

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4072323号

(P4072323)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年1月25日(2008.1.25)

| (51) Int. Cl. |              | F I              |                |
|---------------|--------------|------------------|----------------|
| <b>CO2F</b>   | <b>1/62</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO2F 1/62 ZABZ |
| <b>BO1D</b>   | <b>21/01</b> | <b>(2006.01)</b> | BO1D 21/01 IO2 |
| <b>BO1D</b>   | <b>61/14</b> | <b>(2006.01)</b> | BO1D 61/14 SOO |
| <b>CO2F</b>   | <b>1/04</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO2F 1/04 C    |
| <b>CO2F</b>   | <b>1/24</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO2F 1/24 C    |

請求項の数 26 (全 85 頁) 最終頁に続く

|           |                               |           |                     |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-131920 (P2001-131920)  | (73) 特許権者 | 000005049           |
| (22) 出願日  | 平成13年4月27日(2001.4.27)         |           | シャープ株式会社            |
| (65) 公開番号 | 特開2002-320979 (P2002-320979A) |           | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
| (43) 公開日  | 平成14年11月5日(2002.11.5)         | (74) 代理人  | 100062144           |
| 審査請求日     | 平成15年1月31日(2003.1.31)         |           | 弁理士 青山 稔            |
|           |                               | (74) 代理人  | 100084146           |
|           |                               |           | 弁理士 山崎 宏            |
|           |                               | (72) 発明者  | 山崎 和幸               |
|           |                               |           | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
|           |                               |           | シャープ株式会社内           |
|           |                               | (72) 発明者  | 中條 数美               |
|           |                               |           | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
|           |                               |           | シャープ株式会社内           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガリウム砒素含有排水の処理方法およびガリウム砒素含有排水の処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる液中膜分離槽に、化合物半導体工場から発生するガリウム砒素含有排水を上から導入する工程と、上記反応部に、pH調整剤としての苛性ソーダを添加してガリウム砒素含有排水と反応させる工程と、

上記液中膜部の液中膜で上記ガリウム砒素含有排水を水と水酸化ガリウムとに分離する工程と、

上記沈澱部で上記分離された水酸化ガリウムを沈殿濃縮する工程とを備え、

上記反応部は、上記液中膜部に連なっている下部とこの下部よりも狭くなっている上部とを有し、かつ、上記液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記排水を攪拌することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項2】

化合物半導体工場から発生するガリウム砒素含有排水が上から導入され、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から順に配置された液中膜分離槽を備え、

上記反応部は、上記液中膜部に連なっている下部とこの下部よりも狭くなっている上部とを有し、

さらに、上記反応部に、pH計が設置され、かつ、上記pH計が計測するpHに応じて制御されて上記反応部にpH調整剤としての苛性ソーダを添加するpH調整剤添加手段を有し、

10

20

上記 pH 調整剤添加手段で上記反応部に上記 pH 調整剤としての苛性ソーダを添加して上記ガリウム砒素含有排水と反応させ、かつ、上記液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記排水を攪拌し、

上記液中膜部で上記ガリウム砒素含有排水を水と水酸化ガリウムとに分離し、

上記沈澱部で分離された水酸化ガリウムを沈殿濃縮することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、

上記液中膜が限外濾過膜であり、

上記反応部に、上記散気管が吐出した空気による気泡がぶつかるように配置された充填材が設置されていることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

10

【請求項 4】

請求項 3 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、

上記充填材が、攪拌構造を有するラインミキサーであることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記液中膜部で分離された水を、活性炭吸着装置、イオン交換装置、逆浸透膜装置のうちのいずれか 1 つ、もしくは、それらの組み合わせで構成された前処理装置に導入して前処理し、超純水製造装置の原水としてリサイクルすることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

20

【請求項 6】

請求項 2 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、

上記反応部、液中膜部、沈殿部、pH 調整剤添加手段を第 1 反応部、第 1 液中膜部、第 1 沈殿部、第 1 pH 調整剤添加手段として有する第 1 の液中膜分離槽と、

上記第 1 の液中膜分離槽の第 1 液中膜部からの処理水が上から導入され、第 2 反応部と、第 2 液中膜を有する第 2 液中膜部と、第 2 沈澱部とが上から順に配置された第 2 の液中膜分離槽とを備え、

さらに、上記第 1 反応部に、第 1 pH 計が設置され、かつ、上記液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記排水を攪拌し、

30

上記第 1 液中膜部の第 1 液中膜で上記ガリウム砒素含有排水から水と水酸化ガリウムとを分離し、続いて、最下部の上記第 1 沈澱部で分離された上記水酸化ガリウムを沈殿濃縮し、

上記第 2 の液中膜分離槽では、

上記第 2 反応部は、上記第 2 液中膜部に連なっている下部とこの下部よりも狭くなっている上部とを有し、

さらに、上記第 2 反応部に、凝集剤としての塩化第 2 鉄を添加する凝集剤添加手段を有し、

上記凝集剤添加手段で上記第 2 反応部に上記凝集剤としての塩化第 2 鉄を添加して上記第 1 液中膜からの処理水と反応させ、かつ、上記第 2 液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記処理水を攪拌し、

40

上記第 2 液中膜部の第 2 液中膜で処理水と砒酸鉄とを分離し、続いて、最下部の第 2 沈澱部で砒酸鉄を沈殿、濃縮することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、

上記第 2 の液中膜部で分離された水を、活性炭吸着装置、イオン交換装置、逆浸透膜装置のうちのいずれか 1 つ、もしくは、それらの組み合わせで構成された前処理装置に導入して前処理し、超純水製造装置の原水としてリサイクルすることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 8】

50

請求項 6 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、  
 上から上記ガリウム砒素排水が導入され、第 3 液中膜を有する第 3 液中膜部と、第 3 沈殿部とが上から順に配置された第 3 の液中膜分離槽を備え、  
 さらに、上記第 3 沈殿部での沈殿物を上記第 2 の液中膜分離槽の第 2 反応部に導入する沈殿物導入手段を備えることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 9】

請求項 3 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、  
 上記限外濾過膜の孔径が、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、  
 上記第 3 の液中膜分離槽に、ガリウム砒素半導体製造プロセスで排水される現像液排水と砒素を含む排水が導入されることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 11】

請求項 8 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、  
 上記第 2 の液中膜分離槽の最下部の第 2 沈殿部に沈殿濃縮した砒素含有スラリーを、上記第 3 の液中膜分離槽に返送することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 12】

請求項 8 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、  
 上記第 3 の液中膜分離槽に、ガリウム砒素半導体製造プロセスから発生する窒素含有現像排水と砒素含有排水を導入して、砒素酸化細菌を培養し、上記培養した砒素酸化細菌を、上記第 2 液中膜分離槽に導入することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 13】

請求項 10 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、  
 上記第 2 の液中膜分離槽の最下部の第 2 沈殿部に沈殿濃縮した砒素含有スラリーが、砒素酸化細菌を含有していることを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 14】

請求項 13 に記載のガリウム砒素含有排水の処理装置において、  
 上記第 2 の液中膜分離槽における砒素含有排水中の 3 価の砒素を、上記砒素酸化細菌で 5 価の砒素に微生物酸化して排水処理することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理装置。

【請求項 15】

請求項 1 に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、  
 上記ガリウム砒素含有排水は、ガリウム砒素とガリウムリンを含有する化合物半導体排水であり、  
 上記液中膜分離槽が有する上記液中膜部の液中膜から得た処理水を、順次、砒素リン除去装置、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、超純水製造装置に導入し、

上記逆浸透膜装置および上記電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記反応部に返送することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項 16】

請求項 15 に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、  
 上記液中膜分離槽を第 1 液中膜分離槽とし、  
 上記第 1 液中膜分離槽で濃縮した濃縮物を、上記第 1 液中膜分離槽の下に配置されると共に反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈殿部とが上から下に順に並んでいる第 2 の液中膜分離槽に導入して、さらなる濃縮を行うことを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、  
 上記第 1 液中膜分離槽の液中膜および上記第 2 液中膜分離槽の液中膜からの処理水を、

10

20

30

40

50

反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第3液中膜分離槽の上記反応部にpH調整剤と凝集剤としての塩化第2鉄と共に導入し、

上記第3液中膜分離槽での沈殿物を、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第4液中膜分離槽でさらに濃縮し、

一方、上記第3液中膜分離槽の液中膜で分離した処理水および、上記第4液中膜分離槽の液中膜で分離した処理水を、順次、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、超純水製造装置に導入し、

上記逆浸透膜装置および電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記第1液中膜分離槽の反応部に返送することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項18】

請求項17に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記ガリウム砒素とガリウムリンを含む化合物半導体排水の一部と、化合物半導体製造プロセスから発生する有機物含有現像排水とを、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第5液中膜分離槽に導入して、この第5液中膜分離槽で砒素酸化細菌を培養濃縮し、この砒素酸化細菌を、上記第3液中膜分離槽に導入することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項19】

請求項18に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記第3液中膜分離槽で沈殿した濃縮液の一部を、上記第5液中膜分離槽に返送することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項20】

請求項19に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記第5液中膜分離槽で培養した砒素酸化細菌を、上記第1液中膜分離槽および上記第3液中膜分離槽に導入することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項21】

請求項15に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記液中膜分離槽の上記沈澱部で、水酸化ガリウムを沈殿させて濃縮した後、さらに、蒸発装置で濃縮することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項22】

請求項15に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記液中膜分離槽を第1液中膜分離槽とし、

上記第1液中膜分離槽の液中膜からの処理水を、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第2液中膜分離槽の上記反応部にpH調整剤と凝集剤としての塩化第2鉄と共に導入し、

上記ガリウム砒素とガリウムリンを含む化合物半導体排水の一部と、化合物半導体製造プロセスから発生する有機物含有現像排水とを、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第3液中膜分離槽に導入して、この第3液中膜分離槽で砒素酸化細菌を培養濃縮し、この砒素酸化細菌を、上記第2液中膜分離槽に導入し、

上記第1液中膜分離槽で、沈殿させて濃縮した水酸化ガリウム含有液を蒸発装置に導入して濃縮し、

一方、上記第2液中膜分離槽で、沈殿させて濃縮した砒素リン含有液を蒸発装置に導入して濃縮することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項23】

請求項20に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記ガリウム砒素とガリウムリンを含む化合物半導体排水が、過酸化水素を含むことを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項24】

請求項15から請求項23のいずれか1項に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記化合物半導体排水に含まれるガリウム砒素と水を処理して、このガリウム、砒素と

10

20

30

40

50

水をそれぞれ別個に回収し、完全クロードシステムを確立することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項 2 5】

請求項 1 5 から請求項 2 3 のいずれか 1 項に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記化合物半導体排水に含まれるガリウム砒素と水を処理して、このガリウム、砒素と水をそれぞれ別個に回収し、上記ガリウム、砒素は有価物として回収し、一方、上記水は超純水製造装置の原水として回収して、完全クロードシステムを確立することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【請求項 2 6】

請求項 1 5 から請求項 2 3 のいずれか 1 項に記載のガリウム砒素含有排水の処理方法において、

上記ガリウム砒素含有排水中のガリウムと砒素と水を処理して、このガリウムと砒素と水をそれぞれ別個に回収し、完全クロードシステムを確立することを特徴とするガリウム砒素含有排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、有価金属としてのガリウムと有害金属としての砒素を含む排水からガリウムと砒素を回収して、それらをリサイクルするガリウム砒素含有排水の処理方法および処理装置に関する。さらに、この発明は、残った処理水に適切な前処理を実施して、超純水製造装置の原水としてリサイクルする化合物半導体(ガリウム砒素)排水等の完全クロードシステムを構築できるガリウム砒素含有排水の処理方法および処理装置に関する。さらに、この発明は、有価金属としてのガリウムと有害金属としての砒素等を含む化合物半導体排水から、(1)ガリウム、(2)砒素リン混合物をそれぞれ別個に回収して、別の場所でそれらを有効にリサイクルし、残った水は最適な前処理を実施して超純水製造装置の原水としてリサイクルする化合物半導体(ガリウム砒素、ガリウムリン等)排水の完全クロードシステムを実現するガリウム砒素含有排水の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ガリウム砒素含有排水は、凝集剤としての塩化第二鉄、中和剤および高分子凝集剤を添加して処理する、いわゆる、中和凝集沈殿法が最も一般的であった。この中和凝集沈殿法では、沈殿物は産業廃棄物として法的規制のもと、処理処分されていた。

【0003】

一方、ガリウム砒素含有排水を、蒸発、濃縮させて濃縮物を回収し、蒸発した水は冷却して水に戻し、適切な前処理をして超純水製造装置の原水としてリサイクルする方法もある。

【0004】

また、もう一つの従来技術として、特開 2000-117270 号公報に記載のものがあある。この従来技術は、金属含有排水の pH を水酸化ナトリウム等のアルカリ剤により調整して、金属水酸化物を形成させた後、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  の孔径を有する膜分離装置に通水することにより、水と金属水酸化物を効率的に分離し、有価金属を回収して再利用している。さらに、前工程として、金属含有排水の pH を 3 ~ 4 に調整して、クロムと鉄の水酸化物を分離回収して、金属を選択的に分離回収している。

【0005】

この特開 2000-117270 号公報に記載の従来技術の処理装置は、図 5 8 に具体的に示すように、pH 調整槽 941、セラミックス膜等を充填した MF 膜分離装置 942、ポンプ 943、再 pH 調整槽 944、RO 膜分離装置 945、再溶解槽 946 から構成されている。

【0006】

10

20

30

40

50

そして、重金属を含有する排水を、pH調整槽941での滞留時間が30分になるように供給する。続いて、MF膜分離装置942に接続したポンプ943を稼働させる。

【0007】

処理水のポンプ943は、pH調整槽941に設置した液面スイッチと連動しており、pH調整槽941の水位によって制御される。pH調整槽941内で生成した金属水酸化物は、MF膜分離装置942内の膜によって濃縮される。

【0008】

一方、濃縮水酸化金属は、再溶解槽946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。

【0009】

また、上記特開2000-117270号公報に記載のもう一つの従来技術を、図59を参照して説明する。この従来技術の処理装置は、鉄酸化細菌反応槽1048、MF膜分離装置1049、pH調整槽1041、MF膜分離装置1042、再pH調整槽1044、RO膜分離装置1045等から構成されている。

【0010】

そして、鉄酸化細菌反応槽1048での排水のpHは、硫酸および苛性ソーダによって、pH3に制御され、栄養剤として窒素およびリンが添加されている。この鉄酸化細菌反応槽1048の内部には、鉄酸化細菌回収用MF膜分離装置1049が設置されている。このMF膜分離装置1049は、シリカ-アルミナ系セラミックスで孔径が10 $\mu$ mのMF膜を採用している。このMF膜は、空気によって、膜内部から膜面を連続的に洗浄されている。

【0011】

この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1048に返送され、他の一部は引き抜かれ、乾燥、造粒された後、再利用されている。この鉄酸化細菌反応槽1048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、100~200mg/l(ミリグラム/リッター)で管理している。さらに、pH調整槽1041において、苛性ソーダ溶液によって、鉄酸化細菌処理水のpHを9に調整している。そして、攪拌した後、ニッケル、亜鉛の水酸化物を生成させている。

【0012】

この後、pH調整槽1041から、ポンプ1043によって、pH調整槽1041の外部に設置したMF膜分離装置1042に通水している。

【0013】

また、今一つの従来技術(第3従来例)が、特開平9-285786号公報に記載されている。この第3従来例では、図60に示す通り、砒素を含んだ原水に予め、砒素を沈殿させる薬品あるいは砒素を吸着する吸着材を添加した混合水1175を、膜濾過槽1174に流入させる。

【0014】

または、原水を、膜濾過槽1174に流入させ、上記薬品あるいは吸着材を添加して混合水となして、原水中の砒素を沈殿させるか、あるいは、吸着材に吸着させるとともに、膜濾過槽1174内の混合水1176を槽1174内に設置した膜濾過装置1173(液中膜)によって固液分離する。その際、膜濾過槽1174への流入水量に対する膜濾過水1177の取出量を99%以上として、添加した薬品を膜濾過槽1174内に高濃度に保持することによって、砒素の沈殿を促進している。なお、図60において、1171は原水導入管、1172は凝集剤注入管、1175は処理槽、1188は貯水槽である。

【0015】

この第3の従来技術は、3価の砒素を酸化するのに、酸化剤を添加するか、オゾン処理するか、どちらかの方法で5価の砒素に酸化した後、薬品または吸着材を添加した混合水を液中膜が設置してある膜濾過槽1174に導入して、砒素の沈殿あるいは吸着を促進して分離するものである。

10

20

30

40

50

## 【0016】

また、今1つの従来技術(第4従来例)が、特許公報平3-61514号公報に記載されている。この第4の従来技術は、ガリウムおよび砒素を含む排水から砒素を除去し、ガリウムを回収する排水の処理方法である。

## 【0017】

具体的には、ガリウムおよび砒素を含む排水に可溶性第2鉄塩を添加し、アルカリ剤によってpHを調節してガリウムおよび砒素を水酸化第2鉄の沈殿と共沈させている。

## 【0018】

そして、沈殿物を水に懸濁させ、アルカリ剤である水酸化ナトリウムを添加してpHをアルカリ側に調節することによってガリウムを沈殿物から溶出させ、沈殿物と分離させた後、水を蒸発乾固してガリウムを回収している。

10

## 【0019】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術としての特開2000-117270号公報には、『金属含有排水のpHを調整して金属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、水と金属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。』と記載されている。

## 【0020】

これに対し、半導体工場のガリウム砒素プロセスでは、工場内生産装置である裏面研磨装置では、孔径1 $\mu$ m以下(例えば、孔径0.4 $\mu$ m)のフィルターを用いて、装置内の液の循環を実施している。よって、0.4 $\mu$ m以上の粒子が排水される。0.4 $\mu$ m以上の粒子を捕捉するためには、0.4 $\mu$ mの孔径を有する膜分離装置に通水する必要がある。

20

## 【0021】

一方、MF膜の孔径は、1 $\mu$ m~10 $\mu$ m程度のものが一般的であること、および、孔径が小さくなるとポンプ動力が大きくなることを考慮に入れ、省エネルギー性も考慮して、採用するMF膜の孔径を慎重に検討する必要がある。

## 【0022】

また、UF(Ultra Filter:限外濾過膜)は、0.002 $\mu$ m~0.4 $\mu$ m程度の孔径のUFが市販されているので、目的にあった機種を選定し、省エネとなるシステムを構築すればよい。

30

## 【0023】

また、従来技術としての特開2000-117270号公報に記載のものは、高濃度(10%以上)に金属を回収できていないし、逆浸透膜で回収した金属イオンを排水処理に再利用することなく放流している。特開2000-117270号公報のMF膜分離装置は、ポンプで消費する電気エネルギーが大きい。

## 【0024】

また、上記従来技術(特開2000-117270)には、『金属含有排水の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、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。』が記載されている。

40

## 【0025】

この記載に対し、有価金属であるガリウムを回収するには、水酸化物となっているのはしかたがないとしても、凝集剤等の不純物が含まれないことが望まれる。具体的には、水酸化ガリウムのみが望まれるが、この従来技術では高分子凝集剤または液体キレート剤を併用して投入し、金属水酸化物のフロックを形成させている。

## 【0026】

また、上記従来技術(特開2000-117270)には、『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

50

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、請求項１または２に記載の方法により、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。』が記載されている。

【 0 0 2 7 】

この従来技術を応用して、ガリウム砒素排水を処理した場合、砒素が３価から５価に酸化されて沈殿しやすくなり、沈殿物としての水酸化ガリウムとの混合物となり、ガリウムを製錬回収する際に面倒となる課題がある。

【 0 0 2 8 】

あくまでも、水酸化ガリウムと５価の砒素は区別して別々に回収することがコスト的なメリットがある。

【 0 0 2 9 】

また、上記従来技術(特開 2 0 0 0 - 1 1 7 2 7 0)には、『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３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。』が記載されている。これに対して、ガリウム砒素排水を処理する場合、鉄酸化細菌では役立たない課題がある。

【 0 0 3 0 】

また、上記従来技術(特開 2 0 0 0 - 1 1 7 2 7 0)には、『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３または４に記載の方法により金属を分離回収する際、上記第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。』が記載されている。

【 0 0 3 1 】

ところが、ガリウム砒素排水の場合、第２段階で砒素を酸化した後、すなわち、安定な不溶性塩とした後、凝集剤を添加して沈殿物を形成する必要があるのに対して、上記従来技術には、酸化の工程がない課題がある。

【 0 0 3 2 】

また、上記従来技術(特開 2 0 0 0 - 1 1 7 2 7 0)には、『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１～５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。』が記載されている。しかし、セラミックスを素材とした膜分離装置は、一般的に価格が高い。

【 0 0 3 3 】

また、上記従来技術(特開 2 0 0 0 - 1 1 7 2 7 0)には、『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１～６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。』が記載されている。

【 0 0 3 4 】

ところが、ガリウム砒素排水において、ガリウムを製錬する場合、ガリウムの濃度が、可能な限り高濃度のガリウムスラリーが求められているので、従来技術の膜分離後に、さらに、濃縮とか沈殿とかの濃縮沈殿工程が必要な課題がある。

【 0 0 3 5 】

また、上記従来技術(特開 2 0 0 0 - 1 1 7 2 7 0)には、『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１～７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。』が記載されている。

【 0 0 3 6 】

ところが、ガリウム砒素排水の場合、逆浸透膜に通水する前に前処理装置が必要であるのに対して、従来技術では、前処理工程がない。

【 0 0 3 7 】

また、上記従来技術(特開 2 0 0 0 - 1 1 7 2 7 0)では、MF膜分離装置に関するポンプ(ポンプ 1 0 4 3、ポンプ 1 0 5 0)の動力が大きいことが、省エネ時代に至った現在

10

20

30

40

50

では、課題である。

【0038】

また、第3の従来技術(特開平9-285786)では、請求項1において『ヒ素を含んだ原水に予め、ヒ素を沈殿させる薬品あるいはヒ素を吸着する吸着材を添加した混合水を膜濾過槽に流入させるか、または原水を膜濾過槽に流入させ上記薬品あるいは吸着材を添加して混合水となして、原水中のヒ素を沈殿させるかあるいは吸着材に吸着させるとともに、膜濾過槽内の混合水を槽内に設置した浸漬型膜濾過装置によって固液分離し、浸漬型膜濾過装置の膜面を透過した膜濾過水を槽外へ取出すに際し、上記膜濾過槽への流入水量に対する膜濾過水の取出量を99パーセント以上として、膜濾過槽内に薬品あるいは、吸着材を高濃度に保持することによって、砒素の沈殿あるいは吸着を促進することを特徴とする浸漬型膜濾過装置を用いた水処理設備の運転方法』としている。

10

【0039】

この請求項1では、ヒ素は処理できるものの、ガリウム砒素排水のように、2つの金属を分離する工程はない。また、請求項2において『原水に酸化剤を添加するか、あるいは原水をオゾン処理することによって、原水中のヒ素を5価のヒ素イオンまで酸化することを特徴とする請求項1記載の浸漬型膜濾過装置を用いた水処理設備の運転方法』としている。この請求項2では、原水中のヒ素を5価のヒ素イオンまで酸化するのに、薬品を用いているので薬品代がかかる。

そこで、この発明の目的は、化合物半導体工場から発生するガリウム砒素含有排水を効率的に、かつ、安定して処理できるとともに、省エネルギーで、しかも排水から有価金属を有価物として回収して再利用でき、排水の完全クローズドシステムを確立することができるガリウム砒素含有排水の処理方法および処理装置を提供することにある。

20

【0040】

また、この発明の今1つの目的は、添加した水酸化ナトリウムのナトリウムイオンを再利用できるとともに、排水を処理して超純水製造装置の原水として再利用できる完全クローズドシステムを確立することができるガリウム砒素含有排水の処理方法を提供することにある。

【0041】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法は、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈殿部とが上から下に順に並んでいる液中膜分離槽に、化合物半導体工場から発生するガリウム砒素含有排水を上から導入する工程と、

30

上記反応部に、pH調整剤としての苛性ソーダを添加してガリウム砒素含有排水と反応させる工程と、

上記液中膜部の液中膜で上記ガリウム砒素含有排水を水と水酸化ガリウムとに分離する工程と、

上記沈殿部で上記分離された水酸化ガリウムを沈殿濃縮する工程とを備え、

上記反応部は、上記液中膜部に連なっている下部とこの下部よりも狭くなっている上部とを有し、かつ、上記液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記排水を攪拌することを特徴としている。

40

【0042】

この発明では、反応部にpH調整剤を添加しているので、水酸化物を形成させて、液中膜で固液分離することができる。また、沈殿部で、エネルギーを使用することなく重力の作用で、金属を沈殿濃縮できる。

【0043】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、化合物半導体工場から発生するガリウム砒素含有排水が上から導入され、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈殿部とが上から順に配置された液中膜分離槽を備え、

上記反応部は、上記液中膜部に連なっている下部とこの下部よりも狭くなっている上部とを有し、

50

さらに、上記反応部に、pH計が設置され、かつ、上記pH計が計測するpHに応じて制御されて上記反応部にpH調整剤としての苛性ソーダを添加するpH調整剤添加手段を有し、

上記pH調整剤添加手段で上記反応部に上記pH調整剤としての苛性ソーダを添加して上記ガリウム砒素含有排水と反応させ、かつ、上記液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記排水を攪拌し、

上記液中膜部で上記ガリウム砒素含有排水を水と水酸化ガリウムとに分離し、

上記沈澱部で分離された水酸化ガリウムを沈殿濃縮することを特徴としている。

【0044】

この実施形態では、液中膜分離槽に金属含有排水を上から導入し、上記反応部にpH調整剤を添加して反応させ、液中膜部で水と金属とを分離し、沈澱部で金属を沈殿濃縮する。これにより、水酸化物を形成させて、液中膜で固液分離できる。また、沈澱部において、エネルギーを使用することなく、重力の作用で、金属を沈殿濃縮できる。

10

【0045】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記液中膜が限外濾過膜であり、上記反応部に、上記散気管が吐出した空気による気泡がぶつかるように配置された充填材が設置されている。

【0046】

この実施形態では、上記液中膜が限外濾過膜であり、かつ、反応部にpH計と充填材が設置されていて、反応部でのpHを4～5に調整しているので、水酸化ガリウムを効率良く生成させて、その後、限外濾過膜である液中膜で、精度高く固液分離できる。

20

【0047】

この実施形態では、液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出し、反応部に攪拌用充填材が存在しているので、反応部において、排水の攪拌が促進され、排水とpH調整剤との反応が確実となり、水酸化ガリウムが効率良く生成する。また、反応部でのpHが4～5に調整されているので、排水中のガリウムが選択的に水酸化ガリウムとして生成する。

【0048】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記充填材が、攪拌構造を有するラインミキサーである。

30

【0049】

この実施形態では、上記充填材がラインミキサー等の反応促進部材であるので、散気管から吐出する空気と、反応部の充填材とによって、排水の攪拌がより促進され、数分間の滞留時間でも、排水とpH調整剤との反応がより確実となる。

【0050】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記液中膜部で分離された水を、活性炭吸着装置、イオン交換装置、逆浸透膜装置のうちのいずれか1つ、もしくは、それらの組み合わせで構成された前処理装置に導入して前処理し、超純水製造装置の原水としてリサイクルする。

【0051】

この実施形態では、液中膜部で分離された水を前処理装置に導入して前処理し、超純水製造装置の原水としてリサイクルするので、水の有効利用ができクロードシステムが完成する。

40

【0052】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記反応部、液中膜部、沈澱部、pH調整剤添加手段を第1反応部、第1液中膜部、第1沈澱部、第1pH調整剤添加手段として有する第1の液中膜分離槽と、

上記第1の液中膜分離槽の第1液中膜部からの処理水が上から導入され、第2反応部と、第2液中膜を有する第2液中膜部と、第2沈澱部とが上から順に配置された第2の液中膜分離槽とを備え、

50

さらに、上記第1反応部に、第1pH計が設置され、かつ、上記液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記排水を攪拌し、

上記第1液中膜部の第1液中膜で上記ガリウム砒素含有排水から水と水酸化ガリウムとを分離し、続いて、最下部の上記第1沈澱部で分離された上記水酸化ガリウムを沈殿濃縮し、

上記第2の液中膜分離槽では、

上記第2反応部は、上記第2液中膜部に連なっている下部とこの下部よりも狭くなっている上部とを有し、

さらに、上記第2反応部に、凝集剤としての塩化第2鉄を添加する凝集剤添加手段を有し、

上記凝集剤添加手段で上記第2反応部に上記凝集剤としての塩化第2鉄を添加して上記第1液中膜からの処理水と反応させ、かつ、上記第2液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記処理水を攪拌し、

上記第2液中膜部の第2液中膜で処理水と砒酸鉄とを分離し、続いて、最下部の第2沈澱部で砒酸鉄を沈殿濃縮する。

【0053】

この実施形態の排水処理装置は、第1の液中膜分離槽と第2の液中膜分離槽を備えているので、2つのグループの沈殿物を分離、濃縮、沈殿できる。

【0054】

上記第1の液中膜分離槽では、pH調整剤で形成される水酸化物を濃縮沈殿分離でき、また、第2の液中膜分離槽では、第1の液中膜分離槽で膜分離された後の処理水(分離水)に、凝集剤とpH調整剤を添加することによって、フロック等のより大きな沈殿物が形成され、水酸化物を濃縮、沈殿、分離できる。

【0055】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記第2の液中膜部で分離された水を、活性炭吸着装置、イオン交換装置、逆浸透膜装置のうちのいずれか1つ、もしくは、それらの組み合わせで構成された前処理装置に導入して前処理し、超純水製造装置の原水としてリサイクルする。

【0056】

この実施形態では、第2の液中膜部で分離された水を前処理装置に導入して前処理し、超純水製造装置の原水としてリサイクルするので、2段の膜で処理した水を前処理することとなる。したがって、前処理装置への負荷が小さくなり、超純水製造装置の原水として容易にリサイクルできる。

【0057】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上から上記ガリウム砒素排水が導入され、第3液中膜を有する第3液中膜部と、第3沈澱部とが上から順に配置された第3の液中膜分離槽を備え、

さらに、上記第3沈澱部での沈殿物を上記第2の液中膜分離槽の第2反応部に導入する沈殿物導入手段を備える。

【0058】

この実施形態では、第1の液中膜からの当該処理水と第3液中膜分離槽からの沈殿物とを第2の液中膜分離槽の上から導入するので、この第2の液中膜分離槽において、混合された排水は、第3液中膜分離槽からの沈殿物の影響を受けながら処理される。また、第2反応部では、凝集剤とpH調整剤が添加されるので、第2反応部では、フロック等のより大きな沈殿物が形成され、濃縮、沈殿、分離できる。

【0059】

また、本発明のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記ガリウム砒素含有排水が、化合物半導体を含む排水であり、上記pH調整剤が苛性ソーダである。

【0060】

この発明では、ガリウム砒素含有排水が、化合物半導体の排水であり、pH調整剤が苛

10

20

30

40

50

性ソーダであるので、化合物半導体に係する金属を苛性ソーダによって、水酸化物を形成できる。

【0061】

また、本発明のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記化合物半導体を含む排水が、ガリウム砒素を含む排水である。

【0062】

この発明では、化合物半導体の排水がガリウム砒素を含む排水であるので、ガリウムを水酸化ガリウムとして回収できる。

【0063】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記限外濾過膜の孔径が、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1.0  $\mu\text{m}$ である。

10

【0064】

この実施形態では、上記限外濾過膜の孔径が、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1.0  $\mu\text{m}$ であるので、微細な固形物を確実に分離できる。

【0065】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記前処理装置は、活性炭吸着装置、イオン交換装置、逆浸透膜装置のうちのいずれか1つ、もしくは、それらの組み合わせである。

【0066】

この実施形態では、前処理装置が、活性炭吸着装置、イオン交換装置、逆浸透膜装置のうちどれか、もしくは、それらの組み合わせであるので、前処理装置への処理水に、ある程度の有機物、イオンおよび微粒子等が存在していても、確実に、超純水製造装置の原水として前処理することができる。

20

【0067】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記金属含有排水がガリウム砒素を含む排水であり、上記沈殿部で沈殿濃縮する金属が水酸化ガリウムである。

【0068】

この実施形態では、金属含有排水がガリウム砒素を含む排水で、沈殿濃縮金属が水酸化ガリウムであるので、有価物として水酸化ガリウムをガリウムメーカーに引き渡し、ガリウムをリサイクルできる。

30

【0069】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記凝集剤が塩化第二鉄であり、上記pH調整剤が苛性ソーダである。

【0070】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記凝集剤が塩化第二鉄であり、上記pH調整剤が苛性ソーダである。

【0071】

上記実施形態によれば、凝集剤が塩化第二鉄で、pH調整剤が苛性ソーダであるので、砒素を砒酸鉄として不溶性塩にすることができる。

【0072】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、金属含有排水がガリウム砒素を含む排水であり、

