

明 細 書

発明の名称：水処理方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、河川水、雨水、工場の用排水等、微細な懸濁物質が含まれる水から、懸濁物質を凝集分離する水処理方法及び装置あるいは、重金属やフッ素又はリン酸含有水からこれら含有物を凝集分離する水処理方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] 工場廃水、下水などの原水（被処理水）に無機凝集剤を添加した後、アニオン系高分子凝集剤及びカチオン系高分子凝集剤を同時に添加し、固液分離することが公知である（特許文献１の比較例６，１０）。

[0003] 特許文献２には、上下水、産業廃水などの原水に無機凝集剤を添加して凝集物を生成させた後、有機高分子凝集剤を添加し、次いで攪拌造粒して粒状物を沈殿させることが記載されている。

[0004] 特許文献３には、排水処理や浄水処理において、原水に無機凝集剤を添加して凝集物を生成させた後、有機高分子凝集剤を添加し、次いで液体サイクロン内で巡回させて凝集固液分離することが記載されている。

[0005] 特許文献４には、メッキ工場排水などの金属水酸化物を含む懸濁液にアニオン系高分子凝集剤を添加し、次いでカチオン系高分子凝集剤を添加し、その後、攪拌造粒して固液分離することが記載されている。凝集物を攪拌して剪断力を与えることにより、フロックの機械的脱水を促進し、密度の高い凝集体（ペレット）が形成される。造粒されたペレットは、通常のコックよりも沈降速度が大きいため、従来型のスラッジブランケット型凝集沈殿装置よりも水面積負荷を大きくとることができ、装置をコンパクトなものとすることができる。

[0006] 特許文献５には、重金属含有水を中和すると共にポリマーを添加して凝集処理する重金属含有排水の処理方法が記載されている。

[0007] 特許文献6には、フッ素含有水を鉄と反応させて不溶性リン酸鉄を生成させた後、ポリアクリルアミド系高分子凝集剤を添加し、固液分離するフッ素含有水の処理方法及び装置が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2003-145168

特許文献2：特開平11-169609

特許文献3：特開2010-214248

特許文献4：特開平6-55004

特許文献5：特開平5-337474

特許文献6：特開2007-98325

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 造粒型の凝集沈殿装置においてブランケットゾーンを攪拌することによりフロックの造粒を行う場合、造粒フロック(ペレット)の一部が攪拌羽根による剪断力によって破壊されて微細化し易い。微細化されたフロックは、そのまま処理水に流出するため、処理水の水質が悪化する。

[0010] 本発明は、被処理水にアニオン系高分子凝集剤を添加し、その後、攪拌して造粒し、次いで固液分離して処理水を得る水処理方法及び装置において、攪拌時の剪断力によって破壊されないような強固で沈降性の良好なフロックを形成させることができ、しかも処理水の水質が良好となる水処理方法及び装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の水処理方法は、被処理水にアニオン系高分子凝集剤を添加して凝集フロックを生成させる凝集工程と、次いで該被処理水を攪拌して凝集フロックを造粒する造粒工程と、生成した造粒物を固液分離して処理水を得る固液分離工程とを有する水処理方法において、前記アニオン系高分子凝集剤を

添加する前に、前記被処理水に、カチオン基比率が10～50モル%のカチオン系高分子凝集剤を添加することを特徴とするものである。

[0012] 本発明の水処理装置は、被処理水にアニオン系高分子凝集剤を添加するアニオン系高分子凝集剤添加手段と、該アニオン系高分子凝集剤添加手段の下流側に設けられた、被処理水を攪拌して凝集フロックを造粒する攪拌手段と、該攪拌手段によって攪拌された後の被処理水を固液分離して処理水を得る固液分離手段とを備える水処理装置において、前記アニオン系高分子凝集剤添加手段の上流側に設けられた、カチオン基比率が10～50モル%のカチオン系高分子凝集剤を添加するカチオン系高分子凝集剤添加手段を備えたことを特徴とするものである。

[0013] 本発明の一態様では、被処理水にまず無機凝集剤を添加する。この無機凝集剤の添加は、カチオン系高分子凝集剤の添加と同時であってもよく、それよりも前であってもよい。

[0014] 本発明の別の態様では、被処理水が重金属を含んでおり、被処理水をまず中和して重金属水酸化物を析出させる。この中和処理はカチオン系高分子凝集剤の添加と同時であってもよく、それよりも前であってもよい。

発明の効果

[0015] 本発明者が種々研究を重ねた結果、被処理水に必要な応じ無機凝集剤を添加するか又は被処理水が重金属を含む場合には中和処理し、カチオン系高分子凝集剤、アニオン系高分子凝集剤をこの順に添加して造粒型の凝集沈殿を行うことにより、フロック強度が大きく、密度が高い凝集体が形成できることが見出された。特に、カチオン系高分子凝集剤として、カチオン基比率が10～50モル%のカチオン系高分子凝集剤を用いることにより、密度が高く、壊れにくいフロックを形成させることができることが見出された。

[0016] 本発明は、かかる知見に基づくものである。本発明によると、攪拌造粒工程においてフロックが攪拌による剪断力を受ける際に微細化が起りにくいので、微細フロックがSSとして処理水に混入することが抑制され清澄な処理水が得られる。また、造粒物は密度が高く、沈降速度が大きいものとなる

ので、高負荷処理を行うことができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]実施の形態に係る水処理方法及び装置を示すフロー図である。
[図2]実施の形態に係る水処理方法及び装置を示すフロー図である。
[図3]実施の形態に係る水処理方法及び装置を示すフロー図である。
[図4]実験結果を示すグラフである。
[図5]実験結果を示すグラフである。
[図6]実験結果を示すグラフである。
[図7]実験結果を示すグラフである。
[図8]実験結果を示すグラフである。
[図9]実験結果を示すグラフである。
[図10]実験結果を示すグラフである。
[図11]実施の形態に係る水処理方法及び装置を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

