

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6088386号
(P6088386)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int. Cl. F 1
C O 2 F 1/56 (2006.01) C O 2 F 1/56 Z

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-171880 (P2013-171880)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成25年8月22日 (2013. 8. 22)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2015-39664 (P2015-39664A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成27年3月2日 (2015. 3. 2)	(74) 代理人	110001807
審査請求日	平成28年1月28日 (2016. 1. 28)		特許業務法人磯野国際特許商標事務所
		(74) 代理人	100064414
			弁理士 磯野 道造
		(74) 代理人	100111545
			弁理士 多田 悦夫
		(72) 発明者	沖代 賢次
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	石井 聡之
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理方法及び有機酸の凝集剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繰り返して連結されることにより主鎖を構成し、9以上19以下の炭素数で構成された第一連結主鎖と、前記第一連結主鎖に直接又は間接に結合され、被処理水中の有機酸を吸着する吸着サイトとしてのアミノ基と、を有する第一繰り返し単位が複数連結されてなる第一高分子化合物を、前記被処理水に添加する第一高分子添加ステップと、

繰り返して連結されることにより主鎖を構成し、前記第一連結主鎖の炭素数とは異なり、かつ、9以上19以下の炭素数で構成された第二連結主鎖と、前記第二連結主鎖に直接又は間接に結合され、前記被処理水中の有機酸を吸着する吸着サイトとしてのアミノ基と、を有する第二繰り返し単位が複数連結されてなる第二高分子化合物を、前記被処理水に

10

【請求項 2】

前記第一連結主鎖及び前記第二連結主鎖の少なくとも一方には、環構造が含まれていることを特徴とする、請求項 1 に記載の水処理方法。

【請求項 3】

前記第一連結主鎖及び前記第二連結主鎖の少なくとも一方には、不飽和結合が含まれていることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の水処理方法。

【請求項 4】

前記第一連結主鎖及び前記第二連結主鎖の少なくとも一方には、親水性の酸素原子が含まれていることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の水処理方法。

20

【請求項 5】

前記第一高分子添加ステップ及び前記第二高分子添加ステップは一緒に行われることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の水処理方法。

【請求項 6】

前記第一高分子添加ステップ及び前記第二高分子添加ステップは時間差を設けて行われることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の水処理方法。

【請求項 7】

前記第一連結主鎖の炭素数と前記第二連結主鎖の炭素数とを比較したときに、炭素数が大きい連結主鎖を有する高分子化合物を先に前記被処理水に添加する、前記第一高分子添加ステップ又は前記第二高分子添加ステップが行われ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】

繰り返しして連結されることにより主鎖を構成し、9 以上 19 以下の炭素数で構成された第一連結主鎖と、前記第一連結主鎖に直接又は間接に結合され、被処理水中の有機酸を吸着する吸着サイトとしてのアミノ基と、を有する第一繰り返し単位が複数連結されてなる第一高分子化合物と、

繰り返しして連結されることにより主鎖を構成し、前記第一連結主鎖の炭素数とは異なり、かつ、9 以上 19 以下の炭素数で構成された第二連結主鎖と、前記第二連結主鎖に直接又は間接に結合され、前記被処理水中の有機酸を吸着する吸着サイトとしてのアミノ基と、を有する第二繰り返し単位が複数連結されてなる第二高分子化合物と、を備えることを特徴とする、有機酸の凝集剤。

20

【請求項 9】

前記第一連結主鎖及び前記第二連結主鎖の少なくとも一方には、環構造が含まれていることを特徴とする、請求項 8 に記載の有機酸の凝集剤。

【請求項 10】

前記第一連結主鎖及び前記第二連結主鎖の少なくとも一方には、不飽和結合が含まれていることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の有機酸の凝集剤。

【請求項 11】

前記第一連結主鎖及び前記第二連結主鎖の少なくとも一方には、親水性の酸素原子が含まれていることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の有機酸の凝集剤。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水処理方法及び有機酸の凝集剤に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、北米や豪州等において、オイルサンド、シェールガスやシェールオイル、コールベットメタンガス等に代表される非在来型のエネルギー源が注目されている。非在来型のガスやオイルは、在来型ガスやオイルとほぼ同量の埋蔵量があると算定されている。そのため、世界的なエネルギー不足が懸念される中で、これらの活用がますます期待されている。しかし一方で、非在来型ガス田やオイル田では、ガスやオイルを地中から抽出する際に大量の水を利用し、その随伴水が環境上大きな問題となっている。

40

【0003】

例えば、カナダでのオイルサンドの随伴水は、不純物として、オイルに共存している大量の有機物を含み、その中にはナフテン酸のような生態系への影響が懸念されている物質も含まれている。また、使用されなくなったガス田から排出される水（随伴水）にも、大量の有機物が含まれていることがある。現状では、これらの随伴水は、溜池に貯められ、自然蒸発によって処理されている。しかし、この随伴水の算出量は、オイル抽出の増大に伴い増加する方向にある。そのため、溜池の造成や、溜池周辺での野生動物への生態影響の抑制が大きな課題となっており、例えば随伴水等の水中から有機物を効率よく除去する

