

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3842907号  
(P3842907)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.	F I
CO2F 1/62 (2006.01)	CO2F 1/62 Z
BO1D 61/02 (2006.01)	CO2F 1/62 B
BO1D 71/02 (2006.01)	BO1D 61/02 500
CO2F 1/44 (2006.01)	BO1D 71/02
CO2F 1/56 (2006.01)	CO2F 1/44 E
請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平10-288397	(73) 特許権者	000006655
(22) 出願日	平成10年10月9日(1998.10.9)		新日本製鐵株式会社
(65) 公開番号	特開2000-117270(P2000-117270A)		東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(43) 公開日	平成12年4月25日(2000.4.25)	(74) 代理人	100057922
審査請求日	平成14年3月29日(2002.3.29)		弁理士 秋沢 政光
		(72) 発明者	三木 理
			富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社
			技術開発本部内
		(72) 発明者	加藤 敬朗
			富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社
			技術開発本部内
		審査官	柳引 明佳
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 金属含有排水の処理および有価金属の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3価クロム、2価鉄のイオンを含有する金属含有排水から、第1段階で、pHを3~4に調整して2価鉄を3価鉄に酸化することによりクロムと鉄の水酸化物を形成させた後、1μm~10μmの孔径を有する膜分離装置に通水することにより水と鉄およびクロムの水酸化物とを分離し、次に、当該処理水から、第2段階で、pHを調整して金属水酸化物を形成させた後、1μm~10μmの孔径を有する膜分離装置に通水することにより、水と金属水酸化物とを分離して、残部金属を分離回収することを特徴とする金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【請求項2】

3価クロム、2価鉄のイオンを含有する金属含有排水から、第1段階で、pHを3~4に調整して2価鉄を3価鉄に酸化することによりクロムと鉄の水酸化物を形成させた後、1μm~10μmの孔径を有する膜分離装置に通水することにより水と鉄およびクロムの水酸化物とを分離し、次に、当該処理水から、第2段階で、pHを調整して金属水酸化物を形成させるとともに、高分子凝集剤または液体キレート剤を併用して投入して金属水酸化物のフロックを形成させた後、50μm~200μmの孔径を有する膜分離装置に通水することにより、水と金属水酸化物のフロックとを分離することを特徴とする金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【請求項3】

2価鉄を3価鉄に酸化する際に、鉄酸化細菌を用いることを特徴とする請求項1又は2

に記載の金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【請求項 4】

ニッケル、亜鉛、3価クロム、2価鉄のイオンを含有する金属含有排水から、請求項 1～3のいずれかに記載の方法により金属を分離回収する際、前記第2段階において、pHを8～10に調整してニッケルおよび亜鉛の水酸化物を形成させ、水とニッケルおよび亜鉛の水酸化物とを分離することを特徴とする金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【請求項 5】

膜分離装置として、セラミックスを素材とした膜を用いることを特徴とする請求項 1～4のいずれかに記載の金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

10

【請求項 6】

分離回収した金属水酸化物の濃縮物を、硫酸によりpHを0.5～3に調整して金属を再溶解させ、金属の濃縮液を回収し再利用することを特徴とする請求項 1～5のいずれかに記載の金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【請求項 7】

金属水酸化物を分離回収した後の処理水を逆浸透膜に通水して処理水を再利用することを特徴とする請求項 1～6のいずれかに記載の金属含有排水の処理方法および有価金属の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、メッキ工場などから発生する金属含有排水を効率的にかつ安定して処理するとともに、排水から有価金属を回収・再利用することにより、スラッジの発生量を削減する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

金属含有排水には、鉱山排水、化学工場排水、製錬所排水、製鉄所排水、メッキ工場排水などがある。中でも、メッキ工場排水はpHが2～3と低く、メッキの種類によるが、2価鉄の他に、ニッケル、亜鉛、錫、クロム、銅などの有価金属イオンを含有している場合が多い。これらの重金属イオンは、有害金属として排水規制の適用を受けるため、排水中から規制値まで除去する必要がある。

30

【0003】

従来から広く用いられている金属含有排水の処理方法は、中和凝集沈殿法である。この方法は、排水のpHを水酸化カルシウム等により上昇させ、金属イオンを水酸化物とした後、沈殿池等で金属水酸化物を沈殿させて水中から金属を除去するものである。

【0004】

この他、金属含有排水の処理方法としては、硫化物沈殿法、イオン交換樹脂法、キレート樹脂法、膜分離法、溶媒抽出法、生物濃縮法、活性炭吸着法などがある。以下に簡単にその特徴を述べる。

【0005】

40

排水に硫化ソーダ( $\text{Na}_2\text{S}$ )を注入し、重金属を硫化物として沈殿させる方法が硫化物沈殿法である。水酸化物と硫化物の溶解度積を比較すると、硫化物の方が非常に低く、より低濃度の金属を得ることができる。

