

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/147128 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/76 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059476
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-080437 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
特願 2012-080438 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 貴史(ONO, Takashi); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 志村 幸祐(SHIMURA, Yuki-masa); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 〇 号日伸ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR TREATING CYANOGEN-CONTAINING WASTE WATER

(54) 発明の名称: シアン含有排水の処理方法

(57) Abstract: Provided is a method for treating cyanogen-containing waste water, which is capable of oxidatively decomposing a cyanogen compound sufficiently even in cases where the cyanogen-containing waste water contains ammonium ions and an organic material, and which is also capable of preventing scales. A method for treating cyanogen-containing waste water, wherein a cyanogen compound is decomposed by adding a chlorine source to cyanogen-containing waste water that contains the cyanogen compound. This method for treating cyanogen-containing waste water is characterized in that: the cyanogen-containing waste water contains ammonium ions and an organic material; the pH of the cyanogen-containing waste water is set to 11 or more; and the chlorine source is added such that the free residual chlorine concentration is 0.1 mg/L or more even after the cyanogen compound decomposition reaction, while adding a phosphonic acid-based scale inhibitor.

(57) 要約: シアン含有排水がアンモニウムイオン及び有機物を含有する場合でもシアン化合物を十分に酸化分解することができ、またスケールも防止されるシアン含有排水の処理方法を提供する。シアン化合物を含有するシアン含有排水に塩素源を添加してシアン化合物を分解するシアン含有排水の処理方法において、該シアン含有排水がアンモニウムイオン及び有機物を含有しており、該シアン含有排水の pH を 11 以上とし、シアン化合物分解反応後においても遊離残留塩素濃度が 0.1 mg/L 以上となるように前記塩素源を添加すると共に、ホスホン酸系スケール防止剤を添加することを特徴とするシアン含有排水の処理方法。



WO 2013/147128 A1

明 細 書

発明の名称： シアン含有排水の処理方法

技術分野

[0001] 本発明はシアン含有排水の処理方法に係り、特に、シアン含有排水をアルカリ塩素法により処理する方法に関する。

背景技術

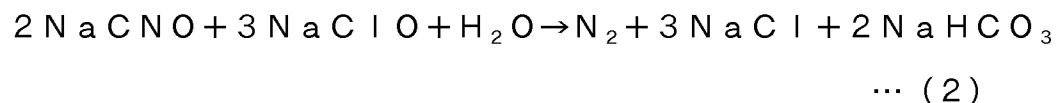
[0002] めっき工場、製鉄所、製錬所、発電所、コークス製造工場などの産業施設から排出されるシアン含有排水の処理方法として、現在最も広く採用されている方法は、アルカリ塩素法である。この方法では、塩素源、例えば次亜塩素酸ナトリウムをアルカリ性下にシアン含有排水に添加して排水中のシアンを酸化処理する（特許文献 1， 2）。

[0003] 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 300～350 mV



二段反応： pH 7～8， ORP 制御値 600～650 mV



特許文献 2 には、アンモニアを含むシアン含有排水をアルカリ塩素法の 2 段階の反応によって処理する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1： 特開 2001-269674

特許文献 2： 特開 2006-334508

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らの研究の結果、シアン含有排水がアンモニウムイオン及び有機

物を含んでいる場合、アルカリ塩素法を適用すると、第一段目の反応でシアン化合物が十分には酸化されないことが見出された。

[0007] 即ち、アンモニウムイオン及び有機物を含有するシアンを従来のアルカリ塩素法の第1段目反応における一般的なpH範囲のpH10～10.5、ORP300～350mVで処理した場合、シアン化合物の分解は不十分である。また、NaClOを追加しORPを400mV以上に上げてても全シアン濃度は下がらない。pH11以上でORP300～350mVとなるように制御するには、さらに過剰の塩素源が必要となり、コスト高になると共に、鋼材が腐食するおそれがある。

[0008] このようにアルカリ塩素法の第1段目反応においてシアン化合物が十分に酸化されないと、第2段目の反応が進行しないだけでなく、第2段目反応においてシアン化合物が次亜塩素酸ナトリウムと反応して塩化シアン(CNCl)が発生するおそれがある。

