

ノ ー ト

陽イオン界面活性剤ゲル吸着法によるめっき液中の
6価クロムの回収山本圭一郎¹, 中井 隆行¹, 村上 良子¹, 佐々木義明¹, 田頭 昭二^{®1}Recovery of chromium(VI) in chromium plating solution by using the
cationic surfactant-gel adsorption methodKeiichiro YAMAMOTO¹, Takayuki NAKAI¹, Yoshiko MURAKAMI¹,
Yoshiaki SASAKI¹ and Shoji TAGASHIRA¹¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamaguchi University, 1677-1, Yoshida, Yamaguchi-shi,
Yamaguchi 753-8512

(Received 30 April 2004, Accepted 14 June 2004)

The separation and recovery of chromium(VI) by using a cationic surfactant were investigated. Chromium(VI) reacted with cetylpyridinium chloride (CPC) to form a $(\text{HCr}_2\text{O}_7^-)(\text{CP}^+)$ ion-pair under an acidic condition. This ion-pair was sparingly soluble in water, and was separated as a precipitate with CPC from aqueous solution by centrifugation. In order to desorb the chromium(VI) from CP^+ , the reduction of chromium(VI) to chromium(III) having positive charge was performed by using sodium sulfite in the presence of sulfuric acid. Finally, chromium was then recovered as $\text{Cr}(\text{OH})_3$ under a basic condition. Optimization for the quantitative recovery of chromium(VI) was carried out. This method was applied to the recovery of chromium(VI) in chrome plating including $\text{Cr}(\text{III}) + (\text{VI})$, Fe, Zn, Cu, Al, Mn and Sb.

Keywords : chromium(VI); ion-pair; reduction with sulfite; surfactant-gel adsorption method.

1 緒 言

クロムは自然界で広く存在している元素であり、クロム(III)は低濃度レベルで人体に対して必須元素であるが、クロム(VI)は発がん性が高いなど、その毒性による人体への影響はよく知られている。有毒なクロム化合物は電気産業、ステンレス鋼製造、クロムめっきなどで広く使用されている。これらの工業からの廃棄物や廃液中にはクロム(VI)が多く含まれているため、そのままでは環境中に排出できない。したがって、クロム(VI)を分離、除去する必要がある。

クロムめっき廃液の処理方法として、まずクロム(VI)をクロム(III)に還元して、その後、他の重金属とともに水酸化物として除去するのが一般的であるが、この方法で

は、水酸化物中に多くの金属が共存するため、クロム(VI)を再利用することはできない。そのためにクロム(VI)を他の金属から分離する必要がある。研究室レベルでのクロム(VI)の濃縮と分離に関して一般的に使用されている方法には、共沈分離法¹⁾、溶媒抽出分離法^{2)~5)}、イオン交換分離法⁶⁾⁷⁾、吸着分離法^{8)~11)}などがある。これらの中でも水中の溶存物質を水と混ざらない有機溶媒に転溶させる溶媒抽出法は、目的物質の単離・濃縮法として分離科学や工業生産プロセスなどの種々の分野で広く利用されてきた。しかしながら、クロロホルム、ベンゼンなどは人用の抽出用溶媒は揮発性であり、その毒性や環境への影響などが近年問題となっている。

最近、有機溶媒を用いた液-液抽出法の代替法として、固体や液体の界面活性剤や高分子電解質を抽出媒体とした抽出法による金属イオンの分離に興味ももたれている^{12)~14)}。一般に界面活性剤は有機溶媒と異なり不揮発性

¹ 山口大学理学部: 753-8512 山口県山口市吉田 1677-1

であることから、実験室や工場内での空気汚染による作業環境の悪化や健康への影響がない。今までに、非イオン性界面活性剤を用いた抽出法は、多くの金属の前濃縮や分離に適用されているが^{15)~17)}、イオン性界面活性剤に関しての報告はほとんどない。イオン性界面活性剤は、抽出媒体としてだけでなく、対イオンとしても使用が可能であるという利点がある¹⁸⁾。

本研究では、配位子を用いず、界面活性剤を対イオンとして使用することでクロム(VI)を回収した。クロム(VI)は溶液中でアニオンとして存在しているため、界面活性剤には陽イオン性の塩化セチルピリジニウム(CPC)を使用した。pH 1以下の酸性条件下ではクロム(VI)の化学種は主に HCr_2O_7^- である¹⁹⁾。したがって、クロム(VI)をCPCに吸着させて $(\text{HCr}_2\text{O}_7^-)(\text{CPC}^+)$ のイオン対を形成させた。クロム(VI)を定量的に回収するために、最適条件について検討し、この方法をめっき液中のクロム(VI)の回収に適用した。

