

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4004016号
(P4004016)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007.11.7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.

F I

CO2F 1/52 (2006.01)
 BO1D 21/01 (2006.01)
 CO2F 1/54 (2006.01)
 CO2F 1/56 (2006.01)

CO2F 1/52 ZABK
 BO1D 21/01 IO9
 BO1D 21/01 IIO
 BO1D 21/01 I11
 CO2F 1/54 K

請求項の数 2 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-151966 (P2001-151966)
 (22) 出願日 平成13年5月22日(2001.5.22)
 (65) 公開番号 特開2002-346572 (P2002-346572A)
 (43) 公開日 平成14年12月3日(2002.12.3)
 審査請求日 平成15年10月27日(2003.10.27)

(73) 特許権者 000000239
 株式会社荏原製作所
 東京都大田区羽田旭町11番1号
 (74) 代理人 100096415
 弁理士 松田 大
 (72) 発明者 横田 則夫
 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会
 社荏原製作所内
 (72) 発明者 安永 利幸
 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会
 社荏原製作所内

審査官 星野 紹英

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 浄水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

浄水用の原水に、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮合物と無機凝集剤を添加・混合した後、有機高分子凝集剤を添加・混合することを特徴とする浄水の処理方法。

【請求項2】

前記ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮合物は、分子量が3万であることを特徴とする請求項1に記載の浄水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、浄水の処理方法に係り、特に、浄水用に用いる原水における懸濁物質の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、浄水処理においては、原水に硫酸バンドやポリ塩化アルミニウム(PAC)等の無機凝集剤を注入し、懸濁物質を取り込んだ凝集フロックを形成させ、この凝集フロックを沈降分離させることによって、懸濁物質を除去していた。

しかしながら、近年、湖沼や河川の富栄養化が進み、藻類が増殖するようになった。これらの藻類は凝集性が悪く、砂ろ過処理にも悪影響を与える。増殖した藻類を凝集させるには、多量の無機凝集剤を必要とし、無機凝集剤を多量に添加することにより処理水が酸

性になるため、飲料水としては適さなくなる。また、無機凝集剤に由来する汚泥の発生量も増加し、この汚泥の処理に、費用が増大する問題も生じている。

無機凝集剤による懸濁物質の除去においては、沈降性を改良するために一般の排水処理においては、アニオン系高分子凝集剤を併用することが行われているが、わが国の浄水処理においては、アクリルアミドモノマーの毒性の観点から使用が許可されていなかった。一方、厚生省の規制が緩和され、処理水中の残留アクリルアミドモノマーが、 0.00005 mg/L 以下とすることを条件に、使用が認められるようになったが、上述の無機凝集剤を多量に使用することにより生ずる問題を、解決できたわけではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは上述の問題点に鑑み、藻類の増殖時にも安定した凝集沈澱処理が可能で、かつ従来の無機凝集剤による処理方法に比較して、除濁効果が高く汚泥発生量も低減できる浄水の処理方法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明では、浄水用の原水に、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮合物と無機凝集剤を添加・混合した後、有機高分子凝集剤を添加・混合することを特徴とする浄水の処理方法としたものである。

前記において、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮合物は、分子量が3万のものを
用いることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の方法では、まず原水に対して無機凝集剤及び/又は有機凝結剤が添加・混合される。

本発明で使用される無機凝集剤としては、一般に、凝集剤として既に使用されている鉄系又はアルミニウム系無機凝集剤が使用できる。具体的には、硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム(PAC)、塩化アルミニウム、ポリ硫酸第二鉄(ポリ鉄)、塩化第二鉄及びこれらの混合物が挙げられる。これら無機凝集剤の注入量は、原水の水質にもよるが、 $1 \sim 1000 \text{ mg/L}$ の範囲である。

