(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2016-155128
(P2016-155128A)
(43)公開日　平成28年9月1日(2016.9.1)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C02F	1/68	(2006.01)	C02F	1/68	520L	4D006
C02F	1/44	(2006.01)	C02F	1/68	510Z	
			C02F	1/68	510A	
			C02F	1/68	520B	
			C02F	1/68	530A	

審査請求 有　請求項の数 34　OL　（全 22 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-70355(P2016-70355)
(22)出願日　平成28年3月31日(2016.3.31)
(62)分割の表示　特願2014-522032(P2014-522032)の分割
原出願日　平成24年7月17日(2012.7.17)
(31)優先権主張番号　11175012.1
(32)優先日　平成23年7月22日(2011.7.22)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号　61/513,035
(32)優先日　平成23年7月29日(2011.7.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　505018120
オムヤ　インターナショナル　アーゲー
スイス国、ツエー・ハー－４６６５・オフトリンゲン、バスラーシユトラーセ・４２
(74)代理人　110001173
特許業務法人川口國際特許事務所
(72)発明者　ミヒヤエル・スコービー
スイス国、ツエー・ハー－８７０６・マイレン、バンプフレンシユトラーセ・５２
(72)発明者　マルテイン・ポフエツト
スイス国、ツエー・ハー－３００７・ベルン、ベルプシユトラーセ・３０

Fターム(参考)　4D006 GA03 GA06 KA01 KB13 KB14 KB15 KB18 PA01 PB03 PB04 PB05 PB08

(54)【発明の名称】脱塩水および淡水の再石灰化のための微粒ＣａＣＯ３スラリー注入システム

(57)【要約】　（修正有）
【課題】水の再石灰化のための方法であって、鉱物の量を、要求される値に調整することができる方法を提供する。
【解決手段】（ａ）少なくとも２０ｍｇ／ｌ、好ましくは２５～１００ｍｇ／ｌの範囲の、より好ましくは３０～６０ｍｇ／ｌの範囲の濃度の二酸化炭素を有する供給水を提供する段階、（ｂ）微粒炭酸カルシウムを含む水性スラリーを提供する段階、および（ｃ）再石灰化水を得るために段階（ａ）の供給水と段階（ｂ）の水性スラリーを組み合わせる水の再石灰化の方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ）少なくとも２０ｍｇ／ｌ、好ましくは２５から１００ｍｇ／ｌの範囲の、より好ましくは３０から６０ｍｇ／ｌの範囲の濃度の二酸化炭素を有する供給水を提供する段階、
ｂ）微粒炭酸カルシウムを含む水性スラリーを提供する段階、および
ｃ）再石灰化水を得るために段階ａ）の供給水と段階ｂ）の水性スラリーを組み合わせる段階
を含む、水の再石灰化のための方法。
【請求項２】
スラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準にして、０．０５から４０重量％、１から２５重量％、２から２０重量％、好ましくは３から１５重量％、最も好ましくは５から１０重量％、またはスラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準にして、１０から４０重量％、１５から３０重量％、もしくは２０から２５重量％である、請求項１または請求項２に記載の方法。
【請求項３】
炭酸カルシウムが、０．１から１００μｍ、０．５から５０μｍ、１から１５μｍ、好ましくは２から１０μｍ、最も好ましくは３から５μｍの粒径を有し、または炭酸カルシウムが、１から５０μｍ、２から２０μｍ、好ましくは５から１５μｍ、最も好ましくは８から１２μｍの粒径を有する、請求項１または請求項２に記載の方法。
【請求項４】
炭酸カルシウムが、微粒炭酸カルシウムの総重量を基準にして、０．０２から２．５重量％、０．０５から１．５重量％、または０．１から０．６重量％のＨＣｌ不溶解分を有する、請求項１から３のいずれかに記載の方法。
【請求項５】
炭酸カルシウムが、粉砕炭酸カルシウム、改質炭酸カルシウム、もしくは沈降炭酸カルシウム、またはそれらの混合物である、請求項１から４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
スラリーが、マグネシウム、カリウムまたはナトリウムを含む鉱物、好ましくは炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、例えば、ドロマイト質石灰石、石灰質ドロマイト、ドロマイトもしくは半焼成ドロマイト、焼成ドロマイトなどの酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸水素カリウム、または炭酸水素ナトリウムをさらに含む、請求項１から５のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
スラリーが、水と炭酸カルシウムを混合することにより新たに調製される、請求項１から６のいずれかに記載の方法。
【請求項８】
スラリー調製とスラリー注入の間の時間が、４８時間未満、２４時間未満、１２時間未満、５時間未満、２時間未満または１時間未満である、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
注入スラリーが、国の飲料水水質ガイドラインにより定められる微生物学的品質要件を満たす、請求項１から８のいずれかに記載の方法。
【請求項１０】
得られる再石灰化水が、１５から２００ｍｇ／ｌ、好ましくは５０から１５０ｍｇ／ｌ、最も好ましくは１００から１２５ｍｇ／ｌの炭酸カルシウムとしてのカルシウム濃度、または１５から１００ｍｇ／ｌ、好ましくは２０から８０ｍｇ／ｌ、最も好ましくは４０から６０ｍｇ／ｌのカルシウム濃度を有する、請求項１から９のいずれかに記載の方法。
【請求項１１】
得られる再石灰化水が、５から２５ｍｇ／ｌ、好ましくは５から１５ｍｇ／ｌ、最も好ましくは８から１２ｍｇ／ｌのマグネシウム濃度を有する、請求項６から１０のいずれか

に記載の方法。
【請求項１２】
再石灰化水が、５．０ＮＴＵ未満、１．０ＮＴＵ未満、０．５ＮＴＵ未満、または０．３ＮＴＵ未満の濁度値を有する、請求項１から１１のいずれかに記載の方法。
【請求項１３】
再石灰化水が、－２から１、好ましくは－１．９から０．９、最も好ましくは－０．９から０のランゲリア飽和指数を有する、請求項１から１２のいずれかに記載の方法。
【請求項１４】
再石灰化水が、５未満、好ましくは４未満、最も好ましくは３未満の汚れ指標SDI_{15}を有する、請求項１から１３のいずれかに記載の方法。
【請求項１５】
再石灰化水が、４未満、好ましくは２．５未満、最も好ましくは２未満の膜ファウリング指数$MFI_{0.45}$を有する、請求項１から１４のいずれかに記載の方法。
【請求項１６】
供給水が、脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または天然水、例えば、地下水表面水もしくは雨水、好ましくは脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または地下水である、請求項１から１５のいずれかに記載の方法。
【請求項１７】
再石灰化水が、供給水とブレンドされる、請求項１から１６のいずれかに記載の方法。
【請求項１８】
方法が、粒子除去段階をさらに含む、請求項１から１７のいずれかに記載の方法。
【請求項１９】
方法が、
ｄ）　再石灰化水のパラメーター値を測定する段階であって、パラメーターが、再石灰化水のアルカリ度、伝導率、カルシウム濃度、ｐＨ、総溶解性固形物、および濁度を含む群から選択される、段階、
ｅ）　測定されたパラメーター値を所定のパラメーター値と比較する段階、および
ｆ）　測定されたパラメーター値と所定のパラメーター値の差に基づく量の注入スラリーを提供する段階
をさらに含む、請求項１から１８のいずれかに記載の方法。
【請求項２０】
所定のパラメーター値がｐＨ値であり、ｐＨ値が５．５から９、好ましくは７から８．５である、請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
水の再石灰化のための微粒炭酸カルシウムの使用。
【請求項２２】
再石灰化水が、飲料水、スイミングプール用水などのレクリエーション用の水、プロセス用途用の工業用水、灌漑水、または帯水層もしくは井戸かん養用の水から選択される、請求項２１に記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水処理の分野に関し、より具体的には、水の再石灰化のための方法およびそのような方法における炭酸カルシウムの使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
飲料水は、欠乏してきた。水が豊富な国でさえ、すべての水源および貯水場が、飲料水の製造に適切であるとは限らず、多くの水源は、今日、水質の急速な悪化に脅かされている。飲料目的で使用される供給水は、最初は、主に表面水および地下水であった。しかし、環境的および経済的理由のため、海水、ブライン、汽水、廃水および汚染流出水の処理

