

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4538314号
(P4538314)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int.Cl.

F I

CO2F 1/28 (2006.01)
 BO1J 20/06 (2006.01)
 BO1J 20/34 (2006.01)
 CO2F 1/72 (2006.01)

CO2F 1/28 ZABB
 CO2F 1/28 E
 BO1J 20/06 B
 BO1J 20/34 F
 BO1J 20/34 G

請求項の数 18 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-503400 (P2004-503400)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月30日(2003.4.30)
 (65) 公表番号 特表2005-532150 (P2005-532150A)
 (43) 公表日 平成17年10月27日(2005.10.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2003/001369
 (87) 国際公開番号 W02003/095372
 (87) 国際公開日 平成15年11月20日(2003.11.20)
 審査請求日 平成18年4月28日(2006.4.28)
 (31) 優先権主張番号 02/05754
 (32) 優先日 平成14年5月7日(2002.5.7)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 503289595
 オテヴェ・ソシエテ・アノニム
 フランス国, 94417 サン・モーリス
 ・セデクス, プラス・モンゴルフィエ 1
 , イムブル・ラクワレン
 (74) 代理人 100099623
 弁理士 奥山 尚一
 (74) 代理人 100096769
 弁理士 有原 幸一
 (74) 代理人 100107319
 弁理士 松島 鉄男
 (72) 発明者 ゲド, アブデルカデル
 フランス国, 75014 パリ, リュ・ダ
 レジア 16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄、マンガンおよびヒ素を含有する水処理の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄、マンガンおよびヒ素含有量を低下させるための水の処理方法であって、前記水を、
 粒径 0 . 3 ~ 2 mm の範囲の粒子の形で、水酸化物の鉄をベースとする粉砕材料の会合

、
 2 の見かけの密度およびモース尺度で 6 より大きい硬度を有する二酸化マンガンの粒の会合、

を含む少なくとも 1 つのフィルタ材床 (3) に通過させることより成る少なくとも 1 つ
 のステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

使用された鉄をベースとする粉砕材料が水酸化第二鉄および / または第一鉄の粒の形で
 あることを特徴とする請求項 1に記載の方法。

【請求項 3】

鉄をベースとする粉砕材料および二酸化マンガンの前記会合が、鉄をベースとする粉砕
 材料および二酸化マンガンの粒の混合物の形であることを特徴とする、請求項 1 または 2に
 記載の方法。

【請求項 4】

鉄をベースとする粉砕材料および二酸化マンガンの前記会合が、鉄をベースとする粉砕
 材料の層および二酸化マンガンの粒の層 (3 a、3 b) の重ね合わせの形で存在することを
 特徴とする、請求項 1 または 2に記載の方法。

【請求項 5】

鉄ベース粉碎材料および二酸化マンガンの前記会合が、鉄をベースとする粉碎材料の上層（3a）および二酸化マンガンの下層（3b）の形で存在することを特徴とする、請求項 4に記載の方法。

【請求項 6】

鉄とベースする粉碎材料および二酸化マンガンの前記会合が、水酸化第二鉄粒の上層（3a）および二酸化マンガンの下層（3b）の重ね合わせの形で存在することを特徴とする、請求項 5に記載の方法。

【請求項 7】

水酸化第二鉄粒の層が 1.2 ~ 1.5 の見かけの密度を有する、請求項 6に記載の方法 10

【請求項 8】

水流および / または空気などのガス状流体による簡単な洗浄によって実施される、前記濾過材（3）の再生ステップを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7のいずれか一項に記載の水処理の方法。

【請求項 9】

洗浄が前記フィルタ床内で処理される水の流れに対して向流で実施されることを特徴とする、請求項 8に記載の水処理の方法。

【請求項 10】

前記洗浄が前記フィルタ床内で処理される水の流れに対して並流で実施されることを特徴とする、請求項 9に記載の方法。 20

【請求項 11】

鉄および / または二酸化マンガンの粒が以下の材料の中から選択される少なくとも 1 つの他の材料、

砂、

無煙炭、

活性炭粒、

中和材、

を用いて会合させられることを特徴とする、請求項 1 ~ 10のいずれか一項に記載の方法 30

【請求項 12】

0.3 ~ 1 mm の粒径を得るために、二酸化マンガンの破碎およびスクリーニングの予備ステップを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 11のいずれか一項に記載の水処理の方法。

