

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（Ⅱ）

中西 貞博*¹
中村 知彦*¹
日下 英史*²

【要 旨】

亜鉛の排水規制強化に対応し、めっき排水の新しい処理法として、マイクロバブル浮選法を応用するために、配位化合物含有めっき排水での処理を検討している。

今年度は、前報¹⁾の結果を基に、連続処理を行った。試料は、めっき事業所の各製造工程から出る水洗水を混合し、配位化合物含有模擬排水を調整した。この模擬排水を用いて、ベントナイト付着活性炭（以下、BNC と称す。）、又は、アルミニウム網（以下、AL 網と称す。）による前処理と組み合わせたマイクロバブル浮選を行った。

結果は、AL 網での前処理と組み合わせた場合に、効果的な連続処理が行うことができた。

1 はじめに

めっき排水は、通常、アルカリ凝集沈殿法²⁾で処理される。しかしこの方法は、コロイドの流出³⁾や配位化合物の妨害で、度々、処理不良を起こす。特に、配位化合物の影響は、実処理での大きな課題である。そこで前報より、配位化合物の含有量が多いめっき排水に対して、マイクロバブル浮選法の応用を検討している。

マイクロバブル浮選法は、排水中の粒子の表面電荷を調整して分離する方法であり、微粒子の除去に効果が大きい⁴⁾。しかし配位化合物はイオン状態で存在するため、このままではマイクロバブル浮選の効果が弱い。そこで前報では、BNC、又は、アルミニウム粉末（以下、AL 粉末と称す。）を添加し、配位化合物を粒子化する検討を行い、その効果を確認した。そこで今回は、これらをマイクロバブル浮選の前処理に組み入れ、連続処理を検討したので報告する。

2 調査方法

2. 1 模擬排水の調整

めっき事業所排水の排出源には、めっき水洗水、アルカリ脱脂水洗水、電解脱脂水洗水、酸洗浄水洗水がある⁵⁾。今回試料採取を行った事業所の排出源も同様であった。但し、今回の事業所は、亜鉛めっきと亜鉛ニッケル合金めっきを併用しており、めっき水洗水の種類としては、亜鉛めっき水洗水と亜鉛ニッケル合金めっき水洗水、更に3価クロム化成処理水洗水の3種類が存在した。そのため6種類の排水が、一定の比率で混合され排出されるのがこの事業所の排水状態であった。そこでこれらの水洗水を個別に採水し、一定の比率で混合し、模擬排水を調整した。

2. 2 排水分析

分析は JIS K 0102 に準拠し、残留亜鉛濃度を測定した。採取試料 10ml に硝酸 2.5ml を加え、更に、内部標準液（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 アルカリ処理

模擬排水 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、その状態で 20 分静置した。その上澄み 15ml を採取、孔径 0.45

* 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

μm のフィルターでろ過後、残留亜鉛濃度の分析用試料とした。

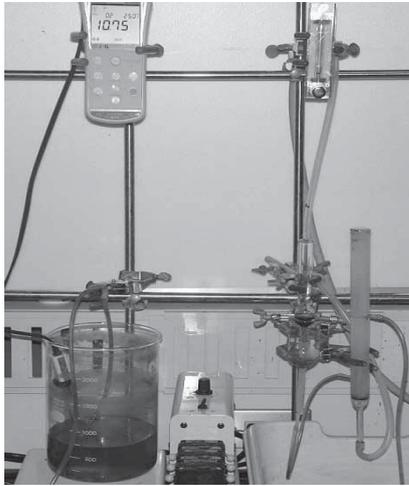


図1 連続処理装置（前処理：BNC 添加）

2. 4 連続処理

2. 4. 1 連続処理（前処理：BNC 添加）

図1に示す実験装置を組み立て、連続処理を行った。模擬排水 2.4 L をビーカーに採取し、7.2g の BNC を加え、アルカリで pH10.75 に調整した。更に、ドデシルアミン塩酸塩（以下、DAH と称す。）の 0.3nmol とエタノール 2ml を加え、5分搅拌した。その後緩やかな搅拌を続けながら、試料液を流量 1ml/min でクロマト管に送液し、約5日間のマイクロバブル浮選を行った。試料液は、1日毎に減量分（約 1.4L）を追加し、連続処理の送液量を維持した。クロマト管（内径 20mm、高 250mm）は、G-4（細孔径 5~10 μm ）のガラスフィルターが付いており、窒素ガスを吹き込むことで細気泡が発生し、この細気泡がエタノールによりマイクロバブルとして維持された。試料液はクロマト管の中央部から導入され、処理液はクロマト管下部から流出する。更に処理液は、サイホン式レベル管を通して外部に排出されるため、レベル管によって液面高さが一定に保たれ、送液量に相当する処理液が排出された。このサイホン式レベル管を通して排出される処理液を採取し、そのまま、残留亜鉛濃度の分析用試料とした。但し、採取液に懸濁物がある場合は、孔径 0.45 μm のフィルターでろ過し、分析用試料とした。