【0006】

イオン交換樹脂法は、純水の製造に広く用いられている。排水処理に適用する場合、陽イオン交換樹脂および/または陰イオン交換樹脂に金属イオンを吸着させることになる。

【0007】

キレート樹脂法は、特定の金属に特に選択性の強い樹脂(架橋構造を有する高分子に金属イオンと錯体を形成するキレート形成基を導入した樹脂)を用いるもので、排水中から特定の重金属イオンを極めて低濃度まで除去できる。ごみ焼却場排水中の水銀の除去などに

50

用いられている。

【0008】

膜分離法は、逆浸透膜（RO：Reverse Osmosis）が海水の淡水化や工場排水の再利用などで広く用いられている。浸透圧を利用し、溶媒のみを膜を介して移動させ、清澄な処理水を得ることができる。

【0009】

生物濃縮法は、特定の重金属イオンを微生物に摂取させ、微生物の体内に特定の重金属を濃縮させる方法であるが、研究段階であり、実用化された例は無いと思われる。

【0010】

これらの方法以外にも、重金属を含有したスラッジから重金属イオンを回収する方法として、バクテリアリーチングや溶媒抽出法がある。 10

【0011】

いずれの方法も課題があり、金属含有排水処理には、排水処理の安定性やコストの観点から中和凝集沈殿法が最も広く用いられている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

現在までに知見されている金属含有排水の処理方法は、以下のような課題を有している。

【0013】

まず、中和凝集沈殿法は以下のような課題がある。

【0014】

1) 金属水酸化物は、微細であり、沈殿池での沈殿分離が安定しない。これを防ぐために、pH調整に加え、高分子凝集剤を投入し、フロックを大型化し沈降速度を増加させる必要がある。 20

【0015】

2) 金属水酸化物の沈殿し始めるpHは、原則的に金属の溶解度積によって決定される。しかし、実際には、共存するイオンによって影響される。すなわち、溶解度積の大きな金属でも比較的低いpHで共沈することが知られている。例えば3価鉄は、比較的低いpHで水酸化第二鉄として除去されるが、このとき、カドミウム（ $Cd^{2+}$ ）、ヒ素（As）、クロム（ $Cr^{3+}$ ）が共沈する現象が知見されている。また、金属含有排水中にハロゲン、シアンイオン、アンモニイオンなどが共存する場合には、水酸化物が形成しにくい課題がある。 30

【0016】

この結果、中和凝集沈殿法で生成した沈殿物は、各種金属の混合物であるため、再利用が極めて困難であり、大半が埋め立てなどに廃棄処分されている。

【0017】

3) メッキ排水の中和剤としては、通常、消石灰（ $Ca(OH)_2$ ）が用いられている。これは、消石灰は、水酸化ナトリウムよりもかなり安価で、比較的水に対する溶解度も大きく、反応性に富むためである。しかし、沈殿物は含水率が99%と高く、脱水機処理をおこなっても70~80%にしか低下しない。このため、沈殿物の容積が大きく、保管・運搬・廃棄処分費が増加する。 40

【0018】

次に、硫化物沈殿法は、生成沈殿物の分離の困難性（コロイド化しやすい）や安全性（酸性物質との接触により硫化水素ガスが発生）の観点から実際の使用実績が少ない。また、沈殿物が各種金属の混合物であることは、中和凝集沈殿法と同様であり、再利用が極めて困難であり、埋め立てなどに廃棄処分せざるを得ない。

【0019】

次に、イオン交換樹脂法は、従来から火力発電用のボイラー給水や半導体用の超純水製造等に広く用いられている。処理対象とする原水は、イオン濃度が1000mg/l以下のものである。同法は、排水処理のように排水中のイオン濃度が高い場合、樹脂に金属イオン以外の無機イオンが吸着するため、吸着・再生が繁雑に必要となる課題がある。樹脂の 50

汚染を防ぐ前処理も必要である。このように操作が繁雑であるため、排水処理用に用いる場合コストが高くなる。また、長時間使用すると、イオン交換樹脂が金属水酸化物、有機物、バクテリア等で汚染され、通常の樹脂の再生操作では回復が困難となる。また、原理上、陽イオン、陰イオン以外の金属の選択的分離は困難であるため、イオン交換樹脂の再生液は各種金属イオンの混合物であり、再利用が困難である。したがって、イオン濃度が高い排水処理への適用は困難と考えられる。

