

日本環境効率フォーラム 秋期セミナー  
**レアメタル回収について**

1. 硫化水素ガスセンサー制御硫化物法
2. インジウム回収に関して

2009年11月20日

**株式会社アクアテック**  
代表取締役(技術士) 大西 彬聰

## 従来法(水酸化物法)の反応式

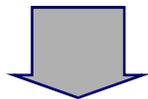


## 硫化物法の反応式

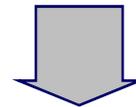


# 水酸化物法と新開発硫化物法の比較

水酸化物法	硫化物法	
$M^{++} + 2OH^{-} \rightarrow M(OH)_2 \cdot (H_2O)_n \downarrow$	反応式	$M^{++} + S^{--} \rightarrow MS \downarrow \rightarrow M_n S_m^{-2(m-n)}$ コロイド化
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 反応制御が容易</li> <li>・ 安全性が高い</li> </ul>	長所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ スラッジ発生量大幅削減</li> <li>・ 錯化剤の影響が小さい</li> <li>・ 金属分離回収・再利用が可能</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ スラッジの含水率が高い(ゲル化)</li> <li>・ 錯化剤の弊害</li> <li>・ 不純物の混在</li> </ul>	短所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ <math>H_2S</math> ガスの発生</li> <li>・ コロイド化</li> </ul>

