

ガスセンサー制御硫化物法による 廃水・汚泥からのレアメタル回収

大 西 彬 聰, 宮 澤 憲 一

水環境学会誌 第37巻 (A) 第2号 (2014)

pp. 47～51 別刷

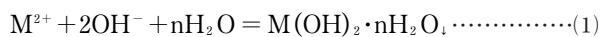
公益社団法人 日本水環境学会

ガスセンサー制御硫化物法による廃水・汚泥からのレアメタル回収*

大西 彬 聡 宮澤 憲 一

1. はじめに

重金属廃水処理法は基本的には 100 年前と変わっていない。(1)式のように pH 計で確認しながら石灰などのアルカリを添加し、ゲル状の金属水酸化物にする「水酸化物法」が行われている。



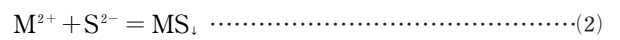
この方法で発生する汚泥は金属含有率が低く、含水率が高いため、その多くは有価金属が含まれていたとしても、再利用されることなく埋立地などに投棄されている。近年、東南アジア諸国が急速に発展する中、金属資源の枯渇・高騰や紛争がたびたび見られるようになってきた。

筆者らは「エネルギー消費が少ない物質循環型廃水処理法の開発」を探求する中で、従来の廃水処理反応制御技術は pH・ORP 計によるものがほとんどであるのに対し、「廃液水処理反応制御をガスセンサーで行う技術」を開発した。その成果に基づき、硫化水素センサーを用いた硫化物法 (NS 法) を初めて工業規模でイコールゼロ株式会社において実施した。本編においてはその結果の総括と NS 法を用いた汚泥からの金属回収技術開発 (NEDO 研究) の成果について述べる。

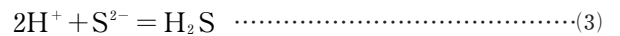
2. 新しい重金属排水処理法 (NS 法) の開発^{1~3)}

筆者らは「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索していたが、経済性の観点

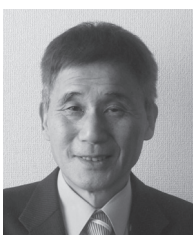
から、現状の廃水処理法で唯一水酸化物法に対抗できる技術は(2)式のような反応を行う硫化物法ではないかと考えた。硫化物法は(2)式のように疎水性の沈殿物を生成し、含水率も 55%程度と低く、汚泥の発生量も水酸化物法の 40%程度である。金属硫化物の溶解度積は金属水酸化物のそれと比べると極端に小さいため、処理水の金属濃度も限りなく小さくできる。また、錯化剤が共存しても妨害を受けにくく、原理的に水酸化物法より優れている。硫化物イオン (S²⁻) と金属イオン (M²⁺) が反応し沈殿を起こすことは 100 年以上前から知られていた。しかし、酸性側では(3)式のような反応が起こり硫化水素が発生するなど、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、非常に良好な反応制御が行えることがわかった。



硫化水素の発生する反応は



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 S²⁻ 濃度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 S²⁻ は(2)式の反応完了後、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模式的に示すと図 2 のようになる。反応槽内に金属イオンが残留する間



Akifusa Ohnishi
 昭和 42 年 大阪府立大学大学院工学研究科修士課程金属工学専攻修了
 同年 日本パーカラライジング(株)入社
 平成 8 年 同社退社
 同年 (有)アクアテック所長
 13 年 (株)アクアテック社長
 24 年 同社取締役会長
 衛生工学技術士



Kenichi Miyazawa
 平成 3 年 日本工学院専門学校環境工学科卒業
 同年 (株)みすず工業 (現 イコールゼロ (株)) 入社
 現在 同社技術 GROUP 課長

