(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 17 日(17.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/138184 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 21/01 (2006.01) *C02F 1/56* (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077635

(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 2016-023796 2016 年 2 月 10 日(10.02.2016) JP
特願 2016-042000 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016) 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１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤井　昭宏(FUJII, Akihiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０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１０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.

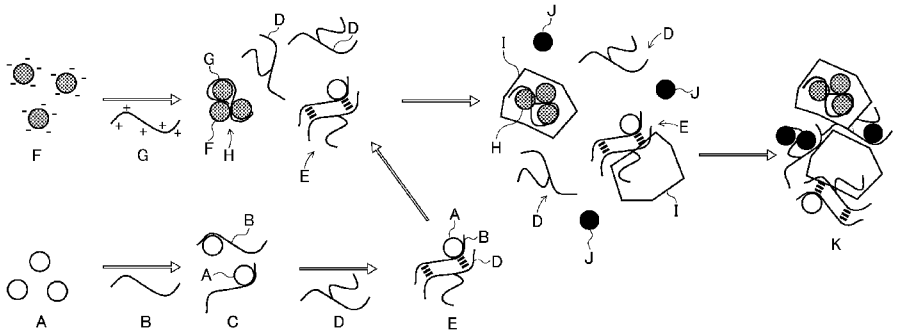
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: FLOCCULANT AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称 : 凝集剤および水処理方法

Fig. 1



(57) **Abstract**: Provided are: a flocculant which enables an efficient and high-level flocculation treatment of water to be processed containing organic matter and suspended matter, especially water to be processed having a high pH and a high alkalinity without requiring pH adjustment or a large amount of an inorganic flocculant; and a water treatment method. A flocculant which contains a polymer compound having a weak cationic amino group and a nonionic polymer compound. The nonionic polymer compound is composed of one or more compounds selected from the group consisting of a compound having an alkylene oxide group, a compound having an alcoholic hydroxyl group, and a compound (excluding an acrylamide polymer) that has a carbonyl group and a structure wherein a carbon atom in the carbonyl group is bonded to a nitrogen atom.

(57) 要約: 有機物および濁質を含む被処理水、特に高ｐＨ、高アルカリ度の被処理水の凝集処理において、ｐＨ調整や大量の無機凝集剤を必要とすることなく、効率的にかつ高度に凝集処理することができる凝集剤および水処理方法を提供する。弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物と、ノニオン性高分子化合物とを含む凝集剤。ノニオン性高分子化合物が、アルキレンオキサイド基を有する化合物、アルコール性水酸基を有する化合物、およびカルボニル基を有し該カルボニル基の炭素原子が窒素原子と結合した構造を有する化合物（ただしアクリルアミド系重合体を除く）よりなる群から選ばれる１種又は２種以上である。

WO 2017/138184 A1

明　細　書

発明の名称 ： 凝集剤および水処理方法

技術分野

[0001]　第１発明は凝集剤および水処理方法に関する。

[0002]　第２発明は、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）とポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を一剤で含む溶液状の水処理薬品の調製方法と、この水処理薬品を用いた水処理方法に関する。

背景技術

[0003] ｉ）　水中の有機物や濁質の除去方法として、無機凝集剤の添加による凝集・固液分離が広く行われている。無機凝集剤のみでの凝集処理では、大量の無機凝集剤が必要となり汚泥発生量の増加に繋がる。大量の無機凝集剤を添加することで、凝集処理水の浮遊物質（ＳＳ）濃度が増加した場合は、後段の砂濾過処理や膜分離処理への負荷が増加し、処理水の水質悪化や閉塞による処理水量の低減が生じる。

[0004] ii）　被処理水が高ｐＨ、高アルカリ度である場合は、アルカリ成分との中和反応に無機凝集剤が消費されるため、凝集作用を生じさせるためにはさらに大量の無機凝集剤が必要となる。酸などのｐＨ調整剤の添加で無機凝集剤の必要量を低減させる場合には、高アルカリ度の被処理水に対して大量のｐＨ調整剤が必要となり、コストの増加に繋がる。

[0005] iii）　汚泥発生量を削減する試みとして、無機凝集剤とカチオン性高分子凝集剤の併用が行われているが（特許文献１）、生物代謝物などの有機物の除去効果は十分なものではない。高分子量の有機物が残存すると、後段に精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透膜などを用いた膜分離処理を行う場合、膜の汚染（ファウリング）が生じやすい。

[0006] 特許文献1：特開２０１３－２０２４５２号公報

[0007]　有機物および濁質を含む被処理水の凝集処理において、特に高ｐＨ、高アルカリ度の被処理水の場合、大量の無機凝集剤が必要になり、汚泥発生量が

増加する。有機物の除去が不十分な凝集処理で、後段の膜分離処理における膜の汚染が生じる。

[0008] 凝集剤、脱水剤、消泡剤、分散剤、殺菌剤、洗浄剤などの水処理薬品を２種以上同時に使用する際には、２種あるいは３種以上の液体薬品を混合あるいは２種あるいは３種以上の液体および固体薬品を同一の溶媒に溶解させて（以下、一剤化処理という。）、複数の有効成分を一剤で含む液体組成物（以下、一剤化薬品という。）を調製して用いることが広く行われている。一剤化薬品の利点は、それぞれの薬品ごとに必要であった薬注ポンプの台数を削減し、複数の薬品の配合比率をそれぞれの薬品の送液量などで調整しなくても良いという、コストと手間の低減である。

[0009] 一剤化処理により、一部の有効成分の析出、または、一剤化薬品のゲル化および粘度の向上により、一部の有効成分が所定の濃度で添加されない問題や、薬注ポンプによる送液が不可能となる問題が生じる。

発明の概要

[0010] 第１発明は、有機物および濁質を含む被処理水、特に高ｐＨ、高アルカリ度の被処理水の凝集処理において、ｐＨ調整や大量の無機凝集剤を必要とすることなく、効率的にかつ高度に凝集処理することができる凝集剤および水処理方法を提供することを目的とする。

[0011] 本発明者は、従来のカチオン性高分子凝集剤に代えて、特定の弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とを併用することにより、上記課題を解決することができることを見出した。

[0012] 第１発明は以下を要旨とする。

[0013] ［１］ 弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物と、ノニオン性高分子化合物とを含む凝集剤であって、該ノニオン性高分子化合物が、アルキレンオキサイド基を有する化合物、アルコール性水酸基を有する化合物、およびカルボニル基を有し該カルボニル基の炭素原子が窒素原子と結合した構造（以下「ＣＯ－Ｎ構造」と称す場合がある。）を有する化合物（ただしアクリルアミド系重合体を除く）よりなる群から選ばれる１種又は２種以上であ

ることを特徴とする凝集剤。

[0014] ［２］　［１］において、前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物が、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、およびジシアンジアミド・ホルマリン縮合物よりなる群から選ばれる１種又は２種以上を含むことを特徴とする凝集剤。

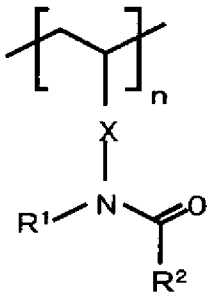
[0015] ［３］　［１］又は［２］において、前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物の分子量が２００～１０，０００，０００であることを特徴とする凝集剤。

[0016] ［４］　［１］ないし［３］のいずれかにおいて、前記アルキレンオキサイド基を有する化合物が、ポリエチレングリコール、および／又はエチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体を含むことを特徴とする凝集剤。

[0017] ［５］　［１］ないし［４］のいずれかにおいて、前記アルコール性水酸基を有する化合物が、ポリビニルアルコールを含むことを特徴とする凝集剤。

[0018] ［６］　［１］ないし［４］のいずれかにおいて、前記ＣＯ－Ｎ構造が、下記式（１）又は（２）で表されることを特徴とする凝集剤。

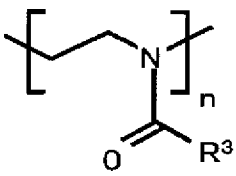
[0019] [化1]



…式(1)

[0020] 式（１）中、Ｘは置換基を有していてもよい炭素数１又は２のアルキレン基或いは直接結合を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]は互いに結合して置換基を有していてもよい５～７員環のラクタム環を形成していてもよい。ｎは１０以上の整数を表す。

[0021] [化2]



…式(2)

[0022] 式（２）中、Ｒ^{3}は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を表す。ｎは１０以上の整数を表す。

[0023] ［７］ ［６］において、前記ＣＯ－Ｎ構造を有する化合物が、ポリビニルピロリドンおよび／又はポリエチルオキサゾリンを含むことを特徴とする凝集剤。

[0024] ［８］ ［１］ないし［７］のいずれかにおいて、前記ノニオン性高分子化合物の分子量が４，０００～１，０００，０００であることを特徴とする凝集剤。

[0025] ［９］ ［１］ないし［８］のいずれかにおいて、更に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物および／又は無機凝集剤を含むことを特徴とする凝集剤。

[0026] ［１０］ ［９］において、前記第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物がポリジアリルジメチルアンモニウム塩であることを特徴とする凝集剤。

[0027] ［１１］ ［９］又は［１０］において、前記無機凝集剤が鉄系無機凝集剤であることを特徴とする凝集剤。

[0028] ［１２］ ［１］ないし［１１］のいずれかにおいて、有機物および濁質を含んだ被処理水の水処理凝集剤であることを特徴とする凝集剤。

[0029] ［１３］ 有機物および濁質を含んだ被処理水の水処理方法であって、該被処理水に［１］～［１２］のいずれかに記載の凝集剤を添加して凝集処理した後、固液分離することを特徴とする水処理方法。

[0030] ［１４］ ［１３］において、前記被処理水に、前記弱カチオン性のアミノ

基を有する高分子化合物を添加した後前記ノニオン性高分子化合物を添加するか、前記ノニオン性高分子化合物を添加した後前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物を添加するか、或いは前記第一アミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とを同時に添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[0031] ［１５］　［１３］又は［１４］において、前記凝集剤が第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を含み、前記被処理水に該第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加して凝集処理した後、前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物を添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[0032] ［１６］　［１３］ないし［１５］のいずれかにおいて、前記凝集剤が無機凝集剤を含み、前記被処理水に前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物を添加して凝集処理した後、該無機凝集剤を添加して凝集処理するか、或いは、前記被処理水に前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物、ノニオン性高分子化合物および無機凝集剤を同時に添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[0033] ［１７］　［１３］ないし［１６］のいずれかにおいて、前記固液分離を、沈殿処理、加圧浮上処理、濾過、もしくは膜分離により行うことを特徴とする水処理方法。

[0034] 上記の第１発明の有機物および濁質を含む被処理水の凝集処理に有効な凝集剤として、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）等の弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物と、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）等のノニオン性高分子化合物とを含む凝集剤がある。ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）とポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）とを一剤化処理しようとすると、ゲル化が生じる場合がある。

[0035] ＰＥＩとＰＶＰを含む一剤化薬品のゲル化が生じると、薬注ポンプによる送液が不可能になったり、一部の有効成分が所定の濃度で添加されなかったりする。

[0036] 第２発明は、ＰＥＩとＰＶＰの一剤化薬品をゲル化させずに調製する方法と、この一剤化薬品を用いた水処理方法を提供することを目的とする。

[0037] 本発明者は、ＰＥＩとＰＶＰを含む一剤化薬品の調製において、ＰＥＩとＰＶＰの分子量の関係と、ＰＥＩとＰＶＰの濃度の関係から、両者を混合した際にゲル化しない分子量と濃度の関係であるＰＥＩとＰＶＰを用いることで、上記課題を解決することができることを見出した。

[0038] 第２発明は以下を要旨とする。

[0039] ［１８］ ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）とポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を一剤で含む溶液状水処理薬品を調製する方法であって、ＰＥＩとＰＶＰの分子量の関係と、ＰＥＩとＰＶＰの液中濃度の関係から、両者を混合した際にゲル化しない分子量と濃度の関係でＰＥＩとＰＶＰを用いることを特徴とする水処理薬品の調製方法。

[0040] ［１９］ ［１８］において、同量のＰＥＩとＰＶＰを混合し、ゲル化することを確認した分子量の組み合わせを除くことを特徴とする水処理薬品の調製方法。

[0041] ［２０］ ［１８］において、同量のＰＥＩとＰＶＰを混合し、ゲル化することを確認した分子量の組み合わせにおいて、ＰＥＩとＰＶＰの各濃度を変化させた際に、ゲル化する濃度比の範囲を除くことを特徴とする水処理薬品の調製方法。

