

(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
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065222 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/44 (2006.01) B01D 61/48 (2006.01)
B01D 61/26 (2006.01) C02F 1/04 (2006.01)
B01D 61/28 (2006.01) C02F 1/469 (2006.01)
B01D 61/46 (2006.01) G21F 9/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069932
 - (22) 国際出願日: 2010年11月9日(09.11.2010)
 - (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 2009-267692 2009年11月25日(25.11.2009) JP
 - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: および
 - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小森 英之(KOMORI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 織田 信博(ORITA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7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10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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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))

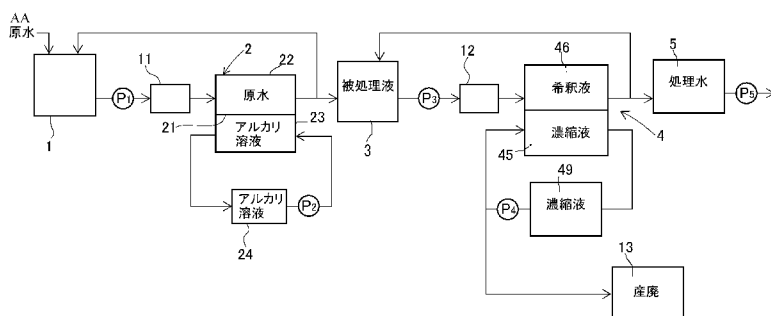
[続葉有]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR TREATING NITROGEN COMPOUND-CONTAINING ACIDIC SOLUTIONS

(54) 発明の名称: 窒素化合物含有酸性液の処理装置および処理方法

[図1]

Fig. 1



AA, 22... RAW WATER
 23, 24... ALKALINE SOLUTION
 3... LIQUID TO BE TREATED
 45, 49... CONCENTRATED SOLUTION
 46... DILUTED SOLUTION
 13... INDUSTRIAL WASTE
 5... TREATED WATER

(57) Abstract: Disclosed is a device for efficiently and economically treating nitrogen compound-containing acidic solutions, such as monoethanolamine-containing dilute hydrochloric acid waste water which is discharged during the regeneration of condensate desalination devices used in nuclear power plants and thermal power plants. Nitrogen compound-containing acidic solutions are passed through the raw water chamber (22) of a neutralization dialysis device (2) in which the raw water chamber (22) and an alkaline solution chamber (23) are separated by an anion exchange film (21). After the acidic solution is neutralized and desalinated by an alkaline solution which is passed through the alkaline solution chamber (23), the nitrogen compounds in the neutralized-desalinated treated solution are concentrated by an electric deionization device (4). The neutralization and dialysis treatment, which uses the anion exchange film (21) and the alkaline solution, can neutralize and desalinate nitrogen-compound containing acidic solutions, and the nitrogen compounds can be efficiently separated and concentrated in the neutralized-desalinated treated solution.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/065222 A1



原子力発電所や火力発電所の復水脱塩装置の再生時に排出されるモノエタノールアミン含有希塩酸廃液等の窒素化合物含有酸性液が効率的かつ経済的に処理される。アニオン交換膜 21 によって原水室 22 とアルカリ溶液室 23 とに隔てられた中和透析装置 2 の原水室 22 に窒素化合物含有酸性液を通水すると共に、アルカリ溶液室 23 にアルカリ溶液を通水して該酸性液を中和および脱塩した後、中和脱塩処理液中の窒素化合物を電気脱イオン装置 4 で濃縮する。アニオン交換膜 21 およびアルカリ溶液を用いた中和透析処理で、窒素化合物含有酸性液の中和と脱塩を行うことができ、得られた中和脱塩処理液から窒素化合物を効率的に分離濃縮することができる。

明 細 書

発明の名称：窒素化合物含有酸性液の処理装置および処理方法 技術分野

[0001] 本発明は、窒素化合物を有する酸性液から、効率的に窒素化合物を分離して濃縮する処理装置と方法に関する。詳しくは原子力発電所や火力発電所の復水脱塩装置の再生時に排出されるモノエタノールアミン含有希塩酸廃液等の窒素化合物含有酸性液から、モノエタノールアミン等の窒素化合物を効率的に分離濃縮する処理装置および処理方法に関する。

背景技術

[0002] 原子力発電や火力発電の復水工程では、モノエタノールアミン（MEA）などのアミン類が蒸気生成ラインの防食剤として用いられている。通常、これらのアミン類は、ライン中に設けられた復水脱塩装置（以下「コンデミ」と称す場合がある。）のカチオン交換樹脂に捕捉され、復水脱塩装置の再生の際に再生廃液に含まれて排出される。排出されたアミン類は、COD源や富栄養化源となって河川や湖沼を汚染するため、これを処理する必要がある。

[0003] 従来、モノエタノールアミンの処理方法として、電気分解（例えば、特許文献1）、生物処理、活性炭吸着、又は湿式酸化（触媒分解、熱分解）による方法が提案されているが、いずれも、反応速度が遅い、処理エネルギーコストが過大である、などの問題がある。

[0004] 特許文献2、3では、貴金属担持触媒を用いてアミン化合物を接触酸化処理しているが、アミン濃度が高い場合は触媒の劣化速度も速くなり、触媒の交換頻度が増す上に、酸化剤の添加コストも莫大となり、非経済的である。また、加温下で反応させるため、加熱エネルギーコストも問題となる。

[0005] 特許文献4では、アルカノールアミン含有酸性廃液を中和せずにそのまま減圧蒸留濃縮しているが、濃縮により腐食性が増すため、高価な防食処理を施した濃縮装置が必要となる。一般に、液中のCl⁻濃度が5%を超えると、

多くの材料は、耐腐食性を維持し得ず、例えばフェライト系ステンレス 25 Cr は Cl^- 濃度 5% 以下では使用できるが、5% を超えると使用することができない（装置材料耐食表：化学工業社出版）。

[0006] 特許文献 5 では、陰イオン交換膜を用いた電気透析処理で Cl^- を除去した後、湿式触媒処理でモノエタノールアミン以外の含有物質を分解処理し、その後モノエタノールアミンを回収しているが、電気透析のコストも触媒処理のコストも莫大となるため非経済的である。特に、コンデミ再生廃液中には、イオン交換樹脂の再生に用いられた多量の塩酸が共存することにより、次のような問題がある。即ち、 H^+ イオンとその他カチオン成分（モノエタノールアミン、アンモニア、ヒドラジンなど）ではモル電気伝導率の関係から、当量として同等であっても、電気透析で移動する移動量は H^+ イオンが圧倒的に多い（例えば、25°C の水溶液中の無限希釈におけるモル伝導率 λ^∞ は、 H^+ : 349.8 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$ 、 NH_4^+ : 73.5 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$ ）。従って、このコンデミ再生廃液の処理においては、単に電気透析を用いても、 H^+ イオンの移動ばかりに電力が消費され、エネルギーコストが過大になり、極めて非効率的である。

[0007] また、特許文献 6 では、廃酸から酸を除去回収するために、イオン交換膜を用いた電気透析が用いられているが、膜面積が過大になる上に、原理的に廃酸よりも高濃度な酸を得ることができず、また、水の浸透により透析廃液量のほうが原液より増大する、透析廃液の中にも廃酸が混入する、などといった制約や欠点がある。

[0008] 特許文献 7 では、有機アミン含有再生廃液の処理に当たり、この廃液を加熱して水分を蒸発させ、得られた濃縮液から有機アミンを気化させているが、この廃液からの水分の蒸発に多大な熱エネルギーが必要となる上に、濃縮により Cl^- イオン濃度が非常に高くなるために、装置への腐食の影響が懸念される。また、アルカリを添加して中和した後加熱蒸発させる場合には、 NaOH 等のアルカリの添加で塩類濃度が高くなり、塩の析出のためにメンテナンス頻度が高くなることが懸念される。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平9-239371号公報
特許文献2：特許第3739452号公報
特許文献3：特許第3568298号公報
特許文献4：特許第3083504号公報
特許文献5：特開2005-66544号公報
特許文献6：特開2007-7655号公報
特許文献7：特開平9-314128号公報

- [0010] 以上のように、従来、コンデミの再生時に排出されるモノエタノールアミン含有希塩酸廃液等の窒素化合物含有酸性液を効率的かつ経済的に処理することができる技術は提供されておらず、その開発が望まれている。

即ち、窒素化合物含有酸性液を直接電気透析に供しても、極めて非効率であり、電気透析の前処理として、窒素化合物含有酸性液を中和すると共にCl⁻イオンだけを効果的に除去できる手法が望まれる。また、中和に当たり、液量や総イオン量を増加させることがなく、Cl⁻イオンの除去手段としても、濃縮による腐食性の増大の問題があることから、腐食性を増大させることのない技術が望まれる。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、コンデミの再生時に排出されるモノエタノールアミン含有希塩酸廃液等の窒素化合物含有酸性液を効率的かつ経済的に処理する装置と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

- [0012] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アニオン交換膜およびアルカリ溶液を用いた中和透析処理で、窒素化合物含有酸性液の中和と脱塩を行うことができ、得られた中和脱塩処理液から窒素化合物を効率的に

