

(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1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/006824 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/44 (2006.01) *B01D 65/08* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) *C02F 5/00* (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01) *C02F 5/10* (2006.01)
B01D 61/58 (2006.01) *F28G 13/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069282
- (22) 国際出願日: 2016年6月29日(29.06.2016)
- (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 2015-137916 2015年7月9日(09.07.2015) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早川 邦洋(HAYAKAWA, Kunihiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 和久(FUJITA, Kazuhisa); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒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, 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, 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: RECOVERY METHOD AND RECOVERY DEVICE FOR DISCHARGED COOLING WATER

(54) 発明の名称: 冷却排出水の回収方法及び回収装置

(57) Abstract: The objective of the present invention, in addition to avoiding a problem of discharging phosphorous included in RO membrane concentrated water, is to improve and stabilize water recovery rate when performing RO membrane treatment and water recovery for discharged cooling water, such as blow water, of a circulating cooling water system. Water discharged from the circulating cooling water system is treated by a water recovery system comprising clarification equipment and an RO membrane, and during water recovery, wherein treated water is returned to the circulating cooling water system, a substance which passes through the clarification equipment and includes a polymer comprising a carboxyl group having a weight average molecular weight of 5,000 or less is added to the circulating cooling water system and used as a dispersing agent for dispersing scale components. The polymer comprising a carboxyl group having a weight average molecular weight of 5,000 or less passes through the clarification equipment and, as a scale dispersing agent for the RO membrane, can suppress precipitation of scale. Since the polymer intrinsically has an anticorrosion effect, it becomes unnecessary to add a phosphoric acid compound to the cooling water system as an anticorrosion agent, or the required amount of the compound to be added can be minimized, thereby suppressing an increase in phosphorous concentration in the RO membrane concentrated water.

(57) 要約: 循環冷却水系のブロー水等の冷却排出水をRO膜処理して水回収するに当たり、RO膜濃縮水のリンの排出の問題を回避した上で、水回収率の向上と安定化を図る。循環冷却水系からの排水を除濁設備とRO膜を含む水回収システムで処理し、処理水を循環冷却水系に戻す水回収において、循環冷却水系に添加するスケール成分を分散させる分散剤として、重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを含み、除濁設備を透過するものを用いる。重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーは、除濁設備を透過してRO膜のスケール分散剤としてスケールの析出を抑制することができる。このポリマーは、それ自体に防食効果があるため、冷却水系への防食剤としてのリン酸系化合物の添加を不要とするか、或いは必要添加量を低く抑えることができ、RO膜濃縮水のリン濃度の上昇を抑えることができる。

WO 2017/006824 A1

明 細 書

発明の名称： 冷却排出水の回収方法及び回収装置

技術分野

[0001] 本発明は、ビル空調や、化学工業、製紙工業、製鉄工業、電力工業等の工業プロセスにおいて使用される冷却設備における冷却排出水の回収方法及び回収装置に関する。

背景技術

[0002] 冷却水系、ボイラ水系などの水と接触する伝熱面や配管内では、スケール障害が発生する。省資源、省エネルギーの立場から、冷却水の系外への排出（ブロー）量を少なくして高濃縮運転を行う場合、水中に溶解している塩類が濃縮されて、伝熱面が腐食しやすくなるとともに、難溶性の塩となってスケール化する。装置の壁面などにスケールが付着すると、熱効率の低下、配管の閉塞など、ボイラや熱交換器の運転に重大な障害が生ずる。

[0003] 節水や省エネルギーを目的に、水は、可能な限り有効利用される。更なる高濃縮運転の場合、スケールの析出を抑制することができない。

[0004] 冷却水ブロー水を回収システムで回収し、その処理水を冷却塔に戻す取り組みが行われている。回収システムとしては、逆浸透膜（RO膜）で塩類（イオン）を除去し、処理水を冷却塔に戻すものが一般的である。例えば、以下のようなシステムが検討されている（特許文献1～4）。

[0005] システム1：凝集→砂濾過→保安フィルター→RO膜

システム2：凝集→砂濾過→前処理膜→RO膜

システム3：凝集→加圧浮上→砂濾過→保安フィルター→RO膜

システム4：脱炭酸塔→前処理膜→RO膜

システム5：前処理膜→RO膜

システム6：RO膜

[0006] システム6はRO膜装置のみの簡易なシステムであるが、ブロー水中に含まれる濁質がRO膜を閉塞させるため、安定処理が困難である。

[0007] システム１～５のように、ＲＯ膜の前段で凝集処理や前処理膜でブロー水中の濁質を除去することで、ＲＯ膜処理を安定化させることができる。しかし、ブロー水中には、循環冷却水系で添加された分散剤が含まれており、この分散剤が凝集処理を阻害する。このため、システム１～３の凝集処理では、処理に必要な凝集剤の添加量が非常に多くなる。ＲＯ膜装置では、スケール成分を分散させて、高い水回収率で処理を安定化させるために、分散剤が必要となる。凝集処理により、ブロー水中の分散剤を除去した場合、ＲＯ膜でのスケール分散、処理の安定化のために、ＲＯ膜給水に分散剤を添加することが必要となる。

[0008] 凝集処理を行わず、前処理膜でブロー水中の濁質を除去するシステム４，５においても、前処理膜でブロー水中の分散剤が除去されてしまう。このため、ＲＯ膜装置の処理安定化のためには、ＲＯ膜給水に分散剤を添加することが必要となる。

[0009] 本発明者は、前処理膜を透過する分散剤と膜の組み合わせにより、分散剤を前処理膜を透過させることができ、ＲＯ膜給水に分散剤を新たに添加することなく、ＲＯ膜の安定化が可能であることを見出した（特許文献４）。

[0010] 特許文献１：特開２００３－１２５６

特許文献２：特開２００２－１８４３７

特許文献３：特開２００９－２９７６００

特許文献４：特開２０１５－１７４０３０

[0011] 特許文献４によれば、循環冷却水系のブロー水等の冷却排水をＲＯ膜処理して水回収するに当たり、ＲＯ膜の前処理膜として、循環冷却水系で添加されている分散剤が透過するものを用い、循環冷却水系で添加され、冷却排水中に含まれる分散剤を、前処理膜を透過させてＲＯ膜の分散剤として有効利用することにより、水回収システムでの分散剤の添加を不要とするか、或いは分散剤添加量を低減し、水処理コストを低減すると共に、水回収率の向上と安定化を図ることができる。