[0009] また、アンモニウムイオン及び有機物を含有するシアン含有排水に塩素源を添加した場合、pHが11未満であると、アンモニウムイオンと塩素源とが反応して結合塩素が生じる。この結合塩素は有機物と反応してシアンを生成させるので、シアン含有排水のシアン濃度が低下しなかったり、逆に上昇することもある。

[0010] 本発明は、上記従来の問題点を解決し、シアン含有排水がアンモニウムイオン及び有機物を含有する場合でもシアン化合物を十分に酸化分解することができるシアン含有排水の処理方法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、スケール生成が防止されるシアン含有排水の処理方法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

[0011] 本発明のシアン含有排水の処理方法は、シアン化合物を含有するシアン含有排水に塩素源を添加してシアン化合物を分解するシアン含有排水の処理方法において、該シアン含有排水がアンモニウムイオン及び有機物を含有しており、該シアン含有排水のpHを11以上とし、シアン化合物分解反応後に

においても遊離残留塩素濃度が 0.1 mg/L 以上となるように前記塩素源を添加することを特徴とする。

[0012] 塩素源としては、次亜塩素酸ナトリウム、塩素及びさらし粉の少なくとも1種が好ましい。

[0013] 本発明の一態様では、シアン含有排水にさらにホスホン酸系スケール防止剤を添加する。

[0014] ホスホン酸系スケール防止剤としては、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種が好適である

[0015] 本発明では、前記遊離残留塩素濃度が $0.1\sim 1\text{ mg/L}$ となるように前記塩素源を添加することが好ましい。

[0016] また、前記シアン含有排水にアルカリ剤を添加してpHを $11\sim 12.5$ とすることが好ましい。この場合、アルカリ剤とスケール防止剤とを混合して一液化して添加することが好ましい。

[0017] 前記シアン含有排水の溶解性鉄の濃度が 0.4 mg/L 以下であることが好ましい。

[0018] シアン含有排水の水温を 40°C 以上例えば $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 特に $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明のシアン含有排水の処理方法では、アンモニウムイオン及び有機物を含むシアン含有排水に対しpH 11 以上にて塩素源を添加する。pH 11 以上であると、塩素源とアンモニウムイオンとの反応が抑制され、これにより結合塩素の生成が抑制し、その結果、結合塩素と有機物との反応によるシアン生成も抑制される。

[0020] シアン含有排水にホスホン酸系スケール防止剤を添加することにより、スケールの発生が防止（抑制を包含する。）される。

[0021] pHを 11 以上とするにはアルカリ剤を添加するのが好ましい。このアルカリ剤とスケール防止剤とを混合して一液化して添加すると、薬注（薬剤注

入) ポンプや薬注配管でのスケールトラブルが防止される。

[0022] なお、本発明では、シアン化合物分解反応終了後においても pH 11 以上であることが好ましい。

[0023] また、アンモニウムイオン及び有機物含有排水に対し pH 11 以上で塩素源を添加し、且つ反応後においても遊離残留塩素濃度を 0.1 mg/L 以上とすることによりシアンが十分に酸化され、被処理排水中のシアン濃度が十分に低下する。

[0024] 反応後の遊離残留塩素濃度を 1 mg/L 以下とすることにより、鋼材等よりなる接液部材の腐食が抑制される。

[0025] 反応時の水温を 40℃ 以上とすると、シアン分解反応効率が向上し、シアン濃度が短時間で低下する。また、反応時間が短くなると、遊離残留塩素を含有する被処理水と接液部材との接触時間が短くなり、鋼材等よりなる接液部材の腐食が抑制される。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

[0027] 本発明において、処理対象となるシアン含有排水は、めっき工場、発電所、製鉄所、製錬所、コークス製造工場などの産業施設から排出される、シアンを金属のシアン錯体例えば、Ni, Ag, Cu, Zn, Cd 等の金属のシアン錯体として含有するシアン含有排水が例示されるが、これに限定されない。