50

ことが、環境的に重要な課題となっている。

【0004】

そこで、水中の有機物を除去する方法として、特許文献1に記載の技術が知られている。特許文献1には、汚水に含まれる有機酸を除去する汚水浄化方法であって、汚水に対して、酸性基を有する水溶性高分子化合物と、三価の金属塩と、を別々に混合して有機酸を含む凝集物を生成させ、凝集物を除去することにより汚水に含まれる有機酸を除去することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-45522号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1には、有機物として、例えばナフテン酸についての除去率の向上が記載されている。ここで、ナフテン酸は比較的小さな分子サイズを有する有機物（炭素数が例えば15～20程度）である。しかし、本発明者らが検討したところ、特許文献1に記載の技術を用いて、比較的大きな分子サイズを有する有機物（炭素数が例えば20～25程度の有機物）を水中から除去しようとする場合、特許文献1に記載の技術には、除去効率に依然改善の余地がある。

【0007】

本発明は前記課題に鑑みて為されたものである。即ち、本発明が解決しようとする課題は、除去対象の有機酸を良好に除去可能な水処理方法及び有機酸の凝集剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、以下の知見を見出した。

即ち、本発明の水処理方法は、繰り返して連結されることにより主鎖を構成し、9以上19以下の炭素数で構成された第一連結主鎖と、前記第一連結主鎖に直接又は間接に結合され、被処理水中の有機酸を吸着する吸着サイトとしてのアミノ基と、を有する第一繰り返し単位が複数連結されてなる第一高分子化合物を、前記被処理水に添加する第一高分子添加ステップと、繰り返して連結されることにより主鎖を構成し、前記第一連結主鎖の炭素数とは異なり、かつ、9以上19以下の炭素数で構成された第二連結主鎖と、前記第二連結主鎖に直接又は間接に結合され、前記被処理水中の有機酸を吸着する吸着サイトとしてのアミノ基と、を有する第二繰り返し単位が複数連結されてなる第二高分子化合物を、前記被処理水に添加する第二高分子添加ステップと、を含むものである。その他の解決手段は発明を実施するための形態において後記する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、除去対象の有機酸を良好に除去可能な水処理方法及び有機酸の凝集剤を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本実施形態の水処理方法における有機物（有機酸）の凝集方法を説明する図であり、（a）は本実施形態の凝集剤と有機物とが共存した状態、（b）は本実施形態の凝集剤により有機物が捕捉された状態である。

【図2】オイル&ガス随伴水についてのガスクロマトグラムを簡略化して示したものである。

【図3】ポリアクリル酸における吸着サイト間距離を説明する図である。

【図4】本実施形態の凝集剤における吸着サイト間距離を説明する図である。

10

20

30

40

50

【図5】本実施形態の水処理方法のフローである。

【図6】本実施形態の別の水処理方法のフローである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための形態（本実施形態）について説明する。

【0012】

はじめに、本実施形態の水処理方法の概念的な内容について、図1及び図2を参照しながら説明する。次いで、本実施形態の水処理方法の具体的な内容について、図3～図5を参照しながら説明する。

【0013】

なお、本実施形態の水処理方法に用いられる凝集剤は、有機物を除去するものである。有機物であればどのようなものであってもよいが、本実施形態の水処理方法は、有機物としての有機酸の除去に対して好適である。ここで、本実施形態において「有機酸」とは、分子内に酸性官能基（カルボキシル基、芳香族性ヒドロキシル基、スルホン酸基等）が少なくとも一つ含まれている化合物を表すものとする。従って、例えば、カルボキシル基とアミノ基とを一つずつ含むため、電荷が全体として0になる化合物もありうるが、このような化合物も「有機酸」というものとする。

【0014】

また、以下の説明においては、主に、オイル田やガス田からの随伴水（以下、適宜、単に「随伴水」という）に含まれる有機物（例えば有機酸）の除去を例に挙げているが、除去可能な有機物は随伴水中の有機物に限られるものではない。また、随伴水の場合には、詳細は後記するが、広範な分子サイズの有機物が含まれているが、比較的狭い範囲の分子サイズの有機物が含まれている水に対しても、本実施形態の水処理方法や凝集剤は適用することができる。

【0015】

図1は、実施形態の水処理方法における有機物（有機酸）の凝集方法を説明する図であり、（a）は本実施形態の凝集剤と有機物とが共存した状態、（b）は本実施形態の凝集剤により有機物が捕捉された状態である。詳細は後記するが、本実施形態の水処理方法は、本実施形態の有機物の凝集剤（以下、適宜、単に「凝集剤」又は「凝集剤1」という）を用いて行われる。