#### 【0020】

各種重キレート樹脂法もイオン交換樹脂法と同様の課題を有しており、有価金属の回収を目的とした排水処理への適用は困難である。

#### 【0021】

さらに、膜分離法であるが、逆浸透膜（RO膜）が、海水の淡水化等、塩類濃度が1000～10000mg/l程度の原水を対象に広く用いられている。また、メッキ排水の再利用に適用された例がある（例えば、逆浸透法によるメッキ排水の再利用、和田洋六、P P M、16-27、1986）。排水処理にROを用いると、重金属ばかりでなく無機イオンも原水から除去できるため、膜透過水を工業用水として再利用できる利点がある。しかし、RO膜法にも以下の課題がある。まず、少量の濃縮液が発生するが、この濃縮液には、重金属イオンばかりでなく、各種の無機イオンも濃縮されているため、濃縮液の再利用が困難である。また、RO膜は膜径が極めて小さく、高圧力（10～60kg/cm<sup>2</sup>）が必要であり、排水処理のランニングコストが増大する課題がある。また、メッキ排水処理に関して、RO膜より膜径の大きな限外ろか膜（UF：Ultra Filtration）、精密ろか膜（MF：Micron Filtration）は、ほとんど用いられていない（例えば、排水処理における限外ろか膜・精密ろ過膜の利用 排水処理への適用事例 - メッキ排水、光上義道、水質汚濁研究、10、3、153-154、1987）。高分子凝集剤とUF膜を組み合わせた検討報告例が米国であるが、実用化には至っていない（Polymer Filtration, Proc AESF Annu Tech Conf, Vol. 82, 607-616, 1995）。これは、膜径が小さく、UF膜の透過水量が極めて小さいため、膜設備が巨大化することが要因と考えられる。

#### 【0022】

最後に生物濃縮法であるが、生物による重金属取り込み速度がまだ小さく不安定であり、現段階では実用化は困難である。さらに、生物体内に濃縮された重金属を分離・回収する方法に関する課題がある。

#### 【0023】

このように、現在知見されている方法は、金属含有排水から規制値以下まで金属を水中から除去するか、あるいは、処理水を有効利用するかの視点から構築されており、排水から有価金属資源を回収して再利用することにより、発生スラッジを削減しようとする視点が全く欠けている。

#### 【0024】

従って、本発明は、金属含有排水、特に3価クロム、2価鉄のイオンを含有する金属排水を処理するに際し、水を浄化するとともに、排水中の有価金属を回収し、スラッジの発生量を従来と比較して格段に削減する方法を提供する。

#### 【0025】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の要旨とするところは、次の(1)～(7)である。

#### 【0026】

(1) 3価クロム、2価鉄のイオンを含有する金属含有排水から、第1段階で、pHを3～4に調整して2価鉄を3価鉄に酸化することによりクロムと鉄の水酸化物を形成させた後、1μm～10μmの孔径を有する膜分離装置に通水することにより水と鉄およびクロムの水酸化物とを分離し、次に、当該処理水から、第2段階で、pHを調整して金属水酸化物を形成させた後、1μm～10μmの孔径を有する膜分離装置に通水することにより、水と金属水酸化物とを分離して、残部金属を分離回収することを特徴とする金属含有排

10

20

30

40

50

水の処理および有価金属の回収方法。

【0027】

(2) 3価クロム、2価鉄のイオンを含有する金属含有排水から、第1段階で、pHを3~4に調整して2価鉄を3価鉄に酸化することによりクロムと鉄の水酸化物を形成させた後、1 $\mu$ m~10 $\mu$ mの孔径を有する膜分離装置に通水することにより水と鉄およびクロムの水酸化物とを分離し、次に、当該処理水から、第2段階で、pHを調整して金属水酸化物を形成させるとともに、高分子凝集剤または液体キレート剤を併用して投入して金属水酸化物のフロックを形成させた後、50 $\mu$ m~200 $\mu$ mの孔径を有する膜分離装置に通水することにより、水と金属水酸化物のフロックとを分離することを特徴とする金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

10

【0029】

(3) 2価鉄を3価鉄に酸化する際に、鉄酸化細菌を用いることを特徴とする前記(1)又は(2)の金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【0030】

(4) ニッケル、亜鉛、3価クロム、2価鉄のイオンを含有する金属含有排水から、前記(1)~(3)のいずれかの方法により金属を分離回収する際、前記第2段階において、pHを8~10に調整してニッケルおよび亜鉛の水酸化物を形成させ、水とニッケルおよび亜鉛の水酸化物とを分離することを特徴とする金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【0031】

(5) 膜分離装置として、セラミックスを素材とした膜を用いることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかの金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

20

【0032】

(6) 分離回収した金属水酸化物の濃縮物を、硫酸によりpHを0.5~3に調整して金属を再溶解させ、金属の濃縮液を回収し再利用することを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかの金属含有排水の処理および有価金属の回収方法。

【0033】

(7) 金属水酸化物を分離回収した後の処理水を逆浸透膜に通水して処理水を再利用することを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかの金属含有排水の処理方法および有価金属の回収方法。

30

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の作用を詳細に説明する。

【0035】

本発明者は、メッキ工場から発生する金属含有排水から、有価金属を回収・再利用するとともに、処理水を排水規制値以下まで処理する、あるいは、工場で再利用する検討の中から、従来と比較して孔径が格段に大きな膜を用いて上記目的を達成することを見だし、この膜を用いた金属含有排水の処理および有価金属の回収方法の開発に成功した。さらに、本法に生物学的方法を組み合わせることにより、多くの金属イオンを含む排水から有価金属を選択的に回収できる方法の開発に成功した。

