

悪臭のしない硫化物法

—— 硫化水素ガスセンサーを用いた硫化物法による重金属廃水の高度処理と金属の回収・リサイクル

藤原宣昭

株式会社アクアテック

松浪豊和

株式会社アクアテック

横山昌夫

株式会社みすず工業

大日方正憲

株式会社みすず工業

硫化物法は硫化剤添加が過剰になると、毒性があり悪臭がする硫化水素が発生するし、処理液がコロイド化する。反応時に発生する硫化水素をガスセンサーでモニターしながら、硫化剤の添加を制御すると上記の欠点が完全に解決した。悪臭を出さずに硫化物法により重金属廃水処理が工業規模で行われた。発生するスラッジ（硫化ニッケル）は水酸化物法の 1/3 程度で金属製錬所にかんがりの金額で売却できた。

はじめに

人類は金属を利用し、発展してきた。1900年代よりその使用量は増え、とりわけ、第2次大戦後は急激に増えている。近年、我々の社会は第2次産業革命というべくコンピューター社会に突入し、とりわけ、銅、錫、銀、金などの使用量は今後ますます増加するものと予測される。一方、金属資源は無限のものでなく、一部の金属を除いて、その可採年数は50年未満のものが多い。金属は元素であり、本来リサイクルしやすい物質であるが、再利用率は鉄、アルミニウムなどでも40%程度、その他大部分の金属は10%以下と低い。再利用の内容もスクラップからのものがほとんどで、排水スラッジからの回収・再利用はまれである。資源の枯渇と埋立最終処分地の不足が叫ばれている中、排水処理工程から発生する有価金属含有スラッジは、再利用されないまま埋立最終処分地などに、廃棄処分される場合がほとんどである¹⁾。

最近、内分泌攪乱物質（いわゆる環境ホルモン）の問題がクローズアップされてきた。これは公害規制の概念を変える出来事と我々は考え

ている。これまで、低濃度（水質規制値）まで下げれば、環境に放出しても環境に悪い影響が出ないと考えられてきた。しかし、この概念はいわゆる環境ホルモン問題の出現で崩れつつある。今後の科学の進歩に伴って、この問題がもっと深刻な問題になると予測する。錫、水銀を含む有機化合物中に、環境ホルモンの疑いが持たれているものがあり、金属スラッジが投棄されていることも問題を起こす可能性が否定できない。このような情勢の中で、今後の技術動向としてはますます、クローズド化、リサイクル・ゼロエミッションの「物質循環」の方向が強まると考えられる。ISO 14000でもこれは重要な課題と位置づけられている。

1 従来技術の問題点と新しい処理方法の開発

1.1 従来技術の問題点²⁾

現在行われている重金属排水処理法は石灰などのアルカリを添加し、金属水酸化物として沈殿させ、固液分離する方法がほとんどである。pHを通して反応制御が容易で、プロセスの安全性も高い。しかし、このプロセスから発生す

るスラッジは嵩も大きく、結晶水や雑塩も多いために、有価物として金属製錬所へ持ち込み、乾式製錬プロセスを通して金属成分を回収すること（山元還元）が困難である。一方、硫化物法は水酸化物法と比べて、処理水中の金属イオン濃度を低い値まで下げられ（高度処理可能）、しかも、発生スラッジも少なく、比較的、山元還元しやすいなど、非常に優れている。しかし、この技術はほとんど普及していない。その理由は以下のような問題点にある。

- 1) 硫化剤の添加制御が難しい。
- 2) 沈殿生成物が微細で凝集しにくくコロイド化しやすい。高分子凝集剤が効きにくい。
- 3) 有毒な硫化水素ガス発生の危険がある。硫化水素は人体に有害で毒性、腐食性があり、ごく微量でも悪臭がする。

この技術を現実のものにするには上記三つの問題点を克服せねばならない。

1.2 新しい処理方法の開発

1)については、我々の2年間の研究成果が実り、金属イオンを含む溶液中の硫化物の生成反応の進行と硫化水素ガス発生の間に、図1に示すような関係があることを確認した。重金属イオンを含む廃水に硫化剤を添加して、硫化物を沈殿させる場合、反応槽内では金属イオンが残留する間は、たとえ、pHが低くても、式(1)の反応が式(2)の反応に先行し、金属硫化物の沈殿によって、液中の金属イオンの濃度が十分に低くなってから、硫化水素ガスが発生する。