【0016】

図1（a）に示すように、凝集剤1は、直鎖状の主鎖1aと、主鎖1aに結合された吸着サイト1bとを備えて構成されている。ここで、詳細は後記するが、凝集剤1は、繰り返し単位が複数連結されてなる（即ち繰り返されてなる）高分子化合物である。この繰り返し単位には、主鎖1aを構成する連結主鎖（図1では図示しない）と、吸着サイト1bとが含まれている。吸着サイト1bは、有機物（例えば有機酸）が吸着可能なもの（例えばアミノ基）である。また、凝集剤1を随伴水に添加した直後には、凝集材1は、凝集対象となる有機物2とともに併存している。有機物2の分子量は比較的小さく、そのままでは随伴水からの除去が困難である。

【0017】

図1（a）の状態において随伴水を攪拌混合し、凝集剤1を随伴水の全体に一様に分散させると、図1（b）に示すように、有機物2が、凝集剤1の吸着サイト1bに吸着する。具体的には、図1の例では、凝集剤1の吸着サイト1bを構成するアミノ基と、有機物2としての有機酸に含まれるカルボキシル基とが、イオン結合によって結合する。このとき、必要に応じて、塩化鉄等が添加されてもよい。凝集剤1とのイオン結合により、有機物2の分子量が極めて大きなものとなり、随伴水に溶解しきれず、凝集剤1とともに有機物2が沈殿する。このようにすることで、随伴水から有機物2を除去することができる。

【0018】

図2は、随伴水についてのガスクロマトグラムを簡略化して示したものである。図2の横軸は保持時間、縦軸は強度である。図2中の太線のグラフと細線のグラフとは、異なる

10

20

30

40

50

場所で実際に採取された随伴水を用いたグラフである。図2に示すガスクロマトグラムは、ほぼ無極性のカラムを用いて得られたものである。従って、保持時間が長いほど、分子サイズ(分子量)が大きいことになる。例えば、標準指標炭素マーカを用いて測定すると、例えば炭素数16(C16)の分子の保持時間は16分~17分程度、例えば炭素数20(C20)の分子の保持時間は20分~21分程度である。

【0019】

また、縦軸の強度が大きければ大きいほど、有機物が多く含まれていることになる。具体的には、図2においては、太線で示されるグラフの最大ピーク(炭素数20程度)の強度は、細線で示されるグラフの最大ピーク(炭素数20程度)の強度を1としたときの相対値として、およそ1.4であった。このことは、太線で示されるグラフが得られた随伴水には、炭素数20程度の有機物が、細線で示されるグラフが得られた随伴水中の炭素数20程度の有機物含有量に対して、およそ1.4倍多く含まれていることを意味している。

10

【0020】

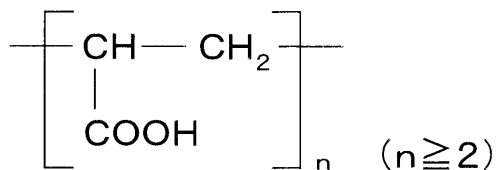
図2に示すように、太線及び細線のいずれにおいても、強度の相異(即ち、有機物の含有量の相異)があるものの、およそC16~C26の付近で広範なピークが検出されている。このことは、分子サイズの異なる有機物が随伴水に大量に含まれていることを表している。特に、随伴水に特徴的なのは、他の水処理(例えば下水処理等)で対象とする有機物成分に比べて、含まれる有機物の分子サイズが大きいことである。具体的には、これまでの水処理で対象とする有機物はC10程度以下の有機物が主であった。しかし、随伴水では、図2に示すように、C16~C26程度の分子サイズの有機物であり、従来の対象としていた有機物よりもさらに大きなサイズを有している。

20

【0021】

従来、例えば下水処理等において、含まれる有機物を除去するために、たとえばポリアクリル酸等の高分子化合物が用いられてきた。ポリアクリル酸は、以下の式(1)で表される高分子化合物である。なお、式(1)中、nは重合度を表す整数である。

【化1】



・・・式(1)

30

【0022】

水中の有機物は、例えばイオン結合、水素結合、ファンデルワールス力等により、カルボキシル基(水中ではカルボキシルイオン。以下同じ)に吸着する。即ち、このカルボキシル基が吸着サイトになる。ここで、図3に示すように「吸着サイト間距離」を定義する。即ち、「吸着サイト間距離」とは、本明細書においては、一つの吸着サイト(図3ではカルボキシル基)が結合する、主鎖を構成する炭素と、当該一つの吸着サイトに隣接する吸着サイトが結合する、主鎖を構成する炭素との間に存在する炭素-炭素結合の数で表すものとする。なお、環構造を含む場合には、吸着サイト間距離は、厳密には炭素-炭素結合の数と一致しないが、本明細書では便宜的に、環構造を含まない場合と同様に扱うものとする。

