

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

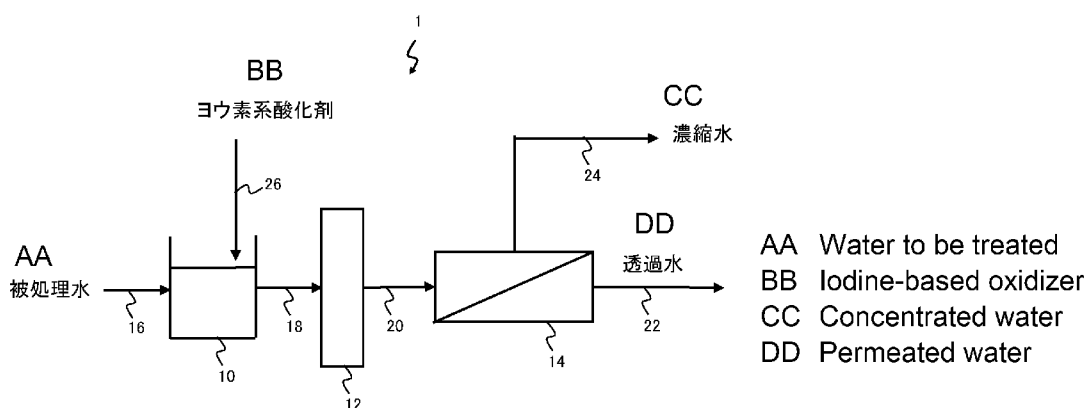
WO 2021/192582 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 61/02 (2006.01) C02F 1/42 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
B01D 65/06 (2006.01) C02F 1/50 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/76 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/002716
- (22) 国際出願日: 2021年1月27日(27.01.2021)
- (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 2020-053019 2020年3月24日(24.03.2020) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 昌平 (YAMAMOTO Shohei); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) **Title:** WATER TREATMENT METHOD, WATER TREATMENT DEVICE AND SLIME INHIBITOR FOR MEMBRANES

(54) 発明の名称: 水処理方法、水処理装置、および膜用のスライム抑制剤

[図1]



(57) **Abstract:** The present invention provides a water treatment method, a water treatment device, and a slime inhibitor for membranes that are capable of, in water treatment using a separation membrane and a reverse osmosis membrane in the subsequent stage, inhibiting the generation of a slime both in the separation membrane and in the reverse osmosis membrane by a simple method. The water treatment method comprises an iodine-based oxidizer addition step for adding an iodine-based oxidizer to water to be treated, a filtration step for subjecting the water to be treated obtained in the iodine-based oxidizer addition step to filtration with the separation membrane, and a reverse osmosis membrane treatment step for causing filtrated water obtained in the filtration step to be separated with the reverse osmosis membrane into



EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

permeated water and concentrated water.

(57) 要約: 分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理において、簡易な方法で分離膜と逆浸透膜の両方においてスライムが発生することを抑制することができる、水処理方法、水処理装置、および膜用のスライム抑制剤を提供する。被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加工程と、ヨウ素系酸化剤添加工程で得られた被処理水を分離膜でろ過処理するろ過処理工程と、ろ過処理工程で得られたろ過処理水を逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理工程と、を含む水処理方法である。

明 細 書

発明の名称：

水処理方法、水処理装置、および膜用のスライム抑制剤

技術分野

[0001] 本発明は、分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理方法、水処理装置、および膜用のスライム抑制剤に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透膜（RO膜）等の分離膜を用いる水処理方法において、バイオフィウリング抑制（スライム抑制）法として各種殺菌剤（スライム抑制剤）を用いることが知られている。

[0003] 特許文献1では、次亜塩素酸ナトリウムとヨウ化カリウムの反応生成物であるヨウ素を逆浸透膜装置に導入することによって逆浸透膜装置の生物学的汚染を抑制できることが記載されている。また、特許文献2では、半透膜の性能回復処理方法としてヨウ素および／またはヨウ素化合物が添加されたヨウ素含有溶液を被処理水に添加する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭56-033009号公報

特許文献2：特開2011-161435号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 逆浸透膜の前処理として、精密ろ過膜や限外ろ過膜などからなる分離膜（除濁膜）を用いる場合があるが、分離膜にスライムが発生することにより、逆浸透膜装置に殺菌剤を導入したとしても分離膜の後段の逆浸透膜にスライムが発生してしまう場合や、殺菌剤の添加量が増加してしまう場合があった。また、特許文献1に記載の方法で次亜塩素酸ナトリウムを用いて分離膜を前処理し、処理水にヨウ化カリウムだけを用いて脱塩素化を図る場合、脱塩

素化しきれずに逆浸透膜に次亜塩素酸ナトリウムが流入して膜の劣化を引き起こす可能性があった。

[0006] 本発明の目的は、分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理において、簡易な方法で分離膜と逆浸透膜の両方においてスライムが発生することを抑制することができる、水処理方法、水処理装置、および膜用のスライム抑制剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加工程と、前記ヨウ素系酸化剤添加工程で得られた被処理水を分離膜でろ過処理するろ過処理工程と、前記ろ過処理工程で得られたろ過処理水を逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理工程と、を含む、水処理方法である。

[0008] 前記水処理方法において、前記ヨウ素系酸化剤は、水、ヨウ素およびヨウ化物を含むことが好ましい。

[0009] 前記水処理方法における前記ヨウ素系酸化剤添加工程において、（前記被処理水中の全ヨウ素（ mg/L ）） $\times$ （前記ヨウ素系酸化剤の添加時間（ h ））で表される全ヨウ素CT値（ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）が、 1.25 （ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）以下であることが好ましい。

[0010] 前記水処理方法における前記ヨウ素系酸化剤添加工程において、前記被処理水にヨウ素系酸化剤を添加する添加期間と、前記被処理水にヨウ素系酸化剤を添加しない無添加期間と、を設ける間欠添加を行うことが好ましい。

[0011] 前記水処理方法において、前記添加期間が連続して10秒以上3時間以下であり、前記無添加期間が連続して5秒以上48時間未満であることが好ましい。

[0012] 前記水処理方法において、前記分離膜の膜孔径が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0013] 前記水処理方法において、前記透過水中のヨウ素成分を除去するヨウ素除去工程をさらに含むことが好ましい。

- [0014] 前記水処理方法において、前記ヨウ素除去工程において、活性炭およびアニオン交換体のうち少なくとも1つを用いることが好ましい。
- [0015] 本発明は、水とヨウ素とヨウ化物とを含む、膜用のスライム抑制剤である。
- [0016] 前記膜用のスライム抑制剤において、pHが、3以上9以下であることが好ましい。
- [0017] 前記膜用のスライム抑制剤において、全ヨウ素が、3質量%以上であることが好ましい。
- [0018] 前記膜用のスライム抑制剤において、前記ヨウ素に対する前記ヨウ化物のモル比は、1～1.9の範囲であることが好ましい。
- [0019] 本発明は、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加手段と、前記ヨウ素系酸化剤添加手段により得られた被処理水を分離膜でろ過処理するろ過処理手段と、前記ろ過処理手段で得られたろ過処理水を逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理手段と、を備える水処理装置である。
- [0020] 前記水処理装置において、前記ヨウ素系酸化剤は、水、ヨウ素およびヨウ化物を含むことが好ましい。
- [0021] 前記水処理装置において、前記ヨウ素系酸化剤添加手段は、（前記被処理水中の全ヨウ素（mg/L））×（前記ヨウ素系酸化剤の添加時間（h））で表される全ヨウ素CT値（mg/L・h）が、1.25（mg/L・h）以下となるようにするものであることが好ましい。
- [0022] 前記水処理装置において、前記ヨウ素系酸化剤添加手段は、前記被処理水にヨウ素系酸化剤を添加する添加期間と、前記被処理水にヨウ素系酸化剤を添加しない無添加期間と、を設ける間欠添加を行うものであることが好ましい。
- [0023] 前記水処理装置において、前記添加期間が連続して10秒以上3時間以下であり、前記無添加期間が連続して5秒以上48時間未満であることが好ましい。

[0024] 前記水処理装置において、前記分離膜の膜孔径が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0025] 前記水処理装置において、前記透過水中のヨウ素成分を除去するヨウ素除去手段をさらに備えることが好ましい。

[0026] 前記水処理装置において、前記ヨウ素除去手段は、活性炭およびアニオン交換体のうち少なくとも1つであることが好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明により、分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理において、簡易な方法で分離膜と逆浸透膜の両方においてスライムが発生することを抑制することができる、水処理方法、水処理装置、および膜用のスライム抑制剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の実施形態に係る水処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明の実施形態に係る水処理装置の他の例を示す概略構成図である。

[図3]本発明の実施形態に係る水処理装置の他の例を示す概略構成図である。

[図4]本発明の実施形態に係る水処理装置の他の例を示す概略構成図である。

[図5]本発明の実施形態に係る水処理装置の他の例を示す概略構成図である。

[図6]実験例1、比較実験例1，2における、実際に測定した通水差圧（kPa）から初期の通水差圧（kPa）を差し引いた値の経時変化を示すグラフである。

[図7]実験例3（総ヨウ素CT値： $20\text{mg/L}\cdot\text{min}$ ）における、透過濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）を示すグラフである。

[図8]実験例3（総ヨウ素CT値： $50\text{mg/L}\cdot\text{min}$ ）における、透過濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）を示すグラフである。

[図9]実験例5における、運転時間（h）に対する全塩素濃度（ mg/L as Cl_2 ）を示すグラフである。

[図10]実験例7、比較実験例4における全ヨウ素の除去率（%）を示すグラフである。

[図11]実験例8、比較実験例5、6における殺菌効果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0030] <分離膜を用いる水処理装置および水処理方法>

本発明の実施形態に係る水処理装置の一例の概略を図1に示し、その構成について説明する。

[0031] 図1に示す水処理装置1は、被処理水を分離膜でろ過処理するろ過処理手段として、ろ過処理装置12と、ろ過処理水を逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理手段として、逆浸透膜処理装置14と、を備える。水処理装置1は、被処理水を貯留するための被処理水槽10を備えてもよい。

[0032] 水処理装置1において、被処理水槽10の入口には、被処理水配管16が接続されている。被処理水槽10の出口と、ろ過処理装置12の入口とは、被処理水供給配管18により接続されている。ろ過処理装置12の出口と、逆浸透膜処理装置14の一次側の入口とは、ろ過処理水配管20により接続されている。逆浸透膜処理装置14の二次側の透過水出口には、透過水配管22が接続されている。逆浸透膜処理装置14の一次側の濃縮水出口には、濃縮水配管24が接続されている。被処理水槽10には、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加手段として、ヨウ素系酸化剤添加配管26が接続されている。

[0033] 水処理装置1において、被処理水は、被処理水配管16を通して、必要に応じて被処理水槽10に送液され、貯留される。被処理水槽10において、被処理水中にヨウ素系酸化剤添加配管26を通してヨウ素系酸化剤が添加され、ヨウ素系酸化剤を存在させる（ヨウ素系酸化剤添加工程）。ヨウ素系酸化剤は、ろ過処理装置12の前段において添加されればよく、被処理水配管16において添加されてもよいし、被処理水供給配管18において添加されてもよい。

[0034] ヨウ素系酸化剤が添加された被処理水は、被処理水供給配管 18 を通してろ過処理装置 12 に送液され、ろ過処理装置 12 において、分離膜でろ過処理されて除濁される（ろ過処理工程）。ろ過処理されたろ過処理水は、ろ過処理水配管 20 を通して、逆浸透膜処理装置 14 に供給され、逆浸透膜処理装置 14 において、逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離される（逆浸透膜処理工程）。逆浸透膜処理で得られた透過水は、透過水配管 22 を通して排出される。逆浸透膜処理で得られた濃縮水は、濃縮水配管 24 を通して排出される。

[0035] 本発明者らが鋭意検討した結果、ヨウ素系酸化剤が分離膜を透過することを見出し、殺菌剤としてヨウ素系酸化剤を分離膜の被処理水中に含有させることによって、すなわちヨウ素系酸化剤を分離膜の前段において添加することによって、分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理において、簡易な方法で分離膜と逆浸透膜の両方においてスライムが発生することを抑制することができることを明らかにした。したがって、複数の薬注手段を設けなくても、分離膜と逆浸透膜の両方においてスライムが発生することを抑制することができる。

[0036] 分離膜としては、ナノろ過膜（NF 膜）、精密ろ過膜（MF 膜）、限外ろ過膜（UF 膜）、正浸透膜（FO 膜）等が挙げられる。これらのうち、特に分離膜として精密ろ過膜（MF 膜）、限外ろ過膜（UF 膜）を用いる場合に、本実施形態に係る水処理装置および水処理方法を好適に適用することができる。

[0037] また、分離膜、逆浸透膜等として昨今主流であるポリアミド系逆浸透膜等のポリアミド系高分子膜を用いる場合に、本実施形態に係る水処理方法および水処理装置を好適に適用することができる。ポリアミド系逆浸透膜等は、酸化剤に対する耐性が比較的低く、遊離塩素等をポリアミド系逆浸透膜等に連続的に接触させると、膜性能の著しい低下が起こる。しかしながら、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加する水処理方法ではポリアミド逆浸透膜等においても、このような著しい膜性能の低下が起こりにくい。

