

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6853648号  
(P6853648)

(45) 発行日 令和3年3月31日 (2021.3.31)

(24) 登録日 令和3年3月16日 (2021.3.16)

(51) Int. Cl.

F I

**CO2F 1/44 (2006.01)**

CO2F 1/44 F

**CO2F 1/04 (2006.01)**

CO2F 1/04 D

**BO1D 61/02 (2006.01)**

BO1D 61/02 500

**BO1D 61/04 (2006.01)**

BO1D 61/04

**BO1D 61/08 (2006.01)**

BO1D 61/08

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-205805 (P2016-205805)

(22) 出願日 平成28年10月20日 (2016.10.20)

(65) 公開番号 特開2018-65098 (P2018-65098A)

(43) 公開日 平成30年4月26日 (2018.4.26)

審査請求日 令和1年10月4日 (2019.10.4)

(73) 特許権者 000004400

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 110001210

特許業務法人 Y K I 国際特許事務所

(72) 発明者 鳥羽 裕一郎

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

審査官 片山 真紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミ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】

モノエタノールアミン、2,2-イミノジエタノール、ピペラジン及び2-メチルピペラジンを含むアミン含有排水を pH 9 未満に調整する排水 pH 調整工程と、前記排水 pH 調整工程で得られたアミン含有排水を、単一の蒸発濃縮機により蒸発濃縮する蒸発濃縮工程と、前記蒸発濃縮工程で発生した蒸気を凝縮する凝縮工程と、前記凝縮工程で得られた凝縮水を pH 7.1 以上 ~ 8 以下に調整する pH 調整工程と、pH 7.1 以上 ~ 8 以下に調整した前記凝縮水を逆浸透膜に通水し、透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理工程と、を有することを特徴とするアミン含有排水の処理方法。

10

【請求項 2】

前記逆浸透膜処理工程で得られた濃縮水を前記アミン含有排水に供給することを特徴とする請求項 1 に記載のアミン含有排水の処理方法。

【請求項 3】

前記アミン含有排水中のアミン濃度は、全有機炭素濃度換算で 35000 mg/L 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアミン含有排水の処理方法。

【請求項 4】

モノエタノールアミン、2,2-イミノジエタノール、ピペラジン及び2-メチルピペラジンを含むアミン含有排水を pH 9 未満に調整する排水 pH 調整手段と、前記排水 pH 調整手段により pH 調整されたアミン含有排水を蒸発濃縮する単一の蒸発

20

濃縮機と、

前記蒸発濃縮機で発生した蒸気を凝縮する凝縮手段と、

前記凝縮手段で得られた凝縮水を  $\text{pH} 7.1$  以上  $\sim 8$  以下に調整する  $\text{pH}$  調整手段と、  
逆浸透膜を備え、 $\text{pH} 7.1$  以上  $\sim 8$  以下に調整された前記凝縮水を前記逆浸透膜に通水し、透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理手段と、を有することを特徴とするアミン含有排水の処理装置。

【請求項 5】

前記逆浸透膜処理手段で得られた濃縮水を前記アミン含有排水に供給する供給手段を有することを特徴とする請求項 4 に記載のアミン含有排水の処理装置。

【請求項 6】

前記アミン含有排水中のアミン濃度は、全有機炭素濃度換算で  $35000 \text{ mg/L}$  以下であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のアミ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、アミン含有排水を蒸発濃縮してアミン処理するアミン含有排水の処理方法及び処理装置の技術に関する。

【背景技術】

【0002】

有機窒素化合物であるアミンは、塩基または配位子として工業的に広く利用されている。アミンには様々な物質があり、例えば、エタノールアミン類等の脂肪族アミンやピペラジン類等の複素環式アミン等が挙げられる。エタノールアミン類やピペラジン類等は、その高い沸点と高い塩基性を有することから、酸性ガスの洗浄液などに用いられ、あるいは塩基または配位子となる性質から金属キレート剤や金属配管等の防食剤などとして用いられ、している。

【0003】

エタノールアミン類は、例えば、モノエタノールアミン（2 - アミノエタノール）、ジエタノールアミン（2, 2 - イミノジエタノール）、トリエタノールアミン、2, 2 - メチルイミノジエタノールなどがある。例えば、エタノールアミンは防食剤として、発電所の蒸気生成配管に添加される場合がある。また、近年では、化石燃料燃焼時に発生する二酸化炭素の排出を抑制する観点から、エタノールアミン類を各種配合した二酸化炭素吸収剤（例えば、特許文献 1 参照）に排ガスを接触させ排ガス中の二酸化炭素を吸収させることも行われている。

