

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年12月21日 (21.12.2006)

PCT

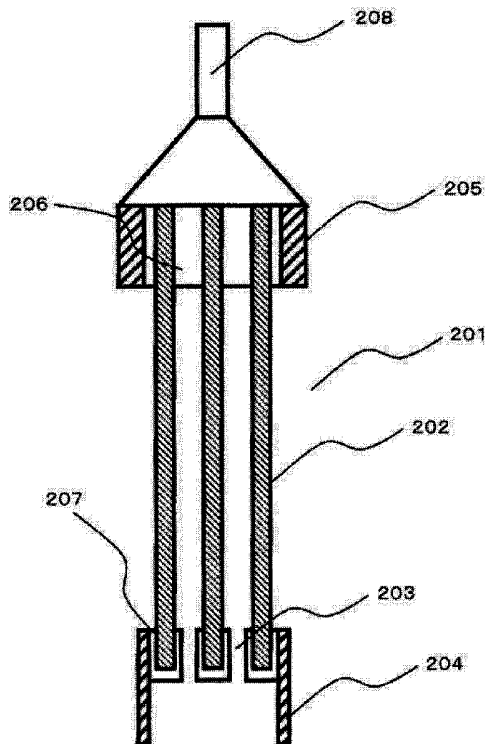
(10) 国際公開番号  
WO 2006/134915 A1

- |                             |                             |               |                         |    |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------|-------------------------|----|
| (51) 国際特許分類:                |                             | 特願2005-174083 | 2005年6月14日 (14.06.2005) | JP |
| <i>C02F 1/28</i> (2006.01)  | <i>B01J 20/06</i> (2006.01) | 特願2005-174084 | 2005年6月14日 (14.06.2005) | JP |
| <i>B01D 63/02</i> (2006.01) | <i>B01J 20/08</i> (2006.01) | 特願2005-174085 | 2005年6月14日 (14.06.2005) | JP |
| <i>B01D 71/26</i> (2006.01) | <i>B01J 20/10</i> (2006.01) | 特願2005-174086 | 2005年6月14日 (14.06.2005) | JP |
| <i>B01D 71/34</i> (2006.01) | <i>C02F 1/44</i> (2006.01)  | 特願2005-174753 | 2005年6月15日 (15.06.2005) | JP |
| <i>B01D 71/42</i> (2006.01) | <i>C02F 3/10</i> (2006.01)  | 特願2005-174754 | 2005年6月15日 (15.06.2005) | JP |
| <i>B01D 71/68</i> (2006.01) | <i>C02F 3/12</i> (2006.01)  |               |                         |    |
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/311833
- (22) 国際出願日: 2006年6月13日 (13.06.2006)
- (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2005-174082 2005年6月14日 (14.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2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): 緑川 一郎 (MIDORIKAWA, Ichiro) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 大森 昭浩 (OMORI, Akihiro) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会

[ 続葉有 ]

(54) Title: APPARATUS FOR WATER TREATMENT AND METHOD OF TREATING WATER

(54) 発明の名称: 水処理装置及び水処理方法



(57) Abstract: An apparatus for water treatment which comprises a means of removing ingredients contained in water and a means of adsorbing ions with a porous molding as an adsorbent, wherein the porous molding comprises fibrils comprising an organic polymer resin and an inorganic ion adsorbent. The fibrils form interconnecting pores open to the outer surface and have voids in inner parts thereof, at least part of the voids being open to the surface of the fibrils. The inorganic ion adsorbent has been deposited on the outer surface of the fibrils and on the surface of the voids in the fibrils.

(57) 要約: 水中に含有される成分の除去手段と、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段とを含む水処理装置であって、該多孔性成形体が有機高分子樹脂を含むフィブリル及び無機イオン吸着体を含んでなり、該フィブリルが外表面に開口する連通孔を形成する多孔性成形体であり、該フィブリルは内部に空隙を有し、かつ、該空隙の少なくとも一部は該フィブリルの表面で開孔しており、該フィブリルの外表面及び該フィブリルの内部の空隙の表面に無機イオン吸着体が担持されている上記水処理装置。

WO 2006/134915 A1



- 社内 Tokyo (JP). 清水 正 (SHIMIZU, Tadashi) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 3 3 1 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 水処理装置及び水処理方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、下水、食品工場排水、化学工場排水、水道水、海水、河川水、湖沼水、地下水等の水中に含有されるイオン類のうちの特定イオン又は全てのイオンを極低濃度にまで低減除去するための水処理装置及び水処理方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 従来、下水や食品工場排水のような有機性排水を処理する方法としては、活性汚泥法、生物膜法、安定化池法などが知られている。しかし、これらの方法は、いずれも処理装置内に多大の余剰汚泥が発生するので、脱水機、乾燥機及び焼却機などの汚泥処理装置を必要としている。また排水中のリン濃度が高いと閉鎖性水域の富栄養化等の問題を生じるため、排水中のリンはCODや窒素とともにその濃度が規制されている。

[0003] 近年、余剰汚泥の発生が少ない有機性排水処理方法が数多く提案されており、溶菌－潜在増殖法、維持代謝法、脱共役代謝法、維持代謝法、細菌捕食法などがある(非特許文献1)。溶菌－潜在増殖法は汚泥を溶解し潜在増殖を促進させる方法で、汚泥を溶解するのに、特許文献1(特開平07-116685号公報)に記載のオゾン法、特許文献2(特開平11-235598号公報)に記載の好熱菌法その他、塩素法、ビーズミル法、高速回転ディスク法、超音波法、水熱法、薬剤添加法などがある。維持代謝法としては特許文献3(特開2005-46748号公報)に記載の膜分離活性汚泥法などがある。脱共役代謝法としては化学脱共役剤を用いる方法がある。また、細菌捕食法には2段システムなどがある。

[0004] 前記の有機性排水処理方法はそれぞれ長所・短所があるが、いずれも余剰汚泥の発生が多い場合に比べて処理水中のリン濃度が高くなるという問題がある。

[0005] したがって、余剰汚泥の発生が少なくかつ処理水中のリン濃度を効率的に低くできる有機性排水の処理方法が求められている。

[0006] 一方、窯業系工場の排水のようなCOD等の有機成分をほとんど含有しない無機性

排水を処理する方法としては、従来凝集沈澱処理やイオン吸着処理により排水中に含有されるイオン類を低減除去する方法が知られている。凝集沈澱処理は除去対象イオンを比較的高濃度で含有する排水の処理が可能であるが、処理水中の除去対象イオンの濃度を1mg/L以下にするような、いわゆる高度処理を目的とするような場合には多量の薬剤添加が必要になり、発生する汚泥も大量になるという問題点がある。

[0007] これに対して、イオン吸着処理は排水の高度処理には優れているものの、除去対象イオンを高濃度で含有する排水を吸着処理する場合には多量の吸着剤が必要になると共に、吸着剤の再生頻度も増大するため、再生のための薬剤も多量に必要となり運転コストが高くなるという問題がある。

[0008] そこで、凝集沈澱処理とイオン吸着処理のそれぞれの問題点を解決する方法として、凝集沈澱処理とイオン吸着処理を直列に組合せて排水を処理する方法が考えられている(特開平10-314798号公報(特許文献4)、特開2001-276814号公報(特許文献5))。この方法では、凝集沈澱処理で排水に含まれる除去対象イオンを粗取りし、除去対象イオンがある程度除去された凝集沈澱処理水が、以降のイオン吸着処理に供給される。イオン吸着処理で用いられる吸着剤は一定量の吸着によって飽和するので、この場合も、再生液を用いて再生処理が行われる。この再生処理においては、吸着剤から脱離した除去対象イオンを含む再生排水が生じるが、これを凝集沈澱処理に戻して再度処理することも行われている。

[0009] しかしながら、無機性排水に対しても、除去対象イオンの濃度の低い処理水をさらに効率的に得られる方法が求められている。

[0010] また、無機性排水から高純度の水を得るための処理方法としては、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置、蒸留装置、イオン交換樹脂等を用いたイオン交換装置等を用いた処理が知られている。

[0011] しかし、各処理法の特性と処理に供する原水中に含有されるイオン類の濃度との関係等から、ある種のイオン類が所望するレベルまで除去できない場合がしばしば発生する。

[0012] 例えば、海水を逆浸透膜装置で処理して得られる処理水(淡水)は、WHO水質ガイ

ドライン値をほぼ満たす水質を有しているが、唯一ホウ素についてはWHOの推奨値(0.5ppm)以下にすることが困難である。

[0013] そこで、特開平10-85743号公報(特許文献6)には、海水を逆浸透膜装置とホウ素選択性イオン交換樹脂を用いたイオン交換装置とを併用して処理し、ホウ素濃度をWHOの推奨値以下にする処理が提案されている。

[0014] しかし、ホウ素選択性イオン交換樹脂はそのホウ素吸着容量があまり大きくないために、イオン交換装置の規模が大きくなる、イオン交換樹脂の再生頻度や交換頻度が高くなる等の経済性の面で問題がある。

[0015] また、水道水を電気脱イオン装置で処理して超純水を製造する場合でも、原水の種類によっては、ホウ素が十分に除去されずに超純水としては水質的に不十分であるものが得られることがある。このような場合にも、電気脱イオン装置で処理した水をさらにホウ素選択性イオン交換樹脂を用いたイオン交換装置を用いて後処理をして対応しているが(特開平8-89956号公報(特許文献7))、やはりイオン交換装置の規模が大きくなる、イオン交換樹脂の再生頻度や交換頻度が高くなる等の経済性の面で問題がある。

[0016] 以上のように種々の水処理分野で、水中に含有されるイオン類を、低濃度まで効率的に低減除去できる装置及び方法が求められている。

[0017] 特許文献1:特開平07-116685号公報

特許文献2:特開平11-235598号公報

特許文献3:特開2005-46748号公報

特許文献4:特開平10-314798号公報

特許文献5:特開2001-276814号公報

特許文献6:特開平10-85743号公報

特許文献7:特開平8-89956号公報

非特許文献1:Y. Wei et al., "Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment", Water Research, 37(18), 4453-4467(2003)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

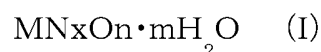
[0018] 本発明は、下水、食品工場排水、化学工場排水、水道水、海水、河川水、湖沼水、地下水等の水中に含有されるイオン類のうちの特異イオン又は全てのイオンを効率的に極低濃度にまで低減除去できる水処理装置及び水処理方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0019] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造の多孔性成形体が、水中に含有される種々のイオン類に対して極めて高い吸着性能を示すことを見出した。そして、この多孔性成形体を水と接触させて該水中に含有されるイオン類を吸着除去するイオン吸着処理手段を、該水中に含有される成分を除去する別の手段と組合せることで、上記課題が達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

[0020] すなわち、本発明は下記の通りである。

1. 水中に含有される成分の除去手段と、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段とを含む水処理装置であって、該多孔性成形体が有機高分子樹脂を含むフィブリル及び無機イオン吸着体を含んでなり、該フィブリルが外表面に開口する連通孔を形成する多孔性成形体であり、該フィブリルは内部に空隙を有し、かつ、該空隙の少なくとも一部は該フィブリルの表面で開孔しており、該フィブリルの外表面及び該フィブリルの内部の空隙の表面に無機イオン吸着体が担持されている上記水処理装置。
2. 前記連通孔が成形体表面付近に最大孔径層を有する上記1. に記載の水処理装置。
3. 前記有機高分子樹脂が、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)からなる群から選ばれる少なくとも一種を含んでなる上記1. 又は2. に記載の水処理装置。
4. 前記無機イオン吸着体が、下記式(I)で表される金属酸化物を少なくとも一種含有している上記1. ～3. のいずれか一項に記載の水処理装置：



(式中、xは0～3、nは1～4、及びmは0～6であり、M及びNは、互いに異なり、Ti、

Zr、Sn、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Si、Cr、Co、Ga、Fe、Mn、Ni、V、Ge、Nb、及びTaからなる群から選ばれる金属元素である。)

5. 前記式(I)で表される金属酸化物が、下記(a)～(c)のいずれかの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物である上記4.に記載の水処理装置:

(a)水和酸化チタン、水和酸化ジルコニウム、水和酸化スズ、水和酸化セリウム、水和酸化ランタン、及び水和酸化イットリウム、

(b)チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、ランタン、及びイットリウムからなる群から選ばれる金属元素と、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素との複合金属酸化物、

(c)活性アルミナ。

6. 前記フィブリルが、有機高分子樹脂、及び無機イオン吸着体、及び水溶性高分子を含んでなる上記1.～5.のいずれか一項に記載の水処理装置。

7. 前記水中に含有される成分の除去手段が、生物処理手段と汚泥分離手段とを組合せた手段である上記1.～6.のいずれか一項に記載の水処理装置。

8. 前記生物処理手段が2槽以上の曝気槽を含む上記7.に記載の水処理装置。

9. 前記生物処理手段が、接触材を浸漬した曝気槽を含む上記7.又は8.に記載の水処理装置。

10. 前記接触材が、芯材と該芯材の一部が固定された繊維状物とからなり、かつ該繊維状物を前記芯材回りに密生せしめて構成されている上記9.に記載の水処理装置。

11. 前記芯材がラセン形状をなしている上記10.に記載の水処理装置。

12. 前記繊維状物がポリ塩化ビニリデンである上記10.又は11.に記載の水処理装置。

13. 前記汚泥分離手段が沈澱槽及び／又は分離膜を有する膜分離装置である上記7.～12.のいずれか一項に記載の水処理装置。

14. 前記膜分離装置の分離膜が、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、及びポリプロピレン(PP)からなる群か

ら選ばれる少なくとも一種を含んでなる上記13. 記載の水処理装置。

15. 前記分離膜の形態が中空糸である上記13. 又は14. に記載の水処理装置。

16. 前記分離膜が、垂直方向に配列した複数本の中空糸の両端を接着固定してなる膜カートリッジであって、一方の端部外周に液密に接着固定されたカートリッジヘッドと、他方端部外周に固定されたスカートとを有し、該カートリッジヘッドと該スカートが分離されており、該カートリッジヘッド側の中空糸端部は開口し、該スカート側の中空糸端部の中空部は封止され、かつスカート側接着固定層に複数の貫通穴が設けられている上記13. ～15. のいずれか一項に記載の水処理装置。

17. さらに汚泥可溶化手段を有する上記7. ～16. のいずれか一項に記載の水処理装置。

18. 前記汚泥可溶化手段が、機械的細胞破壊法、超音波法、オゾン法、水熱酸化法、薬剤添加法、及び好熱菌法から選ばれた少なくとも1つの方法である上記17. に記載の水処理装置。

19. 前記水中に含有される成分の除去手段が、凝集沈澱処理手段である上記1. に記載の水処理装置。

20. 前記イオン吸着処理手段で用いた多孔性成形体を再生処理する際に生じる除去対象イオンを含有する脱着排液を、前記凝集沈降処理手段に返送する手段を備えている上記19. に記載の水処理装置。

21. 前記水中に含有される成分の除去手段が、脱塩処理手段である上記1. に記載の水処理装置。

22. 前記水中に含有される成分を除去する手段が、直接浄化手段である上記1. に記載の水処理装置。

23. 水中の懸濁物質を分離除去する懸濁物質除去手段をイオン吸着処理手段よりも前段に有する上記1. ～22. のいずれか一項に記載の水処理装置。

24. 前記イオン吸着処理手段が複数の直列に接続されたイオン吸着処理手段であって、かつメーゴーランド方式である上記1. ～23. のいずれか一項に記載の水処理装置。

25. 最前段のイオン吸着処理手段に、処理水中のイオン濃度を監視するイオン検出

手段を設けた上記24. に記載の水処理装置。

26. 前記イオン吸着処理手段で用いた多孔性成形体と接触した脱着液から、脱着したイオンを晶析させる晶析手段と、晶析物の固液分離手段とを有する上記1. ～25. のいずれか一項に記載の水処理装置。

