

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/174647 A1

- (51) 国際特許分類:  
C02F 1/58 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)  
B01D 9/02 (2006.01) C02F 5/00 (2006.01)  
B01D 61/02 (2006.01) C02F 9/00 (2006.01)  
C01F 11/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062283
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉山 隆士 (YOSHIYAMA, Ryuji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 沖野 進 (OKINO, Susumu); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 淳 (SATOU, Jun); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 櫻井 秀明 (SAKURAI, Hideaki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 英夫 (SUZUKI, Hideo); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1

6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 小路 裕 (NAKASHOJI, Hiroshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉岡 茂 (YOSHIOKA, Shigeru); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 鶴飼 展行 (UKAI, Nobuyuki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 江田 昌之 (EDA, Masayuki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

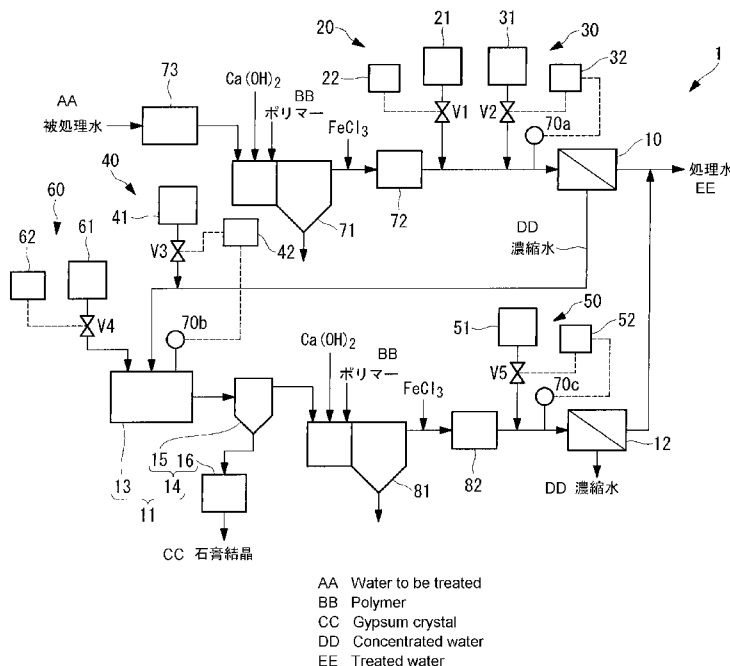
(74) 代理人: 藤田 考晴, 外 (FUJITA, Takaharu et al.); 〒2208137 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2-2-1 横浜ランドマークタワー 37F Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: WATER TREATMENT METHOD AND WATER TREATMENT SYSTEM

(54) 発明の名称: 水処理方法及び水処理システム



(57) Abstract: The present invention provides a water treatment method and a water treatment system in which treated water can be recovered by treating salt-containing water at a high ion removal rate and a high water recovery rate, and high-quality gypsum can be collected. In a water treatment system (1), water to be treated containing  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  is separated in a first desalination apparatus (10) into concentrated water in which  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  are concentrated, and treated water containing  $\text{CO}_2$ , and the treated water is recovered. The concentrated water in the first desalination apparatus (10) is capable of dissolving calcium carbonate, and is adjusted to a pH at which the scale prevention function of a scale preventive is reduced, and is supplied to a crystallization tank (13). The gypsum crystallizes from the concentrated water in the first desalination apparatus (10) in a crystallization tank (13). The gypsum is separated and recovered in a separation unit (14).

(57) 要約: 高イオン除去率かつ高水回収率で塩類を含む水を処理して処理水を回収するとともに、高品質の石膏を回収することができる水処理方法及び

水処理システムを提供する。水処理システム (1) において、C a

[続葉有]



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

<sup>2+</sup>及び $\text{SO}_4^{2-}$ を含む被処理水が、第 1 脱塩装置 (10) において $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ が濃縮された濃縮水と $\text{CO}_2$ を含む処理水とに分離され、処理水が回収される。第 1 脱塩装置 (10) の濃縮水は、炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、スケール防止剤のスケール防止機能が低減される pH に調整されて晶析槽 (13) に送給される。晶析槽 (13) で第 1 脱塩装置 (10) の濃縮水から石膏が晶析する。石膏は分離部 (14) で分離回収される。

## 明 細 書

発明の名称： 水処理方法及び水処理システム

### 技術分野

[0001] 本発明は、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン（ $\text{Ca}^{2+}$ ）、硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）及び炭酸イオンを含む被処理水を再生させる水処理方法及び水処理システムに関する。

### 背景技術

[0002] 鉱山廃水にはパイライト（ $\text{FeS}_2$ ）が含まれており、このパイライトが酸化されて $\text{SO}_4^{2-}$ が生成する。鉱山廃水を中和するために安価な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が用いられる。このため、鉱山廃水には $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ が豊富に含まれている。

[0003] かん水、下水、工場廃水にも $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ が豊富に含まれていることが知られている。また、冷却塔においては、ボイラなどから排出された高温の排ガスと冷却水との間で熱交換が行われる。この熱交換により冷却水の一部が蒸気となるため、冷却水中イオンが濃縮される。従って、冷却塔から排出された冷却水（ブローダウン水）は、 $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{SO}_4^{2-}$ などのイオン濃度が高い状態となっている。

[0004] イオンを多量に含む水は、脱塩処理が施されてから環境中に放出される。 $\text{Ca}^{2+}$ を除去する方法として、ライムソーダ法がある。ライムソーダ法では、被処理水に炭酸ナトリウムが添加され、被処理水中の $\text{Ca}^{2+}$ が炭酸カルシウムとして沈殿除去される。

[0005] 特許文献1は、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ を含む原水を処理するための水処理方法及び水処理装置を開示する。特許文献1では、2価イオンとして $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ を含む原水をナノろ過膜装置に通過させることによって、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ と1価イオン（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ など）とを分離している。ナノろ過膜装置の処理水には1価イオンが含まれるが、後段の逆浸透膜装置に通過させることにより1価イオンが除去された処理水を得ている。ナノろ過膜装置の濃縮水の一部をナノろ過膜装置に循環させる構成として、2価イオンを飽和濃度

以上まで濃縮した後、濃縮液中に種結晶を添加して $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ を石膏として晶析させることにより、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ を除去している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-200788号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] ライムソーダ法は処理のために炭酸ナトリウムを添加する必要があるために処理コストが高い。

例えばライムソーダ法により $\text{Ca}^{2+}$ が除去された後の水を逆浸透膜装置などの脱塩装置と組み合わせて更にイオン分を除去する処理を行う場合、処理水中の $\text{Na}^+$ が増加する及び $\text{SO}_4^{2-}$ が除去できず、 $\text{SO}_4^{2-}$ が残留するため、浸透圧が高くなることが問題となっていた。また、水の回収率が低下するという問題もあった。

[0008] 特許文献1の装置では $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ が濃縮されるためにナノろ過膜装置で石膏がスケールとして析出し処理能力が低下する恐れがある。

また、特許文献1の処理では被処理水中に空気等由来の $\text{CO}_3^{2-}$ が含まれる。晶析により炭酸カルシウムと石膏とが共沈するが、特許文献1の技術では炭酸カルシウムと石膏とが分離されていない。従って、特許文献1の装置で回収される石膏の純度は低い。回収される石膏を他用途に利用するためには精製する必要があり、コスト増加に繋がる。このため、鉱山廃水等から回収される石膏の他用途への利用は阻害されていた。

[0009] 本発明は、高イオン除去率かつ高水回収率で塩類を含む水を処理して処理水を回収するとともに、高品質の石膏を回収することができる水処理方法及び水処理システム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

[0010] 本発明の一態様は、 $\text{Ca}$ イオン、 $\text{SO}_4$ イオン及び炭酸イオンを含む被処理

水に対して、スケール防止剤が供給されるスケール防止剤供給工程と、第1脱塩装置において、前記Caイオン及び前記SO<sub>4</sub>イオンが濃縮された濃縮水とに分離され、前記処理水が回収される上流側分離工程と、前記第1脱塩装置の濃縮水が、炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤のスケール防止機能が低減されて前記第1脱塩装置の濃縮水から石膏が析出可能であるpHに調整される第1pH調整工程と、前記pHが調整された第1脱塩装置の濃縮水から前記石膏の結晶が晶析する晶析工程と、前記結晶が前記第1脱塩装置の濃縮水から分離回収される回収工程とを含む水処理方法である。

[0011] 本発明の別の一態様は、Caイオン、SO<sub>4</sub>イオン及び炭酸イオンを含む被処理水に対して、スケール防止剤を供給するスケール防止剤供給部と、前記スケール防止剤供給部の下流側に設置され、前記被処理水を前記CO<sub>2</sub>を含む処理水と前記Caイオン及び前記SO<sub>4</sub>イオンが濃縮された濃縮水とに分離する第1脱塩装置と、前記第1脱塩装置の下流側に設けられ、前記第1脱塩装置の濃縮水にpH調整剤を供給して、前記第1脱塩装置の濃縮水を、炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤のスケール防止機能が低減されて石膏が析出可能なpHに調整する第1pH調整部と、前記pHが調整された第1脱塩装置の濃縮水から前記石膏を晶析させる晶析槽と、前記晶析した石膏と前記第1脱塩装置の濃縮水とを分離する分離部とを備える水処理システムである。

