

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3698093号  
(P3698093)

(45) 発行日 平成17年9月21日(2005.9.21)

(24) 登録日 平成17年7月15日(2005.7.15)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

CO2F 1/44  
BO1D 61/02  
BO1D 61/14  
CO2F 1/28  
CO2F 1/32

CO2F 1/44 H  
BO1D 61/02  
BO1D 61/14  
CO2F 1/28 D  
CO2F 1/32

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-357313 (P2001-357313)  
(22) 出願日 平成13年11月22日(2001.11.22)  
(65) 公開番号 特開2003-154362 (P2003-154362A)  
(43) 公開日 平成15年5月27日(2003.5.27)  
審査請求日 平成15年11月12日(2003.11.12)

(73) 特許権者 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 池田 啓一  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 池田 敏裕  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 高木 亮太  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

審査官 齊藤 光子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理方法および水処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原水を、固液分離した後、逆浸透膜（RO膜）および／またはナノろ過膜（NF膜）を備えた膜モジュールで透過水と濃縮水とに分離する水処理方法であって、回収率が少なくとも90%になるように運転するとともに、膜モジュールの濃縮水の少なくとも一部を軟化処理法および有機物除去法で処理して原水に還流させることを特徴とする水処理方法であって、前記有機物除去法が、オゾン処理、紫外線処理、過酸化水素処理および触媒処理の群から選ばれる少なくとも2つの処理を施す促進酸化処理を含むものであることを特徴とする水処理方法。

【請求項2】

軟化処理法がイオン交換を含むものである、請求項1に記載の水処理方法。

【請求項3】

有機物除去法が、さらに活性炭処理を含むものである、請求項1または2に記載の水処理方法。

【請求項4】

精密ろ過膜（MF膜）および／または限外ろ過膜（UF膜）を用いて固液分離を行う、請求項1～3のいずれかに記載の水処理方法。

【請求項5】

固液分離の前段で原水に凝集剤を添加する、請求項1～5のいずれかに記載の水処理方法。

。

## 【請求項 6】

原水を固液分離する固液分離手段と、固液分離手段の処理水を透過水と濃縮水とに分離する、逆浸透膜（RO膜）および/またはナノろ過膜（NF膜）を有する膜モジュールと、膜モジュールの濃縮水の少なくとも一部を処理して原水へ還流させる、有機物除去手段および軟化処理手段を有する還流手段とを備えていることを特徴とする水処理装置であって、前記還流手段は、有機物除去手段として促進酸化処理手段を備え、促進酸化処理手段、軟化処理手段をこの順序で配置していることを特徴とする水処理装置。

## 【請求項 7】

有機物除去手段が、さらに活性炭処理手段を備えており、前記促進酸化処理手段、該活性炭処理手段、および前記軟化処理手段をこの順序で配置していることを特徴とする請求項 6 に記載の水処理方法。

10

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかの方法、または、請求項 6 または 7 に記載の装置を用いることを特徴とする造水方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、河川や湖沼等の水を浄化するのに好適に用いられる水処理方法および水処理装置に関する。

## 【0002】

20

## 【従来の技術】

膜分離技術は、固液分離、イオンの分離、ガス分離などに用いられる技術で、近年、工業用水製造および食品、医療、浄水処理、海水淡水化など様々な分野で用いられている。中でもナノろ過膜（NF膜：Nanofiltration Membrane）や逆浸透膜（RO膜：Reverse Osmosis Membrane）は、高品質な水を生産できる膜として広く利用されている。

## 【0003】

RO膜、NF膜は、一般に、原水を膜面に沿って供給し、透過水を原水に対して直角方向に流すクロスフローろ過方式で使われ、膜モジュールに供給した原水の一部が循環し、膜面にせん断力を与えることで、原水中の懸濁物質やコロイド物質などのファウリング物質の膜面への付着や堆積を抑制することができる。膜を透過しなかった水は濃縮水と呼ばれ、水処理装置の回収率によって一部が排水され、残りが膜供給水側に返送される。

30

## 【0004】

回収率の設定については、水資源と水利権の観点から、また、排水量（濃縮水量）削減や前処理・排水処理工程の小規模化の観点から、高く設定することが重要である。しかしながら、回収率が高くなれば、除去対象物質の除去率に見合っ各成分の濃縮倍率も上がり、膜への負荷が大きくなる。特に、微生物、中～高分子のフミン酸等によるファウリングや、カルシウム、マグネシウム、シリカ等が炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム水和物、シリカとして析出し膜表面に付着するスケールによって、透過水量の低下や差圧の上昇等が発生し、安定運転を困難にすることがあり、被処理水の水質にもよるが80%程度の回収率が限界と考えられている。

40

## 【0005】

また、RO膜やNF膜を備えた膜モジュールの濃縮水には、水質汚濁防止法の排水基準で規制されているような、農薬や微量有害有機物、塩類等の溶解性成分が濃縮されて含まれるが、回収率が高いほど水質汚濁防止法の排水基準を超えることが多くなり、濃縮水を何らかの用途に直接再利用したり河川などに直接放流することができなくなる。そのため、排水基準を超過する成分については別途処理が必要となる。低回収率では放流のための排水処理施設の規模が大きくなってしまい、例えば回収率80%の場合には造水量1万m<sup>3</sup>/dに対して排水量は約1,100m<sup>3</sup>/dとなり、処理コストが大きくなる。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

50

本発明の目的は、上記従来の問題点を解消し、水資源の有効利用のために、従来80%程度が限界であった回収率を大幅に引き上げるとともに、RO膜やNF膜の安定運転を可能にし、排水基準の規制強化対策に対応が可能な水処理方法および水処理装置を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を達成するための本発明は、原水を、固液分離した後、逆浸透膜（RO膜）および/またはナノろ過膜（NF膜）を備えた膜モジュールで透過水と濃縮水とに分離する水処理方法であって、回収率が少なくとも90%になるように運転するとともに、膜モジュールの濃縮水の少なくとも一部を軟化処理法および有機物除去法で処理して原水に還流させることを特徴とする水処理方法であって、前記有機物除去法が、オゾン処理、紫外線処理、過酸化水素処理および触媒処理の群から選ばれる少なくとも2つの処理を施す促進酸化処理を含むものであることを特徴とするものである。

