

Biological Metal Recovery from Electroplating Wastewater using Slurry Reactor with Iron-Oxidizing Bacteria

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-01-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00064538

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



鉄酸化細菌を活用したスラリー型反応装置による 電気メッキ排水からの金属分離回収

三木 理* Jong-Moon Park** 加藤 敏朗* Jae-Young Lee*** 実原 幾雄* Hee-Dong Chun*** Dong-Hee Park** Sung-Kook Park***

Biological Metal Recovery from Electroplating Wastewater using Slurry Reactor with Iron-Oxidizing Bacteria

Osamu MIKI*, Toshiaki KATO*, Ikuo JITSUHARA*, Dong Hee PARK**,
Jong Moon PARK**, Jae Young LEE***, Hee Dong CHUN*** and Sung Kook PARK***

* Advanced Technology Research Laboratories, Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp., 20-1, Shintomi Futtu, Chiba 293-8511, Japan

** Advanced Environmental Biotechnology Research Center, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, South Korea

*** Environment and Energy Research Centre, Research Institute of Industrial Science and Technology, San 32, Hyoja-dong, Pohang 790-600, South Korea

Abstract

Wastewater from electroplating plants contains several metallic ions such as iron, nickel and zinc. In general, neutralization followed by sedimentation has been used for the treatment of electroplating wastewater. However, this process results in the production of large amounts of heavy metal sludge. The objective of this research is to achieve selective metal separation, metal recovery and reduction in sludge volume. We have examined the feasibility of a biological process using iron-oxidizing bacteria in the treatment of electroplating wastewater from steel works. It was proved that iron-oxidizing bacteria acclimated from activated sludge have the ability to oxidize ferrous ion (Fe^{2+}) to ferric ion (Fe^{3+}) in electroplating wastewater. A bioslurry reactor, which promotes both Fe^{2+} oxidation and $Fe(OH)_3$ generation in the pH range from 3.0 to 4.0, showed an almost complete Fe^{2+} oxidization after 2 hours of hydraulic retention time. The produced $Fe(OH)_3$ was recovered by sedimentation in the same pH range with almost no trace of nickel or zinc. Nickel and zinc hydroxides were easily recovered by sedimentation at pH 9.0.

Key words: electroplating wastewater, ferrous ion, iron-oxidizing bacteria, activated sludge, slurry reactor

1. はじめに

メッキ工程から発生する洗浄排水は、pHが低く、又、鉄 (Fe^{2+} 及び Fe^{3+})、亜鉛、ニッケルなどの金属イオンを複合して含有しているため、このままでは放流できない^{1,2)}。このため、金属イオンの溶解度がpHを上昇させると減少する原理を用い、金属イオンを金属水酸化物として沈降分離する方法により処理されている³⁾。このような従来の処理方法(以下、中和凝集沈澱法と述べる)は、比較的 low cost で運転でき、又、処理水質も安定している利点があるため広く用いられてきた。しかし、中和凝集沈澱法は、排水中の鉄、亜鉛、ニッケル等、複数の金属が混在したスラッジ(以下、メッキスラッジと述べる)が発生する。メッキスラッジは、金属を複合して含有するため、再利用することが困難であり、有価金属が相当の割合で含有されてい

るにかかわらず、埋め立て処分される場合が多い。今後、スラッジ処分量の削減や有価金属を再利用する必要性が増すことが予想され、これまでの中和凝集沈澱法を改善していく必要があると思われる。

メッキ排水に複数含まれる金属の中で、 Fe^{3+} は低pHで溶解度が小さい特徴がある。このため、この性質を用いて、 Fe^{3+} をまず分離することが考えられる。すなわち、 Fe^{2+} をpHが2~3の条件で Fe^{3+} にすべて酸化した後、pHを4程度にすれば、 $Fe(OH)_3$ として排水から鉄のみを除去できる可能性がある。鉄を除去した後、pHを上昇させれば亜鉛やニッケル等を鉄と分離して回収することができる。ところが、 Fe^{2+} は、pHが2~3というような低pH条件では空気により酸化することが困難である。 Fe^{2+} を低pH条件下で酸化する方法として、電解酸化法や過酸化水素やオゾンを用いた化学酸化法が知られているが、コストに課題があり、