- [0038] ヨウ素系酸化剤添加工程において、（被処理水中の全ヨウ素（ mg/L ）） $\times$ （ヨウ素系酸化剤の添加時間（ h ））で表される全ヨウ素CT値（ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）が、 1.25 （ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）以下であることが好ましく、 1.0 （ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）以下であることがより好ましい。全ヨウ素CT値（ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）が 1.25 （ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）以下であると、逆浸透膜でのヨウ素系酸化剤の透過をより抑制することができるため、透過水の水質低下を抑制することができる。
- [0039] 分離膜の膜孔径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。分離膜の膜孔径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、全ヨウ素の透過率が低下する場合があります、 $100\mu\text{m}$ を超えると、微粒子を除去しきれず、逆浸透膜に悪影響を与える場合がある。
- [0040] ヨウ素系酸化剤は、ヨウ素を含む酸化剤である。ヨウ素系酸化剤に含まれる「ヨウ素」はいずれの形態もよく、分子状ヨウ素、ヨウ化物、多ヨウ化物、ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、ヨウ化水素、ポリビニルピロリドンやシクロデキストリン等の有機溶媒に配位されたヨウ素のうちのいずれか一つ、またはその組み合わせでもよい。また、これらヨウ素のいずれかの形態を得るための方法としては、固体ヨウ素を、ベンゼンや四塩化炭素等の無極性溶媒やアルコール類に溶解する、アルカリ剤と水とを用いて溶解する、またはヨウ化物と水とを用いて溶解する方法を用いてもよく、ヨウ化物およびヨウ化物イオンのうち少なくとも1つを含有する溶液に酸または酸化剤を加えることによって全ヨウ素を得てもよい。また、ポリビニルピロリドンにヨウ素を配位させたポピドンヨード、シクロデキストリンに包接させたヨウ素包接シクロデキストリン、有機ポリマーおよび界面活性剤等にヨウ素を担持させたヨードホール等を用いて、ポリビニルピロリドンやシクロデキストリン等の有機溶媒に配位されたヨウ素を得てもよい。ヨウ素系酸化剤としては、ハンドリング性や、被処理水および処理水への水質影響等の観点から、有機物を用いずに固体ヨウ素をヨウ化物塩と水とを用いて溶解したものが好ましい。ヨウ素は水への溶解度が低く、固体ヨウ素をヨウ化物塩と水とを用いて溶解した

ものは、比較的高濃度で安定な一液型の酸化剤が得られ、ハンドリングが容易である。なお、ヨウ化物とは、酸化数 1 のヨウ素化合物のことを指し、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化水素、ヨウ化銀等が挙げられる。また、これらのヨウ化物は当然、水に溶解することで解離し、ヨウ化物イオンになる。ヨウ化物塩としてはヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等の無機ヨウ化物塩等が挙げられるが、ヨウ化カリウムを用いることが好ましい。

[0041] 逆浸透膜処理装置 14 の後段に透過水中のヨウ素成分を除去するヨウ素除去手段をさらに備えてもよい。このような構成の例を図 2 に示す。

[0042] 図 2 に示す水処理装置 2 は、被処理水を分離膜でろ過処理するろ過処理手段として、ろ過処理装置 12 と、ろ過処理水を逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理手段として、逆浸透膜処理装置 14 と、逆浸透膜の透過水中のヨウ素成分を除去するヨウ素除去手段として、ヨウ素除去装置 28 と、を備える。水処理装置 2 は、被処理水を貯留するための被処理水槽 10 を備えてもよい。

[0043] 水処理装置 2 において、被処理水槽 10 の入口には、被処理水配管 16 が接続されている。被処理水槽 10 の出口と、ろ過処理装置 12 の入口とは、被処理水供給配管 18 により接続されている。ろ過処理装置 12 の出口と、逆浸透膜処理装置 14 の一次側の入口とは、ろ過処理水配管 20 により接続されている。逆浸透膜処理装置 14 の二次側の透過水出口と、ヨウ素除去装置 28 の入口とは、透過水配管 22 により接続されている。逆浸透膜処理装置 14 の一次側の濃縮水出口には、濃縮水配管 24 が接続されている。ヨウ素除去装置 28 の出口には、処理水配管 30 が接続されている。被処理水槽 10 には、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加手段として、ヨウ素系酸化剤添加配管 26 が接続されている。

[0044] 水処理装置 1 において、被処理水は、被処理水配管 16 を通して、必要に応じて被処理水槽 10 に送液され、貯留される。被処理水槽 10 において、被処理水中にヨウ素系酸化剤添加配管 26 を通してヨウ素系酸化剤が添加さ

れ、ヨウ素系酸化剤を存在させる（ヨウ素系酸化剤添加工程）。ヨウ素系酸化剤は、ろ過処理装置 12 の前段において添加されればよく、被処理水配管 16 において添加されてもよいし、被処理水供給配管 18 において添加されてもよい。

[0045] ヨウ素系酸化剤が添加された被処理水は、被処理水供給配管 18 を通してろ過処理装置 12 に送液され、ろ過処理装置 12 において、分離膜でろ過処理されて除濁される（ろ過処理工程）。ろ過処理されたろ過処理水は、ろ過処理水配管 20 を通して、逆浸透膜処理装置 14 に供給され、逆浸透膜処理装置 14 において、逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離される（逆浸透膜処理工程）。逆浸透膜処理で得られた透過水は、透過水配管 22 を通して、ヨウ素除去装置 28 に送液され、ヨウ素除去装置 28 において透過水中のヨウ素成分が除去された（ヨウ素除去工程）後、処理水配管 30 を通して排出される。逆浸透膜処理で得られた濃縮水は、濃縮水配管 24 を通して排出される。

[0046] 本発明者らが鋭意検討した結果、分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理において、ヨウ素系酸化剤を分離膜の被処理水中に含有させることによって分離膜および逆浸透膜であっても完全に除去されずに逆浸透膜の透過水中に検出される全ヨウ素に対して、逆浸透膜の 2 次側にヨウ素除去手段を備えることにより、逆浸透膜後段に透過する全ヨウ素による影響を低減することができることを明らかにした。水処理装置 2 の後段にさらなる水利用システムを備えている場合、そのさらなる水利用システムへの影響を抑制することができる。

[0047] ヨウ素除去手段としては、還元剤添加、活性炭、アニオン交換体、スクラバー、脱気膜のうちの 1 つ以上を用いてもよく、活性炭、アニオン交換体を用いることが好ましい。活性炭としては、活性炭ろ過装置または活性炭フィルターのいずれを用いてもよく、活性炭フィルターであることが好ましい。アニオン交換体としては弱アニオン交換樹脂または強アニオン交換樹脂のいずれを用いてもよく、強アニオン交換樹脂であることが好ましい。

- [0048] 分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理において、分離膜の被処理水中にヨウ素系酸化剤を添加する場合、ヨウ素の分子量が大きい（ I_2 分子の分子量は、253.8）ため、ナノろ過膜や逆浸透膜等の塩類の除去性能が高い膜を用いることによってヨウ素を十分に除去可能であると考えられていた。しかし、本発明者らによってナノろ過膜や逆浸透膜等の膜であってもヨウ素は完全に除去されることなく、逆浸透膜の透過水中に全ヨウ素が検出されることが明らかとなり、さらに逆浸透膜の処理水配管にヨウ素除去手段を備えることにより、逆浸透膜後段の処理水に対する全ヨウ素の影響を低減することができることが明らかとなった。
- [0049] 活性炭の吸着性能の評価にヨウ素が使用されることや、放射性ヨウ素の除去として活性炭が使用されることは既に知られているが、逆浸透膜の透過水配管に活性炭は通常設置せず、逆浸透膜を全ヨウ素が透過することが明らかなでない限り、設置されることはこれまでになかった。また、アニオン交換体に関しても活性炭と同様に逆浸透膜の透過水配管に透過した全ヨウ素を除去するために設置されたことはこれまでになかった。
- [0050] ヨウ素系酸化剤の被処理水への添加方法としては、ヨウ素系酸化剤を連続的に添加する連続添加でもよいし、被処理水中にヨウ素系酸化剤を添加する添加期間と被処理水中にヨウ素系酸化剤を添加しない無添加期間とを設ける間欠添加でもよい。すなわち、間欠添加では、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加して被処理水をろ過処理装置12に供給する工程と、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加せずに被処理水をろ過処理装置12に供給する工程とを含む。ヨウ素系酸化剤による殺菌力は極めて高く、極めて短時間で殺菌効果が得られるため、ヨウ素系酸化剤を間欠的に被処理水中に含有させることによって十分な分離膜および逆浸透膜のスライム抑制効果が得られる。
- [0051] 間欠添加において、例えば、添加期間は連続して10秒以上3時間以下であり、無添加期間が連続して5秒以上1440分未満である。間欠添加において、添加期間は連続して10秒以上10分未満であり、無添加期間が連続して1分以上1440分未満であることが好ましい。添加期間が長すぎる場

合、膜に悪影響を与えるおそれがあり、無添加期間が長すぎる場合、スライムの原因となる微生物の著しい増殖を招く可能性がある。

[0052] ヨウ素系酸化剤の添加による全ヨウ素および総ヨウ素原子の透過率は分離膜や逆浸透膜にヨウ素系酸化剤が添加された後に徐々に上昇するため、添加期間が短時間の間欠添加を行うことにより、透過される全ヨウ素および総ヨウ素原子の総量を十分に抑制することができる。

[0053] 添加期間と無添加期間を設けることによって、逆浸透膜の透過水中に全ヨウ素が検出される期間のみ、ヨウ素除去手段に通水することにより、ヨウ素除去手段に対する負荷を低減することができ、添加期間中に透過水中に全ヨウ素が検出される間の透過水を系外に排水する水処理方法を適用することが可能となる。このような構成の水処理装置の例を図3に示す。

[0054] 図3に示す水処理装置3において、被処理水槽10の入口には、被処理水配管16が接続されている。被処理水槽10の出口と、ろ過処理装置12の入口とは、被処理水供給配管18により接続されている。ろ過処理装置12の出口と、逆浸透膜処理装置14の一次側の入口とは、ろ過処理水配管20により接続されている。逆浸透膜処理装置14の二次側の透過水出口には、透過水配管22が接続され、一次側の濃縮水出口には、濃縮水配管24が接続されている。透過水配管22から分岐した配管27がヨウ素除去装置28の入口に接続され、ヨウ素除去装置28の出口には、配管29が接続されている。被処理水槽10には、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加手段として、ヨウ素系酸化剤添加配管26が接続されている。

[0055] 水処理装置3において、被処理水は、被処理水配管16を通して、必要に応じて被処理水槽10に送液され、貯留される。被処理水中にヨウ素系酸化剤を添加しない無添加期間において、被処理水は、被処理水供給配管18を通して、ろ過処理装置12に送液され、ろ過処理装置12において、分離膜でろ過処理されて除濁される（ろ過処理工程）。ろ過処理されたろ過処理水は、ろ過処理水配管20を通して、逆浸透膜処理装置14に供給され、逆浸透膜処理装置14において、逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離される（逆

浸透膜処理工程)。逆浸透膜処理で得られた透過水は、透過水配管 22 を通して排出され、濃縮水は、濃縮水配管 24 を通して排出される。

[0056] 一方、被処理水中にヨウ素系酸化剤を添加する添加期間には、被処理水槽 10 において、被処理水中にヨウ素系酸化剤添加配管 26 を通してヨウ素系酸化剤が添加され、ヨウ素系酸化剤を存在させる(ヨウ素系酸化剤添加工程)。ヨウ素系酸化剤は、被処理水配管 16 において添加されてもよいし、被処理水供給配管 18 において添加されてもよい。

[0057] ヨウ素系酸化剤が添加された被処理水は、被処理水供給配管 18 を通して、ろ過処理装置 12 に送液され、ろ過処理装置 12 において、分離膜でろ過処理されて除濁される(ろ過処理工程)。ろ過処理されたろ過処理水は、ろ過処理水配管 20 を通して、逆浸透膜処理装置 14 に供給され、逆浸透膜処理装置 14 において、逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離される(逆浸透膜処理工程)。逆浸透膜処理で得られた全ヨウ素を含む透過水は、透過水配管 22、配管 27 を通して、ヨウ素除去装置 28 に送液され、ヨウ素除去装置 28 において透過水中のヨウ素成分が除去された(ヨウ素除去工程)後、配管 29 を通して排出される。逆浸透膜処理で得られた濃縮水は、濃縮水配管 24 を通して排出される。

[0058] このように非常に短時間で殺菌効果が得られ、全ヨウ素の透過も抑制することができるため、分離膜の被処理水中にヨウ素系酸化剤を添加する場合、間欠添加が十分な性能、コスト低減、水質影響低減効果を得られるヨウ素添加方法であるといえる。

[0059] 添加期間と無添加期間は、被処理水の流量を測定し、被処理水の流量が予め定めた規定値以上のときにのみカウントすることが好ましい。これにより、トラブル等による急な装置停止のときに薬剤注入を行うといった無効な薬品消費を抑えられる。

[0060] 本明細書において、酸化剤の全ての酸化力を DPD 法による全塩素として表す。本明細書において、「全塩素」とは「JIS K 0120:2013 の 3.3. 残留塩素」に記載の硫酸 N, N-ジエチル-p-フェニレンジア

ンモニウム（DPD）を用いる吸光光度法によって求めた濃度を指す。例えば、0.2 mg/L リン酸二水素カリウム溶液 2.5 mL を比色管 50 mL にとり、これに DPD 希釈粉末（硫酸 N, N-ジエチル-p-フェニレンジアンモニウム 1.0 g を粉砕し、硫酸ナトリウム 24 g を混合したもの）0.5 g を加え、ヨウ化カリウム 0.5 g を加えて試料を適量加え、水を標線まで加えて溶解して約 3 分間放置する。発色した桃色から桃紅色を波長 510 nm（または 555 nm）付近の吸光度を測定して定量する。DPD はあらゆる酸化剤によって酸化され、酸化剤としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、過酸化水素、オゾン等が挙げられ、測定対象とすることができる。本実施形態におけるヨウ素系酸化剤では、酸化力を持ちうる全てのヨウ素の形態（例えば I_2 、 IO_3^- 、 IO^- 、 HI ）をまとめて、「全塩素」として測定した。また、「全塩素」は「全ヨウ素」に換算することが可能である。具体的には「塩素の分子量」と「ヨウ素の分子量」を元に換算する。すなわち、「全塩素」 $\times (126.9 / 35.45) \div$ 「全塩素」 $\times 3.58 =$ 「全ヨウ素」となる。

