



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201700409 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105112201

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl. : C02F1/50 (2006.01) C02F1/76 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/30 日本 2015-092757

(71)申請人：奧璐佳璫股份有限公司 (日本) ORGANO CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：都司雅人 TSUJI, MASATO (JP)；大森千晴 OHMORI, CHIHARU (JP)；吉川浩
YOSHIKAWA, HIRO (JP)；染谷新太郎 SOMEYA, SHINTARO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

含有氨態氮的排放水之處理方法及氨態氮分解劑

METHOD OF TREATING AMMONIACAL NITROGEN-CONTAINING WASTEWATER AND
AMMONIACAL NITROGEN DECOMPOSING AGENT

(57)摘要

本發明提供一種含有氨態氮的排放水之處理方法，能以簡易方法處理含有氨態氮的排放水。一種含有氨態氮的排放水之處理方法，係使含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中存在溴系氧化劑、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」、及胺磺酸化合物，存在「溴系氧化劑、或溴化合物與氯系氧化劑之反應物、與胺磺酸化合物」之混合物或反應產物，或存在溴與胺磺酸化合物之混合物，或存在溴與胺磺酸化合物之反應產物。

The present invention provides a method of treating an ammoniacal nitrogen-containing wastewater that enables the ammoniacal nitrogen-containing wastewater to be treated via a simple process. Specifically disclosed is a method of treating an ammoniacal nitrogen-containing wastewater which comprises bringing the ammoniacal nitrogen-containing wastewater into contact with a sulfamic acid compound and either a bromine-based oxidizing agent or a reaction product of a bromine compound with a chlorine-based oxidizing agent, into contact with a mixture or a reaction product of a sulfamic acid compound with a bromine-based oxidizing agent or with a reaction product of a bromine compound and a chlorine-based oxidizing agent, or into contact with either a mixture of bromine and a sulfamic acid compound or a reaction product of bromine and a sulfamic acid compound.



201700409

【發明摘要】

申請日: 105.4.20

IPC分類: C02F1/50(2006.01)
C02F1/76(2006.01)

【中文發明名稱】

含有氨態氮的排放水之處理方法及氨態氮分解劑

【英文發明名稱】

METHOD OF TREATING AMMONIACAL NITROGEN-CONTAINING
WASTEWATER AND AMMONIACAL NITROGEN DECOMPOSING AGENT

【中文】

本發明提供一種含有氨態氮的排放水之處理方法，能以簡易方法處理含有氨態氮的排放水。一種含有氨態氮的排放水之處理方法，係使含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中存在溴系氧化劑、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」、及胺磺酸化合物，存在「溴系氧化劑、或溴化合物與氯系氧化劑之反應物、與胺磺酸化合物」之混合物或反應產物，或存在溴與胺磺酸化合物之混合物，或存在溴與胺磺酸化合物之反應產物。

【英文】

The present invention provides a method of treating an ammoniacal nitrogen-containing wastewater that enables the ammoniacal nitrogen-containing wastewater to be treated via a simple process. Specifically disclosed is a method of treating an ammoniacal nitrogen-containing wastewater which comprises bringing the ammoniacal nitrogen-containing wastewater into contact with a sulfamic acid compound and either a bromine-based oxidizing agent or a reaction product of a bromine compound with a chlorine-based oxidizing agent, into contact with a mixture or a reaction product of a sulfamic acid compound with a bromine-based oxidizing

agent or with a reaction product of a bromine compound and a chlorine-based oxidizing agent, or into contact with either a mixture of bromine and a sulfamic acid compound or a reaction product of bromine and a sulfamic acid compound.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有氨態氮的排放水之處理方法及氨態氮分解劑

【英文發明名稱】

METHOD OF TREATING AMMONIACAL NITROGEN-CONTAINING
WASTEWATER AND AMMONIACAL NITROGEN DECOMPOSING AGENT

【技術領域】

【0001】

本發明係關於用於處理含有氨態氮之污水等排放水之含有氨態氮的排放水之處理方法及氨態氮分解劑。

【先前技術】

【0002】

包括工廠排放水之事業場排放水、污水處理水等放流到公共用水域時，這些放流水適用依照水質污濁防止法的排放水基準。又，針對東京灣、伊勢灣、瀨戶內海的3個海域，以COD、氮、磷作為總量管制的對象。

【0003】

排放水之中，例如針對污水、水產加工工廠的排放水等，為了因應排放水基準及總量管制，放流前需消毒至成為大腸菌群數為3000個/mL以下，此外，希望氨態氮等成為排放水管制對象之成分之含量儘量減少。

【0004】

作為污水等的消毒劑，一般係使用次氯酸鹽等氯系氧化劑，於被處理水含有氨態氮時，氯系氧化劑會和氨態氮反應而生成氯胺，故有消毒效果不足的課

第1頁，共19頁(發明說明書)

題。於是最近有人提出使用溴系氧化劑作為消毒劑成分。如果消毒劑成分使用具有分解排放水所含之氨態氮之效果的成分，則可減輕後段之硝化脫氮等生物處理之負荷，從排放水處理之觀點可進行有利的處理。