[0028] 通常の場合、このようなシアン含有排水のシアン濃度は 0.1 ~ 100 mg/L 程度であり、また pH は 6 ~ 10 程度である。

[0029] 本発明では、アンモニウムイオン及び有機物を含有するシアン含有排水を処理対象とする。このアンモニウムイオンの濃度は 5 mg/L 以上例えば 5 ~ 250 mg/L 程度であることが好ましい。また、有機物としては石炭やコークス由来のものなどが例示され、その濃度は 1 mg/L 以上例えば 1 ~ 30 mg/L 程度であることが好ましい。

[0030] 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。本発明方法のアルカリ塩素法によるシアン化合物酸化分解反応では鉄シアノ錯体は分解されにくい。そのため、本発明方法が処理対象とするシアン含有排水は、鉄シアノ錯体の全シアン濃度が 1.0 mg/L 以下であり、溶解性鉄の濃度としては 0.4 mg/L 未満であることが好ましい。

[0031] シアン含有排水に添加する塩素源としては、塩素、さらし粉、次亜塩素酸ナトリウムなどが例示される。また、シアン含有排水に添加するホスホン酸系スケール防止剤としては、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸(HEDP)、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸(PBTC)、及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種が例示され、塩としてはナトリウム塩、カリウム塩などが例示されるが、中でも1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸が好ましい。

[0032] シアン含有排水に塩素源を添加する場合、必要に応じアルカリ例えばNaOH及び／又はKOHを添加することによりシアン含有排水のpHを11以上、好ましくは11～12.5特に11～12とする。アルカリ添加は塩素源の添加の前又は後に行われてもよく、同時に行われてもよい。シアン含有排水のpHが11以上であれば、アルカリは添加しなくてもよい。なお、処理反応後の水のpHが11以上であることが好ましい。

[0033] アルカリ剤及びスケール防止剤をシアン含有排水に添加する場合、アルカリ剤とスケール防止剤とを混合して一液化しておいてもよい。このようにすれば、薬注ポンプや薬注配管でのスケール発生が防止される。スケール防止剤の添加量は、シアン含有排水の水質に応じて実験的に定めるのが好ましいが、通常の場合 $1\sim100\text{ mg/L}$ 特に $5\sim30\text{ mg/L}$ 程度が好ましい。

[0034] 塩素源の添加量は、反応後の遊離残留塩素濃度が 0.1 mg/L 以上、好ましくは $0.1\sim1\text{ mg/L}$ 特に $0.1\sim0.5\text{ mg/L}$ となるように制御される。

[0035] シアン含有排水の処理を槽内でバッチ式に行う場合には、槽内の液の遊離残留塩素濃度を経時的に測定し、遊離残留塩素濃度の低下速度がゼロ又は所

定値以下となった時点を反応終了時とすればよい。この所定値としては0～0.1 mg/L/minの間から選択された値とするのが好ましい。

[0036] シアン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う場合には、槽内滞留時間を反応終了時間よりも長くし、反応槽出口にて測定される遊離残留塩素濃度を反応後の遊離残留塩素濃度として扱うのが好ましい。

[0037] シアン含有排水を配管に流し、この配管に塩素源、及び必要に応じスケール防止剤、アルカリを添加してライン処理する場合には、ライン下流側の複数箇所での遊離残留塩素濃度を測定し、2以上の箇所での遊離残留塩素濃度測定値が実質的に同一となった場合、当該測定箇所又はそれよりも上流域において反応が終了したものと扱うことができる。この測定箇所は5 m以上特に10～30 m程度離隔していることが好ましい。

[0038] このような条件でシアン含有排水を処理した場合、pH 11以上としたことにより、結合塩素の生成が抑制され、結合塩素と有機物との反応によるシアン生成も抑制される。また、スケール防止剤を添加したことによりスケール付着が防止され、シアン含有排水の処理を安定して行うことができる。