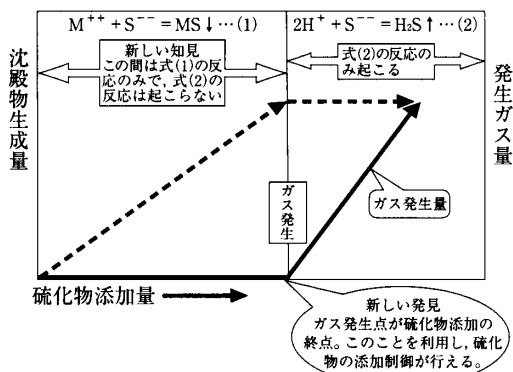


図1 硫化物処理法における金属イオンと硫化物イオンの反応とそのとき発生する硫化水素ガスの関係



Mは金属イオンを示す。2価と仮定

この知見に基づき、硫化物添加制御方法を発明した（現在国際特許を申請中）。その方法で硫化ソーダの添加制御をすれば、正確・安価・安定して硫化物沈殿プロセスを制御できることが、中規模連続式重金属排水処理実験装置（図2）で証明された。もちろん、回分式でも処理は問題なく行われる。

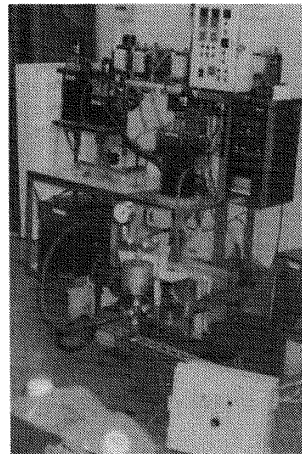


図2 実験機

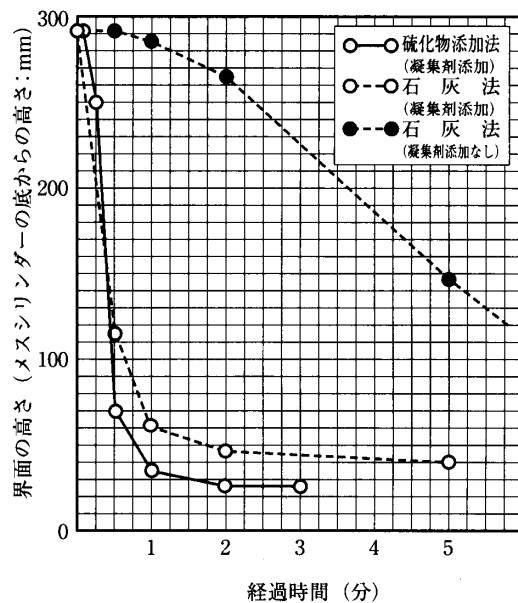


図3 沈降性の比較

これまで、試薬による合成標準廃水や鉛電池工場、化学工場などのCu, Ni, Pb, Zn, Se, As, Mn, Feなど、重金属イオンを含む廃水に対して試行して、大部分の重金属は検出限界以下まで処理できた。

2)については、硫化物添加制御を適正に行うとコロイド化しないため、2)の問題は大方解決する。筆者らの最近の研究で、一般に金属硫化物の沈殿生成物は凝集剤が効かないといわれているが、当社は特殊な凝集剤を今回開発した。また、凝集後のフロックの沈降性も、ろ過性も、従来法（水酸化物法）よりもよい結果を得ている。図3は反応スラリーを1 lのメスシリンダーに入れ、上澄み液と沈殿物との界面の高さを時間ごとにプロットしたものである。高分子凝集剤添加の水酸化法（石灰法）よりもよい結果である。

3)についてもガスセンサーによる硫化剤の添加制御を行うと、処理液中に硫化物イオンがほとんど残らないので、反応槽の液相では、若干硫化水素の臭いはするものの、後続の凝集槽、沈殿槽、脱水機では臭いがしない。安全のために反応槽などに排気ダクトを取り付け、ガスを吸引し、小型スクラバーで処理する。スクラバーの捕集液は硫化ソーダ溶液として、反応槽に送り使用する。

