

亜鉛の処理技術について

亜鉛などの重金属の処理法は大別すると、金属イオンを水酸化物や硫化物などの難溶性塩として沈殿除去する「凝集沈殿法」と、イオン状態のままイオン交換樹脂や活性炭などの吸着剤で処理する「吸着法」がある。

凝集沈殿法は、処理操作や処理設備が簡単であるため、適用例は最も多い。

シアノ錯体を形成している場合は、酸化分解の前処理が必要である。

重金属キレートを形成している場合は、単純な水酸化法での処理は困難であり、凝集沈殿法の一つである共沈や置換法が有効なこともある。

吸着法のうち、「イオン交換樹脂法」は一般には、同時にすべてのイオンが除去されるため水回収に適用される。また、キレート樹脂は特定金属を選択的に処理できるため、凝集沈殿処理水の高度処理に適用されている。

(a) 凝集沈殿法

ア. 水酸化物法

排水にカセイソーダ(NaOH)や消石灰(Ca(OH)₂)あるいはソーダ灰(Na₂CO₃)などのアルカリ剤を添加してアルカリ性になると、水酸化物あるいは塩基性炭酸塩が析出する。本法を用いる場合、沈殿pH領域や処理到達値の予測あるいは必要薬品量の算定に必要な溶解度積に留意しなければならない。ただし、単一金属イオンが排水中に溶存することはまれであり、2~3種以上が共存する場合が多い。このような排水では、共沈現象や共通イオンの効果により溶解度積から予測されるpHより低いpHで沈殿が生じる。

本法は、

- 1) 薬注制御が pH 計で可能であり、共沈効果が期待できる。
- 2) 処理薬剤の入手が容易。
- 3) ランニングコストが安い。
- 4) 亜鉛の場合、水酸化物の析出に適した pH の範囲は 9 ~ 10.5 である。
- 5) pH を 11 以上にすると水酸化亜鉛は再溶解する。
- 6) 凝集沈殿では小さなフロックは必ず発生するので、キャリーオーバー分の捕集にろ過設備が必要である。

イ. 置換法

めっき工場、電子部品・機械部品製造工場、自動車工場からの排水には、クエン酸、グルコン酸などの有機酸、EDTA、シアン、アミン、アンモニア及びポリリン酸など錯生成能力を持つ化合物が含まれ、水酸化物法では処理できない事例が多くなっている。

置換法は、重金属錯体を含む排水に、無害な対イオンを添加して、重金属と置換し、重金属を水酸化物として分離する方法である。置換に使用する薬剤としては、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属が使用されるが、鉄塩を併用すると効果的な場合もある。

置換法は、有機酸錯体、EDTA 錯体には有効であるが、アルカリ土類金属と錯体を形成しないキレート剤、例えばアンモニア、アミン類に対しては効果の低い場合もある。

クエン酸 1000mg/L と各種重金属をそれぞれ 20mg/L 含む合成排水を、消石灰だけで pH 調整した場合と鉄塩 + 消石灰で処理した場合の比較例、及び、自動車工場における塗装実排水を各種沈殿法で処理した例を示す。

クエン酸錯体の処理 (pH11)

(単位: mg/L)

処理水 処理方法	Cd	Ni	Zn	Cu	Pb	Cr
消石灰中和法	4.5	11.1	4.4	16.5	2.6	14.9
塩化鉄()併用法*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.32

(注) *塩化鉄()添加量 1000mg/L (鉄として)

自動車塗装排水の凝集沈殿処理

(単位: mg/L、pHを除く。)

処理水		pH	COD	Zn	Cu	Ni	Fe
処理方法							
原水		6.0	140	68.4	3.0	7.5	4.5
アルカリ沈殿法	NaOH中和	11.0		15.5	<0.1	2.2	0.3
鉄共沈法	Fe ³⁺ 200mg/L併用	11.0		10.8	<0.1	1.2	7.7
Fe+Ca法	NaOH中和						
	Fe ³⁺ 200mg/L併用	11.0	98	0.23	<0.1	<0.1	<0.1
Mg法	Ca(OH) ₂ 中和						
	Mg ²⁺ 200mg/L併用	11.0	96	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	NaOH中和						

