

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4604203号
(P4604203)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.	F 1		
CO2F 1/62 (2006.01)	CO2F 1/62	B	
	CO2F 1/62	C	
	CO2F 1/62	Z	

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-23784 (P2007-23784)	(73) 特許権者	305060567
(22) 出願日	平成19年2月2日(2007.2.2)		国立大学法人富山大学
(65) 公開番号	特開2008-149309 (P2008-149309A)		富山県富山市五福3190
(43) 公開日	平成20年7月3日(2008.7.3)	(72) 発明者	加賀谷 重浩
審査請求日	平成22年1月15日(2010.1.15)		富山県富山市五福3190 国立大学法人
(31) 優先権主張番号	特願2006-312969 (P2006-312969)		富山大学内
(32) 優先日	平成18年11月20日(2006.11.20)	(72) 発明者	林 絵里子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		富山県富山市五福3190 国立大学法人
			富山大学内
		審査官	富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属含有廃液の処理法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重金属を含む廃液をアルカリ性とし、これにアルカリ性溶液下でスルホキシル酸となる化合物を添加して廃液中から重金属を沈殿させ除去することを特徴とする重金属含有廃液の処理方法。

【請求項2】

アルカリ性溶液下でスルホキシル酸となる化合物が二酸化チオ尿素である請求項1記載の重金属含有廃液の処理方法。

【請求項3】

重金属がクロム、銅または金である請求項1または2記載の重金属含有廃液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種重金属イオンを含む廃液の処理法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、重金属含有廃液処理においては、廃液のpHを上昇させ、生成する金属水酸化物を沈降除去する「中和凝集沈殿法」が広く用いられている。

例えば、六価クロムにおいては、いかなるpHにおいても水酸化物を形成せず、溶液中に安定に存在することから、中和凝集沈殿処理に先立ち、六価クロムを三価クロムに還元す

10

20

る処理を施す必要がある。この場合、酸性条件下で亜硫酸水素ナトリウムを還元剤として用いる方法が一般的であるが、廃液がアルカリ性の場合、還元のために液性を酸性にする必要がある。一方、アルカリ性条件下での還元剤として、硫酸鉄(II)が用いられているが、還元後に発生する鉄(III)が水酸化物として沈殿するため、発生する污泥量が増加するという欠点を有する。

シアン化合物処理法としては、アルカリ性条件下で次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、シアン化合物を分解・無害化するアルカリ塩素法が知られている。また、シアン化合物濃度が高い場合には電解酸化法も利用される。しかし、これらの方法では金シアン錯体を分解できない。さらに、オゾン酸化を利用しシアン化合物を分解・無害化する方法も適用されているが、金シアン錯体については効果が低い。

【0003】

二酸化チオ尿素は、アルカリ性溶液中で強い還元力があり、古くから染色における還元洗剤、漂白剤として使用されている。

一方、二酸化チオ尿素を用いた酸性条件下での六価クロムの還元が報告されている(非特許文献1)。しかし、アルカリ条件下での還元の報告はない。また、二酸化チオ尿素を硫化物イオンの発生剤として用いる例、金属硫化物の生成剤として用いる例、重金属錯体を含む重金属含有廃液の処理に応用する例も見当たらない。

【非特許文献1】日本化学会誌、No.6、1022-1023 (1976)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、従来技術の問題点であった、1)アルカリ性条件下における重金属の還元と除去、例えば、六価クロムの還元とクロムの除去、2)重金属錯体の分解と重金属の除去さらには、アルカリ塩素法やオゾン酸化法など従来のシアン化合物分解法では困難な金シアン錯体などの分解・処理を解決し、かつ操作が簡便で、特別な設備を必要としない方法を確立することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

アルカリ性条件において、二酸化チオ尿素は分解し、極めて還元力の強いスルホキシル酸を生成する。これを発端とし、様々な酸化還元反応が進行し、最終的に硫化物イオンを発生させる。本発明者らは、この二酸化チオ尿素などアルカリ性条件下でスルホキシル酸となる化合物の強い還元力と硫化物イオン発生能力とを活用することにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

本発明は、重金属含有廃液をアルカリ性とし、アルカリ性条件下でスルホキシル酸となる化合物を添加することにより、重金属を主として金属硫化物として沈殿除去する方法である。

