COD、BOD

の高いものとなる。

表3.2.1. (文献 1) は、生産工程別に使用薬剤、汚濁物質等をまとめたものである。また、表3.2.2. (文献 1) に繊維別に使用漂白剤および染料を示す。

染色排水の水質は、一般に総合排水でBOD300mg/ℓ前後が多く、糊抜き工程、精練工程からの汚濁負荷の比率が大きい。工程別排水の水質および水量の一例を、表3.2.3. (文献 1) に示す。

[参考文献]

文献 1 : 公害防止事業指導マニュアル(染色整理業) 中小企業振興事業団

表 3.2.1. 生産工程別使用薬剤および汚濁物質

Process	Chemicals	Pollution components
Desizing	Desizing agent(Enzymatic etc.), Week acid	Desizing agent, Week acid, Sizing material, Waste fiber
Scouring	Caustic soda, Surface active agent	Alkali, Surface active agents, Waste fiber, Stained components on fiber (Wax, Pectin, Coloring matter etc.)
Bleaching	Hypochlorite soda, Chlorous soda, Peroxide(Hydrogen peroxide), Reduction agents, Alkali, Acid	Salts, Stained components on fiber, Waste fiber, Decomposing coloring matter
Marcerizing	Caustic soda	Caustic soda, fiber
Dyeing or Printing	Dyestuff, Auxiliary, Sizing material, Surface active agen	Not exhausted dyestuff, Auxiliary, Surface active agent, Sizing material
Finishing	Resin finishing agent, Softing agent, Others	Not fixed matter

表 3.2.2. 繊維別使用漂白剤および使用染料

Fiber	Useing bleaching agent and dyestuff	
Cotton, Hemp	B-1~3	D-1~7, 16
Silk, Wool	B-3, 5	D-1~3, 5, 8~12, 16
Rayon	B-1~3	D-1, 3~7, 16
Acetate	B-2, 3	D-1, 3, 5, 6, 13, 14, 16
Polyamide	B-3	D-1~10, 13, 16
Poly(vinyl alcohol)	B-2, 3	D-1, 4~6, 8~10, 13, 14, 16
Polyester	B-2	D-5, 6, 13
Polyacrylonitrile	B-2	D-3, 5, 6, 8~10, 13, 14
Poly(vinyl chloride)	B-2	
Poly(vinylidene chloride)	B-2	D-13
Polyolefine	B-2	D-3~6, 9, 13~15

(Bleaching Agent and Dyestuff List)

Bleaching Agent		Dyestuff	
No.	Kinds	No.	Kinds
B-1	Hypochlorite	D-5	Vat dye
B-2	Chlorous	D-6	Insolubility azo dye
B-3	Peroxide	D-7	Oxidation dye
B-4	Permanganate	D-8	Acid dye
B-5	Reduction type	D-9	Chrom dye
Dyestuff		D-10	Metal complex salt dye
		D-11	Mordant dye
No.	Kinds	D-12	Vagetable dye
D-1	Direct dye	D-13	Disperse dye
D-2	Reactive dye	D-14	Cationic dye
D-3	Basic dye	D-15	Oil color
D-4	Sulfer dye	D-16	Pigment

表 3.2.3. 工程排水の水質および排水量例

Items	Quantity		Quality										Dilution magnifications by washing water[-]
	Conc. [ℓ/kg]	Total [ℓ/kg]	Concentrated Effluent					Total Effluent					
			pH [-]	BOD[mg/ℓ]	COD[mg/ℓ]	SS [mg/ℓ]	pH [-]	BOD[mg/ℓ]	COD[mg/ℓ]	SS [mg/ℓ]			
Desizing		15 ~ 25	14.0~1.0	15700 96600	7300 80500	4700~8800	10.0~3.8	1750~8930	247~1300	230~550		8 ~ 16	
Scouring		20 ~ 40	14.0~3.8	10000 39000	1200~7000	840~2540	12.8~6.8	1020~2360	210~930	70~200		6 ~ 16	
Bleaching		15 ~ 25	14.0~1.0	780~1400	500~800	240~1230	11.8~3.0	120~270	130~400	40~140		4 ~ 6	
Marcerizing		30 ~ 40	14.0~7.8	1640~3080	840~3920	190~440	12.8~9.0	40~300	80~620	10~190		7 ~ 14	
Direct dyeing		50 ~ 65	14.0~2.5	250~510	360~2880	1200 11000	10.6~7.5	70~100	100~240	90~300		4 ~ 11	
Sulfur dyeing		55 ~ 70	14.0~7.5	8300 19200	11400 77200	6300 18900	11.5~9.9	430~1200	800~2200	610~1380		11 ~ 18	
Vat dyeing		150 ~ 180	14.0~1.0	2100~4100	710~1570	640~5500	13.0~9.6	230~660	150~490	90~480		5 ~ 12	
Acid dyeing			7.8~1.0	6390 10800	1300~2200	150~310	6.0~3.2	330~1060	130~520	20~100		4 ~ 14	
Basic dyeing			12.8~1.0				6.4~5.4	70~270	80~240	40~80			
Disperse dyeing			14.0~3.1	790	790~5500	200~400	10.2~4.5	180~440	150~430	40~80		5 ~ 12	
Reactive dyeing			11.8		140~930		10.6		20~120	0~40		6 ~ 8	
Dyeing Total			13.6~1.0	390~4640	410~5880	200~800	12.6~4.6	30~290	70~350	20~90		6 ~ 17	
Reactive printing		70 ~ 150					9.8~9.2	270	240	101			
Vat printing		70 ~ 150					12.0~11.6	750	160	90			
Naphtol printing		70 ~ 150	11.0~5.1	210~380	120~200	180~240							
Printing total			14.0~1.0	980~4750	1000~4300	400~2300	9.8~5.7	100~270	120~560	80~230		5 ~ 13	
Finishing			12.1~2.9	680~6210	1000 17100	460~4400	9.6~5.9	20~160	20~100	0~150		23 ~ 70	
Total		150 ~ 400	14.0~3.3	1050~2150	400~6700	540~1900	12.2~4.9	150~280	60~600	30~120		6 ~ 12	

表 3.2.3. 工程排水の水質および排水量例 (続き)

Items	Quantity		Quality										Dilution magni- fications by washing water[-]
	Conc. [ℓ/kg]	Total [ℓ/kg]	Concentrated Effluent					Total Effluent					
			pH [-]	BOD[mg/ℓ]	COD[mg/ℓ]	SS [mg/ℓ]	pH [-]	BOD[mg/ℓ]	COD[mg/ℓ]	SS [mg/ℓ]			
Scouring	10 ~ 15	45 ~ 55	13.2		1309~1620	10~30	12.5~12.9	1240	438~518	2~13	3 ~ 5		
Bleaching	10 ~ 15	75 ~ 95	11.3	430	568~728	10~70	10.4	120	110~142	0~10	5 ~ 9		
Direct dyeing	12 ~ 15		9.3	1800		269	7.0~9.0	40~200	35~188				
Acid dyeing	12 ~ 15		4.3~5.7				4.3~5.4	200~500	141~400				
Sulfur dyeing	20 ~ 30		11.8~13.1	2210~3430	2212~2630	20~25	10.5~11.4	240~1300	70~530	5~10	5 ~ 10		
Vat dyeing	20 ~ 30		12.8~13.2	2080	100~622	15~25	11.3~12.3	140	20~260	0~10	3 ~ 12		
Reactive dyeing	12 ~ 15		10.6		112~811	35	7.5~9.5	180	20~130	0	4 ~ 10		
Disperse dyeing	12 ~ 15		4.2~5.2	500~800	1705~2804	0	7.0~7.4	35~180	50~280	0	7 ~ 16		
Oxidation dyeing	20 ~ 30			840									
Naphthol dyeing	20 ~ 30		4.3~13.0		4362~5847	43~426	9.5~4.2	108					
Basic dyeing	12 ~ 15			780		630	10.0~6.3	200					
Oiling			8.8		300~810	102~196	8.9~7.5						
Total		200 ~ 500	12.8~3.0	630~1230	300~920	200~1170	10.5~6.3	80~210	90~180	50~120	4 ~ 8		

3.3 生産工程内での対策

染色整理業において排水対策を立てる場合、処理施設の決定や設計に先立ち、排水の水質、水量および汚濁の発生経路などについて充分調査を行い、生産工程にさかのぼって、廃水処理の立場から汚濁の減少、処理負荷の低減を行って処理の効率化を図る事が大切である。廃水の汚濁負荷の減少には、排水量の減少と廃水の濃度の減少の2通りがある。

ここでは、廃水処理にいたるまでの、生産工程内での汚濁負荷の低減対策について述べる。

3.3.1 排水量の減少

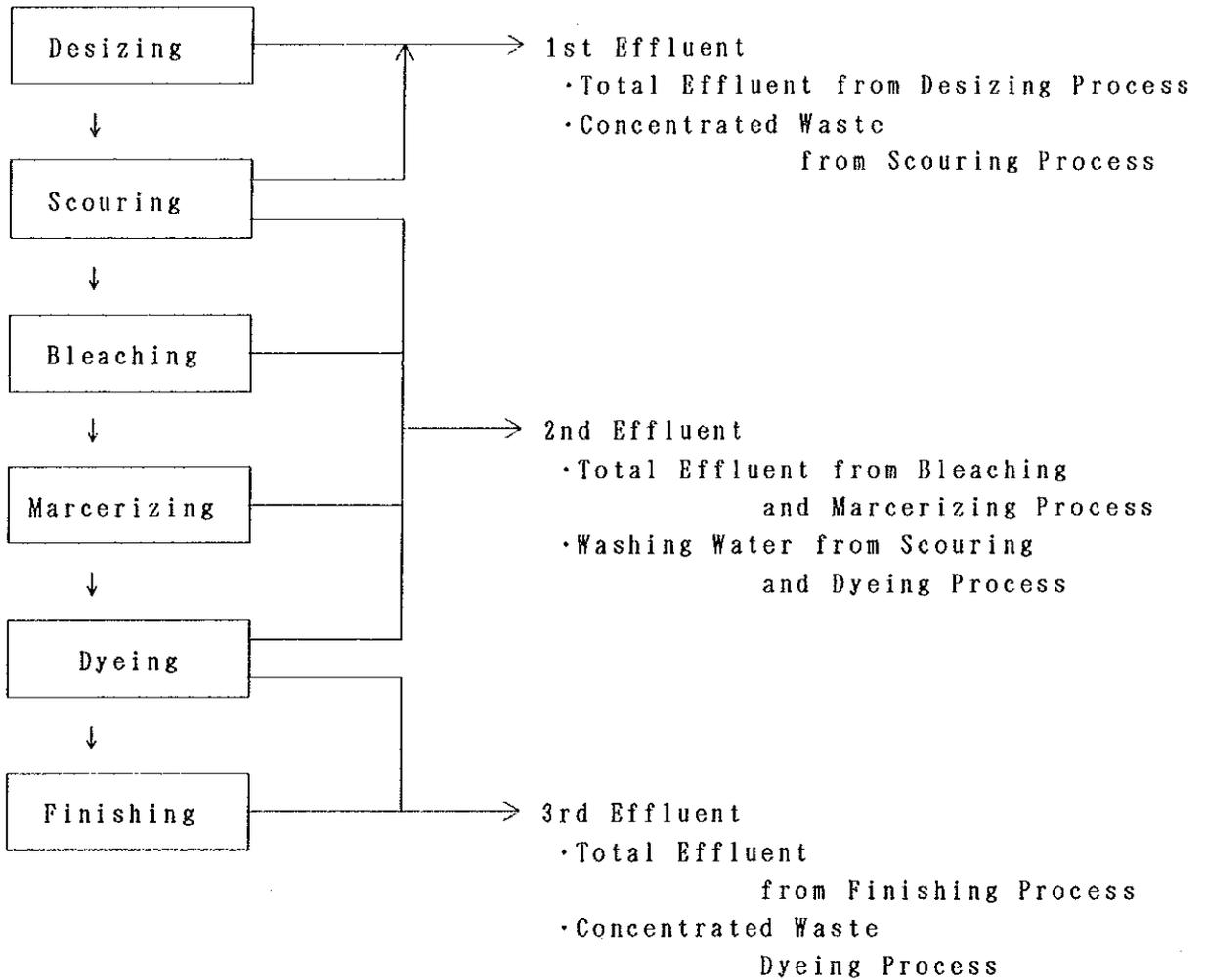
(1) 排水の分別

染色整理業からの排水は、工程別に種々の性状を持つため、全ての排水を混合して処理するのは明らかに得策ではなく、その性状に応じた処理をすべきである。排水を何系統かに分別貯留し、水質の類似した廃水毎に、それぞれ適した処理をすれば、装置そのものもコンパクトになる。また、温度の高い排水からは、熱回収を行えるなど、分別することにより、別のメリットもでてくる。

図3.3.1. (文献1) に綿およびP/C混紡織物の染色工場排水の分別例を示す。ここに示した排水の分別系統は、

- 1) 第1原水 : 糊抜きおよび精練の濃厚廃水
 - 2) 第2原水 : 漂白および精練の希薄廃水、マーセライズ廃水、染色希薄廃水
 - 3) 濃厚染色廃水 : 染色および樹脂加工の濃厚廃水
- の3系統である。

排水を分別する場合、低濃度廃水と高濃度廃水の2系統に分別するのが一般的である。しかしながら、既設の工場では、排水系統の関係上、廃水を分別処理するのは困難である。実際には、ほとんどの工場で、廃水の分別は行われていない。



Product : Cotton and P/C textile dyeing

图 3.3.1. 染色废水分别处理例

(2) 用水の節減

実際に、染色工場の水使用状況を調査した場合、必要以上に水を使っている場合が多く見られる。例えば、連続水洗を行う場合でも、水洗方法を向流洗浄にすれば相当な節水が可能となる。

総排水量を減少すれば、廃水処理装置全体を小型化できる上に、廃水処理コストの低減にもなる。また、既存の廃水処理装置がある場合でも、水量の減少により各装置に余裕が生じより安定した運転が可能となる。

ただし、用水の節減もある程度限度があるが、将来にわたって大量の水を使っていかなければならない染色整理業の工場では、極力水の使用量を減らした状態で、生産や廃水処理装置に問題が生じないように考えていかなければならない。

(3) 染色加工の非水化

水を使用しない染色加工の方法については、公害の発生を未然に防止する根本的な技術として期待されるが、未だ実例は少ない。今日既に実用化されている技術としては、サーモゾル染色、ピグメントレジンカラーなどのほか、水洗やソーピングも行わない昇華転写捺染などがある。また、溶剤染色加工法、気相染色加工法などが、質的な付加価値の向上や量的な生産性向上策として期待をされている。

3.3.2 廃水の濃度の減少

(1) 薬剤等の変更

使用する薬剤を変更することは、製品の品質にかかわる問題であり、困難ではあるが、現在使用している薬剤を、汚濁負荷の小さいものや、使用量の少なくてすむものに変更できないか検討してみる必要がある。ただ薬剤を変更する場合、有機薬剤で単位重量当たりのBOD値が極端に低いものは、生物学的な毒性がある場合があり注意する必要がある。

(2) 薬剤等の使用量の節約

染色方法や染色条件などについて再検討し、染料の利用効率の増大を図るなど

の方法により、現在使用している薬剤の使用量をより減らす事ができないか、検討してみる必要がある。

また、使用する薬剤は、ほとんどの場合単独で使われることがなく、何種かの薬剤等が調合されて使用されている。この調合割合は、加工対象物や加工工程により異なっており、この調合液は通常その加工が終わると排出される。この調合作業の際、必要以上に作製された調合液や、混合を間違えた調合液はそのまま捨てられる。このように未使用のまま投棄される薬剤の量を低減させるためにも、管理面からのきめ細かい節減努力がなされるべきである。さらに、生産技術面からも、使用薬剤の変更を含む調合液の種類を整理統合が、検討されるべきである。

調合液は、加工機械のバッグに入れて加工に使用されるが、このバッグの容量を小さくするだけでも、調合液を替える時に捨てる液量が減り、かなりの汚濁負荷量を減少させることができる。

(3) 染色素材の検討

染色工場の汚濁源のかなりの割合が、糊抜き工程での糊剤や精練工程での油剤など紡績、編織工程から持ち込まれるものである。染色整理業は、受託加工が主体であるため困難ではあるが、根本的にはこれらの工程にさかのぼって考えてみるべきであり、繊維加工全工程を通じての対策も必要となる。