【0004】

ピペラジン類は、例えば、ピペラジン、1 - メチルピペラジン、2 - メチルピペラジンなどがあり、酸性ガスの洗浄に使われたり（例えば、特許文献 2）、エポキシ樹脂の硬化剤、キレート剤等に使われたりしている。

【0005】

上記アミンは、例えば、使用時または使用後に水に混入し、アミン含有排水として排出される。排水中のアミンは、炭素、窒素、酸素、水素原子で構成され、炭素及び窒素は COD 源や富栄養化源となって河川や湖沼を汚染する。

【0006】

アミンの用途によっては、排水中のアミン濃度が非常に高くなることもあり、高い場合には、有機物濃度として  $0.1 \text{ w/v} \%$  以上となる場合がある。また、高濃度のアミン含有排水は、中和のための酸（塩酸、硫酸など）が多量に注入されない限り、概ね  $\text{pH} 9$  以上のアルカリ性を示す。

【0007】

そして、高濃度アミン含有排水は、高い COD や全窒素（T - N）を示すため、これらを低減する処理を行った上で、環境中に放流される。環境中に放流する場合、日本においては排水基準で COD Mn  $120 \text{ mg/L}$  以下（日間平均）、全窒素  $60 \text{ mg/L}$  以下（

10

20

30

40

50

日間平均)に低減する必要がある。

【0008】

例えば、特許文献3には、アミン等の有機窒素化合物を含む排水を金属担持触媒の存在下で、酸化剤として空気を用いて湿式酸化する排水処理方法が提案されている。しかし、この方法では、反応温度を100～300にする必要があり、操作圧力も0.2～5 MPa以上にする必要がある。このため、加温加圧に要するエネルギーコストが高くなるとともに、高温・高圧に耐えられる装置が必要となり、装置コストが高くなるという問題がある。

【0009】

また、アミン含有排水の処理方法として、蒸発濃縮法を用いる方法がある。例えば、特許文献4には、高濃度のエタノールアミン含有排水をpH8以下に調整した後、蒸発濃縮装置で蒸留し、凝縮水に移行したエタノールアミンを、触媒を用いて酸化分解する方法が提案されている。この方法によれば、エタノールアミン含有排水をpH8以下にして蒸発濃縮することで、エタノールアミンの蒸発量を低減し、残留アミンが比較的少ない凝縮水を得ることが可能となる。しかし、蒸発濃縮するエタノールアミン含有排水をpH8以下に調整するためには多量の酸が必要(すなわち塩基性のアミンを中和するために多量の酸が必要)となり、また、凝縮水中の残留アミンを酸化分解する際には、多量の酸化剤が必要となるため、薬品費が多くなるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2015-24374号公報

【特許文献2】特許5679995号公報

【特許文献3】特開2011-224547号公報

【特許文献4】特開平10-272478号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで、本発明は、蒸発濃縮法によるアミン含有排水の処理において使用する薬品使用量を抑えながら、残留アミンの少ない処理水を得ることができるアミン含有排水の処理方法及び処理装置を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のアミン含有排水の処理方法は、モノエタノールアミン、2,2-イミノジエタノール、ピペラジン及び2-メチルピペラジンを含むアミン含有排水をpH9未満に調整する排水pH調整工程と、前記排水pH調整工程で得られたアミン含有排水を、単一の蒸発濃縮機により蒸発濃縮する蒸発濃縮工程と、前記蒸発濃縮工程で発生した蒸気を凝縮する凝縮工程と、前記凝縮工程で得られた凝縮水をpH7.1以上～8以下に調整するpH調整工程と、pH7.1以上～8以下に調整した前記凝縮水を逆浸透膜に通水し、透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理工程と、を有することを特徴とする。

【0013】

また、上記アミン含有排水の処理方法において、前記逆浸透膜処理工程で得られた濃縮水を前記アミン含有排水に供給することが好ましい。

【0014】

また、上記アミン含有排水の処理方法において、前記アミン含有排水中のアミン濃度は、全有機炭素濃度換算で35000mg/L以下であることが好ましい。

【0015】

また、本発明のアミン含有排水の処理装置は、モノエタノールアミン、2,2-イミノジエタノール、ピペラジン及び2-メチルピペラジンを含むアミン含有排水をpH9未満に調整する排水pH調整手段と、前記排水pH調整手段によりpH調整されたアミン含有

