

(21)申請案號：110130655

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl. : C02F1/58 (2006.01)
C02F101/18 (2006.01)

C02F1/70 (2006.01)

(30)優先權：2020/08/19 日本

2020-138789

(71)申請人：日商栗田工業股份有限公司(日本) KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (JP)
日本

(72)發明人：桃井謙太郎 MOMOI, KENTAROU (JP)；石森智大 ISHIMORI, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：1 共 25 頁

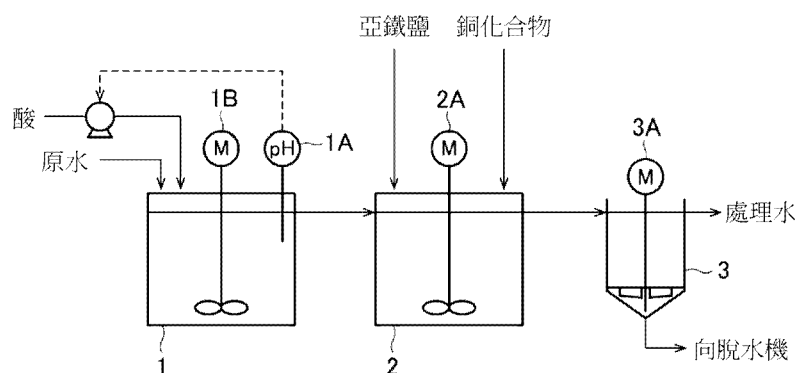
(54)名稱

含氟水的處理方法及處理裝置

(57)摘要

將包含金屬氟錯合物且包含大量無機碳的含氟水穩定且有效率地高度處理而獲得總氟濃度得到充分減低的高水質處理水。向如下含氟水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，然後，添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物，從而將所生成的氟的不溶性鹽分離，所述含氟水包含金屬氟錯合物且包含以日本工業標準 K0102 22 項中所記載的基於總有機碳計所得的總無機碳測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:pH 調整槽

1A:pH 計

1B:攪拌機

2:反應槽

2A:攪拌機

3:沈澱槽

3A:攪拌機

【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】含氰水的處理方法及處理裝置

【中文】

將包含金屬氰錯合物且包含大量無機碳的含氰水穩定且有效率地高度處理而獲得總氰濃度得到充分減低的高水質處理水。向如下含氰水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，然後，添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物，從而將所生成的氰的不溶性鹽分離，所述含氰水包含金屬氰錯合物且包含以日本工業標準 K0102 22 項中所記載的基於總有機碳計所得的總無機碳測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:pH 調整槽

1A:pH 計

1B:攪拌機

2:反應槽

2A:攪拌機

3:沈澱槽

3A:攪拌機

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】含氰水的處理方法及處理裝置

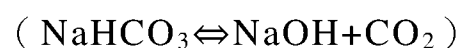
【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種將包含金屬氰錯合物且包含大量無機碳的含氰水穩定且有效率地高度處理而獲得總氰濃度得到充分減低的高水質處理水的含氰水的處理方法及處理裝置。

【先前技術】

【0002】 先前，作為包含游離氰或金屬氰錯合物的含氰水的處理法，進行鹼性條件下的基於次氯酸鈉（NaClO）的處理（以下稱為「鹼-次亞處理」）、使用硫酸亞鐵的鐵藍法、使用銅（I）離子而生成難溶性鹽的處理（以下稱為「總氰法」）等（非專利文獻 1）。

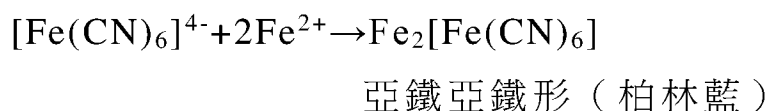
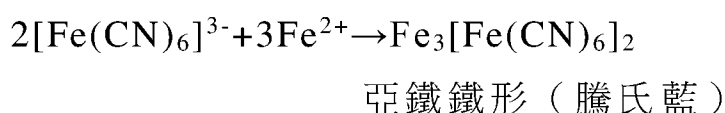
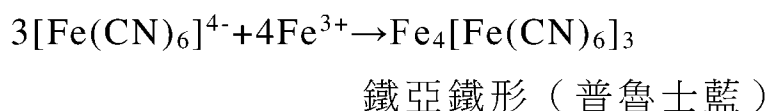
【0003】 鹼-次亞處理為如下處理方法：如下述反應式所示，首先，於鹼性條件下向游離氰中添加 NaClO 而製成氰酸鈉（第一階段），進而，藉由添加 NaClO 而最終分解為氮氣（第二階段）。