10

【0008】

このとき、軟化処理法がイオン交換を含むものであることや、有機物除去法が、さらに活性炭処理を含むものであることが好ましい。精密ろ過膜（MF膜）および/または限外ろ過膜（UF膜）を用いて固液分離を行うことや、固液分離の前段で原水に凝集剤を添加することも好ましい。

【0009】

また、本発明は、原水を固液分離する固液分離手段と、固液分離手段の処理水を透過水と濃縮水とに分離する、逆浸透膜（RO膜）および/またはナノろ過膜（NF膜）を有する膜モジュールと、膜モジュールの濃縮水の少なくとも一部を処理して原水へ還流させる、有機物除去手段および軟化処理手段を有する還流手段とを備えていることを特徴とする水処理装置であって、前記還流手段は、有機物除去手段として促進酸化処理手段を備え、促進酸化処理手段、軟化処理手段をこの順序で配置していることを特徴とするものである。

20

【0010】

また、有機物除去手段が、さらに活性炭処理手段を備えており、前記促進酸化処理手段、該活性炭処理手段、および前記軟化処理手段をこの順序で配置していることが好ましい。

30

【0011】

さらに、上記いずれかの方法または装置を用いる造水方法も好ましい態様である。

【0012】

なお、本発明における回収率は下式の通り、膜モジュールへの供給水量から膜供給水側に返送される濃縮水量を差し引いた水量（a）に対する膜透過水量（b）の比であり、膜分離法における量的な処理効率を示す指標である。

【0013】

【数1】

【数1】

膜透過水量×100

$$\begin{aligned} \text{回収率 (\%)} &= \frac{\text{膜透過水量} \times 100}{\text{膜モジュールへの供給水量} - \text{膜供給水側に返送される濃縮水量}} \\ &= \{ (b) / (a) \} \times 100 \\ &= \{ (a) - \text{水処理装置からの排水量} \} / (a) \times 100 \end{aligned}$$

40

【0014】

【発明の実施の形態】

図1に本発明の水処理装置のフローの一例を示す。この水処理装置は、原水50を固液分離する固液分離装置3と、固液分離装置3の分離水60を透過水70と濃縮水80とに

50

分離する、逆浸透膜（RO膜）および/またはナノろ過膜（NF膜）を有する膜モジュール6と、膜モジュール6の濃縮水80を処理して原水50へ還流させる、有機物除去手段（促進酸化処理装置7、活性炭処理装置8）および軟化処理装置9を有する還流手段10とを備えている。また、固液分離装置3よりも上流側には、原水50を一旦貯留するタンク1と、タンク1に貯留された水を加圧して固液分離装置3に送水する加圧ポンプ2を設けており、固液分離装置3と膜モジュール6の間には、固液分離装置3による分離水60を貯留するタンク4と、タンク4に貯留された分離水60を加圧して膜モジュール6に送水する加圧ポンプ5とを設けている。

【0015】

この水処理装置において、タンク1に貯留された原水50は、加圧ポンプ2によって固液分離装置3に送水され、固液分離装置3によって懸濁物質が除去される。本発明においては、原水50に含有されている濁質、微生物、有機物等の不純物がRO膜やNF膜の表面に付着してろ過差圧が急上昇するのを防ぐために、原水50を予め固液分離し、RO膜やNF膜に導かれる分離水60のFI（Fouling Index）値を調整する。FI値は、スパイラル型モジュールの場合5以下に、中空系型モジュールの場合は4以下にすることが好ましい。FI値とはSDI（Silt Density Index）値とも称され、RO膜やNF膜への供給水（分離水60）中の不純物の管理指標であり、次式で表されるものである。

【0016】

$$FI = (1 - T_0 / T_{15}) \times 100 / 15$$

このとき、 $T_0$ は、 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて、試料水を $206 \text{ kPa}$ の加圧下でろ過したときに、初めに $500 \text{ ml}$ をろ過するのに要した時間であり、 $T_{15}$ は、 $T_0$ のあと同じ状態で続けて15分間ろ過した後に、試料水を再び $500 \text{ ml}$ ろ過するのに要した時間である。

【0017】

固液分離装置3としては、砂ろ過、保安フィルター等、原水中の懸濁物質の漏出を阻止するろ過装置が挙げられるが、微生物が膜孔内に入り込まない孔径 $1 \mu\text{m}$ 以下の精密ろ過膜（MF膜）や限外ろ過膜（UF膜）を単独あるいは組み合わせる用いることが好ましい。

【0018】

固液分離装置3に分離膜を用いる場合、膜透過流束や膜差圧の改善および処理水質の向上による処理能力と安定性の向上を目的として、原水に凝集剤を添加することもできる。凝集剤の注入率は、マイクロフロックを形成できる程度の少量として、そのまま膜分離する、あるいは凝集処理としては十分の凝集剤を添加し、凝集フロックを沈澱処理した後、その上澄み液を分離膜で処理してもよい。

【0019】

MF膜やUF膜等の分離膜は、分離水60のFI値をほぼ0に近づけることができることからわかるように、除濁性が高まりNF膜およびRO膜をさらに長期的に安定運転できる。

【0020】

UF膜やMF膜の膜素材としては、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリ弗化ビニリデン、セラミック等、いずれも適用可能である

膜形態としては、中空系膜、管状膜、平膜など、いずれの形状のものでもよい。ここで、中空系膜とは外径 $2 \text{ mm}$ 未満の円管状の分離膜であり、管状膜とは外径 $2 \text{ mm}$ 以上の円管状の分離膜である。中空系膜は装置単位あたりの有効膜面積を大きくできる。

【0021】

そして、これらのUF膜やMF膜は、モジュール化され使用される。モジュールとしては菌体によって閉塞しがたい構造のものがよく、例えば、(1)外圧クロスフロー中空系膜モジュール、(2)内径 $1 \text{ mm}$ 以上の内圧クロスフロー中空系膜モジュール等が、膜の充填

