

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4669624号
(P4669624)

(45) 発行日 平成23年4月13日 (2011. 4. 13)

(24) 登録日 平成23年1月21日 (2011. 1. 21)

(51) Int. Cl.

F 1

B 0 1 D 9/02 (2006. 01)**C 0 2 F 1/58 (2006. 01)****C 0 2 F 1/62 (2006. 01)**

B 0 1 D 9/02 6 0 1 A

B 0 1 D 9/02 6 0 2 A

B 0 1 D 9/02 6 0 3 C

B 0 1 D 9/02 6 0 5

B 0 1 D 9/02 6 0 6

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-100154 (P2001-100154)
 (22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)
 (65) 公開番号 特開2002-292201 (P2002-292201A)
 (43) 公開日 平成14年10月8日 (2002. 10. 8)
 審査請求日 平成19年10月12日 (2007. 10. 12)

(73) 特許権者 000004400
 オルガノ株式会社
 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (74) 代理人 100101742
 弁理士 麦島 隆
 (74) 代理人 100112586
 弁理士 橋本 幸治
 (72) 発明者 七海 匠
 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガ
 ノ株式会社内

審査官 増田 健司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 処理水の蒸発濃縮手段を備えた晶析反応装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部に種晶が充填され、原水中の晶析対象成分が低減された処理水を排出する晶析反応槽と、

前記原水を前記晶析反応槽に供給する原水供給手段と、

晶析用薬液を前記晶析反応槽に供給する晶析用薬液供給手段と、

前記晶析反応槽から排出される処理水の少なくとも一部を循環水として前記晶析反応槽に返送する処理水循環手段とを具備する晶析反応装置において、

前記晶析反応槽から排出される残りの処理水を加熱濃縮して濃縮液を生成し、同時に生じる水蒸気を系外に排出する蒸発濃縮装置と、

前記晶析反応槽から排出される残りの処理水を前記蒸発濃縮装置に供給する処理水供給ラインと、

前記蒸発濃縮装置から排出される濃縮液の少なくとも一部を前記晶析反応槽に返送する濃縮液返送ラインと、

前記蒸発濃縮装置から排出される濃縮液の残部を前記蒸発濃縮装置に循環させる濃縮液循環ラインとを具備する前記晶析反応装置。

【請求項 2】

前記蒸発濃縮装置で生じる濃縮液中の粒子を分級する粒子分級器をさらに具備し、前記粒子分級器が、粗粒部を前記濃縮液返送ラインを通じて前記晶析反応槽に返送し、微粒部を前記濃縮液循環ラインを通じて前記蒸発濃縮装置に循環するように、前記濃縮液返送ラ

インに接続されることを特徴とする請求項 1 記載の晶析反応装置。

【請求項 3】

前記晶析反応槽から排出される処理水または前記蒸発濃縮装置から排出される濃縮液を前記晶析反応装置の系外に排出する系外排出ラインをさらに具備し、前記系外排出ラインが前記処理水供給ラインおよび / または前記濃縮液循環ラインに接続されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の晶析反応装置。

【請求項 4】

前記系外排出ラインに介装された晶析対象成分を吸着除去する吸着手段と、該吸着手段の再生排水を原水供給手段に返送する再生排水返送ラインとを具備することを特徴とする請求項 3 記載の晶析反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原水中のフッ素、リンおよび重金属をはじめとする晶析対象成分を晶析除去する晶析反応装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

工場などからの排水の水質については厳しい制限がなされているが、その規制は年々厳しくなる傾向にある。電子産業（特に半導体関連）、発電所、アルミニウム工業などから排出される原水中には、フッ素、リンまたは重金属類という、近年厳しい排水基準が設けられている元素が含まれている場合が多い。このため、これらを排水から効率良く除去することが求められており、フッ素、リン、重金属等を除去する従来の技術としては、凝集沈殿法、晶析法等が知られている。

【0003】

フッ素の除去技術としては、フッ素を含む原水に、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）をはじめとするカルシウム化合物を添加し、式（I）に示されるように、難溶性のフッ化カルシウムを生じさせることを基本とする。



最も多く用いられているフッ化カルシウム沈殿法では、硫酸バン土、ポリ塩化アルミニウム、高分子凝集剤等を添加することにより、式（I）の反応により生成されたフッ化カルシウムをフロック化し、沈殿槽で固液分離をすることにより、原水からのフッ素除去を行っている。この沈殿法は、沈殿槽の設置面積が大きいこと、生成された沈殿汚泥の量が多いこと、汚泥の脱水性が良くないこと等が問題となっている。

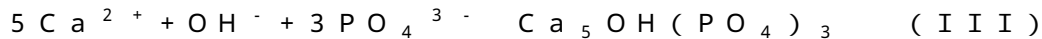
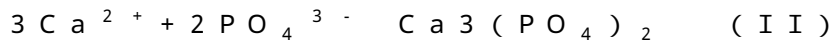
【0004】

