

3価クロム系化成処理排水の処理に関する研究

三井由香里・有泉 直子・古守 三郎*1

Research on Waste Water Treatment of Trivalent Chromium Conversion Coating

Yukari MITSUI, Naoko Ariizumi and Saburo Komori*1

要 約

3価クロム系化成処理に伴う排水についてCOD分解技術を検討した。その結果、電解処理によりほぼ完全にCODが分解できることが確認できた。

1. 緒 言

6価クロムを主体とするクロメート処理は、亜鉛めっきの白錆を抑制する安価な防錆処理方法として長年使用されてきた。しかし、RoHS指令（Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment：電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限）に代表される欧州における有害物質規制の施行に伴い、6価クロムの使用が禁止され、クロメート処理は実質上全廃される方向である。

この代替方法として、3価クロムを主成分とする化成皮膜処理（以下、3価クロム系化成処理と表現）が導入され、市場に定着し始めている。しかし、3価クロム系化成処理については、水洗排水の処理が困難であるという課題がある。その原因としては、従来のクロメート処理液が単純な組成であったのに対して、3価クロム系化成処理液はクロム（Ⅲ）錯体を形成するため、表1^{1) 2)}の組成で示すように有機酸、塩類が多量に配合され複雑になっているためである。

従来のクロム系排水は、6価クロムを3価クロムに還元後、主に水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液を加えて、水酸化物として沈殿させて処理していたが、3価クロム系化成処理排水は3価クロムが有機酸と安定に結合しているため、水酸化ナトリウム溶液を加えても水酸化クロムが生成せず、クロムの処理が出来ない。また、有機酸などの配合により、排水中のCOD値も高いので、CODの除去も必要である。

そのような中、現状では、3価クロム系化成処理排水はカルシウム塩を添加して、クロムを沈殿させ、併せて有機酸を不溶化させるという方法で処理しているが、スラッジ量が多量になり、効率が良いとは言えない。また、

従来のクロム系統の排水に混合して処理し、結果的には希釈によって処理をしているという場合もある。

そこで、本研究では、3価クロム系化成処理排水について、特別な処理設備を必要とせず、簡便かつ効率的にCODおよびクロムを除去し、排水処理を行う方法を確認することを目的とした。今年度はCODの除去について、電解法による分解を検討した。

表1 3価クロム系化成処理液の組成例

	組成1 ¹⁾	組成2 ¹⁾	組成3 ²⁾
塩化クロム	50	50	
硝酸クロム			15
硝酸ナトリウム	100	100	10
硝酸コバルト		3	
フッ化ナトリウム			
クエン酸			
マロン酸	31.2	31.2	
シュウ酸			10
pH	2.0	2.0	2.0

2. 実験方法

2-1 模擬排水の作製

市販の3価クロム系化成処理液を用いて、処理濃度と同様に150ml/Lの水溶液を作製した。またその際、硝酸を用いて溶液のpH値を2.0に調整した。次いで、水で10倍希釈し模擬排水とした。

2-2 電解実験

模擬排水300mLを試料として用いた。電極には、陰極、陽極ともに白金コーティングを施したチタン板（50×100×1mm）を使用した。電解条件は1A定電流電解とし、電極間距離は4mm、電極1枚あたりの浴負荷は2.67dm³/Lとなり、試料を攪拌しながら電解を行った。

*1 ㈱古守電化

COD値の分析はJIS0102の100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量による方法で測定した。

3. 結果と考察

3-1 pH値とCOD分解挙動の関係

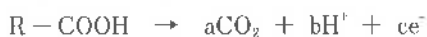
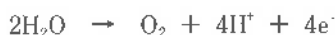
模擬排水のCOD値は320mg/Lであり、pH値は3.2程度の弱酸性であった。図1は水酸化ナトリウムにより、pH値を6, 8, 10, 12にそれぞれ調整し、電解を行ったときのCOD分解挙動およびpH変化を示す。電解時間は16時間とした。

図1より、CODの除去率は、模擬排水のpH値が3.2では60%程度であるが、pH値を6, 8, 10と上昇させるにつれて除去率も75%, 80%, 95%と増大し、pH値を12まで上昇させるとCODの除去率は55%程度に低下した。この結果から、排水のpH値は10に調整し、電解処理を施すと最も効果的にCODが分解出来ることがわかった。

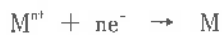
また、電解前後のpH変化については、pH3.2および6.3に調整した試料は電解処理後に6.8程度に上昇しているが、pH8, 10, 12に調整した試料は電解後にそれぞれ6.5, 7.6, 10.3に下降した。

このとき、水の電気分解の他に、アノード側では、3価クロム系化成処理液を構成する有機酸の酸化分解や3価クロムの6価クロムへの酸化反応、カソード側ではクロム等の含有金属イオンの還元反応などが起こっていると考えられる。

(アノード側)