10

20

30

40

50

率が高く、膜面積が大きくなるので好ましい。

【0022】

また、固液分離として用いる膜装置の運転方式には、定流量ろ過運転と定圧ろ過運転があるが、定流量ろ過運転は、一定の処理量を得ることができ、処理プロセスの制御が行いやすいので好ましい。

【0023】

上述の固液分離装置3で処理され懸濁物質が除去された分離水60は、タンク4に貯留された後、加圧ポンプ5によって膜モジュール6に加圧供給され、透過水70と濃縮水80とに分離される。このとき、膜モジュールにおける回収率が90%以上になるように運転する。

10

【0024】

膜モジュール6に使用されるナノろ過膜、逆浸透膜は以下のようなものである。

【0025】

すなわち、ナノろ過膜(NF膜: Nanofiltration Membrane)は主に分子量数百から数千程度以上の中～高分子量の分子や二価イオン、重金属イオンなどの多価イオンの排除性能が高いもので、飲料水製造用途に用いる場合、主に、トリハロメタン前駆物質や農薬、フルボ酸等を除去することができる。除去対象物の大きさは限外ろ過膜(UF膜)と逆浸透膜(RO膜)の中間に位置するが、脱塩率が5%以上93%未満(評価条件 NaCl濃度: 500~2,000mg/l、操作圧力: 0.5~1.5MPa)とも定義されるものである。

20

【0026】

膜素材としては、ポリアミド系、ポリピペラジンアミド系、ポリエステルアミド系、あるいは水溶性のビニルポリマーを架橋したものなどがある。また、膜構造としては、膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い活性層を有する複合膜などがある。さらに、膜形態としては、平膜、中空糸膜等があり、たとえば膜厚を10μm~1mmの範囲、中空糸膜の場合は外径を50μm~4mmの範囲とする。

【0027】

また、逆浸透膜(RO膜: Reverse Osmosis Membrane)は、NF膜の除去対象物に加えて一価のイオン性物質を除去する場合(主に海水淡水化処理や鹹水脱塩、純水製造)に用いられ、脱塩率が93%以上(評価条件 NaCl濃度: 500~2,000mg/l、操作圧力: 0.5~3.0MPa)とも定義されるものである。

30

【0028】

膜素材としては、酢酸セルロース、セルロース系のポリマー、ポリアミド、およびビニルポリマー等の高分子材料を用いることができる。代表的な逆浸透膜としては、酢酸セルロース系またはポリアミド系の非対称膜、および、ポリアミド系の活性層を有する複合膜を挙げることができる。中でも、塩の排除性能が高い、酢酸セルロース系非対称膜、ポリアミド系活性層を有する複合膜および芳香族ポリアミド系の活性層を有する複合膜が好ましく、特に、芳香族ポリアミド複合膜は、高排除性能かつ高透水性であるので好ましい。膜構造としては、NF膜と同様、非対称膜や複合膜があり、膜形態についてもNF膜と同様、平膜、中空糸膜等があり、たとえば膜厚を10μm~1mmの範囲、中空糸膜の場合は外径を50μm~4mmの範囲とする。

40

【0029】

NF膜およびRO膜は、共に運転コストの観点から低圧で運転できるものが好ましいが、低圧運転時の造水量を考慮すると複合膜が好ましい。さらに好ましくはポリアミド系の複合膜であり、NF膜の場合は、ポリピペラジンアミド系の複合膜などが透過水量、耐薬品性等の点からより適している。

【0030】

50

そして、膜モジュール6は、上述のNF膜、RO膜を実際に使用するためにモジュール化されている。平膜状の場合はスパイラル型、ブリーツ型、プレート・アンド・フレーム型、円盤状のディスクを積み重ねたディスクタイプに、中空糸膜の場合は、中空糸をU字状やI字状に束ねて容器に収納した中空糸膜型があるが、本発明はこれらモジュールの形態に左右されるものではない。

#### 【0031】

また、本発明において、膜モジュール6には、RO膜、NF膜のいずれか一方を使用するのもよいし、両方を使用するのもよい。これらは、供給水(分離水60)および必要な透過水70の水質、透過水70の利用目的に応じて適宜選定すればよい。

#### 【0032】

膜モジュール6は、多段に配置して、前段の膜モジュールの濃縮水を後段の膜モジュール6で処理するように構成してもよい。この場合には、後段のRO膜やNF膜の濃縮水中のカルシウム、マグネシウム、シリカ等の濃度が、溶解度を超えないことを注意する必要がある。

#### 【0033】

膜モジュール6のろ過圧力は、膜供給水(分離水60)の種類、運転方法等により、0.5~3.0MPa程度の範囲内で適宜設定することが好ましい。河川水や湖沼水等の淡水を処理する場合は浸透圧が低いいため比較的低压でろ過することができる。

#### 【0034】

このような膜モジュール6においてRO膜やNF膜を透過した水は、透過水70として膜モジュール6から取り出される。この透過水は、トリハロメタン前駆物質や農薬、重金属イオン等が除去されているので、飲料用水や工業用水、農業用水等として利用される。

#### 【0035】

一方、濃縮水80は、還流手段10に設けた有機物除去手段(促進酸化処理装置7、活性炭処理装置8)および軟化処理手段(軟化処理装置9)で処理し、少なくとも一部(軟化処理装置9による処理後の濃縮水100)をタンク1で原水と還流させる。原水に還流させなかった濃縮水(活性炭処理装置8による処理後の濃縮水90の一部)は、そのまま自然界に放流する。有機物除去手段の除去対象は、主に臭気(カビ臭)、色度、トリハロメタン、トリハロメタン前駆物質、農薬、陰イオン界面活性剤、フェノール類、トリクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物となる。軟化処理手段の除去対象は、スケール成分であるカルシウム、マグネシウム等である。

