(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4877103号
(P4877103)

(45)発行日　平成24年2月15日(2012.2.15)　(24)登録日　平成23年12月9日(2011.12.9)

(51)Int.Cl.			F I		
C02F	1/70	(2006.01)	C02F	1/70	ZABZ
C02F	1/52	(2006.01)	C02F	1/52	K
C02F	1/58	(2006.01)	C02F	1/58	H

請求項の数 10　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2007-175381 (P2007-175381)
(22)出願日　平成19年7月3日 (2007.7.3)
(65)公開番号　特開2009-11914 (P2009-11914A)
(43)公開日　平成21年1月22日 (2009.1.22)
審査請求日　平成22年6月23日 (2010.6.23)

(73)特許権者　000001063
栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号
(73)特許権者　000217686
電源開発株式会社
東京都中央区銀座６丁目１５番１号
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛
(72)発明者　恵藤　良弘
東京都新宿区西新宿三丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　朝田　裕之
東京都新宿区西新宿三丁目４番７号　栗田工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セレン含有排水の処理方法及び処理装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

セレン含有排水を、金属チタンと他の金属との混合物と接触させ、該他の金属の一部を溶出させることによりセレンを還元するセレン含有排水の処理方法であって、

前記他の金属は、アルミニウム、亜鉛及びスズより選ばれる少なくとも１種であり、

該金属チタンの粒径が４ｍｍ以下であり、該他の金属の粒径が１ｍｍ以上であることを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項２】

請求項１において、前記金属チタンの粒径が０．２～４ｍｍであり、前記他の金属の粒径が１～７ｍｍであり、該金属チタンの平均粒径Ａと該他の金属の平均粒径Ｂとの比Ａ／Ｂが０．１～２であることを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項３】

請求項１又は２において、前記金属チタンがスポンジチタンであり、前記金属チタンの粒径とは、該スポンジチタンの長径のことであることを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項４】

請求項１ないし３のいずれか１項において、前記他の金属は線材をカットしたものであり、前記他の金属の粒径とは、このカットした線材の長径のことであることを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項５】

請求項１ないし４のいずれか１項において、前記セレン含有排水を前記混合物と接触させる際に、該セレン含有排水に酸を添加することを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項６】

請求項１ないし５のいずれか１項において、セレンを還元した後、溶出した金属をｐＨ調整して析出させ、析出した金属を固液分離することを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項７】

請求項１ないし６のいずれか１項において、セレンの少なくとも一部が、６価セレンであることを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項８】

請求項１ないし７のいずれか１項において、前記セレン含有排水が排煙脱硫排水であることを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項９】

請求項１ないし８のいずれか１項において、前記セレン含有排水がフッ素又は／及びホウ素を含有するとともに、前記他の金属がアルミニウムであることを特徴とするセレン含有排水の処理方法。

【請求項１０】

金属チタンと他の金属との混合物が存在し、セレン含有排水が導入されて排水中のセレンを還元処理する還元反応器と、該還元反応器から流出する還元処理水が導入される凝集反応槽と、凝集反応槽のｐＨを調整するｐＨ調整剤添加手段と、凝集反応処理水を固液分離する固液分離装置とを有するセレン含有排水の処理装置であって、

前記他の金属は、アルミニウム、亜鉛及びスズより選ばれる少なくとも１種であり、

該金属チタンの粒径が４ｍｍ以下であり、該他の金属の粒径が１ｍｍ以上であることを特徴とするセレン含有排水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、セレン含有排水の処理方法及び処理装置に係り、さらに詳しくは、セレン含有排水を金属チタンと他の金属との混合物を用いて還元処理して、効果的にセレンを除去することができるセレン含有排水の処理方法及び処理装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

石炭火力発電所の排煙脱硫排水や非鉄金属精錬工場排水にはセレンを含有する場合がある。排水中にセレンが高濃度で含有されることはまれであるが、数ｍｇ／Ｌ程度のセレン濃度であっても、環境保全のために、排水中からセレンを除去する必要がある。

【０００３】

従来、セレン含有排水のセレンを除去する方法として、２価鉄を用いる方法、金属鉄を用いる方法、アルミニウム塩または金属アルミニウムを用いる方法などが知られている。

【０００４】

２価鉄を用いる方法は、セレン含有排水に酸と２価鉄との塩を添加し、ｐＨを８．５～１０に調整して反応させたのち固液分離する（たとえば、特許文献１）。

【０００５】

金属鉄を用いる方法は、セレン含有排水をｐＨ５以下に調整して金属鉄と接触させてセレンを還元した後、凝集処理および固液分離する（特許文献２）。

【０００６】

金属アルミニウムを用いる方法は、セレン含有排水にｐＨ６以下に調整して銅イオンか鉄イオンを溶存させ、次いで金属例えば金属鉄、金属アルミニウムを添加してＯＲＰを－３５０ｍＶ以下にし、その後ｐＨ８～１０に調整して固液分離する（特許文献３）。

