

産業廃水処理システム化の研究

—亜鉛めっきクロメート処理水洗水からのクロム酸の回収と再利用—

土 田 稔 白 石 淑 子 原 敏

亜鉛めっきクロメート処理水洗水からのクロム酸の回収と再利用を目的に、強酸性陽イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂を組み合わせたミニプラント実験を行った。プラント運転終了後、陰イオン交換樹脂の溶出液を用いてクロメート処理液の建浴を行いクロメート処理に用いたところ外観上、一般の製品と比べて遜色ないものができた。

1. はじめに

亜鉛めっきクロメート処理とは、亜鉛めっきされた金属表面をさらにクロム酸で処理することにより耐食性の優れた皮膜をつくることである¹⁾。クロメート処理は工程も容易であるため多くのめっき工場がこの処理工程をもつが、水洗水に含まれるクロム酸はほとんど廃棄されている。そこで、次の2点を中心に以下の実験を行った。

①強酸性陽イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂とを組み合わせた方式でクロム酸の回収が効率的に行えるかどうか。また、簡単な方法で終点が判断できるかどうか。

②クロム酸を回収した溶出液*を用いてクロメート処理液の建浴を行った場合、実際の処理液として使用できるかどうか。(再生剤の種類、再生レベル等を溶出液の水質との関係から検討する)

2. 室内実験

クロム酸の回収に際して、使用する樹脂の、(i)種類、(ii)総交換容量、(iii)共存する NO_3^- 、 SO_4^{2-} とクロム酸との選択性、(iv)再生方法について検討した。

(1) 樹脂の種類と選定

従来、クロム酸の除去に用いられている強塩基性陰イオン交換樹脂は、溶離に際して大過剰のNaOHおよび

NaClが必要であるが、今回はその溶出液を再利用することが目的であるために不適当である。またクロム酸の除去には耐酸化性の樹脂が必要であるが、弱塩基性陰イオン交換樹脂のGel型(IR-45)とMR型(IRA-93)の比較を行ったところ、後者のMR型は耐酸化性が大きく、これを用いれば支障のないことがわかった。

クロム酸はpHによりイオン種が異なるため、陰イオン交換樹脂で回収する前に適当なpH調整を行う必要がある。交換樹脂単位量あたりの Cr^{6+} 交換量を大きくするためには $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ あるいは HCrO_4^- が適当であるが、これらのイオン種が多くなるpHは1~4である²⁾。しかしながらpH調整のために HNO_3 や H_2SO_4 等の酸を使用することは処理水中に NO_3^- や SO_4^{2-} が増加するため適当ではない。したがって、陰イオン交換樹脂に通す前に強酸性陽イオン交換樹脂(IR200C)で処理することとした。

(2) 総交換容量の測定

K_2CrO_4 を蒸留水に溶解したもの($4 \times 10^{-4}\text{M-K}_2\text{CrO}_4$)とクロメート処理原液を地下水**で1,000倍に希釈したものを試料とし、pH調整後、湿重量でIRA93(OH形)2.5gと1gのカラム($\phi 0.73\text{cm}$)にそれぞれ通水した(SVは各々30および15)。結果を表1に示す。これらの値はすでに報告されている値(1.2meq/mℓ・R, オルガノバンフレット)と差はない。

表1 IRA93(OH形)の総交換容量

K_2CrO_4 による測定	クロメート処理原液による測定
1.95meq/g・R (wet)	2.2meq/g・R (wet)
1.22meq/mℓ・R*	1.3meq/mℓ・R*

* 樹脂の容積の測定では±10%の変動がみられたが、平均として樹脂1.0gは1.6mℓである。この値を用いて換算した。

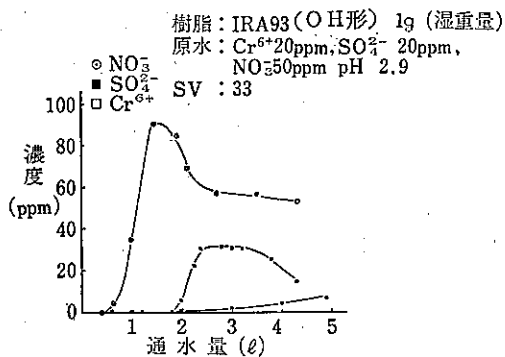
** 地下水は T-Cr: ND, Ca^{2+} : 25ppm, Zn^{2+} : ND, Mg^{2+} : 6ppm, Na^+ : 19ppm, SO_4^{2-} : 11ppm, NO_3^- : 12ppmであった。

