

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4073072号
(P4073072)

(45) 発行日 平成20年4月9日 (2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日 (2008.2.1)

(51) Int.Cl.

F 1

CO2F 9/00 (2006.01)
BO1D 21/00 (2006.01)
CO2F 1/44 (2006.01)
CO2F 1/50 (2006.01)
CO2F 1/52 (2006.01)

CO2F 9/00 504E
 CO2F 9/00 504B
 CO2F 9/00 504D
 CO2F 9/00 502D
 CO2F 9/00 502E

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-26371
 (22) 出願日 平成10年1月26日 (1998.1.26)
 (65) 公開番号 特開平11-207394
 (43) 公開日 平成11年8月3日 (1999.8.3)
 審査請求日 平成16年8月27日 (2004.8.27)

(73) 特許権者 390005407
 AGCエンジニアリング株式会社
 千葉県千葉市美浜区中瀬二丁目6番地
 (74) 代理人 100085947
 弁理士 小池 信夫
 (72) 発明者 中村 豊
 千葉県市原市八幡海岸通り38番地 旭硝
 子エンジニアリング株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 康夫
 千葉県市原市八幡海岸通り38番地 旭硝
 子エンジニアリング株式会社内

審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜法による原水の脱塩方法および脱塩設備

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理原水を前処理し膜法脱塩装置に供給して脱塩する原水の脱塩方法において、前記前処理が、(1) 原水中にオゾンガスを平均気泡径300μm以下の微細気泡として混合・分散せしめて気液混合流とする混合工程と、(2) これを反応槽下部に導入し、該反応槽内を、前記微細分散気泡と原水とを並流で上昇させながら接触反応させて、不溶性凝集物を生成させる反応工程と、(3) 生成した凝集物を濾過する濾過工程とからなることを特徴とする原水の脱塩方法。

【請求項2】

原水中へのオゾンガスの混合・分散が、エジェクター型のミキサーを使用して行われる請求項1記載の脱塩方法。

【請求項3】

被処理原水が海水またはかん水である請求項1または2記載の脱塩方法。

【請求項4】

反応槽における被処理原水の滞留時間が5分以上である請求項1～3の何れかに記載の脱塩方法。

【請求項5】

前処理後の原水中の溶解酸素濃度が10～50mg/l(15℃)である請求項1～4の何れかに記載の脱塩方法。

【請求項6】

10

20

膜法脱塩装置に供給される前処理後の原水の汚濁指標値 $FI_{(15)}$ が 3 以下である請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の脱塩方法。

【請求項 7】

被処理原水を前処理する前処理装置と、前処理した原水を脱塩する膜法脱塩装置とからなる原水の脱塩設備において、前記前処理装置が、(1) 原水中にオゾンガスを平均気泡径 $300\mu m$ 以下の微細気泡として混合・分散せしめて気液混合流とする混合装置と、(2) 前記微細分散気泡と原水とを、並流で上昇させながら接触反応させて不溶性凝集物を生成させる反応槽と、(3) 生成した凝集物を濾過する濾過装置とからなることを特徴とする原水の脱塩設備。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、逆浸透膜法等の膜法脱塩装置により、たとえば海水やかん水等の原水を脱塩して工業用または家庭用の淡水を製造する脱塩方法に関し、より詳しくは、原水をオゾンで前処理して膜処理する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

逆浸透膜法や電気透析法は、海水やかん水の脱塩・淡水化による工業用・農業用・家庭用の造水、半導体工業・医薬品工業用の純水の製造、都市排水処理等の幅広い分野で利用されている。なかでも、逆浸透膜法や電気透析法等の膜モジュールによる海水の淡水化は蒸発のような相変化がないため省エネルギー的にも有利であり、広く普及しはじめている。

20

【0003】

海水等の原水には、バクテリア等の微生物、カルシウム、シリカ、鉄、マンガン等の無機物、溶解性有機物、スライム、懸濁物質、コロイド物質等の、種々のファウリング物質(汚濁物質)が含まれているので、膜モジュールに原水を供給する前に、塩素ガス、次亜塩素酸塩等の塩素を加えて殺菌や溶解性有機物の酸化分解を行い、また、硫酸バンド、塩化第二鉄、高分子凝集剤等の凝集剤を添加し、懸濁物質、コロイド物質を凝集させて濾過処理することにより、膜モジュールの膜面に、微生物自体やその分泌物、懸濁物質またはスケーリングによる目詰まりや閉塞が起こらないようにしている。実際的には、例えば逆浸透膜法脱塩装置に供給される前処理原水としては、汚濁指標値 $FI_{(15)}$ (ファウリング・インデックス 15 分値) が 4 以下、好ましくは 3 以下の水質を確保して膜装置に供給することが要求される。かかる処理を被処理原水の前処理と称している。