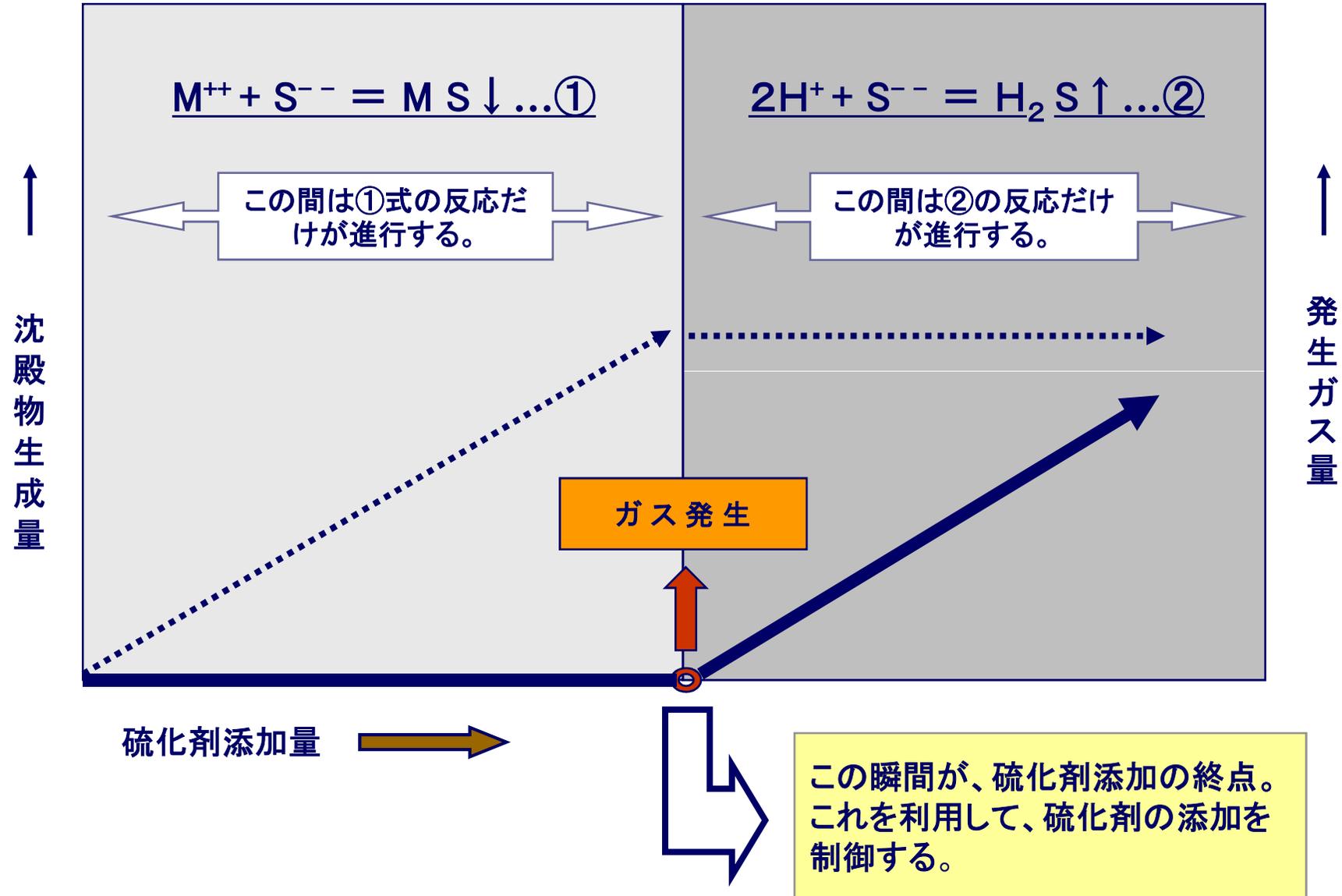


スラッジは埋分処分

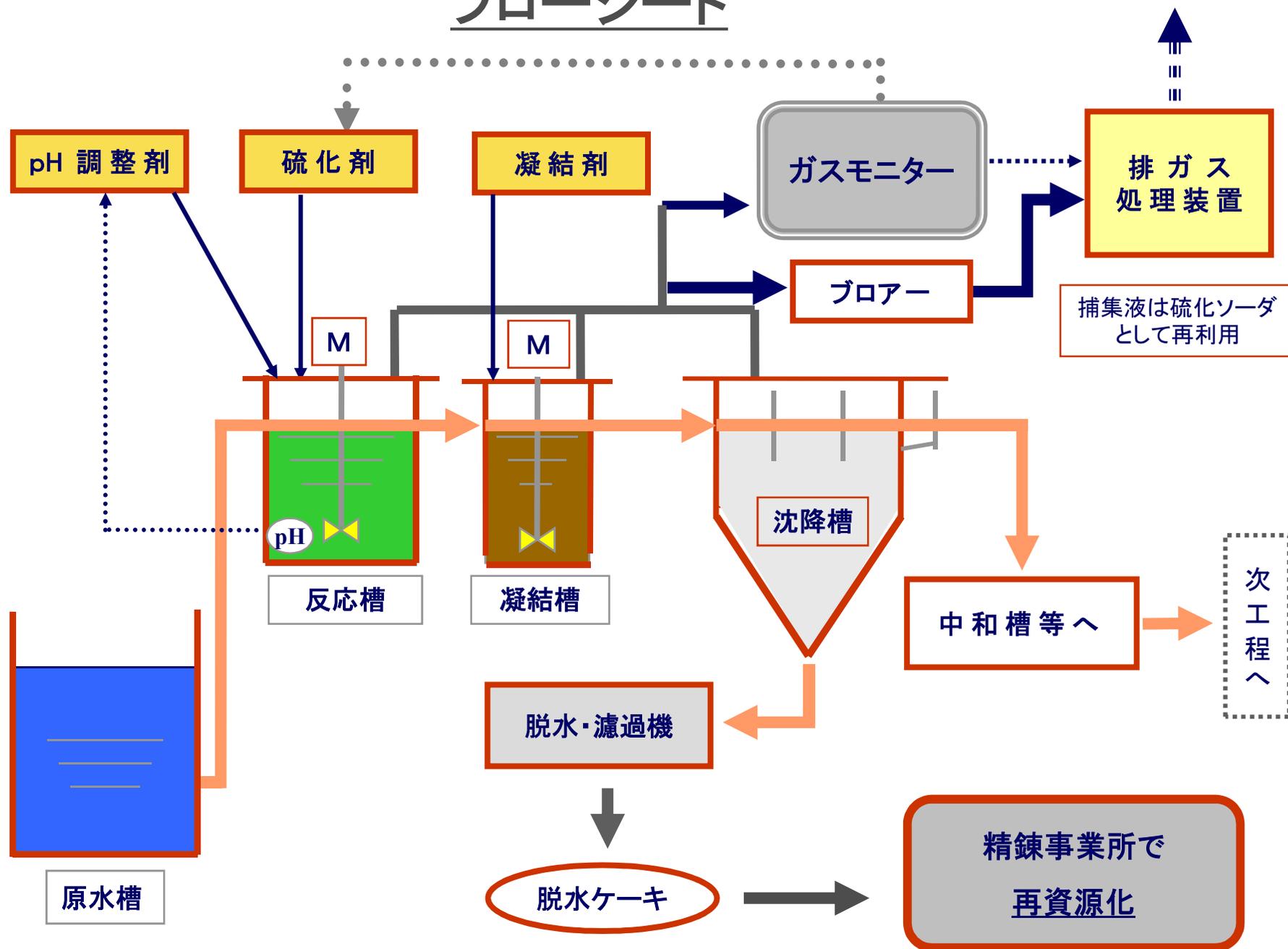


廃水の高度処理と金属回収

# 反応制御の原理



# フローシート



## 開発のポイント

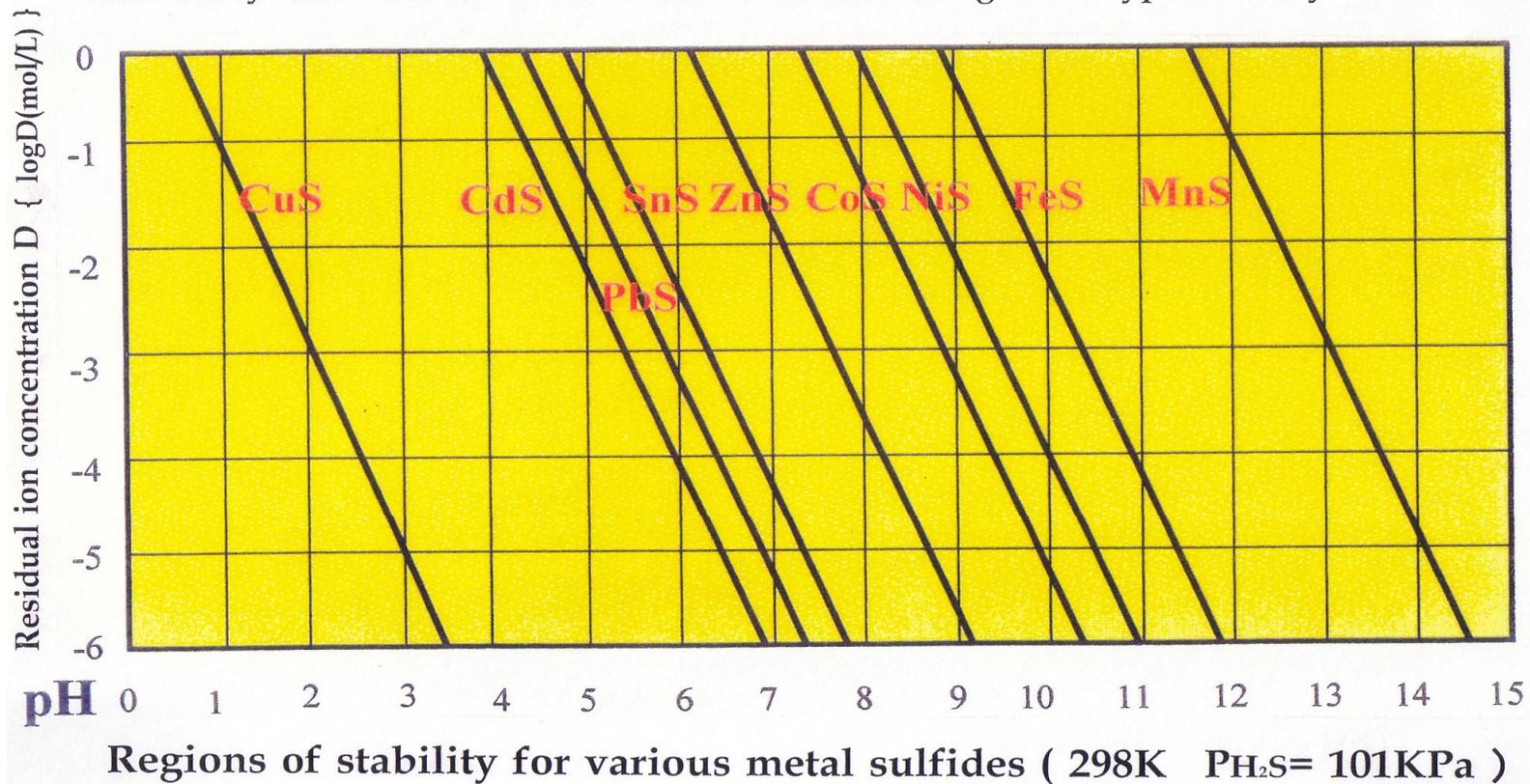
発生ガスをモニター—硫化剤添加制御することで、

- 化学反応の終点を正確に制御。  
硫化剤を過不足なく、正確に添加すると
  - 悪臭問題を解決できる。
  - 沈殿物のコロイド化が発現しない。
- 反応pH変えれると異種金属の分離可能。
- 微細な金属硫化物を凝集できる技術を確立。