【0005】

專利文獻1中，針對污水等排放水用消毒劑，揭示含有次溴酸或其鹽之消毒劑。又，專利文獻2中，就含有氨或銨離子之放流污水之消毒方法，揭示使用由1-溴-3-氯-5,5-二甲基乙內醯脲構成之固體消毒劑之消毒方法，此方法也可以應付雨天時污水之處理。

【0006】

但是專利文獻1記載之方法需要有用於獲得次溴酸或其鹽之溴化物鹽與次氯酸鹽之2種藥劑之貯留設備及使它們反應之反應裝置，設備會變得龐大。專利文獻2記載之方法，因為消毒劑是固體，需要溶解裝置，同樣，設備會變得龐大。又，專利文獻1、2記載之方法中，針對排放水、污水等所含之氨態氮之減少效果完全沒有記載。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特開2003-012425號公報

[專利文獻2]日本專利第4628132號公報

【發明內容】**【0008】**

[發明欲解決之課題]

本發明之目的在於提供能以簡易方法處理含有氨態氮的排放水之含有氨態氮的排放水之處理方法及氨態氮分解劑。

[解決課題之方式]

【0009】

本發明係一種含有氨態氮的排放水之處理方法，係在含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中，使溴系氧化劑、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應產物」，以及胺磺酸化合物存在。

【0010】

本發明係一種含有氨態氮的排放水之處理方法，係於含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中，使「溴系氧化劑、或溴化合物與氯系氧化劑之反應物、和胺磺酸化合物」的混合物或反應產物存在。

【0011】

本發明係一種含有氨態氮的排放水之處理方法，係於含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中使溴與胺磺酸化合物之混合物存在，或使溴與胺磺酸化合物之反應產物存在。

【0012】

前述含有氨態氮的排放水之處理方法中，宜於在前述含有氨態氮的排放水中使前述溴系氧化劑、或前述溴化合物與氯系氧化劑之反應物、以及前述胺磺酸化合物存在後，進一步將氨態氮已減少的處理水以逆滲透膜處理較佳。

【0013】

前述含有氨態氮的排放水之處理方法中，宜於在前述含有氨態氮的排放水中使「前述溴系氧化劑、或前述溴化合物與氯系氧化劑之反應物、和前述胺磺酸化合物」的混合物或反應產物存在後，進一步將氨態氮已減少的處理水以逆滲透膜處理較佳。

【0014】

前述含有氨態氮的排放水之處理方法中，宜於在前述含有氨態氮的排放水中使前述溴與胺磺酸化合物之混合物存在後或使前述溴與胺磺酸化合物之反應產物存在後，進一步將氨態氮已減少的處理水以逆滲透膜處理較佳。

【0015】

前述含有氨態氮的排放水之處理方法中，胺磺酸化合物之當量相對於溴之當量之比宜為0.5~1.5之範圍較佳。

【0016】

前述含有氨態氮的排放水之處理方法中，前述含有氨態氮的排放水中，有效氯濃度換算之有效鹵素之莫耳濃度相對於氨態氮之莫耳濃度之比宜為1.6以上較佳。

【0017】

前述含有氨態氮的排放水之處理方法中，前述含有氨態氮的排放水中，氨態氮之濃度宜為5mg/L以上較佳。

【0018】

本發明係一種氨態氮分解劑，係為了將含有氨態氮的排放水中之氨態氮分解，包括：溴系氧化劑、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」、以及胺磺酸化合物。

【0019】

本發明係一種氨態氮分解劑，係為了將含有氨態氮的排放水中之氨態氮分解，包括：「溴系氧化劑、或溴化合物與氯系氧化劑之反應物、與胺磺酸化合物」之混合物或反應產物。

【0020】

本發明係一種氨態氮分解劑，係爲了將含有氨態氮的排放水中之氨態氮分解，包括：溴與胺磺酸化合物之混合物，或溴與胺磺酸化合物之反應產物。

【0021】

前述氨態氮分解劑中，胺磺酸化合物之當量相對於溴之當量之比宜爲0.5~1.5之範圍較佳。

【0022】

前述氨態氮分解劑中，前述含有氨態氮的排放水中之氨態氮之濃度宜爲5 mg/L以上較佳。

[發明之效果]

【0023】

本發明能以簡易方法處理含有氨態氮的排放水。

【實施方式】**【0024】**

針對本發明之實施形態說明如下。本實施形態係實施本發明之一例，本發明並不限定於本實施形態。

【0025】

<含有氨態氮的排放水之處理方法>

本發明之實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，係使含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中存在「溴系氧化劑」與「胺磺酸化合物」之方法，或存在「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」與「胺磺酸化合物」之方法。藉此，據認爲能在含有氨態氮的排放水中生成安定化的次溴酸組成物。