27. 前記脱着液の冷却手段を有する上記26. に記載の水処理装置。

28. 水中に含有される成分の除去工程と、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理工程とを含む水処理方法であつて、該多孔性成形体が有機高分子樹脂を含むフィブリル及び無機イオン吸着体を含んでなり、該フィブリルが外表面に開口する連通孔を形成する多孔性成形体であり、該フィブリルは内部に空隙を有し、かつ、該空隙の少なくとも一部は該フィブリルの表面で開孔しており、該フィブリルの外表面及び内部の空隙の表面に無機イオン吸着体が担持されている上記水処理方法。

29. 前記水中に含有される成分の除去工程が、生物処理工程と汚泥分離工程とを組合せた工程である上記28. に記載の水処理方法。

30. さらに汚泥可溶化工程を含んでいる上記29. に記載の水処理方法。

31. 前記水中に含有される成分の除去工程が、脱塩処理工程である上記28. に記載の水処理方法。

32. 前記水中に含有される成分の除去工程が、凝集沈澱処理工程である上記28. に記載の水処理方法。

33. 前記イオン吸着処理工程で用いた多孔性成形体を再生処理する際に生じる除去対象イオンを含有する脱着排液を、前記凝集沈降処理工程に返送する工程を含む上記32. に記載の水処理方法。

34. 前記水中に含有される成分の除去工程が、直接浄化工程である上記28. に記載の水処理方法。

### 発明の効果

[0021] 本発明によれば、下水、食品工場排水、化学工場排水、水道水、海水、河川水、湖沼水、地下水等の水中に含有されるイオン類のうちの特定イオン又は全てのイオンを、効率的に低コストで極低濃度にまで低減除去することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0022] 以下、本発明について具体的に説明する。
- [0023] 本発明でいう「水中に含有される成分の除去手段」とは、水中に含有されるBOD、COD、無機イオン類等の可溶性の成分を除去する手段であり、生物処理手段と汚泥分離手段との組合せ、凝集沈澱処理手段、脱塩処理手段、直接浄化手段等が挙げられる。
- [0024] 具体的には、生物処理手段としては、特に限定されないが、標準活性汚泥法、標準曝気法、長時間曝気法、オキシデーションディッチ法、回分法、膜分離活性汚泥法などの活性汚泥法、接触酸化法、散水ろ床法、浸漬ろ床法、回転円板法、流動床法、生物ろ過法などの生物膜法、及び高速酸化池法、通性酸化池法などの安定化池法などの好氣的処理が挙げられる。また、嫌気性硝化法、及びラグーン法、腐敗槽法、嫌気性ろ床法など嫌気性分解法などの嫌気性処理、光合成細菌、酵母、クロレラなどの特定生物による処理、生物学的脱窒、生物学的脱リンなどの栄養塩類の処理、及び湖沼、水路、土壌などの自然浄化機能を活用した処理の少なくとも一つを必要により併用することができる。
- [0025] 本発明の生物処理手段として、曝気槽は1槽以上あればよいが余剰汚泥の発生が少なくなるので2槽以上が好ましい、また、多すぎると製作コストが高くなるので曝気槽は3槽から6槽がより好ましい。
- [0026] 本発明の生物処理手段としては、余剰汚泥の発生が少なくなるので接触酸化法が好ましい。接触酸化法とは微生物を増殖・馴養する担体である接触材を曝気槽に浸漬して曝気する方法である。接触材は特に限定されないが、形状としてはハニカム状、ラセン状、中空状、スポンジ状、網目状、棒状、線状などが挙げられ、微生物が多く生息でき曝気槽の流動がよくなることからラセン状が好ましい。また、芯材と該芯材の一部が固定された繊維状物とからなり、かつ該繊維状物を前記芯材回りに密生せしめて構成された接触材が好ましい。また、前記芯材の形状は限定されないが、芯材がラセン形状をなしている接触材が好ましい。
- [0027] 芯材には軟鉄、アルミ、銅などの金属、又は軟質塩化ビニルなどのプラスチックを使用することができる。金属製の芯材には腐食防止のため防水塗装やプラスチック被覆を施すことができる。芯材の直径は材質によって異なるが、1mm以上7mm以下

が好ましい。さらに、前記繊維状物の材質は特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタンなどが挙げられ、ポリ塩化ビニリデンが微生物の付着性がよいので好ましい。

[0028] 接触材は、複数本の接触材を適当な耐食性材料で製造されたフレームに保持させた接触材ブロックにして、曝気槽に浸漬して使用することができる。接触材ブロックの高さは、曝気槽の水深に適した高さのものを使用すればよいが、0.5m以上6m以下であるのが好ましく、2m以上4m以下がより好ましい。

[0029] 接触材の使用量は、接触材ブロックの投影床面積 $1\text{m}^2$ 当たりの接触材の表面積が $100\text{m}^2$ 以上 $3000\text{m}^2$ 以下が好ましい。 $100\text{m}^2$ 以上あれば装置の設置面積効率がよく、 $3000\text{m}^2$ 以下であれば曝気によるエアリフト効果が発揮されて均一な旋回流が得られ、微生物が成育しやすい環境が得られる。より好ましくは $250\text{m}^2$ 以上 $350\text{m}^2$ 以下である。

[0030] 本発明で、生物処理手段と組み合わせる汚泥分離手段については、特に制限はないが、汚泥沈澱槽、スクリーン、精密ろ過膜や限外ろ過膜などの膜分離装置を用いることができる。これらを併用することもできる。膜分離装置は、微小なSS (Suspended Solid) 分も除去できるので、イオン吸着処理手段の目詰まりを防止することができ好ましい。

[0031] さらに、浸漬膜を用いた膜分離活性汚泥法は、生物処理手段と汚泥分離手段を併用した効果をもつのでより好ましい。

[0032] また、汚泥の濃度を高めるために、汚泥分離手段に遠心濃縮、浮上濃縮、蒸発濃縮又は膜濃縮などの濃縮装置を併用することもできる。

[0033] 膜分離活性汚泥装置は、原水を曝気槽に導入して生物処理を行い、該曝気槽の汚泥を含む生物処理液を、槽内に浸漬した分離膜に導入し、該分離膜の透過水を処理水として取り出す装置である。

[0034] 本発明の膜分離活性汚泥装置に用いる分離膜は、特に限定されるものでないが、濾過精度と透過水量のバランスに優れる点で、MF (精密濾過) 膜、UF (限外濾過) 膜が好ましい。

- [0035] 膜の材質は、ポリスルホン系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン系ポリマー、ポリ塩化ビニリデン系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、ポリメタクリル酸メチル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、セルロース系ポリマー、エチレンビニルアルコール共重合体系ポリマー等、多種類が挙げられる。特に、水中での非膨潤性と耐生分解性、さらに製造の容易さから、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、及びポリプロピレン(PP)からなる群から選ばれる一種以上を含むことが好ましい。
- [0036] 膜の形態は、平膜、中空糸、プリーツ、スパイラル、チューブ等、限定されないが、特に、単位体積中の膜面積が広くとれる点で中空糸が好ましい。
- [0037] 膜分離活性汚泥法は、MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid)濃度の高い生物処理液を濾過するため、目詰まりしやすい。安定した透過水を得るためには、エアリーによる膜面の洗浄を効果的に行う必要がある。
- [0038] エアリーによる洗浄を効果的に行うため、下記の構造を有する膜カートリッジが特に好ましい。
- [0039] 図1を用いて、本発明に係わる中空糸カートリッジの実施形態の例を説明する。
- [0040] 図1において、中空糸カートリッジ201は、多数本の中空糸202、上部接着固定層206、下部接着固定層207、カートリッジヘッド205、及びスカート204から構成されている。束ねられた中空糸202の一方の端部は、接着剤により中空糸同士が一体的に結合されるとともにカートリッジヘッド205内に一体的に結合され、上部接着固定層206が構成されている。そして、カートリッジヘッド205側の中空糸202は端部が開口されている。中空糸202の他方の端部は、接着剤により中空糸同士が一体的に結合され、スカート204内に一体的に結合されて下部接着固定層207が構成されているが、中空糸202の端部は封止されている。そして、下部接着固定層207には、原水及び洗浄用の気体を中空糸束の内部に導入し、中空糸外周面に効果的に接触させるための複数の貫通穴203が形成されている。
- [0041] 曝気槽内の生物処理液は、中空糸の外表面から濾過され、中空糸内部の中空部を通り、処理水出口208を通過して、次の工程であるイオン吸着処理手段に送液される。

- [0042] 接着剤の材質は、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシアクリレート樹脂、シリコン樹脂等の高分子材料が好ましい。
- [0043] カートリッジヘッド205, 及びスカート204の材質は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂やステンレス鋼が好ましい。
- [0044] 貫通穴の大きさは、直径が2mm～35mmの範囲が好ましい。
- [0045] スカート204は、中空系の端面より下方に突き出して固定されている。突き出した長さは、カートリッジの直径や、エア一量にもよるが5～500mmが好ましい。中空系202の形状は、内径50  $\mu$ m～3000  $\mu$ m、内／外径比が0.3～0.8の範囲が好ましい。
- [0046] 本発明で、水中に含有される成分の除去手段を生物処理手段と汚泥分離手段との組合せにする場合、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段と組合せる順序については、特に制限はないが、イオン吸着の効率化の観点から、生物処理手段、汚泥分離手段の後段にイオン吸着処理手段を設けることが好ましい。
- [0047] また、水中に含有される成分の除去手段を生物処理手段と汚泥分離手段との組合せにする場合、汚泥可溶化手段も組合せることが好ましい。
- [0048] 本発明でいう汚泥可溶化手段とは、生物処理手段又は汚泥分離手段で発生した微生物を主体とする汚泥の全部又は一部を、物理的、化学的又は生物的手法、又はこれらの併用により、微生物の細胞壁や構成体を破壊したり、高分子化合物を低分子化したりし、再度生物処理手段にかけるのに適するように水に可溶な状態にさせる手段である。
- [0049] 汚泥可溶化手段としては、特に限定されないが、機械的細胞破壊法、超音波法、オゾン法、水熱酸化法、薬剤添加法、及び好熱菌法が挙げられる。機械的細胞破壊法として、ビーズミル法と高速回転ディスク法がある。ビーズミル法は、汚泥をビーズを充沈したミル室に導入し高速攪拌し、ビーズ間に生じる剪断摩擦力により汚泥を破壊する方法である。高速回転ディスク法は、高速回転するディスクの隙間に汚泥を通過させ、ディスク間で生じる剪断力とすり潰しにより汚泥を破壊する方法である。超音波法は、汚泥を超音波槽へ導入し、超音波で発生する圧力波及びキャビテーションにより汚泥を破壊する方法であり、破壊に必要な動力が小さいという利点がある。
- [0050] オゾン法は、汚泥をオゾン処理槽に導入し、オゾンの酸化力を利用して汚泥を死滅

させ細胞膜を破壊する方法であり、生物処理手段がオキシデーションディッチ法や長時間曝気法の場合に適している。水熱酸化法は、汚泥を水熱処理槽へ導入し高温高圧下(亜臨界条件下)で処理し、細胞を完全に溶解し低分子化合物に変換する方法で、反応時間が速く小型化できる利点がある。薬剤添加法は、汚泥に過酸化水素などの酸化剤、水酸化ナトリウムなどのアルカリ、硫酸などの酸などの薬剤を添加し、特に加熱処理を行う方法で、化学薬剤による制御が容易で電力コストが低いという利点がある。

- [0051] 好熱菌法は、バチルス・ステアロサーモフィラスなどの好熱菌により熱による可溶化が行われるとともに、好熱菌から汚泥可溶化酵素が生成及び分泌され、かつ該酵素によって汚泥の可溶化が促進される方法である。好熱菌法は、装置が簡便で特に薬剤などが不要なため好ましい。好熱菌法の条件としては、温度は50～80℃が好ましく、汚泥濃度は1000mg/l以上が好ましく、pHは7～9が好ましく、HRT (Hydraulic Retention Time)は3～24時間が好ましい。
- [0052] また、汚泥可溶化手段により可溶化された汚泥と未可溶な汚泥を分離するために、膜ろ過装置などの固液分離装置を併用することができる。膜ろ過装置に使用するろ過膜は、膜質は限外ろ過膜、精密ろ過膜などが使用でき、形状は中空糸状、平膜状などが使用でき、材質はポリエチレン系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルホン系、ポリフッ化ビニリデン系、酢酸セルロース系が使用できる。耐熱性、耐薬品性からポリスルホン系、ポリフッ化ビニリデン系が好ましい。膜モジュールの形状は、スパイラル型、中空糸膜型、管状型、プレート型などが使用できる。
- [0053] 生物処理手段、汚泥分離手段、汚泥可溶化手段、及びイオン吸着処理手段を組合せる順序については、生物処理手段、汚泥分離手段、及び汚泥可溶化手段より後段にイオン吸着処理手段を設けることが好ましい。
- [0054] 次に本発明で、水中に含有される成分の除去手段として用いる脱塩処理手段としては、具体的には、逆浸透膜装置、電気脱イオン装置、蒸留装置、イオン交換樹脂を用いたイオン交換装置等による従来公知の脱塩処理手段が挙げられる。脱塩処理手段は、各装置を単独で用いてもよいし、逆浸透膜装置を直列に多段に設ける等同一種類の複数の装置を多段に組合せてもよい。また複数の種類の装置を組合せても

よい。複数の装置を組合せて処理する場合は任意の順番で組合せることができる。

- [0055] 本発明で、脱塩処理手段を、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段と組合せる順序については、特に制限はなく、状況に応じて決定すればよい。
- [0056] 本発明で、水中に含有される成分の除去手段として用いる凝集沈澱処理手段としては、工業排水処理や下水処理等で実施されている従来公知の凝集沈澱処理が挙げられる。例えば、リンが除去対象イオンである場合には、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)、ポリ塩化アルミニウム(PAC)等のアルミニウム塩や、硫酸第一鉄、塩化第二鉄等の鉄塩、及び消石灰に代表される無機凝集剤を添加してリンを凝集沈澱させる方法がある。
- [0057] ホウ素が除去対象イオンである場合には、アルミニウム塩、鉄塩、マグネシウム塩、カルシウム塩を添加して凝集沈澱させる方法や、アルミニウム塩と消石灰を併用して添加して凝集沈澱させる方法等がある。
- [0058] フッ素が除去対象イオンである場合には、カルシウム塩を添加してフッ化カルシウムとしてフッ素を凝集沈澱させる方法や、アルミニウム塩又はマグネシウム塩を添加し、アルカリ性条件下で析出した水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムにより凝集沈澱除去する方法等がある。
- [0059] ヒ素が除去対象イオンである場合には、鉄塩を添加して凝集沈澱させる方法等がある。
- [0060] 本発明で、凝集沈澱処理手段を、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段と組合せる順序については、特に制限はないが、イオン吸着処理手段を後段にすることが好ましい。
- [0061] 本発明で、水中に含有される成分の除去手段として用いる直接浄化手段には、特に限定はされないが、河川や池沼のその場で浄化する直接方式と、汚濁水を汲み上げて装置化された反応槽の中で浄化する分離方式とに大別される。直接方式として、曝気法、浄化用水希釈法、伏流浄化法、薄層流浄化法、沈澱池法、低泥浚渫法、藻類・水生植物回収法、接触材充填水路浄化法、活性炭浄化法、水生植物植栽法等が挙げられる。
- [0062] また、分離方式として、礫間接触酸化法、砂ろ過法、凝集沈澱法などが挙げられる

。分離方式は、別に広大な敷地を要したり、高度な施設が必要となるため、直接方式が好ましい。特に、水生植物植栽法は豊かな生態系を維持でき、環境負荷が少ないのでより好ましい。水生植物として、抽水植物、浮遊植物、沈水植物及び浮葉植物などが挙げられるが、繁殖力が旺盛、密生群落をつくる、水分が少ない、再利用が可能などの利点があるので、抽水植物が好ましい。抽水植物として、イグサ、イネ、オランダガラシ、ガマ、ヒメガマ、バックブーン、パピルス、マコモ、ヨシなどが挙げられる。特に、ヨシはバイオマス変換作用が数段階にわたる湿地を形成できるため、より好ましい。

[0063] 本発明で、直接浄化手段を、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段と組合せる順序については特に制限はないが、イオン吸着処理手段を後段にすることが好ましい。

[0064] 次に、本発明でいう「多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段」について、詳細に説明するが、本発明でいう「多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着手段」は、本発明でいう「水中に含有される成分の除去手段」には含まれない。