10

20

30

40

50

排水を蒸発濃縮する単一の蒸発濃縮機と、前記蒸発濃縮機で発生した蒸気を凝縮する凝縮手段と、前記凝縮手段で得られた凝縮水を  $\text{pH} 7.1$  以上  $\sim 8$  以下に調整する  $\text{pH}$  調整手段と、逆浸透膜を備え、 $\text{pH} 7.1$  以上  $\sim 8$  以下に調整された前記凝縮水を前記逆浸透膜に通水し、透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理手段と、を有することを特徴とする。

【0016】

また、上記アミン含有排水の処理装置において、前記逆浸透膜処理手段で得られた濃縮水を前記アミン含有排水に供給する供給手段を有することが好ましい。

【0017】

また、上記アミン含有排水の処理装置において、前記アミン含有排水中のアミン濃度は、全有機炭素濃度換算で  $35000 \text{ mg/L}$  以下であることが好ましい。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、蒸発濃縮法によるアミン含有排水の処理において使用する薬品使用量を抑えながら、残留アミンの少ない処理水を得ることができるアミン含有排水の処理方法及び処理装置を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施形態に係るアミン含有排水の処理装置の構成の一例を示す模式図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

【0021】

図1は、本発明の実施形態に係るアミン含有排水の処理装置の構成の一例を示す模式図である。図1に示す排水処理装置1は、原水槽10、蒸発濃縮機12（蒸発濃縮手段）、濃縮水槽14、凝縮器16（凝縮手段）、 $\text{pH}$ 調整装置18（ $\text{pH}$ 調整手段）、逆浸透膜モジュール20（逆浸透膜処理手段）を備えている。蒸発濃縮機12は、蒸発缶22、熱媒体供給配管24を備えている。 $\text{pH}$ 調整装置18は、 $\text{pH}$ 調整槽26、 $\text{pH}$ センサ28、 $\text{pH}$ 調整剤添加配管30を備えている。

30

【0022】

以下に、図1に示す排水処理装置1の配管構成について説明する。図1に示す配管構成は一例であって、これに制限されるものではない。

【0023】

排水流入配管32の一端は原水槽10の排水出口に接続され、他端は蒸発缶22側面の排水入口に接続されている。熱媒体供給配管24は、蒸発缶22内部に設けられた伝熱管34に接続されている。伝熱管34の一端は、前述したように熱媒体供給配管24に接続され、他端は蒸発缶22の外部に設けられたドレン部36に接続されている。ドレン配管38の一端は、ドレン部36に接続され、他端はポンプ40aを介して例えば系外に設けられた水槽に接続されている。循環配管42の一端は蒸発缶22の下部出口に接続され、他端はポンプ40bを介して蒸発缶22の上部入口に接続されている。濃縮水配管44の一端は循環配管42に接続され、他端は濃縮水槽14に接続されている。蒸気回収配管46の一端は蒸発缶22の側面上部口に接続され、他端は凝縮器16の蒸気入口に接続されている。凝縮器16内には、冷却水配管48が設置されている。凝縮水配管50aの一端は凝縮器16の凝縮水出口に接続され、他端は $\text{pH}$ 調整槽26の入口に接続されている。凝縮水配管50bの一端は $\text{pH}$ 調整槽26の出口に接続され、他端はポンプ40cを介して逆浸透膜モジュール20の入口に接続されている。逆浸透膜モジュール20の透過水出口には処理水配管52が接続されている。濃縮水供給配管54（濃縮水供給手段）の一端は逆浸透膜モジュール20の濃縮水出口に接続され、他端は原水槽10の濃縮水入口に接

40

50

続されている。

【 0 0 2 4 】

次に、本実施形態に係る排水処理装置 1 の動作について説明する。

【 0 0 2 5 】

原水槽 1 0 に貯留されたアミン含有排水は、排水流入配管 3 2 を通り、蒸発濃縮機 1 2 の蒸発缶 2 2 に供給される。また、蒸気等の熱媒体が、熱媒体供給配管 2 4 から伝熱管 3 4 に供給され、伝熱管 3 4 が加熱される。そして、ポンプ 4 0 b が稼働され、蒸発缶 2 2 の底部に貯留したアミン含有排水が循環配管 4 2 を通り、蒸発缶 2 2 の上部から、蒸気等の加熱媒体により加熱された伝熱管 3 4 に向けて噴射される。噴射されたアミン含有排水は、伝熱管 3 4 からの熱により加熱され、加熱された排水の一部は蒸発し、残部はアミン濃縮水として蒸発缶 2 2 の底部に貯留される（蒸発濃縮工程）。蒸発濃縮工程で所定の濃縮倍率に濃縮されたアミン濃縮水は、蒸発缶 2 2 から排出され、循環配管 4 2、濃縮水配管 4 4 を通り濃縮水槽 1 4 に貯留される。アミン濃縮水は、その全量を濃縮水槽 1 4 に供給してもよいし、一部を濃縮水槽 1 4 に供給し、残部を蒸発缶 2 2 による蒸発濃縮に分配してもよい。なお、伝熱管 3 4 を通過した蒸気等の熱媒体は、ドレン部 3 6 に貯留され、必要に応じてポンプ 4 0 a を稼働させ、ドレン配管 3 8 から系外へ排出される。

