

(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
2015年1月8日(08.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/001888 A1

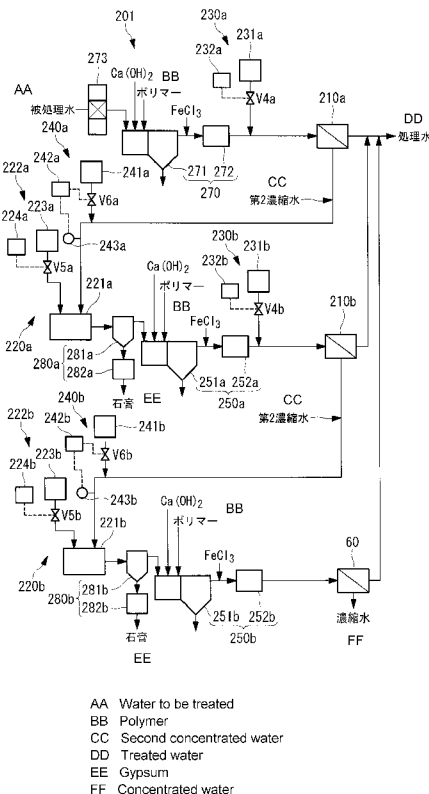
- (51) 国際特許分類:

C02F 9/00 (2006.01)	C02F 1/42 (2006.01)
B01D 9/02 (2006.01)	C02F 1/44 (2006.01)
B01D 19/00 (2006.01)	C02F 1/469 (2006.01)
B01D 61/08 (2006.01)	C02F 1/52 (2006.01)
B01D 61/42 (2006.01)	C02F 5/00 (2006.01)
B01D 61/58 (2006.01)	C02F 5/10 (2006.01)
C02F 1/20 (2006.01)	C02F 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064518
- (22) 国際出願日: 2014年5月30日(30.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-141932 2013年7月5日(05.07.2013) JP
- (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16番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 江田 昌之(EDA, Masayuki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16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16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉山 隆士(YOSHIYAMA, Ryuji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16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16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16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16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 中小路 裕(NAKASHOJI, Hiroshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16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16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

[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: Provided are a water treatment system and a water treatment method with which salt-containing water can be recycled with a high water recovery rate. This water treatment system (100) is provided with: second desalination units (210a, 210b) for separating water to be treated including Ca ions, SO₄ ions, and carbonate ions, into treated water and concentrated water in which the Ca ions and SO₄ ions are concentrated; crystallization units which are provided to downstream sides of the second desalination units (210a, 210b), and which are provided with second crystallization tanks (221a, 221b) for inducing crystallization of gypsum from the concentrated water, and seed-crystal supply units for supplying gypsum seed crystals to the second crystallization tanks (221a, 221b); and separation units which separate gypsum from the concentrated water at downstream sides of the crystallization units.

(57) 要約: 高い水回収率で塩類を含む水を再生することができる水処理システム及び水処理方法を提供する。本発明の水処理システム100は、Caイオン、SO₄イオン及び炭酸イオンを含む被処理水を、Caイオン及びSO₄イオンが濃縮された濃縮水と処理水とに分離する第2脱塩部210a、210bと、第2脱塩部210a、210bの下流側に設けられ、濃縮水から石膏を晶析させる第2晶析槽221a、221bと、第2晶析槽221a、221bに石膏の種結晶を供給する種結晶供給部とを有する晶析部と、晶析部の下流側に、濃縮水から石膏を分離する分離部とを備える。

WO 2015/001888 A1



- (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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.
- (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), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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、Caイオン (Ca^{2+})、硫酸イオン (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] 工場廃水、かん水、下水にはイオン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、冷却水中の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、イオン濃度が高い状態となっている。

[0003] 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。脱塩処理を実施する装置としては、逆浸透膜装置、ナノろ過膜装置、イオン交換装置などが知られている。

[0004] 上述の水中に含まれるイオンの内、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ などの1価の陽イオンや Cl^- 、 NO_3^- 等の陰イオンは、水中への溶解度が高いイオンである。一方、 Ca^{2+} などの2価の金属イオンや SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} などの陰イオンは、スケールを構成する成分である。スケールを構成する成分の塩は水に対する溶解度が低いため、スケールとして析出しやすい。特に、上述のかん水、工業排水、冷却塔のブローダウン水には Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、炭酸イオン (CO_3^{2-} 、 HCO_3^-) が豊富に含まれている。性状の一例としては、pHが8、Naイオンが20mg/L、Kイオンが5mg/L、Caイオンが50mg/L、Mgイオンが15mg/L、 HCO_3^- イオンが200mg/L、Clイオンが200mg/L、 SO_4^{2-} イオンが120mg/L、 PO_4^{3-} イオンが5mg/Lである。これらの中でも、Caイオン、Mgイオン、 SO_4^{2-} イオン、 HCO_3^- イオン濃度が高く、これらが反応することによりスケール (CaSO_4 、 CaCO_3 等) が生成することとなる。上記の脱塩処理を実施する装置内にスケール

ルが発生すると処理能力が低減してしまう。このため、スケールを発生させることなく脱塩処理を実施することが求められる。

[0005] ここで、水冷式の冷却塔を用いるプラントの例としては、例えば発電設備（売電用途の事業用、場内電力利用の産業用発電設備がある。発電は火力、地熱等である）、発電設備や冷却設備を有するプラント等がある。また、プラントとしては、一般の化学プラント、鉄鋼プラント、採鉱プラント、油田プラント、ガス田プラント、機械プラント等がある。

[0006] Caイオンを除去する方法としてライムソーダ法が知られている。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Caイオンが炭酸カルシウムとして析出・沈殿することにより水中から除去される。

[0007] 特許文献1には、ライムソーダ法を用いた化学軟化装置、イオン交換装置、逆浸透膜装置などが組み合わされた排水処理装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許第7815804号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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。ライムソーダ法では1molのCaイオンを炭酸カルシウムとして沈殿させると2molのNa⁺が発生する。一方、SO₄²⁻が被処理水に含まれる場合、ライムソーダ法では除去されない。つまり、ライムソーダ法では処理後の水に含まれるイオンのモル数が増加することになる。

[0010] イオン交換装置を用いてCaイオンを除去する場合も、1molのCaイオンを処理するために2molのNa⁺が発生することになり、処理後の水に含まれるイオンのモル数が増加する。

[0011] 特許文献1のシステムは、ライムソーダ法及びイオン交換装置で処理され

た後の水を逆浸透膜装置により更にイオン分を除去する処理する。このため、特許文献1のシステムでは、イオンのモル数が増加しているために逆浸透膜装置での浸透圧が高くなり処理負荷が大きくなると言った問題があった。また、特許文献1の装置では SO_4^{2-} が除去されず、処理水に SO_4^{2-} が残留し、高い水回収率を得ることは困難であった。

また、特許文献1の排水処理装置ではイオン交換装置を再生するに当たり多量の薬品が必要となり、処理コストが高いことも問題となっていた。

[0012] 本発明は、高い水回収率で塩類を含む水を再生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

[0013] 本発明の第1の態様は、Caイオン、 SO_4 イオン及び炭酸イオンを含む被処理水が、前記Caイオン、前記 SO_4 イオン及び前記炭酸イオンが濃縮された濃縮水と処理水とに分離される脱塩工程と、前記濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記濃縮水から石膏が晶析する晶析工程と、前記晶析工程の後に、前記濃縮水から前記石膏を分離する分離工程とを含む水処理方法である。

[0014] 本発明の第2の態様は、Caイオン、 SO_4 イオン及び炭酸イオンを含む被処理水を、前記Caイオン及び前記 SO_4 イオンが濃縮された濃縮水と処理水とに分離する脱塩部と、前記脱塩部の下流側に設けられ、前記濃縮水から石膏を晶析させる晶析槽と、前記晶析槽に石膏の種結晶を供給する種結晶供給部とを有する晶析部と、前記晶析部の下流側に、前記濃縮水から前記石膏を分離する分離部とを備える水処理システムである。

[0015] 第1の態様及び第2の態様では、晶析部及び晶析工程で石膏の種結晶を濃縮水に添加することにより、石膏を晶析させて被処理水から分離することができる。この結果、Caイオン及び SO_4 イオンを含む被処理水を高い水回収率で処理することができ、運転コストを低減させることができる。更には、高純度の石膏を回収できるという効果も奏する。

[0016] 本発明の第3の態様は、Caイオン、 SO_4 イオン、炭酸イオン及びシリカ

を含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤が供給される第1スケール防止剤供給工程と、前記被処理水が、前記シリカが前記被処理水中に溶解可能なpHに調整される第1pH調整工程と、前記第1スケール防止剤供給工程及び前記第1pH調整工程の後で、前記被処理水が、前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第1濃縮水と処理水とに分離される第1脱塩工程と、前記第1濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記第1濃縮水から石膏が晶析する第1晶析工程と、前記第1晶析工程の後に、前記第1濃縮水から前記石膏を分離する第1分離工程とを含む水処理方法である。

[0017] 本発明の第4の態様は、Caイオン、SO₄イオン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤を供給する第1スケール防止剤供給部と、前記被処理水にpH調整剤を供給して、前記シリカが前記被処理水中に溶解可能な値に前記被処理水のpHを調整する第1pH調整部と、前記第1スケール防止剤供給部及び前記第1pH調整部の下流側に設置され、前記被処理水を、前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第1濃縮水と処理水とに分離する第1脱塩部と、前記第1脱塩部の下流側に設けられ、前記第1濃縮水から石膏を晶析させる第1晶析槽と、前記第1晶析槽に石膏の種結晶を供給する第1種結晶供給部とを有する第1晶析部と、前記第1晶析部の下流側に、前記第1濃縮水から前記石膏を分離する第1分離部とを備える水処理システムである。

[0018] 第3の態様及び第4の態様に依れば、カルシウムスケール防止剤を添加するとともにシリカが溶解可能なpHに調整して水処理を実施しているため、第1脱塩部及び第1脱塩工程でのスケール発生を防止できる。また、第1晶析部及び第1晶析工程で石膏の種結晶を第1濃縮水に添加することにより、スケール防止剤が存在していても石膏を晶析させて被処理水から分離することができる。この結果、スケール発生を防止しながら、Caイオン、SO₄イオ

ン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水を高い水回収率で処理することができる。また、処理に要する薬品量や運転に要する動力を低減でき、メンテナンスも容易となるので、運転コストを低減させることができる。また、水処理の過程で高純度の石膏を回収することができる。

[0019] 本発明の第5の態様は、Caイオン、SO₄イオン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤と、前記シリカの析出を防止するスケール防止剤であるシリカスケール防止剤とが供給される第2スケール防止剤供給工程と、前記第2スケール防止剤供給工程の後で、前記被処理水が前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第2濃縮水と処理水とに分離される第2脱塩工程と、前記第2濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記第2濃縮水から石膏が晶析する第2晶析工程と、前記第2晶析工程の後に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離工程とを含む水処理方法である。

[0020] 本発明の第6の態様は、Caイオン、SO₄イオン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤とシリカの析出を防止するスケール防止剤であるシリカスケール防止剤とを供給する第2スケール防止剤供給部と、前記第2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Caイオン、前記SO₄イオン及び前記シリカが濃縮された第2濃縮水と処理水とに分離する第2脱塩部と、前記第2脱塩部の下流側に設けられ、前記第2濃縮水から石膏を晶析させる第2晶析槽と、前記第2晶析槽に石膏の種結晶を供給する第2種結晶供給部とを有する第2晶析部と、前記第2晶析部の下流側に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離部とを備える水処理システムである。

[0021] 第5の態様及び第6の態様では、カルシウムスケール防止剤及びシリカスケール防止剤の効果により、第2脱塩部及び第2脱塩工程でのスケール発生を防止できる。また、第1晶析部及び第1晶析工程で石膏の種結晶を第1濃

縮水に添加することにより、スケール防止剤が存在していても石膏を晶析させて被処理水から分離することができる。この結果、Caイオン、SO₄イオン及びシリカを含む被処理水を高い水回収率で処理することができ、運転コストを低減させることができる。更には、高純度の石膏を回収できるという効果も奏する。

[0022] 本発明においては、第3の態様及び第5の態様の水処理方法、及び、第4の態様及び第6の態様の水処理システムを、被処理水の流通方向に組み合わせて水処理を実施することができる。

[0023] 上記態様において、前記第2晶析工程の後に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離工程を含むことが好ましい。

上記態様において、前記第2晶析部の下流側に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離部を備えることが好ましい。

上記態様に依れば、水処理の過程で高純度の石膏を回収することができる。

[0024] また、上記態様において所定の大きさの前記石膏を分離して回収することにより、石膏の含水率を低下させることができる。この結果、高純度の石膏を回収することができる。

[0025] 上記態様において、前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられることが好ましい。前記第2分離工程で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられることが好ましい。

[0026] 上記態様において、前記第1分離部で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられることが好ましい。前記第2分離部で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられることが好ましい。

[0027] 上記態様に依れば、石膏の種結晶が効率的に供給されるため、石膏の種結晶使用量が削減できる。

[0028] 上記態様において、一の前記第1晶析工程に対して前記第1分離工程が前記被処理水の流通方向で複数回行われ、前記被処理水の最上流で行われる前記第1分離工程よりも、前記被処理水の下流側で行われる前記第1分離工程

の方が、分離される前記石膏の大きさが小さく、前記被処理水の下流側で行われる前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記第1晶析工程における前記第1濃縮水中に供給されることが好ましい。一の前記第2晶析工程に対して前記第2分離工程が前記被処理水の流通方向で複数回行われ、前記被処理水の最上流で行われる前記第2分離工程よりも、前記被処理水の下流側で行われる前記第2分離工程の方が、分離される前記石膏の大きさが小さく、前記被処理水の下流側で行われる前記第2分離工程で分離された前記石膏が、前記第2晶析工程における前記第2濃縮水中に供給されることが好ましい。

[0029] 上記態様において、前記第1分離部が、一の前記第1晶析部に対して前記被処理水の流通方向に複数の分級機を有し、前記被処理水の最上流に位置する前記第1分級機よりも、前記被処理水の下流側に位置する前記第1分級機の方が、分離する前記石膏の大きさが小さく、前記被処理水の下流側に位置する前記第1分級機で分離された前記石膏が、前記第1晶析槽中の前記第1濃縮水に供給されることが好ましい。

前記第2分離部が、一の前記第2晶析部に対して前記被処理水の流通方向に複数の第2分級機を有し、前記被処理水の最上流に位置する前記第2分級機よりも、前記被処理水の下流側に位置する前記第2分級機の方が、分離する前記石膏の大きさが小さく、前記被処理水の下流側に位置する前記第2分級機で分離された前記石膏が、前記第2晶析槽中の前記第2濃縮水に供給されることが好ましい。

[0030] 上記態様に依れば、比較的小さい石膏を種結晶として更に晶析させることになる。このため、純度の高い石膏の回収率を高めることができ、石膏の純度も高めることができる。また、下流側に流出する石膏量が減少するので、例えば沈殿部で廃棄物として回収される沈殿物の量を低減させることができる。

[0031] 上記態様において、前記第2濃縮水が、炭酸カルシウムが溶解可能なpHに調整される第3pH調整工程を含み、前記第1分離工程で分離された前記

石膏が、前記第2晶析工程において前記第3 pH調整工程でpHが調整された前記第2濃縮水中に供給されることが好ましい。

上記態様において、前記第2 pH調整部が、前記第2濃縮水を炭酸カルシウムが溶解可能なpHに調整し、前記第1分離部で分離された前記石膏を、前記第2晶析部に供給することが好ましい。

[0032] 上記態様によれば、水処理の過程で高純度の石膏を回収することができる。

発明の効果

[0033] 本発明の水処理システム及び水処理方法では、処理中での炭酸カルシウム等のスケール発生を防止しながら Ca^{2+} 及び SO_4^{2-} を石膏として被処理水から除去することができるため、更に水回収率を高めることができる。

[0034] 本発明により処理された水は下流側でのイオンのモル数が大幅に低減されているため、下流に位置する脱塩部の動力を大幅に低減される。

[0035] 更に本発明は、高純度の石膏を晶析させ回収することができるという効果も奏する。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]第1参考実施形態に係る水処理システムの概略図である。

[図2]石膏析出量のpH依存性のシミュレーション結果である。

[図3]炭酸カルシウム析出量のpH依存性のシミュレーション結果である。

[図4]シリカ溶解量のpH依存性を示すグラフである。

[図5]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6]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7]条件5で晶析した石膏の顕微鏡写真である。

[図8]条件3で晶析した石膏の顕微鏡写真である。

[図9]第1実施形態に係る水処理システムの概略図である。

[図10]第2実施形態の第1実施例に係る水処理システムの概略図である。

[図11]第2実施形態の第2実施例に係る水処理システムの概略図である。

[図12]第3実施形態に係る水処理システムの概略図である。

[図13]第4実施形態に係る水処理システムの概略図である。

[図14]第2参考実施形態に係る水処理システムを説明する概略図である。

[図15]第5実施形態に係る水処理システムを説明する概略図である。

[図16]第6実施形態に係る水処理システムを説明する概略図である。

[図17]第7実施形態に係る水処理システムを説明する概略図である。

発明を実施するための形態

[0037] 本発明の処理対象となる水（被処理水）は Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、炭酸イオン及びシリカを含む。具体的に、被処理水（原水）はかん水、下水、工場廃水、冷却塔のブローダウン水などである。また、被処理水は、 Mg イオンなどの金属イオンを含む場合がある。

[0038] [第1参考実施形態]

図1は、本発明の第1参考実施形態に係る水処理システムの概略図である。図1の水処理システム1は、被処理水の流通方向に2つの水処理部が連結された構成となっている。本参考実施形態の水処理システム1では、被処理水の性状に応じて水処理部が1つであっても良いし、3つ以上の水処理部が連結されても良い。

[0039] 一の水処理部はそれぞれ、被処理水の上流側から順に第1脱塩部10（10a, 10b）及び第1晶析部20（20a, 20b）を備える。第1脱塩部10a, 10bの濃縮側と第1晶析部20a, 20bとが接続されている。水処理部は、各第1脱塩部10（10a, 10b）の上流側流路に、第1スケール防止剤供給部30（30a, 30b）及び第1pH調整部40（40a, 40b）を備える。

[0040] 第1スケール防止剤供給部30（30a, 30b）は、タンク31（31a, 31b）、バルブV1（V1a, V1b）、及び、制御部32（32a, 32b）で構成されている。制御部32a, 32bはそれぞれバルブV1a, V1bに接続する。タンク31a, 31b内にはスケール防止剤が貯蔵

されている。

[0041] 本参考実施形態で用いられるスケール防止剤は、被処理水中でカルシウムを含むスケールが析出することを防止するものである。以下では、「カルシウムスケール防止剤」と称する。

カルシウムスケール防止剤は、被処理水中で石膏または炭酸カルシウムの結晶核生成を抑制するとともに、被処理水中に含まれる石膏または炭酸カルシウムの結晶核（種結晶や飽和濃度を超過して析出した小径のスケールなど）の表面に吸着して、石膏または炭酸カルシウムの結晶成長を抑制する機能を有するものである。あるいは、カルシウムスケール防止剤は、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）機能を有するタイプのものもある。

カルシウムスケール防止剤としては、ホスホン酸系のスケール防止剤、ポリカルボン酸系のスケール防止剤、及びこれらの混合物等がある。具体例としては、FLOCON 260（商品名、BWA社製）が挙げられる。

[0042] 被処理水にMgイオンが含まれる場合、被処理水中でマグネシウムを含むスケール（例えば、水酸化マグネシウム）が析出することを防止するスケール防止剤を用いることができる。以下では、「マグネシウムスケール防止剤」と称する。

マグネシウムスケール防止剤としては、ポリカルボン酸系のスケール防止剤等がある。具体例としては、FLOCON 295N（商品名、BWA社製）が挙げられる。

被処理水にシリカが含まれる場合、被処理水中でシリカがスケールとして析出することを防止するスケール防止剤を用いることができる。以下では、「シリカスケール防止剤」と称する。

シリカスケール防止剤としては、ホスホン酸系のスケール防止剤、ポリカルボン酸系のスケール防止剤、及びこれらの混合物等がある。具体例としては、FLOCON 260（商品名、BWA社製）が挙げられる。

[0043] 図1では第1スケール防止剤供給部30a、30bは各位置で1つのみ図

示されているが、複数種類のスケール防止剤を投入する場合は、複数の第1スケール防止剤供給部が設置されることが好ましい。この場合、それぞれのタンクにスケール防止剤が種類毎に分けて収納される。

[0044] 第1 pH調整部40 (40a, 40b) は、タンク41 (41a, 41b)、バルブV2 (V2a, V2b)、制御部42 (42a, 42b)、及び、pH計43 (43a, 43b) で構成されている。タンク41a, 41b内にはpH調整剤としてアルカリが貯蔵されている。アルカリは、例えば水酸化カルシウム、水酸化ナトリウムである。特に水酸化カルシウムは、後述する晶析工程でCaイオンが石膏として回収されるため、下流側の脱塩部に到達するイオン量が低減されるので好ましい。制御部42a, 42bはそれぞれ、バルブV2a, V2b及びpH計43a, 43bに接続する。

[0045] 図1では、第1脱塩部10a, 10bは逆浸透膜装置である。この他に、第1脱塩部10a, 10bは、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)、イオン交換装置(IE_x)、静電脱塩装置(CDI)、ナノフィルター(NF)、蒸発器などを採用することができる。

ここで、ナノフィルター(NF)、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)、静電脱塩装置(CDI)では、スケール成分(2価イオン、Ca²⁺、Mg²⁺等)を選択的に除去し、Na⁺及びCl⁻等の1価イオンは透過する。これらの脱塩装置を使用すれば濃縮水中のスケール成分となるイオンのイオン濃度の濃縮を抑制するので、水回収率の向上、省エネルギー化(例えばポンプ動力の削減等)を図ることができる。

また、被処理水が冷却塔ブローダウン水の場合では、再生水は純水である必要は無く、スケール成分(2価イオン、Ca²⁺、Mg²⁺等)が除去されていけばよいので、ナノフィルター(NF)等を利用する利点がある。

[0046] 図1では、第1脱塩部10a, 10bを1つのみ示しているが、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。

- [0047] 第1晶析部20(20a, 20b)は、第1晶析槽21(21a, 21b)及び第1種結晶供給部22(22a, 22b)で構成される。第1種結晶供給部22a, 22bがそれぞれ第1晶析槽21a, 21bに接続される。第1種結晶供給部22a, 22bは、種結晶タンク23(23a, 23b)、バルブV3(V3a, V3b)、及び、制御部24(24a, 24b)を有する。制御部24a, 24bはそれぞれ、バルブV3a, V3bに接続する。種結晶タンク23a, 23bは、種結晶として石膏粒子を貯蔵する。
- [0048] 図1の水処理システム1では、第1晶析部20a, 20bの各々の下流側に、第1沈殿部50(50a, 50b)が設置されてもよい。第1沈殿部50a, 50bはそれぞれ、第1沈殿槽51(51a, 51b)及び第1ろ過装置52(52a, 52b)を備える。
- [0049] 水処理システム1は、最下流に位置する第1晶析部20bの被処理水下流側に下流側脱塩部60を備える。
- [0050] 図1において下流側脱塩部60は逆浸透膜装置である。下流側脱塩部60は、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)、イオン交換装置、静電脱塩装置(CDI)、ナノフィルター(NF)、蒸発器などを採用することができる。
- [0051] 水処理システム1において、被処理水の最上流に位置する第1スケール防止剤供給部30a及び第1pH調整部40aの上流に、第1上流側沈殿部70として沈殿槽71及びろ過装置72が設置される。沈殿槽71及びろ過装置72は、第1沈殿部50の第1沈殿槽51及び第1ろ過装置52と同じ構成である。
- 特に被処理水にMgイオンが含まれる場合には、第1上流側沈殿部は複数の沈殿槽71が被処理水の流通方向に直列に接続される構成を採用することができる。
- [0052] 図1に示す水処理システム1では、第1上流側沈殿部70の上流側に第1脱気部73が設けられていても良い。第1脱気部73は具体的に、二酸化炭