[0065] 本発明では、特殊な構造を有する多孔性成形体をイオン吸着処理に用いる。まずその成形体の構造について説明する。

[0066] 本発明の成形体は、フィブリルで形成された連通孔を有し、多孔質な構造を有する。さらに、外表面にはスキン層が無く、表面の開口性に優れる。そして、本発明の成形体は連通孔を形成するフィブリル内部にも空隙を有し、その空隙の少なくとも一部はフィブリル表面で開孔している。

[0067] 本発明の成形体の外表面開口率は、走査型電子顕微鏡で表面を観察した視野の面積中に占める全ての孔の開口面積の和の割合をいう。本発明では10,000倍で成形体の表面を観察し外表面開口率を実測した。好ましい表面開口率の範囲は、10～90%であり、特に15～80%が好ましい。10%未満では、リン等の吸着対象イオンの成形体内部への拡散速度が遅くなり、一方90%を超えると成形体の強度が不足し、力学的強度に優れた成形体の実現が困難である。本発明の成形体の外表面開口径は、走査型電子顕微鏡で表面を観察して求める。孔が円形の場合はその直径、円形以外の場合は、同一面積を有する円の円相当直径を用いる。好ましい表面開口

径の範囲は、 $0.005\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であり、特に $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.005\ \mu\text{m}$ 未満では、リン等の吸着対象物質の成形体内部への拡散速度が遅くなりやすく、一方、 $100\ \mu\text{m}$ を超えると成形体の強度が不足しやすい。

[0068] 本発明の成形体は、連通孔を形成するフィブリル内部にも空隙を有し、かつ、その空隙の少なくとも一部はフィブリルの表面で開孔している。無機イオン吸着体は、このフィブリルの外表面及びフィブリル内部の空隙表面に担持されている。フィブリル自体も多孔質であるため、内部に埋め込まれた吸着基質である無機イオン吸着体も、リン等の吸着対象イオンと接触することができ、有効に吸着剤として機能することができる。本発明の多孔性成形体は、このように吸着基質が担持されている部分も多孔質であるため、吸着基質とバイндаを練り込む従来の方法の欠点であった、吸着基質の微細な吸着サイトがバイндаで塞がれるといったことが少なく、吸着基質を有効に利用することができる。

[0069] ここで、フィブリルとは、有機高分子樹脂を含み、成形体の外表面及び内部に三次元的に連続した網目構造を形成する繊維状の構造体を意味する。フィブリル内部の空隙及びフィブリル表面の開孔は、走査型電子顕微鏡で成形体の断面を観察して判定する。フィブリルの断面には空隙があり、フィブリルの表面は開孔していることが観察される。さらに、無機イオン吸着体の粉末は、フィブリルの外表面及び内部の空隙表面に担持されている様子が観察される。フィブリルの太さは、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ が好ましい。フィブリル表面の開孔径は、 $0.001\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ が好ましい。

[0070] 本発明の多孔性成形体は、連通孔が、成形体表面付近に最大孔径層を有することが好ましい。ここで、最大孔径層とは、成形体の表面から内部に至る連通孔の孔径分布中で最大の部分をいう。ボイドと呼ばれる円形又はだ円形(指状)の大きな空隙がある場合には、ボイドが存在する層を最大孔径層という。表面付近とは、外表面から中心部へ向かって、成形体の断面径の25%まで内側を意味する。最大孔径層が成形体表面付近にあることによって、吸着対象物質の内部への拡散を速める効果を有する。よって、リン等の吸着対象イオンを素早く成形体内部に取り込み、処理水中から除去することができる。

[0071] 最大孔径及び最大孔径層の位置は、成形体の表面及び断面を走査型電子顕

微鏡で観察して求める。孔径は、孔が円形の場合はその直径、円形以外の場合は、同一面積を有する円の円相当直径を用いる。成形体の形態は、粒子状、糸状、シート状、中空糸状、円柱状、中空円柱状等の任意の形態をとることができる。なかでも、成形体を水処理分野において吸着剤として使用する場合には、カラム等に充填して通水する際の圧力損失、接触面積の有効性の点、取り扱い易さの点から粒子状が好ましく、特に球状粒子(真球状のみならず、楕円球状であってもよい)が好ましい。

[0072] 本発明の球状成形体の平均粒子径は、該粒子を球状とみなして、レーザー光による回折の散乱光強度の角度分布から求めた球相当径のモード径(最頻度粒子径)である。好ましい平均粒子径の範囲は、 $100\ \mu\text{m}$ ～ $2500\ \mu\text{m}$ であり、特に $200$ ～ $2000\ \mu\text{m}$ が好ましい。平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ より小さければカラムやタンクになどへ充填した際に圧力損失が大きくなりやすく、また、平均粒径が $2500\ \mu\text{m}$ より大きければ、カラムやタンクに充填したときの表面積が小さくなり、処理効率が低下しやすい。

[0073] 本発明の成形体の空孔率Pr(%)とは、成形体の含水時の重量W1(g)、乾燥後の重量W0(g)、及び成形体の比重を $\rho$ とするととき、下式で表される値をいう。

$$\text{Pr}=(W1-W0)/(W1-W0+W0/\rho)\times 100$$

[0074] 含水時の重量は、十分に水に濡らした成形体を、乾いたろ紙上に拵げ、余分な水分をとってから含水時の重量を測定すればよい。乾燥は、水分をとばすために、室温下で真空乾燥を行えばよい。成形体の比重は、比重瓶を用いて簡便に測定することができる。

[0075] 好ましい空孔率Pr(%)の範囲は、50%～90%であり、特に60～85%が好ましい。50%未満ではリン等の吸着対象イオンと吸着基質である無機イオン吸着体との接触頻度が不十分となりやすい。90%を超えると、成形体の強度が不足しやすい。

[0076] 本発明の成形体の無機イオン吸着体の担持量は、成形体の乾燥時の重量Wd(g)、灰分の重量Wa(g)とするととき下式で表される値をいう。

$$\text{担持量}(\%)=W_a/W_d\times 100$$

- [0077] ここで、灰分は本発明の成形体を800℃で2時間焼成したときの残分をいう。
- [0078] 好ましい担持量の範囲は、30～95%であり、さらに好ましくは、40～90%であり、特に65～90%が好ましい。30%未満だと、リン等の吸着対象イオンと吸着基質である無機イオン吸着体との接触頻度が不十分となりやすく、95%を超えると、成形体の強度が不足しやすい。
- [0079] 本発明の方法によると、従来技術の添着法とは異なり、吸着基質と有機高分子樹脂を練り込んで成形するため、担持量を多く保ちかつ強度の強い成形体を得ることができる。
- [0080] 本発明の成形体の比表面積は、次式で定義される。

$$\text{比表面積}(\text{m}^2/\text{cm}^3) = S_{\text{BET}} \times \text{かさ比重}(\text{g}/\text{cm}^3)$$

- [0081] ここで、 $S_{\text{BET}}$  は、成形体の単位重量あたりの比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )である。
- [0082] 比表面積の測定方法は、成形体を室温で真空乾燥した後、BET法を用いて測定する。
- [0083] かさ比重の測定方法は、粒子状、円柱状、中空円柱状等の形状が短いものは、湿潤状態の成形体を、メスシリンダー等を用いて、みかけの体積を測定する。その後、室温で真空乾燥して重量を求める。
- [0084] 糸状、中空糸状、シート状の形状が長いものについては、湿潤時の断面積と長さを測定して、両者の積から体積を算出する。その後、室温で真空乾燥して重量を求める。
- [0085] 好ましい比表面積の範囲は、 $5\text{m}^2/\text{cm}^3 \sim 500\text{m}^2/\text{cm}^3$ である。 $5\text{m}^2/\text{cm}^3$ 未満だと、吸着基質の担持量及び吸着性能が不十分となりやすい。 $500\text{m}^2/\text{cm}^3$ を超えると、成形体の強度が不足しやすい。
- [0086] 一般的に、吸着基質である無機イオン吸着体の吸着性能(吸着容量)は、比表面積に比例する場合が多い。単位体積あたりの表面積が小さいと、カラムやタンクに充填したときの吸着容量、吸着性能が小さく、高速処理を達成しにくい。

- [0087] 本発明のイオン吸着処理手段で吸着剤として用いる多孔性成形体は、多孔質でありフィブリルが複雑に絡み合った三次元網目構造をとる。さらに、フィブリル自体も空隙を有するため、表面積が大きいという特徴を有する。これに、更に大きい比表面積をもつ吸着基質(無機イオン吸着体)を担持させるので、単位体積あたりの表面積も大きくなるのが特徴である。
- [0088] 次に本発明のイオン吸着処理手段で吸着剤として用いる多孔性成形体の製造方法について説明する。
- [0089] 本発明のイオン吸着処理手段で吸着剤として用いる多孔性成形体の製造方法は、有機高分子樹脂とその良溶媒と無機イオン吸着体と水溶性高分子とを混合した後、成形し、貧溶媒中で凝固させることを特徴とする。
- [0090] 本製造で用いる有機高分子樹脂は、特に限定されないが、湿式相分離による多孔化手法が可能なのが好ましい。たとえば、ポリスルホン系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン系ポリマー、ポリ塩化ビニリデン系ポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、ポリメタクリル酸メチル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、セルロース系ポリマー、エチレンビニルアルコール共重合体系ポリマー等、多種類が挙げられる。特に、水中での非膨潤性と耐生分解性、さらに製造の容易さから、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)が好ましく、さらに親水性と耐薬品性を兼ね備えている点で、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)が好ましい。
- [0091] また、本製造に用いる良溶媒は有機高分子樹脂及び水溶性高分子を共に溶解するものであればいずれでもよい。例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチル-2ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルホルムアミド(DMF)等である。これらの良溶媒は1種又は混合溶媒としてもよい。有機高分子樹脂の良溶媒中の含有率に特に限定はないが、好ましくは5~40重量%であり、さらに好ましくは、7~30重量%である。5重量%未満では、強度のある成形体を得られにくい。40重量%を超えると、空孔率の高い多孔性成形体を得られにくい。本製造に用いる水溶性高分子は有機高分子樹脂と相溶性のあるものであれば特に限定されない。
- [0092] 天然高分子では、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、アラビアゴム、

トラガント、ペクチン、デンプン、デキストリン、ゼラチン、カゼイン、コラーゲン等が挙げられる。また、半合成高分子では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、メチルデンプン等が挙げられる。さらに、合成高分子では、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、さらに、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリエチレングリコール類が挙げられる。これらの水溶性高分子の中でも、耐生分解性を有する点で合成高分子が好ましい。

[0093] 特に、本発明で用いる多孔性成形体のように、連通孔を形成するフィブリル内部にも空隙を有する構造を発現する効果が高い点で、水溶性高分子としてポリビニルピロリドンを用いるのが特に好ましい。ポリビニルピロリドンの重量平均分子量は、2,000～2,000,000の範囲が好ましく、2,000～1,000,000の範囲がより好ましく、2,000～100,000の範囲がさらに好ましい。重量平均分子量が2,000より小さいと、フィブリル内部に空隙を有する構造を発現させる効果が低くなる傾向があり、2,000,000を超えると、成形する時の粘度が上昇して、成形が難しくなる傾向がある。

[0094] 本発明で用いる多孔性成形体の水溶性高分子の含有量は、成形体の乾燥時の重量を $W_d$ (g)、成形体から抽出した水溶性高分子の重量を $W_s$ (g)とするとき下式で表される値をいう。

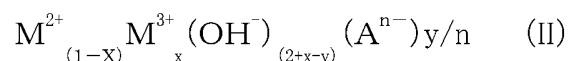
$$\text{含有量(\%)} = W_s / W_d \times 100$$

[0095] 水溶性高分子の含有量は、水溶性高分子の種類、分子量に左右されるが、0.001～10%が好ましく、より好ましくは、0.01～1%である。0.001%未満では、成形体の表面を開口させるのに効果が必ずしも十分でなく、10%を超えると相対的にポリマー濃度が薄くなり、強度が十分でない場合がある。

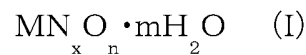
[0096] ここで、成形体中の水溶性高分子の重量 $W_s$ は、次のようにして測定する。まず、乾燥した成形体を乳鉢等で粉碎した後、該粉碎物から水溶性高分子の良溶媒を用いて水溶性高分子を抽出し、次いで該抽出液を蒸発乾固して、抽出した水溶性高分

子の重量を求める。

- [0097] さらに、抽出した蒸発乾固物の同定と、フィブリル中に残存して抽出されなかった水溶性高分子の有無の確認は、赤外吸収スペクトル(IR)等で測定できる。さらに、フィブリル中に残存して抽出されなかった水溶性高分子がある場合は、多孔性成形体を、有機高分子樹脂と水溶性高分子の両方の良溶媒で溶解後、無機イオン吸着体をろ過して除いた液を作成し、次いで、該液体をGPC等を用いて分析して水溶性高分子の含有量を定量することができる。
- [0098] 水溶性高分子の含有量は、水溶性高分子の分子量、有機高分子樹脂とその良溶媒の組合せで適宜調整が可能である。例えば、分子量の高い水溶性高分子を使用すると、有機高分子樹脂との分子鎖の絡み合いが強固になり、成型時に貧溶媒側に移行しにくくなり、含有量を高くすることができる。
- [0099] 本発明で用いる多孔性成形体に含有される無機イオン吸着体とは、イオン吸着現象を示す無機物質をいう。
- [0100] 例えば、天然物ではゼオライトやモンモリロナイト、各種の鉱物性物質があり、合成物系では金属酸化物等がある。前者はアルミノケイ酸塩で単一層格子をもつカオリン鉱物、2層格子構造の白雲母、海緑石、鹿沼土、パイロフィライト、タルク、3次元骨組み構造の長石、ゼオライトなどで代表される。後者は、多価金属の塩、金属酸化物、不溶性のヘテロポリ酸塩、不溶性ヘキサシアノ鉄酸塩などが主要なものである。
- [0101] 多価金属の塩としては、下記式(II)のハイドロタルサイト系化合物が挙げられる。



- [0102] (式中、 $M^{2+}$ は $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、及び $Cu^{2+}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の二価の金属イオンを示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、及び $Fe^{3+}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の三価の金属イオンを示し、 $A^{n-}$ はn価のアニオンを示し、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ であり、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ であり、nは1又は2である。)
- [0103] 金属酸化物とは、下記式(I)で表せる。



- [0104] (式中、xは0～3、nは1～4、mは0～6であり、M及びNは、互いに異なり、Ti、Zr、Sn、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Si、Cr、Co、Ga、Fe、Mn、Ni、V、Ge、Nb、及びTaからなる群から選ばれる金属元素である。)
- [0105] 本発明でいう金属酸化物とは、式(I)中のmが0で表せる未水和(未含水)の金属酸化物であってもよいし、mが0以外の数値で表せる水和(含水)金属酸化物であってもよい。
- [0106] また式(I)中のxが0以外の数値である場合の金属酸化物は、含有される各金属元素が規則性を持って酸化物全体に均一に分布して、例えば、ペロブスカイト構造、スピネル構造等を形成し、ニッケルフェライト( $NiFe_2O_4$ )、ジルコニウムの含水亜鉄酸塩( $Zr \cdot Fe_2O_4 \cdot mH_2O$  mは0.5～6)のごとく金属酸化物に含有される各金属元素の組成比が一定に定まった化学式で表される、複合金属酸化物である。
- [0107] 本発明の多孔性成形体に担持させる無機イオン吸着体としては、リン、ホウ素、フッ素、ヒ素の吸着性能に優れている点から、前記式(I)で表され、かつ下記(a)～(c)のいずれかの群から選ばれる金属酸化物の1種又は2種以上の混合物であることが好ましい。
- (a) 水和酸化チタン、水和酸化ジルコニウム、水和酸化スズ、水和酸化セリウム、水和酸化ランタン、及び水和酸化イットリウム
- (b) チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、ランタン、及びイットリウムからなる群から選ばれる金属元素と、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素との複合金属酸化物
- (c) 活性アルミナ
- [0108] また、硫酸アルミニウム添着活性アルミナ、硫酸アルミニウム添着活性炭等も好ましい。
- [0109] 本発明で用いる式(I)で表される金属酸化物とは、M、N以外の金属元素が固溶したものであってもよい。例えば、式(I)に則って $ZrO_2 \cdot mH_2O$ という式で表される水和