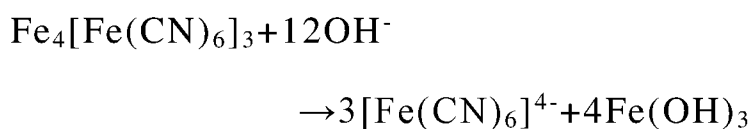
【0004】 該方法對於游離氰而言有處理效果，但對於亞鐵氰等金屬氰錯合物而言未獲得充分的處理效果。

【0005】 鐵藍法為如下方法：藉由向包含亞鐵氰的含氰水中添加

硫酸亞鐵，如下述反應式所示，形成水難溶性的金屬氰錯合物並加以去除。



【0006】 於鐵藍法中，當水的 pH 高於 6.0 時，硫酸亞鐵中的 Fe^{2+} 離子變得不穩定，如下述反應式般，容易成為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的氫氧化物，因此需要於 pH6.0 以下的條件下進行處理。



關於鐵藍法，根據所述反應機制，可以說對於鐵以外的金屬氰錯合物（鋅、銅、銀、鎳等的金屬氰錯合物）而言效果低。

【0007】 作為總氰法，例如有如下方法：向含氰水中添加銅化合物及鎂化合物，於亞硫酸氫鈉等還原劑的存在下，依據下述反應式來生成氰的不溶性鹽並加以去除（專利文獻 1）。

【0008】 [化 1]

【0011】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-226510 號公報

[專利文獻 2]日本專利特公昭 64-3553 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 1-30693 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2005-313112 號公報

[非專利文獻]

【0012】 [非專利文獻 1]惠藤 良弘、中原 敏次著、「於現場有用的無機排水處理技術」初版第二次印刷、工業調查會股份有限公司、2007 年 5 月 13 日、p.151-157

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0013】 所述先前的任意處理方法中，對於包含金屬氰錯合物且包含大量無機碳的含氰水而言，均無法獲得充分的氰去除效果。

【0014】 本發明的目的在於提供一種將包含金屬氰錯合物且包含大量無機碳的含氰水穩定且有效率地高度處理而獲得總氰濃度得到充分減低的高水質處理水的含氰水的處理方法及處理裝置。

[解決課題之手段]

【0015】 為解決所述課題，本發明人重覆進行研究，結果發現：向包含金屬氰錯合物且包含大量無機碳的含氰水中添加 pH 調整劑，預先 pH 調整為 pH7.5 以下，然後，添加亞鐵鹽與銅化合物來進行反應，藉此有效率地生成氰的不溶性鹽，從而可獲得總氰濃度得到充分減低的高水質處理水。

本發明是基於此種見解而達成，且將以下設為主旨。

【0016】 [1] 一種含氰水的處理方法，其中，向如下含氰水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，然後，添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物，藉此將所生成的氰的不溶性鹽分離，所述含氰水包含金屬氰錯合物且包含以日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K0102 22 項中所記載的基於總有機碳（Total Organic Carbon，TOC）計所得的總無機碳（Total Inorganic Carbon，TIC）測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳。

【0017】 [2] 一種含氰水的處理裝置，包括：pH 調整機構，向如下含氰水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，所述含氰水包含金屬氰錯合物且包含以 JIS K0102 22 項中所記載的基於 TOC 計所得的 TIC 測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳；反應槽，向利用該 pH 調整機構進行了 pH 調整的水中添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物來進行反應；以及固液分離機構，將於該反應槽中生成的氰的不溶性鹽分離。

[發明的效果]

【0018】 根據本發明，可將包含金屬氰錯合物且包含大量無機碳的含氰水穩定且有效率地高度處理而獲得總氰濃度得到充分減低的高水質處理水。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示本發明的含氰水的處理裝置的實施形態的一例的

系統圖。

【實施方式】

【0019】 以下，對本發明的含氰水的處理方法及處理裝置的實施形態進行詳細說明。

【0020】 本發明的含氰水的處理方法的特徵在於：向如下含氰水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，然後，添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物，將所生成的氰的不溶性鹽分離，所述含氰水包含金屬氰錯合物且包含以 JIS K0102 22 項中所記載的基於 TOC 計所得的 TIC 測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳。