しかし、本発明者の更なる検討により、以下の不具合が見出された。

[0012] 特許文献4において、分散剤としてカルボキシル基のみを有するポリマーを用いると、このものは水回収系のpH条件によって不溶化し、前処理膜、RO膜を閉塞させてしまう。このため、特許文献4では、前処理膜を透過するポリマーとしてスルホン酸基を有するポリマーを用いるが、このポリマーは、ポリマー自体の防食効果が弱いため、別途リン酸、ホスホン酸、ポリリン酸などのリン酸系化合物と亜鉛系化合物を防食剤として冷却水系に添加する必要がある。亜鉛系化合物は、冷却水系の配管等が鉄素材である際に必要とされ、銅素材であれば添加の必要ない。

[0013] リン酸系化合物が添加されている循環冷却水系からの冷却排水をRO膜を用いて水回収すると、RO膜の濃縮水のリン濃度が高くなる。リン濃度の高い濃縮水は、排出の際、特に閉鎖系水域への排出の際において問題になるため、RO膜の濃縮水を別途排水処理する必要がある。

発明の概要

[0014] 本発明は、循環冷却水系のブロー水等の冷却排水をRO膜処理して水回収するに当たり、RO膜濃縮水のリンの排出の問題を回避した上で、水回収率の向上と安定化を図る冷却排水の回収方法及び回収装置を提供する。

[0015] 本発明者は、循環冷却水系のブロー水等の冷却排水をRO膜処理して水回収するに当たり、循環冷却水系で添加する分散剤を重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有する分散剤とすることで、膜閉塞を防止しながら、RO膜でのスケールの析出を抑制し、さらに、濃縮水のリン濃度の増加を抑制することができることを見出した。

[0016] カルボキシル基を有するポリマーは、特許文献4において、膜を閉塞させるとされていたが、本発明者は、分子量の小さいものであれば、膜を閉塞させることがないことを見出した。重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーは除濁設備を透過して、RO膜において、スケール防止剤としてスケールを抑制することができる。カルボキシル基を有するポリマーは、それ自体に防食効果があるため、冷却水系への防食剤としてのリン酸系化合物の添加を不要とするか、或いは必要添加量を低く抑えることが

でき、RO膜濃縮水のリン濃度の上昇を抑えることができる。

[0017] 本発明は、以下を要旨とする。

[0018] [1] 分散剤が添加されている循環冷却水系からの排出水を、除濁設備と逆浸透膜とを含む水回収システムで処理し、処理水を該循環冷却水系に戻す冷却排出水の回収方法において、該分散剤が、重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを含み、該分散剤が該除濁設備を透過することを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[0019] [2] [1]において、前記重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、もしくはエポキシコハク酸の重合物又はこれらの2種以上の共重合物、あるいはそれらの塩であることを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[0020] [3] [1]又は[2]において、前記分散剤が、更にスルホン酸基を有するポリマーを含むことを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[0021] [4] [3]において、前記スルホン酸基を有するポリマーが、メタクリル酸及び／又はアクリル酸と、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸及び／又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とを共重合してなる共重合物であることを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[0022] [5] [1]ないし[4]のいずれかにおいて、前記除濁設備が、濾過器、ストレーナー、バグフィルター、糸巻きフィルター、ディスクフィルター、精密濾過膜、および限外濾過膜のいずれかであることを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[0023] [6] [1]ないし[5]のいずれかにおいて、前記除濁設備の給水のpHを7以上とすることを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[0024] [7] [1]ないし[6]のいずれかにおいて、前記逆浸透膜の給水のpHを4.0～7.5に調整することを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[0025] [8] [1]ないし[7]のいずれかにおいて、前記循環冷却水系に、防食剤として亜鉛系化合物を添加することを特徴とする冷却排出水の回収方法

。

[0026] [9] 循環冷却水系からの排出水が通水される除濁設備と、該除濁設備の透過水が通水される逆浸透膜装置と、該逆浸透膜装置の透過水を該循環冷却水系に戻す返送手段とを有する冷却排出水の回収装置において、前記循環冷却水系は該水系に分散剤を添加する分散剤添加手段を有し、該分散剤が、重量平均分子量 5, 0 0 0 以下のカルボキシル基を有するポリマーを含み、該分散剤が該除濁設備を透過するものであることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[0027] [1 0] [9] において、前記重量平均分子量 5, 0 0 0 以下のカルボキシル基を有するポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、もしくはエポキシコハク酸の重合物又はこれらの 2 種以上の共重合物、あるいはそれらの塩であることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[0028] [1 1] [9] 又は [1 0] において、前記分散剤が、更にスルホン酸基を有するポリマーを含むことを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[0029] [1 2] [1 1] において、前記スルホン酸基を有するポリマーが、メタクリル酸及び／又はアクリル酸と、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸及び／又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とを共重合してなる共重合物であることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[0030] [1 3] [9] ないし [1 2] のいずれかにおいて、前記除濁設備が、濾過器、ストレーナー、バグフィルター、糸巻きフィルター、ディスクフィルター、精密濾過膜、および限外濾過膜のいずれかであることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[0031] [1 4] [9] ないし [1 3] のいずれかにおいて、前記除濁設備の給水の pH を 7 以上とすることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[0032] [1 5] [9] ないし [1 4] のいずれかにおいて、前記逆浸透膜装置の給水の pH を 4. 0 ~ 7. 5 に調整する pH 調整手段を有することを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[0033] [16] [9] ないし [15] のいずれかにおいて、前記循環冷却水系が該水系に防食剤として亜鉛系化合物を添加する防食剤添加手段を有することを特徴とする冷却排出水の回収装置。