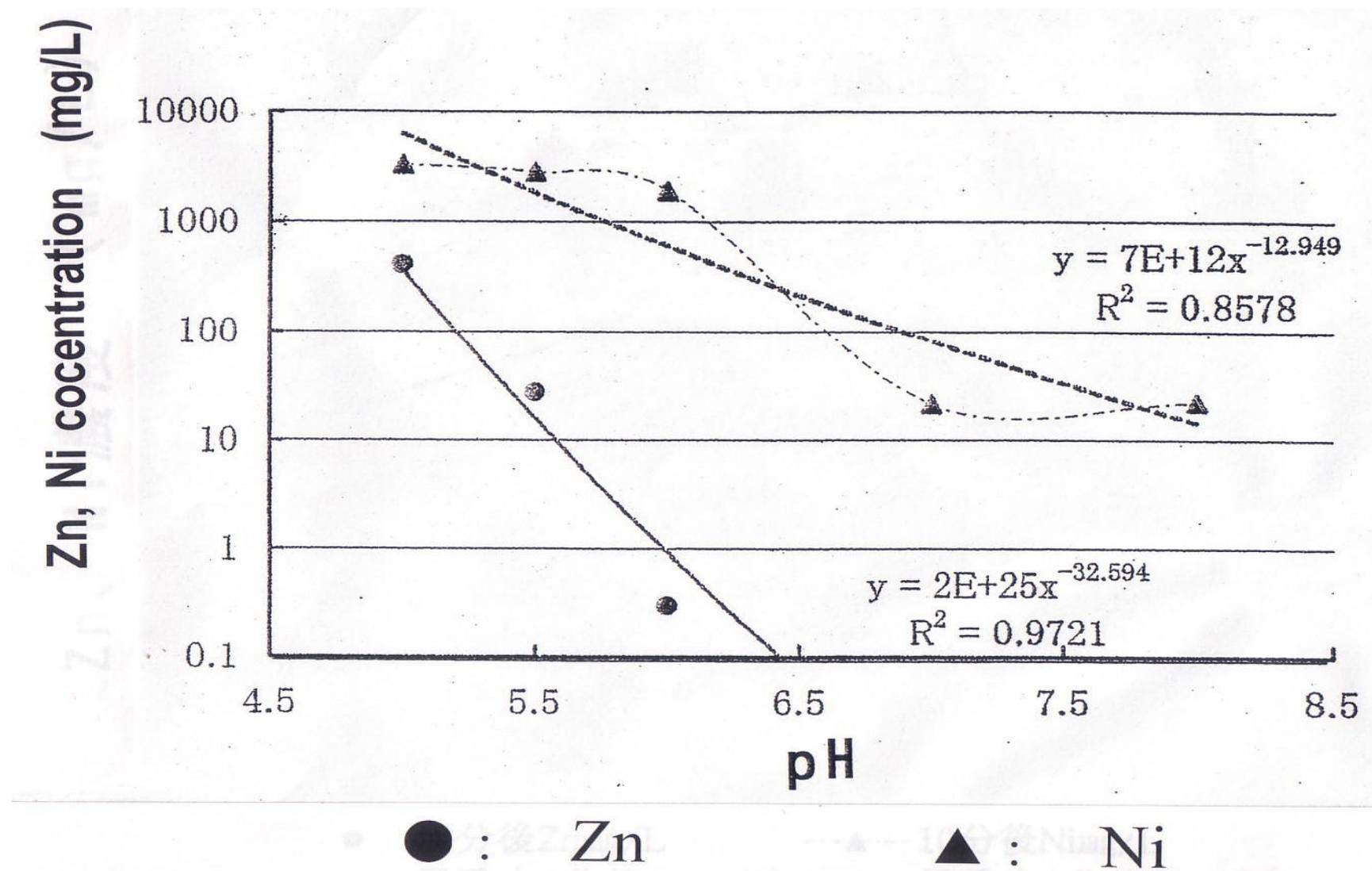
# 各種重金属硫化物の溶解度とpHの関係

Fig.4 Separate recovery of heavy metals coexisting in waste water

The pH region in which a metal sulfide can exist stably as a solid without dissociating into heavy metal ions and sulfide ions differs according to the type of heavy metal.



