

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6917299号
(P6917299)

(45) 発行日 令和3年8月11日 (2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月21日 (2021.7.21)

(51) Int. Cl.	F 1
CO2F 11/14 (2019.01)	CO2F 11/14
CO2F 11/12 (2019.01)	CO2F 11/12
BO4B 1/20 (2006.01)	BO4B 1/20
BO1D 21/01 (2006.01)	BO1D 21/01 1 O 1 A
BO4B 11/02 (2006.01)	BO4B 11/02

請求項の数 6 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-253425 (P2017-253425)	(73) 特許権者	591030651
(22) 出願日	平成29年12月28日 (2017.12.28)		水 i n g 株式会社
(65) 公開番号	特開2019-118853 (P2019-118853A)		東京都港区港南一丁目7番18号
(43) 公開日	令和1年7月22日 (2019.7.22)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	令和1年12月25日 (2019.12.25)		弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	北澤 卓也
			東京都港区港南一丁目7番18号 水 i n g 株式会社 内
		(72) 発明者	森田 智之
			東京都港区港南一丁目7番18号 水 i n g 株式会社 内
		(72) 発明者	安永 利幸
			東京都港区港南一丁目7番18号 水 i n g 株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機性汚泥の脱水方法、有機性汚泥の脱水に用いる処理装置、有機凝結剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶解性カルシウム濃度が $10 \text{ mg/L} \sim 200 \text{ mg/L}$ 、硫酸イオン濃度が $0.1 \text{ mg/L} \sim 200 \text{ mg/L}$ の汚泥性状を有する有機性汚泥にカチオン性高分子凝集剤あるいは両性高分子凝集剤を添加し、

前記有機性汚泥に、ポリアミン系、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド系、ポリジシアンジアミド系のいずれかの有機凝結剤成分を10質量%以上の濃度で含む液体であると共に、少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が 200 mg/L 以下、硫酸イオン濃度が 200 mg/L 以下であって、かつ、 $\text{pH} 4$ におけるカチオン度が 5 meq/g 以上の有機凝結剤を添加し、

前記高分子凝集剤及び前記有機凝結剤が添加された前記有機性汚泥を機械的に脱水して脱水ケーキを得ることを特徴とする有機性汚泥の脱水方法。

【請求項 2】

前記有機性汚泥の TS に対して $0.1 \text{ 質量}\% \sim 3.0 \text{ 質量}\%$ の前記有機凝結剤を添加することを特徴とする請求項 1 に記載の有機性汚泥の脱水方法。

【請求項 3】

前記有機凝結剤は、 25 における原液の粘度が $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の液状であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機性汚泥の脱水方法。

【請求項 4】

溶解性カルシウム濃度が $10 \text{ mg/L} \sim 200 \text{ mg/L}$ 、硫酸イオン濃度が 0.1 mg/L

/ L ~ 200 mg / L の有機性汚泥の脱水に用いられる有機凝結剤であって、ポリアミン系、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド系、ポリジシアンジアミド系のいずれかの有機凝結剤成分を10質量%以上の濃度で含む液体であると共に、少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が200 mg / L 以下、硫酸イオン濃度が200 mg / L 以下であって、かつ、pH 4におけるカチオン度が5 meq / g 以上、25における原液の粘度が50 mPa · s 以上である有機凝結剤。

【請求項5】

溶解性カルシウム濃度が10 mg / L ~ 200 mg / L、硫酸イオン濃度が0.1 mg / L ~ 200 mg / L の有機性汚泥にカチオン性高分子凝集剤あるいは両性高分子凝集剤を添加する凝集剤供給手段と、

前記高分子凝集剤により凝集した前記有機性汚泥を濃縮し、濃縮汚泥を得る濃縮手段と、前記濃縮汚泥に、ポリアミン系、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド系、ポリジシアンジアミド系のいずれかの有機凝結剤成分を10質量%以上の濃度で含む液体であると共に、少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が200 mg / L 以下、硫酸イオン濃度が200 mg / L 以下であって、かつ、pH 4におけるカチオン度が5 meq / g 以上の有機凝結剤を添加する凝結剤供給手段と、

前記有機凝結剤を添加後の前記濃縮汚泥が供給され、機械脱水により脱水ケーキを得る脱水手段と、を有し、

前記濃縮汚泥に、前記有機凝結剤を添加することにより、前記機械脱水で発生する石膏スケールの生成を低減することを特徴とする有機性汚泥の処理装置。

【請求項6】

遠心脱水機を具備する脱水手段と、

溶解性カルシウム濃度が10 mg / L ~ 200 mg / L、硫酸イオン濃度が0.1 mg / L ~ 200 mg / L の汚泥性状を有する有機性汚泥を前記脱水手段へ供給する汚泥供給手段と、

カチオン性高分子凝集剤あるいは両性高分子凝集剤を前記脱水手段へ供給する凝集剤供給手段と、

前記高分子凝集剤が添加された前記有機性汚泥に、ポリアミン系、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド系、ポリジシアンジアミド系のいずれかの有機凝結剤成分を10質量%以上の濃度で含む液体であると共に、少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が200 mg / L 以下、硫酸イオン濃度が200 mg / L 以下であって、かつ、pH 4におけるカチオン度が5 meq / g 以上の有機凝結剤を供給する凝結剤供給手段と、を有し、

前記脱水手段は、前記有機性汚泥を前記高分子凝集剤で凝集すると共に濃縮し、更に前記有機凝結剤を浸透させて脱水することを特徴とする有機性汚泥の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機性汚泥の脱水方法及びその装置、有機凝結剤に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、廃棄物量の削減や廃棄物の再利用などが求められている。有機性汚泥は通常脱水後に廃棄物として処理されるが、脱水が不十分であると、発生量やその後の工程に影響を及ぼす。そのため、効率的および効果的な有機性汚泥の脱水方法の開発が望まれている。

【0003】

有機性汚泥の脱水方法として、高分子凝集剤により汚泥を凝集させた後、機械的脱水を行う方法（「1液法」と称される）や、高分子凝集剤により汚泥を凝集させた後、重力濃縮で脱水した汚泥に高分子凝集剤を添加し、機械的脱水を行う方法（「高分子凝集剤2液添加法」と称される）、無機凝集剤または有機凝結剤など脱水助剤を汚泥に添加した後、高分子凝集剤で凝集させ、機械的脱水を行う方法（「無機凝集剤または有機凝結剤・前添

10

20

30

40

50

加法」と称される)などが一般的に行われてきた。

【0004】

遠心脱水機による汚泥の脱水方法として、脱水機内へ汚泥と高分子凝集剤を供給して汚泥粒子を凝集させ、遠心脱水をする過程で無機凝結剤を添加し、遠心脱水および固液分離を行う方法(「機内2液調質法」と称される)が知られている。

【0005】

また、近年、有機性汚泥の別の脱水方法として、高分子凝集剤により汚泥を凝集させた後、凝集汚泥を重力濃縮し、無機凝結剤や有機凝結剤など脱水助剤を汚泥に添加した後、機械的脱水を行う方法(「無機凝集剤または有機凝結剤・後添加法」と称される。)が提案されている。

10

【0006】

一方、有機性汚泥の脱水工程において、特に無機凝集剤などを添加する場合、汚泥や脱水ろ液中の溶解性カルシウム濃度や硫酸イオン濃度が高くなるため、脱水機や周辺の配管などに石膏スケールが生成される。石膏スケールの付着は強固であるため、除去や洗浄には多くの労力を要する。

【0007】

特許文献1には、カチオン性高分子凝集剤Ⅰを添加・攪拌する工程と、凝集汚泥を重力により固液分離する工程と、脱水ケーキに高分子凝集剤Ⅰよりカチオン強度の強い高分子凝集剤Ⅱを添加・攪拌する工程と、機械脱水する工程とを有する有機性汚泥の脱水方法が開示されている。

20

【0008】

また、カチオン性高分子凝集剤Ⅱのカチオン強度は3.5または5.0 meq/g以上が好ましいとの記載があり、その実施例ではポリアミン系の高分子凝集剤を使用している。

【0009】

特許文献2には、汚泥の脱水方法として、汚泥と高分子量のカチオン系高分子凝集剤とを第1の処理槽内で緩速にて攪拌混合して汚泥を粗大フロック状に凝集させ、この粗大フロック状汚泥を重力脱水機に送って濃縮し、得られた濃縮汚泥と高カチオン度高分子凝集剤とを第2の処理槽内で十分攪拌混合することにより汚泥をさらに凝集させ、その後、この凝集汚泥を機械脱水機に供給して脱水する方法が記載されている。

30

【0010】

特許文献3には、汚泥脱水方法及び装置について、汚泥に第1の凝集剤を添加して凝集を行い1次凝集フロックを生成させる1次凝集工程と、1次凝集フロックを脱水して1次脱水ケーキを得る1次脱水工程と、1次脱水ケーキにディスパーションまたはエマルション状態の高分子凝集剤からなる第2の凝集剤を添加して凝集を行い2次凝集フロックを生成させる2次凝集工程と、2次凝集フロックを脱水する2次脱水工程とを含む方法及び装置が記載されている。

