

酸性亜鉛めっき（アンモニア浴）

一般に実用化されている電気亜鉛めっき浴には、シアン浴、ジンケート浴、酸性浴がある。酸性亜鉛めっきは最近発展をみたもので、シアンを使用せず、電流効率が良好でめっき速度が早く、鋳物・熱処理物にも直接めっきが可能な特徴を有している。

種類	特長
青化浴	古くから普及している、もっとも一般的なめっき浴。2次加工性が良好で、均一電着性にすぐれているので、とくにプレス小物や複雑な形状のものに適している。
ジンケート浴	青化浴からCN ⁻ を除いたアルカリ浴で、10年来、急速に普及してきた。均一電着性にすぐれ、プレス物やボルト、ナット類に適用されている。
酸性浴	上記二浴に比べ電流効率が良好で、めっき中に水素脆性をほとんど生じない。とくに鉄合金や鉄鋳物へのめっきに適している。

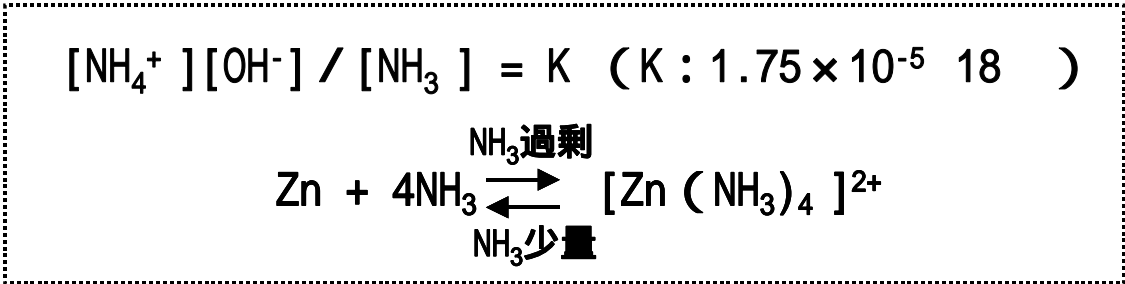
（出典）NC ネットワーク 芦田一夫の電気めっき講座
第3回防錆めっき 亜鉛 www.nc-net.or.jp

酸性亜鉛めっきの浴組成とめっき条件

		塩化アンモニウム浴	塩化カリウム浴	併用浴
塩化亜鉛	g/L	25~35	60~80	30~60
塩化アンモニウム	g/L	180~200	—	60~90
塩化カリウム	g/L	—	180~250	60~90
ほう素	g/L	—	25~35	—
光沢剤	ML/L	20~40	20~40	20~60
温度	℃	20~35	20~35	20~35
電流密度	バレル A/d m ²	0.2~3	0.2~3	0.2~3
電流密度	静止 A/d m ²	1~10	1~10	1~10
浴電圧	V	3~10	3~10	3~10
pH		5.5~6.2	5.3~5.6	5.0~6.3

（出典）電気めっき加工技術全般に係わる技術テキスト（平成12年2月）- P36
中小企業総合事業団 情報技術部

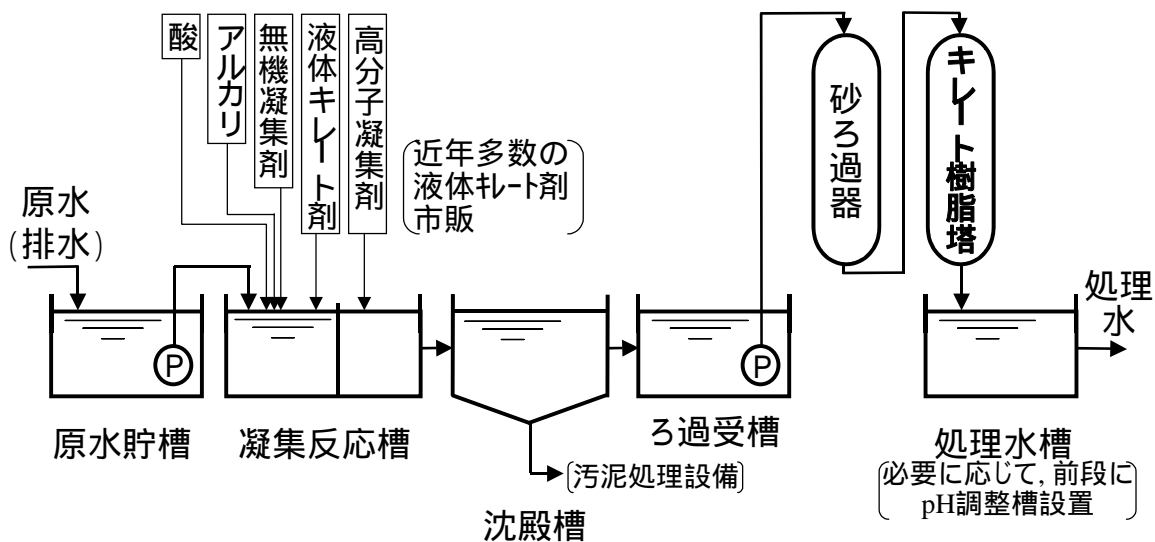
酸性亜鉛めっき（アモニア浴）排水では、アモニアが過剰に存在し、凝集沈殿処理における最適 pH 範囲が極端に狭くなる。これは pH が高くなるにつれて、 NH_4^+ は NH_3 となり、金属錯体 ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) を形成しやすくなるため、凝集沈殿効果をあげることができなくなる。



アモニアが高濃度で存在する場合、アモニアをある程度除去しなければ、亜鉛の凝集沈殿は困難である。（低濃度処理が必要な場合キレート樹脂塔やイオン交換樹脂塔を付設）

（出典）「事業場排水指導指針」（2002 年版） - P360 を基に作成（一部抜粋）
（社）日本下水道協会

重金属排水処理フロー例



キレート樹脂塔（またはイオン交換樹脂塔）は、排水を低濃度まで処理する必要がある場合や処理水を再利用する場合あるいは処理不完全時の安全対策として設置する（砂ろ過器を付加）。

設備対策以前の工程内対策・設備機器の管理の充実化

工程内対策(インプット対策・プロセス対策)や設備機器の管理の充実化により、含有化学物質の影響他による凝集沈殿不全の抑制といった排水濃度改善をはかることができると考えられる。

電気めっき、酸・アルカリによる表面処理施設例

- ・ 処理原水・使用薬剤の把握
 - ▶ 流入管理、薬剤の排水処理への影響度把握と使用の適正化
- ・ 排水経路の分別・処理,床面对策
 - ▶ 系統や特性の異なる排水混合防止
- ・ めっき工程への油分持込防止
 - ▶ 金属錯体形成・発泡抑制
- ・ めっき工程管理
 - ▶ 次工程への高濃度液の持込抑制
- ・ 水洗工程管理
 - ▶ 排水量・汚濁負荷量の軽減
- ・ 設備機器のトラブル未然防止(排水処理の適正化)

