(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
2019年3月7日(07.03.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/044197 A1

(51) 国際特許分類:
C02F 1/58 (2006.01)　*C02F 1/56* (2006.01)
B01D 21/00 (2006.01)　*C02F 1/60* (2006.01)
B01D 21/01 (2006.01)　*C02F 9/02* (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01)　*C02F 9/04* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/026213

(22) 国際出願日：　2018年7月11日(11.07.2018)

(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 2017-166850　2017年8月31日(31.08.2017)　JP

(71) 出願人: オルガノ株式会社 (**ORGANO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 Tokyo (JP).

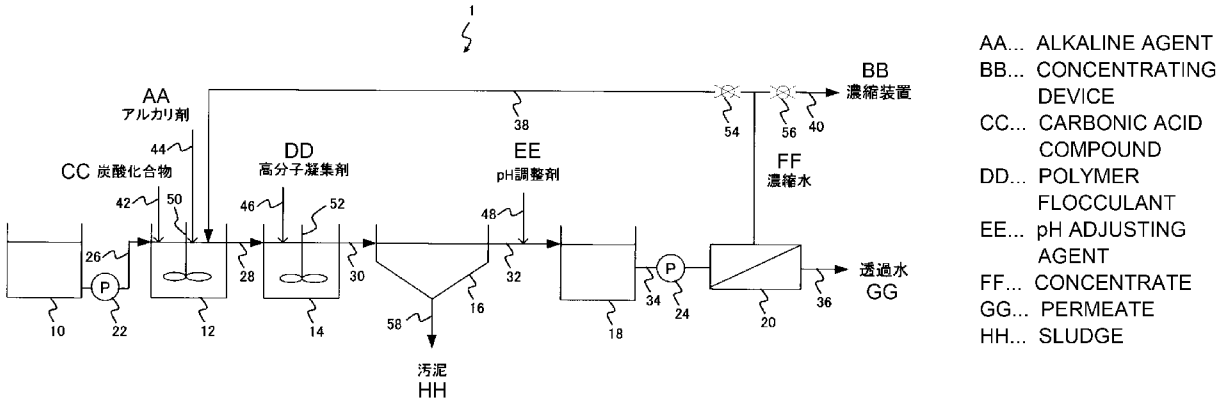
(72) 発明者: 中野 徹 (**NAKANO Toru**); 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 福水 圭一郎 (**FUKUMIZU Keiichiro**); 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 高田 明広 (**TAKADA Akihiro**); 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(54) **Title:** TREATMENT APPARATUS AND TREATMENT METHOD FOR HARDNESS COMPONENT-CONTAINING WATER

(54) 発明の名称： 硬度成分含有水の処理装置および処理方法

[図1]



AA... ALKALINE AGENT
BB... CONCENTRATING DEVICE
CC... CARBONIC ACID COMPOUND
DD... POLYMER FLOCCULANT
EE... pH ADJUSTING AGENT
FF... CONCENTRATE
GG... PERMEATE
HH... SLUDGE

(57) **Abstract:** Provided are a treatment apparatus and treatment method for hardness component-containing water that effect reverse osmosis membrane treatment after the hardness component-containing water has been softened, the apparatus and method being able to reduce the amount of hardness components in the concentrate that flows out in the latter stage. The apparatus 1 for treating hardness component-containing water is provided with: a reaction tank 12 for adding an alkaline agent and/or a carbonic acid compound to hardness component-containing water in order to make the hardness components insoluble; a solid-liquid separation device 16 for performing solid-liquid separation of the insoluble product obtained; a reverse osmosis membrane treatment device 20 for treating the solid-liquid separation liquid obtained with a reverse osmosis membrane to obtain a concentrate and a permeate; and a return pipe 38 for returning at least a portion of the concentrate obtained to the earlier stage of the solid-liquid separation means.

WO 2019/044197 A1

［続葉有］

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：硬度成分含有水の軟化処理の後、逆浸透膜処理を行う装置および方法において、後段に流出する濃縮水の硬度成分の量を低減することができる、硬度成分含有水の処理装置および処理方法を提供する。硬度成分を含む被処理水に、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つを添加して硬度成分を不溶化するための反応槽１２と、得られた不溶化物を固液分離する固液分離装置１６と、得られた固液分離液を逆浸透膜で処理して濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理装置２０と、得られた濃縮水の少なくとも一部を、固液分離手段の前段に返送する返送配管３８と、を備える、硬度成分含有水の処理装置１である。

明　細　書

発明の名称 ： 硬度成分含有水の処理装置および処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬度成分含有水の処理装置および処理方法に関する。

背景技術

[0002] 排水を減容化する方法として、逆浸透膜を用いて排水を濃縮し、透過水を回収することが行われている。近年では、排水量を削減するニーズがさらに高まり、排水の濃縮倍率をできる限り高めることが行われ、中にはＺＬＤ（Ｚｅｒｏ　Ｌｉｑｕｉｄ　Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ）まで行われている工場等も増えている。

[0003] そのため、逆浸透膜の濃縮水をさらに逆浸透膜で処理したり、蒸発濃縮等の方法によって濃縮したりする方法が行われている。このように排水の濃縮倍率が高くなると、その分排水中の硬度成分等によるスケーリングのリスクが高くなる。スケールが発生すると、逆浸透膜が閉塞して透過水量が減少したり、蒸発濃縮の伝熱面がスケールで覆われて伝熱効率が低下したりする。

[0004] そこで、逆浸透膜処理の前に排水中の硬度成分を軟化処理等によってできるだけ低減することが望ましい。硬度成分を含む排水を軟化処理する方法として、特許文献１にあるように、排水中の硬度成分を炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムとして析出させて固液分離する方法が知られている。排水が硬度成分としてカルシウムを含む場合は、この固液分離した軟化処理水は炭酸カルシウムが飽和しているため、酸を添加して炭酸カルシウムの溶解度を上げ、かつ脱炭酸を行って、後段での炭酸カルシウムの析出を抑制する方法が取られる。

[0005] この軟化処理による軟化処理水には、溶解している分の硬度成分が通常は数ｍｇ／Ｌ～数十ｍｇ／Ｌ程度残留してしまう。カルシウム硬度成分は炭酸カルシウムとして除去するため、軟化処理水のカルシウム濃度は軟化処理水中に残留している炭酸イオンの濃度によって決まり、炭酸イオン濃度が高け

ればカルシウム硬度は低くなるが、その分炭酸の注入量が多く必要になってコストがかかる。マグネシウム硬度成分は、水酸化マグネシウムとして除去するため、軟化処理水のマグネシウム濃度はｐＨによって変わる。ｐＨが１１．０以上であれば１ｍｇ／Ｌ以下までマグネシウム硬度成分を除去できるが、ｐＨ１０．５になると数ｍｇ／Ｌ～数十ｍｇ／Ｌ程度マグネシウム硬度成分が残留する。