[0012] 本発明では、第1脱塩装置で被処理水が、Ca<sup>2+</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む濃縮水と処理水とに分離される。第1脱塩装置の濃縮水は、炭酸カルシウムが溶解可能であり、スケール防止剤の機能が低減されるpHに調整される。本発明における「炭酸カルシウムが溶解可能」とは、炭酸カルシウムが水中で析出する量が少なく、石膏の純度に影響を与えないことを指す。

一般に炭酸カルシウムは酸性で溶解することが知られている。従って、濃縮水のpHは酸性領域に調整される。このため、濃縮水から炭酸カルシウムの析出が大幅に抑制される。

上述の pH に調整された濃縮水が晶析槽に送給される。スケール防止剤が濃縮水中に存在していても機能が低減されているために、石膏が飽和濃度を超えていると石膏の結晶が析出する。

[0013] 本発明に依れば、Ca イオン、SO<sub>4</sub> イオン及び炭酸イオンを含む被処理水を高い水回収率で処理できるとともに、水処理の過程で高純度の石膏を回収することができる。

[0014] 上記態様の水処理方法において、前記第 1 脱塩装置の上流側で、前記被処理水が、前記炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤が Ca を含むスケールの析出を抑制可能である pH に調整される第 2 pH 調整工程を更に備えることが好ましい。

[0015] 上記態様の水処理システムにおいて、前記第 1 脱塩装置の上流側に設置され、前記被処理水に pH 調整剤を供給して、前記炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤が Ca を含むスケールの析出を抑制可能である pH に調整する第 2 pH 調整部を更に備えることが好ましい。

[0016] 第 1 脱塩装置の上流側で被処理水の pH を上述のように調整すれば、被処理水中の炭酸を、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>2</sub> としてから第 1 脱塩装置で脱塩処理することになる。第 1 脱塩装置の濃縮水中の炭酸カルシウム濃度が低減することになり、更には、スケール防止剤の効果によって第 1 脱塩装置での炭酸カルシウムの析出が抑制される。また、第 1 脱塩装置での石膏の析出も抑制される。

[0017] 上記態様の水処理方法において、前記第 1 脱塩装置の濃縮水に前記石膏の種結晶が供給されることが好ましい。

上記態様の水処理システムにおいて、前記晶析槽に前記石膏の種結晶を供給する種結晶供給部を更に備えることが好ましい。

[0018] 種結晶を添加すると、種結晶を核として石膏が成長し、大きい石膏を析出させることができ、石膏の含水率が低下して含水中に含まれる塩類が低減でき高純度の石膏が得られる。また、分離部の分級機と脱水機を小さくできる。

[0019] 上記態様の水処理方法では、前記晶析工程において、前記分離回収された石膏が、前記種結晶として前記第1脱塩装置の濃縮水中に供給されても良い。

上記態様の水処理システムにおいて、前記分離部で分離され回収された前記石膏を、前記種結晶として前記種結晶供給部に供給する種結晶循環部を更に備えることができる。

[0020] 上記構成とすれば、高品質の石膏を、運転費用を抑えて低コストで回収することができる。

[0021] 上記態様の水処理方法において、前記回収工程において、前記晶析工程で析出した前記石膏のうち所定の大きさの石膏が分離回収されることが好ましい。

上記態様の水処理システムにおいて、前記分離部が、前記晶析槽で析出した前記石膏のうち所定の大きさの石膏を回収する分級機を備えることが好ましい。

[0022] 石膏の粒径が大きいほど、石膏の含水率が低下する。種結晶を用いて晶析させることにより、所定粒径以上の石膏が晶析しやすくなるので、含水率が低くなって石膏の含水中に含まれる塩類が低減できる。このため、高純度の石膏を回収することが可能となる。

[0023] 上記態様の水処理方法において、前記晶析工程後の前記第1脱塩装置の濃縮水が、第2脱塩装置において濃縮水と処理水とに分離され、前記処理水が回収される下流側分離工程とを含むことが好ましい。この場合、前記第2脱塩装置の濃縮水の下流側において、前記第2脱塩装置の濃縮水から水を蒸発させて固体が回収されることが好ましい。

[0024] 上記態様の水処理システムにおいて、前記分離部の下流側に設置され、前記第1脱塩装置の濃縮水を、濃縮水と処理水とに分離する第2脱塩装置とを備えることが好ましい。この場合、前記第2脱塩装置の濃縮水側の下流に、前記第2脱塩装置の濃縮水から水を蒸発させて固体を回収する蒸発器を更に備えることが好ましい。

[0025] 第2脱塩装置を設けることにより、水回収率を更に向上させることができる。また、発明では、晶析部によって被処理水中のイオン濃度が大幅に低減されるため、第2脱塩装置への塩類の流入量を低減することができる。このため、第2脱塩装置の動力を低減することができる。

### 発明の効果

[0026] 本発明によれば、スケール防止剤を添加し、pH調整により炭酸カルシウムが溶解可能であり、スケール防止剤の機能を発現させることにより脱塩装置での炭酸カルシウム、石膏のスケール発生を防止しながら高い水回収率で被処理水を再生させることができる。

本発明は、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ を含む濃縮水をpH調整によりスケール防止剤の機能を低減させることにより石膏が析出しやすい状況として、晶析において高純度の石膏を分離回収できる。回収された石膏は再利用することが可能となる。

[0027] また、被処理水中の $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ を晶析部で除去するために、第2脱塩装置への塩類の流入量を下げることができる。

### 図面の簡単な説明

[0028] [図1]第1実施形態に係る水処理システムの概略図である。

[図2]炭酸カルシウムのStiff & Davis Stability IndexのpH依存性を説明するグラフである。

[図3]pH変化による炭酸カルシウム析出量変化のシミュレーション結果である。

[図4]石膏が過飽和状態にある模擬水を用いて、模擬水のpHを変えて石膏析出実験を行った結果である。

[図5]石膏が過飽和状態にある模擬水を用いて、種結晶の濃度を変えて石膏析出実験を行った結果である。

[図6]条件5で晶析した石膏の顕微鏡写真である。

[図7]条件3で晶析した石膏の顕微鏡写真である。

[図8]第2実施形態に係る水処理システムの概略図である。

[図9]第3実施形態に係る水処理システムの概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0029] 本発明の処理対象となる水（被処理水）は $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ を含み、石膏が飽和溶解度を超える水質、もしくは水処理により石膏が飽和溶解度を超える水質である。例えば、被処理水は鉱山廃水、かん水、下水、工場廃水、冷却塔のブローダウン水などである。

被処理水は空気等に由来する炭酸イオン（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）を含んでいる。

[0030] [第1実施形態]

図1は、本発明の第1実施形態に係る水処理システムの概略図である。第1実施形態の水処理システム1は、晶析部11を備える。晶析部11の上流側に第1脱塩装置10が設置され、下流側に第2脱塩装置12が設置される。本実施形態の水処理システム1では、第1脱塩装置10の濃縮側と晶析槽13とが接続されている。

図1では、第1脱塩装置10及び第2脱塩装置12を1つのみ示しているが、それぞれ複数の脱塩装置が被処理水の流通方向に並列または直列に連結される構成とされても良い。

[0031] 図1では第1脱塩装置10及び第2脱塩装置12は逆浸透膜装置であるが、例えば電気透析装置（ED）、極性転換式電気透析装置（EDR）、電気再生式純水装置（EDI）、イオン交換樹脂装置、静電脱塩装置（CDI）、ナノフィルター（NF）、蒸発器なども適用可能である。

[0032] 晶析部11は、被処理水の上流側から順に晶析槽13及び分離部14で構成されている。図1では、分離部14は分級機15と脱水機16とで構成される。分級機15は、例えば液体サイクロンとされる。脱水機16は例えばベルトフィルタ16とされる。

なお、本実施形態の変形例として、分級機は省略可能である。この場合、晶析槽13の底部と脱水機16とが直接接続される構成とされる。

[0033] スケール防止剤供給部20は、タンク21、バルブV1、及び、制御部22で構成されている。制御部22はバルブV1に接続する。タンク21内に

はスケール防止剤が貯蔵されている。スケール防止剤とは、被処理水中で結晶核生成を抑制するとともに、被処理水中に含まれる結晶核（種結晶や飽和濃度を超えて析出した小径のスケールなど）の表面に吸着して、結晶成長を抑制する機能を有するものである。また、スケール防止剤は、析出した結晶などの被処理水中の粒子を分散させる（凝集を防止する）機能も有する。スケール防止剤は、ホスホン酸系スケール防止剤、ポリカルボン酸系スケール防止剤、及びこれらの混合物等である。スケール防止剤の例として、F L O C O N 2 6 0（商品名、BWA社製）が挙げられる。

[0034] 第1脱塩装置10の上流側の流路にスケール防止剤供給部20及び第2pH調整部30が接続されている。第1脱塩装置10と晶析部11との間の流路に第1pH調整部40が接続されている。第1pH調整部40は、晶析槽13に接続される構成としても良い。

[0035] 本実施形態の水処理システム1において、スケール防止剤供給部20及び第2pH調整部30の上流において、沈殿部71及びろ過装置72が設置されても良い。例えば鉱山廃水进行处理する場合は、図1に示すように沈殿部71の上流に酸化部73が設置されていても良い。

[0036] 分離部14と第2脱塩装置12との間に、沈殿部81及びろ過装置82が設置される。沈殿部81及びろ過装置82は、それぞれ沈殿部71及びろ過装置72と同じ構成である。ろ過装置82と第2脱塩装置12との間の流路に、第3pH調整部50が設置される。

