

配位化合物含有めっき排水へのマイクロバブル浮選法の応用

中西 貞博*¹

中村 知彦*¹

日下 英史*²

[要 旨]

亜鉛の規制強化¹⁾に対応したマイクロバブル浮選法を確立するために、今回、配位化合物を含む排水への応用を試みた。試料は、亜鉛ニッケル合金めっきの1次水洗水を選択した。焼成卵殻粉末、ベントナイト付着活性炭、カチオン系浮選剤及びアルミニウム粉末を処理剤として添加し、亜鉛の除去効果を確認した。その結果、ベントナイト付着活性炭とアルミニウム粉末で効果が見られた。更に両者ともに上澄み液が懸濁し、固液分離には浮上分離が適当であり、マイクロバブル浮選法の前処理としての適用が有効と判断した。

1 はじめに

平成18年の水質汚濁防止法の改正¹⁾で、亜鉛の排水規制が強化(5mg/L→2mg/L)され、各事業所には、5年間の猶予期間が設けられた。しかし平成23年に、めっき業を含む3業種に対して、猶予期間が更に5年間延長された。これは、めっき事業所での規制対応が非常に難しい状況にあることを意味している。

府内めっき事業所の排水を調査²⁾した結果、排水中の微粒子の流出が、基準超過の大きな原因であることが分かった。しかし複雑な排水性状の事業所ほど微粒子だけでなく、配位化合物が関連し、微粒子対策のみでは解決に至らず、より深刻な状況に置かれていることも分かった³⁾。

めっき工程には、配位化合物を含む排水の発生源が幾つも存在する⁴⁾。酸性亜鉛アンモニウム浴、亜鉛ニッケル合金めっき浴、電解洗浄浴、アルカリ脱脂浴などである。特に亜鉛めっき業では、亜鉛めっきと亜鉛ニッケル合金めっきを併用することが、処理不良の大きな原因になることが、聞き取りの結果、明らかになった。

そこで今回は、配位化合物を多量に含む亜鉛ニッケル合金めっき排水を対象に、亜鉛の除去方法を模索し、前報²⁾で報告したマイクロバブル浮選法の前処理としての有効性を検討した。

2 調査方法

2.1 排水試料

亜鉛めっきと亜鉛ニッケル合金めっきを併用する事業所から、配位化合物を含む亜鉛ニッケル合金めっきの1次水洗水を採水し、バッチ処理での検討試料とした。亜鉛ニッケル合金めっき浴の組成を表1に示す。

表1 亜鉛ニッケル合金めっき浴組成

塩化亜鉛	75 (g/L)
塩化ニッケル	100 (g/L)
塩化アンモニウム	230 (g/L)
添加剤	直鎖不飽和エーテル誘導体 芳香族スルホンアミド誘導体 イソプロピルアルコール 芳香族ケトン誘導体 有機酸

2.2 排水分析

分析用試料の50mlを0.45μmフィルターでろ過し、亜鉛濃度を測定した。測定はJIS K 0102に準拠した。フィルターろ過試料に硝酸2.5mlを加え、約10mlまで加熱濃縮後、内標準(イットリウム:1000ppm)を0.5ml加え、50mlにメスアップし分析に供した。分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析

*1 応用技術課 主任研究員

*2 京都大学大学院エネルギー科学
研究科 助教

装置 (SPS 3100HVUV : エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 製) を使用し、内部標準法で行った。

2. 3 バッチ処理

2. 3. 1 アルカリ処理

亜鉛ニッケル合金めっき 1 次水洗面 100ml に、30%水酸化ナトリウム溶液の一定量を添加し、所定の pH に調整後、10 分間攪拌した。その後 20 分間静置し、その上澄み 10ml を採取、50ml に希釈して分析用試料とした。

2. 3. 2 焼成卵殻粉末添加処理

亜鉛ニッケル合金めっき 1 次水洗面 100ml に、700°C で焼成した卵殻の一定量を添加し、所定の pH に調整後、攪拌混合し 10 分間反応させた。その後 20 分間静置し、その上澄み 10ml を 50ml に希釈して分析用試料とした。