[0006] このように、逆浸透膜処理の前に排水中の硬度成分を軟化処理によって低減しても、軟化処理水には硬度成分が残留しているため、後段の逆浸透膜による濃縮での濃縮倍率をより高めると、後段でスケーリングするリスクが高くなる。

[0007] 軟化処理水に残留した硬度成分をさらに除去するために、イオン交換樹脂で処理する方法もあるが、処理コストが増大する。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第５９０６８９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、硬度成分含有水の軟化処理の後、逆浸透膜処理を行う装置および方法において、後段に流出する濃縮水の硬度成分の量を低減することができる、硬度成分含有水の処理装置および処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、硬度成分を含む被処理水に、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つを添加して硬度成分を不溶化するための反応槽と、得られた不溶化物を固液分離する固液分離手段と、得られた固液分離液を逆浸透膜で処理して濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理手段と、得られた濃縮水の少なくとも一部を、前記固液分離手段の前段に返送する返送手段と、を備え

る、硬度成分含有水の処理装置である。

[0011] 前記硬度成分含有水の処理装置において、前記返送手段による前記濃縮水の返送先が、前記反応槽であることが好ましい。

[0012] 前記硬度成分含有水の処理装置において、前記反応槽内の$CaCO_3$濃度が１００ｍｇ／Ｌ以上となるように前記濃縮水を返送することが好ましい。

[0013] 前記硬度成分含有水の処理装置において、前記濃縮水のイオン濃度を測定するイオン濃度測定手段をさらに備え、その測定値に応じて前記返送手段により返送される前記濃縮水の量を調節することが好ましい。

[0014] また、本発明は、硬度成分を含む被処理水に、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つを添加して硬度成分を不溶化する不溶化工程と、得られた不溶化物を固液分離する固液分離工程と、得られた固液分離液を逆浸透膜で処理して濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理工程と、得られた濃縮水の少なくとも一部を、前記固液分離工程の前段に返送する返送工程と、を含む、硬度成分含有水の処理方法である。

[0015] 前記硬度成分含有水の処理方法において、前記返送工程における前記濃縮水の返送先が、前記アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つが添加される反応槽であることが好ましい。

[0016] 前記硬度成分含有水の処理方法において、前記反応槽内の$CaCO_3$濃度が１００ｍｇ／Ｌ以上となるように前記濃縮水を返送することが好ましい。

[0017] 前記硬度成分含有水の処理方法において、前記濃縮水のイオン濃度を測定し、その測定値に応じて前記返送工程において返送する前記濃縮水の量を調節することが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明では、硬度成分含有水の軟化処理の後、逆浸透膜処理を行う装置および方法において、後段に流出する濃縮水の硬度成分の量を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施形態に係る硬度成分含有水の処理装置の一例を示す概略構

成図である。

[図2]実施例１で用いた処理装置を示す概略構成図である。

[図3]比較例１で用いた処理装置を示す概略構成図である。

[図4]実施例２における反応時間（ｍｉｎ）に対するＣａ濃度（ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌ）を示すグラフである。

[図5]２５℃の水のｐＨに対する炭酸カルシウムの溶解度（ｍｇ／Ｌ）を示すグラフである。

[図6]２５℃の水のｐＨに対するシリカの溶解度（ｍｇＳｉＯ$_2$／Ｌ）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0021] 本発明の実施形態に係る硬度成分含有水の処理装置の一例の概略を図１に示し、その構成について説明する。

[0022] 硬度成分含有水の処理装置１は、硬度成分を含む被処理水に、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つを添加して硬度成分を不溶化するための反応槽１２と、得られた不溶化物を固液分離する固液分離手段として沈殿槽１６と、得られた固液分離液を逆浸透膜で処理して濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理手段として、逆浸透膜処理装置２０とを備える。硬度成分含有水の処理装置１は、被処理水を貯留するための被処理水槽１０と、反応槽１２で得られた反応液に高分子凝集剤を添加して凝集反応を行うための高分子反応槽１４と、沈殿槽１６で得られた固液分離液を貯留するための固液分離液槽１８と、をさらに備えてもよい。

[0023] 図１の硬度成分含有水の処理装置１において、被処理水槽１０の出口と反応槽１２の被処理水入口とは、ポンプ２２を介して配管２６により接続されている。反応槽１２の出口と高分子反応槽１４の入口とは、配管２８により接続されている。高分子反応槽１４の出口と沈殿槽１６の入口とは、配管３０により接続されている。沈殿槽１６の固液分離液出口と固液分離液槽１８

の入口とは、配管３２により接続されている。沈殿槽１６の汚泥出口には、汚泥配管５８が接続されている。固液分離液槽１８の出口と逆浸透膜処理装置２０の入口とは、ポンプ２４を介して配管３４により接続されている。逆浸透膜処理装置２０の透過水出口には、透過水配管３６が接続されている。逆浸透膜処理装置２０の濃縮水出口と反応槽１２の返送水入口とは、得られた濃縮水の少なくとも一部を沈殿槽１６の前段に返送する返送手段として返送配管３８によりバルブ５４を介して接続されている。返送配管３８における濃縮水出口とバルブ５４との間にはバルブ５６を介して濃縮水配管４０が接続されている。反応槽１２には、炭酸化合物添加手段として炭酸化合物添加配管４２と、アルカリ剤添加手段としてアルカリ剤添加配管４４とが接続され、撹拌手段として撹拌羽根を備える撹拌装置５０が設置されている。高分子反応槽１４には、高分子凝集剤添加手段として高分子凝集剤添加配管４６が接続され、撹拌手段として撹拌羽根を備える撹拌装置５２が設置されている。配管３２には、ｐＨ調整剤添加手段としてｐＨ調整剤添加配管４８が接続されている。

[0024] 本実施形態に係る硬度成分含有水の処理方法および硬度成分含有水の処理装置１の動作について説明する。

[0025] 被処理水である硬度成分含有水は、必要に応じて被処理水槽１０に貯留され、ポンプ２２により配管２６を通して反応槽１２へ送液される。反応槽１２において、硬度成分含有水に、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つが添加されて硬度成分が不溶化される（不溶化工程）。アルカリ剤は、アルカリ剤添加配管４４を通して反応槽１２に添加され、炭酸化合物は、炭酸化合物添加配管４２を通して反応槽１２に添加される。反応槽１２では撹拌装置５０により反応液が撹拌されてもよい。

