

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5867538号
(P5867538)

(45) 発行日 平成28年2月24日 (2016. 2. 24)

(24) 登録日 平成28年1月15日 (2016. 1. 15)

(51) Int. Cl.		F I			
CO2F	1/76	(2006.01)	CO2F	1/76	B
CO1B	11/20	(2006.01)	CO2F	1/76	C
			CO1B	11/20	

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2014-84692 (P2014-84692)	(73) 特許権者	000001063 栗田工業株式会社 東京都中野区中野四丁目10番1号
(22) 出願日	平成26年4月16日 (2014. 4. 16)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(65) 公開番号	特開2015-202482 (P2015-202482A)	(74) 代理人	100144967 弁理士 重野 隆之
(43) 公開日	平成27年11月16日 (2015. 11. 16)	(72) 発明者	小野 貴史 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内
審査請求日	平成27年3月11日 (2015. 3. 11)	(72) 発明者	田中 浩一 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアン及びアンモニア含有排水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シアン及びアンモニア含有排水に次亜臭素酸及び / 又は次亜臭素酸塩を含む薬液を添加して、pH 9 ~ 11でシアンを酸化分解する工程を有するシアン及びアンモニア含有排水の処理方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記薬液は、臭素及び / 又は臭化物水溶液と次亜塩素酸及び / 又は次亜塩素酸塩水溶液とを混合して次亜臭素酸及び / 又は次亜臭素酸塩を生成させた液であることを特徴とするシアン及びアンモニア含有排水の処理方法。

【請求項 3】

請求項 2 において、臭素及び / 又は臭化物と次亜塩素酸及び / 又は次亜塩素酸塩との混合量が等モル量であることを特徴とするシアン及びアンモニア含有排水の処理方法。

【請求項 4】

請求項 1 において、前記薬液は、臭素及び / 又は臭化物に対し次亜塩素酸及び / 又は次亜塩素酸塩を等モル量よりも多く混合して次亜臭素酸及び / 又は次亜臭素酸塩と次亜塩素酸及び / 又は次亜塩素酸塩とを含有するように調製された液であることを特徴とするシアン及びアンモニア含有排水の処理方法。

【請求項 5】

請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項において、臭化物が臭化ナトリウムであり、次亜塩素酸塩が次亜塩素酸ナトリウムであることを特徴とするシアン及びアンモニア含有排水の処

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、シアン及びアンモニア含有排水中の溶解性鉄濃度が 0.1 mg/L 以上であることを特徴とするシアン及びアンモニア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、ORP を 400 mV 以上とすることを特徴とするシアン及びアンモニア含有排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明はシアン及びアンモニア含有排水の処理方法に係り、特に、溶解性鉄を含有するシアン及びアンモニア含有排水をアルカリ塩素法の改良法により処理する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

めっき工場、製鉄所、製錬所、発電所、コークス製造工場などの産業施設から排出されるシアン含有排水の処理方法として、現在最も広く採用されている方法は、アルカリ塩素法である。この方法では、塩素源、例えば次亜塩素酸ナトリウムをアルカリ性下でシアン含有排水に添加して排水中のシアンを酸化処理する（特許文献 1, 2）。

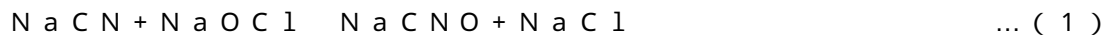
【0003】

20

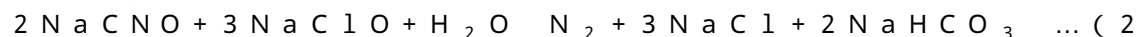
特許文献 1 のアルカリ塩素法では、以下に示すような pH 及び ORP 制御値における 2 段階の反応でシアン化合物を酸化分解する。

【0004】

一段反応：pH 10 以上，ORP 制御値 $300 \sim 350 \text{ mV}$



二段反応：pH 7 ~ 8，ORP 制御値 $600 \sim 650 \text{ mV}$



)

【0005】

特許文献 2 には、遊離シアン、錯シアン及びアンモニアを含むシアン含有排水を 80 未満の第 1 酸化工程と 80 以上の第 2 酸化工程との 2 段工程を有するアルカリ塩素法によって処理する方法が記載されている。

