

(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
2017 年 8 月 10 日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/134789 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 7/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053325
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: セントラルケミカル株式会社(CENTRAL CHEMICAL INC.) [JP/JP]; 〒1020085 東京都千代田区六番町 5-4 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 砂川 茂(SUNAGAWA Shigeru); 〒1020085 東京都千代田区六番町 5-4 セントラルケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 江澤 晴雄(EZAWA Haruo); 〒1020085 東京都千代田区六番町 5-4 セントラルケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木直子(SUZUKI Naoko); 〒1020085 東京都千代田区六番町 5-4 セントラルケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 小野国際特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY OF ONO & CO.); 〒1030015 東京都中央区日本橋箱崎町 2 0-5 Tokyo (JP).

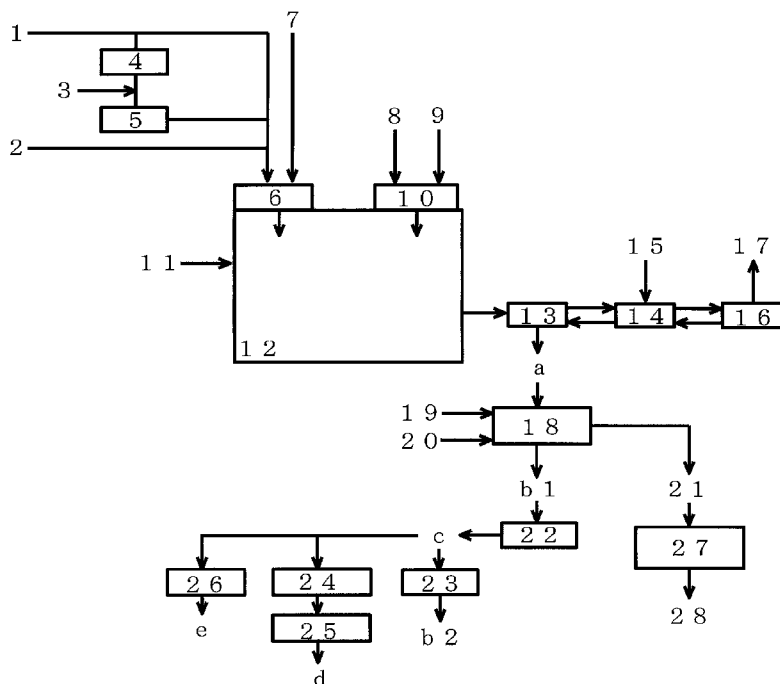
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, 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: IODINE RECOVERY METHOD AND RECOVERY APPARATUS

(54) 発明の名称: ヨウ素の回収方法および回収装置



(57) Abstract: Provided is a technique for economically recovering iodine, regardless of its form, from iodine-containing materials that are a liquid, a suspension, or a solid which include iodine or iodine compounds by an iodine recovery method and an iodine recovery apparatus that implements this method, the method characterized by: atomizing an iodine-containing material in a combustion furnace, adjusting the amount of air, and burning the iodine-containing material to produce an iodine compound; and then dissolving and absorbing combustion gas into an aqueous solution that includes a reducing agent.

(57) 要約: ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧し、空気量を調整して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼した後、燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させることを特徴とするヨウ素の回収方法およびこの方法を実施するヨウ素の回収装置により、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体、懸濁液、固体のヨウ素含有原料から、その形態を問わず、経済的にヨウ素を回収する技術を提供する。

WO 2017/134789 A1

明 細 書

発明の名称：ヨウ素の回収方法および回収装置

技術分野

[0001] 本発明は、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体、懸濁液、固体のヨウ素含有原料を、その形態を問わず、燃焼炉で熱反応処理を行うことで、経済的にヨウ素を回収する方法および回収装置に関するものである。

背景技術

[0002] ヨウ素は、医薬品、X線造影剤、LCD、飼料添加剤、殺菌剤、化学品などの原料、中間体、触媒等に使用されており、世界的に貴重な資源である。

[0003] しかし、医薬品等の合成にはヨウ素が単体または化合物として使用されるものの、ヨウ素が合成に関与しても最終製品に含まれない場合、ヨウ素が再利用されなければ、そのまま廃液または廃棄物として処分されることになり、経済的に大きな損失である。また、廃液および廃棄物を放置しておけば環境汚染にもつながり、自然環境にも大きな影響を及ぼすことになる。

[0004] 従って、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体、懸濁液、固体のヨウ素含有原料から貴重で高価なヨウ素を回収することは、特にヨウ素資源を有しない国にとっては非常に重要な技術であり、経済的、自然環境保護的、省資源の観点からも非常に有意義なことである。