【請求項 13】

鉄をベースとする粉碎材料および二酸化マンガンの前記会合が、5% ~ 95% の体積の鉄をベースとする粉碎材料および 95% ~ 5 体積% の二酸化マンガンの粒を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 12のいずれか一項に記載の水処理の方法。

【請求項 14】

前記会合が 70% の体積の鉄をベースとする粉碎材料および 30% の体積の二酸化マンガンの粒を含むことを特徴とする、請求項 13に記載の水処理の方法。 40

【請求項 15】

濾過ステップの上流での空気、苛性ソーダまたは石灰水を用いた処理による、前記水の pH 調整の追加ステップを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 14のいずれか一項に記載の水処理の方法。

【請求項 16】

前記水を少なくとも 1 つの濾過材床に通過させる前記ステップが大気圧にて実施されることを特徴とする、請求項 1 ~ 15のいずれか一項に記載の水処理の方法。

【請求項 17】

前記水を少なくとも 1 つの濾過材床に通過させることより成る前記ステップが加圧下に 50

て実施されることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の水処理の方法。

【請求項 1 8】

前記水を少なくとも 1 つの濾過材床に通過させることより成る前記ステップが、30 秒 ~ 10 分間の接触時間で実施されることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の水処理の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水の処理のための方法に関する。さらに正確には、本発明は、鉄、マンガンおよびヒ素を減少させることによりヒトが飲用可能な水を作成する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

鉄の除去の原理は、その酸化、およびそのように形成された不溶性酸化物 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3) の維持に依存する。酸素、または塩素、二酸化塩素、過マンガン酸カリウムまたはオゾンなどと考えられる化学オキシダントによる酸化は、十分な酸化還元電位を達成するために必要である。この中で最近使用されているオキシダントは、過マンガン酸カリウムである。

【0003】

ヒ素の除去の原理は、その化学的酸化および不溶性金属水酸化物への吸着（一般に鉄またはアルミニウム）に依存する。

20

【0004】

水からのマンガンおよび鉄除去の従来の物理化学的方法は、その中に含有されるマンガンおよび/または鉄を、過マンガン酸カリウム、塩素またはオゾンによって化学的に酸化することと、次にそれらをたとえば砂などの粒状物質で濾過することと、から成る。数ヶ月間の末には二酸化マンガンの沈殿物によってコーティングされるようになり、いわゆる天然の「緑砂」を形成することができる。この「緑砂」は、砂、酸性粘土、無煙炭、ゼオライト、ドロマイト材料でありうる支持体の表面に水和二酸化マンガンの膜を事前に被覆することによって同様に調製できる。二酸化マンガンは次に、触媒の役割を果たすと見なされる。

【0005】

30

この種の方法は、開始時に過マンガン酸カリウム、遊離塩素、またはオゾンなどの強力なオキシダントの添加を必要とする主な欠点を有する。

【0006】

粒状物質は、主に不活性材料から開始して調製することもできる。微粉化二酸化マンガンおよび/または鉄の酸化物（たとえば Fe_3O_4 ）と組合せて、米国特許第 2,145,901 号および英国特許第 471,277 号に述べられているように、10 ~ 60 のメッシュサイズの粒子を得るために、全体をセメントによって固着させる。

【0007】

この種の方法は、オキシダントの添加を必要としない。他方、それは粒状物質の特定の製造を必要とし、このことを行うための特別の装置および間接的投資を伴うので、これにより粒状物質の調製の費用を追加しなければならない。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は特に、先行技術の欠点または欠陥を改善することをその目的とする。

【0009】

さらに詳細には本発明の目的は、強力なオキシダントの添加なしに、水に含有する鉄、マンガンおよびヒ素の効果的な除去を可能にする物理化学的水処理方法を提案することである。

【0010】

50

本発明はさらに、濾過材の調製を先行技術に対して感知しうるほど簡素化するための、前記方法を提供する目的を有する。

【0011】

本発明は、特にオキシダントによる化学的再生を必要としない濾過材を使用する、前記物理化学的方法を提供する目的も有する。

【0012】

本発明の別の目的は、濾過材の損失を生じさせない、またはごくわずかな濾過材の損失を生じさせる水処理の前記方法を提案することである。

【0013】

本発明の別の目的は、使用前に簡単な機械的処理のみを必要とする、たとえば鉱業からの直接の残留物である濾過材を利用する前記方法を提案することである。

10

【0014】

さらに本発明の別の目的は、鉄、マンガンおよびヒ素の変動性および季節性の溶解含有量を有する水に使用できる前記水処理方法を提供することである。

【0015】

本発明はさらに、経済的で使用が容易である前記方法を提案する目的を有する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