ウ. 液体キレート法

亜鉛等の重金属類含有排水に対して液体キレート剤(高分子重金属捕集剤)を添加し、水に不溶な塩を形成させて、これを無機凝集剤や高分子凝集剤を用いて凝集・除去する方法である。液体キレート剤は、広いpH(4~10)で適用可能であり、中性付近で処理が可能という特徴を持つ。

ただし、水酸化物法と同様に、共存物質(アンモニウムイオン、シアンイオン等)を含有する排水では、これらの成分による阻害をうける。

砂ろ過の前段の凝集沈殿処理において、液体キレートで凝集状況を改善し、キャリアー分の低減や、ろ過への負荷軽減を図る場合があるが、あくまでも補足的な使用であり、最初からキレート剤を入れるのではなく、事前に鉄等で十分濃度を下げてから添加する。

エ. 硫化物法

水に極めて難溶な硫化物として沈降分離する方法である。硫化物の沈殿物は一般に沈降性が悪いため、ポリ塩化アルミニウムや塩化鉄などの凝集剤を加える。

硫化物法は、pH 中性領域での処理が可能など有害金属処理法として優れた一面がある。また、金属硫化物の溶解度積はその水酸化物よりも小さく、硫化物沈殿の生成によって水酸化物法よりも低い残留濃度まで重金属イオンを除去できることが期待される。しかし、硫化水素の毒性、腐食性、強烈な臭気のため、排水処理に適用される例は少ない。

(b) 磁気分離法(フェライト法)

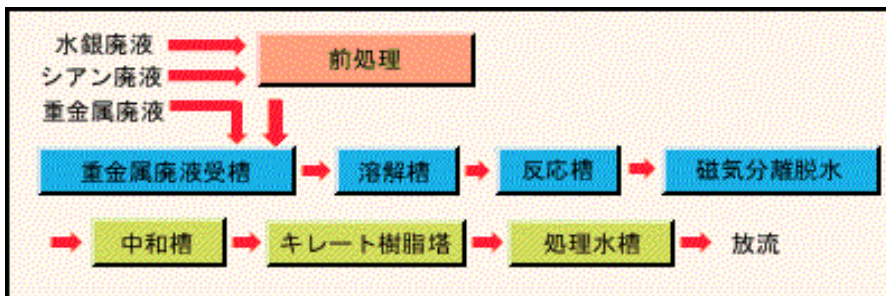
マグネタイトは $MO \cdot Fe_2O_3$ (M: Fe、Co、Mn、Ni、Cu、Mg、Zn、Cdなど)で表されるスピネル形結晶を持つフェライト固溶体の総称である。鉄()イオンを含む溶液にアルカリを加え、酸化処理を行うと、強磁性であるマグネタイトが生成する。

この反応は、他の重金属が共存する場合も同様に起きる。一度水酸化物の沈殿が生じ、次いでこれが再溶解、酸化、縮合、脱水反応を経て、最終的に黒色のスピネル構造を持つフェライトが生成する。

マグネタイトの最適生成条件は、反応温度 60 以上、 $2NaOH/FeSO_4 = 1$ (モル比)、pH9 以上のアルカリ性である。フェライト処理は、各種重金属の一括処理が可能、フェライトの結晶構造に取り込まれた重金属は、スラッジから溶出しにくい。また強磁性体であるため、磁気分離機でスラッジと処理水の分離が可能などの特徴がある。分離されたスラッジは副成フェライトとして、制振材料(防音、防振)、磁気標識(標識、誘導)、電波吸収体(反射防止、漏えい防止)などの材料として有効利用できることなどの理由から、濃厚重金属廃液の処理に適している。

重金属の一括処理が可能なフェライト法においても、共存物質の種類によっては付帯設備あるいは前処理が必要となる。例えば、EDTA や有機酸のようなキレート剤が共存する場合は処理不全となるため、前処理として酸化処理が必要である。

フェライト法処理工程概略



(c) 吸着法

ア. イオン交換樹脂法

イオン交換樹脂は、水中のイオンを交換吸着するものである。一般的にイオン交換樹脂は比較的高価であるので、再生して使用することが前提であるが、その再生に薬剤費が必要なため、特別な場合を除いて有価金属の回収や工程水の回収などの目的に使用される場合が多い。したがって、他の重金属処理方法と比較して、対象イオンの濃度が低く、排水量が多い場合に有用な方法である。