(カソード側)



よって、酸性側に調整した試料では、アノード反応よりもカソード反応の方が進行し、CODの分解が不十分になり、また電解後のpHが上昇したと考えられる。一方、アルカリ側に調整した試料では、アノード反応がカソード反応よりも先行したことにより、CODの分解が進行し、電解後のpHが低下したと思われる。

また、pH10に調整した試料ではアノード反応が進行してCODがほぼ完全に分解されると同時に3価クロムが6価クロムに酸化されていると思われ、従来の6価クロム系排水に混合し処理が行えると考えられる。

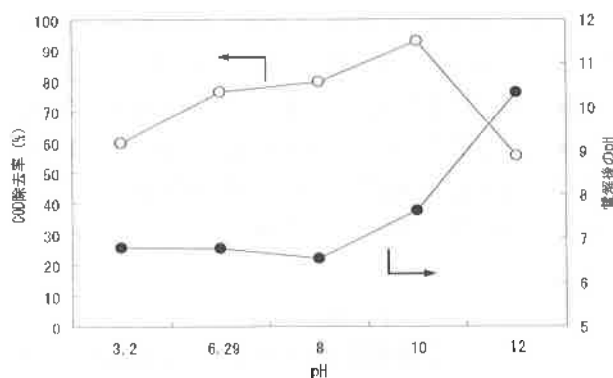


図1 排水のpH値とCOD除去率の関係

3-2 電極間距離とCOD除去率の関係

電極間距離とCOD除去率の関係について検討した。pH値を10に調整した模擬排水を用いて、電極間距離を4mm, 8mm, 16mmとして、3時間の1A定電流電解をおこなったときのCOD除去率を調べた。その結果を図2に示す。

図2より、電極間距離が4mm, 8mm, 16mmと長くなるに従い、COD除去率は26.6%, 15.1%, 14.9%と減少することが確認された。

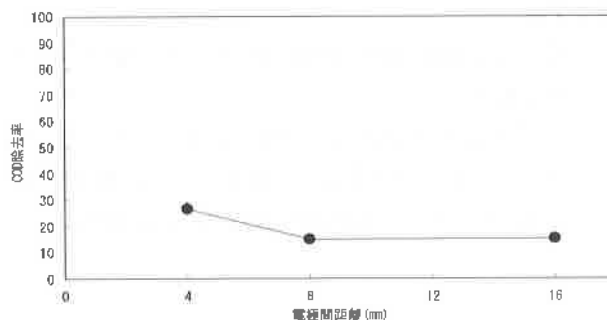


図2 電極間距離とCOD除去率の関係

3-3 電解時間とCOD除去率の関係

電解時間とCOD除去率の関係について検討した。3-1において、排水のpH値は10に調整したときにCODの除去率が最も大きかったので、pH値を10に調整した模擬排水について、電極間距離を4mmとし、電解時間

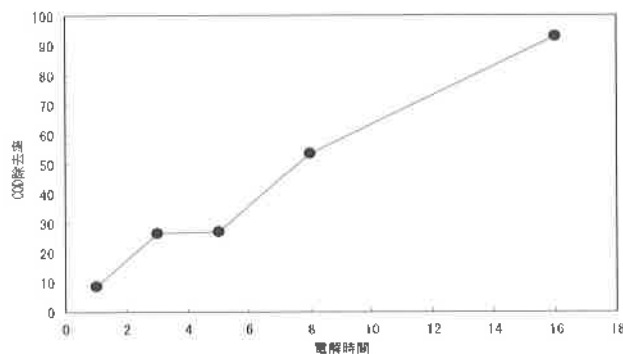


図3 電解時間とCOD除去率の関係

を1時間、3時間、5時間、8時間、16時間としてCODの除去率を調べた。その結果を図3に示す。

図3より、電解時間が1時間では8.7%程度しか分解されないが、電解時間が増加するに従い、3時間で26.6%、5時間で27.2%、8時間で53.6%とCOD除去率も徐々に増大し、16時間では95.7%が分解された。

4. 結 言

3価クロム系化成処理排水中のCOD分解方法について、模擬排水を作製し検討を行った。

- (1) 模擬排水のpH値を10程度に調整し、電解処理を行ったときに最も効果的にCODを分解できることがわかった。
- (2) 模擬排水のpH値を10程度に調整し、電極間距離を4mm、8mm、16mmと変化させて電解処理を行うと、電極間距離が短いほどにCOD除去率が増大することがわかった。
- (3) 模擬排水をpH10に調整し、電解処理を行うと、16時間程度でほぼ完全にCODが分解されることが確認できた。

参考文献

- 1) 特許公表2000-509434無六価クロム転化層及びその製造方法
- 2) 特開2003-166075重鉛及び重鉛合金めっき上に六価クロムフリー防錆皮膜を形成するための処理溶液、六価クロムフリー防錆皮膜及びその形成方法