重金属含有廃液をアルカリ性とするためには、例えば、水酸化アルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなど)、アンモニアなど塩基性化合物を使用すればよい。溶液のpHは、pHが11以上であることが好ましい。また、pH12.5以上であることが特に好ましい。

【0007】

アルカリ性条件下で+となる化合物としては、スルフィン酸のようなスルホキシル酸を発生する化合物であれば特に限定されないが、例えば、二酸化チオ尿素、ヒドロキシメタンスルフィン酸等が挙げられる。好ましいものとして二酸化チオ尿素が挙げられる。

【0008】

重金属含有廃液から分離される重金属としては、とくに限定されないが、六価クロム、銅の他に、例えば、水銀、銀、鉛、ビスマス、カドミウム、タリウム、金、ヒ素、アンチモン、スズ、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0009】

重金属含有廃液に添加する二酸化チオ尿素の添加量は、重金属100mg/Lに対して、0.05g以上であればよい。

具体的には、六価クロムを含む廃液処理の場合、二酸化チオ尿素添加量は、約100mg/Lの六価クロムを含む100mLの溶液に対し、0.05g以上の添加となることが好ましい。

【0010】

銅 - アンミン錯体を含む廃液処理の場合、二酸化チオ尿素添加量は、約0.5mol/Lのアンモニアおよび約300mg/Lの銅を含む100mLの溶液に対しては、0.2g以上、約0.5mol/Lのアンモニアおよび約1000mg/Lの銅を含む100mLの溶液に対しては、0.3g以上、約3mol/Lのアンモニアおよび約300mg/Lあるいは約1000mg/Lの銅を含む100mLの溶液に対しては、0.5g以上の添加となることがそれぞれ好ましい。

10

【0011】

銅 - EDTA錯体を含む廃液処理の場合、二酸化チオ尿素添加量は、銅濃度として約300mg/Lの銅 - EDTA錯体を含む100mLの溶液に対しては、0.3g以上、銅濃度として約1000mg/Lの銅 - EDTA錯体を含む100mLの溶液に対しては、0.7g以上の添加となることがそれぞれ好ましい。

【0012】

金シアノ錯体を含む廃液の場合、二酸化チオ尿素添加量は、金濃度として約100mg/L、の金シアノ錯体を含む10mLの溶液に対しては、0.005g以上の添加、好ましくは0.03g以上の添加である。

20

【0013】

重金属含有廃液と二酸化チオ尿素の反応時間は、金属が再溶出しない時間であれば、特に限定されないが、10分～120分程度攪拌下に反応させ、次いで固液分離すればよい。

具体的には、六価クロムを含む廃液処理として反応時間は、攪拌時間が30分間以上であることが好ましい。さらには、60分間以上攪拌することが特に好ましい。

【0014】

銅 - アンミン錯体を含む廃液処理として反応時間は、攪拌時間が15分間以上であることが好ましい。さらには、30分間以上攪拌することが特に好ましい。

銅 - EDTA錯体を含む廃液処理として反応時間は、30分間以上であることが好ましい。さらには、45分間以上攪拌することが特に好ましい。

30

金シアノ錯体を含む廃液処理としての反応は、3時間で攪拌せず放置すればほぼ完全に沈殿する。二酸化チオ尿素0.03g以上の添加で少なくとも24時間は再溶出しない。

【0015】

処理の際の温度は、金属が再溶出しない温度であれば、特に限定されないが、5～40であることが好ましく、15～30であることが特に好ましい。

【発明の効果】

【0016】

従来技術の問題点を解決することで、半導体産業、電気・電子産業、メッキ産業における廃水の適正処理が極めて容易となる。本発明では、廃液をアルカリ性にし、二酸化チオ尿素を添加して攪拌または放置するだけであることから、操作も極めて簡便であり、特別な設備も必要としないことを特徴としている。

40

【0017】

本発明は以下の点に特徴を有する。

(1) アルカリ性条件下で強い還元力を示す。従来技術では問題が残るアルカリ性条件下での重金属、特に六価クロムの還元に応用できる。還元後、クロムは水酸化物として容易に除去することができる。

