

(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
2017 年 8 月 3 日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/130456 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 21/01 (2006.01) B01D 61/58 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
B01D 61/16 (2006.01) C02F 1/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077637
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 20 日(20.09.2016)
- (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 2016-016044 2016 年 1 月 29 日(29.01.2016) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大井 康裕(OOI, Yasuhiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 多田 景二郎(TADA, Keijirou); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 昭宏(FUJII, Akihiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 〇 号 日伸ビル 9 階 Tokyo (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, KE, KG, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CLARIFYING INDUSTRIAL WATER

(54) 発明の名称: 工業用水の清澄化方法及び清澄化装置

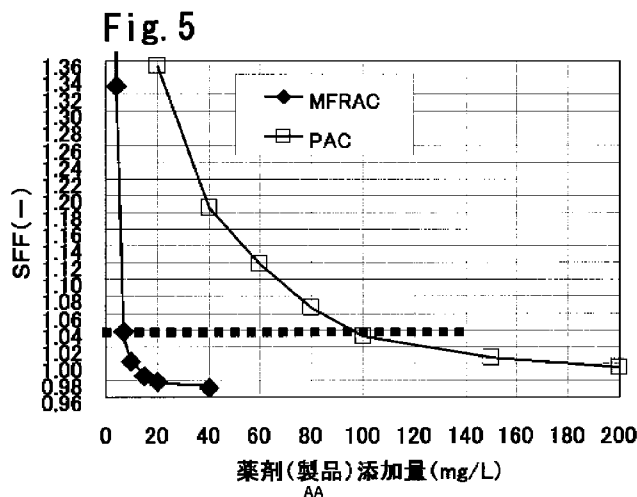


FIG. 5:
AA Chemical (product) addition amount (mg/L)

(57) Abstract: A method and a device for clarifying industrial water are provided with which it is possible to highly clarify industrial water with a small amount of a coagulant without using any inorganic coagulant required to be added in a large amount for clarification, such as PAC, aluminum sulfate, or ferric chloride, in particular, to obtain treated water of quality suitable for RO membrane treatment. The method for clarifying industrial water comprises adding an acidic colloidal solution of a melamine-formaldehyde resin to the industrial water to conduct a coagulation treatment and thereafter filtering the industrial water. The water having undergone the coagulation treatment can be directly filtered with a pressure-type or gravity-type filtration device or with a microfiltration membrane module or ultrafiltration membrane module without conducting a solid/liquid separation with a sedimentation separator or floatation separator.

(57) 要約: PAC、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄など、清澄化に要する添加量が多い無機凝集剤を使用せずに、少量の凝集剤で工業用水を高度に清澄化し、特にRO膜処理に適した処理水質を得ることができる工業用水の清澄化方法及び清澄化装置を提供する。工業用水にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂コロイド溶液を添加して凝集処理した後、濾過する工業用水の清澄化方法。凝集処理水を、沈殿分離装置または浮上分離装置による固液分離を行うことなく、

直接、圧力式または重力式濾過装置、或いは、精密濾過膜モジュールまたは限外濾過膜モジュールで濾過することができる。

明 細 書

発明の名称：工業用水の清澄化方法及び清澄化装置

技術分野

[0001] 本発明は、工業用水を、凝集、濾過して清澄水を得る方法及び装置に関する。本発明は、通常、工業用水の凝集処理で使用されるポリ塩化アルミニウム（PAC）等の無機凝集剤を用いずに、少量の凝集剤の添加で清澄度の高い処理水を得る工業用水の清澄化方法及び清澄化装置に関する。

[0002] 本明細書において、工業用水とは、産業用および上水用に凝集、濾過等の清澄化を行う原水となる河川水、湖沼、ダム湖、溜池等の表流水であり、浄水場にて簡易な凝集、濾過を施した後、事業者に供給される水も含まれる。工業用水に井水、湧水は含まれない。

背景技術

[0003] <工業用水の処理について>

日本の工業用水は、浄水場で、PACによる凝集処理後、凝集処理水を沈殿又は濾過等で濁度を濁度基準以下に低下させる処理を行った後、使用工場に供給される。

[0004] 工場で受け入れた工業用水を、浄水場での凝集処理の有無に関わらず、多くの場合、PAC、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄などの無機凝集剤、一般的にはPACにより凝集、濾過処理して、工場内用水として使用する。

[0005] PACで凝集処理した工業用水は、沈殿分離装置、または浮上分離装置で一次固液分離した後、重力式または圧力式濾過装置で濾過して清澄化し、処理水を得る。

[0006] 凝集処理に必要なPACの添加量が20mg/L以下で足りる場合は、沈殿分離装置または浮上分離装置による一次固液分離を省略して直接に重力式または圧力式濾過装置に通水する場合も多い。

[0007] 低汚濁の工業用水に対して、PACによる凝集処理を省いて、または少量のPAC添加による凝集処理後に、精密濾過（MF）膜モジュールまたは限

外濾過（UF）膜モジュールに通水して清澄水を得る方法も採用されている。

[0008] 《工業用水の処理目的》

工業用水の凝集、濾過処理の第一の目的は濁度除去である。

処理水濁度の工業用水処理設備メーカー保障値は、JIS K0102に規定されるカオリン標準液を用いた濁度で、1度以下あるいは0.5度以下である。実際の濁度は0.2度以下で0.1度以下の場合もある。

[0009] 《濁度とnet NTU》

JIS K0102の波長660nm、50mmセルでの最小吸光度は0.001で、濁度係数が概ね100倍なので0.1度に相当する。

吸光度0.002の相違まで有意と仮定すると、分析精度は±0.2度である。

計量証明上は濁度1.0度に満たない場合1<（1未満）と表示される。

[0010] 従って、本明細書の実験例、実施例の濁度は、より微少な濁度を計測するためHACH社製の2100Qを使用して少数点2桁まで判定した。

具体的には、計測値（NTU）から、超純水の計測値（ブランク値：通常0.04～0.07）を差し引いたnet NTUを採用した。

HACH社製の2100Qは、透過光だけでなく、検出感度が高い90散乱光の2つの測定値から濁度を検出するため、0.01まで検知できる。NTU 1.0に相当するJIS K0102の濁度は1度ではなく、概ね0.6～0.7度である。

[0011] 《RO膜給水のnet NTU（濁度）要件》

処理水を逆浸透（RO）膜に供給して脱塩水を得る場合に要求される清澄性は上記のものよりも厳しく、net NTUで言えば0.05以下が必須要件になる。

このような低濁度の検出はHACH社製の2100Qでも精度に欠ける。

このため、RO膜給水の清澄度（汚濁度）の計測にはSDIが世界的に採用されている。

微小懸濁物汚濁指標であるSDIについては、本発明で処理水の清澄度判断指標とした「RO膜給水の汚染性指標」を含めて後述する。

[0012] 《処理水清澄度の判定》

工業用水の凝集処理において、処理水清澄度が最も要求されるのは、処理水をRO膜給水とする場合であり、次に、処理水をイオン交換処理して純水を製造する場合である。

[0013] 以下に、処理水清澄度の評価、判定基準について説明する。

[0014] [SDI (Silt Density Index)]

濁度では計測不能の極微少濁度によるRO膜給水のRO膜汚染性を判定する方法として、SDIがASTM D4189に定義されている。

SDIは、JIS K3802に定義されるFI (Fouling Index) と同一の評価方法である。

SDIの具体的な測定方法は以下の通りである。

[0015] 0.2MPaの加圧下、試料水を最大孔径0.45μm、47mmφのMF膜を通水させ、最初の500mLの透過時間 T_0 を測定し、15分通水後、次の500mLの透過水が得られる時間 T_{15} を測定し、この測定値から下記式でSDI (FI) を算出する。

$$SDI (FI) = (T_{15} - T_0) / T_{15} \times 100 / 15 \text{ (min)}$$

$(T_{15} - T_0) / T_{15} \times 100$ は、15分の通水で、濾過速度が何%低下したかを示す。SDI (FI) は、これを15分で割るので、1分当たり、何%濾過速度が低下するかを示す。

[0016] 汚染物が全くなければ、SDI (FI) は最良値0.00である。15分の通水でMF膜が閉塞し、透過水が得られない状況になると、SDI (FI) は最悪値6.67になる。

[0017] RO膜給水として推奨される値はRO膜メーカー、膜の銘柄にもよるが、3ないし4以下である。

[0018] [MFF (Micro Filter Fouling Factor)]

MFFは、最大孔径0.45μmのMF膜に試料水1Lを500mLずつ

に分けて、 -67 kPa の減圧条件で通水し、1回目の通水時間 T_1 と2回目の通水時間 T_2 の比 $=T_2/T_1$ で求める値である。

MFFは、SDIと同じく微少の微粒子汚濁を計測する方法である。

[0019] MFFとSDIの本発明者による実験結果の相関は図1、図2の通りである。

SDI 4.0、3.0、2.0に相当するMFFは実験結果によればそれぞれ1.10、1.06、1.025である。最良値は $MFF = 1.00$ である。

[0020] [SFF (Soluble Polymer Fouling Factor)]

工業用水中には、微粒子汚濁の他に藻類等により代謝される溶解性高分子物質であるバイオポリマーが存在する。バイオポリマーにはSSとして計測されないアンダーミクロンのマイクロゲルも含む。

[0021] バイオポリマーは多糖類を主体とし、しばしば工業用水の処理水に残存する。バイオポリマーはRO膜透過に際しては膜の汚染物質になり、膜の透過流束を低下させる。

[0022] 工業用水中のバイオポリマーの多くはPAC凝集で除去される。凝集処理水中のバイオポリマー濃度は、 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{g/L}$ と微量で、処理水の一般用途では大きな支障はない。しかし、処理水をRO膜に供給する場合には、バイオポリマーの分子量が1000万に達するため、微量の存在でもRO膜面で濃縮、付着し、大きな膜汚染要因となる。

[0023] 処理水をイオン交換処理して純水を製造する場合、バイオポリマーが荷電を有しない中性多糖類であると除去できず、イオン交換処理水に残留する。

[0024] バイオポリマーによるRO膜汚染影響度評価法がSFFである。

[0025] SFF値はバイオポリマーの微小粘性を基準水（清澄水）のMF膜透過時間 T_0 と試料水のMF膜透過時間 T_1 との比 T_1/T_0 から判定するものである。

SFFの測定には、SDI値、及びMFF値の測定で使用するMF膜と同

様のMF膜、具体的に、直径47mm、孔径0.45μmのメンブレンフィルターを使用する。

SFFは、MFF測定に先立ち、微粒子汚濁およびバイオポリマー汚濁フリーの基準水（通常はRO膜透過水）を通水して T_0 を計測し、 $SFF = T_1 / T_0$ で求められる。

[0026] SFFは、基準水水温、試料水温を0.1℃単位で計測し、水の水温－粘度の補正を行う。

基準水としては、微粒子、バイオポリマーフリーで、電気伝導率1～5mS/m（10～50μS/m）程度のRO膜透過水を使用する。

この指標、測定法は、MFFを含めて、非特許文献1に記載されている。

[0027] 微粒子指標MFFの最良値が1.00になるのに対し、SFFの最良値は0.970～0.975を示す。

すなわち、微粒子およびバイオポリマーフリーの基準水に対してMF膜透水性が良くなる現象が観察される。

これは、塩類の存在によるニトロセルロース製MF膜に対する、水の浸透性の増加影響と考えられる。

[0028] 超純水にNaClを添加し電気伝導率を変化させ、SFFを測定した結果を図3に示す。

T_0 測定の基準水に使用したRO膜透過水の電気伝導率は2.3mS/m、超純水の電気伝導率は0.1mS/m未満である。

[0029] ≪RO膜給水の汚染性指標≫

RO膜給水の膜汚染性指標の評価区分を下記表1に示す。この評価区分は非特許文献1に記載されている。

RO膜給水に求められる水質は区分4以上である。

イオン交換樹脂に供給する場合に求められる水質は区分3以上である。特に限定されない処理水用途での要求水質は区分1以上である。

[0030]

[表1]

評価	RO供給水としての評価	溶解高分子の汚染指標	微粒子(シルト、金属水酸化物コロイド)汚濁の指標			微少濁度の目安	
区分		SFF	MFF	SDI推算値	備考	net NTU	
0	通水不可	2.0<		3.0<	-		0.5以上
1	通水不適当	1.2-2.0		1.3-3.0	6.6<		0.20-0.49
2	前処理改善が必要	1.12-1.2		1.15-1.3	5.64~6.6		0.10-0.20
3	前処理改善余地が大きい	1.08-1.12		1.10-1.15	4.17~5.64		0.06-0.09
4	前処理改善の余地あり	1.04-1.08		1.06-1.10	3.00~4.17	一般的に求められるSDIは4.0以下。KWIMFF基準はMFF1.1以下。	0.04-0.05
5	RO供給水として良好	1.00-1.04		1.025-1.06	1.80~3.00		0.02-0.03
S	RO供給水として最上	0.975-0.999		1.00-1.024	1.80>		0.00-0.01
net NTU		HACH NTU計2100Qの計測値から超純水の測定値(0.04~0.08)を引いた値					
SDI推算値		MFFvsSDIの相関式での計算値					
ランクSのSFF0.9台の背景		試料水にSFF MFFで検知される物質がないと、原理的にはSFF=1.00であるが、0.98程度のSFFになる。これは、試料中の塩類が標準水より多いため、MFへの水の浸透性が大きくなったためである。					

[0031] <メラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液について>

本発明で用いるメラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液（以下「MFRAC」と記載する場合がある。）は、通常8~10%の樹脂分濃度で、これを酸性下でプラス荷電のコロイド状に分散させたものである。

[0032] MFRACは40年以上前より凝集剤として公知である。しかし、効果・コストの総合評価、およびホルムアルデヒドを反応残留物として含むことが不可避であることから、排水処理凝集剤としての利用は極く限られていた。ましてや工業用水処理や飲料水など人の口に入る浄水処理への適用の事例や試みは皆無であった。

[0033] MFRACは上市当初は紙の耐水性付与添加剤として使用されていた。その後、MFRACは自動車の塗装ブース循環水の余剰塗料の不粘着剤として使用されている。

[0034] 自動車塗装ブースの余剰塗料処理でのMFRAC効果のメカニズムは、以下の通りである。

[0035] 自動車塗装ブースにおける凝集および不粘着化対象塗料は主としてアルキルメラミン樹脂、ポリエステル・メラミン樹脂、アクリル・メラミン樹脂といったメラミン骨格の微粒子樹脂が分散された特定のものである。自動車塗装ブース処理では、塗料と同物質であるMFRACがこれらと親和性が高く、その凝集と凝集物の不粘着化に寄与していると言える。

[0036] MFRACの自動車塗装ブース余剰塗料処理以外の用途として、排水処理用凝集剤の適用に関しては、特許文献1には、水溶化澱粉を含む廃水の凝集剤として用いることが提案されている。MFRACは、PACでは凝集処理が困難な水溶化澱粉やポリビニルアルコールに対する凝集性があるため、これを含む排水の凝集剤として有効である。

[0037] しかし、MFRACのこれらの被凝集物質との反応は、固形分比で1 : 1を上回る。

仮に、被凝集物質が100mg/Lで、反応比2 : 1と仮定すると、MFRACの必要添加量は、樹脂分で200mg/L、MFRAC中の樹脂分10%とすると製品として2000mg/Lを要する。

MFRAC中には3000mg/kg程度のホルムアルデヒドが残留するため、上記の添加量では処理水中のホルムアルデヒドが6mg/Lと高くなる。また、処理費用も高価になる。

[0038] 日本の水道水のホルムアルデヒド基準値は0.08mg/L以下、WHO勧告では0.9mg/L以下である。

そのため、MFRACは、排水処理凝集剤としての利用は極く限られていた。ましてや人の口に入る可能性もある工場内の工業用水処理や飲料水など上水処理へのMFRACの適用の事例や試みは皆無であった。

[0039] 自動車塗装ブースでMFRACを用いた場合、ブース循環水中にホルムアルデヒドが残留、蓄積するが、循環水を放流することではなく、循環水のブローに際しては生物処理などの適正な処理が行われるため問題にはならない。

[0040] <カチオン系有機凝結剤について>

海外では、直接、河川などから採水する場合を含めて、工業用水の凝集剤としてPAC等のアルミニウム塩以外に、カチオン系有機凝結剤であるポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（以下「poly-DADMAC」と記載する場合がある。）が使用されている。