【0021】 本發明的含氰水的處理裝置的特徵在於包括：pH 調整機構，向如下含氰水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，所述含氰水包含金屬氰錯合物且包含以 JIS K0102 22 項中所記載的基於 TOC 計所得的 TIC 測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳；反應槽，向利用該 pH 調整機構進行了 pH 調整的水中添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物來進行反應；以及固液分離機構，將於該反應槽中生成的氰的不溶性鹽分離。

【0022】 [機制]

對於包含金屬氰錯合物且包含以 JIS K0102 22 項中所記載的基於 TOC 計所得的 TIC 測量值（以下，簡稱為「TIC 值」）計為 100 mg-C/L 以上的無機碳的含氰水（以下，有時稱為「本發明的處理對象水」）而言，先前法無法獲得充分的氰去除效果。

【0023】 本發明的處理對象水通常為 pH8~10 的弱鹼性~鹼性，但向此種含氰水中預先添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，然後添加作為還原劑的亞鐵鹽與銅化合物，藉此 Fe^{2+} 穩定化而有效地發揮亞鐵鹽的還原作用，從而可穩定且確實地生成氰的不溶性鹽，可獲得良好的氰去除效果。

【0024】 作為併用鐵化合物與銅化合物的含氰水的處理方法，於專利文獻 2 中提出有向含銀氰錯合物的水中添加硫酸亞鐵等鐵化合物與硫酸銅等銅化合物，並且將 pH 調整為 3~8，將所生成的難溶性銀氰錯合物分離的方法，於專利文獻 2 中，於添加鐵化合物與銅化合物的同時，進行 pH 調整。如上所述，於同時進行鐵化合物及銅化合物的添加與 pH 調整的方法中，不使 Fe^{2+} 穩定化而無法使亞鐵鹽作為還原劑發揮作用，因此無法獲得本發明的效果而殘留氰。

【0025】 於本發明的研究的過程中，本發明人發現：如後述的比較例 1~比較例 3 所示，於對實施氰去除處理而獲得的處理水的總氰濃度進行測定的情況下，若於試樣水中包含總氰分析的干擾成分（例如，次亞硫酸鈉等），則無法獲得正確的分析值。

【0026】 關於此種試樣水，本發明人認為對於把握正確的總氰濃度而言有效的是將所述試樣水稀釋而在減低了由干擾成分帶來的影響力的基礎上進行分析，將所獲得的分析值乘以稀釋倍數來求出總氰濃度，於後述的實施例及比較例中，亦進行與所稀釋的試樣水相關的分析。

【0027】 [含氰水的處理方法]

〈本發明的處理對象水〉

本發明的處理對象水為包含金屬氰錯合物且無機碳的含量以 TIC 值計為 100 mg-C/L 以上的含氰水。於無機碳的含量以 TIC 值計未滿 100 mg-C/L 的含氰水中，即便不應用本發明，亦可獲得充分的氰去除效果。為了更有效地獲得本發明的效果，本發明的處理對象水的 TIC 值較佳為 200 mg-C/L 以上。另一方面，若 TIC 值過高，則需要大量 H₂SO₄ 等 pH 調整劑，存在經濟性問題，因此本發明的處理對象水的 TIC 值較佳為 500 mg-C/L 以下。

【0028】 此種 TIC 值的本發明的處理對象水的 M 鹼度通常為 400 mg-CaCO₃/L 以上，較佳為 400 mg-CaCO₃/L ~ 5000 mg-CaCO₃/L，更佳為 400 mg-CaCO₃/L ~ 1000 mg-CaCO₃/L。本發明的處理對象水的 M 鹼度可利用後述的實施例一項中所記載的方法來測定。

【0029】 本發明的處理對象水中所含的無機碳為碳酸根離子 (CO₃²⁻)、碳酸氫離子 (HCO₃⁻)、碳酸 (H₂CO₃)。

【0030】 作為本發明的處理對象水中所含的金屬氰錯合物，並無特別限制，可列舉：鐵氰錯合物、銀氰錯合物、鎳氰錯合物、銅氰錯合物、鋅氰錯合物等。

本發明的處理對象水可僅包含該些金屬氰錯合物中的一種，亦可包含兩種以上。

【0031】 本發明的處理對象水除金屬氰錯合物以外，亦可包含游離氰。

【0032】 本發明的處理對象水中的金屬氰錯合物含量並無特別限制。本發明的處理對象水的金屬氰錯合物含量以氰換算濃度計通常為 0.5 mg/L~30 mg/L 左右，包含游離氰等金屬氰錯合物以外的氰在內的本發明的處理對象水的總氰濃度通常為 0.5 mg/L~10 mg/L 左右。本發明的處理對象水的總氰濃度可利用後述的實施例一項中所記載的方法來測定。

