

●亜鉛排水処理剤 TX-Z1 の開発

機能材料研究センター 有機材料研究所 アミン誘導体グループ

東曹（上海）聚氨酯有限公司

服部 山本 正寛
典正 中力

1. はじめに

安全な水を確保する観点から、世界全体で排水中の重金属規制が強化されている。国内では、めっき排水に代表される亜鉛（以下、Zn）、銅、クロムといった重金属を含む排水は、その重金属濃度を排水基準値以下に処理した後、放流することが水質汚濁防止法によって義務付けられている。排水基準は、水質汚濁防止法で一律に設けられているが、暫定基準が設けられている金属として、Zn が挙げられる。

従来、Zn の一律排水基準は、5mg/L と定められていたが、2006 年に 2mg/L に強化された。しかし、Zn を排出する工場・事業場のうち、直ちに一律排水基準を達成困難な 3 業種（金属鉱業、下水道業、電気めっき業）は、2021 年まで暫定排水基準 5mg/L が維持されていた。その 3 業種のうち 2 業種（金属鉱業、下水道業）は、2021 年に一律排水基準に移行したが、電気めっき業は、基準達成が困難なため、2029 年まで暫定排水基準として 4mg/L が運用されることが決定された¹⁾。

このように電気めっき業の Zn 排水は、処理が非常に困難であることが分かる。その原因として、めっき工程で使用される酒石酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などの有機酸、アミン類、アンモニア、ポリリン酸など、Zn と錯形成する化合物を排水に含む場合、既存の重金属用の排水処理剤では、Zn との反応性が低くなり、Zn 処理が不十分になることが考えられている²⁾。

今回、既存の排水処理剤より優れた Zn 処理性能を示す TX-Z1 を開発したため、その特長とめっき工場での適用事例について紹介する。

なお、本技術は、有害な Zn を排水中から除去し、安全な水を提供することで、社会に貢献することを目指す。

2. 亜鉛排水処理剤 TX-Z1 の紹介

[1] TX-Z1 の特長、基本物性

- ①高い Zn 処理性能
- ②優れた汚泥沈降性（汚泥の凝集性改善）
- ③優れたろ過性

TX-Z1 は、硫化物に独自の添加剤を加えた水溶液である。その物性を表 1 に示す。

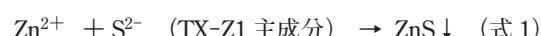
表 1 TX-Z1 の基本物性

| 主成分 | 硫化物+添加剤 |
|-----|----------------|
| pH | 12~14 |
| 比重 | 約 1.1 |
| 粘度 | <10mPa・s (25℃) |
| 引火点 | なし |



図 1 製品外観

TX-Z1 の Zn 処理機構を説明する。排水中に溶解している Zn^{2+} に TX-Z1 を加えると主成分の硫化物イオン S^{2-} が反応し、難溶性の硫化亜鉛 ZnS の沈殿が形成される（式 1）。この沈殿物を排水から除去することで Zn を処理する。TX-Z1 の添加剤は、形成された ZnS 沈殿物（汚泥）の凝集性改善効果があるため、TX-Z1 を使用することで、優れた汚泥沈降性を示す。