#### 【0036】

本発明は、予め固液分離で懸濁物質を除去した分離水60をRO膜やNF膜を備えた膜モジュール6で処理し、その際に得られる濃縮水80を、有機物除去手段および軟化処理手段で処理して再度固液分離や逆浸透分離、ナノろ過に導くので、水質を低下させずに回収率を高めることができ、また、膜モジュールを回収率90%以上で運転しても安定運転が可能となる。

#### 【0037】

有機物除去手段としては、促進酸化処理装置7に加えて、活性炭処理装置8などを用いることができる。また、図1に示すように、促進酸化処理装置7単独で使うか、促進酸化処理装置7と活性炭処理装置8の両方を使うかは、濃縮水80の水質に応じて適宜決定すればよい。濃縮水における除去対象物の濃度が低い場合には、促進酸化処理装置7単独で用いればよいが、濃縮水80の各有機成分の濃度が高く、促進酸化処理単独での除去が困難な場合、両者を併用することが好ましい。また、濃縮水80中に、排水基準で規制されているようなジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の有機塩素化合物やシマジン、チウラム等の農薬や内分泌攪乱物質などの生物難分解性物質が含まれている場合、もしくは含まれている可能性がある場合には、促進酸化処理を行うことが好ましい。

#### 【0038】

促進酸化処理とはAOP(=Advanced Oxidation Process

10

20

30

40

50

es)と称され、オゾン、紫外線、ガンマ線、過酸化水素、フッ素、次亜塩素酸ナトリウム、塩素、触媒(光触媒等)などの群から選ばれる少なくとも2つを併用して、酸化力の大きなヒドロキシラジカル(HOラジカル)を水中に生成し、この酸化力により有機物を分解する方法である。HOラジカルは、酸化力が非常に強力であるため、水中に存在する高い結合力を有する有機塩素化合物や内分泌かく乱物質等の難分解性有機物の分解に有効である。これらの促進酸化処理は2次廃棄物の発生がなく、効果処理が有機物の分解に加えて、脱臭、脱色、殺菌等副次的な効果も期待でき、従来にない特徴を有している。促進酸化処理の組合せとしては、環境への影響を鑑みると、オゾン処理、紫外線処理、過酸化水素処理、触媒(光触媒)処理の群から選ぶことが好ましい。また、酸化分解に寄与するHOラジカルをより多く生成するのが好ましく、過酸化水素と紫外線、オゾンと過酸化水素、オゾンと紫外線がより好ましい。また、オゾン、UV、過酸化水素の3つを組み合わせる場合には、さらに酸化分解を効率的に行うことができるので好ましい。

10

#### 【0039】

一方、活性炭処理では、濃縮水中に残存している臭気(カビ臭)、色度、トリハロメタン、トリハロメタン前駆物質、農薬、陰イオン界面活性剤、フェノール類、トリクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物などを吸着除去する。活性炭は、木質(ヤシ殻、おが屑)、石炭等を原料として、これらの原料を炭化および賦活化処理して造られた黒色、多孔性の炭素質の物質で、その原料、炭化方法および賦活化方法により吸着特性が異なる。活性炭の特長は、水中に溶解している有機物に対する除去能力が大きく、薬品処理の場合と異なり、処理水に反応生成物を残さないことである。

20

#### 【0040】

気体や液体中の微量有機物を吸着する性質を有している活性炭は、その形状から粉末活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭に分けられる。応急的あるいは短期間使用の場合は、粉末活性炭処理や繊維状活性炭処理が適し、年間連続あるいは比較的長期間使用の場合は、粒状活性炭処理のほうが有利とされていることから、本発明においては粒状活性炭のほうが好ましい。粒状活性炭のうち、木質系のヤシ殻炭は直径3nm以下の細孔が多く、30nm以上の大きな細孔は少ない。したがって、低分子量の物質が除去されやすい。一方、石炭系は3nmからかなり大きな細孔まで幅広く存在する。したがって、より大きい分子量の物質を除去しやすい。本発明においては、活性炭の原料は限定しないが、活性炭の吸着能は、共存する有機物とその量によっても変化するので、事前に濃縮水中の除去対象物質の物性、実態、処理効果等について、実験を含めた調査を十分に行い、活性炭の種類を選定することが好ましい。

30

#### 【0041】

続いて、軟化処理装置9は、濃縮水80を還流して原水50とともに再度膜モジュール6に供給した場合に、膜面に、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム等のスケールが析出しないようにするもので、たとえば、(1)濃縮水80に苛性ソーダを注入してpH10程度にした水を反応槽中で炭酸カルシウムで被覆した流動媒体と接触させ、水中のカルシウムを炭酸カルシウムとして流動媒体上に晶析させる晶析軟化法や、(2)消石灰、ソーダ灰、苛性ソーダ等を添加して濃縮水80のpHを上昇させてCaCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>として硬度成分を除くアルカリ凝析法、(3)イオン交換樹脂等によるイオン交換法等の処理を施すものである。

40

#### 【0042】

晶析軟化法は施設が比較的コンパクトで、マグネシウムは除去できないがカルシウムを除去でき、また、汚泥処理を必要としない利点がある。ただし、反応槽流出水のpH値が高くなることから、pH調整のための設備が必要となる。また、反応槽中の流動媒体は炭酸カルシウムの晶析により大きさが変化し、除去効率が低下するため、流動媒体の定期的な排出と補充が必要である。アルカリ凝析法は、硬度成分以外の濁質、重金属イオン等を同時に除去することが可能である。ただし、マグネシウムを除去するためには、pH値を11程度にまで増加させる必要があり、汚泥処理が必要になる。イオン交換法は、固体と液体間で、固体成分の主体に大きな変化を与えることなくイオンを可逆的に授受する操作