【0006】

次に、本発明で使用される有機凝結剤としては、一般に使用されているものが使用可能であり、縮合系ポリアミン、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダリン、ポリビニルピリジン、ジアリルアミン塩・二酸化硫黄共重合体、ポリジメチルジアリルアンモニウム塩、ポリジメチルジアリルアンモニウム塩・二酸化硫黄共重合体、ポリジメチルジアリルアンモニウム塩・アクリルアミド共重合体、ポリジメチルジアリルアンモニウム塩・ジアリルアミン塩酸塩誘導体共重合体、アリルアミン塩重合体などが挙げられる。

縮合系ポリアミンの具体例としては、アルキレンジクロライドとアルキレンポリアミンとの縮合物、アニリンとホルマリンの縮合物、アルキレンジアミンとエピクロルヒドリンとの縮合物、アンモニアとエピクロルヒドリンとの縮合物などが挙げられる。エピクロルヒドリンと縮合するアルキレンジアミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、ジブチルアミンなどが挙げられる。

これら有機凝結剤の注入量は、原水の水質にもよるが、 $1 \sim 1000 \text{ mg/L}$ の範囲である。

【0007】

上述の無機凝集剤と有機凝結剤は、使用に際してそれぞれ単独で、又は混合物の形態で使用してもよいが、そうした混合物を、あらかじめ水で希釈した水溶液の状態で使用してもよい。混合物として使用する場合には、組合せによって沈殿物が析出してくる場合があるので注意が必要である。無機凝集剤と有機凝結剤の原水への添加順序は、特に問わない。

10

20

30

40

50

次に、本発明においては、上記の無機凝集剤及び有機凝集剤を添加・混合した後、高分子凝集剤を添加する。添加する高分子凝集剤としては、公知のアニオン系、ノニオン系、カチオン系高分子凝集剤を挙げることができる。

【0008】

アニオン系高分子凝集剤としては、ポリアクリルアミド部分加水分解物、アニオン性モノマーの共重合体、アニオン性モノマーとアクリルアミド等のノニオン性モノマーとの共重合体が挙げられる。アニオン性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アリルアミドエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタリルアミドエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、4-アクリロイルオキシブタンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、4-メタクリロイルオキシブタンスルホン酸、及びこれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属塩又はアンモニウム塩が挙げられる。これらアニオン性モノマーは単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。使用できるノニオン性モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、メタアクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。これらノニオン性モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。共重合体として好ましいものは、アクリルアミド、アクリル酸塩共重合体、アクリルアミド・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体である。

10

20

【0009】

次に、ノニオン系高分子凝集剤とは、上記のノニオン性モノマーの重合体又は共重合体であるが、好ましくはポリアクリルアミドである。

更に、カチオン系高分子凝集剤としては、カチオン性モノマーを必須成分として有するものであり、カチオン性モノマーの共重合体又はカチオン性モノマーと上記のノニオン性モノマーとの共重合体である。カチオン性モノマーとしては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートもしくはこれらの中和塩、4級塩などが挙げられる。また、分子内にアミジン単位を含有するカチオン系高分子凝集剤も使用可能である。

また、本発明のカチオン系高分子凝集剤には、カチオン性モノマー単位、アニオン性モノマー単位及びノニオン性モノマー単位を共重合したいわゆる両性高分子凝集剤を挙げることができる。

30

【0010】

本発明においては、有機凝集剤又は無機凝集剤と有機凝集剤を添加・混合した後、上述の高分子凝集剤を添加することで当初の目的を達成しようとするものであり、高分子凝集剤としてはアニオン系、ノニオン系、カチオン系いずれのものでもよいが、凝集フロックの沈降性の点でアニオン系又はノニオン系高分子凝集剤が好ましい。また、原水の濁度が高い場合には、カチオン系高分子凝集剤を前段に添加し、アニオン系又はノニオン系高分子凝集剤を後段に添加することにより、除濁効果が高くなり、処理水の濁度が向上する。

また、無機凝集剤を添加・混合した後、カチオン系高分子凝集剤を添加、処理してもよく、この場合、アニオン系高分子凝集剤を添加した場合は、フロック状態が不十分で、濁度、色度除去効果も低いので、藻類が多く、凝集不良を生じる原水や、高濁度、高色度の原水に対しては、カチオン系高分子凝集剤を用いる方が有効である。

