

明 細 書

発明の名称：

水処理方法および装置ならびにイオン交換樹脂の再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば電子産業における排水を処理するために好適な、水処理方法および装置に関する。本発明はまた、イオン交換樹脂の再生方法に関する。

背景技術

[0002] イオン交換樹脂と逆浸透膜とを用いた水処理方法が知られている。特許文献1には、伸銅工業、メッキ工業、鉄鋼工業あるいは食品工業などにおける、遊離酸を含有する排水を、イオン交換樹脂に通液した後、逆浸透圧法で濃縮液と膜透過液に分離することが開示される。

[0003] また、特許文献2には、水の消費量を低減することのできる蒸気プラント及びその操作方法が開示される。この文献には、樹脂を備える軟化容器で軟化した水を、半透膜を備える逆浸透装置に通液し、逆浸透装置の浸透水をボイラーに供給し、逆浸透装置の濃縮液を軟化容器の再生に使用することが記載される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭50-105546号公報

特許文献2：特開2013-212504号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献2に記載の技術によれば、逆浸透装置の濃縮液を軟化容器（樹脂）の再生に使用することによって、通常軟化容器を洗浄するために使用される原水の使用量を減少させることができる。

[0006] しかし、イオン交換樹脂と逆浸透膜とを用いる水処理方法では、被処理水

に硫酸イオン SO_4^{2-} や炭酸イオン CO_3^{2-} が含まれる場合、これら2価アニオンはイオン交換樹脂を通過し、逆浸透膜の濃縮水中に濃縮されることになる。この濃縮水をイオン交換樹脂の再生に使用すると CaSO_4 や CaCO_3 が析出する恐れがあるので、このような場合には逆浸透膜の濃縮水をイオン交換樹脂の再生に使用することは回避すべきである。

[0007] 一方、軟化処理のためのイオン交換樹脂を再生する再生剤として、一般的に高濃度 NaCl 水溶液を用いることが多いが、再生剤のコストが高額になり、また固体の NaCl を溶解させる工程が必要となるため操作が煩雑になる。

[0008] 本発明の目的は、イオン交換樹脂と逆浸透膜とを用いる水処理方法において、被処理水に硫酸イオン SO_4^{2-} や炭酸イオン CO_3^{2-} が含まれる場合であっても、より低コストでより簡易にイオン交換樹脂の再生を行うことのできる方法を提供することである。

[0009] 本発明の別の目的は、上記方法を実施するに好適な水処理装置を提供することである。

[0010] 本発明のさらに別の目的は、より低コストでより簡易にイオン交換樹脂の再生を行うことのできるイオン交換樹脂再生方法を提供することであり、特に、イオン交換樹脂と逆浸透膜とを用いる水処理方法から得られる逆浸透膜濃縮水を、当該水処理の被処理水に硫酸イオン SO_4^{2-} や炭酸イオン CO_3^{2-} が含まれる場合であっても、イオン交換樹脂の再生に使用可能にすることである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一態様により、

SO_4^{2-} 及び CO_3^{2-} からなる群から選ばれる1種もしくは2種の2価アニオンと、硬度成分と、 Na^+ と、 Cl^- と、を含む被処理水を、イオン交換樹脂を用いて軟化する軟化工程と、

前記軟化工程で軟化された水を、ナノろ過膜を用いて、ナノろ過膜の透過水と濃縮液とに分離する、ナノろ過工程と、

前記ナノろ過膜の透過水を、逆浸透膜を用いて、逆浸透膜の透過水と濃縮水とに分離する、逆浸透工程と、

前記逆浸透膜の濃縮水を用いて前記イオン交換樹脂を再生する、イオン交換樹脂再生工程と

を含む、水処理方法が提供される。

[0012] 本発明の別の態様により、

イオン交換樹脂を備える軟化装置と、

ナノろ過膜を備えるナノろ過装置と、

逆浸透膜を備える逆浸透装置と、

前記軟化装置の軟化水出口を前記ナノろ過装置入口に接続するラインと、

前記ナノろ過装置の透過水出口を前記逆浸透装置の入口に接続するラインと

、

前記逆浸透装置の濃縮液出口を前記軟化装置の再生剤入口に接続するラインと

を含む、水処理装置が提供される。

[0013] 本発明のさらなる態様により、

SO_4^{2-} 及び CO_3^{2-} からなる群から選ばれる1種もしくは2種の2価アニオンと、硬度成分と、 Na^+ と、 Cl^- と、を含む被処理水を、イオン交換樹脂を用いて軟化する軟化工程と、