フッ化カルシウムの生成を利用した他のフッ素除去技術としては、特願昭 59 - 63884 号（特開昭 60 - 206485 号）に示されるように、フッ素とカルシウムを含有する種晶を充填した反応槽にフッ素含有原水をカルシウム剤と共に導入して、種晶上にフッ化カルシウムを析出させる、いわゆるフッ化カルシウム晶析法がある。この晶析法においては、一般的に、反応槽の底部から原水を導入し、種晶を流動化させながら上向流で通水して処理を行い、必要に応じて反応槽からの流出水を循環している。この方法の長所としては装置設置面積を低減できること、汚泥発生量が少ないこと等が挙げられる。なお、反応槽内に充填される種晶としては、フッ素とカルシウムを含有する粒子が一般的であるが、必ずしもこれに限定されるものではなく、砂や活性炭などの微細粒子が用いられる場合もある。

【0005】

また、原水からのリンの除去方法としては、物理化学的な方法や生物学的な方法があるが、生物学的なリン除去法は下水処理での利用が主であり、上述のような産業排水の処理においては、カルシウム化合物やアルミニウム化合物を用いた物理化学的なリン除去法が採用されることが多い。

カルシウム化合物によるリン除去技術としては、リンを含む原水に、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、塩化カルシウム (CaCl_2) をはじめとするカルシウム化合物を添加し、式 (I I) および (I I I) に示されるように、難溶性のリン酸カルシウムおよびリン酸ヒドロキシアパタイト (以下、リン酸カルシウム等という) を生じさせることを基本とする。



最も多く用いられている凝集沈殿法では、硫酸バン土、ポリ塩化アルミニウム、高分子凝集剤等を添加することにより、式 (I I)、(I I I) の反応により生成されたリン酸カルシウム等をフロック化し、これを沈殿槽で固液分離することによって、原水からリンが除去される。この方法は沈殿槽の設置面積が大きいこと、生成された沈殿汚泥の量が多いこと、汚泥の脱水性が良くないこと等が問題となっている。

【0006】

リン酸カルシウムの生成を利用した他のリン除去技術としては、リンとカルシウムを含有する種晶、または砂や活性炭などの微細粒子を充填した反応槽に、リン含有原水をカルシウム剤と共に導入して、種晶上にリン酸カルシウムを析出させる、いわゆるリン酸カルシウム晶析法が提案されている。この方法の長所としては、装置設置面積を低減できること、汚泥発生量が少ないこと等が挙げられる。しかし、いわゆる下水処理の場合には、原水中のリンの濃度がそれほど高くない場合が多いことや、きわめて多量の原水の処理が要求される場合が多いことから、現時点ではあまり実用化されていない。

【0007】

さらに、銅、鉄、鉛などの重金属を原水から除去する技術としては、水酸化ナトリウムなどの添加により pH を上昇させ、金属水酸化物の不溶体を生じさせることにより、凝集沈殿あるいは晶析除去する技術が代表的なものとして知られている。

【0008】

上述の様に、フッ素、リンおよび/または重金属を含む原水からこれらを除去するために晶析処理を利用することができ、該晶析処理に使用される従来の晶析反応装置の概略図を図3に示す。図3の態様においては、晶析反応装置は、内部に種晶2が充填され、原水中の晶析対象成分を晶析反応により除去する晶析反応槽1と、原水を該晶析反応槽1に供給する原水供給手段と、晶析用薬液を該晶析反応槽1に供給する晶析用薬液供給手段と、該晶析反応槽1から排出される処理水の少なくとも一部を該晶析反応槽1に返送する処理水循環手段とを具備している。また、原水供給手段は、原水を貯留する原水タンク3、該原水タンク3と晶析反応槽1とを連結する原水供給ライン4を具備する。晶析用薬液供給手段は、晶析用薬液を貯留する晶析用薬液タンク6、該晶析用薬液タンク6と晶析反応槽1とを連結する晶析用薬液供給ライン7を具備する。晶析反応槽1で得られる処理水は該晶析反応槽1の上部から処理水排出ライン8を通して排出され、該処理水排出ライン8には砂ろ過装置9、軟化装置10、精密ろ過膜装置11および逆浸透膜装置12が順次介装されている。また、図3の態様においては、処理水循環手段として、砂ろ過装置9の後段で処理水排出ライン8から処理水循環ライン13が分岐し、該処理水循環ライン13は晶析反応槽1と接続されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