(4) 回収および再利用

廃水中の汚濁負荷物を回収および再利用できれば、かなりの汚濁負荷減少につながる。これまで、糊抜き工程排水からの糊剤の回収、マーセライジング工程排水からの苛性ソーダの回収、染色工程排水からのある種染料の回収等が試みられてきた。しかしながら、染色整理業で使用する薬剤の中で、回収・再利用しても採算の合う薬剤は、ほとんど無い。苛性ソーダの回収のみが、廃水処理で中和のために使用される硫酸量が減少することを考慮すれば、ある程度のメリットを期待できる。

精練や漂白等の加工機械のバッグに入れて使用されるバッグ液に関しては、管理を充分に行い、濃度の低いものから順次加工を進め、不足薬品を追加するだけにし、できるだけバッグ液を捨てないようにすれば、汚濁負荷量および薬剤の使

用が減少できる。この場合、各種薬剤の濃度が測定でき、使用量が制御できる装置が必要となる。

3.3.3 工程内改善策のまとめ

以上、廃水処理にいたるまでの廃水負荷低減について、排水量の減少および廃水の濃度の減少の二つの観点から述べてきた。表3.3.1.に、工程別の廃水の汚濁負荷低減策をまとめて示す。

[参考文献]

文献 1 牧 他：産業公害 24, 341(1988)

表3.3.1. 工程別汚濁負荷低減対策

Process	Selecting and saving of chemicals	Saving of process water	Improvement of process & equipment	Throughgoing of control	Separation of treatment for concentrated & diluted waste water
Desizing	Improvement of desizing agent		Raising the efficiency of water washing & dehydration		
Scouring Bleaching	Quantifying proper for scouring & bleaching agent	Raising the efficiency of water washing & dehydration	Continueing & recycling		Recycling of process water & separation of washing water
Dyeing	Improvement & quantifying proper for processing aid & auxiliary (level dyeing agent, dispersant agent, color former & mordant)	Lowering the liquor ratio Switch the overflow-washing to batch-washing	Utilizing low liquor ratio dyeing, bubble dyeing, nonaqueous dyeing & radio frequency heating	Qualifying the operating temperature, pressure & time schedule	Recycling of dyeing liquor Separation of washing water
Printing	Improvement & quantifying proper for processing aid & auxiliary (level dyeing agent, dispersant agent, color former & mordant)	Correcting of liquid ratio Switch the overflow-washing to batch-washing	Raising the efficiency of printing, heating, water washing & dehydrating Utilizing radio frequency heating	Qualifying the operating temperature, pressure, time schedule, wringing condition	Separation & recycling of remained sizing agent, dye & pigment
Finishing	Improvement & quantifying proper for processing aid, auxiliary & sub-material	Correcting of liquid ratio	Raising the efficiency of treatment, finishing & dehydrating	Qualifying the operating temperature, pressure, time schedule, wringing condition	

3.4 廃水処理

ここでは、染色廃水で用いられる単位処理・操作について概略説明し、広く染色工業全般の廃水処理について実例を挙げて説明する。

3.4.1 染色廃水処理の概要

染色工業は用水多消費型産業の一つであり、その工程は繊維や加工方法によって様々な形態をとる。また、染色工業廃水は、

- ①生産額当たりの排水量が大きい。
- ②水量・水質に時間的変動が大きい。
- ③多種類の薬品が含まれている。
- ④難生分解性の有機物・界面活性剤（泡）・染料（色）などが含まれる。
- ⑤重金属・有機塩素化合物などを含むことがある。
- ⑥還元性無機塩類（硫黄化合物）が多い。

といった特徴がある。

日本では、これまで、主として生活環境項目としてのpHやBOD、COD等の有機物が規制の対象となってきた。近年、それらに加え、着色や発泡についても問題として取り上げられるようになってきた。染色廃水における着色や発泡は、染料や助剤に起因するものである。これらは、BODやCODを構成する有機物としては微量であるが、生物学的な分解が困難な場合が多く、いわゆる難処理性であるとみなされている。さらに着色や発泡の原因となる成分は、多くの場合相対的に高濃度なその他有機物と共存しているため選択的な除去が一般に困難である。

染色廃水の処理法と言っても特別の方法があるわけでない。対象とする工場の廃水性状や排水基準に応じて、既存の処理技術を組み合わせて対応しているのが現状である。

現在行われている染色廃水の主な処理方法は、活性汚泥を代表とする好気性生物処理法、凝集剤による沈降および浮上分離法、活性炭吸着法、オゾンなどによる化学的酸化法などである。一般に、BOD成分の除去に生物処理法が用いられ、COD成分や色度成分の除去にその他の種々の処理法が用いられている。BOD成分

のみならずCOD成分、色度成分等の高い除去率を求められた場合、これらの単一の処理では、技術的あるいは経済的に困難であり、いくつかの処理方法の組み合わせにより対応するのが一般的である。

3.4.2 染色廃水処理で用いられる単位処理・操作

一般に廃水の処理法は、物理・化学的処理法と、生物学的処理法に分類されるが、基本的には、汚濁物の分解・消化、分離・除去および中和からなる。以下、染色廃水で用いられる単位処理・操作について説明する。

(1) スクリーニング

A. 目的

SSのうち粗大なもの（繊維屑、布片等）の除去。

B. 装置

バースクリーン、メッシュスクリーン、ドラムスクリーン等

C. 問題点および留意点

染色廃水中の主要汚濁源は、溶解するかコロイド状のものが大部分であるため、スクリーニングによる汚濁の減少効果は少ない。目幅が適正でないと、繊維屑も除去できない場合がある。しかしながら、廃水処理の前処理として重要である。通常、荒目のものを通してから細目のものを通す。スクリーンは目詰まりを起こし易い（特に糊かす等粘着物のある場合）ので、洗浄法に注意が必要である。

(2) 自然沈降

A. 目的

SSのうち中程度の大きさのもの（繊維屑、土砂、糊かす等）の除去。

B. 装置

沈殿池、クラリファイヤー

C. 問題点および留意点

流速が早すぎると分離効率が悪い。

スラッジを引き抜き易い構造とすること。

(3) 貯留槽

A. 目的

廃水性状の均一化。

B. 装置

調整槽

C. 問題点および留意点

染色廃水の性状は時間変動が激しいため、貯留槽の容量が過小な場合、この後の処理を不安定とする。貯留槽の容量は、排水の時間的な流入累積量を求め適正な値に決定する。貯留槽が小さい場合は貯留能力の増加を図り、不均一な排水が次工程へ入らないよう注意すべきである。

また、廃水の腐敗防止や排水中に含まれる還元剤のためにも、曝気を行うことが得策である。

(4) 凝集沈澱・凝集加圧浮上

A. 目的

微粒子状のSS、コロイド物質、油性物質、BOD・COD成分（染料、顔料、糊料、樹脂）等の除去。

B. 装置

水平流型、スラリー循環型、スラッジブランケット型、円筒型等

C. 問題点および留意点

直接染料、酸性染料は溶解性物質が多い。また、他の染料は染色加工の操作でかなり不溶化しているが容易に沈降し得るものでなく微粒子として分散している。加えて界面活性剤の影響で凝集効果も低下する。このため、過剰に凝集剤が添加されて、発生汚泥量と薬品費用の増加を招くことがある。対策としては、界面活性剤の使用量低減に努める。また、凝集反応は、液温、汚濁原因物質の性質、濃度の影響を受ける。従って、他の事例をまねることなく、必ずジャーテストなどの事前の調査及び分析により、対象廃水に最適な凝集剤、添加手順および添加量（無機系 200～1,000mg/ℓ、有機系 1～3mg/ℓ程度の添加）等の操作条件を決定する。更に、攪拌槽の滞留時間（5～10min）および回転速度（10～60cm/min）については、フロックの成長をテストし最適条件を決定する必要がある。

一方、凝集剤の選定にあたっては、汚泥量が極力小さくなるよう高分子凝集剤を併用した方が汚泥処分費を考えた場合得策といえる。

沈澱槽は、短絡流や乱流が生じないように流入部、流出部を清掃し、スカムの除去を完全に行うこと。また、傾斜板上に堆積した汚泥の除去や、集泥機の保守および停電時の過負荷等に留意すべきである。

加圧浮上層は、水に溶解する空気量が圧力に比例し温度に逆比例することから新水を使用した方が効果大きい。また、フロックが浮上槽に入るとき壊れないようにするとともに、水面およびスキマーの調整に注意する必要がある。

凝集処理による脱色処理は、分散染料、建染め染料等の分散タイプの染料では90%前後の脱色効果が期待できるが、反応性、酸性、直接染料等の水溶タイプの染料は凝集分離が困難である。しかし、硫酸第1鉄を凝集剤として用いたときは、その還元作用によって還元脱色される。硫酸第1鉄600mg/ℓ、消石灰200mg/ℓが使用される場合が多い。

硫酸バンドは、液温が上昇するにつれてフロックの溶解性も高くなり脱色効果が低下する。従って十分な温度管理が必要である。

(5) 中和・pH調整

A. 目的

中和またはpH調整。

B. 装置

中和槽等

C. 問題点および留意点

糊剤等コロイド性物質がpH電極を包み込み、pH電極が適正に指示しないことがあるので、一日一度は電極の清掃を行い、月に一度は標準液によるチェックが必要である。

(6) 生物処理

A. 目的

溶解性BOD・COD成分（酢酸、セリシン等）、コロイド性BOD・COD成分（澱粉糊等）の除去。

B. 装置

散気式曝気槽、接触酸化槽、散水ろ床、回転円板等

C. 問題点および留意点

活性汚泥法、接触酸化法、散水ろ床法、回転円板法等がある。

生物処理法は、綿の糊抜き工程排水のように BODの高い排水ほど効果が大きい。ただし、染料、芳香族化合物、ABS、合成糊（PVA等）等は一般に処理困難である。

処理効率を挙げるためには、BODと窒素とリンの比を100：5：1に保つことを重視しながら、少なくとも、原水の滞留時間が5～6時間となるような曝気槽とすることが必要である。pHは6～7、水温は20～30℃が適当である。また、曝気槽流出口でのDO濃度が4～5mg/lに維持することが、バルキング防止の面から望ましい。その他、バルキング防止には、廃水の水質および水量が急激に変動しないようにする事が必要である。

生物処理法は、廃水中の BOD成分を効果的に除去する方法であり、染色廃水処理においても多くの実用例がある。しかし、染色廃水中に溶存する汚濁物質の中には、微生物活動を阻害する成分もある。廃水処理計画時に、汚泥の馴養試験や処理試験を実施し、廃水中に阻害物質が含まれる場合、適当な前処理方法を検討する必要がある。

例えば、漂白工程排水中に含まれるさらし粉、次亜塩素酸ソーダ、過酸化水素等の酸化剤は、濃度によっては微生物の活動を阻害する物質となる。その場合、生物処理の前処理として、予め亜硫酸ソーダ等により還元処理を行うことが必要である。また、綿の染色加工工場では、マーセライジング工程や反応染料による染色工程から強アルカリ廃水が排出される。これらが、直接生物処理装置に流入すると、微生物に対してショックロードとなるので、予め中和しておかなければならない。

染色排水中には、合成糊（PVA等）、染料、界面活性剤などといった難生分解成分が相当量含まれている。特に PVAは、無撚糸の加工において糊料として用いられることが多く、その糊抜き工程を有する工場では排水の COD値を押し上げ、生物処理による CODの低減を図る上で大きな阻害要因となる。また、染料や界面活性剤は、有機物濃度としては微量ではあるが、処理水の着色・泡立ちの原因となる。これら難生分解性成分の除去には、生物処理に加え物理化学的な処理が必

要となる。

(7) 沈澱

A. 目的

生物処理後のSS(汚泥)分離。

B. 装置

沈澱池、クラリファイヤー

B. 問題点および留意点

処理水の滞留時間を3~4時間、表面積負荷を $20\sim 40\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ とする。集泥はレーキで常時一定量返送汚泥として生物処理に返送し、生物処理の安定化を図る。また、表面から浮上汚泥が流出しないよう堰を設けておくことも必要。

(8) オゾン酸化

A. 目的

オゾンの酸化力を利用し、廃水中の難生分解性有機物を酸化分解すると同時に、脱色を行う。

B. 装置

オゾン発生機+オゾン反応塔

C. 問題点および留意点

オゾンをいかに効率よく廃水と接触反応させるかがポイントである。染色廃水では、デフューザー方式とインジェクション方式が多く採用されている。オゾン注入量は、COD値によって決定される。デフューザー方式は、オゾン注入部と処理水の流入部が独立しているので、汚濁量に対してガス量を変える。またインジェクション方式は、ガス量が一定であるので汚濁量によってオゾン濃度を決める。

オゾン注入量は、COD $80\text{mg}/\ell$ 以下では O_3 $35\text{mg}/\ell$ 、COD $80\sim 130\text{mg}/\ell$ では O_3 $45\text{mg}/\ell$ 、COD $130\sim 200\text{mg}/\ell$ では O_3 $50\text{mg}/\ell$ 、接触時間は25minが目安となっている。

オゾン酸化処理は、脱色のみならずCOD除去処理としても効果が大きい。ただし、BODは、逆に増加することもあり十分な予備試験が必要である。また、オゾン処理は単独で用いることは少なく、活性炭吸着処理との併用で用いられること

が多い。

その他、オゾン処理を行うことにより、処理水が泡立ち易くなる場合があることや、3価クロムが存在する場合は、アルカリ性では6価に酸化されることなどについて予め注意する必要がある。

(9) フェントン酸化

A. 目的

廃水中の難生分解性有機物を酸化分解すると同時に、脱色を行う。

B. 装置

フェントン酸化槽

C. 問題点および留意点

過酸化水素と第一鉄（フェントン試薬）の反応により発生するラジカル水酸基を利用した、有機物の酸化分解反応である。オゾンと同等な酸化力を持ち、脱色性、COD除去性ともに優れているが、汚泥の発生量が大きい。

(10) その他の酸化処理

A. 目的

溶解性BOD・COD成分、色度等の除去。

B. 装置

紫外線照射槽、電解槽等

C. 問題点および留意点

次亜塩素酸ソーダ等の酸化剤を使用するもの、紫外線（UV）を用いるもの、電解酸化法、電解酸化凝集法などがある。

UV法は、着色の強い廃水の場合は透過度範囲が狭くなるので不利である。また、紫外線のみでは、酸化速度が遅いので、塩素等の酸化剤を併用する。大容量処理には不適である。

電解酸化法、電解酸化凝集法は、陽極側では電気化学的な酸化反応が起こり、陰極側では発生した塩素によって酸化反応が起こる。両法とも大容量処理には不適である。

(1 1) 還元処理

A. 目的

色度等の除去。

B. 装置

C. 問題点および留意点

ハイドロサルファイトによって還元脱色が行われている事例がある。本法は、脱色性は良好で、汚泥の発生もないが、添加量を誤ると CODの増加につながり、使用には注意を要す。

(1 2) 活性炭吸着処理

A. 目的

界面活性剤、染料などの吸着除去、および CODの除去。

B. 装置

固定床式吸着槽、移動床式吸着槽、流動床式吸着槽等

C. 問題点および留意点

活性炭の形状（粒状、粉末）や種類により、使用方法や性能が異なる。通常、活性炭の再生が容易であることから、粒状活性炭が多く使用されている。カラムに充填する方法としては固定床式と移動床式が採用されている。固定床式は、流水速度が小さいときは上向流式、大きいときは下降流式がよく、吸着が飽和状態になったときに交換し再生する。移動床式は、流入口に近い部分の活性炭がまず飽和吸着となるので、この部分の活性炭を連続的あるいは間欠的に排出して再生し、流出口に還元しながら連続的に処理する。

染色廃水の処理施設は、廃水の性状、処理水の水質、建設費、運転費等を考慮し、これら単位処理・装置の最適な組み合わせを選ぶ必要がある。

3.4.3 染色廃水処理で用いられる単位処理・操作の組み合わせ事例

ここでは、全節で説明した単位処理・操作がどのように組み合わせられて、染色廃水処理に応用されているかを、事例によって示す。

(1) 凝集浮上分離法 (文献 1)

- ・ 加工内容 綿糸の漂白、染色、糊付け
- ・ 原廃水 以下の工程よりの混合排水
漂白工程排水
染色工程排水 (反応染料が使用されている。)
糊付け工程排水
- ・ 処理量 $600\sim 800\text{m}^3/\text{日}$
- ・ フローチャート 図 3.4.1.
- ・ 水質 表 3.4.1.