40

第1の液中膜分離槽における沈殿濃縮金属が水酸化ガリウムであり、

第2液中膜分離槽における沈殿濃縮金属が砒酸鉄である。

【0073】

この実施形態では、金属含有排水がガリウム砒素を含む排水で、第1の液中膜分離槽における沈殿濃縮金属が水酸化ガリウムで、第2液中膜分離槽における沈殿濃縮金属が砒酸鉄であるので、2種類の金属を分別して回収でき、メーカーによる精錬が容易となる。

【0074】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記第3の液中膜分離槽に、

50

ガリウム砒素半導体製造プロセスで排水される現像液排水と砒素を含む排水が導入される。

【0075】

この実施形態では、第3液中膜分離槽に、ガリウム砒素半導体製造プロセスで排水される現像排水と砒素を含む排水が導入されるので、第3液中膜分離槽で、現像排水中の窒素を栄養源に砒素酸化細菌を培養繁殖させることができる。

【0076】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記第2の液中膜分離槽の最下部の第2沈澱部に沈殿濃縮した砒素含有スラリーを、上記第3の液中膜分離槽に返送する。

10

【0077】

この実施形態では、第2液中膜分離槽の最下部の沈澱部に沈殿濃縮したスラリーを第3液中膜分離槽に返送するので、必要量の砒素酸化細菌を第3液中膜分離槽に返送して確保できると同時に、再度第2液中膜分離槽における砒素の3価から5価への酸化に役立たせることができる。

【0078】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記第3の液中膜分離槽に、ガリウム砒素半導体製造プロセスから発生する窒素含有現像排水と砒素含有排水を導入して、砒素酸化細菌を培養し、上記培養した砒素酸化細菌を、上記第2液中膜分離槽に導入する。

20

【0079】

この実施形態では、第3液中膜分離槽に現像排水と砒素含有排水を導入して砒素酸化細菌を培養し、上記培養した砒素酸化細菌を第2液中膜分離槽に導入するので、現像排水中の窒素成分を砒素酸化細菌の培養繁殖に役立たせることができる。また、培養した砒素酸化細菌を利用して、第2液中膜分離槽において、砒素の3価から5価への酸化を効率的に低コストで実施できる。

【0080】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理装置は、上記第2の液中膜分離槽の最下部の第2沈澱部に沈殿濃縮した砒素含有スラリーが、砒素酸化細菌を含有している。

【0081】

この実施形態では、第2液中膜分離槽の最下部の沈澱部に沈殿濃縮したスラリーに砒素酸化細菌が含有しているので、スラリーをシステム内で必要量だけ循環し、最適システムを構築することができる。

30

【0082】

また、一実施形態は、上記第2の液中膜分離槽における砒素含有排水中の3価の砒素を、上記砒素酸化細菌で5価の砒素に微生物酸化して排水処理する。

【0083】

この実施形態では、砒素含有排水中の3価の砒素を砒素酸化細菌で5価の砒素に微生物酸化して排水処理するので、酸化剤としての薬品を使用することがなく、ランニングコストを低減できる。

40

【0084】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、砒素含有排水中の3価の砒素を、砒素酸化細菌で5価の砒素にして、かつ、凝集剤とpH調整剤を添加して排水処理する。

【0085】

この実施形態では、砒素含有排水中の3価の砒素を砒素酸化細菌で5価の砒素にして、かつ凝集剤を添加して排水処理するので不溶性塩として砒素を捉えて、凝集剤とpH調整剤によって大きなフロックとすることができる。

【0086】

また、一参考例では、金属含有排水から金属を回収する金属含有排水の処理方法であっ

50

て、

金属含有排水に、pH調整剤を添加して、第1液中膜分離装置に通水することにより、上記金属含有排水から水と金属水酸化物とを分離する工程と、

上記排水を、逆浸透膜分離装置に通水することにより、上記排水から、上記排水に溶解している別の金属を含有する濃縮液を分離する工程と、

上記別の金属を含有する濃縮液を、上記第1液中膜分離装置に返送して、上記pH調整剤とともに排水に添加する工程とを備える。

【0087】

この参考例によれば、金属含有排水に、pH調整剤を添加して反応させて、金属水酸化物を形成させた後に、第1液中膜分離装置に通水すれば、金属水酸化物を第1液中膜分離装置で濃縮することができる。

10

【0088】

また、上記第1液中膜分離装置を通過した別の金属は、逆浸透膜分離装置に通水することにより、今度は逆浸透膜分離装置であるが故、濃縮液側に移行し、上記別の金属を含む濃縮液を、再度pH調整剤として排水に返送し添加して、新しいpH調整剤の使用量を減少させることができる。すなわち、ランニングコストを低減できる。

【0089】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第1液中膜分離装置の後段で、上記金属含有排水に、pH調整剤と凝集剤を添加して、第2液中膜分離装置に通水し、

続いて、pH調整剤を添加して、逆浸透膜分離装置に通水し、さらに、上記逆浸透膜分離装置の後段に配置した超純水製造装置に通し、

20

上記逆浸透膜分離装置からの濃縮液を、上記第1液中膜分離装置に返送して、上記pH調整剤とともに排水に添加する。

【0090】

この参考例によれば、排水にpH調整剤を添加して、水と第1金属水酸化物を生成し、この水と第1金属水酸化物を、第1液中膜分離装置で、水と第1金属水酸化物の濃縮物とに分離する。

【0091】

続いて、第1液中膜分離装置の後段で、排水にpH調整剤(例えば、水酸化ナトリウム)と凝集剤(例えば、塩化第二鉄)を添加し、続いて、第2液中膜分離装置によって、第2金属(砒素)が溶解している排水を、水と第2金属濃縮物とに分離できる。

30

【0092】

さらに、上記第2液中膜分離装置の後段で、逆浸透膜分離装置によって、濃縮した金属(ナトリウムイオン)は、最初の第1液中膜分離装置の前段に返送、添加して、pH調整剤としてリサイクルできる。

【0093】

この参考例によれば、第1,第2の液中膜分離装置によって、第1,第2の2種類の金属を分離回収できると同時に、最初に添加したpH調整剤が含む金属(ナトリウム)をpH調整剤としてリサイクルでき、ランニングコストを低減できる効果がある。

【0094】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記逆浸透膜分離装置の後段に配置した電気脱イオン装置から得た水を、超純水製造装置に導入して、再利用し、

上記逆浸透膜分離装置および上記電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記第1液中膜分離装置に返送して、上記pH調整剤とともに上記排水に添加し、上記第1液中膜分離装置に通水する。

40

【0095】

この参考例によれば、逆浸透膜分離装置の後に、電気脱イオン装置を配置して、イオンを電氣的に除去して、後段の超純水製造装置の負荷を少なくして、超純水製造装置の水質を向上させることができる。

【0096】

50

電気脱イオン装置は、イオン交換樹脂のように酸、アルカリで再生する必要もなく、当然として再生廃液は発生しないため、排水処理設備を削除することができる。すなわち、電気脱イオン装置を使用しているため、薬品としての化学物質を使用することなく、廃液を発生させることなくシステムを完成でき、環境に優しいシステムとなる効果がある。

【0097】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第1液中膜分離装置の後段、かつ、上記第2液中膜分離装置の前段で、排水に、pH調整剤、凝集剤および金属酸化細菌を添加する。

【0098】

この参考例によれば、第1液中膜分離装置の後段で、pH調整剤、凝集剤および金属酸化細菌を添加しているため、この金属酸化細菌によって、排水中の金属を酸化して金属を安定化することができる。

10

【0099】

この参考例では、薬品としての酸化剤によって金属を酸化するのではなく、金属酸化細菌を用いて金属を酸化するので、薬品代を節約でき、ランニングコストを低減することができる。

【0100】

また、一実施形態は、上記ガリウム砒素含有排水は、ガリウム砒素とガリウムリンを含有する化合物半導体排水であり、

上記液中膜分離槽が有する上記液中膜部の液中膜から得た処理水を、順次、砒素リン除去装置、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、超純水製造装置に導入し、

20

上記逆浸透膜装置および上記電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記反応部に返送する。

【0101】

この実施形態によれば、金属としてのガリウムを回収することができ、また、分離水中の砒素やリンは砒素リン除去装置で除去し、さらに前処理して、超純水製造装置に水をリサイクルしている。よって、ガリウム、砒素、リンを含む排水の完全クローズドシステムを完成することができる。

【0102】

30

また、逆浸透膜装置および電気脱イオン装置からの濃縮水を、第1液中膜分離槽の反応部に返送することによって、上記濃縮水中の金属(ナトリウムイオン)を返送してリサイクルでき、pH調整剤としての水酸化ナトリウムの使用量を低減でき、ランニングコストを低減できる。

【0103】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記液中膜分離槽を第1液中膜分離槽とし、

上記第1液中膜分離槽で濃縮した濃縮物を、上記第1液中膜分離槽の下に配置されると共に反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第2の液中膜分離槽に導入して、さらなる濃縮を行う。

40

【0104】

この実施形態によれば、上記第1液中膜分離槽の下部に、第2液中膜分離槽が配置されているので、蒸発装置の様な多大なエネルギーを使用することなく、2段階の物理的な手段でもって、排水中の金属を濃縮することができ、濃縮液の濃度を高めることができる。

【0105】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記第1液中膜分離槽の液中膜および上記第2液中膜分離槽の液中膜からの処理水を、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第3液中膜分離槽の上記反応部にpH調整剤と凝集剤としての塩化第2鉄と共に導入し、

上記第3液中膜分離槽での沈澱物を、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部と

50

が上から下に順に並んでいる第4液中膜分離槽でさらに濃縮し、

一方、上記第3液中膜分離槽の液中膜で分離した処理水および、上記第4液中膜分離槽の液中膜で分離した処理水を、順次、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、超純水製造装置に導入し、

上記逆浸透膜装置および電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記第1液中膜分離槽の反応部に返送する。

【0106】

この実施形態によれば、ガリウムと砒素を分離した後、ガリウムも砒素も2段の液中膜分離槽(第2液中膜分離槽と第4液中膜分離槽)で、蒸発装置の様な多大なエネルギーを使用することなく、それぞれに濃縮することができる。したがって、この実施形態によれば、ガリウムと砒素を、極力エネルギーを使用しないで濃縮できる。

10

【0107】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記ガリウム砒素とガリウムリンを含む化合物半導体排水の一部と、化合物半導体製造プロセスから発生する有機物含有現像排水とを、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる第5液中膜分離槽に導入して、この第5液中膜分離槽で砒素酸化細菌を培養濃縮し、この砒素酸化細菌を、上記第3液中膜分離槽に導入する。

【0108】

この実施形態によれば、第5液中膜分離槽で培養濃縮した砒素酸化細菌を第3液中膜分離槽に導入するので、この第3液中膜分離槽において、3価の砒素を砒素酸化細菌によって、安定な5価の砒素として、濃縮分離することができる。また、薬品としての酸化剤を使用しないので、ランニングコストを低減することができる。

20

【0109】

また、砒素酸化細菌は、第5液中膜分離槽において化合物半導体製造プロセスより発生する現像排水中の有機物を栄養に繁殖し、また、化合物半導体排水に含まれる砒素をベースとして繁殖する。このため、砒素酸化細菌は、培養においても、コストのかかる栄養剤を使用する必要がなく、ランニングコストを低減できる。

【0110】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記第3液中膜分離槽で沈殿した濃縮液の一部を、上記第5液中膜分離槽に返送する。

30

【0111】

この実施形態によれば、第3液中膜分離槽で沈殿した濃縮液の一部を、第5液中膜分離槽に返送しているため、上記濃縮液中の砒素酸化細菌をリサイクルでき、第5液中膜分離槽での砒素酸化細菌の培養速度を早めることができる。

【0112】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記第5液中膜分離槽で培養した砒素酸化細菌を、上記第1液中膜分離槽および上記第3液中膜分離槽に導入する。

【0113】

この実施形態によれば、砒素酸化細菌を、第1液中膜分離槽および第3液中膜分離槽に導入して、砒素酸化細菌が持つ有機物分解能力を利用して、3価の砒素を安定な5価の砒素とすることができるだけでなく、排水中の有機物をも分解して、より超純水製造装置に対する水質上の負荷を低減できる。

40

【0114】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記金属酸化細菌が、砒素酸化細菌である。

【0115】

この参考例によれば、薬品としての酸化剤を使用することなく金属を酸化することができ、ランニングコストを低減することができる効果がある。

【0116】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記液中膜分離槽の上記沈澱

50

部で、水酸化ガリウムを沈殿させて濃縮した後、さらに、蒸発装置で濃縮する。

【0117】

この実施形態によれば、沈殿部で金属を沈殿濃縮した後、さらに蒸発装置で濃縮するので、上記金属を短時間で濃縮できる。また、蒸発装置を使用するので、濃縮濃度を、容易に希望の濃度まで高めることができる。

【0118】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記液中膜分離槽を第1液中膜分離槽とし、

上記第1液中膜分離槽の液中膜からの処理水を、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈殿部とが上から下に順に並んでいる第2液中膜分離槽の上記反応部にpH調整剤と凝集剤としての塩化第2鉄と共に導入し、

上記ガリウム砒素とガリウムリンを含む化合物半導体排水の一部と、化合物半導体製造プロセスから発生する有機物含有現像排水とを、液中膜を有する液中膜部と、沈殿部とが上から下に順に並んでいる第3液中膜分離槽に導入して、この第3液中膜分離槽で砒素酸化細菌を培養濃縮し、この砒素酸化細菌を、上記第2液中膜分離槽に導入し、

上記第1液中膜分離槽で、沈殿させて濃縮した水酸化ガリウム含有液を蒸発装置に導入して濃縮し、

一方、上記第2液中膜分離槽で、沈殿させて濃縮した砒素リン含有液を蒸発装置に導入して濃縮する。

【0119】

この実施形態によれば、第1液中膜分離槽と第3液中膜分離槽において、それぞれ、別々の金属を希望の濃度まで短時間に濃縮することができる。

【0120】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記ガリウム砒素とガリウムリンを含む化合物半導体排水が、過酸化水素を含む。

【0121】

この実施形態によれば、排水中の過酸化水素を嫌気性の微生物で分解処理し、超純水製造装置の原水としてリサイクルし易くなる。

【0122】

また、一実施形態は、上記化合物半導体排水に含まれるガリウム砒素と水を処理して、このガリウム、砒素と水をそれぞれ別個に回収し、完全クローズドシステムを確立する。

【0123】

この実施形態によれば、化合物半導体排水に含まれる金属と水を処理してそれぞれ別個に回収し、完全クローズドシステムを確立しているので環境に与える影響を最小限とする効果がある。

【0124】

また、一実施形態は、上記化合物半導体排水に含まれるガリウム砒素と水を処理して、このガリウム、砒素と水をそれぞれ別個に回収し、上記ガリウム、砒素は有価物として回収し、一方、上記水は超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立する。

【0125】

この実施形態によれば、化合物半導体排水に含まれる金属と水を処理してそれぞれ別個に回収し、金属は有価物として回収し、また水は超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立しているので、環境に与える影響を最小限とすることができると同時に、金属は有価物として回収し、経済性を高めることができる。

【0126】

また、一実施形態は、上記ガリウム砒素含有排水中のガリウムと砒素と水を処理して、このガリウムと砒素と水をそれぞれ別個に回収し、完全クローズドシステムを確立する。

【0127】

この実施形態によれば、ガリウム砒素排水に含まれるガリウム、砒素および水を処理し

10

20

30

40

50

て、それぞれ別個に回収し、完全クローズドシステムを確立しているので、環境に与える影響を最小限とすることができる。

【0128】

また、一実施形態は、ガリウム砒素排水中のガリウムと砒素と水を処理して、このガリウムと砒素と水をそれぞれ別個に回収し、上記ガリウムと砒素は有価物として回収し、一方、上記水は超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立する。

【0129】

この実施形態によれば、ガリウム砒素排水に含まれるガリウム、砒素および水を処理して、それぞれ別個に回収し、金属は有価物として回収し、また、水は超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立している。したがって、環境に与える影響を最小限とすると同時に、金属は有価物として回収して、経済性を高めることができる。

10

【0130】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記砒素の処理に微生物を使用する。この実施形態によれば、微生物の力で上記砒素を処理でき、薬品による処理と比較して、ランニングコストを低減できる。

【0131】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記微生物は、金属酸化細菌である。この実施形態によれば、金属を低いコストで酸化することができる。

20

【0132】

また、一実施形態のガリウム砒素含有排水の処理方法は、上記金属酸化細菌が砒素酸化細菌である。この実施形態によれば、3価の砒素を低コストで5価の砒素に酸化することができる。

【0133】

また、一参考例は、金属含有排水から金属を回収する金属含有排水の処理方法において、排水に予め、pH調整剤を添加して反応させた後、

上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する多段型液中膜分離装置に通水することによって、上記排水から金属水酸化物を分離し、

30

次に、上記排水から金属水酸化物を分離して得た処理水を、逆浸透膜分離装置に通水することによって、上記処理水から、上記処理水に溶解している別の金属を含有する濃縮液を分離し、

上記別の金属を含有する濃縮液を、上記多段型液中膜分離装置の前段まで返送して、上記pH調整剤とともに、上記排水に添加する。

【0134】

この参考例によれば、排水に、pH調整剤を添加して反応させて、金属水酸化物を形成させた後に、上下複数段に液中膜が配設された液中膜分離装置に通水する。これにより、多量の金属水酸化物を、この液中膜分離装置で効率的に濃縮できる。すなわち、処理能力を向上できる。

40

【0135】

また、上下複数段に液中膜が配設された液中膜分離装置を通過したpH調整剤に起因する別の金属(例えば、ナトリウムイオン)は、逆浸透膜分離装置に通水することによって、今度は逆浸透膜分離装置であるが故、濃縮液側に移行し、上記別の金属を含む濃縮液を、再度pH調整剤とともに排水に返送添加して、リサイクルし、新規pH調整剤の使用量を減少させることができる。

【0136】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記多段型液中膜分離装置を第1の多段型液中膜分離装置とし、この第1の多段型液中膜分離装置の後段で、pH調整剤と凝集剤

50

を添加し、

次に、上下複数段に配設された液中膜と、反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部と上記液中膜を振動させる振動板とを有する第2の多段型液中膜分離装置に通水し、

続いて、pH調整剤を添加して、逆浸透膜分離装置に通水し、

さらに、上記逆浸透膜分離装置の後段に配置した超純水製造装置に、上記逆浸透膜分離装置からの処理水を導入し、

上記逆浸透膜分離装置からの濃縮液を、上記第1の多段型液中膜分離装置の前段に返送して、上記pH調整剤とともに上記排水に添加する。

【0137】

この参考例によれば、排水にpH調整剤を添加して、多量の水と多量の金属水酸化物を上下複数段に液中膜が配設された液中膜分離装置で、水と濃縮物とに効率的に分離し、続いて、pH調整剤(水酸化ナトリウム)と凝集剤(塩化第二鉄)を添加して、水の中に溶解している金属(砒素)を、多量の水と多量の濃縮物とに分離することができる。すなわち、処理能力を向上させることができる。

【0138】

また、さらに、逆浸透膜分離装置にて濃縮した金属(ナトリウムイオン)は、上下複数段に液中膜が配設された第1の液中膜分離装置の前段に、返送添加してリサイクルすることができる。

【0139】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記逆浸透膜分離装置で得た処理水を、電気脱イオン装置に通水し、この電気脱イオン装置から得た処理水を、超純水製造装置に導入して再利用し、

一方、上記逆浸透膜分離装置および電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記第1の多段型液中膜分離装置の前段へ返送して、上記pH調整剤とともに上記排水に添加する。

【0140】

この参考例によれば、逆浸透膜分離装置の後段に、電気脱イオン装置を配置して、イオンを電氣的に除去して、後段の超純水製造装置の負荷を少なくして、超純水製造装置の水質を向上させることができる。この電気脱イオン装置は、イオン交換樹脂のように酸、アルカリで再生する必要もなく、当然、再生廃液は発生しないので、排水処理設備を削減できる。

【0141】

また、電気脱イオン装置からの濃縮水(ナトリウムイオンを含む濃縮水)を、上下複数段に液中膜が配設された第1の液中膜分離装置に返送して通水するので、金属(ナトリウム)イオンをリサイクルできる。

【0142】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第1の多段型液中膜分離装置の後段で、pH調整剤、凝集剤および金属酸化細菌を添加する。

【0143】

この参考例によれば、上下複数段に液中膜が配設された第1の液中膜分離装置の後段で、pH調整剤、凝集剤および金属酸化細菌を添加しているので、上下複数段に配設された液中膜の処理能力の向上と同時に、金属酸化細菌によって、排水中の金属を酸化して金属を安定化させることができる。

【0144】

特に、薬品としての酸化剤によって金属を酸化しないで、金属酸化細菌を用いて酸化するので、薬品代を節約でき、ランニングコストを低減することができる。

【0145】

また、一参考例は、pH調整槽で、化合物半導体排水に、pH調整剤を添加して反応させた後、

上記pH調整槽からの排水を、pH計が設置された上部と、上下複数段に配設された液

10

20

30

40

50

中膜とこの液中膜を振動させる振動板とを含む液中膜部と、反応物を充填材に付着させる付着沈澱部とが上から順に配置されて構成される多段液中膜分離槽に、下から上に上向流で導入し、

まず、上記付着沈澱部で上記排水中の金属を物理的に付着、濾過して、上記排水から金属を1次分離し、続いて、上記液中膜部の液中膜で、上記排水から金属を2次分離し、

上記液中膜で得た処理水を、順次、砒素リン除去装置、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、超純水製造装置に導入し、

一方、上記逆浸透膜装置および電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記pH調整槽に返送する。

#### 【0146】

この参考例によれば、上記pH調整槽からの排水を、pH計が設置された上部、振動板と上下複数段に液中膜が配設された液中膜部、付着沈澱部から構成される多段液中膜分離槽に下から導入している。これにより、まず、pH計によって水槽内のpHを管理でき、また、振動板によって、液中膜部の上下複数段に配設された液中膜に振動を与えて、この液中膜への付着物を剥離させ、液中膜部の処理能力を向上できる。

#### 【0147】

また、上記pH調整槽からの排水が、最初に、付着沈澱部に導入されるので、排水中の固形物を付着沈澱部の充填材に付着させて除去できる。なお、上記排水中の固形物とは、排水に最初から含まれていた固形物と、pH調整剤を添加することによって形成される水酸化物等の固形物を意味する。

#### 【0148】

上記充填材に付着した固形物は水酸化物を含んでいるので、時間の経過とともに次第に大きくなり、その結果、沈澱し易くなり、沈殿して槽外に搬出することができる。

#### 【0149】

また、逆浸透膜装置および電気脱イオン装置からの濃縮水をpH調整槽に返送することによって、上記濃縮水中の金属(一例としてナトリウム)イオンを、返送してリサイクルできる。

#### 【0150】

なお、化合物半導体とは、複数の元素が組み合わさって半導体の役割を示す物質の総称で、ガリウム砒素、ガリウムリン、インジウムリン、窒化ガリウム、硫化亜鉛などがある。化合物半導体は、シリコンを凌ぐ高周波、高速特性や発光特性を得ることができる。

#### 【0151】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記多段液中膜分離槽を第1液中膜分離槽とし、この第1液中膜分離槽の下方に配置した第2液中膜分離槽に、上記第1液中膜分離槽からの処理水および濃縮水を導入して処理する。

#### 【0152】

この参考例によれば、上記第1液中膜分離槽の下方に配置されている第2液中膜分離槽で、上記排水を2段階で濃縮することができ、濃縮液の濃度を高めることができる。

#### 【0153】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記pH調整槽を第1pH調整槽とし、上記第1液中膜分離槽の液中膜および第2液中膜分離槽の液中膜からの処理水を、第2pH調整槽にpH調整剤と凝集剤と共に導入して反応させ、

続いて、上記第2pH調整槽からの処理水を、pH計が設置された上部と、上下複数段に配設された液中膜とこの液中膜を振動させる振動板とを含む液中膜部と、反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈澱部とが上から順に配置されて構成される第3液中膜分離槽をなす多段液中膜分離槽に、下から上に上向流で導入して、上記処理水から金属を分離し、さらに、この金属を、上記第3液中膜分離槽の下方に設置した第4液中膜分離槽で更に濃縮する一方、

上記第3液中膜分離槽および第4液中膜分離槽の液中膜で分離した処理水を、順次、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、超純水製造装置に導入し

10

20

30

40

50

、  
上記逆浸透膜装置および電気脱イオン装置からの濃縮水を、上記第1 pH調整槽に返送する。

【0154】

この参考例によれば、排水の処理能力を向上させることができると同時に、上記第1と第3液中膜分離槽でもって、2種の金属(一例としてガリウムと砒素)を分離した後、この2種の金属(一例としてガリウムと砒素)も、2段の液中膜分離槽(第2液中膜分離槽と第4液中膜分離槽)で、それぞれ、濃縮できる。この参考例によれば、エネルギーを極力消費せずに、上記2種の金属を濃縮できる。

【0155】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第3液中膜分離槽に、現像排水と金属を含む化合物半導体排水の一部が導入される第5液中膜分離槽で培養濃縮した砒素酸化細菌を導入する。

【0156】

この参考例によれば、培養濃縮した砒素酸化細菌を第3液中膜分離槽に導入するので、この第3液中膜分離槽において、砒素酸化細菌によって、3価の砒素を安定な5価の砒素として、濃縮分離でき、また、薬品としての酸化剤を使用することがないので、ランニングコストを低減できる。

【0157】

また、上記砒素酸化細菌は、第5液中膜分離槽において、例えば化合物半導体製造プロセスから発生する現像排水中の有機物を栄養に繁殖し、また、化合物半導体排水に含まれる砒素をベースとして繁殖させているので、培養においてもコストのかかる栄養剤を使用することなく、ランニングコストを低減できる。

【0158】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第3液中膜分離槽で沈殿した濃縮液の一部を、上記第5液中膜分離槽に返送する。

【0159】

この参考例によれば、第3液中膜分離槽で沈殿した濃縮液の一部を、第5液中膜分離槽に返送しているので、濃縮液中の砒素酸化細菌をリサイクルでき、第5液中膜分離槽での砒素酸化細菌の培養速度を早めることができる。

【0160】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第5液中膜分離槽で培養した砒素酸化細菌を、上記第1液中膜分離槽および第3液中膜分離槽に導入する。

【0161】

この参考例によれば、砒素酸化細菌を、第1の液中膜分離槽および第3の液中膜分離槽に導入して、砒素酸化細菌が持つ有機物分解能力を利用して、3価の砒素を安定な5価の砒素とすることだけでなく、排水中の有機物をも分解して、より超純水製造装置に対する水質上の有機物負荷を低減することができる。

【0162】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、金属酸化細菌が砒素酸化細菌である。この実施形態によれば、薬品としての酸化剤を使用することなく、金属を酸化することができ、ランニングコストを低減できる。

【0163】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記付着沈澱部で金属を沈殿濃縮した後、さらに、蒸発装置に導入して濃縮する。

【0164】

この参考例によれば、付着沈澱部で金属を沈殿濃縮した後、さらに蒸発装置に導入して濃縮するので、短時間で濃縮することができる。また、蒸発装置を使用するので、濃縮濃度を希望の濃度まで容易に高めることができる。

【0165】

10

20

30

40

50

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第1液中膜分離槽で沈殿濃縮した液を、蒸発装置に導入して濃縮し、上記第3液中膜分離槽で沈殿濃縮した液を、蒸発装置に導入して濃縮する。

【0166】

この参考例によれば、上記第1液中膜分離槽と第3液中膜分離槽とからの濃縮液を、それぞれの蒸発装置に導入し、それぞれ、別々の金属を、希望の濃度まで短時間で濃縮できる。

【0167】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、流入水が、過酸化水素含有ガリウム砒素を含有する化合物半導体排水である。

10

【0168】

この参考例によれば、排水中の過酸化水素を、砒素酸化細菌を高濃度に培養することで付随的に発生する嫌気性微生物の持つ還元性で、酸化剤としての過酸化水素を分解処理している。これにより、超純水製造装置の原水としてリサイクルし易い処理水が得られる。また、排水中の過酸化水素を嫌気性の微生物で分解処理するので、薬剤を使用する方法と比較してランニングコストを低減できる。

【0169】

また、一参考例は、化合物半導体排水に含まれる金属と水を物理処理と生物処理および化学処理して、ガリウムとそれ以外の金属とに分離して回収し、完全クローズドシステムを確立する。

20

【0170】

この参考例によれば、化合物半導体排水に含まれる金属と水を物理処理、生物処理および化学処理し、すなわち、3つの全ての処理(物理処理、生物処理および化学処理)をしているので、処理水の水質を向上できる。

【0171】

また、化合物半導体排水に含まれる金属を、ガリウムとそれ以外の金属とに分離して回収しているので、製錬メーカーにとっては、ガリウムをリサイクルし易いし、それ以外の金属もリサイクルし易いことになる。

【0172】

また、ガリウムとそれ以外の金属とを、それぞれ別個に回収し、完全クローズドシステムを確立しているので、環境に与える影響を最小限とすることができる。

30

【0173】

また、一参考例は、化合物半導体排水に含まれる金属と水を物理処理と生物処理および化学処理して、ガリウムとそれ以外の金属とに分離して回収し、金属は、有価物として、また、水は超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立する。

【0174】

この参考例によれば、化合物半導体排水に含まれる金属と水を、物理処理、生物処理および化学処理して、それぞれ別個に回収し、金属は有価物として回収し、また水は、超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立している。このように、この発明によれば、化合物半導体排水に対して、3つの処理を行っているので、処理が確実であると同時に、環境に与える影響を最小限とすることができる。また、金属は有価物として回収しているので、経済性を高めることができる。また、金属を有価物として回収すれば、廃棄物処理法の適用がなく、システムの管理も含めて、多くのメリットがある。

40

【0175】

また、一参考例は、ガリウム砒素、ガリウムリンを含有する排水中のガリウム、砒素、リンおよび水を、物理処理と生物処理および化学処理して、

それぞれ、ガリウム、砒素リン混合物として別個に回収し、完全クローズドシステムを確立する。

【0176】

50

この参考例によれば、ガリウム砒素、ガリウムリン排水に含まれるガリウム、砒素、リンおよび水を、物理処理、生物処理および化学処理しているので処理が確実である。また、(1)ガリウム、(2)砒素リン混合物として、それぞれ、別個に回収しているので、製錬メーカーにとっては、リサイクルし易い。また、完全クローズドシステムを確立しているので、環境に与える影響を最小限とすることができる。

【0177】

また、一参考例は、ガリウム砒素、ガリウムリンを含有する排水中のガリウム、砒素、リンおよび水を、物理処理と生物処理および化学処理して、

それぞれ、ガリウム、砒素リン混合物として別個に回収し、ガリウムと砒素リン混合物は有価物として回収し、また、上記水は、超純水製造装置の原水として回収して、完全ク

10

【0178】

この参考例によれば、ガリウム砒素、ガリウムリン排水中に含まれるガリウム、砒素、リンおよび水に対して、上記3つの処理をしているので、上記排水を確実に処理できる。また、この参考例では、ガリウム、砒素リン混合物を、それぞれ、別個に回収しているので、製錬メーカーにとっては、リサイクルしやすくなる。また、金属は、有価物として回収しているので、経済性を高めることができると同時に、廃棄物ではないので、廃棄物処理法の適用がなく、総合的に法的規制が少なくなるメリットがある。また、水は、超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立しているので、環境に与える影響を最小限とすることができる。

20

【0179】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記砒素の処理に微生物を使用する。この参考例によれば、上記砒素を微生物の力で処理することができ、薬品による方法と比較してランニングコストを低減できる。微生物処理は、一般に、ランニングコストが低いことが特徴である。

【0180】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記微生物が金属酸化細菌である。この参考例によれば、排水中の金属を低いコストで酸化できる。

【0181】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記金属酸化細菌が、砒素酸化細菌である。この参考例によれば、3価の砒素を低コストで5価の砒素に酸化することができる。

30

【0182】

また、一参考例は、付着沈澱部を有する下部と、液中膜が複数段に配設された中間部としての液中膜部と、pH計が設置された上部とから構成される多段液中膜分離槽に、上記下部から排水を導入して処理する。

【0183】

この参考例によれば、排水が含有する金属を、下部の付着濾過部で、付着によって1次処理し、続いて、複数段に液中膜が配設された中間部としての液中膜部に導入する。この中間部では、液中膜が複数段に配設されているので、水と金属との分離に関する処理能力を向上させ、続いて、上部でpHを管理して水と金属とを分離することができる。

40

【0184】

また、一参考例は、付着沈澱部を有する下部と、複数段に配設された液中膜とこの液中膜を振動させる振動装置とを有する中間部としての液中膜部と、pH計が設置された上部とから構成される多段液中膜分離槽に、上記下部から排水を導入して処理する。

【0185】

この参考例によれば、上記多段液中膜分離槽の中間部において、液中膜部の複数段に配設された液中膜を振動装置で振動させることで、液中膜への付着物質を剥離させ、処理能力を向上させることができる。

【0186】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記多段液中膜分離槽は、振動装置を備

50

え、上記振動装置は、周波数発信機、振動板および信号線で構成されている。この参考例によれば、上記振動装置が周波数発信機、振動板および信号線で構成されているので、液中膜の処理能力を周波数発信機で調整することができる。