晶析処理によって、原水からフッ素等の晶析対象成分を除去する場合には、晶析反応槽内で、晶析用薬液中の晶析反応成分 (例えば、フッ化カルシウムの生成における「Ca」等) と、晶析対象成分との存在割合が、晶析対象成分の溶解度に対する過飽和条件の、液中に核が存在しなければ晶析反応を生じない準安定域に制御されることが要求される。この準安定域をはずれる場合、例えば、より過飽和度が大きい不安定域に達する場合には、晶析対象成分の反応物が種晶上に晶析するのではなく、微細な結晶を形成して処理水が白濁するという問題がある。また、晶析反応成分が少ない場合には、晶析が起こらず晶析対象成分を除去できない。この過飽和条件を適正な範囲に維持するためには、晶析反応槽に

おける原水および晶析用薬液の供給部分で、晶析対象成分および晶析反応成分の濃度が一定以下になるように制御されている。このため、原水中の晶析対象成分の濃度が上昇するような場合には、原水の晶析反応槽への流入量を減らすことにより対応している。

しかし、上述の晶析対象成分の反応物による微細結晶の形成は単に晶析対象成分と晶析反応成分の濃度に依存するものではなく、水温の変動、共存する他のイオンや界面活性剤の混入などにより溶解度が変化した場合にも起こるものである。このため、原水および晶析用薬液の供給制御だけでは、晶析処理中に微細結晶の形成を完全に防止するように系を制御するのは困難である。

【0010】

晶析処理においては、晶析対象成分と晶析反応成分の反応物である難溶性物質を析出させることにより晶析対象成分を除去する。しかし、該反応物は難溶性であるが、溶解度の範囲内で処理水中に溶解するので、処理水は常に一定量の晶析対象成分を含むこととなる。例えば、晶析対象成分としてフッ素、晶析反応成分としてカルシウムが使用され、フッ化カルシウムを析出させる場合には、フッ化カルシウムの溶解度以下（Fとして8mg/L以下）の処理水を得るのは困難である。フッ素においては、排水基準が8mg/Lであるため、該処理水をそのまま環境中に放流するのは難しく、晶析反応だけでなく別の方法を組み合わせて晶析対象成分を除去する方法が必要とされている。

また、晶析反応においては、晶析対象成分を除去するために、過剰量の晶析反応成分が添加され、多量の晶析反応成分が処理水中に残存することとなる。例えば、上記フッ化カルシウムの場合においては、フッ化カルシウムを生成させるために添加されたカルシウムが処理水中に数百mg/L程度も残存する場合がある。このため、晶析反応により得られた処理水から、逆浸透膜装置、イオン交換装置等で含有されるイオンを除去する場合には、上記カルシウムによるスケーリングを防止するために軟化装置を用い、さらに微細結晶を除去するために精密ろ過膜装置等の除濁装置が必要となる。このように、従来の晶析反応装置においては、晶析処理後に種々の装置を設ける必要が生じ、これに伴った装置の逆洗排水処理など、フローが複雑になるという問題がある。

【0011】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、フッ素、リンおよび/または重金属をはじめとする晶析対象成分を含む原水を晶析処理する晶析反応装置において、系内で生じた微細結晶を種晶として利用することにより、種晶の消費量を低減でき、晶析反応槽における過飽和度の維持が不完全であっても運転できる晶析反応装置を提供することを目的とする。また、本発明は、蒸発濃縮処理によって純度の高い水を回収できる晶析反応装置を提供することを目的とする。さらに、本発明は、従来のように砂ろ過装置、精密ろ過膜装置などの除濁装置、軟化装置などが不要な、簡易な晶析反応装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は請求項1として、内部に種晶が充填され、原水中の晶析対象成分が低減された処理水を排出する晶析反応槽と、

前記原水を前記晶析反応槽に供給する原水供給手段と、

晶析用薬液を前記晶析反応槽に供給する晶析用薬液供給手段と、

前記晶析反応槽から排出される処理水の少なくとも一部を循環水として前記晶析反応槽に返送する処理水循環手段とを具備する晶析反応装置において、

前記晶析反応槽から排出される残りの処理水を加熱濃縮して濃縮液を生成し、同時に生じる水蒸気を系外に排出する蒸発濃縮装置と、

前記晶析反応槽から排出される残りの処理水を前記蒸発濃縮装置に供給する処理水供給ラインと、

前記蒸発濃縮装置から排出される濃縮液の少なくとも一部を前記晶析反応槽に返送する濃縮液返送ラインと、

前記蒸発濃縮装置から排出される濃縮液の残部を前記蒸発濃縮装置に循環させる濃縮液

10

20

30

40

50

循環ラインとを具備する前記晶析反応装置を提供する。

本発明は請求項 2 として、前記蒸発濃縮装置で生じる濃縮液中の粒子を分級する粒子分級器をさらに具備し、前記粒子分級器が、粗粒部を前記濃縮液返送ラインを通じて前記晶析反応槽に返送し、微粒部を前記濃縮液循環ラインを通じて前記蒸発濃縮装置に循環するように、前記濃縮液返送ラインに接続されることを特徴とする請求項 1 記載の晶析反応装置を提供する。

