

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5583162号  
(P5583162)

(45) 発行日 平成26年9月3日 (2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日 (2014.7.25)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>C O 2 F</b>	<b>1/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 2 F	1/28	A
<b>B O 3 C</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 3 C	1/00	A
<b>B O 1 D</b>	<b>37/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D	37/02	D
<b>B O 1 J</b>	<b>20/26</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D	37/02	G
<b>B O 1 J</b>	<b>20/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	20/26	K
請求項の数 9 (全 24 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2012-76723 (P2012-76723)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成24年3月29日 (2012.3.29)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2013-202569 (P2013-202569A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013.10.7)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成24年9月14日 (2012.9.14)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100159651
			弁理士 高倉 成男
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 水処理用ろ過助剤及び水処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理水中に含まれる異物を吸着し、吸着した異物とともに被処理水から膜ろ過により分離され、膜ろ過された分離物中の異物から磁気的に分離され、回収して繰り返し使用される水処理用ろ過助剤であって、

磁性体粒子の凝集体からなる磁性担体と、  
前記磁性担体に担持されるフッ素有機化合物を含む担持層と、  
を有し、  
前記凝集体は平均粒子径が5～40 μmであり、  
前記担持層は、前記磁性担体の一部または全部を被覆している、または前記磁性担体の表面を修飾しており、

顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が0.40以上1.00未満（1.00を除く）の範囲にあることを特徴とする水処理用ろ過助剤。

【請求項2】

前記磁性担体がフェライト系化合物からなることを特徴とする請求項1記載の水処理用ろ過助剤。

【請求項3】

前記凝集体の相互間距離の分布において、最頻値より小さい領域の分布幅のほうが最頻値より大きい領域の分布幅よりも大きいことを特徴とする請求項1記載の水処理用ろ過助剤。

## 【請求項 4】

前記磁性担体が、見掛けの比重が 1 より大きく、かつ表面に開口する多数の開気孔を有する多孔質の凝集体からなり、かつ前記開気孔の径が前記凝集体の相互間距離よりも小さいことを特徴とする請求項 1 記載の水処理用ろ過助剤。

## 【請求項 5】

前記フッ素有機化合物が、フルオロカーボンとアルコキシ基を有する化合物とを前記磁性担体の表面に反応させて得られることを特徴とする請求項 1 記載の水処理用ろ過助剤。

## 【請求項 6】

前記フッ素有機化合物が、フッ素系樹脂と熱硬化性樹脂との重合物または混合物を前記磁性担体の表面に塗布し、加熱硬化させて得られることを特徴とする請求項 1 に記載の水処理用ろ過助剤。

10

## 【請求項 7】

前記異物が被処理水中に含まれる固形物であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の水処理用ろ過助剤。

## 【請求項 8】

被処理水中に含まれる異物をろ過助剤に吸着させ、吸着した異物とともにろ過助剤を被処理水から膜ろ過により分離し、膜ろ過した分離物中の異物からろ過助剤を磁気的に分離し、分離したろ過助剤を回収して繰り返し使用する水処理方法において、

(A) 前記ろ過助剤として、磁性体粒子の凝集体からなる磁性担体と、前記磁性担体に担持されるフッ素有機化合物を含む担持層とを有し、前記凝集体の平均粒子径が  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  であり、前記担持層が、前記磁性担体の一部または全部を被覆している、または前記磁性担体の表面を修飾しており、顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が 0.40 以上 1.00 未満 (1.00 を除く) の範囲にあるものを準備し、

20

(B) 固体分を含む被処理水と前記ろ過助剤とを混合し、前記被処理水中に前記ろ過助剤が分散する懸濁液を作製し、

(C) ろ過膜により前記懸濁液をろ過し、前記ろ過膜上に前記ろ過助剤および前記固形分を含む堆積層を形成し、前記堆積層中において前記ろ過助剤に前記固形分を吸着・捕捉させ、これにより被処理水から前記固体分を分離し、

(D) 剥離水を前記堆積層に注いで前記ろ過膜から前記堆積層を剥離させ、これにより前記固形分を捕捉した前記堆積層の剥離物と前記剥離水との混合物を提供し、

30

(E) 前記混合物から前記ろ過助剤を磁気的に分離し、

(F) 分離したろ過助剤を前記 (B) 工程において懸濁液の作製に再利用する、ことを特徴とする水処理方法。

## 【請求項 9】

被処理水中に含まれる異物をろ過助剤に吸着させ、吸着した異物とともにろ過助剤を被処理水から膜ろ過により分離し、膜ろ過した分離物中の異物からろ過助剤を磁気的に分離し、分離したろ過助剤を回収して繰り返し使用する水処理方法において、

(a) 前記ろ過助剤として、磁性体粒子の凝集体からなる磁性担体と、前記磁性担体に担持されるフッ素有機化合物を含む担持層とを有し、前記凝集体の平均粒子径が  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  であり、前記担持層が、前記磁性担体の一部または全部を被覆している、または前記磁性担体の表面を修飾しており、顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が 0.40 以上 1.00 未満 (1.00 を除く) の範囲にあるものを準備し、

40

(b) 前記ろ過助剤に分散媒を混合し、前記分散媒中に前記ろ過助剤が分散する懸濁液を作製し、

(c) ろ過膜により前記懸濁液をろ過し、前記ろ過膜の上に前記ろ過助剤を含むプレコート層を形成し、次いで固体分を含む被処理水を前記プレコート層および前記ろ過膜に通過させ、前記プレコート層のろ過助剤に前記固体分を吸着・捕捉させ、これにより被処理水から前記固体分を分離し、

(d) 剥離水を前記プレコート層に注いで前記ろ過膜から前記プレコート層を剥離させ、これにより前記固形分を捕捉した前記プレコート層の剥離物と前記剥離水との混合物を

50

提供し、

(e) 前記混合物から前記ろ過助剤を磁氣的に分離し、

(f) 分離したろ過助剤を前記(b)工程において懸濁液の作製に再利用する、  
ことを特徴とする水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ここに記載する実施の形態は、水中に含まれる固形物等の異物を除去するのに繰り返し用いられる水処理用ろ過助剤及びそれを用いる水処理方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

昨今、工業の発達や人口の増加により水資源の有効利用が求められている。そのためには、工業排水などの廃水の再利用が非常に重要である。これらを達成するためには水の浄化、すなわち水中から他の物質を分離することが必要である。液体からほかの物質を分離する方法としては、各種の方法が知られており、たとえば膜分離、遠心分離、活性炭吸着、オゾン処理、凝集による浮遊物質の除去などが挙げられる。このような方法によって、水に含まれるリンや窒素などの環境に影響の大きい化学物質を除去したり、水中に分散した油類、クレイなどを除去したりすることができる。

【0003】

これら各種の水処理方法のうち、膜分離法は水中の不溶物質を除去するのに最も一般的に使用されている方法のひとつであるが、膜の保護の観点や、難脱水性の物質を含む水の通水速度を上げる観点から、ろ過助剤が膜分離法に利用されている。

20

【0004】

一方、水中から有害物や有害物を除去する方法として、水中に溶解する物質に何らかの反応を起こさせ析出して、固液分離する方法が知られている。例えば、特許文献1には廃液に常磁性物質の粉末を添加して藻類などの難ろ過性物質を除去する方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

30

【特許文献1】特開平09-327611号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の方法では、常磁性物質と藻類のゼータ電位が近く、水中から除去した後に非常に分離しにくく、常磁性物質を再利用しにくい。また、磁性のろ過助剤を用いて水酸化物などの含水性固体を除去した場合においても、磁性ろ過助剤と含水性固体とを分離することが困難な場合がある。

【0007】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、水中に存在する微細な異物を除去でき、再利用しやすい水処理用ろ過助剤及びそれを用いる水処理方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

ここに記載する実施の形態に係る水処理用ろ過助剤は、被処理水中に含まれる異物を吸着し、吸着した異物とともに被処理水から膜ろ過により分離され、膜ろ過された分離物中の異物から磁氣的に分離され、回収して繰り返し使用される水処理用ろ過助剤であって、磁性体粒子の凝集体からなる磁性担体と、前記磁性担体に担持されるフッ素有機化合物を含む担持層と、を有し、凝集体は平均粒子径が5~40 $\mu$ mであり、担持層は、前記磁性担体の一部または全部を被覆している、または前記磁性担体の表面を修飾しており、顕微鏡

50

視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が0.40以上1.00未満（1.00を除く）の範囲にあることを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】（a）はフッ化物が担持された磁性体粒子を示す断面模式図、（b）は磁性体粒子が凝集した凝集体を示す断面模式図。

【図2】（a）～（c）は凝集体の円形度を説明するための模式図。

【図3】（d）～（f）は凝集体の円形度を説明するための模式図。

【図4】粒子と粒子の間に異物が挟まった状態を示す模式図。

【図5】（a）～（c）はシランカップリング剤と無機物表面との間の反応メカニズムを示す模式図。

【図6】シランカップリング剤と無機物表面との間の反応メカニズムを示す模式図。

【図7】ポリイミドアミドの生成反応を示す模式図。

【図8】サンプルAにおける凝集体間孔径（凝集体間距離）の分布の一例を示す特性線図。

【図9】サンプルAの粒子を拡大して示す顕微鏡写真。

【図10】サンプルCにおける凝集体間孔径（凝集体間距離）の分布および粒子内孔径の分布の一例を示す特性線図。

【図11】サンプルCの粒子を拡大して示す顕微鏡写真。

【図12】第1の実施形態の粒子を使用する水処理装置の概要を示す構成ブロック図。

【図13】図12の装置を用いる第1実施形態の水処理方法（ボディフィード法）を示す工程図。

【図14】第2の実施形態の粒子を使用する他の水処理装置の概要を示す構成ブロック図。

【図15】図14の装置を用いる第2実施形態の水処理方法（プレコート法）を示す工程図。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、種々の好ましい実施の形態を説明する。

【0011】

（1）ここに記載する実施の形態の水処理用ろ過助剤は、被処理水中に含まれる異物を吸着し、吸着した異物とともに被処理水から膜ろ過により分離され、膜ろ過された分離水中の異物から磁気的に分離され、回収して繰り返し使用される水処理用ろ過助剤であって、磁性体粒子の凝集体からなる磁性担体と、前記磁性担体に担持されるフッ素有機化合物を含む担持層と、を有し、凝集体は、平均粒子径が5～40μmであり、担持層は、前記磁性担体の一部または全部を被覆している、または前記磁性担体の表面を修飾しており、顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が0.40以上1.00未満（1.00を除く）の範囲にあることを特徴とする。