[0005] 従来、ヨウ素回収に関して種々の提案がなされているが、具体的方法は確立されていない状況である。また、ヨウ素の製造に関しては腐食しにくい高価な材質が使用されているため、ヨウ素の回収、再利用についてもそれが必要なため難しいと考えられていた。

[0006] ヨウ素を回収、再利用する方法としては、例えば、ヨウ素またはヨウ素化合物を含有するヨウ素含有物を燃焼炉に連続的に供給して遊離ヨウ素を発生させ、これをアルカリ性のチオ硫酸ナトリウムまたは亜硫酸ナトリウム水溶液で吸収してヨウ素を回収する方法（特許文献1）、ヨウ素またはヨウ素化

合物を含有するヨウ素含有物にアルカリ金属化合物および溶剤を混合し、その混合物を燃焼装置を有する燃焼炉に導入して熱処理し、該熱処理ガス中に含まれるヨウ素化合物をアルカリ性の水溶液に吸収する方法（特許文献2）、またはヨウ素含有溶液と塩基性アルカリ金属化合物溶液および/または塩基性土類金属化合物溶液とを別々に噴霧ノズルを数か所に設置して焙焼炉に供給して熱処理により可燃物を燃焼し、該熱処理して得られた成分を水または水溶液に吸収させてヨウ素を回収する方法（特許文献3）が提案されている。

[0007] しかし、これらの特許のうち特許文献1および2は、(i) 固体または固体が懸濁したヨウ素含有物を直接使用せず、溶解して使用すること (ii) 吸収溶液をアルカリ性に保持してヨウ素およびヨウ化水素を吸収していること。

(iii) 炭酸ガス濃度が高いのでpHをアルカリ性に保持するのに多量のアルカリが使用されていること。(iv) アルカリを別系統で噴霧すると水分が蒸発すると、固体アルカリとヨウ素およびヨウ化水素の反応が容易に進まないこと、温度が高温になるとHIがI₂に平衡解離することでヨウ素の発生量が多く、還元剤の使用量が多くなることが考えられる。また操作方法が非常に複雑であるなどの欠点があり、非常に不経済である。

[0008] 特許文献3においては、噴霧ノズルを数か所に設置して操作するのは良い方法ではあるが、一つのノズルに詰まりが生じれば全体系に影響し、運転を止めざるをえないので、操作方法が複雑になるなどの欠点が考えられ、ヨウ素回収液に影響し、最悪の場合は再処理の必要性があり、非常に不経済である。また、精製液から製造するヨウ素の品質の開示がなく、ただ単にヨウ素の溶液を回収したにすぎない。その精製液には未分解のヨウ素含有物が検出されなかったとしているが、使用する薬品が多種であるので、それに伴う不純物も多くなり、最悪の場合、規格以上の製品が得られないことも考えられる。規格以下では再生する必要がある、不経済である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特公昭54－13234号公報

特許文献2：特公平6－157005号公報

特許文献3：特許第5134951号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 従って、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体、懸濁液、固体のヨウ素含有原料から、その形態を問わず、経済的にヨウ素を回収する技術が熱望されていた。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、何らかの薬剤等を添加せずとも、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体、懸濁液、固体のヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧し、空気量を調整して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼した後、燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させることにより、ヨウ素を効率良く回収できることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明は、ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧し、空気量を調整して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼した後、燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させることを特徴とするヨウ素の回収方法である。

[0013] また、本発明は、ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧する噴霧装置、
空気量を調整可能な燃焼炉、
還元剤を含む水溶液の貯留槽、
を備え、燃焼炉で発生した燃焼ガスが貯留槽で溶解吸収されるように配置したことを特徴とするヨウ素の回収装置である。

発明の効果

[0014] 本発明のヨウ素の回収方法および回収装置は、液体、懸濁液、固体を問わずヨウ素含有原料を一つの燃焼炉で対応できるため、経済的である。

[0015] また、本発明のヨウ素の回収方法および回収装置は、空気量を調整して、

ヨウ素化合物を生成するように燃焼しているため、ヨウ素が生成し難く、ヨウ素の還元処理を小さく抑えることができる。

[0016] 更に、本発明のヨウ素の回収方法および回収装置は、炉を傷める原因となるアルカリを使用せず、燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させるため、炭酸ガスが吸収されない状態で、ヨウ素を回収することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明のヨウ素回収装置全体を模式的に示す図面である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のヨウ素の回収方法（以下、「本発明方法」という）は、ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧し、空気量を調整して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼した後、燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させるものである。