(2) 凝集浮上分離法 + オゾン酸化法 (文献 1)

- ・ 加工内容 綿布の捺染
- ・ 原廃水 捺染工程排水 (反応染料、顔料が使用されている。)
- ・ 処理量 $180\sim 250\text{m}^3/\text{日}$
- ・ フローチャート 図 3.4.2.
- ・ 水質 表 3.4.2.

(3) 凝集沈澱法 + オゾン酸化法 (文献 1)

- ・ 加工内容 アクリル製品の漂白、染色、仕上げ
- ・ 原廃水 以下の工程よりの混合排水
漂白工程排水
染色工程排水 (カチオン染料、分散染料が使用されている。)
柔軟処理工程排水
- ・ 処理量 $500\text{m}^3/\text{日}$
- ・ フローチャート 図 3.4.3.
- ・ 水質 表 3.4.3.

(4) 活性汚泥法 + 凝集沈澱法 その 1 (文献 1)

- ・ 加工内容 綿糸、布の漂白、染色 (捺染および浸染)

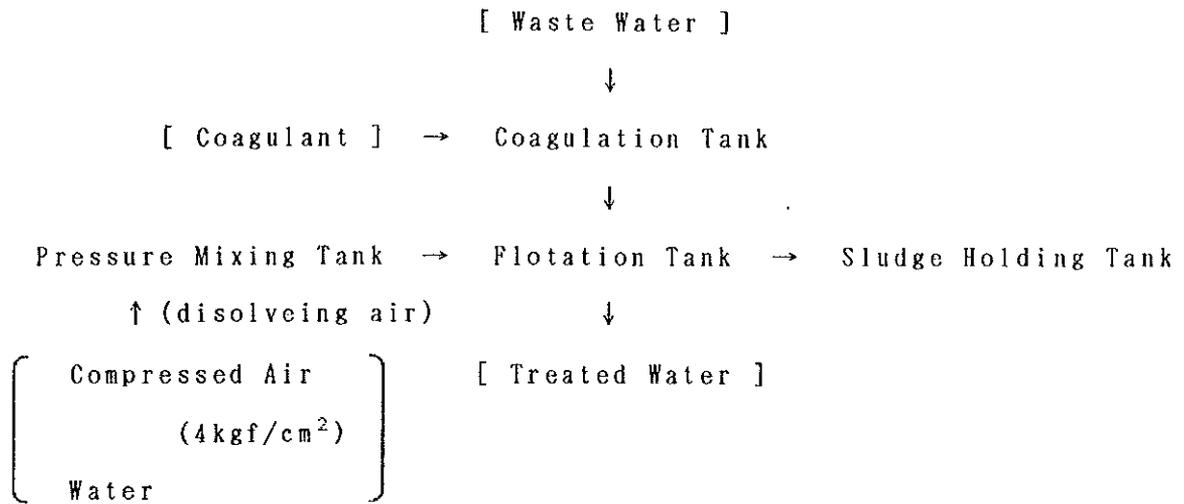


図3.4.1. 凝集浮上分離法 フローダイヤグラム例

表3.4.1. 凝集浮上分離法 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
BOD [mg/ℓ]	500	60 - 75
COD [mg/ℓ]		85 - 100
SS [mg/ℓ]		70 - 80
n-Hex [mg/ℓ]		5 - 20

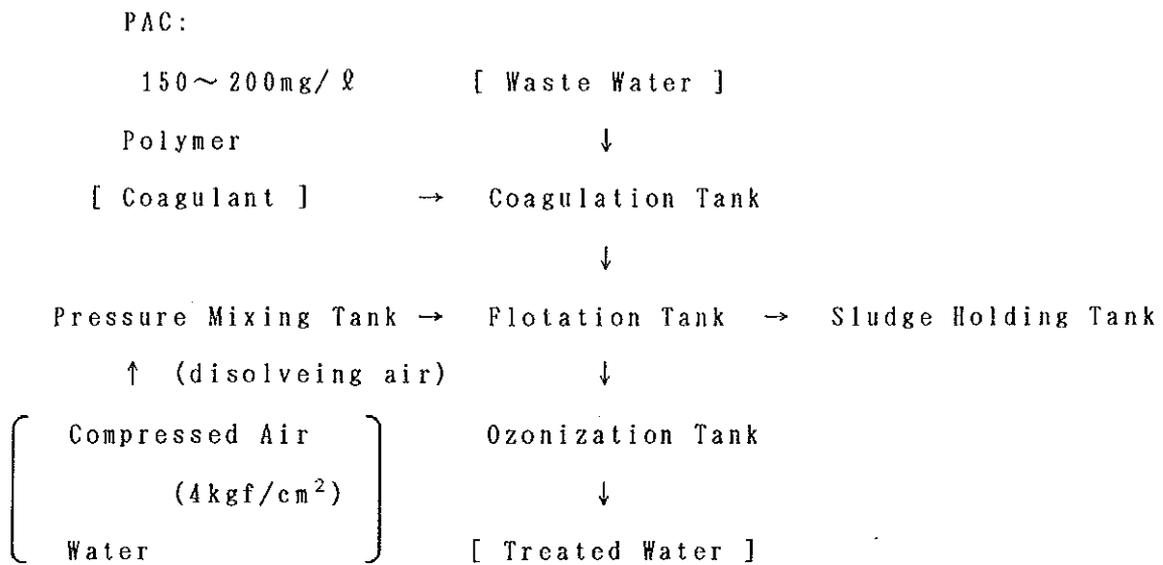


図3.4.2. 凝集浮上分離法+オゾン酸化法 フローダイヤグラム例

表3.4.2. 凝集浮上分離法+オゾン酸化法 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
BOD [mg/ℓ]	250 - 350	80 - 130

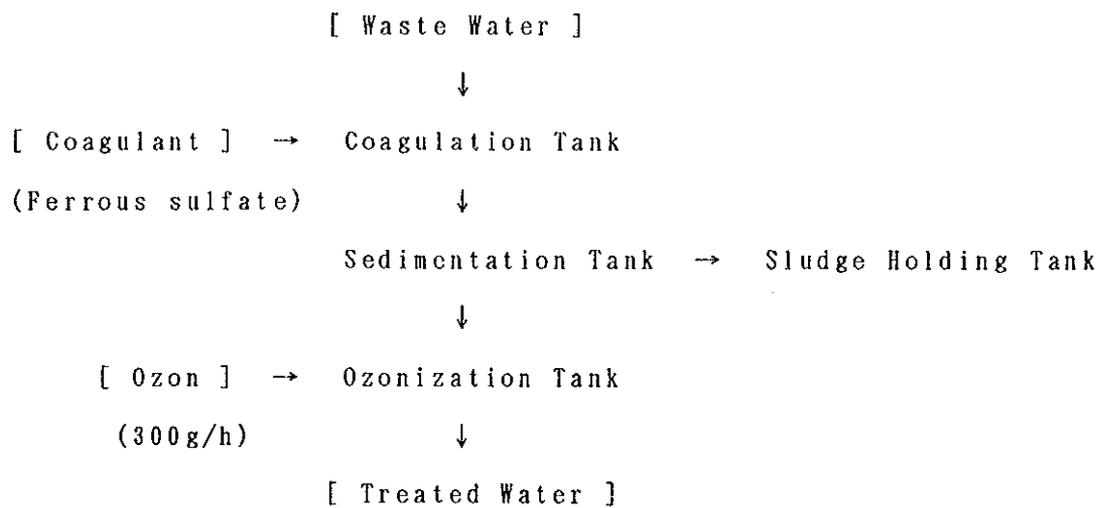


図3.4.3. 凝集沈澱法+オゾン酸化法 フローダイヤグラム例

表3.4.3. 凝集沈澱法+オゾン酸化法 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
BOD [mg/ℓ]	100	50 - 70
COD [mg/ℓ]	120	

- ・ 原廃水 以下の工程よりの混合排水
漂白工程排水
浸染染色工程排水（反応染料が使用されている。）
捺染染色工程排水（反応染料が使用されている。）
- ・ 処理量 270m³/日
- ・ フローチャート 図3.4.4.
- ・ 水質 表3.4.4.
- ・ その他 BOD の汚泥転換率は、約39%。
固液分離を良くするために、後段に凝集沈澱法を併用。

（5）活性汚泥法＋凝集沈澱法 その2

- ・ 加工内容 ポリエステル/レイヨン混紡布の染色
- ・ 原廃水 混合排水（分散染料、直接染料が使用されている。）
- ・ 処理量 1,000m³/日
- ・ フローチャート 図3.4.5.
- ・ 水質 表3.4.5.
- ・ その他 色度の除去はカチオン系凝集剤を使用。
硫化染料使用時にバルキングが発生。
発泡の問題があり、脱泡剤を使用。

（6）活性汚泥法（＋予備のオゾン酸化）（文献 1）

- ・ 加工内容 綿布の捺染
- ・ 原廃水 捺染工程排水（反応染料、顔料）
- ・ 処理量 350m³/日
- ・ フローチャート 図3.4.6.
- ・ 水質 表3.4.6.
- ・ その他 十分な脱色効果が得られない場合に備え、オゾン酸化装置が設置されている。

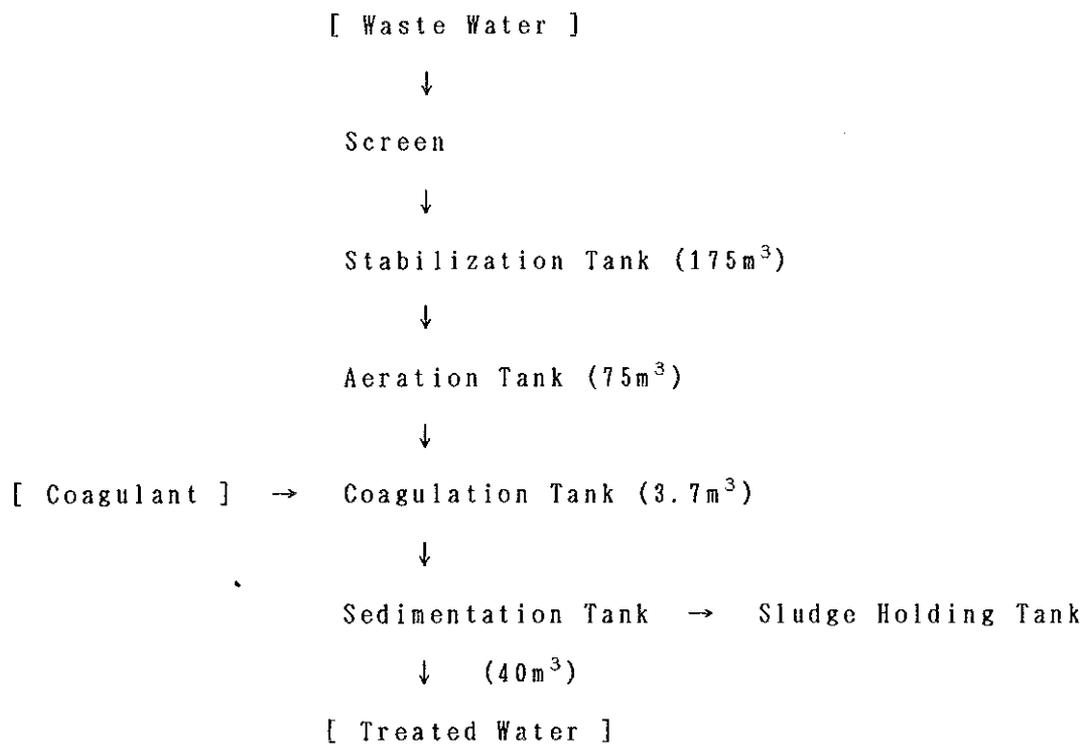


図 3.4.4. 活性汚泥法 + 凝集沈澱法 その 1 フローダイアグラム例

表 3.4.4. 活性汚泥法 + 凝集沈澱法 その 1 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
BOD [mg/ℓ]	300	15
COD [mg/ℓ]	450	70
SS [mg/ℓ]	50	
n-Hex [mg/ℓ]	20	

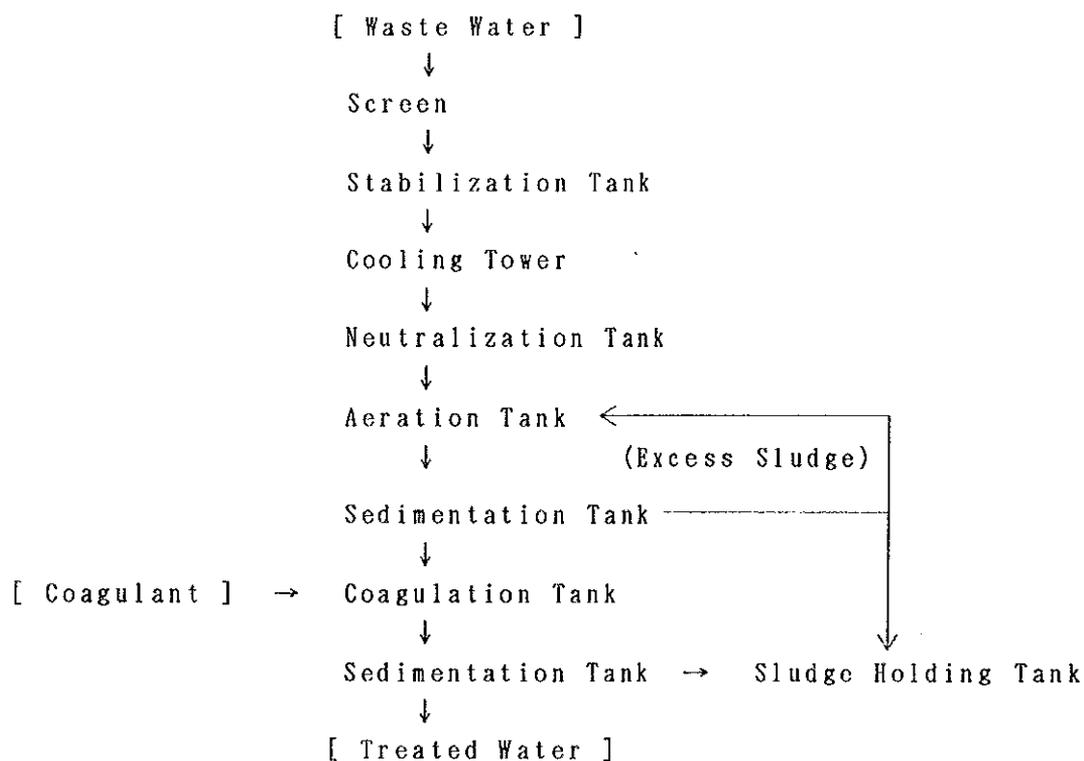


図3.4.5. 活性汚泥法+凝集沈澱法 その2 フローダイヤグラム例

表3.4.5. 活性汚泥法+凝集沈澱法 その2 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
pH [-]	6 - 13	6 - 7
BOD [mg/ℓ]	214	20
COD [mg/ℓ]	281	100
SS [mg/ℓ]	40	20
n-Hex [mg/ℓ]	32	<1
Temp. [°C]	50	35

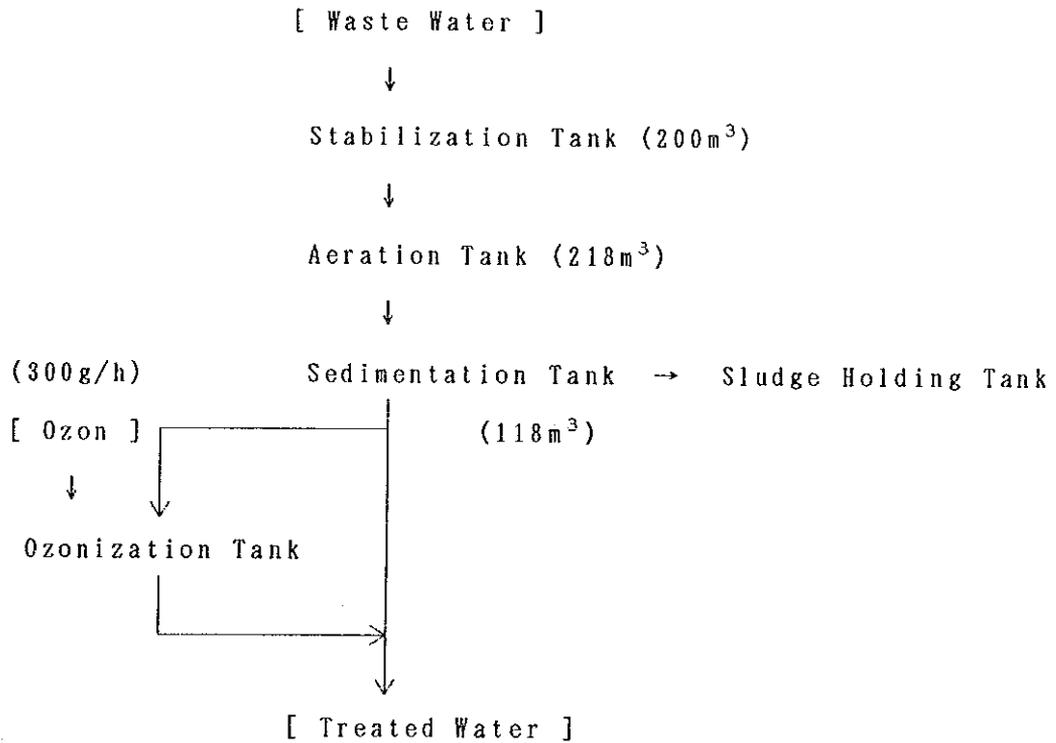


図 3.4.6. 活性汚泥法 (+予備のオゾン酸化) フローダイヤグラム例

表 3.4.6. 活性汚泥法 (+予備のオゾン酸化) 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
BOD [mg/ℓ]	545	30
COD [mg/ℓ]	200	70 - 90
n-Hex [mg/ℓ]	30	

(7) 活性汚泥法+活性汚泥法(文献1)

- ・加工内容 アクリル製品の漂白、染色、仕上げ
- ・原廃水 以下の工程よりの混合排水
 漂白工程排水
 染色工程排水(カチオン染料、分散染料が使用されている。)
 柔軟処理工程排水
- ・処理量 750m³/日
- ・フローチャート 図3.4.7.
- ・水質 表3.4.7.
- ・その他 余剰汚泥発生量は、100ton/年(含水率82~83%)。
 加工高の伸びによる排水量の増大に対応するため、曝気槽をシリーズに増設。

(8) 散水ろ床法(文献1)

- ・加工内容 綿布の漂白、染色
- ・原廃水 以下の工程よりの混合排水
 漂白工程排水
 染色工程排水
- ・処理量 400~500m³/日
- ・フローチャート 図3.4.8.
- ・水質 表3.4.8.