[0061] 逆浸透膜の濃縮水中の残留全塩素濃度を 0.05 mg/L 以上を維持することによって、効果的なスライム抑制効果を得ることができる。「濃縮水中の残留全塩素濃度」は、「ヨウ素系酸化剤の添加を開始後、ヨウ素系酸化剤の添加箇所から逆浸透膜の濃縮水として得られるまでの滞留時間後に検出される全塩素濃度」のことを指す。濃縮水中の残留全塩素濃度として、ヨウ素系酸化剤の添加を開始後、ヨウ素系酸化剤の添加箇所から逆浸透膜の濃縮水として得られるまでの滞留時間を考慮して検出された濃度を用いることによって、より正確な運転管理を行うことが可能となる。

[0062] バイオフィウリングの抑制等の観点から、逆浸透膜の濃縮水中の残留全塩素濃度としては、0.1 mg/L 以上であることが好ましく、0.2 mg/L 以上であることがより好ましい。特に、添加期間および無添加期間を設ける間欠添加の場合、無添加期間中に微生物等の増殖により添加期間における有効成分が大きく消費されることが考えられ、逆浸透膜の濃縮水中の残留全

塩素濃度の管理がさらに重要となる。

[0063] ヨウ素系酸化剤がヨウ化カリウム等のヨウ化物塩を用いてヨウ素を溶解させた酸化剤、すなわちヨウ素とヨウ化物とを含有する酸化剤である場合、ヨウ素に対するヨウ化物（ヨウ化物塩およびヨウ化物イオンのうちの少なくとも1つ）のモル比（ヨウ化物（ヨウ化物塩およびヨウ化物イオンのうちの少なくとも1つ）／ヨウ素）は、添加薬品コストおよび逆浸透膜におけるヨウ素の透過等の観点から、1～1.9であることが好ましく、被処理水に添加される総ヨウ素C T値（総ヨウ素原子濃度×添加時間）に対する透過量、および全ヨウ素収率等の観点から1.5～1.9であることがより好ましく、1.8～1.9であることがさらに好ましい。なお、「総ヨウ素原子」とは、酸化力の有無に関わらず、あらゆる形態で存在する全てのヨウ素のことを言う。形態としては例えば、 I_2 、 IO_3^- 、 IO^- 、 HI 、 I^- 、 I_3^- がある。総ヨウ素原子は、ICP-MSを用いて測定することができる。

[0064] ヨウ素はヨウ化物塩を用いることによって水等に溶解させることが可能であるが、ヨウ化物塩はヨウ素よりも高価であり、ヨウ素に対するヨウ化物のモル比が高いほど薬品コストは増大するため、ヨウ素に対するヨウ化物のモル比は低いことが好ましい。また、分離膜に添加される総ヨウ素C T値に対する透過量はヨウ素に対するヨウ化物のモル比が低いほうが透過量は少ないため、ヨウ素に対するヨウ化物のモル比は低い方が好ましい。一方、ヨウ素に対するヨウ化物のモル比が低すぎる場合、全ヨウ素収率（混合したヨウ素に対する全ヨウ素量）が低くなってしまうため、所定の値以上のモル比を保つことが好ましい。

[0065] 被処理水のpHは、2～12の範囲であることが好ましく、4～9の範囲であることがより好ましい。被処理水のpHが9を超えると有効成分の低下によってスライム抑制効果が低下し、さらに12を超えると十分なスライム抑制効果が得られない場合があり、2未満であると、ヨウ素の結晶が析出し、十分なスライム抑制効果が得られない場合がある。

[0066] 本実施形態に係る水処理装置および水処理方法で用いられる逆浸透膜の膜

種および操作圧力に特に制限はなく、逆浸透膜から透過水を得られる圧力で運転されていればよい。たとえば、かん水用逆浸透膜（低圧逆浸透膜）を0.2～1.2 MPaで運転してもよく、海水淡水化用逆浸透膜（高圧逆浸透膜）を3～5.5 MPaで運転してもよく、海水淡水化用逆浸透膜（高圧逆浸透膜）をかん水用途に1.5～3.5 MPaで運転してもよい。

[0067] 逆浸透膜がポリアミド系の逆浸透膜である場合、逆浸透膜の膜面の塩素含有量が0.1 atom%以上であることが好ましく、0.5 atom%以上であることがより好ましい。逆浸透膜の膜面の塩素含有量が0.1 atom%未満であると、透過水量が低下する場合がある。逆浸透膜面の塩素含有量は、X線電子分光法によって測定することができる。

[0068] 本実施形態に係る水処理方法および水処理装置におけるろ過処理装置12の被処理水は、有機物を含む被処理水であってもよく、有機物および窒素化合物を含む被処理水であってもよい。有機物を含む被処理水は、例えば、排水処理手段から得られた処理水である。排水処理手段は、生物処理、凝集沈殿、加圧浮上、砂ろ過、生物活性炭等のいずれを用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。被処理水は、生物処理手段（生物処理工程）から得られた生物処理水であってもよい。

[0069] 本実施形態に係る水処理方法および水処理装置は、特に、排水回収への適用、例えば、電子産業排水、食品製造排水、飲料水製造排水、化学工場排水、メッキ工場排水等の回収への適用が考えられる。特に電子産業排水の回収水にはアンモニアが含まれることが多く、排水回収するフローとして、例えば、図4に示すような、生物処理装置36を備える生物処理システム50の後段に、本実施形態に係る水処理装置および水処理方法を適用する、ろ過処理装置12および逆浸透膜処理装置14を備える水処理装置1を有するフローが考えられる。

[0070] 図4に示す水処理システム4は、例えば、生物処理手段として生物処理装置36と、生物処理水槽38と、上記水処理装置1とを備える。水処理システム4は、第2逆浸透膜処理手段として第2逆浸透膜処理装置31を備えて

もよい。

[0071] 水処理システム4において、生物処理装置36の入口には、原水配管40が接続されている。生物処理装置36の出口と、生物処理水槽38の入口とは、生物処理水配管42により接続されている。生物処理水槽38の出口と、被処理水槽10の入口とは、被処理水配管16により接続されている。被処理水槽10の出口と、ろ過処理装置12の入口とは、被処理水供給配管18により接続されている。ろ過処理装置12の出口と、逆浸透膜処理装置14の一次側の入口とは、ろ過処理水配管20により接続されている。逆浸透膜処理装置14の二次側の透過水出口には透過水配管22が接続されている。逆浸透膜処理装置14の一次側の濃縮水出口と、第2逆浸透膜処理装置31の一次側の入口とは、濃縮水配管24により接続されている。第2逆浸透膜処理装置31の一次側の濃縮水出口には、濃縮水配管34が接続され、第2逆浸透膜処理装置31の二次側の透過水出口と、被処理水槽10の透過水入口とは、透過水配管32により接続されている。被処理水槽10には、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加手段として、ヨウ素系酸化剤添加配管54が接続されている。

[0072] 水処理システム4において、原水として例えば電子産業排水が原水配管40を通して生物処理装置36に送液され、生物処理装置36において生物処理が行われる（生物処理工程）。生物処理された生物処理水は、生物処理水配管42を通して必要に応じて生物処理水槽38に貯留された後、被処理水として被処理水配管16を通して水処理装置1の被処理水槽10に必要なに応じて送液され、貯留される。例えば、被処理水槽10において、被処理水中にヨウ素系酸化剤添加配管54を通してヨウ素系酸化剤が添加され、ヨウ素系酸化剤を存在させる（ヨウ素系酸化剤添加工程）。ヨウ素系酸化剤は、生物処理水配管42において添加されてもよいし、生物処理水槽38において添加されてもよいし、被処理水配管16において添加されてもよいし、被処理水供給配管18において添加されてもよい。

[0073] ヨウ素系酸化剤が添加された被処理水は、被処理水供給配管18を通して

ろ過処理装置 12 に送液され、ろ過処理装置 12 において、分離膜でろ過処理されて除濁される（ろ過処理工程）。ろ過処理されたろ過処理水は、ろ過処理水配管 20 を通して、逆浸透膜処理装置 14 に供給され、逆浸透膜処理装置 14 において、逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離される（逆浸透膜処理工程）。逆浸透膜処理で得られた透過水は、透過水配管 22 を通して排出される。逆浸透膜処理で得られた濃縮水は、濃縮水配管 24 を通して排出される。逆浸透膜処理で得られた濃縮水は、必要に応じて第 2 逆浸透膜処理装置 31 に送液され、第 2 逆浸透膜処理装置 31 においてさらに逆浸透膜処理が行われてもよい（第 2 逆浸透膜処理工程）。第 2 逆浸透膜処理で得られた濃縮水は濃縮水配管 34 を通して系外に排出される。第 2 逆浸透膜処理で得られた透過水は系外に排出されてもよいし、必要に応じて透過水配管 32 を通して被処理水槽 10 に送液され、循環されてもよい。

[0074] 図 4 の水処理システム 4 では、生物処理装置 36、生物処理水槽 38 を個別に備える生物処理システム 50 を例示したが、これらを 1 つのユニットにまとめた膜分離活性汚泥装置（MBR）を用いてもよい。

[0075] 水処理システム 4 のような排水回収のフローでは、水回収率を高めるために第 2 逆浸透膜処理装置 31（ブライン逆浸透膜）を設けることが一般的である。第 2 逆浸透膜処理装置 31 は、逆浸透膜処理装置 14 の濃縮水を被処理水とし、例えば、透過水を被処理水槽 10 に返送し、濃縮水を系外へ排出する。

[0076] 図 4 の水処理システム 4 では、逆浸透膜処理の前処理として生物処理を例として説明したが、逆浸透膜処理の前処理工程においては、生物処理、凝集処理、凝集沈殿処理、加圧浮上処理、ろ過処理、膜分離処理、活性炭処理、オゾン処理、紫外線照射処理等の生物学的、物理的または化学的な前処理、およびこれらの前処理のうちの 2 つ以上の組み合わせが必要に応じて行われてもよい。

[0077] 水処理システム 4 において、システム内に逆浸透膜の他に、ポンプ、安全フィルタ、流量測定装置、圧力測定装置、温度測定装置、酸化還元電位（O

R P) 測定装置、残留塩素測定装置、電気伝導度測定装置、pH測定装置、エネルギー回収装置等を必要に応じて備えてもよい。

[0078] 水処理システム4において、必要に応じて、ヨウ素系酸化剤以外のスケール抑制剤や、pH調整剤が、生物処理水槽38およびその前後の配管、被処理水槽10およびその前後の配管のうちの少なくとも1つにおいて、生物処理水、被処理水のうちの少なくとも1つに添加されてもよい。

[0079] 本実施形態に係る水処理装置および水処理方法は、例えば、純水製造への適用が考えられる。例えば、図5に示すような、純水製造の後段にヨウ素除去手段であるヨウ素除去装置28を備えるフローが考えられる。

[0080] 図5に示す水処理システム5は、例えば、ろ過処理手段として砂ろ過装置60と、ろ過水槽62と、ろ過処理手段としてろ過処理装置64と、イオン除去手段としてイオン交換処理装置、電気式脱塩処理装置(EDI)等のイオン除去装置78と、膜ろ過手段として限外ろ過膜(UF膜)等を有する膜ろ過装置80とを備える。水処理システム5は、第2逆浸透膜処理手段として第2逆浸透膜処理装置31を備えてもよい。

[0081] 水処理システム5において、砂ろ過装置60の入口には、原水配管66が接続されている。砂ろ過装置60の出口と、ろ過水槽62の入口とは、ろ過水配管68により接続されている。ろ過水槽62の出口と、ろ過処理装置64の入口とは、ろ過水供給配管70により接続されている。ろ過処理装置64の出口と、逆浸透膜処理装置14の一次側の入口とは、ろ過処理水配管72により接続されている。逆浸透膜処理装置14の二次側の透過水出口と、ヨウ素除去装置28の入口とは、透過水配管22により接続されている。ヨウ素除去装置28の出口と、イオン除去装置78とは、処理水配管30により接続されている。イオン除去装置78の出口と、膜ろ過装置80の入口とは、イオン除去処理水配管82により接続されている。膜ろ過装置80の出口には、処理水配管84が接続されている。逆浸透膜処理装置14の一次側の濃縮水出口と、第2逆浸透膜処理装置31の一次側の入口とは、濃縮水配管24により接続されている。第2逆浸透膜処理装置31の一次側の濃縮水

出口には、濃縮水配管 3 4 が接続され、第 2 逆浸透膜処理装置 3 1 の二次側の透過水出口と、ろ過処理水配管 7 2 とは、透過水配管 3 2 により接続されている。ろ過水槽 6 2 には、還元剤添加手段として還元剤添加配管 7 4 が接続されている。ろ過水供給配管 7 0 には、被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加手段として、ヨウ素系酸化剤添加配管 7 6 が接続されている。