[0019] 本発明方法に用いるヨウ素含有原料は、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体、懸濁液、固体のことをいう。具体的には、レントゲンの造影剤、フルコナゾール（Flucanazole）、セフィキシム（Cefixime）、シンバスタチン（Simvastatin）等の医薬品、殺菌剤の製造工程や、半導体の製造工程で主成分や触媒等に用いられ、使用後に廃棄処分されるヨウ素や、ヨウ素を含む無機化合物や有機化合物等のヨウ素化合物を含有する溶液（以下、「ヨウ素含有溶液」ということもある）、泥漿（以下、「ヨウ素含有泥漿」ということもある）、固形物（以下、「ヨウ素含有固形物」ということもある）等を各種物性を考慮して、そのまま、あるいは適宜溶解や粉碎をして液体、懸濁液、固体にしたものである。このようなヨウ素含有原料を用いれば一つの燃焼炉で対応できる。

[0020] これらヨウ素含有原料のうち、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体は、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する溶液をそのまま、あるいは適宜希釈して使用することができる。

[0021] また、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する懸濁液は、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する泥漿、固形物を粉碎し、例えば、水、メタノール、エタノール等

の溶媒に溶解させて調製することができる。粉碎の程度は特に限定されないが、例えば、懸濁液中の固形分の粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎する。なお、この粒子径は標準ふるいで測定されるものである。

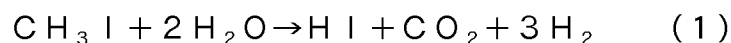
[0022] 更に、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する固体は、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する固形物をそのまま、あるいは粉碎し、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する溶液や泥漿を乾燥させた後、そのまま、あるいは粉碎して調製することができる。粉碎の程度は特に限定されないが、例えば、固体の粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎する。なお、この粒子径は標準ふるいで測定されるものである。

[0023] これらヨウ素含有原料の中でも、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する固体を用いると、溶媒等の水分を蒸発する熱を必要としないので、炉内温度を保持する燃料を節約できるので好ましい。

[0024] これらヨウ素含有原料中の、ヨウ素やヨウ素化合物の濃度は特に限定されないが、例えば、ヨウ素として 1% 以上、好ましくは $4\sim30$ 質量%（以下、単に「%」という）である。

[0025] これらヨウ素含有原料は、燃焼炉に噴霧し、空気量を調整して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼、好ましくは遊離のヨウ素を生成させずヨウ化水素を生成するように燃焼させる。遊離のヨウ素を生成させずヨウ化水素を生成するよう燃焼させるとは、例えば、燃焼炉中で下記式（1）～（3）のような化学反応を生じさせることである。

（化1）



[0026] 本発明方法に用いられる燃焼炉は、特に限定されず、例えば、固定床炉、廃液燃焼炉等の燃焼炉を使用することができる。燃焼炉への空気の導入は前記燃焼炉に備え付けられたバルブ等でされ、これにより空気量の調整をする

ことができる。上記のような化学反応を生じさせるための空気量は、燃焼ガス分析や、ヨウ素が燃焼した場合の炎色は紫色であるため、炎色の目視により適宜設定することができる。より具体的な空気量としては、ヨウ素含有原料中の可燃成分炭素と水素に対する理論空気量の1.4倍とする。もし、ヨウ素含有原料中に燃えにくい成分が含まれている場合には可燃成分炭素と水素に対する理論空気量の1.5倍以上とすればよい。また、燃焼の際には燃料として液化石油ガス（LPG）等を用いる。

[0027] ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧する方法は、特に限定されず、例えば、ヨウ素含有原料が液体、懸濁液の場合、液体噴霧装置が利用でき。また、ヨウ素含有原料が液体、懸濁液、固体の場合、粉体噴霧装置が利用できる。ヨウ素含有原料は、これらの噴霧装置からノズル等を介して燃焼炉内に噴霧すればよい。なお、これらの噴霧装置の中でも粉体噴霧装置を用いれば、液体、懸濁液、固体のヨウ素含有原料が1つの噴霧装置で噴霧できるため好ましい。このような粉体噴霧装置としては、例えば、リングノズルジェット式粉体分散器等が挙げられる。なお、燃焼の際に、ヨウ化水素を発生するための水素が不足している場合には、追加で水を燃焼炉内に噴霧してもよい。

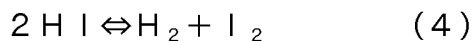
[0028] 燃焼炉は、一定温度、例えば、600～1000℃、好ましくは700～900℃に加温された状態にし、燃焼した生成物が系外に一切出ないように燃焼炉内を負圧、例えば、29.4～98.0Pa、好ましくは49.0Pa程度負圧にしておく。なお、燃焼炉内が負圧であると、例えば、液体の噴霧ノズルから固体の噴射ノズルに交換する場合に、熱風が吹き出さず空気が吸入されるので燃焼炉の運転を止めることなく安全かつ短時間に燃焼ノズルを交換したり、掃除したりできるため、燃焼炉のメンテナンスを容易である。これに対して従来の水中燃焼方式では炉内は加圧であるので、ノズル等の詰まりで故障が発生した場合は操作を一旦中止しなければならない。