40

【0023】

より具体的には、図3に示すポリアクリル酸においては、一つのカルボキシル基が結合する、主鎖を構成する炭素と、当該一つのカルボキシル基に隣接するカルボキシル基が結合する、主鎖を構成する炭素との間には、炭素が一つ存在する。従って、ポリアクリル酸における吸着サイト間距離は、炭素-炭素結合が2つ分となる。そして、この場合には、記載の簡略化のために、「吸着サイト間距離は炭素数2である」というものとする。以下の記載においても同様である。

【0024】

50

このように定義すると、ポリアクリル酸の吸着サイト間距離は炭素数2であり、距離が比較的短い。そのため、本発明者らが検討したところ、ポリアクリル酸を用いて、随伴水に含まれる大きな分子サイズの有機物を吸着除去しようとした場合、以下のような課題が発生することがわかった。

【0025】

具体的には、まず、吸着効率（除去効率）の低下が挙げられる。図3に示す吸着サイト間距離に対して吸着すべき有機物が大きい場合、例えば一つの吸着サイト（図3ではカルボキシル基）に有機物が一つ吸着してしまうと、当該有機物の立体障害により、当該吸着サイト近傍の別の吸着サイトに、吸着対象である別の有機物が吸着することが困難である。そのため吸着サイトの利用効率が低下することになり、有機物の除去効率が低下することになる。

10

【0026】

また、有機物が吸着できない吸着サイトが増加することに伴って、新たな課題も生じる。具体的には、前記のように別の有機物が吸着することが困難ではあるが、分子サイズの小さい水分子は、立体障害があっても、吸着サイトが空いていれば当該吸着サイトに吸着し易い。そのため、凝集剤が沈殿した場合、水分子が吸着サイトに多く吸着しているため、沈殿物の含水率が大きくなる。含水率の高い凝集物は、その重量や体積が大きく、廃棄物としての処理に大きな労力をかけることになる。これは、プロセスコストを高くする結果を生む。

【0027】

20

これらのことを考慮すると、除去対象物である有機物の分子サイズと、凝集剤における吸着サイト間距離との関係が重要であることがわかる。そこで、随伴水に含まれる有機物のような、従来よりも大きな分子サイズの有機物を効率よく凝集させるためには、凝集剤の吸着サイト間距離を大きく（即ち連結主鎖を構成する炭素数を多く）すればよい。これにより、除去効率を向上させることができる。しかも、前記のように、凝集物の含水率を低下させることができる。

【0028】

また、図2に示すように、随伴水中には様々な分子サイズの有機物が含まれており、分子分布が広い。そこで、このような広い分子量分布を有する水から有機物を効率よく除去するためには、吸着サイト間距離の異なる凝集剤を二種以上用いればよいことがわかる。これにより、広い分子分布の有機物を含む随伴水であっても、分子サイズによらず、満遍なく有機物を除去することができる。

30

【0029】

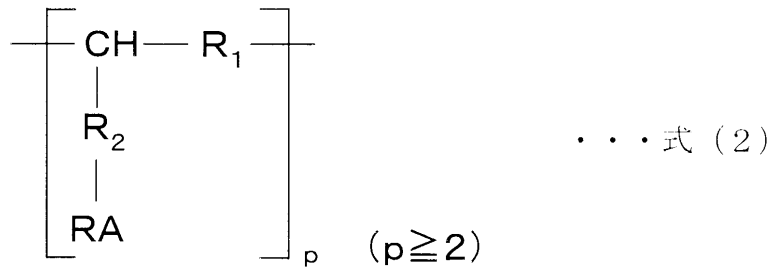
以上の点を考慮し、本実施形態の凝集剤としては、吸着サイト間距離の異なる二つの高分子化合物（第一高分子化合物及び第二高分子化合物）を備えるものである。即ち、本実施形態の凝集剤は、繰り返して連結されることにより主鎖を構成する第一連結主鎖と、前記第一連結主鎖に直接又は間接に結合され、被処理水中の有機物を吸着する吸着サイトと、を有する第一繰り返し単位が複数連結されてなる第一高分子化合物と、繰り返して連結されることにより主鎖を構成し、前記第一連結主鎖とは異なる炭素数の第二連結主鎖と、前記第二連結主鎖に直接又は間接に結合され、前記被処理水中の有機物を吸着する吸着サイトと、を有する第二繰り返し単位が複数連結されてなる第二高分子化合物と、を備えるものである。

40

【0030】

第一高分子化合物及び第二高分子化合物の具体的な構造は、前記の構造を有していれば特に制限はされない。ただし、第一高分子化合物の具体的な構造としては、以下の式(2)で示される構造が好ましい。また、第二高分子化合物の具体的な構造としては、以下の式(3)に示される構造が好ましい。