【０００７】

しかし、２価鉄または金属鉄を用いる方法では、分離した汚泥が着色しているので、汚泥処分に制限があり、また、金属アルミニウムを用いる方法では、排水を酸性に調整して金属アルミニウムと接触させてもアルミニウムの溶出は容易でなく、期待するほど還元効果は得られない。

【特許文献１】特開平６－７９２８６号公報
【特許文献２】特開平９－１８７７７８号公報
【特許文献３】特開平８－２２４５８５号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】

本発明は、金属を用いてセレンを還元処理する際に、必要な金属の溶出量を得ることができ、それによってセレンを安定して、確実に還元し、除去できるセレン含有排水の処理方法および処理装置を提供することを目的とする。また、本発明は、その一態様において、汚泥が発生する場合に、汚泥が白色であるようにすることができるセレン含有排水の処理方法および処理装置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】
【０００９】

本発明（請求項１）のセレン含有排水の処理方法は、セレン含有排水を、金属チタンと他の金属との混合物と接触させ、該他の金属の一部を溶出させることによりセレンを還元するセレン含有排水の処理方法であって、前記他の金属は、アルミニウム、亜鉛及びスズより選ばれる少なくとも１種であり、該金属チタンの粒径が４ｍｍ以下であり、該他の金属の粒径が１ｍｍ以上であることを特徴とする。

【００１０】

請求項２のセレン含有排水の処理方法は、請求項１において、前記金属チタンの粒径が０．２～４ｍｍであり、前記他の金属の粒径が１～７ｍｍであり、該金属チタンの平均粒径Ａと該他の金属の平均粒径Ｂとの比Ａ／Ｂが０．１～２であることを特徴とする。

【００１１】

請求項３のセレン含有排水の処理方法は、請求項１又は２において、前記金属チタンがスポンジチタンであり、前記金属チタンの粒径とは、該スポンジチタンの長径のことであることを特徴とする。

【００１２】

請求項４のセレン含有排水の処理方法は、請求項１ないし３のいずれか１項において、前記他の金属は線材をカットしたものであり、前記他の金属の粒径とは、このカットした線材の長径のことであることを特徴とする。

【００１３】

請求項５のセレン含有排水の処理方法は、請求項１ないし４のいずれか１項において、前記セレン含有排水を前記混合物と接触させる際に、該セレン含有排水に酸を添加することを特徴とする。

【００１４】

請求項６のセレン含有排水の処理方法は、請求項１ないし５のいずれか１項において、セレンを還元した後、溶出した金属をｐＨ調整して析出させ、析出した金属を固液分離することを特徴とする。

【００１５】

請求項７のセレン含有排水の処理方法は、請求項１ないし６のいずれか１項において、セレンの少なくとも一部が、６価セレンであることを特徴とする。

【００１６】

請求項８のセレン含有排水の処理方法は、請求項１ないし７のいずれか１項において、前記セレン含有排水が排煙脱硫排水であることを特徴とする。

【００１７】

請求項９のセレン含有排水の処理方法は、請求項１ないし８のいずれか１項において、

前記セレン含有排水がフッ素又は／及びホウ素を含有するとともに、前記他の金属がアルミニウムであることを特徴とする。

【００１８】

本発明（請求項１０）のセレン含有排水の処理装置は、金属チタンと他の金属との混合物が存在し、セレン含有排水が導入されて排水中のセレンを還元処理する還元反応器と、該還元反応器から流出する還元処理水が導入される凝集反応槽と、凝集反応槽のｐＨを調整するｐＨ調整剤添加手段と、凝集反応処理水を固液分離する固液分離装置とを有するセレン含有排水の処理装置であって、前記他の金属は、アルミニウム、亜鉛及びスズより選ばれる少なくとも１種であり、該金属チタンの粒径が４ｍｍ以下であり、該他の金属の粒径が１ｍｍ以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【００１９】

本発明のセレン含有排水の処理方法及び装置によれば、金属チタンと金属チタン以外の他の金属との混合物と排水とを接触させるので、他の金属単独又は金属チタン単独の場合に比べて還元能力が向上し、少量の金属溶出量でセレンを還元処理できる。特に、６価セレンを含む排水の処理に有効であり、セレンは０価まで還元されて混合物の金属表面に析出し、あるいは４価以下の低価のセレンに還元されて析出し易い形態になる。

