

めっきスラッジモデル循環システム事業調査検討委員会

委員名簿

< 常任委員 >

・学識経験者

長田 純夫(委員長) 福岡大学工学部社会デザイン工学科 教授

古賀 弘毅 福岡県工業技術センター機械電子研究所材料技術課

御幡 弘明 福岡県工業技術センター機械電子研究所材料技術課

・九州めっき工業組合環境リサイクル委員会

中島 清 (有)中島鍍金工業 代表取締役(九州めっき工業組合理事長)

御船 隆裕 (株)正信 代表取締役社長(九州めっき工業組合環境リサイクル委員会委員長)

吉玉 和生 吉玉精鍍(株) 常務取締役(九州めっき工業組合環境リサイクル委員会副委員長)

平井 正秋 平井鍍金工業(株) 取締役社長

野見山 照年 アスカ コーポレーション 専務取締役

金森 秀一 緒方工業(株) 代表取締役社長

大八木 八七 石川金属工業(株) 常務取締役

山田 登三雄 (株)九州電化 代表取締役社長

< 専門員 >

柿本 幸司 九州工業大学工学部物質工学科 工学部助手

星野 重夫 武蔵工業大学 名誉教授

細田 和夫 ミヨシ油脂(株)油化事業本部 環境材料統括部長 理事

< オブザーバー >

古賀 秀一 九州経済産業局資源エネルギー環境部環境対策課 課長

邊見 勝 九州経済産業局資源エネルギー環境部環境対策課 課長補佐

森 浩一 アスカ コーポレーション 生産管理部 開発グループ主任

前田 浩 (財)大牟田市地域活性化センター 技術アドバイザー

< 事務局 >

粉 康則 (株)九州テクニサーチ 環境ソリューションセンターセンター長

波戸 利久 (株)九州テクニサーチ 環境ソリューションセンター副センター長

参考資料-1

## めっきスラッジからのフェライトの作成

# めっきスラッジリサイクルの現状と将来展望

星野重夫

## 1. めっきスラッジの現状

めっきスラッジの減量化やリサイクルはめっき工場に廃水処理装置が設置された時からの大きな課題である。ニッケルやクロム、銅、亜鉛などの有価金属を含むめっきスラッジに、お金をかけて廃棄することに対して、多くの人が矛盾を感じている。しかし、現状では有価金属の回収に要する費用よりスラッジとして廃棄する費用の方が安いと言う経済的理由で回収されないのであって、廃棄コストが上昇するか有価金属の回収コストが下がれば当然リサイクルされることになる。金、銀などの高価な金属は昔からリサイクルが行われている。通常金属を低コストでリサイクルするには、めっき工程における分別回収が必要とされているが、現在では排水処理システムの簡便さから混合スラッジ方式が定着しており、分別回収には新たな設備や装置の設置場所が必要となる。

最近の廃棄物処分場の逼迫からスラッジの引取り価格は徐々に上昇しており、近い将来にはスラッジのリサイクルのコストを上回る可能性も出てきている。特にめっきスラッジのような管理型の埋立地の建設は地元住民の反対も強く、新たな建設は極めて厳しい状況にある。

昨年度、経済産業省の支援を得て全鍍連がまとめためっきスラッジの現状調査によれば、全国のめっき業者から出されるスラッジの総量は約5万トンであり、そのほとんどは埋め立て処分されている。その他、めっきスラッジの現状をまとめると次のようになる。

- (1) スラッジの内容：混合スラッジが主流
- (2) スラッジの引取り価格：全国平均 27,000 円/トン で価格は上昇の傾向
- (3) スラッジ処理場の逼迫：新規埋立地の建設が困難
- (4) スラッジの減量化：めっき工場内での金属イオン回収

## 2. スラッジの将来展望

前述のような背景から、めっきスラッジ対策はめっき工程における金属イオンの回収と再利用によるクローズド化システム、およびスラッジの再資源化の方向に向かうことになろう。めっき工場のクローズド化はこれまで多くの人によって試みられてきたが、外部から持ち込まれる不純物や液成分の変質などによりめっき品質の維持が困難になる等の弊害があり、成功する例は少なかった。しかし、最近では分析機器の発達やめっき液濃縮装置の性能向上などにより、クローズド化に成功した例がいくつも報告されるようになった。

めっきスラッジの再資源化については昔から種々の提案がなされており、それぞれ一長一短がある。望ましい形としては金、銀回収のような単一金属としての回収であ

るが、これには排水の分別回収が必要になる。

スラッジの減量化では、めっき工程から排水中の金属分を低減させる努力が必要であり、このためにはめっき液の汲み出し量の削減と水洗水に持ち込まれためっき液の濃縮回収等による再利用の方法もある。

混合スラッジの有効利用にはコンクリートブロックやタイル、レンガ等の建材への利用やめっきスラッジに鉄分を入れ高温焼成してフェライト化する技術が開発されている。

以上述べためっきスラッジの将来展望をまとめると次のようになる。

(1) めっき工程のクローズド化：

めっき液汲出し量の低減やめっき水洗工程の改善、並びにめっき液や水洗水の濃縮装置を活用したクローズドシステムの構築。

(2) 排水の分別回収によるめっきスラッジの山元還元：

ニッケルやクロムめっき工程での分別回収はこれまで実施された例はかなりあるが、ニッケルについては種々の理由で中止されたものが多いようである。

(3) 混合スラッジをコンクリートブロックやタイル、レンガ等の建築資材に応用：

古くからいろいろな試みが成されて来たが、コストや色調、量的な問題等が原因で立ち消えとなったものが多い。

(4) 高温焼成又は湿式法によるフェライト化（電波吸収材等への応用）：

この内、高温焼成によるめっきスラッジのフェライト化は既に群馬鍍金工業組合でパイロットプラントの実験を終了している。

前述のように、最近のスラッジ引取り価格の上昇は、これまで困難とされてきたコストの掛かる種々の処理を可能にするので、これまで見送られていた高度な処理法も見直され、新しい展開が開けるものと期待される。

### 3. めっきスラッジのフェライト化技術

めっきスラッジのフェライト化技術は1970年代から始まっている。当初は湿式法が主流であったが、処理効率が悪くスラッジの一部しかフェライト化出来なかったので工業化には至らなかったようである。

一方、金属塩の高温焼成によるフェライト化は多くの研究が成されていたが、この技術をめっきスラッジに応用して成果を挙げたのは群馬鍍金組合を中心としたグループである。平成12年度には通産省の補助金を得てパイロットプラントの建設に成功し、数百時間に亘る実験を行っている。残念なことにその後の進展は見られなかったが、その主な原因は用途開発にあったのではないかと思われる。

この技術については私共の研究室でも長年に渡り研究してきたので、その結果をパワーポイントで当日説明する予定である。その主な結果を次に示す。

# めっきスラッジからの フェライトの作成

武蔵工業大学  
表面工学研究室

## 目 的

現在、めっき工場では排水処理装置から多くのスラッジが廃棄され、その量は年間に約5万トンとされている。

このめっきスラッジは埋立地不足とその遠隔地化、土壌の環境問題から、その運搬費用、処理費用が年々増加傾向にある。

ここでは、めっきスラッジからフェライト材を作成する方法について検討した。フェライトは電磁波吸収材としても使え、スラッジの再資源化には有効な材料である。

## 電磁波吸収材

めっきスラッジに鉄系の物質を混合し、焼成すると、鉄系酸化物のフェライトが生成される。これは一般に、磁性を有するもの(磁石に吸い寄せられるもの、磁性体)である。磁性を有するということは、電磁波を吸収する力を有し、電磁波吸収の材料となる。

### 用途

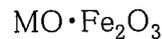
- 室内壁面に使用して電波暗室とする。
- ビルの外壁に使用し、テレビゴースト、レーダーの偽像防止。
- 船の電波通信の妨害をさせないために、陸橋に塗布する。
- 電子機器のノイズ防止。  
などの用途が期待できる。

## 電磁波吸収材の材料、フェライト

フェライト: 酸化鉄を主成分とする複合酸化物の総称

結晶構造: スピネル型フェライト

分子式:



