

第4章 めっき排水処理実験結果

循環型社会の構築に向けてめっき工業組合も全鍍連を中心として積極的な活動を展開している。特に、今後の産業廃棄物処分場の逼迫によるスラッジの処分費が高騰する方向であり、めっきスラッジのリサイクルは避けて通れない状況である。また、中小企業のめっき組合は国内外の景気動向に揺られつつ、中国を始めとする東南アジアからの追い上げが国内空洞化に拍車がかかる中で、環境対策に要する資金も限られており経営的にも苦しい状況にある。

こうした中でめっきスラッジリサイクルの方向性は、山元還元の可能性を高めること、スラッジの脱水向上を図ることが低コストスラッジ処理の第一の方策である。

本章においては、めっきスラッジの有価金属含有量を高めるための処理として、単一分離処理を行うことを目的とする処理実験を実施したので、その結果を報告する。

処理実験は、九州めっき工業組合リサイクル委員会の事業所から、めっきスラッジの重金属含有量に特色が見られる2事業所について単一分離処理の可能性を検討した結果、亜鉛・クロム系から主として亜鉛分離処理及びスズ・ニッケル系から主としてスズ分離処理を実験検討した。

実験は、福岡県工業技術センター機械電子研究所及び九州工業大学に委託研究として実施し、実験のステップは当該事業所のめっき排水を使用したラボ実験と、さらに九州工業大学の排水処理実験設備によるパイロット実験を行った。また、実験にあたり分離助剤として現行使用剤、鉄粉、キレート、塩化鉄等の添加による効果についても検討を試みた。

4.1 電気めっき廃水の金属分離(亜鉛)実験

4.1.1 実験の背景

めっき業界ではめっき廃液等の廃液処理は避けて通れない課題であり、九州では年間約2,500トンのめっきスラッジが発生している。亜鉛めっきはクロメートの前処理として実施されているケースが多いことから、亜鉛・クロムを含有するスラッジが全体に占める割合も多い。現在、そのほとんどがリサイクルなど有効利用されることなく産業廃棄物処分場で埋め立て処理を行っている。しかしながら産業廃棄物処分場の容量は年々逼迫しており、処分コストも高騰が続いている。現状のままでスラッジ処分費用がめっき業界に与えるダメージは一層大きくなることが予想される。従って、めっきスラッジの削減と有効利用法を開発することはめっき業界にとって喫緊の課題である。

めっきスラッジの削減のためにはスラッジの減容化が必要不可欠であり、有効利用法のひとつとしては含有金属成分の精錬山元への原料化が有効である。めっきスラッジはめっき廃液中の重金属を中和凝集沈殿させることで発生する。このスラッジは大量の水を含んでいるためスラッジの減容化のためには高効率な乾燥技術が不可欠である。一方、精錬山元への原料化

今回は九州めっき工業組合の会員企業であるの亜鉛めっき廃液をモデルケースとして、沈殿凝集法を中心に亜鉛の分離条件を検討した。

B社のめっき廃水処理フローの概略を図 4.1-1 に示す。亜鉛めっきのラインを中心に表現しているが、実際には同社ではニッケルめっきやスズめっきも行われており混合槽にはこれらのめっき廃液も持ち込まれる。また、亜鉛めっきの工程ではクロメート処理が行われており、ここではクロム酸が用いられていることから混合槽にはクロムが混入することになる。

[illegible]

表 4.1-1 廢水分析結果

廃水分析の結果を見ると、すべての廃水に亜鉛が含まれている。現場でのヒアリングによるとめっき操作で用いる治具はすべての工程に持ち込まれるため、治具に付着した亜鉛が各工程の廃水に混入すると考えられる。採取箇所1ではめっき製品を硫酸浴で酸洗した後、シアンを次亜塩素酸ナトリウムで処理したものが廃液として出てくるため、亜鉛が多く含まれる他、ナトリウム、硫黄が多く含まれている。ここでは分析を行っていないが、塩素も大量に含まれている。採取箇所2ではクロメート処理を行った後の水洗水が廃液となるため、クロムの量が他と比較して大きくなっている。採取箇所3では被めっき物の酸洗工程からの廃液が混入するため、他と比べ鉄が多めに排出されている。また、今回の廃水にはニッケルやスズが少なかったが、これらのめっきラインが稼働しているときはこれらの成分の増加が見込まれる。

4.1.3 めっき廃液中の亜鉛の沈殿分離に関する検討

B 社から排出されるめっきスラッジの化学組成を蛍光 X 線分析及び重量分析により測定した結果を表 4 - 2 に示す。スラッジはフィルタープレスにより脱水したものであるが、それでも 77.5% と重量の大半を水分が占めている。これは他社のスラッジにおいても同様である。なお、亜鉛めっきスラッジを受け入れる可能性のある精錬山元からのヒアリング調査では、スラッジの受け入れのためには少なくとも亜鉛比率としてドライベースで 10% 以上は必要であるとのことであった。

一方、禁忌元素としてクロム、リン、塩素、水銀等を挙げている。従って、スラッジ中にこれらの成分が極力混入しないように配慮する必要がある。この中で塩素については水に塩化物として可溶であることからスラッジ中にはほとんど含まれていない。また、水銀もめっき工程で用いることがないので混入しないことから、主な禁忌元素としては今回の場合クロムやリン、その他の金属成分となる。これらの成分が混入しないようにするためには、これらの成分を事前に除去するか、またはこれらの成分が少ない状態で系統別に沈殿操作を行う方法が考えられる。今回はクロムや他の金属成分の混入を極力少なくするために、亜鉛以外の重金属の混入が少ない採取箇所 1 の廃液について検討することとした。

表 4.1-2 めっきスラッジの化学組成 (%)

CuO	Cl	Cr ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
2.3	N.D.	3.9	0.1	1.1	0.2	N.D.
NO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	ZnO	強熱減量	水分
0.4	2.1	1.4	0.8	5.0	5.2	77.5