が、ますます重要になっている。

【０００３】

海水または汽水から水を回収するために、いくつかの方法が飲料使用のために知られており、それらは、乾燥地域、沿岸領域および海島で非常に重要であり、そのような方法には、蒸留、電解ならびに、浸透または逆浸透法が含まれる。そのような方法により得られる水は、非常に硬度が低く、ｐＨ緩衝塩不足のため、低いｐＨ値を有し、したがって、反応性が高い傾向があり、処理しなければ、通常のパイプラインでの輸送時に大きな腐食問題を生じる可能性がある。さらに、未処理の脱塩水は、飲料水の水源として直接使用することができない。パイプラインシステムの望ましくない物質の溶解を防ぎ、パイプやバルブなどの水道設備の腐食を避け、水をおいしくするために、水を再石灰化することが必要である。

【０００４】

水の再石灰化のために主に使用される通常の方法は、二酸化炭素による石灰溶解および石灰石床ろ過である。他の、それほど一般的でない再石灰化法には、例えば、水和石灰および炭酸ナトリウムの添加、硫酸カルシウムおよび重炭酸ナトリウムの添加、または塩化カルシウムおよび重炭酸ナトリウムの添加が含まれる。

【０００５】

石灰法は、石灰溶液のCO_2酸性水との処理を含み、この場合、以下の反応が含まれる。

【０００６】

$$Ca(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

上記の反応スキームから得ることができるように、再石灰化のため、CO_2の２当量が、$Ca(OH)_2$の１当量をCa^{2+}および重炭酸塩に変換するために必要である。塩基性アニオン水酸基を緩衝性重炭酸種に変換するため、この方法は、CO_2の２当量の添加に依存する。水の再石灰化のため、総重量を基準にして０．１－０．２重量％の飽和の一般に石灰水と呼ばれる水酸化カルシウム溶液が、石灰乳（通常多くて５重量％）から調製される。したがって、それから石灰水を製造する飽和器が、使用されなければならず、大量の石灰水が、再石灰化の目標レベルを達成するために必要である。この方法の別の欠点は、水和石灰が腐食性であり、適切な取扱いおよび特別な装置が必要であることである。さらに、不十分な制御下で水和石灰を軟水に添加すると、石灰の緩衝特性がないため、不要なｐＨシフトが起きる可能性がある。

【０００７】

石灰石床ろ過法は、水流中で炭酸カルシウムを溶解する粒状石灰石の床に軟水を通過させる段階を含む。石灰石をCO_2酸性水に接触させることにより、次式に従い、水は石灰化される。

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

【０００８】

石灰法と違い、再石灰化では、$CaCO_3$の１当量をCa^{2+}および重炭酸イオンに変換するために、CO_2の１当量のみが化学量論的に必要である。さらに、石灰石は、腐食性ではなく、$CaCO_3$の緩衝特性のため、大きなｐＨシフトは起こらない。

【０００９】

石灰の代わりに炭酸カルシウムを使用するさらなる一利点は、その非常に低い二酸化炭素の足跡である。１トンの炭酸カルシウムを製造するために、７５ｋｇのCO_2が放出され、一方、１トンの石灰の製造のために７５０ｋｇのCO_2が放出される。したがって、石灰の代わりに炭酸カルシウムを使用すると、いくつかの環境上の利点が生じる。

【００１０】

しかし、粒状炭酸カルシウムの溶解速度は遅く、石灰石ろ過法のために大きなフィルターが必要である。このため、これらのフィルターの足跡が大きくなり、そのような石灰石床ろ過システムのために大きなプラント表面が必要である。

【００１１】

石灰乳または石灰のスラリーを使用する水の再石灰化のための方法は、ＵＳ　７，３７４，６９４およびＥＰ　０５２０８２６に記載されている。ＵＳ　５，９１４，０４６は、パルス石灰石床を使用する、流出物放出の酸度を低減するための方法を記載している。

【００１２】

本出願人は、供給水に微粒炭酸カルシウムスラリーおよびガス状二酸化炭素を注入することにより、脱塩水および淡水を再石灰化するための方法を記載している、未公開の欧州特許出願第１０１７２７７１．７号についても知っている。

【００１３】

しかし、上記で引用された従来技術の文献のすべては、再石灰化法の前に二酸化炭素を含まない、または低濃度の二酸化炭素を含む供給水の再石灰化のための方法を記載している。

【００１４】

しかし、再石灰化法の前に、望まれるレベルまたは再石灰化に基づき、高濃度のまたは十分な濃度の二酸化炭素を有する供給水も存在する。高濃度のまたは十分な濃度の二酸化炭素とは、供給水のリッター当たり少なくとも２０ｍｇの量のCO_2を意味する。

【００１５】

そのような高濃度の二酸化炭素を有する供給水の一形式は、石灰質岩を通して、または嫌気性条件のためしみ出てきた水を源とする地下水である。

【００１６】

少なくとも２０ｍｇ／ｌの濃度の二酸化炭素を有する供給水の別の形式は、例えば、下水プラントの廃水処理時に見ることができる。その理由は、廃水の一処理段階が、逆浸透の使用による廃水の脱塩からなることである。しかし、逆浸透装置の膜上のスケール形成を防ぐ、または減らすために、酸、特に硫酸が、ｐＨを下げるために逆浸透供給水に添加される。逆浸透供給での酸の添加により、供給水中の炭酸塩種は、遊離の二酸化炭素へ変換される。その二酸化炭素は、逆浸透装置の膜により除去されず、したがって、浸透装置を離れる供給水中に存在する。しかし、給水中に存在するこの過剰な二酸化炭素は、石灰の添加前に除去されなければならない。現在、供給水中の過剰な二酸化炭素の除去は、費用、時間およびエネルギーを要する脱炭酸塔を使用することにより実施される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１７】

【特許文献１】米国特許第７３７４６９４号明細書
【特許文献２】欧州特許第０５２０８２６号明細書
【特許文献３】米国特許第５９１４０４６号明細書
【特許文献４】欧州特許出願第１０１７２７７１．７号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１８】

したがって、水の再石灰化のための既知の方法の欠点を考慮して、本発明の目的は、少なくとも２０ｍｇ／ｌの初期濃度の二酸化炭素を有する水の再石灰化のための代替的なまたは改良型の方法であって、再石灰化水が、再石灰化の一定レベル、例えば、$CaCO_3$として３０から４０ｍｇ／ｌのカルシウム濃度を有する、方法を提供することである。

【００１９】

本発明の別の目的は、腐食性化合物を必要とせず、したがって、痂皮形成の危険を避け、耐腐食性装置の必要性を排除し、プラントで働く人々の安全環境を提供する、水の再石灰化のための方法を提供することである。環境にやさしく、時間、エネルギーおよび費用を要するプロセス工程の排除により運転費用を削減する方法を提供することも望ましいと思われる。

