

リンス用純水のリサイクル

Recycling Unit for Rinsing Pure Water

荒川化学工業株式会社
機能材料事業部営業部
部付部長

前野 純一
Maeno Junichi



1. はじめに

近年、温暖化ガス削減や VOC 対策として、準水系および水系洗浄剤が注目されるようになってきた。

背景として、鉱油系が主体であった加工油も VOC 対策で水系への代替が進み、添加剤として含まれる水系の防錆剤や極圧剤などの電解成分の除去が必須となってきたことがあげられる。

一方で、準水系および水系洗浄剤においては廃水処理および金属の変色や腐食の問題がある。

洗浄における環境負荷低減のため洗浄工程から出る廃水をできるだけ再生や回収をするのに役立つ技術について紹介する。また、この技術を使って適切な水質管理をしながら運転することにより金属の変色や腐食を防ぎ、かつ低ランニングコスト化が可能である。

本報では、リンス純水のリサイクル方法の実施例を参考に解説する。

2. 水系洗浄剤のリンス純水リサイクル

水系洗浄剤は通常、洗浄剤原液を水で希釈して使用するが、アルカリ系と界面活性剤系に大きく分類することができる。

一般にアルカリ系洗浄剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの強アルカリが主成分で、脂肪酸系油分をアルカリ鹼化し、水溶性にして除去する。アルカリ性であることで金属への防錆効果を得ているため、純水のみでリンスするケースは非常に少ない。

それに対し、界面活性剤系洗浄剤は、付着してい

る油分を界面活性剤で取り囲み、表面張力を下げて剥離除去し、水中に分散溶解させ次工程のリンス工程では純水で希釈する。界面活性剤洗浄剤のリンス純水のリサイクルは、リンス槽および廃水処理の削減が可能となる。

本報では、界面活性剤系水系洗浄剤のリンス純水のリサイクルについて解説する。

界面活性剤が作用する濃度として、臨界ミセル濃度（以下 cmc : critical micelle concentration）、と呼ばれる概念がある。

界面活性剤は親水基と親油基から構成され（図 1）、水中に単独に存在するのは不安定であるため、親油基を安定化するために水と空気の界面、水と油の界面、水と被洗浄物の界面等に吸着する。さらに界面活性剤濃度が高まると、界面活性剤同士が会合してより安定な形態に変化し、水中で安定化するように整列したものが「ミセル」である（図 2）。

水中の全ての空気や油分、被洗浄物など親油性のスペースを水分子と接触しないように配向した状態

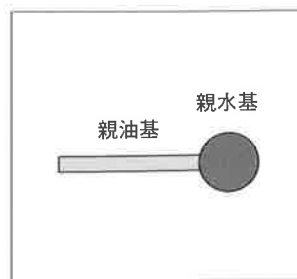


図1 界面活性剤の構造

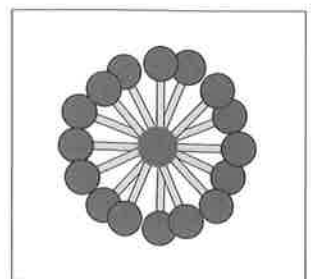


図2 ミセル構造

になった時点の濃度は、洗浄液の表面張力と深く関わっている。界面活性剤濃度が高まると表面張力は低下していき、ある濃度で一定値になる。この濃度を cmc といい、十分な洗浄効果を得るためにはこの濃度以上の界面活性剤が必要である。cmc は界面活性剤の種類により異なるが、通常約 0.01 ~ 0.5% の範囲内である。

リンス槽のリサイクルを考慮した場合、界面活性剤は適正な濃度で使用することを推奨する。

従来の水系洗浄ではリンス槽を複数並列させ、後から前へと純水をオーバーフローさせていたが、純水再生装置を設置することでリンス槽の総数を大幅

に削減することができる (図 3)。

純水再生装置「PINE REC」は、循環ポンプ、活性炭塔、イオン交換樹脂塔、精密フィルターで構成され、循環流量を管理する瞬間流量計、活性炭寿命を管理する積算流量計、イオン交換樹脂寿命を管理する電気伝導度計が付帯されている。電子部品などでリンス槽の水質管理が要求される場合は、さらに活性炭塔の前に電気伝導度計を設置する (図 4、図 5)。