発明の効果

[0034] 本発明によれば、RO膜の前段の除濁設備で冷却排出水进行处理することにより、冷却排出水中の濁質等を除去し、後段のRO膜処理を安定化させることができる。

[0035] 本発明では、循環冷却水系で添加され、冷却排出水に含まれている分散剤が、除濁設備を透過するため、透過した分散剤をRO膜の分散剤として有効利用することができる。このため、従来システムのように、RO膜の前段で除去された分散剤の再添加が不要となり、経済的にも処理操作的にも効率化することができ、処理コストを大幅に低減することができる。前処理膜を透過した分散剤を利用して、RO膜処理の安定化、水回収率の向上を図ることができる。

[0036] 本発明で分散剤として用いる重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーは、防食効果をも有するものであるため、冷却水系への防食剤としてのリン酸系化合物の添加を不要とするか、その必要添加量を低く抑えることができる。このため、RO膜濃縮水のリン濃度を低く抑えることができる。

発明を実施するための形態

[0037] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0038] 冷却排出水

水回収処理に供する冷却排出水としては、代表的には、冷却塔のブロー水が挙げられる。本発明は、ブロー水に限らず、循環冷却水系から排出されるすべての排出水に適用することができる。循環冷却水系の循環配管から循環冷却水の一部又は全部を引き抜いて本発明に従って処理した後当該循環冷却水系に戻すようにしても良い。サイドフィルター、ライトフィルターの配管から分岐して排出した排出水进行处理対象として水回収することもできる。

本発明では、このような冷却排出水を処理対象水として、除濁設備及びR O装置で順次処理し、処理水を循環冷却水系に返送する。

[0039] 分散剤

循環冷却水系は、分散剤として重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーが添加される。分散剤としては、重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーのみを用いても十分に処理可能であるが、重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを第一の分散剤として添加すると共に、スルホン酸基を有するポリマーを第二の分散剤として添加することが好ましい。

[0040] 分散剤として、上記の第一の分散剤と第二の分散剤とを併用することが好ましい理由は以下の通りである。

[0041] 重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーは、徐濁設備を透過し得る上に、防食効果をも有するものであり、冷却水系への防食剤としてのリン酸系化合物の添加を不要とするか、その必要添加量を低く抑えることができる。このため、R O膜濃縮水のリン濃度を低く抑えることができるため、分散剤として重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを用いる。重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーは、冷却水系中に防食剤として添加される亜鉛系化合物の分散効果が弱いため、重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーのみを用いた場合、亜鉛系化合物が添加されている循環冷却水系では亜鉛が系内でスケール化しやすい。重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを第一の分散剤として用い、スルホン酸基を有する第二の分散剤を添加しておくことで、亜鉛のスケール化を防止することができ、冷却水系の防食効果を高めることができる。

[0042] R O膜濃縮水のリン酸が問題とならない場合は、第二の分散剤として後述するスルホン酸基を有するポリマーのみを分散剤として用いても問題はない。分散剤として後述のアクリル酸(AA)と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)との共重合物等のスルホン酸基を有する

ポリマーを循環冷却水系に添加し、冷却排出水をpH 5以上もしくはpH 7以上で、後述の濾過器等の除濁設備で処理した後RO装置で処理するようにして、スルホン酸基を有するポリマーを除濁設備を透過させてRO装置の分散剤として有効利用することができる。

[0043] 第一の分散剤としては、特に、重量平均分子量が3,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを用いることが好ましい。

[0044] RO膜装置では、高pH条件であると、RO膜装置内で濃縮されたカルシウム、シリカ等がスケールとして析出し易くなるため、後述のように低pH条件で処理が行われる。低pH条件でのRO膜装置では、カルボキシル基のみを有する分散剤は不溶化して分散剤として機能し得なくなる。重量平均分子量が5,000以下、好ましくは3,000以下のものであれば不溶化しても膜を閉塞させることがなく、処理に影響しない。

[0045] 第一の分散剤の分子量が過度に小さいと分散効果が低下するため、第一の分散剤の重量平均分子量は1,000以上であることが好ましい。

[0046] 第一の分散剤としてのカルボキシル基を有するポリマーを構成する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アトロパ酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルアクリル酸、コハク酸、エポキシコハク酸、あるいはそれらの塩が挙げられる。これらの単量体の1種の単独重合物もしくは2種以上の共重合物を第一の分散剤とすることができる。特に好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、又はエポキシコハク酸の重合物、あるいはこれらの2種以上の共重合物、あるいはそれらの塩である。

[0047] 第一の分散剤は、カルボキシル基を有し、スルホン酸基を有さないものであり、第二の分散剤と区別される。

[0048] 第一の分散剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0049] 第二の分散剤は、スルホン酸基を有するポリマーであり、好ましくはスルホン酸基とカルボキシル基を有する重合物である。分散剤として好適なスル

ホン酸基とカルボキシル基を有する重合体としては、スルホン酸基を有する単量体と、カルボキシル基を有する単量体との共重合体、或いは、更に、これらの単量体と共重合可能な他の単量体との三元共重合体が挙げられる。

[0050] スルホン酸基を有する単量体としては、2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸などの共役ジエンスルホン酸、3-(メタ)アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する不飽和(メタ)アリルエーテル系単量体、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリルアミドプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソアミレンスルホン酸、又はこれらの塩などが挙げられる。好ましくは、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸(HAPS)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)である。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0051] カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アトロパ酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルアクリル酸、コハク酸、エポキシコハク酸又はこれらの塩などが挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0052] これらの単量体と共重合可能な単量体としては、N-tert-ブチルアクリルアミド(N-tBAA)、N-ビニルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

[0053] 第二の分散剤としては、具体的には以下のものが挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

アクリル酸(AA)と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)をAA:AMPS=70~90:10~30(モル比)の割合で共重合させた共重合体

AAとAMPSとN-tert-ブチルアクリルアミド（N-tBAA）等のアミド類を、AA：AMPS：アミド類＝40～90：5～30：5～30（モル比）の割合で共重合させた共重合物

AAと3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸（HAPS）を、AA：HAPS＝70～90：10～30（モル比）の割合で共重合させた共重合物