[0026] 不溶化反応は、例えば、以下の式により表される。一時硬度成分であるカルシウム硬度成分は、アルカリ剤として例えば水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）を用いて、炭酸カルシウムに不溶化される。または、永久硬度成分であるカルシウム硬度成分は、炭酸化合物として例えば炭酸ナトリウム（Na_2

CO_3）を用いて、炭酸カルシウムに不溶化される。マグネシウム硬度成分は、アルカリ剤として例えば水酸化ナトリウム（NaOH）を用いて、水酸化マグネシウムに不溶化される。

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

[0027] 不溶化工程で得られた反応液が反応槽１２から配管２８を通して高分子反応槽１４へ送液される。高分子反応槽１４において、必要に応じて、反応液に、高分子凝集剤添加配管４６を通して高分子凝集剤が添加されて凝集反応が行われる（凝集工程）。高分子反応槽１４では撹拌装置５２により凝集液が撹拌されてもよい。

[0028] 凝集工程で得られた凝集液が高分子反応槽１４から配管３０を通して沈殿槽１６へ送液される。沈殿槽１６において、得られた不溶化物が自然沈降等により固液分離される（固液分離工程）。

[0029] 固液分離工程で得られた固液分離液は、沈殿槽１６から配管３２を通して、必要に応じて固液分離液槽１８に送液され、貯留される。配管３２において、必要に応じて、ｐＨ調整剤添加配管４８と通して固液分離液にｐＨ調整剤が添加され、固液分離液のｐＨ調整が行われてもよい（ｐＨ調整工程）。ｐＨ調整は、固液分離液槽１８において行われてもよい。一方、固液分離工程で得られた汚泥は、汚泥配管５８を通して排出される。

[0030] 固液分離液は、ポンプ２４により配管３４を通して逆浸透膜処理装置２０へ送液される。逆浸透膜処理装置２０において、固液分離液が逆浸透膜で処理されて濃縮水と透過水とが得られる（逆浸透膜処理工程）。逆浸透膜処理工程で得られた透過水は、透過水配管３６を通して排出され、回収再利用または廃棄される。逆浸透膜処理工程で得られた濃縮水の少なくとも一部は、返送配管３８を通して沈殿槽１６（固液分離工程）の前段である反応槽１２に返送される（返送工程）。濃縮水の少なくとも一部は、固液分離液槽１８に返送してもよい。

[0031] このように、本実施形態に係る硬度成分含有水の処理方法および処理装置では、硬度成分含有水の軟化処理（不溶化工程、凝集工程、固液分離工程）の後、硬度成分を含む固液分離液を逆浸透膜処理で濃縮し、濃縮水の少なくとも一部を固液分離工程の前段に返送する。

[0032] これにより、後段に流出する濃縮水の硬度成分の量を低減することができる。逆浸透膜処理の後段にさらに逆浸透膜処理や蒸発濃縮処理等の濃縮処理を行っても、それらの設備を小型化することができる。また、逆浸透膜処理の後段の逆浸透膜処理や蒸発濃縮処理等の濃縮処理において硬度成分の析出が抑制され、システムを安定運転することができる。

[0033] 返送手段による濃縮水の返送先は、沈殿槽１６（固液分離工程）の前段であればよく、特に制限はない。例えば、被処理水槽１０、反応槽１２、高分子反応槽１４、配管２６，２８，３０のうちの少なくとも１つに濃縮水の少なくとも一部を返送すればよいが、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つが添加される反応槽１２に返送することによって、濃縮水中の硬度成分が、反応槽１２における炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムの析出を促進させることができるため、より好ましい。例えば炭酸カルシウムの析出反応は、生成する結晶の表面に炭酸カルシウムが析出することによって進行するため、予め炭酸カルシウムの粒子が存在する場合や、カルシウム硬度成分の濃度が高い場合の方が、反応時間が短くて済むと考えられる。

[0034] この場合、反応槽１２内の炭酸カルシウム（$CaCO_3$）濃度が１００ｍｇ／Ｌ以上となるように濃縮水を返送することが好ましく、１０００ｍｇ／Ｌ以上となるように濃縮水を返送することがより好ましい。反応槽１２内の炭酸カルシウム（$CaCO_3$）濃度が１００ｍｇ／Ｌ未満となると、反応槽１２における炭酸カルシウムの析出が促進されにくくなる場合がある。

[0035] 沈殿槽１６（固液分離工程）の前段に返送する濃縮水の量は多くするほど逆浸透膜処理の後段に流出する硬度の負荷を減らすことができるが、被処理水である硬度成分含有水中に塩化ナトリウム（ＮａＣｌ）等の凝集沈殿で除去することが困難であるイオン成分が含まれる場合、これらの成分が系内で

濃縮されてしまう場合がある。濃縮倍率が高くなりすぎると、浸透圧が高くなって逆浸透膜での操作圧力が高くなるため、所定量の濃縮水は逆浸透膜処理の後段に送液することが望ましい。逆浸透膜処理の後段に送液する量を調節するために、例えば濃縮水のイオン濃度を測定するイオン濃度測定手段をさらに備え、その測定値に応じて返送手段により返送される濃縮水の量を調節することが好ましい。例えば、濃縮水中の導電率を測定し、導電率が所定の値以下になるように、逆浸透膜処理の後段への濃縮水の送液量を調節する方法が取られる。濃縮水の送液量の調節は、例えば、バルブ５４，５６の開度を調節することに行われる。

[0036] 濃縮水の導電率を測定し、濃縮水の送液量を調節する場合、その浸透圧が逆浸透膜処理での圧力上限を超えない値とすることが望ましく、３００００μＳ／ｃｍ以下とすることが好ましく、２００００μＳ／ｃｍ以下とすることがより好ましい。濃縮水の導電率が３００００μＳ／ｃｍを超えると、逆浸透膜での浸透圧が高くなり、逆浸透膜の耐圧限界を超えてしまう場合がある。

[0037] 逆浸透膜処理の後段において、濃縮水をさらに濃縮する手段としては、逆浸透膜処理、加熱蒸発濃縮処理、正浸透膜処理、電気透析処理等が挙げられるが、処理コストを低く抑えるという点から逆浸透膜処理が好ましい。本実施形態に係る硬度成分含有水の処理方法および処理装置によれば、逆浸透膜処理の後段がさらなる逆浸透膜処理である場合においても、安定して処理を行うことができる。

[0038] 処理対象となる硬度成分含有水は、例えば、地下水、工業用水、工場排水等である。硬度成分含有水中のカルシウム硬度成分の量は、例えば、５０～５０００ｍｇ－$CaCO_3$／Ｌであり、マグネシウム硬度成分の量は、例えば、１０～１０００ｍｇ－$CaCO_3$／Ｌである。硬度成分含有水がシリカを含む場合、硬度成分含有水中のシリカの量は、例えば、１０～４００ｍｇ／Ｌである。

