新硫化物法による高濃度廃液からの金属回収技術

御供 謙一, 中原 愛, 佐伯 亮祐, 村上 郁

クボタ化水(株)(〒108-0022 東京都港区海岸 3-18-21 ブライトイースト芝浦)

Recovery of Heavy Metals Separated from High Concentration Wastewater by New Sulfide Precipitation System

Kenichi MITOMO, Megumi NAKAHARA, Ryosuke SAEKI and Iku MURAKAMI

KUBOTA KASUI Corporation(Bright East Shibaura, 3-18-21, Kaigan, Minato-ku, Tokyo 108-0022)

Keywords : Metal Recovery, Sulfide Precipitation

1. はじめに

工場廃液は、金属が含まれている場合、ほぼ100%水酸化物法で処理されてきた。生成するスラッジは、含水率が70%前後と高く、様々な金属が含まれていること、雑塩が多いことなどの理由により、金属精錬所に引き取ってもらえず、ほとんどが埋立処分されてきた。しかしながら、近年、最終処分場の不足に伴い、廃棄物の減量化が求められるようになり、また、多くの金属で可採年数が少なくなっていることから、有価金属の循環使用が求められている。

硫化物法は、水酸化物法よりも金属を高純度で分離できる方法である。さらに、水酸化物法では共存する錯化剤により凝集不良となることがあるが、硫化物法では溶解度積が小さいため、錯化剤の影響を受けにくく、処理水の金属濃度を低くできるメリットもある。しかし、従来の硫化物法は、硫化剤を加えすぎると有毒な硫化水素ガスを発生すると同時にコロイド化し沈殿しづらくなる問題があり、普及の障害となっていた。硫化剤を過剰に添加してしまう原因は、反応の当量点を判別する良い方法がなかったことにあった。

しかしながら、近年、(株)アクアテックが、硫化水素ガスセンサーを用いることによりこれらの問題を解決できる新硫化物法(NS法)^{1),2)}を開発した。プラントエンジニアリング会社である当社は、高濃度金属廃液からの金属回収事業の実現というニーズに応えるため、平成23年度からNPO法人広島循環型社会推進機構の循環型社会形成推進技術研究開発事業として助成金を受け、県立広島大学、(株)山陽レックと共同でNS法を適用した安全、かつ安定操業可能なプラントの実用化を目指し研究開発を行った。

本報では、NS法を実用的に進化させた金属回収処理技術^{3),4)}の概要と、操業後1年経過したプラント稼働実績を報告する。

2. 金属回収処理プラントの概要

2.1 プラント設置場所及び回収事業者

(株)山陽レック(広島市安佐北区大林町字人甲6-1)

金属回収プラントの全景を図1に示す。

2.2 高濃度廃液の収集(計画)

a) 種類と処理量

表1に廃液の種類と1日当たりの処理量を示す。

b) 収集先

廃棄物(廃酸・廃アルカリ・汚泥)の収集先は、広島県内および周辺地区の化学・めっき・鉄鋼・金属・電気電子部品・半導体・輸送機器・車両部品の事業所である。

c) 収集量および収集方法

収集量は13,824 t/年、収集方法はダンパー車や樹脂製タンクコンテナ等である。収集にあたっては、事前にSDSやWDSにより廃液の性状の情報を得たうえで、水質分析によ

図1 金属回収プラント全景写真

表1 廃液の種類と1日当たりの処理量

種 類	処理量(t/日)
一般廃酸	10
一般廃アルカリ	10
シアン	1
クロム・フッ素	5
重金属(As・Pb・Zn・Se・Ni・Cu)	10
水銀	1
有価重金属(Ni・Cu)	4
汚水	6
有機系	1
合 計	48

り廃液の性状を確認し、更に必要に応じ図2に示す試験室にてピーカーテストにより処理条件を決定している。

2. 3 設備概要

a) 高濃度廃液の受槽と容量

表2に高濃度廃液受槽とその容量を示す。

b) 廃液リサイクル施設のフロー

図3に金属回収のための廃液リサイクル施設のフロー図を示す。収集した廃液は、有価重金属系とそれ以外に分類し、有価重金属系は新硫化物法を適用した金属回収システムにて金属を回収する。それ以外の廃液は、水酸化物法にて処理を行う。新硫化物法及び水酸化物法の処理水は、砂ろ過、活性炭吸着、キレート吸着処理を行い、併設する焼却炉の減温水として再利用し、無排水システムを実現している。

3. 金属回収処理技術

新硫化物法(NS法)^{1),2)}は、液中のイオン濃度と気相中の

図2 分析研究室

表2 高濃度廃液受槽とその容量

高濃度廃液受槽	受槽容量(m ³)
一般廃酸系(+予備槽)	15(+45)
一般廃アルカリ系(+予備槽)	15(+15)
シアン系	5
クロム・フッ素系(+予備槽)	5(+15)
重金属系	15
水銀系	5
有価重金属系	15
有機系	2
合 計	152

図3 廃液リサイクル施設のフロー図

硫化水素の間に一定の平衡関係があることを利用し、硫化剤の添加を制御する技術である。廃液中の金属と硫化剤との反応により硫化物の沈殿が生成している間は硫化水素ガスが発生しないが、反応する金属がなくなると硫化水素ガスが発生する。そのガスを硫化水素ガスセンサーが感知することにより硫化剤の添加を止める仕組みとなっている。

本事業に導入した金属回収フローを図4に示す。NS法をベースにしたNPO法人の研究開発事業の成果^{3),4)}をベースに、ORPとの併用制御、金属毎の最適な反応pHの設定及び最適な凝結剤の選定により、確実かつ安全な処理を実現させている。