米国ではpoly-DADMACが飲料水供給のための上水処理凝集剤として使用することがEPA（米国環境保護庁）により認められている。poly-DADMACは工業用水処理向けにも広く使用されている。

[0041] 特許文献2には、水性塗料を含む湿式塗装ブース循環水に、poly-DADMAC等のカチオン性凝集剤を添加して、所定の電荷量とすることが提案されている。

[0042] MFACとカチオン系有機凝結剤の併用例としては、特許文献3に水性塗料と油性塗料とが混在している湿式塗装ブースのブース循環水に、カチオン性凝結剤とアミノ樹脂酸コロイドの両方を添加し、循環水中のコロイド荷電量が $-50 \sim +100 \mu\text{eq/L}$ となるようにカチオン性凝結剤の添加量を調整するブース循環水の処理方法が提案されている。

[0043] ブース循環水の余剰塗料処理におけるMFACとカチオン系有機凝結剤の併用の意味は、特許文献3にもあるように、マイナス帯電して安定化している塗料微粒子の荷電中和を行い、これを凝結させる効果である。

[0044] 有機系カチオン系凝結剤の荷電中和の程度を判定する方法としては古くは指示薬を用いて色調変化をもって終点とするコロイド滴定法がある。近年では流動電位測定による滴定法が適用されている。

[0045] 流動電位法では、PCD（particle charge detector）という装置で短時間に低濃度まで計測できる。具体的にはコロイド当量（コロイド荷電量）として $0.1 \mu\text{eq/L}$ （poly-DADMAC濃度としては 0.02mg/L ）程度の微量測定が可能である。

[0046] 一般理論では、コロイド荷電量ゼロが最適凝結とされる。

[0047] 特許文献3のブース循環水の処理では、カチオン系有機凝結剤の適正な添

加量は、添加・反応後のコロイド荷電量が $-50 \sim 100 \mu\text{eq/L}$ である。特許文献2ではこの値は $-100 \sim 1000 \mu\text{eq/L}$ で、適正域はゼロを挟んでマイナス側が狭く、プラス側に偏る分布になっているものの、ゼロ点が適正点であることに変わりはなく、一般理論に合致する。

[0048] 特許文献1：特開昭60-129184号公報

特許文献2：特開2002-79263号公報

特許文献3：特開2006-61776号公報

[0049] 非特許文献1：分離技術第45巻4号（2015）特集 固液分離の基礎と実際「逆浸透膜給水としての新たな膜汚染指標の提案」

[0050] PACを主体とするアルミニウム塩による凝集処理では、以下の課題がある。

- (1) 高度の清澄度を要求されるRO膜給水に適合する処理水が得難い。
- (2) 凝集フロック容量が多く、直接濾過する場合、濾過器の負荷量の関係からその添加量が制限され、処理水清澄度が不十分となる。
- (3) 通常使用される添加量では、アルミニウム水酸化物コロイドが濾過装置を通過し処理水に残留する。具体的に、図4では濾過水の net NTU （濁度）から、 $\text{PAC } 15 \text{ mg/L}$ で清澄水が得られるが、このとき濾過水のアルミニウムコロイドが $100 \mu\text{g/L}$ 以上となる。

処理水中の残留アルミニウムは、処理水をRO膜に供給して脱塩処理する場合、アルミニウム水酸化物自体が、およびシリカと複合したものが、RO膜を閉塞させる原因になる。

[0051] 以下に、PACを用いた凝集、濾過水の残留アルミニウムについて説明する。

[0052] 工業用水の凝集、濾過処理の主目的は前述の通り濁度除去である。

しかし、濁度が前述の net NTU で0.05未満という相当に高い清澄性が得られる条件でも、濾過水には水酸化アルミニウムコロイドとして存在する残留アルミニウムが、処理前の工業用水より増加する。

[0053] 図4は、神奈川県川崎市浮島地区工業用水をPACで凝集処理した後、N

o. 5 A、185 mm φ の濾紙を2枚重ねたもので濾過して採取した濾過水（以下、「No. 5 A 2枚重ね濾過水」と記載する場合がある。）について測定した清澄水のAl含有量及びnet NTU（濁度）とPAC添加量との関係を示すグラフである。

このNo. 5 A、185 mm φ の濾紙の2枚重ねの濾過で得られる微粒子捕捉効果は、濾過砂径0.45 mmの二層式重力濾過と、濾過砂径0.60 mmの二層式圧力濾過の間である。

[0054] 図4より以下のことが分かる。

濾過水net NTU（濁度）からは、PAC 12 mg/Lの添加で、net NTU 0.03未満となり、一般的な工業用水の処理用途には十分な水質となる。

ところが、濾過水の残留アルミニウムは増加し、PAC 12 mg/Lの添加では、PAC凝集なし（PAC 0 mg/L）の $55 \mu\text{g/L}$ （0.055 mg/L）の2倍以上の $120 \mu\text{g/L}$ （0.12 mg/L）と、最大値を示す。

PAC添加量を30 mg/Lまで増量しても、濾過水の残留アルミニウムを処理前の工業用水の水準とすることはできない。

[0055] このように、工業用水処理の主目的である低濁度（低net NTU）達成のために、必要なPAC添加量は、10～12 mg/Lである。一方で、PAC添加量0 mg/Lから12 mg/Lに増量する過程で、濾過水の残留アルミニウムは、PAC添加量の増加に比例して増加する現象が起きる。

[0056] 処理前の工業用水の残留アルミニウム水準に戻すためには、図4からは50 mg/L程度以上のPAC添加が必要と推測される。これは、薬剤、污泥処分のコスト面のみならず、フロック容積が増大して凝集処理水の直接濾過が不可能になる点においても問題である。

特に、処理水をRO膜給水とする場合は、残留アルミニウムが $100 \mu\text{g/L}$ を超えるのは、大きなリスクとなる。

[0057] 無機凝集剤が塩化第二鉄に代表される第二鉄塩でも、添加量を十分確保し

ないと、処理水に水酸化鉄コロイドが残留する。

- [0058] アルミニウム水酸化物コロイドが $net\ NTU$ としてほとんど検出されないのに対して、鉄水酸化物コロイドは $net\ NTU$ で検出され易く、 SFF 、 MFF 測定終了の MFF 濾紙の黄色ないし茶色の着色として観察される。

発明の概要

- [0059] 本発明は、 PAC 、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄など、清澄化に要する添加量が多く必要な無機凝集剤を使用せずに、少量の凝集剤で工業用水を高度に清澄化することができ、特に RO 膜処理に適した処理水質を得ることができる工業用水の清澄化方法及び清澄化装置を提供することを目的とする。

本発明はまた、凝集剤添加量が少ないため凝集フロック容量を低減でき、沈殿分離装置または浮上分離装置による固液分離を行うことなく、直接、 MFF 膜モジュール、 UF 膜モジュール、或いは圧力式または重力式濾過装置に供給して高度に清澄化した処理水を得ることができ、残留アルミニウムの増加の問題をも解消することができる工業用水の清澄化方法及び清澄化装置を提供することを目的とする。

- [0060] 本発明者は、工業用水の凝集剤としてメラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液 ($MFRAC$) を用いることにより、 PAC よりもはるかに少ない添加量で、 $No. 5A$ 2枚重ね濾過水で前掲の表1の評価区分4以上の良好な処理水を得ることができることを見出した。

- [0061] 工業用水における凝集処理物質は、第一に、シリカ主体の微粒子粘土、第二に、藻類等微生物由来の溶解性、かつ二層式重力または圧力濾過装置相当の $1\ \mu m$ 細孔を通過するミクロゲル状の多糖類系代謝物 (バイオポリマー) である。これらの凝集処理物質は、従来、 $MFRAC$ が適用されている自動車塗装ブースの余剰塗料成分とは明らかに異なるものである。

従って、自動車塗装ブースの余剰塗料の処理に $MFRAC$ を適用する従来技術からは、工業用水の凝集処理に $MFRAC$ を適用する発想に到ることは不可能であり、従来においても工業用水の凝集に $MFRAC$ を適用した事例或いはその試みはなされていない。

[0062] 本発明は、以下を要旨とする。

[0063] [1] 工業用水にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加して凝集処理した後、濾過する工業用水の清澄化方法。

[0064] [2] 前記工業用水にカチオン系有機凝結剤を添加した後、前記メラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加する[1]に記載の工業用水の清澄化方法。

[0065] [3] 前記カチオン系有機凝結剤の添加量を、流動電位法により計測される前記工業用水の前記カチオン系有機凝結剤のカチオン消費量の70%以下とする[2]に記載の工業用水の清澄化方法。

[0066] [4] 前記カチオン系有機凝結剤がポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドである[2]又は[3]に記載の工業用水の清澄化方法。

[0067] [5] 前記工業用水の曝気処理あるいはアルカリ添加により、前記凝集処理時のpHを7以上とする[1]ないし[4]のいずれかに記載の工業用水の清澄化方法。

[0068] [6] 前記凝集処理水を、沈殿分離装置または浮上分離装置による固液分離を行うことなく、直接、圧力式または重力式濾過装置で濾過する[1]ないし[5]のいずれかに記載の工業用水の清澄化方法。

[0069] [7] 前記凝集処理水を、沈殿分離装置または浮上分離装置による固液分離を行うことなく、直接、精密濾過膜モジュールまたは限外濾過膜モジュールで濾過する[1]ないし[5]のいずれかに記載の工業用水の清澄化方法。

[0070] [8] 前記濾過して得られた濾過水を更に逆浸透膜処理する[1]ないし[7]のいずれかに記載の工業用水の清澄化方法。

[0071] [9] 工業用水にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加して凝集処理する凝集処理手段と、該凝集処理手段で得られた凝集処理水を濾過する濾過手段とを有する工業用水の清澄化装置。

[0072] [10] 前記凝集処理手段が、前記工業用水にカチオン系有機凝結剤を添加した後、前記メラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加する

手段である〔９〕に記載の工業用水の清澄化装置。

[0073] 〔１１〕 前記凝集処理手段における前記カチオン系有機凝結剤の添加量が、流動電位法により計測される前記工業用水の前記カチオン系有機凝結剤のカチオン消費量の７０％以下となる量である〔１０〕に記載の工業用水の清澄化装置。

[0074] 〔１２〕 前記カチオン系有機凝結剤がポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドである〔１０〕又は〔１１〕に記載の工業用水の清澄化装置。

[0075] 〔１３〕 前記工業用水の曝気処理あるいはアルカリ添加により、前記凝集処理手段におけるｐＨを７以上とするｐＨ調整手段を有する〔９〕ないし〔１２〕のいずれかに記載の工業用水の清澄化装置。

[0076] 〔１４〕 前記濾過手段が圧力式または重力式濾過装置であり、前記凝集処理水は、沈殿装置または浮上装置による固液分離がなされることなく、直接、該濾過手段に導入される〔９〕ないし〔１３〕のいずれかに記載の工業用水の清澄化装置。

[0077] 〔１５〕 前記濾過手段が精密濾過膜モジュールまたは限外濾過膜モジュールであり、前記凝集処理水は、沈殿装置または浮上装置による固液分離がなされることなく、直接、該濾過手段に導入される〔９〕ないし〔１３〕のいずれかに記載の工業用水の清澄化装置。

[0078] 〔１６〕 前記濾過手段で得られた濾過水を逆浸透膜処理する逆浸透膜モジュールを有する〔９〕ないし〔１５〕のいずれかに記載の工業用水の清澄化装置。

発明の効果

[0079] 本発明によれば、工業用水の凝集、濾過処理に当たり、凝集剤としてＭＦＲＡＣを用いることにより、以下の作用効果のもとに、工業用水を安定かつ効率的に処理することが可能となる。

[0080] (１) 凝集処理水の直接濾過が可能な少ない凝集剤量で、高い清澄度の処理水を得ることができる。結果として、凝集剤起因のフロック容積を減少させることができる。

(2) RO膜給水としても好適な高い処理水清澄度を達成できる。

(3) アルミニウム系凝集剤を使用せずに上記(1), (2)を達成できる。このため、処理水中の水酸化物コロイドの発生、増加の問題を解消できる。

(4) (3)より、RO膜に供給して脱塩水を得る時の、アルミニウムのリーク、およびイオン性シリカとの結合物によるスケール生成を抑止して安定処理を行える。

図面の簡単な説明

[0081] [図1]MFFとSDIとの相関を示すグラフである。

[図2]MFFとSDIとの相関を示すグラフである。

[図3]電気伝導率とSFFとの相関を示すグラフである。

[図4]工業用水の凝集、濾過におけるPAC添加量と濾過水の残留Al及びnet NTUとの関係を示すグラフである。

[図5]工業用水Iの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水のSFFとの関係を示すグラフである。

[図6]工業用水Iの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水のMFFとの関係を示すグラフである。

[図7]工業用水Iの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水のnet NTUとの関係を示すグラフである。

[図8]工業用水Iの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水の紫外吸光度との関係を示すグラフである。

[図9]工業用水IIの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水のSFFとの関係を示すグラフである。

[図10]工業用水IIの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水のMFFとの関係を示すグラフである。

[図11]工業用水IIIの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水のSFFとの関係を示すグラフである。

[図12]工業用水IIIの凝集、濾過における薬剤添加量と濾過水のMFFとの関

係を示すグラフである。

[図13]工業用水IIのMFRAC添加量と流動電位の測定結果との関係を示すグラフである。

[図14]MFRAC 7 mg/L 添加での工業用水Iの凝集、濾過におけるPoly-DADMAC（栗田工業（株）製「ゼータエースP702」）の添加量と濾過水のSFF及びMFFとの関係を示すグラフである。

[図15]Poly-DADMAC（栗田工業（株）製「ゼータエースP702」）0.2 mg/L 添加での工業用水Iの凝集、濾過におけるMFRACの添加量と濾過水のSFF及びMFFとの関係を示すグラフである。

[図16]MFRAC 10 mg/L 添加での工業用水IIIの凝集、濾過におけるPoly-DADMAC（栗田工業（株）製「ゼータエースP702」）の添加量と濾過水のSFF及びMFFとの関係を示すグラフである。

[図17]Poly-DADMAC（栗田工業（株）製「ゼータエースP702」）0.7 mg/L 添加での工業用水IIIの凝集、濾過におけるMFRACの添加量と濾過水のSFF及びMFFとの関係を示すグラフである。

[図18]栃木県野木町水道水の凝集、濾過におけるMFRAC添加量と濾過水のSFF及びMFFとの関係を示すグラフである。

[図19]栃木県野木町水道水のMF膜透過水の凝集、濾過におけるMFRAC添加量と濾過水のSFF及びMFFとの関係を示すグラフである。

[図20]図20aは栃木県野木町水道水のMFRAC 10 mg/L 添加による凝集、濾過におけるpHと濾過水のSFFとの関係を示すグラフである。図20bは同pHと濾過水のMFFとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0082] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0083] 本発明では、工業用水の凝集、濾過処理に当たり、凝集剤としてメラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液（MFRAC）を使用し、PAC、その他の無機凝集剤は使用しない。MFRACの必要添加量を低減するための助剤として、必要に応じてカチオン系有機凝結剤を併用添加する。

[0084] MF R A Cは、凝集剤として用いられてはいたが、以下の理由から、工業用水の凝集処理には使用されていなかった。

(1) 通常、無機凝集剤であるP A Cと同じような効果と認識されていた。

(2) コストはP A Cの概略10倍以上である。

(3) ホルムアルデヒドを3000mg/kg含有し、計算上267mg/Lの添加で、日本の水道水の基準値0.08mg/Lに達する。

[0085] 前述の通り、工業用水の処理目的の第一義は濁度(n e t N T U)低減であるが、第二義に有機物、具体的にはフミン系物質の低減が挙げられる。

[0086] 上記(1)については、具体的には以下の通りである。

後述の実験例1で得られた図7, 8に示されるように、n e t N T U及び紫外線吸光度の結果について、MF R A Cは製品ベースでP A Cと同等の効果であり、n e t N T U、および紫外吸光度で判定すると、単価の相違が大きく実用価値は認められないと言える。

[0087] n e t N T Uは0.10であれば、アルミニウムリークでの配管付着、ノズルなどの閉塞を除いて処理水の一般用途として支障はないと言える。

このため、薬剤添加量として、MF R A CはP A Cの半減程度は望めるが、10倍以上の単価であることを考慮すると、従来の評価内容では価値は認められないとされていた。

[0088] フミン系有機物指標である紫外吸光度は、図8のように、MF R A CとP A Cは同一線上に並び、MF R A CとP A Cはほぼ同じ効果であることが示される。