[0039] 不溶化工程で用いられるアルカリ剤としては、例えば、水酸化カルシウム

（Ｃａ（ＯＨ）$_2$）、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、水酸化カリウム（ＫＯＨ）等が挙げられる。これらのうち、薬品コスト等の点から水酸化カルシウム、水酸化ナトリウムが好ましい。不溶化工程で用いられる炭酸化合物としては、例えば、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）、炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）、炭酸ガス等が挙げられる。これらのうち、薬品コスト等の点から炭酸ナトリウムが好ましい。

[0040] 不溶化工程におけるアルカリ剤および炭酸化合物の添加量は、被処理水である硬度成分含有水中のカルシウム硬度成分の量（１モル）に対して、１．０モル～１．２モルの範囲であることが好ましく、１．０モル～１．１モルの範囲であることがより好ましい。また、マグネシウム硬度成分の量（１モル）に対して、２．０～２．４モルの範囲であることが好ましく、２．０～２．２モルの範囲であることがより好ましい。不溶化工程におけるアルカリ剤および炭酸化合物の添加量が硬度成分含有水中の硬度成分の量（１モル）に対して当量モル未満であると、不溶化反応が十分に進行しない場合があり、過剰に添加すると、薬品コスト等の点で不利になる場合がある。

[0041] 不溶化工程における反応温度は、特に制限はないが、例えば、１５℃～３０℃の範囲である。

[0042] 凝集工程で用いられる高分子凝集剤としては、例えば、アクリルアミド系、アクリル酸エステル系等の高分子凝集剤が挙げられる。これらのうち、薬品コスト等の点からアクリルアミド系の高分子凝集剤が好ましい。

[0043] 凝集工程における高分子凝集剤の添加量は、０．５～５．０ｍｇ／Ｌの範囲であることが好ましく、１～２ｍｇ／Ｌの範囲であることがより好ましい。凝集工程における高分子凝集剤の添加量が０．５ｍｇ／Ｌ未満であると、凝集反応が十分に進行しない場合があり、過剰に添加すると、薬品コスト等の点で不利になる場合がある。

[0044] 凝集工程における反応温度は、特に制限はないが、例えば、１５℃～３０℃の範囲である。

[0045] 固液分離工程における固液分離の方法は、特に制限はなく、例えば、自然

沈降による沈殿槽の他に、砂ろ過、膜ろ過等の方法が挙げられる。これらのうち、設備費等の点から自然沈降による沈殿槽が好ましい。

[0046] ｐＨ調整工程で用いられるｐＨ調整剤としては、例えば、塩酸、硫酸等の酸、または、水酸化ナトリウム等のアルカリ剤が挙げられる。

[0047] ｐＨ調整工程において、ｐＨ４～１０の範囲に調整されることが好ましく、ｐＨ５～８の範囲に調整されることがより好ましい。ｐＨ４未満であると、酸のコストが過剰となる場合があり、ｐＨ１０を超えると、炭酸カルシウムのスケール抑制効果が不十分とある場合がある。

[0048] 硬度成分は酸性領域では溶解度が高いため（図５参照）析出しにくいが、硬度成分含有水がシリカ成分を含む場合は、シリカ成分は酸性領域では溶解度が低いため（図６参照）析出しやすいので、上記方法によって硬度成分を不溶化、除去（固液分離）し、逆浸透膜処理工程では例えばｐＨ９．５以上で処理すればよい。

[0049] 硬度成分含有水がシリカ成分を含む場合は、反応槽１２において、または反応槽１２の前段または後段に別の反応槽（第２反応槽）を設け、マグネシウム化合物を添加してシリカを不溶化し、上記固液分離工程により除去してもよい。この場合は、任意のｐＨで逆浸透膜処理を行うことができる。

[0050] シリカ成分の不溶化に用いられるマグネシウム化合物としては、例えば、水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）、塩化マグネシウム（$MgCl_2$）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）等のマグネシウムの無機塩等が挙げられる。これらのうち、薬品コスト等の点から水酸化マグネシウムが好ましい。

[0051] マグネシウム化合物の添加量は、被処理水中のシリカの量（１モル）に対して、０．５モル～５．０モルの範囲であることが好ましく、１．０モル～２．５モルの範囲であることがより好ましい。マグネシウム化合物の添加量が被処理水中のシリカの量（１モル）に対して０．５モル未満であると、不溶化反応が十分に進行しない場合があり、５．０モルを超えると、薬品コスト等の点で不利になる場合がある。

[0052] 逆浸透膜処理において用いられる逆浸透膜は、特に制限はないが、例えば

、ポリイミド系の逆浸透膜である。

実施例

[0053] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0054] ＜実施例１および比較例１＞

図２（実施例１）、図３（比較例１）に示すフローの実験設備にて、通水試験を行った。実施例１では、濃縮水の一部を反応槽に返送した。

[0055] （被処理水）

被処理水：工場放流水（硬度成分含有）

Ｃａ＝２００ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌ、Ｍｇ＝５０ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌ

HCO_3^-＝２００ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌ

[0056] 実施例１では、被処理水流量１４０Ｌ／ｈで反応槽へ通水した。反応槽において、アルカリ剤として水酸化カルシウム（Ｃａ（ＯＨ）$_2$）を添加してｐＨ１０．８～１１．０に調整し、炭酸化合物として炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を１００ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌ添加した。高分子反応槽において、高分子凝集剤としてオルフロックＭ－４０２０（オルガノ株式会社製）２ｍｇ／Ｌを添加した。固液分離装置として沈殿槽により固液分離を行った。固液分離液を流量２００Ｌ／ｈで固液分離液槽へ通水した。固液分離液を流量７２０Ｌ／ｈで逆浸透膜処理装置として４インチＲＯエレメント（日東電工製、ＬＦＣ－３）に通水した。逆浸透膜処理により透過水を流量１２０Ｌ／ｈで得て、濃縮水を流量５２０Ｌ／ｈで固液分離液槽へ循環し、流量６０Ｌ／ｈで反応槽へ返送し、流量２０Ｌ／ｈで後段の濃縮装置へ送液した。実施例１では、反応槽内のＣａＣＯ$_3$濃度が１５５ｍｇ／Ｌとなるように濃縮水を返送した。結果を表１に示す。

[0057] 比較例１では、被処理水流量１４０Ｌ／ｈで反応槽へ通水した。反応槽において、アルカリ剤として水酸化カルシウム（Ｃａ（ＯＨ）$_2$）を添加してｐＨ１０．８～１１．０に調整し、炭酸化合物として炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を１００ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌ添加した。高分子反応槽において、高分