洗浄剤濃度や電気伝導度はハンディタイプの計測器があり (図 6)、小型洗浄機の場合には日常点検として洗浄対象の電子部品により、リンス槽の水質を上限値を決めて計測管理する。

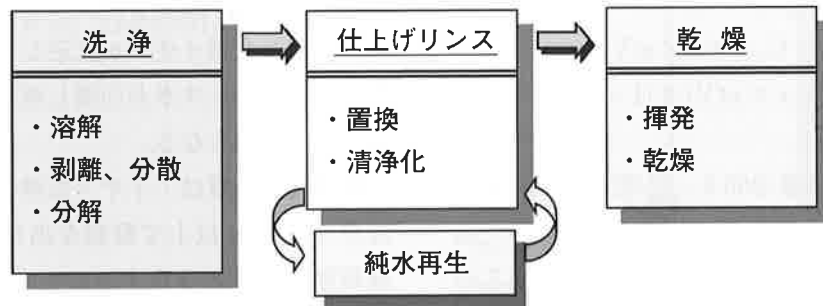


図3 純水再生装置を設置した水系洗浄工程

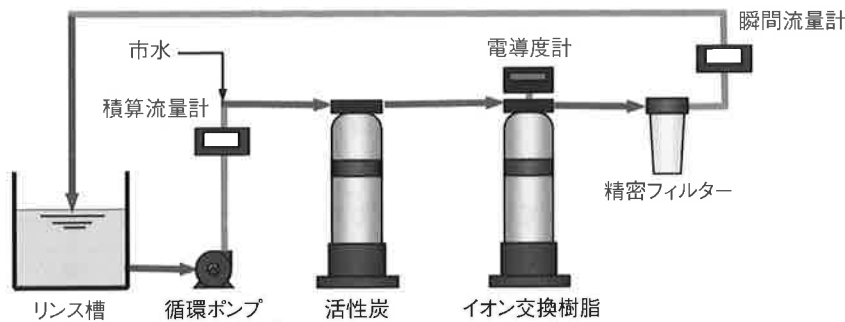


図4 純水再生装置のフローシート



図5 純水再生装置例



図6 洗浄剤濃度計と電気伝導度計

リンス槽容量： V ℓ 、処理流量： x ℓ / 分、初期濃度： C_0 mg/ℓ 、最終濃度： C_n mg/ℓ 、吸着率： $a\%$ とすると、リンス槽内の洗浄剤濃度には次のような関係がある。

$$\begin{aligned}
 \text{1分後濃度：} C_1 &= (C_0 \times V - C_0 \times x \times a) / V \\
 &= C_0 - C_0 \times x \times a / V \\
 \text{2分後濃度：} C_2 &= C_1 - C_1 \times x \times a / V \\
 &= (C_0 - C_0 \times x \times a / V) - (C_0 - C_0 \times x \times a / V) \times x \times a / V \\
 &= (C_0 - C_0 \times x \times a / V) \times (1 - x \times a / V) \\
 \text{3分後濃度：} C_3 &= C_2 - C_2 \times x \times a / V \\
 &= (C_0 - C_0 \times x \times a / V) \times (1 - x \times a / V) - (C_0 - C_0 \times x \times a / V) \times x \times a / V \\
 &= (C_0 - C_0 \times x \times a / V) \times (1 - x \times a / V)^2 \\
 \text{n分後濃度：} C_n &= C_{n-1} - C_{n-1} \times x \times a / V = \dots\dots\dots \\
 &= (C_0 - C_0 \times x \times a / V) \times (1 - x \times a / V)^{n-1}
 \end{aligned}$$

例えば、リンス槽容量：200 ℓ 、処理流量：15 ℓ / 分、初期濃度：50 mg/ℓ 、吸着率：100% とすると、処理積算流量とリンス槽洗浄剤濃度の関係は、図7のようになる。リンス槽容量のおよそ倍量を処理すると洗浄剤濃度はほぼ安定した平衡濃度となる。

