

## 重金属含有スラッジ配合ゴムの物性

岡本 弘\*, 稲垣 慎二\*, 尾之内千夫\*, 沢田 徳重\*\*

Physical Properties of Natural and Synthetic Rubbers  
Compounded with Sludges Involving Heavy Metals

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI,  
Yukio ONOUCHI and Tokushige SAWADA

**要 旨** クロムを主成分とするめっきスラッジの有効利用方法として、脱水および粉碎したスラッジを天然ゴムあるいは合成ゴムに配合して、得られた加硫ゴムの特性について検討した。その結果、スラッジの配合によってゴムのムーニー粘度は著しく低下し、とくに天然ゴムに対する効果が大きであった。また、加硫ゴムの引張特性および接着性はスラッジの配合によってかなり向上し、耐熱老化性も無配合のものとは比べて大差がないことがわかった。さらに、クロロプレンゴムに対してはスラッジ単独でも発泡することなく加硫することができ、また、スラッジは加硫促進剤（酸化マグネシウム）の代用としてその効果を発揮することが認められた。

### 1. 緒 言

重金属による公害問題はますます深刻化しつつあり、健康維持と生活環境を守ることを最優先として、近時、関連各工場に対しての法規制は日増しに強化されつつある。

全国に数千社あるといわれる化学めっき工場では、この公害防止の立場に立ち、重金属を含有する排水を各種の方法で処理している。めっき工場から排出される排水は大きく二種類に分類され、一つは成品の洗浄などによる常時排水、もう一つは老化めっき浴液である。クロムめっき関係においては、前者排水中の総クロム量は最高でも 200ppm を超えることはない。後者は濃厚廃液であってめっき工程中に逆電解をかけることによって生じる鉄イオン、さらに 3 価クロムが増加して電着不能になったものである。

これらの排水は現在、主として還元中和処理およびイオン交換法によって処理されている。濃厚めっき老化液に対しては、処理費の高価格化のため、また、資源の再利用を行うために鉄イオン、3 価クロム、油分、浮遊分を除去してめっき浴にもどす方法が実施されつつある。著者らもイオン交換法を主体とした新再生方法を確立し運転中である。さて、一般的に現在の排水処理技術では多

量のスラッジが生成するが、スラッジの処理方法が確立されていないために、河川などの清浄化が計られる一方で、スラッジの投棄による環境汚染、すなわち第二次公害が深刻な問題となっている。

スラッジの有効利用、無害化処理については多くの実験例がある。例えば、白土<sup>3)</sup>、レンガ原土<sup>4)</sup>、粘土、膨脹頁岩などに混合してレンガ、人工砂利、軽量骨材、瓦などに有効利用する方法、特定の条件下でアスファルトと混合してアスファルトの物性を向上させる方法<sup>5)</sup>、セメントと混合する方法、廃プラスチックと混合する方法などが検討実施されている。しかし、今だ決定的な処理は確立されていない。

著者らはこのスラッジを乾燥、粉碎して各種ゴムに配合してみたところ、配合ゴムのムーニー粘度の低下、加硫促進効果、加硫ゴムの物性向上などを認めた。また、クロロプレンゴムはスラッジ単独で発泡することなく、加硫することが認められた。本報告で用いたスラッジは主としてクロムめっきのケイフッ化浴からの排水を還元中和したものである。一部、サージエント浴からの排水処理スラッジや、ニッケル含有スラッジも使用した。ゴムとしては、天然ゴム (NR)、合成天然ゴム (IR)、ステレンーブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリルーブタジエンゴム (NBR)、カルボキシル化アクリロニトリルーブタジエンゴム (NBR-COOH)、ブタジエンゴム (BR)、エチレンープロピレンージエ

\* 応用化学教室

\*\* 帝国クロム株式会社

ン三元共重合ゴム, (EPDM) クロロプレンゴム(CR) を用い, 各々の純ゴム配合, カーボンブラック配合系について, スラッジの効果を各種角度から検討した.