【0012】

ここに記載する実施の形態では、磁性体粒子の凝集体の平均粒子径D<sub>2</sub>を5～40μmの範囲とする（図1（b））。磁性体粒子の凝集体の平均粒子径D<sub>2</sub>が5μm未満になると、ろ過助剤として凝集体が緻密に凝集しすぎて凝集体間の距離が小さくなりすぎ、実効的な通水量が得られにくくなる。一方、磁性体粒子の凝集体の平均粒子径D<sub>2</sub>が40μmを超えると、凝集体が粗く凝集して凝集体間の距離が大きくなりすぎ、水中の異物（微細粒子、有価物または有害物）を通過させやすくなり、ろ過助剤として働かなくなる可能性がある。さらに、磁性体粒子の凝集体の平均粒子径D<sub>2</sub>を10～25μmの範囲とすることがより好ましい。磁性体粒子の凝集体の平均粒子径D<sub>2</sub>を25μm以下にすると、異物の除去効率がさらに高まる。一方、平均粒子径D<sub>2</sub>を10μm以上にすると、通水量がさらに増加して処理効率が向上する。10～25μmの平均粒子径D<sub>2</sub>は、異物の除去効率と通水量とのバランスがとれて最も好ましい範囲である。

## 【 0 0 1 3 】

ここに記載する実施形態では、顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が0.40以上1.00未満（1.00を除く）の範囲に入るように磁性担体と担持層を調整する。

## 【 0 0 1 4 】

ここで「円形度」とは、対象物が平面に投影された二次元平面像の周囲長と面積を用いて下式（1）により与えられ、その二次元平面像の輪郭形状が円に近いか遠いかの度合いを数値化した係数のことをいうものと定義する。

## 【 0 0 1 5 】

$$C R = 4 \quad A / L^2 \quad \dots (1)$$

10

但し、CRは円形度、Lは周囲長、Aは面積をそれぞれ示す。

## 【 0 0 1 6 】

円形度の値が1に近くなるほどその形状は円に近似した形状になり、円形度の値が1から遠くなるほど円から離れた歪な形状になる。ちなみに、円形度の値が1と等しくなるときの形状は真円である。

## 【 0 0 1 7 】

円形度の値が0.40以上1.00未満の範囲であれば、個々の磁性体粒子の形状は、球状、多面体、不定形など特に限定されない。円形度の値が0.40以上1.00未満の範囲にあるろ過助剤は、表面に凹凸ができて通水量が向上するとともに、凝集体のアスペクト比が大きくなることにより、磁性体粒子の凝集体間の隙間のアスペクト比も大きくなるため、水中の微細粒子を捕捉しつつ、通水量を得ることができる。円形度の値をさらに0.40以上0.90以下、また、さらに0.43以上0.84以下にすると、所望レベルの異物の除去効率が得られるとともに、通水量がさらに増加して処理効率が向上する（表1、表2）。

20

## 【 0 0 1 8 】

（2）上記（1）において、磁性担体がフェライト系化合物からなることが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

磁性担体を構成する磁性体粒子として種々のフェライト系化合物粒子を好適に用いることができる。フェライト系化合物として鉄、鉄基合金、磁鉄鉱（マグネタイト）、チタン鉄鉱（イルメナイト）、磁硫鉄鉱（ピロータイト）、マグネシアフェライト、マンガンマグネシウムフェライト、マンガン亜鉛フェライト、コバルトフェライト、ニッケルフェライト、ニッケル亜鉛フェライト、バリウムフェライト、銅亜鉛フェライトなどを用いることができる。これらのうち水中での安定性に優れたマグネタイト、マグネシアフェライト、マンガンマグネシウムフェライトなどのフェライト系化合物を用いることが最も好ましい。特にマグネタイト（ $Fe_3O_4$ ）は、安価であるだけでなく、水中でも磁性体として安定した性質を示し、毒性のない安全な元素ばかりで構成されているため、水処理に使用するのに適している。

30

## 【 0 0 2 0 】

上述のように磁性体粒子の凝集体の平均粒子径 $D_2$ は5～40 $\mu m$ の範囲とすることが好ましい。磁性体粒子の凝集体の平均粒子径はさらに好ましくは10～25 $\mu m$ の範囲であり、最も好ましくは $20 \pm 5 \mu m$ である。磁性体粒子の凝集体の平均粒子径 $D_2$ が5 $\mu m$ 未満になると、ろ過助剤として粒子が緻密に凝集しすぎて粒子間の距離Sが小さくなりすぎ、実効的な通水量が得られにくくなる。一方、磁性体粒子の凝集体の平均粒子径が40 $\mu m$ を超えると、凝集体が粗く凝集して凝集体間の距離Sが大きくなり過ぎ、水中の微細粒子（有価物または有害物）を通過させやすくなり、ろ過助剤として有効に機能しなくなるおそれがある。さらに磁性体粒子の凝集体の平均粒子径を10～25 $\mu m$ の範囲にすると、水中の微細粒子の回収効率（除去効率）と通水量とのバランスが良好になる。ここで、平均粒子径は、体積平均（Mean Volume Diameter）のことである。平均粒子径は、レーザー回折法により測定されたものである。具体的には、株式会社島津製作所製のSALD-D521型測定装置（商品名）などにより測定することができる。

40

## 【 0 0 2 1 】

50

(3) 上記(1)において、凝集体の相互間距離の分布において、最頻値より小さい領域の分布幅のほうが最頻値より大きい領域の分布幅よりも大きいことが好ましい(図8、図10、図4)。

【0022】

ここに記載する実施の形態では、凝集体の相互間距離の分布において、最頻値より小さい領域の分布幅のほうを最頻値より大きい領域の分布幅よりも大きくしている。このような分布(標準の正規分布から外れた左右非対称に偏った分布)では、凝集体間の小さな間隙から幅広い分布を持つため、最初に小さな間隙に水中の微細粒子59が挟まり、間隙が閉塞されたとしても、この粒子59が挟まることで径が変化した開気孔により粒子59を捕捉することができる。この作用により、最頻値の凝集体間孔径Sよりも小さな径の粒子59を捕捉する能力が向上する。凝集体間孔径Sは、水銀圧入法による細孔分布測定により分析することができる。例えば、島津製作所製のオートポアシリーズ(商品名)などを用いて凝集体間孔径Sを測定することができる。

10

【0023】

(4) 上記(1)において、磁性担体が、見掛けの比重が1より大きく、かつ表面に開口する多数の開気孔を有する多孔質の凝集体からなり、かつ前記開気孔の径が前記凝集体の相互間距離よりも小さいことが好ましい(図4)。

【0024】

ここに記載する実施の形態では、凝集体間の孔径Sよりも小さな気孔径d1,d2の開気孔56を有する(図4のd1,d2<Sの関係)。通水速度を大きくするためには、ろ過助剤に多孔質の凝集体を用いること、あるいは表面に凹凸のある粒子を用いること、あるいは球状粒子と直線的な部分をもつ不定形粒子とを組み合わせる用いることなどが有効である。これらの方策は、凝集体の円形度値を0.40~1.00の範囲に調整することで実施することができる。水中の微細な粒子(異物)を凝集体間孔径Sの孔で捕捉した時に、その近傍に小さな開気孔56が存在すると、水がバイパスする別の流路が形成されるため、トータルとしての通水速度が大きくなる。開気孔56の径d1,d2は、上述した水銀圧入法による細孔分布測定により分析することができる。水銀圧入法により測定すると、孔径の異なる二つの細孔分布を持つデータが得られる。例えば図10に示すように、小さい細孔分布C2が開気孔56の径の分布にあたり、大きい細孔分布C1が凝集体間孔径Sの分布にあたる。

20

【0025】

(5) 上記(1)において、フッ素有機化合物が、フルオロカーボンとアルコキシ基を有する化合物を前記磁性担体の表面に反応させて得られることが好ましい(図5、図6、図7)。

30

【0026】

ここに記載する実施の形態では、磁性担体の表面にフルオロカーボンを担持させることにより、磁性担体の表面エネルギーを小さくして、水中で吸着した異物(固形物など)を離脱させやすくして、吸着異物とろ過助剤との分離を促進させることにより、ろ過助剤の再利用が容易になる。

【0027】

担体となる凝集体(無機物粒子)にフッ素有機化合物(フルオロカーボン)を担持させる方法として、シランカップリング剤を用いて無機物粒子に直接修飾する方法と、無機物粒子に樹脂(ポリマー)を被覆する方法とがある。

40

【0028】

シランカップリング剤により無機物粒子の表面を直接修飾する方法では、フルオロカーボンとアルコキシ基を有する化合物を粒子と反応させ、粒子の表面にフルオロカーボンを担持させる。ここで「修飾」とは、無機物の表面に官能基を付けることをいうものと定義する。「官能基を付ける」とは、官能基と無機物とが少なくとも化学的に結合している状態をいい、吸着のような物理的な結合が化学的な結合と組み合わせられた状態も含まれる。なお、粒子を構成する無機物と官能基とが化学的に結合することなしに、単に両者が物理的に結合(吸着)しているだけの状態は、修飾に該当しない。

50

## 【 0 0 2 9 】

修飾方法は、粒子を高速攪拌しながらシランカップリング剤溶液を噴霧する乾式法と、粒子とシランカップリング剤を含む溶媒中で反応させる湿式法とがある。乾式法および湿式法のいずれの方法においても、処理後に溶媒を揮発させて後硬化させることにより反応を完全に進行させる。また、フルオロカーボンとアルコキシ基を有する化合物を反応させて無機物粒子にフルオロカーボンを担持させることも可能である。

## 【 0 0 3 0 】

一方、樹脂を被覆する方法として、フルオロカーボンとアルコキシ基を有する樹脂を被覆する方法、あるいは側鎖に反応性官能基を持たせた樹脂を被覆し、フルオロカーボンとアルコキシ基を有する化合物を反応させる方法がある。樹脂を被覆する方法では、先ずフルオロカーボンとアルコキシ基を有する樹脂を粒子に被覆し、フルオロカーボンとアルコキシ基を有する化合物を粒子と反応させ、該化合物を無機物粒子の表面に担持させる。

## 【 0 0 3 1 】

フルオロカーボンとして、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、パーフルオロエチレンプロペン共重合体 (PFEP)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体 (ETFE)、クロロトリフルオロエチレン - エチレン共重合体 (ECTFE)、ポリビニリデンフルオライド (PVDF) などを用いることができる。これらはいずれも F-C 結合を含む化合物であり、無機物粒子に担持されるとその表面性状を疎水性にするものである。

