



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119585213 A

(43) 申请公布日 2025.03.07

(21) 申请号 202380058604.9

(22) 申请日 2023.07.28

(30) 优先权数据

2022-137803 2022.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/027696 2023.07.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048154 JA 2024.03.07

(71) 申请人 奥加诺株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 森光矢 山本昌平

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 王刚 龚敏

(51) Int.Cl.

G02F 1/50 (2006.01)

B01D 61/58 (2006.01)

G02F 1/44 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法、反渗透膜用粘泥抑制助剂和水处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种含有碘化物且抑制了碘的游离的反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法。本发明的反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法包括在游离氯浓度为0.2mg/L以下的水中添加碘化物和碱剂的添加工序。

1. 一种反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法,其特征在于,包括:
添加工序,其中,在游离氯浓度为0.2mg/L以下的水中添加碘化物和碱剂。
2. 一种反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法,其特征在于,包括:
除去工序,其中,从游离氯浓度超过0.2mg/L的水中除去游离氯,使游离氯浓度达到0.2mg/L以下;以及
添加工序,其中,在所述除去了游离氯的水中添加碘化物和碱剂。
3. 一种反渗透膜用粘泥抑制助剂,其特征在于,包含碘化物、碱剂和水,
且游离碘浓度为0.1mg/L以下。
4. 根据权利要求3所述的反渗透膜用粘泥抑制助剂,其中,
碘离子浓度为3.8质量%以上且小于20质量%。
5. 根据权利要求3或4所述的反渗透膜用粘泥抑制助剂,其中,
所述反渗透膜用粘泥抑制助剂的pH为8以上。
6. 一种水处理方法,其特征在于,包括:
反渗透膜处理工序,其中,对于含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水,使用反渗透膜得到浓缩水和透过水,
在所述被处理水中存在权利要求3或4所述的反渗透膜用粘泥抑制助剂,以使碘离子相对于所述被处理水的游离氯量和游离溴量1mol达到2mol以上。
7. 一种水处理方法,其特征在于,包括:
膜过滤处理工序,其中,对于含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的被处理水,使用分离膜进行膜过滤处理;以及
反渗透膜处理工序,其中,对于在所述膜过滤处理工序中得到的膜过滤处理水,使用反渗透膜得到浓缩水和透过水,
在所述膜过滤处理工序中的被处理水中存在权利要求3或4所述的反渗透膜用粘泥抑制助剂,以使碘离子相对于所述被处理水的游离氯量和游离溴量1mol达到2mol以上。

反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法、反渗透膜用粘泥抑制 助剂和水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法、反渗透膜用粘泥抑制助剂以及使用该反渗透膜用粘泥抑制助剂的水处理方法。

背景技术

[0002] 使用反渗透膜的反渗透膜处理在纯水制造、排水回收、海水淡化等大量的工艺中使用,以近年来的水匮乏为背景,特别是在排水回收用途中的应用情况不断增加。反渗透膜处理通常多经过砂石过滤、膜过滤处理等前处理工序来应用,在前处理工序中,为了抑制由微生物的增殖导致的粘泥形成,可以使用次氯酸等氯系氧化剂,但如果次氯酸等氯系氧化剂流入反渗透膜,则膜性能会发生显著的劣化,因此在反渗透膜的供给水中添加还原剂而将次氯酸等分解,从而抑制反渗透膜的劣化。

[0003] 但是,如果通过还原剂的添加而向反渗透膜供给对粘泥形成的抑制效果低的水,则微生物会在膜表面增殖并产生生物污垢,有时导致透过水量的降低、供给压力的上升等问题。

[0004] 因此,目前,在添加有还原剂的反渗透膜的供给水中添加氯胺、氯代氨基磺酸等稳定化氯化物、包含溴等溴系氧化剂和氨基磺酸的稳定化次溴酸组合物等不易引起反渗透膜的膜劣化的杀菌剂(粘泥抑制剂)来抑制生物污垢。

[0005] 但是,在还原剂的添加量过剩的情况下,杀菌剂被还原剂还原消耗,产生添加量和药品成本增大的问题;在还原剂的添加量过小的情况下,存在因残留的次氯酸等而产生膜劣化的问题。

[0006] 例如,在专利文献1中记载了:在反渗透膜处理中,在反渗透膜处理之前向添加有次氯酸钠的被处理水中添加作为还原剂的焦亚硫酸钠,进而添加碘化钾以生成碘,从而能够抑制由微生物导致的污染。

[0007] 但是,关于相对于次氯酸等所需要的碘化钾的量没有明确的记载,在碘化钾的添加量过小的情况下,有可能由于无法还原的次氯酸等而发生反渗透膜的劣化;在碘化钾的添加量过剩的情况下,发生药品成本的增大。

[0008] 另一方面,已知碘化物水溶液通过与空气接触而被氧化,从而使碘游离。碘具有升华性、腐蚀性,因此碘化物水溶液的保管容器的材质需要采用高价的材质。另外,碘具有氧化力,因此在将碘化物水溶液用于被处理水中的残留氯的还原的情况下,有时得不到原本的还原力。由此,需要抑制碘化物水溶液中的碘游离。

[0009] 专利文献2中记载了在实施例中含有5重量%碘化钾的1N氢氧化钠水溶液在室温下保持1周无色。

[0010] 另外,专利文献3中记载了:通过在选自单质碘、包含碘元素的化合物、碘离子和包含碘元素的离子中的至少1种的浓度为小于10质量%的液体中添加碱化合物来调整pH,能够抑制蒸发浓缩时的碘向空气中的释放。

[0011] 但是,专利文献2、3中记载的碘化物水溶液对碘游离的抑制均不充分。因此,需要用于反渗透膜的粘泥抑制的、作为抑制了碘的游离的碘化物水溶液的水处理剂组合物。

[0012] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开昭56-033009号公报

专利文献2:日本特开2010-271141号公报

专利文献3:日本特开2006-232662号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的技术问题

本发明的目的在于提供一种含有碘化物且抑制了碘的游离的反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法、反渗透膜用粘泥抑制助剂。

[0014] 另外,本发明的目的在于提供一种水处理方法,其在含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水的反渗透膜处理中,能够在抑制反渗透膜的劣化的同时,抑制粘泥形成。

[0015] 用于解决技术问题的技术方案

本发明是一种反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法,其包括在游离氯浓度为0.2mg/L以下的水中添加碘化物和碱剂的添加工序。

[0016] 本发明是一种反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法,其包括:除去工序,其中,从游离氯浓度超过0.2mg/L的水中除去游离氯,使游离氯浓度达到0.2mg/L以下;和添加工序,其中,在上述除去了游离氯的水中添加碘化物和碱剂。