前記軟化工程で軟化された水を、ナノろ過膜を用いて、ナノろ過膜の透過水と濃縮液とに分離する、ナノろ過工程と、

前記ナノろ過膜の透過水を、逆浸透膜を用いて、逆浸透膜の透過水と濃縮水とに分離する、逆浸透工程と、

前記逆浸透膜の濃縮水を用いてイオン交換樹脂（前記軟化工程で用いたイオン交換樹脂であっても、前記軟化工程で用いたイオン交換樹脂とは別のイオン交換樹脂であってもよい）を再生する、イオン交換樹脂再生工程と、を含む、イオン交換樹脂の再生方法が提供される。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、イオン交換樹脂と逆浸透膜とを用いる水処理方法において、被処理水に硫酸イオン SO_4^{2-} や炭酸イオン CO_3^{2-} が含まれる場合であっても、より低コストでより簡易にイオン交換樹脂の再生を行うことのできる方法が提供される。

[0015] また、本発明によれば、上記方法を実施するに好適な水処理装置が提供される。

[0016] さらに本発明によれば、より低コストでより簡易にイオン交換樹脂の再生を行うことのできるイオン交換樹脂再生方法が提供され、特に、イオン交換樹脂と逆浸透膜とを用いる水処理方法から得られる逆浸透膜濃縮水が、当該水処理の被処理水に硫酸イオン SO_4^{2-} や炭酸イオン CO_3^{2-} が含まれる場合であっても、イオン交換樹脂の再生に使用可能になる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の水処理装置の一例を示すプロセスフローダイアグラムである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の水処理方法もしくはイオン交換樹脂の再生方法は、軟化工程、ナノろ過工程、逆浸透工程およびイオン交換樹脂再生工程を含む。

[0019] [ナノろ過膜、逆浸透膜]

本発明に関しては、 NaCl 濃度 500mg/L 、 $\text{pH}6.5$ 、温度 25°C 、操作圧力 1.5MPa の条件下で、 NaCl 阻止率が 5% 以上 93% 未満の膜をナノろ過（NF）膜といい、同条件下で、 NaCl 阻止率が 93% 以上の膜を逆浸透（RO）膜という。

[0020] 阻止率は次式によって求められる。

[0021] [数1]

$$\text{阻止率 (\%)} = \frac{\left[\frac{(\text{原水濃度} + \text{濃縮水濃度})}{2} - \text{透過水濃度} \right]}{\frac{(\text{原水濃度} + \text{濃縮水濃度})}{2}} \times 100$$

[0022] [軟化工程]

軟化工程では、イオン交換樹脂を用いて被処理水を軟化する。被処理水は、2価アニオンと、硬度成分と、ナトリウムイオン Na^+ と、塩素イオン Cl^- と、を含む。2価アニオンは硫酸イオン SO_4^{2-} 及び炭酸イオン CO_3^{2-} からなる群から選ばれる1種もしくは2種である。2価アニオンは特には SO_4^{2-} である。

[0023] 硬度成分は水処理の分野で知られているものであり、典型的には、 Ca^{2+} および Mg^{2+} に代表される2価カチオンである。軟化工程において、硬度成分の濃度が低減される。

