

低圧逆浸透膜を用いる電気メッキ廃水の処理

大阪産業大学 正会員 尾崎 博明

タイ国 pollution Control Department Wilasinee Saktaywin

1. はじめに

膜分離法の中でも低圧逆浸透膜を用いる方法は、低圧下でも高い溶質阻止能と水透過性を有するため、今後、浄水、地下水処理や下・廃水処理などの多様な分野で利用されると期待されている。著者らは、低圧逆浸透膜による有機性及び無機性物質の分離特性について検討を行ってきたが¹⁾²⁾、本報では、低圧逆浸透法の無機性廃水処理への適用の一環として、メッキ廃水処理について実廃水等を用いるラボスケール実験により検討したので報告する。

2. 実験装置と方法

表 1 メッキ廃水の組成

指標	単位	統合廃水	Cr 洗浄液
pH	(-)	2.43	2.36
TS	mg/l	564	719
SS	mg/l	3	4
NO ₃ -N	mg/l	253	330
SO ₄ ²⁻	mg/l	46	22
Cl-	mg/l	260	325
Na	mg/l	160	90
K	mg/l	50	20
Ca	mg/l	10	17.5
Mg	mg/l	1.5	2.5
Fe	mg/l	10	-
Cr	mg/l	167	315
Ni	mg/l	26	-
Cu	mg/l	17	-
Cond.	mS/M	970	1315

用いた膜分離装置は、大別してポンプ部(日東電工(株)製、RUM2)と平膜(有効膜面積:60cm²)を装着するメンブレンテストセル部(日東電工(株)製、C-10T)とから構成され、ポンプ加圧による薄層流クロスフロー方式で膜透過実験を行った。実験に供した膜は、超低圧逆浸透膜に属する ES20 (全芳香族ポリアミド系)のほか、性能比較のための NTR-759HR (従来型全芳香族ポリアミド系)、LF10 (全芳香族ポリアミド系とポリビニルアルコール系の複合)及び NTR-729HF (従来型ポリビニルアルコール系)を含むあわせて4種の膜(いずれも日東電工(株)製)である。これらの中で ES20 と LF10 は超低圧型の膜であり、LF10 は低ファウリング膜として知られている。これらの膜の公称の NaCl 阻止率は順に 99.7%、99.5%、92%、99.5%である。供試液には、基礎的知見を得るために

Cr₃(NO₃)₃、NiCl₂、CuCl₂の各水溶液(初期濃度:各 50mg/L)のほか、さらにメッキ工場からの実廃水として、クロム洗浄廃水及び Cr、Ni、Cu の重金属を含むメッキ統合廃水を用いた。廃水中の各重金属の主な形態は Cr₂O₇²⁻、Ni²⁺、Cu²⁺である。実廃水の組成を表-1に示す。なお、供試液温度は 25±2 に保ち、圧力は 0.45Mpa あるいはそれ以下の一定圧力で操作した。供試液の pH は pH コントローラーを用いて NaOH 溶液と HCl 溶液とにより所定値に保った。透過液は 20 分ごとに採取し、水透過フラックスと溶質(重金属等)濃度の測定に供し、透過液の水質が安定するまで実験を続けた。試料液中の各種重金属濃度は、試料液を 0.45 μm のガラスろ紙でろ過し、酸性にした後、原子吸光光度計(Z-8230 Polarized Zeeman, AAS)により測定した。

3. 実験結果と考察

3-1. 重金属溶液の分離特性

Cr、Ni、Cu の各水溶液の水透過フラックスの圧力依存性を ES20 膜について確認したところ、一価の塩で見られるように線形関係があった。阻止率は圧力の増加とともに上昇し、いずれの重金属についても 0.3Mpa 以上でほぼ一定値に近づき、Cr で 99.5%以上、Cu と Ni で 99%以上の値となった。阻止率の pH 依存性の例を図-1に示す。阻止率の値は全体的に高いが、pH7 以上でより高く、低 pH 域でやや低くなる傾向がみられた。これは、pH7 以上で Cr と Cu が、pH9 以上で Ni がそれぞれ水酸化物沈殿を形成し始めることと対応していると考えられる。また、ES20 を含めて通常の低圧逆浸透膜は中性からアルカリ域で負に帯電しており、pH の低下とともにその電位の絶対値が減少し、pH3 付近でゼロ(ES20 の zpc は 2.66)となることがわかっている³⁾。

キーワード 低圧逆浸透膜, 膜処理, メッキ廃水, 重金属, クロム

連絡先 〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1 大阪産業大学土木工学科 尾崎博明 TEL 072-875-3001 (代)

低 pH 域での若干の阻止率の低下は、このような膜電位（絶対値）の減少とも関連している可能性がある。なお、カルシウムやマグネシウムのような二価イオンが共存するとその濃度とともに重金属の阻止率が若干低下していくことが別の実験によりわかった。