【００２０】

本発明の別の目的は、水の再石灰化のための方法であって、鉱物の量を、要求される値

に調整することができる方法を提供することである。
【００２１】
本発明の別の目的は、例えば、石灰法と比較して、より小さい再石灰化ユニットの使用が可能である石灰石を使用する再石灰化のための方法を提供することであり、またはより小さい体積の再石灰化化合物の使用が可能である再石灰化法を提供することである。石灰石床ろ過法よりも小さいプラント表面上で運転することができる方法を提供することも望ましいと思われる。
【課題を解決するための手段】
【００２２】
前述のおよび他の目的は、（ａ）少なくとも２０ｍｇ／ｌ、好ましくは２５から１００ｍｇ／ｌの範囲の、より好ましくは３０から６０ｍｇ／ｌの範囲の濃度の二酸化炭素を有する供給水を提供する段階、（ｂ）微粒炭酸カルシウムを含む水性スラリーを提供する段階、および（ｃ）再石灰化水を得るために段階ａ）の供給水と段階ｂ）の水性スラリーを組み合わせる段階を含む水の再石灰化のための方法を提供することにより、解決される。
【００２３】
本発明の別の態様によれば、水の再石灰化のための微粒炭酸カルシウムの使用が提供される。
【００２４】
本発明の有利な実施形態は、対応する従属クレームで定義される。
【００２５】
一実施形態によれば、スラリー中の炭酸カルシウムの濃度は、スラリーの総重量を基準にして、０．０５から４０重量％、１から２５重量％、２から２０重量％、好ましくは３から１５重量％、最も好ましくは５から１０重量％であり、またはスラリー中の炭酸カルシウムの濃度は、スラリーの総重量を基準にして、１０から４０重量％、１５から３０重量％、２０から２５重量％である。別の実施形態によれば、炭酸カルシウムは、０．１から１００μｍ、０．５から５０μｍ、１から１５μｍ、好ましくは２から１０μｍ、最も好ましくは３から５μｍの粒径を有し、または炭酸カルシウムは、１から５０μｍ、２から２０μｍ、好ましくは５から１５μｍ、最も好ましくは８から１２μｍの粒径を有する。さらに別の実施形態によれば、炭酸カルシウムは、微粒炭酸カルシウムの総重量を基準にして、０．０２から２．５重量％、０．０５から１．５重量％、または０．１から０．６重量％のＨＣｌ不溶解分を有する。さらに別の実施形態によれば、炭酸カルシウムは、粉砕炭酸カルシウム、改質炭酸カルシウム、もしくは沈降炭酸カルシウム、またはそれらの混合物である。
【００２６】
一実施形態によれば、スラリーは、マグネシウム、カリウムまたはナトリウムを含む鉱物、好ましくは炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、例えば、ドロマイト質石灰石、石灰質ドロマイト、ドロマイトもしくは半焼成ドロマイト、焼成ドロマイトなどの酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸水素カリウム、または炭酸水素ナトリウムをさらに含む。別の実施形態によれば、スラリーは、水と炭酸カルシウムを混合することにより新たに調製する。さらに別の実施形態によれば、スラリーの調製とスラリーの注入の間の時間は、４８時間未満、２４時間未満、１２時間未満、５時間未満、２時間未満または１時間未満である。さらに別の実施形態によれば、注入されるスラリーは、国の飲料水水質ガイドラインにより定められた微生物学的品質要件を満たす。
【００２７】
一実施形態によれば、得られる再石灰化水は、１５から２００ｍｇ／ｌ、好ましくは５０から１５０ｍｇ／ｌ、最も好ましくは１００から１２５ｍｇ／ｌの炭酸カルシウムとしてのカルシウム濃度、または１５から１００ｍｇ／ｌ、好ましくは２０から８０ｍｇ／ｌ、および最も好ましくは４０から６０ｍｇ／ｌのカルシウム濃度を有する。
【００２８】
別の実施形態によれば、得られる再石灰化水は、５から２５ｍｇ／ｌ、好ましくは５か

ら１５ｍｇ／ｌ、最も好ましくは８から１２ｍｇ／ｌのマグネシウム濃度を有する。さらに別の実施形態によれば、再石灰化水は、５．０ＮＴＵ未満、１．０ＮＴＵ未満、０．５ＮＴＵ未満、または０．３ＮＴＵ未満の濁度値を有する。

【００２９】

別の好ましい実施形態によれば、再石灰化水は、－２から１、好ましくは－１．９から０．９、最も好ましくは－０．９から０のランゲリア飽和指数を有する。さらに別の実施形態によれば、再石灰化水は、５未満、好ましくは４未満、最も好ましくは３未満の汚れ指標SDI_{15}を有する。さらに別の実施形態によれば、再石灰化水は、４未満、好ましくは２．５未満、最も好ましくは２未満の膜ファウリング指数$MFI_{0.45}$を有する。

【００３０】

一実施形態によれば、供給水は、脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または天然水、例えば、地下水、表面水もしくは雨水、好ましくは脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または地下水である。

【００３１】

一実施形態によれば、再石灰化水は、供給水とブレンドされる。別の実施形態によれば、方法は、粒子除去段階をさらに含む。

【００３２】

一実施形態によれば、方法は、（ｄ）再石灰化水のパラメーター値を測定する段階であって、パラメーターが、再石灰化水のアルカリ度、総硬度、伝導率、カルシウム濃度、ｐＨ、CO_2濃度、総溶解性固形物、および濁度を含む群から選択される、段階、（ｅ）測定されたパラメーター値を所定のパラメーター値と比較する段階、および（ｆ）測定されたパラメーター値と所定のパラメーター値の差に基づく量の注入スラリーを提供する段階をさらに含む。別の実施形態によれば、所定のパラメーター値はｐＨ値であり、ｐＨ値は５．５から９、好ましくは７から８．５である。

【００３３】

一実施形態によれば、微粒炭酸カルシウムは、水の再石灰化のために使用され、ここで、再石灰化水は飲料水、スイミングプール用水などのレクリエーション用の水、プロセス用途用の工業用水、灌漑水、または帯水層もしくは井戸かん養用の水から選択される。

【００３４】

本発明で使用される「アルカリ度（ＴＡＣ）」という用語は、酸を炭酸塩または重炭酸塩の当量点まで中和するための、溶液の能力の測定である。アルカリ度は、溶液中の塩基の化学量論的総量に等しく、$CaCO_3$としてｍｇ／ｌで定められる。アルカリ度は、滴定で測定することができる。

【００３５】

本発明の目的のため、「カルシウム濃度」という用語は、溶液中のカルシウム総量を指し、Ca^{2+}または$CaCO_3$としてｍｇ／ｌで定められる。濃度は、滴定で測定することができる。

【００３６】

本発明で意味する「伝導率」は、測定される水が、どのくらい塩フリー、イオンフリー、または不純物フリーであるかのインジケーターとして使用され、水が純粋であるほど、伝導率は低い。伝導率は、伝導率計を用いて測定することができ、μＳ／ｃｍで定められる。

【００３７】

本発明で意味する「粉砕炭酸カルシウム（ＧＣＣ）」は、大理石、チョーク、石灰石またはドロマイトを含む天然資源から得られる炭酸カルシウムである。カルサイトは、炭酸塩鉱物であり、炭酸カルシウムの最も安定な多形体である。炭酸カルシウムの他の多形体は、鉱物のアラゴナイトおよびバテライトである。アラゴナイトは、３８０－４７０°Ｃでカルサイトに変化することになり、バテライトは、さらにより不安定である。粉砕炭酸カルシウムは、粉砕、スクリーニングおよび／または湿式および／または乾式による、例えば、サイクロンによる、細分などの処理により加工される。粉砕炭酸カルシウムが、ド

ロマイト質カルサイトの場合のように、マグネシウムの一定濃度を本質的に含むことができることは、当業者に知られている。

【００３８】

本発明で使用される「ランゲリア飽和指数（ＬＳＩ）」という用語は、スケール形成性または腐食性である水性液体の傾向を記載し、正のＬＳＩはスケール形成の傾向を示し、負のＬＳＩは腐食の特性を示す。したがって、釣り合ったランゲリア飽和指数、すなわち、ＬＳＩ＝０は、水性液体が化学的平衡にあることを意味する。ＬＳＩは、以下のように算出される。

$$LSI = pH - pH_s$$

ここで、ｐＨは、水性液体の実際のｐＨ値であり、pH_sは、$CaCO_3$飽和での水性液体のｐＨ値である。pH_sは、以下のように見積もることができる。

$$pH_s = (9.3 + A + B) - (C + D)$$

ここで、Ａは、水性液体中に存在する総溶解性固形物（ＴＤＳ）の数値指標であり、Ｂは、水性液体の温度の数値指標（Ｋ）であり、Ｃは、水性液体のカルシウム濃度の数値指標（$CaCO_3$ｍｇ／ｌ）であり、Ｄは、水性液体のアルカリ度の数値指標（$CaCO_3$ｍｇ／ｌ）である。ＡからＤのパラメーターは、以下の等式を使用して決定される。

$$A = (\log_{10}(TDS) - 1) / 10$$

$$B = -13.12 \times \log_{10}(T + 273) + 34.55$$

$$C = \log_{10}[Ca^{2+}] - 0.4$$

$$D = \log_{10}(TAC)$$

ここで、ＴＤＳは、総溶解性固形物（ｍｇ／ｌ）であり、Ｔは、温度（℃）であり、[Ca^{2+}]は、水性液体のカルシウム濃度（$CaCO_3$ｍｇ／ｌ）であり、ＴＡＣは、水性液体のアルカリ度（$CaCO_3$ｍｇ／ｌ）である。