* 新日本製鐵技術開発本部先端技術研究所 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1

** Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, South Korea

*** Research Institute of Industrial Science and Technology, San 32, Hyoja-dong, Pohang 790-600, South Korea.

実際に用いられた事例はほとんど見られない⁵⁾。

このような化学酸化法に対して、鉄酸化細菌を用いる生物酸化法が考えられる。pHが2~3で活性の高い独立栄養鉄酸化細菌とし *Thiobacillus ferrooxidans* が広く知られており、鉱山排水処理やバイオリーチングの分野で広く適用例が報告されている³⁻¹⁴⁾。このような鉄酸化細菌を用いれば、 Fe^{2+} は、低pHの条件下でも空気によって容易に酸化され、又、化学量論的に必要な酸素さえ反応槽に供給してやればよいから、電解酸化法や化学酸化法と比較し、ランニングコストが小さい利点があると考えられる。

一方で、鉄酸化細菌を製鉄所の電気メッキ工場から発生する排水処理(以下、電気メッキ排水と述べる)や金属分離回収のために実際に用いた例は見られない。この理由として、生物処理の安定性への危惧や Fe^{2+} 酸化の効率等に課題があるためと推定される。又、鉄酸化細菌として、*Thiobacillus ferrooxidans* を入手し増殖させ、工場排水処理に適用するのは、費用・時間を要することも考えられる。したがって、鉄酸化細菌法を電気メッキ排水処理に導入するためには、これらの課題を解決する必要がある。これまでに著者らは、都市下水処理場の活性汚泥からでも低pHで Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化できる鉄酸化細菌を容易に馴養できることを確認した¹⁵⁻¹⁷⁾。ここでは、このようにして得た鉄酸化細菌によって、実際の電気メッキ排水を用い、 Fe^{2+} を安定して酸化でき、又、鉄と他金属の分離回収が可能かを検討した。又、反応槽として Fe^{2+} の Fe^{3+} の酸化と水酸化第二鉄の生成を同時に行うスラリー型反応槽の適用性を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 鉄酸化細菌群の馴養

著者らの報告に従い、都市下水処理場の活性汚泥から鉄酸化細菌を人工電気メッキ排水(pH:2~3; Fe^{2+} ; $1500mg \cdot l^{-1}$)を用いて馴養し、種汚泥とした¹⁵⁻¹⁷⁾。馴養した鉄酸化細菌をPCR-DGGE法で解析した結果、*Thiobacillus ferrooxidans* の存在を確認している¹⁸⁾。

2.2 電気メッキ排水の処理方法

Fig. 1に実験装置を示す。反応槽は、透明アクリル製で有効容量20l(285mm*220mm*有効深さ600mm)である。又、沈澱槽は、円筒型透明アクリル製で有効容量10l(内径:180mm;高さ:570mm)である。反応槽への空気供給は、ブロワにより、 $10l \cdot min^{-1}$ の空気を連続供給するとともに、ORP値によって管理し、ORP値が低下する場合には、補助ブロワを稼働させた。補助ブロワの空気量は、HRT等の運転条件によって変動するが、 $5 \sim 10l \cdot min^{-1}$ とした。ORP値、DO値は連続記録した。反応槽の水温は、連続記録を行い、 $20^{\circ}C$ を下回るときのみ、ヒーターで反応槽の水温が $20^{\circ}C$ 以上となるように制御した。この結果、反応槽の水温は、実験期間中 $20 \sim 35^{\circ}C$ に維持されていた。反応槽のpHは、pH制御装置と接続した薬注ポンプにより、10% H_2SO_4 又は10% $NaOH$ を供給して所定の値(2.5~4.0:実験条件によって変動)に制御した。沈澱槽から反応槽へのスラリー返送率は、排水量に対し100V/V%とし、沈澱槽下部からポンプにより反応槽に返送した。又、電気メッキ排水には、窒素、リンが含まれてい

たため、栄養塩としての窒素、リンは添加しなかった。

各RUNの実験条件をTable 1に示す。製鉄所から発生する電気メッキ排水を1~2日置きに採水し、排水タンク(500l)に保管した。電気メッキ排水は、排水タンクに長期間保管すると、 Fe^{2+} の一部が空気酸化される傾向があったため、1~2日毎に採取した。反応槽に鉄酸化細菌を投入した後、排水タンクからポンプを用いて排水を反応槽に供給し、平成14年2月2日から12月25日まで11ヶ月間連続実験を実施した。ただし、5月上旬、および8月中旬の10日間は、電気メッキ排水の供給を休止し、休止後の性能回復状況を評価した。

RUN1, RUN2はHRT(水理学的滞留時間:Hydraulic Retention Time)を4時間とし、反応槽のpH制御値を変えて、 Fe^{2+} の酸化と水酸化第二鉄(III)スラリーの生成状況を比較した。pHはRUN1では下限2.5, 上限3.0で、RUN2では下限3.0, 上限3.5の範囲に制御した。

