

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298949

(P2005-298949A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 B 19/20</b>	C 2 2 B 19/20	4 D O 2 5
<b>B O 1 J 49/00</b>	B O 1 J 49/00	4 K O O 1
<b>C O 2 F 1/42</b>	B O 1 J 49/00	H
<b>C 2 2 B 3/42</b>	C O 2 F 1/42	G
	C O 2 F 1/42	H
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-120537 (P2004-120537)	(71) 出願人	000004400
(22) 出願日	平成16年4月15日 (2004. 4. 15)		オルガノ株式会社
			東京都江東区新砂1丁目2番8号
		(74) 代理人	100081282
			弁理士 中尾 俊輔
		(74) 代理人	100085084
			弁理士 伊藤 高英
		(74) 代理人	100095326
			弁理士 畑中 芳実
		(74) 代理人	100115314
			弁理士 大倉 奈緒子
		(74) 代理人	100117190
			弁理士 玉利 房枝
		(74) 代理人	100120385
			弁理士 鈴木 健之
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 亜鉛の回収方法

## (57) 【要約】

【課題】 亜鉛を含む溶液から亜鉛を高度に除去して効率的に回収する。

【解決手段】 亜鉛を含む溶液をキレート樹脂に接触させ、このキレート樹脂に亜鉛を吸着させる吸着工程と、吸着工程で亜鉛を吸着したキレート樹脂に塩酸溶液を接触させ、この塩酸溶液によりキレート樹脂から亜鉛を脱着させるとともに、亜鉛から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を形成させる再生工程と、再生工程で生じた再生廃液をアニオン交換樹脂に接触させ、このアニオン交換樹脂に再生廃液中の陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着させる濃縮工程と、濃縮工程で陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着したアニオン交換樹脂に水等の溶離水を接触させ、この溶離水によりアニオン交換樹脂から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を脱着させる回収工程とを行う。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

亜鉛を含む溶液をキレート樹脂に接触させ、このキレート樹脂に亜鉛を吸着させる吸着工程と、前記吸着工程で亜鉛を吸着したキレート樹脂に塩酸溶液を接触させ、この塩酸溶液によりキレート樹脂から亜鉛を脱着させるとともに、亜鉛から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を形成させる再生工程と、前記再生工程で生じた再生廃液をアニオン交換樹脂に接触させ、このアニオン交換樹脂に前記再生廃液中の陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着させる濃縮工程と、前記濃縮工程で陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着したアニオン交換樹脂に溶離水を接触させ、この溶離水によりアニオン交換樹脂から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を脱着させる回収工程とを具備することを特徴とする亜鉛の回収方法。

10

## 【請求項 2】

前記再生工程で用いる塩酸溶液が、塩化物イオン濃度が 1 規定以上 6 規定以下の塩酸溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載の亜鉛の回収方法。

## 【請求項 3】

前記濃縮工程と前記回収工程との間に押出工程を設け、この押出工程において、塩化物イオン濃度が 1 規定以上 6 規定以下の塩酸溶液または塩化ナトリウム溶液を用いて樹脂中に残留している前記再生廃液を押し出すことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の亜鉛の回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、亜鉛を含む溶液からキレート樹脂を用いて亜鉛を回収する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

最近、水生生物保全の観点から、亜鉛に関して厳しい水質環境基準値が設定されることになり、亜鉛に関する工場排水の基準値も厳しく見直される可能性がある。そのため、工場などで生じる亜鉛含有排水から亜鉛を高度に除去して回収することが望まれている。

## 【0003】

従来、亜鉛を含む溶液から亜鉛を回収する方法として、亜鉛を含む溶液にアルカリを添加してスラッジを形成させ、このスラッジから固液分離により亜鉛を回収する方法（特許文献 1、2 参照）や、溶液中に含まれる亜鉛を弱酸性カチオン交換樹脂に吸着させ、この弱酸性カチオン交換樹脂から亜鉛を回収する方法（特許文献 3、4 参照）などが提案されている。

30

## 【0004】

【特許文献 1】特開平 2 - 2 5 0 9 2 8 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 2 1 6 4 7 0 号公報