次に実際のめっき工場の排水処理場での使用方法を説明する。

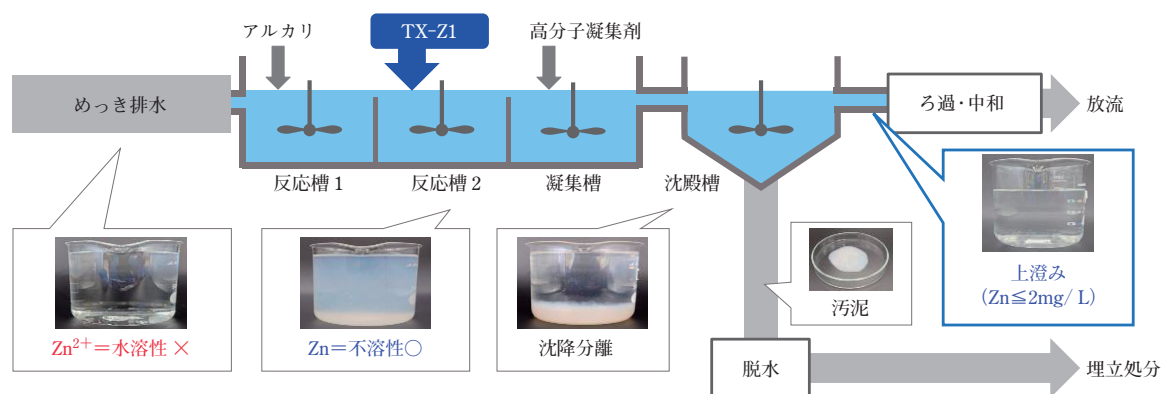


図2 重金属排水の処理方法

[2] 使用方法 (図2)

- ①排水にアルカリ (NaOH、消石灰) を加え、pH9 ～ 11 に調整する (反応槽 1)
- ②亜鉛排水処理剤 TX-Z1 を添加し、排水中の溶解性 Zn^{2+} を不溶化させる (反応槽 2)。
- ③高分子凝集剤を添加し、②の不溶化物を凝集体 (汚泥) とした後、上澄みと沈降分離する (凝集槽～沈殿槽)。
- ④汚泥と分離して Zn を除去した上澄みは、ろ過、中和工程などを経た後、河川などの自然界や下水道に放流される。一方、Zn を含む汚泥は、フィルタープレスなどで脱水処理後、管理型最終処分場に埋立処分される。

現場の状況に合わせて最初に TX-Z1 を加えることが適当な場合もあるが、TX-Z1 必要量は、溶解性 Zn^{2+} 濃度に比例するため、処理前排水の Zn^{2+} 濃度が数十～数百 mg/L の場合、処理コストが高くなる。そのため、 Zn^{2+} 溶解度が低いアルカリ性³⁾に排水の pH を調整し、 Zn^{2+} の大部分を水酸化亜鉛 $Zn(OH)_2$ として不溶化させる。そして、残存した Zn^{2+} に TX-Z1 を反応させることで、総コストを抑えられる場合が多い (図3)。

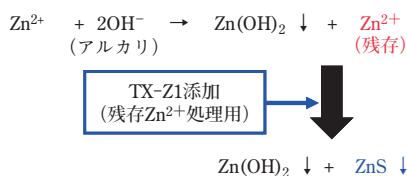

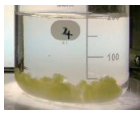


図3 TX-Z1 添加手順

紹介する。既存の排水処理剤では、一律排水基準以下に処理できず、さらに処理水が着色する課題があった。一方、TX-Z1 を用いることで Zn 濃度を 0.87mg/L に低減できるだけでなく、処理水着色を改善できた (表2)。

次いで処理水のろ過性を評価した。TX-Z1 の単位時間あたりのろ液量は、既存剤の 2.4 倍であり、優れたろ過性を示している。すなわち、TX-Z1 は、既存剤に対し、汚泥によるろ布の目詰まりが発生し難いため、フィルタープレスの維持・管理が改善する。

表2 A社排水処理結果

| 評価項目 | 既存剤 | TX-Z1 |
|----------------|---|---|
| 処理水外観 |  |  |
| 処理後 Zn [mg/L] | 2.2 | 0.87 |
| | (排水基準 ≤ 2) | |
| ろ過速度* [mL/min] | 5.8 | 14 |

