

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4977317号
(P4977317)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl.

F 1

CO2F	1/04	(2006.01)	CO2F	1/04	Z
CO2F	1/26	(2006.01)	CO2F	1/26	A
CO2F	1/20	(2006.01)	CO2F	1/20	A
CO2F	3/08	(2006.01)	CO2F	3/08	A
CO2F	3/12	(2006.01)	CO2F	3/08	B

請求項の数 21 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-513183 (P2004-513183)
(86) (22) 出願日	平成15年6月18日 (2003.6.18)
(65) 公表番号	特表2005-534468 (P2005-534468A)
(43) 公表日	平成17年11月17日 (2005.11.17)
(86) 國際出願番号	PCT/ZA2003/000080
(87) 國際公開番号	W02003/106346
(87) 國際公開日	平成15年12月24日 (2003.12.24)
審査請求日	平成18年6月1日 (2006.6.1)
(31) 優先権主張番号	60/390,689
(32) 優先日	平成14年6月18日 (2002.6.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	2002/4849
(32) 優先日	平成14年6月18日 (2002.6.18)
(33) 優先権主張国	南アフリカ(ZA)

(73) 特許権者	505026158 サアソール テクノロジー (ピー ティ ワイ) エルティーディー 南アフリカ共和国 2196 ヨハネスブル グ ローゼバンク スターディ アベニ ュー 1
(74) 代理人	100118315 弁理士 黒田 博道
(74) 代理人	100120488 弁理士 北口 智英
(72) 発明者	ダンカートコーラ ルイス パブロ フィ デル 南アフリカ共和国 1947 ヴァールパー ク ロンバード ストリート 20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フィッシャー・トロプシュ法によって誘導された水を浄化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィッシャー・トロプシュ反応水から、COD 20 ~ 500 mg/l、pH 6.0 ~ 9.0、懸濁固体分含量 250 mg/l 未満及び総溶解固体分含量 600 mg/l 未満の水流である精製水を製造する方法であって、該方法は少なくとも、

a) 一次水濃縮流を產生するために、前記フィッシャー・トロプシュ反応水から少なくとも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた、蒸留、液体溶剤を使用する溶剤抽出、及び液化ガス類を使用する溶剤抽出からなる群から選ばれる平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と、

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を冷却塔中で蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

c) 前記二次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む最終処理段階と、
の各段階を含むことを特徴とする。

【請求項 2】

フィッシャー・トロプシュ反応水から、COD 20 ~ 500 mg/l、pH 6.0 ~ 9.0、懸濁固体分含量 250 mg/l 未満及び総溶解固体分含量 600 mg/l 未満の水流である精製水を製造する方法であって、該方法は少なくとも、

a) 一次水濃縮流を產生するために、前記フィッシャー・トロプシュ反応水から少なく

10

20

とも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた、蒸留、液体溶剤を使用する溶剤抽出、及び液化ガス類を使用する溶剤抽出からなる群から選ばれる平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と、

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を冷却塔中で蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

c) 三次水濃縮流を產生するために、前記二次水濃縮流から少なくとも溶存有機炭素分画を除去する生物学的処理過程を含む第三の処理段階と、

d) 前記三次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む第四の処理段階と、
の各段階を含むことを特徴とする。

【請求項3】

前記非酸性の酸素含有炭化水素は、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトン、メチルプロピルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、及びヘプタノールを含む群から選択されるものとした請求項1又は請求項2記載の方法。

【請求項4】

前記溶存有機炭素をアルデヒド類、ケトン類、アルコール類及び有機酸類を含む群から選択されるものとした請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記第一の処理段階は、極めて低沸点の化合物及び溶存気体類を前記フィッシャー・トロプシュ反応水から除去するための、該フィッシャー・トロプシュ反応水からの脱気処理を、該第一の処理段階でのその後の処理の前に含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの一項に記載の方法。

【請求項6】

前記b)の段階における蒸発は、冷却塔において、その中の環境温度及び圧力の下で行われることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかの一項に記載の方法。

【請求項7】

前記b)の段階における蒸発は、前記一次水濃縮流を蒸発冷却塔への補給水として用いることで行われることを特徴とする前記請求項1乃至6のいずれかの一項に記載の方法。

【請求項8】

前記蒸発冷却塔を機械式の通風冷却塔、自然通風冷却塔、及び強制通風冷却塔のいずれかから選択するものとする請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記処理段階c)の生物学的処理を好気性処理法とする請求項2に記載の方法。

【請求項10】

前記好気性処理法に用いられる技術を活性スラッジ処理、生物学的通気フィルタ、細流フィルタ、回転式生物学的接触器、高速コンパクト反応器、膜バイオ・リアクター及び流動床反応器のうちから選択するものとする請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記第四の処理段階を生物学的処理中に発生した三次水濃縮流から懸濁固形分を除去するものとする請求項2に記載の方法。

【請求項12】

フィッシャー・トロプシュ反応水から、COD 50 mg/l 未満、pH 6.0 ~ 9.0、懸濁固形分含量 50 mg/l 未満及び総溶解固形分含量 100 mg/l 未満の水流である高度精製水を製造する方法であって、該方法は少なくとも、

a) 一次水濃縮流を产生するために、前記フィッシャー・トロプシュ反応水から少なくとも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた、蒸留、液体溶剤を使用する溶剤抽出、及び液化ガス類を使用する溶剤抽出からなる群から選ばれる平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と、

