

無機系吸着剤を凝集助剤とした排水中の有害イオンの沈殿処理

—ホウ素イオンの除去—

上條 幹人・有泉 直子・三井山香里・長田 文・鮎澤 信家

Precipitation Treatment of Toxic Ions in Wastewater by using Inorganic Adsorbents as Supporting Coagulants

—Removal Characteristics of Boron—

Mikito KAMIJO, Naoko ARIIZUMI, Yukari MITSUI, Aya OSADA and Nobuie AYUZAWA

要 約

ニッケルめっき排水中のホウ素イオンの除去法を検討した。

ホウ素はpH値を9~10に調整しためっき排水に、凝集助剤として火山灰土壌を用いることで、良好に除去されることが明らかになった。この結果を基に、排水処理装置を試作して、実排水に対する処理を検討し、低負荷型の排水処理方法の可能性を提案した。また、ホウ素のイオン交換除去挙動をも検討したところ、火山灰土壌によるホウ素の除去は化学的な吸着のみでなく、物理的な吸着が混在していることが示唆された。

Abstract

The removal methods of Boron in Nickel plating waste solutions have been developed. Boron was efficiently removed when the volcanic ash soil as a supporting coagulant was added to the plating wastewater with controlled pH the range from 9 to 10. Based on this result, we proposed a simplified wastewater treatment system having the possibilities to lower costs and to achieve high efficiency. The removal of boron on the volcanic ash soil was found to be both ion exchange effect and mere adsorption one.

1. 緒 言

平成11年2月22日水質汚濁防止法、および地下水の水質汚濁に係わる環境基準の一部が改正されホウ素の環境基準は1mg/Lとなった。このことは近々にホウ素の排水基準が決定されることを示唆する。

一方ニッケルめっきは、耐食性、美化性の両面に優れためっきで、機械金属部品、装身具製品に対して有用であり、利用度が高い。しかし、このめっき浴中には、pH緩衝剤としてホウ酸が多量に含有されている。したがって、めっき加工工程からホウ素が排出されるが、その処理方法は未だに確立されていない。

本研究では、中和凝集沈殿法において、無機系吸着剤を凝集助剤として用い、低負荷型ホウ素除去法の確立を目的とした。また同時に、無機系吸着剤によるホウ素除去挙動の確認のために、一般的な高度処理としてのイオン交換樹脂によるホウ素除去特性をも含め種々検討した。

2. 実験方法

実験に使用した試薬は全て市販の特級品である。まず、一般的なニッケルめっき液であるワット浴 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}=240\text{g/L}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}=60\text{g/L}$, $\text{H}_3\text{BO}_3=40\text{g/L}$) を調製した。この溶液を希釈し、ホウ素として50mg/L、ニッケルとして700mg/Lを含む溶液に0.1モル H_2SO_4 溶液および0.1モル NaOH 溶液を用いて、pH値を5~12に調整し、各pH溶液200mLの試験液を作製した。これらに各種無機系吸着剤をそれぞれ種々量添加し、一定時間攪拌反応させた後、上澄み液をICPにより分析し、ホウ素およびニッケルの除去量を算出した。無機系吸着剤としては、八ヶ岳系火山灰土壌、市販けい藻土(茶、白)、石垣島珊瑚砂、市販活性炭を使用した。ICP装置は、(株)堀場製作所製ULTIMAを用い、ホウ素およびニッケルの原子吸光分析用標準液(1000ppm)により検量線を作成して分析を行った。

また、固液分離を図るための凝集試験は、ホウ素およびニッケルの除去が良好と認められたことから、溶液のpH値を10に調整し、試験液200mLに対して、八ヶ岳系火山灰

土壌5g, および高分子凝集剤(アニオン系, カチオン系, ノニオン系)を5mg/L, 10mg/L, 15mg/L, 20mg/Lとなるように加えて行った。これらの溶液と凝集試験装置(Ebara Jar Tester)を用いて, 10分間, 100rpmで攪拌した後, 10分後および1時間後に沈降深さを測定し, それぞれの沈降速度を求めた。高分子凝集剤としては, カヤフロック(株)製のA-195(弱アニオン系), A-230(中アニオン系), N-200(ノニオン系)およびC-599-1R(中アニオン系)を使用した。