次に、RUN3, RUN4ではpH=3.0~3.5制御のもとで反応槽のHRTを2時間まで短縮し、HRTの影響を検討した。さらに、RUN5では反応槽のHRTが2時間の条件で、pHを3.5~4.0制御まで上昇させ、処理性能を評価した。RUN6では、反応槽のHRTが1時間、pH=3.5~4.0制御の条件で、1日間の連続実験を行い、各時間毎の処理状況を評価した。反応槽のスラリー濃度は、MLSS濃度で管理したが、RUN1, RUN2では引き抜きを行わず、RUN3以降、 $10000 \sim 30000mg \cdot l^{-1}$ 程度に維持されるようスラリーを適宜引き抜いた。

2.3 水質分析方法

電気メッキ排水及び処理水は、3回/週、採取した。ろ過試料は、直ちに5Cろ紙でろ過した。 Fe^{2+} およびT-Feは、工場排水分析方法(JISK0102)のフェナントリン吸光光度法に従い3回/週分析した。SS, Ni^{2+} , Zn^{2+} , T-N, T-P, D-TOCは、1回/週、工場排水分析方法(JISK0102)に従い分析した。反応槽のMLSSは、下水試験方法に従い、1回/週分析した。ORP, DO, pH, 水温は、現地で記録した。沈澱槽で濃縮分離されたスラッジは、乾燥機で $105^{\circ}C$, 2h乾燥した後、ICPを用いて乾燥スラッジ中のFe, Ni, Znを測定した。粒度分布の測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所SALD-3000S)を用いた。比表面積の測定はBET1点法比面積測定装置(湯浅アイオニック)を用いた。酸素消費量はクーロメーター(大倉電気)を用いて測定した。

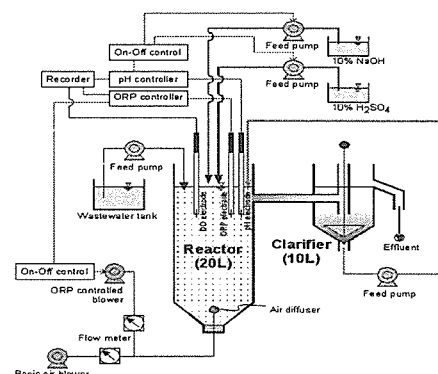


Fig.1 Experimental apparatus

Table 1 Experimental schedule

	pH of reactor (-)	HRT of reactor (h)	Experimental period
RUN1	2.5-3.0	4	2/2~4/7
RUN2	3.0-3.5	4	4/8~5/27
RUN3	3.0-3.5	3	5/28~6/28
RUN4	3.0-3.5	2	7/1~9/24
RUN5	3.5-4.0	2	9/25~12/25
RUN6	3.5-4.0	1	12/12, 12/18

3. 実験結果と考察

3.1 電気メッキ排水の性状

電気メッキ排水の水質をTable 2に示す。電気メッキ排水のpHは、平均値が3.0、標準偏差が0.4、中央値が2.9程度であり、他の水質項目と比較すると比較的安定していた。今回、鉄酸化細菌の反応槽のpH制御範囲は、2.5~4.0としていたため、ややアルカリ側に制御する必要があった。電気メッキ排水中の金属成分の主体は、亜鉛、鉄、ニッケルであった。溶解性鉄、 Fe^{2+} は、それぞれ平均値が $141mg \cdot l^{-1}$ 、 $111mg \cdot l^{-1}$ であったが、極端な鉄濃度上昇時のデータがあるなど濃度変動が大きく、中央値でみるとそれぞれ $105mg \cdot l^{-1}$ 、 $56mg \cdot l^{-1}$ 程度であった。 Ni^{2+} は平均値が $46mg \cdot l^{-1}$ 、中央値が $36mg \cdot l^{-1}$ 、又、 Zn^{2+} は平均値が $203mg \cdot l^{-1}$ 、中央値が $180mg \cdot l^{-1}$ であった。

この他、電気メッキ排水中に窒素は、平均 $5.2mg \cdot l^{-1}$ 、又、リンも平均 $1.5mg \cdot l^{-1}$ 程度含まれていた。さらに、電気メッキ排水中に有機物としてTOCが平均 $2.6mg \cdot l^{-1}$ 程度含まれていた。このようなTOCを構成している有機物がどのような物質であるかは不明であるが、独立栄養とされる鉄酸化細菌の生育への影響がある可能性があり、実験により阻害の確認が必要と考えられた。