⇒

重金属除去
不全の
抑制

めっき工程における排水中亜鉛の低減対策例

1. インプット対策

	項目	効果
処理原水、使用薬剤の把握	排水発生源の把握 排水pH、含有成分、濃度・排水量の把握	処理装置の設計値を越えない排水の確保 (流入管理)
	使用薬剤の理解・排水処理への影響の少ない薬剤の選択 ・脱脂剤 ・洗浄剤 ・めっき液 ・凝集剤、凝集助剤	薬剤の排水処理への影響度把握と使用の適正化
排水成分に応じた排水経路の分別・処理	酸・アルカリ、シアン、銅系の3系統分離・区分 重金属キレート含有排水、老化濃厚処理廃液の別途処理	系統や特性の異なる排水の混合防止
床面对策	樹脂ライニング化(耐薬品性) 排水混入、滞留の防止(傾斜化) 床面の清掃・乾燥	

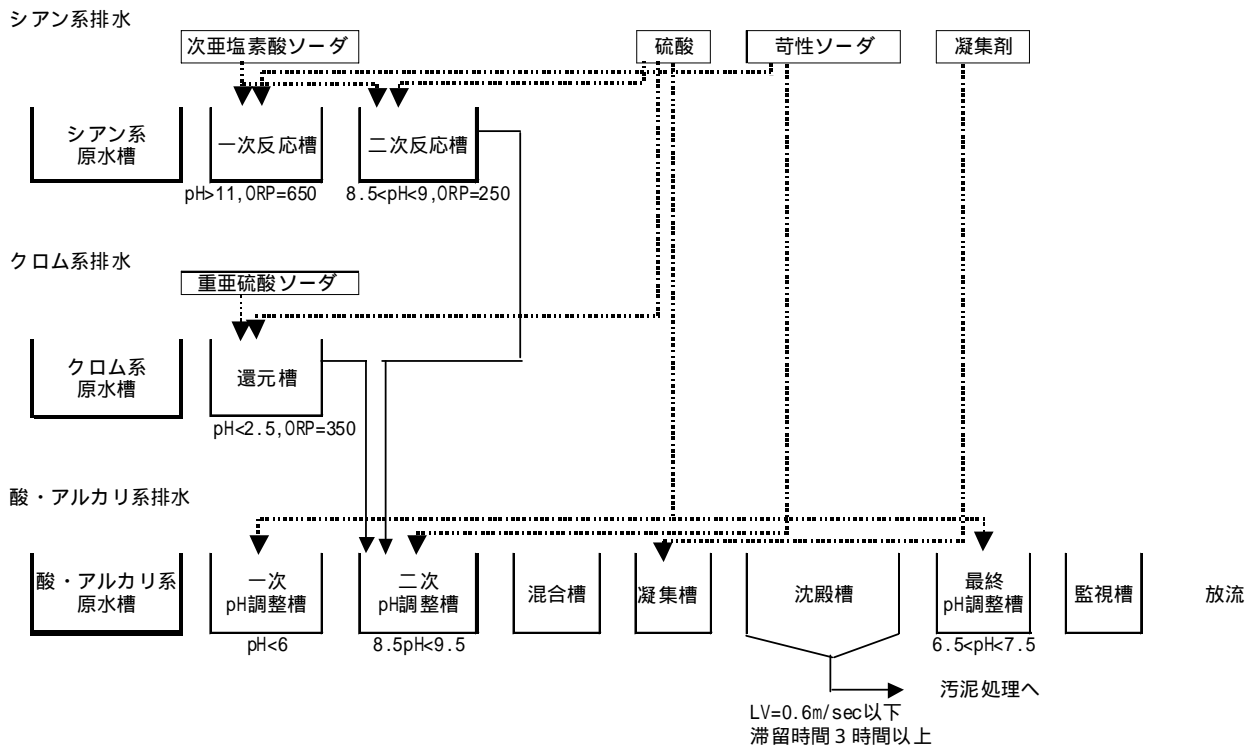
2. プロセス対策

	項目	効果
前処理管理 ・めっき工程への油分持込防止	油分の除去処理(浮上分離、吸着、凝集処理)	界面活性剤による重金属錯体形成、発泡の抑制
めっき工程管理 ・めっき液の流出防止 ・汲出し量の低減 ・液ダレ混入防止 ・回収・再生利用	めっき槽の液溜り部除去、槽底にファンネル取り付け 製品形状、引掛ヅグ、引上速度、液切時間の調整 めっき槽・前後槽間の液ダレ受の付加 回収槽の付加	次工程への高濃度液の持込み抑制 〔回収・再利用 めっき液のリサイクルと水洗工程への高濃度液の持込み防止〕
水洗工程管理 ・水洗の効率化(持出し量の低減)	給排水口・水洗槽形状の改善 スプレー・温水洗浄等、空気攪拌付加 多段向流洗浄採用	排水量・汚濁負荷量の軽減