酸化ジルコニウムとは、鉄が固溶した水和酸化ジルコニウムであってもよい。

- [0110] 本発明で用いる無機イオン吸着体は、式(I)で表せる金属酸化物を複数種含有していてもよい。各金属酸化物の分布状態については特に制限はないが、各金属酸化物の有する特性を有効に活用し、よりコストパフォーマンスに優れた無機イオン吸着体を得るためには、特定の金属酸化物の廻りを、他の金属酸化物が覆った混合体構造にすることが好ましい。このような構造としては、四三酸化鉄の廻りを水和酸化ジルコニウムが覆った構造が例示できる。
- [0111] また、本発明でいう金属酸化物とは他の元素を固溶している金属酸化物も含むため、ジルコニウムが固溶した四三酸化鉄の廻りを、鉄が固溶した水和酸化ジルコニウムが覆った構造も好ましい例として例示できる。
- [0112] 上述の例においては、水和酸化ジルコニウムはリン、ホウ素、フッ素、ヒ素等のイオンに対する吸着性能や繰り返し使用に対する耐久性能は高いが、高価である。一方、四三酸化鉄は、水和酸化ジルコニウムに比較してリン、ホウ素、フッ素、ヒ素等のイオンに対する吸着性能や繰り返し使用に対する耐久性能は低い、非常に安価である。
- [0113] したがって、四三酸化鉄の廻りを水和酸化ジルコニウムで覆った構造にした場合、イオンの吸着に関与する無機イオン吸着体の表面付近は、吸着性能、耐久性能が高い水和酸化ジルコニウムになる一方、吸着に関与しない内部は安価な四三酸化鉄になるため、高吸着性能、高耐久性能で低価格の、すなわちコストパフォーマンスに極めて優れた吸着剤として利用できる多孔性成形体を得られる。
- [0114] また、リン、ホウ素、フッ素、ヒ素の環境や健康に有害なイオンの吸着除去に対して、コストパフォーマンスに優れた吸着剤を得るという観点からは、本発明で用いる無機イオン吸着体は、式(I)中のM及びNの少なくとも一方が、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素である金属酸化物の廻りを、式(I)中のM及びNの少なくとも一方が、チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、ランタン、及びイットリウムからなる群から選ばれる金属元素である金属酸化物で覆った構造で構成されていることが好ましい。
- [0115] この場合、無機イオン吸着体中のアルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ば

れる金属元素の含有比率は、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素と、チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、ランタン、及びイットリウムからなる群から選ばれる金属元素との合計モル数をT、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素のモル数をFとして、 $F/T$  (モル比) が、0.01~0.95の範囲であることが好ましく、0.1~0.90の範囲であることがより好ましく、0.2~0.85であることがさらに好ましく、0.3~0.80であることが特に好ましい。 $F/T$  (モル比) の値を大きくし過ぎると、吸着性能、耐久性能が低くなる傾向があり、小さくなると低価格化に対する効果が小さくなる。

[0116] また、金属によっては、金属元素の酸化数が異なる複数の形態の金属酸化物が存在するが、無機イオン吸着体中で安定に存在できるものであれば、その形態に制限はない。例えば、鉄の酸化物である場合は、空気中での酸化安定性の問題から水和酸化第二鉄 ( $\text{FeO}_{1.5} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) 又は水和四三酸化鉄 ( $\text{FeO}_{1.33} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) であることが好ましい。

[0117] なお、本発明の無機イオン吸着体は、その製造方法等に起因して混入する不純物元素を本発明の目的の達成を逸脱しない範囲で含有していてもよい。混入する可能性がある不純物元素としては窒素 (硝酸態、亜硝酸態、アンモニウム態)、ナトリウム、マグネシウム、イオウ、塩素、カリウム、カルシウム、銅、亜鉛、臭素、バリウム、ハフニウム等が考えられる。

[0118] また、無機イオン吸着体は、その比表面積が吸着性能や耐久性能に影響するため、比表面積が一定の範囲内であることが好ましい。具体的には、窒素吸着法で求めたBET比表面積が $20 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $30 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $60 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。BET比表面積が小さすぎると吸着性能が低下し、大きすぎると酸やアルカリに対する溶解性が大きくなり、その結果繰り返し使用に対する耐久性能が低下する。

[0119] 本発明で用いられる式(I)で表される金属酸化物の製造方法は特に限定されないが、例えば、次のような方法により製造される。該金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩等の塩類水溶液中にアルカリ溶液を添加して得られた沈澱物をろ過、洗浄した後乾燥す

る。乾燥は風乾するか、又は約150℃以下、好ましくは約90℃以下で約1～20時間程度乾燥する。

[0120] 次に、式(I)中のM及びNの少なくとも一方が、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素である金属酸化物の廻りを、式(I)中のM及びNの少なくとも一方が、チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、ランタン、及びイットリウムからなる群から選ばれる金属元素である金属酸化物で覆った構造で構成されている無機イオン吸着体の製造方法を、四三酸化鉄の廻りを酸化ジルコニウムが覆った構造の無機イオン吸着体を製造する場合を例に説明する。

[0121] まずジルコニウムの塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の塩と、鉄の塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の塩とを、上述のF/T(モル比)が所望の値になるように混合した塩類水溶液を作製する。その後、アルカリ水溶液を添加して、pHを8～9.5、好ましくは8.5～9に調整して沈澱物を生成させる。この後、水溶液の温度を50℃にし、pHを8～9.5、好ましくは8.5～9に保ちながら空気を吹き込み、液相に第一鉄イオンが検出できなくなるまで、酸化処理を行う。生じた沈澱を濾別し、水洗した後乾燥する。乾燥は風乾するか、又は約150℃以下、好ましくは約90℃以下で約1～20時間程度乾燥する。乾燥後の含水率は、約6～30重量%の範囲内に入ることが好ましい。乾燥後の含水率とは、乾燥後の沈澱を室温から1000℃まで加熱した際の重量減少率である。

[0122] 前述の製造法において用いられるジルコニウムの塩としては、オキシ塩化ジルコニウム( $ZrOC1_2$ )、四塩化ジルコニウム( $ZrC1_4$ )、硝酸ジルコニウム( $Zr(NO_3)_4$ )、硫酸ジルコニウム( $Zr(SO_4)_2$ )等が挙げられる。これらは例えば $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ などのように含水塩であってもよい。これらの金属塩は通常、1リットル中に約0.05～2.0モルの溶液状で用いられる。

[0123] 前述の製造法において用いられる鉄の塩としては、硫酸第一鉄( $FeSO_4$ )、硝酸第一鉄( $Fe(NO_3)_2$ )、塩化第一鉄( $FeC1_2$ )等の第一鉄塩が挙げられる。これらも $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ などの含水塩であってもよい。

[0124] これらの第一鉄塩は通常、固形物で加えられるが、溶液状で加えてもよい。

[0125] アルカリとしては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、炭酸ナトリウムなどが挙げられる。これらは、好ましくは約5～20重量%の水

溶液で用いられる。酸化性ガスを吹き込む場合、その時間は、酸化性ガスの種類などによって異なるが、通常約1～10時間程度である。酸化剤としては、たとえば過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウムなどが用いられる。

- [0126] 本発明の無機イオン吸着体は、可能な限り微粒子であることが好ましく、その粒子径は $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ の範囲である。
- [0127] 粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ より小さいと、製造時のスラリー粘度が上昇し、成形しにくい傾向があり、 $100\ \mu\text{m}$ より大きいと、比表面積が小さくなるため、吸着性能が低下する傾向にある。
- [0128] ここでいう粒子径とは、一次粒子と、一次粒子が凝集した二次粒子の両方又は混合物の粒子径をいう。本発明で用いる多孔性成形体に含有される無機イオン吸着体の粒子径は、レーザー光による回折の散乱光強度の角度分布から求めた球相当径のモード径(最頻度粒子径)である。
- [0129] 本製造法で貧溶媒としては、例えば、水や、メタノール、エタノール等のアルコール類、エーテル類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類などの有機高分子樹脂を溶解しない液体が用いられるが、水を用いることが好ましい。また、貧溶媒中に有機高分子樹脂の良溶媒を若干添加することにより凝固速度をコントロールすることも可能である。好ましい高分子樹脂の良溶媒と水の混合比(良溶媒/水の百分率)は0～40%であり、0～30%がより好ましい。混合比が40%を超えると、凝固速度が遅くなるため、液滴等に成形したポリマー溶液が、貧溶媒中への突入する時、及び貧溶媒中を移動中に、貧溶媒と成形体の間で摩擦低抗の影響を受けて、形状が歪になる傾向がある。
- [0130] 貧溶媒の温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ である。貧溶媒の温度が $90^{\circ}\text{C}$ を超えたり、又は $-30^{\circ}\text{C}$ 未満であると、貧溶媒中の成形体の状態が安定しにくい。
- [0131] 次に本発明の多孔性成形体を吸着剤として使用したイオン吸着処理について説明する。
- [0132] 本発明で用いる多孔性成形体は、水と接触させて水中のイオンを吸着除去する吸

着剤として使用するのに適している。

[0133] 本発明で用いる多孔性成形体が吸着の対象とするイオンは、陰イオン、陽イオンと特に限定されない。例えば、陰イオンでは、リン(リン酸イオン)、フッ素(フッ化物イオン)、ヒ素(ヒ酸イオン、亜ヒ酸イオン)、ホウ素(ホウ酸イオン)、ヨウ素イオン、塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、及び酢酸等の各種有機酸のイオンが挙げられる。

[0134] また、陽イオンでは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、カドミウム、鉛、クロム、コバルト、ストロンチウム、及びセシウム等が挙げられる。

[0135] 特に、無機イオン吸着体は、ある特定のイオンに対して特異的な選択性を示す特徴を有することから、下水や産業排水のように雑多なイオンが共存する中から、リンなどのイオンを除去するのに適している。

[0136] 具体的には、リン、ホウ素、フッ素、ヒ素イオンの吸着除去には、無機イオン吸着体には、下記(a)～(c)のいずれかの群から選ばれた1種の金属酸化物又は2種以上の金属酸化物の混合物であることが好ましい。

(a) 水和酸化チタン、水和酸化ジルコニウム、水和酸化スズ、水和酸化セリウム、水和酸化ランタン、及び水和酸化イットリウム

(b) チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、ランタン、及びイットリウムからなる群から選ばれる金属元素と、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素との複合金属酸化物

(c) 活性アルミナ

[0137] 本発明の多孔性成形体を吸着剤として水処理用途に用いる場合は、通常、多孔性成形体は容器内に充填して用いられるが、その容器の形状や多孔性成形体の充填層の形状については、多孔性成形体と処理対象の水が接触できるのであれば特に制限はなく、例えば、円筒状、円柱状、多角柱状、箱型の容器を挙げることができる。好ましくは、カラムや吸着塔に充填して、被処理水を通液して接触させる方が、多孔性成形体の特徴である接触効率の高さを十分に引き出せる。

[0138] これらの容器には、容器から多孔性成形体が流出しないような固液分離機構、例えば目皿やメッシュ等を備えていることが好ましい。

- [0139] 容器の材質は、特に限定されるものではないが、ステンレス、FRP(ガラス繊維入り強化プラスチック)、ガラス、各種プラスチックが挙げられる。耐酸性を考慮して、内面をゴムやフッ素樹脂ライニングとすることもできる。
- [0140] 多孔性成形体と処理対象水との接触方式についても、多孔性成形体と処理対象の水が接触できるのであれば、特に制限はない。多孔性成形体の充填層を固定床とする場合、円柱状、多角柱状、箱型の多孔性成形体の充填層に上昇流又は下降流で通水する方式、又は、円筒状の多孔性成形体の充填層に円周方向外側から内筒へ通水する外圧方式、その逆方向に通水する内圧方式、箱型の充填層に水平方向に通水する方式等が例示できる。また、多孔性成形体の充填層を流動床方式としてもよい。
- [0141] 本発明におけるイオン吸着処理は、後述する脱着処理と活性化処理を、吸着処理を行う同じ現場ですることが一般的である。しかし、現場に十分なスペースが無い、又は、脱着頻度が少なく多孔性成形体を充填した容器の交換に十分な時間が取れるような場合には、多孔性成形体を充填した容器を装置から取り外し、吸着能力を有する多孔性成形体を充填した新しい容器と交換することもできる。取り外した容器内の多孔性成形体は、別途、脱着処理、活性処理の施設の整った工場等で処理を行い、再生利用することができる。
- [0142] また本発明において、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段の構成形態は特に限定されるものではないが、メリーゴーランド方式にすることが好ましい。
- [0143] メリーゴーランド方式とは、複数の吸着処理手段を直列に配置して流水を行い、前段に配置したイオン吸着処理手段の吸着能力が低下すると、そのイオン吸着処理手段への通水を停止するとともに、後段に位置していたイオン吸着処理手段を最前段にして通水するというように、順次前段から時間差で複数のイオン吸着処理手段に通水することによって、連続して水質の安定した処理水を得る方式をいう。
- [0144] 多孔性成形体の吸着能力が低下したイオン吸着処理手段に対しては、逆洗、脱着、活性化等の処理を順次行って、用いている多孔性成形体の吸着能力を再生させ、次の吸着処理の順番が来るまで待機させる。この場合も、脱着の頻度が少なく当該イ

オン吸処理手段の交換に十分な時間が取れる場合等には、当該イオン吸処理手段のみを水処理装置から取り外し、吸着能力を有するイオン吸処理手段と交換することもできる。取り外したイオン吸処理手段内の多孔性成形体は、前述のように、脱着処理、活性処理の施設の整った工場等で処理を行い、再生利用することができる。

- [0145] メリーゴーランド方式の好適な実施の形態について、図2に基づいて、イオン吸着処理手段として吸着剤充填塔を選び、吸着樹脂塔を3塔設置した場合について説明するが、実施形態は、これに限定されるものではない。
- [0146] 図2において、現在の各弁の状態は、V1－開、V2－閉、V3－閉、V4－閉、V5－開、V6－閉、V7－開、V8－閉、V9－閉であり、原水は、V1、吸着塔A、V7、検出器1、吸着塔B、V5の順に通水されている。
- [0147] 現在、前段の吸着塔Aと後段の吸着塔Bの間には、検出器1が設置され、吸着塔Aの処理水の水質を常時監視している。検出器1の水質が規定値を超えると、吸着塔Aの吸着容量が一杯になったと判断され、各弁の状態をV1－閉、V2－開、V3－閉、V4－閉、V5－閉、V6－開、V7－閉、V8－開、V9－閉として、原水を、V2、吸着塔B、V8、検出器2、吸着塔C、V6順に通水する。すなわち、吸着塔Bを前段、吸着塔Cを後段として通水する。V1とV9の間には検出器3が設置されている。
- [0148] このとき、吸着容量が一杯になった吸着塔Aは、逆洗、脱着、活性化の工程が行われ、次に吸着塔Bの吸着容量が一杯になり、吸着塔Cが前段、吸着塔Aが後段の順序で通水が始まるまでの間、待機している。
- [0149] 検出器は、処理対象とするイオン種類によって適宜選択可能である。具体的には、伝導度計、リン酸イオン濃度計、フッ素イオン濃度計、pH等が挙げられる。また、オンラインで監視することに限定されず、オフラインでサンプリングした処理水を、例えば、ICP発光分析法等を用いて水質を管理することもできる。
- [0150] さらに、検出器は前段の吸着塔の吸着容量を検知するのに設置する方が好ましいが、本発明では、この検知器を省略して、通水時間で吸着塔の切り替えを管理することもできる。
- [0151] 直列に配列するイオン吸着処理手段の数は、特に限定されるものではないが、通常2～5の範囲で選ばれる。配列するイオン吸着処理手段の数が5を超えると、イニ