30

【0006】

特許文献 3 には、シアン及びアンモニウムイオン含有排水を pH 11 以上にてアルカリ塩素法により処理する方法が記載されている。この特許文献 3 の方法では、シアン化合物分解反応後も遊離残留塩素濃度を 0.1 mg/L 以上となるように塩素源を添加する。特許文献 3 には、シアン及びアンモニウムイオン含有排水中の溶解性鉄の大部分は鉄シアノ錯体として存在していること、この鉄シアノ錯体はアルカリ塩素法では分解されにくいこと、従って、シアン及びアンモニウムイオン含有排水中の溶解性鉄濃度は 0.4 mg/L 以下であるべきことが記載されている（0025 段落）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2001 - 269674

【特許文献 2】特開 2006 - 334508

【特許文献 3】特開 2013 - 208550

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記特許文献 3 に記載の通り、シアン及びアンモニウムイオン含有排水中の溶解性鉄濃

50

度が高い場合、従来のアルカリ塩素法では、シアンが十分には酸化分解されない。

【0009】

さらに上記特許文献3の方法では、シアン及びアンモニウムイオン含有排水をpH11以上とするためのアルカリ薬剤コストが嵩むという課題がある。さらに塩素源の添加量によっては塩素ガスが発生するおそれがある。

【0010】

本発明は、排水中の溶解性鉄濃度が高い場合でも、シアンが十分に分解されるシアン及びアンモニア含有排水の処理方法を提供することを第1の目的とする。

【0011】

また、本発明は、pH11以下でもシアンを十分に酸化分解することができるシアン及びアンモニア含有排水の処理方法を提供することを第2の目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のシアン及びアンモニア含有排水の処理方法は、シアン及びアンモニア含有排水に次亜臭素酸及び/又は次亜塩素酸を含む薬液を添加して、pH9~11でシアンを酸化分解する工程を有するものである。なお、本発明においては、「アンモニア」とは「アンモニウムイオン」を含むものとする。また、「シアン」とは、「シアン化物イオン」及び「シアノ錯体などのシアン化合物」を表す。

【0013】

本発明の一態様では、薬液は酸化剤成分として、実質的に次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩のみを含む。本発明の別の態様では、薬液は、酸化剤成分として、次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩と、次亜塩素酸及び/又は次亜塩素酸塩とを含む。

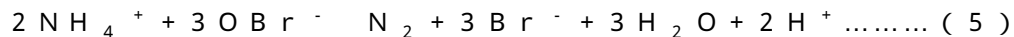
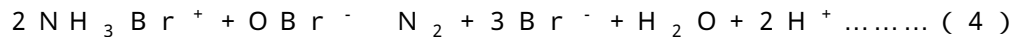
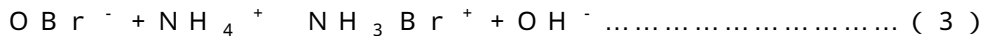
20

【発明の効果】

【0014】

本発明のシアン及びアンモニア含有排水の処理方法では、次亜臭素酸イオンによりアンモニアが次式の反応に従って酸化分解される。

【0015】



30

また、次亜臭素酸の酸化力によりシアンが分解される。

【0016】

本発明方法では、(3)式の通り、次亜臭素酸イオンがアンモニアと反応しプロマミン(プロモアミン)が生成するが、塩素剤で生成するクロラミンよりプロマミンは酸化力が強い。そのため、プロマミンでもシアンの分解が可能となる。

【0017】

本発明では、塩素剤を添加しないか又はその添加量が少ないので、結合塩素と有機物との反応によるシアン生成が防止又は抑制され、シアン濃度が十分に低くなるように処理が行われる。

【0018】

40

本発明では、鉄シアノ錯体も次亜臭素酸イオンやプロマミンの強力な酸化作用により分解される。従って、シアン及びアンモニア含有排水中の溶解性鉄濃度が0.1mg/L以上と高い場合であっても、シアンが十分に分解される。また、pH11以下であってもシアンが十分に分解される。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0020】

本発明において、処理対象となるシアン及びアンモニア含有排水は、製鉄所排水、めっき工場排水、電子工業排水、石油精製工場排水などのシアン及びアンモニア含有排水が例

50

示されるが、これに限定されない。

【0021】

通常の場合、このようなシアン及びアンモニア含有排水の全シアン濃度は0.1～400mg/L程度であり、アンモニアの濃度はアンモニウムイオンとして10mg/L以上例えば10～10000mg/L程度である。またpHは6～10程度である。

【0022】

シアン及びアンモニア含有排水は、石炭やコークス由来などの有機物を含有する場合がある。有機物の濃度は、通常、1mg/L以上例えば1～1500mg/L程度である。

【0023】

シアン化合物が含まれるpH中性以上の工場廃水中に含まれる溶解性鉄は、大部分が鉄シアノ錯体で存在している。本発明方法によるシアン化合物酸化分解反応では鉄シアノ錯体も分解されるため、本発明方法が処理対象とするシアン含有排水は、溶解性鉄を0.1mg/L以上、例えば0.1～5mg/Lとりわけ1～3mg/L含んでいても十分にシアン及びアンモニアを分解処理することができる。