M: 2価の金属元素

特徴: 多くの結晶が磁性を持つ

安定な結晶

高硬度

高密度

フェライト制振材料としても使用されている。

表 めっき団地からのスラッジの分析結果の例

元素	分析結果(wt%)							
	昨年1	昨年2	H14.5.25	H14.7.16	H14.9.25	H14.11.22	H15.1.16	H15.2.1
	A	B	C	D	E	F	G	H
O	32.00	35.00	38.60	38.10	38.70	38.20	32.10	33.80
C	13.20	14.20	15.80	16.40	16.00	16.00	14.10	18.00
Zn	13.10	11.70	9.31	11.80	10.70	11.50	13.90	12.10
Ni	8.81	6.60	8.91	8.34	8.09	8.38	10.60	9.43
Cu	8.42	11.10	2.54	2.07	2.07	2.05	2.44	2.02
Cr	6.28	5.33	4.55	4.96	5.75	4.79	6.72	4.83
Fe	4.38	3.82	4.17	3.54	3.73	3.41	4.53	4.01
Na	3.05	2.80	2.61	3.05	2.85	2.99	3.15	3.02
Si	3.03	2.53	3.38	3.37	3.28	3.61	3.88	3.82
Ca	2.72	1.00	2.18	1.90	1.88	1.92	2.36	1.79
P	1.56	1.37	1.18	0.97	1.08	0.99	1.27	1.24
Mg	1.29	0.48	1.34	1.29	1.26	1.45	1.32	1.39
Al	1.04	0.67	0.84	0.82	0.95	0.89	1.43	1.31
Sn	0.61	0.55	1.82	1.27	1.19	1.35	1.68	2.45
Cl	0.34	0.17	0.14	0.13	0.14	0.12	0.18	0.22
Pb	0.14	0.11	0.35	0.34	0.33	0.28	0.40	0.38
S	0.00	1.19	0.68	0.68	0.68	0.72	0.00	0.00
B	0.00	1.00	0.86	0.85	0.74	0.85	0.00	0.00
F	0.00	0.23	0.38	0.00	0.44	0.43	0.00	0.00
Ag	0.00	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.00	0.06
Mn	0.00	0.05	0.07	0.06	0.07	0.06	0.00	0.00
K	0.00	0.02	0.02	0.29	0.02	0.02	0.03	0.04

実験方法 (焼成実験)

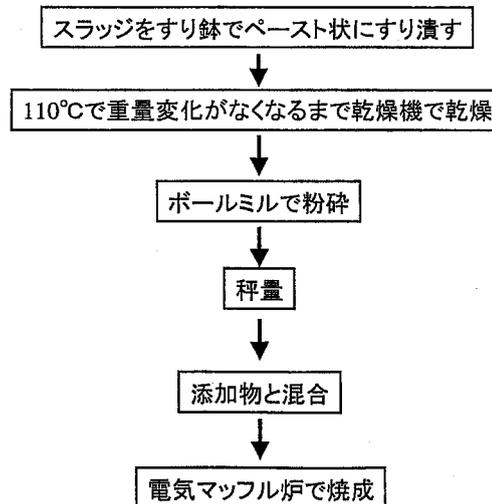


図. フェライト生成工程フローチャート

## 実験方法 焼成条件

表 焼成条件

添加物	FeO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	混合比(重量比)乾燥スラッジ:添加物	3:0.3	3:0.6	3:1	3:2
焼成温度	500~1100°C				
焼成時間	30分間(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のときのみ) 1時間				

- 焼成温度に保持した炉中に入れる
- 空気雰囲気中で焼成
- 室温で冷却

## 実験方法 回収率の測定

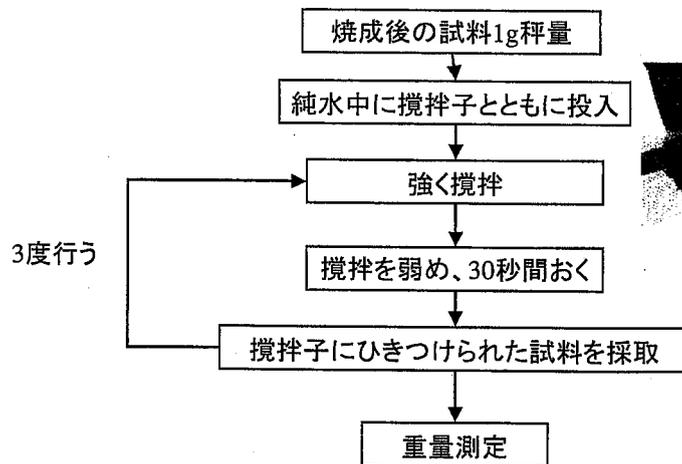


図 磁性体回収率測定実験フローチャート

スラッジの110°C乾燥による重量減

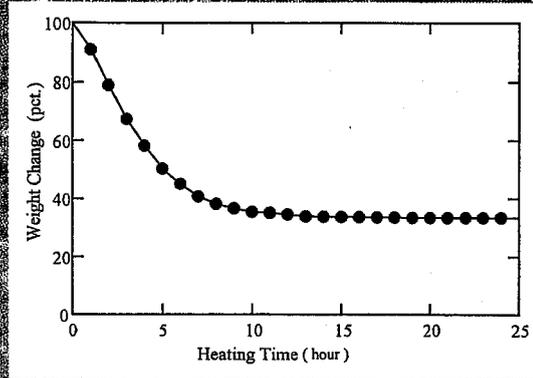
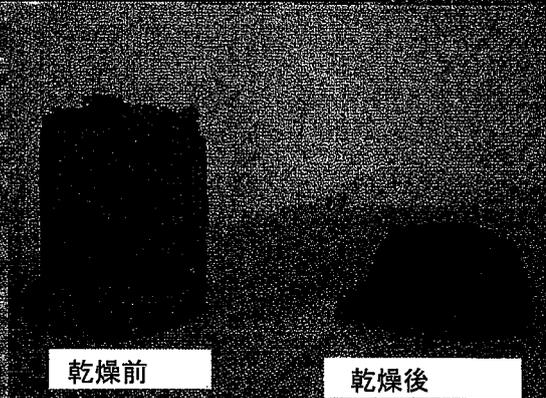


Figure 1 Variation of the weight of the sludge in the preheating operation at 383K with time