10

【 0 0 2 6 】

また、蒸発缶 2 2 で蒸発したアミン含有排水の蒸気は、蒸気回収配管 4 6 を通り凝縮器 1 6 に供給される。凝縮器 1 6 に供給された蒸気は、凝縮器 1 6 内の冷却水配管 4 8 を流れる冷却液と熱交換されて凝縮し、凝縮水として凝縮水配管 5 0 a から排出される（凝縮工程）。

20

【 0 0 2 7 】

凝縮水は、凝縮水配管 5 0 a から pH 調整槽 2 6 に供給され、pH 8 以下に調整される（pH 調整工程）。具体的には、pH 調整槽 2 6 内の凝縮水の pH を pH センサ 2 8 により計測し、その計測値に応じて、pH 調整剤添加配管 3 0 から供給する pH 調整剤の量を調整し、凝縮水の pH を 8 以下に調整する。ここで、凝縮水には、蒸発濃縮工程で蒸発したアミンが含まれる。この凝縮水に含まれるアミンの濃度は、蒸発濃縮工程での凝縮水の回収率にもよるが、例えば、原水（アミン含有排水）の 1 / 1 0 以下となる。したがって、添加する pH 調整剤の量は、例えば、原水の pH を 8 以下にする場合の 1 / 1 0 以下となるため、蒸発濃縮法によるアミン含有排水の処理において使用する薬品の使用量を顕著に削減することが可能となる。なお、アミンを含む凝縮水の pH はアルカリ性を呈するため、pH 調整剤としては、通常、硫酸、塩酸等の酸剤が用いられる。

30

【 0 0 2 8 】

pH 8 以下に調整された（アミン含有）凝縮水は、ポンプ 4 0 c により、凝縮水配管 5 0 b から逆浸透膜モジュール 2 0 に通液される。凝縮水は、逆浸透膜モジュール 2 0 内の逆浸透膜により、アミンが除去された透過水と、アミンが濃縮された濃縮水とに分離される。透過水は、処理水として処理水配管 5 2 から排出され、濃縮水は濃縮水供給配管 5 4 から原水槽 1 0 に供給される。このように、（アミン含有）凝縮水の pH を 8 以下とすることで、凝縮水中のアミンの多くは、 $R-NH_3^+$  等のイオン化物質として存在するため、逆浸透膜により効率的にアミンを除去すること可能となり、残留アミンの少ない処理水を得ることができる。また、アミン含有凝縮水を酸化触媒で酸化分解する際には、多量の酸化剤が必要であるが、逆浸透膜処理によれば、酸化剤を添加する必要が無いいため、蒸発濃縮法によるアミン含有排水の処理において使用する薬品の使用量を顕著に削減することが可能となる。また、凝縮水の酸化分解では、凝縮水を 1 0 0 付近に加温する必要があるが、逆浸透膜処理によれば、凝縮水を加温せず処理することができるため、エネルギーコスト面でも有益である。

40

【 0 0 2 9 】

以下に、アミン含有排水の処理条件について説明する。

【 0 0 3 0 】

本実施形態の処理対象であるアミンは、特に制限されるものではないが、大気圧下での

50

沸点が130以上であり、25水溶液での酸解離定数 $pK_a$ が8.5以上である物質等が挙げられ、例えば、モノエタノールアミン（例えば、2-アミノエタノール $[H_2C(H_2)NH_2]$ ）、ジエタノールアミン（例えば、2,2-イミノジエタノール $[(H_2C(H_2)CH_2)_2NH]$ ）、トリエタノールアミン（例えば、 $[(H_2C(H_2)CH_2)_3N]$ ）、2,2-メチルイミノジエタノール、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン等が挙げられる。上記物性値を満たすアミンは、蒸発濃縮工程において、蒸気側に移行するものがアルカリ性でも比較的少ない傾向にあるため、凝縮水のpH調整に使用するpH調整剤の添加量は、排水のpH調整に必要な添加量より少なくなる。したがって、上記物性値を満たすアミンを含む排水を本実施形態の処理方法に適用すれば、蒸発濃縮法によるアミン含有排水の処理において使用する薬品の使用量をより削減することが可能となる。