2 実験

2.1 試薬

クロム(VI)貯蔵溶液(1.92 mol dm^{-3})は、二クロム酸カリウム(鹿1級、関東化学製)を 0.10 mol dm^{-3} 硫酸溶液に溶解して調製した。この溶液中のクロム(VI)濃度は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)滴定法で標定した。CPC溶液($0.294 \text{ mol dm}^{-3}$)、塩化マグネシウム溶液(1.23 mol dm^{-3})、亜硫酸ナトリウム溶液(1.00 mol dm^{-3})は、必要な量を水に溶解して調製した。pHの調整には、硫酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を使用した。試薬の溶解、希釈には、HiTEC Yamato Pure Line mc WL 21を用いて脱イオンした水を使用した。その他の試薬は特級を用いた。

2.2 装置

ジフェニルカルバジド法によるクロム(VI)の吸光度定量には島津製 UV-265 分光光度計を使用した。pHの測定には、堀場製 M-7 pH メーターを使用した。遠心分離は、日立製 HIMAC CF7D2で行った。金属濃度の測定には島津製 AA-625-11 原子吸光度計(AAS)及びVarian製 Liberty Series II 型誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)を用いた。

2.3 操作

10 cm^3 の共栓付遠心管に適量のクロム(VI)溶液、CPC溶液 1.0 cm^3 を加え、 0.10 mol dm^{-3} 硫酸溶液で全量を 5.9 cm^3 とした。よく振り混ぜてイオン対を形成させた後、塩析剤として塩化マグネシウム溶液 0.10 cm^3 を加え水冷した後、5000 rpmで20分間遠心分離を行い、水相とCPC

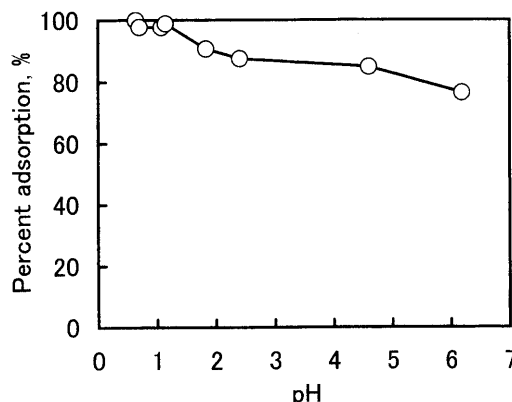


Fig. 1 Effect of pH on the percent adsorption of Cr(VI)-CPC ion-pair

$[\text{Cr(VI)}] = 6.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{CPC}] = 4.91 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{MgCl}_2] = 2.07 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

相に分離した。水相中に残存するクロム(VI)濃度をジフェニルカルバジド吸光度法²⁰⁾により定量し、クロム(VI)の吸着率を算出した。

次に、CPC相からのクロム(VI)の脱離操作を行った。水相を除いたCPC相に水を加えた後、亜硫酸ナトリウム溶液 3.0 cm^3 と 0.10 mol dm^{-3} 硫酸溶液 2.0 cm^3 を加えてクロム(VI)をクロム(III)に還元した。溶液を水冷した後、5000 rpmで20分間遠心分離を行い、水相とCPC相に分離した。水相中のクロム(VI)濃度をジフェニルカルバジド吸光度法により定量し、クロム(III)への還元率を算出した。

回収操作として、分離した水相に水酸化ナトリウム溶液を添加し、pHを約10に調節した。生成した沈殿を濾過し、クロムを Cr(OH)_3 として回収した。回収率は、濾液中のクロム濃度をAASで測定することによって算出した。

3 結果と考察

3.1 CPCへのクロム(VI)の吸着に及ぼす各種因子の影響

クロム(VI)の吸着に及ぼすpH(0.6~6.2)、CPC濃度($4.71 \times 10^{-3} \sim 9.79 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)及び塩化マグネシウム濃度($2.07 \times 10^{-2} \sim 0.410 \text{ mol dm}^{-3}$)の影響を調べた。pHの影響はFig. 1で示すように、低pH領域で高い吸着率が見られたので、以後の実験では 0.10 mol dm^{-3} 硫酸溶液を加えることにした。クロム(VI)はCPC濃度が $4.91 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上のとき定量的に吸着されたので、以後の実験ではCPC濃度は $4.91 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ で行った。塩析剤として塩化ナトリウムを用いた場合は、遠心分離後にCPCの一部が浮いてしまうが、塩化マグネシウムを使用すると完全に沈降するので、塩化マグネシウムを塩析剤として選択した。塩化マグネシウムの濃度は、調