* 溶出液とは、 Cr^{6+} 回収を目的とした溶離剤による流出液をいう。

(3) NO_3^- , SO_4^{2-} , Cr^{6+} の共存下での各イオンのリークについて

K_2CrO_4 —0.73g, K_2SO_4 —0.36g, KNO_3 —0.81g を蒸留水10ℓに溶解し, IR200C(H形)を用いて陽イオン交換しpH調整を行った. 得られた溶液は Cr^{6+} 20ppm, SO_4^{2-} 20ppm, NO_3^- 50ppmでありpHは2.9であった. この溶液をIRA93(OH形) 1gにSV=33で通水し, 各イオンのリーク曲線を求めた(図1). この図からIRA93(OH形)は $\text{Cr}^{6+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ の順に選択性を持つことが明らかである.

図1 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cr^{6+} 共存下での各イオンリーク曲線

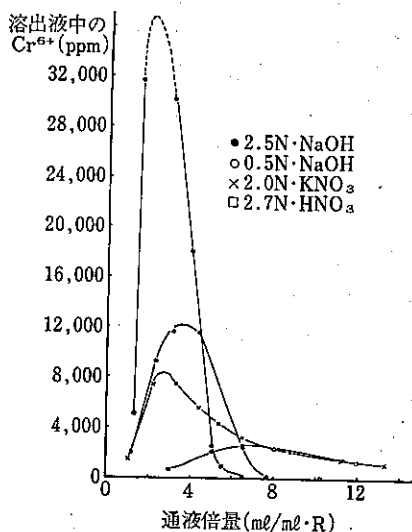


(4) 溶離剤の検討

溶出液をクロメート処理液として再利用するためには溶離剤は HNO_3 あるいは硝酸塩または NaOH が望ましい. そこで Cr^{6+} で飽和交換したIRA93を, 2.7N- HNO_3 , 2.0N- KNO_3 , 2.5N- NaOH , 0.5N- NaOH をそれぞれ用いて溶離し, 再生効率と溶出液水質について

比較検討した. 得られた結果は図2に示す. この図から Cr^{6+} の溶離は2.5N- NaOH が最も良く, 次いで0.5N- NaOH であった. しかしながら溶出液をクロメート処理液として再利用するためには, pHを1~2に調整しなければならないので, 鉍酸によってもあるいは陽イオン交換によっても容易に調整できる0.5N- NaOH が最も良いと思われる.

図2 各種再生剤による再生曲線



3. ミニプラントによる Cr^{6+} 回収実験

(1) ミニプラントの概要

図3のようなめっきラインを持つK工場にミニプラント

図3

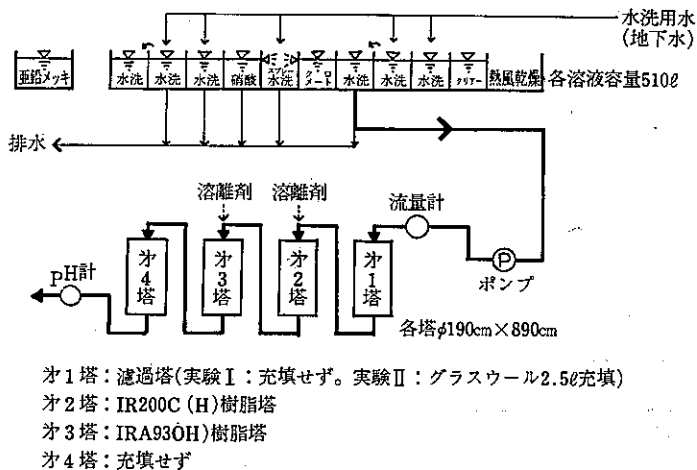
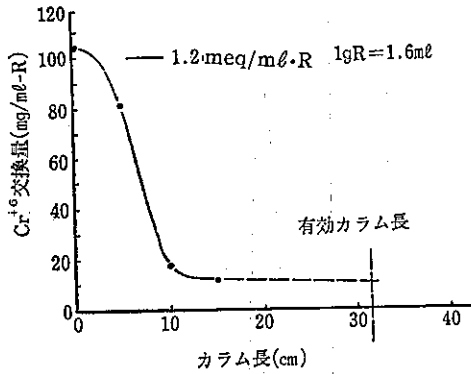