[0017] 本发明是一种反渗透膜用粘泥抑制助剂,其包含碘化物、碱剂和水,且游离碘浓度为0.1mg/L以下。

[0018] 在上述反渗透膜用粘泥抑制助剂中,优选碘离子浓度为3.8质量%以上且小于20质量%。

[0019] 在上述反渗透膜用粘泥抑制助剂中,优选pH为8以上。

[0020] 本发明是一种水处理方法,其包括:反渗透膜处理工序,其中,对于含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水,使用反渗透膜得到浓缩水和透过水,使上述反渗透膜用粘泥抑制助剂以碘离子相对于上述被处理水的游离氯量和游离溴量1mol为2mol以上的方式存在于上述被处理水中。

[0021] 本发明是一种水处理方法,其包括:膜过滤处理工序,其中,对于含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的被处理水,使用分离膜进行膜过滤处理;和反渗透膜处理工序,其中,对于上述膜过滤处理工序中得到的膜过滤处理水,使用反渗透膜得到浓缩水和透过水,使上述反渗透膜用粘泥抑制助剂以碘离子相对于上述膜过滤处理工序中的被处理水的游离氯量和游离溴量1mol为2mol以上的方式存在于所述被处理水中。

[0022] 发明效果

根据本发明,能够提供一种含有碘化物且抑制了碘的游离的反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法、反渗透膜用粘泥抑制助剂。

[0023] 另外,根据本发明,能够提供一种水处理方法,其在含有氯系氧化剂和溴系氧化剂

中的至少一种的被处理水的反渗透膜处理中,能够在抑制反渗透膜的劣化的同时抑制粘泥形成。

附图说明

[0024] 图1是表示用于实施使用本发明的实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂的水处理方法的水处理装置的一例的组成示意图。

[0025] 图2是表示用于实施使用本发明的实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂的水处理方法的水处理装置的另一例的组成示意图。

[0026] 图3是表示实施例4中的反应性的图。

[0027] 图4是表示实施例4、参考例3、4中的产物的氧化还原电位 (ORP) 的图。

具体实施方式

[0028] 以下对本发明的实施方式进行说明。本实施方式是实施本发明的示例,本发明不限于本实施方式。

[0029] <水处理装置和水处理方法>

将用于实施使用本发明的实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂的水处理方法的水处理装置的一例的概略示于图1。

[0030] 水处理装置1具备反渗透膜装置14作为反渗透膜处理单元,所述反渗透膜处理单元对于含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的被处理水,使用反渗透膜得到浓缩水和透过水。水处理装置1也可以具备用于贮存被处理水的被处理水槽10。水处理装置1可以在反渗透膜装置14的前段具备膜过滤装置12作为膜过滤处理单元,所述膜过滤处理单元使用分离膜对含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的被处理水进行膜过滤处理。

[0031] 在图1的水处理装置1中,在被处理水槽10的被处理水入口连接有被处理水配管18。被处理水槽10的被处理水出口与膜过滤装置12的被处理水入口通过被处理水配管20连接。膜过滤装置12的膜过滤处理水出口与反渗透膜装置14的膜过滤处理水入口经由泵16通过膜过滤处理水配管22连接。在反渗透膜装置14的透过水出口连接有透过水配管24,在浓缩水出口连接有浓缩水配管26。在被处理水配管18、被处理水槽10、被处理水配管20、膜过滤处理水配管22中的泵16之前、以及膜过滤处理水配管22中的泵16之后中的至少一处可以连接有粘泥抑制助剂添加配管28作为添加反渗透膜用粘泥抑制助剂的粘泥抑制助剂添加单元。如图2所示,在被处理水配管18、被处理水槽10、被处理水配管20和膜过滤处理水配管22中的至少一者上,可以连接有还原剂添加配管30作为添加还原剂的还原剂添加单元。

[0032] 对本实施方式涉及的水处理方法和水处理装置1的动作进行说明。

[0033] 在图1的水处理装置1中,含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水通过被处理水配管18,根据需要贮存于被处理水槽10后,通过被处理水配管20向膜过滤装置12输送。在膜过滤装置12中,使用分离膜对被处理水进行膜过滤处理(膜过滤处理工序)。在膜过滤处理工序中得到的膜过滤处理水通过膜过滤处理水配管22向反渗透膜装置14输送。在反渗透膜装置14中进行反渗透膜处理(反渗透膜处理工序),其中,对膜过滤处理水使用反渗透膜,得到浓缩水和透过水。透过水通过透过水配管24排出,浓缩水通过浓缩水配管26排出。

[0034] 在水处理装置1不具备膜过滤装置12的情况下,将含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的被处理水向反渗透膜装置14输送,在反渗透膜装置14中进行反渗透膜处理(反渗透膜处理工序),其中,对被处理水使用反渗透膜,得到浓缩水和透过水。

[0035] 在本实施方式涉及的水处理方法和水处理装置1中,水处理装置1具备膜过滤装置12,在进行膜过滤处理工序的情况下,在含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的、膜过滤处理工序中的被处理水中,通过粘泥抑制助剂添加配管28添加反渗透膜用粘泥抑制助剂,以使其相对于被处理水的游离氯量和游离溴量1mol达到2mol以上(粘泥抑制助剂添加工序)。在水处理装置1不具备膜过滤装置12的情况下,在含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的、反渗透膜处理工序中的被处理水中,相对于被处理水的游离氯量和游离溴量1mol,通过粘泥抑制助剂添加配管28添加2mol以上的粘泥抑制助剂(粘泥抑制助剂添加工序)。需要说明的是,在本说明书中,有时将“氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种”简记为“氯系氧化剂等”。需要说明的是,可以在向不含氯系氧化剂和溴系氧化剂的被处理水中添加粘泥抑制助剂之前或之后添加氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种,也可以在向含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水中添加粘泥抑制助剂之前或之后追加添加氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种。该情况下,可以具备1个以上的用于添加氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的氧化剂添加配管。

[0036] 通过在含有氯系氧化剂等反渗透膜处理的被处理水中添加反渗透膜用粘泥抑制助剂,可以还原有可能导致反渗透膜劣化的氯系氧化剂等。通过氯系氧化剂等,反渗透膜用粘泥抑制助剂被氧化为具有杀菌力的碘,变成几乎不会使反渗透膜劣化的、抑制粘泥形成的粘泥抑制剂。因此,通过在含有氯系氧化剂等被处理水中添加反渗透膜用粘泥抑制助剂,能够抑制反渗透膜的劣化,并且抑制粘泥形成。

[0037] 对含有氯系氧化剂等被处理水添加反渗透膜用粘泥抑制助剂的位置可以为被处理水配管18、被处理水槽10、膜过滤装置12之前的被处理水配管20、膜过滤装置12之后的膜过滤处理水配管22中的任一者。从利用氯系氧化剂等抑制膜过滤装置12的劣化等方面考虑,添加粘泥抑制助剂的位置优选为膜过滤处理工序中的被处理水、即被处理水槽10或膜过滤装置12之前的被处理水配管20。