[0082] 水処理システム 5 において、原水が原水配管 6 6 を通して砂ろ過装置 6 0 に送液され、砂ろ過装置 6 0 においてろ過処理が行われる（ろ過処理工程）。ろ過処理されたろ過水は、ろ過水槽 6 2 に貯留され、ろ過水槽 6 2 において、還元剤が還元剤添加配管 7 4 を通して供給された後、ろ過処理装置 6 4 に送液され、ろ過処理装置 6 4 において分離膜でろ過処理されて除濁される（ろ過処理工程）。ろ過処理されたろ過処理水は、ろ過処理水配管 7 2 を通して逆浸透膜処理装置 1 4 に供給される。例えば、ろ過水供給配管 7 0 において、被処理水中にヨウ素系酸化剤添加配管 7 6 を通してヨウ素系酸化剤が添加され、ヨウ素系酸化剤を存在させる（ヨウ素系酸化剤添加工程）。

[0083] ろ過処理されたろ過処理水は、逆浸透膜処理装置 1 4 において、逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離される（逆浸透膜処理工程）。逆浸透膜処理で得られた透過水は、透過水配管 2 2 を通して、ヨウ素除去装置 2 8 に送液され、ヨウ素除去装置 2 8 において透過水中のヨウ素成分が除去された（ヨウ素除去工程）後、処理水配管 3 0 を通してイオン除去装置 7 8 に送液され、イオン除去装置 7 8 において、イオン除去処理が行われる（イオン除去処理工程）。イオン除去処理が行われたイオン除去処理水は、イオン除去処理水配管 8 2 を通して、膜ろ過装置 8 0 に送液され、膜ろ過装置 8 0 において、膜ろ過処理が行われる（膜ろ過処理工程）。膜ろ過処理が行われた膜ろ過処理水は、処理水配管 8 4 を通して排出される。逆浸透膜処理で得られた濃縮水は、必要に応じて第 2 逆浸透膜処理装置 3 1 に送液され、第 2 逆浸透膜処理装置 3 1 においてさらに逆浸透膜処理が行われてもよい（第 2 逆浸透膜処理工程）。第 2 逆浸透膜処理で得られた濃縮水は濃縮水配管 3 4 を通して系外

に排出される。第2逆浸透膜処理で得られた透過水は系外に排出されてもよいし、必要に応じて透過水配管32を通してろ過処理水配管72に送液され、循環されてもよい。

[0084] <膜用のスライム抑制剤>

本実施形態に係る膜用のスライム抑制剤は、水とヨウ素とヨウ化物とを含む。本実施形態に係る膜用のスライム抑制剤は、例えば、上記水処理装置および水処理方法による分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理においてスライム抑制のために用いられるスライム抑制剤である。

[0085] この膜用のスライム抑制剤は、水とヨウ素とヨウ化物とを含み、ヨウ素に対するヨウ化物のモル比は、上記の通り、1～1.9の範囲であることが好ましい。このスライム抑制剤は、安定性等の観点からpHは3以上9以下であることが好ましく、3以上7以下であることがより好ましく、pH4以上6.5であることがさらに好ましい。pHが3未満になるとヨウ素の結晶が析出する可能性があり、pH9を超えると有効成分が著しく低下する可能性がある。また、スライム抑制剤の輸送コスト等を考慮した場合、高濃度で安定性が高いことが好ましく、全ヨウ素濃度は3質量%以上であることが好ましく、3質量%以上40質量%以下の範囲であることがより好ましく、10質量%以上25質量%以下の範囲であることがさらに好ましい。

実施例

[0086] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0087] <実施例1>

[透過試験、殺菌効果試験]

以下の方法で、除濁膜である精密ろ過膜をヨウ素系酸化剤（水＋ヨウ素＋ヨウ化カリウム）が透過すること、殺菌できることを確認した。

[0088] （試験条件）

- ・試験水：相模原井水（脱塩素処理、菌数 2×10^3 CFU/mL）
- ・薬剤：ヨウ素系酸化剤（3）

- ・除濁膜孔径：0.01 μm （ポリフッ化ビニリデン（PVDF））、0.02 μm （PVDF）、0.05 μm （PVDF）、0.1 μm （ポリスルホン）、0.2 μm （ポリスルホン）、1.0 μm （ポリプロピレン）、10 μm （ポリプロピレン）
- ・試験水 pH：7.0

[0089] (ヨウ素系酸化剤 (3))

表 1 に示す配合組成（質量％）でヨウ素、ヨウ化カリウム、水を混合して調製した。組成物の pH、全ヨウ素（質量％）、全ヨウ素収率は表 1 に示す通りであった。全塩素濃度を、HACH 社の多項目水質分析計 DR／3900 を用いて測定し、全ヨウ素に換算した。

[0090] 具体的には、水に、攪拌しながらヨウ化カリウムを溶解し、略均一な溶液となったところにヨウ素を入れ、約30分攪拌して略均一なヨウ素系酸化剤(3)を調製した。

[0091] [表1]

		ヨウ素系酸化剤												
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	
配合組成 [質量%]	水	69.8	64.8	63.9	63	62	60.9	60	58.2	56.5	54.6	52.2	49.5	
	ヨウ素	10.2	15.2	16.1	17	18	19.1	20	21.8	23.5	25.4	27.8	30.5	
	KI	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
物性	pH	6.06	5.66	6.25	6.25	6.24	6.20	5.57	4.19	4.12	4.05	3.84	3.84	
	全ヨウ素 [質量%]	10.2	15.2	16.1	17	17	17.8	18.4	19.9	21.2	22.9	19.5	20.9	
	全ヨウ素収率 [%]	100	100	100	100	94	93	92	91	90	90	70	69	
	[KI]/[I ₂] [mol]/[mol]	3	2	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0	
保存 安定性[%]	室温	30 日	100											
		60 日	99											
		90 日	99											
	50℃	30 日	99											
		60 日	99											
		90 日	99											

[0092] 被処理水にヨウ素系酸化剤を添加し、除濁膜で処理した。添加開始から5分後の全ヨウ素の透過率(%)を表2に示す。また、薬剤添加前の試験水の菌数を測定し、試験水に薬剤を添加した後にろ過処理水の菌数を測定して殺菌効果を確認した。菌数は、シートチェックR2A(NIPRO製)を用いて測定した。

[0093] [表2]

	膜孔径 (μm)	被処理水中 全ヨウ素濃度(mg/L)	添加時間 (分)	全ヨウ素 透過率(%)	透過水中菌数 (CFU/mL)
実施例 1-1	0.01	1.8	5	88.7	<10
実施例 1-2	0.02	1.8	5	90.0	<10
実施例 1-3	0.05	1.8	5	98.0	<10
実施例 1-4	0.1	1.8	5	96.1	<10
実施例 1-5	0.2	1.8	5	98.2	<10
実施例 1-6	1.0	1.8	5	98.3	<10
実施例 1-7	10	1.8	5	98.1	<10

[0094] 除濁膜の被処理水中の全ヨウ素濃度を1.8 mg/Lとしてヨウ素系酸化剤を5分間添加し、透過水の全ヨウ素濃度を測定した結果、全ヨウ素の透過率はいずれも88%以上であった。透過水中の菌数は全てにおいて<10に減少した。実施例1-1~1-7における全ヨウ素CT値は0.15 mg/L・hであった。また、さらにヨウ素系酸化剤を5分間添加し続けた結果(計10分間通水であり、全ヨウ素CT値は0.3 mg/L・h)、いずれの膜においても全ヨウ素の透過率は96%以上であった。

[0095] <実施例2、参考例1>

[全ヨウ素CT値の検討]

図1に示す水処理装置を用いて、(被処理水中の全ヨウ素(mg/L))
×(ヨウ素系酸化剤の添加時間(h))で表される全ヨウ素CT値(mg/L・h)を変えて処理を行った。結果を表3に示す。

[0096] (試験条件)

試験水：相模原井水(脱塩素処理、菌数 2×10^3 CFU/mL)

薬剤：ヨウ素系酸化剤（３）

pH：7.0

逆浸透膜：ES20、ESPA2、LFC3、TML10D

[0097] [表3]

	全ヨウ素 CT 値 (mg/L・h)	被処理水中 全ヨウ素濃度 C (mg/L)	添加時間 T(h)	透過水中 全ヨウ素濃度(mg/L)
参考例 1-1	2.5	5	0.5	1.1
参考例 1-2	4	2	2	1.3
参考例 1-3	7.5	15	0.5	4.5
実施例 2-1	0.43	5.4	0.08	0.03
実施例 2-2	0.46	2.7	0.17	
実施例 2-3	0.45	0.9	0.5	
実施例 2-4	0.50	0.25	2	
実施例 2-5	0.68	2.7	0.25	0.1
実施例 2-6	0.70	5.4	0.13	
実施例 2-7	0.75	0.9	0.83	
実施例 2-8	0.75	0.25	3	
実施例 2-9	0.90	5.3	0.17	0.14
実施例 2-10	0.89	2.7	0.33	
実施例 2-11	0.90	0.9	1	
実施例 2-12	1.0	0.25	4	
実施例 2-13	1.1	0.9	1.2	0.18
実施例 2-14	1.1	2.7	0.42	
実施例 2-15	1.2	5.4	0.22	
実施例 2-16	1.25	0.25	5	

[0098] いずれの被処理水中の全ヨウ素濃度であっても透過水の菌数は＜10に減少した。簡易な方法で分離膜と逆浸透膜の両方においてスライムが発生することを抑制することができた。なお、参考例1では、高いCT値で通水したことによって透過水中に全ヨウ素濃度が高く検出された。実施例では、透過水中の全ヨウ素濃度を抑制することができた。逆浸透膜のCT値の違いによ

る全ヨウ素透過率の違いはヨウ素の吸着性の高さと高分子膜であることに由来すると考えられる。ヨウ素は吸着性が高く、特に高分子物質には吸着しやすいことがよく知られており、同様の機構で高分子膜にヨウ素が吸着し、吸着量に応じて透過量が変わると考えられ、吸着量は被処理水中の全ヨウ素濃度と添加時間によって決まることが本発明者らによって明らかにされた。さらに、後述する強アニオン交換樹脂による除去において非荷電のヨウ素が効果的に除去されることを確認しており、ポリアミド系高分子であることによって吸着機構がより効果的に機能すると考えられる。吸着したヨウ素はあるC T値を超えると透過側に検出されるようになり、そのC T値未満で薬剤の添加を停止し、無添加期間を有することによって無添加期間中にヨウ素は濃縮水側に排出される。

[0099] [逆浸透膜のスライム抑制試験]

<実験例 1、比較実験例 1, 2>

以下の方法で、逆浸透膜のスライム抑制効果を確認する試験を行った。

[0100] (試験条件)

- ・試験水：相模原井水（脱塩素処理、菌数 2×10^3 CFU/mL）に酢酸を 1 mg/L 添加。
- ・水温： $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- ・pH： 7.1 ± 1
- ・逆浸透膜：4 インチ逆浸透膜エレメント ESPA2（日東電工製）
- ・薬剤：比較実験例 1 では、スライム抑制剤を添加せず、比較実験例 2 では、下記安定化次亜臭素酸組成物を被処理水中の全塩素濃度が 0.9 mg/L となるように添加し、実験例 1 では、表 1 に示す配合組成（質量%）でヨウ素系酸化剤（3）と同様の方法によって調製したヨウ素系酸化剤（7）を被処理水中の全塩素濃度が 0.25 mg/L となるように添加した。
- ・添加方法：添加期間を 180 分、無添加期間を 1260 分に設定し、添加期間と無添加期間を繰り返して運転を実施

[0101] 逆浸透膜への給水に酢酸を添加して試験水とし、スライムの生成を促進さ

せる試験を実施した。酢酸およびスライム抑制剤添加開始時間を 0 時間とし、添加以降の差圧の上昇値を得た。結果を図 6 に示す。

[0102] 比較実験例 1 では、試験水にスライム抑制剤を添加せずに逆浸透膜を運転したところ、酢酸添加開始から約 80 時間後から差圧が大きく上昇し、スライム形成によるバイオフィリングが生じたことがわかった。比較実験例 2 では、酢酸およびスライム抑制剤添加開始から約 150 時間後から徐々に差圧が上昇した。実験例 1 では、大きな差圧上昇は確認されず、十分なスライム抑制効果を得られることを示し、「 $(1 - (\text{透過水導電率} / \text{供給水導電率})) \times 100$ 」として求められる逆浸透膜の排除率 (%) は初期値が 98.5 % であり、試験終了後は 98.5 % であり、低下は見られなかった。

[0103] [濃縮水残留全塩素と通水差圧との関係]

<実験例 2、比較実験例 3>

以下の方法で、濃縮水残留全塩素と通水差圧との関係を確認する試験を行った。結果を表 4 に示す。

[0104] (試験条件)

- ・試験水：相模原井水（脱塩素処理、菌数 2×10^3 CFU/mL）に酢酸を 1 mg/L 添加。
- ・水温： $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- ・pH： 7.1 ± 1
- ・逆浸透膜：4 インチ逆浸透膜エレメント ESPA2（日東電工製）
- ・薬剤：比較実験例 3 では、スライム抑制剤を添加せず、実験例 2 ではヨウ素系酸化剤（7）を用いた。
- ・添加方法：添加期間を 180 分、無添加期間を 1260 分に設定した運転
- ・薬剤濃度：添加期間中、浸透膜導入直前の全塩素濃度として 0.25 mg/L
- ・濃縮水中残留全塩素濃度の測定：添加開始後約 60 分経過後の測定値 (mg/L as Cl_2)

[0105]

[表4]

	濃縮水中残留全塩素濃度 [mg/L]	通水差圧(初期値からの上昇値) [kPa]
比較実験例 3	0	1
実験例 2-1	0.05	0.5
実験例 2-2	0.1	0.1
実験例 2-3	0.2	0