[0024] イオン交換樹脂としては、軟化処理に用いられる公知のイオン交換樹脂、特にはNa形の強酸性陽イオン交換樹脂を適宜使用することができ、ゲル型、ポラス型、MR型があるが、いずれを用いてもよい。イオン交換樹脂として、例えばオルガノ株式会社製アンバージェット1020（商品名、以下同様）、アンバージェット1024、アンバーライトIR124、アンバーライトIR120Bなどを用いることができる。

[0025] 【ナノろ過工程】

この工程では、軟化工程で軟化された水（軟化水）を、NF膜に通水して、NF膜の透過水と濃縮水とを得る。つまり、NF膜を用いて、軟化水を、NF膜の透過水（NF膜を透過した液）と、NF膜の濃縮水（NF膜を透過しなかった液）とに分離する。

[0026] NF膜の透過水は、逆浸透工程に供給される。NF膜の濃縮水は、2価アニオンの濃度等に応じて、適宜、外界に放流されるか、産業廃棄物として処理される。

[0027] NF膜は、RO膜に供給する液の2価アニオン（ SO_4^{2-} および／または CO_3^{2-} ）濃度を、前もって低減するために用いられる。これによって、RO膜の濃縮水をイオン交換樹脂の再生に用いた場合に CaSO_4 や CaCO_3 が析出することを防止する。したがって、2価アニオンはNF膜の濃縮水中にできるだけ濃縮することが好ましい。一方、1価イオン（ Na^+ および Cl^- ）は、できるだけNF膜を透過させ、RO膜の濃縮水中にできるだけ多く存在

させ、イオン交換樹脂の再生剤として利用することが好ましい。

[0028] この観点から、NF膜のNaClの阻止率は70%以下が好ましく、50%以下がより好ましい。また、NF膜の2価アニオン(SO_4^{2-} および/または CO_3^{2-})の阻止率は90%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。

[0029] NF膜として、例えば、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製のNF-245（商品名）を用いることができる。

[0030] 〔逆浸透工程〕

この工程では、NF膜の透過水を、RO膜に通水して、RO膜の透過水と濃縮水を得る。つまり、RO膜を用いて、NF膜の透過水を、RO膜の透過水（RO膜を透過した液）と、RO膜の濃縮水（RO膜を透過しなかった液）とに分離する。

[0031] RO膜の透過水は、純度の高い水である。したがって、外界に放流することもできるが、回収水として再利用することが好ましい。

[0032] RO膜の濃縮水中には、 Na^+ および Cl^- が濃縮されている。一方、 SO_4^{2-} および CO_3^{2-} はNF膜において分離されており、RO膜の濃縮水中の SO_4^{2-} および CO_3^{2-} の濃度は非常に低くできる。したがって、この濃縮水は、イオン交換樹脂の再生剤として好適であり、イオン交換樹脂再生工程に供給される。

[0033] RO膜としては、より多くの Na^+ および Cl^- がRO膜濃縮水中に含まれるようにする観点から、より高圧で使用できるものが好ましい。

[0034] RO膜として、例えば、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製のSW-30HR（商品名）を用いることができる。

[0035] 〔イオン交換樹脂再生工程〕

この工程では、RO膜の濃縮水を用いて、イオン交換樹脂を再生する。RO膜の濃縮水は、軟化処理に用いたイオン交換樹脂の再生剤として利用できる。つまり、被処理水を、軟化工程、ナノろ過工程、次いで逆浸透工程で処理する場合に、当該軟化工程で用いたイオン交換樹脂の再生に、逆浸透工程から得られるRO膜の濃縮水を利用することができる。水処理方法もしくは

水処理装置においては、通例この形態が採用されるであろう。

[0036] しかし、その限りではなく、当該軟化工程で用いたイオン交換樹脂とは別のイオン交換樹脂の再生に、RO膜の濃縮水を利用してもよい。イオン交換樹脂の再生方法においては、前述の形態（軟化処理に用いたイオン交換樹脂を再生する）が採用されることも、またこのような形態を採用されることもあろう。