【0011】

特許文献4には、有機性汚泥の脱水方法について、有機性汚泥にカチオン系有機高分子凝集剤を添加して混合及びフロック形成した後、重力濃縮した凝集汚泥に鉄塩を添加し、その後、加圧脱水する方法が記載されている。

40

【0012】

特許文献5には、有機性汚泥の脱水方法及び装置について、有機性汚泥に高分子凝集剤を添加し、凝集汚泥を形成する凝集工程と、凝集汚泥を加圧することにより凝集汚泥を圧搾して脱水する凝集汚泥加圧脱水工程と、凝集汚泥加圧脱水工程で形成された脱水ケーキに無機凝集剤を添加する無機凝集剤添加工程と、無機凝集剤が添加された脱水ケーキを機械脱水する機械脱水工程により行う方法及び凝集汚泥加圧脱水工程で用いる汚泥圧搾機について記載されている。

【0013】

非特許文献1では、有機性汚泥の脱水方法と脱水後の汚泥性状について、し尿施設の濃

50

縮汚泥に造粒槽でポリマを添加する工程と、凝集汚泥のベルトプレス脱水機による第一脱水工程と、脱水汚泥にポリマ（有機凝結剤、キトサンなど）を添加する工程と、ポリマ添加汚泥のスクリーブレス脱水機（スチーム熱を加えた脱水）による第二脱水工程とを有す汚泥脱水方法、及び脱水ケーキの汚泥含水率が 65 wt % 以下になるといった脱水後の汚泥性状が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開昭58-223500号公報

【特許文献2】特開平6-344000号公報

【特許文献3】特開2002-192199号公報

【特許文献4】特開昭61-149300号公報

【特許文献5】特開2013-712号公報

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】荏原インフィルコ時報、第88号、1983年、41～49頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかし、特許文献1は含水率低減効果のみを目的としており、スケール発生の防止については何ら考慮、対策は講じられていない。また、有機凝結剤についても明記されておらず、粘度、分子量、希釈液とする工程および希釈倍率についての諸条件は記載していない。

【0017】

特許文献2では、脱水機等の腐食による装置の短命化防止を目的としており、含水率低減効果と石膏スケール生成抑制効果を目的とするものではない。

【0018】

特許文献3では、脱水ケーキの低含水率化と高いSS回収率を目的としており、石膏スケール抑制効果を目的とするものではない。

【0019】

特許文献4では、無機系の凝集剤（鉄塩）を凝集汚泥に添加について記載しているに過ぎず、濃縮後の汚泥に有機凝結剤を添加することについては開示されていない。

【0020】

特許文献5では、無機系の凝集剤を使用することで、石膏スケール生成の可能性がある。

【0021】

非特許文献1では、脱水ケーキの低含水率化を目的としており、石膏スケール生成抑制効果は考慮されていない。また、機械脱水はスクリーブレス脱水機（一部スチーム熱を利用）とベルトプレス脱水機でのみ検討を行っており、他の機械脱水方法及び装置や遠心脱水方法及び装置については考慮されていない。

【0022】

このように、従来技術では、有機性汚泥に高分子凝集剤や脱水助剤を添加することで、汚泥含水率低減効果、脱水機などの腐食防止効果、高いSS回収率を目的としている。しかし、特に無機凝集剤を添加する脱水方法では、汚泥中の溶解性カルシウム濃度や硫酸イオン濃度が高くなるため、脱水機内や周辺の配管などに、石膏スケールの生成される問題点があった。石膏スケールが生成された場合、除去や洗浄が必要となる。従来の方法では上記のように、スケール生成の抑制を単独、または脱水ケーキ含水率低減効果とスケール生成の抑制を同時に達成できる有機性汚泥の脱水方法は報告されていなかった。

【0023】

本発明では、脱水ケーキの含水率低減効果と石膏スケール生成抑制効果の両方を達成す

10

20

30

40

50

ることを目的としている。

【0024】

また、本発明では、本脱水方法に最適な有機凝結剤の物性、使用方法や、本脱水方法に使用可能な有機凝結剤についても検討している。

従って、本発明の目的は、汚泥含水率低減と廃棄物量削減を図りつつ、上記の問題点を克服可能な脱水方法及び装置、有機凝結剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0025】

上記課題を解決するために、本発明は以下の構成とすることができる。

【0026】

(1) 本発明は汚泥性状を有する有機性汚泥の脱水方法に関し、この有機性汚泥に高分子凝集剤を添加した後、有機性汚泥に有機凝結剤を添加する工程を有する。この有機凝結剤としては、少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が200mg/L以下、硫酸イオン濃度が200mg/L以下であって、かつ、pH4におけるカチオン度が5meq/g以上のものを用いる。有機凝結剤を添加した後の有機性汚泥は機械的に脱水して脱水ケーキを得る。

【0027】

(2) 有機性汚泥、高分子凝集剤及び有機凝結剤を同一の遠心脱水機に注入し、機械的に脱水することも可能である。

【0028】

(3) 高分子凝集剤を添加する前の有機性汚泥を基準とし、この有機性汚泥のTSに対して0.1質量%～3.0質量%の前記有機凝結剤を添加することが好ましい。

【0029】

(4) 25における原液の粘度が50mPa・s以上の液状の有機凝結剤を使用することが好ましい。

【0030】

(5) 有機凝結剤は無希釈で使用してもよいし、希釈倍率60倍以下に希釈した溶液として添加することもできる。

【0031】

(6) 本発明は有機性汚泥の脱水に用いられる有機凝結剤も提供するものであって、この有機凝結剤は少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が200mg/L以下、硫酸イオン濃度が200mg/L以下であって、かつ、pH4におけるカチオン度が5meq/g以上、25における原液の粘度が50mPa・s以上である。

【0032】

(7) 本発明は、更に、有機性汚泥の処理装置にも関し、この処理装置は有機性汚泥に高分子凝集剤を添加する凝集剤供給手段と、高分子凝集剤により凝集した前記有機性汚泥を濃縮し、濃縮汚泥を得る濃縮手段と、濃縮汚泥に、少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が200mg/L以下、硫酸イオン濃度が200mg/L以下であって、かつ、pH4におけるカチオン度が5meq/g以上の有機凝結剤を添加する凝結剤供給手段と、有機凝結剤を添加後の濃縮汚泥が供給され、機械脱水により脱水ケーキを得る脱水手段とを有する。濃縮汚泥に、有機凝結剤を添加することにより、機械脱水で発生する石膏スケールの生成を低減することが可能となる。

【0033】

(8) 本発明に係る他の処理装置は、遠心脱水機を具備する脱水手段と、汚泥性状を有する有機性汚泥を前記脱水手段へ供給する汚泥供給手段と、高分子凝集剤を脱水手段へ供給する凝集剤供給手段と、高分子凝集剤が添加された有機性汚泥に、有機凝結剤を添加する凝結剤供給手段とを有する。この有機凝結剤は、少なくともカルシウムから選択される金属類の濃度が200mg/L以下、硫酸イオン濃度が200mg/L以下であって、かつ、pH4におけるカチオン度が5meq/g以上である。脱水手段は、有機性汚泥を高分子凝集剤で凝集すると共に濃縮し、更に有機凝結剤を浸透させて脱水する。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、汚泥含水率の低減と廃棄物量の削減を図りつつ、石膏スケール生成の防止といった特有の効果を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の概略を示すフロー図

【図2】第1例の処理装置を説明する模式図

【図3】第2例の処理装置を説明する模式的断面図

【発明を実施するための形態】

10

【0036】

以下、本発明を具体的に説明するが、本発明は特定の具体例に限定されるものではない。

【0037】

図1は、本発明の概略を説明するための図面であり、本発明は、有機性汚泥の高分子凝集剤を添加する工程と、有機凝結剤を添加する工程とを有し、高分子凝集剤及び有機凝結剤が添加された汚泥は脱水され、脱水汚泥（脱水ケーキ）が排出される。以下に詳細に説明する。

【0038】

[有機性汚泥]

20

有機性汚泥は、下水処理、し尿処理、各種産業廃水処理などにおいて発生する有機性汚泥である。例えば、最初沈澱池汚泥、余剰汚泥、嫌気性消化汚泥、好気性消化汚泥、浄化槽汚泥、生し尿を含むし尿系汚泥などを挙げることができる。これら汚泥は1種のみを単独で処理してもよいし、2種以上の汚泥を混合して処理してもよい。これら有機性汚泥は無機物を含んでも良い。

【0039】

有機性汚泥は、溶解性カルシウム濃度範囲が $10\text{ mg/L} \sim 200\text{ mg/L}$ のものが好ましく、より好ましくは $10\text{ mg/L} \sim 150\text{ mg/L}$ 、さらに好ましくは $10\text{ mg/L} \sim 100\text{ mg/L}$ 、特に好ましくは $20 \sim 80\text{ mg/L}$ である。有機性汚泥の硫酸イオン濃度範囲は好ましくは $0.1\text{ mg/L} \sim 200\text{ mg/L}$ であり、より好ましくは $0.1\text{ mg/L} \sim 150\text{ mg/L}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 120\text{ mg/L}$ である。

30

【0040】

有機性汚泥の溶解性カルシウム濃度と硫酸イオン濃度の少なくとも一方が上記好適範囲内であれば、汚泥中の溶解性カルシウムに由来する石膏スケールの生成が効果的に抑制される。