乾燥前後のめっきスラッジの容積比較



## 焼成実験結果

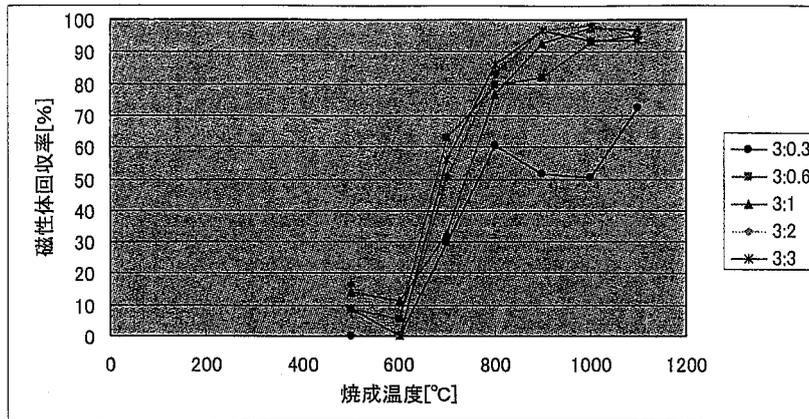


図 FeO添加、1時間焼成の焼成温度と磁性体回収率の関係

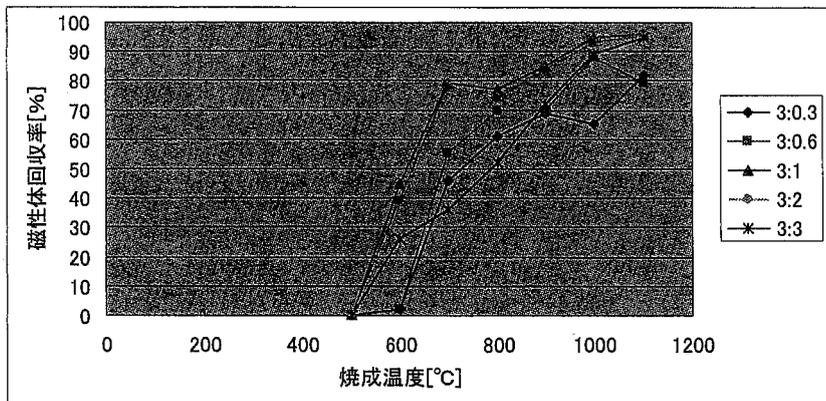


図 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加、1時間焼成の焼成温度と磁性体回収率の関係

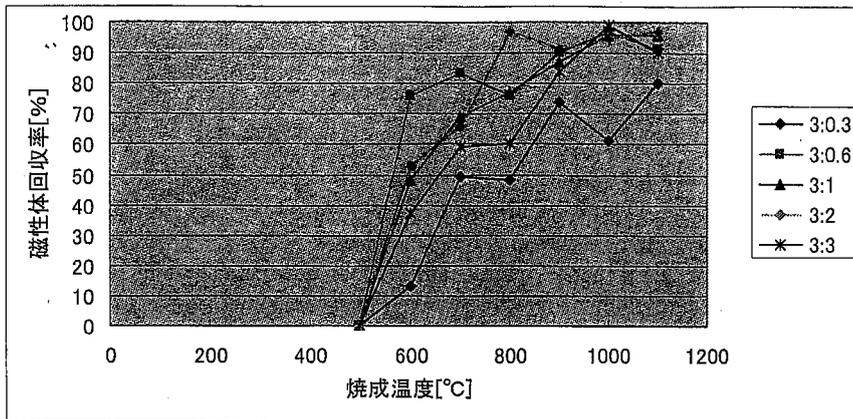
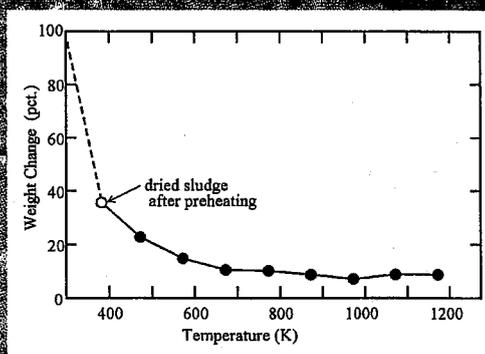
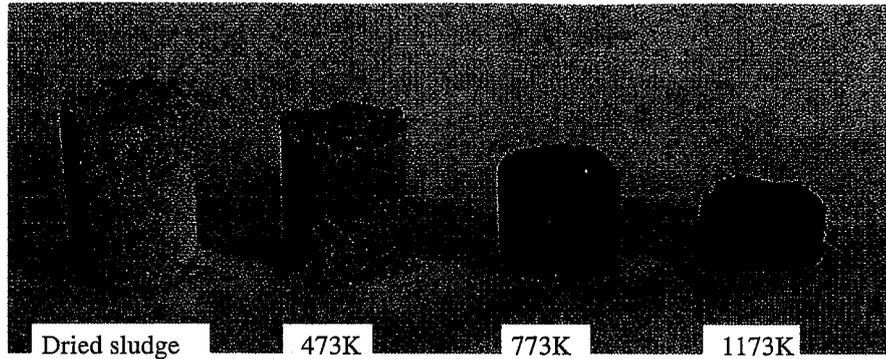


図 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加、30分間焼成の焼成温度と磁性体回収率の関係



乾燥スラッジの焼成による重量変化



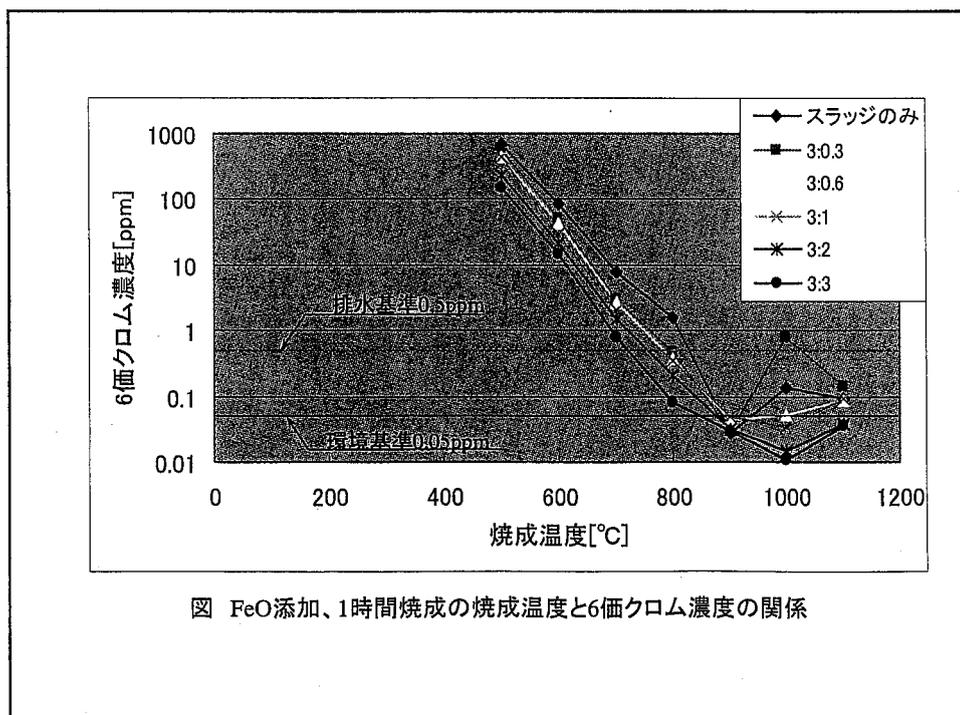
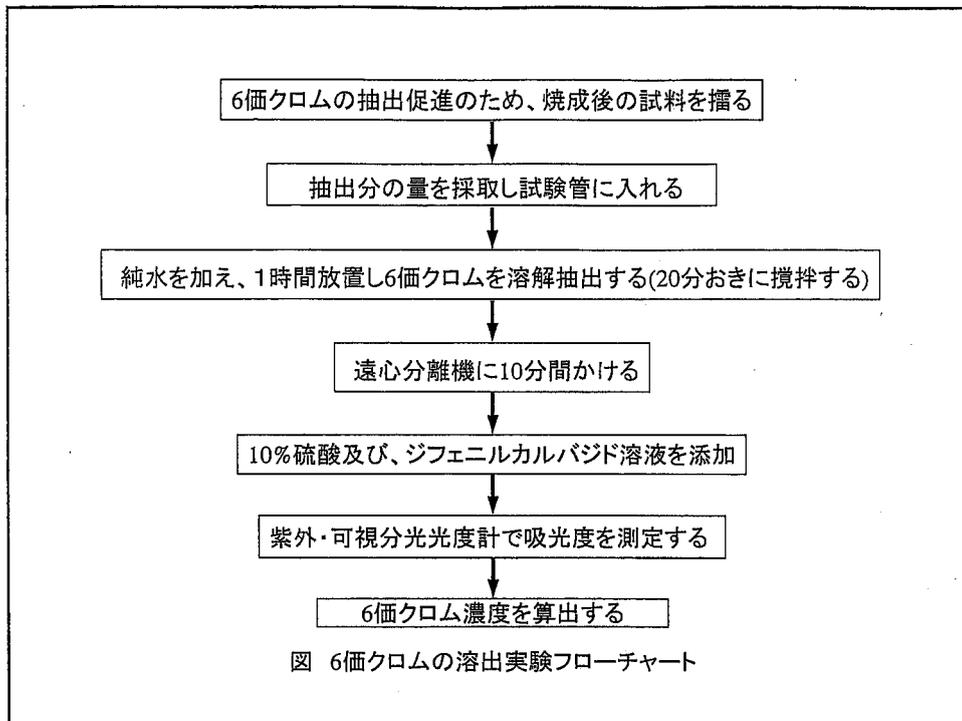
### 乾燥スラッジの焼成による容量変化