- [0018] <無機凝集剤を添加する第1態様>

本発明の第1態様は、被処理水に無機凝集剤、カチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤を添加し、その後、攪拌して造粒し、次いで固液分離して処理水を得る水処理方法及び装置に関するものである。

- [0019] [被処理水及び凝集剤]

処理対象水は、河川水、雨水、工場の用排水等、微細な懸濁物質が含まれる水や、重金属、フッ素又はリン酸を含む水であれば特に限定されない。なお、懸濁物質含有水が処理対象水である場合、好ましくはそのSS濃度は1～10000mg/L特に20～2000mg/Lである。また、フッ素含有水が処理対象の場合は、フッ素濃度は10～10000mg/L程度が好ましく、リン酸含有水が処理対象の場合は、リン酸濃度は5～10000mg/L程度が好ましい。

- [0020] 無機凝集剤は、PAC、ポリ鉄（ポリ硫酸第二鉄）、塩鉄（塩化第二鉄）あるいは硫酸バンドなど水酸化物を形成するものが好ましい。また、フッ素

含有水やリン酸含有水では、消石灰などのカルシウム化合物も無機凝集剤として使用することができる。無機凝集剤の添加量は $10 \sim 1000 \text{ mg/L}$ 特に $20 \sim 500 \text{ mg/L}$ 程度が好ましい。

[0021] カチオン系高分子凝集剤はアクリルアミド系のものが好適であり、そのカチオン基比率は $10 \sim 50 \text{ mol\%}$ 、特に $15 \sim 40 \text{ mol\%}$ 、更に $20 \sim 30 \text{ mol\%}$ が好適である。カチオン系高分子凝集剤の重量平均分子量は $1200 \text{ 万} \sim 2500 \text{ 万}$ 特に $1500 \text{ 万} \sim 2200 \text{ 万}$ 程度が好適である。カチオン系高分子凝集剤の添加量は $0.2 \sim 5 \text{ mg/L}$ 特に $1 \sim 3 \text{ mg/L}$ が好適である。

[0022] このようなカチオン系高分子凝集剤としては、一般にカチオン性高分子凝集剤として使用されているものが適用でき、具体的にはカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合物を好適に用いることができる。カチオン性モノマーの具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレートやジメチルアミノエチルメタクリレート（以下、両化合物を併せて「ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート」と記す場合がある）の酸塩もしくはその4級アンモニウム塩、ジメチルアミノプロピルアクリアミドやジメチルアミノプロピルメタクリアミド（以下、両化合物を併せて「ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド」と記す場合がある）の酸塩もしくはその4級アンモニウム塩を好適に用いることができるが、これに限定されるものではない。なお、カチオン性高分子凝集剤の製品形態は特に限定されるものではなく、粉末品、W/O型エマルジョン、或いは、高塩類濃度の水系媒体中にカチオン性高分子凝集剤粒子が分散しているディスパージョンなど、排水の凝集処理用に一般に流通しているのが適用できる。

[0023] アニオン系高分子凝集剤はアクリルアミド系のものが好適であり、そのアニオン基比率は $5 \sim 30 \text{ mol\%}$ 特に $5 \sim 20 \text{ mol\%}$ が好適である。アニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量は $900 \text{ 万} \sim 2000 \text{ 万}$ 特に $1200 \text{ 万} \sim 1800 \text{ 万}$ 程度が好適である。アニオン系高分子凝集剤の添加量は $0.2 \sim 8 \text{ mg/L}$ 特に $2 \sim 6 \text{ mg/L}$ が好適である。

[0024] このようなアニオン系高分子凝集剤としては、一般にアニオン性高分子凝集剤として使用されているものが適用でき、具体的にはアニオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合物、または、ポリアクリルアミドの加水分解物を用いることができる。アニオン性モノマーの具体例としては、アクリル酸若しくはその塩を好適に用いることができる。アニオン性モノマーとして、アクリル酸若しくはその塩とともに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはその塩を用いて、アクリルアミドと共重合した重合物は、広いpH範囲で安定して使用できる点で特に好適に用いることができる。

[0025] アニオン性高分子凝集剤の製品形態は特に限定されるものではなく、粉末品、W/O型エマルジョン、或いは、高塩類濃度の水系媒体中にアニオン性高分子凝集剤粒子が分散しているディスパージョンなど、排水の凝集処理用に一般に流通しているものが適用できる。

[0026] カチオン基比率とは、共重合するノニオン性モノマーとカチオン性モノマーとの合計モル量に占めるカチオン性モノマーのモル比である。アニオン基比率とは、共重合するノニオン性モノマーとアニオン性モノマーとの合計モル量に占めるアニオン性モノマーのモル比（ポリアクリルアミドの加水分解物の場合は、ノニオン性繰り返し単位とアニオン性繰り返し単位のモル比）である。

[0027] 例えば、アクリルアミド80モルとジメチルアミノエチルアクリレートの4級アンモニウム塩20モルとを共重合したカチオン系高分子凝集剤の場合、カチオン基比率は以下の通り20モル%となる。

カチオン基比率 [モル%] =

[カチオン性モノマーのモル比 / (カチオン性モノマーのモル比 + ノニオン性モノマーのモル比)] × 100

= [20 / (20 + 80)] × 100 = 20 [モル%]

[0028] 凝集剤を添加した後、砂などの沈降促進剤を添加してもよい。

[0029] [凝集剤の添加のタイミング、添加量及び添加手段]

被処理水にまず無機凝集剤を添加する第１態様においては、カチオン系高分子凝集剤は被処理水（原水）に対し無機凝集剤と共に添加されるか、又は無機凝集剤を添加した直後（例えば１秒～１分特に５秒～３０秒）又はそれ以降に添加される。その後、攪拌槽を用いて混合したときは１～１０分経過後に、ライン混合で混合したときは３０秒～２分経過後にアニオン系高分子凝集剤が添加される。