[0029] なお、燃焼時に、アルカリ金属が存在すると燃焼ガス中の炭酸ガスが吸収されてしまう欠点があり、また、燃焼炉に直接アルカリ金属の水溶液等を噴霧すると炭酸ガスと反応して安定な形の炭酸ナトリウム等になり、ヨウ素化

合物の生成に効果的ではない可能性もあり、更に、炭酸ナトリウムは処理温度が高温になると炉材の溶融剤として作用する場合があります、炉の寿命を短命にする恐れがある。また、アルカリ土類金属が存在すると難溶性のアルカリ土類炭酸塩になり、各部の機器のスケールの原因になったりする欠点が考えられる。そのため、本発明方法の燃焼においては、アルカリ金属やアルカリ土類金属を存在させないことが好ましい。

[0030] 本発明方法において、燃焼により発生した燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させる理由は、燃焼ガス中のヨウ素とヨウ化水素は平衡関係が存在するため完全にヨウ化水素に転化しないので、残存するヨウ素ガスを還元剤でヨウ化水素に還元するためである。ヨウ素とヨウ化水素の平衡関係式は式（４）で示される。この反応は温度によって大きく左右される。

（化２）

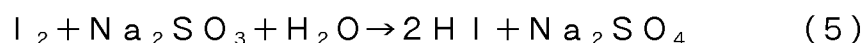


[0031] 本発明方法において、燃焼により発生した燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させる方法は特に限定されず、例えば、吸収塔等の還元剤を含む水溶液の貯留槽に、上記燃焼ガスを、必要により冷却等した後、導入すればよい。なお、この溶解吸収の前に、急冷塔等で冷却をして、燃焼ガス中のヨウ化水素、ヨウ素化合物の大部分を回収しておいてもよい。

[0032] 上記で用いられる還元剤としては、特に限定されず、例えば、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ヒドラジン等が挙げられる。これらの還元剤は１種または２種以上を用いることができる。これら還元剤を含む水溶液における還元剤の濃度は特に限定されないが、例えば、１０～３０％、好ましくは２０％程度である。

[0033] これらの還元剤の中でも取扱いが容易なため亜硫酸ナトリウムが好ましい。還元剤として亜硫酸ナトリウムを用いた場合の溶解吸収の反応は、例えば、式（５）で示される。

（化３）



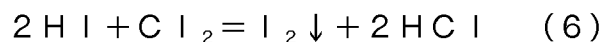
[0034] 還元剤を含む水溶液は、燃焼ガス中に存在する炭酸ガスが吸収されにくい状態とするために、pHを中性以下に維持することが好ましく、特にpH3～8の弱酸性～中性に維持することが好ましい。なお、ここでpHを弱酸性にしておけば、後の精製において酸性物質等の使用量が減らせるため好ましい。

[0035] 還元剤を含む水溶液のpHを上記に維持するためには、pHや酸化還元電位（ORP）を測定しながら、還元剤やアルカリ性物質を適宜添加すればよい。

[0036] このようにして還元剤を含む水溶液には、ヨウ素またはヨウ素化合物が溶解吸収される。回収したヨウ素またはヨウ素化合物は、更に次のように精製してヨウ素結晶として得ることが好ましい。

[0037] ヨウ素結晶を得るためには、ヨウ素またはヨウ素化合物が溶解吸収された還元剤を含む水溶液のpHを酸性物質等で酸性、好ましくはpH2.5以下にした後、更に酸化剤をヨウ素結晶が得られるまでORPを測定しつつ添加すればよい。ここで酸性物質としては、例えば、硫酸、塩酸等が挙げられる。また、酸化剤としては、例えば、塩素、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム等が挙げられる。ヨウ化水素がヨウ素結晶となる反応は、例えば、式（6）で示される。

（化4）



[0038] 上記のようにして析出したヨウ素結晶は、ろ過、遠心分離、蒸留等の分離手段で分離することができる。

[0039] なお、ヨウ素結晶を分離した後の廃液については、例えば、イオン交換樹脂、活性炭等の吸着剤に、溶解している遊離ヨウ素を吸着させた後、亜硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等を含む水溶液で脱着させることにより、廃液に残っていたわずかなヨウ素を回収することができる。

[0040] また、上記のようにして分離したヨウ素結晶は、ヨウ素の融点以上で熔融させて液体ヨウ素にし、液体ヨウ素と不純物の比重差を利用して、不純物を分

離することにより、純度の高い液体ヨウ素を得ることができる。この液体ヨウ素は、更に次の（a）～（c）のように精製することが好ましい。

[0041] （a）液体ヨウ素を冷却して固体ヨウ素とする。液体ヨウ素の冷却方法は特に限定されず、例えば、水等で間接的に冷却した容器中に液体ヨウ素を導入すればよい。