素を除去する充填剤を備える脱気塔、または、分離膜である。第1脱気部73の被処理水上流側に、被処理水を炭酸イオンが CO_2 の状態が存在するpHに調整するpH調整部（不図示）が設置されていても良い。

第1脱気部73は、第1上流側沈殿部70の被処理水下流側であって、第1スケール防止剤供給部30a及び第1pH調整部40aの上流側に設置されていても良い。

[0053] 第1脱気部73と同じ構成の脱気部が、第1脱塩部10と第1晶析部20の間の流路、第1晶析部20と第1沈殿部50との間の流路、及び、第1沈殿部50の下流側であって第1脱塩部10bまたは下流側脱塩部60との間の流路に設置されても良い。

[0054] 被処理水中のCaイオン濃度が高い場合には、ろ過装置72の下流であって最上流に位置する第1スケール防止剤供給部30a及び第1pH調整部40aの上流にイオン交換装置（不図示）が設置されても良い。イオン交換装置は、例えばイオン交換樹脂塔、イオン交換膜装置である。

[0055] 第1脱塩部10aに流入する被処理水中の石膏が既に過飽和になっていると、第1脱塩部10aでイオンが更に濃縮されるので石膏濃度が更に高い状態となる。この場合、多量のカルシウムスケール防止剤投入が必要となる上、カルシウムスケール防止剤が効果を発揮する以上に石膏濃度が高くなり第1脱塩部10a内でスケールが発生する恐れがある。

そこで、原水（被処理水）中の石膏が過飽和である場合には、最上流の第1スケール防止剤供給部30a及び第1pH調整部40aの上流に、上述の第1晶析槽21a、21bと同じ構成の上流側晶析部（不図示）を設け、石膏濃度を低減させてから被処理水を第1脱塩部10aに送給しても良い。

[0056] 第1参考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。

まず、水中での石膏、シリカ、及び炭酸カルシウムの析出挙動を説明する。図2は、石膏析出量のpH依存性のシミュレーション結果である。図3は、炭酸カルシウム析出量のpH依存性のシミュレーション結果である。同図

において、横軸はpH、縦軸はそれぞれ、石膏または炭酸カルシウムの析出量(mol)である。シミュレーションはOLI社製シミュレーションソフトを用い、水中に各固体成分が0.1mol/Lずつ混合され、酸としてH₂SO₄、アルカリとしてCa(OH)₂が添加される条件で行った。

図4は、シリカ溶解量のpH依存性を示すグラフ(出典:米国特許第7815804号明細書の図4)である。同図において、横軸はpH、縦軸はシリカの溶解量(mg/L)である。

[0057] 図2より、石膏析出のpH依存性はなく、全pH領域で析出することが理解できる。しかし、カルシウムスケール防止剤が添加されると、高pH領域では石膏は水中に溶解した状態で存在する。図3より、炭酸カルシウムはpH5を超えると析出する。図4より、シリカはpH10以上となると水中に溶解する傾向がある。

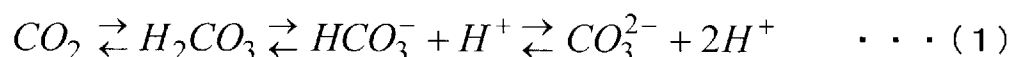
[0058] <前処理>

被処理水が工業廃水などである場合は、被処理水が第1上流側沈殿部70に流入する前に、被処理水中の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。

[0059] <第1脱気工程>

図1の水処理システム1では、第1脱気部73に流入する前の被処理水が、低pHに調整される。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っている。

[化1]



pHが6.5以下と低い場合には、被処理水中では主としてHCO₃⁻及びCO₂の状態が存在する。

[0060] CO₂を含んだ被処理水が第1脱気部73に流入する。CO₂は、第1脱気部73において被処理水から除去される。予め、炭酸イオンがCO₂として存

在する pH に被処理水が調整されていれば、効率良く二酸化炭素を除去させることができる。

第 1 脱気工程により炭酸イオン濃度が低減された被処理水が、第 1 上流側沈殿部 70 に送給される。

[0061] <第 1 上流側沈殿工程>

第 1 上流側沈殿部 70 において、Ca イオン及び炭酸イオンは炭酸カルシウムとして予め被処理水から一部除去される。

被処理水に Ca イオン以外の金属イオンが含まれる場合は、第 1 上流側沈殿部 70 において、金属イオンが水への溶解性が低い金属化合物として予め被処理水から粗除去される。この金属化合物は主として金属水酸化物であるが、炭酸塩も含まれる場合がある。

沈殿槽 71 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 H305）が投入され、沈殿槽 71 内の pH は 4 以上 12 以下、好ましくは 8.5 以上 12 以下に管理される。

[0062] 図 3 に示すように、この pH 領域では炭酸カルシウムの溶解度は低い。炭酸カルシウムが過飽和となると、炭酸カルシウムが析出して沈殿槽 71 の底部に沈殿する。

金属化合物の溶解度は 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化合物の溶解度が低くなる。上記 pH 領域では水への溶解度が低い金属化合物は沈殿槽 71 内で凝集し、沈殿槽 71 の底部に沈殿する。

沈殿した炭酸カルシウム及び金属化合物は沈殿槽 71 の底部から排出される。

[0063] Mg イオンは水に対して難溶性の塩を形成するため、スケールとして析出しやすい成分である。Mg $(\text{OH})_2$ は pH 10 以上で析出する。

本参考実施形態の水処理システム 1 で Mg イオンを含む被処理水を処理する場合、沈殿槽 71 での被処理水の pH が、マグネシウム化合物（主として

水酸化マグネシウム)が析出するpHに調整する。具体的には、被処理水のpHが10以上、好ましくはpH10.5以上、より好ましくはpH11以上に調整される。こうすることにより、マグネシウム化合物が被処理水から析出し、沈殿槽71の底部に沈殿して除去される。この結果、被処理水中のMgイオンが粗除去され、被処理水中のMgイオン濃度が低減する。

上記の場合、第1上流側沈殿部70から排出された後の被処理水が、上記のマグネシウム化合物が溶解可能なpHに調整されることが好ましい。具体的に、pH10未満に調整される。こうすることにより、下流側の装置及び工程、特に第1脱塩部10a及び第1脱塩工程でのスケール生成を防止することが可能となる。

[0064] 沈殿槽71を複数段設ける場合は、被処理水中のMgイオンを確実に除去して、下流側に送給される被処理水中のMgイオン濃度を低減させることができる。

[0065] 被処理水である沈殿槽71内の上澄み液が沈殿槽71から排出される。排出された被処理水に対しFeCl₃が添加され、上澄み液中の炭酸カルシウムや金属化合物等の固形分がFe(OH)₃と凝集する。

被処理水はろ過装置72に送給される。ろ過装置72によりFe(OH)₃により凝集した固形分が除去される。

[0066] 第1上流側沈殿工程を実施した後に第1脱気工程を実施する場合は、被処理水のpHは炭酸イオンがCO₂として存在可能であるpH、具体的に6.5以下に調整される。

[0067] なお、被処理水の性状によっては、上記第1脱気工程及び第1上流側沈殿工程は省略しても良い。

[0068] イオン交換装置を設置した場合は、イオン交換装置により被処理水中のCaイオンが除去される。被処理水にMgイオンが含まれる場合は、Mgイオンもイオン交換装置により除去される。

[0069] 原水中の石膏が過飽和である場合は、ろ過装置72直後に設置される上流側晶析部で被処理水に石膏の種結晶が投入され、石膏が晶析して被処理水中

の石膏濃度を低減させる。石膏濃度が低減した被処理水が第1脱塩部10aに送給される。

[0070] <第1スケール防止剤供給工程>

第1スケール防止剤供給部30aの制御部32aはバルブV1aを開放し、タンク31aから所定量のカルシウムスケール防止剤を被処理水に供給する。制御部32aは、カルシウム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V1aの開度を調整する。

[0071] 被処理水にMgイオンが含まれる場合、第1スケール防止剤供給工程において上記と同様の方法にてマグネシウムスケール防止剤が被処理水に供給される。この場合、複数の第1スケール防止剤供給部のタンクにそれぞれカルシウムスケール防止剤及びマグネシウムスケール防止剤が収納され、各制御部がカルシウムスケール防止剤及びマグネシウムスケール防止剤の供給量を調整する。

[0072] <第1pH調整工程>

第1pH調整部40aの制御部42aは、第1脱塩部10a入口での被処理水のpHを、シリカが被処理水中に溶解可能な値に管理する。具体的に、第1脱塩部10aに送給される被処理水のpHは10以上、好ましくは10.5以上、より好ましくは11以上に調整される。

pH計43aは、第1脱塩部10a入口での被処理水のpHを計測する。制御部42aは、pH計43aでの計測値が所定のpH管理値になるようにバルブV2aの開度を調整し、タンク41aからアルカリを被処理水に投入させる。

[0073] <第1脱塩工程>

第1脱塩部10aにおいて、pHが調整された被処理水が処理される。第1脱塩部10aが逆浸透膜装置である場合、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。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（第1濃縮水）とに分離される。

[0074] 第1脱塩工程により、図4に示すようにシリカは被処理水中に溶解した状態で、第1濃縮水中に含まれる。第1濃縮水中の石膏及び炭酸カルシウムは飽和濃度以上に濃縮されている場合でも、カルシウムスケール防止剤によりスケール発生が抑制されている。

被処理水にMgイオンが含まれている場合、第1脱塩工程により第1濃縮水中に含まれるMgイオン濃度が増加する。しかし、マグネシウムスケール防止剤によりマグネシウムを含むスケールの発生が抑制されている。

第1濃縮水は、第1晶析部20aに向かって送給される。

[0075] <第1晶析工程>

第1脱塩部10aから排出された第1濃縮水が、第1晶析部20aの第1晶析槽21aに貯留される。第1種結晶供給部22aの制御部24aは、バルブV3aを開放し、タンク23aから石膏の種結晶を第1晶析槽21a内の第1濃縮水に添加する。

第1脱塩部10aからの第1濃縮水はpH10以上である。前述したようにカルシウムスケール防止剤が存在する高pH領域の水中で石膏は溶解状態である。しかし、種結晶が十分に存在すると、スケール防止剤が存在していても種結晶を核として石膏が晶析する。図1の水処理システム1においては、結晶成長した大径（例えば粒径が10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上）の石膏が第1晶析槽21aの底部に沈殿する。沈殿した石膏は第1晶析槽21aの底部から排出される。

[0076] 一方、pH10以上であればシリカは第1晶析槽21a内で第1濃縮水中に溶解状態で存在する。第1濃縮水中のシリカ濃度が飽和溶解度を超えた場合でも、シリカの種結晶は存在しないので、コロイド状などの小さい浮遊物として析出し、沈殿しにくい。

図3に依ればpH10以上で炭酸カルシウムは析出する傾向がある。しかし、カルシウムスケール防止剤が添加されているために、第1晶析槽21a

内では炭酸カルシウムの析出は抑制されている。また、第1上流側沈殿部や第1脱気部を設ける場合は、予め炭酸カルシウムの濃度が低減されている。この結果、第1晶析槽21aでは炭酸カルシウムは石膏の種結晶を核として晶析しにくい。

[0077] なお、石膏の種結晶が存在すればpHに依存することなく石膏は晶析するが、晶析速度はpHが低い程高くなる。

図5は、石膏が過飽和状態にある模擬水（ Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- を含む）に、スケール防止剤（FLOCON260）を添加した場合において、模擬水のpHを変えて石膏析出実験を行った結果である。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℃）：460%、

スケール防止剤添加量：2.1mg/L、

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：0g/L。

[0078] 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5に示す。同図において、縦軸は過飽和度（%）である。

[0079] 図5によると、種結晶が無い条件でもpHを低くするほど晶析速度が大きくなる。このことから、種結晶が存在する場合は、条件1（pH6.5）でも石膏が晶析し、晶析速度の関係は図5のようにpHが低い方が晶析速度が高くなることが理解できる。

[0080] 被処理水中に炭酸イオンが含まれる場合は、pHが低い条件では化学式（1）のように炭酸イオンが CO_2 として被処理水から除去される。また、図3から理解できるように、pHが低い場合には炭酸カルシウムが溶解状態となる。

[0081] 以上の結果から、pHが低い条件で第1晶析工程を行うと、炭酸カルシウ

ムやシリカの含有量が低いために純度の高い石膏が晶析し、第1晶析槽21a底部から回収されることになる。低いpHで第1晶析工程を行う場合には、第1晶析槽21a内または第1脱塩部10aと第1晶析槽21aとの間の流路に、pH調整剤としての酸を供給する第3pH調整部（不図示）が設置される。当該pH調整部は、後述する第2pH調整部と同じ構成である。

[0082] 一方で、水処理過程でpHを変動させるには多量の薬品（酸またはアルカリ）を供給する必要がある。酸及びアルカリを使用することは、第1晶析部20aの下流側に搬送されるイオン量が増大することに繋がり、下流側の脱塩部（図1では第1脱塩部10bや下流側脱塩部60）の動力が増大する原因となる。運転コストの観点からは、第1脱塩工程と第1晶析工程とでpHを変動させない方が有利である。

[0083] 石膏の晶析速度は種結晶の投入量に依存する。

図6は、模擬水にカルシウムスケール防止剤（FLOCON260）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。pHを4.0として、種結晶として石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を以下の添加量とした以外は、図5の実験条件と同じとした。

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

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。

[0084] 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5と同様の手法で計測した。図6において、縦軸は過飽和度（%）である。

[0085] 図6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することが理

解できる。pHが高い条件でも、同様に種結晶投入量が多い程石膏析出速度が増大する傾向がある。

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、種結晶のカルシウムスケール防止剤中の浸漬時間に依らず、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。

[0086] 図7、8は、晶析で得られた石膏の顕微鏡写真である。図7は条件5（種結晶添加有り）、図8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。含水率が低ければ、石膏は高純度となる。平均粒径が10 μ m以上、好ましくは20 μ 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。

[0087] <第1沈殿工程>

第1晶析部20aの上澄み液（第1濃縮水）は、第1沈殿部50aに送給される。第1沈殿部50aにおいて、晶析工程後の第1濃縮水にCa(OH)₂及びアニオン系ポリマー（ヒシフロックH305）が投入され、第1沈殿槽51a内のpHが4以上12以下、好ましくは8.5以上12以下に管理される。第1沈殿槽51a内で、炭酸カルシウム及び金属化合物が沈殿し、第1濃縮水から除去される。沈殿した炭酸カルシウム及び水への溶解性が低い金属化合物は、第1沈殿槽51aの底部から排出される。

[0088] 第1沈殿槽51a内の上澄み液である被処理水が第1沈殿槽51aから排出される。排出された被処理水に対しFeCl₃が添加され、被処理水中の炭酸カルシウムや金属化合物等の固形分がFe(OH)₃と凝集する。

被処理水は第1ろ過装置52aに送給される。第1ろ過装置52aにより

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ により凝集した固形分が除去される。

[0089] 第1晶析部20aの上澄み液中のシリカは、第1沈殿工程で第1濃縮水から除去されても良いし、除去されずに下流側に送給されても良い。

第1沈殿工程でシリカを除去するか否かは、被処理水や第1濃縮水の性状に応じて決定される。

[0090] シリカを除去しない場合は、第1沈殿槽51aにシリカの種結晶及びシリカの沈殿剤は供給しないで第1沈殿工程を実施する。この場合、シリカは下流側に位置する脱塩部（第1脱塩部10bや下流側脱塩部60）において、処理水と分離される。

[0091] シリカを除去する場合は、不図示の供給部からシリカの種結晶及びシリカの沈殿剤の少なくとも一方が、第1沈殿部50a内の第1濃縮水中に供給される。シリカの種結晶は、例えばシリカゲルであり、シリカの沈殿剤は例えば MgSO_4 やアルミン酸 $\text{Na}(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4])$ である。シリカを除去する場合には、第1沈殿槽51a内の第1濃縮水はpH8以上10以下に調整されることが好ましい。シリカの種結晶を用いた場合は、種結晶を核としてシリカが晶析する。シリカの沈殿剤として MgSO_4 を用いた場合は、ケイ酸マグネシウムが析出する。晶析したシリカやケイ酸マグネシウムは第1沈殿槽51aの底部に沈殿し、第1沈殿槽51a底部から排出される。

[0092] 被処理水にMgイオンが含まれる場合は、第1沈殿工程において第1濃縮水中のMgイオンとシリカとが反応して沈殿する。第1沈殿槽51a内の第1濃縮水中のMgイオンの含有量とシリカの含有量とのバランスに応じて、シリカ及びMgイオン除去の工程が異なる。

[0093] 第1沈殿工程での第1濃縮水が、シリカ含有量に対してMgイオン濃度が低い場合には、Mgイオンはシリカとの沈殿に消費される。Mgイオンとの沈殿に消費されない余剰のシリカを除去するために、シリカの沈殿剤（ MgSO_4 ）が供給される。シリカの沈殿剤の供給量は、第1沈殿工程でのシリカの含有量及びMgイオンの含有量に応じて、上記余剰のシリカが消費される分だけ供給される。

[0094] 第1沈殿工程での第1濃縮水が、シリカ含有量に対してMgイオン濃度が高い場合には、Mgイオンとシリカとの沈殿の結果Mgイオンが残留する。残留するMgイオン濃度が高い状態で第1沈殿槽51aから第1濃縮水が排出されると、後段の脱塩部（図1では第1脱塩部10b、最下流の第1沈殿部の場合は下流側脱塩部60）でMgを含むスケールが析出する恐れがある。

そこで、第1沈殿槽51a内の第1濃縮水が、マグネシウム化合物（主として水酸化マグネシウム）が析出可能な値に調整される。こうすることにより、第1沈殿槽51a内でマグネシウム化合物が沈殿し、第1沈殿槽51a内の第1濃縮水のMgイオン濃度を低減させる。更に、第1沈殿工程の後で、第1沈殿槽51aから排出された第1濃縮水が、マグネシウム化合物が溶解可能なpHに調整される。具体的に、pH10未満である。こうすることにより、脱塩部でのMgを含むスケールの析出を抑制することができる。

[0095] 多段で処理を実施する場合は、前段の第1水処理部の第1ろ過装置52aを通過した第1濃縮水が、被処理水として後段の水処理部に流入する。後段の水処理部において、上述した第1スケール防止剤供給工程から第1沈殿工程が実施される。

[0096] <下流側脱塩工程>

被処理水最下流に位置する第1沈殿部50bを通過した濃縮水（第1濃縮水）は、下流側脱塩部60に送給される。下流側脱塩部60を通過した水は、処理水として回収される。下流側脱塩部60の濃縮水は系外に排出される。下流側脱塩部60が設置されると、水処理部で処理され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。

[0097] 本参考実施形態の水処理システム1では、第1脱塩部10でイオンが濃縮されているが、第1晶析部や第1沈殿部などで石膏、炭酸カルシウム、シリカ等が除去されている。このため、下流側脱塩部60に流入する水は処理前よりもイオンのモル数が低減されている。このため、下流に位置する第1脱塩部10bや下流側脱塩部60での浸透圧が低くなり、必要な動力が低減さ

れる。

[0098] 下流側脱塩部60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。

[0099] [第1実施形態]

図9は、本発明の第1実施形態の水処理システムの概略図である。図9において第1参考実施形態と同じ構成には同一の符号を付す。第1実施形態の水処理システム100は、第1晶析部20a, 20bの下流側に第1分離部180（180a, 180b）が設置される。図9の水処理システム100は、被処理水の流通方向に2つの水処理部が連結された構成となっている。本実施形態の水処理システム100では、被処理水の性状に応じて水処理部が1つであっても良いし、3つ以上の水処理部が連結されても良い。

図9では、第1分離部180（180a, 180b）は分級機181（181a, 181b）と脱水機182（182a, 182b）とで構成される。分級機181a, 181bは、例えば液体サイクロンとされる。脱水機182a, 182bは例えばベルトフィルタとされる。

[0100] 図9では第1分離部180は分級機が1つのみ設置されているが、複数の分級機が被処理水の流通方向に直列に接続されていても良い。

[0101] 第1実施形態の水処理システム100では、第1晶析工程の直後に第1分離工程が行われる以外は、第1参考実施形態と同様の工程で被処理水が処理される。

<第1分離工程>

第1晶析槽21a, 21b内の第1濃縮水が第1分離部180a, 180bに搬送される。ここで搬送される第1濃縮水は、第1晶析槽21a, 21b内で析出した固形物を含む水である。

[0102] 第1晶析槽21a, 21bから排出される第1濃縮水中には、種々の粒径

を有する石膏の他、飽和濃度を越えたため析出した炭酸カルシウムやシリカが含まれる。炭酸カルシウムやシリカは種結晶の存在下で析出したものではないため、小径であったりコロイド状の浮遊物となっている。

分級機 181 a, 181 b に第 1 濃縮水が流入すると、所定の大きさ、例えば平均粒径 10 μ m 以上の石膏は分級機 181 a, 181 b の底部に沈降し、小さい粒径の石膏、炭酸カルシウム及びシリカは上澄み液に残留する。分級機 181 a, 181 b の底部に沈降した石膏は、脱水機 182 a, 182 b で更に脱水されて回収される。小さい粒径の石膏、炭酸カルシウム及びシリカを含む上澄み液は、第 1 沈殿部 50 a, 50 b に送給される。

[0103] 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 μ 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。第 1 分離工程により、含水率が低く不純物を含まない（すなわち高純度である）石膏を高い回収率で分離回収することができる。

[0104] 第 1 分離部 180 a, 180 b で回収された石膏の一部は、種結晶として種結晶タンク 23 a, 23 b に循環されても良い。

[0105] [第 2 実施形態の第 1 実施例]

本発明の処理対象となる水（被処理水）は Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及び炭酸イオンを含む。具体的に、被処理水（原水）はかん水、下水、工場廃水、冷却塔のブローダウン水などである。また、被処理水は、 Mg イオンなどの金属イオンを含む場合がある。

図 10 は、本発明の第 2 実施形態の第 1 実施例の水処理システムの概略図である。図 10 の水処理システム 201 は、被処理水の流通方向に 2 つの水処理部が連結された構成となっている。被処理水の性状に応じて、水処理部は 1 つであっても良いし、3 つ以上の水処理部が連結されていても良い。