沈殿分離の方法として、以下の 3 つの方法を検討した。概要図を図 4.1-2 に示す。

中和沈殿凝集法

廃水に高分子凝集剤を添加し、pH 調整のみで廃水中の金属成分を沈殿させる方法である。

鉄粉添加 - 水酸化物共沈法

廃水中に酸性状態で鉄粉を投入し、鉄イオンを存在させ、pH 操作によりアルカリ側へシフトさせると水酸化鉄の沈殿を生じる。このとき他の金属成分も鉄とともに共沈する。一般に中和沈殿凝集法よりも金属イオンの捕集率が高い。

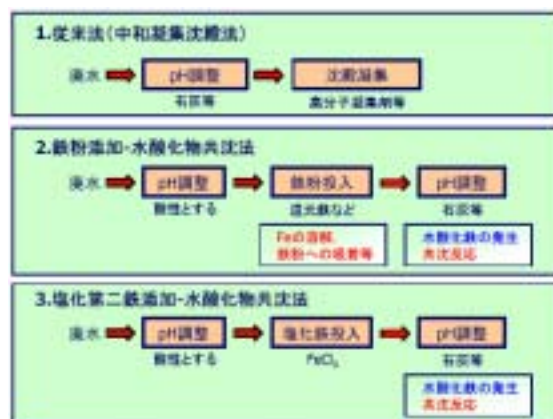


図 4.1-2 沈殿分離法の概略図

塩化第二鉄添加 - 水酸化物共沈法

の鉄粉の代わりに塩化第二鉄溶液を加える方法。溶液状態で添加できるため、鉄量を少なく調節でき、かつハンドリングが良い。

まず、従来現場で採用されていた 中和沈殿凝集法を用いて亜鉛の沈殿分離を行った。沈殿条件についてはpH=7.92、 10.47、 12.08 の 3 条件に設定して比較した。なお、試験溶液は 200ml とし、pH 調整には現場で用いられている消石灰の微粉を用いた。沈殿物を乾燥し蛍光 X 線分析法により分析した結果とその時の水相中の亜鉛濃度を分析した結果を表 4.1-3 に示す。なお、沈殿物は 1,000 で熱処理したものを分析に用いた。本来は水溶液中の沈殿物は大半が水酸化物となっていると思われるが、ここでは分析計算のしやすさから酸化物として取り扱うこととした。結果よりいずれの条件においても酸化カルシウム (CaO)、酸化ケイ素 (SiO₂)、酸化亜鉛 (ZnO) が主成分であることがわかった。また、pH を高くすると沈殿物の量が増大する傾向にあることがわかった。ところで酸化亜鉛の比率に注目すると、pH=7.92 において 41.05% と最も高い結果が得られたが、水相側に若干の亜鉛を残した。pH を上げると水相中の亜鉛は検出限界以下になるが、沈殿物中の酸化カルシウム比率が増大し、相対的に酸化亜鉛量が減少した。これから pH の上昇による沈殿物の増加は酸化カルシウムが大きく影響していることがわかった。

表 4.1-3 中和沈殿凝集法により発生したスラッジの化学組成及びこの時の水相における亜鉛濃度

pH	7.92	10.47	12.08
Al ₂ O ₃	4.16	2.17	1.46
CaO	23.52	53.68	69.71
Cl	0.60	1.87	1.46
Cr ₂ O ₃	0.25	-	-
Fe ₂ O ₃	4.08	2.10	1.05
K ₂ O	0.05	-	-
MgO	2.29	2.04	6.19
MnO	-	0.22	-
P ₂ O ₅	3.39	1.70	0.92
SO ₃	3.98	6.19	3.79
SiO ₂	16.63	10.03	6.18
ZnO	41.05	19.98	9.45
			(%)
Zn残存量	8.408	< 0.01	< 0.01
			(ppm)

次に 鉄粉添加 - 水酸化物共沈法について検討を行った。ここではまず、鉄粉の添加量について検討した。検討条件は と同様であるが、鉄粉量を 0.05g と 0.10g で比較した。結果を表 4.1-4 に示す。この時の pH は 11 ~ 12 程度であった。なお、余分な鉄粉はマグネットにより除去され、分析結果はほぼ沈殿物のみの化学組成を反映している。水相中の亜鉛が検出限界以下であったことから、鉄粉量にかかわらずほぼすべての亜鉛は沈殿物に含まれていると考えられる。

表 4.1-4 鉄粉添加 - 水酸化物共沈法における鉄粉量とスラッジの化学組成及び水相における亜鉛

鉄粉量	0.05g	0.10g
Al ₂ O ₃	2.96	2.07
CaO	27.75	42.84
Cl	1.77	1.72
Cr ₂ O ₃	-	-
Fe ₂ O ₃	25.20	13.39
K ₂ O	-	-
MgO	9.38	1.55
MnO	-	0.18
P ₂ O ₅	1.57	1.66
SO ₃	3.20	6.20
SiO ₂	11.11	12.68
ZnO	17.05	17.71
		(%)
Zn残存量	< 0.01	< 0.01
		(ppm)

この条件で鉄粉がすべて溶解していないことから、鉄粉量は 0.05g で十分と考えられる。従って鉄粉量を 0.05g として pH を変化させて沈殿物の化学組成の変化を観察することとした。結果を表 4.1-5 に示す。この結果、pH=8.52 において最も酸化亜鉛比率が高くなり、また、水相中の亜鉛についても検出されなかった。また、酸化カルシウム比率もこの条件では最も低く、スラッジ発生量も少なかった。先ほどの 中和凝集沈殿法では pH=7.92 において水相中に亜鉛を残したが、この条件では pH=8.52 において完全に亜鉛を沈殿されることができたと考えられる。一般に鉄イオンは pH=3.5 以上で定量的な沈殿を起こすことが知られており、今回のケースにおいてもより pH の低い条件において共沈降化により亜鉛を捕集できる可能性があると考えられる。