【0041】

有機性汚泥は、通常、 $\text{pH} 6 \sim 8$ 、カルシウム濃度が $100\text{ mg/L} \sim 400\text{ mg/L}$ 、例えば $100\text{ mg/L} \sim 350\text{ mg/L}$ という特徴を有している。溶解性カルシウム濃度と硫酸イオン濃度の少なくとも一方が上記好適濃度範囲を超える高濃度汚泥を処理する場合、水と、低濃度汚泥と、低濃度排水から選択される1種以上の希釈媒体を添加してもよい。「低濃度」とは、カルシウム濃度と硫酸イオン濃度の少なくとも一方が上記好適濃度の上限値よりも低い意味である。例えば、低濃度汚泥と高濃度汚泥の混合汚泥を有機性汚泥として処理することもできる。

40

【0042】

溶解性カルシウム濃度と硫酸イオン濃度は、水溶性の塩として存在し、汚泥中に溶解してイオン化（ Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} ）して存在する濃度のことであって、溶解性カルシウム濃度と硫酸イオン濃度は、それぞれ実施例で後述するICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフ法により測定可能である。

【0043】

[有機凝結剤]

50

有機凝結剤とは、広義では高分子凝集剤に分類されるが、高分子凝集剤と分類される薬剤と比較すると、低分子であり、高カチオン度を有する。具体的には、有機凝結剤の分子量は数百万以下であり、より具体的には分子量が150万以下であり、好ましくは分子量100万以下、より好ましくは分子量50万以下、特に好ましくは分子量10万以下である。分子量の下限は例えば1000以上であり、好ましくは5000以上、より好ましくは1万以上であり、更に好ましくは2万以上、特に好ましくは3万以上である。

【0044】

ここでの分子量は、固有粘度(0.2N-NaCl水溶液中25℃での測定値、単位は dl/g)から換算して求められるもので、ポリアクリルアミド系高分子の粘度式： $[\eta] = 3.02 \times 10^{-4} \times (\text{Mw})^{0.68}$ [ポリマー凝集剤、(株)東京都下水道サービス刊、113頁]から(Mw)を便宜上求めることができる。

10

【0045】

また、有機凝結剤としては、粉体、液体のいずれも存在するが、いずれの場合も水溶液としたときの粘度が高分子凝集剤と比較して低く、有機凝結剤は通常液体である。これは、高分子凝集剤、ポリマ、低分子系カチオン凝集剤、有機凝結剤、有機凝集剤などと称されることがあるが、本明細書では、有機凝結剤とする。本発明に係る有機凝結剤は、有機性汚泥の脱水方法に用いられ、カチオン性であり、好ましくは室温(27℃)で液状の物質である。

【0046】

本脱水方法で使用する有機凝結剤としては、例えばポリアミン系、ジシアンジアミド系、ポリジシアンジアミド系、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド系(「ポリDADMAC系」とも称する)、アミノ縮合系、メラミン酸コロイド系などから1種以上を選択して用いることができる。

20

【0047】

より具体的には、ポリアルキルポリアミン、ポリエチレンイミン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、エチレンジアミンエピクロルヒドリン重縮合物、メチロールメラミン酸コロイド、ジシアンジアミド・塩化アンモニウム・ホルムアルデヒド重縮合物、ポリエチレン・ポリアミン・ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、ジアルキルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物(特にジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物)、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと二酸化イオウの共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドの共重合体、ジアリルアミン塩酸塩と二酸化イオウとの共重合体などから1種以上を用いることができる。

30

【0048】

しかし、本発明の有機凝結剤の濃度(混合物の場合は、混合物全体の濃度)は、金属類が200mg/L以下、硫酸イオンが200mg/L以下である必要があり、より好ましくは金属類濃度が100mg/L以下、硫酸イオン濃度が100mg/L以下である。従って、二酸化イオウの共重合体など、イオウ原子や金属類を含む有機凝結剤は使用しないか、使用する場合はその量を抑えるべきである。上記有機凝結剤の中でも、イオウ原子や金属類の含有量が極めて低く(コンタミネーションレベルでは存在するおそれはある)、汚泥脱水性が高いという点で、ポリアミン系、ポリDADMAC系、ポリジシアンジアミド系の有機凝結剤が好ましく、ポリアミン系の有機凝結剤が最も好ましい。

40

【0049】

ここで、金属類とは少なくともCaから選択される物質であり、すなわち、Ca濃度が金属類の濃度が上記好適範囲(例：200mg/L以下)の有機凝結剤であれば使用することができるが、好ましくは、Mgなども含むアルカリ土類金属全体の濃度が上記好適範囲、より好ましくは、Caなどのアルカリ土類金属に加え、Fe等の遷移金属、Al等の卑金属から構成される金属類の合計濃度が200mg/L以下の有機凝結剤を用いる。

【0050】

有機凝結剤の性状としては、高カチオン度(原液中の有機凝結剤成分換算値)であり、

50

詳しくはpH4における有機凝結剤の原液中の成分としてのカチオン度が5 meq/g以上が好ましく、より好ましくは7 meq/g以上、更に好ましくは10 meq/g以上である。有機凝結剤の原液の粘度(回転粘度計、25 で測定)が50 mPa・s以上が好ましく、150 mPa・s以上であればより好ましく、上限は特に限定されないが4000 mPa・s以下が好ましい。

【0051】

なお、pH4におけるカチオン度は以下の手順で測定することができる。高分子凝集剤または有機凝結剤を純水に溶解し、500 mg/Lの高分子凝集剤水溶液(成分換算)または有機凝結剤水溶液(原液中の成分換算)を調製した。次に90 mLの純水と10 mLの高分子凝集剤水溶液または有機凝結剤水溶液を混合し、0.1規定の塩酸水溶液でpH4に調整した。これにトルイジンブルーを加え、1/400規定のポリビニル硫酸カリウムで滴定した。滴定では、青色から赤紫色に変色して15秒以上保持する時点を終点とした。カチオン度(コロイド当量値)は以下の式から計算した。

$$\text{カチオン度 (meq/g)} = \text{滴定量 (mL)} / 2$$

【0052】

有機凝結剤は、無希釈の原液での使用も可能である。ここで「原液」とは、例えば「有機凝結剤」として流通可能な液状製品(例:水溶液)のことであって、有機凝結剤成分(有機凝結剤として説明した上記化合物)に加え、水などの溶媒や任意の添加剤を含む場合もあり、具体的には有機凝結剤成分の含有量が10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上であり、その含有量上限は例えば90質量%、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。このような原液で使用情况の場合の脱水効果は高いが、粘度を低下させて脱水ケーキ内に含浸及び分散させやすくすると共に、希釈することにより容量を増やして均一分散させやすくする観点から、希釈液(水)で希釈後に、脱水ケーキに添加することが好ましい。ただし、希釈倍率が60倍を超えると、希釈液中の水分量が増えるため、脱水ケーキの水分量を増加させてしまう。

【0053】

上記観点から、有機凝結剤の原液の希釈倍率は2~60倍(質量比)が好ましい。より好ましい希釈倍率は5~50倍である。希釈液(溶媒)には、水を主成分(50質量%以上)とし、好ましくは水を90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、特に好ましくは99質量%水を含み、特に実質的に水からなるものを用いる。具体的には、純水、水道水、工業用水、地下水、各種廃水処理の処理水、海水などが使用できるが、経済的な観点からは、工業用水、地下水、各種廃水処理の処理水が好ましい。

【0054】

このように、希釈液は特に限定されないが、希釈液の金属類濃度や硫酸イオン濃度が高いと、結果的に有機凝結剤溶液の金属類濃度、硫酸イオン濃度が高くなってしまいうので、希釈液の金属類イオン濃度と硫酸イオン濃度はそれぞれ200 mg/L以下が好ましく、より好ましくは100 mg/L以下であり、最も好ましくは50 mg/L以下である。従って、これら濃度の観点から、好ましくは希釈液には硬水を使用せず、いわゆる軟水(硬度100 mg/L以下)に相当する水道水、純水などを使用する。金属類と硫酸イオンの少なくとも一方の濃度が高い地下水などを用いる場合は、上記軟水などと混合して希釈液とすることもできる。

【0055】

有機凝結剤を希釈する場合も希釈しない場合も、有機凝結剤(液状の場合は原液、紛体の場合は固形分)の添加量を、有機性汚泥のTSに対して0.1質量%以上(有機凝結剤の質量%は、有機凝結剤の原液換算)にすることで、脱水効果を高めることができる。他方、有機性汚泥のTSに対する添加量が3.0質量%を超えても、有機凝結剤の無駄である。よって、かかる観点から、有機凝結剤の添加量は、有機性汚泥のTSに対して0.1~3.0質量%で添加するのが好ましく、中でも0.5質量%以上或いは2.5質量%以下、その中でも0.6質量%以上或いは2.0質量%以下の割合で添加するのがより一層好ましい。

【 0 0 5 6 】

[高分子凝集剤]