【特許文献 3】特公昭 5 1 - 4 1 0 1 6 号公報

【特許文献 4】特開昭 5 2 - 3 5 0 6 号公報

## 【発明の開示】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかし、亜鉛を含む溶液にアルカリを添加してスラッジを形成させ、このスラッジから固液分離により亜鉛を回収する方法は、上記スラッジには多種の金属が含まれるので、スラッジから亜鉛のみを回収する操作が複雑になるという欠点を有していた。

## 【0006】

また、溶液中に含まれる亜鉛を弱酸性カチオン交換樹脂に吸着させ、この弱酸性カチオン交換樹脂から亜鉛を回収する方法は、樹脂による亜鉛の吸着容量は大きいものの、樹脂からの亜鉛のリーク量が大きく、そのため亜鉛を含む溶液から亜鉛を微量にまで除去することができないという欠点を有していた。

50

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、前述した事情に鑑みてなされたもので、亜鉛を含む溶液から亜鉛を高度に除去して効率的に回収することができる亜鉛の回収方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、キレート樹脂は弱酸性カチオン交換樹脂に比べて亜鉛のリーク量が小さく、したがって溶液中の亜鉛の吸着にキレート樹脂を用いた場合、亜鉛を含む溶液から亜鉛を微量にまで除去できることを見出した。

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、亜鉛を含む溶液をキレート樹脂に接触させ、このキレート樹脂に亜鉛を吸着させる吸着工程と、前記吸着工程で亜鉛を吸着したキレート樹脂に塩酸溶液を接触させ、この塩酸溶液によりキレート樹脂から亜鉛を脱着させるとともに、亜鉛から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を形成させる再生工程と、前記再生工程で生じた再生廃液をアニオン交換樹脂に接触させ、このアニオン交換樹脂に前記再生廃液中の陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着させる濃縮工程と、前記濃縮工程で陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着したアニオン交換樹脂に溶離水を接触させ、この溶離水によりアニオン交換樹脂から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を脱着させる回収工程とを具備することを特徴とする亜鉛の回収方法を提供する。

## 【 0 0 1 0 】

本発明では、吸着工程において、亜鉛を含む溶液中に亜鉛イオンとそれ以外のカルシウムやマグネシウム等の多価金属イオンが含まれている場合、通常、これら亜鉛イオンとそれ以外の多価金属イオンがキレート樹脂に吸着される。その後、再生工程においてキレート樹脂に塩酸溶液を接触させ、この塩酸溶液によりキレート樹脂から亜鉛を脱着させるものであるが、このとき上記多価金属イオンの中の亜鉛イオンのみが塩酸溶液中の塩化物イオンと反応して陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を形成する。したがって、次の濃縮工程において、再生工程で生じた再生廃液をアニオン交換樹脂に接触させることにより、再生廃液中の陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体をアニオン交換樹脂に吸着させることができる。また、このアニオン交換樹脂からは、純水や低濃度の塩化物イオンを含有する水溶液等の溶離水を用いて陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を容易に脱着させることができる。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 1 】

本発明に係る亜鉛の回収方法によれば、亜鉛のリーク量が小さいキレート樹脂を用いて、亜鉛を含む溶液から亜鉛を高度に除去して効率的に回収することができる。この場合、本発明によれば、亜鉛を含む溶液中に亜鉛イオンとそれ以外の多価金属イオン（例えばカルシウムイオンやマグネシウムイオン）が含まれている場合でも、亜鉛を含む溶液から亜鉛のみを高度に除去して効率的に回収することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 2 】

以下、本発明につきさらに詳しく説明する。本発明の吸着工程では、亜鉛を含む溶液をキレート樹脂に接触させ、このキレート樹脂に亜鉛を吸着させる。キレート樹脂としては、亜鉛を吸着できるものであればいずれのものでも使用することができ、例えばイミノジ酢酸形キレート樹脂などの重金属除去用キレート樹脂を用いることができる。この場合、キレート樹脂は、亜鉛の除去率、吸着容量等を勘案して選定すればよい。キレート樹脂として、具体的にはロームアンドハース社製アンバーライト（登録商標、以下同じ）IRC748等が挙げられる。また、亜鉛を含む溶液としては、例えば製鉄所の電気亜鉛めっき施設から排出される亜鉛含有排水などが挙げられる。