(2) 重金属錯体を分解でき、かつ重金属を主として金属硫化物として沈殿除去することができる。

(3) 悪臭を全く発生させないため、硫化ソーダや水硫化ソーダを利用する金属硫化物沈殿法に比べて作業環境は極めて良い。

50

(4) シアノ錯体、特に金シアノ錯体を容易に分解・処理できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0019】

実施例 1

六価クロム溶液の処理

クロム濃度として約100mg/Lの六価クロムを含む溶液100mLに水酸化ナトリウムを加えてpH10.7~14.0とした後、二酸化チオ尿素を粉末で添加した。60分間攪拌した後、吸光度計にて370nmの吸光度を測定し、六価クロム濃度を求めた。表1に示すように、pH10.7およびpH11.3では六価クロムがそれぞれ16.1mg/Lおよび6.9mg/L検出されたが、pH約14では、二酸化チオ尿素を0.05g以上添加することにより0.6mg/L以下とすることができた。

【0020】

【表1】

表1

二酸化チオ尿素 (g)	pH	Cr (VI)	
		初濃度 (mg/L)	処理後濃度 (mg/L)
0.030	14.0	92.8	56.6
0.050	14.0	92.8	0.2
0.060	13.9	99.9	0.3
0.060	13.9	100.0	0.3
0.060	11.3	100.0	6.9
0.060	10.7	100.0	16.1
0.100	14.0	90.1	0.6

【0021】

水酸化ナトリウムあるいは消石灰（水酸化カルシウム）を用いてpHを12.5~14.0に調整したクロム濃度約100mg/Lの溶液100mLに二酸化チオ尿素を0.06g添加し、60分間攪拌した。その後、凝集剤として10g/L アルミニウム(III)溶液（塩化アルミニウム六水和物をイオン交換水で溶解したもの）2mLを加え、塩酸でpH8.4~8.6に調整して沈殿を沈降させ、上澄み液をろ過した。ろ液中のクロム濃度をフレーム原子吸光分析にて測定したところ、水質汚濁防止法に係る排水基準における許容限度（全クロム2mg/L）以下の0.1mg/L以下であった。また、アルカリ溶液に共存する可能性のある重金属として、鉛および亜鉛を約10~90mg/Lとなるように共存させ、同様に実験を行ったところ、クロム濃度は0.1mg/L以下とすることができ、かつ鉛および亜鉛濃度も排水基準における許容限度（鉛0.1mg/L、亜鉛5mg/L）以下の0.1mg/L以下とすることができた。

【0022】

【表2】

表2

初濃度 (mg/L)			アルカリ源	初期pH	処理後pH	処理後濃度 (mg/L)		
Cr(VI)	Pb(II)	Zn(II)				Total Cr	Pb(II)	Zn(II)
106.2	-	-	NaOH	14.0	8.5	<0.1	<0.1	<0.1
106.2	-	-	NaOH	14.0	8.5	<0.1	<0.1	<0.1
99.2	84.1	78.3	NaOH	14.0	8.6	<0.1	<0.1	<0.1
99.2	84.1	78.3	NaOH	14.0	8.6	<0.1	<0.1	<0.1
90.2	-	-	Ca(OH) ₂	12.7	8.5	<0.1	<0.1	<0.1
90.2	-	-	Ca(OH) ₂	12.7	8.5	<0.1	<0.1	<0.1
10.5	8.5	6.6	Ca(OH) ₂	12.6	8.6	<0.1	<0.1	<0.1
10.5	8.5	6.6	Ca(OH) ₂	12.6	8.4	<0.1	<0.1	<0.1
126.4	92.2	79.7	Ca(OH) ₂	12.5	8.6	<0.1	<0.1	<0.1

10

【0023】

実施例2

銅 - アンミン錯体溶液の処理

銅濃度として約300mg/Lの銅 - アンミン錯体を含む溶液（0.5mol/Lアンモニア含有）100mLに二酸化チオ尿素を粉末で添加し、30分間攪拌した後、上澄み液をろ過した。ろ液中の銅濃度をフレーム原子吸光分析にて測定したところ、二酸化チオ尿素0.2g以上を添加した場合に、水質汚濁防止法に係る排水基準における許容限度（銅1mg/L）以下の0.2mg/L以下とすることができた。