## 2. 実験

### 2.1 スラッジ

本実験では主としてクロムめっきのケイフツ化浴を用いた工程での常時排水を還元中和処理したものである. スラッジの生成過程は図1に示すように, まず硫酸でPHを2~3に調節, 亜硫酸水素ナトリウムを添加した後, 水酸化ナトリウムで中和処理した. 生成するスラッジを高分子凝集剤を添加して沈澱させて, 取り出し, フィルタープレスした. この段階で約75%の含水率があり, これを所定の温度で乾燥した. 乾燥スラッジをポー

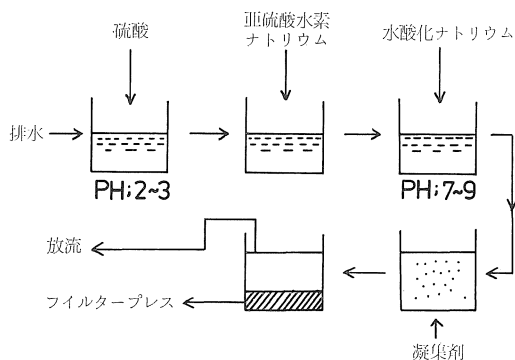


図1. スラッジの生成過程

ルミルに入れて粉碎して200メッシュ通過のものをゴム配合試料とした. 比較対照として用いた他のスラッジも同様の過程で生成するもので同じ処理をして用いた. 表1には原子吸光法で分析したスラッジの組成を示した. 備考にはめっき浴の通称名を記入した.

表1 スラッジの組成

スラッジ	成分 (mg/g)							備考
	Cr	Ni	Fe	Pb	F	Na	K	
S-1	235	—	21.5	1.46	1.21	7.04	3.96	ケイフツ化カリウム浴
S-2	87	—	23.0	0.50	0.87	7.63	0.24	ケイフツ化ナトリウム浴
S-3	116	—	9.7	0.22	—	6.81	—	サージエント浴
S-4	202	51.0	17.0	1.50	1.88	5.77	0.60	ニッケル分混入

表2 配合

	NR RSS#3	IR 2200	BR 1220	SBR 1507	NBR 230S	NBR-COOH 1072	EPDM 24	CR
ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5
酸化亜鉛 (3号)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
酸化マグネシウム	—	—	—	—	—	—	—	4.0
硫黄	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—
加硫促進剤	DM	1.0	—	—	—	—	—	—
	TT	—	1.0	—	—	—	—	0.5
	CZ	—	—	1.0	1.0	—	—	—
	TS	—	—	—	—	0.4	0.4	—
	M	—	—	—	—	—	—	0.5
Na-22	—	—	—	—	—	—	—	0.35
カーボンブラック	HAF	HAF	HAF	HAF	SRF	SRF	HAF	SRF
加硫温度 (°C)	160	160	140	140	170	170	160	160
加硫時間 (分)	20	20	20	20	10	10	15	30

### 2.2 供試ゴムおよび配合

本実験で使用したゴムの種類と基準配合, 加硫条件をまとめて表2に示した. 配合は最も簡単なものとし, カーボン配合では表2の純ゴム基準配合にHAF, またはSRFカーボンブラックを50PHR添加しただけとした.

混合には3インチ試験用ゴム練りロール機を用い, 加硫は所定の条件下, 200Kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス加硫した.

### 2.3 測定

引張試験は2号ダンベル型を用い, 東洋ボールドウィン社のテンシロンUTM-4-100型で500mm/分の引張速度で測定した. かたさ(JIS)はスプリング式の硬度計で測定した. 配合ゴムのムーニー粘度は島津製作所製ムーニー式ビスコメーターを用い, 1分間予熱してからローターを回転させ, 4分後の読みをムーニー粘度とした. 測定温度は100±1°Cとした. また, 配合ゴムの加硫曲線はムーニー式ビスコメーターおよび, モンサント社のレオメーターを用いて測定した. 網目濃度はベンゼンを溶媒として膨潤法によって測定した. 加硫ゴムの熱老化は所定の条件で島津製作所のギャー式熱老化試験機を用いて行った.