30

【0004】

しかしながら、塩素による前処理を行った場合は、原水中の有機物との反応により発ガン性の疑いの強いトリハロメタン等の有機塩素化合物が生成すると云う大きな問題がある。トリハロメタン等は膜モジュールでは完全に除去できず、一部は膜を透過し、生産された淡水を汚染する。さらにまた、塩素が残留すると、その強力な酸化力により膜を劣化させるおそれがあり、これを避けるため、還元剤を添加して脱塩素することが要請されるが、こんどは微生物が再繁殖して再び膜を汚染する問題を惹起する。

【0005】

40

一方、原水中の懸濁物質やコロイド物質は、粒径が微細なため通常の砂濾過器等では分離が困難であり、凝集剤を添加することが行われているが、凝集剤を使用した場合は、添加した凝集剤はすべて系外に排出されるため、廃棄物が増加し、その処理設備コストが増大すると云う問題もある。

【0006】

かかる状況に鑑みて、従来、逆浸透膜法等の膜法脱塩処理において、塩素の代わりに、オゾンガスを使用して原水を前処理する試みが幾つかなされている。

【0007】

例えば、特開平 8-133177 号には、海水をミキサーに連続的に流しながらオゾン発生機からのオゾンを供給してミキサー中で接触反応させ、ミキサーに直結されている精密

50

濾過装置および活性炭濾過装置で処理する前処理方法が記載されている。

【0008】

また、特開平4-90885号には、気泡塔型反応槽を使用し、上部から原水を、下部の散気管にはオゾン进行供給して、下降する原水と上昇するオゾン気泡を向流で接触反応させる方法が開示されている。

【0009】

さらに、特開平8-71556号には、海水の取水ラインにオゾンの一部を供給して一旦濾過し、濾液の供給ラインに残りのオゾン进行供給し、これを反応槽で反応させる方法が記載されている。

【0010】

しかしながら、本発明者らが詳細に検討したところによると、これら提案されているオゾン进行使用する方法では、実際には、原水中の微生物の殺菌や溶解性有機物の酸化分解を十分に行うことは困難であり、到底、初期の目論見どおり、塩素进行使用する従来技術と同等の効果を奏することは出来ないことを見出した。

【0011】

本発明者らがさらに検討して到達した知見によれば、オゾンによる処理を実効あらしめるためには、基本的に、(1) 原水にオゾン进行気泡として混合分散する混合工程と、(2) オゾン気泡と原水を反応させる反応工程とに明確に分離して構成することが必須であり、しかも、前者(1)は特定の気泡径のオゾン気泡とすること、後者(2)はオゾン気泡と原水を相対的に特定の流動状態で接触して反応させることが、重要なのである。

【0012】

本発明はかかる知見に基づいてなされるに到ったものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

以上のごとく本発明の目的は、塩素や凝集剤などの薬剂を添加することなく、所謂無薬注法により、原水中のファウリング物質(汚濁物質)を、従来技術(薬注法)と同等以上に除去しうる、膜法における原水の前処理方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、被処理原水を前処理し膜法脱塩装置に供給して脱塩する原水の脱塩方法において、前記前処理が、(1) 原水中にオゾンガスを平均気泡径300 μm以下の微細気泡として混合・分散せしめて気液混合流とする混合工程と、(2) これを反応槽下部に導入し、該反応槽内を、前記微細分散気泡と原水とを並流で上昇させながら接触反応させて、不溶性凝集物を生成させる反応工程と、(3) 生成した凝集物を濾過する濾過工程とからなることを特徴とする原水の脱塩方法、が提供される。

【0015】

また、本発明に従えば、被処理原水を前処理する前処理装置と、前処理した原水を脱塩する膜法脱塩装置とからなる原水の脱塩設備において、前記前処理装置が、(1) 原水中にオゾンガスを平均気泡径300 μm以下の微細気泡として混合・分散せしめて気液混合流とする混合装置と、(2) 前記微細分散気泡と原水とを、並流で上昇させながら接触反応させて不溶性凝集物を生成させる反応槽と、(3) 生成した凝集物を濾過する濾過装置とからなることを特徴とする原水の脱塩設備、が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【0017】

図1は本発明における被処理原水の前処理工程を実施する装置のフローシートの一例である。なお、以下の説明は、主として膜法脱塩装置が逆浸透膜法の膜装置である場合について述べるが、本発明で規定する前処理工程は、これに限定されず電気透析法の膜法脱塩装置についても、さらに、限外濾過膜法等の膜の汚染(ファウリング)が問題となる一般の

10

20

30

40

50

膜法脱塩装置についても適用される。

【0018】

海水等の被処理原水101は、砂または繊維材を充填した濾過器(前濾過器)103で懸濁物質や浮遊物質(SS)等を除去した後、原水貯留槽105に貯留され、さらに、送水ポンプ107により、適当な流量・圧力で、好ましくはエジェクター型のミキサー110に送られる。なお、本発明にいう被処理原水には、海水やかん水のほか、河川水、地下水、雨水等の、脱塩されるべき微量の塩を含有している淡水も含まれる。

【0019】

一方、オゾンガス(正確にはオゾン含有ガス)113は、オゾン発生機(オゾナイザー)115で発生し、好ましくはエジェクター型のミキサー110のような混合装置に注入され、ミキサー中で、被処理原水とオゾンが混合される。

