

論文

## めっき排水中のほう素の除去方法

東 邦彦\* 大塚健治\*

Removal method of Boron from plating rinse wastewater

Kunihiko HIGASHI and Kenji OTSUKA

**Abstract** In the water pollution control law, it is predicted that the regulation value of boron is less than 10mg/L. The removal condition of boron from nickel plating rinse wastewater was then studied by a coprecipitation method with the addition of magnesium chloride. Magnesium chloride solution containing 30-60folds of magnesium ion of boron was added into nickel plating rinse water containing more than 1g/L of nickel ion. The solution was adjusted to pH 10-10.5 with sodium hydroxide solution, and reacted by 10 minutes` stirring. The boron in the solution was precipitated together with products of magnesium and nickel.

By use of the present procedure, it was found that less than 150mg/L of boron in the nickel plating rinse wastewater could be removed under the boron regulation value to less than 10mg/L.

**Keyword** Boron, Plating rinse wastewater, Coprecipitation method, Magnesium Chloride

## 1. はじめに

ほう素は表面処理、ガラス材料、写真現像液、陶器、医薬品など各方面で用いられている。河川及び湖沼の水質汚濁が進んだため、水系中のほう素は平成11年2月に要監視項目から環境基準の健康項目に移行された。現在、水質汚濁防止法の排水基準値設定が検討されている。

ニッケルめっき(ワット浴)液中には、pH調節剤、錯化剤としてほう酸が30~40g/L程度含まれている。したがって、その洗浄排水にはほう素が含まれるため除去処理が必要である。しかし、ほう素の処理方法はキレ-ト樹脂法<sup>1)</sup>があるが、処理費用が高い。そのため、簡便な処理法の開発が望まれている。

本研究では、ほう素を含有するニッケル洗浄排水にマグネシウム塩を添加し、pHを調節することによってマグネシウム及びニッケルの水酸化物と共にほう素を共沈させることができることに着目し、予想されるほう素の排水規制値の10mg/L以下に処理する条件について検討した。

\*資源環境技術グループ

## 2. 実験方法

## 2.1 模擬排水の調整

1gB/Lのほう酸溶液及び5gNi/Lの硫酸ニッケル溶液を混合あるいは希釈して模擬排水として用いた。また、模擬排水の比較として光沢剤(サッカリン、ブチンジオールなど)の影響を調べるために実際のニッケルめっき液を希釈して用いた。

## 2.2 共沈剤・中和剤の調整

共沈剤には100gMg/Lの塩化マグネシウム溶液、50gMg/Lの硫酸マグネシウム溶液、40gMg/Lの水酸化マグネシウム及び30gMg/Lの酸化マグネシウム溶液に調整し、これらの溶液を希釈して用いた。中和剤として10%の水酸化ナトリウム溶液及び10%の水酸化カルシウム溶液を用いた。

## 2.3 分析方法

処理水中の残留ほう素は、吸光光度計(島津製作所製UV-160A)を用いてアゾメチンH吸光光度法<sup>2)</sup>で測定した。また、ニッケル、マグネシウムなど重金属類は原子吸光光度計(日立製作所製Z-8200)を用いて原子吸光光

度法で測定した。

### 2.4 実験操作

300ml用ビーカーに模擬ニッケルめっき洗浄排水の一定量を入れ、これに共沈剤を添加し、中和剤でpH調節を行い、一定時間スタラで攪拌させた後、全容量を200mlにした。静置後ろ紙5種Cを用いてろ過し固液分離した。