## 【 0 0 3 2 】

シランカップリング剤は、加水分解反応と縮合反応の 2 つの反応に寄与する反応物質である。加水分解反応では、フェライト粒子表面の水酸基  $M-OH$  ( $M$  は金属原子) とシランカップリング剤に含まれるアルコキシ基 ( $RO-Si$ ) が脱アルコール反応するか、または、図 5 ( a ) ( b ) と図 6 に示すように、水と反応してシランカップリング剤に含まれるアルコキシ基 ( $RO-Si$ ) が加水分解してシラノール基が生成され、無機物粒子 (コア部) の表面にある水酸基との水素結合を介して無機物粒子の表面に移行する。シランカップリング剤分子の加水分解速度は、無機物粒子の表面状態、すなわち無機物粒子表面の pH および吸着水の量により影響を受ける。一方、縮合反応では、図 5 ( a ) ( c ) と図 6 に示すように、シランカップリング剤は脱水縮合反応を経て無機物表面との間に強固な共有結合を生成する。この反応と並行してシラノール基同士が縮合してシロキサンオリゴマーが生成される。熱や触媒の存在下でこれらの反応を加速させることができる。また、加熱・乾燥などにより副生する水、アルコールなどを系外に排出することにより反応を促進させることができる。シランカップリング剤分子の有機官能基は粉体粒子の外側に配向するため、シランカップリング剤溶液の親水性と疎水性とのバランスを考慮して最適な溶媒と配合比を選定する必要がある。

## 【 0 0 3 3 】

フッ素有機化合物を磁性体表面に被覆する方法として、他の加熱硬化する構造を有する樹脂と混合して塗布し、硬化させる方法がある。図 7 を参照して加熱硬化する構造を有する化合物であるポリアミドイミド樹脂を生成するときの反応の一例を説明する。ここでは加熱硬化する構造を有する化合物として、図 7 の下段に示すアミド ( $N-C=O$ ) とイミド ( $=C-N-C=O$ ) を含む有機化合物を生成するときの反応についてその概要を説明する。

## 【 0 0 3 4 】

先ずピロメリット酸無水物 (テトラカルボン酸 2 無水物) とジアミノジフェニルメタンとを等モルで重合させ、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸 (ポリアミック酸) を生成する。次に、ポリアミド酸を加熱するか又は触媒を用いて脱水・環化 (イミド化) 反応を促進させ、ポリイミドを得る。このようにして得たポリイミドをフルオロカーボンとして例えばテトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) と混合してフッ素有機化合物の混合物とする。このフッ素有機化合物の混合物を磁性体粒子に例えば湿式法で反応させると、フッ素有機化合物としての PFA が磁性体粒子の表面に

担持される。

【0035】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかにおいて、異物が被処理水中に含まれる固形物であり、ろ過助剤を用いて被処理水中から固形物を除去することができる。

【0036】

対象となる固形物として、砂のような無機物粒子、銅や鉛のような金属粒子、あるいはセルロースのような高分子有機化合物などが挙げられる。

【0037】

(7) ここに記載する実施の形態に係る水処理方法は、被処理水中に含まれる異物をろ過助剤に吸着させ、吸着した異物とともにろ過助剤を被処理水から膜ろ過により分離し、膜ろ過した分離物中の異物からろ過助剤を磁氣的に分離し、分離したろ過助剤を回収して繰り返し使用する水処理方法において、(A) 前記ろ過助剤として、磁性体粒子の凝集体からなる磁性担体と、前記磁性担体に担持されるフッ素有機化合物を含む担持層とを有し、凝集体の平均粒子径が5～40 μmであり、担持層が、磁性担体の一部または全部を被覆している、または磁性担体の表面を修飾しており、顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が0.4以上1.0未満(1.0を除く)の範囲にあるものを準備し、(B) 固体分を含む被処理水と前記ろ過助剤とを混合し、前記被処理水中に前記ろ過助剤が分散する懸濁液を作製し、(C) ろ過膜により前記懸濁液をろ過し、前記ろ過膜上に前記ろ過助剤および前記固形分を含む堆積層を形成し、前記堆積層中において前記ろ過助剤に前記固形分を吸着・捕捉させ、これにより被処理水から前記固形分を分離し、(D) 剥離水を前記堆積層に注いで前記ろ過膜から前記堆積層を剥離させ、これにより前記固形分を捕捉した前記堆積層の剥離物と前記剥離水との混合物を提供し、(E) 前記混合物から前記ろ過助剤を磁氣的に分離し、(F) 分離したろ過助剤を前記(B)工程において懸濁液の作製に再利用する。

【0038】

上記実施形態の水処理方法は、ボディーフィード法に対応する方法である。上記特定のろ過助剤を被処理水中に分散させ、ろ過助剤に水不溶性の固形分を吸着させ、このろ過助剤/固形分の吸着状態にある被処理水をろ過膜に通水し、ろ過膜上にろ過助剤/固形分の混合物からなる堆積層を形成する。次いで、ろ過膜上の堆積層に向けて剥離水を側方から吹き付けて、堆積層をろ過膜から剥離させ、剥離物に対してさらに剥離水を吹き付けて、剥離物をバラバラに分解した状態とする。次いで、バラバラに分解した剥離物を剥離水とともに固液分離装置から分離槽へ送り、分離槽内で剥離物を粒子状態になるまで攪拌し、水中においてろ過助剤と金属化合物粒子を均一に分散させる。次いで、水中に分散するろ過助剤を磁気吸着手段(電磁石や永久磁石など)に磁気吸着させ、磁気吸着手段にろ過助剤が吸着されている間に、固形分を含む処理水を磁気分離槽から回収貯留槽に排出する。次いで、ろ過助剤の磁気吸着を解除して、ろ過助剤を電磁石から脱落させ、さらに処理水や水道水などを電磁石に吹き付け、電磁石に付着したろ過助剤を洗浄し、回収する。この回収したろ過助剤は、磁気分離槽からろ過助剤供給装置へ送り、ろ過助剤供給装置において懸濁液の作製のために再利用される。

【0039】

上記実施形態の水処理方法では、ろ過助剤を構成する磁性体粒子の凝集体の円形度の値を0.4以上1.0未満(1.0を除く)の範囲としているので、磁性体粒子の凝集体の相互間距離の分布が小さいほうに広い擬似膜になることにより、小さい粒子を捕捉しつつ通水量を増加させることができ、処理効率が向上する。また、ろ過助剤が分離性と耐久性に優れているので、ろ過助剤を繰り返し使用することができる。分離したろ過助剤を高効率かつ円滑に回収でき、回収したろ過助剤を繰り返し再利用することができるため、運転コストやメンテナンスコストを低く抑えることができるという利点がある。

【0040】

(8) ここに記載する実施の形態に係る水処理方法は、被処理水中に含まれる異物をろ過助剤に吸着させ、吸着した異物とともにろ過助剤を被処理水から膜ろ過により分離し、



膜ろ過した分離物中の異物からろ過助剤を磁氣的に分離し、分離したろ過助剤を回収して繰り返し使用する水処理方法において、(a)前記ろ過助剤として、磁性体粒子の凝集体からなる磁性担体と、前記磁性担体に担持されるフッ素有機化合物を含む担持層とを有し、凝集体の平均粒子径が5～40 μmであり、担持層が、磁性担体の一部または全部を被覆している、または磁性担体の表面を修飾しており、顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が0.4以上1.0未満(1.0を除く)の範囲にあるものを準備し、(b)前記ろ過助剤に分散媒を混合し、前記分散媒中に前記ろ過助剤が分散する懸濁液を作製し、(c)ろ過膜により前記懸濁液をろ過し、前記ろ過膜の上に前記ろ過助剤を含むプレコート層を形成し、次いで固体分を含む被処理水を前記プレコート層および前記ろ過膜に通過させ、前記プレコート層のろ過助剤に前記固体分を吸着・捕捉させ、これにより被処理水から前記固体分を分離し、(d)剥離水を前記プレコート層に注いで前記ろ過膜から前記プレコート層を剥離させ、これにより前記固形分を捕捉した前記プレコート層の剥離物と前記剥離水との混合物を提供し、(e)前記混合物から前記ろ過助剤を磁氣的に分離し、(f)分離したろ過助剤を前記(b)工程において懸濁液の作製に再利用する。

10

#### 【0041】

上記実施形態の水処理方法は、プレコート法に対応する方法である。上記特定のろ過助剤を分散媒中に分散させ、懸濁液を作製する。この懸濁液を固液分離装置のろ過膜に供給し、ろ過助剤を堆積させ、ろ過膜上に所望のプレコート層を形成する。次いで、被処理水をプレコート層に通水し、固形分(水不溶物質)をろ過助剤に吸着・捕捉させる。次いで、ろ過膜上のプレコート層に向けて剥離水を側方から吹き付けて、プレコート層をろ過膜から剥離させ、剥離物に対してさらに剥離水を吹き付けて、剥離物をバラバラに分解した状態とする。次いで、バラバラに分解した剥離物を剥離水とともに固液分離装置から磁気分離槽へ送り、磁気分離槽内で剥離物を粒子状態になるまで攪拌し、水中においてろ過助剤および固形分を均一に分散させる。次いで、水中に分散するろ過助剤を電磁石などの磁気吸着手段に吸着させ、磁気吸着手段にろ過助剤が吸着されている間に、固形分を含む処理水を磁気分離槽から排出する。次いで、ろ過助剤の磁気吸着を解除して、ろ過助剤を磁気吸着手段から脱落させ、さらに処理水や水道水などを磁気吸着手段に吹き付け、磁気吸着手段に付着したろ過助剤を洗浄し、回収する。回収したろ過助剤は、磁気分離槽からろ過助剤供給装置へ送り、ろ過助剤供給装置および混合槽において懸濁液の作製のために再利用される。

20

30

#### 【0042】

(ろ過助剤)

次に、ここに記載する実施の形態に用いられるろ過助剤を詳しく説明する。

#### 【0043】

ここに記載する実施の形態では、フッ素有機化合物を含む担持層で覆われたろ過助剤を必須としている。このようなろ過助剤を固形分含有水の浄化処理に用いると、水中からろ過助剤の分離が容易になるだけでなく、水中で使用したろ過助剤を再生して再利用する際にも磁力を利用することができるので、様々なプロセスに適用することが可能になる。水中において沈降するように見掛けの比重が1.0を超え、磁気分離を用いてろ過助剤を分離・回収することができるため、プロセスの選択幅が広がるという利点がある。

40

#### 【0044】

ろ過助剤としては、室温領域において強磁性を示す物質であることが望ましく、フェライト系化合物のような強磁性物質を全般的に用いることができる。フェライト系化合物として鉄、鉄基合金、磁鉄鉱(マグネタイト)、チタン鉄鉱(イルメナイト)、磁硫鉄鉱(ピロータイト)、マグネシアフェライト、マンガンマグネシウムフェライト、マンガン亜鉛フェライト、コバルトフェライト、ニッケルフェライト、ニッケル亜鉛フェライト、バリウムフェライト、銅亜鉛フェライトなどを用いることができる。これらのうち水中での安定性に優れたマグネタイト、マグネシアフェライト、マンガンマグネシウムフェライトなどのフェライト系化合物を用いることが最も好ましい。特にマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )は、安価であるだけでなく、水中でも磁性体として安定した性質を示し、毒性のない安

