

技術ノート

亜鉛めっきスラッジ中の有価物回収および再利用

Recovery of useful ingredients from sludge of zinc electrodeposit and the reuse

大塚健治* 東 邦彦* 小坂幸夫* 永嶋 茂*

1. はじめに

産業廃棄物の海洋投棄が禁止され、表面処理工場などの排水処理で発生するスラッジの処分が困難な状況にある。そこで、スラッジ発生が少ない排水処理方法及びスラッジ中の有価物回収法などの開発が求められている。

本研究では、都内めっき工場の4割程度が行っている亜鉛めっきに注目し、亜鉛めっきスラッジや排水から亜鉛を回収する条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 スラッジからの亜鉛溶出

実験に用いたスラッジは、めっき工場から排出された実際の亜鉛めっきスラッジを使用した。

亜鉛の溶出は、スラッジ110gに全量で600mlになるように水を加えてスラリー状にし、このスラリー200mlを500ml用ビーカーに分取し、溶解剤として5~10%の塩酸及び硫酸を添加して所定の値にpHを調節し水で容量を400mlとした後、1時間~6時間攪拌して溶出させてろ紙5Aでろ過した。このろ液中に溶出した亜鉛、クロム、銅及び鉄を測定した。また、回収した水酸化亜鉛に熱分析を行うことで、酸化亜鉛の生成条件を検討した。

2.2 排水中の亜鉛イオンの回収

硫酸亜鉛(試薬特級)を用いて亜鉛イオン濃度が200mg/Lの模擬排水を作成し実験に使用した。水酸化物を生成させる中和剤として10%の炭酸ナトリウム溶液と10%の水酸化ナトリウム溶液を用いた。また、めっき浴に錯化剤及びpH調節剤として含まれるEDTA(エチレンジアミン四酢酸)、塩化アンモニウム、酒石酸が、亜鉛水酸化物の生成に与える影響をみるため、錯化剤及びpH調節剤を一定量添加して実験を行った。

2.3 回収酸化亜鉛の再利用

回収した酸化亜鉛について光触媒としての再利用の可能性を検討した。56Lの容量の容器中に光触媒として10

gの回収酸化亜鉛粉末を置いて紫外線を照射し、40ppmの気体のホルムアルデヒドを導入し、濃度を測定した。

2.4 分析方法

スラッジ中の主な元素の分析には蛍光X線分析機(Rigaku製RIX3000)を用いた。また、溶液中の亜鉛、クロム、銅及び鉄の重金属類は原子吸光度計(日立製作所製Z-8200)を用いて測定した。ホルムアルデヒドはガス検知管法を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 亜鉛めっきスラッジからの亜鉛の回収

亜鉛めっきスラッジから亜鉛を回収する条件を検討するために使用したスラッジについて、蛍光X線によるオーダー分析により成分比を求めた。その結果を表1に示す。

表1 スラッジの主な成分比

成分	亜鉛	クロム	銅	鉄
比率(wt%)	57	26	1.4	4.6

(蛍光X線によるオーダー分析の結果)

亜鉛めっきスラッジ中から亜鉛イオンを溶出させるため、溶解剤の塩酸及び硫酸の濃度を5%及び10%に変えたものでpHを変化させて亜鉛イオンを溶出した。溶解剤の濃度差による亜鉛の溶出量は変わらなかった。ただし、10%の濃度ではpH調節の制御が難しく、共存する銅及び鉄はほとんど溶出しなかったが、クロムイオンが多く溶出した。

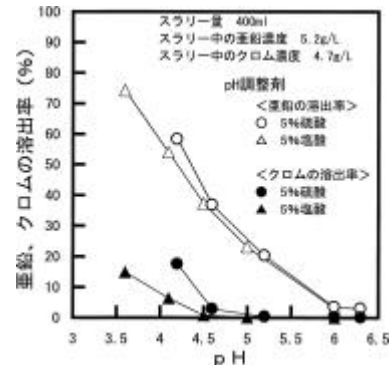


図1 亜鉛回収時のpHと亜鉛、クロムの溶出率との関係

*資源環境技術グループ

5%の塩酸及び硫酸を使用してpHを変化させた場合の、亜鉛イオンとクロムイオンの溶出量の結果を図1に示す。5%の塩酸溶液でpH4.5に保ち、1時間攪拌して溶出すると、亜鉛イオンとして37%回収でき、クロムイオンを0.8%程度の溶出に押さえることができた。しかし、pHを4.1で溶出を行うと、亜鉛イオンが54%回収できるが、クロムイオンが6.4%と溶出量が多くなった。一方、5%の硫酸溶液でpH4.6で溶出すると亜鉛イオンは36.7%回収ができたが、クロムイオンが2.8%と、塩酸溶液を用いて同じpHで溶出する場合よりクロムイオンの溶出量が多く、pH4.2の場合は、亜鉛の溶出は58.2%で、クロムイオンの溶出量が17.5%とさらに多くなった。なお、攪拌による溶出時間は、1時間以上では溶出量がほとんど変化しなかった。