(9) 回転円板法+凝集沈澱法

- ・加工内容 アクリル、ウール、綿糸の染色(一部については漂白が実施されている。)
- ・原廃水 以下の工程よりの混合排水
 漂白工程排水
 染色工程排水(カチオン染料、反応染料、直接染料等がしようされている。)

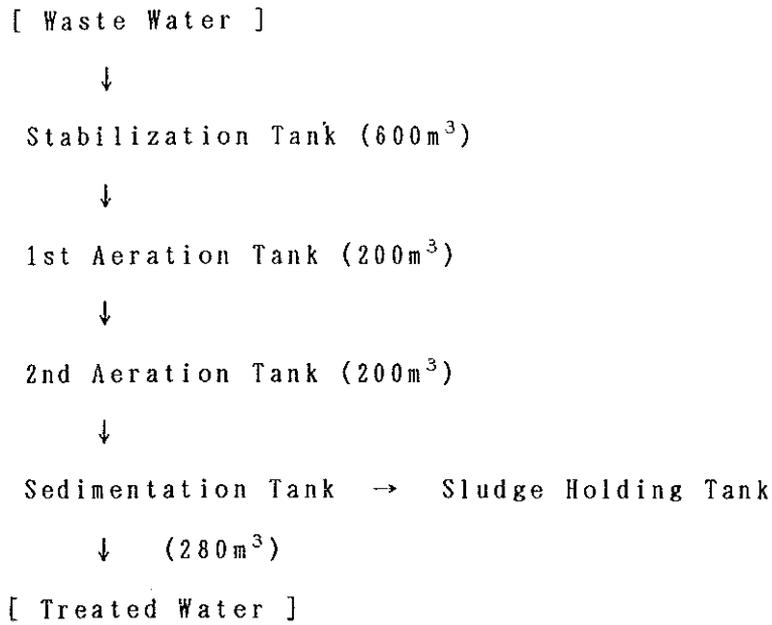


図3.4.7. 活性汚泥法+活性汚泥法 フローダイヤグラム例

表3.4.7. 活性汚泥法+活性汚泥法 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
BOD [mg/ℓ]	100	1 - 3
COD [mg/ℓ]	120	33 - 46
n-Hex [mg/ℓ]		22 - 27

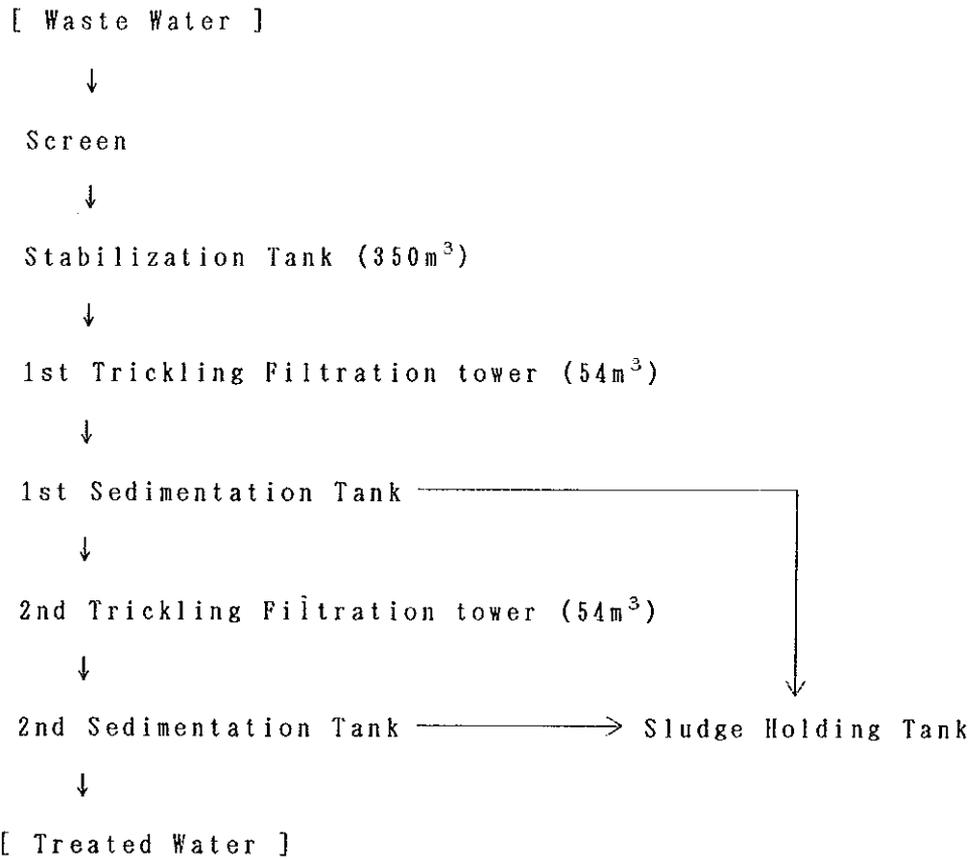


図3.4.8. 散水ろ床法 フローダイヤグラム例

表3.4.8. 散水ろ床法 処理水質例

Items	Waste Water	After 1st Sedimentation	Treated Water
pH [-]	7.8	7.9	
BOD [mg/ℓ]	160	100	60
COD [mg/ℓ]	220	180	135
SS [mg/ℓ]	55	55	
n-Hex [mg/ℓ]	30	17	

- ・ 処理量 600m³/日
- ・ フローチャート 図3.4.9.
- ・ 水質 表3.4.9.
- ・ その他 凝集剤としては、カチオン染料および直接染料が使用されている場合には硫酸バンドが使用され、反応染料が使用されている場合にはカチオン系凝集剤が使用される。

(10) 凝集加圧浮上法 + 活性汚泥法

- ・ 加工内容 綿布のマーセライジング、捺染
- ・ 原廃水 以下の2工程に分別された総合排水
 - ① マーセライジング工程排水は、活性汚泥処理法適用。
 - ② 捺染工程排水には、凝集加圧浮上法 + 活性汚泥法を適用。

- ・ 処理量 5,400m³/日
- ・ フローチャート 図3.4.10.
- ・ 水質 表3.4.10.

(11) 活性汚泥法 + 接触酸化法 + 凝集沈澱法 + 活性炭吸着法

- ・ 加工内容 ポリエステル布の精練、染色、仕上げ
- ・ 原廃水 以下の工程よりの混合排水
 - 精練工程排水
 - 染色工程排水 (分散染料が使用されている。)
 - 仕上げ工程排水

- ・ 処理量 630m³/日
- ・ フローチャート 図3.4.11.
- ・ 水質 表3.4.11.

- ・ その他 本工場は、原料加工を実施しているため、精練加工排水中に繊維の加水分解物 (エチレングリコールおよびテレフタル酸) が含まれ、非常に汚濁度が大きい。

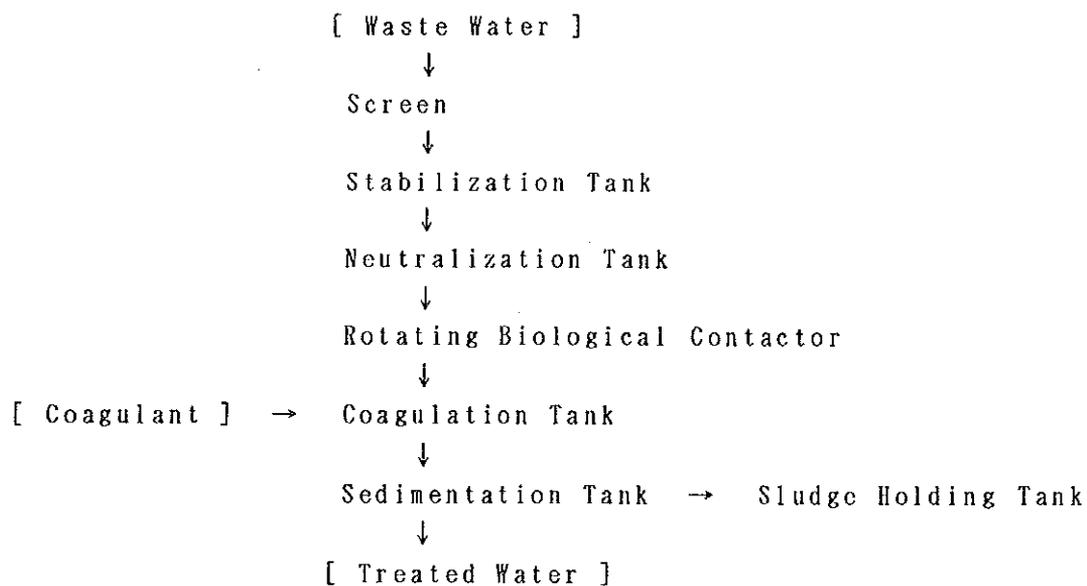


図3.4.9. 回転円板法 + 凝集沈澱法 フローダイヤグラム例

表3.4.9. 回転円板法 + 凝集沈澱法 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
pH [-]	4 - 10	6 - 7
BOD [mg/ℓ]	110	17
COD [mg/ℓ]	180	60
SS [mg/ℓ]	20	20
n-Hex [mg/ℓ]	22	7
Temp. [°C]	26	25

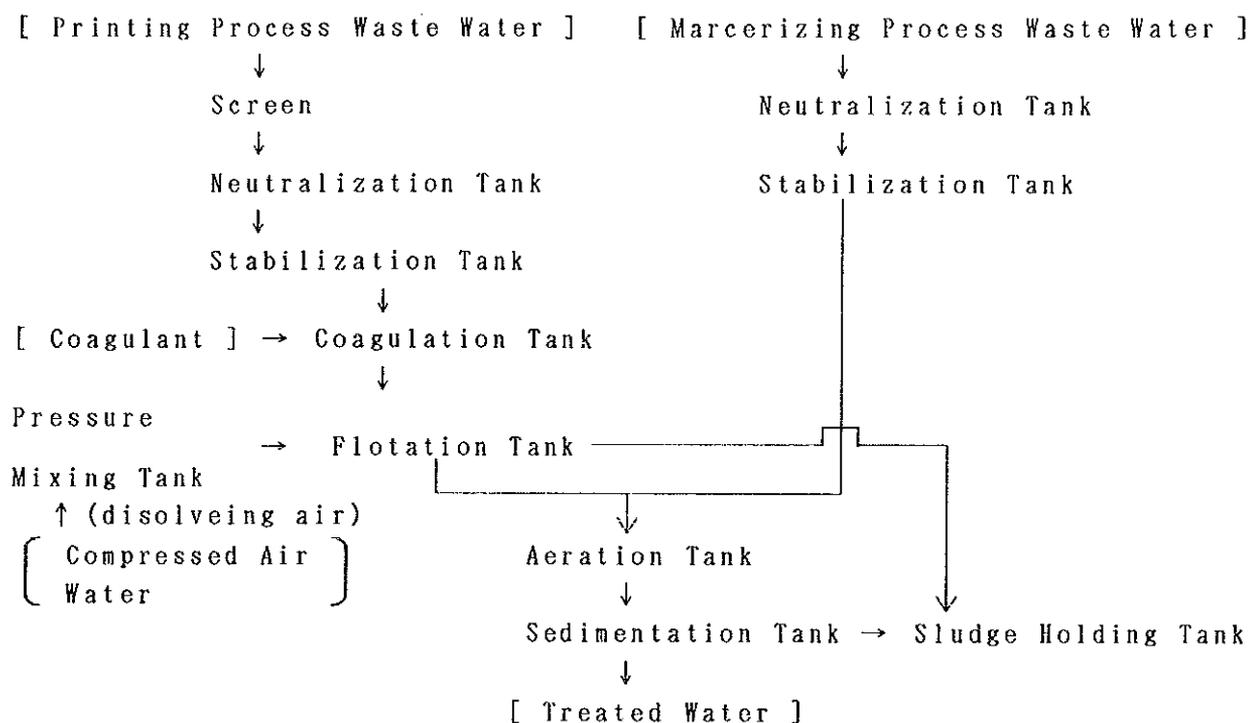


図3.4.10. 凝集加圧浮上法+活性汚泥法 フローダイヤグラム例

図3.4.10. 凝集加圧浮上法+活性汚泥法 処理水質例

Items	Printeing Procrss Waste Water	Marcerizing Process Waste Water	Treated Water
pH [-]	8.5	-	6 - 7
BOD [mg/ℓ]	120	60	18
COD [mg/ℓ]	260	70	45
SS [mg/ℓ]	80	15	20
n-Hex [mg/ℓ]	35	-	3