[0042] ［２１］ 被処理水に、［１８］ないし［２０］のいずれかに記載の水処理薬品の調製方法により調製した水処理薬品を添加することを特徴とする水処理方法。

[0043] ［２２］ ［２１］において、前記被処理水に前記水処理薬品と無機凝集剤とを添加して凝集処理する方法であって、該被処理水に前記水処理薬品と該無機凝集剤とを同時に添加して凝集処理するか、或いは、該被処理水に該水処理薬品を添加して凝集処理した後該無機凝集剤を添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[0044] ［２３］ ［２１］又は［２２］において、前記被処理水に第四級アンモニ

ウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加して凝集処理した後、前記水処理薬品を添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[0045] ［２４］　［２１］ないし［２３］のいずれかにおいて、前記被処理水が有機物および濁質を含んでおり、該被処理水に前記水処理薬品を添加して凝集処理した後、固液分離することを特徴とする水処理方法。

[0046] ［２５］　［２４］において、前記固液分離を、沈殿処理、加圧浮上処理、濾過、もしくは膜分離により行うことを特徴とする水処理方法。

発明の効果

[0047] 第１発明は、各種産業排水や生活排水又は該排水の生物処理水、あるいは表層水、地下水などの被処理水に含まれる有機物および濁質を、効率的に凝集処理するための凝集剤と、この凝集剤を用いた水処理方法に関する。第１発明の凝集剤および水処理方法は、特に高ｐＨ、高アルカリ度で、従来の凝集剤では凝集効果の低下が起こりやすい被処理水に対する凝集処理に有効な方法である。

[0048] 第１発明によれば、特定の弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物を用いることで、被処理水中に含まれる有機物および濁質を、無機凝集剤による凝集フロックに取り込まれやすくするとともに、無機凝集剤を加えることで生じた微細なコロイドを除去することで、凝集処理水の水質を向上させることができる。

[0049] 第１発明によれば、高ｐＨ、高アルカリ度の被処理水に対し、ｐＨ調整や大量の無機凝集剤の添加を行うことなく、高い凝集効果を発揮できる。このため、薬剤コストの低減、汚泥発生量の低減、更には後段処理の負荷の軽減、後段の膜分離処理の膜汚染の防止が可能となり、安定かつ効率的な水処理を行うことが可能となる。

[0050] 第２発明によれば、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物であるポリエチレンイミン（ＰＥＩ）と、ノニオン性高分子化合物であるポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）の一剤化薬品をゲル化させずに調製することができる。ＰＥＩとＰＶＰとの一剤化薬品は、水処理、特に有機物および濁質を含

む被処理水の凝集処理に有効である。第２発明によれば、２種の薬剤を一剤化薬品として添加することができるため、薬注作業、薬注設備を削減して低コストで効率的な水処理を行える。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]第１発明の凝集剤による作用機構を説明する模式図である。

[図2]実施例６－１におけるＰＥＩ／ＰＶＰ同量混合時のゲル・ゾル－液体の相図である。

[図3]実施例６－１における試験管倒置法による評価時の写真である。

[図4]実施例６－２におけるＰＶＰ（Ｋ－３０）／ＰＥＩ（Ｐ－１０００）の混合時のゲル・ゾル－液体の相図である。

[図5]実施例６－３におけるＰＶＰ（Ｋ－１５）／ＰＥＩ（ＩＰ２５０）の混合時のゲル・ゾル－液体の相図である。

発明を実施するための形態

[0052] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0053] 〔第１発明の実施の形態〕

第１発明は、有機物および濁質を含んだ被処理水の凝集処理において、被処理水に弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物を含む凝集剤（以下、「アミン・ノニオン凝集剤」と称す場合がある。）を添加することにより、第１発明の課題を解決するものである。

[0054] 第１発明における弱カチオン性のアミノ基とは、第一アミノ基、第二アミノ基、第三アミノ基を指す。アミン・ノニオン凝集剤の添加後、あるいは同時に、無機凝集剤をさらに添加して凝集処理してもよい。アミン・ノニオン凝集剤を添加する前あるいは同時に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加して凝集処理してもよい。

[0055] 弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物はどちらを先に添加しても、これらを同時に添加しても構わない。弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とを別々に添加する場合、これらは別の薬剤として供給される。弱カチオン性のアミノ

基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とを同時に添加する場合、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とは一剤化して供給されることが好ましい。特にこれらを混合した水溶液として被処理水に添加することが、凝集設備において薬注設備を削減できるため望ましい。

[0056] ［作用機構］

第１発明による凝集処理の作用機構の詳細は明らかではないが、以下の通りと考えられる。

[0057] 以下に、第１発明の凝集剤による作用機構を説明する模式図である図１を参照して、第１発明の凝集剤による凝集処理機構を説明する。

[0058] １）被処理水中に含まれる有機物（Ａ）、例えば、生物代謝物に含まれる多糖類などに対し、ノニオン性高分子化合物（Ｂ）が水素結合を介して結合し、結合物（Ｃ）が生じる。

[0059] ２）弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物（Ｄ）と結合物（Ｃ）が水素結合を介してさらに結合し、結合物（Ｅ）を形成する。弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物（Ｄ）は、被処理水中に含まれる濁質（Ｆ）とも静電的相互作用により結合する。

[0060] 弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物（Ｄ）の濁質（Ｆ）への結合は、ｐＨ９以下の条件で、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物（Ｄ）の弱カチオン性のアミノ基が電荷を有し、濁質（Ｆ）に対して十分な静電相互作用を示す場合に起こる。そのため、高ｐＨの場合には、以下の３）の通り、第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加して、第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物（Ｇ）による凝集効果を利用することが好ましい。

[0061] ３）第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物（Ｇ）は、被処理水中に含まれる濁質（Ｆ）に静電的相互作用により結合し、結合物（Ｈ）を形成する。

[0062] ４）結合物（Ｅ）と結合物（Ｈ）はそれぞれ核となり、鉄系無機凝集剤を

加えた際に鉄フロック（Ｉ）に取り込まれやすくなる。鉄系無機凝集剤を加えたことにより、鉄フロックが生じるとともに微細な鉄コロイド（Ｊ）も生じる。

[0063] ５）微細な鉄コロイド（Ｊ）は後段の沈殿処理、加圧浮上処理および濾過処理で分離しにくく、後段の膜処理における膜の目詰まりを引き起こす。しかし、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物（Ｄ）が鉄フロック（Ｉ）と鉄コロイド（Ｊ）を架橋することで、粗大なフロック（Ｋ）を形成するとともに、微細な鉄コロイドを除去することができる。

[0064] ［被処理水］

凝集処理対象となる被処理水は、有機物および濁質を含む各種産業排水や生活排水又は該排水の生物処理水、あるいは表層水、地下水などである。被処理水としては、中でも生物処理水が望ましい。特に、水質としてｐＨ６～１１、アルカリ度１００ｍｇ／Ｌ　ａｓ　$CaCO_3$以上、例えば１００～５，０００ｍｇ／Ｌ　ａｓ　$CaCO_3$の被処理水であると、第１発明の凝集剤による凝集効果がより一層顕著に得ることができる。

[0065] ［弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物］

弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物としては、第一アミノ基（一級アミノ基）から第三アミノ基（三級アミノ基）のいずれかのアミノ基を有する高分子化合物であればよい。具体的には、第一アミノ基を有する、分岐型ポリエチレンイミン、直鎖型ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミジン、ポリリジン、キトサン、ポリアミドアミンデンドリマー、第二及び第三アミノ基を有するジシアンジアミド・ホルマリン縮合物などが挙げられる。これらの中でも、第一アミノ基を有する高分子化合物の重量あたりアミノ基含有率の高さから、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミンが好ましい。

[0066] 弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物の分子量は２００～１０，０００，０００、特に１，０００～４，０００，０００であることが好ましい。この範囲よりも分子量が小さいものでは凝集効果が劣る傾向にあり、大

きいものでは残存時に後段の膜を閉塞させる可能性がある。弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物の分子量は粘度法あるいは沸点上昇法により求めた数平均分子量の値である。

[0067] 弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0068] 被処理水への弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物の添加量は、被処理水の水質や、用いる弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物の種類、アミン・ノニオン凝集剤以外の凝集薬剤の併用の有無、要求される処理水水質等によっても異なる。被処理水への弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物の添加量は、有効成分量として０．５～１０ｍｇ／Ｌの範囲とすることが好ましい。

[0069] ［ノニオン性高分子化合物］

ノニオン性高分子化合物は、後掲の比較例１－３に示されるように、第１発明による効果が得られないアクリルアミド系重合体を除き、アルキレンオキサイド基を有する化合物、アルコール性水酸基を有する化合物、カルボニル基を有し該カルボニル基の炭素原子が窒素原子と結合した構造（以下「ＣＯ－Ｎ構造」と称す場合がある。）を有する化合物のいずれかである。

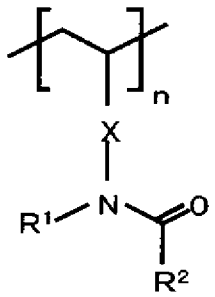
[0070] アルキレンオキサイド基を有する化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン（ＰＯＥ）－ポリオキシプロピレン（ＰＯＰ）ブロック共重合体、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルが挙げられる。これらのうち、アルキレンオキサイド基を有する化合物の重量あたりのアルキレンオキサイド基含有率の高さから、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン（ＰＯＥ）－ポリオキシプロピレン（ＰＯＰ）ブロック共重合体等のエチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体が好ましい。

[0071] アルコール性水酸基を有する化合物としては、例えば、ポリビニルアルコ

ールが挙げられる。

[0072] ＣＯ－Ｎ構造を有する化合物のＣＯ－Ｎ構造としては、下記式（１）又は（２）で表される構造が好ましい。このようなＣＯ－Ｎ構造を有する化合物としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルピペリドン、ポリビニルカプロラクタム、ポリ（２－エチル－２－オキサゾリン）、ポリ（２－メチル－２－オキサゾリン）、ポリビニルアセトアミド、ポリビニルホルムアミドが挙げられる。好ましくはポリビニルピロリドン、ポリエチルオキサゾリン（ポリ（２－メチル－２－オキサゾリン））である。

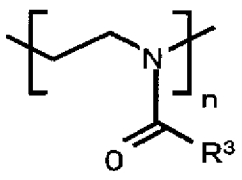
[0073] [化3]



…式(1)

[0074] 式（１）中、Ｘは置換基を有していてもよい炭素数１又は２のアルキレン基或いは直接結合を表し、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]は互いに結合して置換基を有していてもよい５～７員環のラクタム環を形成していてもよい。ｎは１０以上の整数を表す。

[0075] [化4]



…式(2)

[0076] 式（２）中、Ｒ[3]は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を表す。ｎは１０以上の整数を表す。

[0077] ノニオン性高分子化合物の分子量は、４，０００～１，０００，０００、特に６，０００～１００，０００であることが好ましい。この範囲よりも分子量が小さいものでは凝集効果が劣る傾向にあり、大きいものでは残存時に後段の膜を閉塞させる可能性がある。ノニオン性高分子化合物の分子量は粘度法により測定した数平均分子量の値である。

[0078] ノニオン性高分子化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。アルキレンオキサイド基を有する化合物の１種のみを用いてもよく、アルコール性水酸基を有する化合物の１種のみを用いてもよく、ＣＯ－Ｎ構造を有する化合物の１種のみを用いてもよい。アルキレンオキサイド基を有する化合物の１種又は２種以上とアルコール性水酸基を有する化合物の１種又は２種以上を併用してもよい。アルキレンオキサイド基を有する化合物の１種又は２種以上とＣＯ－Ｎ構造を有する化合物の１種又は２種以上とを併用してもよい。アルコール性水酸基を有する化合物の１種又は２種以上とＣＯ－Ｎ構造を有する化合物の１種又は２種以上を併用してもよい。アルキレンオキサイド基を有する化合物の１種又は２種以上とアルコール性水酸基を有する化合物の１種又は２種以上とＣＯ－Ｎ構造を有する化合物の１種又は２種以上を併用してもよい。

[0079] 被処理水へのノニオン性高分子化合物の添加量は、被処理水の水質や、用いるノニオン性高分子化合物の種類、アミン・ノニオン凝集剤以外の凝集薬剤の併用の有無、要求される処理水水質等によっても異なる。被処理水へのノニオン性高分子化合物の添加量は、有効成分量として０．１～２０ｍｇ／Ｌの範囲とすることが好ましい。