[0106] 第 2 実施形態の第 1 実施例の水処理システム 201 における一の水処理部はそれぞれ、被処理水の上流側から順に第 2 脱塩部 210（210 a, 210 b）及び第 2 晶析部 220（220 a, 220 b）を備える。第 2 脱塩部 210 a, 210 b の濃縮側と第 2 晶析部 220 a, 220 b とが接続され

ている。水処理部は、各第2脱塩部210(210a, 210b)の上流側流路に、第2スケール防止剤供給部230(230a, 230b)を備える。

[0107] 第2スケール防止剤供給部230a, 230bはそれぞれ、タンク231(231a, 231b)、バルブV4(V4a, V4b)、及び、制御部232(232a, 232b)で構成されている。制御部232a, 232bはバルブV4a, V4bに接続する。第2スケール防止剤供給部230a, 230bのタンク231a, 231b内にはスケール防止剤が貯蔵される。

[0108] 本実施形態の第1実施例で用いられるスケール防止剤は、被処理水中でカルシウムを含むスケールが析出することを防止するものである。以下では、「カルシウムスケール防止剤」と称する。

カルシウムスケール防止剤は、被処理水中で石膏または炭酸カルシウムの結晶核生成を抑制するとともに、被処理水中に含まれる石膏または炭酸カルシウムの結晶核(種結晶や飽和濃度を越えて析出した小径のスケールなど)の表面に吸着して、石膏または炭酸カルシウムの結晶成長を抑制する機能を有するものである。あるいは、カルシウムスケール防止剤は、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)機能を有するタイプのものもある。

カルシウムスケール防止剤としては、ホスホン酸系のスケール防止剤、ポリカルボン酸系のスケール防止剤、及びこれらの混合物等がある。具体例としては、FLOCON260(商品名、BWA社製)が挙げられる。

図10にはタンク231a, 231bが示され、タンク231a, 231bにカルシウムスケール防止剤が収納される。

[0109] 図10では、第2脱塩部210a, 210bは逆浸透膜装置である。この他に、第2脱塩部210a, 210bは、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)、イオン交換装置(IEx)、静電脱塩装置(CDI)、ナノフィルター(NF)、蒸発器などを採用することができる。

ここで、ナノフィルター（NF）、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）、静電脱塩装置（CDI）では、スケール成分（2価イオン、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等）を選択的に除去し、 Na^{+} 及び Cl^{-} 等の1価イオンは透過する。これらの脱塩装置を使用すれば濃縮水中のスケール成分となるイオンのイオン濃度の濃縮を抑制するので、水回収率の向上、省エネルギー化（例えばポンプ動力の削減等）を図ることができる。

また、被処理水が冷却塔ブローダウン水の場合では、再生水は純水である必要は無く、スケール成分（2価イオン、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等）が除去されていけばよいので、ナノフィルター（NF）等を利用する利点がある。

図10では、第2脱塩部210a、210bを1つのみ示しているが、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。

[0110] 第2晶析部220（220a、220b）は、第2晶析槽221（221a、221b）及び第2種結晶供給部222（222a、222b）で構成される。第2種結晶供給部222a、222bが第2晶析槽221a、221bに接続される。第2種結晶供給部222a、222bは、種結晶タンク223（223a、223b）、バルブV5（V5a、V5b）、及び、制御部224（224a、224b）を有する。制御部224a、224bはバルブV5a、V5bに接続する。種結晶タンク223a、223bは、種結晶として石膏粒子を貯蔵する。

[0111] 図10の水処理システム201では、第2晶析部220a、220bの下流側に、第2沈殿部250（250a、250b）が設置されてもよい。第2沈殿部250a、250bはそれぞれ、第2沈殿槽251（251a、251b）及び第2ろ過装置252（252a、252b）を備える。

[0112] 水処理システム201は、最下流に位置する第2晶析部220bの被処理水下流側に下流側脱塩部60を備える。

[0113] 図10において下流側脱塩部60は逆浸透膜装置である。下流側脱塩部6

0は、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）、イオン交換装置、静電脱塩装置（CDI）、ナノフィルター（NF）、蒸発器などを採用することができる。

[0114] 下流側脱塩部60の濃縮水側の下流に、蒸発器（図10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。

[0115] 第2実施形態の第1実施例の水処理システム201では、第2脱塩部210と第2晶析部220との間に第2pH調整部240（240a, 240b）が設置されても良い。第2pH調整部240は、タンク241（241a, 241b）、バルブV6（V6a, V6b）、pH計243（243a, 243b）、及び、制御部242（242a, 242b）で構成されている。タンク241内にはpH調整剤として酸が貯蔵されている。酸は、例えば塩酸、硫酸、硝酸等を使用できる。特に硫酸は、晶析工程で SO_4^{2-} が石膏として除去されて下流側の脱塩部に到達するイオン量が低減できるため好ましい。制御部242はバルブV6及びpH計243に接続する。pH計243は図10のように第2脱塩部210と第2晶析部220との間の流路に設置されても良いし、第2晶析槽221内に設置されても良い。

[0116] 水処理システム201において、被処理水の最上流に位置する第2スケール防止剤供給部230aの上流側に、第2上流側沈殿部270として沈殿槽271及びろ過装置272が設置される。第2上流側沈殿部270は、第1沈殿部250の第1沈殿槽251及び第1ろ過装置252と同じ構成である。

特に被処理水にMgイオンが含まれる場合には、第2上流側沈殿部270は複数の沈殿槽271が被処理水の流通方向に直列に接続される構成を採用することができる。

[0117] 水処理システム201は、図10に示すように、第2上流側沈殿部270

の上流側に第2脱気部273が設けられていても良い。第2脱気部273は具体的に、二酸化炭素を除去する充填剤を備える脱気塔、または、分離膜である。第2脱気部273の被処理水上流側に、被処理水を炭酸イオンが CO_2 の状態で存在するpHに調整するpH調整部（不図示）が設置されていても良い。

第2脱気部273は、第2上流側沈殿部270の被処理水下流側であって第2スケール防止剤供給部230aの上流側に設置されていても良い。

[0118] 第2脱気部273と同じ構成の脱気部が、第2脱塩部210と第2晶析部220との間の流路、第2晶析部220と第2沈殿部250との間の流路、及び、第2沈殿部250の下流側であって第2脱塩部210bまたは下流側脱塩部60との間の流路に設置されても良い。

[0119] 被処理水中のCaイオン濃度が高い場合には、ろ過装置272の下流であって最上流に位置する第2スケール防止剤供給部230aの上流に、イオン交換装置（不図示）が設置されても良い。イオン交換装置は、例えばイオン交換樹脂塔、イオン交換膜装置である。

[0120] 第2脱塩部210aに流入する被処理水中の石膏が既に過飽和になっていると、第2脱塩部210aでイオンが更に濃縮されるので石膏濃度が更に高い状態となる。この場合、多量のカルシウムスケール防止剤投入が必要となる上、カルシウムスケール防止剤が効果を発揮する以上に石膏濃度が高くなり第2脱塩部210a内でスケールが発生する恐れがある。

そこで、原水（被処理水）中の石膏が過飽和である場合には、最上流の第2スケール防止剤供給部230aの上流に、第2晶析部221a、221bと同じ構成の上流側晶析部（不図示）を設け、石膏濃度を低減させてから被処理水を第2脱塩部210aに送給しても良い。

[0121] 本実施形態の第1実施例では、図10に示すように第2晶析部220の下流側に、第2分離部280（280a、280b）が設置される。第2分離部280は第1分離部180と同様の構成であり、分級機281（281a、281b）と脱水機282（282a、282b）とを備える。分級機2

81 a, 281 bは、例えば液体サイクロンとされる。脱水機282 a, 282 bは例えばベルトフィルタとされる。

[0122] 図10では第2分離部280は分級機が1つのみ設置されているが、複数の分級機が被処理水の流通方向に直列に接続されていても良い。

[0123] 第2実施形態の第1実施例の水処理システム201を用いて、被処理水を処理する方法を以下で説明する。

まず、水中での石膏及び炭酸カルシウムの析出挙動を説明する。図2は、石膏析出量のpH依存性のシミュレーション結果である。図3は、炭酸カルシウム析出量のpH依存性のシミュレーション結果である。同図において、横軸はpH、縦軸はそれぞれ、石膏または炭酸カルシウムの析出量(mol)である。シミュレーションはOLI社製シミュレーションソフトを用い、水中に各固体成分が0.1mol/Lずつ混合され、酸としてH₂SO₄、アルカリとしてCa(OH)₂が添加される条件で行った。

[0124] 図2より、石膏析出のpH依存性はなく、全pH領域で析出することが理解できる。しかし、カルシウムスケール防止剤が添加されると、高pH領域では石膏は水中に溶解した状態で存在する。図3より、炭酸カルシウムはpH5を超えると析出する。

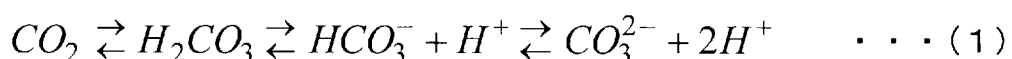
[0125] <前処理>

被処理水が工業廃水などである場合は、被処理水が第2上流側沈殿部270に流入する前に、被処理水中の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。

[0126] <第2脱気工程>

図10の水処理システム201では、第2脱気部273に流入する前の被処理水が、低pHに調整される。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っている。

[化2]



pHが6.5以下と低い場合には、被処理水中では主として HCO_3^- 及び CO_2 の状態が存在する。

[0127] CO_2 を含んだ被処理水が第2脱気部273に流入する。 CO_2 は、第2脱気部273において被処理水から除去される。予め、炭酸イオンが CO_2 として存在するpHに被処理水が調整されていれば、効率良く二酸化炭素を除去させることができる。

第2脱気工程により炭酸イオン濃度が低減された被処理水が、第2上流側沈殿部270に送給される。

[0128] <第2上流側沈殿工程>

第2上流側沈殿部270において、Caイオン及び炭酸イオンは炭酸カルシウムとして予め被処理水から粗除去される。被処理水にCaイオン以外の金属イオンが含まれる場合は、第2上流側沈殿部270において金属イオンが水への溶解性が低い金属化合物として予め被処理水から粗除去される。この金属化合物は主として金属水酸化物であるが、炭酸塩も含まれる場合がある。

沈殿槽271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H305）が投入され、沈殿槽271内のpHは4以上12以下、好ましくは8.5以上12以下に管理される。

[0129] 図3に示すように、このpH領域では炭酸カルシウムの溶解度は低い。炭酸カルシウムが過飽和となると、炭酸カルシウムが析出して沈殿槽271の底部に沈殿する。

金属化合物の溶解度は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化合物の溶解度が低くなる。上記pH領域では水への溶解度が低い金属化合物は沈殿槽271内で凝集し、沈殿槽271の底部に沈殿する。

沈殿した炭酸カルシウム及び金属化合物は沈殿槽271の底部から排出される。

[0130] Mgイオンは水に対して難溶性の塩を形成するため、スケールとして析出しやすい成分である。Mg(OH)₂はpH10以上で析出する。

本実施形態の第1実施例の水処理システム201でMgイオンを含む被処理水を処理する場合、第2上流側沈殿部270において被処理水がマグネシウム化合物（主として水酸化マグネシウム）が析出するpHに調整する。具体的には、被処理水のpHが10以上、好ましくはpH10.5以上、より好ましくはpH11以上に調整される。こうすることにより、マグネシウム化合物が被処理水から析出し、沈殿槽271の底部に沈殿して除去される。この結果、被処理水中のMgイオンが粗除去され、被処理水中のMgイオン濃度が低減する。

上記の場合、第2上流側沈殿部270から排出された後の被処理水が、上記のマグネシウム化合物が溶解可能なpHに調整されることが好ましい。具体的に、pH10未満に調整される。こうすることにより、下流側の装置及び工程、特に第2脱塩部210及び第2脱塩工程でのスケール生成を防止することが可能となる。

[0131] 沈殿槽271を複数段設ける場合は、被処理水中のMgイオンを確実に除去して、下流側に送給される被処理水中のMgイオン濃度を低減させることができる。

[0132] 被処理水である沈殿槽271内の上澄み液が沈殿槽271から排出される。排出された被処理水に対しFeCl₃が添加され、上澄み液中の炭酸カルシウムや金属化合物等の固形分がFe(OH)₃と凝集する。

被処理水はろ過装置272に送給される。ろ過装置272によりFe(OH)₃により凝集した固形分が除去される。

[0133] 第2上流側沈殿工程を実施した後に第2脱気工程を実施する場合は、被処理水のpHは炭酸イオンがCO₂として存在可能であるpH、具体的に6.5以下に調整される。

[0134] 被処理水の性状によっては、上記第2脱気工程及び第2上流側沈殿工程は省略することができる。

[0135] 第2実施形態の第1実施例の水処理システム201でイオン交換膜装置を設置した場合は、イオン交換装置により被処理水中のCaイオンが除去される。被処理水にMgイオンが含まれる場合は、Mgイオンもイオン交換装置により除去される。

原水中の石膏が過飽和である場合は、ろ過装置272直後に設置される上流側晶析部で被処理水に石膏の種結晶が投入され、石膏が晶析して被処理水中の石膏濃度を低減させる。石膏濃度が低減した被処理水が第2脱塩部210aに送給される。

[0136] <第2スケール防止剤供給工程>

第2スケール防止剤供給部230aの制御部232aはバルブV4aを開放し、タンク231aから所定量のカルシウムスケール防止剤を被処理水に供給する。制御部232aは、カルシウム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、それぞれバルブV4aのバルブの開度を調整する。

被処理水にMgイオンが含まれる場合、第2スケール防止剤供給工程において上記と同様の方法にてマグネシウムスケール防止剤が被処理水に供給される。この場合、複数の第2スケール防止剤供給部のタンクにそれぞれカルシウムスケール防止剤及びマグネシウムスケール防止剤が収納され、各制御部がカルシウムスケール防止剤及びマグネシウムスケール防止剤の供給量を調整する。

[0137] 第2実施形態の第1実施例の水処理システム201では、第2脱塩部210に流入する直前での被処理水のpH調整は任意に行われる。

例えば図10の構成では、 $FeCl_3$ が添加されることにより被処理水のpHが5から6程度となって第2脱塩部210aに流入することになる。図3に示すように、被処理水のpHが6.5以下では炭酸カルシウムは水中への溶解度が高い。また、式(1)のように、上記pH領域では水中で炭酸は主として HCO_3^- 及び CO_2 の状態が存在する。第2脱塩部210aに流入する被処理水は、炭酸カルシウム濃度が低くなっている。このような場合には、

第2脱塩部210aの直前でpHを調整しなくても良い。

なお、第2脱塩工程で処理される被処理水のpHを調整する場合には、第2脱塩部210aの上流において第2pH調整部と同じ構成のpH調整部を設置し、pH調整された被処理水を第2脱塩部210aに送給しても良い。

[0138] <第2脱塩工程>

第2脱塩部210aにおいて、スケール防止剤が投入された被処理水が処理される。第2脱塩部210aが逆浸透膜装置である場合、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（第2濃縮水）となる。

第2脱塩部210aでの処理により、第2濃縮水中の石膏及び炭酸カルシウムは飽和濃度以上に濃縮されている場合でも、カルシウムスケール防止剤によりスケール発生が抑制されている。

被処理水にMgイオンが含まれている場合、第2脱塩工程により第2濃縮水中に含まれるMgイオン濃度が増加する。しかし、マグネシウムスケール防止剤によりマグネシウムを含むスケールの発生が抑制されている。

[0139] 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（第2濃縮水）とに分離される。第2濃縮水は、第2晶析部220aに向かって送給される。

[0140] <第2pH調整工程>

本実施形態の第1実施例では、第2脱塩部210aと第2晶析部220aとの間で、第2pH調整部240aにより被処理水（第2濃縮水）のpHが調整されても良い。

第2pH調整部240aは、第2濃縮水のpHを、カルシウムスケール防止剤の機能が低減されて第2濃縮水中の石膏が析出可能な値に管理する。pH計243aは、第2濃縮水のpHを計測する。制御部242aはpH計243aでの計測値が所定のpH管理値になるように、バルブV6aの開度を調整する。

[0141] <第2晶析工程>

第2脱塩部210aから排出された第2濃縮水は、第2晶析部220aの第2晶析槽221aに貯留される。第2種結晶供給部222aの制御部224aは、バルブV5aを開放し、種結晶タンク223aから石膏の種結晶を第2晶析槽221a内の第2濃縮水に添加する。

第2脱塩部210aからの第2濃縮水はpH10以上である。前述したようにカルシウムスケール防止剤が存在する高pH領域の水中で石膏は溶解状態である。しかし、種結晶が十分に存在すると、スケール防止剤が存在していても種結晶を核として石膏が晶析する。図10の水処理システム201においては、結晶成長した大径（例えば粒径が10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上）の石膏が第2晶析槽221aの底部に沈殿する。沈殿した石膏は第2晶析槽221aの底部から排出される。

[0142] 図3に依ればpH10以上で炭酸カルシウムは析出する傾向がある。しかし、カルシウムスケール防止剤が添加されているために、第2晶析槽221a内では炭酸カルシウムの析出は抑制されている。また、第2上流側沈殿部や第2脱気部を設ける場合は、予め炭酸カルシウムの濃度が低減されている。この結果、第2晶析槽221aでは炭酸カルシウムは石膏の種結晶を核として晶析しにくい。

[0143] なお、石膏の種結晶が存在すればpHに依存することなく石膏は晶析するが、晶析速度はpHが低い程高くなる。

図5は、石膏が過飽和状態にある模擬水（Ca²⁺、SO₄²⁻、Na⁺、Cl⁻を含む）に、スケール防止剤（FLOCON260）を添加した場合において、模擬水のpHを変えて石膏析出実験を行った結果である。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℃）：460%、

スケール防止剤添加量：2.1mg/L、

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。

[0144] 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5に示す。同図において、縦軸は過飽和度（%）である。

[0145] 図5によると、種結晶が無い条件でもpHを低くするほど晶析速度が大きくなる。このことから、種結晶が存在する場合には、条件1（pH6.5）でも石膏が晶析し、晶析速度の関係は図5のようにpHが低い方が晶析速度が高くなることが理解できる。

[0146] 被処理水中に炭酸イオンが含まれる場合は、pHが低い条件では化学式（1）のように炭酸イオンがCO₂として被処理水から除去される。また、図3から理解できるように、pHが低い場合には炭酸カルシウムが溶解状態となる。

以上の結果から、pHが低い条件で第2晶析工程を行うと、炭酸カルシウムの含有量が低いために純度の高い石膏が晶析し、第2晶析槽221a底部から回収されることになる。低いpHで第2晶析工程を行う場合には、第2晶析槽221a内または第2脱塩部210aと第2晶析槽221aとの間の流路に、pH調整剤としての酸を供給する第3pH調整部（不図示）が設置される。当該pH調整部は、第2pH調整部と同じ構成である。

[0147] 一方で、水処理過程でpHを変動させるには多量の薬品（酸またはアルカリ）を供給する必要がある。酸及びアルカリを使用することは、第2晶析部220aの下流側に搬送されるイオン量が増大することに繋がり、下流側の脱塩部（図10では第2脱塩部210bや下流側脱塩部60）の動力が増大する原因となる。運転コストの観点からは、第2脱塩工程と第2晶析工程とでpHを変動させない方が有利である。

[0148] 石膏の晶析速度は種結晶の投入量に依存する。

図6は、模擬水にカルシウムスケール防止剤（FLOCON260）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。pHを4.0として、種結晶として石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を以下の添加量とした以外は、図5の実験条件と同じとした。

図6は、模擬水にカルシウムスケール防止剤 (FLOCON260) 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。pHを4.0として、種結晶として石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を以下の添加量とした以外は、図5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)、6 g/L (条件6)、3 g/L (条件7)。

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。

[0149] 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5と同様の手法で計測した。図6において、縦軸は過飽和度 (%) である。

[0150] 図6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することが理解できる。pHが高い条件でも、同様に種結晶投入量が多い程石膏析出速度が増大する傾向がある。

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、種結晶のカルシウムスケール防止剤中の浸漬時間に依らず、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。

[0151] 図7、8は、晶析で得られた石膏の顕微鏡写真である。図7は条件5 (種

結晶添加有り)、図8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。含水率が低ければ、石膏は高純度となる。平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\mu\text{m}$ 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。

[0152] 図6では、条件5(pH4.0)との比較として、条件7(pH4.0)は、カルシウムスケール防止剤が添加された模擬水に、予め上記カルシウム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。上記以外の条件は、条件5と条件7とで同じとして、石膏析出実験を行った。pH調整から2時間経過後に、模擬水中のCa濃度を図3と同じ手法で計測した。

この結果、図6に示すように、条件5と条件7は共に、過飽和度が199%以下であった。このことから、種結晶のカルシウムスケール防止剤中の浸漬時間に依らず、pHを4.0と低下させるとカルシウムスケール防止剤の機能が低下されると言える。

[0153] カルシウムスケール防止剤の効果を考えて、第2pH調整工程により、第2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2濃縮水をpH4.0以下に調整すると、カルシウム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。カルシウムスケール防止剤のスケール防止機能が低減される値に第2濃縮水のpHを調整することによって、第2晶析部220aでの晶析が促進される。スケール防止剤の種類に応じて、第2pH調整工程でのpH領域が適切に設定される。

[0154] 図3によると、pH6.0以下では炭酸カルシウムは水中に溶解する。

以上のことから、第2水処理部の第2晶析槽221aでは、高純度の石膏が回収できる。

[0155] <第2分離工程>

第2晶析槽221a, 221b内の第2濃縮水は、第2分離部280a, 280bに搬送される。ここで搬送される第2濃縮水は、第2晶析槽221a, 221b内で析出した固形物を含む水である。

[0156] 第2晶析槽221a, 221bから排出される第2濃縮水中には、晶析により析出した種々の粒径を有する石膏の他、飽和濃度を越えたため析出した炭酸カルシウムが含まれる。炭酸カルシウムは種結晶の存在下で析出したものではないため、小径であったりコロイド状の浮遊物となっている。

分級機281a, 281bに第2濃縮水が流入すると、所定の大きさ、例えば平均粒径10 μ m以上の石膏は分級機281a, 281bの底部に沈降し、小さい粒径の石膏、炭酸カルシウム及びシリカは上澄み液に残留する。分級機281a, 281bの底部に沈降した石膏は、脱水機282a, 282bで更に脱水されて回収される。小さい粒径の石膏、炭酸カルシウム及びシリカを含む上澄み液は、第2沈殿部250a, 250bに送給される。

[0157] 本実施形態の第1実施例では種結晶を添加して晶析させているため、平均粒径10 μ 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。第2分離工程により、含水率が低く不純物を含まない（すなわち高純度である）石膏を高い回収率で分離回収することができる。

[0158] 第2分離部280a, 280bで回収された石膏の一部は、種結晶として種結晶タンク223a, 223bに循環されても良い。

[0159] 第2分離部280aを設置しない場合は、第2晶析部220aの第2晶析槽221aの底部に沈殿した石膏が第2晶析槽221aから排出される。第2晶析槽221aの上澄み液が第2沈殿部250aに送給される。