シャルコストが高額になる傾向がある。

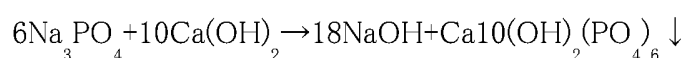
- [0152] 本発明の水処理装置は、水中の懸濁物質を分離除去する懸濁物質除去手段をイオン吸着処理手段よりも前段に設けることが好ましい。あらかじめ水中の懸濁物質を除去することで、多孔性成形体の表面の閉塞を防ぐことができ、本発明で用いる多孔性成形体の吸着性能を十分発揮することができる。好ましい懸濁物質除去手段としては、凝集沈澱処理、沈降分離処理、砂ろ過処理、膜分離処理が挙げられる。特に、設置面積が少なく、清澄なる過水が得られる膜分離処理が好ましい。好ましい膜分離処理は、逆浸透膜(RO)、限外ろ過膜(UF)、精密ろ過膜(MF)等が挙げられる。膜の形態は、平膜、中空糸、プリーツ、スパイラル、チューブ等、限定されない。
- [0153] 本発明の吸着処理では、除去対象とするイオンと多孔性成形体中に含有されている無機イオン吸着体との組合せにより、被処理水のpHを好適pHに調整したのち、除去対象イオンを吸着することが好ましい。
- [0154] 例えば、水中のリンを除去対象とし、水和酸化ジルコニウム又は四三酸化鉄を水和酸化ジルコニウムで覆った構造の無機イオン吸着体を用いた場合のpH調整範囲は、pH1.5～10の範囲であり、さらに好ましくは、pH2～7である。
- [0155] また、水中のホウ素を除去対象とし、水和酸化セリウム又は四三酸化鉄を水和酸化セリウムで覆った構造の無機イオン吸着体を用いた場合のpH調整範囲は、pH3～10の範囲であり、さらに好ましくは、pH5～8である。
- [0156] また、水中のフッ素を除去対象とし、水和酸化セリウム又は四三酸化鉄を水和酸化ジルコニウムで覆った構造の無機イオン吸着体を用いた場合のpH調整範囲は、pH1～7の範囲であり、さらに好ましくは、pH2～5である。
- [0157] また、液体中のヒ素を除去対象とし、水和酸化セリウム又は四三酸化鉄を水和酸化セリウムで覆った構造の無機イオン吸着体を用いた場合のpH調整範囲は、pH3～12の範囲であり、さらに好ましくは、pH5～9である。
- [0158] 本発明で用いる多孔性成形体は、アルカリ水溶液と接触させて吸着した陰イオンを脱着させた後、酸性水溶液で処理することにより、再び陰イオンの吸着性能を回復させることができる(再生処理)。多孔性成形体を再生利用することにより、コストが削減できるばかりでなく、廃棄物が減るという効果がある。特に、本発明の多孔性成形体

は、繰り返し使用に対する耐久性に優れている。

- [0159] アルカリ水溶液(脱着液)のpHの範囲は、pH10以上であれば陰イオンを脱着させることができるが、好ましくはpH12以上、より好ましくはpH13以上である。アルカリ水溶液の濃度は、0.1wt%~30wt%の範囲であり、さらに好ましくは0.5~20wt%の範囲である。0.1wt%より薄いと脱着効率が低くなり、30wt%より濃いと、アルカリの薬剤コストが増えてしまう傾向にある。
- [0160] 脱着液の通液速度は、特に制限はないが、通常SV0.5~15(hr<sup>-1</sup>)の範囲が好ましい。SVが0.5より低いと、脱着時間が長時間になり非効率になる傾向があり、SVが15より大きいと、多孔性成形体と脱着液の接触時間が短くなり、脱着効率が低下する傾向がある。脱着液として用いるアルカリ水溶液の種類は、特に制限はないが、通常、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ、及び有機アミン類などが用いられる。なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムは、脱着効率が高く特に好ましい。
- [0161] 脱着処理に用いた後の脱着液は、多孔性成形体から脱着した除去対象イオンを含有しているが、本発明の水処理装置は、その脱着液中に除去対象イオンの難溶性塩を晶析させる晶析手段と、生成した晶析物をアルカリ水溶液中から分離する固液分離手段を有していることが好ましい。そのことにより、脱着液の再利用及び脱着した除去対象イオンの回収が容易になる。
- [0162] 晶析処理及び晶析物の固液分離処理は、例えば以下の様に実施できる。
- [0163] 除去対象イオンを吸着した本発明の多孔性成形体に脱着液を接触させ、脱着液中に除去対象イオンを脱着させる。その液中に、除去対象イオンと沈澱を生じる晶析薬剤を添加し、生成した沈澱(晶析物)を固液分離処理によりアルカリ水溶液と分離回収する。
- [0164] 晶析薬剤としては、金属の水酸化物が挙げられる。金属の水酸化物は、金属塩がリン、ホウ素、フッ素、ヒ素といった陰イオンと結合して沈澱物を生成する。また水酸化物が吸着している陰イオンを脱着させるアルカリ水溶液のアルカリ源となるため、脱着処理に用いたアルカリ水溶液を回収、リサイクルすることによりクローズな系とすることができる。具体的な晶析薬剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸

化マグネシウム、水酸化カルシウムが挙げられる。

- [0165] 難溶性沈澱物すなわち溶解度の低い沈澱が得られる点で、多価金属の水酸化物が好ましく、具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが特に好ましい。特に、コストの点で水酸化カルシウムが好ましい。
- [0166] 例えば、除去対象イオンであるリンがリン酸ナトリウムとして存在する場合は、下記反応式にしたがって、脱着液を分離回収できる。さらに、晶析したリン酸カルシウムは、肥料等に再資源化が可能である。



- [0167] 金属の水酸化物の添加量は、特に制限は無いが対象とするイオンに対して1～4倍当量である。添加量が等モル以下では、沈澱除去効率が低くなるし、4倍当量を超えると、除去効率はほとんど変わらないので経済的に不利になる傾向がある。
- [0168] 沈澱除去する場合のpHは6以上であることが好ましく、さらに脱着液を回収して、再利用することを考慮するとpH12以上、好ましくはpH13以上に保持するのが好ましい。沈澱処理時のpHが6より低いと、沈澱物の溶解度が大きくなり、沈澱効率が低下する。
- [0169] 沈澱除去する場合に、金属の水酸化物の他に、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等の無機系凝集剤や、高分子凝集剤を併用することもできる。
- [0170] さらに、本発明における好適な除去対象イオンの晶析処理は、脱着処理に用いて除去対象イオンを含有した脱着液を冷却して、沈澱物を晶析させて分離することにより、脱着液を再利用可能なものとし、除去対象イオンを沈澱物として分離回収することである。
- [0171] したがって、本発明の水処理装置は、イオン吸着処理手段で用いた多孔性成形体と接触して除去対象イオンを含有している脱着液の冷却手段を有していることがさらに好ましい。
- [0172] この冷却による脱着イオンの晶析処理は、特に、リン酸イオンを吸着した多孔性成形体を、水酸化ナトリウム水溶液を脱着液として用いて脱着した場合に好適に適用

できる。

- [0173] 冷却手段及び方法は、特に限定されるものではないが、通常のコラーや熱交換機等を用いて冷却することができる。
- [0174] 冷却温度は、脱着したイオンを晶析できる温度であれば特に制限されないが、5～25℃の範囲が好ましく、5～10℃の範囲がさらに好ましい。5℃未満では、冷却エネルギーが多く必要で経済的に不利になる傾向があり、25℃より高いと沈澱物を晶析させる効果が低い傾向がある。
- [0175] また、冷却によるリン酸ナトリウムの晶析を効果的に行うために、新たに水酸化ナトリウムを加えて、脱着液中の水酸化ナトリウム濃度を上げることもできる。
- [0176] 脱着液中からの沈澱(晶析物)の固液分離手段は、特に限定されないが、通常、フィルタープレス、沈降分離、遠心分離、ベルトプレス機、スクリーンプレス機、膜分離法等が使用できるが、特に、設置面積が少なく、清澄なる過水を得ることができる点で膜分離法が好ましい。
- [0177] 膜分離法としては、特に限定されないが、限外ろ過膜(UF)、精密ろ過膜(MF)、透析膜等が挙げられる。膜の形態も、平膜、中空糸、プリーツ、チューブ状等、限定されない。好ましい膜分離法としては、ろ過スピードとろ過精度の点で、限外ろ過膜(UF)、精密ろ過膜(MF)等が好ましい。
- [0178] 一方、水中に含有される成分の除去手段として凝集沈澱処理手段を用い、これとイオン吸着処理手段とを組合せた本発明の装置においては、脱着処理に用い除去対象イオンを含有している脱着液に晶析処理を施さず、それをそのまま脱着排液として凝集沈澱処理に戻して再度凝集沈澱処理することも可能である。
- [0179] 脱着処理が終了した容器内の多孔性成形体は、アルカリ性であり、このままでは、再び原水中のイオンを吸着する能力は低い。そこで、酸性水溶液を用いて、カラム内のpHを所定値に戻す操作、すなわち活性化処理を行う。
- [0180] 酸性水溶液は、特に限定されないが、硫酸、塩酸等の水溶液が用いられる。濃度は、0.001～10wt%程度であればよい。0.001wt%より薄いと、活性化終了までに大量の水ボリュームが必要になり、10wt%より濃いと、酸性水溶液の取り扱い上の危険性等の点で問題が生じるおそれがある。

- [0181] 通液速度は、特に制限はないが、通常SV0.5～30( $\text{hr}^{-1}$ )の範囲が好ましい。SVが0.5より低いと、活性化時間が長時間になり非効率になる傾向があり、SVが30より大きいと、多孔性成形体と酸性水溶液の接触時間が短くなり、活性化効率が低下する傾向がある。
- [0182] 活性化処理においてさらに好ましい処理は、カラムとpH調整槽の間で活性液を循環させて行うことである。
- [0183] この方式を採ることにより、脱着処理でアルカリ側にシフトした容器内の多孔性成形体のpHを、無機イオン吸着体の耐酸性を考慮して、ゆるやかに所定のpHに戻すことができる。
- [0184] 例えば、酸化鉄はpH3以下では酸による溶解が著しいことが知られている。このような酸化鉄を多孔性成形体に担持した場合、従来の活性化方法は、先の鉄の溶解という問題があるため、pH3以上という薄い酸で処理するしか方法がなかった。しかし、この方法では、大量の水ボリュウムが必要となるため、経済的に許されるものではなかった。
- [0185] このような従来技術に対して、本発明の活性化方法は、カラムとpH調整槽を設けて活性化液を循環するため、酸によって溶解するpH範囲を避けて活性化でき、さらに、活性化に用いる水のボリュウムを少なくすることができ、装置をコンパクトにできる。
- [0186] 活性化液を循環させるの時の通液速度は、通常SV1～200( $\text{hr}^{-1}$ )の範囲で選ばれる。さらに好ましくは、SV10～100の範囲である。SVが1より低いと、活性化時間が長時間になり非効率になる傾向があり、SVが200より大きいと、大きなポンプ動力が必要であり非効率になる傾向がある。
- [0187] この一連の脱着、活性化処理は容器に吸着剤を充填したまま行うことができる。すなわち、吸着剤を充填した容器に、吸着処理が終了後、脱着液、活性化液を順番に通水することにより容易に多孔性成形体の吸着性能を再生することができる。この場合、通液方向は、上向流、下向流のいずれでもよい。
- [0188] 本発明の多孔性成形体は、耐薬品性、強度に優れているため、この再生処理を数十回から数百回以上繰り返しても吸着性能はほとんど低下しない。

## 実施例

[0189] 本発明を実施例に基づいて説明する。

[0190] 実施例において成形体の種々の物性等は、以下の方法で測定した。

[0191] ・走査型電子顕微鏡による成形体の観察

走査型電子顕微鏡(SEM)による成形体の観察は、(株)日立製作所製のS-800型走査型電子顕微鏡で行った。

[0192] ・成形体の割断

成形体を室温で真空乾燥し、乾燥した成形体をイソプロピルアルコール(IPA)に加えて、成形体中にIPAを含浸させた。次いで、IPAと共に成形体を直径5mmのゼラチンカプセルに封入し、液体窒素中で凍結した。凍結した成形体をカプセルごと彫刻刀で割断した。割断されている成形体を選別して顕微鏡試料とした。

[0193] ・表面の開口率

走査型電子顕微鏡を用いて撮影した成形体の表面の画像を、画像解析ソフト(三谷商事(株)製ウインルーフ(商品名))を用いて求めた。さらに詳しく説明すると、得られたSEM像を濃淡画像として認識し、色が濃い部分を開口部、色が薄い部分をフィブリルとして、しきい値を手動で調整し、開口部分とフィブリル部分に分割して、その面積比を求めた。

[0194] ・表面の開口径

走査型電子顕微鏡を用いて撮影した成形体の表面の画像から実測して求めた。孔が円形の場合はその直径、円形以外の場合は、同一面積を有する円の円相当直径を用いた。

[0195] ・粒径

成形体及び無機イオン吸着体の粒径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置((株)HORIBA社製のLA-910(商品名))で測定した。但し、粒径が1,000  $\mu$ m以上の場合には、SEM像を用いて、成形体の最長直径と最短直径を測定し、その平均値を粒径とした。

[0196] ・空孔率

十分に水に濡れた成形体を乾いたろ紙上に広げ、余分な水分をとった後に重量を測定し、成形体の含水時の重量(W1)とした。次に、成形体を室温下で真空乾燥に2

4時間付して乾燥した成形体を得た。乾燥した成形体の重量を測定し、成形体の乾燥時の重量(W0)とした。

[0197] 次に、比重瓶(ゲーリュサック型、容量10ml)を用意し、この比重瓶に純水(25℃)を満たしたときの重量を測定し、満水時の重量(Ww)とした。次に、この比重瓶に、純水に湿潤した状態の成形体を入れ、さらに標線まで純水を満たして重量を測定し、(Wwm)とした。次に、この成形体を比重瓶から取り出し、室温下で24時間、真空乾燥に付して、乾燥した成形体を得た。乾燥した成形体の重量を測定して(M)とした。

[0198] 下記の計算式に従って、成形体の比重( $\rho$ )、及び、空孔率(Pr)を求めた。

$$\rho = M / (Ww + M - Wwm)$$

$$Pr = (W1 - W0) / (W1 - W0 + W0 / \rho) \times 100$$

[0199] 式中、Prは空孔率(%)であり、W1は成形体の含水時の重量(g)、W0は成形体の乾燥後の重量(g)、及び、 $\rho$ は成形体の比重(g/cm<sup>3</sup>)、Mは成形体の乾燥後の重量(g)、Wwは比重瓶の満水時の重量(g)、Wwmは比重瓶に含水した成形体と純水を入れたときの重量(g)である。

[0200] ・担持量

成形体を室温下で真空乾燥に24時間付して乾燥した成形体を得た。乾燥した成形体の重量を測定し、成形体の乾燥時の重量Wd(g)とした。次に、乾燥した成形体を、電気炉を用いて800℃で2時間焼成して灰分の重量を測定し、灰分の重量Wa(g)とした。下記式より、担持量を求めた。

$$\text{担持量(\%)} = Wa / Wd \times 100$$

[0201] 式中、Waは、成形体の灰分の重量(g)であり、Wdは成形体の乾燥時の重量(g)である。

[0202] ・比表面積(m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>)

成形体を室温で真空乾燥した後、ベックマン・コールター(株)社製コールターSA31

00(商品名)を用い、BET法で多孔性成形体の比表面積 $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )を求めた。

[0203] 次に、湿潤状態の成形体を、メスシリンダー等を用いてみかけの体積 $V(\text{cm}^3)$ を測定した。その後、室温で真空乾燥して重量 $W(\text{g})$ を求める。

[0204] 本発明の成形体の比表面積は、次式から求めた。

$$\text{比表面積}(\text{m}^2/\text{cm}^3) = S_{\text{BET}} \times \text{かさ比重}(\text{g}/\text{cm}^3)$$

$$\text{かさ比重}(\text{g}/\text{cm}^3) = W/V$$

[0205] 式中、 $S_{\text{BET}}$  は成形体の比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )であり、 $W$ は成形体の乾燥重量( $\text{g}$ )、 $V$ はそのみかけの体積( $\text{cm}^3$ )である。

