

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030729号
(P4030729)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

B01D 21/01 (2006.01)

F I

B01D 21/01 102

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-135375 (P2001-135375)	(73) 特許権者	000227250 日鉄鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号
(22) 出願日	平成13年5月2日(2001.5.2)	(74) 代理人	100090251 弁理士 森田 憲一
(65) 公開番号	特開2002-326003 (P2002-326003A)	(74) 代理人	100139594 弁理士 山口 健次郎
(43) 公開日	平成14年11月12日(2002.11.12)	(72) 発明者	谷村 裕次 東京都西多摩郡日の出町平井8-1 日鉄 鉱業株式会社内
審査請求日	平成16年4月20日(2004.4.20)	(72) 発明者	五十嵐 太覚 東京都西多摩郡日の出町平井8-1 日鉄 鉱業株式会社内
		審査官	伊藤 紀史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 凝集剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸第一鉄と硫酸とを含有する水溶液の攪拌下に、酸化剤及び水ガラスを水溶液の形で添加する凝集剤の製造方法であって、前記酸化剤及び水ガラスを、反応中の液温が25以下且つpH0.5~2の条件下で、前記硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液中で水ガラスのゲル化が生じない程度に連続的又は断続的に少量ずつ添加し；

前記添加を、

(A) 酸化剤及び水ガラスの両方を含有する水溶液を調製し、酸化剤含有水ガラス水溶液として添加する方法、

(B) 酸化剤水溶液と水ガラス水溶液とを別々に調製し、前記酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を同時且つ連続的に添加する方法、

(C) 酸化剤水溶液と水ガラス水溶液とを別々に調製し、前記酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を同時且つ断続的に添加する方法、

(D) 酸化剤水溶液と水ガラス水溶液とを別々に調製し、前記酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を交互且つ断続的に添加する方法、並びに

(E) 酸化剤水溶液と水ガラス水溶液とを別々に調製し、前記酸化剤水溶液又は水ガラス水溶液のいずれか一方の水溶液を連続的に、もう一方の水溶液を断続的に添加する方法からなる群から選んだ方法により実施し；

得られた凝集剤におけるポリ硫酸第二鉄の含有量が鉄イオン濃度として1~5%であり、前記凝集剤における水ガラスの含有量が二酸化ケイ素濃度として0.5~4%である

10

20

ことを特徴とする、凝集剤の製造方法。

【請求項 2】

前記酸化剤が過酸化水素である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の製造方法によって得られる凝集剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、凝集剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリ硫酸第二鉄水溶液は、鉄系の無機高分子凝集剤であり、例えば、凝集、脱リン、及び脱臭等に効果があることが知られている。ポリ硫酸第二鉄は、例えば、硫酸第一鉄水溶液中の硫酸を、硫酸第一鉄 1 モル当たり 0.5 モル未満になるようにして酸化することにより調製することができる（特公昭 51 - 17516 号公報参照）。

しかし、ポリ硫酸第二鉄水溶液を単独で使用した場合には、沈澱するのに十分な大きさのフロックが形成されないため、フロックの沈降性が悪く、微細なフロックが処理水中に残ってしまう欠点があった。