次に, 中和凝集沈殿実験のために, 排水処理装置を試作した。これにより, 模擬ニッケルめっき排水およびA社のニッケルめっき実排水に対するホウ素の吸着除去挙動を検討した。

さらに, 高度処理法として期待されるイオン交換樹脂による実験方法としては, 長さ300mm, φ10mmのカラムにOH型陰イオン交換樹脂を2g充填し, このカラムに, pH値を5, 7, 11に調整したホウ素50mg/L含む溶液を流速1.5mL/minで通じ, 流出液をフラクションコレクターにより5mLずつ分取した後, ICPにより分析を行い, ホウ素の除去特性を検討した。

3. 結果と考察

3-1 各種無機系吸着剤によるホウ素の除去

ホウ素50mg/L, ニッケル700mg/Lを含有する試験液200mLに各種無機系吸着剤を添加し, いずれの吸着剤がホウ素の除去に効果的であるかを検討した。図1には経時変化に対する各種無機系吸着剤のホウ素の除去挙動を示した。図1から分かるように, 今回使用した各種無機系吸着剤の中では, 八ヶ岳系火山灰土壌のみがホウ素を効果的に除去できることが判明した。

八ヶ岳系火山灰土壌は吸着剤としてリンの吸着に効果があることが既に知られている¹⁾²⁾。したがって今回も使用した訳であるが, 八ヶ岳系火山灰土壌の化学成分³⁾, および物理特性⁴⁾は表1, 表2のとおりである。すなわち, この火山灰土壌は図2に示すような構造を持つアロフェンを主成分としている。アロフェンは $1 \sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を主体とする水和アルミノケイ酸塩⁵⁾⁶⁾で, 表2からも分かるように, 比表面積は $213\text{m}^2/\text{g}$, 全細孔容積は $0.292\text{cm}^3/\text{g}$ と多孔質である。さらに, 細孔直径が 40\AA と大きいため, 半径の大きなイオンも取り込むことができる構造をしている。このような特性から, 火山灰土壌によってホウ素が除去されたものと考えられ, 以下では火山灰土壌をホウ素の除去剤として使用するための検討を行った。

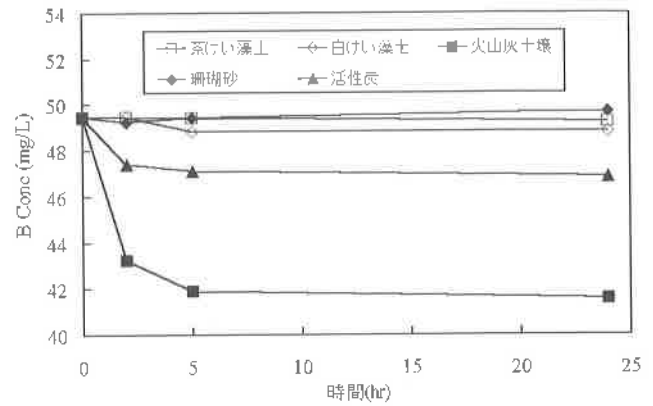


図1 経時変化に対する各種無機吸着剤のホウ素除去挙動

表1 八ヶ岳系火山灰土壌の化学成分

元素(酸化物)	分析値(%)
SiO ₂	43.05
Fe ₂ O ₃	2.85
Al ₂ O ₃	32.7
CaO	0.61
MgO	0.07
TiO ₂	0.34
Na ₂ O	0.42
W ₂ O ₃	-
GeO	0.04
MoO	0.004
MnO	0.13