子凝集剤としてオルフロックＭ－４０２０（オルガノ株式会社製）２ｍｇ／Ｌを添加した。固液分離装置として沈殿槽により固液分離を行った。固液分離液を流量１４０Ｌ／ｈで固液分離液槽へ通水した。固液分離液を流量６８４Ｌ／ｈで逆浸透膜処理装置として４インチＲＯエレメント（日東電工製、ＬＦＣ－３）に通水した。逆浸透膜処理により透過水を流量８４Ｌ／ｈで得て、濃縮水を流量５４４Ｌ／ｈで固液分離液槽へ循環し、流量５６Ｌ／ｈで後段の濃縮装置へ送液した。結果を表２に示す。

[0058] なお、水中のＣａ、Ｍｇの量は、イオンクロマトグラフ（メトローム社製、ＩＣ７６１）を用いて測定し、HCO_3^-の量は、ＴＯＣ計（島津サイエンス製、ＴＯＣ－３０００）を用いて、無機炭素の値を測定して換算した。

[0059] [表1]

	単位	被処理水	沈殿槽出口	RO 濃縮水	RO 透過水
Ca	mg-$CaCO_3$/L	200	20	50	＜1
Mg	mg-$CaCO_3$/L	50	5.0	12.5	＜1
水量	L/h	140	200	20	120
HCO_3^-	mg-$CaCO_3$/L	200	20	50	—
Ca 負荷	g-$CaCO_3$/h	28	4.0	1.0	—
Mg 負荷	g-$CaCO_3$/h	7.0	1.0	0.3	—

[0060] [表2]

	単位	被処理水	沈殿槽出口	RO 濃縮水	RO 透過水
Ca	mg-$CaCO_3$/L	200	20	50	＜1
Mg	mg-$CaCO_3$/L	50	5.0	12.5	＜1
水量	L/h	140	140	56	84
HCO_3^-	mg-$CaCO_3$/L	200	20	50	＜1
Ca 負荷	g-$CaCO_3$/h	28	2.8	2.8	—
Mg 負荷	g-$CaCO_3$/h	7.0	0.7	0.7	—

[0061] 実施例１では、濃縮水の一部を沈殿槽（固液分離槽）の前段である反応槽に返送することによって、ＲＯ濃縮水のＣａ負荷、Ｍｇ負荷が低下し、逆浸透膜処理装置の後段へ流出する硬度成分の量が少なくなった。一方、比較例

１では、濃縮水の循環を行わなかったため、逆浸透膜処理装置の後段へ流出する硬度成分が多かった。

[0062] ＜実施例２＞

濃縮水の返送先について、検討した。$CaCO_3$の析出反応は、生成する結晶の表面に$CaCO_3$が析出することによって進行するため、予め$CaCO_3$の粒子が存在する場合や、Ｃａの濃度が高い場合の方が、反応時間が短くて済むと考えられる。

[0063] ［ジャーテスト手順］

原水（Ｃａ＝２５０ｍｇ－$CaCO_3$／Ｌ）に、$CaCO_3$含有汚泥を０，１００，１０００，１００００ｍｇ／Ｌ添加した。そこに、Na_2CO_3を４１７ｍｇ－$CaCO_3$／Ｌ添加し、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）でｐＨ１１に調整した。ジャーテスタにて１２０ｒｐｍで反応させた。０．４５μｍフィルタでろ過後、処理水のＣａ濃度を測定した。

[0064] 図４に、ジャーテストの結果を示す。図４のグラフは、反応時間（ｍｉｎ）に対するＣａ濃度（ｍｇ－$CaCO_3$／Ｌ）を示す。

[0065] このように、$CaCO_3$を含む濃縮水を、$CaCO_3$として１００ｍｇ／Ｌ以上になるように反応槽に返送することで、$CaCO_3$の析出を促進させることができることがわかった。

[0066] 以上のように、実施例により、硬度成分含有水の軟化処理の後、逆浸透膜処理を行う装置および方法において、後段に流出する濃縮水の硬度成分の量を低減することができた。

符号の説明

[0067] １　硬度成分含有水の処理装置、１０　被処理水槽、１２　反応槽、１４　高分子反応槽、１６　固液分離槽、１８　固液分離液槽、２０　逆浸透膜処理装置、２２，２４　ポンプ、２６，２８，３０，３２，３４　配管、３６　透過水配管、３８　返送配管、４０　濃縮水配管、４２　炭酸化合物添加配管、４４　アルカリ剤添加配管、４６　高分子凝集剤添加配管、４８　ｐＨ調整剤添加配管、５０，５２　撹拌装置、５４，５６　バルブ、５８

汚泥配管。

請求の範囲

[請求項1] 硬度成分を含む被処理水に、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つを添加して硬度成分を不溶化するための反応槽と、

得られた不溶化物を固液分離する固液分離手段と、

得られた固液分離液を逆浸透膜で処理して濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理手段と、

得られた濃縮水の少なくとも一部を、前記固液分離手段の前段に返送する返送手段と、

を備えることを特徴とする、硬度成分含有水の処理装置。

[請求項2] 請求項１に記載の硬度成分含有水の処理装置であって、

前記返送手段による前記濃縮水の返送先が、前記反応槽であることを特徴とする、硬度成分含有水の処理装置。

[請求項3] 請求項２に記載の硬度成分含有水の処理装置であって、

前記反応槽内の$CaCO_3$濃度が１００ｍｇ／Ｌ以上となるように前記濃縮水を返送することを特徴とする、硬度成分含有水の処理装置。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の硬度成分含有水の処理装置であって、

前記濃縮水のイオン濃度を測定するイオン濃度測定手段をさらに備え、

その測定値に応じて前記返送手段により返送される前記濃縮水の量を調節することを特徴とする、硬度成分含有水の処理装置。

[請求項5] 硬度成分を含む被処理水に、アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つを添加して硬度成分を不溶化する不溶化工程と、