本発明者は、ポリ硫酸第二鉄水溶液のフロック形成を更に向上させることを目的として鋭意探求したところ、ポリ硫酸第二鉄水溶液と水ガラスとを含有する凝集剤では、ポリ硫酸第二鉄水溶液単独の凝集効果と水ガラス単独の凝集効果との単なる相加効果に比べ、遙かに高い相乗効果を示すことを見出した（特願 2000 - 202492 号）。ポリ硫酸第二鉄水溶液と水ガラスとを含有する凝集剤は、特願 2000 - 202492 号明細書に記載されているように、例えば、ポリ硫酸第二鉄水溶液の攪拌下に、水ガラス水溶液を徐々に添加することにより調製することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、特願 2000 - 202492 号明細書に記載の前記凝集剤よりも更に凝集効果の高い凝集剤を得ることを目的として鋭意探求したところ、硫酸第一鉄と硫酸とを含有する水溶液の攪拌下に、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を徐々に添加して得られる凝集剤が、特願 2000 - 202492 号明細書に記載の前記凝集剤よりも高い凝集効果を示すことを見出した。しかも、前記操作により得られた凝集剤は、特願 2000 - 202492 号明細書に記載の前記凝集剤よりも、長期安定性の点で遙かに優れた効果を示した。本発明はこのような知見に基づくものであり、従って、本発明の課題は、特願 2000 - 202492 号明細書に記載の前記凝集剤よりも更に凝集効果が高く、しかも、長期安定性を有する凝集剤を得ることのできる製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、本発明による、硫酸第一鉄と硫酸とを含有する水溶液の攪拌下に、酸化剤及び水ガラスを水溶液の形で添加する凝集剤の製造方法であって、前記酸化剤及び水ガラスを、同時に、且つ、前記硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液中で水ガラスのゲル化が生じない程度に連続的又は断続的に少量ずつ添加することを特徴とする、凝集剤の製造方法により解決することができる。

また、本発明は前記製造方法によって得られる凝集剤にも関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法では、硫酸第一鉄と硫酸とを含有する水溶液（以下、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液と称する）の攪拌下に、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を徐々に添加する。前記硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に含有される硫酸第一鉄の含有量は、特に限定されるものではないが、鉄イオン濃度として 1 ~ 7 % であることが好ましく、2 ~ 4 % であること

10

20

30

40

50

がより好ましい。

また、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に含有される硫酸の含有量は、特に限定されるものではないが、7～13%であることが好ましく、9～11.5%であることがより好ましい。

【0006】

本発明の製造方法で用いる水ガラスとしては、例えば、ケイ酸ナトリウム（例えば、1号水ガラス、2号水ガラス、3号水ガラス、又は4号水ガラス）、ケイ酸カリウム、若しくはケイ酸リチウム、又はそれらの混合物を挙げることができ、ケイ酸ナトリウムを用いることが好ましく、3号水ガラスを用いることが特に好ましい。

水ガラス水溶液の希釈の程度は、特に限定されるものではないが、例えば、シリカ濃度（すなわち、二酸化ケイ素濃度）として1～6%となるように希釈した水ガラス水溶液を用いることができる。

10

【0007】

本発明の製造方法で用いる酸化剤は、酸化により硫酸第一鉄をポリ硫酸第二鉄に変換可能な酸化剤である限り、特に限定されるものではなく、例えば、過酸化水素、酸素、硝酸、塩素、又は塩素酸ソーダを挙げることができる。低温での製造が可能であり、操作が簡単であり、しかも、不純物の混入を防ぐことができる点で、過酸化水素を用いることが好ましい。

酸化剤水溶液における酸化剤濃度は、用いる酸化剤の種類に応じて適宜決定することができ、特に限定されるものではない。例えば、酸化剤として過酸化水素を用いる場合には、過酸化水素水溶液中の過酸化水素濃度は、1～50%であることが好ましい。

20

【0008】

本発明の製造方法では、硫酸第一鉄と水ガラスとのモル比は、特に限定されるものではないが、 Fe^{2+}/SiO_2 （モル比）が0.5～1であることが好ましい。また、硫酸第一鉄と酸化剤とのモル比は、特に限定されるものではないが、例えば、酸化剤として過酸化水素を用いる場合には、 Fe^{2+}/H_2O_2 （モル比）が1～2であることが好ましい。

【0009】

本発明の製造方法では、例えば、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を一度に大量に添加すると、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液中で水ガラスがゲル化することがある。これは、水ガラスが、アルカリ性又は酸性条件下に比べて、中性付近で最もゲル化しやすく、また、加熱によってもゲル化しやすいことによる。より詳細には、酸性である硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液と、アルカリ性である水ガラス水溶液とが大量且つ同時に接触すると、その接触面（界面）において中性となるため、水ガラスのゲル化が生じる。また、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に酸化剤水溶液を大量に添加すると、熱が発生するため、水ガラスのゲル化が生じる。更に、混合することができたとしても、不安定なものが出てしまう。