10

20

30

40

50

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を冷却塔中で蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

c) 三次水濃縮流を產生するために、前記二次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む第三の処理段階と、

d) 前記三次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも溶解塩の一部を除去するためのイオン交換、逆浸透、ナノ濾過、及び化学的沈殿法の中から選択した一種又は二種以上の方
方法及び少なくとも有機成分の一部を除去するための化学的酸化作用、紫外線発生フリーラジカル類、吸着及び／又は吸收過程から選択した一種あるいは数種の方法による、溶解塩・有機成分除去過程を含む最終処理段階と、

の各段階を含むことを特徴とする。

10

【請求項13】

フィッシャー・トロプシュ反応水から、COD 50 mg/l 未満、pH 6.0 ~ 9.0
、懸濁固体分含量 50 mg/l 未満及び総溶解固体分含量 100 mg/l 未満の水流である高度精製水を製造する方法であって、該方法は少なくとも、

a) 一次水濃縮流を產生するために、前記フィッシャー・トロプシュ反応水から少なくとも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた、蒸留、液体溶剤を使用する溶剤抽出、及び液化ガス類を使用する溶剤抽出からなる群から選ばれる平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と、

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を冷却塔中で蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

20

c) 三次水濃縮流を產生するために、前記二次水濃縮流から少なくとも溶存有機炭素分画を除去する生物学的処理過程を含む第三の処理段階と、

d) 四次水濃縮流を產生するために、前記三次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む第四の処理段階と、

e) 前記四次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも溶解塩の一部を除去するためのイオン交換、逆浸透、ナノ濾過、及び化学的沈殿法の中から選択した一種又は二種以上の方
方法及び少なくとも有機成分の一部を除去するための化学的酸化作用、紫外線発生フリーラジカル類、吸着及び／又は吸收過程から選択した一種あるいは数種の方法による、溶解塩・有機成分除去過程を含む最終処理段階と、

30

の各段階を含むことを特徴とする。

【請求項14】

前記非酸性の酸素含有炭化水素をアルデヒド類、ケトン類、アルコール類及び有機酸類の内から選択する請求項12又は13に記載の方法。

【請求項15】

前記第一の処理段階は、極めて低沸点の化合物及び溶存気体類を前記フィッシャー・トロプシュ反応水から除去するための、該反応水からの脱気処理を、該一次処理段階でのその後の処理の前に含むことを特徴とする請求項12乃至14のいずれかの一項に記載の方法。

40

【請求項16】

前記b) の段階における蒸発は、冷却塔において、その中の環境温度及び圧力の下で行われることを特徴とする請求項12乃至15のいずれかの一項に記載の方法。

【請求項17】

前記蒸発冷却塔を機械式の通風冷却塔、自然通風冷却塔、及び強制通風冷却塔のいずれかから選択するものとする請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記段階c) の生物学的処理を好気性処理法とする請求項13に記載の方法。

【請求項19】

前記好気性処理法に用いられる技術を活性スラッジ処理、生物学的通気フィルタ、細流

50

フィルタ、回転式生物学的接触器、高速コンパクト反応器、膜バイオ・リアクター及び流動床反応器のうちから選択するようにした請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記第四の処理段階を生物学的処理中に生じた三次水濃縮流から懸濁固体分を除去するものとする請求項13に記載の方法。

【請求項21】

前記吸着及び/又は吸収過程が活性炭素処理を行うことと有機物除去樹脂を使用するとの一方の処理又は双方の処理を含むものとする請求項12又は13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

この発明は各種の炭素質の物質が供給原料に用いられるフィッシャー・トロプシュー合成によって產生された水を浄化する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

天然ガスや石炭などの炭素質の供給原料から水を精製する方法であって、炭化水素も產生されるという方法を出願人は承知している。

【0003】

そのような方法の一つがフィッシャー・トロプシュー法であって、その最大の產生物は水であり、オレフィン類、パラフィン類、ワックス類を含む炭化水素及びその酸素含有物の產生はそれよりも少量である。この方法については、たとえば、マーク・ドライ著「フィッシャー・トロプシュー法の技術」(Catal.Rev.Sci.Eng., 23巻(1,2合併号), pp.265-278)など多くの文献が存在する。

20

【0004】

フィッシャー・トロプシュー法によって得られる生成物は、さらに、たとえば、水素化法によって、合成原油、オレフィン類、溶剤類、潤滑油、工業用オイル、薬用オイル、ロウ状炭化水素類、窒素及び酸素含有化合物、モーター用のガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料、及び灯油等に加工することができる。この潤滑油には自動車用、ジェット用、タービン用、金属工作用のオイルが含まれる。工業用オイルには掘削流体、農業用油、熱伝導流体が含まれている。

30

【0005】

炭素質の原油が見出される地域においては、水の供給は極めて少なく、極めて高価な資源といえる。また、天然水を得るためにフィッシャー・トロプシュー法を利用し、それによって生じた汚染された水を処分することは、これを阻止しないと環境問題となるので、阻止しなければならない。したがって、炭素質の供給原料を利用して使用することのできる水を製造し、回収することが考慮されている。