【００３９】

本発明で使用される「汚れ指標（ＳＤＩ）」という用語は、水中の粒子状物質の量を指し、逆浸透またはナノろ過システムの汚れ傾向と相関関係にある。ＳＤＩは、例えば、水が、２０８．６ｋＰａの一定印加水圧で通過するときの０．４５μｍメンブランフィルターの閉塞の速度から算出することができる。SDI_{15}値は、水が２０８．６ｋＰａの一定印加水圧で１５分間通過するときの０．４５μｍメンブランフィルターの閉塞の速度から算出される。通常、渦巻き逆浸透システムは、５未満のＳＤＩを必要とすることになり、中空糸逆浸透システムは、３未満のＳＤＩを必要とすることになる。

【００４０】

本発明で使用される「修正ファウリング指数（Ｍｏｄｉｆｉｅｄ　Ｆｏｕｌｉｎｇ　Ｉｎｄｅｘ）（ＭＦＩ）」という用語は、懸濁物質の濃度を指し、逆浸透またはナノろ過膜を汚す水の傾向を予測するためのＳＤＩよりも正確な指標である。ＭＦＩを決定するために使用することができる方法は、体積が１５分間のろ過期間にわたり３０秒間ごとに記録されることを除いて、ＳＤＩの場合と同じであってもよい。ＭＦＩは、ｔ／Ｖが、Ｖに対してプロットされる場合、図を使用して曲線の直線部分の傾きから得ることができる（ｔは、体積Ｖ（リットル）を集める時間（秒）である。）。＜１のＭＦＩ値は、＜約３のＳＤＩ値に対応し、コロイドおよび粒子汚損を制御するのに十分低いと考えることができる。

【００４１】

限外ろ過（ＵＦ）膜がＭＦＩ測定に使用される場合、指標は、０．４５μｍメンブランフィレターが使用される$MFI_{0.45}$と対照的に、ＭＦＩ－ＵＦと呼ばれる。

【００４２】

本発明の目的のため、「微粒」という用語は、マイクロメーターの範囲、例えば、粒径０．１から１００μｍの粒径を指す。微粒子は、摩擦、例えば、湿式または乾式の両方の条件下での製粉または粉砕に基づく技法により得ることができる。しかし、任意の他の適切な方法により、例えば、沈殿、超臨界溶液の急速膨張、噴霧乾燥、天然に存在する砂または泥の分類または細分、水のろ過、ゾルゲル法、噴霧反応合成、火炎合成、または液泡

合成により、微粒子を製造することも可能である。

【００４３】

本文献を通して、炭酸カルシウム製品の「粒径」は、その粒径の分布により記述される。値d_xは、d_xより小さい直径を有する粒子がｘ重量％である直径を表す。これは、d_{20}値は、すべての粒子の２０重量％がその値より小さい粒径であり、d_{75}値は、すべての粒子の７５重量％がその値より小さい粒径であることを意味する。したがって、d_{50}値は、重量メジアン粒径、すなわち、すべての粒状体の５０重量％が、この粒径より大きいか小さい。本発明の目的のために、粒径は、別段の指定がない限り、重量メジアン粒径d_{50}として定められる。０．５μｍより大きいd_{50}を有する粒子について重量メジアン粒径d_{50}値を決定するために、米国の会社ＭｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓのＳｅｄｉｇｒａｐｈ５１００装置を使用することができる。

【００４４】

本発明で意味する「沈降炭酸カルシウム（ＰＣＣ）」は、水性環境中で二酸化炭素と石灰の反応後の沈殿により、または水中でカルシウムと炭酸源の沈殿により、またはカルシウムと炭酸イオン、例えば$CaCl_2$とNa_2CO_3の溶液からの沈殿により、一般に得られる合成物質である。沈降炭酸カルシウムは、３つの主な結晶形：カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトで存在し、これらの結晶形のそれぞれに対して多くの異なる多形体（晶癖）がある。カルサイトは、スケルノヘドラル（Ｓ－ＰＣＣ）、りょう面体晶（Ｒ－ＰＣＣ）、六方角柱、卓面体晶、コロイド状（Ｃ－ＰＣＣ）、立方晶、角柱（Ｐ－ＰＣＣ）などの典型的な晶癖を有する三方晶構造を有する。アラゴナイトは、双晶六方角柱結晶の典型的な晶癖、ならびに細長い角柱、湾曲刃状、急勾配の錐体、チゼル形結晶、分岐木、およびサンゴまたはみみず状形の種々の分類を有する斜方晶構造である。

【００４５】

本発明で意味する「改質炭酸カルシウム」は、表面が反応した天然炭酸カルシウムであり、これは、天然炭酸カルシウムと、２５℃でのpK_aが２．５以下であるもう１種の酸ならびにその場で形成される気体状CO_2および／または外部供給に由来する気体状CO_2とを、場合によって少なくとも１種のケイ酸アルミニウムおよび／もしくは少なくとも１種の合成シリカおよび／もしくは少なくとも１種のケイ酸カルシウムおよび／もしくは少なくとも１種の一価塩のケイ酸塩、例えば、ケイ酸ナトリウムおよび／もしくはケイ酸カリウムおよび／もしくはケイ酸リチウム、ならびに／またはおよび／または少なくとも１種の水酸化アルミニウムおよび／もしくは少なくとも１種のケイ酸ナトリウムおよび／もしくはケイ酸カリウムの存在下で反応させる方法によって得られる。表面が反応した天然炭酸カルシウムの調製に関する別の詳細は、ＷＯ　００／３９２２２およびＵＳ　２００４／００２０４１０　Ａ１に開示されており、これらの参照の内容は本明細書に添えて本特許出願に含まれている。

【００４６】

本発明で使用される「再石灰化」という用語は、鉱物を全く含まないまたはおいしい水を得るのに十分な量で鉱物を含まない水中での鉱物の回復を指す。再石灰化は、少なくとも炭酸カルシウムを、処理されるべき水に添加することにより達成することができる。場合によって、例えば、健康関連の有利さのため、またはいくつかの主要なミネラルおよび微量元素の適切な取り込みを確保するために、再石灰化プロセスにおいて別の物質が、炭酸カルシウムに混合され、次いで水に添加され得る。人の健康および飲料水水質に関する国のガイドラインによれば、再石灰化製品は、マグネシウム、カリウムまたはナトリウムを含む追加の鉱物、例えば、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムまたは主要な微量元素を含む他の鉱物を含み得る。

【００４７】

本発明の目的のため、「スラリー」は、不溶固体および水、場合によって別の添加剤を含み、通常、大量の固体を含み、したがって、それから形成される液体よりも、粘性が高く、一般に高密度である。

【００４８】

本発明で使用される「総溶解性固形物（ＴＤＳ）」という用語は、分子、イオンまたは微粒状（コロイド状ゾル）懸濁の形態で液中に含まれるすべての無機および有機物質の組み合わせた量の測定である。一般に、操作定義は、固体が、２マイクロメーターのサイズの篩を通過するのに十分小さくなければならないということである。総溶解性固形物は、導電率計を用いて見積もることができ、ｍｇ／ｌで定められる。

【００４９】

本発明で意味する「濁度」は、一般に肉眼には見えない個々の粒子（懸濁物質）により引き起こされる流体の白濁または混濁を記述する。濁度の測定は、水質の重要な試験であり、比濁計を用いて実施することができる。本発明で使用される、較正された比濁計からの濁度の単位は、比濁法濁度単位（ＮＴＵ）として定められる。

【００５０】

水の再石灰化のための本発明の方法は、（ａ）少なくとも２０ｍｇ／ｌ、好ましくは２５から１００ｍｇ／ｌの範囲の、より好ましくは３０から６０ｍｇ／ｌの範囲の濃度の二酸化炭素を有する供給水を提供する段階、（ｂ）微粒炭酸カルシウムを含む水性スラリーを提供する段階、および（ｃ）再石灰化水を得るために段階（ａ）の供給水と段階（ｂ）の水性スラリーを組み合わせる段階を含む。

【００５１】

本発明の方法で使用されるべき供給水は、種々の水源から得ることができる。本発明の方法により好ましく処理される供給水は、脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または地下水、表面水や雨水などの天然水、より好ましくは脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または地下水である。

