

金属表面処理工程へのキレート樹脂の適用について

植 嶋 宏 元*

(1) はじめに¹⁾

有害産業廃棄物の処理処分の技術は①単なる拡散、廃棄の技術、②有効利用の技術、③循環再使用の技術にわけて考えることができる。

省資源の立場から産業廃棄物の資源化という立場でこの問題を再考すると、①廃棄物から代替品の製造技術、②原料として再利用、③金属あるいはその化合物として回収し資源化する技術、の3つに分類することができる。

昨今、省資源が大きく呼ばれるようになり、これら3の立場ですでに実施可能なものは、実施されているものもある。しかし、いまだに多くの廃棄物が、利よく資源化されないのは、次の4つの理由のいずれかにその原因があると考えられる。

- ① それは資源化にてきたものか？
- ② その資源化のための技術が確立しているのか？
- ③ そのうけざらが安定しているのか？
- ④ 集めることが容易か？

これらの4点が、いずれも解決してはじめて資源として有効利用されることになる。

(2) 金属表面処理業界での問題点

重金属類の廃棄物の代表的な発生源として金属表面処理業界中でも特にメッキ業界がある。ここで発生するスラッジ量は年間約30万tといわれ、その組成は表1に示すように、鉱山より採掘される鉱石よりそれらの金属含有率ははるかに高く、有用な鉱石原料と考えることができる。しかし、金属精錬業界では、この廃棄物から金属を回収することには積極的でない。その理由は、先述の(4)と、(2)に問題点がある。(4)は別と

して、(2)の問題点としては、特に異種金属が多数混入しているために、これの分離技術が確立されていないことにあるといわれている。また、(2)の問題は、少量多種のスラッジが、小量規模で発生するため、これを分別集収するためのルートが確立されていないことにあるといわれている。

表1 めっき工程より発生する混合スラッジの組成の一例

(1) 銅・ニッケル・クロムめっき

含水率 %	組成 (ドライベース%)				
	Cu	Ni	Cr	Zn	Fe
98.5	6.0	13.0	15.7	0.1	—
91.9	6.0	13.2	14.0	0.1	—
96.5	4.4	12.9	4.6	14.0	7.0

(2) 銅・ニッケルめっき

含水率 %	組成 (ドライベース%)				
	Cu	Ni	Cr	Zn	Fe
91.9	13.2	11.2	0.5	5.2	0.5
88.5	22.5	4.0	1.0	8.4	1.0
84.6	20.0	10.0	2.0	12.9	1.3

(3) 亜鉛めっき

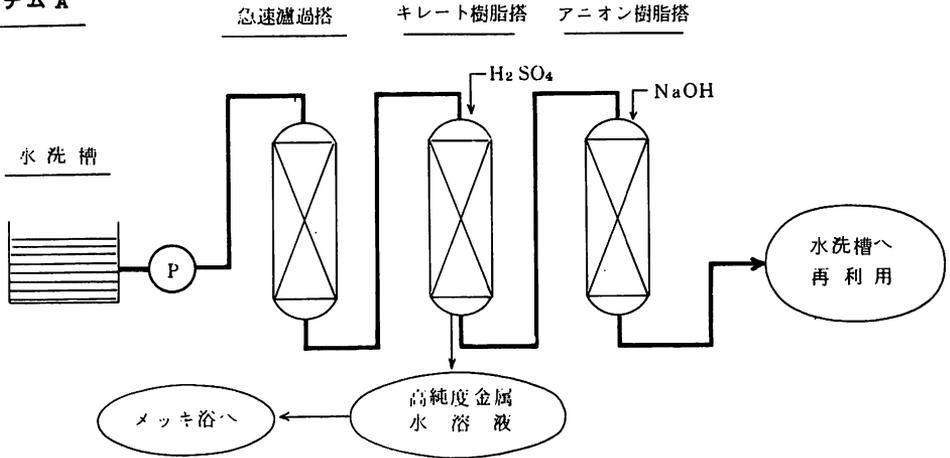
含水率 %	組成 (ドライベース%)			
	Cu	Ni	Cr	Fe
79.8	1.0	21.5	15.1	1.0
74.1	3.0	30.7	12.9	1.6
68.8	3.0	20.0	23.9	1.0