2. 3. 3 ベントナイト付着活性炭添加処理

亜鉛ニッケル合金めっき 1 次水洗面 100ml に、ベントナイト付着活性炭⁵⁾ (商品名: ハイモックス C S : (株) カーボテック製) の一定量と 30%水酸化ナトリウム溶液の一定量を添加し、攪拌混合し 10 分間反応させた。その後 20 分間静置し、その上澄み 10ml を 50ml に希釈して分析用試料とした。

2. 3. 4 浮選処理

亜鉛ニッケル合金めっき 1 次水洗面 100ml に、浮選剤の一定量と 30%水酸化ナトリウム溶液の一定量を添加し、攪拌混合し 10 分間反応させた。その液にマイクロバブルを吹き込み、浮選を行った、その処理液 10ml を 50ml に希釈し、分析用試料とした。

2. 3. 5 アルミニウム粉末添加処理

亜鉛ニッケル合金めっき 1 次水洗面 100ml に、アルミニウム粉末 (鹿 1 級 : 関東化学製) の一定量と 30%水酸化ナトリウム溶液の一定量を添加し、攪拌混合し 10 分間反応させた。その後 20 分間静置し、その上澄み 10ml を 50ml に希釈して分析用試料とした。

3 結果と考察

3. 1 亜鉛ニッケル合金めっき排水のアルカリ処理

今回、試料を採取した事業所は、めっき浴にアンモン-カリ折衷浴を使用しており、この水洗水の汲み出しと 3 価化成処理の水洗水の汲み出しを亜鉛めっき排水の主成分として排出する。これに亜

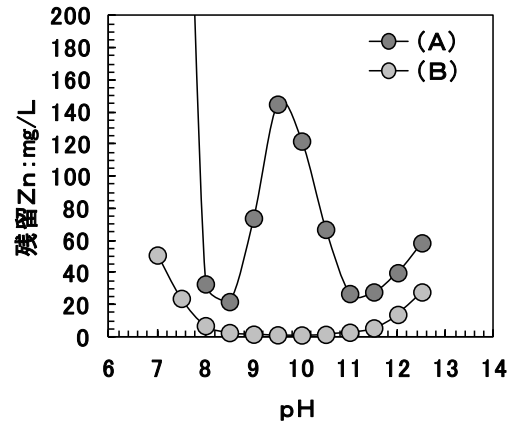


図 1 亜鉛ニッケル合金めっき排水のアルカリ処理

(A): 亜鉛めっき排水

(B): 亜鉛ニッケル合金めっき排水

鉛ニッケル合金めっきの水洗面の汲み出しが混入している。そこで、主成分のみの亜鉛めっき排水と亜鉛ニッケル合金めっきの 1 次水洗面を採水し、アルカリ処理を行った。結果を図 1 に示す。亜鉛めっき排水を処理すると、亜鉛は、水酸化物として溶解度積が最も低い pH9.5 付近で沈殿⁶⁾する。しかし亜鉛ニッケル合金めっき排水の場合は、その挙動が異なる。合金めっきの 1 次水洗面をアルカリ処理すると、1 つの極大値と 2 つの極小値を示す。極大値は pH9.5 付近、極小値の 1 つ目は pH8.5 付近、2 つ目は pH11 付近である。亜鉛ニッケル合金めっき浴には、アンモニアが多量に存在するため、亜鉛の沈殿する pH 範囲が極端に狭く⁷⁾なる (pH8.5 付近)。少しアルカリを増やすと、水酸化物 ($Zn(OH)_2$) が配位化合物 ($[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) に変わり (pH 9.5 付近)、更にアルカリを増やすと、再び水酸化物 ($Zn(OH)_2$) となり沈殿する (pH 11 付近)。