これらの目的は、以下で明らかになる他の目的と同様に、鉄、マンガンおよびヒ素の含有量を特に減少させるために、前記水を、

20

粒径0.3～2mmの粒子の形の、鉄酸化物または水酸化物、あるいは金属状態の鉄に基づく、少なくとも1つの粉碎材料の、

ほぼ2の見かけの密度およびモース尺度で6を超える硬度を有する二酸化マンガンの、

会合を含む濾過材床の少なくとも1つに通過させるステップを含むことを特徴とする水処理方法によって達成される。

【0017】

本説明の状況において、「ほぼ2の見かけの密度」が、1.7～2.3で変化する密度を示すことが注目されるであろう。

【0018】

30

したがって、本発明によると、使用される鉄をベースとするの粉碎材料は金属鉄（0に等しい価数）または鉄酸化物または水酸化物であってもよい。第一の場合では、鉄のフィリング、チップ、箔などの形であってもよい。第二の場合では、水酸化第二鉄または第一鉄の粒が関係する。

【0019】

鉄および二酸化マンガンのそのような会合は、鉄をベースとする粉碎材料および二酸化マンガンの粒の混合物の形でよいが、鉄をベースとする粉碎材料の層および二酸化マンガンの粒の層の重ね合わせの形でよい。後者の場合では、粉碎材料の鉄をベースとする層は好ましくは上の位置にあり、これに対して二酸化マンガンの層が好ましくは下の位置にある。

40

【0020】

水酸化第二鉄粒の層および二酸化マンガンの層を使用する場合、水酸化第二鉄の層は好都合には、1.2～1.5の見かけの密度を有するであろう。

【0021】

そのような材料の密度および硬度の選択された特性により、二酸化マンガンの層および水酸化第二鉄および第一鉄の2つの均質な安定層を維持できるようにする。さらに正確には、二酸化マンガンの層のモース尺度で6を超える硬度により、材料の初期粒径分布および初期吸着容量を維持できるようにする。このため、材料のごくわずかな消費または消費ゼロが見出され、材料が消耗品として構成されていないという事実に関連した、特に好都合な結果を示している。

50

【 0 0 2 2 】

それゆえ鉄、ヒ素およびマンガンの除去のための本発明の原理は、オキシダントの添加なしに、およびオキシダント化合物による材料の化学的再生を実施することなしに、マンガンを持続することができる密度および硬度を備えた、鉄をベースとする粉碎材料の会合の使用、および二酸化マンガン粒に基づいている。

【 0 0 2 3 】

そのような方法により、鉄、マンガンおよびヒ素を含んでいる水を、その特徴および特性について選択されたこれらの2つの材料によって効果的に処理することが可能になる。水の鉄、マンガンおよびヒ素含有量の減少のためであろうと、濾過材の再生のためであろうと、過マンガン酸カリウム、遊離塩素、またはオゾンなどの強力なオキシダントの添加は不要である。このことは、現行方式とは反対である。

10

【 0 0 2 4 】

さらに、本発明による方法は、従来の解決策と同様にセメント、二酸化マンガン粒を用いた不活性材料を使用した、コーティングより成る濾過材の特定の調製を提供する必要なしに、特に有効であることが見いだされている。

【 0 0 2 5 】

注目すべき特徴により、使用された鉄ベース粉碎材料が水酸化鉄である場合、これは吸着剤として作用する。

【 0 0 2 6 】

別の注目すべき特徴により、出願者によって選ばれた二酸化マンガンは、触媒およびオキシダントとしても作用する。その触媒活性の原理は、マンガン処理砂（「緑砂」）を用いて得られる触媒効果の原理と同様であり、それに水に溶解したマンガンの吸着用サポートとして作用する材料の能力が追加される。

20

【 0 0 2 7 】

さらに二酸化マンガンは、処理される水中に存在する溶解マンガンに対してオキシダント作用を有する。

【 0 0 2 8 】

さらに、この二酸化マンガンがマンガンに対して選択的でなく、鉄、ヒ素およびセレンも酸化することが注目されるであろう。 Mn^{2+} および Fe^{2+} イオンは MnO_2 によって酸化され、濾過材の粒の表面に被覆される。

30

【 0 0 2 9 】

材料表面の固液体界面にて発生する酸化還元反応全体は、溶解マンガンの酸化および固体二酸化マンガンの還元の両方によって、三酸化二マンガン、 Mn_2O_3 （固体）の形成を引き起こす。そのように徐々に生成した Mn_2O_3 は、材料の粒をコーティングする。

