

ガスセンサーを用いた廃液処理—液中反応制御技術

大西 彬 聡^a

^a(株)アクアテック (〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮5-4-13)

New Technology of Waste Water Treatment by Using Gas Sensor

Akifusa ONISHI^a

^aAQUA TECH Co, Ltd. (5-4-13, Shinomiya, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0014)

Keywords : Gas Sensor, Sulfide Process, Heavy Metal, Recovery, Waste Water Treatment

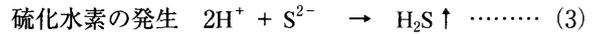
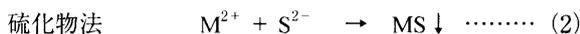
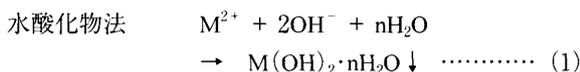
1. はじめに

この20年間、廃液処理技術に新しい流れ(innovation)があったのであろうか？重金属廃液処理法にしても、シアン廃液処理法に関しても50年以上前から何も変わっていない。日進月歩の半導体や液晶などの電子産業と比較すると廃液処理技術分野は遅れている。この分野に長年携わってきた者として悔しい思いをしている。筆者らは「エネルギー消費が少ない物質循環型廃液処理法の開発」を探求して行く中で、「廃液処理の反応制御をガスセンサーで行う技術」を開発し、すでに2分野で工業化に成功している。本稿では、この原理と応用に関して述べ、読者諸氏の批判と助言を承りたいと願っている。

2. ガスセンサー制御硫化物法(NS法)の原理と応用

2.1 重金属廃液処理の現状

現在行われている重金属廃液処理法は石灰などのアルカリを添加し、(1)式のような反応で金属水酸化物を沈殿させ、固液分離する方法(水酸化物法)が全世界で100年以上にわたって、ほぼ100%行われてきた。pH計による反応制御は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汚泥は嵩も大きく、構造水や雑塩も多いため、たとえ有用金属が10%程度含まれていても、金属製錬所は有価物として受け取ってもらえないことが多い。やむなく埋立地などに投棄されているのがほとんどである。金属は元素であり、精錬すれば未来永劫に循環使用でき、リサイクルしやすい物質であるが、金属水酸化物汚泥になると循環使用は困難である。実際にめっき汚泥の90%以上が捨てられており、金属資源が枯渇高騰し、最終処分地不足が叫ばれている中で、「廃水の高度処理と金属資源回収」を両立できる技術はないかと常々思っていた。経済性の観点から、現状の廃液処理法で唯一水酸化物法に対抗できる技術は(2)式のような反応を行う硫化物法ではないかと筆者らは考えた。



硫化物法は(2)式のように疎水性の沈殿物を生成し、含水率も45%程度と低く、汚泥の発生量も従来法の40%程度である。金属硫化物の溶解度積は金属水酸化物のそれと比べると極端に小さいため、処理水の金属濃度も限りなく小さくできる。また、錯化剤が共存しても妨害を受けにくい。原理的には水酸化物法より優れている。硫化物イオンと金属イオンが反応し沈殿を起こすことは100年以上も前から人類はわかっていた。しかし、酸性側では(3)式のような反応が起こり、硫化水素が発生する。悪臭とコロイド化の2つの重大な欠点のためこの技術は普及せず、見捨てられた状態であった。筆者らはこの2つの欠点を解決するために硫化水素ガスセンサーを用いて反応を制御する手法を開発し、工業規模で実施したところ非常に上手くいくことがわかった。

2.2 NS法の原理

当該システムの回分式フローシートを図1に示す。反応槽に注目すると液中の残留イオウ濃度(S^{2-})と反応槽上部の気相中の硫化水素には一定の平衡関係があると予測できる。残留イオウイオンは(2)式の反応後、最初の余剰硫化剤1滴の添加から生成すると思われる。図1のように金属イオンを含む廃