[0037] 第1脱塩装置10の入口、晶析槽13、及び、第2脱塩装置12の入口に、それぞれpH計70a～70cが設置される。

[0038] 第2pH調整部30は、タンク31、バルブV2、及び、制御部32で構成されており、タンク31内にはpH調整剤として酸が貯蔵されている。制御部32はバルブV2及びpH計70aに接続する。

[0039] 第1pH調整部40は、タンク41、バルブV3、及び、制御部42で構成されており、タンク41内にはpH調整剤として酸が貯蔵されている。制御部42はバルブV3及びpH計70bに接続する。

[0040] 本実施形態の変形例として、第2 pH調整部は省略可能であり、第1 pH調整部40のみが第1脱塩装置10と晶析部11との間に設けられていても良い。

本実施形態の別の変形例として、第2 pH調整部は省略され、第1 pH調整部40が第1脱塩装置10の上流側の流路（図1で第2 pH調整部が設けられている位置）に設置される構成例であっても良い。この場合、第1 pH調整部40の制御部42はpH計70a、70bに接続される。なお、この変形例では、第1脱塩装置10と晶析部11の間にはpH調整部は設けられない。

[0041] 第2 pH調整部30及び第1 pH調整部40に貯蔵されるpH調整剤としての酸の種類は特に限定されないが、硫酸であることが好ましい。これは、硫酸由来の $\text{SO}_4^{2-}$ が後段の晶析部11で除去されて、第2脱塩装置12での動力増大を抑制するためである。

[0042] 第3 pH調整部50は、タンク51、バルブV5、及び、制御部52で構成されており、タンク内にはpH調整剤として酸が貯蔵されている。タンク51に貯蔵される酸の種類は特に限定されない。制御部52はバルブV5及びpH計70cに接続する。

[0043] 晶析槽13に種結晶供給部60が接続される。種結晶供給部60は、種結晶タンク61、バルブV4、及び、制御部62を有する。制御部62はバルブV4に接続する。種結晶タンク61は、種結晶として石膏粒子を貯蔵する。なお、種結晶を投入しない場合は、種結晶供給部60を省略することができる。

[0044] 第1実施形態の水処理システム1を用いて、被処理水を処理する方法を以下で説明する。

#### <前処理>

被処理水が鉱山廃水である場合、酸化部73において被処理水中に空気が導入される。この工程により、被処理水中のパイライト（ $\text{FeS}_2$ ）が酸化され、 $\text{Fe}$ イオン（ $\text{Fe}^{3+}$ ）、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが生じる。

被処理水が工業排水などである場合は、酸化部 7 3 での酸化処理に代えて、油分や浮遊粒子等を除去する工程や、生物処理あるいは化学酸化処理により有機物を除去する工程が実施される。

[0045] 沈殿部 7 1 及びろ過装置 7 2 において、被処理水中の金属イオンが金属水酸化物として粗除去される。

鉱山廃水は、強い酸性を示す。沈殿部 7 1 で被処理水に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及びアニオン系ポリマー（三菱重工メカトロシステムズ（株）製、商品名：ヒシフロック H 3 0 5）が投入され、沈殿部 7 1 内の pH はアルカリ性（8. 5 ～ 1 1）に管理される。

[0046] この pH 領域では炭酸カルシウム及び金属水酸化物の溶解度は低い。炭酸カルシウム及び金属水酸化物が過飽和となると、炭酸カルシウム及び金属水酸化物が析出して沈殿部 7 1 の底部に沈殿する。

また、金属水酸化物の溶解度は pH に依存する。金属イオンの水への溶解度は酸性になるほど高くなる。上記の pH 領域では多くの金属水酸化物の溶解度が低いため、被処理水に含有される金属は沈殿部 7 1 の底部に金属水酸化物として沈殿する。

[0047] 沈殿部 7 1 内の上澄み液である被処理水が沈殿部 7 1 から排出される。排出された被処理水に対し  $\text{FeCl}_3$  が添加され、被処理水中の炭酸カルシウムや金属水酸化物等の固形分が  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と凝集する。

被処理水はろ過装置 7 2 に送給される。ろ過装置 7 2 により  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を凝集した固形分が除去される。

[0048]  $\text{Fe}$  は金属類の中で酸性で水酸化物として析出しやすい。多量の  $\text{Fe}$  イオンを含む被処理水を第 1 脱塩装置 1 0 より下流に流入させると、第 1 脱塩装置 1 0 内で  $\text{Fe}$  を含むスケールが発生し、また、晶析槽 1 3 で鉄水酸化物等が沈殿する。本実施形態では、第 1 脱塩装置 1 0 内でのスケール発生防止を考慮して、前処理後であって第 1 脱塩装置 1 0 に流入する前の被処理水中の  $\text{Fe}$  イオン濃度が 0. 0 5 ppm 以下になるように、沈殿部 7 1 での処理条件及び  $\text{FeCl}_3$  添加量などが適宜設定される。

なお、被処理水の水質によっては、上記前処理を省略することができる。

[0049] <スケール防止剤供給工程>

スケール防止剤供給部 20 の制御部 22 はバルブ V 1 を開放し、タンク 21 から所定量のスケール防止剤を被処理水に供給する。制御部 22 は、スケール防止剤の濃度が被処理水の性状に応じて設定された所定値となるようにバルブ V 1 の開度を調整する。

[0050] <第 2 pH 調整工程>

第 2 pH 調整部 30 の制御部 32 は、第 1 脱塩装置 10 入口での被処理水の pH を、スケール防止剤により Ca を含むスケール（石膏、炭酸カルシウム）の析出が抑制される値に管理する。

pH 計 70a は、第 1 脱塩装置 10 入口での被処理水の pH を計測する。制御部 32 は、pH 計 70a での計測値が所定の pH 管理値になるようにバルブ V 2 の開度を調整する。

第 2 pH 調整部を設けない変形例では、第 2 pH 調整工程は省略される。

[0051] <上流側分離工程>

第 1 脱塩装置 10 において、pH が調整された被処理水が処理される。第 1 脱塩装置 10 の逆浸透膜を通過した水は、処理水として回収される。被処理水に含まれるイオン及びスケール防止剤は逆浸透膜を透過することができない。従って、逆浸透膜の非透過側はイオン濃度が高い濃縮水となる。第 1 脱塩装置 10 の濃縮水は、晶析槽 13 に向かって送給される。

例えば静電脱塩装置など他の脱塩装置を用いた場合も、被処理水は処理水と、イオン濃度が高い濃縮水とに分離される。

[0052] <第 1 pH 調整工程>

制御部 42 は、晶析槽 13 内の第 1 脱塩装置の濃縮水の pH を、スケール防止剤の機能が低減されて、濃縮水中の石膏が析出可能な値に管理する。

pH 計 70b は、晶析槽 13 内の第 1 脱塩装置の濃縮水の pH を計測する。制御部 42 は pH 計 70b での計測値が所定の pH 管理値になるように、バルブ V 3 の開度を調整する。

[0053] <晶析工程>

第1 pH調整工程によりpHが調整された濃縮水が、晶析槽13に貯留される。種結晶供給部60を設置する場合は、種結晶供給部60は晶析槽13内の濃縮水に種結晶を添加する。

第1 pH調整工程によりスケール防止剤の機能が低減される。このため、過飽和になっている石膏が晶析する。晶析工程で種結晶を投入する場合は、種結晶を核として石膏が結晶成長する。

[0054] 第1 pH調整工程、第2 pH調整工程、及び、晶析工程での条件設定について以下で説明する。

図2は、炭酸カルシウムの溶解性のpH依存性を説明するグラフであり、鉾山廃水を原水性状とした場合に脱塩装置としての逆浸透膜装置の濃縮水中でのStiff & Davis Stability Index (S&DSI)を試算した例である。同図において、横軸はpH、縦軸はS&DSIである。なお、図2では逆浸透膜装置を例に挙げているが、上記で列挙した他の脱塩装置でも同様の結果となる。

[0055] 図2に依れば、pH5.7以下の領域ではS&DSIが0以上であり炭酸カルシウムが溶解傾向にあることが分かる。すなわち、被処理水または濃縮水のpHが5.7以下に調整されれば、炭酸カルシウムが溶解状態となり、炭酸カルシウムの析出を防止できる。被処理水の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の変動を考慮すれば、pH5.5以下であることが好ましい。

[0056] 図3は、OLI社製シミュレーションソフトを用いた、pH変化による炭酸カルシウム析出量変化のシミュレーション結果である。同図において、横軸はpH、縦軸は炭酸カルシウム析出量(mol)である。図3によると、pH5.8~5.9の間で炭酸カルシウムが析出し始め、pH6.0~6.5の間で急激に析出量が増加することが理解できる。

[0057] 図2、3はそれぞれ異なる水源を用いたシミュレーション結果であるので、水中の炭酸カルシウムの析出条件として、カルシウムイオン濃度だけでなく炭酸イオン成分にも影響されるため、pHにずれが生じる。実際の溶液系

では、 $\text{pH}$  6.5 以下、好ましくは  $\text{pH}$  6.0 以下、より好ましくは  $\text{pH}$  5.5 以下であれば炭酸カルシウムの溶解度が高く、炭酸カルシウムが十分に水に溶解可能である。

[0058] 図 4 は、石膏が過飽和状態にある模擬水 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  を含む) に、スケール防止剤 (FLOCON 260) を添加した場合において、模擬水の  $\text{pH}$  を変えて石膏析出実験を行った結果である。実験条件は以下のとおりである。