30

従って、本明細書において「硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液の攪拌下に、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を徐々に添加する」とは、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液中で水ガラスのゲル化が生じない程度に、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を連続的又は断続的に少量ずつ添加することを意味する。

40

【0010】

また、本発明の製造方法では、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を添加する。これとは逆に、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液に、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液を添加すると、水ガラス水溶液がアルカリ性であるため、水酸化鉄の沈殿が生じる。

更に、本発明の製造方法では、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を同時に、徐々に添加する。すなわち、酸化剤水溶液又は水ガラス水溶液の一方を徐々に添加し、その添加が完了した後、残るもう一方の水溶液を徐々に添加することはない。酸化剤水溶液の全量を先に添加してから、水ガラスを添加する方法では、ポリ硫酸鉄溶液が生成した後に水ガラスを添加することになり、公知方法と何ら変わりなく、凝集効果の向上が見られない。また、

50

水ガラス水溶液の全量を添加してから、酸化剤水溶液を添加する方法では、製造過程では特に問題ない（ゲル化又は水酸化鉄の沈殿生成など）が、得られる製造品は前法と同様に凝集効果の向上が見られない。

【0011】

本発明の製造方法では、酸化剤水溶液と水ガラス水溶液とを別々に調製し、別々の水溶液として、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に同時に添加することもできるし、あるいは、酸化剤及び水ガラスの両方を含有する水溶液を調製し、酸化剤含有水ガラス水溶液として、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に添加することもできる。

前者の場合（すなわち、酸化剤水溶液と水ガラス水溶液とを別々に調製した場合）には、酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を添加する態様としては、例えば、同時且つ両者を連続して添加することもできるし、両者を交互且つ不連続に添加することもできるし、あるいは、一方の水溶液を連続に、もう一方の水溶液を不連続に添加することもできる。

10

【0012】

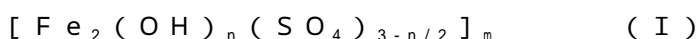
本発明の製造方法においては、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液への酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液の添加を、液温が25以下になるように調整しながら実施することが好ましく、前記添加の開始から完了までの全期間に亘って、液温が25以下の条件下で実施することがより好ましい。液温が25を越えると、水ガラスがゲル化することがあるか、あるいは、不安定なものができてしまうことがある。

本発明の製造方法において、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液へ酸化剤水溶液及び水ガラス水溶液を添加する際のpHは、0.5～2であることが好ましく、pHが2を越える場合には、酸（例えば、硫酸又は塩酸など）を添加することが好ましい。pHが2を越えるか、あるいは、0.5未満になると、ゲル化速度が上がる可能性がある。

20

【0013】

本発明の製造方法により得られる凝集剤に含有されるポリ硫酸第二鉄は、式（I）：



（式中、nは2より小さい数であり、mは10より大きい数である）

で表される化合物であり、その塩基度は、式：

$$(n/6) \times 100\%$$

で示される（特公昭51-17516号公報参照）。

本発明の製造方法により得られる凝集剤におけるポリ硫酸第二鉄の含有量は、特に限定されるものではないが、鉄イオン濃度として、1～5%であることが好ましい。1%未満であると、満足する凝集効果が得られないことがある。また、この場合、凝集効果が弱いため、多くの添加量が必要となり、その結果、凝集剤輸送コストが高くなる可能性がある。5%を越えると、凝集剤水溶液が製造後、短期間でゲル化し、凝集剤として使用不能となる可能性がある。

30

【0014】

本発明の製造方法により得られる凝集剤に含有することのできる水ガラスとしては、例えば、ケイ酸ナトリウム（例えば、1号水ガラス、2号水ガラス、3号水ガラス、又は4号水ガラス）、ケイ酸カリウム、若しくはケイ酸リチウム、又はそれらの混合物を挙げることができ、ケイ酸ナトリウムを用いることが好ましく、3号水ガラスを用いることが特に好ましい。