[0160] <第2沈殿工程>

第2晶析部220aの上澄み液（第2濃縮水）または第2分離部280aから排出された上澄み液（第2濃縮水）は、第2沈殿部250aに送給される。

第2沈殿部250aにおいて、晶析工程後の第2濃縮水にCa(OH)₂及びアニオン系ポリマー（ヒシフロックH305）が投入され、第2沈殿槽2

5 1 a内のpHが4以上12以下、好ましくは8.5以上12以下に管理される。第2沈殿槽251a内で、炭酸カルシウム及び金属化合物が沈殿し、第2濃縮水から除去される。沈殿した炭酸カルシウム及び水への溶解性が低い金属化合物は、第2沈殿槽251aの底部から排出される。

[0161] 第2沈殿槽251a内の上澄み液である被処理水が第2沈殿槽251aから排出される。排出された被処理水に対し FeCl_3 が添加され、被処理水中の炭酸カルシウムや金属化合物等の固形分が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と凝集する。

被処理水は第2ろ過装置252aに送給される。第2ろ過装置252aにより $\text{Fe}(\text{OH})_3$ により凝集した固形分が除去される。

[0162] 図10に示すように多段で処理を実施する場合は、前段の第2水処理部の第2ろ過装置252aを通過した第2濃縮水が、被処理水として後段の水処理部に流入する。後段の水処理部において、上述した第2スケール防止剤供給工程から第2沈殿工程が実施される。

[0163] <下流側脱塩工程>

被処理水最下流に位置する第2沈殿部250bを通過した第2濃縮水は、下流側脱塩部60で処理される。下流側脱塩部60を通過した水は、処理水として回収される。下流側脱塩部60の濃縮水は系外に排出される。下流側脱塩部60が設置されると、水処理部で処理され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。

本実施形態の第1実施例においても、下流側脱塩部60の濃縮水側の下流に、蒸発器（不図示）が設置されても良い。

[0164] 第2実施形態の第1実施例では、第2pH調整工程で第2濃縮水がカルシウムスケール防止剤の機能が低減されるpHに調整された場合は、第3pH調整工程として、第2晶析工程の後で、カルシウムスケール防止剤がその機能を発揮できるように第2濃縮水のpHが調整されても良い。具体的に、pHは4.0以上、好ましくは5.5以上、より好ましくは6.0以上にすることが好ましい。第3pH調整工程は、第2晶析工程の後であって第2脱塩工程の前、または、第2晶析工程の後であって下流側脱塩工程の前で実施さ

れる。

[0165] 本実施形態の第1実施例の水処理システム201では、第2脱塩部210aでイオンが濃縮されているが、第2晶析部220aや第2沈殿部250aなどで石膏、炭酸カルシウム等が除去されている。このため、第2脱塩部210bや下流側脱塩部60に流入する水は処理前よりもイオンのモル数が低減されている。このため、下流に位置する第2脱塩部210bや下流側脱塩部60での浸透圧が低くなり、必要な動力が低減される。

[0166] 本実施形態の第1実施例の水処理システム201は、第3pH調整工程を実施するために、第2晶析部とその直後の第2脱塩部（図10では第2晶析部220aと第2脱塩部210bとの間、特に、第2沈殿部250aと第2脱塩部210b）との間に第2pH調整部と同様の構成の第3pH調整部（図10では不図示）が設置される。また、最下流の第2沈殿部250bと下流側脱塩部60との間に、第2pH調整部と同様の構成の第3pH調整部（図10では不図示）が設置される。こうすることにより、下流側脱塩工程で第2濃縮水が処理されて濃縮水側のCaイオン濃度が高くなった場合でも、カルシウムスケール防止剤の機能によりスケール生成を抑制することができる。

[0167] 第2実施形態の第1実施例の水処理システム201を用いることによって高い水回収率でイオンを含む被処理水を処理することができる。

特に第2実施形態の第1実施例では第2晶析部220で主として石膏を析出させるので、第2晶析部220での石膏回収率が高く、下流側へ送給されるイオンのモル数がより低減される。また、第2晶析部220で回収される石膏の純度を高めることができる。

[0168] [第2実施形態の第2実施例]

図11は、本発明の第2実施形態の第2実施例の水処理システムの概略図である。図11の水処理システム200は、被処理水の流通方向に2つの水処理部が連結された構成となっている。被処理水の性状に応じて、水処理部は1つであっても良いし、3つ以上の水処理部が連結されていても良い。

[0169] 第2実施形態の第2実施例の水処理システム200における一の水処理部はそれぞれ、被処理水の上流側から順に第2脱塩部210(210a, 210b)及び第2晶析部220(220a, 220b)を備える。第2脱塩部210a, 210bの濃縮側と第2晶析部220a, 220bとが接続されている。水処理部は、各第2脱塩部210(210a, 210b)の上流側流路に、第2スケール防止剤供給部230(230a, 230b)を備える。

[0170] 第2スケール防止剤供給部230a, 230bはそれぞれ、タンク231(231a, 231b)、バルブV4(V4a, V4b)、及び、制御部232(232a, 232b)で構成されている。制御部232a, 232bはバルブV4a, V4bに接続する。第2スケール防止剤供給部230a, 230bのタンク231a, 231b内にはスケール防止剤が貯蔵される。

[0171] 第2実施形態の第2実施例で用いられるスケール防止剤は、第1参考実施形態で説明されたカルシウムスケール防止剤、及び、被処理水中でシリカがスケールとして析出することを防止するもの(「シリカスケール防止剤」と称する)である。シリカスケール防止剤としては、ホスホン酸系のスケール防止剤、ポリカルボン酸系のスケール防止剤、及びこれらの混合物等がある。具体例としては、FLOCON260(商品名、BWA社製)が挙げられる。

図11にはタンク231aが2つ示されているが、例えば一方のタンク231aにカルシウムスケール防止剤が収納され、他方のタンク231aにシリカスケール防止剤が収納される。

[0172] 図11では、第2脱塩部210は逆浸透膜装置である。この他に、第2脱塩部210は、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)、イオン交換装置、静電脱塩装置(CDI)、ナノフィルター(NF)、蒸発器などを採用することができる。

図11では、第2脱塩部210を1つのみ示しているが、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。

- [0173] 第2晶析部220(220a, 220b)は、第2晶析槽221(221a, 221b)及び第2種結晶供給部222(222a, 222b)で構成される。第2種結晶供給部222が第2晶析槽221に接続される。第2種結晶供給部222は、種結晶タンク223(223a, 223b)、バルブV5(V5a, V5b)、及び、制御部224(224a, 224b)を有する。制御部224はバルブV5に接続する。種結晶タンク223は、種結晶として石膏粒子を貯蔵する。
- [0174] 第2実施形態の第2実施例の水処理システム200では、第2脱塩部210と第2晶析部220との間に第2pH調整部240(240a, 240b)が設置されても良い。第2pH調整部240は、タンク241(241a, 241b)、バルブV6(V6a, V6b)、pH計243(243a, 243b)、及び、制御部242(242a, 242b)で構成されている。タンク241内にはpH調整剤として酸が貯蔵されている。酸は、例えば塩酸、硫酸、硝酸等を使用できる。特に硫酸は、晶析工程で SO_4^{2-} が石膏として除去されて下流側の脱塩部に到達するイオン量が低減できるため好ましい。制御部242はバルブV6及びpH計243に接続する。pH計243は図11のように第2脱塩部210と第2晶析部220との間の流路に設置されても良いし、第2晶析槽221内に設置されても良い。
- [0175] 水処理システム200において、被処理水の最上流に位置する第2スケール防止剤供給部230aの上流側に、第2上流側沈殿部270として沈殿槽271及びろ過装置272が設置される。第2上流側沈殿部270は第1上流側沈殿部70と同じ構成である。第1参考実施形態と同様に、複数段の沈殿槽271が被処理水の流通方向に直列に連結されていても良い。
- [0176] 水処理システム200は、図11に示すように、第2上流側沈殿部270の上流側に第2脱気部273が設けられていても良い。第2脱気部273は第1参考実施形態の第1脱気部73と同じ構成である。
- 第2脱気部273は、第2上流側沈殿部270の被処理水下流側であって第2スケール防止剤供給部230aの上流側に設置されていても良い。

- [0177] 第2脱気部273と同じ構成の脱気部が、第2脱塩部210aと第2晶析部220aとの間の流路、第2晶析部220と第2沈殿部250との間の流路、及び、第2沈殿部250の下流側であって第2脱塩部210bまたは下流側脱塩部60との間の流路に設置されても良い。
- [0178] ろ過装置272の下流であって最上流に位置する第2スケール防止剤供給部230aの上流に、第1参考実施形態と同様にイオン交換装置（不図示）が設置されても良い。また、被処理水中の石膏濃度に応じて、最上流の第2スケール防止剤供給部230aの上流に、第2晶析部と同じ構成の上流側晶析部（不図示）が設置されても良い。
- [0179] 本実施形態の第2実施例では、図11に示すように第2晶析部220の下流側に、第2分離部280（280a, 280b）が設置されても良い。第2分離部280は第1分離部180と同様の構成であり、分級機281（281a, 281b）と脱水機282（282a, 282b）とを備える。
- [0180] 図11の水処理システム200では、第2晶析部220の下流側に、第2沈殿部250（250a, 250b）が設置されてもよい。第2沈殿部250は第1沈殿部50と同様の構成であり、第2沈殿槽251（251a, 251b）及び第2ろ過装置252（252a, 252b）を備える。
- [0181] 水処理システム200は、第1水処理部の被処理水下流側に下流側脱塩部60を備える。下流側脱塩部60の濃縮水側の下流に、蒸発器（図11では不図示）が設置されても良い。
- [0182] 第2実施形態の第2実施例の水処理システム200を用いて、被処理水を処理する方法を以下で説明する。
- [0183] <前処理>
被処理水に対し、第1参考実施形態で説明した前処理が実施される。
- [0184] <第2脱気工程>
第1参考実施形態で説明した第1脱気工程と同様にして、第2脱気部273で被処理水中のCO₂が除去されることにより、被処理水中の炭酸イオン濃度が低減される。

[0185] <第2上流側沈殿工程>

第2上流側沈殿部270において、Caイオン及び炭酸イオンは炭酸カルシウムとして予め被処理水から粗除去される。被処理水にCaイオン以外の金属イオンが含まれる場合は、第2上流側沈殿部270において水への溶解性が低い金属化合物が予め被処理水から粗除去される。

第2上流側沈殿工程は、第1上流側沈殿工程と同工程で実施される。

本実施形態の第2実施例の水処理システム200でMgイオンを含む被処理水を処理する場合、第1参考実施形態と同様に、第2上流側沈殿部270において被処理水がマグネシウム化合物が析出するpHに調整され、被処理水中のMgイオンの粗除去が実施される。この後、第2上流側沈殿部270の下流側で、上記のマグネシウム化合物が溶解可能なpHに調整されることが好ましい。具体的に、pH10未満に調整される。こうすることにより、下流側の装置及び工程、特に第2脱塩部210及び第2脱塩工程でのスケール生成を防止することが可能となる。

[0186] 第2上流側沈殿工程を実施した後に第2脱気工程を実施する場合は、被処理水のpHは炭酸イオンがCO₂として存在可能であるpH、具体的に6.5以下に調整される。

[0187] 被処理水の性状によっては、上記第2脱気工程及び第2上流側沈殿工程は省略することができる。

[0188] 第2実施形態の第2実施例の水処理システム200でイオン交換膜装置を設置した場合は、イオン交換膜装置により被処理水中のCaイオン及びMgイオンが除去される。

上流側晶析部が設置された場合は、上流側晶析部において第1参考実施形態と同様の工程により被処理水中の石膏濃度が低減される。

[0189] <第2スケール防止剤供給工程>

第2スケール防止剤供給部230aの制御部232aはバルブV4aを開放し、タンク231aから所定量のカルシウムスケール防止剤を被処理水に供給する。第2スケール防止剤供給部230bの制御部232bはバルブV

4 bを開放し、タンク231 bから所定量のシリカスケール防止剤を被処理水に供給する。制御部232 a及び制御部232 bは、カルシウムスケール防止剤及びシリカ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、それぞれバルブV4 a及びバルブV4 bバルブの開度を調整する。

[0190] 第2実施形態の第2実施例の水処理システム200では、第2脱塩部210に流入する直前での被処理水のpH調整は任意に行われる。

例えば図11の構成では、 $FeCl_3$ が添加されることにより被処理水のpHが5から6程度となって第2脱塩部210 aに流入することになる。図3に示すように、被処理水のpHが6.5以下では炭酸カルシウムは水中への溶解度が高い。また、式(1)のように、上記pH領域では水中で炭酸は主として HCO_3^- 及び CO_2 の状態が存在する。第2脱塩部210 aに流入する被処理水は、炭酸カルシウム濃度が低くなっている。このような場合には、第2脱塩部210 aの直前でpHを調整しなくても良い。

なお、第2脱塩工程で処理される被処理水のpHを調整する場合には、第2脱塩部210 aの上流において第1参考実施形態の第1pH調整部と同じ構成のpH調整部を設置し、pH調整された被処理水を第2脱塩部210 aに送給しても良い。

[0191] <第2脱塩工程>

第2脱塩部210 aにおいて、スケール防止剤が投入された被処理水が処理される。第2脱塩部210 aが逆浸透膜装置である場合、逆浸透膜を通過した水は処理水として回収される。イオン及びスケール防止剤を含む水は、逆浸透膜の非透過側から濃縮水(第2濃縮水)として排出される。

第2脱塩部210 aでの処理により、第2濃縮水中の石膏及びシリカは濃縮されているが、カルシウムスケール防止剤及びシリカスケール防止剤によりスケール発生が抑制されている。

[0192] 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(第2濃縮水)とに分離される。第2濃縮水は

、第2晶析部220aに向かって送給される。

[0193] <第2 pH調整工程>

本実施形態の第2実施例では、第2脱塩部210aと第2晶析部220aとの間で、第2 pH調整部240aにより被処理水（第2濃縮水）のpHが調整されても良い。

第2 pH調整部240aは、第2濃縮水のpHを、カルシウムスケール防止剤の機能が低減されて第2濃縮水中の石膏が析出可能な値に管理する。pH計243aは、第2濃縮水のpHを計測する。制御部242aはpH計243aでの計測値が所定のpH管理値になるように、バルブV6aの開度を調整する。

[0194] <第2晶析工程>

第2濃縮水が、第2晶析部220aの第2晶析槽221に貯留される。第2種結晶供給部222aの制御部224aは、バルブV5を開放し、種結晶タンク223aから石膏の種結晶を第2晶析槽221a内の第2濃縮水に添加する。第2濃縮水中にカルシウムスケール防止剤が含まれているが、種結晶が投入されると石膏が晶析し結晶成長する。

[0195] 図5に示されるように、条件1（pH6.5）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から条件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、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晶析することが確認できた。また、図5の結果によると、pHが低い程析出速度が大きいとの結果が得られた。

[0196] 図6では、条件5（pH4.0）との比較として、条件7（pH4.0）は、カルシウムスケール防止剤が添加された模擬水に、予め上記カルシウム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。上記以外の条件は、条件5と条件7とで同じとして、石膏析出実験を行った。pH調整から2時間経過後に、模擬水中のCa濃度を図3と同じ手法で

計測した。

この結果、図6に示すように、条件5と条件7は共に、過飽和度が199%以下であった。このことから、種結晶のカルシウムスケール防止剤中の浸漬時間に依らず、pHを4.0と低下させるとカルシウムスケール防止剤の機能が低下されると言える。

[0197] カルシウムスケール防止剤の効果を考えて、第2 pH調整工程により、第2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2濃縮水をpH4.0以下に調整すると、カルシウム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。カルシウムスケール防止剤のスケール防止機能が低減される値に第2濃縮水のpHを調整することによって、第2晶析部220aでの晶析が促進される。スケール防止剤の種類に応じて、第2 pH調整工程でのpH領域が適切に設定される。

[0198] 図4によると、pHが低い場合にはシリカは飽和溶解度以上となる場合がある。しかし、本実施形態の第2実施例では第2水処理部においてシリカスケール防止剤が投入されているので、pHが低くてもシリカの析出が抑制されている。第2晶析槽221a内でシリカが析出したとしても、小径粒子やコロイド状浮遊物として存在する。

また、図3によると、pH6.0以下では炭酸カルシウムは水中に溶解する。

以上のことから、第2水処理部の第2晶析槽221aでは、高純度の石膏が回収できる。

[0199] 一方、第2 pH調整工程により、第2晶析工程での第2濃縮水が、シリカが第2濃縮水に溶解可能であるpHに調整されても良い。こうすることにより、第2晶析槽221aにおいて第2濃縮水中からのシリカ析出が抑制される。この結果、第2分離部280aで第2晶析槽221aから排出された第2濃縮水を分級した場合に、回収される石膏の純度を高めることができる。

[0200] <第2分離工程>

第2分離部280aが設置される場合、第2晶析槽221a内で析出した固形物を含む第2濃縮水が、第2分離部280aに搬送される。第2晶析槽221a内の第2濃縮水中には、晶析により析出した石膏が存在する。この他に、原水の水質変動や濃縮によりシリカスケール防止剤の機能が発揮する以上にシリカ濃度が高くなったために析出したシリカが含まれる可能性がある。シリカは小径粒子やコロイド状浮遊物として第2濃縮水中に存在する。

[0201] 第1実施形態と同様の工程で、第2分離部280aの分級機281aは、所定の大きさ（例えば平均粒径10 μ m以上）の石膏と小径析出物（石膏、シリカ）を含む上澄み液とを分離する。大径の石膏は脱水機282aで更に脱水されて回収される。本実施形態の第2実施例によれば、高純度の石膏を回収することが可能となる。回収された石膏の一部は、種結晶として種結晶タンク223aに循環されても良い。

[0202] 第2分離部280aを設置しない場合は、第2晶析部220aの第2晶析槽221aの底部に沈殿した石膏が第2晶析槽221aから排出される。第2晶析槽221aの上澄み液が第2沈殿部250aに送給される。

[0203] <第2沈殿工程>

第2晶析部220aの上澄み液（第2濃縮水）または第2分離部280aから排出された上澄み液（第2濃縮水）は、第2沈殿部250aに送給される。

第2沈殿工程では、第1参考実施形態で説明した第1沈殿工程と同様にして、第2沈殿槽251a及び第2ろ過装置252aにより第2濃縮水中の炭酸カルシウム及び金属化合物が除去される。

[0204] 第2沈殿工程において、第1沈殿工程と同様にして第2沈殿槽251aにシリカの種結晶及びシリカの沈殿剤の少なくとも一方が添加されて、シリカが第2濃縮水から除去されても良い。

[0205] 図11に示すように多段で処理を実施する場合は、前段の第2水処理部の第2ろ過装置252aを通過した第2濃縮水が、被処理水として後段の水処理部に流入する。後段の水処理部において、上述した第2スケール防止剤供

給工程から第2沈殿工程が実施される。

[0206] <下流側脱塩工程>

被処理水最下流に位置する第2沈殿部250bを通過した第2濃縮水は、下流側脱塩部60で処理される。下流側脱塩部60を通過した水は、被処理水として回収される。下流側脱塩部60の濃縮水は系外に排出される。

本実施形態の第2実施例においても、下流側脱塩部60の濃縮水側の下流に、蒸発器（不図示）が設置されても良い。

[0207] 第2実施形態の第2実施例では、第2pH調整工程で第2濃縮水がカルシウムスケール防止剤の機能が低減されるpHに調整された場合は、第3pH調整工程として、第2晶析工程の後で、カルシウムスケール防止剤がその機能を発揮できるように第2濃縮水のpHが調整されても良い。具体的に、pHは4.0以上、好ましくは5.5以上、より好ましくは6.0以上にすることが好ましい。第3pH調整工程は、第2晶析工程の後であって第2脱塩工程の前、または、第2晶析工程の後であって下流側脱塩工程の前で実施される。

[0208] 本実施形態の第2実施例の水処理システム200は、第3pH調整工程を実施するために、第2晶析部とその直後の第2脱塩部（図11では第2晶析部220aと第2脱塩部210bとの間、特に、第2沈殿部250aと第2脱塩部210b）との間に第2pH調整部と同様の構成の第3pH調整部（図11では不図示）が設置される。また、最下流の第2沈殿部250bと下流側脱塩部60との間に、第2pH調整部と同様の構成の第3pH調整部（図11では不図示）が設置される。こうすることにより、下流側脱塩工程で第2濃縮水が処理されて濃縮水側のCaイオン濃度が高くなった場合でも、カルシウムスケール防止剤の機能によりスケール生成を抑制することができる。

[0209] 本実施形態の第2実施例の水処理システム200では、第2水処理部での処理によりシリカが濃縮される。第2濃縮水中のシリカ濃度がシリカスケール防止剤が有効に働く濃度以上になると、第2濃縮水中からシリカがスケール

ルとして生成する可能性がある。例えば、シリカスケール防止剤として F L O C O N 2 6 0 を用いる場合、スケール発生防止効果が得られるのはシリカ濃度 2 0 0 m g / L 程度までである。従って、シリカスケール防止剤が効果を発揮できる濃度に濃縮されるまで、第 2 水処理部の段数を設定する。

[0210] 第 2 実施形態の第 2 実施例の水処理システム 2 0 0 を用いることによって高い水回収率でイオンを含む被処理水を処理することができる。

特に第 2 実施形態の第 2 実施例では第 2 晶析部 2 2 0 で主として石膏を析出させるので、第 2 晶析部 2 2 0 での石膏回収率が高く、下流側へ送給されるイオンのモル数がより低減される。また、第 2 晶析部 2 2 0 で回収される石膏の純度を高めることができる。

[0211] [第 3 実施形態]

図 1 2 は、本発明の第 3 実施形態の水処理システムの概略図である。図 1 2 において第 1 参考実施例、第 1 実施形態及び第 2 実施形態と同じ構成には同一の符号を付す。

第 3 実施形態の水処理システム 3 0 0 は、第 1 参考実施形態で説明した水処理部が設置される。この水処理部の被処理水下流側に、第 2 実施形態の第 2 実施例で説明した水処理部が設置される。

[0212] 図 1 2 の水処理システム 3 0 0 では、第 1 晶析部 2 0 の下流側に第 1 分離部 1 8 0 が設置される。また、第 2 晶析部 2 2 0 の下流側に、第 1 分離部 1 8 0 と同様の第 2 分離部 2 8 0 が設置される。

[0213] 最下流に位置する第 2 晶析部 2 2 0 の被処理水下流側に、下流側脱塩部 6 0 が設置される。

[0214] 第 3 実施形態の水処理システム 3 0 0 は、被処理水の最上流に位置する第 1 スケール防止剤供給部 3 0 及び第 1 p H 調整部 4 0 の上流側に、第 1 参考実施形態で説明した第 1 上流側沈殿部 7 0 を備える。

[0215] 更に、第 3 実施形態の水処理システム 3 0 0 は、図 1 2 に示すように第 1 上流側沈殿部 7 0 の上流側に、第 1 参考実施形態と同様の第 1 脱気部 7 3 を有する。第 1 脱気部 7 3 は、第 1 上流側沈殿部 7 0 の被処理水下流側であっ

て、第1スケール防止剤供給部30及び第1pH調整部40の上流側に設置されていても良い。

[0216] なお、第1脱気部73と同じ構成の脱気部が、第1脱塩部10と第1晶析部20との間の流路、第1晶析部10と第1沈殿部50との間の流路、第2晶析部220と第2沈殿部250との間の流路、及び、第1沈殿部50と第2脱塩部210との間の流路に設置されていても良い。