[0080] ノニオン性高分子化合物は、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物と同時に被処理水へ添加してもよく、別々に添加してもよい。別々に添加する場合、ノニオン性高分子化合物を添加した後弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物を添加してもよく、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物を添加した後ノニオン性高分子化合物を添加してもよい。弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とを同時

に添加する場合は、一剤化したアミン・ノニオン凝集剤として用いることが好ましい。

[0081] 弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物との作用による凝集性の向上効果を相乗的な効果として得る上で、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とは、重量比で弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物：ノニオン性高分子化合物＝１：４～０．０５、特に１：２～０．１の範囲で用いることが好ましい。アミン・ノニオン凝集剤を一剤化して用いる場合は、この範囲で弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物を含むことが好ましい。

[0082] ［無機凝集剤］

アミン・ノニオン凝集剤と共に無機凝集剤として、ｐＨ４～１４という高ｐＨ領域を含む幅広いｐＨ範囲でフロックを形成することができる鉄系又はアルミ系の無機凝集剤を併用することが好ましい。鉄系無機凝集剤としては、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、ポリ塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄などが挙げられる。アルミ系無機凝集剤としては、ポリ塩化アルミニウムや硫酸アルミニウムが挙げられる。凝集効果とコストの面で鉄系無機凝集剤である塩化第二鉄が好ましい。これらの無機凝集剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0083] 被処理水への無機凝集剤の添加量は、被処理水の水質や、用いる無機凝集剤の種類、要求される処理水水質等によっても異なる。被処理水への無機凝集剤の添加量は、有効成分量として２～１００ｍｇ／Ｌの範囲とすることが好ましい。

[0084] 無機凝集剤は、アミン・ノニオン凝集剤と同時に被処理水へ添加してもよく、別々に添加してもよい。アミン・ノニオン凝集剤と無機凝集剤とを同時に添加する場合は、一剤化して用いてもよい。

[0085] ［第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物］

アミン・ノニオン凝集剤を被処理水に添加する前に、第四級アンモニウム

塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加することが好ましい。第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物は、強カチオン性基を有しており、ｐＨ９以上というような高ｐＨの被処理水に対しても荷電中和能力を維持できるため、特に効果的である。アミン・ノニオン凝集剤の凝集効果が低下するため、アミン・ノニオン凝集剤の添加後あるいは同時に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加すると、アミン・ノニオン凝集剤の凝集効果が低下するため、好ましくない。被処理水に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加した後、ラインミキサーあるいは撹拌翼による撹拌などで均一に混合し３０秒以上の時間を空けてから、アミン・ノニオン凝集剤を添加することが望ましい。

[0086] 第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物としては、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）等のポリジアリルジメチルアンモニウム塩やポリ（メタクリル酸２－ジメチルアミノエチル）などが挙げられる。薬剤コスト面から、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩が好ましい。

[0087] 第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物の分子量は１０，０００～１０，０００，０００、特に１００，０００～１０，０００，０００であることが好ましい。この範囲よりも分子量が小さいものでは凝集効果が劣る傾向にあり、大きいものでは残存時に後段の膜を閉塞させる可能性がある。第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物の分子量は粘度法により測定した数平均分子量の値である。

[0088] 第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0089] 被処理水への第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物の添加量は、被処理水の水質や、用いる第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物の種類、要求される処理水水質等によっても異なる。被処理水への第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物の添加量は、有効成分量として０．１～１０ｍｇ／Ｌの範囲とすることが好ましい。

[0090] ［水処理方法］

第１発明の水処理方法は、上述のような第１発明の凝集剤を被処理水に添加して凝集処理した後、固液分離するものである。

[0091] 凝集処理水の固液分離方法としては特に制限はなく、沈殿処理、加圧浮上処理、濾過、膜分離のいずれの方法も採用することができる。

[0092] 第１発明の凝集剤を用いることで、被処理水中の有機物や濁質を高度に凝集処理することができるため、固液分離として膜分離を行う場合や、更に固液分離水を逆浸透膜分離する場合であっても、膜汚染を防止して長期に亘り安定処理が可能となる。

[0093] 〔第２発明の実施の形態〕

［水処理薬品の調製方法］

第２発明の水処理薬品の調製方法は、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）とポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を一剤で含む溶液状水処理薬品を調製する方法である。第２発明では、ＰＥＩとＰＶＰの分子量の関係と、ＰＥＩとＰＶＰの液中濃度の関係から、両者を混合した際にゲル化しない分子量と濃度の関係でＰＥＩとＰＶＰを用いる。

[0094] ＜作用機構＞

第２発明による作用機構は以下の通りである。

[0095] ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）とポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）は水素結合を介して相互作用し、特定の分子量の組み合わせかつ特定の濃度の配合でＰＥＩとＰＶＰを含む水溶液はゲル化する。該水溶液のゲル化が生じない分子量の組み合わせと濃度の配合を、例えば試験管倒置法により目視で確認することで、少量の薬液を用いて、ＰＥＩとＰＶＰを含む一剤化薬品のゲル化が生じるか否かを容易に判別することができる。

[0096] 従って、ゲル化の有無を確認し、このような範囲を除いて一剤化薬品を調製すればよい。

[0097] ＜ゲル化の判定＞

ＰＥＩとＰＶＰを混合した際にゲル化しない分子量と濃度の関係を判別するには、試験管倒置法を用いることが好ましい。試験管倒置法では、特定の

分子量のＰＥＩとＰＶＰを所定の濃度になるよう試験管内に入れ、撹拌混合することで均一な溶液とし、一定時間、一定温度で静置したのち、試験管を倒置してゲル化の有無を確認する。

[0098] ＰＥＩとＰＶＰのそれぞれの分子量と濃度に応じてゲル化するまでの時間が変化するため、静置時間は１０分～２４時間の範囲で適宜設定することが望ましい。静置時の温度は、調製した一剤化薬品を使用する環境に合わせれば良く、０～５０℃の範囲が望ましい。

[0099] 判定基準は、次の通りである。

試験管として用いた容器を倒置した際に、容器の底面から薬液が流れ落ちない状態を「ゲル化」と判定する。粘性が増大し時間をかけて全ての薬液が流れ落ちるものを「ゾル化」と判定する。全ての薬液がただちに流れ落ちるものを「液体」とし、この「液体」を「ゲル化しない」と判定する。

[0100] ゲル化が生じた薬液は、ダイアフラムポンプなどの一般的な薬注ポンプでは送液が不可能であるため一剤化薬品として不適である。ゾル化が生じた薬液も、粘度が高い上に、薬液温度の変化（特に低温状態）により容易にゲル状態へ転移するため、薬注ポンプによる送液は困難となり、一剤化薬品として不適である。

[0101] ゲル化の判別法としては試験管倒置法の他に落球法などが挙げられる。特別な器具を必要とせず容易に実施できる点で、試験管倒置法が望ましい。

[0102] 試験管として用いる容器は、薬液を密封できる透明な容器であれば特に制限するものではない。容積５～１００ｍＬの有底円筒型のガラス製又はプラスチック製の容器（蓋付き）を使用することが望ましい。

[0103] ＜具体的な操作方法＞

第２発明の水処理薬品の調製方法は、具体的には次のような方法で実施する。

[0104] ≪操作方法Ｉ≫

それぞれ分子量の異なるＰＥＩ水溶液とＰＶＰ水溶液を複数種類準備し、ＰＥＩ濃度とＰＶＰ濃度が等しくなるようにＰＥＩ水溶液とＰＶＰ水溶液と

を混合する。混合液のゲル化の有無を試験管倒置法で判定する。

[0105] ゲル化及びゾル化が起こる組み合わせを除き、ゲル化が起こらない、液体となる組み合わせで一剤化薬品を調製する。

[0106] ≪操作方法II≫

操作方法Ｉでゲル化を起こす組み合わせにおいて、ＰＥＩ水溶液とＰＶＰ水溶液の混合割合を種々変えて混合液を調製する。各混合液についてゲル化の有無を試験管倒置法で判定する。

[0107] ゲル化及びゾル化が起こる組み合わせを除き、ゲル化が起こらない、液体となる混合割合で一剤化薬品を調製する。

[0108] ≪操作方法III≫

用いるＰＥＩとＰＶＰとが予め決められている場合（ＰＥＩの分子量とＰＶＰの分子量が固定されている場合）は、これらを混合割合を変えて、或いは、液中濃度を変えて混合液を調製する。各混合液についてゲル化の有無を試験管倒置法で判定する。

[0109] 後掲の図３，４のようにＰＥＩとＰＶＰとの混合割合とゲル・ゾル－液体の相図を作製し、ゲル化が起こらない、液体となる領域を求め、この領域の範囲内で一剤化薬品を調製する。

[0110] ≪操作方法IV≫

ＰＥＩとＰＶＰとの混合割合が決められている場合、分子量の異なるＰＥＩとＰＶＰを複数種準備し、異なる組み合わせで混合液を調製する。各混合液についてゲル化の有無を試験管倒置法で判定する。

[0111] 後掲の図１のように、ＰＥＩとＰＶＰの分子量とゲル・ゾル－液体の相図を作製し、ゲル化が起こらない、液体となる領域を求め、この領域の範囲内で一剤化薬品を調製する。

[0112] ＜好適なＰＥＩおよびＰＶＰと好適な混合割合＞

凝集剤としての使用において、ＰＥＩの分子量は２００～１０，０００，０００、特に１，０００～４，０００，０００が好ましい。この範囲よりも分子量が小さいと凝集効果が劣る傾向にある。この範囲よりも分子量が大き

いと残存時に後段の膜を閉塞させる可能性がある。

[0113] ＰＶＰの分子量は、４，０００～１，０００，０００、特に６，０００～１５０，０００が好ましい。この範囲よりも分子量が小さいと凝集効果が劣る傾向にある。この範囲よりも分子量が大きいと残存時に後段の膜を閉塞させる可能性がある。

ＰＥＩおよびＰＶＰの分子量は粘度法により測定した数平均分子量の値である。

[0114] 凝集剤としての使用において、ＰＥＩとＰＶＰとの併用による凝集性の向上効果を相乗的な効果として得る上で、ＰＥＩとＰＶＰとは、重量比でＰＥＩ：ＰＶＰ＝１：４～０．０５、特に１：２～０．１の範囲で用いることが好ましい。

[0115] 凝集剤としての使用において、得られる一剤化薬品中のＰＥＩ濃度およびＰＶＰ濃度が過度に低いと水処理時に大量の薬液を添加する必要が生じ好ましくない。得られる一剤化薬品中のＰＥＩ濃度およびＰＶＰ濃度を高くすると、ゲル化を生じ易くなり、分子量及び混合割合の自由度が低下する場合がある。

[0116] 用いるＰＥＩとＰＶＰの組み合わせによっても異なるが、調製される一剤化薬品のＰＥＩとＰＶＰとの合計濃度は５～４０重量％の範囲が好ましい。

[0117] 第２発明の水処理薬品の調製方法においては、好ましくは、上記の分子量範囲のＰＥＩとＰＶＰを、上記の重量比の範囲および上記の合計濃度の範囲で用いて、ゲル化しない分子量と濃度の組み合わせを採用することが好ましい。

[0118] ＜具体的な組み合わせ＞

第２発明の水処理薬品の調製方法によれば、様々な分子量のＰＥＩとＰＶＰを用いて、様々な混合割合の一剤化薬品を調製することができる。例えば、以下のような組み合わせにおいて、ゲル化しないことを確認して一剤化薬品を調製することが好ましい。

[0119] 組み合わせ例１：分子量２００～１０，０００のＰＥＩと分子量４，００

０～１００，０００のＰＶＰとをＰＥＩ：ＰＶＰ＝１：４～０．１（重量比）で混合し、ＰＥＩとＰＶＰとの合計濃度を１０～５０重量％とする。

[0120] 組み合わせ例２：分子量１０，０００～２００，０００のＰＥＩと分子量４，０００～２００，０００のＰＶＰとをＰＥＩ：ＰＶＰ＝１：４～０．５（重量比）で混合し、ＰＥＩとＰＶＰとの合計濃度を４～４０重量％とする。

[0121] 組み合わせ例３：分子量２００，０００～１０，０００，０００のＰＥＩと分子量４，０００～１，０００，０００のＰＶＰとをＰＥＩ：ＰＶＰ＝１：４～０．１（重量比）で混合し、ＰＥＩとＰＶＰとの合計濃度を４～３０重量％とする。

[0122] ＜用途＞

第２発明により調製される一剤化薬品は、第２発明の水処理方法における凝集剤として有用であり、ＰＥＩとＰＶＰとを一剤化した一剤化薬品として薬注操作を効率化することができる。