【００２０】

また、本発明では、金属チタンの粒径が４ｍｍ以下であり、他の金属の粒径が１ｍｍ以上であるため、セレンを良好に還元処理することができる。即ち、他の金属の溶解により生じた電子は、金属チタンに移動し、チタン表面でセレンが還元されると考えられる。本発明では金属チタンの粒径が４ｍｍ以下であり、他の金属の粒径が１ｍｍ以上であるため、金属チタンの表面積が大きく、かつ他の金属が金属チタンの表面を覆ったり、混合物が塊りとなってしまうことが防止される。これにより、金属チタン表面でセレンが良好に還元され、混合物の還元性能が高くなる。

【００２１】

請求項２によれば、金属チタンの粒径が０．２～４ｍｍであり、他の金属の粒径が１～７ｍｍであり、該金属チタンの平均粒径Ａと該他の金属の平均粒径Ｂとの比Ａ／Ｂが０．１～２であるため、セレンをより良好に還元処理することができる。

【００２２】

請求項３では、金属チタンとして長径４ｍｍ以下のスポンジチタンを用いている。このスポンジチタンは単位充填容量当りの表面積が大きいため、水中のセレンと十分に接触し、セレンをより良好に還元処理することができる。

【００２３】

請求項４によれば、他の金属として線材を長径１ｍｍ以上にカットしたものを用いるため、製造が容易である。

【００２４】

請求項５によれば、酸の添加により、金属チタンと共存する他の金属の溶出が促進され、セレン還元に必要な金属溶出量を得ることができる。

【００２５】

請求項６によれば、還元処理水を、溶出金属が析出するようにｐＨ調整し、次いで固液分離することにより、金属が析出する際、還元処理水中に残留する低価のセレンの一部が金属と共沈現象で析出し、固液分離によって処理水から分離されて、セレン及び金属が除去された処理水を得ることができる。

【００２６】

本発明によれば、金属チタンとともに共存する金属として、アルミニウム、亜鉛又はスズを用いるので、所望の金属溶出量を得ることができる。また、溶出後ｐＨ調整して生成した汚泥は、鉄の場合の着色汚泥ではなく、白色であり、石灰石膏法で排煙脱硫を行っている事業場では、回収石膏と混合して汚泥を回収できる。

【００２７】

請求項７によれば、セレン含有排水のセレンとして６価セレンを含有するが、十分な金属溶出量を得ることができ、還元力が高いので、６価セレンを還元することができる。６価セレンは、２価鉄塩、ヒドラジンなど通常の還元剤では低価のセレンへの還元は容易でないが、本発明によれば６価セレンも還元可能である。

【００２８】

請求項８によれば、排煙脱硫排水の処理を本発明によって効果的に行うことができる。排煙脱硫排水にはセレンが含有されるが、本発明によって還元除去される。そして、請求項７のように、他の金属としてアルミニウム、亜鉛又はスズを使用すれば生成する汚泥は白色のものとなり、排煙脱硫排水が発生する排煙脱硫装置において多量に発生する石膏と混合することが可能となり、汚泥処理が軽減できる。

【００２９】

請求項９によれば、セレン含有排水にフッ素及び／又はホウ素が共存している場合、溶出アルミニウムでセレンを還元するとともに、溶出アルミニウムの析出にともない、セレンもフッ素もホウ素も同時に不溶化できる。したがって、フッ素除去、ホウ素除去のために別途水処理装置を設けなくてもよい。

【００３０】

なお、本発明（請求項１０）のセレン含有排水の処理装置によれば、金属チタンと金属チタン以外の他の金属との混合物に排水を接触させるので、他の金属単独又は金属チタン単独の場合に比べて還元能力が向上し、少量の金属溶出量でセレンを還元処理できる。特に、６価セレンを含む排水の処理に有効であり、セレンは０価まで還元されて混合物の金属表面に析出し、あるいは４価以下の低価のセレンに還元されて析出し易い形態になる。そして、還元処理水を、溶出金属が析出するようにｐＨ調整し、次いで固液分離することにより、金属が析出する際、還元処理水中に残留する低価のセレンの一部が金属と共沈現象で析出し、固液分離によって処理水から分離されて、セレン及び金属が除去された処理水を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３１】

以下に本発明のセレン含有排水の処理方法および処理装置の実施の形態を詳細に説明する。

【００３２】

本発明において処理対象となるセレン含有排水は、セレンとしてセレン酸のような６価セレン、亜セレン酸のような４価セレンを含むものであり、例えば、非鉄金属の精錬工程からの精錬排水、石炭燃焼ガスの排煙脱硫工程からの排煙脱硫排水、セレンを原材料、添加材として使用する工場からの各種工場排水などがあげられる。