3. 設備機器の管理（排水処理装置）

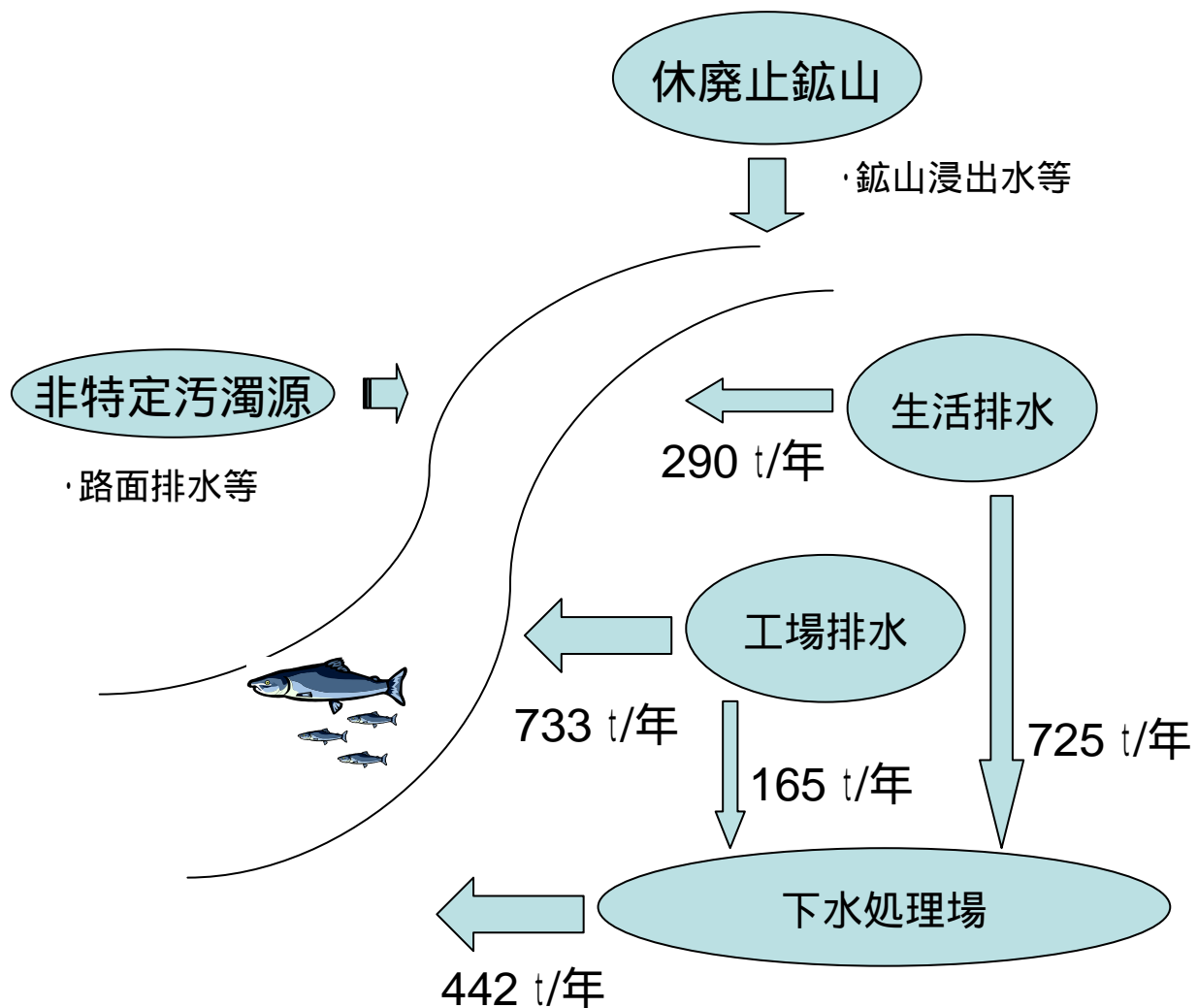
項目		効果	
槽類	排水貯槽	ゴミ・油分除去、送水量、腐食、ライニング剥離	設備機器のトラブル未然防止
	反応槽	攪拌状態、薬品注入量、PH・ORP	
	薬品槽	使用量、腐食、ライニング剥離	
	凝集・沈殿槽	注入量、凝集・沈殿状態、上澄水越流状態	
	脱水槽	運転圧力、スリ濃度、脱水ケーキの状態、ろ液の濁り	
	ろ過水槽	圧力損失、流量、ろ液濁り	
機器等	ポンプ / 攪拌機	振動、異音、吐出圧力、電流、軸受温度、パッキン・シールからのもれ	
	配管等	フランジ、継手からのもれ、制御盤、計器(pH・ORP計、液面計)の状態	

4. 亜鉛含有排水処理フロー図（酸、アルカリ、シアン、クロム系の3系統分離・区分）



(出典) 東大阪市より提供

公共用水域に流入する亜鉛のフロー



・生活排水のうち、下水道へ流入する負荷量725 t/年と、公共用水域へ流入する負荷量290 t/年は亜鉛濃度を0.08mg / Lとし、全国の排水量の推定値を用いて算出。

・工場排水のうち公共用水域へ流入する負荷量733 t/年と、下水処理場から公共用水域へ流入する負荷量442 t/年は平成14年度の「水質汚濁物質排出量総合調査」のデータをもとに算出。

・工場排水のうち下水道へ流入する負荷量165 t/年は、上図の733 t/年をもとに、公共用水域へ流入する工場排水と、下水道へ流入する工場排水との水量の比率をもとに算出。

公共用水域に流入する亜鉛について

総量規制対象都府県における下水処理施設等の水量内訳(平成11年度実績)

区 分	下水処理場	左記以外	計
	水量 (百万m ³ /年)	水量 (百万m ³ /年)	水量 (百万m ³ /年)
生活系	5626.4	2246.9	7873.3
産業系	880.6	3897.3	4777.9
その他系(畜産系含む)	1323.7	99.1	1422.8
計	7830.7	6243.3	14074.0

(上記比率)

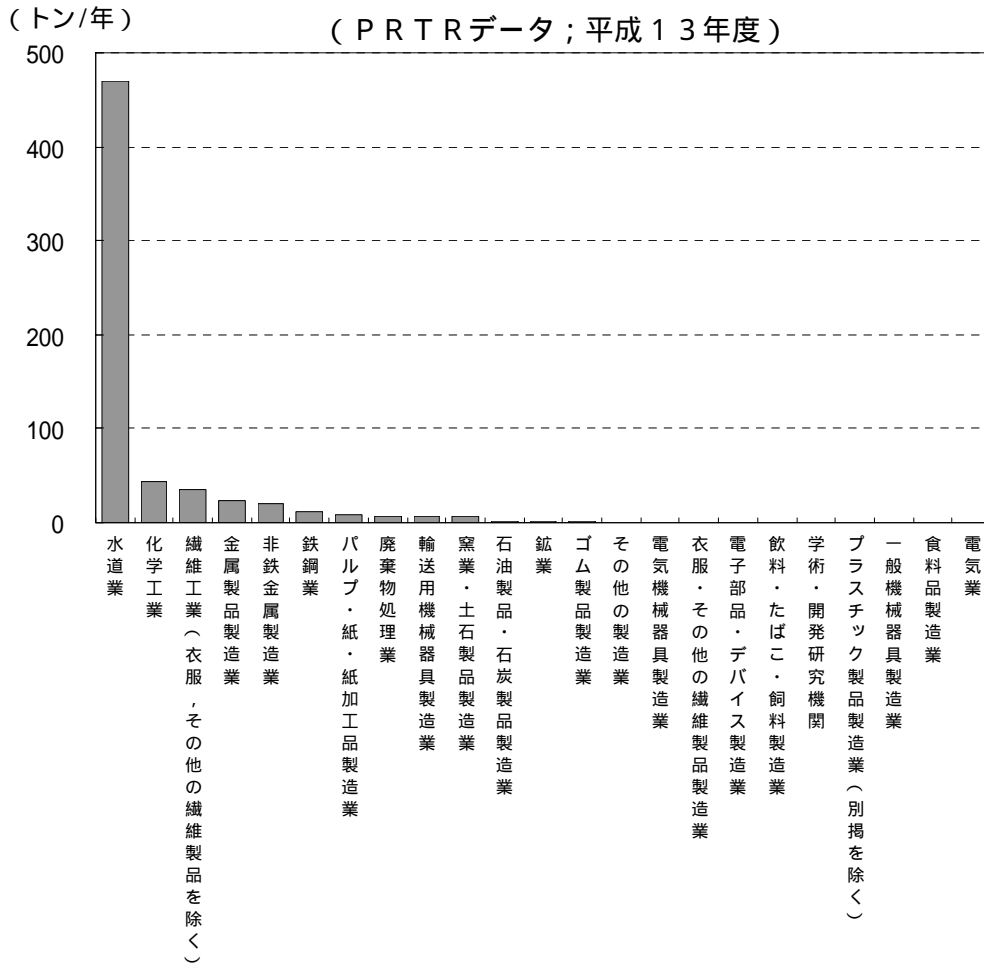
区 分	下水処理場	左記以外	計
	水量 (%)	水量 (%)	水量 (%)
生活系	71.5	28.5	100.0
産業系	18.4	81.6	100.0
その他系(畜産系含む)	93.0	7.0	100.0
計	55.6	44.4	100.0