10

#### 【0031】

アミン含有排水中のアミン濃度は、例えば、全有機炭素濃度換算で35000mg/L以下であることが好ましく、5000~35000mg/Lの範囲であることが好ましい。アミン濃度が、35000mg/Lを超える排水に対しても処理は可能であるが、良好な処理水質を得るのに、逆浸透膜を複数段設置することが必要になる場合があり、設備費やろ過に要するエネルギーコストが大きくなる場合がある。

#### 【0032】

本実施形態の処理方法において、蒸発濃縮工程前のアミン含有排水に対してpH調整を行っても良い。通常、アミン含有排水は、pH9以上のアルカリ性を呈しているが、例えば、排水にあらかじめ酸等が多量に混入し装置材質に腐食等の影響を与える恐れのある低いpHになっている場合は、その影響が少ないとされるpHになるまでアルカリ剤を加えても良い。また、pH9以上のアルカリ性を示すアミン含有排水に対しては、酸剤を添加せず蒸発濃縮工程を実施する方が望ましいが、酸剤を添加してpH9未満に調整してもよい。アミン含有排水をpH9未満に調整して、蒸発濃縮工程を行うことで、蒸気側に移行するアミン量を低減させることができるため、逆浸透膜の負荷が低減し、設備費やろ過に要するエネルギーコストを削減することができる場合がある。なお、アミン含有排水をpH調整しても、本実施形態の処理方法によれば、逆浸透膜処理の実施により、酸化剤の添加が不要になるため、蒸発濃縮法によるアミン含有排水の処理において使用する薬品の使用量の削減は担保される。

20

30

#### 【0033】

本実施形態で用いた蒸発缶22は、アミン含有排水を加熱して蒸発させると共に、アミン含有排水を濃縮することができる構造を有していれば特に制限されるものではなく、例えば、自然循環式蒸発缶、強制循環式蒸発缶、液膜式蒸発缶、真空蒸発缶等の従来公知の蒸発缶を使用することができる。これらの中では、蒸発濃縮に掛かるエネルギーコストの点で、真空蒸発缶が好ましい。真空蒸発缶は、蒸発缶内を減圧する真空ポンプを備えており、例えば、真空ポンプで蒸発缶内を-0.05~-0.02MPa（ゲージ圧）に減圧させる。これにより、高い沸点を有するアミン含有排水に対して、低い加熱温度（例えば、60~90）で蒸発させることが可能となるため、エネルギーコストを抑えることが可能となる。

40

#### 【0034】

蒸発濃縮工程におけるアミン濃縮液の濃縮倍率は、廃棄処分を考慮すれば、アミン濃縮液の水量が少なくなるように高めに設定することが望ましいが、その一方で、濃縮倍率が上がると、凝縮水に含まれるアミンが増加するため、凝縮水のpH調整に必要なpH調整剤量が増加する場合がある。したがって、廃棄処分費やpH調整剤の使用量を抑える点で、蒸発濃縮工程におけるアミン濃縮液の濃縮倍率は、25倍以下であることが好ましく、15倍~25倍の範囲であることがより好ましい。

#### 【0035】

蒸発濃縮工程により得られるアミン濃縮水は、例えば、廃棄物として処分しても良いし、あるいは燃焼装置において酸素を吹込みながら、高温でアミンを燃焼させ、二酸化炭素

50

と窒素に分解しても良い。

#### 【0036】

凝縮器16により得られた凝縮水のpHは8以下に調整されればよいが、好ましくは7.5以下、より好ましくは6.5～7.5の範囲に調整される。凝縮水のpHを8以下とすることで、凝縮水中のアミンイオン化合物（例えば $R-NH_3^+$ ）の割合を増加させることができるため、後段の逆浸透膜処理により、効率的にアミンを除去することが可能となる。なお、凝縮水のpHを酸性側にし過ぎると（例えば、pH4以下）、装置内が腐食される虞がある。

#### 【0037】

凝縮水を逆浸透膜に通水する際には、使用する膜の特性に応じた圧力をかけ、通水する量の一定の割合を濃縮水として取り出すことが望ましい。濃縮水として排出される水の量は、逆浸透膜の特性や流入する水質によって変わるが、概ね、膜に流入する水量の70～90%であることが好ましい。逆浸透膜に通水する際の圧力は、膜の特性にもよるが、例えば、 $kg/cm^2 \sim 70 kg/cm^2$ の範囲である。