【0026】

本發明之實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，係使含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中，存在為「溴系氧化劑與胺磺酸化合物之混合物」或「溴系氧化劑與胺磺酸化合物之反應產物」之安定化的次溴酸組成物方法，或存在為「溴化合物與氯系氧化劑之反應物和胺磺酸化合物之混合物」或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物和胺磺酸化合物之反應產物」之安定化之次溴酸組成物之方法。

【0027】

具體而言，本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，係使含有氨態氮的排放水中存在例如：「溴」、「氯化溴」、「次溴酸」或「溴化鈉與次氯酸之反應物」，以及「胺磺酸化合物」之方法。

【0028】

又，本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，係使含有氨態氮的排放水中，存在例如：為「溴與胺磺酸化合物之混合物」、「氯化溴與胺磺酸化合物之混合物」、或「溴化鈉與次氯酸之反應物和胺磺酸化合物之混合物」之安定化之次溴酸組成物之方法。又，本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，係使含有氨態氮的排放水中，存在例如為「溴與胺磺酸化合物之反應產物」、「氯化溴與胺磺酸化合物之反應產物」、或「溴化鈉與次氯酸之反應物和胺磺酸化合物之反應產物」之安定化之次溴酸組成物之方法。

【0029】

利用該等方法，能以良好效率分解含有氨態氮的排放水中之氨態氮，能以簡易方法處理含有氨態氮的排放水。該等方法能使用單一種類的處理劑處理含有氨態氮的排放水。又，作為消毒劑成分，係使用有大腸菌群數減少效果(消毒效果)以外尚有分解氨態氮之效果的成分，故能減輕後段之硝化脫氮等生物處理等的負荷，從排放水處理之觀點亦能進行有利的處理。

【0030】

為氯系氧化劑之次氯酸鈉會和含有氨態氮的排放水中之氨態氮反應而生成結合鹵素(氯胺)，氨態氮之分解性能大幅降低，但是上述安定化之次溴酸組成物可不經結合鹵素之生成而直接分解氨態氮，所以比起次氯酸鈉等氯系氧化劑，氨態氮之分解效果較高，據認為能進行更有效率的處理。又，上述安定化之次溴酸組成物因為含有胺磺酸化合物，比起次溴酸或其鹽，據認為氨態氮之分解效果較高。

【0031】

本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，例如可於含有氨態氮的排放水中利用輸藥泵浦等注入「溴系氧化劑」或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」、及「胺磺酸化合物」。「溴系氧化劑」或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」、及「胺磺酸化合物」可以分別添加到含有氨態氮的排放水，或也可原液彼此混合成混合物的形式後添加到含有氨態氮的排放水。

【0032】

又，例如：也可於含有氨態氮的排放水中利用輸藥泵浦等注入「溴系氧化劑與胺磺酸化合物之反應產物」、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物和胺磺酸化合物之反應產物」。

【0033】

「溴系氧化劑」或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」中，「胺磺酸化合物」之當量相對於「溴」之當量之比，或「胺磺酸化合物」之當量相對於「溴」之當量之比宜為0.1以上較佳，0.5~1.5之範圍更佳，1~1.5之範圍又更佳。在此，「胺磺酸化合物」之當量相對於「溴」之當量之比，係代表安定化之次溴酸組成物中之胺磺酸化合物含有率[重量%]除以胺磺酸化合物之分子量(胺磺酸化合物為胺磺酸時為97.1)而得之值，相對於安定化之次溴酸組成物中之含溴率[重量

第 7 頁，共 19 頁(發明說明書)

%]除以溴(Br_2)之分子量(159.8)而得之值之比。「胺磺酸化合物」之當量相對於「溴」之當量之比若未達0.1，有時無法獲得充分的氨態氮分解效果，若超過1.5，會有製造成本增加的情形。此當量之比若為0.5~1.5之範圍，更佳為0.7~1.5之範圍的話，能以良好效率分解氨態氮。又，若此當量之比為1以上，製劑之安定性良好。

【0034】

含有氨態氮的排放水中之有效鹵素濃度，按有效氯濃度換算宜為1~50mg/L較佳。若未達1mg/L，有時無法獲得充分的氨態氮分解效果，若多於50mg/L，可能引起配管等的腐蝕。

【0035】

有效氯濃度換算之有效鹵素之莫耳濃度(安定化之次溴酸組成物之添加莫耳濃度)相對於含有氨態氮的排放水中之氨態氮($\text{NH}_4\text{-N}$)之莫耳濃度之比宜為1.6以上較佳，2.0以上更佳。此比值愈大則氨態氮之減低效果愈高。

【0036】

溴系氧化劑可列舉溴(液體溴)、氯化溴、溴酸、溴酸鹽、次溴酸等。

【0037】

該等之中，使用溴之「溴與胺磺酸化合物(溴與胺磺酸化合物之混合物)」或「溴與胺磺酸化合物之反應產物」之製劑，比起「次氯酸與溴化合物與胺磺酸」之製劑及「氯化溴與胺磺酸」之製劑等，溴酸之副生較少，引起配管等金屬材料的腐蝕之可能性低，故較理想。