[0042] （b）液体ヨウ素を水中に滴下して冷却した後、水を遠心分離等で除去し、不定形球形状の固体ヨウ素とする。不定形球形状の固体ヨウ素は、水分が影響しない化学反応に使用する場合に経済的である。

[0043] （c）液体ヨウ素を金属水酸化物水溶液に導入しながら反応させ、金属ヨウ化物としてヨウ素を回収する。金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。このような方法は、一旦固体にしたヨウ素を使用して金属ヨウ化物を製造するよりハンドリングが容易であり経済的である。

[0044] 以上説明した本発明方法は、
ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧する噴霧装置、
空気量を調整可能な燃焼炉、
還元剤を含む水溶液の貯留槽、
を備え、燃焼炉で発生した燃焼ガスが貯留槽で溶解吸収されるように配置したヨウ素の回収装置で実施することができる。

[0045] 以下、本発明のヨウ素の回収装置の一態様を示す図面（図1）と共に、本発明の説明を続ける。

[0046] 燃料8や空気9の量を調節可能な燃焼装置10で、燃焼炉12の温度を800℃以上に保持しておく。次にヨウ素含有原料を空気7を介して噴霧装置6より燃焼炉12に噴霧する。ヨウ素含有原料が、ヨウ素含有固形物または泥漿1の場合、そのまま、あるいは、粉碎機4で粉碎し、水3を添加し、混合槽5で懸濁液として使用する。また、ヨウ素含有原料がヨウ素含有液体2の場合、そのまま使用する。

[0047] 燃焼炉12でヨウ素含有原料からヨウ化水素を生成するように空気9の量

を調節して、可燃物を完全燃焼させる。完全燃焼した燃焼ガスは急冷塔 13 にて 80℃以下に急冷する。同時にヨウ化水素、ヨウ素化合物の大部分を溶解吸収する。急冷塔 13 で得られる溶液は燃焼炉 12 から的高温の燃焼ガスを冷却するために急冷塔 13 で循環使用される。

[0048] 急冷塔 13 で吸収できなかったヨウ素は還元剤を含む水溶液の貯留槽である吸収塔 14 で溶解吸収する。吸収塔 14 にはヨウ素濃度、pH、ORP が一定になるように水（図示せず）および還元剤 15 を添加する。吸収塔 14 を通過した燃焼ガスは排ガス処理設備 16 を通過させて、排出ガス 17 として大気に放出する。排出ガスの主成分は窒素、酸素、炭酸ガスが主成分である。

[0049] 吸収塔 14 の吸収液は急冷塔 13 を通過し、冷却され、そのヨウ素回収液 a として回収される。

[0050] ヨウ素回収液 a はヨウ化水素酸およびヨウ化物を含む弱酸性ないし中性の溶液である。これを反応沈殿槽 18 に移送し、酸性物質 19 を加えて pH を酸性とした後、酸化剤 20 を吹き込み酸化して、ヨウ素結晶 b1 を析出、沈殿させる。

[0051] ヨウ素結晶 b1 が沈殿した後の上澄み液（廃液 21）にはヨウ素が若干溶解しているので吸着設備（図示せず）および排水処理槽（図示せず）を備えた排水処理設備 27 で処理し、ヨウ素を回収した後、最終的に pH、ORP を調節処理して排水規制値以下にし、排水 28 として排出する。排水 28 は食塩および硫酸ナトリウムが主成分である。

[0052] 反応沈殿槽 18 で沈殿したヨウ素結晶 b1 には水、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムおよびその他不純物が含まれるので溶融容器 22 に移送して、ヨウ素の溶融温度以上に加温する。加温されたヨウ素結晶 b1 は水および不純物が比重分離されて純度の高い液体ヨウ素 c になる。

[0053] 液体ヨウ素 c は、更に次の（a）～（c）のように精製することができる。

[0054] （a）液体ヨウ素 c を金属水酸化物水溶液を入れた反応設備 26 に導入して

金属ヨウ化物 e を製造してヨウ素を回収する。

[0055] (b) 液体ヨウ素 c を冷却した固化容器 23 に導入して固化し、ヨウ素結晶 b2 としてヨウ素を回収する。

[0056] (c) 液体ヨウ素 c を水を入れた水冷却容器 24 に滴下して、固化し、更に、遠心分離機 25 で水分を除去して、含水不定形球形状ヨウ素 d を得ることもできる。この含水不定形球形状ヨウ素 d は少量の水分を含むが、水分を含んでも反応に影響しないヨウ素化合物の製造等に利用できる。