10

【0020】

オゾン発生機は種々の形式のものを使用しうるが、通常、空気や、より好ましくは酸素ボンベあるいはPSA(Pressure Swing Adsorption)分離法による高濃度酸素を原料として無声放電させる形式のものが使用される。後者の場合は、オゾンは酸素との混合ガス(これをオゾン化酸素ガスまたは単にオゾンガスと称する。)として得られることになる。

【0021】

まず、混合工程について述べる。

【0022】

本発明においては、原水とオゾンガスとの混合は、好ましくはエジェクター型ミキサーにより行われる。エジェクター型ミキサーとしては、二種類の流体XとYを混合するのに適した管体からなる装置で、一つの流体(原水)Xを管体内に流動させて、該管体内に固設したノズルから該流体を噴射させたり、または、管体内に固設した捻りエレメントにより、該流動を旋回流に変えて、管体内に負圧部(低圧部)を生じせしめ、この負圧部による吸引力で、他の流体(オゾンガス)Yを急激に吸引・混合するものが使用可能である。この過程で、オゾンガスは微細気泡として原水中に混合・分散する。

20

【0023】

最も簡易なエジェクター型ミキサーは、管体内ノズルからの噴射で負圧を生じさせる形式のもので、平均気泡径 $300\mu\text{m}\phi$ 以下、好ましくは $100\mu\text{m}\phi$ 以下のオゾンガスの微細気泡が得られる。なお、エジェクター型ミキサーの下流にスタテックミキサー等の混合器を併設することにより、さらに微細気泡とすることが可能である。

30

【0024】

より好ましい形式のエジェクター型ミキサーは、例えば特公昭53-4945号や実公昭59-16106号に記載されている、管体内の上流部に固設した交差羽根エレメントにより原水の流動を旋回流に変え、管体の軸部分に円筒状の負圧部を発生せしめて該負圧によりオゾンガスを吸引混合する型のものである。気液混合流体は、引続き管体内の下流壁面に固設した突起部と、激しい衝突を繰り返すことにより、さらに微細化される。本発明者らの検討によれば、平均気泡径 $50\mu\text{m}\phi$ 以下、さらには平均 $0.5\sim 10\mu\text{m}\phi$ 程度の微細気泡とすることが好ましい。

【0025】

なお、このような旋回流型のエジェクター型ミキサーを使用する場合、例えばオゾン化酸素量 $4\text{Nl}/\text{min}$ に対しては、被処理原水流量 $1\sim 3\text{m}^3/\text{hr}$ 、好ましくは $1.5\sim 2.1\text{m}^3/\text{hr}$ 、ミキサーの圧力損失は $1.1\sim 1.8\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、好ましくは $1.3\sim 1.6\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、背圧(ミキサー二次側圧力) $0.5\sim 0.8\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、好ましくは $0.6\sim 0.7\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 程度が、適当である。

40

【0026】

本発明においては、このようにして、好ましくはエジェクター型ミキサー中で、被処理原水とオゾン化酸素ガスの混合が $1/100\sim 10/100$ 秒程度の極めて短時間に完了する。なお、混合の過程で、オゾンガスの一部は原水に溶解し、オゾン水になっているので、被処理原水中の微生物の殺菌、溶解性有機物や溶解性無機物の酸化分解反応、および、

50

それによる不溶化等の反応は、ミキサー中で一部が起こり、また残りの部分は次の反応槽 120 中でも行なわれる。

【0027】

以下、反応工程について述べる。

【0028】

反応槽 120 は、好ましくは、縦型の空塔型反応槽であって、ミキサー 110 を出た被処理原水 118 は、多量のオゾン化酸素ガスの微細分散気泡と共に、その槽下部側面(または槽底部)から導入され、槽上部から溢流原水 123 として抜き出される。また、槽上部の分離部 125 で被処理原水と分離された、未反応のオゾンガス 127 は、活性炭や触媒を充填したオゾンキラー装置 130 を経て分解・排出される。

10

【0029】

反応槽は逆混合を防止するため、槽径に比較して大きな槽高を有するように設計された塔型のものであって、槽高／槽径の比が $2/1 \sim 30/1$ 、好ましくは $3/1 \sim 10/1$ 程度のものである。例えば、原水処理量 $1 \sim 5 \text{ m}^3/\text{hr}$ に対して、 $200 \text{ mm}\phi \times 6000 \text{ mmH}$ 、好ましくは $500 \text{ mm}\phi \times 2000 \text{ mmH}$ 程度の円筒型の空塔が望ましく使用される。反応槽中の処理水の上昇線速度は、 $2 \sim 30 \text{ m/hr}$ 、好ましくは $6 \sim 15 \text{ m/hr}$ 程度であり、また、滞留時間は、 $5 \sim 30$ 分、好ましくは $7 \sim 20$ 分、さらに好ましくは $10 \sim 15$ 分程度である。これより滞留時間があまりに短いと、酸化分解反応および浮上凝集が不十分であり、これよりあまり長くすることは装置的に無駄である。なお、反応槽は必ずしも空塔である必要はなく、目的に応じ、充填物が充填されていたり、整流板