[0038] 作为氯系氧化剂和溴系氧化剂,只要是氧化还原电位(ORP)比碘高的氧化剂即可,即使是结合氯、或者包含溴等溴系氧化剂和氨基磺酸化合物的稳定化次溴酸组合物,也可得到同样的效果,但从反应速度等方面考虑,优选为能够以游离氯的形态被检测出的形态的氧化剂,作为能够以游离氯的形式被检测出的形态的氧化剂,代表性地可举出次氯酸、次溴酸、或它们的盐等。

[0039] 本说明书中,将氧化剂的氧化力表示为基于DPD法的总氯或游离氯。本说明书中,“总氯”是指“JIS K 0120:2013的33.残留氯”中记载的、通过使用N,N-二乙基-对苯二胺硫酸盐(DPD)的吸光光度法求出的浓度。例如,将0.2mol/L磷酸二氢钾溶液2.5mL取入比色管50mL中,向其中加入DPD稀释粉末(将N,N-二乙基-对苯二胺硫酸盐1.0g粉碎并混合硫酸钠24g而成的粉末)0.5g,加入碘化钾0.5g,适量添加试样,将水加至标线并溶解,放置约3分钟。对于显色的桃色到桃红色测定波长510nm(或555nm)附近的吸光度来进行定量。另外,在本说明书中,“游离氯”是指上述“总氯”测定方法中不加入碘化钾而测定求出的氧化剂的氧化力。

[0040] DPD被氧化剂氧化,作为氧化剂,例如可举出氯、溴、碘、过氧化氢、臭氧等,可以作为测定对象。能够作为总氯进行定量的氯的形态是次氯酸、次氯酸根离子、氯、氯胺、二氯胺等结合氯等具有氧化力的全部形态。对于溴、碘也同样能够测定具有氧化力的全部形态。能够作为游离氯进行定量的是上述“总氯”测定方法中不加入碘化钾而能够测定的形态,例如可举出次氯酸、次溴酸、氯、溴、碘等。

[0041] 另外,“总氯”能够换算为“总碘”。具体而言,基于“氯的分子量”和“碘的分子量”进行换算。即,“总氯” $\times (253.8/70.9) =$ “总氯” $\times 3.58 =$ “总碘”。“游离氯”也同样能够换算为“游离碘”。

[0042] 在粘泥抑制助剂添加工序中,作为反渗透膜用粘泥抑制助剂向被处理水中的添加方法,可以是向被处理水中连续添加反渗透膜用粘泥抑制助剂的连续添加,也可以是设置向被处理水中添加反渗透膜用粘泥抑制助剂的添加期间和不向被处理水中添加反渗透膜用粘泥抑制助剂的无添加期间的间歇添加。从药品成本等方面出发,优选间歇添加。

[0043] 在粘泥抑制助剂添加工序中,优选添加期间连续10秒以上且12小时以下、无添加期间连续5秒以上且320小时以下的间歇添加。

[0044] 另外,优选在该无添加期间添加还原剂。如图2所示,还原剂通过还原剂添加配管30被添加到膜过滤处理工序中的被处理水或反渗透膜处理工序中的被处理水(膜过滤处理水)中(还原剂添加工序)。在无添加期间对被处理水添加还原剂的位置可以是被处理水配管18、被处理水槽10、膜过滤装置12之前的被处理水配管20、膜过滤装置12之后的膜过滤处理水配管22中的任一者。还原剂的添加位置可以在粘泥抑制助剂的添加位置之前,也可以在粘泥抑制助剂的添加位置之后,但优选在粘泥抑制助剂的添加位置之前。

[0045] 在无添加期间不添加还原剂的情况下,有时会引起反渗透膜的劣化。作为还原剂,可举出亚硫酸钠等亚硫酸盐、亚硫酸氢钠等亚硫酸氢盐、硫代硫酸钠等硫代硫酸盐、胼、羟胺、硫化氢等。其中,从安全性等观点出发,优选亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐,更优选硫代硫酸盐。

[0046] 在亚硫酸盐、亚硫酸氢盐的情况下,如下述式(1)、(2)所示,游离碘相对于还原剂以等mol反应,而在硫代硫酸盐的情况下,如下述式(3)所示,游离碘相对于还原剂以1/2mol反应。在无添加期间中添加并残留还原剂的情况下,还原剂将添加期间中生成的游离碘还原,但通过使用硫代硫酸盐,与亚硫酸盐、亚硫酸氢盐相比,更能够抑制还原量。

[0047] $I_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2I^-$ 式(1)

$I_2 + HSO_3^- + H_2O \rightarrow 2I^- + 3H^+ + SO_4^{2-}$ 式(2)

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ 式(3)

优选控制碘离子的添加量,以使在相对于含有氯系氧化剂等的被处理水的游离氯量和游离溴量1mol添加碘离子2mol以上的反渗透膜处理的被处理水的氧化还原电位(ORP)达到800mV以下。该氧化还原电位优选为750mV以下,更优选为700mV以下。若该氧化还原电位超过800mV时,有时会导致反渗透膜的劣化。能够通过pH和氧化还原电位容易地管理碘离子向被处理水中的添加量。例如,在添加碘离子作为含有水和碘化物的反渗透膜用粘泥抑制助剂的情况下,即使被处理水中的游离氯量不稳定,也可以通过pH和氧化还原电位来管理碘离子向被处理水中的添加量。

[0048] 作为添加到被处理水中的反渗透膜用粘泥抑制助剂,只要以相对于游离氯量和游

离溴量1mol使碘离子达到2mol以上的方式添加反渗透膜用粘泥抑制助剂即可。如果反渗透膜用粘泥抑制助剂向被处理水中的添加量相对于游离氯量和游离溴量1mol小于2mol,则反渗透膜有可能劣化。

[0049] 作为反渗透膜用粘泥抑制助剂,可以以固体的碘化钠、碘化钾等碘化物的形式添加,也可以以预先溶解有碘化钠、碘化钾等碘化物的水溶液的形式添加,还可以在溶解有碘化钠、碘化钾等碘化物的水溶液中溶解碘,以预先含有游离碘的水溶液的形式添加。从处理性等观点出发,优选以水溶液的形式添加;从保管性等观点出发,更优选以不含游离碘的水溶液的形式添加。

[0050] <反渗透膜用粘泥抑制助剂>

本实施方式涉及的水处理方法中使用的反渗透膜用粘泥抑制助剂是含有碘化物、碱剂和水、且游离碘浓度为0.1mg/L以下的组合物。

[0051] 本实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂含有碘化物、碱剂和水,且反渗透膜用粘泥抑制助剂中的碘离子浓度优选为3.8%以上且小于20%,反渗透膜用粘泥抑制助剂的pH优选为8以上。

[0052] 本实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂是游离碘浓度为0.1mg/L以下、含有碘化物且碘的游离被抑制的组合物。反渗透膜用粘泥抑制助剂的游离碘浓度优选为0.05mg/L以下,越少越好。如果反渗透膜用粘泥抑制助剂的游离碘浓度超过0.1mg/L,则需要注意使用的罐、添加配管的材质等。