#### 【0038】

本実施形態で用いられる逆浸透膜は、特に制限されるものではないが、例えば、ポリアミド系、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエーテルサルフォン（PES）、セルロースアセテート（CA）等の有機膜、セラミック製の無機膜等が挙げられる。また、逆浸透膜の形状は、特に制限されるものではなく、例えば、中空糸膜、管状膜、平膜、スパイラル等が挙げられる。また、逆浸透膜の通水方式は、内圧型、外圧型等のあらゆる通水方式が適用可能である。

#### 【0039】

逆浸透膜処理により得られる濃縮水中のアミン濃度は、全有機炭素濃度換算で、例えば数千～2万 $mg/L$ 程度になっているため、当該濃縮水を蒸発濃縮工程前の原水（アミン含有排水）に返送することが好ましい。これにより、処理水の回収率を上げることが可能となる。また、逆浸透膜処理により得られる濃縮水には、pH調整工程で添加した酸も残るため（pH調整工程で添加した酸はほとんど逆浸透膜を透過しない）、蒸発濃縮工程前の原水に濃縮水を供給することで、原水のpHを下げることも可能となる。これにより、原水中のアミンイオン化合物（例えば $R-NH_3^+$ ）の割合が増加し、蒸発濃縮工程で蒸気側に移行するアミン量が低減するため、後段の凝縮水のpH調整に必要なpH調整剤をさらに低減させることが可能となる。なお、逆浸透膜処理により得られる濃縮水を濃縮水槽14に供給してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0040】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0041】

<実施例1-1～1-3>

アミン含有排水として、上記例示したアミン類のうち広範に使用される2-アミノエタノール6 $g/L$ 、2,2-イミノジエタノール6 $g/L$ 、ピペラジン6 $g/L$ 、及び2-メチルピペラジン6 $g/L$ を水道水に溶解した合成排水を調製した（有機物濃度24 $g/L$ ）。この合成排水のpHは11.3であった。この合成排水のpHを塩酸（35%）で7.1に調整して測定した、全有機炭素濃度（TOC）は11,500 $mg/L$ 、全窒素濃度（T-N）は6,200 $mg/L$ 、CODMnは13,000 $mg/L$ であった。なお、合成排水におけるTOC、T-Nは、島津製全有機炭素・窒素測定装置で測定したが、中性付近で測定する必要があるため、上記のような塩酸でのpH調整を行った。以下の排水処理では、pH調整していない合成排水（pH11.3）を用いている。

#### 【0042】

表1に、合成排水中の各アミンの沸点（760 $mmHg$ ）と $pK_a$ （25）を示す。

#### 【0043】

10

20

30

40

50

【表 1】

物質	沸点	pKa	物質	沸点	pKa
モノエタノールアミン	171℃	9.5	ピペラジン	144℃	9.8
2,2-イミノジエタノール	217℃	8.9	2-メチルピペラジン	138℃	9.6

## 【0044】

pH 11.3 の合成排水 500 mL を、ロータリーエバポレータの濃縮部フラスコに導入し、この濃縮部フラスコが 80 の湯浴に底部から半分程度まで浸漬した状態で濃縮部フラスコを回転させた。凝縮部に 22 の冷却水を通水しながら、真空ポンプを稼働し、濃縮部フラスコを含むエバポレータ内部の圧力が -0.07 MPa となるように調整した。凝縮部で冷却された凝縮水を底部の凝縮水フラスコで集水し、凝縮水が 475 mL となるまで濃縮した（凝縮水回収率 95 %）。この蒸留操作を 3 回行って得られた凝縮水（1425 mL）、濃縮水（75 mL）の水質（pH、TOC、T-N、CODMn）を測定した。

## 【0045】

次に、凝縮水を 300 mL × 4 個に分け、うち 3 個には塩酸を添加し、それぞれ pH を 4.0、7.1、8.0 に調整し（実施例 1-1、1-2、1-3）、この時調整に要した塩酸添加量を記録した。残り 1 つは pH 無調整とした（pH 10.5、比較例 1）。

## 【0046】

耐圧容器（内部容量 300 mL）の底部に逆浸透膜（日東電工製、LFC-3）を配し、容器内に、上記 pH 調整済み凝縮水又は pH 無調整の凝縮水を導入して密閉し、攪拌翼を回転させながら、容器内部に圧縮窒素を導入して内部圧力を 1 MPa とし、透過水が 252 mL（回収率 84 %）となるまでろ過を継続した。得られた透過水の水質（TOC、T-N、CODMn）を測定した。なお、合成排水量に対する透過水量（処理水量）の割合（回収率）は 80 %（95 % × 84 %）である。