20

【0030】

図 1 に模式的に表したように、導入されたオゾンの一部を溶解した原水(オゾン水でもある)と多量の微細気泡は、反応槽 120 内を並流で緩やかに上昇しながら、微細気泡から原水中へのオゾンの更なる溶解、溶解したオゾンによる原水中の微生物の殺菌、溶解性有機物や溶解性無機物質の酸化分解反応およびそれによる不溶化等の反応がここで行われる。

【0031】

本発明において特筆すべきことは、▲1▼従来のオゾン散気管を使用した気泡塔型反応槽に比較して、微生物の殺菌、溶解性有機物や溶解性無機物の酸化分解反応が、はるかに効果的に行われること、および、▲2▼酸化分解により生じた微細なコロイド物質、不溶解微粒子が、反応槽内を上昇する間になんらの凝集剤を添加することなく自然に凝集し、反応槽の上部から、処理原水と共に濾過の容易な凝集物として流出する点である。

30

【0032】

これは以下のような理由によるものと考えられる。

【0033】

まず、微生物の殺菌、溶解性有機物や溶解性無機物の酸化分解反応が、はるかに効果的に行われるのは、本発明においては、好ましくは、エジェクター型のミキサー等の使用により、被処理原水流中に、オゾンガスが少なくても平均気泡径 $300 \mu\text{m}\phi$ 以下、好ましくは $100 \mu\text{m}\phi$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}\phi$ 以下、通常 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}\phi$ と云う極めて微細な気泡として混合・分散する状態となるためである。

40

【0034】

一方、従来の典型的なオゾン水の製造方法である散気管や多孔板からオゾンガスをバブリングせしめる方法では、このような微細な気泡を形成することはできない。たとえば、オゾンガス散気管として、最も性能のよい、 $10 \sim 50 \mu\text{m}\phi$ 程度の微小孔径を有する球形のグラスフィルターまたは筒型の多孔質セラミックを使用した場合でも、得られる気泡の平均気泡径は約 $3 \text{ mm}\phi$ 程度とされており、本発明の扱うミクロンオーダーの微細気泡とは桁が違うのである。

【0035】

一般的に、他の条件が同一であれば、オゾンガスの気泡から液中への溶解速度は、槽内の

50

全気泡表面積に比例する。従って、単位時間に溶解するオゾンの量は、従来のセラミックなどの散気管からの平均気泡径 3 mmφ を基準にすると、簡単な計算から、300 μmφ の気泡では、全気泡表面積が 10 倍、100 μmφ では 30 倍、10 μmφ では 300 倍、3 μmφ では 1000 倍と、到底比較にならないほど、桁違いに大きい気泡全表面積を有することが理解される。これが、本発明においては、反応槽中を上昇するオゾンの微細気泡からの原水中へのオゾンの溶解速度が極めて大きく、高濃度のオゾン水が容易に得られ、かつ、生成された高濃度のオゾン水により、原水中の細菌、溶解性有機物等の酸化分解が圧倒的に高速度で行われる理由である。

【0036】

このように、本発明においては、反応槽中におけるオゾン水の濃度は非常に高いため、これに起因して反応槽出口における原水中の溶解酸素濃度は、通常 30～50 mg/l (15℃) と非常に高い。空气中への酸素の放散により、溶解酸素濃度は次第に減少しうが、後記する膜法脱塩装置(膜モジュール)に供給される段階においても、依然として 10 mg/l 以上、好ましくは 20 mg/l 以上を保持していることが特筆される。

【0037】

また、酸化分解により生じた微細なコロイド物質、不溶解微粒子が、なんら凝集剤を添加することなく、凝集物として得られるのは、酸化分解により生じた微粒子物質が、液中を上昇する微細気泡により浮上凝集作用を受けて、凝集剤の添加なしに、濾過可能な凝集物として取り出されるためである。

【0038】

高濃度のオゾン水により原水中の細菌、溶解性有機物等の酸化分解は、ミクロ的には、必然的にオゾン濃度が最も高い、各微小気泡の気液界面で主として行われる筈である。酸化分解反応の結果生成する不溶解性の微粒子物質は、当然、この気液界面で発生し、気泡界面に捕捉される。このようにして、生成した不溶解性微粒子、コロイド物質が、各微小気泡の界面に付着した状態で浮上する。いわば、浮遊選鉱の原理である。

【0039】

本発明者らの観察によれば、最初、例えば 10 μmφ 程度以下であった微細気泡は、上昇して水圧が減少するにつれて、気泡径が大きくなり、またこの過程で、微小気泡同士が接触してその融合・合一が盛んに行われ、最終的には 100～1000 μmφ 程度の気泡に生長する。これに伴い、各気泡界面に付着していた微粒子やコロイド物質も合一し、凝集・生長するのである。これが、本発明において、酸化分解により生じた不溶解性の微粒子が、凝集剤の添加なしに自然に凝集物を生成する機構であると考えられ、本発明者らはこれを上昇流による浮上凝集と称している。