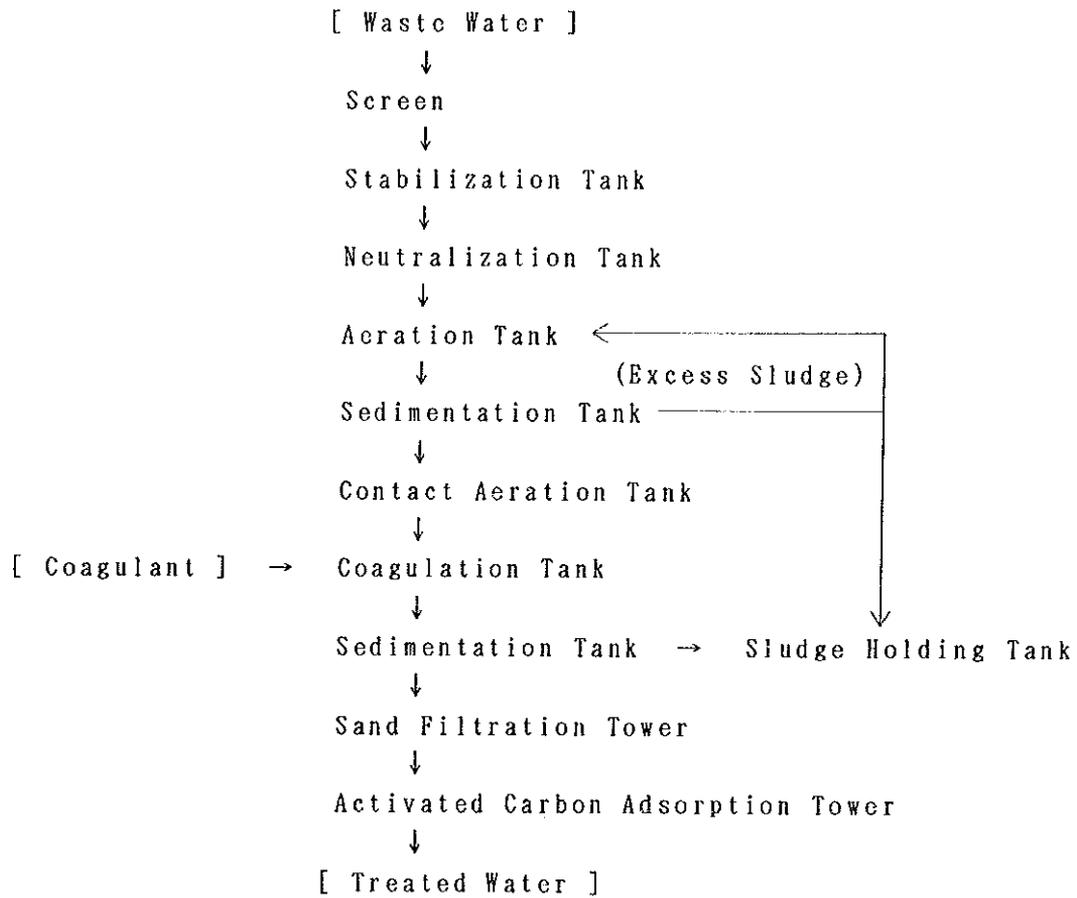


図3.4.11. 活性汚泥法 + 接触酸化法 + 凝集沈澱法 + 活性炭吸着法 フローダイヤグラム例

表3.4.11. 活性汚泥法 + 接触酸化法 + 凝集沈澱法 + 活性炭吸着法 処理水質例

Items	Waste Water	Treated Water
pH [-]	12	5.8 - 8.6
BOD [mg/ℓ]	850	< 12
COD [mg/ℓ]	460	12
SS [mg/ℓ]	20	20
n-Hex [mg/ℓ]	22	5
temp. [°C]	35	

排水基準が厳しく、COD の高度処理が実施されている。

3.4.4 処理システムの計画・選定・管理に当たっての留意点

ここでは、特に染色廃水の処理に限定し、その処理システムの計画・選定・管理に当たっての留意点について述べる。

- ① 染色工場廃水は、水量・水質とも季節的に大きく変動するので、廃水処理計画にあたっては過去の実績および将来計画については十分な見通しを立てることが必要である。
- ② 廃水処理計画にあたっては、総合して処理した方が良いか、分別して行った方が良いかについて、加工工程別の排水性状、排水基準さらには再生利用の可能性などを考慮した上で、検討することが必要である。
- ③ 加工工程中で使用される薬剤の種類によっては、処理方法が制限されることがあるので、使用薬剤は廃水処理の問題とあわせて検討する事が必要である。
- ④ 使用される染料の種類によっては重金属などの人体の健康に影響する有害物質が排水中に含まれてくる。この場合、排水量の多少にかかわらず、また、排出場所の如何にかかわらず処理が必要となる。
- ⑤ 凝集沈澱処理を行う場合は、処理条件のpH設定値や温度等によって処理の効果が異なってくるので事前に充分検討しておくことが必要である。
- ⑥ 生物処理を行う場合、生物に悪影響を及ぼすような物質（酸化剤、還元剤等）が排水中に含まれることがあるので、事前に充分な対策を立てることが重要である。
- ⑦ 処理フローは、廃水の性状、排水基準、経済性（建設費、運転費）等を考慮し決定する。ただし、処理性能の確認のため、必ずテーブルテストを実施する必要がある。処理設備の仕様は、テーブルテスト結果を参考にして決定する。

3.5 再生利用

広く染色整理業全般の廃水再生利用について述べる。

3.5.1 廃水の再生利用の現状

染色整理業は、典型的な用水産業の一つであるものの、染色廃水の再生利用が、実際に行われている事例はほとんどない。これは、主として次の理由によるものと思われる。

- ①染色用水に要求される水質が、非常に高品質である。
- ②現状では再利用に必要な水処理費用に比べ用水価格の方が安価である。

染色廃水の再利用を行うには、水処理コストの安い高度処理技術の開発が必要である。当面の対策としては、砂ろ過によりSSの除去を行い、オゾン酸化法および活性炭吸着法により高度な脱色を行い、ソーピング用水や糊抜き工程用水などの比較的製品への影響が少ない工程への用水の一部として再利用することが考えられる。

更に効果的な再利用を行うには、廃水の種類による分別と濃淡による分離を行い、それぞれの廃水に適した処理法を用いる必要がある。

3.5.2 再生水の水質留意項目

再生水に要求される水質項目は、加工工程や加工内容により異なる。しかし、製品への影響を考慮すると、一般の排水基準項目に加え、以下の水質項目についても留意する必要がある。

(1) 全蒸発残留物

SS分はノズルの閉塞等機械的な問題や、製品への付着等が憂慮されるため、分析でほとんど検出されない程度まで除去しておく必要がある。溶解性物質についても、染色工程に利用した場合、染料や助剤等と干渉し悪影響を及ぼす可能性がある。また、溶解性物質の濃度が高い場合には機器、配管等に腐食を起こす可能性も高まってくる。従って、再利用に当たっては、できるだけ溶解性物質を除去しておく必要がある。山田(文献1)は、再生水を染色そのものの加工浴に用い

る場合、導電率値の上限を $1,500\mu\text{S}/\text{cm}$ と推定している。

溶解物質を除去する設備としては、ほぼ完全に有機物、SS分を除去した後、イオン交換装置、RO装置、蒸発装置等の脱塩装置が必要となってくる。

(2) 色度

色度は、製品の色相によってはあまり大きな悪影響は及ぼさないこともあるが、特に仕上げ加工工程に再生水を使用する場合、再生水の色度（残留している染料）が製品に対し致命的な影響を与えることもある。完全な脱色は無理としても、製品に対し悪影響を及ぼさない程度にまで脱色するか、あるいは、製品に対し悪影響を及ぼさない工程のみに再利用を考えるべきである。

再利用する際の脱色の程度については、現在のところ公表されたデータもなく、今後の検討課の一つである。染色廃水を着色感を与えない程度まで脱色するには、処理水の水質を、色度で測定した場合は10度以下、吸光度で測定した場合は溶存する着色成分の吸収極大波長における値が0.01オーダーの前半の値かそれ以下にすることが必要である。なお、同じ吸光度値であっても色により肉眼で感じる濃度が異なるため、処理水の吸光度は青や緑色系統の着色の場合は比較的大きな値でも良いが、赤色系統の場合は相対的に濃く感じられることから小さな値を取らなければならない。

染色廃水中の染料濃度は、用いられる染料の種類および染色加工の形態等により異なるが、一般的な値としては、染色工程排水で $1,000\text{mg}/\ell$ 程度、総合排水で約 $200\text{mg}/\ell$ 程度と考えられる。また、一般に染料の分子量は数百、その吸収極大波長におけるモル吸光係数は、10,000を越える場合が多い。これらのことを考えると上記の脱色の程度を得るには染色工程排水では99.9%程度以上、総合排水でも99%程度以上の染料除去率が求められる。

再生処理設備としては、塩素やオゾン等による酸化処理と活性炭吸着処理が考えられる。ただし、処理コストの低減のため前処理として、凝集処理および生物処理が必要である。

(3) 金属類

染色工程において、再利用水中に鉄やマンガンが含まれていると、製品の色相

に影響を及ぼす。また、重金属が含まれていると、他の使用薬品と反応する場合があります。注意を要す。

処理設備としては、(1)で述べた脱塩装置が必要である。

(4) 硬度成分

カルシウムやマグネシウムの硬度成分は、製品の表面にスケールとして付着し、染色むらの原因となる。一方、界面活性剤や仕上げ薬品に対しても悪影響を与える可能性がある。

(5) その他

- ① pHは非常に重要な因子であり、中性付近にしておく必要がある。
- ② 酸化剤、還元剤についても、製造プロセスで使用する薬品に悪影響を及ぼすため、再生水中には含まれないようにする必要がある。

3.5.3 再利用時の検討項目

染色廃水を処理し、工場内で再利用を計画する場合、検討すべき項目を整理すると次のようになる。

- ① 各工程ごとの用水および排水の量、水質を十分に検討し、比較的再生処理および再利用が容易な工程とそうでない工程に選別し、再利用系統の統合・整理を考え処理システムを計画する。
- ② 各工程で使用可能な最低限の水質を規定する。
- ③ 総合廃水処理だけでなく、各工程ごとの分別処理も検討する。これは、再生水中に不純物があっても、その影響を最小限にできるとともに、使用薬品の回収に役立つ可能性があるためである。
- ④ 処理装置では、最近水処理分野で急速な発展を遂げてきた精密ろ過装置(MF)や逆浸透装置等を、長期の運転の可否、ランニングコストの高低、処理の柔軟性等を考慮して検討すべきである。

3.5.4 廃水の再生処理試験例

染色整理業では廃水の再生利用は、現在研究中の段階である。研究内容は、ど

の程度の水質にすればどの工程に再利用可能になるかの水質面の検討や、処理水を製造工程に再利用した場合の製品に及ぼす影響の等のケーススタディ的なものが多い。再生処理手法としては、

- ① オゾン処理
 - ② 活性炭吸着処理
 - ③ 限外ろ過（UF）、逆浸透膜（RO）等の膜処理
- などの検討事例が多い。

長沢（文献 2）は、毛織物染色整理工場廃水及び合成繊維染色工場廃水の再生利用試験を行い造水コストの試算を行っている。その結果、毛織物染色整理工場廃水については、洗絨工程廃水処理水の同一工程への再利用、煮絨工程廃水処理水の同一工程への再利用及び精練総合廃水処理水の洗絨工程への再利用の可能性が示されている。合成繊維染色工場廃水については総合廃水を、生物処理、活性炭及び凝集処理することにより全工程への再利用が可能であることが示されている。

[参考文献]

- 文献 1 山田：造水技術， 12， 14(1986)
- 文献 2 長沢：造水技術， 12， 33(1986)

3.6 汚泥処理

日本では、染色廃水処理時に発生した汚泥は、脱水処理した後、外部処理業者に委託して処理されるのが一般的である。外部処理業者は、汚泥を直接あるいは焼却した後、最終処分場に持ち込み埋立処分する。

ただし、大量に脱水汚泥を排出している工場の一部は、汚泥用の焼却炉を持っており、自工場内で焼却処理している。また、汚泥燃焼時のボイラー排ガスが、廃水の中和に利用されている事例（文献 1）もある。焼却炉の形式は、ロータリーキルン、流動層炉などである。

その他の処理例として、曝気槽からの余剰発生汚泥を、緑花木の肥料として農地還元している事例（文献 2）も一例見受けられた。その場合の汚泥の組成は、

含水率	:	80.79%
総炭素	:	8.54%
窒素	:	1.19%
リン酸	:	0.30%
カリウム	:	0.05%
石灰	:	0.03%
pH	:	4.97

としている。ただし、染色廃水処理時の発生汚泥中には、重金属などの毒物が含有されている可能性があり、農地還元を計画する場合は、十分に注意する必要がある。

[参考文献]

- 文献 1 牧 他：産業公害，24，341(1988)
- 文献 2 男成：工業用水，403，29(1992)

3.7 新しい技術の方向

今後の高度処理、再生利用のための新しい技術について述べる。

3.7.1 膜分離法による処理技術

膜を用いた廃水処理は、省資源、省エネルギー的な手法として近年急速に発展してきた。膜分離の廃水処理への適用方法は、分子量500～1,000以上の溶質の分離を行う限外濾過膜法、無機塩類等の低分子量溶質の分離を行う逆浸透膜法等がある。また、最近では、膜と生物処理リアクターとの組み合わせによる膜リアクターの適用が試みられている。

(1) 限外濾過膜法

限外濾過膜法は、超純水の製造、アミノ酸やタンパク質の分離・回収、発酵生成物の分離・濃縮、果汁の濃縮、電着塗装のペイントの回収等の用途で実用化が進んでいる。染色整理業廃水の処理への適用については、各種染料の分離や、染色廃水の透過水の再利用等種々の検討が行われている。ただし、糊抜き工程廃水からのポリビニルアルコール（PVA）の限外濾過膜法による回収・再利用については、すでに実稼働しているプラントも有る。この例としては、0.1%のPVAを含んだ廃水を10～15倍に濃縮し再利用するもので、透過水量もほとんど減少せずに運転でき、膜洗浄は1日の作業終了時に90℃の温水で洗浄するだけで安定した性能を維持でき、PVAの回収率もよく、経済的に採算があっている（文献1）。アメリカのS社の場合は、1～1.5%のPVAを含む糊抜き工程廃水を、前処理用のフィルターで繊維屑を除きUV装置によってPVA濃度を10%まで濃縮し、回収している。ただし、透過水については、プロセス内の溶解性不純物が蓄積するため、熱交換器で透過水の持つ熱エネルギーだけを回収している。

(2) 逆浸透膜法

逆浸透膜法は、海水やかん水の淡水化、超純水の製造、ジュース・コーヒー等の濃縮に使用されている。また、下水二次処理水の低圧型逆浸透複合膜を用いた再生利用実験で、10,400hrの長時間連続運転が安定してでき、造水コストは5万

m³/日の規模で68円/m³となり、実用化の可能性が見いだされた（文献 2）等、廃水の再生利用へのRO膜適用に関する試験例もある。染色整理業廃水についても、染料や界面活性剤の回収または除去に関する研究や、廃水の再生利用への適用の検討がなされている。ただし、廃水の再生利用を行う場合は、濃縮水の処理が検討課題として残る。

（3）膜リアクター

膜と生物処理を組み合わせた膜リアクター技術の廃水処理への適用は、1960年代末に米国で始まり、日本でも1979年頃よりビル排水等の再生利用へ適用されるようになり、そのコンパクト性、良好な処理水質が注目されるようになってきた。その後、廃水処理、し尿処理への適用、実用化が進められているが、最近では日本の通商産業省の大型プロジェクト「アクアルネサンス'90」において膜複合嫌気性バイオリアクターの開発が行われ、様々な知見が得られている。膜リアクターにおける分離膜装置の役割は、リアクターで処理された水中の菌体および未分解物を分離し、その分離濃縮液をリアクターに返送することにある。その結果、リアクター内の微生物濃度は高濃度に保持され、また未分解物の滞留時間も大きく延長されるため、リアクターの高効率化、処理水質の向上および処理の安定化が可能となる。しかしながら、濾過性能は処理される水の性状により大きく変化する。効率よく安定な処理を行うには、処理される水の性状に適した膜形状の選択あるいは前処理の検討が必要となる。

3.7.2 その他の技術

染色廃水の処理に用いられる単位処理及び単位操作の多くは、以前から確立された技術であり、新しい単位処理・操作が開発された事例は少ない。新しい技術開発の方向性としては、

① 既存の単位処理・操作技術をより高効率にすること

② 既存の単位処理・操作技術の組み合わせ

に大別される。

既存の単位処理・操作技術の高効率化としては、例えば生物処理の場合、菌体の担体固定化法、AUSB法、UASB法等の開発が行われている。UASB法は、近年、ア

ルコール発酵廃水の処理等の高濃度廃水の処理へ適用せれるようになってきた。ただし、これらの技術の染色廃水処理への適用事例は殆どない。

単位処理・操作技術の組み合わせとしては、前節で述べた「膜処理法＋生物処理法」、その他に「活性炭吸着法＋生物処理法（BAC処理法）」、「オゾン処理法＋紫外線（UV）処理法」等が研究開発されている。

「活性炭吸着法＋生物処理法」は、活性炭を担体として微生物を固定化し、活性炭に吸着した汚濁物質が、活性炭表面に繁殖した微生物により分解されるといった処理方式である。本法は、浄水場の高度処理プロセスとして開発されたが、染色廃水処理についても数件の事例があり、色度のみならずABS等の界面活性剤の除去に関しても有効である。

「オゾン処理法＋UV処理法」は、オゾンにUVを照射しラジカル化することにより、オゾンの反応性を向上させる方法である。オゾンの反応性の向上は、過酸化水素や塩素等の酸化剤との組み合わせも有効である。ただし、染色廃水処理への適用事例はまだない。

[参考文献]

- 文献 1 川崎他：高度膜分離ハンドブック，235(1987)
- 文献 2 井上他：日東技報，26，45(1988)