3-2. 実廃水中重金属の分離特性

(1)膜の種類と阻止率 各種の膜を用いてメッキ統合廃水中の重金属分離を行った結果(pH7)を図 - 2 に示す。ES20 膜による阻止率が一般的に最も高く、とくに Cr については99%以上の値が得られた。阻止率は、次いで LF10、NTR759HR、NTR729HF の順に高く、とくに ES20 及び LF10 の超低压逆浸透膜で96%以上の高い値が得られた。ES20 による阻止率は、このような実廃水でも公称の NaCl 阻止率に近いものであったが、他の膜については概して公称値より低く、とくに NTR729HF による Cu の阻止率は85%以下であった。

ただし、さらに高い圧力下(0.9Mpa)での実験では90%以上となる実験結果も得られており、圧力依存性が高い可能性がある。表 - 2 に重金属を1種のみ含む溶液に関する阻止率とメッキ統合廃水中の重金属阻止率との比較(ES20)を示す。後者の阻止率が若干低い傾向があり、共存物質の影響と考えられる。

(2)阻止率の pH 依存性 ES20 膜によるメッキ統合廃水中及びクロム洗浄廃水中重金属の pH7 と pH3 における阻止率を図 - 3 に示す。いずれの廃水についても、図 - 1 の結果と同様に低 pH で阻止率が低下する傾向がみられた。とくに Cr についてこの傾向が顕著であり、pH3 では阻止率が95%前後にまで低下した。

4. まとめ

超低压逆浸透膜（とくに ES20）は、合成した重金属溶液に対してだけでなく実メッキ廃水処理においても高い重金属阻止率を示すことがわかった。ただし、実廃水をそのままの pH で処理する場合は特にクロムについて阻止率が低下する傾向があり、長時間運転による重金属分離特性とともに、今後さらに検討を重ねることが必要である。

参考文献

- 1) H. Ozaki, H. Li ; Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane, Water Research, 36(1), 123-120 (2002)
- 2) 尾崎博明ら；浸漬型膜分離活性汚泥法と低压逆浸透法による多成分系廃水の処理、土木学会論文集、No.552/ -1、65-74(1996)
- 3) 尾崎博明ら；低压逆浸透膜の溶質分離に及ぼす膜の電位の影響、環境工学研究論文集、38、353-358 (2001)

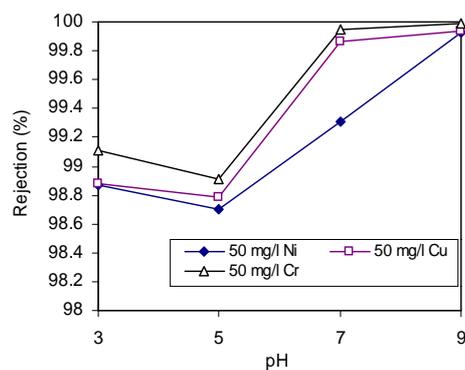


図 - 1 重金属阻止率の pH 依存性 (ES20, P = 0.35MPa)

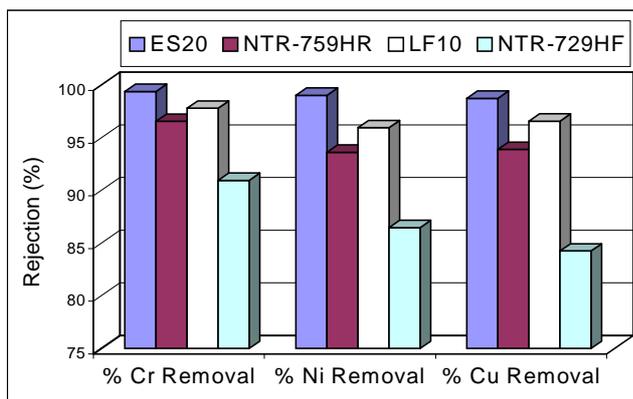


図 2 膜の種類と重金属阻止率 (メッキ統合廃水、0.45Mpa)

表 - 2 重金属阻止率の比較 (pH7)

種類	重金属溶液(%) (0.35Mpa)	メッキ統合廃水(%) (0.45MPa)
Ni	99.2	99.0
Cu	99.7	98.8
Cr	99.9	99.4

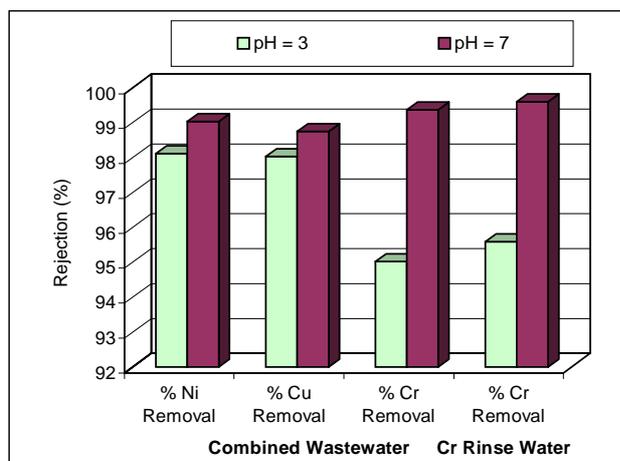


図 3 重金属阻止率の pH 依存性 (ES20, 0.45Mpa)