



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I845331 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：112120970

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 06 日

(51)Int. Cl. : C02F1/52 (2023.01)

C02F1/58 (2023.01)

(30)優先權：2022/11/30 日本

2022-191318

(71)申請人：日商合同資源股份有限公司(日本)GODO SHIGEN CO., LTD. (JP)

日本

日商日本海水股份有限公司(日本)NIHONKAISUI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：馬場正彥 BABA, MASAHIKO (JP)；中村優樹 NAKAMURA, YUKI (JP)；伊藤智

彥 ITO, TOMOHIKO (JP)；渋谷徹 SHIBUYA, TORU (JP)

(74)代理人：周良吉；周宜新

(56)參考文獻：

CN 1114463C

CN 104496063A

JP 2013-696A

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 40 頁

(54)名稱

利用具有氟化物離子及磷酸根離子之選擇除去性的無機系凝聚劑所為之含碘成分之水溶液的製造方法

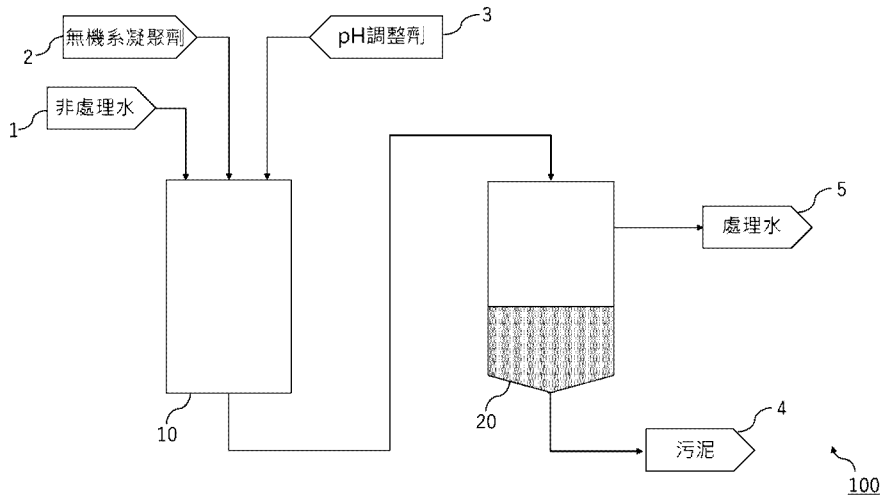
(57)摘要

本發明之含碘成分之水溶液的製造方法，係包括下列步驟：

凝聚步驟，使相較於碘化物離子更會選擇性地與氟化物離子及/或磷酸根離子進行反應之無機系凝聚劑接觸包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水，獲得氟化物離子及/或磷酸根離子與無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物，

分離步驟，從非處理水中將凝聚物除去，並使碘化物離子殘存於非處理水中，藉此獲得處理水。

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1:非處理水
- 2:無機系凝聚劑
- 3:pH 調整劑
- 4:污泥
- 5:處理水
- 10:反應槽
- 20:固液分離槽
- 100:碘回收系統

圖 1



I845331

【發明摘要】

【中文發明名稱】 利用具有氟化物離子及磷酸根離子之選擇除去性的無機系凝聚劑所為之含碘成分之水溶液的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS SOLUTION CONTAINING IODINE COMPONENT BY INORGANIC COAGULANT WITH SELECTIVE REMOVAL OF FLUORIDE ION AND PHOSPHATE ION

【中文】

本發明之含碘成分之水溶液的製造方法，係包括下列步驟：

凝聚步驟，使相較於碘化物離子更會選擇性地與氟化物離子及/或磷酸根離子進行反應之無機系凝聚劑接觸包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水，獲得氟化物離子及/或磷酸根離子與無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物，

分離步驟，從非處理水中將凝聚物除去，並使碘化物離子殘存於非處理水中，藉此獲得處理水。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:非處理水

2:無機系凝聚劑

3:pH調整劑

4:污泥

5:處理水

10:反應槽

20:固液分離槽

100:碘回收系統

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 利用具有氟化物離子及磷酸根離子之選擇除去性的無機系凝聚劑所為之含碘成分之水溶液的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS SOLUTION CONTAINING IODINE COMPONENT BY INORGANIC COAGULANT WITH SELECTIVE REMOVAL OF FLUORIDE ION AND PHOSPHATE ION

【技術領域】

【0001】

本發明關於利用具有氟化物離子及磷酸根離子之選擇除去性的無機系凝聚劑所為之含碘成分之水溶液的製造方法。

【先前技術】

【0002】

至今針對從包含碘化物離子及氟化物離子之非處理液中選擇性地回收碘化物離子的方法已有各種開發。就此種技術而言，例如已知專利文獻1中記載之技術。專利文獻1中，記載了藉由電透析法以從包含碘化物離子、以及氟化物離子及硼離子中之至少一者之非處理液中將碘化物離子分離的方法(專利文獻1之請求項1等)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開2022-97182號公報

第1頁，共34頁(發明說明書)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】

藉由電透析法以從包含碘化物離子及氟化物離子之非處理液中將碘化物離子選擇性地回收係已知為通常的方法。

然而，在本案發明人們研究後，發現利用電透析法並無法充分地降低非處理水中之氟化物離子濃度(上述專利文獻1之比較例)，而進行了與電透析法相異之其他方法的研究。

[解決課題之手段]

【0005】

本案發明人們進一步研究，結果發現了具有雖會與氟化物離子選擇性地反應並形成凝聚物，但卻會與碘化物離子選擇性地不反應之特性的無機系凝聚劑。基於此種見解而進一步潛心研究後，發現若使用碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑的話，即可從包含碘化物離子及氟化物離子之非處理水中將氟化物離子選擇性地分離，故可充分地降低氟化物離子之濃度的凝聚法，而完成了本發明。

另外，根據本案發明人們的研究，發現藉由使用了碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑的凝聚法，與氟化物離子同樣地，也能將磷酸根離子對碘化物離子選擇性地分離。

【0006】

根據本發明之其中一態樣，提供以下之含碘成分之水溶液的製造方法。

1.一種含碘成分之水溶液的製造方法，包括下列步驟：

凝聚步驟，使相較於碘化物離子更會選擇性地與氟化物離子及/或磷酸根離子進行反應之無機系凝聚劑接觸包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水，獲得氟化物離子及/或磷酸根離子與該無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物，

分離步驟，從該非處理水中將該凝聚物除去，並使碘化物離子殘存於該非處理水中，藉此獲得處理水；

該無機系凝聚劑包含選自由銻系凝聚劑、鋇系凝聚劑、鋁系凝聚劑、鈣系凝聚劑、及鐵系凝聚劑構成之群組中之一或二者以上。

2.如1.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在該凝聚步驟中，包含該無機系凝聚劑之該非處理水的pH為3.0以上且11.5以下。

3.如1.或2.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在使用雷射繞射散射法測定體積頻率粒度分布，並將從該體積頻率粒度分布中之粒徑小的一方開始累積至50%時的粒徑定義為 D_{50} 時，該凝聚物的 D_{50} 為 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

4.如1.至3.中任一項之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在將該非處理水中之碘化物離子的濃度定義為 $C_{Ia}(\text{mg/L})$ ，並將該處理水中之碘化物離子的濃度定義為 $C_{Ib}(\text{mg/L})$ 時，

根據 $(C_{Ib}/C_{Ia})\times 100$ 所算出之碘化物離子的回收率為90%以上。

5.如4.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在將該非處理水中之氟化物離子的濃度定義為 $C_{Fa}(\text{mg/L})$ 、將磷酸根離子的濃度定義為 $C_{Pa}(\text{mg/L})$ ，並將該處理水中之氟化物離子的濃度定義為 $C_{Fb}(\text{mg/L})$ 、將磷酸根離子的濃度定義為 $C_{Pb}(\text{mg/L})$ 時，