# 《Zn》と《Ni》の溶解度と溶液のpH

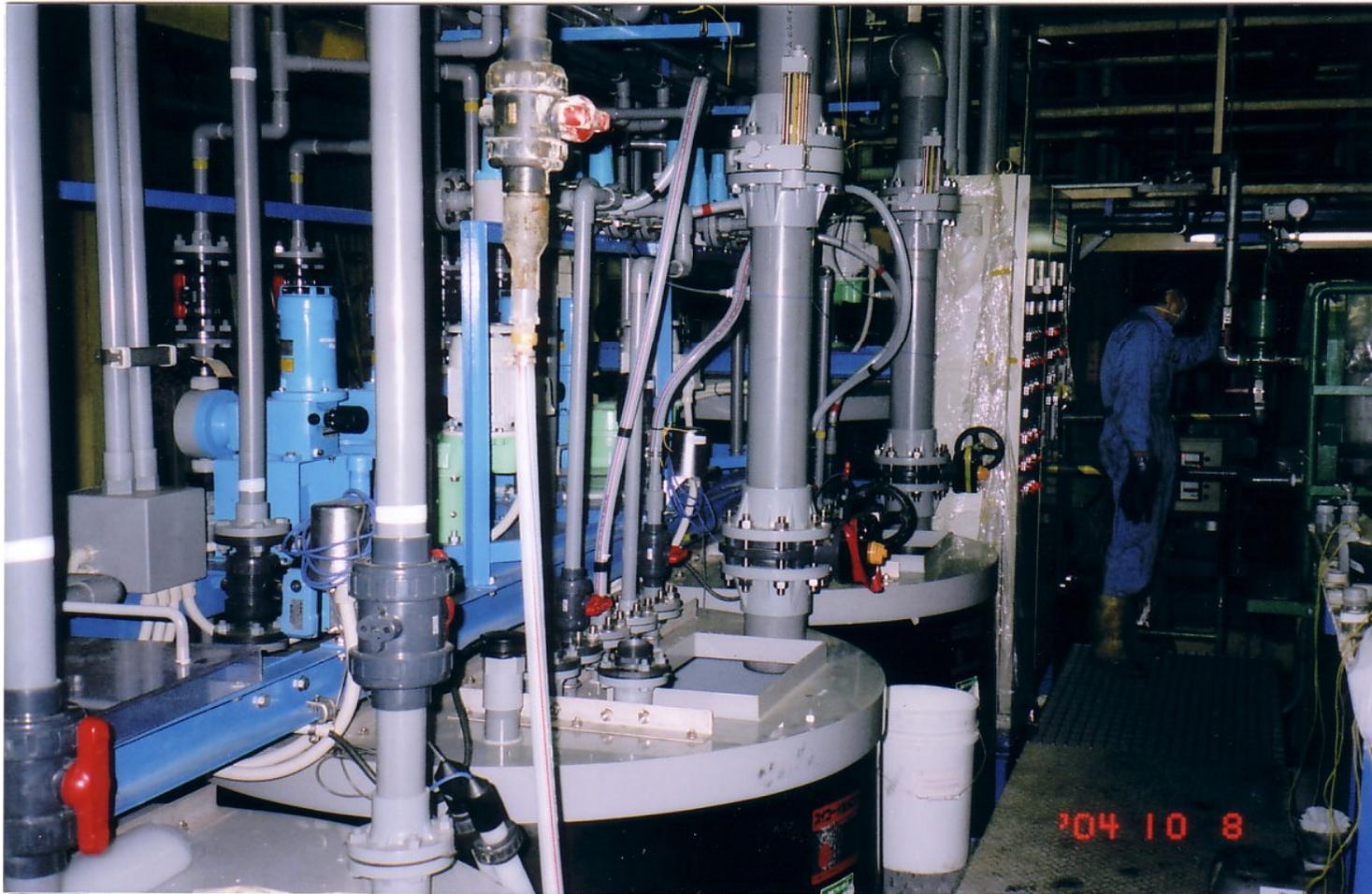


# 無電解ニッケル老廃液処理



実施例

# 1号機反応槽



実施例

## 2号機反応槽



実施例

# 集中制御盤



実施例

# 制御盤



実施例

## 脱水装置



実施例

## 山元へ出荷前のスラッジ



# NSプロセスで回収された銅スラッジ



## ガスセンサーによる反応制御技術

- 反応生成物のわずかな濃度変化でも、発生ガスを感知でき、極めて正確な制御が可能である。
- センサーが処理液と接触しないため汚染されにくい。
- 他のセンサーに比べて取り扱いが容易である。  
(感度が高すぎた場合は、空気希釈すれば良い。)
- 近年、優れたガスセンサーが開発されている。  
(性能向上、コスト低下)

## 安全に対する配慮

- 反応槽上面をガスセンサーによりモニターし、ガス濃度が上昇すると硫化剤の添加ポンプを停止する。
- 反応槽上面を密閉し、発生ガスをスクラバーへ吸引・処理する。スクラバー循環水は再利用する。
- 反応槽内にORP電極を設置し、ガスセンサーの故障に備える。(ORPによるガスセンサーの補完)
- 室内全体の作業環境をモニターし、規定値を超える硫化水素ガスが検知された場合には、装置を停止する。

作業環境、装置全体、反応槽内を安全側に制御

## 実用化設備の状況(ユーザーからのフィードバック)

- 硫化剤の添加が完璧にコントロールできる。
  - 処理中、硫化水素臭はほとんど感知しない。
  - 沈殿物の微細化、コロイド化が発生しない。
- 取扱いが容易なスラッジ(ニッケル含有率30~45%dry base)
  - スラッジの発生量は、従来法の約1/3。
  - 脱水ケーキの含水率は、20%以下。
  - 脱水ケーキが有価物として販売できるようになった。
- 廃水の高度処理が可能
  - 廃水中のニッケル分 99.9%以上を回収。
  - 処理水質が大幅に向上した。
- pH調整剤の削減ができ、塩化鉄が不要になったことで、ランニングコストが下がった

# 実験場見学会 (株)大洋工作所



# プリント基板廃水処理実験

実験機硫化水素ガス検知硫化剤添加制御装置



# プリント基板廃水処理実験

## NSプロセス実験機

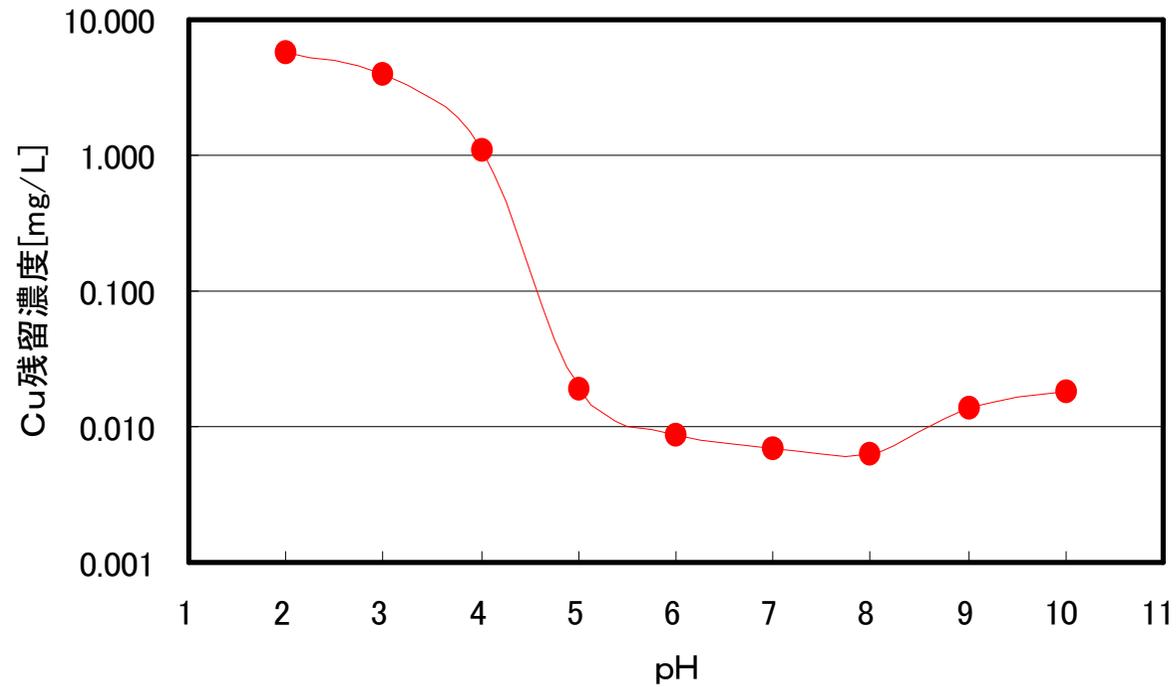


# プリント基板廃水処理実験

## 実験機フィルタープレス



# プリント基板工場廃水処理



図一7実験A pHとCu残留濃度

## 硫化物法による幌別硫黄鉱山 坑廃水処理の実験

砒素が10mg/L、鉄400mg/Lの坑廃水が1日約6000t排出され、砒素含有鉄スラッジが約8000t年間発生する。NS プロセスを使って、鉄と砒素を分離回収するシステムの開発。

