

3価クロム系化成処理排水の処理に関する研究（第2報）

三井由香里

Research on Waste Water Treatment of Trivalent Chromium Conversion Coating (2nd Report)

Yukari MITSUI

要 約

3価クロム系化成処理に伴う排水についてクロム除去方法を検討した。その結果、排水を強アルカリ性に調整し加熱することでほぼ完全に除去できることが確認できた。

1. 緒 言

6価クロムを主体とするクロメート処理は、亜鉛めっきの白錆を抑制する安価な防錆処理方法として長年使用されてきた。しかし、RoHS指令（Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment：電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限）に代表される欧州における有害物質規制の施行に伴い、6価クロムの使用が禁止され、クロメート処理は実質上全廃される方向である。

この代替方法として、3価クロムを主成分とする化成皮膜処理（以下、3価クロム系化成処理と表現）が導入され、市場に定着している。しかし、3価クロム系化成処理については、水洗排水の処理が困難であるという課題がある。その原因としては、従来のクロメート処理液が単純な組成であったのに対して、3価クロム系化成処理液はクロム（Ⅲ）錯体を形成するため、シュウ酸、マロン酸等のカルボン酸類や、コバルト塩等の金属塩が多量に配合され複雑になっているためである¹⁾。

従来のクロム系排水は、6価クロムを3価クロムに還元後、主に水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液を加えて、水酸化物として沈殿させて処理していたが、3価クロム系化成処理排水は3価クロムが有機酸と安定に結合しているため、水酸化ナトリウム溶液を加えても水酸化クロムが生成せず、クロムの処理が出来ない。また、有機酸などの配合により、排水中のCOD値も高いので、CODの除去も必要である。

そのような中、現状では、3価クロム系化成処理排水はカルシウム塩を添加して、クロムを沈殿させ、併せて有機酸を不溶化させるという方法で処理しているが、スラッジ量が多量になり、効率が良いとは言えな

い。また、従来のクロム系統の排水に混合してしまい、結果的には希釈によって排水基準値をクリアしているという場合もある。

そこで、本研究では、3価クロム系化成処理排水について、特別な処理設備を必要とせず、簡便かつ効率的にCODおよびクロムを除去し、排水処理を行う方法を確立することを目的とした。昨年度はCODの除去について、電解法による分解を検討した²⁾。今年度はクロムの除去方法について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 模擬排水の作製

市販の3価クロム系化成処理液（有機系）を用いて、処理濃度と同様に150ml/Lの水溶液を作製した。またその際、硝酸を用いて溶液のpH値を2.0に調整し建浴した。次いで、この建浴液を水で10倍希釈し模擬排水とした。模擬排水のクロム濃度は325.9mg/L、COD値320mg/L、pH値は3.1だった。

2-2 従来法による排水処理実験

従来のクロム系排水処理方法のフローを図1に示す。6価クロム含有排水の場合、まず還元槽において、pH値を2~3程度に調整したうえで、亜硫酸水素ナトリウム溶液を用いて、ORPを確認しながら6価クロムを3価クロムに還元する。次に、反応槽において、水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液を添加していき、pH8~9程度に調整し、水酸化クロムCr(OH)₃を生成させる。生成した水酸化クロムは沈降槽において沈殿し、スラッジとして分離される。また上澄み水は最後のpH調整槽においてpH値が7程度の中性に調整され放流される。

3価クロム系化成処理排水の場合、既にクロムが3

価の形態であるため還元する必要はないが、単に水酸化ナトリウム溶液で pH をアルカリ側に調整しても水酸化クロムの沈殿は生じない。模擬排水を用いて実験した結果を図 2 に示す。実験では、模擬排水 200mL を用いて、10%水酸化ナトリウム溶液を添加し、pH9 に調整し、十分に攪拌した。図 2 からわかるように沈殿がまったく生成せず処理が出来ないことが確認された。

