

●排水用重金属処理剤（TX-55）の開発

有機材料研究所 環境化学グループ

足田 英樹
服部 正寛
増田 隆洋

1. はじめに

当社は、飛灰用重金属処理剤（製品名：TS-300）のトップメーカーである。

ごみ焼却で発生する飛灰は鉛等の有害な重金属を含むするため、TS-300などのジチオカルバミン酸塩を添加・混練し、重金属を不溶化後、埋立処分されている（図1）。

代表的なジチオカルバミン酸系重金属処理剤として

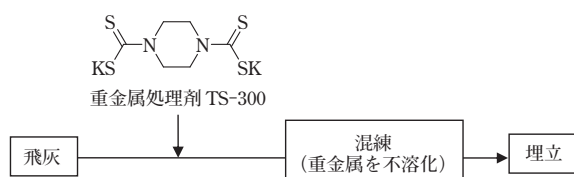


図1 焼却飛灰処理フロー

は、TS-300などのピペラジン系の他に、ジエチルアミン系やポリアミン系が挙げられ、いずれも重金属を安定的に不溶化できる。

しかしながら、ピペラジン系以外のジチオカルバミン酸塩は飛灰処理時に成分が分解し、CS₂ガス（毒性・爆発性）やH₂Sガス（猛毒性）を発生することが知られている（表1）。CS₂及びH₂Sは作業環境基準（1ppm）が定められており¹⁾、これらのガスの発生が少ない薬剤を使用するよう厚生労働省が通達している²⁾。

なお、無機硫化物系薬剤（NaHS、Na₂S）は、飛灰処理時のH₂Sガスの発生や、埋立後の重金属の再溶出（酸化により可溶性物質に変化）が問題となるため使用されない。

上記背景から、飛灰用重金属処理剤としては化学安定性・安全性に優れたTS-300などのピペラジン系が主に使用されている。

表1 飛灰用重金属処理剤の特性比較

分類	TS-300 (東ソー製品)	ジエチルアミン系	ポリアミン系
構造	 成分濃度：40～41wt% pH：13～14		
Pb 錯体安定度定数 [logK] ^{*1}	15 以上 (○)	15 以上 (○)	15 以上 (○)
作業環境 ^{*2} (飛灰処理時)	CS ₂ 発生量 [ppm]	<0.1 (○)	50 以上 (×)
	H ₂ S 発生量 [ppm]	<0.25 (○)	<0.25 (○)
化審法番号登録 ³⁾	有 (○)	有 (○)	異性体は未記載 (△)

*1：logK=log^[ジチオカルバミン酸と鉛の錯体濃度]
[未反応の鉛濃度] [未反応のジチオカルバミン酸濃度]

*2：作業環境基準…CS₂=1ppm、H₂S=1ppm

空間容積 1L の容器に飛灰を 50g、重金属処理剤を 2g、水を 15g 添加、混練し、65℃で 1hr 静置後、気相中の濃度を測定

表2 日本の排水規制状況^{4)、5)}

重金属	基準値 [mg / L]		備考
	旧	新	
Zn	5	2	2011 年 12 月施行
Cd	0.1	0.03	2014 年 12 月施行
Hg	0.005	管理強化	2013 年 10 月採択 (国際条約)

一方、近年、排水中の重金属についても各国で基準値・管理強化が進んでおり、重金属を低濃度に処理可能な排水用重金属処理剤が求められている（表2）。

本用途では、TS-300 やジエチルアミン系などの低分子化合物は、排水中の重金属との反応で生成する不溶化物の粒子（フロック）サイズが小さいため、排水処理性能が不十分である。そのため、高分子アミン系を主成分とする薬剤が広く使用されているが、 H_2S 発生の問題があり、より安全な薬剤が求められている（表3）。

本稿では、高い重金属処理性能と、安全性を有する排水用重金属処理剤 TX-55 を開発したので報告する。なお、TX-55 は TS-300 と同様、化審法登録物質である。

2. 排水処理フロー

排水処理フローについて説明する（図2）。まず、反応槽で工場等から排出される重金属含有排水に重金属処理剤を添加し、重金属を不溶化する。次に凝集槽で凝集剤を添加し、不溶化物を粗大なスラッジとする。最後に沈殿槽でスラッジを沈降させた後、上澄みをろ過して放流する。