3.8 その他の留意点

染色整理業は、世の中の動き、経済的動向等の外的要因により製品が各年、各期ごとに異なり、工場内の操業状況、ひいては工場排水の質・量が一定しない。更に、工場内の使用薬品の種類が多いといった特徴がある。このため、染色廃水は、将来どのように変動するか予測が困難な上に、処理そのものも難しい廃水であるといえる。染色廃水処理において、現在もっとも広く採用されている処理方式は、物理化学的処理である凝集沈澱（または浮上）処理と活性汚泥処理等の生物処理の組み合わせ方式である。これらの処理方式は、各企業ごとに独自の変化をもたせているのが通例であるが、設計当初よりその処理条件、処理方式が全く変わらないという設備は、まず無いものと思われる。廃水処理設備の計画は、社会的・経済的な動向と各企業の長期計画に則って立てるのが普通であるが、それらは非常にマクロなものであり、現実の排水に及ぼす影響まで予測する異は困難である。どのような将来変動に対しても対応できる設備を最初から設計するのは、ほぼ不可能である。しかし、廃水処理設備としては、ある程度の変動までは対処できるように設計段階から考慮しておくことが必要があり、ここに設計上の大きな問題点がある。

今後、環境浄化はグローバル化し、それにともない公害に対する規制は、ますます強化されていくものと思われる。これまでの排水基準は、主に生活環境項目としてのpH、BOD、CODなどや健康項目としての重金属や毒物を対象として行われてきたが、最近では、これらに加えて富栄養化物質である窒素・リン、発泡成分である界面活性剤などについても規制の対象になってきた。さらに、日本では最近環境基準として有機塩素化合物（四塩化炭素等）等の化学物質を加える方向にあり、韓国でも早晚同じ方向に進むものと思われる。

染色廃水を現在の排水基準以上に処理し、さらには再利用に耐え得る水質まで処理することは、技術的には十分可能である。しかし、現状ではコストの点でこのような高度の処理は利用され易い方法とは言えず、今後コスト面での改善が必要である。染色廃水処理の対策として、染色工程自体の見直し改善とともに、経済的に適切な高度処理装置の開発が行なわれなければならない。

VI. 日本の廃水処理・再利用システムの紹介

VI. 日本の排水処理・再生利用システムの紹介

1. メッキ工業団地における共同処理

1.1 京浜島中央メッキ工業団地

1.1.1 団地概要

当工業団地は、東京都の公害工場移転集団化事業の一環として既成市街地に立地していたメッキ工業22社とメッキ設備業者1社、メッキ材料供給業者1社を母体として結成された工業団地である（メッキ工業22社のうち11社は協業化して1協業組合となっているので、組合構成法人数は14法人である）。

用水は上水道が各事業所に給水されているが、排水は工業団地で共同処理したのち、公共下水道に放流している。

工業団地の概要は以下のとおりである。

所在地：東京都大田区京浜島2丁目

団地竣工：1977年6月

敷地面積：19,801m²

法人（会社）数：14法人

従業員数：14法人合計で約500名

団地内事業所の概要を表1.1.1に示す。

1.1.2 用排水状況

当団地は、東京港の埋立てにより造成された島（京浜島）に立地している関係上、上下水道能力に制約があり、当団地に入居した22社が既成市街地で操業していた当時の水使用量が1600m³/日であったのに対し、割り当てられた計画給水量は180m³/日であった。このため、団地設立の当初から、用水使用の合理化が不可欠の課題となり、これに対応するために、個別企業の生産工程における節水及び排水の1次処理と、共同処理場における排水の完全処理のシステムについて入念

な検討がなされたうえで、企業の進出が図られた。

表1.1.1 団地内企業の概要
(京浜島中央メッキ工業団地)

No.	資本金 (千円)	従業員 (人)	受注内容	加工内容 (メッキ内容)
1	48,000	43	電子計算機、NC工作機	銅、金、ロジウム、ニッケル
2	37,500	49	電子機器・部品	貴金属メッキ
3	20,000	30	家電部品、自動車部品	プラメッキ、各種合金メッキ
4	9,000	13	家電部品、アクセサリ-	銅、ニッケル、錫、金、銀
5	40,000	16	ミソ部品、医療器、照明器	銅、ニッケル、クロム、真鍮
6	8,000	38	自動車部品、家電部品	金属メッキ、樹脂メッキ、銅
7	16,000	15	ソフテリヤ、照明器具、一般	金、銅、ニッケル、クロム
8	16,000	47	通信機部品、精密部品	銅、ニッケル、クロム、亜鉛
9	2,000	12	通信機部品、家電部品	金、銀、ロジウム、半田
10	15,000	19	音響機器、燃焼器具	アルマイト、着色アルマイト
11	50,000	46	精密光学機器部品	銅、ニッケル、クロム、金
12	246,000	62	自動車部品、通信機部品	貴金属メッキ、電着塗装
13	45,000	30	(営業品目：工業薬品、研	摩材、酸類、設備機械)
14	8,000	13	(営業品目：全自動メッキ装	置、半自動メッキ装置)

1.1.3 排水共同処理

(1) 共同処理センターへの移送

各工場で発生した水洗排水等は、必要に応じて各工場内で1次処理され、工場内に設置された貯槽に系統別に貯留された後、共同処理センターへパイプで移送される。なお、移送に先立ち、貯留槽内の排水の水質調査が行われる。この調査

は処理料金の算定基礎となるもので、事業所内で1次処理がよく行われている排水は料金が安くなるシステムとなっている。

移送管の系統は、1)シアン系、2)クロム系、3)酸・アルカリ系、4)酸性銅系、5)キレート系、6)濃厚酸系、7)ニッケル系の7系統が設置されている。なお、ニッケル系については、浴温が高いため水洗排水が浴液の補給水として用いられるため、現在作動していない。

また、濃厚排水や、交換能力が落ちて再生が必要となったイオン交換塔などは個別に共同処理センターへ搬送する。

(2) 共同処理センターでの処理

共同処理センターでは3名の職員が排水の移送確認、分析及び処理(イオン交換塔の再生を含む)の業務に従事している。

水量の多い酸・アルカリ系排水は連続的に処理されているが、その他の排水は回分式で処理されている。

各系統排水の処理方式は以下のとおりである。

1) シアン系排水の処理

・水洗系統排水

アルカリ塩素法による処理後、凝集沈澱処理を行う。処理水はさらに酸・アルカリ系排水と併せて処理を行う。

・イオン交換塔の集中再生液

電解処理(銅の回収)後、水洗系統排水と一緒に処理する。

2) クロム系排水の処理

・水洗系統排水等

イオン交換処理後回収残渣を中和法で処理する。処理水はさらに酸・アルカリ系排水と併せて処理する。

・イオン交換塔の集中再生液

山元還元(再資源化)

3) 酸・アルカリ系排水の処理

- a. pHを 3以下に降下（1次処理）させた後、
- b. 水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを加えてpHを 9程度とし（2次中和）、凝集沈澱処理する。
- c. その処理水は、さらに急速濾過した後、pH調整し放流する。

4) 酸性銅系排水の処理

・水洗系統排水

イオン交換処理後、酸・アルカリ系排水と併せて処理する。

・イオン交換塔の集中再生液

電解処理（銅の回収）後、酸・アルカリ系排水と併せて処理する。

5) その他の排水

キレート系排水については、各工場で個別に処理されたことを分析により確認の後受取り、酸・アルカリ系排水の最終pH調整の前の槽に移送する。

また、濃厚酸排水については、酸・アルカリ系排水の1次中和（pHを 3以下に降下）用に用いる。

各系統の排水量は、以下のとおりである。

- | | |
|------------|-------------------------|
| a. シアン系 | : 11 m ³ /日 |
| b. クロム系 | : 10 m ³ /日 |
| c. 酸・アルカリ系 | : 100 m ³ /日 |
| d. 酸性銅系 | : 3 m ³ /日 |
| e. キレート系 | : 3 m ³ /日 |

当団地における水使用及び排水処理システムの系統図を図1.1.1に示す。

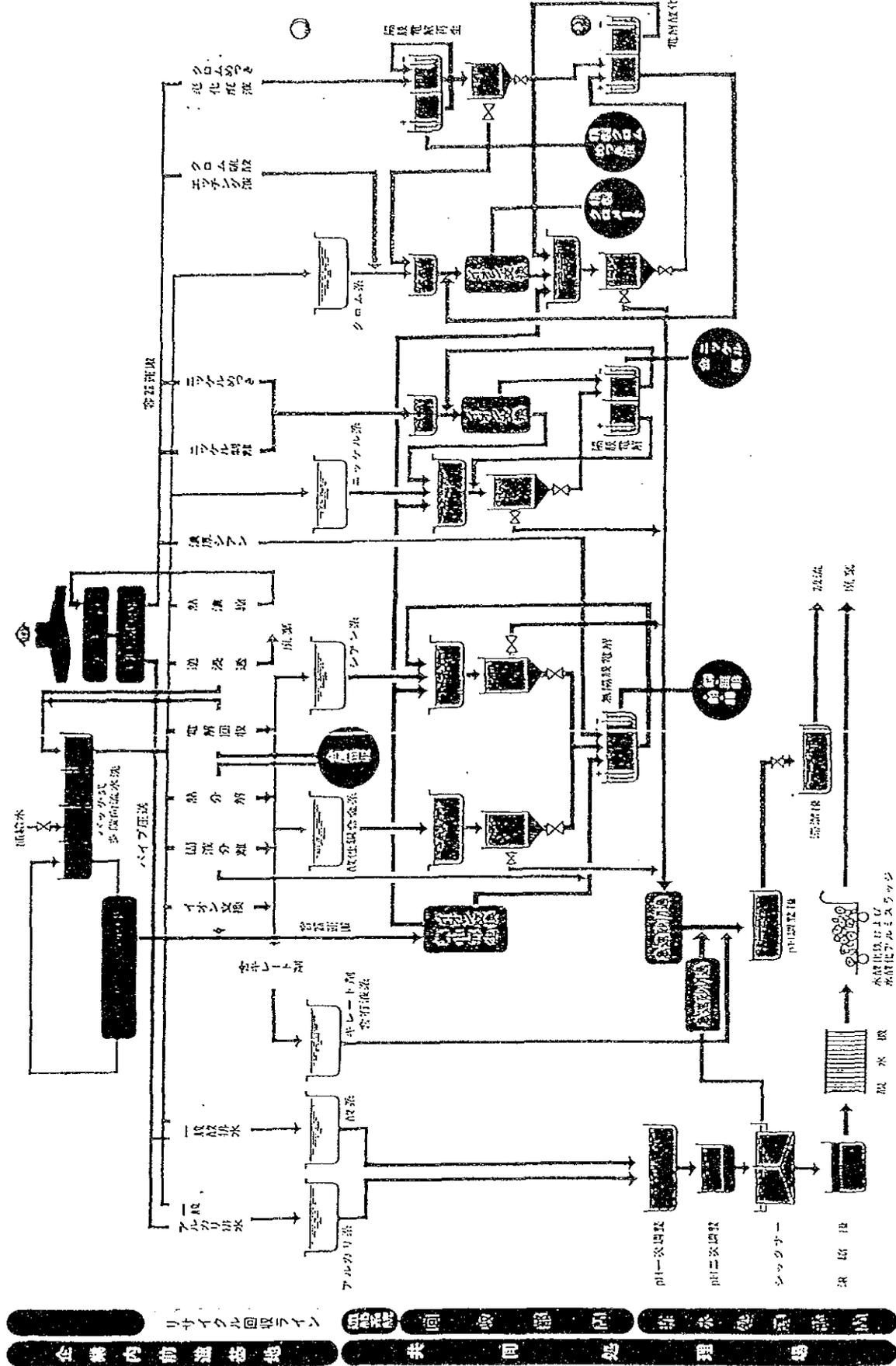


図 1.1.1 排水処理システム (京浜島中央メッキ工業団地)

(3) 処理水水質

処理水（放流水）水質の一例を表 1.1.2 に示す。ここに示された水質はすべて排水基準（本工業団地は下水道区域にあるので、下水道法に基づく規制を受ける）を満足している。

(4) 処理費用

本工業団地の排水処理費は、平均で売上高の約 1 % である。各企業が既成市街地で操業していた当時の排水処理費は売上高の 3 ~ 4 であったので、これと比較すると有利な状況にある。

排水処理費が少なくてすむ理由として、次の点があげられる。

- 1) 節水を行い排水量が減ったため、処理施設の規模が小さくてすみ、設備建設費と処理薬品が少なくてすんでいる。
- 2) 共同処理を行っていることにより、排水処理に従事する人の数が少なくてすんでいる。
- 3) 水使用量が 10 分の 1 になったことにより、上下水道料金が同様に 10 分の 1 程度になっている。

表 1.1.2 放流水量及び放流水質
(京浜島中央メッキ工業団地)

項目	pH	Cu	Zn	Fe	T-Cr	Cr ⁶⁺	n-Hex	T-CN	F
処理水水質	7.1	0.2	0.2	2.0	0.2	0.0	1.6	0.1	2.5
排水基準	6-9	3	5	10	2	0.5	30	1	15

注) 単位は pH を除き、すべて [mg/l] である。

1.2 城南電化共同組合・東糀谷めっきセンター

1.2.1 団地概要

当工業団地は、1970年東京都都市改造会議により策定された「都内電気めっき業の公害防止と共同化」のマスタープランに基づき、東京都城南地区のめっき企業を対象に造成されたものである。

当初、15事業所から参加希望があったが、最終的に9事業所からなる工業団地として発足した。

用水は上水道が各事業所に給水されているが、排水は工業団地で共同処理したのち、公共下水道に放流している。

また、当団地は排水処理以外に、原材料の購入、受注活動、メッキ技術の研究・開発などにおいても共同事業を進め、個々の企業では望めなかった企業の質にわたる高度化を図っている。

工業団地の概要は以下のとおりである。

所在地　：東京都大田区東糀谷6丁目

団地竣工：1975年9月

会社数　：9社

従業員数：9社合計で約300名

団地内事業所の概要を表1.2.1に示す。

表 1.2.1 団地内企業の概要
(城南電化共同組合)

No.	資本金 (千円)	従業員 (人)	受注内容	加工内容 (メッキ内容)
1	5,000	10	ICリットフレーム	銀、ステンレスの不動態処理
2	10,000	140	航空機部品、計測器部品	金、銀、カドミ、亜鉛
3	10,200	18	ステレオ、テレビ、電子機器	亜鉛
4	5,000	12	自動車部品、事務機部品	ニッケル、錫、銀
5	10,000	20	電気部品、精密機械部品	金、銀、銅、ニッケル
6	7,100	18	事務器、通信機、娯楽機	銅、光沢ニッケル、クロム
7	9,000	20	自動車部品、機械工具	銅、光沢ニッケル、クロム
8	4,000	7	信号部品、電気計器部品	銅、ニッケル、クロム、亜鉛
9	6,000	25	自動車部品、弱電部品	銅、半光沢ニッケル、クロム

1.2.2 用排水状況

前述のように、当団地では各事業所が上水道を使用し、排水は団地全体で共同排水処理をおこなっている。

当団地では、完全な「無公害めっきセンター」を実現するために、団地内各企業において生産ライン内での回収を含めた4段以上の向流水洗やスプレー水洗等の節水対策を実施し、また床に排水域分別堤と排水系別ピットを設けて、いっ水による槽外への排水流出を防止するなど、発生源対策に完璧を期している。

また、団地内の2事業所で共同排水処理施設で処理した水の再利用（排水の再利用）を行っている。再利用量は2社合計で約70m³/日である。

1.2.3 排水共同処理

(1) 処理能力

排水処理装置の能力は $400\text{m}^3/\text{日}$ である。

排水は各系統別に分別して収集し、共同処理を行う。排水系統の種類と各系統の処理能力は以下のとおりである。

a. シアン亜鉛系	$60\text{m}^3/\text{日}$
b. シアン銅系	$50\text{m}^3/\text{日}$
c. 酸・アルカリ鉄系	$140\text{m}^3/\text{日}$
d. 酸・アルカリ銅系	$60\text{m}^3/\text{日}$
e. ニッケル系	$30\text{m}^3/\text{日}$
f. ピロリン酸銅系	$10\text{m}^3/\text{日}$
g. クロメート系	$50\text{m}^3/\text{日}$

(2) 処理方式

排水処理の系統図を図1.2.1に示す。

(3) 水質

水質データはないが、下水道放流であるので、処理水水質は前述の「京浜島中央メッキ工業団地」の水質と同じ程度と思われる。

(4) 処理コスト

排水処理のコストは平均で約 $250\text{円}/\text{m}^3$ である。

また、処理水を公共下水道に放流する費用が約 $250\text{円}/\text{m}^3$ であり、上水道の費用が $400\text{円}/\text{m}^3$ であるので、各社が水に関して支払う費用は $900\text{円}/\text{m}^3$ である。