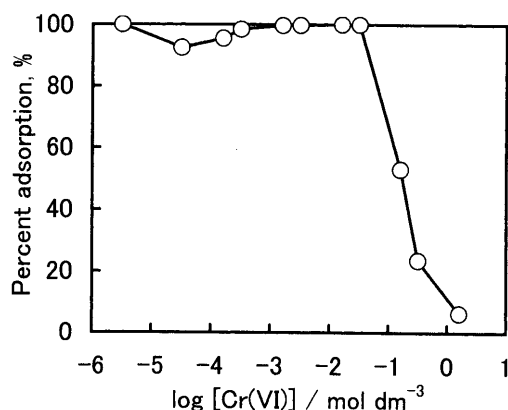


Fig. 2 Effect of Cr(VI) concentration on the percent adsorption of Cr(VI)-CPC ion-pair

[CPC] = 4.91×10^{-2} mol dm⁻³, [MgCl₂] = 2.07×10^{-2} mol dm⁻³

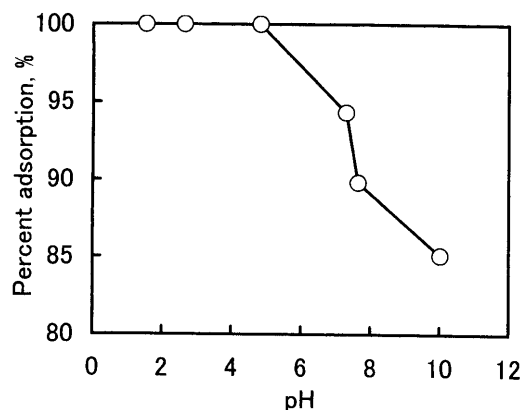


Fig. 3 Effect of pH on the reduction of Cr(VI) to Cr(III)

[Cr(VI)] = 6.40×10^{-5} mol dm⁻³, [Na₂SO₃] = 3.30×10^{-2} mol dm⁻³

べた濃度範囲において高い吸着率が得られたので, すべての実験において, 2.07×10^{-2} mol dm⁻³とした。

最適吸着条件を用いて, クロム(VI)濃度の適用範囲を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。 $3.20 \times 10^{-6} \sim 3.20 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ の範囲でほぼ定量的にクロム(VI)を吸着できた。高い金属濃度では, 対イオンである CP⁺ の不足により, 吸着率が低下した。クロム(VI)は, 本研究の条件下では主に HCr₂O₇⁻ として存在している。Fig. 2 の結果から, 生成したイオン対の組成は, (HCr₂O₇⁻)(CP⁺) であると考えられ, 化学量論以上の CPC の存在下で, クロム(VI)を定量的に吸着できることが分かった。また HCr₂O₇⁻ と CP⁺ が 1:1 で反応することから, 1 g の CPC に対するクロム(VI)の最大吸着量は 6.21 mmol となる。

Table 1 Metal contents in chrome plating solutions (mg l⁻¹)

Metal	Sample 1	Sample 2
Al	421 ± 58	1.64 ± 0.98
Cr(VI)	91300 ± 7400 ^{a)}	2860 ± 80 ^{b)}
Cr(III)	4370 ± 2590 ^{b)}	~0
Cu	1430 ± 40	1.02 ± 0.26
Fe	4620 ± 160	19.6 ± 2.0
Mn	22.6 ± 4.5	0.15 ± 0.05
Sb	301 ± 192	1.66 ± 2.22
Zn	112 ± 19	599 ± 16
Pb	n.d.	n.d.