表 4.1-5 鉄粉添加 - 水酸化物共沈法における pH とスラッジの化学組成及び水相における亜鉛濃度

	pH = 8.52	pH = 10.45	pH = 11.94
Al ₂ O ₃	3.73	1.92	7.66
CaO	18.87	45.40	35.47
Cl	-	1.72	1.95
Cr ₂ O ₃	-	-	-
Fe ₂ O ₃	22.91	12.62	13.83
K ₂ O	-	-	-
MgO	1.29	2.32	8.62
MnO	-	-	-
P ₂ O ₅	2.61	1.31	1.72
SO ₃	4.55	6.32	6.52
SiO ₂	17.23	9.36	9.67
ZnO	28.82	12.32	14.55
			(%)
Zn残存量	< 0.01	< 0.01	< 0.01
			(ppm)

塩化第二鉄添加 - 水酸化物共沈法の沈殿条件について検討する。この方法では鉄粉の代わりに鉄水溶液を添加するため、細かい添加量の調整が可能である。なお、鉄水溶液は

塩化第二鉄・6水和物を純水に溶かし、鉄=5,000ppm に調整したものを用いた。結果を表 4.1-6 に示す。この実験ではpH の調整が不徹底であり、やや不満の残る結果であるが、鉄溶液 5ml においても亜鉛をほぼ完全に沈殿分離できた。鉄溶液の添加量はさらに減らすことができると考えられ、また、pH についてもさらに低く設定できると考えられる。従って、この方法での亜鉛比率のさらなる向上は可能と考えられる。

表 4.1-6 塩化第二鉄添加 - 水酸化物共沈法における鉄溶液添加量とスラッジの化学組成及び水相における亜鉛濃度

鉄溶液量	5ml (pH=10.17)	10ml (pH=12.17)	20ml (pH=10.20)
Al ₂ O ₃	0.97	1.67	0.59
CuO	29.43	54.89	27.19
Cl	4.17	1.64	3.37
Cr ₂ O ₃	-	-	-
Fe ₂ O ₃	27.06	20.87	48.03
K ₂ O	-	-	-
MgO	1.71	5.53	1.11
MnO	-	-	-
P ₂ O ₅	1.25	0.66	0.62
SO ₃	2.19	5.49	3.66
SiO ₂	9.91	4.91	4.73
ZnO	17.08	4.35	8.53
			(%)
Zn残存量	< 0.00	0.27	< 0.01
			(ppm)

4.1.4 パイロットプラントテスト

これまでの結果をふまえて、九州工業大学環境科学センターにおいて実際に重金属系廃液の処理に使用されている同和鉱業製鉄粉法処理装置(Lip200)を用いて、実際に排出されている亜鉛系めっき洗浄廃液の処理を実施した。

本装置の詳細は図 4.2-1、図 4.2-2 に示すが、予備処理槽として 1500L の槽を持ち、ここで前処理(pH 調整)を実施した後、毎時 200L で自動運転を行う装置である。システムの詳細は略すが、この装置で処理された上澄水は十分一般公共下水道に放流することが可能な清澄水であるが、さらに確実性を期するために、二次処理として、砂ろ過塔、活性炭塔(2基直列配置)、樹脂吸着塔(カドミウム、水銀吸着専用)を通過させ、検水槽に貯留後、分析を実施した。また、固形物分については、実機ではフィルタープレスを用いて脱水処理するが、反応装置よりの流出水を別途採取し、これをろ紙にてろ過後絶乾し、蛍光X線装置により成分分析を行った。なお、キレート剤を使用する際には予備調整槽に添加し、100mg/L の濃度で検討を行った。処理水2種(実機からの流出水および外部二次処理水)の結果を表 4.1-7 に、固形物の含有物の結果を表 4.1-8 に示す。

これらの結果から、ピーカーテストでは鉄粉を使用した処理法では十分亜鉛除去の可能性が示されていたが、実機により近い条件でのパイロットプラントでの処理においても、対象となる亜鉛は十分に除去されており、放流水質を満足する結果となっている。このことは、処理水を他の目的(たとえば直接処理することが不可能な濃厚廃液の希釈水として使用する)など処理

水量が限られる地域においては、使用水量削減に役立つなどメリットは大きい。

キレート剤を前もって添加した場合でも処理結果に大差なく、添加は必要ないと思われる。
フィルタープレス使用時の澱物の平均水分量は 70～80％程度である。また、澱物の成分分析

表4.1-7 パイロットプラント処理水分析結果 (mg/L)

	Cd	T-Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
洗浄水(原水)	ND	0.06	0.05	0.02	0.09	ND	ND	92
処理上清ろ過水	ND	ND	0.04	ND	ND	ND	ND	0.04
同二次処理水	ND	0.07	ND	ND	0.07	ND	ND	0.03
処理上清ろ過水(EL-1使用)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.15
同二次処理水(EL-1使用)	ND	0.18	ND	ND	0.07	ND	ND	ND

Cr⁶⁺は不検出

表4.1-8 パイロットプラント乾燥澱物分析結果 (%)

	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Cl	Na ₂ O	SiO ₂	SnO ₂	ZnO
乾燥澱物	70.6	7.6	3.3	1.0	3.7	5.7	<1.0	5.6
乾燥澱物(EL-1使用)	57.0	14.1	7.6	7.0	4.9	3.5	<1.0	3.8

分析は蛍光X線分析法

の結果からは、当然の結果ながら鉄成分が 60～70％を示し、亜鉛の含量は4～6％であった。
この程度の含有濃度では、山元還元するには処理費としての経費が発生するのみで、水分のペナルティとともに大きな問題となるため、鉄の使用量の削減の試みや、他の反応条件(脱水条件も含めて)をさらに検討することにより、亜鉛の含有量の向上への努力が必要である。