【0038】

亦即，本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，宜於含有氨態氮的排放水中使溴與胺磺酸化合物存在(使溴與胺磺酸化合物之混合物存在)較佳。又，宜於含有氨態氮的排放水中使溴與胺磺酸化合物之反應產物存在較佳。

【0039】

溴化合物可以列舉溴化鈉、溴化鉀、溴化鋰、溴化銨及氫溴酸等。該等之中，考量製劑成本等觀點，溴化鈉較佳。

【0040】

氯系氧化劑，例如：氯氣、二氧化氯、次氯酸或其鹽、亞氯酸或其鹽、氯酸或其鹽、過氯酸或其鹽、氯化異氰尿酸或其鹽等。該等之中，鹽可列舉：例如次氯酸鈉、次氯酸鉀等次氯酸鹼金屬鹽、次氯酸鈣、次氯酸鋇等次氯酸鹼土類金屬鹽、亞氯酸鈉、亞氯酸鉀等亞氯酸鹼金屬鹽、亞氯酸鋇等亞氯酸鹼土類金屬鹽、亞氯酸鎳等其他的亞氯酸金屬鹽、氯酸銨、氯酸鈉、氯酸鉀等氯酸鹼金屬鹽、氯酸鈣、氯酸鋇等氯酸鹼土類金屬鹽等。該等氯系氧化劑可以單獨使用1種也可組合使用2種以上。考慮操作性等觀點，宜使用次氯酸鈉作為氯系氧化劑較佳。

【0041】

胺磺酸化合物係以下通式(1)表示之化合物。



(式中，R獨立地為氫原子或碳數1~8之烷基。)

【0042】

胺磺酸化合物可列舉例如：2個R基的兩者皆為氫原子之胺磺酸(醯胺硫酸)，除此以外，可列舉N-甲基胺磺酸、N-乙基胺磺酸、N-丙基胺磺酸、N-異丙基胺磺酸、N-丁基胺磺酸等2個R基中的一者為氫原子，另一者為碳數1~8之烷基之胺磺酸化合物；N,N-二甲基胺磺酸、N,N-二乙基胺磺酸、N,N-二丙基胺磺酸、N,N-二丁基胺磺酸、N-甲基-N-乙基胺磺酸、N-甲基-N-丙基胺磺酸等2個R基的兩者為碳數1~8之烷基之胺磺酸化合物；N-苯基胺磺酸等2個R基中的一者為氫原子，另一者為碳數6~10之芳基之胺磺酸化合物；或該等之鹽等。胺磺酸鹽可列舉例

第9頁，共19頁(發明說明書)

如：鈉鹽、鉀鹽等鹼金屬鹽、鈣鹽、鋇鹽、鋇鹽等鹼土類金屬鹽、錳鹽、銅鹽、鋅鹽、鐵鹽、鈷鹽、鎳鹽等其他金屬鹽、銨鹽及胍鹽等。胺磺酸化合物及該等之鹽可以單獨使用1種也可組合使用2種以上。考量環境負荷等觀點，使用胺磺酸(醯胺硫酸)作為胺磺酸化合物較佳。

【0043】

本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法中，也可進一步使鹼存在。鹼可以列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等氫氧化鹼等。考量低溫時之製品安定性等觀點，亦可以併用氫氧化鈉與氫氧化鉀。又，鹼也可不是固體而是水溶液的形式。

【0044】

本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法中，為處理對象之含有氨態氮的排放水之pH宜為3~10之範圍較佳，4~9之範圍更佳。處理對象之含有氨態氮的排放水之pH若未達3，次溴酸容易以溴氣的形式揮發，氨態氮之分解效果有降低的情形，若超過10，氨態氮容易以氨氣的形式揮發並除去，利用本發明獲致之處理之有效性會有降低的情形。

【0045】

成為本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法之處理對象之含有氨態氮的排放水，例如包括水產加工工廠等工廠排放水之事業場排放水、污水等。作為處理對象之含有氨態氮的排放水中之氨態氮之濃度，例如：5mg/L以上較佳，5mg/L~500mg/L之範圍更佳。依照本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，可適用在含5mg/L以上之較多氨態氮之污水等的處理。即使是對於含5mg/L以上之較多氨態氮之污水等，仍可發揮大腸菌群數之減少效果以及將含有氨態氮的排放水所含之氨態氮分解之效果。尤其，當含氨態氮之排放水以逆滲透膜處理時，排放水之pH若高，則游離氨會穿過逆滲透膜而滲漏到透過水中，成為問題。關於此點，若如本實施形態之含有氨態氮的排放水之處理方法，在含有

氨態氮的排放水中添加安定化的次溴酸組成物並分解氨態氮後，以逆滲透膜處理氨態氮已減少的處理水，則能抑制透過水中有游離氨滲漏的問題，較為理想。

【0046】**<氨態氮分解劑>**

本實施形態之氨態氮分解劑含有「溴系氧化劑」或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」，以及「胺磺酸化合物」，也可以更含有鹼。