得られた不溶化物を固液分離する固液分離工程と、

得られた固液分離液を逆浸透膜で処理して濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理工程と、

得られた濃縮水の少なくとも一部を、前記固液分離工程の前段に返

送する返送工程と、

を含むことを特徴とする、硬度成分含有水の処理方法。

[請求項6] 請求項５に記載の硬度成分含有水の処理方法であって、

前記返送工程における前記濃縮水の返送先が、前記アルカリ剤および炭酸化合物のうち少なくとも１つが添加される反応槽であることを特徴とする、硬度成分含有水の処理方法。

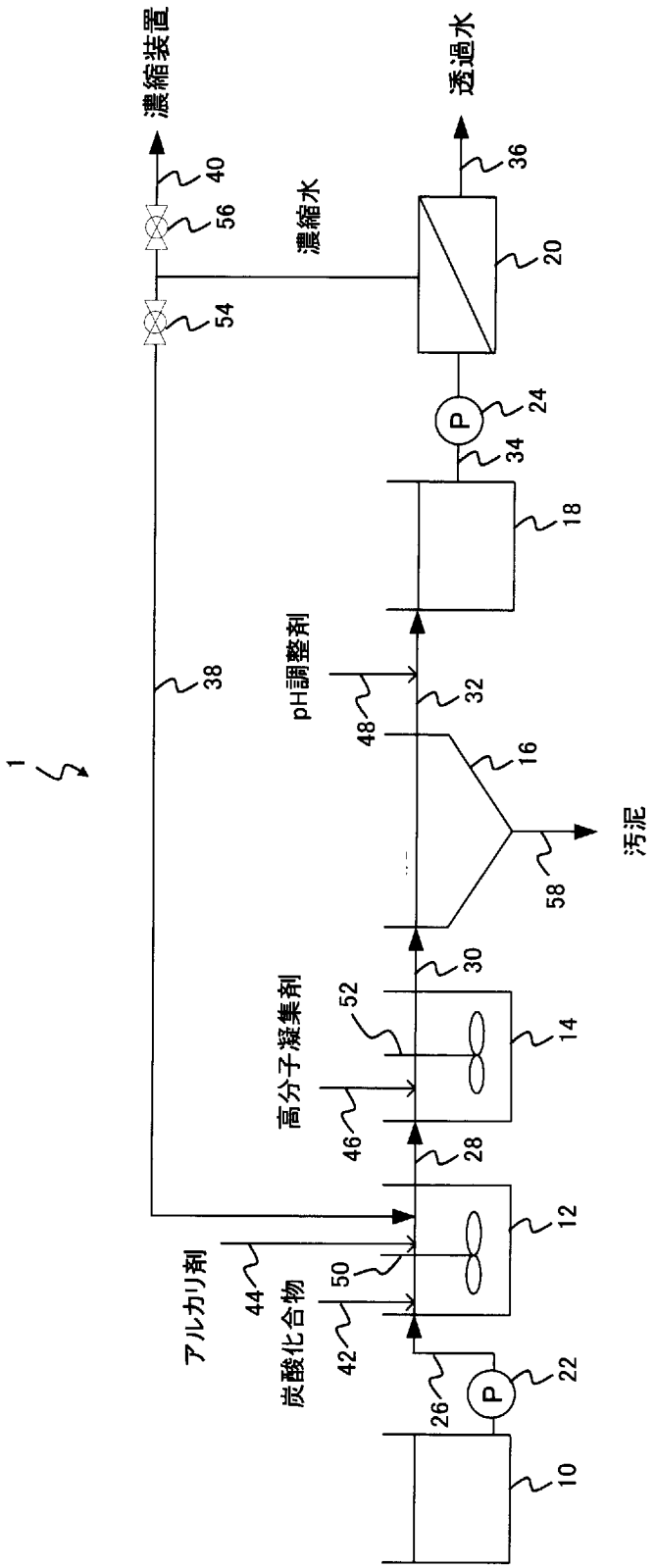
[請求項7] 請求項６に記載の硬度成分含有水の処理方法であって、

前記反応槽内の$CaCO_3$濃度が１００ｍｇ／Ｌ以上となるように前記濃縮水を返送することを特徴とする、硬度成分含有水の処理方法。

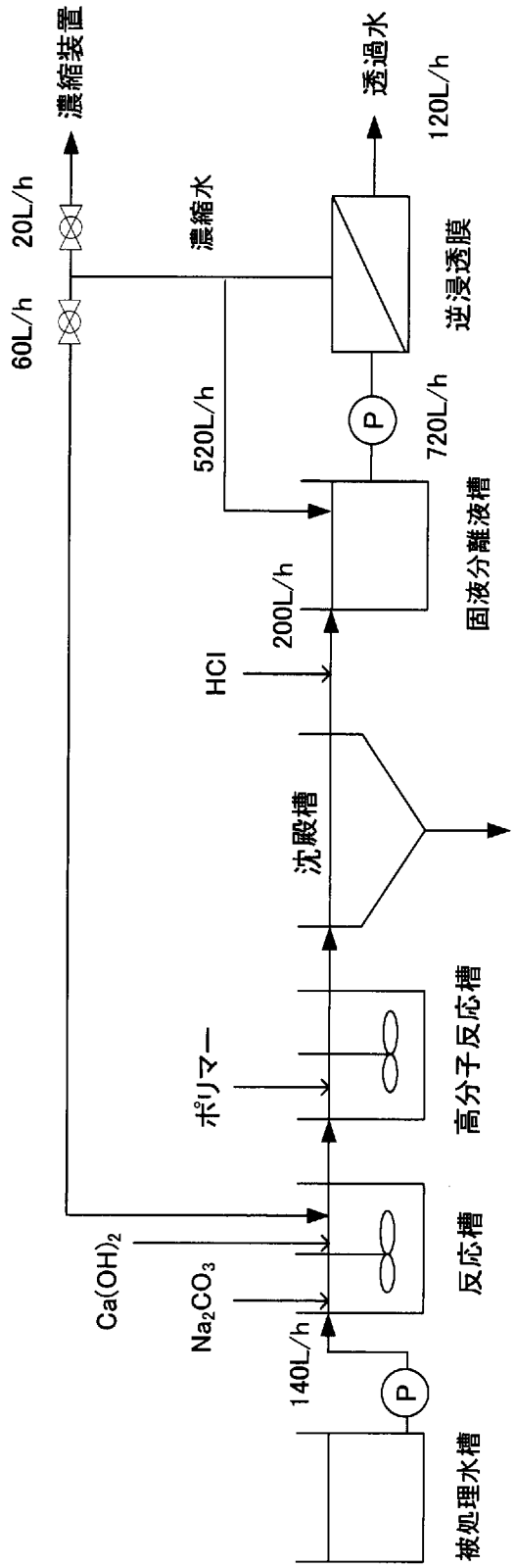
[請求項8] 請求項５～７のいずれか１項に記載の硬度成分含有水の処理方法であって、