4.1.5 まとめ

亜鉛めっき工程から排出される廃液の中から、他の金属成分の混入の少ないシアン分解が済んだ廃液を混合槽に入る前に採取し、亜鉛の沈殿分離について検討した。その結果、沈殿処理時のpHが高いほど沈殿物中に含まれるカルシウム量が増大し、スラッジ発生量としても多くなることがわかった。また、中和凝集沈殿法ではpHが中性付近では水溶液中の亜鉛を完全に沈殿分離できないのに対して、鉄を添加した水酸化共沈法を用いると、このpH域で完全な沈殿分離が可能であることがわかった。鉄源としては、鉄粉、塩化第二鉄のいずれでも良いと考えられるが、実際の現場での使用を考えるとできるだけハンドリングの良い方法を考える必要がある。

パイロットプラントにおける実験においても排水中の亜鉛回収結果は良好であるが、スラッジの亜鉛含有量は鉄の割合が大きく、相対的に亜鉛％が低い結果であった。

今回の検討では鉄の投入量、pHの調整について最適化が行えていない。より条件を検討することで、不純物となるカルシウムと鉄の比率を低減することが可能であり、さらに亜鉛比率を向上させることが可能であると考えられる。

4.2 電気めっき廃水の金属分離(スズ)実験

4.2.1 実験の背景

リサイクルという言葉が使われ始めてずいぶん時間が推移しているが、本当の意味の有意義なリサイクルは数少ないのが現状である。製品を生産すれば当然のごとく端材やそれに付随する等のゴミが発生し、また製品は時が経ちその使命を全うすればまたゴミとなる。現在のこの状況を手をこまねいて放置すれば、やがて資源が枯渇し、また廃棄する場所も失われ地球号は破滅へのカウントダウンを進めることとなる。これを解決すべく多くの研究者や企業人が日々努力をしているわけであるが、大部分の物質は高効率のリサイクルを実施したとしても徐々に目減りし、ついには枯渇する運命である。

その中で金属は唯一といってよいくらい目減りなく再利用が可能な素材である。今回検討の対象としているめっきスラッジについては、ごく一部貴金属類のめっき廃液からの貴金属回収の場合を除いては、従来はめっき洗浄液を主として中和処理後、埋立廃棄してきた。これではみすみすリサイクル可能な金属源を廃棄しており、また埋立処分場も新たな処分場の設置は住民運動等によりほとんど不可能な情勢に変わりはなく、いずれは処分費の高騰へと結果的には進んでいくのみである。従来の埋立廃棄から脱却して、金属源としてのめっきスラッジからの有用金属の回収方法の確立は急務である。いわゆる都市鉱山の概念である。

前述したように、現在廃棄物としてめっき洗浄廃液は中和凝集沈殿法を主体とした方法によってスラッジ化して埋立廃棄されている。この固化したスラッジから特定の金属を分別する方法も無いわけではないが、方法としては困難さを伴いまたコスト面からかなりの多額の費用が必要であると予想される。めっき洗浄排水をスラッジ化するためには種々の薬品等を消費するため、原点に立ち帰ってこれを混合系ではなく、主要含有金属ごとに排水経路を分別し、これをスラッジ発生量が少なくかつ含水量の少なくなる方法によって含有金属を水洗浄より除去・回収し、本来の廃水処理を完遂させ、かつさらにその方法も含有金属を山元還元するために禁忌の金属類を含有することの無い方法によって処理を実施することが肝要である。

今回検討対象としためっき洗浄水は、ご他聞に漏れず少量・多種のめっき作業を実施しているめっき工場の洗浄排水であり、従来は混合処理によって発生するスラッジは埋立処分しか方策の無い廃棄物であった。しかし、このスラッジの成分の分析の結果ニッケルを多量に含んでおり、このニッケルを回収・有効利用することによりコストの低減が図れるものであるとの結論に達した。しかし、このスラッジには同時にスズを含有し、このスズはニッケルの山元還元の禁忌物質にあたる。そこで全体の廃水処理の計画として、まずスズ系の洗浄水を集中して管理し、この洗浄水からスズを除去後、上澄水は主としてニッケルを含有する洗浄水とあわせて処理し、ニッケルを主成分として含有するスラッジとして分離回収し、これを山元還元することとした。合わせ除去したスズについても有効利用可能な山元へ還元するための条件を整えることも検討の課題の一つとした。

4.2.2 実験方法および結果

(1) ビーカーテスト

この検討を始める前段階として、硫化物沈殿法によりスズを除去する検討がなされたが、まったく効果は無く、この方法は除外することとした。

まず実際にめっき作業に使用しているめっき原液を入手し、これを段階的に希釈し処理することをまず検討した。従来の水酸化カルシウム(消石灰)を処理に使用する方法では発生するスラッジの大部分がカルシウムに由来する澱物であるため、水酸化カルシウムは使用しない方法を採用することとした。

基本的な操作は以下のとおりである。

1 L ビーカーに試験溶液を 500ml 用意し、種々の操作を実施後 GFP(ガラス繊維ろ紙)でろ過後、検液に前処理を実施した後、原子吸光分析装置もしくは ICP 分析装置にて金属類の分析を実施した。

(2) めっき浴原液希釈水の金属粉を使用した処理方法

今回検討したスズめっきの系統には 4 種類あり、機密保持および便利のためそれぞれ R-1,-2,-3,-4 と記名する。実際にめっき浴に使用している原液をそれぞれ前述の基本操作の際に、100,1000,10000 倍に希釈し、鉄粉を 10g 添加し、添加後 15 分放置し、pH2.5→12.0→8.5 と移動し、最後に凝集剤 A(0.01% 2ml)および塩化カルシウム溶液(10wt% 5ml)を添加し、定法に従って処理を実施した。これに鉄粉の代わりに 1000 倍希釈液にマグネシウム粉 5g を加え同操作をしたものについても検討した。この結果を、原液の分析結果とともに表 4.2-1 に示す。ただし、機密保持のためスズ以外の成分については省略する。