[0053] 本实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂的色度例如为5度以下,优选为检测限以下。

[0054] 反渗透膜用粘泥抑制助剂中含有的碘化物为碘的无机盐,例如可举出碘化钾、碘化钠、碘化锂、碘化铜、碘化锌等,从成本等观点出发,优选碘化钾或碘化钠。碘化物在反渗透膜用粘泥抑制助剂中可以含有1种,也可以含有2种以上。

[0055] 反渗透膜用粘泥抑制助剂中的碘离子的浓度优选小于20质量%,更优选为1质量%以上且小于20质量%,进一步优选为3.8质量%以上且小于20质量%,进一步优选为10质量%以上且小于20质量%,特别优选为15质量%以上且小于20质量%,特别优选为15质量%以上且19质量%以下。在碘离子的浓度小于1质量%的情况下,可能会因使用量的增大而导致药品的运输、保管、添加等药品使用成本增大,如果超过20质量%、特别是超过19质量%,则在高温下保管的情况下容易产生游离碘,有时为了不产生游离碘所需的碱剂的量增大。

[0056] 作为粘泥抑制助剂中含有的碱剂,只要能够调整溶液的pH即可,例如可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化铵、四甲基氢氧化铵等氢氧化物;碳酸钠、碳酸钾等碳酸盐;碳酸氢钠、碳酸氢钾等碳酸氢盐等。其中,从安全性、制剂成本等观点出发,优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等氢氧化物,更优选氢氧化钠或氢氧化钾。

[0057] 另外,从保存稳定性等观点出发,在反渗透膜用粘泥抑制助剂中优选含有0.01质量%以上的碱剂,更优选含有0.02质量%以上的碱剂。碱剂的含量的上限例如小于10质量%,优选小于1质量%。

[0058] 反渗透膜用粘泥抑制助剂的pH优选为8以上,更优选为12以上。当反渗透膜用粘泥抑制助剂的pH小于8时,有时会产生游离碘。反渗透膜用粘泥抑制助剂的pH的上限例如为14以下。

[0059] 作为水,例如为游离氯浓度为0.2mg/L以下的水,可举出纯水、超纯水等。

[0060] 本实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂可以适合地用作被处理水中的残留氯的还原、被处理水的杀菌等的水处理剂。反渗透膜用粘泥抑制助剂中含有的碘离子能够有效地还原残留氯,进行无害化。本实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂可以特别适合地用作反渗透膜处理中的杀菌助剂。

[0061] 在水处理装置中,通常为了杀菌、抑制粘泥形成等而添加次氯酸、次溴酸等氧化剂。但是,已知如下事实:为了实现作为目标的杀菌、粘泥形成的抑制,这些氧化剂不被消耗地残留在被处理水中,通过流入后段的水处理装置而对后段的水处理装置造成不良影响。一般认为,由于残留氯等的流入,例如在冷却塔中会引起腐蚀,在反渗透膜装置中会引起反渗透膜的性能劣化,在树脂塔、电去离子(EDI)系统中会引起显著的氧化劣化。

[0062] 本实施方式涉及的反渗透膜用粘泥抑制助剂能够抑制对这样的后段的水处理装置的影响,能够抑制冷却塔中的腐蚀、反渗透膜装置中的反渗透膜的性能劣化、树脂塔或电去离子(EDI)系统中的氧化劣化等。

[0063] 在使用上述反渗透膜用粘泥抑制助剂进行水处理的情况下,例如,在含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水中添加上述反渗透膜用粘泥抑制助剂即可。另外,在利用反渗透膜处理含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水的水处理方法中,可以在反渗透膜处理的被处理水中添加上述反渗透膜用粘泥抑制助剂。

[0064] 通过在含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的反渗透膜处理等的被处理水中添加碘化物,能够还原有可能导致反渗透膜等的劣化的氯系氧化剂等。通过氯系氧化剂等,反渗透膜用粘泥抑制助剂被氧化为具有杀菌力的碘,变成几乎不会使反渗透膜等劣化的、抑制粘泥形成的粘泥抑制剂的形态。因此,通过在含有氯系氧化剂等的被处理水中添加上述反渗透膜用粘泥抑制助剂,能够抑制反渗透膜等的劣化,并且抑制粘泥形成。

[0065] <反渗透膜用粘泥抑制助剂的制造方法>

本实施方式涉及的水处理方法中使用的反渗透膜用粘泥抑制助剂可以通过包括下述工序的方法来制造:添加工序,其中,在游离氯浓度为0.2mg/L以下的水中添加碘化物和碱剂。另外,本实施方式涉及的水处理方法中使用的反渗透膜用粘泥抑制助剂可以通过包括下述工序的方法来制造:除去工序,其中,从游离氯浓度超过0.2mg/L的水中除去游离氯,使游离氯浓度达到0.2mg/L以下;以及添加工序,其中,在除去了游离氯的水中添加碘化物和碱剂。

[0066] 作为从游离氯浓度超过0.2mg/L的水中除去游离氯、并使游离氯浓度达到0.2mg/L以下的方法,没有特别限制,例如可举出使用活性炭的方法、使用亚硫酸氢钠等还原剂的方法等;在使用还原剂的情况下,为了应对游离氯浓度的变化,需要过量添加还原剂,因此优选使用活性炭除去游离氯。

[0067] 作为用作除去工序的原料的游离氯浓度超过0.2mg/L的水,例如可举出自来水等。

[0068] 在添加工序中使用的水的游离氯浓度、或在除去工序中得到的除去、减少了游离氯的水的游离氯浓度为0.2mg/L以下即可,优选为0.1mg/L以下,越少越好。

[0069] 在添加工序中,例如在0~50℃的温度下,在除去了游离氯的水中添加碘化物和碱剂即可。碘化物和碱剂的添加顺序没有特别限制。根据需要,可以在除去了游离氯的水中添加碘化物和碱剂后,利用搅拌装置等进行搅拌。得到的反渗透膜用粘泥抑制助剂在保管时

的温度例如为-5~50℃。

[0070] 通过该反渗透膜用粘泥抑制剂的制造方法,能够得到一种含有碘化物且抑制了碘的游离的反渗透膜用粘泥抑制剂。

[0071] 本说明书包括以下的实施方式。

[0072] [1]一种反渗透膜用粘泥抑制剂的制造方法,其包括在游离氯浓度为0.2mg/L以下的水中添加碘化物和碱剂的添加工序。

[0073] [2]一种反渗透膜用粘泥抑制剂的制造方法,其包括:

除去工序,其中,从游离氯浓度超过0.2mg/L的水中除去游离氯,使游离氯浓度达到0.2mg/L以下;和

添加工序,其中,在所述除去了游离氯的水中添加碘化物和碱剂。

[0074] [3]一种反渗透膜用粘泥抑制剂,其包含碘化物、碱剂和水,且游离碘浓度为0.1mg/L以下。

[0075] [4]根据[3]所述的反渗透膜用粘泥抑制剂,其中,碘离子浓度为3.8%以上且小于20%。

[0076] [5]根据[3]或[4]所述的反渗透膜用粘泥抑制剂,其中,所述反渗透膜用粘泥抑制剂的pH为8以上。

[0077] [6]一种水处理方法,其包括反渗透膜处理工序,其中,对于含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水,使用反渗透膜得到浓缩水和透过水,