3.2 鉄酸化細菌による Fe^{2+} 酸化と水酸化第二鉄スラリーの生成 (RUN1, RUN2)

RUN1では反応槽のpHを2.5~3.0(平均2.7)、RUN2では反応槽のpHを3.0~3.5(平均3.2)に維持し、 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化と水酸化第二鉄の生成が反応槽で同時に進行するか検討した。Fig. 2にRUN1からRUN2にかけての反応槽でのMLSSおよびT-Feの変化を示す。又、Table 3に各RUNの排水および処理水の Fe^{2+} 濃度、酸化状況を、Table 4に各RUNの排水および処理水の溶解性鉄濃度を示す。なお、前述したように電気メッキ排水の Fe^{2+} は、極端な変動があるため、中央値で評価した。

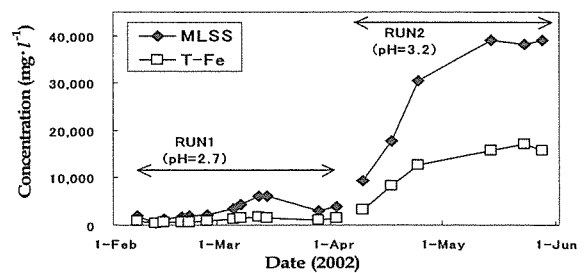
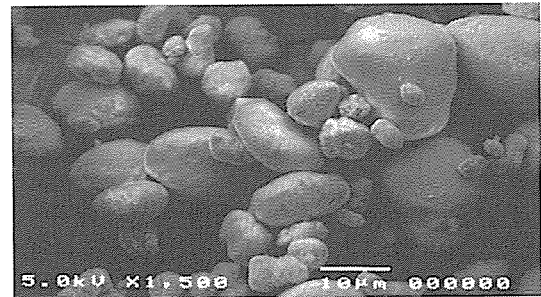
RUN1において、排水中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に85%酸化された。しかし、pHが3以下では Fe^{3+} の溶解度が高いので、処理水中には溶解性鉄が $80mg \cdot l^{-1}$ 程度残留した。一方、RUN2では、 Fe^{2+} の酸化率は95%以上あり、又、pHが3以上あるため、 Fe^{3+} の不溶化も進行した。この結果、処理水中の溶解性鉄は $9.5mg \cdot l^{-1}$ まで減少した。又、Fig. 2に示すように、RUN2の実験開始以降、反応槽内のMLSS濃度及びT-Fe濃度も急増し、MLSS濃度の上昇は、主として水酸化第二鉄の生成によるものと考えられた。反応槽で生成した水酸化第二鉄の顕微鏡写真をFig. 3に示す。生成した水酸化第二鉄の粒度は、 $1 \sim 20 \mu m$ 程度であり、50%粒径は $6 \mu m$ 程度であった。

このように、反応槽のpHを3.0~3.5に制御した条件において、 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化と水酸化第二鉄の生成を1

槽で行えることが確認できた。反応槽を2槽に分けて設置する必要性がなくなる利点や生成した水酸化第二鉄が鉄酸化細菌の担体として作用し、処理の高効率化や安定化が期待できると思われる。

Table 2 Composition of electroplating wastewater

	pH (-)	D-Fe ($mg \cdot l^{-1}$)	Fe^{2+} ($mg \cdot l^{-1}$)	Zn^{2+} ($mg \cdot l^{-1}$)	Ni^{2+} ($mg \cdot l^{-1}$)
Ave.	3.0	141	111	203	46
Std.	0.4	101	93	90	26
Median	2.9	105	56	180	38
Max.	4.7	1433	1423	628	179
Min.	2.0	9.3	0.9	49	5.0
Number of data	82	132	132	39	39

**Fig. 2** Time course changes of MLSS and T-Fe concentration of the slurry reactor**Fig. 3** Produced $Fe(OH)_3$ in the slurry reactor**Table 3** Fe^{2+} concentration of the electroplating wastewater and the effluent

RUN Number	1	2	3	4	5
Wastewater ($mg \cdot l^{-1}$)	53.0	28.5	16.4	79.0	59.0
Effluent ($mg \cdot l^{-1}$)	6.0	0.5	0.3	0.5	0.2
Fe^{2+} oxidation ratio (%)	85	95	94	99	99
Number of data	17	23	13	43	28

Table 4 Dissolved Fe concentration of the electroplating wastewater and the effluent