根據式 $[100 - \{(C_{Fa} - C_{Fb}) / C_{Fa}\} \times 100]$ 所算出之氟化物離子的殘存率為5%以下，
或

根據式 $[100 - \{(C_{Pa} - C_{Pb}) / C_{Pa}\} \times 100]$ 所算出之磷酸根離子的殘存率為5%以下。

6.如5.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

根據[該碘化物離子之回收率/該氟化物離子之殘存率]或[該碘化物離子之回收率/該磷酸根離子之殘存率]所算出之，該無機系凝聚劑的碘化物離子不選擇指數為1.5以上。

7.如1至6中任一項之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

該非處理水中之碘化物離子的濃度為5g/L以上。

[發明之效果]

【0007】

根據本發明，提供藉由凝聚法降低非處理水中之氟化物離子濃度及/或磷酸根離子濃度的同時亦可維持碘化物離子濃度的含碘成分之水溶液的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0008】

[圖1]係示意性地顯示本實施形態之碘回收系統之構成之一例的圖。

[圖2]係顯示本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法之一例的流程圖。

【實施方式】

【0009】

以下，針對本發明之實施形態，使用圖式進行說明。另外，在所有的圖式中，係對同樣的構成要素附加同樣的符號，並適當地省略說明。又，圖為概略圖，與實際的尺寸比例並不一致。

【0010】

對本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法之概要進行說明。

【0011】

本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法，係包括下列步驟：凝聚步驟，使相較於碘化物離子更會選擇性地與氟化物離子及/或磷酸根離子進行反應之無機系凝聚劑接觸包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水，獲得氟化物離子及/或磷酸根離子與該無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物，以及分離步驟，從非處理水中將凝聚物除去，並使碘化物離子殘存於非處理水中，藉此獲得處理水。

【0012】

根據本案發明人們的見解，係從有機或無機系凝聚劑之中，發現了具備所謂碘化物離子不選擇性之凝聚特性的無機系凝聚劑。碘化物離子不選擇性的無機系凝聚劑，係雖會與氟化物離子選擇性地反應而形成凝聚物，卻會與碘化物離子選擇性地不反應。此種碘化物離子不選擇性，在磷酸根離子與碘化物離子共存之溶液中亦經確認。

生成之凝聚物，可藉由固液分離法等輕易地除去至系統外。

因此，藉由利用了本實施形態之凝聚法之含碘成分之水溶液的製造方法，可將非處理水中所含之氟化物離子及/或磷酸根離子選擇性地分離，在降低氟化物離子濃度及/或磷酸根離子濃度的同時，亦可使碘化物離子殘存。

【0013】

又，在凝聚步驟中，藉由使包含無機系凝聚劑之非處理水中之pH落在預定範圍內，可使氟化物離子及/或磷酸根離子的除去率提高。

【0014】

又，在凝聚步驟中，藉由使無機系凝聚劑之添加量落在預定範圍內，可使氟化物離子及/或磷酸根離子的除去率提高，並同時抑制來自於凝聚物之污泥生成量。

【0015】

又，在凝聚步驟中，藉由適切地選擇無機系凝聚劑的種類，會因為能控制凝聚物的大小(凝聚物尺寸)，而可使固液分離時之過濾性改善。

【0016】

藉由本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法所獲得之處理水(回收水溶液)的一例，係碘化物離子之濃度為5g/L以上，且氟化物離子濃度為8mg/L以下及/或磷酸根離子濃度以磷元素換算係8mg/L以下，視需要而pH係成為6.8以上且7.8以下。此種回收水溶液，考量氟化物離子濃度、磷酸根離子濃度的觀點，係成為合乎依循水質污濁防止法之排水基準的溶液。

【0017】

在其他態樣中，回收水溶液中之碘化物離子濃度並不特別限定，但例如亦可為5g/L以上，亦可為7g/L以上，可考量經濟的觀點自由地選擇。

【0018】

又，在其他形態中，回收水溶液中之氟化物離子濃度，可依循日本國內所定之排出基準、市鎮村所定之排出基準進行設定，但並不限定於此，在日本國外所使用之回收水溶液中，可依循各外國所定之排出基準進行設定。

就回收水溶液中之氟化物離子濃度之一例而言，例如為8mg/L以下，較理想為6mg/L以下，更理想為4mg/L以下。

又，就回收水溶液中之磷酸根離子濃度之一例而言，例如按磷元素換算計為8mg/L以下，較理想為6mg/L以下，更理想為4mg/L以下。

【0019】

又，在其他形態中，氟化物離子濃度為8mg/L以下之回收水溶液之pH為例如3.0以上且8.5以下，較理想為5.0以上且8.0以下，更理想為7.0以上且7.5以下。

又，磷酸根離子濃度以磷元素換算為8mg/L以下之回收水溶液之pH為例如4.5以上且6.0以下，較理想為5.0以上且6.0以下，更理想為5.0以上且5.5以下。

【0020】

又，在其他態樣中，回收水溶液因為係藉由凝聚法所獲得，所以在不損及所適用之各種用途中之要求特性的限度內，亦可含有無機系凝聚劑的一部分。

例如，回收水溶液之一例亦可含有銻離子、銻離子、鋁離子、鈣離子、及鐵離子中之至少一者。

又，回收水溶液之一例，亦能以銻離子、銻離子、及鈣離子中之至少一者之濃度成為例如3mg/L以上的方式而構成。

在其他形態中，回收水溶液之一例亦能以鋁離子之濃度成為例如1mg/L以上的方式而構成。

【0021】

本說明書中，就pH之測定而言，係使用利用pH電極與比較電極之間所生之電位差來測定溶液中之pH的「電極法」。

又，碘化物離子濃度之測定，係使用離子層析法、氧化還原滴定法、離子電極法、紫外光吸光光度法、ICP發光分光分析法(高頻感應耦合電漿發光分光分析法)等。

就氟化物離子濃度之測定而言，係使用比色分析法、鑷茜素胺羧錯合劑吸光光度法、離子層析法、離子電極法等。

就磷酸根離子濃度之測定而言，可使用ICP發光分光分析法、鉬藍吸光光度法、離子層析法等。另外，在ICP發光分光分析法的情形，係在將磷酸根離子(PO_4^-)

之分子量定為「94.97」、並將磷元素之原子量定為「30.97」的前提下，根據磷元素之測定值而算出磷元素換算之磷酸根離子的濃度。

就其他元素濃度之測定而言，係使用離子層析法、ICP發光分光分析法等。

另外，測定試樣之液溫為25°C左右即可，若有必要，係使用利用了後述之pH調整劑將pH調整至預定範圍內者。

【0022】

以下，對本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法之構成詳細說明。

【0023】

圖2為顯示本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法之一例的流程圖。

含碘成分之水溶液的製造方法之一例，如圖2中所示，包括使無機系凝聚劑接觸非處理水1，而獲得凝聚物的凝聚反應步驟，以及將生成之凝聚物從非處理水1除去，而獲得處理水5的固液分離步驟。

【0024】

針對圖2之含碘成分之水溶液的製造方法之各步驟，使用圖1之碘回收系統100進行說明。

圖1係示意性地顯示本實施形態之碘回收系統之構成之一例之圖。

【0025】

碘回收系統100，如圖1中所示，係具備反應槽10及固液分離槽20。

這些槽，可分別設置為個別的槽並藉由線路等予以連接而進行連續處理，亦可設置為同一個槽而進行分批處理。處理水量多的時候為連續處理較為理想。

【0026】

首先，在碘回收系統100中之反應槽10中導入非處理水1及無機系凝聚劑2。然後，在反應槽10內，獲得包含非處理水1及無機系凝聚劑2之混合液。

【0027】

將非處理水1及無機系凝聚劑2導入的方法，並不特別限定，亦可在將非處理水1導入後，再將無機系凝聚劑2導入，亦可對存有無機系凝聚劑2之反應槽10中導入非處理水1。另外，無機系凝聚劑2亦可將添加量之總量一次性地導入，亦可分成複數次予以導入。