Average ± SD (5 samples); n.d.: not detected; Sample 1: Chrome liquid of hard plating; Sample 2: Colored chromate liquid of zinc plating; a): Diphenylcarbazide absorption method; b): Total Cr - Cr(VI)

3・2 脱離に及ぼす各種因子の影響

クロム(VI)をクロム(III)に還元して水相に戻すために, 還元の際の pH 1.5~10.0, 亜硫酸ナトリウム濃度 ($1.70 \times 10^{-4} \sim 3.30 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³) の影響を調べた。Fig. 3 に示すように, pH 4.8 以下の酸性条件下では, すべてクロム(III)に還元できた。また, 6.4×10^{-5} mol dm⁻³ のクロム(VI)に対して, 亜硫酸濃度が低いときは還元が不十分であるが, 1.30×10^{-3} mol dm⁻³ 以上であればクロム(III)への還元は定量的であった。したがって, クロム(VI)の還元は, 硫酸濃度 3.33×10^{-2} mol dm⁻³, 亜硫酸濃度 3.30×10^{-2} mol dm⁻³で行うことにした。高濃度のクロム(VI)を含む溶液を扱うときは, 必要に応じて亜硫酸濃度を上げればクロム(III)へ定量的に還元できる。

3・3 水酸化物としてのクロムの回収

水相に戻したクロムを水酸化物の固体として回収するために, 回収率に及ぼす pH (1.1~13.4) の影響を調べた。結果から, pH 7.5 以上で, クロムがほぼ完全に回収されることが分かった。したがって, 水酸化物の沈殿生成は pH 10.0 で行った。

3・4 実サンプルへの応用

実サンプルとして, 山口県内のめっき工場から提供された硬質めっきクロム液と亜鉛めっき有色クロメート液を用いてクロム(VI)の回収実験を行った。この溶液に含まれる金属濃度は, ICP-AES とジフェニルカルバジド吸光度法を用いて測定した。その結果を Table 1 に示す。回収操作の際に, 硬質めっきクロム液は 1000 倍, 亜鉛めっき有色クロメート液は 100 倍に希釈した。実サンプル中のクロム(VI)の回収操作を Fig. 4 に示し, 得られた結果を Table 2 にまとめた。ほとんどすべてのクロムを Cr(OH)₃

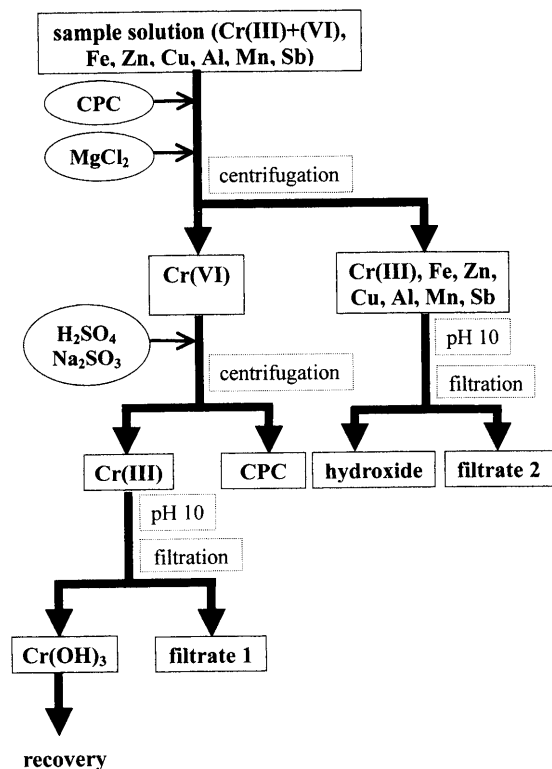


Fig. 4 Separation and recovery procedure of chromium(VI) in chrome plating

として回収できた。共存する他の金属は、吸着操作後に水相中に残り、その後、水酸化物の固体として溶液から除去された。回収操作後の汚液中の金属濃度は、排水基準で定められた濃度よりも低いことから、この廃液はそのまま環境中に排出可能となった。鉛についても排水基準 (0.1 mg/l) があるが、サンプル中に含まれていないので、ここでは検証しなかった。

本法は、実サンプル中のクロム(VI)の分離回収に適用でき、更に脱離段階で分離したCPCは、対イオンとして再利用できることから、非常に有用な方法であるといえる。

文 献

- 1) R. E. Cranston, J. W. Murray: *Anal. Chim. Acta*, **99**, 275 (1978).
- 2) T. Yotsuyanagi, Y. Takeda, R. Yamashita, K. Aomura: *Anal. Chim. Acta*, **67**, 297 (1973).
- 3) I. S. Balogh, I. M. Maga, Á. Hargitai-Tóth, V. Andruch: *Talanta*, **53**, 543 (2000).
- 4) W. J. Wang: *Anal. Chim. Acta*, **119**, 157 (1980).
- 5) E. A. García, D. B. Gomis: *Analyst*, **122**, 899 (1997).
- 6) J. F. Pankow, G. E. Janauer: *Anal. Chim. Acta*, **69**, 97 (1974).
- 7) B. Gammelgaard, O. Jøns, B. Nielsen: *Analyst*, **117**, 637 (1992).
- 8) K. Isshiki, Y. Sohrin, H. Karatani, E. Nakayama: *Anal. Chim. Acta*, **55**, 224 (1989).