RUN Number	1	2	3	4	5
Wastewater ($mg \cdot l^{-1}$)	127	112	28.3	111	105
Effluent ($mg \cdot l^{-1}$)	80	9.5	1.1	1.2	0.3
D-Fe reduction ratio (%)	22	92	95	98.5	99.6
Number of data	17	23	16	43	28

3.3 HRT短縮, pH上昇の影響 (RUN3, RUN4, RUN5)

RUN3からRUN5にかけてHRTを2hまで短縮するとともに, pH制御値を上昇させ, 影響を検討した。Table 3に各RUNの排水および処理水の Fe^{2+} 濃度と Fe^{2+} 酸化状況を, Table 4に各RUNの排水および処理水の溶解性鉄濃度を示す。又, Fig. 4に電気メッキ排水および処理水の Fe^{2+} 濃度の経日変化の1例を示す(RUN5)。この結果から以下のことが明らかになった。

処理水の Fe^{2+} は反応槽のHRTを2hまで短縮しても, Fe^{2+} の極端な濃度上昇時を除けば $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下に維持されていた。又, RUN5のように反応槽のpH制御値を3.0~3.5から3.5~4.0に上昇させても Fe^{2+} の酸化性能は悪化しなかった。また, 水酸化第二鉄の生成もより促進され, 処理水中の溶解性鉄濃度は $0.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで低下した。したがって, RUN5の条件(HRT:2h;pH:3.5~4.0)で処理は可能と思われる。

一方で, 実験期間中, Fig. 4に示すように, 電気メッキ排水中の Fe^{2+} 濃度が極端に上昇した場合には, Fe^{2+} 酸化性能が一時的に悪化した。処理の安定性の観点からはこのような濃度変動を極力小さくすることが望ましい。しかし, このような負荷変動を受けた場合でも短期間で酸化能力は回復している。又, 8月に反応槽への電気メッキ排水の供給を10日休止した後に排水の供給を再開した場合(再開時の排水の Fe^{2+} 濃度: $151\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$), 処理水の Fe^{2+} 濃度は1日後に $75\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, さらに翌日には $0.6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで低下した。このように, 負荷変動の影響を受けた場合でも, 鉄酸化細菌の活性は比較的短い期間で回復することを確認できた。これらの結果から, 電気メッキ排水処理への鉄酸化細菌を活用したスラリー法の適用は十分に可能であると考えられる。

3.4 Fe^{2+} 酸化速度の推定 (RUN6)

RUN6において, HRTを1hまで短縮し, Fe^{2+} の酸化速度を経時的に検討した(水温 20°C ; HRT=1h; pH=3.5~4.0; DO= $3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上; MLSS濃度: $20000\sim 34000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)。この結果, 電気メッキ排水の Fe^{2+} 濃度が $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合, 処理水に Fe^{2+} が検出されなかったが, $165\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $334\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $327\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合, 処理水にそれぞれ Fe^{2+} が $17.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $166\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $163\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 残留した。これらの結果から, MLSSあたりの酸化速度は, 平均 $7.1(6.3\sim 8.1)\text{mg}\text{Fe}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}\text{MLSS}\cdot\text{h}^{-1}$ 程度と推定された。したがって, 電気メッキ排水の Fe^{2+} 濃度が $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度に均一化された場合, 反応槽のMLSS濃度が $20000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度に維持されていれば反応槽のHRTが1時間程度の条件でも処理可能と考えられる。

前述したようにMLSSの主体は, 水酸化第二鉄であり, 微生物量を直接示すものではない。しかし, クーロメーターによって, 人工排水(Fe^{2+} : $570\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)1lあたりの酸素消費量の経時変化を測定したところ, 反応槽のMLSS濃度と Fe^{2+} 酸化に伴う酸素消費量に相関があることを確認した(Fig. 5)。したがって, MLSSを微生物による酸化能力の管理指標として使用できる可能性があると考えられる。また, 生成した水酸化第二鉄は比表面積が $60\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ とゼオライト等の無機系担体と比較しかなり大きく¹⁹⁾, この特性は, 鉄酸化細菌の保持に有利と考えられる。又, 処理の高効率化・安定化の観点からは, 反応槽のMLSS濃

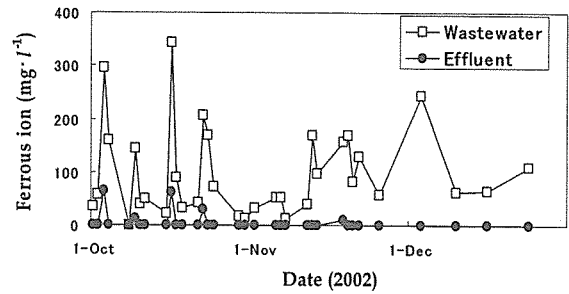


Fig.4 Time course changes of Fe^{2+} concentration in the slurry reactor (pH: 3.5~4.0; Water temperature; $20\sim 28^\circ\text{C}$; MLSS: $12000\sim 31000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