[0037] イオン交換樹脂の再生より前に、必要に応じて、RO膜の濃縮水にNaClを添加して、NaCl濃度を上げることもできる。また、RO膜の濃縮水を、蒸発法などの、さらに別の方法で濃縮したうえで再生剤として利用することもできる。

[0038] イオン交換樹脂の再生より前に、必要に応じて、RO膜の濃縮水を、別の処理に付すこともできる。例えば、 SO_4^{2-} および CO_3^{2-} を除去するため、あるいは、フッ素イオン（ F^- ）を除去するために、イオン交換樹脂やフッ素吸着剤を用いる方法によってRO膜の濃縮水を処理することができる。あるいは脱炭酸法などによって、RO膜の濃縮水を処理することができる。

[0039] [水処理装置]

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。本発明の方法は、図1に示すプロセスフローを有する水処理装置によって、実施することができる。

[0040] この水処理装置は、イオン交換樹脂を備える軟化装置3と、ナノろ過膜を備えるナノろ過装置（NF装置）4と、逆浸透膜を備える逆浸透装置（RO装置）5を含む。軟化装置、ナノろ過装置、逆浸透装置の個々の装置の構造には、公知の構造を適宜採用できる。

[0041] 軟化装置3の軟化水出口とNF装置4の入口とが、ラインL2によって接続されて、連通可能となっている。NF装置4の透過水出口とRO装置5の入口とが、ラインL3によって接続されて、連通可能となっている。RO装置5の濃縮液出口と軟化装置3の再生剤入口とが、ラインL6およびL7（これらのラインの間に、RO膜濃縮水タンク6が設けられる）によって接続

されて、連通可能となっている。

[0042] また、この水処理装置は被処理水タンク 1 を有し、被処理水タンク 1 と軟化装置 3 とを接続するライン (L 1) に、ポンプ 2 が設けられている。被処理水タンク 1、ポンプ 2、RO 膜濃縮水タンク 6 は、必ずしも必要ではなく、適宜設けられる。RO 膜濃縮水タンク 6 を設けない場合、RO 装置の濃縮液出口と軟化装置の再生剤入口とがラインで接続される。この場合、例えば、軟化装置を複数系統設け、1 つの系統で水処理を行っている間に、他の系統のイオン交換樹脂を再生することができる。

[0043] 各ラインは適宜配管を用いて構成することができる。各ラインには、水処理運転とイオン交換樹脂再生運転とを切り替えること等の目的に応じて、バルブや計装制御品を適宜設けることができる。

[0044] 水処理を行う際には、被処理水タンク 1 から、ライン L 1 を通して、軟化装置 3 に被処理水が供給される。このとき被処理水がポンプ 2 によって昇圧される。軟化された水が軟化装置 3 からライン L 2 を通して NF 装置 4 に供給される。NF 膜の透過液が、ライン L 3 を通して RO 装置に供給される。NF 膜の濃縮水は、ライン L 4 を通して水処理装置から排出され、適宜、外界に放流されるか、産業廃棄物として処理される。RO 膜の透過液は、ライン L 5 を通して装置外に排出され、適宜、回収水として利用されるか、外界に放流される。RO 膜の濃縮液は、ライン L 6 を通して RO 膜濃縮水タンク 6 に供給される。

[0045] 軟化装置 3 に備わるイオン交換樹脂を再生する際には、RO 膜濃縮水タンク 6 から RO 膜濃縮水がライン L 7 を通して軟化装置に供給され、RO 膜濃縮水によってイオン交換樹脂が再生される。再生廃液はライン L 8 から水処理装置外に排出され、適宜、外界に放流されるか、産業廃棄物として処理される。

[0046] [プロセス条件]

表 1 および 2 に、軟化工程供給液 (被処理水)、NF 工程供給液 (軟化水)、RO 工程供給液 (NF 膜透過水) について、プロセス条件の典型例を示

す。

[0047] RO工程から得られる濃縮水中のNaCl濃度は、イオン交換樹脂を効率的に再生する観点から、2質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましい。また、適正な浸透圧の観点から、10質量%以下が好ましい。表1および2に示される典型的なプロセス条件を採用すれば、その結果として、RO膜濃縮水中のNaCl濃度を前記好ましい範囲にすることが容易である。