注) 加藤, "産業廃棄物再資源化の進め方" 55年1月 於大阪

筆者等は、この問題を解決する方法は、表面処理工程内でできるかぎりこれらの廃棄物を発生しないように、リサイクル化をはかることと考え、そのためには工程そのものの改良、混入してくる不純物と有価物との分離技術の確立をはかることであるという立場から種々検討を重ね、省資源と、公害防止という2つの点を

* ユニチカ(株)中央研究所第6研究室室長

システム A



システム B

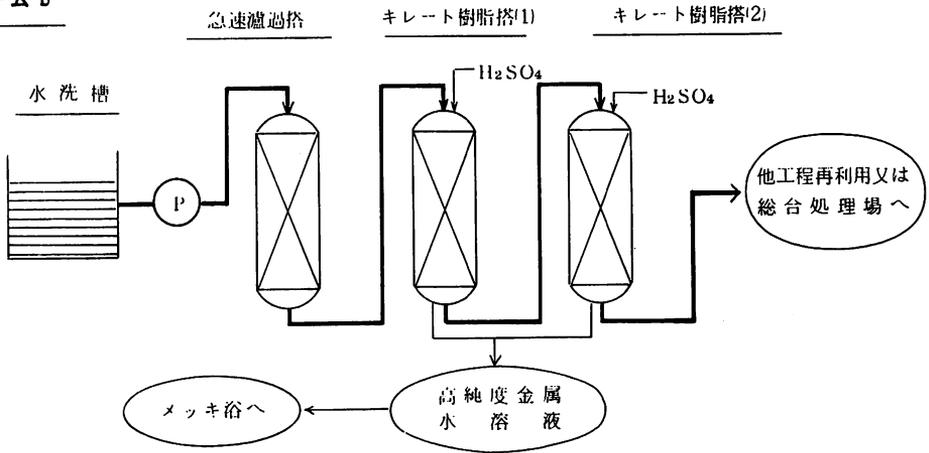


図-2 廃水処理システム図 (金属回収)