[0054] 第二の分散剤であるスルホン酸基を有するポリマーの重量平均分子量は、1,000～30,000であることが好ましい。第二の分散剤の重量平均分子量が1,000未満であると分散効果が不十分である。第二の分散剤の重量平均分子量が30,000を超えると、除濁設備を透過し難くなり、ポリマー自体が除濁設備やRO膜に吸着し、膜閉塞の要因となるおそれがある。

[0055] 循環冷却水系における分散剤の添加量は、冷却塔における分散効果と経済性、さらには、RO膜給水における分散効果の面から、有効成分（上記のポリマー）の濃度として3～30mg/L as solid、特に5～20mg/L as solidとすることが好ましい。第一の分散剤と第二の分散剤を併用する場合は第一の分散剤と第二の分散剤の濃度の合計が上記濃度になるように添加することが好ましい。第一の分散剤と第二の分散剤の添加量の比率に特に制限はないが、1：1～1：9（重量比）であることが好ましい。分散剤の添加方法や添加箇所には特に制限はない。

[0056] 防食剤

冷却水系の設備、配管の防食のために、通常、循環冷却水系には、リン酸系化合物、亜鉛系化合物が添加される。鉄素材の場合、亜鉛系化合物の添加が必要であるが、銅素材の場合、亜鉛系化合物の添加は不要である。本発明で分散剤として用いるカルボキシル基を有するポリマーは、リンがなくても亜鉛と反応して防食効果を発揮することができるため、防食のためのリン酸系化合物の必要添加量を低減したり、リン酸系化合物の添加を不要としたりすることができる。

[0057] リン酸系化合物としては、リン酸、ホスホン酸、ポリリン酸などを使用す

ることができる。より具体的には、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ニトリロトリメチルホスホン酸等のホスホン酸、正リン酸塩、重合リン酸塩、リン酸エステルなどが挙げられる。冷却水系へのリン酸系化合物の添加濃度は $0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$ as PO_4 が好適である。

[0058] 本発明では、RO膜濃縮水のリン濃度を抑える観点から、リン酸系化合物を添加せずに、分散剤として用いるカルボキシル基を有するポリマーにより防食効果を得ることが好ましい。

[0059] 亜鉛系化合物としては塩化亜鉛が好適に使用される。亜鉛系化合物の冷却水への添加濃度はZn濃度として $0 \sim 5 \text{ mg/L}$ が好適である。

[0060] 開放循環式冷却水系の冷却水と接する箇所に銅又は銅合金が用いられている場合には、銅又は銅合金の腐食抑制のために芳香族アゾール化合物を添加することが好ましい。芳香族アゾール化合物の例としては、例えばトリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、ハロ置換ベンゾトリアゾール、ハロ置換トリルトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられる。

[0061] 除濁設備

冷却排出水のRO膜処理に先立ち、冷却排出水を処理する除濁設備としては、RO膜装置の膜汚染の原因となる冷却排出水中の異物、SS分、濁質やコロイダル成分等を除去し得るものであればよく、特に制限はない。除濁設備としては、濾過器、ストレーナー、バグフィルター、糸巻きフィルター、ディスクフィルター、精密濾過(MF)膜又は限外濾過(UF)膜などを用いることができる。これらは2以上を組み合わせ用いてもよい。MF膜、UF膜を用いる場合は、膜保護のために、その前段にストレーナー等を設置し、粗大な物質を除去することが好ましい。

[0062] ストレーナーとしては、特に自動で洗浄処理を行うオートストレーナーが好適に使用される。

[0063] ストレーナーの形状には特に制限はなく、Y型、バケット型などいずれの形状のものをも使用することができる。

[0064] ストレーナーの孔径は、後段のMF膜又はUF膜の併用の有無により異なる。MF膜又はUF膜を併用する場合は、ストレーナーの孔径は100～500 μ mであることが好ましい。ストレーナーの孔径が100 μ mより小さいとストレーナーの閉塞が激しくなり、500 μ mを超えると濁質や異物の除去効果が劣るものとなる。

[0065] ストレーナー、特にオートストレーナーを単独で用いる場合は、孔径がより小さく、1～100 μ m、特に1～50 μ m程度のものを用いることが好ましい。

[0066] MF膜、UF膜の膜型式には特に制限はなく、中空糸型、スパイラル型等の膜濾過装置を採用することができる。膜濾過方式にも制限はなく、内圧濾過、外圧濾過、クロスフロー濾過、全量濾過のいずれの方式も適用可能である。

[0067] UF膜の分画分子量としては30,000以上であることが好ましい。UF膜の分画分子量が30,000より小さいと、冷却排出水中の分散剤を透過させることができず、RO膜装置の前段で分散剤を改めて添加する必要性を生じるおそれがある。UF膜の分画分子量の上限に特に制限はないが、1,000,000以下であると、冷却排出水中のRO膜の閉塞原因となりうる高分子多糖類などを除去できるため、好ましい。MF膜の孔径は、UF膜の分画分子量と同様の理由から、好ましくは0.01～0.1 μ m程度である。

[0068] 本発明で用いる除濁設備において、下記式で算出される前述の分散剤の透過率は80%以上、特に85%以上であることが好ましい。分散剤の透過率が上記下限より低いと本発明の効果を有効に得ることができない。分散剤の透過率の上限は通常100%である。

$$\text{透過率} = (\text{除濁設備の処理水の分散剤濃度} / \text{除濁設備の給水の分散剤濃度}) \times 100$$

[0069] 除濁設備において、給水（除濁設備で処理される水）のpHに特に制限はないが、5以上、特に7以上とすることが好ましい。除濁設備の給水のpH

が5よりも低いと、カルボキシル基の解離性が変化し、分散剤ポリマーが不溶化する恐れがある。pHの上限には特に制限はないが、通常、冷却塔ブロー水等の冷却排出水は、pH 8～10、一般的には8～9程度であるため、これをそのまま除濁設備で処理することが好ましい。