処理水質が安定しているが、原水に共存する同電荷のイオンが多量に存在すると、目的のイオンが除去できないときがある。このような場合、目的のイオンだけを選択的に吸着するキレート樹脂を用いることがある。代表的なキレート樹脂には配位基によりイミノ二酢酸形、ポリミアン形、アミドキシム形などがあり、それぞれ吸着する金属の選択性を有している。

重金属除去に用いられる代表的なキレート樹脂

配位基	選択性
イミノ二酢酸形	$Fe^{3+} > Cu^{2+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ $> Ca^{2+}, Mg^{2+} > Na^+$
ポリアミン形	$Au^{3+}, Pt^{2+}, Pb^{2+}$ を選択的に吸着
アミドキシム形	$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$
グリカミン形	Bo_3^{2-} を特異的に吸着
アミノリン酸形	$Fe^{3+}, In^{3+}, Bi^{2+}, Sb^{3+} > Cu^{2+}, Al^{3+}$ $> Cd^{2+} > Ni^{2+}, Zn^{2+} > Ca^{2+}, Mg^{2+} > Na^+$

イ. 鉄粉法

鉄片を酸性溶液に接触させると表面が溶解し、新鮮な金属面が現れる。この金属表面は、活性に富んでおり、共存重金属はイオン化傾向の差により還元析出する。この原理は、鉱山排水においてはグライコ法と呼ばれ、くず鉄を利用して銅の回収 ($\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$) に適用されていた。

鉄粉法は、重金属含有排水の処理に上記の金属鉄の還元作用と、溶出した鉄イオンの共沈作用を応用したものであるが、多孔性で比表面積の大きい特殊鉄粉の使用により、化学的・物理的吸着機能が付加され、イオン化傾向からは処理が困難と考えられていた Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} なども処理可能となっている。

工程としては、酸性側での還元・吸着工程と、アルカリ側での凝集沈殿工程から成り、弱アルカリでは生成する水酸化鉄が共沈剤として作用する。

鉄粉法は沈降性・脱水性が良く、汚泥容積が小さく、有害物質の一括処理ができることから、研究室や実験設備の排水の処理に適用される例が多い。

欠点としては、

生成するスラッジが多いこと

重金属濃度が高すぎると還元吸着作用が効果的でなくなること

キレート剤を含む場合はあらかじめ、酸化分解処理しなければならないことなどがある。

参考文献

- 1) (社) 産業管理協会 (1995) 「水質関係有害物質処理技術」 (「公害防止の技術と法規水 質編 p235-247」)
- 2) 三好康彦 (2002) 「重金属物質処理技術」 (「汚水・排水処理の知識と技術」p172-184 オーム社)
- 3) (財) 日本下水道協会 (2002) 「第 23 節 亜鉛の処理」 (「事業場排水指導指針」p357-363)
- 4) 小林・徳野・府中 (2003) 「水質規制物質の処理技術 (その 2) 重金属類の処理技術 (1)」 (工業用水 538 P29-42)

各錯体に対する各処理法の有効性と前処理

処理法 錯体の形態	水酸化物法	置換法	液体キレート法	硫化物法 ^{***}	フェライト法	キレート樹脂法
シアノ錯体	次亜塩素酸で酸化分解 シアンの分解 + 水酸化塩として析出					
EDTA			次亜塩素酸で酸化分解		フェライト法において、EDTA や有機酸のようなキレート剤が共存する場合は処理不全となるため、前処理として酸化処理が必要である。	
有機酸 (クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸)	鉄共存下で過酸化水素やオゾンを追加し有機物を酸化分解する (フェントン処理 [*])	カルシウム塩やマグネシウム塩を追加して対象となる重金属と置換し、重金属を水酸化物として分離する。 鉄塩を併用すると効果的な場合もある。				
リン酸塩 (ピロリン酸、ポリリン酸)	リン酸はカルシウムと不溶性塩を生成するためカルシウムを酸性下 (pH2~3) で添加し、Ca(OH) ₂ で pH9-10.5 に調整する					
クロロ錯体	Cl-錯体は OH-錯体よりも金属イオンとの結合が弱いので、水酸化ナトリウムの添加で水酸化物沈殿を生成することができる					
アンモニア (アミン) 錯体	アンモニアが高濃度で存在する場合はアンモニア濃度を下げないと亜鉛の除去は困難 ^{**}	アルカリ土類金属と錯体を形成しないキレート剤、例えばアンモニア、アミン類に対しては効果の低い場合もある	次亜塩素酸で酸化分解			キレート樹脂やイオン交換樹脂を用いれば除去可能