分離濃縮することが可能となることを見出した。

- [0013] 本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。
- [0014] 第1態様の窒素化合物含有酸性液の処理装置は、窒素化合物を含有する酸性液の処理装置であって、アニオン交換膜によって一方の室と他方の室とに隔てられた前記一方の室に該酸性液を通水すると共に、前記他方の室にアルカリ溶液を通水して該酸性液を中和および脱塩する中和脱塩装置と、該中和脱塩装置で中和および脱塩された中和脱塩処理液中の窒素化合物を濃縮する濃縮装置とを有することを特徴とする。
- [0015] 第2態様の窒素化合物含有酸性液の処理装置は、第1態様において、前記濃縮装置が、蒸留濃縮装置、電気脱イオン装置および電気透析装置のいずれかであることを特徴とする。
- [0016] 第3態様の窒素化合物含有酸性液の処理装置は、第2態様において、前記濃縮装置が電気脱イオン装置又は電気透析装置であり、該電気脱イオン装置又は電気透析装置の陽極室に通水される陽極水が酸化性の物質又は陽極酸化されて酸化性となる物質を含まないことを特徴とする。
- [0017] 第4態様の窒素化合物含有酸性液の処理装置は、第1ないし3のいずれか1態様において、前記中和脱塩処理液のpHが5～9であることを特徴とする。
- [0018] 第5態様の窒素化合物含有酸性液の処理方法は、窒素化合物を含有する酸性液の処理方法であって、アニオン交換膜によって一方の室と他方の室とに隔てられた前記一方の室に該酸性液を通水すると共に、前記他方の室にアルカリ溶液を通水して該酸性廃液を中和および脱塩する中和脱塩工程と、該中和脱塩工程で中和および脱塩された中和脱塩処理液中の窒素化合物を濃縮する濃縮工程とを有することを特徴とする。
- [0019] 第6態様の窒素化合物含有酸性液の処理方法は、第5態様において、前記濃縮工程が、蒸留濃縮装置、電気脱イオン装置および電気透析装置のいずれかによる濃縮工程であることを特徴とする。

- [0020] 第7態様の窒素化合物含有酸性液の処理方法は、第6態様において、前記濃縮工程が電気脱イオン装置又は電気透析装置による濃縮工程であり、該電気脱イオン装置又は電気透析装置の陽極室に、酸化性の物質又は陽極酸化されて酸化性となる物質を含まない陽極水を通水することを特徴とする。
- [0021] 第8態様の窒素化合物含有酸性液の処理方法は、第5ないし7のいずれか1態様において、前記中和脱塩処理液のpHが5～9であることを特徴とする。

発明の効果

- [0022] 本発明によれば、窒素化合物含有酸性液を、まず、アニオン交換膜を介するアルカリ溶液による中和透析処理で中和および脱塩処理することにより、後段の濃縮処理に有利な液に調整することができる（第1, 5態様）。
- [0023] 即ち、前述の如く、窒素化合物含有酸性液を直接電気透析処理して、窒素化合物（MEA、 NH_4^+ などのカチオン成分）を除去しようとしても、カチオン側で移動させる対象イオンが主に H^+ イオンとなり、極めて非効率であるが、アニオン交換膜を用いた中和透析により、電気透析処理又は電気脱イオン処理の阻害因子となる H^+ イオンが窒素化合物よりも十分少なくなる程度にまで中和することにより、後段の電気脱イオン装置又は電気透析装置で効率的に窒素化合物を除去することができるようになる。しかも、この中和透析により、 H^+ イオンのみならず、 Cl^- イオンも脱塩除去されることにより、総イオン溶解量が少ない溶液とすることができ、後段の濃縮処理が容易となる。
- [0024] 窒素化合物含有酸性液に直接アルカリを添加して中和すると、 Na^+ などのアルカリ金属イオンが増加し、後工程の電気脱イオン装置又は電気透析装置において、カチオン成分移動量に占める Na^+ 比率が上がり、窒素化合物の移動効率が低下するが、本発明によるアニオン交換膜を用いる中和透析処理は、窒素化合物含有酸性液に直接アルカリを添加して中和する方法とは異なり、中和処理液の総イオン量を上げることがない。
- [0025] また、中和脱塩処理液中の窒素化合物を蒸留濃縮する場合であっても、予

め、中和、脱塩処理されているため、濃縮時に高酸性、高塩類濃度となることによる装置腐食の問題も解消される。

- [0026] 本発明において、中和脱塩処理液中の窒素化合物の濃縮は、蒸留濃縮装置、電気脱イオン装置又は電気透析装置で行うことが好ましく、特に、電気脱イオン装置又は電気透析装置を用いることが好ましく、とりわけ電気脱イオン装置によることが濃縮効率の面で好ましい（第2，6態様）。
- [0027] 中和脱塩処理液中の窒素化合物の濃縮を電気脱イオン装置又は電気透析装置で行う場合、この電気脱イオン装置又は電気透析装置の陽極室には、酸化性の物質又は陽極酸化されて酸化性となる物質を含まない水又は水溶液を陽極水として通水することが好ましい（第3，7態様）。即ち、電気脱イオン装置又は電気透析装置では、除去対象イオンとしては、カチオン成分だけではなく、アニオン成分の移動もあるため、濃縮室に Cl^- が入り込む。 Cl^- が陽極と接触すると陽極酸化反応を受けて、酸化力のある次亜塩素酸になり、イオン交換樹脂やイオン交換膜を劣化させる。 Cl^- 濃度が低い場合はその影響は少ないが、中和、脱塩処理後の中和脱塩処理液でも Cl^- 濃度は $10 \sim 20 \text{ g/L}$ と高いため、例えば、濃縮室から流出した濃縮液と陽極室から流出した陽極水とを混合して陽極室に循環させると、濃縮室に濃縮された Cl^- が陽極室で陽極酸化反応を受けて次亜塩素酸となり、イオン交換樹脂やイオン交換膜の劣化を促進して、装置の寿命を低下させる原因となる。同様に陰極水と濃縮液は混合して循環するため Cl^- が入っていることから、陽極水に混合して循環させると陰極水と濃縮液中の Cl^- が次亜塩素酸となる。
- [0028] 従って、陽極室は隣接する脱塩室又は濃縮室とカチオン交換膜（バイポーラ膜であってもよい）により分離した上で、陽極水を循環する場合、濃縮液や他の室の流出液と混合することなく、陽極室のみで陽極水を循環して、陽極室に、酸化性の物質や Cl^- イオンのように陽極酸化されて酸化性となる物質が流入しないようにすることが好ましい。
- [0029] 本発明において、窒素化合物含有酸性液の中和、脱塩処理は、得られる中和脱塩処理液の pH が $5 \sim 9$ 程度となるまで行うことが好ましく、このよう

な pH となるまで中和、脱塩処理を行うことにより、後工程の窒素化合物の濃縮処理における阻害物質を十分に除去した中和脱塩処理液を得ることができる（第 4、8 態様）。

[0030] 本発明は、特に原子力発電や火力発電の復水脱塩工程から排出されるコンデミ再生廃液の処理に有効であり、モノエタノールアミン含有希塩酸廃液等のコンデミ再生廃液に含まれる復水の防食剤由来のMEAや NH_4^- 成分を、廃液中の酸成分や塩成分の濃縮による腐食の問題を引き起こすことなく、効率的に濃縮して除去することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の窒素化合物含有酸性液の処理装置の実施の形態を示す系統図である。

[図2]本発明に係る窒素化合物の濃縮装置として好適な電気脱イオン装置の一例の概略構成を示す模式的な断面図である。

[図3]本発明に係る窒素化合物の濃縮装置として好適な電気脱イオン装置の他の例の概略構成を示す模式的な断面図である。

[図4]比較例1で採用した電気脱イオン装置の構成を示す系統図である。

[図5]実施例1で採用した中和透析装置の構成を示す系統図である。

[図6]比較例2におけるアニオン交換処理の工程図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下に本発明の窒素化合物含有酸性液の処理装置および処理方法の実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

[0033] なお、本明細書では、本発明で処理する窒素化合物含有酸性液が、酸として塩酸（HCl）を含み、このような窒素化合物含有酸性液をアルカリ溶液として水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和、脱塩処理する場合を例示して、本発明を説明するが、本発明で処理対象とする窒素化合物含有酸性液に含まれる酸は、塩酸に限らず、硫酸等の他の酸であってもよい。窒素化合物含有酸性液に含まれる酸が硫酸等の他の酸の場合、以下の説明において、 Cl^- イオンは SO_4^{2-} イオン等の酸の H^+ の対となるアニオンであり、また、アル

カリ溶液として水酸化ナトリウム水溶液以外のアルカリ溶液を用いた場合、以下の説明において、 Na^+ イオンは K^+ イオン等のアルカリの OH^- の対となるカチオンである。

[0034] 図1は、本発明の窒素化合物含有酸性液の処理装置の実施の形態を示す系統図であり、この装置は、原水槽1、中和透析装置2、中継槽を兼ねた電気脱イオン装置4の被処理液循環槽3、電気脱イオン装置4、および処理水槽5で主に構成される。

[0035] [窒素化合物含有酸性液]

本発明の処理対象となる窒素化合物を含有する酸性液としては、特に制限はないが、例えば火力発電所や加圧水型原子力発電所などにおいて、防食剤としてモノエタノールアミン(MEA)やモルホリンなどの有機アミン化合物を添加した復水の脱塩装置(コンデミ)に用いられるカチオン交換樹脂を再生した廃液(以下、「コンデミ再生酸性廃液」と称す場合がある。)を挙げることができる。