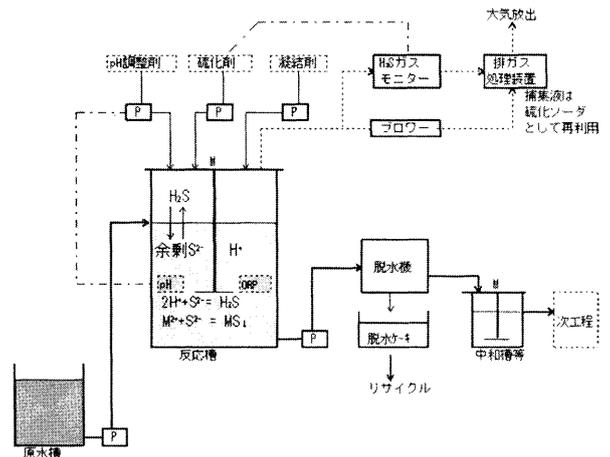


図1 NS法の回分式フローシート

水に硫化剤を添加していき、気相中の硫化水素濃度、沈殿生成量を調べた結果を図2に示す。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、(2)式の反応が優先し、(3)式の反応が起こらないことがわかった。それ故、硫化水素の発生したところで、硫化剤添加を止めると反応は終結する。

(2)式の反応において、(4)式が成り立つ。

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] = K_s (\text{MSの溶解度積一定}) \dots\dots\dots (4)$$

それ故、液中の残留金属濃度は、

$$[M^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} \dots\dots\dots (5)$$

$$nMS + mS^{2-} \rightarrow MS_{mn}^{-2(m-n)} \dots\dots\dots (6)$$

(5)式より、残留金属濃度は液中の[S²⁻]濃度が大きくなると気相中の硫化水素濃度は高くなり、残留金属濃度は小さくなる。NS法の場合、気相中の設定硫化水素濃度を上げていくと残留金属濃度は低下し、大部分の金属は限りなくゼロとなる。しかしながら、設定値を上げすぎると(6)式のような反応が起こり、コロイド化が始まり、廃液処理続行が不能となる。

連続式NS法に関しては、すでに他誌でも、ホームページでも説明されているので本報では説明を省くが、基本的には回分式と同じである。

2.3 NS法の実施例

図3は株式会社みすず工業(長野市)での処理装置の写真を

示す。左側手前：硫化水素モニター(下部のテフロンチューブはガスサンプリング管、1本は安全を期すため作業環境測定用)、中：動力盤、奥：制御盤、右側：反応槽(3基分)を示す。同社では、すでに5基稼働して、悪臭とコロイド化の問題もなく、全国の無電解ニッケルめっき老廃液量の3~5%を処理し、ニッケルを回収している。他に銅とニッケル混合廃液を、pHを変えNS法でそれぞれを分離回収して製錬会社に売却している。回収された金属汚泥を図4の写真で示す。銅、ニッケルの含有率は約40%(乾物当たり)である。

2.4 NS法を用いた金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減

NEDO 国家プロジェクトの一つの研究テーマとして「金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減」を現在取り組んでいる。詳細は後日発表を行うが、そのあらましを述べる。図5はその処理フローである。金属汚泥を鉱酸に溶かし、