【0187】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記液中膜を上下複数段に構成して、1つの散気管から吐出する空気によって、上記液中膜を洗浄する。この参考例によれば、1つの散気管から吐出する空気によって、上記上下複数段に構成した液中膜の全てを洗浄するので、空気を節約でき、省エネルギーを図れる。

【0188】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記多段液中膜分離槽は、上下複数段に構成した液中膜を、水平移動して取出すための取出口を有している。この参考例によれば、上下複数段に構成している液中膜を、水平移動させて、上記取出口から容易に引き出すことができる。なお、従来では、液中膜を水槽の上部から引き出す方式であったので、液中膜を複数段に構成できなかつた。これに対し、この参考例では、液中膜を上下複数段に配設することによって、液中膜の面積を増やして、増加した面積分だけ処理能力を向上させることができる。

10

【0189】

また、一参考例は、金属含有排水から金属を回収する金属含有排水の処理方法において、排水に予め、第1 pH調整槽でpH調整剤を添加して反応させた後、生成した金属水酸化物を、泡沫分離槽に導入し、この泡沫分離槽で排水中に発生させた微細な気泡を上記金属水酸化物に付着させて、排水中を浮上させることで、上記金属水酸化物を泡沫分離し、上記金属水酸化物を分離した後の処理水を、

20

上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する多段型液中膜分離装置に通水することによって、上記処理水から、さらに、金属水酸化物を分離し、

次に、上記処理水を、逆浸透膜分離装置に通水することによって、上記処理水から、上記処理水に溶解している別の金属を含有する濃縮液を分離して、この別の金属を含有する濃縮液を、上記第1 pH調整槽に返送し、

一方、上記泡沫分離槽と多段型液中膜分離装置で分離した金属水酸化物を蒸発装置に導入して濃縮し、

30

上記蒸発装置にて蒸発した水蒸気を冷却して水に戻し、上記逆浸透膜分離装置の前段の第2 pH調整槽に導入する。

【0190】

この参考例によれば、金属含有排水を、第1 pH調整槽、泡沫分離槽、多段型液中膜分離装置、逆浸透膜分離装置で処理して、処理水を得ることができ、泡沫分離槽で浮上分離した浮上物としての金属水酸化物と多段型液中膜分離装置で沈殿濃縮した濃縮物とを、直接、蒸発装置に導入して、短時間に金属含有スラリーを得ることができる。

【0191】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記多段型液中膜分離装置を第1多段型液中膜分離装置とし、上記第1多段型液中膜分離装置の後段に、pH調整剤と凝集剤を添加する反応槽を設置して、上記第1多段型液中膜分離装置からの処理水を反応させ、

40

上記反応槽からの処理水を、さらに、上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する第2多段型液中膜分離装置に通水し、

続いて、pH調整剤を添加する第2 pH調整槽、逆浸透膜分離装置に通水し、

さらに、上記逆浸透膜分離装置からの処理水を、上記逆浸透膜分離装置の後段に配置した超純水製造装置に導入する一方、

上記逆浸透膜分離装置からの濃縮液を上記第1 pH調整槽に返送し、

一方、上記泡沫分離槽、第1多段型液中膜分離装置および第2多段型液中膜分離装置で

50

分離した金属水酸化物を蒸発装置に導入して濃縮し、

また、上記蒸発装置にて蒸発した水蒸気を冷却して水に戻し、超純水製造装置への原水として利用する。

【0192】

この参考例によれば、金属含有排水を、第1 pH調整槽、泡沫分離槽、多段型液中膜分離装置、反応槽、第2多段型液中膜分離装置、第2 pH調整槽、逆浸透膜分離装置で処理して、その処理水を超純水製造装置に導入して超純水を製造して、その超純水を各生産装置に供給して再利用できる。

【0193】

また、泡沫分離槽で浮上、分離した浮上物としての金属水酸化物と、多段型液中膜分離槽で沈殿、濃縮した濃縮物を蒸発装置に導入して、第1の金属含有スラリーを得ることができ、かつ、第2多段型液中膜分離装置で沈殿、濃縮した濃縮物を蒸発装置に導入して、第2の金属含有スラリーを得ることができる。これによって、短時間で2種類の高濃度金属含有スラリーを得ることができる。

10

【0194】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記逆浸透膜分離装置からの処理水を、上記逆浸透膜分離装置の後段に配置した電気脱イオン装置に通水し、

この電気脱イオン装置からの処理水を、超純水製造装置に導入して再利用し、

一方、上記逆浸透膜分離装置および電気脱イオン装置からの濃縮水を、第1 pH調整槽に返送して上記 pH調整剤とともに導入することを特徴としている。

20

【0195】

この参考例によれば、金属含有排水を、第1 pH調整槽、泡沫分離槽、第1多段型液中膜分離装置、反応槽、第2多段型液中膜分離装置、第2 pH調整槽、逆浸透膜分離装置、および電気脱イオン装置で処理して、その処理水を超純水製造装置に導入して超純水を製造し、その超純水を各生産装置に供給して再利用できる。

【0196】

また、泡沫分離槽で浮上分離した浮上物としての金属水酸化物と多段型液中膜分離槽で沈殿濃縮した濃縮物を蒸発装置に導入して第1の金属含有スラリーを得ることができ、かつ、第2多段型液中膜分離装置で沈殿、濃縮した濃縮物を蒸発装置に導入して、第2の金属含有スラリーを得ることができる。これによって、短時間に、しかも、2種類の高濃度金属含有スラリーを得ることができる。この参考例によれば、電気脱イオン装置の存在によって、超純水製造装置に負荷をかけることなく、超純水を製造できる。

30

【0197】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第1多段型液中膜分離装置の後段に配置した反応槽に、pH調整剤、凝集剤および金属酸化細菌を添加する。

【0198】

この参考例によれば、上記第1多段型液中膜分離装置の後段に配置した反応槽に、pH調整剤、凝集剤および金属酸化細菌を添加する。したがって、この参考例によれば、薬品としての酸化剤を使用することなく、金属酸化細菌で金属を酸化するので、ランニングコストを低減することができる。

40

【0199】

また、一参考例は、ガリウム砒素、ガリウムリン等を含有した化合物半導体排水を、pH調整槽に導入して、pH調整剤を添加して反応させた後、

上記pH調整槽からの排水を、泡沫分離槽に導入し、この泡沫分離槽で排水中に発生させた微細な気泡を上記反応による金属水酸化物に付着させて、排水中を浮上させることで、上記金属水酸化物を泡沫分離し、

続いて、上記金属水酸化物を分離した後の処理水を、

pH計が設置された上部、上下複数段に配設された液中膜とこの液中膜を振動させる振動板とを含む液中膜部、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部が上から下に順に配設されている多段型液中膜分離槽に、下から上に上向流で導入し、

50

まず、上記付着沈澱部で上記処理水中の金属を物理的に付着濾過して、上記処理水から金属を1次分離し、

続いて、上記液中膜部の液中膜で、上記処理水から金属水酸化物を2次分離し、上記液中膜で得た処理水を、順次、砒素リン除去装置、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、紫外線殺菌器、カートリッジポリリッシャー、ウルトラフィルタ装置に導入して超純水を製造して各生産装置に供給し、この各生産装置からの排水は、上記pH調整槽に導入し、

一方、上記活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置およびウルトラフィルタ装置からの濃縮水も上記pH調整槽に返送導入し、

上記泡沫分離槽と多段型液中膜分離槽で濃縮した金属水酸化物を、蒸発装置に導入して金属水酸化物を濃縮し、この蒸発装置から得た水蒸気を冷却して水に戻し、この水を、上記多段型液中膜分離槽で分離した水と合流させて、上記砒素リン除去装置に導入する。

#### 【0200】

この参考例によれば、pH調整槽、泡沫分離槽を通った、金属水酸化物を泡沫分離した後の処理水を、多段型液中膜分離槽に、下から上に上向流で導入しているため、水酸化ガリウムを効率的に濃縮、沈殿させることができる。また、液中膜が上下複数段に配設されているため、処理能力を向上させることができる。

#### 【0201】

また、超純水製造装置が紫外線殺菌器、カートリッジポリリッシャー、ウルトラフィルタ装置から構成されているため、超純水製造装置をコンパクトにまとめることができる。

#### 【0202】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記多段型液中膜分離槽を第1多段型液中膜分離槽とし、

この第1多段型液中膜分離槽からの金属水酸化物を、この第1多段型液中膜分離槽の下方に配置した第2液中膜分離槽に導入し、

この第2液中膜分離槽からの金属水酸化物を蒸発装置に導入して、金属水酸化物を濃縮する一方、この蒸発装置から得た水蒸気を冷却して水に戻し、砒素リン除去装置に導入して処理する。

#### 【0203】

この参考例によれば、多段型液中膜分離槽の下方に第2液中膜分離槽が配置されているため、2段階で高濃度に濃縮することができる。したがって、蒸発装置の負荷を低減でき、蒸発装置で使用するエネルギーを低減することができる。

#### 【0204】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第1多段型液中膜分離槽の液中膜および第2液中膜分離槽の液中膜からの水を、pH調整剤と凝集剤と共に、反応槽に導入して反応させ、

続いて、pH計が設置された上部、上下複数段に配設された液中膜とこの液中膜を振動させる振動板とを含む液中膜部、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈澱部が上から下に順に配設されている第3多段型液中膜分離槽に下から上に上向流で導入して水と金属水酸化物を分離し、

上記金属水酸化物を、上記第3多段型液中膜分離槽の下方に配置した第4液中膜分離槽でさらに濃縮し、

上記第3多段型液中膜分離槽および第4液中膜分離槽の液中膜で分離した処理水を、順次、活性炭吸着装置、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置で処理した後、紫外線殺菌器、カートリッジポリリッシャー、ウルトラフィルタ装置に導入し、上記逆浸透膜装置、電気脱イオン装置およびウルトラフィルタ装置からの濃縮水を、上記pH調整槽に返送し、

上記第2液中膜分離槽からの金属水酸化物を、上記蒸発装置に導入して金属水酸化物を濃縮し、上記蒸発装置から得た水蒸気を冷却して水に戻し、上記第2液中膜分離槽で分離した水と合流させて、上記反応槽に導入し、

上記第4液中膜分離槽からの金属水酸化物を蒸発装置に導入して金属水酸化物を濃縮し

10

20

30

40

50

、この蒸発装置から得た水蒸気を冷却して水に戻し、上記第4液中膜分離槽で分離した水と合流させて、上記活性炭吸着装置に導入して処理する。

【0205】

この参考例によれば、第1と第3の多段型液中膜分離槽によって、金属含有排水に含有される金属を、ガリウムとそれ以外の金属(砒素,リン等)に分離し、かつ、第1の多段型液中膜分離槽の下方には第2の液中膜分離槽が配置され、第3の多段型液中膜分離槽の下方には第4の液中膜分離槽が配置されている。したがって、第1,第3の多段型液中膜分離槽において、それぞれ2段に液中膜分離槽が配置されており、水酸化ガリウムと砒素リン含有スラリーを、高濃度に得ることができ、さらに、蒸発装置で濃縮できる。また、各2段の液中膜分離槽で濃縮しているため、その後段の蒸発装置の負荷を低減でき、蒸発装置で使用するエネルギーを低減できる。

10

【0206】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、第5液中膜分離槽に、現像排水と金属を含む化合物半導体排水の一部が導入され、この第5液中膜分離槽で培養濃縮した砒素酸化細菌を、上記反応槽を介して、上記第3多段型液中膜分離槽に導入する。

【0207】

この参考例によれば、第5液中膜分離槽で培養濃縮した砒素酸化細菌を、上記第3多段型液中膜分離槽に導入しているため、酸化剤としての薬品を使用する場合と比較して、ランニングコストを低減できる。

【0208】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第3多段型液中膜分離槽で沈殿した濃縮液の一部を、上記第5液中膜分離槽に返送する。

20

【0209】

この参考例によれば、第3多段型液中膜分離槽で濃縮沈殿した濃縮物に含まれる砒素酸化細菌を、第5液中膜分離槽に返送するので、砒素酸化細菌をリサイクルできる。すなわち、砒素酸化細菌を有効利用することができる。

【0210】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第5液中膜分離槽で培養した砒素酸化細菌を、上記第1多段型液中膜分離槽および第3多段型液中膜分離槽に導入する。

【0211】

この参考例によれば、第5液中膜分離槽で培養した砒素酸化細菌を第1液中膜分離槽および第3多段型液中膜分離槽に導入するので、システム全体に砒素酸化細菌が行き渡り、微生物の処理の向上を期待できる。

30

【0212】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記金属酸化細菌が砒素酸化細菌である。この参考例によれば、上記金属酸化細菌が砒素酸化細菌であるため、砒素を選択的に酸化することができる。

【0213】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記各生産装置からのガリウム砒素、ガリウムリン等を含有した化合物半導体排水のみならず、上記各生産装置からの現像排水も、上記pH調整槽に導入して処理する。

40

【0214】

この参考例によれば、各生産装置からの現像排水も、上記pH調整槽に導入して処理することによって、排水処理システムが単純となり、イニシャルコストを低減できる。また、現像排水は有機物主体の排水であるから、多段型液中膜分離槽内で、微生物を多量に繁殖させることができる。

【0215】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記第1多段型液中膜分離槽で沈殿濃縮した濃縮液と上記泡沫分離槽で浮上分離させた浮上物とを、蒸発装置に導入して濃縮し、上記第1多段型液中膜分離槽の液中膜および上記蒸発装置からの処理水を、pH調整剤

50

と凝集剤と共に、反応槽に導入して反応させ、

続いて、pH計が設置された上部、上下複数段に配設された液中膜とこの液中膜を振動させる振動板とを含む液中膜部、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部が上から下に順に配設されている第3多段型液中膜分離槽に下から上に上向流で導入して水と金属水酸化物を分離し、

また、上記第3多段型液中膜分離槽で沈殿濃縮した液を、蒸発装置に導入して濃縮することを特徴としている。

【0216】

この参考例によれば、第1多段型液中膜分離槽からの濃縮液を直接、蒸発装置に導入し、また、第3多段型液中膜分離槽からの濃縮液を直接、蒸発装置に導入しているので、短時間に濃縮できるメリットがある。

10

【0217】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記pH調整槽への流入水が、過酸化水素を含有し、ガリウム砒素、ガリウムリン等を含有した化合物半導体排水である。

【0218】

この参考例によれば、過酸化水素を微生物で分解することができ、薬品としての酸化剤を使用しないので、ランニングコストを低減できる。

【0219】

また、一参考例は、ガリウム砒素等を含有した化合物半導体排水に含まれる金属と水を、pH調整槽でpH調整剤を添加して反応させ、この反応で生成した金属水酸化物に、泡沫分離槽で排水中に発生させた気泡を付着させて排水中で浮上させることで、上記金属水酸化物を泡沫分離し、

20

さらに、上記泡沫分離槽を通った処理水を、上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する多段型液中膜分離装置に、下方から通水することによって、上記処理水から、さらに、金属水酸化物を分離し、

これにより、上記排水を、物理処理、生物処理、化学処理した後、

蒸発凝縮器にて処理して、ガリウムとそれ以外の金属および水とに分離して、それぞれ別個に回収し、完全クローズドシステムを確立する。

【0220】

30

この参考例によれば、ガリウム砒素等を含有した化合物半導体排水を、pH調整槽、泡沫分離槽、多段型液中膜分離装置でもって、物理処理、生物処理、化学処理した後、蒸発凝縮器にて処理して、(1)ガリウムと(2)それ以外の金属および(3)水とに分離して、それぞれ別個に回収できる。したがって、資源を有効にリサイクルすることができる。また、完全クローズドシステムを確立しているため、環境への影響を最小限としている。

【0221】

また、一参考例は、ガリウム砒素等を含有した化合物半導体排水に含まれる金属と水を、pH調整槽でpH調整剤を添加して反応させ、この反応で生成した金属水酸化物に、泡沫分離槽で排水中に発生させた微細な気泡を付着させて排水中で浮上させることで、上記金属水酸化物を泡沫分離し、

40

さらに、上記泡沫分離槽を通った処理水を、上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈殿部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する多段型液中膜分離装置に、下方から通水することによって、上記処理水から、さらに、金属水酸化物を分離し、

これにより、上記排水を、物理処理、生物処理、化学処理した後、

蒸発凝縮器にて処理して、ガリウムとそれ以外の金属と水とに分離して、それぞれ別個に回収し、金属は全て有価物として、また水は超純水製造装置の原水として回収して、完全クローズドシステムを確立する。

【0222】

この参考例によれば、ガリウム砒素等を含有した化合物半導体排水に含まれる金属と水

50

を、pH調整槽、泡沫分離槽、多段型液中膜分離装置でもって、物理処理、生物処理、化学処理した後、蒸発凝縮器にて処理して、(1)ガリウムと(2)それ以外の金属と(3)水とに分離して、それぞれ別個に回収し、金属は全て有価物として、また、水は超純水製造装置の原水として回収している。したがって、システムの経済性を高めることができる。また、完全クロードシステムを確立しているので環境への影響を最小限としている。

【0223】

また、一参考例は、ガリウム砒素、ガリウムリン排水中のガリウム、砒素、リンおよび水を、pH調整槽でpH調整剤を添加して反応させ、この反応で生成した金属水酸化物に、泡沫分離槽で排水中に発生させた気泡を付着させて排水中で浮上させることで、上記金属水酸化物を泡沫分離し、

10

さらに、上記泡沫分離槽を通った処理水を、上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈澱部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する多段型液中膜分離装置に、下方から通水することによって、上記処理水から、さらに、金属水酸化物を分離し、

これにより、上記排水を、物理処理、生物処理、化学処理した後、

蒸発凝縮器にて処理して、ガリウム、砒素リン混合物、水としてそれぞれ別個に回収し、完全クロードシステムを確立することを特徴としている。

【0224】

この参考例によれば、上記排水を、物理処理、生物処理、化学処理した後、蒸発凝縮器にて処理して、(1)ガリウム、(2)砒素リン混合物、(3)水としてそれぞれ別個に回収しているので、貴重な資源をリサイクルできる。また、完全クロードシステムを確立しているので、環境への影響を最小限としている。

20

【0225】

また、一参考例は、ガリウム砒素、ガリウムリン排水中のガリウム、砒素、リンおよび水を、pH調整槽でpH調整剤を添加して反応させ、この反応で生成した金属水酸化物に、泡沫分離槽で排水中に発生させた微細な気泡を付着させて排水中で浮上させることで、上記金属水酸化物を泡沫分離し、

さらに、上記泡沫分離槽を通った処理水を、上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による反応物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈澱部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する多段型液中膜分離装置に、下方から通水することによって、上記処理水から、さらに、金属水酸化物を分離し、

30

これにより、上記排水を、物理処理、生物処理、化学処理した後、蒸発凝縮器にて処理して、ガリウム、砒素リン混合物、水としてそれぞれ別個に回収し、ガリウムと砒素リン混合物は有価物として回収し、また水は、超純水製造装置の原水として回収して、完全クロードシステムを確立することを特徴としている。

【0226】

この参考例によれば、(1)ガリウム、(2)砒素リン混合物(3)水としてそれぞれ別個に有価物として回収しているので、貴重な資源を経済的にリサイクルできる。また、完全クロードシステムを確立しているので、環境への影響を最小限としている。

【0227】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、砒素の処理に微生物を使用する。この参考例によれば、砒素の処理に薬品ではなく微生物を使用しているので、ランニングコストを低減できる。

40

【0228】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記微生物が金属酸化細菌である。この参考例によれば、微生物が金属酸化細菌であるので、金属を選択的に微生物酸化できる。

【0229】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記金属酸化細菌が砒素酸化細菌である。この参考例によれば、上記金属酸化細菌が砒素酸化細菌であるので、金属としての砒素を選択的に微生物酸化することができる。

50

## 【0230】

また、一参考例は、排水が含有する金属を付着させて沈殿させる付着沈澱部を有する下部と、複数段に液中膜が配設された液中膜部からなる中間部と、pH計が設置された上部とから構成される多段型液中膜分離槽に、下部から上記排水を導入して処理する。

## 【0231】

この参考例によれば、下部の付着沈澱部で比較的大きな粒子を処理でき、続いて、複数段に液中膜が配設された液中膜部で水と濃縮物とに分離でき、pH計が設置された上部で液のpHを測定して、最適pHで処理を管理できる。

## 【0232】

また、一参考例は、金属含有排水を、第1に、泡沫分離槽にて導入して、上記金属含有排水が含有する金属に微細な気泡を付着させて泡沫分離し、

続いて、上記泡沫分離槽からの処理水を、上記金属含有排水が含有する金属を付着させて沈殿させる付着沈澱部を有する下部と、複数段に配設された液中膜とこの液中膜を振動させる振動装置とを含む液中膜部からなる中間部と、pH計が設置された上部とで構成された多段型液中膜分離槽に、下部より導入して膜分離処理する。

## 【0233】

この参考例によれば、金属含有排水を、第1に、泡沫分離槽にて泡沫分離しているため、前処理ができており、後段の処理における水質上の負荷を低減できる。

## 【0234】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記振動装置は、周波数発信機と振動板と、上記周波数発信機からの信号を上記振動板に伝達する信号線とで構成されている。

## 【0235】

この参考例によれば、上記振動装置が周波数発信機、振動板および信号線で構成されているので、液中膜の処理能力を周波数発信機で振動板を強弱に振動させて、自由に調整することができる。

## 【0236】

また、一参考例は、金属含有排水を、第1に、pH調整剤を添加して水酸化物を生成させ、第2に、上記水酸化物に、泡沫分離槽にて微細な気泡を付着させて泡沫分離し、第3に、上記泡沫分離槽から得た水を、上下複数段に構成した液中膜を、1つの散気管から吐出する空気によって洗浄する多段型液中膜分離装置に導入して処理する。

## 【0237】

この参考例によれば、水酸化物を泡沫分離槽にて泡沫分離しているため、前処理が確実にでき、液中膜の負荷を低減できる。また、下部の1つの散気管より吐出する空気により、上記複数段の液中膜を洗浄するので、少ない空気でも効率的に上記多段液中膜の全てを洗浄できる。

## 【0238】

また、一参考例の金属含有排水の処理方法は、上記多段型液中膜分離装置は、上下複数段に構成してある液中膜を水平移動して取出すための取出口を有している。

## 【0239】

この参考例によれば、上下複数段に構成してある液中膜を、取出口から水平移動して容易に取出すことができ、液中膜の取り換え作業がとなる。

## 【0240】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を図示の実施形態に基づいて詳細に説明する。

## 【0241】

## (第1実施形態)

図1に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第1実施形態の構成を示す。この第1実施形態の排水処理装置は、排水中の金属を回収するものである。

## 【0242】

この第1実施形態は、化合物半導体工場からの排水を処理する装置であり、より具体的

10

20

30

40

50

には、ガリウム砒素排水を処理する排水処理装置であり、排水中のガリウム(水酸化ガリウム)を回収できる装置である。

【0243】

化合物半導体工場でのガリウム砒素排水(ガリウムと砒素の両方を含有している排水)としては、(1) ダイシング排水、(2) 濃厚エッチング排水、(3) 水洗水がある。

【0244】

上記(1),(2),(3)の混合排水、すなわち、酸性のガリウム砒素排水は、液中膜分離槽1の上部に位置する反応部2に導入されて、苛性ソーダ等のpH調整剤が添加される。

【0245】

図1に示すように、この実施形態の処理装置は、液中膜分離槽1で構成され、この液中膜分離槽1は、上から下に向かって順に、反応部2、液中膜部3、沈澱部4が配置され、全体として1つの槽をなしている。

【0246】

この液中膜分離槽1において、反応部2は、上部に位置し、pH計51が設置されている。また、液中膜部3は、中間に位置し、液中膜5を有している。この液中膜5の下方には散気管8が配置され、槽外のブロー9に接続されている。また、沈澱部4は、下部に位置している。

【0247】

この液中膜分離槽1の反応部2に導入された酸性排水は、反応部2において、苛性ソーダ等のpH調整剤が添加され、液中膜部3の液中膜5の下部に設置してある散気管8から吐出する気泡によって効率的に攪拌混合される。

【0248】

この反応部2の運転条件は、pH計である第1pH計51によって制御される。この制御は、第1pH計51が計測するpHが、pH4～pH5の範囲で管理することが望ましいが絶対ではない。

【0249】

この反応部2において、気泡32によって、排水が効率的に攪拌混合されることによって、排水中に溶解しているガリウムイオンは水酸化ガリウムとなり沈殿し易くなる。また、固形物としてのガリウム粒子は、そのまま沈殿するが、沈降速度は遅い。

【0250】

なお、液中膜5の下部に設置してある散気管8から吐出する気泡は、液中膜5の膜表面を常時洗浄しているため、微細な固形物によって、閉塞することはない。この液中膜5としては、限外濾過膜が該当し、具体的には、株式会社クボタ、株式会社ユアサコーポレーション、三菱レーヨン株式会社等の液中膜を選定すればよい。

【0251】

符号9は、ブローであり、散気管8へ空気を供給している。このブロー9としては、一般的なルーツブローを選定すればよい。

【0252】

液中膜5から反応部2を貫通して上方へ延びている配管7には、処理水ポンプ6が接続されている。この処理水ポンプ6を運転することにより、液中膜5で水と濃縮物が分離されて、水は配管7を通過して処理水ポンプ6で次工程へ送出されるか、または、処理水となる。この処理水となる場合は、この処理水の水質が目的の水質以下の場合である。

【0253】

一方、処理水を次工程へ送水する場合は、砒素等の濃度が目的濃度に至っていない場合である。符号10はバルブであり、沈澱部4に沈殿した水酸化ガリウムなどのスラリーを引き出す際に開けることとなる。

【0254】

沈澱部4は、すり鉢状の形状であるので、沈殿物は自然と沈澱部4の中心部の深い部分に集まり、濃縮することとなる。

【0255】

10

20

30

40

50

また、液中膜分離槽 1 の反応部 2 は、上部で狭くなっているから、散気管 8 から吐出する気泡が上昇して、反応部 2 でガリウム砒素排水と接触する際に、気泡 3 2 の密度が高くなり、攪拌効率が良くなる。また、沈澱部 4 は、最下部がすり鉢状になっているので、水酸化ガリウム等の固形物を自然沈降させることができる。

【 0 2 5 6 】

この第 1 実施形態によれば、反応部 2 と、液中膜 5 を有する液中膜部 3 と、沈澱部 4 とが上から下に順に並んでいる液中膜分離槽 1 に、金属含有排水を上から導入し、かつ、上記反応部 2 に、pH 調整剤を添加して反応させ、続いて、上記液中膜部 3 の液中膜 5 で水と金属とを分離し、続いて、上記沈澱部 4 で金属を沈殿濃縮する。このように、この第 1 実施形態では、反応部 2 に pH 調整剤を添加しているため、水酸化物を形成させて、液中膜 5 で固液分離することができる。また、沈澱部 4 で、エネルギーを使用することなく重力の作用で、金属を沈殿濃縮できる。

【 0 2 5 7 】

(第 2 実施形態)

次に、図 2 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第 2 実施形態の構成を示す。

【 0 2 5 8 】

この第 2 実施形態は、反応部 2 に充填材 1 1 が設置してある点のみが、前述の第 1 実施形態と異なる。したがって、この第 2 実施形態では、前述の第 1 実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 2 5 9 】

この第 2 実施形態では、反応部 2 に充填材 1 1 が設置してある。この充填材 1 1 が存在することで、反応部 2 において、気泡 3 2 がストレートに空気中に出るのではなく、充填材 1 1 とぶつかることになる。これにより、反応部 2 において、乱流を起こして、排水と pH 調整剤とが攪拌混合される。したがって、散気管 8 から吐出する空気と、反応部 2 の充填材 1 1 とによって、排水の攪拌がより促進され、数分間の滞留時間でも、排水と pH 調整剤との反応がより確実となる。

【 0 2 6 0 】

なお、上記充填材 1 1 としては、反応部 2 において、乱流を起すような構造ならば、特に限定しないが、薬品と接触するので、耐薬品性の材料を選定する必要がある。具体的には、プラスチック製のテラレット、ラインミキサーを選定できる。

【 0 2 6 1 】

(第 3 実施形態)

次に、図 3 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第 3 実施形態の構成を示す。

【 0 2 6 2 】

この第 3 実施形態は、前述の第 1 実施形態と比較して、第 1 実施形態の処理水ポンプ 6 で、前処理装置 3 0、続いて超純水製造装置 3 1 に処理水を送水している点のみが、第 1 実施形態と異なる。したがって、この第 3 実施形態では、前述の第 1 実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 2 6 3 】

この第 3 実施形態では、処理水ポンプ 6 で前処理装置 3 0、続いて、超純水製造装置 3 1 に処理水を送水している。そして、処理水を、処理水ポンプ 6 によって前処理装置に導入して前処理し、その後さらに、処理水を一般的な超純水製造装置に導入して、リサイクルした。

【 0 2 6 4 】

したがって、この第 3 実施形態は、特に、排水をリサイクルする必要のある工場に適合するシステムである。

【 0 2 6 5 】

具体的に、この前処理装置 3 0 は、基本的に処理水の水质によって決定する必要がある

10

20

30

40

50

が、一般的には、処理水中の有機物を処理するための活性炭吸着装置、処理水中のイオンを処理するためのイオン交換装置、イオンや微粒子等を処理するための逆浸透膜装置を設置することとなる。

【0266】

この第3実施形態によれば、液中膜部3で分離された水を前処理装置30に導入して前処理し、超純水製造装置31の原水としてリサイクルするので、水の有効利用ができクロードシステムが完成する。

【0267】

(第4実施形態)

次に、図4に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第4実施形態の構成を示す。 10

【0268】

この第4実施形態は、処理水ポンプ6で、前処理装置30、続いて、超純水製造装置31に処理水を送水している点のみが、前述の第2実施形態と異なる。したがって、この第4実施形態では、前述の第2実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0269】

この第4実施形態では、処理水ポンプ6で、前処理装置30、続いて、超純水製造装置31に処理水を送水している。したがって、処理水を、処理水ポンプ6によって、前処理装置30に導入して前処理し、その後さらに、処理水を一般的な超純水製造装置31に導入してリサイクルできる。 20

【0270】

したがって、この第4実施形態は、特に、排水をリサイクルする必要のある工場に適合するシステムである。

【0271】

この前処理装置30は、具体的に、処理水の水質によって基本的には決定する必要があるが、一般的には、処理水中の有機物を処理するための活性炭吸着装置、処理水中のイオンを処理するためのイオン交換装置、イオンや微粒子等を処理するための逆浸透膜装置を設置することとなる。

【0272】 30

(第5実施形態)

次に、図5に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第5実施形態の構成を示す。

【0273】

この第5実施形態は、前述の図1に示した第1実施形態の液中膜分離槽1に隣接して、この液中膜分離槽1と同様の構造の液中膜分離槽12を備えている。つまり、この第5実施形態では、同様の液中膜分離槽を2槽直列に配置している。したがって、この第5実施形態では、前述の第1実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0274】 40

この第5実施形態では、液中膜分離槽1の後段に、第2液中膜分離槽12を設置している。

【0275】

液中膜分離槽1の液中膜5で分離した処理水を、第2液中膜分離槽12に導入し、凝集剤である塩化第2鉄を添加した。液中膜分離槽1の液中膜5で分離した処理水中の溶解している砒素は凝集剤である塩化第2鉄によってフロックとなる。

【0276】

第2液中膜分離槽12は、第2反応部13、第2液中膜16を有する第2液中膜部14、第2沈澱部15が上から順に配列されて構成されている。この第2液中膜分離槽12の各部13,14,15の内容仕様(pH計52,液中膜16,散気管19等)は、液中膜分離槽 50

1と同様である。ただし、液中膜分離槽1に、pH調整剤が添加されるのに対し、第2液中膜分離槽12には凝集剤としての塩化第2鉄が添加される。

【0277】

第2液中膜分離槽12において、処理水中の溶解している砒素は、凝集剤である塩化第2鉄によってフロックとなり、第2液中膜16によって、固形物と処理水とに分離され、砒素を含むフロックは、第2液中膜部14の第2液中膜16で濃縮され、次第に、第2沈澱部15に自然沈降し、沈殿濃縮される。

【0278】

この第5実施形態では、液中膜分離槽1の沈澱部4の最下部より濃縮された水酸化ガリウムを引き抜くことができ、また、第2液中膜分離槽12の第2沈澱部15の最下部から、上記砒素を含むフロックをベースとした砒素含有スラリーを引き抜くことができる。

10

【0279】

したがって、この第5実施形態によれば、第1の液中膜分離槽1と第2の液中膜分離槽12を備えているので、2つ種類のグループの沈殿物を分離、濃縮、沈殿できる。上記第1の液中膜分離槽1では、pH調整剤で形成される水酸化物(水酸化ガリウム)を濃縮沈殿分離でき、また、第2の液中膜分離槽12では、第1の液中膜分離槽1で膜分離された後の処理水(分離水)に、凝集剤とpH調整剤を添加することによって、フロック等のより大きな沈殿物が形成され、水酸化物(砒素含有スラリー)を濃縮、沈殿、分離できる。

【0280】

(第6実施形態)