Table 2 Separation result of metals

Sample 1 (Chrome liquid of hard plating)					
Metal	Recovery/mg l ⁻¹	Composition, %	Filtrate 1/mg l ⁻¹	Filtrate 2/mg l ⁻¹	Effluent standards ^{a)} /mg l ⁻¹
Al	0.46 ± 0.09	0.46	0.20 ± 0.07	0.38 ± 0.16	—
Cr(VI)	96.81 ± 8.46	97.74	0.01 ± 0.01 ^{b)}	0.08 ± 0.01 ^{b)}	0.5
Cr(III)			1.05 ± 0.65 ^{c)}	0.96 ± 0.10 ^{c)}	2 (total Cr)
Cu	0.29 ± 0.00	0.29	0.16 ± 0.05	0.08 ± 0.15	3
Fe	1.19 ± 0.17	1.20	0.01 ± 0.02	0.16 ± 0.26	10
Mn	0.02 ± 0.00	0.02	n.d.	0.01 ± 0.01	10
Sb	0.15 ± 0.09	0.16	0.50 ± 0.59	0.16 ± 0.08	—
Zn	0.13 ± 0.03	0.13	0.02 ± 0.02	0.04 ± 0.08	5
Pb	—	—	—	—	0.1

Sample 2 (Colored chromate liquid of zinc plating)					
Metal	Recovery/mg l ⁻¹	Composition, %	Filtrate 1/mg l ⁻¹	Filtrate 2/mg l ⁻¹	Effluent standards ^{a)} /mg l ⁻¹
Al	0.42 ± 0.07	1.94	0.42 ± 0.04	0.54 ± 0.86	—
Cr(VI)	29.61 ± 5.49	92.01	n.d.	0.01 ± 0.00 ^{b)}	0.5
Cr(III)			n.d.	1.00 ± 0.91 ^{c)}	2 (total Cr)
Cu	0.05 ± 0.04	0.22	0.11 ± 0.05	0.02 ± 0.02	3
Fe	0.33 ± 0.01	1.53	0.08 ± 0.04	0.02 ± 0.02	10
Mn	0.01 ± 0.00	0.04	0.01 ± 0.00	n.d.	10
Sb	0.12 ± 0.04	0.55	0.15 ± 0.11	0.04 ± 0.04	—
Zn	1.65 ± 0.47	7.63	0.60 ± 0.37	0.08 ± 0.07	5
Pb	—	—	—	—	0.1

Average ± SD (3 samples); n.d.: not detected; a): Ordinance stipulating effluent standards (Ministry of the Environment, 2003); b): Diphenylcarbazide absorption method; c): Total Cr = Cr(VI)

- 9) H. Bag, A. R. Turker, M. Lale, A. Tunceli: *Talanta*, **51**, 895 (2000).
- 10) B. Demirata, I. Tor, H. Filik, H. Afsar: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**, 375 (1996).
- 11) M. T. Morocco, G. P. Newman, A. Syty: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 29 (1990).
- 12) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise, C. Matsubara: *Anal. Sci.*, **13**, 1 (1997).
- 13) S. Tagashira, I. Fujiwara, K. Ochi, Y. Murakami, Y. Sasaki: 環境化学, **12**, 609 (2002).
- 14) 松原チヨ: ぶんせき (*Bunseki*), **1999**, 34.
- 15) F. Shemirani, S. D. Abkenar, A. A. Mirroshandel, M. S. Niasari, R. R. Kozania: *Anal. Sci.*, **19**, 1453 (2003).
- 16) J. Li, P. Liang, T. Shi, H. Lu: *At. Spectrosc.*, **24**, 169 (2003).
- 17) E. K. Paleologos, C. D. Stalikas, S. M. Tzouwara-Karayanni, M. I. Karayannis: *Anal. Chim. Acta*, **436**, 49 (2001).
- 18) T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, I. Fujiwara, S. Tagashira: *Anal. Sci.*, **20**, 235 (2004).
- 19) B. S. Krishna, D. S. R. Murty, B. S. Jai Prakash: *App. Clay Sci.*, **20**, 65 (2001).
- 20) 平野四蔵: “無機応用比色分析”, 第2巻, p. 101 (1974), (共立出版).