40

【0011】

高分子凝集剤は、1種を単独で使用することもできるが、2種以上を併用することもできる。一般に高分子凝集剤は、水溶液として使用され、その溶解濃度は0.01~0.5%程度である。

高分子凝集剤の注入量は、0.05~0.5mg/Lで本発明の目的を達成できるが、最大でも合計で1mg/L以下とすることが好ましい。また、使用上の規制値が、処理水中の残留アクリルアミドモノマー0.00005mg/L以下であることから、製品中の

50

アクリルアミドモノマーは、理論上 0.005 wt% 以下にしておくことが重要である。

【0012】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

なお、本実施例で使用した有機凝結剤及び高分子凝集剤は下記の通りである。また、試験に際して有機凝結剤は 50% に、高分子凝集剤は 0.2% にそれぞれ蒸留水で溶解した。

有機凝結剤

(a) ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮合物 分子量 3 万

(b) ポリエチレンイミン 分子量 7 万

(c) ポリジメチルジアリルアンモニウム塩 分子量 5 万

(d) ポリジメチルジアリルアンモニウム塩・二酸化硫黄共重合体 分子量 10 万

10

高分子凝集剤

(A) アニオン系高分子凝集剤：アクリル酸ソーダ/アクリルアミド共重合体（モル比 10/90）、分子量 1200 万

(B) ノニオン系高分子凝集剤：ポリアクリルアミド、分子量 1200 万

(C) カチオン系高分子凝集剤：ジメチルアミノエチルアタリレート/アクリルアミド共重合体（モル比 60/40）、分子量 600 万

(D) 両性高分子凝集剤：ジメチルアミノエチルアタリレート/アクリル酸/アクリルアミド共重合体（モル比 65/10/25）、分子量 400 万

20

【0013】

実施例 1

湖沼水（pH 8.0、濁度 18 度、色度 12 度、アルカリ度 75 mg/L）1 L をビーカーに取り、硫酸バンド 50 mg/L を注入し 150 rpm で 1 分間攪拌した。次に、有機凝結剤（a）10 mg/L を注入し 150 rpm で 1 分間攪拌した。更に、高分子凝集剤（A）を 0.1 mg/L を注入し 30 rpm で 10 分間攪拌し、攪拌中のフロック径を測定した。攪拌終了後、凝集フロックの沈降速度を測定した。次いで、静置 5 分後の上澄水の濁度及び色度を測定した。結果を表 1 に示す。

【0014】

実験例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 5

硫酸バンドの注入量、有機凝結剤又は高分子凝集剤の種類及び注入量を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に併記する。なお、実験例 5 ~ 10 は本発明の実施例であり、実験例 2 ~ 4、11、12 は参考例である。

30

【0015】

【表 1】

実験No.	硫酸バンド 注入量 mg/L	有機凝結剤		高分子凝集剤		結果			
		種類	注入量 mg/L	種類	注入量 mg/L	フック径 mmφ	沈降速度 mm/分	濁度 度	色度 度
実験例 1	50	a	10	A	0.1	8~10	160	0.5	3
実験例 2	50	b	10	A	0.1	5~10	110	0.5	3
実験例 3	50	c	10	A	0.1	3	50	0.5	3
実験例 4	50	d	10	A	0.1	3~5	60	0.8	3
実験例 5	50	a	10	B	0.1	5~8	120	0.5	3
実験例 6	50	a	10	C	0.1	4~6	80	0.3	2
実験例 7	50	a	10	A	0.05	5~10	90	0.5	3
実験例 8	50	a	10	A	0.2	15~20	200	0.8	3
実験例 9	20	a	10	A	0.1	5~10	120	0.5	4
実験例 10	80	a	10	A	0.1	8~10	150	0.2	2
実験例 11	50	b	5	B	0.1	5~6	100	0.8	3
実験例 12	50	b	20	B	0.1	5~10	140	0.3	2
比較例 1	50	—	—	A	0.1	1~2	20	0.5	6
比較例 2	100	—	—	A	0.1	1	20	1	3
比較例 3	50	—	—	—	—	0.5	5	2	6
比較例 4	—	a	10	B	0.1	2~3	30	1	4
比較例 5	50	a	10	—	—	0.8	10	1	6