20

次に、図6に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第6実施形態の構成を示す。

【0281】

この第6実施形態は、前述の第5実施形態の第1反応部2に充填材11が設置され、第2反応部13に充填材21が設置されている点のみが、第5実施形態と異なる。したがって、この第6実施形態では、前述の第5実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0282】

この第6実施形態では、第1反応部2に充填材11が設置され、第2反応部13に充填材21が設置されている。

30

【0283】

上記第1、第2反応部2、13に、充填材11および充填材21が設置されているので、反応部2、13において、気泡32がストレートに空気中に出るのではなく、充填材11および充填材21とぶつかることになる。これにより、反応部2、13において、排水の乱流を起こして、排水とpH調整剤および凝集剤とが円滑に攪拌混合される構造になっている。

【0284】

上記充填材11、21としては、特に限定しないが、薬品と接触するので、耐薬品性の材料を選定する必要がある。具体的には、上記充填材11、21としては、プラスチック製のテラレット、ラインミキサーを選定した。

40

【0285】

(第7実施形態)

次に、図7に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第7実施形態の構成を示す。

【0286】

この第7実施形態は、前述の第5実施形態の第2処理水ポンプ17で前処理装置30、続いて、超純水製造装置31に処理水を送水している点のみが、第5実施形態と異なる。したがって、この第7実施形態では、前述の第5実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0287】

50

この第7実施形態では、第5実施形態の第2処理水ポンプ17で前処理装置30、続いて、超純水製造装置31に処理水を送水している。そして、処理水を、第2処理水ポンプ17によって、前処理装置30に導入して前処理し、その後さらに、上記処理水を一般的な超純水製造装置31に導入してリサイクルした。したがって、この第7実施形態は、特に、排水をリサイクルする必要のある工場に適合するシステムである。

【0288】

上述の前処理装置30は、具体的には、処理水の水質によって基本的には決定する必要があるが、一般的には、処理水中の有機物を処理するための活性炭吸着装置、処理水中のイオンを処理するためのイオン交換装置、イオンや微粒子等を処理するための逆浸透膜装置等を設置することとなる。

【0289】

したがって、この第7実施形態によれば、上記第2の液中膜部14で分離された水を前処理装置30に導入して前処理し、超純水製造装置31の原水としてリサイクルするので、2段の液中膜(第1,第2の液中膜部3,14)で処理した水を前処理することとなる。したがって、前処理装置30への負荷が小さくなり、超純水製造装置31の原水として容易にリサイクルできる水質にできる。

【0290】

(第8実施形態)

次に、図8に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第8実施形態の構成を示す。

【0291】

この第8実施形態は、前述の第7実施形態の反応部2に充填材11が設置され、第2反応部13に充填材21が設置されている点のみが、第7実施形態と異なる。したがって、この第8実施形態では、前述の第7実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0292】

この第8実施形態では、第1反応部2に充填材11が設置され、第2反応部13に充填材21が設置されている。この充填材11および充填材21の存在により、反応部2,13において、気泡32がストレートに空気中に出るのではなく、充填材11および充填材21とぶつかることとなる。これにより、第1,第2反応部2,13に乱流を起こして、排水とpH調整剤および凝集剤とが円滑に攪拌混合される構造になっている。

【0293】

なお、上記充填材11,21としては、特に限定しないが、薬品と接触するので、耐薬品性の材料を選定する必要がある。具体的には、上記充填材11,21としては、プラスチック製のテラレット、ラインミキサーを選定した。

【0294】

(第9実施形態)

次に、図9に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第9実施形態の構成を示す。

【0295】

この第9実施形態は、前述の第7実施形態と比較して、第3液中膜分離槽22を備え、排水として現像排水が付加されている点が異なる。ガリウム砒素プロセスにおいても現像工程があり、現像排水が発生する。

【0296】

この第9実施形態では、バルブ20を開けることによって、上記現像排水を、砒素を含むダイシング、研磨排水、濃厚エッチング排水等の一部と共に、第3液中膜分離槽22に導入する。これにより、第3液中膜分離槽22において、砒素酸化細菌を培養繁殖させる。

【0297】

この砒素酸化細菌は、現像排水中の窒素と濃厚エッチング排水中のリンを栄養として、

10

20

30

40

50

時間の経過と共に繁殖してくる。一般に、窒素とリンが適量あれば、この砒素酸化細菌が繁殖することが知られている。

【0298】

この第3液中膜分離槽22は、上部の第3液中膜部28と第3沈澱部29から構成されており、上部の第3液中膜部28には、第3液中膜23が設置されている。

【0299】

この第3液中膜23の下部には、配管によりブロー9につながっている散気管26が設置されている。この散気管26は、第3液中膜23の膜表面を気泡32により、常時、洗浄している。

【0300】

この第3液中膜分離槽22で、培養されて繁殖した砒素酸化細菌は、沈殿して、第3沈澱部ポンプ27によって、第3沈澱部29の下部から、配管30を通して、第2液中膜分離槽12に導入される。

【0301】

一方、第3液中膜23により分離された処理水(水)は、第3処理水ポンプ24により配管33を通して、前処理装置30に導入される。この第3液中膜23からの処理水は、第2液中膜分離槽12の第2液中膜16からの処理水とともに、前処理装置30に導入される。そして、この前処理装置30を通過した処理水は、超純水製造装置31の原水としてリサイクルされる。

【0302】

上記第3液中膜分離槽22から、第2液中膜分離槽12に導入された砒素酸化細菌は、排水中の有害な3価の砒素(亜ヒ酸)を安定で無害な5価の砒素(ヒ酸)に、薬品としての酸化剤よりも安定的に、酸化する。

【0303】

また、第2液中膜分離槽12には、凝集剤として塩化第2鉄が添加されているので、第2液中膜分離槽12の第2反応部13において、5価のヒ酸は鉄と難溶性塩を生成して、更に化学的に安定なフロックとなる。塩化第2鉄による鉄塩は、比重も大きくなる傾向があり、第2液中膜16によっても濃縮し、その後、沈殿して高濃度の砒素含有スラリーとなり、バルブ20を開くことによって、第2沈澱部15から引き出される。

【0304】

このように、この第9実施形態によれば、第3液中膜分離槽22に、ガリウム砒素プロセスで排水される現像排水と砒素を含む排水が導入されるので、第3液中膜分離槽22で、現像排水中の窒素を栄養源に砒素酸化細菌を培養繁殖させることができる。

【0305】

また、この第9実施形態によれば、第2液中膜分離槽12の最下部の沈澱部15に沈殿濃縮したスラリーを第3液中膜分離槽22に返送するので、必要量の砒素酸化細菌を第3液中膜分離槽22に返送して確保できると同時に、再度第2液中膜分離槽12における砒素の3価から5価への酸化に役立たせることができる。

【0306】

(第10実施形態)

次に、図10に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第10実施形態の構成を示す。

【0307】

この第10実施形態は、前述の第9実施形態と比較して、反応部2に充填材11が設置され、第2反応部13に充填材21が設置されている点のみが、第9実施形態と異なる。したがって、この第10実施形態では、前述の第9実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0308】

この第10実施形態では、反応部2に充填材11が設置され、第2反応部13に充填材21が設置されている。この充填材11および充填材21の存在により、気泡32がスト

10

20

30

40

50

レートに空気中に出るのではなく、充填材 1 1 および充填材 2 1 とぶつかることにより、排水に乱流を起こる。これにより、排水と pH 調整剤および凝集剤とが円滑に攪拌混合される。

【 0 3 0 9 】

なお、上記充填材 1 1, 2 1 としては、特に限定しないが、薬品と接触するので、耐薬品性の材料を選定する必要がある。具体的には、充填材 1 1, 2 1 として、プラスチック製のテラレット、ラインミキサー等を選定した。

【 0 3 1 0 】

(第 1 1 実施形態)

次に、図 1 1 に、この発明の ガリウム砒素含有排水の処理装置 の第 1 1 実施形態の構成を示す。 10

【 0 3 1 1 】

この第 1 1 実施形態は、第 2 液中膜分離槽 1 2 の下部の第 2 沈澱部 1 5 の最下部に濃縮した砒素酸化細菌を含む砒素含有スラリーの一部を、配管 3 4 を通して、第 3 液中膜分離槽 2 2 に返送する点のみが、前述の第 9 実施形態と異なる。したがって、この第 1 1 実施形態では、前述の第 9 実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 3 1 2 】

この第 1 1 実施形態では、第 2 液中膜分離槽 1 2 の下部の第 2 沈澱部 1 5 の最下部に濃縮した砒素酸化細菌を含む砒素含有スラリーの一部を、バルブ 2 0, 配管 3 4 を經由して 20、第 3 液中膜分離槽 2 2 に返送している。

【 0 3 1 3 】

有効な砒素酸化細菌は、第 2 液中膜分離槽 1 2 の第 2 沈澱部 1 5 から、第 3 液中膜分離槽 2 2 に返送、導入し、再度、栄養源としての窒素やりんを加えて、培養繁殖させて、その後、再び、第 2 液中膜分離槽 1 2 に導入して、砒素の 3 価から 5 価への酸化に役立たせる。

【 0 3 1 4 】

この第 1 1 実施形態では、第 2 処理水ポンプ 1 7 で、第 2 液中膜 1 6 から、配管 1 8 を經由して、前処理装置 3 0、続いて、超純水製造装置 3 1 に処理水を送水している。この第 1 1 実施形態では、処理水を、第 2 処理水ポンプ 1 7 によって前処理装置 3 0 に導入して前処理し、その後さらに、上記処理水を一般的な超純水製造装置 3 1 に導入してリサイクルした。したがって、この第 1 1 実施形態は、特に、排水をリサイクルする必要のある工場に適合するシステムである。 30

【 0 3 1 5 】

前処理装置 3 0 は、具体的には、処理水の水質によって、基本的に決定する必要があるが、一般的には、処理水中の有機物を処理するための活性炭吸着装置、処理水中のイオンを処理するためのイオン交換装置、イオンや微粒子等を処理するための逆浸透膜装置を設置することとなる。

【 0 3 1 6 】

(第 1 2 実施形態)

次に、図 1 2 に、この発明の ガリウム砒素含有排水の処理装置 の第 1 2 実施形態の構成を示す。 40

【 0 3 1 7 】

この第 1 2 実施形態は、前述の第 1 1 実施形態の反応部 2 に、充填材 1 1 と第 2 反応部 1 3 に充填材 2 1 が設置してある点のみが、第 1 1 実施形態と異なる。したがって、この第 1 2 実施形態では、前述の第 1 1 実施形態と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 3 1 8 】

この第 1 2 実施形態では、反応部 2 に充填材 1 1 が配置され、第 2 反応部 1 3 に充填材 2 1 が設置されている。この充填材 1 1 および充填材 2 1 の存在によって、気泡 3 2 がス 50

トレートに空気中に出るのではなく、充填材 1 1 および充填材 2 1 とぶつかることになり、乱流を起こして、排水と pH 調整剤および凝集剤とが円滑に攪拌混合される。

【 0 3 1 9 】

図 1 3 (A), (B) に、この第 1 2 実施形態の第 1 の液中膜分離槽 1, 第 2 の液中膜分離槽 1 2, 第 3 の液中膜分離槽 2 2 での滞留時間のタイムチャートを示す。図 1 3 (A) は、排水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合のタイムチャートであり、図 1 3 (B) は、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合のタイムチャートである。

【 0 3 2 0 】

なお、上記充填材 1 1, 2 1 としては、特に限定しないが、薬品と接触するので、耐薬品性の材料を選定する必要がある。具体的には、プラスチック製のテラレット、ラインミキサー等を選定した。

10

【 0 3 2 1 】

(第 1 実験例)

次に、具体的な実験例として、図 1 に示す第 1 実施形態と同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

【 0 3 2 2 】

この第 1 実験例では、液中膜分離槽 1 の容量を 1 6 0 リットルとした。そして、株式会社クボタの A 4 サイズの液中膜を 1 0 枚使用して実験した。

【 0 3 2 3 】

このとき、流入ガリウム濃度は、かなり変動するものの、約 1 0 0 ppm から 2 0 0 0 ppm の範囲であるが、液中膜分離槽 1 で処理することにより、5 0 0 0 0 ppm の濃度のガリウムをスラリーで得ることができた。

20

【 0 3 2 4 】

(第 2 実験例)

次に、具体的な実験例として、図 1 2 に示す第 1 2 実施形態と同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

【 0 3 2 5 】

この第 2 実験例では、第 1 液中膜分離槽 1 と第 2 液中膜分離槽 1 2 の容量をそれぞれ 1 6 0 リットルとした。そして、それぞれの液中膜分離槽に株式会社クボタの A 4 サイズの液中膜を 1 0 枚ずつ合計 2 0 枚使用して実験した。

30

【 0 3 2 6 】

このとき、流入ガリウム濃度は、かなり変動するものの、約 1 0 0 ppm から約 2 0 0 0 ppm の範囲であるが、液中膜分離槽 1 で処理することにより、約 5 0 0 0 0 ppm の濃度のガリウムを含むスラリーを、第 1 液中膜分離槽 1 のバルブ 1 0 から得ることができた。また、第 2 液中膜分離槽 1 2 のバルブ 1 2 から、約 1 0 0 0 0 ppm の濃度の砒素を含むスラリーを得ることができた。

【 0 3 2 7 】

(第 1 参考例)

図 1 4 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 1 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

40

【 0 3 2 8 】

この第 1 参考例は、化合物半導体工場からの金属含有排水を処理する方法であり、より具体的には、ガリウム排水の処理方法である。さらに、この実施形態では、ガリウム(水酸化ガリウム)と pH 調整剤としてのナトリウムイオンを回収可能な排水処理方法である。

【 0 3 2 9 】

化合物半導体工場でのガリウム排水としては、(1)ダイシング排水、(2)濃厚エッチング排水、(3)水洗水がある。

【 0 3 3 0 】

上記(1), (2), (3)の混合排水すなわち酸性のガリウム排水としての金属含有排水は、第

50

1 反応部 1 0 1 に導入され、pH 調整剤としての水酸化ナトリウムが添加されて反応し、水酸化ガリウムの水酸化物を形成する。この水酸化ガリウムは、次の液中膜分離装置 1 0 2 で濃縮されて、金属水酸化物として排出される。

【 0 3 3 1 】

一方、液中膜分離装置 1 0 2 で分離された処理水は、第 2 反応部 1 0 3 に導入され、この第 2 反応部 1 0 3 において、pH 調整剤としての水酸化ナトリウムが添加されて、pH 調整される。上記処理水は、その後、第 2 反応部 1 0 3 から逆浸透膜分離装置 1 0 4 に導入されて処理される。この逆浸透膜分離装置 1 0 4 では、上記処理水が含有する金属イオンであるナトリウムイオンが、濃縮され、第 1 反応部 1 0 1 に返送されて、酸性の金属含有排水としてのガリウム排水の pH 調整に再利用される。

10

【 0 3 3 2 】

したがって、この第 1 参考例によれば、金属含有排水中のガリウムを、pH 調整剤としての水酸化ナトリウムによって、水酸化ガリウムとし、次に、液中膜分離装置 1 0 2 によって、この水酸化ガリウムを濃縮して回収できる。また、pH 調整剤として水酸化ナトリウムが添加されたことにより、上記排水が含有するナトリウムイオンを、上記逆浸透膜分離装置 1 0 4 で濃縮して、第 1 反応部 1 0 1 に返送することによって、pH 調整剤として再利用できる。これにより、pH 調整剤の使用量を削減してランニングコストを低減できる。

【 0 3 3 3 】

(第 2 参考例)

20

次に、図 1 5 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 2 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【 0 3 3 4 】

この第 2 参考例を実行する排水処理システムは、次の(1),(2)の点のみが前述の第 1 参考例の排水処理システムと異なる。

【 0 3 3 5 】

(1) 液中膜分離装置 1 0 2 の後に、pH 調整剤と凝集剤が添加される第 3 反応部 1 0 6 および第 2 液中膜分離装置 1 0 5 が配置されている。

【 0 3 3 6 】

(2) 逆浸透膜分離装置 1 0 4 の後に超純水製造装置 1 0 7 が配置されている。

30

【 0 3 3 7 】

したがって、この第 2 参考例では、前述の図 1 4 のシステム構成と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 3 3 8 】

化合物半導体工場では、ガリウム砒素を代表とする化合物半導体が使用され、ガリウム砒素排水が排出される。ガリウム砒素排水を確実に処理して得た水を超純水製造装置 1 0 7 の原水として再利用するための方法が、図 1 5 の第 1 4 実施形態である。

【 0 3 3 9 】

この第 2 参考例では、まず、ガリウム砒素排水である金属含有排水中のガリウムを水酸化ガリウムとして、第 1 液中膜分離装置 1 0 2 で分離する。次に、第 1 液中膜分離装置 1 0 2 で得た砒素を含む処理水は、第 3 反応部 1 0 6 に導入され、この第 3 反応部 1 0 6 において、pH 調整剤としての水酸化ナトリウムと凝集剤としての塩化第 2 鉄とが添加されて、反応させられる。そして、次に、上記第 3 反応部 1 0 6 からの処理水は、第 2 液中膜分離装置 1 0 5 に導入され、この第 2 液中膜分離装置 1 0 5 で、上記処理水は、砒素と水に分離される。

40

【 0 3 4 0 】

上記砒素は、第 2 液中膜分離装置 1 0 5 で、濃縮液に移行して、砒素含有スラリーとなる。

【 0 3 4 1 】

一方、上記第 2 液中膜分離装置 1 0 5 で、砒素が分離されて、得た処理水は、第 2 反応

50

部 103 に導入され、この第 2 反応部 103 において、pH 調整剤としての水酸化ナトリウムが添加される。これにより、上記処理水は、pH 調整されてから、逆浸透膜分離装置 104 に導入される。この逆浸透膜分離装置 104 に導入されて得た水は、超純水製造装置 107 に導入されて再利用される。

【0342】

このように、この第 2 参考例によれば、第 1 液中膜分離装置 102 で、排水中のガリウムを水酸化ガリウムとして分離して回収できると共に、第 2 液中膜分離装置 105 で、排水中の砒素を砒素含有スラリーとして分離して回収できる。また、上記逆浸透膜分離装置 104 を通した処理水を、超純水製造装置 107 の原水として使用できると共に、この逆浸透膜分離装置 104 で濃縮した金属(ナトリウムイオン)は、上記第 1 反応部 101 に返送され、PH 調整剤として再利用される。

10

【0343】

(第 3 参考例)

次に、図 16 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 3 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0344】

この第 3 参考例は、図 15 の逆浸透膜分離装置 104 の後に、電気脱イオン装置 108 が配置してある排水処理システムを用いて、排水処理を行う方法である点のみが、前述の第 2 参考例と異なる。したがって、この第 3 参考例では、前述の第 2 参考例で用いた排水処理システムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

20

【0345】

この第 3 参考例では、電気脱イオン装置 108 は、逆浸透膜分離装置 104 の後に配置されていて、逆浸透膜分離装置 104 から導入された処理水の中に溶解しているイオンを、イオン交換膜とイオン交換樹脂を用いて、電氣的に除去している。

【0346】

よって、この第 3 参考例によれば、超純水製造装置 107 に対して、イオンの負荷を低減しているため、超純水製造装置 107 の水質が向上すると同時に、超純水製造装置 107 のランニングコストが下がる。一方、逆浸透膜分離装置 104 と電気脱イオン装置 108 の濃縮水は、ナトリウムイオンを含んでいるので、第 1 反応部 101 に返送してナトリウムイオンを再利用する。これにより、新規の pH 調整剤としての水酸化ナトリウムの使用量を低減できる。

30

【0347】

(第 4 参考例)

次に、図 17 に、この発明のガリウム砒素含有排水の第 4 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0348】

この第 4 参考例は、図 16 の第 3 反応部 106 に、金属酸化細菌培養槽 109 から金属酸化細菌を投入している点のみが、前述の第 3 参考例と異なる。したがって、この第 4 参考例では、前述の第 3 参考例での処理システムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

40

【0349】

この第 4 参考例では、第 3 反応部 106 に、金属酸化細菌培養槽 109 から金属酸化細菌を投入している。

【0350】

これにより、金属含有排水が、ガリウム砒素排水の場合、第 3 反応部 106 で 3 価の砒素が 5 価の砒素になされて、無毒化かつ安定化される。具体的には、上記金属酸化細菌として砒素酸化細菌を第 3 反応部 106 に投入した。

【0351】

なお、酸化工程として、酸化剤を使用する方法もあるが、金属酸化細菌を用いることで、ランニングコストを低減できる。

50

## 【 0 3 5 2 】

## (第 1 3 実施形態)

次に、図 1 8 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 1 3 実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。この排水処理システムは、全体として、ユニット最上部 2 1 とユニット上部 2 2 とで構成されている。このユニット最上部 2 1 は、前処理装置 1 7 と超純水製造装置 1 6 で構成され、ユニット上部 2 2 は、主として液中膜分離槽 1 からなる。

## 【 0 3 5 3 】

この第 1 3 実施形態では、ガリウム砒素、ガリウムリン等を含有する化合物半導体排水を、液中膜分離槽 1 のうちの上部に配置されている反応部 2 に導入し、この反応部 2 に、苛性ソーダ等の pH 調整剤を添加する。

10

## 【 0 3 5 4 】

この液中膜分離槽 1 は、反応部 2、液中膜部 3、沈澱部 4 で構成され、反応部 2 は上部に位置し、pH 計 1 2 が設置されている。また、液中膜部 3 は、中間に配置され、沈澱部 4 は下部に配置されている。

## 【 0 3 5 5 】

上記ガリウム砒素等を含有する酸性の化合物半導体排水は、上記液中膜分離槽 1 の反応部 2 に導入され、苛性ソーダ等の pH 調整剤が添加されて、液中膜部 3 の液中膜 5 の下部に設置してある散気管 8 から吐出する気泡 1 1 によって効率的に攪拌されて混合される。

## 【 0 3 5 6 】

上記反応部 2 での運転条件は、pH 計 1 2 によって制御されるが、反応部 2 内の処理水が pH 4 ~ pH 5 の範囲で管理することが望ましいが絶対ではない。

20

## 【 0 3 5 7 】

この反応部 2 において、効率的に攪拌混合されることによって、排水中に溶解しているガリウムイオンは、水酸化ガリウムとなり、沈殿し易くなる。固形物としてのガリウム粒子は、そのまま沈殿するが沈降速度は遅い。

## 【 0 3 5 8 】

なお、液中膜 5 の下部に設置してある散気管 8 から吐出する気泡は、液中膜 5 の膜表面を常時洗浄しているため、微細な固形物によって、閉塞することはない。液中膜 5 としては、限外濾過膜が該当し、具体的には株式会社クボタ、株式会社ユアサコーポレーション、三菱レーヨン株式会社等の液中膜を選定すれば良い。

30

## 【 0 3 5 9 】

符号 9 は、ブLOWERであり、散気管 8 へ空気を供給している。一般的なルーツブLOWERを選定すればよい。また、符号 2 1 は排水処理ユニットの最上部、符号 2 2 はユニット上部を示す。

## 【 0 3 6 0 】

処理水ポンプ 6 を運転することにより、液中膜 5 で処理水と濃縮物が分離される。この処理水は、配管 7 を通って処理水ポンプ 6 で、次工程をなす砒素リン除去装置 7 8 に導入され、砒素とリンが除去される。砒素とリンが除去された後の処理水は、順に、活性炭吸着装置 1 3、逆浸透膜装置 1 4、電気脱イオン装置 1 5 を経て、超純水製造装置 1 6 に導入されて再利用される。

40

## 【 0 3 6 1 】

一方、活性炭吸着装置 1 3 からの逆洗水は、浮遊物質を含んでいるので、配管 1 8 を通して、反応部 2 に導入されて、処理水として再利用される。

## 【 0 3 6 2 】

また、逆浸透膜装置 1 4 と電気脱イオン装置 1 5 から得られる濃縮水は、配管 1 9 と 2 0 を経由して、反応部 2 に導入される。この濃縮水は、pH 調整剤としての水酸化ナトリウムが反応部 2 に添加されていることに起因して、ナトリウムイオンが含まれているから、水とナトリウムイオンが反応部 2 に導入されて再利用されることとなる。

## 【 0 3 6 3 】

50

この実施形態では、上記液中膜分離槽 1 の立体的な構造を活用し、(1)上部の反応部 2 で反応させ、(2)中間部の液中膜部 3 で液中膜濃縮し、(3)下部の沈澱部 4 で水酸化物の持つ比重により沈澱濃縮している。

【0364】

(第14実施形態)

次に、図19に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第14実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0365】

この第14実施形態は、図19の液中膜分離槽 1 の下方に、第2液中膜分離槽 24 を配置している点と、液中膜分離槽 1 の反応部 2 に充填材 23 が充填されている点のみが、前述の第13実施形態を実行するシステムと異なる。したがって、この第14実施形態では、前述の第13実施形態を実行するシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

10

【0366】

この第14実施形態では、第2液中膜分離槽 24 が第1液中膜分離槽 1 の下方に配置された排水処理システムを使用する。この第2液中膜分離槽 24 は、上から反応部 25、第2液中膜部 26、沈澱部 27 が順に配置されて、構成されている。なお、符号 32 は、第2液中膜分離槽 24 を示し、排水処理ユニットの下部を示している。

【0367】

この第14実施形態では、液中膜分離槽 1 で濃縮して沈殿した濃縮液としての水酸化ガリウムを、第2液中膜分離槽 24 でさらに物理的に濃縮することができる。第2液中膜分離槽 24 は、pH計 12 が設置された反応部 25 を備えている。この反応部 25 の役目は、水酸化ガリウムを曝気によって攪拌して第2液中膜 28 での濃縮分離を効果的に実施させることである。

20

【0368】

また、液中膜分離槽 1 の反応部 2 に充填材 23 が充填されていることにより、pH計 12 が設置された反応部 2 内において、乱流をおこし、反応部 2 での、pH調整剤と化合物半導体排水との反応効率を高めることができる。

【0369】

この充填材 23 としては、反応部 2 における反応効率を向上させるものならば特に限定しないが、耐薬品性の材質を選定すればよい。具体的には、テラレット等がある。

30

【0370】

なお、反応部 25 における pH計 12 の設置目的は、単に反応部 25 内の pH を監視するためのものである。

【0371】

(第15実施形態)

次に、図20に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第15実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0372】

この第15実施形態は、次の(1),(2)の点で、前述の第14実施形態で用いた排水処理システムと異なる排水処理システムを用いて実行される。

40

【0373】

(1) 図19に示した液中膜分離槽 1 と第2液中膜分離槽 24 とは別に、液中膜 5 と第2液中膜 28 からの分離水が、反応部 34 に充填材 23 を充填した第3液中膜分離槽 33 に導入される点

(2) 上記第3液中膜分離槽 33 からの濃縮液をさらに濃縮するための第4液中膜分離槽 40 を備える点

したがって、この第15実施形態の排水処理方法では、前述の第14実施形態で使用した排水処理システムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0374】

50

この第15実施形態では、図19の第14実施形態での液中膜5と液中膜28からの分離水を、第3液中膜分離槽33の反応部34に導入する。この反応部34には、充填材23が充填されている。この第3液中膜分離槽33の反応部34では、処理水中に溶解している砒素やリンを、pH調整剤と塩化第2鉄等の凝集剤によって反応させて、フロック状態とし、次いで、第3液中膜37によって、水と濃縮液に分離している。

【0375】

この第3液中膜37によって分離された水は、ポンプ50により、活性炭吸着装置13に導入されて、前処理装置17で処理され、第14実施形態と同様に、超純水製造装置16に対する原水としてリサイクルされる。

【0376】

一方、第3液中膜37によって分離した濃縮液は、第3液中膜分離槽33の第3沈澱部36で沈殿、濃縮され、この沈殿、濃縮された濃縮液は、重力で、第4液中膜分離槽40に導入され、さらに、第4液中膜44と第4沈澱部43で濃縮されて高濃度砒素およびリン含有スラリーとなる。

【0377】

そして、第4液中膜44で分離された水は、ポンプ51によって、活性炭吸着装置13に導入されて、第14実施形態と同様に、超純水製造装置16に対する原水としてリサイクルされる。

【0378】

(第16実施形態)

次に、図21に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第16実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0379】

この第16実施形態は、図21に示す第5液中膜分離槽52が追加設置されている排水処理システムを使用する点のみが、前述の第15実施形態と異なる。

【0380】

したがって、この第16実施形態では、前述の第15実施形態での排水処理システムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0381】

この第16実施形態では、第5液中膜分離槽52を備え、この第5液中膜分離槽52には、第5液中膜53が設置されている。また、符号58は、第5沈澱部を示し、符号57は、第5液中膜部を示している。

【0382】

この第5液中膜分離槽52には、ガリウム砒素等の化合物半導体排水の一部と現像排水とが導入されている。また、この第5液中膜分離槽52は、散気管55から吐出する空気によって曝気されているので、現像排水の有機物を栄養源として微生物が時間の経過と共に繁殖してくる。そして、ガリウム砒素等の化合物半導体排水の一部が導入されることで、排水中の砒素をベースに、砒素酸化細菌が発生することとなる。

【0383】

この第16実施形態で用いている排水処理装置を短時間に立ち上げる場合には、あらかじめ、別の場所で砒素酸化細菌を培養繁殖させておいて、次に、この砒素酸化細菌を、第5液中膜分離槽52に投入して、砒素酸化細菌を早期に繁殖させることもできる。

【0384】

そして、この第5液中膜分離槽52で繁殖させた砒素酸化細菌を、第3液中膜分離槽33に導入して、液中膜分離槽1の液中膜5からの分離水と混合して、3価の砒素を、砒素酸化細菌で5価に酸化して安定化させる。

【0385】

この第3液中膜分離槽において、安定な5価の砒素として、濃縮分離できる。また、薬品としての酸化剤を使用しないので、ランニングコストを低減することができる。

【0386】

10

20

30

40

50

## (第17実施形態)

次に、図22に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第17実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0387】

この第17実施形態は、図21の第3沈澱部36の沈殿濃縮液の一部を第5液中膜分離槽52に返送している点のみが、第16実施形態と異なる。したがって、この第17実施形態では、図21の排水処理システムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0388】

この第17実施形態では、第3沈澱部36の沈殿濃縮液の一部を、第5液中膜分離槽52に返送する。これによって、砒素酸化細菌をリサイクルして、砒素酸化細菌を有効利用している。結果的には、第17実施形態のシステム内で、砒素酸化細菌を一定濃度に保つことができる。また、第5液中膜分離槽52内での砒素酸化細菌の培養速度を速めることができる。

【0389】

なお、図28(A)に、この第17実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合のタイミングチャートを示し、図28(B)に、この第17実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合のタイミングチャートを示す。図28(A)と図28(B)とを参照すれば分かるように、低濃度の場合には、通常濃度の場合と比較して、液中膜分離槽および第2液中膜分離槽での滞留時間を2分の1に短縮している。

【0390】

## (第18実施形態)

次に、図23に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第18実施形態で使用する排水処理システムの構成を示す。

【0391】

この第18実施形態は、図22に示した第5液中膜分離槽52の第5沈澱部58で沈殿濃縮した液を、配管60を経由して、液中膜分離槽1に返送している点のみが、前述の第17実施形態と異なる。したがって、この第18実施形態では、前述の第17実施形態での排水処理システムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0392】

この第18実施形態では、第5液中膜分離槽52の第5沈澱部58で沈殿濃縮した液を、配管60を経由して、液中膜分離槽1に返送し、液中の砒素酸化細菌を使用して化合物半導体排水中の有機物を処理している。この砒素酸化細菌は、砒素の酸化を行うのは当然として、微生物であることから、排水中の有機物も分解処理できる。

【0393】

なお、図27(A)に、この第18実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合のタイミングチャートを示し、図27(B)に、この第18実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合のタイミングチャートを示す。図27(A)と図27(B)を比較すれば分かるように、低濃度の場合には、通常濃度の場合に比べて、第3および第4液中膜分離槽での滞留時間が、1時間だけ短くしている。

【0394】

## (第19実施形態)

次に、図24に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第19実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0395】

この第19実施形態は、図18の液中膜分離槽1の下部に蒸発装置79を配置している点のみが、図18に示す第13実施形態での排水処理システムと異なる。したがって、この第19実施形態では、前述の第13実施形態でのシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0396】

10

20

30

40

50

この第19実施形態では、第13実施形態での液中膜分離槽1から得られる沈殿濃縮液すなわち水酸化ガリウムを、蒸発装置79によって、短時間に希望の濃度まで濃縮することができる。

【0397】

(第20実施形態)

次に、図25に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第20実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0398】

この第20実施形態は、図21(第16実施形態)において、第2液中膜分離槽24と第4液中膜分離槽40の代替設備として、蒸発装置79,79を配置している排水処理システムを使用している点のみが、第16実施形態と異なる。したがって、この第20実施形態では、前述の第16実施形態でのシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0399】

この第20実施形態では、液中膜分離槽1から得られる沈殿濃縮液すなわち水酸化ガリウムを、蒸発装置79によって、短時間で希望の濃度まで濃縮できる。また、第3液中膜分離槽33から得られる沈殿濃縮液である砒素リン含有スラリーを蒸発装置79により、短時間で希望の濃度まで濃縮できる。

