

5. 重金属含有排水の処理について

— Cu^{++} , Zn^{++} , Na^{+} 処理におけるアミンの影響 —

1. はじめに

A, B, C 3 工場で、凝集沈殿法によって重金属含有排水を共同処理している工場群があるが（下図参照）、目的の水質（1.5 PPM as Cu, 2.5 PPM as Zn）を満足させることができず、放流時点でオーバーしている。これは、A, B 両工場で化学メッキを実施する際使用している錯化

出雲茂人，田中耕治

剤のトリエタノールアミンが、排水中の銅、亜鉛等と錯体を形成しているためと考えられたので、これらの金属に対するアミンの錯体形成能を調べると共に、その処理法について検討したので報告する。

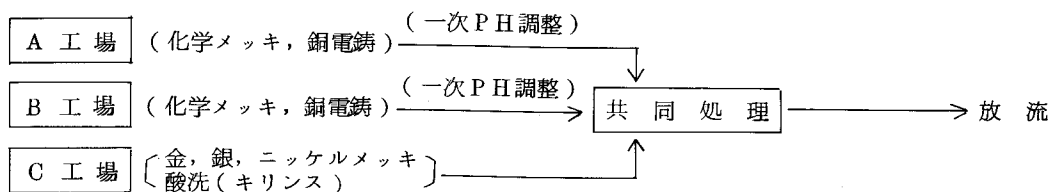


図 1. 共同処理のフロー

2. 実験方法

一定濃度の金属イオンを含む溶液を調整して、水洗水のモデル系とし、これに所定量のトリエタノールアミンを添加して、PHを8~12まで段階的に調整して、PHの相違による処理効果について調べるとともに、錯化剤処理のために現場的にもよく用いられる酸化剤（次亜塩素酸ソーダ）の添加量の最適値と最適PH域を求めることにした。

1) 原液の作成

a) Cu^{++} 系試料

硫酸銅メッキ液を希釈して、銅電鍍の水洗水の模擬排水原液とした。(88PPM as Cu)

b) Cu^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} 系試料

硫酸銅メッキ液およびニッケルメッキ浴（ワット浴）を希釈混合するとともに、一定量の金属亜鉛を塩酸に溶解したものを更に混合して原液とした。

(72 PPM as Cu, 118 PPM as Zn ,
53.7 PPM as Ni)

2) 処理実験

それぞれの原液 10 ml を分取し、これにトリ
エタノールアミンの所定量を添加し、凝集剤と
して塩化カルシウムを Ca 濃度として 100 PPM
となるように添加した後、攪拌しながら pH を
8 ~ 12 に段階的に調整した。約 20 分間放置
後、濾紙 No. 5 B で濾別し、濾液に HCl (1 + 1) 5
ml を加え液性を酸性にした後 100 ml にメスア
ップして、原子吸光分析装置で残存金属イオン
濃度を分析した。

又、同様に原液 10 ml を分取し、トリエタノールアミンを所定量添加した後、段階的に次亜塩素酸ソーダを投入し、上記同量の塩化カルシウムを添加し、以後 PH 調整、汙別、定容化と上記同様の操作を行って、残存金属イオン濃度を分析し、次亜塩素酸ソーダの錯塩分解能を調べた。

最後に、A工場の一次PH調整後の排水を3回採取し、沝紙No.5Bで沝別し、この沝液25mlに模擬排水と同様に所定量の次亜塩素酸ソーダを投入し、所定量の塩化カルシウムを添加した後攪拌しながらPH8~12に段階的に調整

し、沱紙No. 5 Bで沱別し、100 mlにメスアップした後残存金属イオン濃度を調べた。

なお、いずれの場合も、PH値の表示は、たとえばPH 8±0.1の場合でもPH 8の表示とし、その他のPH値も同様に表示した。

3. 実験結果と考察

1) トリエタノールアミンの影響

Cu²⁺系およびCu²⁺—Zn²⁺—Ni²⁺系の模擬排水に所定量のトリエタノールアミンを添加し、PHを8～12に段階的に調整した時のそれぞれの金属イオンの残存量を示す。

a) Cu²⁺系

表1. トリエタノールアミンの添加量と残存濃度
(初濃度8.80as Cu²⁺)

アミン添加量	PH8	PH9	PH10	PH11	PH12
0	0.08	0	0	0	0
20 mg/l	4.60	4.78	5.48	5.70	5.15
40 mg/l	7.60	7.85	7.90	7.90	8.00
60 mg/l	8.10	8.17	8.05	8.40	7.95
80 mg/l	8.45	8.65	8.35	8.30	8.50

b) Cu²⁺—Zn²⁺—Ni²⁺系

表2. トリエタノールアミンの添加量と残存濃度
(初濃度7.2PPM as Cu, 11.8PPM as Zn, 5.37PPM as Ni)