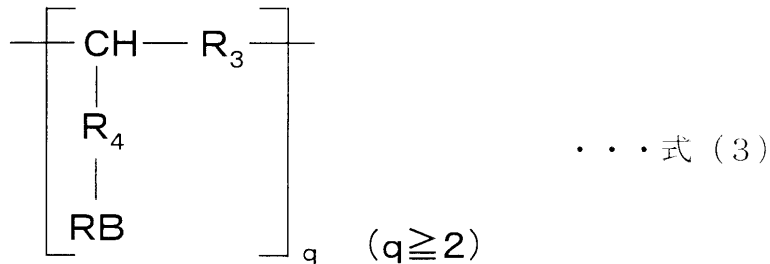
【化2】



式(2)中、 p は、大括弧で括られる繰り返し単位(第一繰り返し単位)の重合度を表す2以上の整数である。

【0031】

【化3】



式(3)中、 q は、大括弧で括られる繰り返し単位(第二繰り返し単位)の重合度を表す2以上の整数である。

【0032】

R_1 及び R_3 は、 R_1 及び R_3 に結合するCH基とともに連結主鎖を構成するものである。そして、一つの連結主鎖に一つの吸着サイトが結合している場合には、この「連結主鎖」を構成する炭素数が、前記の吸着サイト間距離となる。ここで、便宜上、式(2)の第一高分子化合物においては、この連結主鎖のことを第一連結主鎖といい、式(3)の第二高分子化合物においては、この連結主鎖のことを第二連結主鎖というものとする。従って、第一連結主鎖の炭素数とは、式(2)の R_1 の炭素数に1を加えたものであり、第二連結主鎖の炭素数とは、式(3)の R_3 の炭素数に1を加えたものになる。また、第一連結主鎖は、式(2)で表される第一高分子化合物を構成する繰り返し単位(第一繰り返し単位)同士を連結するものであり、第二連結主鎖は、式(3)で表される第二高分子化合物を構成する繰り返し単位(第二繰り返し単位)同士を連結するものである。従って、これらの連結主鎖が複数繰り返して連結されると、図1に示した主鎖1aが形成される。

【0033】

R_1 及び R_3 には炭素原子が含まれているが、第一連結主鎖と第二連結主鎖とで、含まれる炭素数が異なっている。ここで、第一高分子化合物及び第二高分子化合物の吸着サイト間距離について、図4に示すように定義する(第二高分子化合物についても同じであるため、第二高分子化合物については図示省略)。この定義の仕方は、図3に示したポリアクリル酸における吸着サイト間距離の定義の仕方と同じである。そうすると、 R_1 及び R_3 の炭素数が異なれば、吸着サイト間距離も異なることになる。従って、本実施形態においては、吸着サイト間距離が異なることを示すために、 R_1 及び R_3 の炭素数により、第一高分子化合物及び第二高分子化合物の物性を特定している。

【0034】

吸着サイト間距離を決定する R_1 及び R_3 の具体的な炭素数は特に制限されないが、8以上18以下であることが好ましい。ただし、 R_1 及び R_3 のうち的一方のみがこの範囲を満たすようにしてもよい。また前記のように、 R_1 の炭素数と R_3 の炭素数とは異なるものとする。この範囲とすることで、特に随伴水に含まれる有機物をより好適に凝集させて除去することができる。

10

20

30

40

50

【0035】

また、 R_1 及び R_3 の炭素数が多くなればなるほど、疎水性の傾向になり、第一高分子化合物及び第二高分子化合物の水溶性が低下する傾向にある。そこで、これらの水溶性を向上させる観点から、 R_1 及び R_3 には、親水性官能基が含まれることが好ましく、具体的には、親水性の酸素原子が含まれることが好ましい。ただし、 R_1 及び R_3 のうちの一方のみに、親水性官能基が含まれるようにしてもよい。親水性の酸素原子とは、例えば水分子と水素結合を形成可能な酸素原子であり、より具体的には例えば、エーテル基、水酸基、エステル基、カルボキシル基等が挙げられる。これらは第一連結主鎖及び第二連結主鎖を構成するものであってもよく、これら主鎖に側鎖として結合するものであってもよい。

10

【0036】

さらに、 R_1 及び R_3 の炭素数が多くなればなるほど疎水性の傾向になることは前記の通りであるが、分子内で疎水性部位が強くなると、分子内の疎水性部位同士が引き合っており、分子の形状が丸くなる傾向になる。そこで、分子の形状が丸くなることを抑制するために、 R_1 及び R_3 は、剛直な構造を有することが好ましい。ただし、 R_1 及び R_3 のうちの一方のみが剛直な構造を有していてもよい。具体的には、 R_1 及び R_3 は、不飽和結合（二重結合や三重結合）を有することが好ましい。これにより、不飽和結合部分での炭素-炭素結合の回転が抑制され、分子の形状が丸く変化することを抑制することができる。