[0123] ［水処理方法］

第２発明の水処理方法は、第２発明の水処理薬品の調製方法により調製された水処理薬品を用いて水処理を行うものである。特にこの水処理薬品（以下、「ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品」又は「第２発明のＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品」と称す場合がある。）を凝集剤として用いて、有機物および濁質を含んだ被処理水を凝集処理する場合に有効である。

[0124] 第２発明の水処理方法においては、被処理水にＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品を添加した後、あるいは同時に、無機凝集剤をさらに添加して凝集処理してもよい。被処理水にＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品を添加する前に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加して凝集処理してもよい。

[0125] ＜作用機構＞

第２発明のＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品による凝集処理の作用機構は、第１発明におけると同様である。第２発明のＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品による凝集処理の作用機構は、第１発明の作用機構の説明におけるノニオン性高分子

化合物（Ｂ）を「ＰＶＰ」に、弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物（Ｄ）を「ＰＥＩ」に置き換えて説明される。

[0126] ＜被処理水＞

第２発明の水処理方法で凝集処理対象となる被処理水は、前述の第１発明において、凝集処理対象となる被処理水と同様であり、好ましいものも同様である。

[0127] ＜ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品の添加量＞

ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品の添加は、被処理水の水質や、ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品以外の凝集薬剤の併用の有無、要求される処理水水質等によっても異なるが以下の通りとすることが好ましい。

ＰＥＩの有効成分量として０．５～１０ｍｇ／Ｌの範囲、ＰＶＰの有効成分量として０．１～２０ｍｇ／Ｌの範囲となるように、好ましい混合重量比ＰＥＩ：ＰＶＰ＝１：４～０．０５、特に１：２～０．１の範囲で調製されたＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品を添加することが好ましい。

[0128] ＜無機凝集剤＞

第２発明では、ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品と共に無機凝集剤として、ｐＨ４～１４という高ｐＨ領域を含む幅広いｐＨ範囲でフロックを形成することができる鉄系又はアルミ系の無機凝集剤を併用することが好ましい。無機凝集剤は、前述の第１発明で用いる無機凝集剤と同様であり、好ましいものも同様である。無機凝集剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0129] 被処理水への無機凝集剤の好ましい添加量も、前述の第１発明におけると同様である。

[0130] 無機凝集剤は、ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品と同時に被処理水へ添加してもよく、別々に添加してもよい。ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品と無機凝集剤とを同時に添加する場合は、更にＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品と無機凝集剤を一剤化して用いてもよい。

[0131] ＜第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物＞

ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品を被処理水に添加する前に、第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加することが好ましい。第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物は、強カチオン性基を有しており、ｐＨ９以上というような高ｐＨの被処理水に対しても荷電中和能力を維持できるため、特に効果的である。ただし、ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品の凝集効果が低下するため、ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品の添加後あるいは同時に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加することは好ましくない。被処理水に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加した場合は、ラインミキサーあるいは撹拌翼による撹拌などで均一に混合し３０秒以上の時間を空けてから、ＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品を添加することが望ましい。

[0132] 第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物は、前述の第１発明における第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物と同様であり、好ましい第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物、その好適な分子量、被処理水への好適な添加量についても同様である。

[0133] 第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0134] ＜水処理方法＞

第２発明の水処理方法は、例えば、第２発明のＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品を被処理水に添加して凝集処理した後、固液分離することにより実施する。

[0135] 凝集処理水の固液分離方法としては特に制限はなく、沈殿処理、加圧浮上処理、濾過、膜分離のいずれの方法も採用できる。

[0136] 特に第２発明の水処理方法によれば、第２発明のＰＥＩ／ＰＶＰ一剤化薬品を凝集剤として用いることで、被処理水中の有機物や濁質を高度に凝集処理することができるため、固液分離として膜分離を行う場合や、更に固液分離水を逆浸透膜分離する場合であっても、膜汚染を防止して長期に亘り安定処理が可能となる。

実施例

[0137] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0138] 〔第１発明の実施例、参考例及び比較例〕

［被処理水］

以下の実験１～３で用いた被処理水は以下の通りである。

[0139] 被処理水Ａ：工場Ａの排水の生物処理水に、炭酸水素ナトリウムを０．０８重量％になるよう加え、アルカリ度を約５００ｍｇ／Ｌ ａｓ $CaCO_3$ 相当に調整したもの（ｐＨ９．０）。

被処理水Ｂ：工場Ｂの排水の生物処理水に、炭酸水素ナトリウムを０．０８重量％になるよう加え、アルカリ度を約５００ｍｇ／Ｌ ａｓ $CaCO_3$ 相当に調整したもの（ｐＨ８．６）。

被処理水Ｃ：工場Ｃの排水の生物処理水に、炭酸水素ナトリウムを０．０８重量％になるよう加え、アルカリ度を約５００ｍｇ／Ｌ ａｓ $CaCO_3$ 相当に調整したもの（ｐＨ９．０）。

被処理水Ｄ：工場Ｄの排水の生物処理水に、炭酸水素ナトリウムを０．０８重量％になるよう加え、アルカリ度を約５００ｍｇ／Ｌ ａｓ $CaCO_3$ 相当に調整したもの（ｐＨ９．２）。

被処理水Ｅ：工場Ｅの排水の生物処理水に、炭酸水素ナトリウムを０．０８重量％になるよう加え、アルカリ度を約５００ ｍｇ／Ｌ ａｓ $CaCO_3$ 相当にしたもの（ｐＨ８．５）。

[0140] ［凝集薬剤］

凝集薬剤としては以下のものを用いた。

[0141] ＜第一アミノ基を有する高分子化合物＞

ポリエチレンイミン：分子量２，０００，０００、２５，０００、１０，０００、２，０００、１，８００、６００、又は４００の分岐型ポリエチレンイミン

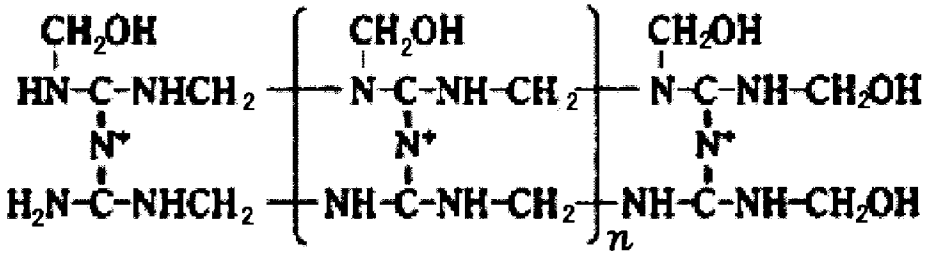
ポリビニルアミン：ポリビニルアミン（分子量５，０００，０００）

[0142] ＜第二及び第三アミノ基を有する高分子化合物＞

ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物：下記式（Ａ）で示されるジシアン

ジアミド・ホルマリン縮合物（分子量１０，０００）

[0143] [化5]



(A)

[0144] ＜ノニオン性高分子化合物＞

ＰＥＧ：分子量４００，０００、２０，０００、１０，０００、６，０００又は４，０００のポリエチレングリコール（分子量４００，０００）

ＰＶＰ：ポリビニルピロリドン（分子量４０，０００）

ＰＶＡ：ポリビニルアルコール（分子量２０，０００）

ＰＥＯ：ポリ（２－エチル－オキサゾリン）（分子量５０，０００）

ＰＯＥ／ＰＯＰ／ＰＯＥ：ポリオキシエチレン（ＰＯＥ）－ポリオキシプロピレン（ＰＯＰ）－ポリオキシエチレン（ＰＯＥ）トリブロック共重合体（プルロニック型ノニオン性界面活性剤、ＰＯＥ／ＰＯＰモル比：３０／７、分子量９，０００）

ブリッジ７００：ポリオキシエチレン（１００）ステアリルエーテル（分子量５，０００）

ＰＡＡ：ポリアクリルアミド（分子量４０，０００）

ツイン８５：ポリオキシエチレンソルビタントリオレアート（分子量２，０００）

[0145] ＜第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物＞

ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）（分子量３００，０００）

＜鉄系無機凝集剤＞

塩化第二鉄（$FeCl_3$、３．８重量％水溶液）

[0146] 上記凝集薬剤は、いずれも水溶液として添加した。

[0147] ［凝集処理水の水質判断指標］

凝集処理水の水質判断の指標としては、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を用いた（大井康裕、分離技術４５巻４号（２０１５）、２１６－２２３）。

[0148] ＳＦＦ値は高分子有機物の汚染指標を、ＭＦＦ値は微粒子の汚染指標を示す。ＭＦ値は、－６７ｋＰａの減圧下で測定試料３００ｍＬが有効膜面積３．０ｃｍ^2、孔径０．４５μｍのニトロセルロース膜（以下ＭＦ膜）を透過するのに要した時間を示したものである。ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値が低いほど、良好な凝集処理水が得られていることを示す。

[0149] ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値の測定方法を簡潔に以下に示す。

[0150] ＭＦ膜を吸引濾過装置にセットし、－６７ｋＰａの減圧下で溶解性高分子物質および微粒子フリーの基準水１５０ｍＬの透過時間Ｔ０を測定した後に、測定試料（１５０ｍＬ）の１回目通水時間Ｔ１、２回目通水時間Ｔ２を測定する。

ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を以下の式で算出する。

ＳＦＦ値＝Ｔ１／Ｔ０

ＭＦＦ値＝　Ｔ２／Ｔ１

ＭＦ値＝Ｔ１＋Ｔ２

[0151] ［実験１］

＜実施例１－１＞

被処理水Ａ５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、分子量３００，０００のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を２ｍｇ／Ｌになるよう添加し２分間撹拌した。その後、分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミンを３．５ｍｇ／Ｌになるよう添加し、さらに分子量４００，０００のポリエチレングリコール（ＰＥＧ）を１．８ｍｇ／Ｌになるよう添加し、２分間撹拌した。その後、塩化第二鉄を成分として２０ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後

の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。

この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0152] ＜実施例１－２＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量２０，０００のＰＥＧを使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0153] ＜実施例１－３＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量１０，０００のＰＥＧを使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0154] ＜実施例１－４＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量６，０００のＰＥＧを使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0155] ＜実施例１－５＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量４，０００のＰＥＧを使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0156] ＜実施例１－６＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量４０，０００のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0157] ＜実施例１－７＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量２０，０００のポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0158] ＜実施例１－８＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量５０，０００のポリ（２－エチル－２－オキサゾリン）（ＰＥＯ）を使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0159] ＜実施例１－９＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量９，０００のＰＯＥ／ＰＯＰ／ＰＯＥ系トリブロック共重合体を使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0160] ＜実施例１－１０＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量５，０００のポリオキシエチレン（１００）ステアリルエーテル（ブリッジ７００）を使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0161] ＜実施例１－１１＞

分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミンの代わりに分子量５，０００，０００のポリビニルアミンを使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0162] ＜比較例１－１＞

被処理水Ａ５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、塩化第二鉄を成分として１５０ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0163] ＜比較例１－２＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに同量の純水を添加した。その他は実施例１－１と同様である。

[0164] ＜比較例１－３＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量４０，０００のポリアクリルアミド（ＰＡＡ）を使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0165] ＜参考例１－１＞

分子量４００，０００のＰＥＧの代わりに分子量２，０００のポリオキシエチレンソルビタントリオレアート（ツイン８５）を使用した。その他は実施例１－１と同様である。

[0166] ＜結果＞

実施例１－１～１～１１、比較例１－１～１－３および参考例１－１の結

果を表１に示す。

[0167] [表1]

	第一アミノ基を有する高分子化合物	ノニオン性高分子化合物		塩化第二鉄添加量 [mg/L]	凝集pH	フロック径 [mm]	SFF値	MFF値	MF値
		種類	分子量						
実施例1-1	ポリエチレンイミン	PEG	400,000	20	9.0	2.7	1.68	1.15	124
実施例1-2	ポリエチレンイミン	PEG	20,000	20	8.9	2.7	1.44	1.14	107
実施例1-3	ポリエチレンイミン	PEG	10,000	20	9.1	2.3	1.60	1.20	114
実施例1-4	ポリエチレンイミン	PEG	6,000	20	9.0	2.3	1.74	1.30	130
実施例1-5	ポリエチレンイミン	PEG	4,000	20	9.0	2.3	2.28	1.97	220
実施例1-6	ポリエチレンイミン	PVP	40,000	20	9.0	2.7	1.59	0.97	109
実施例1-7	ポリエチレンイミン	PVA	20,000	20	9.0	2.7	2.48	0.90	164
実施例1-8	ポリエチレンイミン	PEO	50,000	20	8.9	2.7	1.63	0.88	110
実施例1-9	ポリエチレンイミン	POE/POP/POE	9,000	20	8.9	2.7	1.58	1.02	102
実施例1-10	ポリエチレンイミン	ブリッジ700	5,000	20	9.0	2.7	2.23	0.83	135
実施例1-11	ポリビニルアミン	PEG	20,000	20	8.8	1.7	1.41	1.33	113
比較例1-1	なし	なし	-	150	7.0	1.4	16.90	計測不可	計測不可
比較例1-2	ポリエチレンイミン	なし	-	20	8.9	2.7	2.74	2.01	293
比較例1-3	ポリエチレンイミン	PAA	40,000	20	8.9	3.5	2.83	1.99	303
参考例1-1	ポリエチレンイミン	ツイン85	2,000	20	8.9	2.3	2.87	1.85	279