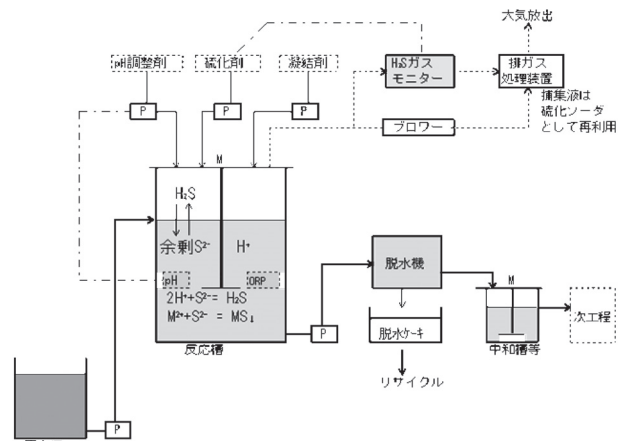


図 1 NS法回分式フローシート

* Recovery of Rare Metals from Waste Water and Sludge by Gas-Sensor-Controlled Sulfide Method

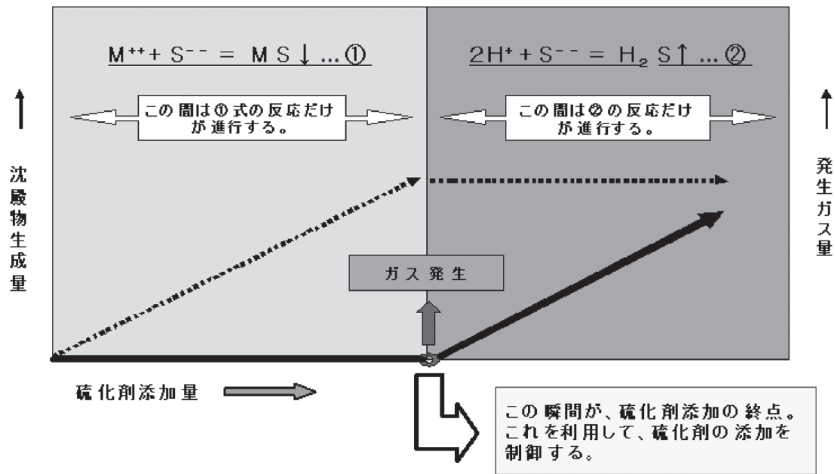


図2 硫化水素検知・硫化剤添加制御原理

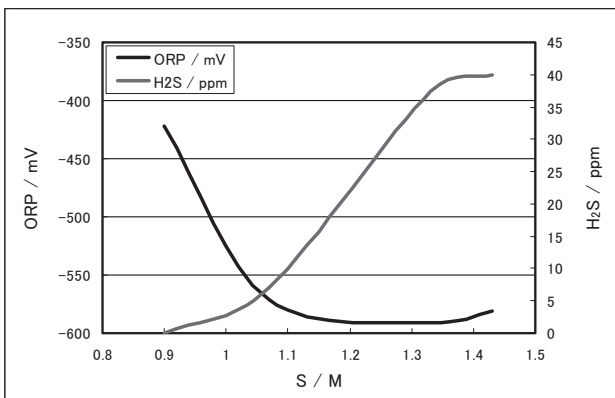


図3 ORP制御法とガスセンサー制御法の比較

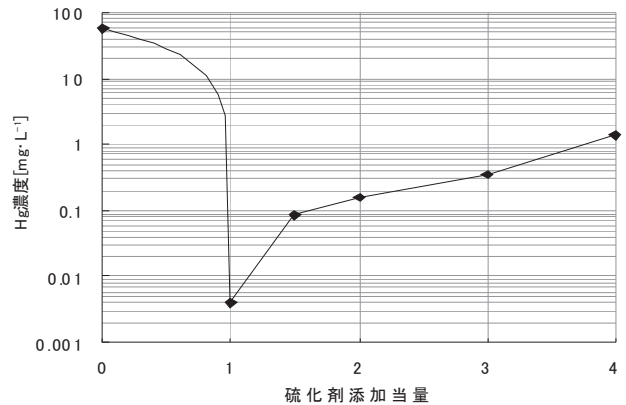


図4 硫化物法による水銀廃水処理(原水水銀濃度550 mg・L⁻¹)

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。それゆえ、硫化水素の発生したところで硫化剤添加を止めると、ほとんど余剰の硫化剤なしに反応を完結することができる。