※5分間の平均値

<A 社排水組成>

・ $Zn \approx 80\text{mg/L}$ 、pH2

<評価方法>

- 1) 250mL の A 社排水に NaOH を加え pH9 ～ 10 に調整し、既存剤または TX-Z1 を 0.4g/L 加える
- 2) 高分子凝集剤を 6mL/L 加える
- 3) 1 μm ろ紙で全量ろ過する
- 4) 時間経過ごとにろ液量を量り、ろ過速度を測定する。また、ろ液の Zn 濃度を ICP-AES 法で測定する

3. めっき工場排水適用事例

[1] 処理水着色・ろ過性改善 (A 社)

TX-Z1 により処理水着色とろ過性を改善した事例を

[2] 無機凝集剤の不使用化 (B 社)

無機凝集剤を TX-Z1 で置き換えることにより、コスト削減を達成した事例を紹介する。

B 社では、 $Zn(OH)_2$ の沈降性を高めるために無機

凝集剤（塩化鉄 FeCl_3 および塩化カルシウム CaCl_2 ）を使用しているため、コストが高い課題があった。また、現場の処理 pH を 9 以上に管理していたが、酸性排水が流入した場合、pH7 付近まで下がり、Zn 濃度が、排水基準を超える課題があった。

この課題に対し TX-Z1 を検討した結果、 FeCl_3 と CaCl_2 を TX-Z1 に置き換えることができ、pH7 でも Zn 濃度の上昇を抑えることに成功している（図 4、表 3）。これは、TX-Z1 の高い Zn 処理性能に加え、高い凝集性を有することで、無機凝集剤の機能を補えたことが要因と考えられる。

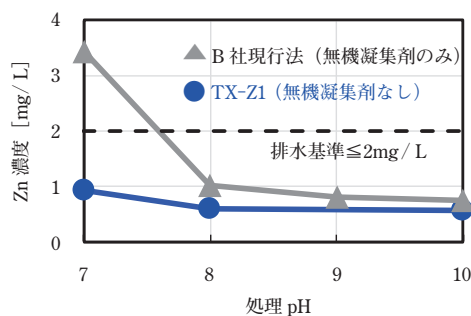


図 4 B 社排水処理結果

表 3 処理方法比較（B 社）

| 薬剤 | 現行法 | 当社法 |
|-----------------------------|------|------|
| 38% FeCl_3 液 [g/L] | 0.15 | 0 |
| 10% CaCl_2 液 [g/L] | 3 | 0 |
| TX-Z1 [g/L] | 0 | 0.05 |

<B 社排水組成>

・ Zn≒40mg/L、pH7

<評価方法>

- 1) B 社排水に 38% FeCl_3 を 0～0.15g/L、10% CaCl_2 を 0～3g/L 加える。
- 2) NaOH を加え pH7～10 に調整し、TX-Z1 を 0～0.05g/L 加える
- 3) 高分子凝集剤を 2mL/L 加える
- 4) ろ液 Zn 濃度を ICP-AES 法で測定する

[3] 酸処理工程の省略（C 社）

TX-Z1 を用いることで、排水処理で一般的に用いられる強酸による酸処理工程を省略できた事例を紹介する。

EDTA などの Zn と錯形成する物質を含む場合、排水を硫酸などの強酸で pH2～2.5 に調整する酸処理工程を行った後にアルカリを加えると $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が形成しやすくなり、Zn 処理が改善する場合がある⁴⁾。そ

のため、酸処理工程を導入している企業も多く、C 社もその 1 つであるが、一律排水基準の達成が困難であった。

そこで、C 社で TX-Z1 を検討した結果、一律排水基準を達成でき、さらに、酸処理工程の省略に成功している（図 5、表 4）。これにより pH 調整剤（硫酸、NaOH）使用量削減を達成している。