* : 「フェントン処理」

鉄が過酸化水素によって酸化された時に発生する活性酸素(ヒドロキシラジカル)を利用して有機物等を酸化分解する方法。



** : 「アンモニア濃度の下げ方(前処理として)」

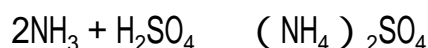
アンモニアストリッピング法

処理排水をアルカリ性とし、液中に含まれるアンモニア成分であるアンモニウムイオン(NH_4^+)をアンモニアガス(NH_3)に変え、大気中に揮散させることにより除去する方法。



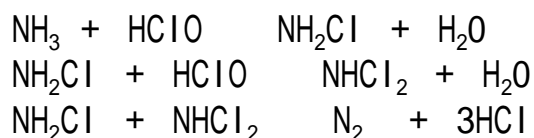
pHを上昇させることにより上記の平衡を右側に移動させ、アンモニアをガスとして放出させる。処理pHは10.5~11に調整するが、アルカリ剤に水酸化カルシウム(消石灰)を用いるとカルシウムスケールが生成しやすいので、アルカリ剤には水酸化ナトリウムを用いる。また、ストリッピングは気液平衡反応で成り立っているため除去率は水温の影響を受け、水温が低くなるほど除去率は低下する。

通常、アンモニアガスは硫酸に吸収させて硫酸アンモニウム(硫安)[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]として回収する。



不連続点塩素処理法

溶液中のアンモニアを塩素により窒素ガスやその他の安定化合物に酸化して除去する方法。一般的には次式の反応を経過して最終的に窒素ガスとして処理する。

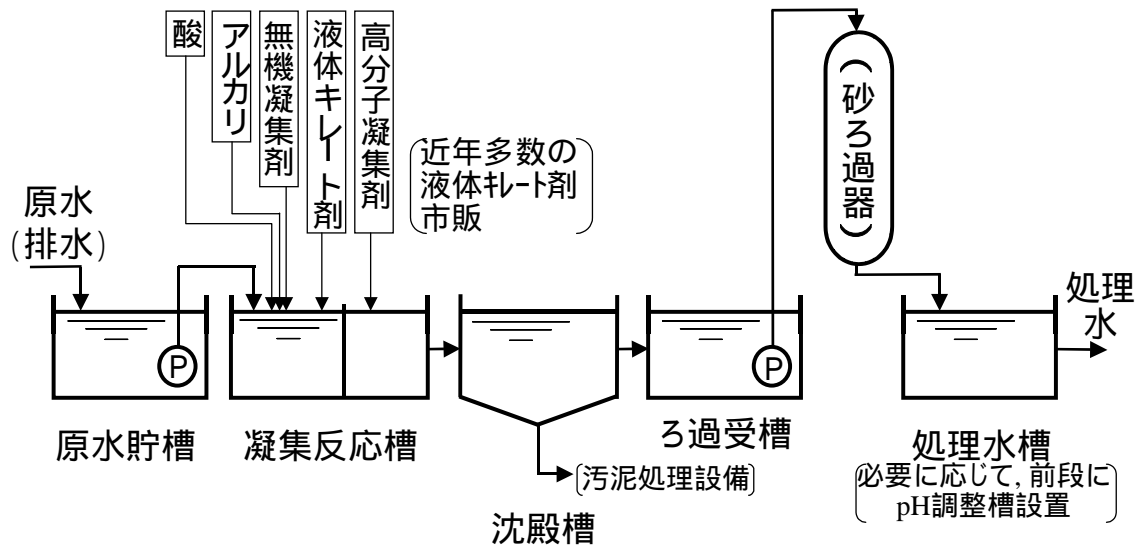


反応時間が速い、水温の影響を受けにくい、薬注制御にORP(酸化還元電位)計が使用できるという長所がある反面、水中の有機物と塩素が反応して発がん性のあるトリハロメタンが生成する欠点を持っている。

*** : 「硫化物法について」

重金属塩の硫化物は極めて難溶性であるため、pH中性領域での処理が可能であり、本法は金属処理法として優れた一面がある。しかし、使用する硫化ナトリウムから硫化水素が発生するため、臭気対策・防食対策が必要となり、排水処理に適用される例は少ない。