[0089] 紫外吸光度は0.300程度以上では処理水の薄い着色や、R O膜汚染が生ずるが、日本の一般工業用水では凝集、濾過処理水の紫外吸光度が0.300を超えることはない。吸光度で示されるフミン系物質は、R O膜処理や、イオン交換処理で除去できる。

[0090] 後述の実験例1で得られた図5, 6の結果に示されるMF R A Cの効果は、本発明者がMF R A Cの性質を考察し、一方、R O膜に要求される高度の

清澄性の詳細な評価方法を開発（前掲の表１）し、この両者を総合的に、かつ深く検討したことにより得られた成果である。

[0091] 後述の実験例、実施例で用いたMF R A Cは、既に上市されている自動車塗装ブース余剰塗料処理剤である栗田工業（株）製「クリスタックB 1 0 0」である。

[0092] B 1 0 0中のMF R A C樹脂成分は約９％で、１０５℃乾燥固形分は９．３％である。

メラミン樹脂には多糖類及びシルト系微細粒子の吸着能が認められることから、樹脂骨格にはメラミン以外の尿素などのアミノ樹脂が共縮合した酸コロイドでも本用途に適用できる。同じく、アルキルメラミン樹脂酸コロイドも適用できる。

[0093] 縮合剤としてはホルムアルデヒドに限らず、アルキルアルデヒド、グリオキザール、パラホルムアルデヒドを用いた酸コロイドでも適用できる。

[0094] MF R A Cはカチオン性コロイドであるが、工業用水中のアニオン性コロイド荷電の中和力は微弱である。

[0095] このことは、MF R A C処理で、液系が流動荷電ゼロあるいはプラスにならないため、凝集処理水をUF膜あるいはMF膜濾過する場合、および得られた濾過水をRO膜給水とするには有利な性質である。アニオンコロイド荷電の一部を潰し、より少ないMF R A C添加量での処理を可能にするためカチオン性有機凝結剤を併用することが好ましい。

[0096] ＜工業用水＞

本発明で処理する工業用水とは、産業用および上水用に凝集、濾過等の清澄化を行う原水となる河川水、湖沼、ダム湖、溜池等の表流水であり、浄水場にて簡易な凝集、濾過を施した後、事業者に供給される水も含まれる。本発明で処理する工業用水には井水、湧水は含まれない。

[0097] 本発明は特に清澄化に要するP A C添加量が多く、汚染度の比較的高い工業用水の処理に有効である。

[0098] [MF R A C]

MFRACとしては、市販品をいずれも好適に用いることができる。MFRACを製造する場合、例えば以下のように製造することができる。

- [0099] MFRACは、メラミンとアルデヒドを反応させて得られたメチロールメラミンにさらに酸を添加することで製造される。必要に応じて、メチロールメラミンをさらにアルキルエーテル化したものに酸を加えても良い。
- [0100] 反応に用いられるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどが挙げられる。中でも、ホルムアルデヒドやパラホルムアルデヒドが反応効率や取り扱い性の面で好ましい。
- [0101] メチロールメラミンを製造する際のメラミンとアルデヒドとの仕込み割合は、メラミン1モルに対してアルデヒド1～6モルとするのが好ましい。メラミン1モルに対してアルデヒドが2.5モルを超えると酸コロイド溶液としたときに遊離のアルデヒド量が多くなるので、アルデヒドはメラミン1モルに対して2.5モル以下とするのが好ましい。
- [0102] メチロールメラミンは水には溶解しないが、酸溶液にはコロイド状となって溶解する。メチロールメラミンをさらにアルキルエーテル化して得られるアルキル化メチロールメラミンは水溶性であり、酸を加えるとコロイド状になる。
- [0103] 酸としては、一塩基性酸が適している。具体的には、塩酸、硝酸等の鉱酸の他、蟻酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられる。とりわけ塩酸は安定したコロイド溶液が得られるので好ましい。
- [0104] 一塩基性酸、特に塩酸の添加量は、メラミン1モルに対し、0.5～1.5モル程度、好ましくは0.7～1.3モルが好適である。
- [0105] コロイド溶液調製初期においては、遊離のアルデヒドが多く存在するが、調整後、室温で放置して熟成すると、遊離のアルデヒドが減少する。熟成時間は、室温の場合には5日～3ヶ月、加熱する場合には50℃で2～3時間程度が適当である。
- [0106] メラミン・ホルムアルデヒド樹脂（メラミン・アルデヒド縮合物）の酸溶

液のメラミン・ホルムアルデヒド樹脂の含有量は、通常5～20重量%、pHは1.5～2.5程度である。

[0107] 本発明で用いるメラミン・ホルムアルデヒド樹脂は、分子量が400～10,000、特に1,000～100,000の範囲であることが好ましい。メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の分子量が大きい方が凝集効果に優れる傾向があるが、過度に大きいと、酸溶液とする際にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂の溶解性が低下する。

[0108] 本発明で用いるメラミン・ホルムアルデヒド樹脂は、酸コロイド溶液としたときのコロイド粒径が10～70nm、特に20～50nmであることが好ましい。このコロイド粒径が大きい方が凝集効果に優れるが、大き過ぎるものは添加したコロイドの総表面積が小さくなるため、効率が悪くなる。メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の酸コロイド溶液のコロイド粒径は例えば動的光散乱法により測定し、その平均値として求める。

[0109] 工業用水へのMFRA Cの添加量は、良好な凝集効果が得られる程度であればよく、特に制限はない。工業用水へのMFRA Cの添加量は、樹脂成分の添加量（以下、MFRA Cの樹脂成分としての添加量（mg/L）を「mg/L-R」と記載する。）で0.2mg/L-R以上、3.0mg/L-R以下の範囲で、工業用水の水質（汚染物質（凝集対象物質）の種類や濃度）やカチオン系有機凝結剤の併用の有無、処理目的（処理水をRO膜給水とするか否か）に応じて適宜決定することが好ましい。

[0110] MFRA Cの添加量が少な過ぎると十分な凝集効果を得ることができない。MFRA Cの添加量が多過ぎると凝集処理水の膜汚染性が高まるおそれがある。特に、MFRA Cとカチオン系有機凝結剤を併用する場合は、0.2～2.0mg/L-R、特に0.3～1.3mg/L-Rの範囲で添加量を調整することが好ましい。

[0111] <カチオン系有機凝結剤>

工業用水にMFRA Cを添加して凝集処理するに先立ち、カチオン系有機凝結剤を添加して凝集処理することにより、PACと比較して高価なMFR

A Cの必要添加量を低減することができ、処理コスト、凝集フロック生成量の低減、直接濾過の場合の濾過負荷の低減の面で好ましい。

[0112] この場合、カチオン系有機凝結剤はすべて荷電中和、凝結力を有するので、種類を問わず使用することができる。

[0113] 上市されているカチオン系有機凝結剤で、世界に普及しているものは、重合合成されるP 7 0 2 (p o l y - D A D M A C)、縮合合成されるエピクロルヒドリン／ジアルキルミン縮合物の2タイプである。

[0114] カチオン系有機凝結剤として普及はしていないが、重合合成されるジメチルアミノメタアクリレート (D A M)、ジメチルアミノアクリレート (D A A) 重合物およびその共重合物、および、ポリビニルアミン (ポリアクリルアミドホフマン分解物) も使用することができる。

[0115] コロイド滴定試薬であるメチルグリコールキトサン (M G C h) も凝結効果においては優れている。ただしM G C hは分析試薬で高価なため実用的ではない。

[0116] カチオン系有機凝結剤の構造により、流動荷電ゼロにするための添加カチオン量の効率が異なり、市販のカチオン系有機凝結剤の前記2タイプの内ではp o l y - D A D M A Cが最も優れる。

[0117] カチオン系有機凝結剤の分子量は、1規定硝酸ナトリウム溶液中での固有粘度が4 d L / g を超える分子量数百万以上の汚泥脱水剤として使用されるもの (D A M および D A A 系) は反応性が鈍く好ましくないため、同系のカチオン系有機凝結剤は、固有粘度1 d L / g 程度以下である必要がある。

[0118] 縮合型のカチオン系有機凝結剤は、合成のメカニズムから、分子量指標の固有粘度で0. 5 d L / g 未満で、分子量の面から有効領域である。

[0119] p o l y - D A D M A C 等のカチオン系有機凝結剤の分子量は、上記1規定硝酸ナトリウム溶液中での固有粘度で0. 3 ~ 1. 0 d L / g 程度であることが好ましい。

[0120] p o l y - D A D M A C 等のカチオン系有機凝結剤の添加量は、流動電位法により計測される工業用水のカチオン系有機凝結剤のカチオン消費量の7

0%以下とすることが好ましい。

[0121] 前述の通り、自動車塗装ブースにおける処理では、コロイド荷電量ゼロとなる添加量が適正点である。本発明者は、工業用水の処理においては、コロイド荷電量ゼロ点は不適當であり、ゼロ点となる添加量よりも少ないカチオン系有機凝結剤添加量が適正であることを見出した。

[0122] 本発明では、PCD (particle charge detector) による測定によるカチオン消費量の70%以下、例えば20~50%に相当するカチオン系有機凝結剤添加量とすることで、以下の通り、良好な凝結効果を得ることができる。

[0123] カチオン系有機凝結剤を併用する場合の重要点は、凝集対象の工業用水のマイナス荷電をゼロまでに上昇させないことである。

具体的にはPCDで計測されるカチオン有機凝結剤の流動荷電ゼロに要する添加量（消費量）の70%以下、好ましくは20~50%量を併用する。

これは流動荷電ゼロ前後で適正凝集ができるという一般理論と大きく異なる。

[0124] 荷電ゼロを十分下回るカチオン系有機凝結剤量とする理由の第一は、流動荷電ゼロに必要な添加量を大きく下回る量で十分な効果が得られ、逆に荷電ゼロ条件ではむしろ効果が悪化する事実が確認されたからである。

[0125] 第二に凝集処理水を濾過するUF膜、MF膜等の濾過膜は膜がマイナス荷電で、ゼロ荷電、およびプラス荷電では凝集物が膜に付着、汚染し易いからである。

[0126] 第三に、二層式重力濾過、あるいは二層式圧力濾過水をRO膜に供給する場合、濾過装置をリークした微少粒子、バイオポリマーマイクロゲルのマイナス荷電と、未だ反応活性が残るカチオン系有機凝結剤反応物が会合してRO膜に付着し、透水阻害を起こすからである。カチオンの反応活性がなければ、これらがリークしても会合し難い。

[0127] <凝集処理方法>

工業用水にMF RACのみを添加して凝集処理する場合、工業用水にMF

R A Cの必要量を添加して5～20分程度攪拌して凝集処理することが好ましい。初期の薬剤拡散が十分であれば、攪拌なしの滞留条件で良い。

[0128] カチオン系有機凝結剤とM F R A Cとを使用する場合は、工業用水にカチオン系有機凝結剤の必要量を添加して1～3分程度攪拌して凝集処理した後、M F R A Cを添加して5～20分程度攪拌して凝集処理することが好ましい。

[0129] <凝集処理時のp H条件>

凝集処理時のp H条件については特に制限はないが、p H 7以上であると、M F R A Cの過剰添加による障害を防止して良好な凝集効果を得ることができる。

このような観点から、工業用水のp Hが7未満の場合、アルカリ添加、或いは空気曝気等による炭酸ガスの気散等により、凝集系内のp Hが7以上、例えば7.0～8.2となるようにすることが好ましい。

[0130] 前述の通り、本発明の有効性が特に発揮されるのは、清澄化に要するP A C添加量が多く、汚染度の比較的高い工業用水である。

汚染度の高い工業用水は、その性質としてアルカリ度も40～90mg/Lと高く、凝集p Hも7を十分上回る。

このような工業用水は、後掲の図9、10に示されるように、M R R A C 8mg/Lで十分な凝集効果が得られる工業用水であるので、後掲の図13に示されるように、流動荷電ゼロとなるM F R A C添加量が128mg/Lであることから、M F R A Cの添加過剰による障害は、通常は起こらないと考えられる。

[0131] しかし、平均アルカリ度10mg/L代でp H 6代というアルカリ度の低い工業用水が存在し、この水のカチオン系凝結剤消費量は、非常に小さいものと想定される。

この場合でも、原工業用水の汚濁度に応じた、余剰にならないM F R A C添加を行えば、M F R A Cの成長不十分な凝集粒子の発生は防げるが、あらかじめp H 7を十分上回るようにすることが処理安定のため好ましい。

[0132] アルカリ度の高い、pH 7 を十分上回る工業用水でも、大雨時や前段の浄水場で多量のPAC処理を行った場合など、工業用水自体が非常に清澄で、pHが7を下回ることもある。このため、このような場合を想定して、pH調整のために、工業用水原水槽や、凝集反応槽にアルカリ添加設備、あるいは空気曝気配管を敷設しておくのが好ましい。

[0133] <凝集剤起因のフロック容積減少について>

従来のPAC凝集フロックは非常に嵩高く、凝集フロック容積が大きい。

[0134] 本発明者が、PAC 5 g / 0.5 L (10000 ppm) から生成させた水酸化アルミニウムを重力濃縮し、さらに卓上遠心分離器で、3000 rpm、5分で遠心分離した時のスラッジ量は40 gで、添加PAC量の8倍重量であった。

105℃での乾燥SS量は0.765 g (PACの15.3% : 含水率としては2%) であった。

乾燥SS量は水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) の存在形態が一致し、酸化アルミニウム (Al_2O_3 : 使用PAC中に10.2%) ではないことを確認した。

[0135] 同一手法で、後述の評価試験に使用したMFAC (蒸発残留物9.3%) では、5 gのMFACに対し遠心濃縮フロック量は35 gで7倍であった。105℃での乾燥SS量は0.417 g (MFACの8.35%) であり、PACの場合と大差はないが、必要添加量が少なければ、この量を大幅に低減できる。

[0136] 二層式重力濃縮や二層式重力濃縮でのPAC添加量上限の20 mg / L 添加時に、前記の遠心濃縮時のフロック容積が、実際の濾過層内存在密度と同じと仮定すると、

$$20 \times 8 = 160 \mu L / L \quad (160 mg / L)$$

のフロック容積となる。

これは工業用水のSS (濁度1~5度と等しいとして1~5 mg / L) に対して非常に大きな量 (容積) である。

工業用水中のSSが水和物として存在し、SSの10倍容積（濃度10%）で濾過層内で存在すると仮定しても、その容積は $10 \sim 50 \mu\text{L}/\text{L}$ （ $10 \sim 50 \text{mg}/\text{L}$ ）で、PAC $20 \text{mg}/\text{L}$ 添加時の $160 \text{mg}/\text{L}$ の3～15倍に相当する。

[0137] 無機凝集剤が塩化第二鉄に代表される第二鉄塩の場合、水酸化鉄フロックの嵩の高さはPACよりやや小さい、すなわち密度（濃度）はやや高いと考えられるが、塩化第二鉄でもPACと同程度の添加量が必要なため、凝集剤によるフロック容積の影響はPACと同じく大きい。

[0138] これに対して、MF RACのフロック容積実験値は上記の通り、製品当りでPACと大差はないが、MF RACであれば、目的とする処理水質を得るために必要な添加量そのものを少なくできるため、直接濾過時の負荷を軽減することができる。

[0139] <濾過処理>

上記のようにして、MF RAC或いはカチオン系有機凝結剤とMF RACを添加して凝集処理して得られた凝集処理水の濾過は、圧力式または重力式濾過装置で、或いは、MF膜モジュールまたはUF膜モジュールで行うことができる。

[0140] 本発明では、沈殿分離装置または浮上分離装置による固液分離を行うことなく、直接、これらの濾過手段で濾過処理することができる。得られた濾過水は、清澄度の高い水であることから、これをRO膜給水とすることができ、RO膜処理により高水質の脱塩水を得ることができる。

実施例

[0141] 以下に実験例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0142] <工業用水>

凝集試験に供した工業用水は、以下の通りである。

工業用水Ⅰ：千葉県佐倉浄水場と印旛沼浄水場の混合工業用水 2015. 10. 27 採水

工業用水II：千葉県佐倉浄水場と印旛沼浄水場の混合工業用水 2015

． 8． 18 採水

工業用水III：茨城県鹿島浄水場工業用水 2015． 9． 24 採水

[0143] 各工業用水の水質は下記表2に示す通りである。

佐倉浄水場と印旛沼浄水場の混合工業用水については、季節要因等で水質状況が異なるので2回実施した。

[0144] [表2]