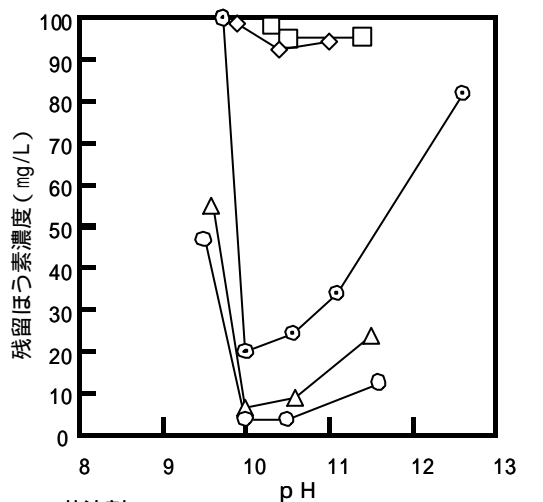
## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 共沈剤と共沈pHの関係

ほう素を含む溶液に中和剤として水酸化ナトリウム溶液を添加したが、pH0~14の範囲では沈殿物を生成することはできなかった。また、鉄塩及びカルシウム塩添加による共沈効果は認められなかった。しかし、マグネシウム塩の添加によって共沈することが認められたので処理条件について検討した。

ほう素を100mg/L含むほう酸溶液に共沈剤としてマグネシウム塩を添加して10%の水酸化ナトリウム溶液でpHを調節してマグネシウムの水酸化物を生成させ、ほう素残留濃度の最小になるpHを求めた。

その結果、図1に示すように、酸化マグネシウム及び



<共沈剤>

MgO (10gMg/L)	Mg(OH) <sub>2</sub> (10gMg/L)
MgSO <sub>4</sub> (6gMg/L)	MgCl <sub>2</sub> (6gMg/L)
NiSO <sub>4</sub> (1gNi/L)	NiSO <sub>4</sub> (1gNi/L)
MgCl <sub>2</sub> (3gMg/L)	

図1 共沈剤とほう素除去最適pH範囲

水酸化マグネシウムは10gMg/Lと多量に添加してもpH10.5以上で若干の共沈効果を示した程度で処理効果は低かった。一方、3gMg/Lの塩化マグネシウム溶液を添加した場合、pH10~10.5の範囲で残留ほう素濃度が20mg/L以下になることが認められた。さらに、ニッケルめっき洗浄排水にはニッケルイオンが共存することから、1gNi/Lの硫酸ニッケルを共存させ、これに共沈剤とし

て6gMg/Lの塩化マグネシウムあるいは硫酸マグネシウムを添加して共沈させた結果、残留ほう素濃度を10mg/L以下に除去することができた。

残留ほう素濃度が最小になったpH10~10.5では、図2に示すようにマグネシウムはイオンとして多量に残存し、水酸化マグネシウムの初期生成物とほう素が共沈反応して不溶性物質として除去されるものと考えられる。

すなわち、このpH域でのほう素は、マイナスイオンを帯びたH<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>で存在するとされている<sup>3)</sup>。このイオン状のほう素とマグネシウム水酸化物の初期に生成するイオン状の水酸化物のMg(OH)<sup>+</sup>と反応して不溶性物質として共沈するものと考えられる<sup>4)</sup>。従って、共沈剤として添加するマグネシウム塩はイオン状の水溶液で添加することが重要である。また、同時に1g/L共存するニッケルイオンは、pH10以上ではほぼ完全に水酸化物を生