10

【0024】

次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩が添加されて処理されているときのシアン及びアンモニア含有排水のpHはHCNガスの発生を避ける観点から9以上であることが好ましい。

【0025】

次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩を添加した後のシアン及びアンモニア含有排水のORPは400mV以上、好ましくは500mV以上とする。ORPを400mV以上とすることにより、水系内の酸化力を維持し、難分解性の鉄シアノ錯体を分解することが可能となる。一方、ORPの上限に関しては、薬剤コストの観点から800mV以下、好ましくは650mV以下である。

20

【0026】

本発明では、このようなシアン及びアンモニア含有排水に次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩を含む薬液を添加してシアンを分解する。

【0027】

本発明の一態様では、薬液は酸化剤成分として、実質的に次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩のみを含む。本発明の別の態様では、薬液は、酸化剤成分として、次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩と、次亜塩素酸及び/又は次亜塩素酸塩とを含む。

30

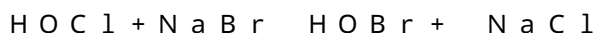
【0028】

上記の塩としては、ナトリウム塩又はカリウム塩が挙げられるが、特にナトリウム塩が好ましい。

【0029】

次亜臭素酸又は次亜臭素酸塩は、次亜塩素酸又はその塩（好ましくは次亜塩素酸ナトリウム）と臭素及び/又は臭化物好ましくは臭化ナトリウムとを反応させて生成させることが好ましい。次亜塩素酸と臭化ナトリウムとは次式に従って等モルで反応して次亜臭素酸が生成する。

【0030】



次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムとは次式に従って等モルで反応して次亜臭素酸ナトリウムが生成する。

40

【0031】



なお、臭素及び/又は臭化物と反応させる次亜塩素酸は、塩素を水に溶解させて次亜塩素酸を生成させた塩素溶解水であってもよい。

【0032】

シアン及びアンモニア含有排水に対する次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩あるいはさらに次亜塩素酸及び/又は次亜塩素酸塩を含有する液（薬液）の添加量は、水系のORP

50

値を測定しながら決定することができる。具体的には前述のとおり、ORP値が400mV以上、好ましくは500mV以上に到達するまで添加する。

【0033】

シアン及びアンモニア含有排水に対して次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩と次亜塩素酸及び/又は次亜塩素酸塩とを添加する場合、次亜臭素酸及び/又は次亜臭素酸塩の添加モル量は、次亜塩素酸及び/又は次亜塩素酸塩の添加モル量の0.1~1.0倍特に0.3~0.5倍とするのが好ましい。

【0034】

シアン及びアンモニア含有排水の処理は、槽内でバッチ式に行ってもよく、シアン及びアンモニア含有排水を反応槽に連続的に流入させ、かつ該反応槽から連続的に流出させ、該反応槽にてシアン分解反応を行ってもよく、シアン及びアンモニア含有排水を配管に流し、この配管に薬液を添加してライン処理してもよい。

10

【0035】

本発明では、シアン及びアンモニア含有排水の水温を40以上例えば40~80特に50~70程度とし、これによりシアン分解反応速度を大きくしてもよい。加熱コストを抑制するために、水温は80以下、特に70以下とすることが好ましい。

【実施例】

【0036】

以下実施例及び比較例について説明する。なお、以下の実施例及び比較例では溶解性鉄濃度、アンモニウムイオン濃度及び全シアン分析は、JIS K 0102により測定した。全残留塩素及び遊離残留塩素は、DPD試薬を用いてハック社製残留塩素計により測定した。

20

【0037】

[実施例1(次亜臭素酸ナトリウム含有液による処理)]

試験水として次の水質の製鉄所排水を用いた。

【0038】

pH: 8.3、
全シアン濃度: 0.8 mg/L、
アンモニウムイオン濃度: 532 mg/L、
TOC: 22 mg/L、
溶解性鉄: 1.3 mg/L
ORP: 90 mV

30

【0039】

薬液としての次亜臭素酸ナトリウム含有液としては、40wt%濃度の臭化ナトリウム溶液と12wt%濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液とをNaBr:NaOCl=1:1(モル比)となるように混合して次亜臭素酸ナトリウムを生成させた次亜臭素酸ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いた。