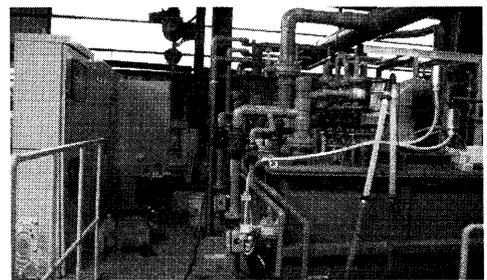


図3 株式会社みすず工業 NS法装置

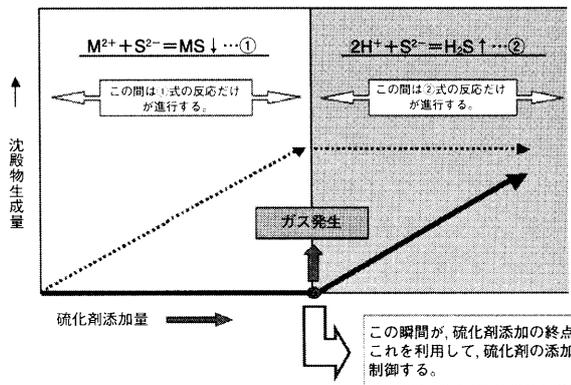


図2 NS法の原理



図4 回収金属スラッジ

左側：硫化ニッケル汚泥、右側：回収硫化銅汚泥

- ・重金属排水処理の殆どが水酸化物法
- ・ニッケルや銅などの金属水酸化物汚泥、90%近くが埋立地などに投棄
- ・金属水酸化物汚泥の削減と省エネルギーに繋がる金属回収技術が必要

- ・アルカリ性領域でのガスセンサー制御硫化物法
 - 液中膜のろ過機構の改良、送液量一定化、硫化水素検知の安定化
- ・金属水酸化物汚泥からの金属回収

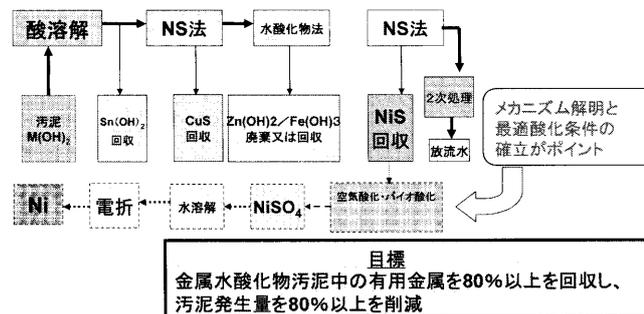


図5 金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減処置フロー

高濃度金属溶液を得て、1段目 pH2 付近で NS 法にて銅を硫化銅として沈殿・回収する。脱銅廃液を pH 6.5 付近で亜鉛や鉄を水酸化物として沈殿除去する。当面はこの工程の発生汚泥は産業廃棄物として処分する。脱亜鉛・鉄溶液を pH 7 付近で NS 法を行い、硫化ニッケルとして回収する。今回の研究開発で特筆すべき点は、これまで安定と思われていた硫化ニッケル汚泥(図 4 左側写真)がある条件を維持すると 40 日あまりで、90%以上のニッケルが硫酸ニッケルとなり、水に溶解しニッケル濃度が5%以上の硫酸ニッケル溶液が得られた。その後、電解析出により金属ニッケル(純度 99%以上)を回収した。回収したニッケルを図 6 に示す。