2 フローシート

硫化剤の添加を硫化水素ガスセンサーを用いて制御する新開発硫化物法（SSプロセスと呼

ぶ）のフローシート図を図4に示す。基本的には水酸化物法とあまり変わらない。異なる点は、

- 1) 反応槽，凝集槽，沈降槽上部に蓋をし，排気ダクトが設置されている。
- 2) 排気系に小型スクラバーが設置されている。
- 3) 硫化水素モニターが設置されている。
- 4) 硫化剤のタンクと薬注ポンプが設置されている。

基本的なフローは変わらないため、既設設備の改造でも実施可能である。逆に、SSプロセスを水酸化物法に戻すことも容易である。

図4の重金属含有廃水は原水槽から連続的に反応槽に送られる。pH計の指示で苛性ソーダ又は硫酸が入れられ、その廃水に合ったpHに制御される。反応槽に原水が入ると同時に硫化剤の添加が行われる。一定時間滞留させて、式(1)の反応を進め、その後、次工程にオーバーフローさせる。反応槽内で余剰の硫化物イオンが出始めるとほぼ同時に、式(2)の反応が起こり、硫化水素ガスが発生し、そのガスは硫化水素モニターで検知され、信号が出て、硫化剤ポンプが停止する。原水はこの間も反応槽へ、連続的に入ってくるので、余剰の硫化物イオンは消費される。そして、硫化水素ガスが反応槽で検出されなくなり、硫化水素モニターの指示で再び、硫化剤の添加が始まる。

反応槽よりオーバーフローしてきた処理液中の金属硫化物の沈殿は非常に細かいので、凝集剤を加え粒子径を大きくし、沈降性、ろ過性、

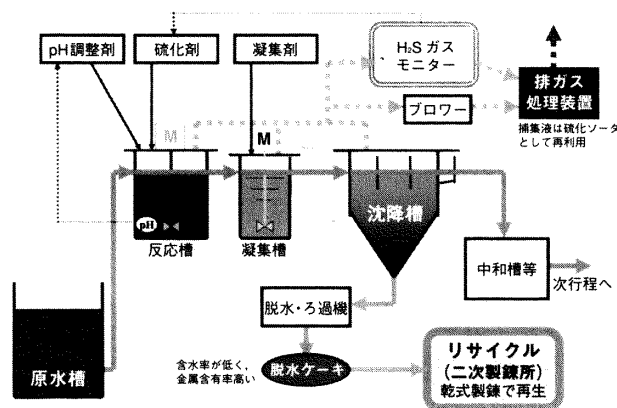


図4 SSプロセスフローシート

脱水性をよくする。硫化物懸濁物は凝集槽で一定時間滞留後、沈殿槽に入れられ、固液分離される。上澄み液は処理後液としてオーバーフローし、次工程に行く。

一方、沈殿槽下部のスラリーはフィルタープレスに送られ脱水ろ過が行われる。反応槽内部以外では硫化水素ガスの臭気はしない。

3 株式会社みすず工業での実施

硫化水素ガスセンサーによるSSプロセスは2001年11月幕張メッセで行われた環境展で初めて、この世に紹介され注目を集めたが、実機として稼働するまでにさらに3年近くを費やした。

遅くなった理由は、

- 1) 硫化水素の漏洩を懸念するユーザーの心配を払拭できなかった（小型の実験機はあったが、工業規模のデモ機は所有していなかったため工業規模での実証ができなかった）。
- 2) 現在、ニッケルスラッジを処理している製錬所は国内で1社しかなく、SSプロセスから発生するスラッジが、この製錬所が行っている溶媒抽出法と合わないため、山元還元先がなかなか見つからなかった。