(2)式の反応において(4)式が成り立つ。

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

それゆえ、液中の残留金属濃度は

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

$$nMS + mS^{2-} \rightarrow [M_n S_{(n+m)}]^{2m-} \dots\dots(6)$$

(5)式より、液中の $[S^{2-}]$ が大きくなると気相中の硫化水素濃度が高くなり、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、廃液処理続行が不可能となる。硫化物法があまり普及しなかったことは悪臭の問題だけではなく、適切な硫化剤添加法が確立されていなかったためである。これまで多くの水処理会社が ORP 計で硫化剤の添加制御を試みているが、ORP 制御では図3のように終点付近で電位が横ばいになり、添加終了点の判定が困難である。一方、NS法の方は終点付

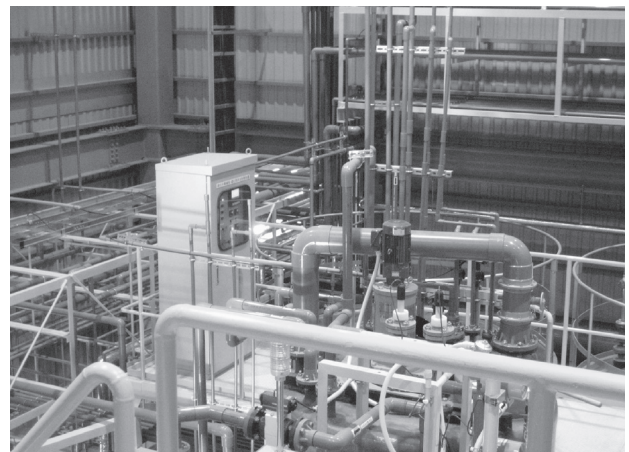


図5 リパルプ機能を持ったNS設備(株山陽レック殿提供) 左:硫化水素モニター 中央手前 リパルプ機能付反応槽

近で H_2S 濃度がリニアに変化しており、終点を明確に判定することが可能である。

回分式の場合、事前に金属成分を分析して、それに見合った硫化剤(還元物質)を添加してもよい結果を得ることは困難である。これは反応中に金属の原子価が変化したり、原水中の酸化・還元物質の影響を受けることがあるため、正確な終点を見つけることが難しいからである。

環境省は水銀の無害化に硫化物法が有効であるとしているが、水銀の場合、図4のように硫化剤の余剰添加は処理水水銀濃度を急激に上昇させる。NS法はこの場合

表1 主な排水・工程液中の金属イオン分離法

処理方法	処理方法詳細	原理
凝集沈殿法	①水酸化物法 ②硫化物法 ③キレート液添加法 ④シュウ酸塩法 ⑤炭酸塩法 ⑥塩化物法	難溶性塩生成
溶媒抽出	溶媒抽出	混じり合わない2つの溶媒を用いた溶質の分配を利用した分離
イオン交換樹脂法	陽イオン交換樹脂塔, キレート樹脂塔, アシッドリターデーション	イオン交換現象 遊離酸と金属塩の分離
電解析出法	電解析出 (電解析出槽, pH 調整・循環槽)	電解液中に陽極, 陰極を置き電流を流し金属を陰極に析出させる。
晶析法	昇温設備, チラー, 固液分離 (遠心分離器 など)	温度による溶解度差を利用し, 冷却し, 晶析させる。
膜分離法	RO など	RO など膜分離で金属塩を濃縮
セメンテーション		金属粒 (固体) を添加, イオン化傾向の差で目的金属を析出

にも有効な解決手段であり, 硫化剤の添加制御に NS 法は優れているといえる。

3. NS法の工場現場 (イコールゼロ株式会社) への導入

筆者らが開発した NS 法を 2004 年イコールゼロ株式会社に導入し, 初の工業規模での実施を開始した。

これまでの NS 法の工場現場での実施を総括すると以下ようになる。

(1) 廃水の重金属除去方法として一般的な方法である水酸化物法においては, 結晶水, 雑塩が多くスラッジの発生量も多い。しかし NS 法では金属イオンを低濃度まで処理でき, スラッジ発生量も少なくなる。