【0037】

また、 R_1 及び R_3 には、環構造が含まれていることが好ましい。ただし、 R_1 及び R_3 のうちの一方のみが環構造を有するようにしてもよい。環構造の具体例としては、例えばベンゼン環等の芳香環、シクロ環等の脂肪族環等が挙げられる。環構造が含まれることにより、第一連結主鎖や第二連結主鎖に立体的な障害が生じることになり、吸着サイトへの有機物の吸着を促すことができる。

20

【0038】

RA 及び RB は、水中の有機物を吸着させる吸着サイトである。吸着サイトである RA 及び RB は、除去対象となる有機物の種類に応じて適宜選択すればよく、具体的な種類は特に制限されるものではない。ただし、 RA 及び RB は、除去対象となる有機物に対してイオン結合や水素結合等を形成するものが好ましく、具体的には、 RA 及び RB は、それぞれ独立して、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基及び水酸基からなる群より選ば

30

【0039】

R_2 は、第一連結主鎖に対して RA を結合するものであり、 R_4 は、第二連結主鎖に対して RB を結合するものである。 R_2 や R_4 が存在する場合には、第一連結主鎖に対して RA が間接的に結合していることになり、第二連結主鎖に対して RB が間接的に結合していることになる。ただし、 R_2 や R_4 は、存在しなくてもよい。この場合、第一連結主鎖に対して RA が直接結合していることになり、第二連結主鎖に対して RB が直接結合して

40

【0040】

なお、第一高分子化合物及び第二高分子化合物の随伴水中での挙動の制御のし易さの観点から、 R_1 と R_3 との炭素数のみが異なること以外は、第一高分子化合物と第二高分子化合物とは同じ構造を有することが好ましい。具体的には、例えば、 R_2 と R_4 とが同じであり、 RA と RB とが同じであり、 p と q との値が同じであることが好ましい。

【0041】

図5は、本実施形態の水処理方法のフローである。図5を参照しながら、前記の凝集剤を用いた水処理方法を説明する。図5では、除去対象物である有機物の一例として随伴水中の有機酸（図2も併せて参照）を挙げているが、随伴水に限られるものではない。また

50

、図5において、凝集剤A及び凝集剤Bは、第一高分子化合物及び第二高分子化合物に相当し、これら高分子化合物の連結主鎖の炭素数が大きいものを凝集剤A、連結主鎖の炭素数が凝集剤Bの連結主鎖よりも小さいものを凝集剤Bとしている。

【0042】

まず、炭素数の大きい凝集剤Aと、炭素数の小さい凝集剤Bとが混合される(ステップS101)。そして、凝集剤Aと凝集剤Bとの混合物が、随伴水に添加される(ステップS102)。その後、速やかに随伴水が十分に攪拌されて、随伴水の全体に凝集剤の混合物が混合される(ステップS103)。そうすると、随伴水に含まれる有機酸が、その分子サイズに応じて凝集剤A又は凝集剤Bに吸着し、有機酸は凝集されてフロックが形成される(ステップS104)。最後に、形成したフロックが濾過等により除去されることで(ステップS105)、随伴水中の有機物が除去されることになる。

10

【0043】

このように、炭素数の異なる凝集剤A及び凝集剤Bを予め混合して随伴水に添加する(凝集剤Aの添加と凝集剤Bの添加とを一緒に行う)ことで、有機物の除去プロセスを簡略化することができる。

【0044】

また、凝集剤Aの添加と、凝集剤Bの添加とは、別々に行われる(即ち、これらの添加が時間差を設けて行われる)ようにしてもよい。このようにすることで、有機物の除去効率を向上させることができる。この点を、図6を参照しながら説明する。

【0045】

図6は、本実施形態の別の水処理方法のフローである。まず、随伴水に対して、炭素数の大きい凝集剤Aが添加される(ステップS201)。そして、随伴水は、十分に攪拌及び混合される(ステップS202)。これにより、随伴水の全体に対して、凝集剤Aが拡散される。次いで、炭素数の小さい凝集剤Bが、随伴水に対して添加される(ステップS203)。これにより、随伴水の全体に対して、凝集剤Bが拡散される。その後は、図5に示したフローと同様にフロックが形成され(ステップS104)、フロックが除去される(ステップS105)。これにより、随伴水中の有機酸が除去される。

20

【0046】

図6に示すフローでは、炭素数の大きい凝集剤Aが先に随伴水に添加されている。凝集剤Aと凝集剤Bとの構造を比較したときに、連結主鎖の炭素数が異なること以外は同じ構造を有するものとする、凝集剤Aの分子サイズの方が、凝集剤Bの分子サイズより大きくなる。分子サイズの大きいものほど疎水性が強くなるため、分子サイズの大きな凝集剤Aをはじめに添加することで、随伴水中の大きな分子量の有機物を先に十分に凝集させることができる。そのため、凝集剤Bの添加時、随伴水中の、大きな分子サイズの有機物の含有量が減っているため、凝集剤Bの吸着サイトの利用効率を向上させることができる。従って、有機物の除去効率をいっそう向上させるという観点からは、炭素数の大きい凝集剤Aを添加した後に、時間差を設けて、炭素数の小さい凝集剤Bを添加することが好ましい。