しかしながら、発表当初からこの技術に注目し、無電解ニッケルめっきの老廃液の処理に適用しようとしたのが、長野市内にある中堅の産業廃棄物中間処理会社「株式会社みすず工業」である。老廃液に第二鉄イオンを含む廃酸をまぜた後、石灰を添加して、pHをアルカリ側にし、沈殿物をフィルタープレスで脱水ろ過する方法で処理していた。ニッケルが多く含まれているにもかかわらず、脱水ケーキは山元還元できず、管理型埋め立て処分場にて、有償で埋め立て処分されていた。

「ニッケルを何とか回収・リサイクルする事業を行いたい」という強い意志が示され、以後、株式会社アクアテックと株式会社みすず工業は、小型実験機で処理実験を繰り返した。処理性能のよさには確信が持てた。そして、発生スラッジを国内製錬会社、中間引取り会社などに持ち込み、交渉を重ねたがよい結果が得られず、

この事業は頓挫したかにみえた。

しかしながら、最後に米国の金属回収会社に売却できる話がまとまり、横浜港渡りで、このスラッジはニッケル製錬用鉱石として、米国へ輸出されることとなった。製錬関係者の話によると、ニッケル以外の銅などの金属硫化物は、国内製錬会社で問題なく製錬が行える。硫化ニッケルスラッジも量がまとまれば、溶媒抽出法以外の製錬方法の復活も可能性があるとのことであった。

ガスセンサーで硫化剤の添加を制御する新開発硫化物法（SSプロセス）は、2004年10月株式会社みすず工業で実施された。工業規模での実施は世界で初めてのことである。今回は、無電解ニッケルめっき老廃液よりニッケルを回収し、そのスラッジを鉱石として鉱山に山元還元する試みである。設備内容については図5～図6に示す。

その実施結果をまとめると、

- 1) 処理工程中硫化水素ガスの臭いはしない。また、硫化物法特有の沈殿生成物の微細化やコロイド化も起こらない。硫化物法は原理的には非常に優れた重金属廃水処理法であったが、硫化水素ガスの悪臭やコロイド化の問題でこれまで普及が制限されていたが、今回の硫化水素ガスセンサーで硫化剤添加を制御する方式でこれらの問題を

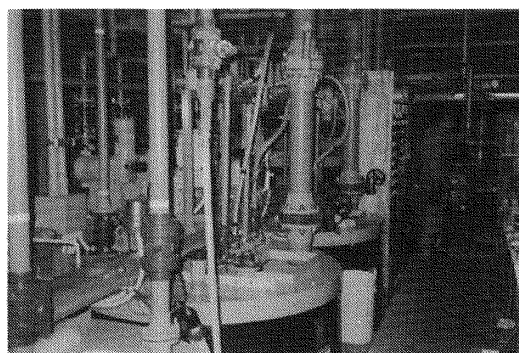


図5 硫化水素ガスセンサーによるSSプロセス(1) 回分式反応槽、同一規模のものが2系列、既設工場内に設置されている。反応槽の蓋をしめ、局所排気装置が設置されている。反応終了時、反応槽の液に硫化水素の臭いがわずかに残るが、他の部分では液は硫化水素の臭いはしない。

解決できた。

- 2) スラッジの発生量は従来法の 1/3 に削減された。含水率は表 1 に示すように 40 % 程度であるが、1 か月放置すると、含水率は 20 % 以下となる。それ故、脱水ケーキ中のニッケル含有率は従来法より遙かにリッチである。

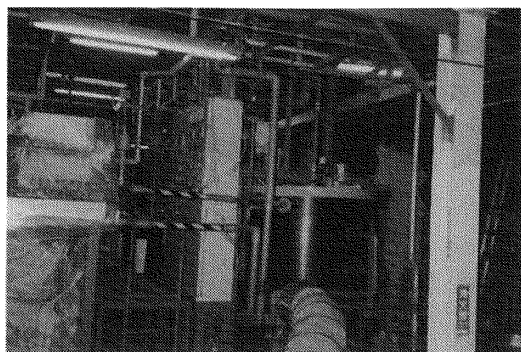


図 6 硫化水素ガスセンサーによる SS プロセス (2) 中央タンクに、反応終了後のスラリーを入れ、沈降させる。上澄みは上部配管のバルブを通して排出し、濃縮スラッジは左側のフィルタープレスで脱水・ろ過する。