これによると、鉄粉使用 100 倍では十分には処理できているとは言えないが、1000 倍および 10000 倍希釈では十分にスズの除去が達成されている。さらに、マグネシウム粉を使用した 1000 倍希釈水でも、かなりの効果が確認された。原液に比して、洗浄水は相当の希釈がなされていること、およびこれらの結果を合わせて判断すると、金属粉を使用したこの方法で、原液希釈水からスズが除去できることが確認された。

(3) めっき洗浄水での金属粉を使用した処理方法

実際のめっき洗浄水を各系統より採取し鉄粉 10g およびマグネシウム 5g を使用して同様に処理を実施した。その結果を各系統の洗浄水の分析結果とともに表 4.2-2 に示す。

これによると、特に鉄粉を使用した場合、洗浄水の原水よりも高濃度のスズが検出された。これは添加物中に含まれるものが、十分に系が処理効果を発揮していないために観測されたものであると現段階では推測している。それ以外の結果を見ても、特に R-1 ではいずれも不満足な結果であり、これは洗浄水にめっき浴成分のみならず、めっき対象物等から混入する他の物質が処理に影響を与えたものである可能性がある。塩化カルシウムおよび凝集剤からの汚染を仮定して次の検討を行った。

表 4.2-1 めっき浴原液希釈水の金属粉を使用した処理方法結果

	希釈倍率		使用金属粉	スズ濃度 (mg/L)
メッキ浴原液	1	R-1	未処理	52400
		R-2		33900
		R-3		45800
		R-4		20600
メッキ浴原液希釈水	100	R-1	鉄粉	17
		R-2		ND
		R-3		ND
		R-4		210
メッキ浴原液希釈水	1000	R-1	鉄粉	ND
		R-2		ND
		R-3		ND
		R-4		ND
メッキ浴原液希釈水	10000	R-1	鉄粉	ND
		R-2		ND
		R-3		ND
		R-4		ND
メッキ浴原液希釈水	1000	R-1	マグネシウム粉	5.8
		R-2		5.3
		R-3		7.9
		R-4		ND

表 4.2-2 めっき洗浄水での金属粉を使用した処理方法結果

		使用金属粉	スズ濃度 (mg/L)
メッキ水洗水(原液)	R-1	未処理	900
	R-2		93
	R-3		0.98
	R-4		56
メッキ水洗水	R-1-1	鉄粉	4000
	R-1-2		3800
	R-2		ND
	R-3		ND
	R-4		ND
メッキ水洗水	R-1	マグネシウム粉	680
	R-2		2.0
	R-3		1.9
	R-4		2.0

(4) 塩化カルシウムおよび凝集剤の有無による検討

(3)と同じ溶液を用意し、マグネシウム粉を使用して薬剤添加無し、凝集剤のみ添加の2方法について検討した。その結果を表 4.2-3 に示す。

表 4.2-3 塩化カルシウムおよび凝集剤の有無による検討結果

試料		使用金属粉	金属粉の有無	スズ濃度 (mg/L)
メッキ水洗水	R-1	マグネシウム粉	無	560
	R-2			230
	R-3			1600
	R-4			180
メッキ水洗水	R-1	マグネシウム粉	有	460
	R-2			ND
	R-3			ND
	R-4			ND

その結果、表 4.2-2 と比較すると、薬剤無添加の場合は処理効果なく非常に悪い結果を示し、凝集剤のみ添加は両薬剤が存在する場合と大差なく、薬剤による影響であると断定は出来なかった。

そこで、より実際の洗浄水に近い条件を再現するために、現場での各排出水の発生量の状況が正確には把握できなかったため、各系統の流出水を等体積混合し試料液を作成した。これを以下水洗水混合液と呼ぶ。

(5) 水洗水混合液を用い、金属粉を用いない処理方法の検討

上記水洗水混合液を用い、原点に立ち返って、pH 調整と新たに実際に現場で混合排水の処理に使用されている凝集剤も比較検討のために使用して処理を検討した。新たな凝集剤を凝集剤 B と呼びその添加量は、0.2wt% 2ml である。pH は 8.5 に設定したものと、12.0→8.5 の2方法を検討した。その結果を表 4.2-4 に示す。

表 4.2-4 水洗水混合液を用い、金属粉を用いない処理方法の検討結果

試料	凝集剤	金属粉の有無	pH	スズ濃度 (mg/L)
水洗水混合液	A	無	8.5	90
	B			85
	A		12.0→8.5	8.1
	B			16

この結果を見ると、従来の凝集沈殿法に近い方法であるが、凝集剤による差はほとんど観察されず、また pH 変化のみでは十分な処理効果があがっているとは言いがたい。そこでこの系

に鉄粉 10g またはマグネシウム粉 5g を添加する系について検討した。

(6) 水洗水混合液を用い、金属粉を用いる処理方法の検討

水洗混合液に鉄粉 10g またはマグネシウム粉 5g を添加、さらに pH は 8.5 に設定したものと、12.0→8.5 の 2 方法、凝集剤も 2 種類を設定し、計 8 方法について検討した。なお、マグネシウムについては、金属粉添加後 30 分放置し、金属イオンの溶出量の効果も合わせ検討した。その結果を表 4.2-5 に示す。

表 4.2-5 水洗水混合液を用い、金属粉を用いる処理方法の検討結果

試料	凝集剤	金属粉の有無	pH	スズ濃度 (mg/L)
水洗水混合液	A	鉄粉	8.5	88
	B			400
	A		12.0→8.5	120
	B			64
	A	マグネシウム粉	8.5	200
	B			260
	A		12.0→8.5	410
	B			420

pH 変化、凝集剤の差、金属粉の差いずれも顕著な処理効果は確認されなかった。鉄粉とマグネシウム粉では鉄粉の方が若干効果があることが確認されたのみであった。

この検討でも触れたように、金属イオンの提供量(溶解量)の不足によることが原因ではないかという確認のために、鉄粉を使用した系でさらに検討した。

(7) 攪拌時間等の延長による効果の確認の検討

他の条件は変えずに、鉄粉 10g を添加し、pH12.5 で 2 時間の急速攪拌および空気吹き込み 30 分の系をそれぞれ設定し検討を行った。凝集剤についてはこれまでの検討で差異が無いため、以降は凝集剤 A のみを使用することとした。その結果を表 4.2-6 に示す。