	原工業用水					No.5A 2枚重ね濾過水			
	pH (-)	アルカリ度 (mg/L)	電気 伝導率 (mS/m)	濁度 (度・JIS法)	P702消費量 (ppm byPSD)	SFF (-)	MFF (-)	netNTU	Al (μ g/L)
工業用水Ⅰ	7.40	76.5	35.4	2.6	0.80	2.56	10.89	0.64	160
工業用水Ⅱ	7.46	84.7	30.9	1.8	0.51	1.45	2.06	0.41	-
工業用水Ⅲ	7.47	58.0	31.6	7.0	1.19	2.45	28.47	0.64	-

[0145] <使用薬剤>

薬剤としては以下のものを用いた。以下において、薬剤添加量は、製品としての添加量を示す。

[0146] ≪メラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液 (MFRAC) ≫

栗田工業製自動車塗装ブース循環水余剰塗料処理剤、商品名「クリスタックB100」

蒸発残留物 9． 3 % (凝集物固形分発生量 9 % 対製品)、ホルムアルデヒド含有量 3 2 0 0 m g / k g、コロイドの平均粒径 3 5 n m

(以下、「MFRAC」と記載する。)

[0147] ≪カチオン系有機凝結剤≫

P o l y - D A D M A C : 栗田工業 (株) 製「ゼータエース P 7 0 2」

ポリマー純分 (蒸発残留物) 9 2 %、コロイド当量 5． 8 9 m e q / g (5． 4 2 m e q / g - 製品)、1 N 硝酸ナトリウム溶液での固有粘度 0． 7 5 d L / g

(以下、「ゼータエース P 7 0 2」又は「P 7 0 2」と記載する。)

[0148] エピクロルヒドリン／ジアルキルアミン縮合物：栗田工業（株）製「ゼータエースC350」

ポリマー純分（蒸発残留物）51%、コロイド当量 6.80 meq/g （ 3.47 meq/g －製品）、1N硝酸ナトリウム溶液での固有粘度 0.13 dL/g

（以下、「ゼータエースC350」又は「C350」と記載する。）

[0149] ジシアンジアミド／ホルムアルデヒド縮合物：栗田工業（株）製「クリフロックLC553」（以下、「クリフロックLC553」と記載する。）

[0150] メチルグリコールキトサン（MGCh）：和光純薬社製 コロイド滴定試薬

[0151] ≪ポリ塩化アルミニウム≫

PAC：多木化学製「PAC250A」（ Al_2O_3 10.2%）

[0152] <評価手順>

凝集、濾過は以下の手順で行った。

[0153] 凝集処理は、試料水500mLに対して、宮本製作所製ジャーテスターにて、急速攪拌（ 150 rpm ）6分、その後、緩速攪拌（ 50 rpm ）6分で実施した。

MFRACとカチオン系有機凝結剤の併用による凝集処理では、最初にカチオン系有機凝結剤の急速攪拌3分時にMFRACを添加した。

濾過処理は、凝集処理水の全量をアドバンテック社製のNo. 5A 185mmφの濾紙の2枚重ねで行った。この濾過で得られる微粒子捕捉効果は、濾過砂径0.45mmの二層式重力濾過装置と、濾過砂径0.60mmの二層式圧力濾過の中間である。

[0154] <SFF、MFF、netNTUの測定>

前掲の[MFF (Micro Filter Fouling Factor)]、[SFF (Soluble Polymer Fouling Factor)] に示す方法で行った。

この時に使用したMF（マイクロフィルター）はメルクミリポア社のHA

W P O 2 5 0 0 である。

通水は -67 kPa で基準水 150 mL 、試料水 150 mL を2回で行った。

S F F、M F F の評価は前掲の表1のRO膜汚染性評価基準の評価区分4に達するか否かで行った。処理水が高い清澄性であるとの判断は評価区分4以上とした。

n e t N T U は、H A C H 社製の2100Qを使用し、測定値から、超純水のブランク値 ($0.04 \sim 0.07$) を差し引いて n e t 値とした。

[0155] <凝集剤による固形物発生量の計算>

各薬剤の凝集固形物発生量は、P A C を除き、蒸発残留物基準で計算した。

P 7 0 2 : 添加量 (mg/L) の92%

C 3 5 0 : 添加量 (mg/L) の51%

M F R A C : 添加量 (mg/L) の9.3%

P A C は凝集固形物形態が $\text{Al}(\text{OH})_3$ であるため、 $10.2(\%) \times 2 \text{ Al}(\text{OH})_3 (\text{Mw } 156) \div \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Mw } 102)$ の計算で15.6%とした。

[0156] <P A C およびM F R A C の凝集フロック容積算定(1)>

前述の通り、P A C 10000 mg/L を中和して水酸化アルミニウムとした場合の遠心沈降フロック容積はその8倍、同じくM F R A C をアルカリ性として析出させた場合の遠心沈降フロック容積は7倍であった。

工業用水処理時の凝集フロック容積の参考値算定には、この値を使用した。

[0157] <P A C およびM F R A C の凝集フロック容積算定(2)>

P A C の凝集フロック容積8倍は、固形物当りでは $8 \div 0.156 = 51$ 倍、密度にすると $1 \div 51 \times 1000 = 19.6 (\text{mg/kg})$ 、濃度1.96%となる。

M F R A C の7倍は固形物に対しては $7 \div 0.093 = 75$ 倍、密度にす

ると $1 \div 75 \times 1000 = 13.3$ (mg/kg)、濃度 1.33% となる。

この数値は、凝集剤単独条件で、PACでは、相当量の水和があるために、密度が小さくなっている（フロック容積が大きくなっている）。MFRA Cについても、メカニズムは解明していないがPACと同じように水和的な現象があると推察される。

一方、実際に、工業用水中の汚濁物と反応した分の凝集剤によるフロック密度は、一部水和が外れるため、凝集剤単独時より大きくなる（容積は小さくなる）と考えられる。

[0158] <カチオン系有機凝結剤の凝集フロック容積仮定>

カチオン系有機凝結剤は、工業用水の流動電位ゼロとするのに要するカチオン消費量を100として、70以下の添加量とするため、添加したすべてのカチオン系有機凝結剤は工業用水中のアニオンコロイド物質と反応し、不溶化し、水和の程度は低くなっている。

一方、カチオン系有機凝結剤の反応相手であるアニオンコロイドの一部であるアニオン性バイオポリマーはポリイオンコンプレックスの形成で、水和状況が大きく減少する。

これは、生物処理余剰汚泥を凝集、脱水する際に、カチオン系脱水剤を使用する時の事象に共通する。

[0159] 生物処理余剰汚泥を卓上遠心分離器で3000rpm、5分の濃縮を行うと、概ね濃度5%程度であるが、カチオン系有機凝結剤で適正に凝集を行うと、概ね10%程度に濃縮度が上がる。

この濃度（密度上昇）には、バイオポリマーゲルで構成されている余剰汚泥の粘質物（0.1%NaOHで溶解抽出される物質）の水和解消が寄与している。

以上のように、カチオン系有機凝結剤にはそれ自体が伴う水分増加と、反応相手の水分減少があり、余剰汚泥脱水の事例から類推するに、後者の絶対値の方が大きいと考えるのが合理的である。

よって、カチオン系有機凝結剤による凝集フロック容積は、添加固形分に等しいと仮定した。

[0160] <実験例 1>

工業用水 I に M F R A C 又は P A C を添加して凝集処理した。得られた凝集処理水の N o. 5 A 2 枚重ね濾過水について、S F F と M F F を測定した。各々 M F R A C 又は P A C 添加量と S F F、M F F との関係を図 5, 6 に示した。図 5, 6 に示される薬剤添加量は製品としての薬剤添加量である。図 5, 6 中、点線又は破線は表 1 の評価区分 4 と 5 の境界を示す。

[0161] 上記 N o. 5 A 2 枚重ね濾過水について、n e t N T U (濁度) と 2 6 0 n m、5 0 m m セルの紫外吸光度を測定した。薬剤添加量と n e t N T U (濁度)、紫外吸光度との関係を図 7, 8 に示した。

[0162] 図 5, 6 より以下のことが分かる。

S F F を表 1 の R O 膜給水の膜汚染性評価区分で 5 以上とできる M F R A C (製品) の添加量は 8 m g / L (点線とグラフ交点) である。M F F を評価区分 5 以上とできる M F R A C (製品) の添加量は 1 0 m g / L である。

これに対し、P A C では S F F での評価区分 5 には約 1 0 0 m g / L、M F F での評価区分 5 には約 1 3 0 m g / L で M F R A C の約 1 3 倍必要である。

到達効果も、特に S F F で M F R A C は P A C より優れる。

凝集剤による固形物発生量は対製品量で P A C 1 5. 6 %、M F R A C 9 %、およびフロック容積想定は P A C 8 倍、M F R A C 7 倍と、M F R A C が P A C より少ない。

よって、凝集後の凝集剤に起因する濾過の負荷量は 1 / 1 5 まで軽減できる。

[0163] M F R A C で、S F F の絶対効果が優れるのは、バイオポリマーのうち、P A C 等の無機凝集剤では凝集処理困難なカルボキシル基を持たないか、極く少ししか持たない中性多糖類を M F R A C が凝集、除去する効果が寄与したと判断される。

[0164] 図7, 8より、 $netNTU$ （濁度）、および紫外吸光度で判定すると、 $MFRAC$ は製品ベースで PAC と同等の効果であることが分かる。

[0165] <実験例2>

工業用水IIに $MFRAC$ 又は PAC を添加して凝集処理した。得られた凝集処理水のNo. 5A 2枚重ね濾過水について、 SFF と MFF を測定した。各々 $MFRAC$ 又は PAC 添加量と SFF 、 MFF との関係を図9, 10に示した。図9, 10に示される薬剤添加量は製品としての薬剤添加量である。

[0166] 図9, 10より次のことが分かる。

$MFRAC$ 添加で、 SFF 、 MFF を表1のRO膜給水の膜汚染性評価区分で5以上（ $SFF 1.04<$ 、 $MFF 1.06<$ ）とできる $MFRAC$ （製品）の添加量は7～8mg/Lである。

これに対し、 PAC では120mg/L強の添加量が必要で、製品添加量は $MFRAC$ の16倍である。

よって、工業用水IIでは、凝集後の凝集剤に起因する濾過の負荷量を工業用水Iの場合の1/15よりさらに削減できる。

[0167] <実験例3>

工業用水IIIに $MFRAC$ 又は PAC を添加して凝集処理した。得られた凝集処理水のNo. 5A 2枚重ね濾過水について、 SFF と MFF を測定した。各々 $MFRAC$ 又は PAC 添加量と SFF 、 MFF との関係を図11, 12に示した。図11, 12に示される薬剤添加量は製品としての薬剤添加量である。

[0168] 図11, 12より次のことが分かる。

SFF 、 MFF を表1のRO膜給水の膜汚染性評価区分で5以上（ $SFF 1.04<$ 、 $MFF 1.06<$ ）とできる $MFRAC$ （製品）の添加量は35～40mg/Lである。

これに対し、 PAC では120mg/L程度で、 PAC の所要添加量は工業用水I、IIと変わらないが、 $MFRAC$ は、工業用水I、IIの4～5倍に

増加している。

ただし、この場合でも薬剤製品添加量はPACの1/3以下である。

MFRAC添加量が多くなる理由の第一はカチオン系有機凝結剤（P702）の流動電位法によるカチオン消費量が1.19mg/Lと、工業用水Ⅰの0.80mg/L、工業用水Ⅱの0.51mg/Lより大きく、MFRACを消費するためと判断できる。

[0169] <実験例4>

工業用水ⅡにMFRACを添加した際に、流動電位法での流動電位がゼロとなるMFRAC添加量をPCDで滴定した結果を図13に示す。

[0170] 図13に示されるように、電位ゼロとなるMFRAC添加量は128mg/Lである。一方、前掲の表1の評価区分4以上を達成できるMFRAC添加量は図9、10より僅か8mg/L程度であり、このMFRAC添加量条件での流動荷電は確実にマイナスとなる。

[0171] しかし、工業用水中のアニオンコロイド荷電が多い場合に、処理に必要なMFRAC添加量はアニオンコロイド物質で消費されて増加する。具体的には、図11、12より、工業用水Ⅲで、評価区分4以上に要するMFRAC添加量は40mg/Lであった。

従って、アニオンコロイド荷電の一部を消費し、より少ないMFRAC添加量での処理を可能にするためカチオン性有機凝結剤を併用することが好ましい。

[0172] <実験例5>

工業用水Ⅰについて、ゼータエースP702を用いて、PCDによりP702消費量を測定したところ、0.80mg/L（ $0.80 \times 5.42 = 4.3 \mu\text{eq/L}$ ）であった。

[0173] 工業用水Ⅰで、MFRAC添加量7mg/Lの条件で、ゼータエースP702の添加量を変化させた時の凝集、No. 5A 2枚重ね濾過水のSFF、MFFの計測結果は図14のようになった。

[0174] 図14より、ゼータエースP702併用の場合のP702添加量は、0.

1 ~ 0.6 mg/L が良く、これは PCD による流動荷電ゼロとする P702 消費量 0.8 mg/L に対して大幅に少ない値である。流動荷電ゼロになる P702 の添加量 0.8 mg/L に近づくと、SFF、MFF は上昇（悪化）してくる。

[0175] 図 14 より、ゼータエース P702 の添加量は 0.2 mg/L 程度で有効と認められたので、P702 添加量 0.2 mg/L 条件で MFRAC の添加量を変化させて、凝集、No. 5 A 2 枚重ね濾過水の SFF、MFF を計測したところ図 15 の結果が得られた。

[0176] 図 15 よりゼータエース P702 を添加しない場合において、MFRAC 添加量 10 mg/L の場合と同等の効果が、P702 を 0.2 mg/L を併用添加すれば、MFRAC 添加量約 3 mg/L で達成されることが分かる。

[0177] <実験例 6>

工業用水 III について、ゼータエース P702 を用い、PCD により P702 消費量を測定すると、 1.19 mg/L ($1.20 \times 5.42 = 6.5 \mu \text{eq/L}$) であった。

[0178] 工業用水 III で、MFRAC 添加量 10 mg/L の条件で、ゼータエース P702 の添加量を変化させた時の凝集、No. 5 A 2 枚重ね濾過水の SFF、MFF の計測結果は図 16 のようになった。

[0179] 図 16 より、ゼータエース P702 併用の場合の添加量は 0.5 ~ 1.0 mg/L が良く、これは PCD による流動荷電ゼロとする P702 消費量 1.19 mg/L に対して、かなり少ない値である。

工業用水 I の場合と同様に、流動荷電ゼロになる P702 の添加量 1.2 mg/L に近づくと、SFF、MFF は上昇（悪化）してくる。

[0180] 図 16 より、ゼータエース P702 の添加量は 0.7 mg/L 程度で有効と認められたので、P702 添加量 0.7 mg/L の条件で MFRAC の添加量を変化させて、凝集、No. 5 A 2 枚重ね濾過水の SFF、MFF を計測したところ図 17 の結果が得られた。

[0181] 図 17 より、ゼータエース P702 を添加しない場合において、MFRAC

C添加量40mg/Lの場合と同様の効果が、P702を0.7mg/L併用添加すれば、MFRA C添加量約10mg/Lで達成されることが分かる。

[0182] 上記の実験例5, 6より、工業用水I, IIIでのP702併用の場合の適正添加量に関して、以下のことが明らかとなった。当該工業用水のP702消費量、すなわち、流動電位法(PCD)による流動荷電ゼロになる添加量とすると、SFF、MFFが悪化に転じ不適切である。

適正添加量域は、工業用水Iでは、P702消費量0.8mg/Lの約15%(0.12mg/L)から約75%(0.6mg/L)、工業用水IIIではP702消費量の約40%(0.5mg/L)から約85%(約1.0mg/L)となる。

[0183] カチオン系有機凝結剤を併用しなくても、MFRA C単独でその添加量を増やせば、表1のRO膜給水評価区分で4以上が得られること、およびカチオン系有機凝結剤をその消費量を超えて添加することは、特にUF膜濾過、MF膜濾過、また濾過水をRO膜汚染リスクになることから、添加上限を消費量の70%以下にすることが適当である。

[0184] カチオン系有機凝結剤の添加量の下限は、凝集主剤であるMFRA C単独で十分な効果が得られることから特に定めない(0%)が、併用する場合の好ましい添加量範囲は消費量の20~50%である。

[0185] <実験例7>

工業用水より多くのアニオン性コロイドを有し、荷電中和評価のし易い有機排水の生物処理沈殿処理水について、構造の異なるカチオン系有機凝結剤で、PCDによるカチオン消費量の測定を行った。