(2) 硫化物法の問題点でもある硫化水素臭については, ガスセンサーで管理可能であり, 臭いについての問題はない。

(3) 無電解 Ni メッキ廃液をターゲットに 2004 年に 1 号機 (2 m³ × 2 基) を導入。従来法では売却できなかったが, 回収した Ni 汚泥を原材料として売却, さらに 2 号機 (4 m³ × 3 基) を導入し現在に至る。また, プリント基板関連より発生するエッチング廃液 (硫酸過水廃液) からも Cu 汚泥として回収し売却。Ni, Cu の混合廃液においては分離して回収が可能。

(4) 処理後のスラリーの脱水性もよく, 脱水直後は含水率 55% 程度であるが, 回収した Ni 汚泥を 1 ヶ月ほど放置することで含水率 10% 前後になる。Cu 汚泥についても含有率を上げることで発熱がおこり含水率が下がる。

(5) 設備のメンテナンスについて, ガスセンサーの交換は必要だが大掛かりなメンテナンスは行わなくても済み, 扱いやすい。

図 5 に昨年度広島に建設された NS 現場を示す。

4. NS法による廃水・工程液中の金属分離

表 1 に主な廃水・工程液中の金属イオン分離法を示す。どの方法がよいのかは状況によっていろいろであるが, 概していえば, 沈殿法が最も経済性があり, 長年にわたって広く行われている。沈殿法に目を向けると, ①, ②, ③が多くの金属と沈殿物を形成するが, ③はコストが高いため, 金属回収のためには使われていない。④はインジウムや稀土類金属の回収には向いているが, 薬剤費が高いし汎用性はない。⑤はリチウム回収などに有効であり, ⑥は銀回収に使われている。図 6⁴⁾ は各種金属

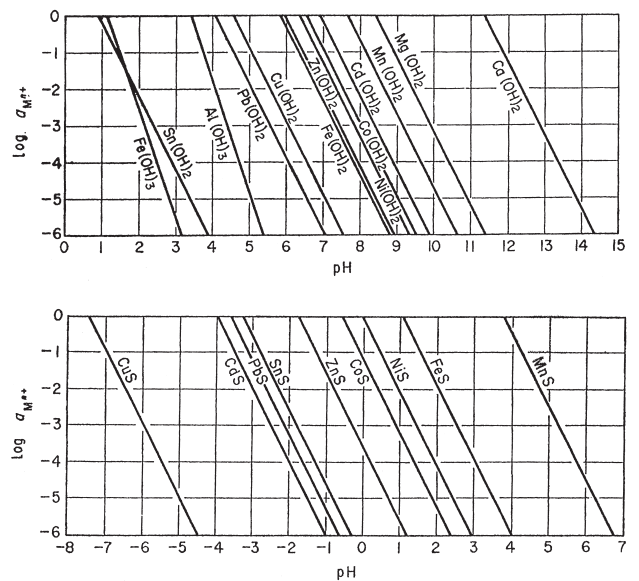


図6 各種金属水酸化物と硫化物の安定領域

水酸化物と硫化物の安定領域を示しているが, 共存イオンの影響を受け, 沈殿 pH が多少ずれることもある。①と②による金属分離法は湿式精錬ではすでに実用化されている。これまで悪臭とコロイド化の問題で②は一般には普及していなかったが, NS 法はこの問題を克服しており, ②を再評価し, 表 1 に示された種々の方法と組み合わせることで廃水処理, 金属汚泥からの金属回収, レアメタル, レアースなどの金属分離に利用すべき時期に來ていると筆者らは判断している。

5. 重金属汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減⁵⁾

図 7 に現在実証試験を行っている NEDO 研究の処理フローを示す。めっき工場やステンレス工場より排出される汚泥を塩酸または硫酸に溶かし, 高濃度金属溶解液 (金属濃度 1 ~ 2%) を調製, pH 2 程度に上げて Sn を分離後, NS 法で CuS を沈殿分離し, 脱 Cu 液の pH を 7 付近まで上げると Zn が沈殿してくる。そのろ液から pH 7 付近で NS 法により NiS 沈殿を生成させる。沈殿スラリーに対してリバルブ洗浄を行ってリンや硫酸ソーダ, 有機酸などを除去, 脱水機で脱水ろ過して NiS 汚泥を得る。上記のプロセスは工業化がなされている。