表 4.2-6 攪拌時間等の延長による効果の確認の検討結果

試料	凝集剤	金属粉の有無	pH	処 理	スズ濃度 (mg/L)
水洗水混合液	A	鉄粉	12.5→8.5	急速攪拌2時間	635
				空気吹込30分	305

いずれも鉄イオンの溶出量増大による効果は観察されなかった。

これまでの検討の結果有効な処理方法が確認されなかったため、M社製の廃水処理用のキレート剤(以下 EL-1 と略称)を用い検討することとした。

(8) H社製の廃水処理用のキレート剤(EL-1)を用いた検討

H社の処方に従って処理方法を検討した。まず排水を500ml用意し、これにEL-1を溶液に対して10,20,100,200,500,1000 mg/Lの濃度となるように添加後10分間攪拌、塩化鉄溶液を100 mg/Lの濃度となるように加え5分間攪拌、pHを7～8へ調整し10分間攪拌、高分子凝集剤を加え緩速攪拌2分、静置10分間。その後定法にて分析を実施した。結果を表4.2-7に示す。

表 4.2-7 H社製の廃水処理用のキレート剤(EL-1)を用いた検討結果

試 料	EL-1添加濃度(mg/L)	スズ濃度 (mg/L)
水流水混合液	10	250
	20	260
	100	410
	200	440
	500	600
	1000	600

いずれも結果は思わしくなくEL-1の効果は認められなかった。

さらに、塩化鉄溶液の代替として鉄粉を10g、EL-1を200 mg/Lの濃度となるように添加した系について検討した。pHは12.5→8.5とし、鉄粉の添加後30分間処理を行った。結果を表4.2-8に示した。

表 4.2-8 H社製の廃水処理用のキレート剤(EL-1)を用いた検討結果

試 料	EL-1添加濃度(mg/L)	添加金属粉	スズ濃度 (mg/L)
水流水混合液	200	鉄粉	140
			420

塩化鉄溶液を鉄粉と交換しても、ほとんど効果は観察されなかった。

そこで、EL-1の使用は中止し、鉄粉およびマグネシウム粉ではなく鉄イオンおよびマグネシウムイオンの効果を期待するために以下の検討を行った。

(9) 塩化鉄溶液を用いた検討

溶液 500ml に塩化鉄溶液 (40wt%) を 10ml 添加し、攪拌後 pH を 12.5 とし、凝集剤 2ml、塩化カルシウム溶液 5ml を添加後 pH を 8.5 とした。この結果を表 4.2-9 に示した。

表 4.2-9 塩化鉄溶液を用いた検討結果

試 料	pH	スズ濃度 (mg/L)
水洗水混合液	12.5 → 8.5	2.6
		2.0
		2.1
		2.4
		2.2

検討は5回繰り返し、いずれも好結果を得た。すなわち十分量の鉄イオンが存在すれば、水酸化鉄への変化の際に共沈効果や吸着効果によってスズが除去される可能性を示している。

さらにこのことを踏まえて、マグネシウムイオンを用いて同様の検討を行った。

(10) 硫酸マグネシウム七水塩を用いた検討

溶液 500ml に硫酸マグネシウム七水塩をそれぞれ0、3.5、7.0、17.5、35g 添加し、pH を 12.5 → 8.5 として検討を行った。凝集剤を定法通り添加した。同様に塩化カルシウムを定法通り添加したものも同時に検討した。その結果を表 4.2-10 に示す。

塩化カルシウムを添加しない系では非常な高結果を得た。しかし、塩化カルシウムを添加した系では効果が見られなかった。このことは今後の検討課題とする。

表 4.2-10 硫酸マグネシウム七水塩を用いた検討結果

試 料	硫酸マグネシウム 七水塩 添加量 (g)	塩化カルシウム 添加の有無	備 考	スズ濃度 (mg/L)
水洗水混合液	0	無		150
	3.5			ND
	7.0			ND
	17.5			ND
	35			ND
	1.0	有		70
	3.0			58.0
	5.0			44.0
	5.0		2時間急速攪拌	40.0

4.2.3 パイロットプラントテスト

前述の結果をもふまえて、4.1.4 でも使用したパイロットプラントシステムを用いて、実際に排出されているスズ系めっき洗浄廃液の処理を実施した。

この装置で処理された上澄清澄水、二次処理水について分析を行い、また、固形物分については、実機ではフィルタープレスを用いて脱水処理するが、反応装置よりの流出水を別途採取し、これをろ紙にてろ過後絶乾し、蛍光X線装置により成分分析を行った。なお、キレート剤を使用する際には予備調整槽に添加し、100mg/L の濃度で検討を行った。処理水2種(実機からの流出水および外部二次処理水)の結果を表 4.2-11 に、固形物の含有物の結果を表 4.2-12 に示す。

表 4.2-11 パイロットプラント処理水分析結果

単位: mg/L

	Cd	T-Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
洗浄水(原水)	ND	0.11	0.09	ND	1.30	ND	820	3.12
処理上清ろ過水	ND	ND	0.02	0.09	0.12	ND	ND	0.04
同二次処理水	ND	ND	7.2	ND	0.15	ND	ND	ND
処理上清ろ過水(EL-1使用)	ND	0.11	ND	0.05	0.07	ND	ND	ND
同二次処理水(EL-1使用)	ND	0.21	10.7	ND	0.32	ND	ND	0.07

クロム⁶⁺は不検出

表 4.2-12 パイロットプラント乾燥澱物分析結果

単位: mg/L

	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Cl	Na ₂ O	SiO ₂	SnO ₂	ZnO
乾燥澱物	54.0	25.1	10.8	< 1.0	< 1.0	< 1.0	6.0	< 1.0
乾燥澱物(EL-1使用)	45.9	26.6	14.0	1.3	1.2	< 1.0	8.3	< 1.0