[0168] ＜考察＞

塩化第二鉄１５０ｍｇ／Ｌのみで凝集を行ったところ、ＳＦＦ値は非常に高い値を示し、計測時にＭＦ膜の閉塞が生じたことからＭＦＦ値、ＭＦ値は測定不能であった（比較例１－１）。

ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）とポリエチレンイミンを用いて凝集を行ったものに対し（比較例１－２）、さらにノニオン性高分子化合物を添加したもの（実施例１－１～Ｉ－１１）は、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、および、ＭＦ値が減少している。

鉄系無機凝集剤のみで被処理水Ａを処理する場合、１５０ｍｇ／Ｌよりさらに大量の塩化第二鉄が必要になることが想定されるが、アミン・ノニオン凝集剤と第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を併用することで、無機凝集剤量を大幅に削減できる。

[0169] ＰＥＧの分子量に注目すると、分子量２０，０００（実施例１－２）が最も効果が高く、分子量４００，０００（実施例１－１）ではＳＦＦ値に若干の上昇が見られる。これは添加したＰＥＧが高分子量であるため、残存したＰＥＧ自体がＭＦ膜に吸着し閉塞させたことが考えられる。従って、非常に高分子量のノニオン性高分子化合物を使用すると、後段で膜処理を行う場合、膜を汚染する可能性がある。ＰＥＧの分子量が小さくなるにつれ、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値が増加しており、分子量４，０００（実施例１－５）では、ＰＥＧ添加の効果が小さくなっている。このことから、添加するノニオン性の高分子化合物の分子量は少なくとも４，０００以上とすることが好ましい。

[0170] ノニオン性高分子化合物はＰＥＧ、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチルオキサゾリン（実施例１－１～１－８）のほか、ＰＯＥ／ＰＯＰ／ＰＯＥ系トリブロック共重合体やブリッジ７００（実施例１－９、１－１０）といったノニオン性界面活性剤にも効果がある。一方、ポリアクリルアミド（比較例１－３）ではノニオン性高分子化合物を添加していない場合（比較例１－２）と同様のＳＦＦ値、ＭＦＦ値、および、ＭＦ値を

示しており、効果がない。ノニオン性界面活性剤であるツイン８５（参考例１－１）にも十分な効果が見られなかった。これは分子量が４，０００未満であり、被処理水中の有機物と結合する作用が弱くなったためと考えられる。

[0171] 第一アミノ基を有する高分子化合物として、ポリビニルアミン（実施例１－１１）を用いた場合でも、ポリエチレンイミン（実施例１－２）と同様の効果がある。ただし、フロック径はポリエチレンイミンを用いたほうが大きい。これは、用いたポリエチレンイミンが分岐型であるため、かさ高いフロックが形成されたものと考えられる。従って、後段に沈殿処理や加圧浮上処理を行う場合は、分岐型の第一アミノ基を有する高分子化合物を使用した方が、フロックの固液分離が容易となるため望ましい。

[0172] ［実験２］

＜実施例２－１＞

被処理水Ｂ５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、分子量３００，０００のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を１．５ｍｇ／Ｌになるよう添加し２分間撹拌した。その後、分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミンを５ｍｇ／Ｌになるよう添加し、さらに分子量２０，０００のポリエチレングリコール（ＰＥＧ）を２．５ｍｇ／Ｌになるよう添加し、２分間撹拌した。その後、塩化第二鉄を成分として２０ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0173] ＜実施例２－２＞

ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を添加しなかった。その他は実施例２－１と同様である。

[0174] ＜比較例２－１＞

ポリエチレンイミンを添加しなかった。その他は実施例２－１と同様である。

[0175] ＜比較例２－２＞

ＰＥＧを添加しなかった。その他は実施例２－１と同様である。

[0176] ＜結果＞

実施例２－１～２－２および比較例２－１～２－２の結果を表２に示す。

[0177] [表2]

	ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)添加量[mg/L]	ポリエチレンイミン添加量[mg/L]	PEG添加量[mg/L]	凝集pH	フロック径[mm]	SFF値	MFF値	MF値
実施例2-1	1.5	5	2.5	8.6	2.3	1.10	1.04	83
実施例2-2	0	5	2.5	8.6	2.7	1.16	1.18	94
比較例2-1	1.5	0	2.5	8.6	1.4	1.20	2.09	136
比較例2-2	1.5	5	0	8.6	2.7	1.60	1.63	156

[0178] ＜考察＞

アミン・ノニオン凝集剤を用いることで、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値が減少した（実施例２－１、実施例２－２）。アミン・ノニオン凝集剤のみでも十分にＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を減少させることが可能であるが、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を用いることで、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値をさらに減少させることが可能である。

[0179] ［実験３］

＜実施例３－１＞

被処理水Ｃ５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、分子量３００，０００のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を１．８ｍｇ／Ｌになるよう添加し２分間撹拌した。その後、分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミンを２ｍｇ／Ｌになるよう添加し、さらに分子量２０，０００のポリエチレングリコール（ＰＥＧ）を１ｍｇ／Ｌになるよう添加し、２分間撹拌した。その後、塩化第二鉄を成分として２０

ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0180] ＜実施例３－２＞

分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミンの代わりに分子量２，０００の分岐型ポリエチレンイミンを使用した。その他は実施例３－１と同様である。

[0181] ＜実施例３－３＞

分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミンの代わりに分子量２，０００，０００の分岐型ポリエチレンイミンを使用した。その他は実施例３－１と同様である。

[0182] ＜実施例３－４＞

被処理水Ｂ５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、分子量３００，０００のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）、分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミン、分子量２０，０００のＰＥＧをそれぞれ１．８ｍｇ／Ｌ、２ｍｇ／Ｌ、１ｍｇ／Ｌになるよう同時に添加し２分間撹拌した。その後、塩化第二鉄を成分として２０ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0183] ＜比較例３－１＞

分子量２５，０００の分岐型ポリエチレンイミン、および、分子量２０，０００のＰＥＧの代わりに、それぞれ同量の純水を添加した。その他は実施例３－１と同様である。

[0184] ＜結果＞

実施例３－１～３－４および比較例３－１の結果を表３に示す。

[0185]

[表3]

	第一アミノ基を有する高分子化合物		ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)の添加順序	凝集pH	フロック径[mm]	SFF値	MFF値	MF値
	種類	分子量						
実施例3-1	ポリエチレンイミン	25,000	最初	9.0	2.1	1.17	0.98	85
実施例3-2	ポリエチレンイミン	2,000	最初	9.2	0.9	1.19	0.98	83
実施例3-3	ポリエチレンイミン	2,000,000	最初	9.2	1.7	1.22	1.01	90
実施例3-4	ポリエチレンイミン	25,000	同時	8.9	2.0	1.55	1.06	120
比較例3-1	なし	-	最初	9.1	1.2	1.51	1.62	150

[0186] ＜考察＞

ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）と塩化第二鉄のみを用いて凝集処理を行ったものに対し（比較例３－１）、アミン・ノニオン凝集剤をさらに用いることで、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値が減少した（実施例３－１～３－３）。ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）とアミン・ノニオン凝集剤を同時に添加すると（実施例３－４）、ＳＦＦ値の低下が見られず、アミン・ノニオン凝集剤の効果が半減した。このことから、第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子は、アミン・ノニオン凝集剤と同時に添加しないことが望ましい。

[0187] ポリエチレンイミンの分子量に注目すると（実施例３－１～３－３）、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値は殆ど変化しておらず、フロック径のみが変化している。このことから、後段に沈殿処理や加圧浮上処理を行う場合は、分岐型ポリエチレンイミンの中でも分子量２５，０００前後のものが、フロック径が最も大きくなるため、最も望ましい。

[0188] ［実験４］

＜実施例４－１＞

被処理水Ｄ５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、分子量３００，０００のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を２．５ｍｇ／Ｌになるよう添加し２分間撹拌した。その後、分子量１０，０００の分岐型ポリエチレンイミンを５ｍｇ／Ｌになるよう添加し、さらに分子量２０，０００のポリエチレングリコール（ＰＥＧ）を５ｍｇ／Ｌになるよう添加し、２分間撹拌した。その後、塩化第二鉄を成分として２０ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0189] ＜実施例４－２＞

分子量１０，０００の分岐型ポリエチレンイミンの代わりに分子量１，８００の分岐型ポリエチレンイミンを使用した。その他は実施例４－１と同様である。

[0190] ＜実施例４－３＞

分子量１０，０００の分岐型ポリエチレンイミンの代わりに分子量６００の分岐型ポリエチレンイミンを使用した。その他は実施例４－１と同様である。

[0191] ＜実施例４－４＞

分子量１０，０００の分岐型ポリエチレンイミンの代わりに分子量３００の分岐型ポリエチレンイミンを使用した。その他は実施例４－１と同様である。

[0192] ＜比較例４－１＞

分子量１０，０００の分岐型ポリエチレンイミンの代わりに同量の純水を添加した。その他は実施例４－１と同様である。

[0193] ＜比較例４－２＞

分子量１０，０００の分岐型ポリエチレンイミン、および分子量２０，０００のＰＥＧの代わりに、それぞれ同量の純水を添加した。その他は実施例４－１と同様である。

[0194] ＜結果＞

実施例４－１～４－４および比較例４－１～４－２の結果を表４に示す。

[0195] [表4]

	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｲﾐﾝ分子量	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｲﾐﾝ添加量 [mg/L]	PEG添加量 [mg/L]	凝集pH	ﾌﾛｯｸ径 [mm]	SFF値	MFF値	MF値
実施例4-1	10,000	5	5	9.2	2.0	1.17	1.11	85
実施例4-2	1,800	5	5	9.2	1.4	1.16	1.07	82
実施例4-3	600	5	5	9.2	1.2	1.16	1.07	79
実施例4-4	300	5	5	9.2	1.2	1.18	1.09	83
比較例4-1	－	0	5	9.1	1.4	4.89	4.93	968
比較例4-2	－	0	0	9.2	1.7	2.25	1.84	219

[0196] ＜考察＞

分子量２，０００未満の分岐型ポリエチレンイミンでも、分子量１０，０００の分岐型ポリエチレンイミンと同等の凝集性能を示す（実施例４－１～４－４－４）。

ポリエチレンイミンを添加せずポリエチレングリコール（ＰＥＧ）のみを添加すると、ポリエチレンイミンとＰＥＧの両方を添加していない場合よりも凝集性能が悪くなる（比較例４－１～４－２）。ＰＥＧは第一アミノ基を有する高分子化合物が存在していないとまったく凝集効果を発揮せず、むしろ凝集処理水質を悪化させる方向に働く。

[0197] ［実験５］

＜実施例５－１＞

被処理水Ｅ５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、分子量３００,０００のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を１．５ｍｇ／Ｌになるよう添加し２分間撹拌した。その後、分子量１０，０００のジシアンジアミド・ホルマリン縮合物（ＤＣＤ-ＨＣＨＯ）を２．５ｍｇ／Ｌになるよう添加し、さらに分子量４０，０００のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を２．５ｍｇ／Ｌになるよう添加し、２分間撹拌した。その後、塩化第二鉄を成分として２０ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0198] ＜比較例５－１＞

ＰＶＰの代わりに同量の純水を添加した。その他は実施例５－１と同様である。

[0199] ＜比較例５－２＞

ＤＣＤ－ＨＣＨＯの代わりに同量の純水を添加した。その他は実施例５－１と同様である。

[0200] ＜比較例５－３＞

ＤＣＤ－ＨＣＨＯとＰＶＰの代わりに同量の純水を添加した。その他は実施例５－１と同様である。

[0201] ＜比較例５－４＞

実施例５－１において、凝集処理を行わず、被処理水Ｅを孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0202] ＜結果＞