図4 I R A 93 (OH形) のCr⁶⁺交換量分布
(プラント予備試験)



トを設置し、Cr⁶⁺回収実験を行った。

(2) 予備実験

第2塔にI R 200 C (H形) 8.9ℓ, 第3塔にI R A 93 (OH形) 9.4ℓを入れ、pHで終点の確認を行いながら、クロメート第1水洗水を通水し、I R 200 C (H形) とI R A 93 (OH形) の樹脂量比を求めた。なおイオン交換の終点はpHが4.4になる時とした。図4に通水終了時のI R A 93 (OH形) 樹脂層内のCr⁶⁺交換量を示す。この時クロメート第1水洗水は総陽イオン2.4 meq/ℓ、Cr⁶⁺20 mg/ℓである。この図から、総陽イオン交換のためのI R 200 C (H形) とクロム酸回収のためのI R A 93 (OH形) の樹脂量比は5:1となる。なおI R 200 C (H形) とI R A 93 (OH形) の総交換容量はそれぞれ1.75 meq/ml-R と1.2 meq/ml-Rである。この操作中Cr⁶⁺がCr³⁺に還元されることはほとんどなく、目詰り

によるブロッキングが終点付近で見られたが、運転上の支障はなかった。

(3) 本実験

ア 運転条件

表2の条件でミニプラントの運転を2回行った。

イ 測定項目および測定方法

- ① pH: 流通型pH計
- ② Na, Mg, Zn, Ca: 原子吸光度法 (直接噴霧)
- ③ T-Cr: 原子吸光度法及び吸光度法
(JIS K 0102, 51, 1, 1)
- ④ Cr⁶⁺: 吸光度法 (JIS K 0102, 51, 2, 1)
- ⑤ SO₄²⁻: 比濁法 (JIS K 0102, 32, 3)
- ⑥ NO₃⁻: サリチル酸ナトリウム法⁹⁾

ウ 実験結果

実験Iでの第1水洗水、I R 200 C (H形) 交換水、I R A 93 (OH形) 交換水の水質を図5、図6、図7に

図5 第1水洗水の水質 (実験I)

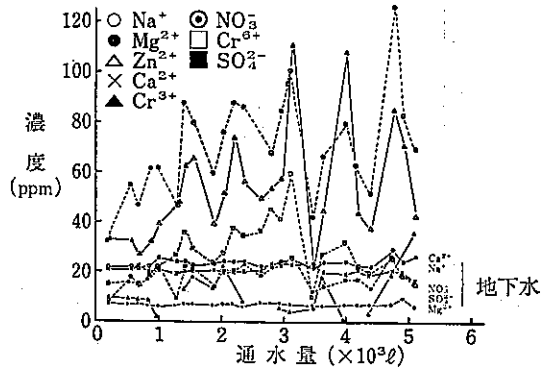


表2 ミニプラント運転条件

		実験 I		実験 II	
		I R 200 C (H形)	I R A 93(OH形)	I R 200 C (H形)	I R A 93(OH形)
樹脂量 (ℓ)		8.9	2.8	8.7	2.7
ク 洗 水 の メ ー 1 通 水 水	通水量 (ℓ)	5,180		5,240	
	流量 (ℓ/min)	2 (SV=13)	2 (SV=43)	2 (SV=13)	2 (SV=43)
	終点 pH	4.3		4.4	
溶 離	溶離剤 (ℓ)	HCl (1+2) 51.5	0.5N-NaOH 46.5	HCl (1+2) 53	0.5N-NaOH 44
	流量 (ℓ/min)	0.45(SV=3)	0.51(SV=11)	0.44(SV=3)	0.32(SV=7)
溶離後の洗浄水量 (ℓ)		140	130	125	—