模擬水の石膏過飽和度 ( $25^\circ\text{C}$ ) : 460%、

スケール防止剤添加量 : 2.1 mg/L、

$\text{pH}$  : 6.5 (条件 1)、5.5 (条件 2)、4.0 (条件 3)、3.0 (条件 4)、

種結晶添加量 : 0 g/L。

[0059]  $\text{pH}$  調整直後から 2 時間及び 6 時間経過後に、各条件で処理した模擬水中の  $\text{Ca}$  濃度を原子吸光分析装置 (島津製作所製、AA-7000) を用いて計測し、過飽和度を算出した結果を図 4 に示す。同図において、縦軸は過飽和度 (%) である。

[0060] 条件 1 ( $\text{pH}$  6.5) では過飽和度が 460% であり、6 時間経過後でも初期の過飽和度からの変化がない。条件 1 では、スケール防止剤が機能を発現して石膏の析出が抑制されている。

一方、条件 2~4 では過飽和度が低減している。すなわち、種結晶を投入していなくても、 $\text{pH}$  を低減させるとスケール防止剤の機能が低減されて石膏が析出することが確認できた。また、 $\text{pH}$  が低い程析出速度が大きいとの結果が得られた。

[0061] 図 5 は、模擬水にスケール防止剤 (FLOCON 260) を添加した場合において、種結晶の添加量を変えて石膏析出実験を行った結果である。 $\text{pH}$  を 4.0 として、種結晶として  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を以下の添加量とした以外は、図 4 の実験条件と同じとした。

種結晶添加量 : 0 g/L (条件 3)、3 g/L (条件 5, 7)、6 g/L

L（条件6）。

条件5，6では、スケール防止剤が添加された模擬水に、種結晶とpH調整のための硫酸とを添加した。条件7では、スケール防止剤が添加された模擬水に予め上記スケール防止剤に浸漬した種結晶を添加し、pH調整のため硫酸を添加した。

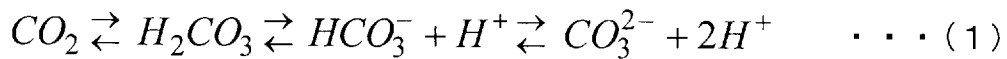
[0062] pH調整直後から2時間経過後に、各条件で処理した模擬水中のCa濃度を図4と同様の手法で計測した。図5において、縦軸は過飽和度（％）である。

[0063] 図5の結果より、種結晶を添加していない条件3では過飽和度が215％であったが、種結晶濃度が増大するに従って、過飽和度が199％（条件5）、176％（条件6）と低下しており、石膏析出速度が増大していることが示された。

条件5と条件7とは、スケール防止剤に浸漬していない種結晶と浸漬した種結晶を使用している以外は同じ試験条件である。予め種結晶にスケール防止剤を付着させた条件7でも過飽和度が199％となっており、条件5と同程度の石膏が析出することが確認できた。すなわち、条件5，7の結果から、pH4.0と低下させることによってスケール防止剤の機能が低減されることが示された。

[0064] 図2～5の結果から、第2pH調整工程を行う場合は、Caを含む塩（石膏、炭酸カルシウム）が溶解可能であり、かつ、スケール防止剤の機能が発現するpH（図2～5の結果ではpH6.5以下、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.5以下）に被処理水が調整される。被処理水中の炭酸は、被処理水のpHに応じて以下の平衡状態となる。pHが6.5以下と低い場合には、被処理水中で炭酸は主として $\text{HCO}_3^-$ 及び $\text{CO}_2$ の状態で存在する。

[化1]



このため、この上記 pH に被処理水が調整されれば、被処理水中の炭酸が  $HCO_3^-$  及び  $CO_2$  として存在し、第 1 脱塩装置 10 で  $CO_2$  を含む処理水が回収される。第 1 脱塩装置 10 の濃縮水は、炭酸イオン濃度が低減されているので、炭酸カルシウムは飽和溶解度よりも十分に低い濃度で保たれている。濃縮水中の石膏濃度は飽和濃度を超えているが、分散スケール防止剤により濃縮水中でのスケール生成が抑制される。

[0065] 第 1 pH 調整工程では、スケール防止剤の機能が低減する pH に第 1 脱塩装置 10 の濃縮水が調整されると、晶析工程で石膏が析出する。図 2, 3 の炭酸カルシウムが確実に溶解できる条件と、図 4, 5 の結果から得られるスケール防止効果を考えて、第 1 脱塩装置 10 の濃縮水の pH は 6.0 以下、好ましくは 5.5 以下、より好ましくは 4.0 以下に調整される。特に、第 1 脱塩装置 10 の濃縮水を pH 4.0 以下に調整すると、スケール防止剤の機能を著しく低下させることができる。

[0066] スケール防止剤の種類に応じて、第 2 pH 調整工程での pH 下限値及び第 1 pH 調整工程での pH 上限値が適宜設定される。

[0067] 図 6, 7 は、晶析で得られた石膏の顕微鏡写真である。図 6 は条件 5（種結晶添加有り）、図 7 は条件 3（種結晶添加なし）の結果である。条件 5 では、条件 3 よりも大きい石膏が析出した。一般に、析出した石膏が大きい程含水率が低くなる。平均粒径が  $10 \mu m$  以上、好ましくは  $20 \mu m$  以上であれば、十分に含水率が低下した石膏が得られる。本発明における「平均粒径」とは、JIS Z 8825 で規定される方法（レーザ回折法）により計測される粒径である。

[0068] 図 6, 7 の結果から、第 1 pH 調整工程で pH を所定値に調整して晶析工程で種結晶を添加することにより、含水率が低い高純度の石膏を析出させる

ことができる。種結晶の添加量が多い（晶析槽 1 3 内での種結晶濃度が高い）ほど、石膏の析出速度が増大する。種結晶の添加量は、晶析槽 1 3 内での滞留時間及びスケール防止剤の濃度、pH に基づいて適宜設定される。

[0069] 図 1 の水処理システムでは逆浸透膜装置以外は開放系であるため、被処理水や濃縮水が空気と接触して水中に炭酸イオンが溶解する。しかし、上述のように、第 1 pH 調整工程や第 2 pH 調整工程で炭酸カルシウムの溶解度が高い pH に被処理水や濃縮水が調整されている。晶析槽 1 3 の前段階、もしくは晶析槽 1 3 で濃縮水中の炭酸イオンは低減されており、炭酸カルシウムは飽和溶解度以下となっている。更に、pH が低い領域であるので（1）の平衡式から炭酸イオン濃度が低い環境となっている。このため晶析槽 1 3 内では炭酸カルシウムは飽和濃度よりも十分に低い濃度で維持され、炭酸カルシウムは晶析しない。このため、回収される石膏には炭酸カルシウムがほとんど含有されない。

[0070] また、酸性領域では金属を含む塩の溶解度が高い。前処理（沈殿部 7 1）を経ても被処理水に金属が残留した場合であっても、第 1 pH 調整工程で第 1 脱塩装置 1 0 の濃縮水の pH が上記のように低減されていれば、晶析工程で金属を含む水酸化物は析出することはない。また、被処理水が多量の Fe イオンを含む性状である場合は、上述の前処理を経て Fe 濃度が低減されているため、晶析槽 1 3 での Fe (OH)<sub>3</sub> を含む水酸化物がほとんど沈殿しない。

[0071] このように、本実施形態の水処理方法及び水処理システムを用いれば、炭酸カルシウムや金属水酸化物と言った不純物をほとんど含まない高純度の石膏を分離回収することができる。

[0072] 平均粒径が 10 μm 以上、好ましくは 20 μm 以上と大きい石膏を晶析させる場合、一般的には晶析速度が低下するので晶析槽 1 3 内での滞留時間が長くなる。本実施形態では、スケール防止剤の機能を低減させるように pH を調整するとともに、種結晶濃度を上げて、適切な晶析速度が確保される。

[0073] <回収工程>

石膏を含む濃縮水が晶析槽 13 から排出され、分離部 14 に送給される。分級機 15 は、晶析槽 13 から排出された第 1 脱塩装置の濃縮水から石膏を分離する。平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  以上の石膏は分級機 15 底部に沈降し、小さい粒径の石膏は上澄液に残留する。分級機 15 底部に沈降した石膏は、脱水機 16 で更に脱水されて回収される。

回収工程により、含水率が低く不純物を含まず高純度である石膏を高い回収率で分離回収することができる。

本実施形態では種結晶を添加して晶析させているため、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  以上の石膏が主として析出し、小径の石膏の割合は少なくなる。

[0074] 本実施形態の変形例として分級機 15 を省略する場合、晶析槽 13 中の濃縮水が底部から濃縮水が排出される。晶析槽 13 底部の濃縮水中には、晶析した大きい石膏が沈降している。主として大きい石膏を含む濃縮水を脱水機 16 で脱水すれば、高純度の石膏が回収できる。また、石膏の含水率が低いために脱水機 16 の容積を大きくする必要はない。

[0075] <下流側分離工程>

分離部 14 から排出された濃縮水は、沈殿部 81 及びろ過装置 82 に送給される。沈殿部 71 及びろ過装置 72 と同様の工程で、分離工程後の濃縮水中に残留する石膏及び炭酸カルシウム、及び、濃縮水に残留していた金属水酸化物が除去される。