【0033】 作為此種本發明的處理對象水，例如可列舉：電鍍工廠排水、選礦冶煉處理工廠排水、都市煤氣製造工廠排水、化學工廠排水、石油工廠排水、煤氣工廠排水、金屬精煉工廠排水、進行鉻酸鹽處理等的金屬表面處理工廠排水、石油/碳熱分解製程排水、照片工廠排水、醫藥品工廠排水、貴金屬礦業排水、鍍金排水、鍍金用夾具清洗排水、蝕刻排水、金屬表面處理工廠排水、氨合成工廠排水等。

【0034】 該些本發明的處理對象水的 pH 通常為 8~12 左右，為了設為 pH7.5 以下，需要添加 pH 調整劑。

【0035】 < pH 調整 >

於本發明中，首先，向本發明的處理對象水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下。如上所述，本發明的處理對象水的 pH 通常為 8~12，因此為了設為 pH7.5 以下，通常需要添加酸作為 pH 調整劑。

【0036】 作為 pH 調整中所使用的酸，並無特別限制，可使用硫酸、鹽酸等無機酸。

【0037】 就氰去除效果的方面而言，調整 pH 值以低為宜，較佳為 pH7 以下，就 pH 調整劑的成本的觀點、若 pH 過低則游離氰氣化的安全性的觀點而言，調整 pH 值較佳為 5 以上，更佳為 5.5 以上。

【0038】 關於該 pH 調整，可向本發明的處理對象水中添加 pH 調整劑來實施，就將本發明的處理對象水穩定且均勻地調整為規定的 pH 值的觀點而言，較佳為例如設置 pH 調整槽，於 pH 調整槽中，將本發明的處理對象水與 pH 調整劑充分攪拌混合，然後，供於接下來利用亞鐵鹽與銅化合物的反應步驟中。

【0039】 為了使本發明的處理對象水的 pH 值均勻且穩定，於設置 pH 調整槽的情況下，pH 調整槽內的滯留時間較佳為設為 5 分鐘～60 分鐘左右。於可充分確保混合時間的情況下，亦可向本發明的處理對象水中在線混合 pH 調整劑來進行 pH 調整。

【0040】 < 利用亞鐵鹽及銅化合物的反應 >

於本發明中，如上所述，向預先進行 pH 調整而使 pH 值穩定的本發明的處理對象水中添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物來生成氰的不溶性鹽。

【0041】 作為亞鐵鹽，可列舉：硫酸亞鐵、氯化亞鐵、硝酸亞鐵、溴化亞鐵、磷酸亞鐵、碳酸氫亞鐵、碳酸亞鐵等無機亞鐵鹽中的一種或兩種以上。該些中，就可商業性廉價地獲取的觀點而言，較佳為使用硫酸亞鐵、氯化亞鐵。

【0042】 銅化合物為於還原劑的存在下生成銅（I）離子的化合

物，通常而言，可使用水溶性的鹽。作為此種銅化合物，可為銅（I）的化合物，亦可為銅（II）的化合物，通常而言，銅（I）的化合物為難溶性而且難以獲取，因此較佳為使用銅（II）的化合物以及作為還原劑的亞鐵鹽，還原為銅（I）的化合物來與金屬氰錯合物或游離氰反應。

【0043】 作為銅（II）的化合物，能夠利用水溶性的硫酸銅（II）、氯化銅（II）、硝酸銅（II）等二價銅鹽。

作為銅（I）的化合物，可使用氯化銅（I）、硫酸銅（I）等。

該些銅化合物可單獨使用一種，亦可混合使用兩種以上。

【0044】 亞鐵鹽向經 pH 調整的本發明的處理對象水中的添加量較佳為於設為還原環境所需的量、具體而言溶存氧成為 0.5 mg/L 以下的條件下添加被處理水。例如，針對 JIS K0102 32.3 中所示的溶存氧為 6 mg/L 的被處理水，於亞鐵鹽為硫酸亞鐵的情況下，較佳為設為以純度計為 50 mg/L ~ 100 mg/L 左右，於亞鐵鹽為氯化亞鐵的情況下，較佳為設為以純度計為 50 mg/L ~ 80 mg/L 左右。