注 樹脂の空隙率はI R 200 C (H形) 45%, I R A 93 (OH形) 75%である。

図5 IR200C (H形) 流出水の水質 (実験I)

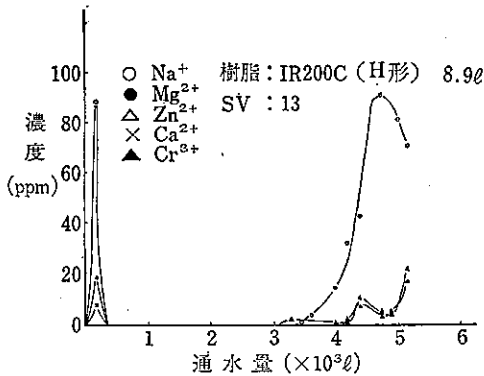
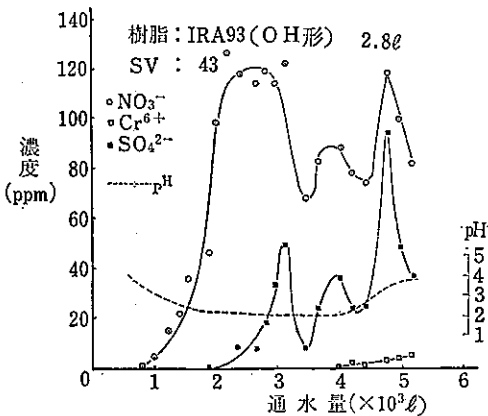


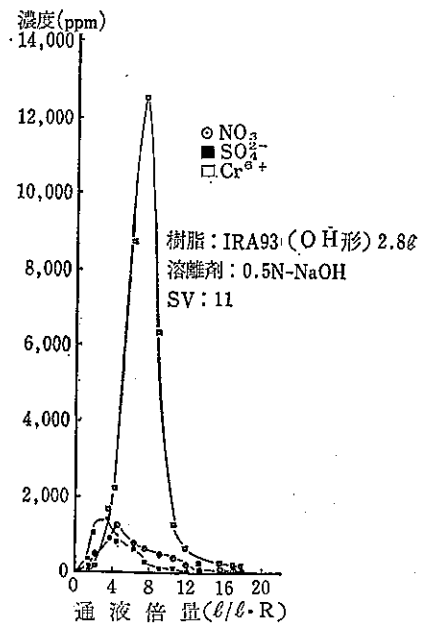
図7 IRA93 (OH形) 流出水の水質 (実験I)



それぞれ示す。

図5にみられるように、通水量が増すにつれて、 Na^+ のリークが始まる。この結果IR200C (H形) 樹脂層からの流出液すなわちIRA93 (OH形) 樹脂層への流入液のpHが上昇するであろう。図7はIR200C (H形) 樹脂層からの Na^+ リークがIRA93 (OH形) 樹脂層からの流出液のpHの上昇と Cr^{6+} のリークをもたらすことを示している。従って Cr^{6+} のリークをチェックするためには、IR200C (H形)の流出液中の Na^+ を測定するか、またはIRA93 (OH形)の流出液中のpHを測

図8 溶離液の水質 (実験I)



定すればよい。実験IIでも同様の傾向がみられた。

また、図3~4に示したように、運転開始時から終了時までには、流入する NO_3^- 、 SO_4^{2-} の95%、および80%がリークするので、IRA93 (OH形) 流出水を水洗水として全量循環再利用するのは不相当と思われる。

次にIRA93 (OH形) カラムを0.5N-NaOHで溶離したときの溶出液の水質を図8および表3に示す。これらによれば、IRA93 (OH形) は、通液倍量16の0.5N-NaOHではほぼ完全に再生できる。

4. 弱塩基性陰イオン交換樹脂 (IRA93 (OH形)) の溶出液によるクロメート処理液建浴実験

ミニプラント実験I, IIで得られた溶出液 (各々再生開始から通液倍量7.5, 7.4までを混合) を用いてクロメート処理を試み、表面の有様と剝離の有無を観察した。なお、pH調整は、濃硫酸を添加する方法とIR200C (H