【0006】

炭素質の供給原料は、一般的に石炭と天然ガスを含んでいて、これらはフィッシャー・トロプシュー合成中に炭化水素と水と二酸化炭素に転換される。当然、たとえば、海洋中に見出されるメタン水和物のような他の炭素質の供給原料も使用することができる。

40

【0007】

本発明によれば、フィッシャー・トロプシュー法を利用して產生された水を精製する前に、フィッシャー・トロプシュー産成物から水濃縮流を分離する目的で予備分離処理に供することを特徴とする。

【0008】

予備分離行程はフィッシャー・トロプシュー反応器からのガス状の生成物を凝縮することと、これを独特な三段階の分離器によって分離させることからなっている。この分離器から排出される三種類の流れは、排ガス、主としてC₅乃至C₂₀の範囲の炭化水素を含む炭化水素凝縮物並びに非酸性の化学物質類、水、酸類及び懸濁炭化水素類を含有する反応水流である。

50

【0009】

次いで、この反応水流はコアレッサーで炭化水素懸濁液と水濃縮流とに分けられる。

【0010】

このコアレッサーは反応水流から炭化水素を10 ppm乃至1000 ppm、主として50 ppmの濃度にまで除去することができる。

【0011】

このようにして得られた水濃縮流は、この発明による方法の供給材料となり、本明細書中では「フィッシャー・トロプシュ反応水」との用語で表示する。

【0012】

この水濃縮流又は反応水の組成はフィッシャー・トロプシュ反応器に用いられる触媒金属と反応条件（たとえば温度、圧力）とに大きく左右される。フィッシャー・トロプシュ反応水は、脂肪族、芳香族及び環状アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、及び酸類を含む酸素含有炭化水素を含有する可能性があり、さらにより少量の脂肪族、芳香族及び環状炭化水素、たとえばオレフィン類及びパラフィン類を含有する可能性がある。 10

【0013】

フィッシャー・トロプシュ反応水には、またフィッシャー・トロプシュ反応器からの金属を含む無機化合物をごく少量含有している可能性があり、同様に、供給材料から発生する窒素及びイオウを含有する物質が含まれている可能性がある。

【0014】

フィッシャー・トロプシュ反応水の品質に関して、使用したフィッシャー・トロプシュ合成の形式の影響を、3種類の相違する合成操作モードによって得られたフィッシャー・トロプシュ反応水の代表的な有機分析で（表1）に示す。すなわち、 20

- ・低温フィッシャー・トロプシュ LTFT コバルト又は鉄触媒
- ・高温フィッシャー・トロプシュ HTFT 鉄触媒

【0015】

【表1】

異なるフィッシャー・トロプシュ合成操作モードから得られたフィッシャー・トロプシュ反応水の代表的な有機組成

成分(質量%)	LTFT(コバルト触媒)	LTFT(鉄触媒)	HTFT(鉄触媒)
水	98.89	95.70	94.11
非酸性酸素含有炭化水素	1.00	3.57	4.47
酸性酸素含有炭化水素	0.09	0.71	1.41
その他の炭化水素	0.02	0.02	0.02
無機成分	<0.005	<0.005	<0.005

20

30

40

【0016】

それぞれ出所が異なる（表1）フィッシャー・トロプシュ反応水の分析で、これらの水、特にHT フィッシャー・トロプシュ反応水は比較的高濃度の有機化合物類を含有しており、これらの水をさらに処理して好ましくない成分を除去することなしに直接に利用したり、又は廃棄したりすることが一般的には適切でないことは明白である。フィッシャー・トロプシュ反応水の処理の度合は、専らその用途の如何に依存し、ボイラーヘの給水用の水から環境に廃棄することのできるよう部分的に処理された水まで広範囲の品質の水を产生することができる。

【0017】

50

フィッシャー・トロプシュ反応水を雨水と同様に別個の特有の処理排水と共にあわせて処理することも可能である。

【0018】

この発明に記載された水質浄化法は、極く僅か改造を加えれば、フィッシャー・トロプシュー合成法に使用した触媒と類似した金属触媒を使用して一般的な合成ガス変換処理によって発生した水流を処理するのにも応用することができる。

【発明の開示】

【0019】

この発明の第一の形態は、フィッシャー・トロプシュー反応水から精製された水を製造する方法を提供するものであって、この方法は、少なくとも、

10

a) 一次水濃縮流を產生するために、前記フィッシャー・トロプシュー反応水から少なくとも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と、

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

c) 前記二次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む最終処理段階と、

の各段階を含む。

【0020】

この発明の第二の形態は、フィッシャー・トロプシュー反応水から精製された水を製造する方法を提供するものであって、この方法は、少なくとも、

20

a) 一次水濃縮流を產生するために前記フィッシャー・トロプシュー反応水から少なくとも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

c) 三次水濃縮流を產生するために、前記二次水濃縮流から少なくとも溶存有機炭素分画を除去する生物学的処理過程を含む第三の処理段階と、

d) 前記三次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む第四の処理段階と、

30

の各段階を含む。

【0021】

「精製された水」との用語は、CODが20乃至500mg/lで、pHが6.0乃至9.0で、懸濁固形分含量が250mg/l未満で、総溶解固形分含量が600mg/l未満の水を意味するものとする。