【 0 0 3 0 】

好都合な解決策によると、方法は、必要な場合に、水流および/または空気などのガス状流体による簡単な洗浄によって実施される、前記フィルタ床の再生のステップを含む。

【 0 0 3 1 】

この再生ステップは、特に処理される水の体積およびそのマンガン濃度の季節変動を考慮して、定期的の実施できる。

40

【 0 0 3 2 】

別の実施形態により、前記再生ステップは、前記濾過材床が所定の容量損失に達したときにも実施できる。

【 0 0 3 3 】

処理水の残留マンガン濃度の連続的またはサンプリングによる監視により、濾過材の容量損失を示し、フィルタ床を再生する決定することがある。

【 0 0 3 4 】

再生ステップの第一の実施形態によって、前記洗浄は、前記フィルタ床内で処理される水の流れの逆流で実施される。

【 0 0 3 5 】

50

再生ステップの第二の実施形態によって、前記洗浄は、前記フィルタ床内で処理される水の流れと並流で実施される。

【 0 0 3 6 】

好ましい解決策によれば、鉄をベースとする粉碎材料および / または前記二酸化マンガンの粒は、以下の材料の中から選択される少なくとも 1 つの他の材料を用いて会合される。

砂、

無煙炭、

活性炭粒、

中和材。

【 0 0 3 7 】

10

方法は好都合に、0.3 ~ 1 mm の粒径を得るために二酸化マンガンを破碎およびスクリーニングする予備ステップを含む。

【 0 0 3 8 】

考えられる他の実施形態によって、破碎およびスクリーニングは、所望の濾過による異なる粒径を得るために変えられることが注目されるであろう。

【 0 0 3 9 】

方法は好ましくは、濾過ステップの上流での空気、苛性ソーダまたは石灰水を用いた処理による、前記水の pH 調整の追加ステップを含む。

【 0 0 4 0 】

前記会合は好都合には、5 % ~ 95 % の体積の鉄をベースとする粉碎材料および 95 % ~ 5 % の体積の酸化マンガンの粒を含む。

20

【 0 0 4 1 】

前記会合は好ましくは、約 70 % の鉄ベース粉碎材料および約 30 % の二酸化マンガンの粒を含む。

【 0 0 4 2 】

実施形態により、水に少なくとも 1 つの濾過材床を通過させることより成る前記ステップは、大気圧にて実施されるが、本ステップは代わりに、別の実施形態による加圧下で実施することができる。

【 0 0 4 3 】

前記水を少なくとも 1 つの濾過材床に通過させることより成る前記ステップは好都合に、30 秒 ~ 10 分間の接触時間で実施される。

30

【 0 0 4 4 】

大気圧にて機能するフィルタ、または加圧下で機能するフィルタのどちらでも使用できる。

【 0 0 4 5 】

本発明の他の特徴および利点は、添付図面を参照して、説明に役立つ実施例として、制限なく与えられた本発明の複数の実施形態の以下の説明を読めばさらに明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 6 】

40

図 1 に図式的に示した工業用水処理ユニットにおいて、水はダクト 1 によってフィルタ 2 内に運ばれており、この場合、すなわち大気圧で開いているが、他の実施形態においては他のどんな形式でもよい。

【 0 0 4 7 】

フィルタは、約 70 % の体積の水酸化第二鉄粒および約 30 % の体積の二酸化マンガンの混合物より成るフィルタ床を含有する。処理される水の鉄およびマンガンの含有量の関数として特に考慮される他の実施形態において、これらの割合は、たとえば逆転できることにも注目されるであろう。さらに一般的には、床は体積で 5 ~ 95 % の鉄および 95 ~ 5 % のマンガンを含有する。

【 0 0 4 8 】

50

フィルタ媒体 3 は、穴の開いたまたは縁付きフロア 1 1 によって支持される。さらに、フィルタ 2 は従来の排除手段 1 3 を装備していることに注目する。

【 0 0 4 9 】

図 1 に示す開フィルタの場合、水は重力によって、前記フィルタ床 3 の中を流れ、処理水出口ダクト 4 によってフィルタ底部で回収される。必要ならばオーバーフロー 1 0 を備える。