50

で、維持管理が比較的容易である。カルシウム、マグネシウムの陽イオンが除去対象物となる水処理では、陽イオン交換樹脂を用いる。

【0043】

イオン交換樹脂の最も一般的なものは、スチレン-ジビニルベンゼン(DVB)付加重合物を母体としたものであり、その構造体にさまざまなイオン基グループがついていて、イオン交換樹脂の化学的性質を決める。陽イオン交換樹脂には強酸性陽イオン交換樹脂と弱酸性陽イオン交換樹脂がある。強酸性陽イオン交換樹脂は、スルホン酸基のような強電解質をもつ陽イオン交換樹脂で、全pH領域で働き、中性塩を分解する能力をもつ。弱酸性陽イオン交換樹脂は、カルボキシル基をもつ陽イオン交換樹脂で、イオン交換性を示す有効pH範囲は4~14である。本発明においてはどちらも適用可能である。

10

【0044】

イオン交換樹脂は有効径0.5mm程度の樹脂を数十cm程度に充填した固定床吸着装置が一般的である。イオン交換樹脂の再生には、食塩、硫酸、塩酸等の数%以上の溶液が用いられるので、装置の材質は耐食性でなければならない。

【0045】

イオン交換処理は、 $SV(\text{Space Velocity}, 1/h) = \text{流量}(m^3/h) / \text{充填樹脂量}(m^3)$ が10~30(1/h)の範囲内になる程度で運転するのが好ましい。

【0046】

なお、イオン交換法による硬度成分の除去性能が極端に高い場合は、NF膜あるいはRO膜処理後の濃縮水の一部をイオン交換処理した後、カルシウム由来のスケールが生成しない程度にイオン交換処理しなかった濃縮水と混合し、被処理水として返送すればよい。

20

【0047】

また、イオン交換処理する濃縮水に懸濁物質が含まれている場合、イオン交換樹脂は懸濁物質によって汚染され、硬度成分除去性能が低下する。また、イオン交換樹脂は一般的に有効径が0.5mm前後であることから、懸濁物質が樹脂層で捕捉されることになり、そのため、損失水頭が増加し、処理水量が低下する。しかしながら、本発明においては、原水50は膜モジュール6の前段で固液分離され、懸濁物質が除去されているので、この問題は無い。

【0048】

本発明において、有機物除去や軟化処理の順序は特に限定されるものではないが、促進酸化処理装置7、活性炭処理装置8および軟化処理装置9を用いる場合には、促進酸化処理は水中の有機物濃度が高いほうがHOラジカルによる有機物の酸化分解効率が向上すること、また軟化処理は水中に微小有機物が存在している場合、イオン交換体の表面が速やかに汚染劣化して有効な処理を続けられないことから、図1に示すように促進酸化処理装置7、活性炭処理装置8、軟化処理装置9の順序に設けることが好ましい。

30

【0049】

なお、本発明との比較のために示した図2は、図1の水処理装置において促進酸化処理装置7、活性炭処理装置8を設けなかった態様である。その他については図1の水処理装置と同一である。また、本発明との比較のために示した図3は、図1の水処理装置において軟化処理装置9を設けなかった態様である。その他については図1の水処理装置と同一である。

40

【0050】

【実施例】

<実施例1>

運転を実施した膜ろ過装置を図1に示す。原水は河川水とした。まず、原水50は加圧ポンプ2を通して固液分離装置3で処理された。固液分離装置3には外圧式中空糸膜UF膜モジュール(膜材質:ポリアクリロニトリル、公称孔径:0.01 $\mu$ m)を使用した。運転方式は定流量運転とし、膜透過流束を0.8m/dとした。

【0051】

50



固液分離装置 3 で処理した分離水 60 はタンク 4 に貯水した後、加圧ポンプ 5 を通してナノろ過膜モジュール（モジュール形状：スパイラル型、膜素材：ポリアミド製、脱塩率：55%）を具備した膜モジュール 6 で処理した。運転方式は、定流量運転（膜透過流速：0.5 m/d）とし、回収率を 95% に設定した。

【0052】

そして、膜モジュール 6 によって排出される濃縮水 80 の全量を、オゾンと紫外線からなる促進酸化処理装置 7 で処理した。促進酸化処理装置 7 は小型の反応槽内に低圧水銀ランプ 15 W、3 本を配置し、濃縮水に紫外線を照射するとともに、オゾンを 10 mg/l で発生、注入するものとした。

【0053】

促進酸化処理装置 7 で処理された濃縮水は活性炭処理装置 8 で処理された。活性炭処理装置 8 は固定床の粒状活性炭であり、活性炭の原料はヤシ殻とした。運転条件は L V : 100 m/d、ろ層厚：2.5 m/d とした。活性炭処理装置 8 で処理された濃縮水 90 の 20% は排水し、80% は軟化処理装置 9 に流入させた。

【0054】

軟化処理装置 9 ではイオン交換処理を行い、スルホン酸基の陽イオン交換樹脂を使用した。通水速度は S V = 20 (1/h) とした。軟化処理装置 9 で処理された濃縮水 100 はタンク 1 に返送し、原水と混合した。

【0055】

その結果、運転開始直後の N F 膜の運転圧力は 0.35 MPa であったが、運転開始から 3000 時間経過後も 0.42 MPa で安定していた。

【0056】

また原水 50 (1)、固液分離装置 3 の分離水 60 (2)、膜モジュール 6 の透過水 70 (3)、膜モジュール 6 の濃縮水 80 (4)、促進酸化処理装置 7 および活性炭処理装置 8 で処理された濃縮水 90 (5)、軟化処理装置 9 で処理された濃縮水 100 (6) の平均水質を表 1 に示す。なお、平均水質とは、1 日 1 回の頻度で 1 年間測定した結果の平均をとったものである。

【0057】

【表 1】

表 1

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
濁度	14.2	0	0	0.1	0.1	0.1
色度	7	4	0	20	5	5
TOC(mg/l)	2.2	1.54	0.05	7.7	2.1	2.1
BOD(mg/l)	3.5	2.5	0	12.5	3.2	3.2
COD(mg/l)	5.3	3.7	0	18.5	5	5
シマジン(mg/l)	0.008	0.008	0	0.04	0.008	0.008
チウラム(mg/l)	0.009	0.009	0.001	0.045	0.009	0.009
フェノール類(mg/l)	0.003	0.003	0	0.015	0.003	0.003
カルシウム(mg/l)	45	45	2	215	215	45
マグネシウム(mg/l)	9	9	0.3	44	44	9