[0039] 反応終了後の遊離残留塩素濃度が0.1 mg/L以上となるように塩素源を添加することにより、シアンが十分に分解される。反応終了後の遊離残留塩素濃度を1 mg/L以下とすることにより、塩素源の過剰添加が防止され、塩素源コストが抑制される。また、接液部材を構成する鋼材等の金属材の腐食も抑制される。

[0040] 本発明では、シアン含有排水の水温を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することが好ましい。シアン分解速度を大きくすると、遊離残留塩素を含んだ被処理水と鋼材等よりなる接液部材との接触時間が短くて済み、該接液部材の腐食が抑制される。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

[0041] 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アルカリ剤としてNaOH水溶液（濃度48wt%）を用い、塩素源としてNaClO水溶液（濃度12wt%）を用い、スケール防止剤としてHEDP、PBTC、アクリル酸系ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量3500））、又はマレイン酸系ポリマー（イソブチレン・無水マレイン酸共重合物のナトリウム塩（重量平均分子量15000））を用いた。また、全CN分析は、L（+）-アスコルビン酸を添加し残留塩素を還元し、NaOHでpH12に調整し、濾過せずJIS K 0102に準拠した4-ピリジノーピラゾロン吸光光度法により測定した。スケール防止効果については、カルシウムイオン濃度と、反応容器内のSUS製のテストピースへのスケール付着の有無に基づいて判断した。

[0042] [実施例1～7、比較例1～9]

試験水として次の水質の発電設備の集塵水を用いた。

[0043] pH：8.7、
全シアン：3mg/L、
アンモニウムイオン：120mg/L、
TOC：10mg/L、
溶解性鉄：0.1mg/L未満

[0044] 試験水50mLを蓋付きのガラス製容器に収容し、水温を20℃、40℃、50℃又は60℃に保ち、アルカリ剤及び塩素源を表1の条件となるように添加した。反応時間は次の通りとした。

[0045] 水温20℃の場合 120分
水温40℃の場合 90分
水温50, 60℃の場合 60分

[0046] 薬剤添加から5分経過後及び上記各時間経過後のpHと、NaClO添加量と、上記反応時間経過後の残留塩素濃度、ORP及び全シアン濃度とを表1に示す。表1及び後述の表2, 3においてfreeは遊離残留塩素を表わす。

[0047] [表1]

	水温 (°C)	添加直後 ^{※1} pH (-)	反応後 pH (-)	NaClO 添加量 (mg/L)	残留塩素濃度			ORP (mV)	全シアン濃度 (mg/L)
					Total (mg/L)	Free (mg/L)	結合塩素 (mg/L)		
実施例 1	20	11.7	11.4	33.5	9.5	7.6	1.9	254	0.7
比較例 1	20	10.7	10.6	33.5	24.3	17.5	6.8	340	3.7
実施例 2	40	11.6	11.4	33.5	2.7	2.1	0.6	257	0.3
比較例 2	40	10.7	10.5	33.5	8.9	4.7	4.2	336	2.9
実施例 3	50	11.6	11.3	33.5	2.3	1.6	0.7	268	0.2
比較例 3	50	10.5	10.4	33.5	4.7	2.4	2.3	332	2.3
実施例 4	60	11.4	11.0	16.8	0.4	0.3	0.1	226	0.1未満
実施例 5	60	11.4	11.0	33.5	1.0	0.7	0.3	288	0.1未満
実施例 6	60	11.6	11.2	33.5	0.8	0.6	0.2	241	0.1未満
実施例 7	60	12.0	11.8	33.5	0.2	0.1	0.1	218	0.1未満
比較例 4	60	10.3	10.0	33.5	3.3	0.2	3.1	345	1.1
比較例 5	60	10.5	10.3	33.5	2.3	0.1	2.2	329	1.2
比較例 6	60	11.0	10.7	33.5	1.9	0.3	1.6	303	1.4
比較例 7	60	10.5	10.3	30.0	3.0	0.1	2.9	327	1.3
比較例 8	60	10.5	10.3	37.0	4.8	1.2	3.6	373	1.8
比較例 9	60	10.5	10.2	62.0	6.2	3.0	3.2	439	2.0