【 0 0 5 0 】

濾過の上流で、水は必要ならば、空気処理による pH 調整ステップを受ける。この調整は、処理される水の pH が 7 . 2 以下の場合に実施する。そのような調整は、水入口ダクト 1 に接続されたエアコンプレッサ 5 およびエアフィルタ 6 を使用して実施する。

10

【 0 0 5 1 】

フィルタ材再生に進むために、ユニットは、ダクト 8 に接続された、フィルタ 2 の底部に開いている洗浄エアブースター 7 を有する。

【 0 0 5 2 】

この方法では洗浄エアは、洗浄水と同時に、または洗浄水とは別にフィルタ床 3 へ、処理される水に対して逆流で運搬される。洗浄水は、排水ダクト 9 により収集される。

【 0 0 5 3 】

図 1 に示すユニットによって使用される本発明による方法の有効性を証明するために、未処理水および処理水のヒ素およびマンガン含有量の推移を、表面水におけるマンガン除去およびヒ素排除の最初の適用について観察した。

20

【 0 0 5 4 】

このユニットでは、水の濾過床との接触時間はほ 3 分である。しかしながら他の実施形態において、接触時間は、必要な減少パーセントおよび所望の残留物含有量の関数として、30 秒 ~ 10 分間の間であってもよい。

【 0 0 5 5 】

未処理水のマンガン含有量は $40 \sim 410 \mu\text{g} / \text{l}$ で変化するが、方法の有効性は、絶えず処理水の残留物含有量が $10 \mu\text{g} / \text{l}$ 以下、または 97 . 5 % もの減少で観察される。

【 0 0 5 6 】

それゆえ、説明した方法が、大幅な季節変動を示すことがある、処理される水のマンガンおよびヒ素含有量を減らすことを可能にすることが明確に示されている。

30

【 0 0 5 7 】

先行技術技法の結果と同等またはより優れた結果により、特定の濾過材を使用する方法は、

濾過ステップおよびフィルタ床再生の両方で、オキシダントを適用すること、
先行解決策の場合のように、濾過材の厳格および高価な調製を適用すること、
を回避する。

【 0 0 5 8 】

図 1 と同一の参照番号が図 1 と同一または同様の構造要素を示す図 2 について説明する。水はもはや下降パスを通過せずに、フィルタ床を通じた上昇パス内を通過する。このため、ダクト 1 は、フィルタ 2 の下部に届いているが、排水ダクト 4 はその上部に設けられている。

40

【 0 0 5 9 】

フィルタの洗浄は、空気および / または洗浄水の並流注入によって行う。

【 0 0 6 0 】

フィルタ床 3 は、フィルタ床 3 の総体積の約 30 % に相当する、約 1 . 2 ~ 1 . 5 の密度の水酸化第二鉄粒の上層 3 a、およびフィルタ床の総体積の約 70 % に相当する、ほぼ 4 の密度およびモース尺度で 6 を超える硬度の二酸化マンガン粒の下層 3 b より成る。

【図面の簡単な説明】

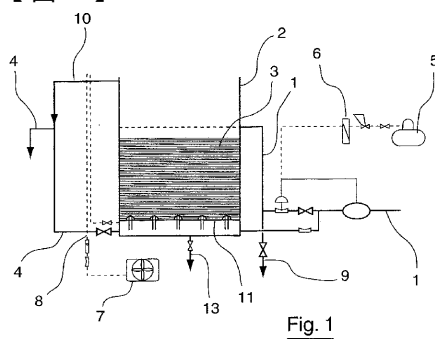
【 0 0 6 1 】

50

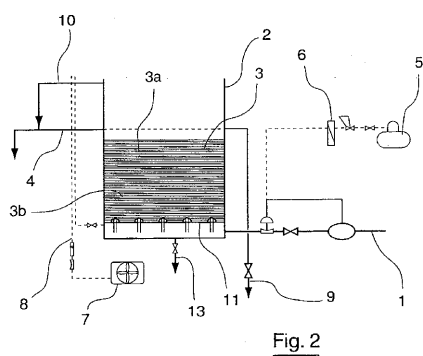
【図 1】本発明によると、鉄およびマンガンの除去およびヒ素の排除用の工業用ユニットの第一の実施形態を示しており、そこでは処理される水がフィルタ内を上昇する。

【図 2】水がフィルタ内を下降する、同じ種類のユニットの第二の実施形態を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/72 Z

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 英国特許出願公開第 0 0 4 7 1 2 7 7 (G B , A)
特開昭 5 2 - 0 4 8 5 9 2 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 2 1 9 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C02F1/28
C02F1/64
B01J20/34