【0040】

以上のごとく、本発明において、酸化分解反応されて生じた微細微粒子やコロイド物質が、凝集物となり、濾過で除去可能な懸濁物質に改質されることは、例えば反応槽 120 入口における原水 118 の FI₍₁₅₎ 値が 3.5～4.0 だったものが、反応槽頂部出口の処理後の原水 123 では FI₍₁₅₎ 値 4.0～5.0 となることより明確に示される。

【0041】

反応槽 120 で処理を行った被処理原水は、濾過工程で濾過処理され、生成した凝集物が除かれる。濾過器としては、特に限定するものではないが、好ましくは、圧密型の液体濾過器 140 へ通水され、原水中の凝集物となった懸濁物質が濾過・除去される。圧密型液体濾過器 140 としては、前濾過器 103 と同一の型のものに繊維材を充填したもの等が好適に使用できる。これにより、例えば、FI₍₁₅₎ 値 4.0～5.0 のものが、濾過器出口においては FI₍₁₅₎ 値が 3.0 以下、好ましくは 2.0～3.0 にまで低下し、汚濁物質は十分に濾過・除去される。

【0042】

なお、好ましくは、圧密濾過器からの濾液は、さらに活性炭塔 150 に通されて、原水中の残余のオゾン分解と共に、溶解性有機物が吸着・除去される。

【0043】

10

20

30

40

50

以上のごとくして、被処理原水の前処理が終了する。なお、特筆すべきことは、本発明の前処理後の原水は、膜モジュール 210 に供給される段階において、溶解酸素濃度が $10 \sim 50 \text{ mg/l}$ 、好ましくは $20 \sim 40 \text{ mg/l}$ (15°C) と高いことである。これは、反応槽における高濃度のオゾンが溶解有機物等を酸化分解するに伴い、または、その自己分解のため、多量の酸素を生成させることによって、すでに述べたように、反応槽出口における原水中の溶解酸素濃度が、 $30 \sim 50 \text{ mg/l}$ と非常に高くなるためと考えられる。前処理後の原水の溶解酸素濃度が高いことにより、後記実施例で説明するように、膜処理後の脱塩水、濃縮塩水中の溶解酸素濃度も高くなり、その pH の変動を抑える作用をしていると考えられる。

【0044】

前処理後の原水 157 は、一旦前処理後の原水貯留槽 160 に蓄えられた後、または該槽に連続的に供給して適当な時間滞留させながら連続的に引き出され、送水ポンプ 163 により逆浸透膜装置等の膜装置に送られる。なお、前処理後の原水貯留槽は場合によっては省略することも可能である。

【0045】

図2は逆浸透膜法による脱塩工程を実施する装置のフローシートの一例である。

【0046】

前処理装置で処理された前処理後の原水 157 は、送液ポンプ 163 により保安フィルター 201 を経て、高圧ポンプ 205 で所定の圧力に加圧され、逆浸透膜法脱塩装置(膜モジュール) 210 に供給され、脱塩水 211 と濃縮塩水 213 に分離される。

【0047】

保安フィルター 201 は、モジュール内に異物、砂、金属屑等が入らないようにするためのもので、カートリッジフィルター(例えば、一段目 $10 \mu\text{m}$ 、二段目 $2 \mu\text{m}$)等を使用することが好ましい。

【0048】

高圧ポンプ 205 としては、プランジャー型ポンプ、多段タービン型ポンプ等が使用でき、前処理後の原水を $30 \sim 70 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に加圧し、濃縮塩水の濃度に対応する浸透圧以上の圧力とし、逆浸透膜法脱塩装置に供給する。

【0049】

逆浸透膜としては、ポリアミド、ポリイミド、酢酸セルロース系ポリマー、ポリエステルなどの高分子材料を、非対象膜または複合膜とし、この膜を、スパイラル型、管状型、平板型、中空糸型、などの膜モジュールとしたものが、その用途に応じていずれも好ましく使用される。例えば、海水やかん水の脱塩には、スパイラル型が適している。

【0050】

【作用】

本発明においては、オゾンガスが、被処理原水中にミクロンオーダーの微小気泡として混合・分散し、このため、溶解性有機物の酸化分解反応等が極めて高速で行われることはすでに述べたが、さらに、かかる微小気泡性に基づき、反応槽中における反応時間(より正確には気泡の滞留時間)を十分制御し、かつ、確保できる作用もある。

【0051】

前記したように、本発明においては、反応槽内を上昇するオゾン気泡径は、少なくとも $300 \mu\text{m}\phi$ 以下、好ましくは $50 \mu\text{m}\phi$ 、さらには $0.5 \sim 10 \mu\text{m}\phi$ と極めて小さい。このような微小気泡の場合、本発明者らの観察によれば、上昇する速度は非常に遅く、気泡は実質的に原水と共に上昇する。このことは、反応槽における操作上極めて大きな意義を有する。