実施例及び比較例の結果より、本発明の方法によれば、従来の無機凝集剤による処理方法に比較して凝集フロックの沈降性が改良され、除濁効果も改善されていることがわかる。

【0016】

実験例 13 ~ 16

実施例 1 及び実験例 2 ~ 4 において、硫酸バンドと有機凝結剤の添加順序を変えた以外は同様に試験を行った。結果を表 2 に示す。なお、実験例 13 は本発明の実施例であり、実験例 14 ~ 16 は参考例である。

【表 2】

実験No.	有機凝結剤		硫酸バンド 注入量 mg/L	高分子凝集剤		結果			
	種類	注入量 mg/L		種類	注入量 mg/L	フック径 mmφ	沈降速度 mm/分	濁度 度	色度 度
実験例 13	a	10	50	A	0.1	6~8	120	0.8	4
実験例 14	b	10	50	A	0.1	4~6	90	0.8	4
実験例 15	c	10	50	A	0.1	2~3	40	0.8	4
実験例 16	d	10	50	A	0.1	2~5	50	1	4

【0017】

実験例 17 ~ 20

実施例 1 の条件において無機凝集剤の種類を変更した以外は同様に試験を行った。結果

を表 3 に示す。実験例 17 ~ 20 は、本発明の実施例である。

【表 3】

実験No.	無機凝集剤		有機凝集剤		高分子凝集剤		結果			
	種類	注入量 mg/L	種類	注入量 mg/L	種類	注入量 mg/L	フロック径 mmφ	沈降速度 mm/分	濁度 度	色度 度
実験例 17	PAC	50	a	10	A	0.1	8~10	110	0.5	3
実験例 18	PAC	20	a	10	A	0.1	5~8	80	0.8	4
実験例 19	ポリ鉄	50	a	10	A	0.1	5~6	130	0.5	5
実験例 20	ポリ鉄	20	a	10	A	0.1	3~5	110	0.8	3

10

【0018】

実験例 21

実施例 1 において、高分子凝集剤として高分子凝集剤 (C) を 0.1 mg/L 注入し 30 rpm で 5 分間攪拌し、次いで高分子凝集剤 (A) を 0.1 mg/L 注入し 30 rpm で 5 分間攪拌した。結果を表 4 に示す。実験例 21 は、本発明の実施例である。

【0019】

実験例 22

実験例 21 において、硫酸バンドの注入量を変更した以外は同様に試験を行った。結果

20

【0020】

実験例 23

実験例 21 において、高分子凝集剤 (A) に代えて高分子凝集剤 (B) を使用した以外は同様に試験を行った。結果を表 4 に示す。実験例 23 は、参考例である。

【表 4】

実験No.	硫酸バンド注入量 mg/L	有機凝集剤		高分子凝集剤		結果			
		種類	注入量 mg/L	種類	注入量 mg/L	フロック径 mmφ	沈降速度 mm/分	濁度 度	色度 度
実験例 21	50	a	10	C	0.1	10~12	200	0.2	2
				A	0.1				
実験例 22	20	a	10	C	0.1	8~10	160	0.3	3
				A	0.1				
実験例 23	50	b	10	C	0.1	8~10	150	0.2	2
				A	0.1				

30

【0021】

実験例 24

河水 (pH 7.2、濁度 10 度、色度 7 度、アルカリ度 45 mg/L) 1 L をビーカーにとり、有機凝集剤 (a) 5 mg/L を注入し 150 rpm で 3 分間攪拌した。更に高分子凝集剤 (A) を 0.1 mg/L を注入し 30 rpm で 10 分間攪拌し、攪拌中のフロック径を測定した。攪拌終了後、凝集フロックの沈降速度を測定した。次いで、静置 5 分後の上澄水の濁度及び色度を測定した。結果を表 5 に示す。実験例 24 は、参考例である。