本発明は請求項 3 として、前記晶析反応槽から排出される処理水または前記蒸発濃縮装置から排出される濃縮液を前記晶析反応装置の系外に排出する系外排出ラインをさらに具備し、前記系外排出ラインが前記処理水供給ラインおよび / または前記濃縮液循環ラインに接続されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の晶析反応装置を提供する。

10

本発明は請求項 4 として、前記系外排出ラインに介装された晶析対象成分を吸着除去する吸着手段と、該吸着手段の再生排水を原水供給手段に返送する再生排水返送ラインとを具備することを特徴とする請求項 3 記載の晶析反応装置を提供する。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

図 1 に本発明の晶析反応装置の一態様を示し、以下、詳述する。本発明の晶析反応装置は、内部に種晶 2 が充填され、原水中の晶析対象成分が低減された処理水を排出する晶析反応槽 1 と、該原水を晶析反応槽 1 に供給する原水供給手段と、晶析用薬液を晶析反応槽 1 に供給する晶析用薬液供給手段と、該晶析反応槽から排出される処理水の少なくとも一部を晶析反応槽 1 に返送する処理水循環手段とを具備する晶析反応装置において、晶析反

20

応槽 1 から排出される残りの処理水を加熱濃縮し、生じる水蒸気を系外に排出し、生じる濃縮液の少なくとも一部を晶析反応槽 1 に返送する蒸発濃縮手段をさらに具備することを特徴とする。

蒸発濃縮手段は本発明の目的を達成するものであれば任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。好ましくは、蒸発濃縮手段は、処理水供給ライン 14 から供給される処理水を加熱濃縮して濃縮液を生成し、同時に生じる水蒸気を系外に排出する蒸発濃縮装置 15 と、該蒸発濃縮装置 15 から排出される濃縮液の少なくとも一部を晶析反応槽 1 に返送する濃縮液返送ライン 16 と、該濃縮液の残部を蒸発濃縮装置 15 に循環させる濃縮液循環ライン 17 とを具備する態様であり、この態様は図 1 に示される。

【 0 0 1 4 】

30

蒸発濃縮装置 15 は、処理水を加熱することにより濃縮し、濃縮液を製造できるものであれば任意の装置を使用できる。例えば、図 1 に例示されるような伝熱管が水平に配置され、上方から液を噴霧することにより濃縮を行う態様であっても良いし、伝熱管が鉛直に配置される態様も可能であり、特に限定されるものではない。図 1 の蒸発濃縮装置 15 においては、処理水供給ライン 14 から蒸発濃縮装置 15 の底部に処理水が供給される。蒸発濃縮装置 15 で製造された濃縮液は濃縮液返送ライン 16 を通って該蒸発濃縮装置 15 から排出される。排出された濃縮液の少なくとも一部はそのまま濃縮液返送ライン 16 を通って晶析反応槽 1 に返送される。また、蒸発濃縮装置 15 から排出される濃縮液の残部は、濃縮液返送ライン 16 から分岐した、濃縮液循環ライン 17 を通って蒸発濃縮装置 15 に循環される。図 1 の態様においては、蒸発濃縮装置 15 の底部から濃縮液が排出され、上部から該濃縮液が返送されているが、この態様に特に限定されるものではなく、任意の態様が可能である。

40

【 0 0 1 5 】

本発明においては、処理水を蒸発濃縮装置 15 で濃縮することにより、処理水を過飽和状態にすることができ、該過飽和状態の濃縮液を晶析反応槽 1 に返送することにより晶析反応槽 1 内での晶析を有利に進めることができる。また、蒸発濃縮装置 15 においては濃縮を行うことにより微細結晶が生じ、該微細結晶を含む濃縮液を濃縮液循環ライン 17 を用いて循環させることにより、種晶 2 として使用可能な大きさにまで微細結晶を成長させることが可能となる。種晶 2 として使用可能な結晶は、濃縮液返送ライン 16 から晶析反応槽 1 に返送されて、種晶 2 として機能する。これにより、種晶 2 の補給量を減らすこと

50

ができ経済的である。なお、種晶 2 として晶析反応槽 1 に維持されないような大きさの微細結晶は、晶析反応槽 1 から排出され蒸発濃縮装置 1 5 に戻される。

また、晶析反応槽 1 から排出される処理水が微細結晶を有する場合には、通常の晶析反応装置であれば、この微細結晶が装置の運転に悪影響を及ぼすこととなる。しかし、本発明の晶析反応装置においては、処理水中の微細結晶は蒸発濃縮装置 1 5 で濃縮され、微細結晶が成長し種晶 2 として使用される。つまり、本発明の晶析反応装置においては、処理水中に微細結晶が形成されても運転できるので、従来の晶析反応装置で要求されていた厳格な制御が不要になるという利点がある。