【0028】

反應槽10亦可具備攪拌器。藉由將包含非處理水1及無機系凝聚劑2之混合液以預定的攪拌速度進行攪拌，可促進凝聚反應。調整攪拌速度以使無機系凝聚劑2適度地分散。

【0029】

反應槽10亦可具備加熱器。亦可在外部氣體溫度下使用反應槽10，但外部氣體溫度低的時候，亦可加熱反應槽10內部直到上述混合液之液溫成為約5~30°C左右的溫度。

【0030】

非處理水1只要是至少包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之液體的話，並不特別限定，可使用工業廢水等廢液。

就廢液之具體例而言，可列舉如包括電子材料製造步驟廢液以及製造設備洗淨廢液、在化學反應中排出之廢液、醫藥品合成等化學合成中所生之廢液、工業用鍍敷廢液等的廢液或溶解了廢固形物而成之溶液等。

【0031】

又，就非處理水1而言，係將非處理水1中所含之氟化物離子濃度、磷酸根離子濃度超過各國之排水基準者做為對象。

添加無機系凝聚劑2之前的非處理水1中之氟化物離子濃度，係超過各國之排出基準者，例如亦可超過8mg/L。

又，添加無機系凝聚劑2之前的非處理水1之磷酸根離子濃度例如以磷元素換算計亦可超過8mg/L。

本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法中，係可在此種包含高濃度之氟化物離子濃度及/或磷酸根離子濃度的非處理水1中抑制碘化物離子濃度的降低，並同時使氟化物離子濃度、磷酸根離子濃度降低成上述排水基準以下。

【0032】

非處理水1中之碘化物離子濃度，並不特別限定，例如為5g/L以上，亦可為7g/L以上，亦可理想地從經濟性的觀點或適當地做選擇。

非處理水1中所含之碘化物離子的濃度越高，在經濟上越有利。

【0033】

無機系凝聚劑2係使用相較於碘化物離子更會對氟化物離子及/或磷酸根離子選擇性地反應而生成凝聚物之具有碘化物離子不選擇性者。碘化物離子不選擇性的無機系凝聚劑2係可理想地使用於非處理水1的處理中。

【0034】

無機系凝聚劑2包含例如選自由鈰系凝聚劑、鋇系凝聚劑、鋁系凝聚劑、及鈣系凝聚劑及鐵系凝聚劑構成之群組中之一或二以上的金屬鹽凝聚劑。

其中，考量因為能形成適度大小的凝聚物(有時亦稱作凝聚體。)，而會改善在固液分離時之過濾性的觀點，尤其可使用鈰系凝聚劑、鋁系凝聚劑。又，考量氟化物離子及/或磷酸根離子之除去能力優異，而可降低凝聚劑之使用量、凝聚物之生成量的觀點，使用鈰系凝聚劑較為理想。

【0035】

無機系凝聚劑，其形態並不限定，係粉末、溶液(有效成分溶解於溶劑中而成之溶解液)、及分散體(有效成分不溶解於溶劑中之漿料)中之任一者。其中，

尤其藉由使用無機系凝聚劑之溶液、分散體可使操作處理改善。又藉由使用無機系凝聚劑之溶液可使溶液凝聚反應性提高。

在無機系凝聚劑為溶液或分散體之情況，使凝聚對象凝聚之有效成分之濃度的下限，可根據處理量而適當地調整，例如亦可為5質量%以上，亦可為10質量%以上，亦可為20質量%以上。有效成分之濃度的上限，並不特別限定，但考量操作處理性的觀點，亦可為99質量%以下，亦可為80質量%以下，亦可為50質量%以下。

又，溶液中所含之無機系凝聚劑的有效成分，可使用後述之凝聚劑的具體例。

【0036】

鈾系凝聚劑可使用例如氧化鈾、氫氧化鈾、碳酸鈾、硫酸鈾、氯化鈾等。其中，考量溶劑溶解性的觀點，為碳酸鈾、硫酸鈾、氯化鈾較為理想。作為鈾系凝聚劑之一例，可使用日本專利第6008455號中記載之鈾化合物的溶液。就該鈾化合物之溶液之市售品而言，可列舉如日本海水公司製之READ-CX(L)。

鋁系凝聚劑，例如可使用聚氯化鋁(PAC)、硫酸鋁(aluminum sulfate)、氯化鋁等。

鈣系凝聚劑，例如可使用氯化鈣、氫氧化鈣(消石灰)等。

鋇系凝聚劑，例如可使用氫氧化鋇等。

鐵系凝聚劑，例如可使用氯化鐵(III)、聚硫酸鐵(III)、硫酸鐵(II)等。

上述例示之無機系凝聚劑可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。在將無機系凝聚劑複數次地添加至反應槽10中時，可添加相同的凝聚劑，亦可在第2次以後，併用其他凝聚劑或變更成其他凝聚劑。

【0037】

無機系凝聚劑2之添加量雖可根據各種處理條件(凝聚反應時之pH、氟化物離子殘存率、磷酸根離子殘存率、碘化物離子回收率、污泥生成量等)而決定，但就一例而言，亦可將下述之吸附量作為指標來進行決定。

【0038】

上述吸附量，可基於無機系凝聚劑2之添加量與藉其除去之非處理水1中之氟離子量及/或磷酸根離子量的關係而預先算出。

首先，算出無機系凝聚劑2之添加量(g)中之有效成分的重量(g)。具體而言，在將無機系凝聚劑2之添加量定義為M(g)，並將粉末、溶液或分散體中之無機系凝聚劑2中之有效成分的濃度(重量%)定義為C_{CX}時，有效成分的重量係根據M×C_{CX}所算出。例如，將包含按氧化銻換算計係28重量%之銻的溶液作為溶液的無機系凝聚劑2使用時，有效成分為銻，且C_{CX}係成為根據28重量%×〔140/(140+16×2)〕所算出之「22.8重量%」。惟，係將Ce之原子量設定為140，並將O之原子量設定為16。

然後，測量無機系凝聚劑2之添加量(g)、以及添加後之從非處理水1中除去之氟離子量及/或磷酸根離子量。除去之氟離子及/或磷酸根離子係與無機系凝聚劑2之有效成分反應而成為凝聚物。根據除去之氟離子量算出氟元素(F)換算之除去氟元素量C_F(g)，又根據除去之磷酸根離子量算出磷酸(PO₄)換算之除去磷酸量C_{P04}(g)。

接著，上述F吸附量(g/g)係根據C_F/(M×C_{CX})算出，又，上述PO₄吸附量(g/g)係根據C_{P04}/(M×C_{CX})算出。

F吸附量之上限係成為無機系凝聚劑2中之有效成分所為之氟離子的飽和吸附量以下，例如400以下，較理想為390以下，更理想為380以下。另一方面，F吸附量之下限並無特別限定，可考量經濟的觀點進行設定，亦可設定為0.1以上、1以上、或10以上。

PO₄吸附量之上限係成為無機系凝聚劑2中之有效成分所為之磷酸根離子的飽和吸附量以下，例如800以下，較理想為780以下，更理想為760以下。另一方面，PO₄吸附量之下限並無特別限定，可考量經濟的觀點進行設定，亦可設定為0.1以上、1以上、或10以上。

本實施形態中，可將無機系凝聚劑2之添加量以成為上述F吸附量以下、或PO₄吸附量以下的方式進行調整。

【0039】

反應槽10中，視需要而導入pH調整劑3。

藉由pH調整劑3，將反應槽10中之混合液中之pH調整成例如3~12左右。

pH調整劑3的添加時機，並不特別限定，可在非處理水1與無機系凝聚劑2混合前添加、或亦可在混合後添加於非處理水1中。pH調整劑3可1次導入，亦可複數次導入。例如，在於非處理水1中按順序加入pH調整劑3、無機系凝聚劑2後，為了pH調整的再調整，亦可再追加導入pH調整劑3。