【0400】

(第21実施形態)

次に、図26に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第21実施形態を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0401】

この第21実施形態では、流入水が、過酸化水素(過水)含有ガリウム砒素,ガリウムリン等化合物半導体排水である点のみが、第18実施形態と異なる。前述の第18実施形態では、図23に示すように、流入水が、ガリウム砒素、ガリウムリン等化合物半導体排水である。したがって、この第21実施形態では、前述の第18実施形態でのシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0402】

この第21実施形態では、流入水が、過酸化水素(過水)含有ガリウム砒素、ガリウムリン等化合物半導体排水であるので、排水中に過酸化水素(過水)が含まれている。

【0403】

また、この第21実施形態では、液中膜分離槽1と第2液中膜分離槽24に、砒素酸化細菌が導入されているので、時間の経過とともに微生物濃度が上昇して、一部、嫌気性微生物も繁殖してくる。そして、嫌気性微生物が持つ還元性により、酸化剤としての過酸化水素(過水)が分解される。

【0404】

排水中の過酸化水素が分解されれば、超純水製造装置への原水としてリサイクルし易くなる。超純水製造装置への原水としてリサイクルし易くなる水質項目とは、過酸化水素以外のイオン、有機物、微粒子等全ての水質項目が処理されていることを意味している。

【0405】

(第3実験例)

次に、具体的な実験例として、図18に示す第13実施形態と同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

【0406】

この第3実験例では、液中膜分離槽1の容量を160リットルとした。そして、株式会社クボタのA4サイズの液中膜を10枚使用して実験した。

【0407】

このとき、流入化合物半導体排水中のガリウム濃度は、かなり変動するものの、約100ppmから2000ppmの範囲であるが、液中膜分離槽1で処理することにより、5000

10

20

30

40

50

0 ppmの濃度のガリウムをスラリーで得ることができた。

【0408】

そして、液中膜5から得た分離水を、砒素、リン除去装置および一連の前処理装置に導入して処理し、超純水製造装置の原水として再利用した。

【0409】

(第4実験例)

次に、具体的な実験例として、図19に示す第14実施形態と同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

【0410】

この第4実験例では、液中膜分離槽1と第2液中膜分離槽24の容量をそれぞれ160リットルとした。そして、それぞれの液中膜分離槽に株式会社クボタのA4サイズの液中膜を10枚づつ合計20枚使用して実験した。

【0411】

このとき、流入ガリウム濃度は、かなり変動するものの、約100ppmから約2000ppmの範囲であるが、液中膜分離槽1と第2液中膜分離槽24で処理することにより、約8000ppmの濃度のガリウムを含むスラリーを得ることができた。

【0412】

(第5参考例)

図29に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第5参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0413】

この第5参考例は、化合物半導体工場からの金属含有排水を処理する方法であり、より具体的には、ガリウム排水の処理方法であり、かつ、ガリウム(水酸化ガリウム)とpH調整剤としてのナトリウムイオンの回収方法でもある。

【0414】

化合物半導体工場でのガリウム排水としては、(1)ダイシング排水、(2)濃厚エッチング排水、(3)水洗水がある。

【0415】

上記(1)、(2)、(3)の混合排水、すなわち酸性のガリウム排水としての金属含有排水は、第1pH調整槽401に導入されて、pH調整剤としての水酸化ナトリウムが添加されて反応し、水酸化ガリウムの水酸化物を形成する。この水酸化ガリウムは、付着沈澱部と振動板を有する多段型液中膜分離装置402で濃縮されて、金属水酸化物(水酸化ガリウム)として排出される。

【0416】

この多段型液中膜分離装置402は、後の第9参考例で説明する図33に示す多段型液中膜分離槽81と同じ構造である。この多段型液中膜分離槽81の構造は、後の第9参考例で詳しく説明するが、上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による水酸化ガリウムの水酸化物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈澱部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する。

【0417】

この多段型液中膜分離装置402によれば、後の第9参考例(図33)で説明するように、多量の水酸化ガリウムの水酸化物を、効率的に濃縮して、処理能力を向上できる。

【0418】

上記多段型液中膜分離装置402で分離された処理水は、第2pH調整槽403に導入され、この第2pH調整槽403において、pH調整剤としての水酸化ナトリウムが添加されてpH調整される。次に、この第2pH調整槽403でpH調整された処理水は、逆浸透膜分離装置404に導入されて、処理される。

【0419】

この逆浸透膜分離装置404において、濃縮されたナトリウムイオンは、第1pH調整槽401に返送されて、酸性の金属含有排水としてのガリウム排水のpH調整に再利用さ

10

20

30

40

50

れる。これにより、pH調整剤に起因するナトリウムイオンをリサイクルでき、pH調整剤の使用量を削減できる。

【0420】

(第6参考例)

次に、図30に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第6参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0421】

この第6参考例は、前述の第5参考例と比較して、次の(1),(2)の点のみが、相異なる。

【0422】

(1) 図29の多段型液中膜分離装置402の後に、pH調整剤と凝集剤が添加される反応槽406と、付着沈澱部と振動板を有する第2の多段型液中膜分離装置405が配置されている点。この第2の多段型液中膜分離装置405は、後の第11参考例で説明する図35に示す多段型液中膜分離槽80と同じ構造である。この多段型液中膜分離槽80の構造は、後の第11参考例で詳しく説明するが、上下複数段に配設された液中膜と、上記液中膜の下方に配置されて、上記反応による水酸化ガリウムの水酸化物を充填材に付着させて沈殿させる付着沈澱部と、上記液中膜を振動させる振動板とを有する。

【0423】

(2) 逆浸透膜分離装置404の後に、超純水製造装置407が配置してある点。

【0424】

したがって、前述の第5参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0425】

化合物半導体工場では、ガリウム砒素を代表とする化合物半導体が使用され、ガリウム砒素排水が排出される。この図30の第6参考例は、ガリウム砒素排水を確実に処理して得た水を超純水製造装置407の原水として再利用するものである。

【0426】

この第6参考例では、まず、ガリウム砒素排水である金属含有排水中のガリウムを水酸化ガリウムとして、第1の多段型液中膜分離装置402で分離する。次に、上記付着沈澱部と振動板を有する多段型液中膜分離装置102で得た砒素を含む処理水は、反応槽406に導入され、この反応槽406において、pH調整剤としての水酸化ナトリウムと凝集剤としての塩化第2鉄とが添加されて反応させられる。

【0427】

次に、上記反応槽406からの処理水は、付着沈澱部と振動板を有する第2の多段型液中膜分離装置405で、砒素と水に分離される。この砒素は、上記第2の多段型液中膜分離装置405で、濃縮液に移行して、金属含有スラリーとしての砒素含有スラリーとなる。

【0428】

また、第2の多段型液中膜分離装置405で、砒素を分離して得た水は、第2pH調整槽403に導入され、この第2pH調整槽403において、pH調整剤としての水酸化ナトリウムが添加されて、pH調整され、逆浸透膜分離装置404に導入される。そして、この逆浸透膜分離装置404に導入して得た水を、超純水製造装置107にて再利用する。

【0429】

なお、上記逆浸透膜分離装置404によって得た濃縮液に含まれるナトリウムイオンは、第1pH調整槽401に返送されてpH調整剤として再利用される。すなわち、ナトリウムイオンをpH調整剤としてリサイクルできる。

【0430】

(第7参考例)

次に、図31に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第7参考例を実行する

排水処理システムの構成を示す。

【0431】

この第7参考例は、図30の逆浸透膜分離装置404の後に、電気脱イオン装置408が配置したシステムを用いている点のみが、前述の第6参考例と異なる。したがって、この第7参考例では、前述の第6参考例で使用する処理システムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0432】

この第7参考例では、電気脱イオン装置408は、逆浸透膜分離装置404の後に配置されて、イオン交換膜とイオン交換樹脂を用いて、水の中に溶解しているイオンを電氣的に除去している。

【0433】

よって、超純水製造装置407に対して、イオンのな負荷を低減しているので、超純水製造装置407の水質が向上すると同時に、超純水製造装置407のランニングコストが下がる。一方、逆浸透膜分離装置404と電気脱イオン装置408の濃縮水は、ナトリウムイオンを含んでいるので、第1反応部401に返送して、ナトリウムイオンを再利用し、新規のpH調整剤としての水酸化ナトリウムの使用量を低減する。

【0434】

(第8参考例)

次に、図32に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第8参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0435】

この第8参考例は、図31の第3反応部406に、金属酸化細菌培養槽409から金属酸化細菌を投入している点と、電気脱イオン装置408からの処理水を超純水製造装置410に導入する点とが、前述の第7参考例と異なる。したがって、この第8参考例では、前述の第7参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0436】

この第8参考例では、金属酸化細菌培養槽409から、第3反応部406に、金属酸化細菌として砒素酸化細菌を投入している。これが酸化工程をなし、金属含有排水がガリウム砒素排水である場合、第3反応槽406で、3価の砒素を5価にして、無毒化かつ安定化することができる。

【0437】

なお、酸化工程で酸化剤を使用する方法もあるが、金属酸化細菌を第3反応槽406へ投入することで、酸化工程でのランニングコストを低減できる。

【0438】

(第9参考例)

次に、図33に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第9参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0439】

この第9参考例では、ガリウム砒素、ガリウムリン等の化合物半導体排水を、pH調整槽90に導入して、苛性ソーダ等のpH調整剤を添加する。このpH調整槽90には、攪拌機88が設置されていて、機械的な攪拌によって、水酸化ガリウムを形成する。形成された水酸化ガリウムは、沈殿し易くなることと、水酸化物であるためフロック状となり充填材に付着しやすくなる。

【0440】

このpH調整槽90における水酸化ガリウムを含む排水は、pH調整槽ポンプ87によって、多段液中膜分離槽81の下部に位置する付着沈殿部84に、流入管91から導入される。付着沈殿部84は、充填材72が上部に配置され、その下に、充填材72に付着した金属水酸化物としての水酸化ガリウムを定期的に空気洗浄するための散気管98が設置されている。この散気管98は、空気配管によって、ブローワー77に接続されている。このブローワー77としては、一般的なルーツブローワーを選定すればよい。

10

20

30

40

50

## 【0441】

また、この付着沈澱部84の下部は、水酸化ナトリウムを沈殿させるための沈澱部92で構成されている。この沈澱部92に沈澱した水酸化ナトリウムは、バルブ93から取り出すことができる。

## 【0442】

この第9参考例では、付着沈澱部84で1次処理された排水は、次に、液中膜部83に移動して、液中膜85によって、水と濃縮液とに分離される。液中膜85は、処理能力を向上させるため、図33に示すように、上下3段に配置された多段液中膜部83を使用した。

## 【0443】

この液中膜85は、散気管98から吐出する空気によって、空気洗浄されているものの、時間の経過とともに、能力が低下してくる。その際は、この液中膜部83に、ユニット収納されている液中膜85を、水平に平行移動させて、液中膜取出し開口部96から取出し、新しい液中膜85と交換することができる。

## 【0444】

また、上記液中膜85を多段に配置する理由としては、多段液中膜分離槽81を、工場建屋内に設置する必要がある場合、面積当たりの処理能力を向上させて、工場建屋内の必要面積を最小限とするためである。

## 【0445】

また、液中膜部83には、振動板101が上下3段に配置され、この振動板101を、可変型周波数発信器99から信号線100を経由して入力される信号によって、振動させる。この振動は、排水を媒介にして、液中膜85を振動させて、液中膜85の処理能力を向上させることができる。

## 【0446】

上記可変型周波数発信機99は、信号線100によって結線されている上記振動板101の駆動部(図示せず)に所定周波数の信号を入力することによって、上記振動板101を振動させる。また、上記可変型周波数発信機99は、その出力信号を可変することで、振動板101の振動幅を調節することができ、これにより、液中膜85の処理能力を変えることができる。

## 【0447】

また、液中膜部83に設置してある散気管98から吐出する空気すなわち気泡によって、上下3段構成の液中膜5の全てを、効率的に洗浄できる。

## 【0448】

なお、上記液中膜85の下部に設置してある散気管98から吐出する気泡は、液中膜85の膜表面を常時洗浄しているため、微細な固形物によって、閉塞することはない。また、液中膜85としては、株式会社クボタ、株式会社ユアサコーポレーション、栗田工業株式会社、三菱レーヨン株式会社等の液中膜を選定すれば良い。

## 【0449】

そして、上部82に設置してあるpH計97によって、多段液中膜分離槽81内のpHを測定し、この測定したpH値に基づいて、上記pH調整槽90に添加するpH調整剤の量を調整すればよい。このpH調整槽90の運転条件は、pH計89によって、制御される(制御線は図示せず)が、槽内のpH4～pH5の範囲で管理することが望ましいが絶対ではない。

## 【0450】

また、上記液中膜部83に設置してある液中膜85は、配管やチューブによって処理水ポンプ86と連結されており、この処理水ポンプ86から、膜分離された水を得ることができる。この処理水ポンプ86を運転することによって、液中膜85で水と濃縮物が分離されて、水は配管やチューブを通過して処理水ポンプ86で、次工程である砒素リン除去装置78に導入され、砒素とリンが除去される。

## 【0451】

この砒素リン除去装置 7 8 で、処理水から砒素とリンが除去された後の水は、前処理装置 1 7 を構成する活性炭吸着装置 1 3、逆浸透膜装置 1 4、電気脱イオン装置 1 5 を順に経て、超純水製造装置 1 6 に導入されて再利用される。

【 0 4 5 2 】

一方、活性炭吸着装置 1 3 からの逆洗水は、浮遊物質を含んでいるが、水をリサイクルするため、配管 1 8 で、pH 調整槽 9 0 に返送、導入されて、水が再利用される。

【 0 4 5 3 】

また、逆浸透膜装置 1 4 と電気脱イオン装置 1 5 からの濃縮水は、pH 調整剤としての水酸化ナトリウムが pH 調整槽 9 0 に添加されていることによって、ナトリウムイオンが含まれているから、それぞれ、配管 1 9、2 0 から、pH 調整槽 9 0 に導入されて、水とナトリウムイオンが再利用される。

10

【 0 4 5 4 】

なお、図 4 2 (A) に、この第 9 参考例における、排水水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合での、液中膜分離槽 8 1 および第 2 液中膜分離槽 1 2 4 での各滞留時間を表すタイミングチャートを示す。また、図 4 2 (B) に、この第 9 参考例における、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合での、液中膜分離槽 8 1 および第 2 液中膜分離槽 1 2 4 での各滞留時間を表すタイミングチャートを示す。図 4 2 (A) と図 4 2 (B) を比較参照すれば分かるように、低濃度の場合には、各液中膜分離槽 8 1、1 2 4 での滞留時間を 2 分の 1 に短縮させた。

【 0 4 5 5 】

20

(第 1 0 参考例)

次に、図 3 4 に、この発明の ガリウム砒素含有排水の処理方法 の第 1 0 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【 0 4 5 6 】

この第 1 0 参考例は、図 3 3 の多段液中膜分離槽 8 1 の下方に、第 2 液中膜分離槽 1 2 4 を配置したシステムとしている点のみが、前述の第 5 実施形態と異なる。したがって、この第 1 0 参考例では、前述の第 9 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 4 5 7 】

この第 1 0 参考例では、多段液中膜分離槽 8 1 の下方に、第 2 液中膜分離槽 1 2 4 を配置した排水処理システムを採用している。この第 2 液中膜分離槽 1 2 4 は、第 2 上部 1 2 5、第 2 液中膜部 1 2 6、第 2 沈澱部 1 2 7 が上から下へ順に配設されて構成されている。

30

【 0 4 5 8 】

この第 2 液中膜分離槽 1 2 4 は、多段液中膜分離槽 8 1 で濃縮沈殿した濃縮液としての水酸化ガリウムを、さらに、物理的に濃縮することができる。

【 0 4 5 9 】

この第 2 液中膜分離槽 1 2 4 は、pH 計 1 2 1 が設置された第 2 上部 1 2 5 を有し、この第 2 上部 1 2 5 は、第 2 液中膜分離槽 1 2 4 内の pH を管理する役目を果している。第 2 液中膜分離槽 1 2 4 内の第 2 液中膜部 1 2 6 には、第 2 液中膜 1 2 8 が設置され、水酸化ガリウムを曝気によって攪拌して、水と濃縮液との濃縮分離を効果的に実施している。この曝気は、ブローヤ 1 3 1 から発生する空気を、散気管 1 2 9 から吐出させることによって行われる。

40

【 0 4 6 0 】

また、第 2 沈澱部 1 2 7 は、単に水酸化ガリウムを沈殿濃縮するための沈澱部であり、この第 2 沈澱部 1 2 7 に沈殿した水酸化ガリウムは、バルブ 1 3 0 から取り出すことができる。

【 0 4 6 1 】

また一方、第 2 液中膜分離槽 1 2 4 内で分離された水は、処理水ポンプ 8 6 によって、液中膜部 3 で分離された水と合流させて、上記砒素リン除去装置 7 8 に導入されて処理さ

50

れる。

【0462】

(第11参考例)

次に、図35に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第11参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0463】

この第11参考例は、上述の第10参考例の多段液中膜分離槽81と第2液中膜分離槽124とは別に、液中膜85と第2液中膜分離槽124(詳細は図示せず)からの分離水を、pH調整剤と凝集剤が添加される第2pH調整槽90に導入した後、第3液中膜分離槽80と第4液中膜分離槽140に導入して処理している。この第11参考例は、この点だけが、前述の第10参考例と異なる。したがって、この第11参考例では、前述の第10参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

10

【0464】

この第11参考例では、第2pH調整槽90においては、攪拌機88とpH計89とpH調整槽ポンプ87が設置され、砒素やリンを含む上記分離水をpH調整しながら、凝集剤としての塩化第二鉄を添加して水酸化鉄のフロックを形成させる。

【0465】

そして、砒素やリンは水酸化鉄のフロックと共に、pH調整槽ポンプ87によって、第3多段液中膜分離槽80の第3付着沈殿部136に導入される。そこで、砒素やリンは、水酸化鉄のフロックが沈殿する際に、共に沈殿(共沈)することとなり、沈殿して第4液中膜分離槽140に導入される。

20

【0466】

一方、沈殿しない砒素やリンを含む水酸化鉄のフロックは、第1の多段液中膜分離槽81における水酸化ガリウムと同様の内容で、第3多段液中膜分離槽80で処理される。

【0467】

すなわち、この第11参考例では、pH調整槽90で、砒素やリンをpH調整剤と塩化第2鉄等の凝集剤によって反応させて、フロック状態とし、第3多段液中膜分離槽80に導入して、液中膜85によって、水と濃縮液に分離している。第3の多段液中膜分離槽80の液中膜85によって分離した水は、処理水ポンプ86によって、活性炭吸着装置13に導入されて、第10参考例と同様に、超純水製造装置16に対する原水としてリサイクルされる。

30

【0468】

一方、沈殿して第4液中膜分離槽140に導入された砒素やリンを含む水酸化鉄のフロックは、さらに濃縮されて高濃度砒素リン含有スラリーとなる。この第4液中膜分離槽140の構造は、詳細に図示しないが、上記第2液中膜分離槽124と同様である。

【0469】

そして、この第4液中膜分離槽140で分離された水は、活性炭吸着装置13に導入されて、第10参考例と同様に、超純水製造装置16に対する原水としてリサイクルされる。

【0470】

この第11参考例によれば、上記第1～第4中膜分離槽81,124,80,140によって、排水の処理能力を向上させることができると同時に、上記第1と第3液中膜分離槽81,80でもって、2種の金属(ガリウムと砒素)を分離した後、この2種の金属(ガリウムと砒素)も、2段の液中膜分離槽(第2液中膜分離槽124と第4液中膜分離槽140)で、それぞれ、濃縮できる。こうして、この実施形態によれば、エネルギーを極力消費せずに、上記2種の金属を濃縮できる。

40

【0471】

(第12参考例)

次に、図36に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第12参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

50

## 【0472】

この第12参考例は、図35の構成に追加して、第5液中膜分離槽152が設置されている点のみが、前述の第11参考例でのシステム構成と異なる。したがって、この第12参考例では、前述の第11参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

## 【0473】

この第12参考例では、第11参考例での排水処理システムに、第5液中膜153が設置された第5液中膜分離槽152が付加されている。

## 【0474】

この第5液中膜分離槽152には、現像排水とガリウム砒素等の化合物半導体排水の一部が導入されている。また、第5液中膜分離槽152は、散気管155から吐出する空気によって曝気されているので、現像排水の有機物を栄養源として微生物が時間の経過と共に繁殖してくる。

10

## 【0475】

そして、この第5液中膜分離槽152には、ガリウム砒素等の化合物半導体排水の一部が導入されるので、排水中の砒素をベースに砒素酸化細菌が発生することとなる。

## 【0476】

この第12参考例の排水処理方法で使用している排水処理装置を、短時間に立ち上げる場合には、別の場所で砒素酸化細菌を培養繁殖させておいて、これを第5液中膜分離槽152に投入して早期に繁殖させることもできる。

20

## 【0477】

そして、第5液中膜分離槽152で繁殖させた砒素酸化細菌を、pH調整槽90を介して、第3多段液中膜分離槽80に導入して、多段液中膜分離槽81の液中膜85からの分離水と混合して、3価の砒素を砒素酸化細菌で5価に酸化して安定化させることができる。この5価に酸化して安定化した砒素は、その後、前述の第11参考例と同様の内容で処理されることとなる。

## 【0478】

この第12参考例によれば、培養濃縮した砒素酸化細菌を第3液中膜分離槽80に導入するので、この第3液中膜分離槽80において、砒素酸化細菌によって、3価の砒素を安定な5価の砒素として、濃縮分離でき、また、薬品としての酸化剤を使用することがないので、ランニングコストを低減できる。

30

## 【0479】

また、上記砒素酸化細菌は、第5液中膜分離槽152において、例えば化合物半導体製造プロセスから発生する現像排水中の有機物を栄養に繁殖し、また、化合物半導体排水に含まれる砒素をベースとして繁殖させているので、培養においてもコストのかかる栄養剤を使用することなく、ランニングコストを低減できる。

## 【0480】

(第13参考例)

次に、図37に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第13参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

40

## 【0481】

この第13参考例は、図36の第3沈澱部136の沈澱濃縮液の一部を第5液中膜分離槽152に返送しているシステムを採用している点のみが、前述の第12参考例と異なる。したがって、この第13参考例では、前述の第12参考例と同じ構成の部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

## 【0482】

この第13参考例では、第3沈澱部136での沈澱濃縮液の一部を、第5液中膜分離槽152に返送して、砒素酸化細菌をリサイクルする。これにより、砒素酸化細菌を有効利用している。結果的には、この第13参考例のシステム内で、砒素酸化細菌を一定濃度に保つことができる。

50

## 【 0 4 8 3 】

(第 1 4 参考例)

次に、図 3 8 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 1 4 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

## 【 0 4 8 4 】

この第 1 4 参考例は、図 3 7 における第 5 液中膜分離槽 1 5 2 の第 5 沈澱部 1 6 1 で沈殿濃縮した液を、第 1 の多段液中膜分離槽 8 1 に返送している点のみが、前述の第 1 3 参考例と異なる。したがって、この第 1 4 参考例では、前述の第 1 3 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

## 【 0 4 8 5 】

この第 1 4 参考例では、第 5 液中膜分離槽 1 5 2 の第 5 沈澱部 1 6 1 で沈殿濃縮した液を、第 1 pH 調整槽 9 0 を経由して、第 1 多段液中膜分離槽 8 1 に返送し、液中の砒素酸化細菌を使用して化合物半導体排水中の有機物を処理している。砒素酸化細菌は、砒素を酸化するのは当然として、微生物であることから、排水中の有機物も分解処理する。

## 【 0 4 8 6 】

この第 1 4 参考例によれば、砒素酸化細菌を、第 1 の液中膜分離槽 8 1 および第 3 の液中膜分離槽 8 0 に導入して、砒素酸化細菌が持つ有機物分解能力を利用して、3 価の砒素を安定な 5 価の砒素とすることだけでなく、排水中の有機物をも分解して、より超純水製造装置に対する水質上の有機物負荷を低減することができる。

## 【 0 4 8 7 】

(第 1 5 参考例)

次に、図 3 9 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 1 5 参考例を行う排水処理システムの構成を示す。

## 【 0 4 8 8 】

この第 1 5 参考例は、図 3 3 における多段液中膜分離槽 8 1 の下方に蒸発装置 1 7 9 を配置したシステムを採用している点のみが、前述の第 9 参考例と異なる。したがって、この第 1 5 参考例では、前述の第 9 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

## 【 0 4 8 9 】

この第 1 5 参考例では、第 9 参考例の液中膜分離槽 8 1 から得られる沈殿濃縮液すなわち水酸化ガリウムを蒸発装置 1 7 9 によって、短時間で希望の濃度まで濃縮することができる。

## 【 0 4 9 0 】

(第 1 6 参考例)

次に、図 4 0 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 1 6 参考例を行う排水処理システムの構成を示す。

## 【 0 4 9 1 】

この第 1 6 参考例は、図 3 6 (第 1 2 参考例)の第 2 液中膜分離槽 1 2 4 と第 4 液中膜分離槽 1 4 0 の代替設備として蒸発装置 7 9 を配置している排水処理システムを使用する点のみが、前述の第 1 2 参考例と異なる。したがって、この第 1 6 参考例では、前述の第 1 2 参考例におけるシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

## 【 0 4 9 2 】

この第 1 6 参考例では、第 1 の液中膜分離槽 8 1 と第 3 液中膜分離槽 8 0 から得られる沈殿濃縮液すなわち水酸化ガリウムおよび砒素リン含有スラリーを、蒸発装置 7 9 , 7 9 によって、短時間で希望の濃度まで濃縮することができる。

## 【 0 4 9 3 】

(第 1 7 参考例)

次に、図 4 1 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 1 7 参考例の構成を示す。

## 【 0 4 9 4 】

10

20

30

40

50

図38で説明した第14参考例では、流入水がガリウム砒素、ガリウムリン等化合物半導体排水であるのに対して、この第17参考例では、流入水が過酸化水素(過水)含有ガリウム砒素、ガリウムリン等化合物半導体排水である点のみが、第14参考例と異なる。したがって、この第17参考例では、前述の第14参考例におけるシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0495】

この第17参考例では、流入水が過酸化水素(過水)含有ガリウム砒素、ガリウムリン等化合物半導体排水であるので、排水中に過酸化水素(過水)が含まれている。

【0496】

この第17参考例では、第1の液中膜分離槽81と第2液中膜分離槽124に、砒素酸化細菌が導入されているので、時間の経過とともに微生物濃度が上昇して、嫌気性微生物も部分的に繁殖してくる。そして、この嫌気性微生物が持つ還元性によって、酸化剤としての過酸化水素(過水)が分解される。

10

【0497】

こうして、排水中の過酸化水素が分解されれば、超純水製造装置16への原水としてリサイクルされやすくなる。この超純水製造装置16への原水としてリサイクルされやすくなる水質項目としての、過酸化水素以外のイオン、有機物、微粒子等全ての水質項目が処理されていることを意味している。

【0498】

(第5実験例)

20

次に、具体的な実験例として、図33に示す第9参考例で用いたのと同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

【0499】

この第5実験例では、多段液中膜分離槽81の容量を160リットルとした。そして、株式会社クボタのA4サイズの液中膜を10枚使用して実験した。

【0500】

このとき、流入化合物半導体排水中のガリウム濃度は、かなり変動するものの、約100ppmから2000ppmの範囲であるが、多段液中膜分離槽81で処理することによって、5000ppmの濃度のガリウムをスラリーで得ることができた。

【0501】

30

そして、液中膜85から得た分離水を砒素、リン除去装置78および一連の前処理装置17に導入して処理し、超純水製造装置16の原水として再利用した。

【0502】

(第6実験例)

次に、具体的な実験例として、図34に示す第10参考例で用いたのと同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

【0503】

この第6実験例では、多段液中膜分離槽81と第2液中膜分離槽124の容量をそれぞれ160リットルとした。

【0504】

40

そして、それぞれの液中膜分離槽に株式会社クボタのA4サイズの液中膜を10枚づつ合計20枚使用して実験した。

【0505】

このとき、流入ガリウム濃度は、かなり変動するものの、約100ppmから約2000ppmの範囲であるが、第1の液中膜分離槽81と第2液中膜分離槽124で処理することによって、約8000ppmの濃度のガリウムを含むスラリーを得ることができた。

【0506】

(第18参考例)

図43に、本発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第18参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

50

## 【0507】

この第18参考例は、化合物半導体工場からの金属含有排水(より具体的にはガリウム排水)の処理方法であり、ガリウム(水酸化ガリウム)とpH調整剤としてのナトリウムイオンを回収することが可能な排水処理方法である。

## 【0508】

化合物半導体工場でのガリウム排水としては、(1)ダイシング排水、(2)濃厚エッチング排水、(3)水洗水がある。

## 【0509】

上記(1),(2),(3)の混合排水、すなわち酸性のガリウム排水としての金属含有排水は、第1pH調整槽501に導入されて、pH調整剤としての水酸化ナトリウムが添加されて反応し、水酸化ガリウムの水酸化物ガリウムフロックを形成する。

10

## 【0510】

そして、水酸化ガリウムフロックを含有した排水は、第1pH調整槽501から泡沫分離槽541に導入されて、水酸化ガリウムフロックに細かい気泡が付着して浮上する。この細かい気泡は、泡沫分離槽541の内部に設置された泡沫分離機542より発生する。

## 【0511】

そして、この泡沫分離槽541で、浮上した水酸化ガリウムフロックは、蒸発装置579に導入されて、濃縮される。

## 【0512】

図57に、この泡沫分離槽541の詳細な構造を示す。図57において、符号841が泡沫分離槽541である。この泡沫分離槽841(541)には、泡沫分離機842が設置されている。泡沫分離機842は、上部に空気を取り入れる為の吸気口847があり、取り入れられた空気は、中空シャフト845の中を通過して、最下部のインペラー846より、細かな空気すなわち、微細な気泡811となって吐出する。この泡沫分離槽841には、水酸化ガリウムフロックを含有した排水が排水入口管844より流入して、水酸化ガリウムフロックには微細な気泡811が付着して浮上する。

20

## 【0513】

気泡811が付着し浮上した水酸化ガリウムフロックは、泡沫分離槽841の上部の泡沫出口管848より流出する。また、泡沫分離槽841の下部には、処理水出口管849があり、水酸化ガリウムフロックが分離、除去された処理水が流出する。この水酸化ガリウムフロックが直接、処理水出口管849より流出しないように、邪魔板850が、処理水出口管849の近い位置に設置されている。

30

## 【0514】

一方、泡沫分離槽541で、水酸化ガリウムフロックが分離された処理水は、多少微細な水酸化ガリウムフロックを含んでいる。そして、処理水出口管849より、多少微細な水酸化ガリウムフロックを含む水は、付着沈澱部と振動板を有する多段型液中膜分離装置502に導入されて、水と濃縮液とに分離される。濃縮された濃縮液は、さらに、上記蒸発装置579に導入されて、濃縮され、高濃度金属含有スラリーとなる。

## 【0515】

また、蒸発装置579で発生した水蒸気は、冷却装置580に導入されて冷却され、水となり、第2pH調整槽503に導入されてpH調整される。

40

## 【0516】

一方、多段型液中膜分離装置502で分離された水は、pH調整剤としての水酸化ナトリウムが第2pH調整槽503に添加されてpH調整され、その後逆浸透膜分離装置504に導入されて処理される。処理された水は処理水となり、放流される。

## 【0517】

また、逆浸透膜分離装置504によって、濃縮されたナトリウムイオンは、第1pH調整槽501に返送、導入されて酸性の金属含有排水としてのガリウム排水のpH調整に再利用される。

## 【0518】

50

この第17参考例によれば、金属(ガリウム)含有排水を、第1pH調整槽501、泡沫分離槽541、多段型液中膜分離装置502、逆浸透膜分離装置504で処理して、処理水を得ることができ、泡沫分離槽541で浮上分離した浮上物としての金属水酸化物(水酸化ガリウムフロック)と多段型液中膜分離装置502で沈殿濃縮した濃縮物(水酸化ガリウム)とを、直接、蒸発装置579に導入して、短時間に金属含有スラリーを得ることができる。

【0519】

なお、上記多段型液中膜分離装置502については、後述する第22参考例(図47)において詳細に説明する多段型液中膜分離装置601と同じ構造になっている。

【0520】

(第19参考例)

次に、図44にこの発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第19参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0521】

この第19参考例は、図43(第18参考例)での多段型液中膜分離装置502の後に、(1)pH調整剤と凝集剤が添加される反応槽506および、付着沈澱部と振動板を有する第2の多段型液中膜分離装置505が配置されていること、(2)逆浸透膜分離装置504の後に超純水製造装置507が配置している点が、前述の第18参考例と異なる。

【0522】

また、この第19参考例は、第2多段型液中膜分離装置505の濃縮水を蒸発装置579に導入して濃縮することと、蒸発装置579より発生した水蒸気を冷却装置580に導入し、得た水を第2pH調整槽503に導入している点が、前述の第18参考例と異なる。したがって、この第19参考例では、前述の第18参考例で使用するシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0523】