【0016】

本発明の晶析反応装置においては、蒸発濃縮装置 1 5 において、処理水を加熱することにより水蒸気が得られ、この水蒸気を凝縮することにより高純度の凝縮水を得ることができる。この凝縮水の導電率は濃縮液の 1 / 1 万程度 (1 0 μ S / c m 以下) であり、純水装置の原水として再利用することができるという利点がある。

【0017】

本発明の晶析反応装置は、図 2 の態様のように、濃縮液中に含まれる微細結晶を、大粒子を多く含む群である粗粒部と小粒子を多く含む群である微粒部の 2 つに分級することができる粒子分級器 1 8 を具備することができる。本発明において使用可能な粒子分級器 1 8 としては、流水中での沈降速度の差を利用して粗粒部と微粒部に分ける沈降分級器、粒子の沈降方向と逆向きに二次的な水流を加えて分級を行う水力分級器、粗粒の排出、洗浄に機械的な機構を用いる機械的分級器、遠心力場での沈降速度の差を利用するサイクロンセパレーターをはじめとする遠心分級器等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、分離能に優れるという観点から、粒子分級器 1 8 は遠心分級器であり、より好ましくはサイクロンセパレーターである。

【0018】

粒子分級器 1 8 は、蒸発濃縮装置 1 5 から排出された濃縮液中に含まれる粒子を分級処理できるように、濃縮液返送ライン 1 6 に介装される。濃縮液に含まれる粒子を種晶 2 として利用する場合にはある程度の大きさを有することが好ましいので、粒子分級器 1 8 によって分級された粗粒部が濃縮液返送ライン 1 6 を通じて晶析反応槽 1 に返送され、微粒部は濃縮液循環ライン 1 7 を通じて蒸発濃縮装置 1 5 に戻され、さらに粒子の成長が行われる。このように、粒子分級器 1 8 を用いると、適切な大きさの粒子だけを種晶 2 として利用することが可能となる。

【0019】

本発明の晶析反応装置は、晶析反応槽 1 から排出される処理水または蒸発濃縮装置 1 5 から排出される濃縮液を該晶析反応装置の系外に排出する系外排出ライン 1 9 を具備することができる。本発明の晶析反応装置の運転を継続すると、晶析対象成分は晶析反応成分と反応して種晶 2 の上に析出するが、原水中に含まれる晶析対象成分以外の成分で、晶析反応成分と反応せず析出しない塩などが系内で濃縮される。このため、系内に循環するこれらの成分の排出が必要となる。本発明の晶析反応装置においては、微細結晶は種晶 2 として再利用されるので、微細結晶をなるべく系外に排出しないのが好ましい。この観点から、該系外排出ライン 1 9 は処理水供給ライン 1 4 および / または濃縮液循環ライン 1 7 に接続されるのが好ましく、より好ましくは、図 2 の態様のように処理水供給ライン 1 4 に接続されるものである。

【0020】

系外排出ライン 1 9 には、晶析対象成分を吸着除去する吸着手段 2 0 が介装されるのが好ましい。系外排出ライン 1 9 から排出される処理水または濃縮液には、晶析対象成分が含まれているので、吸着手段 2 0 を介装することにより、該晶析対象成分が除去された処理水または濃縮水が系外に排出されることとなる。吸着手段 2 0 は、吸着すべき晶析対象成分に応じて適宜選択され、例えば、フッ素の場合には、フッ素吸着剤が使用される。

系外排出ライン 1 9 には、該吸着手段 2 0 の再生排水を原水供給手段に返送する再生排水返送ライン 2 1 を設けることがより好ましい。吸着手段 2 0 を用いて晶析対象成分の吸

10

20

30

40

50

着処理を行う場合には、吸着手段 20 の吸着能を回復させるために、定期的に再生処理を行うことが必要である。この再生処理においては晶析対象成分を高濃度で含む再生排水が排出されるので、該再生排水を再生排水返送ライン 21 によって原水タンク 3 などの原水供給手段に返送し、再度晶析処理を行うことにより、系外への晶析対象成分の排出が抑制できる。

【0021】

本発明における晶析反応槽 1 は、内部に種晶 2 が充填されており、該種晶 2 の表面上に、原水に含まれる晶析対象成分と、該晶析用薬液に含まれる晶析反応成分との反応物が析出することにより、原水中の晶析対象成分を低減させ、晶析対象成分の濃度が低下した処理水を排出するものである。晶析反応槽 1 は前記機能を有するものであれば、長さ、内径、形状などについては、任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。