次に、溶出溶液を10%の水酸化ナトリウム溶液でpH10に調節し、回収した水酸化亜鉛について熱分析したところ、図2に示すように、94.4 と240.5 で吸熱反応を

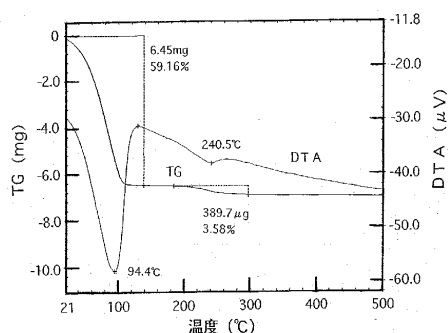


図2 水酸化亜鉛の熱分析

示した。94.4 の吸熱反応は水酸化物中の水が蒸発したもので 240.5 の吸熱反応は水酸化物が分解して酸化亜鉛が生成したものである。したがって、酸化亜鉛として回収するには250 以上の焼成が必要である。

亜鉛めっきスラッジからの亜鉛の回収率は40%程度のため、発生源である排水からの亜鉛を分別回収することを検討した。

3.2 排水中の亜鉛の回収

排水中の亜鉛イオンを水酸化物として回収できる適正pH範囲は使用する中和剤により若干異なり、炭酸ナトリウムを用いた場合はpH8~10、水酸化ナトリウムの場合はpH9.5~10.5であった。回収率はほぼ100%であった。

200mg/Lの亜鉛排水に、錯化剤及びpH調節剤である塩化アンモニウムや酒石酸が100mg/L共存していても、亜鉛イオンは水酸化物としてほぼ100%回収できた。塩化アンモニウムは300mg/L共存しても99%回収できた。酒石酸が200mg/L共存すると回収率は98%に低下した。EDTAは100mg/L共存すると回収率は88%へ、200mg/L

だと回収率は75%へと著しく低下した。

亜鉛めっきの排水から亜鉛を回収する場合、極力錯化剤及びpH調節剤を含む他のめっき排水と分別すること、特にEDTAを混入させないことが重要である。

3.3 回収酸化亜鉛の再利用

回収した酸化亜鉛を10g、光触媒として大気中のホルムアルデヒドの酸化分解に利用できるか検討した結果を図3に示す。光触媒を置かない場合は150分間紫外線を

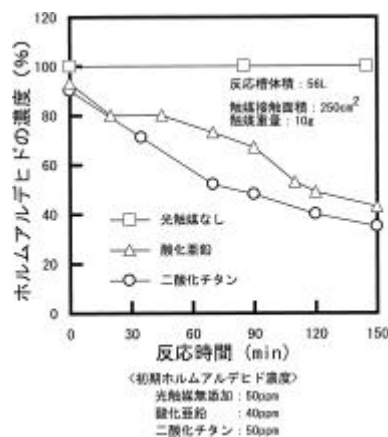


図3 光触媒による大気中のホルムアルデヒドの分解

照射しても、ホルムアルデヒドは分解されず、濃度は変化しなかった。酸化亜鉛を反応容器内に置いたものは、光触媒として機能することが知られている二酸化チタンと同じように、紫外線を照射するとともにホルムアルデヒドの濃度が減少していった。酸化亜鉛は、150分間紫外線を照射することでホルムアルデヒドを50%程度まで分解できた。このように回収した酸化亜鉛は光触媒として機能し、ホルムアルデヒドを分解させることができた。

4. まとめ

亜鉛めっきスラッジや排水から亜鉛を回収する条件について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

亜鉛スラッジに10倍の水を加えスラリー状にし、5%の塩酸でpH4.5に調節し、1時間抽出してろ過することによって亜鉛イオンとして40%程度回収ができた。

pH10に調整して水酸化亜鉛を生成分離し、これを250 以上で焼成して酸化亜鉛を回収できた。

亜鉛水酸化物生成において錯化剤及びpH調節剤の存在は含有量によって影響した。特にEDTAの存在は影響が大きく、回収時に混入させないことが重要であった。

56Lの容量に40ppmの気体のホルムアルデヒドを導入し、光触媒として10gの回収酸化亜鉛粉末を置き、ホルムアルデヒドを50%程度まで分解することができた。

(原稿受付 平成12年8月1日)