【００３３】

また、セレン含有排水はフッ素及び／又はホウ素を含有していてもよく、このような排水として排煙脱硫排水が例示できる。

【００３４】

本発明においては、セレン含有排水を、金属チタンと他の金属との混合物と接触させ、該他の金属の一部を溶出させることによりセレンを還元する。還元されたセレンは大部分金属表面に析出するので還元処理水を処理水とすることもできるが、必要に応じ、還元処理後、ｐＨ調整して溶出金属を析出させ、固液分離して析出金属を除去し、処理水とする。

【００３５】

この還元処理では、金属チタンと、金属チタン以外の他の金属との混合物を使用する。金属チタンと混合する金属は、金属溶出後のｐＨ調整により生成する水酸化物からなる汚泥が白色を呈する金属であることが好ましい。汚泥が白色であると、褐色などに着色している場合に比べて、汚泥の処分が容易である。白色の汚泥を生成する金属としては、アルミニウム、亜鉛、スズ、銅などがあり、使用できる。特に、アルミニウム、亜鉛、スズは溶解性の面でも優れており、本発明では好適に使用できる。金属チタン以外の他の金属と

しては、１種金属のみでもよいが、２種以上の複数金属の混合物であってもよい。

【００３６】

本発明では、金属チタンと他の金属とを、混合物として使用する。粉状物、粒状物、繊維状物などの形態の金属チタンと、粉状物、粒状物、繊維状物などの形態の他の金属とを、同種の形態を混合して、または、異種の形態を混合して混合物とすることができる。

【００３７】

セレン含有排水を、チタンと他の金属との混合物と接触させる方法に制限はなく、任意の形式の還元反応器で接触させることができる。還元反応器として、例えば、反応槽にセレン含有排水を導入するとともに粉状、細粒状の混合物を添加するようにした還元反応槽であってもよく、粒状、繊維状などの混合物を充填し、充填層に排水を通水する充填塔であってもよい。

【００３８】

セレン含有排水を金属チタンと他の金属との混合物と接触させると、排水中に他の金属が溶出し、溶解する。金属が溶出してイオンになる際に、強い還元作用が生じ、排水中のセレンは還元される。この金属の溶出は中性では長時間を要するために、セレン含有排水に酸を添加して金属の溶出を促進することが好ましい。添加する酸としては、例えば、塩酸、硫酸などを挙げることができる。酸の添加量は、溶出させる金属の量に応じて設定することが好ましい。金属の溶出量は概ね酸の添加量と比例関係にあり、予め実験によって求めた関係式により、酸の添加量を定めることができる。また、金属の溶出量は、還元処理すべき６価セレン濃度に応じて設定することができる。

【００３９】

セレン含有排水中に溶出したセレン以外の金属、例えば、アルミニウム、亜鉛は、セレン酸イオンと下式のように反応して、セレンを還元すると考えられる。

【００４０】

$$2Al^{0} + SeO_4^{2-} + 8H^{+} \rightarrow 2Al^{3+} + Se^{0} + 4H_2O$$

$$3Zn^{0} + SeO_4^{2-} + 8H^{+} \rightarrow 3Zn^{2+} + Se^{0} + 4H_2O$$

本発明において金属チタンと他の金属との混合による共存状態下で排水と接触させると、金属チタンまたは他の金属の単独接触による処理に比べ、大幅にセレン還元処理性能が向上する。その理由として、アルミニウム、亜鉛などのチタン以外の金属が溶解して、酸が存在してもほとんど溶解しないチタンを通して電子が移動し、チタン表面でセレンが還元される。その際に何らかの電気的効果が発現している可能性が考えられる。

【００４１】

本発明では、金属チタンの粒径は４ｍｍ以下であり、他の金属の粒径は１ｍｍ以上である。これにより、セレンを良好に還元処理することができる。

【００４２】

即ち、他の金属の粒径が小さすぎると、他の金属が金属チタン表面を覆ってしまい、金属チタン表面でのセレンの還元を阻害する。また、他の金属粒子同士が付着して塊りをつくる結果、混合物への通水が困難になるという問題がある。本発明者らは試験検討した結果、他の金属の粒径を１ｍｍ以上とすることにより、かかる問題が解消され、良好な還元処理を行うことができることを見出した。