[0030] カチオン系高分子凝集剤の添加量 A_c とアニオン系高分子凝集剤の添加量 A_a との比 A_c / A_a が $0.1 \sim 1$ 特に $0.4 \sim 0.8$ であることが好ましい。

[0031] 無機凝集剤の添加量 A_m 、カチオン系高分子凝集剤の添加量 A_c 及びアニオン系高分子凝集剤の添加量 A_a が下式を満たすことが好ましい。

$$0.1 < (A_m / 100 + A_c) / A_a < 2$$

凝集剤の添加は、薬注ポンプなどによって行われる。

[0032] [凝集沈殿槽]

本発明では、造粒型凝集沈殿槽を用いるのが好ましいが、造粒型凝集槽と固液分離手段とを設け、固液分離手段の余剰汚泥を種汚泥として造粒型凝集槽に返送する構成のものを用いてもよい。

[0033] 第１態様の好適なフローを図１，２に示す。

[0034] [図１のフロー]

微細なＳＳを含有する原水が配管１を介して攪拌槽２に流入する。攪拌槽２内は攪拌機３によって急速攪拌されている。無機凝集剤は、配管１または攪拌槽２に添加される。

[0035] 攪拌槽２内のｐＨをｐＨ調整剤（ NaOH 、 Ca(OH)_2 などのアルカリ及び HCl 、 H_2SO_4 などの酸）によって６～８程度に調整する。

[0036] カチオン系高分子凝集剤を配管１または攪拌槽２に添加する。無機凝集剤、ｐＨ調整剤とカチオン系高分子凝集剤の添加順序はこの順または同時とするのが好ましい。ただし攪拌槽を用いる場合はカチオン系高分子凝集剤を添加した直後に無機凝集剤を添加することは実質同時と見なして支障はない。

- [0037] 攪拌槽 2 では、無機凝集剤とカチオン系高分子凝集剤の正電荷が S S の負電荷に作用して荷電中和するとともに、カチオン系高分子凝集剤の高分子鎖が水素結合により絡まりあって、小粒径であるが密度が高くしっかりとしたフロックが形成される。
- [0038] 攪拌槽 2 の攪拌強度は G 値で $100 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ とし、滞留時間は 1 分～10 分とすることが好ましい。
- [0039] 攪拌槽 2（又は攪拌用配管）で形成されたフロックを含有する水にアニオン系高分子凝集剤を添加し、造粒型凝集沈殿槽 5 の底部に流入させる。アニオン系高分子凝集剤の注入点は、攪拌槽 2 の流出トラフまたは攪拌槽 2 と造粒型凝集沈殿槽 5 とをつなぐ配管 4 などの水路とするのが好ましい。いずれの場合もアニオン系高分子凝集剤を添加後に十分に凝集することなく凝集フロックと混合状態で造粒型凝集沈殿槽 5 に流入させる必要があるので、好ましくはアニオン系高分子凝集剤を添加直後（例えば 1 秒～1 分特に 5 秒～30 秒）に造粒型凝集沈殿槽 5 に流入するように設ける。
- [0040] 造粒型凝集沈殿槽 5 では沈降速度が非常に大きい凝集体（ペブル）が保持されたスラッジブランケットが形成されている。運転初期に系外からペブルを供給するだけでなく造粒型凝集沈殿槽の運転を行って凝集体を成長させてペブルを作ることによってもペブルが保持されたスラッジブランケットを形成することができる。造粒型凝集沈殿槽 5 の底部に流入した水はスラッジブランケット（以下、単にブランケットということがある。）を上向流で通過する際、フロックがブランケット中のペブルに吸着されて固液分離されるため、清澄な（例えば S S 濃度 20 mg/L 以下、特に 10 mg/L 以下）水のみがトラフ 8 から処理水として流出する。
- [0041] ブランケットは造粒用攪拌機 7 の攪拌羽根 6 によって剪断力を与えられており、フロックの機械的脱水が促進されて造粒されたペブルが形成される。アニオン系高分子凝集剤とフロックを含んだ水がこのブランケットを通過すると、フロックがペブルに強固に結合するため懸濁物質の除去がなされ、剪断力によって壊れにくいペブルになる。造粒されたペブル（造粒汚泥）は造

粒型凝集沈殿槽 5 の下部から引き抜かれる。ペブル形成過程でフロックからの脱水が促進されているため、造粒汚泥は高密度となる。清澄な処理水は、造粒型凝集沈殿槽 5 の上部のトラフ 8 を介して取り出される。

[0042] この造粒型凝集沈殿槽 5 におけるブランケットの攪拌強度は G 値で $2 \sim 150 \text{ s}^{-1}$ 特に $5 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ とすることが好ましい。ブランケットの SS 濃度は $2000 \sim 100000 \text{ mg/L}$ 特に $4000 \sim 60000 \text{ mg/L}$ であることが好ましい。また、造粒型凝集沈殿槽の通水 L V を $5 \sim 90 \text{ m/hr}$ 特に $10 \sim 70 \text{ m/hr}$ とすることが好ましい。

[0043] [図 2 のフロー]

図 2 のフローは、攪拌槽 2 の代わりにライン混合装置 11 を用いたものである。原水は原水ポンプ 10 によってこのライン混合装置 11 に通水される。このライン混合装置 11 に無機凝集剤、カチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤が添加される。その他の構成は図 1 と同一である。ライン混合装置 11 の混合強度は G 値で $100 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ 程度が好適であり、滞留時間は $30 \sim 120$ 秒、特に $30 \sim 60$ 秒程度が好ましい。上記の通り、攪拌羽根による攪拌混合の攪拌強度やライン混合における混合強度の示標として下式で表わされる平均速度勾配値 (G 値) が用いられる。攪拌混合の場合は攪拌羽根の大きさ、枚数、回転数によって、ライン混合の場合は流速、圧力損失によってそれぞれ G 値を求めることができる。

$$G = \sqrt{(g \cdot w / \mu)}$$

g : 重力加速度 ($= 9.8$) (m/s^2)

w : 単位時間、単位容積当たりの仕事量 ($\text{kg} \cdot \text{m/m}^3 \cdot \text{s}$)