※1 添加直後:添加5分後の測定結果

[0048] 表1の通り、反応終了後においてもpH $\geq$ 11とした各実施例はpH $<$ 1

1の各比較例よりも全シアン濃度が低くなること、また水温を高くするほど全シアン濃度が低くなることが分かる。

[0049] [実施例8、9]

試験水として次の水質の発電設備の集塵水を用いた。

[0050] pH : 8.2、

全シアン : 3 mg/L、

アンモニウムイオン : 100 mg/L、

TOC : 8 mg/L、

溶解性鉄 : 0.1 mg/L未満

[0051] 試験水100 mLを1000 mLのビーカーに収容し、水温を60℃に保ち、アルカリ剤及び塩素源を表2の条件にて添加し、鉄テストピースを入れ、3日間スターラー（回転数150 rpm）にて攪拌した。結果を表2に示す。この実施例8及び実施例9では、上記の通り、各ビーカー中に鉄（SPCC）よりなるテストピースを入れておき、3日後に水質及び腐食量を測定し、腐食速度を測定し、結果を表2に示した。

[0052] [表2]

	添加直後 pH (-)	反応後 pH (-)	NaClO 添加量 (mg/L)	ORP (mV)	全シアン 濃度 (mg/L)	残留塩素濃度		腐食速度 (mdd ^{※2})
						Total (mg/L)	Free (mg/L)	
実施例8	11.4	11	33.5	263	0.1未満	0.3	0.1	290
実施例9	11.5	11	45	327	0.1未満	3.2	2.6	446

※2 mdd:mg/dm²/day

[0053] 表2の通り、遊離残留塩素濃度が低い実施例8の方が実施例9よりも腐食速度が小さい。

[0054] [実施例10～15]

試験水として次の水質の発電設備の集塵水を用いた。

[0055] pH : 8、

全シアン : 3 mg/L、

アンモニウムイオン : 130 mg/L、

TOC : 7 mg / L、

溶解性鉄 : 0.1 mg / L 未満

[0056] 試験水 500 mL を蓋付きのビーカーに収容し、水温を 25℃、40℃、50℃、60℃又は80℃に保ち、アルカリ剤及び塩素源を表3の条件にて添加した。60分経過後の水質測定値を表3に示した。

[0057] [表3]

	水温 (℃)	反応後 pH (-)	NaClO 添加量 (mg/L)	残留塩素濃度			全シアン 濃度 (mg/L)
				Total (mg/L)	Free (mg/L)	結合塩素 (mg/L)	
実施例10	25	11.5	33.5	15.2	12.6	2.6	2.0
実施例11	40	11.4	33.5	5.2	3.8	1.4	0.6
実施例12	50	11.3	33.5	2.5	1.8	0.7	0.2
実施例13	60	11.3	33.5	0.4	0.3	0.1	0.1未満
実施例14	70	11.2	33.5	0.3	0.2	0.1	0.1未満
実施例15	80	11.2	33.5	0.1	0.1	0.0	0.1未満

[0058] 表3の通り、水温が高いほど反応後のシアン濃度が低下する。

[0059] [実施例16～19]

実施例1と同じ発電設備集塵水に塩化第二鉄水溶液を添加して溶解性鉄濃度 0.1 mg / L、0.3 mg / L、0.4 mg / L 又は 0.5 mg / L の試験水を調製した。各試験水 500 mL を蓋付きのガラス製容器に採り、水温を 60℃に保ち、反応後の pH 11 となるようにアルカリ剤を添加すると共に、塩素源を添加直後の濃度が 33.5 mg / L となるように添加し、60分反応させた。60分後の水質測定値を表4に示す。

[0060]

[表4]

	溶解性鉄濃度 (mg/L)	全シアン濃度 (mg/L)
実施例16	0.1	0.1
実施例17	0.3	0.5
実施例18	0.4	1.1
実施例19	0.5	1.3

[0061] 表4の通り、溶解性鉄の濃度が高くなるほど、反応後のシアン濃度が高くなる。

[0062] [実施例20～22、比較例10～13]