アミン添加量	PH 8			PH 9			PH 10			PH 11			PH 12		
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni
0	0.09	0.48	3.45	0.06	0.03	0.50	0.03	0.02	ND	0.02	0.05	ND	0.02	0.22	ND
20 mg/l	2.48	0.91	3.55	2.30	0.07	1.08	2.70	0.02	0.05	3.30	0.06	ND	3.40	0.69	ND
40 mg/l	4.10	0.85	3.87	3.83	0.08	1.18	4.14	0.02	0.05	4.73	0.06	ND	5.20	0.63	ND
60 mg/l	4.85	0.71	4.10	4.37	0.12	1.36	4.68	0.04	0.11	4.90	0.06	ND	5.52	0.63	ND
80 mg/l	5.38	0.78	4.12	4.80	0.08	1.38	5.00	0.04	0.10	5.20	0.06	ND	5.89	0.73	ND

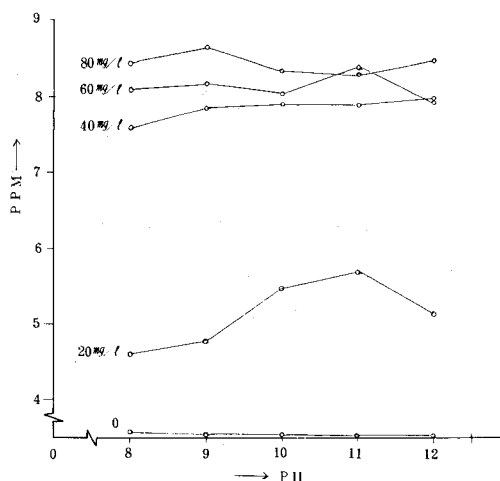


図1. アミンの添加量とCu²⁺の残存濃度

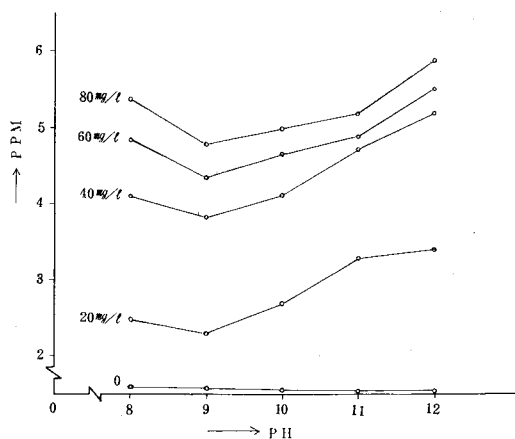


図2. アミンの添加量とCuの残存濃度(三成分系)

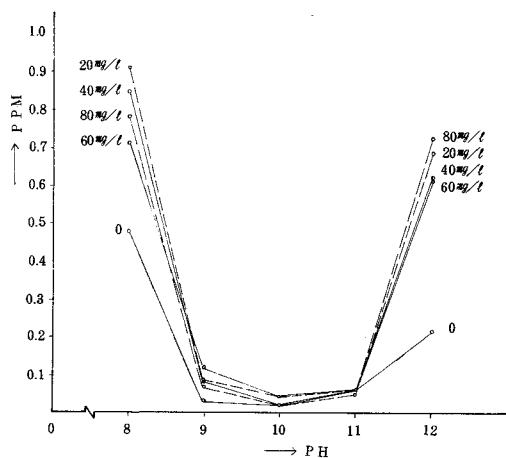


図3. アミンの添加量とZnの残存濃度(三成分系)

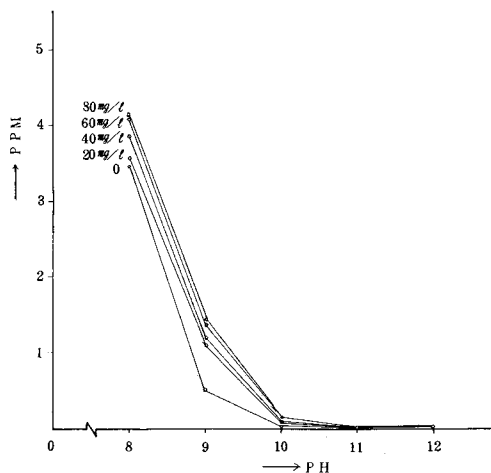


図4. アミンの添加量とNiの残存濃度(三成分系)

これらの結果から、銅、ニッケルについてはトリエタノールアミンの添加量が増加すると、金属イオンの残存量も増大することが判るが、亜鉛については左程明確ではない。

2) 次亜塩素ソーダの分解結果

試料溶液に、所定量のトリエタノールアミンを添加した後、酸化分解剤として次亜塩素酸ソーダを投入した際の分解除去効果を以下に示す。

a) Cu^{2+} 系

表3. 次亜塩素酸ソーダの錯塩分解能
(Cu^{2+} 系, トリエタノールアミン, 60mg/l 添加)