40

【0015】

本発明の製造方法により得られる凝集剤における水ガラスの含有量は、これに限定されるものではないが、シリカ濃度（すなわち、二酸化ケイ素濃度）として、0.5～4%であることが好ましい。0.5%未満であると、満足する凝集効果が得られないことがある。また、この場合、凝集効果が弱いため、多くの添加量が必要となり、凝集剤輸送コストが高くなる可能性がある。4%を越えると、凝集剤水溶液がゲル化し、凝集剤として使用不能となる可能性がある。

【0016】

本発明の製造方法により得られる凝集剤を用いて処理することのできる被処理液としては

50

、これに限定されるものではないが、従来公知の凝集剤と同様の適用対象、例えば、産業排水又は染色排水を挙げることができる。

前記凝集剤の使用方法に関しても、従来公知の凝集剤と同様にして使用することができ、例えば、被処理液に、好ましくは攪拌下、前記凝集剤を添加することにより、被処理液の凝集処理を実施することができる。

前記凝集剤の添加量は、適用対象である被処理液の種類及び状態に応じて適宜決定することができ、例えば、通常の産業排水であれば、50～5000ppmの添加量で使用することができる。

【0017】

【作用】

本発明の製造方法により得られる凝集剤は、後述の実施例における評価例1に示すように、特願2000-202492号に記載の凝集剤、すなわち、ポリ硫酸第二鉄水溶液の攪拌下に、水ガラス水溶液を徐々に添加することにより得られる凝集剤に比べ、高い凝集効果を示す。また、後述の実施例における評価例2に示すように、特願2000-202492号に記載の凝集剤よりも、長期安定性に優れている。

【0018】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例1】

硫酸第一鉄7水和物110gと5.9%硫酸490gとをビーカーに入れ、十分に攪拌することにより、硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液を調製した。別のビーカーに、3号水ガラス原液（シリカ濃度=30%）66.67gを入れた後、純水で希釈し、水ガラス水溶液365gを調製した。十分に攪拌した後、更に、34.5%過酸化水素水35gを前記水ガラス水溶液に加え、過酸化水素含有水ガラス水溶液を調製した。

先に調製した硫酸第一鉄・硫酸含有水溶液に、攪拌下、前記の過酸化水素含有水ガラス水溶液を徐々に添加することにより、凝集剤〔鉄イオン濃度=2.2%（ポリ硫酸第二鉄濃度として20%に相当する）、シリカ濃度=2%〕1000gを調製した。過酸化水素含有水ガラス水溶液の前記添加は、液温が25以上にならないように注意しながら、約30～60分間かけて実施した。添加終了後、得られた凝集剤のpHを、濃硫酸で1.4に調整した。

【0019】

前記操作を、それぞれ独立して7回実施して得られた各凝集剤における、全鉄濃度（g/L）、 Fe^{2+} 濃度（g/L）、 SO_4 濃度（g/L）、及び SiO_2 濃度（g/L）を表1に示す。

【0020】

《表1》

標品番号	全鉄	Fe^{2+}	SO_4	SiO_2
1	24.8	<0.1	62.6	19.3
2	24.6	<0.1	67.7	19.7
3	24.6	<0.1	69.4	20.1
4	24.8	<0.1	74.9	20.9
5	24.6	<0.1	66.8	19.7
6	24.7	<0.1	67.5	20.7
7	24.7	<0.1	74.2	20.5

10

20

30

40

50

【0021】

【比較例1】

本比較例では、特願2000-202492号に記載の凝集剤、すなわち、ポリ硫酸第二鉄水溶液の攪拌下に、水ガラス水溶液を徐々に添加することにより得られる凝集剤を、以下の手順に従って調製した。