次いで、10分タクトで洗浄槽から被洗浄物が連続的に持ち込まれる場合、循環処理流量を3通りにしてリンス槽内のCOD濃度をバッチごとに測定した結果を図8に示す。

図8でわかるように純水再生装置を設置して純水を循環処理流量 10 ℓ / min でリサイクルして使用することにより運転時の廃水を無くすることができる。

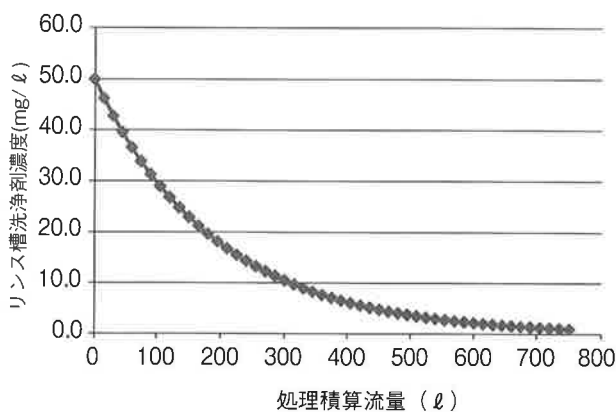


図7 処理積算流量とリンス槽洗浄剤濃度の関係

また、安定した水質で運転できるため洗浄品質の変動を小さくすることができる利点がある。

3. 水系洗浄の濃度管理

水系および準水系洗浄剤の洗浄において、重要なことはリンス槽におけるすすぎ性であり、特に汚れ成分の再付着に十分注意が必要である。再付着に影響を与える因子として、①リンス水の電気伝導度、②リンス水温度、③リンス水中の洗浄剤濃度があげられる。

1) リンス水の電気伝導度

一般に、水の電気伝導度が 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上になると電気化学反応が起こりやすくなり、金属の変色や腐食の危険性が高まる。また、加工油の酸化物である有機酸と金属イオンが反応して水に難溶性の金属塩が生成、リンス水が白濁し被洗浄物へ再付着しシミの発生原因となる。

純水再生装置は、イオン交換樹脂出口の電気伝導度が 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上で警報を出して新しいイオン交換樹脂ボンベと交換することを促し、変色、シミ、腐食などのトラブルを防ぐことができる。

イオン交換樹脂の寿命は直接電気伝導度計で管理できる。例えば 25 ℓ 容量のイオン交換樹脂塔の飽和吸着量は一般的な市水（電気伝導度を 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ として）を 4,750 ℓ 処理できることから、リンス槽に持ち込まれる洗浄液の電気伝導度がわかっているならば、比率計算でおおよその樹脂寿命を算出することができる。