**MI-TECH**

### 焼成スラッジ中の6価クロム溶出実験

6価クロムの環境基準は100gに対して1リットルの水に抽出したとき、0.05ppm以下である。

そのため、本実験では試料4gに対し、水を40mLで抽出し、6価クロムの測定を行った。



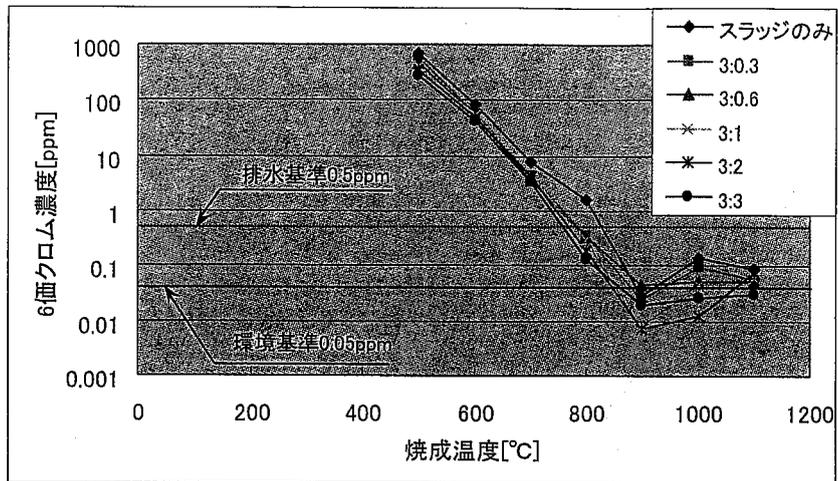


図 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加、1時間焼成の焼成温度と6価クロム濃度の関係

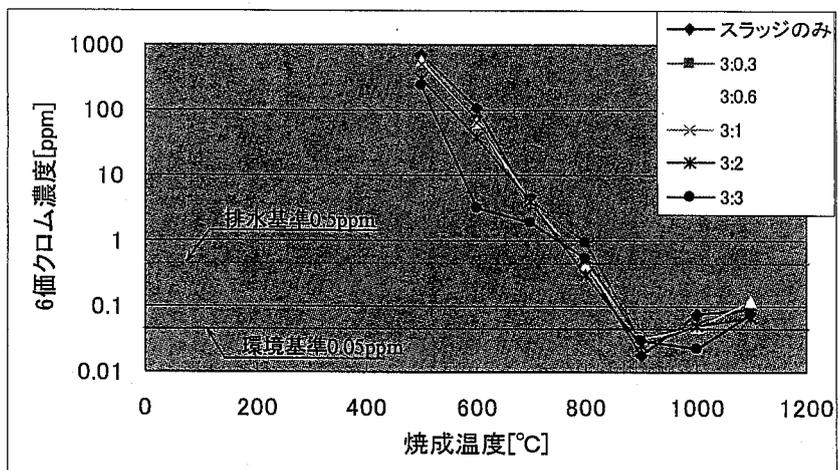


図 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加、30分間焼成の焼成温度と6価クロム濃度の関係

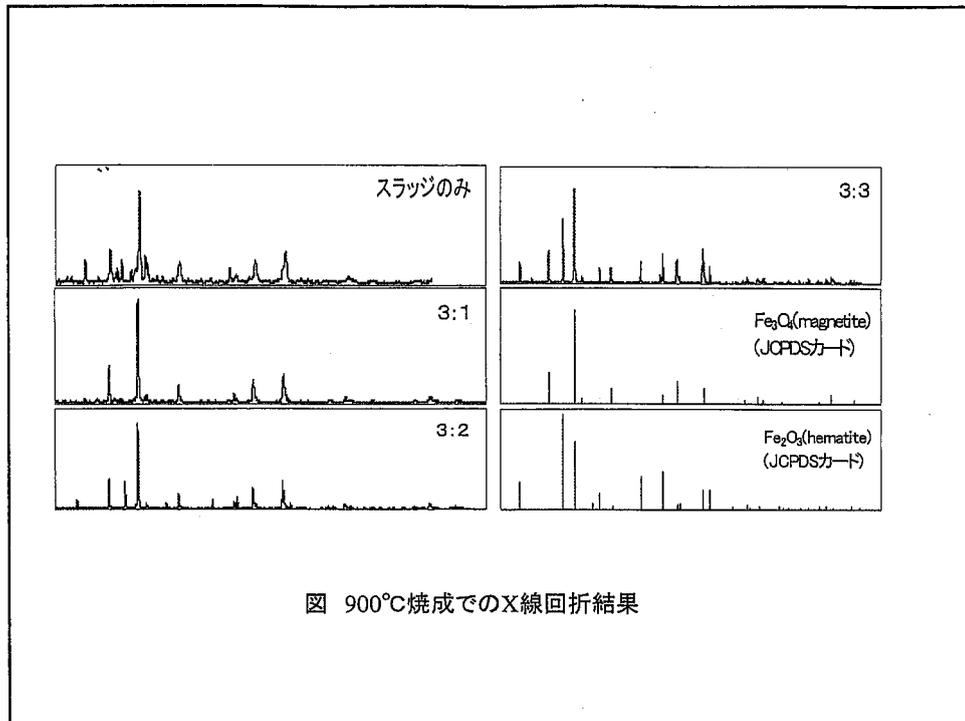


図 900℃焼成でのX線回折結果

- 他のピークとして考えられる結晶
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$
  - $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
  - $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
  - $\text{Cu} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
  - $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
  - $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
  - $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
  - など

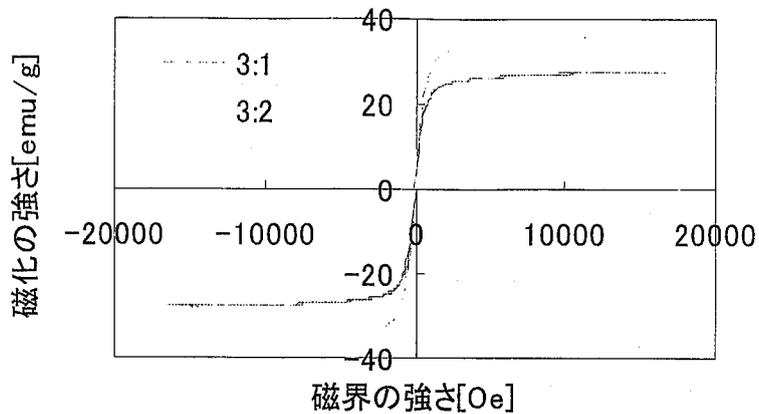


図 900°Cで焼成した試料の磁気曲線測定結果

飽和磁化

3:1	27.6[emu/g]
3:2	35.5[emu/g]

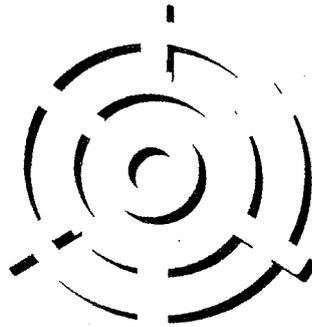
まとめ

- 900°C以上、乾燥スラッジと $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合比3:2の条件で良好な磁性を持つフェライトが生成された。
- 焼成試料の磁気特性は電磁波吸収材に適した磁気特性を持っていることが分かった。
- めっきスラッジから粉末、成型体、塗料に生成することが出来た。
- フェノール樹脂での成型は、樹脂量が30%で成型できた。これより、体積率同様、磁気特性が約80%になっていると考えられる。