- 3) 従来、この工場では塩化第二鉄などの無機凝集剤を添加しないと処理できなかったが、今回無機凝集剤は一切使用せずに良好な結果を得た。
- 4) 従来法では、処理後液のニッケル濃度は無機凝集剤を添加しても、十分に下がらなかったが、今回数 mg/l 程度まで下がり (表 1)、排水からのニッケル除去率は 99.9 % の高効率である。
- 5) 脱水ケーキは一定の金額で売却できることが分かった。従来法では発生スラッジ量が多く、それをニッケル製錬原料としては売却できず、処分費を払って、産業廃棄物として処分していた。

4 異種金属の分離回収

図 7³⁾ のように、各種金属硫化物の安定域が pH によって異なる。これを利用し、異種金属の分離回収できる可能性がある。Cu は他の金属と硫化物の安定域が離れているので容易に分けられる。

表 1 実液処理結果

日付	処理バッチ	原水 Ni 濃度	処理 pH	凝結剤添加時間	残留 Ni 濃度	脱水バッチ	含水率	Ni*含有率
10/1	①	5 000 mg/l	7.0	15 ~ 30 分	—	①	42 %	32 %
10/2	②	5 000	7.5	15 ~ 30 分	—			
10/4	③	5 000	7.0	15 ~ 30 分	1.4 mg/l			
10/4	④	5 000	7.5	30 分	4.3	②	46 %	36 %
10/4	⑤	5 000	6.5	30 分	1.5			
10/5	⑥	5 000	6.5	30 分	2.4			
10/5	⑦	5 000	6.5	無	2.4	③	38 %	26.5 %
10/6	⑧	7 000	6.5	無	5.4			
10/6	⑨	7 000	7.0	無	0.9			
10/7	⑩	6 000	7.0	10 分	5.7	④	44 %	30.7 %
10/7	⑪	6 000	7.0	10 分	3.0			
10/7	⑫	6 000	7.0	10 分	10.1			
10/8	⑬	5 000	6.0	10 分	1.2	⑤	42 %	33.2 %
10/8	⑭	5 000	6.0	10 分	2.2			
10/8	⑮	5 000	6.0	10 分	0.5			
10/8	⑯	5 000	6.0	10 分	0.5			

※ Ni 含有率は乾燥後の固形分中の含有量、今後のスラッジの洗浄技術で不純物が除去できると思われるのでさらによくなると予測できる。

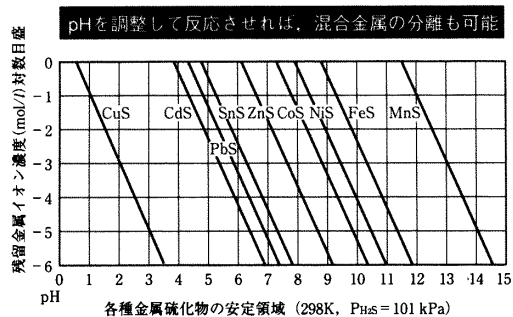


図7 混合金属分離回収の可能性

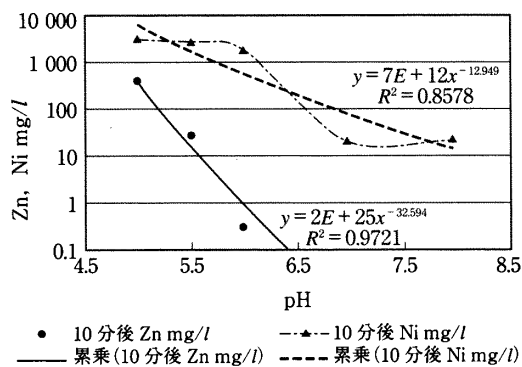


図8 pHとNi, Zn濃度の関係

実廃液 (Ni: 3 600 mg/l と Zn: 600 mg/l の混合廃液) を pH を変えて処理した場合の結果を図8に示す。pH 6で硫化物を沈殿させ、固液分離後、ろ液のpHを8に上げてニッケルを沈殿させる。回収亜鉛硫化物にニッケルは少し含まれるが、回収ニッケル硫化物中の亜鉛は0.02%以下と推定される。