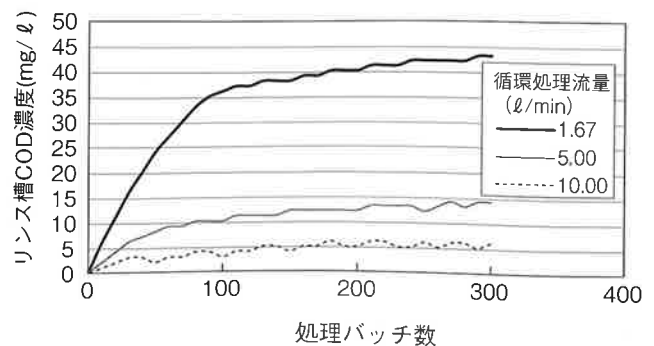


図8 処理バッチ数とリンス水 COD 濃度の関係

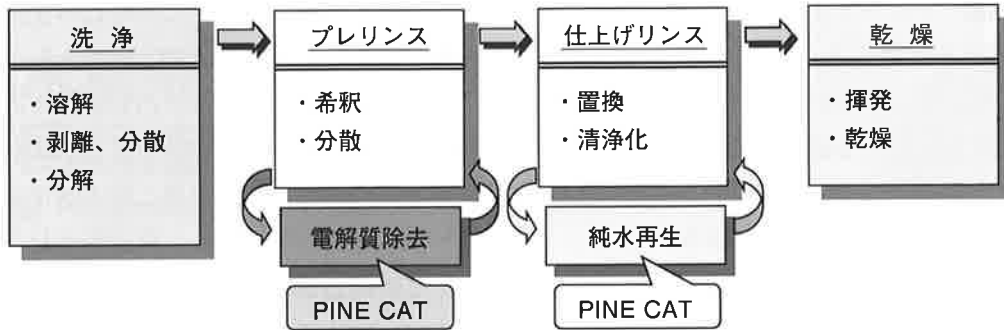


図10 純水再生装置を設置した準水系洗浄工程

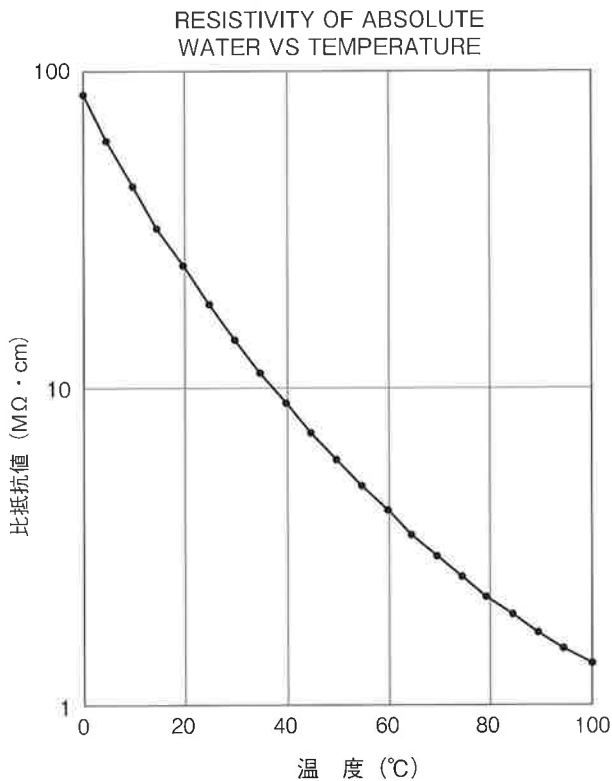


図9 純水の水温と比抵抗の関係

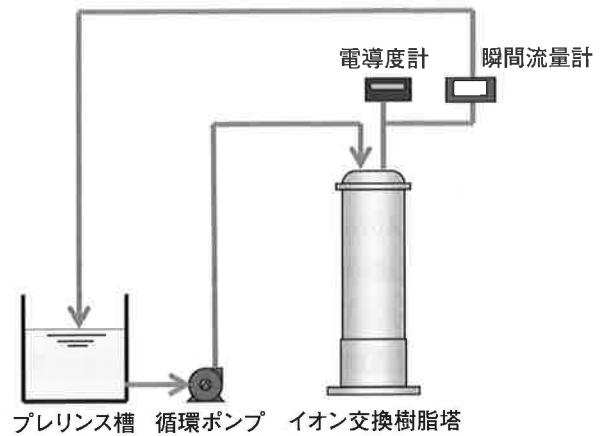


図11 リンス水浄化装置のフローシート

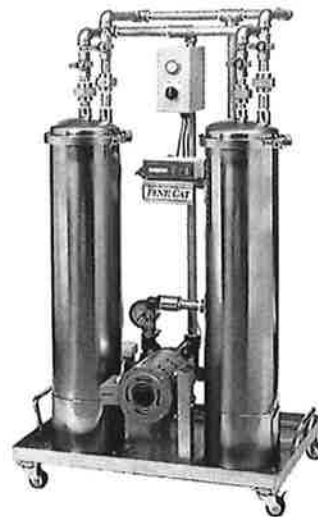


図12 リンス水浄化装置「PINE CAT」

表1 PINE CAT 運転における水質の経日変化

経日数 (日)	0	36	63	86	102	113	114	123
パインアルファ濃度 (%)	0	1.46	4.09	6.6	9.1	11.7	0	0.72
電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0	2	7	3	4	260	0	1
プレリンス槽内 pH	7.2	6.4	6.75	6.9	6.8	3.02	7.2	6.3
金属の変色	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし
圧膜ペーストの変色	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし

2) リンス水温度

水温が上昇するに従い水の比抵抗値は低下する(図9)。つまり、同じ水質でもリンス温度が高いほど電気伝導度は上昇し、金属の腐食が起りやすくなる。リンス温度を高温で使用する場合は、純水の水質を高く維持して使用する必要がある。

電気伝導度計の種類によっては、温度補正のついた機器もあるが、洗浄品質を重視する場合、実測の電気伝導度の値を管理する方が望ましい。

ただし、イオン交換樹脂の見かけの寿命が短くなる欠点がある。

3) リンス水中の洗浄剤濃度

活性炭1kgあたりの飽和吸着量は50g/kg、比重は、0.45なので25ℓの活性炭塔が吸着できる有機物の総量は、 $25\ell \times 0.45\text{kg}/\ell \times 50\text{g}/\text{kg} = 562.5\text{g}$ となる。

洗浄槽の洗浄剤の不揮発成分濃度が0.5wt%とすると、不揮発成分としてリンス槽に1,125g持ち込まれた時が活性炭塔の寿命となる。

4. 準水系洗浄剤のリンス水リサイクル

従来の準水系洗浄ではリンス槽を複数並列させ、後から前へと純水をオーバーフローさせていたが、プレリンス槽に電解質を除去する浄化装置、仕上げリンス槽に洗浄剤の界面活性剤成分と電解質を吸着除去する純水再生装置を設置することでリンス槽の総数を大幅に削減することができる(図10)。

一般に準水系洗浄剤は、水溶性溶剤と界面活性剤さらに少量の水で構成され、洗浄システムにおいて、洗浄槽には原液の洗浄剤を使用し、溶剤の溶解力で汚れ成分を溶解除去する。

次いでプレリンス槽では水で希釈すると同時に汚れ成分を界面活性剤によって分散、可溶化させる。洗浄剤中の汚れ成分の濃度が高くなると、界面活性剤による分散能力が足りなくなり、汚れ成分が不溶

化して再付着を起こす。この時点の洗浄剤中の汚れ濃度が洗浄の限界点となり、液寿命となる。

ここで、プレリンス水に汚れ成分中の電解質が蓄積し、電気伝導度が $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上になると、イオン性界面活性剤の析出が起り不溶化することにより、汚れ成分が不溶化し、再付着が起りやすくなる。この時点がプレリンス水の交換時期となってしまうが、界面活性剤を残した状態で電気伝導度を下げることができれば、汚れ成分の不溶化や再付着は起らず、プレリンス水の交換時期を延ばすことができる。これらの技術を次に紹介する。

仕上げリンス槽で、水系洗浄システムと同様に純水再生装置を使用することにより廃水量の軽減が可能となる。

5. リンス水浄化装置の概要

リンス水浄化装置「PINE CAT」は、循環ポンプ、専用イオン交換樹脂塔で構成され、循環流量を管理する瞬間流量計、専用イオン交換樹脂寿命を管理する電気伝導度計が付帯されている(図11、12)。

リンス水浄化装置を設置したプレリンス槽の洗浄剤濃度と電気伝導度の経日変化を示したのが表1である。管理は電気伝導度で行い、管理値は安全を見て $10\mu\text{S}/\text{cm}$ に設定している。

通常の運転では、洗浄剤濃度が3%を超すと電気伝導度も $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上になるので、プレリンス水の交換が必要になってくるが、リンス水浄化装置を設置することで交換時期を大幅に延ばすことが可能となった。

6. おわりに

リンス水を正しい使用法、管理方法でリサイクルして使用することにより廃水量を大幅に低減できるだけでなく、洗浄品質の安定化も実現できた。