表3 IRA93 (OH形) 溶出液の水質

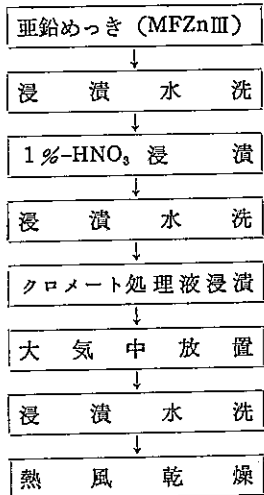
通液倍量(ℓ/ℓ・R)	実験 I				実験 II			
	7.5	11.8	14.6	16.6	7.4	11.1	14.8	16.3
溶出液 { Cr^{6+} (g/ℓ)	4.8	4.1	3.3	2.7	7.1	5.0	3.8	3.1
{ SO_4^{2-} (g/ℓ)	0.70	0.47	0.38	0.35	0.84	0.59	0.45	0.40
{ NO_3^- (g/ℓ)	0.67	0.54	0.44	0.41	0.72	0.50	0.38	0.35

表4 クロメート処理液の組成

項目	種類 液No.	溶 出 液					クロメート処理液 (市販品)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
pH		1.1	1.3	1.2	0.5	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CrO ₃ (g/l)		9.0	6.3	14.8	4.2	4.2	3	1	5	10	1	10	5	10	10	50 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	
H ₂ SO ₄ (ml/l)		6.7	0.7	6.5	0.5	0.5	0.25	0.2	2	5	—	0.5~1 (g/l)	—	0.5 (g/l)	0.5	—	
HNO ₃ (ml/l)		2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2	0.2	2	30~40	1.75	2~3	—	—	—	5	
NH ₄ F(g/l)		—	—	—	—	—	—	—	2	1~2	—	—	—	—	—	—	
HF(ml/l)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
H ₃ PO ₄ (ml/l)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	
(HCOOH) ₂ (g/l)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2 (Na ₂ HPO ₄)	—	—	—	1 (Na ₂ HPO ₄)	10	
HCl(g/l)		—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	
Na ⁺ (g/l)		2.0	0.2	2.0	0.2	0.3	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	

- No. 1: ミニプラント実験Ⅰの溶離液を硫酸でpH調整したもの
 No. 2: ミニプラント実験Ⅰの溶離液を陽イオン交換樹脂 (IR200C (H形)) に通し, pH調整したもの
 No. 3: ミニプラント実験Ⅱの溶離液を硫酸でpH調整したもの
 No. 4: ミニプラント実験Ⅱの溶離液を陽イオン交換樹脂 (IR200C (H形)) に通し, pH調整したもの
 No. 5: No. 4 1ℓに 1N・NaOH75mlを加え, さらにpH調整したもの
 No. 6~No.14: 岸松平「クロメート浴の自動管理」鍍金の世界 '73.8
 No.15: 市川清「最近の金属着色法(Ⅳ)」現場パンフレット (金属表面技術) '64.7

図9 クロメート処理方法



K社 青化浴
亜鉛めっき工程

5~30秒

20秒

10秒

2分

形)で陽イオン交換する方法を用いた。

(1) 溶出液の組成

溶出液を用いて調整したクロメート処理液と一般的に使用されているクロメート処理液の組成を表4にまとめ

た。

(2) 実験方法

ア 被クロメート体

鉄板 (1mm×45mm)を亜鉛めっき (MFZnIII) したものを。

イ クロメート処理方法

図9の方法でクロメート処理を行った。

(3) 実験結果

(2)イに基づいてクロメート処理を行った結果を表5に示す。

(4) 考察

各処理液中の CrO₃ と SO₄²⁻, NO₃⁻ の濃度比を求めると表6のようになる。

この表から, 表面の状態は濃度比 SO₄²⁻/CrO₃ でほぼ決定されていると言える。したがって着色クロメートを得るためには, 水田ら⁴⁾の示した SO₄²⁻(g/l)/CrO₃(g/l) = 0.06~0.13 を考慮して少なくともこの値を 0.21 以下にする必要がある。なおこの値は表6に示したように 0.5N-NaOH により IRA93 (OH形) をほぼ完全に溶