【0022】

非酸性酸素含有炭化水素類は、通常、アルコール類、ケトン類及びアルデヒド類の中から選択されるが、さらに詳細に述べれば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、メチル-プロピル-ケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、及びヘプタノールの中から選択する。

40

【0023】

多くの平衡段階式分離過程が第一の処理段階で用いられるのに適している。このような過程には、通常の液体溶媒又は液化ガスを用いた溶剤抽出のみならず、精錬及び石油化学産業において用いられている通常の蒸留過程が含まれる。

【0024】

その第一の処理段階で蒸留を行うと、フィッシャー・トロプシュー反応水中に含有されている非酸性酸素含有炭化水素類の大部分が除去され、主としてモノカルボキシル酸類(たとえば、酢酸、プロピオン酸)及び、時には微量の非酸化合物が残る。有機酸が存在するので、一次水濃縮流はフィッシャー・トロプシュー酸性水として知られている。

50

【0025】

蒸留による塔頂留出物は回収することができ、製品として加工されて、燃料あるいはエネルギー源として利用することができる。

【0026】

フィッシャー・トロプシュ反応水からごく低沸点の化合物や溶存ガスを除去する目的で、第一の処理段階に反応水からの脱気過程を含めることとしてその後にさらなる処理過程に供することとしてもよい。

【0027】

概して、HTFT鉄触媒過程によって生ずるフィッシャー・トロプシュ反応水は、第一の処理を経た後のフィッシャー・トロプシュ酸性水の中に残存する有機酸類が比較的高濃度(>1質量%)であるがために応用範囲が限られているので、この水をさらに処理する必要がある。これとは対照的に、コバルトをベースとしたLTFT過程によって得たフィッシャー・トロプシュ反応水は第一の処理を経た後の有機酸類の濃度が有意に低い(<0.1質量%)ので、中和させた後であれば、充分に希釈することができ、かつ、排出基準が許せば環境に放出することができる。一次水濃縮流は処理水としての用途が制約されている。

10

【0028】

段階b)における蒸発は冷却塔の環境温度と圧力で生じ得る。

【0029】

冷却塔での蒸発中に、一次水濃縮流の中に含まれている溶融有機成分の少なくとも一部が微生物類の作用によって減少する。その、全部又は一部が除かれる成分には酸性酸素含有炭化水素とメタノールとが含まれている。

20

【0030】

冷却水として一次水濃縮流が使用されることによって、冷却塔におけるエアレーションによって酸素が豊富になり、これが一次水濃縮流の中に入り込んでいる有機成分を食物源として利用する微生物類の成長を活発化させる。

【0031】

この蒸発は、蒸発冷却塔への補給水として一次水濃縮流を利用することを含んでもよい。この蒸発冷却塔は、機械式通風冷却塔、自然通風冷却塔、及び強制通風冷却塔等のうちから選択する。

30

【0032】

冷却水として一次水濃縮流を使用するときには、冷却に用いられる装置を通過するその水の直線流速は、懸濁固体分がその装置に沈積しないよう十分な高速度としなければならない。

【0033】

この水に触れる金属及び/又はコンクリートの表面の腐食を阻止するために、苛性ソーダなどのアルカリを加えて一次水濃縮流のpHを調整しなければならない。

【0034】

一次水濃縮流を冷却水として使用する以前に、たとえば、汚損、腐食及びスケーリングなどの好ましくない作用を阻止するため一種若しくは数種の適当な添加物を添加してもよい。

40

【0035】

好気性処理を二次水濃縮流の生物学的処理に含ませることもできる。

【0036】

好気性処理法は通常の家庭の廃水及び産業廃水の処理と同様である。

【0037】

好気性処理は、炭素含有有機成分の微生物学的分解を促進するために、窒素(たとえば、尿素、アンモニア若しくはアンモニウム塩)又はリン(たとえばリン酸塩)を含む化合物の形の栄養素を加えることを含むこととしてもよい。さらに、石灰、苛性ソーダ灰分などのアルカリ化合物を用いるpH制御が微生物の性能を最適にするのに求められる。

50

【0038】

二次水濃縮流の好気性処理には広範囲の技術を用いることができる。この種の技術は活性化スラッジ処理、高速コンパクト反応器、生物学的通気フィルタ、細流フィルタ、回転式生物学的接触器、膜バイオ・リアクター及び流体床反応器から選択することができる。シングルセルプロテイン（SCP）の好気的産生も成功裡に開発されている。

【0039】

水濃縮流又は三次水濃縮流の他に、好気性処理によると、通常、副産物として二酸化炭素とスラッジとを生ずる。二酸化炭素は周囲に放出することができる。スラッジの方は焼却して、埋め立て、肥料、土壤改善剤、あるいはSCPの供給源として用いることができる。

10

【0040】

第四の処理段階は生物学的処理中に生じた三次水濃縮流から懸濁固体分を除くことを目的とするものである。

【0041】

懸濁固体分の除去には、次のような方法、すなわち、砂による濾過法、薄膜分離法（たとえば、マイクロ濾過法又は限外濾過法）、沈殿物の沈降法、（凝集剤を使用若しくは使用することなく行う）溶解されている空気の浮揚法、及び遠心分離法がある。