10

【0022】

晶析反応槽 1 に充填される種晶 2 の充填量も、晶析対象成分を晶析反応により除去できるのであれば特に限定されるものではなく、晶析対象成分の濃度、種類、使用される晶析用薬液の種類、濃度、また、晶析反応装置の運転条件等に応じて適宜設定される。本発明の晶析反応装置においては、晶析反応槽 1 内に上向流を形成し、該上向流によって種晶 2 が流動するような流動床の晶析反応槽 1 が好ましいので、種晶 2 は流動可能な量で晶析反応槽 1 に充填されるのが好ましい。

種晶 2 は、本発明の目的に反しない限りは、任意の材質が可能であり、例えば、ろ過砂、活性炭、金属酸化物の 1 以上からなる粒子、または、晶析対象成分と晶析反応成分が反応して生じる化合物からなる粒子等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。種晶 2 の上で晶析反応が起こりやすいという観点、また、種晶 2 の上に晶析対象成分と晶析反応成分の反応物が析出して成長した粒子から、より純粋な反応物を回収できるという観点から、晶析反応により生じる化合物と同じ化合物、例えば、原水中の晶析対象成分がフッ素であり、晶析用薬液がカルシウム化合物を含む薬液の場合には、フッ化カルシウム（蛍石）が種晶 2 として使用されるのが好ましい。

20

【0023】

また、晶析反応槽 1 内に上向流が形成される場合に、この上向流の流速が大きくなると、種晶 2 が晶析反応槽 1 の外に流出してしまうことがある。よって、晶析反応槽 1 内の上向流の流速を上げることができるという観点から、種晶 2 は比重が大きい粒子が好ましい。さらに、本発明の晶析反応装置において処理される原水はフッ酸をはじめとする、腐食性、酸性物質を含む場合が多いので、種晶 2 は金属などの様に、酸によって溶解される材質は好ましくない。腐食性でないとの観点からは、種晶 2 はケイ素、チタン、アルミニウム、マグネシウム、鉄、ジルコニウムなどをはじめとする金属元素の酸化物からなる粒子が好ましい。比重も考慮すると、ジルコンサンド、ガーネットサンド、サクランダム（商品名、日本カーリット株式会社製）がより好ましい。

30

種晶 2 の形状、粒径は、晶析反応槽 1 内での流速、晶析対象成分の濃度等に応じて適宜設定され、本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。

【0024】

本発明の原水供給手段は、原水を晶析反応槽 1 に供給できるものであれば任意の態様が可能である。図 1 の態様においては、原水供給手段は、原水を貯留する原水タンク 3、該原水タンク 3 と晶析反応槽 1 とを連結する原水供給ライン 4 を具備している。原水を一旦貯留し、晶析対象成分を一定濃度にできるので、原水供給手段は、図 1 のように原水タンク 3 を有する態様が好ましい。

40

晶析用薬液供給手段は、晶析用薬液を晶析反応槽 1 に供給できるものであれば任意の態様が可能である。図 1 の態様においては、晶析用薬液供給手段は、晶析用薬液を貯留する晶析用薬液タンク 6、該晶析用薬液タンク 6 と晶析反応槽 1 とを連結する晶析用薬液供給ライン 7 を具備する。

【0025】

原水供給ライン 4 および晶析用薬液供給ライン 7 は晶析反応槽 1 の任意の部分に接続す

50

ることができる。本発明の晶析反応装置においては、晶析反応槽 1 内に上向流を形成して晶析処理を行う場合には、効率的に反応を行うという観点から、原水供給ライン 4 および晶析用薬液供給ライン 7 は晶析反応槽 1 の底部に接続されるのが好ましい。また、図 1 の態様においては、原水タンク 3、原水供給ライン 4、晶析用薬液タンク 6、および晶析用薬液供給ライン 7 はそれぞれ 1 つであるが、これに限定されるものではなく、本発明の晶析反応装置においてはこれらが複数設けられても良い。

【 0 0 2 6 】

晶析反応槽 1 は、晶析反応により生じた晶析対象成分が低減された処理水を該晶析反応槽 1 の外部に排出する。処理水は、晶析反応槽 1 における液体の流れに従って任意の部分から排出される。晶析反応槽 1 内で上向流が形成される場合には、晶析反応槽 1 の上部から処理水が排出される。図 1 の態様では、該晶析反応槽 1 の上部から排出される処理水は、処理水供給ライン 1 4 を通って蒸発濃縮装置 1 5 に供給される。