[0186] 消費量に当該凝結剤の製品コロイド当量を乗じて、 $\mu\text{eq/L}$ 単位とし、構造による効率の相違をpoly-DADMACを100として評価した。
この結果を表3に示す。

[0187] 評価値が100より小さければ、当該薬剤のカチオン基がpoly-DADMACより有効に作用し、100より大きければ無駄が多いことを示す。

カチオン基の作用効率はコロイド滴定試薬のメチルグリコールキトサン（MGC h）が最も良かった。

次いで、p o l y - D A D M A で、エピクロルヒドリン／ジアルキルアミン縮合物、ジシアンジアミド／ホルムアルデヒド縮合物といった縮合型カチオンは p o l y - D A D M A C の 2 倍程度の添加カチオン量を有した。

[0188] MGC h のカチオン基は高分子鎖の最外部に位置し、カチオン基同士の距離が遠いこと、また高分子鎖が剛構造であるためカチオン基が常に外部に露出しており、カチオン基のすべてが対象液中のアニオン性コロイドと反応し、効率が良いと推察される。

一方、縮合型ではカチオン基が高分子主鎖内にあるため、カチオン基同士の距離が近く、また外部に露出し難いため、未反応の無駄なカチオン基が生じ、効率が悪くなると推察される。

これに対して、P o l y - D A D M A C のカチオン基は高分子側鎖端に存在し、側鎖自体も大きいので、カチオン基が比較的有効に作用すると考えられる。

[0189]

[表3]

物質	品名	カチオン位置	有効成分量	有効成分当り コロイド当量 (meq/g-純分)	製品 コロイド 当量 (meq/g)	PCD滴定 消費量 (mg/L)	消費 カチオン コロイド量 (μ eq/L)	P702を100とした 消費カチオン比
メチルグリコール キトサン(MGCh)	コロイド滴定試薬 (和光純薬)	大きなピラノース 骨格の外側	1/200 規定	—	—	—	28.0	65
poly-DADMAC	ゼータエースP702 (栗田工業)	側鎖 (ペンダント)	92%	5.9	5.43	8.0	43.4	100
エピクロルヒドリン ノジアルキルアミ ン縮合物	ゼータエースP305 (栗田工業)	主鎖内	50%	6.8	3.40	24.0	81.6	188
ジンアンジアミド ノホルムアルデヒ ド縮合物	クリフロックLC553 (栗田工業)	主鎖内	50%	4.8	2.40	52.0	124.8	288

[0190] <実験例 8>

工業用水自体が初めから非常に清澄な場合に M F R A C 添加を行った場合、M F R A C 自体による汚染が生じないかについて、水道水を用いて検証した。

[0191] 使用した水道水は栃木県野木町水道水で、以下のように、前掲の表 1 に示す R O 膜給水の膜汚染性評価区分は 5 ないし S で非常に清澄な水であり、アニオンコロイド量も非常に少ない。

[0192] <<栃木県野木町水道水水質>>

S F F : 0. 9 7 5

M F F : 1. 0 0 3

p H : 6. 8 4

アルカリ度 : 2 5. 3 m g / L

M G C h によるコロイド荷電量 : 0. 0 1 μ e q / L (p o l y - D A M A C (P 7 0 2) 換算消費量 0. 0 2 m g / L)

[0193] この栃木県野木町水道水に M F R A C を添加して凝集処理した凝集処理水の N o. 5 A 2 枚重ね濾過水について測定した S F F、M F F と M F R A C 添加量との関係を図 1 8 に示す。

[0194] M F R A C 添加量 4 m g / L までは極く微少の S F F、M F F の上昇（悪化）であるが、1 0 m g / L 添加では著しく悪化する。

[0195] 栃木県野木町水道水を最大孔径 0. 4 5 μ m の M F 膜で濾過した濾過水について、上記と同様に M F R A C 添加量と凝集、N o. 5 A 2 枚重ね濾過水の S F F、M F F との関係を調べた結果を図 1 9 に示す。図 1 9 の通り、M F R A C リークによる汚染はなくなった。図 1 9 において、2 / 3 M F とは、S F F、M F F 測定時の全透過水は基準水 1 部で元の 2 / 3 に希釈されていることを意味する。

[0196] これらの結果から、以下のことが分かる。

(1) 非常に清澄な水に M F R A C を添加すると少ない添加量では、清澄とは言え、M F R A C の反応相手が存在するため、N o. 5 A 2 枚重ね濾過

(概ね $1\ \mu\text{m}$ 以上の微粒子を捕捉する) で、その凝集物は濾別される。

(2) MFRAC 添加量が多くなると、MFRAC だけの凝集になるが、凝集物は $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子であるため、No. 5A2 枚重ね濾過を一部通過、リークする。

(3) (2) のリーク物質は最大孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ の MF 膜で捕捉されるので、その粒子径は $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ である。

(4) MFRAC のコロイド粒子径は数 10nm ($0.02\sim 0.05\ \mu\text{m}$) で、前記の No. 2A2 枚重ねを透過した粒子も元の 20 倍程度には凝集拡大している。

[0197] <実験例 9>

MFRAC の自己凝集を促進するため、反応 pH の上昇を試みた。

[0198] 具体的には、栃木県野木町水道水について、以下の (i), (ii), (iii) の方法で pH 7 以上に pH を上昇させた後、MFRAC を 10mg/L 添加して凝集処理した。凝集処理水のその No. 5A2 枚重ね濾過水について SFF、MFF を計測した。

(i) NaOH 添加により pH 7.5 に調整

(ii) 10 分の空気曝気で pH 7.34 に調整

(iii) 液面開放 20 時間で pH 7.14 に調整

[0199] 結果を図 20a 及び 20b に示す。

[0200] 図 20a、20b において、(0-1) (pH 6.84), (0-2) (pH 6.84) は pH 上昇を行っていない栃木県野木町水道水についての結果であり、(0-1) は MFRAC 添加なし、(0-2) は MFRAC 添加ありの場合である。

[0201] 図 20a、20b より、凝集処理に供する水の pH を 7 以上とすることにより、MFRAC の自己凝集が促進され、MFRAC 添加による汚染が防止されることが分かる。

[0202] <工業用水 I の凝集・濾過 (実施例 1~10、比較例 1~8)>

工業用水 I に表 4 に示す薬剤を表 4 に示す添加量で添加して前述の方法で

凝集、N o. 5 A 2 枚重ね濾過を行った。この処理における評価結果を表 4 に示す。

[0203]

[表4]

＜工業用水 I の実施例と比較例＞

比較例/ 実施例	カチオン系有機凝結剤			MFRAC 添加量 (ppm)	PAC 添加量 (ppm)	凝集 pH (-)	No.5A 2枚重ね濾過水水質評価				凝集剤からの 発生固形分 (mg/L)	左記のフロッ ク容積推察 (μ L/L)
	種類	添加量 (ppm)	対カチオン消費 (by PCD比) (%)				SFF	MFF	表1の評価 区分	netNTU (μ g/L)	Al (μ g/L)	
比較例1	—	—	—	—	0	7.4	2.56	1.089	0	0.64	160	0
比較例2	—	—	—	—	20	7.2	1.35	1.39	1	0.07	200	160
比較例3	—	—	—	—	40	7.0	1.18	1.27	2	0.03	143	320
比較例4	—	—	—	—	60	6.9	1.118	1.16	3	0.02	113	480
比較例5	—	—	—	—	100	6.8	1.032	1.093	4	0.01	81	800
比較例6	—	—	—	—	150	6.7	1.006	1.039	5	0.01	50	1200
実施例1	—	—	—	7	—	7.4	1.038	1.097	4	0.06	77	49
実施例2	—	—	—	10	—	7.4	1.003	1.058	5	0.02	86	70
実施例3	—	—	—	15	—	7.4	0.995	1.024	S	0.01	80	105
比較例7	P703	0.2	25	0	—	7.4	1.30	1.37	1	0.07	—	0.2
比較例8	P702	0.6	25	0	—	7.4	1.019	1.080	4~5	0.03	—	0.6
実施例4	P702	0.2	25	4	—	7.4	0.990	1.026	S	0.02	—	28
実施例5	P702	0.2	25	7	—	7.4	0.986	1.018	S	0.02	75	49
実施例6	P702	0.2	25	10	—	7.4	0.972	1.011	S	0.02	—	70
実施例7	P702	0.1	13	7	—	7.4	0.990	1.009	S	0.02	—	49
実施例8	P702	0.4	50	7	—	7.4	0.984	1.017	S	0.02	79	49
比較例9	P702	0.8	100	7	—	7.4	1.014	1.079	4~5	0.03	75	50
実施例9	C350	0.8	26	4	—	7.4	1.002	1.035	5	0.02	—	28
実施例10	C350	1.6	52	4	—	7.4	0.987	1.013	S	0.02	—	29

- [0204] 表4より以下のことが分かる。
- [0205] 実施例1～3よりMFRAC添加量7mg/L以上でNo. 5A 2枚重ね濾過水は表1の評価区分4以上の清澄性が得られる。この時の凝集剤による固形物増加は0.7～1.4mg/Lで、PAC20mg/L添加時の3.1mg/Lの半分以下で、一次の固液分離を行わずに十分直接濾過処理が可能な量である。フロック容量の推察も50～100μL/LとPAC20mg/L添加時の160μg/Lを下回る。
- [0206] 比較例2の直接濾過可能なPAC20mg/L添加時の条件では表1の評価区分は1と良くない。
- [0207] 実施例1～3の凝集、No. 5A 2枚重ね濾過水のA1濃度は比較例1の薬剤添加なしの160μg/Lから80μg/L前後となる。比較例2のPAC20mg/LではA1200μg/Lで薬剤なしより増加する。
- [0208] 凝集物の直接濾過ができるPAC20mg/L添加では、netNTU（濁度）は0.07と0.1未満で、外観透明な濾過水が得られるが、RO膜給水としては著しく不良である（比較例2）。
- [0209] 一次固液分離を行う設備での通常のPAC添加量40～60mg/L添加では、表1の評価区分で4に達しない（比較例3, 4）。また残留A1もMFRAC添加の場合より多くなる。
- [0210] PAC100mg/L添加の比較例5では表1の評価区分4で、残留A1も80μg/Lとなるが、凝集剤固形物発生量は15.6mg/Lで、MFRAC7mg/L添加時の20倍で、薬剤費用だけでなく、污泥処分費用も増加する。
- [0211] PAC150mg/L添加の比較例6では、No. 5A 2枚重ね濾過水の残留A1がMFRAC添加の場合より下がり、表1の評価区分は5まで上昇するが、Sまでには至らず、当然のことながらPAC起因の固形物発生量が、推奨するP702（0.2mg/L）とMFRAC（4～7mg/L）併用添加の場合の40～30倍になる。
- [0212] 工業用水Iのカチオン系有機凝結剤の流動電位法でのカチオン消費量0.

8 mg/L の 25% に当る 0.2 mg/L を併用すると、MFRAC 4 mg/L で No. 5 A 2 枚重ね濾過水の評価区分 S の最良が得られる。MFRAC を 7、10 mg/L と増やした場合も最良 S で、効果が落ちる傾向はない（実施例 4～6）。

[0213] P702 0.2 mg/L 添加で MFRAC を添加しない比較例 7 は評価区分 1 で劣る。

[0214] P702 をカチオン消費量の 75% の 0.6 mg/L に増やすと、カチオン自体での凝結効果が高まり評価区分 4～5 となるが、わずかな工業用水の水質の変化で、流動荷電ゼロ付近になり、No. 5 A 2 枚重ね濾過水の SFF、MFF 悪化が起きるリスクが増加する（比較例 8）。

[0215] MFRAC 7 mg/L 添加条件で P702 をそのカチオン消費量 0.8 mg/L に対して 0.1 mg/L（13%）から 0.4 mg/L（50%）に変化させると（実施例 5, 7, 8）、すべて評価区分 S の No. 5 A 2 枚重ね濾過水が得られ、実施例 1 の P702 添加なしの評価区分 4 に対して 2 ランク良い、評価区分 S が得られる。

[0216] この結果から、工業用水 I で推奨される P702 添加量は、P702 のカチオン消費量の 15～50% であると言える。

[0217] MFRAC 添加量 4 mg/L 条件で、エピクロルヒドリン／ジアルキルアミン縮合物（C350）をカチオン消費量の 26% を併用添加すると評価区分 5、52% を併用添加すると評価区分 S が得られる（実施例 9, 10）。前者の効果は実施例 4 の P702 0.2 mg/L（25%）と MFRAC 4 mg/L の併用添加に匹敵する。

ただし、P702 添加量純分 $0.2 \text{ mg/L} \times 0.92 = 0.18 \text{ mg/L}$ であるのに対して、C350 は $0.8 \text{ mg/L} \times 0.51 = 0.41 \text{ mg/L}$ と、P702 に対して 2 倍以上となる。

[0218] <工業用水 II の凝集・濾過（実施例 11～16、比較例 9～15）>

工業用水 II に表 5 に示す薬剤を表 5 に示す添加量で添加して前述の方法で凝集、No. 5 A 2 枚重ね濾過を行った。この処理における評価結果を表 5

に示す。

[0219] [表5]

<工業用水Ⅱの実施例と比較例>

比較例／ 実施例	カチオン系有機凝結剤			MFRAC 添加量 (ppm)	PAC 添加量 (ppm)	凝集 pH (-)	No.5A 2枚重ね濾過水水质評価				凝集剤からの 発生固形分 (mg/L)	左記のフロック 容積推察 (μL/L)
	種類	添加量 (ppm)	対カチオン消費 (by PCD比) (%)				SFF	MFF	表1の評価 区分	netNTU		
比較例9	—	—	—	—	0	7.5	1.45	2.06	1	0.41	0	0
比較例10	—	—	—	—	20	7.3	1.27	1.78	1	0.07	3.1	160
比較例11	—	—	—	—	40	7.1	1.13	1.23	2	0.06	6.2	320
比較例12	—	—	—	—	80	6.9	1.063	1.13	3~4	0.04	12.5	640
比較例13	—	—	—	—	120	6.8	1.039	1.081	4	0.01	18.7	960
実施例11	—	—	—	8	—	7.5	0.999	1.070	5	0.04	0.7	56
比較例14	P702	0.2	39	0	—	7.5	1.20	1.52	1~2	0.07	0.2	0.2
実施例12	P702	0.2	39	2	—	7.5	1.020	1.078	4~5	0.06	0.4	14
実施例13	P702	0.2	39	4	—	7.5	0.986	1.037	5~S	0.03	0.6	28
実施例14	P702	0.2	39	8	—	7.5	0.988	1.021	S	0.03	0.9	56
実施例15	P702	0.12	24	4	—	7.5	0.998	1.044	S	0.03	0.5	28
実施例16	P702	0.3	59	4	—	7.5	0.988	1.033	5~S	0.03	0.6	28
比較例15	P702	0.8	157	4	—	7.5	1.038	1.125	4	0.03	1.1	29

[0220] 表5より以下のことが分かる。

[0221] 工業用水IIではMF R A C添加量8 m g / LでN o. 5 A 2枚重ね濾過水は表1の評価区分5の清澄性が得られる（実施例11）。

この時の凝集剤による固形物増加は0.7 m g / Lで、P A C 20 m g / L添加時の3.1 m g / L（比較例10）の1 / 4以下で、一次の固液分離を行わずに十分直接濾過処理が可能な量である。

[0222] 薬剤無添加の濾過水S F Fは工業用水Iの場合の2.56に対して、工業用水IIでは1.45、M F Fは同じく10.89に対して2.06で、原工業用水自体の汚れは少ない（比較例1, 9）。

[0223] しかしP A C 40 m g / L添加時のS F Fは1.18に対し1.13、M F Fは1.27に対し1.23と表1の評価基準では評価区分2でP A C処理効果は芳しくなく、P A C 120 m g / L添加でようやく評価区分4となる（比較例11～13）。

[0224] P 7 0 2をそのカチオン消費量の39%に当る0.2 m g / L併用添加し、M F R A C 2 m g / L添加（実施例12）、4 m g / L添加（実施例13）、8 m g / L添加（実施例14）とすると、表4の評価区分は4～5から5へ、更にSからSへと向上する。比較例14のM F R A Cを添加しない場合は評価区分1～2で、M F R A Cの使用が絶対条件であることが示される。