実施例

[0057] 以下、本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

[0058] 実施例 1

燃焼装置に燃料として LPG ガスを $2\text{ m}^3/\text{h r}$ 供給して、燃焼炉の温度を 800°C に保持した。次に組成がヨウ化ナトリウム 10%、イソプロピルアルコール 8%、メタノール 6%、水 76% のヨウ素含有溶液を液体噴霧装置からノズルを介して $13\text{ L}/\text{H r}$ で燃焼炉に噴霧して、空気の量を調整 ($95\text{ m}^3/\text{H r}$) して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼した。燃焼ガスは急冷塔で急冷され、更に吸収塔、排出ガス処理設備を通過させて排出ガスとして大気に放出した。排出ガスの温度は 50°C で流量は $110\text{ m}^3/\text{h r}$ で、酸素濃度は 7% であった。吸収塔には亜硫酸ナトリウムを ORP が一定になるように供給した。その時のヨウ素回収液の pH は 3.6 で、ORP は 82 mV であった。排出ガスのヨウ素濃度は $13\text{ mg}/\text{m}^3$ でヨウ素の損失は 0.05% であった。排出ガス中の成分はすべて排出ガス規制値以下であった。

[0059] 次に急冷塔から抜き出したヨウ素回収液を反応沈殿槽に入れ、それに硫酸を加えて pH を 2.5 にして、更に塩素ガスを徐々に加えてヨウ素結晶を析出させ、沈殿させた。この時の ORP は 620 mV で pH は 2.0 であった。

[0060] ヨウ素結晶を分離した後の廃液は吸着設備および排水処理槽を備えた排水処理設備で、溶解している遊離ヨウ素を吸着した後、水酸化ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムを添加して pH 調整等の処理を行って排水とした。この

時のpHは6.8でORPは200mVでヨウ素の損失は0.01%であった。また、排水中の成分はすべて水質規制値以下であった。ヨウ素を吸着した吸着設備内の吸着剤は亜硫酸ナトリウム等の水溶液で脱着してヨウ素を回収するとともに再生されて再利用することができた。

[0061] 次に分離したヨウ素結晶は、溶融容器に移送して、容器の温度をヨウ素の融点以上に加温して、ヨウ素結晶を液体ヨウ素にした。これを溶融容器から冷却した固化容器に導入してヨウ素結晶を得た。このヨウ素結晶の純度は99.6%であった。

[0062] ヨウ素の損失は排ガス中のヨウ素および排水のヨウ素を合わせて0.1%であった。この結果から、本発明では高い収率でヨウ素を回収することが示された。

[0063] 実施例 2

ヨウ素濃度28%、TOC濃度14%、水分40%でトリメチルスルフォキシニウムヨードを主成分とするヨウ素有機化合物を含有する泥漿を粉砕器でこれに含まれる固形分の粒子径が45 μ m以下となるように粉砕後、水を加えて混合槽でヨウ素含有懸濁液（ヨウ素濃度15%）を調製した。これを粉体噴霧装置からノズルを介して7L/Hrで負圧にした燃焼炉に噴霧して、空気の量を調整（85m³/Hr）して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼した。LPG使用量は1.8m³/Hr、燃焼温度は760℃であった。それ以外の工程は実施例1と同様に操作して液体ヨウ素を得た。この液体ヨウ素を、冷却した固化容器に導入してヨウ素結晶を得た。このヨウ素結晶の純度は99.5%であった。

[0064] また、上記で得られた液体ヨウ素の一部を水を入れた水冷却容器に滴下した後、これを遠心分離機で遠心分離し、含水不定形球形状ヨウ素を得た。含水不定形球形状ヨウ素の純度は98.2%、水分1.4%であった、ヨウ素の損失は排ガス中のヨウ素および排水のヨウ素を合わせて0.2%で、高い収率でヨウ素を回収することができた。また、この時の排ガス中の成分はすべて排ガス規制値以下、排水中の成分はすべて水質基準値以下であった。

[0065] 比較例 1

実施例 1 で使用したヨウ素含有溶液に硫酸を加えて pH 2 にして、塩素ガスを吹き込み酸化したがヨウ素結晶は析出せず、褐色の溶液になるだけでヨウ素を回収することはできなかった。

[0066] 比較例 2

実施例 2 で使用したヨウ素含有懸濁液に硫酸を加えて pH 2 にして、塩素ガスを吹き込み酸化したがヨウ素結晶は析出せず、懸濁液に変化もなく、ヨウ素を回収することはできなかった。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明によれば、ヨウ素やヨウ素化合物を含有する液体、懸濁液、固体のヨウ素含有原料から、その形態を問わず、経済的に回収することができる。