【0040】

反應槽10中之混合液中之pH係根據無機系凝聚劑之種類及吸附對象之離子種類調整至適當的範圍。

包含無機系凝聚劑2(例如鈾系凝聚劑)及氟化物離子之非處理水1的pH係例如3.0以上且11.5以下，較理想為3.5以上且10.0以下，更理想為6.0以上且8.0以下。藉由將pH設定為上述上限值以下，可提高氟化物離子的除去率。又可抑制污泥生成量。藉由將pH設定為上述下限值以上，可提高凝聚物的沉降性。

又一其它形態中，包含無機系凝聚劑2(例如鈾系凝聚劑)及磷酸根離子之非處理水1的pH係例如3.0以上且11.0以下，較理想為3.5以上且9.0以下，更理想為4.0以上且7.0以下。藉由將pH設定為上述上限值以下，可使磷酸根離子的除去率

提高。又可抑制污泥生成量。藉由將pH設定為上述下限值以上，可提高凝聚物的沉降性。

【0041】

pH調整劑係使用公知的酸性劑或鹼劑。這些亦可單獨使用亦可將2種以上組合使用。

酸性劑例如可使用鹽酸、硫酸、硝酸、碳酸等無機酸、甲磺酸、甲酸、乙酸、檸檬酸、草酸、對苯二甲酸等有機酸。較理想為採用鹽酸、硫酸等無機酸。

鹼劑例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂、碳酸鈉、碳酸鉀、氨等。較理想為採用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂等氫氧化鹼。

【0042】

反應槽10中，係視需要而導入高分子凝聚劑。

藉由高分子凝聚劑，可使微粒之凝聚物(凝聚體)肥大化成適當的尺寸，使分離性提高。又，可使凝聚物快速沉降。

【0043】

高分子凝聚劑可採用公知者，例如為陰離子系、陽離子系、非離子系皆可。這些可單獨使用亦可將2種以上組合使用。

就陰離子性高分子凝聚劑而言，可列舉如海藻酸鈉、羧甲基纖維素、聚丙烯醯胺之部分水解物的鹽等。

就陽離子性高分子凝聚劑而言，可列舉如聚乙烯亞胺、聚硫脲、聚二甲基二烯丙基氯化銨等。

就非離子系高分子凝聚劑而言，可列舉如聚丙烯醯胺等。

其中，就高分子凝聚劑而言，例如亦可使用陰離子性高分子凝聚劑。

【0044】

反應槽10內之混合液中，氟化物離子及/或磷酸根離子與無機系凝聚劑2反應並生成凝聚物。然後，將包含凝聚物之非處理水1(混合液)導入固液分離槽20中。

【0045】

在固液分離槽20中，從非處理水1(混合液)將凝聚物作為污泥4予以分離，回收不含凝聚物之處理水5。

【0046】

就固液分離槽20而言，並不特別限制，可使用例如沉澱槽、浮除槽、過濾器、離心分離機、膜分離裝置等任意的固液分離裝置。又，使用沉澱槽、浮除槽時，亦可於後段設置砂過濾等過濾裝置。在凝聚物的全部沉降時(例如，使包含凝聚物之非處理水1成為pH約7以上之中性時)，能藉由沉降分離達成充分的固液分離。又，在凝聚物係部分不沉降時，採用膜過濾等液過濾分離較為理想。

【0047】

在以雷射繞射散射法測定之凝聚物的體積頻率粒度分布中，將從粒徑小的一方開始累積至10%、50%、90%時的粒徑分別定義為 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 。

凝聚物之 D_{50} 的下限為例如 $1\mu\text{m}$ 以上，較理想為 $2\mu\text{m}$ 以上，更理想為 $3\mu\text{m}$ 以上。另一方面，凝聚物之 D_{50} 的上限亦可為例如 $300\mu\text{m}$ 以下、 $250\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下，較理想為 $80\mu\text{m}$ 以下，更理想為 $60\mu\text{m}$ 以下，更甚理想為 $50\mu\text{m}$ 以下。藉由將 D_{50} 設定為上述下限值以上，可使固液分離槽20中之凝聚物的過濾性提高。又，藉由將 D_{50} 設定為上述上限值以下，可使固液分離槽20中之凝聚物的沉降性改善。

【0048】

又，凝聚物之 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 的下限為例如1.0以上，較理想為1.1以上，更理想為1.2以上。另一方面，凝聚物之 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 的上限為例如5.0以下，較理想為4.5以下，更理想為4.0以下，更甚理想為3.5以下。藉由設定成此種範圍內，可達成固液分離槽20中之凝聚物的過濾性及沉降性之平衡。

【0049】

上述凝聚物之利用雷射繞射散射法所為之粒度分布，係藉由以下程序進行測定。

首先，對燒杯中之非處理水添加預定量的無機系凝聚劑後，使用攪拌器以300rpm進行攪拌，再使用苛性鈉或鹽酸將pH調整成7左右。

然後，在pH調整後繼續攪拌10分鐘左右後停止，使凝聚物(析出物)沉降。

將燒杯中之混合液使用孔目1 μ m左右的濾紙進行過濾處理，獲得濾紙上的過濾殘餘部分(污泥)。

使獲得之過濾殘餘部分分散於離子交換水中，以頻率42kHz、照射時間180秒的條件實施超音波處理後，針對該分散體中之凝聚物的粒度分布，使用雷射繞射式粒徑分布測定裝置(島津製作所公司製、SALD-2300)進行測定。

【0050】

另外，亦可回收反應槽10中之混合液的上清液，將該上清液導入其他反應槽中，在該其他反應槽中添加無機系凝聚劑，實施2次以上的凝聚反應處理。

又，其他反應槽可為附設攪拌器之儲存槽，亦可為填充了無機系凝聚劑的管柱。可藉由在管柱中將上清液予以通液來進行凝聚反應處理。

又，將從其他反應槽回收之混合液(非處理水1)導入固液分離槽20中。

【0051】

分離之沉澱物(污泥4)係排出至碘回收系統100之系統外。排出之污泥4在乾燥後，實施污泥處理。污泥4之生成量越少，越可減少污泥處理所必要的設備費、處理成本。

【0052】

從固液分離槽20回收之處理水5，若有必要，亦可實施pH調整處理等公知的後處理。

處理水5之pH為例如3.0以上且8.5以下，較理想為5.0以上且8.0以下，更理想為7.0以上且7.5以下。

【0053】

回收之處理水5中，係殘存有非處理水1中所含之碘化物離子，而氟化物離子及/或磷酸根離子之大部分係被除去。

處理水5中，碘化物離子之濃度可設定為與上述回收水溶液的數值相同。

又，處理水5中，氟化物離子之濃度及/或磷酸根離子之濃度可分別設定成與上述回收水溶液的數值相同。

【0054】

本實施形態中，係將非處理水1中之碘化物離子的濃度定義為 C_{Ia} (mg/L)、將氟化物離子的濃度定義為 C_{Fa} (mg/L)、將磷酸根離子的濃度定義為 C_{Pa} (mg/L)，並將處理水5中之碘化物離子的濃度定義為 C_{Ib} (mg/L)、將氟化物離子的濃度定義為 C_{Fb} (mg/L)、將磷酸根離子的濃度定義為 C_{Pb} (mg/L)。

【0055】

本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法中，根據式 $(C_{Ib}/C_{Ia})\times 100$ 所算出之碘化物離子的回收率，例如為90%以上，較理想為95%以上，更理想為97%以上。

【0056】

在其他形態中，於含碘成分之水溶液的製造方法中，根據式 $[100 - ((C_{Fa} - C_{Fb})/C_{Fa}) \times 100]$ 所算出之氟化物離子的殘存率例如為15%以下，較理想為10%以下，更理想為5%以下，更甚理想為3%以下。

又，在其他形態中，於含碘成分之水溶液的製造方法中，根據式 $[100 - ((C_{Pa} - C_{Pb})/C_{Pa}) \times 100]$ 所算出之磷酸根離子的殘存率例如為15%以下，較理想為10%以下，更理想為5%以下，更甚理想為1%以下。