本発明の晶析反応装置は、晶析反応槽 1 から排出される処理水の少なくとも一部を該晶析反応槽 1 に返送する処理水循環手段を有する。処理水循環手段としては、処理水の少なくとも一部を晶析反応槽 1 に返送できるものであれば任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。図 1 の態様においては、処理水循環手段として、処理水循環ライン 1 3 が設けられている。処理水循環手段は、処理水を晶析反応槽 1 に循環させることにより、晶析反応槽 1 内に供給された原水を希釈すると共に、晶析用薬液と原水を混合し、さらに、晶析反応槽 1 内で所定の流れ、特に上向流を形成させるものである。よって、晶析反応槽 1 内で上向流が形成される場合には、図 1 のように、処理水循環ライン 1 1 は晶析反応槽 1 の底部に接続されるような態様が好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の晶析反応装置で処理される原水は、晶析処理により除去される晶析対象成分を含むものであれば、如何なる由来の原水であっても良く、例えば、半導体関連産業をはじめとする電子産業、発電所、アルミニウム工業などから排出される原水が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明における原水中の晶析対象成分としては、晶析反応により晶析し、原水中から除去可能であれば任意の元素が挙げられ、特に限定されるものではない。また、晶析対象成分となる元素の種類は 1 種類であっても良いし、2 種類以上であっても良い。特に、原水中における存在が問題となるという観点から、本発明の晶析対象成分としては、フッ素、リンおよび重金属元素、並びにこれらの混合物が挙げられる。また、重金属元素としては、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Hg、Sn、Pb、Te が挙げられるが、これに限定されるものではない。

晶析対象成分となる元素は、晶析反応により晶析するものであれば、任意の状態で原水中に存在することが可能である。原水中に溶解しているという観点から、晶析対象成分はイオン化した状態であるのが好ましい。晶析対象成分がイオン化した状態としては、例えば、 F^- 、 Cu^{2+} 等をはじめとする原子がイオン化したもの、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸、亜リン酸等をはじめとする晶析対象成分を含む化合物がイオン化したもの、また、重金属等の錯イオンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 8 】

晶析用薬液としては、晶析対象成分と反応して難溶性化合物を形成することにより、原水から晶析対象成分を除去できる晶析反応成分を含むものであれば、任意の化合物を含む薬液を使用することができ、除去されるべき晶析対象成分に応じて適宜設定される。なお、晶析反応成分とは、上述のように晶析対象成分と反応して難溶性化合物を形成するものであり、例えば、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム等の元素またはイオンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、晶析用薬液に含まれる、晶析反応成分は 1 種類であっても良いし、複数種類であっても良い。また、薬液を構成する液体媒体としては、本発明の目的に反しない限りは任意の物質が可能であり、好ましくは水である。

例えば、晶析対象成分がフッ素の場合には、晶析用薬液としては、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウムをはじめとするカルシウム化合物、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウムをはじめとするマグネシウム化合物、水酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウムをはじめとするストロンチウム化合物を含む薬液、またはこれらの混合物を含む薬液が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、フッ素と反応して形成されるフッ化物の溶解度が低いという観点から、晶析用薬液としては、マグネシウム化合物および/またはカルシウム化合物を含む薬液が好ましく、より好ましくは、カルシウム化合物を含む薬液である。

【0029】

晶析対象成分がリン元素であり、原水中にリン酸等のリン化合物として存在している場合には、晶析用薬液としては、水酸化カルシウム、塩化カルシウムをはじめとするカルシウム化合物、塩化バリウムをはじめとするバリウム化合物、塩化マグネシウムをはじめとするマグネシウム化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。リン酸等の形態のリンと反応して形成される化合物の溶解度が低いという観点から、晶析用薬液としては、カルシウム化合物および/またはバリウム化合物を含む薬液が好ましい。

晶析対象成分が上述の重金属である場合には、晶析用薬液としては、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムをはじめとする、水に溶解された場合にアルカリ性を示すアルカリ化合物が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0030】

晶析対象成分が原水中に複数種類存在し、この中の全部もしくは2以上の成分の晶析除去が望まれる場合には、除去が望まれる晶析対象成分のいずれに対しても難溶性塩を形成する晶析反応成分を含む晶析用薬液が適宜選択される。例えば、晶析対象成分としてフッ素とリン酸を含む場合には、晶析用薬液としては、フッ素およびリン酸のいずれにも適した晶析反応成分であるカルシウムを含む晶析用薬液が使用されても良いし、また、それぞれに適した複数の晶析反応成分を含む晶析用薬液でも良い。また、晶析用薬液中の晶析反応成分の濃度は、晶析反応槽の処理能力、循環される処理水量、晶析対象成分の種類および濃度等に応じて適宜設定される。