30

【0047】

ただし、形成されるフロックの除去のし易さという観点からは、炭素数の小さい凝集剤Bを先に添加し、次いで、炭素数の大きい凝集剤Aを添加することも好ましい。具体的には、はじめに炭素数の小さい凝集剤Bを添加することで、有機物とともにマイクロフロックが形成される。そして、その後に炭素数の大きい凝集剤Aを添加すると、マイクロフロックとともに分子サイズの大きな有機物が凝集されて、大きなフロックが形成される。そのため、フロック除去時に目の粗いフィルタ等を用いることができ、フロックが除去し易くなるという利点がある。

40

【0048】

以上のように、凝集剤Aと凝集剤Bとの混合の順番やタイミングは、除去効率や除去コスト等を勘案して、適宜に決定することができる。

【0049】

50

なお、凝集剤は、凝集剤 A 及び凝集剤 B の二種のみが添加される必要はなく、連結主鎖の炭素数が異なる別の凝集剤をさらに添加してもよい。

【実施例】

【0050】

以下、本実施形態を、実施例を挙げてより具体的に説明する。

【0051】

〔模擬水の調製〕

図 2 に示した随伴水に対する本実施形態の水処理方法を評価するため、当該随伴水を模した模擬水を調製した。模擬水は、純水に、ヘキサデカン酸 ($C_{16}H_{32}O_2$)、オクタデカン酸 ($C_{18}H_{36}O_2$)、ナフテン酸 (炭素数が 20 ~ 26 程度のカルボン酸を少なくとも含む) 等を混合して得られたものである。また、できるだけ実際の随伴水の組成に近付けるために、模擬水には、無機イオン (ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン) 等も含有させた。含有量として、ナトリウムイオン濃度は 200 ppm とし、それ以外の無機イオン濃度は 20 ppm とした。

10

【0052】

また、この模擬水の COD (Chemical Oxygen Demand; 化学的酸素要求量) は 200 mg/L であった。なお、ここでの COD は欧米で広く用いられている二クロム酸カリウムを用いた COD である。COD が小さければ小さいほど、含まれる有機物の量が少ないことを表している。

【0053】

〔実施例 1〕

実施例 1 においては、図 5 に示すフローに従って凝集剤 A 及び凝集剤 B を混合して添加し、水処理方法の評価を行った。図 5 に示す凝集剤 A として、連結主鎖の炭素数が 17 (即ち吸着サイト間距離が炭素数 17。また、前記式 (2) において、 R_1 の炭素数が 16) の凝集剤を用いた。また、凝集剤 B として、連結主鎖の炭素数が 11 (即ち吸着サイト間距離が炭素数 10。また、前記式 (3) において、 R_3 の炭素数が 10) の凝集剤を用いた。炭素数が異なること以外は、凝集剤 A の構造と凝集剤 B の構造とは同じである。

20

【0054】

まず、調製した模擬水を凝集槽に入れた。そして、一定速度で攪拌中、凝集剤 A と凝集剤 B との混合物を添加及び攪拌し、形成したフロックを除去した。そして、フロックを除去した後の水 (処理水) の COD を測定したところ、COD は 40 mg/L であった。

30

【0055】

このように、凝集剤 A と凝集剤 B との混合物を模擬水に添加した場合、有機物の含有量は、1/5 まで低下した。このように、連結主鎖の炭素数が異なる 2 種の凝集剤を用いることで、有機物を十分に除去することができることがわかった。

【0056】

〔実施例 2〕

図 6 に示すフローに従って凝集剤 A 及び凝集剤 B を順次添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、水処理方法の評価を行った。その結果、水処理後の処理水の COD は 30 mg/L であった。

40

【0057】

実施例 1 とは異なり、凝集剤 A と凝集剤 B とは時間差を設けて模擬水に添加されているが、この場合でも十分に有機物を除去することができた。特に、水処理後の COD は実施例 1 の場合よりも低く、凝集剤 A と凝集剤 B とを時間差を設けて混合することで、より十分に有機物を除去することができることがわかった。

【0058】

〔比較例〕

凝集剤 A 及び凝集剤 B を用いず、前記式 (1) で表されるポリアクリル酸を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、処理水の COD を測定した。その結果、COD は 100 mg/L であった。このように、従来から用いられているポリアクリル酸を用いた場合、模