## 【0047】

表 2 に、実施例 1-1 ~ 1-3 及び比較例 1 の水質結果を示す。

## 【0048】

【表 2】

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1	濃縮水
凝縮水	pH (-)	10.5				11.9
	TOC (mg/L)	910				223,000
	T-N (mg/L)	490				122,000
	COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	1100				255,000
凝縮水の pH 調整	塩酸添加量 (mgHCl/L)	1030	730	650	0	
	pH (-)	4.0	7.1	8.0	10.5	
透過水	TOC (mg/L)	13	14	36	97	
	T-N (mg/L)	6.0	7.1	20	42	
	CODMn (mg/L)	16	18	44	94	

## 【0049】

実施例 1-1 ~ 1-3 のように、蒸発濃縮により得られた凝縮水の pH を 8 以下に調整して、逆浸透膜ろ過処理することで、比較例 1 のように凝縮水の pH を 8 以下に調整しなかった場合と比較して、良好な水質の透過水（処理水）を得ることができた。すなわち残留アミンの少ない透過水（処理水）を得ることができた。

## 【0050】

< 実施例 2 >



実施例 1 - 2 と同様の操作を行って得られた逆浸透膜処理後の濃縮水と実施例 1 - 2 の逆浸透膜処理後の濃縮水の残液を混合し、そのうち 7 6 m L ( 1 回の蒸発濃縮操作で得られた凝縮水の 1 6 % ) の濃縮水 A を合成排水 5 0 0 m L に混合した。この混合水 5 7 6 m L を蒸発濃縮し、5 5 1 m L の凝縮水 B を得た。凝縮水 B の一部は分析に供し、残りの凝縮水 B のうち 3 0 0 m L に、塩酸 8 0 0 m g H C l / L を添加して p H 7 . 1 に調整し、実施例 1 - 2 と同様の操作で、逆浸透膜処理を行い、2 5 2 m L ( 凝縮水 B の 8 4 % ) の透過水 C を得た。上記濃縮水 A、凝縮水 B 及び透過水 C の水質を測定し、その結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 3】

10

	被処理水	濃縮水 A	凝縮水 B	透過水 C
pH (-)	11.3	7.2	10.5	9.5
TOC (mg/L)	11,500	5,700	980	16
T-N (mg/L)	6,200	3,100	530	8
COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	13,000	6,900	1,200	18

【 0 0 5 2 】

実施例 2 の透過水 C の水質は、p H 調整工程で同等の酸添加量である実施例 1 - 2 と比較してわずかに高いが、排水基準は十分満たす値であった。また、実施例 2 では、5 0 0 m L の合成排水から 4 6 3 m L の透過水 ( 処理水 ) を回収することができた。すなわち、実施例 2 の回収率は 9 3 % であり、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 より高い回収率となった。

20

【 0 0 5 3 】

< 比較例 2 >

上記合成排水に塩酸を添加して p H 8 . 6 に調整し、この時の塩酸添加量を記録した ( 表 4 には、1 リットル当たりの添加量で表記 )。p H 調整後の合成排水 5 0 0 m L をロータリーエバポレータの濃縮部フラスコに導入し、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様の蒸発濃縮操作で約 6 倍濃縮 ( = 凝縮水回収率 8 4 % ) を行った。得られた凝縮水の水質を測定し、その結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 4 】

30

【表 4】

		比較例 2
凝縮水の pH調整	塩酸添加量 (mgHCl/L)	6700
	pH (-)	8.6
凝縮水	pH (-)	9.8
	TOC (mg/L)	92
	T-N (mg/L)	44
	COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	94

40

【 0 0 5 5 】

比較例 2 は排水基準 ( T - N 6 0 m g / L、C O D M n 1 2 0 m g / L ) を満たす水質の凝縮水 ( 処理水 ) が得られているが、p H 調整に要した塩酸の量は 6 7 0 0 m g / L であり、上記各実施例の 6 . 5 ~ 1 0 . 3 倍であった。すなわち、実施例は、比較例 2 よりも良好な水質の処理水を得るのに、酸使用量を著しく低減することができ、大幅な薬品費の低減ができることが示された。

【 0 0 5 6 】

< 実施例 3 >

アミン含有排水として、2 - アミノエタノール 1 8 g / L、2 , 2 - イミノジエタノール

50

ル 18 g / L、ピペラジン 18 g / L、及び 2 - メチルピペラジン 18 g / L を水道水に溶解した合成排水を調製した（有機物濃度 72 g / L）。この合成排水の pH は 11.6 であり、塩酸（35%）で pH を 7.1 に調整して測定した、全有機炭素濃度（TOC）は 34,600 mg / L、全窒素濃度（T-N）は 18,500 mg / L、COD<sub>Mn</sub> は 38,700 mg / L であった。