表2 八ヶ岳系火山灰土壌の物理特性

密度	2.46 g/cm ³
比表面積	213 m ² /g
全細孔容積	0.292 cm ³ /g
細孔直径	40 Å

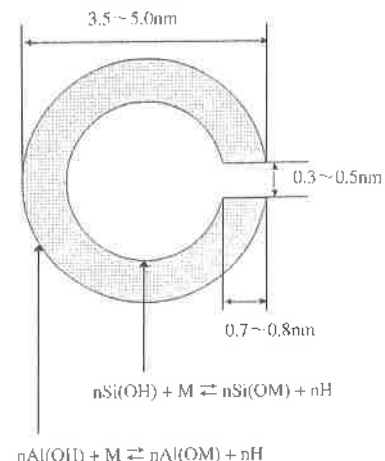


図2 アロフェンの構造

3-2 ホウ素の除去特性に及ぼすめっき排水のpHの影響
 図3には、pH値を5, 7, 9, 10, 11, 12に調整した先のめっき排水試験液200mLに八ヶ岳系火山灰土壌0.5gをそれぞれ添加したときのホウ素およびニッケルの除去挙動を示した。この結果、ホウ素は試験液のpH値が9~10の付近で良好に除去され、特にpH値が9のとき9mg/g、pH値が10のとき7.5mg/gの除去量となった。また、ニッケルはpH値が9のとき13.4mg/L残留するが、pH値が10以上では0.6mg/L以下となることも明らかにされた。したがって、ニッケルめっき排水中のホウ素を中和沈殿法で除去するとき、両者の除去量を考慮すると、pH値を10とすることが適当であるとされた。

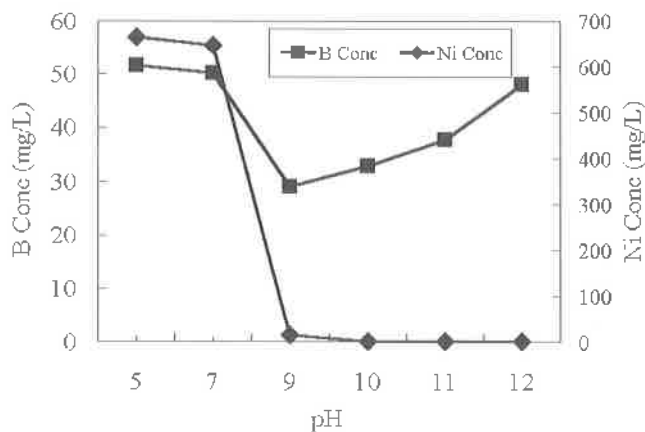


図3 各pHにおけるB, Niの除去挙動

3-3 ホウ素を取り込んだ火山灰土壌の凝集特性

表3は、pH値10の試験液200mLに、凝集助剤として、八ヶ岳系火山灰土壌5gを加え、さらに高分子凝集剤（アニオン系、カチオン系、ノニオン系）をそれぞれ5mg/L, 10mg/L, 15mg/L, 20mg/L添加して、一定時間攪拌させたときの沈降性を示す。表3から分かるように、高分子凝集剤として、A-195（弱アニオン系）およびA-230（中アニオン系）を用いたとき、フロックは大となり凝集効果が確認された。沈降速度はA-195の場合、添加量の違いによらず1.1m/hrと一定であり、A-230では、その添加量により変化し1.1m/hrから1.5m/hrであった。一方、N-200（ノニオン系）およびC-599-1R（中アニオン系）では良好な凝集性が認められなかった。これらのことから、pH値を10としたホウ素、ニッケルを含有する排水処理において、ホウ素およびニッケルと反応した八ヶ岳系火山灰土壌は、5~20mg/Lという少量のアニオン系高分子凝集剤を添加することによって効果的に沈殿することがわかった。通常、固形分の単純沈降の場合、0.5m/hr沈殿すれば固液分離の目的を達すると言われている²⁾。このことから、アニオン系高分子凝

集剤の添加による中和沈殿分離は十分可能であると考えられる。

表3 高分子凝集剤による沈降性

高分子凝集剤	添加量 (mg/L)	5	10	15	20
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
A-195 (弱アニオン)	凝集性	フロック	フロック大	フロック大	フロック大
	10分後の沈降長さ (cm)	7.3	7.2	7.3	7.2
	1時間後の沈降長さ (cm)	110	110	110	110
A-230 (中アニオン)	凝集性	フロック	フロック	フロック大	フロック大
	10分後の沈降長さ (cm)	7.0	7.3	7.4	7.3
	1時間後の沈降長さ (cm)	110	130	110	150
N-200 (ノニオン)	凝集性	凝集性なし		多少の凝集性はあるが型い	
	10分後の沈降長さ (cm)	-		-	
	1時間後の沈降長さ (cm)	-		-	
C-599-1R (中カチオン)	凝集性	凝集性なし			
	10分後の沈降長さ (cm)	-			
	1時間後の沈降長さ (cm)	-			