[0048] RO膜透過水中のNaCl濃度は、回収再利用する観点から150mg/L以下が好ましい。

[0049] [表1]

表1 典型的なプロセス条件（その1）

	Na ⁺ 濃度	Cl ⁻ 濃度	Ca ²⁺ 濃度	Mg ²⁺ 濃度
軟化 工程 供給液	特段の条件無し		いずれも300mg/L以下、好ましくは200mg/L以下。イオン交換樹脂の量の適度さの観点から。	
NF 工程 供給液	いずれも250 mg/L以上40000 mg/L以下、好ましくは500 mg/L以上20000 mg/L以下。下限はRO膜濃縮水の再生剤としての好適さの観点から。上限は適度な浸透圧の観点から。		Ca塩もMg塩も析出しない濃度。特にCaSO ₄ 、CaCO ₃ 、MgSO ₄ 、MgCO ₃ の濃度が溶解度を超えない濃度。	
RO 工程 供給液	いずれも500 mg/L以上80000 mg/L以下、好ましくは1000 mg/L以上40000 mg/L以下。下限はRO膜濃縮水の再生剤としての好適さの観点から。上限は適度な浸透圧の観点から。			

[0050]

[表2]

表2 典型的なプロセス条件（その2）

	SO ₄ ²⁻ 濃度	CO ₃ ²⁻ 濃度	温度	圧力
軟化 工程 供給液	特段の条件無し	特段の条件無し	常温	常圧
NF 工程 供給液	10 mg/L以上 10000mg/L以下、 好ましくは 100 mg/L以上 5000mg/L以下。 下限はNF工程の 有効性の観点から。 上限はRO工程で の塩析出を抑える 観点から。	10mg-CaCO ₃ /L 程度以下。Ca塩 が析出しない濃 度。	常温。 一般的なNF膜 およびRO膜の 使用上限温度は 40℃。	0.3MPa以上 1.5MPa以下程 度。一般的なNF 膜/RO膜の使用 上限圧力は4.1 MPa程度。
RO 工程 供給液	10mg/L未満、 好ましくは 5mg/L以下。R O膜濃縮水の 再生剤として の好適さの観 点から。			0.50MPa以上 8.0MPa以下程 度。一般的な海 水淡水化用RO 膜の上限は8.3 MPa程度。

[0051] 本発明によれば、被処理水にSO₄²⁻やCO₃²⁻が含まれる場合であっても、RO膜濃縮液をイオン交換樹脂の再生に利用することができる。したがって、イオン交換樹脂の再生剤にかかるコストを削減でき、また、固体NaClを溶解させる工程を省くことができるので運転管理が容易になる。

[0052] また本発明によれば、軟化水を、RO膜で処理する前に、NF膜で処理する。軟化水を直接RO膜で処理する場合と比べて、本発明によれば、RO膜処理すべき液中の塩濃度を低くすることができ、すなわち浸透圧を下げるることができる。したがって、RO膜における濃縮倍率を高めてRO膜濃縮液中のNaCl濃度を高くすることが容易であり、あるいは、RO膜の操作圧力をより低くすることができる。

[0053] またアルミニウムイオンは、イオン状シリカと共存するとシリカスケール

の生成を促進することがある。しかし本発明によれば、被処理水中にアルミニウムイオンが共存する場合であっても、イオン交換樹脂にてアルミニウムイオンも除去することにより、後段のNF膜およびRO膜にアルミニウムイオンが流入することを防ぐことができる。

実施例

[0054] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

[0055] 〔実施例１〕

・軟化工程

被処理液として、表３に性状を示す半導体工場放流水を用いた。この放流水を、イオン交換樹脂を備えた軟化装置を用いて軟化処理し、Caイオンを除去した。軟化処理された水の性状も表３に示す。