2. 4. 2 連続処理（前処理：AL 網挿入）

図2に示す実験装置を組み立て、連続処理を行った。装置は、BNC の場合と同様の連続処理装置である。前処理として模擬排水 2.4L をビーカーに採取し、約 80g の AL 網を挿入した。前報では AL 粉末を添加していたが、今回は、連続処理での作業性を考慮して、AL 網を挿入することにした。AL 網の高さは、模擬排水 1 日分の送液（約 1.4L）終了後に浸った状態を保てる高さとした。その状態で pH10.75 に調整後、DAH の 0.3nmol とエタノール 2ml を加え、5分搅拌した。その後緩やかな搅拌を続けながら、流量 1ml/min でクロマト管に送液し、連続処理を行った。更に BNC の場合と同様、サイホン式レベル管を通して排出した処理液を採取し、そのまま、残留亜鉛濃度の分析用試料とした。



図2 連続処理装置（前処理：AL 網挿入）

3 結果と考察

3. 1 模擬排水の調整

今回試料採取を行った事業所には、6種類の個別排水が存在する。この中で、配位化合物の濃度が高いのは、亜鉛ニッケル合金めっき水、3価クロム化成処理水、アルカリ脱脂水、及び電解脱脂水である。その中でも特に、その変動が残留亜鉛濃度の基準値⁶⁾に大きく影響するのが、亜鉛ニッケル合金めっき水である。そこで今

表1 模擬排水の調整

事業所個別排水の種類		個別排水中の金属濃度(mg/l)				個別排水混合比		
		Zn	Ni	Cr	Fe	(A)	(B)	(C)
1	亜鉛めっき水洗浄水	500	0.1	0	0	3	2	1
2	亜鉛ニッケル合金めっき水洗浄水	485	485	0	0	1	2	3
3	3価クロム化成処理水洗浄水	160	19	24	0	4	4	4
4	アルカリ脱脂水洗浄水	1.2	0	0	0.8	4	4	4
5	電解脱脂水洗浄水	8	0	0	0	4	4	4
6	酸洗浄水洗浄水	165	40	0	210	4	4	4

回は、これら6種類の水洗浄水を個別に採水し、それぞれを混合して模擬排水を調整した。その際に、亜鉛ニッケル合金めっき水洗浄水の変動による影響を見るため、亜鉛めっき水洗浄水と亜鉛ニッケル合金めっき水洗浄水の混合比を段階的に変えた模擬排水を調整した。今回の事業所の平均的な排水状態は、混合比(A)(亜鉛:167mg/l)の状態であるが、生産状況により、(B)(亜鉛:166mg/l)、(C)(亜鉛:166mg/l)の状態になることもある。

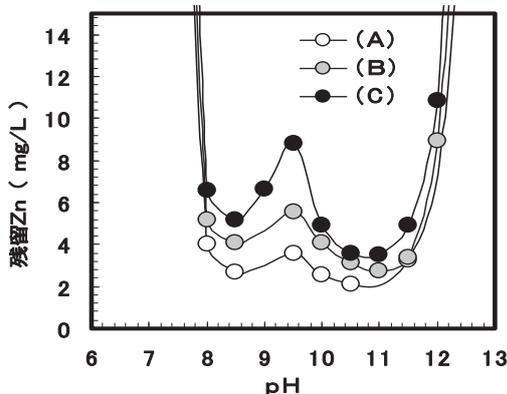


図3 模擬排水のアルカリ処理

3.2 アルカリ処理

混合比を変えて調整した模擬排水をアルカリ処理した。結果を図3に示す。前報でも述べたように、亜鉛は、アルカリによってpH9.5付近で水酸化物を沈殿する。しかし亜鉛ニッケル合金めっき水洗浄水では、最適pHが8.5付近に移動し、その範囲も極端に狭くなる。これは、亜鉛ニッケル合金めっき浴中にアンモニアが含まれており、アンモニアによって水酸化物が再溶解するためである。更にpH10.5から11付近に2回目の極小値が現れ