50

擬水に含まれる有機物は1 / 2までしか除去できなかった。このように、含まれる有機物の分子サイズが様々であると、従来の凝集剤であるポリアクリル酸では有機物の十分な除去ができないことがわかった。

【0059】

〔まとめ〕

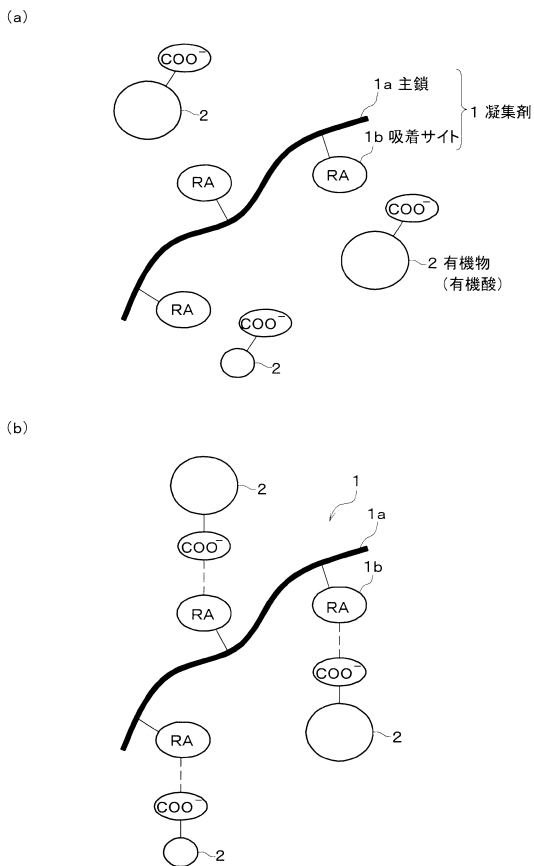
以上の結果から、本実施形態の水処理方法（実施例1及び実施例2）によれば、様々な分子サイズの有機物が含まれている水に対しても、従来の水処理方法（比較例）と比べて、2.5倍～3倍程度も多く有機物を除去できることがわかった。即ち、本実施形態によれば、除去対象の有機物を良好に除去可能であることがわかった。

【符号の説明】

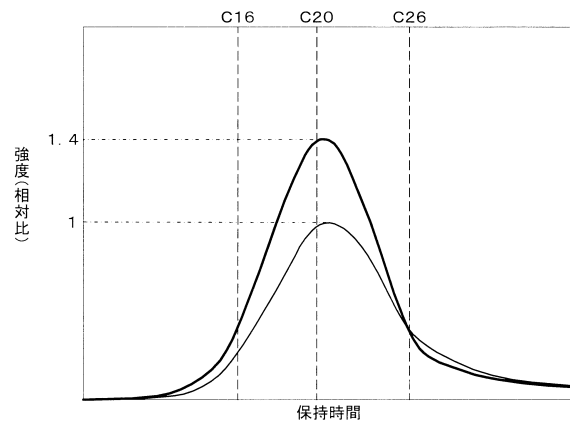
【0060】

- 1 凝集剤
- 1 a 主鎖
- 1 b 吸着サイト
- 2 有機物

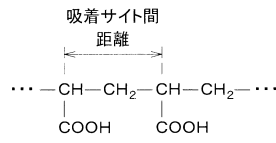
【図1】



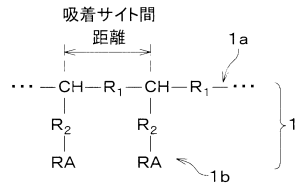
【図2】



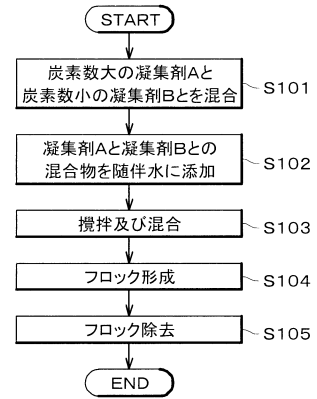
【図3】



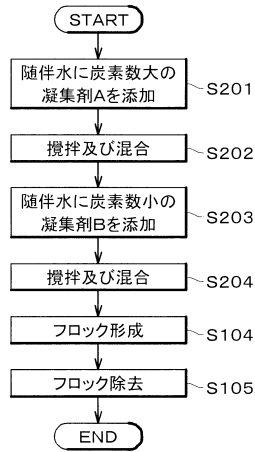
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 洋
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

審査官 金 公彦

(56)参考文献 特開2010-172814(JP,A)
特開2010-172815(JP,A)
特開2006-297228(JP,A)
特開2012-232308(JP,A)
特開平08-141315(JP,A)
特開2000-084567(JP,A)
特開2012-045522(JP,A)
特開2011-036746(JP,A)
特開2012-030139(JP,A)
特開2001-129310(JP,A)
特開2014-043634(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 21/01
C02F 1/52 - 1/56