[0056] 使用した軟化装置（イオン交換装置）と操作条件は次のとおりである：

イオン交換樹脂：オルガノ株式会社製、Amberjet 1020（商品名）、

樹脂量：１Ｌ、

使用カラム：Φ（直径）４５mm×H（高さ）６００mm、

通水量：４０Ｌ、

SV（空間速度）：２０（１／h）、

操作温度、圧力：常温、常圧（２５℃、０．１０MPa）。

[0057] [表3]

表３．放流水性状

	単位	放流水	軟化水
pH	-	8.0	8.0
Na	mg/L	2200	2400
Cl	mg/L	2100	2100
Ca	mg/L	200	<1
SO ₄	mg/L	2400	2400

[0058] ・NF工程

表3に示す軟化水を、NF平膜を用いて濃縮して、表4に示す濃縮水と透過水を得た。軟化後の水（40L）が2倍に濃縮され、濃縮水20Lと透過水20Lが得られた。

[0059] 使用したNF膜と操作条件は次のとおりである：

NF膜：ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製NF-245（商品名）Φ75mm平膜、

操作圧：0.75MPa、

水温：25℃。

[0060] ・RO工程

次に、NF膜の透過水を、RO平膜を用いてさらに濃縮して、表4に示す濃縮水と透過水を得た。NF膜透過水（20L）が約1.2倍に濃縮され、濃縮水1.7Lと透過水18.3Lが得られた。

[0061] 使用したRO膜と操作条件は次のとおりである：

RO膜：ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製SW30-HR（商品名）Φ75mm平膜、

操作圧：4.5MPa、

水温：25℃。

[0062] [表4]

表4. 実施例1試験結果

	単位	NF膜 濃縮後 透過水	NF膜 濃縮後 濃縮水	NF膜 阻止率 (%)	RO膜 濃縮後 透過水	RO膜 濃縮後 濃縮水	RO膜 阻止率 (%)
pH	-	6.6	8.3	—	6.9	8.2	
Na	mg/L	1800	3000	33.3	60	21000	99.5
Cl	mg/L	1700	2500	26.1	60	20000	99.4
Ca	mg/L	<1	<1	-	<1	<1	-
SO ₄	mg/L	3	4800	99.9	<1	3	-

[0063] このRO膜濃縮水は、Na⁺およびCl⁻の濃度が高く、そのままイオン交換樹脂の再生剤として利用可能である。なお、NF膜濃縮水およびRO膜透過水は廃棄した。

[0064] 〔比較例 1〕

表 3 に示す軟化水（40 L）を、NF 膜による処理を行わずに、RO 平膜を用いて直接濃縮した。このとき使用した RO 膜と、RO 工程の操作圧、水温は実施例 1 と同じであった。軟化水は約 8 倍に濃縮され、表 5 に示す濃縮水（5 L）と、透過水（35 L）とが得られた。

[0065] [表5]

表 5 比較例 1 試験結果

	単位	濃縮水
pH	-	8.0
Na	mg/L	19000
Cl	mg/L	17000
Ca	mg/L	<1
SO ₄	mg/L	19000

[0066] 実施例 1 と同じ操作圧（4.5 MPa）では、浸透圧の影響で約 8 倍濃縮までしかできなかった。実施例 1 の RO 膜濃縮水と比較して、比較例 1 の RO 膜濃縮水は Na⁺、Cl⁻ の濃度がやや低い。この RO 膜濃縮水は、SO₄²⁻ を高濃度で含むためイオン交換樹脂の再生剤としては不適である（イオン交換樹脂再生時に CaSO₄ 析出の可能性が高い）。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明は、半導体工場や精糖工場などの工場排水を処理し、純度の高い水を回収するために有用である。

符号の説明

- [0068] 1 被処理水タンク
 2 ポンプ
 3 軟化装置
 4 ナノろ過装置（NF 装置）
 5 逆浸透装置（RO 装置）
 6 RO 膜濃縮水タンク