実施例５－１および比較例５－１～５－４の結果を表５に示す。

[0203] [表5]

	ﾎﾟﾘ(ｼﾞｱﾘﾙｼﾞﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ) 添加量 [mg/L]	DCD-HCHO 添加量 [mg/L]	PVP 添加量 [mg/L]	塩化第二鉄 添加量 [mg/L]	凝集 pH	ﾌﾛｯｸ径 [mm]	SFF値	MFF値	MF値
実施例5－1	1.5	2.5	2.5	20	7.8	1.4	1.40	1.04	101
比較例5－1	1.5	2.5	0.0	20	7.8	1.4	2.47	1.98	257
比較例5－2	1.5	0	2.5	20	7.8	1.7	2.40	8.34	785
比較例5－3	1.5	0	0	20	7.8	1.7	5.90	6.01	1452
比較例5－4	0	0	0	0	8.5	-	23.30	計測不可	

[0204] ＜考察＞

第二及び第三アミノ基を有するジシアンジアミド・ホルマリン縮合物でも、第一アミノ基を有するポリエチレンイミンと同等の凝集性能を示す（実施例５－１）。

ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物を添加せずポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）のみを添加すると、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物とＰＶＰの両方を添加していない場合よりもＭＦＦ値が悪くなる（比較例５－２～５－３）。ＰＶＰは第二及び第三アミノ基を有する高分子化合物が存在していないとまったく凝集効果を発揮しない。

[0205] 〔第２発明の実施例、参考例及び比較例〕

［実験６］

以下の薬品を用いて一剤化薬品を調製する実験を行った。

[0206] ＜ＰＥＩ＞

ＩＰ２Ｍ（分子量２，０００，０００、ＢＡＳＦ社製）

Ｐ－１０００（分子量７０，０００、日本触媒社製）

ＩＰ２５０（分子量２５，０００、ＢＡＳＦ社製）

ＳＰ－２００（分子量１０，０００、日本触媒社製）

[0207] ＜ＰＶＰ＞

Ｋ－８５Ｎ（Ｋ値８３～８７、分子量９００，０００、日本触媒社製）

Ｋ－３０（Ｋ値２７～３３、分子量１００，０００、日本触媒社製）

Ｋ－１５（Ｋ値１６、分子量１０，０００、ＩＳＰ社製）

ＰＶＰ５０００（分子量４０００～６０００、ポリサイエンス社製）

[0208] ポリビニルピロリドンのＫ値はポリビニルピロリドンの分子量と相関する値であり、毛細管粘度計により測定したポリビニルピロリドン水溶液の水に対する相対粘度η_{rel}（２５℃）から、下記のフィッケンチャーの式を用いて算出される。

$$K=(1.5\log\eta_{rel}-1)/(0.15+0.003c)+(300c\log\eta_{rel}+(c+1.5c\log\eta_{rel})^{2})^{1/2}/(0.15c+0.003c^{2})$$

η_{rel}：ポリビニルピロリドン水溶液の水に対する相対粘度

ｃ：ポリビニルピロリドン水溶液中のポリビニルピロリドン濃度（重量％）

[0209] ＜実施例６－１＞

表６に示した組成１－１～１－１６の条件で、ＰＥＩ　１０重量％、ＰＶＰ　１０重量％を含む一剤化薬品を調製した。

[0210] 具体的には、直径２６ｍｍ、高さ５５ｍｍの蓋付きガラス製サンプル瓶（容量２０ｍＬ）に、２０重量％のＰＥＩ水溶液と２０重量％のＰＶＰ水溶液をそれぞれ４ｇずつ入れ、十分に撹拌した。その後、室温（２４℃）で２４

時間静置した。その後、サンプル瓶を倒置（試験管倒置法）し、容器の底面から薬液が流れ落ちないものをゲル化（Ｇ）、混合直後の薬液よりも粘性が大幅に増大し、時間をかけて（１分～１時間程度）全ての薬液が流れ落ちたものをゾル化（Ｓ）、全ての薬液が１分以内に流れ落ちたものを液体（Ｌ）として評価した。結果を表６に示し、ゲル・ゾル化－液体の相図を図２に示す。

[0211] 組成１－５～１－８の条件で作製した薬液の、試験管倒置法による評価で、倒置から２分経過したときの写真を図３に示す。

[0212] [表6]

	PEI水溶液種	PVP水溶液種	判定
組成1－1	IP2M	K-85N	L
組成1－2	P-1000	K-85N	L
組成1－3	IP250	K-85N	L
組成1－4	SP-200	K-85N	L
組成1－5	IP2M	K-30	S
組成1－6	P-1000	K-30	G
組成1－7	IP250	K-30	S
組成1－8	SP-200	K-30	L
組成1－9	IP2M	K-15	S
組成1－10	P-1000	K-15	G
組成1－11	IP250	K-15	G
組成1－12	SP-200	K-15	S
組成1－13	IP2M	PVP5000	L
組成1－14	P-1000	PVP5000	L
組成1－15	IP250	PVP5000	L
組成1－16	SP-200	PVP5000	L

G:ゲル化、S:ゾル化、L:液体

[0213] 薬液のゲル化は分子量２５，０００～７０，０００のＰＥＩと分子量１０，０００～１００，０００（Ｋ値１６～３３）のＰＶＰとの組み合わせで起こりやすいことが判明した。よって、このＰＥＩとＰＶＰの分子量の組み合わせの範囲を除くことで、液体状態を保持した一剤化薬品を調製することができることが確認された。

[0214] ＜実施例６－２＞

実施例６－１でゲル化が生じた組成１－６の条件において、ＰＥＩ（Ｐ－１０００）およびＰＶＰ（Ｋ－３０）の各濃度を変更して一剤化薬品を調製した。

[0215] 具体的には、表７に示した組成２－１～２－２１の条件で、２０重量％のＰＥＩ（Ｐ－１０００）水溶液と２０重量％のＰＶＰ（Ｋ－３０）水溶液と純水を総重量で８ｇになるよう混合した。試験管倒置法の手順については、実施例６－１と同様である。

[0216] 結果を表７に示す。ゲル・ゾル化－液体の相図を図４に示す。

[0217] [表7]

	20重量% P-1000水溶液添加量[g]	20重量% K-30水溶液添加量[g]	純水添加量[g]	添加濃度[重量%] PEI/PVP	判定
組成2－1	0.2	4.0	3.8	0.5 / 10	G
組成2－2	0.8	4.0	3.2	2 / 10	G
組成2－3	4.0	4.0	0	10 / 10	G
組成2－4	0.1	2.4	5.5	0.25 / 6	S
組成2－5	0.4	2.4	5.2	1 / 6	S
組成2－6	0.8	2.0	5.2	2 / 5	G
組成2－7	2.0	2.0	4.0	5 / 5	G
組成2－8	4.0	2.0	2.0	10 / 5	G
組成2－9	0.4	1.6	6.0	1 / 4	S
組成2－10	0.8	1.6	5.6	2 / 4	S
組成2－11	1.6	1.6	4.8	4 / 4	S
組成2－12	2.0	1.6	4.4	5 / 4	S
組成2－13	0.8	1.2	6.0	2 / 3	S
組成2－14	1.2	1.2	5.6	3 / 3	S
組成2－15	2.0	1.2	4.8	5 / 3	S
組成2－16	4.0	1.2	2.8	10 / 3	S
組成2－17	0.8	0.8	6.4	2 / 2	L
組成2－18	1.6	0.8	5.6	4 / 2	L
組成2－19	2.0	0.8	5.2	5 / 2	L
組成2－20	2.4	0.8	4.8	6 / 2	L
組成2－21	4.0	0.8	3.2	10 / 2	L

G:ゲル化、S:ゾル化、L:液体

[0218] 表７より次のことが分かる。

ＰＥＩ（Ｐ－１０００）１０重量％、ＰＶＰ（Ｋ－３０）１０重量％を含

む一剤化薬品（組成２－３）ではゲル化が生じるが、ＰＥＩおよびＰＶＰの各濃度を小さくすれば、ＰＥＩとＰＶＰを一剤化処理しても液体状態を保持できる。

[0219] 図４で得られた相図をもとに、一剤化薬品が液体状態を維持する領域の範囲内でＰＥＩとＰＶＰの各濃度を自由に設定することができる。例えば、ＰＥＩ（Ｐ－１０００）を２重量％以上含む一剤化薬品を調製する場合は、ＰＶＰ（Ｋ－３０）の濃度を２重量％以下にすれば良い。

[0220] ＜実施例６－３＞

実施例６－１でゲル化が生じた組成１－１１の条件において、ＰＥＩ（ＩＰ２５０）およびＰＶＰ（Ｋ－１５）の各濃度を変更して一剤化薬品を調製した。

[0221] 具体的には、表８に示した組成３－１～３－１６の条件で、２０重量％のＰＥＩ（ＩＰ２５０）水溶液と２０重量％のＰＶＰ（Ｋ－１５）水溶液と純水を総重量で８ｇになるよう混合した。試験管倒置法の手順については、実施例６－１と同様である。

[0222] 結果を表８に示す。ゲル・ゾル化－液体の相図を図５に示す。

[0223]

[表8]

	20重量%IP250水溶液添加量[g]	20重量% K-15水溶液添加量[g]	純水添加量[g]	添加濃度[重量%] PEI/PVP	判定
組成3－1	0.8	6.4	0.8	2 / 16	S
組成3－2	1.6	6.4	0	4 / 16	G
組成3－3	0.4	4.0	3.6	1 / 10	L
組成3－4	1.6	4.0	2.4	4 / 10	S
組成3－5	2.4	4.0	1.6	6 / 10	S
組成3－6	3.2	4.0	0.8	8 / 10	G
組成3－7	4.0	4.0	0	10 / 10	G
組成3－8	1.6	3.2	3.2	4 / 8	L
組成3－9	2.6	3.2	2.2	6 / 8	L
組成3－10	4.0	3.2	0.8	10 / 8	S
組成3－11	2.8	2.8	2.4	7 / 7	L
組成3－12	3.2	2.8	2.0	8 / 7	L
組成3－13	4.0	2.8	1.2	10 / 7	L
組成3－14	4.8	2.8	0.4	12 / 7	S
組成3－15	4.0	2.0	2.0	10 / 5	L
組成3－16	6.4	1.6	0	16 / 4	L

G:ゲル化、S:ゾル化、L:液体

[0224] 表８より次のことが分かる。

実施例６－２と同様、ＰＥＩ（ＩＰ２５０）およびＰＶＰ（Ｋ－１５）の各濃度を小さくすれば、ＰＥＩとＰＶＰを一剤化処理しても液体状態を保持できる。実施例６－２と比べ、分子量の異なるＰＥＩとＰＶＰの組み合わせであるため、一剤化薬品の液体状態を保持できるＰＥＩおよびＰＶＰの濃度は高く設定できる。

[0225] 図５で得られた相図をもとに、一剤化薬品が液体状態を維持する領域の範囲内で、ＰＥＩとＰＶＰの各濃度を自由に設定することができる。

[0226] ［実験７］

実験６で調製した一剤化薬品を用いて、水処理効果を確認する実験を行った。

[0227] 実験７で用いた被処理水および他の凝集剤は以下の通りである。

[0228] ＜被処理水＞

工場Ａの排水の生物処理水に、炭酸水素ナトリウムを０．０８重量％になるよう加え、アルカリ度を約５００ｍｇ／Ｌ　ａｓ　$CaCO_3$相当に調整し

たもの（ｐＨ８．６）。

[0229] ＜第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物＞

ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）（分子量３００，０００）

[0230] ＜鉄系無機凝集剤＞

塩化第二鉄（$FeCl_3$、３．８重量％水溶液）

[0231] 上記凝集薬剤は、いずれも水溶液として添加した。

[0232] ＜凝集処理水の水質判断指標＞

凝集処理水の水質判断の指標は、第１発明の実施例、参考例及び比較例におけると同様に、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を用いた。

[0233] ＜実施例７－１＞

被処理水５００ｍＬをビーカーに入れ、１５０ｒｐｍで撹拌している最中に、分子量３００，０００のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）を１ｍｇ／Ｌになるよう添加し２分間撹拌した。その後、一剤化薬品（Ｐ－１０００　４重量％、Ｋ－３０　２重量％含有水溶液、組成２－１８）を２０ｍｇ添加し、２分間撹拌した。その後、無機凝集剤を成分として２０ｍｇ／Ｌになるよう添加し６分間撹拌した後、凝集反応時のｐＨを測定した。さらに、５０ｒｐｍで６分間撹拌することで凝集処理を行った。凝集処理により生じたフロックの平均の大きさは目視で計測した。凝集処理後の水は、孔径７μｍの濾紙で濾過し、固液分離を行った。この濾過水に対して、ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値を測定した。