[0225] M F R A C 4 m g / L添加の条件で、P 7 0 2添加量をそのカチオン消費量の24%（0.12 m g / L）、39%（0.2 m g / L）、59%（0.3 m g / L）、157%（0.8 m g / L）とした時の表1の評価区分は5、5～S、5～S、4である（実施例15, 13, 16、比較例15）。

[0226] 24～59%の範囲ではいずれも良好で変化は少なく、P 7 0 2添加量はカチオン消費量の20～50%が適当であることが分かる。ただし、工業用水IIでは、P 7 0 2なしでもM F R A C添加量を8 m g / Lとすれば評価区分5の十分な効果が得られる。

[0227] 一方、比較例15のようにP 7 0 2添加量がカチオン消費量0.51 m g

／L 超えると、明らかに N o. 5 A 2 枚重ね濾過水の水質が悪化する。

[0228] <工業用水IIIの凝集・濾過（実施例 1 7 ～ 2 0、比較例 1 6 ～ 2 1）>

工業用水IIIに表 6 に示す薬剤を表 6 に示す添加量で添加して前述の方法で凝集、N o. 5 A 2 枚重ね濾過を行った。この処理における評価結果を表 6 に示す。

[0229]

[表6]

＜工業用水Ⅲの実施例と比較例＞

比較例／ 実施例	カチオン系有機凝結剤			MFRAG 添加量 (ppm)	PAC 添加量 (ppm)	凝集 pH (-)	No.5A 2枚重ね濾過水水质評価				凝集剤からの 発生固形分 (mg/L)	左記のフロック 容積推奨 (μ L/L)
	種類	添加量 (ppm)	対カチオン消費 (by PCOD比) (%)				SFF	MFF	表1の評価 区分	netNTU		
比較例16	—	—	—	—	0	7.5	2.45	28.47	0	0.64	0	0
比較例17	—	—	—	—	20	7.2	1.72	2.24	1	0.15	3.1	160
比較例18	—	—	—	—	40	7.0	1.27	1.31	1～2	1.10	6.2	320
比較例19	—	—	—	—	60	6.8	1.14	1.126	2～3	0.04	9.4	480
比較例20	—	—	—	—	120	6.6	1.031	1.080	4～5	0.02	18.7	960
実施例17	—	—	—	40	—	7.5	1.009	1.055	5	0.04	3.7	280
比較例21	P702	0.7	59	0	—	7.5	1.50	2.48	1	0.43	0.6	0.6
実施例18	P702	0.7	59	10	—	7.5	1.005	1.057	5	0.02	1.6	71
実施例19	P702	0.7	59	20	—	7.5	0.983	1.029	5～S	0.01	2.5	141
実施例20	P702	0.5	42	10	—	7.5	1.020	1.065	5	0.03	1.4	70

[0230] 表6より以下のことが分かる。

[0231] 工業用水の凝集、No. 5A 2枚重ね濾過水のSFF/MFFは、工業用水Iが2.56/10.89、工業用水IIが1.45/2.06、工業用水IIIが2.45/28.47と、工業用水IIIのMFFが特に大きく、3つの工業用水の中では最も微粒子汚濁が大きい。

また、P702消費量も、工業用水IIIは、3つの工業用水の中では最大である。

[0232] PAC添加量と表1における評価区分との関係は、実験例3の通り、工業用水I、IIと同じで、PACの凝集効果は相対的に工業用水I、IIより良い。

[0233] しかし、凝集物の直接濾過が可能な比較例17のPAC添加量20mg/Lでは表1の評価区分1である。2倍添加量の比較例18の40mg/Lでも、数値は改善するが評価区分1にとどまる。PACによる場合は、評価区分4以上を達成するには120mg/Lの添加が必要である（比較例20）。

[0234] これに対して、実施例17のMFRAc 40mg/L添加では表1の評価区分5が得られる。しかし、直接濾過可能なPAC 20mg/L添加時の固形物発生量3.1mg/L、フロック容積推定160μL/Lに対して、各々、3.7mg/L、280μL/Lと、これを上回っており、凝集物の直接濾過にはカチオン系凝結剤（P702）を併用する必要がある。

[0235] P702を流動電位法で計測されるカチオン消費量1.19mg/Lの59%に相当する0.7mg/Lを併用すると、実施例18のように、MFRAcの10mg/Lの添加で評価区分5が得られる。この時の固形物発生量は1.6mg/L、フロック容積推察量は71μL/Lで、PAC 20mg/L添加時相当の各々3.1mg/L、160μL/Lの1/2程度であり、十分に凝集水の直接濾過が可能である。

[0236] MFRAc 20mg/Lを併用添加した実施例19でも、固形物発生量2.5mg/L、フロック容積推察量141μL/Lで直接濾過可能範囲であ

る。

[0237] P 7 0 2 をカチオン消費量の 5 9 % に当る 0. 7 m g / L 添加し、M F R A C を添加しない比較例 2 1 では、表 1 の評価区分 1 である。

[0238] P 7 0 2 の併用量をカチオン消費量の 4 2 % に当る 0. 5 m g / L で M F R A C 添加量を 1 0 m g / L とした実施例 2 0 も、P 7 0 2 0. 7 m g / L 添加時に近い効果で評価区分は 5 である。

[0239] これらの結果から、工業用水 III の P 7 0 2 及び M F R A C 添加量の適性範囲は、工業用水 I、工業用水 II の結果も踏まえて判断すると、主剤の M F R A C は 1 0 ~ 2 0 m g / L、P 7 0 2 はカチオン消費量の 3 0 ~ 7 0 % と言える。

[0240] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2 0 1 6 年 1 月 2 9 日付で出願された日本特許出願 2 0 1 6 - 0 1 6 0 4 4 に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] 工業用水にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加して凝集処理した後、濾過する工業用水の清澄化方法。
- [請求項2] 前記工業用水にカチオン系有機凝結剤を添加した後、前記メラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加する請求項1に記載の工業用水の清澄化方法。
- [請求項3] 前記カチオン系有機凝結剤の添加量を、流動電位法により計測される前記工業用水の前記カチオン系有機凝結剤のカチオン消費量の70%以下とする請求項2に記載の工業用水の清澄化方法。
- [請求項4] 前記カチオン系有機凝結剤がポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドである請求項2又は3に記載の工業用水の清澄化方法。
- [請求項5] 前記工業用水の曝気処理あるいはアルカリ添加により、前記凝集処理時のpHを7以上とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の工業用水の清澄化方法。
- [請求項6] 前記凝集処理水を、沈殿分離装置または浮上分離装置による固液分離を行うことなく、直接、圧力式または重力式濾過装置で濾過する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の工業用水の清澄化方法。
- [請求項7] 前記凝集処理水を、沈殿分離装置または浮上分離装置による固液分離を行うことなく、直接、精密濾過膜モジュールまたは限外濾過膜モジュールで濾過する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の工業用水の清澄化方法。
- [請求項8] 前記濾過して得られた濾過水を更に逆浸透膜処理する請求項1ないし7のいずれか1項に記載の工業用水の清澄化方法。
- [請求項9] 工業用水にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加して凝集処理する凝集処理手段と、該凝集処理手段で得られた凝集処理水を濾過する濾過手段とを有する工業用水の清澄化装置。
- [請求項10] 前記凝集処理手段が、前記工業用水にカチオン系有機凝結剤を添加した後、前記メラミン・ホルムアルデヒド樹脂酸コロイド溶液を添加

する手段である請求項 9 に記載の工業用水の清澄化装置。

[請求項11] 前記凝集処理手段における前記カチオン系有機凝結剤の添加量が、流動電位法により計測される前記工業用水の前記カチオン系有機凝結剤のカチオン消費量の 70% 以下となる量である請求項 10 に記載の工業用水の清澄化装置。

[請求項12] 前記カチオン系有機凝結剤がポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドである請求項 10 又は 11 に記載の工業用水の清澄化装置。

[請求項13] 前記工業用水の曝気処理あるいはアルカリ添加により、前記凝集処理手段における pH を 7 以上とする pH 調整手段を有する請求項 9 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の工業用水の清澄化装置。

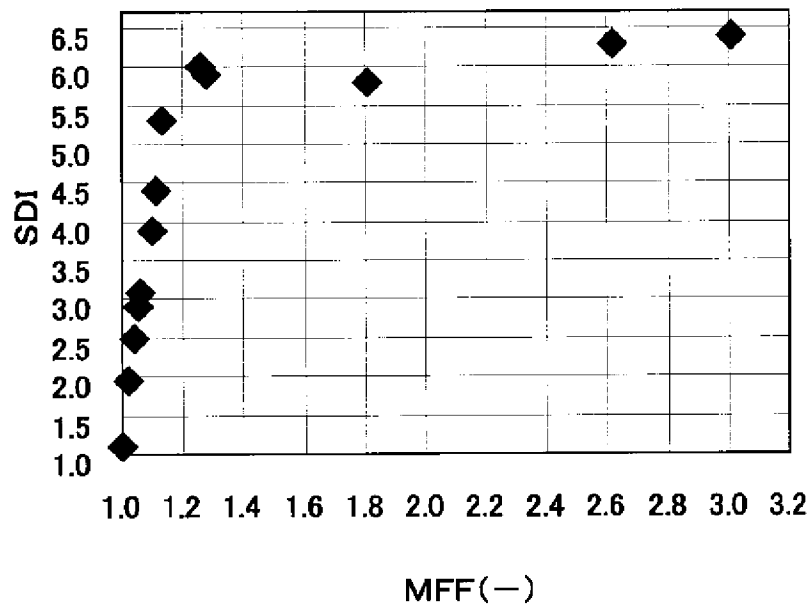
[請求項14] 前記濾過手段が圧力式または重力式濾過装置であり、前記凝集処理水は、沈殿装置または浮上装置による固液分離がなされることなく、直接、該濾過手段に導入される請求項 9 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の工業用水の清澄化装置。

[請求項15] 前記濾過手段が精密濾過膜モジュールまたは限外濾過膜モジュールであり、前記凝集処理水は、沈殿装置または浮上装置による固液分離がなされることなく、直接、該濾過手段に導入される請求項 9 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の工業用水の清澄化装置。

[請求項16] 前記濾過手段で得られた濾過水を逆浸透膜処理する逆浸透膜モジュールを有する請求項 9 ないし 15 のいずれか 1 項に記載の工業用水の清澄化装置。

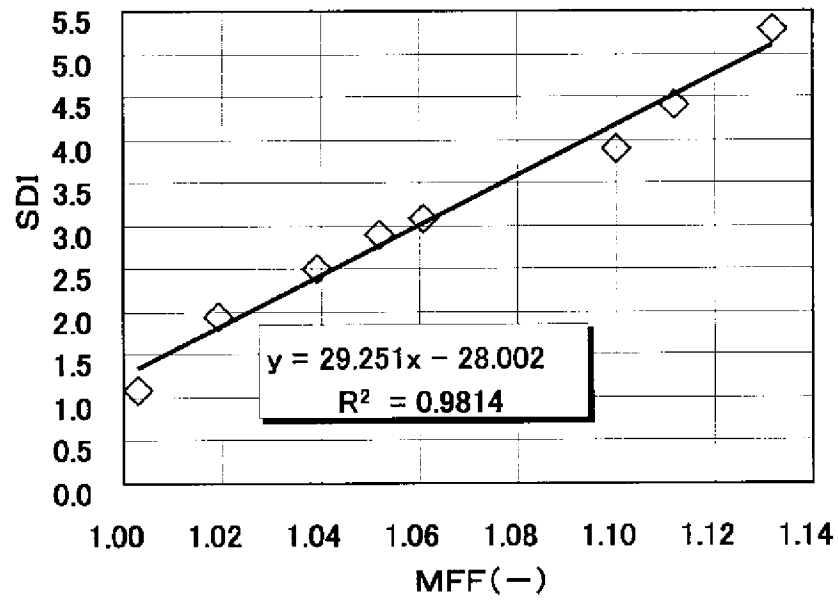
[図1]

Fig. 1



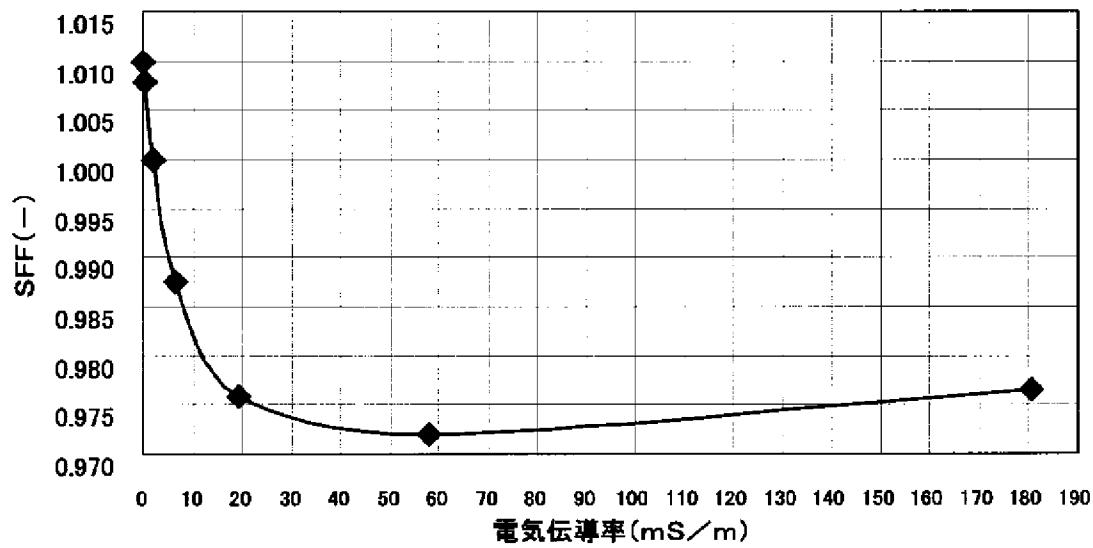
[図2]

Fig. 2



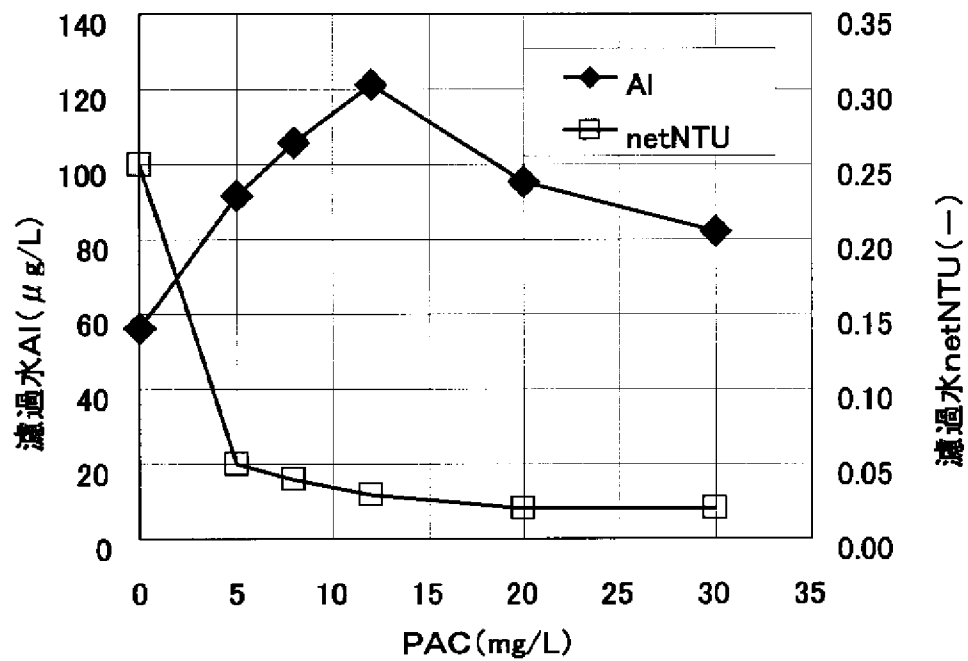
[図3]