μ : 水の粘性係数 ($\text{kg/m} \cdot \text{s}$)

[0044] [図 3 のフロー]

図 3 のフローは、図 1 のフローにおいて、攪拌槽 2 の後段に造粒型凝集槽として第 2 攪拌槽 20 を設置し、この第 2 攪拌槽 20 にアニオン系高分子凝集剤を添加し、攪拌機 21 で攪拌して第 2 攪拌槽 20 内で造粒している。この第 2 攪拌槽 20 からの流出水が沈殿槽 30 のフィードウェル 3

1に導入され、該フィードウェル31の下部から沈殿槽30の下部に導入される。沈殿槽30内に沈降した造粒汚泥は集泥レーキ32によって中央部に掻き寄せられ、その一部は造粒のための種汚泥として汚泥返送ライン33を介して第2攪拌槽20に返送され、残部は取り出しライン34を介して取り出される。

[0045] 上澄水はトラフ35を介して処理水として取り出される。その他の構成は図1と同一である。

[0046] 図1～3のいずれのフローによっても、機械的強度の高いフロックが沈殿槽5、第2攪拌槽20において生成する。この理由については詳細は不明であるが、次のように推察される。即ち、原水中のSSが無機凝集剤とカチオン系高分子凝集剤によって荷電中和されて複合体を形成する。これにアニオン系高分子凝集剤を加えることによって、カチオンとアニオンの静電作用に加えてアクリルアミド単位に基づくノニオン鎖の水素結合により、フロック同士が絡みつき結合が強固となる。

[0047] アクリルアミド(高分子凝集剤内のノニオン鎖)による水素結合が大きく働くために、高分子凝集剤はノニオン鎖を多く持つものが好ましい。またカチオン鎖は被処理水のSS負荷電に対し所定量必要である。よって、使用するカチオン系高分子凝集剤はカチオン度が低く、分子量が大きいものが適すると考えられる。一方、アニオン系高分子凝集剤についても同様に、アクリルアミド(ノニオン鎖)による水素結合が大きく働くために、分子内にノニオン鎖を多く持つものが好ましい。またアニオン鎖は被処理水中の凝集フロックに残る凝集剤由来の正荷電に対し所定量必要である。よって使用するアニオン系高分子凝集剤はアニオン度が低く、分子量が大きいものが適すると考えられる。

[0048] 無機凝集剤添加と同時に又はその後にカチオン基比率10～50モル%のカチオン系高分子凝集剤を添加して攪拌することにより、カチオン系高分子凝集剤を添加することなくアニオン系高分子凝集剤を添加したときと比較して、水分子を抱き込む割合が少なく、密度が高いフロックが形成できると考え

られる。続いてアニオン系高分子凝集剤を添加してフロックと混合状態で造粒することにより、アニオン系高分子凝集剤の吸着力によりブランケットゾーンのペブルにフロックが強固に吸着することで高密度フロックが粗大化する。このとき低イオン性のものを用いることにより、より密度の高い硬いフロックを形成することができる。ただし、過度にイオン性が低すぎると分散性の悪化や吸着力の低下が懸念され、引いては除濁性の減少、薬剤使用量の増大につながるため、カチオン、アニオン共に適度なイオン性とする必要がある。

[0049] このようにフロック同士の結合が強固なため、造粒攪拌時にペレットが破壊されて微細化しにくくなる。これによって、処理水へ微細SSが流出する割合を低減できる。

[0050] フロック同士の結合力が強くなることで、フロック間隙水が抜けやすくなり、攪拌による機械的脱水作用が促進される。これにより、沈降速度の大きな凝集体が形成される。また、造粒が促進されることにより、発生する造粒汚泥の密度が高まる。このため、後段の脱水工程における設備を小型化することができる。

[0051] カチオン系高分子凝集剤の正荷電がSSの負荷電に作用するため、無機凝集剤の使用量を低減することができる。

[0052] <重金属含有水を中和処理及び凝集処理する第2態様>

本発明の第2態様は、重金属含有水を被処理水とするものであり、被処理水を中和して重金属水酸化物を析出させ、カチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤を添加し、その後、攪拌して造粒し、次いで固液分離して処理水を得る水処理方法及び装置に関するものである。

[0053] [被処理水及び凝集剤]

第2態様の処理対象水は、メッキ排水、酸洗排水、エッチング排水などのように重金属を含むものである。重金属としてはFe、Zn、Cr、Mn、Ni、Pb、Cd、Cu、Sn、Al、Mgなどが例示される。重金属含有量は、中和により重金属水酸化物が1～20000mg/L特に20～10

00 mg/L 生成する含有量であることが好ましい。

[0054] 中和剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどの少なくとも 1 種が好ましい。中和処理後の pH は 6 ～ 8 程度が好ましい。なお、重金属が 6 価クロムである場合、中和処理に先立って、被処理水に還元剤を添加し、低価のクロムに還元処理することが好ましい。

[0055] カチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤の好ましい種類及び添加量は前記第 1 態様と同一である。

[0056] [カチオン系高分子凝集剤の添加のタイミング、添加量及び添加手段]

第 2 態様では、カチオン系高分子凝集剤は被処理水（原水）に対し中和用のアルカリと共に添加されるか、又はアルカリを添加した直後（例えば 1 秒 ～ 1 分特に 5 秒 ～ 30 秒）又はそれ以降に添加される。その後、攪拌槽を用いて混合したときは 1 ～ 10 分経過後に、ライン混合で混合したときは 30 秒 ～ 2 分経過後にアニオン系高分子凝集剤が添加される。