参考資料-2

## ミヨシ油脂の重金属処理技術

# ミヨシ油脂の重金属処理技術



ミヨシ油脂株式会社  
 油化事業本部 市場開発部  
 細田 和夫

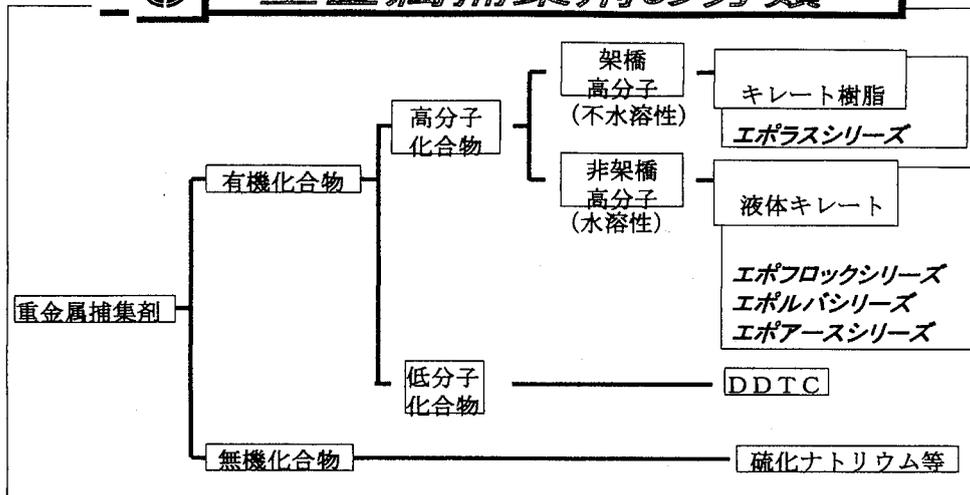


## 重金属処理剤開発の歩み

年代	1878年 (明11)	1953年 (昭28)	1955年 (昭30)	1975年 (昭50)	1982年 (昭57)	1990年 (平2)	1992年 (平4)	1995年 (平7)	1998年 (平10)	2001年 (平13)
日本の公害状況	足尾銅毒 (水俣)	水俣病 (水俣)	イタイ病 (イタイ病) 中蔵事件 (七条)	ヒ素ミルク 公害事件 (六価クロム)	六価クロム 公害事件 (六価クロム)			地下鉄 サリン 事件	和歌山ヒ素 カレー事件	
公害規制			水質汚濁防止法制定 (1971年 S48) 大学・試験研究所・ 病院が特定施設 (1974年 S49)	ゴミ焼却場が 特定施設 (1979年 S54)			ばいじんが特定 管理施設に 指定(1993年) 水質汚濁防止法 の改定(1996年)			
ミヨシ油脂開発商品群				エポラスZ-7 エポラスMX-8C	K-8 K-1 RA-1 K-3		RA-20	AS-4 SE-3		
「エポラス」 キレート剤										
「エポブロック」 高分子重金属捕集剤							エポブロックL エポブロック2			
「エポルバ」 農薬用 重金属固定化剤							エポルバ500 NEWエポルバ500			
「エポアース」 土壌用 重金属固定化剤								NEWエポルバ800	エポルバ810	エポアース1000



## 重金属捕集剤の分類



## ミヨシ油脂の重金属処理用薬剤

・ **エポラス** (キレート樹脂)

廃水処理 その他

・ **エポフロック** (高分子重金属捕集剤)

廃水処理

・ **エポルバ** (高分子重金属固定剤)

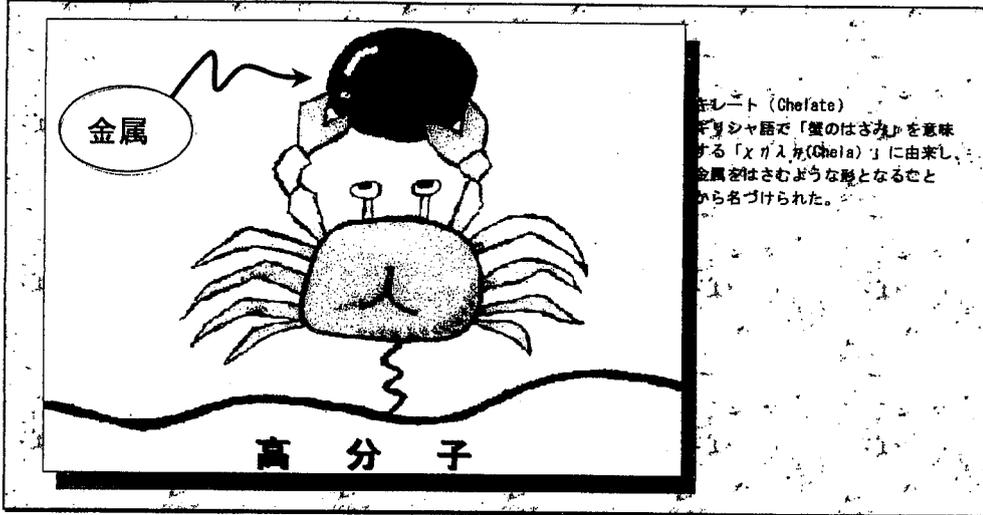
飛灰処理

・ **エポアース** (高分子重金属固定剤)

汚染土壌処理



## キレート高分子のイメージ



## 代表的な水溶性キレート化剤

低分子キレート化剤	高分子キレート化剤
化合物名と構造式	化合物名と構造式
<b>エチレンジアミン</b> 四酢酸 (EDTA) $\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \quad \text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array}$	<b>ポリ-N-エチレン</b> グリシンナトリウム $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}-\text{COONa}) \right]_n$
<b>ジエチルジチオカルバミン酸</b> ナトリウム (DDTC) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} \end{array}$	<b>2-ビニルピリジン</b> メタクリル酸共重合体 $\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \right]_n$
<b>エチルキサンチン酸</b> ナトリウム $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{S})\text{N}_3$	<b>セルロースキサンチン酸</b> ナトリウム セルロース-O-C(=S)N <sub>3</sub>
<b>1,2-ジメルカプト</b> プロパノール $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{SH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	<b>デンブロンキサンチン酸</b> ナトリウム デンブロン-O-C(=S)N <sub>3</sub>
<b>8-ヒドロキシキノリン</b> $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \end{array}$	<b>ポリ-N-エチレン</b> ジチオカルバミン酸 $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{N}-\text{C}(=\text{S})\text{N}_3) \right]_n$
<b>ジメチルグリオキシム</b> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{NOH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{NOH} \end{array}$	<b>リン酸化ポリ</b> ビニルアルコール $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \right]_n$
<b>チオ尿素</b> $\begin{array}{c} \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	<b>ポリグルタミン酸</b> ナトリウム $\left[ \text{NH}-\text{CH}(\text{COONa})-\text{CH}_2-\text{COONa} \right]_n$
<b>ジエチルチオリン酸ナトリウム</b> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{P} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \end{array}$	<b>キトサン</b> $\left[ \text{NH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO} \right]_n$
<b>ジチゾン</b> $\begin{array}{c} \text{NH} \\   \\ \text{S}=\text{C} \\   \\ \text{N} \end{array}$	

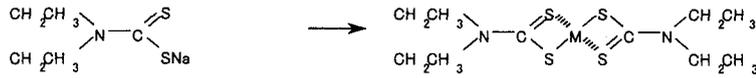


# キレート薬剤と金属イオンとの反応

高分子系



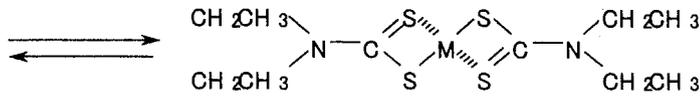
低分子系



# キレート結合



1 : 1 錯体



1 : 2 錯体



## 重金属類の発生源

重金属類	発 生 業 種
水 銀 (Hg)	塩化ビニル製造工場 化学工場 計器工場 プリント基板製造業 水銀製造・回収業
カドミウム (Cd)	メッキ工場 化学工場 (顔料、触媒、等) 機械・電子機器製造業
鉛 (Pb)	顔料・塗料製造業 ガラス製造業 印刷工場 陶磁器製造業
クロム (Cr)	メッキ工場 化学工場 (顔料、触媒、等) 合金製造工場 皮革工場 (なめし)
ヒ素 (As)	化学工場 (無機製品、触媒、農業等製造 ) 硫酸製造工場 肥料工場 (アンモニア製造)
セレン (Se)	ガラス製造業 光学材料製造工場 製缶工場 複写機製造業



## 産業廃水源

業種	発生廃水・工程・設備
食料品製造業	原料処理、湯煮施設、洗ビン施設、 洗浄廃水、脱臭廃水、発酵廃水 脱酸廃水、沈殿設備、晒施設
パルプ、紙の 加工品製造業	蒸解施設、漂白施設、抄紙施設
化学工業	反応施設、洗浄施設、漂白施設、 抽出施設、等
金属製品製造業	メッキ施設、化成被膜施設、 酸・アルカリ洗浄施設
電子部品製造業	メッキ施設、化成被膜施設、酸・アルカリ 洗浄施設、研磨施設、 半田廃水