3-4 試作装置でのホウ素除去

以上のような結果を基に、ホウ素の除去を目的として、図4に示したpH調整槽（1370mL）、吸着凝集槽（2560mL）、沈殿槽（2560mL）からなる排水処理装置を試作した。この装置を用いて、実際に模擬ニッケルめっき排水およびA社のニッケルめっき実排水の処理を行った。すなわち各被処理水を貯槽①に貯め、次いでpH調整槽②でNaOH等によりpH値を10に調整した後、凝集槽③に移送させた。凝集槽③においては凝集助剤としての八ヶ岳系火山灰土壌と高分子凝集剤とを所定量だけ添加して攪拌を行った。八ヶ岳系火山灰土壌の添加量は流出液が1000mLまでは30g/Lとし、以降2000mLまでは20g/Lとした。また、高分子凝集剤にはA-230（中アニオン系）を用い、添加量は5mg/Lとした。また、凝集槽③においては、被処理水の流入量が2700mL/hrとなるように流量調節を行って次の沈殿槽④に移送させた。沈殿槽④ではそのまま静置して凝集固形分と上澄液を分離し、上澄液をオーバーフローさせて放流槽⑤に移送させた。ここで得られた流出液をそれぞれ100mL採取し、ICPにより分析を行い、ホウ素およびニッケルの除去特性を検討した。図5にA社におけるニッケルめっき実排水中のホウ素およびニッケルの除去挙動を示した。実排水中のホウ素およびニッケルの初期濃度はそれぞれ74.8mg/L, 717mg/Lであった。図5から分かるように、ホウ素の除去量は火山灰土壌の添加量により一定しており、30g/Lを添加したときには約70%（1.7mg/g）の除去量、20g/Lを添加したときには約60%（2.2mg/g）の除去量が得られた。これらの値は図3で得られた除去量7.5mg/gの1/3弱であり、連続運転の場合の火山灰土壌添加方法、滞留時間のあり方、また、実排水中に含まれ、ホウ素除去を妨害

する有機化学物質の影響等の諸条件設定が今後の課題とされた。一方、金属陽イオンであるニッケルは排水のpH値を10とすることで殆ど完全に除去され、0.5mg/L以下であった。