[0076] ろ過装置 82 から排出された第 1 脱塩装置の濃縮水は、第 2 脱塩装置 12 に送給される。第 2 脱塩装置 12 に流入する前に、第 1 脱塩装置の濃縮水にスケール防止剤が追加添加されても良い。

[0077] pH 計 70c は、第 2 脱塩装置 12 入口での第 1 脱塩装置の濃縮水の pH を計測する。第 3 pH 調整部 50 の制御部 52 は、pH 計 70c での計測値が pH 6.0 以下、好ましくは 5.5 以下になるようにバルブ V5 の開度を調整して、第 1 脱塩装置の濃縮水に酸を供給する。

[0078] 第 2 脱塩装置 12 において、第 1 脱塩装置からの濃縮水が処理される。第 2 脱塩装置 12 の逆浸透膜を通過した水は、処理水として回収される。第 2

脱塩装置 1 2 の濃縮水は系外に排出される。

[0079] 第 2 脱塩装置 1 2 が設置されると、石膏を晶析させた後の水から更に処理水を回収することができるので、水回収率が向上する。

第 1 脱塩装置 1 0 からの濃縮水は、晶析部 1 1 での処理により石膏が除去されているのでイオン濃度が低くなっている。このため、第 2 脱塩装置 1 2 は石膏を除去しない場合に比べて浸透圧が低くできるため、必要な動力が低減される。

[0080] 第 2 脱塩装置 1 2 の濃縮水側の下流に、蒸発器（図 1 では不図示）が設置されても良い。蒸発器において濃縮水から水が蒸発され、濃縮水に含まれていたイオンが固体として析出し、固体として回収される。蒸発器の上流側で水が回収され濃縮水量が著しく減量されるため、蒸発器を小さくすることが出来、蒸発に必要なエネルギーを小さくすることができる。

[0081] [第 2 実施形態]

図 8 は、本発明の第 2 実施形態の水処理システムである。図 8 の水処理システム 1 0 0 は、複数の第 1 脱塩装置（図 8 では 1 0 a, 1 0 b）及び晶析部（図 8 では 1 1 a, 1 1 b）が被処理水の流通方向に直列に交互に配列され、最下流の晶析部 1 1 b の下流に第 2 脱塩装置 1 2 が設置される構成となっている。

第 2 脱塩装置 1 2 に至るまでにスケール防止剤が有効な量で存在する場合は、図 8 のように、スケール防止剤供給部 2 0 は第 1 脱塩装置 1 0 a の上流側の流路のみに設置されることができる。あるいは、複数の第 1 脱塩装置 1 0 a, 1 0 b の上流側近傍の流路にそれぞれスケール防止剤供給部が設置され、第 2 脱塩装置 1 2 に至るまでに有効なスケール防止剤量を確保できる構成としても良い。

[0082] 第 2 p H 調整部 3 0 a, 3 0 b は、各第 1 脱塩装置 1 0 a, 1 0 b の上流側流路に設置される。第 1 p H 調整部 4 0 a, 4 0 b は第 1 脱塩装置と晶析部との間の流路にそれぞれ設置される。

[0083] 第 2 実施形態においても、第 2 p H 調整部は省略可能である。また、第 1

実施形態と同様に、分級機が省略され、晶析槽 13 の底部と脱水機 16 とが直接接続される構成とされても良い。

[0084] なお、図 8 では pH 計は省略したが、第 1 脱塩装置 10 a, 10 b の入口、晶析部 11 a, 11 b、及び、第 2 脱塩装置 12 の入口にそれぞれ設置されている。

[0085] 晶析部 11 a と第 1 脱塩装置 10 b との間に、図 1 と同様の沈殿部 71 b 及びろ過装置 72 b が設置されていても良い。また、第 2 脱塩装置 12 の濃縮水の下流側に蒸発器や晶析器が設けられていても良い。

[0086] 図 8 のように複数の第 1 脱塩装置 10 a, 10 b 及び晶析部 11 a, 11 b を設置すると、第 2 脱塩装置 12 に流入する水中のイオンが大幅に低減されるため、水回収率が向上する。また、分離部 14 a, 14 b で回収される石膏量が増加する。さらに、第 2 脱塩装置 12 の動力が大幅に低減される。

[0087] [第 3 実施形態]

図 9 は、本発明の第 3 実施形態に係る水処理システムの概略図である。図 9 では、図 1 と同じ構成には同符号を付している。第 3 実施形態の水処理システム 200 は、分級機 15 及び脱水機 16 と種結晶供給部 60 のタンク 61 とを連結する種結晶循環部 210 を備える点以外は、第 1 実施形態と同じである。本実施形態において、第 2 pH 調整部は省略可能である。

[0088] 分級機 15 で平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  以上好ましくは  $20\ \mu\text{m}$  以上の石膏が濃縮水から分離される。分離部 14 の分級機 15 及び脱水機 16 で回収された石膏の一部が、種結晶循環部 210 を経由して種結晶タンク 61 に送給され、種結晶タンク 61 に貯留される。回収された石膏は、種結晶タンク 61 から晶析槽 13 に供給される。

[0089] 種結晶タンク 61 において、貯留された石膏に酸処理が施される。分離部 14 で分離された石膏にはスケール防止剤が付着している場合には、酸処理により付着スケール防止剤の機能が低減される。ここで用いられる酸の種類は特に限定されないが、第 2 脱塩装置 12 での動力低減を考慮すると硫酸が最適である。

[0090] 晶析槽 13 で晶析する石膏は幅広い粒径分布を有するが、分級機 15 で  $10\mu\text{m}$  以上の石膏を濃縮水から分離回収するので、大きい石膏を種結晶として利用できる。大きい種結晶を入れれば、大きい石膏を多く晶析させることができる。つまり、高品質の石膏を高い回収率で得ることが可能となる。また、大きい石膏は分級機 15 での分離が容易となり、分級機 15 を小型化できるとともに、動力を低減させることにも繋がる。大きい石膏は脱水機 16 での脱水が容易となり脱水機 16 を小型化できるとともに、動力を低減させることにも繋がる。

## 符号の説明

[0091] 1, 100, 200 水処理システム  
10, 10a, 10b 第1脱塩装置  
11, 11a, 11b 晶析部  
12 第2脱塩装置  
13, 13a, 13b 晶析槽  
14, 14a, 14b 分離部  
15 分級機  
16 脱水機  
20 スケール防止剤供給部  
30, 30a, 30b 第2pH調整部  
40, 40a, 40b 第1pH調整部  
50 第3pH調整部  
60, 60a, 60b 種結晶供給部  
70a, 70b, 70c pH計  
71, 71a, 71b, 81 沈殿部  
72, 72a, 72b, 82 ろ過装置  
73 酸化部  
210 種結晶循環部

## 請求の範囲

- [請求項1]           C a イオン、S O<sub>4</sub> イオン及び炭酸イオンを含む被処理水に対して、スケール防止剤が供給されるスケール防止剤供給工程と、
- 第1脱塩装置において、前記C a イオン及び前記S O<sub>4</sub> イオンが濃縮された濃縮水とに分離され、前記処理水が回収される上流側分離工程と、
- 前記第1脱塩装置の濃縮水が、炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤のスケール防止機能が低減されて前記第1脱塩装置の濃縮水から石膏が析出可能であるp Hに調整される第1 p H調整工程と、
- 前記p Hが調整された第1脱塩装置の濃縮水から前記石膏の結晶が晶析する晶析工程と、
- 前記結晶が前記第1脱塩装置の濃縮水から分離回収される回収工程とを含む水処理方法。
- [請求項2]           前記第1脱塩装置の上流側で、前記被処理水が、前記炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤がC aを含むスケールの析出を抑制可能であるp Hに調整される第2 p H調整工程を更に備える請求項1に記載の水処理方法。
- [請求項3]           前記晶析工程において、前記第1脱塩装置の濃縮水に前記石膏の種結晶が供給される請求項1または請求項2に記載の水処理方法。
- [請求項4]           前記晶析工程において、前記分離回収された石膏が、前記種結晶として前記第1脱塩装置の濃縮水中に供給される請求項3に記載の水処理方法。
- [請求項5]           前記回収工程において、前記晶析工程で析出した前記石膏のうち所定の大きさの石膏が分離回収される請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の水処理方法。
- [請求項6]           前記晶析工程後の前記第1脱塩装置の濃縮水が、第2脱塩装置において濃縮水と処理水とに分離され、前記処理水が回収される下流側分

離工程とを含む請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の水処理方法。

[請求項7] 前記第 2 脱塩装置の濃縮水の下流側において、前記第 2 脱塩装置の濃縮水から水を蒸発させて固体が回収される請求項 6 に記載の水処理方法。

[請求項8] C a イオン、S O<sub>4</sub> イオン及び炭酸イオンを含む被処理水に対して、スケール防止剤を供給するスケール防止剤供給部と、  
前記スケール防止剤供給部の下流側に設置され、前記被処理水を前記 C O<sub>2</sub> を含む処理水と前記 C a イオン及び前記 S O<sub>4</sub> イオンが濃縮された濃縮水とに分離する第 1 脱塩装置と、  
前記第 1 脱塩装置の下流側に設けられ、前記第 1 脱塩装置の濃縮水に p H 調整剤を供給して、前記第 1 脱塩装置の濃縮水を、炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤のスケール防止機能が低減されて石膏が析出可能な p H に調整する第 1 p H 調整部と、  
前記 p H が調整された第 1 脱塩装置の濃縮水から前記石膏を晶析させる晶析槽と、  
前記晶析した石膏と前記第 1 脱塩装置の濃縮水とを分離する分離部とを備える水処理システム。