高分子凝集剤としてはカチオン性基を含有する物であれば特に限定されず、カチオン性高分子凝集剤、両性高分子凝集剤の一方又は両方を用いることができる。カチオン性基を含有する高分子凝集剤、特にカチオン性高分子凝集剤と共に、アニオン性高分子凝集剤とノニオン性高分子凝集剤の一方又は両方を併用することも可能である。

【 0 0 5 7 】

いずれの場合も、本発明には、カチオン度が有機凝結剤よりも低い高分子凝集剤を用いることが好ましい。高分子凝集剤のカチオン度は、有機凝結剤と同様の方法で測定することが可能である。高分子凝集剤を2種以上使用する場合は、各高分子凝集剤のカチオン度と質量比とから算出した値を、高分子凝集剤全体のカチオン度と推定することもできる。

10

【 0 0 5 8 】

カチオン性高分子凝集剤としては、例えばアクリレート系高分子凝集剤（「DAA系高分子凝集剤」とも称する）、メタクリレート系高分子凝集剤（「DAM系高分子凝集剤」とも称する）、アミド基、ニトリル基、アミン塩酸基、ホルムアルデヒド基などを含むポリビニルアミジン（「アミジン系高分子凝集剤」とも称する）、ポリアクリルアミドのマンニヒ変性物などが挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

両性高分子凝集剤は、一般に、（メタ）アクリル酸エステル系などのカチオン性モノマーと、アクリル酸等のアニオン性モノマーとの共重合体であって、アクリルアミドなどのノニオン性モノマーを更に共重合させる場合もある。具体的には、ジメチルアミノエチルアクリレート4級アンモニウム塩とアクリルアミドとアクリル酸との共重合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート4級アンモニウム塩とアクリルアミドとアクリル酸との共重合物、ジメチルアミノエチルアクリレート4級アンモニウム塩とジメチルアミノエチルメタクリレート4級アンモニウム塩とアクリルアミドとアクリル酸との共重合物などを挙げることができる。

20

【 0 0 6 0 】

高分子凝集剤の分子量は特に限定されないが、少なくとも有機凝結剤よりは高分子量のものを用いることが好ましい。例えば、分子量は数百万以上、具体的には200万以上、好ましくは250万を超え、より好ましくは300万以上、特に好ましくは500万以上である。この分子量も、有機凝結剤と同様、固有粘度から換算して求めることができる。

30

【 0 0 6 1 】

高分子凝集剤はそのまま用いてもよいが、有機性汚泥への分散性を高めるためには、溶媒に分散又は溶解した高分子凝集剤の溶液を用いることが好ましい。この溶媒は、上記有機凝結剤の希釈液と同様の溶媒、例えば、純水、水道水、工業用水、地下水、各種廃水処理の処理水、海水などをあげることができるが、高分子凝集剤の効果を最大限発揮させる観点からは純水が望ましい。一方、経済性の観点からは水道水、工業用水、地下水、各種廃水処理の処理水が望ましい。

【 0 0 6 2 】

高分子凝集剤は、有機性汚泥のTSに対して0.3質量%以上（高分子凝集剤の質量%は、高分子凝集剤の成分換算）添加すれば、脱水効果を高めることができる一方、3.5質量%を超えて添加しても高分子凝集剤の無駄である。よって、かかる観点から高分子凝集剤の添加量（溶媒除く）は、有機性汚泥のTSに対して0.3～3.5質量%で添加することが望ましく、中でも0.4質量%以上あるいは3.0質量%以下の割合で添加するのが一層好ましい。なお、TS（Total solid）は残留蒸発物のことであり、有機性汚泥を105～110で蒸発乾固した後に残留した物質の質量を、蒸発乾固前の汚泥質量で除して100を乗じた値である（単位は%）。TSの測定には、本発明により処理する前の有機性汚泥を用いる。

40

【 0 0 6 3 】

次に、第1例、第2例の脱水方法を、それに用いる処理装置と共に説明するが、本発明

50

はこれに限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

[第 1 例の脱水方法]

図 2 の符号 1 a は第 1 例の脱水方法で用いる処理装置の一例を示しており、この処理装置 1 a は少なくとも高分子凝集剤を供給する凝集剤供給手段 5 a と、有機凝結剤を供給する凝結剤供給手段 7 a と、汚泥を脱水する脱水手段 9 a とを有している。この処理装置 1 a に送られた有機性汚泥は、先ず、凝集剤供給手段 5 a の高分子凝集剤を用いた凝集工程に付される。

【 0 0 6 5 】

- 凝集工程

凝集剤供給手段 5 a は特に限定されないが、好ましくは混和槽 1 5 を有しており、この混和槽 1 5 に上記溶媒に分散又は溶解した混和状態の高分子凝集剤溶液を収容しておく。凝集剤供給手段 5 a は、有機性汚泥を処理する凝集槽 1 1 又はその前段に接続され、有機性汚泥には高分子凝集剤又はその溶液が添加される。

【 0 0 6 6 】

凝集剤供給手段 5 a には流量調整手段などの制御手段を設置してもよく、予め有機性汚泥の T S を測定するか、有機性汚泥の情報（汚泥の出所、過去の T S 測定値等）から T S を予測しておき、この T S と、有機性汚泥の供給量に基づき、制御手段で高分子凝集剤の添加量を制御してもよい。

【 0 0 6 7 】

凝集槽 1 1 に有機性汚泥を供給し、凝集剤供給手段 5 a から供給した高分子凝集剤と、この有機性汚泥とを、凝集槽 1 1 の攪拌手段で攪拌混合すると、有機性汚泥は高分子凝集剤により凝集して凝集フロックが形成される。すなわち、この処理装置 1 a では、凝集槽 1 1 と混和槽 1 5 とで凝集工程用の装置の一部又は全部が構成される。なお、有機性汚泥を凝集可能であれば、この凝集工程に用いる装置の構成、装置の形態、装置の数、装置の寸法、または、凝集に使用する水槽の数、水槽の構成、水槽の形態、装置の寸法、さらには凝集方法及び技術に関しては限定されない。

【 0 0 6 8 】

いずれの装置を用いた場合も、高分子凝集剤を用いた凝集処理により、最終的に得られる脱水ケーキの含水率を効果的に低減できると共に、後段の有機凝結剤の使用量を適正に調整することができる。

【 0 0 6 9 】

この処理装置 1 a では、好ましくは凝集槽 1 1 の後段に濃縮手段 6 を設置し、凝集工程で得た凝集汚泥を濃縮して過剰な水分を除去する。次に、この濃縮工程について説明する。

【 0 0 7 0 】

- 濃縮工程

濃縮手段 6 は、凝集汚泥を濃縮可能な装置であれば特に限定はされず、汚泥の濃縮脱水に用いられる装置、例えば、重力式濃縮機、機械式濃縮機の少なくとも一方を用いることが可能であり、具体的には、重力（沈降など）、重力ろ過、減圧ろ過、その他のろ過装置、ドラム型濃縮（脱水）装置、ベルトプレス式濃縮（脱水）装置、多重円盤型濃縮（脱水）装置、遠心脱水機などから 1 種以上を選択して用いることができる。

【 0 0 7 1 】

いずれの装置を用いた場合も、凝集汚泥は固液分離により濃縮され、濃縮により T S 濃度が高くなった濃縮汚泥が濃縮手段 6 から次工程へ送られる。このとき、凝集汚泥に含まれていた溶解性カルシウムや硫酸イオンの一部は、固液分離により生じたる液と共に濃縮手段 6 から排出される。

【 0 0 7 2 】

濃縮工程での濃縮の程度は特に限定されないが、次工程へ送られる濃縮汚泥の T S が 5 0 g / L ~ 1 5 0 g / L になるように、濃縮条件及び濃縮時間を設定して、汚泥を濃縮する

10

20

30

40

50

のが好ましい。より好ましくは、濃縮汚泥のTSを60 g/L～140 g/Lにし、より好ましくはTSが70 g/L～130 g/Lにし、更に好ましくはTSが80 g/L～120 g/Lまで濃縮を行う。上記有機性汚泥の場合と同様、「TS」は残留蒸発物のことであって、凝集汚泥を105～110で蒸発乾固した後に残留する物質の質量と、蒸発乾固する前の凝集汚泥の質量とから算出することができる。

【0073】

また、含水率に着目すると、次工程へ送られる濃縮汚泥の含水率は、85質量%を超えることが好ましく、より好ましくは87質量%以上であり、含水率の好適上限は95質量%であり、より好ましくは93質量%以下であり、更により好ましくは92質量%以下である。

10

【0074】

濃縮汚泥のTSが低く、含水率が高すぎると、次工程で有機凝結剤を分散させ易くなるものの、脱水ろ液側に流出する有機凝結剤が増加し、有機凝結剤を有効利用できなくなり、有機凝結剤の添加量が増加する。他方、濃縮汚泥のTSが高く、含水率が低すぎると、濃縮汚泥は固体に近くなり、濃縮汚泥内部に有機凝結剤を分散されることができず、有機凝結剤の効果が十分発揮できなくなるため、やはり有機凝結剤の添加量が増加する。このため、TSと含水率の少なくとも一方が上記好適範囲になるように、濃縮工程の条件を設定する。次に、有機凝結剤を添加する工程について説明する。