【0042】

地方における排出基準又は意図する用途に応じて、第四の処理に必要なレベル及び形式が要求される。

20

【0043】

前述の方法によって生成された精製された水の用途には、冷却水、灌漑用水、あるいは一般的な処理用水などが含まれる。

【0044】

精製された水は概ね次表の通りの性質である。

【0045】

【表2】

性質		
化学的酸素要求量（COD）	mg/l	20-500
pH		6.0-9.0
総溶解固体分（TDS）	mg/l	<600
懸濁固体分（SS）	mg/l	<250

30

【0046】

この発明の第三の形態は、フィッシャー・トロプシュ反応水から高度に精製された水を製造する方法を提供するものであって、この方法は、少なくとも、

40

a) 一次水濃縮流を產生するために、前記フィッシャー・トロプシュ反応水から少なくとも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と、

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

c) 三次水濃縮流を產生するために、前記二次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む第三の処理段階と、

d) 前記三次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも溶解塩及び有機成分の一部を除去するための、溶解塩・有機成分除去過程を含む第四の処理段階と、
の各段階を含む。

50

【0047】

この発明の第四の形態は、フィッシャー・トロプシュ反応水から高度に精製された水を製造する方法を提供するものであって、この方法は、少なくとも、

a) 一次水濃縮流を產生するために、前記フィッシャー・トロプシュ反応水から少なくとも非酸性の酸素含有炭化水素分画を除去する段階を少なくとも一段階備えた平衡段階式分離過程を含む第一の処理段階と、

b) 二次水濃縮流を產生するために、前記一次水濃縮流の少なくとも一部を蒸発させてその非蒸発部分中の有機成分分画総量を減少させる過程を含む第二の処理段階と、

c) 三次水濃縮流を產生するために、前記二次水濃縮流から少なくとも溶存有機炭素分画を除去する生物学的処理を含む第三の処理段階と、

d) 四次水濃縮流を產生するために、前記三次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも固体成分の一部を除去する固液分離過程を含む第四の処理段階と、

e) 前記四次水濃縮流の少なくとも一部から少なくとも溶解塩及び有機成分の一部を除去するための、溶融塩・有機成分除去過程を含む最終処理段階と、
の各段階を含む。

【0048】

「高度に精製された水」との用語は、50mg/lのCODで、pHが6.0乃至9.0であり、懸濁固形分含量が50mg/l未満で総溶解固形分含量が100mg/l未満である水を意味するものとする。

【0049】

非酸性酸素含有炭化水素類は、通常、アルデヒド類、ケトン類及びアルコール類の中から選択されるが、さらに詳細に述べれば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、メチル-プロピル-ケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、及びヘプタノールの中から選択する。

【0050】

多くの平衡段階式分離過程が第一の処理段階で用いられるのに適している。このような過程には、通常の液体溶剤又は液化ガスを用いた溶剤抽出のみならず、精製及び石油化学産業において用いられている通常の蒸留過程が含まれる。

【0051】

その第一の処理段階で蒸留を行うと、フィッシャー・トロプシュ反応水中に含有されている非酸性酸素含有炭化水素類の大部分が除去され、主としてモノカルボキシル酸類（たとえば、酢酸、プロピオン酸）及び、時には微量の非酸化合物が残る。有機酸が存在するので、一次水濃縮流はフィッシャー・トロプシュ酸性水として知られている。

【0052】

蒸留による塔頂留出物は回収することができ、製品として加工されて、燃料あるいはエネルギー源として利用することができる。

【0053】

フィッシャー・トロプシュ反応水からごく低沸点の化合物や溶存ガスを除去する目的で、第一の処理段階に反応水からの脱気過程を含めることとしてその後にさらなる処理過程に供することとしてもよい。

【0054】

概して、HTFT鉄触媒過程によって生ずるフィッシャー・トロプシュ反応水は、第一の処理を経た後のフィッシャー・トロプシュ酸性水の中に残存する有機酸類が比較的高濃度(>1質量%)であるがために応用範囲が限られているので、この水をさらに処理する必要がある。これとは対照的に、コバルトをベースとしたLTFT過程によって得たフィッシャー・トロプシュ反応水は第一の処理を経た後の有機酸類の濃度が有意に低い(<0.1質量%)ので、中和させた後であれば、充分に希釈することができ、かつ、排出基準が許せば環境に放散することができる。一次水濃縮流は処理水としての用途が制約されている。

10

20

30

40

50

【0055】

段階b)における蒸発は冷却塔の環境温度と圧力で生じ得る。

【0056】

冷却塔での蒸発中に、一次水濃縮流の中に含まれている溶融有機成分の少なくとも一部が微生物類の作用によって減少する。その、全部又は一部が除かれる成分には産生酸素含有炭化水素とメタノールとが含まれている。

【0057】

冷却水として一次水濃縮流が使用されることによって、冷却塔におけるエアレーションによって酸素が多量になり、これが一次水濃縮流の中にとけ込んでいる有機成分を食物源として利用する微生物類の成長を活発化させる。

10

【0058】

この蒸発は、蒸発冷却塔への補給水として一次水濃縮流を利用することを含んでもよい。この蒸発冷却塔は、機械式通風冷却塔、自然通風冷却塔、及び強制通風冷却塔のうちから選択する。