化合物半導体工場では、ガリウム砒素を代表とする化合物半導体が使用され、ガリウム砒素排水が排出される。この図44で説明する第19参考例は、ガリウム砒素排水を確実に処理して得た水を超純水製造装置507の原水として再利用する金属含有排水の処理方法である。

【0524】

まず、ガリウム砒素排水である金属含有排水中のガリウムを、第1pH調整槽501に、pH調整剤としての水酸化ナトリウムを添加することによって、水酸化ガリウムフロックとして、泡沫分離槽541および多段型液中膜分離装置502で分離する。次に、付着沈澱部と振動板を有する多段型液中膜分離装置502で得た砒素を含む水は、pH調整剤としての水酸化ナトリウムと凝集剤としての塩化第2鉄を反応槽506に添加して反応させる。そして、付着沈澱部と振動板を有する第2の多段型液中膜分離装置505で砒素濃縮物と水に分離する。

【0525】

なお、この第2の多段型液中膜分離装置505については、後述の第24参考例(図49)における多段液中膜分離装置669と同じ構造であり、第24参考例において詳細に説明することとする。

【0526】

処理水中の砒素は、第2多段型液中膜分離装置505で濃縮液に移行して金属含有スラリーとしての砒素含有スラリーとなる。一方、砒素を分離して得た処理水は、第2pH調整槽503において、pH調整剤としての水酸化ナトリウムが添加されて、pH調整され、さらに、逆浸透膜分離装置504に導入される。この逆浸透膜分離装置504に導入して得た処理水は、超純水製造装置507に導入される。

【0527】

そして、この超純水製造装置507で、製造した超純水は、各生産装置581で使用される。

10

20

30

40

50

## 【0528】

この各生産装置581からの金属含有排水は、最初の第1pH調整槽501に再度導入されて、排水を全く発生させることなく、完全クローズドシステムを完成している。

## 【0529】

尚、逆浸透膜分離装置504により得た濃縮液に含まれるナトリウムイオンは、第1pH調整槽501に返送してpH調整剤として再利用し、新規のpH調整剤の使用量を削減する。

## 【0530】

このように、この第19参考例によれば、金属含有排水を、第1pH調整槽501、泡沫分離槽541、多段型液中膜分離装置502、反応槽506、第2多段型液中膜分離装置505、第2pH調整槽503、逆浸透膜分離装置504で処理して、その処理水を超純水製造装置507に導入して超純水を製造して、その超純水を各生産装置581に供給して再利用できる。

10

## 【0531】

また、泡沫分離槽541で浮上、分離した浮上物としての金属水酸化物と、多段型液中膜分離槽502で沈殿、濃縮した濃縮物を蒸発装置579に導入して、第1の金属含有スラリー(水酸化ガリウム)を得ることができる。かつ、第2多段型液中膜分離装置505で沈殿、濃縮した濃縮物を蒸発装置579に導入して、第2の金属含有スラリー(砒素リン含有スラリー)を得ることができる。これによって、短時間で2種類の高濃度金属含有スラリーを得ることができる。

20

## 【0532】

(第20参考例)

次に、図45に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第20参考例での排水処理システムの構成を示す。

## 【0533】

この第20参考例は、前述の図44(第19参考例)と比較して、第19参考例の逆浸透膜分離装置504の後に、電気脱イオン装置508が配置してある点と電気脱イオン装置508からの濃縮水を、他の濃縮水と合流させて、第1pH調整槽501に導入している点のみが、第19参考例と異なる。

## 【0534】

したがって、この第20参考例では、前述の第19参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

30

## 【0535】

電気脱イオン装置508は、逆浸透膜分離装置504の後に配置されて、水の中に溶解しているイオンを、イオン交換膜とイオン交換樹脂を用いて電氣的に除去している。

## 【0536】

よって、超純水製造装置507に対して、イオンのな負荷を低減しているので、超純水製造装置507の水質が向上すると同時に、超純水製造装置507のランニングコストが下がる。一方、逆浸透膜分離装置504と電気脱イオン装置508の濃縮水は、ナトリウムイオンを含んでいるので第1反応部501に返送してナトリウムイオンを再利用し、新規のpH調整剤としての水酸化ナトリウムの使用量を低減する。

40

## 【0537】

このように、この第20参考例では、金属含有排水を、第1pH調整槽501、泡沫分離槽541、第1多段型液中膜分離装置502、反応槽506、第2多段型液中膜分離装置505、第2pH調整槽503、逆浸透膜分離装置504、および電気脱イオン装置508で処理して、その処理水を超純水製造装置507に導入して超純水を製造し、その超純水を各生産装置581に供給して再利用できる。

## 【0538】

また、泡沫分離槽541で浮上分離した浮上物としての金属水酸化物と多段型液中膜分離槽502で沈殿濃縮した濃縮物を蒸発装置579に導入して、第1の金属含有スラリー

50

(水酸化ガリウム)を得ることができ、かつ、第2多段型液中膜分離装置505で沈殿、濃縮した濃縮物を蒸発装置579に導入して、第2の金属含有スラリー(砒素リン含有スラリー)を得ることができる。これによって、短時間に、しかも、2種類の高濃度金属含有スラリーを得ることができる。この第20参考例によれば、電気脱イオン装置508の存在によって、超純水製造装置507に負荷をかけることなく、超純水を製造できる。

【0539】

(第21参考例)

次に、図46に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理および金属の回収方法の第21参考例の構成を示す。

【0540】

この第21参考例は、前述の図45(第20参考例)において、第20参考例の反応槽506に金属酸化細菌培養槽509から金属酸化細菌を投入している点のみが、第20参考例と異なる。したがって、この第21参考例では、前述の第20参考例でのシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0541】

この第21参考例では、第3反応部506に、金属酸化細菌培養槽509から金属酸化細菌を投入している。これにより、具体的には、金属含有排水が、ガリウム砒素排水の場合、反応槽506において、3価の砒素を5価の砒素にして、無毒化かつ安定化する酸化工程が行われる。

【0542】

なお、酸化工程で次亜塩素ナトリウム等の酸化剤を使用する方法もあるが、ランニングコストの関係から、金属酸化細菌を使用することが望ましい。より具体的には、金属酸化細菌として砒素酸化細菌を、金属酸化細菌培養槽509から投入している。

【0543】

(第22参考例)

次に、図47に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第22参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0544】

この第22参考例では、各生産装置681より発生するガリウム砒素、ガリウムリン等を含む化合物半導体排水を、pH調整槽621に導入して、苛性ソーダ等のpH調整剤を添加する。pH調整槽621には、攪拌機633が設置されていて、機械的な攪拌により、水酸化ガリウムフロックを形成する。

【0545】

この形成された水酸化ガリウムフロックは、沈殿しやすくなることと、水酸化物であるためフロック状となり気泡が付着しやすく、また、後述の充填材622にも付着しやすくなる。

【0546】

水酸化ガリウムフロックを含有した排水は、泡沫分離槽641に導入されて、水酸化ガリウムフロックに細かい気泡が付着して浮上する。細かい気泡は、泡沫分離槽641の内部に設置された泡沫分離機642より発生する。

【0547】

そして、浮上した水酸化ガリウムフロックは、泡沫分離槽641の上部より流出して蒸発装置679に導入され、水分が蒸発して、濃縮される。この泡沫分離槽641で水酸化ガリウムフロックが分離された排水は、泡沫分離槽ポンプ643により、第1の多段型液中膜分離槽601の下部に位置する付着沈澱部604に流入管623より導入される。

【0548】

この付着沈澱部604は、充填材622が上部に配置され、その下に充填材622に付着した金属水酸化物としての水酸化ガリウムを定期的に空気洗浄するための散気管608が設置されている。上記充填材622として、ティピーアール株式会社の商品名がモールコードと呼ばれている100mmの放射状輪状系体を隙間が大きくできないように全体に

10

20

30

40

50

設置した。この充填材 6 2 2 に付着した微細な水酸化ガリウムフロックは、時間の経過とともに、大きな水酸化ガリウムとなり、付着沈澱部 6 0 4 の下部に沈殿しやすくなる。

【 0 5 4 9 】

散気管 6 0 8 は、ブロワー 6 0 9 と空気配管により接続されている。ブロワー 6 0 9 は、一般的なルーツブロワーを選定すればよい。

【 0 5 5 0 】

尚、付着沈澱部 6 0 4 の下部は、水酸化ガリウムを沈殿させるための沈澱部 6 4 4 から構成されている。

【 0 5 5 1 】

上記付着沈澱部 6 0 4 で、1 次処理された排水は、次に、液中膜部 6 0 3 に移動して、液中膜 6 0 5 によって、水と濃縮液とに分離される。この液中膜 6 0 5 は、処理能力を向上させるため、この第 2 2 参考例では、上下 3 段に構成した。

【 0 5 5 2 】

そして、この液中膜 6 0 5 は、散気管 6 0 8 より吐出する空気により空気洗浄しているものの、時間の経過とともに、能力が低下してくる。

【 0 5 5 3 】

その際は、ユニット(図示せず)に収納されている液中膜 6 0 5 を、液中膜取出し治具 6 0 7 を用いて、液中膜取出し開口部 6 0 8 より、水平に平行移動して取出し、新しい液中膜 6 0 5 と交換する。この液中膜 6 0 5 を上下多段に配置する理由としては、多段液中膜分離槽 6 0 1 を工場建屋内に設置する必要がある場合、面積当たりの処理能力を向上させて、工場建屋内の必要面積を最小限とする為である。

【 0 5 5 4 】

また、液中膜部 6 0 3 には、液中膜 6 0 5 を振動させて、液中膜 6 0 5 の処理能力を向上させる振動板 6 2 4 が上下 3 段に配置されている。この振動板 6 2 4 は、振動幅を調整して処理能力を変更するための可変型周波数発信機 6 2 6 に信号線 6 2 5 で結線されている。すなわち、可変型周波数発信機 6 2 6 により、振動板 6 2 4 の振動幅を自由に調整して、液中膜 6 0 5 の処理能力を変更することができる。なお、上記振動板 6 2 4 の振動は、処理水を介在して、上記液中膜 6 0 5 に伝達される。

【 0 5 5 5 】

また、液中膜部 6 0 3 に設置してある散気管 6 0 8 より吐出する空気すなわち気泡により、上下 3 段に配置された液中膜 6 0 5 を全て効率的に洗浄することができる。尚、液中膜 6 0 5 の下部に設置してある散気管 6 0 8 から吐出する気泡は、液中膜 6 0 5 の膜表面を常時洗浄しているため、微細な固形物によって、閉塞することはない。

【 0 5 5 6 】

この液中膜 6 0 5 としては、株式会社クボタ、株式会社ユアサコーポレーション、栗田工業株式会社、三菱レーヨン株式会社等の液中膜を選定すれば良い。

【 0 5 5 7 】

そして、上部 6 0 2 に設置してある pH 計 6 2 1 により、多段型液中膜分離槽 6 0 1 内の pH を測定し、上記 pH 調整槽 6 4 9 に添加されている pH 調整剤の量を調整すれば良い。運転条件は、pH 計 6 2 1 によって制御(制御線は図示せず)されるが、pH 4 ~ pH 5 の範囲で管理することが望ましいが絶対ではない。

【 0 5 5 8 】

液中膜部 6 0 3 に設置してある液中膜 6 0 5 は、配管やチューブによって処理水ポンプ 6 0 6 と連結されており、膜分離された水を得ることができる。この処理水ポンプ 6 0 6 を運転することによって、液中膜 6 0 5 で水と濃縮物が分離されて、水は配管やチューブを通して処理水ポンプ 6 0 6 で次工程である砒素リン除去装置 6 7 8 に導入されて砒素とリンが除去される。

【 0 5 5 9 】

こうして、砒素とリンが除去された後の処理水は、活性炭吸着装置 6 1 3、逆浸透膜装置 6 1 4、電気脱イオン装置 6 1 5 を経て、超純水製造装置を構成する紫外線殺菌器 6 8

10

20

30

40

50

2、カートリッジポリッシャー 6 8 3、ウルトラフィルタ装置 6 8 4 に導入されて超純水が製造される。

【 0 5 6 0 】

一方、活性炭吸着装置 6 1 3 からの逆洗水とウルトラフィルタ装置 6 8 4 からの濃縮水は、浮遊物質や微粒子を含んでいるが、水をリサイクルするため pH 調整槽 6 4 9 に返送導入されて水が再利用される。

【 0 5 6 1 】

また、逆浸透膜装置 6 1 4 と電気脱イオン装置 6 1 5 からの濃縮水は、配管 6 1 9 と 6 2 0 から、pH 調整槽 6 4 9 に導入される。pH 調整剤としての水酸化ナトリウムが pH 調整槽 6 4 9 に添加されていることに起因し、上記濃縮水にはナトリウムイオンが含まれているので、水とナトリウムイオンが再利用されることとなる。

10

【 0 5 6 2 】

尚、ウルトラフィルタ装置 6 8 4 からの濃縮水は、単に微粒子を含んでいるだけの水であるため、pH 調整槽 6 4 9 にまで戻すのではなく、バルブ 6 1 0 から、紫外線殺菌器 6 8 2 の前段に戻すことも、しばしばある。

【 0 5 6 3 】

また、上記超純水製造装置である紫外線殺菌器 6 8 2、カートリッジポリッシャー 6 8 3、ウルトラフィルタ装置 6 8 4 に導入されて製造された超純水は、各生産装置 6 8 1 に送水され、目的に応じて使用され、各生産装置 6 8 1 からガリウム砒素、ガリウムリン等を含有する化合物半導体排水が発生する。そして、このガリウム砒素、ガリウムリン等を含有する化合物半導体排水は、再び pH 調整槽 6 4 9 に導入されて完全クローズドシステムが完成する。

20

【 0 5 6 4 】

(第 2 3 参考例)

次に、図 4 8 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 2 3 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【 0 5 6 5 】

この第 2 3 参考例は、図 4 7 (第 2 2 参考例)の多段型液中膜分離槽 6 0 1 の下方に第 2 液中膜分離槽 6 3 4 を配置している点のみが、前述の第 2 2 参考例と異なる。したがって、この第 4 4 施形態では、前述の第 2 2 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

30

【 0 5 6 6 】

この第 2 3 参考例では、多段型液中膜分離槽 6 0 1 の下方(下段)に、上から第 2 上部 6 3 5、第 2 液中膜部 6 3 6、沈澱部 6 3 7 から構成される第 2 液中膜分離槽 6 3 4 を配置している。

【 0 5 6 7 】

したがって、この第 2 3 参考例では、多段型液中膜分離槽 6 0 1 で、濃縮沈殿した濃縮液としての水酸化ガリウムを、第 2 液中膜分離槽 6 3 4 でさらに物理的に濃縮することができる。この第 2 液中膜分離槽 6 3 4 には、pH 計 6 2 1 が設置された第 2 上部 6 3 5 が構成されているが、この第 2 上部 6 3 5 の役目は、第 2 液中膜分離槽 6 3 4 内の pH を管理するためである。

40

【 0 5 6 8 】

この第 2 液中膜分離槽 6 3 4 内の第 2 液中膜部 6 3 6 には、第 2 液中膜 6 2 8 が設置され、水酸化ガリウムを曝気によって攪拌して水と濃縮液との濃縮分離を効果的に実施している。この曝気はブローワー 6 3 1 より発生する空気が散気管 6 2 9 から吐出させることによって行われる。また、この第 2 液中膜分離槽 6 3 4 の第 2 沈澱部 6 3 7 は、単に水酸化ガリウムを沈殿濃縮するための沈澱部である。

【 0 5 6 9 】

この第 2 液中膜分離槽 6 3 4 内で分離された水は、処理水ポンプ 6 0 6 によって、多段型液中膜分離槽 6 0 1 の液中膜部 6 0 3 で分離された水と合流させて、砒素リン除去装置

50

678に導入されて処理される。

【0570】

また、この第2液中膜分離槽634内の第2液中膜部636で濃縮された水酸化ガリウムは、蒸発装置679に導入されて蒸発濃縮される。この蒸発濃縮された濃縮物は、高濃度水酸化ガリウムとなり、メーカーに引き取られる。一方、上記蒸発装置679で蒸発した水蒸気は、冷却装置680で冷却されて水となり、砒素リン除去装置678に導入されて、処理される。

【0571】

このように、この第23参考例によれば、多段型液中膜分離槽601の下方に第2液中膜分離槽634が配置されているので、2段階で高濃度に濃縮することができる。したがって、蒸発装置679の負荷を低減でき、蒸発装置379で使用するエネルギーを低減することができる。

10

【0572】

図56(A)に、この第23参考例において、排水中のガリウムと砒素の濃度が、通常濃度の場合での液中膜分離槽601での滞留時間および第2液中膜分離槽634での滞留時間を表すタイミングチャートを示す。また、図56(B)に、この第23参考例において、排水中のガリウムと砒素の濃度が、低濃度の場合での液中膜分離槽601での滞留時間および第2液中膜分離槽634での滞留時間を表すタイミングチャートを示す。図56(A)と図56(B)を比較参照すれば分かるように、低濃度の場合には、各液中膜分離槽における滞留時間を2分の1にした。

20

【0573】

(第24参考例)

次に、図49にこの発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第24参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0574】

この第24参考例は、多段型液中膜分離槽601と第2液中膜分離槽666(634)とは別に、液中膜605と第2液中膜分離槽666(634)からの分離水を、pH調整剤と凝集剤が添加される反応槽670に導入した後、第3液中膜分離槽669と第4液中膜分離槽690に導入して処理している。この第24参考例は、この点が、前述の第23参考例と異なる。したがって、この第24参考例では、前述の第6実施形態と同じ構成部分については詳細な説明を省略する。

30

【0575】

この第24参考例では、反応槽670においては、攪拌機633とpH計621と反応槽ポンプ687が設置され、砒素やリンを含む上記第2液中膜分離槽666からの分離水をpH調整しながら、凝集剤としての塩化第二鉄を添加して水酸化鉄のフロックを形成させる。そして、砒素やリンは、水酸化鉄のフロックと共に、反応槽ポンプ687によって、第3多段型液中膜分離槽669の第3付着沈殿部667に導入される。

【0576】

そこで、砒素やリンは、水酸化鉄のフロックが沈殿する際に、共に沈殿(共沈)することとなり、沈殿して第4液中膜分離槽690に導入される。

40

【0577】

一方、沈殿しない砒素やリンを含む水酸化鉄のフロックは、多段型液中膜分離槽601における水酸化ガリウムと同様の内容で、第3多段型液中膜分離槽669で処理される。

【0578】

すなわち、反応槽670で、砒素やリンをpH調整剤と塩化第二鉄等の凝集剤により反応させてフロック状態とし、第3多段型液中膜分離槽669に導入して、液中膜605によって、水と濃縮液に分離している。

【0579】

この第3多段型液中膜分離槽669の液中膜605によって分離した水は、処理水ポンプ606により、活性炭吸着装置613に導入されて、第23参考例と同様に、紫外線殺

50

菌器 6 8 2、カートリッジポリリツシャー 6 8 3、ウルトラフィルタ装置 6 8 4 から構成される超純水製造装置に対する原水としてリサイクルされる。

【 0 5 8 0 】

一方、沈殿して第 4 液中膜分離槽 6 9 0 (詳細は図示せず)に導入された砒素やリンを含む水酸化鉄のフロックは、さらに濃縮されて高濃度砒素リン含有スラリーとなる。

【 0 5 8 1 】

そして、第 4 液中膜分離槽 6 9 0 で分離された水は、活性炭吸着装置 6 1 3 に導入されて、第 2 3 参考例と同様に、超純水製造装置に対する原水としてリサイクルされる。この第 4 液中膜分離槽 6 9 0 で濃縮された砒素リン濃縮物は、蒸発装置 6 7 9 に導入されて蒸発濃縮される。この蒸発濃縮された濃縮物は、高濃度砒素リン含有スラリーとなり、メーカーに引き取られる。

10

【 0 5 8 2 】

また、上記蒸発装置 6 7 9 で蒸発した水蒸気は、冷却装置 6 8 0 で冷却されて水となり、その水は、活性炭吸着装置 6 1 3 に導入されて、第 2 3 参考例と同様に、上記超純水製造装置に対する原水としてリサイクルされる。

【 0 5 8 3 】

このように、この第 2 4 参考例によれば、第 1 と第 3 の多段型液中膜分離槽 6 0 1, 6 6 9 によって、金属含有排水に含有される金属を、ガリウムとそれ以外の金属(砒素, リン等)に分離し、かつ、第 1 の多段型液中膜分離槽 6 0 0 1 の下方には第 2 の液中膜分離槽 6 6 6 が配置され、第 3 の多段型液中膜分離槽 6 6 9 の下方には、第 4 の液中膜分離槽 6 9 0 が配置されている。したがって、第 1, 第 3 の多段型液中膜分離槽 6 0 1, 6 6 9 において、それぞれ 2 段に液中膜分離槽 6 6 6, 6 9 0 が配置されており、水酸化ガリウムと砒素リン含有スラリーを、高濃度に得ることができ、さらに、蒸発装置 6 7 9 で濃縮できる。また、各 2 段の液中膜分離槽 6 0 1, 6 6 6 と 6 6 9, 6 9 0 で濃縮しているのもので、その後段の蒸発装置 6 7 9, 6 7 9 の負荷を低減でき、蒸発装置で使用するエネルギーを低減できる。

20

【 0 5 8 4 】

(第 2 5 参考例)

次に、図 5 0 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 2 5 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

30

【 0 5 8 5 】

この第 2 5 参考例は、図 4 9 の第 2 4 参考例に、第 5 液中膜分離槽 6 5 2 が追加設置されている点のみが、第 2 4 参考例と異なる。したがって、この第 2 5 参考例では、前述の第 2 4 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 5 8 6 】

この第 2 5 参考例では、第 5 液中膜 6 5 3 が設置された第 5 液中膜分離槽 6 5 2 が、最後段に設置された排水処理システムを用いている。

【 0 5 8 7 】

この第 5 液中膜分離槽 6 5 2 には、現像排水とガリウム砒素等の化合物半導体排水の一部が導入されている。また、この第 5 液中膜分離槽 6 5 2 は、散気管 6 5 5 から吐出する空気によって、曝気されているので、現像排水の有機物を栄養源として微生物が時間の経過と共に繁殖してくる。そして、この第 5 液中膜分離槽 6 5 2 には、ガリウム砒素等の化合物半導体排水の一部が導入されるので、排水中の砒素をベースに砒素酸化細菌が発生することとなる。

40

【 0 5 8 8 】

この第 2 5 参考例での排水処理システムを短時間に立ち上げる場合には、別の場所で砒素酸化細菌を培養繁殖させておいて、この培養繁殖した砒素酸化細菌を、上記第 5 液中膜分離槽 6 5 2 に投入して早期に繁殖させることもできる。

【 0 5 8 9 】

そして、この第 5 液中膜分離槽 6 5 2 で繁殖させた砒素酸化細菌を、反応槽 6 7 0 を介

50

して、第3多段型液中膜分離槽669に導入して、多段型液中膜分離槽601の液中膜605からの分離水と混合して、3価の砒素を砒素酸化細菌で、生物学的に5価に酸化して安定化させることができる。こうして、5価に酸化して安定化した砒素は、前述の第24参考例と同様の内容で処理されることとなる。

【0590】

このように、この第25参考例によれば、現像排水と金属を含む化合物半導体排水の一部が導入される第5液中膜分離槽652で培養濃縮した砒素酸化細菌を、反応槽670を介して、第3多段型液中膜分離槽669に導入している。したがって、この第25参考例によれば、第5液中膜分離槽652で培養濃縮した砒素酸化細菌を第3多段型液中膜分離槽669に導入しているのので、酸化剤としての薬品を使用する場合と比較して、ランニングコストを低減できる。

10

【0591】

(第26参考例)

次に、図51に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第26参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0592】

この第26参考例は、第25参考例の第3付着沈澱部667の沈殿濃縮液の一部を第5液中膜分離槽652に返送している点のみが、前述の第25参考例と異なる。したがって、この第26参考例では、前述の第25参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

20

【0593】

この第26参考例では、第3の多段液中膜分離槽669の第3付着沈澱部36での沈殿濃縮液の一部を、配管701,バルブ702を介して、第5液中膜分離槽652に返送して、砒素酸化細菌をリサイクルして砒素酸化細菌を有効利用している。結果的には、この第26参考例のシステム内で、砒素酸化細菌を一定濃度に保つことができる。

【0594】

(第27参考例)

次に、図52に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第27参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0595】

この第27参考例は、前述の図51(第26参考例)において、第5液中膜分離槽652の第5沈澱部658で沈殿濃縮した液を、ポンプ656,バルブ710,配管703を経由して、多段型液中膜分離槽601に返送している点が、第26参考例と異なる。したがって、この第27参考例では、前述の第26参考例でのシステムと同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

30

【0596】

この第27参考例では、第5液中膜分離槽652の第5沈澱部658で沈殿濃縮した濃縮液を、多段型液中膜分離槽601に返送することによって、液中の砒素酸化細菌を使用して化合物半導体排水中の有機物を処理している。砒素酸化細菌は、砒素の酸化は当然として微生物であるので、排水中の有機物も分解処理する。

40

【0597】

この第27参考例によれば、第5液中膜分離槽652で培養した砒素酸化細菌を、第1の多段型液中膜分離槽601および第3多段型液中膜分離槽669に導入しているのので、システム全体に砒素酸化細菌が行き渡ることとり、微生物による処理能力の向上させることができる。

【0598】

(第28参考例)

次に、図53に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第28参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0599】

50

この第 28 参考例は、図 47 (第 22 参考例)において、各生産装置 681 からの現像排水を pH 調整槽 649 に導入している点のみが、前述の第 22 参考例と異なる。したがって、この第 28 参考例では、前述の第 22 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0600】

この第 28 参考例では、現像排水を pH 調整槽 649 に導入している。

【0601】

化合物半導体工場では、少量の現像排水が発生するが、この第 28 参考例では、この現像排水を、まず、pH 調整槽 649 に導入して pH 調整し、次に、泡沫分離槽 641 を介して、多段型液中膜分離槽 601 に導入して、有機物である現像排水を、多段型液中膜分離槽 601 に繁殖した微生物によって処理している。この多段型液中膜分離槽 601 では、有機物の処理と同時に水酸化ガリウムの液中膜 605 による濃縮もできる内容となる。

10

【0602】

この第 28 参考例によれば、各生産装置 681 からのガリウム砒素、ガリウムリン等を含有した化合物半導体排水のみならず、各生産装置 681 からの現像排水も、上記 pH 調整槽 649 に導入して処理しているので、システムが単純となり、イニシャルコストを低減できる。また、現像排水は有機物主体の排水であるから、多段型液中膜分離槽 601 内で、微生物を多量に繁殖させることができ、処理に役立たせることができる。

【0603】

(第 29 参考例)

次に、図 54 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 29 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

20

【0604】

この第 29 参考例は、図 52 の第 27 参考例において、第 1 に、第 2 液中膜分離槽 666 と第 4 液中膜分離槽 690 を削除して、直接、多段型液中膜分離槽 601 からの濃縮沈殿物を蒸発装置 679 に導入している。また、第 2 に、この第 29 参考例では、第 3 多段型液中膜分離槽 669 からの濃縮沈殿物を蒸発装置 679 に直接導入している。この第 29 参考例では、上記第 1, 第 2 の点のみが、前述の第 27 参考例と異なる。したがって、この第 29 参考例では、前述の第 27 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

30

【0605】

この第 29 参考例では、第 27 参考例の多段型液中膜分離槽 601 と第 3 多段型液中膜分離槽 669 から得られる濃縮沈殿物すなわち水酸化ガリウムおよび砒素リン含有スラリーを、蒸発装置 679, 679 によって、短時間で希望の濃度まで濃縮できる。

【0606】

(第 30 参考例)

次に、図 55 に、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第 30 参考例を実行する排水処理システムの構成を示す。

【0607】

この第 30 参考例は、図 51 の第 26 参考例では、流入水がガリウム砒素、ガリウムリン等を含有した化合物半導体排水であるのに対して、過酸化水素(過水)含有ガリウム砒素、ガリウムリン等を含有する化合物半導体排水である点のみが、前述の第 26 参考例と異なる。したがって、この第 30 参考例では、前述の第 26 参考例と同じ構成部分には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

40

【0608】

この第 30 参考例では、流入水が過酸化水素(過水)含有ガリウム砒素、ガリウムリン等を含有した化合物半導体排水であるので、排水中に過酸化水素(過水)が含まれている。

【0609】

そして、第 1 の多段型液中膜分離槽 601 と第 2 液中膜分離槽 666 に、砒素酸化細菌が導入されているので、時間の経過とともに微生物濃度が上昇して、一部、嫌気性微生物

50

も繁殖してくる。そして、嫌気性微生物が持つ還元性により、排水中に含まれる酸化剤としての過酸化水素(過水)が分解される。

【0610】

こうして、排水中の過酸化水素が分解されれば、超純水製造装置への原水としてリサイクルされやすくなる。超純水製造装置への原水としてリサイクルされやすくなる水質項目とは、過酸化水素以外のイオン、有機物、微粒子等の全ての水質項目を意味している。

【0611】

このように、この第30参考例によれば、pH調整槽649への流入水が、過酸化水素を含有し、ガリウム砒素、ガリウムリン等を含有した化合物半導体排水であるので、過酸化水素を微生物で分解することができ、また、薬品としての酸化剤を使用しないことから、ランニングコストを低減できる。

10

【0612】

(第7実験例)

次に、具体的な実験例として、図47に示す第22参考例と同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

【0613】

この第7実験例では、多段型液中膜分離槽601の容量を160リットルとした。そして、株式会社クボタのA4サイズの液中膜を10枚使用して実験した。

【0614】

この時、流入化合物半導体排水中のガリウム濃度は、かなり変動するものの、約100ppmから2000ppmの範囲であるが、多段型液中膜分離槽601と蒸発装置679で濃縮処理することによって、200,000ppmの濃度のガリウムをスラリーで得ることができた。

20

【0615】

そして、液中膜605から得た分離水を砒素、リン除去装置678および一連の活性炭吸着装置613等の前処理装置に導入して処理し、紫外線殺菌器682、カートリッジポリシャ-683、およびウルトラフィルタ装置684等からなる超純水製造装置に導入して超純水を製造して、各生産装置681に供給して再利用した。

【0616】

(第8実験例)

次に、具体的な実験例として、図48に示す第23参考例と同じ構造の実験装置を用いた実験例を説明する。

30

【0617】

この第8実験例では、多段型液中膜分離槽601と第2液中膜分離槽634の容量をそれぞれ160リットルとした。そして、それぞれの液中膜分離槽に株式会社クボタのA4サイズの液中膜を10枚ずつ合計20枚使用して実験した。

【0618】

この時、流入ガリウム濃度は、かなり変動するものの、約100ppmから約2000ppmの範囲であるが、多段液中膜分離槽601、第2液中膜分離槽634および蒸発装置679で濃縮することによって、約200,000ppmの濃度の水酸化ガリウムを含むスラリーを得ることができた。

40

【0619】

【発明の効果】

以上より明らかなように、この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法は、反応部と、液中膜を有する液中膜部と、沈澱部とが上から下に順に並んでいる液中膜分離槽に、化合物半導体工場から発生するガリウム砒素含有排水を上から導入する工程と、

上記反応部に、pH調整剤としての苛性ソーダを添加してガリウム砒素含有排水と反応させる工程と、

上記液中膜部の液中膜で上記ガリウム砒素含有排水を水と水酸化ガリウムとに分離する工程と、

50

上記沈澱部で上記分離された水酸化ガリウムを沈殿濃縮する工程とを備え、

上記反応部は、上記液中膜部に連なっている下部とこの下部よりも狭くなっている上部とを有し、かつ、上記液中膜下部に設置されている散気管から空気を吐出して、上記排水を攪拌する。

【0620】

この発明では、反応部にpH調整剤を添加しているので、水酸化物を形成させて、液中膜で固液分離することができる。また、沈澱部で、エネルギーを使用することなく重力の作用で、金属を沈殿濃縮できる。

このように、この発明によれば、化合物半導体工場から発生する金属含有排水を効率的に、かつ、安定して処理できると共に、省エネルギーで、しかも排水から有価金属を有価物として回収再利用できる。また、添加した水酸化ナトリウムのナトリウムイオンを再利用できるとともに、排水を処理して超純水製造装置の原水として再利用できる完全クローズシステムを確立することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第1実施形態を示す構成図である。

【図2】 この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第2実施形態を示す構成図である。

【図3】 この発明のガリウム砒素含有排水の処理装置の第3実施形態を示す構成図である。

【図4】 この発明の第4実施形態を示す構成図である。

【図5】 この発明の第5実施形態を示す構成図である。

【図6】 この発明の第6実施形態を示す構成図である。

【図7】 この発明の第7実施形態を示す構成図である。

【図8】 この発明の第8実施形態を示す構成図である。

【図9】 この発明の第9実施形態を示す構成図である。

【図10】 この発明の第10実施形態を示す構成図である。

【図11】 この発明の第11実施形態を示す構成図である。

【図12】 この発明の第12実施形態を示す構成図である。

【図13】 図13(A)は、上記第12実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合のタイミングチャートであり、図13(B)は、上記第12実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合のタイミングチャートである。