[0036] カチオン交換樹脂の再生には、塩酸や硫酸等の酸が用いられるため、このコンデミ再生酸性廃液には脱着した有機アミン(正確には有機アミンの酸塩)と再生薬品としての塩酸や硫酸などの酸のほか、微量の銅イオン、鉄イオン、また有機アミンの分解物であるアンモニアなどが含まれている。

[0037] このようなコンデミ再生酸性廃液の有機アミン濃度やその他の水質成分濃度やpHは、その廃液の種類によって異なるが、例えば以下のような水質である。

[0038]

[表1]

濃度 (mg/L) ※	SS	0~100 (<10)
	TOC	1000~15000 (4,880)
	Cl ⁻	30000~90000 (57,000)
	NH ₃ -N	100~5500 (4,570)
	T-N	200~10000 (8,100)
	Na	0~20 (0.8)
	Cu	0~20 (11.8)
	Fe	0~20 (0.8)
	N ₂ H ₄	100~1000 (750)
	MEA	1000~4000 (15,900)
※ pH		<0.1

※カッコ内は代表的な値

[0039] [中和、脱塩処理]

本発明においては、まず、アニオン交換膜によって一方の室と他方の室とに隔てられた一方の室に窒素化合物含有酸性液（以下「原水」と称す場合がある。）を通水すると共に、他方の室にアルカリ溶液を通水して原水を中和および脱塩する。

[0040] この原水の中和、脱塩処理に用いる装置としては、アニオン交換膜を用いた中和透析装置（拡散透析装置）2が好適に使用される。

[0041] 図1は、原水の中和、脱塩処理に、中和透析装置（拡散透析装置）2を用いた例を示し、原水槽1内の原水は、ポンプP₁により、プレフィルター11で微粒子成分が除去された後、内部がアニオン交換膜21で原水室22とアルカリ溶液室23とに仕切られた中和透析装置2の原水室22に導入される。ここでプレフィルター11は必要に応じて設けられるものである。一方、

アルカリ溶液室 23 には、アルカリ溶液貯槽 24 から、ポンプ P₂ によりアルカリ溶液が導入される。

[0042] このアルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム等の溶解性アルカリ化合物の水溶液を用いることができる。

[0043] 一般に、コンデミに用いられる樹脂比率はアニオン交換樹脂よりもカチオン交換樹脂の方が高く、コンデミ再生廃液としてはカチオン交換樹脂の再生酸性廃液よりも、NaOH を含むアニオン交換樹脂の再生廃液 (以下「コンデミ再生アルカリ廃液」と称す場合がある。)の方が過剰となっている。

[0044] また、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混床樹脂を分離するために、16 重量%の NaOH 水溶液を用いてアニオン交換樹脂、16 重量% NaOH 水溶液、カチオン交換樹脂の比重差を利用して分離する技術を用いている現場では、別途、この分離に用いたアルカリ廃液が排出される。

[0045] このようにコンデミの再生現場では、アルカリ廃液が過剰に排出されるため、本発明においては、このようなコンデミ再生アルカリ廃液等のアルカリ廃液をアルカリ溶液として用いることもできる。

[0046] アルカリ溶液としては、更に他の施設から排出されるアルカリ廃液を用いてもよい。

[0047] 中和透析装置 2 では、原水室 22 に導入された原水中の Cl⁻ イオンがアニオン交換膜 21 を透過してアルカリ溶液室 23 に移動することにより脱塩され、一方、アルカリ溶液室 23 内の OH⁻ イオンがアニオン交換膜 21 を透過して原水室 22 に移動することにより原水が中和される。原水室 22 の流出液は原水槽 1 に返送され、原水は循環処理される。一方、アルカリ溶液室 23 からの流出液もアルカリ溶液貯槽 24 に返送されて循環される。

[0048] このような中和透析装置 2 による中和、脱塩処理においては、次のような態様を採用することが好ましい。

[0049] i) アニオン交換膜 21 としては、耐酸性、耐アルカリ性に優れた膜を用いる。また、中和透析装置 2 の接液面も、耐腐食性に優れた材料で構成されて

いることが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂でライニングしたものが好ましい。

[0050] ii) Cl^- イオンおよび OH^- イオンの透過移動速度を高めるために、アニオン交換膜面近傍の濃度分極を低減するべく、膜面流速を高めることが好ましく、具体的には、原水室22側およびアルカリ溶液室23側の膜面流速をそれぞれ 0.1 cm/sec 以上、例えば $1\sim 8\text{ cm/sec}$ とすることが好ましい。膜面流速が低いと Cl^- イオンおよび OH^- イオンの移動速度を速くすることができず、所望の中和脱塩処理液を得るために長時間を要するようになる。ただし、膜面流速を過度に高くすることは、装置構成上現実的ではない。このような膜面流速を得るために、原水ポンプ P_1 およびアルカリ溶液ポンプ P_2 としては、高流速送液が可能なダイヤフラムポンプ等を用いることが好ましい。

[0051] iii) アルカリ溶液としては、原水の酸濃度よりも高いアルカリ濃度のものを用いることが好ましく、原水の酸濃度に対して、規定(N)値で1倍以上、特に2~4倍程度のアルカリ濃度のアルカリ溶液を用いることが好ましい。即ち、例えば、原水の HCl 濃度が、 1.2 N であれば、アルカリ溶液としては、 $1.2\sim 4.8\text{ N}$ 、特に 2 N 程度の NaOH 水溶液を用いることが好ましい。このアルカリ溶液のアルカリ濃度が低いと、効率的な中和を行えない。ただし、アルカリ溶液は、その取り扱い性等の面で、上記濃度以下とすることが好ましい。

[0052] 従って、特にアルカリ溶液として、前述のコンデミ再生アルカリ廃液等の廃液を用いる場合、必要に応じて NaOH 等のアルカリを添加して pH 調整を行うことが好ましい。

[0053] iv) 中和、脱塩処理は、得られる中和脱塩処理液(原水室22からの流出液)の pH が中性、例えば5~9程度になった時点で終了し、得られた中和脱塩処理液は次の濃縮処理に供することが好ましい。

[0054] この中和脱塩処理液の pH が3未満では、中和、脱塩処理が不十分であり、濃縮処理に先立ち、中和、脱塩処理を行うことによる本発明の効果を十分

に得ることができない。中和脱塩処理液のpHを過度に上げると、アルカリ溶液室23側からアニオン交換膜21を透過して原水室22側に移行するNa⁺イオン量が増え（以下に記載するように、アニオン交換膜であっても若干量のカチオン成分の透過がある。）、後工程の濃縮処理における総イオン量が増加して非効率である。

- [0055] このpH管理の目的で、中和透析装置2の原水室22の流出配管に通液型pH計を設置して、原水室22の流出液のpHを監視し、このpH値が所定値に達したら、原水室22の流出液の送液を、原水槽1から電気脱イオン装置4の被処理液循環槽3に切り換えるようにしても良い。
- [0056] アニオン交換膜21であってもカチオン成分を透過することは一般的に知られており、上述のような中和、脱塩処理で、アルカリ溶液23側から原水室22へのカチオン成分（例えばNaOHのNa⁺イオン）の移動が、また、原水室22側からアルカリ溶液室23への窒素化合物由来のカチオン成分の移動がある。
- [0057] 従って、原水の中和、脱塩処理に使用されたアルカリ溶液（以下、「アルカリ廃液」と称す場合がある）は、原水から透析したCl⁻イオンを含み、原水の中和（原水室へのOH⁻イオンの透析）でpHが低下した弱アルカリ性の液であると共に、原水室22からアニオン交換膜21を透過した若干量の窒素化合物を含むものである。ただし、この窒素化合物濃度は低いことから、このアルカリ廃液は、触媒酸化装置等で窒素化合物を分解した後、酸で中和して放流することができる。
- [0058] なお、中和透析装置2における原水室22の原水流通方向とアルカリ溶液室23のアルカリ溶液の流通方向は、並流であっても向流であってもよいが、酸性液のアルカリ消費量とアルカリ性液の酸消費量に差をつけて、出口水質を中性に近づけるには、図1に示すように向流通水であることが好ましい。
- [0059] また、原水およびアルカリ溶液は一過式で通水することも可能であるが、一般的には、一過式の通水よりも十分な中和透析を行うことができるころ

から、図 1 に示すような循環通水とすることが好ましい。

[0060] バッチ式ではなく、連続処理を行う場合には、原水槽 1 に原水を導入すると共に、中和透析装置 2 の原水室 2 2 から返送された中和脱塩処理液を原水槽 1 に受け、この原水槽 1 から槽内液の一部を取り出して次の濃縮処理に供することが好ましい。

[0061] 図 1 において、中和透析装置 2 には、1 枚のアニオン交換膜 2 1 により原水室 2 2 とアルカリ溶液室 2 3 とがそれぞれ 1 室ずつ形成されているが、中和透析装置 2 の構成はこれに何ら限定されず、例えば、アルカリ溶液室／アニオン交換膜／原水室／アニオン交換膜／アルカリ溶液室／アルカリ交換膜／原水室／アニオン交換膜／アルカリ溶液室というように、複数枚のアニオン交換膜により、複数の原水室とアルカリ溶液室とが交互に形成されたものであってもよい。