## 硫化物法による幌別硫黄鉱山廃水処理の実験

下記の様な反応が考えられるが、反応pHを調整し、硫化剤添加を適正に行えば、10～20%の鉄は共沈するが、大幅な砒素含有鉄スラッジの削減が可能と分かった。現地での実験が望まれる。

1)  $\text{As}^{\text{V}} \rightarrow \text{As}^{\text{III}}$  になる還元反応



# NSプロセスによる金属水酸化物汚泥の 削減と金属回収

1. 金属水酸化物汚泥（スラッジ）の多くは含水率が高く、異種金属が分離できないなどの理由で投棄されている。
2. 金属水酸化物汚泥は硫酸や塩酸に常温で容易に溶解し、高濃度金属廃液となる。
3. この廃液をNSプロセスや水酸化物法を駆使して金属汚泥の80%以上の削減と金属の分離回収を行う。

## めっき業者の廃棄処分金属量と価値

金属の種類	使用金属量 t/年	廃水などに廃棄される金属量 t/年	廃棄された金属の価格
銅	5,732	1,720	8.6億円
ニッケル	4,079	1,220	17.8億円
亜鉛	6,054	1,820	3.1億円
スズ	1,394	420	5.4億円
合計	17,259	5,180	34.9億円

# 金属汚泥の削減・金属回収事業の経済効果

金属水酸化物汚泥発生量などに関する詳細データはないが、めっき業者の金属排出量が全体の5%を占めると考えると

発生汚泥量 : 約 100万トン／年

汚泥処分費 : 約 250億円／年

投棄される金属 : 約 10万トン／年

投棄された金属の価値; 約 520億円／年

汚泥を酸溶解・NS法で金属回収その経費を2.5万円／トンとする。

発生汚泥量の削減量: 約 80万トン／年

酸溶解・NS法費用 : 約 -250億円／年

金属売却益: 約 287億円／年

差引利益 約 287億円／年

# 平均的なめっき汚泥の組成

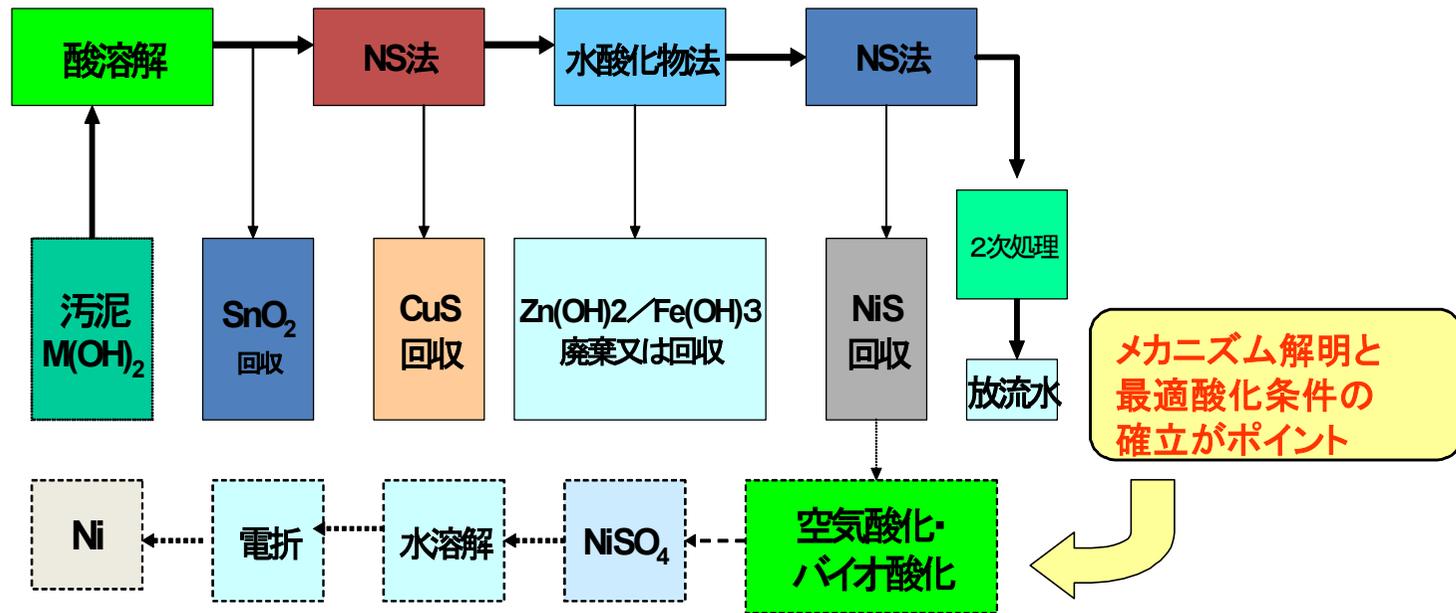
項目	水分 %	固 形 分 (小計 2.2%)								
		金属成分合計 10.15%						その他成分 12.05%		
含有率	77.8	Cu	Ni	Zn	Sn	Cr	Fe	OH基	構造水・他	酸不溶界物
%		3.0	2.2	3.2	0.74	0.77	0.24	5.25	5.4	1.4

wet base %

## 2. 硫化物沈殿法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術( NEDO関連)

- ・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

### ・金属水酸化物汚泥からの金属回収



**目標**  
金属水酸化物汚泥中の有用金属を80%以上を回収し、  
汚泥発生量を80%以上を削減

# (株)アクアテックからのアピール

1. 金属は元素であり、本来は未来永劫循環使用が可能な物質である。現在ほぼ100%水酸化物法で処理が行われている。処理後の固定化された金属含有汚泥は埋立地などに投棄されている。環境保全・金属資源の枯渇・高騰が叫ばれている中、新しい金属廃水処理及び金属汚泥処理技術が求められている。
2. 金属イオンと汎用的に沈殿を起こし、溶解度を小さくするマイナスイオンはOH<sup>-</sup>又はS<sup>2-</sup>であり、3番手は見当たらない。硫化物法は悪臭・コロイド化の欠点のため、見捨てられていた技術であり、今回、ガスセンサー制御法でこれらの欠点が解決された。
3. NSプロセスは将来有望な技術である。  
この技術を求める人にはアクアテックは技術を提供します。