それ以上の pH 域では、アンモニアがガス化⁸⁾し、
 気中に放出されるため、亜鉛はアルカリでヒドロ
 キシ錯体(HZnO₂⁻)となり、再溶解する。このように
 主成分のみの亜鉛めっき排水とは全く異なる挙動
 を示し、この挙動の異なる排水を混合することが、
 処理を非常に困難にしている。安定した処理には、
 この挙動の違いを無くす工夫が必要である。

3. 2 亜鉛ニッケル合金めっき排水の焼成卵 殻添加処理

亜鉛ニッケル合金めっきの1次水洗水に、焼成
 卵殻の粉末を添加し、アルカリ処理を行った。前
 年度の報告³⁾で、亜鉛めっき排水に対しては、焼
 成卵殻の粉末が、アルカリ剤より最適 pH 領域が広
 がることを報告した。そこで今回、配位化合物の
 多い亜鉛ニッケル合金めっき排水の処理に適用し
 た。結果は、図2に示すようにアルカリ剤とほぼ
 同等の結果となり、効果がなかった。

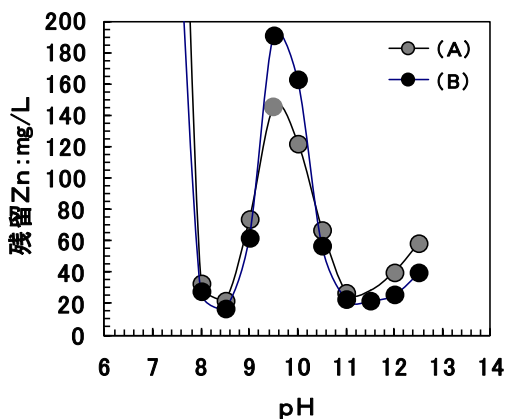


図2 亜鉛ニッケル合金めっき排水の
 焼成卵殻添加処理

(A): 無添加処理, (B): 焼成卵殻添加処理

3. 3 亜鉛ニッケル合金めっき排水のペント ナイト付着活性炭添加処理

ペントナイト付着活性炭 (商品名: ハイモック
 スCS: (株) カーボテック製) は、木質チップに
 粘土鉱物ペントナイトを添加し、活性炭化したも
 のである。ペントナイトのイオン交換能⁵⁾と活性

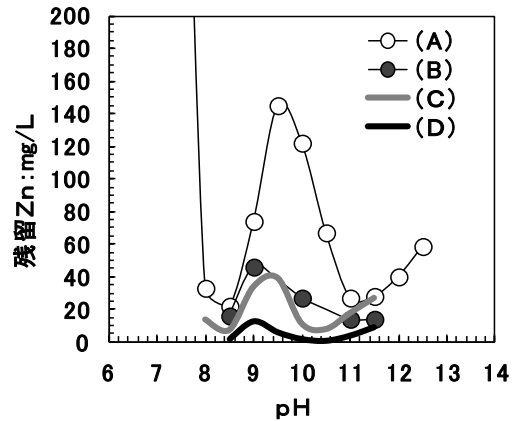


図3 亜鉛ニッケル合金めっき排水のペント
 ナイト付着活性炭添加処理

(A): 無添加処理(高濃度試料)

(B): ペントナイト付着活性炭添加処理(高濃度試料)

(C): 無添加処理(低濃度試料)

(D): ペントナイト付着活性炭添加処理(低濃度試料)

炭の物理吸着能を併用させた吸着剤である。この
 活性炭を、亜鉛ニッケル合金めっきの1次水洗水
 の処理に適用した。結果を図3に示す。試料は、
 高濃度 (930mg/L) 及び低濃度 (440mg/L) の2種
 類を用いた。高濃度試料では、pH9.5の極大点で、
 ペントナイト無添加の場合の亜鉛濃度 145 mg/L が、
 38 mg/L に低下した。低濃度試料では、無添加の場
 合の 40mg/L が 6 mg/L 以下に低下した。更に低濃
 度試料の場合、pH10 では、2 mg/L 以下になった。
 ペントナイトのイオン交換能は、アルカリ側が適
 しており⁵⁾、亜鉛の錯体イオンが活性炭の微細孔
 に吸着し、その部位に付着しているペントナイト
 中のアルカリイオンとイオン交換したものと考え
 る。この結果から、亜鉛ニッケル合金めっき1次
 水洗水へのペントナイト付着活性炭の添加は、有
 効な処理と判断した。また上澄み液が懸濁し、実
 際の処理では沈降分離は難しく、固液分離には、
 浮上分離が適当と考えられた。