【0031】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明の晶析反応装置は、フッ素、リンおよび/または重金属をはじめとする晶析対象成分を含む原水を晶析処理する晶析反応装置において、晶析反応槽から排出される残りの処理水を加熱濃縮して濃縮液を生成し、同時に生じる水蒸気を系外に排出する蒸発濃縮装置と、晶析反応槽から排出される残りの処理水を蒸発濃縮装置に供給する処理水供給ラインと、蒸発濃縮装置から排出される濃縮液の少なくとも一部を晶析反応槽に返送する濃縮液返送ラインと、蒸発濃縮装置から排出される濃縮液の残部を蒸発濃縮装置に循環させる濃縮液循環ラインとを具備することにより、処理水を過飽和状態にして晶析反応槽で利用することができ、晶析反応槽内での晶析を有利に進めることが可能となる。また、処理水を濃縮することにより、微細結晶を成長させ種晶として晶析反応槽で利用できるので、種晶の補給量を減らすことができ経済的である。また、晶析反応槽から排出される処理液中に微細結晶が存在しても該微細結晶による弊害が少ないので、晶析反応槽における過飽和度の維持が不完全であっても運転することが可能となる。また、蒸発濃縮装置から排出される水蒸気を凝縮し、純度の高い凝縮水として有効利用できる。また、本発明の晶析反応装置は、従来のように砂ろ過装置、精密ろ過膜装置などの除濁装置、軟化装置などが不要な、簡易な晶析反応装置である。

さらに、本発明の晶析反応装置は、粒子分級器を具備することにより、適切な大きさの粒子だけを選別して種晶として利用し、小さな粒子は蒸発濃縮装置で成長させた後に種晶として使用するという、種晶の効率的な供給が可能となる。

さらに、系外排出ラインに晶析対象成分の吸着手段を設けることにより、晶析対象成分以外の塩を系外に排出し、本装置の運転を容易にすると共に、系外への晶析対象成分の排

10

20

30

40

50

出も抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の晶析反応装置の一態様を示す概略図である。

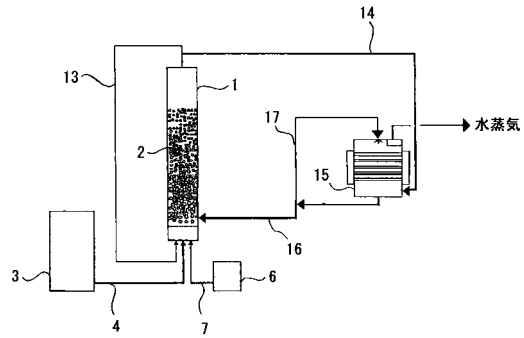
【図 2】図 2 は、本発明の晶析反応装置の一態様を示す概略図である。

【図 3】図 3 は、従来の晶析反応装置を示す概略図である。

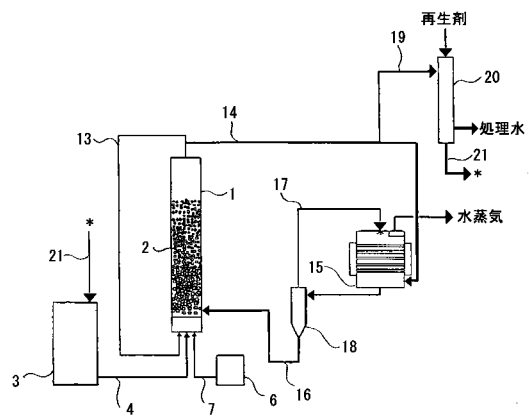
【符号の説明】

1	晶析反応槽	
2	種晶	
3	原水タンク	
4	原水供給ライン	10
6	晶析用薬液タンク	
7	晶析用薬液供給ライン	
8	処理水排出ライン	
9	砂ろ過装置	
10	軟化装置	
11	精密ろ過膜装置	
12	逆浸透膜装置	
13	処理水循環ライン	
14	処理水供給ライン	
15	蒸発濃縮装置	20
16	濃縮液返送ライン	
17	濃縮液循環ライン	
18	粒子分級器	
19	系外排出ライン	
20	吸着手段	
21	再生排水返送ライン	

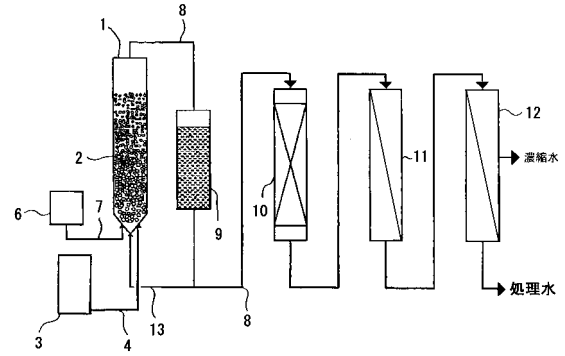
【図 1】



【図 2】



【図 3】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	B 0 1 D	9/02	6 0 8 A
	B 0 1 D	9/02	6 1 0 Z
	C 0 2 F	1/58	S
	C 0 2 F	1/58	M
	C 0 2 F	1/62	

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01D	9/02
C02F	1/58
C02F	1/62