る。これはアンモニアがガス化し、水酸化物が再沈殿するためと考える。今回の模擬排水によるアルカリ処理でも、同じ挙動が見られた。結果は、(A)の状態でも、アルカリ処理だけでは亜鉛の基準値(2mg/L)以下の維持が難しかった。更に亜鉛ニッケル合金めっき水洗浄水の量が増え、混合比が(B)及び(C)の状態になると、残留亜鉛濃度が更に増加した。

3.3 連続処理(前処理:BNC添加)

前報での結果を基に、今回は、模擬排水を用いて連続浮選を行った。図1に示すように、模擬排水をBNCで前処理した液の上澄みは、BNCの微粒子で黒く懸濁している。この上澄みを流量1ml/minでクロマト管に送液し、マイクロバブル浮選を行った。その結果を図4に示す。浮選によりBNCは液面に濃縮し、それと共に亜鉛が除去された。しかし連続処理を進めると、BNCの分離が悪くなり、それと共に残留亜鉛濃度も増加した。そこで試料の追加の際に、DAH量を2倍に増やした。すると再びBNCは液面に濃縮した。しかし今度は、BNCの分離が良好なまま、残留亜鉛濃度が増加した。更にDAH量を3倍に増やすと、その傾向が顕著になった。

ベントナイトは結晶間層に負の電荷をもつ鉱物で、pHに関係なくイオン交換能を発揮する⁷⁾。また亜鉛の配位化合物はアンモニア錯体で、正の電荷を持つ。ベントナイトにこの錯体がイオン交換すると仮定すると、連続処理の初期は、亜鉛の配位化合物を抱えたBNCがDAHの添加で分離されたことになる。BNC中の活性炭は負の表面電荷を有しており⁸⁾、これにDAHが作用し、疎水性粒子とな

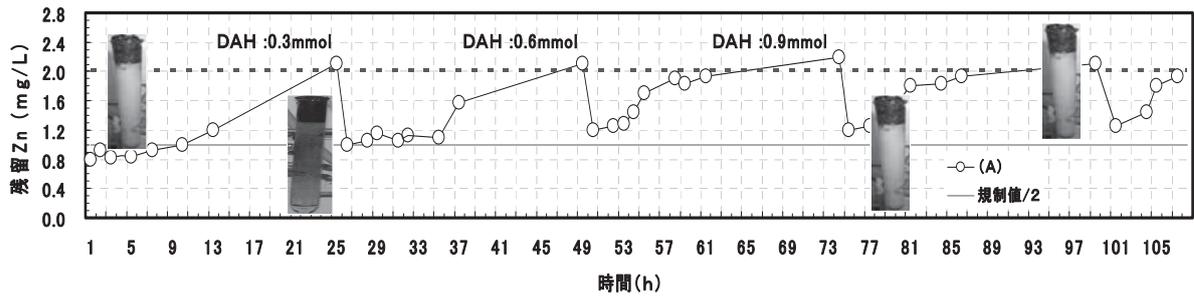


図4 連続処理 (前処理 : BNC 添加)

って分離されたと考える。また連続処理を進めると、BNC の分離が悪くなり、残留亜鉛濃度が増加するのは、DAH が、亜鉛コロイドの分離と BNC の分離の両方に関係するためである。DAH は、亜鉛コロイドと BNC の両方に作用して疎水性粒子を形成する。すなわち DAH は、亜鉛コロイドと BNC との間で競合関係にあり、絶対量が多い場合は反応が安定するが、不足すると不均一化が起こる。原因は、ベントナイトの膨潤⁹⁾にある。ベントナイトの結晶間層に DAH が入り込み膨潤することで、液中の絶対量が不足してくる。その結果、BNC 表面の DAH の平衡がずれ、BNC 粒子の疎水性が低下する。またそれと同時に、亜鉛コロイドの疎水性も低下する。そこで絶対量を 2 倍、3 倍と増やすと、分離は回復するが、今度は残留亜鉛濃度が増加する。これは、DAH を増やすことで、亜鉛の配位化合物と BNC の間のイオン交換反応に影響が現れ、亜鉛の配位化合物と DAH の間で BNC の競合が起こり、DAH の量が増えることで、ベントナイトの結晶間層に入り込んだ亜鉛の配位化合物を押し出し、再溶出させると推定する。

以上より、BNC 添加前はマイクロバブル浮選の有効な前処理方法ではあるが、連続処理を行うには、まだ解決すべき課題が多く残る結果となった。

3. 4 連続処理 (前処理 : AL 網挿入)