[請求項9] 前記第 1 脱塩装置の上流側に設置され、前記被処理水に p H 調整剤を供給して、前記炭酸カルシウムが溶解可能であり、かつ、前記スケール防止剤が C a を含むスケールの析出を抑制可能である p H に調整する第 2 p H 調整部を更に備える請求項 8 に記載の水処理システム。

[請求項10] 前記晶析槽に前記石膏の種結晶を供給する種結晶供給部を更に備える請求項 8 または請求項 9 に記載の水処理システム。

[請求項11] 前記分離部で分離され回収された前記石膏を、前記種結晶として前記種結晶供給部に供給する循環部を更に備える請求項 10 に記載の水処理システム。

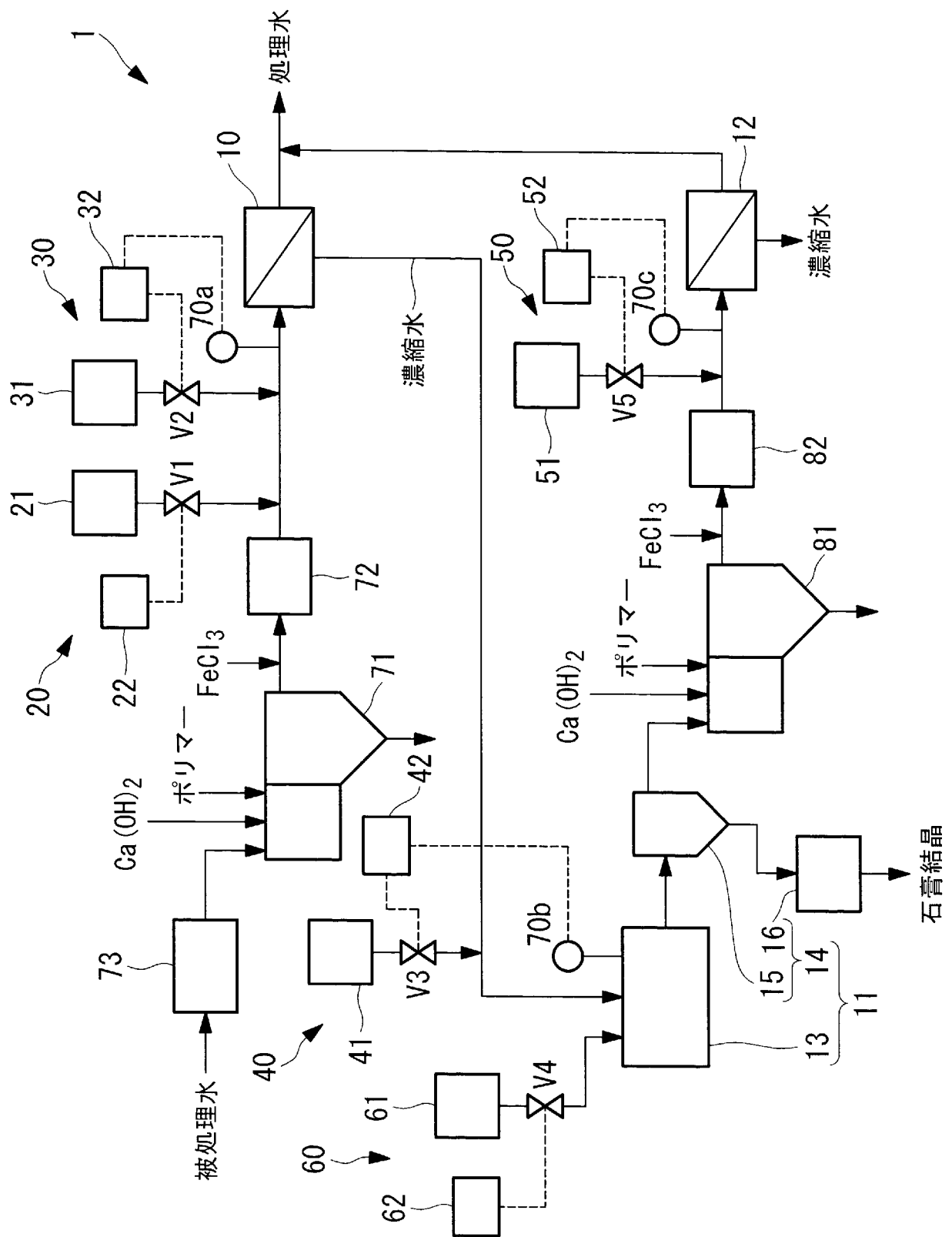
[請求項12] 前記分離部が、前記晶析槽で析出した前記石膏のうち所定の大きさ

の石膏を回収する分級機を備える請求項 8 乃至請求項 11 のいずれかに記載の水処理システム。

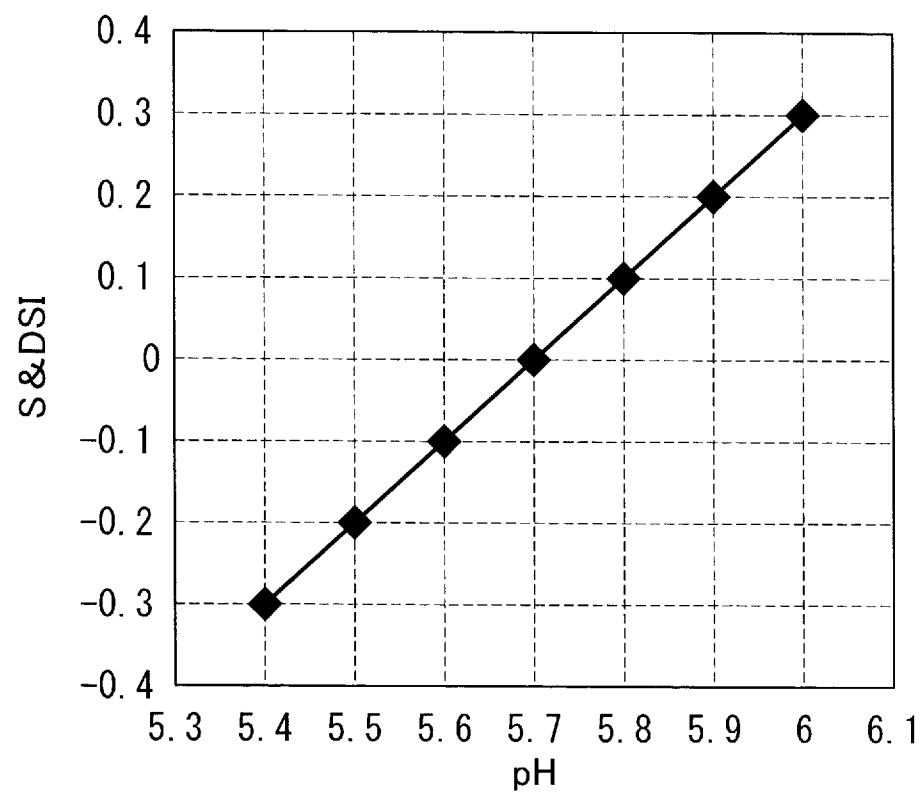
[請求項13] 前記分離部の下流側に設置され、前記第 1 脱塩装置の濃縮水を、濃縮水と処理水とに分離する第 2 脱塩装置とを備える請求項 8 乃至請求項 12 のいずれかに記載の水処理システム。

[請求項14] 前記第 2 脱塩装置の濃縮水側の下流に、前記第 2 脱塩装置の濃縮水から水を蒸発させて固体を回収する蒸発器を更に備える請求項 13 に記載の水処理システム。

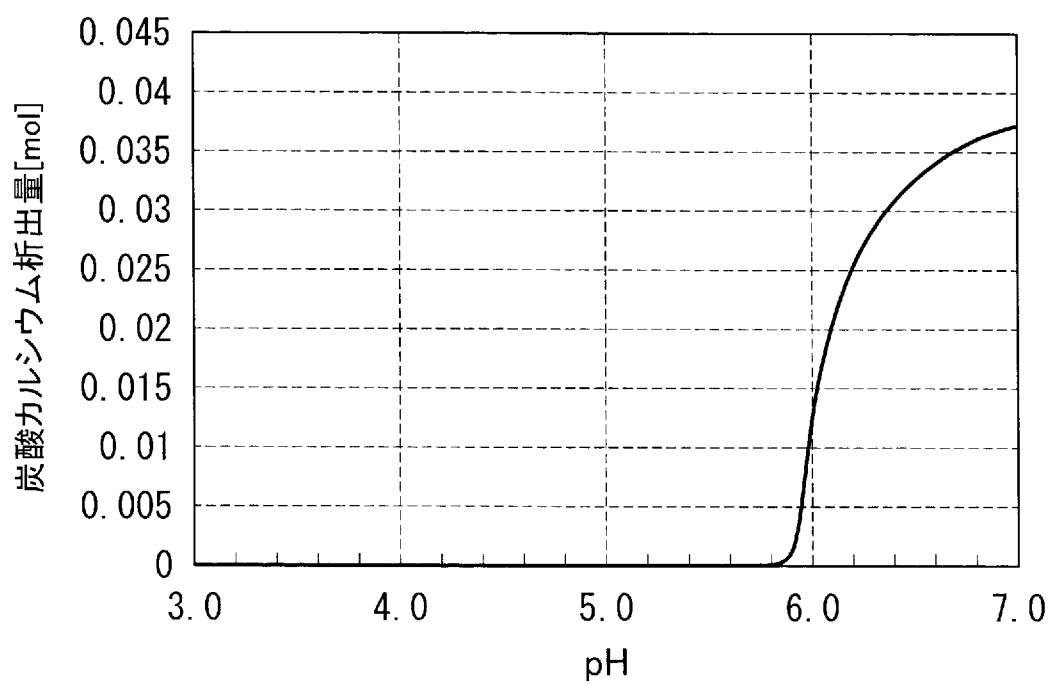
[図1]