【００４３】

一方、金属チタンの粒径が大きすぎると、単位充填容量当りの表面積が小さくなり、該金属チタンの表面と水中のセレンとの接触面積が不十分となる結果、還元処理性能が悪くなる。また、他の金属と水中のセレンとの接触面積も小さくなるため、局部電池効果が小さくなり、他の金属の溶出量も小さくなると考えられる。本発明者らは試験検討した結果、金属チタンの粒径を４ｍｍ以下とすることにより、前記の問題が解消され、良好な還元処理を行うことができることを見出した。

この金属チタンの粒径は０．２～４ｍｍ特に０．２～２ｍｍであることが好ましい。この他の金属の粒径は１～７ｍｍ特に１．５～７ｍｍであることが好ましい。この金属チタンの平均粒径Ａと他の金属の平均粒径Ｂとの比Ａ／Ｂは０．１～２であることが好ましい。

【００４４】
金属チタンとしては、スポンジチタンを用いることが好ましい。このスポンジチタンは多孔質であるため、単位充填容量当りの表面積が大きい。このため、水中のセレンはスポンジチタンと十分に接触し、良好に還元される。
【００４５】
このスポンジチタンは、長径４ｍｍ以下、特に０．２～４ｍｍとりわけ０．２～２ｍｍであることが好ましい。
【００４６】
他の金属としては、針状のもの、例えば線材をカットしたものが好ましい。このカットした線材は、製造が容易である。
【００４７】
このカットした線材の長径は１ｍｍ以上、特に１～７ｍｍ、とりわけ１．５～７ｍｍであることが好ましい。
【００４８】
金属チタンの容積Ｔと他の金属の容積Ｍとの比Ｔ／Ｍは、１／３以上、特に１／２以上であることが好ましい。この比Ｔ／Ｍが１／３以上であるとセレン還元処理性能が良好になる。この理由は、金属チタンの割合が高いため、他の金属の溶解の際に生じた電子が金属チタンの表面に移動する量が増加し、該金属チタンの表面で還元されるセレンの量が増加するためであると考えられる。これに対し、この比Ｔ／Ｍが１／３未満であると、金属チタンの割合が低いため、他の金属の溶解の際に生じた電子のうち、該他の金属の表面で放出されてしまう電子の量が増加すると共に、金属チタン表面まで移動してセレンの還元に寄与する電子の量が減少するために、セレン還元処理性能が低下するものと考えられる。
【００４９】
なお、他の金属の充填容量を一定とし、かつこの比Ｔ／Ｍを大きくする場合、良好な還元処理性能が維持されるものの、多量の金属チタンが必要になると共に、これら他の金属及び金属チタンを充填する装置の容積を大きくする必要がある。このため、この比Ｔ／Ｍは３／１以下、特に１／１以下であることが好ましい。より好ましくは、この比Ｔ／Ｍは１／３～３／１、特に１／２～１／１である。
【００５０】
本発明では、他の金属はアルミニウムが好適である。また、金属チタンの容積をＴとし、アルミニウムの容積をＡとした場合、Ｔ／Ａが１／３～３／１特に１／２～２／１であると、きわめて効率よくセレンを除去することができる。
【００５１】
還元されたセレン、例えば、６価セレンは大部分が０価のセレンとなり、混合物のチタン表面に析出して、排水から除去される。残余のセレンは６価から低価数例えば、４価のセレンに還元され、凝集処理により沈殿しやすい形態となる。
【００５２】
本発明においては、セレン含有排水を還元処理後、還元処理水を凝集処理するのが好ましい。凝集処理は、還元処理水のｐＨを調整して、溶出した金属を水酸化物などの不溶性化合物として析出させ、析出した金属化合物を固液分離することによって行われる。
【００５３】
還元処理水のｐＨ調整は、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、消石灰などのアルカリを添加しておこなう。金属チタンとともに使用した金属がアルミニウムのときは、還元処理水にアルカリを添加し、溶解アルミニウムを水酸化アルミニウムとして析出させる。アルカリの添加によりｐＨを５～８に調整するのがよく、ｐＨ４以下またはｐＨ９以上では水酸化アルミニウムは溶解するので、不適である。金属チタンとともに使用した金属が亜鉛のときはｐＨを９～１０、スズのときは８前後にｐＨ調整することにより、水酸化物として析出する。
【００５４】

ｐＨ調整によって金属化合物を析出させる際、有機凝集剤、無機凝集剤を添加し、固液分離性を向上させることができる。

【００５５】

析出した金属化合物を水中から分離するために、固液分離操作を行う。固液分離は、通常用いられる任意の方法を採用でき、沈殿、濾過、遠心分離、膜分離などにより、処理水と不溶性金属化合物からなる汚泥とに分離する。