【0059】

冷却水として一次水濃縮流を使用するときには、冷却過程に用いられる装置を通過するその水の直線流速は、懸濁固形分がその装置に沈積しないよう十分な高速度としなければならない。

【0060】

この水に触れる金属及び/又はコンクリートの表面の腐食を阻止するために、苛性ソーダなどのアルカリを加えて一次水濃縮流のpHを調整しなければならない。

20

【0061】

一次水濃縮流を冷却水として使用する以前に、たとえば、汚損、腐食及びスケーリングなどの好ましくない作用を阻止するため一種若しくは数種の適当な添加物を添加してもよい。

【0062】

好気性処理を二次水濃縮流の生物学的処理に含ませることもできる。

【0063】

好気性処理法は通常の家庭の廃水及び産業廃水の処理と同様である。

【0064】

好気性処理は、炭素含有有機成分の微生物学的分解を促進するために、窒素(たとえば、尿素、アンモニア若しくはアンモニウム塩)又はリン(たとえばリン酸塩)を含む化合物の形の栄養素を加えることを含むこととしてもよい。さらに、石灰、苛性ソーダ灰分などのアルカリ化合物を用いるpH制御が微生物の性能を最適にするのに求められる。

30

【0065】

二次水濃縮流の好気性処理には広範囲の技術を用いることができる。この種の技術は活性化スラッジ処理、高速コンパクト反応器、生物学的通気フィルタ、細流フィルタ、回転式生物学的接触器、膜バイオ・リアクター及び流動床反応器から選択することができる。シングルセルプロテイン(SCP)の好気的產生も成功裡に開発されている。

【0066】

水濃縮流又は三次水濃縮流の他に、好気性処理によると、通常、副産物として二酸化炭素とスラッジとを生ずる。二酸化炭素は周囲に放出することができる。スラッジの方は焼却して埋め立て、肥料、土壤改善剤、あるいはSCPの供給源として用いることができる。

40

【0067】

第四の処理段階は生物学的処理中に生じた水濃縮流から懸濁固形分を除くことを目的とするものである。

【0068】

懸濁固形分の除去には、次のような方法、すなわち、砂による濾過法、薄膜分離法(たとえば、マイクロ濾過法又は限外濾過法)、沈殿物の沈降法、(凝集剤を使用若しくは使

50

用することなく行う)溶解されている空気の浮揚法、及び遠心分離法がある。

【0069】

生物学的処理と固形分の除去とによっても除かれずに残った、残留有機物は、オゾン及び過酸化水素のような試薬を用いた化学的酸化、紫外線により発生されるフリーラジカル類、並びに活性炭素処理および有機物除去樹脂類を含む吸着／吸収過程などから選択した方法で除去することができる。

【0070】

第二の処理(すなわち、pH制御化学物質、栄養素の添加)及び／又は他の処理の廃水との共同処理から生ずる溶解塩類は、イオン交換、逆浸透、ナノ濾過、並びに高温及び低温石灰軟化法を含む化学的な沈殿法等の、いずれかの方法によって減少させることができる。 10

【0071】

これまでの方法によって生成された、高度に精製された水の利用例としては、ボイラへの給水、または飲料水とすることが挙げられる。

【0072】

高度に精製された水の性質を次の表3に示す。

【0073】

【表3】

性質		
化学的酸素要求量(COD)	mg/l	<50
pH		6.0-9.0
総溶解固形分(TDS)	mg/l	<100
懸濁固形分(SS)	mg/l	<50

20

【0074】

この発明によって生成された精製水及び高度精製水の固有の利点は、フィッシャー・トロプシュ反応水は本質的に固形分を含まない水流であるために、溶解固形分を少量しか含有していないことである。精製水中の残存塩類が低レベルであるのは、一連の精製処理及び／又は溶解固形分を含有する他の廃水との共同処理の中で使用される化学物質の添加を制御することの結果である。これらの残存塩類は、Ca、Mg、Na、K、Cl、SO₄、HCO₃及びCO₃の組み合わせを含む。フィッシャー・トロプシュ反応水中の溶解固形分が低濃度であることで精製過程を単純化しそのコストを低減することができる。 30

【0075】

この発明を、以下の限定のない実施例によって添付図面を参照しつつ説明する。

【0076】

図1は種々の処理手段を含むこの発明の方法10を示すブロック図である。 40

【0077】

フィッシャー・トロプシュ反応水12は、第一の処理のために蒸留塔14へ送られる。

【0078】

2本の流れ16、18が蒸留塔14から出る。流れ16には主に有機成分が含まれており、流れ18は一次水濃縮流である。

【0079】

流れ18は強制通風冷却塔20に送られて、この冷却塔用の補給水として用いられる。流れ18を冷却水として用いることにより、その体積が蒸発によって減少し、冷却塔20中でのエアレーションによる多量の酸素が、一次水濃縮流18中の溶解有機成分を利用する微生物の成長を活性化することによって、流れ18中の少なくとも溶解有機成分の一部

40

50

の量が減少する。

【0080】

流れ22は、冷却塔から下流へ流出する部分又は蒸発しなかった部分（すなわち二次水濃縮流）であり、好気的消化24の形で生物学的処理に供せられ、スラッジ26、二酸化炭素28及び三次水濃縮流30を产生する。