Fig. 3

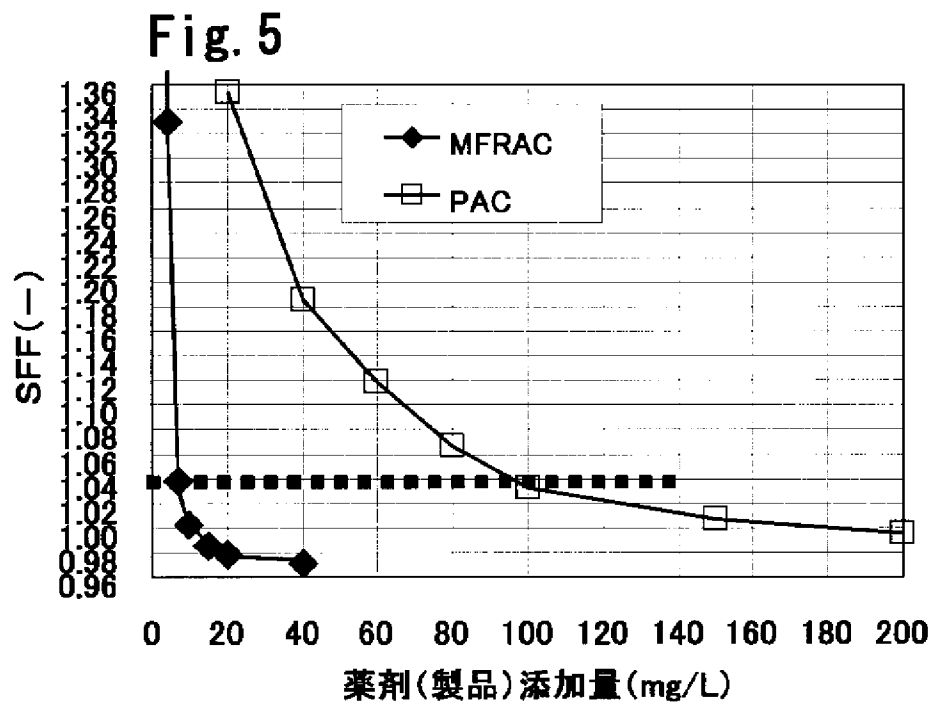


[図4]

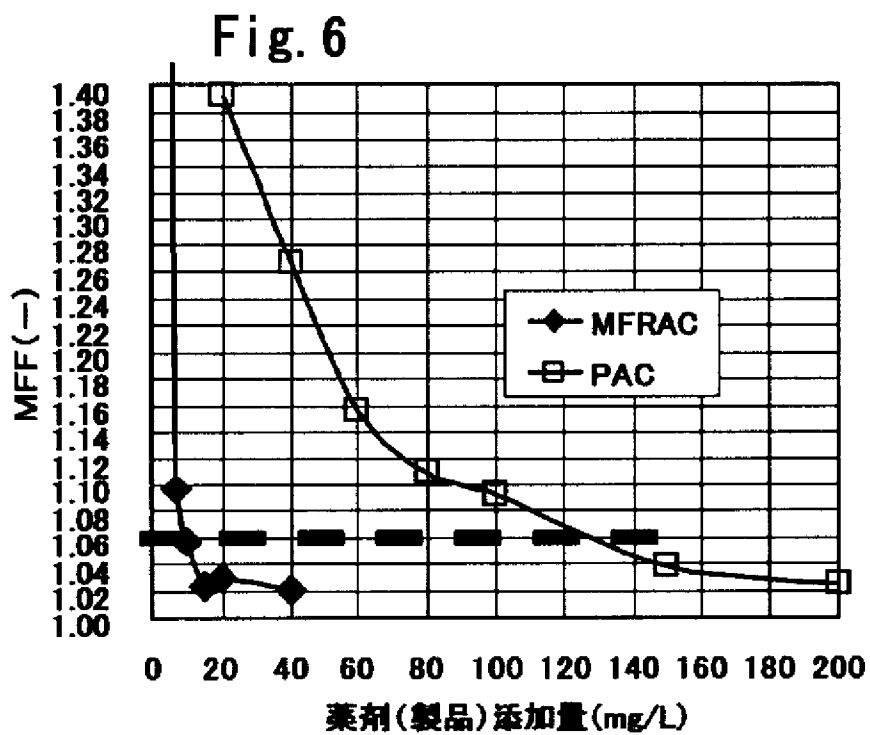
Fig. 4



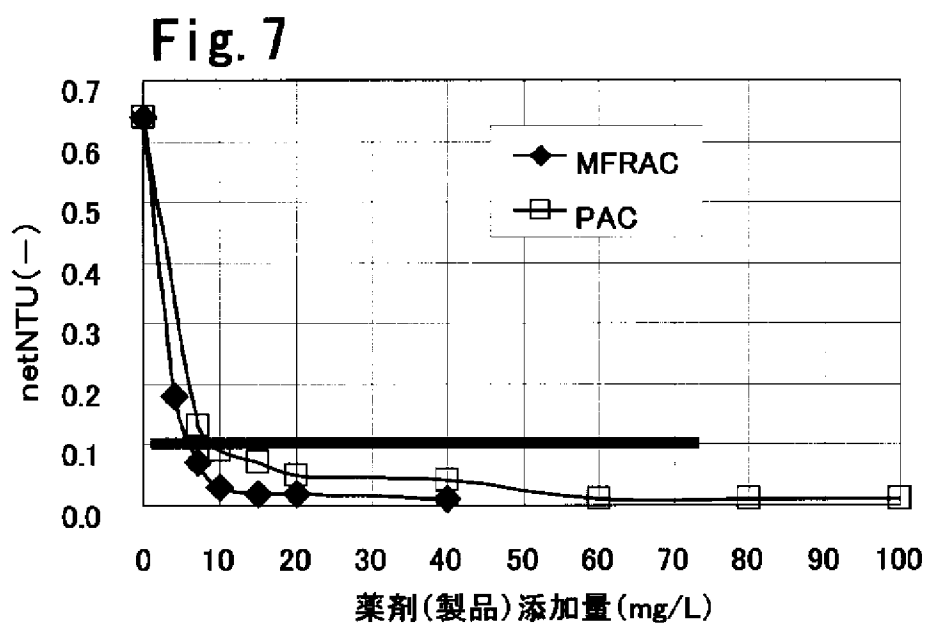
[図5]



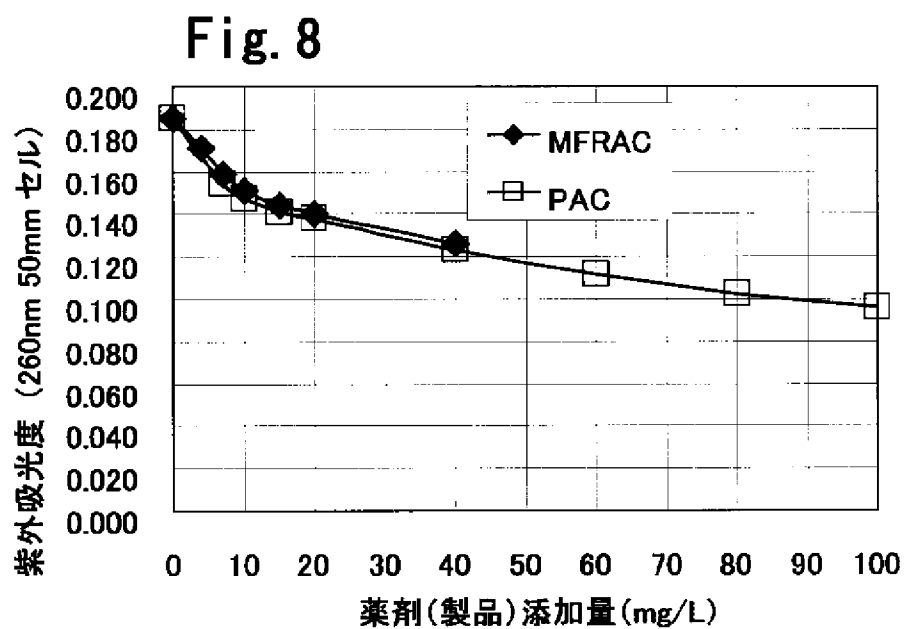
[図6]



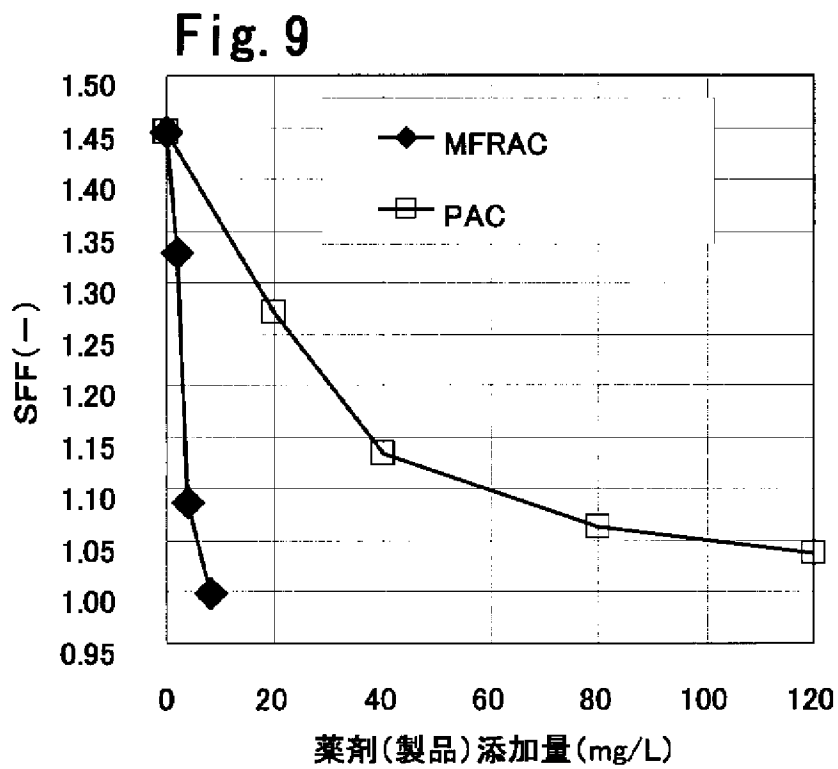
[図7]



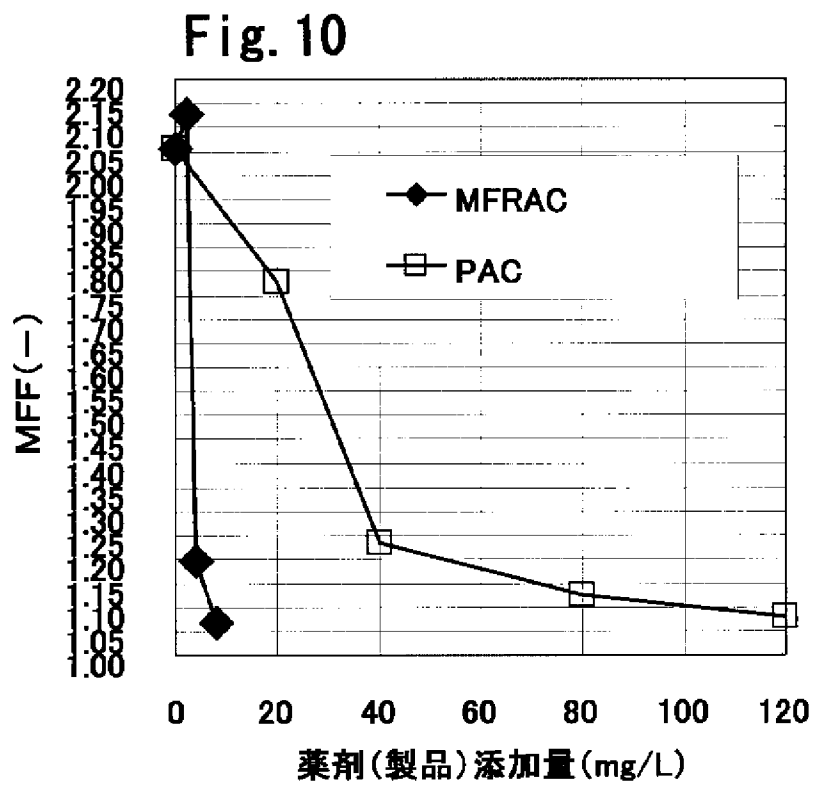
[図8]



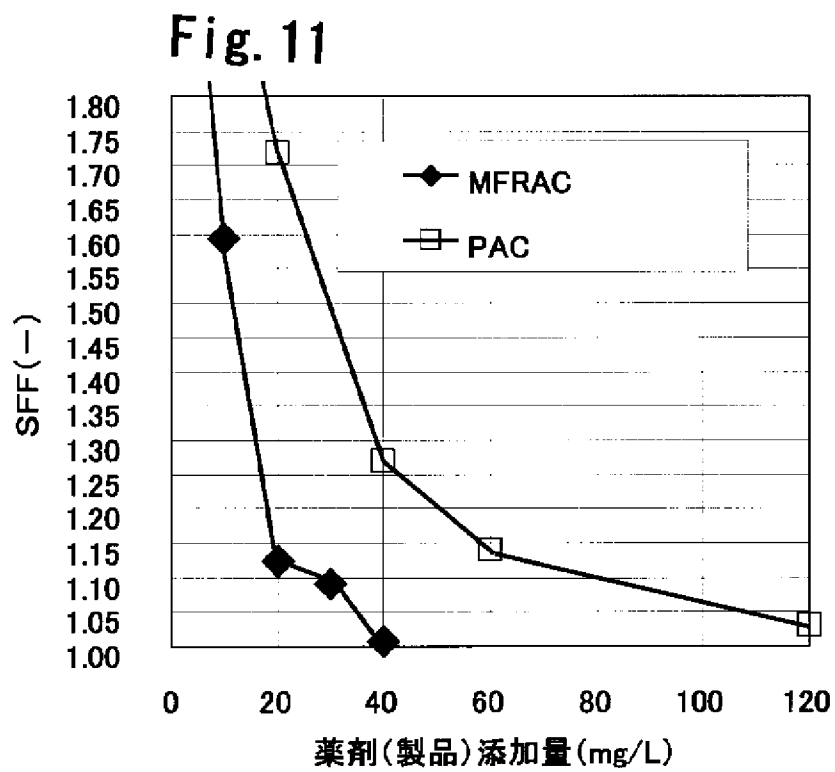
[図9]



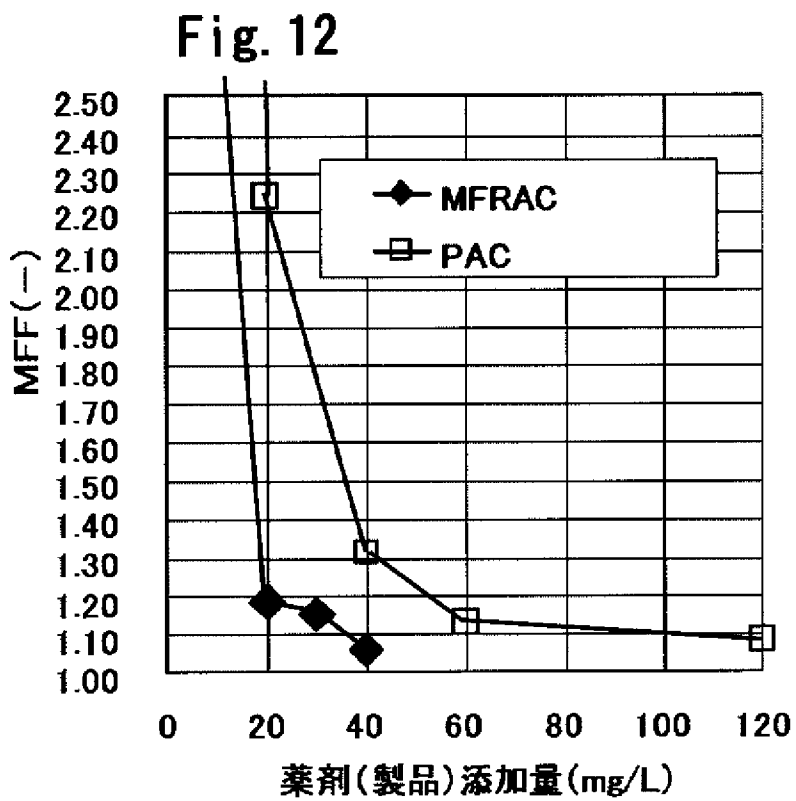
[図10]



[図11]