[0062] 本発明によれば、このような中和透析装置を用いた中和、脱塩処理により、原水を、前述の如く、pH 5～9、例えば pH 6～8（pH 7 程度）の中性に中和すると共に、好ましくは Cl⁻イオン濃度が原水の Cl⁻イオン濃度の 30～50% にまで低減した中和脱塩処理液を得ることができる。なお、この中和脱塩処理液中の窒素化合物を電気脱イオン装置又は電気透析装置で濃縮する場合、通電のための被処理液のイオン濃度を確保する上で中和脱塩処理液の窒素化合物濃度は 1000 mg/L 以上、特に 5000～20000 mg/L 程度であることが好ましい。

[0063] [濃縮処理]

原水の中和脱塩処理液は、次いで、液中の窒素化合物の濃縮処理に供する。

[0064] この濃縮処理は、蒸留濃縮、或いは電気脱イオン装置又は電気透析装置などを用いて行うことができるが、特に、電気脱イオン装置又は電気透析装置を好適に用いることができ、とりわけ電気脱イオン装置を用いるのが好ましい。

[0065] 電気脱イオン装置又は電気透析装置は、陽極および陰極と、陽極と陰極と

の間に、イオン透過性の隔膜により区画された希釈室および濃縮室とを備え、陽極／陰極間に直流電圧を印加することにより、希釈室に導入された中和脱塩処理液中の有機アミンおよび NH_4^+ 等の窒素化合物由来のイオンと、 Na^+ 、 Cl^- などの酸、アルカリ由来のイオンをイオン透過性の隔膜を透過させて濃縮室内に分離回収する。

[0066] 図1は、窒素化合物の濃縮に電気脱イオン装置4を用いた例を示し、中和透析装置2の原水室22から流出した中和脱塩処理液は、電気脱イオン装置4の被処理液循環槽3を経て、ポンプ P_3 により、プレフィルター12にて微粒子成分が除去された後、電気脱イオン装置4に導入される。ここでプレフィルター12は必要に応じて設けられるものである。

[0067] 図2、3は、本発明において、窒素化合物の濃縮装置として好適に用いられる電気脱イオン装置の一例の概略構成を示す模式的な断面図であり、図2、3において、同一機能を奏する部材には同一符号を付してある。

[0068] 図1の電気脱イオン装置4は、電極（陽極41、陰極42）の間に複数のアニオン交換膜（A膜）43およびカチオン交換膜（C膜）44を交互に配列して濃縮室45と希釈室46とを交互に形成したものである。

[0069] この希釈室46には、カチオン交換体であるカチオン交換樹脂のみ、或いは、アニオン交換体であるアニオン交換樹脂とカチオン交換体であるカチオン交換樹脂が混合もしくは複層状に充填されている。なお、イオン交換体としては、イオン交換樹脂に限らず、イオン交換繊維もしくはグラフト交換体等を用いてもよい。希釈室46に充填されるアニオン交換体とカチオン交換体の比率（体積比）は、アニオン交換体：カチオン交換体＝95～0：5～100とすることが好ましい。このように、カチオン交換体のみか、或いは、カチオン交換体とアニオン交換体との併用とする理由は、希釈室46内には、カチオン交換体が流路となるセル中に存在していれば、除去効率の向上を図ることができるとの理由による。

[0070] また、濃縮室45と、陽極室47および陰極室48にも、必要に応じてアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とが混合して充填されている。イオン交

換樹脂などのイオン交換体のほか、活性炭又は金属等の電気伝導体が濃縮室 45、陽極室 47 および陰極室 48 に充填されていてもよい。電気伝導体としては、これら濃縮室、陽極室および陰極室における電気抵抗値を安定化させるため、被処理液又は希釈水の電気抵抗を低下させることができ、セルの通水圧力を高めないものであれば良く、特に制限はない。ただし、電極に直接接触れることで酸化還元を受けやすい材料は不向きである。

- [0071] 陽極室 47 には、アニオン交換樹脂を充填せず、充填する場合、カチオン交換樹脂のみとする。これは、アニオン交換樹脂が酸化劣化を受けやすいためである。
- [0072] 電気脱イオン装置 4 の被処理液である中和脱塩処理液は、希釈室 46 に導入され、濃縮室 45、陽極室 47 および陰極室 48 には純水が導入される。被処理液が希釈室 46 内を流通する間に、液中の有機アミン、 NH_4^+ イオン、 Na^+ イオン等のカチオン成分がカチオン交換膜（C膜）44 を透過して濃縮室 45 内に移行し、カチオン成分が濃縮室 45 内に濃縮される。同様に、 Cl^- イオン等のアニオン成分がアニオン交換膜（A膜）43 を透過して濃縮室 45 内に移行し、濃縮室 45 内に濃縮される。
- [0073] 濃縮室 45 から排出された濃縮液の一部は、濃縮率を高めるために、濃縮液循環槽 49 を経てポンプ P_4 により濃縮室 45 の入口側に循環され、残部は産廃受槽（産業廃棄物受槽）13 に貯留される。従って、濃縮室 45 には系外へ排出される濃縮液に相当する分の純水が補給水として導入される。
- [0074] 濃縮室 45 から排出される濃縮液のうち、濃縮室 45 の入口側に循環される循環液量は、目的とする濃縮度や処理効率に応じて適宜決定されるが、通常、濃縮室 45 から排出される全濃縮液の 1～20%程度とすることが好ましい。
- [0075] 希釈室 46 から排出される希釈水は、被処理液である中和脱塩処理液中のカチオン成分およびアニオン成分が分離除去されたものであり、処理水槽 5 を経てポンプ P_5 により排出され、必要に応じて触媒分解等の排水処理に供される。また、この希釈水は、電気脱イオン装置（又は電気透析装置）の電極

水および／又は濃縮室に導入する純水として用いることもできる。更に、中和透析装置 2 に用いるアルカリ溶液調製のための純水として用いることもできる。

[0076] 陽極室 4 7 および陰極室 4 8 から排出される電極室排水は、陽極水と陰極水を混和した後、必要に応じて適切な処理を行い、放流排出したり、電極室給水に再利用したりすることができるが、以下の理由により、陽極室 4 7 への Cl^- イオンの侵入を避けるべく、電極水を循環使用する場合は、陽極水と陰極水とを混合せずに、陽極水のみを循環させることが好ましい。この陽極水は純水であってもよく、アルカリ溶液、例えば、 $0.1 \sim 1 \text{ N}$ 程度の NaOH 等のアルカリ水溶液であってもよい。

[0077] 電気脱イオン装置又は電気透析装置においては、除去対象イオンとして、カチオンだけでなくアニオン成分も移動させるため、濃縮室に Cl^- イオンが入り込む。その Cl^- イオンが陽極と接触すると陽極酸化反応を受けて、酸化力のある次亜塩素酸になり、イオン交換樹脂やイオン交換膜を劣化される。中和脱塩処理液中の Cl^- 濃度が低い場合はその影響は少ないが、本発明において中和、脱塩処理を行った中和脱塩処理液であっても、通常 Cl^- 濃度は $10 \sim 20 \text{ g/L}$ と未だ高濃度である。このため、陽極室 4 7 とこれに隣接する濃縮室 4 5 又は希釈室 4 6 はカチオン交換膜（パイポーラ膜であってもよい。）で分離して、酸化性の物質や陽極酸化により酸化性となる物質の陽極室 4 7 への侵入を防止することが好ましいことから、陽極水についても、このような物質を含まないことが好ましく、このため、陽極室 4 7 には、このような物質を含まない、純水又はアルカリ溶液を供給し、陽極水を循環使用する場合には、陽極室のみで循環させることが好ましい。

[0078] なお、図 2 は本発明における濃縮装置として好適な電気脱イオン装置の一例を示すものであって、本発明で用いる電気脱イオン装置は、何ら図示のものに限定されるものではない。

[0079] 例えば、濃縮室や希釈室の数や配置についても特に制限はなく、より多くの濃縮室および希釈室を設けても良く、また、図 3 に示す如く、濃縮室 4 5

および希釈室 4 6 を 1 室ずつ設けた電気脱イオン装置 4 A であっても良い。この電気脱イオン装置 4 A であっても、図 2 の電気脱イオン装置 4 と同様に、希釈室 4 6 に導入された中和脱塩処理液中の有機アミン、 NH_4^+ イオン、 Na^+ イオン等のカチオン成分がカチオン交換膜（C膜）4 4 を透過して濃縮室 4 5 内に移行し、カチオン成分が濃縮室 4 5 内に濃縮される。同様に、 Cl^- イオン等のアニオン成分がアニオン交換膜（A膜）4 3 を透過して濃縮室 4 5 内に移行し、濃縮室 4 5 内に濃縮される。

[0080] また、窒素化合物の濃縮装置としては、電気脱イオン装置ではなく、希釈室等にイオン交換体が充填されていないこと以外は電気脱イオン装置と同様の構成とされた電気透析装置を用いることもできる。

[0081] 電気透析装置および電気脱イオン装置では、イオン移動による同様の機構で濃縮が行われるが、以下の理由により、特に中和脱塩処理液中の除去対象イオン濃度が低い場合には、電気脱イオン装置を用いるほうが効率的である。