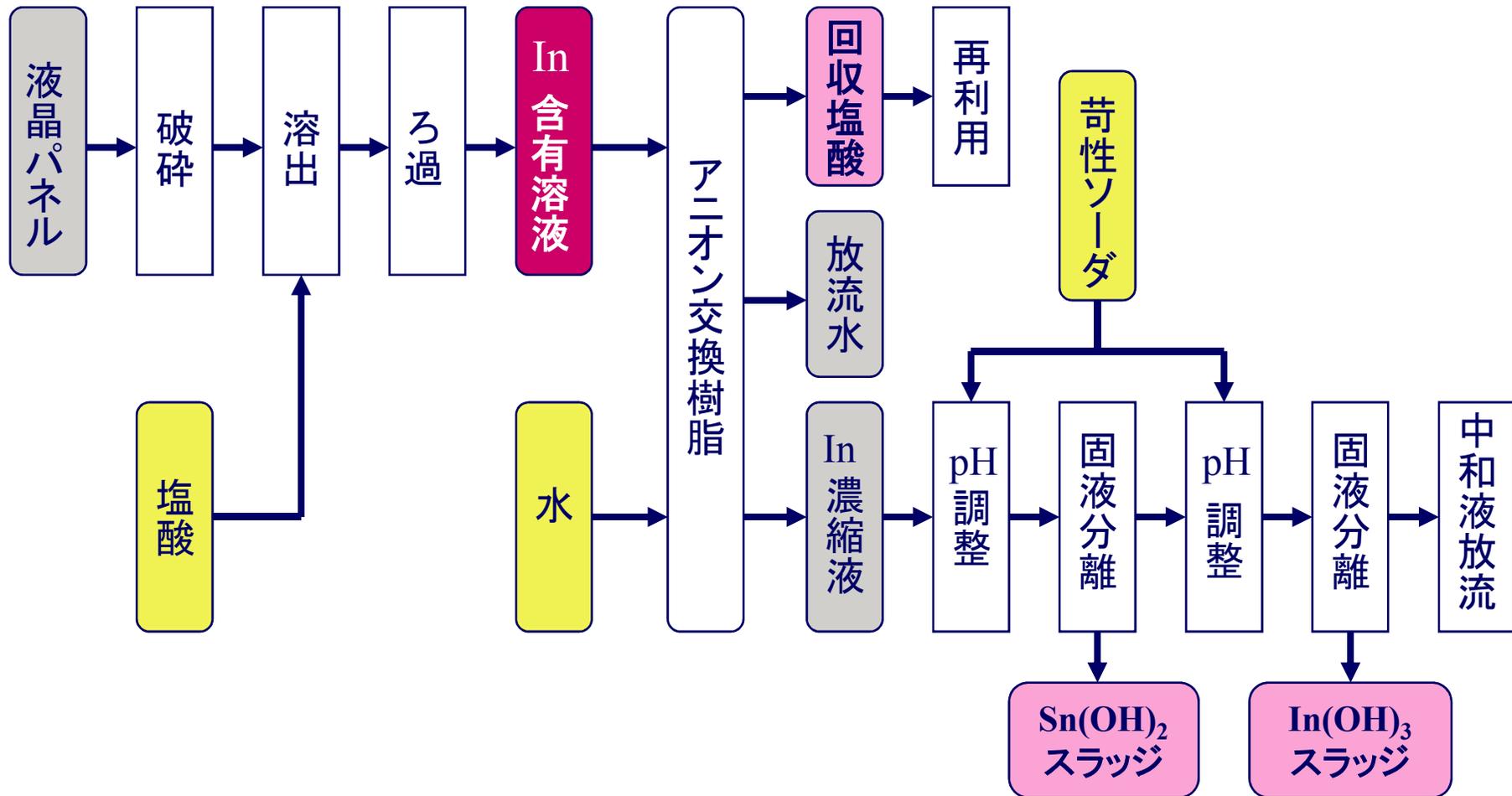
# 従来のIn 回収方式

◇In含有スクラップ等から硫酸・塩酸に溶出後

- |          |   |                 |
|----------|---|-----------------|
| 1. 硫化物法  | } | アルカリなどの多量の薬剤が必要 |
| 2. 水酸化物法 |   |                 |
| 3. 置換析出法 |   | Zn,Alなど多量の金属が必要 |
| 4. 溶媒抽出法 |   | 有機溶媒の処理が必要      |
| 5. 電解採取法 |   | (不純物金属のイオン交換除去) |
| 6. 乾式回収法 |   | 回収エネルギーが大きい     |