【0058】

上記の水処理の結果、膜モジュール 6 の透過水 70 (3) は水道水水質基準を満たしていた。また、促進酸化処理装置 7 および活性炭処理装置 8 で処理された濃縮水 90 (5) は水質汚濁防止法における排水基準を満たしていた。

【0059】

< 比較例 1 >

運転を実施した膜ろ過装置を図 4 に示す。原水は実施例 1 と同じ河川水とした。まず、原水 50 は加圧ポンプ 2 を通して固液分離装置 3 で処理された。固液分離装置 3 には外圧式中空系膜 U F 膜モジュール（膜材質：ポリアクリロニトリル、公称孔径：0.01 μm）を使用した。運転方式は定流量運転とし、膜透過流速を 0.8 m/d とした。

【0060】

固液分離装置 3 で処理した水 6 0 はタンク 4 に貯水した後、加圧ポンプ 5 を通してナノろ過膜モジュール（モジュール形状：スパイラル型、膜素材：ポリアミド製、脱塩率：55%）を具備した膜モジュール 6 で処理した。運転方式は、定流量運転（膜透過流束：0.5 m<sup>3</sup>/d）とし、回収率を 95% に設定した。

【0061】

そして、膜モジュール 6 の濃縮水 8 0 は促進酸化処理装置 7、活性炭処理装置 8、軟化処理装置 9 で処理することなく、20% は排水し、残りの 80% はそのままタンク 1 に返送し、原水と混合した。

【0062】

その結果、運転開始直後の NF 膜の運転圧力は 0.35 MPa であったが、運転開始から 700 時間経過後には 1.7 MPa に達し、薬液洗浄を行わざるをえなかった。

【0063】

また原水 5 0 (1)、固液分離装置 3 で処理された水 6 0 (2)、膜モジュール 6 で処理された水 7 0 (3)、膜モジュール 6 の濃縮水 8 0 (4) の平均水質を表 2 に示す。

【0064】

【表 2】

表2

	(1)	(2)	(3)	(4)
濁度	14.2	0	0	0.1
色度	7	25	0	120
TOC(mg/l)	2.2	8.1	0.05	41
BOD(mg/l)	3.5	13	0	66
COD(mg/l)	5.3	19.5	0	98
シマジン(mg/l)	0.008	0.03	0	0.15
チウラム(mg/l)	0.009	0.033	0.001	0.165
フェノール類(mg/l)	0.003	0.011	0	0.052
カルシウム(mg/l)	45	180	2	905
マグネシウム(mg/l)	9	36	0.4	178

【0065】

上記の水処理の結果、膜モジュール 6 で処理された水 7 0 (3) は水道水水質基準を満たしていた。しかし、膜モジュール 6 の濃縮水 8 0 (4) はシマジン、チウラムに関しては水質汚濁防止法における排水基準を満たしていなかった。

【0066】

< 比較例 2 >

運転を実施した膜ろ過装置を図 2 に示す。原水は地下水とした。まず、原水 5 0 は加圧ポンプ 2 を通して固液分離装置 3 で処理された。固液分離装置 3 には外圧式中空糸膜 UF 膜モジュール（膜材質：ポリアクリロニトリル、公称孔径：0.01 μm）を使用した。運転方式は定流量運転とし、膜透過流束を 0.8 m<sup>3</sup>/d とした。

【0067】

固液分離装置 3 で処理した水 6 0 はタンク 4 に貯水した後、加圧ポンプ 5 を通してナノろ過膜モジュール（モジュール形状：スパイラル型、膜素材：ポリアミド製、脱塩率：55%）を具備した膜モジュール 6 で処理した。運転方式は、定流量運転（膜透過流束：0.5 m<sup>3</sup>/d）とし、回収率を 95% に設定した。

【0068】

そして、膜モジュール 6 の濃縮水 8 0 は促進酸化処理装置 7 と活性炭処理装置 8 で処理することなく、濃縮水 8 0 の 20% は排水し、残りの 80% は軟化処理装置 9 に流入させた。軟化処理装置 9 ではイオン交換処理を行い、スルホン酸基の陽イオン交換樹脂を使用した。通水速度は SV = 20 (1/h) とした。軟化処理装置 9 で処理された濃縮水 100 はタンク 1 に返送し、原水と混合した。

【0069】

その結果、運転開始直後の NF 膜の運転圧力は 0.35 MPa であったが、運転開始か

10

20

30

40

50

ら3000時間経過後も0.63MPaで安定しており、まだ薬液洗浄を行う時期ではなかった。

【0070】

また原水50(1)、固液分離装置3で処理された水60(2)、膜モジュール6で処理された水70(3)、膜モジュール6の濃縮水80(4)、軟化処理装置9で処理された濃縮水100(6)の平均水質を表3に示す。

【0071】

【表3】

表3

	(1)	(2)	(3)	(4)	(6)
濁度	4.5	0	0	0.1	0.1
色度	3	10	0	50	1.02
TOC(mg/l)	1.1	4.5	0.05	22	22
BOD(mg/l)	1.8	7.3	0	36	36
COD(mg/l)	2.7	11	0	54	54
シマジン	0.001	0.004	0	0.02	0.02
チウラム	0.002	0.009	0	0.04	0.04
フェノール類	0.001	0.004	0	0.02	0.02
カルシウム	40	40	2	189	40
マグネシウム(mg/l)	8	8	0.3	38	8

10

【0072】

上記の水処理の結果、膜モジュール6の透過水70(3)は水道水水質基準を満たしていた。また、膜モジュール6の濃縮水80(4)は水質汚濁防止法における排水基準を満たしていた。

20

【0073】

<比較例3>

運転を実施した膜ろ過装置を図4に示す。原水は比較例2と同じ地下水とした。まず、原水50は加圧ポンプ2を通して固液分離装置3で処理された。固液分離装置3には外圧式中空系膜UF膜モジュール(膜材質:ポリアクリロニトリル、公称孔径:0.01 $\mu$ m)を使用した。運転方式は定流量運転とし、膜透過流束を0.8m/dとした。