[0057] この態様でも、カチオン系高分子凝集剤の添加量 A_c とアニオン系高分子凝集剤の添加量 A_a との比 A_c / A_a が 0.1 ～ 1 特に 0.4 ～ 0.8 であることが好ましい。

[0058] [凝集沈殿槽]

第 2 態様でも、造粒型凝集沈殿槽を用いるのが好ましいが、造粒型凝集槽と固液分離手段とを設け、固液分離手段の余剰汚泥を種汚泥として造粒型凝集槽に返送する構成のものを用いてもよい。

[0059] 第 2 態様の好適なフローを図 11 に示す。

[0060] 重金属を含有する原水を配管 1 を介して攪拌槽 2 に導入し、攪拌槽 2 内の pH を pH 調整剤（NaOH、Ca(OH)₂ などのアルカリ）によって 6 ～ 11 程度に調整し、重金属水酸化物を析出させる。

[0061] カチオン系高分子凝集剤を、攪拌槽 2 への原水導入配管 1 または攪拌槽 2 に添加する。pH 調整剤とカチオン系高分子凝集剤の添加順序はこの順または同時とするのが好ましい。ただし攪拌槽 2 に添加する場合はカチオン系高分子凝集剤を添加した直後に無機凝集剤を添加することは実質同時と見なし

て支障はない。

[0062] 攪拌槽 2 では、カチオン系高分子凝集剤の正電荷が重金属水酸化物の負電荷に作用して荷電中和するとともに、カチオン系高分子凝集剤の高分子鎖が水素結合により絡まりあって、小粒径であるが密度が高くしっかりとしたフロックが形成される。

[0063] 攪拌槽 2 の攪拌強度は G 値で $100 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ とし、滞留時間は 1 分～10 分とすることが好ましい。

[0064] 攪拌槽 2 で形成されたフロックを含有する水にアニオン系高分子凝集剤を添加し、造粒型凝集沈殿槽 5 の底部に流入させる。アニオン系高分子凝集剤の注入点は、攪拌槽 2 の流出トラフまたは攪拌槽 2 と造粒型凝集沈殿槽 5 とをつなぐ配管 4 などの水路とするのが好ましい。いずれの場合もアニオン系高分子凝集剤を添加後に十分に凝集することなく凝集フロックと混合状態で造粒型凝集沈殿槽 5 に流入させる必要があるので、好ましくはアニオン系高分子凝集剤を添加直後（例えば 1 秒～1 分特に 5 秒～30 秒）に造粒型凝集沈殿槽 5 に流入するように設ける。

[0065] 造粒型凝集沈殿槽 5 では、第 1 態様の場合と同様に、沈降速度が非常に大きい凝集体（ペブル）が保持されたスラッジブランケットが形成されている。造粒型凝集沈殿槽 5 の底部に流入した水はスラッジブランケットを上向流で通過する際、フロックがブランケット中のペブルに吸着されて固液分離されるため、清澄な（例えば SS 濃度 20 mg/L 以下、特に 10 mg/L 以下）水のみがトラフ 8 から処理水として流出する。

[0066] この造粒型凝集沈殿槽 5 におけるブランケットの攪拌強度は、SS 濃度、及び通水 LV の好ましい範囲は第 1 態様の場合と同様である。

[0067] 図 11 のフローによっても、機械的強度の高い重金属水酸化物のフロックが沈殿槽 5 において生成する。

実施例

[0068] 以下、実施例及び比較例について説明する。以下の説明では、カチオン系高分子凝集剤をカチオン系ポリマーと称し、アニオン系高分子凝集剤をアニ

オン系ポリマーと称する場合がある。なお、実施例 1 ～ 3 は第 1 態様の実施例であり、実施例 4 は第 2 態様の実施例である。

[0069] [実験 1 : 処理方式及び添加する高分子凝集剤の種類を変えた実験]

[実施例 1]

工業用水にカオリンを 200 mg/L 加えて調製した原水を図 1 のフローに従って処理した。造粒型凝集沈殿槽に対する水面積負荷 (LV) が $60 \text{ m}^3/\text{hr}$ となるように $4.2 \text{ m}^3/\text{h}$ の流量で通水を行った。無機凝集剤は、 PAC (添加量 150 mg/L) とし、中和剤として水酸化ナトリウム 25% 溶液を用いて中性にした。カチオン系高分子凝集剤としてアクリルアミドとジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル 4 級塩とを重合して得たカチオン系高分子凝集剤 c (カチオン基比率 $20 \text{ mol}\%$) を 1 mg/L 加え、アニオン系高分子凝集剤としてアクリルアミドとアクリル酸ナトリウムとを重合して得たアニオン系高分子凝集剤 a (アニオン基比率 $12 \text{ mol}\%$) を 2 mg/L 加えた。

[0070] 攪拌槽 2 の滞留時間は 2 分とし、 G 値は 200 s^{-1} とした。造粒型凝集沈殿槽は直径 300 mm × 高さ 1200 mm 、ブランケットゾーンの G 値を 50 s^{-1} とし、ブランケットゾーンを 600 mm の高さまで形成した。ブランケットの SS 濃度は 50000 mg/L である。

[0071] ブランケットゾーンの造粒粒子 (フロック) の粒径分布、フロック見かけ密度、処理水 SS 濃度を表 1 に示す。

[0072] [実施例 2]

図 2 に示すフローにより、実施例 1 と同一の原水を処理した。ライン混合装置の G 値は 200 s^{-1} 、滞留時間は 30 秒とした。その他の条件は実施例 1 と同一とした。ブランケットゾーンの造粒粒子 (フロック) の粒径分布、フロック見かけ密度、処理水 SS 濃度を表 1 に示す。