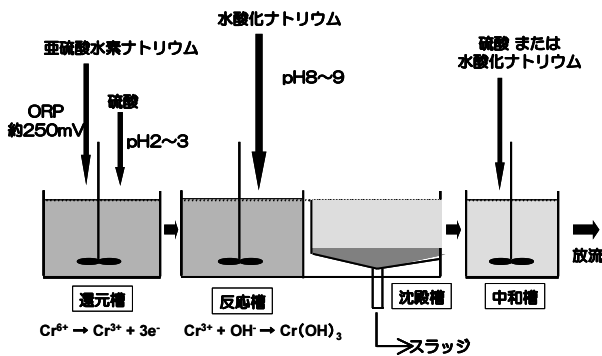


図 1 従来のクロム系排水の処理方法フロー

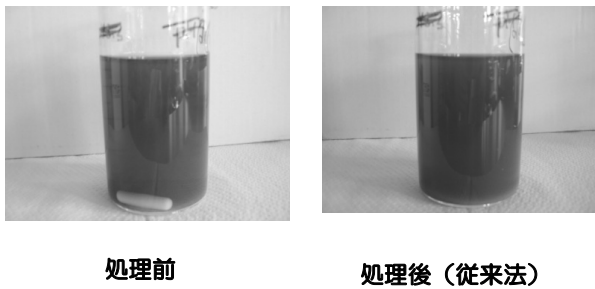


図 2 3価クロム系化成処理排水を従来法で処理した場合

2-3 クロム除去実験

模擬排水 200mL について 10%水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH8, 9, 10, 11, 12 にそれぞれ調整し、50℃に加熱したうえで 30 分間攪拌した。その後、静置した。なお加熱にはウォーターバスを用いた。

排水中のクロム含有量は ICP 発光分光分析装置（株）堀場製作所製 ULTIMA）により測定した。また沈殿物は赤外分光光度計（日本分光（株）製 FTIR660）により測定した。

3. 結果と考察

3-1 pH 値とクロム除去の関係

模擬排水の pH 値を調整したとき、pH の値が大きくなるにつれて、排水の色が紫色から緑色になった。加熱攪拌した後の様子を図 3 に示す。この結果より、pH 値を 12 に調整したときにのみ沈殿物が見られた。pH 値を 8~11 に調整したときには特に変化が見られなかった。

2-2 に示したように従来のクロム系排水の処理方法では、Cr³⁺は pH8~9 のアルカリ溶液中で水酸化クロムとして沈殿するが、3 価クロム化成処理液の場合、沈殿を生じない。これは、Cr³⁺が有機酸等の配合物と強く結合しているためである。そこで、pH 調整剤として水酸化ナトリウムを用いた場合でも、pH 値を 12 まで強アルカリ性にもっていくことでクロムと水酸化物を生じることが確認できた。

また、pH12 に調整し実験を行った後の上澄み水のクロム濃度を測定したところ、0.8mg/L であり、クロムが 99%以上除去されたことが確認できた。さらに、沈殿物については、図 4 の赤外吸収スペクトルより 3439cm⁻¹ に水酸基による吸収があり、水酸化クロムであることが推定された。

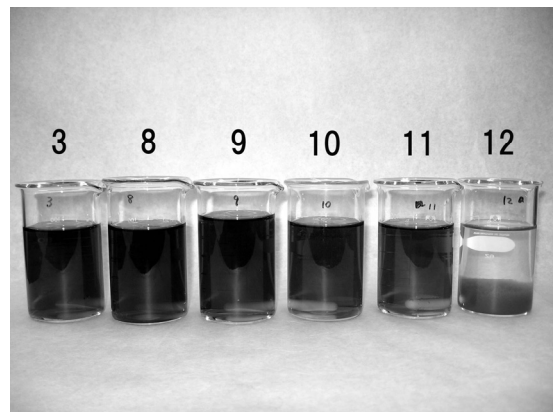


図 3 加熱後の様子 (pH)