全国の排水量の推定

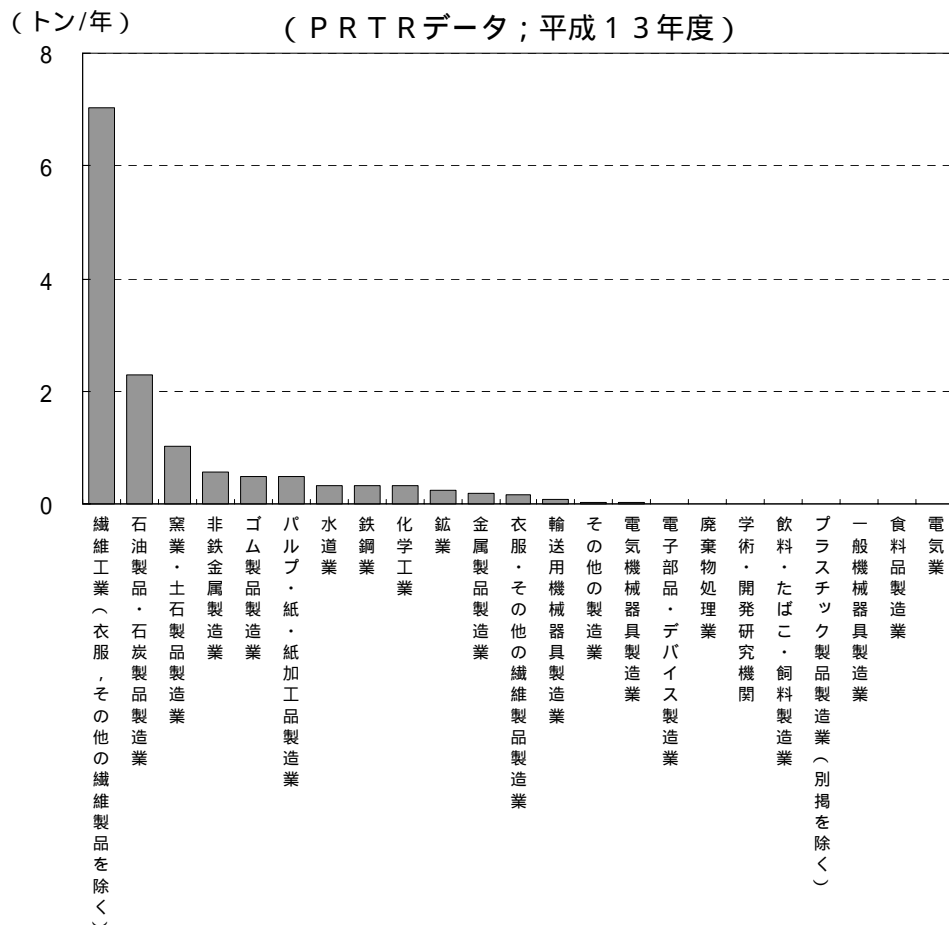
下水道の処理水量12,614百万m³/年(日本の下水道(国土交通省都市・地域整備局下水道部監修)より)を用い、各排水量の比率は総量規制対象都府県と同じと仮定し、全国の排水量を推定した。

区分	下水処理場	左記以外	計
	水量 (百万m ³ /年)	水量 (百万m ³ /年)	水量 (百万m ³ /年)
生活系	9063.3	3619.4	12682.7
産業系	1418.5	6277.9	7696.4
その他系(畜産系含む)	2132.3	159.6	2291.9
計	12614.0	10057.0	22671.0

水溶性亜鉛の排出量ランキング【業種別】



水溶性亜鉛の排出量ランキング【1事業所当り】



注：産業分類表記（中分類）は、日本標準産業分類（平成14年3月改訂）に基づいている。

暫定基準の設定について

1. 業種選定の基本的な考え方

今回の一律排水基準値に対する超過実態があることに加え、以下のような特殊事情を有する業種を選定。なお、業種については産業分類で規定することを基本とする。

排水処理の困難性が認められる業種であること。

- ・ 亜鉛を専ら使用している特殊な業種。
- ・ 排水に共存物質やキレート成分を多く含み排水処理が困難。
- ・ 特定施設として「電気めっき施設」や「酸又はアルカリによる表面処理施設」等を有し、各事業場のデータにバラツキがある。

鉱山系の業種であること。

その他の特殊事情

- ・ 小規模かつ零細な企業が多い。
- ・ 設備等の設置スペースの問題がある。 等

2. 業種選定のイメージ

これまでの企業ヒアリング等を踏まえると、業種としては鉱業関連、めっき及び表面処理関連、無機化学関連などが該当するものと考えられる。

3 . 産業分類による業種イメージ

産業分類のどのレベルの分類 [中分類、小分類、細分類] が適切か等を検討し決定することとする。

1) 鋳業関連 (休廃止鋳山含む)

鋳業 [0 5]

金属鋳業 [0 5 1]

非鉄金属製造業 [2 4]

非鉄金属第1次製錬・精製業 [2 4 1]

非鉄金属第2次製錬・精製業 [2 4 2]

2) めっき及び表面処理関連

鉄鋼業 [2 3]

表面処理鋼材製造業 [2 3 4]

金属製品製造業 [2 5]

建設用・建築用金属製品製造業 [2 5 4]

(ただし、表面処理を行うものに限る。)

金属被覆・彫刻業、熱処理業 [2 5 6]

溶融めっき業 [2 5 6 2]

電気めっき業 [2 5 6 4]

3) 無機化学関連

化学工業 [1 7]

無機化学工業製品製造業 [1 7 2]