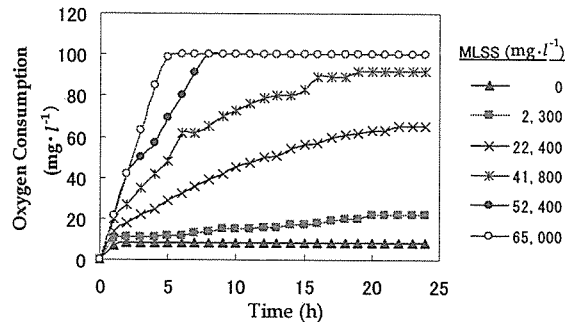


Fig.5 Relationship between MLSS concentration and oxygen consumption in the slurry reactor (pH: 3.5~4.0; Water temperature; 20°C ; MLSS: $0\sim 65000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

度を高めに維持することが望ましいと思われる。

3.5 沈降操作による水酸化第二鉄の分離

反応槽の水酸化第二鉄スラリーの濃度は, 数万 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に達する。そこでスラリーの沈降性をバッチ試験で検討した。スラリー反応槽から水酸化第二鉄スラリーを1l採取し, 1lのメスシリンダーに添加した。1時間静置し, スラリーの界面の経時変化を測定した。2系列を準備し, 1系列には沈降促進効果を調査するため, アニオン系高分子凝集剤の $1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 溶液をスラッジ1lに対して1ml添加した。Fig. 6にMLSS濃度が $66584\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合の例を示す。この結果, 水酸化第二鉄スラリーは, 約30分で沈降分離し, 沈降分離は基本的に可能であると考えられた。アニオン系ポリマーの添加によって, 水酸化第二鉄スラリーの初期沈降速度が向上した。

沈降分離した鉄系スラッジは, Feを乾燥スラッジ重量あたり39wt%含んでいた。鉄が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として存在すると仮定すれば, 80wt%が鉄分のスラッジとなる。一方で, Znは乾燥重量あたり0.5wt%, Niは0.05wt%であった。これらの結果から, 鉄と他の金属の分離回収は基本的に可能であると考えられる。

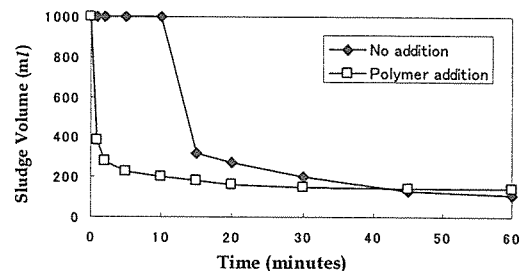


Fig.6 Settleability of produced iron hydroxide in the slurry reactor (MLSS: $66854\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; pH:3.2)

しかし、固液分離後の上澄み液には微細な鉄フロックが観察され、やや赤色を呈していた。Fig. 7に反応槽のMLSS濃度と1時間沈降後の上澄み液に含まれるT-Fe濃度の関係を示す。MLSS濃度が $66584\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合、上澄み液中の鉄濃度は $37\sim 39\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、SS濃度は $106\sim 108\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。アニオン系ポリマーの添加によっても、このような微細な水酸化第二鉄の除去には効果が見られず、又、上澄み液中の微細な水酸化第二鉄は、反応槽のMLSS濃度に伴い増加する傾向があった。この結果から、沈降分離法では、処理水中に微細な水酸化第二鉄が流出することは完全には避けられないと思われる。このことはスラッジからの金属回収が鉄主体の場合には問題は少ないが、他の金属の回収が主体の場合には、微細な水酸化第二鉄の流出を削減する対策が必要である場合が考えられる。なお、このような微細な水酸化第二鉄は、孔径 $1\mu\text{m}$ の精密膜ろ過装置で除去できることを確認している。

3.6 沈降操作による亜鉛、ニッケルの分離

各RUNにおける電気メッキ排水および反応槽処理水に含まれる Ni^{2+} と Zn^{2+} の濃度をTable 5, Table 6に示す。この結果から、反応槽におけるpHの制御が2.5から4.0の範囲では、反応槽において Ni^{2+} と Zn^{2+} は不溶化していないこと、又、鉄との共沈現象もほとんど無いことが確認された。この結果は、ニッケル、亜鉛のpHと理論溶解度の関係とも一致している。