【0075】

- 有機凝結剤の添加工程

20

凝結剤供給手段7aは特に限定されないが、例えば、有機凝結剤の貯留槽17を有しており、貯留槽17には有機凝結剤の原液又は希釈溶液が貯留されている。使用する有機凝結剤の性状や使用形態は上記の通りである。

【0076】

本工程では、上記凝集工程及び濃縮工程を経た濃縮汚泥に、上記のような有機凝結剤を添加することにより、脱水効率をさらに高めることができる。

【0077】

凝集剤供給手段5aと同様、凝結剤供給手段7aにも流量調整手段などの制御手段を設置してもよく、未処理（高分子凝集剤の添加前）の有機性汚泥のTSを測定するか、有機性汚泥の情報（汚泥の出所、過去のTS測定値等）からそのTSを予測しておき、このTSと、有機性汚泥の供給量に基づき、制御手段で有機凝結剤の添加量（原液又は固形分として）を上記好適範囲（TSに対し0.1質量%以上）に制御してもよい。

30

【0078】

有機凝結剤と共に無機性の凝集剤又は凝結剤（無機凝集剤）を使用することも可能である。しかし、一般的な無機凝集剤はアルミニウム系、鉄系のいずれも酸性を示すので、無機凝集剤を濃縮汚泥に添加すると、有機性汚泥中では難溶性塩などの態様で存在するカルシウムが溶出し、溶解性カルシウム濃度が上昇してしまう。しかも、無機凝集剤には、硫酸鉄（Ⅰ）、（Ⅱ）、ポリ硫酸第二鉄、硫酸アルミニウムなど硫酸イオンを含有するものがあり、この硫酸イオンと溶解性カルシウムが反応することで、硫酸カルシウム（以下、石膏スケール）が析出してしまう。

40

【0079】

従って、無機凝集剤を添加する場合は、その添加量を抑える必要があり、例えば無機凝集剤の使用量を質量比で有機凝結剤の1/10以下、好ましくは1/100未満とし、最も好ましくは無機凝集剤を使用しない。

【0080】

有機凝結剤を添加後、濃縮汚泥を脱水手段9aへ送り、下記機械脱水工程に付す。

【0081】

< 機械脱水工程 >

脱水手段9aは特に限定されず、汚泥脱水に通常用いられる装置を広く用いることが可能であるが、特にスケール発生により脱水効率が低下しやすい装置、具体的には、脱水ろ

50

液排出用の配管や、ろ過機構（パンチングメタル、ウェッジワイヤースクリーン、多重円盤等）を具備する装置が特に適している。

【 0 0 8 2 】

例えば、スクリュूपレス脱水機、遠心脱水機、多重円盤型脱水機、多重板型スクリュूपレス脱水機、回転加圧脱水機、楕円板型脱水機、真空脱水機、ベルトプレス脱水機などから１種以上を選択し、脱水手段 9 a として用いることができる。

【 0 0 8 3 】

いずれの脱水手段 9 a を用いた場合も、有機凝結剤が添加された濃縮汚泥を機械脱水し、ろ液と脱水ケーキに固液分離することができる。このような脱水方法によれば、脱水ケーキの含水率を 8 0 質量％以下、好ましくは 7 5 質量％以下まで低減することができる。

10

【 0 0 8 4 】

上述したように、有機凝結剤は硫酸イオンや金属類の含有量が極めて低く、無機凝集剤を使用した時と比較して脱水ろ液の pH 変動が少ないため、汚泥中のカルシウムが溶出し難い。また、有機凝結剤の使用により、脱水ろ液中の硫酸イオンの増加も殆ど生じない。

【 0 0 8 5 】

具体的には、有機凝結剤を添加しなかった場合と比較して、有機凝結剤添加時の脱水ろ液中の溶解性カルシウム濃度の増加量は、4 0 m g / L 以下、好ましくは 3 0 m g / L 以下、さらに好ましくは 2 0 m g / L 以下、硫酸イオン濃度の増加量は 3 m g / L 以下、好ましくは 1 . 5 m g / L 以下、さらにこのましくは 0 . 5 m g / L 以下、かつ、有機凝結剤添加時の脱水ろ液の pH を 6 ~ 8 にすることが可能である。その結果、ろ液中のカルシウムイオン $[Ca^{2+}]$ と硫酸イオン $[SO_4^{2-}]$ のイオン積が小さくなり、石膏スケール $(CaSO_4)$ の生成を抑制することができるので、脱水手段 9 a に付着する石膏スケールの低減できる。

20

【 0 0 8 6 】

このように、汚泥含水率低減と廃棄物量削減を図りつつ、金属類や硫酸イオンを含有しない有機凝結剤を後添加することで、石膏スケール生成の防止効果、汚泥焼却時の鉄クリンカ生成防止効果、脱水ケーキの堆肥化に有効、などの効果を得ることが可能である。

【 0 0 8 7 】

以上は、有機凝結剤を高分子凝集剤とは異なる装置に添加する場合について説明したが、本発明はこれに限定されない。

30

【 0 0 8 8 】

[第 2 例の脱水方法]

図 3 の符号 1 b は第 2 例の脱水方法で用いる処理装置の一例を示しており、この処理装置 1 b は、凝集剤供給手段 5 b と凝結剤供給手段 7 b に加え、汚泥供給手段 4 を有し、更に、脱水手段 9 b が遠心力を発生する機構（遠心脱水機）を具備する。次に、この処理装置 1 b に汚泥を供給する工程について説明する。

【 0 0 8 9 】

- 汚泥供給工程

汚泥供給手段 4 は特に限定されないが、有機性汚泥を脱水手段 9 b に供給する供給配管 2 1 を有する。脱水手段 9 b は、例えば、筒状のケーシング 4 8 と、ケーシング 4 8 に挿通された中空の外胴ボウル 4 5（回転ボウル）と、外胴ボウル 4 5 に挿通された内胴スクリュウ 4 7 とを有しており、有機性汚泥の供給配管 2 1 は一端が内胴スクリュウ 4 7 に挿通され、ポンプ等による圧送により、内胴スクリュウ 4 7 に有機性汚泥が供給される。

40

【 0 0 9 0 】

- 凝集工程及び凝集汚泥濃縮工程

第 1 例の処理装置 1 a と同様、凝集剤供給手段 5 b は混和槽 1 5 を有しており、混和槽 1 5 の一端に供給配管 2 2 が接続され、この供給配管 2 2 の他端は、有機性汚泥の供給配管 2 1 と同じ内胴スクリュウ 4 7 に挿通されている。

【 0 0 9 1 】

ここでは、有機性汚泥の供給配管 2 1 は、先端が内胴スクリュウ 4 7 内部へ突き出るよ

50

うに、高分子凝集剤の供給配管 22 に挿通され、その突き出た先端部分から有機性汚泥が供給される。従って、高分子凝集剤（溶液）はポンプなどにより混和槽 15 から圧送されると、有機性汚泥を取り囲むように、有機性汚泥の後方から内胴スクリー 47 内部に注入される。

【0092】

内胴スクリー 47 の壁には外胴ボウル 45 の内部空間（プール）と連通する 1 以上の供給口 49 a、49 b が設けられ、少なくとも 1 つの供給口 49 a が有機性汚泥と高分子凝集剤の供給場所に近接している。

【0093】

内胴スクリー 47 と外胴ボウル 45 は、内胴スクリー 47 に供給配管 21、22、23 が挿通された状態を維持したまま、回転軸を中心に同一方向に異なる速度で回転するよう構成されており、この回転により、有機性汚泥は高分子凝集剤と接触しながら、供給口 49 a を通って外胴ボウル 45 へ移送され、内胴スクリー 47 の外面に設置したスクリー羽根 46 により外胴ボウル 45 内部を排出口 44 へ向かって移送される。

10

【0094】

このとき、有機性汚泥は、内胴スクリー 47 と外胴ボウル 45 との間の回転差により生じる遠心力を受ける。すなわち、有機性汚泥は、移送による高分子凝集剤との接触（混和）で凝集が進行し、回転による遠心力で濃縮が進行して濃縮汚泥となる。

【0095】

- 有機凝結剤添加工程

20

第 1 例の処理装置 1 a と同様、凝結剤供給手段 7 b も貯留槽 17 を有しており、この貯留槽 17 の一端に供給配管 23 が接続され、この供給配管 23 の他端は脱水手段 9 b、例えば、他の供給配管 21、22 と同じ内胴スクリー 47 に挿通されており、貯留槽 17 に収容した有機凝結剤又はその希釈液は、ポンプなどで圧送され、内胴スクリー 47 に供給される。

【0096】

この供給配管 23 と、他の供給配管 21、22 との位置関係は特に限定されないが、ここでは、高分子凝集剤の供給配管 22 は、先端が内胴スクリー 47 内部へ突き出るように、有機凝結剤の供給配管 23 に挿通され、有機性汚泥の供給配管 21 は、高分子凝集剤の供給配管 22 よりも更に内胴スクリー 47 内部へ突き出されている。