## 水質汚濁防止法による排水基準

有害物質の種類 *1	基準値 (mg/L)
銅及びその化合物	0.1
鉛及びその化合物	0.1
クロム及びその化合物	2
六価クロム	0.5
ヒ素及びその化合物	0.1
セレン及びその化合物	0.1
水銀及びその化合物	0.005
アルキル水銀化合物	検出されないこと
項 目 *2	
銅 含 有 量	3
亜 鉛 含 有 量	5
溶 解 性 鉄 含 有 量	10
溶解性マンガン含有量	10
ク ロ ム 含 有 量	3

・ 1 : 水質汚濁防止法第 2 条第 2 項第 1 号関係

・ 2 : 水質汚濁防止法第 2 条第 2 項第 2 号関係

## 高分子重金属処理剤 エポフロック



### 高分子重金属捕集剤の基本的特性

項目	エポブロックL-1	エポブロックL-2
外觀	淡黄色液状	淡黄色液状
比重(25℃)	1.20~1.25	1.08~1.13
pH(10%水溶液)	11.0~11.8	11.0~11.8
粘度(mPa·s) 2	25~50	20~30
5%水溶液の安定性	-20℃	-3℃
適用pH	3~10	3~10
平均分子量 <sup>1)</sup>	8~12万	15~20万
耐熱性(℃) <sup>1)</sup>	180	200
キレート形成基	-NH-CS <sub>2</sub> Na -SNa	-NH-CS <sub>2</sub> Na
1当量(g) <sup>2)</sup>	165	413
選択性	Hg <sup>2+</sup> >Ag <sup>+</sup> >Cu <sup>2+</sup> > Pb <sup>2+</sup> >Cd <sup>2+</sup> >Zn <sup>2+</sup> > Ni <sup>2+</sup> >Co <sup>2+</sup> >Fe <sup>2+</sup> > Mn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup> >Hg <sup>2+</sup> >Cu <sup>2+</sup> > Sb <sup>3+</sup> >Pb <sup>2+</sup> >Cd <sup>2+</sup> > Ni <sup>2+</sup> >Zn <sup>2+</sup> >Co <sup>2+</sup>
添加量(g) <sup>3)</sup>	20~35	40~60

- \*1: ポリマー本体、 \*2: Cu<sup>2+</sup>に対して  
\*3: Cd<sup>2+</sup>10mg/Lを含む廃水1m<sup>3</sup>を処理するための必要量



### エポブロックL-1の添加量決定法

L-1添加量

$$= 165 \times \frac{\text{(廃水中の金属イオン量 (g))}}{\text{金属イオンの1当量}} \times (0.9 \sim 1.2) \text{ 当量}$$

金属イオンの1当量は

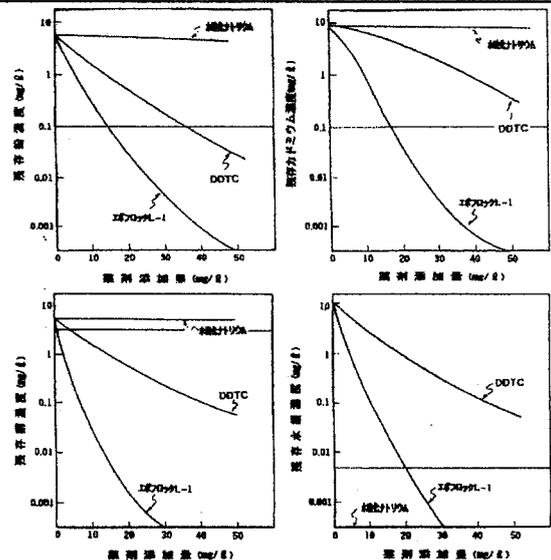
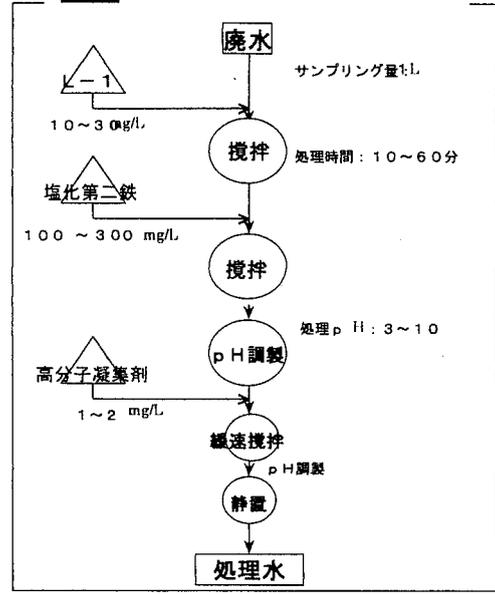
$$\text{金属イオン1当量} = \text{原子量 (g)} / \text{電荷数}$$

例えば Cd<sup>2+</sup>: 10mg/L を含む 1m<sup>3</sup> (10g as Cd<sup>2+</sup>) を処理する場合、L-1を1当量使用すると

$$\text{Cd}^{2+} \text{イオン1当量} = \text{原子量} / \text{電荷数} = 112.4 / 2 = 56.2$$

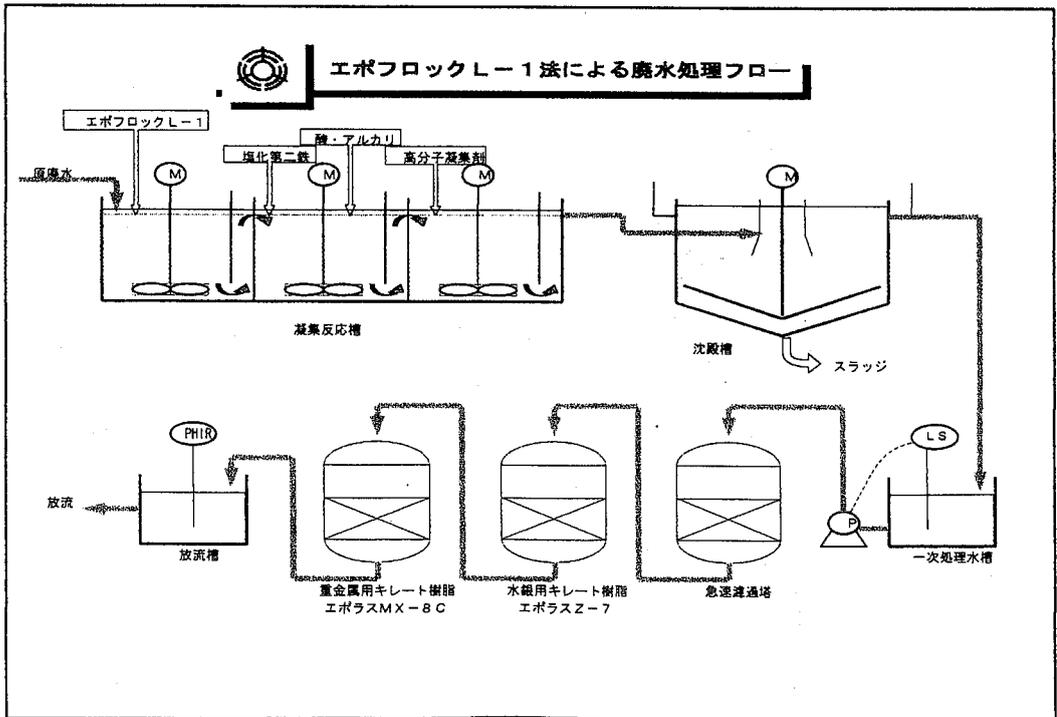
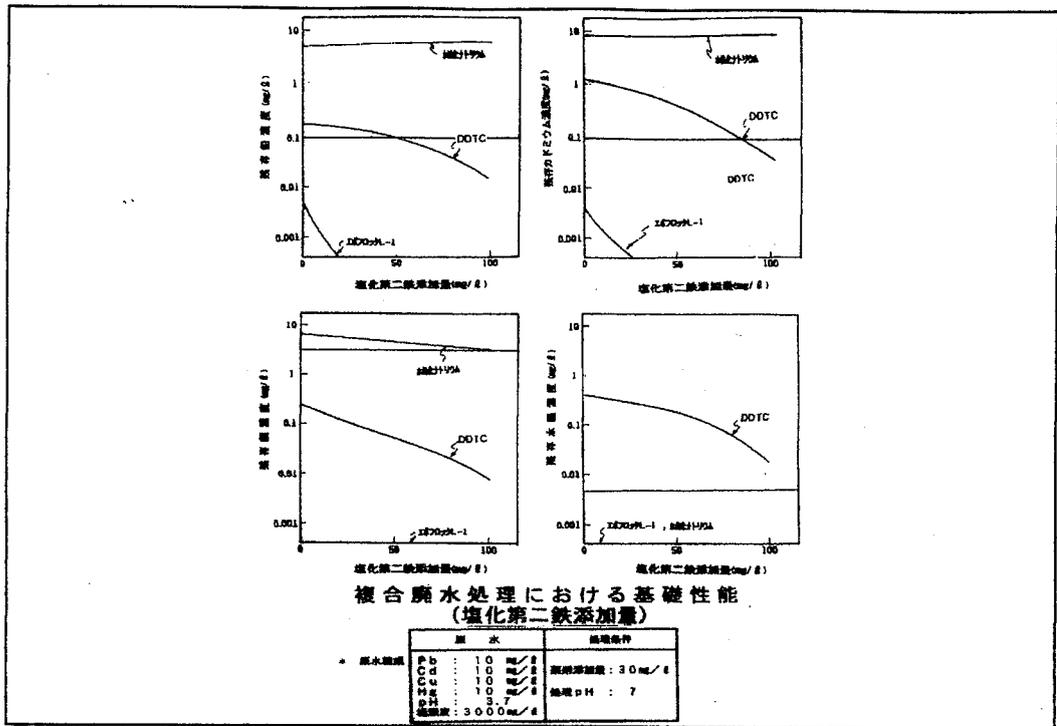
$$\text{L-1添加量} = 165 \times (10 / 56.2) \times 1.0 = 29.4 \text{ (g)}$$