【００５２】

本発明の一実施形態によれば、供給水は、前処理することができる。前処理は、例えば、供給水が、表面水、地下水または雨水から得られる場合に必要であり得る。例えば、飲料水水質ガイドラインを達成する目的で、水は、有機物や望ましくない鉱物などの汚染物質を除去するために、化学的または物理的技法の使用により処理される必要がある。例えば、オゾン化を、第一の前処理段階として、次いで、凝固、凝集、またはデカンテーションを第二の前処理段階として使用することができる。例えば、ＦｅＣｌＳＯ$_4$やＦｅＣｌ$_3$などの鉄（ＩＩＩ）塩またはＡｌＣｌ$_3$、Ａｌ$_2$（ＳＯ$_4$）$_3$やポリアルミニウムなどのアルミニウム塩は、凝集剤として使用することができる。凝集物質は、例えば、サンドフィルターまたは多層フィルターにより供給水から除去することができる。供給水を前処理するために使用することができる別の水精製法が、例えば、ＥＰ１９７５３１０、ＥＰ１９８２７５９、ＥＰ１９７４８０７、またはＥＰ１９７４８０６に記載されている。

【００５３】

本発明の別の例示的実施形態によれば、海水または汽水は、外洋の取り込み、または井戸などの表面近傍水の取り込みにより、最初に海からくみ上げられ、次いで、スクリーン、沈降または砂除去法などの物理的前処理が行われる。求められる水質に依存して、凝固および凝集などのさらなる処理段階が、膜上の潜在的な汚損を減らすために必要であり得る。次いで、前処理海水または汽水は、例えば、多段階フラッシュ、多重効用蒸留を使用して蒸留することができ、または限外ろ過や逆浸透などの膜ろ過を使用して、残存の微粒子および溶解物質を除去することができる。

【００５４】

供給水の再石灰化は、少なくとも２０ｍｇ／ｌ、好ましくは２５から１００ｍｇ／ｌの範囲、より好ましくは３０から６０ｍｇ／ｌの範囲の濃度の二酸化炭素を有する供給水を、微粒炭酸カルシウムを含む水性スラリーと組み合わせることにより引き起こされる。供給水と水性スラリーとの組み合わせは、当業者に既知の一般的方法、例えば、微粒炭酸カルシウムを含む水性スラリーを供給水に注入することにより、実施することができる。

【００５５】

供給水と組み合わされる水性スラリーは、微粒炭酸カルシウムを含む。一実施形態によれば、スラリー中の炭酸カルシウム濃度は、スラリーの総重量を基準にして、０．０５か

ら４０重量％、１から２５重量％、２から２０重量％、３から１５重量％、または５から１０重量％である。別の実施形態によれば、スラリー中の炭酸カルシウム濃度は、スラリーの総重量を基準にして、１０から４０重量％、１５から３０重量％、または２０から２５重量％である。

【００５６】

微粒炭酸カルシウムは、マイクロメーター範囲の粒径を有する。一実施形態によれば、微粒カルシウムは、０．１から１００μｍ、０．５から５０μｍ、１から１５μｍ、２から１０μｍもしくは３から５μｍの粒径を有し、または炭酸カルシウムは、１から５０μｍ、２から２０μｍ、好ましくは５から１５μｍ、最も好ましくは８から１２μｍの粒径を有する。

【００５７】

適切な炭酸カルシウムの例は、粉砕炭酸カルシウム、改質炭酸カルシウムもしくは沈降炭酸カルシウム、またはそれらの混合物である。天然の粉砕炭酸カルシウム（ＧＣＣ）は、例えば、大理石、石灰石、チョーク、および／またはドロマイトの１種以上を特徴とし得る。沈降炭酸カルシウム（ＰＣＣ）は、例えば、アラゴナイト型の、バテライト型のおよび／またはカルサイト型の鉱物学的結晶形の１種以上を特徴とし得る。アラゴナイトは、一般に針状形であり、一方バテライトは、六方晶結晶系に属する。カルサイトは、スケルノヘドラル（ｓｃａｌｅｎｏｈｅｄｒａｌ）、角柱、球形、およびりょう面体形を形成することができる。改質炭酸カルシウムは、表面および／または内部構造の改質を伴い、天然の粉砕または沈降炭酸カルシウムを特徴付けることができ、例えば、炭酸カルシウムは、例えば、脂肪族カルボン酸やシロキサンなどの疎水性表面処理剤で処理または被覆することができる。炭酸カルシウムは、例えば、ポリアクリレートまたはポリダドマック（ｐｏｌｙｄａｄｍａｃ）を用いて、カチオンまたはアニオンになるために、処理または被覆することができる。

【００５８】

本発明の一実施形態によれば、微粒炭酸カルシウムは、粉砕炭酸カルシウム（ＧＣＣ）である。好ましい実施形態によれば、微粒炭酸カルシウムは、３から５μｍ、または８から１２μｍの粒径を有する粉砕炭酸カルシウムである。

【００５９】

本発明の別の実施形態によれば、微粒炭酸カルシウムは、微粒炭酸カルシウムの総重量を基準にして、０．０２から２．５重量％、０．０５から１．５重量％、または０．１から０．６重量％のＨＣｌ不溶解分を含む。好ましくは、微粒炭酸カルシウムのＨＣｌ不溶解分は、微粒炭酸カルシウムの総重量を基準にして、０．６重量％を超えない。ＨＣｌ不溶解分は、例えば、石英、ケイ酸塩やマイカなどの鉱物でもよい。

【００６０】

微粒炭酸カルシウムに加え、スラリーは、微粒鉱物をさらに含むことができる。一実施形態によれば、スラリーは、微粒炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、例えば、ドロマイト質石灰石、石灰質ドロマイト、ドロマイトもしくは半焼成ドロマイト；焼成ドロマイトなどの酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムまたは主要な微量元素を含む他の鉱物を含むことができる。

【００６１】

本発明の一実施形態によれば、スラリーは、水と微粒炭酸カルシウムを混合することにより新たに調製される。予め混ぜてあるスラリーは、再石灰化水中の不要な化合物である可能性がある、安定剤や殺生物剤などの別の薬剤の添加を要し得るので、スラリーの現場での調製は、好ましい場合がある。本発明の好ましい一実施形態によれば、スラリーの調製とスラリーの注入の間の時間は、スラリー中のバクテリアの成長を防ぐのに十分短い。一例示的実施形態によれば、スラリーの調製とスラリーの注入の間の時間は、４８時間未満、２４時間未満、１２時間未満、５時間未満、２時間未満または１時間未満である。本発明の別の実施形態によれば、注入スラリーは、国の飲料水水質ガイドラインにより定められた微生物学的品質要件を満たす。