試験水として次の水質の発電設備の集塵水を用いた。

pH：8.7、

全シアン：3mg/L、

アンモニウムイオン：120mg/L、

TOC：10mg/L、

溶解性鉄：0.1mg/L未満

[0063] 試験水500mLを蓋付きのガラス製容器に収容し、水温を60℃に保ち、スケール防止剤、アルカリ剤及び塩素源を表1の条件となるように添加した。なお、容器内にSUS製テストピースを入れた。反応時間は60分とした。

[0064] 薬剤添加から5分経過後及び上記60分経過後のpH、NaClO添加量、上記反応時間経過後のカルシウムイオン濃度、テストピースへのスケール付着の有無及び全シアン濃度を表5に示す。

[0065]

[表5]

	スケール防止剤	スケール防止剤 添加濃度 (mg/L)	添加直後 ^{※1} pH (-)	反応後 pH (-)	NaClO 添加量 (mg/L)	カルシウムイオン 濃度 (mg/L)	スケール付着 ^{※2} 有無	全シアン 濃度 (mg/L)
実施例20	HEDP	10	11.6	11.2	16.8	260	○	0.1未満
実施例21	HEDP	20	11.6	11.2	16.8	273	○	0.1未満
実施例22	PBTC	20	11.6	11.2	16.8	258	○	0.1未満
比較例10	—	0	10.5	10.3	33.5	255	○	1.2
比較例11	—	0	11.6	11.2	16.8	200	×	0.1未満
比較例12	アクリル酸系ポリマー ^{※3}	20	11.6	11.2	16.8	210	×	0.1未満
比較例13	マレイン酸系ポリマー ^{※4}	20	11.6	11.2	16.8	205	×	0.1未満

※1 添加直後：添加5分後の測定結果

※2 スケール付着の有無 スケール付着有り：×、スケール付着無し：○

※3 ポリアクリル酸ナトリウム

※4 イソブチレン・無水マレイン酸共重合物のナトリウム塩

[0066] 表5の通り、本発明によるとシアンを十分に分解することができると共に

、スケールも防止される。比較例 10 では pH を 11 未満としているため、残留シアン濃度が高い。比較例 11 ではスケール防止剤を添加しておらず、スケールが発生した。比較例 12, 13 では、スケール防止剤を添加したが、ホスホン酸系スケール防止剤ではないため、スケールが付着した。

[0067] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2012年3月30日付で出願された日本特許出願（特願2012-080437）及び2012年3月30日付で出願された日本特許出願（特願2012-080438）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] シアン化合物を含有するシアン含有排水に塩素源を添加してシアン化合物を分解するシアン含有排水の処理方法において、
該シアン含有排水がアンモニウムイオン及び有機物を含有しており、
該シアン含有排水のpHを11以上とし、シアン化合物分解反応後においても遊離残留塩素濃度が0.1mg/L以上となるように前記塩素源を添加することを特徴とするシアン含有排水の処理方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記シアン含有排水に、さらに、ホスホン酸系スケール防止剤を添加することを特徴とするシアン含有排水の処理方法。
- [請求項3] 請求項2において、前記ホスホン酸系スケール防止剤が1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするシアン含有排水の処理方法。
- [請求項4] 請求項2又は3において、前記アルカリ源と前記スケール防止剤とを混合して一液化して添加することを特徴とするシアン含有排水の処理方法。
- [請求項5] 請求項1又は2において、前記遊離残留塩素濃度が0.1～1mg/Lとなるように前記塩素源を添加することを特徴とするシアン含有排水の処理方法。
- [請求項6] 請求項1又は2において、前記シアン含有排水にアルカリ剤を添加してpHを11～12.5とすることを特徴とするシアン含有排水の処理方法。
- [請求項7] 請求項6において、前記シアン化合物分解反応後におけるpHが11以上となるように前記アルカリ剤を添加することを特徴とするシアン含有排水の処理方法。
- [請求項8] 請求項1又は2において、前記シアン含有排水の溶解性鉄の濃度が