在所述被处理水中存在[3]~[5]中任一项所述的反渗透膜用粘泥抑制剂,以使碘离子相对于所述被处理水的游离氯量和游离溴量1mol达到2mol以上。

[0078] [7]一种水处理方法,其包括:

膜过滤处理工序,其中,对于含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少1种的被处理水,使用分离膜进行膜过滤处理;和

反渗透膜处理工序,其中,对于所述膜过滤处理工序中得到的膜过滤处理水,使用反渗透膜得到浓缩水和透过水,

在所述膜过滤处理工序中的被处理水中存在[3]~[5]中任一项所述的反渗透膜用粘泥抑制剂,以使碘离子相对于所述被处理水的游离氯量和游离溴量1mol达到2mol以上。

[0079] 实施例

以下,举出实施例和比较例来更具体详细地说明本发明,但本发明并不限定于以下实施例。

[0080] <实施例1>

测定在制备反渗透膜用粘泥抑制剂时使用的水中包含不同的游离氯浓度情况下的反渗透膜用粘泥抑制剂的游离碘浓度。由于组合物中的游离碘使色度变高,因此也一并测定色度。

[0081] 在游离氯浓度小于0.02mg/L的超纯水中添加规定量的次氯酸钠,将游离氯浓度调整为规定的浓度。在调整了残留氯浓度的水(80质量%)中添加碘化钾(20质量%)作为碘化物。需要说明的是,不包含作为pH调节剂的碱剂。超纯水使用游离氯浓度小于0.02mg/L的日本相模原井水,使用离子交换树脂、反渗透膜等脱盐单元来制备。

[0082] 得到的组合物的色度利用URL (https://www.toadkk.co.jp/support/hach/runbook/f6idue00000036jm-att/8025_Pt-Co.pdf) 中记载的方法进行测定。

[0083] 游离碘利用DPD法进行定量。

[0084] 将结果示于表1。

[0085] [表1]

游离氯	碘离子	色度	游离碘
mg/L	质量%	度 Pt-Co [※]	mg/L
0.5	15.3	8	0.90
0.25	15.3	5	0.14
0.2	15.3	<5	<0.05
0.1	15.3	<5	<0.05
0	15.3	<5	<0.05

※氯铂酸盐中包含的1mg/L铂相当于1度

[0086] 当制备反渗透膜用粘泥抑制助剂时使用的水中包含的游离氯浓度为0.2mg/L以下时,游离碘浓度低于检测限(<0.05mg/L),色度也低于5度。

[0087] <实施例2>

[长期保存稳定性的评价]

以表2、表3、表4、表5所示的配合量,在25℃下,在游离氯浓度小于0.02mg/L的超纯水中添加碘化钾作为碘化物。组合物的pH调节使用盐酸或氢氧化钠水溶液来进行。得到的组合物(反渗透膜用粘泥抑制助剂)的游离碘浓度为小于0.05mg/L。利用DPD对25℃下30天后和50℃下30天后的游离碘量进行定量。将结果分别示于表6、表7。

[0088] [表2]

组成表

组成[质量%]	碘化钾	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	0.35%HCl	0.0430	0.0250	0.0100	0.00500	-	-	-	-	-	-	-
	0.48%KOH	-	-	-	-	-	0.0300	0.190	0.190	0.190	1.74	1.74
	水	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	69.8	68.3	68.3	68.3
物性	合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	碘离子[质量%]	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9
	pH	4.98	6.01	6.97	7.95	9.01	10.01	11.01	11.01	11.01	12.00	12.00

[0089] [表3]

[0091] [表5]

组成[质量%]	碘化钾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.35%HCl	0.0100	0.0030	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.48%KOH	-	-	0.003	0.01	0.01500	0.0500	0.360	3.44			
	水	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	94.6	91.6			
	合计	100	100	100	100	100	100	100	100			
物性	碘离子[质量%]	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8			
	pH	4.95	5.95	7.00	7.98	9.01	10.00	11.00	12.00			

[0092] [表6]

长期保存稳定性 (25°C、30天)

游离碘量 [mg/100g]		碘离子含量[质量%]		
		3.8	15.3	22.9
pH	12	<0.13	<0.13	<0.13
	11	<0.13	<0.13	<0.13
	10	<0.13	<0.13	<0.13
	9	<0.13	<0.13	<0.13
	8	<0.13	<0.13	<0.13
	7	0.23	<0.13	0.13
	6	<0.13	<0.13	0.15
	5	0.15	0.13	0.18

[0093] [表7]

长期保存稳定性 (50°C、30天)

游离碘量 [mg/100g]		碘离子含量[质量%]			
		3.8	15.3	19.1	22.9
pH	12	<0.13	<0.13	<0.13	0.73
	11	0.13	0.80	1.23	1.88
	10	0.18	0.88	-	1.88
	9	0.20	0.95	-	2.00
	8	0.18	0.83	-	1.95
	7	0.23	0.80	-	1.95
	6	0.18	1.00	-	2.03
	5	0.23	1.00	-	2.18

[0094] 在25°C下保存30天的情况下,组合物在pH8以上的保存稳定性良好。在50°C下保存30天的情况下,组合物在pH12以上的保存稳定性良好。

[0095] <实施例3、参考例1、2>

[杀菌效果的评价]

将实施例的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾(KI)水溶液)和次氯酸钠(NaClO)、作为参考例的次氯酸钠、碘系氧化剂(国际公开第2021/192582号中记载的氧化剂)以成为以下浓度的方式添加到模拟水中,比较杀菌效果。模拟水是在脱氯处理后的相模原井水中添加肉汤而制备成活菌数为 10^7 。活菌数使用San-ai bio-checker TTC(三爱石油制造)进行测定。将结果示于表8。

[0096] 次氯酸钠(参考例1):1.0mg/L

次氯酸钠:1.0mg/L;以及游离碘浓度小于0.05mg/L的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾水溶液):碘化钾4.5mg/L(作为助剂,相当于22.5mg/L)的混合物(实施例3)

碘系氧化剂(参考例2):1.0mg/L as Cl_2 (国际公开第2021/192582号)

[表8]

试验开始时的pH	NaClO			NaClO+KI			碘系氧化剂		
	4	7	10	4	7	10	4	7	10
试验开始时的活菌数	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7
添加药剂10分钟后的活菌数	$<10^3$	10^3	10^7	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
添加药剂1小时后的活菌数	-	$<10^3$	$<10^3$	-	-	-	-	-	-

[0097] 在使用实施例的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾水溶液)和次氯酸钠的情况下,杀菌效果比次氯酸钠更加优异,与国际公开第2021/192582号中记载的碘系氧化剂的杀菌效果相同。