[0070] RO膜装置

冷却排出水を前述の除濁設備で処理した後の処理水（除濁処理水）は、次いでRO膜装置で脱塩処理される。

[0071] RO膜装置のRO膜の種類としては、特に制限はなく、処理する冷却排出水の水質（循環冷却水系に供給される原水水質や循環冷却水系での濃縮倍率）によって適宜決定される。RO膜の脱塩率は80%以上、特に85%以上が好ましい。RO膜の脱塩率がこれよりも低いと、脱塩効率が悪く、良好な水質の処理水（透過水）を得ることができない。RO膜の材質としてはポリアミド複合膜、酢酸セルロース膜などいずれの材質の膜も使用可能である。RO膜の形状についても特に制限はなく、中空糸型、スパイラル型など、いずれのものも使用可能である。

[0072] RO膜給水（RO膜装置に被処理水として通水される水）には、以下の通り好適pHが存在し、RO膜給水のpH調整のために、除濁設備とRO膜装置との間に酸を添加してpHを調整するpH調整手段を設けることが好ましい。pH調整手段としては、RO膜の給水導入ラインやライン中に設けたラインミキサに直接或いは、別途設けたpH調整槽に、薬注ポンプ等により酸を添加する手段などを挙げることができる。ここで使用される酸は特に限定されるものではなく、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸を好適に用いることができる。

[0073] 通常、循環冷却水系では濃縮循環運転により、循環冷却水のpHが8～9程度に上昇しており、除濁設備における分散剤の透過にはこのような高pHの方が好適である。一方、RO膜装置では、冷却排出水をさらに濃縮するため、スケールの発生が懸念される。スケール抑制の面から、RO膜装置ではpHを下げて運転することが好適である。RO膜給水のpH範囲としては4

、0～7.5が好ましい。pHが7.5を超えると水質によっては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等のスケール類が析出する場合がある。

[0074] 冷却排出水中のシリカ濃度が30mg/Lを超える場合はその析出を抑制するために、RO膜給水のpHを4.0～5.5に下げることが好ましい。RO膜給水のpHは低い程スケール析出防止の点では好ましいが、pHを4.0より低くするには、必要な酸の量が多量になり、経済的に好ましくない。

[0075] 冷却排出水中にフミン酸やフルボ酸が多く含まれていると、RO膜の閉塞が生じる場合がある。その場合には、冷却排出水のpHを5.5～7.0、特に5.5～6.5とすることが好ましい。このpHの範囲であれば、フミン酸やフルボ酸が酸解離してRO膜の閉塞が抑制されるとともに、冷却水中のCaが分散剤により効果的に分散し、フルボ酸とのコンプレックスを形成し難くなる。

[0076] 本発明では、循環冷却水系に添加する分散剤として、除濁設備を透過するものを用いることにより、冷却排出水に含有されて水回収システムに持ち込まれた分散剤を除濁設備の処理水中に透過させ、除濁設備を透過した分散剤によりRO膜装置におけるスケール分散処理を行う。従って、RO膜給水中には、スケール分散処理に有効な濃度で分散剤が含まれている必要がある。

[0077] RO膜装置のスケール分散処理に必要なRO膜給水の分散剤濃度は、冷却排出水の水質、RO膜の処理条件（水回収率）等により異なり、一概に規定することはできないが、一般的には、以下の通りである。

[0078] RO膜給水の分散剤濃度（第一の分散剤と第二の分散剤を併用する場合は第一の分散剤と第二の分散剤の合計濃度）は、3mg/L as solid以上、特に5～50mg/L as solid程度、とりわけ8～30mg/L as solid程度であることが好ましい。

[0079] RO膜給水の分散剤濃度がRO膜装置において十分なスケール分散効果を得るには不足する場合には、RO膜装置の入口側（除濁設備とRO膜装置と

の間)で分散剤を追加添加することが好ましい。添加する分散剤としては、前述の循環冷却水系で用いる分散剤として好適なものを用いることができる。RO膜装置の入口側で添加する分散剤は、循環冷却水系で添加される分散剤と必ずしも同一のものである必要はなく、異なる分散剤を用いてもよい。

[0080] この場合、RO膜給水の分散剤濃度を測定し、その分散剤濃度が所定の濃度となるように分散剤添加量を制御することもできる。分散剤濃度の測定方法としては比濁法（例えば特開2006-64498号公報に記載の方法）による方法を採用することができる。分散剤は、例えば、RO膜給水の分散剤濃度測定手段に連動する分散剤添加手段によりRO膜給水に追加添加することができる。

[0081] 本発明に従って、循環冷却水系に添加した分散剤をRO膜装置の分散剤として利用するためには、循環冷却水系に添加後、冷却排水に含まれて排出された分散剤が、RO膜装置に達した際に、分散剤として機能するだけの活性が残っている必要がある。分散剤の活性には、循環冷却水系の冷却塔における冷却水の滞留時間が影響することから、RO膜装置において分散剤が十分な活性を発揮するように循環冷却水系の冷却塔の滞留時間を調整することが好ましい場合もある。

[0082] RO膜装置における水回収率は、RO膜装置におけるスケールの析出傾向を考慮して決定することが好ましい。本発明で処理する冷却排水の導電率や、スケール要因となる冷却排水中のCa、Mgなどの濃度は変動する可能性があるため、RO濃縮水の導電率やCa濃度、Mg濃度等に応じてRO膜の水回収率を調整してもよい。pHや分散剤濃度、水質等から、スケール発生の有無を判定し、水回収率を設定してもよい。

[0083] 具体的には、次のような制御が挙げられる。

[0084] 冷却排水、RO膜給水及び／又はRO膜濃縮水の導電率を測定する導電率計を設け、その測定値に基づいて、RO膜装置におけるスケール析出傾向を評価し、RO膜装置の水回収率を制御する。導電率計の測定値が高い場合、スケール析出傾向が高いと判断し、水回収率が低くなるように、RO膜の

透過水取出側のバルブ開度を小さくする。逆に導電率計の測定値が低い場合スケール析出傾向が低いと判断し、水回収率が高くなるように、RO膜装置の透過水取出側のバルブの開度を大きくする。