前記濃縮水のイオン濃度を測定し、その測定値に応じて前記返送工程において返送する前記濃縮水の量を調節することを特徴とする、硬度成分含有水の処理方法。

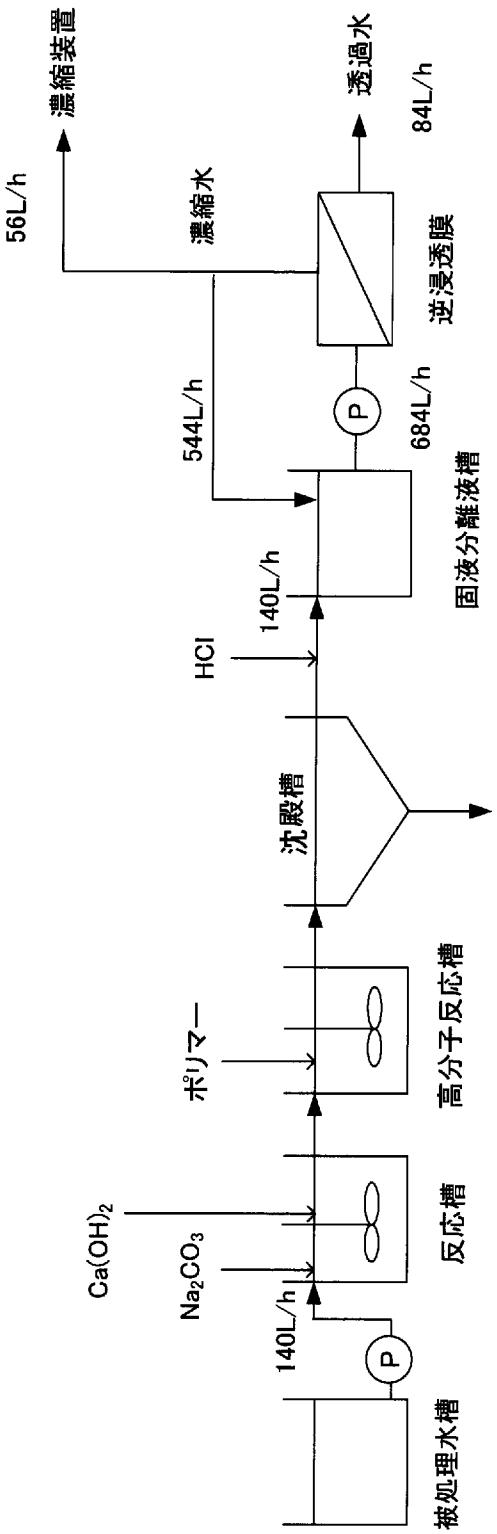
[図1]


濃縮装置
透過水
濃縮水
pH調整剤
高分子凝集剤
アルカリ剤
炭酸化合物
汚泥
1
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
54
56
58
P
P

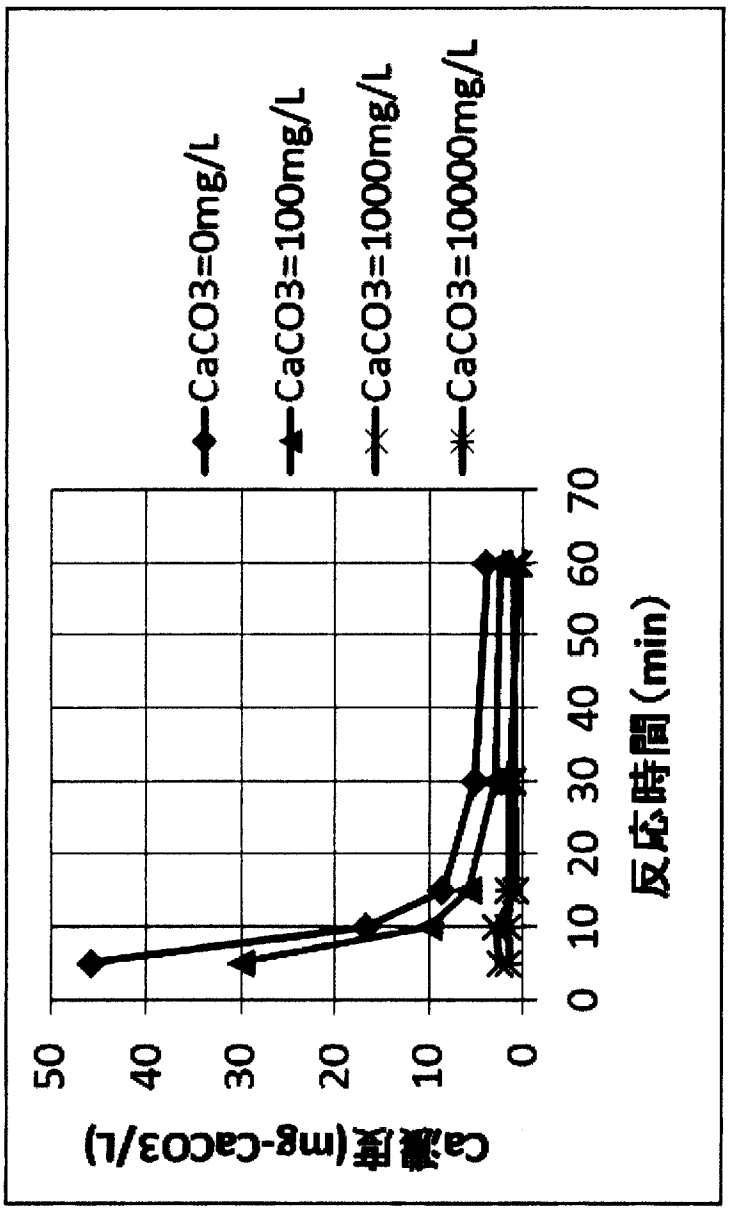
[図2]


濃縮装置
20L/h
60L/h
濃縮水
透過水
120L/h
逆浸透膜
520L/h
720L/h
P
固液分離液槽
200L/h
HCl
沈殿槽
ポリマー
高分子反応槽
Ca(OH)2
Na2CO3
140L/h
反応槽
P
被処理水槽