[0234] ＜参考例７－１＞

一剤化薬品（Ｐ－１０００　４重量％、Ｋ－３０　２重量％含有水溶液、組成２－１８）の代わりに、Ｐ－１０００を１．６ｍｇ／Ｌになるよう添加した直後に、Ｋ－３０を０．８ｍｇ／Ｌになるよう添加することで各薬品を別々に添加した。その他は実施例７－１と同様である。

[0235] ＜比較例７－１＞

一剤化薬品（Ｐ－１０００　４重量％、Ｋ－３０　２重量％含有水溶液、

組成２－１８）の代わりに、一剤化薬品（Ｐ－１０００　１０重量%、Ｋ－３０　５重量%含有水溶液、組成２－８）を使用した。しかし、一剤化薬品（Ｐ－１０００　１０重量%、Ｋ－３０　５重量%含有水溶液、組成２－８）は調製５分後にゲル化が生じたため、被処理水に添加することはできなかった。一剤化薬品を添加しなかったこと以外は、実施例７－１と同様である。

[0236] ＜実施例７－２＞

比較例７－１で用いた一剤化薬品（Ｐ－１０００　１０重量%、Ｋ－３０　５重量%含有水溶液、組成２－８）の代わりに、同一濃度でゲル化が生じない分子量の組み合わせである一剤化薬品（ＩＰ－２５０　１０重量%、Ｋ－１５　５重量%含有水溶液、組成３－１５）を８ｍｇ添加した。その他は実施例７－１と同様である。

[0237] 結果を表９に示す。

[0238] [表9]

	凝集 pH	フロック径 [mm]	SFF値	MFF値	MF値
実施例7－1	8.0	2.0	1.68	1.04	122
参考例7－1	8.0	2.0	1.61	0.99	116
比較例7－1	7.9	1.2	35.72	計測不可	計測不可
実施例7－2	7.9	2.7	1.77	1.13	137

[0239] 比較例７－１では、一剤化薬品のゲル化によりＰＥＩとＰＶＰの添加が行われなかったため、ＳＦＦ値は非常に高い値を示した。比較例７－１では、計測時にＭＦ膜の閉塞が生じたことからＭＦＦ値、ＭＦ値は測定不能であった。濃度を変更してゲル化が生じない一剤化薬品（実施例７－１）を添加したことで、ＳＦＦ値は大幅に低減し、ＭＦＦ値、ＭＦ値の計測も可能となった。また、フロック径が増大し、フロック沈降性の向上が見られた。一剤化薬品の効果は、ＰＥＩとＰＶＰを個別に添加したとき（参考例７－１）と殆ど差異は認められなかった。

[0240] ＰＥＩとＰＶＰ分子量の組み合わせを変更して、ゲル化が生じない一剤化

薬品を添加した場合（実施例７－２）においても、フロック径の変化は見られるものの、実施例７－１とほぼ同等の凝集処理水質（ＳＦＦ値、ＭＦＦ値、ＭＦ値）が得られた。

[0241] 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、２０１６年２月１０日付で出願された日本特許出願２０１６－０２３７９６及び２０１６年３月４日付で出願された日本特許出願２０１６－０４２０００に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

[0242] Ａ　有機物

Ｂ　ノニオン性高分子化合物

Ｃ，Ｅ，Ｈ　結合物

Ｄ　弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物

Ｆ　濁質

Ｇ　第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物

Ｉ　鉄フロック

Ｊ　鉄コロイド

Ｋ　粗大フロック

請求の範囲

[請求項1] 弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物と、ノニオン性高分子化合物とを含む凝集剤であって、該ノニオン性高分子化合物が、アルキレンオキサイド基を有する化合物、アルコール性水酸基を有する化合物、およびカルボニル基を有し該カルボニル基の炭素原子が窒素原子と結合した構造（以下「ＣＯ－Ｎ構造」と称す場合がある。）を有する化合物（ただしアクリルアミド系重合体を除く）よりなる群から選ばれる１種又は２種以上であることを特徴とする凝集剤。

[請求項2] 請求項１において、前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物が、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、およびジシアンジアミド・ホルマリン縮合物よりなる群から選ばれる１種又は２種以上を含むことを特徴とする凝集剤。

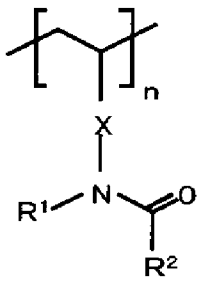
[請求項3] 請求項１又は２において、前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物の分子量が２００～１０，０００，０００であることを特徴とする凝集剤。

[請求項4] 請求項１ないし３のいずれか１項において、前記アルキレンオキサイド基を有する化合物が、ポリエチレングリコール、および／又はエチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体を含むことを特徴とする凝集剤。

[請求項5] 請求項１ないし４のいずれか１項において、前記アルコール性水酸基を有する化合物が、ポリビニルアルコールを含むことを特徴とする凝集剤。

[請求項6] 請求項１ないし４のいずれか１項において、前記ＣＯ－Ｎ構造が、下記式（１）又は（２）で表されることを特徴とする凝集剤。

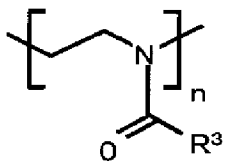
[化1]



…式(1)

式（１）中、Ｘは置換基を有していてもよい炭素数１又は２のアルキレン基或いは直接結合を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]は互いに結合して置換基を有していてもよい５～７員環のラクタム環を形成していてもよい。ｎは１０以上の整数を表す。

[化2]



…式(2)

式（２）中、Ｒ[3]は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を表す。ｎは１０以上の整数を表す。

[請求項7] 請求項６において、前記ＣＯ－Ｎ構造を有する化合物が、ポリビニルピロリドンおよび／又はポリエチルオキサゾリンを含むことを特徴とする凝集剤。

[請求項8] 請求項１ないし７のいずれか１項において、前記ノニオン性高分子化合物の分子量が４，０００～１，０００，０００であることを特徴とする凝集剤。

[請求項9] 請求項１ないし８のいずれか１項において、更に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物および／又は無機凝集剤を含む

ことを特徴とする凝集剤。

[請求項10] 請求項９において、前記第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物がポリジアリルジメチルアンモニウム塩であることを特徴とする凝集剤。

[請求項11] 請求項９又は１０において、前記無機凝集剤が鉄系無機凝集剤であることを特徴とする凝集剤。

[請求項12] 請求項１ないし１１のいずれか１項において、有機物および濁質を含んだ被処理水の水処理凝集剤であることを特徴とする凝集剤。

[請求項13] 有機物および濁質を含んだ被処理水の水処理方法であって、該被処理水に請求項１～１２のいずれか１項に記載の凝集剤を添加して凝集処理した後、固液分離することを特徴とする水処理方法。

[請求項14] 請求項１３において、前記被処理水に、前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物を添加した後前記ノニオン性高分子化合物を添加するか、前記ノニオン性高分子化合物を添加した後前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物を添加するか、或いは前記第一アミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物とを同時に添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[請求項15] 請求項１３又は１４において、前記凝集剤が第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を含み、前記被処理水に該第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加して凝集処理した後、前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物を添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[請求項16] 請求項１３ないし１５のいずれか１項において、前記凝集剤が無機凝集剤を含み、前記被処理水に前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物とノニオン性高分子化合物を添加して凝集処理した後、該無機凝集剤を添加して凝集処理するか、或いは、前記被処理水に前記弱カチオン性のアミノ基を有する高分子化合物、ノニオン性高分子

化合物および無機凝集剤を同時に添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[請求項17] 請求項１３ないし１６のいずれか１項において、前記固液分離を、沈殿処理、加圧浮上処理、濾過、もしくは膜分離により行うことを特徴とする水処理方法。

[請求項18] ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）とポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を一剤で含む溶液状水処理薬品を調製する方法であって、ＰＥＩとＰＶＰの分子量の関係と、ＰＥＩとＰＶＰの液中濃度の関係から、両者を混合した際にゲル化しない分子量と濃度の関係でＰＥＩとＰＶＰを用いることを特徴とする水処理薬品の調製方法。

[請求項19] 請求項１８において、同量のＰＥＩとＰＶＰを混合し、ゲル化することを確認した分子量の組み合わせを除くことを特徴とする水処理薬品の調製方法。

[請求項20] 請求項１８において、同量のＰＥＩとＰＶＰを混合し、ゲル化することを確認した分子量の組み合わせにおいて、ＰＥＩとＰＶＰの各濃度を変化させた際に、ゲル化する濃度比の範囲を除くことを特徴とする水処理薬品の調製方法。

[請求項21] 被処理水に、請求項１８ないし２０のいずれか１項に記載の水処理薬品の調製方法により調製した水処理薬品を添加することを特徴とする水処理方法。

[請求項22] 請求項２１において、前記被処理水に前記水処理薬品と無機凝集剤とを添加して凝集処理する方法であって、該被処理水に前記水処理薬品と該無機凝集剤とを同時に添加して凝集処理するか、或いは、該被処理水に該水処理薬品を添加して凝集処理した後該無機凝集剤を添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[請求項23] 請求項２１又は２２において、前記被処理水に第四級アンモニウム塩基を含むカチオン性高分子化合物を添加して凝集処理した後、前記水処理薬品を添加して凝集処理することを特徴とする水処理方法。

[請求項24] 請求項２１ないし２３のいずれか１項において、前記被処理水が有機物および濁質を含んでおり、該被処理水に前記水処理薬品を添加して凝集処理した後、固液分離することを特徴とする水処理方法。

[請求項25] 請求項２４において、前記固液分離を、沈殿処理、加圧浮上処理、濾過、もしくは膜分離により行うことを特徴とする水処理方法。

[図1]

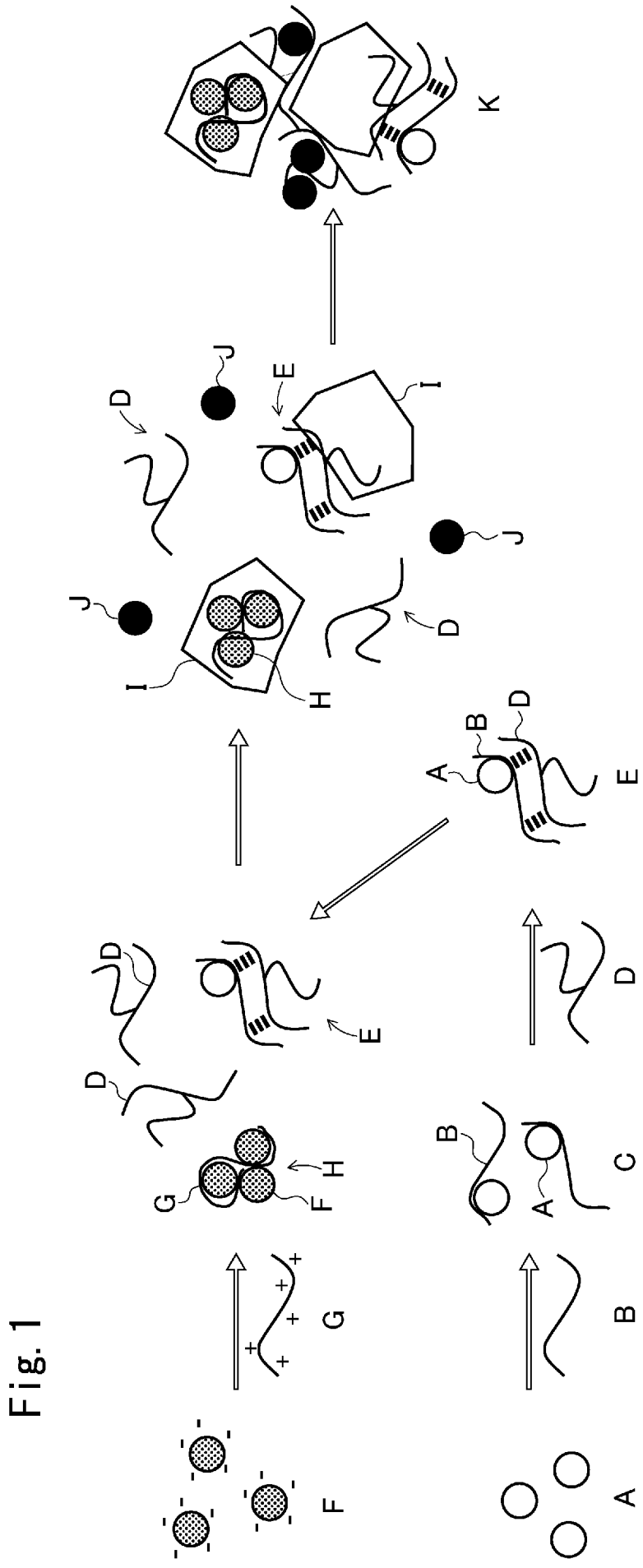
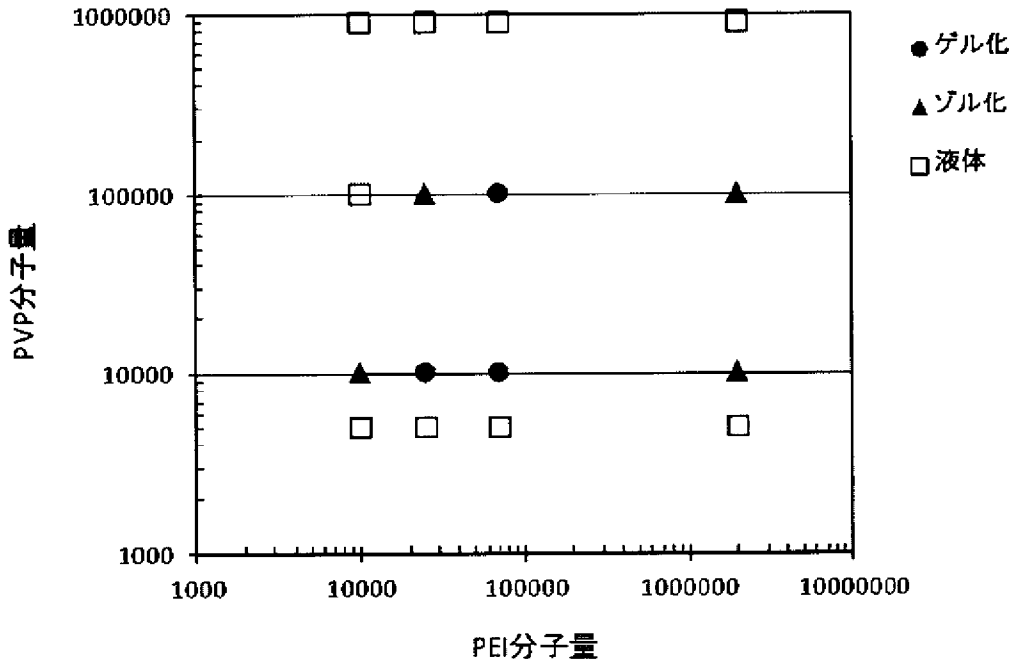