[0082] 即ち、被処理液と希釈水では電気伝導率が異なるため、電気透析装置を用いた場合は希釈室内に電流密度分布が起こり、抵抗の高い出口側で電流が流れにくくなる。その電流密度分布の緩和に、イオン交換樹脂等のイオン交換体の充填が有効である。また、被処理液中の除去対象イオン濃度が低い場合、電気透析ではイオン交換膜面のみが除去対象イオンの吸着サイトとなり、十分な除去効率を得られない。これに対して、電気脱イオン装置であれば、膜面だけではなく希釈室内に充填されているイオン交換樹脂等のイオン交換体も除去対象イオンの吸着サイトとなり、広範囲な領域で除去対象イオンを吸着することができるため、高効率な除去（希釈、濃縮）が可能となる。

[0083] 更に、窒素化合物の濃縮装置としては、蒸留濃縮装置を用いることもできる。この場合には、中和脱塩処理液を塩が析出しない程度に濃縮することが好ましい。

[0084] なお、中和脱塩処理液中の窒素化合物を電気脱イオン装置又は電気透析装置で濃縮する場合、電気脱イオン装置又は電気透析装置の希釈室へ流入させ

る中和脱塩処理液の窒素化合物濃度が低くなると、電気脱イオン装置又は電気透析装置の効率が低下するため、中和脱塩処理液の窒素化合物濃度が1000mg/L以下になった場合は、処理を中断して中和脱塩処理液を触媒分解処理装置に供給して窒素化合物を分解するようにすることもできる。

[0085] 中和脱塩処理液中の窒素化合物が濃縮された窒素化合物濃縮液（電気脱イオン装置又は電気透析装置の濃縮室から排出される濃縮液）は、熱分解又は液中燃焼処理等により処理することができるが、それに先立ち、必要に応じて、この濃縮液を更に濃縮して、窒素化合物の濃度を高めても良い。この場合の濃縮手段としては特に制限はないが、蒸留濃縮装置、特に減圧蒸留濃縮装置を用いるのが濃縮効率の面で有利である。

[0086] この濃縮液の濃縮の程度は、特に制限はないが、熱分解又は液中燃焼処理に供される濃縮液中の窒素化合物濃度が25重量%以上、例えば40~95重量%程度となるように濃縮することが好ましい。なお、窒素化合物がモノエタノールアミンである場合、濃度が70重量%を超えると引火点を有する化合物となるため、その取り扱いの点から上限を70重量%とすることが好ましい。

[0087] なお、中和脱塩処理液の蒸留濃縮又は濃縮液の更なる蒸留濃縮で得られる凝縮水は、電気脱イオン装置又は電気透析装置の電極室および/又は濃縮室に導入する純水として用いることができる。

[0088] 一方、中和脱塩処理液を電気脱イオン装置又は電気透析装置で濃縮した場合に得られる希釈水（電気脱イオン装置又は電気透析装置の希釈室から排出される希釈水）は、中和脱塩処理液中の窒素化合物、その他のイオン成分が分離除去されたものであるが、必要に応じて、この希釈水を更に触媒分解等で処理した後、中和、放流することができる。

実施例

[0089] 以下に実施例、比較例および参考例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0090] 以下の例において、原水としては、下記表2に示す水質のコンデミ再生酸

性廃液を用いた。

[0091] [表2]

濃度 (mg/L)						pH
SS	TOC	Cl ⁻	NH ₃ -N	T-N	MEA	
<10	4,820	54,000	2,210	8,100	13,000	0.1

[0092] また、以下の例において、中和透析装置による中和、脱塩処理は、原水およびアルカリ溶液の全量を循環通水することによって行われているが、本発明における中和、脱塩処理は何ら全量循環通水処理に限定されるものではなく、原水、アルカリ溶液の一部のみを循環通水するものであってもよく、また、全量を一過式で通水するものであってもよい。

[0093] また、電気脱イオン装置による濃縮処理においても、希釈水および濃縮液の全量を循環通水しているが、その一部のみを循環通水するものであってもよく、全量を一過性で通水するものであってもよい。電極水についても同様である。

[0094] [比較例 1]

コンデミ再生酸性廃液を中和、脱塩処理することなく、直接電気脱イオン装置で処理する実験を行った。

[0095] 電気脱イオン装置としては、図 3 に示す構成のものを用いた。この電気脱イオン装置 (Siemens 社製 MX) は、隔膜としてアニオン交換膜 43 とカチオン交換膜 44 を交互に備え、隔膜面積は各々 0.75 dm² で、希釈室 46、濃縮室 45、陽極室 47 および陰極室 48 の容積は各々 60 mL である。

[0096] アニオン交換膜 43 としては (株) アストム製アニオン交換膜「ネオセプタ AHA」を、カチオン交換膜 44 としては (株) アストム製カチオン交換膜「ネオセプタ CMB」を用いた。

[0097] また、希釈室 46 および濃縮室 45 には、それぞれ、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を等体積で混合したものを充填した。陽極室 47 および陰

極室 4 8 にはカチオン交換樹脂のみを充填した。

- [0098] カチオン交換樹脂としては三菱化学（株）製カチオン交換樹脂「SK1B」を用い、アニオン交換樹脂としては三菱化学（株）製アニオン交換樹脂「SA10A」を用いた。
- [0099] 図 4 は、用いた電気脱イオン装置の通水系統図であり、図 1, 3 に示す電気脱イオン装置と同一部材には同一符号を付してある。図 4 に示すように、ポンプ P₄ で濃縮液循環槽 4 9 内の濃縮液を濃縮室 4 5 に導入した後、濃縮液循環槽 4 9 に循環通水した。また、被処理液循環槽 3 内にコンデミ再生酸性廃液を入れ、この廃液をポンプ P₃ で電気脱イオン装置の希釈室 4 6 に導入し、希釈室 4 6 からの希釈水は、被処理液循環槽 3 に返送して循環通水した。陽極室 4 7 の陽極水、陰極室 4 8 の陰極水も同様に、それぞれポンプ P₆, P₇ により、陽極水循環槽 5 1 と陽極室 4 7、陰極水循環槽 5 2 と陰極室 4 8 を循環通水した。ただし、濃縮液と陰極水とは混合して循環通水してもよい。
- [0100] 被処理液循環槽 3 内にはコンデミ再生酸性廃液を 3 L 入れ、500 mL / hr の流量で希釈室 4 6 に通水し、一方、濃縮液循環槽 4 9 に濃縮液として超純水を、被処理液量 3 L の 1 / 5 の 0.6 L に入れ、100 mL / hr の流量で濃縮室 4 5 に循環通水した。被処理液ポンプ P₃ の出口側には、孔径 10 μm のプレフィルター（保安フィルター）12 を設け、被処理液中の微粒子成分を除去して、これが希釈室 4 6 に流入するのを防止した。
- [0101] 陽極室 4 7、陰極室 4 8 には超純水をそれぞれ 75 mL / hr の流量で循環通水した。
- [0102] 濃縮液、電極水として用いた超純水は、栗田工業（株）小型連続再生式純水装置（クリテノン（登録商標）SH 型）で製造した比抵抗値 15 MΩ · cm 以上の超純水である。
- この電気脱イオン装置に、直流電源装置（菊水電子工業（株）コンパクト可変スイッチング電源 PAK35-10A）で 2.5 A の定電流設定（電流密度 3.3 A / dm²）で通電して処理を行った。
- [0103] この条件で、各々の室に循環通水を継続して行い、被処理液循環槽 3 内の

希釈水のMEA濃度を経時的に測定し、MEA濃度 (mg/L) と被処理液量 3 L を掛け合わせたMEA量 (mg) の処理前からの減少量を、カチオン交換膜面積と通水時間で割った量 (g/hr/dm^2) を、MEA移動量として評価した。

[0104] また、移動したMEA量 (g/hr) に実験で用いたカチオン交換膜面積 0.75 dm^2 を除した後、MEA分子量の 61.08 (g/mol) で除して、MEAモル移動量 (mol/hr/dm^2) を求め、用いた電流量 2.5 A (C/sec) を、ファラデー定数 96485 (C/mol) で除した 0.0932 (mol/hr) で割ることにより、MEA移動の電流効率を算出した。

結果を表3に示した。

[0105] [実施例1]

コンデミ再生酸性廃液を、接液面がポリテトラフルオロエチレンでコーティングされた中和透析装置 ((株)アストム製)に通して中和、脱塩処理した後に、電気脱イオン装置で処理したこと以外は、比較例1と同様にして処理を行った。

この中和透析装置の系統図を図5に示す。図5において、図1に示す部材と同一機能を奏する部材には同一符号を付してある。

[0106] この中和透析装置では、原水槽1内の被処理液をポンプ P_1 で原水室22に導入した後、原水槽1に循環通水する一方で、アルカリ溶液貯槽24内のアルカリ溶液をアルカリ溶液室23に循環通水するように構成されている。

[0107] 中和透析は、以下のように実施した。

アニオン交換膜21としては、耐酸、耐アルカリ性に優れた(株)アストム製アニオン交換膜「ネオセプタAHA」を用いた。

[0108] コンデミ再生酸性廃液 5 L を原水槽1に入れて原水室22に循環通水し、一方、アルカリ溶液としては、 2 N の NaOH 水溶液 (NaOH 濃度 7.3 重量%、コンデミ再生酸性廃液の HCl モル濃度 1.2 N に対して約 1.7 倍) を被処理液と等量の 5 L 準備し、中和透析装置2のアルカリ溶液室23

に導入し、アルカリ溶液貯槽 24 を経て循環通水した。

[0109] 原水循環ポンプ P_1 およびアルカリ溶液循環ポンプ P_2 としては、ダイヤフラムポンプを用い、原水室 22 およびアルカリ溶液室 23 の膜面流速がいずれも 1 cm/sec となるように通水した。