【0052】

すなわち、反応槽の容積(ホールドアップ)を $V_r [\text{m}^3]$ 、被処理原水の供給速度を $F [\text{m}^3/\text{hr}]$ とすれば、原水の平均滞留時間 $\theta [\text{hr}]$ は、 $\theta = V_r / F$ で与えられるが、本発明においては、原水の滞留時間を15分と設定すれば、オゾン気泡の滞留時間も、同じく15分とすることができる。

10

20

30

40

50

【0053】

これに対し、特開平4-90885号記載のように、通常の散気管を使用する気泡塔の場合は、全く事情が異なる。生成する気泡径は2～3mmφ程度なので、この上昇速度は、原水の上昇速度に比較して遙に大きく、本発明者らの観察によれば、気泡のみが液中を直線的に急速上昇し、短時間で(例えば、2mの反応槽高とすれば、数秒～数十秒程度で)槽外に排出されてしまう。従って、被処理原水の滞留時間を折角15分と長く設定しても、実際の操作では、気泡の滞留時間は数十秒しか取ることが出来ないことになる。

【0054】

さらに本発明においては、微細分散気泡と被処理原水とは、反応槽内を並流で上昇しながら接触反応するため、反応槽内部における原水の逆混合が防止され、実質的な押出し流れとして扱うことができる。

10

【0055】

もし、特開平4-90885号に開示されているように、上部から原水を、下部の散気管にはオゾン进行供給して、下降する原水と上昇するオゾン気泡を向流で接触反応させる気泡塔型反応槽とした場合は、オゾン気泡径が3mmφ程度と大きいことも相まって、上昇するオゾン気泡により、下降原水流の乱れが発生し、原水はかなりの逆混合を受ける。逆混合が発生した場合は、容易に理解されるように、無視出来ない量の原水が反応槽内の平均滞留時間より短時間で槽外に排出される結果、酸化分解反応等が十分完結しないで、未反応の溶解性有機物等が残存すると云う大きな問題が生ずるのである。

20

【0056】

【実施例】

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の技術的範囲がこれに限定されるものではない。

【0057】

実施例において以下の分析方法を採用した。

▲1▼ 汚濁指標値 $FI_{(15)}$: 孔径0.45μmφ、47mm径のメンブレンフィルターを用い、0.21MPa(2.1Kg/cm²)の圧力で、500mlの原水を濾過するに要する時間を t_1 とし、加圧開始後15分後に、再度500mlを濾過するに要する時間 t_{15} を測定し、次式で算出する。

【0058】

$$FI_{(15)} = (1 - t_1 / t_{15}) \times (100 / 15)$$

30

▲2▼ 塩濃度TDS: JIS K-0102, 14.2重量法(全蒸発残留物)による。

【0059】

なお、脱塩率Dは、供給原水中の塩濃度を C_1 、脱塩水中の塩濃度を C_2 として、次式で与えられる。

【0060】

$$D = (1 - C_2 / C_1) \times 100$$

▲3▼ 懸濁物質SS: 0.1μmメンブレンフィルター濾過法による。

【0061】

40

〔実施例1〕

(1) 前処理

前処理装置として、図1に示した装置を使用した。

【0062】

前濾過器103は、12mmφ×12mmHのポリエステル繊維を濾過材として、1.0～2.0Kg/cm²Gに加圧して圧密処理した、300mmφ×2000mmHの圧密充填層高約350mmHのものである。

【0063】

被処理原水101として〔表1〕に示した組成を有する海水を、処理量1.5m³/hrで、前濾過器で処理し、 $FI_{(15)}$ 値3.5～4.5の濾液とし、これを原水貯留槽105

50

に蓄えた。

【0064】

オゾン発生機115は、PSA酸素富化方式のオゾナイザー(住友精密工業株式会社製)で、PSA酸素流量 4 N l / m i n 、 O_3 発生量 $5\sim 15\text{ g / h r}$ 、 O_3 濃度 $30\sim 60\text{ g / N m}^3$ 、 O_3 圧力 $0.8\sim 0.9\text{ K g / c m}^2\text{ G}$ で使用した。

【0065】

ミキサー110は、旋回流発生方式のエジェクター型ミキサー(西華産業株式会社製)を使用した。

【0066】

被処理原水の流量は $2.1\text{ m}^3\text{ / h r}$ とし、ミキサーの圧力損失 $1.3\sim 1.6\text{ K g / c m}^2\text{ G}$ 、背圧(ミキサー二次側圧力) $0.6\sim 0.7\text{ K g / c m}^2\text{ G}$ において、オゾン化酸素量 4 N l / m i n (オゾン注入量 $3.5\sim 7.0\text{ m g / l}$)が、ミキサー110に対して安定的に注入された。この場合、活性炭塔150出口の、 $\text{F I}_{(15)}$ 値が $2.0\sim 3.0$ と最も安定した。生成した微細気泡径の測定は、ミキサー出口より気液混合液のサンプルを採取し、気泡を安定化させてすばやく顕微鏡観察および写真撮影を行って算出した。平均気泡径は $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}\phi$ であった。