2. 染色工業団地

2.1 兵庫県繊維染色工業協同組合

2.1.1 協同組合概要

当協同組合は、兵庫県西脇市と同市近隣郡部の事業所で組織しているものである。

当地域は先染織物（糸染め）の産地として発展したものであり、かつては糸の種類は綿が中心で、染色方法も「かせ染め」が中心であったが、最近ではポリエステル、綿混紡品を中心とする合繊糸が主で、染色方法も「チーズ、ビーム染色」が中心となっている。

当協同組合の組合員は16社であるが、このうち染色排水処理施設の共同運営に参加しているのは11社である。残る5社は各社で独自に処理施設を設置し、排水処理を行っている。

また、共同処理の運営に参加している11社のうち6社の排水は集中処理を行い、残り5社の排水は各社に設置した5箇所の処理施設で処理されている。

当協同組合は、もともと当地域に立地していた企業が社会的要請に基づいて組織したものであり、一般の工業団地のように、各事業所が一カ所に集合しているものではない。したがって、共同処理も都市部の6社では集中共同処理であるが、農村部の5社では、共同処理事業に加入はしているが、排水処理は実質的には各社で行っている。なお、スラッジの処理は11社が共同で行っている。

表 2.1.1 共同処理施設加盟事業所の概要
(兵庫県繊維染色工業協同組合)

No.	資本金 (千円)	従業員 (人)	水 使 用 量 (m ³ /日)			
			淡排水	濃厚排水	合 計	
1	8,000	150	3,100	500	3,600	共同処理場
2	100,000	400	4,200	450	4,650	〃
3	80,000	250	4,900	400	5,300	〃
4	12,000	80	2,200	400	2,600	〃
5	14,000	40	1,700	300	2,000	〃
6	8,000	80	1,200	150	1,350	〃
7	20,000	80	3,300	500	3,800	
8	24,000	80	2,500	450	2,950	
9	30,000	80	2,200	400	2,600	
10	7,000	25	1,600	200	1,800	
11	10,000	25	2,000	250	2,250	

注) 加工内容はすべて「合繊糸の染色」である。

2.1.2 用排水状況

当協同組合に加盟している染色工場の多くは、主として河川水を工業用水の水
源としているが、河川水は水量が十分ではないので、不足した場合には地下水を
揚水している。しかしながら、地下水もあまり豊富ではないため、当地の繊維産
業は歴史は古いものの水資源には恵まれていない。

また排水に関しては、当地域は「瀬戸内海環境保全特別措置法」の適用区域で
あり、他の地域よりも厳しい排水基準が定められている。

2.1.3 排水共同処理

(1) 処理方式

排水共同処理施設は、最初、凝集沈澱処理を中心とした設備でスタートしたが、前記「瀬戸内海環境保全特別措置法」等との関係から、下記に示すとおり、今までに2度にわたる増設を行い設備を充実させてきている。

- ・ 1970年11月：凝集沈澱処理設備を建設し、処理開始。
- ・ 1978年 6月：凝集沈澱の後処理として活性汚泥処理装置を増設。
- ・ 1981年10月：総量規制に合わせ、CODと排水量の自動計測・記録設備増設

処理施設の構成図を図 2.1.1に示す。

処理方法は、まず最初に各染色工場で濃厚排水と淡排水とに分離し、濃厚排水は処理施設に送る。処理施設では凝集沈澱を行ったのち、さらに活性汚泥処理を行う。これらから生じるスラッジは消却され、消却灰はピットに収納される。また、各工場で分離した淡排水の方は工場内で中和処理して河川に放流される。これらの淡排水の放流先にも上記CODと排水量の自動計測・記録設備が設置されている。

西脇処理場（共同処理場）のフローシートを図 2.1.2に示す。設備の管理は協同組合事務局で行っている。

また、市外の各事業所に設置された排水処理場の処理フローシートを図 2.1.3に示す。各事業所ともにほぼ同様の処理方式であり、設備の管理は各事業所で行っている。

西脇処理場の処理能力は $2780\text{ m}^3/\text{日}$ であるが、最近の処理量は $2200\text{ m}^3/\text{日}$ である。

染色共同排水処理施設構成図

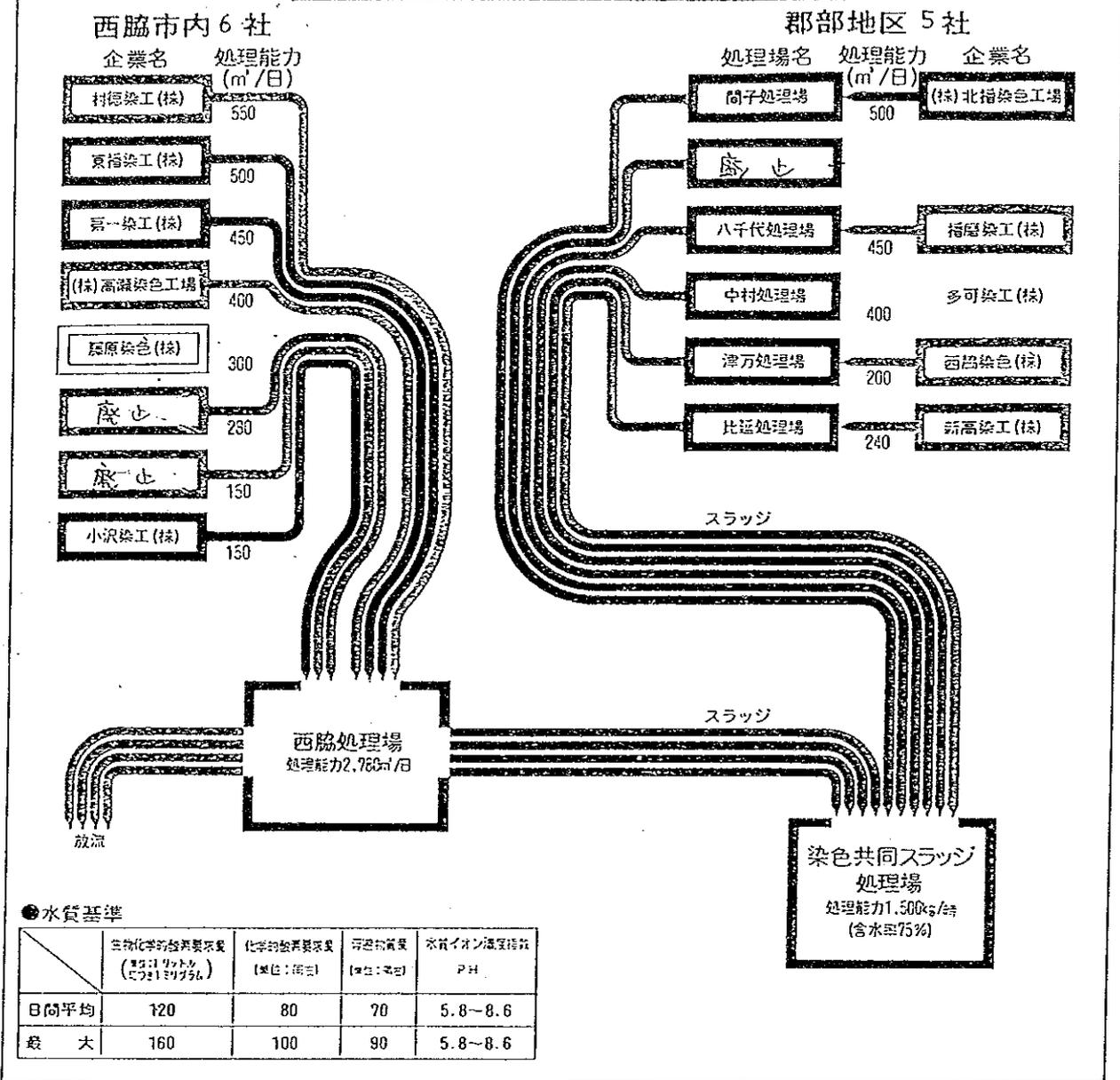


図 2.1.1 共同排水処理構成図 (兵庫県繊維染色工業共同組合)

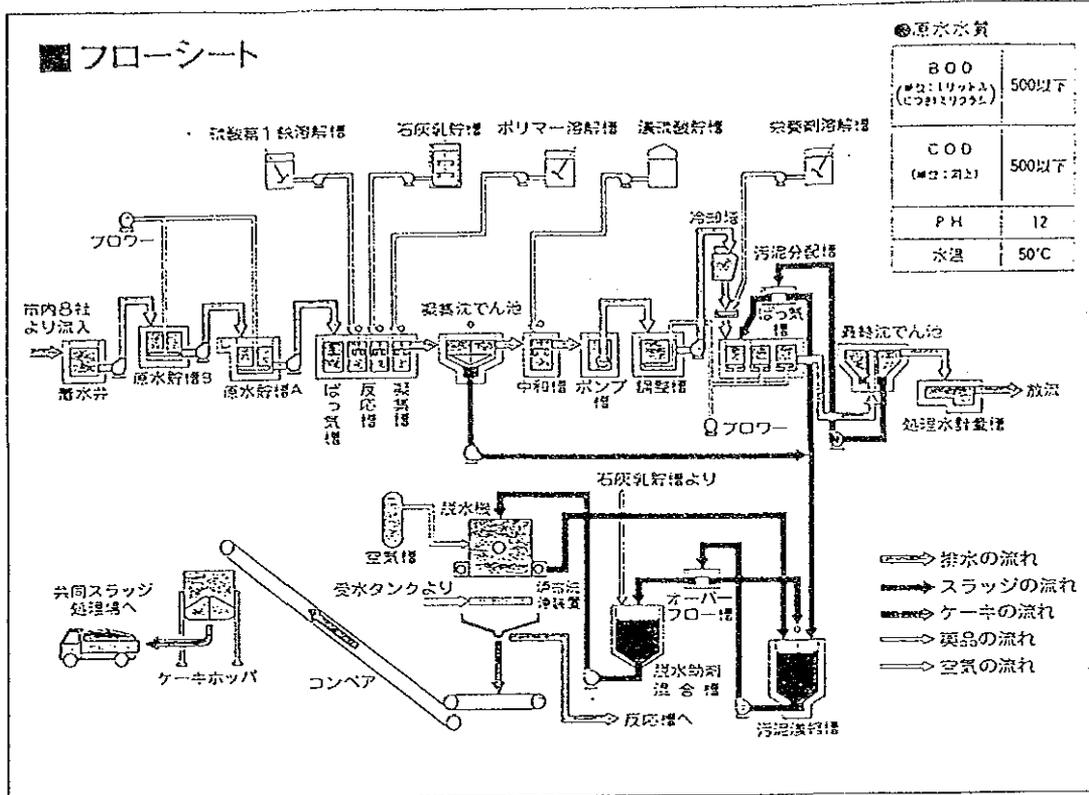


図 2.1.2 西脳処理場フローシート

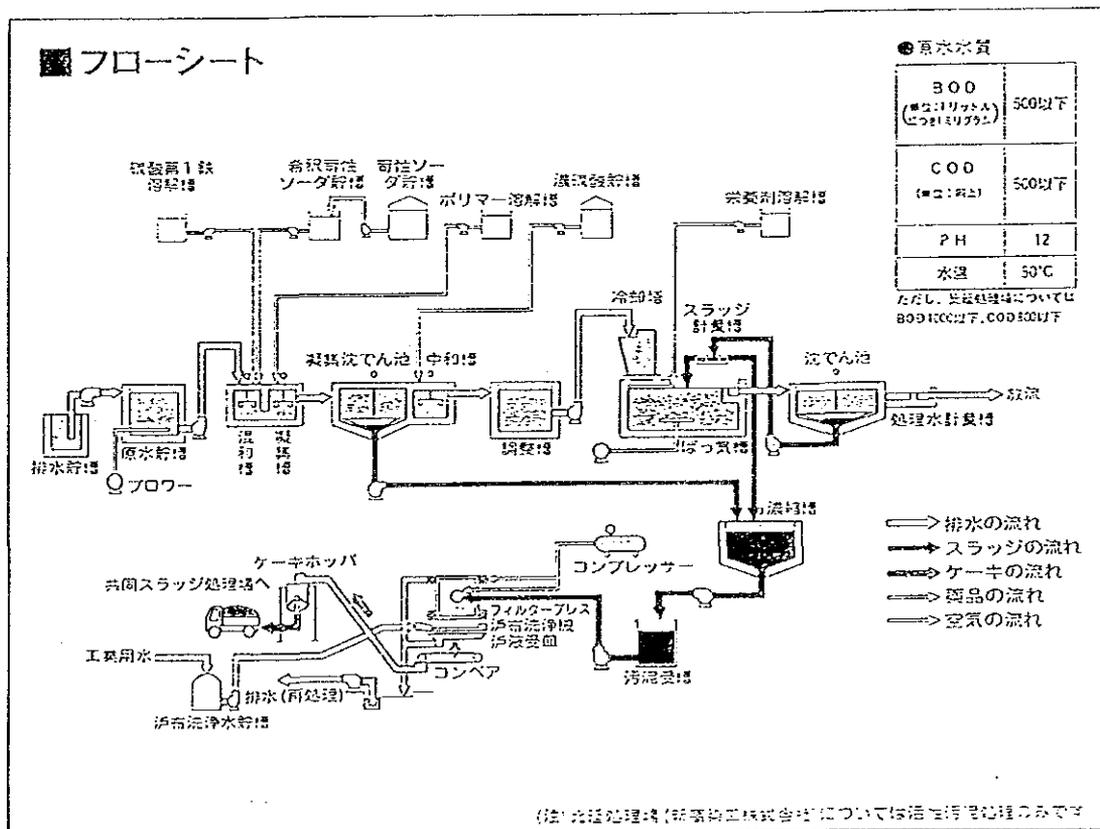


図 2.1.3 郡部地区処理施設フローシート

(2) 水質

西脇処理場の原水及び処理水の水質を表2.1.2に示す。

「瀬戸内海環境保全特別措置法」で規定されたCODの濃度規制値は70mg/ℓ、総量規制値(負荷量)は

$$2780\text{m}^3/\text{日} \times 70\text{mg}/\ell = 194.6\text{kg}/\text{日}$$

であるが、同表からわかるとおり、現在のところ濃度、負荷量ともに余裕のある処理状態である。

表2.1.2 原水及び処理水水質
(兵庫県繊維染色協同組合西脇処理場)

	p H	S S	C O D	B O D
原 水	10 - 11	20-30	400	300
処 理 水	7.5-8.0	5	50	5
負 荷 量	-	-	110kg/日	-

注) 1. 水質の単位はpHを除き、すべて[mg/ℓ]である。

2. 負荷量の計算は、処理水量2200m³/日で計算した。

2.2 福井県染色工業協同組合・東工処理場

2.2.1 協同組合概要

当協同組合は、福井県鯖江市にある工業団地に立地している染色工場5社からなるものである。

当地域は、もともとは絹織物の染色整理が主として行われていたが、30年ほど以前から、合成繊維の染色整理が主体となっている。当協同組合の事業所もすべて合成繊維の染色整理工場である。

各事業所から出た排水は集合し、共同処理を行っている。

協同組合に加入している事業所の概要を表 2.2.1に示す。

表 2.2.1 事業所の概要
(福井県染色工業協同組合)

No.	資本金 (千円)	従業員 (人)	排水量 (m ³ /日)
1	200,000	450	7,000
2	100,000	150	1,200
3	45,000	80	1,050
4	-	25	50
5	-	-	120
合計			9,420

注) 資本金、従業員の(-)は不明のため未記入

2.2.2 用排水状況

当地域では工業用水道が供給されており、各事業所で工業用水道水を利用している。しかしながら、大手の事業所ではそれだけでは水が不足するために自家用の井戸で水を汲み上げている。しかしながら、地下水は水質が悪いためには除鉄処理をしたのち使用している。

排水は工業団地造成とともに、共同排水処理を計画し実施してきている。

2.2.3 排水共同処理

(1) 管理

今まで示してきた共同処理施設は民間企業の共同体の産業排水処理施設であり、排水基準も民間企業の基準と同様の規定を受けるのに対し、当処理施設は 2.3 で述べる「尾西地方特定公共下水道」と同様、特定公共下水道の終末処理施設として規定されている（「特定公共下水道」については、「2.3 尾西地方特定公共下水道」のなかで説明する。）。