[0106] 比較実験例 3 では、スライム抑制剤を添加せず、濃縮水中残留全塩素濃度を 0 mg/L として運転したところ、通水差圧の初期値からの増加は 1 kPa であり、スライム形成による差圧上昇が生じたことがわかる。実験例 2-1, 2-2 では、濃縮水中残留全塩素濃度をそれぞれ 0.05 mg/L 、 0.1 mg/L として運転したところ、通水差圧の初期値からの上昇はそれぞれ 0.5 、 0.1 kPa であり、スライム形成による差圧上昇を抑制した。実験例 2-3 では、濃縮水中残留全塩素濃度を 0.2 mg/L として運転したところ、通水差圧の初期値からの増加はほとんど無く、スライム形成による差圧上昇を効果的に抑制した。濃縮水中残留全塩素濃度を 0.05 mg/L 以上を維持し、好ましくは 0.1 mg/L 以上を維持して運転管理を行うことでスライム形成を抑制しつつ、安定的な運転を継続できると考えられる。

[0107] <実験例 3>

以下の方法で、ヨウ素の透過を確認する試験を行った。

[0108] (試験条件)

- ・試験水：相模原井水（脱塩素処理水）
- ・試験装置：逆浸透膜エレメント試験装置
- ・薬剤：表 1 に示す配合組成（質量％）でヨウ素系酸化剤（3）と同様の方法によってヨウ素に対するヨウ化物のモル比（ヨウ化物／ヨウ素）がそれぞれ 1.5, 2, 3 となるようにヨウ素とヨウ化カリウムを混合して調製したヨウ素系酸化剤（7），（2），（1）を用いた。

[0109] (総ヨウ素原子の測定)

総ヨウ素原子は ICP-MS (PerkinElmer 製、ELAN DRC-e ICP 質量分析装置) を用いて測定した。サンプル水に十分な量のチオ硫酸ナトリウムを添加し、全てのヨウ素を還元し、アンモニア水を用いて pH 9~10 とすることによってイオンの安定化を図ったうえで測定を実施した。検量線はヨウ素酸カリウムを用いて作成した。

[0110] 逆浸透膜の被処理水のサンプルの総ヨウ素原子濃度を測定し、添加時間を乗じることで総ヨウ素 CT 値とした。

総ヨウ素 CT 値 (mg/L・min) = (被処理水中総ヨウ素原子濃度 (mg/L)) × (添加時間 (min))

[0111] 実験例 3-1, 3-2, 3-3 では、ヨウ素系酸化剤 (7), (2), (1) をそれぞれ総ヨウ素 CT 値として 20 (mg/L・min) となるように連続的に添加したところ、透過量はそれぞれ 156 μg/L、194 μg/L、224 μg/L であった。結果を図 7 に示す。

[0112] 実験例 3-4, 3-5, 3-6 では、ヨウ素系酸化剤 (7), (2), (1) をそれぞれ総ヨウ素 CT 値として 50 (mg/L・min) となるように連続的に添加したところ、透過量はそれぞれ 252 μg/L、310 μg/L、336 μg/L であった。結果を図 8 に示す。

[0113] 総ヨウ素 CT 値が 20 (mg/L・min) および 50 (mg/L・min) のいずれの場合もヨウ素に対するヨウ化物のモル比が低くなるにつれて透過するヨウ素濃度が低くなっていることがわかる。ヨウ素の透過を抑制するためにはヨウ素に対するヨウ化物のモル比を低くすることが有効であることがわかる。

[0114] [全ヨウ素収率、保存安定性]

<実験例 4>

表 1 に示す配合組成 (質量%) でヨウ素系酸化剤 (3) と同様の方法によって調製した。それぞれ [K I] / [I₂] = 3、2、1.9、1.8、1.7、1.6、1.5、1.4、1.3、1.2、1.1、1 として製剤した。全ヨウ素収率を表 1 に示す。また、室温 (25℃) 保管、50℃保管で、

30日後、60日後、90日後の有効成分保持率(%)を測定し、保存安定性を評価した。

[0115] ヨウ素系酸化剤(1)～(4)では全ヨウ素収率は100%であったが、ヨウ素系酸化剤(5)、(6)では94%、93%、ヨウ素系酸化剤(7)では92%となった。全ヨウ素収率が高い方がよいことは想像に容易く、90%以上であるほうがよく、100%であることが最もよい。ヨウ素の透過を抑制し、高い全ヨウ素収率を得るためにはヨウ素に対するヨウ化物のモル比を1.8とすることが最も望ましいことがわかる。また、保存安定性は全てのヨウ素系酸化剤で非常に高く、室温(25℃)保管90日後の有効成分保持率は99%であり、50℃保管90日後の有効成分保持率は99%であった。

[0116] [間欠添加運転時の全塩素透過率]

<実験例5>

以下の方法で、間欠添加運転時の全塩素透過率を確認する試験を行った。結果を図9に示す。

[0117] (試験条件)

- ・試験水：相模原井水(脱塩素処理、菌数 2×10^3 CFU/mL)に酢酸を1 mg/L添加。
- ・水温： 18 ± 2 °C
- ・pH： 7.1 ± 1
- ・逆浸透膜：4インチ逆浸透膜エレメント ESPA2(日東電工製)
- ・薬剤：実験例5ではヨウ素系酸化剤(3)を用いた。
- ・添加方法：添加期間を20分、無添加期間を460分に設定し、添加期間と無添加期間を繰り返して運転を実施

[0118] 実験例の通り、間欠的な添加によって十分なスライム抑制効果が得られ、薬品コストの低減および、全ヨウ素の透過量を削減し、ヨウ素に対するヨウ化物のモル比を1.5～3とすることでヨウ素の透過量を抑制し、後段設備への影響を抑制することができた。

[0119] <実験例 6>

図 2 の装置を用い、下記の条件で処理を行った。結果を表 5 に示す。

[0120] (試験条件)

- ・試験水：相模原井水（脱塩素処理水）
- ・逆浸透膜：4 インチ逆浸透膜エレメント E S P A 2（日東電工製）
- ・ヨウ素除去装置：実験例 7 では強アニオン交換体（A m b e r l i t e I R A - 4 0 0 H G O H 型、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体・ゲル型、調和平均径 0.55～0.75 mm、総交換容量 ≥ 1.40 eq/L・湿潤樹脂）を用いた。
- ・薬剤：実験例 7 ではヨウ素系酸化剤（7）を用いた。
- ・添加方法：ヨウ素系酸化剤を試験水に添加して得られた処理水をヨウ素除去装置に S V 5 0 の条件で通水した。

[0121] [表5]

		全塩素濃度 (mg/L)
ヨウ素除去装置供給水		2.6
処理水	3h 通水後	0.01
	5h 通水後	0.01
	24h 通水後	0.01

[0122] 実験例 6 では、ヨウ素除去装置によって処理後の全塩素は 0.01 mg/L となった。強アニオン交換体を用いることによって、ヨウ素系酸化剤に含有されているマイナス荷電のヨウ化物だけでなく非荷電のヨウ素も除去できることを示した。

[0123] <実験例 7、比較実験例 4>

開放系でスターラーで攪拌することによるヨウ素除去、さらに曝気を加えたヨウ素除去を検討した。結果を図 10 に示す。

[0124] (試験条件)

試験水：純水

薬剤：ヨウ素系酸化剤（3）

試験水温：20℃（室温管理）

保管状態：スターラーで攪拌（実験例7-1：解放系、実験例7-2：解放系、曝気、比較実験例4：密閉系）

[0125] 開放系で攪拌を行うことによって、全ヨウ素が消失することを確認した。さらに曝気を行うことによってさらに全ヨウ素が消失することを確認した。ヨウ素除去装置としては気液混合系の水処理システムである、冷却塔やスクラバーが適していると考えられる。

[0126] [殺菌効果試験]

<実験例8、比較実験例5，6>

以下の方法で、殺菌効果を確認する試験を行った。

[0127] (試験条件)

・試験水：相模原井水（脱塩素処理）にブイオンを添加し、30℃で約48時間培養し、菌数を 10^7 （CFU/mL）とした。

・水温：25℃（室温管理）

・pH：7.0

・薬剤：比較実験例5では、クロロスルファミン酸（下記の方法で調製）を用いて有効塩素濃度を1.0mg/Lに調整し、比較実験例6では、安定化次亜臭素酸化合物（下記の方法で調製）を用いて、全塩素濃度を0.25mg/Lに調整し、実験例8ではヨウ素系酸化剤（3）を用い、全塩素としてそれぞれ0.04mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L（全ヨウ素として0.14mg/L、0.18mg/L、0.36mg/L）となるように添加した。

[0128] (クロロスルファミン酸の調製)

12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液：50質量%、スルファミン酸：10質量%、水酸化ナトリウム：10質量%、水：残分を混合して、組成物を調

製した。組成物のpHは14、全塩素濃度は6質量%であった。

[0129] (安定化次亜臭素酸組成物の調製)

窒素雰囲気下で、液体臭素：16.9質量% (wt%)、スルファミン酸：10.7質量%、水酸化ナトリウム：12.9質量%、水酸化カリウム：3.94質量%、水：残分を混合して、安定化次亜臭素酸組成物を調製した。安定化次亜臭素酸組成物のpHは14、全塩素濃度は7.5質量%であった。全塩素濃度は、HACH社の多項目水質分析計DR/3900を用いて、全塩素測定法 (DPD (ジエチルー-p-フェニレンジアミン) 法) により測定した値 (mg/L as Cl₂) である。安定化次亜臭素酸組成物の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0130] 反応容器内の酸素濃度が1%に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら連続注入で封入した2Lの4つ口フラスコに1436gの水、361gの水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで300gのスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が0~15℃になるように冷却を維持しながら、473gの液体臭素を加え、さらに48%水酸化カリウム溶液230gを加え、組成物全体の量に対する質量比でスルファミン酸10.7%、臭素16.9%、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が1.04である、目的の安定化次亜臭素酸組成物を得た。生じた溶液のpHは、ガラス電極法にて測定したところ、14であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ16.9%であり、理論含有率 (16.9%) の100.0%であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタJKO-02 LJDII」を用いて測定した。なお、臭素酸濃度は5mg/kg未満であった。

なお、pHの測定は、以下の条件で行った。

電極タイプ：ガラス電極式

pH測定計：東亜ディーケーケー社製、HM-42X型

電極の校正：関東化学社製フタル酸塩 pH (4.01) 標準液 (第2種)、中性リン酸塩 pH (6.86) 標準液 (第2種)、同社製ホウ酸塩 pH (9.18) 標準液 (第2種) の2点校正で行った

測定温度：25℃

測定値：測定液に電極を浸漬し、安定後の値を測定値とし、3回測定の平均値

[0131] 薬剤添加前の試験水の菌数を測定し、試験水に薬剤を添加し、10分後に菌数測定を実施して殺菌力を試験した。菌数は、サンアイバイオチェッカー TTC (三愛石油製) を用いて測定した。結果を図11に示す。

[0132] 比較実験例5では、クロロスルファミン酸を用いて試験を行い、殺菌効果はほとんど得られなかった。比較実験例6では、安定化次亜臭素酸組成物を用いて試験を行い、菌数は 3×10^6 に減少した。実験例8-1, 8-2, 8-3では、ヨウ素系酸化剤を全塩素としてそれぞれ0.04 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/Lとなるように添加したところ、菌数はそれぞれ 3×10^4 、 1×10^3 、0に減少し、高い殺菌効果を示した。極めて短い10分間の接触時間であっても強い殺菌効果を示したことで、薬剤の添加時間を短くした間欠添加が有効である可能性が示された。

[0133] 以上のように、分離膜とその後段の逆浸透膜とを用いる水処理において、実施例のように分離膜にヨウ素系酸化剤を添加する簡易な方法で、分離膜と逆浸透膜の両方においてスライムが発生することを抑制することができた。

符号の説明

[0134] 1, 2, 3 水処理装置、4, 5 水処理システム、10 被処理水槽、12、64 ろ過処理装置、14 逆浸透膜処理装置、16 被処理水配管、18 被処理水供給配管、20, 72 ろ過処理水配管、22, 32 透過水配管、24, 34 濃縮水配管、26, 54, 76 ヨウ素系酸化剤添加配管、27, 29 配管、28 ヨウ素除去装置、30, 84 処理水配管、31 第2逆浸透膜処理装置、36 生物処理装置、38 生物処理水槽、40, 66 原水配管、42 生物処理水配管、50 生物処理システ

ム、60 砂ろ過装置、62 ろ過水槽、68 ろ過水配管、70 ろ過水供給配管、74 還元剤添加配管、78 イオン除去装置、80 膜ろ過装置、82 イオン除去処理水配管。

請求の範囲

- [請求項1] 被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加工程と、
前記ヨウ素系酸化剤添加工程で得られた被処理水を分離膜でろ過処理するろ過処理工程と、
前記ろ過処理工程で得られたろ過処理水を逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理工程と、
を含むことを特徴とする水処理方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の水処理方法であって、
前記ヨウ素系酸化剤は、水、ヨウ素およびヨウ化物を含むことを特徴とする水処理方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の水処理方法であって、
前記ヨウ素系酸化剤添加工程において、（前記被処理水中の全ヨウ素（ mg/L ）） $\times$ （前記ヨウ素系酸化剤の添加時間（ h ））で表される全ヨウ素CT値（ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）が、 1.25 （ $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ ）以下であることを特徴とする水処理方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水処理方法であって、
前記ヨウ素系酸化剤添加工程において、
前記被処理水にヨウ素系酸化剤を添加する添加期間と、
前記被処理水にヨウ素系酸化剤を添加しない無添加期間と、
を設ける間欠添加を行うことを特徴とする水処理方法。
- [請求項5] 請求項4に記載の水処理方法であって、
前記添加期間が連続して10秒以上3時間以下であり、前記無添加期間が連続して5秒以上48時間未満であることを特徴とする水処理方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の水処理方法であって、
前記分離膜の膜孔径が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする水処理方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の水処理方法であって、