凝集沈殿法の基本フロー

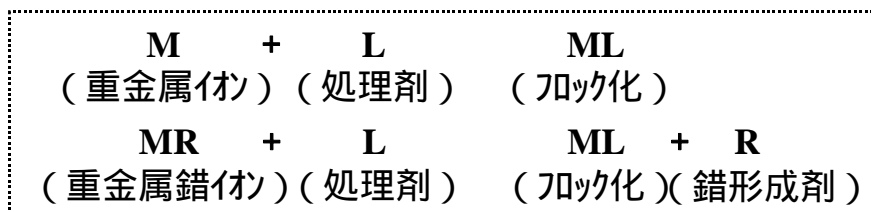


凝集沈殿法；排水のpH調整により、重金属類を水酸化物イオンと反応させ、金属水酸化物として沈殿除去する方法。また水酸化物のフロック化促進のために凝集剤が用いられる。

液体キレート剤とは

重金属排水中には、重金属イオンのみでなく、種々の共存化合物の影響他により生成し、水酸化物として除去が困難な重金属錯イオン(錯体)等も含まれる。

錯イオン状の重金属も除去できる重金属処理剤が多数市販されている。代表的なものに液体キレート剤(液状のキレート樹脂や高分子化された硫化物)がある。重金属と結合して不溶性のフロックを生じる。



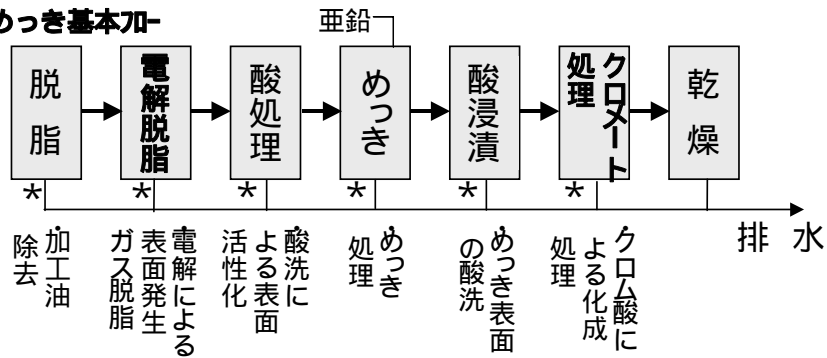
生成するフロックは軽いので、無機凝集剤や高分子凝集剤を加えて沈降性の改善をはかる。

(出典)「めっき工場の排水処理技術」 - P61
小坂幸夫(海文堂：1988年10月)

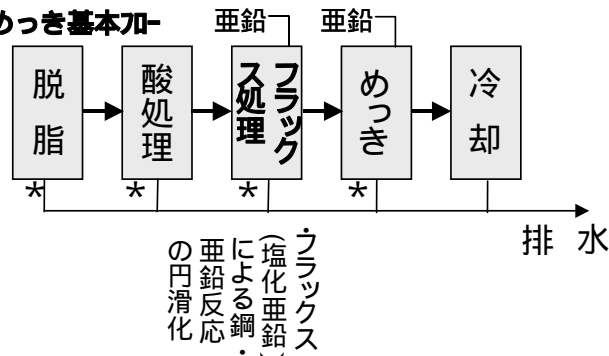
亜鉛めっきの基本フロー

亜鉛めっきの基本フロー

電気めっき基本フロー



熔融めっき基本フロー



*はキレート剤を含むものがある工程

めっきに使用されるキレート剤

表面処理に使用されるキレート剤

処理液	キレート剤
酸洗浄液	クエン酸、グルコン酸、シュウ酸、酒石酸及びそれらの塩、EDTA、その他
アルカリ洗浄液	EDTA、NTA、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、その他のアミン類 グルコン酸ソーダ、その他の有機酸及びその塩
電気めっき液	ピロリン酸塩、EDTA、NTA、その他のアミン類 シアン化ソーダ、アンモニウム塩、ロッセル塩 クエン酸、その他の有機酸及びその塩
化学めっき液	ロッセル塩、クエン酸、コハク酸、その他有機酸
めっき剥離液	EDTA、NTA、その他アミン類、シアン化ソーダ

(出典)「表面技術環境ハンドブック」(2000年度版) - P32
(社)表面技術協会 表面技術環境部会編(広信社)