3. 排水用重金属処理剤 TX-55 の基本性能

[1] めっき工業モデル排水（Zn 含有）

重金属処理妨害物質（EDTA）を含有する Zn モデ

表3 排水用重金属処理剤の特性比較

分類	高分子アミン系 (市販品)	TS-300 (東ソー製品)	TX-55 (東ソー開発品)
構造	$\text{NaS}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{S})-\text{SNa}$ $+ \text{NaHS}$ R=アルキル	$\text{KS}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{C}(=\text{S})-\text{SK})$ 成分濃度：40～41wt% pH：13～14	非開示 (化審法登録物質) 成分濃度：40～45wt% pH：13～14
重金属処理性能（排水）	高（○）	低（×）	高（○）
H_2S 発生（安全性）	有（×）	無（○）	無（○）

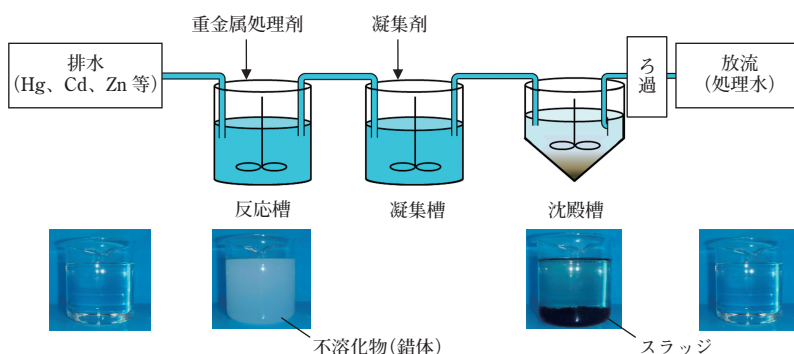


図2 重金属処理剤を用いた排水処理フロー

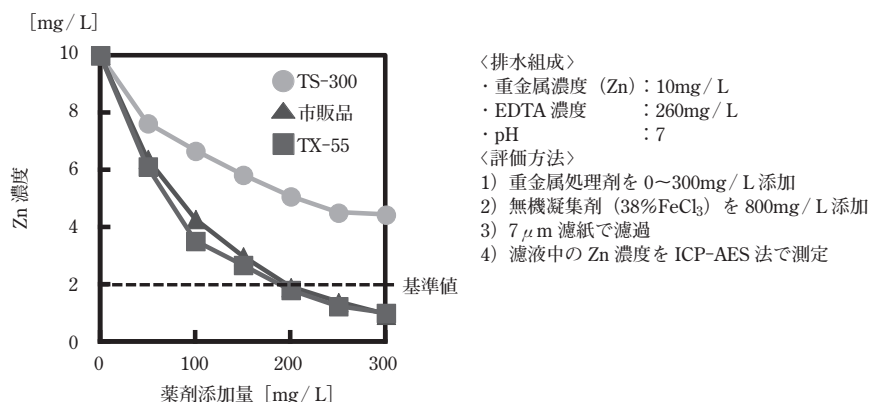


図3 TX-55 の Zn 処理性能（めっき工業モデル排水）

ル排水を用いた TX-55 の性能評価結果を示す。TX-55 は市販品と同添加量で重金属を基準値以下に処理できた (図 3)。また、TX-55 は排水処理時に H_2S を発生せず、高い安全性を確認できた (表 4)。

[2] めっき工業モデル排水 (Cd 含有)

重金属処理妨害物質 (EDTA) を含有する Cd モデル排水を用いた TX-55 の性能評価結果を示す。TX-55 は Cd 処理においても前述の Zn 処理と同様、市販品と同添加量で重金属を基準値以下に処理できた (図 4)。また、TX-55 は排水処理時に H_2S を発生せず、高い安全性を確認できた (表 5)。

[3] 石炭発電所脱硫排水 (Hg、Cd 含有)

石炭発電所脱硫排水を用いた TX-55 の性能評価結

果を示す (表 6)。TX-55 は実排水においても少量の添加量で重金属を基準値以下に処理でき、かつ、排水処理時に H_2S を発生しない安全な排水用重金属処理剤であることを確認した。

[4] 某施設 Hg 含有排水

Hg 含有排水を用いた TX-55 の性能評価結果を示す (表 7)。TX-55 は Hg を基準値以下に処理でき、スラッジの沈降速度も市販品以上であることが確認できた。

処理水を放流するには沈殿槽で上澄み液とスラッジを分離する必要がある。そのため、上澄み液のスラッジの分離速度が速い方が排水処理速度を向上できる。

表 4 TX-55 の Zn 排水処理性能 (めっき工業モデル排水)

項目	基準値	処理前	市販品	TX-55
薬剤添加量 [mg/L]	—	—	200	200
Zn 濃度 [mg/L]	≤ 2	10 (×)	1.9 (○)	1.8 (○)
H_2S 発生量 [ppm]	≤ 1	<0.25 (○)	14 (×)	<0.25 (○)