【図14】 この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第1参考例を説明する図である。

【図15】 この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第2参考例を説明する図である。

【図16】 この発明のガリウム砒素含有排水の処理方法の第3参考例を説明する図である。

【図17】 この発明の第4参考例を説明する図である。

【図18】 この発明の第13実施形態を説明する図である。

【図19】 この発明の第14実施形態を説明する図である。

【図20】 この発明の第15実施形態を説明する図である。

【図21】 この発明の第16実施形態を説明する図である。

【図22】 この発明の第17実施形態を説明する図である。

【図23】 この発明の第18実施形態を説明する図である。

【図24】 この発明の第19実施形態を説明する図である。

【図25】 この発明の第20実施形態を説明する図である。

【図26】 この発明の第21実施形態を説明する図である。

【図27】 図27(A)は、上記第18実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合のタイミングチャートであり、図27(B)は、上記第18実施形態に

10

20

30

40

50

において、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合のタイミングチャートである。

【図 28】 図 28 (A) は、上記第 17 実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合のタイミングチャートであり、図 28 (B) は、上記第 17 実施形態において、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合のタイミングチャートである。

【図 29】 この発明の第 5 参考例を示す構成図である。

【図 30】 この発明の第 6 参考例を示す構成図である。

【図 31】 この発明の第 7 参考例を示す構成図である。

【図 32】 この発明の第 8 参考例を示す構成図である。

【図 33】 この発明の第 9 参考例を示す構成図である。

【図 34】 この発明の第 10 参考例を示す構成図である。

10

【図 35】 この発明の第 11 参考例を示す構成図である。

【図 36】 この発明の第 12 参考例を示す構成図である。

【図 37】 この発明の第 13 参考例を示す構成図である。

【図 38】 この発明の第 14 参考例を示す構成図である。

【図 39】 この発明の第 15 参考例を示す構成図である。

【図 40】 この発明の第 16 参考例を示す構成図である。

【図 41】 この発明の第 17 参考例を示す構成図である。

【図 42】 図 42 (A) は、この発明の第 9 参考例において、排水中のガリウムと砒素の濃度が通常濃度の場合のタイミングチャートであり、図 42 (B) は、排水中のガリウムと砒素の濃度が低濃度の場合のタイミングチャートである。

20

【図 43】 この発明の第 18 参考例を示す構成図である。

【図 44】 この発明の第 19 参考例を示す構成図である。

【図 45】 この発明の第 20 参考例を示す構成図である。

【図 46】 この発明の第 21 参考例を示す構成図である。

【図 47】 この発明の第 22 参考例を示す構成図である。

【図 48】 この発明の第 23 参考例を示す構成図である。

【図 49】 この発明の第 24 参考例を示す構成図である。

【図 50】 この発明の第 25 参考例を示す構成図である。

【図 51】 この発明の第 26 参考例を示す構成図である。

【図 52】 この発明の第 27 参考例を示す構成図である。

30

【図 53】 この発明の第 28 参考例を示す構成図である。

【図 54】 この発明の第 29 参考例を示す構成図である。

【図 55】 この発明の第 30 参考例を示す構成図である。

【図 56】 この発明の第 23 参考例のタイミングチャートである。

【図 57】 この発明の上記参考例の泡沫分離槽の構造図である。

【図 58】 第 1 の従来例を示す構成図である。

【図 59】 第 2 の従来例を示す構成図である。

【図 60】 第 3 の従来例を示す構成図である。

【符号の説明】

1 ... 液中膜分離槽、2 ... 反応部、3 ... 液中膜部、4 ... 沈澱部、

40

5 ... 液中膜、6 ... 処理水ポンプ、7 ... 配管、8 ... 散気管、9 ... ブロワー、

10 ... バルブ、11 ... 充填材、12 ... 第 2 液中膜分離槽、13 ... 第 2 反応部、

14 ... 第 2 液中膜部、15 ... 第 2 沈澱部、16 ... 第 2 液中膜、

17 ... 第 2 処理水ポンプ、18 ... 配管、19 ... 散気管、20 ... バルブ、

21 ... 充填材、22 ... 第 3 液中膜分離槽、23 ... 第 3 液中膜、

24 ... 第 3 処理水ポンプ、25 ... 配管、26 ... 散気管、

27 ... 第 3 沈澱部ポンプ、28 ... 第 3 液中膜部、29 ... 第 3 沈澱部、

30 ... 前処理装置、31 ... 超純水製造装置、32 ... 気泡、41 ... pH 調整槽、

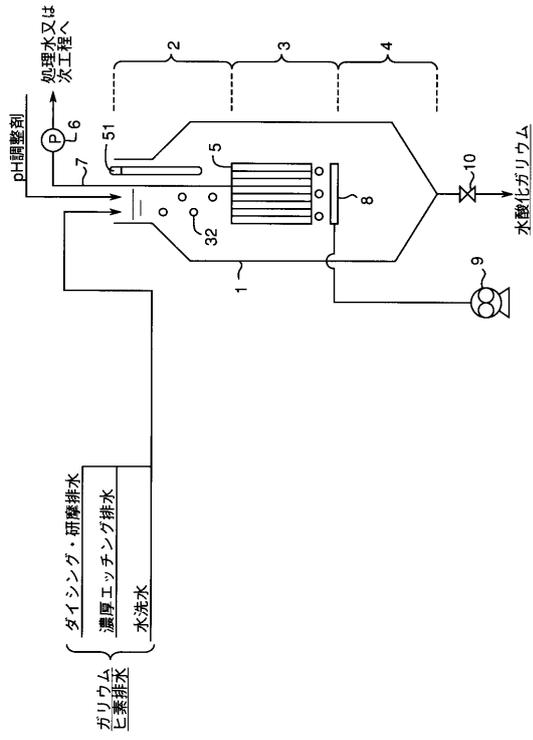
42 ... MF 膜分離装置、43 ... ポンプ、44 ... 再 pH 調整槽、

45 ... RO 膜分離装置、46 ... 再溶解槽、47 ... ポンプ、

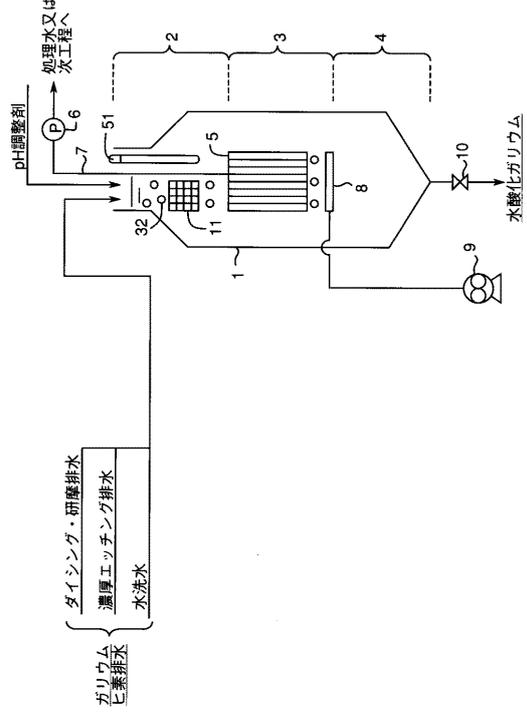
50

- 4 8 ... 鉄酸化細菌反応槽、 4 9 ... 鉄酸化細菌回収用 M F 膜分離装置、  
 5 0 ... ポンプ、 5 1 ... 第 1 p H 計、 5 2 ... 第 2 p H 計、  
 1 0 1 ... 第 1 反応部、 1 0 2 ... 液中膜分離槽、 1 0 3 ... 第 2 反応部、  
 1 0 4 ... 逆浸透膜分離装置、 1 0 5 ... 第 2 液中膜分離槽、  
 1 0 6 ... 第 3 反応部、 1 0 7 ... 超純水製造装置、  
 1 0 8 ... 電気脱イオン装置、 1 0 9 ... 金属酸化細菌培養槽、  
 2 1 ... ユニット最上部、 2 2 ... ユニット上部、 2 3 ... 充填材、  
 2 4 ... 第 2 液中膜分離槽、 2 5 ... 反応部、 2 6 ... 第 2 液中膜部、  
 2 7 ... 沈澱部、 3 3 , 4 7 ... 第 3 液中膜分離槽、  
 4 0 , 4 8 ... 第 4 、 3 7 ... 第 3 液中膜、 4 4 ... 第 4 液中膜、 10  
 5 2 ... 第 5 液中膜分離槽、 5 3 ... 第 5 液中膜、 5 7 ... 第 5 液中膜部、  
 5 8 ... 第 5 沈澱部、 7 9 ... 蒸発装置、  
 4 0 1 ... 第 1 P H 調整槽、 4 0 2 ... 多段型液中膜分離槽、  
 4 0 3 ... 第 2 P H 調整槽、 4 0 4 ... 逆浸透膜装置、  
 4 0 5 ... 第 2 の多段型液中膜分離槽、 4 0 7 ... 超純水製造装置、  
 4 0 8 ... 電気脱イオン装置、 4 1 0 ... 超純水製造装置、  
 7 8 ... 砒素リン除去装置、 8 0 ... 第 3 多段液中膜分離槽、  
 8 1 ... 多段型液中膜分離槽、 8 2 ... 上部、  
 8 3 ... 多段液中膜部、 8 4 ... 付着沈澱部、 7 2 ... 充填材、  
 9 0 ... 第 2 P H 調整槽、 9 1 ... 流入管、 20  
 9 9 ... 可変型周波数発振機、 1 0 1 ... 振動板、 1 2 4 ... 第 2 液中膜分離槽、  
 1 2 5 ... 第 2 上部、 1 2 6 ... 第 2 液中膜部、 1 2 7 ... 第 2 沈澱部、  
 1 2 8 ... 第 2 液中膜、 1 3 4 ... 上部、 1 3 5 ... 多段液中膜部、  
 1 3 6 ... 付着沈澱部、 1 4 0 ... 第 4 液中膜分離槽、  
 1 5 2 ... 第 5 液中膜分離槽、 1 6 0 ... 第 5 液中膜部、 1 6 1 ... 第 5 沈澱部、  
 1 7 9 ... 蒸発装置、  
 5 0 1 ... 第 1 P H 調整槽、 5 0 2 ... 多段型液中膜分離装置、  
 5 0 3 ... 第 2 P H 調整槽、 5 0 4 ... 逆浸透膜分離装置、  
 5 0 5 ... 第 2 多段型液中膜分離装置、 5 0 6 ... 反応槽、  
 5 0 7 ... 超純水製造装置、 5 0 8 ... 電気脱イオン装置、 30  
 5 0 9 ... 金属酸化細菌培養槽、 5 4 1 ... 泡沫分離槽、 5 7 9 ... 蒸発装置、  
 5 8 0 ... 冷却装置、 6 0 1 ... 多段型液中膜分離装置、 6 0 2 ... 上部、  
 6 0 3 ... 液中膜部、 6 0 4 ... 付着沈澱部、 6 0 5 ... 液中膜、  
 6 0 7 ... 液中膜取り出し治具、 6 0 8 ... 開口部、  
 6 2 2 ... 充填材、 6 2 4 ... 振動板、 6 3 4 ... 第 2 液中膜分離槽、  
 6 3 5 ... 第 2 上部、 6 3 6 ... 第 2 液中膜部、 6 3 7 ... 第 3 沈澱部、  
 6 4 1 ... 泡沫分離槽、 6 4 2 ... 泡沫分離機、 6 4 9 ... P H 調整槽、  
 6 5 2 ... 第 5 液中膜分離槽、  
 6 6 4 ... 上部、 6 6 5 ... 液中膜部、 6 6 7 ... 付着沈澱部 、  
 6 6 6 ... 第 2 液中膜分離槽、 6 6 9 ... 第 2 多段型液中膜分離装置、 40  
 6 7 0 ... 反応槽、 6 7 9 ... 蒸発装置、 6 8 0 ... 冷却装置、  
 6 8 1 ... 各生産装置、 6 8 2 ... 紫外線殺菌器、  
 6 8 4 ... ウルトラフィルタ装置、 6 9 0 ... 第 4 液中膜分離槽、  
 8 1 1 ... 気泡、 8 4 1 ... 泡沫分離槽、 8 4 2 ... 泡沫分離機。

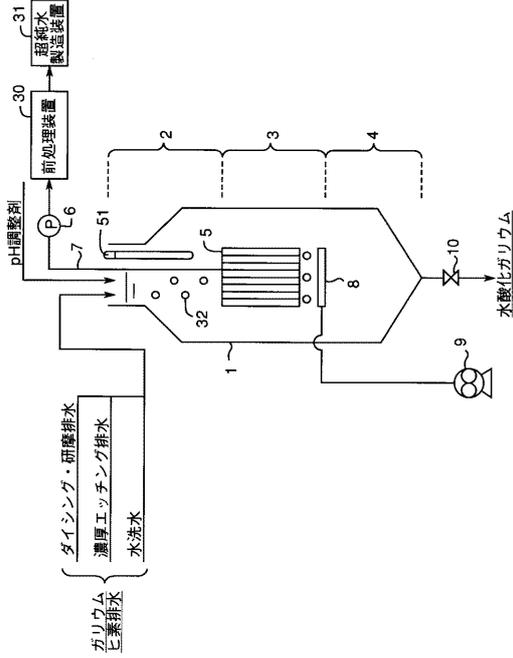
【 図 1 】



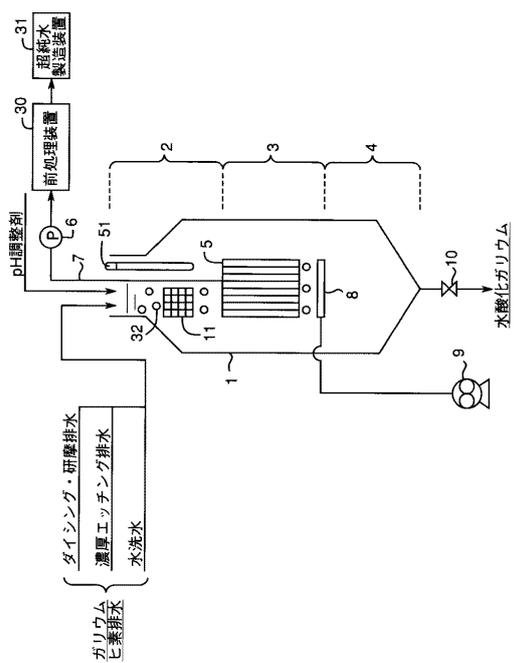
【 図 2 】



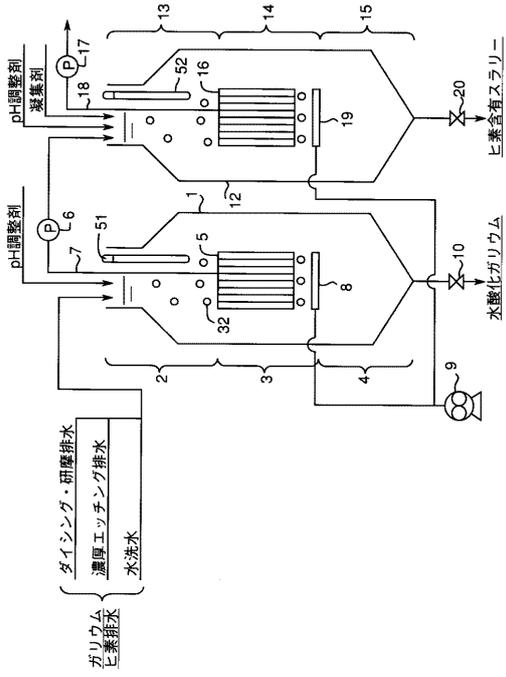
【 図 3 】



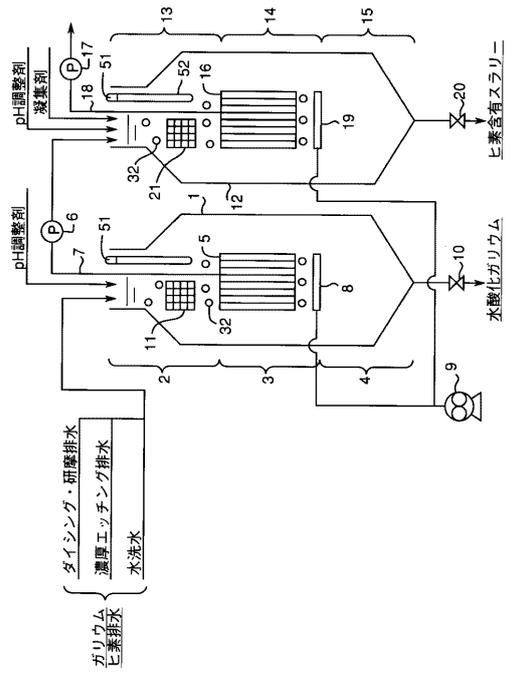
【 図 4 】



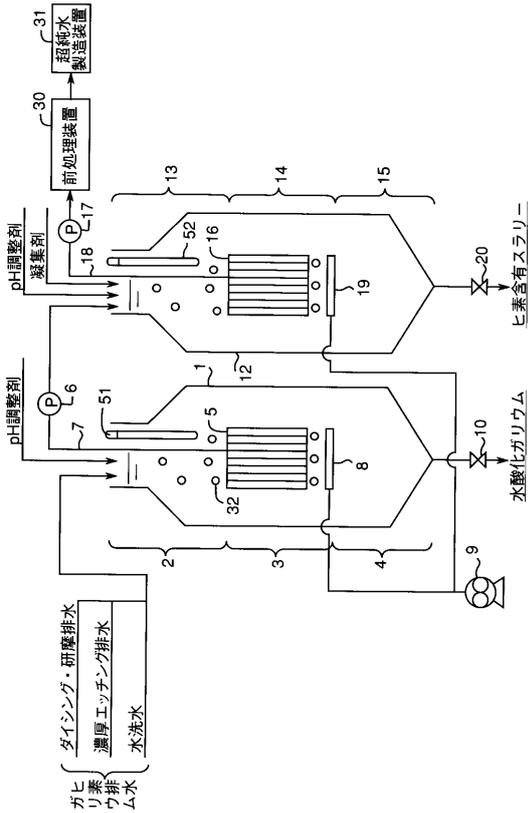
【 図 5 】



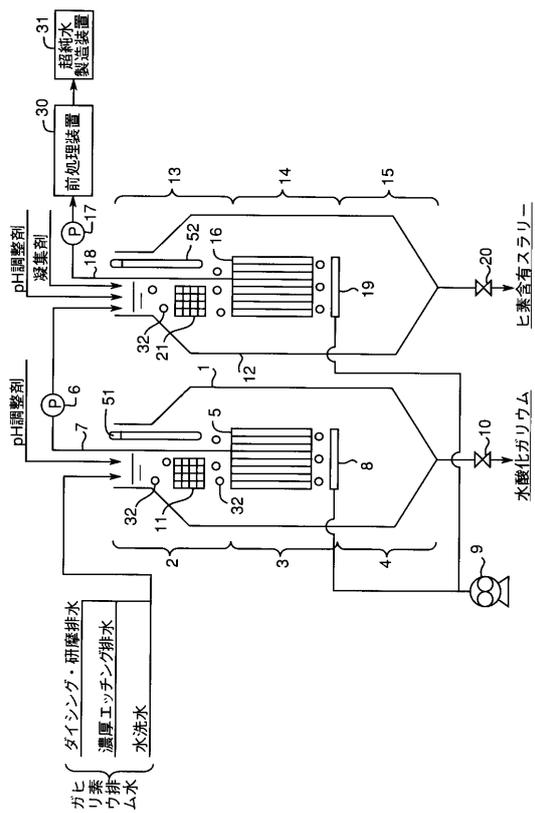
【 図 6 】



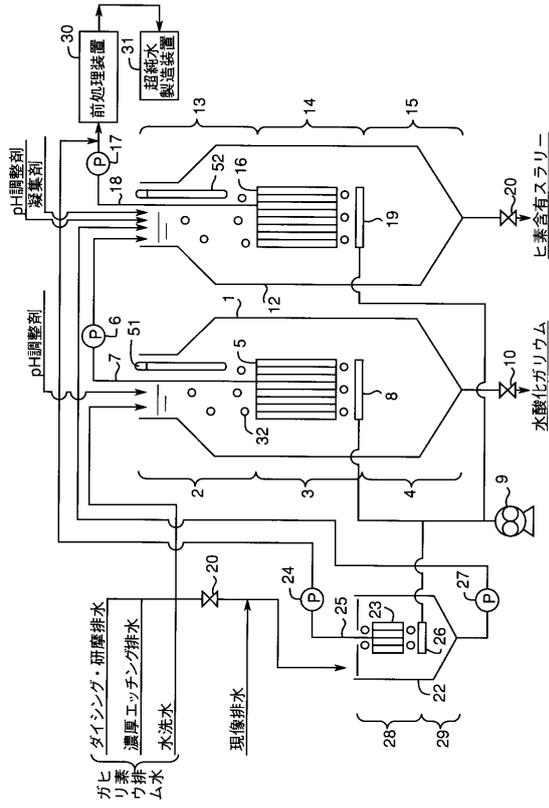
【 図 7 】



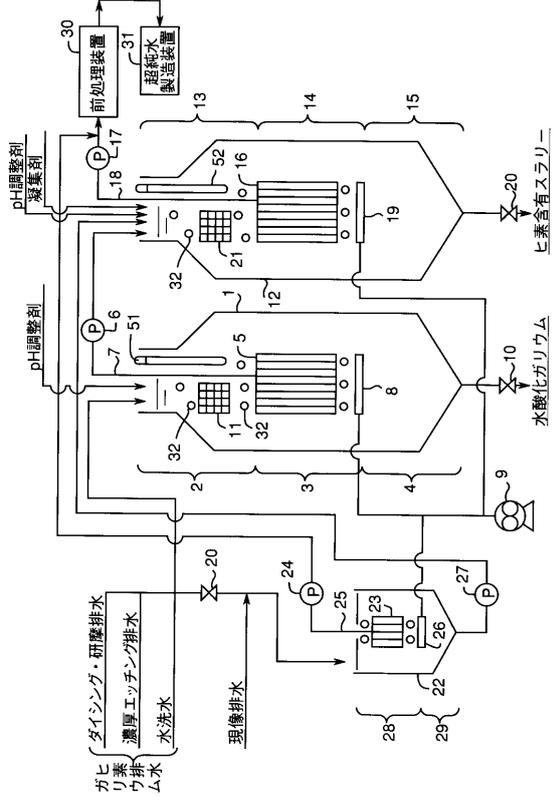
【 図 8 】



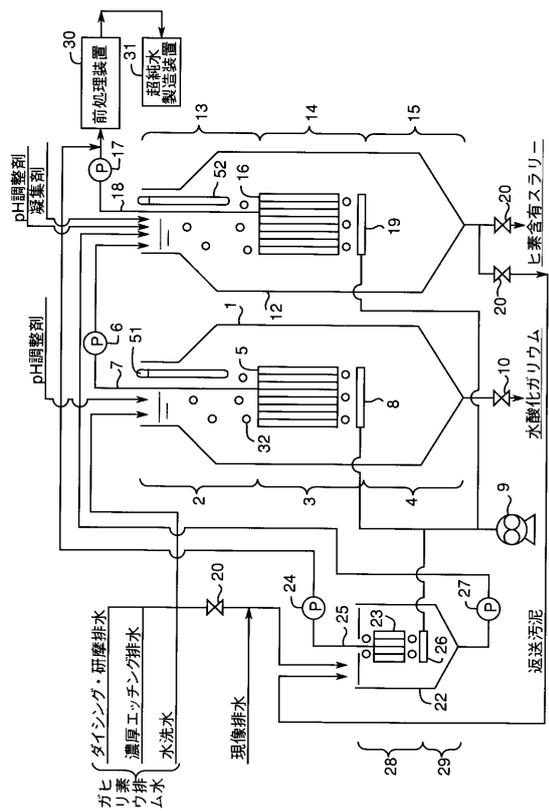
【図9】



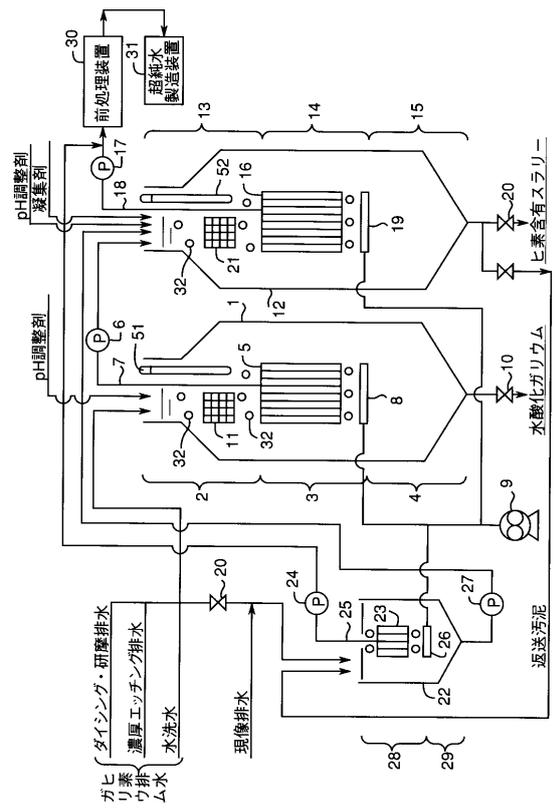
【図10】



【図11】



【図12】



【 図 1 3 】

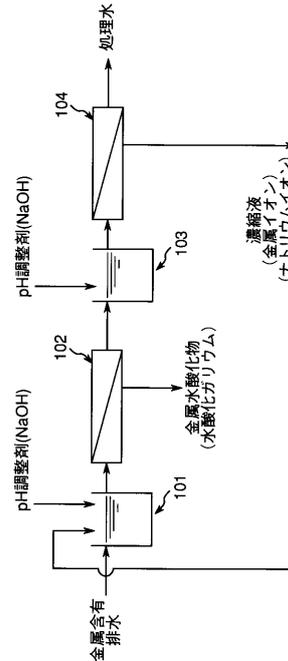
(A) 排水中のガリウムと砒素の濃度が、通常濃度の場合

| 槽名       | 滞留時間 | タイミング (滞留時間) |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |
|----------|------|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|          |      | 1時           | 2時 | 3時 | 4時 | 5時 | 6時 | 7時 | 8時 | 9時 | 10時 | 11時 | 12時 | 13時 | 14時 | 15時 |
| 液中膜分離槽   | 1時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |
| 第2液中膜分離槽 | 4時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |
| 第3液中膜分離槽 | 10時間 |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |

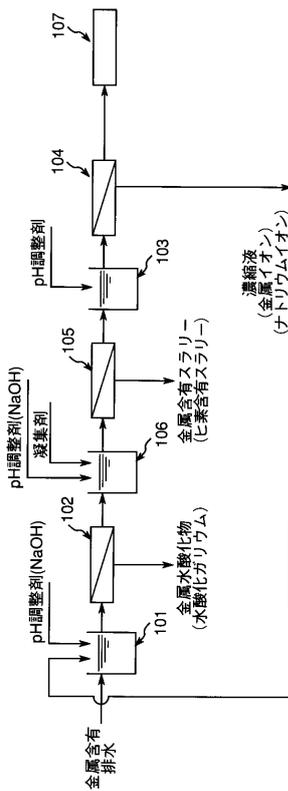
(B) 排水中のガリウムと砒素の濃度が、低濃度の場合

| 槽名       | 滞留時間 | タイミング (滞留時間) |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |
|----------|------|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|          |      | 1時           | 2時 | 3時 | 4時 | 5時 | 6時 | 7時 | 8時 | 9時 | 10時 | 11時 | 12時 | 13時 | 14時 | 15時 |
| 液中膜分離槽   | 1時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |
| 第2液中膜分離槽 | 2時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |
| 第3液中膜分離槽 | 6時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |

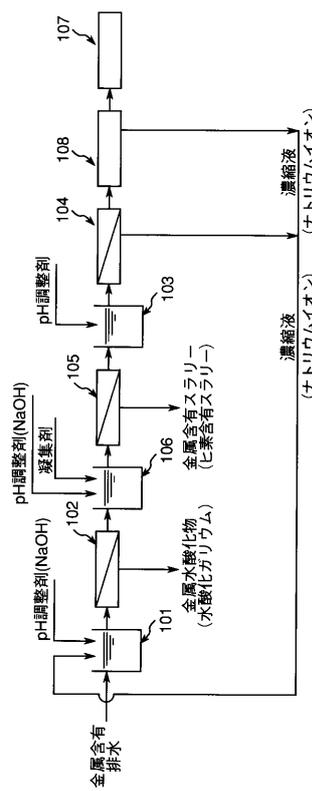
【 図 1 4 】



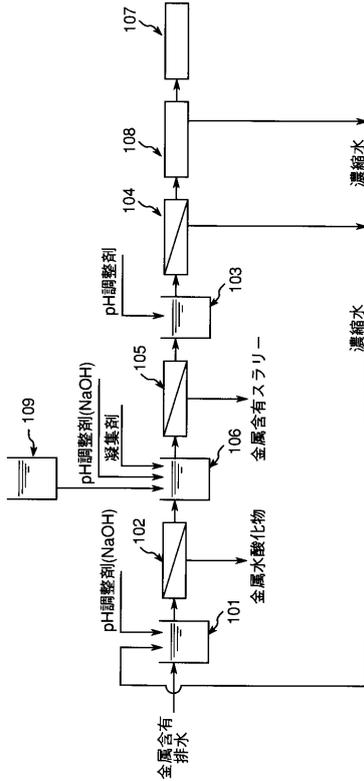
【 図 1 5 】



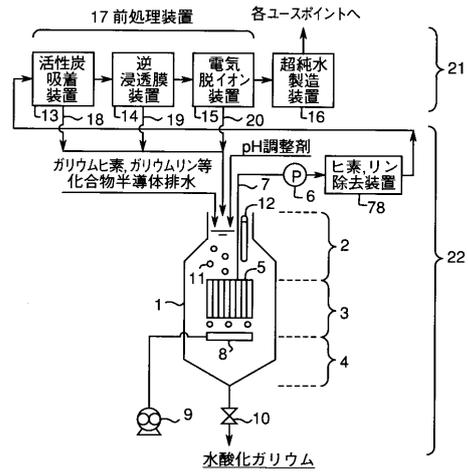
【 図 1 6 】



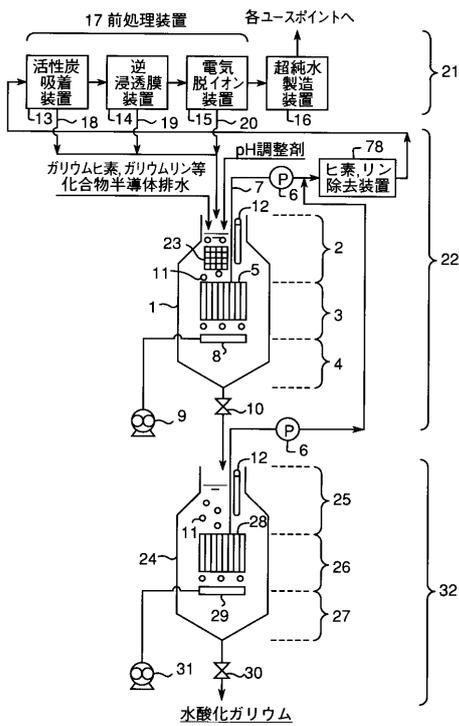
【図17】



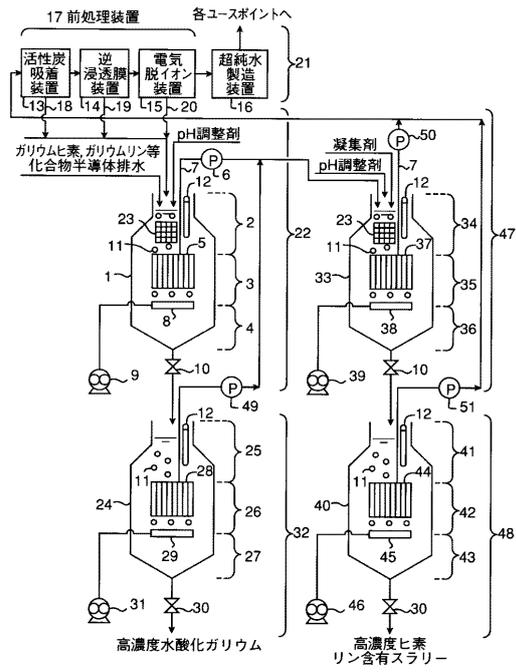
【図18】



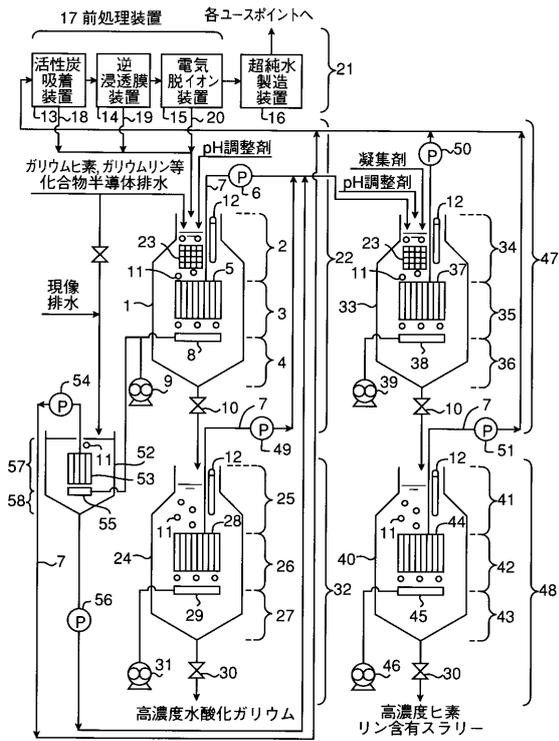
【図19】



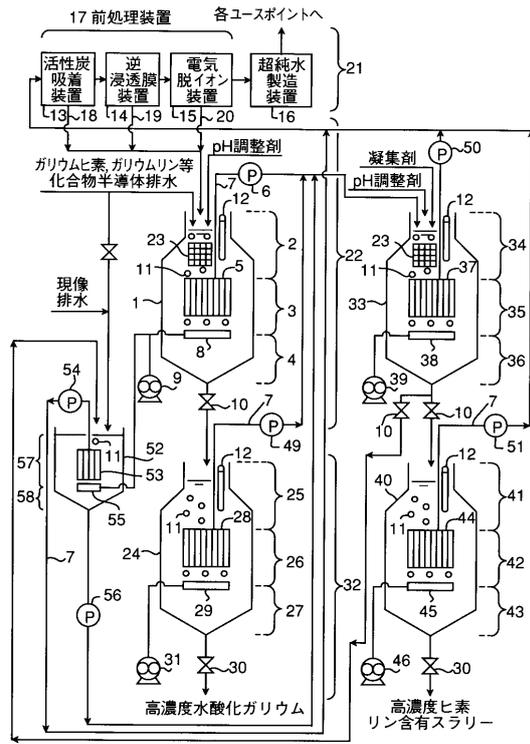
【図20】



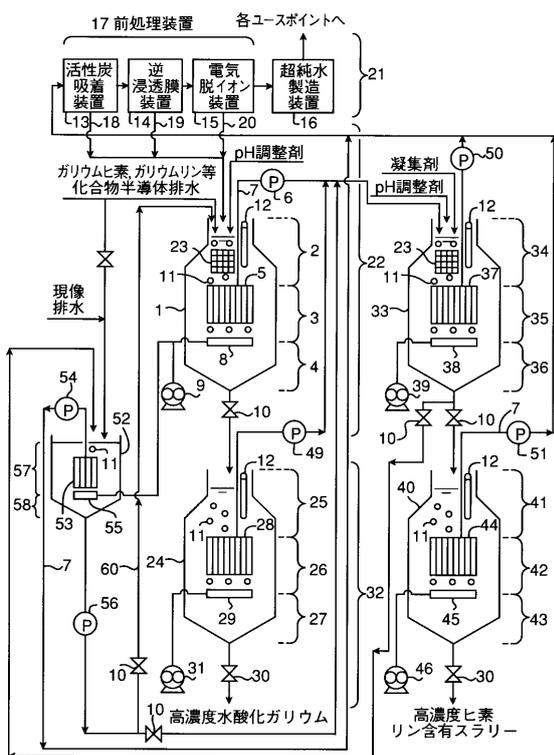
【図 2 1】



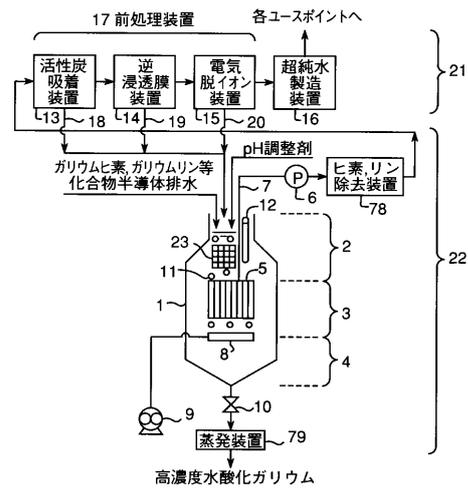
【図 2 2】



【図 2 3】

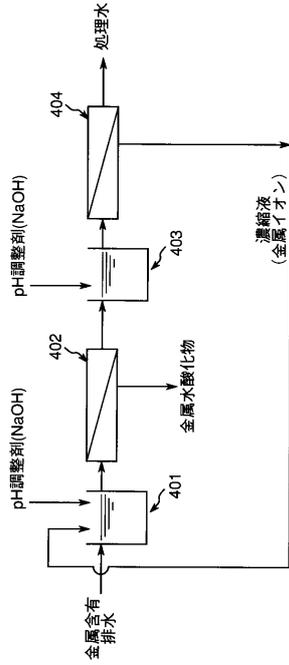


【図 2 4】

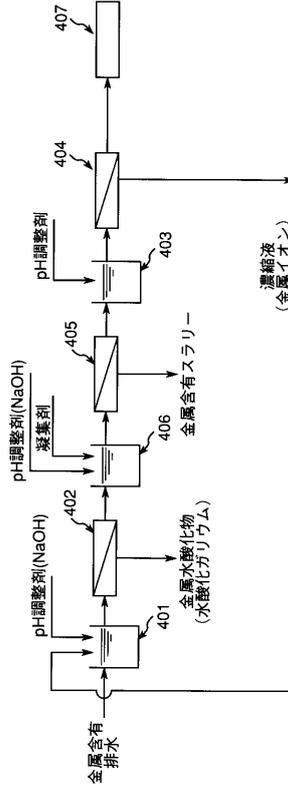




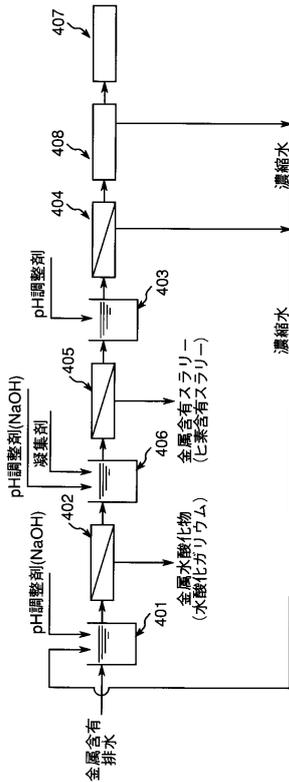
【 図 2 9 】



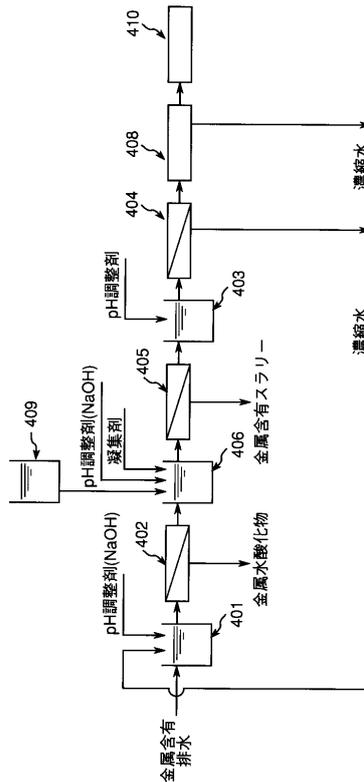
【 図 3 0 】



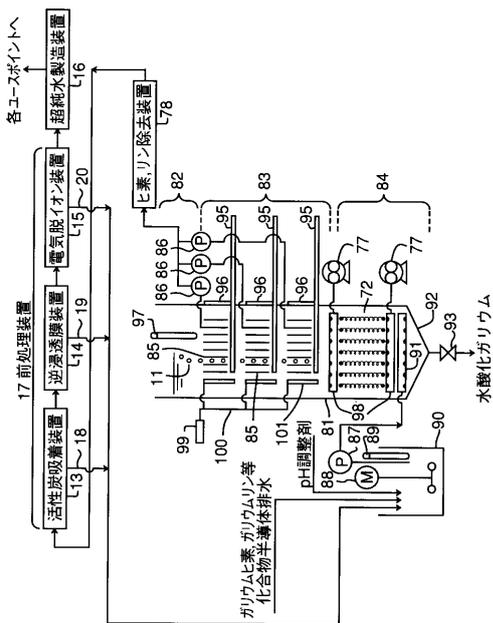
【 図 3 1 】



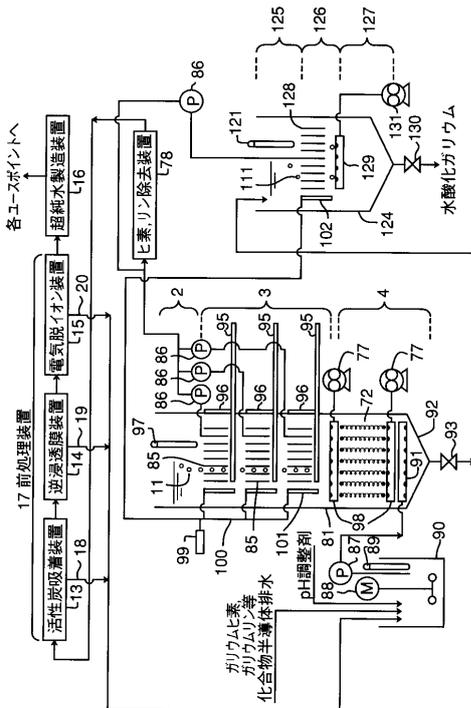
【 図 3 2 】



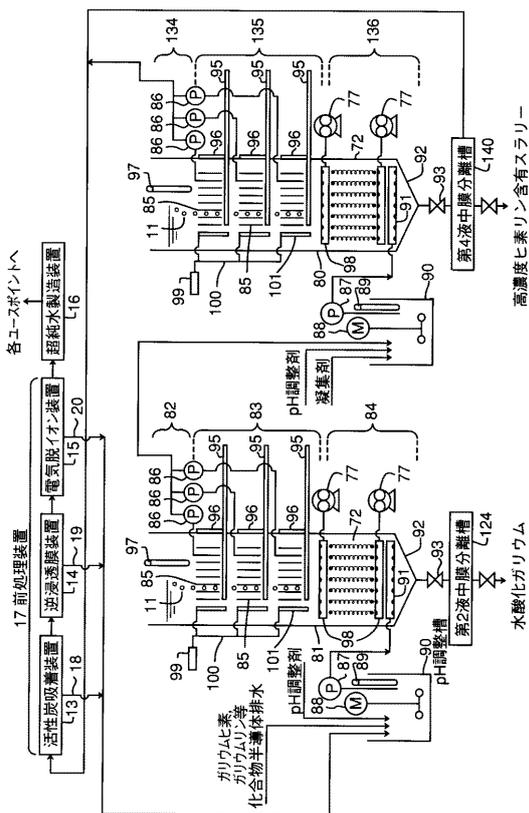
【図 3 3】



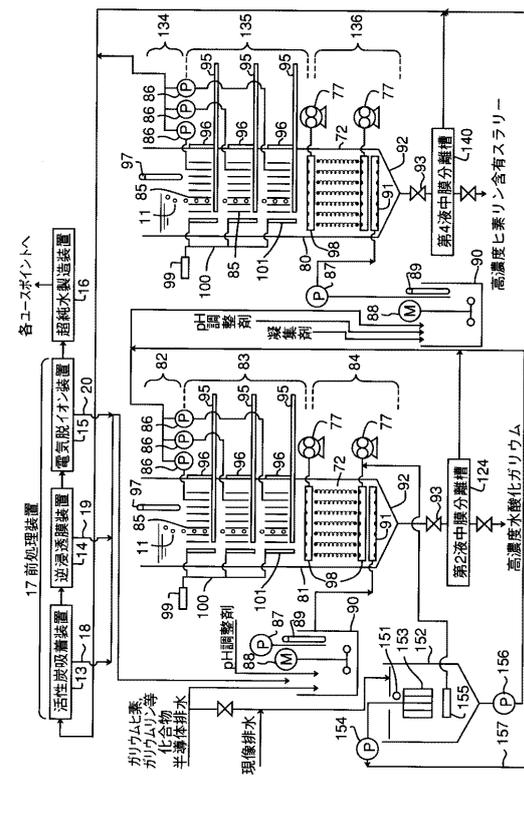
【図 3 4】



【図 3 5】

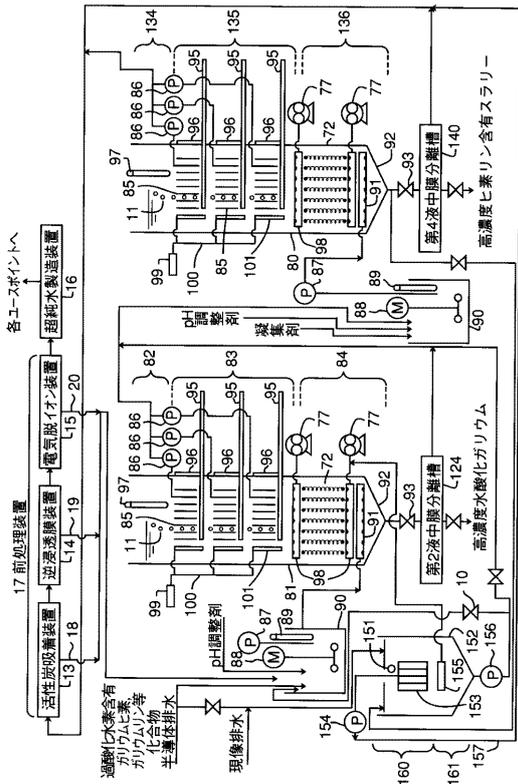


【図 3 6】





【 図 4 1 】



【 図 4 2 】

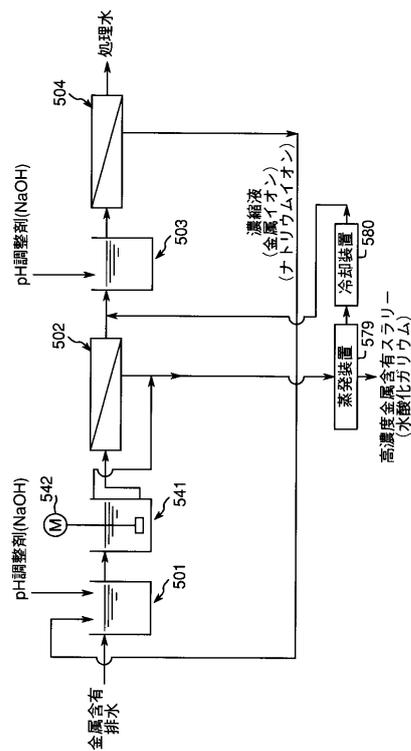
(A) 排水中のガリウムと砒素の濃度が、通常濃度の場合

| 槽名       | 滞留時間 | タイミング (滞留時間) |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|----------|------|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
|          |      | 1時           | 2時 | 3時 | 4時 | 5時 | 6時 | 7時 | 8時 | 9時 | 10時 | 11時 |
| 液中膜分離槽   | 2時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| 第2液中膜分離槽 | 4時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |

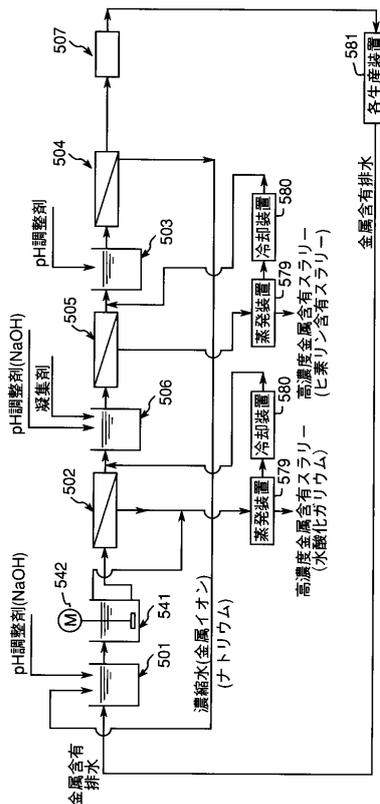
(B) 排水中のガリウムと砒素の濃度が、低濃度の場合

| 槽名       | 滞留時間 | タイミング (滞留時間) |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|----------|------|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
|          |      | 1時           | 2時 | 3時 | 4時 | 5時 | 6時 | 7時 | 8時 | 9時 | 10時 | 11時 |
| 液中膜分離槽   | 1時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| 第2液中膜分離槽 | 2時間  |              |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |

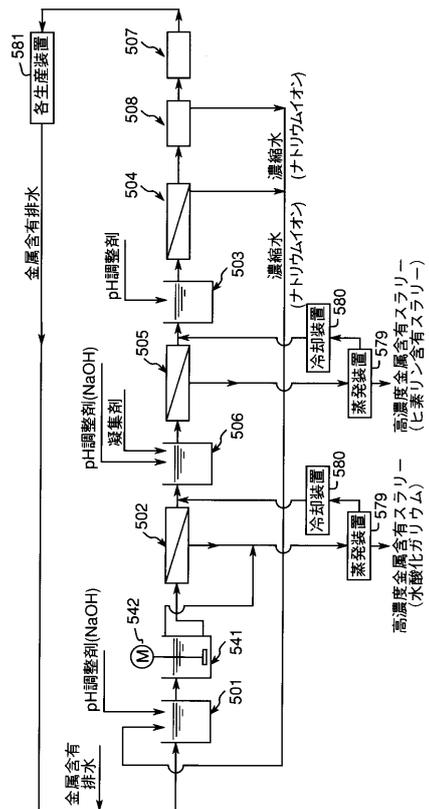
【 図 4 3 】



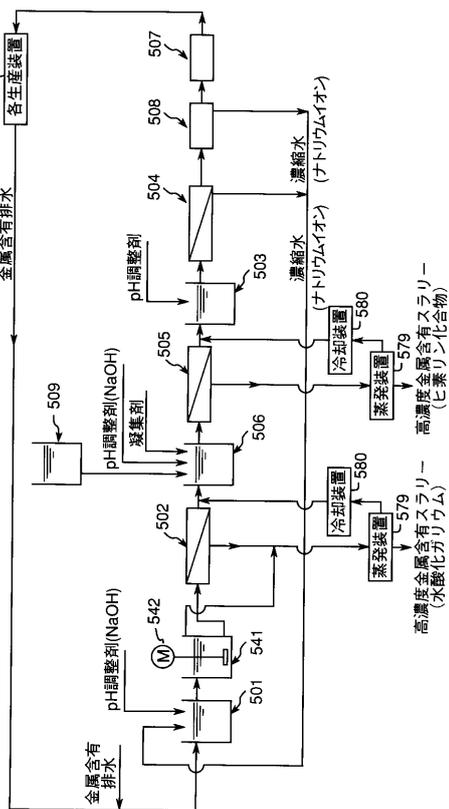
【 図 4 4 】



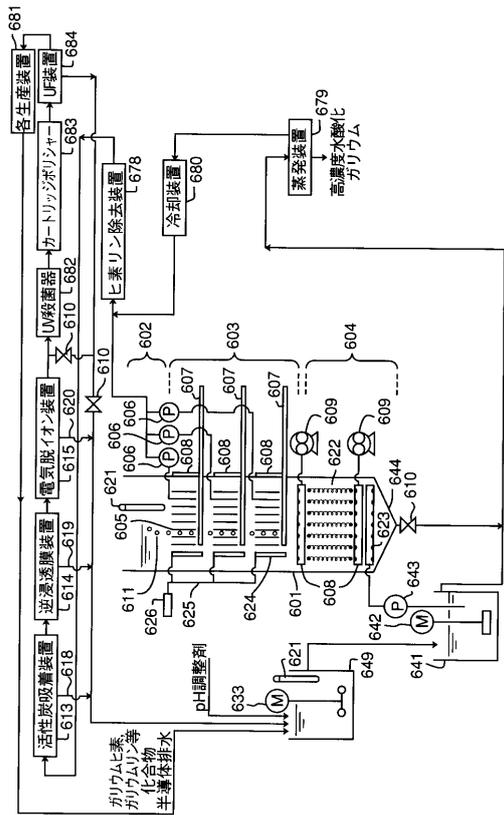
【 図 4 5 】



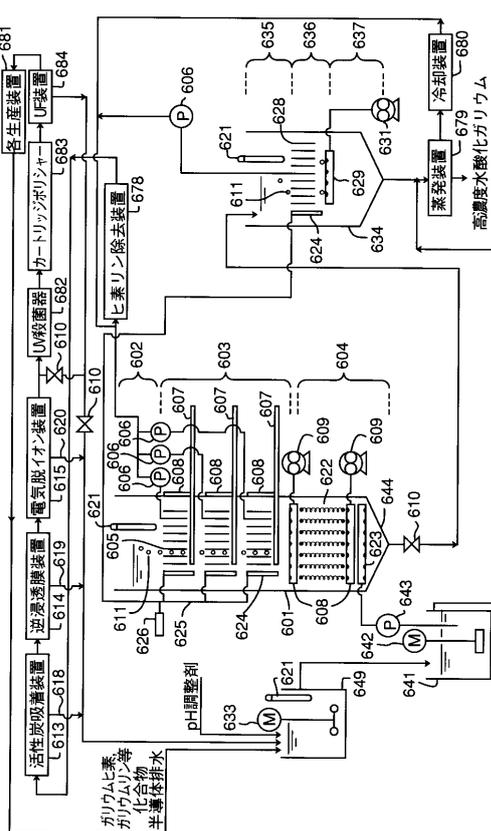
【 図 4 6 】



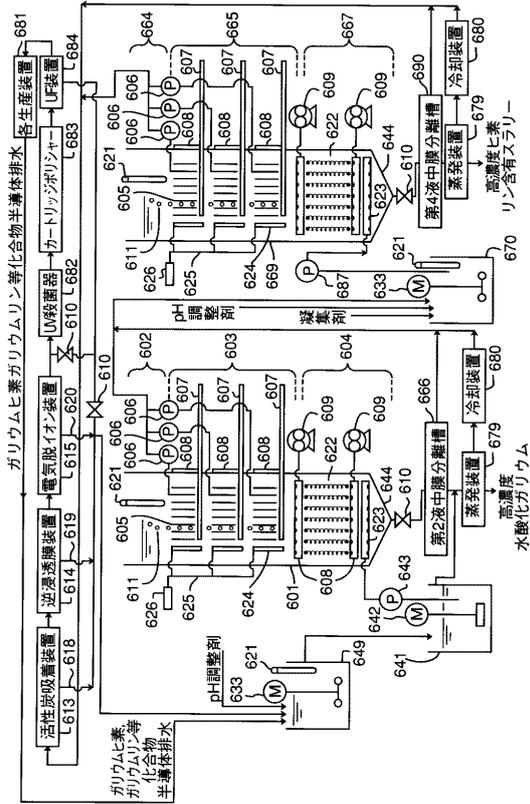
【 図 4 7 】



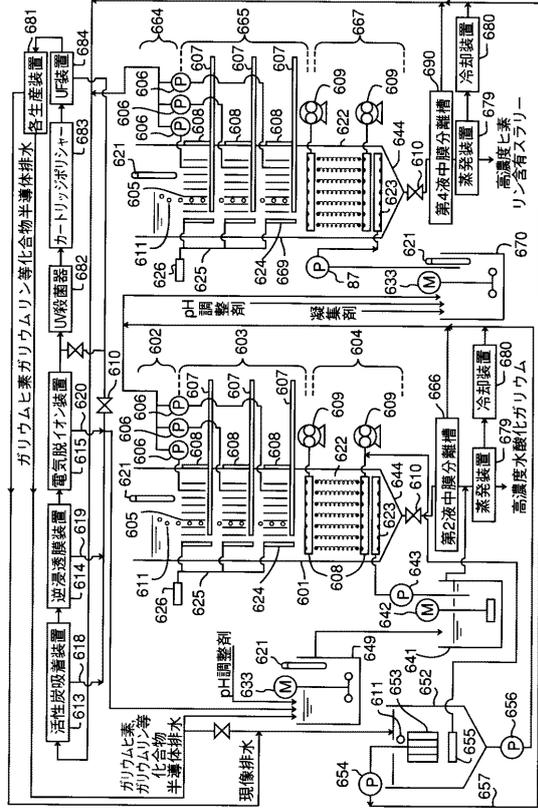
【 図 4 8 】



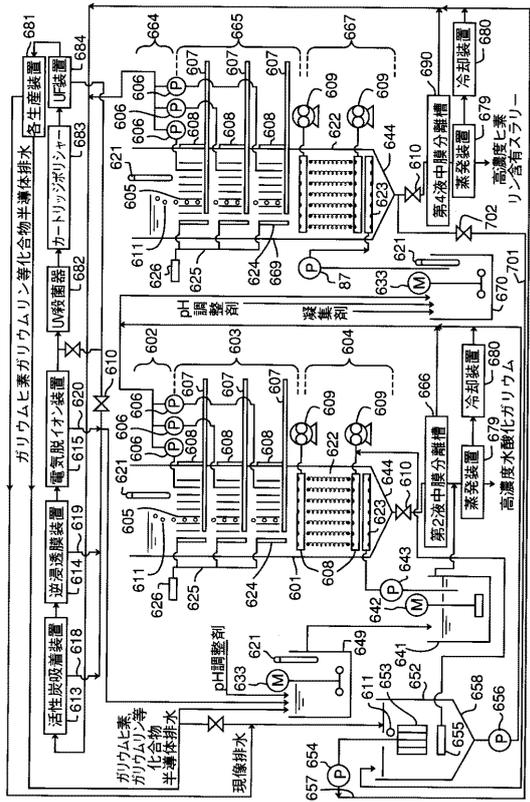
【 図 49 】



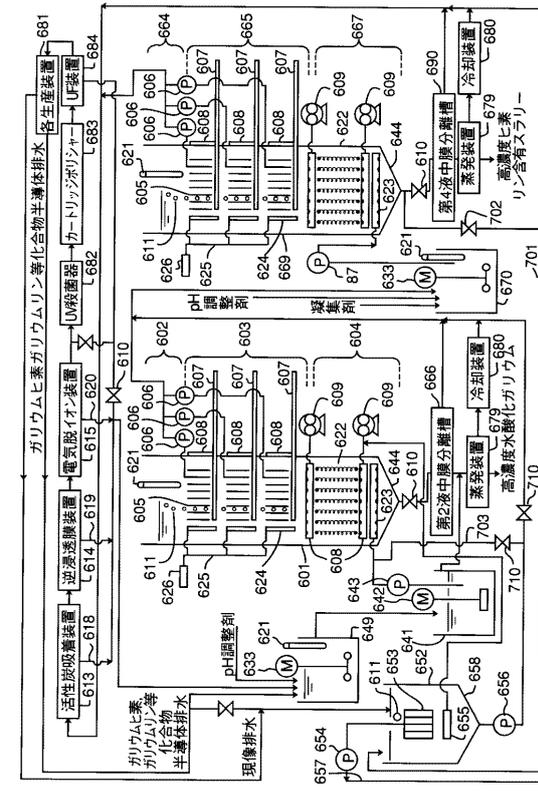
【 図 50 】



【 図 51 】

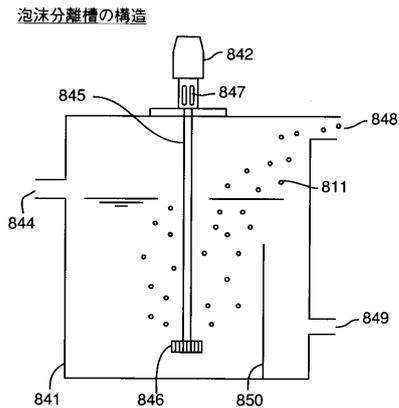


【 図 52 】

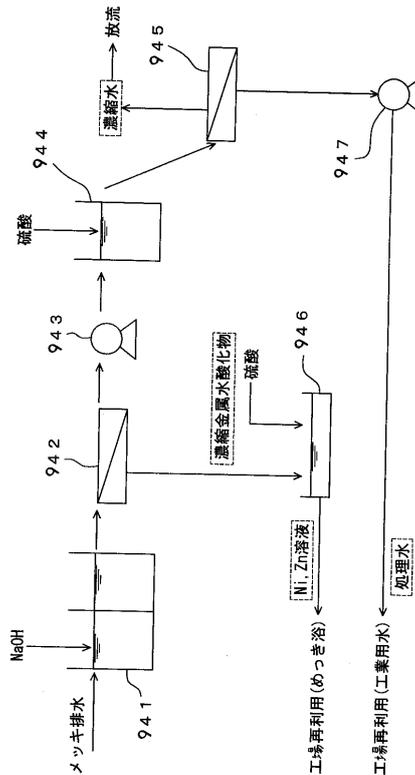




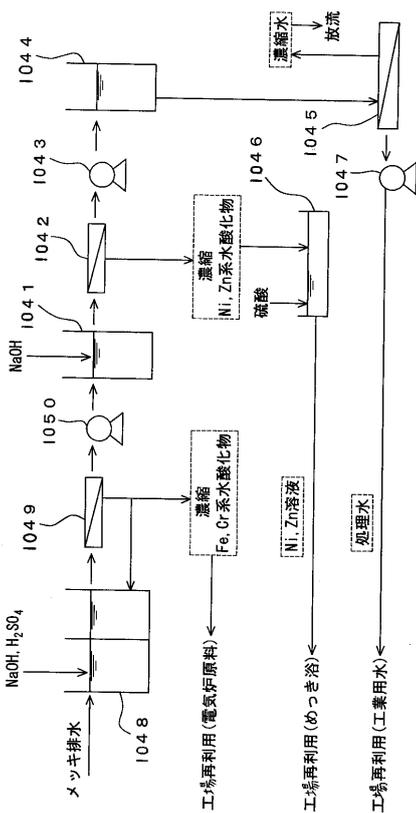
【図57】



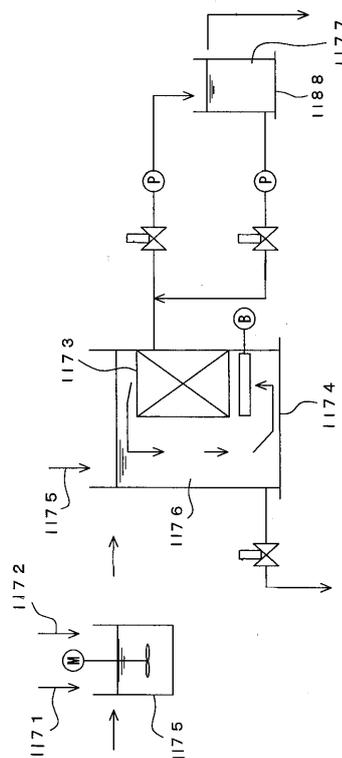
【図58】



【図59】



【図60】



## フロントページの続き

|             |       |           |         |              |
|-------------|-------|-----------|---------|--------------|
| (51)Int.Cl. |       | F I       |         |              |
| C 0 2 F     | 1/28  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/28 B       |
| C 0 2 F     | 1/32  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/28 D       |
| C 0 2 F     | 1/42  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/32         |
| C 0 2 F     | 1/44  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/42 E       |
| C 0 2 F     | 1/469 | (2006.01) | C 0 2 F | 1/42 G       |
| C 0 2 F     | 1/52  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/44 E       |
| C 0 2 F     | 1/58  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/46 1 0 3   |
| C 0 2 F     | 3/00  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/52 Z       |
| C 0 2 F     | 3/34  | (2006.01) | C 0 2 F | 1/58 H       |
| C 0 2 F     | 9/00  | (2006.01) | C 0 2 F | 3/00 G       |
|             |       |           | C 0 2 F | 3/34 Z       |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 1 A |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 1 J |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 2 B |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 2 F |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 2 G |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 2 H |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 2 L |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 2 N |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 2 P |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 3 G |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 4 A |
|             |       |           | C 0 2 F | 9/00 5 0 4 E |

(72)発明者 石橋 宏之  
 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内

審査官 櫛引 明佳

(56)参考文献 特開2000-317262(JP,A)  
 特開平02-157090(JP,A)  
 特開平10-015551(JP,A)  
 特開平01-249187(JP,A)  
 特開昭59-095991(JP,A)  
 特開平07-000963(JP,A)  
 特開平08-309392(JP,A)  
 特開平11-207378(JP,A)  
 特開平09-285786(JP,A)  
 特開昭62-294491(JP,A)  
 特公平02-028391(JP,B2)  
 特開平04-293587(JP,A)  
 特開平09-108548(JP,A)  
 特開2000-226623(JP,A)  
 特開2002-316173(JP,A)  
 特開平11-057426(JP,A)  
 特開平06-320170(JP,A)  
 特開平09-248556(JP,A)

特開平 1 1 - 1 3 8 1 6 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 2 2 6 9 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 1 7 2 7 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 5 4 6 3 8 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 3 9 8 7 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 0 4 7 6 0 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 8 0 4 7 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 7 0 9 3 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 4 3 8 6 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C02F 1/58-1/64  
B01D 21/01  
B01D 61/14  
C02F 1/04  
C02F 1/24  
C02F 1/28  
C02F 1/32  
C02F 1/44  
C02F 1/42  
C02F 1/469  
C02F 3/00  
C02F 3/34  
C02F 9/00