[0073] [実施例 3]

図 3 に示すフローに従って原水を処理した。 PAC 200 mg/L 、カチオン系高分子凝集剤 c 1 mg/L とアニオン系高分子凝集剤 a 3 mg/L を

添加した。攪拌槽のG値は第1攪拌槽2では 150 s^{-1} 、第2攪拌槽20では 80 s^{-1} とし、それぞれ滞留時間を5分とした。

[0074] その他の条件は実施例1と同一とした。ブランケットゾーンの造粒粒子（フロック）の粒径分布、フロック見かけ密度、処理水SS濃度を表1に示す。

[0075] [比較例1]

実施例1において、カチオン系高分子凝集剤c 1 mg/L とアニオン系高分子凝集剤a 2 mg/L の添加場所を逆にした。即ち、カチオン系高分子凝集剤cを配管4に添加し、アニオン系高分子凝集剤aを攪拌槽2に添加した。その他の条件は実施例1と同一とした。ブランケットゾーンの造粒粒子（フロック）の粒径分布、フロック見かけ密度、処理水SS濃度を表1に示す。

[0076] [比較例2]

実施例1において、PAC添加量を 200 mg/L 、アニオン系高分子凝集剤aの添加量を 3 mg/L を添加し、カチオン系高分子凝集剤を添加しなかった。その他の条件は実施例1と同一とした。ブランケットゾーンの造粒粒子（フロック）の粒径分布、フロック見かけ密度、処理水SS濃度を表1に示す。

[0077] [比較例3]

実施例1において、PAC添加量を 200 mg/L とし、カチオン基比率がアニオン基比率よりも小さい第1の両性高分子凝集剤 4 mg/L を攪拌槽2に添加した。実施例1のカチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤は添加しなかった。

[0078] その他の条件は実施例1と同一とした。ブランケットゾーンの造粒粒子（フロック）の粒径分布、フロック見かけ密度、処理水SS濃度を表1に示す。

[0079] [比較例4]

実施例1において、PAC添加量を 200 mg/L とし、アニオン系高分

子凝集剤 a 3 m g / L を攪拌槽 2 に添加し、カチオン基比率がアニオン基比率よりも大きい第 2 の両性高分子凝集剤 1 m g / L を配管 4 に添加した。

[0080] その他の条件は実施例 1 と同一とした。ブランケットゾーンの造粒粒子（フロック）の粒径分布、フロック見かけ密度、処理水 S S 濃度を表 1 に示す。

[0081] フロックの見かけ密度は、ハイスピードカメラにより計測した一つ一つのフロック沈降速度と粒径から粒子沈降速度式を用いて導出した。

[0082]

[表1]

	フロー	無機 凝集剤	高分子凝集剤(ポリマー)	Ac/Aa	(Am/100+Ac)/Aa	10vol.% 粒径 (mm)	50vol.% 粒径 (mm)	90vol.% 粒径 (mm)	フロック みかけ 密度 (kg/L)	処理水 SS濃度 (mg/L)
実施例1	図1	PAC (150mg/L)	カチオンポリマー(1mg/L)→アニオンポリマー(2mg/L)	0.5	1.25	2	6	8	1.13	0.1
実施例2	図2	PAC (150mg/L)	カチオンポリマー(1mg/L)→アニオンポリマー(2mg/L)	0.5	1.25	2	6	8	1.13	0.2
実施例3	図3	PAC (200mg/L)	カチオンポリマー(1mg/L)→アニオンポリマー(3mg/L)	0.3	1	0.5	3	7	1.08	5
比較例1	図1	PAC (200mg/L)	アニオンポリマー(2mg/L)→カチオンポリマー(1mg/L)	0.5	1.5	1	3	7	1.09	8
比較例2	図1	PAC (200mg/L)	アニオンポリマー(3mg/L)	0	0.6	1	3	7	1.04	40
比較例3	図1	PAC (200mg/L)	アニオン面性ポリマー(4mg/L)	—	—	1	4	7	1.05	14
比較例4	図1	PAC (200mg/L)	アニオンポリマー(2mg/L)→カチオン面性ポリマー(1mg/L)	—	—	1	4	8	1.08	9

カチオンポリマー: カチオン系高分子凝集剤c
 アニオンポリマー: アニオン系高分子凝集剤a
 アニオン面性ポリマー: 第1の面性高分子凝集剤
 カチオン面性ポリマー: 第2の面性高分子凝集剤

[0083] [考察]

(1) 実施例1と2の結果より、反応槽の代わりにライン混合装置を用い

ても良いことが認められる。

(2) 実施例1と比較例1より、添加順はカチオン系高分子凝集剤→アニオン系高分子凝集剤が適することが認められる。

(3) 実施例1と比較例2より、カチオン系高分子凝集剤の添加が必要であることが認められる。

(4) 実施例1と実施例3より、造粒型凝集槽と固液分離手段を用い、余剰汚泥を種汚泥として返送する方式でも性能が出るが、処理水SS濃度の点で造粒型凝集沈殿槽の方がより好ましいことが認められる。

(5) 実施例1と比較例3及び比較例4より、両性高分子凝集剤は効果が劣ることが認められる。

[0084] [実験2：高分子凝集剤のイオン基比率及び重量平均分子量を変えた実験]

図1のフローにおいて、添加するカチオン系高分子凝集剤またはアニオン系高分子凝集剤のイオン基比率あるいは重量平均分子量を変化させたこと以外は実施例1と同一条件にて原水を処理し、処理水SS濃度及びフロック沈降速度を調べた。フロックの沈降速度は、500mLメスシリンダーでフロックを沈降させ、90%以上のフロックが沈降しきるまでの時間と沈降距離から算出した。結果を図4～7に示す。

[0085] ここで、カチオン系高分子凝集剤およびアニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量は以下の方法により算出した。

[カチオン系高分子凝集剤の重量平均分子量]