40

【0036】

まず、最初に膜分離について説明する。

【0037】

本発明者は、ニッケル、亜鉛を主成分とするメッキ洗浄排水を、NaOHを用いてpHを8~10に調整し、一定時間の攪拌の後、発生した金属水酸化物のフロックの大きさを測定したところ、0.1 $\mu$ m~50 $\mu$ m程度であることがわかった。この水酸化物は、沈降速度が非常に小さいため、沈殿池による沈降分離操作で除去するのは困難であった。沈降分離操作で除去するためには、高分子凝集剤等を投入し、フロックを大型化する必要があると考えられた。高分子凝集剤を投入すると、フロックの孔径は50 $\mu$ m以上に増大するとともに、比重が大きくなった。

50

## 【0038】

ところで、RO膜の孔径は、通常、1 ~ 100 (0.01  $\mu\text{m}$ )、UF膜の孔径は、20 (0.002  $\mu\text{m}$ ) ~ 2000 (0.2  $\mu\text{m}$ ) 程度、MF膜の孔径は、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  程度である。これらの膜を排水処理に適用する場合、以下の1) ~ 5)の点が重要であると考えられる。

## 【0039】

1) 膜が金属水酸化物に対して所定の分離性能を継続して有すること

## 【0040】

2) 膜の透過水量が大きく、経年劣化が小さいこと

## 【0041】

3) 膜の運転圧力が小さく、経年劣化が小さいこと

## 【0042】

4) 膜が目詰まりしにくく、再生が容易なこと

## 【0043】

5) 膜の使用pH範囲が広く、高水温の使用が可能であること

## 【0044】

これらのことから、排水処理に用いる膜としては、所定の分離性能が得られる範囲で、排水量を確保するため、孔径の大きな膜を使用する必要がある。しかし、RO膜やUF膜は透過水量が小さく、このことが排水処理への適用を遅らせてきた。

## 【0045】

本発明者は、pH調整後の金属水酸化物の大きさの測定結果から、金属水酸化物の分離はMF膜でも可能ではないかと推定した。さらに、膜の孔径が小さくなっていくと、細孔内壁を通過しようとする金属水酸化物粒子の距離が近接し、この相互作用によっても金属水酸化物が除去されることを知見した。これらの結果から、膜により金属水酸化物を除去するためには、1  $\mu\text{m}$ 以上の孔径で十分であることに到達した。さらに、より厳密には、金属水酸化物が膜からリークするのを防止するためには、最大孔径を10  $\mu\text{m}$ 以下とすればよいことがわかった。このことにより、透過水量を格段に増加させることが可能になる。

## 【0046】

pH調整を行った金属含有排水をMF膜に透過させることにより、膜透過液と金属水酸化物の濃縮液とが得られる。例えば、ニッケル、亜鉛を主とするメッキ排水の場合、濃縮液には、ニッケルと亜鉛の水酸化物が濃縮されている。この濃縮液のpHを硫酸等により0 ~ 3程度に調整すると、金属水酸化物が再溶解し、ニッケルイオンと亜鉛イオンの濃縮液が得られる。濃縮率が高い場合、この濃縮液は、メッキ液として再利用が可能となる。一方、透過液にはニッケルイオン、亜鉛イオンがほとんど含まれていないため、そのまま公共水域への放流が可能である。さらに、透過液を工場用水等に再利用する場合には、工業用水に適した水質にするため、陰イオン、陽イオンを除去する必要があるが、通常のRO膜で処理することにより対応できる。

## 【0047】

次に、高分子凝集剤によるニッケルイオン、亜鉛イオン等のフロック形成について述べる。高分子凝集剤としては、水中の重金属イオンと選択的に反応し、水に不溶性の金属フロックを形成するものが望ましい。重金属選択捕集用の高分子凝集剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリエチルエネミンなどがある。形成するフロックの大きさは50  $\mu\text{m}$ 以上であるため、使用する膜はMF膜で十分であり、しかも、50  $\mu\text{m}$ 以上の孔径があれば十分である。高分子凝集剤の選定がよく、フロック形成が十分におこなわれれば、200  $\mu\text{m}$ 程度の孔径でもかまわない。また、高分子凝集剤の代わりに、ある程度、重金属の選択除去能力のある液体キレート剤を用いてもよい。液体キレート剤を用いても、金属の選択的吸着・凝集が困難な場合には、液体キレート剤から硫酸等を用いて金属を脱着させる時、脱着時のpHを変えることで重金属イオンの選択的な回収がある程度可能となる場合がある。

## 【0048】

10

20

30

40

50

本発明に用いる膜の材質であるが、排水のpHが1～3程度であるため、耐酸性のあることが必須条件である。また、排水の水温が20～40であるため耐熱性があることや、さらに、生成する金属水酸化物に対する耐磨耗性があることも要求される。膜の材質として、メタル系としてステンレス繊維、無機系としてセラミックス、ガラス繊維、有機高分子系としてポリスルホン、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリルなどがある。このうち、セラミックスは、耐酸性、耐磨耗性、耐熱性の点で優れており、メッキ排水等に用いる膜の材質として最適であると考えられる。セラミックスの材料としては、シリカ-アルミナ系の粘土が主体であることが望ましいが、これに発電所の副産物であるフライアッシュや製鉄所の副産物である高炉スラグ、転炉スラグを混合してもかまわない。このことにより、セラミックスのコスト低減が可能となる