## 3. 結果および考察

### 3.1 スラッジ配合ゴムのムーニー粘度

200°Cで熱処理したスラッジ(S-1)を基準の純ゴム配合に2および5PHR添加してムーニー粘度ML<sub>1+4</sub>

(100±1°C) を測定した。その結果を表3に示した。

表3. スラッジ配合ゴムのムーニー粘度

ゴ ム	コントロール	S-1,2PHR	S-1,5PHR
NR	18.2	8.4	測定不能
IR	33.0	16.4	9.0
BR	41.5	38.2	33.4
SBR	45.5	40.7	37.5
NBR	46.5	42.3	40.4
EPDM	61.8	52.4	40.7

スラッジを配合したゴムのムーニー粘度はコントロールと比較してかなり低下し、特にNR,IR に対する効果が大きく、シャク剤としての使用が可能である。ゴムに固型物を配合すれば、粘度が上昇するのが通常であるが、スラッジのこの効果を解釈するのは困難である。本実験で用いたスラッジの粒径はゴム配合剤としては大きい。したがって、配合したスラッジは主鎖の機械的切断の助剤として作用するために、またスラッジとゴム分子が配位結合をしてこの点で分子切断が起るために粘度の低下をもたらすものと思われる。

3.2 NBR の加硫曲線

NBR のカーボンブラック配合に 200°Cで熱処理したスラッジ (S-1) を 5PHR 添加して、レオメーターを用いて170°C で測定した加硫曲線を図2に示した。コントロールと比較してトルクの立上り点は若干遅く、勾配

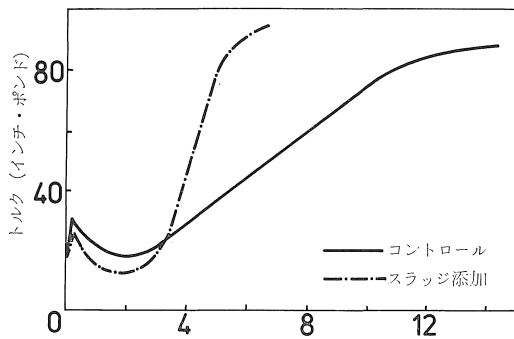


図2. スラッジ配合 NBR の加硫曲線

は約4倍程度になっている。また、加硫時間はスラッジの配合によって約1/2になる。本実験で用いたスラッジは極性基との相互作用によって加硫促進効果があることがうかがわれる。

3.3 スラッジの熱処理温度の影響

スラッジ (S-1) の熱処理温度を100~600°C に変化させ、NBRのカーボンブラック配合に 5PHR 添加した。それぞれの加硫ゴムの引張測定の結果を表4に示す。

表4. スラッジ熱処理温度とNBR加硫物の物性

熱処理温度 (°C)	100% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	300% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)
100	26	142	172	430
150	34	156	182	360
200	50	195	230	350
400	32	165	201	340
600	28	150	165	315
コントロール	30	160	197	380

100~150°Cでは完全に水分を除去することが困難であった若干の発泡を伴ない物性的にかなり劣っている。また、600°Cでの高温処理を行ったスラッジの効果は全く認められなく、200°Cでの処理が最も顕著に効果が現われている。スラッジを空气中で加熱した場合、含まれる3価クロムは水溶性の6価クロムに移行することが報告されている。6価クロム濃度は300°C以上から徐々に増加し、400°Cで最高になる。

さて、上と同じ NBR の配合に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> を5PHR 添加した場合には加硫物の物性は全く向上しないことを認めた。したがって、複雑なスラッジ組成成分

表5. 各種ゴムに対するスラッジの添加 (純ゴム配合)