無機顔料製造業 [1 7 2 2]

その他の無機化学工業製品製造業 [1 7 2 9]

4 . 暫定基準値について

これまでの一律排水基準値 (5 mg/l) を基本とする。

排水規制の効果

規制に伴う企業の排水管理

以下の理由により、最大値 2mg/l の規制を行う場合、平均値で概ね 1mg/l 以下まで工場排水の濃度が低減するとして規制効果を検討した。

- ・企業からの聞き取り等から、通常、企業は規制値（最大値）の概ね半分の値を目安に排水管理を行っている実態がある。
- ・現在 2mg/l の上乘せ基準が適用されている事業場の立入検査データを解析すると、概ね 1mg/l 以下の排出実態となっている。

1. 負荷量の低減

全体の負荷量は 1 割 5 分程度低減する。

（水質汚濁物質排出量総合調査では、事業者による平均的な濃度の回答となっているため、1mg/l 以下における低減率で評価。）

比較的高濃度で排出している事業場の負荷を効率よく低減

- ・ 1mg/l を超過する事業場を全体とした場合、その全体に対し 6 割台の低減。

2. 規制効果（個別事例）

1) 河川流量の影響

亜鉛は基本的に生物分解しない物質であるため、河川の亜鉛濃度はその流量の影響を受ける。（ケース 1～ケース 4 参照）

2) 規制効果の個別事例

最大値 2mg/l の規制を行うことで、1mg/l を超過する工場排水が 1mg/l まで濃度が低減するとして規制効果を検討した。

ケース 3 の場合

- ・現状では環境基準を超過（0.044mg/l）しているが、新たな排水規制により環境基準を満足する。（この事例の河川流量は 1.045m³/s）

ケース 4 の場合

- ・現状で 0.085mg/l（環境基準超過）であるものが 0.052mg/l まで濃度が低減。
- ・しかし、この河川は、上流地点の濃度がすでに環境基準を超過（0.041mg/l）している。そこで、当該区間だけの工場排水等の影響に対する規制効果を把握するため、上流地点の濃度を 0.02mg/l とすると、下流地点で環境基準をほぼ満足する。（この事例の河川流量は 1.474m³/s）

3. 工場の排水量と河川流量との関係

1) 負荷量計算の一般形

- ・ケース 1～ケース 3 の事例をもとに負荷量計算を一般的な形にし、ある濃度の工場排水が排出される場合、環境基準を達成するための工場の排水量と河川流量との関係を求めた。（ケース 4 はその他濃度を考慮しなくても河川濃度の上昇が説明できる特殊事例と判断し、この対象からは除外。）
- ・その結果、工場排水の濃度が 1mg/l の場合、河川の下流地点で環境基準を満足す

るためには、概ね 56 倍の河川流量が必要となる。

2) 工場の排水量

- ・ 1mg/l を超過する工場排水が原因で環境基準を超過している事例において、工場の排水量は概ね小数第 2 位のオーダーであり、平均 0.015m³/s 程度となっている。

ケース 3 0.01 m³/s (288m³/日)

ケース 4 0.024m³/s (700m³/日)

他の事例 0.008m³/s (240m³/日)

 0.024m³/s (700m³/日)

 0.011m³/s (330m³/日)

3) 環境基準達成のために必要な河川流量

- ・ 工場排水の濃度が 1mg/l の場合、環境基準を達成するための河川流量は概ね 1m³/s (0.84m³/s) 以上となる。

4) 環境基準超過地点の河川流量

- ・ 1991年から10年間の公共用水域常時監視データ及び1992年から10年間の地方公共団体が独自に行っている測定データ(独自調査)において、全亜鉛の環境基準値の超過が複数年(10年間に2年以上)確認された地点は陸水域で446地点ある。
- ・ これらを対象にその河川流量(低水流量)を調査したところ、0.84m³/s以上は、全体の概ね4割(43.7%)であった。

4. 規制効果(全体)

シビルミニマムに基づき設定した排水基準(最大値 2mg/l)は、環境基準達成の上では、ある一定規模以上の流量を持つ河川に対して有効であり、その流量は概ね 1m³/s 以上である。

環境基準を現状で超過している河川において、概ね 1m³/s 以上の流量を有する河川は約 4 割であり、それらの河川において基準超過地点の解消が期待できる。

(参考)

低濃度の事業場排水や流量が少ない河川で環境基準を超過している場合

例えば他の周辺工場等と同程度の濃度で排水した場合、環境基準をクリアーする。

・ ケース 1 の場合、排水 が排水 と同じ濃度で排水。

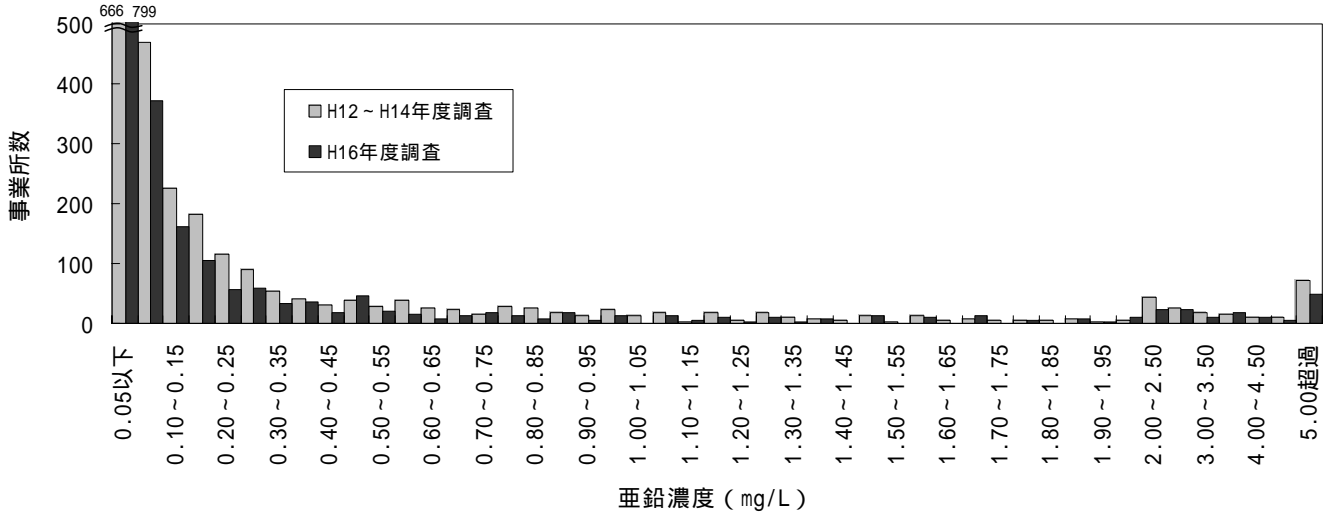
・ ケース 2 の場合、排水 が排水 と同じ濃度で排水。

しかしながら、低濃度の事業場排水や流量が少ない河川で環境基準を超過している場合は、事業場排水の寄与率も相対的に低くなるため、地域の特性に応じ、非特定汚濁源等のさらなる調査が必要。