◇それぞれ欠点 & 課題がある

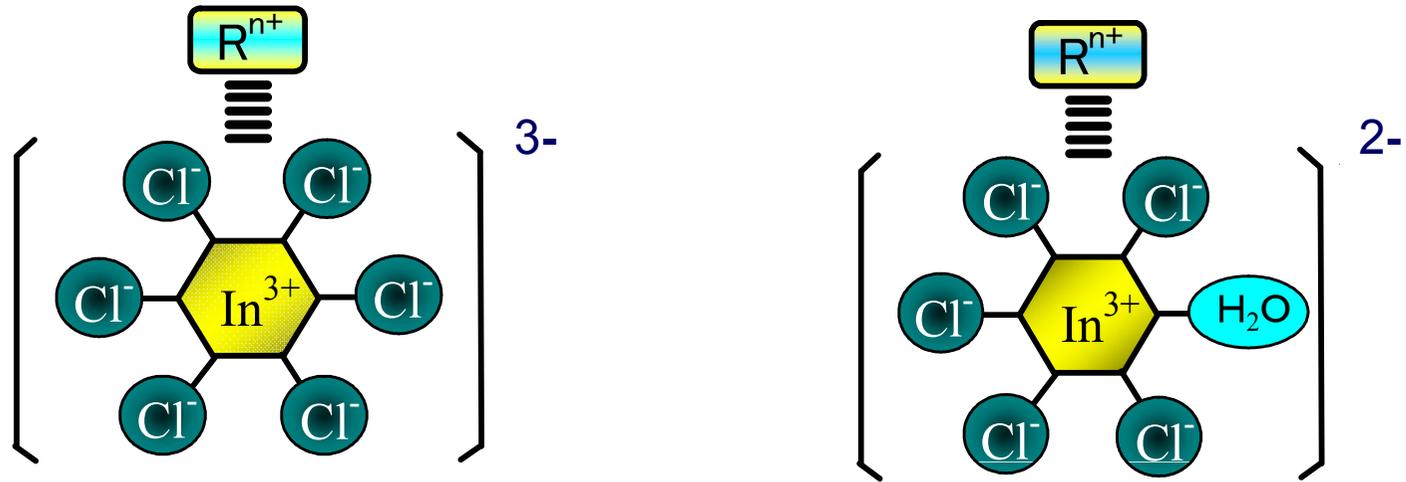
# アクアテックとシャープの 共同開発方式



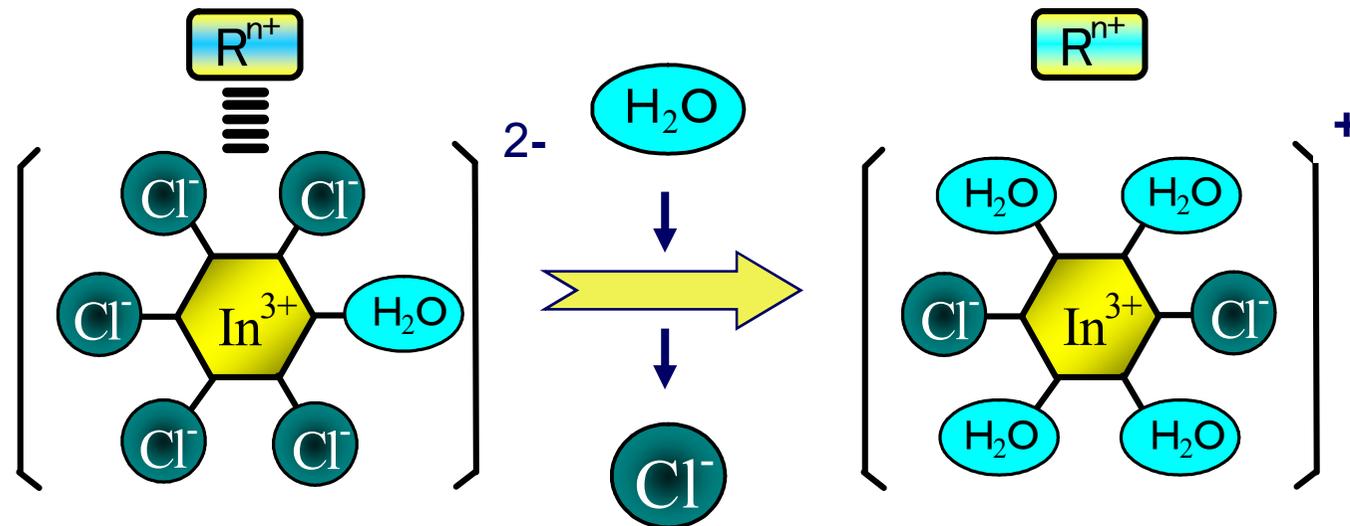
※廃棄物資源循環学会誌 09年3月号:「家電メーカーのレアメタル回収リサイクルの取組み」