[0098] <实施例4、参考例3、4>

[氧化还原电位(ORP)的测定(图3、图4)]

将实施例的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾(KI)水溶液)和次氯酸钠(NaClO)添加到超纯水中,测定氧化还原电位(ORP)。图3中示出在pH4、7、10下先投入次氯酸钠、后投入反渗透膜用粘泥抑制剂(碘化钾水溶液)的结果(实线),以及先投入反渗透膜用粘泥抑制剂(碘化钾水溶液)、后投入次氯酸钠的结果(虚线)。图4中示出将实施例的反渗透膜用粘泥抑制助剂和次氯酸钠、作为参考例的次氯酸钠、碘系氧化剂(国际公开第2021/192582号中记载的氧化剂)以成为以下浓度的方式在pH4、7、10下添加的结果。

[0099] 次氯酸钠(参考例3):1.0mg/L

次氯酸钠:1.0mg/L;以及游离碘浓度小于0.05mg/L的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾水溶液):碘化钾4.5mg/L(作为助剂,相当于22.5mg/L)的混合物(实施例4)

碘系氧化剂(参考例4):1.0mg/L as Cl_2 (国际公开第2021/192582号)

- 实线:先投入NaClO,后投入KI
- 虚线:先投入KI,后投入NaClO

可知,只要控制碘离子的添加量使被处理水的氧化还原电位(ORP)达到800mV以下即可。

[0100] <实施例5、比较例1>

[对膜的影响]

评价当使用实施例的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾水溶液(KI))和次氯酸钠(NaClO)时对反渗透膜的影响。将结果示于表9。

[0101] (试验步骤)

1. 在与药剂接触前测定反渗透膜的Flux和EC阻止率
2. 使药物与反渗透膜接触,使CT值达到30000 (mg/L as Cl_2 *h) 作为理论值。

[0102] 3. 与药剂接触后测定反渗透膜的通量(Flux)和EC截留率

通量通过将25℃下的每单位规定时间的透过水量除以膜面积和工作压力而算出。EC截留率利用电导率测定装置测定透过水的电导率和供给水的电导率,通过 $(100 - [透过水电导率/供给水电导率] \times 100)$ 算出。

[0103] (试验条件)

- 反渗透膜试验装置
- 反渗透膜:日东电工制造,反渗透平板膜(ESPA2、LFC3)
- 供水:纯水+NaCl,水温:25℃、压力:0.75MPa、供水量:5L/min
- NaCl:500mg/L
- 次氯酸钠(比较例1):0.30g/L
- 次氯酸钠:0.30g/L;以及游离碘浓度小于0.05mg/L的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾水溶液):碘化钾1.35g/L(作为助剂,相当于6.75g/L)的混合物(实施例5)

[表9]

	膜种类	pH	通量 [m/(d·MPa)]		EC截留率 [%]	
			接触前	接触后	接触前	接触后
NaClO +KI	ESPA2	4	1.5	1.4	98.9	99.1
		7	1.5	1.6	99.1	98.9
	LFC3	4	0.9	0.9	99.3	98.3
		7	0.8	0.9	99.0	99.4
NaClO	ESPA2	7	2.0	4.1	95.4	88.5

[0104] 在使用实施例的反渗透膜用粘泥抑制助剂(碘化钾水溶液)和次氯酸钠的情况下,反渗透膜几乎没有劣化。

[0105] <实施例6、参考例5~7>

[碘离子添加量对残留游离氯浓度的影响]

(试验步骤)

使用脱氯处理后的相模原井水,以达到5mg/L as Cl₂的方式制备次氯酸钠水溶液,向其中添加碘化钾制备混合液,以使碘离子相对于次氯酸钠的游离氯量1mol达到0、0.5、1.0、2.0mol。然后,测定混合液中作为次氯酸残留的游离氯浓度。

[0106] 对于作为次氯酸残留的游离氯浓度的测定,参考“靛酚蓝吸光光度法(JIS K 102)”,在混合液中添加规定量的氨生成氯胺后,加入苯酚钠溶液并混合,放置30分钟后,测定630nm附近的吸光度,对生成的氯胺进行定量。算出定量后的氯胺浓度作为混合液中作为次氯酸残留的游离氯量。将结果示于表10。

[0107] [表10]

	pH	相对于游离氯量1mol的 碘离子的添加量[mol]	作为次氯酸残留的 游离氯浓度[mg/L as Cl ₂]
实施例 6	7	2.0	0.00
参考例 5	7	0	5.00
参考例 6	7	0.5	2.40
参考例 7	7	1.0	0.02

[0108] 在相对于游离氯量1mol添加2mol以上的碘离子的情况下,未检测出游离氯(检测限以下)。另一方面,在相对于游离氯量1mol的碘离子的添加量为1.0mol时,稍微检测出游

离氯。来源于次氯酸的游离氯会使反渗透膜劣化,因此优选在反渗透膜的被处理水中检测不到游离氯。因此,碘离子的添加量优选为2.0mol以上。

[0109] <实施例7~9、参考例8~13>

[碘离子添加量对氧化还原电位 (ORP) 的影响]

(试验步骤)

在将pH调节为规定值的超纯水中,以达到1mg/L as Cl₂的方式添加次氯酸钠水溶液,向其中添加碘化钾,搅拌3分钟后,测定氧化还原电位 (ORP)。添加碘化钾以使碘离子相对于次氯酸钠的游离氯量1mol达到0、1.0、2.0mol。氧化还原电位 (ORP) 使用东亚DKK株式会社的ORP计 (RM-20P) 进行测定。将结果示于表11。

[0110] [表11]

	pH	相对于游离氯量1mol的 碘离子的添加量[mol]	ORP [mV]
实施例 7	4	2	679
参考例 8	4	0	837
参考例 9	4	1	786
实施例 8	7	2	515
参考例 10	7	0	638
参考例 11	7	1	532
实施例 9	10	2	455
参考例 12	10	0	359
参考例 13	10	1	477

[0111] 碘离子的添加量越多,氧化还原电位 (ORP) 越降低。特别是在pH4下,相对于游离氯量1mol,碘离子的添加量为2mol以上,氧化还原电位 (ORP) 明显降低,低于能够忽略对反渗透膜的影响的氧化还原电位 (ORP) 的标准、即700mV。

[0112] 如实施例所示,得到了含有碘化物且抑制了碘的游离的反渗透膜用粘泥抑制助剂。另外,通过使用实施例的反渗透膜用粘泥抑制助剂,在含有氯系氧化剂和溴系氧化剂中的至少一种的被处理水的反渗透膜处理中,能够在抑制反渗透膜劣化的同时,抑制粘泥形成。

[0113] 附图标记说明

1 水处理装置、10 被处理水槽、12 膜过滤装置、14 反渗透膜装置、16 泵、18,20 被处理水配管、22 膜过滤处理水配管、24 透过水配管、26 浓缩水配管、28 粘泥抑制助剂添加配管、30 还原剂添加配管。