[0110] 原水ポンプ P_1 の出口側には、孔径 $10\ \mu\text{m}$ のプレフィルター（保安フィルター）11 を設けて原水中の微粒子成分を除去した。

[0111] この処理中に、原水槽 1 内の液 pH を測定し、pH が 7.8 まで低下したときに、循環通水を停止し、原水槽 1 内の液 5 L を電気脱イオン装置の被処理液として、比較例 1 と同様に処理し（ただし、濃縮液量は、被処理液量の $1/5$ の 1 L とした。）、同様に MEA 移動速度と MEA 移動の電流効率を求め、結果を表 3 に示した。

[0112] また、原水であるコンデミ再生酸性廃液の水質および中和脱塩処理液の水質と、中和、脱塩処理後のアルカリ溶液（アルカリ廃液）の水質を表 4 に示した。

なお、表 4 には、後掲の比較例 2 におけるアニオン交換処理水の水質を併記した。

[0113] また、電気脱イオン装置における処理を 17 時間継続した後の電気脱イオン装置の被処理液循環槽内の希釈水の MEA 濃度と、濃縮液循環槽内の濃縮液の MEA 濃度、この値から求めた濃度倍率と産廃削減効果を調べ、結果を表 5 に示した。

[0114] なお、中和透析装置のアルカリ溶液側には、コンデミ再生酸性廃液から若干の窒素化合物の移行があるため、アルカリ廃液はコバルト触媒湿式酸化装置（栗田工業製）で分解後、中和して放流した。

[0115] [実施例 2]

実施例 1 において、電気脱イオン装置における通電量を $4\ \text{A}$ とし、電流密度を $5.3\ \text{A/dm}^2$ としたこと以外は同様にして処理を行い、同様に MEA 移動速度と MEA 移動の電流効率を求め、結果を表 3 に示す。

[0116]

[表3]

	電気脱イオン装置における 電流密度 (A/dm ²)	MEA移動速度 (g/hr/dm ²)	MEA移動の 電流効率 (%)
比較例1 (中和透析なしで 電気脱イオン処理)	3.3	0.19	2.3
実施例1 (中和透析後に 電気脱イオン処理)	3.3	3.5	47
実施例2 (中和透析後に 電気脱イオン処理)	5.3	4.4	36

[0117] [表4]

	コンデミ再生 酸性廃液	実施例1		比較例2の アニオン交換処理水
		中和脱塩処理液	アルカリ廃液	
pH	0.1	7.8	13.2	7.4
電気伝導率 (mS/m)	—	5370	12100	4300
TOC (mg/L)	4820	5940	1680	3050
Cl ⁻ (mg/L)	54000	21300	30400	16400
NH ₃ -N (mg/L)	2210	2720	549	1200
Na ⁺ (mg/L)	—	4560	29700	—
MEA (mg/L)	13000	12500	3480	7752

[0118] [表5]

	希釈水 MEA濃度 (mg/L)	濃縮液 MEA濃度 (mg/L)	濃縮 倍率 (倍)	産廃削減 効果 (%)
17時間循環処理後	800	72000	5.8	83

[0119] 表3より次のことが分かる。

比較例1では、pHが0.1以下でH⁺濃度が大過剰のコンデミ再生酸性廃

液をそのまま電気脱イオン装置で処理したため、MEA移動の電流効率が非常に悪い結果となった。

これに対して、実施例 1, 2 では中和透析で Cl^- を脱塩すると共に中和しているため、MEA 移動速度が上がり、電流効率も著しく高い。

[0120] また、表 4 より明らかなように、中和透析処理後は、 Cl^- 濃度が処理前の 40% に削減することができており、中和しながら脱塩が可能であることが分かる。

[0121] 更に、表 5 に示されるように、中和透析後の中和脱塩処理液の MEA 濃度 12500 mg/L に対して、電気脱イオン装置の希釈水の MEA 濃度は 800 mg/L まで低減され、濃縮液の MEA 濃度は 72000 mg/L となった。これは濃縮倍率で 5.8 倍となり、このような処理をせずにコンデミ再生酸性廃液を産業廃棄物として排出した場合に比べ、産廃削減効果としては 83% の削減率を得ることとなり、これを熱分解又は液中燃焼処理する場合の処理コストを大幅に低減することができる。

[0122] [比較例 2]

コンデミ再生酸性廃液をアニオン交換処理して Cl^- の脱塩処理を行う実験を行った。

処理フローを図 6 に示す。

[0123] アニオン交換樹脂 5 L を充填したカラムに、コンデミ再生酸性廃液を 5 L 通水し、流出液をアニオン交換処理水として回収した（工程 a）。その後、エア一押し出した後（工程 b）、2 N の NaOH 水溶液を 1 L 通水してアニオン交換樹脂を再生した後（工程 c）、エア一押し出しし（工程 d）、更に純水通水（洗浄）（工程 e）を行った。工程 b ~ e の流出液は押出水として回収した。

[0124] 上記の工程 a ~ e を一度終えた後、再度、工程 a ~ e を行い、アニオン交換処理水、押出水を採取し、アニオン交換処理水は蒸留濃縮に供し、押出水は触媒酸化処理に供した。

[0125] この処理におけるコンデミ再生酸性廃液の水質と、アニオン交換処理水の

水質と、工程 b の流出液の水質を表 6 に示した。

[0126] [表6]

	コンデミ再生廃液	アニオン交換 処理水	工程bの 流出液
pH	0.1	7.4	7.8
TOC (mg/L)	4820	3050	2900
Cl ⁻ (mg/L)	54000	16400	15000
NH ₃ -N (mg/L)	2210	1200	1100
MEA (mg/L)	13000	7752	7600

[0127] 表 6 より、次のことが分かる。

アニオン交換処理では、中和透析に特有な Na⁺ のリークがなく、Cl⁻ 濃度も 54000 mg/L から 16400 mg/L に低減することはできたが、アニオン交換樹脂中の表面細孔に MEA、NH₄⁺ が水溶液ごと吸着してしまうため、樹脂中に残された液をエアークロスした際に、これらの窒素化合物が検出された。つまり、工程 b の最初の押出水の MEA 濃度だけでも 7600 mg/L となってしまう、さらには、MEA はアニオン交換樹脂に残留するため、2 N の NaOH 再生液にも 1500 mg/L、純水洗浄時にも 500 mg/L の MEA が検出されており、後段の触媒酸化処理が高負荷となり経済的に合わないことが分かる。

[0128] [参考例 1]

実施例 1 において、20 日間電気脱イオン装置における処理を継続し、20 日後の電圧と陽極室の圧力損失を調べ、初期値に対する増加の程度を求めて結果を表 7 に示した。

[0129] [参考例 2]

参考例 1 において、陽極室に、Cl⁻ イオンを含む濃縮液を混合して循環させたこと以外は同様にして処理を行い、同様に 20 日後の電圧と陽極室の圧力損失を調べ、初期値に対する増加の程度を求めて結果を表 7 に示した。

この参考例 2 では、陽極室で次亜塩素酸が発生するためイオン交換樹脂（

特にアニオン交換樹脂)が劣化し、粒径が細くなったイオン交換樹脂が濃縮液循環槽に流入してくる様子が見られた。

[0130] [表7]

	初期値	参考例1	参考例2
電圧 (V)	15	15.4	18
初期値に対する電圧の百分率 (%)	—	102	120
陽極室の圧力損失 (kPa)	100	103	180

[0131] 表7の結果から次のことが分かる。

参考例2では、イオン交換樹脂表面が酸化劣化を受けて一部分解した樹脂が空隙を埋めることで陽極室の圧力損失が上がった上に、おそらくは、樹脂からのイオン交換基の脱落などによって電圧が上昇した。

一方、参考例1では、陽極室での酸化性物質の生成を防止した条件となっているため、参考例2のような劣化挙動は見られなかった。

[0132] 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、2009年11月25日付で出願された日本特許出願(特願2009-267692)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] 窒素化合物を含有する酸性液の処理装置であって、
アニオン交換膜によって一方の室と他方の室とに隔てられた前記一方の室に該酸性液を通水すると共に、前記他方の室にアルカリ溶液を通水して該酸性液を中和および脱塩する中和脱塩装置と、
該中和脱塩装置で中和および脱塩された中和脱塩処理液中の窒素化合物を濃縮する濃縮装置と
を有することを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理装置。
- [請求項2] 請求項1において、前記濃縮装置が、蒸留濃縮装置、電気脱イオン装置および電気透析装置のいずれかであることを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理装置。
- [請求項3] 請求項2において、前記濃縮装置が電気脱イオン装置又は電気透析装置であり、該電気脱イオン装置又は電気透析装置の陽極室に通水される陽極水が酸化性の物質又は陽極酸化されて酸化性となる物質を含まないことを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理装置。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、前記中和脱塩処理液のpHが5～9であることを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理装置。
- [請求項5] 請求項1において、窒素化合物が有機アミン化合物であることを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理装置。
- [請求項6] 窒素化合物を含有する酸性液の処理方法であって、
アニオン交換膜によって一方の室と他方の室とに隔てられた前記一方の室に該酸性液を通水すると共に、前記他方の室にアルカリ溶液を通水して該酸性液を中和および脱塩する中和脱塩工程と、
該中和脱塩工程で中和および脱塩された中和脱塩処理液中の窒素化合物を濃縮する濃縮工程と
を有することを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理方法。
- [請求項7] 請求項6において、前記濃縮工程が、蒸留濃縮装置、電気脱イオン