【0045】 相對於本發明的處理對象水中的氰含量，銅化合物的添加量為通常當量以上，為了提高氰去除率，較佳為添加過剩量。通常而言，相對於本發明的處理對象水中的氰含量，銅化合物的添加量較佳為設為 1.05 當量 ~ 1.5 當量、特別是 1.1 當量 ~ 1.3 當量。

【0046】 於添加過剩銅化合物的情況下，為了去除反應後所殘留的銅化合物，較佳為添加二硫代胺基甲酸或呱嗪等重金屬捕集劑

將銅製成錯合物而使其不溶化，並與氰的不溶性鹽一起去除。

【0047】 pH 調整後添加亞鐵鹽與銅化合物而生成氰的不溶性鹽的反應例如可向反應槽中導入 pH 調整為 pH7.5 以下的本發明的處理對象水，並添加亞鐵鹽與銅化合物來進行。為了確實地生成氰的不溶性鹽來高度去除氰，該反應槽的滯留時間較佳為確保 1 分鐘以上、例如 1 分鐘～10 分鐘左右。

【0048】 <固液分離>

於所述反應後，將所生成的氰的不溶性鹽固液分離來獲得處理水。

【0049】 亦可於該固液分離之前，向反應液中添加聚氯化鋁等無機凝聚劑及/或高分子凝聚劑來進行凝聚處理。其中，於本發明中，作為還原劑而添加的亞鐵鹽藉由還原反應而成為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的污泥，從而成為絮狀物的核，因此無機凝聚劑的添加並非必須，設為根據凝聚狀態來添加，較佳為藉由添加高分子凝聚劑來攪拌混合而使絮狀物粗大化。

【0050】 作為固液分離機構，通常使用沈澱槽，但並不限定於任意沈澱槽。

【0051】 [含氰水的處理裝置]

其次，參照圖 1 來對本發明的含氰水的處理裝置進行說明。

圖 1 是表示本發明的含氰水的處理裝置的實施形態的一例的系統圖。

【0052】 於該含氰水的處理裝置中，將作為原水的本發明的處理

對象水導入至 pH 調整槽 1 中並添加酸作為 pH 調整劑，利用攪拌機 1B 進行攪拌而 pH 調整為 pH7.5 以下的規定的 pH。於圖 1 中，利用 pH 計 1A 來測定 pH 調整槽 1 內的溶液的 pH，基於該測定值來控制酸的添加量而調整為規定的 pH 值。

【0053】 繼而，將於 pH 調整槽 1 中調整為 pH7.5 以下的規定的 pH 值的 pH 調整水送至反應槽 2 中，於利用攪拌機 2B 的攪拌下添加下亞鐵鹽與銅化合物，銅化合物與金屬氰錯合物等於還原條件下進行反應，藉此生成氰的不溶性鹽。

【0054】 繼而，反應槽 2 的反應液於沈澱槽 3 中進行固液分離，分離水以處理水的形式被取出。分離污泥被抽取至系統外，並利用脫水機等進行處理。3A 為攪拌機。

【0055】 於來自反應槽 2 的反應液中，亦可根據其凝聚狀態來添加無機凝聚劑，進而，亦可添加高分子凝聚劑來進行凝聚處理。於該情況下，亦可在反應槽 2 與沈澱槽 3 之間設置凝聚槽。

[實施例]

【0056】 以下，列舉實施例來對本發明進行更具體說明。

【0057】 [水質的測定]

於以下的實施例及比較例中，原水與處理水的水質是以如下方式來測定。

【0058】 <總氰 (CN)>

利用 JIS K0102-38 中所記載的方法來測定。

對於氰處理水的測定中，進行無稀釋時的測定與利用用蒸餾

水稀釋 10 倍所得的稀釋水的測定。針對原水，僅進行利用稀釋 10 倍所得的稀釋水的測定。如上所述，利用稀釋水的測定是為了減低水中的總 CN 分析的由干擾成分帶來的影響，將利用 10 倍稀釋水獲得的值表述為「測量值」，將所述測量值乘 10 倍所得的值表述為「測定值」。

【0059】 < 溶解性離子 >

關於 Fe^{2+} 、Cu、Zn，對利用 0.45 μm 過濾器過濾檢測水（原水、處理水）所得的濾液進行分析。 Fe^{2+} 是利用鄰啡啉比色法進行分析。Cu、Zn 是利用 JIS K0102：2013 52-4 及 53-3 中所記載的感應耦合電漿（Inductively Coupled Plasma，ICP）發光分析進行分析。