酸性亜鉛めっき（アンモニア浴）

一般に実用化されている電気亜鉛めっき浴には、シアン浴、ジンケート浴、酸性浴がある。酸性亜鉛めっきは最近発展をみたもので、シアンを使用せず、電流効率が良好でめっき速度が早く、鋳物・熱処理物にも直接めっきが可能な特徴を有している。

種類	特長
青化浴	古くから普及している、もっとも一般的なめっき浴。2次加工性が良好で、均一電着性にすぐれているので、とくにプレス小物や複雑な形状のものに適している。
ジンケート浴	青化浴からCN ⁻ を除いたアルカリ浴で、10年来、急速に普及してきた。均一電着性にすぐれ、プレス物やボルト、ナット類に適用されている。
酸性浴	上記二浴に比べ電流効率が良好で、めっき中に水素脆性をほとんど生じない。とくに鉄合金や鉄鋳物へのめっきに適している。

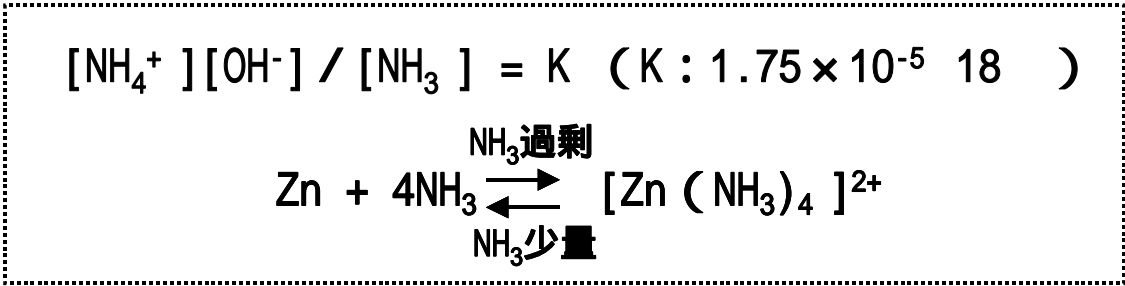
（出典）NC ネットワーク 芦田一夫の電気めっき講座
第3回防錆めっき 亜鉛 www.nc-net.or.jp

酸性亜鉛めっきの浴組成とめっき条件

		塩化アンモニウム浴	塩化カリウム浴	併用浴
塩化亜鉛	g/L	25~35	60~80	30~60
塩化アンモニウム	g/L	180~200	—	60~90
塩化カリウム	g/L	—	180~250	60~90
ほう素	g/L	—	25~35	—
光沢剤	ML/L	20~40	20~40	20~60
温度	℃	20~35	20~35	20~35
電流密度	パレル A/d m ²	0.2~3	0.2~3	0.2~3
電流密度	静止 A/d m ²	1~10	1~10	1~10
浴電圧	V	3~10	3~10	3~10
pH		5.5~6.2	5.3~5.6	5.0~6.3

（出典）電気めっき加工技術全般に係わる技術テキスト（平成12年2月） - P36
中小企業総合事業団 情報技術部

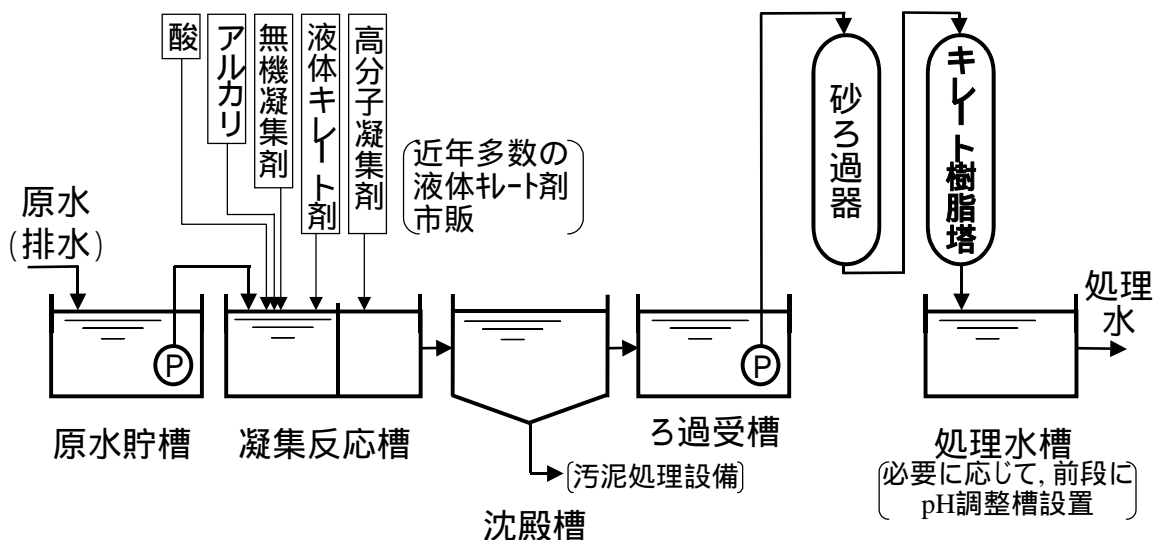
酸性亜鉛めっき（アモニア浴）排水では、アモニアが過剰に存在し、凝集沈殿処理における最適 pH 範囲が極端に狭くなる。これは pH が高くなるにつれて、 NH_4^+ は NH_3 となり、金属錯体 ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) を形成しやすくなるため、凝集沈殿効果をあげることができなくなる。