【００６２】
スラリーは、例えば、希薄なスラリーに対しては、機械式撹拌機などのミキサーを使用し、またはより高濃度のスラリーに対しては特別な粉末液体混合装置を使用して、調製することができる。調製されるスラリーの濃度に依存して、混合時間は０．５から３０分間、１から２０分間、２から１０分間、または３から５分間であってもよい。本発明の一実施形態によれば、スラリーは、混合機を使用して調製され、ここで、混合機は、スラリーを同時に混合および投与することができる。
【００６３】
スラリーを調製するために使用する水は、例えば、蒸留水、供給水または工業用水とすることができる。
【００６４】
一実施形態によれば、微粒炭酸カルシウムを含むスラリーは、供給水の流れに直接注入される。例えば、スラリーは、スラリーの貯蔵容器と通じるポンプによる制御速度で、供給水の流れに注入することができる。好ましくは、スラリーは、スラリー濃度に依存して、供給水の１立方メートル当たり１から１０リットルの速度で、供給水の流れに注入することができる。別の実施形態によれば、微粒炭酸カルシウムを含むスラリーは、例えば、機械式撹拌機などのミキサーを使用して、反応室中の供給水と混合される。さらに別の実施形態によれば、スラリーは、供給水の全体の流れを受けるタンクに注入される。
【００６５】
本発明の一実施形態によれば、供給水の一部のみが、スラリーを注入することにより再石灰化され、次いで、再石灰化水は、未処理供給水とブレンドされる。場合によって、供給水の一部のみが、最終目標値と比較して高い炭酸カルシウム濃度に再石灰化され、次いで、再石灰化水は、未処理供給水とブレンドされる。
【００６６】
別の実施形態によれば、処理水または処理水の一部は、再石灰化水の濁度レベルをさらに減らすため、例えば、限外ろ過により、ろ過される。
【００６７】
本発明の一実施形態によれば、スラリーは、炭酸カルシウムの完全な溶解が達成されるような量で注入される。
【００６８】
供給水に注入される炭酸カルシウムの量は、望まれる品質の水を生じるような方法で選択される。例えば、再石灰化水の品質は、ランゲリア飽和指数（ＬＳＩ）により評価することができる。一実施形態によれば、再石灰化水は、－２から１、好ましくは－１．９から０．９、最も好ましくは－０．９から０のランゲリア飽和指数を有する。別の実施形態によれば、再石灰化水は、５未満、好ましくは４未満、最も好ましくは３未満の汚れ指標SDI_{15}を有する。さらに別の実施形態によれば、再石灰化水は、４未満、好ましくは２．５未満、最も好ましくは２未満の膜ファウリング指数$MFI_{0.45}$を有する。評価は、例えば、処理供給水のｐＨを連続的に測定することにより実施できる。再石灰化システムに依存して、処理ｐＨのｐＨは、例えば、処理水の流れ中で、反応室（ここで、スラリーと供給水が混合される。）中で、または再石灰化水用の貯蔵タンク中で測定することができる。本発明の一実施形態によれば、ｐＨは、再石灰化段階から３０分後、２０分後、１０分後、５分後または２分後に測定される。ｐＨ値の測定は、室温、すなわち、約２０℃で実施することができる。
【００６９】
本発明の一例示的実施形態によれば、注入スラリーの量は、処理供給水のｐＨ値を検出することにより制御される。一方、またはさらに、注入スラリーの量は、アルカリ度、総硬度、伝導率、CO_2濃度、ｐＨ、カルシウム濃度、総溶解性固形物や濁度などのパラメーターを検出することにより制御される。一実施形態によれば、本発明の方法は、（ｄ）再石灰化水のパラメーター値を測定し、ここで、パラメーターが、再石灰化水のアルカリ度、総硬度、伝導率、カルシウム濃度、ｐＨ、CO_2濃度、総溶解性固形物、または濁度

を含む群から選択される段階、（ｅ）測定されたパラメーター値を所定のパラメーター値と比較する段階、および（ｆ）測定されたパラメーター値と所定のパラメーター値の差に基づく量の注入スラリーを提供する段階をさらに含む。

【００７０】

一実施形態によれば、所定のパラメーター値は、ｐＨ値であり、ここで、ｐＨ値は、５．５から９、好ましくは７から８．５である。

【図面の簡単な説明】

【００７１】

【図１】本発明の方法を実施するために使用可能な装置のスキームを示す図である。供給水は、タンク（１）からパイプライン（２）に流れる。注入口（４）は、パイプライン（２）の川下に位置し、そこを通って微粒炭酸カルシウムを含むスラリーは、スラリー用の貯蔵タンク（６）から供給水の流れに注入される。スラリーは、パイプ（１０）を経由してタンク（１）から得られる水と貯蔵容器（１２）から得られる微粒炭酸カルシウムを適切なミキサー（８）を使用して混合することにより、現場で調製される。再石灰化水のｐＨは、サンプルポイント（１４）上のスラリー注入口（１０）の川下で測定することができる。一実施形態によれば、供給水の流速は、一日当たり２００００および５０００００m^3である。

【発明を実施するための形態】

【００７２】

本発明の方法は、飲料水、スイミングプール用水などのレクリエーション用の水、プロセス用途用の工業用水、灌漑水、または帯水層もしくは井戸かん養用の水を製造するために使用することができる。

【００７３】

一実施形態によれば、再石灰化水中の二酸化炭素および炭酸カルシウム濃度は、国のガイドラインで定められている飲料水水質の要求値を満たす。一実施形態によれば、本発明の方法により得られる再石灰化水は、$CaCO_3$として１５から２００ｍｇ／ｌ、好ましくは$CaCO_3$として５０から１５０ｍｇ／ｌ、最も好ましくは$CaCO_3$として１００から１２５ｍｇ／ｌ、または１５から１００ｍｇ／ｌ、好ましくは２０から８０ｍｇ／ｌ、最も好ましくは４０から６０ｍｇ／ｌのカルシウム濃度を有する。スラリーが、炭酸マグネシウムや硫酸マグネシウムなどのマグネシウム塩をさらに含む場合は、本発明の方法により得られる再石灰化水は、５から２５ｍｇ／ｌ、好ましくは５から１５ｍｇ／ｌ、最も好ましくは８から１２ｍｇ／ｌのマグネシウム濃度を有することができる。

【００７４】

本発明の一実施形態によれば、再石灰化水は、５．０ＮＴＵ未満、１．０ＮＴＵ未満、０．５ＮＴＵ未満、または０．３ＮＴＵ未満の濁度を有する。

【００７５】

本発明の一例示的実施形態によれば、再石灰化水は、－０．９から＋０．０のＬＳＩ、１５から２００ｍｇ／ｌのカルシウム濃度、５から２５ｍｇ／ｌのマグネシウム濃度、ＣａＣＯ3として２０と１００ｍｇ／ｌの間のアルカリ度、７と８．５の間のｐＨ、および１．０ＮＴＵ未満の濁度を有する。

【００７６】

本発明の一実施形態によれば、粒子除去の段階は、例えば、再石灰化水の濁度レベルを減らすために、再石灰化後に実施される。例えば、供給水または供給水の一部の濁度レベルを減らすために、スラリーの注入前に、粒子除去段階を実施することも可能である。一実施形態によれば、沈降段階が、実施される。例えば、供給水および／または再石灰化水は、水の濁度レベルをさらに減らすために、清澄器または貯蔵タンクに送ることができる。別の実施形態によれば、粒子は、デカンテーションにより除去することができる。あるいは、供給水および／または再石灰化水の少なくとも一部は、例えば、限外ろ過によりろ過して、水の濁度レベルをさらに減らすことができる。

【００７７】

本発明は、以下の実施例により、詳細に記載されることになる。
【実施例】
【００７８】
測定方法：
CO_2測定
使用される供給水試料に含まれる二酸化炭素の濃度は、滴定法を使用することにより決定した。この方法の原理は、CO_2が、炭酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウムと反応して、重炭酸ナトリウム（$NaHCO_3$）を形成するという事実にある。反応の完結は、電位差測定により、または８．３の当量ｐＨでフェノールフタレイン指示薬に特有のピンク色の顕色により示される。
【００７９】
供給水の滴定は、Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ　Ｍ　４１６を使用して、２５℃で実施した。
【００８０】
機器の３点較正（セグメント法による）は、最初に４．０１、７．００および９．２１のｐＨ値を有する市販の緩衝溶液（Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ製）を使用して実施した。
【００８１】
次いで、供給水の試料１００ｍｌのｐＨを、ｐＨ８の終点に達するまでに使用される滴定剤の量の関数で測定した。本測定では、滴定剤は、０．０１ｍｏｌ／ｌ水酸化ナトリウム溶液であった。
【００８２】
ｐＨ８．３の終点に達するために必要であった滴定剤の量から、および以下の等式（Ｉ）を使用して、CO_2量は、容易に算出することができる。
【００８３】
【数１】

$$\text{mg } CO_2/\text{L} = \frac{A \times N \times 44000}{b} \qquad \text{(I)}$$

ここで：
Ａ＝ｍｌ滴定剤、Ｎ＝ＮａＯＨの規定度、およびｂ＝ｍｌ試料。
【００８４】
式（Ｉ）は、「Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　ｆｏｒ　ｔｈｅ　Ｅｘａｍｉｎａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｗａｔｅｒ　＆　Ｗａｓｔｅｗａｔｅｒ、２１st　Ｅｄｉｔｉｏｎ、２００５、ｐｒｅｐａｒｅｄ　ａｎｄ　ｐｕｂｌｉｓｈｅｄ　ｊｏｉｎｔｌｙ　ｂｙ　ｔｈｅ　Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｐｕｂｌｉｃ　Ｈｅａｌｔｈ　Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ、Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｗａｔｅｒ　Ｗｏｒｋｓ　Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ、Ｗａｔｅｒ　Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔ　Ｆｅｄｅｒａｔｉｏｎ、ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎ　ｏｆｆｉｃｅ　Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｐｕｂｌｉｃ　Ｈｅａｌｔｈ　Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ　８００　Ｉ　Ｓｔｒｅｅｔ、ＮＷ、Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎ、ＤＣ　２０００１－３７１０、Ｃｅｎｔｅｎｎｉａｌ　Ｅｄｉｔｉｏｎ」の４－２８から４－３４ページの４５００章CO_2二酸化炭素に記載される。それから、本発明に示されるCO_2量が、水中の遊離CO_2量を指すことが導かれ得る。
【００８５】
ＢＥＴ比表面積
ＢＥＴ比表面積（ＳＳＡとも表される）は、会社ＭＩＣＲＯＭＥＲＩＴＩＣＳ（商標）により販売されるＴｒｉｓｔａｒ　ＩＩ　３０２０を使用して、ＩＳＯ９２７７に従い決定した。
【００８６】