前記透過水中のヨウ素成分を除去するヨウ素除去工程をさらに含むことを特徴とする水処理方法。

[請求項8] 請求項7に記載の水処理方法であって、
前記ヨウ素除去工程において、活性炭およびアニオン交換体のうち少なくとも1つを用いることを特徴とする水処理方法。

[請求項9] 水とヨウ素とヨウ化物とを含むことを特徴とする膜用のスライム抑制剤。

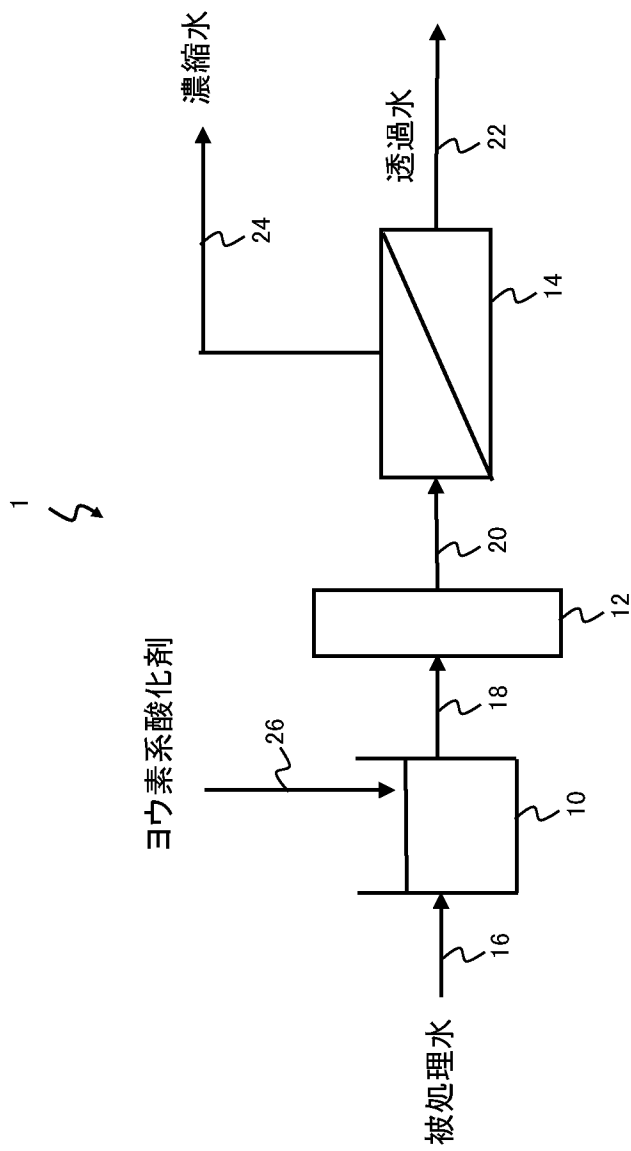
[請求項10] 請求項9に記載の膜用のスライム抑制剤であって、
pHが、3以上9以下であることを特徴とする膜用のスライム抑制剤。

[請求項11] 請求項9または10に記載の膜用のスライム抑制剤であって、
全ヨウ素が、3質量%以上であることを特徴とする膜用のスライム抑制剤。

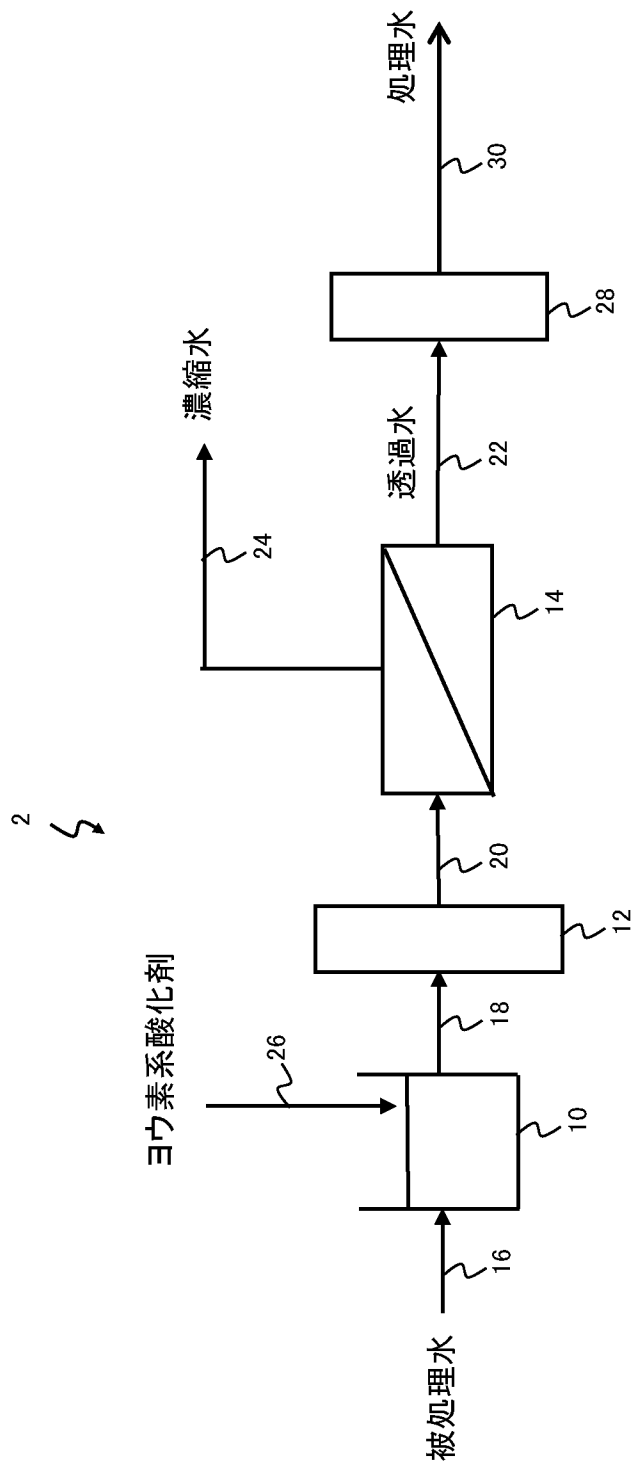
[請求項12] 請求項9～11のいずれか1項に記載の膜用のスライム抑制剤であって、
前記ヨウ素に対する前記ヨウ化物のモル比は、1～1.9の範囲であることを特徴とする膜用のスライム抑制剤。

[請求項13] 被処理水にヨウ素系酸化剤を添加するヨウ素系酸化剤添加手段と、
前記ヨウ素系酸化剤添加手段により得られた被処理水を分離膜でろ過処理するろ過処理手段と、
前記ろ過処理手段で得られたろ過処理水を逆浸透膜で透過水と濃縮水とに分離する逆浸透膜処理手段と、
を備えることを特徴とする水処理装置。

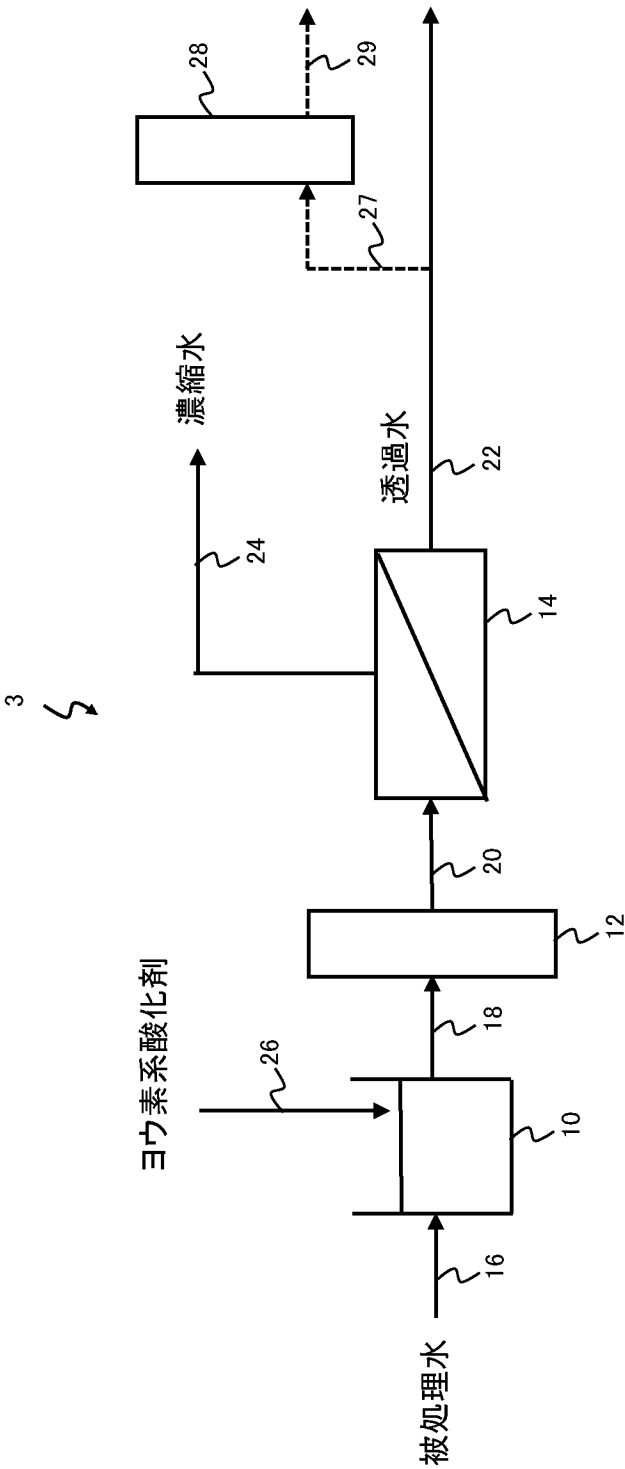
[図1]



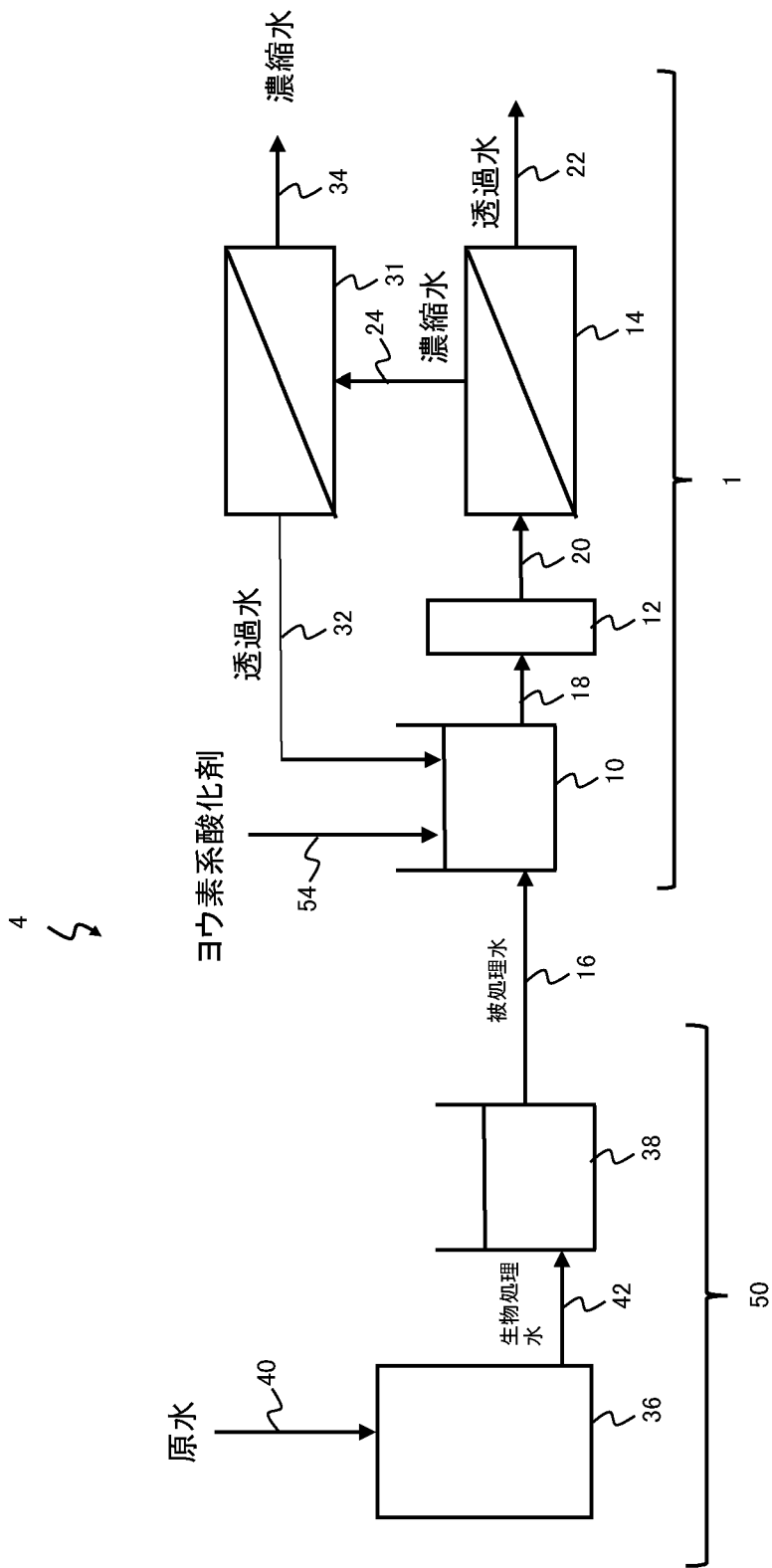
[図2]