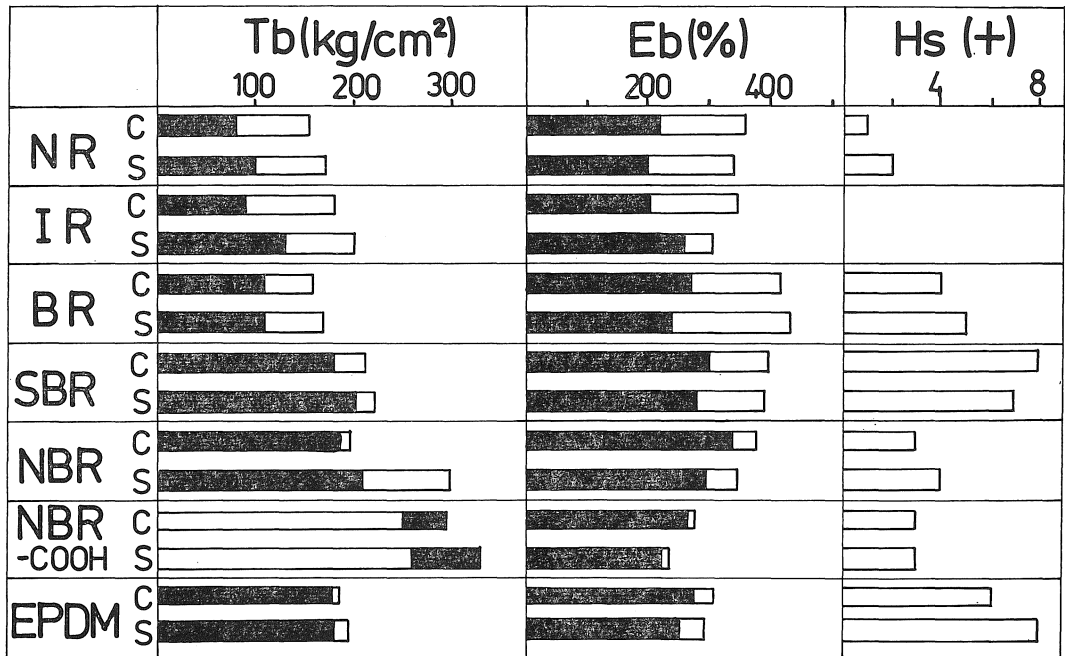
ゴム	スラッジ	かたさ (JIS)	300% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)
IR	コントロール	35	8.3	70.2	913
	S-1	36	12.6	99.1	824
	S-2	37	13.4	105.4	810
	S-3	35	7.7	68.4	683
	S-4	35	8.9	85.3	805
BR	コントロール	47	—	14.5	260
	S-1	45	14.6	29.8	380
	S-2	53	18.2	46.5	558
	S-3	49	11.8	13.7	365
	S-4	54	16.9	27.0	454
SBR	コントロール	42	—	13.9	290
	S-1	45	12.2	26.3	594
	S-2	44	12.0	31.5	631
	S-3	45	12.8	17.8	452
	S-4	45	13.4	18.3	444
NBR	コントロール	50	19.2	27.9	500
	S-1	55	19.9	72.8	606
	S-2	56	22.4	79.6	535
	S-3	48	17.6	24.3	526
	S-4	54	18.5	38.4	454
NBR -COOH	コントロール	67	44.8	127.1	470
	S-1	69	83.6	189.8	451
	S-2	69	95.2	251.8	447
	S-3	68	56.1	134.5	409
	S-4	69	70.2	165.7	380
EPDM	コントロール	45	—	18.5	160
	S-1	48	—	28.2	290
	S-2	47	23.5	27.5	335
	S-3	44	—	18.3	250
	S-4	46	—	21.9	225

が加硫条件下に相の転位または結晶形態の変化を起して架橋反応に寄与しているものと考えられるが確証は得られていない。

3.4 純ゴム配合ゴムに対するスラッジの添加

表1に示した4種のスラッジを各種ゴムの純ゴム配合系に添加した場合の引張試験結果を表5にまとめて示した。各スラッジは200°Cで処理したものであり、添加量はすべて5PHRとした。スラッジS-1, S-2は加硫ゴムの物性向上にかなり寄与していることがわかるが、S-3

の効果は期待できない。S-1, S-2はめっき浴に電着速度を上げるためにケイフツ化物を約5g/l添加した浴から排出されるものであり、S-3は無水クロム酸と硫酸からなるサージエント浴からの排出物である。したがって、引張試験結果に認められる差はこの微量成分が関与しているのかも知れない。スラッジの添加によって大幅に物性が改良されるゴムはNBR, NBR-COOHであり、添加したスラッジと側鎖との間に何らかの相互作用があるものと考えられる。