【0060】 < TIC 值 >

使用 JIS K0102：2013 22.1 中記載的燃燒氧化-紅外線式 TOC 分析法，並利用 TOC 計進行測定。

【0061】 < M 鹼度 >

根據 JIS K0102：2013 15-1 中記載的 pH4.8 酸消耗量來測定。

【0062】 [實施例 1～實施例 6]

將下述水質的含氰水（包含游離氰）作為原水，依據本發明進行處理。

【0063】 < 原水水質 >

pH：8.0

金屬氰錯合物（亞鐵氰、鋅氰錯合物鹽、銅氰錯合物鹽）：2.8

mg/L (氫換算含量)

總 CN : 4.0 mg/L

Fe²⁺ : 0.8 mg/L

Zn : 1.4 mg/L

Cu : 1.2 mg/L

TIC 值 : 220 mg-C/L

M 鹼度 : 2400 mg-CaCO₃/L

【0064】 首先，於 pH 調整槽中，向原水中添加硫酸調整為表 1 所示的 pH，然後，將 pH 調整水送至反應槽中，於反應槽中，以表 1 所示的添加量添加作為還原劑的表 1 所示的亞鐵鹽，並且以添加 130 mg/L 的硫酸銅 (CuSO₄)，於攪拌下進行反應來獲得氫處理水。pH 調整槽的滯留時間設為 5 分鐘，反應槽的滯留時間設為 5 分鐘。表 1 所示的亞鐵鹽的添加量為藉由 JIS K0102 32.3 而測定的水中的溶存氧濃度成為 0.5 mg/L 的添加量。硫酸銅的添加量為相對於原水中的氫而成為 0.7 當量的添加量。

【0065】 針對氫處理水，利用所述方法進行水質的測定，將結果示於表 1 中。

【0066】 於實施例 1~實施例 6 及比較例 1~比較例 6 中，硫酸銅 (CuSO₄) 是以 CuSO₄·5H₂O 的 20% 溶液的形式添加，硫酸亞鐵 (FeSO₄) 是以 20% 溶液的形式添加，氯化亞鐵 (FeCl₂) 是以 32% 溶液的形式添加，亞硫酸氫鈉 (NaHSO₃) 是以 10% 溶液的形式添加，於表 1 中示出該些溶液相對於原水的添加量。

【0067】 [比較例 1]

不進行利用硫酸的 pH 調整，僅添加 1000 mg/L 的作為還原劑的亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3)，進行 5 分鐘反應。將所獲得的氫處理水的水質測定結果示於表 1 中。

【0068】 [比較例 2]

於比較例 1 中，與亞硫酸氫鈉一起添加 130 mg/L 的硫酸銅，除此以外，同樣地進行反應。將所獲得的氫處理水的水質測定結果示於表 1 中。

【0069】 [比較例 3]

於比較例 2 中，於添加亞硫酸氫鈉與硫酸銅之前，添加硫酸而調整為 pH5.5，除此以外，同樣地進行反應。將所獲得的氫處理水的水質測定結果示於表 1 中。

【0070】 [比較例 4]

除不進行利用硫酸的 pH 調整以外，與實施例 1 同樣地進行反應。將所獲得的氫處理水的水質測定結果示於表 1 中。

【0071】 [比較例 5]

除不添加硫酸銅以外，與實施例 3 同樣地進行反應。將所獲得的氫處理水的水質測定結果示於表 1 中。

【0072】 [比較例 6]

向原水中添加 400 mg/L 的作為還原劑的硫酸亞鐵與 130 mg/L 的硫酸銅，並且添加硫酸而調整為 pH6.5 並進行 5 分鐘反應。將所獲得的氫處理水的水質測定結果示於表 1 中。

【0073】 [表 1]