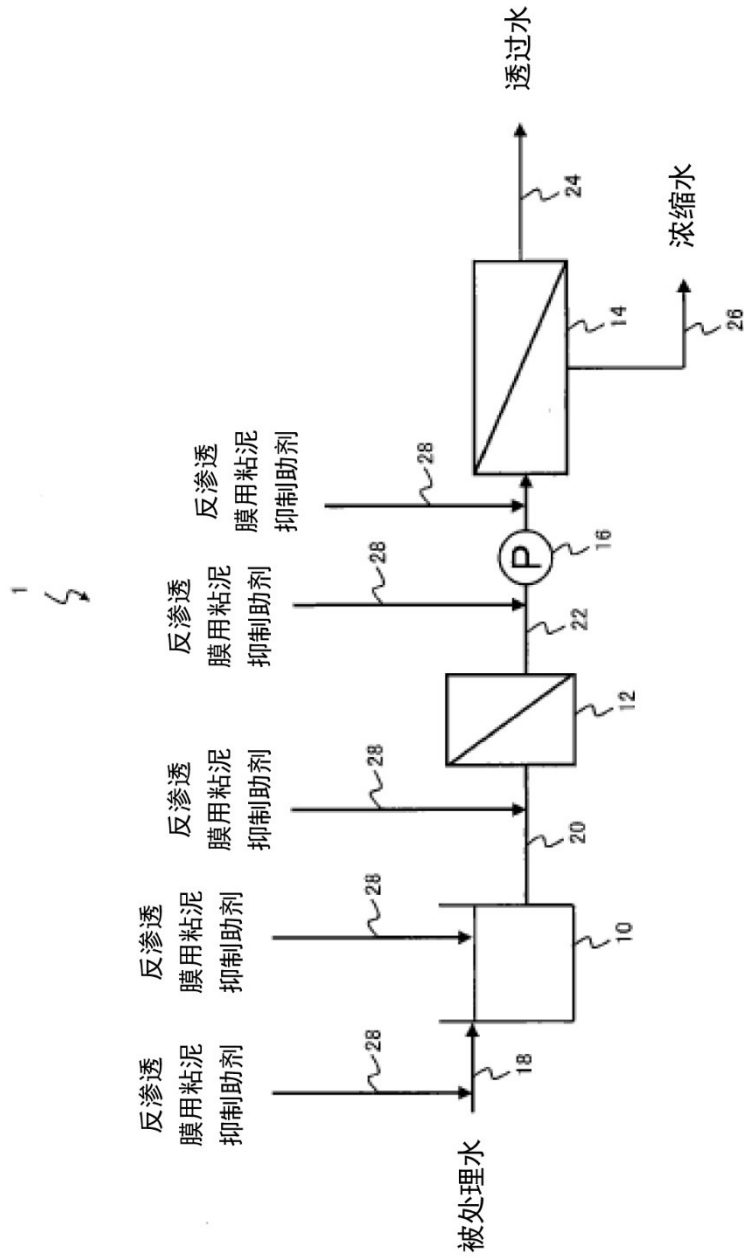


图1

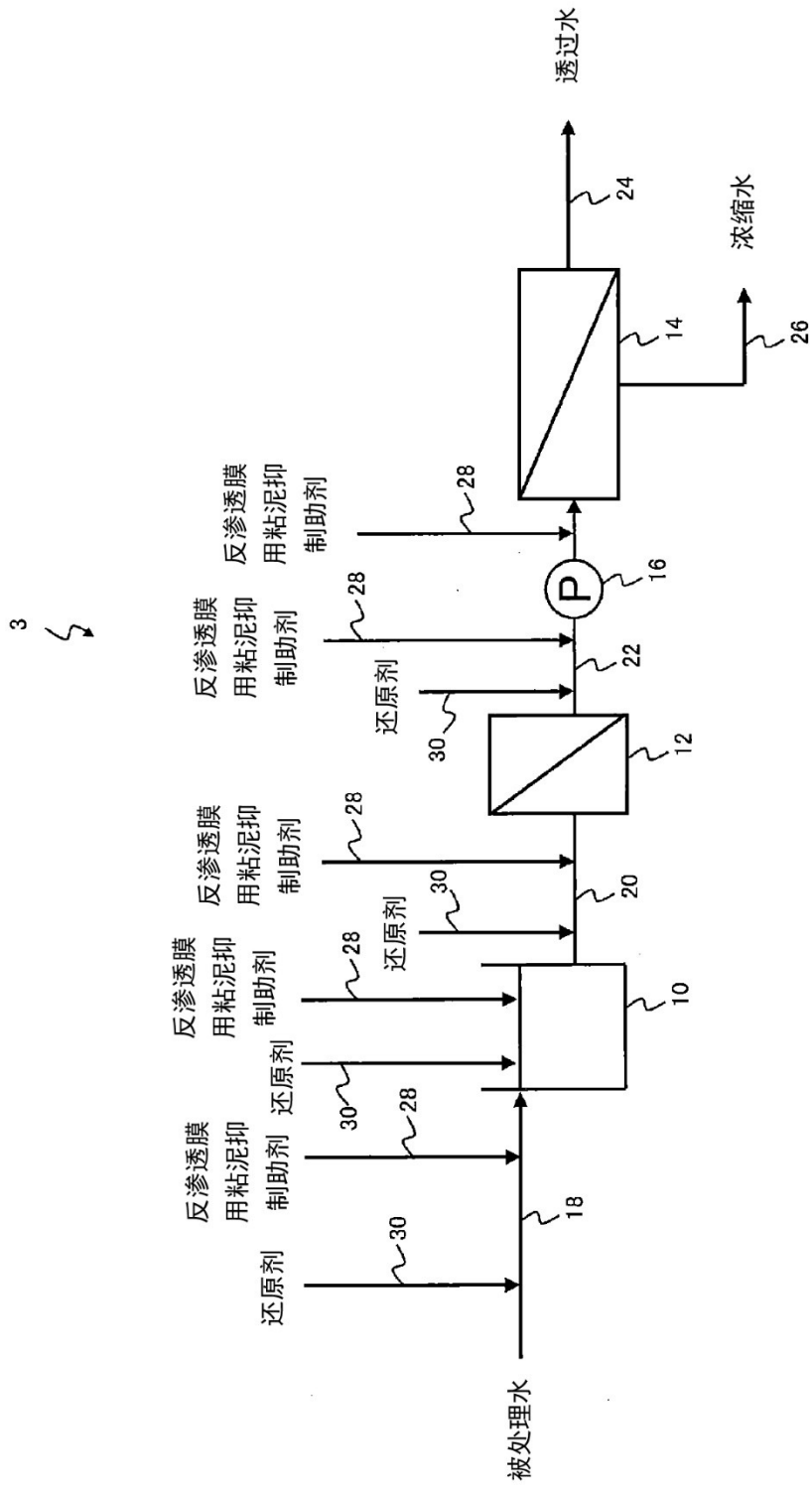


图2