分析は蛍光 X 線分析法

これらの結果から、ピーカーテストでは鉄粉を使用した処理法では十分な結果が得られているとはいえない難かったが、パイロットプラントでの処理においては、対象となるスズに関しては十二分に除去されている。これも、本装置ではあらかじめ鉄粉から生成した鉄イオンが十分に反応槽内に前もって存在することから、ピーカーテストの際に観察された塩化鉄溶液を使用する方法に可能性があることを裏付ける結果となった。ほぼスズ成分は除かれており、この処理水を他の金属含有めっき洗浄水と混合し、次段階の処理の希釈水として使用しても、他の成分(亜鉛、ニッケル等が標的)の山元還元にはまったくいってもよいほど影響を与えないことが確認された。

キレート剤を前もって添加した場合でも処理結果に大差なく、添加は必要ないと思われる。

フィルタープレス使用時の澱物の平均水分量は 70～80%程度である。また、澱物の成分分

析の結果からは、当然の結果ながら鉄成分が 50%を超え、スズの含量は 6～8%であった。この程度の含有濃度では、山元還元するには処理費としての経費が発生するのみで、水分のペナルティとともに大きな問題となるため、鉄の使用量や、他の反応条件(脱水条件も含めて)をさらに検討することにより、スズの含有量の向上は十分期待できるものと思われる。

4.2.4 まとめ

めっきスラッジは従来から埋立投棄により処分されてきた歴史がある。しかし埋立地の逼迫による処分費用の高騰および埋立処分不可能になるとの危機感から、金属資源として回収・有効利用をするとの目的を策定し、単一金属を安価にかつ山元還元する際に禁忌となる物質を含まず、かつ売却益が出うような処理方法の開発を目的として検討を開始した。

当初対象としたスズは原価も安く回収の対象とはなりにくい金属であるが、逆にこれは山元還元では絶対禁忌の金属である。多くのめっき工場では少量多品種の操業をしていることにより多くの金属種の混合スラッジが発生する。さらに言えばこのスズのように禁忌の金属を混合物として排出する例がほとんどである。

したがって、まずこのスズを排水系統から分離し、スズを不溶化することによって溶液中より除去し、処理水を他の排水系統と混合処理することによって他の有価な金属の回収・有効利用にも寄与するものである。

実際の検討において、現時点では十分な成果が得られているものではないが、以下のことが判明した。

硫化物法によってはスズの除去は困難である。

スラッジのその後のハンドリングを容易にするために検討した金属粉(鉄およびマグネシウム粉)によるスズの除去は困難であった。

H 社のキレート剤は検討したが期待した効果は見られなかった。他のキレート剤についても同様にコストが高くなるため慎重な検討が必要である。

金属粉の代替として使用したイオン態の鉄やマグネシウムはスズの除去に効果的であった。ただし、マグネシウムの場合にはカルシウムイオンが妨害することがわかった。

再度金属イオンを上昇させるための工夫ではイオン量を増加させることは出来なかったが、パイロットプラントを使用した連続式の処理方式において、当初から十分量の金属イオンが存在する系においてはイオンの存在が効果的であることが裏付けられた。

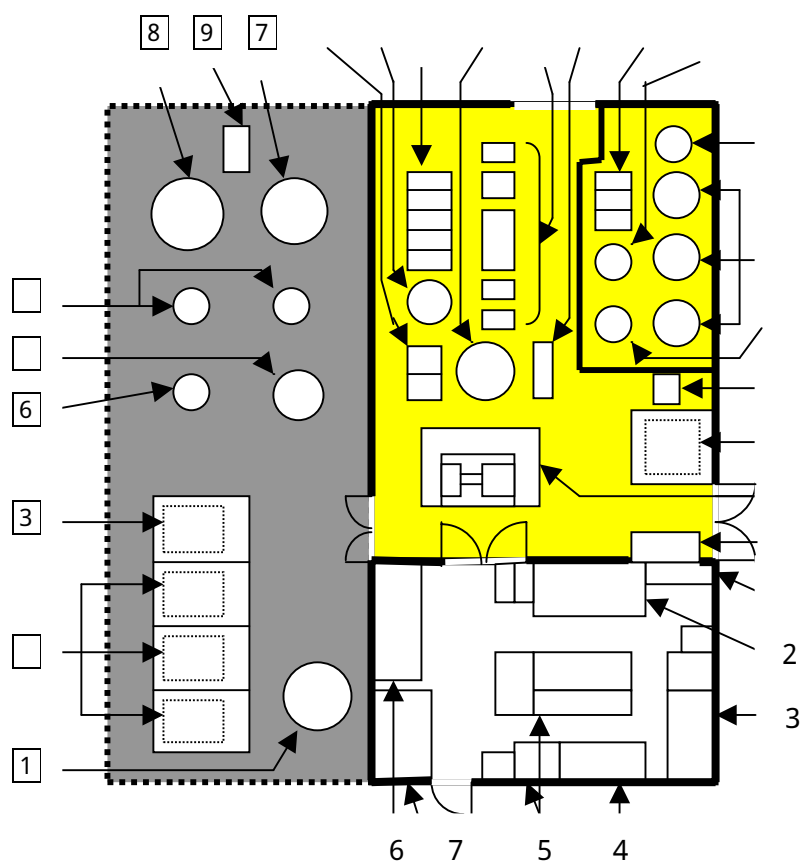
4.2.5 今後の検討課題

山元還元を実施するためには禁忌な成分を除去し、目的成分の高濃度化を図ることはもちろんであるが、水分の除去も大きな課題である。この検討において金属粉を利用した理由のひとつには、乾燥・ろ過を容易とすることも目的に含まれている。さらには、これらの金属粉も低品位のリサイクル品由来のものによって供給できる可能性が十分あり、高品位の試薬等を使用せ