[図3]

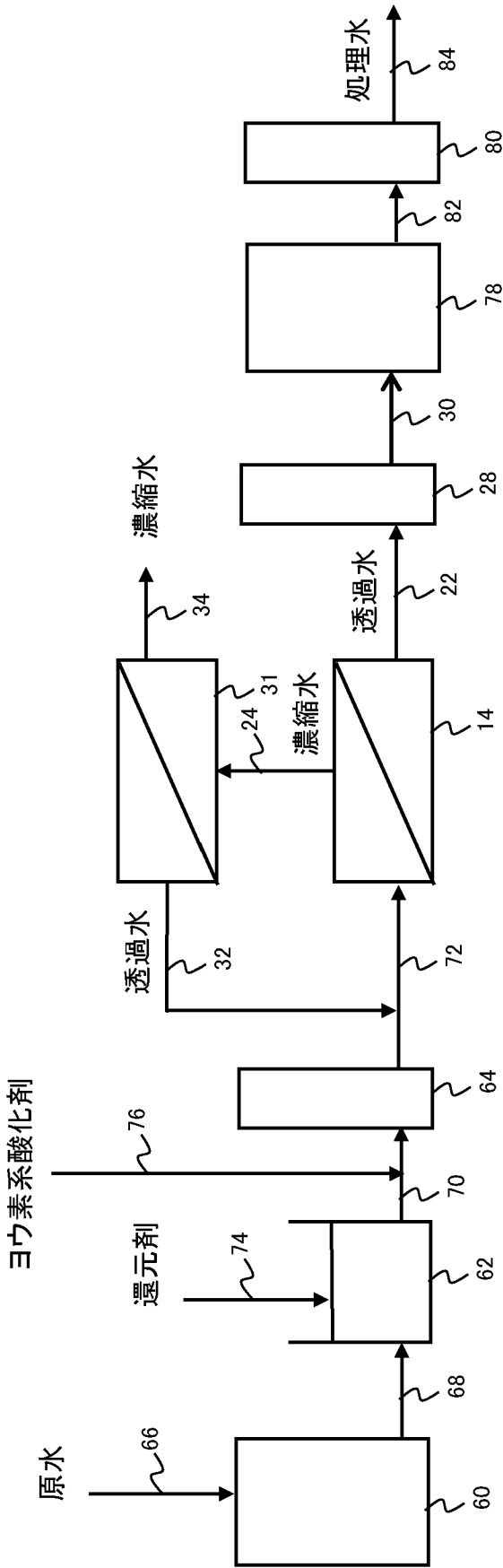


[図4]

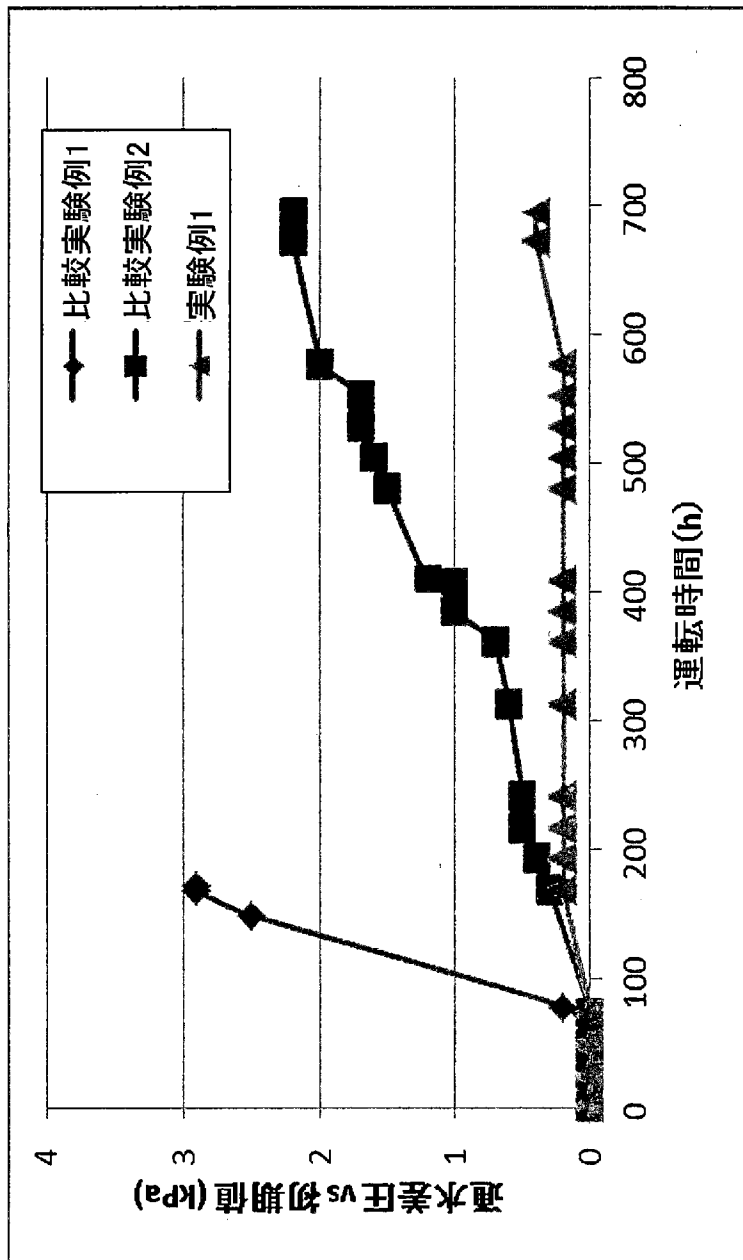


[図5]

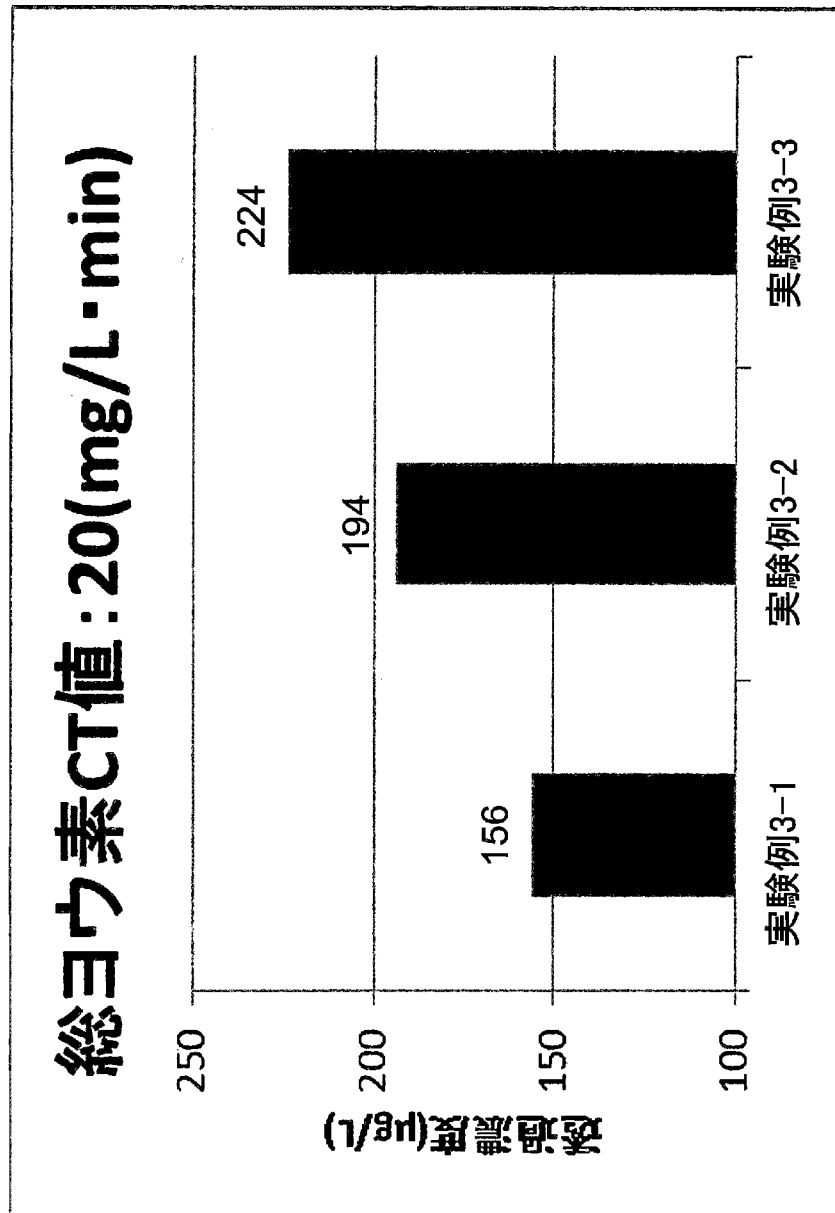
5



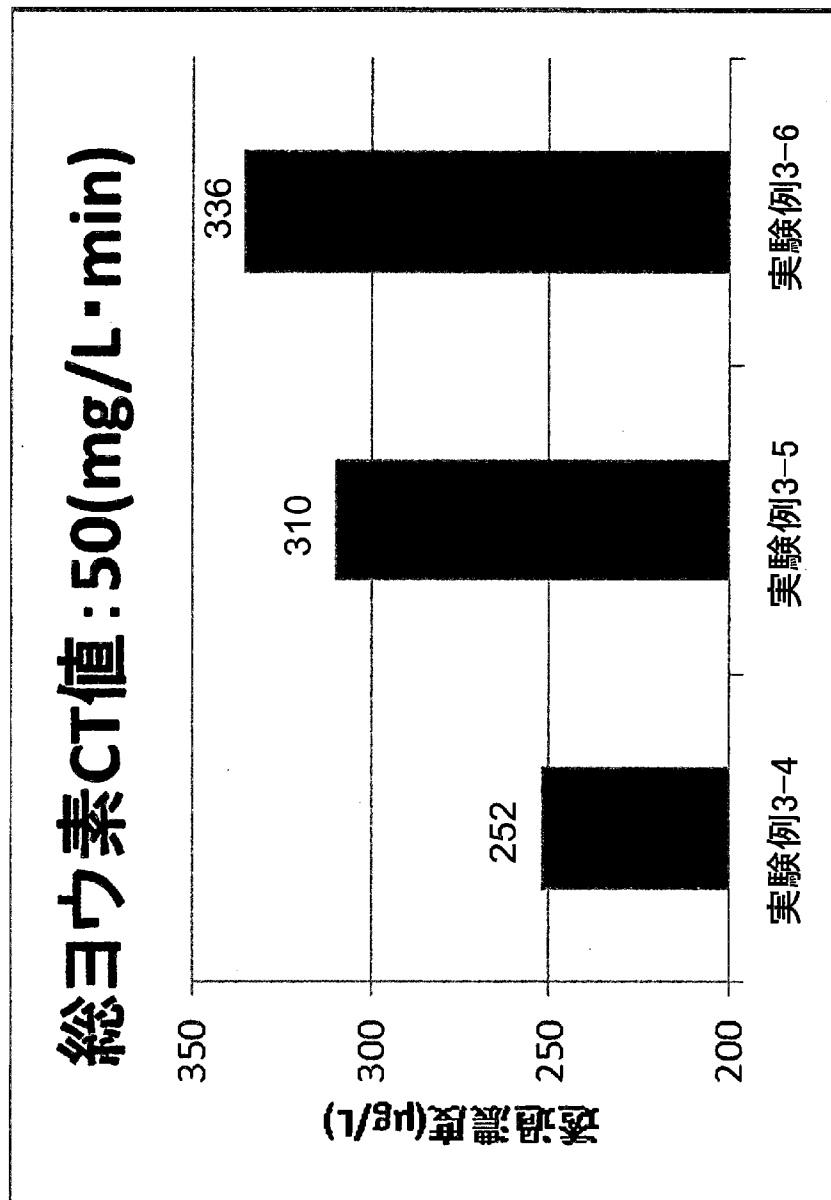
[図6]