【0057】

本實施形態之含碘成分之水溶液的製造方法中，根據[碘化物離子之回收率/氟化物離子之殘存率]或[碘化物離子之回收率/磷酸根離子之殘存率]所算出之無機系凝聚劑2的碘化物離子不選擇指數為例如1.5以上，較理想為20以上，更理想為30以上。藉此，可提高碘化物離子的選擇回收效率。

【0058】

以上，以針對本發明之實施形態進行敘述，但它們係本發明之例示，可採用上述以外之各種構成。又，本發明並不限定於上述實施形態，在可達成本發明之目的之範圍內的變形、改良等係包含於本發明中。

以下，附記參考形態之例。

1a.一種含碘成分之水溶液的製造方法，包括下列步驟：

凝聚步驟，使相較於碘化物離子更會選擇性地與氟化物離子及/或磷酸根離子進行反應之無機系凝聚劑接觸包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水，獲得氟化物離子及/或磷酸根離子與該無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物，

分離步驟，從該非處理水中將該凝聚物除去，並使碘化物離子殘存於該非處理水中，藉此獲得處理水。

2a.如1a.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在該凝聚步驟中，包含該無機系凝聚劑之該非處理水的pH為3.0以上且11.5以下。

3a.如1a.或2a.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在使用雷射繞射散射法測定體積頻率粒度分布，並將從該體積頻率粒度分布中之粒徑小的一方開始累積至50%時的粒徑定義為 D_{50} 時，該凝聚物的 D_{50} 為 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

4a.如1a.至3a.中任一項之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

該無機系凝聚劑包含選自由銻系凝聚劑、鋇系凝聚劑、鋁系凝聚劑、鈣系凝聚劑、及鐵系凝聚劑構成之群組中之一或二者以上。

5a.如1a.至4a.中任一項之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在將該非處理水中之碘化物離子的濃度定義為 C_{Ia} (mg/L)，並將該處理水中之碘化物離子的濃度定義為 C_{Ib} (mg/L)時，

根據 $(C_{Ib}/C_{Ia})\times 100$ 所算出之碘化物離子的回收率為90%以上。

6a.如5a.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在將該非處理水中之氟化物離子的濃度定義為 C_{Fa} (mg/L)、將磷酸根離子的濃度定義為 C_{Pa} (mg/L)，並將該處理水中之氟化物離子的濃度定義為 C_{Fb} (mg/L)、將磷酸根離子的濃度定義為 C_{Pb} (mg/L)時，

根據式 $[100 - \{(C_{Fa} - C_{Fb})/C_{Fa}\} \times 100]$ 所算出之氟化物離子的殘存率為5%以下，
或

根據式 $[100 - \{(C_{Pa} - C_{Pb})/C_{Pa}\} \times 100]$ 所算出之磷酸根離子的殘存率為5%以下。

7a.如6a.之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

根據[該碘化物離子之回收率/該氟化物離子之殘存率]或[該碘化物離子之回收率/該磷酸根離子之殘存率]所算出之，該無機系凝聚劑的碘化物離子不選擇指數為1.5以上。

8a.如1a.至7a.中任一項之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

該非處理水中之碘化物離子的濃度為5g/L以上。

9a.一種碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑，係使用於包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水的無機系凝聚劑，

其相較於碘化物離子係會選擇性地對氟化物離子及/或磷酸根離子發生反應，使凝聚物生成。

10a.一種回收水溶液，包含碘化物離子，

該回收水溶液中之該碘化物離子的濃度為5g/L以上，

該回收水溶液中所含之氟化物離子的濃度及/或磷酸根離子的濃度為8mg/L以下。

11a.如10a.之回收水溶液，

該回收水溶液中，包含銻離子、銻離子、鋁離子、鈣離子、鐵離子中之至少一者。

又，附記對碘化物離子係不選擇的無機系凝聚劑中之參考形態之例。

1b.一種碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑，係使用於包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水的無機系凝聚劑，

其相較於碘化物離子更會選擇性地對氟化物離子及/或磷酸根離子發生反應，使凝聚物生成。

2b.如1b.之碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑，係使用於：

凝聚步驟，使相較於碘化物離子係會選擇性地與氟化物離子及/或磷酸根離子進行反應之無機系凝聚劑接觸包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水，獲得氟化物離子及/或磷酸根離子與該無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物。

3b.如1b.或2b.之碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑，其中，

該無機系凝聚劑包含選自由銻系凝聚劑、銻系凝聚劑、鋁系凝聚劑、鈣系凝聚劑、及鐵系凝聚劑構成之群組中之一或二者以上。

4b.如1b.至3b.中任一項之碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑，其中，

依循下列程序所測定之，氟化物離子及/或磷酸根離子與該無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物中之(D90-D10)/D50為1.0以上且5.0以下。

(程序)

首先，在對燒杯中之包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水添加預定量的該無機系凝聚劑後，使用攪拌器以300rpm予以攪拌，再使用苛性鈉或鹽酸將pH調整為大約7。

然後，在pH調整後繼續10分鐘左右之攪拌後使其停止，使凝聚物沉降。

將燒杯中之混合液使用孔目 $1\mu\text{m}$ 左右的濾紙進行過濾處理，獲得濾紙上的過濾殘餘部分。

使獲得之過濾殘餘部分分散於離子交換水中，並以頻率42kHz、照射時間180秒的條件實施超音波處理後，針對該分散體中之該凝聚物之體積頻率粒度分布，使用雷射繞射式粒徑分布測定裝置進行測定。獲得之該體積頻率粒度分布中，將從粒徑小的一方開始累積至10%、50%、90%時的粒徑分別定義為D10、D50、D90。

5b.如4b.之碘化物離子不選擇性之無機系凝聚劑，其中，

依循該程序所測定之該凝聚物中之D50係 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

藉由對碘化物離子係非選擇的無機系凝聚劑進行處理後之回收水溶液

又，附記藉由對碘化物離子係不選擇的無機系凝聚劑進行處理後之回收水溶液中之參考形態之例。

1c.一種回收水溶液，包含碘化物離子，

該回收水溶液中之該碘化物離子的濃度為5g/L以上，

該回收水溶液中所含之氟化物離子的濃度及/或磷酸根離子的濃度為8mg/L以下。

2c.如1c.之回收水溶液，其中，

該回收水溶液中包含銻離子、鋇離子、鋁離子、鈣離子、鐵離子中之至少一者。

[實施例]

【0059】

以下，針對本發明參照實施例詳細地說明，但本發明完全不受這些實施例之記載所限定。

【0060】

(無機系凝聚劑)

- 無機系凝聚劑A：銻系凝聚劑(日本海水公司製、READ-CX(L))
- 無機系凝聚劑B：鋁系凝聚劑(聚氯化鋁(PAC))
- 無機系凝聚劑C：鈣系凝聚劑(CaCl₂)

【0061】

(非處理水(廢液))

使用化學反應中排出之廢液，調整出具有下列表1、2之化學組成的非處理水A、B。

·非處理水A：具有下列表1之成分組成之包含碘化物離子及氟化物離子之水溶液

·非處理水B：具有下列表2之成分組成之包含碘化物離子及磷酸根離子之水溶液

表1、2中，檢測極限以下之成分不予記載

【0062】

[表1]

非處理水A	mg/L
pH	3.5
F	231
I	37,422

B	0.3
Ca	0.9
Mg	1.1
Si	12.5
Al	0.2
Fe	7.6
Mn	0.2
Zn	0.3
Cl	1,157
SO ₄	12,899

【0063】

[表2]

非處理水B	mg/L
pH	8.8
PO ₄	1,675
I	7,308
Ca	1.1
Mg	0.3
Si	17.5
Al	1.1
Fe	1.6
Cr	0.1
Zn	0.1