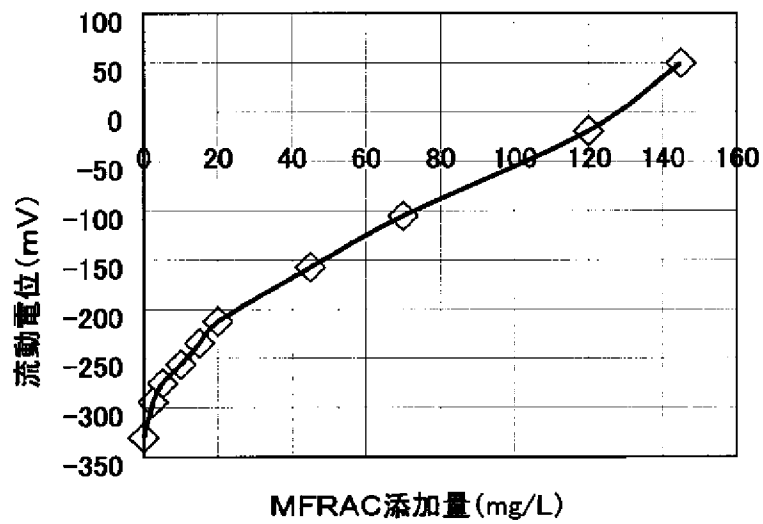


[図12]



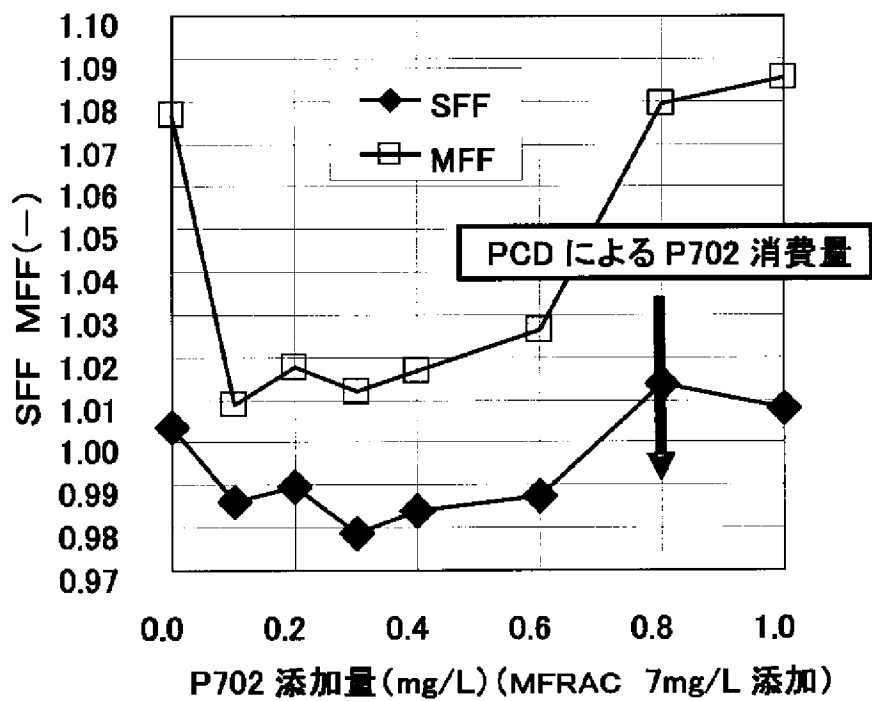
[図13]

Fig. 13



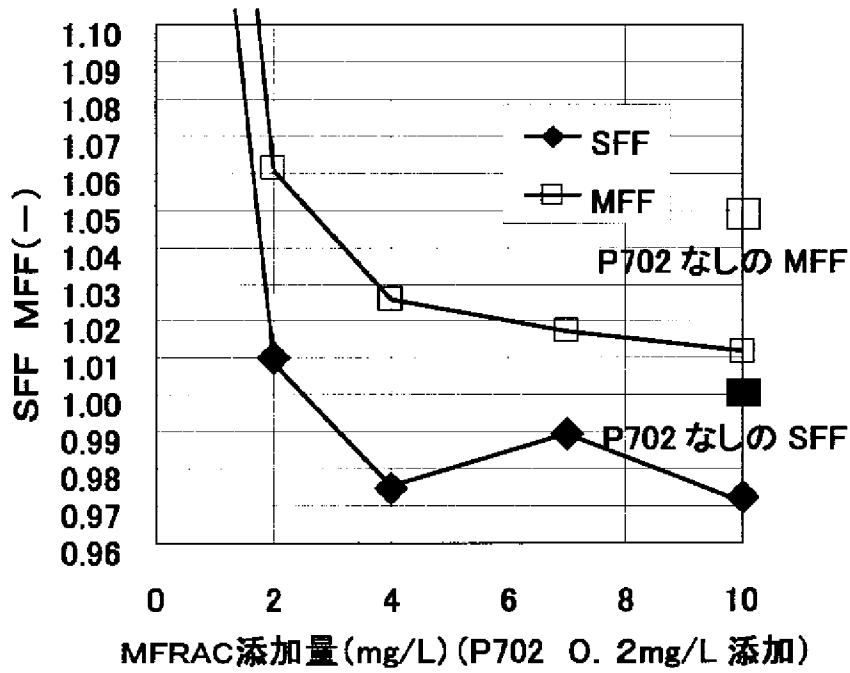
[図14]

Fig. 14



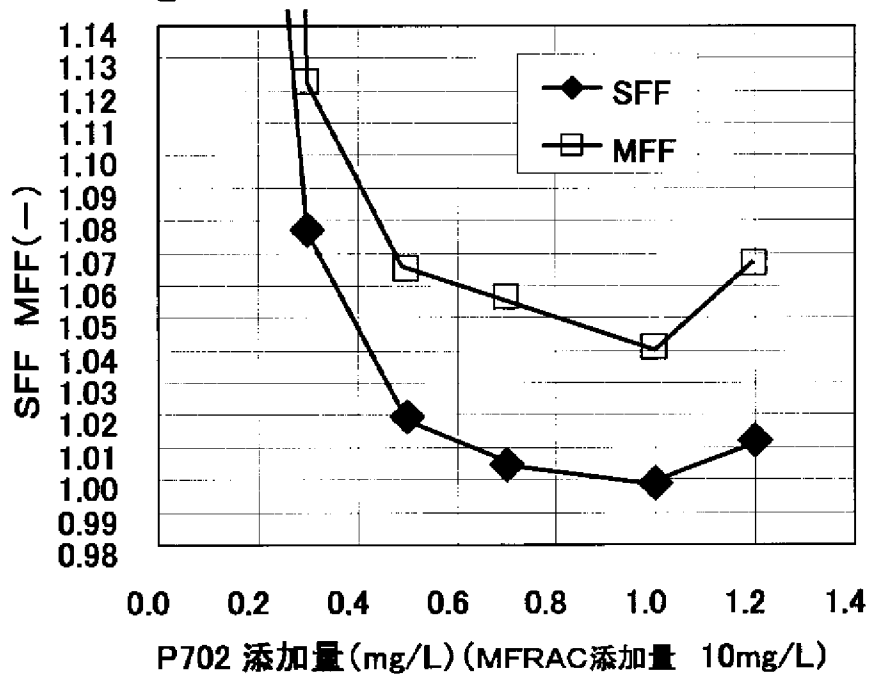
[図15]

Fig. 15



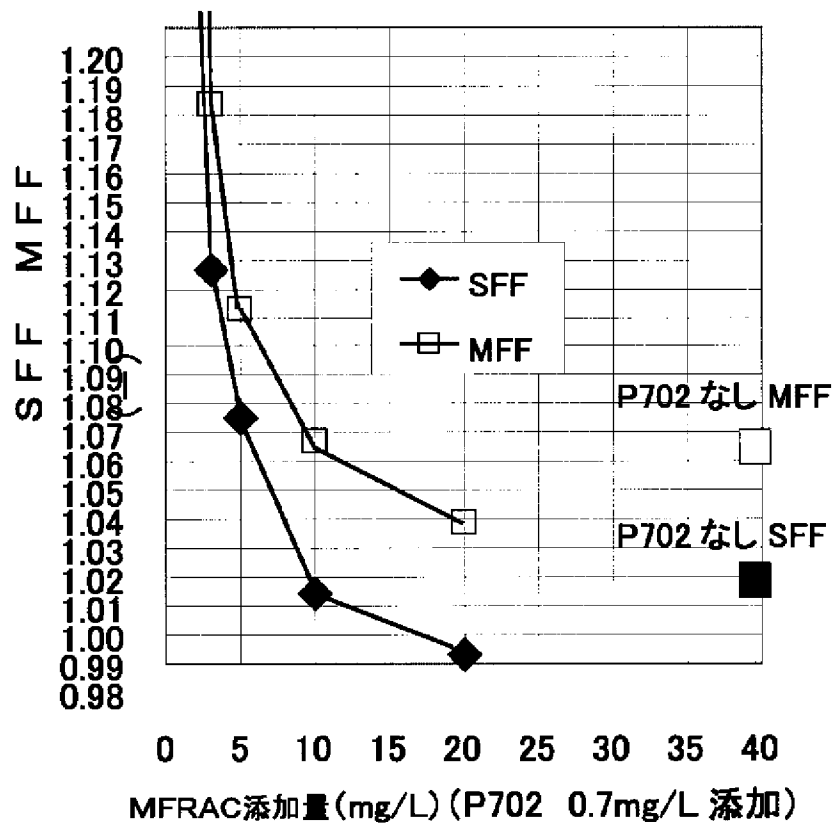
[図16]

Fig. 16



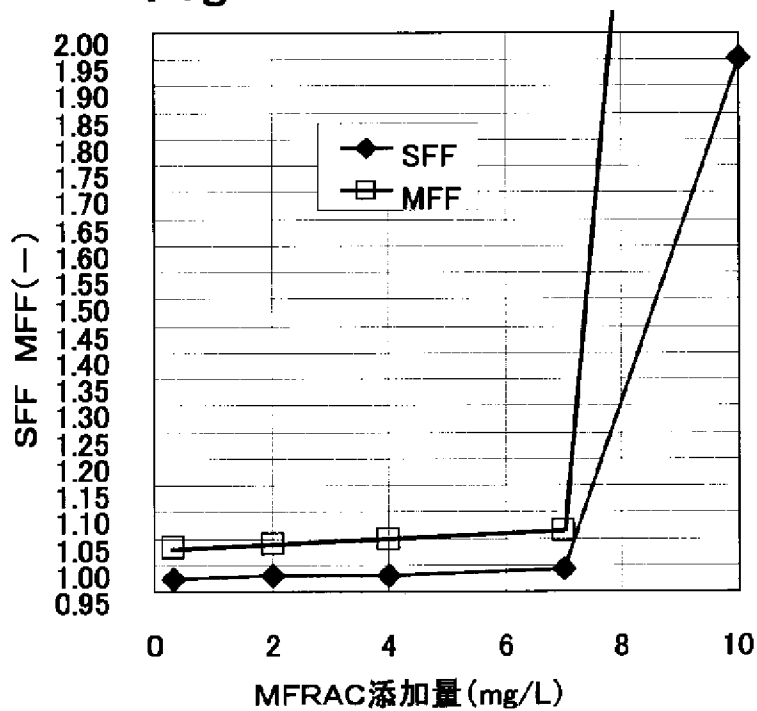
[図17]

Fig. 17



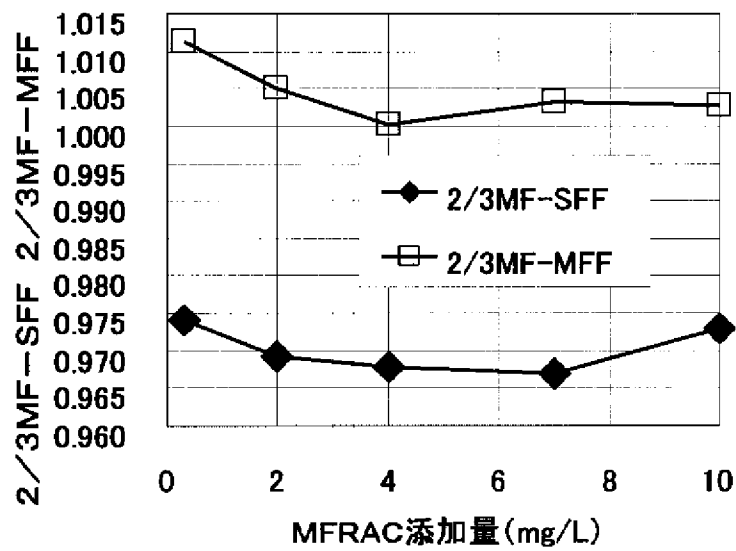
[図18]

Fig. 18



[図19]

Fig. 19



[図20]

Fig. 20 a

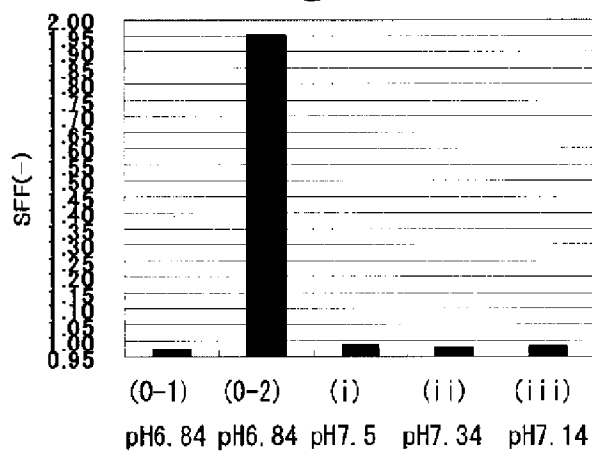
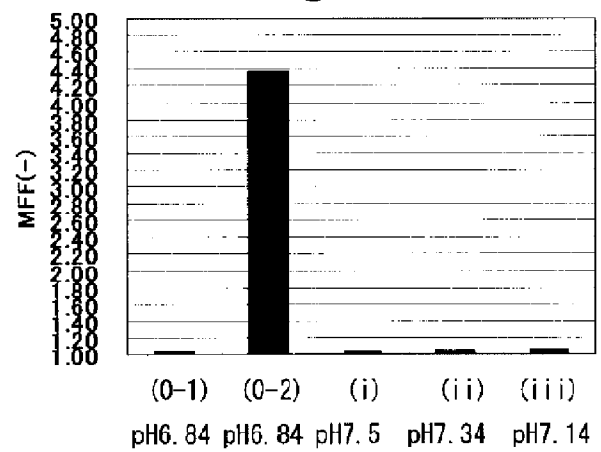


Fig. 20 b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D21/01(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, B01D61/16(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/56(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)

B01D21/01, 61/00-71/82, C02F1/44, 52-56

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2009-226373 A (Kurita Water Industries Ltd.),	1, 6-7, 9, 14-15
Y	08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0012], [0015], [0016], [0030], [0033], [0039], [0040]; fig. 2 (Family: none)	1-16
Y	JP 2014-34006 A (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), paragraphs [0032] to [0036], [0045], [0046], [0051], [0055], [0061]; fig. 1 (Family: none)	1-16

☒ 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
27 October 2016 (27.10.16)

Date of mailing of the international search report
08 November 2016 (08.11.16)

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/JP2016/077637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 38-12517 B1 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 July 1963 (18.07.1963), page 1, left column, line 2 to page 3, right column, line 46; page 4, right column, lines 3 to 13 (Family: none)	1, 5, 9, 13 2-8, 10-16
Y	JP 2-169091 A (Yumiko KATSURAGI), 29 June 1990 (29.06.1990), claims; page 2, upper right column, lines 5 to 21; page 3, upper left column, line 17 to upper right column, line 13 (Family: none)	1-16
Y	JP 2006-7208 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), paragraphs [0053], [0065] (Family: none)	2-8, 10-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D21/01(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, B01D61/16(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/56(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（I P C））

Int.Cl. B01D21/01, 61/00-71/82, C02F1/44, 52-56

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
X	JP 2009-226373 A（栗田工業株式会社）2009.10.08, [0012]、 [0015]、[0016]、[0030]、[0033]、[0039]、	1, 6-7, 9, 14-15
Y	[0040]、図2（ファミリーなし）	1-16
Y	JP 2014-34006 A（株式会社神鋼環境ソリューション）2014.02.24, [0032] - [0036]、[0045]、[0046]、[0051]、 [0055]、[0061]、図1（ファミリーなし）	1-16

☑ 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

2 7 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

片山 真紀

4 D

4 5 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

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
X Y	JP 38-12517 B1 (工業技術院長) 1963.07.18, 第1頁左欄第2行－ 第3頁右欄第46行、第4頁第右欄第3－13行 (ファミリーなし)	1, 5, 9, 13 2-8, 10-16
Y	JP 2-169091 A (桂木 悠美子) 1990.06.29, 特許請求の範囲、第2 頁右上欄第5－21行、第3頁左上欄第17行－右上欄第13行 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2006-7208 A (三洋化成工業株式会社) 2006.01.12, [0053]、 [0065] (ファミリーなし)	2-8, 10-16