符号の説明

- | | |
|--------------------------|----------------|
| [0068] 1 … ヨウ素含有固形物または泥漿 | 2 1 … 廃液 |
| 2 … ヨウ素含有溶液 | 2 2 … 熔融容器 |
| 3 … 水 | 2 3 … 固化容器 |
| 4 … 粉碎機 | 2 4 … 水冷却容器 |
| 5 … 混合槽 | 2 5 … 遠心分離機 |
| 6 … 噴霧装置 | 2 6 … 反応設備 |
| 7 … 空気 | 2 7 … 排水処理設備 |
| 8 … 燃料 | 2 8 … 排水 |
| 9 … 空気 | a … ヨウ素回収液 |
| 1 0 … 燃焼装置 | b 1 … ヨウ素結晶 |
| 1 1 … 水 | b 2 … ヨウ素結晶 |
| 1 2 … 燃焼炉 | c … 液体ヨウ素 |
| 1 3 … 急冷塔 | d … 含水不定形球状ヨウ素 |
| 1 4 … 吸収塔 | e … 金属ヨウ化物 |
| 1 5 … 還元剤 | |
| 1 6 … 排出ガス処理設備 | |

- 17 … 排出ガス
- 18 … 反応沈殿槽
- 19 … 酸性物質
- 20 … 酸化剤

以 上

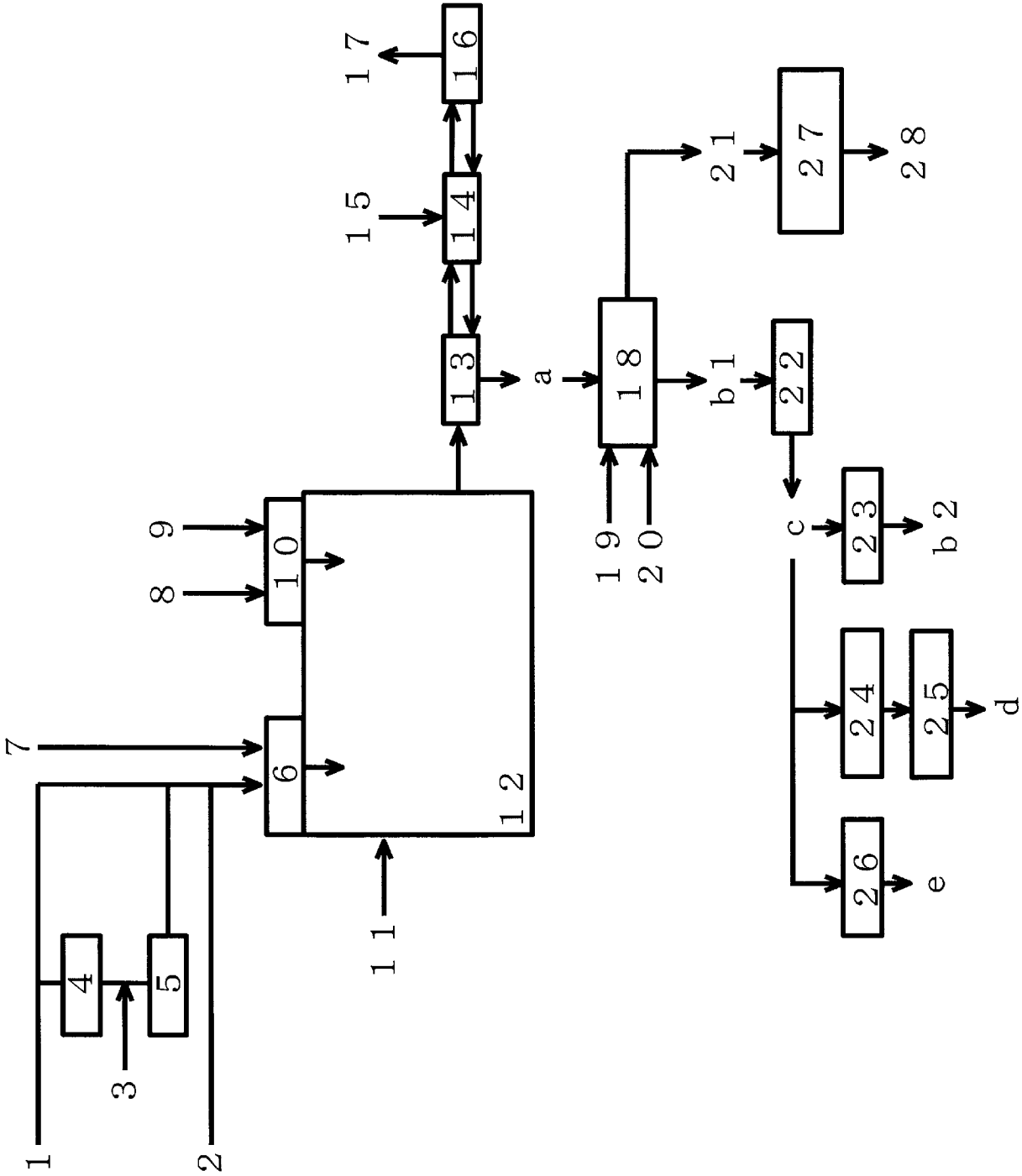
請求の範囲

- [請求項1] ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧し、空気量を調整して、ヨウ素化合物を生成するように燃焼した後、燃焼ガスを、還元剤を含む水溶液に溶解吸収させることを特徴とするヨウ素の回収方法。
- [請求項2] ヨウ素含有原料が、ヨウ素またはヨウ素化合物を含有する液体である請求項1記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項3] ヨウ素含有原料が、ヨウ素またはヨウ素化合物を含有する懸濁液であり、懸濁液中の固形分の粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項4] ヨウ素含有原料が、ヨウ素またはヨウ素化合物を含有する固体であり、固体の粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項5] 還元剤が、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ヒドラジンからなる群から選ばれる1種または2種以上である請求項1～4の何れかに記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項6] 燃焼炉内を負圧にするものである請求項1～5の何れかに記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項7] 溶解吸収後の水溶液のpHを酸性にした後、更に酸化剤を添加してヨウ素結晶を析出させる請求項1～6の何れかに記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項8] ヨウ素結晶をヨウ素の融点以上で熔融させ、比重差で不純物を分離して液体ヨウ素として回収するものである請求項7記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項9] 液体ヨウ素を、冷却して固体ヨウ素として回収するものである請求項8記載のヨウ素の回収方法。
- [請求項10] 液体ヨウ素を、水中に滴下して冷却した後、水を除去し、不定形球形状の固体ヨウ素として回収するものである請求項8記載のヨウ素の回収方法。

[請求項11] 液体ヨウ素を、金属水酸化物を含有する水溶液中にて冷却して金属ヨウ化物として回収するものである請求項8記載のヨウ素の回収方法。

[請求項12] ヨウ素含有原料を燃焼炉に噴霧する噴霧装置、
 空気量を調整可能な燃焼炉、
 還元剤を含む水溶液の貯留槽、
 を備え、燃焼炉で発生した燃焼ガスが貯留槽で溶解吸収されるように
 配置したことを特徴とするヨウ素の回収装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B7/13(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)

C01B7/13-7/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 54-13234 B1 (Harima Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 May 1979 (29.05.1979), claims; columns 1 to 4; examples 1, 2; figures & US 3992510 A claims; examples & DE 2510842 A & FR 2285338 A & NL 7504224 A	1-2, 5, 12 3-4, 6-11