表5 クロメート処理の結果

浸漬時間(秒)	処理液		No.1		No.2		No.3		No.4		No.5	
	有様	剝離	有様	剝離	有様	剝離	有様	剝離	有様	剝離	有様	剝離
5	—	—	淡黄色	○	—	—	着色ムラ	×	—	—	—	—
10	a	×	d	○	a	○	e	×	淡黄色	○	—	—
20	a	○	d*	○	a**	○	e	×	c	△	—	—
30	c	×	d*	○	a**	○	e	×	c	×	—	—

注1) 処理液の番号は「表4」と同じである。

注2) 表中のa, b, c, d, eは次のものである。

a : 明るい光沢面, b : 淡青色面, c : 黄赤色虹彩光沢面,

d : 黄緑色虹彩光沢面, e : 灰緑色無光沢面

注3) 表中の「剝離」欄は乾燥終了時において表面を指頭で強くこすり、○印は剝離のなかったもの、△印はわずかに剝離の生じたもの、×印は剝離のあったものである。

注4) d* は着色クロメートとして、またa**はユニクロメートとして一般の製品と比べ遜色ない。

表6 CrO₃とSO₄²⁻, NO₃⁻の濃度比

濃度比 (g/l)/(g/l)	処理液				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
SO ₄ ²⁻ /CrO ₃	1.4	0.19	1.2	0.21	0.21
NO ₃ ⁻ /CrO ₃	0.32	0.45	0.10	0.34	0.34

離して得られる溶出液をI R 200 C (H形)で陽イオン交換すれば十分可能な値である。

また、No.4とNo.5の表面状態、液の水質の比較から、pHが低すぎると亜鉛表面に良好なクロメート皮膜ができないようである。このクロメート処理液浸漬時間は市販のクロメート処理液浸漬時間とほぼ同様であり、20秒～30秒が適当である。今回の実験は目視によるものであるため、今後塩水噴霧試験等のクロメート皮膜耐食性試験、クロメート処理液の老化についても検討を加えたい。

5. まとめ

亜鉛めっきクロメート水洗水からクロム酸を回収するためには(1)MR型強酸性陽イオン交換樹脂(H形)とMR型弱塩基性陰イオン交換樹脂(OH形)との組合せによる方式で可能であり、各々の樹脂量は総陽イオン量とCr⁶⁺の量の比で決定される。この組合せでは用水としての循環利用は流出液の組成からみて不相当と思われるが、さらに一塔の強塩基性陰イオン交換樹脂を付け加えることにより水洗水としての使用が考えられる⁵⁾⁶⁾。(2)イオン

交換の終点は、Na⁺かpHの測定で確認できるが、後の方が簡便である。(3)溶出液については、濃度比SO₄²⁻/CrO₃およびpHによりクロメート皮膜の有様、剝離の状態が異なるが、I R A 93 (OH形)を0.5N-NaOHにより通液倍量7.5で溶離後陽イオン交換したものは、目視的にクロメート処理液として使用できると思われる。

なお、本研究にあたりご協力下さった関沢純氏、長瀬雅明氏、上原まゆみ氏、錦川合理化学工業所の方々に深く感謝します。

参考文献

- 1) 表面処理研究会編“亜鉛めっきのクロメート処理”1955, 科学新興社
- 2) H. Freiser et al., (藤永, 他訳)“イオン平衡”(化学同人)
- 3) 川名ほか“食品中の硝酸根と亜硝酸根の消長に関する研究”食衛誌 12(6), 506 (1971)
- 4) 水田ほか“非シアン亜鉛めっき皮膜のクロメート処理に関する研究”昭和47年度技術開発補助事業成果普及講習会テキスト, 中小企業庁
- 5) 吉田, “生物に対する金属イオンの影響とイオン交換樹脂による工業排水中の金属イオンの除去”用水と廃水 13(11)
- 6) 清水博“イオン交換体による応用例と処理効果”PPM 8 (1973)