30

【0097】

従って、有機凝結剤は、高分子凝集剤よりも有機性汚泥の供給場所から離間した位置で脱水手段 9 b に供給されることになる。

【0098】

供給口 49 a、49 b を複数設置する場合、1 以上の供給口 49 b を他の排出口 49 a よりも排出口 44 に近い側に設け、排出口 44 に近い側の供給口 49 b に有機凝結剤の供給場所が近接するように供給配管 23 を設置してもよい。この場合、有機凝結剤は外胴ボウル 45 に直接供給され、排出口 44 へ向かって移送される途中の有機性汚泥に添加されることになる。

【0099】

40

この有機性汚泥は有機凝結剤が添加される前に高分子凝集剤と接触して、凝集と濃縮が進行しているので、処理前よりも T S 濃度が高く（含水率が低く）、適度に流動性が低下した濃縮状態にある。この状態の有機性汚泥（濃縮汚泥）に有機凝結剤が添加され、スクリー羽根 46 で移送されることで、有機凝結剤が脱水ろ液側に過剰に流出することなく、有機性汚泥に浸透し、分散される。

【0100】

- 脱水工程

有機凝結剤が分散した有機性汚泥は、遠心力により外胴ボウル 45 で更に脱水され、スクリー羽根 46 により移送されて排出口 44 から脱水ケーキとして排出される。他方、遠心脱水により固液分離したろ液は、脱水ケーキ排出側との水位差により、脱水ケーキと

50

は別の排出口から排出される。

【 0 1 0 1 】

第 2 例の脱水方法は、凝集工程、凝集汚泥濃縮工程、有機凝結剤添加工程、遠心脱水工程を遠心脱水機内で行うため、凝集工程や凝集汚泥濃縮工程において、別の反応槽や装置が不必要となる。

【 0 1 0 2 】

以上は、供給配管 2 1、2 2、2 3 を脱水手段 9 b の同じ部材（内胴スクリー 4 7）に供給する場合について説明したが、有機凝結剤よりも高分子凝集剤が有機性汚泥に先に添加されるのであれば、供給配管 2 1、2 2、2 3 の構造や設置場所は特に限定されない。

10

【 0 1 0 3 】

例えば、高分子凝集剤の供給配管 2 2 を有機性汚泥の供給配管 2 1 に接続し、予め、高分子凝集剤が添加された有機性汚泥を脱水手段 9 b に添加してもよい。また第 1 例と同様、各供給手段 5 b、7 b に調整手段を設置し、有機性汚泥の性状（TS など）に合わせて、高分子凝集剤と有機凝結剤の少なくとも一方の添加量を制御してもよい。

【 0 1 0 4 】

第 1 例の場合と同様、第 2 例の脱水方法で排出した脱水ケーキは廃棄してもよいし、堆肥などに再利用することも可能であるが、汚泥焼却などの廃棄処理時には鉄クリンカの生成が防止され、再利用時には堆肥として有効な成分（リン）を保持するなどの効果が得られる。

20

【実施例】

【 0 1 0 5 】

以下、本発明を下記実施例及び比較例に基づいてさらに記述する。本試験では、凝集汚泥を濃縮し濃縮汚泥とした後で、濃縮汚泥に有機凝結剤を添加し、脱水することで、石膏スケール生成の抑制効果と、含水率低減効果を得られるかを検討した。

【 0 1 0 6 】

< 試験方法 >

試験には、1 種類のし尿処理場由来の混合汚泥（余剰汚泥 + 凝沈汚泥）（汚泥 A）、2 種類のし尿処理場由来の混合汚泥（生し尿 + 浄化槽汚泥）（汚泥 B、C）の計 3 種類を使用した。汚泥 A に用いた凝沈汚泥は、水処理設備の廃水に、無機凝集剤、高分子凝集剤を添加、攪拌し、凝集フロックを形成後に沈殿させ、重力濃縮により得たものである。

30

【 0 1 0 7 】

汚泥 A、汚泥 B、汚泥 C の TS はそれぞれ 11.4 g/L、7.98 g/L、6.56 g/L であり、pH はそれぞれ 6.9、7.3、6.8、カルシウム濃度はそれぞれ 305 mg/L、126 mg/L、173 mg/L、溶解性カルシウム濃度はそれぞれ 71.7 mg/L、27.7 mg/L、53.3 mg/L、硫酸イオン濃度はそれぞれ 101 mg/L、0.6 mg/L、2.0 mg/L であった。

【 0 1 0 8 】

TS とは、蒸発残留物のことであり、汚泥を 105 ~ 110 で蒸発乾固したときに残留する物質の濃度である。測定方法は、下水試験法（日本下水道協会発行、下水試験方法）に準拠した。

40

【 0 1 0 9 】

溶解性カルシウム濃度と硫酸イオン濃度の測定は、まず、下水試験法のガラス繊維ろ紙法（JIS K 0102 14.1）に準じ、前処理を実施した。詳しくは、原液試料を孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙で吸引ろ過したろ液を測定用試料とした。

【 0 1 1 0 】

溶解性カルシウムの測定は、前処理で調製した測定用試料を、下水試験法の ICP 発光分光分析法に準じ、測定した。詳しくは、（1 + 1）硝酸（35 % 硝酸）を添加したものを、5 ~ 10 分、97 以上に加温し、冷却した試料を ICP 発光分光分析装置により測定した。硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）の測定は、前処理で調製した測定用試料を、下水試験

50

法のイオンクロマトグラフ法に準じ、測定した。

【 0 1 1 1 】

なお、カルシウム濃度とは、難溶性塩の形態も含めた全カルシウム濃度のことである。このカルシウム濃度は、まず、汚泥適量を純水に溶解し汚泥水溶液とした。この汚泥水溶液を溶解性カルシウム濃度の測定と同様に、下水試験法の I C P 発光分光分析法に準じ、測定した。

【 0 1 1 2 】

高分子凝集剤としては、汚泥 A には両性高分子凝集剤 A (ポリメタクリル酸エステル・アクリル酸共重合体とポリアクリル酸エステル・アクリル酸共重合体との混合物、分子量 300 万、pH 4 におけるカチオン度約 1.5 meq/g、汚泥 B にはカチオン性高分子凝集剤 B (ポリアクリル酸エステル系、分子量 800 万、pH 4 におけるカチオン度約 3.3)、汚泥 C にはカチオン性高分子凝集剤 C (ポリアクリル酸エステル系、分子量 700 万、pH 4 におけるカチオン度約 4.0) を使用した。高分子凝集剤使用時は、粉末状のものを純水に溶解し、溶解濃度 2 g/L の高分子凝集剤水溶液として用いた。

【 0 1 1 3 】

有機凝結剤としては、有機凝結剤 a (ポリアミン系、分子量 25 万、pH 4 における有機凝結剤の原液中の成分としてのカチオン度約 6 meq/g)、有機凝結剤 b (ポリアミン系、分子量 3 万、pH 4 における有機凝結剤の原液中の成分としてのカチオン度約 10 meq/g)、有機凝結剤 c (ポリ D A D M A C 系、分子量 3 万、pH 4 における有機凝結剤の原液中の成分としてのカチオン度約 6.4 meq/g)、有機凝結剤 d (ポリジシアンジアミド系、分子量 1.5 万、pH 4 における有機凝結剤の原液中の成分としてのカチオン度約 5.9 meq/g) の計 4 種類を使用した。有機凝結剤使用時は、液状のもの(原液)を純水で希釈し、原液の溶解濃度 20 g/L の有機凝結剤希釈液として用いた。

【 0 1 1 4 】

また、後述する比較例に用いた無機凝集剤は、濃度 160 g-Fe/L のポリ硫酸第 2 鉄(以下、無機凝集剤)溶液(原液)であり、この原液を無機凝集剤として使用した。

【 0 1 1 5 】

< 試験手順 >

試験手順は、以下の通りである。

(汚泥の凝集及び汚泥の一次脱水・濃縮)

【 0 1 1 6 】

- 汚泥 A を用いた濃縮汚泥 A

汚泥 A を用いた試験では、ビーカーに入れた有機性汚泥 500 mL に対し、高分子凝集剤の対 T S 濃度が 2.8 質量%になるよう高分子凝集剤 A の水溶液を添加し、スパチュラで汚泥が凝集するまで攪拌し、凝集汚泥 A を形成させた。凝集汚泥 A をふるい上で固液分離し、汚泥を濃縮することで、濃縮汚泥 A とした。

【 0 1 1 7 】

- 汚泥 B を用いた濃縮汚泥 B

汚泥 B を用いた試験では、ビーカーに入れた有機性汚泥 500 mL に対し、高分子凝集剤の対 T S 濃度が 1.3 質量%になるよう高分子凝集剤 B 水溶液を添加し、スパチュラで汚泥が凝集するまで攪拌し、凝集汚泥 B を形成させた。凝集汚泥 B をふるい上で固液分離し、汚泥を濃縮することで、濃縮汚泥 B とした。

【 0 1 1 8 】

- 汚泥 C を用いた濃縮汚泥 C

汚泥 C の試験では、ビーカーに入れた有機性汚泥 500 mL に対し、高分子凝集剤の対 T S 濃度が 1.5 質量%になるよう高分子凝集剤 C 水溶液を添加し、スパチュラで汚泥が凝集するまで攪拌し、凝集汚泥を形成させた。凝集汚泥をふるい上で固液分離し、汚泥を濃縮することで、濃縮汚泥 C とした。