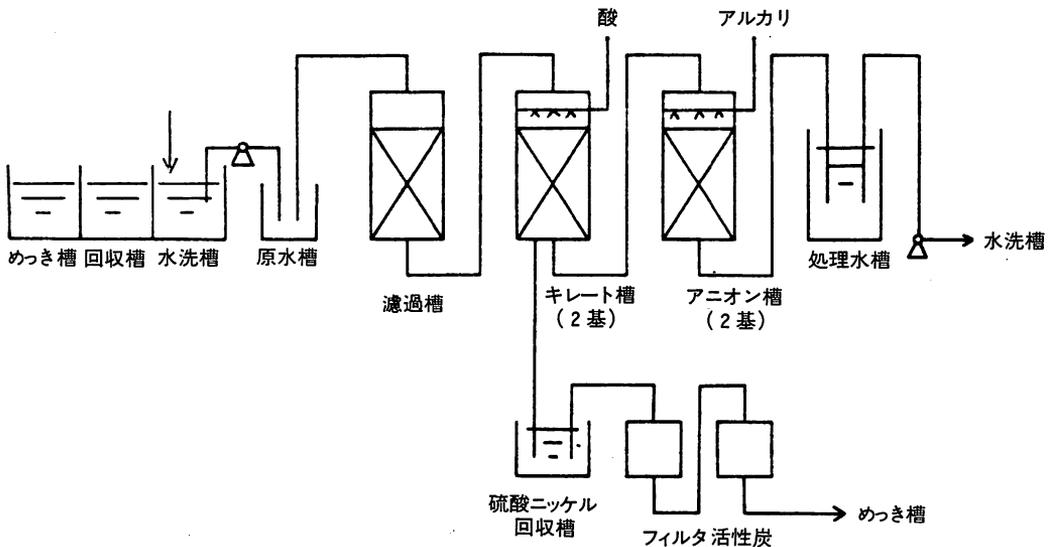


図-3 Ni 回収, 水回収のシステム

表2 無光沢ニッケルめっき廃水の水質分析

成分	Ni	Ca	Na	Fe	Mg	Cu	Sn	SS	pH
含有量(ppm)	30	9	17	0.01↓	2	0.01↓	1↓	3	7

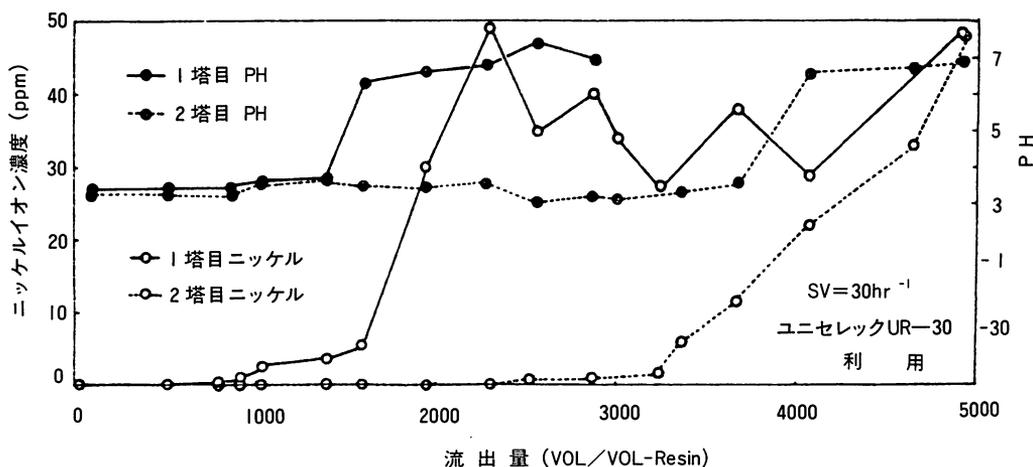


図-4 Niの漏洩曲線と処理後のpH

図-4に水洗水をキレート樹脂で処理した時の吸着漏洩曲線を示す。第一塔目の漏洩は、樹脂量の約千倍の水量の所で始まる。処理液のpHが3～4になっている。これは、H型の樹脂を使ったため、更にアニオン交換樹脂で処理することによりpHが6～7となった。この水を再度水洗水として使用できることも明らかになった。

かになった。

樹脂に吸着されたニッケルは、図-5に示すように、2NのH₂SO₄溶液で脱離できる。図に示したA、B、Cゾーンの脱離液中のニッケルの濃度は、各々16.2g/l、37.9g/l、42g/lであり、Bゾーンの部分で回収再利用している。回収液の再利用によるメッ

表3 運転期間中の主なデータ

	11月	12月	1月	2月	3月	合計(平均)
NiSO ₄ 6H ₂ O 回収量 (Ni)	159.3 kg (35.5)	167.7 (37.4)	112.1 (24.7)	110.7 (24.7)	148.5 (33.1)	698.3 (155.7)
脱離 H ₂ SO ₄	72 kg	64	56	48	64	304
Ni : H ₂ SO ₄ 1 : 1.7 当量比	1 : 2	1 : 1.7	1 : 2.2	1 : 1.9	1 : 1.9	1 : 1.94
Ni交換量 / 樹脂 ℓ	0.67 mol	0.80	0.61	0.70	0.71	0.698
鍍金装置運転 H	842.2 H	872.9	689.5	720.9	857.7	3,983.2
水回収量	375.2 T	386.4	307	314.6	376.8	1,760
回収回数	9回	8	7	6	7	37
Ni SO ₄ 濃度	131.5 g/l	131.8	113.8	112.5	110.6	120
回収量	1,240 ℓ	1,277	984	985	1,344	5,830