## 【 0 0 1 3 】

なお、上記吸着工程において、亜鉛を含む溶液をキレート樹脂に接触させる前に弱酸性カチオン交換樹脂に接触させ、溶液中の大部分の亜鉛を弱酸性カチオン交換樹脂に吸着さ

10

20

30

40

50

せた後、吸着せずに残留する微量の亜鉛をキレート樹脂との接触によって除去するようにすることも有効である。その理由は、前述のごとく、弱酸性カチオン交換樹脂は亜鉛のリーク量は多いものの、吸着容量がキレート樹脂に比べて大きいので、亜鉛の粗取り用として適しているからである。

#### 【0014】

本発明の再生工程では、吸着工程で亜鉛を吸着したキレート樹脂に塩酸溶液を接触させ、この塩酸溶液によりキレート樹脂から亜鉛を脱着させるとともに、亜鉛から陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体を形成させる。この場合、塩酸溶液としては、塩化物イオン濃度が1規定以上6規定以下の塩酸溶液を用いることが適当である。塩酸溶液の塩化物イオン濃度が1規定未満であると、塩化物イオン濃度が低すぎて亜鉛から陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体が形成されないことがある。塩酸溶液の塩化物イオン濃度が6規定を超えると、亜鉛以外の金属が陰イオン性金属錯体を形成し、この亜鉛以外の金属が形成する陰イオン性金属錯体が次の濃縮工程でアニオン交換樹脂に吸着されることがある。このような亜鉛以外の金属が形成する陰イオン性金属錯体としては、代表的には鉄が形成する陰イオン性鉄-塩化物イオン錯体が挙げられる。

10

#### 【0015】

本発明の濃縮工程では、再生工程で生じた再生廃液をアニオン交換樹脂に接触させ、このアニオン交換樹脂に再生廃液中の陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体を吸着させる。この場合、アニオン交換樹脂としては、陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体を吸着できるものであればいずれのものでも使用することができ、例えば4級アミン形のイオン交換基を有する強塩基性アニオン交換樹脂(4級アミン形強塩基性アニオン交換樹脂)、3級アミン形のイオン交換基を有する弱塩基性アニオン交換樹脂(3級アミン形弱塩基性アニオン交換樹脂)、1級アミン形のイオン交換基を有する弱塩基性アニオン交換樹脂(1級アミン形弱塩基性アニオン交換樹脂)などを用いることができる。この場合、アニオン交換樹脂は、陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体の除去率、吸着容量等を勘案して選定すればよい。具体的には、4級アミン形強塩基性アニオン交換樹脂としてアンバーライトIRA400等、3級アミン形弱塩基性アニオン交換樹脂としてアンバーライトIRA96SB、アンバーライトIRA67等が挙げられる。

20

#### 【0016】

本発明の回収工程では、濃縮工程で陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体を吸着したアニオン交換樹脂に純水や低濃度の塩化物イオンを含有する水溶液等の溶離水を接触させ、この溶離水によりアニオン交換樹脂から陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体を脱着させる。すなわち、陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体を吸着したアニオン交換樹脂に純水や低濃度の塩化物イオンを含有する水溶液を接触させた場合、陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体の形成が維持されなくなるので、陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体を脱着することができる。回収工程で生じた亜鉛を含む脱着溶液は亜鉛の高純度溶液であり、そのまま亜鉛を含む溶液として利用することができる。また、この脱着溶液にアルカリを添加して、亜鉛を水酸化物として回収することもできる。なお、上記低濃度の塩化物イオンを含有する水溶液としては、塩化物イオン濃度が0.1規定以下の塩酸水溶液や塩化ナトリウム水溶液、あるいは水道水、工業用水、井水等を用いることが適当である。

30

40

#### 【0017】

本発明では、上述した濃縮工程と回収工程との間に押出工程を設け、この押出工程において、塩化物イオン濃度が1規定以上6規定以下の塩酸溶液または塩化ナトリウム溶液を用いてアニオン交換樹脂中に残留している再生廃液を押し出すことができる。これにより、陰イオン性亜鉛-塩化物イオン錯体の形成を維持しつつ、アニオン交換樹脂中に残留している再生廃液を排出することができ、その後の回収工程において高純度の亜鉛含有溶液を得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0018】