**L-1法の処理フロー**



複合廃水処理における基礎性能 (薬剤添加量)

薬水	
PS	10 mg/L
CS	10 mg/L
CD	10 mg/L
PH	10 mg/L
DT	3.7 mg/L
濃縮率	2000 mg/L





## 各種重金属処理法の比較

	高分子重金属補集剤法 (本水フロッカー1号)	中和凝集沈殿法	酸化ソーダ法	キレート樹脂法
1. 処理原理	重金属イオンと重金属補集剤と反応させ、水に不溶性の凝集体を形成させ、凝集剤を用いて沈殿分離する。	苛性ソーダなどにより原水のpHをアルカリ性にし、重金属イオンを水に不溶性の水酸化物にし、凝集剤を用いて、沈殿分離する。 $M^{2+} + 2NaOH \rightarrow M(OH)_2 + 2Na^+$	重金属イオンと酸化ソーダを反応させ、水に不溶性の塩化物を生成し、凝集剤を用いて、沈殿分離する。 $M^{2+} + Na_2S \rightarrow MS + 2Na^+$	重金属イオンとキレート樹脂を接触させ、キレート形成物と凝集体を形成させることにより除去する。
2. 処理性能				
一般重金属除去	○	○	○	◎
水質汚濁	◎	×	○	◎
塩類の影響	◎	○	○	◎
有機物の影響	◎	◎	○	△
生成フロック	◎	△	×	◎
汚泥からの再溶出	◎	×	×	◎
連続処理	◎	◎	○	◎
3. コスト				
建設費	○	○	○	△
維持管理費	○	○	○	×
薬水処理費	◎	△	○	×
4. 2次公害	◎	×	×	◎
5. 維持管理の容易性	○	○	○	○
6. 設置面積	○	○	○	△



## 工場廃水の実例例

F工場

	銅(mg/L)	キレート剤(mg/L)	共存塩(%)	pH	処理条件
原水	10~15	約2000	約8	5~7	L-2 : 150(mg/L) PAC : 2000(mg/L)
処理水	<0.01	-	-	7	処理pH : 8
キレート処理水	<0.01	-	-	7	高分子凝集剤 : 2(mg/L) エポラスK-60 SV=15

G工場

	銅(mg/L)	ニッケル(mg/L)	3価クロム(mg/L)	キレート剤(mg/L)	共存塩(%)	pH	処理条件
原水	10~20	2~3	13~15	2~15	0.3~0.4	6~7	L-1 : 50(mg/L) FeCl <sub>3</sub> : 300(mg/L)
処理水	<0.1	<0.1	<0.05	-	-	8~7	処理pH : 8 高分子凝集剤 : 2(mg/L)

H工場

	ヒ素(mg/L)	カリウム(mg/L)	鉄(mg/L)	亜鉛(mg/L)	カドミウム(mg/L)	全クロム(mg/L)	COD(mg/L)	pH	処理条件
原水	20~60	100~150	10~20	1~5	0.1~0.5	1~2	300~400	1~2.5	L-1 : 150(mg/L) FeCl <sub>3</sub> : 500(mg/L)
処理水	<0.1	<3	<0.2	<0.1	<0.01	<0.05	-	6.5~7	処理pH : 7 高分子凝集剤 : 2(mg/L)

I工場

	亜鉛(mg/L)	アルミニウム(mg/L)	COD(mg/L)	pH	処理条件
原水	60~80	50~60	30~50	12	L-1 : 300(mg/L) FeCl <sub>3</sub> : 60(mg/L)
処理水	<0.05	<0.1	-	6.5~7	処理pH : 7 高分子凝集剤 : 2(mg/L)



## 工場廃水の実例

J工場

	セレン (mg/L)	鉄 (mg/L)	共存塩 (%)	pH	処理条件
原水	10~15	15~25	約3	5~7	L-1 : 70(mg/L) FeCl <sub>3</sub> : 2000(mg/L)
処理水	<0.01	<0.1		8	処理pH : 7 高分子凝集剤 : 2(mg/L)

K工場

	アンチモン (mg/L)	COD (mg/L)	pH	処理条件
原水	3~10	約1500	7~9	L-1 : 100(mg/L) 硫酸バンド : 3000(mg/L)
処理水	<0.02		8	処理pH : 8 高分子凝集剤 : 2(mg/L)

L工場

	鉛 (mg/L)	COD (mg/L)	pH	処理条件
原水	40~60	数千~数万	5~7	L-1 : 10(mg/L) 処理pH : 8
処理水	<0.01		8	高分子凝集剤 : 2(mg/L)

M工場

	フッ素 (mg/L)	銅 (mg/L)	亜鉛 (mg/L)	pH	処理条件
原水	30~40	60~80	約1	5~7	L-1 : 30(mg/L) 硫酸バンド : 1000(mg/L)
処理水	7以下	<0.1	<0.1	8	処理pH : 8 高分子凝集剤 : 2(mg/L)



## メッキ工場廃水処理例

原水 : 酸アルカリ系、シアン系2次、クロム系2次処理水  
180t/日

原水組成

pH	7.90
Cu <sup>2+</sup>	5.33 mg/L
T-Cr	1.43 mg/L
Cd <sup>2+</sup>	0.26 mg/L
Pb <sup>2+</sup>	1.15 mg/L
Zn <sup>2+</sup>	996 mg/L
Ni <sup>2+</sup>	21.2 mg/L
Fe <sup>3+</sup>	9.52 mg/L

処理結果

実験No.	1	2	3	4	5	6	7	8
L-1添加量(mg/L)	20	100	20	100	20	100	20	100
塩化第2鉄(mg/L)	100	100	200	200	100	100	100	100
pH調整	7	7	7	7	9	9	10	10
高分子凝集剤(mg/L)	2	2	2	2	2	2	2	2
残存金属濃度(mg/L)								
Cu	0.06	0.02	0.06	0.02	0.04	0.01	0.01	<0.001
T-Cr	0.07	0.06	0.06	0.05	0.02	0.02	<0.001	<0.001
Cd	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.001	<0.001
Pb	0.12	0.11	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Zn	3.70	2.40	5.02	2.45	0.04	0.02	0.01	0.01
Ni	13.1	10.7	11.7	9.7	2.9	2.8	0.09	0.05
Fe	2.20	2.00	0.84	0.17	0.07	0.07	0.07	0.07