【0047】

又，本實施形態之氨態氮分解劑含有「溴系氧化劑與胺磺酸化合物之混合物」、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物和胺磺酸化合物之混合物」，也可以更含有鹼。又，本實施形態之氨態氮分解劑含有「溴系氧化劑與胺磺酸化合物之反應產物」、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物和胺磺酸化合物之反應產物」，也可以更含有鹼。

【0048】

針對溴系氧化劑、溴化合物、氯系氧化劑及胺磺酸化合物如上述。

【0049】

作為本實施形態之氨態氮分解劑，考量對於配管等金屬材料的腐蝕性低，溴酸之副生少等觀點，宜含有溴與胺磺酸化合物(含有溴與胺磺酸化合物之混合物)例如：含有溴與胺磺酸化合物與鹼與水之混合物，或含有溴與胺磺酸化合物之反應產物，例如：溴與胺磺酸化合物之反應產物、鹼、和水之混合物較佳。

【0050】

本實施形態之氨態氮分解劑相較於次氯酸鈉等氯系氧化劑，可不經生成結合鹵素而直接分解氨態氮，故據認為氨態氮之分解效果高。又，本實施形態之氨態氮分解劑含有胺磺酸化合物，故據認為相較於次溴酸或其鹽，氨態氮之分解效果較高。

【0051】

氨態氮分解劑之pH例如超過13.0，超過13.2更佳。氨態氮分解劑之pH若為13.0以下，有時分解劑中之有效鹵素會變得不安定。

【0052】

氨態氮分解劑中之溴酸濃度宜低於5mg/kg較佳。氨態氮分解劑中之溴酸濃度若為5mg/kg以上，處理水之溴酸離子之濃度有時會變高。

【0053】**<氨態氮分解劑之製造方法>**

本實施形態之氨態氮分解劑可藉由將溴系氧化劑與胺磺酸化合物混合，或將溴化合物與氯系氧化劑之反應物與胺磺酸化合物混合而獲得，也可以更混合鹼。

【0054】

作為含有溴與胺磺酸化合物之氨態氮分解劑、或含有溴與胺磺酸化合物之反應產物之氨態氮分解劑之製造方法，宜包括以下步驟：將溴於鈍性氣體環境下添加到含有水、鹼及胺磺酸化合物之混合液中並使其反應之步驟，或將溴於鈍性氣體環境下添加到含有水、鹼及胺磺酸化合物之混合液之步驟。藉由於鈍性氣體環境下添加並使其反應，或於鈍性氣體環境下添加，分解劑中之溴酸離子濃度會減低。

【0055】

使用之鈍性氣體無限定，但從製造等方面，宜為氮氣及氬氣中之至少一者較理想，尤其從製造成本等方面，氮氣為較佳。

【0056】

溴添加時，反應器內之氧濃度宜為6體積%以下較佳，4體積%以下更佳，2體積%以下又更理想，1體積%以下尤佳。溴反應時，反應器內之氧濃度若超過6體積%，有時反應系內之溴酸之生成量會增加。

【0057】

溴之添加率相對於分解劑全體量宜為25重量%以下較佳，1重量%以上20重量%以下更佳。溴之添加率若相對於分解劑全體量超過25重量%，有時反應系內之溴酸生成量會增加。若未達1重量%，氨態氮之分解效果有時不佳。

【0058】

溴添加時，反應溫度宜控制在0°C以上25°C以下之範圍較佳，考量製造成本等方面，控制在0°C以上15°C以下之範圍內更佳。溴添加時之反應溫度若超過25°C，反應系內之溴酸生成量會有增加的情形，若未達0°C，有時會凍結。

[實施例]

【0059】

以下舉實施例及比較例對於本發明更具體詳細說明，但本發明不限於以下實施例。

【0060】

<組成物之製備>

實施例使用之安定化之次溴酸組成物A、B、C-1、C-2、C-3、C-4及次溴酸鹽組成物D如下。

【0061】

[安定化次溴酸組成物A之製備]

於氮氣環境下，將液體溴：16.9重量%(wt%)、胺磺酸：10.7重量%、氫氧化鈉：12.9重量%、氫氧化鉀：3.94重量%、水：剩餘分量混合，並製備為組成物。

組成物之pH為14，含溴率為16.9重量%。安定化之次溴酸組成物A之詳細製備方法如下。

【0062】

以維持反應容器內之氧濃度為1體積%之方式，於邊以質流控制器控制流量邊連續注入並封入氮氣之2L之4口燒瓶中加入1436g之水、361g之氫氧化鈉，混合後再加入300g之胺磺酸並混合，之後維持使反應液之溫度冷卻成為0~15°C的狀態，加入473g之液體溴並加入48重量%氫氧化鉀溶液230g，獲得按相對於組成物全體量之重量比計，胺磺酸為10.7%、溴為16.9%，胺磺酸之當量相對於溴之當量之比為1.04之目的之安定化之次溴酸組成物A。利用玻璃電極法測定生成的溶液之pH，結果為14。產生之溶液之含溴率，於將溴利用碘化鉀轉換為碘後使用硫代硫酸鈉以氧化還原滴定之方法測定的結果為16.9重量%，為理論含有率(16.9重量%)之100.0%。又，溴反應時，反應容器內之氧濃度使用JIKCO(股)公司製之「oxygen monitor JKO-02 LJDII」測定。又，溴酸濃度未達5mg/kg。