アモニアが高濃度で存在する場合、アモニアをある程度除去しなければ、亜鉛の凝集沈殿は困難である。（低濃度処理が必要な場合キレート樹脂塔やイオン交換樹脂塔を付設）

（出典）「事業場排水指導指針」（2002 年版） - P360 を基に作成（一部抜粋）
（社）日本下水道協会

重金属排水処理フロー例



キレート樹脂塔（またはイオン交換樹脂塔）は、排水を低濃度まで処理する必要がある場合や処理水を再利用する場合あるいは処理不完全時の安全対策として設置する（砂ろ過器を付加）。

設備対策以前の工程内対策・設備機器の管理の充実化

工程内対策(インプット対策・プロセス対策)や設備機器の管理の充実化により、含有化学物質の影響他による凝集沈殿不全の抑制といった排水濃度改善をはかることができると考えられる。

電気めっき、酸・アルカリによる表面処理施設例

- ・ 処理原水・使用薬剤の把握
 - ▶ 流入管理、薬剤の排水処理への影響度把握と使用の適正化
- ・ 排水経路の分別・処理,床面对策
 - ▶ 系統や特性の異なる排水混合防止
- ・ めっき工程への油分持込防止
 - ▶ 金属錯体形成・発泡抑制
- ・ めっき工程管理
 - ▶ 次工程への高濃度液の持込抑制
- ・ 水洗工程管理
 - ▶ 排水量・汚濁負荷量の軽減
- ・ 設備機器のトラブル未然防止(排水処理の適正化)

⇒

重金属除去
不全の
抑制

めっき工程における排水中亜鉛の低減対策例

1. インプット対策

	項 目	効 果
処理原水、使用薬剤の把握	排水発生源の把握 排水pH、含有成分、濃度・排水量の把握	処理装置の設計値を越えない排水の確保 (流入管理)
	使用薬剤の理解・排水処理への影響の少ない薬剤の選択 ・脱脂剤 ・洗浄剤 ・めっき液 ・凝集剤、凝集助剤	薬剤の排水処理への影響度把握と使用の適正化
排水成分に応じた排水経路の分別・処理	酸・アルカリ、シアン、銅系の3系統分離・区分 重金属キレート含有排水、老化濃厚処理廃液の別途処理	系統や特性の異なる排水の混合防止
床面对策	樹脂ライニング化(耐薬品性) 排水混入、滞留の防止(傾斜化) 床面の清掃・乾燥	