[0085] 冷却排水及び／又はRO膜給水の分散剤濃度を測定し、分散剤濃度の測定値が高い場合にはスケール析出傾向が低いと判断し、水回収率が高くなるようにRO膜装置の透過水取出側のバルブの開度を大きくする。逆に、分散剤濃度の測定値が低い場合にはスケール析出傾向が高いと判断し、水回収率が低くなるように、RO膜装置の透過水取出側のバルブの開度を小さくする。

[0086] RO膜装置において、特にシリカスケールの発生が懸念される場合には、RO膜装置を停止する際は、装置内部を濃縮されていない冷却排水や、RO膜透過水、純水、又は脱イオン水でフラッシングすることが好ましい。これは、RO膜装置内に濃縮水が残留したままRO膜装置を停止した場合、停止時間によってはシリカスケールやその他のスケールが発生し、運転再開時にRO膜装置の安定運転を行えなくなることがあるためである。この場合、例えばRO膜装置の運転停止に際して、RO膜透過水をRO膜装置の入口側へ循環させ、RO膜濃縮水を系外へ排出し、RO膜装置内を、RO膜の一次側（給水側）も二次側（濃縮水側）もRO膜透過水で置換する操作を行うことが挙げられる。

[0087] その他の処理

本発明に係る循環冷却水系においては、スライムコントロール剤として、次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）等の次亜塩素酸塩、塩素ガス、クロラミン、塩素化イソシアヌル酸塩などの塩素剤、モノクロルスルファミン酸などの塩素とアミド硫酸、アミド硫酸基を有する化合物の反応した結合塩素剤、ジブロモヒダントインなどの臭素剤、DBNPA（ジブロモニトリロプロピオンアシド）、MIT（メチルイソチアゾロン）などの有機剤、ヒドラジン、ヒダントイン（5，5－ジメチルヒダントイン）などを添加してもよい。

- [0088] RO膜装置において、循環冷却水系で添加されたこれらのスライムコントロール剤を利用してスライムコントロール処理を行ってもよく、RO膜装置の前段で更にスライムコントロール剤を追加添加してスライムコントロール処理を行ってもよい。塩素剤等によるRO膜の酸化劣化が問題となる場合は、冷却排出水中の塩素剤を一旦還元除去してから、別途スライムコントロール剤を添加してもよい。
- [0089] スライムコントロール剤は、一種類を添加しても良いし、二種類以上を同時又は交互に添加しても良い。スライムコントロール剤は、連続的に添加してもよく間欠添加としてもよい。
- [0090] 冷却排出水に熱交換器由来の銅、鉄などの重金属イオンが含まれている場合、酸化還元作用を持つ薬剤、例えば次亜塩素酸トリウム、ヒドラジンと、重金属イオンの存在下でRO膜が促進劣化を受けることがある。その場合、重金属のキレート作用がある物質（たとえばEDTA）を添加することで、膜と重金属の接触を防止し、促進劣化を防止することができる。
- [0091] ポリアミド系RO膜は重金属の有無にかかわらず、次亜塩素酸塩との接触で劣化する。次亜塩素酸塩は膜劣化の原因になる可能性が高いため、できる限り適用を避け、適用する場合には残留塩素を除去した後、RO膜装置に通水するのが好ましい。
- [0092] 本発明においては、除濁設備やRO膜装置を安定化させるために、被処理水である冷却排出水に凝集助剤としてフェノール系水酸基を有する高分子化合物（以下「フェノール性高分子」と称す場合がある。）を添加してもよい。
- [0093] フェノール性高分子としては、ビニルフェノールの単独重合体、変性ビニルフェノールの単独重合体、ビニルフェノールと変性ビニルフェノールとの共重合体、ビニルフェノール及び／又は変性ビニルフェノールと疎水性ビニルモノマーとの共重合体のようなポリビニルフェノール系重合体；フェノールとホルムアルデヒドの重縮合物、クレゾールとホルムアルデヒドの重縮合物、キシレノールとホルムアルデヒドの重縮合物といったフェノール系樹脂

；が挙げられる。フェノール性高分子としては、特に特開 2010-131469、特開 2013-255922、特開 2013-255923 等に記載されるノボラック型フェノール樹脂にレゾール型の 2 次反応を行って得られた反応物を用いることが好ましい。

[0094] ノボラック型フェノール樹脂にレゾール型の 2 次反応を行って得られるフェノール性高分子の融点は 130～220℃、特に 150～200℃であることが好ましい。フェノール性高分子の重量平均分子量は 5,000～50,000 であることが好ましく、10,000～30,000 であることがより好ましい。

[0095] フェノール性高分子の添加量は、冷却排出水の水質により異なり、特に制限はないが、有効成分濃度として 0.01～10mg/L 程度とすることが好ましい。

[0096] 本発明において、長時間冷却排出水の処理を行うことで、MF 膜装置等の除濁設備や RO 膜装置が閉塞し、得られる処理水（透過水）量が低下した場合（即ち、水回収率が低下した場合）には、これらの装置を洗浄処理することで閉塞物を除去し、処理水量を回復させることができる。洗浄処理に使用する薬品としては閉塞物質、膜素材に応じて適宜選択することができ、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、次亜塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、クエン酸、シュウ酸等を選択することができる。

実施例

[0097] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

[0098] [分散剤]

以下の実施例及び比較例で用いた分散剤の仕様は以下の通りである。

AA/AMPS：アクリル酸と AMPM との共重合体、アクリル酸：AMPM（モル比）＝70：30、重量平均分子量 10,000

AA/HAPS：アクリル酸と HAPS との共重合体、アクリル酸：HAPS（モル比）＝70：30、重量平均分子量 8,000

MA/IB：マレイン酸とイソブチレンの共重合物、マレイン酸とイソブチレン（モル比）＝50：50、重量平均分子量15,000

PMA：ポリマレイン酸、重量平均分子量2,000

PAA-1：ポリアクリル酸、重量平均分子量4,500

PAA-2：ポリアクリル酸、重量平均分子量15,000

[0099] [冷却排水]