# キレート樹脂 エポラス



## キレート樹脂の用途

重金属に対し高い選択性



廃水処理

金属の種類により選択性が異なる



有価金属の分離・回収  
工業薬品の精製



### キレート樹脂法の特徴

検出限界まで処理が可能。  
(Hg: 0.0005mg/L以下)

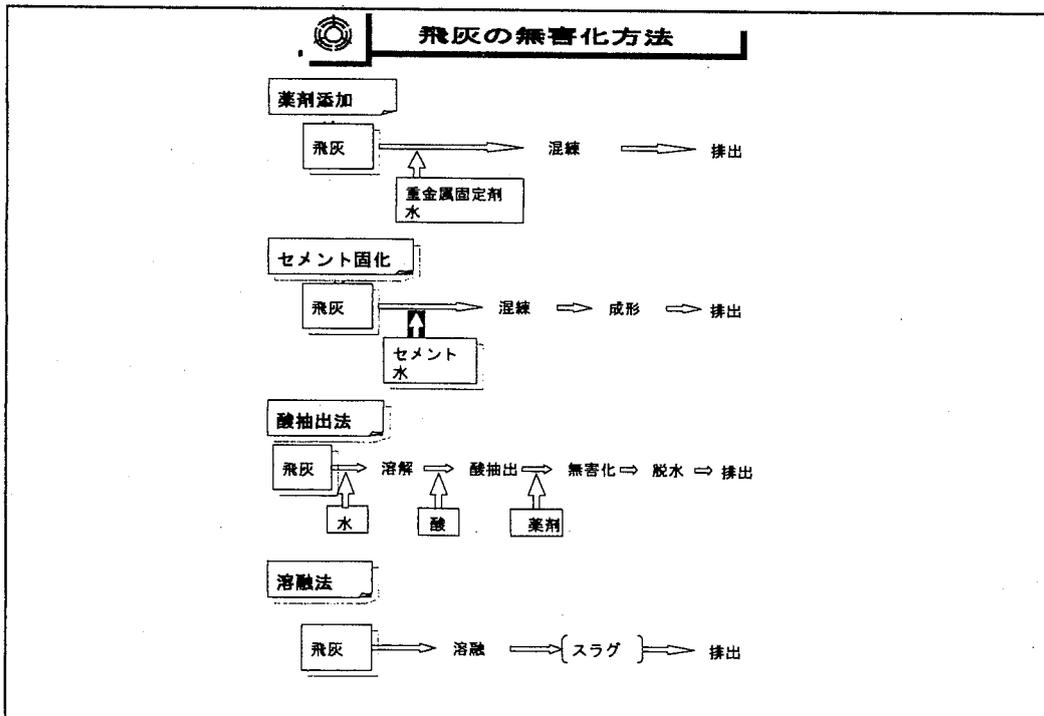
濃度処理に最適(3次処理技術)。  
(基本的に数mg/L以下)

濃度処理には前処理が必要。  
(中和凝集沈殿法、L-1法等)

共存塩の影響を受けにくい。  
(NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

キレート剤(安定剤)が共存してもあまり影響を受けない。(EDTA, クエン酸等)

# 重金属固定剤 エポルバ

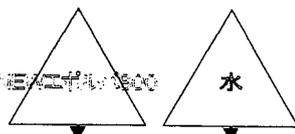




### NEW エポック 800 による 飛灰の無害化処理フロー

飛灰  
飛灰処理例  
1kg

混練条件については、飛灰の性状により異なるため、予め条件設定を行う。



飛灰処理例	
NEW エポック 800	20~30g
水	170~380g
全量	200~400g

混練

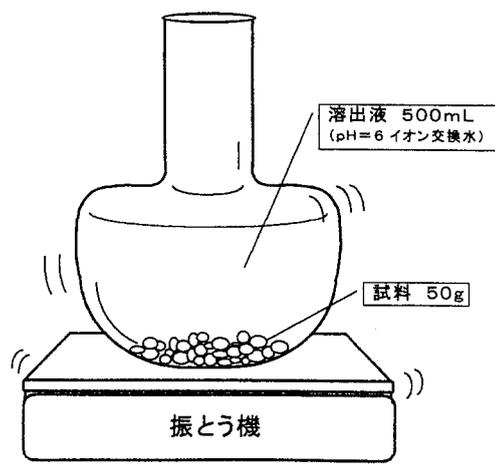
混練時間は、条件設定をする際に混練状態を確認しながら設定する。  
当社例：10分程度  
回転数 50rpm

処理飛灰



### 溶出試験方法(13号試験)

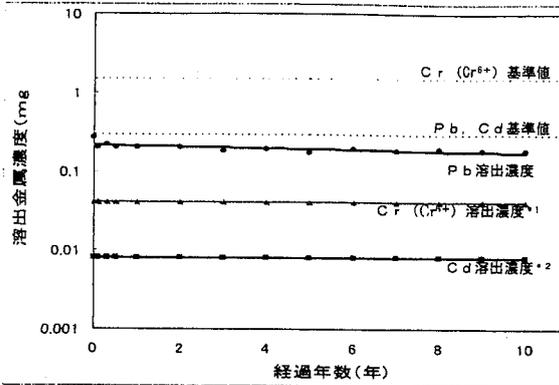
振とう条件  
振とう回数 200回/分  
振とう温度 20℃  
振とう時間 6時間



1μmガラスファイバー濾紙にて濾過し、濾液を分析に供与する。



### NEWエポルバ800で処理したばいじんの長期安定性



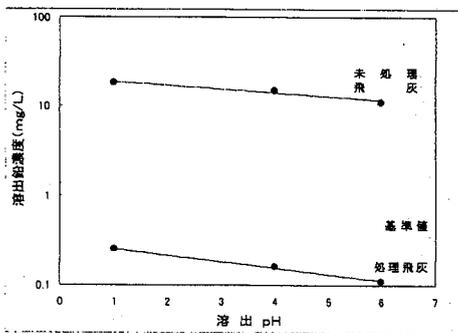
原 飛 灰処理条件  
 溶出試験結果  
 Pb : 46.2 mg/L  
 Cd : <0.01 mg/L  
 T-Cr : <0.05 mg/L  
 添加量 : 3.0 %  
 水添加量 : 22.0 %

溶出 pH : 12.4 mg/L NEWエポルバ800

- \* 1 Cr (Cr<sup>6+</sup>) 定量下限値 : 0.05 mg/L
- \* 2 Cd 定量下限値 : 0.01 mg/L



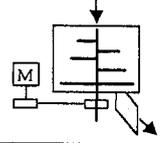
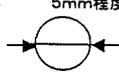
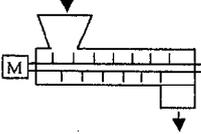
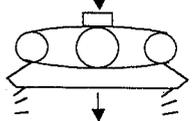
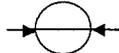
### 固定化処理飛灰のpHに対する安定性



処理条件  
 NEWエポルバ800添加量 3.0 %  
 水添加量 22.0 %



## 混練機の概要

形式	構造略図	成形概要	成形物形状
高速混練造粒機		バッチ運転であり、混練、造粒までを1機で行う。水分、混練時間により造粒物の径が変わる。	球状 5mm程度 
2軸パドル式		連続運転が可能で、2軸パドル式混練機で混練を行う。 特に成形機は設けない。	不定形
振動造粒機		連続運転が可能で、円筒型容器の両側に振動モータを設置して容器を振動させて混練・造粒する。	やや球状 2~ 

本日はありがとうございました。

- 連絡先
- ミヨシ油脂㈱ 油化事業本部 市場開発部
- 東京都墨田区緑3-8-12
- TEL 03-5624-4170
- FAX 03-5624-4177
- E-Mail: HOSODAK@so.miyoshi-yushi.co.jp