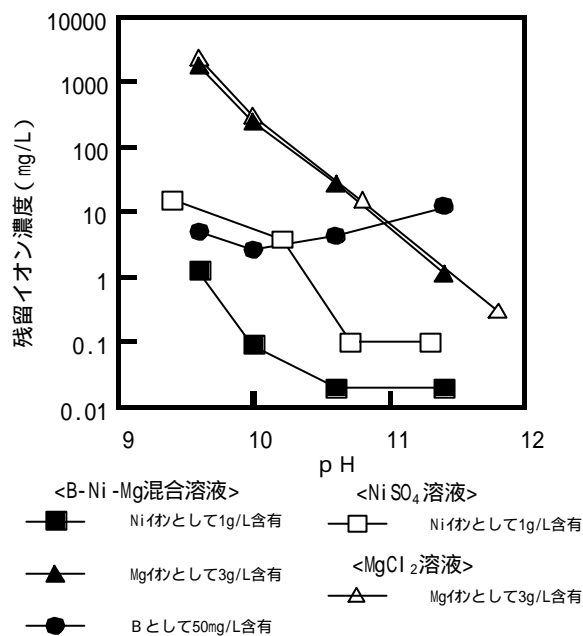


図2 水酸化物生成pHと残留イオン

成した状態で処理水中のニッケルイオンは0.1mg/Lまで除去することができた。

なお、pH10~10.5における共沈反応は、混合攪拌5分で急速に反応が進み、10分程度でほう素の残留濃度が一定になった。そのため、以後の実験では共沈反応時間を10分とした。

### 3.2 共沈剤の添加量と処理濃度の関係

100mgB/Lのほう酸溶液に1gNi/Lの硫酸ニッケル溶液を共存させたニッケルめっき洗浄模擬排水に、共沈剤としての塩化マグネシウムの添加量を変化させた場合のほう素の除去効果を求めた。その結果を図3に示す。模擬排水をpH10に調節して共存するニッケルの水酸化物を

生成させただけで、残留ほう素濃度が62mgB/Lとなり

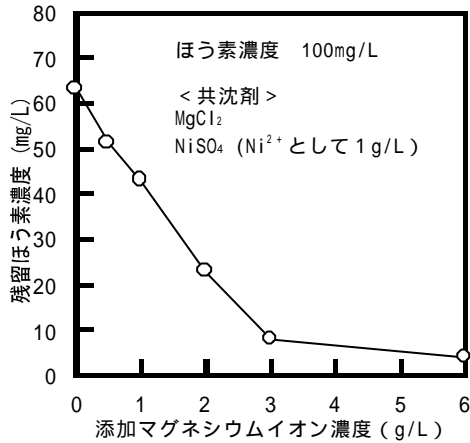


図3 添加マグネシウムイオン濃度と残留ほう素濃度との関係

38%程度のほう素が処理できた。このpH域で水酸化物を生成するニッケルが共沈効果を示しているものと考えられる。これに共沈剤として塩化マグネシウムを3gMg/L以上添加すれば、ほう素の残留濃度を10mg/L以下に処理することができた。

また、ほう素の残留濃度が10mg/L以下に抑制させるために必要な、共沈剤の添加量とほう素の初期濃度の関係を図4に示す。ニッケルイオン1g/Lの共存下で3gMg/L

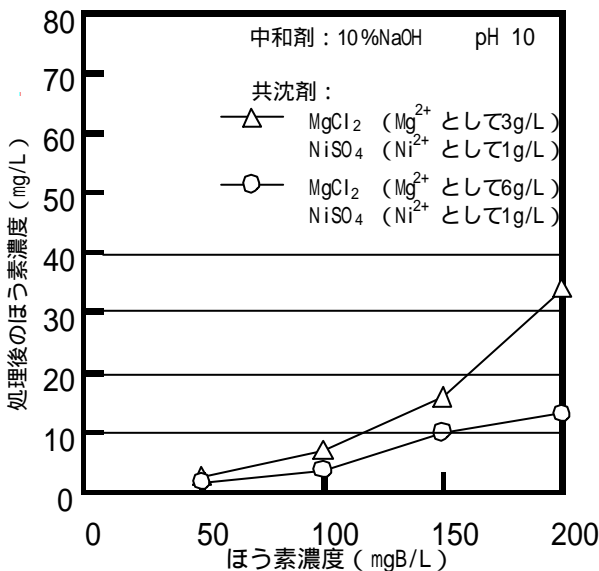


図4 ニッケルイオン共存下でのマグネシウム添加量とほう素の処理濃度との関係

の塩化マグネシウムの添加ではほう素100mgB/L程度まで、6gMg/Lの塩化マグネシウムの添加ではほう素150mgB/L程度まで処理が可能である。これ以上に共沈剤の添加量を増やせば、スラッジの発生量が多くなり処理も困難になった。