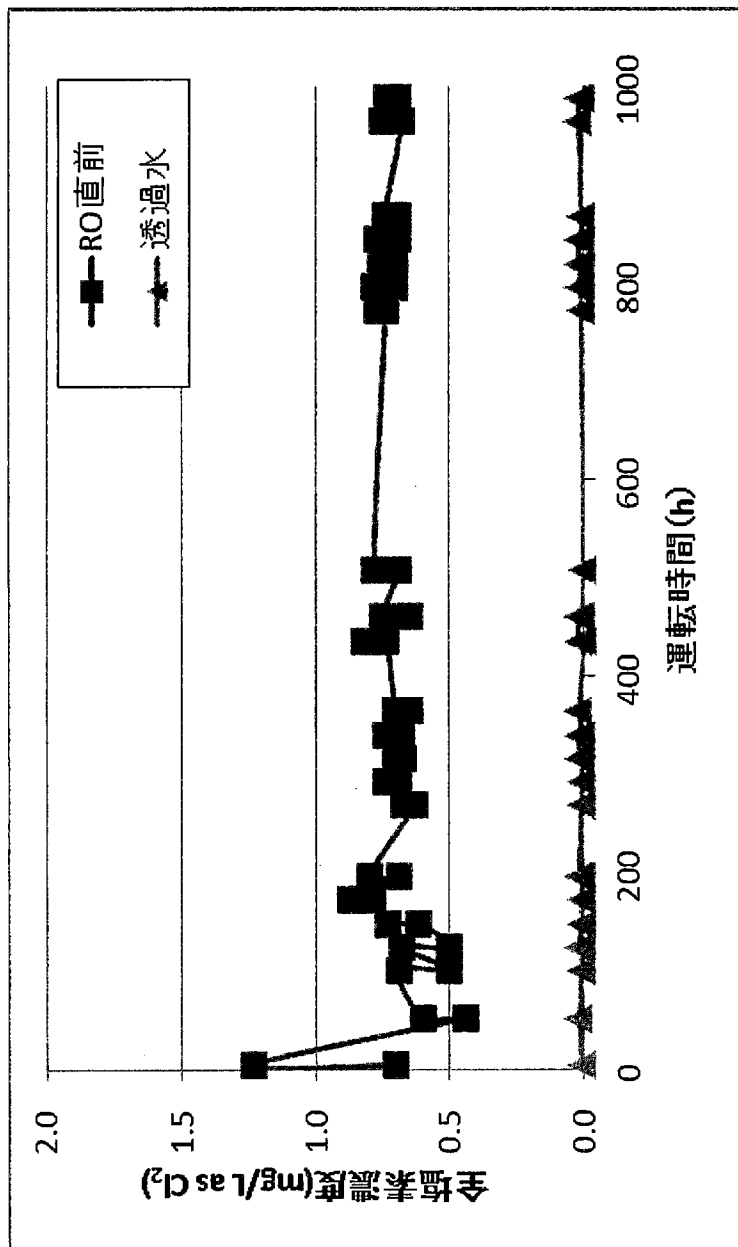
[図7]



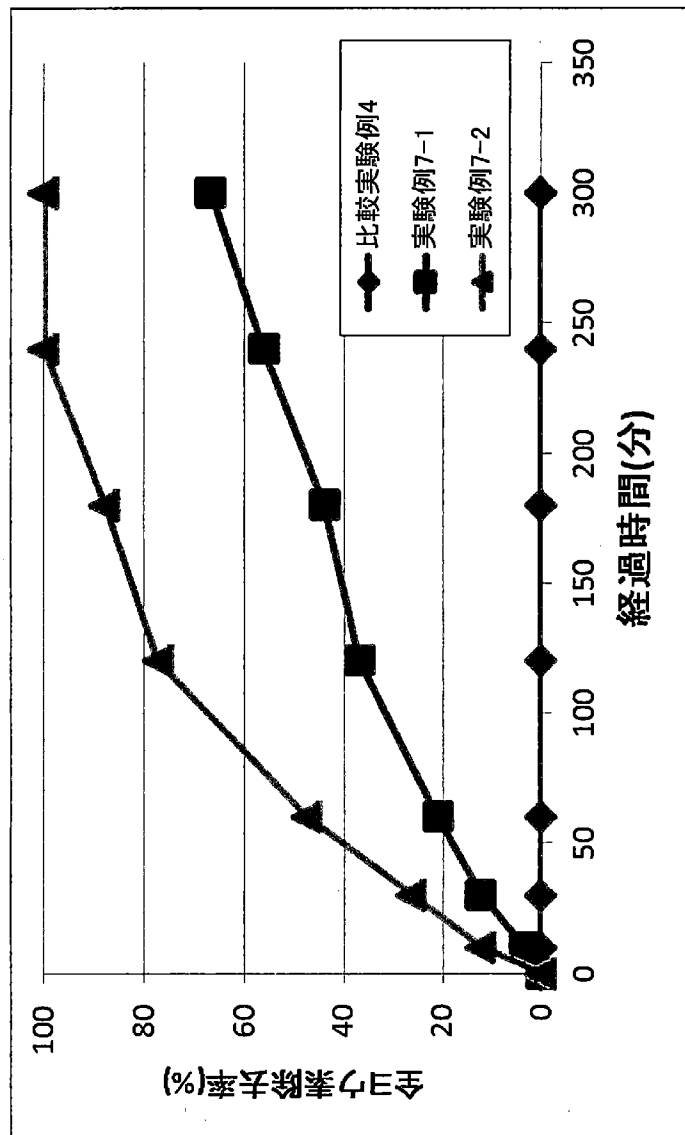
[図8]



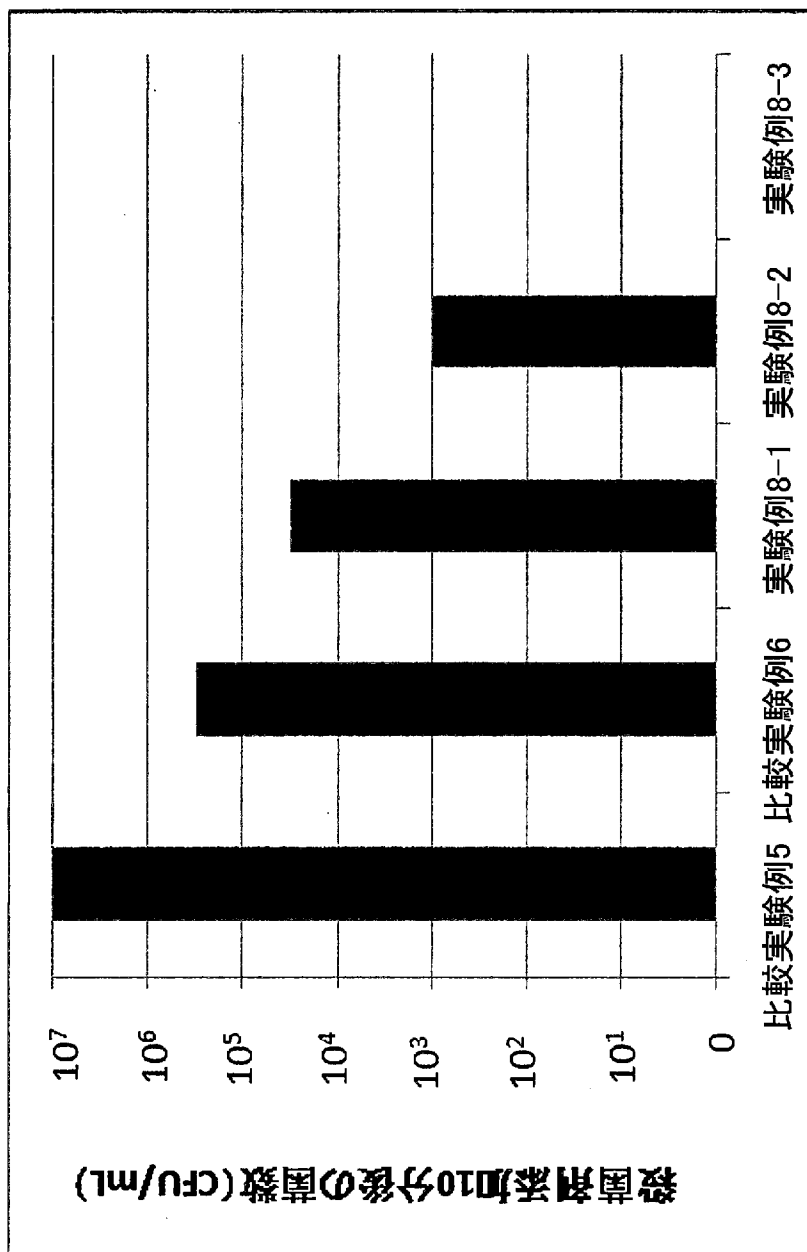
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/002716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B01D61/02(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, B01D65/06(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i
FI: C02F1/44 C, B01D61/02 500, B01D61/04, B01D65/06, C02F1/42 E, C02F1/28 D, C02F1/76 A, C02F1/50 510C, C02F1/50 531L, C02F1/50 540B, C02F1/50 550H, C02F1/50 550L, C02F1/50 560D, C02F1/50 560E, C02F1/50 560B, C02F1/50 560F, C02F1/50 560H, C02F1/50 560C

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)

Int. Cl. B01D61/02, B01D61/04, B01D65/06, C02F1/28, C02F1/42, C02F1/44, C02F1/50, C02F1/76

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-6332 A (OJI HOLDINGS CORP.) 16 January 2020, claims, paragraphs [0015]-[0020], [0024], [0027], [0037]-[0040], fig. 3	1-9, 13
X	JP 61-257206 A (THE B F GOODRICH CO.) 14 November 1986, claims, p. 5, upper left column, lines 9-13, p. 7, upper left column, line 10 to upper right column, line 3, fig. 2	9-12
Y		1-9, 13
Y	NAAKTGEBOREN A. J., Characterization of a new reverse osmosis composite membrane for industrial application, Desalination, 1988, vol. 68, no. 2, pp. 223-242, 235, 236	1-9, 13



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
17.03.2021

Date of mailing of the international search report
06.04.2021

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/JP2021/002716

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BETTINGER, G. E. Controlling biological activity in a surface water reverse osmosis plant. Desalination, 1981, vol. 38, no. 1, pp. 419-424, 421, 424, fig. 1	1-9, 13
Y	JP 7-124559 A (TOYOBO CO., LTD.) 16 May 1995, paragraph [0011]	7-8
X	JP 2011-161435 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25 August 2011, paragraphs [0017], [0025], [0032], [0033]	9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/002716

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2020-6332 A	16.01.2020	(Family: none)	
JP 61-257206 A	14.11.1986	(Family: none)	
JP 7-124559 A	16.05.1995	(Family: none)	
JP 2011-161435 A	25.08.2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 61/02(2006.01)i; B01D 61/04(2006.01)i; B01D 65/06(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/42(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i; C02F 1/50(2006.01)i; C02F 1/76(2006.01)i FI: C02F1/44 C; B01D61/02 500; B01D61/04; B01D65/06; C02F1/42 E; C02F1/28 D; C02F1/76 A; C02F1/50 510C; C02F1/50 531L; C02F1/50 540B; C02F1/50 550H; C02F1/50 550L; C02F1/50 560D; C02F1/50 560E; C02F1/50 560B; C02F1/50 560F; C02F1/50 560H; C02F1/50 560C																				
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）） B01D61/02; B01D61/04; B01D65/06; C02F1/28; C02F1/42; C02F1/44; C02F1/50; C02F1/76 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-6332 A（王子ホールディングス株式会社）16.01.2020（2020-01-16） 特許請求の範囲, [0015]-[0020], [0024], [0027], [0037]-[0040], 図3</td> <td>1-9, 13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 61-257206 A（ザ ビー・エフ・グツドリツチ カンパニー）14.11.1986（1986-11-14） 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第9-13行, 第7頁左上欄第10行-右上欄第3行, 図2</td> <td>9-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>NAAKTGEBOREN A. J., Characterization of a new reverse osmosis composite membrane for industrial application, Desalination, 1988, Vol.68, No.2, Page.223-242 235-236頁</td> <td>1-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>BETTINGER G. E., Controlling biological activity in a surface water reverse osmosis plant, Desalination, 1981, Vol.38, No.1, Page.419-424 第421頁, 第424頁, 図1</td> <td>1-9, 13</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	JP 2020-6332 A（王子ホールディングス株式会社）16.01.2020（2020-01-16） 特許請求の範囲, [0015]-[0020], [0024], [0027], [0037]-[0040], 図3	1-9, 13	X	JP 61-257206 A（ザ ビー・エフ・グツドリツチ カンパニー）14.11.1986（1986-11-14） 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第9-13行, 第7頁左上欄第10行-右上欄第3行, 図2	9-12	Y		1-9, 13	Y	NAAKTGEBOREN A. J., Characterization of a new reverse osmosis composite membrane for industrial application, Desalination, 1988, Vol.68, No.2, Page.223-242 235-236頁	1-9, 13	Y	BETTINGER G. E., Controlling biological activity in a surface water reverse osmosis plant, Desalination, 1981, Vol.38, No.1, Page.419-424 第421頁, 第424頁, 図1	1-9, 13
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																		
Y	JP 2020-6332 A（王子ホールディングス株式会社）16.01.2020（2020-01-16） 特許請求の範囲, [0015]-[0020], [0024], [0027], [0037]-[0040], 図3	1-9, 13																		
X	JP 61-257206 A（ザ ビー・エフ・グツドリツチ カンパニー）14.11.1986（1986-11-14） 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第9-13行, 第7頁左上欄第10行-右上欄第3行, 図2	9-12																		
Y		1-9, 13																		
Y	NAAKTGEBOREN A. J., Characterization of a new reverse osmosis composite membrane for industrial application, Desalination, 1988, Vol.68, No.2, Page.223-242 235-236頁	1-9, 13																		
Y	BETTINGER G. E., Controlling biological activity in a surface water reverse osmosis plant, Desalination, 1981, Vol.38, No.1, Page.419-424 第421頁, 第424頁, 図1	1-9, 13																		
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 17.03.2021		国際調査報告の発送日 06.04.2021																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 関根 崇 4D 3838 電話番号 03-3581-1101 内線 3421																		

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
Y	JP 7-124559 A (東洋紡績株式会社) 16.05.1995 (1995 - 05 - 16) [0011]	7-8
X	JP 2011-161435 A (東レ株式会社) 25.08.2011 (2011 - 08 - 25) [0017], [0025], [0032]-[0033]	9-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/002716

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-6332	A	16.01.2020	(ファミリーなし)	
JP	61-257206	A	14.11.1986	(ファミリーなし)	
JP	7-124559	A	16.05.1995	(ファミリーなし)	
JP	2011-161435	A	25.08.2011	(ファミリーなし)	