10

【0067】

反応槽120は、 $500\text{ mm}\phi\times 2000\text{ mmH}$ の透明なアクリル樹脂による円筒型の空塔であり、ミキサー110からの被処理原水は、 $2.1\text{ m}^3\text{ / h r}$ の流量で槽下部側面から槽内へ通水し、原水の空塔基準の滞留時間11.3分で、オゾン微細気泡と原水を並流で緩やかに上昇させながら、殺菌、溶解性有機物の酸化・分解・不溶化および凝集を行わせた。 $\text{F I}_{(15)}$ 値は、反応槽の入口118では $3.5\sim 4.0$ 、塔頂部出口123では $4.0\sim 5.0$ であった。

20

【0068】

圧密型液体濾過器140としては、前濾過器103と同機種を使用した。すなわち、 $12\text{ mm}\phi\times 12\text{ mmH}$ のポリエステル繊維を濾過材として、 $1.0\sim 2.0\text{ K g / c m}^2\text{ G}$ の圧密をかけた、充填層高約 350 mmH のものであり、反応槽から流出した原水を処理量 $2.1\text{ m}^3\text{ / h r}$ で、濾過したところ、 $\text{F I}_{(15)}$ 値が $4.0\sim 5.0$ から $2.0\sim 3.0$ となった。なお、濾過層の圧力損失は通水初期に $0.25\text{ K g / c m}^2\text{ G}$ であり、48時間連続運転後も $0.25\text{ K g / c m}^2\text{ G}$ であった。

30

【0069】

活性炭塔150は $400\text{ mm}\phi\times 2000\text{ mmH}$ の縦型槽で、ヤシ殻活性炭((株)クラレ製)を、層高約 1000 mmH に充填したものである。圧密型液体濾過器からの濾液をさらに処理し、残留オゾンの分解と有機物の吸着・除去を行い、最終的に $\text{F I}_{(15)}$ 値が $1.8\sim 2.8$ の濾液(前処理後の原水157)を得て、前処理後の原水貯留槽160に貯留した。

【0070】

なお、前濾過器を使用せず、被処理原水を直接にエジェクター型ミキサーでオゾンと混合する他は、同様な条件で前処理を行ったところ、活性炭塔から出る最終的な濾液の $\text{F I}_{(15)}$ 値は $3.2\sim 3.4$ であり、被処理原水の汚濁度等によっては、前濾過器を省略したり、重力式砂濾過器等の、より簡単な濾過器とすることも可能であることがわかった。

40

【0071】

被処理原水と前処理後の原水の水質を〔表1〕にまとめて示した。なお、前処理後の原水の溶解酸素濃度は濾過直後の値であり、前処理後の原水貯留槽に滞留させている間に次第にその濃度は減少する。例えば、貯留槽の滞留時間が90分程度の場合、 $37\rightarrow 26\text{ m g / l}$ へと減少した。

【0072】

【表1】

	被処理原水	前処理後の原水
pH (20℃)	8.1	8.1
KMnO ₄ 消費量 [mg/l]	150	110
COD (Mn) [mg/l]	1.2	0.7
SS [mg/l]	2.0	0.2
FI ₍₁₅₎ 値 [-]	6.0~6.6	2.0~3.0
溶解酸素濃度 (15℃) [mg/l]	8.0	3.7

10

(2) 逆浸透膜法脱塩処理

逆浸透膜法による脱塩処理は図2に示した装置を使用した。

〔表1〕に示した水質を有する前処理後の原水を、送水ポンプ163で、一段目10μmおよび二段目2μmの二段カートリッジタイプの保安フィルター201(日本メムテック(株)製)を通した後、プランジャータイプの高圧ポンプ205により、54~60Kg/cm²Gの範囲で昇圧し、逆浸透膜法脱塩装置(膜モジュール)で処理した。

20

【0073】

逆浸透膜脱塩装置(膜モジュール)としては、ポリアミド膜を使用したスパイラル型装置(日東電工(株)社製)を使用した。

【0074】

例えば、圧力54Kg/cm²Gで、前処理後の原水(FI₍₁₅₎値2.5、pH8.0、TDS35,500mg/l、水温20℃)を流量1.11m³/hrで膜装置(膜モジュール)に供給したところ、脱塩率D99.6%、脱塩水透過率T29.5%で、脱塩水0.45m³/hr(pH6.2)、濃縮塩水0.66m³/hr(pH7.8)が得られた(ここで、脱塩水透過率Tとは(脱塩水量/逆浸透膜モジュールへの供給原水量)×100で算出される値である。)。また、逆浸透膜装置の運転は48時間連続して問題なく行うことができた。

30

【0075】

なお、本発明においては、前処理後の原水(膜モジュールへの供給塩水)のpHと、濃縮塩水のpHがほぼ同じか、または後者がやや低くなることが注目される。一般的には、濃縮塩水のpHは上昇するので、逆浸透膜装置の場合、モジュールの膜面に炭酸カルシウム等のスケーリングが起こるのを防止するため、酸を添加してpHを下げなければならないが、本発明においては、この酸添加の必要がないことがわかる。