【００５６】

還元処理水のｐＨ調整、固液分離により、還元処理時に溶出した金属が不溶化され、水中から分離され、金属を含まない処理水として排出することができる。また、この溶出金属が不溶性化合物、例えば、水酸化アルミニウムとして析出する際、水中に残留する還元された低価のセレンも水酸化アルミニウムのフロックに吸着され、共沈現象により析出する。

【００５７】

また、セレン含有排水にフッ素及び又はホウ素が共存している場合、金属チタンとともに使用する金属としてアルミニウムを採用すると、還元処理後、ｐＨ調整により水酸化アルミニウムが析出する際、フッ素及び／又はホウ素も共沈現象により析出する。

【００５８】

本発明において、溶解アルミニウムを析出させる別の好ましい方法は、アルミン酸カルシウムとして析出させる方法であり、還元処理水にカルシウム化合物を添加し、ｐＨ９以上に調整して凝集処理する。添加するカルシウム化合物としては、たとえば、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、塩化カルシウムがある。水酸化カルシウムを用いると、カルシウム源になるとともにｐＨ調整のアルカリとしても働き、好ましい。他のカルシウム化合物を用いるときは、任意のアルカリを添加し、ｐＨ調整する。ｐＨは９以上、好ましくは９～１２に調整する。ｐＨが９より低いとアルミン酸カルシウムの生成が困難である。

【００５９】

このようにして、溶解アルミニウムがアルミン酸カルシウムとして析出する際、水中の還元された低価のセレンもアルミン酸カルシウムのフロックに吸着され、共沈現象により析出する。

【００６０】

この凝集沈殿では、次の反応が行われていると想定される。

【００６１】

$$2Al(OH)_3 + Ca(OH)_2 + Se^0 \rightarrow CaAl_2O_4 \cdot Se^0 \downarrow + 4H_2O$$

アルミン酸カルシウムとの共沈によるセレン除去は、水酸化アルミニウムによる場合よりセレン除去効果が優れている。この理由は明らかでないが、還元が不十分なセレンもアルミン酸カルシウムにより除去されているものと推定する。

【００６２】

加えて、セレン含有排水にフッ素やホウ素が含まれている場合、アルミン酸カルシウムが析出する際、フッ素もホウ素も同時に析出する。このため、セレンと共にフッ素およびホウ素を含有する排水、例えば、排煙脱硫排水にアルミン酸カルシウムによる析出方法を適用することは、極めて好ましい。

【００６３】

本発明において、還元処理、ｐＨ調整による金属析出、固液分離の工程を経て、処理水と、析出した金属化合物、セレン、場合により、フッ素、ホウ素を含有する汚泥とに分離する。金属チタンとともに使用する金属を選択することにより、固液分離して生じた汚泥は、白色であるので、排煙脱硫装置で発生する石膏と混合して、回収することができ、汚泥処分が軽減される。

【００６４】

以下に、本発明のセレン含有排水の処理装置について説明する。

【００６５】

図１に、本発明のセレン含有排水の処理装置の実施の形態の一例を示す。符号１は還元

反応器、２は凝集反応槽、３は固液分離装置であり、４は還元反応器にセレン含有排水を導入するための排水供給管、５は酸添加装置、６はｐＨ調整剤添加手段である。

【００６６】

還元反応器１は内部に金属チタンと他の金属との混合物を充填した充填塔であり、塔内の下方部に支持板が配置され、支持板上に前記混合物の粒子が充填され、金属充填層１１が形成されている。支持板は、水の流通は可能であるが、金属粒子の通過は阻止される構造であり、多孔板やストレーナーが用いられる。前述の通り、金属チタンの粒径は４ｍｍ以下、他の金属の粒径は１ｍｍ以上である。

【００６７】

支持板の下方は排水流入室１２であり、該排水流入室１２には排水供給管４が開口している。金属充填層１１の上方は還元処理水室であり、還元処理水を次段へ移送する管路が開口している。充填層の上表面付近に上部支持板を設けてもよい。

【００６８】

酸添加装置５は排水供給管４に接続されており、排水への酸の注入が可能となっている。なお、酸添加装置は、排水供給管４ではなく排水流入室１２に酸を添加するように設けられてもよい。

【００６９】

還元反応器１は、反応器内で生じる還元反応を還元雰囲気下で行わせることができるようにするために、大気遮断可能な反応容器とすることが好ましい。

【００７０】

還元反応器１には、任意の位置、たとえば、反応器の上部壁に開閉可能な金属混合物の投入口が設けられ、随時該混合物を反応器内に充填可能とされている。

【００７１】

還元反応器１または排水供給管４の排水を加温するための加熱手段を配置しておくことが好ましい。たとえば、蒸気注入管、加温ジャケットまたはヒーターを任意の位置に設けるか、熱交換器を排水供給管に設けることができる。