カチオン系高分子凝集剤の重量平均分子量 (M_w) は、ジメチルアミノメチルメタクリレートの塩化メチル4級塩（以下「DAM4級塩」と記す）のホモポリマーの粘度式： $[\eta] = 4.09 \times 10^{-5} M_w^{0.73}$ [加藤忠哉、高分子凝集剤懇話会報告書「実験課題：ホモカチオン (DM-MC) の粘度式の決定」、1998年3月23日] から、次の方法によって算出した。

まず、1N-NaCl水溶液中25℃の条件で測定したカチオン系高分子凝集剤の固有粘度（単位は dl/g ）から、上記粘度式を用いて M_w を算出する。算出した M_w をDAM4級塩の分子量207.5で除し、重合度を算出

する。この重合度に、使用したカチオン系高分子凝集剤の1ユニットの分子量95.6（カチオン基比率20モル%のアクリルアミド/ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩共重合体）を掛けることによって得た数値を重量平均分子量とした。

〔アニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量〕

アニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量（ M_w ）は、ポリアクリルアミド系高分子の粘度式： $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M_w^{0.66}$ 〔ラジカル重合ハンドブック、（株）エヌ・ティー・エス刊、558頁（1999）〕から M_w を算出した。アニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量の算出にあたっては、固有粘度 $[\eta]$ は、1N-NaNO₃水溶液中30℃での測定値（単位はdl/g）を用いた。また、アクリル酸とアクリルアミドとは分子量がほぼ等しいので、カチオン系高分子凝集剤の場合と異なり、重合度に換算することなく、上記式から算出された M_w をそのままアニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量とした。

[0086] 図4及び6に、カチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤の分子量を同一とし、イオン基比率を変化させたときの、LV60m/hrにおける処理水質を示す。図示の通り、カチオン系高分子凝集剤、アニオン系高分子凝集剤のいずれも、イオン基比率が小さいほうが良好な処理水質が得られた。ただしカチオン基比率は過度に小さいと処理水質が悪化した。即ち、カチオン系高分子凝集剤はカチオン基比率は10～50モル%、特に15～40モル%、更に20～30モル%であることが好ましく、アニオン系高分子凝集剤はアニオン基比率5～30モル%であることが好ましいことが認められた。

[0087] 図5及び7にカチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤のイオン基比率を同一とし、重量平均分子量を変化させたときの、LV60m/hrにおける処理水質を示す。カチオン系高分子凝集剤、アニオン系高分子凝集剤のいずれも、重量平均分子量が大きいほうが良好な処理水質が得られた。即ち、カチオン系高分子凝集剤の重量平均分子量1200万以上が好まし

く、アニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量は900万以上が好ましい。

[0088] [実験3：カチオン系高分子凝集剤／アニオン系高分子凝集剤添加量比率を変えた実験]

図1のフローにおいて、カチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤の添加量の比を変化させたこと以外は実施例1と同一条件にて原水を処理し、処理水SS濃度及びフロック沈降速度を調べた。

[0089] 図8にカチオン系高分子凝集剤c／アニオン系高分子凝集剤a添加量比率と処理水SS濃度及びフロック沈降速度の関係を示す。図8の通り、カチオン系高分子凝集剤／アニオン系高分子凝集剤添加量比率が0.1から1の範囲ではフロック沈降速度が約75から90m／hrであり、処理水SS濃度も10mg／L以下と良好であった。しかし、添加量比率を2としたときにはフロック沈降速度が低下し、処理水SS濃度が40mg／Lまで悪化した。このことから、良好なフロック沈降速度のペブルを得るためにはカチオン系高分子凝集剤及びアニオン系高分子凝集剤の添加量比率は0.1～1とする必要があることが認められる。

[0090] [実験4：添加量比率（ $A_m / 100 + A_c$ ）／ A_a を変えた実験]

図1のフローにてアニオン系高分子凝集剤aを2mg／Lとし、無機凝集剤添加量とカチオン系高分子凝集剤cの添加量を変化させたこと以外は実施例1と同一条件にて原水を処理し、処理水SS濃度及びフロック沈降速度を調べた。

[0091] 図9に添加量比率（ $A_m / 100 + A_c$ ）／ A_a と処理水SS濃度及びフロック沈降速度の関係を示す。図9の通り、添加量比率（ $A_m / 100 + A_c$ ）／ A_a が0.1～2ではフロック沈降速度が79m／hr以上、処理水SS濃度が20mg／L以下と良好であった。

[0092] しかし、添加量比率（ $A_m / 100 + A_c$ ）／ A_a を2.8としたときはフロック沈降速度が65m／hrに低下し、処理水SS濃度も40mg／Lまで悪化した。

[0093] このことから、良好なフロック沈降速度のペブルを得るためには添加量比

率 $(A_m / 100 + A_c) / A_a$ は 0.1 ~ 2 とする必要があることが認められる。

[0094] [実験5：ブランケットの攪拌のG値を変えた実験]

図1のフローにおいて、ブランケット攪拌のG値を変化させたこと以外は実施例1と同一条件にて原水を処理し、処理水SS濃度及びフロック沈降速度を調べた。

[0095] 図10にブランケットの攪拌のG値と処理水SS濃度及びフロック沈降速度の関係を示す。図10の通り、G値を $5 \sim 150 \text{ s}^{-1}$ とすることによってフロック沈降速度が大きく、SS濃度 10 mg/L 以下と良好な処理水質が得られた。しかしながら、G値を 300 s^{-1} とした場合にはフロックの巻き上がりが起こり、処理水質が悪化した。また、G値を 1 s^{-1} とした場合にはフロックの沈降速度が小さくなり、処理水SS濃度が増加した。G値が小さい場合にはフロックの機械的脱水が促進されないため、沈降速度が低下したと考えられる。このため、ブランケットの攪拌のG値は $5 \sim 150 \text{ s}^{-1}$ とする必要がある。