BNC の場合と同様、模擬排水を用いて連続浮選処理を行った。図 2 に示すように、模擬排水を AL 網で前処理した液は、沈殿物が浮上分離し、液は無色透明に近くなった。AL 粉末の場合より穏やかな反応が継続され、沈殿物の浮上状態も良好であった。今回は、この分離液を流量 1ml/min でクロマト管に送液し、マイクロバブル浮選を行った。その結果を図 5 に示す。表 1 に示した混合比 (A)、(B) の 2 種類の模擬排水で検討した。(A) の場合は、ほぼ規制値 (2mg/L) の 1/2 以下で連続処理が可能であった。約 5 日間の反応終了後の AL 網の消耗は、約 0.8g (1%) であった。(A) は、事業所の平均的な排水状態を反映したものであることから、実排水での対応の可能性を示唆している。配位化合物の割合が増える (B) の場合は、規制値 (2mg/L) の 1/2/以下の安定処理は難しいが、規制値 (2mg/L) 未満の連続処理は可能であった。今回の方法は、

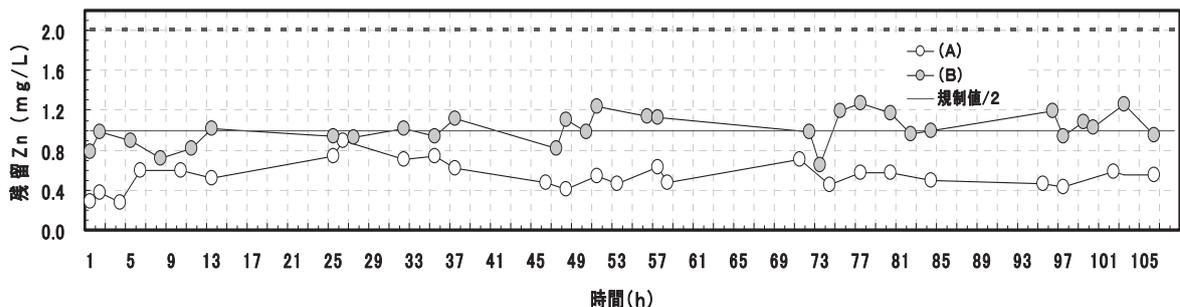


図5 連続処理 (前処理 : AL 網挿入)

ALの水酸化物ゲルが亜鉛の配位化合物を捕捉することを前提にしているが、その捕捉状態については、まだ分かっていない。しかしDAHは、ALの水酸化物に対して浮選が可能であることは分かっている。今回の結果も、アルカリに維持した前処理液にDAHを加えることで、沈殿物がAL網とアルカリとの反応で発生する水素を抱えて浮上した。マイクロバブルを吹き込む強制的な浮選でないため、沈殿物の一部は沈降していた。そして、この沈殿物が分離した中間液層を送液し、マイクロバブルで浮選すると、液層に残留するAL水酸化物のコロイド微粒子が除去され、より効果的な浮選が行えた。

4 まとめ

事業所から6種類の排水を採水し、配位化合物を含有する模擬排水を調整して連続処理を行った。BNC又は、AL網による前処理とマイクロバブル浮選を組み合わせ、模擬排水を処理した。結果、以下の知見が得られた。

1) BNC前処理との組み合わせでは、浮選によりBNCが液界面に濃縮され、それと共に亜鉛が除去される。しかし連続処理が進むとBNCの分離が悪くなり、残留亜鉛濃度も増加する。そこで更にDAH量を増やすと、BNCの分離は向上するが、亜鉛の除去は低下することが分かった。

2) AL網前処理との組み合わせでは、前処理の段階で、沈殿物の大部分がAL網のアルカリ反応で発生する水素を抱えて浮上する。更にその沈殿物が分離した液層をマイクロバブルで浮選すると、液層に残留したコロイド微粒子が除去され、規制値の1/2以下での連続処理が可能であることが分かった。

(謝辞)

当研究を遂行するにあたり、試料提供等々で多大なご協力を頂いた、(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致します。

(参考文献)

- 1) 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, 41, p27 (2013)
- 2) 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)
- 3) 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, 39, p22 (2011)
- 4) 平出正孝: ぶんせき, 3, 156-163 (1998)
- 5) 稲本順一: 表面技術, V01. 62, No. 11, p53 (2011)
- 6) 官報: 2006, 11, 10 (号外)
- 7) 和田信一郎: 粘土ハンドブック 2版, 技報堂出版, p106 (1987)
- 8) 石山和湖ほか: 土木学会第58回年次学術講演会要旨集, V11-040 (平成15年9月)
- 9) 近藤三二: 粘土ハンドブック 2版, 技報堂出版, p960-963 (1987)