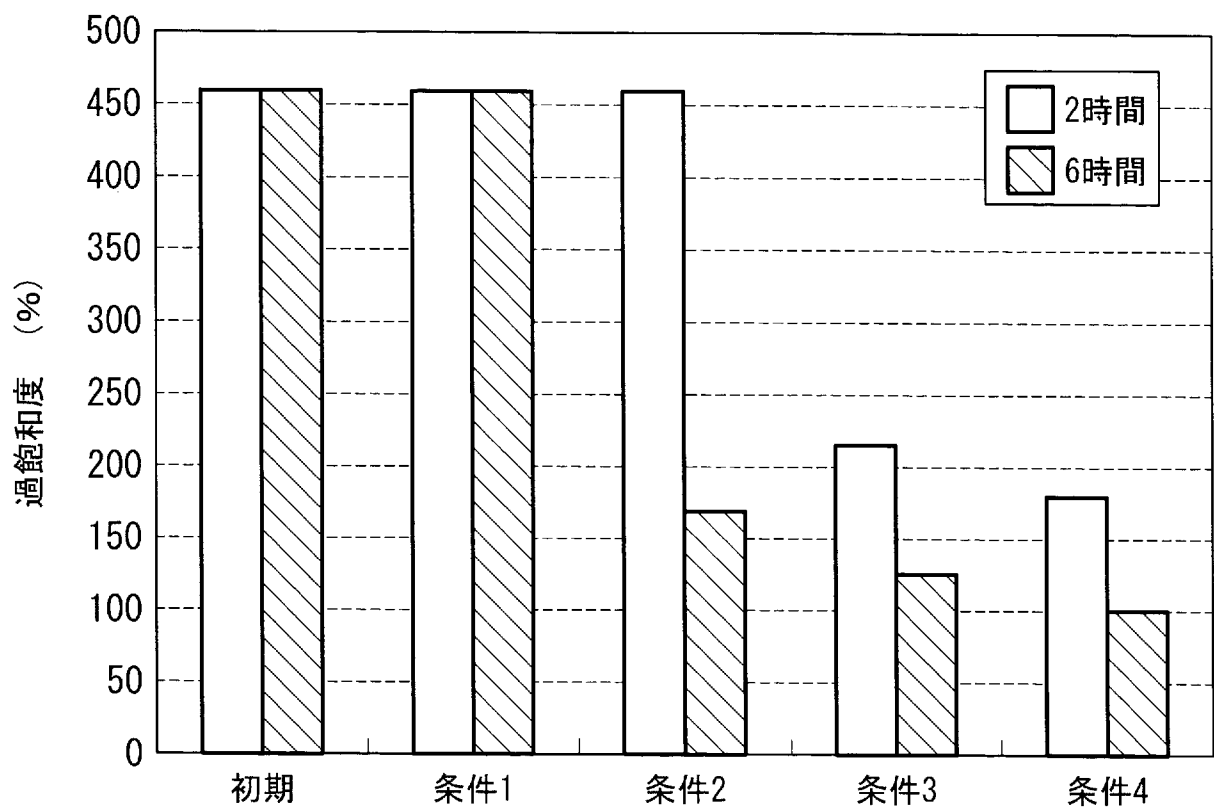
[図2]



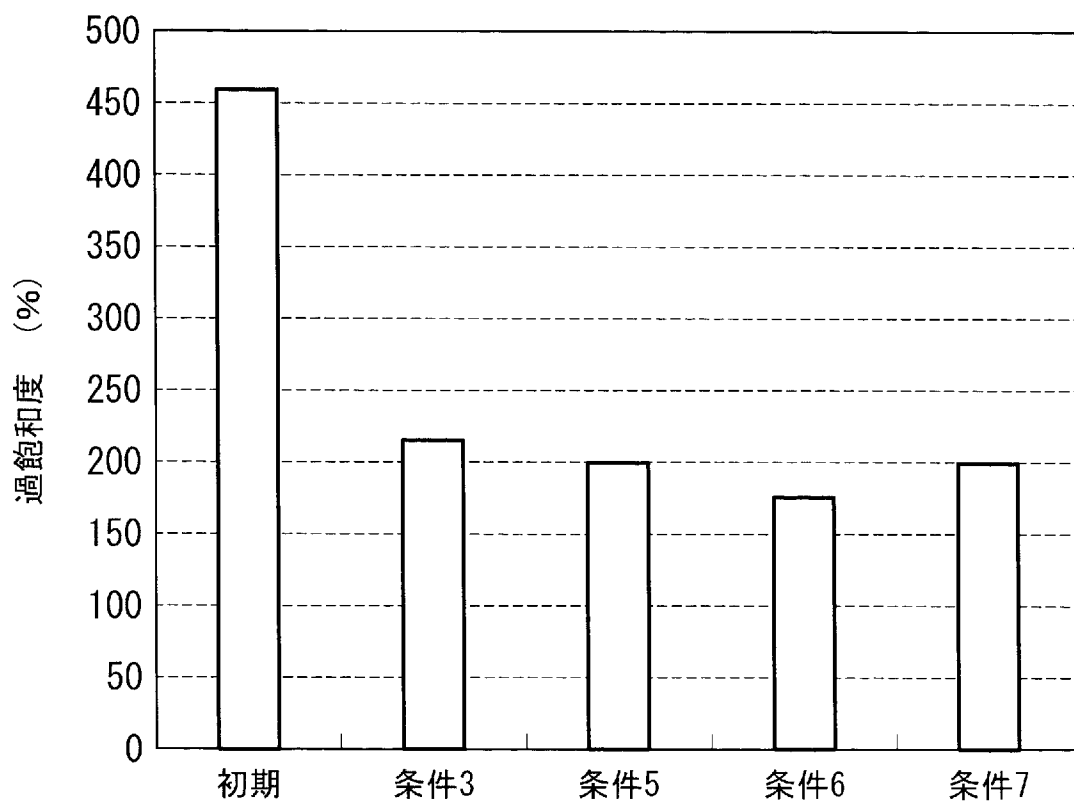
[図3]



[図4]



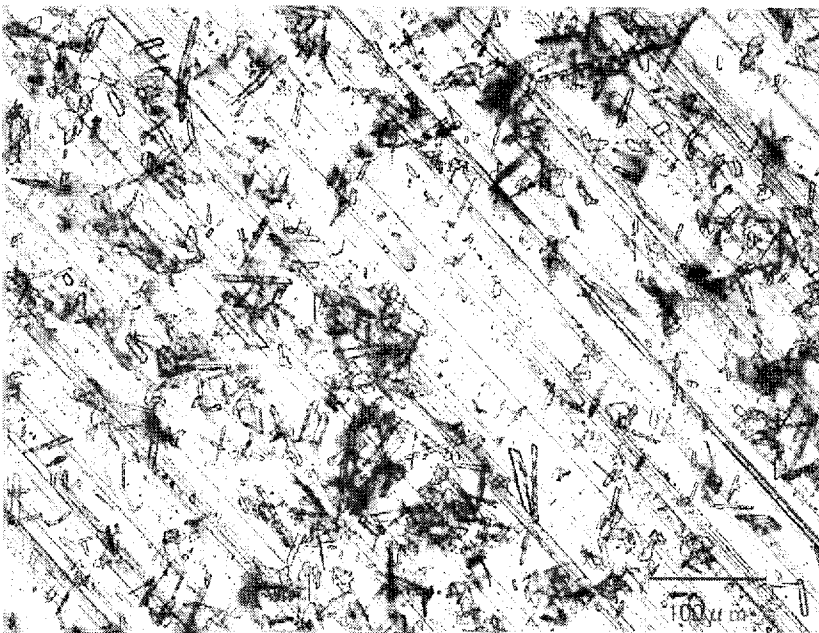
[図5]