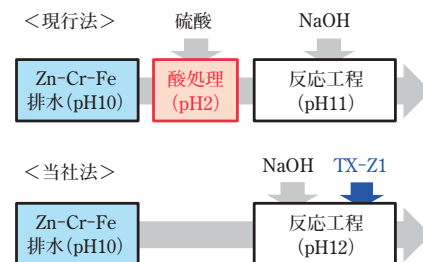


図 5 C 社処理工程概要

表 4 処理方法比較（C 社）

| 薬剤 | 現行法 | 当社法 |
|---------------|-----|-----|
| 硫酸 [g/L] | 1.4 | 0 |
| 20%NaOH [g/L] | 9.1 | 6.7 |
| TX-Z1 [g/L] | 0 | 0.1 |
| 処理後 Zn [mg/L] | 2.7 | 1.7 |
| (排水基準≦2) | | |

<C 社排水組成>

・ Zn≒200mg/L、pH10

<評価方法>

- 1) C 社排水に硫酸を加え pH2 に調整する（現行法のみ）
- 2) NaOH を加え pH11 または pH12 に調整し、TX-Z1 を 0～0.1g/L 加える
- 3) 高分子凝集剤を 2mL/L 加える
- 4) ろ液 Zn 濃度を ICP-AES 法で測定する

[4] 産廃液の社内処理化（D 社）

最後に外部で産廃処分していためっき廃液を社内処理することで、総コストを削減できた事例を紹介する。

D 社では、高濃度 Zn を含むめっき廃液を既存排水に混合して処理する方法を検討したが、めっき廃液に大量の錯形成剤を含んでいるため、一律排水基準の達成が困難であった。そのため、めっき廃液を社外の産廃処分業者に委託処分するコストが発生していた（図 6）。

そこで TX-Z1 を用い、めっき廃液を含んだ排水処理を検討した結果、TX-Z1 を 0.3g/L 加えることで一律排水基準を達成した（表 5）。

また、現行の産廃処分コストを 100% とすると TX-Z1 のランニングコストは 80% であり、現行より 20% のコスト削減に成功している。

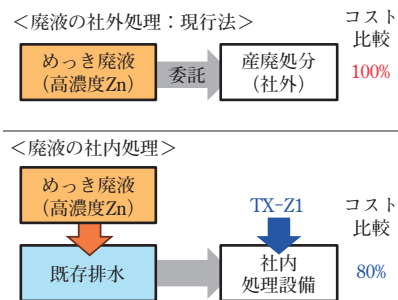


図6 D社処理工程概要

表5 処理方法比較*(D社)

| | | TX-Z1なし | TX-Z1あり |
|--------|--------|----------|---------|
| TX-Z1 | [g/L] | 0 | 0.3 |
| 処理後 Zn | [mg/L] | 10 | 0.69 |
| | | (排水基準≤2) | |

※廃液を社内処理した処理工程での比較

<D社排水組成>

- ・めっき廃液：Zn≒6000mg/L、pH14
- ・既存排水：Zn≒60mg/L、pH2

<評価方法>

- 1) 既存排水にめっき廃液を1.5mL/L加える
- 2) 上記排水にNaOHを加えpH10に調整し、TX-Z1を0～0.3g/L加える
- 3) 高分子凝集剤を7mL/L加える
- 4) ろ液Zn濃度をICP-AES法で測定する

4. まとめ

今回開発した TX-Z1 は、「Zn 処理」、「汚泥沈降性」、「ろ過性」に優れた Zn 排水処理剤である。また、一律排水基準の達成が困難なめっき工場において、優れた Zn 処理性能を発揮し、Zn 暫定基準の移行対策として有効な技術であるだけでなく、薬剤数や処理工程の削減といったコスト削減も実証している。

今後は、本技術を普及させ Zn 基準対策を進めるだけでなく、多様化する排水処理ニーズに応えた技術開発を継続することで、環境負荷低減に貢献したい。

5. 引用文献

- 1) 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、令和6年11月11日公布
- 2) 森久保諭、田熊保彦、西田葵、小坂幸夫、表面技術、**69**(11)、527-532 (2018)
- 3) 三好康彦、汚水・排水処理の知識と技術 (2002)
- 4) 小坂幸夫、実務表面技術、**32**(7)、354-361 (1985)