50

全な元素ばかりで構成されているため、水処理に使用するのに適している。また、ろ過助剤は、球状、多面体、不定形など種々の形状・形態を取り得る。

#### 【 0 0 4 5 】

ここに記載する実施の形態では、磁性体粒子の凝集体の平均粒子径 $D_2$ を $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲とする（図 1（b））。磁性体粒子の凝集体の平均粒子径 $D_2$ が $5 \mu\text{m}$ 未満になると、ろ過助剤として粒子が緻密に凝集しすぎて粒子間の距離が小さくなりすぎ、実効的な通水量が得られにくくなる。一方、磁性体粒子の凝集体の平均粒子径 $D_2$ が $40 \mu\text{m}$ を超えると、凝集体が粗く凝集して凝集体間の距離が大きくなりすぎ、水中の異物（微細粒子、有価物または有害物）を通過させやすくなり、ろ過助剤として働かなくなる可能性がある。さらに、磁性体粒子の凝集体の平均粒子径 $D_2$ を $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲とすることがより好ましい。磁性体粒子の凝集体の平均粒子径 $D_2$ を $25 \mu\text{m}$ 以下にすると、異物の除去効率がさらに高まる。一方、平均粒子径 $D_2$ を $10 \mu\text{m}$ 以上にすると、通水量がさらに増加して処理効率が向上する。 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の平均粒子径 $D_2$ は、異物の除去効率と通水量とのバランスがとれて最も好ましい範囲である。

#### 【 0 0 4 6 】

ここに記載する実施形態では、顕微鏡視野内において投影される二次元投影画像の円形度の値が $0.40$ 以上 $1.00$ 未満（ $1.00$ を除く）の範囲に入るように磁性担体と担持層を調整する。円形度の値がこの範囲であれば、個々の磁性体粒子の形状は、球状、多面体、不定形など特に限定されない。円形度の値が $0.40$ 以上 $1.00$ 未満の範囲にあるろ過助剤は、表面に凹凸ができて通水量が向上するとともに、凝集体のアスペクト比が大きくなることにより、凝集体間の隙間のアスペクト比も大きくなるため、水中の微細粒子を捕捉しつつ、通水量を得ることができる。さらに、円形度の値を $0.40$ 以上 $0.90$ 以下、また、さらに $0.43$ 以上 $0.84$ 以下にすると、所望レベルの異物の除去効率が得られるとともに、通水量がさらに増加して処理効率が向上する（表 1、表 2）。

#### 【 0 0 4 7 】

ここで「円形度」とは、対象物が平面に投影された二次元平面像の周囲長と面積を用いて下式（1）により与えられ、その二次元平面像の輪郭形状が円に近いかわきの度合いを数値化した係数のことをいうものと定義する。

#### 【 0 0 4 8 】

$$C R = 4 \quad A / L^2 \quad \dots (1)$$

但し、 $C R$ は円形度、 $L$ は周囲長、 $A$ は面積をそれぞれ示す。

#### 【 0 0 4 9 】

円形度の値が $1$ に近くなるほどその形状は円に近似した形状になり、円形度の値が $1$ から遠くなるほど円から離れた歪な形状になる。ちなみに、円形度の値が $1$ と等しくなるときの形状は真円である。

#### 【 0 0 5 0 】

図 2 と図 3 を参照して円形度を用いて磁性体粒子の凝集体（磁性担体）の形状を評価する場合のいくつかの例について説明する。

#### 【 0 0 5 1 】

例えば図 2 に示すように凝集体の全体の輪郭形状（二次元投影像）が図 2（a）（b）（c）のように真円から離れていくに従って円形度の値が小さくなっていく。顕微鏡視野で測定した円形度値により、凝集体全体の輪郭形状を定量的に評価することができる。すなわち、図 2（a）の凝集体の輪郭形状は真円に最も近く、円形度の値 $C R_1$ が $1$ に近い値になる。次いで、図 2（b）の凝集体の輪郭形状は、真円から少し離れて変形しているため、円形度の値 $C R_2$ が図 2（a）の凝集体の円形度値 $C R_1$ よりも小さくなる。次いで、図 2（c）凝集体の輪郭形状は、真円からさらに離れて変形しているため、円形度の値 $C R_3$ が図 2（b）の凝集体の円形度値 $C R_2$ よりも更に小さくなる。これらの円形度値の大小関係は $C R_3 < C R_2 < C R_1 < 1$ となる。

#### 【 0 0 5 2 】

また、例えば図 3 に示すように凝集体の表面の凹凸形状（二次元投影像）が図 3（d）

(e) (f)のように滑らかなものから凹凸の大きいものになるに従って円形度の値が小さくなっていく。顕微鏡視野で測定した円形度値により、凝集体全体の輪郭形状を定量的に評価することができる。すなわち、図3(d)の凝集体の表面形状は滑らかなため、円形度の値CR4が高い値になる。次いで、図3(e)の凝集体の表面形状は少し凸凹しているため、円形度の値CR5が図3(d)の凝集体の円形度値CR4よりも小さくなる。次いで、図3(f)の凝集体の表面形状はさらに凸凹しているため、円形度の値CR6が図3(e)の凝集体の円形度値CR5よりも更に小さくなる。これらの円形度値の大小関係は $CR6 < CR5 < CR4 < 1$ となる。

#### 【0053】

ここに記載する実施形態のろ過助剤では、凝集体間の相互間距離（凝集体間孔径S）の分布において、最頻値より小さい領域の分布幅のほうを最頻値より大きい領域の分布幅よりも大きくしている。例えば図8に示す分布Aのように、凝集体間の相互間距離（凝集体間孔径S）の最頻値 $P_c$ より小さい領域の分布幅のほうを最頻値 $P_c$ より大きい領域の分布幅よりも大きくしている。また、例えば図10に示す分布C1のように、最頻値 $P_{c1}$ より小さい領域の分布幅のほうを最頻値 $P_{c1}$ より大きい領域の分布幅よりも大きくしている。すなわち、凝集体間孔径Sが小さいほうで粒子の分散（ばらつき）を大きくし、凝集体間孔径Sが大きいほうで粒子の分散（ばらつき）を小さくしている。このような分布（標準の正規分布から外れた左右非対称に偏った分布）では、凝集体間の小さな間隙から幅広い分布を持つため、最初に小さな間隙に水中の微細粒子59が挟まり、たとえ間隙が閉塞されたとしても、この粒子59が挟まることで径が変化した開気孔により粒子59を捕捉することができる。この作用により、最頻値の凝集体間孔径Sよりも小さな径の粒子59を捕捉する能力が向上する。凝集体間孔径Sは、水銀圧入法による細孔分布測定により分析することができる。凝集体間孔径Sは、例えば島津製作所製のオートポアシリーズ（商品名）などを用いて測定することができる。

#### 【0054】

ここに記載する実施形態のろ過助剤では、図4に示すように凝集体を多孔質とすることにより通水性が良好になる。すなわち、図4に示すように多孔質粒子50では、異物59が粒子50と粒子50との間隙に挟まった状態であっても、粒子内の開気孔56を水がバイパスして流れるため、通水が完全に止まることがなく、必要最小限の通水量を確保することができる。

#### 【0055】

また、ここに記載する実施形態のろ過助剤では、開気孔56の径 $d1, d2$ を凝集体の相互間距離Sよりも小さくし、通水性を向上させている（図4の $d1, d2 < S$ の関係）。通水速度を大きくするためには、ろ過助剤に多孔質の凝集体を用いることが有効である。水中の微細な粒子（異物）を凝集体間孔径Sの孔で捕捉した時に、その近傍に小さな開気孔56が存在すると、水がバイパスする別の流路が形成されるため、トータルとしての通水速度が大きくなる。開気孔56の径 $d1, d2$ は、上述した水銀圧入法による細孔分布測定により分析することができる。水銀圧入法により測定すると、孔径の異なる二つの細孔分布を持つデータが得られる。例えば図10に示すように、小さい細孔分布C2が開気孔56の径の分布にあたり、大きい細孔分布C1が凝集体間孔径Sの分布にあたる。ちなみに、開気孔56の径の分布C2のピーク $P_{c2}$ は、凝集体間孔径Sの分布C1のピーク $P_{c1}$ より低い。

#### 【0056】

（フッ素有機化合物）

磁性担体（磁性体粒子の凝集体）にフッ素有機化合物を担持させる方法として、フルオロカーボンとアルコシシリル基を有する化合物を凝集体の表面に反応させて得られる第一の方法と、フルオロカーボンを含有するポリマーを凝集体に被覆する第二の方法とに分けられる。

#### 【0057】

第一の方法では、いわゆるフッ素を含むシランカップリング剤を磁性体表面に反応させる。シランカップリング剤のアルコキシシリル基が磁性体表面の水酸基と反応して結合し

、粒子表面にフルオロカーボンを持持させることができる。このような化合物として、例えば信越化学工業製のKY-100シリーズなどが挙げられる。これらを用いた表面処理方法としては、例えば乾式法や湿式法が挙げられる。乾式法では、例えばヘンシェルミキサーなどの混合機中に磁性体を分散させ、混合しながら溶媒に薄めたシランカップリング剤を滴下または噴霧することにより表面に塗布し、室温～100℃で反応を進めることにより作製することができる。また湿式法では、溶媒にあらかじめ前記カップリング剤を溶解させた後、処理する磁性体を投入して水中で攪拌し、表面の水酸基とアルコキシシリル基を反応させる。この後、溶液中から磁性体を取り出して、温風または真空中で溶剤を除去した後、室温～100℃で反応を進めることにより作製することができる。

【0058】

10

第二の方法では、フルオロカーボンを含む樹脂の溶液を磁性体表面に塗布することで得られる。例えば、フルオロカーボンを有する構造と、加熱硬化する構造が共存する共重合体または混合物を使用する。フルオロカーボンとしては、PTFE、PFA、PEEP、PCTFE、ETFE、ECTFE、PVDF、などがあげられる。また加熱硬化する構造を有する樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらを用いた表面処理方法としては乾式法が挙げられる。乾式法では、シランカップリング剤による処理と同様に、例えばヘンシェルミキサーなどの混合機中に磁性体を分散させ、混合しながらフルオロカーボンを含む樹脂の溶液を噴霧する。その後、この樹脂の硬化温度で加熱硬化することにより、表面にフルオロカーボンを持持した水処理用磁性担体を製造することができる。