[0217] 本実施形態の水処理システム300においても、第1スケール防止剤供給部30及び第1pH調整部40の上流にイオン交換装置（不図示）及び上流側晶析部（不図示）が設けられていても良い。

[0218] 図12では、第1スケール防止剤供給部30から第1沈殿部50、及び、第2スケール防止剤供給部230から第2沈殿部250までの水処理部が1段ずつ示されているが、それぞれ複数段の水処理部が連結されていても良い。

[0219] 第3実施形態の水処理システム300では、まず第1参考実施形態及び第1実施形態で説明した水処理方法で被処理水が処理される。第1参考実施形態及び第1実施形態の方法で処理された後の第1濃縮水が、被処理水として、第2実施形態の第2実施例で説明した第2スケール防止剤供給工程から第2沈殿工程の処理を施される。

最下流の第2沈殿部250を通過した第2濃縮水は、下流側脱塩部60で処理される。下流側脱塩部60を通過した水は、処理水として回収される。下流側脱塩部60の濃縮水は系外に排出される。

本実施形態においても、下流側脱塩部60の濃縮水側の下流に、蒸発器（不図示）が設置されても良い。

[0220] 第3実施形態において、第2pH調整工程で第2濃縮水がカルシウムスケール防止剤の機能が低減されるpHに調整された場合は、第2実施形態の第2実施例で説明された第3pH調整工程が実施されても良い。

[0221] [第4実施形態]

図13は、本発明の第4実施形態の水処理システムの概略図である。図1

3において第1参考実施形態、第1実施形態及び第2実施形態と同じ構成には同一の符号を付す。

第4実施形態の水処理システム400は、第2実施形態の第2実施例で説明した水処理部が設置される。この水処理部の被処理水下流側に、第1参考実施形態で説明した水処理部が設置される。

[0222] 図13の水処理システム400では、第1分離部180及び第2分離部280が設置される。

[0223] 最下流に位置する第1晶析部20の被処理水下流側に、下流側脱塩部60が設置される。

[0224] 第4実施形態の水処理システム400は、被処理水の最上流に位置する第2スケール防止剤供給部230の上流側に、第2実施形態の第2実施例で説明した第2上流側沈殿部270を備える。

更に、第4実施形態の水処理システム400は、図13に示すように第2上流側沈殿部270の上流側に、第2実施形態の第2実施例と同様の第2脱気部273を有する。第2脱気部273は、第2上流側沈殿部270の被処理水下流側であって、第2スケール防止剤供給部230の上流側に設置されていても良い。

[0225] なお、第2脱気部273と同じ構成の脱気部が、第2脱塩部210と第2晶析部220との間の流路、第1晶析部20と第1沈殿部50との間の流路、第2晶析部220と第2沈殿部250との間の流路、及び、第2沈殿部250と第1脱塩部10との間の流路に設置されても良い。

[0226] 本実施形態の水処理システム400においても、第2スケール防止剤供給部230の上流にイオン交換装置（不図示）及び上流側晶析部（不図示）が設けられていても良い。

[0227] 図13に示す本実施形態の水処理システム400では、第1晶析槽21及び第2晶析槽221の下流側に、それぞれ第1分離部180及び第2分離部280が設置されても良い。

[0228] 図13では、第2スケール防止剤供給部230から第2沈殿部250、及

び、第1スケール防止剤供給部30から第1沈殿部50までの水処理部が1段ずつ示されているが、それぞれ複数段の水処理部が連結されていても良い。

[0229] 第4実施形態の水処理システム400では、まず第2実施形態の第2実施例で説明した水処理方法で被処理水が処理される。第2実施形態の第2実施例の方法で処理された後の第2濃縮水が、被処理水として、第1参考実施形態及び第1実施形態で説明した第1スケール防止剤供給工程から第1沈殿工程の処理が施される。

最下流の第1沈殿部50を通過した第1濃縮水は、下流側脱塩部60で処理される。下流側脱塩部60を通過した水は、処理水として回収される。下流側脱塩部60の濃縮水は系外に排出される。

本実施形態においても、下流側脱塩部60の濃縮水側の下流に、蒸発器（不図示）が設置されても良い。

[0230] 第4実施形態において、第2pH調整工程で第2濃縮水がカルシウムスケール防止剤の機能が低減されるpHに調整された場合は、第2実施形態の第2実施例で説明された第3pH調整工程が実施されても良い。

[0231] 第3実施形態の水処理システム300及び第4実施形態の水処理システム400によっても、高い水回収率でイオンを含む被処理水を処理することができる。

特に第4実施形態の構成では、被処理水上流側の第2晶析部220で主として石膏を析出させているので、第2晶析部220での石膏回収率が高く、下流側へ送給されるイオンのモル数がより低減されている。更に、第2晶析部220で回収される石膏の純度を高めることができる。

[0232] [第2参考実施形態]

本発明の第2参考実施形態は、第1参考実施形態、第1実施形態から第4実施形態において、第1晶析槽21及び第2晶析槽221に供給される石膏の種結晶の量が制御される。図14を用いて、第1晶析槽21への種結晶供給量が制御される構成を説明する。第2晶析槽221についても同様の構成

が適用される。

[0233] 第2参考実施形態では、第1晶析槽21内の第1濃縮水のpHを計測する第1pH計測部543が設置される。第1pH計測部543は、第1脱塩部10と第1晶析槽21とを連結する流路に設置されていても良いし、第1晶析槽21に直接設置されても良い。第1pH計測部543は、種結晶供給部22の制御部24に接続する。

[0234] 第2参考実施形態では、図14のようにpH調整部540が設置される。pH調整部540はタンク541、制御部542、及びバルブV7を備える。第1pH計測部543は、pH調整部540の制御部542に接続される。pH調整部540は、第1pH計測部543の計測値に基づいて、第1晶析槽21内の第1濃縮水のpHを所定値に管理する。

なお、第2晶析槽221に供給される石膏の種結晶の量を制御する場合には、第2実施形態の第2実施例で説明したpH計243aが第2pH計測部に相当し、第2pH調整部の制御部242が制御部542に相当する。

[0235] 第1種結晶供給部22の種結晶タンク23に貯蔵される種結晶は、新品の薬品でも良いが、第1分離部180を設置する場合は、分級機181で分離された所定粒径以上の石膏や、脱水機182で脱水された後の石膏が、種結晶タンク23に貯蔵されても良い。

[0236] 第2参考実施形態に係る種結晶供給量の制御は、以下の工程で実施される。以下では、連続運転時に種結晶供給量を常時制御する場合を例に挙げて説明する。

第1pH計測部543は第1晶析槽21内の第1濃縮水のpHを計測する。計測されたpHの値は、種結晶供給部22の制御部24に送信される。

[0237] 制御部24は、カルシウムスケール防止剤のスケール防止機能が低減されるpH範囲を格納している。具体的には、第2晶析工程で説明したように、カルシウムスケール防止剤のスケール防止機能が低減されるpH範囲は、6.0以下、好ましくは5.5以下、より好ましくは4.0以下である。

[0238] 制御部24は、第1pH計測部543の計測値と上記pH範囲とを比較す

る。制御部 24 は、計測値が上記 pH 範囲である場合には、バルブ V 3 の開度を低減して石膏の種結晶の供給量を低減させる。制御部 24 は、計測値が上記 pH 範囲よりも高い場合に、バルブ V 3 の開度を増大して石膏の種結晶の供給量を増大させる。

[0239] 種結晶が存在すれば石膏は析出するが、カルシウムスケール防止剤が機能を発揮している場合は、晶析速度が遅くなる。このため、種結晶量を増大させて晶析を促進させる。一方、カルシウムスケール防止剤の機能が低減されている場合は、種結晶が少なくても十分な晶析速度が得られる。

このように、pH に応じて種結晶供給量を調整すれば、種結晶使用量を低減させることが可能となる。

[0240] 本参考実施形態では、連続運転時に定期的に pH 計測することによって、間欠的に種結晶を供給することもできる。または、例えばシステムの試運転時に pH の経時変化を取得しておき、取得した経時変化に基づいて、種結晶供給量を増減させても良い。

[0241] [第 5 実施形態]

本発明の第 5 実施形態は、第 1 分離部 180 及び第 2 分離部 280 の少なくとも一方を備える水処理システム 600 である。水処理システム 600 は、分離部で分離された石膏を種結晶として第 1 晶析槽または第 2 晶析槽に直接供給する点で第 2 参考実施形態と異なる。

[0242] 図 15 を用いて、本実施形態による第 1 晶析槽 21 への種結晶供給量が制御される構成を説明する。第 2 晶析槽 22 についても同様の構成が適用される。

図 15 では、第 1 分離部 180 の分級機 181 の底部に沈降した石膏の一部が、第 1 晶析槽 21 に直接供給されるように搬送する第 1 循環ライン 601 が設置される。また、脱水機 182 で脱水された後の石膏の一部が、第 1 晶析槽 21 に直接供給されるように搬送する第 2 循環ライン 602 が設置される。第 1 循環ライン 601 にバルブ V 8 が設置され、第 2 循環ライン 602 にバルブ V 9 が設置される。なお、本実施形態では、第 1 循環ライン 60

1及び第2循環ライン602のいずれか一方が設置される構成でも良い。

制御部610が、第2参考実施形態と同様の第1pH計測部543、バルブV8、及び、バルブV9に接続する。

[0243] 第5実施形態に係る種結晶供給量の制御は、以下の工程で実施される。以下では、連続運転時に種結晶供給量を常時制御する場合を例に挙げて説明する。

第1pH計測部543は、第1晶析槽21内の第1濃縮水のpHを計測する。計測されたpHの値は、制御部610に送信される。

制御部610は、カルシウムスケール防止剤のスケール防止機能が低減されるpH範囲を格納している。制御部610は、第2参考実施形態と同様の工程にて、第1pH計測部543の計測値と上記pH範囲とを比較し、バルブV8及びバルブV9の開度を調整する。

[0244] 第2参考実施形態及び第5実施形態では、第1晶析槽21に第1晶析槽21内の第1濃縮水中の石膏種結晶濃度を計測する種結晶濃度計測部（不図示）が設置されても良い。種結晶濃度計測部は、第1晶析槽21内の種結晶濃度を計測する。計測された濃度の値は、制御部24または制御部610に送信される。制御部24または制御部610は種結晶濃度の閾値を格納しており、種結晶濃度が閾値以下となった場合に、種結晶供給量を増大させる。

[0245] 第2参考実施形態及び第5実施形態の変形例として、第1晶析槽21の下流側であって第1沈殿部50の上流側に、第1濃度計測部（不図示）が設置される。第1分離部180を設ける場合は、第1濃度計測部は、第1分離部180の下流側に設置されることが好ましいが、第1分離部180の上流側でも良い。第1濃度計測部は、制御部24または制御部610に接続される。

第2晶析槽221の場合は、第1濃度計測部に代えて第2濃度計測部が設置される。

[0246] 第1濃度計測部は、第1晶析槽21から排出される第1濃縮水中のCaイオンの濃度及び硫酸イオンの濃度の少なくとも一方を計測する。計測された濃度は、制御部24または制御部610に送信される。

- [0247] 第1濃度計測部で計測されるCaイオンの濃度及び硫酸イオンの濃度は、第1晶析槽21内での晶析速度に依存する。同じ滞留時間である場合には、Caイオンの濃度及び硫酸イオンの濃度が低い程、晶析速度が速くなる。
- [0248] 制御部24及び制御部610は、Caイオンの濃度及び硫酸イオンの濃度の少なくとも一方の閾値を格納する。
- [0249] 制御部24は、第1濃度計測部で計測されるCaイオンの濃度及び硫酸イオン濃度の少なくとも一方が閾値以上になる場合に、バルブV3の開度を増大して種結晶の供給量を増大させる。制御部24は、第1濃度計測部で計測されるCaイオンの濃度及び硫酸イオン濃度の少なくとも一方が閾値未満である場合に、バルブV3の開度を低減して種結晶の供給量を低減させる。
- 制御部610は、第1濃度計測部で計測されるCaイオンの濃度及び硫酸イオン濃度の少なくとも一方が閾値以上になる場合に、バルブV8及びバルブV9の開度を増大して種結晶の供給量を増大させる。制御部610は、第1濃度計測部で計測されるCaイオンの濃度及び硫酸イオン濃度の少なくとも一方が閾値未満である場合に、バルブV8及びバルブV9の開度を低減して種結晶の供給量を低減させる。
- [0250] 第2晶析槽221の場合も、上記と同様の工程で種結晶の供給量が制御される。
- このように晶析工程後のCaイオンの濃度及び硫酸イオンの濃度の少なくとも一方により種結晶の供給量を制御すると、種結晶使用量を低減させることが可能となる。

[0251] [第6実施形態]

図16は、本発明の第6実施形態の水処理システムの部分概略図である。図16において第1参考実施形態、第1実施形態及び第2実施形態と同じ構成には同一の符号を付す。

図16の水処理システム700は、第4実施形態の水処理システムにおいて第1晶析部20で第1濃縮水から分離された石膏が回収され、第2晶析部220の第2晶析槽221に供給される構成となっている。第3実施形態の

水処理システムにおいても、同様の構成を採用することができる。

[0252] 第1参考実施形態で説明したように、第1晶析部20の第1晶析槽21内の濃縮水（第1濃縮水）のpHは特に限定されないが、運転コストの観点からは、第1脱塩工程からpHを変動させることなく第1晶析工程を行う方が有利である。この場合、第1晶析工程はシリカが溶解可能なpH（10以上）で行われることになるが、このpH領域では炭酸カルシウムの溶解度が低い。

[0253] 一方、第2実施形態の第2実施例で説明したように、第2晶析部220（第2晶析工程）は更に低いpH領域で石膏の晶析が行われる。第2晶析工程のpH領域（6.0以下、より好ましくは4.0以下）では、炭酸カルシウムは水に溶解可能である。第1晶析部20で回収された、炭酸カルシウムを含む石膏が第2晶析部220の第2晶析槽221に供給されると、不純物である炭酸カルシウムが第2濃縮水中に溶解し石膏が固体として第2濃縮水中に存在する。第6実施形態の水処理システム300を用いれば、高い水回収率で被処理水を処理できるとともに、高純度の石膏を回収することが可能となる。

[0254] [第7実施形態]

図17は、本発明の第7実施形態の水処理システムの部分概略図である。図17において第1実施形態と同じ構成には同一の符号を付す。

なお、以下では第7実施形態を第1分離工程を有する水処理方法及び第1分離部を有する水処理システムを用いて説明したが、第2分離工程及び第2分離部でも同様の構成を適用可能である。

[0255] 図17において、水処理システム800は、一つの第1晶析部20に対して、被処理水の流通方向に複数の分級機（第1分級機）181を備える。図17では2つの第1分級機181a、181bが設置されている。最上流に位置する第1分級機181aと、下流側に位置する第1分級機181bとは、分離する石膏の大きさが異なる。本実施形態では、第1分級機181bで分離される石膏の大きさは、第1分級機181aで分離される石膏よりも小

さい。例えば、第1分級機181aは平均粒径10 μ m以上の粒子を分離する分級機とされ、第1分級機181bは平均粒径5 μ m以上の粒子を分離する分級機とされる。

[0256] 第1分級機181が3つ以上設置される場合は、各第1分級機181で分離される石膏の大きさが、上流側から下流側に向かって順に小さくなるように設計される。被処理する流通方向の第1分級機の設置数や、各分級機で分離できる固形物の粒径は、水回収率、石膏回収率、処理コスト等を考慮して適宜設定される。

[0257] 第7実施形態の水処理システム800では、第1分離工程において以下の処理が実施される。

最上流に位置する第1分級機181aでは、平均粒径10 μ m以上の石膏が分級され、第1分級機181aの底部に沈降する。沈降した石膏は、第1分級機181aから排出され、脱水機182に送給される。第1分級機181aの上澄み液は、下流側の第1分級機181bに送給される。この上澄み液には、主として粒径10 μ m未満である粒子（石膏、炭酸カルシウム、シリカ等）が含まれている。

[0258] 下流側に位置する第1分級機181bでは、平均粒径5 μ m以上の石膏が分級され、第1分級機181bの底部に沈降する。第1分級機181bの上澄み液は、第1沈殿部50に送給される。

[0259] 沈降した石膏は、第1分級機181bから排出される。排出された石膏は、固形物循環ライン801を通じて第1晶析槽21に送給され、第1晶析槽21内の第1濃縮水中に供給される。

循環された石膏は、第1晶析槽21内で種結晶として機能し、循環された石膏は晶析により結晶成長する。平均粒径10 μ m以上に結晶成長した循環石膏は、第1濃縮水とともに第1晶析槽21から第1分級機181aに送給され、第1分級機181aにより第1濃縮水から分離され、脱水機182に搬送される。

[0260] 第1分級機181bの上澄み液には、粒径5 μ m未満、例えば粒径2 μ m

から3 μm 程度の比較的小径の粒子が含まれている。特に水処理システムの運転初期（立ち上がり直後等）では第1晶析槽21で石膏が十分な大きさまで成長する前に第1晶析槽21から排出されてしまい、第1沈殿槽51に流入する石膏量が多くなる。このような場合には、第1沈殿槽51での沈殿物に石膏が多量に含まれる。そこで、本実施形態においては、第1沈殿槽51の底部と第1晶析槽21をと連結する循環ライン802を設けて、第1沈殿部51の底部に沈殿した石膏を含む固形物を、第1晶析槽21に循環させても良い。

[0261] 本実施形態によれば、第1分離部で回収される石膏量を増大させるとともに、回収される石膏の含水率を低下させることができる。本実施形態の水処理工程及び水処理システムを用いれば、下流側に流出する比較的小径の石膏粒子量を低減させることに繋がるので、水回収率を高めることができるほか、水処理に伴って生成する廃棄物の量を削減することができる。

符号の説明

[0262] 1, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800

水処理システム

10 第1脱塩部

20 第1晶析部

21 第1晶析槽

22 第1種結晶供給部

23, 223 種結晶タンク

24, 32, 42, 224, 232, 242, 542, 610 制御部

30 第1スケール防止剤供給部

31, 41, 231, 241, 541 タンク

40 第1pH調整部

43, 243 pH計

50 第1沈殿部

51 第1沈殿槽

- 5 2 第 1 ろ過装置
- 6 0 下流側脱塩部
- 7 0 第 1 上流側沈殿部
- 7 1 沈殿槽
- 7 2 ろ過装置
- 7 3 第 1 脱気部
- 1 8 0 第 1 分離部
- 1 8 1, 1 8 1 a, 1 8 1 b, 2 8 1 分級機
- 1 8 2, 2 8 2 脱水機
- 2 1 0 第 2 脱塩部
- 2 2 0 第 2 晶析部
- 2 2 1 第 2 晶析槽
- 2 2 2 第 2 種結晶供給部
- 2 3 0 第 2 スケール防止剤供給部
- 2 4 0 第 2 p H 調整部
- 2 5 0 第 2 沈殿部
- 2 5 1 第 2 沈殿槽
- 2 5 2 第 2 ろ過装置
- 2 8 0 第 2 分離部
- 5 4 0 p H 調整部
- 5 4 3 第 1 p H 計測部
- 6 0 1 第 1 循環ライン
- 6 0 2 第 2 循環ライン
- 8 0 1, 8 0 2 固形物循環ライン

請求の範囲

- [請求項1] C a イオン、S O₄ イオン及び炭酸イオンを含む被処理水が、前記C a イオン、前記S O₄ イオン及び前記炭酸イオンが濃縮された濃縮水と処理水とに分離される脱塩工程と、
- 前記濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記濃縮水から石膏が晶析する晶析工程と、
- 前記晶析工程の後に、前記濃縮水から前記石膏を分離する分離工程と、
- を含む水処理方法。
- [請求項2] 前記分離工程において、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回収される請求項1に記載の水処理方法。
- [請求項3] 前記分離工程で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項1または請求項2に記載の水処理方法。
- [請求項4] 一の前記晶析工程に対して前記分離工程が前記被処理水の流通方向で複数回行われ、
- 前記被処理水の最上流で行われる前記分離工程よりも、前記被処理水の下流側で行われる前記分離工程の方が、分離される前記石膏の大きさが小さく、
- 前記被処理水の下流側で行われる前記分離工程で分離された前記石膏が、前記晶析工程における前記濃縮水中に供給される請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の水処理方法。
- [請求項5] C a イオン、S O₄ イオン及び炭酸イオンを含む被処理水を、前記C a イオン及び前記S O₄ イオンが濃縮された濃縮水と処理水とに分離する脱塩部と、
- 前記脱塩部の下流側に設けられ、前記濃縮水から石膏を晶析させる晶析槽と、前記晶析槽に石膏の種結晶を供給する種結晶供給部とを有する晶析部と、
- 前記晶析部の下流側に、前記濃縮水から前記石膏を分離する分離部

と、

を備える水処理システム。

[請求項6] 前記分離部が、所定の大きさの前記石膏を分離して回収する請求項5に記載の水処理システム。

[請求項7] 前記分離部で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項5または請求項6に記載の水処理システム。

[請求項8] 前記分離部が、一の前記晶析部に対して前記被処理水の流通方向に複数の分級機を有し、

前記被処理水の最上流に位置する前記分級機よりも、前記被処理水の下流側に位置する前記分級機の方が、分離する前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側に位置する前記分級機で分離された前記石膏が、前記晶析槽中の前記濃縮水に供給される請求項5乃至請求項7のいずれかに記載の水処理システム。

[請求項9] Caイオン、SO₄イオン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤が供給される第1スケール防止剤供給工程と、

前記被処理水が、前記シリカが前記被処理水中に溶解可能なpHに調整される第1pH調整工程と、

前記第1スケール防止剤供給工程及び前記第1pH調整工程の後で、前記被処理水が、前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第1濃縮水と処理水とに分離される第1脱塩工程と、

前記第1濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記第1濃縮水から石膏が晶析する第1晶析工程と、

前記第1晶析工程の後に、前記第1濃縮水から前記石膏を分離する第1分離工程と、

を含む水処理方法。

[請求項10]

前記第1晶析工程の後に、

前記被処理水に対して、前記カルシウムスケール防止剤と、前記シリカの析出を防止するスケール防止剤であるシリカスケール防止剤とが供給される第2スケール防止剤供給工程と、

前記第2スケール防止剤供給工程の後で、前記被処理水が前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第2濃縮水と処理水とに分離される第2脱塩工程と、

前記第2濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記第2濃縮水から石膏が晶析する第2晶析工程と、

を含む請求項9に記載の水処理方法。

[請求項11]

前記第2晶析工程の後に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離工程を含む請求項10に記載の水処理方法。

[請求項12]

前記第1分離工程において、前記第1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回収される請求項9に記載の水処理方法。

[請求項13]

前記第2分離工程において、前記第2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回収される請求項11に記載の水処理方法。

[請求項14]

前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項9に記載の水処理方法。

[請求項15]

前記第2分離工程で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項11に記載の水処理方法。

[請求項16]

一の前記第1晶析工程に対して前記第1分離工程が前記被処理水の流通方向で複数回行われ、

前記被処理水の最上流で行われる前記第1分離工程よりも、前記被処理水の下流側で行われる前記第1分離工程の方が、分離される前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側で行われる前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記第1晶析工程における前記第1濃縮水中に供給される請求項9または請求項12に記載の水処理方法。