40

【0022】

実験例 25 ~ 35

有機凝集剤又は高分子凝集剤の種類及び注入量を表 5 に示すように変更した以外は、実

50

実験例 24 と同様に試験を行った。結果を表 5 に併記する。

なお、実験例 25 ~ 35 は、すべて参考例である。

【0023】

比較例 6

実験例 24 おいて、有機凝結剤を使用しないで同様に実験を行った。結果を表 5 に示す。

【0024】

比較例 7

実験例 24 おいて、有機凝結剤に代えて硫酸バンドを使用して実験を行った。結果を表 5 に示す。

【0025】

【表 5】

実験No.	有機凝結剤		高分子凝集剤		結果			
	種類	注入量 mg/L	種類	注入量 mg/L	フック径 mmφ	沈降速度 mm/分	濁度 度	色度 度
実験例 24	a	5	A	0.1	2~3	50	0.5	3
実験例 25	b	5	A	0.1	2~3	45	0.5	3
実験例 26	c	5	A	0.1	2	30	0.5	3
実験例 27	d	5	A	0.1	2	25	0.8	3
実験例 28	a	5	B	0.1	2	30	0.5	3
実験例 29	a	5	C	0.1	1~2	30	0.3	3
実験例 30	a	5	A	0.05	1~3	30	0.8	3
実験例 31	a	5	A	0.2	2~5	60	0.5	3
実験例 32	a	2	A	0.1	1~2	45	0.8	4
実験例 33	a	8	A	0.1	2~4	60	0.3	2
実験例 34	c	5	B	0.1	2	45	0.5	3
実験例 35	c	5	C	0.1	2	30	0.5	3
比較例 6	—	—	A	0.1	凝集せず	—	—	—
比較例 7	PAC	10	A	0.1	1	10	1	3

実験例及び比較例の結果より、本発明の方法によれば、従来の無機凝集剤による処理方法に比較して凝集フロックの沈降性が改良され、除濁効果も改善されていることがわかる。

【0026】

実験例 36

実験例 24 において、高分子凝集剤として高分子凝集剤 (C) を 0.1 mg/L 注入し、30 rpm で 5 分間攪拌し、次いで高分子凝集剤 (A) を 0.1 mg/L 注入し 30 rpm で 5 分間攪拌した。結果を表 6 に示す。実験例 36 は、参考例である。

【0027】

実験例 37

実験例 24 において、有機凝結剤の注入量を変更した以外は同様に試験を行った。結果を表 6 に示す。実験例 37 は、参考例である。

【0028】

10

20

30

40

50

実験例 3 8

実験例 3 6 において、高分子凝集剤 (A) に代えて高分子凝集剤 (B) を使用した以外は同様に試験を行った。結果を表 6 に示す。実験例 3 8 は、参考例である。

【表 6】

実験No.	有機凝集剤		高分子凝集剤		結果			
	種類	注入量 mg/L	種類	注入量 mg/L	フック径 mm φ	沈降速度 mm/分	濁度 度	色度 度
実験例 3 6	a	5	C	0.1	5~8	80	0.3	3
			A	0.1				
実験例 3 7	a	2	C	0.1	4~6	60	0.5	4
			A	0.1				
実験例 3 8	a	5	C	0.1	5~6	70	0.3	3
			A	0.1				

10

【 0 0 2 9 】

20

【発明の効果】

本発明の方法によれば、従来の浄化処理における無機凝集剤を使用した方法と比較して、凝集フロックの沈降性や除濁効果に優れており、藻類の増殖時期においても安定した処理ができる。また、無機凝集剤を使用しないので、汚泥発生量が減少するか、又は無機凝集剤の削減効果も期待できるので、汚泥処理におけるコスト低下が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/56 K

(56) 参考文献 特開昭 5 9 - 0 8 2 9 1 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 8 0 0 0 8 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 3 2 7 8 3 (J P , A)
特開昭 5 1 - 1 1 9 1 6 2 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 5 9 3 1 9 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C02F1/52-1/56

B01D21/01