10

【0049】

次に、本発明の参考形態を、図1を用いて述べる。

【0050】

本発明の参考形態を実施する装置は、pH調整槽1、セラミックス膜等を充填したMF膜分離装置2、ポンプ3、再pH調整槽4、RO膜分離装置5、再溶解槽6から構成されている。膜分離装置2は、独立して設置しても、pH調整槽1内部に設置してもかまわない。

【0051】

重金属を含有する排水の連続処理は以下の通り実施する。

20

【0052】

まず、重金属を含有する排水をpH調整槽1の滞留時間(HRT)が30分になるように供給する。続いて、MF膜分離装置2に接続したポンプ3を稼働させる。処理水のポンプ3は、pH調整槽1に設置した液面スイッチと連動しており、pH調整槽1の水位によって制御される。pH調整槽1内で生成した金属水酸化物は、MF膜分離装置2内の膜によって濃縮される。濃縮水酸化金属は、再溶解槽6で溶解され、高濃度のニッケル、亜鉛溶液となり、工場のメッキ浴等で再利用される。

【0053】

MF膜透過液は、再pH調整槽4でpH=7～8とし、RO膜分離装置5により処理して工業用水として再利用する。

30

【0054】

この結果、少量のRO膜濃縮液が発生するが、無機イオンが主体であるのでそのまま公共水域に放流できる。

【0055】

次に、MF膜分離装置2の洗浄方法について述べる。膜を長期間運転していると、膜面に濁質が付着してくるので透過水量が徐々に低下する。この現象を防ぐため、定期的に膜面を洗浄し、濁質を除去する必要がある。膜面を洗浄する方法としては、大きく分けて物理的洗浄法と薬品を用いた化学的洗浄法がある。物理的洗浄法としては、空気による膜の内部からのフラッシング法が有効である。空気による膜内部からの洗浄として、ブローを利用する膜面洗浄方法がある。逆洗用ブローは、タイマーにより、1時間毎に30秒～1分稼働し、高圧空気によって、膜内部から膜面を連続的に洗浄する。物理的洗浄法のみによって透過水量の低下を防げないときは、定期的に酸等によって、膜外部および内部からフラッシングを行う。本発明の場合、膜に付着する成分は、金属水酸化物であると考えられるので、酸によって、容易に付着物を溶解させることができる。溶解した排水は、pH調整槽1に戻し、再処理を行う。

40

【0056】

このように、本発明の参考形態では、金属含有排水のほぼ完全なクローズドシステム化が可能となる。

【0057】

次に、本発明の、ニッケル、亜鉛、2価鉄、クロムなど多くの金属イオンを含有する排

50

水から、鉄およびクロムを事前に選択的に除去した後、ニッケル、亜鉛を回収する方法について説明する。

【0058】

通常の中和凝集沈殿法では、pHを8～10にすると、ニッケル、亜鉛、2価鉄、クロムの水酸化物が混在するスラッジが発生する。このため、スラッジの再利用が困難である。また、このような排水の場合、膜法のみでは分離回収が困難である。

【0059】

そこで、本発明者は以下のような方法で有価金属を2つのグループに分け、回収・再利用する方法を見いだした。この処理フローを図2に示す。

【0060】

まず、排水中の鉄とクロムを除去する方法について述べる。本発明者は、3価鉄がpHが3～4の領域で水酸化物として沈降する場合、クロムも鉄との共沈現象によって除去される現象を見いだした。このpH領域ではニッケル、亜鉛は水酸化物を生成せず、また、共沈現象も生じない。このため、鉄、クロムとニッケル、亜鉛を分離できるのである。

【0061】

メッキ工場排水等の金属含有排水は、通常、pHが1～2と低く、排水に含まれるのは2価鉄である。3価鉄はpHがかなり低くても沈殿するが、2価鉄はpHが低いと溶解している。したがって、分離回収のためには、まず、低pH領域で2価鉄を3価鉄まで酸化する必要がある。

【0062】

重金属含有排水に含まれている2価鉄を3価鉄まで酸化する方法として、次亜塩素酸ナトリウムや過酸化水素などの薬剤やオゾンなどを用いて酸化する方法が広く知られている。ただし、2価鉄を次亜塩素酸ナトリウムや過酸化水素などの薬剤で酸化する方法は、酸化剤の添加量の制御が難しい。また、排水中の2価鉄の濃度が高い場合、酸化剤の処理コストが極めて高くなる欠点がある。