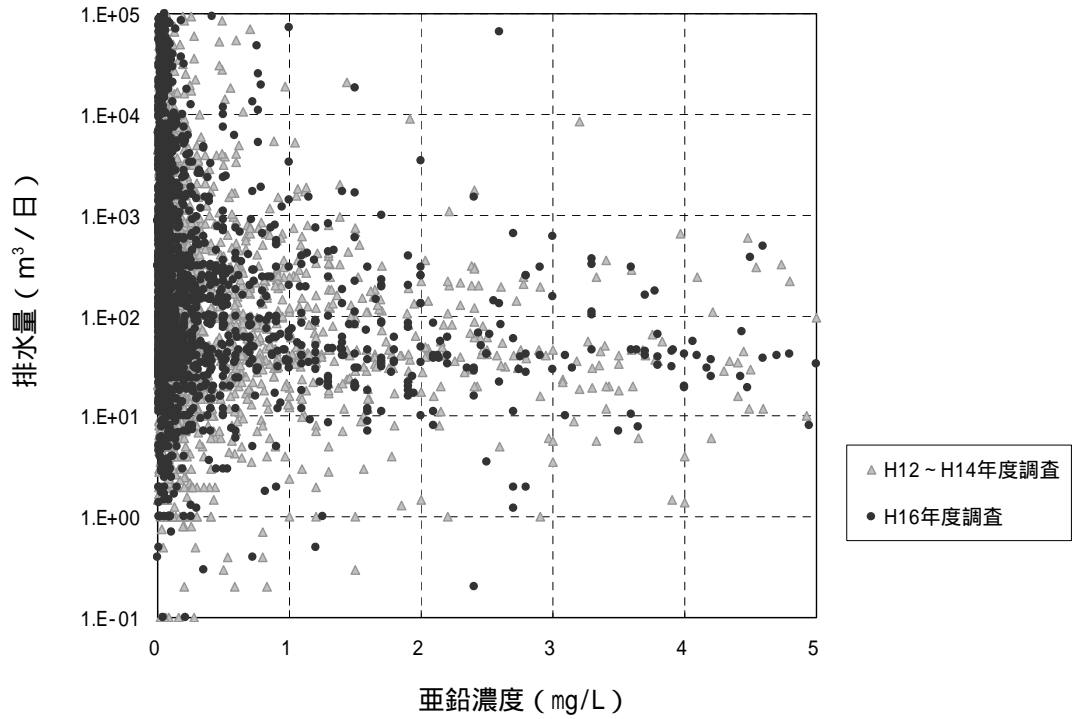
亜鉛の排水濃度の実態

(自治体立入調査；平成12～14年度、16年度)