粒度分布（直径＜Ｘμｍを有する粒子の質量％）および粒子状物質（d_{50}（μｍ）の重量メジアン粒子直径（d_{50}））
Ｓｅｄｉｇｒａｐｈ（商標）５１００
粒子状物質の重量メジアン粒子直径および粒子直径質量分布は、沈降法、すなわち、重力場での沈降挙動の分析により決定した。測定は、会社ＭＩＣＲＯＭＥＲＩＴＩＣＳ（商標）により販売されるＳｅｄｉｇｒａｐｈ（商標）５１００を用いて行う。
【００８７】
方法および機器は、当業者に知られており、一般に充填剤および顔料の粒径を決定するのに使用される。試料は、乾燥ＰＣＣ４ｇに相当する量の生成物を０．１重量％の$Na_4P_2O_7$水溶液６０ｍｌに添加することにより調製した。試料を高速撹拌機（Ｐｏｌｙｔｒｏｎ　ＰＴ　３０００／３１００、１５，０００ｒｐｍ）を使用して３分間分散した。次いで、超音波浴を使用して１５分間超音波に曝し、その後、Ｓｅｄｉｇｒａｐｈの混合チャンバーに添加した。
【００８８】
懸濁液中の物質の重量固形分（重量％）
重量固形分（物質の固形分とも呼ばれる）は、固体物質の重量を水性懸濁液の総重量で割ることにより決定した。
【００８９】
固形物質の重量は、懸濁液の水性相を蒸発させ、得られた物質を恒量になるまで乾燥することにより得られる固形物質を秤量することにより決定した。
【００９０】
本発明のスラリーを調製するために使用される微粉製品は、いくつかの微粒炭酸塩石から構成される。
大理石炭酸カルシウム、ＨＣｌ不溶解分１．５重量％、Ｂａｔｈｕｒｓｔ、Ａｕｓｔｒａｌｉａ産、d_{50}＝２．８μｍ（試料Ａ）、
大理石炭酸カルシウム、ＨＣｌ不溶解分０．１重量％、Ｓａｌｓｅｓ、Ｆｒａｎｃｅ産、２つの異なる粒径、d_{50}＝５．５μｍ（試料Ｄ）、d_{50}＝３．５μｍ（試料Ｅ）、
石灰石炭酸カルシウム、ＨＣｌ不溶解分０．７重量％、Ｓｕｐｅｒｉｏｒ、Ａｒｉｚｏｎａ産（試料Ｆ：d_{50}＝３．５μｍ）、
大理石炭酸カルシウム、ＨＣｌ不溶解分１．０重量％、Ｌｕｃｅｒｎｅ　Ｖａｌｌｅｙ、Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ産（試料Ｊ：d_{50}＝２．０μｍ）
石灰石炭酸カルシウム、ＨＣｌ不溶解分０．１重量％、Ｏｒｇｏｎ、Ｆｒａｎｃｅ産（試料Ｋ：d_{50}＝３．０μｍ）
【００９１】
表１は、再石灰化試験時に使用される種々の製品を概説する。
【００９２】

【表１】

試料	炭酸カルシウム石	d_{50}（μm）	HCl 不溶解分(%)
A	大理石	2.8	1.5
D	大理石	5.5	0.2
E	大理石	3.5	0.2
F	石灰石	3.5	0.7
J	大理石	2.0	1.0
K	石灰石	3.0	0.1

表1

【００９３】

ＲＯ水の再石灰化時の膜ファウリング指数（ＭＦＩ）およびランゲリア飽和指数（ＬＳＩ）：

脱塩法により製造される透過水（ｐｅｒｍｅａｔｅ）は、その低いｐＨおよびＬＳＩ値のため、コンクリートおよび金属に対し腐食性がある。透過水が安定化しない場合は、透過水は、貯蔵タンク、井戸中の未保護コンクリートからカルシウムを濾し取り、水分配のために一般に使用されるセメントモルタルの内張りをしたダクタイル鋳鉄管を腐食する。大部分の高度な水および廃水処理施設では、浸透物は、石灰などの化学薬品の添加により安定化される。

【００９４】

しかし、後処理用の化学薬品の投与は、最終処理水で高い濁度（＞０．２ＮＴＵ）および微粒子濃度の上昇（高い修正ファウリング指数、例えば、２－１５単位範囲）を生じる可能性があり、それによって、注入井の汚損の可能性は高まる。

【００９５】

間接的飲料使用、海水侵入制御用の障壁井戸への注入に対し、透過水濁度は、＜０．２ＮＴＵ単位であり、修正ファウリング指数（ＭＦＩ）は、＜２．０単位であると定められる。

【００９６】

本実施例の再石灰化試験のために使用される供給水は、２つの異なる下水プラント（プラント１およびプラント２）の逆浸透脱塩法から得て、以下のパラメーターを有した。

【００９７】

【表２】

パラメーター	プラント1	プラント2
pH	5.58	5.54
アルカリ度(mg/L $CaCO_3$ として)	21.0	9.0
Ca^{2+} 硬度(mg/L)	0.8	0.8
CO_2 (mg/L)	35.0	45.0
濁度(NTU)	0.3	0.2
TDS (mg/L)	12.6	6.7
LSI	-5.0	-5.3
MFI	0.1	0.3

【００９８】
ＲＯ透過水再石灰化試験は、ＲＯ水の硬度を増やす目的で、例えば、$CaCO_3$として０．８ｍｇ／Ｌ、最大で$CaCO_3$として約５０ｍｇ／Ｌの目標で、２リットルのキュービックジャー（ｃｕｂｉｃ　ｊａｒｓ）を使用して実施した。
【００９９】
種々の型の微粒炭酸カルシウム（試料Ａ、Ｄ、Ｅ、Ｆ、ＪおよびＫ）を、ＭＦＩおよびＬＳＩ分析について試験した。$CaCO_3$スラリーの固形物量は、微粒炭酸カルシウムの重量を基準にして、３．５重量％であった。望ましい水質を達成するために、$CaCO_3$スラリーの適切な用量を添加した。安定化した最終水は、以下の品質要件を満たすべきである。
【０１００】
【表３】

パラメーター	値
pH	6.5から8.5
アルカリ度、mg/L $CaCO_3$として	40から80
カルシウム、mg/L	10から50
LSI	-0.5から0.0
濁度、NTU	＜0.2
MFI	＜2.0

【０１０１】
$CaCO_3$スラリーを添加後、試料を４時間撹拌し、１０、２０、３０、６０、１２０、および２４０分で試料を回収した。濁度、ｐＨ、総アルカリ度、およびカルシウム硬度は、個々のサンプリング時間で測定した。平衡時間は、濁度が安定したときの時間として決定した。平衡時間に達した後、ＬＳＩを算出し、ＭＦＩを測定した。
【０１０２】

表２は、微粒炭酸カルシウムの重量を基準にして、３．５重量％ＣａＣＯ$_3$スラリーを使用して、ＣａＣＯ$_3$として約５０ｍｇ／Ｌを添加後、２つの異なるＲＯ水の再石灰化に対して得られる異なる結果を示す。