【 0 1 1 9 】

(脱水試験)

[濃縮汚泥 A]

実施例 1-1、1-2、1-3、1-4 では、濃縮汚泥 A にそれぞれ、0.64 質量% (対 TS) (有機凝結剤の原液換算による) の注入量で、有機凝結剤 a、b、c、d をそれぞれ添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ A 1-1、A 1-2、A 1-3、A 1-4 の含水率を測定した。

【0120】

さらに、実施例 1-5、1-6 では、濃縮汚泥 A に対する有機凝結剤 b の添加量をそれぞれ 1.28 質量%、1.92 質量% (対 TS) (有機凝結剤の原液換算による) に変更した以外は、上記実施例 1-2 と同じ方法で脱水し、脱水ケーキ A 1-5、A 1-6 の含水率を測定した。また、実施例 1-5 における、脱水ろ液 A 1-5 の水質分析を実施した。

10

【0121】

比較試験として、各濃縮汚泥に無機凝集剤を添加した試験を、以下の試験手順で実施した。比較例 1 では、この濃縮汚泥 A に無機凝集剤と有機凝結剤のいずれも添加せず、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ a 1 の含水率を測定し、脱水ろ液 a 1 の水質分析を実施した。

【0122】

比較例 2-1、2-2、2-3 では、濃縮汚泥 A にそれぞれ、1.0 質量%、2.0 質量%、3.0 質量% (対 TS) (無機凝集剤の原液中の Fe 換算による) の無機凝集剤を添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ a 2-1、a 2-2、a 2-3 の含水率を測定し、脱水ろ液 a 2-2 の水質分析を実施した。

20

【0123】

[濃縮汚泥 B]

実施例 2-1、2-2、2-3、2-4 では、濃縮汚泥 B にそれぞれ、0.64 質量% (対 TS) (有機凝結剤の原液換算による) の注入量で、有機凝結剤 a、b、c、d をそれぞれ添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ B 2-1、B 2-2、B 2-3、B 2-4 の含水率を測定した。

【0124】

さらに、実施例 2-5、2-6 では、濃縮汚泥 B にそれぞれ 1.28 質量%、1.92 質量% (対 TS) (有機凝結剤の原液換算による) の有機凝結剤 b をそれぞれ添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ B 2-5、B 2-6 の含水率を測定した。また、実施例 2-5 における、脱水ろ液 B 2-5 の水質分析を実施した。

30

【0125】

比較例 3 では、無機凝集剤と有機凝結剤のいずれも添加していない濃縮汚泥 B を試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ b 1 の含水率を測定し、脱水ろ液 b 1 の水質分析を実施した。

【0126】

比較例 4-1、4-2、4-3 では、濃縮汚泥 B にそれぞれ、1.0 質量%、2.0 質量%、3.0 質量% (対 TS) (無機凝集剤の原液中の Fe 換算による) の無機凝集剤を添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ b 4-1、b 4-2、b 4-3 の含水率を測定し、脱水ろ液 b 4-2 の水質分析を実施した。

40

【0127】

[濃縮汚泥 C]

実施例 3-1、3-2、3-3、3-4 では、濃縮汚泥 C にそれぞれ、0.64 質量% (対 TS) (有機凝結剤の原液換算による) の注入量で、有機凝結剤 a、b、c、d をそれぞれ添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ C 3-1、C 3-2、C 3-3、C 3-4 の含水率を測定した。

【0128】

さらに、実施例 3-5、3-6 では、濃縮汚泥 C にそれぞれ 1.28 質量%、1.92 質量% (対 TS) (有機凝結剤の原液換算による) の有機凝結剤 b をそれぞれ添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ C 3-5、C 3-6 の含水率を測定

50

した。また、実施例 3 - 5 における、脱水ろ液 c 3 - 5 の水質分析を実施した。

【 0 1 2 9 】

比較例 5 では、無機凝集剤、有機凝結剤のいずれも添加していない濃縮汚泥 C を試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ c 1 の含水率を測定し、脱水ろ液 c 1 の水質分析を実施した。

【 0 1 3 0 】

比較例 6 - 1、6 - 2、6 - 3 では、濃縮汚泥 C にそれぞれ、1.0 質量%、2.0 質量%、3.0 質量%（対 T S）（無機凝集剤の原液中の F e 換算による）の無機凝集剤を添加し、試験用ベルトプレス脱水機を用いて脱水し、脱水ケーキ c 6 - 1、c 6 - 2、c 6 - 3 の含水率を測定し、脱水ろ液 c 6 - 2 の水質分析を実施した。

10

【 0 1 3 1 】

< 試験結果 >

[脱水ケーキ含水率低減効果の検討]

（実施例 1 ~ 3）

実施例 1 ~ 3 の試験結果を表 1 - 1 ~ 1 - 3 に示す。

【 0 1 3 2 】

【表 1】

表 1 - 1 : 有機凝結剤 a ~ d（汚泥 A）

実施例	濃縮汚泥	有機凝結剤	注入率 (質量%)	脱水ケーキ含水率 (質量%)
1 - 1	A	a	0.64	79.8
1 - 2	A	b	0.64	78.5
1 - 3	A	c	0.64	79.7
1 - 4	A	d	0.64	79.2

20

【 0 1 3 3 】

【表 2】

表 1 - 2 : 有機凝結剤 a ~ d（汚泥 B）

実施例	濃縮汚泥	有機凝結剤	注入率 (質量%)	脱水ケーキ含水率 (質量%)
2 - 1	B	a	0.64	75.6
2 - 2	B	b	0.64	74.2
2 - 3	B	c	0.64	75.7
2 - 4	B	d	0.64	74.7

30

【 0 1 3 4 】

【表 3】

表 1 - 3 : 有機凝結剤 a ~ d（汚泥 C）

実施例	濃縮汚泥	有機凝結剤	注入率 (質量%)	脱水ケーキ含水率 (質量%)
3 - 1	C	a	0.64	78.2
3 - 2	C	b	0.64	78.6
3 - 3	C	c	0.64	80.1
3 - 4	C	d	0.64	78.9

40

【 0 1 3 5 】

50

注入率 0.64 質量% の条件で有機凝結剤 a ~ d を比較したところ、有機凝結剤 b は汚泥 A、B に対して脱水効果が最も高く、汚泥 C に対しても、最も含水率の低い実施例 3 - 1 との差が 0.4 質量% と僅差であった。従って、ポリアミン系、高カチオン度の有機凝結剤を使用することで、高い脱水効果が得られることが確認された。

【 0 1 3 6 】

(比較例 1、2 及び実施例 1 - 2、1 - 5、1 - 6)

比較例 1 ~ 6、及び実施例 1 - 2、1 - 5、1 - 6、実施例 2 - 2、2 - 5、2 - 6、実施例 3 - 2、3 - 5、3 - 6 の試験結果を表 2 - 1 ~ 2 - 3 に示す。実施例との比較のため、下記表中には実施例 1 - 2、1 - 5、1 - 6 の結果も併せて記載した。

【 0 1 3 7 】

【表 4】

表 2 - 1 : 有機凝結剤 (無機凝集剤) の注入率と含水率

濃縮汚泥 A	有機凝結剤/ 無機凝集剤	注入率 (質量%)	脱水ケーキ含水率 (質量%)
比較例 1	なし	0.0	81.1
実施例 1 - 2	有機凝結剤 b	0.64	78.5
実施例 1 - 5	有機凝結剤 b	1.28	78.3
実施例 1 - 6	有機凝結剤 b	1.92	79.9
比較例 2 - 1	無機凝集剤	1.0	77.9
比較例 2 - 2	無機凝集剤	2.0	77.5
比較例 2 - 3	無機凝集剤	3.0	76.9

【 0 1 3 8 】

【表 5】

表 2 - 2 : 有機凝結剤 (無機凝集剤) の注入率と含水率

濃縮汚泥 B	有機凝結剤/ 無機凝集剤	注入率 (質量%)	脱水ケーキ含水率 (質量%)
比較例 3	なし	0.0	77.9
実施例 2 - 2	有機凝結剤 b	0.64	74.2
実施例 2 - 5	有機凝結剤 b	1.28	74.7
実施例 2 - 6	有機凝結剤 b	1.92	73.8
比較例 4 - 1	無機凝集剤	1.0	73.7
比較例 4 - 2	無機凝集剤	2.0	74.4
比較例 4 - 3	無機凝集剤	3.0	73.0

【 0 1 3 9 】

【表 6】

表 2-3：有機凝結剤（無機凝集剤）の注入率と含水率

濃縮汚泥 C	有機凝結剤/ 無機凝集剤	注入率 (質量%)	脱水ケーキ含水率 (質量%)
比較例 5	なし	0.0	79.8
実施例 3-2	有機凝結剤 b	0.64	78.6
実施例 3-5	有機凝結剤 b	1.28	76.6
実施例 3-6	有機凝結剤 b	1.92	77.0
比較例 6-1	無機凝集剤	1.0	75.9
比較例 6-2	無機凝集剤	2.0	72.8
比較例 6-3	無機凝集剤	3.0	71.7