3. 1 ORP との併用制御

導入システムでは反応槽に硫化水素センサーだけでなく、ORP計を設置し、酸化還元電位でも硫化剤の添加量を制御している。酸化還元電位は硫化剤が余ると大きくマイナスに振れるため、ORPによる制御により硫化剤の過剰な添加を防止できる。また、金属が複数存在する条件など汚泥性状によっては、ORPのほうが早く当量点を見出せる。このようにORP計と硫化水素センサーを併用することでより安全なシステムを実現している。

3. 2 最適 pH の設定及び最適凝結剤の選定

銅、ニッケル、水銀などの種金属を含む廃液に対し、処理水水質、含水率の点で最適なpHは異なる。それぞれの最適な反応pHを事前のピーカーテストにて見出し、運転条件に反映させている。また、凝集剤は、様々な薬剤を比較し、金属の回収効果が最も高い凝結剤を採用している。

4. プラント運転状況

新プラントは操業開始以来、約1年半が経過し、高濃度廃液の受け入れ処理量は、計画量の約50%になり、実装置の運転管理技術のノウハウが蓄積されつつある。図5に金属回収プラント写真を示す。

無電解ニッケル廃液を処理した事例を示す。硫化剤の添加により、ORPが低下、-400 mV付近で硫化水素ガスが発生し、反応終点を把握することができた。本処理により廃液中のニッケル濃度は原液3,000~4,700 mg/Lに対し、処理液は0.5 mg/L以下にまで処理された。生成した沈殿汚泥はフィル

図4 金属回収ゼロエミッションフロー図

図5 金属回収プラント写真

図7 無電解ニッケル廃液の脱水後スラッジ

図6 無電解ニッケル廃液の処理後

表3 スラッジの金属含有量 [ppm]

対象廃液	無電解ニッケル廃液	硫酸銅廃液	銅、ニッケル含有廃液
含水率	40%	36.7%	—
Cu	21,000	581,000	663,000
Ni	613,000	2,330	29,000
S	321,000	407,000	306,000
Fe	4,140	9,330	—
P	38,100	—	—
Zn	2,180	—	—
Co	622	—	939
Sc	—	—	571

NPO 法人広島循環型社会推進機構の循環型社会形成推進技術研究開発事業における産学官の英知の結集を基に、プラント実用化に至った技術成果^{3),4)}を以下にまとめる。

- ①硫化水素ガスセンサーに加え反応液相中の ORP も連動させることで、硫化物生成反応の当量点を制御できるシステムとし、安全かつ確実な金属回収システムを実現させた。
- ②銅、ニッケル、水銀などの種金属を含む廃液や2種類の金属を含む廃液に対する最適な反応 pH を見出し、硫化物生成とその分離回収を可能とした。

今後の課題としては、実プラントの運転管理性の向上を目的として、反応槽内や移送配管内に沈積する汚泥清掃などのメンテナンスを容易にするための構造の改善があげられる。

当社は高濃度廃液からの金属回収事業のためのプラントの提供を通じて循環型社会形成へ多大な貢献ができるように、さらなる研鑽を継続していく所存である。

謝 辞

プラント実用化に至った研究開発を推進援助して頂きました NPO 法人広島循環型社会推進機構に改めまして感謝申し上げます。また、その研究開発を通じて大変お世話になりました県立広島大学 准教授 西本 潤博士、(株)山陽レック 中川 明雄社長、そして賀楽幸政氏に心から感謝を申し上げます。

(Received September 24, 2014)

文 献

- 1) 特許第4565838号。
- 2) 大西彬聰；表面技術, 62, 546 (2011)。
- 3) 中川明雄；平成23年度特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構研究課題成果報告書(平成24年9月)。
- 4) 中川明雄；平成24年度特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構研究課題成果報告書(平成25年9月)。

タープレス脱水機にて脱水し、脱水後のスラッジ含水率は40%前後であった。水酸化物法の脱水スラッジ含水率が75%程度であるのに対し、非常に脱水性がよいスラッジが得られた。また、脱水後スラッジのX線回折を行った結果、結晶性のよい硫化ニッケルと同定された。処理後の処理液と沈殿物を図6に、脱水後スラッジを図7に示す。

実際に回収された金属スラッジなどの分析結果を表3に示す。金属スラッジの含有量は、ニッケルめっき廃液の場合、スラッジ中のニッケルが61%、銅めっき廃液の場合、スラッジ中の銅が58~66%であり、目標通り有価金属含有量の高いスラッジが得られた。これらのスラッジは、精錬原料の基準を満足し、精錬原料として再利用している。また、銅とニッケルなど二種類の金属が存在する場合でも、本処理において分離処理できることを確認した。銅、ニッケル廃液以外にも水銀含有廃液も受け入れ、硫化水銀として分離処理を行っている。

5. おわりに

当社は平成25年春にNS法を採用し、さらに実用的に進化させた金属回収プラントを完成させ、そのプラントは稼動を開始し1年半経過後の現在も安全且つ安定して操業されている。同時に(株)山陽レックでは、濃厚金属廃液に多量に含まれる銅やニッケルなどの有用な金属を含水率の低い硫化物の形で回収し、これを精錬会社に売却し、山元還元している。また、処理水は焼却炉の減温水として再利用しており、完全無排水処理も実現している。高濃度で大量の、また複雑で多種の有害廃液を、受入・貯留・分解・回収している設備においては、極めて緻密な高度な安全運転管理技術が必要だが、順調に事故もなく操業できている。