筆者らはこれまで、Cu, Ni, Zn, Pb, Se, As, Mn, Feについて硫化物法の実験を行ったが、実際の廃水での最適pHは図7に示す熱力学的な期待値とかなり離れている。個々の金属の最適pHについての説明はここでは省くが、金属によってはpHが予測値よりも、かなり低い方に寄っており、今後、基礎実験を積み、SSプロセスにおける各金属の最適pHのデータを明らかにする必要がある。

5 経費試算

従来法の水酸化物法とSSプロセスとの経費を比較したのが表2と表3である。一定の前提条件を設けて試算した。今回、工場規模の実施

例でもランニングコストが下がった上に、脱水ケーキが売却できるメリットが出て、経済性でも高い評価が得られる。今後、不純物の除去技術の開発などにより、脱水ケーキのグレードを上げ、鉱山の引き取り価格を上げれば、さらに利益を生むと思われる。

6 SSプロセスの応用用途

今回開発されたSSプロセスでどのようなことができるのか、再度確認のために、以下のよう整理してみた。

(1) 金属の循環使用

大方の金属は硫化物を形成するので、廃液中の金属イオンに関しては回収・リサイクルが可能で広い範囲の金属が対象になる。

(2) 重金属廃水の高度処理

錫、水銀およびこれらの化合物などいわゆる環境ホルモンの疑いがかけられており、最近、亜鉛、マンガンなど水性生物に悪い働きがある例もあり、今後、より低濃度さらには不検出まで処理できる重金属廃水処理法の開発が求められている。多くの金属について、硫化物の溶解度積は水酸化物に比べ、非常に小さい。

(3) 廃水処理スラッジの大幅な削減

水酸化物法の1/3程度になる。また、現行の重金属廃水処理法の水酸化法では鉛、亜鉛、カドミウム、ヒ素、水銀などは処理しにくいので、多量の鉄イオンやアルミニウムなど添加し、共沈作用を利用し処理しているため、多量のスラッジが発生している。SSプロセスではこれらの金属硫化物生成に基づくためにスラッジ量は少ない。

(4) 重金属廃水処理を阻害する要素の克服

金属イオンと錯化剤、キレート剤、アンモニアなどが共存すると、水酸化物法による重金属の処理が困難になり、鉄、アルミニウムなどの無機凝集剤を大量に添加する必要がある。又は、キレート液やキレート樹脂を使用する廃水処理がとられている。SSプロセスでは適切な反応条件の下で、金属硫化物を生成することで、スラッジの発生が少なく安価な処理方法が実現できる。

表2 試算条件（廃水量は10 m³/日，8時間連続，1か月30日，Ni濃度6000 mg/l）

項目	従来法（水酸化法）	改良型硫化物法
イニシャルコスト	20 000 000	25 000 000
薬剤費	石 灰： 85 100	硫 化 剤： 171 700
	p H 調 整 済： 15 000	pH調整済： 15 000
	高 分 子 凝 集 剤： 1 800	凝 結 剤： 14 400
	塩 化 第 二 鉄 75 000	
	小計 176 900	201 100
スラッジ	産廃処理費	スラッジ処理費 489 000
処分費	有価金属売却益	0
メンテナンス・消耗品費	33 333	41 667
電力・給水費	54 000	54 000
人件費	120 000	120 000
減価償却費	238 095	297 619
合 計	1 111 328	260 386 (850 942円経費が削減できる)

表3 試算条件（廃水量は10 m³/h，24時間連続，1か月30日，Ni濃度250 mg/l）

項目	従来法（水酸化法）	改良型硫化物法
イニシャルコスト	40 000 000	45 000 000
薬剤費	石 灰： 85 100	硫 化 剤： 171 700
	p H 調 整 済： 72 000	pH調整済： 72 000
	高 分 子 凝 集 剤： 43 200	凝 結 剤： 86 400
	塩 化 第 二 鉄 75 000	
	小計 275 300	330 100
スラッジ	産廃処理費	スラッジ処理費 489 000
処分費	有価金属売却益	0
メンテナンス・消耗品費	58 333	75 000
電力・給水費	318 000	318 000
人件費	200 000	200 000
減価償却費	476 190	535 714
合 計	1 816 823	1 004 814 (従来法よりも812 009円/月安い)