* 空間容積 3.5L の容器で 0.5L の排水処理を実施し、気相中のガス濃度を測定

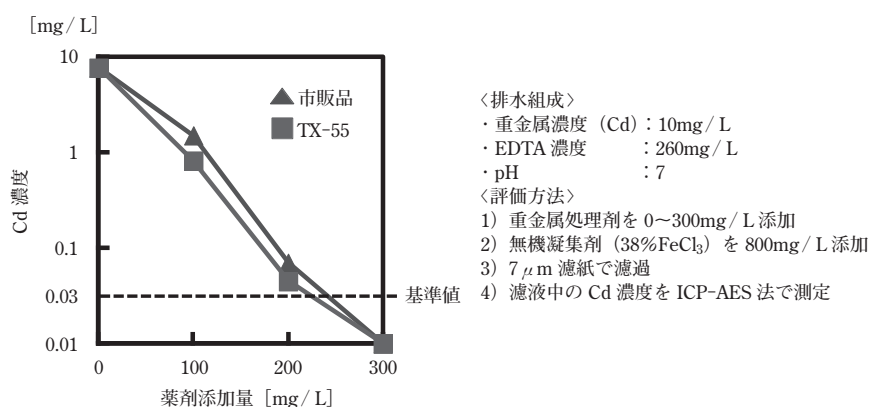


図 4 TX-55 の Cd 処理性能 (めっき工業モデル排水)

表 5 TX-55 の Cd 排水処理性能 (めっき工業モデル排水)

項目	基準値	処理前	市販品	TX-55
薬剤添加量 [mg/L]	—	—	300	300
Cd 濃度 [mg/L]	≤ 0.03	10 (×)	<0.01 (○)	<0.01 (○)
H_2S 発生量 [ppm]	≤ 1	<0.25 (○)	19 (×)	<0.25 (○)

* 空間容積 3.5L の容器で 0.5L の排水処理を実施し、気相中のガス濃度を測定

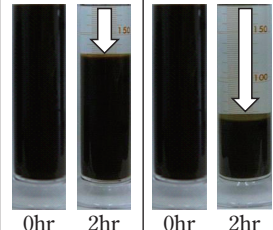
表 6 TX-55 の排水処理性能 (脱硫排水)

項目	基準値	処理前	市販品	TX-55
薬剤添加量 [mg / L]	—	—	10	10
Hg 濃度 [mg / L]	≤0.05	1.0 (×)	<0.0005 (○)	<0.0005 (○)
Cd 濃度 [mg / L]	≤0.03	0.2 (×)	<0.01 (○)	<0.01 (○)
H ₂ S 発生量 [ppm]	≤1	<0.25 (○)	3 (×)	<0.25 (○)

〈評価条件〉

- ・ 重金属処理剤 : 10mg / L
- ・ 無機凝集剤 (PAC=10%Al₂O₃) : 1,000mg / L
- ・ 高分子凝集剤 (弱アニオン系) : 2mg / L
- ・ pH : 7
- ・ H₂S 発生量 : 空間容積 3.5L の容器で 0.5L の排水処理を実施し、気相中のガス濃度を測定

表 7 TX-55 の排水処理性能 (Hg 排水)

項目	基準値	処理前	市販品	TX-55
Hg 濃度 [mg / L]	≤0.005	1.2 (×)	<0.0005 (○)	<0.0005 (○)
上澄みとスラッジの分離速度			遅い (×)	速い (○)
				

* 評価条件 : ユーザー指定

4. おわりに

当社は飛灰用に重金属処理剤 TS-300 を展開してきたが、排水処理剤としては使用できない課題があった。

今回開発した排水用重金属処理剤 TX-55 は、市販品と同様の高い重金属処理性能を有し、かつ、有害ガス (H₂S) を発生しない。さらには、化審法登録物質のみで構成された安全な薬剤である。

本技術は世界的な課題である環境浄化、産業発展、安全衛生に大きく貢献すると確信する。

5) 環境省、水質汚濁防止法施行規則等の一部を改正する省令、平成 23 年 10 月 28 日公布

5. 引用文献

- 1) 厚生労働省、作業環境評価基準、昭和 63 年労働省告示第 79 号
- 2) 厚生労働省、基安化発第 0218001 号の 2、平成 14 年 2 月 18 日
- 3) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 (nite)、化学物質総合情報提供システム (NITE-CHIRP)
- 4) 環境省、水質汚濁防止法施行規則等の一部を改正する省令、平成 26 年 11 月 4 日公布