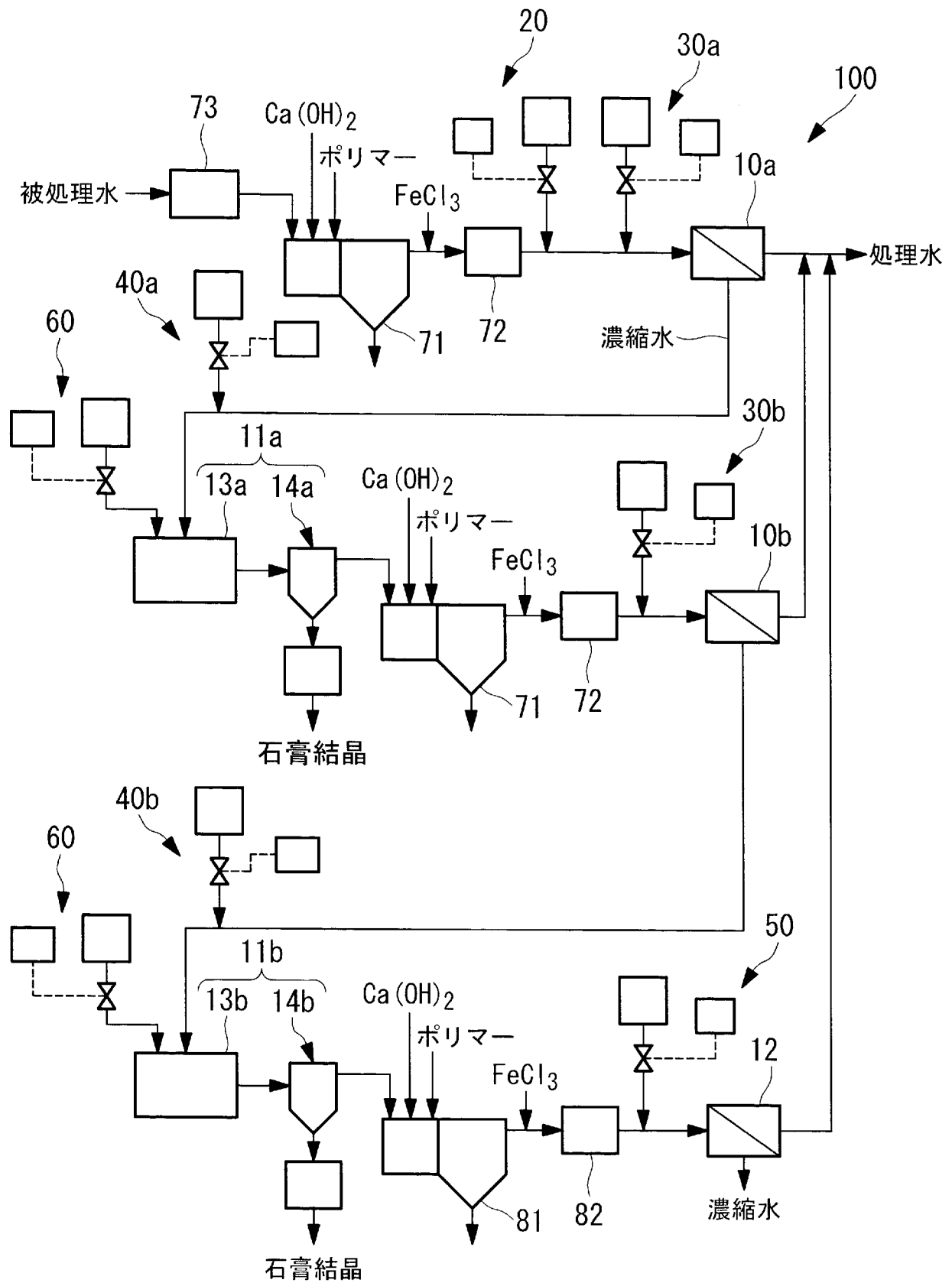
[図6]



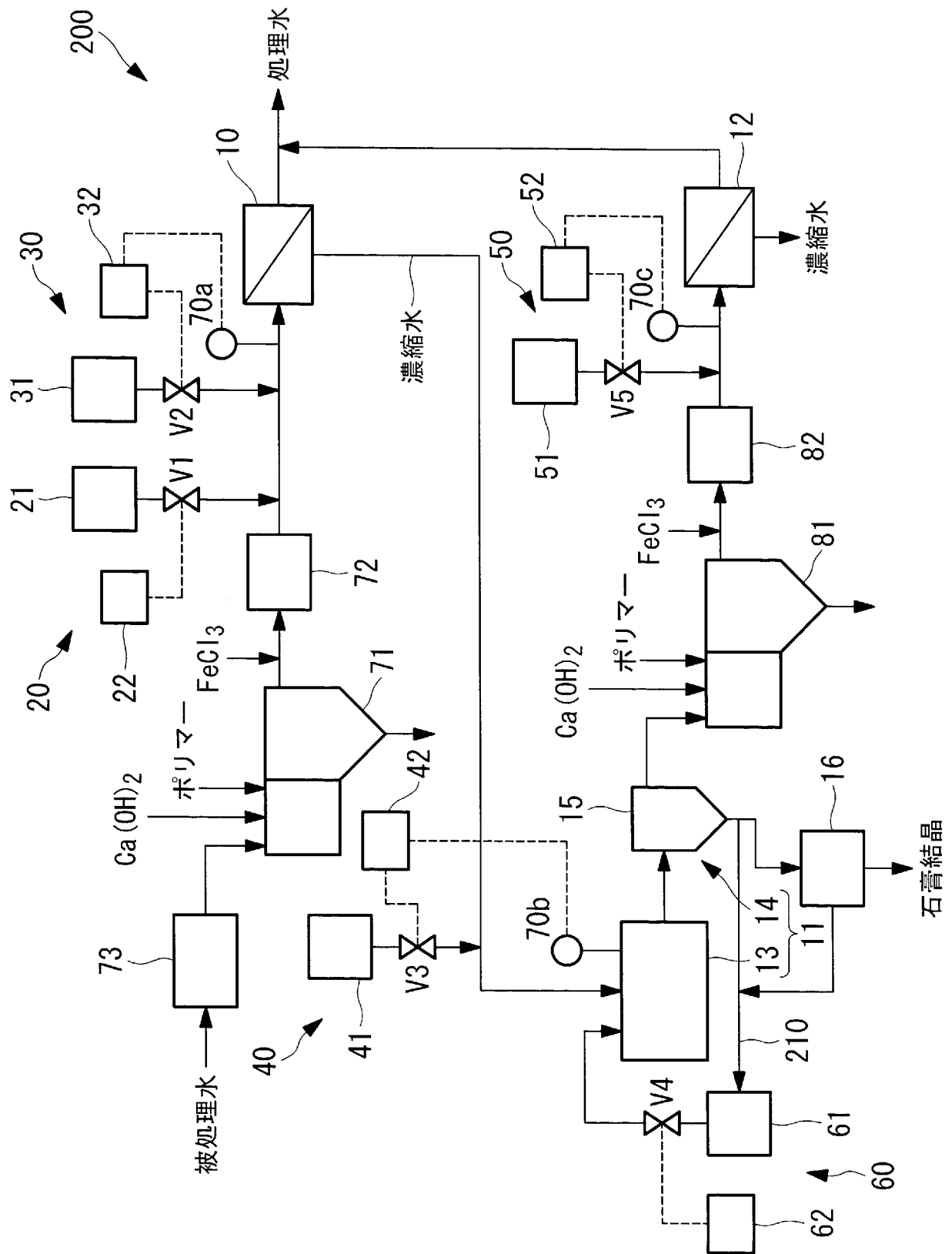
[図7]



[図8]



[図9]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062283

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/58(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, C01F11/46  
(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F1/58, B01D9/02, B01D61/02, C01F11/46, C02F1/44, C02F5/00, C02F9/00

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2011-200788 A (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.),<br>13 October 2011 (13.10.2011),<br>claims 1 to 14; fig. 1 to 3<br>(Family: none) | 1-14                  |
| A         | JP 2004-16996 A (Kurita Water Industries Ltd.),<br>22 January 2004 (22.01.2004),<br>claims 1, 2<br>(Family: none)                     | 1-14                  |
| A         | JP 56-33024 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>03 April 1981 (03.04.1981),<br>claims<br>(Family: none)                         | 1-14                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 June, 2013 (20.06.13)

Date of mailing of the international search report  
02 July, 2013 (02.07.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 11-123312 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>11 May 1999 (11.05.1999),<br>claims 1 to 6; fig. 1<br>& TW 436467 B & ID 21178 A<br>& HK 1019730 A & CN 1216290 A | 1-14                  |
| A         | JP 10-113660 A (Shinko Pantec Co., Ltd.),<br>06 May 1998 (06.05.1998),<br>claims 1 to 4; fig. 1 to 4<br>(Family: none)                                                   | 1-14                  |
| A         | JP 2006-305541 A (Sasakura Engineering Co., Ltd.),<br>09 November 2006 (09.11.2006),<br>claims 1 to 8; fig. 1, 2<br>(Family: none)                                       | 1-14                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/58(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, C01F11/46(2006.01)i,  
C02F1/44(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/58, B01D9/02, B01D61/02, C01F11/46, C02F1/44, C02F5/00, C02F9/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2011-200788 A (株式会社神鋼環境ソリューション) 2011.10.13, 請求項 1 - 1 4, 図 1 - 3 (ファミリーなし) | 1 - 1 4        |
| A               | JP 2004-16996 A (栗田工業株式会社) 2004.01.22, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)                     | 1 - 1 4        |
| A               | JP 56-33024 A (三菱重工業株式会社) 1981.04.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                       | 1 - 1 4        |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「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

の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

2 0 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

富永 正史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

8 6 1 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 11-123312 A (三菱重工業株式会社) 1999.05.11, 請求項 1 - 6, 図 1 & TW 436467 B & ID 21178 A & HK 1019730 A & CN 1216290 A | 1 - 1 4        |
| A                     | JP 10-113660 A (神鋼パンテック株式会社) 1998.05.06, 請求項 1 - 4, 図 1 - 4 (ファミリーなし)                                          | 1 - 1 4        |
| A                     | JP 2006-305541 A (株式会社ササクラ) 2006.11.09, 請求項 1 - 8, 図 1, 2 (ファミリーなし)                                            | 1 - 1 4        |