[0096] [実施例4（第2態様）]

図11に示すフローに従って、表2に示す水質のCu（銅）含有排水を処理した。主な条件は次の通りである。

[0097] 原水流量： $1 \text{ m}^3 / \text{hr}$

攪拌槽：容積 80 L

pH 8.4 (NaOH添加)

HRT 5 min

カチオン系高分子凝集剤 c 1 mg/L 添加

アニオン系高分子凝集剤 a 添加量： 2 mg/L (配管4にて添加)

造粒型凝集沈殿槽：直径 300 mm

高さ 1500 mm

LV 15 m/hr

[0098] 処理水の水質を表2に示す。

[0099] [比較例 5]

実施例 4 において、カチオン系高分子凝集剤としてカチオン系高分子凝集剤とはカチオン基比率のみ異なるカチオン系高分子凝集剤 c'（カチオン基比率 60 モル%）を用いたこと以外は同様にして処理を行った。処理水の水質を表 2 に示す。

[0100] [表2]

項目	原水	実施例4	比較例5
pH (-)	5.5	6.9	7.1
SS (mg/L)	18	4	12
Cu (mg/L)	19	0.45	3

[0101] 表 2 の通り、本発明によると処理の水質が良好になる。

[0102] 本発明は 2012 年 9 月 10 日に出願された日本特許出願 2012-198559 に基づいており、その全体が援用により引用される。

符号の説明

[0103] 2 攪拌槽（第 1 攪拌槽）

5 造粒型凝集沈殿槽

10 ライン混合装置

20 第 2 攪拌槽

30 沈殿槽

請求の範囲

- [請求項1] 被処理水にアニオン系高分子凝集剤を添加して凝集フロックを生成させる凝集工程と、
次いで該被処理水を攪拌して凝集フロックを造粒する造粒工程と、
生成した造粒物を固液分離して処理水を得る固液分離工程と
を有する水処理方法において、
前記アニオン系高分子凝集剤を添加する前に、前記被処理水に、カチオン基比率が10～50モル%のカチオン系高分子凝集剤を添加することを特徴とする水処理方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記被処理水に、前記カチオン系高分子凝集剤と共に、又はカチオン系高分子凝集剤の添加前に無機凝集剤を添加することを特徴とする水処理方法。
- [請求項3] 請求項2において、無機凝集剤の添加量 A_m 、カチオン系高分子凝集剤の添加量 A_c 及びアニオン系高分子凝集剤の添加量 A_a が下式を満たすことを特徴とする水処理方法。
$$0.1 < (A_m / 100 + A_c) / A_a < 2$$
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、前記被処理水は重金属を含んでおり、前記アニオン系高分子凝集剤を添加する前に該被処理水を中和処理して重金属水酸化物を析出させる中和工程をさらに有することを特徴とする水処理方法。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項において、前記造粒工程の直前に前記アニオン系高分子凝集剤を添加することを特徴とする水処理方法。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1項において、アニオン系高分子凝集剤はアニオン基比率30モル%以下の低イオン性アニオン系高分子凝集剤であることを特徴とする水処理方法。
- [請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1項において、カチオン系高分子凝集剤の重量平均分子量が1200万～2200万であることを特徴とす

る水処理方法。

[請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項において、アニオン系高分子凝集剤の重量平均分子量が900万～1800万であることを特徴とする水処理方法。

[請求項9] 請求項1ないし8のいずれか1項において、カチオン系高分子凝集剤の添加量 A_c とアニオン系高分子凝集剤の添加量 A_a との比 A_c/A_a が0.1～1であることを特徴とする水処理方法。

[請求項10] 請求項1ないし9のいずれか1項において、カチオン系高分子凝集剤を添加して攪拌するときの攪拌槽のG値を $2 \sim 150 \text{ s}^{-1}$ とすることを特徴とする水処理方法。

[請求項11] 請求項1ないし10のいずれか1項において、固液分離を造粒型凝集沈殿槽にて行い、該造粒型凝集沈殿槽内のスラッジブランケットのSS濃度を $2000 \sim 100000 \text{ mg/L}$ とすることを特徴とする水処理方法。

[請求項12] 請求項11において、造粒型凝集沈殿槽の通水 LV を $5 \sim 90 \text{ m/hr}$ とすることを特徴とする水処理方法。

[請求項13] 請求項1ないし12のいずれか1項において、処理水のSS濃度が 20 mg-SS/L 以下であることを特徴とする水処理方法。

[請求項14] 被処理水にアニオン系高分子凝集剤を添加するアニオン系高分子凝集剤添加手段と、

該アニオン系高分子凝集剤添加手段の下流側に設けられた、被処理水を攪拌して凝集フロックを造粒する攪拌手段と、

該攪拌手段によって攪拌された後の被処理水を固液分離して処理水を得る固液分離手段と

を備える水処理装置において、

前記アニオン系高分子凝集剤添加手段の上流側に設けられた、カチオン基比率が10～50モル%のカチオン系高分子凝集剤を添加するカチオン系高分子凝集剤添加手段を備えたことを特徴とする水処理装

置。

[請求項15] 請求項14において、前記カチオン系高分子凝集剤と共に、又はカチオン系高分子凝集剤添加手段よりも上流側において前記被処理水に無機凝集剤を添加する無機凝集剤添加手段を備えたことを特徴とする水処理装置。

[請求項16] 請求項14において、前記被処理水は重金属を含んでおり、前記カチオン系高分子凝集剤添加手段の上流側に、被処理水を中和して重金属水酸化物を析出させる中和手段を備えたことを特徴とする水処理装置。

[請求項17] 請求項14ないし16のいずれか1項において、攪拌造粒手段及び固液分離手段として造粒型凝集沈殿槽を備えたことを特徴とする水処理装置。