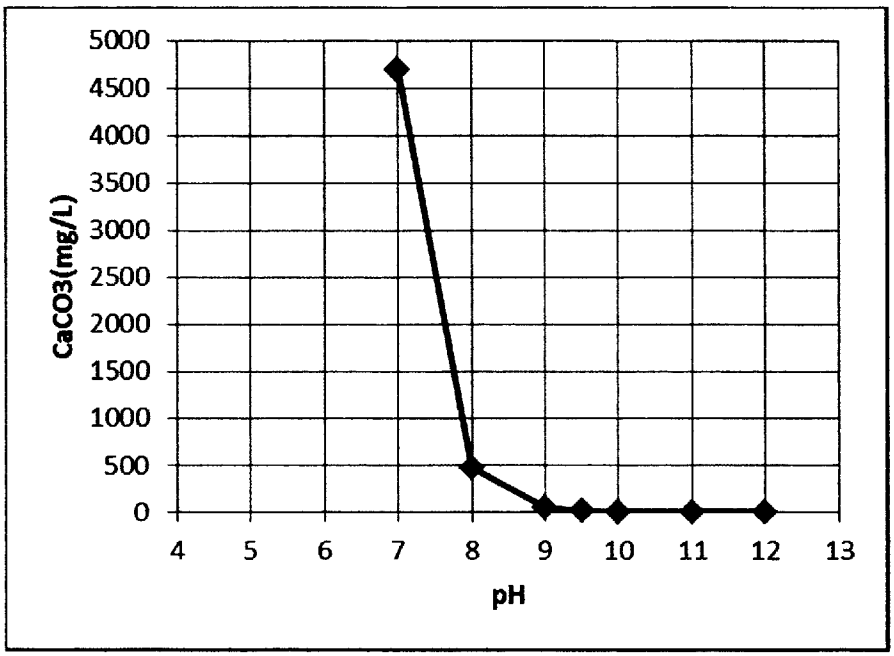
[図3]


濃縮装置
56L/h
濃縮水
透過水
84L/h
逆浸透膜
544L/h
684L/h
P
固液分離液槽
140L/h
HCl
沈殿槽
ポリマー
高分子反応槽
Ca(OH)2
Na2CO3
反応槽
140L/h
P
被処理水槽

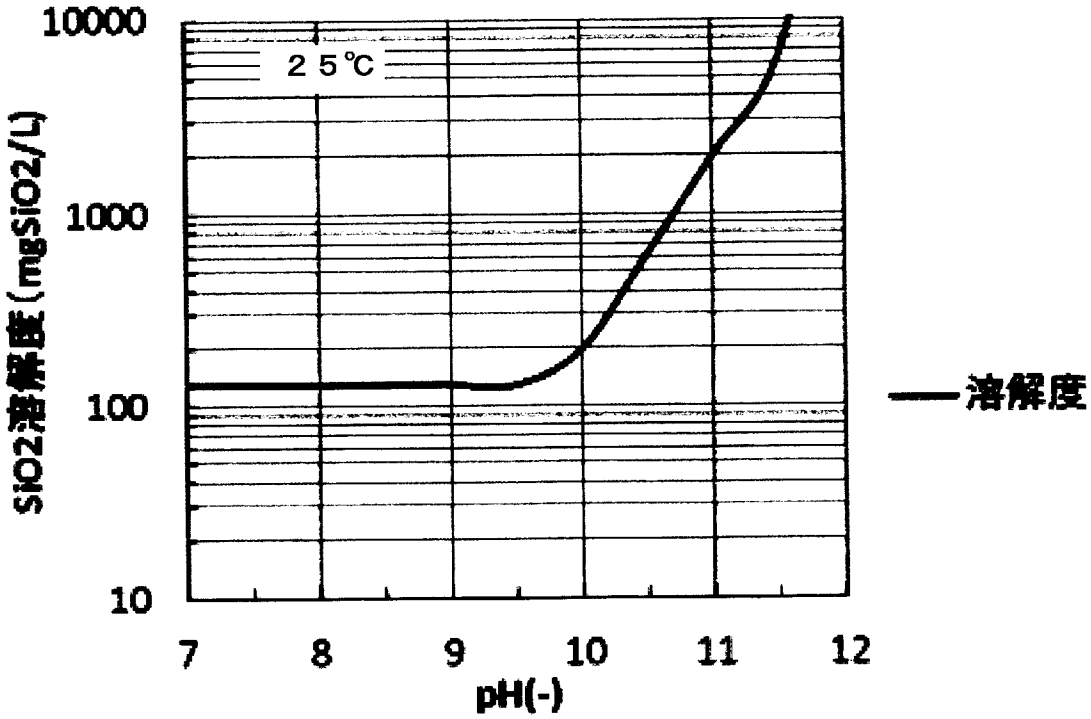
[図4]


CaCO3=0mg/L
CaCO3=100mg/L
CaCO3=1000mg/L
CaCO3=10000mg/L
Ca濃度(mg-caCO3/L)
0
10
20
30
40
50
0
10
20
30
40
50
60
70
反応時間(min)

[図5]


5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
CaCO3(mg/L)
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
pH

[図6]


10000
1000
100
10
SiO2溶解度（mgSiO2/L）
25℃
7
8
9
10
11
12
pH(-)
溶解度

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C02F1/58(2006.01)i, B01D21/00(2006.01)i, B01D21/01(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i, C02F1/60(2006.01)i, C02F9/02(2006.01)i, C02F9/04(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C02F1/58, B01D21/00, B01D21/01, B01D61/04, C02F1/44, C02F1/56, C02F1/60, C02F9/02, C02F9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 2015-112593 A (KURITA WATER IND LTD.) 22 June 2015, claims, paragraphs [0031]-[0070], fig. 1-4 (Family: none)	1-3, 5-7
Y	JP 3800449 B2 (EBARA CORPORATION) 26 July 2006, claims, paragraph [0011], examples (Family: none)	1-3, 5-7
Y	JP 2014-14738 A (SWING CORP.) 30 January 2014, claims, paragraphs [0038]-[0040], examples (Family: none)	1-3, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05.10.2018	16.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026213

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 5906892 B2 (KURITA WATER IND LTD.) 20 April 2016 (Family: none)	1-8
A	JP 2011-177640 A (KURITA WATER IND LTD.) 15 September 2011 (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２６２１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/58(2006.01)i, B01D21/00(2006.01)i, B01D21/01(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i, C02F1/60(2006.01)i, C02F9/02(2006.01)i, C02F9/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/58, B01D21/00, B01D21/01, B01D61/04, C02F1/44, C02F1/56, C02F1/60, C02F9/02, C02F9/04

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	JP 2015-112593 A（栗田工業株式会社）2015.06.22,　【特許請求の範囲】、【００３１】－【００７０】、第１－４図（ファミリーなし）	1-3, 5-7
Y	JP 3800449 B2（株式会社荏原製作所）2006.07.26,　【特許請求の範囲】、【００１１】、【実施例】（ファミリーなし）	1-3, 5-7
Y	JP 2014-14738 A（水ｉｎｇ株式会社）2014.01.30,　【特許請求の範囲】、【００３８】－【００４０】、【実施例】（ファミリーなし）	1-3, 5-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．１０．２０１８	１６．１０．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｑ　９０４０
中村　泰三
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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
A	JP 5906892 B2（栗田工業株式会社）2016.04.20,（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2011-177640 A（栗田工業株式会社）2011.09.15,（ファミリーなし）	1-8