# インジウム回収の原理

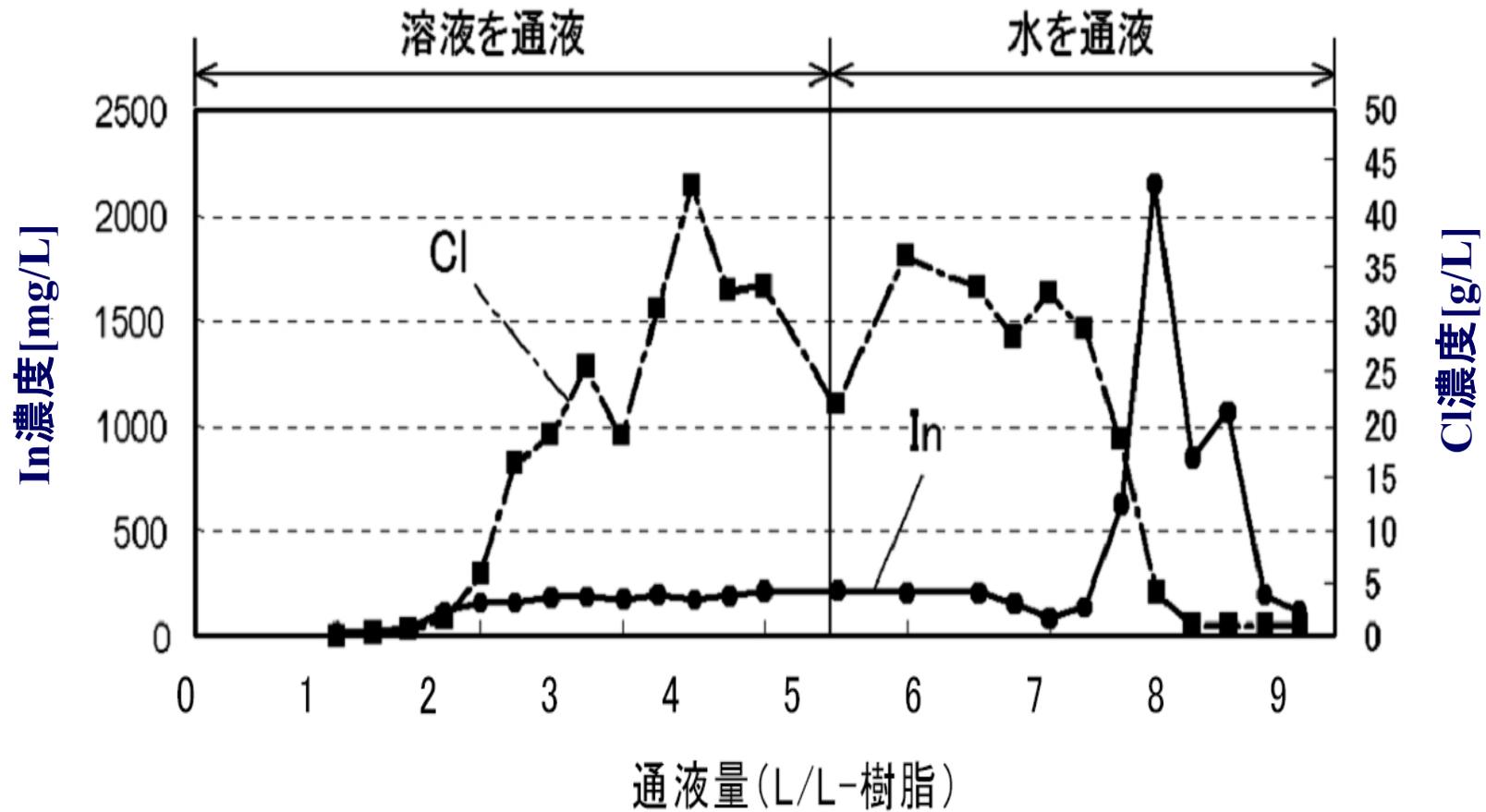
吸着メカニズム



脱離メカニズム



# In 回収テストの実際



# 試験装置の搬入状況



# 回転・混合攪拌の溶出

溶解酸の状況



回転時の攪拌状況



ガラスの回転



# インジウム回収装置



心臓部(吸着塔)

制御装置



# Sn と In の分離

Sn(OH)<sub>2</sub>のスラッジ



In(OH)<sub>3</sub>のスラッジ



# インジウム含有スラッジ



水酸化インジウムの  
白いスラッジ

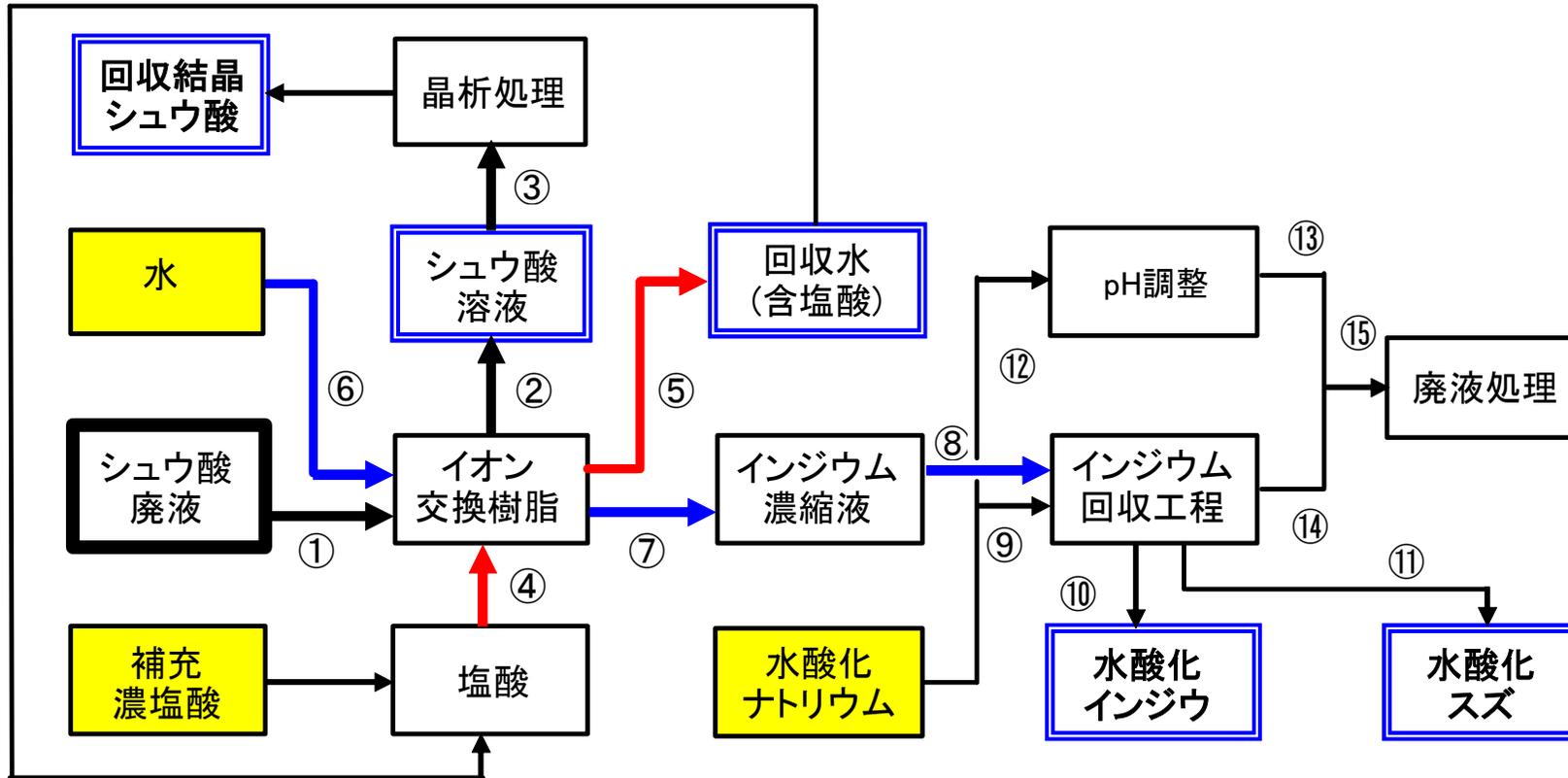


# 実証試験のまとめ

- ガラス基板付着量に対する In の回収率  
90%以上 → 85%以上
- 水酸化インジウム、酸化インジウムとして回収した  
物質の純度  
95%以上 → 95%以上
- 溶解酸の循環使用率  
(100%-補給)  
80%以上 → 81%以上



# エッチング廃液回収フロー



※図形の意味は下記の通り、また○印数字は、概略プロセスの順番

: 処理原液   
  : 投入薬液材   
  : 中間工程、中間処理液   
  : 回収材料

**ご静聴  
ありがとうございました。**

**株式会社アクアテック**

**代表取締役 大西彬聰**

**本社：〒254-0024大阪市此花区島屋4-2-7 -102号**

**TEL: 06-6460-6460、 FAX: 06-64600689**

**<http://www.aqua-t.co.jp>**

**E-mai: [riru1990@aqua-t.co.jp](mailto:riru1990@aqua-t.co.jp)**

**関東事務所：〒254-0014平塚市四之宮1-8-80**

**TEL: 0463-34-3989、 FAX 0463-34-3365**