すなわち、3号水ガラス原液（シリカ濃度 = 30%）6.67gをビーカーに入れた後、純水で希釈し、水ガラス水溶液80gを調製した。別のビーカーに、ポリ硫酸第二鉄水溶液（鉄イオン濃度 = 11%）20gを入れた後、先に調製した水ガラス水溶液80gを、攪拌下、pHが2を越えないように濃硫酸を適宜添加しながら、徐々に添加することにより、比較用凝集剤（鉄イオン濃度 = 2.2%、ポリ硫酸第二鉄濃度 = 20%、シリカ濃度 = 2%）100gを調製した。添加終了後、得られた比較用凝集剤のpHを、濃硫酸で1.4に調整した。

10

【0022】

前記操作を、それぞれ独立して6回実施して得られた各比較用凝集剤における、全鉄濃度（g/L）、SO₄濃度（g/L）、及びSiO₂濃度（g/L）を表2に示す。

【0023】

《表2》

標品番号	全鉄	SO ₄	SiO ₂
1	24.1	63.7	19.2
2	24.5	67.6	20.8
3	24.5	68.6	21.0
4	24.2	64.2	20.2
5	24.6	68.4	19.8
6	24.4	68.2	20.3

20

【0024】

【評価例1】

《凝集効果に関する評価》

被処理液として、水道水にカオリンを濃度が100mg/Lとなるように添加した懸濁水（濁度 = 70 ~ 75）を調製し、前記実施例1で調製した本発明製造方法による凝集剤及び前記比較例1で調製した比較用凝集剤のジャーテストを実施した。

具体的には、前記実施例1で調製した本発明製造方法による凝集剤としては、標品番号4 ~ 7のものを使用し、前記比較例1で調製した比較用凝集剤としては、標品番号4 ~ 6のものを使用した。なお、本評価試験は、各凝集剤を調製した直後（3時間以内）に実施した。

30

【0025】

ビーカーに、被処理液である前記懸濁水1000mLを入れた後、攪拌（回転数 = 60rpm）しながら、各凝集剤を種々濃度となるように添加し、更に10分間攪拌した。各凝集剤の添加量は、100mg/L、200mg/L、300mg/L、400mg/L、及び500mg/Lの5段階とした。これらの添加量は、それぞれ、ポリ硫酸第二鉄濃度に換算して、20mg/L、40mg/L、60mg/L、80mg/L、及び100mg/Lとなる添加量であった。なお、凝集剤添加後、pHが6.5未満の場合には、NaOHにてpHを6.5に調整した。

40

凝集剤添加後、フロック生成時間（単位 = 秒）、フロック径（単位 = mm）、及び沈降時間（単位 = 秒）を観察し、攪拌停止から10分間経過後に、上澄みの濁度（単位 = 度）を測定した。

なお、「フロック生成時間」は、凝集剤を添加してからフロックが生成するまでの時間で

50

ある。また、「フロック径」は、肉眼による観察により決定した値であり、「沈降時間」は、攪拌を停止してから、ほとんどのフロックの沈降が完了するまでの時間である。更に、「濁度」は、通常の上水試験方法に従って、攪拌停止から10分間経過した後の上清を採取し、光電分光光度計を用いて測定した。

【0026】

凝集剤添加量（単位 = mg/L ）と濁度（単位 = 度）との関係を図1に示し、凝集剤添加量（単位 = mg/L ）とフロック生成時間（単位 = 秒）との関係を図2に示し、凝集剤添加量（単位 = mg/L ）とフロック径（単位 = mm ）との関係を図3に示し、凝集剤添加量（単位 = mg/L ）と沈降時間（単位 = 秒）との関係を図4に示す。図1～図4に示す数値は、本発明製造方法による凝集剤については、4種類の標品（すなわち、標品番号4～7の標品）を使用して実施した4回の測定値の平均値であり、比較用凝集剤については、3種類の標品（すなわち、標品番号4～6の標品）を使用して実施した3回の測定値の平均値である。