Cl	1,888
F	1
SO ₄	2,125

【0064】

表1、2中，I、F、PO₄等成分記號係表示離子。

氟化物離子(F⁻)係使用水質分析計(堀場製作所公司製、F-73)藉由離子電極法所測定。另外，在離子電極法中，係將測定溶液中之游離狀態的氟化物離子作為測定對象。另外，切換水質分析計(堀場製作所公司製、F-73)的測定模式，使用安裝於裝置中之pH電極，以液溫20~25°C左右的條件測定液中之pH。

又，針對碘化物離子(I⁻)、磷酸根離子(PO₄³⁻)、其他離子，使用ICP發光分光分析裝置(理學公司製、CIROS CCD)利用ICP發光分光分析法進行測定。惟，磷酸根離子濃度係將藉由測定所得之磷元素濃度進行換算所得之值。

另外，以下之處理水的組成分析亦使用同樣的手法進行測定。

【0065】

<試驗1：凝聚步驟時之pH>

(實施例1~5)

試驗1中，將預定量之表1的非處理水A裝入燒杯中，對非處理水A添加0.6質量%之無機系凝聚劑A後，使用氫氧化鈉作為pH調整劑，調整非處理水A之pH使其成為表3中所示之值，使用凝集試驗機，依循下列攪拌條件進行攪拌(凝聚步驟)。

惟，無機系凝聚劑之添加量(質量%)，係指在將把燒杯中所含之非處理水的預定體積藉由液體比重而算出之非處理水的預定質量作為100質量%時之質量的比。例如，所謂無機系凝聚劑之添加量為0.6(質量%)，係指例如相對於1000(mL)

之非處理水，添加根據 $1000(\text{mL}) \times \text{非處理水之液體比重} d \times 0.6(\text{質量}\%)$ 之算式所算出之 $6d(\text{g})$ 。

[攪拌條件]

- 速度：100rpm~300rpm
- 時間：10分鐘~15分鐘
- 溫度(液溫)：20°C~25°C

攪拌後，使燒杯中所生之凝聚物沉澱，回收燒杯中之上清液溶液，獲得實施例1~5之處理水。針對獲得之處理水，使用上述手法進行組成分析。將結果示於表3中。

【0066】

(實施例6~10)

使用表2之非處理水B替代非處理水A，將無機系凝聚劑A之添加量變更為1.0質量%，使用氫氧化鈉或硫酸作為pH調整劑，除此以外，與上述實施例1同樣地進行，獲得實施例6~10之處理水。將此處理水之組成分析的結果示於表4中。

【0067】

表3中，F除去率係在將非處理水中之氟化物離子的濃度定義為 $C_{Fa}(\text{mg/L})$ 、將處理水中之氟化物離子的濃度定義為 $C_{Fb}(\text{mg/L})$ 時，藉由 $[(C_{Fa}-C_{Fb})/C_{Fa}] \times 100$ 所算出。

表4中， PO_4 除去率係在將非處理水中之磷酸根離子的濃度定義為 $C_{Pb}(\text{mg/L})$ 、將處理水中之磷酸根離子的濃度定義為 $C_{Pa}(\text{mg/L})$ 時，藉由 $[(C_{Pa}-C_{Pb})/C_{Pa}] \times 100$ 所算出。

又，碘化物離子之回收率(I回收率)係在將非處理水中之碘化物離子的濃度定義為 $C_{Ia}(\text{mg/L})$ 、將前述處理水中之碘化物離子的濃度定義為 $C_{Ib}(\text{mg/L})$ 時，藉

由 $(C_{Ib}/C_{Ia}) \times 100$ 所算出。在表3、4之任一實施例中，碘化物離子的回收率皆為90%以上。

【0068】

根據表3及表4，實施例1~10中係獲得了即便使碘化物離子殘存仍可同時減低氟化物離子及磷酸根離子的結果。

【0069】

[表3]

	pH	F濃度 [mg/L]	F除去率 [%]	I濃度 [mg/L]
非處理水A(F,I)	3.5	231.4	-	37,422
實施例1	3.3	7.4	96.8	37,147
實施例2	5.4	5.8	97.5	37,393
實施例3	7.2	3.1	98.7	37,081
實施例4	9.2	14.5	93.7	37,284
實施例5	11.4	106.3	54.0	37,396

【0070】

[表4]

	pH	PO ₄ 濃度 [mg/L]	PO ₄ 除去率 [%]	I濃度 [mg/L]
非處理水B(PO ₄ ,I)	8.8	1,675	-	7,308
實施例6	3.3	59	96.5	7,306
實施例7	5.4	1	99.9	7,304
實施例8	7.2	89	94.7	7,307
實施例9	9.3	111	93.4	7,307
實施例10	11.3	166	90.1	7,306

【0071】

<試驗2：凝聚劑之添加量>

(實施例11~17)

試驗2中，將預定量之表1的非處理水A裝入燒杯中，以表5中所示之添加量(質量%)添加無機系凝聚劑A~C中之任一者後，使用氫氧化鈉作為pH調整劑，將

非處理水A之pH調整為大約7.0~7.5，使用凝集試驗機，以與上述試驗1相同的攪拌條件進行攪拌(凝聚步驟)。

攪拌後，使燒杯中所生之凝聚物沉澱，回收燒杯中之上清液溶液，獲得實施例11~17之處理水。針對獲得之處理水，以上述之手法進行組成分析。將結果示於表5中。

【0072】

(實施例18~21)

使用表2之非處理水B代替非處理水A，以表5中所示之添加量(質量%)添加無機系凝聚劑A~C中之任一者，將非處理水B之pH調整為大約6.0~6.5，除此以外，與上述實施例11同樣地進行，獲得實施例18~21之處理水。將此處理水之組成分析的結果示於表6中。

【0073】

根據表5及表6，實施例11~21中係獲得了即便使碘化物離子殘存仍能同時減低氟化物離子及磷酸根離子的結果。

【0074】

表5及表6中，將碘化物離子不選擇指數(I不選擇指數)藉由I回收率/F殘存率、或I回收率/PO₄殘存率予以算出。

有關I回收率，係已於表3、4中進行說明。F殘存率係藉由(100%-F除去率)算出、PO₄殘存率係藉由(100%-PO₄除去率)算出。

以相同之添加量1.0質量%進行比較時，可理解無機系凝聚劑A與其他的無機系凝聚劑B、C相比，I不選擇指數高，能有效率地將碘化物離子選擇性地回收。

【0075】

[表5]

	凝聚	凝聚	F濃度	F殘存	I濃度	I回收	I不選擇
--	----	----	-----	-----	-----	-----	------

	劑種類	劑添加量		率		率	指數
		[wt%]	[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	
非處理水 A(F,I)	-	-	231.4	-	37,422	-	-
實施例11	A(Ce 系)	0.2	101.6	43.9	37,344	99.79	2.3
實施例12	A(Ce 系)	0.4	8.0	3.5	37,406	99.96	28.9
實施例13	A(Ce 系)	1.0	3.1	1.3	37,404	99.95	75.1
實施例14	B(Al 系)	1.0	29.4	12.7	37,050	99.00	7.8
實施例15	B(Al 系)	5.0	4.0	1.7	35,888	95.90	55.5
實施例16	C(Ca 系)	1.0	21.1	9.1	36,451	97.40	10.7
實施例17	C(Ca 系)	5.0	13.0	5.6	36,288	96.97	17.3

【0076】

[表6]

	凝聚劑種類	凝聚劑添加量	PO ₄ 濃度	PO ₄ 殘存率	I濃度	I回收率	I不選擇指數
		[wt%]	[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	
非處理水 B(PO ₄ ,I)	-	-	1,675	-	7,308	-	-
實施例18	A(Ce 系)	0.4	973	58.1	7,117	97.38	1.7
實施例19	A(Ce 系)	0.6	666	39.8	6,955	95.17	2.4
實施例20	A(Ce 系)	0.8	296	17.6	6,382	87.32	4.9
實施例21	A(Ce 系)	1.0	10	0.6	6,820	93.31	151.1