3. ガスセンサーによる微生物脱窒槽へのメタノール添加制御

水質の富栄養化対策として窒素・リン除去が表面処理工場

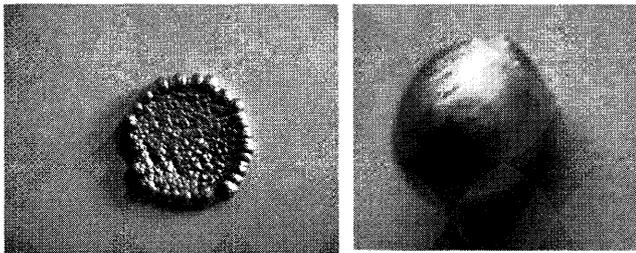


図 6 回収したニッケル
左側：電解析出金属ニッケル(純度 99.6%)、
右側：リメルト後

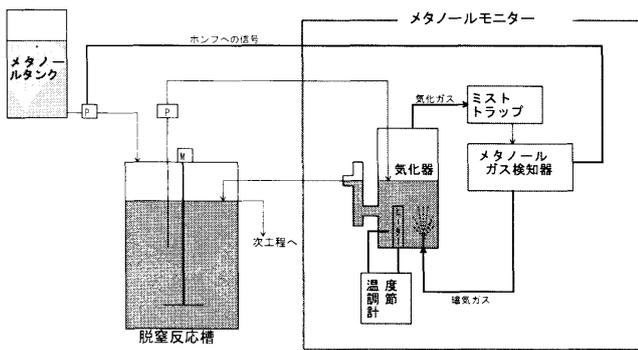


図 7 脱窒処理フロー

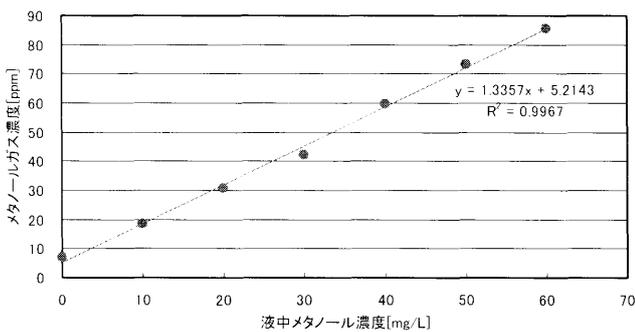
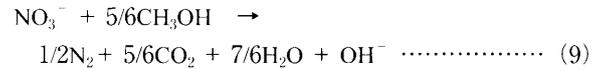
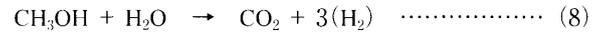
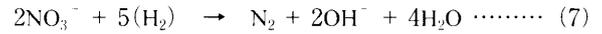


図 8 液中メタノール濃度とガス検知器濃度

廃水処理においても問題になる。硝酸態窒素の処理技術として微生物による脱窒素処理が行われている。脱窒素菌の硝酸呼吸を利用して NO₃-N を N₂ ガスへ還元する。脱窒素菌は、好気状態でも嫌気状態でも増殖できる通性嫌気性菌であり、嫌気状態で窒素ガスを発生させながら(7)式の反応が起こり、硝酸態窒素は水中からなくなっていく。



(7)式の水素は、微生物内の呼吸酵素系を經由して、有機物の水素供与体(基質)から与えられる。廃水中に BOD 成分が存在するときはその有機汚濁物から摂取するが、BOD 成分がない場合、水素供与体としてメタノールを添加するが多い。そのときの反応式を(8)、(9)式に示す。現状の脱窒処理においては原水硝酸イオン濃度の変動に合わせてメタノールを添加制御するのでなく、初期硝酸濃度の最大値に合わせてメタノールを過剰に添加し、余剰のメタノールを次の工程の再曝気槽で、微生物学的方法で処理している。これまで、脱窒素工程でメタノールを測定し、添加制御する良いシステムはあまり見られなかった。今回、脱窒槽廃水を定量的・連続的に小型気化器に導入し、温度を 40℃程度に制御しながら、曝気して液中から発生するメタノールを検知し、添加制御する技術を開発した。そのフローを図 7 に、残留メタノールと検知されたメタノールガス濃度の関係を図 8 に示す。硫化水素ガスセンサーとは少し違った使い方ではあるが液中反応を発生するガスで制御することには違いはない。

4. おわりに

— ガスセンサーによる液中反応制御技術の今後 —

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 または ORP に基づいて行われている。今回考案した NS 法は液中のわずかな硫化物イオン濃度変化(0.01 mg/L)でも発生ガス濃度(10 ppm 以上)の変化は大きい。近年ガスセンサー技術の進歩は著しく、液中反応と発生ガスとの間に定量的な関係がある場合、そのガスに選択性のあるセンサーがあれば、液中反応を制御することが可能である。今回、NS 法、メタノールモニターと 2つの分野で成果を上げたが、この手法は廃水処理に限らず、他の分野の液中反応制御に役立つと考えており、この手法が広い分野で使われることを期待したい。

謝 辞

この開発に多大なご協力を頂いた(株)みすず工業 林 宏道社長、児玉伸広常務、(有)ES アドバイザー 横山昌夫社長、NEDO 瀬政孝義主査、産業技術総合研究所東北センター所長 原田 晃氏、産業技術総合研究所 田中幹也様、(株)内村 内村雅昭社長、寺澤義一室長に心からの感謝を申し上げます。

(Received August 28, 2011)