[請求項17]

一の前記第2晶析工程に対して前記第2分離工程が前記被処理水の流通方向で複数回行われ、

前記被処理水の最上流で行われる前記第2分離工程よりも、前記被処理水の下流側で行われる前記第2分離工程の方が、分離される前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側で行われる前記第2分離工程で分離された前記石膏が、前記第2晶析工程における前記第2濃縮水中に供給される請求項11または請求項13に記載の水処理方法。

[請求項18]

前記第2濃縮水が、炭酸カルシウムが溶解可能なpHに調整される第3pH調整工程を含み、

前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記第2晶析工程において前記第3pH調整工程でpHが調整された前記第2濃縮水中に供給される請求項10に記載の水処理方法。

[請求項19]

Caイオン、SO₄イオン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤と、前記シリカの析出を防止するスケール防止剤であるシリカスケール防止剤とが供給される第2スケール防止剤供給工程と、

前記第2スケール防止剤供給工程の後で、前記被処理水が前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第2濃縮水と処理水とに分離される第2脱塩工程と、

前記第2濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記第2濃縮水から石膏が晶析する第2晶析工程と、

前記第2晶析工程の後に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離工程と、

を含む水処理方法。

[請求項20]

前記第2晶析工程の後に、
前記被処理水に対して、前記カルシウムスケール防止剤が供給される第1スケール防止剤供給工程と、
前記被処理水が、前記シリカが前記被処理水中に溶解可能なpHに調整される第1pH調整工程と、
前記第1スケール防止剤供給工程及び前記第1pH調整工程の後で、前記被処理水が、前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第1濃縮水と処理水とに分離される第1脱塩工程と、
前記第1濃縮水に石膏の種結晶が供給されて、前記第1濃縮水から石膏が晶析する第1晶析工程とを含む請求項32に記載の水処理方法。

[請求項21]

前記第1晶析工程の後に、前記第1濃縮水から前記石膏を分離する第1分離工程を含む請求項20に記載の水処理方法。

[請求項22]

前記第2分離工程において、前記第2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回収される請求項19に記載の水処理方法。

[請求項23]

前記第1分離工程において、前記第1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回収される請求項21に記載の水処理方法。

[請求項24]

前記第2分離工程で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項19に記載の水処理方法。

[請求項25]

前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項21に記載の水処理方法。

[請求項26]

一の前記第2晶析工程に対して前記第2分離工程が前記被処理水の流通方向で複数回行われ、
前記被処理水の最上流で行われる前記第2分離工程よりも、前記被

処理水の下流側で行われる前記第2分離工程の方が、分離される前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側で行われる前記第2分離工程で分離された前記石膏が、前記第2晶析工程における前記第2濃縮水中に供給される請求項19または請求項22に記載の水処理方法。

[請求項27]

一の前記第1晶析工程に対して前記第1分離工程が前記被処理水の流通方向で複数回行われ、

前記被処理水の最上流で行われる前記第1分離工程よりも、前記被処理水の下流側で行われる前記第1分離工程の方が、分離される前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側で行われる前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記第1晶析工程における前記第1濃縮水中に供給される請求項21または請求項23に記載の水処理方法。

[請求項28]

前記第2濃縮水が、炭酸カルシウムが溶解可能なpHに調整される第3pH調整工程を含み、

前記第1分離工程で分離された前記石膏が、前記第2晶析工程における前記第2濃縮水中に供給される請求項21に記載の水処理方法。

[請求項29]

Caイオン、SO₄イオン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤を供給する第1スケール防止剤供給部と、

前記被処理水にpH調整剤を供給して、前記シリカが前記被処理水中に溶解可能な値に前記被処理水のpHを調整する第1pH調整部と、

前記第1スケール防止剤供給部及び前記第1pH調整部の下流側に設置され、前記被処理水を、前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第1濃縮水と処理水とに分離する第1脱塩部と、

前記第1脱塩部の下流側に設けられ、前記第1濃縮水から石膏を晶析させる第1晶析槽と、前記第1晶析槽に石膏の種結晶を供給する第1種結晶供給部とを有する第1晶析部と、

前記第1晶析部の下流側に、前記第1濃縮水から前記石膏を分離する第1分離部と、
を備える水処理システム。

[請求項30]

前記第1晶析部の前記被処理水の下流側に、

前記被処理水に対して、前記カルシウムスケール防止剤と、シリカの析出を防止するスケール防止剤であるシリカスケール防止剤とを供給する第2スケール防止剤供給部と、

前記第2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Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第2濃縮水と処理水とに分離する第2脱塩部と、

前記第2脱塩部の下流側に設けられ、前記第2濃縮水から石膏を晶析させる第2晶析槽と、前記第2晶析槽に石膏の種結晶を供給する第2種結晶供給部とを有する第2晶析部とを備える請求項29に記載の水処理システム。

[請求項31]

前記第2晶析部の下流側に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離部を備える請求項30に記載の水処理システム。

[請求項32]

前記第1分離部が、所定の大きさの前記石膏を分離して回収する請求項29に記載の水処理システム。

[請求項33]

前記第2分離部が、所定の大きさの前記石膏を分離して回収する請求項31に記載の水処理システム。

[請求項34]

前記第1分離部で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項29に記載の水処理システム。

[請求項35]

前記第2分離部で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項31に記載の水処理システム。

[請求項36]

前記第1分離部が、一の前記第1晶析部に対して前記被処理水の流

通方向に複数の分級機を有し、

前記被処理水の最上流に位置する前記第1分級機よりも、前記被処理水の下流側に位置する前記第1分級機の方が、分離する前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側に位置する前記第1分級機で分離された前記石膏が、前記第1晶析槽中の前記第1濃縮水に供給される請求項29または請求項32に記載の水処理システム。

[請求項37]

前記第2分離部が、一の前記第2晶析部に対して前記被処理水の流通方向に複数の第2分級機を有し、

前記被処理水の最上流に位置する前記第2分級機よりも、前記被処理水の下流側に位置する前記第2分級機の方が、分離する前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側に位置する前記第2分級機で分離された前記石膏が、前記第2晶析槽中の前記第2濃縮水に供給される請求項31または請求項33に記載の水処理システム。

[請求項38]

前記第2pH調整部が、前記第2濃縮水を炭酸カルシウムが溶解可能なpHに調整し、

前記第1分離部で分離された前記石膏を、前記第2晶析部に供給する請求項30に記載の水処理システム。

[請求項39]

Caイオン、SO₄イオン、炭酸イオン及びシリカを含む被処理水に対して、カルシウムを含むスケールの析出を防止するスケール防止剤であるカルシウムスケール防止剤とシリカの析出を防止するスケール防止剤であるシリカスケール防止剤とを供給する第2スケール防止剤供給部と、

前記第2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Caイオン、前記SO₄イオン及び前記シリカが濃縮された第2濃縮水と処理水とに分離する第2脱塩部と、

前記第2脱塩部の下流側に設けられ、前記第2濃縮水から石膏を晶

析させる第2晶析槽と、前記第2晶析槽に石膏の種結晶を供給する第2種結晶供給部とを有する第2晶析部と、

前記第2晶析部の下流側に、前記第2濃縮水から前記石膏を分離する第2分離部と、

を備える水処理システム。

[請求項40]

前記第2晶析部の前記被処理水の下流側に、

前記被処理水に対して、前記カルシウムスケール防止剤を供給する第1スケール防止剤供給部と、

前記被処理水にpH調整剤を供給して、前記シリカが前記被処理水中に溶解可能な値に前記被処理水のpHを調整する第1pH調整部と、

前記第1スケール防止剤供給部及び前記第1pH調整部の下流側に設置され、前記被処理水を、前記Caイオン、前記SO₄イオン、前記炭酸イオン及び前記シリカが濃縮された第1濃縮水と処理水とに分離する第1脱塩部と、

前記第1脱塩部の下流側に設けられ、前記第1濃縮水から石膏を晶析させる第1晶析槽と、前記第1晶析槽に石膏の種結晶を供給する第1種結晶供給部とを有する第1晶析部とを備える請求項39に記載の水処理システム。

[請求項41]

前記第1晶析部の下流側に、前記第1濃縮水から前記石膏を分離する第1分離部を備える請求項40に記載の水処理システム。

[請求項42]

前記第2分離部が、所定の大きさの前記石膏を分離して回収する請求項39に記載の水処理システム。

[請求項43]

前記第1分離部が、所定の大きさの前記石膏を分離して回収する請求項41に記載の水処理システム。

[請求項44]

前記第2分離部で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として用いられる請求項39に記載の水処理システム。

[請求項45]

前記第1分離部で分離された前記石膏が、前記石膏の種結晶として

用いられる請求項41に記載の水処理システム。

[請求項46] 前記第2分離部が、一の前記第2晶析部に対して前記被処理水の流通方向に複数の第2分級機を有し、

前記被処理水の最上流に位置する前記第2分級機よりも、前記被処理水の下流側に位置する前記第2分級機の方が、分離する前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側に位置する前記第2分級機で分離された前記石膏が、前記第2晶析槽中の前記第2濃縮水に供給される請求項39または請求項42に記載の水処理システム。

[請求項47] 前記第1分離部が、一の前記第1晶析部に対して前記被処理水の流通方向に複数の分級機を有し、

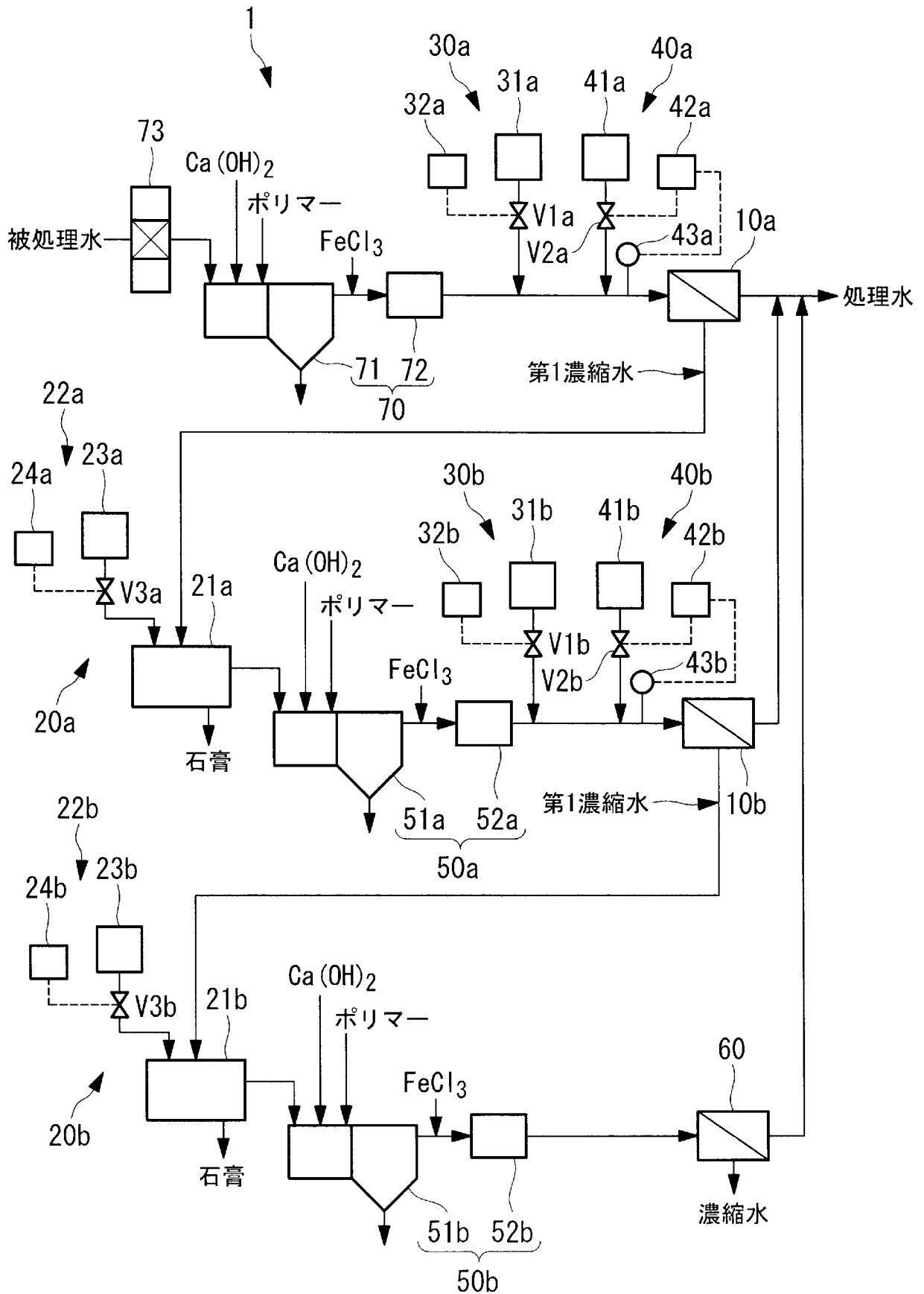
前記被処理水の最上流に位置する前記第1分級機よりも、前記被処理水の下流側に位置する前記第1分級機の方が、分離する前記石膏の大きさが小さく、

前記被処理水の下流側に位置する前記第1分級機で分離された前記石膏が、前記第1晶析槽中の前記第1濃縮水に供給される請求項41または請求項43に記載の水処理システム。

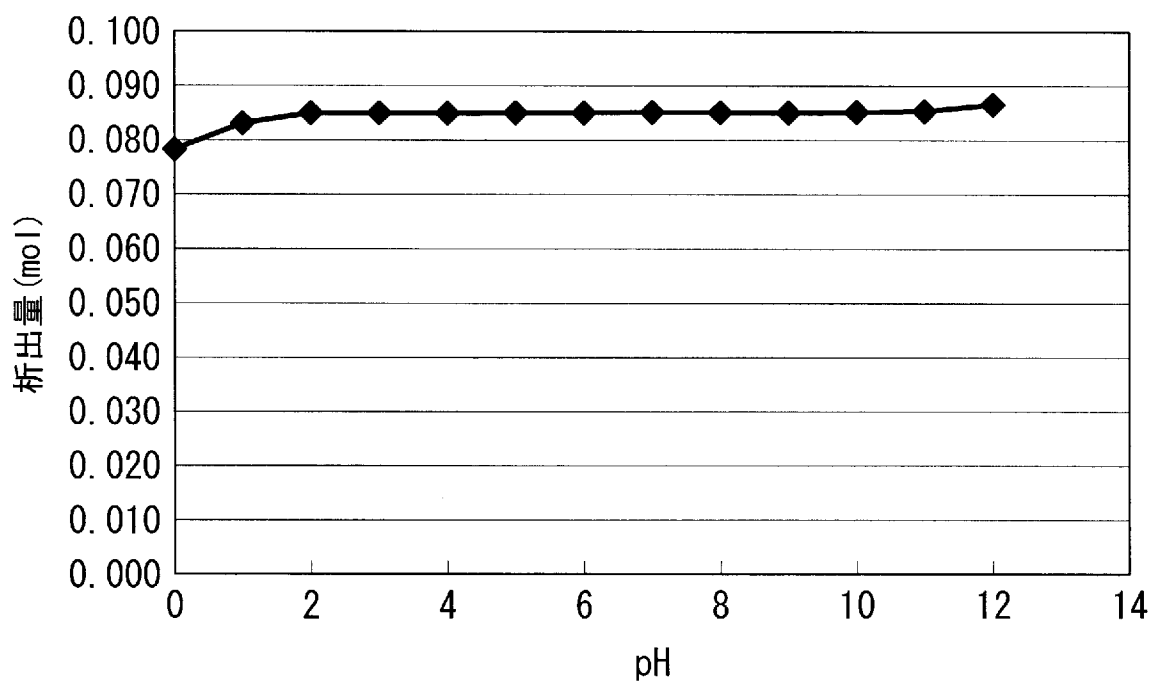
[請求項48] 前記第2pH調整部が、炭酸カルシウムが溶解可能な値に前記第2濃縮水のpHを調整し、

前記第1分離部で分離された前記石膏を、前記第2晶析部に供給する請求項41に記載の水処理システム。

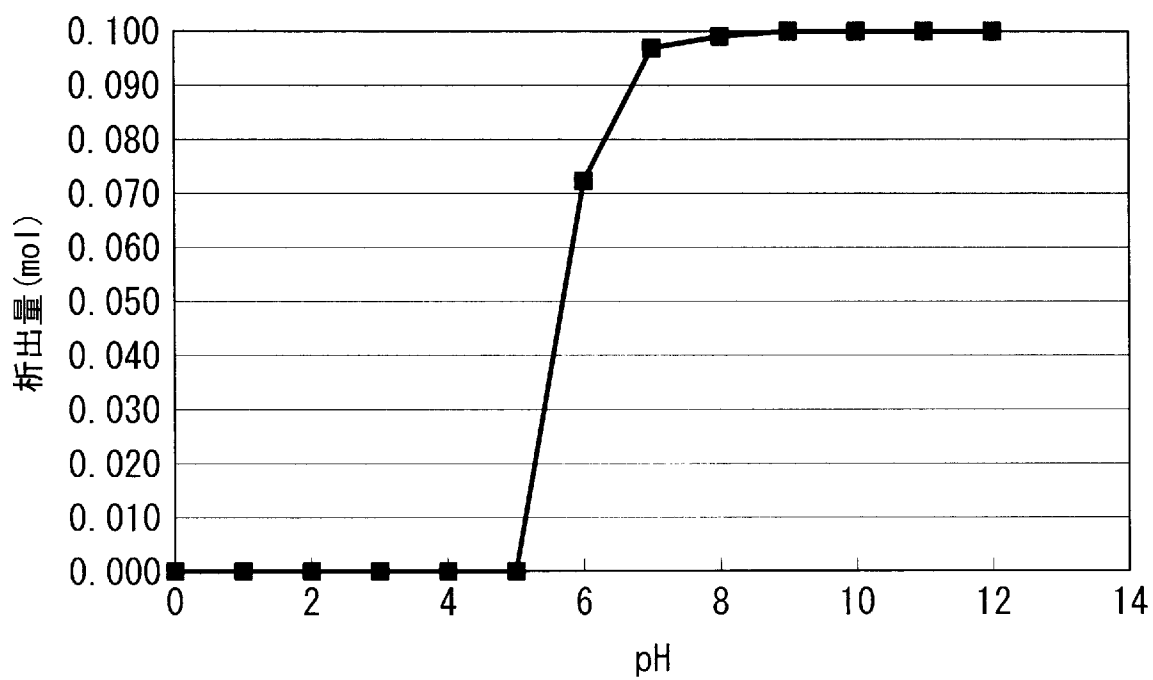
[図1]



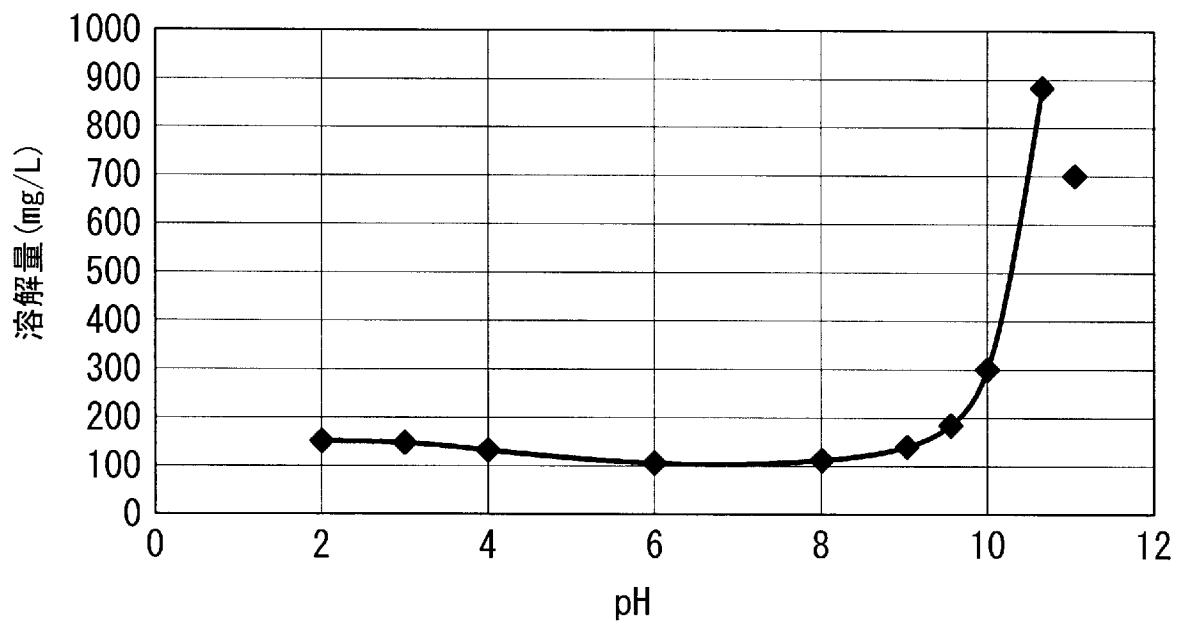
[図2]



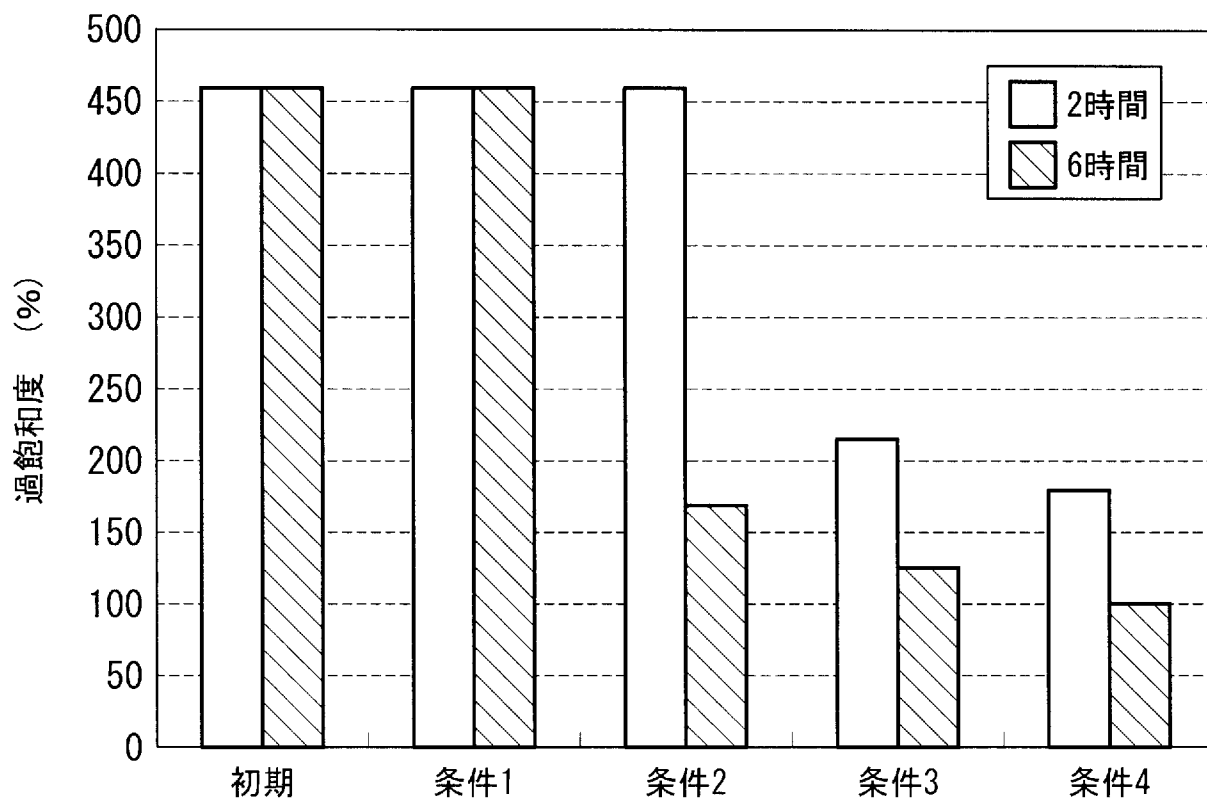
[図3]