【0081】

その次の処理段階は、三次水濃縮流30を固液分離32に供する段階であって、その処理によってスラッジの形の固形分34とともに精製水の流れ36を产生する。

【0082】

固液分離32段階から得られた精製水36の一部は膜分離38の形式の最終処理段階に供され高度精製水40と、濃縮された流れ42とが得られる。この流れ42は、非生物分解性の有機物と、濃縮無機塩類、たとえばナトリウム及びカルシウムの硫酸化物及び塩化物とを含み、さらに懸濁固形分を高濃度で含んでいる。

【0083】

精製水36又は高度精製水40の最終的な使用意図に応じて、最低限要求される水質は下記表4に示すとおりであり、その方法に使用される装置の操作条件や好適な処理方法をそれに応じて選択することができる。

【0084】

【表4】

水質—主な要件

10

20

	処理用水	灌漑用水	冷却用水	ボイラー供給用水	飲料水
COD mg/l	0 - 75		0 - 30	0 - 10	
pH	5 - 10	6.5 - 8.4	6.5 - 8	7 - 8	6 - 9
TDS mg/l	0 - 1600	<40	0 - 450	0 - 100	0 - 450
SS mg/l	0 - 25	0 - 50	0 - 5	0 - 3	<20

30

【0085】

この発明の基本的な内容を記述したので、次にこの発明の特定の実施態様について説明する。

【0086】

実施例：コバルト触媒LTT過程により得られたフィッシャー・トロブッシュ反応水の処理

【0087】

副産物を除去した後に、LTT過程により得た水濃縮流を大気圧において脱気させた。この水濃縮流の中に存在した遊離炭化水素は、コアレッサーによって0.001%（質量%）に低下した。

40

【0088】

このようにして得たフィッシャー・トロブッシュ反応水の第一の処理を蒸留を用いて執り行った。蒸留塔の底部のフィッシャー・トロブッシュ酸性水を分析した結果を表5に示す。微量のメタノールを除き他の非酸性含有酸素炭化水素の大部分は最初の蒸留で除去され、pH値3.5の有機酸に富む流れ、つまり一次水濃縮流（すなわち、有機酸類が0.072質量%）が残ったことは明らかである。この水流の化学的酸素要求量（COD）の測定値は、800mgO₂/lのオーダーであった。

【0089】

【表5】

第一の処理（蒸留）において供給した L T F T 反応水及び底部酸性水の
典型的な組成

成 分	第一蒸留塔に供給した 反応水(質量%)	第一蒸留塔の底部の 酸性水(質量%)
水	97.629	99.840
アセトアルデヒド	0.019	0.000
プロピオニカルデヒド	0.002	0.000
ブチルアルデヒド	0.001	0.000
アセトン	0.007	0.000
メチルプロピルケトン	0.001	0.000
メタノール	0.434	0.001
エタノール	0.369	0.000
プロパノール	0.140	0.000
イソプロパノール	0.002	0.000
ブタノール	0.056	0.000
ペンタノール	0.047	0.000
イソペンタノール	0.001	0.000
ヘキサノール	0.019	0.000
イソヘキサノール	0.001	0.000
ヘプタノール	0.007	0.000
他の非酸性炭化水素	0.004	0.000
非酸性炭化水素総計	1.106	0.001
蟻酸	0.025	0.025
酢酸	0.039	0.040
プロピオニ酸	0.002	0.002
酪酸	0.002	0.002
他の酸類	0.006	0.006
酸類総計	0.070	0.072
他の炭化水素類	0.011	0.011

【0090】

一次水濃縮流は、約70 の温度で開放した貯蔵タンクに送られる。

40

【0091】

一次水濃縮流の中の微生物の集団を維持するために、尿素の形での窒素とリン酸の形でのリン酸塩とをその流れに加えた。一次水濃縮流の pH は、その後に水酸化ナトリウムを用いて、5 に調節した。

【0092】

次いで、一次水濃縮流を補給水として強制通風冷却塔に送水した。冷却塔は、4 回の濃縮サイクル及び T = 10 で操作した。

【0093】

この冷却塔での一次水濃縮流からの有機物の除去 (COD として判定) は 45 % のオーダーであって、揮発酸のおよそ 55 % が除去された。この冷却塔で再循環する水の COD

50

は、約 1 8 0 0 m g / l であって、懸濁固形分の濃度は約 2 0 0 m g / l であり、その水の pH は、6.5 と 7.5 の間の範囲を取った。

【0094】

冷却塔及び周囲の熱交換機における腐食、汚損及びスケーリングについては、バイオ分散剤及びスケール抑制剤を含む適切な化学的処理プログラムを採用して許容範囲内に保った。

【0095】

冷却塔から排出された水流、すなわち蒸発をしなかった水分（二次水濃縮流）は、次の条件：

- ・ pH : 7.2 乃至 7.5
- ・ 溶融酸素濃度 : > 2 m g / l
- ・ 温度 : 35
- ・ H R T : 30 h
- ・ F / M 比 : 0.2 - 0.4 k g C O D / k g M L S S . d
- ・ 細胞保持時間（スラッジ年齢） - 13 日
- ・ 供給対リサイクルの割合 : 1 : 2