(5) 異種金属の分離回収

複数金属イオンが廃水に存在する場合，分離回収できれば，回収物を製錬する場合もやりやすい。安価に，異種金属の分離回収できる廃水処理システムは夢である。pHを変えて硫化物との反応を起こさせると，ある程度の金属の分離が可能。

(6) 湿式製錬における硫化剤の添加方式の改善

湿式製錬で硫化物法が広く使用されているが，その添加方式はORPによる制御が考えら

れている。添加不足であると金属イオンが残留し，入れすぎると硫化水素の発生が心配されるだけでなく，金属多硫化物が生成して，沈殿物が再溶解する。硫化水素センサーの採用によって，正確な添加方式が確立できた。

(7) 硫化物廃棄物の対策

硫化水素や硫化物の廃棄物は石油精製の脱硫工程，化学工業，メタン発酵装置などかなりの産業分野で排出されており，悪臭，腐食性もあり厄介な廃棄物である。これらの有効利用にSSプロセスは役に立つ。

7 ガスセンサーによる液中化学反応制御の試みと将来の可能性

この半世紀の間、水処理における化学反応制御のほとんどが、pH又は、ORPに基づいて行われている。今回考案したSSプロセスの場合は、液中のわずかな硫化イオンの濃度変化でも、発生ガス濃度が大きく変化する。それを最近発展が目覚ましいガスセンサー技術で検出測定して、硫化剤の添加の制御に適用することを試みた。その結果予想以上のよい結果が得られた。液中化学反応と発生ガスの間に定量的な関係があり、発生ガスを検知する敏感なガスセンサーがあれば、極めて正確な反応制御が可能である。

(1) ガスセンサーによる制御技術の利点

- 1) 極めて感度がよい（今回の硫化物法の場合、反応液中の S^{2-} が $0 \rightarrow 0.002 \text{ mg/l}$ の濃度変化を起こすと H_2S のセンサー入口濃度は $0 \rightarrow 50 \text{ ppm}$ のガスが検知される）。
- 2) センサーはpHやORP電極のように汚れた液の中にセンサー部分を浸漬しない。ガスが発生しない間は、センサーは新鮮な空気でクリーニングされ、感度を保つ。
- 3) 比較的価格が安い。

(2) ガスセンサーの欠点

- 1) 目的に合ったセンサーがない場合はシステムは当然ながら構成できない。
- 2) 実施に当たっては種々のテクニック（ノウハウ）がいる。

筆者らは、この技術を開発後、微生物による脱窒工程のメタノール添加制御技術に同様な手法を用い、開発に成功している。メタノールモ

ニターはすでに7プラントで稼働し、この手法が反応制御に有効なことが立証されている。この方法は今後、水処理分野に限らず、ほかの産業分野でも応用実施されると思っている。

8 結 語

硫化水素の悪臭を発生させることなく、硫化物法による重金属イオン含有廃水の処理が、実現できた。しかも、すべての評価指標が予想を上回るよい結果であった。また7か月間、トラブルなしで稼働しこのシステムは工業的にも安定なものである。

SSプロセスが将来、水酸化法に代わって、主要な重金属廃水処理法になると確信できた。しかしながら、この開発は緒に就いたばかりで、幾多の克服すべき課題が残っており、今後、これらの解決のために邁進していきたい。

人類は金属資源を使わずには発展できない。この技術は人類にとって、環境面でも、資源の面でも大きな利益をもたらすと確信している。

最後にこの開発を支援して下さい東北大学梅津良昭教授、硫化ソーダメーカーのナガオ(株)長尾昇一郎社長、藤田昭司取締役、京都電子工業(株)丸山博取締役、清水俊之研究所長に心より深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 大西彬聰, 志賀孝作: めっき廃液からの金属の回収, 環境管理 (1994), 30 (12)
- 2) (有)アクアテックレポート: 硫化物分析モニターの開発, 社内報 (2001.4.19)
- 3) 日本金属学会: 非鉄精錬 (1980), p.159