【0063】

これらの方法のほかに、鉄酸化細菌を用いる2価鉄の生物学的酸化方法がある。鉄酸化細菌としては、中性・糸状細菌と酸性・非糸状細菌に大別されるが、ここで用いる細菌は、後者の酸性・非糸状細菌である。化学合成独立細菌である*Thiobacillus ferrooxidans*が代表的な細菌として知られている。廃水中の2価鉄を3価鉄まで酸化するこのような生物学的な方法、いわゆる鉄酸化細菌によって酸化する方法は、特公昭47-38981号、特公昭55-18559号、特公昭55-22345号、特公昭57-44393号の各公報などで知られている。鉄酸化細菌により2価鉄を含む排水を処理する場合、pHが低い段階で、2価鉄を3価鉄まで、迅速に酸化することができ、コストも化学的酸化方法より安価である。ただし、鉄酸化細菌は、有機物を分解するような従属栄養細菌と比較すると、増殖速度が極めて小さく、また、フロックを形成する能力が小さい。したがって、生物反応槽で鉄酸化細菌を高濃度に維持する方策が必要である。しかし、通常生物反応槽-沈殿池からなるプロセスは、生物反応槽での鉄酸化細菌の濃度が鉄酸化細菌の沈殿池での沈降性に支配されており、生物反応槽での鉄酸化細菌の高濃度化に限界がある。また、生物反応槽のエアレーション量が過大であると、鉄酸化細菌のフロックが破壊され沈殿池から処理水に流出してしまいやすい。この結果、沈殿池から生物反応槽に鉄酸化細菌が返送されないため、生物反応槽での鉄酸化細菌の濃度が急速に低下する場合がある。

【0064】

したがって、鉄酸化細菌を用いるためには、通常生物反応槽-沈殿池からなるプロセスよりも、鉄酸化細菌反応槽8の内部または外部に鉄酸化細菌回収用MF膜分離装置9を設置し、鉄酸化細菌と処理水を分離するのが望ましい。鉄酸化細菌の大きさは1μm程度であるので、膜としては、孔径が1μm以上のMF膜でよい。実際には、鉄酸化細菌は鉄水酸化物に付着・増殖したり、フロックをある程度形成するので、10μm程度の孔径でもかまわない。膜径を大きくできれば、透過水量が大きくなり、設備を小型化できる利点がある。また、逆洗も容易となる。鉄酸化細菌のフロック形成を促すため、鉄酸化細菌反

10

20

30

40

50

槽 8 に鉄酸化細菌の活性を阻害しない程度に高分子凝集剤を投入してもかまわない。この場合は、鉄酸化細菌回収用 MF 膜分離装置 9 に 200  $\mu\text{m}$  程度の孔径の膜を用いてもかまわない。

【0065】

また、膜の材質は、酸化鉄が膜に付着しやすいので、膜洗浄が容易なセラミックスが望ましい。

【0066】

本例では、沈殿池にかえて、鉄酸化細菌回収用 MF 膜分離装置 9 を設置しているので、鉄酸化細菌反応槽 8 の鉄酸化細菌の濃度調整が鉄酸化細菌の沈降性と無関係になり、鉄酸化細菌反応槽 8 の鉄酸化細菌の高濃度化が容易となる。この結果、本例では、鉄酸化細菌反応槽 8 の鉄酸化細菌の濃度を従来と比較して、2 ~ 3 倍に維持することが可能となる。このため、鉄酸化細菌反応槽 8 の容積は、従来と比較して、1/2 ~ 1/3 に小型化できる。

10

【0067】

生物学的酸化方法により、 $\text{pH} = 3 \sim 4$  の領域で、2 価鉄イオンは 3 価鉄イオンとなり、さらに鉄酸化細菌反応槽 8 内で水酸化物となる。このとき、3 価クロムも同時に共沈により沈殿する。このようにして生成した鉄 - クロム系スラッジは、乾燥 - 造粒後、ステンレス原料として再利用可能である。なお、排水中にクロムが含まれない場合には、再利用がさらに容易であり、鉄系スラッジとして製鉄所の高炉で再利用が可能となる。

【0068】

さらに、処理水中には、ニッケルイオン、亜鉛イオンが残留している。この処理については、 $\text{pH}$  調整槽 1 において  $\text{pH}$  を 8 ~ 10 とし、ニッケル、亜鉛の水酸化物を形成させた後、MF 膜分離装置 2 によって、ニッケル、亜鉛の水酸化物を回収すればよい。回収されたニッケル、亜鉛の水酸化物は、再溶解槽 6 にて溶解され、工場のメッキ浴で再利用される。

20

【0069】

MF 膜透過液は、再  $\text{pH}$  調整槽 4 で  $\text{pH} = 7 \sim 8$  とし、RO 膜分離装置 5 により処理して工業用水として再利用する。少量の RO 膜濃縮液が発生するが、無機イオンが主体であるのでそのまま公共水域に放流できる。