亜鉛排水濃度の頻度分布



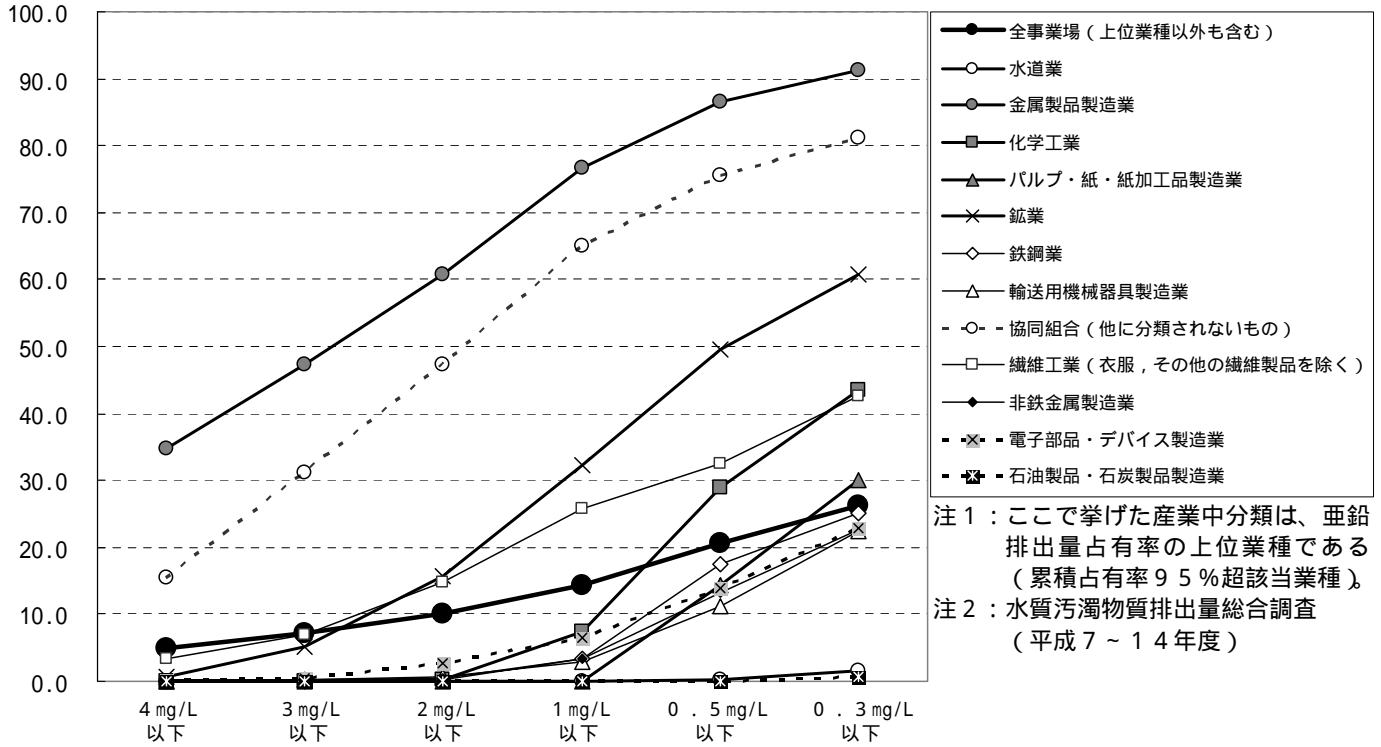
排水量と亜鉛排水濃度の関係



排水規制による負荷量の低減について

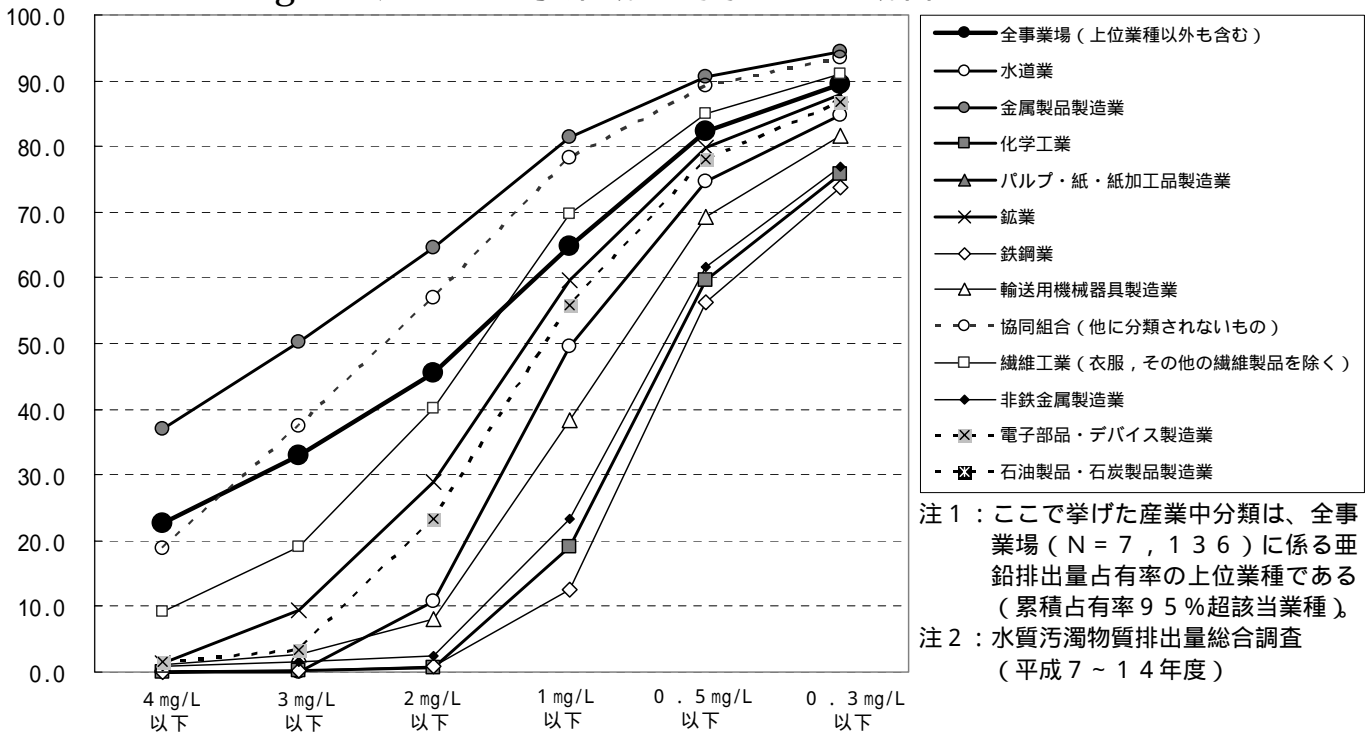
排出量低減率 (%)

【全 体】



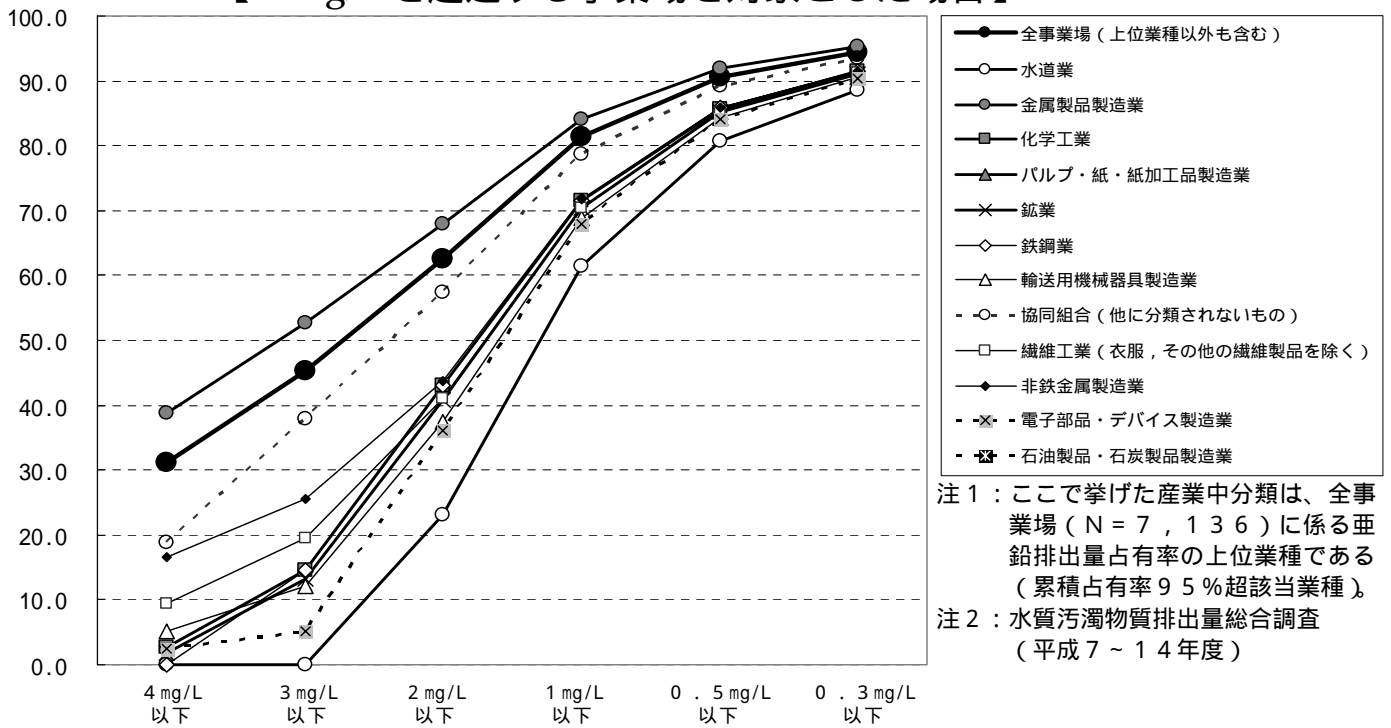
排出量低減率 (%)