[0206] ・リン濃度

HACH社製リン酸測定装置フォスファックス・コンパクト(商品名)を用いて、吸光光度分析法により測定した。

[0207] ・フッ素濃度

横河アナリティカルシステムズ(株)社製IC-7000(商品名)を用いて、イオンクロマト分析法により測定した。プレカラムには横河アナリティカルシステムズ(株)社製ICS-A2G(商品名)、分析カラムには横河アナリティカルシステムズ(株)社製ICS-A23(商品名)を用いた。

[0208] ・ホウ素濃度

サーモエレクトロン(株)社製(米国)、IRIS-INTREPID-II(商品名)を用いて、ICP発光分析法により測定した。

[0209] (製造例1)無機イオン吸着体の製造-1

オキシ塩化ジルコニウム( $\text{ZrOC}_2$ )の0.15モル水溶液1リットルを調製した。この溶液中にはジルコニウムとして13.7gの金属イオンが含まれていた。この水溶液中に硫酸第一鉄結晶( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )84.0gを添加し、攪拌しながら溶解した。この量は鉄イオンとして0.3モルに相当する(F/T(モル比) 0.67)。

[0210] 次にこの水溶液に15wt%の水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら液のpHが9になるまで滴下すると青緑色の沈澱が生じた。次に、この水溶液を $50^\circ\text{C}$ に加温しながら10リットル/時の流量で空気を吹き込んだ。空気吹き込みを続けると水溶液のpHが低下するので、この場合は、15wt%の水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを8.5~9に

保持した。吸光光度分析で液相に第一鉄イオンが検出できなくなるまで空気の吹き込みを続けると黒色の沈澱が生成した。次に、この黒色沈澱物を吸引濾別し、脱イオン水で濾液が中性となるまで洗浄した後、70℃以下で乾燥した。これをボールミルで7時間粉碎し、平均粒径2.8 μmの無機イオン吸着体粉末を得た。この粉末のBET比表面積は、170 m<sup>2</sup>/gであった。

[0211] 得られた無機イオン吸着体粉末の構造は、X線回折分析及び元素分析装置を装着した透過型電子顕微鏡による観察、分析の結果より、鉄の酸化物(ジルコニウムが固溶している可能性有り)の廻りを、水和酸化ジルコニウム(鉄が固溶している可能性あり)が、覆った構造であると判断された。

[0212] (製造例2)多孔性成形体の製造-1

エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH、日本合成化学工業(株)、ソアノールE 3803(商品名))10g、ポリビニルピロリドン(PVP、BASFジャパン(株)、Luvitec K30 Powder(商品名))10g、ジメチルスルホキシド(DMSO、関東化学(株))80gを、セパラフラスコ中にて、60℃に加温して溶解し、均一なポリマー溶液を得た。

[0213] このポリマー溶液100gに対し、製造例1で製造した無機イオン吸着体粉末92gを加え、よく混合してスラリーを得た。得られた複合高分子スラリーを40℃に加温し、側面に直径5mmのノズルを開けた円筒状回転容器の内部に供給し、この容器を回転させ、遠心力(15G)によりノズルから液滴を形成し、60℃の水からなる凝固浴槽中に吐出させ、複合高分子スラリーを凝固させた。

[0214] その後、洗浄、分級を行い、平均粒径623 μmの球状多孔性成形体を得た。

[0215] 本球状多孔性成形体は、空孔率79%、表面開口径0.1~10 μm、担持量81%、表面開口率54%、比表面積62m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>であった。

[0216] 本球状多孔性成形体の表面及び断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察したところ、スキン層の存在は観察されなかった。また表面付近に最大孔径層(ボイド層)が観察され、フィブリル内部の空隙、及びフィブリル表面の開孔も確認された。さらに、そのフィブリル外表面及びフィブリル内部の空隙表面には無機イオン吸着体粉末が担持されている様子が観察された。

[0217] (製造例3)無機イオン吸着体の製造-2

水酸化ジルコニウム(Doral社製(豪国)、Doral-ZOH100(商品名))を70°C大気圧下で乾燥後、ボールミルで8時間粉碎し、平均粒径3.7  $\mu\text{m}$ の水和酸化ジルコニウムの白色粉末を得た。この粉末のBET比表面積は、344  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0218] (製造例4)多孔性成形体の製造-2

エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH、日本合成化学工業(株)、ソアノールE 3803(商品名))10g、ポリビニルピロリドン(PVP、BASFジャパン(株)、Luvitec K30 Powder(商品名))10g、ジメチルスルホキシド(DMSO、関東化学(株))80gを、セパラフラスコ中にて、60°Cに加温して溶解し、均一なポリマー溶液を得た。このポリマー溶液100gに対し、製造例3で製造した無機イオン吸着体粉末95gを加え、よく混合してスラリーを得た。

[0219] 得られた複合高分子スラリーを40°Cに加温し、側面に直径5mmのノズルを開けた円筒状回転容器の内部に供給し、この容器を回転させ、遠心力(15G)によりノズルから液滴を形成し、60°Cの水からなる凝固浴槽中に吐出させ、複合高分子スラリーを凝固させた。その後、洗浄、分級を行い、平均粒径645  $\mu\text{m}$ の球状多孔性成形体を得た。

[0220] 本球状多孔性成形体は、空孔率80%、表面開口径0.1~10  $\mu\text{m}$ 、担持量82%、表面開口率56%、比表面積65  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ であった。

[0221] 本球状多孔性成形体の表面及び断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察したところ、スキン層の存在は観察されなかった。また表面付近に最大孔径層(ボイド層)が観察され、フィブリル内部の空隙、及びフィブリル表面の開孔も確認された。さらに、そのフィブリル外表面及びフィブリル内部の空隙表面には無機イオン吸着体粉末が担持されている様子が観察された。

[0222] (製造例5)無機イオン吸着体の製造-3

硫酸セリウム0.2モル及び硫酸アンモニウム0.5モルを蒸留水2リットルに攪拌しながら溶解した。次いで、アンモニア水を添加して溶液のpHを9に調整して沈澱物を得た。一晩熟成後、ろ過して、脱イオン水で濾液が中性となるまで洗浄した後、60°Cで乾燥した。これをボールミルで7時間粉碎し、平均粒径2.0  $\mu\text{m}$ の水和酸化セリウム粉末を得た。この粉末のBET比表面積は、153  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

## [0223] (製造例6)多孔性成形体の製造－3

エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH、日本合成化学工業(株)、ソアノールE38(商品名))10g、ポリビニルピロリドン(PVP、BASFジャパン(株)、Luvitec K30 Powder(商品名))10g、ジメチルスルホキシド(DMSO、関東化学(株))80gを、セパラフラスコ中にて、60°Cに加熱して溶解し、均一なポリマー溶液を得た。

[0224] このポリマー溶液100gに対し、製造例5で製造した水和酸化セリウム粉末125gを加え、よく混合してスラリーを得た。

[0225] 得られた複合高分子スラリーを40°Cに加熱し、側面に直径5mmのノズルを開けた円筒状回転容器の内部に供給し、この容器を回転させ、遠心力(17.5G)によりノズルから液滴を形成し、60°Cの水からなる凝固浴槽中に吐出させ、複合高分子スラリーを凝固させた。さらに、洗浄、分級を行い、平均粒径531  $\mu\text{m}$ の球状多孔性成形体を得た。本球状多孔性成形体は、空孔率79%、表面開口径0.1~20  $\mu\text{m}$ 、担持量89%、表面開口率30%、比表面積84 $\text{m}^2/\text{cm}^3$ であった。

[0226] 本多孔性成形体の表面及び断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察したところ、スキン層の存在は観察されなかった。また表面付近に最大孔径層(ボイド層)が観察され、フィブリル内部の空隙、及びフィブリル表面の開孔も確認された。さらに、そのフィブリル外表面及びフィブリル内部の空隙表面には無機イオン吸着体粉末が担持されている様子が観察された。

## [0227] (製造例7)中空糸カートリッジの製造

中空糸の両端を樹脂で接着固定し、接着樹脂部の下部にスカート部を有する、膜面積0.15 $\text{m}^2$ の円筒形の中空糸カートリッジを作成した。中空糸は、ポリフッ化ビニリデン製の細孔径0.1  $\mu\text{m}$ の精密ろ過膜で、外径1.4mm、内径0.8mmであった。下部接着固定層には、直径5mmの貫通穴が中空糸にそって5ヶ開口していた。

## [0228] (実施例1)

本発明の水処理装置の実施例を図3に示す。

[0229] 図3を参照して、まず吸着工程について説明する。

[0230] 食品工場の排水を、原水供給路1を介して曝気槽2に受け入れ、ブローア3を用いて

空気を散気管4より曝気槽内に供給して、生物処理した。原水の水質は、COD100～500mg/リットル、リン酸イオン濃度5mg-P/リットルでほぼ安定して推移した。

[0231] 曝気槽内のMLSS濃度は10,000mg/リットルで推移した。

[0232] 次に吸引ポンプ6を用いて、曝気槽内の液を、製造例7の中空糸カートリッジ5(ろ過膜)を用いて、 $0.7\text{m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ の透過水量で運転した。濾過した処理水は、流路7を介してpH調整槽8に貯留した。

[0233] 膜ろ過後の水質は、濁度 $<0.1$ と濁質が除去され、COD15mg/リットル、リン酸イオン濃度1.5mg-P/リットルに浄化されていた。

[0234] pH調整槽8では、pH調整剤添加機構9を用いて、硫酸を添加してpH3に調整した。pH調整された原水は、配管10、ポンプ11を介してカラム12に送液した。カラム12には、製造例2で製造した多孔性成形体を0.1L充填して、1リットル/hr(SV10)で通水した。リン酸イオンが吸着され浄化された排水は、流路13を介して、処理水槽14に一時貯留され、pH調整剤添加機構15により、水酸化ナトリウムを用いて中和後に放流した。処理水のリン酸イオン濃度は0.1mg-P/リットル以下であった。

[0235] 次に、逆洗工程について説明する。

処理水のリン酸イオン濃度が、0.5mg-P/リットルを超えた時点で、弁c及び弁hを閉じて原水の送液を止めた。次に、弁g及び弁bを開け、処理水槽14の処理水を流路16、ポンプ17を介して、カラム12の下方から、3リットル/hr(SV30)で送液して、カラム12内の吸着剤を展開して洗浄した。洗浄液は、流路18を介してpH調整槽8に戻した。

[0236] 次に、脱着工程について説明する。

脱着液槽19に貯留した5wt%の水酸化ナトリウム水溶液を、流路20、ポンプ21を介して、0.1リットル/hr(SV1)で6時間、カラム12に送液して、吸着剤と接触して、吸着したリン酸イオンを水酸化ナトリウム水溶液中に脱着して、流路22を介して、晶析槽23に貯留した。

[0237] この時の、晶析槽23中のリン酸イオン濃度は、570mg-P/リットルであった。

[0238] 続いて、晶析工程について説明する。

晶析槽23に貯留されたリン酸ナトリウム水溶液に、晶析薬剤槽24に貯留した水酸化カルシウムスラリーを水酸化カルシウム換算で3g/リットル、流路25、ポンプ26を介して

、晶析槽23に注入し、攪拌機27を用いて20時間攪拌して、リン酸カルシウムの結晶生成させる晶析反応を行った。晶析反応終了後、晶析したリン酸カルシウムを含む白濁した液を、流路28、ポンプ29を介して膜分離装置30(旭化成ケミカルズ(株)杜製、限外ろ過膜、公称分画分子量6,000)に送液して、固液分離した。固液分離後の水酸化ナトリウム水溶液は、リン酸イオン濃度10mg-P/リットル、カルシウムイオン濃度1mg-Ca/リットルであった。固液分離されて濃縮したリン酸カルシウムスラリーは、流路31を介して晶析槽23に循環する。晶析槽23に濃縮されたリン酸カルシウムスラリーは、弁から排出した。

[0239] 次に、活性化工程について説明する。

pH調整槽33に硫酸でpH3に調整した活性化溶液を1リットル用意した。流路34、ポンプ35を介してカラム12に6リットル/hr(SV60)で送液して、カラム内の吸着剤と接触して流路36を介してpH調整槽33に循環させた。活性化液は、カラム12で吸着剤と接触してアルカリ性となるので、pH調整槽33内に設置したpHコントローラー37と連動したポンプ40を用いて、活性化液貯留槽38に貯留した50wt%の硫酸水溶液を、流路39を介して、pH貯留槽33に送液してpH3～5の範囲でコントロールした。この操作を9時間繰り返して、カラム12内のpHを5に安定化した。pHコントロールの精度を高めるために、攪拌機41を用いて、活性化液を攪拌した。

[0240] なお、図3において、a、d、e、fは弁であり、32は流路、42は汚泥引き抜き配管である。

[0241] 以上の、吸着工程、逆洗工程、脱着工程、晶析工程、活性化工程を順次繰り返して、3ヶ月間安定に運転できた。

[0242] また、3ヶ月の運転期間での汚泥発生量は0.60kg/kg-SSであり、標準的な活性汚泥法の汚泥発生量0.7kg/kg-SSに比べて低い値であり、本発明の膜分離活性汚泥法の特徴である余剰汚泥の発生量を低くできることも確認した。

[0243] (実施例2)

多孔性成形体として製造例4で製造したものをを用いた以外は、実施例1と同じ条件で吸着工程、逆洗工程、脱着工程、晶析工程、活性化工程の順次繰り返し運転を行い、実施例1と同様に3ヶ月間安定に処理水のリン酸イオン濃度0.1mg-P/リットル以

下を達成できた。

また、3ヶ月の運転期間での汚泥発生量は0.58kg/kg-SSであった。

[0244] このように、実施例1及び2で示した本発明の水処理装置を用いれば、余剰汚泥の発生量を少なくでき、かつ安定的にリン濃度が極めて低い処理水を得ることができる。

[0245] (実施例3)

水処理装置は、生物処理手段として接触材の充填された槽からなる曝気槽301、汚泥分離手段として汚泥沈澱槽302、及びイオン吸着手段として多孔性成形体が充填されたカラム303が図4のように連結された装置を用いた。曝気槽の容積は第1槽が6L第2槽から第5槽までが3Lの計18Lであった。接触材304と散気管305は各槽、すべてに設置した。接触材は、ポリ塩化ビニリデン繊維を長さ1.5cmのループ状にしてその一部をプラスチック被覆された銅製の長さ50cmの芯材に固定し、長さ40cmで外径が8cmのラセン状にした。汚泥沈澱槽の容量は5Lであった。カラムには製造例2で製造した多孔性成形体0.1Lを充填した。

[0246] 流動食を水で希釈した廃水306 (BOD 700mg/l、n-ヘキサン値 50mg/l) を12L/日を投入した。第1槽から第5槽まではすべて空気量1~1.5L/分で曝気しDOが4~5mg/lになるように調整した。この時のHRTは36時間、MLSSは3000から5000mg/lで接触材にはアブラミズやミズミズが付着しているのが観察された。汚泥沈澱槽に沈澱した汚泥は20L/日でポンプで第1槽に返送した。3ヶ月間排水処理を続けたが、汚泥の引き抜きは一度も行わなかった。

[0247] この時の水質は、汚泥沈澱槽の上澄み液がBOD20mg/l、T-P5mg/lでカラムを通過した処理水307はBOD3mg/l、T-P 0.1mg/l以下であった。

[0248] (実施例4)

多孔性成形体として製造例4で製造したものを用了以外は、実施例3と同じ条件で3ヶ月間排水処理を続け、やはり汚泥の引き抜きは一度も行わなかった。この時の水質は、汚泥沈澱槽の上澄み液がBOD21mg/l、T-P5mg/lで、カラムを通過した処理水307はBOD3mg/l、T-P 0.1mg/l以下であった。

[0249] このように、実施例3及び4で示した本発明の水処理装置を用いれば、余剰汚泥を

ほとんど発生させずに、処理水中のリン濃度を極めて低くできることがわかる。

[0250] (実施例5)

本実施例で使用した排水処理装置の概略図を図5に示す。51が生物処理手段である曝気槽、52が汚泥分離手段である汚泥沈澱槽、53が汚泥可溶化手段(好熱菌法を用いた)である可溶化処理槽、54がイオン吸着手段である製造例2で製造された多孔性成形体が充填されたカラムである。また、55は膜ろ過装置、56及び57が散気管である。