10

【0027】

図1及び図2において、曲線Aは、前記実施例1で調製した本発明製造方法による凝集剤の結果を示し、曲線Bは、前記比較例1で調製した比較用凝集剤の結果を示す。

図3において、横軸に示す記号「A」は、前記実施例1で調製した本発明製造方法による凝集剤を意味し、横軸に示す記号「B」は、前記比較例1で調製した比較用凝集剤を意味する。また、各記号「A」及び「B」の直後の括弧内の数字は、各凝集剤の添加量（単位 = mg/L ）を示す。

20

図4において、曲線Aは、前記実施例1で調製した本発明製造方法による凝集剤の結果を示し、曲線Bは、前記比較例1で調製した比較用凝集剤の結果を示す。なお、本発明製造方法による凝集剤に関する結果の内、添加量が 100mg/L の場合については、4種類の標品の全てにおいて沈降時間が5分間を越えていた。また、比較用凝集剤に関する結果の内、添加量が 100mg/L の場合については、3種類の標品の全てにおいて沈降が認められず、添加量が 200mg/L の場合については、標品番号4の標品を除く2種類の標品（すなわち、標品番号5～6の標品）において沈降時間が5分間を越え、標品番号4の標品の沈降時間は5分間であった。

【0028】

【評価例2】

《長期安定性に関する評価》

前記実施例1で調製した本発明製造方法による凝集剤及び前記比較例1で調製した比較用凝集剤の各々を、密閉したガラス管に入れ、直射日光の当たらない場所で室温にて保存した。なお、前記実施例1で調製した本発明製造方法による凝集剤としては、標品番号4～7のものを使用し、前記比較例1で調製した比較用凝集剤としては、標品番号4～6のものを使用した。

30

表3に結果を示す。表3において、記号「 \square 」は、安定性が特に良好であることを示し、記号「 \square 」は、安定性が良好であることを示し、記号「 \times 」は、ゲル化したことを示す。

【0029】

《表3》

	7日	14日	30日	45日	60日
本発明製造方法による凝集剤					
比較用凝集剤					\times

40

【0030】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、特願2000-202492号明細書に記載の凝集剤よりも更に高い凝集効果と長期安定性とを示す凝集剤を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明製造方法による凝集剤又は比較用凝集剤を用いて被処理液を処理した場合の、凝集剤添加量と濁度との関係を示すグラフである。