次亜曹添加量	PH 8	PH 9	PH 10	PH 11	PH 12
0	8.10	8.17	8.05	8.40	7.95
20ml/l	0.27	0.11	0.07	0.16	0.09
40ml/l	0.50	0.17	0.10	0.08	0.15
60ml/l	0.82	0.24	0.23	0.12	0.43
80ml/l	1.20	0.70	0.64	0.48	0.15

b) $\text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ 系

表4. 次亜塩素酸ソーダの錯塩分解能
($\text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ 系, トリエタノールアミン, 60mg/l 添加)

次亜曹添加量	PH 8			PH 9			PH 10			PH 11			PH 12		
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni
0	4.85	0.71	4.10	4.37	0.12	1.36	4.68	0.04	0.11	4.90	0.06	ND	5.52	0.63	ND
240ml/l	0.21	1.15	1.67	0.07	0.12	0.55	0.95	0.04	0.06	3.00	0.08	ND	3.40	0.30	ND

以上の結果から、アミン錯塩を分解するには、一定量の次亜塩素酸ソーダを投入することによって、所期の目的を達することができることが判る。

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} の挙動を見ると、 Zn^{2+} とアミンの錯塩形成能あるいはその結合力は、他の二つの金属に比べると大きくないことが判る。

3) 実排水の処理結果

A工場の実排水について、単にPH調整のみを実施した時の金属イオン残存量、および所定量の次亜塩素酸ソーダを投入し分解除去した場合の金属イオンの残存量を、表5に示す。この実排水に含まれるアミンの濃度は、月間の薬品使用量と排水量の関係から推定するに、約10 mg/ℓ程度と考えられる。

表5. 次亜塩素酸ソーダの分解能
(実排水、初濃度 20～30 PPM as Cu, 1.5～5.0 PPM as Zn, 0.5 PPM以下 as Ni)

	次亜曹添加量	PH 8		PH 9		PH 10		PH 11		PH 12	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
No. 1	0	5.0 0	0.5 5	5.0 5	0.4 7	5.2 0	0.5 0	5.2 6	0.5 4	5.2 5	0.6 4
	4 0 ml/ℓ	4.6 9	0.5 0	4.6 5	0.2 7	4.8 7	0.1 3	4.9 5	0.1 5	4.7 0	0.2 6
	2 4 0 ml/ℓ	2.4 0	0.2 0	1.4 0	0.0 3	0.6 6	0.0 2	1.5 1	0.0 3	1.4 7	0.1 1
No. 2	0	6.9 0	0.3 9	7.1 0	0.2 9	7.1 6	0.3 5	7.2 8	0.2 3	7.0 5	0.1 1
	4 0 ml/ℓ	4.4 3	0.1 8	3.2 0	0.0 4	5.1 8	0.0 3	6.1 0	0.0 6	3.8 0	0.0 9
	2 4 0 ml/ℓ	2.3 0	0.1 3	1.0 8	0.0 2	0.4 5	0.0 2	0.9 2	0.0 1	1.0 1	0.0 4
No. 3	0	6.3 8	1.0 1	6.5 0	1.0 3	6.4 8	1.0 5	6.4 8	1.0 1	6.3 0	0.4 2
	4 0 ml/ℓ	6.0 5	0.8 6	5.9 8	0.1 5	6.0 5	0.1 5	6.2 0	0.1 4	6.1 0	0.5 3
	2 4 0 ml/ℓ	3.6 5	0.3 2	2.2 5	0.0 7	1.2 7	0.6 5	2.6 7	0.0 4	3.1 0	0.1 8

A工場の排水は、前述のように、一次PH調整を実施した後共同処理場へ搬送されているので、可成りの量の沈澱をまきこんでいる。

処理実験の前に一度沝過操作を加えた関係から、金属イオン濃度は割合低くなっているが、単なる中和によって沈降除去できる金属分については、とくに問題はない訳でアミン等の錯化剤のために錯塩を形成して可溶性となっている金属分が問題となる。

模擬排水および実排水の処理結果から見ても、アミンが数10 mg/ℓ程度混入していても、所定の次亜塩素酸ソーダを投入し、PHを9～10に設定すれば、所期の目的を達成できることが判った。

ただ、実排水の場合、模擬排水と異って、アミンの混入のみならず、化学メッキにおける還元剤も混入しているので、酸化分解剤としての次亜塩素酸ソーダの消費が促進されるものと考

えられる。このことは、表4、表5を対比することによって理解できる。

4. あとがき

当該工場の例では、アミン使用については、当初から判っていたが、銅電鍍設備の大巾な増設とそれにともなう増産が行われたために、それまでとくに異常の認められなかった排水処理過程での混乱を惹起したものであり、現在は酸化剤の投入処理によって目的の水質を達成している。

メッキ工場の各工程では、キレート剤や錯化剤などがよく使われているが、そのために通常の処理方式で処理できると考えられていた排水が満足に処理できなくなったりする。

とくに最近、有害物質や重金属成分のみならず、COD、BODの負荷量が問題にされるようになってから、使用薬品の性状や使用量等について細かに再検討することが必要になってきている。