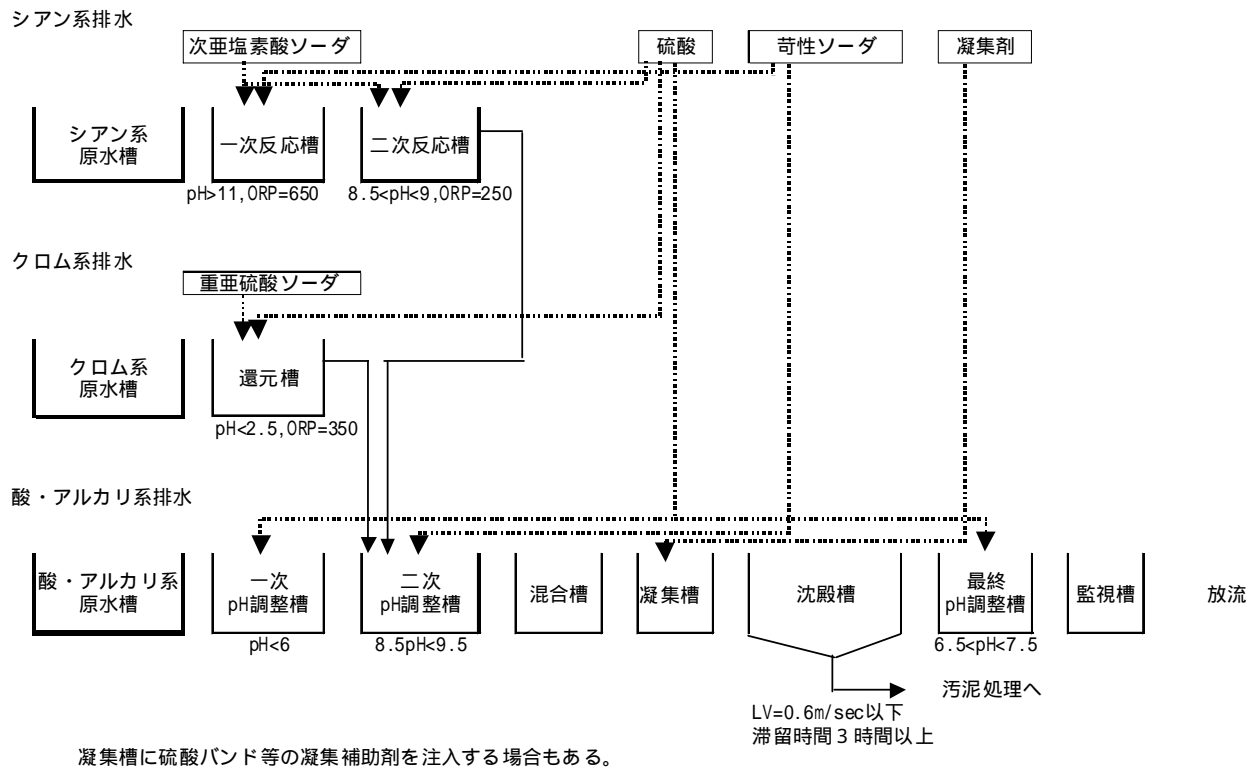
2. プロセス対策

	項 目	効 果
前処理管理 ・めっき工程への油分持込防止	油分の除去処理(浮上分離、吸着、凝集処理)	界面活性剤による重金属錯体形成、発泡の抑制
	めっき工程管理 ・めっき液の流出防止 ・汲出し量の低減 ・液ダレ混入防止 ・回収・再生利用	次工程への高濃度液の持込み抑制 〔回収・再利用 めっき液のリサイクルと水洗工程への高濃度液の持込み防止〕
	めっき槽の液溜り部除去、槽底にチャンセル取り付け	
	製品形状、引掛ジグ、引上速度、液切時間の調整	
水洗工程管理 ・水洗の効率化(持出し量の低減)	めっき槽・前後槽間の液ダレ受の付加	
	回収槽の付加	
	給排水口・水洗槽形状の改善 スプレー・温水洗浄等、空気攪拌付加 多段向流洗浄採用	排水量・汚濁負荷量の軽減

3. 設備機器の管理（排水処理装置）

項目		効果	
槽類	排水貯槽	ゴミ・油分除去、送水量、腐食、ライニング剥離	設備機器のトラブル未然防止
	反応槽	攪拌状態、薬品注入量、PH・ORP	
	薬品槽	使用量、腐食、ライニング剥離	
	凝集・沈殿槽	注入量、凝集・沈殿状態、上澄水越流状態	
	脱水槽	運転圧力、スリ濃度、脱水ケーキの状態、ろ液の濁り	
	ろ過水槽	圧力損失、流量、ろ液濁り	
機器等	ポンプ / 攪拌機	振動、異音、吐出圧力、電流、軸受温度、パッキン・シールからのもれ	
	配管等	フランジ、継手からのもれ、制御盤、計器(pH・ORP計、液面計)の状態	

4. 亜鉛含有排水処理フロー図（酸、アルカリ、シアン、クロム系の3系統分離・区分）



（出典）東大阪市より提供