【0074】

固液分離装置3で処理した水60はタンク4に貯水した後、加圧ポンプ5を通してナノろ過膜モジュール(モジュール形状:スパイラル型、膜素材:ポリアミド製、脱塩率:55%)を具備した膜モジュール6で処理した。運転方式は、定流量運転(膜透過流束:0.5m/d)とし、回収率を95%に設定した。

30

【0075】

そして、膜モジュール6の濃縮水80は促進酸化処理装置7、活性炭処理装置8、軟化処理装置9で処理することなく、20%は排水し、残りの80%はそのままタンク1に返送し、原水と混合した。

【0076】

その結果、運転開始直後のNF膜の運転圧力は0.35MPaであったが、運転開始から700時間経過後には1.6MPaに達し、薬液洗浄を行わざるをえなかった。

40

【0077】

また原水50(1)、固液分離装置3で処理された水60(2)、膜モジュール6で処理された水70(3)、膜モジュール6の濃縮水80(4)の平均水質を表4に示す。

【0078】

【表4】

表4

	(1)	(2)	(3)	(4)
濁度	4.5	0	0	0.1
色度	3	10	0	50
TOC(mg/l)	1.1	4.5	0.05	22
BOD(mg/l)	1.8	7.3	0	36
COD(mg/l)	2.7	11	0	54
シマジン(mg/l)	0.001	0.004	0	0.02
チウラム(mg/l)	0.002	0.009	0	0.04
フェノール類(mg/l)	0.001	0.004	0	0.02
カルシウム(mg/l)	40	160	2	785
マグネシウム(mg/l)	8	32	0.4	152

10

## 【0079】

上記の水処理の結果、膜モジュール6で処理された水70(3)は水道水水質基準を満たしていた。また、膜モジュール6の濃縮水80(4)は水質汚濁防止法における排水基準を満たしていた。

## 【0080】

## &lt;比較例4&gt;

運転を実施した膜ろ過装置を図3に示す。原水は湖沼水とした。まず、原水50は加圧ポンプ2を通して固液分離装置3で処理された。固液分離装置3には外圧式中空糸膜UF膜モジュール(膜材質:ポリアクリロニトリル、公称孔径:0.01 $\mu$ m)を使用した。運転方式は定流量運転とし、膜透過流束を0.8m/dとした。

20

## 【0081】

固液分離装置3で処理した水60はタンク4に貯水した後、加圧ポンプ5を通してナノろ過膜モジュール(モジュール形状:スパイラル型、膜素材:ポリアミド製、脱塩率:55%)を具備した膜モジュール6で処理した。運転方式は、定流量運転(膜透過流束:0.5m/d)とし、回収率を95%に設定した。

## 【0082】

そして、膜モジュール6によって排出される濃縮水全量80を、オゾンとUVからなる促進酸化処理装置7で処理した。促進酸化処理装置7は小型の反応槽内に低圧水銀ランプ15W、3本を配置し、濃縮水にUVを照射するとともに、オゾンを10mg/lで発生、注入するものとした。

30

## 【0083】

促進酸化処理装置7で処理された濃縮水は活性炭処理装置8で処理された。活性炭処理装置8は固定床の粒状活性炭であり、活性炭の原料はヤシ殻とした。運転条件はLV:100m/d、ろ層厚:2.5m/dとした。活性炭処理装置8で処理された濃縮水90の20%は排水し、80%は軟化処理装置9で処理することなく、タンク1にそのまま返送し、原水と混合した。

## 【0084】

その結果、運転開始直後のNF膜の運転圧力は0.35MPaであったが、運転開始から3000時間経過後も0.83MPaで安定しており、まだ薬液洗浄を行う時期ではなかった。

40

## 【0085】

また原水50(1)、固液分離装置3で処理された水60(2)、膜モジュール6で処理された水70(3)、膜モジュール6の濃縮水80(4)、促進酸化処理装置7および活性炭処理装置8で処理された濃縮水90(5)の平均水質を表5に示す。

## 【0086】

## 【表5】

表5

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
濁度	11	0	0	0.1	0.1
色度	3	2	0	40	3
TOC(mg/l)	1.9	1.75	0.05	6.21	1.89
BOD(mg/l)	2.8	2.6	0	11.1	2.8
COD(mg/l)	4.1	3.9	0	16.4	4.1
シマジン(mg/l)	0.005	0.005	0	0.025	0.005
チウラム(mg/l)	0.007	0.007	0	0.035	0.007
フェノール類(mg/l)	0.001	0.001	0	0.005	0.001
カルシウム(mg/l)	10	40	0.5	195	195
マグネシウム(mg/l)	2	8	0.1	38	38

10

## 【0087】

上記の水処理の結果、膜モジュール6で処理された水70(3)は水道水水質基準を満たしていた。また、促進酸化処理装置7および活性炭処理装置8で処理された濃縮水90(5)は水質汚濁防止法における排水基準を満たしていた。

## 【0088】

<比較例5>

運転を実施した膜ろ過装置を図4に示す。原水は比較例4と同じ湖沼水とした。まず、原水50は加圧ポンプ2を通して固液分離装置3で処理された。固液分離装置3には外圧式中空系膜UF膜モジュール(膜材質:ポリアクリロニトリル、公称孔径:0.01 $\mu$ m)を使用した。運転方式は定流量運転とし、膜透過流束を0.8m/dとした。

20

## 【0089】

固液分離装置3で処理した水60はタンク4に貯水した後、加圧ポンプ5を通してナノろ過膜モジュール(モジュール形状:スパイラル型、膜素材:ポリアミド製、脱塩率:55%)を具備した膜モジュール6で処理した。運転方式は、定流量運転(膜透過流束:0.5m/d)とし、回収率を95%に設定した。

## 【0090】

そして、膜モジュール6の濃縮水80は促進酸化処理装置7、活性炭処理装置8、軟化処理装置9で処理することなく、20%は排水し、残りの80%はそのままタンク1に返送し、原水と混合した。