【0077】

<試驗3：非處理水中之I濃度>

於表1之非處理水A中使碘化鈉溶解，調整出使碘化物離子濃度從大約37g/L增加至大約100g/L的非處理水A'。

試驗3中，在獲得之非處理水A'中添加0.2~0.6質量%之無機系凝聚劑A，以氫氧化鈉將非處理水A'之pH調整為大約7.0~7.5，使用凝集試驗機，以與上述試驗1相同的攪拌條件進行攪拌(凝聚步驟)。

攪拌後，使在燒杯中生成之凝聚物沉澱，回收燒杯中之上清液溶液，獲得實施例22~24之處理水。針對獲得之處理水，以上述手法進行組成分析。將結果示於表7中。

【0078】

根據表7，實施例22~24中係獲得即便是在包含高濃度的碘化物離子濃度之非處理水A'中，仍能在使碘化物離子殘存的同時亦減低氟化物離子及磷酸根離子的結果。

【0079】

[表7]

	凝聚劑添加量	F濃度	F殘存率	I濃度	I回收率	I不選擇指數
	[wt%]	[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	
非處理水A(F,I)	-	231.4	-	99,659	-	-
實施例22	0.2	102.8	44.4	99,553	99.89	2.2
實施例23	0.4	7.7	3.3	95,222	95.55	28.9
實施例24	0.6	2.1	0.9	96,569	96.90	106.8

【0080】

依循下列程序，藉由雷射繞射散射法測定凝聚物之體積頻率粒度分布。

<由雷射繞射散射法所為之粒度分布的測定>

首先，在燒杯中之表8的非處理水中添加0.6質量%之表8的無機系凝聚劑後，使用攪拌器以300rpm進行攪拌，並使用苛性鈉或鹽酸將pH調整為大約7。

然後，在pH調整後繼續攪拌10分鐘左右後使其停止，使凝聚物(析出物)沉降。

將燒杯中之混合液使用濾紙(孔目：1 μ m左右、JIS規格3801：5種C)進行過濾處理，獲得濾紙上之過濾殘餘部分(污泥)。

使獲得之過濾殘餘部分分散於離子交換水中，以頻率42kHz、照射時間180秒的條件實施超音波處理後，針對該分散體中之凝聚物的粒度分布，使用雷射繞射式粒徑分布測定裝置(島津製作所公司製、SALD-2300)進行測定。

將凝聚物之體積頻率粒度分布中，從粒徑小的一方開始累積至10%、50%、90%時的粒徑分別定義為D₁₀、D₅₀、D₉₀。將這些粒徑的結果示於表8中。

使用了無機系凝聚劑A、B的凝聚物，相較於使用了無機系凝聚劑C的情況，係顯示濾材無阻塞、過濾性優異的結果。

【0081】

[表8]

		D10(μ m)	D50(μ m)	D90(μ m)	D90-D10/D50
非處理水 A	無機系 凝聚劑C	0.035	0.043	0.053	0.4
	無機系 凝聚劑B	11	25	54	1.7
	無機系 凝聚劑A	8	19	39	1.6
非處理水 B	無機系 凝聚劑A	14	33	101	2.6

【0082】

(無機系凝聚劑)

- 無機系凝聚劑D：鋇系凝聚劑(氯氧化鋇)
- 無機系凝聚劑E：鐵系凝聚劑(氯化鐵(III))

【0083】

(非處理水(廢液))

使用化學反應中排出之廢液，調整出以下之非處理水A"、B"。

惟，非處理水A"與表1之非處理水A就pH為4.0、F濃度為279.6mg/L、I濃度為35,510mg/L而言係相異。非處理水B"與表1之非處理水B就pH為8.9、F濃度為1,651mg/L、I濃度為7,047mg/L而言係相異。

【0084】

<實施例25~28>

將非處理水A"裝入燒杯中，對非處理水A"添加表9中記載之添加量的無機系凝聚劑C或D後，使用氫氧化鈉或硫酸作為pH調整劑，以使非處理水A"之pH成為表9中所示之值的方式進行調整，使用凝集試驗機，依循下列攪拌條件進行攪拌(凝聚步驟)。

惟，無機系凝聚劑之添加量(質量%)，與前述相同，係指將把燒杯中所含之非處理水的預定體積利用液體比重而算出之非處理水的預定質量定義為100質量%時之質量的比。

【0085】

[攪拌條件]

- 速度：100rpm~300rpm
- 時間：10分鐘~15分鐘
- 溫度(液溫)：20°C~25°C

攪拌後，使燒杯中生成之凝聚物沉澱，回收燒杯中之上清液溶液，獲得處理水。針對獲得之處理水，使用上述手法進行組成分析。將結果示於表9中。

【0086】

<實施例29~35>

將非處理水A"變更為非處理水B"，除此以外，實施與上述<實施例25~28>同樣的凝聚步驟，針對獲得之處理水，使用上述手法進行組成分析。將結果示於表10中。

【0087】

[表9]

	凝聚劑種類	凝聚劑添加量	最終pH	F濃度	F殘存率	I濃度	I回收率	I不選擇指數
		[wt%]		[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	
非處理水A"(F,I)	-	-	4.0	279.6	-	35,510	-	-
實施例25	D(Zr系)	1.0	7.1	43.4	15.5	36,210	101.97	6.6
實施例26	D(Zr系)	5.0	7.1	4.3	1.5	34,370	96.79	63.4
實施例27	D(Zr系)	1.0	5.4	9.4	3.4	35,855	100.97	29.9
實施例28	E(Fe系)	7.5	4.4	96.6	34.5	35,050	98.70	2.9

【0088】

[表10]

	凝聚劑種類	凝聚劑添加量	最終pH	PO ₄ 濃度	PO ₄ 殘存率	I濃度	I回收率	I不選擇指數
		[wt%]		[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	
非處理水B"(PO ₄ ,I)	-	-	8.9	1,651	-	7,047	-	-
實施例29	D(Zr系)	5.0	6.6	0.6	0.0	7,047	100.00	2,692.5
實施例30	D(Zr系)	1.0	4.4	2	0.1	7,082	100.50	902.0
實施例31	E(Fe系)	1.0	6.4	10	0.6	7,093	100.65	174.8
實施例32	E(Fe系)	5.0	6.4	2	0.1	7,042	99.93	1,076.2

實施例 33	E(Fe 系)	1.0	4.4	4	0.2	7,029	99.74	447.6
實施例 34	E(Fe 系)	1.0	6.4	10	0.6	7,093	100.65	174.8
實施例 35	E(Fe 系)	1.0	8.5	106	6.4	7,003	99.38	15.5

【0089】

根據表9及表10，實施例25~35中任一者之碘化物離子的回收率(I回收率)皆為90%以上。又，顯示可充分地減低氟化物離子濃度(F濃度)及磷酸根離子濃度(PO₄濃度)。

因此，顯示藉由使用鋇系凝聚劑及鐵系凝聚劑，即便利用凝聚法減低非處理水中之氟化物離子濃度及/或磷酸根離子濃度亦可同時維持碘化物離子濃度。

【0090】

又，對燒杯中之表11之非處理水添加5質量%之表11的無機系凝聚劑，除此以外，與上述<由雷射繞射散射法所為之粒度分布的測定>同樣地進行，藉由雷射繞射散射法，測定凝聚物的體積頻率粒度分布。

使用了無機系凝聚劑D、E之凝聚物，相較於使用了無機系凝聚劑C的情形，係顯示無濾材阻塞、過濾性優異的結果。

【0091】

[表11]

		D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	D90-D10/D50
非處理水 A'	無機系 凝聚劑D	10	43	117	2.5
	無機系 凝聚劑E	6	196	464	2.3
非處理水 B'	無機系 凝聚劑D	10	27	87	2.9
	無機系 凝聚劑E	14	42	109	2.3