C; コントロール, S; スラッジ添加 □; 熱老化前, ■; 熱老化後  
Tb: 引張強さ, Eb: 伸び, Hs(+); 熱老化後のかたさ増加

図3. 各種ゴムに対するスラッジの添加効果 (カーボンブラック配合)

3.5 カーボンブラック配合ゴムに対するスラッジの添加と耐熱老化性

各種ゴムのカーボンブラック配合に対して200°C処理のスラッジ(S-1)を5PHR添加した。引張試験の結果を図3に示した。純ゴム配合の場合と同様に物性の向上が認められる。また、NR, BR, SBR, NBRは100°C, EPDMは150°Cでそれぞれ70時間空気中で熱老化した後の物性も図3に示した。最初、重金属を含むスラッジの配合系では耐熱老化性に劣るのではないかと予測されたが、コントロールと比較して大差がなく、優れているものも多い。

3.6 スラッジ配合ゴムの接着性

各種ゴムのカーボンブラック配合にスラッジ(S-1)

を5PHR添加し、ナイロン帆布、真ちゅう板との加硫接着を行ない、はく離強度を測定した。その結果を表6

表6. スラッジ配合ゴムの接着性

ゴム	はく離強度 (Kg)			
	ナイロン帆布		真ちゅう板	
	コントロール	スラッジ配合	コントロール	スラッジ配合
NR	4.2	15.6	12.8	凝集破壊
NBR	2.1	11.9	12.6	29.5
NBR-COOH	2.0	11.6	14.5	30.4
SBR	2.0	10.8	9.9	19.6
BR	1.5	9.5	9.2	凝集破壊
EPDM	1.5	10.2	2.2	22.5

にまとめて示した。

被着体の真ちゅう板は濃硫酸 100ml, 濃硝酸 100ml および酸化亜鉛 2g から成る処理液中に3秒浸漬し, 水洗後乾燥したものをを用い, ナイロン帆布はナイロン-66 であや織のものをそのまま使用した. 接着面は  $1 \times 5 \text{cm}^2$  としはく離強度を求めた. スラッジの添加によっていずれのゴムでも接着性が大幅に改良されることがわかる.

3.7 めっきスラッジによる CR の加硫

これまでの検討で各種ゴムのうち, 特にNBR, NBR-COOHのように極性ゴムに対するスラッジの添加効果が

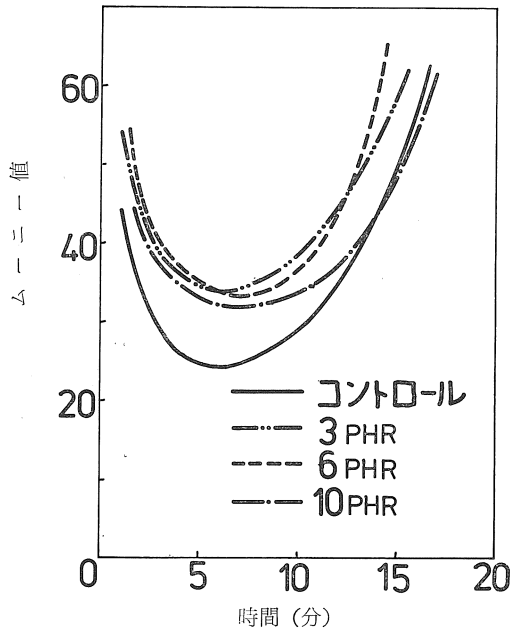


図4. スラッジ配合 CR の添加曲線

大であることが認められた. そこで CR を取り上げ詳細に検討したところ, 機構は判然としませんが, スラッジが架橋反応に関与していることがわかった. ここで用いたスラッジはすべて  $200^\circ\text{C}$  で処理したS-1である.

まず, CRの純ゴム配合(表2)にスラッジを 1.0~10.0 PHR 配合してその効果を検討した. 図4にムーニー粘度計を用いて  $125^\circ\text{C}$  で測定したスラッジ配合ゴムの加硫曲線をコントロールと比較して示した. 基準配合に比べてスラッジ配合系での粘度は高くなっているが, 6,10PHR 添加ではスコーチ安定性が向上していることがわかる.