以下の実施例及び比較例で水回収処理に供した冷却排水は、千葉工業用水を原水として、濃縮倍率3.5倍で運転を行っている循環冷却水系の冷却塔ブロー水（以下、単に「ブロー水」と称す。）である。

[0100] この循環冷却水系では、それぞれの実施例及び比較例に記載の分散剤を系内の分散剤濃度が所定の保持濃度となるように添加すると共に、次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）を、系内の残留塩素濃度が0.5mg/L as Cl₂になるように添加してスライムコントロール処理が行われている。

[0101] 以下の実施例1～5及び比較例1～4で対象とした循環冷却水系は銅配管を有し、実施例6で対象とした循環冷却水系は鉄配管を有するものである。

[0102] ブロー水のpHは8.5～8.9（約8.8）である。

[0103] [実施例1]

分散剤として重量平均分子量が2,000のPMAを用いた冷却水において、除濁設備としてストレーナーとMF膜装置を用い、ストレーナー、MF膜装置、RO膜装置の順でブロー水を処理することにより水回収を行った。

[0104] ストレーナーのメッシュ孔径は400μmである。MF膜はクラレ社製「ピューリアGS（親水化PVDF、孔径0.02μm、外圧式）」を用いた。RO膜は栗田工業（株）製「KROA-2032-SN（ポリアミド超低压RO膜）」を用いた。MF膜装置の洗浄頻度は1回/30分とした。

[0105] ブロー水は、pH調整せずにストレーナー、MF膜装置に順次通水した後、RO膜装置の入口側で硫酸を添加してpH5.0に調整した。同様にRO膜装置の入口側で重亜硫酸ナトリウムを添加して、残留塩素濃度を0.05mg/L以下とすると共に、栗田工業（株）製「クリバーター（登録商標）

「I K-110」（結合塩素系スライムコントロール剤）を10mg/L添加して、RO膜装置のスライムコントロール処理を行った。

[0106] MF膜装置及びRO膜装置の水回収率はそれぞれ90%、80%から開始し、トータルの水回収率は72%とした。ブロー水は有機物濃度が高いことから、MF膜装置及びRO膜装置の水回収率は経時により徐々に低下する。このため、水回収率が50%を切った場合、装置を一度停止して洗浄処理を行い、再度トータルの水回収率が72%となる条件で通水を再開し、一ヶ月間、通水、回収処理を継続した。

[0107] 上記の水回収処理において、MF膜の給水であるブロー水の分散剤濃度は10mg/L as solid、一ヶ月間の平均水回収率は70%であった。

[0108] 冷却水にはリン酸系化合物を添加していないため、RO膜濃縮水のリン酸イオン濃度は0.5mg/L未満であった。

[0109] [実施例2]

分散剤として、重量平均分子量2,000のPMAの代わりに、重量平均分子量4,500のPAA-1を10mg/L as solid添加した以外は実施例1と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及びRO膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表1に示す通りであった。

[0110] [実施例3]

重量平均分子量2,000のPMAの代わりに、第一の分散剤として、分子量2,000のPMAを5mg/L as solid、第二の分散剤として分子量10,000のAA/AMPSを5mg/L as solid添加したこと以外は実施例1と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及びRO膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表1に示す通りであった。

[0111] [実施例4]

重量平均分子量2,000のPMAの代わりに、第一の分散剤として、分子量2,000のPMAを5mg/L as solid、第二の分散剤として分子量8,000のAA/HAPSを5mg/L as solid添

加したこと以外は実施例 1 と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及び R O 膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表 1 に示す通りであった。

[0112] [実施例 5]

除濁設備として、孔径 5 μ m のオートストレーナーを採用したこと以外は実施例 1 と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及び R O 膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表 1 に示す通りであった。

[0113] [実施例 6]

鉄配管を対象に、循環冷却水系において、防食剤として塩化亜鉛を Z n 濃度が 2. 5 m g / L となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及び R O 膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表 1 に示す通りであった。

[0114] [比較例 1]

分散剤として、分子量 2, 0 0 0 の P M A の代わりに、分子量 1 5, 0 0 0 の M A / I B を 1 0 m g / L a s s o l i d 添加した以外は実施例 1 と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及び R O 膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表 1 に示す通りであった。

[0115] 比較例 1 では、M A / I B が M F 膜、R O 膜を閉塞させたため、平均水回収率は 5 2 % であった。

[0116] [比較例 2]

分散剤として、分子量 2, 0 0 0 の P M A の代わりに、分子量 1 0, 0 0 0 の A A / A M P S を 1 0 m g / L a s s o l i d 添加し、防食剤として、オルソリン酸を 6 m g / L a s P O₄ になるように冷却水に添加した以外は実施例 1 と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及び R O 膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表 1 に示す通りであった。

[0117] 比較例 2 では、冷却水にオルソリン酸を添加したため、R O 膜濃縮水のリン酸イオン濃度が 3 0 m g / L となり、別途排水処理が必要であった。

[0118] [比較例 3]

除濁設備の給水の p H を 5. 0 とした以外は比較例 2 と同様の方法でブロ

一水の回収を行った。平均水回収率及びRO膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表1に示す通りであった。

[0119] 比較例3では、分散剤がMF膜を閉塞させたため、平均水回収率は56%まで低下した。RO膜濃縮水のリン酸イオン濃度が30mg/Lとなり、別途排水処理が必要であった。

[0120] [比較例4]

分散剤として、重量平均分子量2,000のPMAの代わりに、分子量15,000のPPA-2を10mg/L as solid添加した以外は実施例1と同様の方法でブロー水の回収を行った。平均水回収率及びRO膜濃縮水のリン酸イオン濃度は表1に示す通りであった。

[0121] 比較例4では、高分子量のポリアクリル酸がMF膜、RO膜を閉塞させたため、平均水回収率は54%であった。

[0122]

[表1]