【0076】

なお、溶解酸素濃度は前処理後の原水貯留槽で26mg/l、脱塩水32mg/l、濃縮塩水21mg/l(15℃)であった。このように前処理後の原水中の溶解酸素濃度が高いため、脱塩水、濃縮塩水中の溶解酸素濃度も高くなっており、これがPHをほぼ一定に保持するのに寄与しているものと推定される。

40

【0077】

上記した試験を圧力を変えて行った結果を〔表2〕にまとめて示した。なお、脱塩水はすべて厚生省の水道水質基準46項目に合格する水質であった。

【0078】

【表2】

圧力(Kg/cm ² G)	温度(℃)	脱塩率D(%)	透過率T(%)
54	19.0	99.60	29.5
56	19.5	99.56	35.0
57	20.0	99.56	39.0
58	19.5	99.56	40.0
60	20.0	99.54	43.0

10

【0079】

〔比較例1〕

エジェクター型ミキサーを使用せず、実施例1で使用した、500mmφ×2000mm Hの反応槽の底部に、直径30mmφ、気孔径45～50μmφの球形ガラスフィルターを設置し、これにオゾン発生機によって生成されたオゾンを送り込んで、オゾン気泡を発生させるほかは、実施例1と同様な前処理を行った。発生するオゾン気泡を写真撮影およびビデオ撮影して、これから気泡径を測定したところ、平均気泡径は発生時点で2.8mmφであった。

20

【0080】

被処理原水は、2.1m³/hrの流量で槽下部側面から槽内へ通水し、原水の空塔基準の滞留時間を11.3分とし、オゾン気泡と原水を並流で上昇させながら、反応を行わせた。ただし、オゾン気泡のみが槽内を垂直方向に急速に上昇し、その平均滞留時間は18～25秒と、原水の滞留時間よりずっと短かった。FI₍₁₅₎値は、反応槽の入口で3.5～4.0だったがものが塔頂出口では3.6～4.2であり、ほとんど変化が認められないことから、オゾンによる酸化分解反応および凝集作用はほとんど行われていないことがわかった。

【0081】

【発明の効果】

30

本発明に従えば、オゾンを特定の条件で使用するにより、塩素や凝集剤等の薬剤を添加することなく、被処理原水中のファウリング物質を、これらと同等以上に除去できる。

【0082】

また、本発明によれば、前処理後の原水のpHと、濃縮塩水のpHがほとんど変わらないため、逆浸透膜法に適用する場合、モジュールの膜面へのスケーリング防止のため、原水に酸を添加してpHを下げる必要がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】被処理原水の前処理工程を実施する装置のフローシート

【図2】逆浸透膜法による脱塩工程を実施する装置のフローシート

【符号の説明】

40

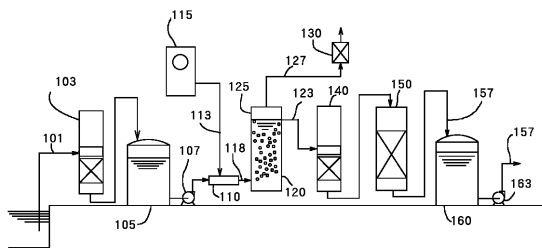
- 101 被処理原水
- 103 前濾過器
- 105 原水貯留槽
- 107 送水ポンプ
- 110 エジェクター型ミキサー等のミキサー
- 113 オゾン
- 115 オゾン発生機
- 118 微細気泡含有被処理原水
- 120 反応槽
- 123 反応槽上部の溢流原水

50

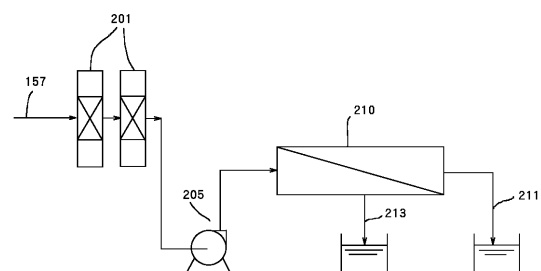
- 1 2 7 未反応オゾン
- 1 3 0 オゾンキラー装置
- 1 4 0 圧密型液体濾過器
- 1 5 0 活性炭塔
- 1 5 7 前処理後の原水
- 1 6 0 前処理後の原水貯留槽
- 1 6 3 送水ポンプ
- 2 0 1 保安フィルター
- 2 0 5 高圧ポンプ
- 2 1 0 逆浸透膜法脱塩装置 (膜モジュール)
- 2 1 1 脱塩水
- 2 1 3 濃縮塩水

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/78 (2006.01) C 0 2 F 9/00 5 0 2 P
C 0 2 F 9/00 5 0 2 R
C 0 2 F 9/00 5 0 3 A
B 0 1 D 21/00 C
C 0 2 F 1/44 G
C 0 2 F 1/50 5 2 0 F
C 0 2 F 1/50 5 3 1 R
C 0 2 F 1/52 Z
C 0 2 F 1/78

(56)参考文献 特開平 9-290260 (JP, A)
登録実用新案第 3037029 (JP, U)
特開平 8-71556 (JP, A)
特開昭 52-104472 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C02F 1/00-9/00
B01D 21/00