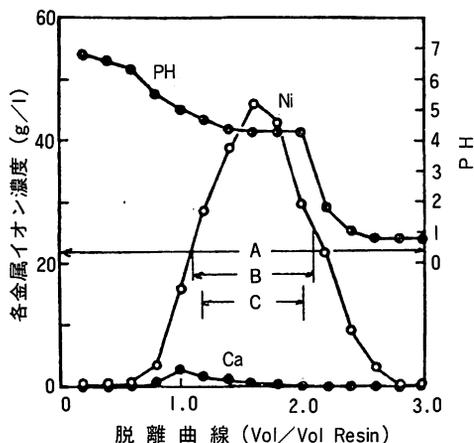


図-5 脱離曲線(無光沢)
2 NH₂SO₄ 使用
SV = 0.7

キへの影響は全く認められない。ある5ヶ月間の運転結果を表3に示した。この結果から明らかなように、この期間で、ニッケル、約160 kg、水、約1760 t、を回収再利用したことによる。この経済性を簡単に計算すると、回収で得た利益、55万円、スラッジ処理費の減少額、47万円、このシステム運転経費30万円、差引き合計で約70万円の利益を得ていることになる。この工場は、必ずしも大手のメッキ工場でない。この大きさのものはわが国に約1500社程度はあると考えられる。その中でニッケルメッキを実施しているものが1000社としても、年間、ニッケル360 t、水42万m³回収できることになりその利益は約18億円となる。

3・2 アルミニウム表面処理工程でのニッケル回収⁷⁾

アルミニウム表面処理工程で、金属による電解着色加工を行う工程がある。この金属にニッケル、セレン、錫等がよく利用されている。この発色工程は、前節のメッキ工程とはほぼ同じで、加工後水洗工程を得て製品になる。

この水洗工程中に混入してくるニッケル、セレン、錫等の金属を前節と同じような方法で回収し、再利用できる技術を確認した。この方法によりニッケルを回収し再利用するシステムはすでに色々な所で稼動し大きい効果を上げている。この経済性の1例を示すと表4のようになる。このシステムは約3年半稼動しているもので、装置容量としてはむしろ小さいものである。

上述の例は、水洗水からニッケルを回収し、再利用するシステムである。この場合、競合技術として現在色々提案されている。これらの技術はいずれも単純に

表4 Ni回収の運転結果(1日当り)

		コスト (円/D)	備 考
収 入	Ni回収による収益	3,450	1.4 kg/D 2,470円/ks-Ni
	スラッジ減少コスト	443	85%水分率 30,000円/t
	水の再利用コスト	2,000	再利用率20/24
	小 計	5,893	
支 出	脱 離 用 硫 酸	35	25円/ks-Ni
	電 力	72	15円/kwh
	キレート樹脂補充代	348	年10% 4,600円/ℓ-R
	小 計	455	

収支 5,893 - 455 = 5,438円/D

注) 水質 Ni 58.7 mg/ℓ

Ca 10 mg/ℓ

Na 23 mg/ℓ

SS 5 mg/ℓ

pH 6.5

水量 1 m³/Hv × 24 Hv/D

Ni は NiSO₄ 水溶液として回収

水中の混入物を濃縮しようという考えであり、共雑物との分離があまり考えられていないように思われる。メッキ浴の老化の原因がこれら共雑イオンの増加によるといわれていることを考えると、この物の分離を更に検討する必要があると思う。キレート樹脂を利用した時の長所は、この共雑イオンと有価物の分離が効果的にしかも簡単に行える所にある。このことをより効果的に利用して、メッキ浴中の共雑物を除去し、浴の老化を防止することができる。このシステムがすでに稼動して一年になる。

3・3 メッキ浴の浄化への適用

前述したように、メッキ浴の老化の原因が不純物の増加と考えられている。これを防止するためには、浴中に増加するこれら不純物を確実に系外に除去する技術を確立すればよい。この技術については色々検討されているが、それぞれ問題点があり実用化されているものはほとんどない。