10

において、完全に混合された活性スラッジ・システム（好気性処理）で処理された。

【0096】

C O D の除去効率を 91 % までに達成することで得られた三次水濃縮流は C O D が 160 m g / l であった。三次水濃縮流の懸濁固形分濃度は平均およそ 120 m g / l であった。

20

【0097】

次に、三次水濃縮流を砂を利用して濾過し、その懸濁固形分濃度を 25 m g / l に低下させた。このようにして精製した水は、灌漑用水及びプロセス冷却水の両方に用いた。この過程において生じたスラッジは焼却した。

【0098】

活性スラッジ・システムにおける処理に代わりに、冷却塔から流下する水流又はその一部を 0.2 μ m のプロポリプレン・マイクロ濾過膜を具備するクロス・フロー膜装置を通るようにした。この装置の安定動作中に得られる透過流速は、70 ~ 80 l / m² · h となった。その装置を通って回収した水は、75 ~ 85 % であった。マイクロ濾過装置を透過した水の C O D 及び懸濁固形分濃度は、それぞれ 1750 m g O₂ / l 及び < 5 m g / l であった。

30

【0099】

マイクロ濾過装置を通して得た精製された水を、さらに水酸化ナトリウムを用いて、その pH を 8.5 に調整し、この精製された水を高遮断型ポリアミド海水用の膜を取り付けた逆浸透装置に送りこんで濾過した。この装置の安定動作中に得られる透過流速は、20 ~ 25 l / m² · h となった。その装置を通して回収した水は 80 ~ 90 % であった。この装置によって、C O D 及び総溶解固形分濃度がそれぞれ 45 ~ 50 m g O₂ / l 及び 20 ~ 30 m g / l である高度精製水流が得られた。

【0100】

40

この発明はこれまでに述べ、また図面に示した具体例または構成にのみに限定されるものではなく、たとえば、雨水又はフィッシャー・トロプシュ法以外の過程から得られた水濃縮流をも、以上に説明した方法によって精製することができる。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】この発明の方法 10 を示すブロック図である。

【符号の説明】

【0102】

12 フィッシャー・トロプシュ反応水

14 蒸留塔

50

- 1 6 主に有機成分が含まれる流れ
 1 8 一次水濃縮流
 2 0 冷却塔
 2 2 二次水濃縮流
 2 4 好気性消化
 2 6 スラッジ
 2 8 二酸化炭素
 3 0 三次水濃縮流
 3 2 固液分離
 3 4 固体分
 3 6 精製水
 3 8 膜分離
 4 0 高度精製水
 4 2 濃縮された流れ

10

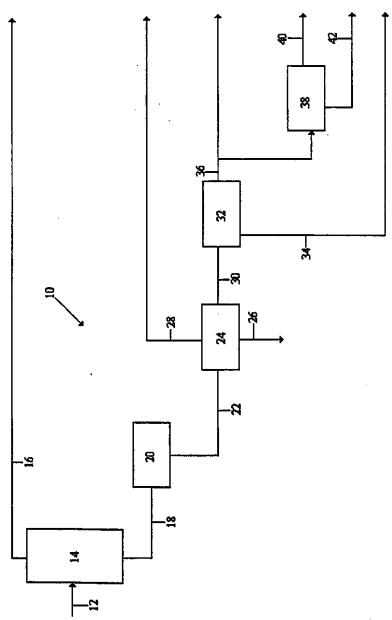


Figure 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 2 F	9/00	(2006.01)
C 0 2 F	9/00	3/12 N
C 0 2 F	9/00	5 0 1 B
C 0 2 F	9/00	5 0 1 C
C 0 2 F	9/00	5 0 2 B
C 0 2 F	9/00	5 0 2 F
C 0 2 F	9/00	5 0 2 G
C 0 2 F	9/00	5 0 2 H
C 0 2 F	9/00	5 0 2 J
C 0 2 F	9/00	5 0 2 N
C 0 2 F	9/00	5 0 2 P
C 0 2 F	9/00	5 0 2 R
C 0 2 F	9/00	5 0 3 C
C 0 2 F	9/00	5 0 4 A

- (72)発明者 ドゥ プレッシズ ガート ヘンドリック
南アフリカ共和国 2 3 0 2 セキュンダ フェルミーア ストリート 1 5
- (72)発明者 デュ トイト フランソワ ジャコブ
南アフリカ共和国 1 9 4 7 サソルバーグ クーレンバーグ 1 1
- (72)発明者 コッパー エドワード ルードウビカス
南アフリカ共和国 2 3 0 2 セキュンダ ダグラスストリート 1 1
- (72)発明者 フィリップス トレバー ダビド
南アフリカ共和国 1 9 1 1 ヴァンダー ビシパーク マックコーエン ストリート エスイー
2 5 3
- (72)発明者 バン デーア ワルト ジャネ
南アフリカ共和国 1 9 4 7 ヴァルパーク コンスタンチア アベニュー グレンデン 3 9

審査官 川合 理恵

(56)参考文献 特表2 0 0 5 - 5 3 6 3 2 5 (JP, A)
米国特許第0 6 4 6 2 0 9 7 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/04
C02F 1/26
C02F 1/20