【０１０３】

【表４】

$CaCO_3$ スラリー	RO水供給	平衡時間（分間）	pH	アルカリ度（mg/L $CaCO_3$）	濁度（NTU）	LSI（単位）	MFI（単位）
試料J（大理石、d_{50} = 2.0μm）	プラント1	120	7.6	49	1.3	-1.2	1.6
試料F（石灰石、d_{50} = 3.5μm）	プラント1	120	7.5	49	0.7	-0.88	1.9
試料J（大理石、d_{50} = 2.0μm）	プラント2	120	7.8	41	1.3	-0.88	1.3
試料F（石灰石、d_{50} = 3.5μm）	プラント2	120	7.8	43	1.7	-1.02	1.7
試料K（石灰石、d_{50} = 3.0μm）	プラント2	120	7.9	44	0.5	-1.61	0.1
試料E（大理石、d_{50} = 3.5μm）	プラント2	120	7.9	43	0.9	-1.8	0.62
試料D（大理石、d_{50} = 5.5μm）	プラント2	120	7.9	41	1.2	-1.7	0.5
試料A（大理石、d_{50} = 2.8μm）	プラント2	120	8.0	48	1.4	-1.85	1.9

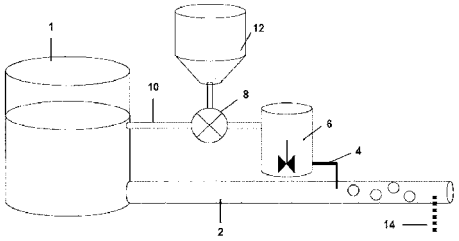
表2

【０１０４】

表２から示されるように、ＲＯ水の再石灰化のための微粒炭酸カルシウム製品の使用は、実施されるすべての試験に対して、ｐＨ、総アルカリ度、カルシウム硬度、およびＭＦＩに対する水質要件を満足した。微粒炭酸カルシウム製品は、０．５ＮＴＵと１．７ＮＴＵの間の濁度レベル、および－１．８５と－０．８８の間のＬＳＩ値を生じた。時間に対する濁度測定に基づき、炭酸カルシウム製品の溶解に必要な平衡時間は、約１２０分間であった。

【図１】

Fig. 1



【手続補正書】
【提出日】平成28年4月28日(2016.4.28)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
水の再石灰化のための方法であって、次の段階：
ａ）２０から１００ｍｇ／ｌの範囲の濃度の二酸化炭素を有する供給水を提供する段階、
ｂ）微粒化した炭酸カルシウムを含む水性スラリーを提供する段階であって、炭酸カルシウムが０．１から５μｍの粒径を有し、且つ微粒化した炭酸カルシウムの総重量を基準にして、０．０２から０．６重量％のＨＣｌ不溶解分を有するものである段階、および
ｃ）再石灰化水を得るために段階ａ）の供給水と段階ｂ）の水性スラリーとを組み合わせる段階であって、スラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準として２から４０重量％であるものである段階、
を含む、方法。
【請求項２】
スラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準にして、２から２０重量％である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
スラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準にして、３から１５重量％である、請求項１または２に記載の方法。

【請求項４】
スラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準にして、１０から４０重量％である、請求項１または２に記載の方法。
【請求項５】
スラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準にして、１５から３０重量％である、請求項１または２に記載の方法。
【請求項６】
炭酸カルシウムが、３から５μｍの粒径を有する、請求項１から５のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
炭酸カルシウムが、粉砕炭酸カルシウム、改質炭酸カルシウム、もしくは沈降炭酸カルシウム、またはそれらの混合物である、請求項１から６のいずれかに記載の方法。
【請求項８】
スラリーが、マグネシウム、カリウムまたはナトリウムを含む鉱物をさらに含む、請求項１から７のいずれかに記載の方法。
【請求項９】
マグネシウム、カリウムまたはナトリウムを含む鉱物が、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸水素カリウム、または炭酸水素ナトリウムである、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
マグネシウム、カリウムまたはナトリウムを含む鉱物が、ドロマイト質石灰石、石灰質ドロマイト、ドロマイトもしくは半焼成ドロマイト、焼成ドロマイトである、請求項８に記載の方法。
【請求項１１】
スラリーの調製とスラリーの注入との間の時間が、４８時間未満である、請求項８から１０のいずれかに記載の方法。
【請求項１２】
スラリーの調製とスラリーの注入との間の時間が、２４時間未満である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
得られる再石灰化水が、１５から２００ｍｇ／ｌのカルシウム濃度を有する、請求項１から１２のいずれかに記載の方法。
【請求項１４】
得られる再石灰化水が、５０から１５０ｍｇ／ｌのカルシウム濃度を有する、請求項１から１３のいずれかに記載の方法。
【請求項１５】
得られる再石灰化水が、５から２５ｍｇ／ｌのマグネシウム濃度を有する、請求項８から１４のいずれかに記載の方法。
【請求項１６】
得られる再石灰化水が、５から１５ｍｇ／ｌのマグネシウム濃度を有する、請求項８から１４のいずれかに記載の方法。
【請求項１７】
再石灰化水が、５．０ＮＴＵ未満の濁度値を有する、請求項１から１６のいずれかに記載の方法。
【請求項１８】
再石灰化水が、１．０ＮＴＵ未満の濁度値を有する、請求項１から１７のいずれかに記載の方法。
【請求項１９】
再石灰化水が、－２から１のランゲリア飽和指数を有する、請求項１から１８のいずれかに記載の方法。

【請求項２０】
再石灰化水が、－１．９から０．９のランゲリア飽和指数を有する、請求項１から１９のいずれかに記載の方法。
【請求項２１】
再石灰化水が、５未満の汚れ指標SDI_{15}を有する、請求項１から２０のいずれかに記載の方法。
【請求項２２】
再石灰化水が、４未満の汚れ指標SDI_{15}を有する、請求項１から２１のいずれかに記載の方法。
【請求項２３】
再石灰化水が、１未満の膜ファウリング指数$MFI_{0.45}$を有する、請求項１から２２のいずれかに記載の方法。
【請求項２４】
供給水が、脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または天然水である、請求項１から２３のいずれかに記載の方法。
【請求項２５】
天然水が、地下水表面水もしくは雨水である、請求項２４に記載の方法。
【請求項２６】
供給水が、脱塩海水、汽水もしくはブライン、処理廃水または地下水である、請求項２４に記載の方法。
【請求項２７】
再石灰化水が、供給水とブレンドされる、請求項１から２６のいずれかに記載の方法。
【請求項２８】
方法が、粒子除去段階をさらに含む、請求項１から２７のいずれかに記載の方法。
【請求項２９】
方法が、
ｄ）　再石灰化水のパラメーター値を測定する段階であって、パラメーターが、再石灰化水のアルカリ度、伝導率、カルシウム濃度、ｐＨ、総溶解性固形物、および濁度を含む群から選択される、段階、
ｅ）　測定されたパラメーター値を所定のパラメーター値と比較する段階、および
ｆ）　測定されたパラメーター値と所定のパラメーター値との差に基づく量の注入スラリーを提供する段階
をさらに含む、請求項１から２８のいずれかに記載の方法。
【請求項３０】
所定のパラメーター値がｐＨ値であり、ｐＨ値が５．５から９である、請求項２９に記載の方法。
【請求項３１】
ｐＨ値が７から８．５である、請求項３０に記載の方法。
【請求項３２】
２０から１００ｍｇ／ｌの範囲の濃度の二酸化炭素を有する水の再石灰化用の微粒炭酸カルシウムの使用であって、微粒炭酸カルシウムが、水性スラリーの形態にあり、炭酸カルシウムが０．１から５μｍの粒径を有し、および微粒炭酸カルシウムの総重量を基準にして、０．０２から０．６重量％のＨＣｌ不溶解分を有し、並びにスラリー中の炭酸カルシウム濃度が、スラリーの総重量を基準として２から４０重量％である、使用。
【請求項３３】
再石灰化水が、飲料水、レクリエーション用の水、プロセス用途用の工業用水、灌漑水、または帯水層もしくは井戸かん養用の水から選択される、請求項３２に記載の使用。
【請求項３４】
レクリエーション用の水が、スイミングプール用水である、請求項３３に記載の使用。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI			テーマコード（参考）
	Ｃ０２Ｆ	1/68	５４０Ｈ	
	Ｃ０２Ｆ	1/68	５４０Ｚ	
	Ｃ０２Ｆ	1/44	Ｈ	
	Ｃ０２Ｆ	1/68	５１０Ｂ	
	Ｃ０２Ｆ	1/68	５２０Ｃ	