筆者等はこれらの不純物の中で特に銅、鉄を確実に分離することについて検討し、これら金属に対し高選択性を有するキレート樹脂(ユニセレクト UR50)を

開発し、これを利用することによってこれが可能であることを明らかにした⁸⁾。

この方法はこれまでの提案された方法とは異なり、メッキ液を直接キレート樹脂と接触させるだけで、そこに含まれる不純有害金属のみを選択的に除去できる。この適用例を以下にのべる。

3・3・1 電気亜鉛メッキにおけるメッキ浴中の鉄イオン除去⁹⁾

電気亜鉛メッキラインにおいて、地鉄の溶解などによってメッキ液中に鉄イオンが蓄積してくる。溶解した Fe^{2+} イオンは、 Fe^{+3} イオンとなり有害作用を及ぼすといわれている。この Fe^{+3} を確実に除去することによりこのような作用を防止することができる。

pH 1～2の所で、高濃度亜鉛液中に含有する Fe^{+3} イオンをユニセレック UR 50を利用して選択的に分離できるかどうかを確認した結果、図-6に示すように、確実に Fe^{3+} のみを分離吸着除去できることがわかった。このことにより、この樹脂を利用し、簡単なシステムで、メッキ液を直接処理することにより、 Fe^{+3} イオンのみを効果的に系外に除去するという実機が、すでにB社で稼動して約1年になる。これによる実際上の成果は明らかでないが、報告⁹⁾をみる限り、作業性の改善、製品コストの低減、廃水処理負荷の低減、発生物の低減などに効果が上っているといわれている。

3・3・2 ニッケルメッキ液中の銅イオンの除去

ニッケルメッキの前処理として銅メッキが行われる。この銅がニッケルメッキ液中に溶解し、メッキに有害作用をおよぼす。この防止法として、弱電解で除去する方法が一般に利用されているが、このための電気代および電解の時に多量のニッケルが消失されるという問題点がある。これについて検討した結果、ユニセレック UR 50を利用することで、前述の Fe^{3+} イオンの場合と同様に、濃厚ニッケルメッキ液中のCuイオンを確実に除去できることがわかった。この方法があるメッキラインに適した時の経済性を、弱電解法と比較すると表5のようになる。このラインは、メッキ浴の大きさが約5 m³の浴で浴のニッケル濃度は約40 g/l、pH 4 である。運転は日中に行ない、夜間に電解