## 【0091】

その結果、運転開始直後のNF膜の運転圧力は0.35MPaであったが、運転開始から700時間経過後には1.8MPaに達し、薬液洗浄を行わざるをえなかった。

30

## 【0092】

また原水50(1)、固液分離装置3で処理された水60(2)、膜モジュール6で処理された水70(3)、膜モジュール6の濃縮水80(4)の平均水質を表6に示す。

## 【0093】

## 【表6】

表6

	(1)	(2)	(3)	(4)
濁度	11	0	0	0.1
色度	3	8	0	40
TOC(mg/l)	1.9	7.6	0.05	38
BOD(mg/l)	2.8	11.2	0	55
COD(mg/l)	4.1	16.4	0	81
シマジン(mg/l)	0.005	0.02	0	0.1
チウラム(mg/l)	0.007	0.028	0	0.14
フェノール類(mg/l)	0.001	0.004	0	0.02
カルシウム(mg/l)	10	40	0.5	195
マグネシウム(mg/l)	2	8	0.1	38

40

## 【0094】

上記の水処理の結果、膜モジュール6で処理された水70(3)は水道水水質基準を

50

満たしていた。しかし、膜モジュール6の濃縮水80(4)はシマジン、チウラムに関しては水質汚濁防止法における排水基準を満たしていなかった。

【0095】

【発明の効果】

本発明においては、予め固液分離した逆浸透ろ過(RO)膜および/またはナノろ過膜(NF膜)の濃縮水を軟化処理法および、オゾン処理、紫外線処理、過酸化水素処理および触媒処理の群から選ばれる少なくとも2つの処理を施す促進酸化処理を含む有機物除去法で処理することによって、高回収率運転でもファウリングやスケールを抑制でき、さらに濃縮水を排水基準値以下に低減できることから、そのまま放流することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水処理装置の一実施態様を示すフロー図である。

【図2】比較例2の水処理装置の実施態様を示すフロー図である。

【図3】比較例4の水処理装置の実施態様を示すフロー図である。

【図4】比較例1、3、5の水処理装置の態様を示すフロー図である。

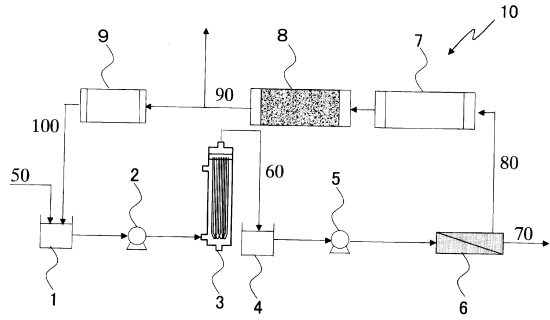
【符号の説明】

- 1、4：タンク
- 2、5：加圧ポンプ
- 3：固液分離装置
- 6：膜モジュール
- 7：促進酸化処理装置
- 8：活性炭処理装置
- 9：軟化処理装置
- 10：還流手段
- 50：原水
- 60：固液分離装置3の分離水
- 70：膜モジュール6の透過水
- 80：膜モジュール6の濃縮水
- 90：促進酸化処理装置7および活性炭処理装置8で処理された濃縮水
- 100：軟化処理装置9で処理された濃縮水

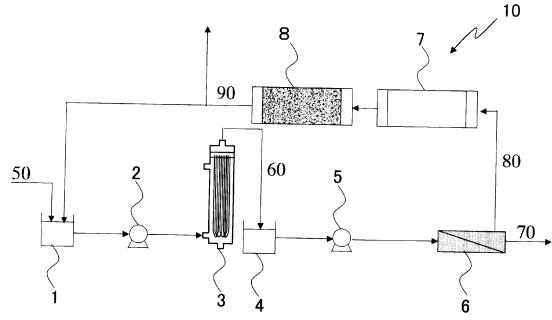
10

20

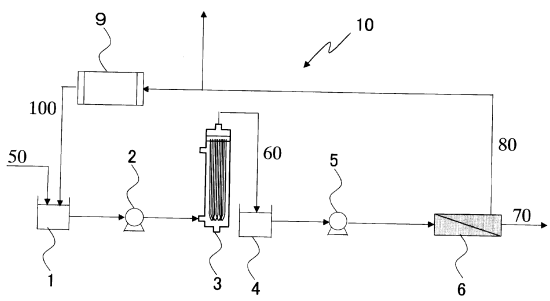
【図1】



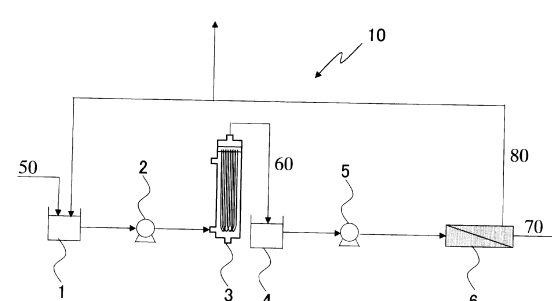
【図3】



【図2】



【図4】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 2 F 1/42  
 C 0 2 F 1/52  
 C 0 2 F 1/72  
 C 0 2 F 1/78  
 C 0 2 F 9/00

F I

C 0 2 F 1/42 B  
 C 0 2 F 1/52 Z  
 C 0 2 F 1/72 Z  
 C 0 2 F 1/78  
 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 A  
 C 0 2 F 9/00 5 0 3 C  
 C 0 2 F 9/00 5 0 4 D

(56) 参考文献 特開昭 5 4 - 0 1 1 8 8 2 ( J P , A )  
 実開昭 4 8 - 0 8 2 7 4 8 ( J P , U )  
 特開平 7 - 4 7 3 9 4 ( J P , A )  
 特開平 7 - 6 0 2 4 9 ( J P , A )  
 特開平 7 - 2 3 2 1 9 2 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 2 7 2 4 6 5 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

B01D61/00-61/58  
 C02F1/44