	前處理調整 pH 值	還原劑		硫酸銅添加量 [mg/L]	處理水的水質 (mg/L)								
		種類	添加量 [mg/L]		總 CN		Fe ²⁺	Zn	Cu	TIC 值 ※1	M 鹼度 ※2		
					無稀釋	10 倍稀釋							
						測定值						測量值	
原水	8.0	-	-	-	-	4.0	0.4	0.8	1.2	1.4	220	2400	
比較例	1	8.0	NaHSO ₃	1000	0	0.83	4.0	0.4	-	-	-	210	2200
	2	8.0	NaHSO ₃	1000	130	0.81	2.3	0.23	-	0.5	0.3	210	2200
	3	5.5	NaHSO ₃	1000	130	1.13	1.5	0.15	-	0.5	0.3	48	530
	4	8.0	FeSO ₄	400	130	2.14	2.2	0.22	< 0.1	0.5	0.4	210	2300
	5	6.5	FeSO ₄	400	0	-	3.4	0.22	10.4		0.2	55	580
	6	※3	FeSO ₄	400	130	1.38	1.3	0.13	1.2	0.5	0.3	150	1500
實施例	1	7.5	FeSO ₄	400	130	0.95	1.2	0.12	0.34	0.4	0.3	75	750
	2	7.0	FeSO ₄	400	130	0.95	< 1.0	< 0.1	0.54	0.2	< 0.1	62	710
	3	6.5	FeSO ₄	400	130	0.79	< 1.0	< 0.1	0.64	< 0.1	< 0.1	58	650
	4	7.5	FeCl ₂	150	130	0.91	1.1	0.11	0.36	0.4	0.3	72	740
	5	7.0	FeCl ₂	150	130	0.88	< 1.0	< 0.1	0.55	0.2	< 0.1	55	590
	6	6.5	FeCl ₂	150	130	0.75	< 1.0	< 0.1	0.66	< 0.1	< 0.1	48	520

※1：單位為「mg-C/L」

※2：單位為「mg-CaCO₃/L」

※3：添加還原劑與硫酸銅時，調整為 pH6.5

【0074】 [考察]

根據表 1 的結果可知以下內容。

比較例 1 是僅添加了亞硫酸氫鈉的系統，乍一看似乎僅利用亞硫酸氫鈉亦能減低總 CN，但進行稀釋操作後，處理水的總 CN 濃度與原水相同，可以說僅利用亞硫酸氫鈉無法去除氰。如上所述，認為 CN 分析值因稀釋的有無而不同的原因在於：藉由亞硫酸氫鈉中所含的亞硫酸氣體而總 CN 的分析受到干擾，藉由稀釋操作而亞硫酸氫鈉的濃度降低，若不再受到亞硫酸氣體的影響，則可分析原本的 CN 濃度。

【0075】 比較例 2、比較例 3 中，可知：雖為藉由添加亞硫酸氫鈉作為還原劑而將硫酸銅還原為銅（I）離子來進行處理的先前法，但當稀釋處理水而減低亞硫酸氫鈉的影響時，觀察到總 CN 濃度上升的現象，總 CN 殘留。

【0076】 於比較例 4 中，可知：於 pH8.0 的鹼性條件下添加硫酸亞鐵與硫酸銅，但於 pH 鹼性條件下無法獲得充分的 CN 去除效果。

如比較例 6 般，可知：即便 pH 調整為 pH6.5，於與硫酸亞鐵及硫酸銅的添加同時進行的 pH 調整中，亦仍無法獲得充分的 CN 去除效果。

【0077】 相對於此，於實施例 1~實施例 6 中，藉由預先 pH 調整為 pH7.5 以下，pH 越低，CN 去除效果越提高，特別是於 7.0 以下時，成為良好的 CN 到達水質。另外，如將亞硫酸氫鈉用作還原劑的情況般，亦不會干擾總 CN 的分析，亦未觀察到藉由稀釋的

有無而總 CN 分析值大幅變化的現象，獲得大致同等的值。

【0078】 另外，於比較例 4 中未觀察到殘留 Fe^{2+} 離子，相對於此，於實施例 1～實施例 6 中觀察到 Fe^{2+} 的殘留，因此認為於 pH 鹼性條件下， Fe^{2+} 並不穩定，所添加的亞鐵鹽的 Fe^{2+} 成為 Fe^{3+} ，從而成為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。即，藉由降低 pH，作為 Fe^{2+} 離子而穩定，作為 Cu^{1+} 的還原劑發揮作用，可良好地維持處理水 CN 到達水質。