【0040】

試験水1000mLをガラス製容器に収容し、水温を50に保ち、NaOHによりpHを12とした後、上記の薬液(次亜臭素酸ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウム水溶液)を表1の条件にて添加した。シアン分解反応の反応時間は1時間とした。

40

【0041】

薬剤添加量(ただし試験水へのNaBr添加率、NaOCl添加率に換算)と、上記反応時間経過後の遊離残留塩素濃度、ORP、全シアン濃度、全シアン分解率、アンモニウムイオン濃度及びアンモニウムイオン分解率を表1に示す。

【0042】

[実施例2]

試験水として次の水質の製鉄所排水を用いた。

【0043】

pH: 8.15、

50

全シアン濃度：0.7 mg / L、
 アンモニウムイオン濃度：354 mg / L、
 TOC：17 mg / L、
 溶解性鉄：1.4 mg / L
 ORP：230 mV

【0044】

薬液としての次亜臭素酸ナトリウム含有液としては、実施例1と同一の液を用いた。そして、NaOHによりpHを9としたこと以外は実施例1と同様にして処理を行った。薬剤添加量と、前記反応時間経過後の遊離残留塩素濃度、ORP、全シアン濃度、全シアン分解率、アンモニウムイオン濃度及びアンモニウムイオン分解率を表1に示す。

10

【0045】

[実施例3]

試験水として次の水質の製鉄所排水を用いた。

【0046】

pH：8.6、
 全シアン濃度：1.2 mg / L、
 アンモニウムイオン濃度：410 mg / L、
 TOC：18 mg / L、
 溶解性鉄：1.0 mg / L
 ORP：264 mV

20

【0047】

pH9.6となるようにNaOHを添加したこと以外は実施例2と同様にして試験水を処理した。結果を表1に示す。

【0048】

[比較例1（次亜塩素酸ナトリウムによる処理）]

試験水として次の水質の製鉄所排水を用いた。

【0049】

pH：8.7、
 全シアン濃度：0.7 mg / L、
 アンモニウムイオン濃度：451 mg / L、
 TOC：13 mg / L、
 溶解性鉄：1.3 mg / L
 ORP：230 mV

30

【0050】

次亜臭素酸ナトリウム含有液の代わりに次亜塩素酸ナトリウム（12wt%水溶液）を用い、pH11.1となるようにNaOHを添加し、NaOClとして表1に示す添加量にて添加したこと以外は実施例1と同様にして試験水を処理した。結果を表1に示す。

【0051】

[比較例2（次亜塩素酸ナトリウムによる処理）]

試験水として次の水質の製鉄所排水を用いた。

40

【0052】

pH：8.7、
 全シアン濃度：3.0 mg / L、
 アンモニウムイオン濃度：120 mg / L、
 TOC：10 mg / L、
 溶解性鉄：0.1 mg / L
 ORP：210 mV

【0053】

次亜臭素酸ナトリウムの代わりに次亜塩素酸ナトリウム（12wt%水溶液）を用い、pH11.3となるようにNaOHを添加し、NaOClとして表1に示す添加量にて添

50

加したこと以外は実施例 1 と同様にして試験水を処理した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

No.	試験水			試験水に対する添加量			NaBr/ NaOCl (モル比)	処理水						
	全アン (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	溶解性 鉄 (mg/L)	NaBr (m mol/L)	NaOCl (m mol/L)	pH		残留塩素 (free) (mg/L)	ORP (mV)	全アン (mg/L)	全アン 分解率 (%)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ 分解率 (%)	
実施例 1	0.8	532	1.3	35.4	35.4	12	1	10	465	0.1	88	0	100	
実施例 2	0.7	354	1.4	39.2	39.2	9	1	138	736	0.1	86	0	100	
実施例 3	1.2	410	1.0	22.7	22.7	9.6	1	9	683	0.1	92	0	100	
比較例 1	0.7	451	1.3	0	25	11.1	0	11.1	251	0.9	-29	404	10.4	
比較例 2	3.0	120	0.1	0	0.45	11.3	0	1.6	268	0.2	93	-	-	

表 1 の通り、次亜臭素酸ナトリウム含有液を用いた実施例 1 ~ 3 によると、次亜塩素酸ナトリウムのみを用いた比較例 1, 2 に比べてシアンが十分に分解される。なお、溶解性鉄濃度が高く、次亜塩素酸ナトリウムのみを用いた比較例 1 では、処理の結果、全シアン濃度が試験水よりも増加した。本発明では、溶解性鉄濃度が高くて、また pH 11 未満の条件でもシアンが十分に分解される。