20

【0059】

以下、添付の図面を参照して種々の実施形態に用いられる装置と方法をそれぞれ説明する。

【0060】

(ろ過助剤の使用方法)

ここに記載する実施形態のろ過助剤は、その疎水性から水中に分散させただけでも、水中の疎水性物質を吸着し、磁石により分離除去することができる。しかし、このようなろ過助剤が最も優れた性能を発揮するのは、膜ろ過法を利用するプロセスにおいて吸着・ろ過・分離・吸着を繰り返すことができる再利用可能なろ過助剤として使用することである。その使用方法としては、プレコート法とボディーフィード法との2種類の膜ろ過法があるが、各方法に用いられる装置は構成が異なるところがあるので、以下それぞれについて述べる。

30

【0061】

(第1の実施形態の装置)

先ず図12を参照して第1の実施形態に用いられる水処理装置を説明する。本実施形態の水処理装置1は、ボディーフィード法に用いられ、とくに水中の水不溶物(固形分)の濃度が高い場合に有効に利用されるものである。

【0062】

水処理装置1は、混合原水槽2A、固液分離装置3、磁気分離槽4、ろ過助剤供給装置5、及び図示しない原水供給源および排水貯留槽を有しており、これらの機器及び装置が複数の配管ラインL1～L8により互いに接続されている。配管ラインL1～L8には各種のポンプP1～P7、バルブV1～V2、図示しない計測器およびセンサが取り付けられている。これらの計測器およびセンサから図示しない制御器の入力部に検出信号が入り、当該制御器の出力部からポンプP1～P7およびバルブV1～V2にそれぞれ制御信号が出され、それらの動作が制御されるようになっている。このように水処理装置1の全体は図示しない制御器によって統括的にコントロールされるようになっている。

40

【0063】

混合原水槽2Aは、被処理水を攪拌する攪拌スクリュウ21を有し、図示しない原水供給源からラインL1を介して被処理水となる工場排水が導入されるようになっている。混合原水槽2Aは、原水を一時的に貯留して原水の流量を平準化する機能と、磁性粉を原水

50

に添加して両者を混合させる混合機能とを兼ね備えている。すなわち、本実施形態の装置 1 では、ろ過助剤は、ろ過助剤供給装置 5 からライン L 6 を介して混合原水槽 2 A 内に直接供給されるようになっている。

【 0 0 6 4 】

固液分離装置 3 は、内部を上部スペース 3 1 と下部スペース 3 2 とに仕切るろ過膜 3 3 を内蔵している。固液分離装置の上部スペース 3 1 は、加圧ポンプ P 1 を有する被処理水供給ライン L 2 を介して混合原水槽 2 A に接続されている。また、上部スペース 3 1 の側部にはポンプ P 5 を有する剥離水供給ライン（第 1 の処理水利用ライン）L31 および剥離物排出ライン L4 がそれぞれ接続されている。

【 0 0 6 5 】

一方、固液分離装置の下部スペース 3 2 は、2 つの三方弁 V 1 , V 2 を有する処理水配水ライン L3 に接続されている。第 1 の三方弁 V 1 のところで被処理水配水ライン L3 から上述の剥離水供給ライン（第 1 の処理水利用ライン）L31 が分岐している。第 2 の三方弁 V 2 のところで被処理水配水ライン L3 から 2 つのライン L33 と L34 がそれぞれ分岐している。一方の分岐ライン（第 2 の処理水利用ライン）L33 は、ポンプ P 4 を有し、後述する分離槽 4 に接続されている。他方の分岐ライン（第 3 の処理水利用ライン）L34 は、ポンプ P 5 を有する処理水送水ライン L32 に接続されている。

【 0 0 6 6 】

磁気分離槽 4 は、剥離物排出ライン L4 を通って固液分離装置の上部スペース 3 1 から受け入れた洗浄排水水を攪拌するための攪拌スクリュウ 4 1 を有し、かつ固形物とろ過助剤とに分離するための磁石 4 2 を内蔵している。磁石 4 2 は、一方が塞がれた円筒形のパイプの中にあり、図示しない制御器により上下に移動され、磁場がオンオフ制御される。

【 0 0 6 7 】

磁気分離槽 4 の上部には、剥離物排出ライン L4 の他に、処理水配水ライン L3 から分岐する第 2 の処理水利用ライン L33 が接続されており、固液分離装置のフィルタ 3 3 を透過した処理水の一部が磁気分離槽 4 に供給され、磁気分離槽 4 において処理水の一部が再利用されるようになっている。一方、磁気分離槽 4 の下部には濃縮水排出ライン L8 およびろ過助剤返送ライン L5 がそれぞれ接続されている。濃縮水排出ライン L8 は、ポンプ P 9 を有し、磁気分離槽 4 から図示しない貯留槽に水不溶物濃縮水を排出するための配管である。ろ過助剤返送ライン L5 は、ポンプ P 6 を有し、磁気分離槽 4 から分離・回収されたるろ過助剤をろ過助剤供給装置 5 に戻すための配管である。

【 0 0 6 8 】

ろ過助剤供給装置 5 は、図示しないろ過助剤供給源から新たに未使用のろ過助剤が補給されるとともに、磁気分離槽 4 で分離されたるろ過助剤が上述のろ過助剤返送ライン L5 を通って返送されるようになっている。また、ろ過助剤供給装置 5 は、ポンプ P 7 を有するろ過助剤供給ライン L 6 を介して混合原水槽 2 A に適量のろ過助剤を供給するようになっている。

【 0 0 6 9 】

（第 1 の実施形態の方法）

次に、図 1 3 と図 1 2 を参照して上記の装置を用いる第 1 の水処理方法としてのボディーフード法を説明する。

【 0 0 7 0 】

本実施形態では、先ず適量のろ過助剤と分散媒とを混合して懸濁液を調整するが、この場合に使用する分散媒は、混合原水槽 2 A 内に存在する被処理水とする。すなわち、本実施形態では被処理水である原水中にろ過助剤を直接投入して原水から懸濁液を調整する（工程 K 1）。懸濁液中のろ過助剤の濃度は以下の操作によつてろ過層が形成できれば特に問わないが、例えば 10000 ~ 200000 mg/L 程度に調整する。

【 0 0 7 1 】

次いで、懸濁液（被処理水）をろ過膜 3 3 に通水し、懸濁液中のろ過助剤をろ別して、ろ過膜 3 3 上に残留させ、ろ過助剤が積層してなる堆積層を形成する（工程 K 2）。なお

10

20

30

40

50

、ろ過膜 3 3 に対する通水は加圧下で行われる。このとき、堆積層の形成と被処理水のろ過処理とは同時並行して行われる。なお、本実施形態の方法では、ろ過膜 3 3 のろ面は水平であるほうが好ましい。

【 0 0 7 2 】

また、ろ過層は、上述のように外力の作用によって形成及び保持されるので、上述したフィルタリングは、例えばろ過膜 3 3 を所定の容器の容器口を塞ぐようにして配置し、このように配置したろ過膜 3 3 上にろ過助剤が残留し、配列及び積層されるようにする。この場合、上記容器の壁面からの外力及び上方に位置するろ過助剤の重さに起因した下方に向けての外力（重力）によって、堆積層は形成及び保持されることになる。

【 0 0 7 3 】

上述のようにして被処理水中の固形分を吸着除去した後、剥離水をろ過膜上の堆積層に噴射し、堆積層をろ過膜 3 3 から剥離させ、剥離物にさらに水噴射して剥離物をばらばらに分解し、固形分を吸着したろ過助剤を水中でばらばらの状態にする（工程 K 3）。この剥離物の分解は、ろ過膜 3 3 の設置されている容器内で行ってもよく、他の容器で行ってもよい。他の容器で行う場合は、噴射ノズルなどの手段を用いて堆積層を分散粒子の状態に分解した後に、輸送する。なお、堆積層の剥離には水を使用するが、界面活性剤や有機溶媒を用いて洗浄することも可能である。

【 0 0 7 4 】

次いで、剥離・分解したろ過助剤を磁気分離法により回収する（工程 K 4）。磁気分離法に用いる手段は特に問わないが、容器中に永久磁石又は電磁石を投入して回収する方法や、磁石で磁化した金網などで回収して、磁場を開放することにより粒子を回収する方法などを用いることができる。

【 0 0 7 5 】

なお、本実施形態の水処理方法では、堆積層を構成するろ過助剤は、被処理水すなわちこの水を利用して調整した懸濁液中に含まれているので、除去すべき固形分を含む被処理水（懸濁液）とともに、常にろ過助剤が供給されることになる。

【 0 0 7 6 】

したがって、特に被処理水（懸濁液）中の固形分の量が多い場合においても、固形分の供給とろ過助剤の供給とは同時に行われることになるので、過剰に吸着した固形分が、ろ過助剤の空隙を塞いでしまうことがない。このため、長時間にわたり所望のろ過速度を維持することができる。結果として、上述したように、第 1 の実施形態の水処理方法は、被処理水中のろ過助剤濃度が高い場合に有効である。なお、本実施形態における水不溶物（固形分）とは、有機物、無機物を特に問わない。

【 0 0 7 7 】

その後に、回収したろ過助剤をろ過助剤供給装置 5 からライン L6 を介して混合原水槽 2 A に供給し、固形分の吸着に回収ろ過助剤を再使用する。このようにしてろ過助剤を、固形分の吸着ろ過膜による固液分離ろ過助剤と固形分の分離磁気分離回収固形分の吸着のサイクルにおいて繰り返し使用することができる。

【 0 0 7 8 】

（第 2 の実施形態の装置）

次に、図 1 4 を参照して第 2 の実施形態に用いられる水処理装置を説明する。なお、本実施形態が上記の実施形態と重複する部分の説明は省略する。

【 0 0 7 9 】

本実施形態の水処理装置 1 A は、プレコート法に用いられる装置であり、特に被処理水中の水不溶物の濃度が低い場合に有効に用いられる。水処理装置 1 A は、凝集析出槽 2、固液分離装置 3、分離槽 4、ろ過助剤タンク 5、混合槽 6、図示しない原水供給源、凝集剤添加装置（またはアルカリ添加装置）および濃縮水貯留槽を有しており、これらの機器及び装置が複数の配管ライン L 1 ～ L 8 により互いに接続されている。配管ライン L 1 ～ L 8 には各種のポンプ P 1 ～ P 9、バルブ V 1 ～ V 3、図示しない計測器およびセンサが取り付けられている。これらの計測器およびセンサから図示しない制御器の入力部に検出