【0063】

又，pH之測定依以下條件進行。

電極類型：玻璃電極式

pH測定計：東亞DKK公司製，IOL-30型

電極校正：以關東化學公司製中性磷酸鹽pH(6.86)標準液(第2種)、同公司製硼酸鹽pH(9.18)標準液(第2種)進行2點校正

測定溫度：25°C

測定值：將電極浸入測定液，令安定後之值為測定值，測定3次求平均值

【0064】

[安定化之次溴酸組成物B之製備]

依國際專利申請案公開第03/093171號之記載內容，製備安定化之次溴酸組成物B。安定化之次溴酸組成物B為含有液體溴、胺磺酸鹽、氫氧化鈉之組成物。安定化之次溴酸組成物B之pH為14、含溴率為16.1重量%、胺磺酸之當量相對於溴之當量之比為1.45。

【0065】

[安定化之次溴酸組成物C-1、C-2、C-3、C-4之製備]

為依據日本特表平11-506139號公報之記載內容，以下列程序製作的組成物。組成物之pH為14，含溴率為11.3重量%。

(1) 於表1所示重量份之純水加入40重量%溴化鈉水溶液之混合液27.0g並攪拌。

(2) 於(1)之溶液加入12重量%次氯酸鈉溶液41.7g並攪拌。

(3) 製作由56.0g之純水、26.0g之胺磺酸、18.0g之氫氧化鈉組成之安定化水溶液。

(4) 於(2)之溶液邊攪拌邊加入恰為表1所示重量份之(3)之安定化溶液，獲得目的之安定化之次溴酸組成物C-1、C-2、C-3、C-4。

【0066】

【表1】

	組成物	安定化之次溴酸組成物C-1	安定化之次溴酸組成物C-2	安定化之次溴酸組成物C-3	安定化之次溴酸組成物C-4
組成物 100g中之 摻合組成(g)	純水	28.7	23.5	18.2	13.0
	40重量%溴化鈉 水溶液	27.0	27.0	27.0	27.0
	12%次氯酸鈉	41.7	41.7	41.7	41.7
	安定化水溶液	2.6	7.8	13.1	18.3
	組成物之pH	13	13	13	13
	組成物之含溴率[%]	11.3	11.3	11.3	11.3
	胺磺酸之當量相對於溴之當量之比	0.1	0.3	0.5	0.7

【0067】

又，例如安定化次溴酸組成物C-1中，胺磺酸之當量相對於溴之當量之比係依下式算出。

胺磺酸之當量相對於溴之當量之比 $= (2.6 \times 0.26 / 97.1) / (11.3 / 159.8) = 0.1$

【0068】

[次溴酸鹽組成物D之製備]

依下列程序製作之組成物。次溴酸鹽組成物D之pH為12，含溴率為11.3重量%。

(1) 於31.3g之純水加入40重量%溴化鈉水溶液之混合液27.0g並攪拌。

(2) 於(1)之溶液加入12重量%次氯酸鈉溶液41.7g並攪拌，獲得目的之次溴酸鹽組成物D。

【0069】

<實施例1~3、比較例1、2>

利用在以活性碳去除了殘氯之相模原市水溶解氯化銨使氨態氮(NH₄-N)之濃度成爲7.8mg-N/L(0.56mmol/L)的水溶液，以作爲模擬排放水。製備之模擬排放水之pH爲7.2。於製備之模擬排放水添加安定化之次溴酸組成物A(實施例1-1)、安定化之次溴酸組成物B(實施例2)、安定化之次溴酸組成物C-1、C-2、C-3、C-4(實施例3-1、3-2、3-3、3-4)、次溴酸鹽組成物D(比較例1)、或次氯酸鈉(比較例2)，以使有效鹵素成爲10mg/L asCl₂，或添加安定化次溴酸組成物A，以使有效鹵素成爲1mg/L asCl₂(實施例1-2)。邊將試驗液以數位攪拌器以500rpm攪拌邊測定氨態氮(NH₄-N)濃度之經時變化(10分鐘後，30分鐘後)。30分鐘後測定試驗水之總鹵素濃度。結果示於表2。

【0070】

又，總鹵素濃度(有效氯換算濃度)依下列程序測定。

【0071】

有效鹵素濃度，係將試樣稀釋，以HACH公司之多項目水質分析計DR/4000(測定項目爲「全氯」、有效氯測定法(DPD(二乙基-對苯二胺)法)測得之值(mg/L

asCl₂)。又，在此所指之有效鹵素係依有效氯測定法(DPD法)測得之值。從有效氯濃度可以算出氯換算之有效鹵素濃度即有效溴濃度(mg/L asCl₂)，能以利用有效氯測定法(DPD法)所得之測定值乘以2.25(159.8(g/mol)/70.9(g/mol))而得之值計算(氯(Cl₂)之分子量設為70.9(g/mol)，溴(Br₂)之分子量設為159.8(g/mol))。