さらに、沈澱槽からの流出水を1l採取し、pHを9に調整し、水酸化亜鉛、水酸化ニッケルを生成させた後、水酸化亜鉛および水酸化ニッケルを含むスラッジの沈降性を検討した。生成した水酸化亜鉛、水酸化ニッケルの粒度分布は、 $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲にあり、50%粒径は $15\mu\text{m}$ 程度と鉄系のスラッジよりかなり大きかった。このスラリーを1lのメスシリンダーに添加して、静置し、汚泥界面の経時変化を測定した($\text{SS}=352\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)。2系列を準備し、アニオン系高分子凝集剤の $1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 溶液をスラッジ1lに対して1ml添加した。この結果をFig. 8に示す。水酸化亜鉛および水酸化ニッケルを主体とするスラリーは、約10分の沈澱時間でほぼ完全に固液分離された。又、アニオン系ポリマーの添加によって、水酸化亜鉛および水酸化ニッケルの初期沈降速度が向上した。又、上澄み液中に微細なフロックの残留もほとんど見られなかった。これらの結果から沈降分離操作によって、水酸化亜鉛および水酸化ニッケルのスラリーの回収は可能と考えられる。Fig. 9に沈降分離、濃縮された水酸化第二鉄を主体としたスラッジおよび水酸化亜鉛、水酸化ニッケルを主体としたスラッジを示す。

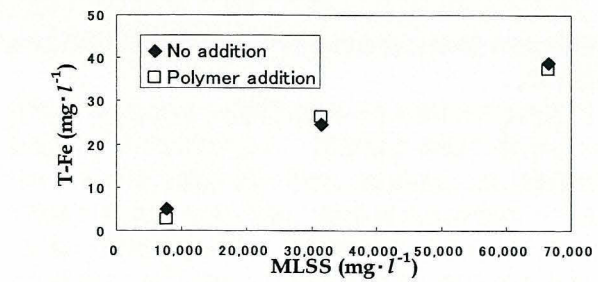


Fig.7 Relationship between MLSS of the slurry reactor and T-Fe concentration of the effluent

Table 5 Average Ni^{2+} concentration of the wastewater and the effluent

RUN Number	1	2~4	5
Wastewater ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	50	48	37
Effluent ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	51	47	36
Number of data	9	21	9

Table 6 Average Zn^{2+} concentration of the wastewater and the effluent

RUN Number	1	2~4	5
Wastewater ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	119	228	202
Effluent ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	118	217	201
Number of data	9	21	9

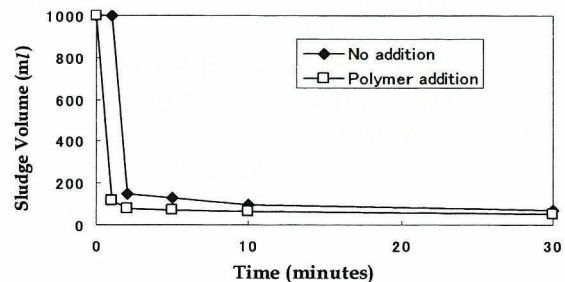


Fig.8 Settleability of produced nickel and zinc hydroxides in the slurry reactor ($\text{SS}:352\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $\text{pH}:9$)

4. 結論

電気メッキ排水処理プロセスからのスラッジ発生量の削減と有価金属回収を目的とし、鉄酸化細菌を活用したスラリー型反応装置の適用性を製鉄所の電気メッキ工場から発生する排水を用いて検討した。この結果、以下のことを明らかにした。



Fig.9 Produced sludge of iron hydroxide (Left side) and produced sludge of nickel-zinc hydroxide (Rightside)

1) 活性汚泥から馴養した鉄酸化細菌を用いて、実際の電気メッキ排水に含まれる Fe^{2+} 酸化が可能であることを確認した。

2) 反応槽のpHを3.0~4.0に制御し、 Fe^{2+} の Fe^{3+} の酸化と水酸化第二鉄の生成を同一の槽で行なうスラリー反応槽を検討した。この結果、スラリー反応槽において、 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化と水酸化第二鉄の生成を同時に進行させることができることを確認した。長期連続実験の結果、処理水の Fe^{2+} は、反応槽のHRTを4時間から2時間まで短縮しても、 Fe^{2+} の極端な濃度上昇を除いて、 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下に維持されていた。