【0070】

【参考例】

本発明の参考例に係る方法を、製鉄所から発生するメッキ工場リンス排水へ適用した。適用した排水は、 $\text{Ni}^{2+}$  を平均 50  $\text{mg/l}$ 、また、 $\text{Zn}^{2+}$  を 150  $\text{mg/l}$  含有しており、 $\text{Fe}^{2+}$  はほとんど含まれていなかった。排水の水温は、10 ~ 35 程度であった。従来、中和凝集沈殿法により処理されており、発生するスラッジは廃棄処分されていた。このような製鉄所から発生するメッキ排水の処理に、本法を適用した例を図 1 に基づいて説明する。

30

【0071】

まず、 $\text{pH}$  調整槽 1 において、1 mol の NaOH 溶液によって、排水の  $\text{pH}$  を 10 に調整した。5 分間急速攪拌、20 分間緩速攪拌し、水酸化物を生成させ、ポンプ 3 により MF 膜分離装置 2 に通水した。なお、MF 膜分離装置 2 は、 $\text{pH}$  調整槽 1 内部の出口付近に沈積させた。

40

【0072】

MF 膜分離装置 2 の膜としては、孔径が 1  $\mu\text{m}$  のシリカ - アルミナ系セラミックス膜を用いた。膜の逆洗は、逆洗用プロアにより 1 時間毎に 30 秒稼働し、1 ~ 5  $\text{kg/cm}^2$  の空気によって、セラミックス内部から膜面を連続的に洗浄した。

【0073】

連続処理の処理水は、表 1 に示すように、 $\text{Ni}^{2+}$  が平均 0.04  $\text{mg/l}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  も平均 0.33  $\text{mg/l}$  以下と良好であった。さらに、水酸化物濃縮液に 10% 硫酸を投入し  $\text{pH} = 1$  に調整したところ、Ni、Zn の高濃度液が得られ、再利用が可能となった。Ni

50

、Znとも76～77倍に濃縮できた。

【0074】

本発明により、規制値を遵守する処理水が得られるとともに、従来は不可能であった有価金属を回収でき、スラッジ廃棄処分費を削減できた。

【0075】

【表1】

メッキリンス排水、膜透過水、膜濃縮水（pH調整後）の水質比較

	pH (-)	Ni <sup>2+</sup> (mg/l)	Zn <sup>2+</sup> (mg/l)
メッキリンス排水	4.45	54	146
膜透過水	10.3	0.04	0.33
膜濃縮水	1.0	4148	11275

10

【0076】

【実施例1】

本発明の方法を、製鉄所から発生し多くの金属イオンを含有するメッキ工場排水へ適用した。

【0077】

排水は、pHが2～3、Fe<sup>2+</sup>が平均500mg/l、Ni<sup>2+</sup>が平均500mg/l、Zn<sup>2+</sup>が平均300mg/l、Cr<sup>3+</sup>が平均100mg/lであった。排水の水温は、10～35程度であった。このような製鉄所から発生するメッキ排水の処理に、本方法を適用した例を図2を用い説明する。

20

【0078】

まず、鉄酸化細菌反応槽8に、都市下水の処理を行っている下水処理場の活性汚泥（活性汚泥濃度：1000mg/l）を投入し、沈殿させ、上澄液を投棄した後、排水を投入し、エアレーションを行い、鉄酸化細菌の増殖を図った。エアレーションは、鉄酸化細菌反応槽8のDO（溶存酸素）を3mg/lと設定して、DOによって制御した。鉄酸化細菌反応槽8のpHは、10%硫酸および10%NaOH水溶液によって、3に制御した。窒素、リンは、それぞれ10mg/lずつ鉄酸化細菌反応槽8に添加した。鉄酸化細菌反応槽8に排水を供給してから約2週間後に、鉄酸化細菌反応槽8のORP（酸化還元電位）が+550mV以上となり、処理水のFe<sup>2+</sup>が10mg/l以下となった。この段階で、鉄酸化細菌反応槽8の汚泥を沈殿させ、上澄液をすて、同じ排水を供給した。この操作を繰り返し、鉄酸化細菌が増殖し、24時間以内に、処理水のFe<sup>2+</sup>が10mg/l以下となった段階で、バッチ処理から連続運転（HRT=3時間）に移行した。

30

【0079】

鉄酸化細菌反応槽8の内部に設置した鉄酸化細菌回収用MF膜分離装置9の膜としては、シリカ-アルミナ系のセラミックスで孔径が10μmのMF膜を用いた。MF膜の逆洗用プロアは、タイマーにより、1時間毎に1分稼働し、5kg/cm<sup>2</sup>の空気によって、セラミックス膜内部から膜面を連続的に洗浄した。また、連続運転においては、エアレーション量を、鉄酸化細菌反応槽8のORPを+550mV（Ag/AgCl基準）と設定して、ORPによってプロアを制御した。

40

【0080】

この結果、連続処理の処理水は、Fe<sup>2+</sup>が0.5mg/l以下と良好であった。MF膜で生成した水酸化鉄、水酸化クロムおよび鉄酸化細菌の濃縮液は、一部が鉄酸化細菌反応槽8に返送され、一部は引き抜き、乾燥・造粒後、再利用した。鉄酸化細菌反応槽8内には、水酸化鉄、水酸化クロムおよび鉄酸化細菌が蓄積し、MLSS（Mixed liquor suspended solids）濃度として、100～200g/lで管理した。