表7には加硫ゴムの物性を示した. スラッジの添加量に従って引張強さは増加する傾向が見られる.

つぎに, CR の純ゴム配合系で酸化マグネシウム, 酸化亜鉛の代用にスラッジを使用した. 配合および物性を表8に, また, それぞれの配合でのムーニー粘度計 ( $125^\circ\text{C}$ ) から求めた加硫曲線を図5に示した. 実験番号(1)は酸化亜鉛, (2)は酸化マグネシウムの代りにスラッ

表7. CR 純ゴム配合に対するスラッジの添加

スラッジ添加量 (PHR)	100% モジュラス ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	引張強さ ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	伸び (%)
0	9.2	108.2	640
1	11.0	111.4	640
3	11.3	126.8	660
6	12.5	130.3	700
10	10.5	140.1	725

表8. 酸化マグネシウム, 酸化亜鉛の代用としてのスラッジの使用

番号	1	2	3	4	5
配					
CR	100	100	100	100	100
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化マグネシウム	4.0	—	4.0	—	—
酸化亜鉛	—	5.0	—	5.0	—
スラッジ	5.0	4.0	—	—	5.0
加硫促進剤Na-22	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
物					
100% モジュラス ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	7.5	7.6	6.1	6.8	6.8
300% モジュラス ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	11.1	13.8	9.2	11.5	12.8
性					
引張強さ ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	123	128	94	101	110
伸び (%)	900	800	1000	880	820
網目濃度 ( $\text{モル}/\text{cc} \times 10^4$ )	0.32	0.61	0.28	0.46	0.50

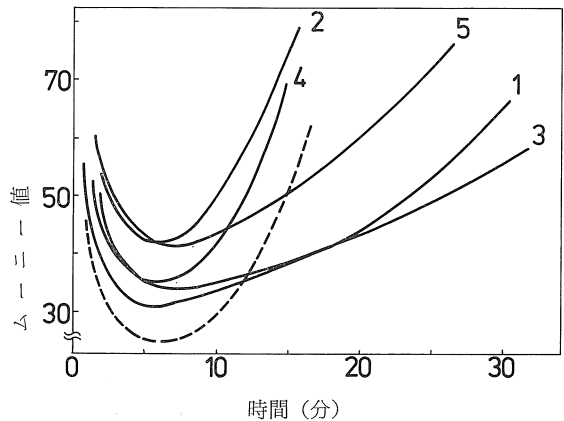


図5. 表6の配合における加硫曲線

ジを用いたものであり, (5)は両者ともぬいたスラッジ単独使用の配合である. (3)と(4)は(5)と比較するために酸化マグネシウム, 酸化亜鉛単独使用の配合である. 図5中の番号は実験番号を示し, 波線はコントロールの加硫曲線である. (1)と(2)を比較すれば, 加硫は(1)の方がかなり早く, (3), (4)および(5)の曲線の比較では(4)が最も早い. 加硫助剤としての作用は酸化亜鉛>スラッジ>酸化マグ

ネシウムの順である。CR に対する酸化亜鉛，酸化マグネシウムは加硫助剤として，また遊離する塩素の吸収剤として発泡を抑制する作用がある。スラッジ単独使用（番号(5)）の場合に全く発泡は認められない。表7の物性の比較で全体に加硫があまいようであるが，単独使用の場合にはスラッジが最も良く，酸化亜鉛との併用（番号(2)）とするとさらに向上する。膨潤法から求めた網目濃度もスラッジ配合系の方が高くスラッジがかなりの割合でCRの架橋形態に寄与しているものと考えられる。加硫曲線および引張試験の結果から判断してCRの基準配合剤のうち，スラッジは少なくとも酸化マグネシウムの代用として使用し得る。