10

【0140】

上記表から明らかなように、有機凝結剤と無機凝集剤のいずれも添加しない比較例 1、3、5 は、同じ汚泥 A、B、C に有機凝結剤又は無機凝集剤を添加した場合と比較して、脱水ケーキの含水率が最も高く、脱水効果が低いことが確認された。

【0141】

比較例 1、3、5 と比較すると、有機凝結剤又は無機凝集剤を使用した場合、含水率が 2.8 ~ 3.2 質量% 程度低減しており、有機凝結剤と無機凝集剤とを比較すると、濃縮汚泥 A、B に対しては、有機凝結剤の含水率低減効果は無機凝集剤と同等か、若干劣る程度 (0.3 ~ 0.8 質量%) であり、本発明の有機凝結剤を高分子凝集剤の後に添加することで、脱水ケーキ含水率を低減させる効果が得られることが確認された。

20

【0142】

< 石膏スケール生成抑制効果の検討 >

下記表 3 の分析項目について、脱水ろ液の水質分析結果を行った。

【0143】

分析項目のうち、pH、M-アルカリ度、SS、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の測定方法は下水試験法に準拠した。また、電気伝導率、の測定方法は JIS K 0102 に準拠した。

30

【0144】

具体的には、pH はガラス電極法により、採取した脱水ろ液に対して実施した。M-アルカリ度はアルカリ度 [pH 4.8] (総アルカリ度又は M-アルカリ度) の測定方法により測定した。SS は脱水ろ液を孔径 1 μm ガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、ろ過後のろ紙を 105 で 2 時間加熱し、放冷した後の重量秤量結果より、算出した。 $\text{PO}_4\text{-P}$ は前記吸引ろ過後の脱水ろ液に対し、モリブデン青 (アスコルビン酸還元) 吸光光度法により測定した。電気伝導率は分析装置 METTLER TOLEDO MC226 (METTLER TOLEDO 社、スイス) により、測定した。

【0145】

S-Ca (溶解性カルシウム濃度) と SO_4^{2-} (硫酸イオン濃度) は、測定用試料として脱水ろ液を用いた以外は、汚泥 A ~ C に関する測定方法と同じ条件でそれぞれ測定した。各分析項目の測定温度は 18 である。

40

【0146】

各分析項目の測定結果を表 3-1 に示す。

【0147】

【表 7】

表 3-1 : 脱水ろ液の水質分析結果

	分類	比較例 1	実施例 1-5	比較例 2-2	比較例 3	実施例 2-5	比較例 4-2	比較例 5	実施例 3-5	比較例 6-2
		濃縮汚泥 A			b1	濃縮汚泥 B			濃縮汚泥 C	
	汚泥	a1	A1-5	a2-2		B2-5	b4-2	c1	C3-5	c6-2
pH	脱水ろ液	7.5	7.9	4.1	8.0	7.8	4.8	7.4	7.5	5.1
	(-)									
電気伝導率	(mS/cm)	1.5	1.7	3.7	3.4	3.5	6.9	6.7	6.6	8.3
M-アルカリ度	(mg-CaCO ₃ /L)	231	240	測定 範囲外	860	770	測定 範囲外	1,593	1,500	350
SS	(mg/L)	37	未測定	未測定	140	未測定	未測定	67	未測定	未測定
PO ₄ -P	(mg/L)	0.4	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	81.3	68.8	<0.1
	(mg/L)	58.4	75.2	449	17.6	25.6	250	50.1	55.2	298
S-Ca	(mol/L)	1.5×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	4.4×10 ⁻⁴	6.4×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	1.4×10 ⁻³	7.5×10 ⁻³
	(mg/L)	101	101	2,575	3.3	5.4	3,755	3.4	3.3	2,826
	(mol/L)	1.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	2.7×10 ⁻²	3.4×10 ⁻⁵	5.6×10 ⁻⁵	3.9×10 ⁻²	3.5×10 ⁻⁵	3.4×10 ⁻⁵	2.9×10 ⁻²
[Ca ²⁺][SO ₄ ²⁻] (イオン積 b)	(mol ² /L ²)	1.7×10 ⁻⁶	2.1×10 ⁻⁶	3.0×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁸	3.6×10 ⁻⁸	2.5×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻⁸	4.8×10 ⁻⁸	2.2×10 ⁻⁴
飽和溶解度積 a と イオン積 b の比較	(-)	a>b	a>b	a<b	a>b	a>b	a<b	a>b	a>b	a<b

飽和溶解度積 a: CaSO₄ の飽和溶解度積、K_{sp}=6.1×10⁻⁵ mol²/L² (18℃)

石膏の溶液中での平衡および溶解度積は以下の式で表される。

$$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

【0149】

従って、 Ca^{2+} と SO_4^{2-} のイオン積が飽和溶解度積 K_{sp} より高い値であれば、石膏スケールが固形物として析出しやすくなることになる。

【0150】

比較例 1、3、5（高分子凝集剤のみ使用時）と実施例 1-5、2-5、3-5（有機凝結剤使用時）を比較すると、上記含水率低減効果には差があるものの、表 3 の脱水ろ液の分析項目結果に顕著な差は確認されなかった。具体的には、いずれも溶解性カルシウム濃度の増加量は 5.1 ~ 17.8 mg/L、硫酸イオン濃度の増加量は 0 ~ 2.1 mg/L であった。

10

【0151】

しかし、無機凝集剤を使用した比較例 2-2、4-2、6-2 の脱水ろ液については、pH の低下、M-アルカリ度の低下がみられ、特に S-Ca と SO_4^{2-} の大幅な増加（S-Ca : 5 ~ 10 倍、 SO_4^{2-} : 26 ~ 857 倍）が確認された。

【0152】

また、有機凝結剤を使用した実施例の pH は 7.5 ~ 7.9 であり、高分子凝集剤のみを使用した場合と比較して pH 変化量が 0.1 ~ 0.4 にすぎなかったのに対し、無機凝集剤を使用した比較例の pH は 4.1 ~ 5.1 であり、高分子凝集剤のみを使用した場合と比較して pH 変化量が 2.3 ~ 3.2 もあった。

20

【0153】

有機凝結剤を使用した実施例では、上記測定値 S-Ca、 SO_4^{2-} から算出されるイオン積 b はいずれのろ液においても飽和溶解度積 a より低い値であり、理論的に石膏スケールは析出しないと考えられる。

【0154】

他方、無機凝集剤を使用した比較例では、イオン積 b がいずれも飽和溶解度積 a よりも高く、石膏スケールが析出すると考えられる。

【0155】

以上の結果より、有機凝結剤を使用した場合には、石膏スケール生成成分を低減でき、石膏スケール生成抑制効果を発揮することが確認された。また、無機凝集剤は鉄やアルミニウムなどの金属類を含むのに対し、有機凝結剤は金属類の濃度が極めて低いため、脱水ケーキを焼却した時にフェライトやアルミネートなどのクリンカの生成が抑制される上、リン酸が難溶性塩（ FePO_4 、 AlPO_4 ）となって除去されることもないので、脱水ケーキを堆肥として好適に再利用することもできる。

30

【符号の説明】

【0156】

1 a、1 b : 処理装置

4 : 汚泥供給手段

5 a、5 b : 凝集剤供給手段

40

6 : 濃縮手段

7 a、7 b : 凝結剤供給手段

9 a、9 b : 脱水手段

11 : 凝集槽

15 : 混和槽

17 : 貯留槽

21、22、23 : 供給配管

44 : 排出口

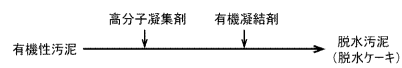
45 : 外胴ボウル（回転ボウル）

46 : スクリュー羽根

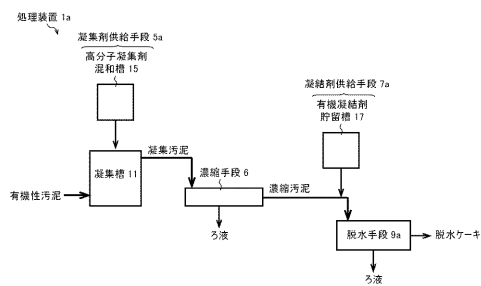
50

- 47：内胴スクリー
 48：ケーシング
 49a、49b：供給口

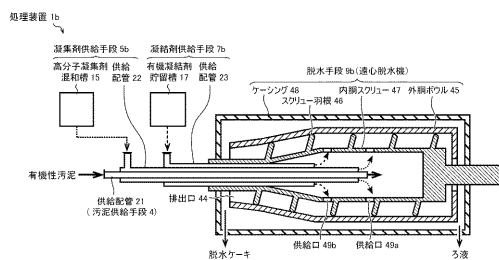
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

審査官 高橋 成典

- (56)参考文献 特開昭58-081498(JP,A)
特開昭58-223500(JP,A)
特開2000-225400(JP,A)
特開2015-057288(JP,A)
特開平01-189358(JP,A)
特開平09-066299(JP,A)
特開昭60-166100(JP,A)
特開昭60-41600(JP,A)
特開平6-344000(JP,A)
特開2000-51900(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F	1 1 / 0 0	-	1 1 / 2 0
	1 / 5 2	-	1 / 5 6
B 0 1 D	2 1 / 0 1		
B 0 4 B	1 / 0 0	-	1 5 / 1 2