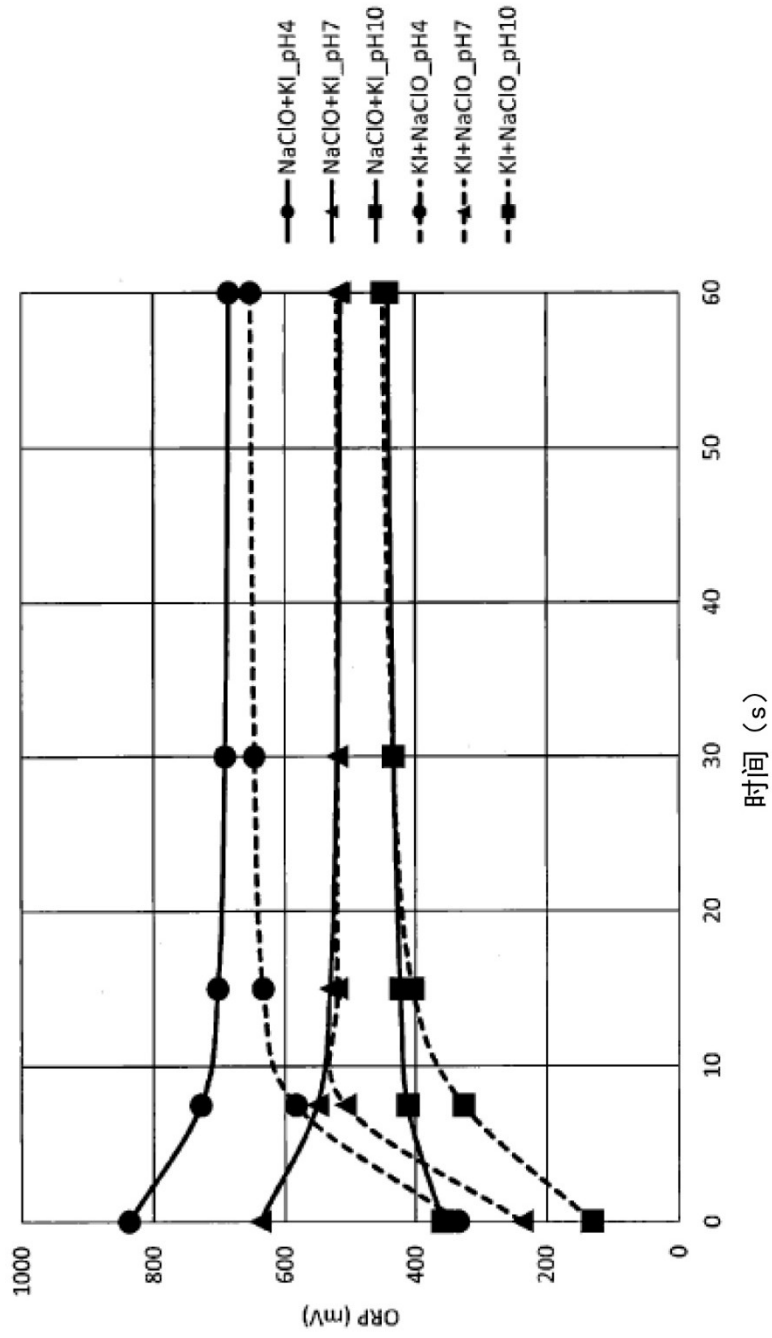


图3

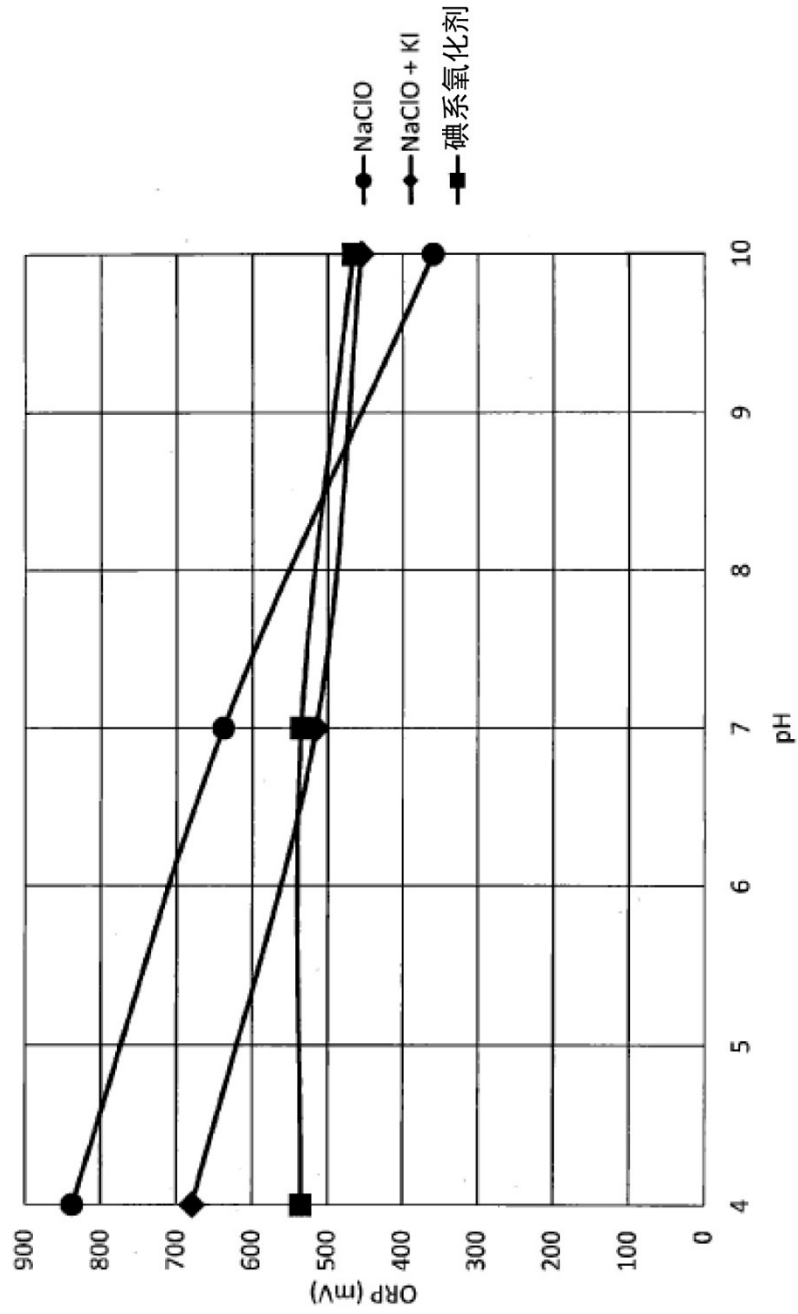


图4