3. 4 亜鉛ニッケル合金めっき排水の浮選 処理

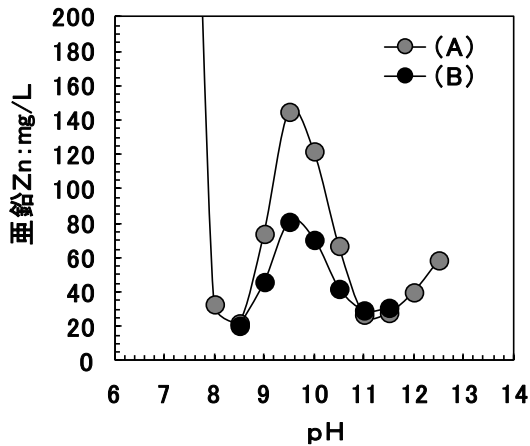


図4 亜鉛ニッケル合金めっき排水の浮選処理

(A): 無添加処理, (B): 浮選処理

前報²⁾で、亜鉛めっき排水の処理にカチオン系浮選剤（ドデシルアミン塩酸塩）が有効であることを報告した。そこで今回もカチオン系浮選剤について検討した。浮選剤を添加し、pHを変えて処理を行ったが、泡の発生が激しく、液全体が懸濁状態になった。この泡の発生は、合金めっき浴に含まれるアニオン系の安定剤によるものと予想された。そこでカチオン系浮選剤の濃度を上げ、前報の4倍濃度の浮選剤を添加し処理を行った。その結果を図4に示す。pH9.5付近の亜鉛濃度に僅かな低下が見られた。カチオン系浮選剤が、配位化合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の処理に若干効果があることを示している。亜鉛とアンモニア (NH_3) の配位が、カチオン系浮選剤で抑制されたものと考えられる。

3.5 亜鉛ニッケル合金めっき排水のアルミニウム粉末添加処理

亜鉛ニッケル合金めっき1次水洗水は、pH8.5付近で水酸化物 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ が沈殿するが、pHが上がるとアンモニアが配位して配位化合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を形成し、再溶解⁹⁾する。この再溶解を抑えるために、今回はアルミニウム粉末を添加した。アルミニウムは亜鉛と同じ両性金属で、酸とアルカリの両方に溶解⁹⁾する。しかしアルカリ反応の際に多量のアンモニアが存在すると、溶解せずに水酸化物 $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ を生成

⁹⁾する。この水酸化物は多孔性のゲルで、pH7以上の領域で表面マイナス電荷を帯びており、コロイド物処理では、pH11付近で生成する亜鉛の水酸化物 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ のコロイド粒子や再溶解で生成する配位化合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が、この水酸化アルミニウムゲルに吸着されると考える。図5に結果を示す。pH9以上で予想の効果が見られた。pH10の場合、高濃度試料では、亜鉛濃度が9 mg/L以下。低濃度試料では、0.5 mg/L以下に低下した。しかしpH11以上では、水酸化アルミニウムゲルも徐々に再溶解し、ゲルとしての吸着能は失われていく。しかし、アンモニアがpH上昇と共にガス (NH_3) として除去されるため、水酸化物 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ の再溶解が抑制される。これらの複合作用により、今回の亜鉛は処理されたと考える。この結果から、亜鉛ニッケル合金めっき1次水洗水へのアルミニウム粉末の添加は、有効な処理であると判断した。しかし、今回は反応性を上げるため、アルミニウム粉末を添加したが、連続処理を考える場合、装置へのアルミ板組込みなど、試薬添加の手間がかからない方法がより有効と考える。またアルミニウムのアルカリ反応は、水素発生を伴うため、上澄み液は懸濁し、実際の処理では沈降分離は難しく、固