装置および電気透析装置のいずれかによる濃縮工程であることを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理方法。

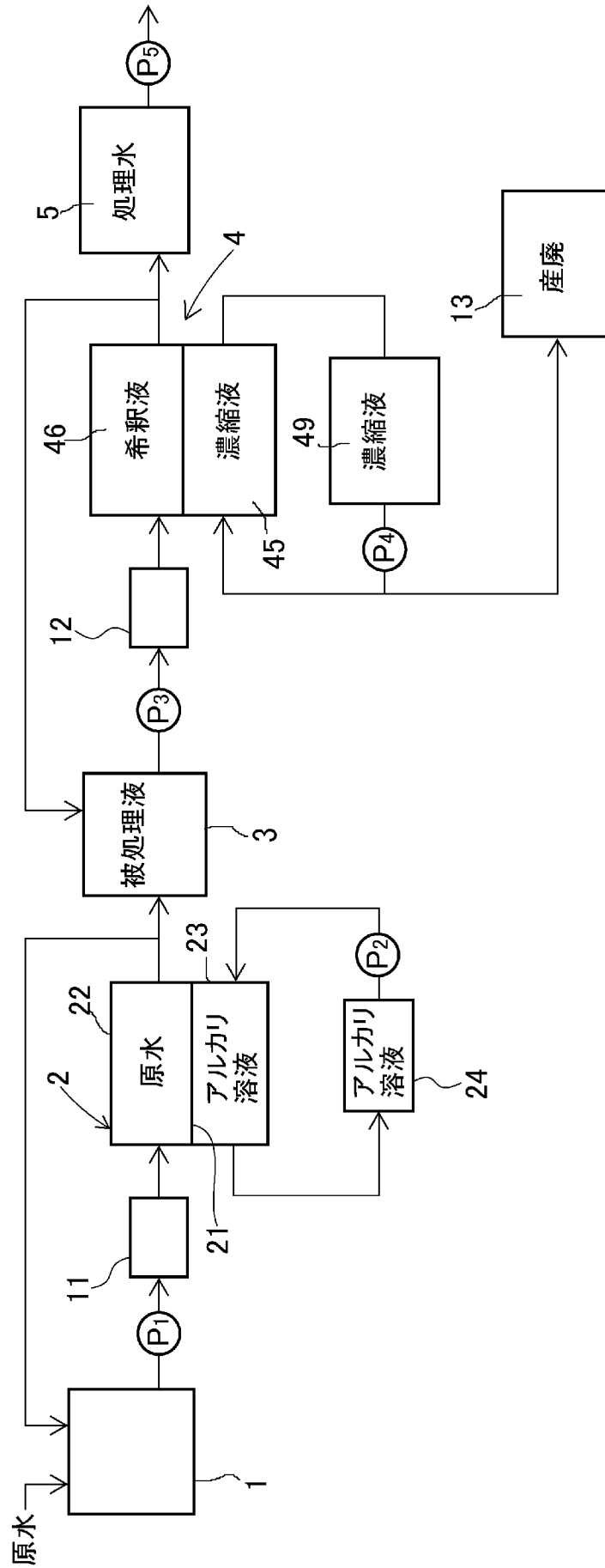
[請求項8] 請求項7において、前記濃縮工程が電気脱イオン装置又は電気透析装置による濃縮工程であり、該電気脱イオン装置又は電気透析装置の陽極室に、酸化性の物質又は陽極酸化されて酸化性となる物質を含まない陽極水を通水することを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理方法。

[請求項9] 請求項6ないし8のいずれか1項において、前記中和脱塩処理液のpHが5～9であることを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理方法。

[請求項10] 請求項6において、窒素化合物が有機アミン化合物であることを特徴とする窒素化合物含有酸性液の処理方法。

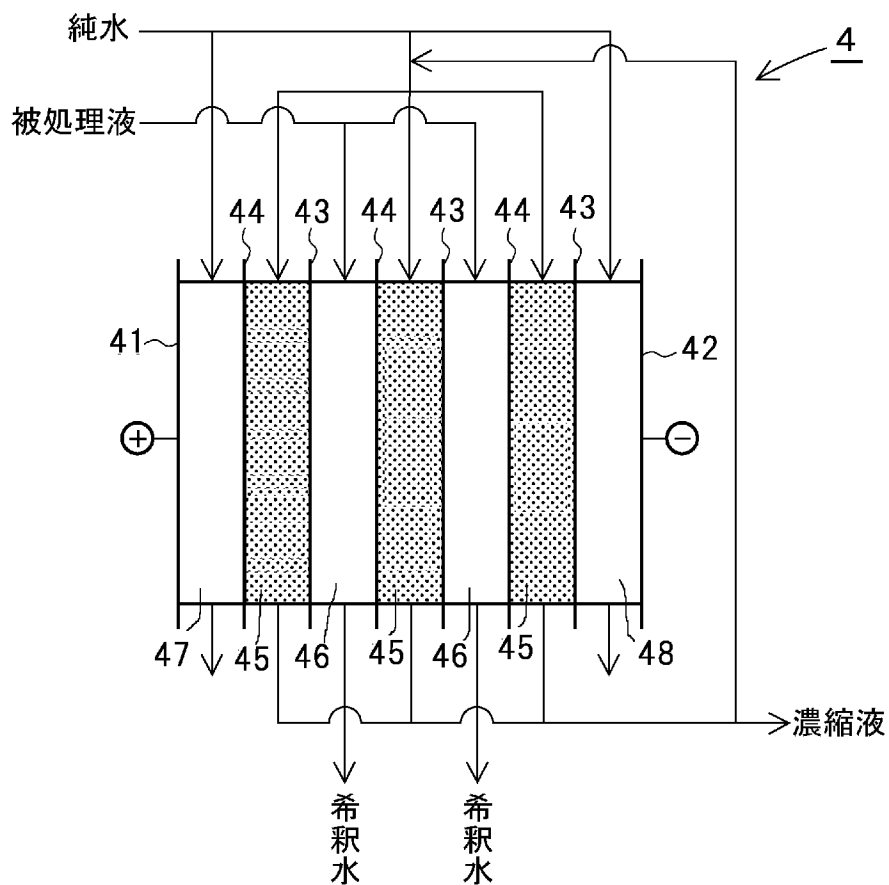
[図1]

Fig. 1



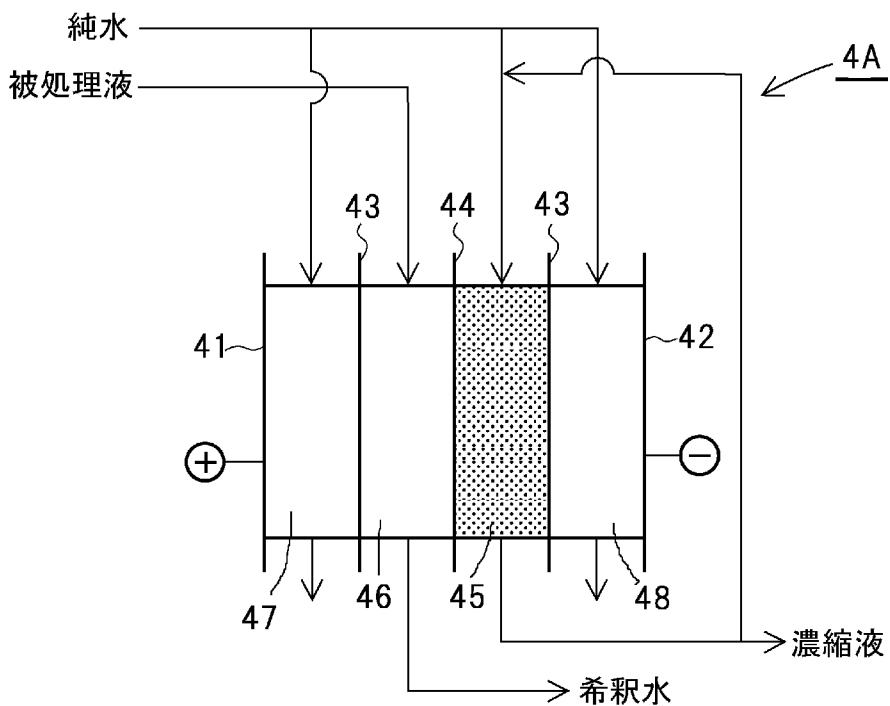
[図2]