【1 mg/L を超過する事業場を対象とした場合】



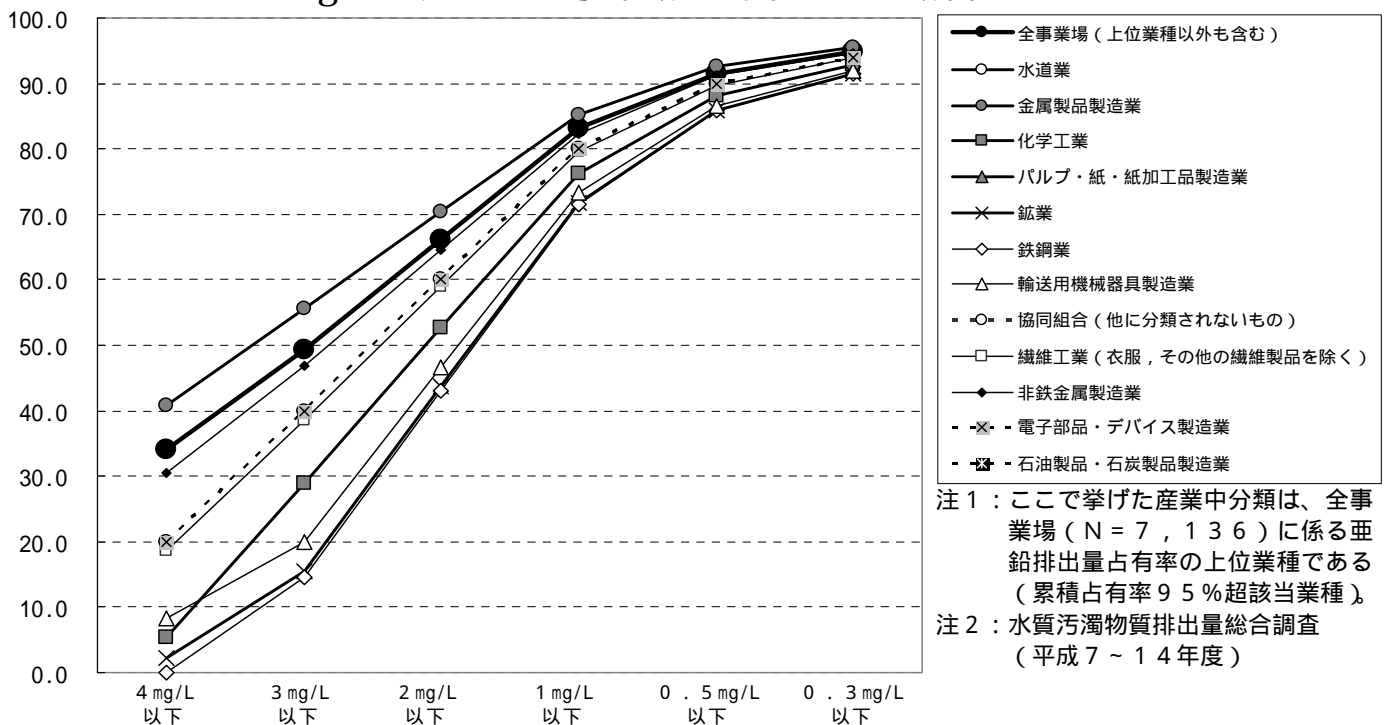
排出量低減率 (%)

【2 mg/L を超過する事業場を対象とした場合】

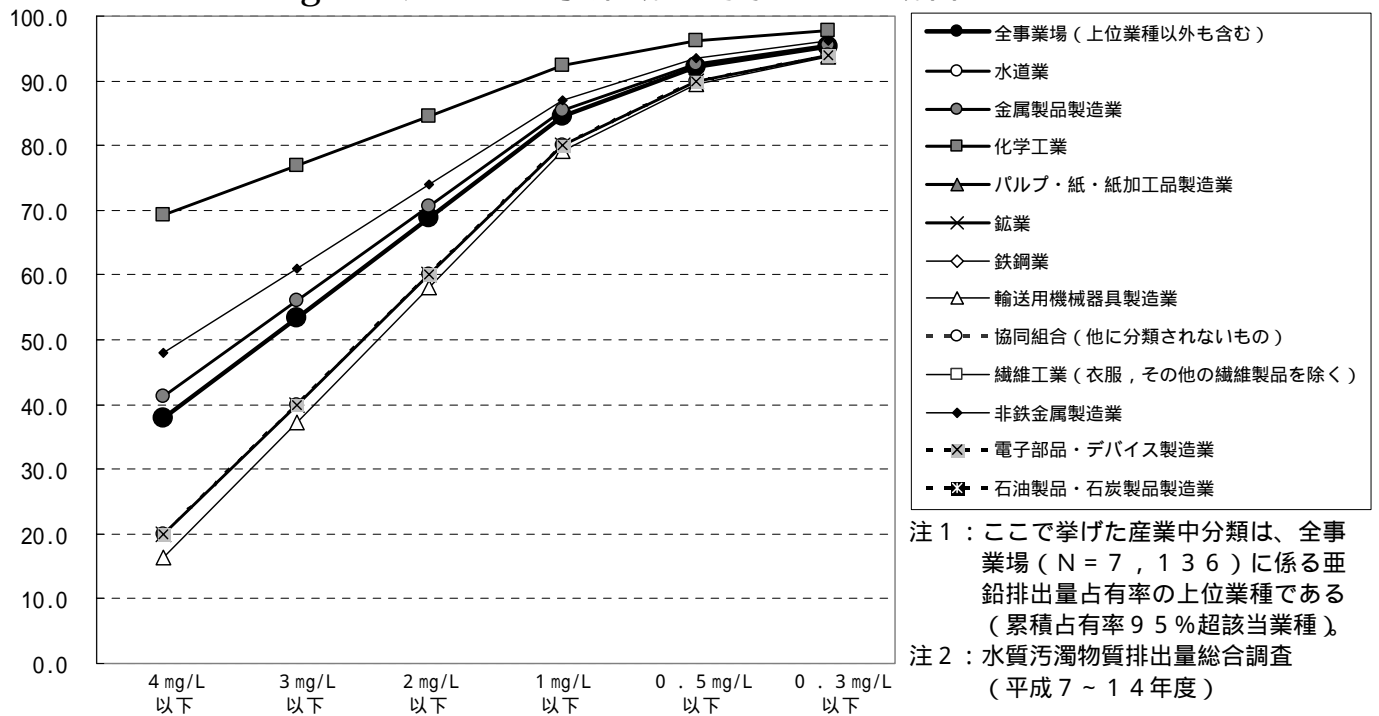


排出量低減率 (%)

【3 mg/L を超過する事業場を対象とした場合】



排出量低減率(%) 【4 mg/L を超過する事業場を対象とした場合】



注1: ここで挙げた産業中分類は、全事業場 (N = 7, 136) に係る亜鉛排出量占有率の上位業種である (累積占有率95%超該当業種)。

注2: 水質汚濁物質排出量総合調査 (平成7~14年度)