10

20

30

40

50

信号が入り、当該制御器の出力部からポンプ P 1 ~ P 9 およびバルブ V 1 ~ V 3 にそれぞれ制御信号が出され、それらの動作が制御されるようになっている。このように水処理装置 1 A の全体は図示しない制御器によって統括的にコントロールされるようになっている。

#### 【 0 0 8 0 】

凝集析出槽 2 は、被処理水を攪拌する攪拌スクリュウ 2 1 を有し、図示しない原水供給源からライン L 1 を介して被処理水となる工場排水が導入され、被処理水を一時的に貯留しておく間に図示しない凝集剤添加装置から適量の凝集剤が投入され、被処理水中に含まれる微細な固体粒子を凝集させるものである。また、凝集析出槽 2 は、図示しないアルカリ添加装置から適量のアルカリ剤が投入され、被処理水中に含まれる金属イオンまたは非金属イオンを化合物塩の粒子として析出させるものでもある。

10

#### 【 0 0 8 1 】

固液分離装置 3 は、内部を上部スペース 3 1 と下部スペース 3 2 とに仕切るフィルタ 3 3 を内蔵している。固液分離装置の上部スペース 3 1 は、加圧ポンプ P 1 を有する被処理水供給ライン L 2 を介して凝集析出槽 2 に接続されている。また、上部スペース 3 1 の側部にはポンプ P 5 を有する剥離水供給ライン L 3 1 および剥離物排出ライン L 4 がそれぞれ接続されている。

#### 【 0 0 8 2 】

一方、固液分離装置の排出スペース 3 2 は、3 つの三方弁 V 1 , V 2 , V 3 を有する処理水配水ライン L 3 に接続されている。第 1 の三方弁 V 1 のところで被処理水配水ライン L 3 から上述の剥離水供給ライン L 3 1 が分岐している。第 2 の三方弁 V 2 のところで被処理水配水ライン L 3 からポンプ P 2 を有する処理水ライン L 3 2 が分岐している。第 3 の三方弁 V 3 のところで被処理水配水ライン L 3 から 2 つのライン L 3 3 と L 3 4 がそれぞれ分岐している。一方の分岐ライン L 3 3 は、ポンプ P 4 を有し、後述する分離槽 4 に接続されている。他方の分岐ライン L 3 4 は、ポンプ P 5 を有し、後述する混合槽 6 に接続されている。

20

#### 【 0 0 8 3 】

分離槽 4 は、剥離物排出ライン L 4 を通って固液分離装置の上部スペース 3 1 から受け入れた洗浄排水を攪拌するための攪拌スクリュウ 4 1 を有し、かつ析出銅化合物とろ過助剤とに分離するための電磁石 4 2 を内蔵している。電磁石 4 2 は、図示しない制御器によりオンオフ制御される電源（図示せず）に接続されている。

30

#### 【 0 0 8 4 】

分離槽 4 の上部には、剥離物排出ライン L 4 の他に、処理水配水ライン L 3 から分岐する分岐ライン L 3 3 が接続されており、固液分離装置のフィルタ 3 3 を透過した処理水の一部が分離槽 4 に供給され、分離槽 4 において処理水の一部が再利用されるようになっている。一方、分離槽 4 の下部には濃縮水排出ライン L 8 およびろ過助剤返送ライン L 5 がそれぞれ接続されている。濃縮水排出ライン L 8 は、ポンプ P 9 を有し、分離槽 4 から図示しない貯留槽に水不溶物濃縮水を排出するための配管である。ろ過助剤返送ライン L 5 は、ポンプ P 6 を有し、分離槽 4 から分離されたるろ過助剤をろ過助剤タンク 5 に戻すための配管である。

40

#### 【 0 0 8 5 】

ろ過助剤タンク 5 は、図示しないろ過助剤供給源から新たにろ過助剤が補給されるとともに、分離槽 4 で分離されたるろ過助剤が上述のろ過助剤返送ライン L 5 を通って返送されるようになっている。また、ろ過助剤タンク 5 は、ポンプ P 7 を有するろ過助剤供給ライン L 6 を介して混合槽 6 に適量のろ過助剤を供給するようになっている。

#### 【 0 0 8 6 】

混合槽 6 は、水を攪拌するための攪拌スクリュウ 6 1 を有し、ろ過助剤タンク 5 から供給されたるろ過助剤に分散媒を添加して攪拌混合し、ろ過助剤を含む混合物（懸濁液）を作製するようになっている。分散媒として水を使用するのが好ましい。混合槽 6 の上部には、処理水配水ライン L 3 から分岐する分岐ライン L 3 4 が接続され、固液分離装置のフィ

50

ルタ 3 3 を透過した処理水の一部が混合槽 6 に供給され、混合槽 6 において処理水の一部が分散媒として再利用されるようになっている。

【 0 0 8 7 】

また、混合槽 6 の適所にはポンプ P 8 を有する懸濁液供給ライン L 7 が連通している。懸濁液供給ライン L 7 は、被処理水供給ライン L 2 の適所にて接続・合流している。懸濁液供給ライン L 7 からのろ過助剤を含む混合物（懸濁液）が被処理水供給ライン L 2 を流れる被処理水に添加されるようになっている。なお、懸濁液供給ライン L 7 には図示しない流量制御弁が取り付けられ、懸濁液の流量が制御器により調整されるようになっている。

【 0 0 8 8 】

（第 2 の実施形態の水処理方法）

次に、図 1 5 と図 1 4 を参照して上記の装置を用いる第 2 実施形態の水処理方法を説明する。

【 0 0 8 9 】

プレコート法は、特に被処理水中に含まれる固形分の濃度が低い場合に有効である。本実施形態における固形分とは、有機物、無機物を特に問わない。重金属の水酸化物などの難脱水性の粒子であったり、粒子以外の難脱水成分、例えば油などが入っていたりしても、ろ過助剤の構造により、容易にろ過することができる。この場合に被処理水である排水の性状に応じてろ過助剤の被覆材を適切に選択するのが好ましい。

【 0 0 9 0 】

プレコート法においては、まず、混合槽 6 内でろ過助剤と分散媒とを混合し、ろ過助剤を含む懸濁液を調整する（工程 S 1 ）。分散媒には主に水を用いるが、水以外に適宜その他の分散媒を用いることができる。懸濁液中のろ過助剤濃度は以下の操作によってプレコート層、すなわちろ過助剤の堆積層を形成できれば特に問わないが、例えば 10000 ~ 20000 0mg/L 程度に調整する。

【 0 0 9 1 】

次いで、懸濁液を固液分離装置 3 のろ過膜 3 3 に通水し、懸濁液中のろ過助剤をろ別して、ろ過膜 3 3 上に残留させ、ろ過助剤が積層してなる粒子堆積層（プレコート層）を形成する（工程 S 2 ）。なお、加圧ポンプ P 1 によるろ過膜 3 3 への通水は、所定の圧力で行われる。ここで、ろ面とは、ろ布や金属メッシュ、多孔質セラミック、多孔質ポリマーなどろ過助剤をこの上に積層させるフィルタのようなものである。この中でも、ろ布が好ましく、例えばポリプロピレン、ナイロン、ポリエステルなどの材質で、二重織、綾織、平織、朱子織などで編んだものが用いられる。

【 0 0 9 2 】

ろ面は重力の方向に直交することが好ましい。本実施形態のろ過助剤は、臨界面張力<sub>c</sub>が低いため、ろ面上に保持されにくい。このため、重力と垂直（すなわち地面と平行）でないと、ろ面上でろ過助剤が滑り、均一な積層がされにくい場合がある。重力と垂直なろ面であると、この心配がない。

【 0 0 9 3 】

ろ過膜 3 3 を固液分離装置 3 の入口を塞ぐように取り付け、固液分離装置の 3 内における懸濁液の圧力の低下ができるだけ少なくなるようにして、ろ過膜 3 3 による懸濁液のフィルタリングを行なうようにする。具体的には、固液分離装置 3 の容器壁とろ過膜 3 3 とで周囲を規定される上部スペース 3 1 を小さくし、この小容積の狭いスペース 3 1 に加圧した懸濁液を押し込むことにより、ろ過膜 3 3 による固体（ろ過助剤）と液体との分離が促進される。このとき加圧ポンプ P 1 の駆動による圧力と重力との相乗作用により、懸濁液の液体成分はろ過膜 3 3 を速やかに透過し、懸濁液の固体成分（ろ過助剤）はろ過膜 3 3 に捕捉され、その結果、ろ過膜 3 3 上にプレコート層が形成される。なお、プレコート層の厚さは、処理する液の濃度で変わってくるが、概ね 0 . 1 ~ 1 0 mm 程度である。

【 0 0 9 4 】

次いで、ポンプ P 1 の駆動により原水槽 2 からライン L2 を介して固液分離装置 3 に原水

10

20

30

40

50



を圧送し、フィルタ 3 3 及びプレコート層に原水を通水する（工程 S 3）。このときプレコート層中のろ過助剤により原水中の水不溶性の固形分が吸着・捕捉される。

【 0 0 9 5 】

原水のろ過処理が終了すると、バルブ V 1 を切り替え、ポンプ P 3 を起動し、ポンプ P 3 の駆動によりライン L3 L31 を通って固液分離装置の上部スペース 3 1 に処理水の一部又は全部を戻す。この戻される処理水は、プレコート層をフィルタ 3 3 から剥離させる剥離水として用いられる。処理水（剥離水）を上部スペース 3 1 の側方からプレコート層に吹き付けてフィルタ 3 3 からプレコート層を剥離し、この剥離物にさらに処理水を吹き付けて剥離物をバラバラに分解し、ろ過助剤および固形分を分散媒中に分散させる（工程 S 4）。

10

【 0 0 9 6 】

このプレコート層の剥離・分解はフィルタの設置されている容器内で行ってもよいし、他の容器でおこなってもよい。他の容器でプレコート層の剥離・分解を行う場合は、噴射ノズルなどの手段を用いてプレコート層をバラバラの分解物に分解した後に、輸送する。処理水が不足する場合は、ライン L31 に他所から水を補給するようにしてもよい。プレコート層の剥離・分解には水を使用することが好ましいが、界面活性剤や有機溶媒を用いてプレコート層を剥離・分解することも可能である。

【 0 0 9 7 】

プレコート層の分解物を含む懸濁液を上部スペース 3 1 からライン L4 を通って磁気分離槽 4 に送り、磁気分離槽 4 内において攪拌スクリュウ 4 1 によりプレコート層の分解物を攪拌し、該分解物を粒子レベルまでさらに分解し、ろ過助剤および固形分を分散させる。この攪拌を十分に行なうと、懸濁液中においてろ過助剤と固形分がより均一に分散され、ろ過助剤の分離が容易になる。