表5 キレート法と弱電解法の比較

	キレート法	弱電解法
ニッケル損失	508 円 / 日	6,390 円 / 日
電気代	58	65
合計	566	6,455

注) 装置償却費 + 樹脂の年間補給費を例えば47万円としても、上述の結果はキレート法の場合2,444円となる。

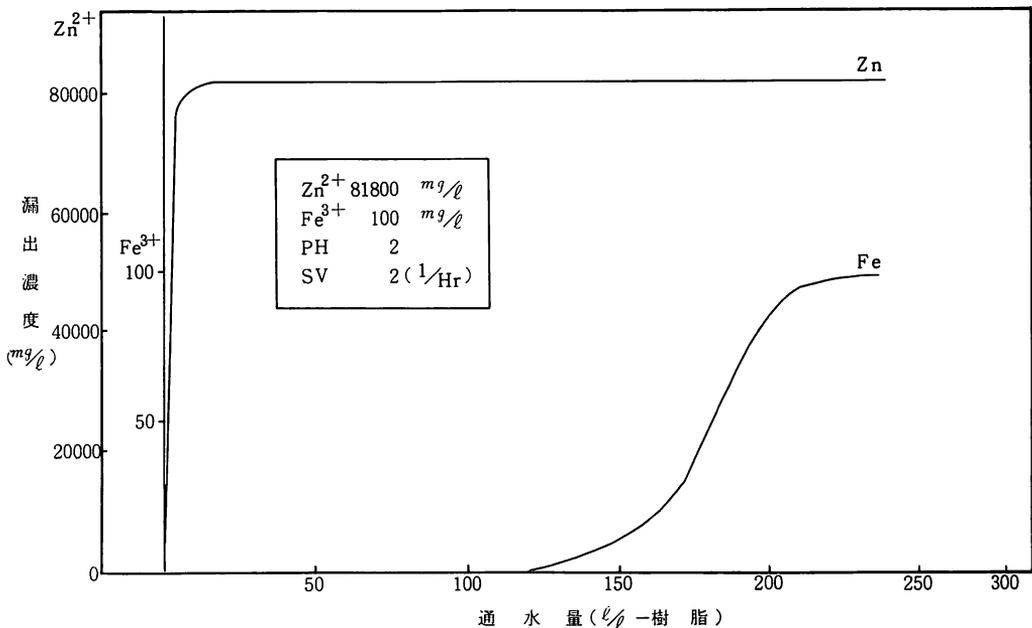


図-6 Fe^{3+} - Zn^{2+} 共存溶液の吸着特性

により除銅を行っている。このラインに弱電解の変りに、本方法を適用した場合の結果で、除銅は同じく夜間に行った。この結果が示すように、ニッケルの消失がほとんどなくなる。しかも確実に銅が測定限度以下まで除去されている。弱電解の場合、必ず銅濃度のチェックを行ってから再利用するというが、この手間が省略できるというメリットもある。

3・3・3 その他への応用例

以上のような方法の他への応用について現在種々検討しているが、その中でスズメッキ浴の老化防止のためにスズと鉄を分離するシステム¹¹⁾、アルミニウムの表面染色浴の老化防止システム¹²⁾、熔融亜鉛メッキ工程での応用システム¹³⁾等々、については、すでに技術が基本的に完成している。その中の1、2はすでに実証プラントが稼動しているものもある。いずれこれらの結果については別の機会に報告したい。

(4) 今後の展望

どちらかといえば個々の発生量は少量だけれど、全体としては相当量になるこれら廃棄物の中に多量に含有してくる有価物を、キレート樹脂を有効に利用することによって、これを廃棄物として処分する前に、有価物として回収再利用できる、経済的にも有効なシステムが実用化されていることを例をもって示した。この技術は、単に金属表面処理業界だけでなく、広くこれら重金属類を取り扱う業界に色々な方法で利用できるはずである。

キレート樹脂の基本性能が、金属イオンの高選択的分離吸着能であることはいまでもない。この基本性能に加うるに、分離濃縮能がある。これらのことは化学的エネルギーを有効に利用した金属の選択的分離濃縮に利用できることを示すものであり、このことが、

これまで一般に行われている分離と濃縮の技術に取って変わる可能性を含んでおり、それが実用化しうることをここでは示したかったのである。このことにより一つの機能性高分子が省資源と省エネルギーに大きく適用できるはずであると考えるのはあまりにも冒険であろうか。

(5) 参考文献

- 1) 例えば、武藤等、用水と廃水、20 267, 402 306 (1978)
本多, I bld, 19 963 (1977)
植嶋, ppm., 10(3) 18 (1979)
- 2) 例えば、クリンジャパンセンター、“再資源化技術の開発状況調査”(1978)
中村経営研、“めっき工業におけるクロードシステムの理論と応用”(1977)
川崎, 化学工場, 21(2) 2 (1977)
- 3) 例えば、高木, “昭和47年度技術改善補助事業研究結果報告書”
山崎, 化学工場, 21(2) 11. (1977)
- 4) 例えば、糸井, I bld, 21(2) 32 (1977)
- 5) 例えば、A. golomb, plating, 57 1001 (1970)
“ I bld 59 316 (1972)
“ “ 60 482 (1973)
- 6) 山下, “中小企業技術改善講習会”昭和53年秋
- 7) 植嶋, アルトピア, 8(9) 51 (1978)
“ A ℓ -ある., (1979)
- 8) 植嶋等, 高分子論文集, 投稿中
- 9) 土屋等, 鉄と鋼, 66 370 (1980)
- 10) 特許出願中
- 11) 特許出願中
- 12) 特許出願中
- 13) 特許出願中