	第一の分散剤		第二の分散剤		除濁設備	除濁設備 給水 pH	RO膜 給水 pH	平均 水回収率 (%)	RO膜 濃縮水 PO ₄ 濃度 (mg/L)
	種類 ※1	保持濃度 (mg/L)	種類 ※1	保持濃度 (mg/L)					
実施例 1	PMA (2,000)	10	—	—	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	70	<0.5
実施例 2	PAA-1 (4,500)	10	—	—	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	70	<0.5
実施例 3	PMA (2,000)	5	AA/AMPS (10,000)	5	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	71	<0.5
実施例 4	PMA (2,000)	5	AA/HAPS (8,000)	5	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	70	<0.5
実施例 5	PMA (2,000)	10	—	—	オート ストレーナー	8.8	5.0	67	<0.5
実施例 6 ※3	PMA (2,000)	10	—	—	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	70	<0.5
比較例 1	MA/IB (15,000)	10	—	—	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	52	<0.5
比較例 2	AA/AMPS (10,000)	10	—	—	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	70	30 ※2
比較例 3	AA/AMPS (10,000)	10	—	—	ストレーナー + MF膜	5.0	5.0	56	30 ※2
比較例 4	PAA-2 (15,000)	10	—	—	ストレーナー + MF膜	8.8	5.0	54	<0.5

※1 カッコ内は重量平均分子量

※2 冷却水にオルソリン酸添加

※3 実施例6のみ鉄配管、その他は銅配管

[0123] 以上の結果から、本発明により、冷却水系に添加した分散剤を利用して、高い水回収率で安定した処理を継続することができることが分かる。

[0124] 実施例1～6では、冷却水系に防食剤としてリン酸系化合物を添加しなくても、良好な防食効果を得ることができ、RO膜濃縮水のリン排出の問題を軽減することができる。

[0125] 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。

本出願は、２０１５年７月９日付で出願された日本特許出願２０１５－１
３７９１６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] 分散剤が添加されている循環冷却水系からの排出水を、除濁設備と逆浸透膜とを含む水回収システムで処理し、処理水を該循環冷却水系に戻す冷却排出水の回収方法において、該分散剤が、重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを含み、該分散剤が該除濁設備を透過することを特徴とする冷却排出水の回収方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、もしくはエポキシコハク酸の重合物又はこれらの2種以上の共重合物、あるいはそれらの塩であることを特徴とする冷却排出水の回収方法。
- [請求項3] 請求項1又は2において、前記分散剤が、更にスルホン酸基を有するポリマーを含むことを特徴とする冷却排出水の回収方法。
- [請求項4] 請求項3において、前記スルホン酸基を有するポリマーが、メタクリル酸及び／又はアクリル酸と、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸及び／又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とを共重合してなる共重合物であることを特徴とする冷却排出水の回収方法。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項において、前記除濁設備が、濾過器、ストレーナー、バグフィルター、糸巻きフィルター、ディスクフィルター、精密濾過膜、および限外濾過膜のいずれかであることを特徴とする冷却排出水の回収方法。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1項において、前記除濁設備の給水のpHを7以上とすることを特徴とする冷却排出水の回収方法。
- [請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1項において、前記逆浸透膜の給水のpHを4.0～7.5に調整することを特徴とする冷却排出水の回収方法。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項において、前記循環冷却水系に、

防食剤として亜鉛系化合物を添加することを特徴とする冷却排出水の回収方法。

[請求項9] 循環冷却水系からの排出水が通水される除濁設備と、該除濁設備の透過水が通水される逆浸透膜装置と、該逆浸透膜装置の透過水を該循環冷却水系に戻す返送手段とを有する冷却排出水の回収装置において、前記循環冷却水系は該水系に分散剤を添加する分散剤添加手段を有し、該分散剤が、重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーを含み、該分散剤が該除濁設備を透過するものであることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[請求項10] 請求項9において、前記重量平均分子量5,000以下のカルボキシル基を有するポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、もしくはエポキシコハク酸の重合物又はこれらの2種以上の共重合物、あるいはそれらの塩であることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[請求項11] 請求項9又は10において、前記分散剤が、更にスルホン酸基を有するポリマーを含むことを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[請求項12] 請求項11において、前記スルホン酸基を有するポリマーが、メタクリル酸及び／又はアクリル酸と、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸及び／又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とを共重合してなる共重合物であることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[請求項13] 請求項9ないし12のいずれか1項において、前記除濁設備が、濾過器、ストレーナー、バグフィルター、糸巻きフィルター、ディスクフィルター、精密濾過膜、および限外濾過膜のいずれかであることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[請求項14] 請求項9ないし13のいずれか1項において、前記除濁設備の給水のpHを7以上とすることを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[請求項15] 請求項9ないし14のいずれか1項において、前記逆浸透膜装置の

給水のpHを4.0～7.5に調整するpH調整手段を有することを特徴とする冷却排出水の回収装置。

[請求項16] 請求項9ないし15のいずれか1項において、前記循環冷却水系が該水系に防食剤として亜鉛系化合物を添加する防食剤添加手段を有することを特徴とする冷却排出水の回収装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/44(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i, B01D65/08(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, C02F5/10(2006.01)i, F28G13/00(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, B01D61, B01D65, C02F5, F28G13

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.
P, X	JP 2015-174030 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 October 2015 (05.10.2015), entire text & JP 5773013 B & WO 2015/136992 A & TW 201600468 A	1-7, 9-15
A	JP 2003-001256 A (Kurita Water Industries Ltd.), 07 January 2003 (07.01.2003), entire text (Family: none)	1-16

☒ 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
21 September 2016 (21.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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/JP2016/069282

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 2014-195754 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 October 2014 (16.10.2014), entire text & WO 2014/157139 A1	1-16

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, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i,
B01D65/08(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, C02F5/10(2006.01)i, F28G13/00(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, B01D61, B01D65, C02F5, F28G13

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
P, X	JP 2015-174030 A（栗田工業株式会社）2015.10.05, 全文 & JP 5773013 B & WO 2015/136992 A & TW 201600468 A	1-7, 9-15
A	JP 2003-001256 A（栗田工業株式会社）2003.01.07, 全文 （ファミリーなし）	1-16
A	JP 2014-195754 A（栗田工業株式会社）2014.10.16, 全文 & WO 2014/157139 A1	1-16

❑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

21.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

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）

岩下 直人

4D

9841

電話番号 03-3581-1101 内線 3421