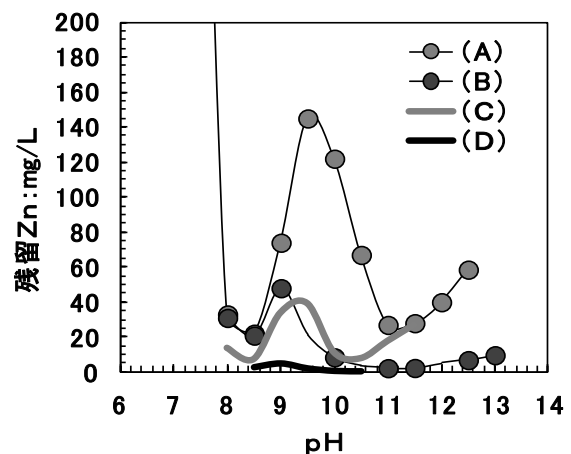


図5 亜鉛ニッケル合金めっき排水のアルミニウム粉末添加処理

(A): 無添加処理(高濃度試料)
 (B): アルミニウム粉末添加処理(高濃度試料)
 (C): 無添加処理(低濃度試料)
 (D): アルミニウム粉末添加処理(低濃度試料)

液分離には、浮上分離が適当と考えられた。

4 まとめ

亜鉛の規制強化に対する新しい処理法として、マイクロバブル浮選法を確立するため、今回は、配位化合物を含む亜鉛ニッケル合金めっきの1次水洗水の処理を検討した。処理剤として、焼成卵殻、ベントナイト付着活性炭、カチオン系浮選剤及びアルミニウム粉末を選択し、その処理効果を確かめた。

有効な結果が得られたのは、ベントナイト付着活性炭とアルミニウム粉末であった。ベントナイト付着活性炭の場合は、亜鉛の配位化合物が活性炭の微細孔に吸着し、その部位に付着したベントナイトでイオン交換されたと考える。またアルミニウム粉末の場合は、多孔性のゲルで、表面がマイナスに帯電したアルミニウム水酸化物が、亜鉛の配位化合物を吸着し、同時に、アンモニアが pH 上昇と共に除去され、亜鉛の再溶解が抑制されたことで、処理されたと考える。更に両者ともに処理液の上澄みが懸濁し、固液分離には浮上分離が適当であり、マイクロバブル浮選法の前処理としての適用が有効と判断した。

(謝辞)

当研究を遂行するにあたり、試料採取等々で多大なご協力をいただいた、(株)キョークロ 寺田理氏、嵯峨登氏、熊崎純一氏、坂本正敏氏及び坂本敦氏に深く感謝いたします。

(参考文献)

- 1) 官報：2006、11、10 (号外)
- 2) 中西貞博, 中村知彦ほか：京都府中小企業技術センター技報, No, 40, p38 (2012)
- 3) 中西貞博, 関浩子ほか：京都府中小企業技術センター技報, No, 40, p43 (2012)
- 4) 稲本順一：表面技術, V01. 62, No. 11, p535 (2011)
- 5) 和田信一郎：粘土ハンドブック 2版, 技報堂出版, p106 (1987)
- 6) 公害防止の技術と法規編集委員会：新・公害防止の技術と法規 2008 (水質編), II-37 (2008)

- 7) 公害防止の技術と法規編集委員会：新・公害防止の技術と法規 2008 (水質編), II-198 (2008)
- 8) 公害防止の技術と法規編集委員会：新・公害防止の技術と法規 2008 (水質編), II-245 (2008)
- 9) 永山富男：めっき技術, 26, No. 2, p21 (2013)
- 10) 高木誠詞：新訂・定性分析化学 (中巻・イオン反応編), 株式会社南江堂, p104 (1964)