Fig. 2



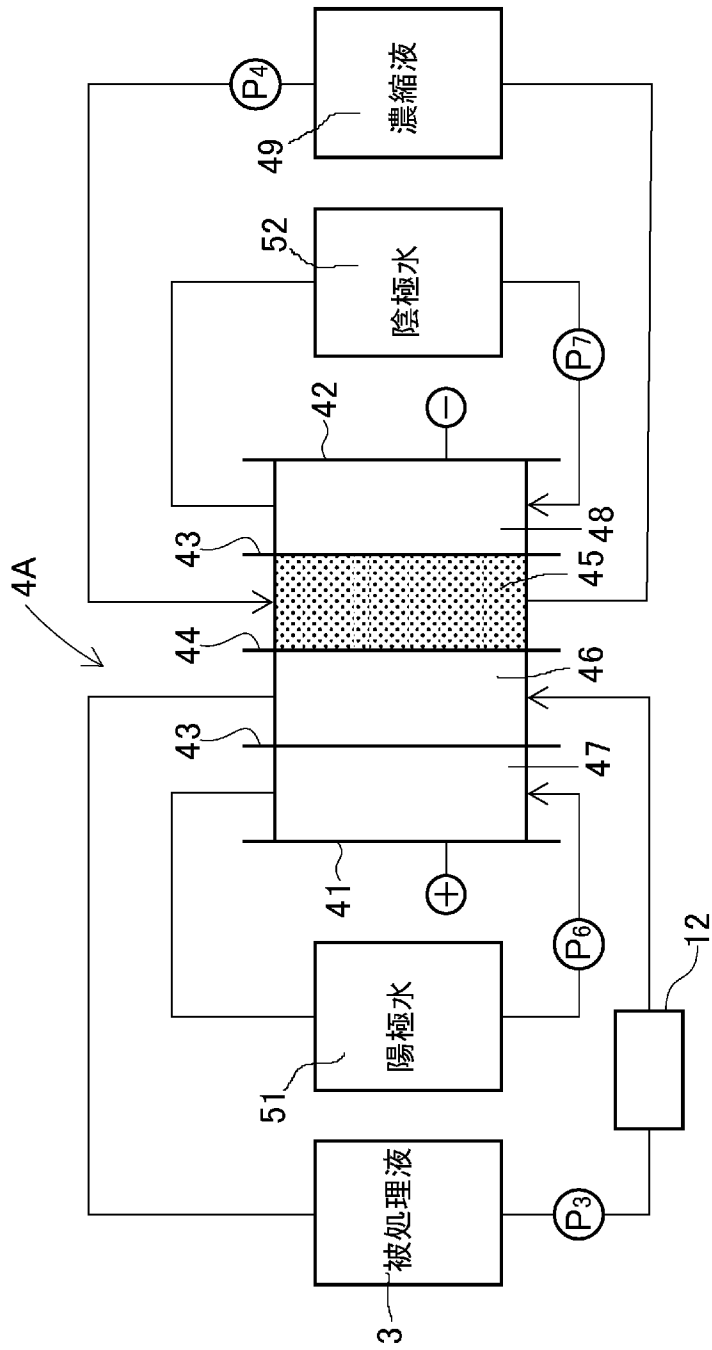
[図3]

Fig. 3



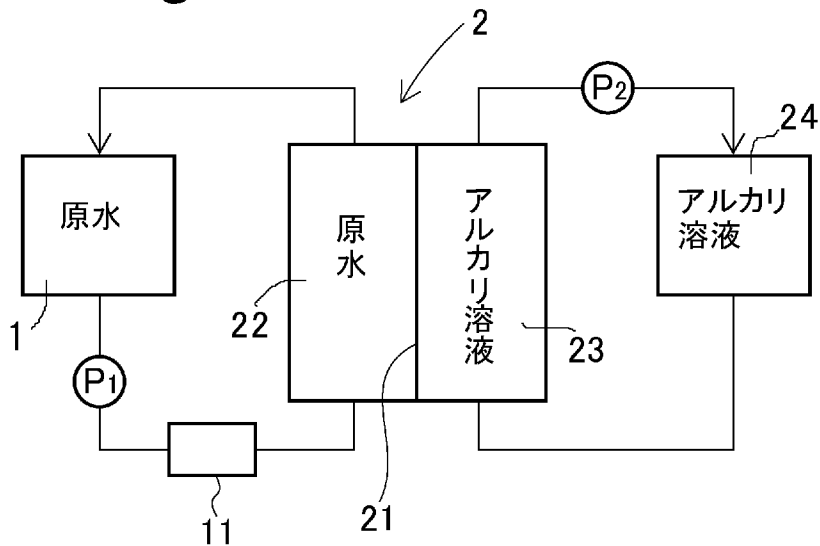
[図4]

Fig. 4



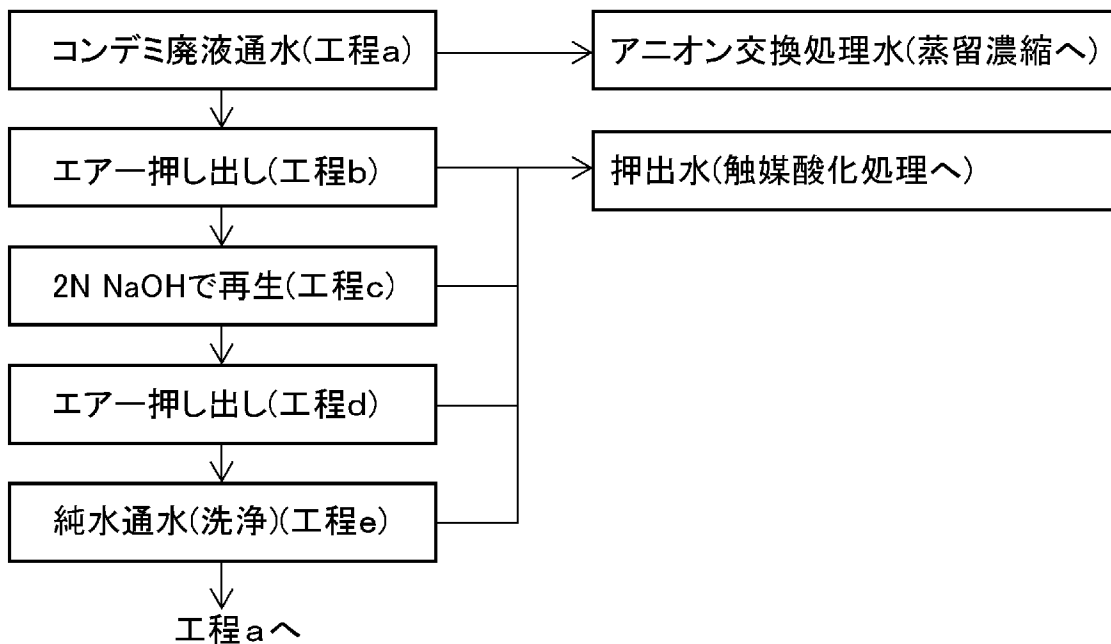
[図5]

Fig. 5



[図6]

Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/44(2006.01)i, B01D61/26(2006.01)i, B01D61/28(2006.01)i, B01D61/46(2006.01)i, B01D61/48(2006.01)i, C02F1/04(2006.01)i, C02F1/469(2006.01)i, G21F9/06(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)

C02F1/44, B01D61/26, B01D61/28, B01D61/46, B01D61/48, C02F1/04, C02F1/469, G21F9/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2005-066544 A (Organo Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims 1 to 8; paragraphs [0007] to [0012]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2000-506442 A (Rhodia), 30 May 2000 (30.05.2000), claims; page 8, lines 5 to 16; examples & US 6312578 B1 & EP 938366 A1	1-10
A	JP 7-080253 A (Chlorine Engineers Corp. Ltd.), 28 March 1995 (28.03.1995), paragraph [0014] (Family: none)	1-10

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
04 February, 2011 (04.02.11)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2011 (15.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069932

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 02-009419 A (Huels AG.), 12 January 1990 (12.01.1990), claims; example 1 & DE 3812183 A1	1-10
A	JP 03-146118 A (Daido Chemical Engineering Corp.), 21 June 1991 (21.06.1991), claims; Effects of the Invention; examples (Family: none)	1-10
A	JP 02-180620 A (Kurita Water Industries Ltd.), 13 July 1990 (13.07.1990), page 3, upper right column, line 5 to lower right column, line 11 (Family: none)	1-10
A	JP 02-180621 A (Kurita Water Industries Ltd.), 13 July 1990 (13.07.1990), claims; page 3, upper right column, line 18 to lower right column, line 13 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C02F1/44(2006.01)i, B01D61/26(2006.01)i, B01D61/28(2006.01)i, B01D61/46(2006.01)i, B01D61/48(2006.01)i, C02F1/04(2006.01)i, C02F1/469(2006.01)i, G21F9/06(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. C02F1/44, B01D61/26, B01D61/28, B01D61/46, B01D61/48, C02F1/04, C02F1/469, G21F9/06

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
A	JP 2005-066544 A (オルガノ株式会社) 2005.03.17, 【請求項1】 - 【請求項8】, 【0007】 - 【0012】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-506442 A (ロディア) 2000.05.30, 【特許請求の範囲】, 第8頁第5行~第16行, 実施例 & US 6312578 B1 & EP 938366 A1	1-10
A	JP 7-080253 A (クロリンエンジニアズ株式会社) 1995.03.28, 段落【0014】 (ファミリーなし)	1-10

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、一般的な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

04.02.2011

国際調査報告の発送日

15.02.2011

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)

大島 忠宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

3966

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 02-009419 A (ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト) 1990.01.12, 特許請求の範囲, 実施例 1 & DE 3812183 A1	1 - 1 0
A	JP 03-146118 A (大同ケミカルエンジニアリング株式会社) 1991.06.21, 特許請求の範囲, 発明の効果欄, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 02-180620 A (栗田工業株式会社) 1990.07.13, 第3頁右上欄第5行~右下欄第11行 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 02-180621 A (栗田工業株式会社) 1990.07.13, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第18行~右下欄第13行 (ファミリーなし)	1 - 1 0