A	JP 5134951 B2 (Nippoh Chemicals Co., Ltd.), 16 November 2012 (16.11.2012), entire text (Family: none)	1-12

☒ 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
08 April 2016 (08.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-157005 A (Godo Shigen Sangyo Co., Ltd.), 03 June 1994 (03.06.1994), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 1-167203 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 June 1989 (30.06.1989), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2002-201006 A (Daikin Industries, Ltd.), 16 July 2002 (16.07.2002), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 6-157008 A (Godo Shigen Sangyo Co., Ltd.), 03 June 1994 (03.06.1994), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2010-215469 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2006/118280 A1 (Nippoh Chemicals Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text & US 2009/0041655 A1 entire text & WO 2006/118280 A1 & EP 1878696 A1 & CN 101171202 A & KR 10-2008-0004576 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B7/13(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 (IPC))

Int.Cl. C01B7/13-7/14

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 54-13234 B1 (播磨化成工業株式会社) 1979.05.29, [特許請求の範囲]、第1欄～第4欄、実施例1、実施例2、[図] & US 3992510 A, Claims, Example & DE 2510842 A & FR 2285338 A & NL 7504224 A	1-2, 5, 12 3-4, 6-11
A	JP 5134951 B2 (日宝化学株式会社) 2012.11.16, 全文(ファミリーなし)	1-12
A	JP 6-157005 A (合同資源産業株式会社) 1994.06.03, 全文 (ファミリーなし)	1-12

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

08.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 1-167203 A (旭化成工業株式会社) 1989. 06. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-201006 A (ダイキン工業株式会社) 2002. 07. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 6-157008 A (合同資源産業株式会社) 1994. 06. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-215469 A (ダイキン工業株式会社) 2010. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2006/118280 A1 (日宝化学株式会社) 2006. 11. 09, 全文 & US 2009/0041655 A1, 全文 & WO 2006/118280 A1 & EP 1878696 A1 & CN 101171202 A & KR 10-2008-0004576 A	1-12