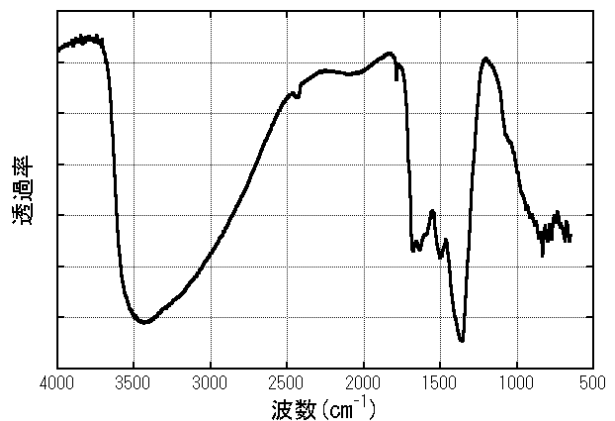


図 4 沈殿物の赤外吸収スペクトル

3-2 加熱温度とクロム除去の関係

加熱温度によるクロム除去挙動を調べた。3-1 と同様に模擬排水 200mL を用意し、水酸化ナトリウム溶液により pH 値を 12 に調整した。そして、ウォーターバスを使用して、30℃、40℃、50℃および 60℃に設定し、それぞれ設定温度に到達してから 30 分間、その温度を保持しながら攪拌した。加熱後、静置して水酸化クロ

ムとして分離する様子を確認した（図 5）。この結果より、30℃および 40℃で 30 分間保持したときには、処理水中に水酸化クロムが生成しなかったが、50℃および 60℃の場合には、水酸化クロムが生成している様子がみられた。

加熱処理後、5C のろ紙を用いて生成物をろ過し、ろ液 10mL に濃硝酸 100 μ L を添加したうえで、クロム濃度および COD 値を測定した。COD 値は、JIS K 0102 の 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量による方法で測定した。その結果を図 6 に示す。

図 6 より、30℃および 40℃の場合にはほとんどクロムが除去されていないが、50℃ではクロム濃度 5.0mg/L（除去率 98.5%）、60℃ではクロム濃度 0.8mg/L（除去率 99.8%）まで低下したことがわかった。これらのことより、一定時間においては加熱温度がクロム除去率に関係することが確認できた。また、COD 値については処理前後でほとんど変化が見られなかった。COD 値については昨年度の検討²⁾により、電解処理で分解できることが確認されている。そこでクロム除去後の上澄み水について電解処理を施すことで COD の処理も可能であると考えられる。

4. 結 言

3 価クロム系化成処理排水中のクロム除去について、模擬排水を作製し検討を行った。

- (1) 模擬排水の pH 値を 12 程度の強アルカリ性に調整し、攪拌しながら加熱した処理を行ったときに、水酸化クロムとして分離し、排水中からクロムを除去できることが確認できた。
- (2) 加熱時間 30 分のとき加熱温度 50℃以上で十分にクロムの除去が可能であることが確認できた。

参考文献

- 1) 和田洋六：表面技術，第 60 巻，第 5 号，P318-323（2009）
- 2) 三井由香里，有泉直子，古守三郎：山梨県工業技術センター研究報告，No.22，P.122-124（2008）

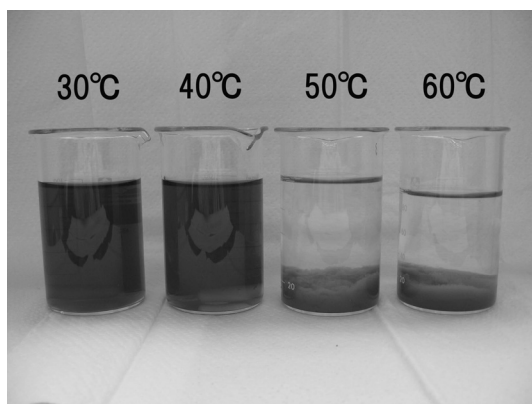


図 5 加熱後の様子（温度）

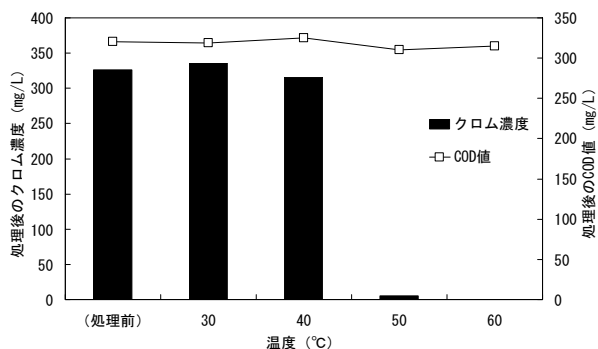


図 6 クロム濃度および COD 値