20

【 0 0 9 8 】

次いで、プレコート層の剥離・分解後の懸濁液からろ過助剤を磁気分離法を用いて回収する（工程 S 5）。磁気分離の方法は、磁気分離槽 4 の容器中に永久磁石又は電磁石を投入して回収する方法や、磁石で磁化した金網などで回収して、磁場を開放することにより粒子を回収する方法などが挙げられる。具体的には、一方が塞がれた円筒形のパイプの中に永久磁石があり、懸濁液中にてろ過助剤を磁石 4 2 で吸着固定したあとに、磁気分離槽 4 の容器からライン L8 を介して図示しない貯留槽に固形分を含む廃液を排出し、次いで磁石 4 2 の上部に取り付けられたエアシリンダー（図示せず）により磁石 4 2 を引き上げ磁場を OFF にし、磁石 4 2 からろ過助剤を脱落させ、ライン L32 を介して容器内に固液分離装置 3 から処理水の一部を供給し、脱落したろ過助剤に処理水を加えてスラリー状または懸濁液状とし、このスラリー状または懸濁液状のろ過助剤をライン L5 を介して分離槽 4 からろ過助剤供給装置 5 へ送る。あるいは、磁石 4 2 でろ過助剤を吸着固定したあとに、磁石 4 2 ごとろ過助剤を他の容器に移動させ、他の容器中で磁石 4 2 の引き抜き磁場を OFF にし、磁石 4 2 からろ過助剤を脱落させ、他の容器内でろ過助剤を回収するようにしてもよい。

30

【 0 0 9 9 】

その後に、回収したろ過助剤をろ過助剤供給装置 5 からライン L6 を介して固液分離装置 3 の上部スペース 3 1 に供給し、プレコート層の形成に回収ろ過助剤を再使用する。このようにしてろ過助剤を、プレコート層の形成ろ過分離回収プレコート層の形成のサイクルにおいて繰り返し使用することができる。

40

【 0 1 0 0 】

このようにして水中の微細な固形分を除去したろ過助剤は、表面に担持されたフルオロカーボンにより微細粒子との分離が容易であり、かつ磁性体のみを磁力により回収できるため、再利用が容易である。

【 実施例 】

【 0 1 0 1 】

以下、実施例を用いて詳細に説明する。

50

## 【 0 1 0 2 】

## ( ろ過助剤A )

平均粒子径D<sub>2</sub>が 1 5 μ mであるマンガンマグネシウムフェライト粉末をヘンシェルミキサーで混合しながら、フッ素有機化合物としてテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 ( PFA ) とアルコキシシリル基を有する信越化学工業製KY-108をフェライトの重量に対して 1 % となるように噴霧した。

## 【 0 1 0 3 】

このフェライト粒子を100 の恒温槽の中で2時間加熱した後、100メッシュの篩を通過させて、ろ過助剤Aを得た。このろ過助剤Aの円形度を測定したところ0.56であった。さらに、ろ過助剤Aの凝集体間孔径Sを測定したところ、図 8 に示す分布 A を得た。分布 A において、最頻値P<sub>a</sub> ( = 4.1 μ m ) より大きいほうの領域の分布幅と比べて最頻値P<sub>a</sub> ( = 4.1 μ m ) より小さいほうの領域の分布幅のほうが幅広であった。すなわち、最頻値P<sub>a</sub> ( = 4.1 μ m ) より小さいほうの領域で広い凝集体間孔径Sの分布が見られた。

10

## 【 0 1 0 4 】

## ( ろ過助剤B )

平均粒子径D<sub>2</sub>が 5 μ mであるマンガンマグネシウムフェライト粒子を用いたこと以外は上記のろ過助剤Aと同様にしてろ過助剤Bを得た。このろ過助剤Bの円形度を測定したところ0.43であった。また、最頻値は2.3 μ mであり、実施例 1 と同様に最頻値より小さいほうの領域に広い凝集体間孔径Sの分布が見られた。

## 【 0 1 0 5 】

## ( ろ過助剤C )

平均粒子径D<sub>2</sub>が 3 5 μ mである多孔質のマンガンマグネシウムフェライト粒子を流動床に入れ、PFA樹脂とポリアミドイミド ( 無水マレイン酸とジアミノジフェニルメタンからなる ) の共重合体の樹脂を樹脂含有量が 5 % になるまで添加した。この磁性体を取り出し、200 で 2 時間加熱硬化させてろ過助剤Cを得た。

20

## 【 0 1 0 6 】

このろ過助剤Cの円形度を測定したところ0.84であった。また、凝集体間孔径S及び開気孔の径dを水銀圧入法により測定したところ、図 1 0 に示す分布 C 1 ~ C 2 が得られた。分布 C 1 において、凝集体間孔径Sの最頻値P<sub>c1</sub> ( = 10 μ m ) より大きいほうの領域の分布幅と比べて最頻値P<sub>c1</sub> ( = 10 μ m ) より小さいほうの領域の分布幅のほうが幅広であった。また、分布 C 2 において開気孔の径dの最頻値P<sub>c2</sub> ( = 1.5 μ m ) を得た。

30

## 【 0 1 0 7 】

## ( ろ過助剤D )

平均粒子径D<sub>2</sub>が 2 5 μ mである多孔質のマンガンマグネシウムフェライト粒子にしたこと以外は上記ろ過助剤Cと同様にしてろ過助剤Dを得た。このろ過助剤Dの円形度を測定したところ0.71であった。また、凝集体間孔径Sの最頻値8 μ mを得た。また、開気孔の径dの最頻値1.5 μ mを得た。

## 【 0 1 0 8 】

## ( ろ過助剤E )

上記ろ過助剤Aと同じマンガンマグネシウムフェライト粒子にフルオロカーボンを持持しない未修飾の磁性担体Eを作製した。この磁性体粒子Eは後述のように比較例に用いた。

40

## 【 0 1 0 9 】

## ( 実施例 1 )

平均粒子径 2 μ mのセラミックを200mg/Lと粘着性の接着剤を含有する工場排水を準備した。また、水平なる過面に通気度20cc / minであるろ布をセットした固液分離器を準備した。この固液分離器のろ面に、1平方メートルあたり 1 kgのろ過助剤Aを均一に積層させたあと、工場排水を加圧下で通水させたところ、水中のセラミック粒子の99.5 % 以上を除去し、セラミック濃度1mg/L以下であった。通水速度を表す流束は、平均5m / hであった。

## 【 0 1 1 0 】

この使用後のろ過助剤を回収してステンレス製の容器に洗浄水 ( 水道水 ) と共に入れた

50

。この容器を攪拌機で混合しながら、容器の外からネオジム磁石を近づけて磁石を分離したところ、洗浄水中にセラミックのみが分散しており、ろ過助剤Aの洗浄を行うことができた。この洗浄後のろ過助剤Aを再度使用して工場排水を処理したところ、水中のセラミック粒子の99.5%以上を除去し、セラミック濃度1mg/L以下であった。通水速度を表す流束は、平均4.7m/hであった。これと同様の操作を繰り返して10回再生時であってもろ過助剤Aを用いると、セラミック濃度1mg/L以下の除去効率が維持され、また流束4.5m/h以上の通水速度が維持された。

【 0 1 1 1 】

( 比較例 1 )

フルオロカーボンを担持しないろ過助剤Eを実施例 1 と同様に通水したところ、実施例 1 と同様に水中のセラミック粒子の99.5%以上を除去し、セラミック濃度1mg/L以下であった。通水速度を表す流束は、平均4.6m/hであった。しかし、洗浄水で同様にしてセラミック粒子とろ過助剤Eとの分離を行ったところ、セラミック粒子の大半を回収することができなかった。このろ過助剤Eを用いて再度通水したところ、水中のセラミック粒子の99.5%以上を除去し、セラミック濃度1mg/L以下であったものの、流束は2.0m/hまで低下したため再利用はできなかった。

10

【 0 1 1 2 】

( 実施例 2 )

ろ過助剤Aの代わりにろ過助剤Bを用いたこと以外は同様に試験をおこなったところ、実施例 1 と同様に水中のセラミック粒子の99.5%以上を除去し、セラミック濃度1mg/L以下であった。通水速度を表す流束は、平均4.2m/hであった。また、ろ過助剤Bの洗浄も問題なく行うことができ、10回再生時であってもろ過助剤Bを用いると、セラミック濃度1mg/L以下の除去効率が得られ、また、流束4.0m/h以上の通水速度が維持された。

20

【 0 1 1 3 】

( 実施例 3 )

ろ過助剤Aの代わりにろ過助剤Cを用いたこと以外は同様に試験をおこなったところ、実施例 1 と同様に水中のセラミック粒子の98.5%を除去し、セラミック濃度3mg/Lであった。通水速度を表す流束は、平均8.0m/hであった。また、ろ過助剤の洗浄も問題なく行うことができ、10回再生時であってもろ過助剤Cを用いると、セラミック濃度1mg/L以下の除去効率が得られ、また流束7.0m/h以上の通水速度が維持された。

30

【 0 1 1 4 】

( 実施例 4 )

ろ過助剤Aの代わりにろ過助剤Dを用いたこと以外は同様に試験をおこなったところ、実施例 1 と同様に水中のセラミック粒子の99.0%を除去し、セラミック濃度2mg/Lであった。通水速度を表す流束は、平均7.1 m/hであった。また、ろ過助剤の洗浄も問題なく行うことができ、10回再生時であってもろ過助剤Dを用いると、セラミック濃度1mg/L以下の除去効率が得られ、また流束6.2m/h以上の通水速度が維持された。

【表 1】

表1 各種サンプル粒子の構成

試料	平均粒子径( $\mu$ m)	担体材料	担持物質の有無	担持方法	担持物質	円形度値
A	15	マンガンマグネシウムフェライト	有り	湿式法	PFA	0.56
B	5	マンガンマグネシウムフェライト	有り	湿式法	PFA	0.43
C	35	多孔質マンガンマグネシウムフェライト	有り	湿式法	PFA+ポリアミドイミド共重合体	0.84
D	25	多孔質マンガンマグネシウムフェライト	有り	湿式法	PFA+ポリアミドイミド共重合体	0.71
E	15	マンガンマグネシウムフェライト	無し	—	—	

10

【0115】

20

【表 2】

表2 各種試料の評価結果

区分	試料	被処理水	セラミック粒子の除去率(%)	初回の平均流速(m/h)	2~10回の平均流速(m/h)
実施例1	A	模擬排水1	99.5以上	4.7	4.5以上
実施例2	B	模擬排水1	99.5以上	4.2	4.0以上
実施例3	C	模擬排水1	98.5	8.0	7.0以上
実施例4	D	模擬排水1	99.0	7.1	6.2以上
比較例1	E	模擬排水1	99.5以上	2.0	再使用不可