ずに高効率かつ安価なリサイクルを目的としたものである。今後は時代に逆行する感もあるが、廃アルミニウム分などの利用も検討していく予定である。

一方輸送コストに大きな負担を与えかつ山元還元の際にペナルティの対象となる水分減少も大きな課題のひとつである。先にも書いたようにろ過方法の改善や新規の方式の乾燥装置を利用しなければ、大きな熱エネルギーを消費し高コストとなる。逆浸透膜法による濃縮等も検討に値するが、これとても電気エネルギーが相当量必要である。一番の方法は原始的ではあるが廃熱の利用がベストとなることは明らかである。

処理薬品の最小量の使用でスラッジの発生量を減少させる方向性のひとつとして、コストがかかりすぎるとの声が聞こえてはくるが、従来の水酸化カルシウム(消石灰)の使用に頼る処理方法から抜け出すことが案外早道なのかもしれない。



重金属処理室

- 重金属廃液貯留槽
- 水銀廃液貯留槽
- シアン廃液貯留槽
- 写真廃液貯留槽
- 廃液移送ポンプ
- 重金属廃液調整槽
- シアン廃液処理槽
- 廃液処理装置制御盤
- 廃液処理用薬剤槽
- 重金属廃液処理装置(鉄粉法)
- 沈降分離槽
- 污泥槽
- 最終pH調整槽
- フィルタ - プレス装置
- 実験廃液処理施設動力盤

屋外施設

- 1 貯水槽
- 2 検水槽
- 3 ガス洗浄用循環水槽
- 4 サンドフィルタ -
- 5 活性炭塔
- 6 キレ - ト樹脂塔
- 7 ガス洗浄塔
- 8 ガス吸着塔
- 9 排ガス送風ポンプ

図 4.2-1 九州工業大学「環境科学センター」レイアウト

(九州工業大学 柿本幸司氏提供)

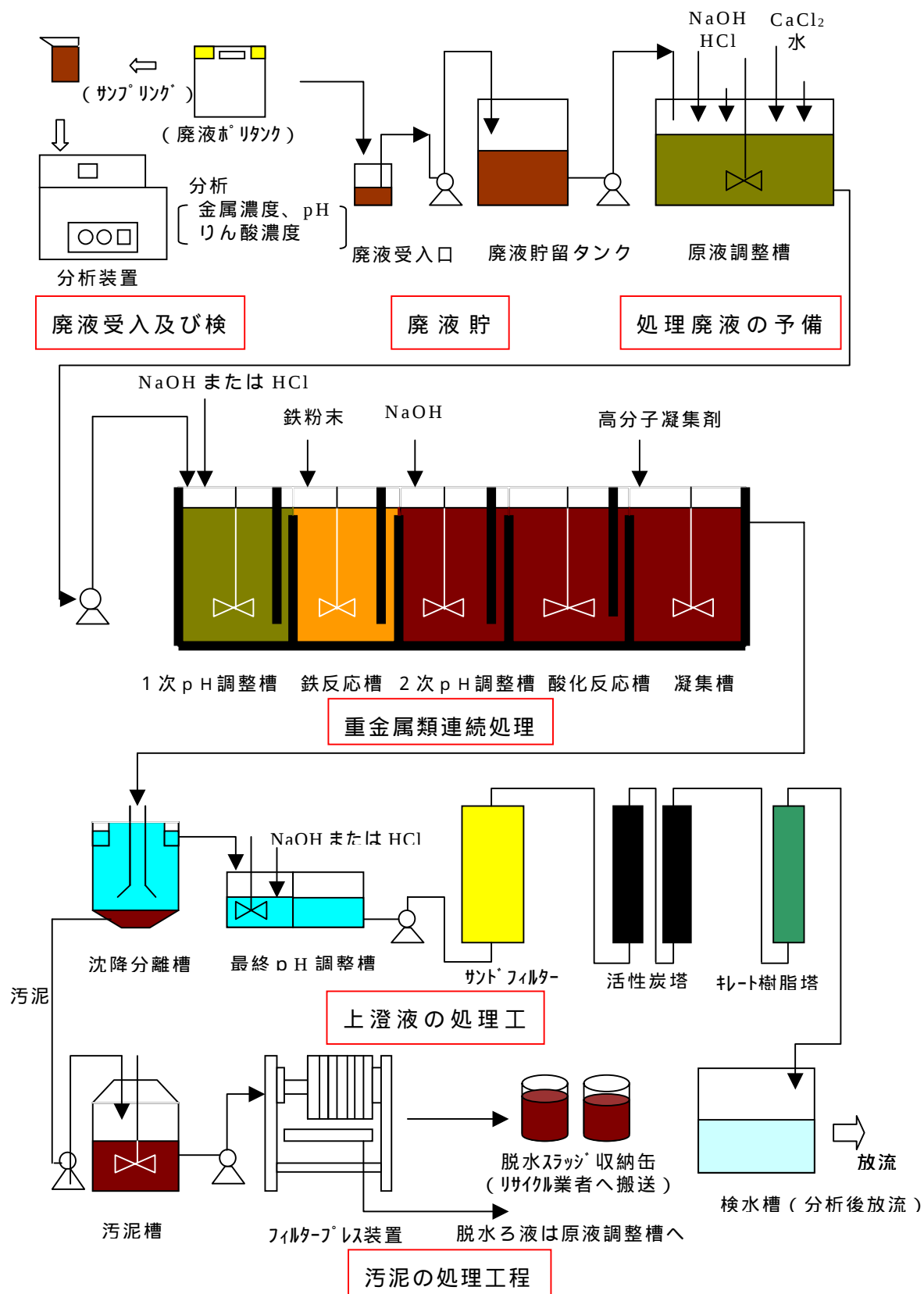


図 4.2-2 廃液処理パイロットプラントのフロー

(九州工業大学 柿本幸司氏提供)