#### 【0057】

pH 11.6 の合成排水 500 mL を、ロータリーエバポレータの濃縮部フラスコに導入し、この濃縮部フラスコが 80 の湯浴に底部から半分程度まで浸漬した状態で濃縮部フラスコを回転させた。凝縮部に 22 の冷却水を通水しながら、真空ポンプを稼働し、濃縮部フラスコを含むエバポレータ内部の圧力が -0.07 MPa となるよう調整した。凝縮部で冷却された凝縮水を底部の凝縮水フラスコで集水し、凝縮水が 425 mL となるまで濃縮した（凝縮水回収率 85%）。得られた凝縮水の水質（pH、TOC、T-N 及び COD<sub>Mn</sub>）を測定した。

#### 【0058】

凝縮水 300 mL に塩酸を添加し、pH を 7.1 に調整し、この時調整に要した塩酸添加量を記録した。その後、実施例 1 - 2 と同様に耐圧容器の底部に逆浸透膜（日東電工製、LFC-3）を配し、容器内に pH を調整した凝縮水を導入して密閉し、容器内部に圧力窒素を導入して内部圧力を 1.1 MPa とし、ろ過水が 252 mL（回収率 84%）となるまでろ過を継続した。得られた透過水の水質を測定した。

#### 【0059】

表 5 に、実施例 3 の水質結果を示す。

#### 【0060】

#### 【表 5】

		実施例 3
凝縮水	pH (-)	10.6
	TOC (mg/L)	2180
	T-N (mg/L)	1160
	COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	2730
凝縮水の pH調整	塩酸添加量 (mgHCl/L)	1740
	pH (-)	7.0
透過水	TOC (mg/L)	35
	T-N (mg/L)	18
	COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	43

#### 【0061】

表 5 に示すように TOC 34500 mg / L のアミンを含む合成排水に対しても、COD<sub>Mn</sub>、T-N とともに排水基準を満たす処理水（透過水）が得られた。また、実施例 3 の処理水質は、実施例 3 の合成排水より有機物濃度の低い合成排水を処理対象とした比較例 2 よりも良好であった。また、実施例 3 の塩酸添加量は、比較例 2 よりも低く、薬品使用量を低減できることが示された。

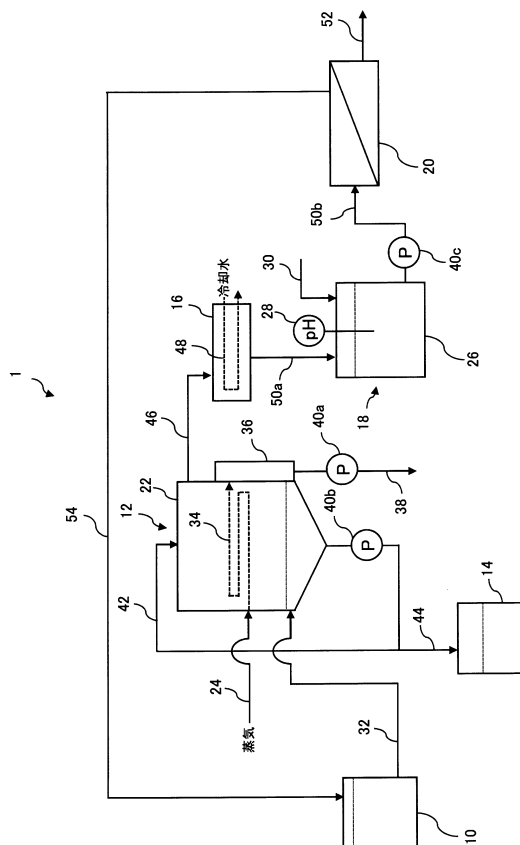
#### 【符号の説明】

#### 【0062】

1 排水処理装置、10 原水槽、12 蒸発濃縮機、14 濃縮水槽、16 凝縮器、18 pH調整装置、20 逆浸透膜モジュール、22 蒸発缶、24 熱媒体供給配管、26 pH調整槽、28 pHセンサ、30 pH調整剤添加配管、32 排水流入配管、34 伝熱管、36 ドレン部、38 ドレン配管、40a ~ 40c ポンプ、42 循環配管、44 濃縮水配管、46 蒸気回収配管、48 冷却水配管、50a ~ 5

0 b 凝縮水配管、5 2 処理水配管、5 4 濃縮水供給配管。

【図 1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0261039(US,A1)  
米国特許出願公開第2013/0220792(US,A1)  
特開平06-142697(JP,A)  
特開2007-098272(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01D 61/00-71/82  
C02F 1/04-18、44