次に、実施例により本発明を具体的に示す。ただし、本発明は下記実施例に限定される

50

ものではない。本実施例では、以下に示す吸着工程、再生工程、濃縮工程および回収工程を順次行った。

【 0 0 1 9 】

( 吸着工程 )

イミノジ酢酸形キレート樹脂 ( アンバーライト I R C 7 4 8 ) 1 . 0 L を充填したカラムを用いて多価金属吸着塔を作製した。また、原液として、塩化カルシウム濃度  $1000 \text{ mg} - \text{CaCl}_2 / \text{L}$ 、亜鉛濃度  $50 \text{ mg} - \text{Zn} / \text{L}$ 、pH 7 の水溶液を調製した。上記多価金属吸着塔に、上記原液を室温において  $8 \text{ L} / \text{hr}$  の通液速度で通液し、処理液中の亜鉛濃度を測定した。結果を下記表 1 に示す。表 1 より、イミノジ酢酸形キレート樹脂によれば溶液中の亜鉛を微量にまで除去することができることがわかる。

10

【 0 0 2 0 】

【 表 1 】

通液量(L)	処理液中の Zn 濃度(mg-Zn/L)
40	<0.01
80	<0.01
120	<0.01
160	0.01
200	0.04
240	0.15
280	0.78
320	2.6

20

30

【 0 0 2 1 】

( 再生工程 )

次に、上記亜鉛を吸着した多価金属吸着塔に 2 規定濃度の塩酸溶液 1 L を通液することにより、イミノジ酢酸形キレート樹脂から亜鉛を脱着させるとともに、亜鉛から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を形成させた。この場合、上記塩酸溶液の通液後、樹脂中に残留している塩酸溶液を押し出すために多価金属吸着塔に水 1 L を通液した。本再生工程で排出された再生廃液は、塩化カルシウム濃度  $20 \text{ g} - \text{CaCl}_2 / \text{L}$ 、亜鉛濃度  $8 . 0 \text{ g} - \text{Zn} / \text{L}$ 、pH 0 . 2 のものであった。このように、再生廃液には亜鉛のみでなく、カルシウムも大量に含まれるため、仮にこの再生廃液にアルカリを添加すると、多種の金属を含むスラッジが生成する。

40

【 0 0 2 2 】

( 濃縮工程 )

次に、予め塩酸水溶液を通液して C 1 形にした 3 級アミン形弱塩基性アニオン交換樹脂 ( アンバーライト I R A 9 6 S B ) 2 . 0 L を充填したカラムを用いて陰イオン性金属錯体吸着塔を作製した。そして、この陰イオン性金属錯体吸着塔に、上記再生工程で生じた再生廃液を  $1 \text{ L} / \text{hr}$  の通液速度で 2 L 通液し、3 級アミン形弱塩基性アニオン交換樹脂

50

に再生廃液中の陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着させた。このとき、陰イオン性金属錯体吸着塔から流出した廃液中に含まれる亜鉛量は、通液前の原液中に含まれる亜鉛量の 0.5 % 以下であった。つまり、原液中のほとんどの亜鉛が 3 級アミン形弱塩基性アニオン交換樹脂に吸着された。

【 0 0 2 3 】

( 回収工程 )

次に、上記の亜鉛 - 塩化物イオン錯体を吸着させた陰イオン性金属錯体吸着塔に純水 4 L を通液し、この純水により 3 級アミン形弱塩基性アニオン交換樹脂から陰イオン性亜鉛 - 塩化物イオン錯体を脱着させた。このとき、陰イオン性金属錯体吸着塔から流出した回収液は、塩化カルシウム濃度  $0.1 \text{ g} - \text{CaCl}_2 / \text{L}$  以下、亜鉛濃度  $4.0 \text{ g} - \text{Zn} / \text{L}$ 、pH 0.9 のものであった。すなわち、本発明の回収工程においては亜鉛を回収することができ、また、カルシウムはアニオン交換樹脂に吸着されないため回収液にはほとんど含まれないものであった。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
	C 2 2 B 3/00	M

(74)代理人 100123858

弁理士 磯田 志郎

(72)発明者 浅川 友二

東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内

F ターム(参考) 4D025 AA09 AA10 AB23 BA13 BA17 BB02

4K001 AA30 DB04 DB23 DB36