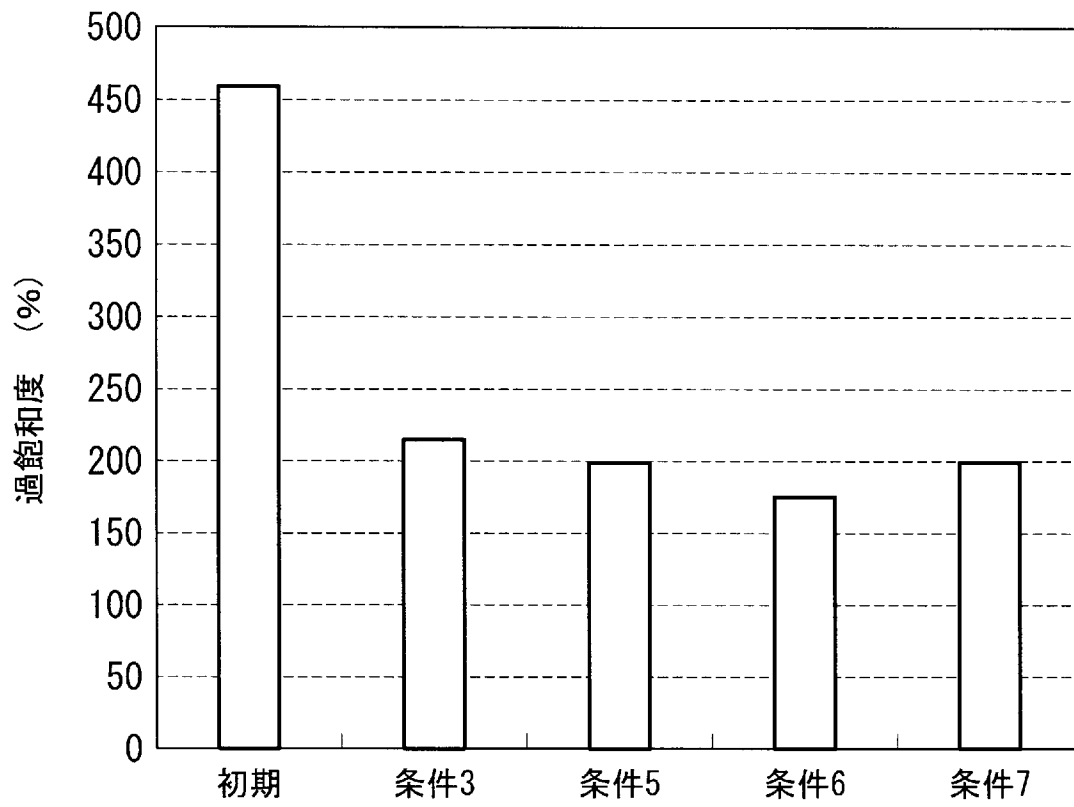
[図4]



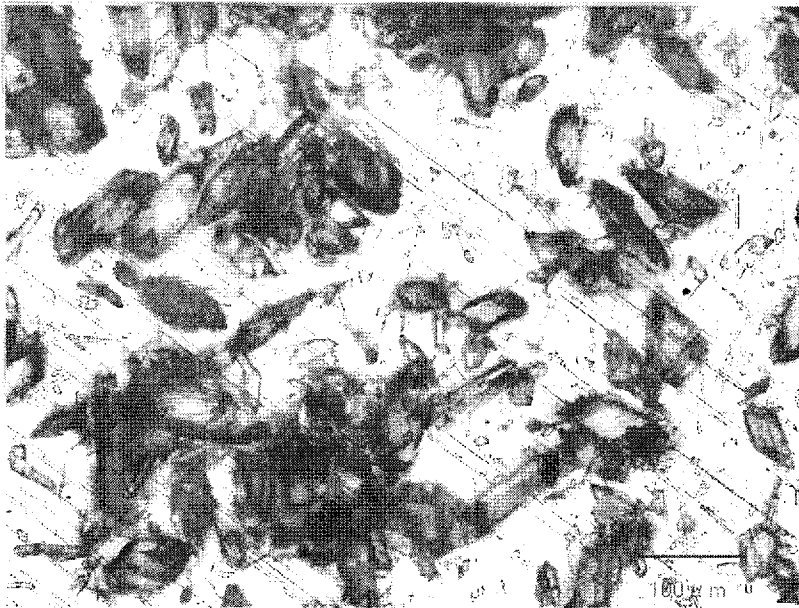
[図5]



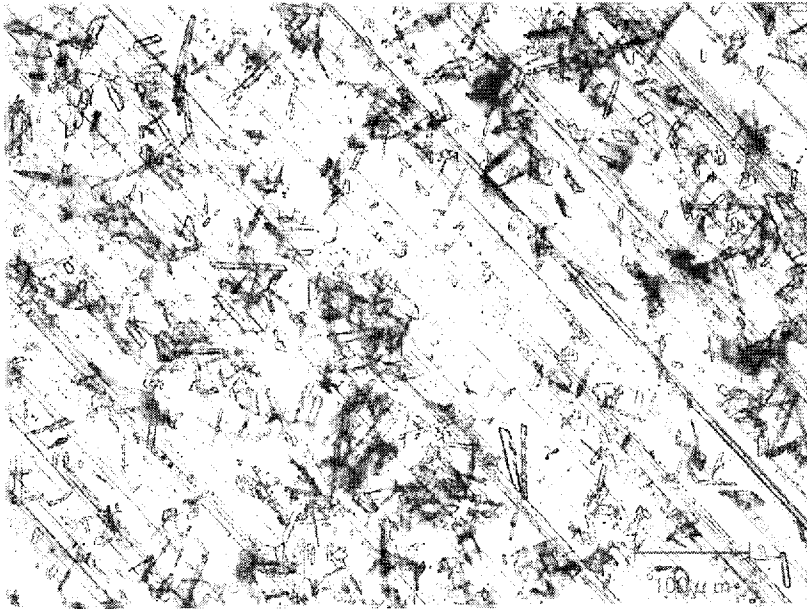
[图6]



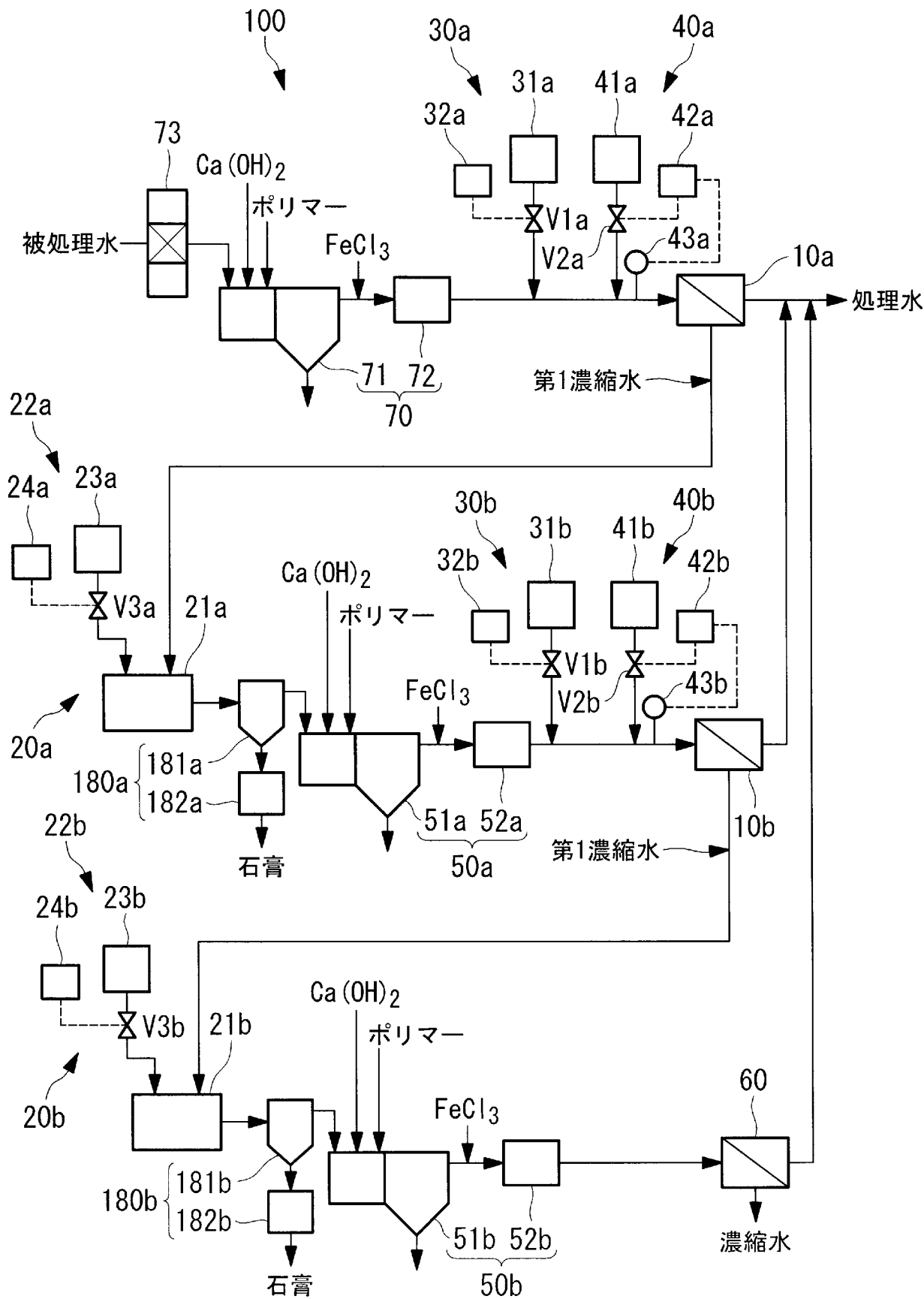
[图7]



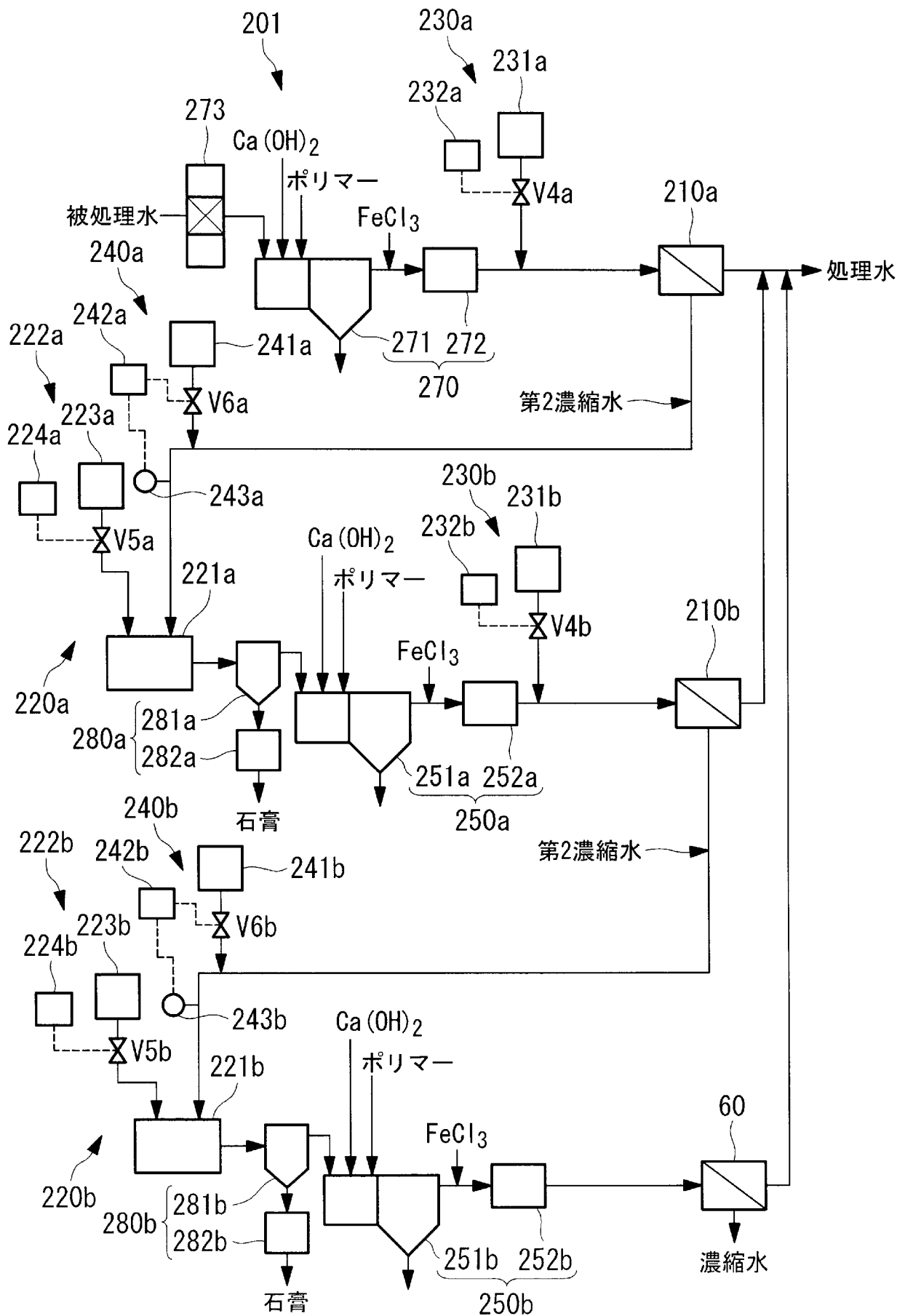
[図8]



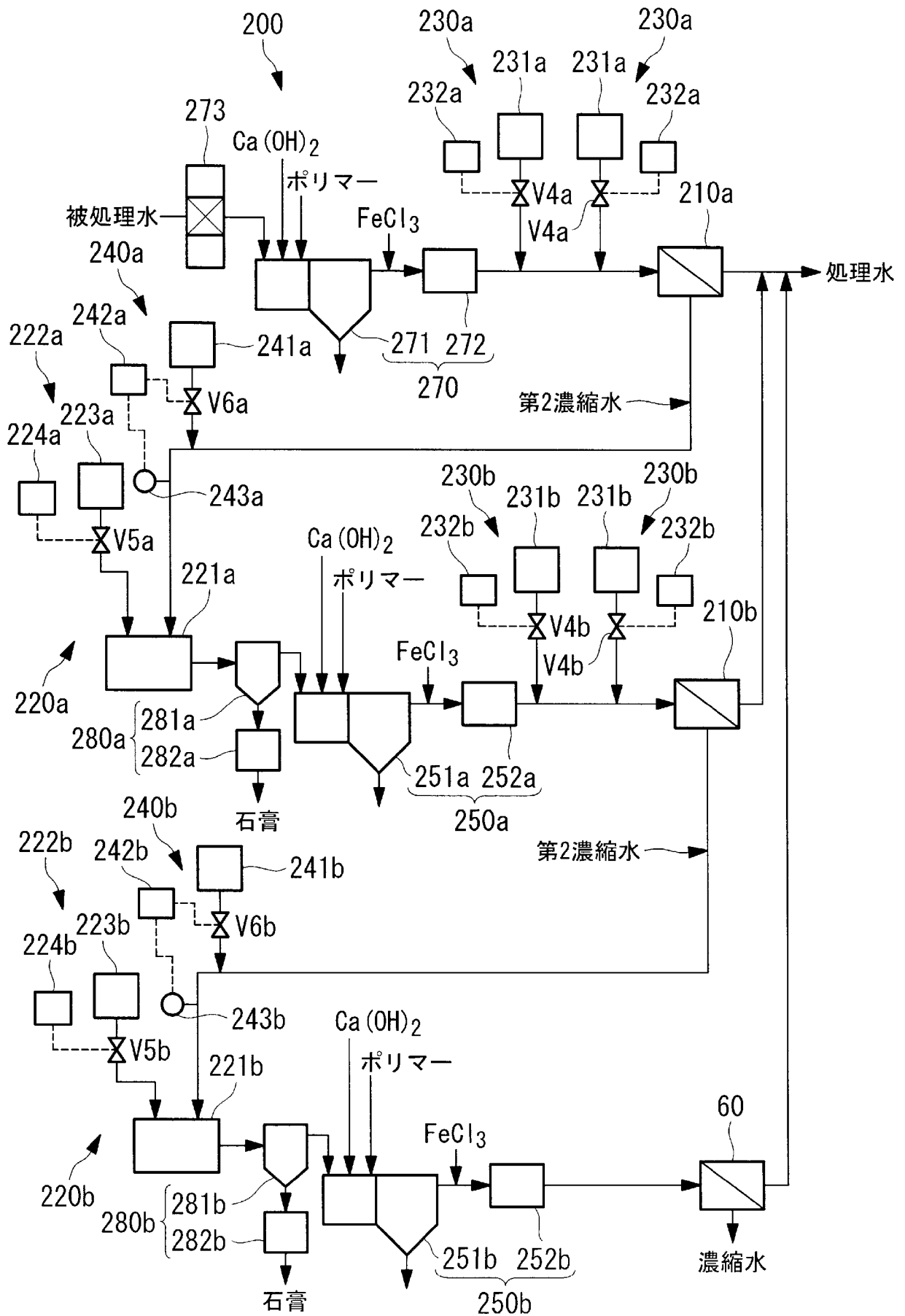
[図9]



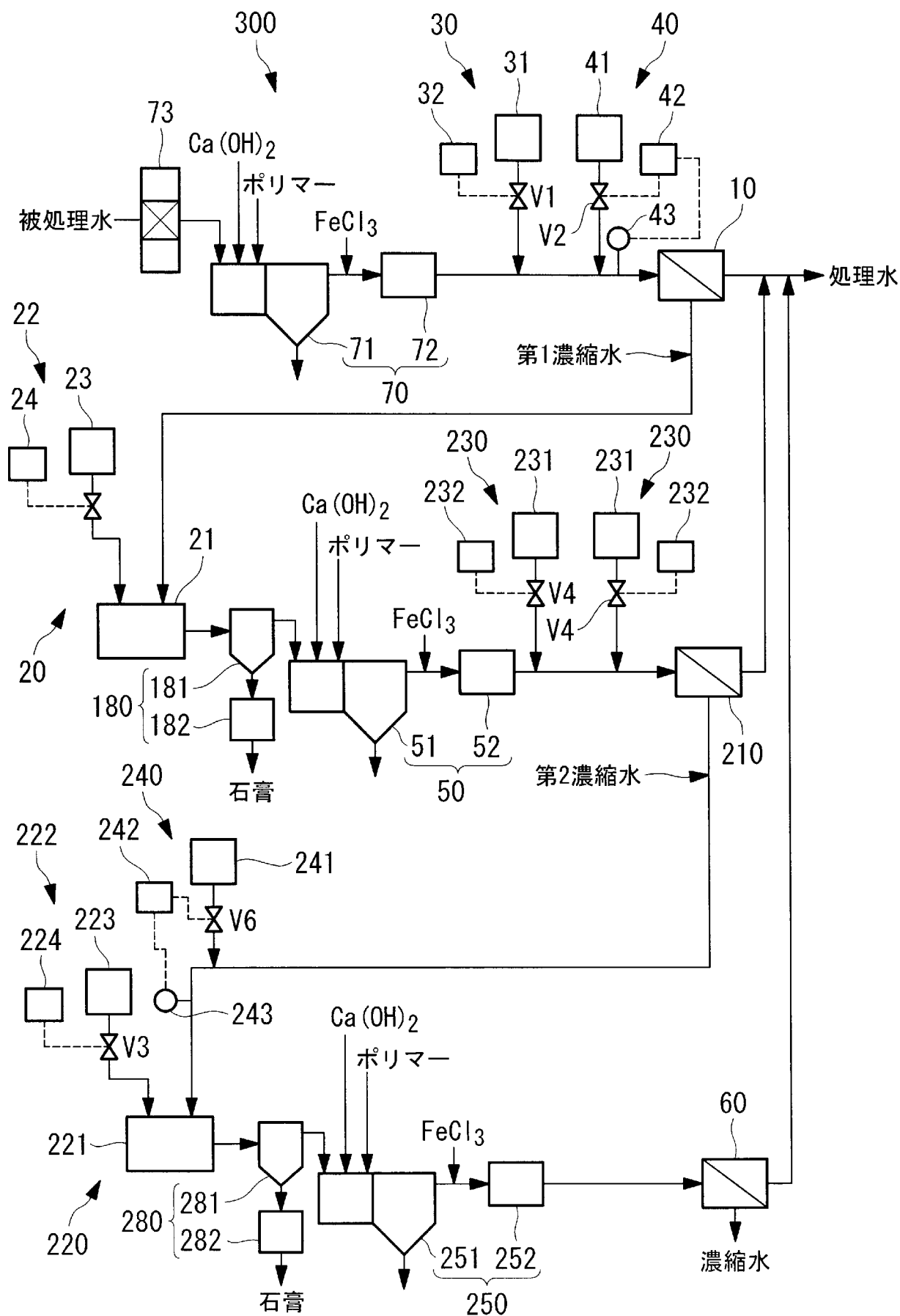
[図10]