したがって、共沈剤として添加するマグネシウムイオンの添加量は、重量比でほう素の30~60倍必要であることが判った。

### 3.3 ニッケルイオンの共存効果

ニッケルめっき洗浄排水には多量のニッケルイオンが共存している。そこで、模擬排水に共沈剤を加えてpH10に調節した時のニッケルイオンの共存効果について検討した。図5に示すように、ほう素濃度100mg/Lの模擬排水に塩化マグネシウム(3gMg/L)だけを添加した場合、処理後のほう素の残留濃度が20mgB/Lであったが、ニッケルイオンが1gNi/L共存すると7mgB/Lと高い共沈効果を示した。特に、ニッケルイオンが1gNi/L以上共存し、ほう素濃度が100mgB/L以上の処理で著しい共沈効果が示された。なお、ニッケルイオン1gNi/L以下の共存では共沈効果は、それほど変化は認められなかった。

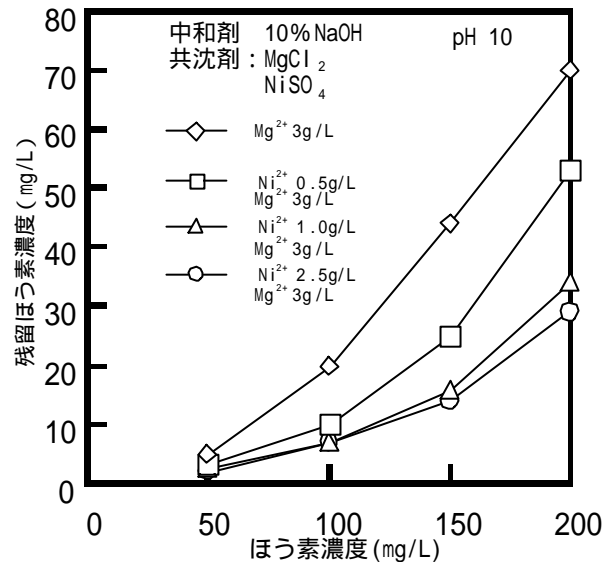


図5 ニッケルイオンの共存量とほう素の処理濃度との関係

### 3.4 光沢剤の影響

ニッケルめっき洗浄排水中に含まれる光沢剤の影響について検討した。使用されている光沢剤は明らかでない場合が多いため、実際のニッケルめっき洗浄排水を用いてほう素濃度を50~150mgB/Lに調整したものに、共沈剤として塩化マグネシウム及び硫酸マグネシウムを添加して共沈効果を検討した。共沈剤にマグネシウムイオン濃度として6gB/Lの塩化マグネシウム及び硫酸ニッケルを添加して処理した結果を表1に示す。ほう素を150mgB/L含有するニッケルめっき洗浄排水をほう素10mgB/L以下に処理ができた。

これは前節で検討した模擬排水と同等の処理効果であった。したがって、ニッケルめっき洗浄排水に光沢剤が

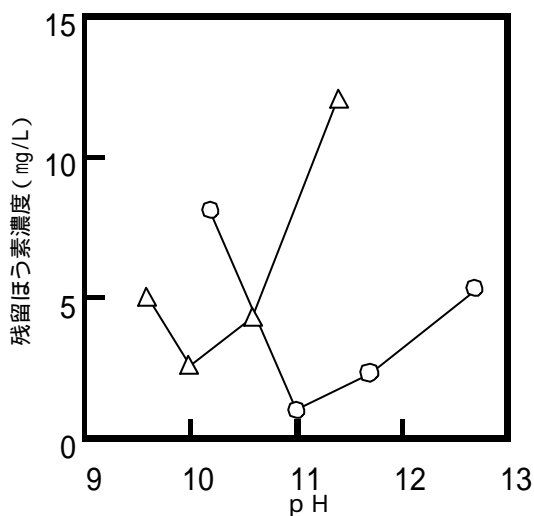
含まれていても塩化マグネシウム及び硫酸マグネシウムによる共沈処理には影響がないことが判った。