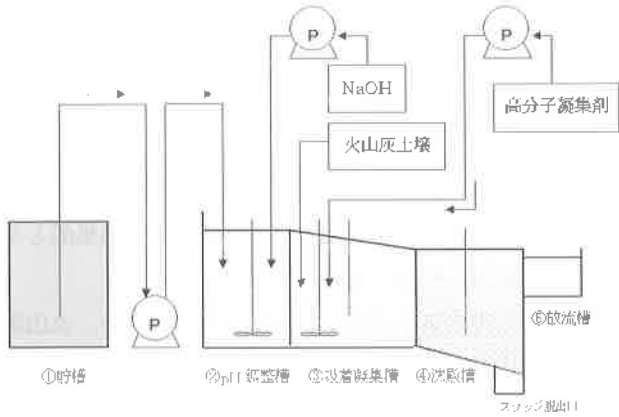


図4 試作排水処理装置

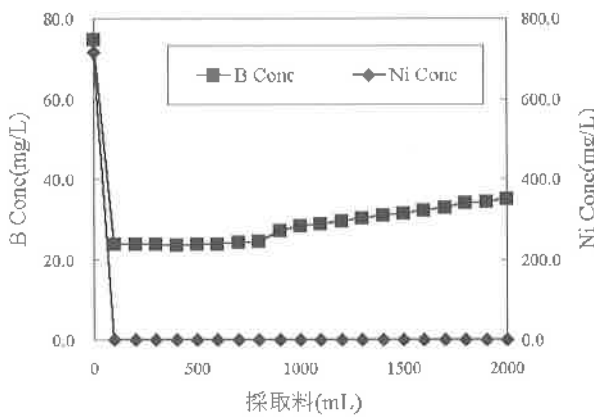


図5 ニッケルめっき排水中 (A社) のB, Niの除去挙動

3-5 イオン交換樹脂によるホウ素の除去

火山灰土壌による有害イオン除去がイオン交換反応とされていること¹⁰⁾を確かめるため、ならびに排水基準値がより厳しい場合をも考慮し、ホウ素の高度処理を目的として、OH型強アルカリ性陰イオン交換樹脂による除去特性を検討した。図6は、2で述べた実験操作法で行ったときのホウ素除去挙動を示す。ホウ酸は弱酸であるため、酸性領域での解離は少ないので、イオン交換樹脂によるホウ素の除去量はpH値が低い領域では小さくなるはずであるが、図6から明らかなように、pH値が高くなるにともない総除去量は減少した。そこで、新たに、pH5, pH9におけるバッチ法での陰イオン交換樹脂によるホウ素除去挙動を検討し、解析することにした。図示しては不在が、ホウ素除去量は、平衡濃度が高くなるにつれて増加することが確認されており、pH9の場合、上に凸の典型的曲線となる。また、pH5の場合、平衡濃度が20mg/L以下と小さいときは、ホウ

素除去量が急激な増加である。しかし、平衡濃度が50mg/L以上となると除去量の増加は小となった。このことを一般的な吸着現象の式として用いられる、フロインドリッヒの吸着等温式¹¹⁾ (1) に当てはめて考察した。その結果は図7, 図8に示す。

$$q = KC^{1/n} \quad (1)$$

q: 吸着剤 1g 当たりの吸着量 (mg)

C: 平行濃度

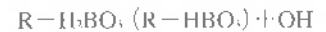
K, 1/n: 定数

一般に定数Kが大きい程、吸着除去特性が良いことから¹²⁾、pH値が5のときの方が9のときよりも陰イオン交換樹脂に対してホウ酸の吸着性が良好であることが図中のK値からいえる。しかしながら、図7に示したpH5の場合、低pH領域でのホウ素の解離ということを考えると、2段階の値を考慮した方がよいと思われる。イオン交換反応の複雑さが示唆される。また、pH5, pH9の場合、ホウ酸と陰イオン交換樹脂の反応は次のように推論することができる。

◆pH5のとき



◆pH9のとき



すなわち、pH値が低いときには、溶液中のH⁺イオンと陰イオン交換樹脂のOH⁻イオンとが中和反応することにより、右方向の反応が促進され、同時にホウ素の解離も進行し、結果として陰イオン交換反応が進行するといえる。一方、pH値が高いときには、溶液中に過剰に存在するOH⁻イオンがイオン交換反応においてH₂BO₃⁻イオンやHBO₃²⁻イオンの競争対イオンとして働いたため、ホウ酸イオンの取り込みが妨げられ、右方向の反応速度が小さくなりpH値の増加とともに除去量は減少したものと考えられる。このようにイオン交換反応をみたとき3-2の結果、すなわちホウ素は火山灰土壌により、溶液のpH値の高い領域で選択的に除去されること、また弱酸であるホウ酸のpH値のちがいで解離率をも考慮すると、火山灰土壌によるホウ素の除去は必ずしも単なる化学的なイオン交換反応ばかりでなく、物理的吸着が混在しているものと推察される。