3) 水温 20°C でのMLSSあたりの酸化速度は $7.1\text{mg}\text{Fe}^{2+}\text{g}^{-1}\text{MLSS}\cdot\text{h}^{-1}$ 程度と推定された。電気メッキ排水の Fe^{2+} 濃度が $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度に均一化された場合、反応槽のMLSS濃度が $20000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度に維持されれば、HRTが1時間の条件で Fe^{2+} を完全に酸化できると考えられた。

4) pHが3~4の条件で生成した水酸化第二鉄は、50%粒径が $6\mu\text{m}$ 程度であり、pHが3~4の条件の沈澱操作によって分離が可能であった。ただし、微細な水酸化第二鉄が沈澱操作のみでは流出しやすいため、微細な水酸化第二鉄を完全に分離する必要がある場合は、ろ過設備等が必要と考えられた。

5) pHが9の条件で生成したニッケル、亜鉛の水酸化物は、50%粒径が $15\mu\text{m}$ 程度であり、pHが9の条件の沈澱操作によって分離が可能であった。

以上の結果から、鉄酸化細菌を活用したスラリー反応槽によって、電気メッキ排水中の Fe^{2+} の酸化および鉄と亜鉛、ニッケルの分離回収は可能であると考えられる。

(原稿受付 2005年 9月20日)

(原稿受理 2006年 1月 4日)

参考文献

1) 原田種臣(1988)重金属含有汚泥の処理・処分と再資源化, 水質汚濁研究, 11(8), 487-490.

2) 本田淳裕(1982)電気メッキ汚泥の山元還元の現況と問題点, 用水と排水, 24(3), 3-17.
 3) 松岡功(1996)鉱業排水処理, 資源と素材, 112, 273-281
 4) C.Fabiani (1992) Recovery of metals ions from waters and sludges., *ENEA*, 1-35.
 5) S.R.Rao, J.A.Finch and N.Kuyucak (1995) Ferrous- Ferric oxidation in acidic mineral process effluents : comparison of methods., *Minerals Engineering*, 8(8), 905-911.
 6) 伊藤一郎(1976)「バクテリア・チンク」, 講談社サイエンスフィック.
 7) 若尾紀夫(1984)地化学的過程における *Thiobacillus ferrooxidans* の役割, 東北大学農学研究所報告, 36(1), 47-58.
 8) 今井和民(1984)独立栄養細菌, 化学同人.
 9) T.Imaizumi (1986) Some Industrial Application of Inorganic Microbial Oxidation in Japan. , *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 16, 363-371.
 10) 小西康裕, 溝江和也(2000)硫酸ヒュクリンク廃液の微生物酸化処理と溶存鉄のコハルトフェライト微粒子としての再資源化, 資源処理技術, 47(2), 47-52.
 11) Harry,R.Diz and John,T.Novak (1998) Fluidized Bed for removing iron and acidity from acid mine drainage., *Journal of Environmental Engineering*, 124(8), 701- 708.
 12) Harry,R.Diz and John,T.Novak (1997) Heavy metal removal in an innovative treatment system for acid mine drainage., *Proc Mid-Atl Ind Hazard Waste Conf*, 29, 183-192.
 13) T.Omura,T.Umita, V.Nenov, J.Aizawa and M.Onuma (1991) Biological Oxidation of Ferrous iron in high acid mine drainage by fluidized bed reactor., *Water Science Technology*, 23, 1447-1456.
 14) 宇佐美昭次, 桐村光太郎, 拓植知彦, 高橋信之(1993) 鉄酸化細菌の固定化による第一鉄イオンの連続酸化, 水処理技術, 34(4), 1993.
 15) 三木理, 加藤敏朗(2000)活性汚泥から馴養した鉄酸化細菌による Fe^{2+} の酸化, 第37回下水道研究発表会講演集, pp.1053-1055.
 16) 三木理, 加藤敏朗(2001)活性汚泥から馴養した鉄酸化細菌による Fe^{2+} の酸化, 第35回水環境学会年会講演集, p.113
 17) 三木理, 加藤敏朗(2001) Oxidation of Fe^{2+} by Iron Bacteria Acclimated from Activated Sludge, *IWA Congress*.
 18) 加藤敏朗, 伊藤公夫, 小野信行, 三木理(2002)活性汚泥から馴養した鉄酸化細菌群集解析, 第36回水環境学会年会講演集, p.52.
 19) 三木理, 嘉森裕史, 藤井正博(1993)下水の活性汚泥に用いる無機系担体の性能評価, 下水道協会誌論文集, 30(364), 72-83.