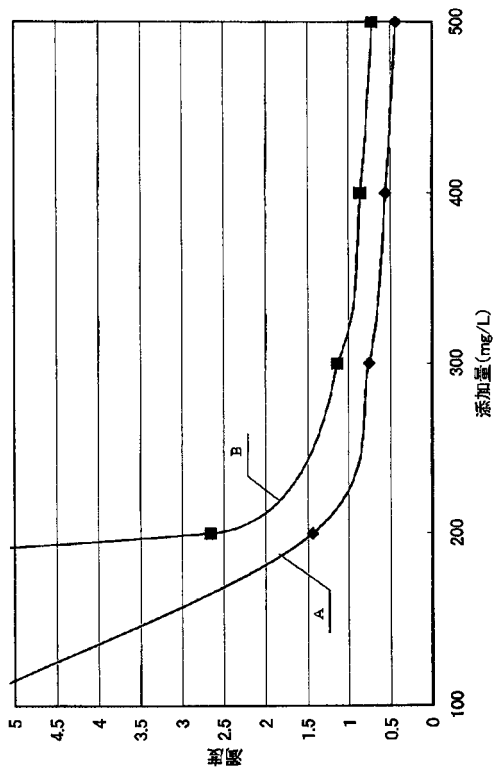
50

【図2】本発明製造方法による凝集剤又は比較用凝集剤を用いて被処理液を処理した場合の、凝集剤添加量とフロック生成時間との関係を示すグラフである。

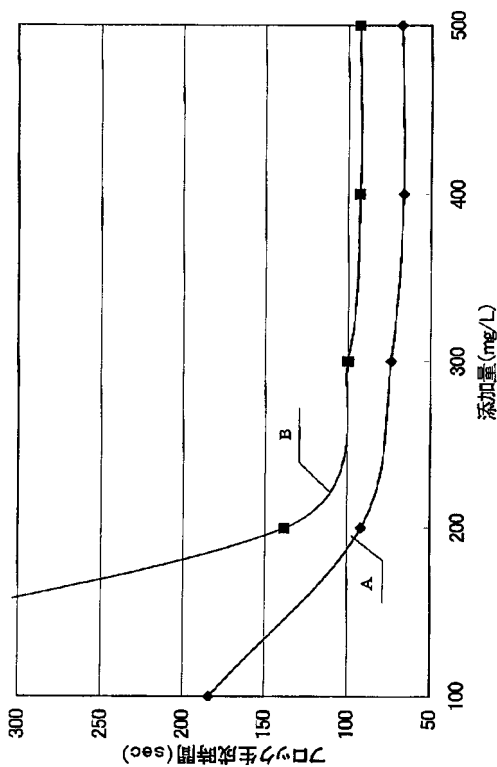
【図3】本発明製造方法による凝集剤又は比較用凝集剤を用いて被処理液を処理した場合の、凝集剤添加量とフロック径との関係を示すグラフである。

【図4】本発明製造方法による凝集剤又は比較用凝集剤を用いて被処理液を処理した場合の、凝集剤添加量と沈降時間との関係を示すグラフである。

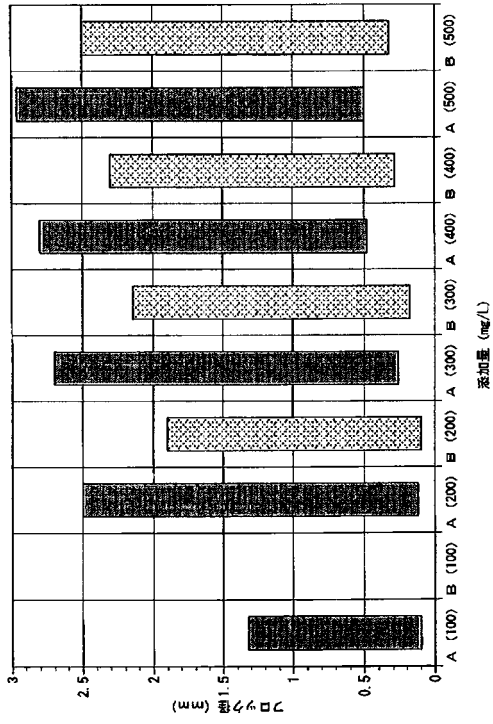
【図1】



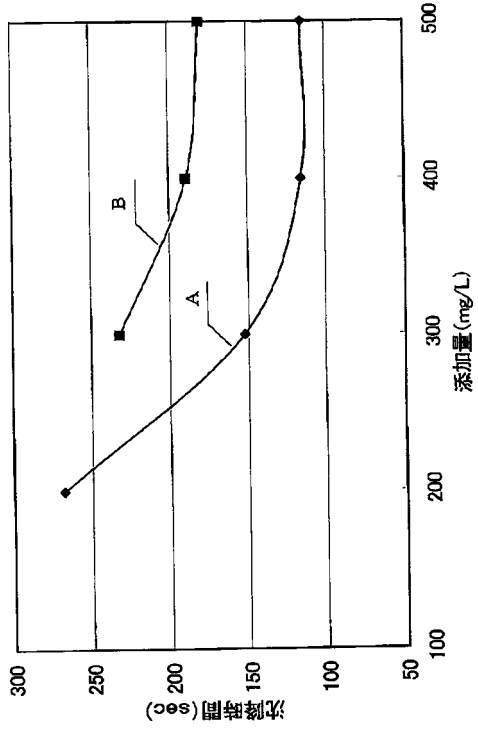
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-349322(JP,A)
特開2000-185922(JP,A)
特開平08-253326(JP,A)
特開昭49-053195(JP,A)
特開2000-051608(JP,A)
特開2002-018206(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 21/01