県の「上乘せ条例」では、染色工場より終末処理施設の排水基準のほうが厳しい値となっているが、地域の特殊事情から染色工場の排水処理施設と同じ基準が設けられている。

管理は鯖江市下水道課の管轄のもとにあるが、設備の維持管理は当協同組合職員が行っている。

(2) 処理能力、処理方式

処理能力は $12,000\text{m}^3/\text{日}$ であるが、現在の処理量は表 2.2.1 に示した 5 社の合計値の約 $10,000\text{m}^3/\text{日}$ である。

(3) 処理方式

上記 5 工場から排出された染色排水を集め、生物処理と凝集処理により処理し、河川に放流している。

生物処理は、曝気槽のなかに直径約 1 cm 程度の粒子（石ころ）を充填した接触酸化方式で、凝集処理は、PAC と高分子凝集剤による凝集沈澱処理である。

沈澱汚泥もベルトプレスにより、当処理場内で脱水処理している。脱水汚泥の発生量は一日5 t程度である。

(4) 水質

原水及び処理水の水質は表 2.2.2に示すとおりである。

表2.2.2 原水及び処理水水質
(福井県染色工業協同組合)

	p H	S S	C O D	B O D	透視度
原 水	10-12	60-70	180	300	—
処 理 水	7.0	10	50	30	30cm以上
処理目標値	5.8-8.6	15	—	40	30cm以上

注) 1. 水質の単位はpH、透視度を除き、すべて[mg/l]である。

2.3 尾西地方特定公共下水道

2.3.1 概要

公共下水道が、主として市街地の下水を集めて処理するものであるのに対して、特定公共下水道は主として工場からの排水を集めて処理するものである。工場などの公害防止を目的とするため、施設の運営管理は企業者の負担で行うことが原則とされている。

尾西地方は、全国一の毛織物の生産を誇っており、毛織物生産に関連する紡績、染色及び整理業の事業所が当地域に約 200事業所分布している。これらの事業所はほとんどが中小企業のため、今まで排水処理施設が不十分であり、付近の河川を汚してきていた。

そこで、1961年尾西市を中心とした2市1町による広域的な下水道事務組合が組織され、1970年終末処理場を含む施設が完成し、特定公共下水道としての利用が開始された。

利用事業所数は約120事業所、集水管渠の総延長は58km、集水面積は2,600haである。

2.3.2 終末処理場

終末処理場の概要は以下のとおりである。

所在地 : 愛知県一宮市萩原町

処理能力 : 100,000m³/日

処理工場数 : 約120工場

処理方式 : 活性汚泥法

汚泥処理 : 脱水及び汚泥焼却(多段乾留炉)

処理フローを図 2.3.1に示す。また設備の配置図を図 2.3.2に示す。

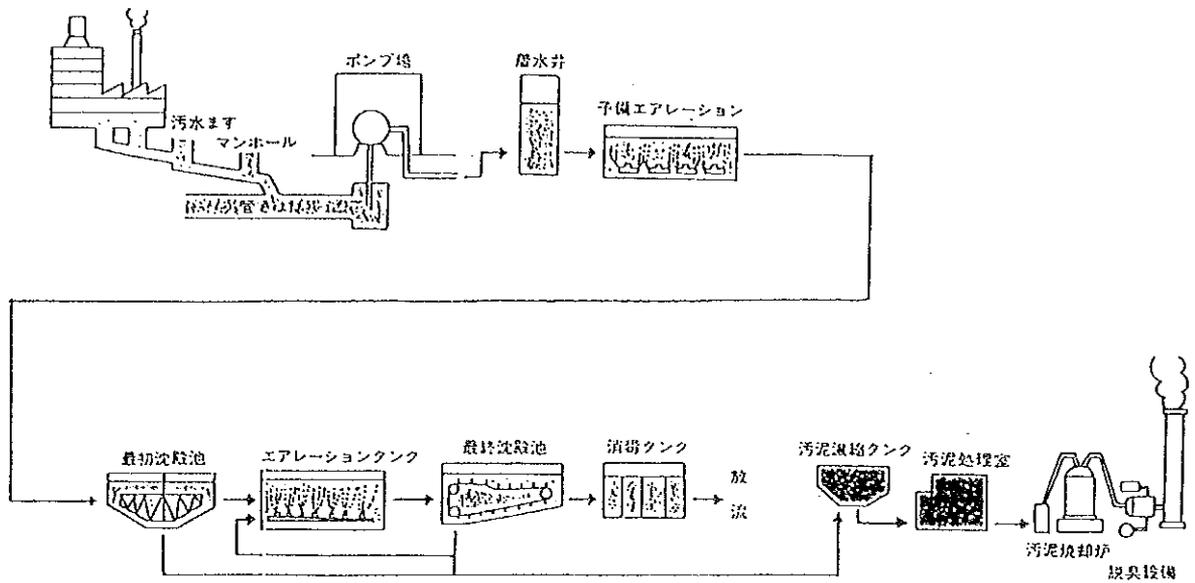


図 2.3.1 処理フロー（尾西地方特定公共下水道）

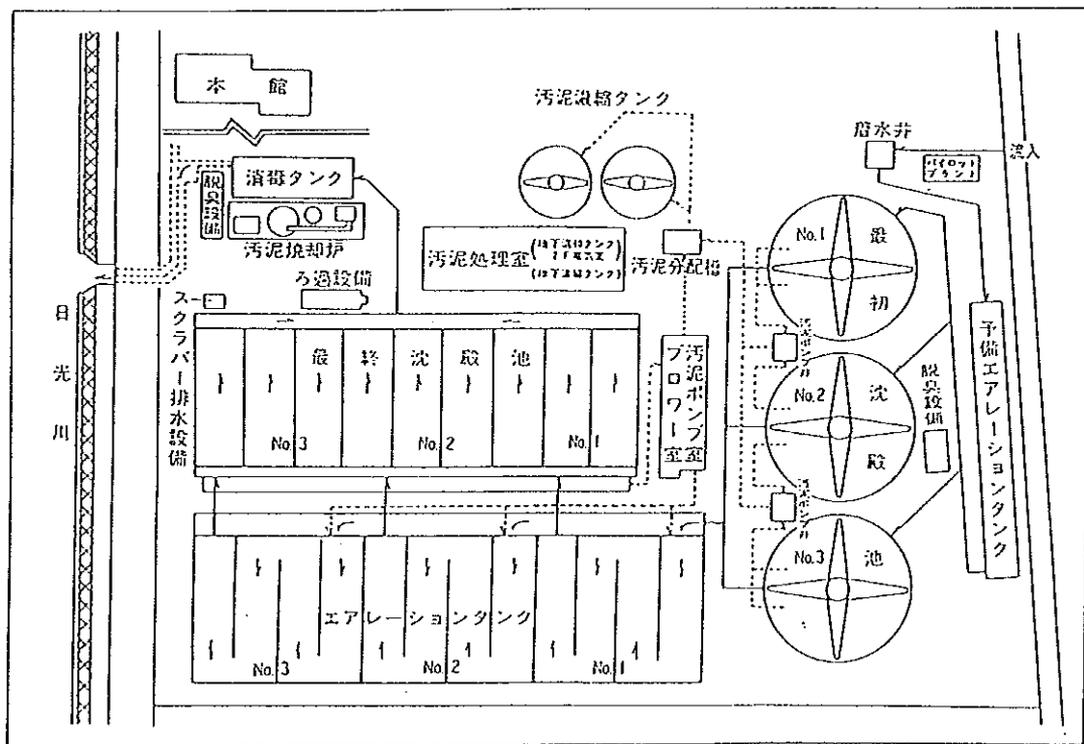


図 2.3.2 処理施設配置図（尾西地方特定公共下水道）

2.3.3 水質

原水及び処理水の水質は表 2.3.1に示すとおりである。

表 2.3.1 原水及び処理水水質
(尾西地方特定公共下水道)

	p H	S S	C O D	B O D	透視度
原 水	8-9	100	160	160	5cm
処 理 水	7.0	25	65	8	15cm
排水基準	5.8-8.6	70	—	20	—

注) 1. 水質の単位はpH、透視度を除き、すべて[mg/ℓ]である。

VII. 付 属 資 料

1. 最適システム導入の為の調査の手引き

最適システム導入の為の調査の手引き

1. 概要

工場または工業団地を対象として、廃水処理・再生利用の最適システムを導入する為の調査を行う場合、その手順を図に示す。

以下に、各STEPについて簡単に解説する。

2. STEP 1 背景及び目的の認識

最適システムが必要とされるには、相応した背景及び目的があるはずである。予めそれを明確にしておかないと、調査の進めかたを誤るおそれがある。

通常考えられる背景・目的としては、以下の項目がある。

(1) 既存の廃水処理施設の改良

ここでは、排水基準が厳しくなった場合、廃水量が増大した場合等における廃水処理施設の対応策の検討が考えられる。

(2) 廃水処理施設の新設

全く新たに廃水処理施設が建設される場合の検討が考えられる。

(3) 使用水量または排水量の削減

生産量が増大して使用水量が増えたにもかかわらず、用水の供給が追いつかない場合、濁水等で用水の供給量が減少した場合、地盤沈下防止のため揚水量を削減せねばならない場合、環境保全のために廃水量を削減せねばならない場合等が考えられる。

(4) 使用水量または排水量が制限されている場合の用排水計画

新しく工業団地や工場が建設される地域において、使用水量や排水量が制限されている事がある。このような場合には、その制限内で団地等の用排水計画がたてられねばならない。

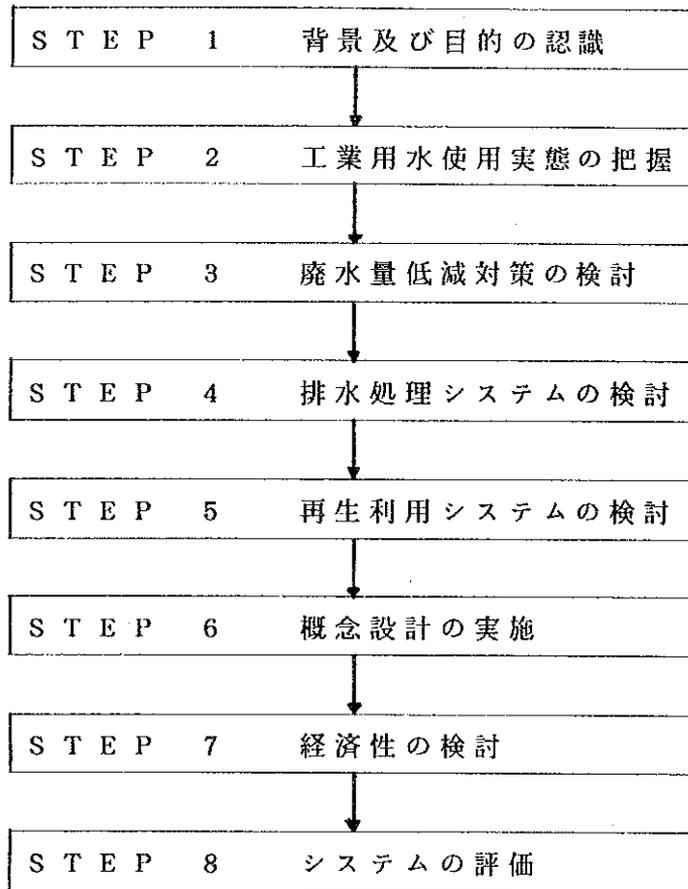


図. 最適システム導入の為の調査手順

3. STEP 2 工業用水使用実態の把握

最適システムの導入を検討するためには、工場の工業用水使用実態を把握することが最も重要である。いかに最新の技術を適用しようとしても、適用対象の実態が不明瞭であれば、有効な技術の適用は不可能である。

実態を把握する方法としては、①アンケート調査、②訪問調査、③水量測定、④水質測定等がある。これらの方法について以下に説明する。

(1) アンケート調査

この調査がすべての検討の基礎となり、しかも比較的容易に実施出来るので、是非実施すべきである。

2. 参考資料に今回の調査に使用されたアンケート調査表（メッキ工場及び染色工場用）が示されている。

(2) 訪問調査

アンケート調査に記入された事項の確認、記入されていない事項の聞き取りが主要な目的である。単に書類に記入された情報のみでなく、実際に工場の技術者から聞き取った情報が貴重である。

(3) 水量測定

工場全体の水バランスを作成するためには、工場各部の使用水量を知る必要がある。使用水量は時間により変動するので、工場において長期間にわたって測定された値を採用するのが好ましいが、測定値が無い場合には、必要な箇所を選んで実際に測定する必要がある。ただ、前述のように時間変動があるので、測定値の取り扱いには注意する必要がある。

(4) 水質測定

廃水処理装置、再生利用装置の計画のためには、廃水及び用水の水質を知る必要がある。用水の水質はほぼ一定であるが、廃水の水質は使用水量と同様に時間により変動するので、水量と同様、工場において長期間にわたって測定された値を採用するのが好ましい。実際に測定する場合は、使用水量と同様に測定値の取

り扱いには注意する必要がある。

4. STEP 3 廃水量低減対策の検討

把握された工業用水使用実態に基づき、廃水量の低減対策を検討する。その手法はⅡ. メッキ工業団地及びⅢ. 染色工業団地の3.2 廃水量の低減対策に述べられている。

5. STEP 4 廃水処理システムの検討

廃水量低減対策が実施された後の廃水の条件（水量、水質等）に基づき、最適な廃水処理システムが検討される。検討方法はⅡ. メッキ工業団地及びⅢ. 染色工業団地の3.3、に示されている。また各ガイドラインには、廃水処理システムの検討のための基本的事項が示されている。

6. STEP 5 再生利用システムの検討

再生利用が必要とされる場合は、STEP 4と同様な方法により最適な再生利用システムが検討される。この検討方法はⅡ. メッキ工業団地及びⅢ. 染色工業団地の3.4に示されている。また各ガイドラインの4.5にも基本的事項が示されている。

7. STEP 6 概念設計の実施

最適システムが選定されたならば、その概念設計が実施される。Ⅱ. メッキ工業団地及びⅢ. 染色工業団地の3.5には概念設計の実施例が示されている。

8. STEP 7 経済性の検討

概念設計に基づいて、プロセスの建設費、運転費等の経済性が検討される。その事例はⅡ. メッキ工業団地及びⅢ. 染色工業団地の3.6に示されている。

9. STEP 8 システムの評価

システムの評価方法は、その目的によって異なる。しかし、STEP 4、STEP 5において十分に技術的検討がなされているので、評価の主体は経済的な評

価となる。

Ⅱ. メッキ工業団地及びⅢ. 染色工業団地の 4に、財務・経済分析の実例が示されている。

廃水の共同処理場が、独立した事業体とみなされる場合の財務分析は比較的容易である。しかし上記の実例にも示されているように、今回の様な公害防止施設に対する経済分析には定まった手法がなく、極めて困難である。

従って、財務分析が良好ならばそのシステムの評価は高いと言える。

10. 調査を実施するための組織

この調査が実施されるためには、以下に示すような専門家や組織が必要とされる。

(1) 全体計画取りまとめの専門家

この専門家は、全体計画を作成し調査全体を指導する。この専門家は特定の分野の専門家である必要はないが、工場の生産工程、工業用水の使用状況、廃水処理技術等についての幅広い知識が必要とされる。

(2) 生産工程と工業用水の使用に関する専門家

この専門家は、STEP 2 工業用水使用実態の把握及びSTEP 3 廃水量低減対策の検討を実施する。

これらのSTEPでは、廃水処理よりも生産工程とそこで使用されている用水状況に関する知識が重要となるので、上記の専門家が行うことになる。

(3) 廃水処理技術の専門家及び専門企業

調査の主要な部分を占めるSTEP 4-7は、これらの専門家と専門企業により実施される。この部分は最も作業量が多いので、その作業量に見合った組織であることが必要である。

(4) 財務・経済分析の専門家

前述のように、STEP 8は経済的な評価が主体となるので、その専門家が必

要である。

(5) その他

STEP 2 (3)水量測定は、熟練者により行はれるのが好ましいが、未経験者でも少し訓練を受ければ、比較的容易に行われる。

(4)水質測定は水質分析の専門企業に依頼して行うのが便利で、この調査の為に特に水質分析の専門家は必要とされない。

ここに述べられた各種の専門家の内、(3)(4)の専門家は比較的得られやすいが、(1)(2)の専門家はなかなか得られ難いので、調査が行われるに際しては事前に十分検討しておく必要がある。

以上