[0251] 本実施例において、曝気槽51に流入する排水58はBOD濃度200mg/Lであった。排水は、肉エキス:ペプトン=1:1(重量比)とし、BOD濃度:窒素濃度:リン濃度=100:5:1になるように更に無機塩類を添加したモデル液を使用した。排水は流入量70L/日で曝気槽51に供給した。曝気槽の容量は20Lであった。曝気槽51から流出した液は、汚泥沈澱槽52に送られ上澄み液と汚泥に分けた。汚泥沈澱槽52で沈降分離した汚泥は、一部は返送汚泥として曝気槽51に返送され、残りは送液ラインを通り、浮遊物質(SS)1重量%で0.8L/日の流量で可溶化処理槽53に送られた。可溶化処理槽53には、曝気装置からのエア配管で0.05L/分のエアを送り、60°Cの温度が保てるように、保温措置のために可溶化処理槽53のジャケットに温水を入れておいた。可溶化処理槽53を通った液は、送液ラインの経路上にポンプを設置し、エアポンプからは、10L/minエアを送りながら、膜ろ過装置55に送った。

[0252] 汚泥沈澱槽52で分離された汚泥はポンプで適宜可溶化処理槽53に送られるものとした。膜ろ過装置55での膜濃縮液は、膜ろ過装置濃縮液ラインを通り可溶化処理槽53に送る。膜ろ過液は、膜ろ過液ラインを通り曝気槽51に送液した。膜分離装置の連続運転条件は、膜ろ過液量は、0.8L/日であった。膜濃縮液量3L/hrで可溶化処理槽53に送った。膜ろ過装置に使用したろ過膜モジュールは、ポリスルホン製の中空糸型限外ろ過膜である旭化成ケミカルズ(株)製、SLP-1053(膜面積0.1m<sup>2</sup>、分画分子量10,000)を使用した。カラム54には多孔性成形体を0.1L充填した。

[0253] この状態で10日間の連続運転を行った。結果は、5日目以降を定常状態として5～

10日目の平均した値を示す。可溶化処理槽53に入る液のSSは12,000mg/Lであったが、膜ろ過液のSSは0mg/Lであった。膜ろ過液のBODは30mg/Lであった。10日間排水処理を続けたが、汚泥の引き抜きは一度も行わなかった。この時の水質は、汚泥沈澱槽の上澄み液がCOD8mg/l、T-P1mg/lで、カラムを通過した処理水59はCOD7mg/l、T-P0.1mg/l以下であった。

[0254] (実施例6)

多孔性成形体として製造例4で製造したものをを用いた以外は、実施例5と同じ条件で10日間排水処理を続け、やはり汚泥の引き抜きは一度も行わなかった。

[0255] この時の水質は、汚泥沈澱槽の上澄み液がCOD8mg/l、T-P1mg/lで、カラムを通過した処理水59はCOD7mg/l、T-P0.1mg/l以下であった。

[0256] このように、実施例5及び6で示した本発明の水処理装置を用いれば、余剰汚泥がほとんど発生させずに、処理水中のリン濃度を極めて低くできることがわかる。

[0257] (実施例7)

まず、製造例2で製造した多孔性成形体について、リン吸着試験を以下の条件で実施した。

[0258] リン酸三ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )を蒸留水に溶解し、リン濃度9mg-P/リットルの液を作り、硫酸でpHを7に調整した液をモデル液、すなわち吸着原液とした。

[0259] 得られた多孔性成形体8mlを、カラム(内径10mm)に充填して、さきの吸着原液を240ml/hr(SV30)の速度で通水した。カラムからの流出液(処理液)を30分毎にサンプリングして、該処理水中のリン酸イオン濃度(リン濃度)を測定して、0.5 mg-P/リットル超過時までの通水量(吸着量)を求めた。

[0260] 上記の吸着操作後、7wt%の水酸化ナトリウム水溶液に2時間浸漬し、吸着したリン酸を脱着させた後、蒸留水で洗浄した。次に、0.1wt%の硫酸水溶液に5時間浸漬して再生を行った。次に再び蒸留水で洗浄した。

[0261] 以上の吸着、脱着及び再生操作を50回繰り返し、1回目と50回目の吸着量とその変化率を調べた。

[0262] なお、吸着量変化率は下式で表す。

$$\text{吸着量変化率} = (\text{50回目の吸着量}) / (\text{1回目の吸着量}) \times 100$$

- [0263] 結果は、1回目吸着量940mg-P/L-吸着剤、50回目吸着量910mg-P/L-吸着剤、吸着量変化率97%であり、吸着容量は1回目と50回目ではほとんど変化がなくであり、本吸着剤の耐久性の高さが確認された。
- [0264] 次に、図6にフロー概要を示すように、凝集沈澱処理と、製造例2で製造した多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理とを組合せた本発明の水処理装置を作製し、この装置によりフッ素含有排水60の処理を行った。
- 本装置では、イオン吸着処理で多孔性成形体に吸着したフッ素の脱着に用いる脱着液65は、脱着処理に使用した後、脱着したフッ素を含有した脱着排液66として、凝集沈澱処理に戻して、再度凝集沈澱処理を施す。
- [0265] 100mg/Lのフッ素を含有する排水60を本発明の水処理装置(凝集沈澱処理工程)61に供給した。
- [0266] 凝集沈澱処理では、カルシウム塩として水酸化カルシウムを9kg/m<sup>3</sup>-排水、アルミニウム塩として硫酸アルミニウムを5kg/m<sup>3</sup>-排水を使用した。凝集沈澱処理後の処理水中のフッ素濃度は11mg/Lであった。
- [0267] この凝集沈澱処理後の処理水はpH11であったが、これをpH調整剤63でpH3に調整した後、多孔性成形体8mlを充填したカラム(イオン吸着処理工程)62(内径10mm)にSV20で通水してイオン吸着処理を行い、さらにpHを7に調整して最終処理水を得た。最終処理水64中のフッ素濃度は1mg/L未満であった。
- なお、pH調整には硫酸及び水酸化ナトリウムを使用した。
- [0268] (実施例8)
- 製造例6で製造した多孔性成形体を吸着剤として用いる以外は、実施例7と同様の水処理装置を作製し、この装置によりフッ素含有廃水の処理を行った。
- [0269] 80mg/Lのフッ素を含有する排水を本発明の水処理装置に供給した。
- [0270] 凝集沈澱処理では、カルシウム塩として水酸化カルシウムを7kg/m<sup>3</sup>-廃水、アルミニウム塩として硫酸アルミニウムを4kg/m<sup>3</sup>-排水を使用した。凝集沈澱処理後の処理水中のフッ素濃度は9mg/Lであった。
- [0271] この凝集沈澱処理後の処理水はpH11であったが、これをpH3に調整した後、多孔性成形体8mlを充填したカラム(内径10mm)にSV40で通水してイオン吸着処理を行

い最終処理水を得た。最終処理水中のフッ素濃度は1mg/L未満であった。

なお、pH調整には硫酸及び水酸化ナトリウムを使用した。

[0272] (実施例9)

ホウ酸( $H_3BO_3$ )を蒸留水に溶解し、ホウ酸水溶液(ホウ素として22mg-B/リットル)を作り硫酸及び水酸化ナトリウムを用いてpHを3、5、7に調整した。この水溶液1リットルに対して、製造例6で製造した多孔性成形体2mlを加えて、しんとう機で攪拌した。攪拌開始2時間後に、該水溶液をサンプリングして、ホウ酸濃度を測定して吸着量を求めた。ホウ素吸着量は、pH3で0.4g-B/リットル、pH5で0.4g-B/リットル、pH7で0.7g-B/リットルであり、ホウ素イオンは、中性領域で吸着量が多いことがわかった。

[0273] 次に、図7にフロー概要を示すように、逆浸透膜処理と、製造例6で製造した多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理とを、組合せた本発明の水処理装置を作製し、この装置により海水の淡水化処理を行った。

[0274] 本装置に被処理用原水として海水71(ホウ素濃度 4.4mg-B/g)を供給した。

[0275] 前処理用の濾過処理装置72としてはUF膜(精密濾過膜:分画分子量150,000)を用い、通水流速は $5m^3$ /日とした。

[0276] 逆浸透膜処理は、逆浸透膜(東洋紡製中空型HR5355(商品名))を用いた装置73で行った。この装置への供給水中のホウ素濃度は4.4mg-B/g、処理後の水中のホウ素濃度は1.9mg-B/gであった。即ち、この処理だけではホウ素濃度がWHOの推奨値以下にはなっていなかった。

[0277] この逆浸透膜処理を行った水に対して、製造例6で製造した多孔性成形体701を吸着剤として用いるイオン吸着装置74でイオン吸着処理を行った。

なお、この処理は以下の条件で行った。

使用吸着剤 : 製造例6で製造した多孔性成形体

塔カラム :  $22\Phi \times 1000Lmm$

吸着剤層厚み: 600mm

吸着剤量 : 228ml

通水速度 : SV20 4.56L/時

イオン交換処理後の水(淡水)75中のホウ素濃度は0.01mg-B/L未満であった

。

### 産業上の利用可能性

[0278] 本発明の水処理装置及び水処理方法は、種々の水の浄化分野で好ましく使用できる。

### 図面の簡単な説明

[0279] [図1]本発明に用いる中空糸カートリッジの模式図。

[図2]メリーゴーランド方式の模式図。

[図3]実施例1及び2の水処理装置の模式図。

[図4]実施例3及び4の水処理装置の模式図。

[図5]実施例5及び6の水処理装置の模式図。

[図6]実施例7及び8の水処理装置のフロー概要図。

[図7]実施例9の水処理装置のフロー概要図。

## 請求の範囲

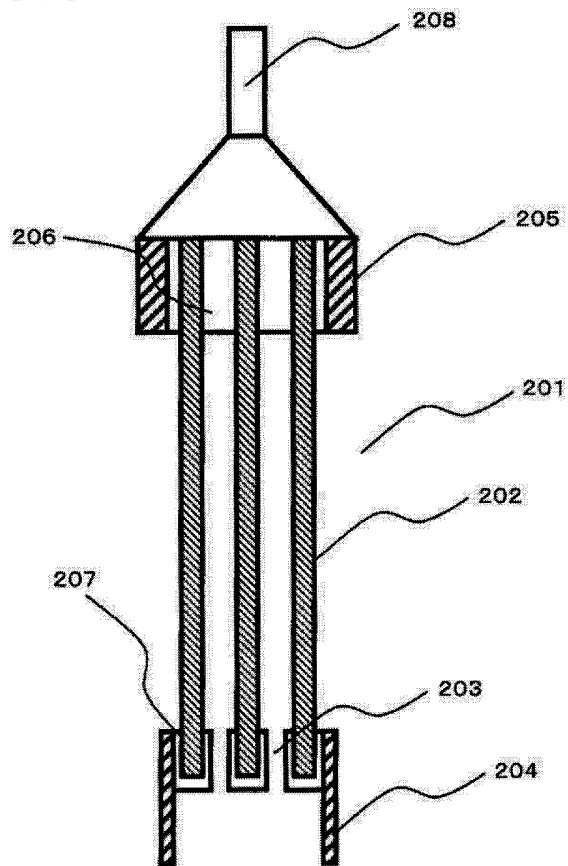
- [1] 水中に含有される成分の除去手段と、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理手段とを含む水処理装置であって、該多孔性成形体が有機高分子樹脂を含むフィブリル及び無機イオン吸着体を含んでなり、該フィブリルが外表面に開口する連通孔を形成する多孔性成形体であり、該フィブリルは内部に空隙を有し、かつ、該空隙の少なくとも一部は該フィブリルの表面で開孔しており、該フィブリルの外表面及び該フィブリルの内部の空隙の表面に無機イオン吸着体が担持されている上記水処理装置。
- [2] 前記連通孔が成形体表面付近に最大孔径層を有する請求項1に記載の水処理装置。
- [3] 前記有機高分子樹脂が、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)からなる群から選ばれる少なくとも一種を含んでなる請求項1又は2に記載の水処理装置。
- [4] 前記無機イオン吸着体が、下記式(I)で表される金属酸化物を少なくとも一種含有している請求項1～3のいずれか一項に記載の水処理装置：
- $$\text{MN}_x\text{O}_n \cdot m\text{H}_2\text{O} \quad (\text{I})$$
- (式中、xは0～3、nは1～4、及びmは0～6であり、M及びNは、互いに異なり、Ti、Zr、Sn、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Si、Cr、Co、Ga、Fe、Mn、Ni、V、Ge、Nb、及びTaからなる群から選ばれる金属元素である。)
- [5] 前記式(I)で表される金属酸化物が、下記(a)～(c)のいずれかの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項4に記載の水処理装置：
- (a) 水和酸化チタン、水和酸化ジルコニウム、水和酸化スズ、水和酸化セリウム、水和酸化ランタン、及び水和酸化イットリウム、
- (b) チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、ランタン、及びイットリウムからなる群から選ばれる金属元素と、アルミニウム、珪素、及び鉄からなる群から選ばれる金属元素との複合金属酸化物、
- (c) 活性アルミナ。

- [6] 前記フィブリルが、有機高分子樹脂、及び無機イオン吸着体、及び水溶性高分子を含んでなる請求項1～5のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [7] 前記水中に含有される成分の除去手段が、生物処理手段と汚泥分離手段とを組合せた手段である請求項1～6のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [8] 前記生物処理手段が2槽以上の曝気槽を含む請求項7に記載の水処理装置。
- [9] 前記生物処理手段が、接触材を浸漬した曝気槽を含む請求項7又は8に記載の水処理装置。
- [10] 前記接触材が、芯材と該芯材に一部が固定された繊維状物とからなり、かつ該繊維状物を前記芯材回りに密生せしめて構成されている請求項9に記載の水処理装置。
- [11] 前記芯材がラセン形状をなしている請求項10に記載の水処理装置。
- [12] 前記繊維状物がポリ塩化ビニリデンである請求項10又は11に記載の水処理装置。
- [13] 前記汚泥分離手段が沈澱槽及び／又は分離膜を有する膜分離装置である請求項7～12のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [14] 前記膜分離装置の分離膜が、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、及びポリプロピレン(PP)からなる群から選ばれる少なくとも一種を含んでなる請求項13記載の水処理装置。
- [15] 前記分離膜の形態が中空糸である請求項13又は14に記載の水処理装置。
- [16] 前記分離膜が、垂直方向に配列した複数本の中空糸の両端を接着固定してなる膜カートリッジであって、一方の端部外周に液密に接着固定されたカートリッジヘッドと、他方端部外周に固定されたスカートとを有し、該カートリッジヘッドと該スカートが分離されており、該カートリッジヘッド側の中空糸端部は開口し、該スカート側の中空糸端部の中空部は封止され、かつスカート側接着固定層に複数の貫通穴が設けられている請求項13～15のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [17] さらに汚泥可溶化手段を有する請求項7～16のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [18] 前記汚泥可溶化手段が、機械的細胞破壊法、超音波法、オゾン法、水熱酸化法、

- 薬剤添加法、及び好熱菌法から選ばれた少なくとも1つの方法である請求項17に記載の水処理装置。
- [19] 前記水中に含有される成分の除去手段が、凝集沈澱処理手段である請求項1に記載の水処理装置。
- [20] 前記イオン吸着処理手段で用いた多孔性成形体を再生処理する際に生じる除去対象イオンを含有する脱着排液を、前記凝集沈降処理手段に返送する手段を備えている請求項19に記載の水処理装置。
- [21] 前記水中に含有される成分の除去手段が、脱塩処理手段である請求項1に記載の水処理装置。
- [22] 前記水中に含有される成分を除去する手段が、直接浄化手段である請求項1に記載の水処理装置。
- [23] 水中の懸濁物質を分離除去する懸濁物質除去手段をイオン吸着処理手段よりも前段に有する請求項1～22のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [24] 前記イオン吸着処理手段が複数の直列に接続されたイオン吸着処理手段であって、かつメーゴーランド方式である請求項1～23のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [25] 最前段のイオン吸着処理手段に、処理水中のイオン濃度を監視するイオン検出手段を設けた請求項24に記載の水処理装置。
- [26] 前記イオン吸着処理手段で用いた多孔性成形体と接触した脱着液から、脱着したイオンを晶析させる晶析手段と、晶析物の固液分離手段とを有する請求項1～25のいずれか一項に記載の水処理装置。
- [27] 前記脱着液の冷却手段を有する請求項26に記載の水処理装置。
- [28] 水中に含有される成分の除去工程と、多孔性成形体を吸着剤として用いるイオン吸着処理工程とを含む水処理方法であって、該多孔性成形体が有機高分子樹脂を含むフィブリル及び無機イオン吸着体を含んでなり、該フィブリルが外表面に開口する連通孔を形成する多孔性成形体であり、該フィブリルは内部に空隙を有し、かつ、該空隙の少なくとも一部は該フィブリルの表面で開孔しており、該フィブリルの外表面及び内部の空隙の表面に無機イオン吸着体が担持されている上記水処理方法。