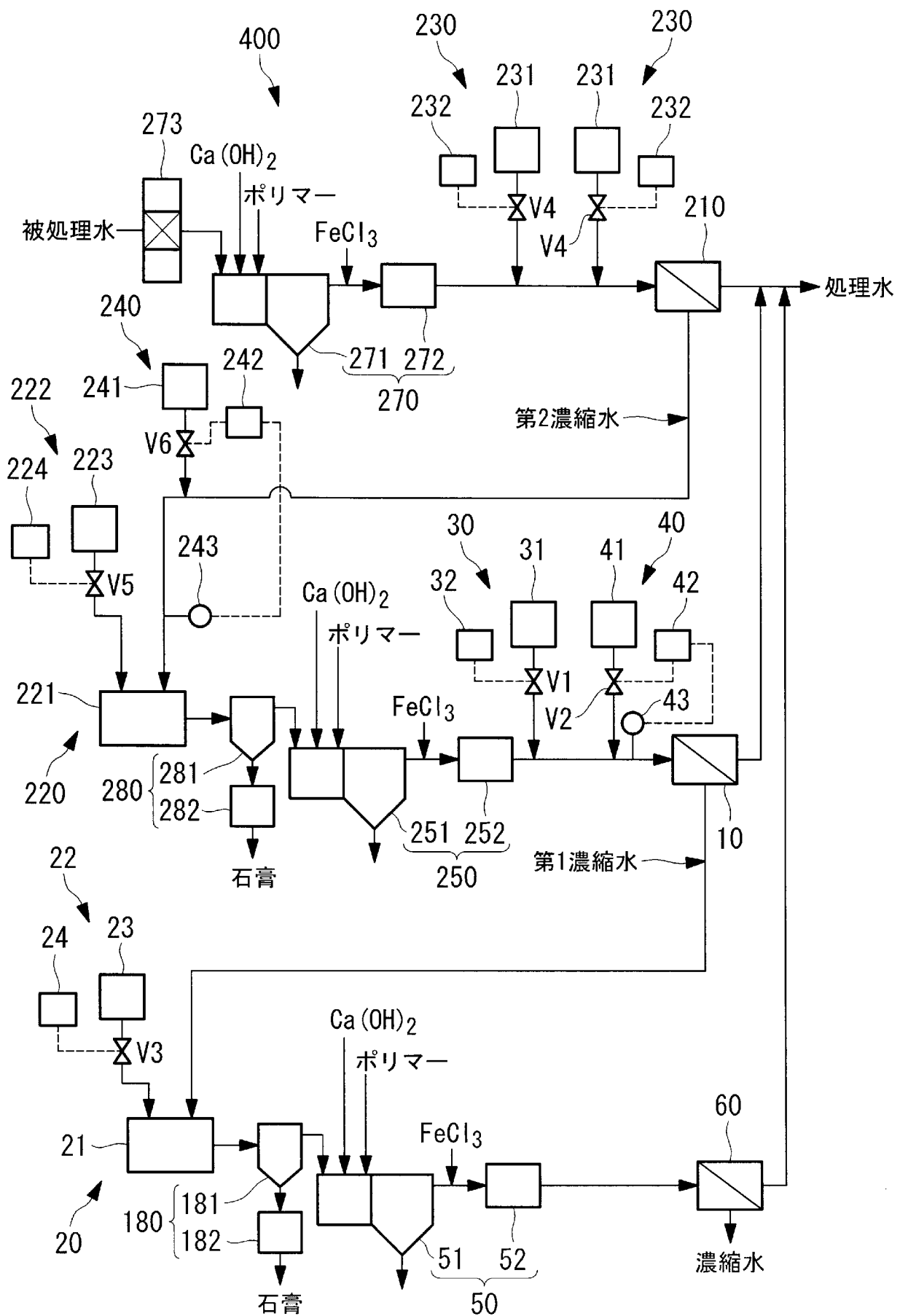
[図11]



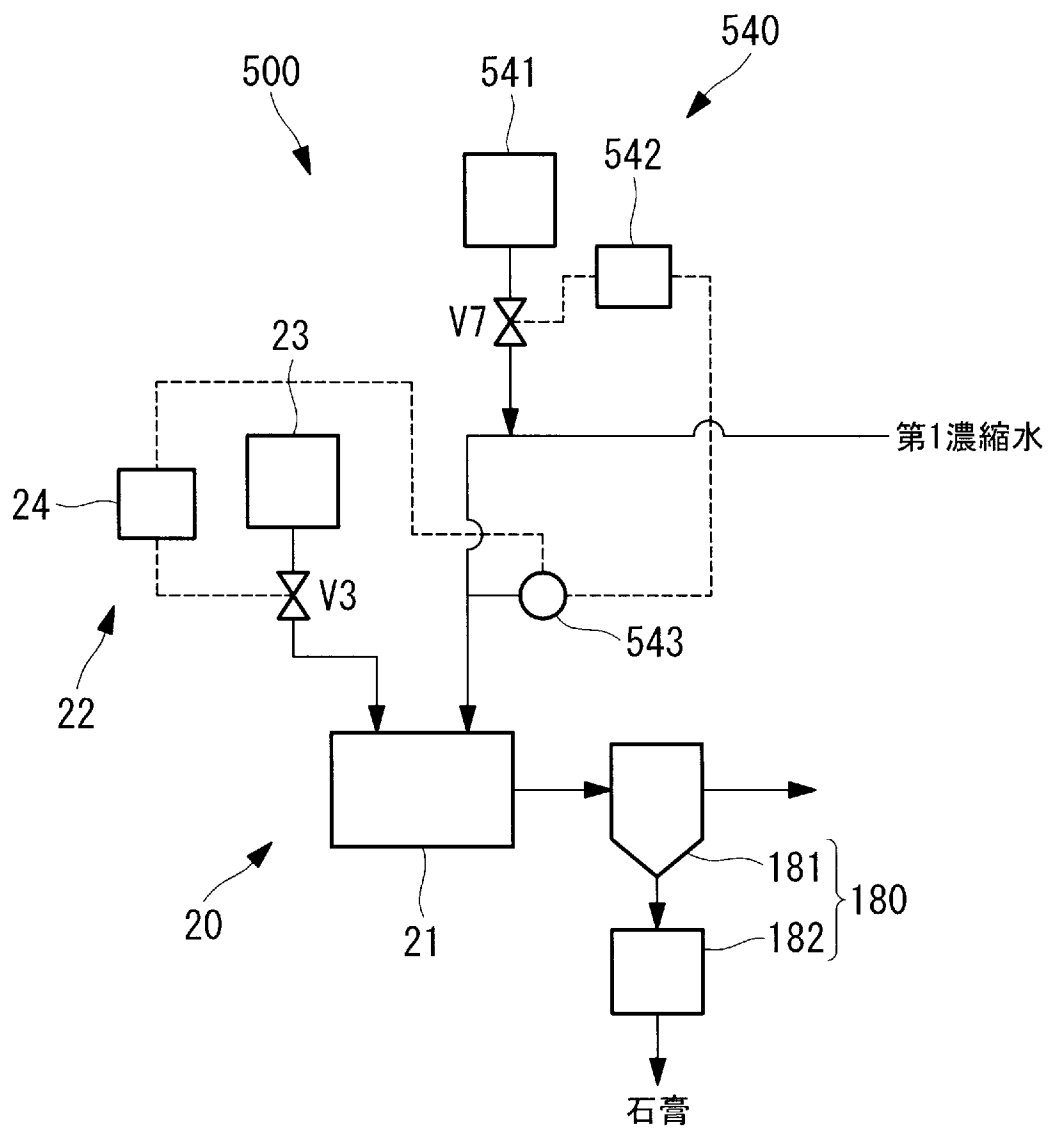
[図12]



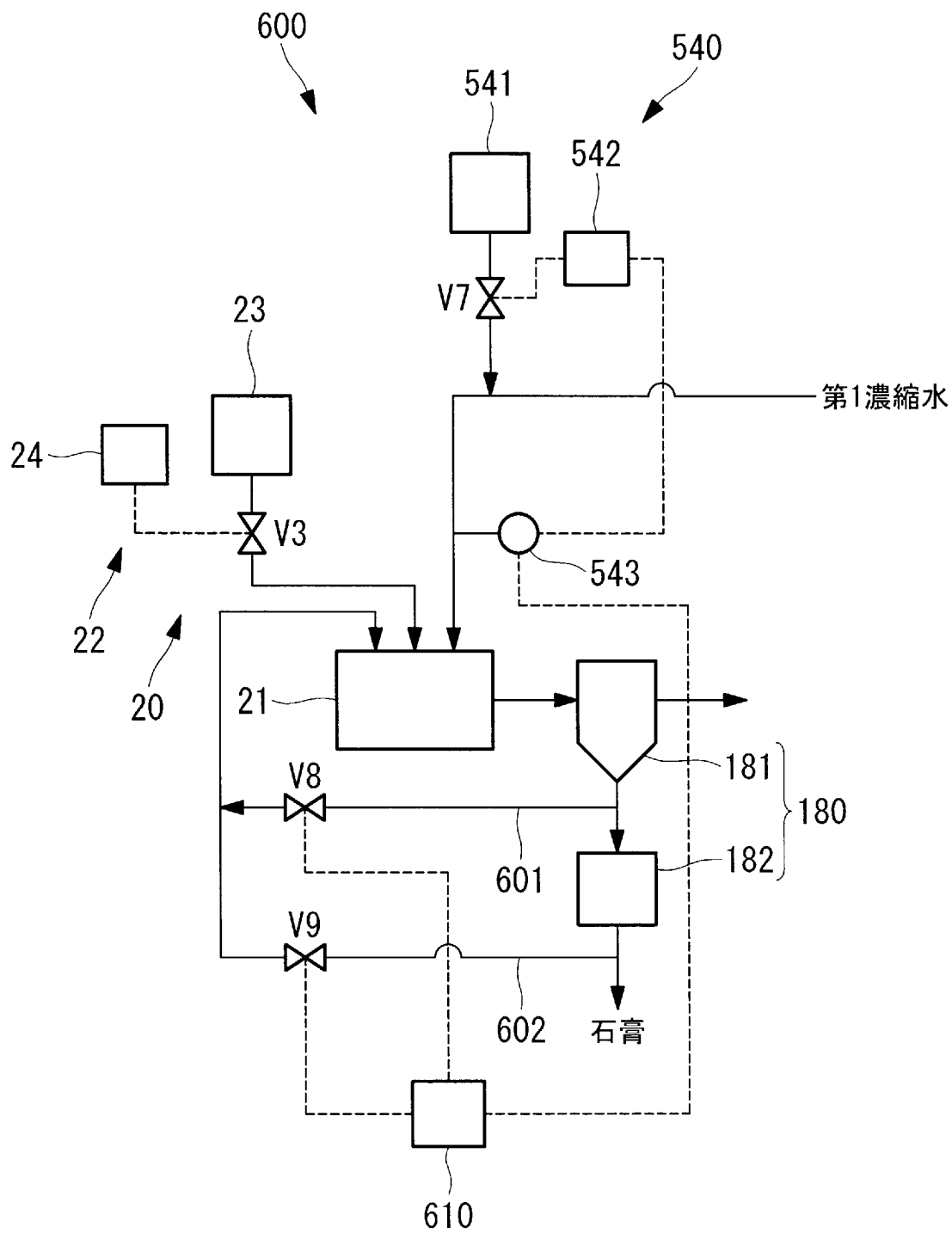
[図13]



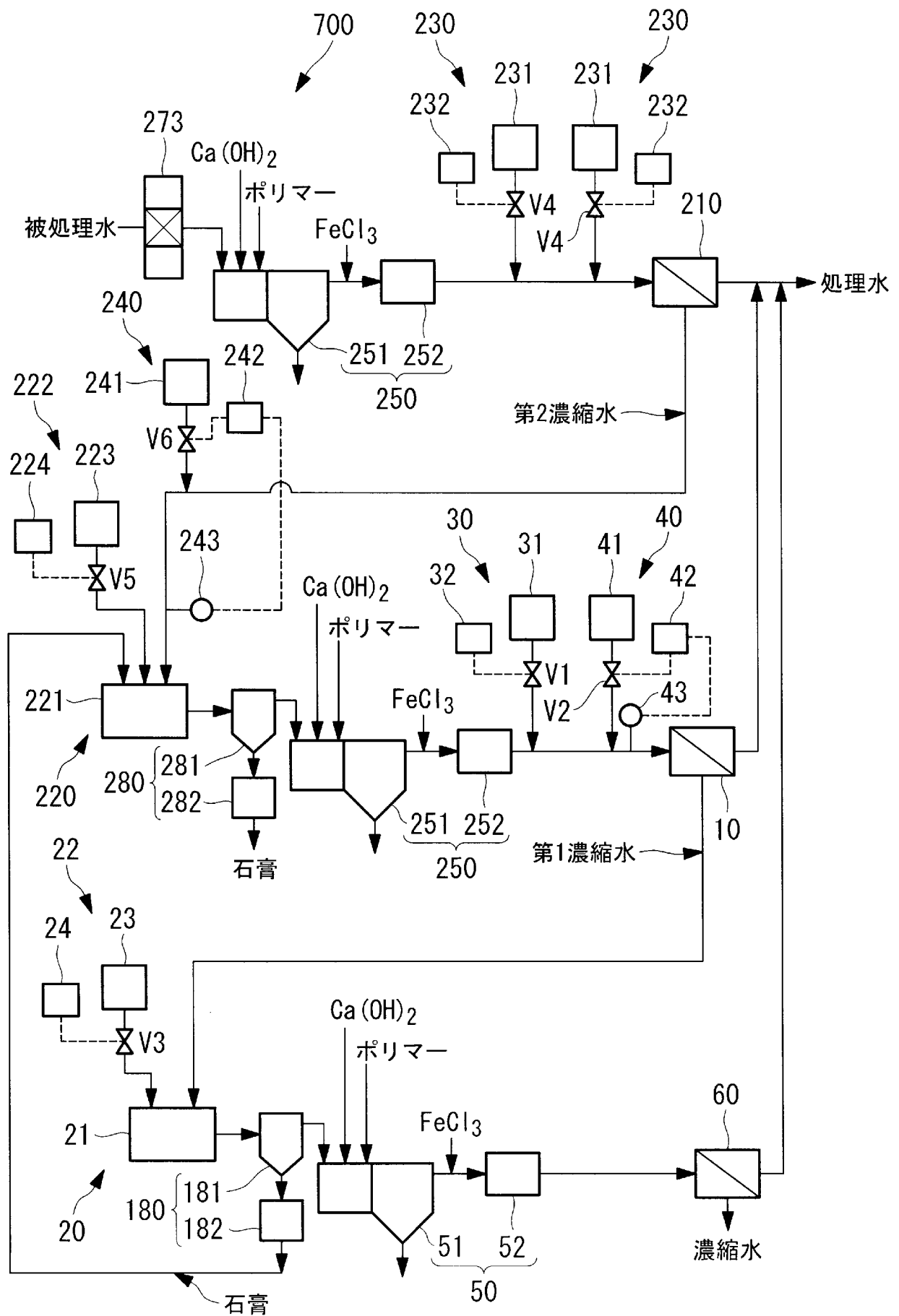
[図14]



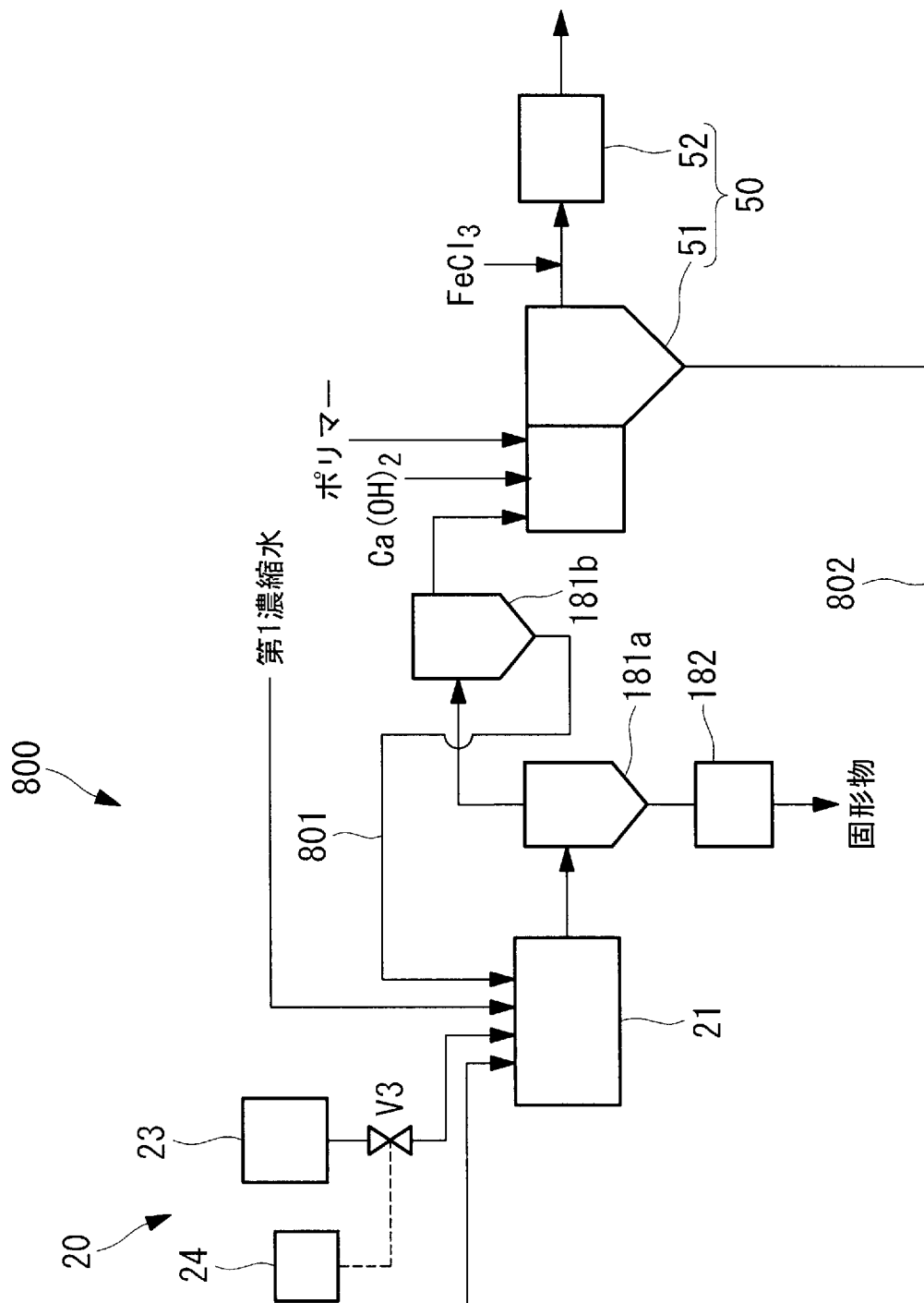
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet.		
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) C02F9/00, B01D9/02, B01D19/00, B01D61/08, B01D61/42, B01D61/58, C02F1/20, C02F1/42, C02F1/44, C02F1/469, C02F1/52, C02F5/00, C02F5/10, C02F5/14		
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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014		
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.
Y A	JP 62-294484 A (Shinko Pfauldler Co., Ltd.), 21 December 1987 (21.12.1987), claims; pages 3 to 5; drawings (Family: none)	1-3, 5-7, 9, 12, 14, 19, 22, 24, 29, 32, 34, 39, 42, 44 4, 8, 10, 11, 13, 15-18, 20, 21, 23, 25-28, 30, 31, 33, 35-38, 40, 41, 43, 45-48
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 26 August, 2014 (26.08.14)		Date of mailing of the international search report 02 September, 2014 (02.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064518

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-200788 A (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-3, 5-7, 9, 12, 14, 19, 22, 24, 29, 32, 34, 39, 42, 44 4, 8, 10, 11, 13, 15-18, 20, 21, 23, 25-28, 30, 31, 33, 35-38, 40, 41, 43, 45-48
Y A	JP 10-113660 A (Shinko Pantec Co., Ltd.), 06 May 1998 (06.05.1998), claims; fig. 1 (Family: none)	1-3, 5-7, 9, 12, 14, 19, 22, 24, 29, 32, 34, 39, 42, 44 4, 8, 10, 11, 13, 15-18, 20, 21, 23, 25-28, 30, 31, 33, 35-38, 40, 41, 43, 45-48
A	JP 2000-237748 A (Osaka-Shi, Kimihiko OKANOE, Nitto Denko Corp.), 05 September 2000 (05.09.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-48
A	JP 2000-015257 A (Kurita Water Industries Ltd.), 18 January 2000 (18.01.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-48
A	JP 2002-011466 A (Shinko Pantec Co., Ltd.), 15 January 2002 (15.01.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-48
A	JP 2003-190707 A (Ebara Corp.), 08 July 2003 (08.07.2003), entire text; all drawings & US 2004/0213713 A1 & EP 1435259 A1 & WO 2003/033098 A1 & CN 1527737 A & KR 10-0949564 B1	1-48
A	JP 04-271893 A (Organo Corp.), 28 September 1992 (28.09.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1-48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064518

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 2001-314873 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 13 November 2001 (13.11.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-48
A	JP 2004-141799 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-48
A	WO 2012/008013 A1 (Hitachi, Ltd., Sasakura Engineering Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text; all drawings & AU 2010357340 A	1-48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064518

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

*C02F9/00(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i, B01D19/00(2006.01)i,
B01D61/08(2006.01)i, B01D61/42(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i,
C02F1/20(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i,
C02F1/469(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i,
C02F5/10(2006.01)i, C02F5/14(2006.01)i*

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照		
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 (IPC)) Int.Cl. C02F9/00, B01D9/02, B01D19/00, B01D61/08, B01D61/42, B01D61/58, C02F1/20, C02F1/42, C02F1/44, C02F1/469, C02F1/52, C02F5/00, C02F5/10, C02F5/14		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 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 請求項の番号
Y A	JP 62-294484 A (神鋼ファウドラ株式会社) 1987.12.21, 特許請求の範囲, 第3-5頁, 図面 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 9, 12, 14, 19, 22, 24, 29, 32, 34, 39, 42, 44 4, 8, 10, 11, 13, 15-18, 20, 21, 23, 25-28, 30, 31, 33, 35-38, 40, 41, 43, 45
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 26.08.2014	国際調査報告の発送日 02.09.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 伊藤 紀史 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 3545

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
		-48
Y	JP 2011-200788 A (株式会社神鋼環境ソリューション) 2011.10.13, 特許請求の範囲, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 9, 12, 14, 19, 22, 24, 29, 32, 34, 39, 42, 44
A		4, 8, 10, 11, 13, 15-18, 20, 21, 23, 25-28, 30, 31, 33, 35-38, 40, 41, 43, 45
		-48
Y	JP 10-113660 A (神鋼パンテック株式会社) 1998.05.06, 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 9, 12, 14, 19, 22, 24, 29, 32, 34, 39, 42, 44
A		4, 8, 10, 11, 13, 15-18, 20, 21, 23, 25-28, 30, 31, 33, 35-38, 40, 41, 43, 45
		-48
A	JP 2000-237748 A (大阪市, 岡上公彦, 日東電工株式会社) 2000.09.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-48
A	JP 2000-015257 A (栗田工業株式会社) 2000.01.18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-48
A	JP 2002-011466 A (神鋼パンテック株式会社) 2002.01.15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-48
A	JP 2003-190707 A (株式会社荏原製作所) 2003.07.08, 全文, 全図 & US 2004/0213713 A1 & EP 1435259 A1 & WO 2003/033098 A1 & CN 1527737 A & KR 10-0949564 B1	1-48
A	JP 04-271893 A (オルガノ株式会社) 1992.09.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-48
A	JP 2001-314873 A (三菱重工業株式会社) 2001.11.13, 全文, 全図	1-48

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求項の番号
	(ファミリーなし)	
A	JP 2004-141799 A (三菱重工業株式会社) 2004.05.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-48
A	WO 2012/008013 A1 (株式会社日立製作所, 株式会社ササクラ) 2012.01.19, 全文, 全図 & AU 2010357340 A	1-48

発明の属する分野の分類

C02F9/00(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i, B01D19/00(2006.01)i, B01D61/08(2006.01)i,
B01D61/42(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i, C02F1/20(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i,
C02F1/44(2006.01)i, C02F1/469(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i,
C02F5/10(2006.01)i, C02F5/14(2006.01)i