【0072】

氨態氮(NH₄-N)濃度(mg/L asN)係依照共立理化學研究所(股)公司之packtest(銨態氮，型式WAK-NH₄)，使用JIS K 0102 42.2之靛酚藍吸光光度法之發色原理進行測定。

【0073】

【表2】

		實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 2	實施例 3-1	實施例 3-2	實施例 3-3	實施例 3-4	比較例 1	比較例 2
添加藥劑		安定化之次溴酸組成物A	安定化之次溴酸組成物A	安定化之次溴酸組成物B	安定化之次溴酸組成物C-1	安定化之次溴酸組成物C-2	安定化之次溴酸組成物C-3	安定化之次溴酸組成物C-4	次溴酸鹽組成物D	次溴酸鈉
添加濃度[mg/L as Cl ₂]		10	1	10	10	10	10	10	10	10
胺磺酸之當量相對於溴之當量之比		1.04	1.04	1.45	0.10	0.30	0.50	0.70	0	-
模擬排放水中之NH ₄ -N濃度 [mg/L]	處理前	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
	10分鐘後	3.0	3.9	2.9	4.3	3.5	3.1	3.1	5.8	7.4
	30分鐘後	2.5	3.6	2.5	3.8	3.4	3.0	2.6	5.6	7.2
模擬排放水中之總鹵素濃度 [mg/L as Cl ₂]	30分鐘後	3.7	0.9	3.8	2.7	2.6	2.8	3.4	2.3	7.8

【0074】

表2中，由比較例2可知次氯酸鈉幾乎無法分解氨態氮。其理由據認為是：次氯酸鈉和排放水中之氨態氮反應而生成結合鹵素(氯胺)，氨態氮之分解性能大幅降低所致。又，由比較例1可知即使使用次溴酸鹽也無法充分地分解氨態氮。如實施例1~3所示，若使用含有胺磺酸之安定化次溴酸組成物，能更有效地分解氨態氮，且胺磺酸之當量相對於溴之當量之比愈大，氨態氮之減少效果也愈高。尤其，安定化之次溴酸組成物中，胺磺酸化合物之當量相對於溴之當量之比為

0.50(實施例3-3)或0.70(實施例3-4)以上時，氨態氮之減少效果顯著變高。又，從實施例1-2與比較例1、2之比較可知：安定化之次溴酸組成物A即使是較少添加濃度，氨態氮之分解效果仍高。

【0075】

<實施例1-3~1-7>

利用在以活性碳去除了殘氯之相模原市水溶解氯化銨使氨態氮($\text{NH}_4\text{-N}$)之濃度成爲7.8mg-N/L(0.56mmol/L)的水溶液，以作爲模擬排放水。製備之模擬排放水之pH爲7.2。於製備之模擬排放水添加安定化之次溴酸組成物A(實施例1-3~1-7)，使有效鹵素成爲15mg/L as Cl_2 (0.21mmol/L)(實施例1-3)、40mg/L as Cl_2 (0.56mmol/L)(實施例1-4)、61mg/L as Cl_2 (0.87mmol/L)(實施例1-5)、79mg/L as Cl_2 (1.11mmol/L)(實施例1-6)、99mg/L as Cl_2 (1.40mmol/L)(實施例1-7)。邊將試驗液以數位攪拌器以500rpm攪拌邊測定氨態氮($\text{NH}_4\text{-N}$)濃度之經時變化(10分鐘後，30分鐘後)。30分鐘後測定試驗水之總鹵素濃度。結果示於表3。又，依前述方法測定總鹵素濃度(有效氯換算濃度)、氨態氮($\text{NH}_4\text{-N}$)濃度(mg/L asN)。

【0076】

於表3，可知：有效氯濃度換算之有效鹵素之莫耳濃度(安定化之次溴酸組成物之添加莫耳濃度)相對於處理前之模擬排放水中之氨態氮($\text{NH}_4\text{-N}$)之莫耳濃度(0.56mmol/L)之比愈大，則氨態氮之減少效果也愈高。尤其可知：有效氯濃度換算之有效鹵素之莫耳濃度(安定化之次溴酸組成物之添加莫耳濃度)相對於模擬排放水中之氨態氮($\text{NH}_4\text{-N}$)之莫耳濃度之比爲1.6(實施例1-5)以上時，氨態氮大致能完全分解。