NEDO 研究の中で明らかになったことは, これまで

NiS は安定なものと思われてきたが、脱水後、一定の条件を維持しながら空気酸化させると、約 30 日程度で汚泥中の 80% 以上が水に可溶性 NiSO_4 (Ni として 10% 程度) となる。それを電解析出させると金属 Ni が得られる。この工程の NEDO 研究は実証段階に入っている。

金属水酸化物汚泥の 70 ~ 80% は水であるが、このシステム (NS 法 → 空気酸化 → 電解析出) では汚泥中の水は水として汚泥中の塩と一緒に排出されるので、リサイクルで生じる廃棄物は少なくなる。また、図 8 に示されるようにエコリュックサックと云う観点からも環境に優しい。電解時の電流効率も極めてよく、基本的にはすべて常温で行うので、エネルギーの消費は少ない。図 7 に示された NEDO 研究の処理フローの考え方はめっき団地などの金属混合廃水処理にも適用できる。

6. リバルブ洗浄法の効果

日本においてニッケル汚泥のリサイクルのネックになっているのは汚泥中のかなり高濃度のリンである。めっき汚泥に限らず他の分野の汚泥中にも含まれ、流通できない場合がある。リバルブ洗浄は、脱水前硫化ニッケルスラリーを一旦沈殿させ、上澄みを捨て新たに元の水位まで水を追加し、攪拌、静置後、同じ操作を繰り返し行い、硫化ニッケルスラリーを洗浄していく。図 9、10 は現場でのリバルブ回数と上澄み液の各種成分濃度の関係を示す。リバルブ洗浄した場合、脱水汚泥のニッケル含有率は上昇し、それにともない汚泥売却価格も上がった。一般的にこの方法は行われていないが金属分離回収には非常に有効な技術と考える。

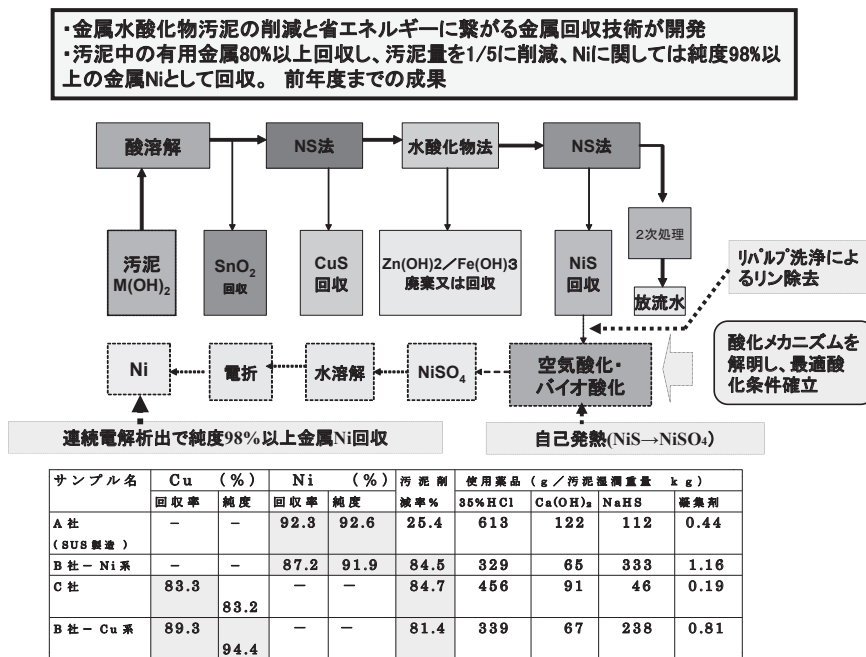


図 7 NEDO 研究フローシート

エネルギー原単位の比較 (Ni 純度に差があるので単純な比較はできない)