【0092】

此申請案，係主張以2022年11月30日申請之日本申請案特願2022-191318號為基礎之優先權，將其揭示內容全部納入本說明書中。

【符號說明】

【0093】

1:非處理水

2:無機系凝聚劑

3:pH調整劑

4:污泥

5:處理水

10:反應槽

20:固液分離槽

100:碘回收系統

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種含碘成分之水溶液的製造方法，包括下列步驟：

凝聚步驟，使相較於碘化物離子更會選擇性地與氟化物離子及/或磷酸根離子進行反應之無機系凝聚劑接觸包含碘化物離子、以及氟化物離子及/或磷酸根離子之非處理水，獲得氟化物離子及/或磷酸根離子與該無機系凝聚劑進行反應而成之凝聚物，

分離步驟，從該非處理水中將該凝聚物除去，並使碘化物離子殘存於該非處理水中，藉此獲得處理水；

該無機系凝聚劑包含選自由銻系凝聚劑、鋯系凝聚劑、鋁系凝聚劑、鈣系凝聚劑、及鐵系凝聚劑構成之群組中之一或二者以上。

【請求項2】

如請求項1之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在該凝聚步驟中，包含該無機系凝聚劑之該非處理水的pH為3.0以上且11.5以下。

【請求項3】

如請求項1或2之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在使用雷射繞射散射法測定體積頻率粒度分布，並將從該體積頻率粒度分布中之粒徑小的一方開始累積至50%時的粒徑定義為 D_{50} 時，該凝聚物的 D_{50} 為 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

【請求項4】

如請求項1或2之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在將該非處理水中之碘化物離子的濃度定義為 $C_{\text{Ia}}(\text{mg/L})$ ，並將該處理水中之碘化物離子的濃度定義為 $C_{\text{Ib}}(\text{mg/L})$ 時，

根據 $(C_{Ib}/C_{Ia})\times 100$ 所算出之碘化物離子的回收率為90%以上。

【請求項5】

如請求項4之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

在將該非處理水中之氟化物離子的濃度定義為 C_{Fa} (mg/L)、將磷酸根離子的濃度定義為 C_{Pa} (mg/L)，並將該處理水中之氟化物離子的濃度定義為 C_{Fb} (mg/L)、將磷酸根離子的濃度定義為 C_{Pb} (mg/L)時，

根據式 $[100 - \{(C_{Fa} - C_{Fb})/C_{Fa}\} \times 100]$ 所算出之氟化物離子的殘存率為5%以下，
或

根據式 $[100 - \{(C_{Pa} - C_{Pb})/C_{Pa}\} \times 100]$ 所算出之磷酸根離子的殘存率為5%以下。

【請求項6】

如請求項5之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

根據[該碘化物離子之回收率/該氟化物離子之殘存率]或[該碘化物離子之回收率/該磷酸根離子之殘存率]所算出之，該無機系凝聚劑的碘化物離子不選擇指數為1.5以上。

【請求項7】

如請求項1或2之含碘成分之水溶液的製造方法，其中，

該非處理水中之碘化物離子的濃度為5g/L以上。

【發明圖式】

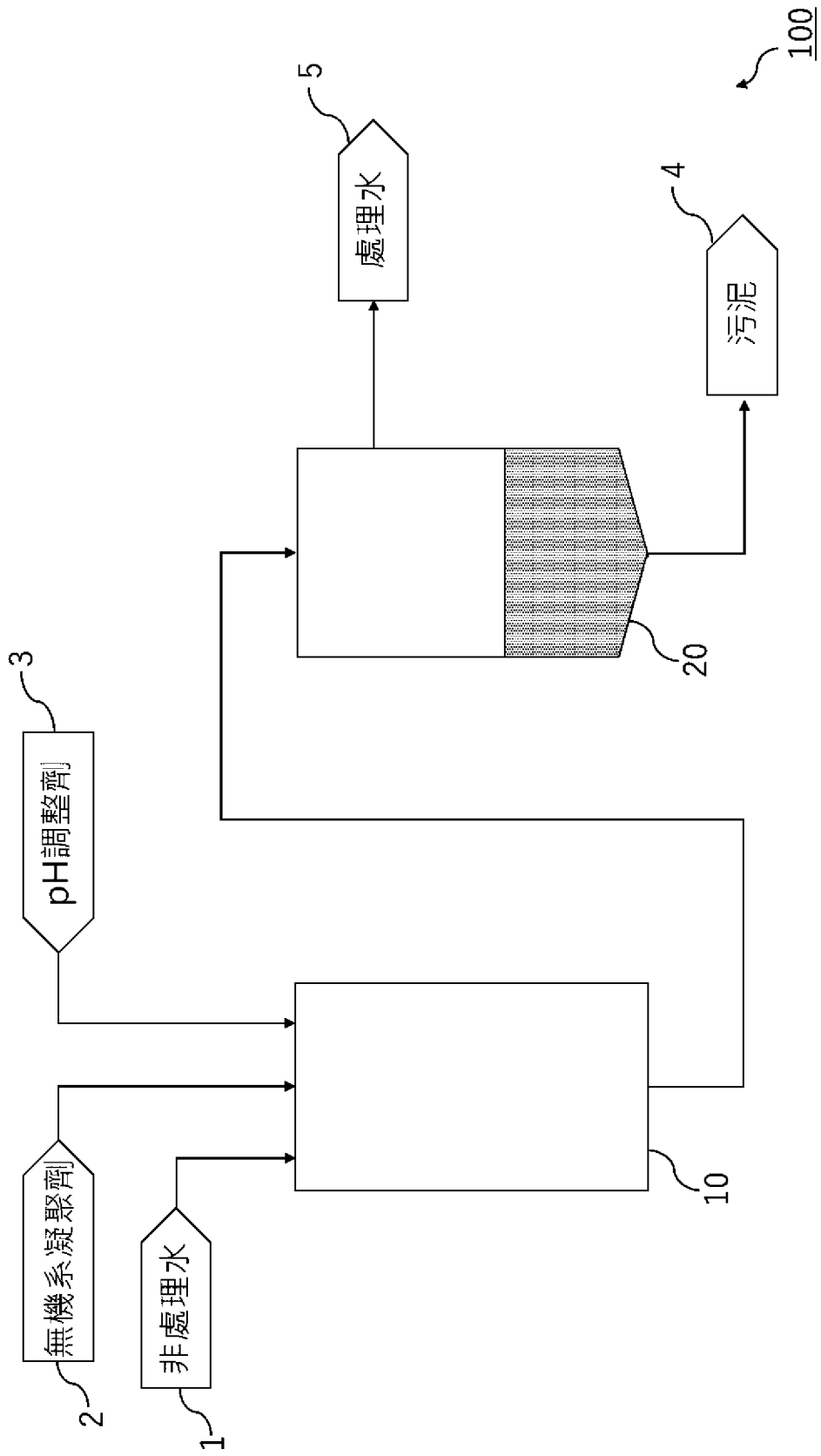


圖 1

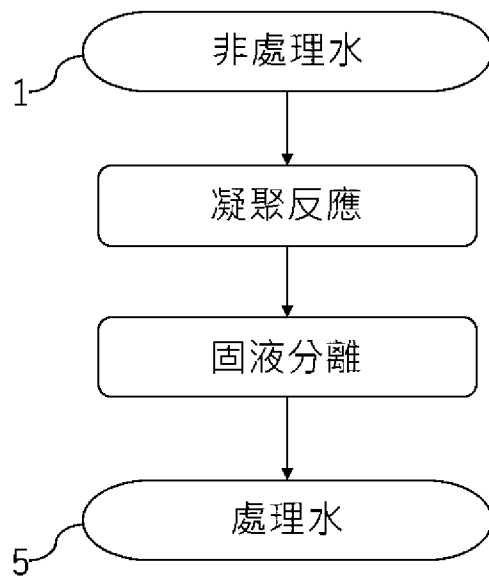


圖 2