【００７２】

凝集反応槽２は通常用いられる凝集反応槽でよい。この凝集反応槽２には、還元反応器１から流出する還元処理水を導入する管路や、ｐＨ調整剤を導入するｐＨ調整剤添加手段６が連絡している。反応槽２内には、均一な凝集反応が生じるように撹拌装置が設けられている。反応槽２には、凝集処理水を固液分離装置３へ移送する管路が接続されている。

【００７３】

固液分離装置３には、固液分離によって生成した処理水を排出する処理水管と、分離汚泥を排出する汚泥排出路とが接続されている。図１に示した固液分離装置３は沈殿槽であるが、膜分離装置などその他の固液分離装置を用いてもよい。

【００７４】

図示していないが、反応槽２と固液分離装置との間に第２の凝集反応槽を設け、第２の凝集反応槽に高分子凝集剤を添加して、凝集反応槽２で生成した微細な凝集フロックを粗大化させてもよい。

【００７５】

このように構成された図１の処理装置によるセレン含有排水の処理方法について次に説明する。なお、この説明では、金属充填層１１は、還元反応器１内に、粒状金属チタンと粒状金属アルミニウムとの混合物を充填したものとする。

【００７６】

セレン含有排水は、酸添加装置５から酸が注入、混合された後、排水供給管４を介して還元反応器１に導入される。セレン含有排水に濁質、セレン以外の重金属、有機物などの汚染物質を含有する場合には、還元反応器に導入される前に、あらかじめ排水を、たとえば、凝集装置、濾過装置、膜分離装置、活性炭吸着装置などの前処理装置（図示せず）に通水して、共存汚染物質を除去しておくことが望ましい。

【００７７】

還元反応器１の排水流入室１２に導入された排水は、反応器１内を上向流となって流れ、金属充填層１１と接触する。この際、排水に注入された酸が金属アルミニウムの溶解を促進する。金属アルミニウムは存在する酸の量に応じてアルミニウムの溶出が円滑に行われ、この溶出時に還元力が発生する。アルミニウム溶出時の還元力によって排水中のセレン、特に６価セレンは還元される。還元されたセレンは４価ないし０価まで還元される。還元された０価セレンの大部分は金属充填層１１の金属チタン表面に析出していると推定される。

【００７８】

なお、反応温度、通水速度は特に制限はないが、温度が高いほど、通水速度が遅いほど処理水中のセレン濃度は低下する。このため、排水の温度を５０～７０℃程度に加温することが望ましく、また、通水速度をＳＶ１～３０（１／ｈ）とするのが好ましい。

【００７９】

還元されたセレンの一部を含む還元処理水は、還元反応器１上部の還元処理水室から管路を経て凝集反応槽２へ移送される。凝集反応槽２に導入された還元処理水に、ｐＨ調整剤添加手段６からアルカリが供給され、撹拌混合される。アルカリの供給によって排水ｐＨが５～８に調整されると、溶解アルミニウムは水酸化アルミニウムとなって析出し、その際排水中のセレンを吸着、共沈して、セレンを不溶性化する。加えて、セレン含有排水にフッ素が共存していると、溶解アルミニウムがフッ素とも反応し、フッ素を不溶化し、水酸化フロックとともに析出する。

【００８０】

凝集反応槽２で凝集処理された凝集処理水は、好ましくは、高分子凝集剤によるフロックの粗大化を図った後、管路から固液分離装置３へ移送される。固液分離装置３である沈殿槽では、不溶化され、析出したアルミニウム化合物と共沈したセレンは、沈殿し、沈殿槽３底部の汚泥排出路から汚泥として排出され、沈殿槽上部の上澄水は処理水として処理水管から取り出される。処理水は必要に応じてｐＨ調整、残留懸濁物の除去、残留ＣＯＤの除去などの後処理を受けたのち、放流または回収される。

【００８１】

一方、分離された汚泥は、脱水機による脱水処理を受けた後、処分される。本発明で発生した汚泥は、他の金属としてアルミニウム、亜鉛、スズなどを用いた場合、白色であり、排煙脱硫装置において発生する排煙脱硫装置で発生する石膏スラリーと、分離された汚泥とを混合して、脱水機で脱水することにより回収することができ、汚泥処分が軽減される。

【実施例】

【００８２】

以下に、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

【００８３】

実施例１

粒径２～４ｍｍ、純度９９％以上のスポンジチタン２０ｍｌ（２８．８ｇ）と、粒径１．０ｍｍ、純度９９．７％の金属アルミニウム２０ｍｌ（３４．８ｇ）とを混合し、内径２５ｍｍのカラムに充填した。