Fig. 1

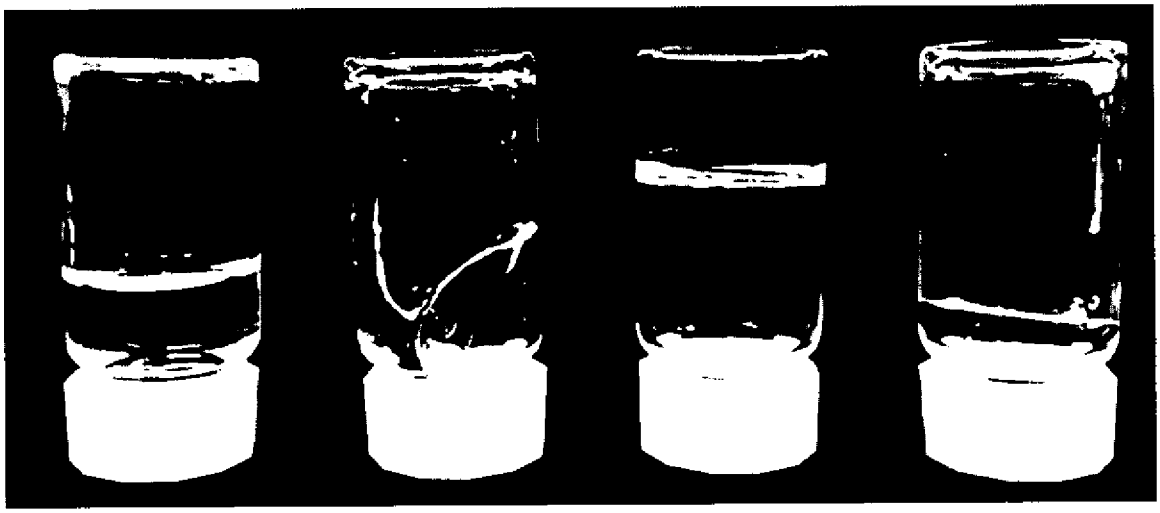
[図2]

Fig. 2



[図3]

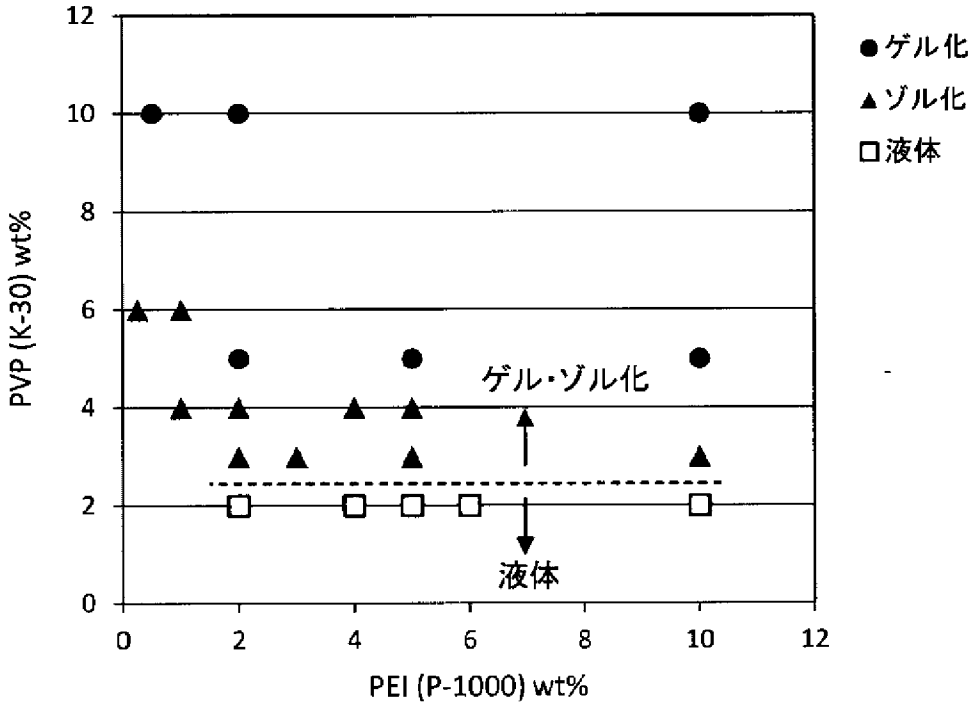
Fig. 3



組成1－5　組成1－6　組成1－7　組成1－8

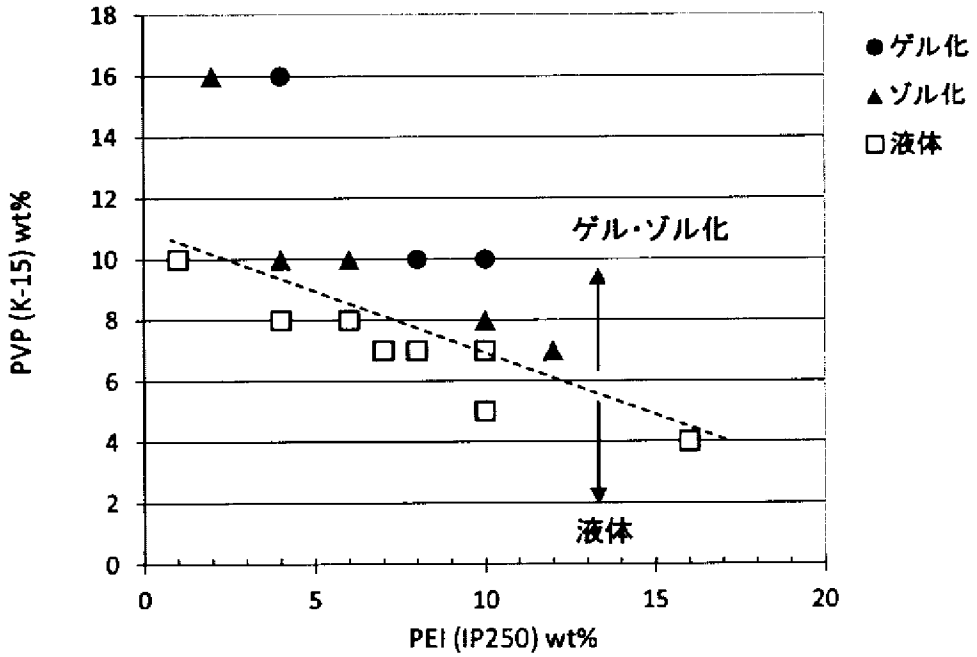
[図4]

Fig. 4



[図5]

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/077635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D21/01(2006.01)i, *C02F1/52*(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, C02F1/00-1/78, C02F11/14

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)
DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-102080 A (Calgon Corp.), 21 December 1973 (21.12.1973), claims; page 5, upper left column, line 10 to upper right column, line 3; examples; particularly, table 4, PEI/PEO & US 3994806 A claims; column 5, lines 13 to 26; examples; particularly, table 4, PEI/PEO & GB 1391578 A & DE 2311222 A & FR 2175175 A & BE 796385 A & NL 7303219 A & AU 5305273 A & CA 990872 A & LU 67175 A & AU 473712 B & IT 979753 B	1-17

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)	27 December 2016 (27.12.16)
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/JP2016/077635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-21609 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 28 February 1981 (28.02.1981), claims; page 2, lower left column, line 15 to lower right column, 2-10; examples (Family: none)	1-17
X	JP 10-85797 A (Ebara Corp.), 07 April 1998 (07.04.1998), claims; paragraphs [0005], [0012] to [0017]; example 13 (Family: none)	1-17
X	US 3951792 A (AZORLOSA Julian L.), 20 April 1976 (20.04.1976), column 1, lines 1 to 60; examples; claims	1-8,10-14, 17-18,21, 24-25
Y	& US 3835084 A	9,15-16, 22-23
A		19-20
Y	JP 57-132509 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 August 1982 (16.08.1982), claims; examples & US 4382864 A claims; examples & GB 2082163 A & DE 3131411 A	9,15-16, 22-23
Y	JP 9-38700 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 February 1997 (10.02.1997), claims; examples (Family: none)	9,15-16, 22-23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７７６３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D21/01(2006.01)i, C02F1/52(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D21/01, C02F1/00-1/78, C02F11/14

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

DWPI (Thomson Innovation)

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 48-102080 A (カルゴン　コーポレーション) 1973.12.21, 特許請求の範囲、第５頁左上欄１０行－同頁右上欄３行、実施例、特に第４表のＰＥＩ／ＰＥＯ & US 3994806 A、クレーム、第５欄１３－２６行、実施例、特に第４表のＰＥＩ／ＰＥＯ & GB 1391578 A & DE 2311222 A & FR 2175175 A & BE 796385 A & NL 7303219 A & AU 5305273 A & CA 990872 A & LU 67175 A & AU 473712 B & IT 979753 B	1-17

☑　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	国際調査報告の発送日
１３．１２．２０１６	２７．１２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｄ　９８３１
小久保　勝伊
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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	JP 56-21609 A (第一工業製薬株式会社) 1981.02.28, 特許請求の範囲、第２頁左下欄１５行－同頁右下欄２－１０、実施例（ファミリーなし)	1-17
X	JP 10-85797 A (株式会社荏原製作所) 1998.04.07, 特許請求の範囲、［０００５］、［００１２］－［００１７］、実施例１３（ファミリーなし)	1-17
X	US 3951792 A (AZORLOSA Julian L.) 1976.04.20, 第１欄１－６０行、実施例、クレーム & US 3835084 A	1-8, 10-14, 17-18, 21, 24-25
Y		9, 15-16, 22-23
A		19-20
Y	JP 57-132509 A (栗田工業株式会社) 1982.08.16, 特許請求の範囲、実施例 & US 4382864 A、クレーム、実施例 & GB 2082163 A & DE 3131411 A	9, 15-16, 22-23
Y	JP 9-38700 A (株式会社日本触媒) 1997.02.10, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし)	9, 15-16, 22-23