【0081】

50

さらに、鉄酸化細菌処理水を1molのNaOH溶液によって、pH調整槽1においてpHを9に調整した。5分間急速攪拌、20分間緩速攪拌し、ニッケルと亜鉛の水酸化物を生成させた。この後、ポンプ3により、pH調整槽1外部に設置したMF膜分離装置2に通水した。MF膜分離装置2の膜としては、孔径が1 $\mu$ mのシリカ-アルミナ系セラミックス製MF膜を用いた。MF膜の逆洗は、逆洗用プロアにより1時間毎に30秒稼働し、1~5kg/cm<sup>2</sup>の空気によって、セラミックス内部から膜面を連続的に洗浄した。

【0082】

連続処理の処理水は、表2に示すように、Ni<sup>2+</sup>が平均0.04mg/l、Zn<sup>2+</sup>も平均0.33mg/l以下と良好であった。また、再溶解槽6において、MF膜分離後の30倍濃縮のNi、Zn水酸化物に30%硫酸を投入し、pH=0.7に調整した。この結果、Ni、Znとも約27倍に濃縮でき、メッキ液として再利用できた。膜透過水はRO膜分離装置5で処理し、工業用水として再利用した。

10

【0083】

【表2】

メッキ排水、膜透過水、膜濃縮水（pH調整後）の水質比較

	pH (-)	Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	Ni <sup>2+</sup> (mg/l)	Zn <sup>2+</sup> (mg/l)
メッキ排水	2.5	400	300	500
膜透過水	10.0	0.05	0.04	0.33
膜濃縮水	0.7	1.0	8100	13520

20

【0084】

【発明の効果】

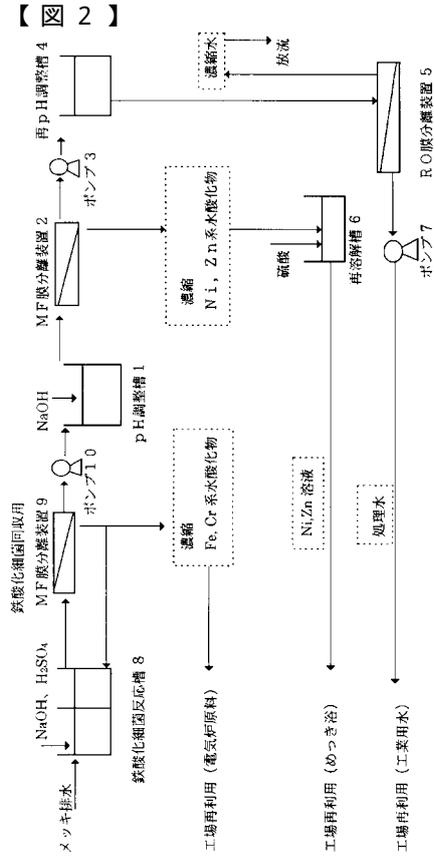
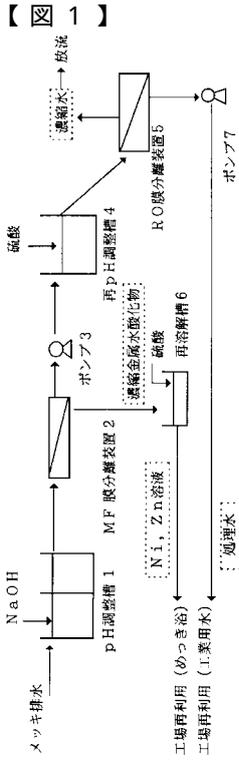
本発明により、メッキ工場などから発生する金属含有排水を効率的にかつ安定して処理するとともに、排水から有価金属を回収・再利用することにより、スラッジの発生量を削減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の参考形態の処理フローの一例を示す図である。

30

【図2】 本発明の処理フローの一例を示す図である。



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<b>C 0 2 F</b>	<b>1/64</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	1/56	K
<b>C 0 2 F</b>	<b>3/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	1/64	
			C 0 2 F	3/34	Z

- (56) 参考文献 特開平 0 2 - 1 5 7 0 9 0 ( J P , A )  
 特開平 0 7 - 2 1 4 0 7 3 ( J P , A )  
 特開昭 6 3 - 2 9 4 9 8 6 ( J P , A )  
 特開昭 5 3 - 0 9 0 1 6 2 ( J P , A )  
 特開昭 6 0 - 1 6 6 0 8 7 ( J P , A )  
 特開昭 5 9 - 1 7 3 1 8 8 ( J P , A )  
 特開平 0 5 - 0 0 7 8 8 1 ( J P , A )  
 特開昭 6 2 - 2 5 3 7 3 8 ( J P , A )  
 特開昭 0 1 - 2 4 0 1 9 2 ( J P , A )

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C02F 1/62-1/64

C02F 1/44