【００８４】

セレンを１．０ｍｇ／ｌ含む排煙脱硫排水に塩酸を１５００ｍｇ／ｌになるように添加し、６０℃に加温しながら、このカラムに６００ｍｌ／ｈの流速で通水した。このカラム出口水に苛性ソーダを添加してｐＨ７前後に調整し、１０分間反応後、ＮＯ．５Ｃ濾紙にて濾過した。表１に、カラム出口水中のセレン濃度及びアルミニウム濃度と、処理水中のセレン濃度の測定結果を示す。

【００８５】

【表１】

	チタン粒径（mm）	アルミニウム粒径（mm）	カラム出口水		処理水
			Se濃度（mg/l）	Al濃度（mg/l）	Se濃度（mg/l）
比較例1	2～4	0.6	0.37	185	0.30
実施例1		1.0	0.070	163	0.040
実施例2		1.5	0.071	150	0.01以下
実施例3		7.0	未測定	134	0.021

【００８６】
実施例２，３及び比較例１
金属アルミニウムの量はそのままとし、金属アルミニウムの粒径を表１の通りとしたこと以外は実施例１と同一条件にて試験を行った。
【００８７】
表１に、カラム出口水中のセレン濃度及びアルミニウム濃度と、処理水中のセレン濃度の測定結果を示す。
【００８８】
実施例４
粒径０．２５～０．８５ｍｍ、純度９９％以上のスポンジチタン２０ｍｌ（２８．８ｇ）と、粒径１．５ｍｍ、純度９９．７％の金属アルミニウム２０ｍｌ（３４．８ｇ）とを混合し、内径２５ｍｍのカラムに充填した。
【００８９】
セレンを１．３ｍｇ／ｌ含む排煙脱硫排水に塩酸を１２００ｍｇ／ｌになるように添加し、６０℃に加温しながら、このカラムに６００ｍｌ／ｈの流速で通水した。このカラム出口水に苛性ソーダを添加してｐＨ７前後に調整し、１０分間反応後、ＮＯ．５Ｃ濾紙にて濾過した。表２に、カラム出口水中のセレン濃度及びアルミニウム濃度と、処理水中のセレン濃度の測定結果を示す。
【００９０】
【表２】

	チタン粒径（mm）	アルミニウム粒径（mm）	カラム出口水		処理水
			Se濃度（mg/l）	Al濃度（mg/l）	Se濃度（mg/l）
実施例4	0.25～0.85	1.5	0.033	97.6	0.010
実施例5	0.85～2.0		0.01以下	92.0	0.01以下
実施例6	0.21～4.0		0.091	93.1	0.065
比較例2	0.85～5.6		0.56	81.3	0.44
比較例3	2.0～5.0		0.91	62.1	0.79

【００９１】
実施例５，６及び比較例２，３
スポンジチタンの量はそのままとし、スポンジチタンの粒径を表２の通りとしたこと以外は実施例４と同一条件にて試験を行った。
【００９２】
表２に、カラム出口水中のセレン濃度及びアルミニウム濃度と、処理水中のセレン濃度

の測定結果を示す。

【００９３】

表１，２の通り、実施例１～６は比較例１～３に比べてカラム出口水及び濾過水中のセレン濃度が十分に低いものとなる。

【図面の簡単な説明】

【００９４】

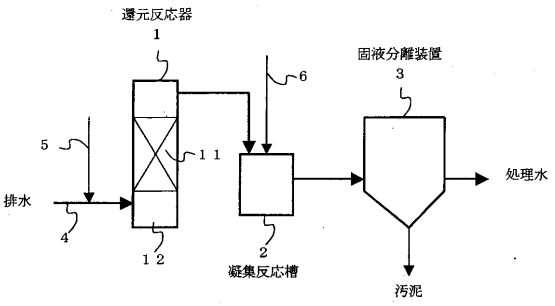
【図１】本発明のセレン含有排水の処理装置の実施の形態を示す系統図である。

【符号の説明】

【００９５】

１　還元反応器
２　凝集反応槽
３　固液分離装置
４　排水供給管
５　酸添加装置
６　ｐＨ調整剤添加手段
１１　金属充填層
１２　排水流入室

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　田中　有
東京都新宿区西新宿三丁目４番７号　栗田工業株式会社内

審査官　片山　真紀

(56)参考文献　特開２００７－０５４８１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２１８３４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０２Ｆ　　１／７０
Ｃ０２Ｆ　　１／５２
Ｃ０２Ｆ　　１／５８
Ｃ０２Ｆ　　１／２８