30

備考1: 水中に平均粒子径  $2\mu\text{m}$  のセラミック粒子 200mg/L と粘着性の接着剤を添加して攪拌混合したものを模擬排水1とした。

備考2: 水中に 1000mg/L の機械油を分散させたものを模擬排水2とした。

【符号の説明】

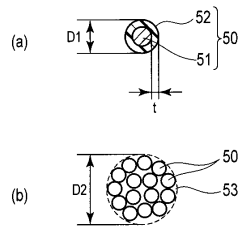
【0116】

1, 1A ... 水処理装置、2 ... 原水槽、2A ... 混合原水槽、  
 3 ... 固液分離装置(ろ過器)、31 ... 上部スペース、32 ... 下部スペース、33 ... ろ過膜、  
 4 ... 回収槽(磁気分離槽)、5 ... ろ過助剤供給装置、7 ... 磁気分離装置、  
 50 ... 磁性担体、51 ... 磁性体粒子、52 ... 担持層、  
 53 ... ろ過助剤(凝集体)、  
 P1 ~ P9 ... ポンプ、V1, V2 ... バルブ、  
 L1 ... 原水供給ライン、L2 ... 被処理水供給ライン、L3 ... 処理水排出ライン、L31 ... 剥離水供給ライン(第1の処理水利用ライン)、L32 ... 処理水搬出ライン、L33 ... 第2の処理水利用ライン、L34 ... 第3の処理水利用ライン、  
 L4 ... 剥離物排出ライン、L5 ... ろ過助剤返送ライン、L6 ... ろ過助剤供給ライン、L7 ... 混合ライン、L8 ... 回収成分濃縮水排出ライン。

40

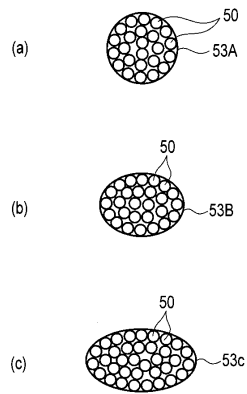
## 【図 1】

図 1



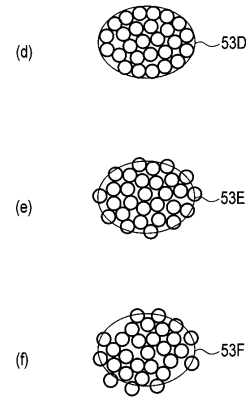
## 【図 2】

図 2



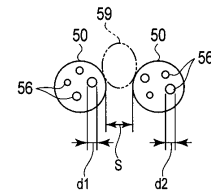
## 【図 3】

図 3



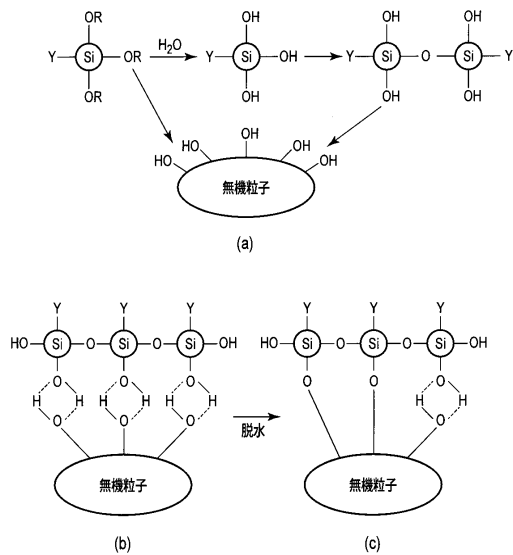
## 【図 4】

図 4



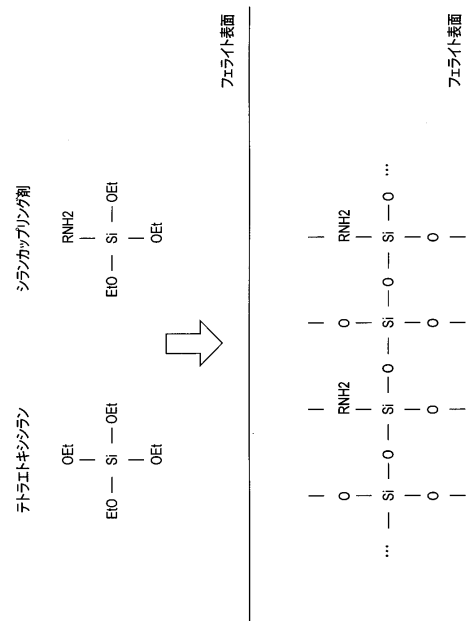
## 【図 5】

図 5



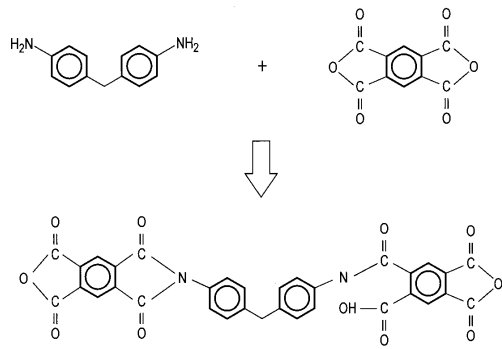
## 【図 6】

図 6



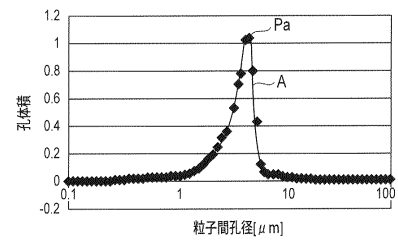
【図 7】

図 7



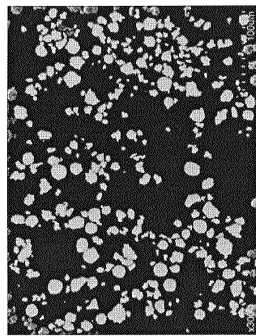
【図 8】

図 8



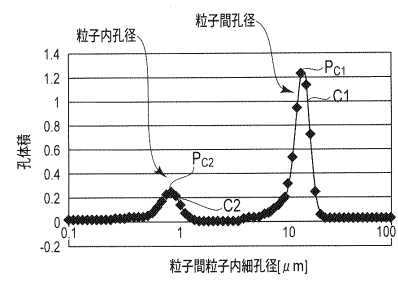
【図 9】

図 9

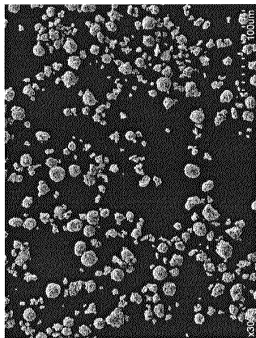


【図 10】

図 10

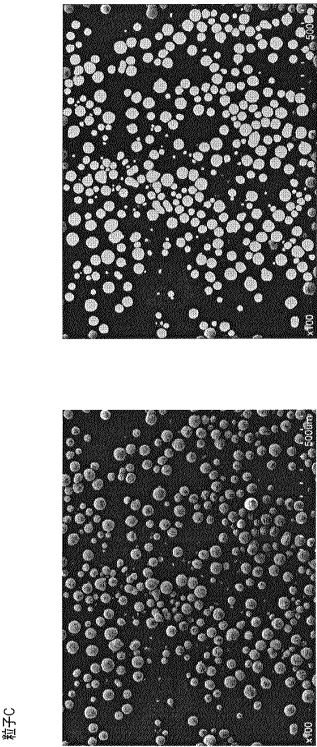


粒子A



【図 1 1】

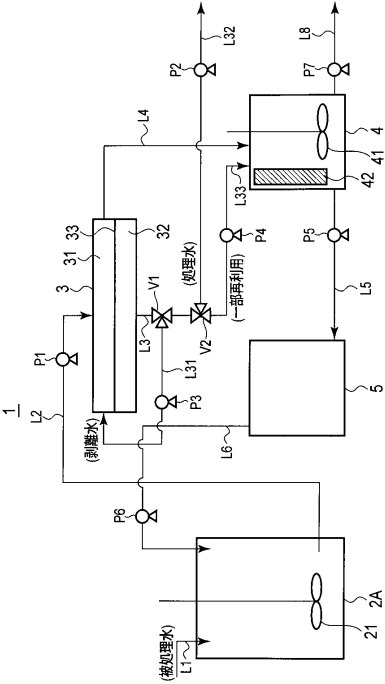
図 11



円形度0.84

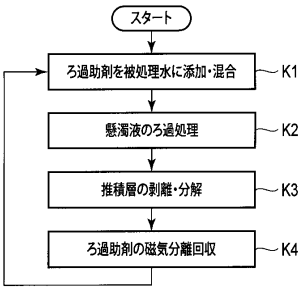
【図 1 2】

図 12



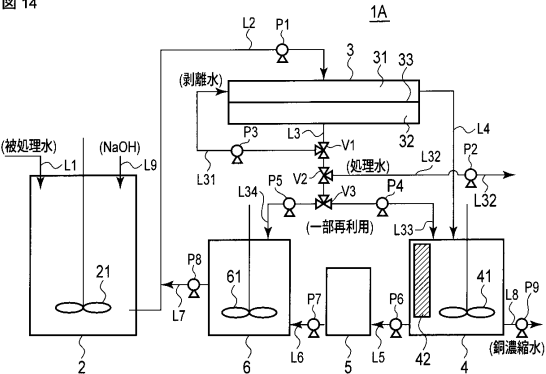
【図 1 3】

図 13



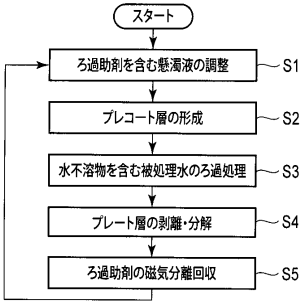
【図 1 4】

図 14



【図 1 5】

図 15



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 1 J 20/28 Z

- (74)代理人 100153051  
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100158805  
弁理士 井関 守三
- (74)代理人 100172580  
弁理士 赤穂 隆雄
- (74)代理人 100179062  
弁理士 井上 正
- (74)代理人 100124394  
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807  
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073  
弁理士 堀内 美保子
- (72)発明者 深谷 太郎  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 山崎 厚  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 堤 剣治  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 山梨 伊知郎  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 齊藤 光子

- (56)参考文献 特開2010-207680(JP,A)  
特開2012-055784(JP,A)  
特開2000-034118(JP,A)  
特開2011-142301(JP,A)  
特開平06-254316(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 2 F 1 / 2 8  
B 0 1 D 3 7 / 0 2  
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 3 4  
B 0 3 C 1 / 0 0