【0079】 比較例 5 為先前的鐵藍法，於 pH6.5 下，難以獲得充分的氰到達水質。

【0080】 根據該些結果，可知：根據本發明，可將包含金屬氰錯合物且包含大量無機碳的含氰水中的氰高度去除而獲得總 CN 濃度得到充分減低的高水質處理水。

【0081】 雖使用特定態樣對本發明進行了詳細說明，但本領域技術人員明確能夠於不脫離本發明的意圖與範圍的情況下進行各種變更。

本申請案基於 2020 年 8 月 19 日提出申請的日本專利申請 2020-138789，藉由引用而援用其全部內容。

【符號說明】

【0082】

1:pH 調整槽

1A:pH 計

1B:攪拌機

2:反應槽

2A:攪拌機

3:沈澱槽

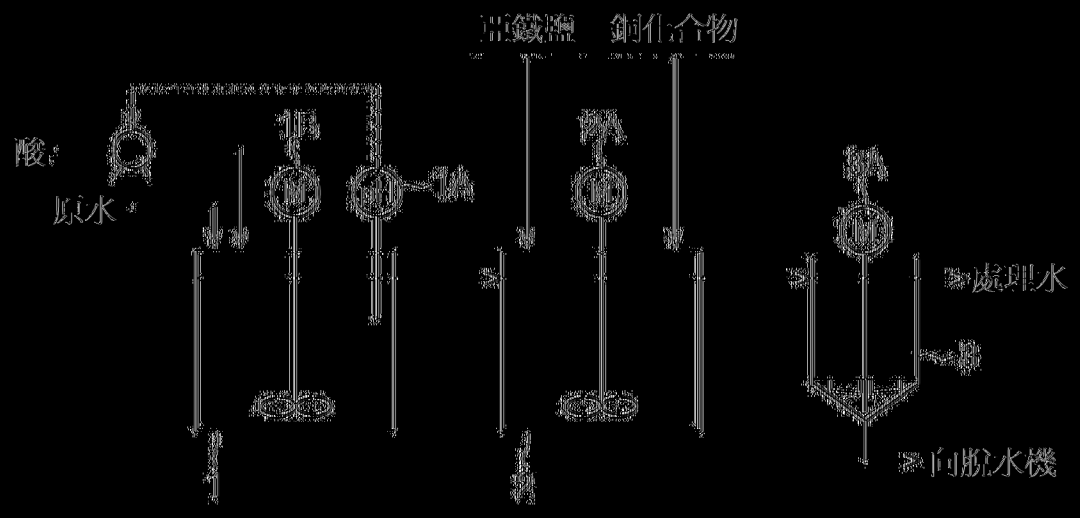
3A:攪拌機

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種含氰水的處理方法，其中，向如下含氰水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，然後，添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物，藉此將所生成的氰的不溶性鹽分離，所述含氰水包含金屬氰錯合物且包含以日本工業標準 K0102 22 項中所記載的基於總有機碳計所得的總無機碳測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳。

【請求項2】 一種含氰水的處理裝置，包括：pH 調整機構，向如下含氰水中添加 pH 調整劑而 pH 調整為 pH7.5 以下，所述含氰水包含金屬氰錯合物且包含以日本工業標準 K0102 22 項中所記載的基於總有機碳計所得的總無機碳測量值計為 100 mg-C/L 以上的無機碳；反應槽，向利用所述 pH 調整機構進行了 pH 調整的水中添加作為還原劑的亞鐵鹽，並且添加銅化合物來進行反應；以及固液分離機構，將於所述反應槽中生成的氰的不溶性鹽分離。

〔發明圖式〕



〔圖1〕

對象水導入至 pH 調整槽 1 中並添加酸作為 pH 調整劑，利用攪拌機 1B 進行攪拌而 pH 調整為 pH7.5 以下的規定的 pH。於圖 1 中，利用 pH 計 1A 來測定 pH 調整槽 1 內的溶液的 pH，基於該測定值來控制酸的添加量而調整為規定的 pH 值。

【0053】 繼而，將於 pH 調整槽 1 中調整為 pH7.5 以下的規定的 pH 值的 pH 調整水送至反應槽 2 中，於利用攪拌機 2A 的攪拌下添加下亞鐵鹽與銅化合物，銅化合物與金屬氰錯合物等於還原條件下進行反應，藉此生成氰的不溶性鹽。

【0054】 繼而，反應槽 2 的反應液於沈澱槽 3 中進行固液分離，分離水以處理水的形式被取出。分離污泥被抽取至系統外，並利用脫水機等進行處理。3A 為攪拌機。

【0055】 於來自反應槽 2 的反應液中，亦可根據其凝聚狀態來添加無機凝聚劑，進而，亦可添加高分子凝聚劑來進行凝聚處理。於該情況下，亦可在反應槽 2 與沈澱槽 3 之間設置凝聚槽。

[實施例]

【0056】 以下，列舉實施例來對本發明進行更具體說明。

【0057】 [水質的測定]

於以下的實施例及比較例中，原水與處理水的水質是以如下方式來測定。

【0058】 <總氰 (CN)>

利用 JIS K0102-38 中所記載的方法來測定。

對於氰處理水的測定中，進行無稀釋時的測定與利用用蒸餾