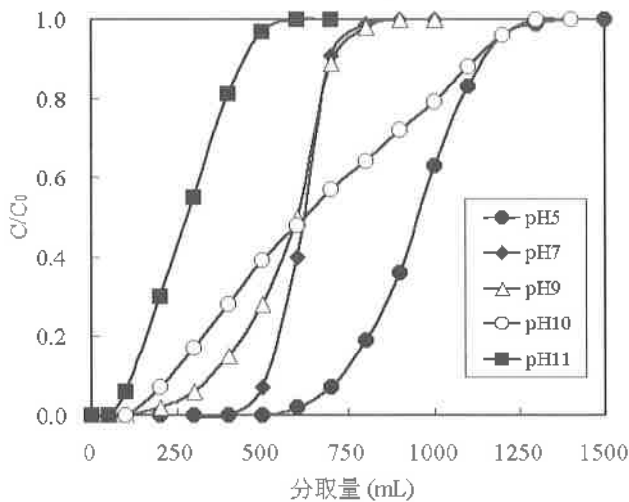


図6 OH型陰イオン交換樹脂によるホウ素の除去挙動

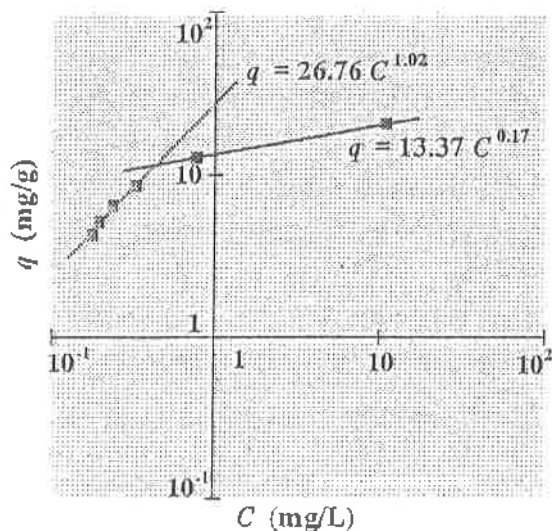


図7 H₃BO₃のOH型陰イオン交換樹脂による吸着等温線 (pH5)

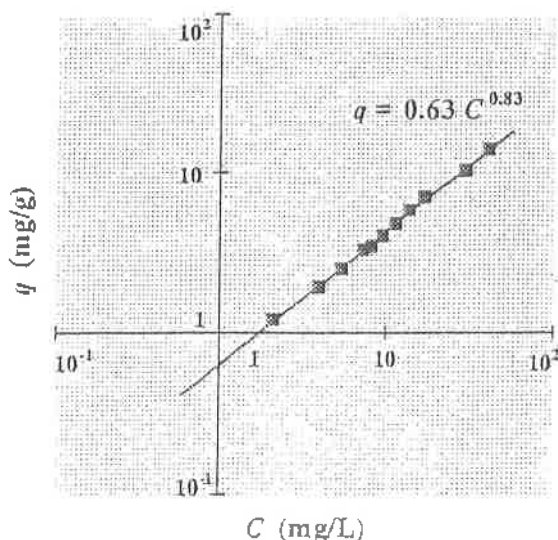


図8 H₃BO₃のOH型陰イオン交換樹脂による吸着等温線 (pH9)

5. 結言

めっき排水中のホウ素イオンの除去方法を検討した結果、次のような結論を得た。

- (1) 火山灰土壌は、めっき排水中のホウ素の除去剤として有効であり、pH値が9、10のときの除去量はそれぞれ9mg/g、7.5mg/gであった。
- (2) 火山灰土壌を凝集助剤とする中和沈殿法で、ニッケルおよびホウ素を同時処理するために適したpH値は10である。
- (3) ホウ素を取り込んだ火山灰土壌は、アニオン系の高分子凝集剤を添加することで固液分離がより効果的となり、沈殿速度は1.1~1.5m/hrであった。
- (4) 試作した排水処理施設での、連続運転の場合、火山灰土壌の添加方法、滞留時間のあり方等の諸条件設定が今後の課題である。
- (5) ホウ素のイオン交換特性検討の結果から推論して、火山灰土壌によるホウ素の除去は、選択性が強く、化学的吸着のみでなく、物理的吸着も混在していると推察される。

参考文献

- 1) 鮎沢信家：表面技術協会誌，35巻（1988）
- 2) 鮎沢信家，鈴木喬：石膏石灰学会誌，14，No.214，153（1988）
- 3) 鮎沢信家，上條幹人：山梨県工業技術センター 研究報告，No.1，p.12（1987）
- 4) 鮎沢信家：博士論文，p.51（1994）
- 5) 日本粘土学会編，土壌の吸着現象，博友社
- 6) WADA,K,J.B.DIXON, and S.BEED：Minerals in Soil Environment, Soil Sci. Soc.Am.,Madison,Wis., p.603（1977）
- 7) 日本工業用水協会編，水処理実験法，p.53（1973）
- 8) 日本土壌肥科学会編，土壌の吸着現象，博友社
- 9) 日本土壌肥科学会編，火山灰土，博友社
- 10) 竹内，川井利長，越智健二，佐藤忠正：解説化学工学，培風館，p.191（1991）