表1 実排水におけるほう素処理(pH10)

実排水	添加Mg剤	処理達成濃度
B 50mg/L Ni <sup>2+</sup> 0.5g/L 光沢剤含有	MgCl <sub>2</sub> (Mg <sup>2+</sup> として 6g/L)	B 2.0mg/L Ni <sup>2+</sup> 0.1mg/L以下
B 100mg/L Ni <sup>2+</sup> 1.0g/L 光沢剤含有	MgCl <sub>2</sub> (Mg <sup>2+</sup> として 6g/L)	B 5.0mg/L Ni <sup>2+</sup> 0.1mg/L以下
	MgSO <sub>4</sub> (Mg <sup>2+</sup> として 6g/L)	B 7.3mg/L Ni <sup>2+</sup> 0.1mg/L以下
B 150mg/L Ni <sup>2+</sup> 1.5g/L 光沢剤含有	MgCl <sub>2</sub> (Mg <sup>2+</sup> として 6g/L)	B 9.0mg/L Ni <sup>2+</sup> 0.1mg/L以下

### 3.5 排水中の塩類濃度の影響

ほう素を含むニッケル洗浄排水を、ほかの処理工程で処理したシアンやクロムなどの処理水と共にめっき総合排水としてほう素を処理する場合、ニッケルめっき洗浄排水の共沈処理pH範囲である10～10.5の範囲では、共



—○— めっき総合排水  
初期ほう素濃度 9.6 mg/L  
電気伝導率 1060 mS/m

—△— ニッケルめっき洗浄排水  
初期ほう素濃度 50 mg/L  
電気伝導率 230 mS/m

図6 ほう素除去量とpHの関係

沈剤として添加した塩化マグネシウムあるいは硫酸マグネシウムの水酸化物の生成が不完全で、ほう素の処理効果が悪かった。特に、水の塩類濃度の指標となる電気伝導率が500mS/m以上の排水では適用できなかった。しかし、これらの排水のpHを10.5～11.5の範囲で処理した結果、図6に示すように、ほう素を除去することができた。

これは、ニッケルめっき洗浄排水の塩類濃度を電気伝導率で測定すると200mS/mと比較的低く、めっき総合排水の電気伝導率は1060mS/mと高かったことから、塩類濃度が高くなると、水酸化物の生成pH範囲が異なったためと考えられる。

### 4. まとめ

ニッケルめっき洗浄排水中のほう素を、マグネシウム塩を用いた共沈法で10mg/L以下に処理する条件をまとめると、次の通りである。

ニッケルイオン1gNi/L以上の共存下で3gMg/L～6gMg/Lの塩化マグネシウムの添加で、ほう素濃度が100mg/L～150mg/L程度までの処理が可能である。

共沈剤としてほう素の30～60倍のマグネシウムイオンを含む塩化マグネシウム溶液の添加が必要である。

共沈は、排水を水酸化ナトリウム溶液でpHを10～10.5付近に調節し、10分間攪拌反応させる。なお、他の排水と混合して処理する場合で、その排水の電気伝導率が500mS/m以上で共沈させる場合は、pHを10.5～11.5の範囲にする必要がある。

生成したマグネシウム及びニッケルの不溶性物質とほう素を一緒に沈殿物として除去する。

### 参考文献

- 1) オルガノ株式会社：イオン交換樹脂その技術と応用 実用編，p422(1997).
- 2) JIS-K-0102<sub>1998</sub> 「工場排水試験方法」p186：日本規格協会.
- 3) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press.
- 4) 東邦彦,大塚健治：特願2000 - 036739, 2000 - 2 - 15. (原稿受付 平成12年8月1日)