- [29] 前記水中に含有される成分の除去工程が、生物処理工程と汚泥分離工程とを組合せた工程である請求項28に記載の水処理方法。
- [30] さらに汚泥可溶化工程を含んでいる請求項29に記載の水処理方法。
- [31] 前記水中に含有される成分の除去工程が、脱塩処理工程である請求項28に記載の水処理方法。
- [32] 前記水中に含有される成分の除去工程が、凝集沈澱処理工程である請求項28に記載の水処理方法。
- [33] 前記イオン吸着処理工程で用いた多孔性成形体を再生処理する際に生じる除去対象イオンを含有する脱着排液を、前記凝集沈降処理工程に返送する工程を含む請求項32に記載の水処理方法。
- [34] 前記水中に含有される成分の除去工程が、直接浄化工程である請求項28に記載の水処理方法。

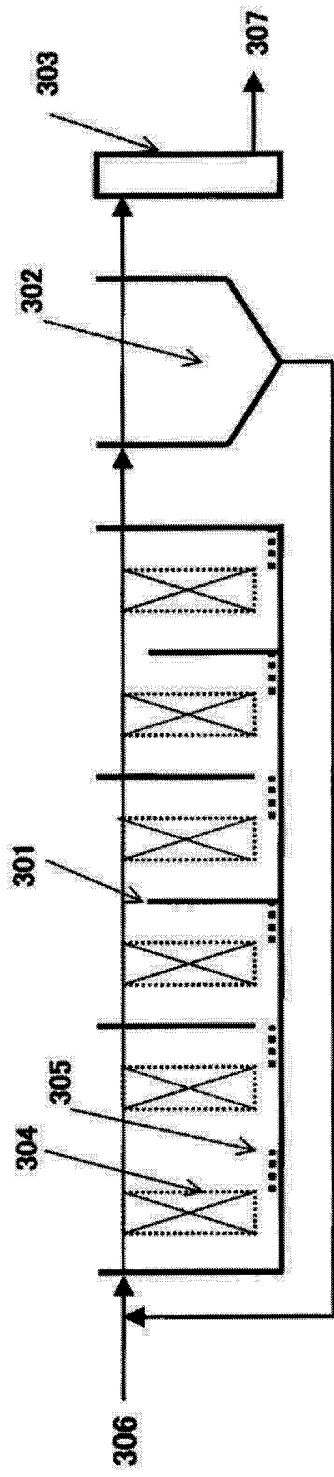
[図1]



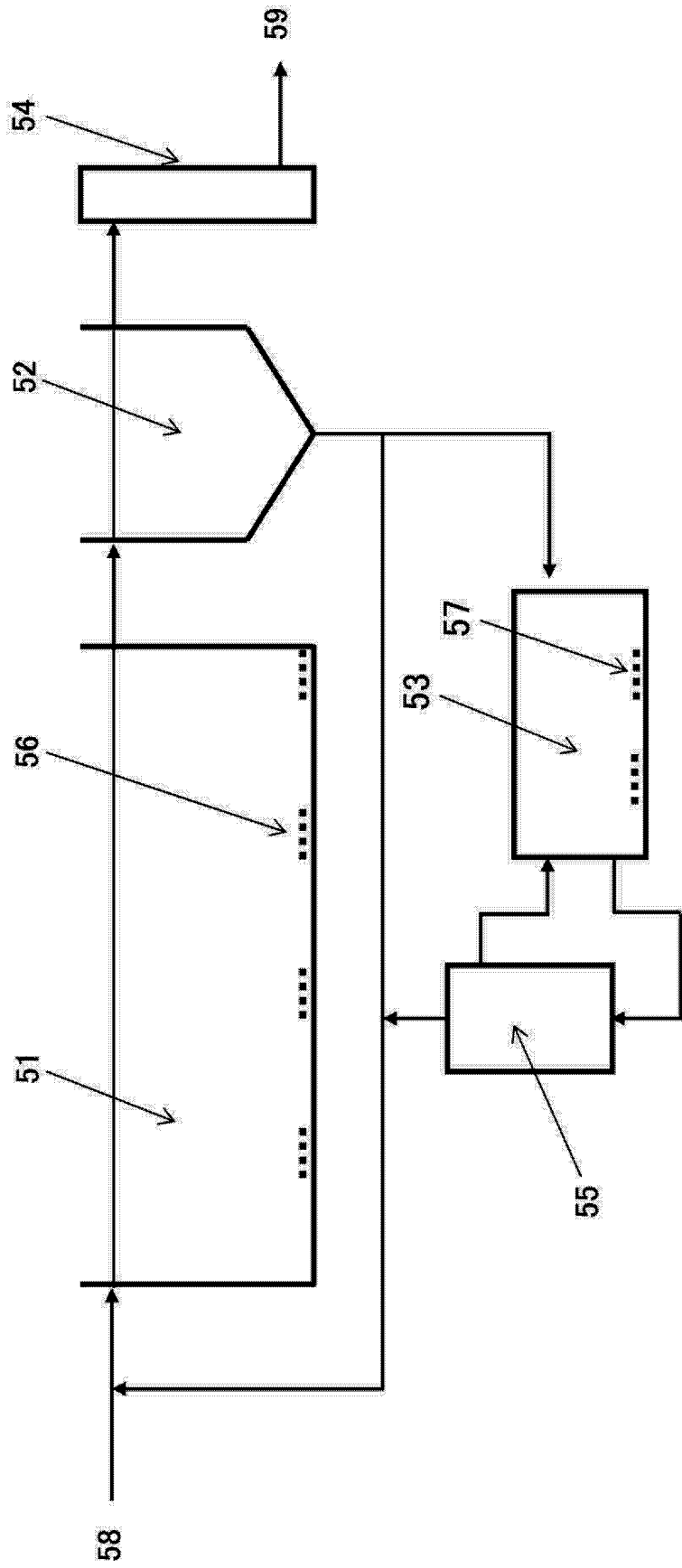




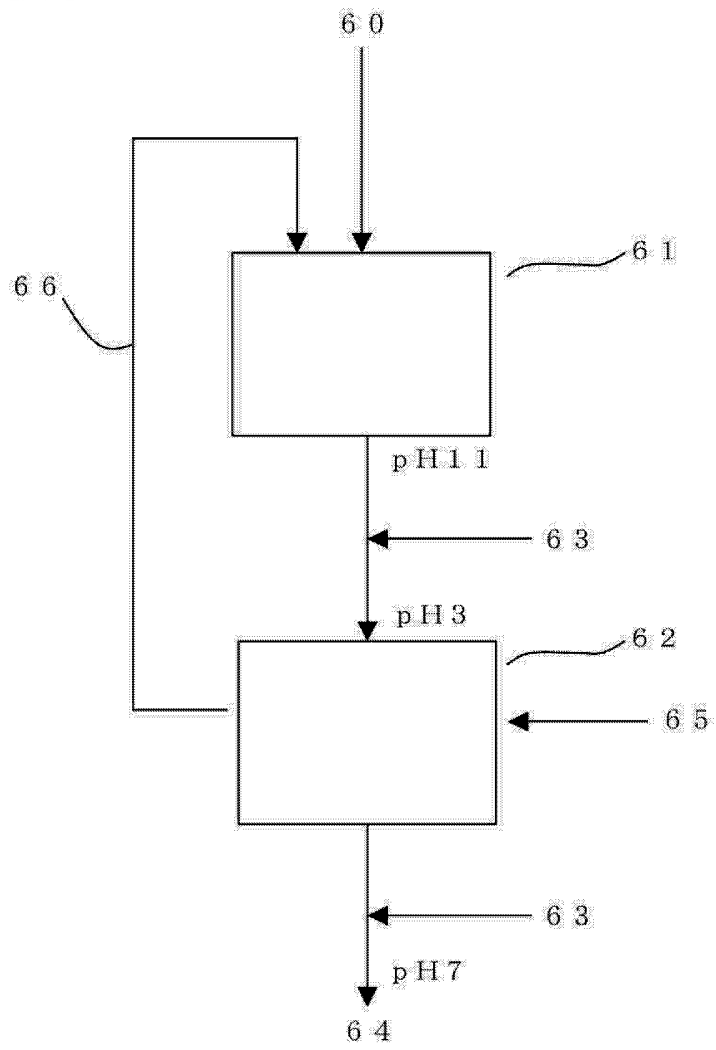
[図4]



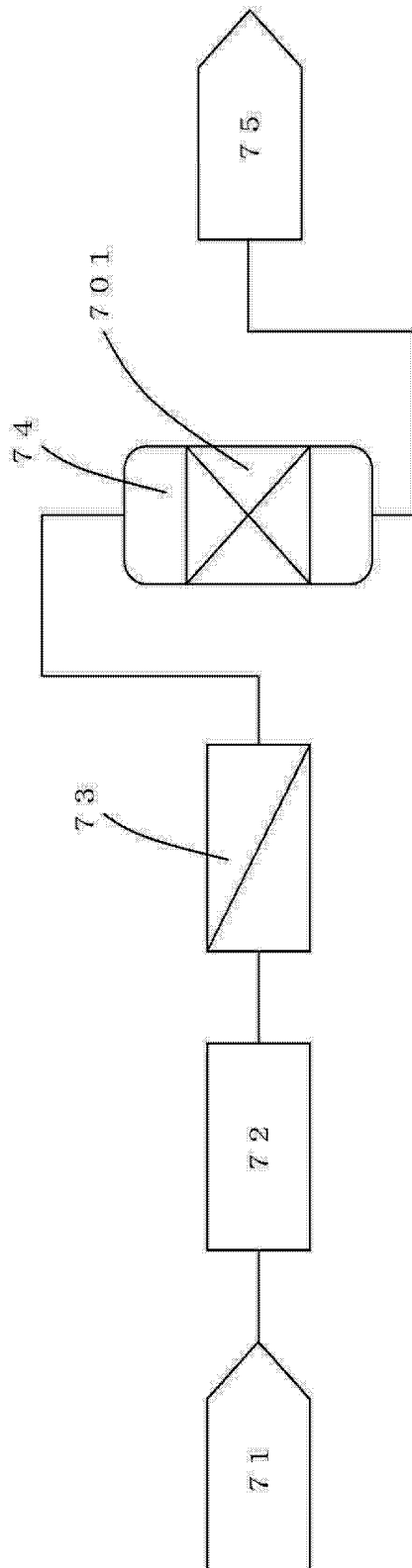
[5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/311833

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C02F1/28(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i, B01D71/26(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, B01D71/42(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/08(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i, C02F1/44(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)  
*C02F1/28, B01D63/02, B01D71/26, B01D71/34, B01D71/42, B01D71/68, B01J20/06, B01J20/08, B01J20/10, C02F1/44, C02F3/10, C02F3/12*

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 1996-2006  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 WPIL (QWEB)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-236588 A (Kubota Tekko Kabushiki Kaisha), 03 October, 1988 (03.10.88), Page 2, lower right column, line 7 to page 3, lower left column, line 11; Fig. 1 (Family: none)	1-5, 7-18, 24, 25, 28-30
Y	JP 02-102734 A (Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.), 16 April, 1990 (16.04.90), Claims; page 2, lower left column, line 7 to page 3, upper left column, line 19; page 3, lower left column, line 13 to lower right column, line 3; table 1 (Family: none)	1-5, 7-34

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 August, 2006 (30.08.06)	Date of mailing of the international search report 05 September, 2006 (05.09.06)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311833

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-187646 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 22 July, 1997 (22.07.97), Claims; Par. Nos. [0005] to [0008] (Family: none)	1-5, 7-34
Y	JP 2005-066595 A (Asahi Kasei Kurin Kagaku Kabushiki Kaisha), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims (Family: none)	1-5, 7-18, 24, 25, 28-30
Y	JP 2004-344848 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1-5, 7-18, 24, 25, 28-30
Y	JP 07-068285 A (Kurita Water Industries Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.95), Par. No. [0014] (Family: none)	17, 18, 30
Y	JP 2001-276814 A (Organo Corp.), 09 October, 2001 (09.10.01), Claims; Fig. 1 (Family: none)	19, 20, 32, 33
Y	JP 2005-095741 A (Toshiba Corp.), 14 April, 2005 (14.04.05), Claims (Family: none)	21, 22, 31, 34
Y	JP 2003-340446 A (Organo Corp.), 02 December, 2003 (02.12.03), Claims; Par. No. [0003] (Family: none)	23
Y	JP 10-277568 A (Kurita Water Industries Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0012] (Family: none)	24
Y	JP 54-131340 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 12 October, 1979 (12.10.79), Claims (Family: none)	25
Y	JP 2002-018489 A (Tsukishima Kikai Co., Ltd.), 22 January, 2002 (22.01.02), Claims (Family: none)	26, 27

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/311833

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-256274 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims (Family: none)	26, 27
A	JP 62-201642 A (Keinosuke ISONO), 05 September, 1987 (05.09.87), Claims (Family: none)	1-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/311833

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*C02F3/10(2006.01)i, C02F3/12(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C02F1/28(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i, B01D71/26(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, B01D71/42(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/08(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F3/10(2006.01)i, C02F3/12(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. C02F1/28, B01D63/02, B01D71/26, B01D71/34, B01D71/42, B01D71/68, B01J20/06, B01J20/08, B01J20/10, C02F1/44, C02F3/10, C02F3/12		
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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) WPIL(QWEB)		
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 請求の範囲の番号
Y	JP 63-236588 A (久保田鉄工株式会社) 1988.10.03, 第2頁右下欄第7行-第3頁左下欄第11行, 第1図 (ファミリーなし)	1-5, 7-18, 24, 25, 28-30
Y	JP 02-102734 A (ミヨシ油脂株式会社) 1990.04.16, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第7行-第3頁左上欄第19行, 第3頁左下欄第13行-同頁右下欄第3行, 第1表 (ファミリーなし)	1-5, 7-34
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「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 30.08.2006	国際調査報告の発送日 05.09.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 齊藤 光子 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 3030

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 請求の範囲の番号
Y	J P 09-187646 A (武田薬品工業株式会社) 1997.07.22, 特許請求の範囲, [0005]-[0008] (ファミリーなし)	1-5, 7- 34
Y	J P 2005-066595 A (旭化成クリーン化学株式会社) 2005.03.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5, 7- 18, 24, 25, 28- 30
Y	J P 2004-344848 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.12.09, 特許請求の範囲, [0017] (ファミリーなし)	1-5, 7- 18, 24, 25, 28- 30
Y	J P 07-068285 A (栗田工業株式会社) 1995.03.14, [0014] (ファミリーなし)	17, 18, 30
Y	J P 2001-276814 A (オルガノ株式会社) 2001.10.09, 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	19, 20, 32, 33
Y	J P 2005-095741 A (株式会社東芝) 2005.04.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	21, 22, 31, 34
Y	J P 2003-340446 A (オルガノ株式会社) 2003.12.02, 特許請求の範囲, [0003] (ファミリーなし)	23
Y	J P 10-277568 A (栗田工業株式会社) 1998.10.20, [0012] (ファミリーなし)	24
Y	J P 54-131340 A (三菱化成工業株式会社) 1979.10.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	25
Y	J P 2002-018489 A (月島機械株式会社) 2002.01.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	26, 27
Y	J P 07-256274 A (日本化学工業株式会社) 1995.10.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	26, 27
A	J P 62-201642 A (磯野啓之介) 1987.09.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6