【0077】

【表3】

		實施例 1-3	實施例 1-4	實施例 1-5	實施例 1-6	實施例 1-7
添加藥劑		安定化之次溴酸組成物A				
添加藥劑濃度	[mg/L as Cl ₂]	15	40	61	79	99
	[mmol/L as Cl ₂]	0.21	0.56	0.87	1.11	1.40
模擬排放水中之 NH ₄ -N濃度	[mg/L]	7.8				
	[mmol/L]	0.56				
添加藥劑濃度相對於模擬 排放水中之NH ₄ -N莫耳濃度之比		0.4	1.0	1.6	2.0	2.5
模擬排放水中之 NH ₄ -N濃度 [mg/L]	處理前	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
	10分鐘後	2.9	2.3	0.9	0	0
	30分鐘後	2.5	2.2	0.8	0	0
模擬排放水中之 總鹵素濃度 [mg/L as Cl ₂]	30分鐘後	3.9	4.4	4.5	14.5	32.0

【0078】

<實施例4>

使用表4記載之水質即含氨態氮之污水，實施安定化之次溴酸組成物之氨態氮分解性能及消毒性能之評價試驗。於300mL燒杯內加入藥劑(安定化次溴酸組成物A)，以使有效鹵素成爲5mg/L asCl₂，以數位攪拌器以250rpm攪拌。於藥劑添加過後3分鐘後，收集預定量的經處理的水，測定氨態氮(NH₄-N)濃度，並爲了使有效氯失活，添加硫代硫酸鈉，之後以Petrifilm CC板測定大腸菌群數。

【0079】

【表4】

分析項目	測定值(添加藥劑前)	測定值(添加藥劑3分鐘後)
NH ₄ -N濃度 [mg/L]	15	5
大腸菌群數 [個/mL]	100,000	43

【0080】

由表4可確認：安定化之次溴酸組成物即使是對於含較多氨態氮之污水等，仍可發揮大腸菌群數之減少效果及分解氨態氮之效果。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種含有氨態氮的排放水之處理方法，其特徵為：
使含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中存在溴系氧化劑、或「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」，以及胺磺酸化合物。

【第2項】

一種含有氨態氮的排放水之處理方法，其特徵為：
使含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中存在「溴系氧化劑、或溴化合物與氯系氧化劑之反應物、以及胺磺酸化合物」的混合物或反應產物。

【第3項】

一種含有氨態氮的排放水之處理方法，其特徵為：
使含有氨態氮之含有氨態氮的排放水中存在溴與胺磺酸化合物之混合物，或存在溴與胺磺酸化合物之反應產物。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之含有氨態氮的排放水之處理方法，其中，使該含有氨態氮的排放水中存在該溴系氧化劑、或該「溴化合物與氯系氧化劑之反應物」、及該胺磺酸化合物後，將氨態氮已減少之處理水進一步以逆滲透膜處理。

【第5項】

如申請專利範圍第2項之含有氨態氮的排放水之處理方法，其中，使該含有氨態氮的排放水中存在「該溴系氧化劑、或該溴化合物與氯系氧化劑之反應物、與該胺磺酸化合物」之混合物或反應產物後，將氨態氮已減少之處理水進一步以逆滲透膜處理。

【第6項】

如申請專利範圍第3項之含有氨態氮的排放水之處理方法，其中，使該含有氨態氮的排放水中存在該溴與胺磺酸化合物之混合物後或存在該溴與胺磺酸化合物之反應產物後，將氨態氮已減少之處理水進一步以逆滲透膜處理。

【第7項】

如申請專利範圍第1至6項中任一項之含有氨態氮的排放水之處理方法，其中，胺磺酸化合物之當量相對於溴之當量之比為0.5~1.5之範圍。

【第8項】

如申請專利範圍第1至6項中任一項之含有氨態氮的排放水之處理方法，其中，有效氯濃度換算之有效鹵素之莫耳濃度相對於該含有氨態氮的排放水中之氨態氮之莫耳濃度之比為1.6以上。

【第9項】

如申請專利範圍第1至6項中任一項之含有氨態氮的排放水之處理方法，其中，該含有氨態氮的排放水中之氨態氮之濃度為5mg/L以上。

【第10項】

一種氨態氮分解劑，係為了將含有氨態氮的排放水中之氨態氮分解；其特徵為含有：
溴系氧化劑、或溴化合物與氯系氧化劑之反應物，及胺磺酸化合物。

【第11項】

一種氨態氮分解劑，係為了將含有氨態氮的排放水中之氨態氮分解，其特徵為含有：
「溴系氧化劑、或溴化合物與氯系氧化劑之反應物、以及胺磺酸化合物」之混合物或反應產物。

【第12項】

一種氨態氮分解劑，係為了將含有氨態氮的排放水中之氨態氮分解，

其特徵為含有：

溴與胺磺酸化合物之混合物、或溴與胺磺酸化合物之反應產物。

【第13項】

如申請專利範圍第10至12項中任一項之氨態氮分解劑，其中，胺磺酸化合物之當量相對於溴之當量之比為0.5~1.5之範圍。

【第14項】

如申請專利範圍第10至12項中任一項之氨態氮分解劑，其中，該含有氨態氮的排放水中之氨態氮之濃度為5mg/L以上。