0. 4 m g / L 以下であることを特徴とするシアン含有排水の処理方法。

[請求項9] 請求項 1 又は 2 において、シアン含有排水の水溫を 4 0℃以上とすることを特徴とするシアン含有排水の処理方法。

[請求項10] 請求項 1 又は 2 において、前記塩素源が次亜塩素酸ナトリウム、塩素及びさらし粉の少なくとも 1 種であることを特徴とするシアン含有排水の処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/76(2006.01) i, C02F1/58(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F1/76, C02F1/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-036608 A (Kurita Water Industries Ltd., JFE Steel Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0019] to [0044], [0056] to [0066], [0079]; fig. 1 (Family: none)	1, 6, 7, 9, 10 2, 3 4, 5, 8
Y	JP 50-161482 A (Kurita Water Industries Ltd.), 27 December 1975 (27.12.1975), claims; page 3 (Family: none)	2, 3
Y	JP 2003-038909 A (Kurita Water Industries Ltd.), 12 February 2003 (12.02.2003), claims; paragraphs [0002] to [0003] (Family: none)	2, 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2013 (21.06.13)Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/080811 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; page 1 & JP 2011-236547 A & CN 101356122 A	2, 3
A	JP 2000-084589 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 28 March 2000 (28.03.2000), paragraph [0001] (Family: none)	1-10
A	JP 2007-260586 A (JFE Steel Corp.), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraphs [0002], [0006], [0009] (Family: none)	1-10
A	JP 2001-269674 A (Kurita Water Industries Ltd.), 02 October 2001 (02.10.2001), paragraph [0032] (Family: none)	1-10
A	JP 02-048315 B2 (Kurita Water Industries Ltd.), 24 October 1990 (24.10.1990), entire text; all drawings & JP 63-39693 A	1-10
A	JP 05-337476 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 December 1993 (21.12.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 55-049191 A (Hitachi Plant Engineering & Construction Co., Ltd.), 09 April 1980 (09.04.1980), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 49-023701 B1 (Nisso Engineering Co., Ltd.), 18 June 1974 (18.06.1974), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2012-020206 A (JFE Steel Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2006-334508 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd., Parker Netsushori Kogyo Co., Ltd.), 14 December 2006 (14.12.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059476

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Novelty of the invention of claim 1 is denied, and therefore, the invention of claim 1 does not have a special technical feature.
Consequently, the present application is lack in unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/76(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/76, C02F1/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2008-036608 A（栗田工業株式会社，J F E スチール株式会社） 2008.02.21，特許請求の範囲，【0019】－【0044】，【0056】－【0066】，【0079】，第1図（ファミリーなし）	1, 6, 7, 9, 10 2, 3 4, 5, 8
Y	JP 50-161482 A（栗田工業株式会社）1975.12.27，特許請求の範囲， 第3頁（ファミリーなし）	2, 3
Y	JP 2003-038909 A（栗田工業株式会社）2003.02.12，特許請求の範囲， 【0002】－【0003】（ファミリーなし）	2, 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 紀史

4 D

3 5 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/080811 A1 (栗田工業株式会社) 2007.07.19, 特許請求の範囲, 第1頁 & JP 2011-236547 A & CN 101356122 A	2, 3
A	JP 2000-084589 A (新日鐵化学株式会社) 2000.03.28, 【0001】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-260586 A (J F E スチール株式会社) 2007.10.11, 【0002】, 【0006】, 【0009】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-269674 A (栗田工業株式会社) 2001.10.02, 【0032】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 02-048315 B2 (栗田工業株式会社) 1990.10.24, 全文, 全図 & JP 63-39693 A	1-10
A	JP 05-337476 A (栗田工業株式会社) 1993.12.21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 55-049191 A (日立プラント建設株式会社) 1980.04.09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 49-023701 B1 (日曹エンジニアリング株式会社) 1974.06.18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-020206 A (J F E スチール株式会社) 2012.02.02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-334508 A (日本パーカーライジング株式会社, パーカー熱処理工業株式会社) 2006.12.14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明の新規性が否定され、請求項1に係る発明は特別な技術的特徴を有しない。したがって、発明の単一性が欠如している。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。