【 0 0 5 6 】

[実施例 4 (次亜臭素酸ナトリウム含有液による処理)]

試験水として次の水質の製鉄所排水を用いた。

【 0 0 5 7 】

pH : 8 . 2

アンモニウムイオン濃度 : 4 1 0 m g / L

TOC : 2 1 m g / L

溶解性鉄 : 0 . 8 m g / L

ORP : 1 8 7 m V

10

【 0 0 5 8 】

薬液 (次亜臭素酸ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウム含有液) としては、40 wt % 濃度の臭化ナトリウム溶液と 12 wt % 濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液とを NaBr : NaOCl = 1 : 1 (モル比) となるように混合して次亜臭素酸ナトリウムを生成させた液を用いた。

【 0 0 5 9 】

試験水 1000 mL をガラス製容器に収容し、水温を 50 に保ち、NaOH により pH 9 . 6 とした後、上記薬液を添加した。反応時間は 5 min とした。

20

【 0 0 6 0 】

薬剤添加量 (ただし試験水への NaBr 添加率、NaOCl 添加率に換算) と、上記反応時間経過後の残留塩素濃度を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

[比較例 3 (次亜塩素酸ナトリウムによる処理)]

薬液として次亜塩素酸ナトリウム (12 wt % 水溶液) のみを表 2 に示す添加量にて添加したこと以外は実施例 4 と同様にして同一の試験水を処理した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

[実施例 5 ~ 9 (次亜臭素酸ナトリウム含有液による処理)]

試験水として次の水質の製鉄所排水を用いた。

【 0 0 6 3 】

pH : 8 . 3

アンモニウムイオン濃度 : 5 3 2 m g / L

TOC : 2 2 m g / L

溶解性鉄 : 1 . 3 m g / L

ORP : 9 0 m V

30

【 0 0 6 4 】

薬液 (次亜臭素酸ナトリウム、又は次亜臭素酸ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウム含有液) としては、40 wt % 濃度の臭化ナトリウム溶液と 12 wt % 濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液とを表 2 の配合量にて混合して次亜臭素酸ナトリウムを生成させた液を用いた。

40

【 0 0 6 5 】

試験水 1000 mL をガラス製容器に収容し、水温を 50 に保ち、NaOH により pH 9 . 7 (実施例 5) 又は 9 . 6 (実施例 6 ~ 9) とした後、次亜臭素酸ナトリウム水溶液を添加した。反応時間は 5 min とした。

【 0 0 6 6 】

薬剤添加量 (ただし試験水への NaBr 添加率、NaOCl 添加率に換算) と、上記反応時間経過後の残留塩素濃度を表 2 に示す。

50

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

表2-1

No.	試験水		試験水に対する添加量		NaBr/ NaOCl (モル比)	処理水		
	全シアン (mg/L)	溶解性 鉄 (mg/L)	NaBr (m mol/L)	NaOCl (m mol/L)		pH	残留塩素 (Total) (mg/L)	ORP (mV)
実施例4	1.2	0.8	22.7	22.7	1/1	9.6	9.6	405
比較例3	1.2	0.8	0	22.7	0/1	9.6	900	403

10

表2-2

No.	試験水		試験水に対する添加量		NaBr/ NaOCl (モル比)	処理水		
	全シアン (mg/L)	溶解性 鉄 (mg/L)	NaBr (m mol/L)	NaOCl (m mol/L)		pH	残留塩素 (Total) (mg/L)	ORP (mV)
実施例5	0.8	1.3	2.4	23.6	0.1/1	9.7	236	416
実施例6	0.8	1.3	4.7	23.6	0.2/1	9.6	142	425
実施例7	0.8	1.3	7.1	23.6	0.3/1	9.6	40	344
実施例8	0.8	1.3	9.4	23.6	0.4/1	9.6	41	322
実施例9	0.8	1.3	25.0	25.0	1/1	9.6	20	412

20

【 0 0 6 8 】

< 考察 >

表2の通り、次亜臭素酸ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウム含有液を添加した実施例4～9によると、溶解性鉄濃度が高くて次亜塩素酸ナトリウムのみを添加した比較例3に比べて残留塩素が少ない。このため、本発明では、ハロゲンガスの発生が抑制されることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 水野 誠
東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特開2013-208550(JP,A)
特開2006-334508(JP,A)
特開2006-026496(JP,A)
米国特許出願公開第2003/0234224(US,A1)
特開2005-296863(JP,A)
特開平08-155463(JP,A)
特開平07-328663(JP,A)
特開昭60-129182(JP,A)
特開昭64-015200(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C02F 1/76
C01B 11/20