表9. 加硫促進剤Na-22を除いた場合のCRの加硫

番号	1	2	3	4	5	6
配	C R	100	100	100	100	100
合	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(PHR)	酸化亜鉛	5.0	—	—	—	—
	酸化マグネシウム	—	4.0	—	—	—
	スラッジ	—	—	1	3	6
物	100% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	6.8	6.3	8.2	8.8	7.3
	300% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	9.9	8.1	14.5	14.3	10.7
性	引張強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	8.3	64	22	38	118
	伸び (%)	900	1140	540	630	1040
	網目濃度 (モル/cc×10 <sup>4</sup> )	0.34	0.17	0.22	0.32	0.39

CRは加硫剤を加えなくても加熱だけで架橋反応を起こすことが知られている。一般には酸化亜鉛—酸化マグネシウム—有機促進剤の系で加硫が行なわれているが，

表10. CRに対するスラッジの添加(カーボンブラック配合)

番号	1	2	3	4	5
配	C R	100	100	100	100
合	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5
(PHR)	酸化マグネシウム	4.0	4.0	4.0	4.0
	酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0
	加硫促進剤Na-22	0.35	0.35	0.35	0.35
	SRFカーボンブラック	30	30	30	15
	スラッジ	—	3	6	15
物	かたさ (JIS)	58	55	57	58
	100% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	20.3	16.4	18.5	24.1
性	300% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	45.3	38.7	41.6	52.3
	引張強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	180	179	182	196
	伸び (%)	500	700	710	600

ここで有機促進剤として用いたNa-22を加えない系での加硫を検討した。すなわち，酸化亜鉛，酸化マグネシウム，およびスラッジだけをそれぞれ配合した場合であって，スラッジの配合量は1.0~10.0PHRとした。配合および測定した加硫物特性を表9に示した。

CRはスラッジ単独でも充分加硫することができ，6および10PHRの配合では酸化亜鉛や酸化マグネシウム単独配合よりも物性的にかなり優位である。加硫温度，時間などの加硫諸条件を調節すれば，さらに物性が向上するものと期待される。

つぎにCRのカーボンブラック配合におけるスラッジの添加効果について検討した。配合および引張特性を表10に示した。番号(1)はコントロールであり，(2)と(3)ではスラッジの添加効果を検討し，(4)と(5)はカーボンブラックの一部または全部をスラッジに置き換えた配合系である。カーボンブラック配合系でもスラッジの添加効果が若干ではあるがうかがわれる。カーボンブラックを全部スラッジで置き換えてもかなりの強度を有していることがわかる。ここで用いたスラッジは200メッシュ通過のものであり，ゴム配合剤としては粒径が大きく，さらに微細化すれば，大きな充填効果が期待できる。

#### 4. まとめ

以上で述べたように，クロムを主成分とするめっきスラッジを各種ゴムに添加したところつぎのようなことがわかった。

1), スラッジ配合ゴムのムーニー粘度は大幅に低下する。特にNR, IRに対する効果は顕著であり，スラッジがゴムのシャク解剤として使用できる。

2), 純ゴム配合にスラッジを添加すると加硫物特性が向上する。NBRのような極性ゴムは加硫促進効果があり，引張強さが2~3倍になる。

3), スラッジの熱処理温度は200°C程度が適している。

4), カーボンブラック配合でもスラッジの添加によって物性が向上し，耐熱老化性はコントロールと比較して差がない。

5), CRに対してはスラッジが加硫剤または加硫助剤としての作用があることが認められた。

6), スラッジの配合によってゴムの接着性が大幅に改良された。

(昭和49年4月3日 日本化学会第30春季年会および  
昭和49年5月23日, 日本ゴム協会第41回通常総会研究発表講演会にて発表)

文 献

- 1) 沢田徳重, 特許公開公報, 48-11332.
- 2) 稲垣慎二, 沢田徳重, 特許願, 109927 (1973).
- 3) 小出昭悟, 金属表面技術協会第47回学術講演会要

旨集P.154 (1973).

- 4) 木原 博, 呉工業試験場報告, **15**, 18 (1972).
- 5) 稲垣甲子郎, 工技連第8回公害シンポジウム要旨集 P.17 (1973).
- 6) 岡本 弘, 稲垣慎二, 沢田徳重, 特許願, 41,532 (1974).
- 7) P. J. Flory, J. Phys.Chem, **44**, 799 (1952).