現状製錬システム					NEDO 研究開発システム				
処理フロー	汚泥発生量 Kg	エネルギー原単位 Mj/kg	CO2 発生量 Kg/Nikg		処理フロー	汚泥発生量 Kg	エネルギー原単位 Mj/kg	CO2 発生量 Kg/Nikg	
鉱山 ↓ 掘削 ↓ 浮遊選 ↓ 煤焼・熔練 ↓ ニッケルマット	258	不明	不明		工場	63.1	-	-	
エコリュックサック TMR 係数 260					エコリュックサック TMR 係数 12.6				
運送 海運	-	不明	不明		運送 国内	-	不明	不明	
MEIC 法湿式製錬 ↓ 金属ニッケル	0.39	20.577	0.75		NEDO 方式 ↓ 金属ニッケル	12.6	国内最終処分地に廃棄		
小計	258.4	20.577	0.752		小計	12.6	18.8	1.9	
Ni 製造エネルギー原単位	20.577Mj/kg · Ni (国内分のみ)				18.8Mj/kg · Ni (海外分はなし)				

図 8 エコリュックサック (TMR 係数) 比較

NiS洗浄による洗浄水濃度変化

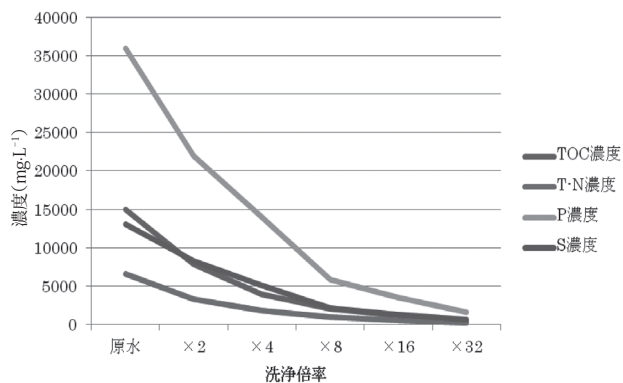


図9 リバルブ洗浄効果

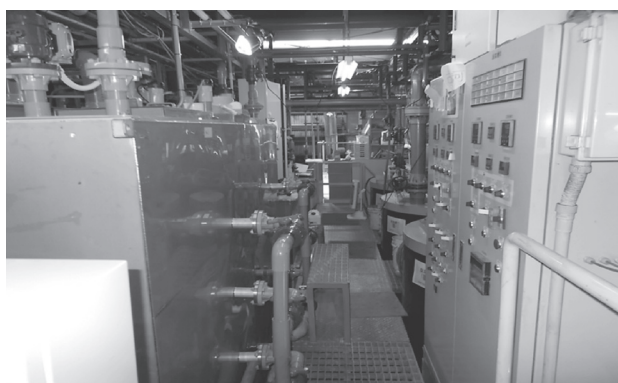


図10 リバルブ洗浄設備 (左側)

7. 結語

(1) 見捨てられていた硫化物法の2つの欠点「悪臭とコロイド化」の問題をNS法は解決した。この方法はレアメタルなどの有用金属分離回収に有効で、経済性にも優れている。偏見を捨て見直すべき技術である。

(2) 近年著しく発展を遂げているガスセンサーを用いた液中反応制御技術は、環境分野に限らず多くの産業で応用できると考える。

謝 辞

今回の小論発表にあたって、NS事業を支えていただいている(株)内村社長内村雅昭氏、検知管による残留メタノール簡易測定器を開発した同社武田将幸氏、アンモニア排水処理技術開発を共同で行っていただいた野村マイクロ・サイエンス徳安政彦氏に感謝の意をあらわします。

参 考 文 献

- 1) 藤原宣昭, 松浪豊和, 横山昌夫, 大日方正憲 (2005) 悪臭のない硫化物法, 環境管理, 41 (6), 77-84.
- 2) 大西彬聰 (2011) ガスセンサーを用いた廃液処理-液中反応制御技術, 表面技術, 62 (11), 14-16.
- 3) Y. Matsunami and A. Ohnishi (2005) High Quality Treatment of Water Containing Heavy Metals and Recovery or Recycling of Heavy Metals by Use of Hydrogen Sulfide Gas Sensor, RESOURCES RECYCLING TECHNOLOGY-2005, The 8th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, p.275-279.
- 4) 日本金属学会 (1997) 非鉄金属製錬, 158-159.
- 5) 産業調査会事典出版センター (2012) リサイクル・廃棄物事典, p.403.