20

また銅濃度として約1000mg/Lの銅 - アンミン錯体を含む溶液（0.5mol/Lアンモニア含有）においても、二酸化チオ尿素0.3g以上を添加し、同様の操作により銅濃度を0.4mg/Lとすることができた。なお、アンモニア濃度が3.0mol/Lである場合、二酸化チオ尿素0.5gを添加することにより、約1000mg/Lの銅 - アンミン錯体を含む廃液中の銅濃度を0.1mg/L以下とすることができた。

【0024】

【表3】

表3

二酸化チオ尿素 (g)	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ 濃度 (mg-Cu/L)	NH ₃ 濃度 (mol/L)	pH	処理後濃度 (mg-Cu/L)
0.1	284.9	0.5	11.6	249.4
0.2	283.1	0.5	11.1	0.2
0.3	286.3	0.5	11.2	< 0.1
0.3	950.9	0.5	11.2	0.4
0.3	930.1	3.0	12.5	13.0
0.5	284.7	0.5	11.6	< 0.1
0.5	1179.0	3.0	12.3	< 0.1

40

【0025】

実施例3

銅 - EDTA錯体溶液の処理

50

銅 - EDTA錯体を含む溶液100mLに水酸化ナトリウムを加えてpH13.9~14.1とし、二酸化チオ尿素を粉末で添加した。60分間の攪拌後、上澄み液をろ過した。ろ液中の銅濃度をフレイム原子吸光分析にて測定したところ、銅濃度として約300mg/Lの銅 - EDTA錯体を含む溶液の場合は二酸化チオ尿素を0.3g以上、約1000mg/L溶液の場合は0.7g以上添加することにより、銅濃度を0.1mg/L以下とすることができた。

【0026】

【表4】

表4

二酸化チオ尿素 (g)	Cu-EDTA濃度 (mg-Cu/L)	pH	処理後濃度 (mg-Cu/L)
0.1	271.0	14.0	254.6
0.3	287.2	13.9	< 0.1
0.3	291.7	6.3	274.4
0.3	969.3	14.0	546.1
0.5	972.6	13.9	609.6
0.7	1001.7	13.9	< 0.1
0.7	968.9	14.1	0.1
0.8	936.4	14.1	< 0.1
1.0	1027.3	14.0	< 0.1

【0027】

実施例4

金シアノ錯体の処理

水酸化ナトリウムを加えてあらかじめpH13~14とした金シアノ錯体（金濃度として77~103mg/L）を含む溶液10mLに二酸化チオ尿素を粉末で添加して溶解させた。一定時間放置した後、上澄み液をろ過し、ろ液中の金濃度をフレイム原子吸光分析にて測定した。その結果、二酸化チオ尿素を0.005g以上添加し、3時間放置することにより、金濃度を0.1mg/L以下とすることができた。また、0.03g以上添加することにより少なくとも24時間までは金は再溶出しなかった。なお、放置の際、攪拌しなかった場合の方が、金は効率よく除去できた。

【0028】

10

20

30

40

【表5】

表5

二酸化チオ尿素 (g)	[Au(CN) ₂] ⁻ 濃 度 (mgAu/l)	pH	攪拌	処理後濃度 (mgAu/L)			
				1時間後	3時間後	5時間後	24時間後
0.005	102.8	13.8	無	98.4	<0.1	<0.1	32.2
0.005	76.6	13.8	有	75.7	67.6	74.4	74.8
0.030	102.8	13.8	無	82.6	<0.1	<0.1	<0.1
0.030	76.6	13.8	有	75.7	81.6	<0.1	<0.1

【産業上の利用可能性】

【0029】

半導体産業、電気・電子産業においては、主としてエッチング工程から排出される廃液に、銅 - アンミン錯体や銅 - EDTA錯体をはじめとする各種重金属錯体が含まれる。また、メッキ産業などにおいても、金シアノ錯体など各種重金属錯体含有液や、六価クロムを含む液が発生する。これらの液は、重金属液処理技術として広く用いられている中和凝集沈殿法、アルカリ塩素法等では処理できず、各事業所でその処理に苦慮しているのが現状である。本発明は、これらの液処理に有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭51-123773(JP,A)
特開昭52-138358(JP,A)
特開昭63-007894(JP,A)
特開平03-221579(JP,A)
特開平10-156315(JP,A)
特開2006-095409(JP,A)
国際公開第02/088427(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/58 - 1/64